

VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

Fakulta strojního inženýrství

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

Brno, 2017

Martin Mikula



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA STROJNÍHO INŽENÝRSTVÍ

FACULTY OF MECHANICAL ENGINEERING

ÚSTAV FYZIKÁLNÍHO INŽENÝRSTVÍ

INSTITUTE OF PHYSICAL ENGINEERING

RŮST ZNO NANODRÁTŮ

GROWTH OF ZNO NANOWIRES

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Martin Mikula

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Ing. Miroslav Kolíbal, Ph.D.

BRNO 2017

Zadání bakalářské práce

Ústav: Ústav fyzikálního inženýrství
Student: **Martin Mikula**
Studijní program: Aplikované vědy v inženýrství
Studijní obor: Fyzikální inženýrství a nanotechnologie
Vedoucí práce: **Ing. Miroslav Kolíbal, Ph.D.**
Akademický rok: 2016/17

Ředitel ústavu Vám v souladu se zákonem č.111/1998 o vysokých školách a se Studijním a zkušebním řádem VUT v Brně určuje následující téma bakalářské práce:

Růst ZnO nanodráťů

Stručná charakteristika problematiky úkolu:

ZnO je atraktivní polovodičový materiál s šířkou zakázaného pásu odpovídající UV oblasti (3,37 eV). ZnO je možné dopovat atomy Al a Ga a tak dosáhnout vysoké koncentrace nosičů náboje, což potenciálně může vést k posunu plazmové rezonanční frekvence ZnO nanostruktur (např. nanodráťů) do blízké infračervené oblasti, kterou je možné využít pro přímou detekci biomolekul. Student se zapojí do aktivit výzkumné skupiny mající za cíl výrobu vysoce dopovaných ZnO nanodráťů.

Cíle bakalářské práce:

1. Sestavení depoziční aparatury pro ZnO nanodráty
2. Testování napařovacích zdrojů pro Zn a reaktivního plazmového zdroje pro O
3. Analýza výsledků relevantními technikami (elektronový mikroskop, fotoelektronová spektroskopie)

Seznam doporučené literatury:

Wacaser, B. et al., Preferential interface nucleation: An expansion of the VLS growth mechanism for Nanowires, Advanced Materials 21, 153 (2009).

Isakov I. et al., Growth of ZnO and ZnMgO nanowires by Au catalyzed MBE, Phys. Stat. Sol. C 10, 1308 (2013).

Termín odevzdání bakalářské práce je stanoven časovým plánem akademického roku 2016/17

V Brně, dne

L. S.

prof. RNDr. Tomáš Šíkola, CSc.
ředitel ústavu

doc. Ing. Jaroslav Katolický, Ph.D.
děkan fakulty

Abstrakt

V této práci jsou stručně charakterizovány nejvýznamnější vlastnosti nanodrátů a možnosti jejich syntézy. Speciální pozornost je věnovaná nanostrukturám oxidu zinečnatého jako i mechanismu VLS, který je podstatný pro vysvětlení růstu nanodrátů. Dále byla sestavena depoziční aparatura pro růst ZnO nanodrátů a testována efuzní cela na zinek. Testování cely odhalilo zásadní nedostatek jejího konstrukčního návrhu, který brání jejímu použití pro depozici zinku. K růstu ZnO nanodrátů tak nedošlo a než se tak stane, bude zapotřebí použitou efuzní celu konstrukčně upravit.

Summary

In this thesis the most important properties of nanowires are briefly characterized and possible methods of their synthesis are described. Special attention is paid to zinc oxide nanostructures as well as VLS mechanism, which is crucial for explanation of nanowire growth. Furthermore, deposition chamber for growth of ZnO nanowires has been assembled and effusion cell for zinc has been tested. Testing of the cell revealed one major drawback of its design, which prevents its use for zinc deposition. Therefore, no growth of ZnO nanowires has been carried out and before it can be accomplished, the effusion cell has to be modified.

Klíčová slova

Nanodráty, Oxid zinočnatý, VLS mechanismus, vlastnosti nanodrátů, efúzna cela, depoziční aparatura.

Keywords

Nanowires, Zinc oxide, VLS mechanism, nanowire properties, effusion cell, deposition device.

MIKULA, M. *Růst ZnO nanodrátů*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2017. 24 s. Vedoucí Ing. Miroslav Kolíbal, Ph.D.

Prehlasujem, že som túto prácu napísal sám, pod vedením Ing. Miroslava Kolíbala, PhD a všetky zdroje, ktoré som použil, sú uvedené v zozname literatúry.

Martin Mikula

Ďakujem všetkým, ktorí mi pomohli vytvoriť túto prácu, menovite potom Ing. Miroslavovi Kolíbalovi, PhD, za jeho trpezlivosť a cenné rady a pripomienky. Ďalej by som chcel poďakovať Ing. Jakubovi Piastkovi a Ing. Tomášovi Pejchalovi za ich pomoc s technickou realizáciou depozičnej aparatury. Na záver by som chcel poďakovať svojej rodine a všetkým, ktorí mi pomohli s prácou.

Martin Mikula

Obsah

1	Úvod	2
2	Oxid Zinočnatý	3
2.1	Všeobecné poznatky o oxide zinočnatom	3
2.2	Nanoštruktúry ZnO a ich vlastnosti	4
3	Nanodráty: Ich vlastnosti, využitie a príprava	7
3.1	Vlastnosti a opis	7
3.2	Potenciálne využitie nanodráťov	8
3.3	Možnosti prípravy nanodráťov	9
4	VLS mechanizmus	12
4.1	Základný princíp a postup	12
4.2	Detailný pohľad	13
5	Praktické prevedenie a výsledky	15
5.1	Depozičná aparatura	15
5.2	Testovanie zdrojov pre zinok	16
6	Záver	22

1. Úvod

Ako nanodráty sú tradične označované nanoštruktúry, ktorých dva rozmery (resp. priemer) sú menšie než sto nanometrov. Pomer medzi dĺžkou a šírkou nanodrátu tak zvyčajne býva viac než 1000. Z tohto dôvodu sú nanodráty často označované za 1D štruktúry. Jednorozmernosť nanodrátu má potom zásadný vplyv na fyzikálne, chemické a mechanické vlastnosti nanodrátov, ktoré sú často odlišné od objemového materiálu, či sa v objemovom materiáli vôbec nevyskytujú. Tretia kapitola tejto práce preto stručne charakterizuje najdôležitejšie a najzaujímavejšie vlastnosti nanodrátov ako takých. Ďalej sú potom opísané potenciálne možnosti využitia nanodrátov v praktických aplikáciách a tiež aj rôzne možnosti ich syntézy. Dôležitá je aj otázka prečo nanodráty vôbec vznikajú, respektíve prečo látky kryštalizujú v tvare drátu. Odpoveď na túto otázku poskytuje takzvaný VLS mechanizmus, ktorému je venovaná štvrtá kapitola.

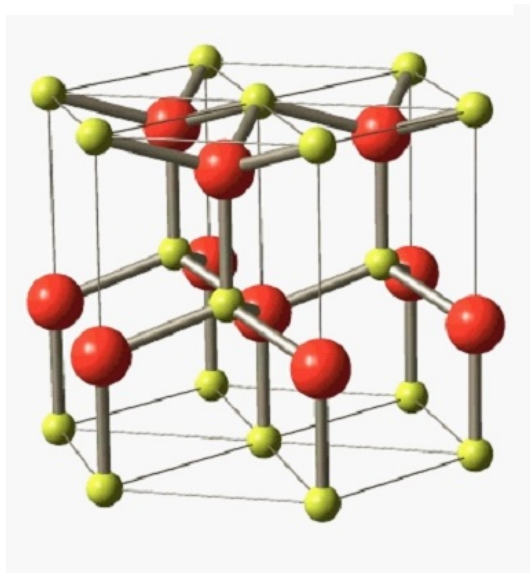
Na Ústavu fyzikálneho inžinýrství Fakulty strojného inžinýrství Vysokého učení technického v Brně (ďalej ÚFI FSI VUT), sú možnosti rastu nanodrátov z rôznych materiálov experimentálne skúmané už dlhšie. Popri napríklad dlhodobom skúmanom germánii, sa objektom záujmu stal oxid zinočnatý. Snaha vytvoriť nanodráty oxidu zinočnatého vyplýva najmä z ich veľkého potenciálu pre využitie v optoelektronike, ako detektorov UV žiarenia [1], či pre priamu detekciu interakcií medzi biomolekulami [2]. ZnO nanodráty majú aj piezoelektrické vlastnosti, ktoré by mohli byť využité na výrobu generátorov elektrickej energie s rozmermi nanometrov [3]. Podrobnejší opis týchto vlastností je v druhej kapitole, ktorá pojednáva o oxide zinočnatom a jeho nanoštruktúrach.

Pretože doteraz rast ZnO nanodrátov na ÚFI FSI VUT nebol realizovaný, bolo potreba zostaviť novú depozičnú aparatúru. Tá vznikla prerobením už existujúcej komory slúžiacej na rast germániových nanodrátov. Za účelom rastu germániových nanodrátov je v súčasnosti zostavovaná nová komora. Prvým z cieľov tejto práce sa tak stala úprava starej Ge komory tak, aby mohla byť využitá na rast ZnO nanodrátov. Komora bola najprv oddelená ventilom a následne k nej boli pripojené ďalšie komponenty tak, aby bola umožnená jej nezávislá funkčnosť. Vo výsledku tak je možné po založení substrátu uzavrieť ventil a deponovať zinok bez znečistenia ostatných komôr. Ďalším z cieľov práce potom bolo otestovať naparovací zdroj pre zinok a reaktívny plazmový zdroj pre kyslík. Pre naparovanie zinku slúži efúzna cela, ktorá bola navrhnutá a skonštruovaná Stanislavom Horákom. Tretím cieľom práce bolo priebežne analyzovať dosiahnuté výsledky vhodnými metódami, primárne skenovacím elektrónovým mikroskopom (SEM) a fotoelektrónovou spektroskopiou (XPS). Podrobný opis komory, použitej efúznej cely a analýza získaných výsledkov sa nachádza v piatej kapitole.

2. Oxid Zinočnatý

2.1. Všeobecné poznatky o oxide zinočnatom

Oxid zinočnatý je anorganická zlúčenina, s chemickým vzorcom ZnO . V prírode sa vyskytuje pomerne vzácne vo forme minerálu zinkitu, ktorý navyše obsahuje rôzne nečistoty, najčastejšie v podobe mangánu. Čistý oxid zinočnatý je vyrábaný priemyselne spaľovaním zinku. Má podobu bieleho prášku, kryštalizuje vo wurtzitovej hexagonálnej štruktúre (viď obrázok 2.1). Pri vysokých tlakoch, približne 10 GPa [4], sa jeho štruktúra mení na kubickú, s rovnakým usporiadaním atómov ako minerál halit (kamenná soľ).



Obr. 2.1: Kryštalická štruktúra oxidu zinočnatého. Červené atómy predstavujú kyslík, žlté zinok. Prevzaté a upravené z [5].

Jedná sa o pomerne mäkký materiál, s tvrdosťou 4,5 na Mohsovej stupnici. Vyznačuje sa vysokou tepelnou kapacitou a vodivosťou, vysokou teplotou tavenia 2248 K a nízkou teplotnou rozťažnosťou [6].

Vďaka pomerne výraznému rozdielu elektronegativít zinku a kyslíka, má ich väzba iónový charakter, čo spôsobuje veľmi slabú rozpustnosť oxidu zinočnatého vo vode. Oveľa lepšia je jeho rozpustnosť v kyselinách, napríklad v kyseline chlorovodíkovej, či kyseline fosforečnej. Taktiež reaguje aj so sírovodíkom za vzniku sulfidu zinočnatého (chemický vzorec ZnS) a vody. Táto reakcia sa využíva na komerčnú výrobu ZnS .

Oxid zinočnatý je prirodzene polovodičový materiál typu n. Jeho polovodivosť je spôsobená intersticiálnymi polohami zinkových atómov, prípadne vakanciami kyslíkových atómov. Niektoré teoretické výpočty naznačujú, že jeho polovodivosť môže byť spôsobená aj prítomnosťou vodíkových nečistôt [7].

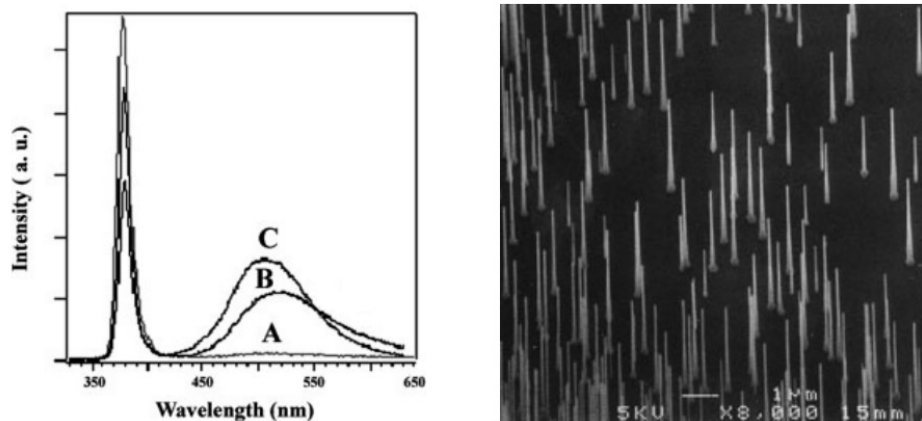
2.2. Nanoštruktúry ZnO a ich vlastnosti

Oxid zinočnatý má z hľadiska štruktúry tri kryštalografické smery, v ktorých dochádza k rýchlemu rastu: $\langle 2110 \rangle$, $\langle 0110 \rangle$, $\langle 0001 \rangle$. To spôsobuje, spolu so značnou polaritou väzby Zn-O, že oxid zinočnatý vytvára veľké množstvo rôznych nanoštruktúr, napríklad nanodráty, nanotyče, nanoprúžky, nanokružky a mnoho ďalších. Veľká variabilita v tvare vzniknutých štruktúr by, spolu so zaujímavými fyzikálnymi vlastnosťami, mohla viesť k využitiu ZnO v rôznych oblastiach elektroniky. V nasledujúcom texte sú tieto vlastnosti popísané bližšie.

Optické vlastnosti: Oxid zinočnatý sa vyznačuje pomerne širokým pásom zakázaných energií. Jeho šírka je, pri izbovej teplote, približne 3,37 eV, čo zodpovedá vlnovej dĺžke 375 nm. Tým sa značne blíži dnes bežne využívanému nitridu gália, GaN, na rozdiel od ktorého má výrazne vyššiu väzobnú energiu excitónu (zhruba 60 meV), vďaka čomu je schopný jasnejšej emisie. To naznačuje jeho potenciálne využitie hlavne na výrobu modrých a UV diód.

Experimenty [8] ukazujú, že ZnO nanodráty sú schopné ako spontánnej, tak aj stimulovanej emisie. Fotoluminiscenčné spektrum nanodrátov bolo zamerané využitím He-Cd laseru s vlnovou dĺžkou 325 nm, ktorý slúžil ako zdroj excitačného žiarenia. Výsledné získané spektrum je na obrázku 2.2. Použité boli nanodráty s rôznym priemerom, avšak všetky vykazovali silnú emisiu okolo 380 nm. Emisiu je možné vidieť aj na približne 520 nm, ktorá bola zrejme spôsobená rekombináciou diery, ktorá vznikla pri emisii a elektrónom, ktorý sa nachádzal v kyslíkovej vakancii [9].

Stimulovaná emisia bola vyvolaná použitím laseru s vlnovou dĺžkou 266 nm, ktorým bol pod uhlom 10° od osi osvetlený povrch nanodrátu. Po prekročení istej hodnoty intenzity laseru (približne 40 kWcm^{-2}) sa v emisnom spektre, na hodnote približne 386 nm, objavil výrazný pík. Ten sa s rastúcou intenzitou zvyšoval. Na základe týchto pozorovaní bolo usúdené, že v nanodráte došlo k stimulovanej emisii. Predpokladá sa, že nanodrát sa správa ako prirodzená rezonančná dutina, vďaka indexom lomu ZnO (2,45), vzduchu (1) a zařírovému substrátu (1,8). Existencia stimulovanej emisie v týchto nanodrátach naznačuje možnosť použiť ZnO na výrobu nanolaserov.



Obr. 2.2: Ľavý obrázok ukazuje fotoluminiscenčné spektrum ZnO nanodrátov, získané pri izbovej teplote. Jednotlivé spektrá A, B, C zodpovedajú postupne nanodrátom s priermi 100, 50 a 25 nm. Pravý obrázok potom ukazuje použité nanodráty snímkované v elektrónovom mikroskope. Prevzaté a upravené z [8].

Elektrické vlastnosti: Ako bolo spomínané vyššie, čistý oxid zinočnatý vykazuje polovodivé vlastnosti typu n. Vlastnosti ZnO nanodrátov, ako napríklad hustotu nosičov náboja a ich mobilitu, je možné merať ak tieto nanodráty využijeme na napríklad na výrobu tranzistora riadeného polom [10].

V experimente bolo napätie na hradle menené v rozsahu od -6 V do 6 V a v závislosti na tomto napätí bola pozorovaná zmena vodivosti. Tá postupne s meniacim sa napätím narastala, čo ukazuje, že ZnO je skutočne polovodič typu n. Zo známych parametrov drátov potom bola vypočítaná hustota nosičov náboja ako $4 \times 10^7 \text{ cm}^{-1}$. Dodatočne je možné vypočítať aj mobilitu nosičov náboja μ , ktorej hodnota bola určená ako $17,2 \text{ cm}^2/\text{Vs}$. To je výrazne nižšie, než má napríklad čistý kremík, ktorý dosahuje mobilitu viac než $500 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ [11]. Iné experimenty ukazujú, že monokryštály ZnO môžu mať mobilitu nosičov náboja až niekoľkonásobne vyššiu [12].

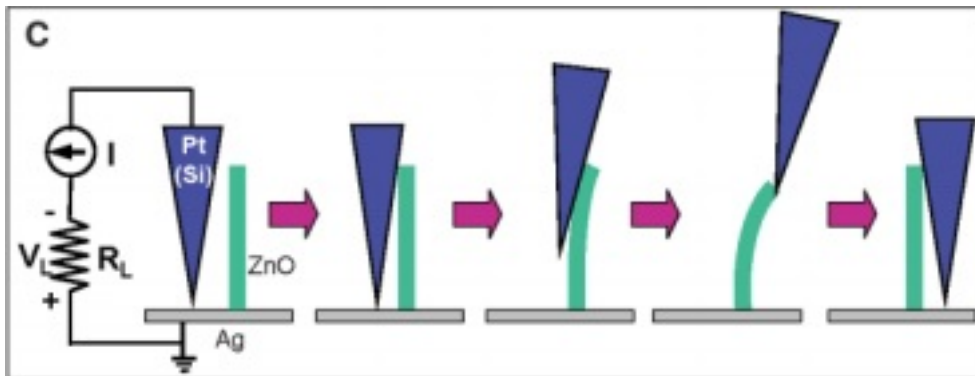
Piezoelektrické vlastnosti: Je známe, že oxid zinočnatý má silné piezoelektrické vlastnosti, ktoré je možné pozorovať aj v objemovom ZnO. Výrazne silnejšie sa však prejavujú v jeho nanoštruktúrach, najmä v nanodrátach [3]. Piezoelektrické vlastnosti ZnO sú spôsobené najmä polaritou väzby medzi zinkom a kyslíkom a taktiež chýbajúcim stredom symetrie v jeho kryštálovej mriežke.

Piezoelektricitá je jav, pri ktorom sa vplyvom mechanickej deformácie kryštálu vytvára v ňom elektrický náboj, prípadne naopak, elektrický náboj privedený na piezoelektrický kryštál vyvolá jeho deformáciu. Tento jav je bežne využívaný v elektronike v piezoelektrických meničoch, ktorých funkciou je premieňať mechanické kmity na elektrický prúd. Prítomnosť tohto javu v nanoštruktúrach ZnO vytvára možnosť výroby takýchto meničov v nanoškále.

Piezoelektrické vlastnosti nanodrátov oxidu zinočnatého je možné skúmať pomocou mikroskopie atomárnych síl (angl. Atomic Force Microscopy, skr. AFM), ako ukázali Wang a Song [3]. V experimente využili nanodráty dĺžky 200 až 500 nm, vytvorené metódou VLS (angl. Vapor-Liquid-Solid) na zafírovom substráte (Al_2O_3). Substrát následne prechádzali vodivým hrotom AFM v kontaktnom móde, čím deformovali jednotlivé nanodráty, na

2.2. NANOŠTRUKTÚRY ZNO A ICH VLASTNOSTI

ktorých sa generovalo napätie. Veľkosť napätia sa pohybovala v rozmedzí 6 až 9 mV. Schematické znázornenie priebehu experimentu je na obrázku 2.3.



Obr. 2.3: Schematické znázornenie AFM experimentu. V experimente bol využitý platinový hrot, pokrytý vrstvou kremíka. Odpor R_L bol $500\text{ M}\Omega$, napätie V_L je napätie generované na nanodrátoch (na obrázku zelenou farbou). Na vrstvu ZnO, ktorá sa vytvorila na substráte v priebehu depozície bola dodatočne nanosená vrstva striebra, ktorá slúžila ako vodič spájajúci jednotlivé nanopásky s obvodom. Prevzaté a upravené z [3].

Magnetické vlastnosti: Podľa teoretických modelov by oxid zinočnatý, dopovaný atómami prechodných kovov, mal pri izbovej teplote vykazovať feromagnetické vlastnosti [13]. Tento predpoklad sa následne podarilo experimentálne overiť využitím ZnO nanodráťov dopovaných atómami kobaltu a niklu [14]. Pozorované feromagnetické vlastnosti boli pomerne slabé, no teoreticky by mohli byť využité v spintronike.

3. Nanodráty: Ich vlastnosti, využitie a príprava

3.1. Vlastnosti a opis

Ako bolo spomínané v úvode, nanodráty majú veľký nepomer medzi dĺžkou a priemerom a tým pádom aj medzi povrchom a objemom. Vďaka tomu je možné ich považovať za 1D štruktúry. Tieto rozmery zapríčiňujú výrazne odlišné vlastnosti nanodrátov v porovnaní s objemovým materiálom. Napríklad veľký povrch nanodrátu môže spôsobiť zmenu vlastností nanodrátu v závislosti na prostredí, v ktorom sa drát nachádza, pretože na povrchu dochádza k interakciám medzi atómami v dráte a atómami v okolí. S rastúcim povrchom tak môže reagovať viac atómov. Ďalším javom, ktorý treba brať do úvahy je kvantové uväznenie elektrónov či fotónov v pričnom smere nanodrátu. Tento jav potom výrazne ovplyvňuje najmä elektrické a optické vlastnosti nanodrátu, napríklad tak, že v nanodráte vznikajú diskkrétne energiové hladiny, ktoré potom priamo ovplyvňujú elektrickú vodivosť.

Veľký pomer medzi povrchom a objemom nanodrátu ovplyvňuje teplotnú stabilitu drátu. Rôzne teoretické predpoklady a výpočty ukazujú, že nanodráty majú v porovnaní s objemovým materiálom nižšiu teplotu topenia a taktiež nižšie skupenské teplo topenia. Kvôli tomu dochádza k zníženej teplotnej stabilite nanodrátov. Experimenty s medenými nanodrátmi [15] ukazujú, že pri ich žíhaní sa nanodráty postupne rozpadajú na malé valce, až sa postupne rozpadnú na reťaz guličiek. Tie vznikajú okolo teploty 600°C, čo je o takmer 500°C menej, než je teplota tavenia medi (ktorá je 1085°C). V priebehu týchto experimentov bolo taktiež zistené, že tenšie nanodráty sa rozpadajú pri nižšej teplote, než hrubšie.

Efekt kvantového uväznenia elektrónov v nanodráte má principiálny dopad na jeho transportné vlastnosti. Existujú dva druhy transportu elektrónov v nanodráte: balistický a difúzny. V prípade balistického transportu je vodivosť nanodrátu daná pripojeným obvodom a spôsobom kontaktovania a môže nadobúdať len celé, diskkrétne hodnoty [16]. Ku kvantovaniu elektrickej vodivosti v nanodráte dochádza, ak je priemer nanodrátu porovnateľný s Fermiho vlnovou dĺžkou. Fermiho vlnová dĺžka je vlnová dĺžka elektrónov v blízkosti Fermiho hladiny. Zároveň je potrebné, aby bol nanodrát kratší, než je stredná voľná dráha elektrónu v ňom. Balistický transport je tak možné dosiahnuť len vo veľmi krátkych a úzkych nanodratoch. Pre praktické využitie je tak oveľa zaujímavejší difúzny transport. Tomu dominuje rozptyl nosičov náboja vplyvom nečistôt, defektov mriežky a kmitov mriežky (ktoré sa prejavujú vo forme fonónov), čo ovplyvní vodivosť nanodrátu oveľa výraznejšie než kvantové uväznenie elektrónov.

Malé rozmery a z nich vyplývajúce efekty kvantového uväznenia, majú vplyv aj na optické vlastnosti nanodrátov. Jedným z príkladov môže byť napríklad zmena píku fotoluminiscenčného spektra v závislosti na priemere nanodrátu. Dokazujú to napríklad experimenty s InP nanodrátmi [17], kedy pri znížení priemeru nanodrátu pod 19 nm (čo je priemer excitónu v objemovom InP) došlo k posunu píku fotoluminiscenčného spektra na vyššiu hodnotu.

3.2. Potenciálne využitie nanodráto

Ako bolo naznačené v predchádzajúcom texte, v nanodrátoch vznikajú rôzne efekty, ktoré nie sú pozorovateľné v objemovom materiáli. Je potrebné tieto efekty ďalej skúmať a porozumieť im, aby bolo možné nanodráty využiť v praxi. Pozorované efekty naznačujú možnosť rozsiahleho využitia nanodráto

Velkou výhodou nanodráto

Z optických vlastností sú najzaujímavejšie možnosť fotoluminiscencie a elektroluminiscencie. Fotoluminiscencia nanodráto

Vďaka veľkému pomeru medzi povrchom a objemom nanodrátu, je veľký potenciál vo využití nanodráto

3.3. Možnosti prípravy nanodráťov

Existuje mnoho spôsobov, ako vytvoriť nanodráty. Medzi najbežnejšie využívané metódy patrí MBE (angl. Molecular Beam Epitaxy) a rôzne variácie metódy CVD (angl. Chemical Vapor Deposition). Pri týchto metódach sa uplatňuje mechanizmus VLS, ktorý je bližšie opísaný v kapitole 4. Medzi ďalšie metódy patrí elektrochemická depozícia a vstrekovanie kvapalného materiálu do predpripravenej šablóny. Niektoré metódy vyžadujú prítomnosť vysokého vákuua (MBE), iné je možné využiť aj pri tlaku v jednotkách Pascalov (elektrochemická depozícia), či dokonca pri atmosférickom tlaku (APCVD - Atmospheric pressure chemical vapor deposition). V ďalšom texte budú tieto metódy v krátkosti charakterizované.

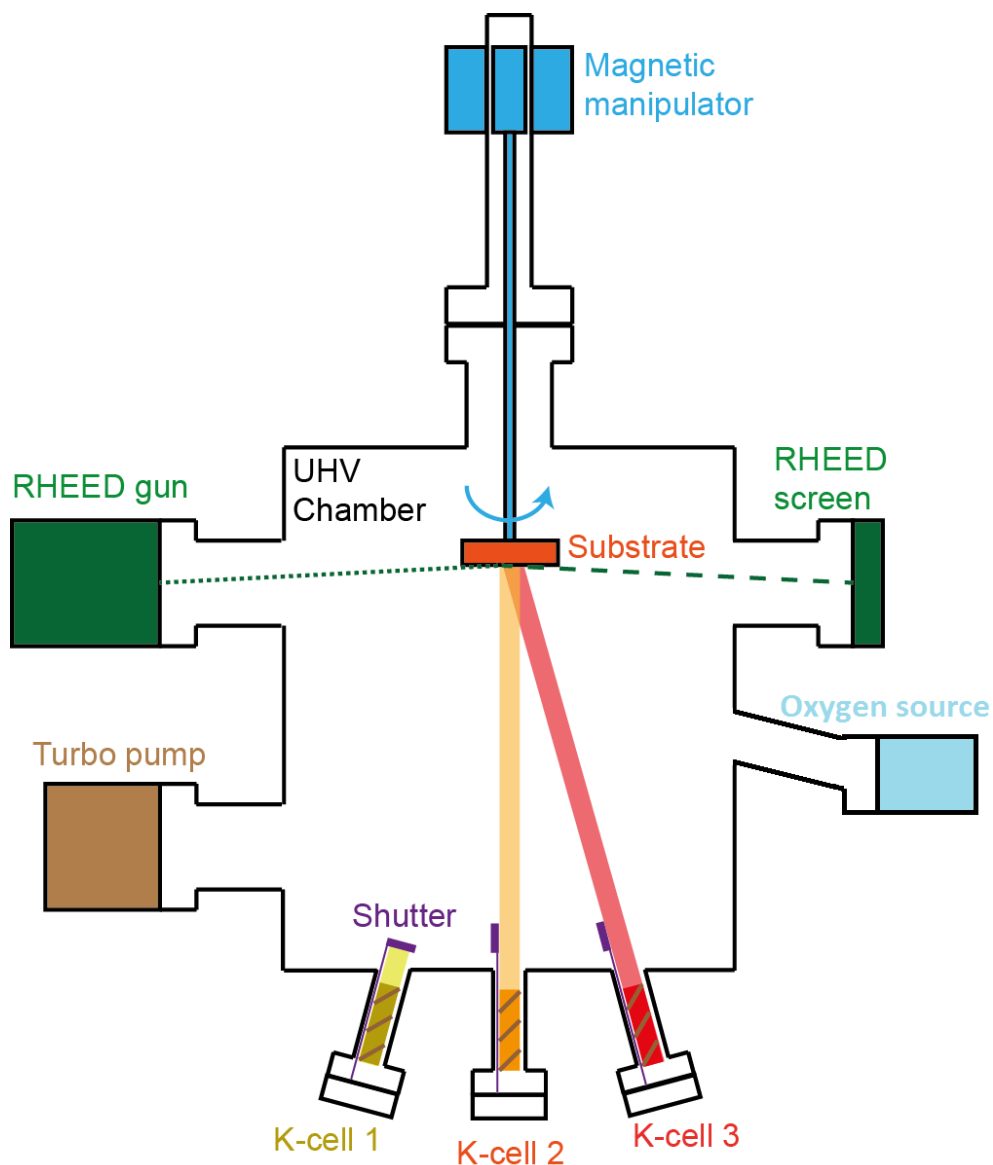
MBE je metóda epitaxného rastu monokryštalických nanoštruktúr a tenkých vrstiev. Epitaxný rast je zabezpečený veľmi nízkou rýchlosťou rastu vrstvy, zvyčajne pod 3000 nanometrov za hodinu. Pre dosiahnutie takto nízkej rýchlosti je potrebné zabezpečiť dve veci: vysoké vákuum (minimálne 10^{-9} Pa) a deponovaný materiál musí byť v ultra čistej forme. Princíp funkcie je potom pomerne jednoduchý. Materiál je vložený do efúznej cely a je zahrievaný až pokým nezačne sublimovať. Sublimát je potom vo forme „lúča“ privedený na substrát a po dopade naň kondenzuje a vytvára vrstvu. Vďaka vysokému vákuu je stredná voľná dráha deponovaných častíc veľmi veľká a tie tak pri ceste na substrát medzi sebou neinteragujú. To tiež umožňuje súčasne deponovať rôzne materiály z viacerých ciel a vytvárať tak vrstvy zlúčenín. Typickým príkladom je GaAs. Po pripojení kyslíkového zdroja je tiež možné vytvárať vrstvy oxidov. Pri depozícii metódou MBE je často využívaná aj difrakcia odrazených vysokoenergetických elektrónov (angl. RHEED - Reflection High Energy Electron Diffraction), ktorou je možné sledovať rast vrstiev. Pomocou informácii z RHEED a počítača, ktorý otvára a zatvára jednotlivé efúzne cely, je tak možné mimoriadne presne kontrolovať hrúbku nanášanej vrstvy až na rozlíšenie jednotlivých atomárnych vrstiev. Obrázok 3.1 schematicky zobrazuje jednoduchú MBE komoru.

Elektrochemická depozícia je zvyčajne využívaná na nanášanie tenkých vrstiev na vodivé povrchy. Jej najväčšou výhodou je technologická nenáročnosť, pretože nevyžaduje vysoké vákuum (napríklad v porovnaní s MBE) a ani vysokú teplotu. Pre rast nanodráťov je tak potrebná len predprípravená šablóna. Nevýhodou metódy je, že hotové nanodráty sú polykryštalické. Metóda pracuje na princípe elektrolýzy. Najprv je na jednu stranu šablóny nanosená tenká vodivá vrstva, ktorá slúži ako katóda. Materiál na nanodráty tvorí anódu. Celá aparátúra je ponorená v elektrolyte, ktorý nesmie chemicky reagovať so šablónou. Na anódu je potom privedený jednosmerný prúd, ktorý spôsobí jej oxidáciu a častice materiálu anódy prechádzajú elektrolytom na šablónu, kde tvoria nanodráty.

Na princípe nanášania materiálu na predpripravenú šablónu funguje aj metóda vstrekovania materiálu pod tlakom. V tomto prípade je potreba, aby bola šablóna značne mechanicky odolná a nepraskla v priebehu nanášania materiálu. Ten je nanášaný za zvýšenej teploty a nízkeho tlaku do otvorov v šablóne, v kvapalnej fáze. Vzniknuté nanodráty sú prevažne monokryštalické. Typicky je šablóna vytvorená z rôznych oxidov hliníku. Aby mohol byť materiál nanosený do šablóny, je potrebné prekonať jeho povrchové napätie, čo je zabezpečené práve vstrekaním pod tlakom.

Komerčne najbežnejšie využívanou metódou je CVD. Tá využíva jednoduchý princíp, kedy je deponovaná látka privedená v plynnom skupenstve na substrát, s ktorým chemicky reaguje a vytvára na ňom vrstvu. Existuje množstvo rôznych variácií metódy

3.3. MOŽNOSTI PRÍPRAVY NANODRÁTOV



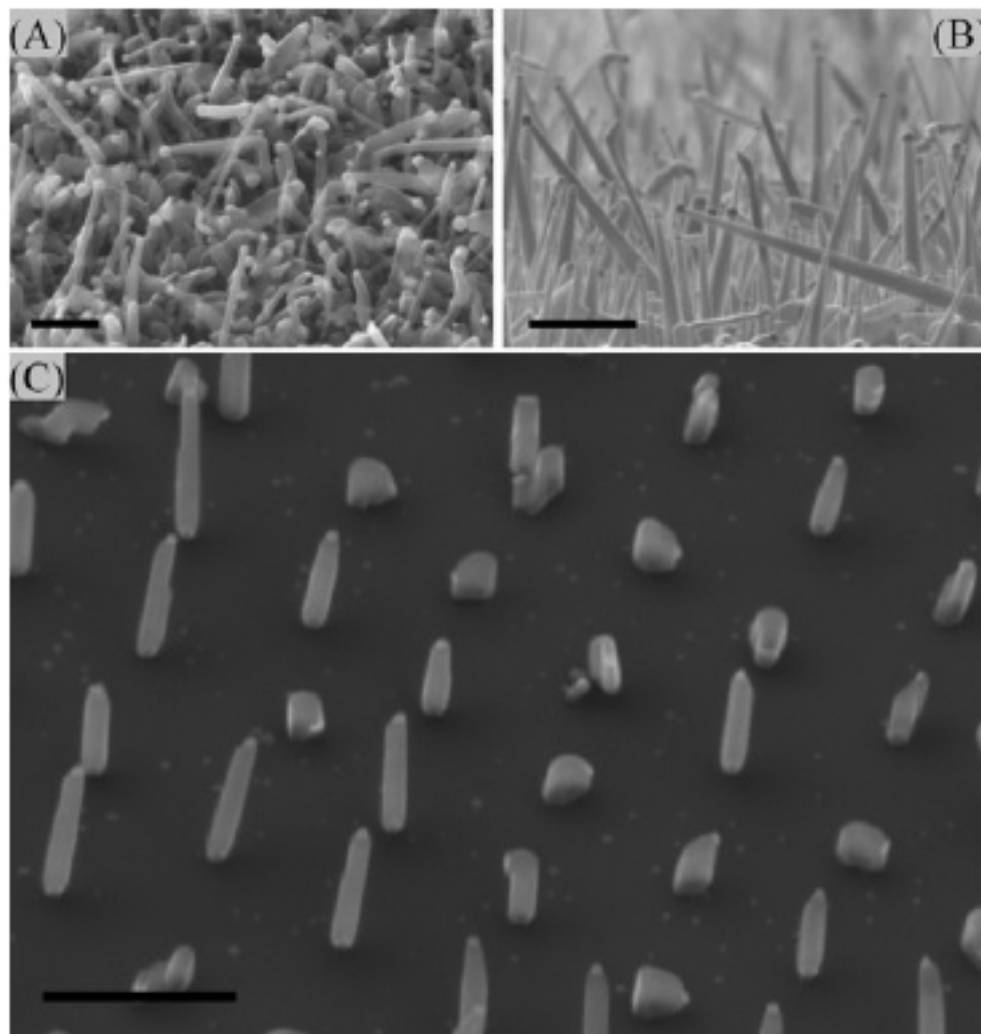
Obr. 3.1: Schematické znázornenie MBE komory. Na spodku vidieť efúzne cely (K-cell 1, K-cell 2, K-cell 3), z ktorých je materiál deponovaný na substrát uchytený v manipulátore. Pod malým uhlom je substrát ožarovaný RHEED. Ku komore je pripojený aj kyslíkový zdroj. Prevzaté a upravené z [20].

CVD, líšiacich sa napríklad typom použitej pary, spôsobom ohrievania substrátu, využitím plazmy...

Rast ZnO nanoštruktúr a tenkých vrstiev využitím MBE vyžaduje pripojenie kyslíkového zdroja. Kyslík môže byť dodávaný priamo, využitím plazmového zdroja ([21]), čo je v pláne použiť aj v tejto práci, alebo môže byť dodávaný v podobe prekursora, napríklad peroxidu vodíka H_2O_2 ([22]). V prípade [21] depozícia prebiehala na kremíkový substrát a pri využití zlatých častíc ako katalyzátora. K rastu nanodráťov došlo pri teplotách $700^{\circ}C$ až $750^{\circ}C$. Po prekročení teploty $800^{\circ}C$ sa rast nanodráťov zastavil, pretože sa začala odparovať prirodzená vrstva oxidu kremíka z povrchu substrátu. Získané nanodráty boli dlhé 0,3 až 0,5 mikrometra s priemerom 30-70 nm. Aby bol umožnený rast nanodráťov aj pri teplotách nad $800^{\circ}C$, bola pri $750^{\circ}C$ nanosená tenká vrstva ZnO. Rast potom pokračoval

3. NANODRÁTY: ICH VLASTNOSTI, VYUŽITIE A PRÍPRAVA

pri 850°C . Výsledkom boli nanodráty dĺžky okolo $0,7\text{ }\mu\text{m}$ s hustotou pokrytia substrátu až sto krát vyššou (obr. 3.2).



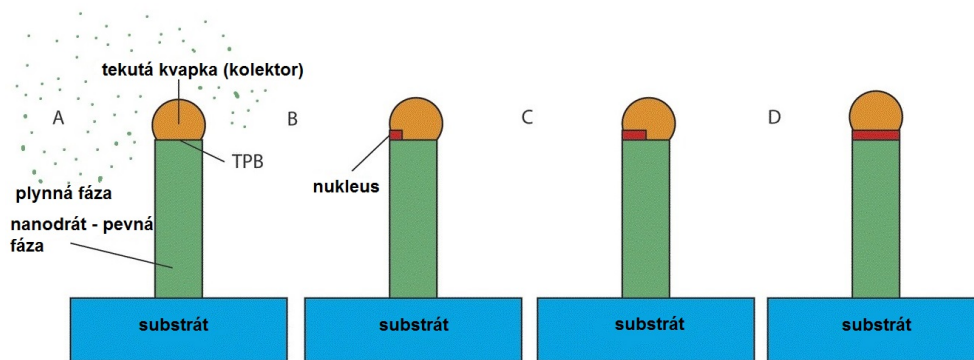
Obr. 3.2: Získané nanodráty. V prípadoch A a B bolo zlato nanosené vo forme tenkej vrstvy, v prípade C boli nanosené jednotlivé častice. Čierna úsečka predstavuje $0,5\text{ }\mu\text{m}$. Prevzaté a upravené z [21].

V prípade rastu ZnO vrstiev použitím H_2O_2 ako zdroja kyslíka bol ako substrát využitý safír Al_2O_3 . Naň bola najprv nanosená vrstva MgO pri 700°C a následne druhá vrstva ZnO pri 300°C . Hlavná vrstva ZnO potom bola nanášaná pri teplotách v rozmedzí $350\text{--}700^{\circ}\text{C}$, pričom bol menený pomer Zn/O tak, aby boli udržiavané vhodné rastové podmienky. Výsledkom boli vrstvy ZnO s hrúbkou v rozmedzí $100\text{--}600\text{ nm}$. Rast vrstiev bol skúmaný pomocou RHEED. Bolo tak zistené, že vyrastené vrstvy boli monokryštalické.

4. VLS mechanizmus

4.1. Základný princíp a postup

VLS mechanizmus pre popis rastu nanodrátov využíva fázové premeny medzi plynnou (vapor), kvapalnou (liquid) a pevnou fázou (solid). Tento proces bol prvý krát popísaný v roku 1964, kedy bol navrhnutý ako vysvetlenie rastu kremíkových nanodrátov z plynnej fázy v prítomnosti tekutých kvapiek zlata na kremíkovom substráte [23]. V tejto metóde je najprv na substrát nanosená častica katalyzátora, najčastejšie zlata. Takýto substrát je potom zahriaty na takú teplotu, aby sa na jeho povrchu vytvorila kvapka eutektika katalyzátoru a materiálu nanodrátu. Táto kvapka potom predstavuje miesto, kde dochádza k rastu nanodrátu. Materiál, z ktorého je nanodrát, je na substrát privedený vo forme pary. Pri kontakte pary s tekutou kvapkou potom dochádza k rýchlemu presýteniu kvapky a na rozhraní tekutej a pevnej fázy dôjde k nukleácii a tvorbe zárodku kryštálu. Postupne takto vyrastie kryštál, tvoriaci nanodrát. Schéma rastu nanodrátu metódou VLS je na obrázku 4.1. Častice katalyzátora je možné naniesť rôznymi spôsobmi, najčastejšie nadeponovaním tenkej vrstvy zlata na substrát a jeho žiňaním, či jednoduchšie, ponorením substrátu do roztoku koloidného zlata.



Obr. 4.1: Schéma rastu nanodrátu mechanizmom VLS. Môžeme vidieť, že kvapka katalyzátora v priebehu rastu zostáva na povrchu drátu. Na kvapke (v anglickej literatúre často nazývanej aj kolektor) dochádza k presýteniu deponovaného materiálu a pod kvapkou potom dochádza k nukleácii. Týmto mechanizmom potom vrstvu po vrstve vzniká monokryštalický nanodrát. TPB, alebo Three Phase Boundary, prechádza rozhraním všetkých troch fází a jej význam je opísaný v časti 4.2. Prevzaté a upravené z [24].

Katalyzátor, ako naznačuje jeho názov, urýchľuje adsorpciu plynnej fázy, čo vedie k presýteniu kvapky. Ako ukázali Wagner a Levitt ([25]), aby metóda správne fungovala, musí katalyzátor spĺňať niekoľko podmienok:

- Musí tvoriť roztok s deponovaným materiálom pri teplote depozície.
- Nesmie sa rozpúšťať v substráte.

- Nesmie reagovať s prípadnými vedľajšími produktami, ktoré môžu vzniknúť pri depozícii.
- Po ustálení rovnováhy nesmie byť tlak pár katalyzátora v blízkosti kvapky príliš vysoký, aby nedošlo k odpareniu kvapky, či jej zmenšeniu (čo by automaticky spôsobilo stenčenie rastúceho nanodrátku).
- Chemický potenciál na rozhraniach jednotlivých fáz ovplyvňuje tvar kvapky zliatiny, ktorá potom priamo ovplyvňuje fyzické parametre nanodrátku. Preto musí byť zvolený vhodný katalyzátor.
- Rozhranie medzi kvapalnou a pevnou fázou musí byť dobre kryštalograficky definované (bez porúch a v jednom smere), aby mohlo dôjsť k rastu nanodrátkov v jednom smere. Je taktiež vhodné, aby substrát nebol dokonale rovný (na úroveň atómov), pretože by sa tak zhoršila schopnosť deponovaných atómov sa k nemu prichytiť. Výhodou je aj, ak má substrát podobné mriežkové parametre ako kryštál deponovaného materiálu. Táto požiadavka eliminuje vznik napätia v nanodráte.

Po splnení týchto požiadaviek je potom možné použiť katalyzátor pre rast nanodrátkov.

4.2. Detailný pohľad

Pri dopade častice deponovaného materiálu v plynnej fáze na tekutú kvapku katalyzátora, dochádza k jej uchyteniu na kvapke. Tým samozrejme dochádza k zmene koncentrácie tejto látky v kvapke, čím sa zmení aj chemický potenciál tejto látky v kvapke. Aby sa para deponovaného materiálu usádzala na kvapke, je potrebné, aby jej chemický potenciál v kvapke bol nižší, než v plynnej fáze, pretože inak dôjde k zastaveniu usádzania. Ak teda bude platiť nerovnosť

$$\mu_s \geq \mu_c \quad (4.1)$$

kde μ_s je chemický potenciál deponovanej látky v plynnej fáze a μ_c je chemický potenciál deponovanej látky na kvapke, plyná látka sa bude usadzovať na kvapke. Aby došlo k následnému rastu kryštálu, je potrebné dosiahnuť presýtenia. Presýtenie (supersaturáciu) môžeme definovať ako rozdiel chemického potenciálu kvapalnej fázy deponovaného materiálu a pevnej fázy deponovaného materiálu [26]. Bude teda platiť

$$\Delta\mu_{ck} = \mu_c - \mu_k \quad (4.2)$$

kde μ_k je chemický potenciál vznikajúceho kryštálu. Ak bude tento rozdiel, čiže chemický potenciál vyjadrujúci presýtenie, kladný, systém je presýtený a kryštál môže rásť. Keby bol nulový, znamená to, že systém je v rovnováhe a nedochádza k rastu kryštálu. V prípade, že by bol tento rozdiel záporný, znamená to, že para nie je presýtená a dôjde tak k desorpcii častíc z kryštálu. Presun častíc, je samozrejme spôsobený snahou systému dosiahnuť rovnováhu.

Aby teda došlo k usádzaniu pary na kvapke a následne k tvorbe kryštálu, je potreba, aby chemický potenciál pary bol vyšší, než chemický potenciál daného materiálu v kvapke a ten aby bol vyšší, než chemický potenciál kryštálu. Jednoducho povedané, musí platiť nerovnosť

4.2. DETAILNÝ POHLAD

$$\mu_s \geq \mu_c \geq \mu_k \quad (4.3)$$

Využitím tejto nerovnosti a definície supersaturácie 4.2, však zistíme, že presýtenie medzi kvapkou a kryštálom je nižšie, než presýtenie medzi parou a kryštálom. Z toho je potom jasné, že vznik nukleácie na rozhraní kvapky a pevnej fázy a následný rast nanodrátov nie je spôsobený len presýtením na kvapke, čo bolo navrhnuté aj v [27]. Je preto potreba preskúmať aj ďalšie mechanizmy, ktoré môžu ovplyvňovať proces vzniku nukleácie a následného rastu nanodrátov.

Aby teda bola odhalená príčina, prečo dochádza k nukleácii a následnej tvorbe kryštálu na rozhraní kvapky a pevnej fázy, je potrebné vziať do úvahy Gibbsovu voľnú energiu a jej zmeny na jednotlivých rozhraniach. Pre vznik zárodku je potrebné, aby zmena Gibbsovej energie bola záporná - aby bol proces rastu kryštálu energeticky najvýhodnejší. V [27] bolo odvodené, že zmena Gibbsovej voľnej energie na rozhraní plynnej a pevnej fázy, je daná vzťahom

$$\Delta G_{sk} = -n\Delta\mu_{sk} + Ph\sigma_{sk} \quad (4.4)$$

a podobne zmena Gibbsovej voľnej energie na rozhraní kvapalnej a pevnej fázy je

$$\Delta G_{ck} = -n\Delta\mu_{ck} + Ph\sigma_{ck} \quad (4.5)$$

P v týchto rovnicach je obvod vzniknutého nukleusu, h je jeho výška, σ_{sk} a σ_{ck} predstavujú energiu medzi jednotlivými rozhraniami a n je počet častíc, ktorých chemický potenciál sa zmení pri prechode medzi plynnou a pevnou fázou. Napokon treba uvážiť aj rozhranie všetkých troch fáz, ktoré sa nazýva Three Phase Boundary - TPB. V tomto prípade bude energia na rozhraní nukleusu rozdelená na dve hodnoty, zodpovedajúce rozhraniu medzi plynom a kryštálom a medzi kvapkou a kryštálom. Tým sa zmení obvod nukleusu, ktorý bude tvorený dvoma časťami P_{sk} a P_{ck} . Zodpovedajúca zmena Gibbsovej energie potom bude

$$\Delta G_{TPB} = -n\Delta\mu_{sk} + P_{ck}h\sigma_{ck} + P_{sk}h\sigma_{sk} \quad (4.6)$$

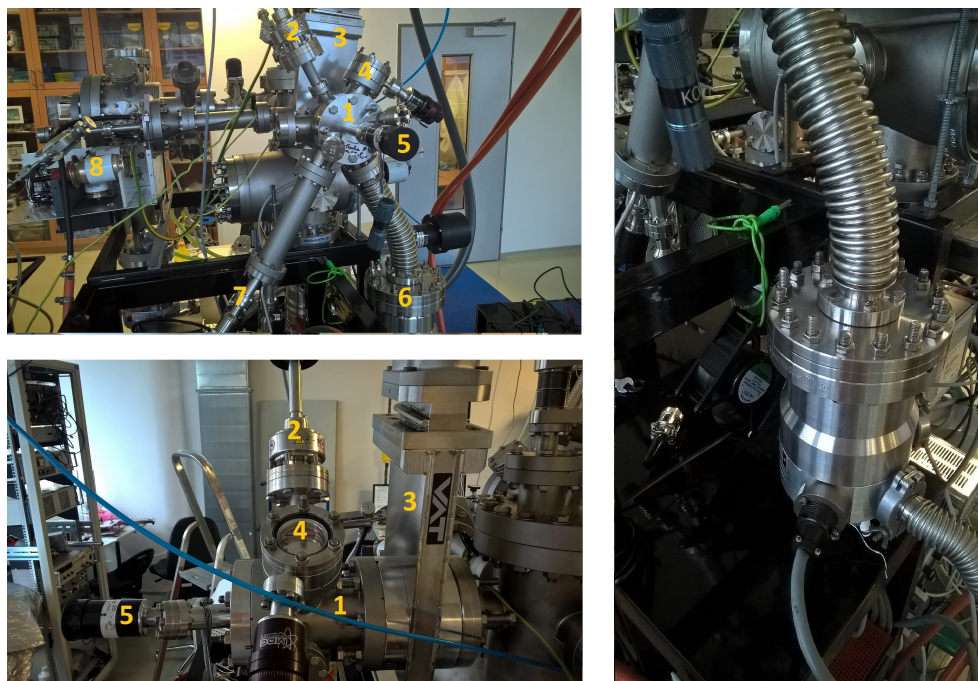
Presýtenie $\Delta\mu_{sk}$ uvažujeme ako jediné, pretože je najväčšie a najviac ovplyvní Gibbsovu energiu. Porovnaním týchto troch rovníc potom môžeme zistiť, na ktorom rozhraní je najvyššia pravdepodobnosť nukleácie. Z rovníc je jasné, že ak by sme uvažovali len presýtenie, tak k rastu kryštálu dôjde na rozhraní plynnej a pevnej fázy. Avšak zmena Gibbsovej energie je ovplyvnená aj povrchovými energiami jednotlivých rozhraní.

Podmienky ovplyvňujúce veľkosť povrchovej energie majú najväčšiu flexibilitu práve na TPB. Táto flexibilita je daná miestom vzniku a tvarom nukleusu. Tie závisia na veľkosti rozhrania medzi nukleusom a daným prostredím. Tvar a miesto vzniku nukleusu sa tak môžu prispôbiť tak, aby zodpovedajúce povrchové energie minimalizovali zmenu Gibbsovej energie. Ak navyše zoberieme do úvahy fakt, že úroveň presýtenia je najvyššia na TPB a jeho zmena tu je minimálna, môžeme povedať, že pravdepodobnosť vzniku nukleácie je najvyššia na TPB. Podporuje to aj fakt, že TPB je zrejme jediné pevné rozhranie v uvažovanom systéme, ktoré neobsahuje hladké plochy. TPB sa tak stáva miestom, kde dochádza k rastu kryštálu. Kde sa nachádza TPB je možné vidieť na obrázku 4.1.

5. Praktické prevedenie a výsledky

5.1. Depozičná aparátúra

Pretože doteraz sa na Ústave fyzikálneho inžinierstva rastom ZnO nanodráťov nikto nezaoberal, bolo potreba najprv zostaviť depozičnú aparatúru. Ako jej základ poslúžila komora pôvodne využívaná na rast germániových nanodráťov, ktorá bola následne výrazne upravená (viď obr. 5.1).



Obr. 5.1: Depozičná aparátúra po vykonaní všetkých úprav. 1 - Komora, ktorá pôvodne slúžila na depozíciu germánia. 2 - Měrka Penningovho typu, použitá na meranie tlaku v komore. 3 - Ventil oddelujúci komoru od ostatných komôr. 4 - Zatvárateľné okienko. 5 - Manipulátor, slúžiaci na natáčanie držiaku so substrátom. 6 - Použitá turbomolekulárna výveva. 7 - Zapojená efúzna cela na Zn. 8 - Plazmový zdroj pre kyslík. V pozadí potom vidieť ostatné komory. Pravý obrázok potom ukazuje pripojenie turbomolekulárnej vývevy. Pripojenie bolo realizované pomocou vlnovca. Ďalší vlnovec, ktorého pripojenie je vidieť v pravom dolnom rohu, ju potom spája s rotačnou vývevou

V prvom kroku bol k už existujúcej aparatúre pripojený ventil, ktorý oddeľuje komoru na zinok od ostatných. Zapojenie takéhoto ventilu bolo potrebné z dvoch dôvodov. Za prvé, oddelenie komory od ostatných nám umožnilo pracovať nezávisle a za druhé, prítomnosť ventilu minimalizuje znečistenie ostatných komôr zinkom. Zinkové pary vznikajúce pri depozícii totiž majú vysokú tenziu a difuzivitu, kvôli čomu sa usádzajú aj mimo substrát, na steny komory, či manipulátor a znečisťujú vývevu. Takýto zinkový úsad by samozrejme ovplyvňoval, či priamo znemožňoval presné merania a depozície v ostatných komorách. Použitie ventilu tak bolo nevyhnutné.

Aby komora mohla fungovať nezávisle, bolo potreba vyriešiť jej čerpanie. To je zabezpečené rotačnou vývevou, na ktorú je napojená turbomolekulárna výveva (viď obr. 5.1). Pre plnú funkčnosť komory je potreba vedieť, aký v nej je tlak. Táto informácia je poskyt-

5.2. TESTOVANIE ZDROJOV PRE ZINOK

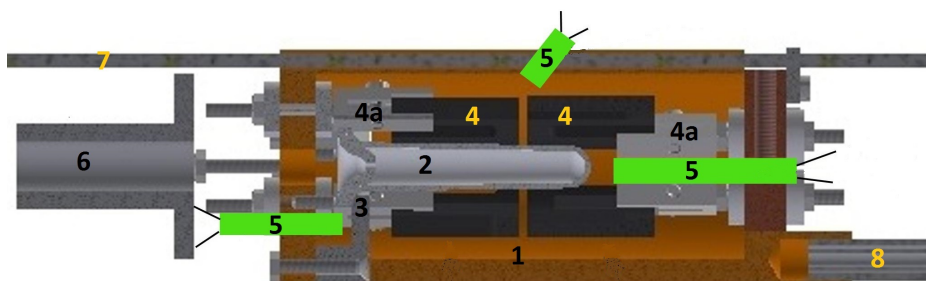
nutá Penningovou mērkou, ktorej časť je taktiež možné vidieť na obrázku 5.1. Využitie tohto typu mērky bolo vynútené pripojením kyslíkového zdroja. V prípade použitia mērky so žhaveným vláknom by totiž prítomnosť kyslíka spôsobila spálenie vlákna. Zatvárateľné okienko, viditeľné na obrázku 5.1 nám umožňuje vidieť držiak so substrátom a uľahčuje nám jeho zachytenie v manipulátore, ktoré by inak prebiehalo naslepo. Okienko je uzatvárateľné, pretože inak by bolo rýchlo zanesené vrstvou zinku.

Manipulátorom je potom možné natáčať držiak so substrátom asi v rozsahu 120°. Obmedzenie je dané ohrevom substrátu, kedy by pri väčšom natočení mohlo dôjsť k uvoľneniu prírodných vodičov. Ďalšou miernou nevýhodou manipulátora je, že držiak so substrátom je v ňom len nasunutý a tak treba pri jeho uvoľňovaní postupovať opatrne, aby nedošlo k jeho pádu do vývevy. Obísť tento problém a zabrániť katastrofe značne uľahčuje práve použitie okienka.

Na obrázku 5.1 je tiež možné vidieť zapojenú efúznú celú. Tá je bližšie opísaná v časti 5.2. Tak ako aj ostatné spoje, je celá pripojená ku komore použitím medeného tesnenia, ktoré umožňuje dosiahnuť v komore nižší tlak, než tesnenie gumové.

5.2. Testovanie zdrojov pre zinok

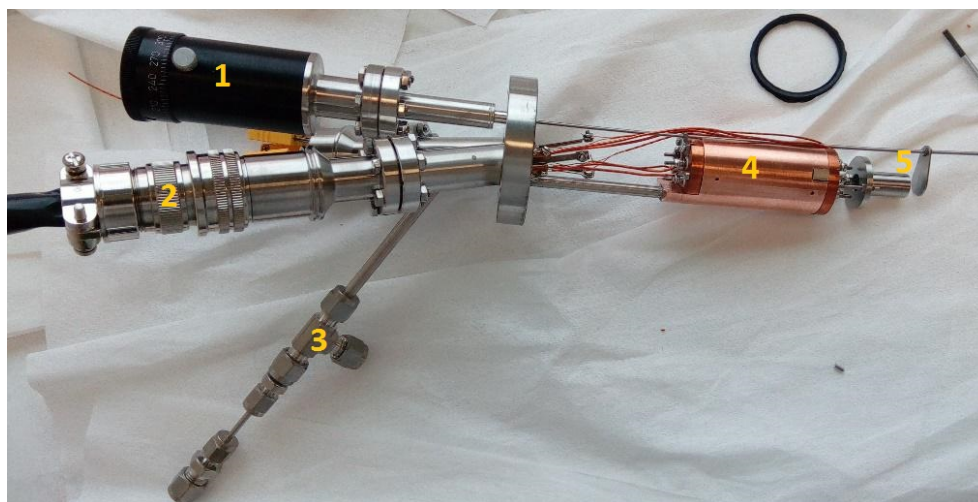
Pre depozíciu zinku bola použitá efúzna celá, ktorú ako súčasť svojej bakalárskej práce navrhol a skonštruoval Stanislav Horák ([28]). Schému tejto cely je možné vidieť na obrázku 5.2. Obrázok 5.3 zobrazuje už skonštruovanú celú, pripravenú na depozíciu.



Obr. 5.2: Schematický rez použitou efúznou celou. 1 - medené telo cely. 2 - kalíšok, v ktorom sa nachádza zinok. 3 - uchytenie kalíška. 4 - ohrevové články, vyrobené z SiC. 4a - uchytenie ohrevových telies. 5 - termočlánky. 6 - kolimátor, ktorý usmerňuje pary Zn na substrát. 7 - tyč s uzáverom cely (na obrázku nie je znázornený). 8 - prívod vody na chladenie cely. Prevzaté a upravené z [28].

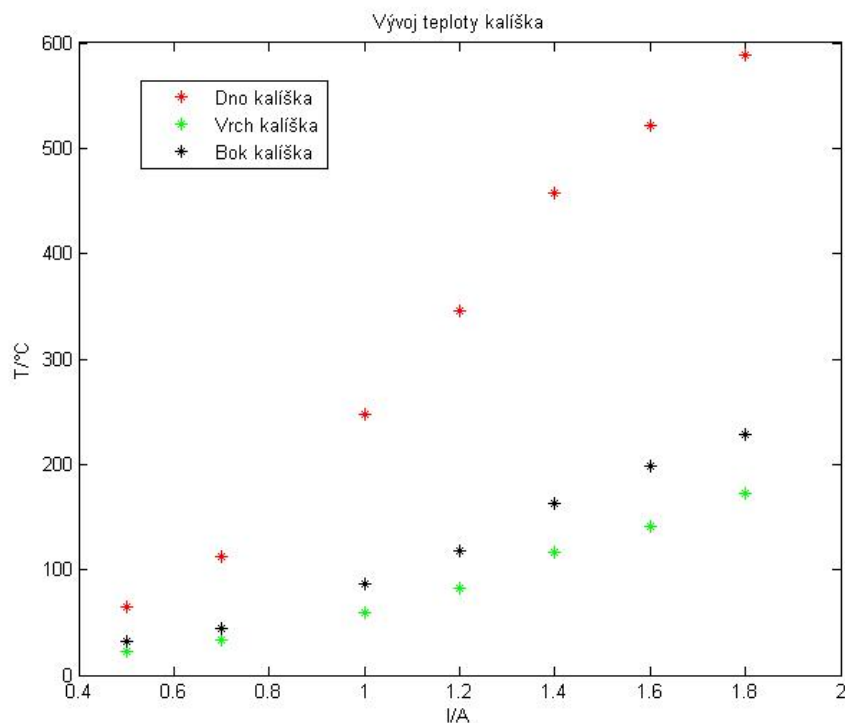
Pred samotným testovaním depozície zinku boli namerané závislosti teploty jednotlivých častí kalíška na prúde, ktorým sú ohrievané telesá. Tieto závislosti sú vykreslené na obrázku 5.4 a boli použité na určenie teploty kalíška počas depozície. Následné testovanie depozície zinku odhalilo dva nedostatky cely. Prvý, ktorý nepredstavuje zásadný problém, je plnenie kalíška. Kvôli tomu je potreba rozobrať de facto celú celú, vložiť granule Zn do kalíška a znovu celú zložiť. Tento proces potom zaberá značné množstvo času, avšak našťastie ho netreba vykonávať príliš často. Väčší nedostatok, ktorý sťažoval počiatočné depozície bol ohrev kalíška. Ten je riešený pomocou dvoch samostatných telies vyrobených z karbidu kremíka (SiC), ktoré sa nachádzajú vnútri cely, okolo kalíška, ako vidieť na obrázku 5.2 a detailnejšie na obrázku 5.5. Z obrázkov možno vidieť, že kalíšok nie je ohrie-

5. PRAKTICKÉ PREVEDENIE A VÝSLEDKY



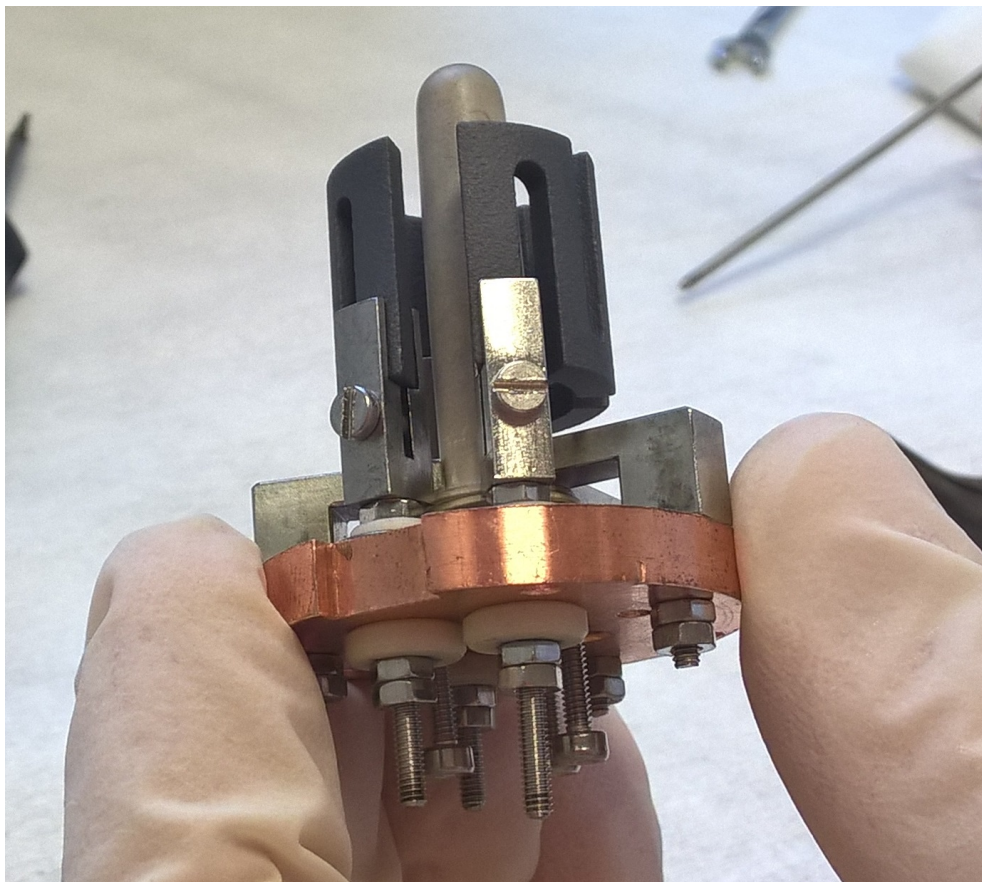
Obr. 5.3: Skonstruovaná efúzna cela. 1 - ovládanie uzáveru cely. 2 - elektrická prípojka pre prívod elektrického prúdu na ohrev. 3 - pripojenie vodného chladenia. 4 - medené telo cely. 5 - kolimátor a uzáver cely.

vaný po celej ploche, ale že jeho vrchná časť je bez priameho ohrevu. To potom, spolu s uchytением kalíška k cele, ktorý ho chladí, spôsobuje veľmi nízku teplotu na vrchu kalíška, čo nevyhnutne vedie ku kondenzácii zinkových pár na uzávere kalíška. Tento problém sme sa pokúsili vyriešiť zvýšením teploty na vrchnom ohreve a súčasným znížením teploty na spodku kalíška.



Obr. 5.4: Nameraná závislosť teploty jednotlivých častí kalíška na prúde, ktorý prechádza ohrevovými telesami.

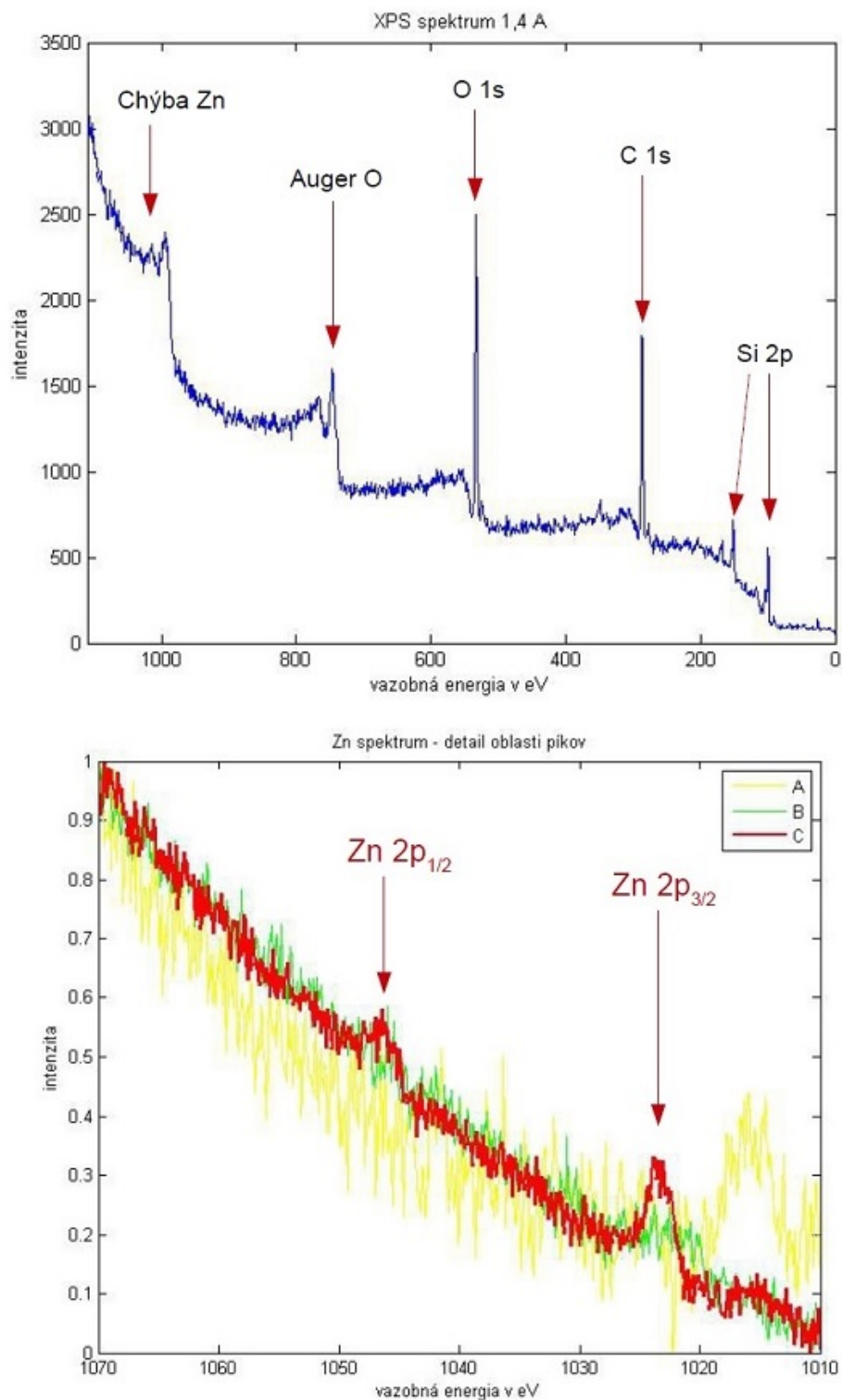
5.2. TESTOVANIE ZDROJOV PRE ZINOK



Obr. 5.5: Detail uchytenia ohrevového telesa v cele.

Zníženie teploty na spodku kalíška bolo vynútené výsledkami prvých troch depozícií, ktoré ukázali, že sa kalíšok upchal. Cieľom týchto depozícií bolo odhadnúť teplotu potrebnú pre ustálený tok zinkových pár na substrát. Depozície prebiehali pre tri rôzne teploty: 450°C, 465°C a 500°C, ktorým vždy zodpovedala určitá hodnota elektrického prúdu na oboch ohrevoch: postupne 1,4 A, 1,45 A a 1,6 A. Teploty zodpovedajúce jednotlivým prúdom boli určené podľa grafu na obrázku 5.4. Depozícia prebiehala po dobu tridsiatich minút, na kremíkový substrát, pri tlaku v komore $2 \cdot 10^{-5}$ Pa. Substráty z jednotlivých depozícií boli následne testované na prítomnosť zinku využitím fotoelektrónovej spektroskopie (XPS). Získané spektrá sú na obrázku 5.6.

5. PRAKTICKÉ PREVEDENIE A VÝSLEDKY



Obr. 5.6: Horný obrázok - spektrum získané z XPS pre substrát, na ktorý bolo deponované pri prúde 1,4 A, ukazujúci typické spektrum pre kremíkový substrát, avšak s absenciou píkov pre zinok. Spodný obrázok ukazuje detailný výber oblasti, v ktorej by sa mali nachádzať píky Zn. Prípad A je pre 1,4 A, prípad B je pre 1,45 A a prípad C je pre 1,6 A. V prípadoch A a B absentujú píky Zn, v prípade C sú prítomné, avšak veľmi slabé.

5.2. TESTOVANIE ZDROJOV PRE ZINOK

Absencia píkov Zn, respektíve ich slabá prítomnosť v prípade C, bola spočiatku vysvetľovaná difúziou zinkových atómov do kremikového substrátu, čo by zamedzilo ich detekciu pomocou XPS. Pre overenie tejto hypotézy bola urobená kontrolná depozícia na zafír (Al_2O_3), do ktorého zinok difundovať nemôže. Následná kontrola v XPS však ukázala absenciu zinku aj na zafíre. Preto bola navrhnutá a overená hypotéza, že kalíšok sa upchal. Po rozobratí cely bola táto hypotéza potvrdená, pretože uzáver kalíška bol upchatý polykryštálom zinku, ktorý je možno vidieť na obrázku 5.7.

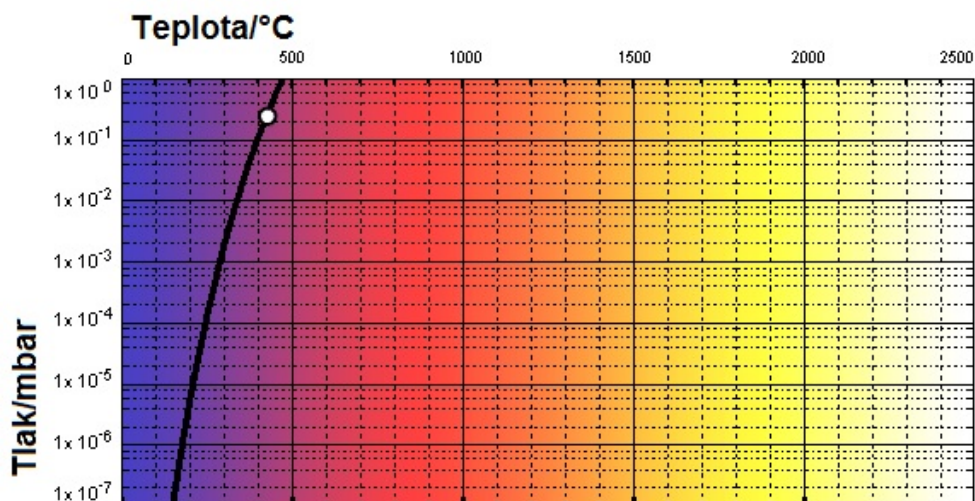


Obr. 5.7: Polykryštál zinku, ktorý sa vytvoril na uzávere kalíška a upchal ho.

Vznik tohoto kryštálu je možné vysvetliť pri pohľade na obrázok 5.8, ktorý zobrazuje závislosť tlaku zinkových pár na teplote. Rýchlo je tak možné zistiť, že teploty, pri ktorých boli robené skúšobné depozície, sú príliš vysoké. Táto vysoká teplota potom spôsobila prudké odparenie zinkových granúl v kalíšku, pričom objem vzniknutých pár bol príliš vysoký, než aby mohli prejsť cez otvor v uzávere kalíška a tak ho upchali.

Z tohoto dôvodu bola pri ďalšom experimente teplota na oboch ohrevoch nastavená na 300°C (1,1 A). Táto teplota sa ukázala ako vhodná pre pomalé odparovanie zinku v takom množstve, aby nedošlo k upchatiu kalíška, avšak príliš nízka pre zabránenie kondenzácii zinkových pár na uzávere kalíška. Preto bol vyskúšaný nerovnomerný ohrev kalíška, kedy ohrevové teleso na vrchu kalíška bolo zahriate na vyššiu teplotu. Ako prvá bola vyskúšaná kombinácia 1,1 A (300°C) na spodnom ohreve a 1,8 A na vrchnom ohreve. 1,8 A na vrchnom ohreve by malo (podľa grafu 5.4) zodpovedať 173°C . Následné skúmanie substrátu v XPS však ukázalo neprítomnosť zinku a rozobratie cely odhalilo, že zinok sa usadil na uzávere kalíška a uzávere cely. Preto bola v ďalšom experimente zvýšená teplota na vrchu na 2,5 A (približne 240°C) a na spodku na 1,25 A (asi 370°C). Teplota 370°C na spodku kalíška však už bola príliš vysoká a kalíšok sa znovu upchal kryštálom Zn,

5. PRAKTICKÉ PREVEDENIE A VÝSLEDKY



Obr. 5.8: Závislosť tlaku zinkových pár na teplote. Prevzaté a upravené z [29]

podobne ako v prípade 5.7. Ďalším z pokusov, ako zabrániť usádzaniu pár na kalíšku a jeho upchávaniu, bolo zväčšenie otvoru v uzávere kalíška. Ani to však nepomohlo a tak bol uzáver odstránený úplne. Odstránenie uzáveru síce pomohlo aby sa kalíšok neupchal, no nízka teplota na vrchu kalíška stále spôsobovala usádzanie zinku na uzávere cely. Tento problém sa napokon nepodarilo vyriešiť. K pripojeniu reaktívneho plazmového zdroja tak napokon nedošlo, avšak tento zdroj už bol využívaný v iných experimentoch a tak vieme, že funguje správne.

6. Záver

Hlavným cieľom práce bol rast nanodrátov oxidu zinočnatého. V teoretickej časti práce preto boli stručne charakterizované významné vlastnosti nanodrátov a najbežnejšie metódy ich syntézy. Väčší dôraz bol kladený na nanodráty ZnO. Taktiež bol charakterizovaný VLS mechanizmus, ktorým je možné vysvetliť rast nanodrátov.

V prvom kroku praktickej časti bola zostavená depozičná aparátúra pre rast nanodrátov oxidu zinočnatého. Dôvodom k zostaveniu novej aparátúry bola predovšetkým potreba pracovať nezávisle a snaha zamedziť, či aspoň minimalizovať znečistenie ostatných komôr zinkom. Tento cieľ bol úspešne splnený, komora po uzavretí ventilu pracuje úplne nezávisle a ventil zároveň bráni znečisteniu ďalších komôr zinkom.

Druhým cieľom bolo otestovať efúznu celu na zinok. Pred samotným testovaním depozície bola nameraná závislosť teploty kalíška v rôznych bodoch na prúde, ktorý je privádzaný na ohrevové telesá. Meranie tejto teploty ukázalo, že teplota na vrchu kalíška je značne nízka a môže tak spôsobovať problémy pri depozícii. Tieto problémy sa skutočne objavili, pretože nízka teplota na vrchu kalíška spôsobovala kondenzáciu pár zinku na jeho uzávere a na uzávere cely. Boli vyskúšané rôzne teploty depozície v rozsahu 300-500°C na oboch ohrevoch a tiež aj odlišné teploty na vrchnom a spodnom ohreve, no kondenzácii pár na uzávere sa nepodarilo zabrániť. Nepomohlo ani zväčšenie otvoru v uzávere kalíška a ani odstránenie celého uzáveru.

Nízka teplota na vrchu kalíška je zjavne spôsobená nešťastným konštrukčným riešením uchytenia kalíška a vrchného ohrevu. Vrch kalíška totiž nie je priamo ohrievaný a navyše jeho uchytenie v cele, realizované pomocou troch kovových úchyto, vytvára priamy tepelný most medzi telom cely a kalíškou. Teplo z vrchu kalíška je tak odvádzané medeným telom cely, ktoré je priamo chladené vodou. Z tohoto dôvodu tak depozícia zinku nebola úspešná a kyslíkový zdroj vôbec nebol zapojený. K naplneniu hlavného cieľ tejto práce, k rastu ZnO nanodrátov, tak vôbec nedošlo. Do budúcnosti je preto potreba zmeniť konštrukciu cely tak, aby bol minimalizovaný tepelný prechod medzi kalíškou a telom cely. To potom umožní depozíciu zinku a po pripojení kyslíkového zdroja by tak mal byť umožnený rast nanodrátov oxidu zinočnatého.

Literatúra

- [1] KIND, H. et al.: Nanowire ultraviolet photodetectors and optical switches. *Advanced Materials* 14, 2002, s. 158–160.
- [2] CHOI, A. et al.: ZnO nanowire biosensors for detection of biomolecular interactions in enhancement mode. *Sensors and Actuators B: Chemical* 148 (2), 2010, s. 577–582.
- [3] WANG, Z.L., SONG, J.: Piezoelectric nanogenerators based on zinc oxide nanowire arrays. *Science* 312, 2006, s. 242–246.
- [4] BATES, C.H. et al.: New High-Pressure Polymorph of Zinc Oxide. *Science* 137 (3534), 1962, s. 993
- [5] ONODERA, A., TAKESADA, M.: *Electronic Ferroelectricity in II-VI Semiconductor ZnO*. in BARRANCO, A.P., *Advances in Ferroelectrics*, Croatia, Rijeka: InTech, 2012. ISBN 978-953-51-0885-6, s. 231–255.
- [6] MORKOÇ, H., ÖZGÜR, Ü.: *Zinc Oxide: Fundamentals, materials and device technology*. Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2009. 76 s. ISBN: 978-3-527-40813-9.
- [7] JANOTTI, A., VAN DE WALLE, CH.G.: Hydrogen multicentre bonds. *Nature Materials* 6 (1), 2007, s. 44–47.
- [8] YANG P. et al.: Controlled growth of ZnO nanowires and their optical properties. *Advanced Functional Materials* 12, 2002, s. 323–331.
- [9] VANHEUSDEN K. et al.: Mechanisms behind green photoluminescence in ZnO phosphor powders. *Journal of Applied Physics* 79 (10), 1996, s. 7983–7990.
- [10] FAN, Z. et al.: ZnO nanowire Field Effect Transistor and oxygen sensing property. *Applied Physics Letters* 85 (24), 2004, s. 5923–5925.
- [11] CUI, Y. et al.: High Performance Silicon Nanowire Field Effect Transistors. *Nano Letters* 3 (2), 2003, s. 149–152.
- [12] CHANG, P. et al.: ZnO nanowires synthesized by vapor trapping CVD method. *Chemistry of Materials* 16 (24), 2004, s. 5133–5137.
- [13] DIETL, T. et al.: Zener model description of ferromagnetism in zinc-blende magnetic semiconductors. *Science* 287 (5455), 2000, s. 1019–1022.
- [14] CUI, J.B., GIBSON, U.J.: Electrodeposition and room temperature ferromagnetic anisotropy of Co and Ni-doped ZnO nanowire arrays. *Applied Physics Letters* 87 (13), 2005, s. 133108-1 - 133108-3.
- [15] TOIMIL MOLARES, M.E. et al.: Fragmentation of nanowires driven by Rayleigh instability. *Applied Physics Letters* 85 (22), 2004, s. 5337 - 5339.
- [16] WHARAM, D.A. et al.: One-dimensional transport and the quantisation of the ballistic resistance. *Journal of Physics C: Solid State Physics* 21 (8), 1988, s. 209 - 214.

LITERATÚRA

- [17] GUDIKNEN, M.S., WANG, J., LIEBER, C.M.: Size-Dependent Photoluminescence from Single Indium Phosphide Nanowires. *Journal of Physical Chemistry B* 106 (16), 2002, s. 4036 - 4039.
- [18] DING, J.X. et al.: Lasing in ZnS nanowires grown on anodic aluminum oxide templates. *Applied Physics Letters* 85 (12), 2004, s. 2361 - 2363.
- [19] JOHNSON, J.C. et al.: Single gallium nitride nanowire lasers. *Nature Materials* 1 (2), 2002, s. 106 - 110.
- [20] *Molecular Beam Epitaxy*. [online]. Zeljkovic Lab. 2015. [cit: 2017-04-19]. Dostupné na: <http://capricorn.bc.edu/wp/zeljkoiclab/research/molecular-beam-epitaxy-mbe/>
- [21] ISAKOV, I. et al.: Growth of ZnO and ZnMgO nanowires by Au-catalysed molecular-beam epitaxy. *Physics Status Solidi C* 10 (10), 2013, s. 1308 - 1313.
- [22] EL-SHAER, A. et al.: High-quality ZnO layers grown by MBE on sapphire. *Superlattices and Microstructures* 38, 2005, s. 265 - 271.
- [23] WAGNER, R.S., ELLIS, W.C.: Vapor-Liquid-Solid mechanism of single crystal growth. *Applied Physics Letters* 4 (5), 1964, s. 89 - 90.
- [24] CHEN, L., LU, W., LIEBER, C.M.: *Semiconductor Nanowire Growth and Integration*. in LU, W., XIANG, J.: *Semiconductor Nanowires: From Next-Generation Electronics to Sustainable Energy* London, United Kingdom: RSC Publishing, 2014. ISBN: 978-1-84973-815-6, s. 1 - 53.
- [25] WAGNER, R.S., LEVITT, A.P.: *Whisker technology*. New York, U.S.A.: Wiley-Interscience, 1975. ISBN:0-471-53150-2
- [26] MARKOV, I.V.: *Crystal growth for beginners*. Singapur: World Scientific Publishing Co Pte Ltd, 2003. 561 s. ISBN:9812382453
- [27] WACASER, B.A. et al.: Preferential Interface Nucleation: An expansion of the VLS growth mechanism for nanowires. *Advanced Materials* 21, 2009, s. 153 - 165.
- [28] HORÁK, S.: *Design of an effusion cell for the deposition of Sn and Zn ultrathin layers*. [Bachelor thesis]. Brno: BUT, FME, 2016. 56 s.
- [29] *Zinc*. [online]. MBE KOMPONENTEN DR. EBERL. 2017. [cit: 2017-05-01]. Dostupné na: <https://www.mbe-komponenten.de/selection-guide/element/zn.php>