



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA STROJNÍHO INŽENÝRSTVÍ

FACULTY OF MECHANICAL ENGINEERING

ÚSTAV FYZIKÁLNÍHO INŽENÝRSTVÍ

INSTITUTE OF PHYSICAL ENGINEERING

PŘÍPRAVA VYSOCE DOPOVANÝCH ZNO NANODRÁTŮ

GROWTH OF HIGHLY DOPED ZNO NANOWIRES

DIPLOMOVÁ PRÁCE

MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Bc. MICHAL ANDRÝSEK

VEDOUcí PRÁCE

SUPERVISOR

doc. Ing. MIROSLAV KOLÍBAL, Ph.D.

BRNO 2018

Zadání diplomové práce

Ústav: Ústav fyzikálního inženýrství
Student: **Bc. Michal Andryšek**
Studijní program: Aplikované vědy v inženýrství
Studijní obor: Fyzikální inženýrství a nanotechnologie
Vedoucí práce: **doc. Ing. Miroslav Kolíbal, Ph.D.**
Akademický rok: 2017/18

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 diplomové práce:

Příprava vysoce dopovaných ZnO nanodrátků

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. nanodrátků) 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 nanodrátků, bude hledat experimentální podmínky vhodné pro růst těchto struktur a podílet se na jejich analýze relevantními technikami.

Cíle diplomové práce:

1. Sestavení depoziční aparatury pro ZnO nanodrátky
2. Testování napařovacích zdrojů pro Zn a vhodných zdrojů O
3. Hledání nastavení experimentálních parametrů vedoucí k růstu jednorozměrných struktur, včetně dopování Al a Ga
4. Analýza struktur relevantními technikami (SEM, XPS, AES, ...)

Seznam doporučené literatury:

WACASER, B. et al., Preferential Interface Nucleation: An Expansion of the VLS Growth Mechanism for Nanowires. *Advanced Materials*. 2009, 21(2), 153-165. DOI: 10.1002/adma.200800440. ISSN 09359648.

ISAKOV, I. et al., Growth of ZnO and ZnMgO nanowires by Au-catalysed molecular-beam epitaxy. *Physica status solidi (c)*. 2013, 10(10), 1308-1313. DOI: 10.1002/pssc.201200940. ISSN 18626351.

Termín odevzdání diplomové práce je stanoven časovým plánem akademického roku 2017/18

V Brně, dne

L. S.

prof. RNDr. Tomáš Šíkola, CSc.
ředitel ústavu

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

Abstrakt

Tato diplomová práce se zabývá přípravou ZnO nanodrátů, jejich dopováním a analýzou. Nanodráty byly připraveny oxidací mosazné fólie za vyššího tlaku a teploty a pomocí depozice zinku v oxidační atmosféře. V práci je popsán vliv teploty a tlaku na růst těchto nanodrátů. Ukázalo se, že za jistých experimentálních podmínek lze nanodráty připravit prvním uvedeným postupem. Pomocí efúzní cely se nanodráty připravit nepodařilo.

Summary

This diploma thesis is about ZnO nanowires growth, their doping and analysis. High temperature and pressure oxidation of brass foil and deposition from effusion cell in oxidative atmosphere utilized for nanowires growth. The growth is affected by different temperature and pressure. It has been shown that under certain experimental conditions nanowires can be prepared by the former method. However, the growth was hindered when effusion cell was used.

Klíčová slova

ZnO, oxid zinečnatý, nanodráty, whiskery, VLS, efúzní cela.

Keywords

ZnO, zinc oxide, nanowires, whiskers, VLS, effusion cell.

ANDRÝSEK, M. *Příprava vysoce dopovaných ZnO nanodrátů*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2018. 47 s. Vedoucí doc. Ing. Miroslav Kolíbal, Ph.D.

Prohlašuji, že jsem diplomovou práci *Příprava vysoce dopovaných ZnO nanodrátů* vypracoval samostatně pod vedením doc. Ing. Miroslava Kolíbala, Ph.D., s použitím materiálů uvedených v seznamu literatury.

Bc. Michal Andrášek

Děkuji doc. Ing. Miroslavu Kolíbalovi, Ph.D., za vedení diplomové práce, za nespočet rad a nápadů, jak k teoretickému pochopení problematiky, tak k samotným experimentům. Dále děkuji Ing. Lukáši Kachtíkovi za analýzu vzorků na transmisním elektronovém mikroskopu.

Tato práce byla provedena za podpory výzkumné infrastruktury CEITEC Nano (ID LM2015041, MŠMT, 2016–2019) , CEITEC Vysoké učení technické v Brně.

Bc. Michal Andrýsek

Obsah

1	Úvod	2
2	Teoretická část	3
2.1	Oxid zinečnatý	3
2.2	Polovodičové nanodráty	4
2.2.1	Katalytický růst	6
2.3	Dopování	11
2.4	Analytické metody	13
2.4.1	Elektronová mikroskopie	13
2.4.2	Rentgenová fotoelektronová spektroskopie	16
2.4.3	Energiově disperzní spektroskopie	17
3	Experimentální část	18
3.1	Experimentální aparatura	18
3.2	Příprava vzorků	21
3.3	Růst pomocí oxidace za vyššího tlaku a teploty	22
3.3.1	Zinkový substrát	23
3.3.2	Mosazný substrát	24
3.4	Růst pomocí Zn efúzní cely	40
4	Závěr	44

1. Úvod

Nanodrát je kvazi-jednorozměrný objekt, jehož průměr je maximálně 100 nm, přičemž délka může dosahovat až několik desítek μm . Jako první byly cíleně připraveny nanodráty z křemíku v roce 1964 Wagnerem a Ellisem [1] metodou VLS (Vapor-liquid-solid), kde byl také poprvé jejich růst vysvětlen. Od té doby našly nanodráty z velké škály materiálů uplatnění v mnoha oborech, například v nanoelektronice, nanofotonice a optoelektronice [2].

Jedním z perspektivních polovodičových materiálů je ZnO, neboli oxid zinečnatý. Šířka zakázaného pásu tohoto materiálu odpovídá UV oblasti, kvůli čemuž se ZnO stává slibným kandidátem na materiál pro modré či UV LED [3], fungujících efektivně i za pokojové teploty. Dopováním se posunuje rezonanční plazmová frekvence do infračervené oblasti, čehož se dá využít v senzorech biomolekul. Oproti GaN, neboli gallium nitridu, který má podobné vlastnosti, je příprava ZnO struktur jednodušší a levnější [4].

Tato diplomová práce se zabývá přípravou ZnO nanodrátů, jejich dopováním a následnou analýzou, neboť k praktickému využití je nutné tento růst kontrolovat a řídit. Nejznámější metody přípravy ZnO nanodrátů jsou dvě: Vapor-liquid-solid (VLS) metoda a oxidace zinkové, příp. mosazné fólie za vyšší teploty a tlaku. Oxidace je známá od poloviny minulého století, kdy se začaly používat první elektronické obvody, nanodráty byly příčinou závažných poruch. Princip jejich růstu však nebyl až donedávna znám, a dodnes se o něm vedou vědecké debaty [5].

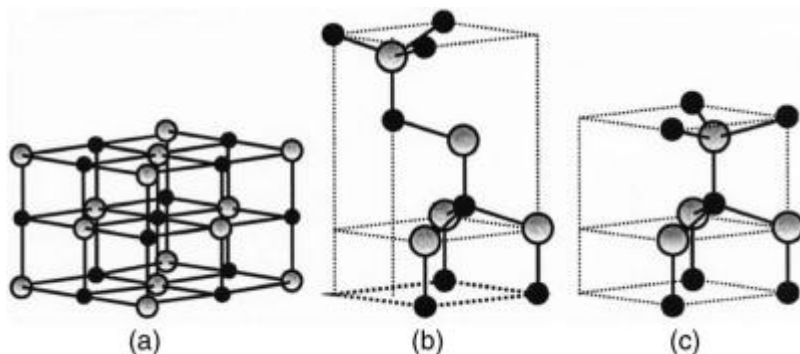
V teoretické části této diplomové práce jsou nejprve popsány základní vlastnosti oxidu zinečnatého. Dále je obecně pojednáno o nanodrátích a metodách růstu, které se dělí na katalytické a nekatalytické, zvláštní důraz je kladen na VLS růst a oxidaci za vyššího tlaku a teploty. Následně je zmíněno dopování, jak obecně, tak konkrétně pro ZnO. Nakonec se v teoretické části věnují analytickým metodám, které sloužily k analýze připravených nanodrátů.

V experimentální části je nejprve popsána experimentální aparatura, včetně jejich jednotlivých částí. Zde jsou také zmíněny analytické přístroje, které byly použity k analýze vzorků. Dále je popsána příprava vzorků, která spočívala v jejich čištění a nanášení katalytických nanočástic. Následně je popsána příprava nanodrátů pomocí oxidace zinkové a mosazné fólie za vyššího tlaku a teploty. Závěr experimentální části popisuje depozici zinkua ZnO pomocí efúzní cely. Součástí kapitol o oxidaci a depozici je také analýza připravených vzorků rastrovací elektronovou mikroskopií a rentgenovou fotoelektronovou spektroskopií, přičemž některé vzorky připravené oxidací byly analyzovány také transmisní elektronovou mikroskopií, a energiově disperzní spektroskopií.

2. Teoretická část

2.1. Oxid zinečnatý

Oxid zinečnatý je polovodič se zakázaným pásem o šířce $E_g = 3,37 \text{ eV}$ (tato energie odpovídá ultrafialové oblasti) a vysokou vazebnou energií excitonů, což je důležité pro využití ZnO nanostruktur v optoelektronice při pokojové teplotě. Čistý oxid zinečnatý má formu bílého prášku nerozpustného ve vodě. Nanočástice ZnO se používají v medicíně jako součást antibakteriálních přípravků (spolu se stříbrem), či jako ochrana před slunečním zářením (spolu s TiO_2). V optoelektronice, díky velké vazebné energii excitonu, je velký potenciál pro použití ZnO v modrých a UV LED, různě dopovaný ZnO pak může sloužit jako základ pro senzory biomolekul. Ačkoliv se tento oxid vyskytuje v přírodě i jako minerál zinkit, většina světové produkce se připravuje průmyslově. ZnO může tvořit tři různé krystalové struktury - wurtzit, sfalerit a halit, které jsou znázorněny na obrázku 2.1. ZnO je poměrně měkký materiál s tvrdostí 4,5 na Mohsově stupnici tvrdosti [4].



Obrázek 2.1: ZnO krystalové struktury, šedou barvou je vyznačen zinek a černou barvou kyslík. a) Halitická struktura, vzniká ze sfaleritické při tlaku 10 GPa, b) sfaleritická struktura, vzniká při růstu ZnO krystalu na substrátech s krychlovou strukturou, c) wurtzitická struktura, nejběžnější forma ZnO. Převzato a upraveno z [4].

Wurtzitická struktura je stabilní za standardních podmínek, a proto se většina ZnO vyskytuje v této krystalové struktuře. Sfalerit je méně obvyklý, vzniká při růstu krystalu ZnO na substrátu s kubickou mřížkou. Halitická struktura vzniká samovolně ze sfaleritické při tlaku 10 GPa [4]. Vlastnosti ZnO se nacházejí v Tabulce 2.1.

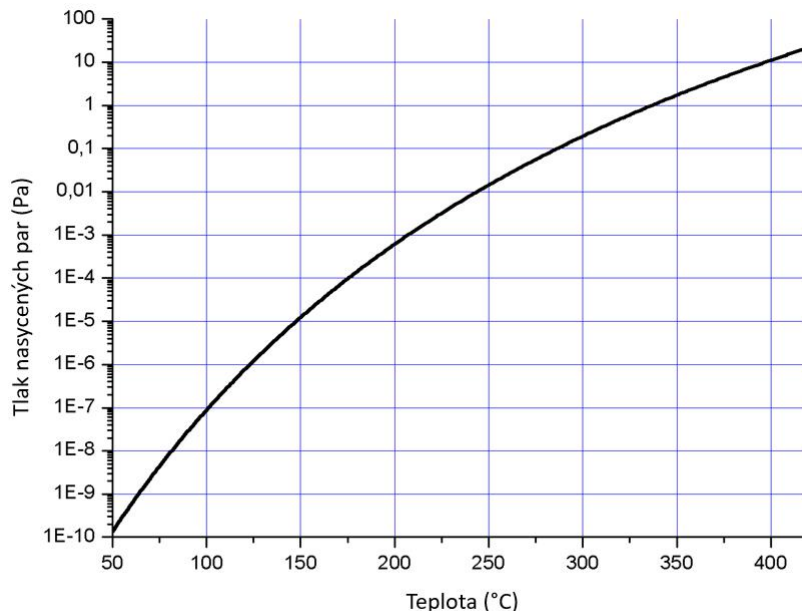
Základní vlastnosti ZnO	
Teplota tání	1 975 °C
Teplota varu	2 250 °C
Šířka zakázaného pásu	3,37 eV, přímý
Vazebná energie excitonů	60 meV

Tabulka 2.1: Klíčové vlastnosti ZnO.

ZnO nanostruktury lze připravovat několika způsoby, v této práci bude zmíněna zejména oxidace za vyššího tlaku a teploty, a poté depozice zinku efúzní celou. Pro přípravu ZnO struktur pomocí čistého zinku z efúzní cely je třeba znát tlak nasycených par v závislosti

2.2. POLOVODIČOVÉ NANODRÁTY

na teplotě. Tato závislost je uvedena v grafu na obrázku 2.2. Z grafu je také patrné, že zinek se dobře vypařuje v UHV podmínkách už za mírně vyšších teplot. To je třeba mít na paměti při analýze vzorků, na kterých je čistý zinek přítomen, neboť by snadno mohlo dojít ke kontaminaci analytických přístrojů. Jednou z mnoha forem ZnO jsou nanodráty, jejichž přípravou a analýzou se zabývá tato diplomová práce.



Obrázek 2.2: Tlak nasycených par zinku v závislosti na teplotě. Osa x je zprava ohraničena teplotou tání zinku ($419,5^\circ\text{C}$). Data získána z [10].

Pro zajímavost uvedeme vliv na lidský organismus. Expozice lidského organismu ZnO nanočásticím může způsobit tzv. zinkový zápal. Tento zápal se projevuje po několika hodinách od expozice, symptomy zahrnují horečku, slabost, únavu, nechutenství, bolesti ve svalech a kloubech, někdy také kovovou pachutí v ústech a pocit sucha v nose [6].

Bylo zjištěno, že kontakt s kůží žádné zdravotní riziko nepředstavuje, zatímco vdechování ano [7]. Laboratorní krysy a morčata byly vystaveny atmosféře obsahující různé koncentrace nanočástic na určitou dobu, poté byly zkoumány změny v jejich zdravotním stavu. Po šestihodinové expozici 35nm ZnO nanočásticím o koncentraci $2,4\text{ mg/m}^3$ došlo u laboratorních krys k dvojnásobnému zvýšení koncentrace bílých krvinek v krvi [8]. U morčat došlo ke zdvojnásobení počtu bílých krvinek po stejné době (dva dny po třech hodinách denně) už při koncentraci $1,1\text{ mg/m}^3$ ZnO, po 18 hodinách (6 dní po 3 hodinách denně) docházelo k funkčním a morfologickým změnám na plicích. Nejjedovatější nanočástice pro savce představuje stříbro [9].

2.2. Polovodičové nanodráty

Nanodrát (také *whisker*) je velmi tenký drát, jehož tloušťka se nachází v řádu desítek až stovek nanometrů, přičemž jeho délka může činit až desítky mikrometrů. Na přípravu těchto drátů je možno využít velkou škálu materiálů, zejména některé kovy a polokovy,

případně jejich slitiny nebo oxidy. Jako první byly koncem šedesátých let připraveny nanodráty z křemíku, poté se začaly být zkoumány ostatní materiály. Například v průmyslu mají využití nanodráty z keramik, a to kvůli jejich velmi vysoké pevnosti v tahu [2]. ZnO nanodráty lze spatřit na obrázku 2.3. Princip růstu nanodrátů je možno rozdělit do dvou kategorií:

- Nekatalytický růst
 - Vapor-solid (VS) růst
 - Růst na dislokacích
- Katalytický růst
 - Autokatalytický růst
 - Růst s pomocí oxidu
 - Vapor-liquid-solid (VLS) růst

Nekatalytickému růstu se v minulosti věnovalo méně pozornosti než růstu katalytickému.



Obrázek 2.3: Smímek ZnO nanodrátů z rastrovacího elektronového mikroskopu s katalytickou částicí na vrcholu. Převzato z [11].

Vapor-solid růst

Atomy napařovaného materiálu dopadají na substrát, který má oproti těmto atomům nižší teplotu, proto zde tento materiál začne krystalizovat. Krystalografické roviny substrátu s vyšší volnou povrchovou energií jsou pro krystalizaci vhodnější než roviny s nižší energií, protože pak se celková volná povrchová energie snižuje. Pro tuto energii platí vztah [12]

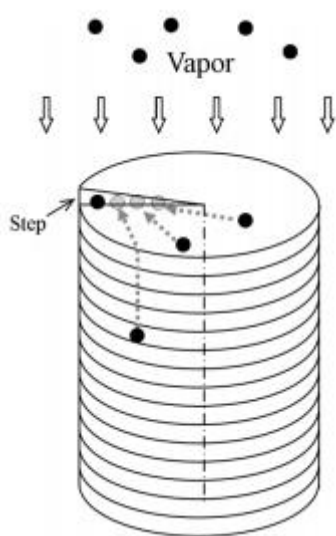
$$G_{hkl} = \mu_i \times n_{hkl}, \quad (2.1)$$

2.2. POLOVODIČOVÉ NANODRÁTY

kde μ_i je chemický potenciál a n_{hkl} je počet atomů v dané rovině. Pro růst jednorozměrných nanodrátů je důležitá specifická teplota a míra supersaturace (přesycení) části soustavy v plynné fázi, což bude podrobněji popsáno v části 2.2.1.

Růst na dislokacích

Růst nanodrátů (a obecně všech krystalů) je teoreticky velmi pomalý proces. Stačí však jediná dislokace na substrátu a růst se urychlí až tisíckrát, i bez přítomnosti katalyzátoru [13]. Povrchová energie blízko defektů je jiná než na dokonalém povrchu a deponovaný materiál se usazuje přednostně zde. Tento růst probíhá zejména za nízké saturace atomů deponovaného materiálu [14].



Obrázek 2.4: Schéma růstu na šroubové dislokaci. Hrana dislokace poskytuje lepší podmínky (zejména volnou energii povrchu) pro krystalizaci materiálu. Převzato z [15].

2.2.1. Katalytický růst

Autokatalýza

Při autokatalýze slouží jako katalyzátor samotný materiál, ze kterého drát roste. Tímto katalyzátorem se může stát jak substrát, tak napařovaný materiál. Autokatalyticky rostou např. nanodráty z GaN a InN. V případě růstu GaN nanodrátů se na povrchu vytvoří nejprve GaN tenká vrstva, která se vlivem zvýšené teploty rozkládá, gallium poté vytvoří malé kapky, které slouží jako katalytické částice [16].

Růst pomocí oxidu

Zhang et al. zjistili [17], že při určité teplotě je možné růst křemíkové nanodráty bez kovové katalytické částice, roli katalyzátoru má suboxid křemíku.¹ Část křemíkových atomů

¹elektropozitivní prvek, v tomto případě křemík, je v nadbytku oproti normálnímu oxidu, u křemíku se jedná o Si_xO_y kde $2x > y$.

suboxidu křemíku utvoří se substrátem pevnou Si-Si vazbu. Zbylá část atomů tvoří tzv. *nevykompenzované vazby* (anglicky *dangling bonds*), které fungují jako nukleační centra, napařované atomy se přednostně vážou na ně, rostoucí nanodráty mají určitý krystalografický směr. Atomy kyslíku jsou při růstu vytěsněny na okraj nanodráty, kde utvoří inertní SiO_2 vrstvu. Růst pomocí oxidu může probíhat zároveň s VLS růstem, který je vysvětlen v části 2.2.1.

Oxidace za vyššího tlaku a teploty

Růst nanodrátů² oxidací za vyššího tlaku a teploty je znám přibližně od poloviny 20. století, kdy se začaly vyrábět první elektronické obvody. Tyto nanodráty, s maximální délkou v jednotkách milimetrů a tloušťkou od 100 nm do několika μm , byly však vždy pouze nepříjemnou součástí těchto obvodů³. Přesný mechanismus růstu větších drátů je dosud předmětem debat, například v roce 2005 vydali Gaylon a Palmer [5] teorii popisující tento růst, do jisté míry rozvádějící předešlé poznatky. Na začátku procesu vzniká nukleační zrno rekystalizací, která je způsobena napětím v substrátu a zvýšenou teplotou. Atomy materiálu jsou přesouvány podél hranic zrn kvůli gradientu napětí, např. v případě mosazi jsou to atomy zinku. Zvýšená koncentrace těchto atomů způsobuje zvýšené napětí při osovém tlaku. V krystalu vznikají vakance kvůli rozdílné rychlosti difúze atomů různých prvků mezi sebou, což se také nazývá Kirkendallův jev. Takto vzniklé oblasti, zvané Kirkendallové póry, tvoří zvýšené napětí v osovém tahu, což ve výsledku vede k růstu nanodrátů [18]. Difúze je popsána Fickovými zákony [19]. První Fickův zákon říká, že změna látkového množství dn za čas dt při průchodu plochou A je dána výrazem

$$\frac{1}{A} \frac{dn}{dt} = -D \frac{dc}{dx}, \quad (2.2)$$

kde D je difúzní koeficient a c je koncentrace. Protože je však celkové množství materiálu konstantní, difúze postupně zpomaluje. Toto popisuje druhý Fickův zákon výrazem

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}. \quad (2.3)$$

Ideální rozsah teplot pro přípravu ZnO nanodrátů touto metodou je 300°C - 600°C , v závislosti na použitém oxidačním činidle a substrátu. Teplota tání čistého zinku je $419,5^\circ\text{C}$, pokud je přítomna na povrchu vrstva mědi, teplota tání má vyšší hodnotu [20]. Také je možné použít mosaz, což je slitina zinku a mědi (existuje několik druhů, v závislosti na poměru těchto dvou prvků ve slitině).

Vapor-liquid-solid růst

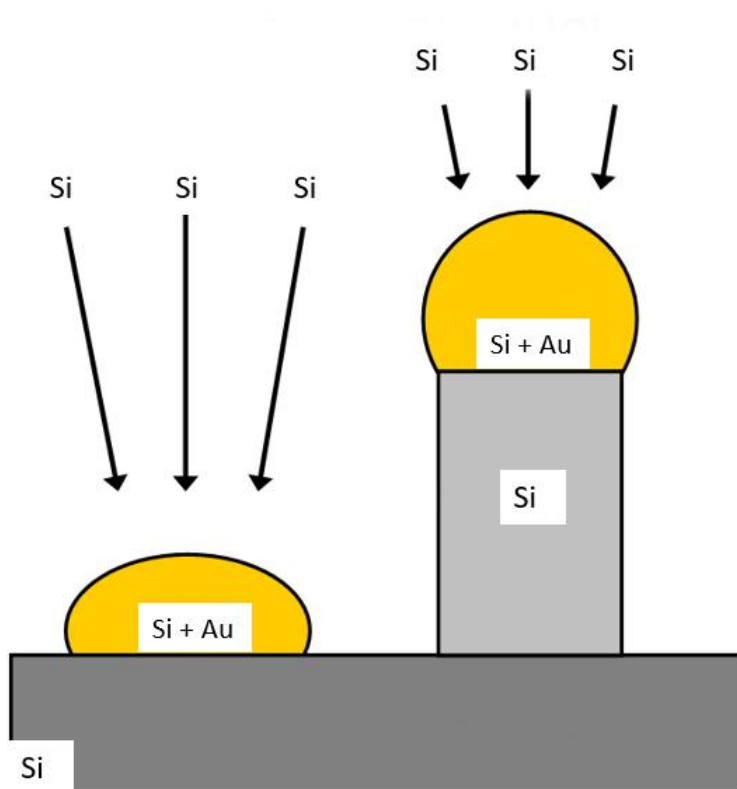
VLS (Vapor-liquid-solid, česky pára-kapalina-pevná fáze) je nejběžnější a první objevenou metodou růstu, a to pro všechny materiály, ze kterých je možné nanodráty vytvářet. Princip růstu je na obrázku 2.5, kde jako nukleační zrno slouží zlatá nanočástice. Napařované atomy utvoří se zlatou nanočásticí eutektickou slitinu, která má mnohem nižší teplotu tání než tyto dva samostatné prvky. Po překročení kritické koncentrace napařených atomů ve

²Pro přehlednost se bude termín „nanodráty“ používat i pro dráty s většími rozměry

³Např. porucha telekomunikačního satelitu Galaxy IV na oběžné dráze v roce 1998. Satelit se nikdy nepodařilo zachránit.

2.2. POLOVODIČOVÉ NANODRÁTY

zlaté kapce se tyto atomy začnou vylučovat ze spodní strany kapky a dochází k růstu nanodrátů, jejichž tloušťka závisí na velikosti katalytické nanočástice [1]. V případě růstu ZnO nanodrátů dochází ke vzniku Au-Zn eutektické slitiny, při vylučování zinku z katalytické částice dochází k reakci s kyslíkem a vzniku ZnO [21]. Vhodným oxidačním činidlem je peroxid vodíku H_2O_2 [22]. Binární fázový diagram je na obrázku 2.6.



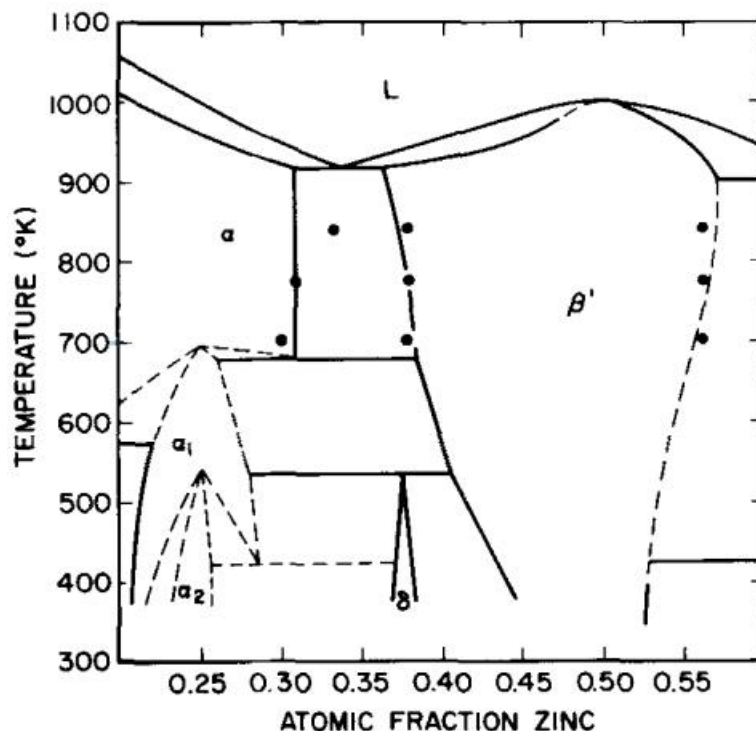
Obrázek 2.5: Schéma VLS katalytického růstu nanodráty na příkladu růstu křemíkových nanodrátů. Jako katalyzátor může sloužit zlatá nanočástice. Atomy materiálu (zde křemíku) jsou napařovány seshora, při kontaktu s katalyzátorem utvoří eutektickou slitinu. Při dosažení kritické koncentrace začnou atomy napařovaného materiálu krystalizovat na spodní straně kapky, až se utvoří nanodrát.

Nukleační teorie

VLS mechanismus, jak již bylo zmíněno, popisuje přechod mezi třemi fázemi - plynnou, kapalnou a pevnou fází. Tento mechanismus dále rozvádí tzv. *nukleační teorie* [23]. To, jakým směrem přechod probíhá, popisuje chemický potenciál μ , který je při konstantním tlaku a teplotě definován jako

$$\mu = \frac{\partial G}{\partial N}, \quad (2.4)$$

kde G je Gibbsova energie a N je počet částic v systému. Chemický potenciál plynné fáze se značí jako μ_s (z anglického *supply*), kapalně fáze jako μ_c (z anglického *collector*) a



Obrázek 2.6: Binární fázový diagram Au-Zn. Eutektická teplota je 683 °C při koncentraci 33,5 % Zn v Au [24]. Obrázek převzat z [21]. Na ose x je podíl zinku ve slitině, na ose y je teplota v kelvinech.

pevné fáze jako μ_k (z anglického *crystal*). Aby atomy deponovaného materiálu přecházely z plynné do kapalně fáze, musí být splněna podmínka

$$\mu_s \geq \mu_c, \quad (2.5)$$

tedy pokud je chemický potenciál plynné fáze vyšší než potenciál fáze kapalně. Podmínkou růstu nanodrátků je tzv. *supersaturace* μ_{sk} , která je definována jako rozdíl chemických potenciálů plynné a pevné fáze, tedy

$$\Delta\mu_{sk} = \mu_s - \mu_k. \quad (2.6)$$

Pokud je supersaturace kladná, dochází k přechodu deponovaného materiálu z plynné fáze do pevné, a tedy k růstu nanodrátků. Pokud je záporná, materiál se uvolňuje z pevné fáze do plynné. Pokud je nulová, systém je v rovnováze a k výměně materiálu mezi fázemi nedochází. Supersaturace musí nastat i mezi plynnou a kapalnou fází, tedy výraz

$$\Delta\mu_{sc} = \mu_s - \mu_c \quad (2.7)$$

musí být kladný. Aby nastal přesun látky mezi kapalnou a pevnou fází, opět musí být výraz

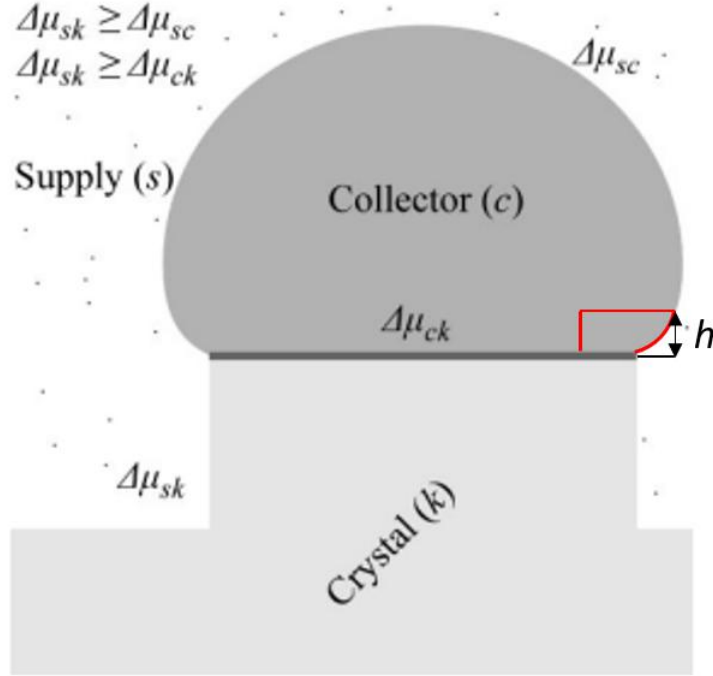
$$\Delta\mu_{ck} = \mu_c - \mu_k \quad (2.8)$$

2.2. POLOVODIČOVÉ NANODRÁTY

kladný. Pro růst nanodrátů pomocí VLS metody, ve které se vyskytují tři fáze, tedy platí

$$\mu_s \geq \mu_c \geq \mu_k. \quad (2.9)$$

Tři fáze včetně vyznačených chemických potenciálů jsou znázorněny na obrázku 2.7.



Obrázek 2.7: Tři fáze v růstu metodou VLS. Na rozhraní jsou vyznačeny supersaturace mezi jednotlivými fázemi. Převzato z [23].

To znamená, že rozdíl chemických potenciálů je vyšší mezi plynnou a pevnou fází, než mezi kapalnou a pevnou fází. Z toho plyne, že samotný růst nanodrátů není způsoben pouze rozdíly v chemických potenciálech. Wagner a Ellis tvrdí [1], že růst je důsledkem anizotropie rozhraní fází. Rozhraní ve VLS mechanismu jsou celkem čtyři - plynná-kapalná, plynná-pevná, kapalná-pevná a rozhraní všech tří, plynná-kapalná-pevná, která se označuje jako TPB (z anglického *Three Phase Boundary*, rozhraní tří fází). Pravděpodobnost nukleace na rozhraních vyjadřuje změna Gibbsovy energie ΔG . Pro plyn-kapalinu platí

$$\Delta G_{textrmsc} = -n\Delta\mu_{sk} + Ph\sigma_{sk} + A(2\sigma_{sk} - \beta), \quad (2.10)$$

kde β je adhezní energie, pokud spolu plynná a kapalná fáze nijak nereagují, je člen β roven nule. $Ph\sigma$ je volná energie pro rozhraní s obvodem P a výškou h , která je znázorněna na obrázku 2.7. Pro plyn-pevnou fázi platí

$$\Delta G_{sk} = -n\Delta\mu_{sk} + Ph\sigma_{sk} \quad (2.11)$$

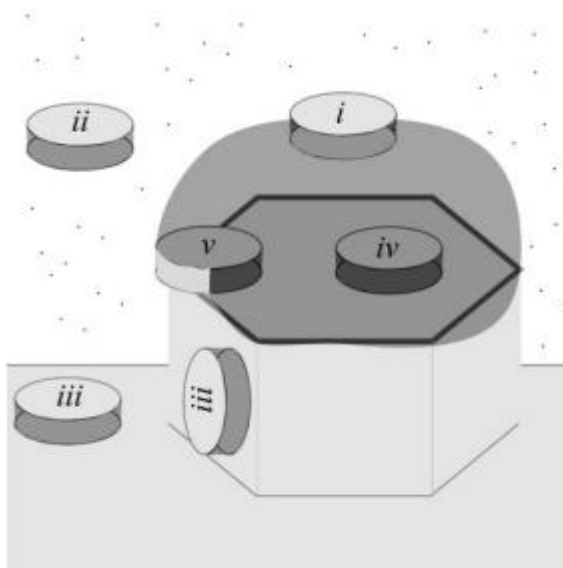
Pro kapalinu-pevnou fázi pak platí

$$\Delta G_{ck} = -n\Delta\mu_{ck} + Ph\sigma_{ck} \quad (2.12)$$

Pro nukleaci na TPB se uplatňuje přechod jak z kapalně do pevné, tak i přechod z plynné do pevné. Změna Gibbsovy energie je poté vyjádřena jako

$$\Delta G_{\text{TPB}} = -n\Delta\mu_{\text{sk}} + P_{\text{ck}}h\sigma_{\text{ck}} + P_{\text{sk}}h\sigma_{\text{sk}}. \quad (2.13)$$

Všechny tři supersaturace by mohly hrát roli v místě TPB, nicméně nejdůležitější je μ_{sk} , neboť má nejvyšší hodnotu. Několik faktorů pomáhá snižovat hodnotu ΔG_{TPB} . Jako první je flexibilita povrchové energie na tomto rozhraní, protože velikost a tvar nukleačního zrna nejsou omezeny tak, jako v ostatních případech. Dalším faktorem je vysoká supersaturace μ_{sk} . Toto vede k tomu, že na rozhraní tří fází probíhá nukleace řádově rychleji, než na ostatních rozhraních. Znázornění nukleace na různých rozhraních je na obrázku 2.8.



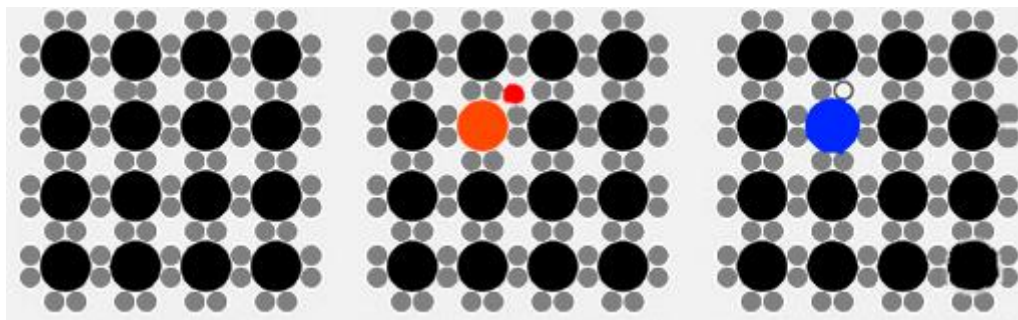
Obrázek 2.8: Různé formy nukleace při růstu metodou VLS. *i*) Nukleace na rozhraní plyn-kapalina, *ii*) autonukleace v plynné fázi, *iii*) nukleace na rozhraní plyn-pevná fáze, *iv*) nukleace na rozhraní kapalina-pevná fáze, *v*) nukleace na TPB. Převzato z [23].

2.3. Dopování

Měnit vlastnosti ZnO (obecně všech polovodičů) lze dopováním. Polovodiče dělíme na dvě skupiny: vlastní a příměsové. Vlastní polovodiče se vyznačují tzv. vlastní vodivostí, nejsou tedy nijak dopovány. Příkladem je atom křemíku, který má čtyři valenční elektrony. Aby se tyto elektrony staly vodivostními, je třeba jim dodat energii, která odpovídá šířce zakázaného pásu ($E_g = 1,1 \text{ eV}$). To je možné dosáhnout tepelnou excitací, světelnou excitací nebo silným elektrickým polem. Příměsové polovodiče dělíme na typ P a typ N. Pokud do polovodičového krystalu IV. skupiny (do které patří křemík) zavedeme příměs trojmocného prvku (typicky bor, hliník, gallium nebo indium), hovoříme o polovodiči typu P. Tyto příměsi slouží jako akceptory, které přijímají elektrony (vždy jeden na atom), vzniká tedy přebytek děr a z toho plynoucí děrová vodivost. Pokud do krystalu zavedeme příměs pětímocného prvku (typicky fosfor, arsen nebo antimon), jedná se o polovodič typu N. Atom pětímocného prvku, nebo-li donor, uvolní jeden elektron do krystalu, vzniká tedy

2.3. DOPOVÁNÍ

přebytek elektronů a z toho plynoucí elektronová vodivost. Polovodiče se někdy označují podle skupiny v chemické tabulce prvků, např. křemík, jak již bylo zmíněno, je polovodič typu IV, ZnO je polovodič typu II-VI. Uspořádání krystalu polovodiče vlastního, typu P i typu N je na obrázku 2.9.



Obrázek 2.9: Krystal na levé části obrázku je bez příměsí, jde o vlastní polovodič. Krystal v prostřední části je polovodič typu N, oranžový atom příměsí dodal červený elektron, který je nyní volný. V pravé části obrázku se nachází polovodič typu P, modrý atom příměsí jeden elektron z krystalu přijal, vznikla tedy bílá díra.

Ačkoliv polovodiče typu II-VI jsou typicky typu P, ZnO je polovodič typu N [25]. Příčinou jsou kyslíkové vakance a zinkové intersticiály, dále také přítomnost vodíku v krystalu, který se chová jako slabý donor. Vodík se vyskytuje při všech metodách růstu ZnO. Z těchto důvodů není další N-dopování obtížné, prvky z III. skupiny (hliník, gallium a indium) zaujmou v krystalu místo zinku, prvky ze VII. skupiny (chlor a jód) zaujmou místo kyslíku. Protože je však ZnO přirozeně typ N, P-dopování činí potíže. Jakákoliv příměs je stíněna jak vodíkem, tak vakancemi kyslíku a intersticiály zinku. Jako akceptory je možné použít některé prvky z I. skupiny (lithium, sodík a draslík), měď, stříbro a prvky z V. skupiny (dusík, fosfor a arsen).

Prvky z I. skupiny ovšem často obsazují intersticiální polohy, kde se chovají jako donory. Vazby sodíku a draslíku v krystalu jsou delší než u ZnO, krystal se jejich přítomností deformuje a tvoří se v něm vakance, což opět ruší účinky P-dopování. Fosfor a arsen z V. skupiny také tvoří dlouhé vazby v ZnO krystalu, nedají se tedy dobře pro dopování použít. Jako nejvhodnější p-dopant se jeví dusík. Délky vazeb pro jednotlivé dopanty se nacházejí v tabulce 2.2, délka vazby Zn-O je 1,93 Å. ZnO krystal je možné vystavovat přítomnosti dusíku v několika sloučeninách, a to HNO_3 , N_2 , N_2O , a NO , aby se zabránilo vzniku kyslíkových vakancí, připouští se zároveň O_2 . Jako nejlepší dusíková sloučenina pro dopování se jeví NO [4].

Tabulka 2.2: Délka vazeb některých dopantů ZnO.

Délka vazby (Å)					
Li	Na	K	N	P	As
2,03	2,10	2,42	1,88	2,18	2,23

Toto platí pouze v ideálním případě. Při přípravě ZnO oxidací zinku v atmosféře oxidačního činidla za současné přítomnosti dopantů (a obecně jakýchkoliv přítomných látek, tedy i katalyzátorů růstu) některé prvky oxidují ochotněji než jiné. Ochota reagovat

závisí na změně Gibbsovy volné energie, definované pro systém s konstantní teplotou a tlakem jako

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S, \quad (2.14)$$

kde G je Gibbsova volná energie, H je entalpie, T je termodynamická teplota a S je entropie. Závislost změny Gibbsovy volné energie na termodynamické teplotě znázorňuje Ellinghamův diagram na obrázku 2.10.

Čím nižší je hodnota ΔG , tím přednostněji chemická reakce probíhá. Z diagramu je patrné, že např. hliník bude oxidovat dříve než zinek, není možné jej tedy použít jako katalyzátor ZnO struktur, ze stejného důvodu nelze použít titan jako dopant. K tomu je možné využít pouze prvky, které mají hodnotu ΔG vyšší než $\text{Zn} + \text{O}$, a budou tedy oxidovat pomaleji než zinek. Tuto podmínku splňují zlato a stříbro, které se používají jako katalyzátory pro růst nanodrátů.

2.4. Analytické metody

Kromě samotné přípravy nanodrátů byla také prováděna jejich analýza. K tomu byla použita rastrovací a transmisní elektronová mikroskopie, rentgenová fotoelektronová spektroskopie a energiově disperzní spektroskopie.

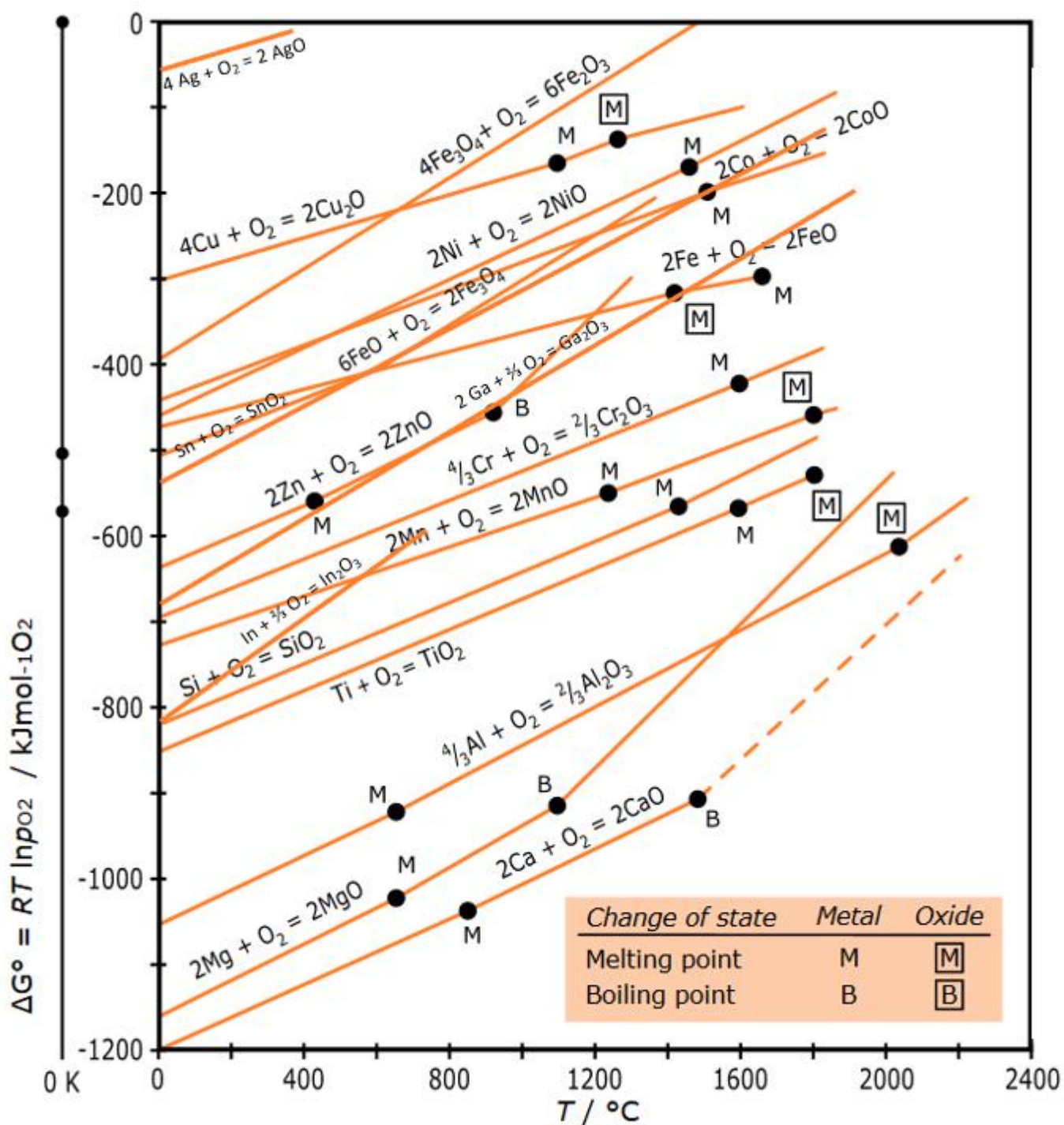
2.4.1. Elektronová mikroskopie

Elektronová mikroskopie, narozdíl od optické mikroskopie, využívá svazku elektronů k zobrazování velmi malých objektů. Maximální teoretické rozlišení mikroskopu je omezeno vlnovou délkou použitého záření. V případě světelné mikroskopie a vlnové délky viditelného světla je maximální zvětšení cca tisícinásobné [29], což je pro zkoumání nanodrátů v rozměrech desítek nanometrů zcela nedostačující. Elektrony však mají vlnovou délku zhruba tisíckrát menší, pro energii $E = 100 \text{ eV}$ je vlnová délka $\lambda = 120 \text{ pm}$, pro $E = 300 \text{ keV}$ je $\lambda = 2 \text{ pm}$. Skutečné rozlišení je však ovlivněno zobrazovacími vadami.

Interakce elektronů s materiálem

Při interakci elektronů s pevnou látkou vznikají elektrony a fotony v závislosti na penetrační hloubce, které se dají využít pro určení některých vlastností zkoumaného vzorku (viz obrázek 2.11), jmenovitě:

- Sekundární elektrony (SE) - topografie povrchu
- Zpětně odražené elektrony (BSE, *Backscattered electrons*) - materiálový kontrast
- Augerovy elektrony (AE) - chemické složení
- Charakteristické rentgenové záření - chemické složení
- Brzdné rentgenové záření
- Katodoluminiscence (CL) - Polovodiče, minerály a některé organické sloučeniny emitují fotony viditelného záření po interakci s elektrony, toto záření lze využít k další analýze vzorku.

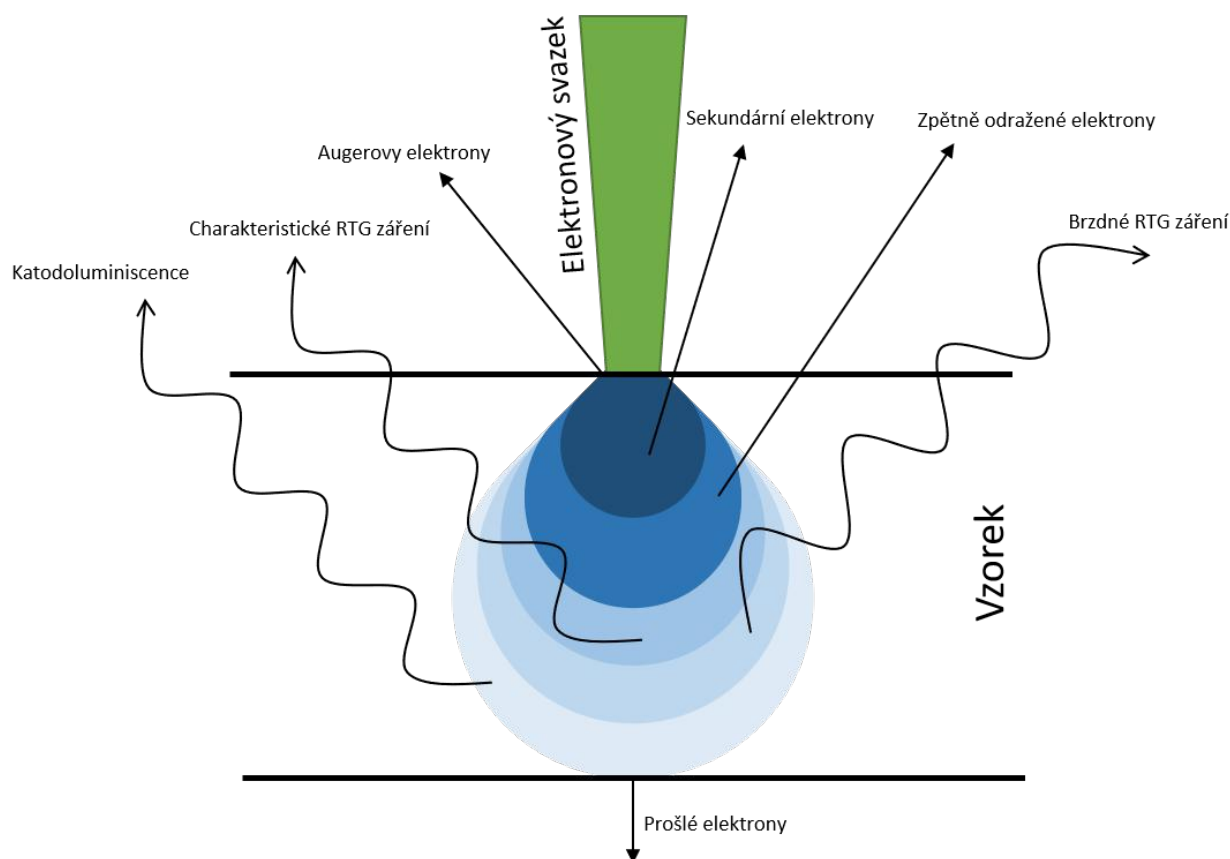


Obrázek 2.10: Ellinghamův diagram znázorňuje hodnoty ΔG oxidací různých prvků v závislosti na teplotě. Pro záporné hodnoty probíhá reakce samovolně, pro kladné nikoliv. Čím nižší je hodnota ΔG , tím dříve a rychleji bude daná reakce probíhat, můžeme tedy porovnat různé prvky se zinkem a usoudit, zda je možné je použít jako dopanty či katalyzátory. Dle tohoto diagramu lze gallium použít jako dopant přibližně od teploty 650 °C. Převzato a upraveno z [26], [27] a [28].

- Prošlé elektrony (TE, *Transmitted electrons*) - morfologie vzorku
- Pružně a nepružně rozptýlené elektrony - chemické složení a krystalografické uspořádání

Tvorba obrazu

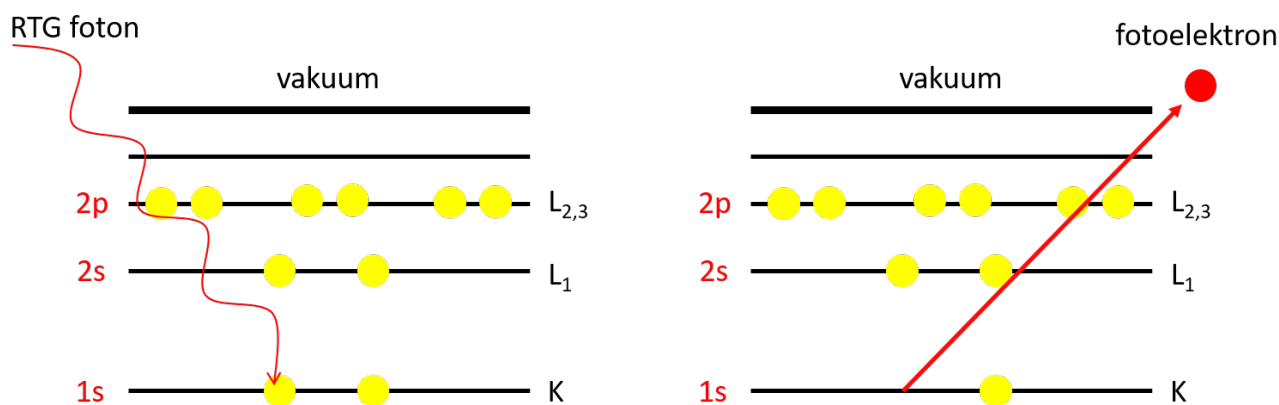
Elektronový svazek je veden z elektronové trysky tubusem soustavou elektrostatických a magnetických čoček na vzorek, kde interaguje s materiálem. V rastrovacím elektronovém mikroskopu jsou využívány sekundární elektrony pro určení topografie povrchu vzorků. Energie elektronů se typicky pohybuje v intervalu $E = 500 \text{ eV} - 30 \text{ keV}$. Sekundární elektrony jsou poté přitahovány ke scintilátoru, který má kladný elektrický potenciál v řádu stovek voltů, kde se signál převede na viditelné světlo, které je poté optickým vláknem odvedeno do fotonásobiče ke zpracování počítačem. V transmisním elektronovém mikroskopu jsou využívány prošlé elektrony pro určení morfologie vzorků, které však musí být před pozorováním speciálně připraveny. Vysoká energie elektronů (až 300 keV) zajišťuje průchod elektronů vzorkem a také velmi vysoké rozlišení. Snímek ZnO nanodráty z rastrovacího elektronového mikroskopu je např. na obrázku 3.20, z transmisního elektronového mikroskopu pak na obrázku 3.27.



Obrázek 2.11: Interakce elektronů se vzorkem v různé hloubce.

2.4.2. Rentgenová fotoelektronová spektroskopie

Rentgenová fotoelektronová spektroskopie (XPS, z anglického *X-ray Photoelectron Spectroscopy*⁴) je analytická metoda, která využívá fotoelektrického jevu k určení chemického složení povrchu vzorku. Jako zdroj rentgenového záření slouží hořčíková, hliníková nebo stříbrná anoda. Foton rentgenového záření vyslaný z anody dopadne na vzorek a vyrazí fotoelektron, jehož kinetická energie je měřena při dopadu na detektor. Informační hloubka je zpravidla menší než 10 nm. Elektrony vyražené z větší hloubky neopustí vzorek. Vyražení fotoelektronu je znázorněno na obrázku 2.12.



Obrázek 2.12: Schéma fotoelektrického jevu, využívaného v XPS. V levé části obrázku dopadá foton rentgenového záření na atom, kde interaguje s elektronem na 1s hladině. V pravé části obrázku je již vyražený fotoelektron, který je následně detekován.

Vazebná energie je dána vztahem

$$E_v = E_f - (E_k + \phi) \quad (2.15)$$

kde E_v je vazebná energie elektronu, E_f je energie fotonu, E_k je kinetická energie elektronu a ϕ je výstupní práce materiálu, která je známa. Energie fotonů pro typicky používané anody jsou v tabulce 2.3.

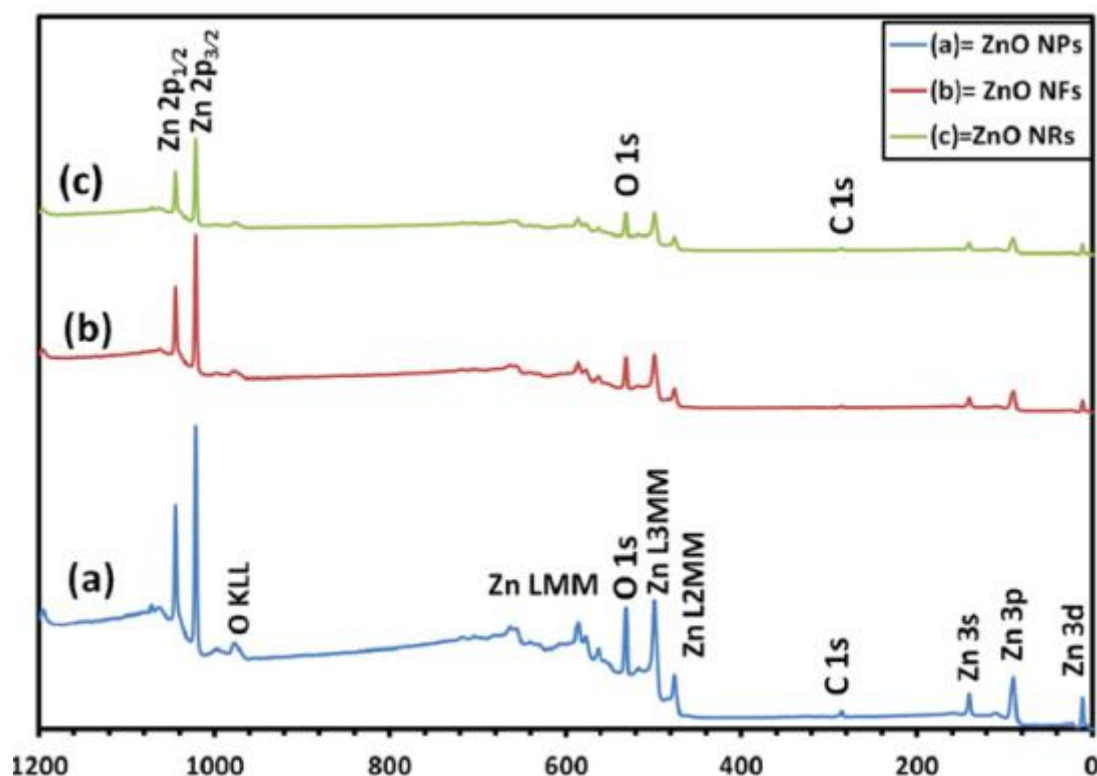
Tabulka 2.3: Kinetické energie fotonů pro jednotlivé anody, převzato z [30].

Hliník	1 486, 6 eV
Hořčík	1 253, 6 eV
Stříbro	2 984, 0 eV

Na obrázku 2.13 je XPS spektrum tří různých druhů ZnO nanočástic.

V závislosti na chemických vazbách je pak energie fotoelektronu ovlivněna v řádu jednotek elektronvoltů. Vazebná energie fotoelektronu vyraženého z kyslíku, který je vázán v H_2O , CO_2 případně jiných molekulách, je $532,3 \pm 0,3$ eV. Vazebná energie pro kyslík vázaný v ZnO je $530,93 \pm 0,03$ eV a pro kyslík, který se vyskytuje v místech ZnO krystalu s jeho nedostatkem, je vazebná energie $531,51 \pm 0,03$ eV [31]. Tento rozdíl ve vazebných energiích je dostatečně velký na to, aby mohl být metodou XPS změřen.

⁴Někdy se uvádí název ESCA, z anglického *Electron Spectroscopy for Chemical Analysis*, pro zdůraznění praktičnosti metody pro zjišťování chemických vazeb.



Obrázek 2.13: XPS spektrum tří různých forem ZnO nanočástic, včetně vyznačených nejdůležitějších píků.

Měření vzorků probíhalo se zapnutým neutralizátorem náboje a po naměření byla XPS spektra zpracována. Pozadí bylo odečteno Tougaardovou metodou a všechna spektra byla posunuta tak, aby poloha píku kyslíku byla 284,8 eV [32]. Pro určení posuvů píků kvůli chemických vazbám byla některá spektra normována k jedničce.

2.4.3. Energiově disperzní spektroskopie

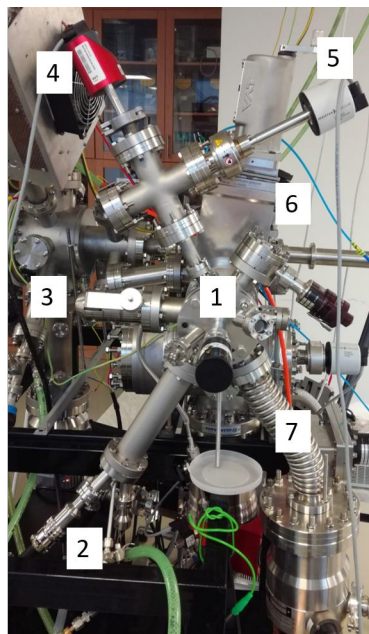
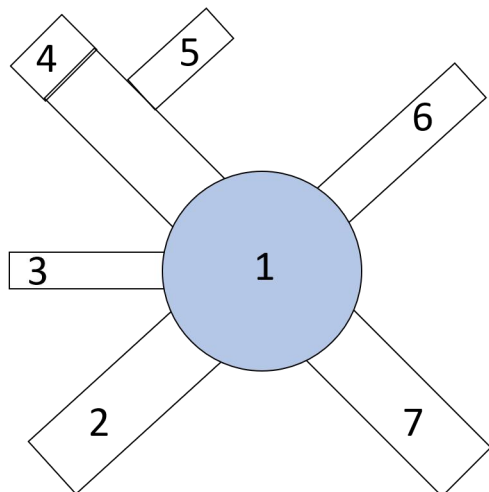
Energiově disperzní spektroskopie (EDS, z anglického *Energy Dispersive Spectroscopy*⁵) je analytická metoda, která slouží k analýze chemického složení materiálů, často je součástí elektronového mikroskopu, jehož elektronový zdroj využívá [33]. Elektrony ze zdroje transmisního elektronového mikroskopu dopadají na vzorek, ve kterém jsou vybudeny fotony charakteristického rentgenového záření s energiemi v intervalu 1 – 100 keV, pro rastrovací elektronový mikroskop je tento interval energií pak 1 – 30 keV. Pomocí EDS je možné buď měřit jeden bod vzorku pro spektrum energií (a tedy zjišťovat chemické složení tohoto konkrétního bodu, podobně jako metoda XPS), nebo je možné měřit 2D mapu pro jednu konkrétní energii fotoelektronu (a tedy zjišťovat zastoupení určitého prvku na celém povrchu). Touto analytickou metodou byla změřena 2D mapa chemického složení ZnO nanodrátu v transmisním elektronovém mikroskopu na obrázku 3.28.

⁵někdy také EDX, z anglického *Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy*

3. Experimentální část

3.1. Experimentální aparatura

ZnO nanodráty byly připravovány v UHV aparatuře, umístěné v laboratoři na Ústavu fyzikálního inženýrství FSI VUT v Brně, jejíž schéma je na obrázku 3.1.

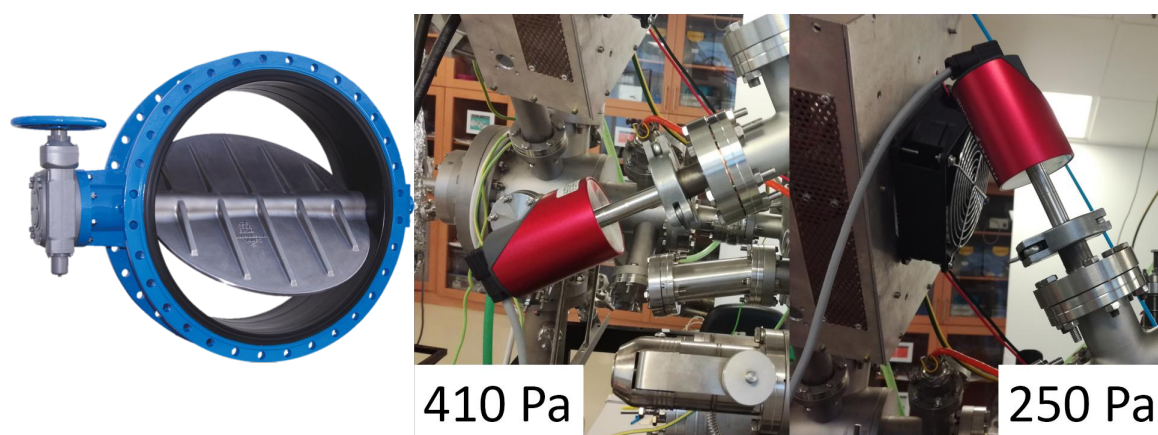


Obrázek 3.1: Schéma experimentální UHV aparatury: 1) pBN držák vzorku s ohřevem, 2) Zn efúzní cela, 3) přívod oxidačního činidla, 4) kapacitní měrka vakua, 5) ionizační měrka vakua se studenou katodou, 6) okno, 7) turbomolekulární vývěva.

Aparatura sestává z následujících částí:

1. Vytahovatelný držák vzorku s pBN tělískem, ohříváného stejnosměrným proudem. Teplotní kalibrace tohoto tělíska je na obrázku 3.5.
2. Zn efúzní cela, chlazená vodou. Schéma je na obrázku 3.3.
3. Přívod oxidačního činidla, průtok plynu je kontrolován jehlovým ventilem.
4. Kapacitní měrka (typu *baratron*) měřící v rozsahu tlaků 1 Pa – 10 kPa. Tato měrka byla použita při přípravě nanodrátů ze zinkové a mosazné fólie za vyššího tlaku a teploty, protože tlaky při tomto růstu dosahovaly hodnoty až 4 kPa. Indikovaný tlak se mění v závislosti na úhlu vzhledem ke svislici, pod kterým je měrka připojena k aparatuře. Toto je znázorněno na obrázku 3.2 vpravo, tuto vlastnost je třeba zohlednit při případné úpravě experimentální aparatury.
5. Ionizační měrka se studenou katodou měřící v rozsahu tlaků $1 \cdot 10^{-9}$ Pa – 1 Pa. Tato měrka byla použita při růstu pomocí efúzní cely.

6. Okno, kterým bylo kontrolováno správné natočení držáku se vzorkem vůči efúzní cele. Během oxidace za vyššího tlaku a teploty nezáleželo na natočení držáku se vzorkem, bylo jej tedy možné sledovat v průběhu experimentu.
7. Vývod do turbomolekulární vývěvy, připojené k rotační vývěvě přes motýlovou klapku, která je na obrázku 3.2. Tato klapka slouží k regulaci rychlosti čerpání komory, neboť, jak již bylo zmíněno u kapacitní měrky, při oxidaci za vyššího tlaku a teploty dosahuje tlak hodnoty až 4 kPa, což by rotační vývěva bez jakékoli obstrukce vyčerpala velmi rychle a přes jehlový ventil by se nestíhalo dodávat oxidační činidlo. Ideální čerpací rychlost byla dosažena po úplném uzavření motýlové klapky, která čerpání nedokázala úplně zastavit. Základní tlak, potřebný k depozici zinku efúzní celou, kterého bylo v aparatuře dosaženo pomocí turbomolekulární vývěvy, byl v řádu 10^{-5} Pa.

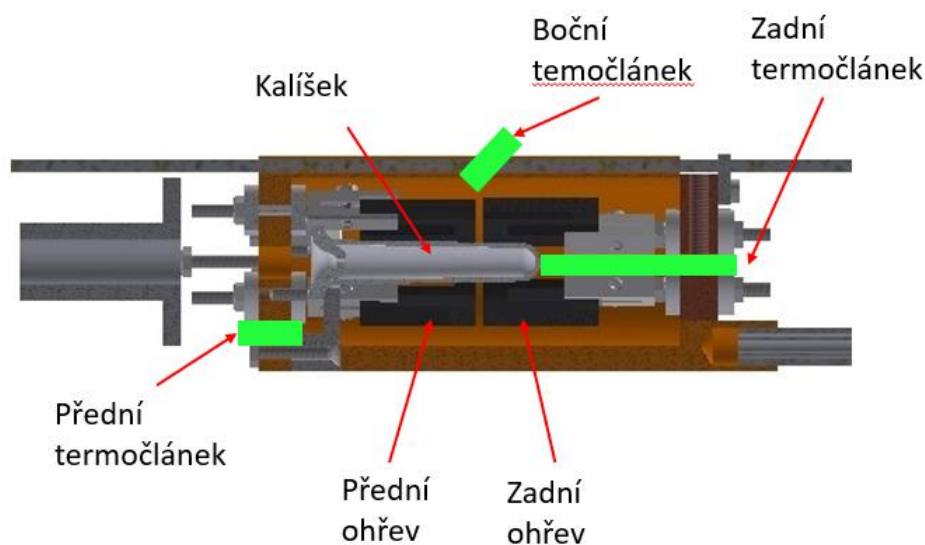


Obrázek 3.2: Vlevo je motýlová klapka, kterou se reguluje rychlost čerpání systému rotační vývěvou. Vpravo je znázornění rozdílu měřeného tlaku kapacitní měrkou v závislosti na úhlu, pod kterým je připojena k aparatuře. Obrázek motýlové klapky převzat z [36].

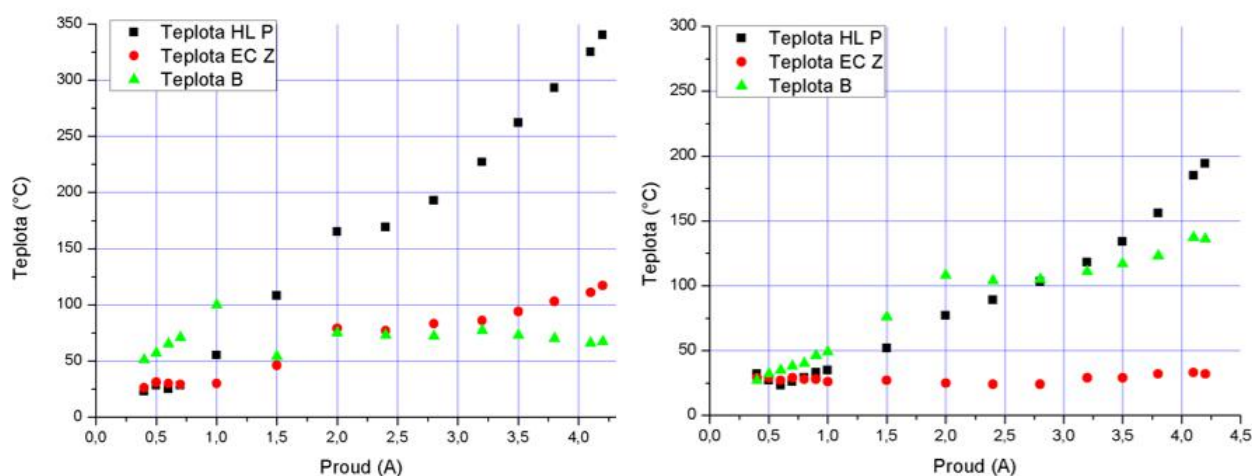
K přípravě nanodrátků pomocí efúzní cely byla použita cela navržená Stanislavem Horákem v [38]. Schéma této efúzní cely je na obrázku 3.3. Kalíšek, ve kterém je umístěn čistý zinek, je ohříván dvěma ohřevy, zadní slouží k ohřevu samotného zinku a přední ohřívá ústí kalíšku, aby se zde vlivem nižší teploty vypařovaný zinek neusazoval. Teploty jsou měřeny na třech místech - vpředu, vzadu a na boku. Měděná kostra cely je chlazená vodou. Po prvních experimentech ovšem cela žádný zinek nedeponovala, problém spočíval v tom, že přední část kalíšku byla umístěna příliš vpředu a ještě tepelně spojena s měděnou kostrou efúzní cely, všechno teplo tedy bylo odváděno pomocí chladicí vody pryč a zinek se v ústí kalíšku usazoval. Termočlánky byly několikrát zkontrolovány, zda jsou umístěny správně, což se potvrdilo. Teplotní kalibrace efúzní cely před úpravou je na obrázku 3.4 vlevo. Jak při růstu nanodrátků za vyšší teploty a tlaku, tak při růstu pomocí zinkové efúzní cely, bylo třeba ohřívat vzorek, k tomuto účelu sloužil držák s pBN tělískem. Teplotní kalibrace pBN tělíska v závislosti na elektrickém proudu je na obrázku 3.5, teploty byly měřeny termočlánkem přímo ve vakuové komoře. Efúzní cela byla během experimentů upravována, což bude dále rozvedeno v části 3.4.

K analýze nanodrátků byly používány tyto přístroje:

3.1. EXPERIMENTÁLNÍ APARATURA

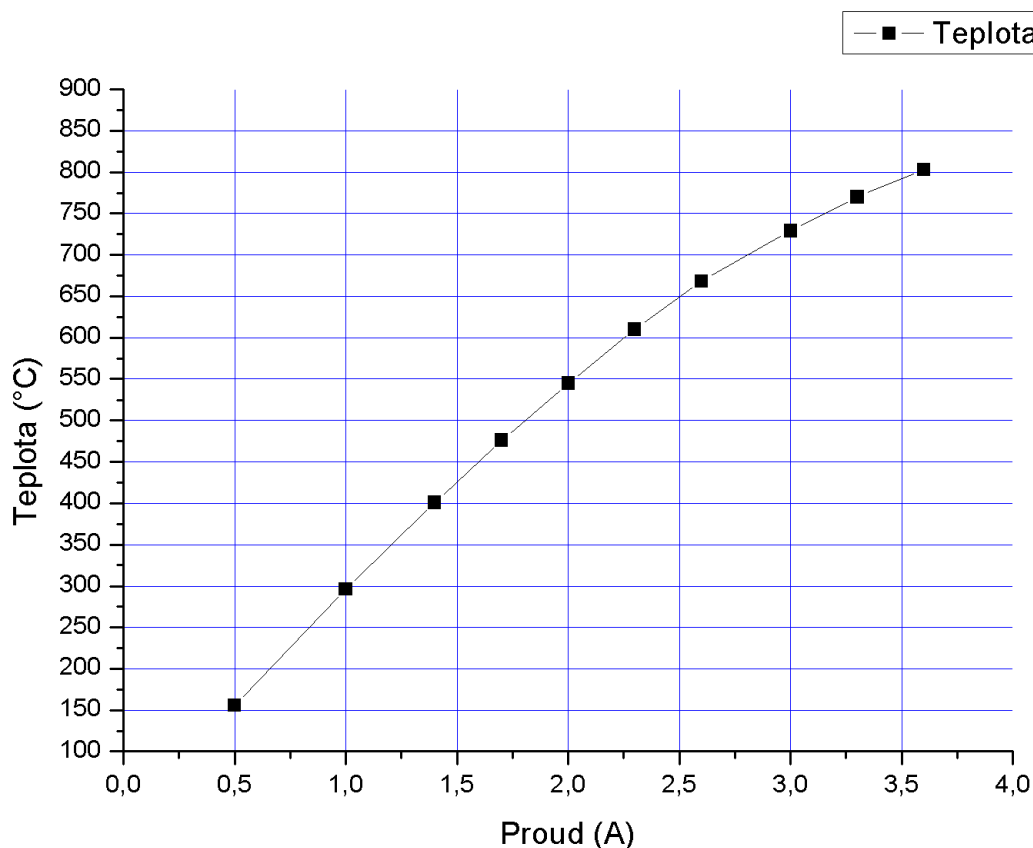


Obrázek 3.3: Zinková efúzní cela. Světle zelenou barvou jsou vyznačeny termočláanky.



Obrázek 3.4: Vlevo je teplotní kalibrace zinkové cely před úpravou, teplota přední části kalíšku je příliš nízká a usazuje se zde zinek. Vpravo je teplotní kalibrace cely po úpravě, bohužel termočlánek u přední části kalíšku je špatně usazen. Cela nicméně napařuje. Na ose x je součet proudů pro přední a zadní ohřev cely. Vždy byla nejdříve ohřívána přední část ($HL P$), po dosažení proudu 2 A se začala ohřívat zadní část cely ($EC Z$), teplota byla měřena také termočlánkem na boku (B). Teplota, které jsme se snažili na zadní části cely dosáhnout, byla 300 °C.

- Rastrovací elektronový mikroskop FEI Verios 460L.
- Transmisní elektronový mikroskop FEI Titan s integrovaným EDS detektorem.



Obrázek 3.5: Teplotní kalibrace pBN tělíska sloužícího k ohřevu vzorku.

- Rentgenový fotoelektronový spektrometr Kratos AXIS Supra.

Všechny tyto přístroje jsou součástí výzkumné infrastruktury CEITEC Nano.

3.2. Příprava vzorků

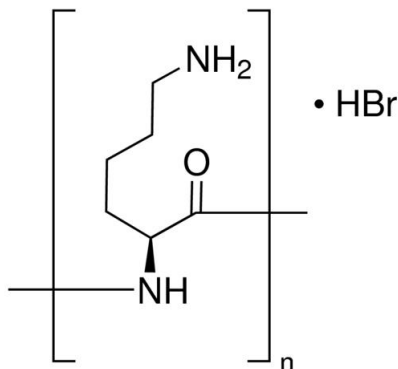
K přípravě nanodrátků za vyšší teploty a tlaku byly použity zinková a mosazná fólie. Tyto fólie by měly být čisté již při dodání od výrobce, nicméně přibližně v polovině experimentů s peroxidem vodíku se začaly mosazné vzorky čistit v ultrazvuku v následujících lázních: 5 minut v acetonu → 5 minut v isopropylalkoholu → 5 minut v deionizované vodě. Po tomto čištění nanodrátky rostly za výše uvedené teploty a tlaku hustší a delší.

Nanesení nanočástic zlata

Pro některé experimenty bylo potřeba použít k přípravě nanodrátků nanočástice katalytického zlata. Toto katalytické zlato lze připravit na povrchu substrátu několika způsoby. V prvním případě je na povrchu substrátu nadeponovaná zlatá vrstva, která po zahřátí utvoří zlaté ostrůvky, které poté katalyzují růst nanodrátků. Toto je využito v experimentech se zinkovou efúzní celou. Při růstu na mosazi se k nanesení zlatých nanočástic používají koloidní roztoky zlata, které jsou dostupné v mnoha velikostech, nejběžněji 40 nm, ale

3.3. RŮST POMOCÍ OXIDACE ZA VYŠŠÍHO TLAKU A TEPLoty

také 20 nm či 80 nm. Přilnavost zlatých nanočástic závisí na pH, míchá se roztok 450 μL koloidního roztoku a 5 μL 5% HCl (molární koncentrace tohoto roztoku je 15 mmol/l), do kterého se vkládá substrát. Alternativou je ponoření vzorku v polymeru *poly-L-lysine* (jehož schéma je na obrázku 3.6) a poté vložení do čistého koloidního roztoku zlata. Tento polymer zesiluje elektrostatickou interakci mezi záporně nabitými nanočásticemi zlata a kladně nabitým povrchem substrátu.



Obrázek 3.6: Polymer Poly-L-lysine hydrobromid. Obrázek převzat z [34].

Byly vyzkoušeny tři různé postupy nanosení zlatých kuliček:

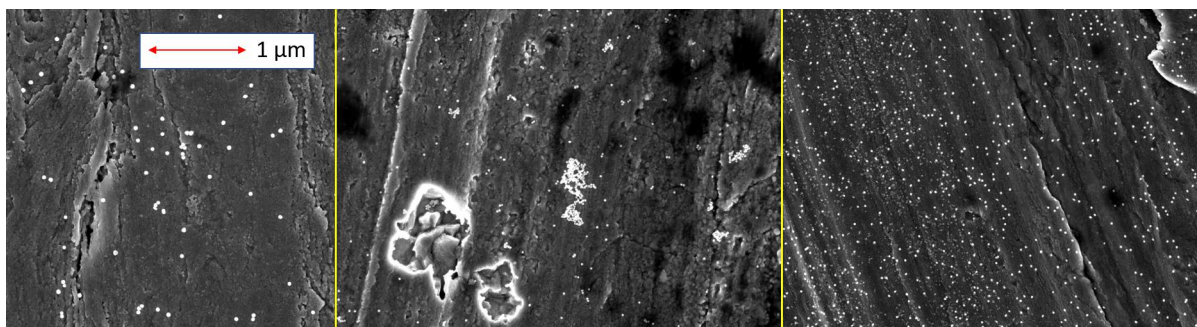
1. Roztok 20 nm koloidního zlata a kyseliny chlorovodíkové, doba umístění vzorku v roztoku byla 20 minut.
2. Roztok 40 nm koloidního zlata a kyseliny chlorovodíkové, doba umístění vzorku v roztoku byla 120 minut.
3. Poly-L-lysine a čistý koloidní roztok 20 nm zlata, čas vzorku v polymeru byl 1 minutu a v koloidním roztoku 30 sekund.

Nanočástice na povrchu lze sledovat v rastrovacím elektronovém mikroskopu, snímky vzorků připravených všemi třemi postupy jsou na obrázku 3.7, velikost nanočástic není ve všech případech stejná, nemá však na přilnavost vliv.

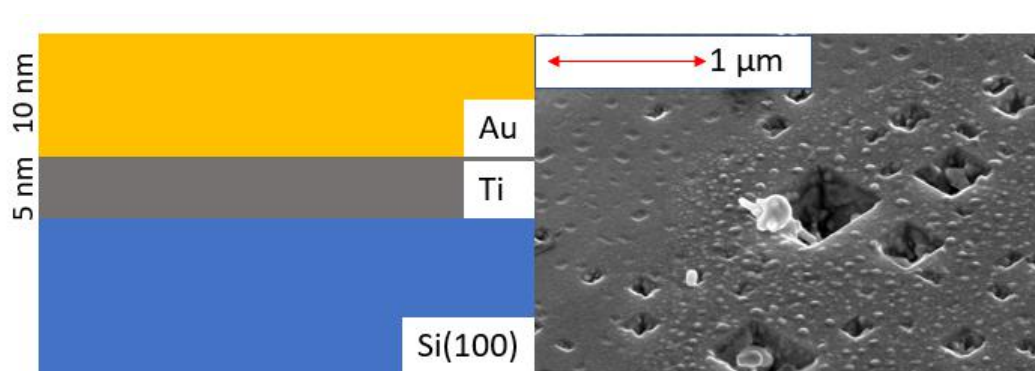
Alternativně lze získat zlaté ostrůvky na povrchu zahřátím souvislé zlaté vrstvy. Na křemíkový substrát byla napařena 5 nm vrstva titanu a 10 nm vrstva zlata, schematicky na obrázku 3.8. Po zahřátí na 350 °C zlato utvoří ostrůvky, které poté katalyzují růst nanodráťů. Při teplotě 600 °C [35] se tyto ostrůvky stanou mobilní.

3.3. Růst pomocí oxidace za vyššího tlaku a teploty

V části 2.2.1 byl popsán růst nanodráťů pomocí oxidace za vyššího tlaku a teploty. Z rešerše vyplynulo, že teplota vhodná pro růst nanodráťů leží v intervalu 300 °C - 600 °C a tlak v řádu jednotek kPa. Byla provedena série experimentů růstu ZnO nanodráťů za vyššího tlaku a teploty. Jako substrát byla použita zinková a (později) mosazná fólie. Tyto substráty v čisté formě je možné spatřit na obrázku 3.9. Běžná mosaz je slitina mědi a zinku s chemickým složením $\text{Cu}_{63}\text{Zn}_{27}$, k dostání jsou i mosazi s různým poměrem těchto dvou prvků. Jako hlavní oxidační činidlo byl použit peroxid vodíku H_2O_2 po vzoru



Obrázek 3.7: Snímky z rastrovacího elektronového mikroskopu pro srovnání různých způsobů nanášení zlatých nanočástic na mosazný substrát. V levé části obrázku byl substrát v roztoku koloidního zlata a kyseliny chlorovodíkové po dobu 20 minut. V prostřední části byl substrát v roztoku o stejném složení po dobu 120 minut. V pravé části byl substrát nejprve ponořen v polymeru a poté v čistém koloidním roztoku zlata. Je zjevné, že největší pokrytí zlatem je na substrátu ošetřeném polymerem.



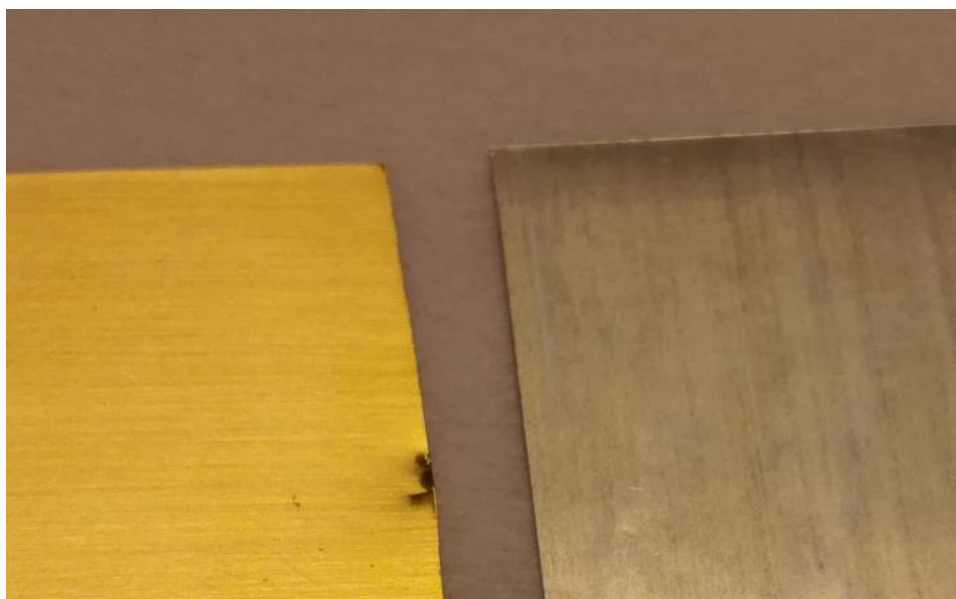
Obrázek 3.8: Vlevo na obrázku je schéma křemíkového substrátu s vrstvou titanu a zlata. Po zahřátí utvoří zlatá vrstva ostrůvky, které slouží ke katalytickému růstu nanodrátků. Vpravo na obrázku je snímek z rastrovacího elektronového mikroskopu. vyšší teplotou (400 °C) došlo porušení zlaté vrstvy, vzorek byl ohříván na tuto teplotu pouze 5 minut.

experimentu provedeného v [22], oxidace byla provedena také pomocí vzduchu, vodní páry a isopropylalkoholu.

3.3.1. Zinkový substrát

Na zinkovém substrátu nebyla napařená vrstva mědi, která zabraňuje tání při teplotách vyšších, než je teplota tání zinku, při experimentech bylo tedy nutné teplotu držet pod 419 °C [20]. Mosaz má teplotu tání 920 °C, což je vyšší teplota, než na kterou se mosaz při experimentech ohřívá. Nejprve byla použita zinková fólie a isopropylalkohol jako oxidační činidlo, byly připraveny čtyři vzorky při teplotách 300 °C, 350 °C, 400 °C a 425 °C. Zinková fólie nebyla před depozicí nijak čistěna. Tlak v aparatuře byl vždy stejný, a to 1800 Pa, čas oxidace byl 30 minut. Vzorek připravený při teplotě 425 °C se bohužel během experimentu roztavil. Nanodrátky nenarostly ani v jednom případě, to je patrné na obrázku 3.10. Přehled

3.3. RŮST POMOCÍ OXIDACE ZA VYŠŠÍHO TLAKU A TEPLOTY



Obrázek 3.9: Na fotografii vlevo se nachází čistá mosazná fólie, vpravo čistá zinková fólie.

vzorků připravených ze zinkového substrátu se nachází v tabulce 3.1. Při teplotě 300 °C zůstaly substráty nedotčeny, dále byly již experimenty při této teplotě vynechány.

Tabulka 3.1: Přehled vzorků připravených ze zinkového substrátu. U každého vzorku je vyznačena teplota, tlak a přítomnost nanodráťů. „Málo“ znamená, že se na vzorku vyskytují struktury vzdáleně podobné nanodráťům.

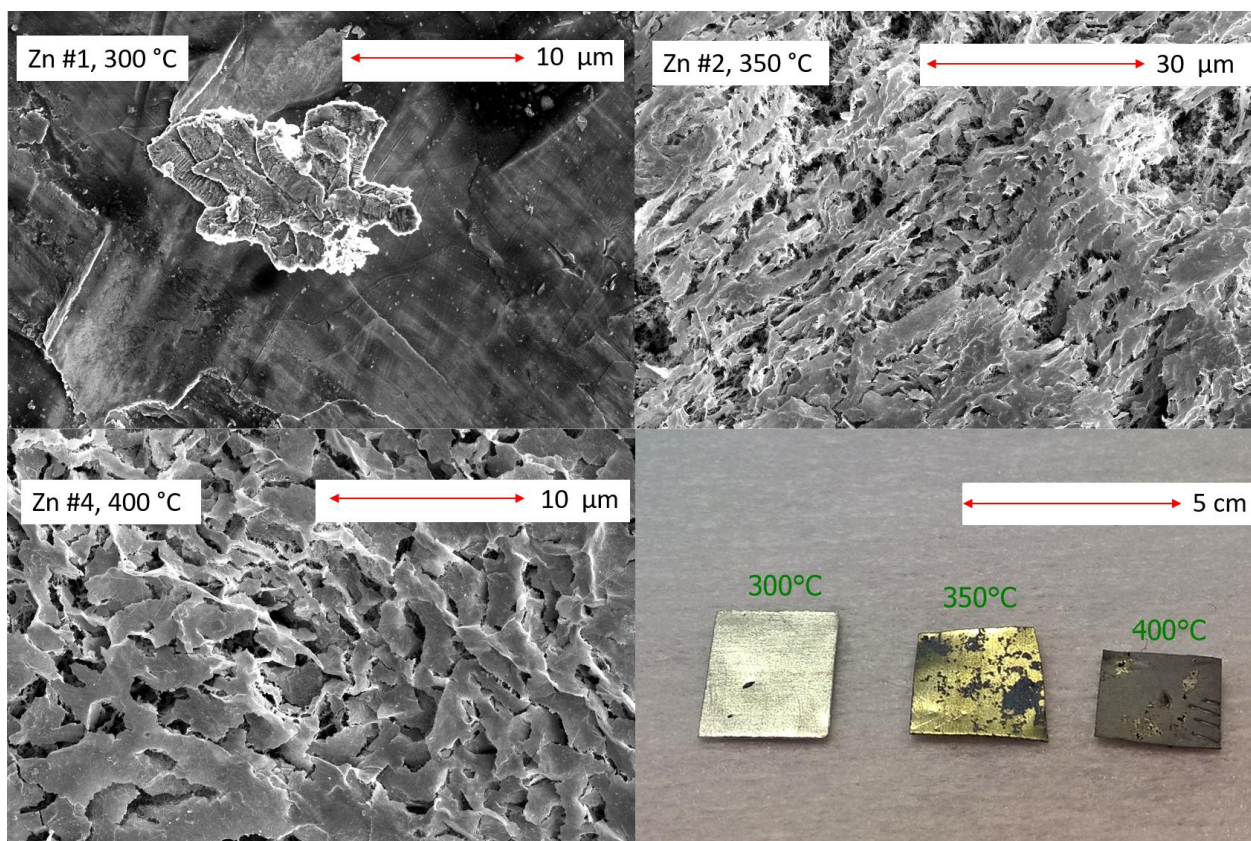
Isopropylalkohol			
Vzorek	t (°C)	p (Pa)	Nanodráty?
Zn #1	296	1900	Ne
Zn #2	350	1900	Ne
Zn #3	401	1900	Ne
Zn #4	425	1900	Rozpadl se
Peroxid vodíku			
Vzorek	t (°C)	p)(Pa)	SEM - dráty
Zn #5	350	1480	Málo
Zn #6	401	1480	Ne

Experiment byl zopakován pro teploty 350 °C a 400 °C s peroxidem vodíku, nanodráty nenarostly ani v jednom případě. Ani při oxidaci peroxidem vodíku se nepodařilo žádné nanodráty narůst. Tlak peroxidu v komoře byl 1 500 Pa, čas oxidace byl 30 minut. Tyto vzorky se nacházejí na obrázku 3.11.

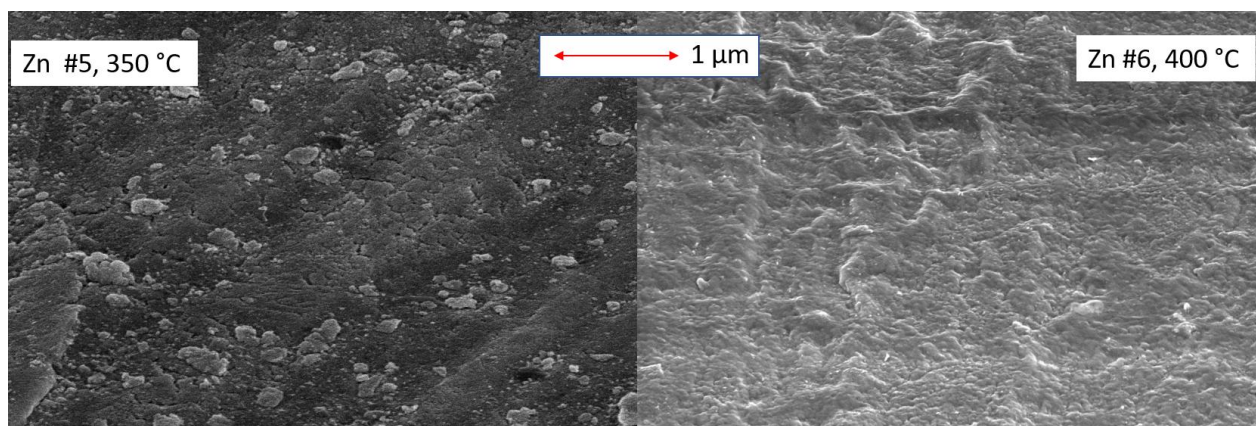
XPS spektrum zinkové fólie včetně vyznačených nejdůležitějších píků je na obrázku 3.12. Bylo usouzeno, že ideální teplota pro růst nanodráťů je pravděpodobně vyšší, než teplota tání.

3.3.2. Mosazný substrát

Běžná mosaz je slitina $\text{Cu}_{63}\text{Zn}_{27}$, k dostání jsou i jiné mosazi, s různým stechiometrickým poměrem a příměsemi. Teplota tání běžné mosazi je 920 °C, všechny experimenty probí-



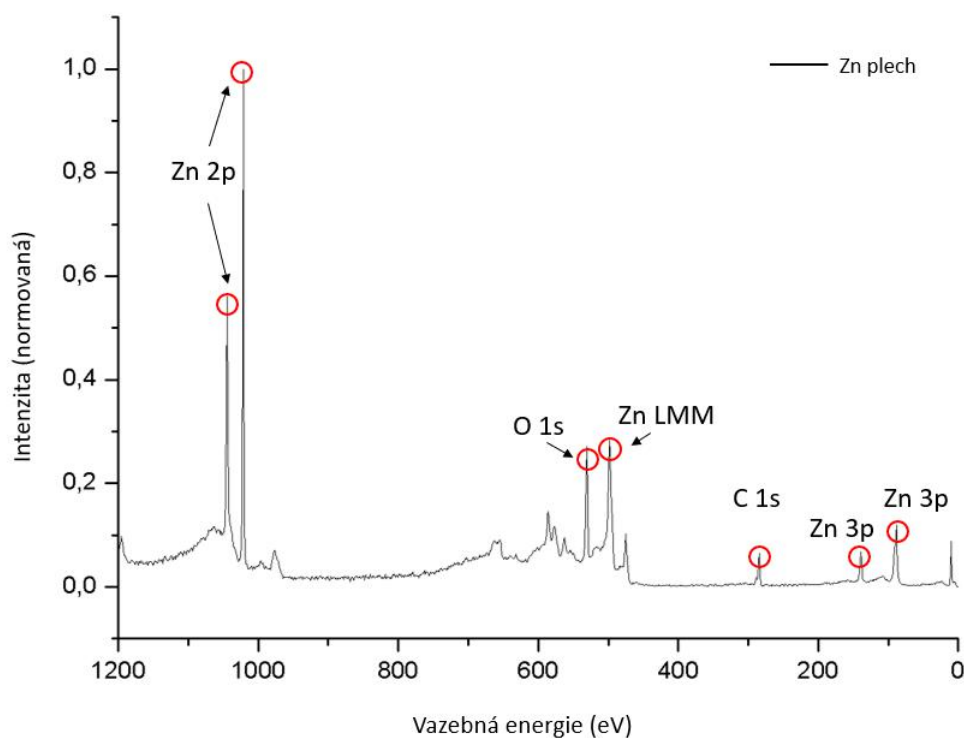
Obrázek 3.10: Snímky vzorků z rastrovacího elektronového mikroskopu a fotoaparátu připravených ze zinkové fólie oxidovaných isopropylalkoholem, pohled kolmo na vzorek. Tři vzorky byly připraveny při třech různých teplotách. Vpravo dole je snímek vzorků po depozici, rozdíly v teplotách jsou patrné na první pohled. Pohled kolmo na vzorek.



Obrázek 3.11: Snímky vzorků z rastrovacího elektronového mikroskopu připravených ze zinkové fólie oxidovaných peroxidem vodíku, pohled na vzorek pod úhlem 55°. Vpravo dole jsou tyto vzorky pro porovnání vyfoceny vedle sebe.

hají na nižších teplotách, nedojde tedy k roztavení substrátu. Celkem bylo připraveno 40 vzorků z mosazného substrátu. Parametry, kterými se vzorky lišily, jsou následující:

3.3. RŮST POMOCÍ OXIDACE ZA VYŠŠÍHO TLAKU A TEPLOTY



Obrázek 3.12: XPS spektrum čistého zinkové fólie včetně vyznačených nejdůležitějších píků.

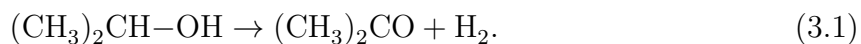
1. Teplota v rozsahu 475 °C až 750 °C.
2. Tlak v rozsahu 1 330 Pa až 3 200 Pa.
3. Přítomnost katalytických nanočástic zlata a jejich velikost.
4. Oxidační činidlo (isopropylalkohol, peroxid vodíku, vodní pára, vzduch).

Nanodráty se ovšem podařilo narůst pouze při určité kombinaci těchto parametrů. Připravené vzorky z mosazného substrátu jsou znázorněny v tabulce 3.2.

Oxidace isopropylalkoholem

Po oxidaci za vyšších teplot a tlaků isopropylalkoholem bylo zjištěno, že povrch substrátu je poleptán, nezávisle na teplotě, při které experiment proběhl. Mosazné vzorky nebyly před depozicí nijak čištěny. Vyleptaný povrch je patrný na obrázku 3.13.

Toto je pravděpodobně způsobeno tím, že isopropylalkohol v přítomnosti horké mědi podléhá dehydrogenaci za vzniku acetonu a molekulárního vodíku podle rovnice

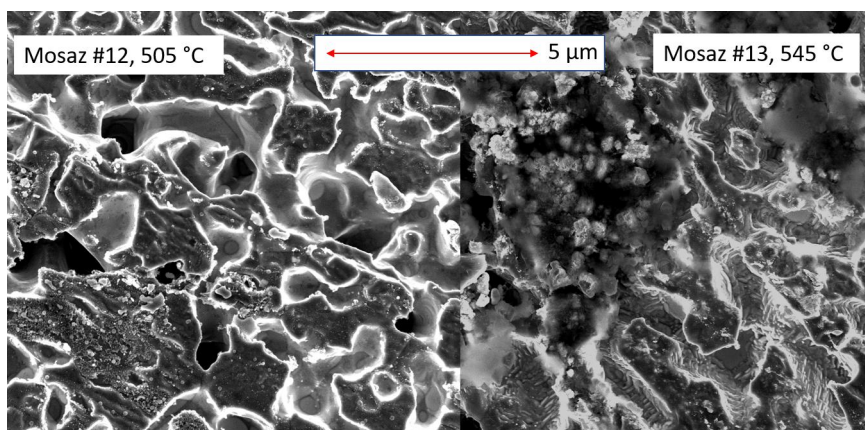


Vznikající vodík pravděpodobně leptá povrch mosazi. Po tomto zjištění již isopropylalkohol nebyl v dalších experimentech použit.

Tabulka 3.2: Přehled vzorků připravených z mosazného substrátu. U každého vzorku je vyznačena teplota, tlak a přítomnost nanodráťů. „Málo“ znamená, že se na vzorku vyskytují struktury vzdáleně podobné nanodráťům. V části s nanášením zlata jsou vyznačeny doby nanášení. V poznámce jsou vyznačeny katalyzátory, případně dopování Ga. U katalýzy zlatem je zmíněna doba nanášení.

Isopropylalkohol				
Vzorek	Teplota (°C)	Tlak (Pa)	Nanodráty?	Pozn.
Mosaz #5	505	1500	Málo	
Mosaz #6	476	1500	Ne	
Mosaz #7	572	1500	Ne	
Mosaz #11	482	1500	Ne	
Mosaz #12	505	1500	Ne	
Mosaz #13	545	1500	Ne	
Peroxid vodíku				
Vzorek	Teplota (°C)	Tlak (Pa)	Nanodráty?	Pozn.
Mosaz #1	505	1100	Ano	
Mosaz #2	645	1100	Ne	odzinkování
Mosaz #3	476	1500	Ne	
Mosaz #4	572	1500	Ne	
Mosaz #8	482	1500	Ano	
Mosaz #9	505	1500	Málo	
Mosaz #10	545	1500	Ne	
Mosaz #14	505	1500	Ano	
Mosaz #17	482	1500	Ano	40nm Au
Mosaz #18	505	1500	Ano	40nm Au
Mosaz #19	505	2500	Ne	
Mosaz #20	572	2500	Ano	
Mosaz #21	685	2500	Ano	40nm Au
Mosaz #26	685	2800	Málo	
Mosaz #27	685	2800	Málo	
Mosaz #28	685	2650	Málo	
Mosaz #29	685	2650	Málo	
Mosaz #30	685	2600	Ne	
Mosaz #31	685	2700	Málo	
Mosaz #32	685	2700	Ano	20nm Au
Mosaz #33	748	2450	Ano	20nm Au
Mosaz #34	482	1330	Ne	
Mosaz #35	685	2500	Ano	40nm Au
Mosaz #36	505	1330	Ne	Ga
Mosaz #37	685	2770	Málo	Ga + 40nm Au
Mosaz #38	585	2700	Ne	
Mosaz #39	685	3200	Málo	40nm Au
Mosaz #40	685	3200	Málo	40nm Ag
Vodní pára				
Vzorek	Teplota (°C)	Tlak (Pa)	Nanodráty?	Pozn.
Mosaz #22	505	2800	Ano	
Mosaz #25	685	2800	Ne	
Vzduch				
Vzorek	Teplota (°C)	Tlak (Pa)	Nanodráty?	Pozn.
Mosaz #15	505	1500	Ne	
Katalýza zlatem				
Mosaz #16	20 min			
Mosaz #23	2 hod			
Mosaz #24	1 min			Poly-L-lysin

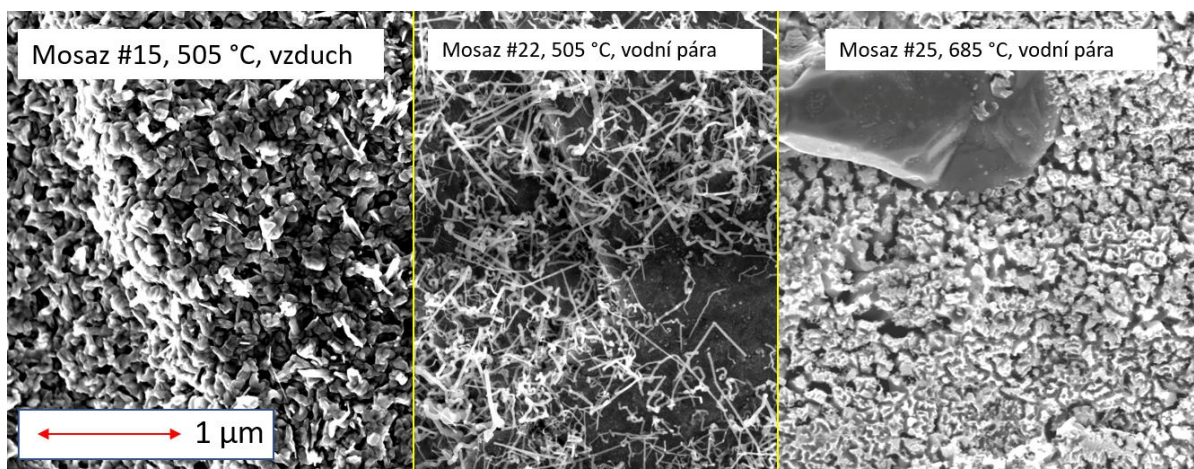
3.3. RŮST POMOCÍ OXIDACE ZA VYŠŠÍHO TLAKU A TEPLOTY



Obrázek 3.13: Vyleptaný povrch po oxidaci isopropylalkoholem.

Oxidace vzduchem a vodní párou

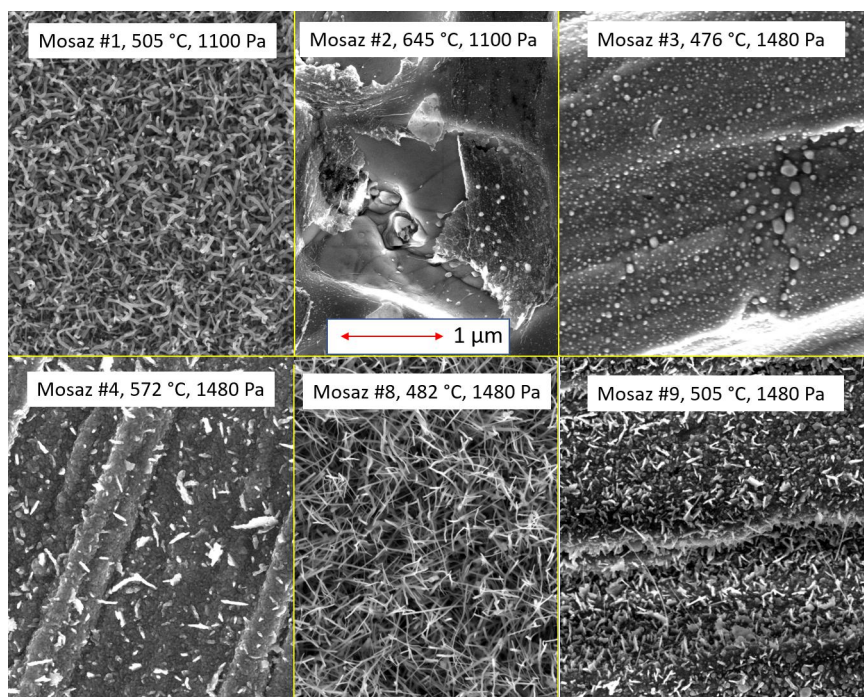
Jako oxidační činidla byly také vyzkoušeny vodní pára a vzduch. Vzduch byl pouštěn do aparatury přes jehlový ventil přímo z laboratoře. Tlak vodní páry byl během experimentu 2800 Pa, tlak vzduchu pak 1500 Pa. Mosazné vzorky nebyly před depozicí nijak čištěny. Struktury připomínající nanodráty vyrostly na vzorku oxidovaném vodní párou při teplotě 505 °C. Při oxidaci vodní párou při teplotě 685 °C, ani při oxidaci vzduchem při stejné teplotě žádné nanodráty nevyrostly, což lze vidět na obrázku 3.14. Vzhledem k příznivým výsledkům oxidace mosazi peroxidem vodíku (viz dále) již žádné další vzorky, oxidované vodní párou nebo vzduchem, připraveny nebyly.



Obrázek 3.14: Snímek z rastrovacího elektronového mikroskopu mosazných fólií oxidovaných vzduchem a vodní párou. Uprostřed obrázku lze spatřit struktury podobné nanodráťům.

Oxidace peroxidem vodíku

Ze všech použitých oxidačních činidel se peroxid vodíku ukázal jako nejlepší, bylo ale nutné najít kombinaci teploty a tlaku tak, aby růst nanodráťů probíhal. Šest vzorků je na obrázku 3.15.



Obrázek 3.15: Snímek z rastrovacího elektronového mikroskopu mosazných fólií oxidovaných peroxidem vodíku za různých kombinací teploty a tlaku. Při teplotě 482 °C a tlaku 1 480 Pa nanodráty rostou.

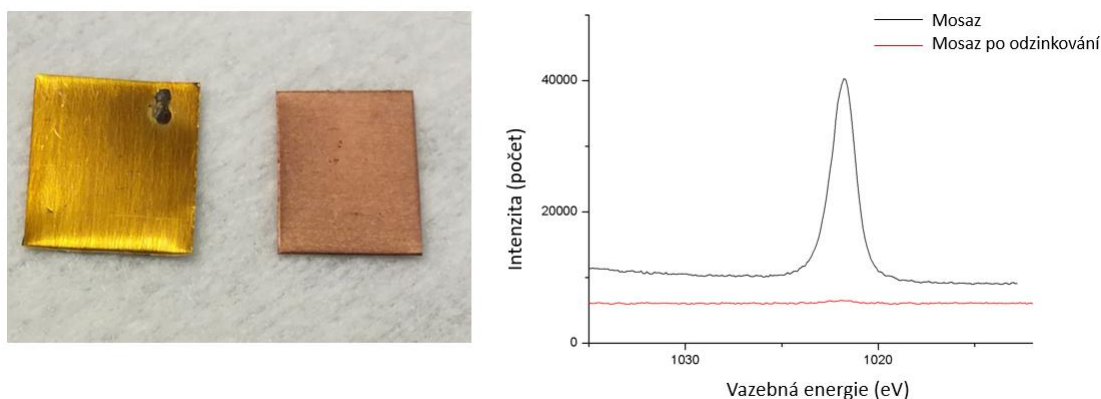
Optimální parametry pro růst nanodrátů bez katalytického zlata nastávají při teplotě 485 °C a tlaku 1 480 Pa H_2O_2 . S katalytickým zlatem pak při teplotě 685 °C a tlaku 2 700 Pa H_2O_2 , nanodráty však nerostly ve všech případech. Při experimentu při teplotě 645 °C a tlaku 1 100 Pa došlo k tzv. *odzinkování* mosazi (anglicky *dezincification*). Tento jev je v metalurgii velmi dobře známý, zabývá se jím norma ČSN EN ISO 6509-1 (038167) – „Koroze kovů a slitin - Stanovení odolnosti slitin měď-zinek proti odzinkování“. K odzinkování dochází, jestliže jsou zároveň splněny následující podmínky

- Zastoupení zinku v mosazi je vyšší než 15 %.
- Mosaz je vystavena vyšší teplotě.
- Mosaz se nachází v lehce kyselém či zásaditém prostředí (přítomnost vody či kyslíku).

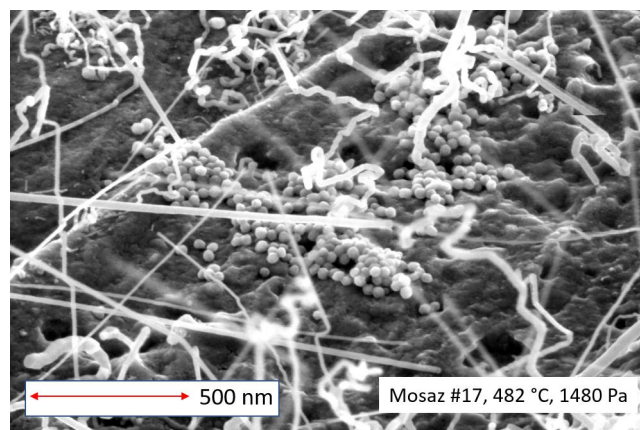
Odzinkování, které lze spatřit na obrázku 3.16, se dá zabránit použitím speciální mosazi s obsahem 0,15 % arsenu a 1,5 % cínu. Při zvýšení tlaku v aparatuře k odzinkování již nedocházelo ani při vysokých teplotách.

Další růst nanodrátů byl proveden s katalytickými nanočásticemi na povrchu. Jako hlavní katalyzátor bylo zvoleno zlato ve velikostech 40 nm a 20 nm. Tento růst je nutné provádět při eutektické teplotě zlata a zinku, tj. 683 °C. Aby se zabránilo odzinkování, tlak se během experimentů nacházel v intervalu 2 500 Pa až 3 200 Pa. Přesto byl proveden jeden experiment při teplotě 482 °C a tlaku 1 480 Pa na mosazi s 40nm zlatými nanočásticemi, abychom se ujistili, že nanočástice na povrchu zůstanou. Povrch tohoto vzorku je možné vidět na obrázku 3.17. Dle očekávání zůstaly nanočástice nedotčeny.

3.3. RŮST POMOCÍ OXIDACE ZA VYŠŠÍHO TLAKU A TEPLOTY



Obrázek 3.16: Odzinkování mosazi. Na levé části obrázku vlevo je čistá mosaz, vpravo je mosazný substrát po odzinkování, který má typicky měděný vzhled. V pravé části obrázku je XPS spektrum těchto dvou vzorků v intervalu, kde se vyskytuje Zn 2p pík. Je vidět, že u čisté mosazi je signál od zinku silný, zatímco po odzinkování je velmi slabý.

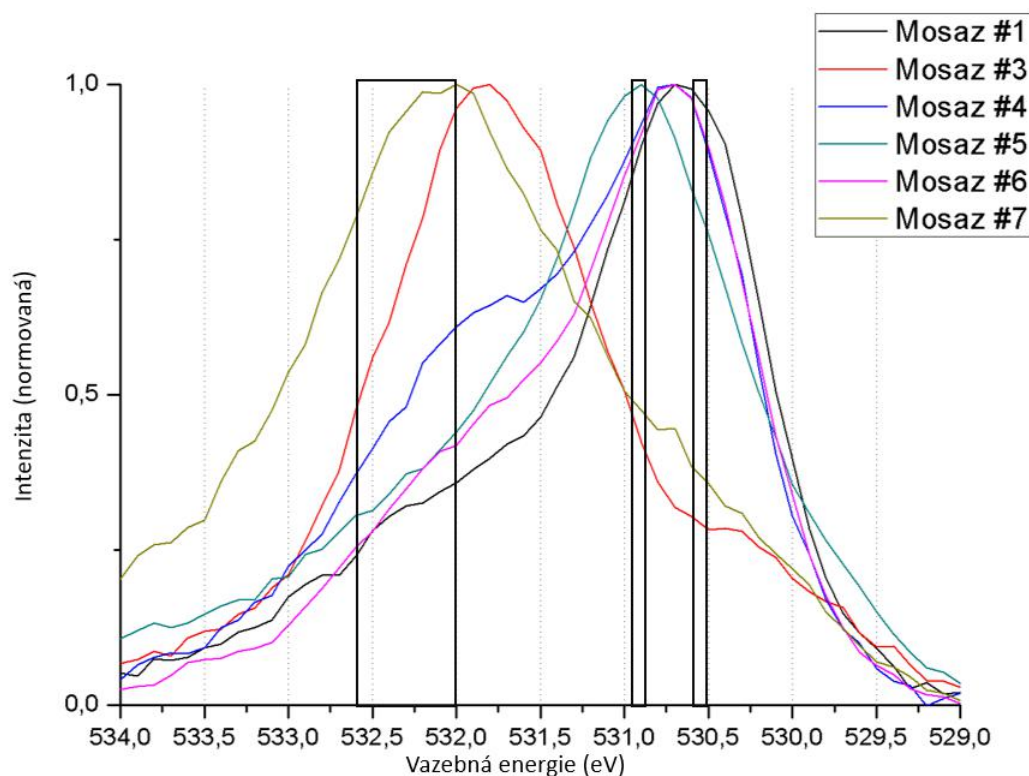


Obrázek 3.17: Vzorek připravený při teplotě 482 °C a tlaku 1480 Pa. Na vzorku jsou nanodráty i zlaté kuličky, ty však nebyly katalyzátorem růstu.

Jak již bylo zmíněno v části 2.4.2, poloha píku kyslíku má v XPS spektru různou hodnotu, v závislosti na tom, jak je kyslík vázán. V XPS bylo změřeno prvních sedm vzorků mosazi, spektra byla normována a píky kyslíku byly porovnány vůči sobě, hodnoty pro jednotlivé vzorky se nacházejí na obrázku 3.18 a v tabulce 3.3.

Podle hodnot uvedených v 2.4.2 lze říci, že na mosazi #7 se nachází kyslík, který není vázán v ZnO, na mosazích #5 kyslík vázán v ZnO je. Maximum píku pro mosaz #3 se nachází mimo intervaly zmíněné dříve, nelze tedy s jistotou říci, v jaké formě se kyslík nachází. Mosazi #1,4,6 se také nenachází ve zmíněném, ačkoliv na mosazi #1 nanodráty přítomny jsou. Důvod není znám, nicméně opětovné naměření XPS spektra by pravděpodobně pomohlo tento posuv objasnit. Mosaz #2 je z tabulky i grafu záměrně vynechána, neboť došlo k odzinkování.

Při depozici za eutektické teploty (685 °C) již nanočástice na vzorku nebylo možné spatřit, a to ani na špičce nanodrátů, tak jako na obrázku 2.5 nebo 2.3. Otázkou zůstává, zda a jak moc tyto nanočástice růstu pomáhají, ačkoliv výsledky experimentů, předve-



Obrázek 3.18: Polohy píku O 1s pro prvních šest mosazných vzorků včetně vyznačených intervalů, zmíněných v části 2.4.2.

Tabulka 3.3: Polohy píku O 1s pro prvních šest mosazných vzorků, podle kterých lze určit, zda je kyslík vázán v ZnO nebo ne. Mosaz #2 je záměrně vynechána, neboť došlo k odzinkování.

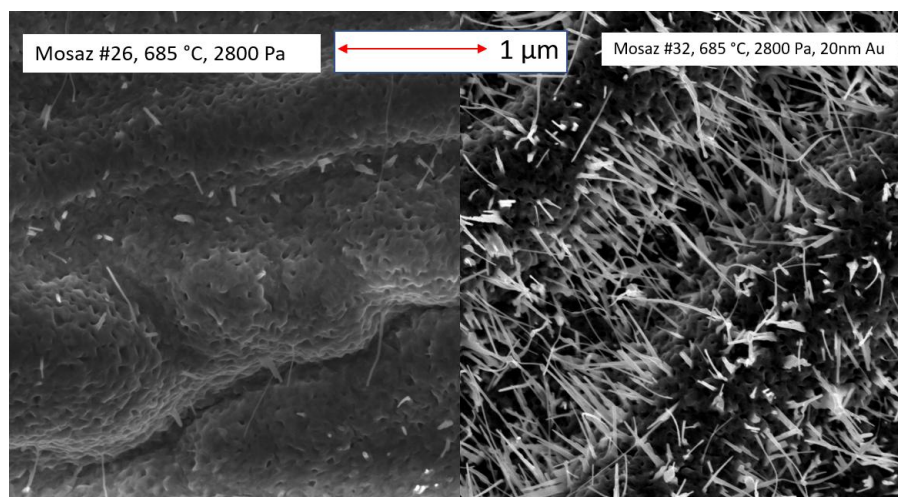
Vzorek	O 1s (eV)
Mosaz #1	530,7
Mosaz #3	532,0
Mosaz #4	530,7
Mosaz #5	530,9
Mosaz #6	530,7
Mosaz #7	531,8

dených v této diplomové práci, se k tomu přiklání. Na obrázku 3.19 je porovnání dvou mosazných vzorků, připravených za identických podmínek, avšak na jednom katalytické zlato přítomno nebylo a na druhém ano.

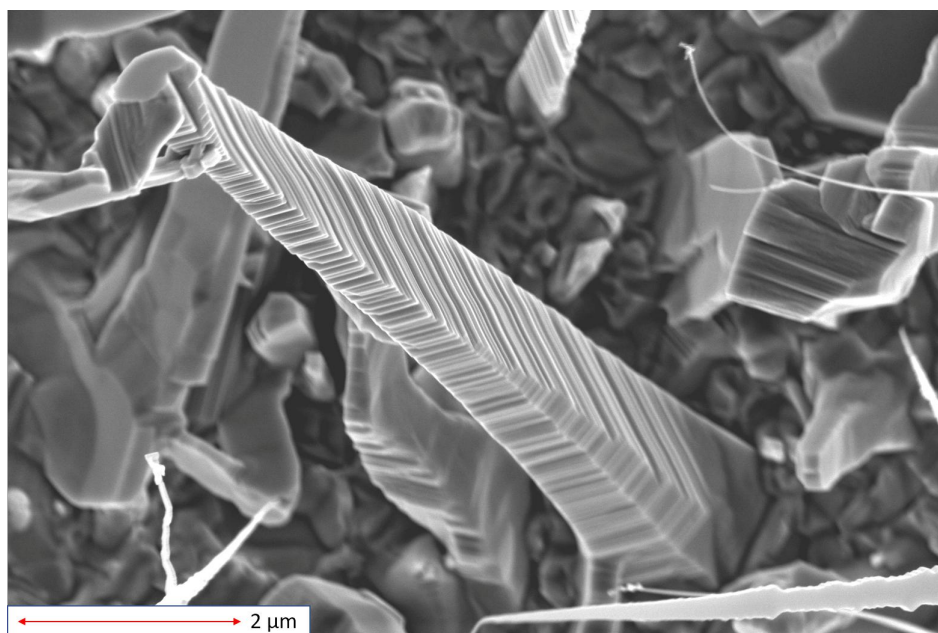
Vzorek #33 (katalyzován 20nm zlatými nanočásticemi) byl připraven při teplotě 750 °C, což je nejvyšší teplota dosažená při experimentech s mosazí. Tlak během oxidace byl 2 450 Pa. Na vzorku vznikly struktury podobné nanodrátům, avšak přibližně stokrát větší, což lze vidět na obrázku 3.20.

Jeden vzorek byl také katalyzován 40nm nanočásticemi stříbra, jeho povrch však vypadá stejně jako ty, které byly katalyzovány zlatem. Role katalytického zlata v experimentech ovšem není úplně jasná. Na obrázku 3.21 lze vlevo vidět nanodráty na mosazi katalyzované zlatem, vpravo pak XPS spektrum tohoto vzorku v oblasti píku hlavního

3.3. RŮST POMOCÍ OXIDACE ZA VYŠŠÍHO TLAKU A TEPLOTY



Obrázek 3.19: V levé části obrázku je mosazný vzorek bez přítomnosti katalytického zlata, v pravé části obrázku se zlatem. Oba vzorky připraveny za teploty 685 °C a tlaku 2 700 Pa.

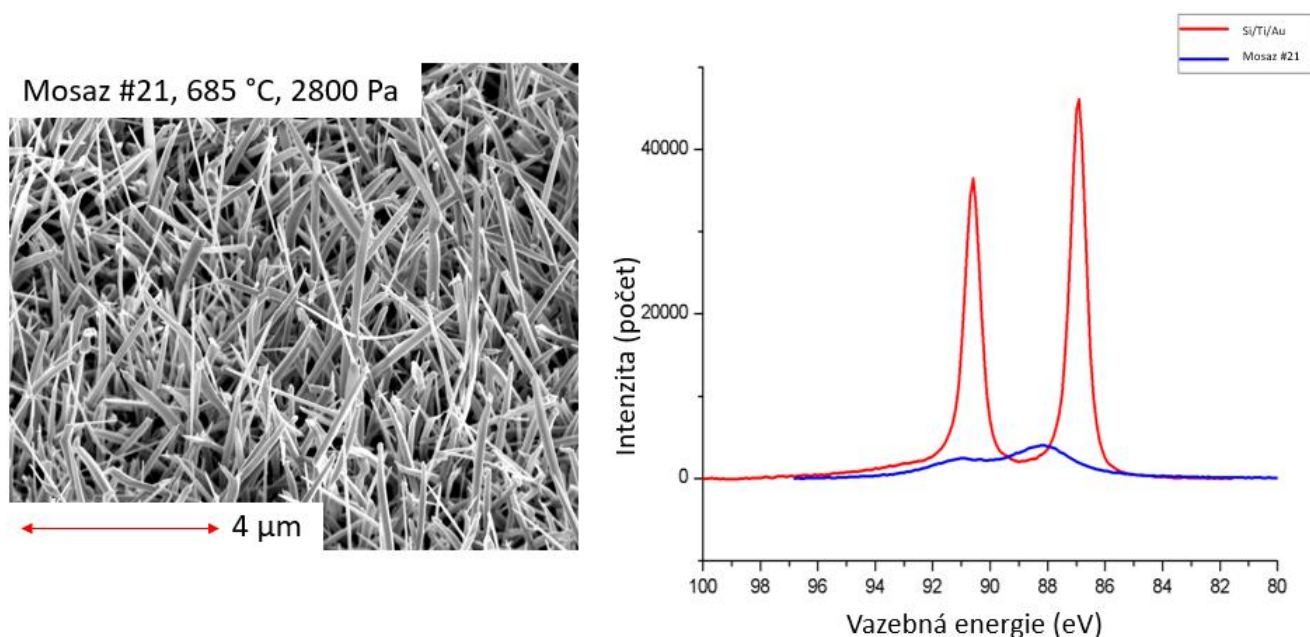


Obrázek 3.20: Snímek „Nanodrátu“ z rastrovacího elektronového mikroskopu připravený na mosazi za teploty 750 °C a tlaku 2 450 Pa. Pohled kolmo na vzorek.

píku zlata v porovnání s píkem homogenní vrstvy čistého zlata. Zlaté nanočástice nelze vidět na vrcholu nanodrátů, tak jako na obrázku 2.5 nebo 2.3, stejně tak zlato nelze vidět v XPS spektru.

Dopování

Jak bylo zmíněno v části 2.3, dopováním lze měnit vlastnosti polovodičů. V této práci byl proveden pokus o dopování ZnO nanodrátů galliem. Pomocí fokusovaného iontového



Obrázek 3.21: Vlevo se nachází nanodráty připravené katalyzovaným růstem pomocí nanočástic zlata, ty však nejsou vidět. XPS spektrum vpravo potvrzuje nepřítomnost zlata na povrchu, protože ačkoliv je dvojice slabých píků u mosazi patrná, rozdíl vazebných energií mezi nimi neodpovídá zlatu. Modrou barvou je mosazný vzorek, červeně je referenční pík homogenní vrstvy čistého zlata.

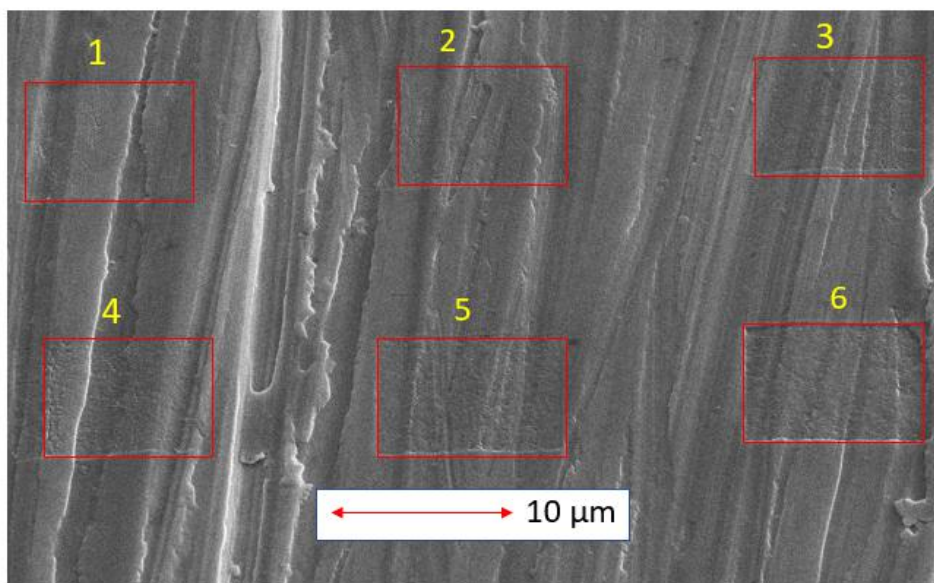
svazku bylo do mosazi implantováno šest oblastí gallia o rozměrech $10\ \mu\text{m} \times 6\ \mu\text{m}$, které se lišily hustotou iontů. Tyto oblasti lze vidět na obrázku 3.22.

Implantované oblasti se liší dobou depozice a tedy i hustotou iontů. Doby a koncentrace iontů na cm^2 pro jednotlivé oblasti jsou

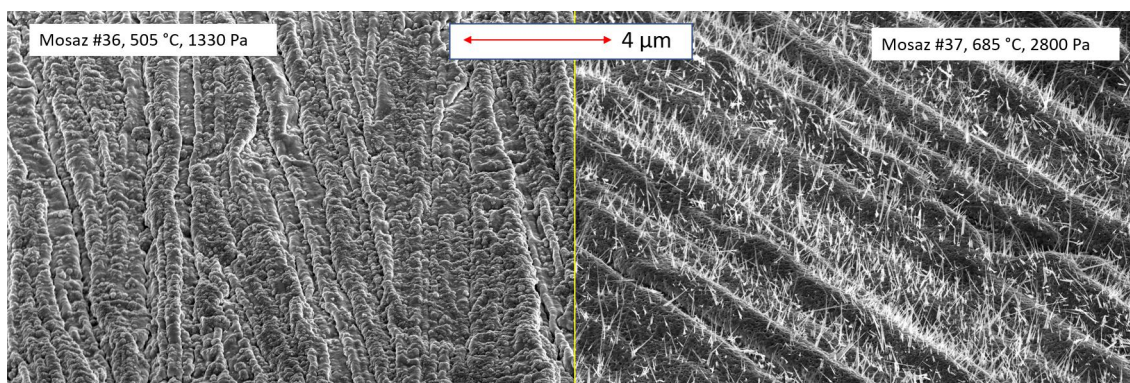
- Oblast 1 - 1 s a $8,78 \cdot 10^{15}$ atomů Ga/cm^2
- Oblast 2 - 2 s a $1,76 \cdot 10^{16}$ atomů Ga/cm^2
- Oblast 3 - 5 s a $4,39 \cdot 10^{16}$ atomů Ga/cm^2
- Oblast 4 - 8 s a $7,02 \cdot 10^{16}$ atomů Ga/cm^2
- Oblast 5 - 12 s a $1,05 \cdot 10^{17}$ atomů Ga/cm^2
- Oblast 6 - 34 s a $2,99 \cdot 10^{17}$ atomů Ga/cm^2

Tímto způsobem byly připraveny dva stejné mosazné vzorky. Na prvním poté probíhal experiment s růstem za teploty $482\ ^\circ\text{C}$ a tlaku $1\ 480\ \text{Pa}$ bez zlata, na druhém probíhal experiment s 40nm zlatem za teploty $685\ ^\circ\text{C}$ a tlaku $2\ 700\ \text{Pa}$. Souvislé oblasti nanodrátů se ale nepodařilo narůst ani v jednom případě, stejně jako se nepodařilo nalézt deponované oblasti gallia, což pravděpodobně svědčí o tom, že povrch substrátu se teplotou deformuje a přetváří. Vzorky jsou na obrázku 3.23.

3.3. RŮST POMOCÍ OXIDACE ZA VYŠŠÍHO TLAKU A TEPLOTY



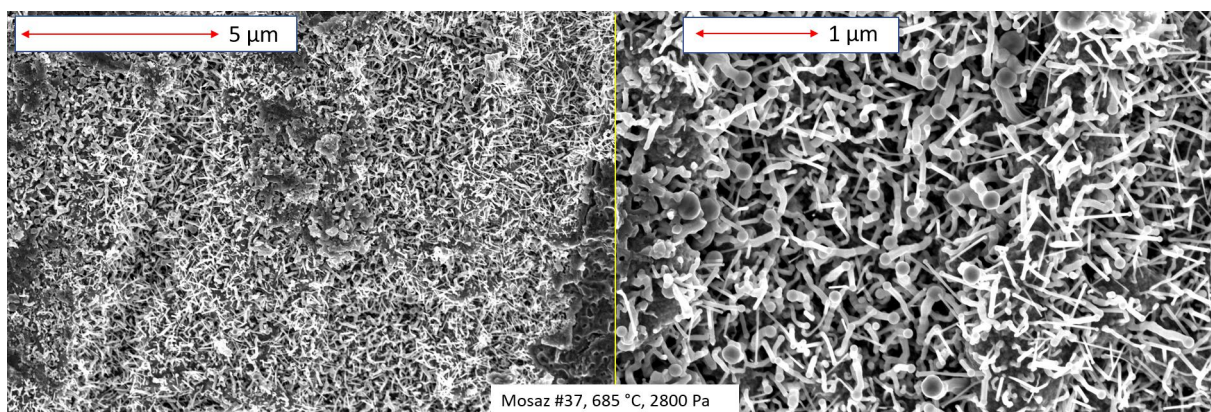
Obrázek 3.22: Šest oblastí gallia na mosazi, vyznačených čísly 1 – 6. Různá doba působení Ga svazku je z obrázku dobře patrná. Oblasti jsou pro větší názornost zvýrazněny červenými obdélníky. Pohled pod úhlem 52° na vzorek.



Obrázek 3.23: Vlevo je mosazný substrát oxidovaný za optimálních podmínek bez zlata, vpravo pak se zlatem při 685 °C a tlaku 2 700 Pa. Původně nadeponované oblasti gallia se nepodařilo nalézt. Pohled na vzorky pod úhlem 55°.

U vzorku katalyzovaného zlatem se v místech s nečistotami či nerovnostmi povrchu malé oblasti s nanodráty objevily. Jedna taková oblast je na obrázku 3.24. Těchto oblastí na celém vzorku bylo velmi málo.

Dopování by bylo potřeba zopakovat pro více substrátů, na kterých se poté budou připravovat nanodráty za různé teploty a tlaku.



Obrázek 3.24: Oblast mosazné fólie s nečistotami a povrchovými nerovnostmi.

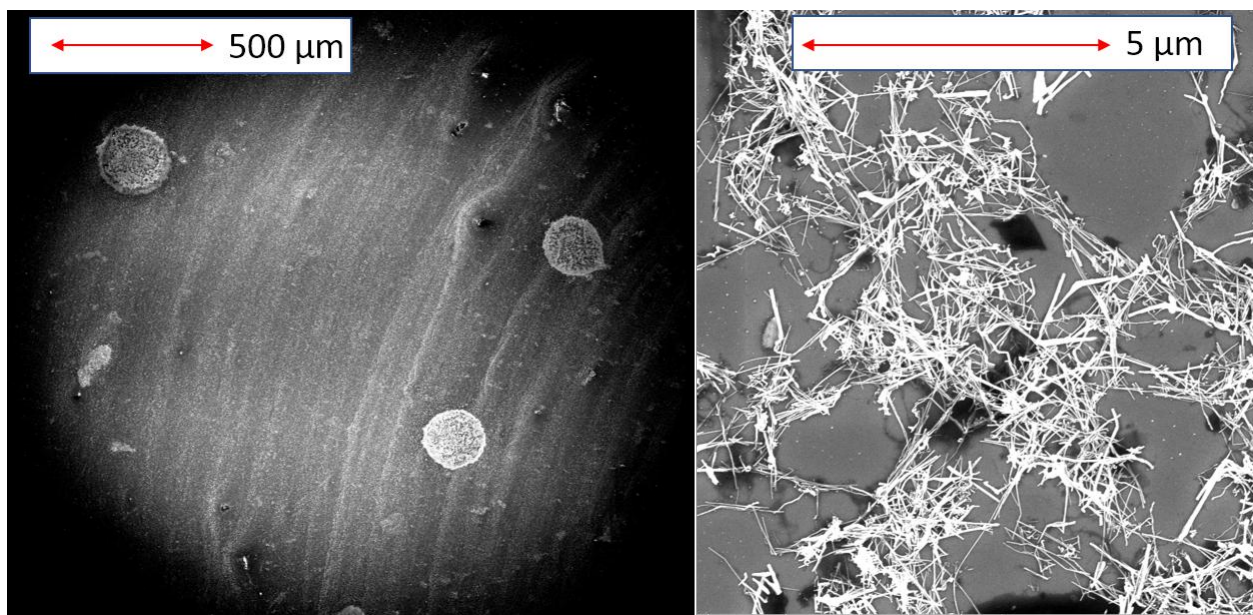
Pozorování nanodráťů transmisním elektronovým mikroskopem

Transmisní elektronový mikroskop poskytuje oproti rastrovacímu vyšší rozlišení, a pomocí difrakce je také možné určit krystalovou strukturu vzorku. Nevýhodou je složitější příprava vzorku, nanodráty je potřeba od vzorku oddělit a nanést je na speciální uhlíkovou membránu specificky vytvořenou pro použití v transmisním mikroskopu. Postup pro oddělení nanodráťů od substrátu, jehož autorem je Ing. Lukáš Kachtík, je následující:

1. Substrát s nanodráty se vloží do mikrozkušavky typu Eppendorf.
2. Tato zkumavka se naplní isopropylalkoholem tak, aby byl vzorek těsně pod hladinou.
3. Zkumavka se zavře a třese se s ní v ruce 20 s.
4. Zkumavka se vloží do co nejmenší kádinky s deionizovanou vodou. Nevadí, pokud se ve vodě vznáší.
5. Kádinka se zkumavkou se vloží do ultrazvuku, ten se zapne na plný výkon a nechá se běžet 1 minutu. Lázeň zůstává na pokojové teplotě.
6. Se zkumavkou se třese v ruce 20 s.
7. Zkumavka se vloží do ultrazvuku na 3 minuty.
8. Se zkumavkou se třese v ruce 20 s.
9. Zkumavka se naposledy vloží do ultrazvuku na 5 minut.
10. Nanodráty jsou nyní přítomny v isopropylalkoholu. Mikropipetou se nabere přibližně $5\ \mu\text{l}$ roztoku ($2\ \mu\text{l}$ pokud se budou nanodráty nanášet na membránu v transmisním mikroskopu).
11. Pro zvýšení koncentrace opakujeme nanášení roztoku, vždy po uschnutí vzorku z předešlé dávky.
12. Vzorek necháme v roztoku. Pokud roztok delší dobu stojí, je lepší jej před aplikací znovu dát do ultrazvuku.

3.3. RŮST POMOCÍ OXIDACE ZA VYŠŠÍHO TLAKU A TEPLoty

Výše uvedeným způsobem byly z mosazi #8 odděleny nanodráty do isopropylalkoholu. Třikrát po sobě bylo nanášeno 5 μ l roztoku na křemíkový substrát. Rastrovacím elektronovým mikroskopem se poté zjišťovalo, zda v roztoku nějaké nanodráty byly. Snímky jsou na obrázku 3.25, nanodráty se přenést podařilo.



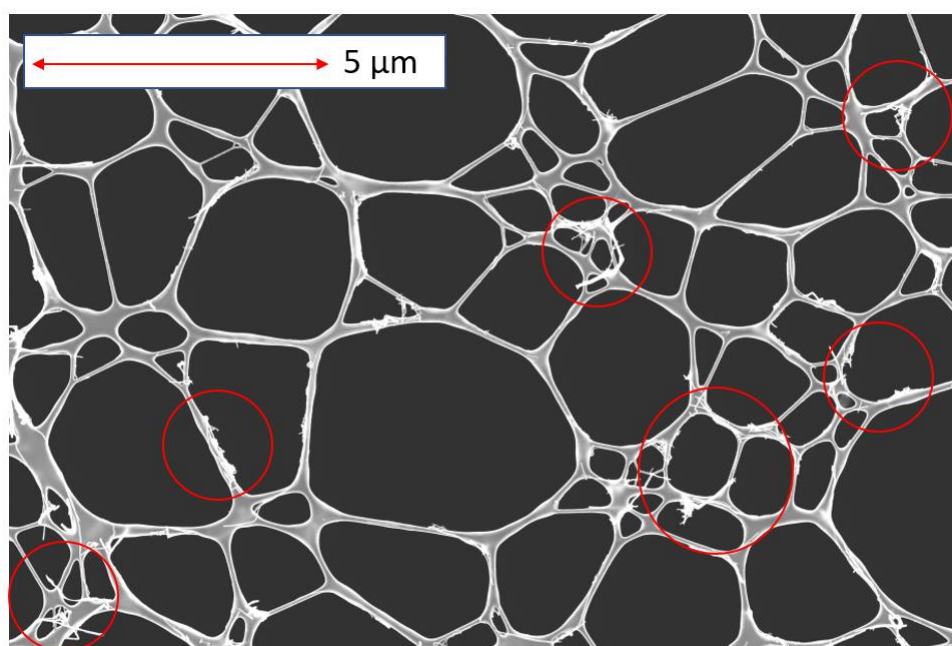
Obrázek 3.25: Snímek z rastrovacího elektronového mikroskopu křemíkového vzorku s nanodráty nanášenými z roztoku isopropanolu. Vlevo pohled na vzorek při nízkém zvětšení, na vzorku se nacházejí nečistoty. Toto bylo, po uschnutí roztoku, vidět i pouhým okem. Vpravo na obrázku jsou oddělené nanodráty.

Poté byl stejný roztok aplikován na uhlíkovou membránu, kterou lze i s nanodráty spatřit na obrázku 3.26.

Tyto nanodráty poté byly analyzovány v transmisním elektronovém mikroskopu Ing. Lukášem Kachtíkem v CEITEC Nano. Snímek jednoho nanodrátu je na obrázku

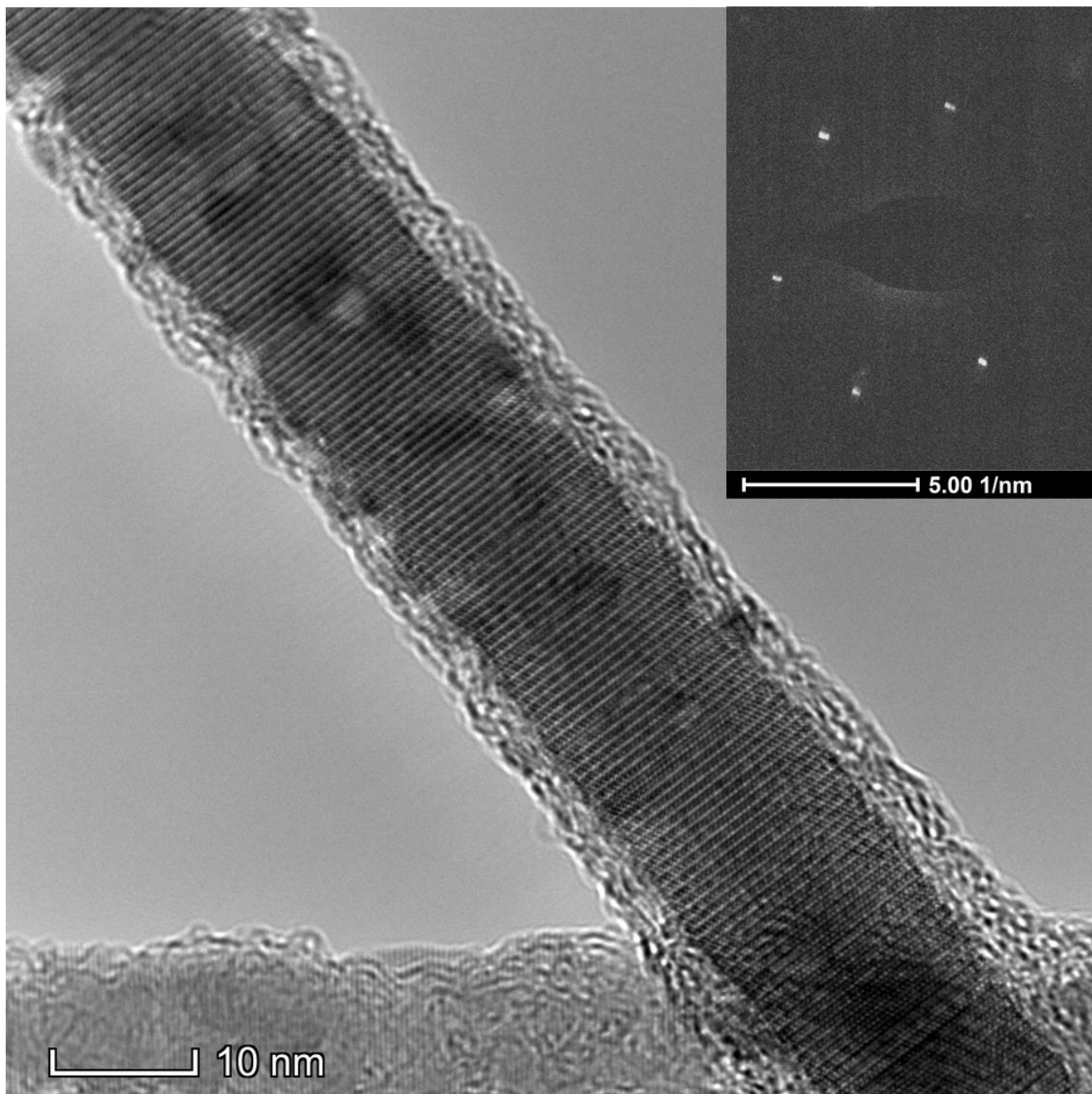
Jelikož dráty byly připraveny na mosazném substrátu, bylo třeba se ujistit, že nanodráty jsou ZnO, a ne CuO, jejichž růst je také možný. Proto byla provedena analýza pomocí EDS. Byl měřen signál pro měď, zinek a kyslík. Mapa signálu od jednotlivých prvků pro nanodrát je na obrázku 3.28. Zároveň bylo také změřeno XPS spektrum na nanodrátích přenesených na křemíku.

Nakonec byla změřena difrakce na krystalové struktuře nanodrátu v transmisním elektronovém mikroskopu, pomocí které lze určit krystalová struktura. Tato difrakce je na obrázku 3.27, krystalová struktura nanodrátu je sfaleritická.

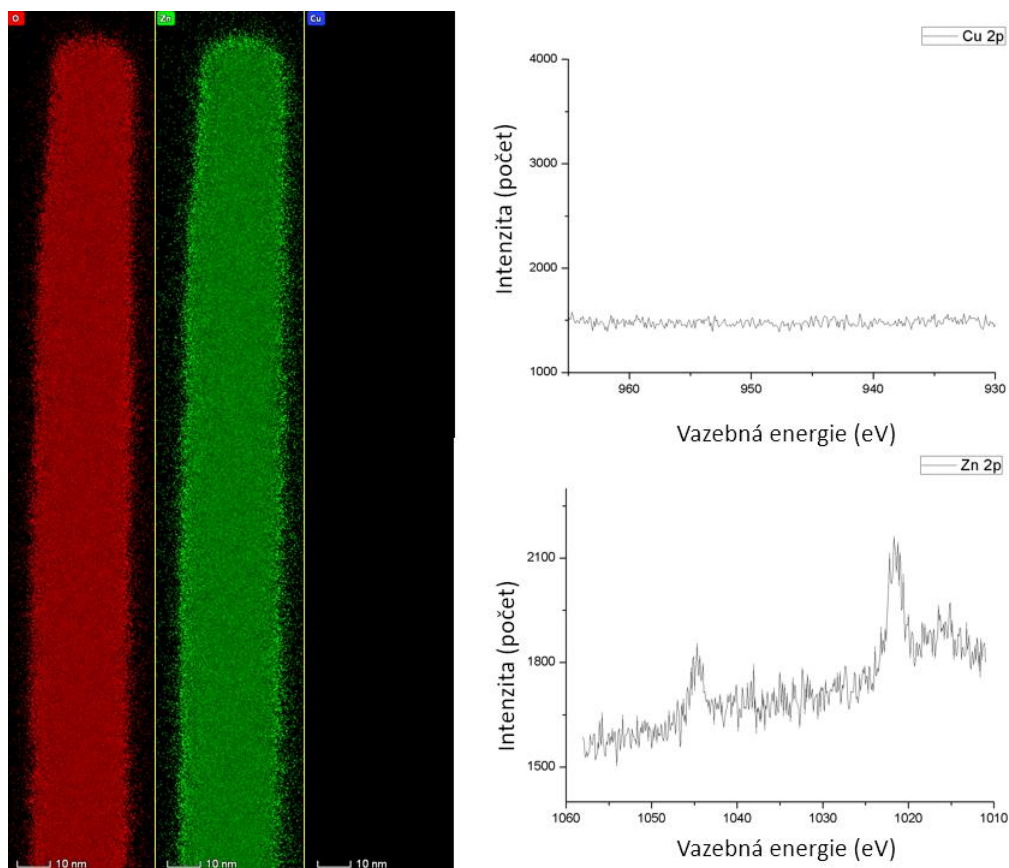


Obrázek 3.26: Nanodráty nanesené na uhlíkovou membránu do transmisního elektronového mikroskopu, pro lepší názornost jsou některé oblasti zvýrazněny červenou kružnicí. Tato membrána se vkládá do transmisního elektronového mikroskopu, kterým se dráty analyzují. Autorem snímku z rastrovacího elektronového mikroskopu je Ing. Lukáš Kachník.

3.3. RŮST POMOCÍ OXIDACE ZA VYŠŠÍHO TLAKU A TEPLoty



Obrázek 3.27: Snímek ZnO nanodrátu z transmisního elektronového mikroskopu. Jednotlivé krystalové roviny jsou dobře viditelné. V pravém horním rohu je difrakční obrazec nanodrátu, ze které můžeme usoudit, že krystalová struktura je sfaleritická. Autorem snímku je Ing. Lukáš Kachtík.



Obrázek 3.28: Na levé části obrázku je mapa signálu od jednotlivých prvků pro jeden nanodrát. Nanodrát se skládá ze zinku a kyslíku, měď přítomna není. Na pravé části obrázku je přítomnost zinku a nepřítomnost mědi potvrzena pomocí XPS. Vpravo nahoře je spektrum v oblasti píku mědi, který se zde nevyskytuje vůbec. Vpravo dole je spektrum v oblasti píků zinku, signál je slabý, protože koncentrace drátů na povrchu křemíkového substrátu je malá. Autorem EDS 2D mapy je Ing. Lukáš Kachtík.

3.4. Růst pomocí Zn efúzní cely

Zinek je pomocí efúzní cely deponován na povrch substrátu, který je zahříván. Zároveň je do komory připouštěn peroxid vodíku, který slouží jako oxidační činidlo, při kontaktu se zahřátými částmi aparatury se peroxid rozkládá na vodu a molekulární kyslík. Samotný kyslík poté oxiduje zinek za vzniku ZnO. Snaha o růst ZnO nanodrátků proběhla bezprostředně před touto diplomovou prací v [37], kvůli nevhodnému návrhu zinkové efúzní cely z [38], který se projevil až při jejím testování, však k růstu nanodrátků nikdy nedošlo. Schéma této efúzní cely je na obrázku 3.3.

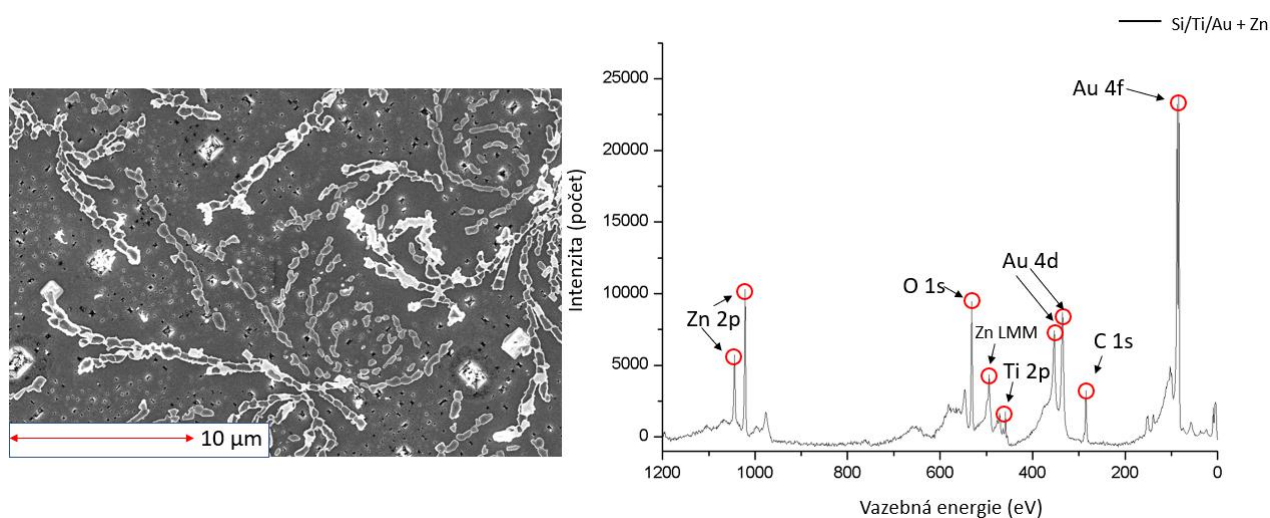
Efúzní cely byla v průběhu experimentů postupně upravována ve spolupráci s jejím autorem Stanislavem Horákem na základě poznatků, které byly nabyty při jejím používání, a depozice zinku začala fungovat. Zde se nicméně projevil další nedostatek návrhu, a to nedostatečná ochrana vnitřních elektrických kontaktů proti zanesení deponovaným zinkem. Už při samotném testování cely se kontakty zanesly do té míry, že jakákoli další depozice s efúzní celou se stala nemožná. Toto vedlo autora [38] Stanislava Horáka a jeho školitele Ing. Jindřicha Macha, Ph.D., k tomu, že pozměnili návrh cely od základu tak, aby nedocházelo k tepelnému kontaktu kalíšku a cely, usazování zinku na chladnějších částech cely, ani k zanesení elektrických kontaktů. Po těchto úpravách byla efúzní cely znovu testována. Teplotní kalibrace je na obrázku 3.4 vpravo. Při porovnání s teplotní kalibrací cely před úpravou bylo usouzeno, že termočlánky nejsou nainstalovány správně a tedy naměřené teploty neodpovídají realitě, neboť jak se záhy zjistilo, cely deponovala. Jako první substrát, na který se deponovalo, je Si(100), na kterém bylo nadeponována 5nm vrstva titanu a 10nm vrstva zlata, jak bylo zmíněno v části 3.2. Teplota vzorku byla 400 °C po dobu asi pěti minut. Proud procházející předním ohřevem byl 2 A, s naměřenou teplotou 32 °C (vlivem špatně usazeného termočlánku, jak bylo zmíněno v části 3.1), a proud procházející zadním ohřevem byl 2,2 A, s naměřenou teplotou 192 °C. Teplota na boku byla 129 °C, všechny teploty byly změřeny 5 minut před koncem depozice. SEM snímek a XPS spektrum tohoto vzorku je na obrázku 3.29. Z XPS spekter je patrné, že zinek se na vzorek nadeponovat podařilo. Také lze vidět slabý pík titanu, což znamená, že vlivem ohřátí zlato na vzorku netvoří homogenní vrstvu. Po ujištění, že efúzní cely funguje a je stabilní, se přešlo k samotnému růstu nanodrátků. Jako substrát pro růst byl použit safír (Al_2O_3). Byly připraveny celkem čtyři vzorky oxidované peroxidem vodíku po dobu 30 min za různé teploty a tlaku, jednotlivé parametry se nacházejí v tabulce 3.4.

Tabulka 3.4: Vzorky připravené na safírovém substrátu.

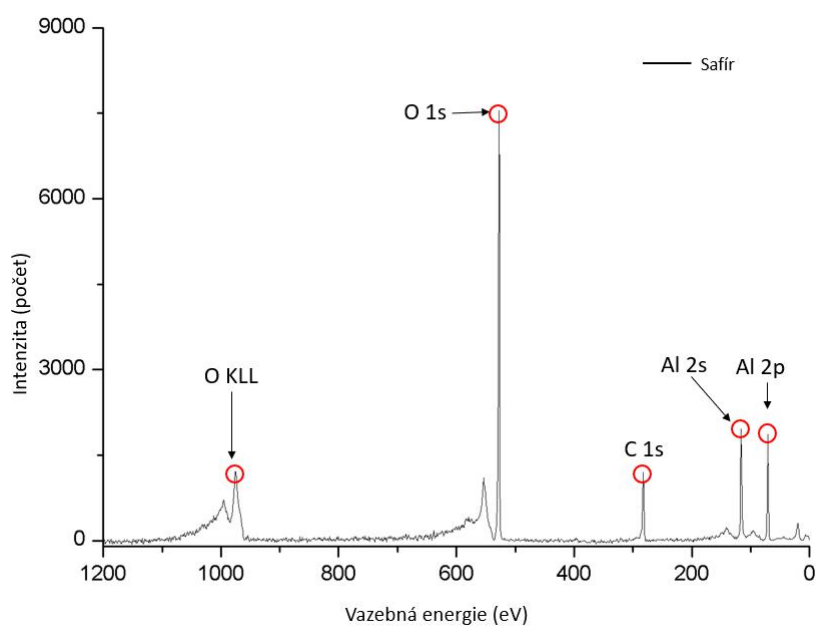
Vzorek	Teplota vzorku (°C)	I HL (A)	I EC (A)	Tlak peroxidu (Pa)	Nanodrátky?
Al_2O_3 #1	650	2	2,2	$1 \cdot 10^{-2}$	Ne
Al_2O_3 #2	650	2	2,3	$1 \cdot 10^{-2}$	Ne
Al_2O_3 #3	450	2	2,3	$1 \cdot 10^{-2}$	Ne
Al_2O_3 #4	450	2	2,3	$1 \cdot 10^{-1}$	Ne

XPS spektrum čistého safírového substrátu je na obrázku 3.30.

Na prvním vzorku nebyl žádný zinek přítomen, nevyskytoval se v XPS spektru ani na snímcích z rastrovacího elektronového mikroskopu. Při depozici druhého vzorku protékal přes zadní ohřev větší elektrický proud (viz tabulka 3.4), nicméně i druhý vzorek byl zcela bez zinku. Domnívali jsme se, že efúzní cely opět nefunguje, proto byla provedena depozice



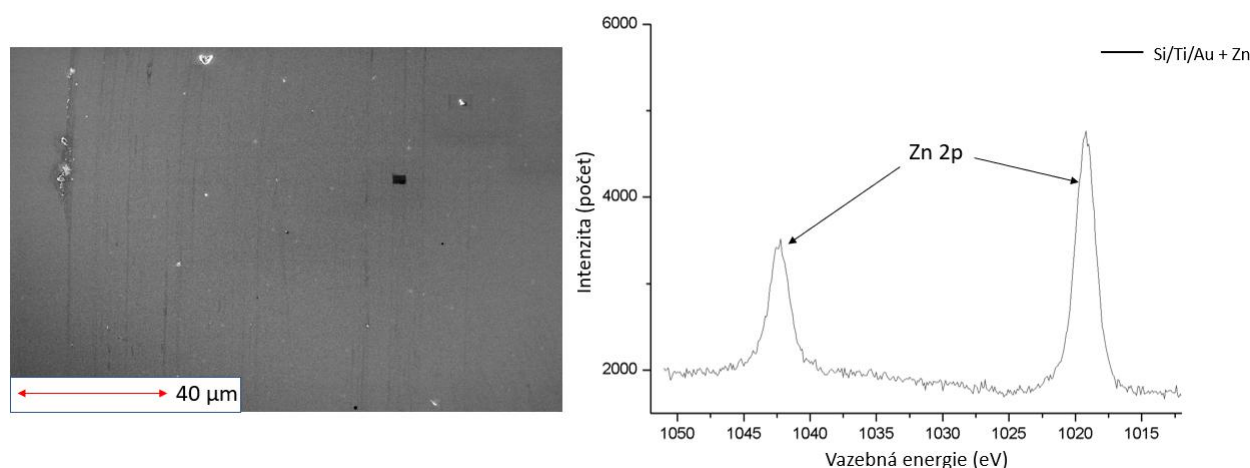
Obrázek 3.29: Vlevo se nachází snímek z rastrovacího elektronového mikroskopu, nadeponovaný zinek lze na povrchu zlaté vrstvy dobře vidět. Patrné jsou také díry ve vrstvě zlata, způsobené zahřátím substrátu na 400 °C, byť na krátkou dobu. Vpravo se nachází XPS spektrum vzorku. Lze vidět, že zinek je na vzorku přítomen. Slabý pík titanu potvrzuje, že vrstva zlata již není homogenní, nicméně k vytvoření ostrůvků nedošlo.



Obrázek 3.30: XPS spektrum čistého safíru. Patrné jsou především píky hliníku a kyslíku. Uhlík je obsažen v nečistotách na vzorku.

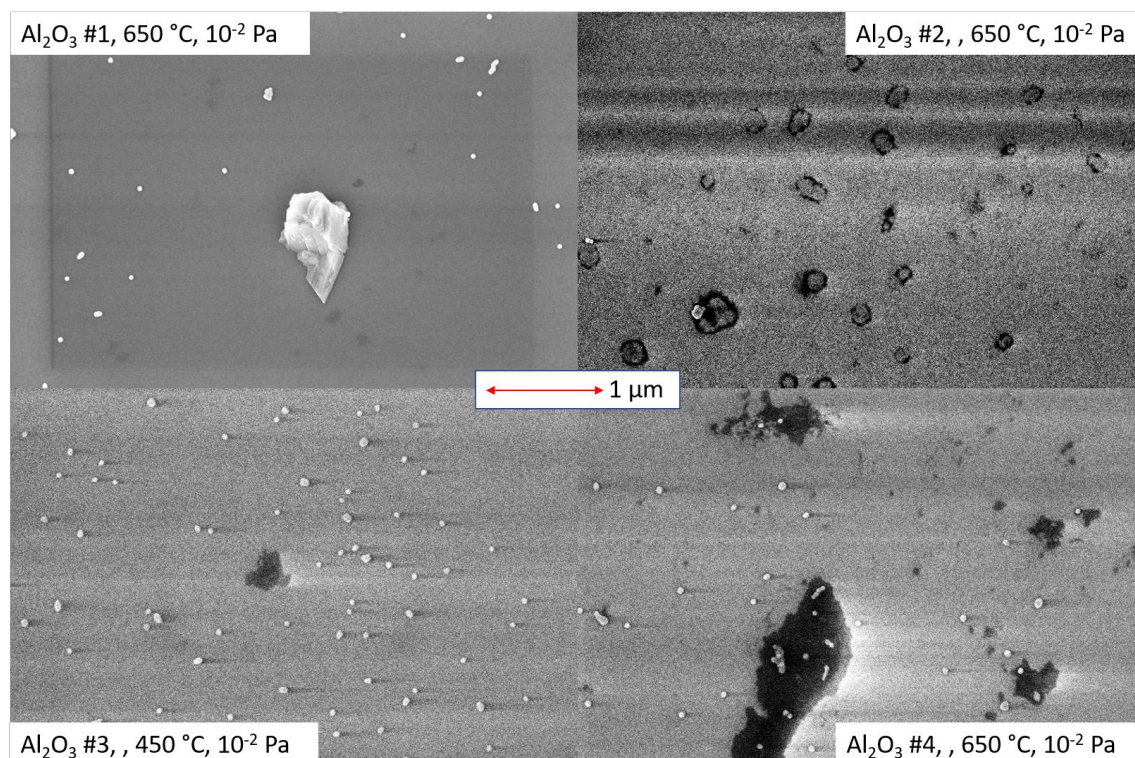
na křemíkový substrát s vrstvou titanu a zlata, který měl při depozici pokojovou teplotu. Ukázalo se, že zcela zinek deponuje. Na obrázku 3.31 je vlevo SEM snímek tohoto vzorku, vpravo pak XPS spektrum v oblasti hlavního píku zinku.

3.4. RŮST POMOCÍ ZN EFÚZNÍ CELY



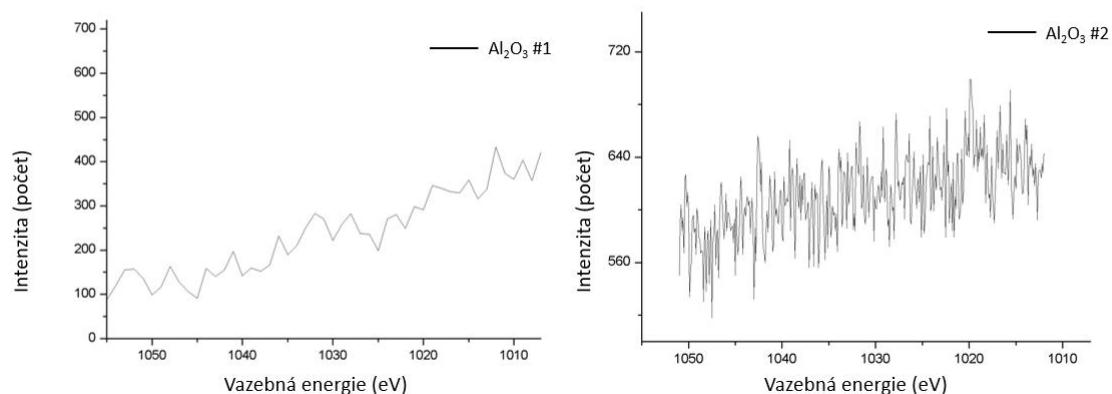
Obrázek 3.31: Vlevo se nachází snímek z rastrovacího elektronového mikroskopu křemíkového substrátu s vrstvou titanu a zlata. Substrát byl při depozici na pokojové teplotě, na snímku není přítomnost zinku příliš patrná. Vpravo se nachází XPS spektrum v oblasti Zn píku, zde lze vidět, že zinek se na vzorek nadeponovat podařilo.

Na snímku z mikroskopu lze vidět hladký povrch vzorku, zvláště v porovnání se vzorkem na obrázku 3.29. Zlatá vrstva tedy zůstala neporušena. XPS pak potvrzuje přítomnost zinku na povrchu. SEM snímky všech safírových vzorků jsou na obrázku 3.32. Na vzorku #3 bylo výrazně méně katalytického zlata. XPS spektra vzorků #1 a #2 jsou



Obrázek 3.32: Snímky z rastrovacího elektronového mikroskopu pro čtyři safírové vzorky. Na všech, kromě druhého, lze vidět přítomnost katalytických částic zlata.

na obrázku 3.33, na žádném z nich není zinek přítomen. Toto může být způsobeno příliš vysokou teplotou vzorků při depozici, proto byly další dva vzorky připraveny při teplotě nižší o 200 °C, tj. 450 °C, přičemž vzorek #4 byl připraven při tlaku desetkrát vyšším, tj. 10^{-1} Pa. Vyšší tlak již nepřipadal v úvahu, protože ohřev efúzní cely by mohlo zoxidovat. Nanodráty ale nenarostly ani v jednom případě. XPS spektra vzorků #3 a #4 budou předmětem dalšího zkoumání. Pokud se nepodaří růst nanodrátů na safíru, je možné zkusit jako substrát křemík s napařenou vrstvou titanu a zlata, ohřátý na vyšší teplotu. Tlak, při kterém experiment probíhá, je možné ještě zvýšit, je nutné ale dát pozor, aby nezoxidoval ohřev efúzní cely.



Obrázek 3.33: XPS spektra pro první dva safírové vzorky v oblasti píku zinku. Jak je patrné, žádný zinek na vzorcích není. Spektrum vlevo je měřeno s rozlišením 1 eV, spektrum vpravo s rozlišením 0,1 eV.

4. Závěr

Tato diplomová práce se zabývá přípravou ZnO nanodráťů. Hlavním cílem práce bylo nalezení vhodné metody přípravy nanodráťů a optimalizace jejich parametrů, dále dopování nanodráťů a jejich analýza. Byly vyzkoušeny dvě metody přípravy, první byla oxidace za vyššího tlaku a teploty a druhá byla růst pomocí zinkové efúzní cely.

V teoretické části byl nejprve popsán samotný oxid zinečnatý, jeho vlastnosti a využití. Dále bylo představeno několik metod přípravy nanodráťů, podrobně byla popsána oxidace za vyššího tlaku a teploty a poté růst metodou VLS, která byla následně rozepsána podrobněji v rámci nukleační teorie. Dále bylo popsáno dopování, obecně pro všechny polovodiče i konkrétně pro ZnO. V závěru teoretické části jsem popsal metody, které byly použity na analýzu připravených nanodráťů.

V experimentální části je na začátku popsána experimentální aparatura, včetně jejich jednotlivých částí. Následuje popis přípravy vzorků, která sestává z čištění a nanášení zlatých katalytických nanočástic, kde jsou porovnány různé způsoby a jejich účinnost. Ukázalo se, že nejlépe funguje použití polymeru poly-L-lysinu. K experimentům byly použity zinkové a mosazné substráty. Ukázalo se, že dodatečné čištění vedlo k růstu delších a většího počtu nanodráťů. Další část se věnuje přípravě nanodráťů pomocí oxidace za vyšší teploty a tlaku, teplotní interval pro růst je dle literatury 300 °C - 600 °C, čistý zinek má teplotu tání 419,5 °C, to se ukázalo jako příliš nízká teplota pro růst nanodráťů. Jako oxidační činidlo sloužily peroxid vodíku, isopropylalkohol, vodní pára a vzduch. Při oxidaci vodní párou ani vzduchem žádné nanodráty nerostly při žádné teplotě z uvedeného intervalu. Při oxidaci isopropylalkoholem navíc došlo k poleptání vzorků. Oxidace mosazných substrátů mohla probíhat za vyšších teplot, neboť teplota tání běžné mosazi je 920 °C. Optimální teplota pro růst je 485 °C za tlaku peroxidu 1 500 Pa, při nižším tlaku došlo k odzinkování. Se zlatými nanočásticemi byly optimální parametry 685 °C za tlaku peroxidu 2 700 Pa. Jako katalytické částice se použily zlato a stříbro, na žádném vzorku však nebyly k nalezení ani ve snímcích z mikroskopu, ani v XPS spektrech. Je možné, že jsou částice natolik hluboko ve vzorku, že nejsou pomocí XPS detekovatelné. Do budoucna se nabízí použití analytické metody, která bude schopná detekovat zlato (či stříbro) ve větší hloubce pod povrchem. Od vzorku #26 nanodráty rostly buď krátké a řídké, nebo vůbec. Důvod není znám, po zvýšení teploty dráty opět rostly.

Nakonec je popsán experiment přípravy nanodráťů pomocí efúzní cely. Před začátkem této diplomové práce byly na cele provedeny drobné úpravy, zinek se deponoval, po jisté době však přestala fungovat úplně. Po úpravě návrhu cela deponovala zinek bez potíží, přítomnost zinku se testovala depozicí na křemík s vrstvou titanu a zlata. Pokus o přípravu nanodráťů proběhl na safíru, ale na prvních dvou vzorcích nebyl zinek přítomen. Podezření padlo na efúzní celu, která v minulosti často nedeponovala. Po další depozici na křemík s titanem a zlatem však zinek přítomen byl. U dalších dvou vzorků jsem snížil teplotu a zvýšil tlak, ale nanodráty opět nenarostly. XPS spektrum těchto posledních dvou vzorků nebylo změřeno.

Dopování ZnO nanodráťů galliem se nepodařilo. Bylo implantováno šest oblastí gallia na vzorek, s celkovým počtem dvou vzorků. Nanodráty se bohužel připravit nepodařilo a oblasti s implantovaným galliem se nepodařilo po jejich růstu nalézt. Do budoucna bude vhodné implantovaných vzorků připravit více, aby se mohl být učiněn pokus o přípravu nanodráťů za různých teplot a tlaku.

Literatura

- [1] WAGNER, R. S. a W. C. ELLIS. VAPOR-LIQUID-SOLID MECHANISM OF SINGLE CRYSTAL GROWTH. *Applied Physics Letters*. American Institute of Physics, 1964, **4**(5), 89-90. DOI: 10.1063/1.1753975.
- [2] LIEBER, C. M. Semiconductor nanowires: A platform for nanoscience and nanotechnology. *Nanoelectronics Conference (INEC), 2010 3rd International*. IEEE Publishing, 1001, s. 5-6. DOI: 10.1109/INEC.2010.5424478.
- [3] YANG, P., H. YAN, S. MAO, et al. Controlled growth of ZnO nanowires and their optical properties. *Advanced Functional Materials*. Ernest Orlando Lawrence Berkeley National Laboratory, Berkeley, CA (US), 2002, **12**(5). DOI: 10.1002/1616-3028(20020517)12:5323::AID-ADFM3233.0.CO;2-G.
- [4] ÖZGÜR, Ü., Ya. I. ALIVOV, C. LIU, et al. A comprehensive review of ZnO materials and devices. *Journal of Applied Physics*. 2005, **98**(4).DOI: 10.1063/1.1992666.
- [5] GALYON, G.T. a L. PALMER. An integrated theory of whisker formation: the physical metallurgy of whisker formation and the role of internal stresses. *Electronics Packaging Manufacturing, IEEE Transactions on*. USA: IEEE, 2005, **28**(1), 17-30 . DOI: 10.1109/TEPM.2005.847443
- [6] GREENBERG, M. I. a D. VEARRIER. Metal fume fever and polymer fume fever. *Clinical Toxicology*. 2015, **53**(4), 195-203. DOI: 10.3109/15563650.2015.1013548.
- [7] VANDEBRIEL, R. a W. DE JONG. A review of mammalian toxicity of ZnO nanoparticles. *Nanotechnology, Science and Applications*. DOI: 10.2147/NSA.S23932.
- [8] WARHEIT, D., C. SAYES a K. REED. Nanoscale and Fine Zinc Oxide Particles: Can in Vitro Assays Accurately Forecast Lung Hazards following Inhalation Exposures?. *Environmental Science & Technology*. 2009, **43**(20), 7939-7945. DOI: 10.1021/es901453p.
- [9] BONDARENKO, O., K. JUGANSON, A. IVASK et al. Toxicity of Ag, CuO and ZnO nanoparticles to selected environmentally relevant test organisms and mammalian cells in vitro: a critical review. *Archives of Toxicology*. 2013, **87**(7), 1181-1200. DOI: 10.1007/s00204-013-1079-4.
- [10] SCHMID, M. Vapor Pressure Calculator. *Institut für Angewandte Physik* [online]. Wien: IAP/TU Wien Surface Physics Group, 2017 [cit. 2018-04-25]. Dostupné z: https://www.iap.tuwien.ac.at/www/surface/vapor_pressure
- [11] ISAKOV, I., M. PANFILOVA, M.J.L. SOURRIBES et al. Growth of ZnO and ZnMgO nanowires by Au-catalysed molecular-beam epitaxy. *Physica Status Solidi (C) Current Topics in Solid State Physics*. 2013, **2**(12). DOI: 10.1002/pssc.201200940.
- [12] HSU, Y. a S. LU. Vapor-solid growth of Sn nanowires: growth mechanism and superconductivity. *The journal of physical chemistry. B*. 2005, **109**(10), 4398. DOI: 10.1021/jp046354k.

LITERATURA

- [13] KITTEL, Ch. *Introduction to solid state physics*. 8th ed. Hoboken, NJ: Wiley, c2005. ISBN 978-0-471-41526-8.
- [14] JIN, J., L. J. LEWIS, V. MILMAN et al. Point-defect-induced crystal growth: An ab initio study. *Physical Review B*. 1993, **48**(15), 11465-11468. DOI: 10.1103/PhysRevB.48.11465.
- [15] RACKAUSKAS, S. *Non-catalytic growth of metal oxide nanowires: properties and growth mechanisms investigations*. Helsinki, 2011. Disertační práce. Aalto University.
- [16] STACH, E. A., P. J. PAUZAUSKIE, T. KUYKENDALL, et al. Watching GaN Nanowires Grow. *Nano Letters*. 2003, **3**(6), 867-869. DOI: 10.1021/nl034222h.
- [17] ZHANG, R. Q., Y. LIFSHITZ a S. T. LEE. Oxide-Assisted Growth of Semiconducting Nanowires. *Advanced Materials*. Weinheim: WILEY-VCH Verlag, 2003, **15**(7-8), 635-640. DOI: 10.1002/adma.200301641.
- [18] MOONEY, T. Zinc whiskers. *Metal Finishing*. Elsevier, 1995, **93**(10), 61-62. DOI: 10.1016/0026-0576(95)93858-3.
- [19] KUBÁČEK, P. Základy fyzikální chemie: Transport látky. *Základy fyzikální chemie* [online]. Brno: Masarykova univerzita, 2018 [cit. 2018-04-26]. Dostupné z: https://is.muni.cz/do/rect/el/estud/prif/js11/fyz_chem/web/dynamika/transport.htm
- [20] ALTAWHEEL, A., A. IMAM, J. GHANBAJA et al. Fast synthesis of ultrathin ZnO nanowires by oxidation of Cu/Zn stacks in low-pressure afterglow. *Nanotechnology*. 2017, **28**(8), 085602. DOI: 10.1088/1361-6528/28/8/085602.
- [21] PEMSLER, J. a E. RAPPERPORT. Thermodynamic properties of solid Au-Zn alloys by atomic absorption spectroscopy. *Metallurgical Transactions*. New York: Springer-Verlag, 1971, **2**(1), 79-84. DOI: 10.1007/BF02662640.
- [22] EL-SHAER, A., A. C. MOFOR, A. BAKIN et al. High-quality ZnO layers grown by MBE on sapphire. *Superlattices and Microstructures*. Elsevier, 2005, **38**(4), 265-271. DOI: 10.1016/j.spmi.2005.08.025.
- [23] WACASER, B. A., K. A. DICK, J. JOHANSSON, et al. Preferential Interface Nucleation: An Expansion of the VLS Growth Mechanism for Nanowires. *Advanced Materials*. 2009, **21**(2), 153-165. DOI: 10.1002/adma.200800440.
- [24] OKAMOTO, H. a T. B. MASSALSKI. The Au-Zn (Gold-Zinc) system. *Bulletin of Alloy Phase Diagrams*. 1989, **10**(1), 59-69. DOI: 10.1007/BF02882177.
- [25] CHADI, D J. The Problem of Doping in II-VI Semiconductors. *Annual Review of Materials Science*. 1994, **24**(1), 45-62. DOI: 10.1146/annurev.ms.24.080194.000401.
- [26] The Ellingham diagram. *DoITPoMS* [online]. Cambridge: University of Cambridge, 2018 [cit. 2018-04-25]. Dostupné z: https://www.doitpoms.ac.uk/tlplib/ellingham_diagrams/ellingham.php

- [27] GLAZOFF, M. a N. SOELBERG. *On a Thermodynamic Approach to Material Selection for Service in Aggressive Multi-Component Gaseous and/or Vapor Environments*. 2015/10/13. DOI: 10.13140/RG.2.1.1390.6648.
- [28] SCHOELLER, H. a J. CHO. Oxidation and reduction behavior of pure indium. *Journal of Materials Research*. 2009, **24**(02), 386-393. DOI: 10.1557/JMR.2009.0040.
- [29] Advanced microscopy. *Advanced microscopy* [online]. Salt Lake City: The University of Utah, 2011 [cit. 2018-05-01]. Dostupné z: <http://advanced-microscopy.utah.edu/education/electron-micro/>
- [30] *X-ray Source XR 50* [online]. Berlin: SPECS, 2018 [cit. 2018-05-01]. Dostupné z: http://www.specs.de/cms/front_content.php?idcat=118
- [31] PARK, S., T. IKEGAMI a K. EBIHARA. Effects of substrate temperature on the properties of Ga-doped ZnO by pulsed laser deposition. *Thin Solid Films*. 2006, **513**(1-2), 90-94. DOI: 10.1016/j.tsf.2006.01.051.
- [32] Thermo Scientific XPS: Carbon. *Thermo Scientific XPS: Carbon* [online]. Waltham, MA, USA.: Thermo Fisher Scientific, 2013, 2013 [cit. 2018-05-24]. Dostupné z: <https://xpssimplified.com/elements/carbon.php>
- [33] NGO, P. D. Energy Dispersive Spectroscopy. WAGNER, L. C., ed. *Failure Analysis of Integrated Circuits*. Boston, MA: Springer US, 1999, 1999, s. 205-215. DOI: 10.1007/978-1-4615-4919-2_12.
- [34] Poly-lysine. *Poly-lysine* [online]. Darmstadt: Sigma-Aldrich, 2018 [cit. 2018-05-08]. Dostupné z: <https://www.sigmaaldrich.com/technical-documents/articles/biofiles/poly-lysine.html>
- [35] HANNON, J. B., S. KODAMBAKA, F. M. ROSS et al. The influence of the surface migration of gold on the growth of silicon nanowires. *Nature*. 2006, **440**(7080), 69-71. DOI: 10.1038/nature04574.
- [36] Centric Butterfly Valve series 13. *Metalska Industrija Varaždin d.d.* [online]. Varaždin, 2018 [cit. 2018-05-21]. Dostupné z: <http://miv.hr/en/products/butterfly-valve/centric-butterfly-valves/centric-butterfly-valve-series-13-6/>
- [37] MIKULA, M. *Růst ZnO nanodrátků*. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2017.
- [38] HORÁK, S. *Návrh efuzní cely pro depozici ultratenkých vrstev Sn a Zn*. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2016.