



## **Středoškolská technika 2015**

**Setkání a prezentace prací středoškolských studentů na ČVUT**

### **Příprava a charakterizace nanomateriálů**

*(Preparation and characterisation of nanomaterials)*

**Autor: Natálie Živná**

**Konzultanti:**

**RNDr. Linda Schmutzerová, Ph.D (PSJG)**

**Ing. Jan Grym (UFE)**

První soukromé jazykové gymnázium,

Brandlova 875, Hradec Králové 3

---

# PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že tuto práci jsem vypracovávala samostatně, pouze za odborného dohledu konzultanta a v seznamu použité literatury jsem uvedla všechny zdroje, ze kterých jsem vycházela a používala je ve své práci.

V Hradci Králové, dne 5. dubna 2015

.....

Natálie Živná

---

## Poděkování

Ráda bych věnovala toto poděkování svému konzultantovi Ing. Janu Grymovi, že se mi trpělivě věnoval po celou dobu mojí práce a neztrácel trpělivost nad mými neodbytnými dotazy. Dále bych ráda poděkovala Ing. Marii Hamplové, která se se mnou zabývala laboratorní prací, radila mi s výpočty a zaučila mě v technice přípravy vzorků pro elektronový mikroskop. Ráda bych poděkovala RNDr. Lindě Schmutzerové, PhD. za neustálou podporu v pokračování na projektu a motivaci k vědě. V neposlední řadě jsem vděčná za podporu mých rodičů a Otevřené Vědě IV, která mi tuto stáž umožnila.

V Hradci Králové, dne 5. dubna 2015

Natálie Živná

---

## ANOTACE

V moderní době dochází k rozvoji nanotechnologií, které se čím dál častěji užívají v průmyslu. Kvůli jeho potenciálu vznikají nové požadavky na přípravu nanomateriálů inovativními způsoby.

Nanotyčinky ZnO připravujeme hydrotermálním růstem na substrátech GaN a na křemíku, kdy je nukleační vrstva tvořena nanočásticemi ZnO. Nukleační vrstva je pro růst tyčinek velmi důležitá kvůli rozdílným krystalografickým strukturám Si a ZnO. Samy o sobě jsou nekompatibilní pro epitaxní růst. Je snaha dosáhnout co nejhomogennějšího povrchu nanosených nanočástic, což vede ke vzniku nových technik přípravy zárodečné vrstvy. Samotný růst nanotyčinek je ovlivněn mnoha parametry, kterými se zabývá tato práce. Rozdíly růstu za různých podmínek je možné sledovat elektronovým mikroskopem s vysokým rozlišením. Výstupem práce je řada snímků námi vytvořených vzorků, které se od sebe liší velikostí a někdy i tvarem nanotyčinek. Cílem této práce je zjistit, jaké hodnoty vybraných parametrů jsou zásadní pro tvorbu nanotyčinek ZnO.

Klíčová slova: nanomateriály, nanotyčinky, elektronová mikroskopie, ZnO

## OBSAH

1	Úvod .....	7
1.2	Cíl práce.....	7
2	Teoretická část.....	7
2.1	Nanočástice a nanopovrchy .....	7
2.1.1	Spin – coating .....	8
2.1.2	Dip – coating .....	8
2.1.3	Hydrotermální metoda.....	10
3.1.1	Oxid zinečnatý (ZnO).....	10
3.2	Elektronová mikroskopie.....	11
3.2.1	Lyra .....	12
4	Metodická část.....	13
4.1	Spin – coating .....	13
4.2	Dip – coating .....	14
4.3	Hydrotermální metoda .....	15
4.3.1	ZnO (NR) podle času .....	16
4.3.2	ZnO (NR) podle koncentrace .....	17
4.3.3	ZnO (NR) podle teploty .....	17
4.3.4	Substráty GaN (NR) .....	17
5	Experimentální část .....	18
5.1	Substráty ovlivněné délkou času hydrotermálního růstu.....	18
5.2	Substráty ovlivněné koncentrací roztoku .....	21
5.3	Substráty ovlivněné změnou teploty.....	23
5.4	Experimenty na GaN .....	25
6	Závěr.....	26
7	Citovaná literatura .....	27
	Obrázek 1: Dip-coating .....	8
	Obrázek 2: Typický morfologický růst ZnO nanostruktur a jeho fazet .....	10
	Obrázek 3: Schéma SEM .....	12
	Obrázek 4: Lyra.....	13
	Obrázek 5: Měření na SEM.....	13
	Obrázek 6: Spin-Coater (UFE) (Annonny) .....	14
	Obrázek 7: Aparatura pro dip-coating 1 .....	15
	Obrázek 8: Aparatura pro dip-coating 2.....	15
	Obrázek 9: Erlenmeyrova baňka se substrátem .....	16
	Obrázek 10: Erlenmeyrova baňka se substrátem v muflové peci .....	16
	Obrázek 11: Schéma Erlenmeyrovy baňky se substrátem.....	16



# 1 ÚVOD

Nanotechnologie jsou velmi nový obor, který nám umožňuje pohlížet na svět téměř až v atomární úrovni. Nanostruktury jsou nám známy po mnohá století, ale jejich přímé pozorování je možné až teprve během posledních několika desítkách let. Ve velikosti nano mají látky jiné vlastnosti, než které mají při běžných makroskopických rozměrech.

Standardní technologie v průmyslu a zdravotnictví, pracující s makroskopickými objekty, už často nestačí uspokojovat současné požadavky. Nanotechnologie otvírají zcela nové možnosti a přestože na nanostruktury mnozí lidé pohlížejí kritickým okem a obávají se jejich toxicity, je to obor budoucnosti, bez kterého další větší pokrok není možný. U ZnO zatím byla dokázána škodlivost jen u vodních organismů (Pazdera, 2014).

Momentálně obor nanotechnologií už své uplatnění má, od zdravotnictví po paměti počítačů nové generace, přes senzory mozku při nádorových onemocnění. Přesto má tento obor stále neodhalený potenciál (Nanotechnologie, 2007).

## 1.2 CÍL PRÁCE

Oxid zinečnatý (ZnO) je v poslední době jedním z nejvíce studovaných materiálů. Je označován jako polovodič se širokým zakázaným pásem. Je oblíbený hlavně díky jeho chemické stabilitě, netoxicitě a dobrým optoelektronickým vlastnostem. ZnO vytváří bohatou škálu nanostruktur, které se dají využít pro různé praktické aplikace, které mohou zahrnovat optoelektronické součástky, solární články, UV senzory, diody a další. Pro naplnění aplikačního potenciálu je nutné porozumět růstovému mechanismu nanotyčinek ZnO, abychom dosáhli požadované morfologie nanotyčinek. ZnO je často srovnáván s GaN, což je další polovodič s širokým zakázaným pásem. Jejich struktura se liší pouze o 1,8%, což je činí vzájemně kompatibilními z hlediska epitaxního růstu. Obě tyto sloučeniny jsou zkoumány pro jejich užití v oblasti optoelektronických zařízení (Grym, Yatskiv, Vaniš, Černohorský, & Lorinčík, 2015). Za výzkum GaN pro zdroje modrého světla byla v roce 2014 trojici japonských vědců udělena Nobelova cena za fyziku.

Protože vlastnosti nanostruktur ZnO jsou závislé na jejich morfologii a tvaru, je nutné přesně vědět, jak vytvořit určitý tvar, velikost. Teprve poté je možné zjistit jejich využití v praktickém poli. Pro aplikaci nanotyčinek je možné využít různé metody, například chemickou depozici z plynné fáze, elektrochemickou a laserovou depozici. Každá z těchto metod má ale určité požadavky, například vysoké teploty, přesnou koncentraci plynné fáze nebo jsou časově náročné.

Je nutné najít metodu, která má nízké nároky na vybavení a čas a zároveň vytváří dostatečně kvalitní nanostruktury, které by mohly mít v budoucnosti mnohá využití. Hydrotermální metoda je levná, jednoduchá na přípravu a přátelská vůči životnímu prostředí. Metoda je ovlivňována několika zásadními parametry, jako je teplota, čas, koncentrace nebo pH.

Naším cílem je zjistit, které parametry jsou skutečně důležité a najít jejich optimální kombinaci. Zároveň se snažíme zjistit, jak vypěstovat co nejlevněji nanotyčinky s optimální morfologií (Amin, Asif, Zainelabdin, Zaman, Nur, & Willander, 2011).

## 2 TEORETICKÁ ČÁST

### 2.1 NANOČÁSTICE A NANOPOVRCHY

Nanočástice, nanotyčinky a obecně nanomateriály, spadají do oborů, který se teprve rozvíjí. Nicméně už teď mají poměrně široké využití. Nanotechnologie jsou nám novým přístupem k pochopení hmoty v měřítkách v nanometrech. To je přibližně délka jedné malé molekuly. Na této úrovni hmota ukazuje naprosto nové, překvapivé vlastnosti, se kterými se v průmyslu v minulých letech vůbec nepočítalo. Na nanotechnologie se spoléhá jako na obor budoucnosti, neboť jsou schopné posunout naše hranice o úroveň dál.

Díky nim jsme schopni vytvořit menší, lehčí a rychlejší materiály nebo části konstrukcí a elektrotechniky. Také se na ně spoléhá, protože se doufá, že nanotechnologie sníží množství odpadů a emisí a ušetří tak přírodní zdroje (Nanotechnologie, 2007).

### 2.1.1 SPIN – COATING

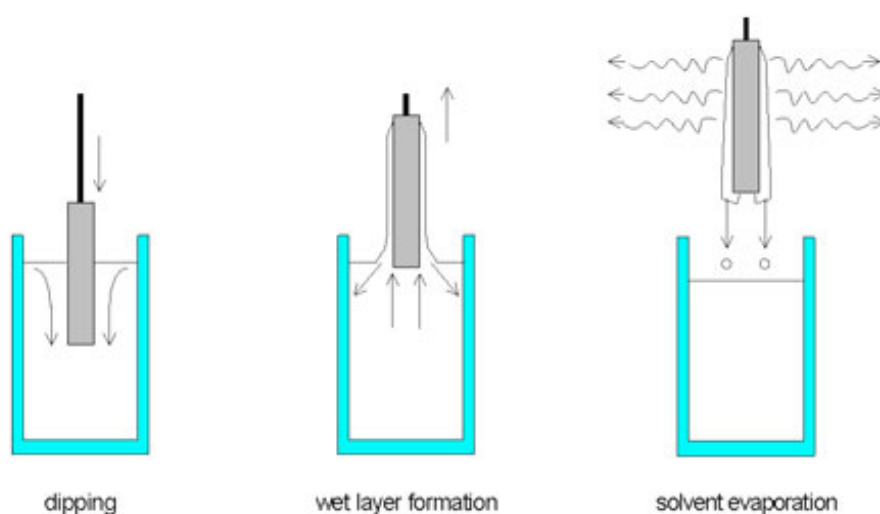
Spin-coating se využívá jako metoda pro aplikaci tenkých vrstev už několik desetiletí. Princip aplikace je založen na umístění kapky roztoku do centra substrátu a pomocí vysokorychlostního spin-coateru (až 3000 otáček za minutu) rozprostřít roztok po celém povrchu substrátu. Další vlastnosti nanášeného roztoku záleží na tom, jak je viskózní, jak rychle schne a jaké je jeho povrchové napětí. V naší práci nebyl spin-coating využit, hned z počátku se ukázalo, že tvoří nehomogenní nukleační vrstvu, která by špatně ovlivňovala růst nanotyčinek (Anonym, Spin-coating, 2010).

### 2.1.2 DIP – COATING

Dip-coating je metoda namáčení substrátu do kyvety obsahující materiál pro tvorbu nukleační vrstvy. Substrát se po vytáhnutí nechá oschnout a je pokryt suchou zárodečnou vrstvou. V poslední době je tato metoda populární.

Samotný proces je možné rozdělit do tří jednotlivých fází:

- 1) Ponoření: substrát je zasouván do roztoku konstantní rychlostí.
- 2) Ponechání substrátu v roztoku: substrát musí zůstat plně ponořen a bez pohybu, což umožňuje, aby byla z roztoku nanesena vrstva.
- 3) Vytažení: substrát je o stejné rychlosti, o jaké proběhlo ponoření, vytažen, neměl by se ničeho dotýkat. Čím rychleji je vytažen z roztoku, tím silnější bude vrstva, která se aplikuje.



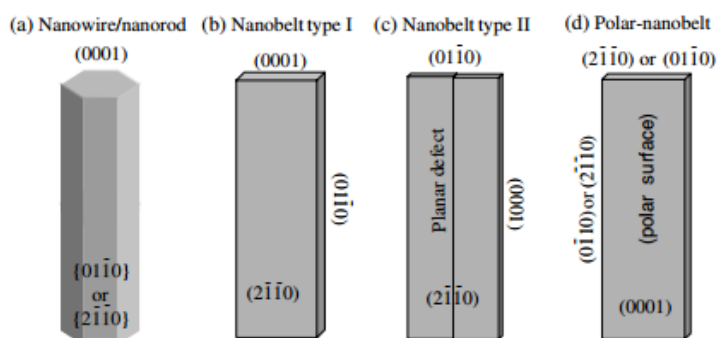
OBRÁZEK 1: DIP-COATING



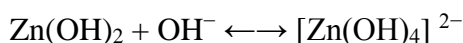
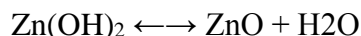
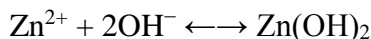
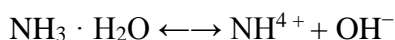
Tato metoda je oblíbená hlavně kvůli jednoduchosti aplikace. Za užití vhodných přístrojů je téměř automatická. Nevýhodná část je ta, že pokud je opravdu lehký substrát, nemusí zůstat pod hladinou, případně je možné, že vypadne z držáčku. Přestože vytváří homogennější pole víc než spin-coating může se šířka vrstvy lišit od spodní k k horní části substrátu (Anonym, Dip-coating, 2014).

### 2.1.3 HYDROTERMÁLNÍ METODA

Pro růst a tvorbu polovodičových nanostruktur se často používá jako materiál ZnO, který se stal terčem vědců díky jeho unikátním vlastnostem využitelným ve fotonice, optice a elektronice. Vzhledem k tomu, že ZnO má široký zakázaný pás (3,37 eV) a je to polovodič, hodí se pro optoelektronické aplikace v oblasti krátkých vlnových délek (UV oblast). ZnO je transparentní pro viditelné světlo a jeho vodivost může být zvýšena dopováním. V průmyslu se dá využít k povrchové filtraci zvukových vln, jako fotonický krystal, fotodetektor, v diodách, fotodiodách nebo v solárních článcích. Kromě toho je také antibakteriální. V roce 1991 byly objeveny uhlíkové nanotyčinky Jijimou, což způsobilo vlnu aktivního výzkumu nanotyčinek polovodičů jako je Si, Ge, GaAs a ZnO. Právě u ZnO byly objeveny zcela nové nanostruktury jako nanotyčinky, nanošroubovice, nanopásky a další, které se objevují pouze za nestandardních podmínek (Wang, 2004).



OBRÁZEK 2: TYPICKÝ MORFOLOGICKÝ RŮST ZNO NANOSTRUKTUR A JEHO FAZET



Nanostruktura ZnO může vyrůst buď v roztoku, nebo v plynné fázi. Metoda s plynnou fází je ale nákladná a technicky komplikovaná a využívá se možnost s roztokem, který je jednoduše proveden ve vodě. Hydrotermální proces růstu ZnO nanostruktur se stal celkem populární díky jeho jednoduchosti a nízkým teplotám. Není potřeba vyšší teploty, než je vařící se voda (Baruah & Dutta, 2008).

ZnO je hexagonální krystal označován jako ‚wurtzit‘. Je struktura se skládá z c-osy (0,52065 nm) a z a-osy (0,3296 nm). Další důležitá charakteristika ZnO je jeho polární povrch. Nejčastější polární povrch je 0001, který je možných vidět při pohledu z vrchu. Abychom získali stabilní strukturu a morfologii nanotyčinek, je důležité, aby rostly na ploše 0001, která je plochá a není třeba na ní tyčinky předělávat. 0001 má vysokou energii, takže je i větší pravděpodobnost, že na ní nanotyčinky narostou. Další vedlejší fazety jsou 0110<sup>-</sup> a 2110<sup>-</sup>, které jsou ale nepolární a mají i menší energii (Baruah & Dutta, 2008).

### 2.1.4 OXID ZINEČNATÝ (ZNO)

ZnO je polovodič, který krystaluje do struktury wurtzitu a zároveň má unikátní vlastnosti. Často je přirovnáván ke GaN, což je další polovodič s širokým zakázaným pásem a jejich struktura se mění pouze o 1,8%. Obě tyto sloučeniny jsou zkoumány pro jejich užití v poli optoelektronických zařízení (Grym, Yatskiv, Vaniš, Černohorský, & Lorinčík, 2015).

ZnO je také velmi rozšířená látka, protože je levná a zamezuje vznik bakterií a plísní. Dokáže odstínit ultrafialové záření v oblasti mezi 280 až 400 nanometry. Zabraňuje tak, aby UV světlo proniklo pokožkou a v jádrech buněk tak způsobovalo genetické mutace. Přesto jsou ale obavy jak ze ZnO, tak z jiných nanočástic (nanostříbro), protože je pro ně snadné proniknout přes pokožku až k membránám buněk a začít je negativně ovlivňovat, usazují se v plicích a ještě neexistuje způsob, jak je odtamtud dostat. Přesto, že to dokáží i o něco větší částice než na úrovni nano, nemáme jich v organismu takové množství, jako ho máme z nasbíraných a nashromážděných nanočástic. U ZnO zatím byla dokázána škodlivost jen u vodních organismů (Pazdera, 2014).

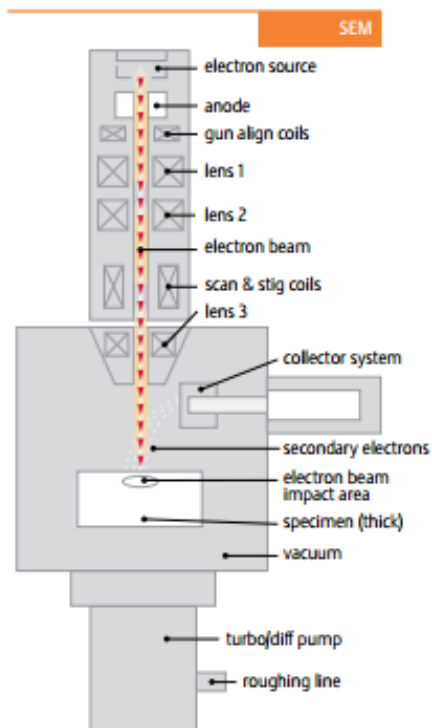
## 2.2 ELEKTRONOVÁ MIKROSKOPIE

Po dlouhou dobu se zvětšuje zájem lidstva o poznání menších a menších detailů světa, které jsou našemu oku ukryty. V minulosti se hodně vyskytovaly otázky, z čeho se vlastně skládá svět kolem nás a co vlastně lidé nevnímají, nevidí, neslyší, ale neodlučitelně to patří k životu na zemi. Biologové se zajímali o buňky, bakterie a viry a o to, z čeho jsou tyto malé objekty složeny. To všechno vedlo ke vzniku mikroskopu. Není jisté, kdo ho vlastně vyvinul, ale do světa vědy přinesl nepochybně velký zdroj informací. První mikroskop byl použit v sedmáctém století Galileanem nebo Leeuwenhoekova astrální kapka sloužící jako mikroskop. Lidské oko je schopné rozeznat objekt v rozměrech 0,2 milimetru, což pro zkoumání mikrosvěta není dostačující.

Mikroskopy se obecně dají rozdělit na tři základní typy, nejznámější jsou optické mikroskopy, které užívají viditelné světlo a transparentní čočky, aby bylo možné vidět objekty zhruba o velikosti jednoho mikrometru – například červená krvinka. V naší práci jsme ale pracovali s druhým typem – elektronovým mikroskopem. V něm se používá paprsek nabitých částic místo světla a místo optických čoček máme elektromagnetické, případně elektrostatické, čočky. Pomocí něj je možno zaměřit až samotné atomy.

Moderní světelné mikroskopy mohou mít maximální zvětšení přibližně 1000x a rozlišují maximálně objekty do 200 nanometrů. Lepšího rozlišení už je dál potíž dosáhnout, protože tento typ mikroskopu už je pak omezen vlnovou délkou světla, které je pro osvětlení použito. Použití světla s kratší vlnovou délkou – ultrafialové – poskytlo pouze malé zlepšení, stejně jako vylepšování čoček, což zlepšilo rozlišení na 100 nanometrů. V roce 1920 ale bylo objeveno, že urychlené elektrony se chovají ve vakuu velmi podobně jako světlo, cestují po přímých trajektoriích a s vlnovou délkou, která je až 100 000x kratší než u viditelného světla. Navíc elektrické pole může ohýbat cesty elektronů podobně, jako to dokázala čočka u optických mikroskopů. Ernst Ruska v roce 1931 na univerzitě v Berlíně vytvořil úplně první transmisní elektronový mikroskop (TEM), za což byl odměněn Nobelovou cenou za fyziku v roce 1986. Úplně první elektronový mikroskop používal dvě magnetická pole a o pár let později k němu byla přidána i třetí čočka, která napomohla rozlišení až na 100 nanometrů.

Skenovací elektronový mikroskop (SEM) je založen na principu elektronového paprsku, který vytváří obraz. První hrubý popis se objevil až v roce 1935. Jeho autorem byl německý fyzik Max Knoll. Až o sedm let později tři Američané popsali SEM, který byl schopný zaostřit až na 50 nanometrů. Moderní SEM se posunuly dál a jsou schopny dosáhnout rozlišení až pod jeden nanometr (FEI, 2012).



OBRÁZEK 3: SCHÉMA SEM

### 2.2.1 LYRA

Lyra je skenovací elektronový mikroskop (SEM), který obsahuje Shottkyho katodu v kombinaci s galliovým iontovým paprskem (FIB) a někdy i s plynovým injekčním systémem (GIS). Vytvořila ho firma Tescan. Elektronové mikroskopy musí být umístěny na vyváženém podloží, aby nedocházelo k otřesům při měření malých rozměrů, které by se promítly do snímku (Tescan, 2012).

TABULKA 1: TECHNICKÉ SPECIFIKACE

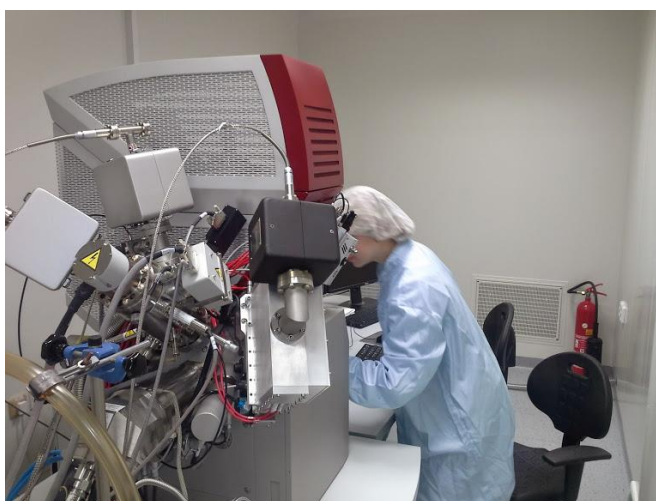
Zvětšení	Pro napětí 30kV: 1kx – 1 000 000x
Maximální možné pole viditelnosti	17 – 30 mm
Proud	2 pA až 200 pA
Rychlost skenování	Od 20 ns do 10 ms na pixel



**OBRÁZEK 4: LYRA**

### 3 METODICKÁ ČÁST

Všechny vzorky byly měřeny na SE mikroskopu Lyra od firmy Tescan.



**OBRÁZEK 5: MĚŘENÍ NA SEM**

#### 3.1 SPIN – COATING

Nanášení nanovrstev pomocí metody spin – coatingu metody bylo provedeno v Ústavu fotoniky a elektroniky v Praze Kobyliších dne 17.9. 2014.

## Chemikálie

Ethanol, 99,8% stabilizovaný (p. a., Sigma-Aldrich, Germany), octan zinečnatý, 98% dihydrát (p. a., Sigma-Aldrich, Germany),

## Aparatura



OBRÁZEK 6: SPIN-COATER (UFE) (ANNONY)

## Postup práce

Pro metodu spin – coatingu bylo ve 20 mililitrech ethanolu rozmícháno 0,1317 gramů octanu zinečnatého. Roztok byl po 30 minut za teploty 50°C neustále míchán na pískové lázni za přítomnosti chladiče. Substráty Si (vodivostního typu N) o velikosti 17 x 17 milimetrů byly před nanášením nanovrstev očištěny následujícím postupem.

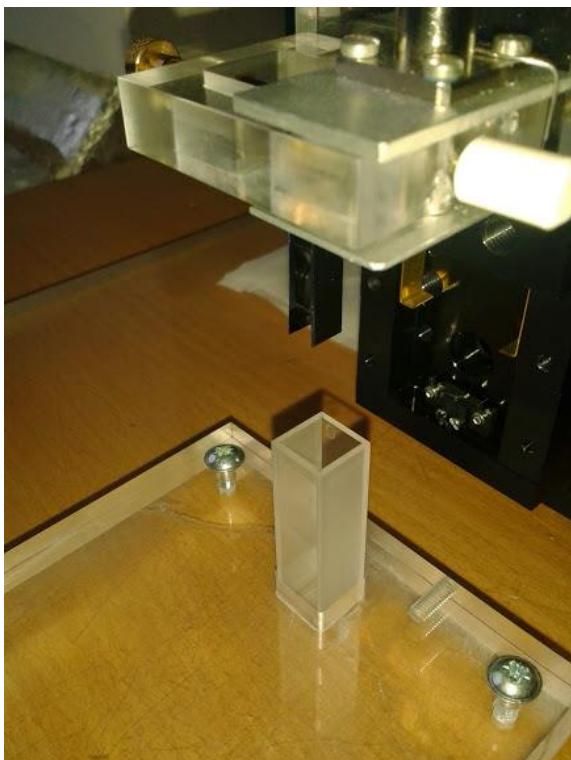
Byly čištěny RCA procesem. Nejprve v roztoku  $H_2SO_4$  a  $H_2O_2$  v poměru 1:1 po dobu dvou minut, následně byly opláchnuty deionizovanou vodou. Druhý krok očištění probíhal v roztoku deionizované vody,  $NH_4OH$  a  $H_2O_2$  v poměru 5:1:1 při teplotě 70°C, následně byly substráty vloženy na dvě minuty do ultrazvuku. V dalším kroku byl vytvořen roztok kyseliny fluorovodíkové a deionizované vody v poměru 1:20 po dobu 45 až 60 sekund. V posledním čistícím kroku byl připraven roztok deionizované vody s  $H_2O_2$  a s kyselinou HCl v poměru 6:1:1 a substráty se do něj vložily na 2 minuty při teplotě 70°C.

Substráty se před vložením do odstředivky osušily argonem a přichytily přísavkou k odstředivce. Byly na ně nanášeny dvě kapky připraveného roztoku ethanolu s octanem zinečnatým a nechaly se 25 vteřin v odstředivce otáčet. Odstředivka prováděla 2 500 otáček za minutu. Následně se nechaly pět minut sušit při teplotě 130 °C. Dvě kapky se opakovaně nanášely celkem patnáctkrát. Tím vznikla tenká vrstva .

### 3.2 DIP – COATING

**Chemikálie:** Methanol (p.a., Lach:Ner, Index-No: 603-001-00-X), roztok oxidu zinečnatého (40 wt. % v ethanolu, Sigma-Aldrich, Lot.: MKBP7283V)

**Aparatura:** Přístroj Keithley, naprogramový držák, kyveta



OBRÁZEK 7: APARATURA PRO DIP-COATING 1



OBRÁZEK 8: APARATURA PRO DIP-COATING 2

## Postup práce

Křemíkové pásky o velikosti 6x45 milimetrů se nechaly vařit v methanolu pět minut, následně se osušily argonem, čímž vznikla jedna vrstva depozicí bez napětí. Pásky se vložily do držáčků, které se programovatelným posunem vložily/ponořily do roztoku. Do křemenné kyvety se vložilo přibližně 2,5 mililitrů roztoku ZnO v ethanolu (rozdíl podle požadované velikosti nanočástic). Požadovaná koncentrace byla 12,3% ZnO (připraveno přidáním 0,863 mililitrů 40% ZnO do 3 mililitrů 96% ethanolu). Následně se spustil programu na přístroji Keithley a došlo k ponoření na jednu minutu s napětím 0 V, 5 sekund se nechal oschnout a následně došlo k vytažení. Substráty se žíhají v muflové peci zahřáté na 200°C po dobu 60 minut.

### 3.3 HYDROTERMÁLNÍ METODA

**Chemikálie:** Hexamethylentetramin (99+%, Sigma-Aldrich, Lot.: S33653-176), Zinknitrat hexahydrát (98%, Sigma-Aldrich, Lot.: S27821-186), Methanol (p.a., Lach: Ner, Index-No: 603-001-00-X), roztok oxidu zinečnatého (40 wt. % v ethanolu, Sigma-Aldrich, Lot.: MKBP7283V)

**Aparatura:** Erlenmeyerova baňka, kádinky, váhy, lžička, teflonová páska, teflonový proužek, pec



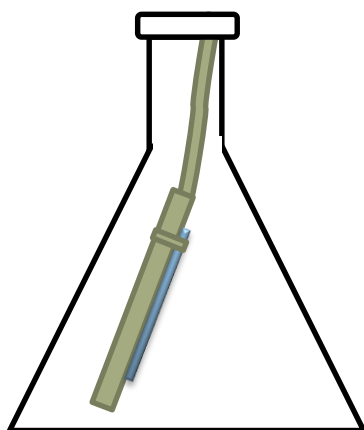
OBRÁZEK 9: ERLLENMEYROVA BAŇKA SE SUBSTRÁTEM



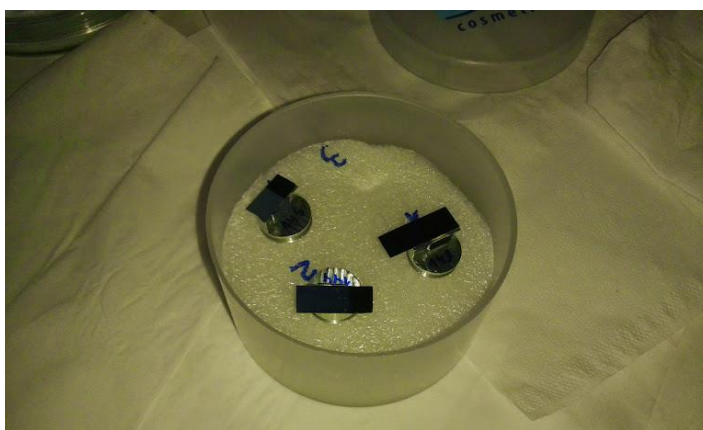
OBRÁZEK 10: ERLLENMEYROVA BAŇKA SE SUBSTRÁTEM V MUFLOVÉ PECI

### Postup práce

Do jedné kádinky vložíme 0,143 gramů  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ . Následně se přidá 7,5 mililitrů deionizované vody. Do druhé kádinky dáme 0,105 gramů  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$ , přilije se 7,5 mililitrů deionizované vody. Po důkladném rozpuštění se slíjí oba roztoky do jedné Erlenmeyerovy baňky, která se následně uzavře. Baňka se vloží do muflové pece, která se uzavře a nastaví se program (1: teplota  $95^\circ\text{C}$  a 30 minut, 2: teplota  $95^\circ\text{C}$  a 180 minut). Zárodečný substrát se položí na teflonový proužek přibližně 1 mm od spodního okraje. Přelepí se kusem teflonové pásky, kterou se připevní substrát na proužek. Substrát se ponoří do baňky našikmo směrem dolů. Uzavře se a vloží do vytemperované pece, kde se spustí nový průběh programu. Po skončení procesu se proužek se substrátem vyjme, opláchne deionizovanou vodou a odmotá páska. Následně se substrát znovu opláchne a osuší argonem. Substrát se odštipne ve správné velikosti a přilepí na držáček do elektronového mikroskopu.



OBRÁZEK 11: SCHÉMA ERLLENMEYEROVY BANKY SE SUBSTRÁTEM



OBRÁZEK 12: DRŽÁČEK SE VZORKY

#### 3.3.1 ZNO (NR) PODLE ČASU

**Koncentrace roztoků:** 0,19 gramů  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  v rozpuštěné v 10 mililitrech deionizované vody spojené s 0,14 gramy  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$  v 10 mililitrech deionizované vody



- Standardní doba pěstování: 180 minut

TABULKA 2: SEZNAM VZORKŮ PODLE DOBY PĚSTOVÁNÍ

Čas (h)	0,5	1	2	3	5	7
Vzorek	Si-ZnO_135	Si-ZnO_146	Si-ZnO_145	Si_ZnO_142	GaN-ZnO_142	Si_ZnO_141
Tloušťka (nm±100)	-	300	900	1200	1324	1622

### 3.3.2 ZNO (NR) PODLE KONCENTRACE

**Chemikálie:**  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  (M: 297,5 g/mol),  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$  (M: 140 g/mol), vytvořen 0,1 molární roztok (1 mol/l) z 29,8 g/l  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  a 14 g/l  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$

TABULKA 3: SEZNAM VZORKŮ PODLE KONCENTRACÍ

	Koncentrace	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$
Si-ZnO_161	25 mM	0,075 gramů	0,035 g
Si-ZnO_160	50 mM	0,149 gramů	0,070 g
Si-ZnO_159	100 mM	0,298 gramů	0,140 g
Si-ZnO_162/164	200 mM	0,596 gramů	0,280 g
Si-ZnO_163	300 mM	0,894 gramů	0,420 g

### 3.3.3 ZNO (NR) PODLE TEPLoty

**Koncentrace roztoků:** 0,19 gramů  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  rozpuštěné v 10 mililitrech deionizované vody spojené s 0,14 gramy  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$  v 10 mililitrech deionizované vody

- Standardní vzorky pěstování: teplota 95°C během 180 minut

TABULKA 4: SEZNAM VZORKŮ PODLE TEPLoty

Teplota (C°)	50°C	60°C	70°C	80°C	95°C
Vzorek	Si-ZnO_143	Si-ZnO_148	Si-ZnO_144	Si-ZnO_147	Si-ZnO_116
Tloušťka (nm ±100)	-	200	550	800	1551

### 3.3.4 SUBSTRÁTY GAN (NR)

Koncentrace roztoků: 0,149 gramů  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  rozpuštěné v 10 mililitrech deionizované vody, přidáno 0,07 gramů  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$  rozpuštěných v 10 mililitrech deionizované vody. Roztok byl 0,05M. Vzorky přidány do muflové pece za teploty 95°C na 180 minut. Předtím byly povařeny v methanolu. Po růstu nanotyčinek opláchnuty deionizovanou vodou.

TABULKA 5: PŘEHLED VZORKŮ S GAN

Vzorek	GaN-ZnO(NR)_180	GaN_ZnO(NR)_181
Substrát	Křemík/GaN	Safír/GaN

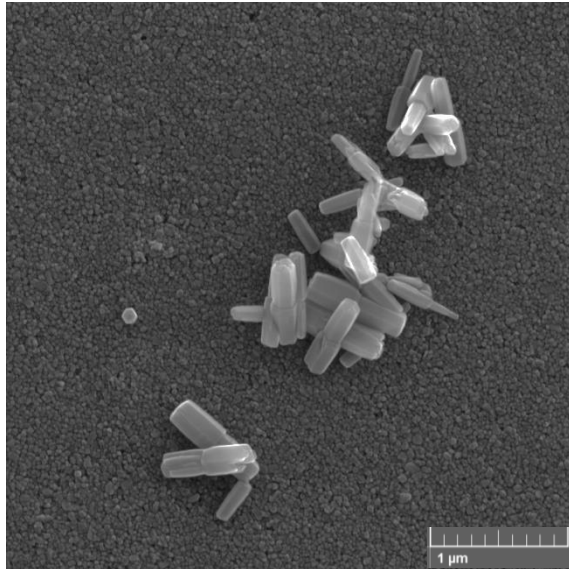
## 4 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

### 4.1 SUBSTRÁTY OVLIVNĚNÉ DÉLKOU ČASU HYDROTHERMÁLNÍHO RŮSTU

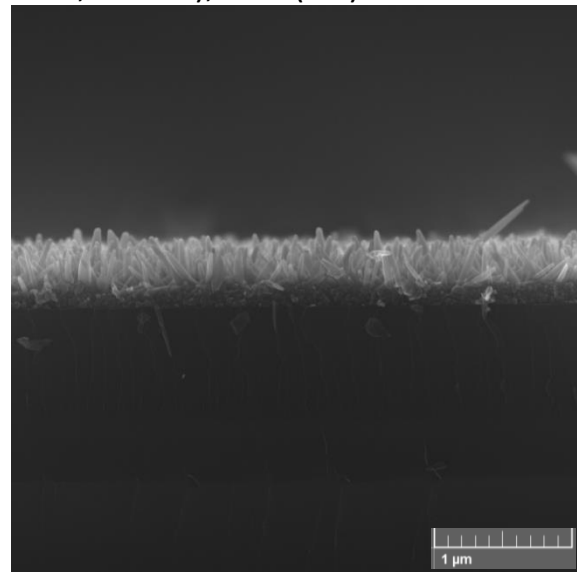
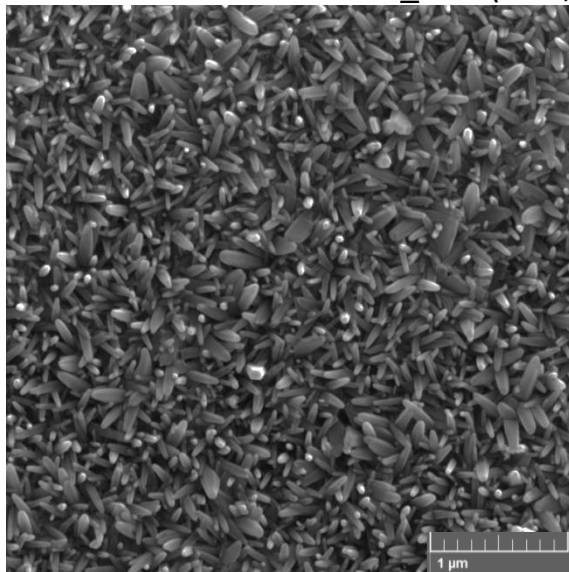
Povrch, zvětšení 50x

Štěp, zvětšení 50kx

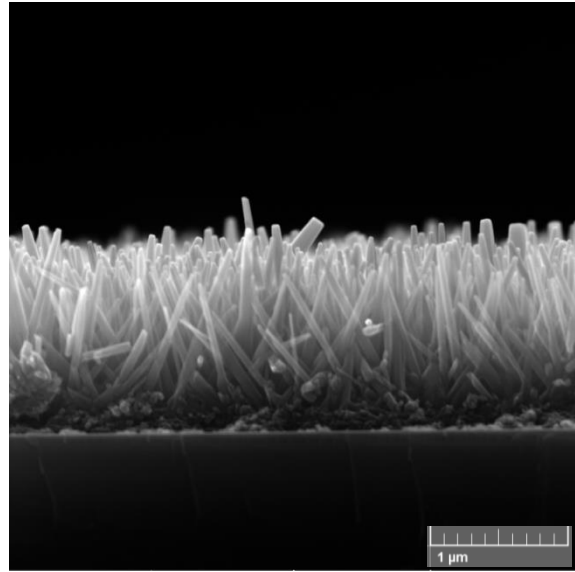
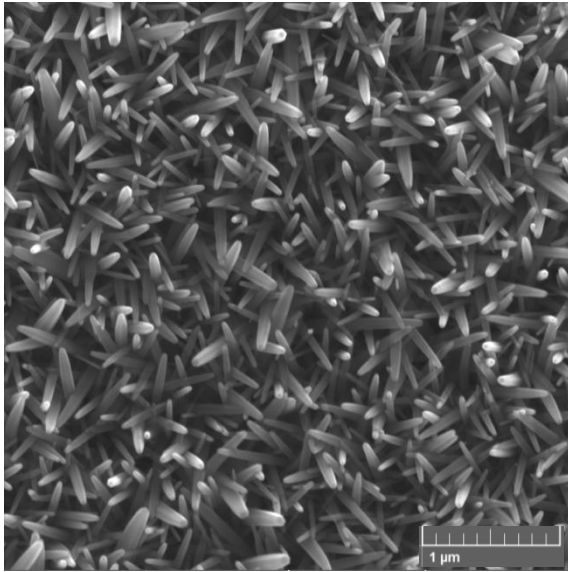
**0,5h:** 135 – Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/ZnO (12%, 200°C, 64mM), ZnO (NR)



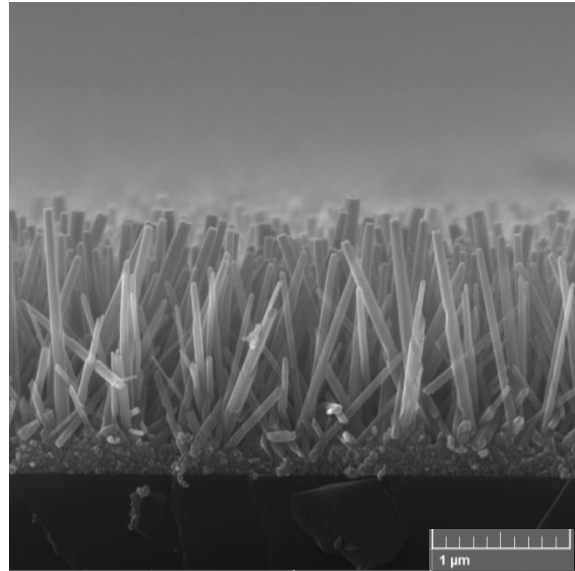
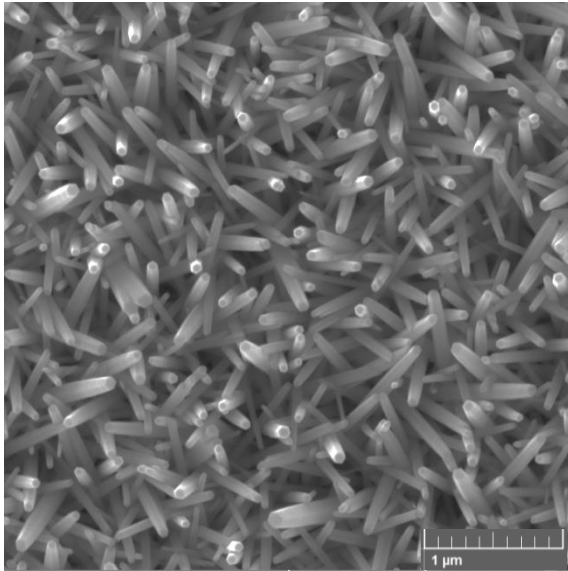
**1h:** 146 – Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/ZnO (12%, 200°C, 64mM), ZnO (NR)



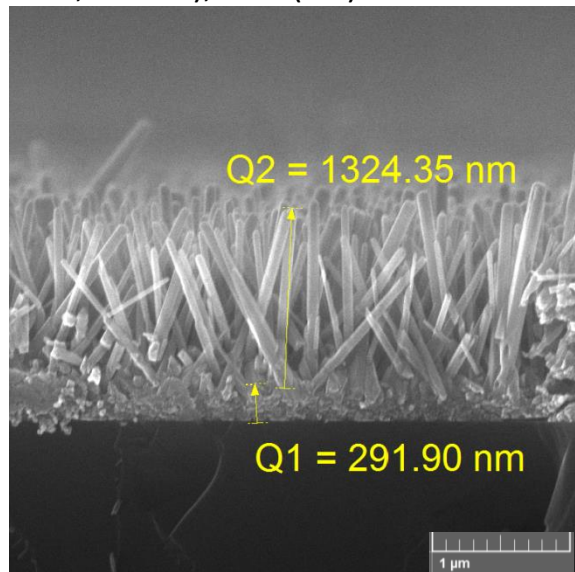
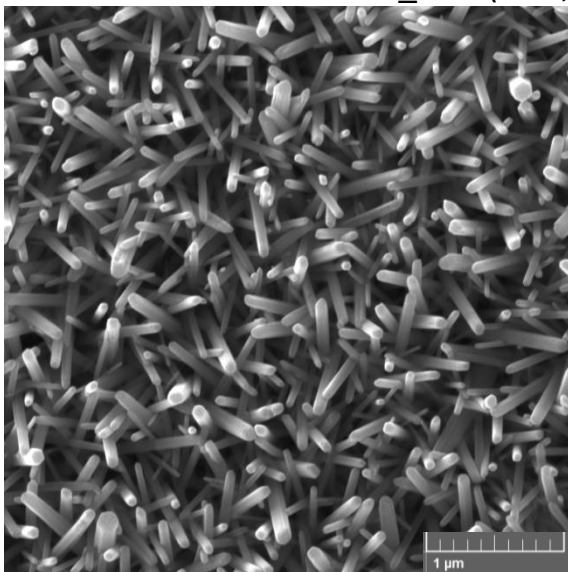
**2h:** 145 – Si\_ZnO (12%, 200°C, 64mM), ZnO (NR)



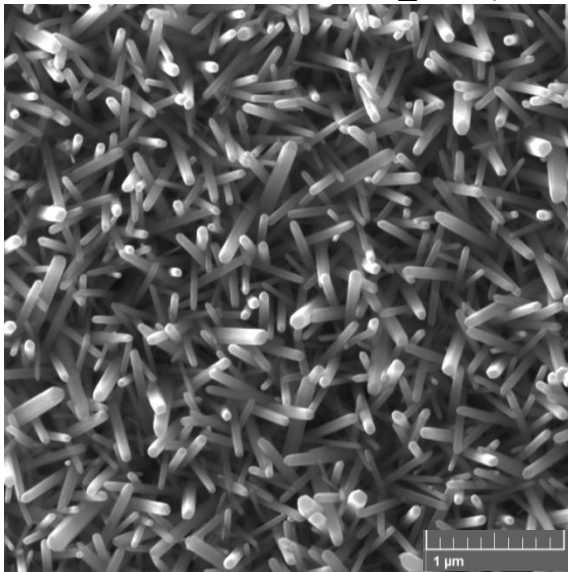
**3h:** 116 – Si\_ZnO (12%, 200°C, 64mM), ZnO (NR)



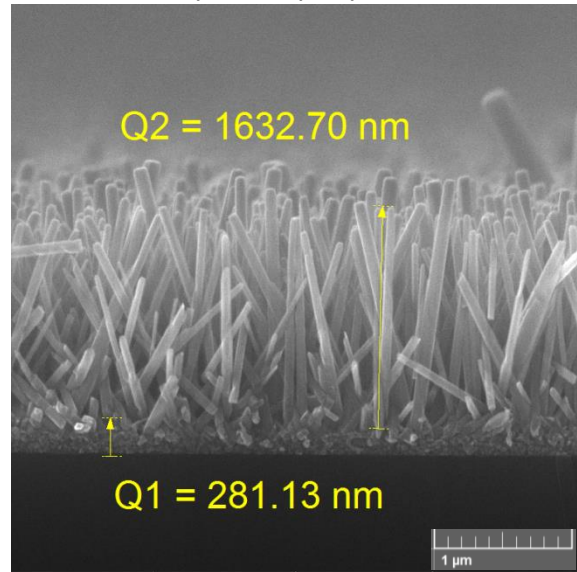
**5h:** 142 – Si\_ZnO (12%, 200°C, 64mM), ZnO (NR)



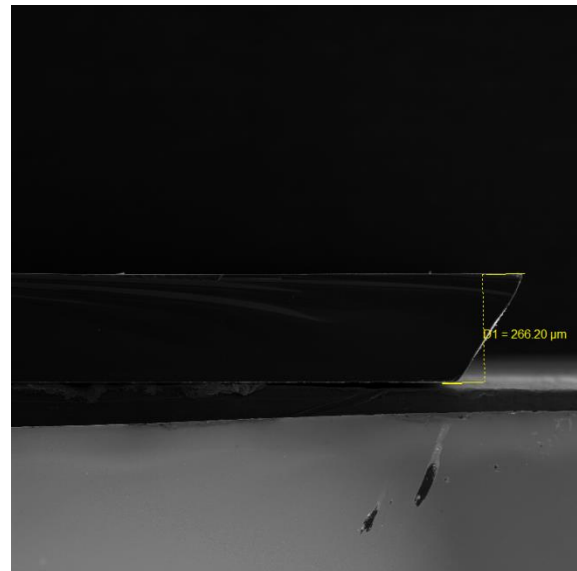
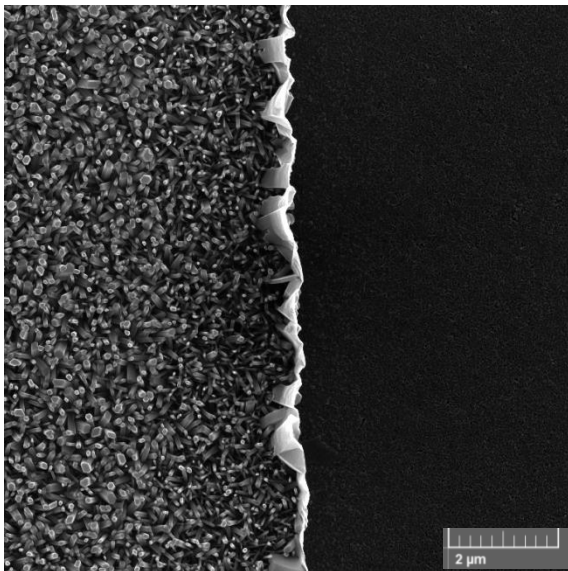
**7h:** 141 – Si\_ZnO (12%, 200°C, 64mM), ZnO (NR)



Rozhraní (2h)



Štěp (1h)



Velikost nanotyčinek se liší z hlediska přibývajícího času. Přibližně po třetí hodině růstu nanotyčinek už nejsou rozdíly nijak velké, aby to zásadně ovlivňovalo vlastnosti nanomateriálů. Teplota se u žádného ze substrátů neměnila, zůstala na 95°C.

Počátek růstu je ovlivněný postupným ohřevem, kdy až po 30 minutách dochází k první nukleaci. V další fázi nastává až růst doprovázený vyčerpáváním roztoku o růstové jednotky, což je důvod, proč se růst tyčinek postupně zpomaluje. V poslední fázi už je roztok vyčerpán a s přibývajícím časem nedochází k žádné viditelné změně.

V okolí rozhraní, kde byla nukleační vrstvy, jsou podmínky pro růst nanotyčinek jiné. Je to způsobeno teflonovou páskou, která jistila vzorek při přípravě. Proudění roztoku kolem dané oblasti je rozdílné. Na zbylém povrchu jsou nanotyčinky narostlé homogenně.

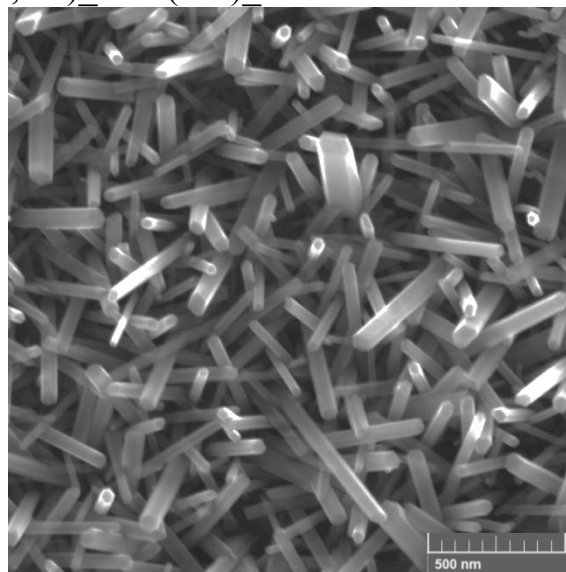
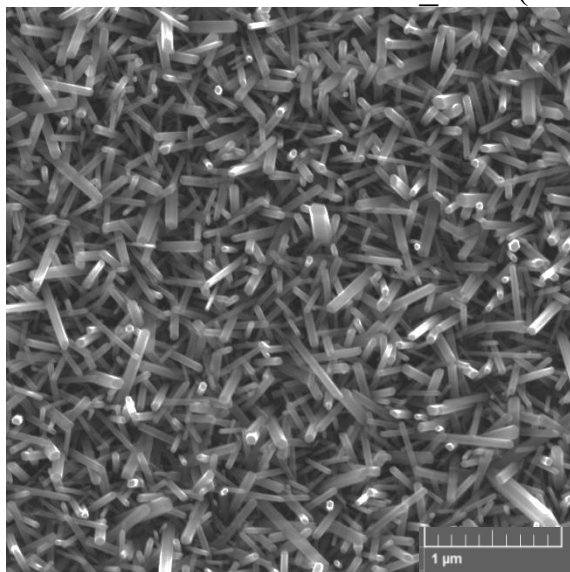
V 0,5 hodině jsou na povrchu narostlé netypické tyčinky, o povrchu vzorku vyplývá pozadí za nanotyčinkami, nikoli samotné nanotyčinky, co jsou vidět.

#### 4.2 SUBSTRÁTY OVLIVNĚNÉ KONCENTRACÍ ROZTOKU

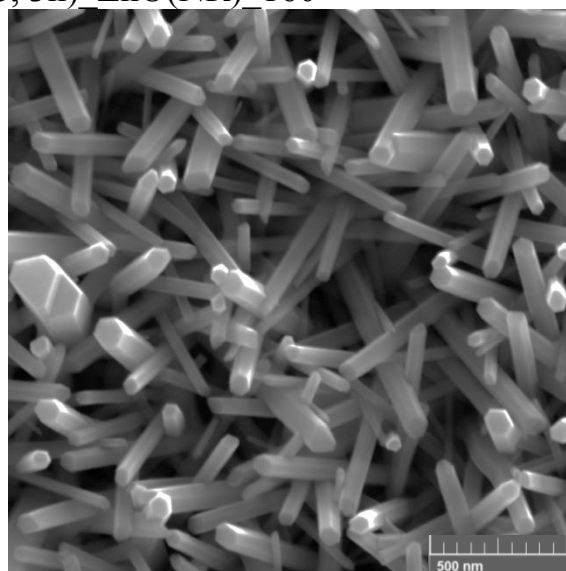
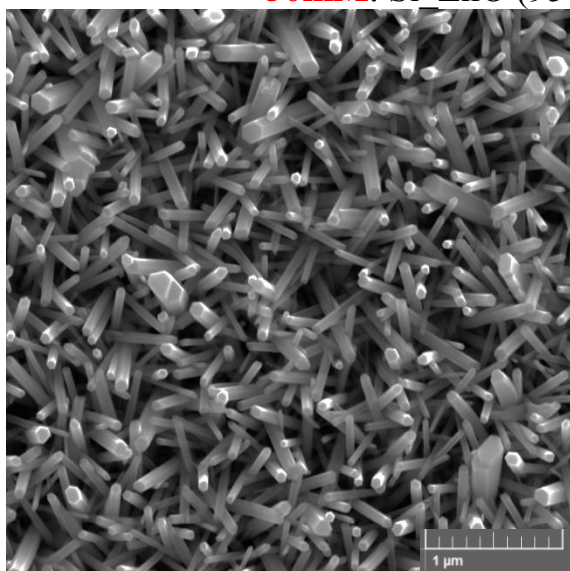
Povrch, zvětšení 50kx

Povrch, zvětšení 100kx

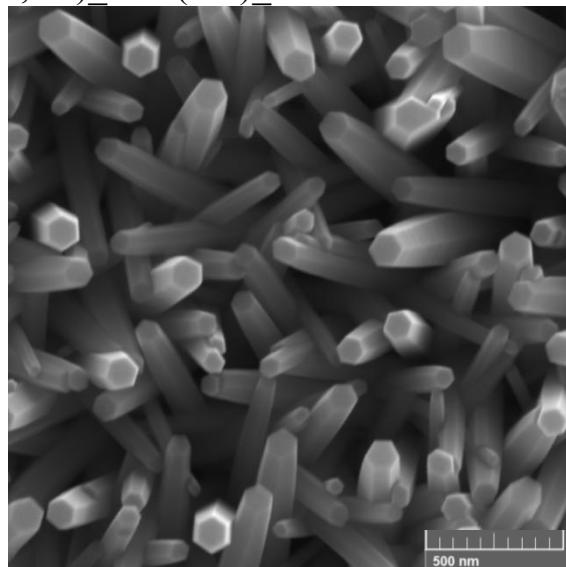
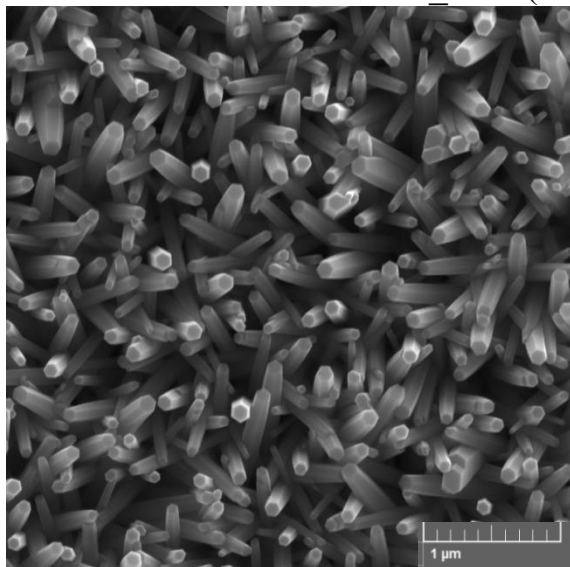
**25mM:** Si ZnO (95°C, 3h) ZnO(NR) 161



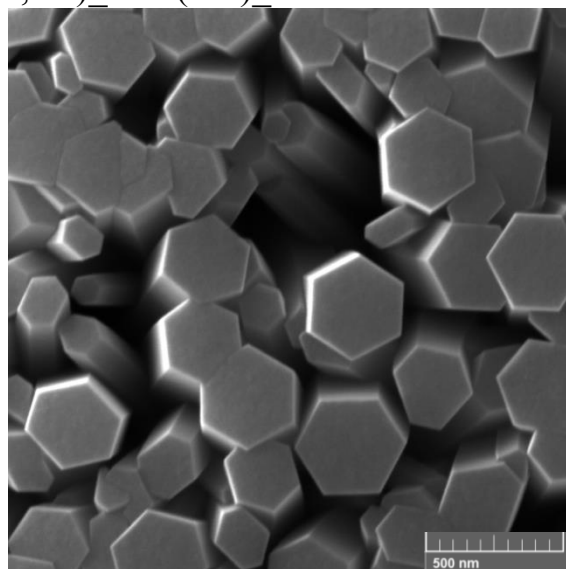
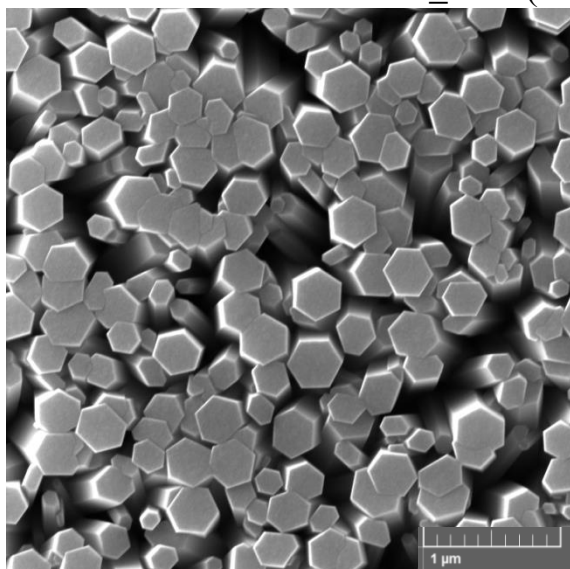
**50mM:** Si ZnO (95°C, 3h) ZnO(NR) 160



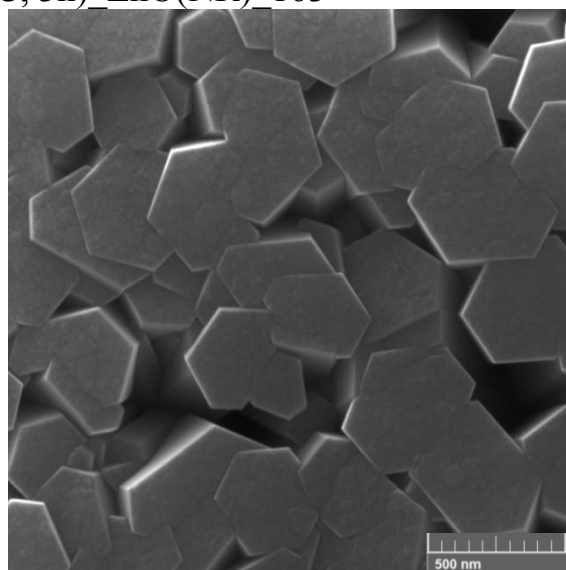
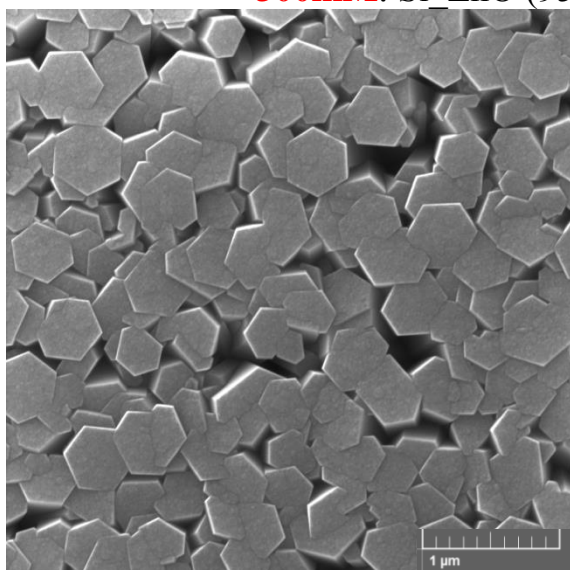
**100mM:** Si\_ZnO (95°C, 3h) ZnO(NR)\_159



**200mM:** Si\_ZnO (95°C, 3h) ZnO(NR)\_162



**300mM:** Si\_ZnO (95°C, 3h) ZnO(NR)\_163



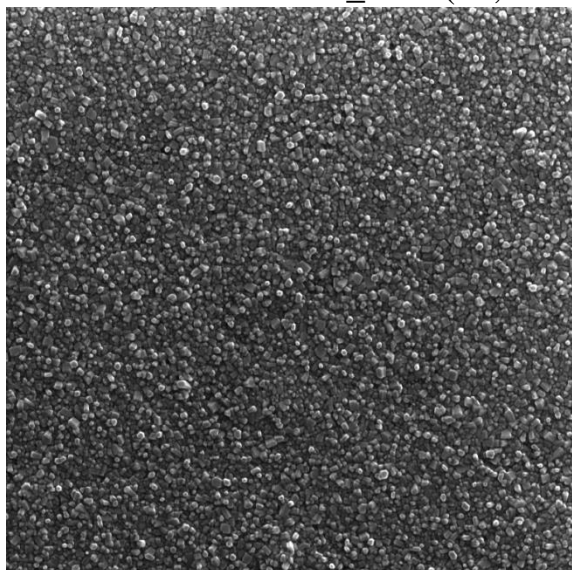
S rostoucí koncentrací roztoku se zvětšuje i průměr nanotyčinek, což je dáno snížením anizotropie rychlosti růstu na jednotlivých krystalografických plochách ZnO (rozdíl mezi plochami paralelními a kolnými k povrchu substrátu). Při vyšších koncentracích je výrazněji zaplněn objem mezi nanotyčinkami a ty dohromady tvoří téměř kompaktní vrstvu.

#### 4.3 SUBSTRÁTY OVLIVNĚNÉ ZMĚNOU TEPLoty

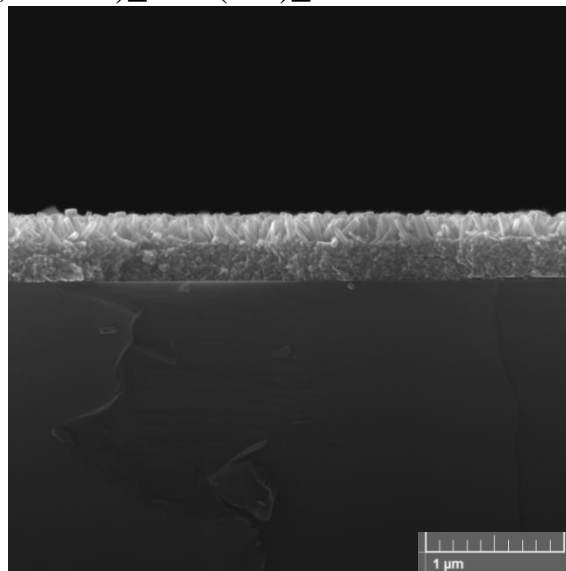
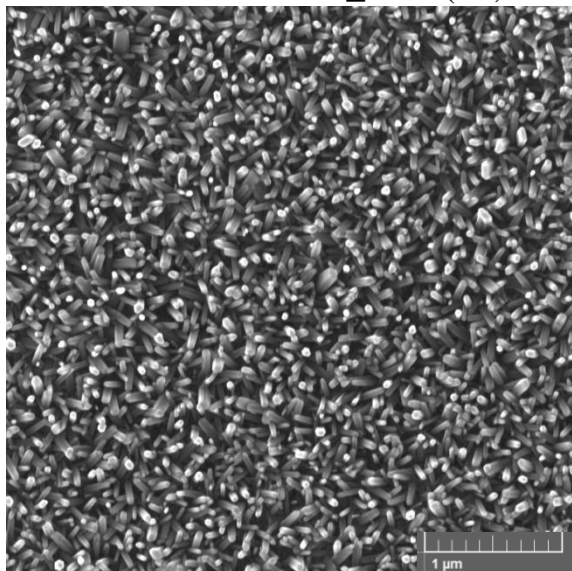
Povrch, zvětšení 50kx

Štěp, zvětšení 50kx

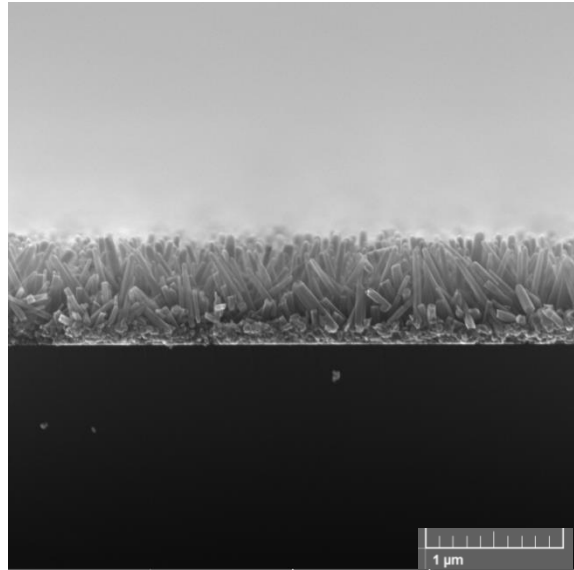
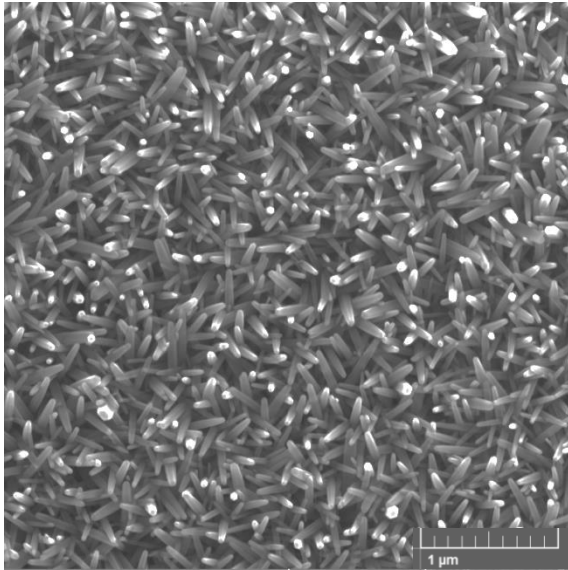
**50°C:** Si\_ZnO (1h, 200C, 64mM)\_ZnO(NR)\_143



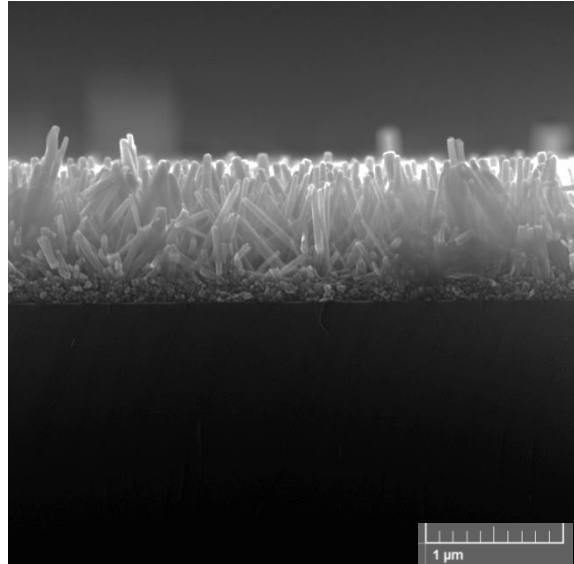
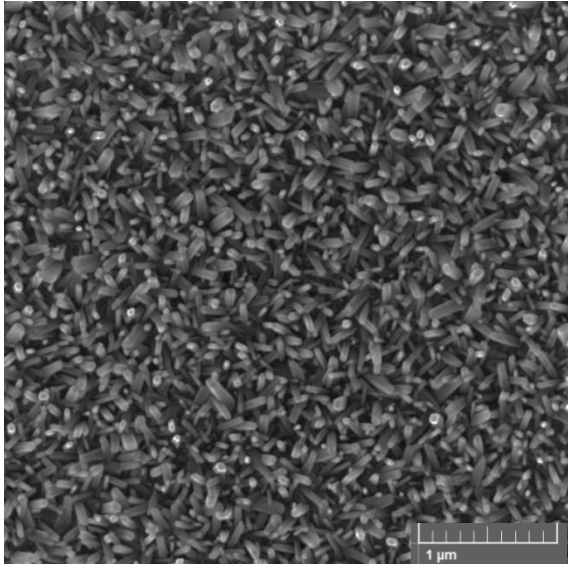
**60°C:** Si\_ZnO (1h, 200C, 64mM)\_ZnO(NR)\_148



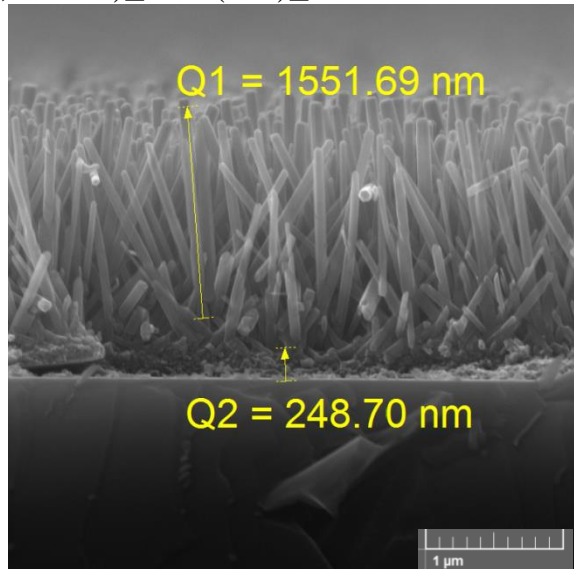
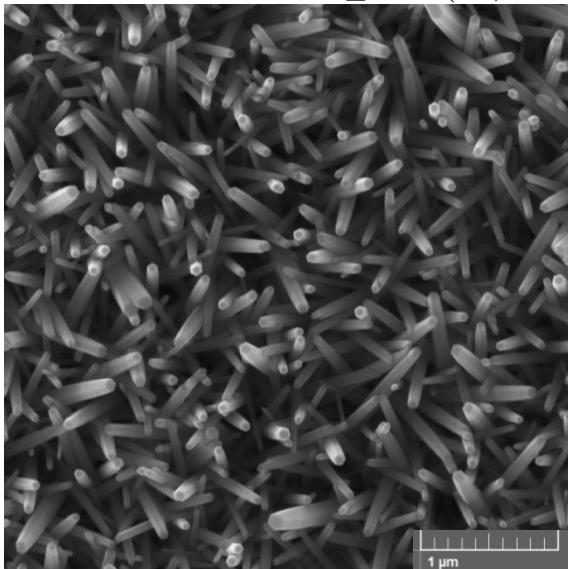
**70°C:** Si\_ZnO (1h, 200C, 64mM)\_ZnO(NR)\_144



**80°C:** Si\_ZnO (1h, 200C, 64 mM)\_ZnO(NR)\_147



**95°C:** Si\_ZnO (1h, 200C, 64mm)\_ZnO(NR)\_116



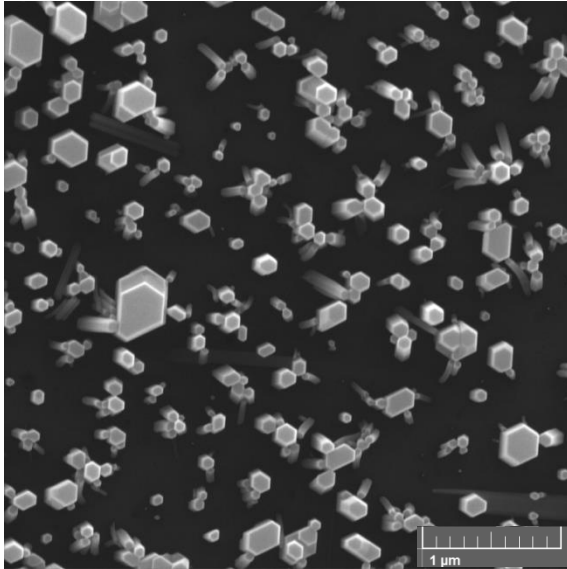


Nukleaci a růst nanotyčinek je možné vidět už od teploty 50°C, kdy začíná probíhat chemická reakce, která vede ke vzniku molekul ZnO. Při naší koncentraci 64 mM nedochází k dalším výrazným změnám v průměrech nanotyčinek při různých teplotách. Vyšší teplota umožňuje i vyšší rychlost chemických reakcí, což se projevuje zvýšenou rychlostí růstu.

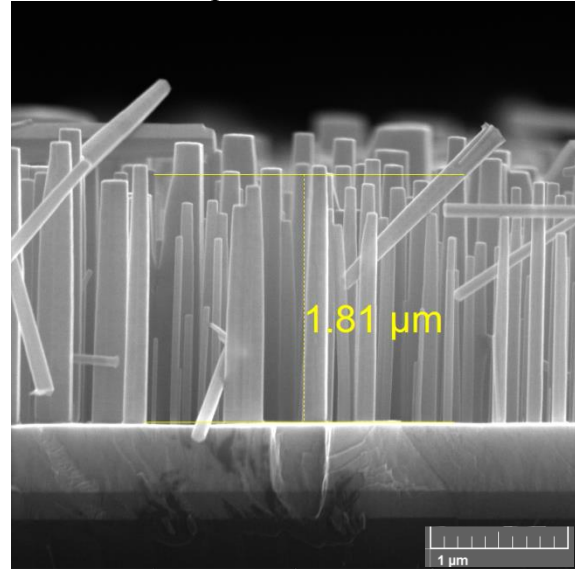
#### 4.4 EXPERIMENTY NA GAN

##### GaN – ZnO(NR)\_180

Povrch, zvětšení 50kx

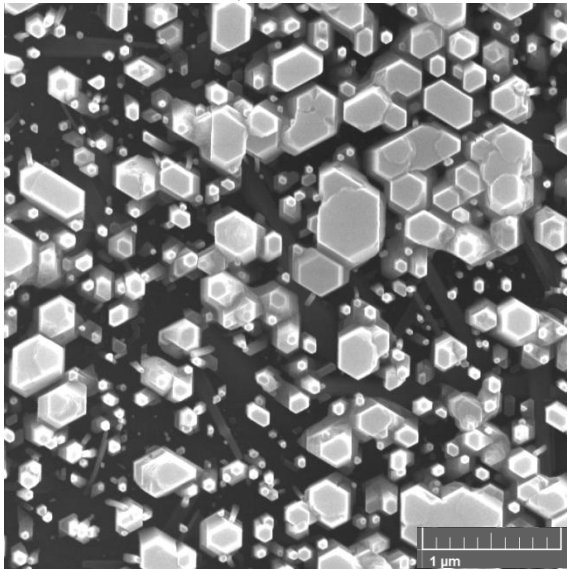


Štěp, zvětšení 50kx

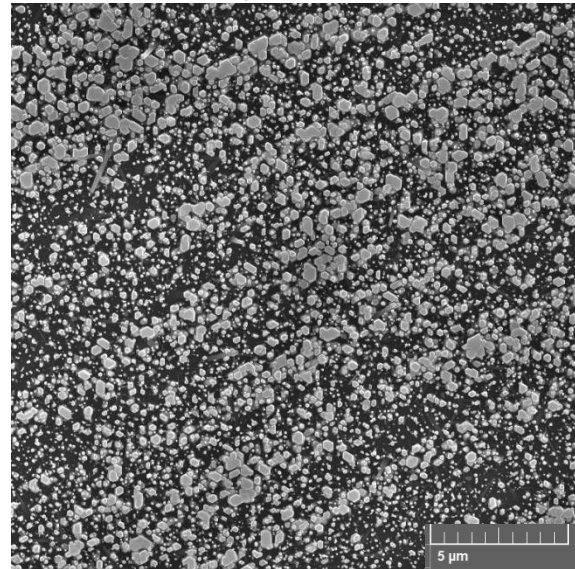


##### GaN-ZnO(NR)\_181

Povrch, zvětšení 50kx



Povrch, zvětšení 10kx



ZnO má stejnou krystalografickou strukturu jako GaN, wurzit. Jejich mřížkové konstanty se liší pouze o 1,8%, což umožňuje epitaxní růst i bez nukleační vrstvy. Nanotyčinky ZnO rostou ve většině případů téměř ideálně kolmo na GaN substrát. Kontrola jejich nukleace a růstu je možná jen modifikací povrchu substrátů litografickými metodami. Lze tak docílit růstu periodických polí identických nanotyčinek výměnou za provedení poměrně nákladných a poměrně složitých operací při jejich přípravě.

## 5 ZÁVĚR

Podařilo se nám připravit nanotyčinky ZnO metodou zvanou hydrotermální růst. Experimenty byly provedeny na substrátech GaN a na křemíku s nukleační vrstvou tvořenou nanočásticemi ZnO. Elektronovou mikroskopií jsme studovali, jaké vlivy parametrů (teplota, čas, koncentrace složek roztoku, substrát) ovlivňují nejvíce hydrotermální růst a morfologii nanotyčinek.

Pochopení vlivu těchto parametrů je zásadní pro definovaný růst polí nanotyčinek ZnO a pro jejich budoucí aplikace. Porozumění souvislostí mezi parametry růstového procesu a strukturními, elektrickými a optickými vlastnostmi nanotyčinek ZnO je prvním krokem pro jejich uplatnění v průmyslu.

## 6 CITOVANÁ LITERATURA

- Amin, G., Asif, M. H., Zainelabdin, Zaman, S., Nur, O., & Willander, M. (2011). *Journal of Nanomaterials*. Získáno 11. Duben 2015, z Hindawi: <http://www.hindawi.com/journals/jnm/2011/269692/>
- Annonny. (nedatováno). *Laboratoř nanotechnologií*.
- Anonym. (2010). *Spin-coating*. Získáno 11. Duben 2015, z Cost Effective Equipment: <http://www.utdallas.edu/~rar011300/CEEsSpinner/SpinTheory.pdf>
- Anonym. (2013). *Laboratoř nanotechnologií*. Získáno 11. Duben 2015, z UFE: <http://www.ufe.cz/cs/laborator-nanotechnologie>
- Anonym. (2014). *Dip-coating*. Získáno 11. Duben 2015, z Apexicindia: <http://www.apexicindia.com/en/technologies/dip-coating-technology>
- Baruah, S., & Dutta, J. (2008). *Hydrothermal growth*. Získáno 5. Duben 2015, z IOP Science: [iopscience.iop.org](http://iopscience.iop.org)
- FEI. (2012). *An Introduction to electron microscopy*. Získáno 4. Duben 2015, z FEI.com
- Grym, J., Yatskiv, R., Vaniš, J., Černohorský, O., & Lorinčík, J. (Duben 2015). *ZnO*. Získáno 11. Duben 2015, z Institute of Photonics and Electronics: Low-dimensional ZnO nanostructures
- Nanotechnologie*. (2007). Získáno 11. Duben 2015, z Evropská komise: [http://www.nanotechnologie.cz/storage/nanotechnology\\_bat\\_cs.pdf](http://www.nanotechnologie.cz/storage/nanotechnology_bat_cs.pdf)
- Pazdera, J. (2014). *Některé nanočástice nám škodí, ale které?* Získáno 11. Duben 2015, z OSEL: <http://www.osel.cz/tisk.php?clanek=7568>
- Tescan. (2012). *Lyra*. Získáno 04. 04 2015, z Tescan: <http://www.tescan.com/en/products/lyra-fib-fesem/lyra3-gm>
- Wang, Z. L. (11. June 2004). *Zinc Oxide nanostructures*. Získáno 27. Duben 2015, z Journal of physics: condensed matter: [http://www.nanoscience.gatech.edu/paper/2004/04\\_JP\\_1.pdf](http://www.nanoscience.gatech.edu/paper/2004/04_JP_1.pdf)