



**MATEMATICKO-FYZIKÁLNÍ
FAKULTA**
Univerzita Karlova

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

Kateřina Sixtová

**Příprava jednodimenzionálních chemických senzorů oxidu
kovu**

Katedra fyziky povrchů a plazmatu

Vedoucí bakalářské práce: Mgr. Jaroslava Nováková, Ph.D.

Studijní program: Fyzika

Studijní obor: FP

Praha 2023

Ráda bych poděkovala všem členům katedry za příjemné a přátelské prostředí. Hlavní poděkování patří Mgr. Jaroslavě Novákové, Ph.D. za vstřícné a trpělivé vedení bakalářské práce, cenné rady a čas, který mi věnovala. Děkuji také mé rodině a přátelům za podporu během studia.

Prohlašuji, že jsem tuto bakalářskou práci vypracovala samostatně a výhradně s použitím citovaných pramenů, literatury a dalších odborných zdrojů.

Beru na vědomí, že se na moji práci vztahují práva a povinnosti vyplývající ze zákona č. 121/2000 Sb., autorského zákona v platném znění, zejména skutečnost, že Univerzita Karlova má právo na uzavření licenční smlouvy o užití této práce jako školního díla podle § 60 odst. 1 autorského zákona.

V Praze dne 11.5.2023

Kateřina Sixtová

Název práce: Příprava jednodimenzionálních chemických senzorů oxidu kovu

Autor: Kateřina Sixtová

Katedra / Ústav: Katedra fyziky povrchů a plazmatu

Vedoucí bakalářské práce: Mgr. Jaroslava Nováková, Ph.D., Katedra fyziky povrchů a plazmatu

Abstrakt: Předložená práce se zabývá přípravou chemického senzoru, který jako senzorickou část využívá jednodimenzionální strukturu. Ve skenovacím elektronovém mikroskopu (SEM) byly nejprve zkoumány použité struktury: nanotyčky oxidu zinku, oxidu wolframu a oxidu zinku dopované galiem. Ověření jejich složení bylo provedeno pomocí energeticky disperzní rentgenové spektroskopie (EDX). Zkoumány byly také tři různé čipy, z nichž jeden byl vybrán pro následnou přípravu nanosenzoru. Ta byla realizována vyzvednutím nanostruktury ze substrátu pomocí nanomanipulátoru integrovaného v mikroskopu s vloženým wolframovým hrotem a jejím uložení na kontakt čipu. K připevnění nanotyčky na hrot byly využity dvě metody. První využívala elektrostatické působení mezi tyčkami a hrotem, druhá spočívala v depozici platiny na kontakt tyčky a hrotu pomocí fokusovaného iontového svazku (FIB) a soustavy plynných prekurzorů (GIS).

Klíčová slova: nanotyčky, senzory, FIB, SEM, nanomanipulátor

Title: Preparation of one-dimensional chemical sensors of metal oxide

Author: Kateřina Sixtová

Department: Department of Surface and Plasma Science

Supervisor: Mgr. Jaroslava Nováková, Ph.D., Department of Surface and Plasma Science

Abstract: In this thesis, the preparation of a chemical sensor that uses a one-dimensional structure as a sensitive part is studied. First, a scanning electron microscope (SEM) was used to examine the following structures: zinc oxide nanorods, tungsten oxide nanorods, and gallium-doped zinc oxide nanorods. To verify their composition, energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDX) was performed. Three chips were examined as well, one of which was then selected for the subsequent preparation of the nanosensor. This was achieved by lifting the structure from the substrate using a nanomanipulator integrated into the microscope with an inserted tungsten tip and placing it on a contact of the chip. To attach the nanorod to the tip, two methods were used. The first one used electrostatic attraction between the rods and the tip, while the second one was based on the deposition of platinum on the rod-tip contact using a focused ion beam (FIB) and a gas injection system (GIS).

Keywords: nanorods, sensors, FIB, SEM, nanomanipulator

Obsah

Úvod.....	1
1 Jednodimenzionální nanostruktury.....	2
1.1 Obecná charakteristika nanostruktur.....	2
1.2 Příprava jednodimenzionálních struktur.....	3
1.3 Plynové senzory.....	4
1.4 ZnO nanotyčky.....	6
1.5 ZnO nanotyčky dopované Ga.....	6
1.6 WO ₃ nanotyčky.....	6
2 Skenovací elektronový mikroskop.....	7
2.1 Konstrukce skenovacího elektronového mikroskopu.....	8
2.2 Elektronové dělo.....	8
2.3 Systém čoček.....	9
2.4 Interakce elektronů s pevnou látkou.....	10
2.5 Detekce sekundárních elektronů.....	12
2.6 Detekce zpětně odražených elektronů.....	13
2.7 Energeticky disperzní rentgenová spektroskopie.....	14
3 Fokusaný iontový svazek.....	17
3.1 Konstrukce systému fokusovaného iontového svazku.....	17
3.2 Interakce iontů s povrchem vzorku.....	19
3.3 Systém vstřikování plynu.....	20
4 Experimentální zařízení.....	22
5 Příprava vzorků.....	25
5.1 ZnO nanotyčky.....	25
5.2 WO ₃ nanotyčky.....	25
5.3 ZnO dopované Ga.....	25
6 Analýza nanotyček a čipů.....	26
6.1 ZnO nanotyčky na Si a na SiO ₂	26
6.2 ZnO nanotyčky dopované Ga.....	29
6.3 WO ₃ nanotyčky.....	31
6.4 Čipy.....	35
7 Přenos nanotyček na čip.....	38
8 Výsledky a diskuze.....	40

8.1	ZnO nanotyčky na SiO ₂	40
8.2	WO ₃ nanotyčky	42
8.3	ZnO nanotyčky dopované Ga.....	44
	Závěr	49
	Seznam použité literatury.....	50
	Seznam obrázků	53
	Seznam použitých zkratk.....	56

Úvod

Čistota ovzduší je jedním z předních témat dnešní doby. Kvůli průmyslovému růstu a používání fosilních paliv se v životním prostředí vyskytují škodlivé sloučeniny a plyny. Vlivem lidské činnosti roste také podíl stopových plynů obsažených v atmosféře jako oxid uhličitý, metan, ozon, amoniak a dalších. Jejich obsah ve vzduchu je třeba neustále sledovat, abychom předešli překročení hraničního množství, kdy jsou tyto látky škodlivé. Pro ochranu lidského zdraví a životního prostředí je tedy vývoj plynových senzorů velmi zásadní.

V dnešní době mají senzory řadu omezení. Měří s omezenou přesností, jsou dlouhodobě nestabilní a při současném výskytu několika různých plynů selhává jejich selektivita. Cílem je proto zdokonalení senzorů, aby bylo dosaženo lepší senzitivity, selektivitu, vyšší rychlosti reakce a přesnosti měření. Zároveň je třeba, aby senzory byly snadné na výrobu a cenově dostupné, malé, snadno přenosné, provozovatelné za pokojové teploty a zároveň měly malou spotřebou energie.

Princip funkce senzorů, kterými se budeme zabývat v této práci, spočívá ve změně vodivosti aktivní části senzoru při adsorpci částic některých látek. Pro zefektivnění detekce plynu se dnes využívají jako senzorické části jednodimenzionální struktury oxidů kovů. Jde o krystaly s jedním rozměrem v řádu nanometrů, které mají velký poměr velikosti povrchu k objemu. Vykazují proto odlišné chování a vlastnosti než objemové struktury. Jednodimenzionální struktury jsou dnes předmětem zkoumání řady výzkumů, a kromě využití v senzorech nacházejí aplikace v mnoha dalších oborech.

Tato práce si klade za cíl osvojení si principů práce se skenovacím elektronovým mikroskopem vybaveným iontovým svazkem a systémem vstřikování plynů a jeho využití pro přípravu jednodimenzionálního senzoru plynu. Prostřednictvím tohoto mikroskopu a metody energeticky disperzní rentgenové spektroskopie budou nejprve zkoumány některé nanostruktury. Hlavní částí pak bude vyzdvižení vybrané struktury a její přenesení na senzor pomocí nanomanipulátoru za účelem vytvoření vodivého kontaktu.

1 Jednodimenzionální nanostruktury

1.1 Obecná charakteristika nanostruktur

Objekty, které disponují alespoň jedním rozměrem v řádu nanometrů, nazýváme nanostruktury. V závislosti na počtu takových rozměrů objektu rozlišujeme několik typů nanostruktur:

- 0-dimenzionální: nanoškále vyhovují ve všech 3 rozměrech, obecně jde o nanočástice, příkladem mohou být vrstvy a povlaky z nanokrystalů, nanopěny nebo kvantové tečky,
- 1-dimenzionální: nanoškále vyhovují ve 2 rozměrech, může jít o nanotyčky, nanodráty, nanotrubičky, pilíře či kvantové dráty,
- 2-dimenzionální: nanoškále vyhovují v jediném rozměru, lze mezi ně zařadit tenké vrstvy, deskovité nanokrystalové jámy, nanostěny a rovinné molekuly.

Kombinací těchto objektů vznikají nanokompozity a nanotekutiny. (1)

Kvůli velkému poměru velikosti plochy k objemu materiálu nanostruktur ovlivňuje povrchová energie zásadním způsobem fyzikální a chemické vlastnosti těchto struktur. Mohou tak mít oproti makroskopickým strukturám odlišné vlastnosti, jako výrazně nižší bod tání, nižší teplota fázového přechodu a menší mřížkové konstanty. Kvůli nižší pravděpodobnosti výskytu defektů mohou být mnohem pevnější než monokrystalové sypké formě. V optických vlastnostech se pozoruje posunutí absorpčního píku polovodičové nanočástice ke kratším vlnám, nebo změna barvy kovové nanočástice v závislosti na její velikosti. Ke odlišnostem může docházet i v elektrické vodivosti nebo v magnetických vlastnostech, které přechází z feromagnetických na superparamagnetické. Zajímavý efekt vychází i z vnitřní termodynamiky nanostruktur, kdy jakékoliv tepelné působení navyšuje difuzi nečistot, vnitřních strukturních defektů a dislokací a vytlačuje je na blízký povrch. Můžeme říci, že se objekt sám čistí, zdokonaluje a zlepšuje své vlastnosti, jako třeba chemickou stabilitu. (2)

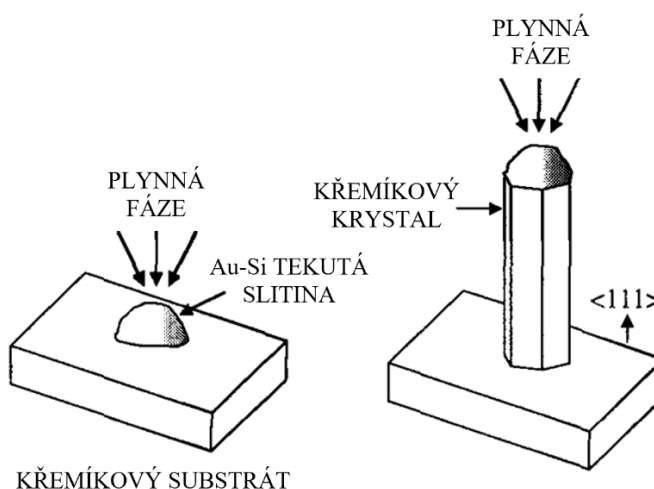
V dnešní době jsou nanostruktury předmětem řady výzkumů. Nacházejí využití v elektronice, optice, biologii, medicíně a dalších oborech a jejich potenciál zdaleka není vyčerpán.

1.2 Příprava jednodimenzionálních struktur

Jak vyplývá z výše uvedeného výčtu příkladů, existují různé typy jednodimenzionálních struktur. Jejich společným rysem je válcovitý tvar a průměr v řádu nanometrů. Lišit se mohou naopak v délce, případné dutosti a směru růstu. K jejich přípravě je možné použít množství různých technik.

Jednou z nich je metoda spontánního růstu (spontaneous growth), pomocí níž lze vyrobit nanotyč z jediného krystalu. Spočívá ve snižování Gibbsovy energie nebo chemického potenciálu, čehož se dosuje fázovým přechodem, chemickou reakcí či snížením mechanického napětí. Pro formování tvaru jednodimenzionální struktury je potřeba zajistit anizotropní růst, kdy produkt narůstá rychleji v jednom směru než ve zbylých dvou. (2)

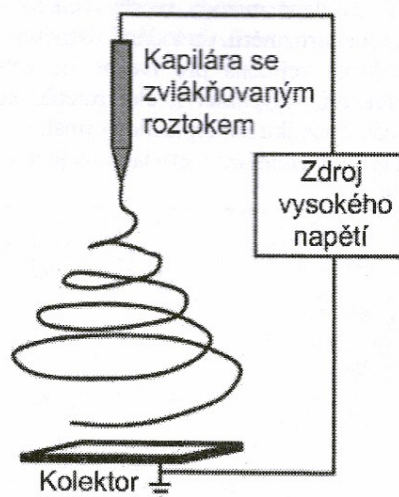
Další variantou je tzv. metoda Vapor-Liquid-Solid growth (růst pára-kapalina-pevná látka), která využívá katalyzátor v podobě kapičky kovu na podložce. Na té se snadno rozpouští plynná fáze deponovaného materiálu. Po nasycení dochází k nukleaci a postupné krystalizaci vzorku. (1) Průběh krystalizace je znázorněn na obr. 1.1.



Obr. 1.1: Příklad krystalizace jednodimenzionální struktury metodou Vapor-Liquid-Solid, převzato z (2)

Příkladem komerčně využívané technologie je zvlákňování (electrospinning). Metoda nabízí přípravu vláken ze širokého spektra materiálů v podobě netkaných nanotextilií s náhodným uspořádáním vláken. Materiál určený ke zvlákňování je připraven jako tavenina nebo roztok v nádobě zakončené tenkou elektricky vodivou kapilárou. Mezi kapilárou a sběrnou elektrodou vzniká napětí řádově 10 kV. To pomáhá částicím v roztoku překonat povrchové napětí a opustit kapiláru. Vlivem elektrostatických sil se přitom částice v jednom směru prodlouží a v rámci Taylorova

kužele dojde ke změně jejich trajektorií. Před dopadem na elektrodu dojde k odpaření rozpouštědla z proudu částic a k tunutí roztoku, na elektrodu tak dopadají již pevná nanovlákná. (1) Princip technologie zobrazuje obr. 1.2.



Obr. 1.2: Příprava nanovlákná metodou zvlákňování, převzato z (1)

1.3 Plynové senzory

Plynové senzory jsou v dnešní době běžně používanými součástkami. Kromě detekce hořlavých, výbušných či toxických plynů a znečištění ovzduší jsou zásadní také pro sledování vlhkosti okolního prostředí, v lékařství, průmyslu či zemědělství.

V současnosti se jejich vývoj zaměřuje na senzory využívající jednodimenzionální struktury z polovodičových materiálů. Z důvodu snadné přípravy, cenové dostupnosti, vysoké chemické i tepelné stability a veliké citlivosti na vybrané látky bývají častou volbou snímacích materiálů oxidy kovů (např. ZnO_x , WO_x , SnO_x , ...). (3) (4) Takové senzory pak disponují o mnoho vyšší citlivostí oproti objemovým sensorům a umožňují tak detekovat nežádoucí plyny obsažené v okolní atmosféře již ve stopovém množství. Nevýhodou je však jejich nízká selektivita a vysoká provozní teplota. Důležitým zaměřením aktuálních výzkumů je proto vývoj vysoce výkonných sensorů, které lze provozovat za pokojové teploty. (5) (6) (7)

Jako alternativní materiály se dnes používají například vodivé polymery, jejichž výhoda spočívá v nízké provozní teplotě a schopnosti detekovat řadu organických plynů. Dalším příkladem jsou uhlíkové nanotrubičky, které jsou chemicky i mechanicky stabilní a citlivé na NO a NH_3 . Mezi další zkoumané struktury se řadí grafen, chalkogeny přechodných kovů, nitrid boritý a další. Tyto materiály do budoucna

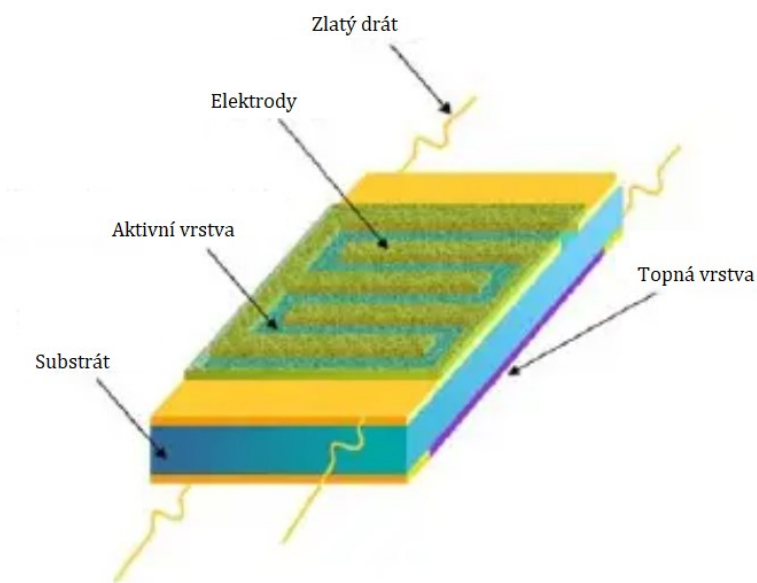
slibují široké uplatnění, důležité budou především v lékařských zařízeních jako monitorování dechu. (5)

Plynové senzory detekují plyny na základě různých fyzikálních principů, senzorů tak existuje velké množství druhů. Mezi chemické senzory lze zařadit senzory elektrochemické, hmotnostní, optické, teplotní, gravimetrické, vodivostní a další. (8) (9)

Senzory využívající oxid kovu se řadí mezi vodivostní senzory a používají se již přes padesát let. Výhodné jsou především pro svůj malý rozměr, velkou citlivost a schopnost detekovat množství různých plynů v rozsahu ppm až ppb. (10)

Funkce vodivostních senzorů spočívá ve změně vodivosti aktivní vrstvy – polovodičového oxidu v závislosti na druhu a koncentraci okolního plynu. K měření vodivosti jsou do senzoru zabudovány elektrody. Do senzoru se někdy přidává topné zařízení, které umožňuje externí regulaci teploty aktivní vrstvy, a tím zajišťuje optimální pracovní teplotu. Příklad možné stavby takového senzoru znázorňuje obr. 1.3.

K úpravě selektivnosti a citlivosti senzoru lze přispět pomocí dopantů, katalyzátorů a selektivních membrán. Za účelem zvýšení kontaktního povrchu aktivní vrstvy a zlepšení vlastností senzorů jako sensitivity, stability a selektivita a rychlosti reakce jsou také využívány různé nanostruktury oxidů kovu. (9) (11) (12)



Obr. 1.3: Příklad stavby vodivostního senzoru, převzato z (11)

1.4 ZnO nanotyčky

Sloučenina ZnO je chemicky a tepelně stabilní vlastní polovodič typu n s vazebným pásem širokým 3,4 eV a s vazebnou energií excitonu 60 meV. (13) Díky těmto vlastnostem a dobré cenové dostupnosti má využití v řadě oblastech, například při heterogenní katalýze, ve fotovoltaice, optoelektronice a v solárních článcích. V plynových senzorech se ZnO používá od počátku 60. let a přes 30 let se senzory se ZnO vyrábí komerčně. (3)

1.5 ZnO nanotyčky dopované Ga

Vlastnosti ZnO tyček, které byly již popsány výše, lze dále vylepšit dopováním materiálu hodným kovem. ZnO dopované např. Cr, Ga, Ni, Mn, In nebo Au se využívají v solárních článcích, při fotokatalýze nebo v optoelektronických zařízeních. (14) Délka kovalentní vazby Ga (1,92 Å) je velmi podobná kovalentní délce ZnO (1,97 Å), ZnO tyčky dopované Ga proto vykazují zvýšenou pohyblivost elektronů a snížený elektrický odpor a nacházejí proto uplatnění ve vývoji výkonnějších plynových senzorů. (15) Ga dopované ZnO navíc mají lepší optoelektronické vlastnosti a jsou citlivější na UV záření. Z toho důvodu se využívají ve fotodetektorových zařízeních. (16)

1.6 WO₃ nanotyčky

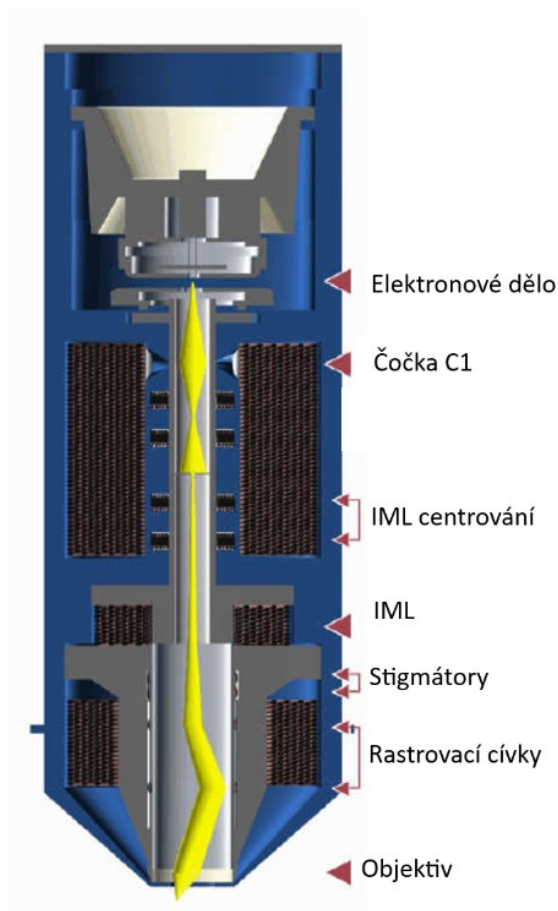
Sloučenina WO₃ chemicky a tepelně stabilní polovodič typu n se zakázaným pásmem širokým 2,6-3,0 eV. (17) Výjimečná je vysokou stabilitou v kyselých roztocích a odolností vůči fotokorozi. Kromě využití v plynových senzorech nachází aplikaci například ve fotokatalýze. (18) (19) (20)

2 Skenovací elektronový mikroskop

Skenovací elektronový mikroskop – SEM (Scanning Electron Microscope) je zařízení určené k zobrazování povrchu vzorku se zvětšením několik milionů a s rozlišením v řádu nanometrů. (21)

Výhoda SEM spočívá v rychlosti získání obrazu a snadné přípravě vzorku. (na rozdíl např. od přípravy vzorku pro transmisní elektronový mikroskop). Bezprostředně po vyčerpání komory se vzorkem a zapnutí svazku elektronů vzniká obraz v požadovaném zvětšení.

Skenovací elektronový mikroskop je proto hojně využíván v řadě vědeckých oborů, v materiálovém a medicínském výzkumu, polovodičovém průmyslu nebo ve forenzních vědách. (22)



Obr. 2.1: Schéma tubusu SEM, převzato z (23)

2.1 Konstrukce skenovacího elektronového mikroskopu

Schématické uspořádání mikroskopu je znázorněno na obr. 2.1. Jako zdroj elektronů slouží elektronové dělo. Elektrony jsou následně urychlovány přes ubus mikroskopu až na povrch vzorku. Průměr svazku elektronů je kontrolován sérií čoček, které koncentrují svazek a eliminují vzniklé vady. Samotná stopa elektronového svazku je po povrchu vzorku naváděna rastrovacími cívkami. Detekcí generovaných sekundárních nebo zpětně odražených elektronů je získán obraz morfologie a struktury vzorku.

2.2 Elektronové dělo

Elektronové dělo sestává ze dvou částí: zdroje elektronů označovaného též jako katoda, a urychlovací komory. U provedení zdroje elektronů rozlišujeme několik typů založených na různých fyzikálních principech uvolňování elektronů.

Prvním typem je katoda založená na termoemisi. Nejčastěji je tvořena wolframovým drátem ve tvaru písmene „V“, který se pomocí stejnosměrného proudu žhaví na teplotu kolem 2700 K. Tím se elektronům ve vodivostním pásu dodá dostatečná energie (odpovídající výstupní práci) k opuštění materiálu. Většina uvolněných elektronů přitom pochází z hrotu wolframového vlákna, jelikož právě v tomto místě nabývá vlákno nejvyšší teploty. Výhodou zvoleného materiálu je jeho chemická stabilita ve vysokých teplotách, tedy vlákno nereaguje se zbytkovými plyny při nízkém vakuu. Nevýhodou však je hodně krátká životnost.

Častokrát se jako alternativní materiál volí borid lanthanový (LaB_6), jehož předností je nižší výstupní práce, takže k termoemisi dochází už při nižší teplotě než u wolframového vlákna. Při jeho použití je však potřeba dosáhnout lepšího vakua kvůli jeho nízké chemické stabilitě, kdy při reakci s kyslíkem vznikají jedovaté výpary.

Jinou možností dosažení emise elektronů je polem buzená emise. K tomu je nutná generace dostatečně velkého potenciálu na katodě, při němž dojde ke zúžení potenciálové bariéry (výstupní práce) natolik, aby ji elektrony mohly překonat pomocí tunelového jevu. Nevýhodou je potřeba ultravysokého vakua – UHV (Ultra-high vacuum) v okolí katody.

Jako kompromis je nejčastěji používána kombinace obou zmíněných fyzikálních principů do zdroje elektronů, který založen na tzv. Schottkyho emisi. Jde o polem buzenou emisi, kdy hrot wolframového vlákna je navíc pokryt vrstvou oxidu zirkonu (ZrO), u níž je potřeba překonat nižší výstupní práci než u výše zmiňovaných

materiálů. K dosažení emise nám pak stačí rozžhavit hrot na nižší teplotu, kolem 1800 K. Kvůli snadné kontaminaci ZrO okolními plyny vyžaduje práce s touto katodou lepší vakuum než katoda LaB₆.

V elektronovém dělu je dalším důležitým prvkem Wehneltův válec. Jedná se o kovovou elektrodu obklopující katodu, jejíž potenciál je vyšší než potenciál katody. Wehneltův válec tak brání elektronům opouštět katodu v jiném bodě než na hrotu, a umožňuje nám regulovat emisní proud.

Za Wehneltovým válcem je umístěn extraktor, na který je přiveden kladný potenciál, čímž se z něj vytvoří anoda. Rozdíl napětí mezi katodou a extraktorem urychlí emitované elektrony. Energií dopadajících elektronů lze snadno měnit, typicky v rozmezí 100 eV – 30 keV.

2.3 Systém čoček

V tubusu mikroskopu je za elektronovým dělem zařazena sada čoček, viz obr. 2.1, které se skládají z elektromagnetických cívek a pólových nástavců z magneticky měkkého železa. Zvětšení čoček je možné měnit změnou proudu protékajícího cívkami.

První čočka C1 je silná magnetická čočka regulující počet elektronů procházejících kondenzorovou aperturou umístěnou níže. Napětí na ni přivedené je nepřímo úměrné její ohniskové vzdálenosti. Se zkracující se ohniskovou vzdáleností se křížení elektronových paprsků vzdaluje od apertury a prošlý proud elektronů tak bude klesat. To umožňuje kontrolovat rozměr stopy elektronového svazku. (23)

Popsaný princip funkce čočky je znázorněn na obr. 2.2. Čočka C1 je spolu s další slabší čočkou, která napomáhá k centrování elektronového svazku, označována jako kondenzorové čočky.

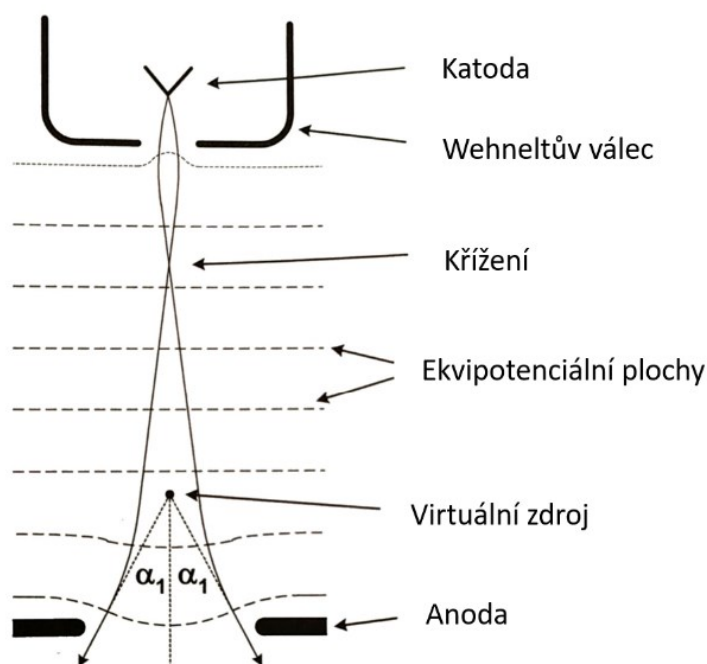
Výsledný svazek je omezen kondenzorovou aperturou tvořenou malým otvorem v kovové cloně, která se nachází pod kondenzorovými čočkami. Následně je apertura svazku měněna pomocnou přechodnou magnetickou čočkou – IML (Intermediate Lens). Protože změnou jejího buzení dojde k odchýlení proudu elektronů od optické osy, jsou do tubusu mikroskopu zařazeny centrovací cívky IML, které tento jev kompenzují.

V důsledku úpravy svazku elektromagnetickými čočkami mohou u obrazu vznikat optické vady. Sférická vada je určena tvarem čočky, chromatická vada vzniká

z nestability urychlovacího napětí, astigmatismus (eliptický obraz bodového zdroje) může být korigován zařazením oktapólových kompenzačních čoček. (24)

Princip zobrazování SEM spočívá ve skenování povrchu vzorku svazkem elektronů ve dvou vzájemně kolmých směrech. Necht' elektrony dopadají ve směru osy z a skenování probíhá ve směru osy x a osy y , přičemž ve směru osy x je skenování znatelně rychlejší, než ve směru y . Navádění svazku zajišťují rastrovací cívkky, které vychylují svazek ve směru osy x s frekvencí f_x a ve směru osy y s frekvencí f_y . Aby skenovaná oblast byla obdélníkového tvaru, musí pro snímkovací frekvence platit $f_y = f_x/n$, kde n je celé číslo. Průběh budícího magnetického pole v čase má tak charakter „zubaté čáry“. (21)

Celá soustava čoček je zakončena objektivem, což je magnetická čočka formující výsledný elektronový svazek. Regulací proudu přivedeného na objektiv lze nastavit zaostření svazku na konkrétní pracovní vzdálenost, tj. vzdálenost mezi povrchem vzorku a koncem tubusu. (23)

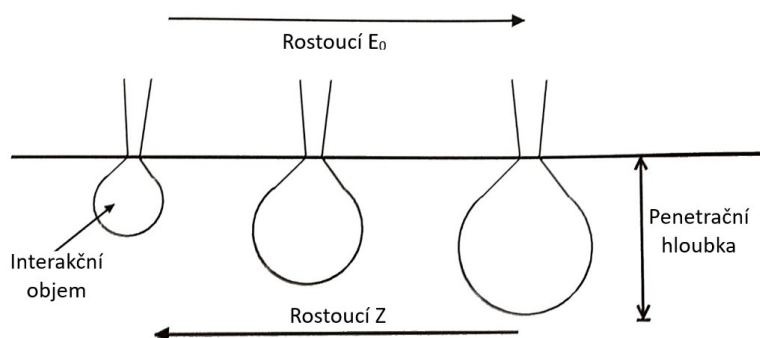


Obr. 2.2: Znáznornění regulace rozměru stopy elektronového svazku pomocí čočky C1, převzato z (21)

2.4 Interakce elektronů s pevnou látkou

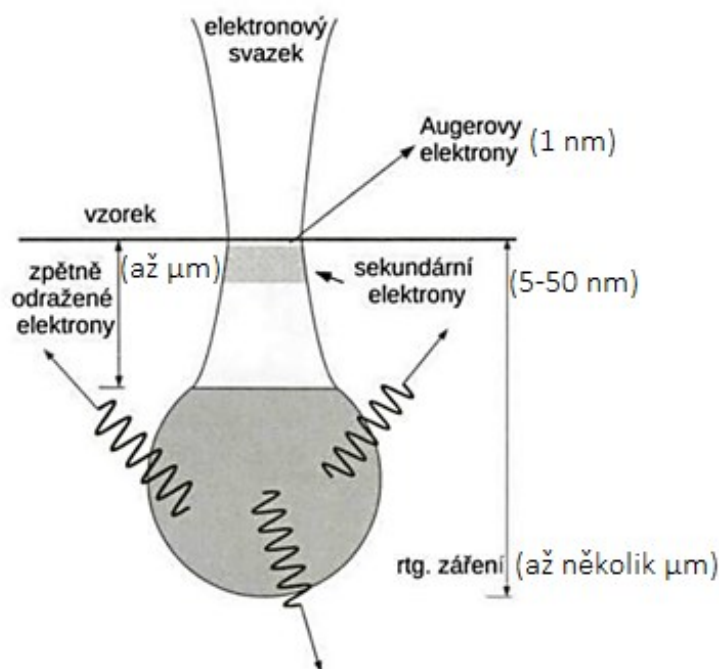
Při interakci urychlených elektronů svazku – tzv. primárních elektronů s látkou dochází k pružným srážkám, při nichž vznikají zpětně odražené elektrony a nepružným srážkám, při kterých se produkují sekundární elektrony, jejichž vznik doprovází uvolňování Augerových elektronů, rentgenového záření a fotonů.

Objem, do kterého dopadající elektrony pronikají, se nazývá interakční objem a má zpravidla tvar hrušky. Hloubka R , do které se elektrony ve vzorku dostanou, bývá označována jako penetrační hloubka či elektronový dosah. Je přímo úměrná energii dopadajících elektronů E_0 a nepřímo úměrná hustotě vzorku, ta roste se zvyšujícím se atomovým číslem Z , viz obr. 2.3. (21)



Obr. 2.3: Znárodnění závislosti penetrační hloubky a interakčního objemu na energii dopadajících elektronů a atomovém čísle, převzato z (21)

Jednotlivé typy produktů srážek se generují v odlišných částech interakčního objemu. Jak je znázorněno na obr. 2.4, z nejsvrchnější vrstvy (přibližně 1 nm) jsou uvolňovány Augerovy elektrony, z nižší vrstvy (v hloubce 5-50 nm) jsou emitovány sekundární elektrony. Z větší hloubky, řádově až μm , vychází zpětně odražené elektrony a ve spodní části interakčního objemu se generuje rentgenové záření.



Obr. 2.4: Schéma interakce elektronů s látkou, převzato z (25)

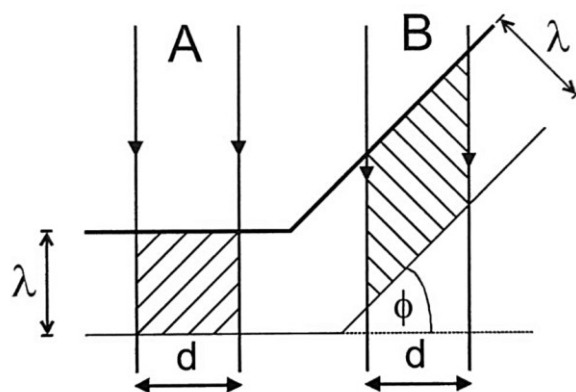
Augerovy elektrony vznikají v případě, že elektron přeskakující v obalu atomu mezi energetickými hladinami předá část své energie jinému elektronu, čímž jej uvolní z obalu atomu. (25) Jelikož je jejich četnost hodně nízká a jejich detekce v SEM málo častá, dál se tomuto typu elektronů zde nebudeme věnovat. Ostatní produkty srážek popisují následující kapitoly.

2.5 Detekce sekundárních elektronů

Sekundární elektrony – SE (Secondary Electrons) pochází z nepružných srážek, při kterých předá primární elektron svoji energii elektronu v elektronovém obalu atomu vzorku. Část přijaté energie slouží k překonání potenciálové bariéry a uvolnění sekundárního elektronu z obalu, zbytek energie si sekundární elektron odnáší v podobě kinetické energie. Takto vzniklé elektrony mohou dále interagovat s ostatními elektrony v materiálu, čímž ztrácejí energii. Pokud v materiálu urazí delší dráhu, nemusí jejich energie stačit na opuštění látky.

Průměrný počet SE uvolněných z povrchu vzorku na jeden primární elektron nazýváme výtěžkem δ , běžně nabývá hodnoty v rozmezí 0,1–10, závisí na chemickém složení vzorku a je nepřímo úměrný energii primárních elektronů, neboť elektrony dopadající na látku s vyšší energií interagují častěji pružně. K faktorům ovlivňujícím výtěžek patří také úhel dopadu primárních elektronů Φ . Při kolmém dopadu ($\Phi = 0^\circ$) dosahuje nejmenších hodnot $\delta(0)$ a s většími úhly dopadu roste podle závislosti $\delta(\Phi) = \delta(0)/\cos\Phi$.

Vysvětlení tohoto chování znázorňuje obr. 2.5. Bude-li svazek stejného průměru dopadat kolmo na povrch, dojde tak k osvětlení menší plochy, která může uvolňovat SE, než pokud bude tentýž svazek dopadat na nakloněnou rovinu. U nakloněných povrchů tak bude detekován signál s větší intenzitou a místo bude vykresleno světleji. Výsledný obraz získaný pomocí SE tedy poskytuje přehledný topografický kontrast povrchu vzorku. (21)



Obr. 2.5: Závislost velikosti plochy emitující SE na úhlu dopadu primárního svazku elektronů, převzato z (21)

Detektor SE je v SEM hlavním detektorem. Sekundární elektrony mají, na rozdíl od zpětně odražených elektronů, nízkou energii (přibližně 10 eV) a při detekci musí být urychleny a nasměrovány na scintilátor. Zde při dopadu způsobují záblesky, které se dále přenáší do fotonásobiče mimo komoru mikroskopu. Aby detektor správně fungoval, je potřeba předejít dodatečným srážkám SE s molekulami plynu v komoře, a tedy při měření udržovat vysoké vakuum. (23)

2.6 Detekce zpětně odražených elektronů

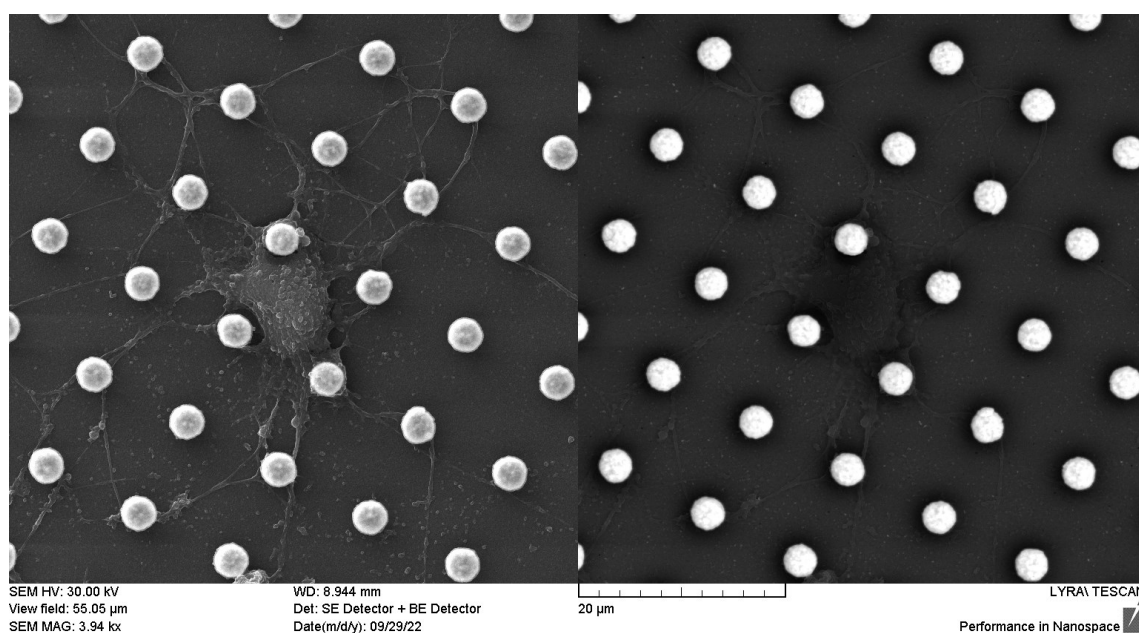
Zpětně odražené elektrony – BSE (Backscattered Electrons) se nazývají elektrony vznikající při pružných srážkách, kdy se dopadající elektrony odráží od vzorku pod úhlem větším než 90° . Tento odraz může být způsoben jedinou srážkou, či několika srážkami, kdy elektron mění svou trajektorii vlivem působení přitažlivých sil jader atomů. (25) Při pružných srážkách se přitom většina energie elektronu zachovává, proto mají zpětně odražené elektrony podobnou energii jako primární elektrony. Většinou tak bývá energie BSE o tři řády větší než energie SE.

Pro odrazy pod velkými úhly platí, že účinný průřez je úměrný druhé mocnině atomového čísla Z . Obraz získaný na základě detekce BSE tak zobrazuje materiálový kontrast vzorku až z poloviny penetrační hloubky. Lze tak rozeznat oblasti obsahující převážně lehké prvky od míst tvořených spíše prvky těžkými. Protože těžší prvky generují více BSE než lehké, naměříme v těchto oblastech signál s větší intenzitou. Ve výsledném obraze se to projeví vykreslením oblasti světlejší barvou. (21)

K detekci BSE je používán monokrystalový scintilátor ve tvaru prstence s vodivým povrchem umístěný přímo pod objektivem. BSE při dopadu na detektor excitují atomy scintilátoru, které postupně vyzařují fotony. Proud fotonů se pak odvádí světlovodem k fotonásobiči mimo komoru mikroskopu.

Pokud není detektor využíván, zasouvá se ke straně komory, aby bylo možné se vzorkem v blízkosti objektivu bezpečně manipulovat. (23)

Obr. 2.6 nabízí porovnání snímků získaných detekcí SE a BSE. Jedná se o obraz neuronů na „nano-hříbečkách“ – zlatých kontaktech umožňujících přenášet elektrické vzruchy. Zatímco levá část (obraz generovaný SE) detailně vykresluje strukturu neuronů, z pravé části (obraz generovaný BSE) lze vypožorovat, že „nano-hříbečky“ jsou z těžšího materiálu, než neurony a křemíková podložka vzorku.



Obr. 2.6: Obraz neuronů na "nano-hříbečkách" získaný detekcí SE (vlevo) a BSE (vpravo)

2.7 Energeticky disperzní rentgenová spektroskopie

Pomocí detekce SE a BSE lze získat dobrou představu o struktuře povrchu vzorku, o jeho chemickém složení však zjistíme velmi málo – rozlišení těžších prvků v materiálu od lehčích. K identifikaci jednotlivých prvků obsažených v látce se proto používá energeticky disperzní rentgenová spektroskopie – EDX (Energy-dispersive X-Ray Spectroscopy). Tato metoda využívá k detekci rentgenové záření, které pochází z celého interakčního objemu. Oproti BSE tak poskytuje informaci z větší hloubky vzorku, řádově µm.

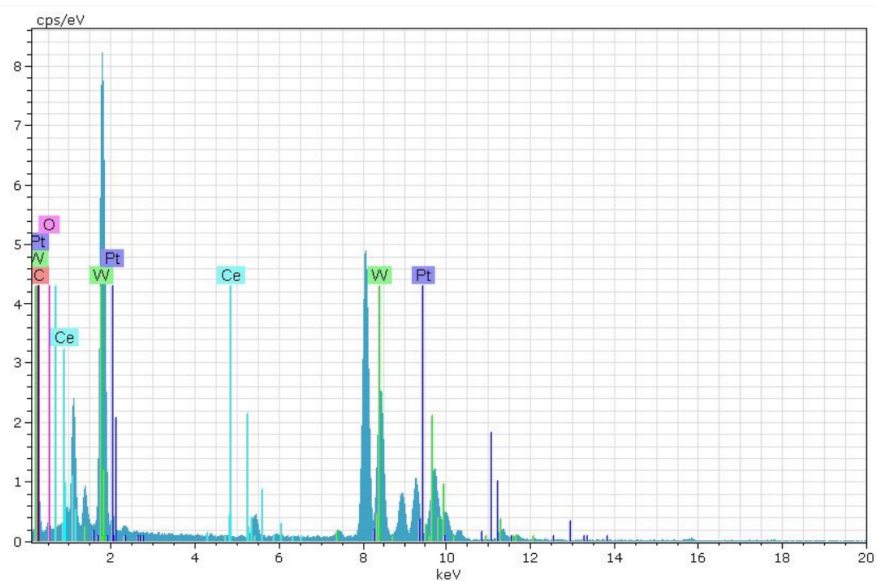
Při interakci primárních elektronů se zkoumanou látkou dochází k produkci rentgenového záření dvojího typu.

Prvním z nich je charakteristické záření, které se generuje, pokud je sekundární elektron vyražen z vnitřní vrstvy elektronové slupky atomu. Atom se tak nachází

v excitovaném stavu. Při deexcitaci – přeskočení elektronu z vyšší hladiny do nižší hladiny s neobsazeným stavem je vyzářen foton s energií specifickou pro danou hladinu a daný prvek. Energií fotonu lze popsat vztahem $E = RZ^2(n_l^{-2} - n_u^{-2})$, kde R je Rydbergova konstanta, Z atomové číslo a n značí kvantová čísla příslušející vyšší hladině (n_h) a nižší hladině (n_l) v elektronovém přechodu.

Pro stručný zápis přechodů mezi různými hladinami se používá následující systém: přeskok elektronu na hladinu $n_l = 1$ značíme K, na hladinu $n_l = 2$ značíme L a na hladinu $n_l = 3$ značíme M. K tomuto písmenu je dále dodáno řecké písmeno příslušející rozdílu kvantových čísel zúčastněných hladin. Přechod $n_u - n_l = 1$ popisuje písmeno α , přechod $n_u - n_l = 2$ písmeno β a přechod $n_u - n_l = 3$ písmeno γ .

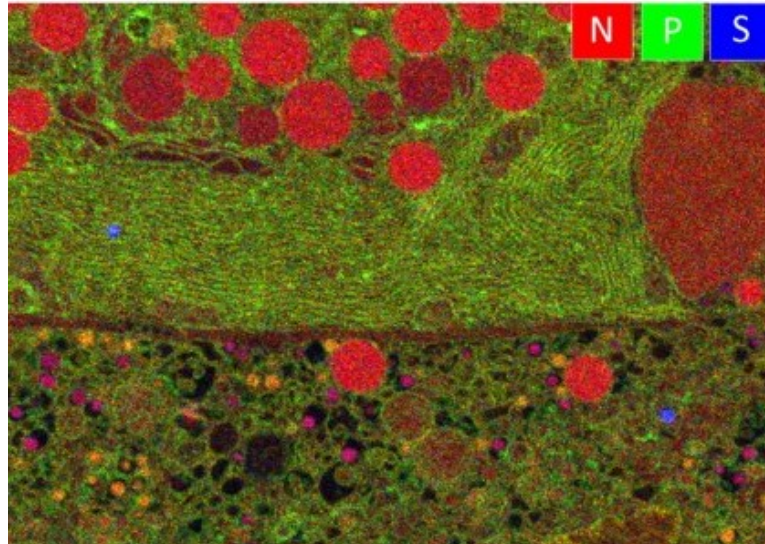
V naměřeném spektru, viz obr. 2.7, můžeme pozorovat charakteristické píky pro jednotlivé prvky, jejichž výška odpovídá relativní četnosti detekovaných elektronů o dané energii. Analýzou naměřeného spektra tak získáme informaci o chemickém složení vzorku.



Obr. 2.7: Ukázka spektra EDX, převzato z (24)

Kromě charakteristických píků je ve spektru naměřené i spojitě pozadí. Jedná se o druhý typ produkovaného rentgenového záření – brzděné záření. To vzniká při pružném rozptylu elektronu na atomovém jádře, kdy je elektron ovlivněn coulombovskou silou a dostředivým zrychlením. Protože je elektron nabitá částice, vyzářuje v důsledku těchto působení elektromagnetické záření. Jeho energie závisí na parametru dopadu, který je pro každý elektron různý. Naměřené záření proto obsahuje fotony se širokou škálou energií a ve spektru tvoří spojitě pozadí.

Měření spektra v jediném bodě není časově náročné. Pokud detekci rentgenového záření synchronizujeme s rastrováním elektronového svazku po povrchu vzorku, můžeme analyzovat vybranou oblast. Výstupem je mapa výskytů těchto prvků. Příklad takové mapy je uveden na obr. 2.8.



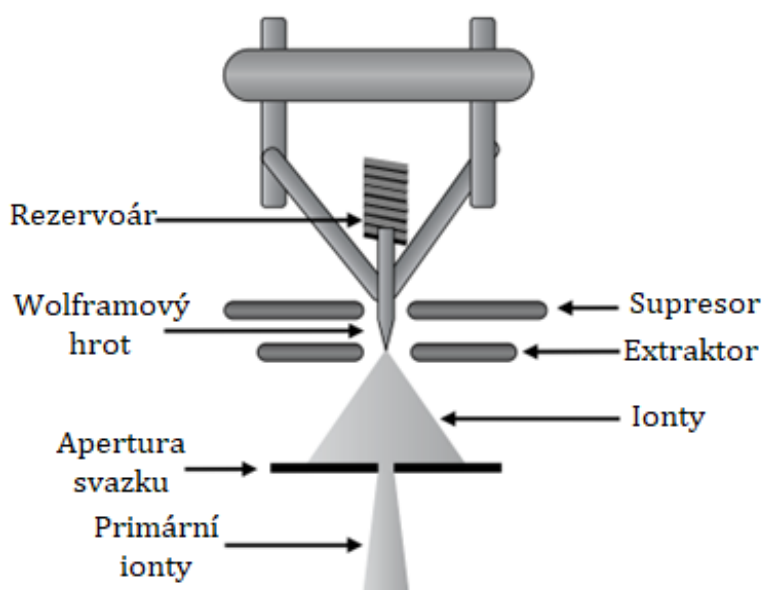
Obr. 2.8: EDX mapování (detail buňky krysí slinivky), převzato z (26)

3 Fokuseovaný iontový svazek

Fokuseovaný iontový svazek – FIB (Focused Ion Beam) může být doplňkovým nástrojem ve skenovacím elektronovém mikroskopu. Zařízení tvořené systémem FIB a SEM bývá často označováno jako DualBeam mikroskop či CrossBeam mikroskop a má širokou škálu využití. Oproti SEM nabízí kromě zobrazování možnosti úpravy povrchu vzorku a tvorby nanostruktur prostřednictvím odprašování materiálu.

3.1 Konstrukce systému fokuseovaného iontového svazku

Základem FIB je zdroj iontů. Dnes se používají ionty různých prvků, nejčastěji Ga^+ , He^+ , Xe^+ , Ne^+ , které následně ovlivňují samotné vlastnosti svazku (stopa, rozlišení, odprašovací rychlost). Při použití inertního plynu jako zdroje iontů mluvíme o tzv. GFIS (Gas Field Ion Source). My se v našem popisu omezíme na tradičnější systém FIB, a to s použitím galiových iontů, které jsou uvolňovány z kovu v kapalném stavu – LMIS (Liquid Metal Ion Source).



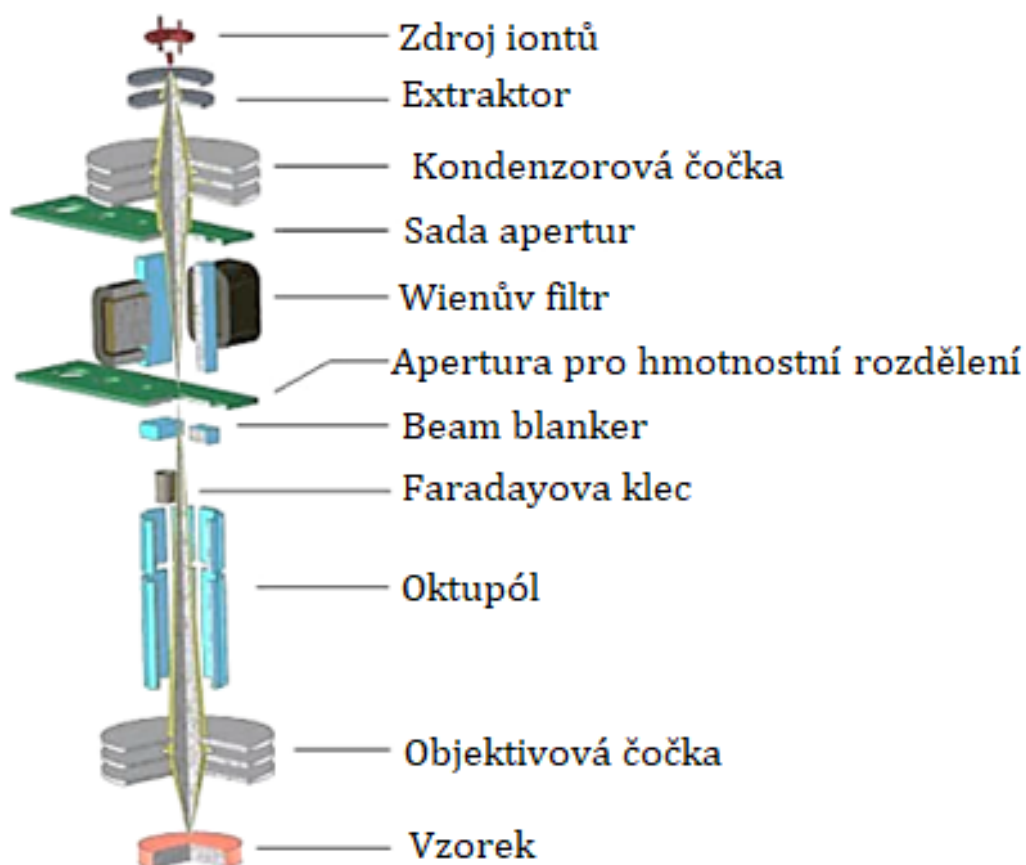
Obr. 3.1: Stavba LMIS, převzato z (27)

Obr. 3.1 znázorňuje možnou konstrukci takového zdroje. Wolframová jehla s hrotem o poloměru 2-5 μm je připojena k rezervoáru atomů těžkých kovů. Ten je zahříván a po roztavení obsahu stéká kov na wolframový hrot.

Galium má pro tuto funkci řadu výhodných vlastností. Jednou z jeho předností je nízká teplota tání (29,8 $^{\circ}\text{C}$) a minimální interdifuze s materiálem jehly. Po roztavení může galium zůstat tekuté několik týdnů, aniž by bylo dále zahříváno. Jeho atomy mají

také dostatečnou hmotnost k odprašování povrchu vzorku, nejsou ale natolik hmotné, aby došlo k okamžitému zničení vzorku. Další výhodou je nízká míra těkavosti galia v bodě tání, zdroj se tak nevyčerpá příliš rychle a má dlouhou životnost (přibližně 400 mA-h/mg). Nízký tlak par galia umožňuje užití čistého prvku. (27) (28)

Na wolframovou jehlu je přivedený kladný potenciál, pod jejím hrotem se nachází prstencová elektroda zvaná extraktor se záporným potenciálem. Atomy galia formují na hrotu jehly zdroj ve tvaru Taylorova kužele s průměrem vrcholu několik nm. Tento tvar vzniká v důsledku vyrovnání elektrostatických sil a povrchového napětí. Působením vzniklého pole jsou z Taylorova kužele vytrhávány částice galia, ty se dále ionizují a urychlují. Vytváří se tak emisní (extrakční) proud velký řádově 10^8 A/cm², který lze regulovat pomocí extraktoru. K běžným modifikacím či časové stabilizaci proudu se častěji používá další elektroda umístěná mezi hrotem a extraktorem – supresor. (28)



Obr. 3.2: Schéma tubusu FIB, převzato z (23)

Stavba tubusu FIB je schematicky rozkreslena na obr. 3.2.

K optimalizaci proudu iontů jsou v tubusu zařazeny obvykle dvě čočky: kondenzorová a objektivová, a sada molybdenových apertur s různými průměry. Kondenzorová čočka společně s měničem apertur nastavuje velikost výsledného proudu a stopy iontového svazku, zatímco objektivová čočka fokusuje svazek na povrch vzorku.

V případě užití slitinového zdroje iontů lze pomocí Wienova filtru a apertury pro hmotnostní rozdělení vybírat do svazku částice jediného druhu. Další zařazená elektroda označovaná jako Beam blanker stáčí svazek do Faradayovy klece a zabraňuje tak nechtěnému dopadu iontů na povrch vzorku. Posledním podstatným prvkem v tubusu je oktapól, který zajišťuje navádění svazku při skenování povrchu vzorku a zároveň plní funkci stigmátoru. Tubus zakončuje výše zmíněná objektivová čočka. (23)

3.2 Interakce iontů s povrchem vzorku

Široké možnosti, které FIB poskytuje, vychází z různých procesů vyvolaných srážkou iontu s pevnou látkou. Interakce iontů s atomy materiálu můžeme dělit na nepružné a pružné. Při nich je dopadající iont zpětně odražen, nebo v materiálu ztratí všechnu svou energii a zůstane implantován pod povrchem.

U pružných srážek dochází k interakci mezi iontem a jádrem atomu vzorku, při které se zachovává celková kinetická energie a hybnost. Pokud na ostřelovaný atom přejde množství energie postačující k překonání povrchové vazebné energie, může být uvolněn do vakua – odprášen.

Při nepružných srážkách interaguje iont s elektronovým obalem atomu a dochází, obdobně jako u SEM, k uvolňování sekundárních elektronů, v jejichž detekci běžně spočívá zobrazovací funkce FIB. Dalšími částicemi produkovanými nepružnými srážkami jsou sekundární ionty – SI (Secondary Ions), které mohou být využity jako alternativní zdroj obrazu. Rozdíl mezi signálem SE a SI je počet generovaných částic. Na jeden emitovaný sekundární iont připadá řádově 10-1000 sekundárních elektronů. Další odlišnost je patrná při zobrazování nevodivých částí vzorku. Při dopadu kladně nabitých iontů dochází v těchto oblastech ke kumulaci náboje, který brání úniku SE ze vzorku, a oblast tak v obraze zůstane tmavá. Tomuto efektu se lze vyhnout zobrazením pomocí SI, na které náboj oblasti nemá vliv a neprojeví se ve výsledném obraze. (28)

Průběh interakcí závisí na vlastnostech dopadajících iontů i atomů obsažených ve vzorku a na úhlu dopadu svazku na vzorek. Efekt svazku lze však regulovat velikostí použitého proudu. Systém FIB tak může pracovat v různých módech.

Použití proudu řádově 1-10 nA umožňuje efektivní odprašování (leptání) materiálu a rychlou výrobu větších struktur. Nevýhodou je velikost stopy svazku, která znemožňuje tvorbu ostrých hran. Kvůli rychlé destrukci ostřelovaného materiálu není tento proud vhodný ani ke zobrazování vzorku.

Menší proud, řádově 100 pA, lze při malém zvětšení krátkodobě použít ke zobrazování a je užitečný pro leštění hrubých povrchů. Svazek stále plní funkci odprašování materiálu a menší průměr jeho stopy umožňuje například upravovat hrany.

S proudem řádu 1 pA s malou stopou svazku lze při odprašování dosáhnout největší přesnosti a vyrábět tak detailní a ostré struktury. Dopad svazku má zároveň minimální ničivé účinky na materiál a je proto používán ke zobrazování při libovolném zvětšení. (23)

3.3 Systém vstřikování plynu

Kromě odprašování je možné s FIB docílit i depozice materiálu na vybrané části vzorku s vysokou přesností (libovolný tvar, vzor). K tomu pomáhá systém plynných prekurzorů – GIS (Gas Injection System).

Zdroj prekurzoru je uložen v zásobníku, před použitím se zahřívá a vzniklé páry jsou polohovatelnými tryskami v komoře mikroskopu vstřikovány na povrch vzorku. Po adsorbování plynu na vzorek je v předem určených místech aplikován iontový svazek, který odprašuje povrch a současně iniciuje rozklad prekurzoru na těkavé a netěkavé složky. Těkavé složky, jako H, C a O, následně opouští povrch, netěkavé složky (např. Pt, W, Si, ...) zůstávají na povrchu a tvoří deponovanou vrstvu. Princip depozice je znázorněn na obr. 3.3.

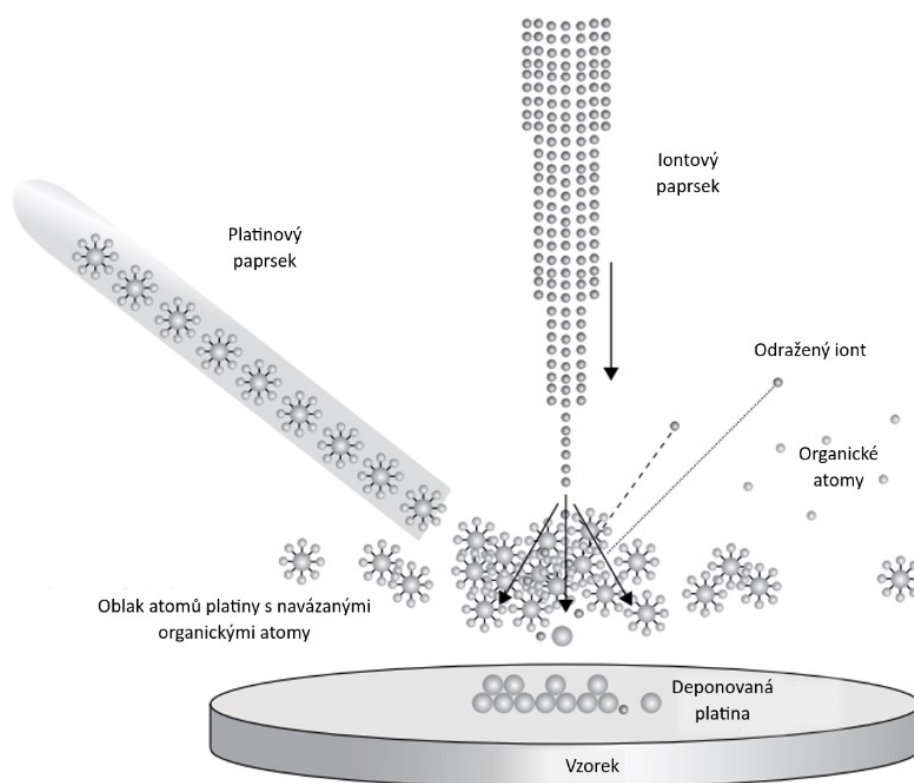
Při depozici je důležité vybrat prekurzor, který se snadno adsorbuje na vzorek a rychleji se rozkládá, než odprašuje. Je také potřeba správně nastavit řadu parametrů systému, jako vzdálenost trysek od povrchu, tok plynu, velikost proudu iontů, doba setrvání svazku na místě (dwell time) a míra překrytí stopy svazku při posunutí o jeden krok (overlap). Při nevhodné volbě snadno převáží odprašování nad depozicí. (27)

Vedle depozice se GIS používá i při leptání povrchu iontovým svazkem, kdy může být proces leptání urychlen, nebo potlačen. Vliv prekurzoru na průběh leptání

záleží na reakci plynu s povrchem. Jako příklad uveďme použití vody. Při reakci s Si nebo Al je leptání znatelně potlačeno, naopak u materiálů na bázi uhlíku proces zrychluje a na leptání Au nemá žádný vliv.

Průběh využití plynu při leptání je podobný, jako při depozici. Neutrální reaktivní plyn je vpraven ke vzorku, kde je adsorbován nebo chemisorbován na povrch. Se vzorkem může reagovat spontánně (např. Si, F, ...), nebo se rozkládá vlivem iontového svazku (voda, polymery na bázi uhlíku). Těkavé látky pak opouštějí povrch.

Funkce FIB podpořená systémem vstřikování plynných prekurzorů nachází využití při úpravě masek, modifikacích obvodů, tvorbě kontaktů v polovodičích nebo bezmaskové litografii. Dále při výrobě hrotu mikroskopu atomárních sil nebo vzorků pro transmisní elektronový mikroskop.

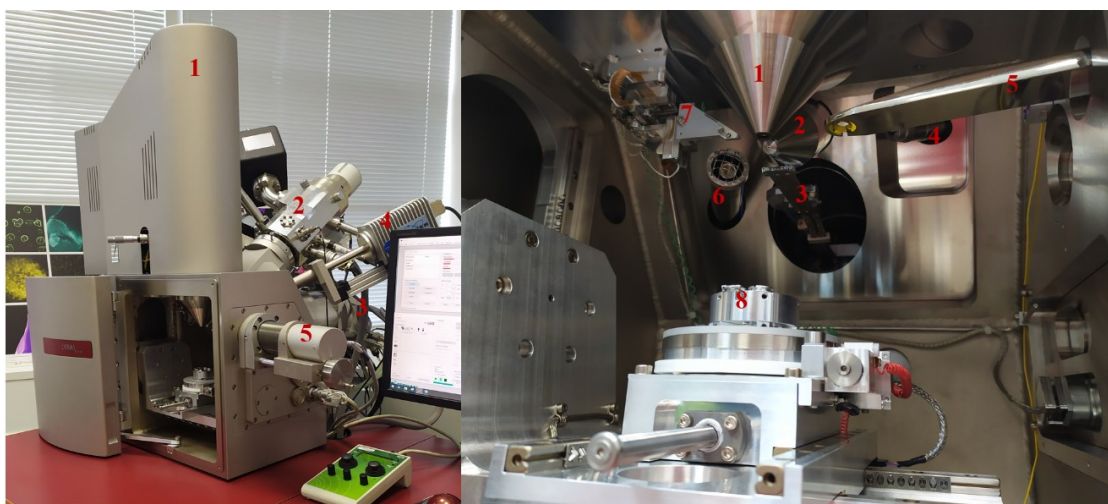


Obr. 3.3 Schéma depozice platiny, převzato z (27)

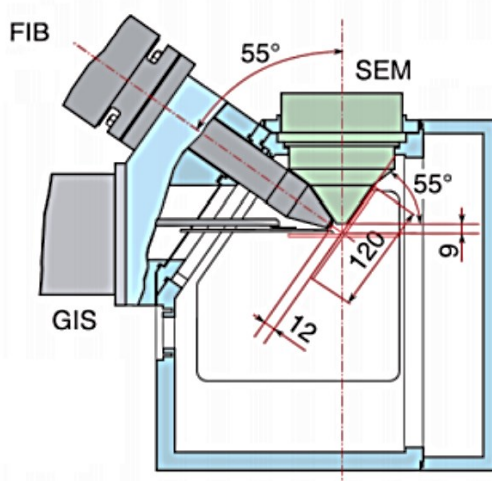
4 Experimentální zařízení

V experimentální části byl použit mikroskop LYRA 1 od firmy TESCAN Brno s.r.o., který je vybaven systémy SEM, FIB a GIS. Mikroskop má zabudované detektory SE, BSE a detektor pro EDX od firmy Bruker. V komoře se dále nachází polohovatelný držák se vzorky a nanomanipulátor. Snímek mikroskopu zvenčí a detailní snímek komory je zobrazen na obr. 4.1.

Geometrické uspořádání jednotlivých komponent v komoře je rozkresleno na obr. 4.2. Tubus SEM je nastaven rovnoběžně s osou z a s tubusem iontového svazku svírá úhel 55° . Detektor BSE je běžně umístěn mimo centrální část komory a před použitím je zasunut pod SEM podél roviny xy . Doporučená pracovní vzdálenost, na kterou jsou oba svazky fokusovány, je 9 mm od objektivu tubusu.



Obr. 4.1: Snímek mikroskopu LYRA 1 (vlevo), detail komory (vpravo); 1 – SEM, 2 – FIB, 3 – GIS, 4 – detektor pro EDX, 5 – detektor BSE, 6 – detektor SE, 7 – nanomanipulátor, 8 – držák se vzorky



Obr. 4.2: Schéma uspořádání komory mikroskopu LYRA 1, převzato z (24)

Držákem se vzorky lze pohybovat ve směrech x , y a z . Držák se dá navíc otáčet, a naklánět až o 90° . Do nanomanipulátoru je možné vložit hrot, v našem případě se jednalo o komerčně dostupný wolframový hrot s průměrem pod $0,5\mu\text{m}$ a vrcholovým uhlím $10-13^\circ$ (Omniprobe). Veškeré pohyby v komoře lze sledovat prostřednictvím kamery, která tak zajišťuje bezpečnější manipulaci s jednotlivými komponenty.

Zdrojem elektronů je v tomto mikroskopu Schottkyho katoda s wolframovým vláknem žhaveným na teplotu 1800 K , ze kterého jsou elektrony vytrhávány polem s intenzitou 10^8 V/m . V závislosti na urychlujícím napětí dosahují primární elektrony energií od 200 eV do 30 keV a vytváří proud až $300\text{ }\mu\text{A}$. My jsme pracovali s elektrony o energii 30 keV , kdy má mikroskop nejvyšší rozlišení.

Mikroskop disponuje několika zobrazovacími módy. V této práci byly použity módy RESOLUTION, který poskytuje vysoké rozlišení a malou hloubku ostrosti, a WIDE FIELD, jenž umožňuje zobrazení s velmi širokým zorným polem a minimálním zkreslením obrazu. Většina práce i veškeré snímkování probíhalo v módu RESOLUTION, mód WIDE FIELD usnadňoval orientaci na vzorku, a tak byl upřednostněn při hledání konkrétních struktur.

Při zobrazování je možné upravovat rychlost skenování. Pro fokusaci, pozorování změn vzorku, nebo například navádění hrotu je výhodné rychlé skenování, takže jakékoliv změny v obraze se projeví během okamžiku. Naopak pro snímkování se hodí skenování zpomalit, abychom načtli kvalitní obraz s vystředovaným šumem.

Ve FIB je zdrojem iontů galium, emisní proud nabývá hodnot řádově od 1 pA do 10 nA a ionty nabývají energií od 1 keV do 30 keV . Při práci byla použita opět nejvyšší možná energie iontů, tedy 30 keV . Při zobrazování i deponování byla ze série molybdenových apertur volena apertura A5 s průměrem $100\text{ }\mu\text{m}$, což omezilo výsledný proud dopadající na vzorek přibližně 200 pA . (23)

Při zobrazování pomocí FIB můžeme vybírat mezi kontinuálním skenováním (funkce FIB Continuous), nebo pořízením snímku jediným proskenováním oblasti (funkce FIB Single), kdy nedochází k destrukci materiálu natolik, jako při FIB Continuous. Pro nastavení vzorku do polohy průsečíku svazku iontů a elektronů při práci s FIB i SEM jsme využívali funkci FIB – SEM Intersection.

GIS tvoří pět rezervoárů s tryskami, v nichž jsou uloženy prekursorů W, Pt, F, H_2O a SiO_2 . K vytváření libovolných struktur pomocí FIB a GIS slouží softwarový

modul DrawBeam, který umožňuje výběr typu procesu (depozice či leptání), tvaru struktury, použitého prekurzoru a nastavení parametrů procesu. My jsme prováděli depozici Pt s hodnotami overlap 4 a dwell time 0,08 μ s. Před aplikací platiny bylo třeba zahřát jeho rezervoár, kapiláry a samotné trysky prekurzoru na teplotu v rozpětí od 80-90 °C.

5 Příprava vzorků

5.1 ZnO nanotyčky

ZnO nanotyčky byly připraveny na křemíkové podložce. Pulzní laserovou depozicí se za pokojové teploty vytvořila vrstva ZnO zárodků (seed layer), na ní byly následně vyvářeny nanotyčky metodou chemické depozice v lázni (chemical bath deposition) z ekvimolárních vodných roztoků 50 mM hexahydrátu dusičnanu zinečnatého a hexamethylentetraminu. Depozice probíhala po dobu 2 hodin při 95°C. Vzniklo tak kompaktní pole vertikálně uspořádaných nanotyček s hexagonální wurtzitovou strukturou a průměrem 50-150 nm. (3) Samotná příprava nebyla předmětem této práce.

5.2 WO₃ nanotyčky

Nanotyčky oxidu wolframu byly pořízené jako komerčně dostupný produkt ze Sigma-Aldrich. Jedná se o sloučeninu WO₃ v práškové formě. Výrobce udává průměr tyček jako 50 nm a jejich délku 10 μm. Samotné tyčky byly přeneseny na podložku s předpřipravenými vodivými kontakty prostřednictvím disperze v kapalinovém roztoku. Tato příprava nebyla předmětem této práce.

5.3 ZnO dopované Ga

Galiem dopované ZnO tyčky s nominálním složením Zn_{0,9}Ga_{0,1} byly syntetizovány hydrotermální metodou. Nejprve bylo stechiometrické množství Zn(NO₃)₂·6H₂O a Ga(NO₃)₃·H₂O rozpuštěno v 50 ml deionizované vody. Následně byl do roztoku přidán hexamethylentetramin. Aby bylo dosaženo odpovídajících GaZnO ve formě nanotyček, byla reakční směs míchaná po dobu 3h při 90°. Po reakci byl zbytek prekurzorové soli odstraněn ze vzorku promytím třikrát deionizovanou vodou s následným odstředěním. Nakonec byl ZnO prášek vysušen lyofilizací. Plazmová hydrogenace a oxidace prášku ZnO byla prováděna při tlaku plynu 3 Pa po dobu 30 minut v křemenném reaktoru. (16) Samotná příprava GaZnO tyček nebyla předmětem této práce.

6 Analýza nanotyček a čipů

Pomocí elektronového mikroskopu jsme zkoumali celkem čtyři vzorky nanotyček a tři různé čipy.

Vzorky jsme pozorovali s různě velkými zornými poli – VF (View Field) tak, aby se jednotlivé struktury daly mezi sebou snadno porovnat.

Při analýze pomocí EDX bylo nejprve změřeno charakteristické spektrum zkoumané části vzorku. Na základě zjištěného složení dané oblasti jsme tak mohli snadno navolit prvky, které jsme následně detekovali prostřednictvím prvkové mapy.

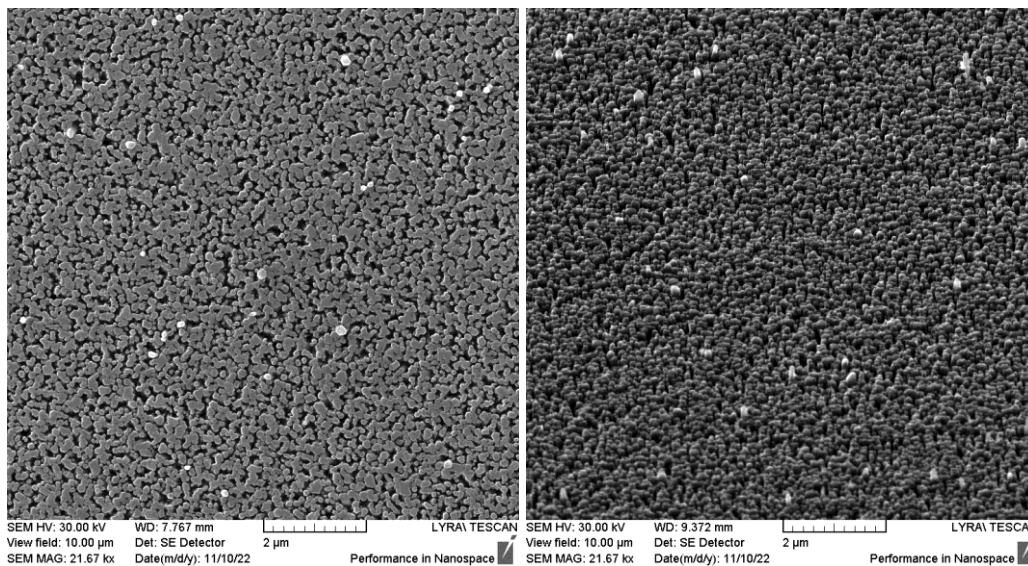
6.1 ZnO nanotyčky na Si a na SiO₂

Snímky ZnO nanotyček na Si a SiO₂ substrátech byly pořízeny záznamem SE při různých velikostech zorného pole.

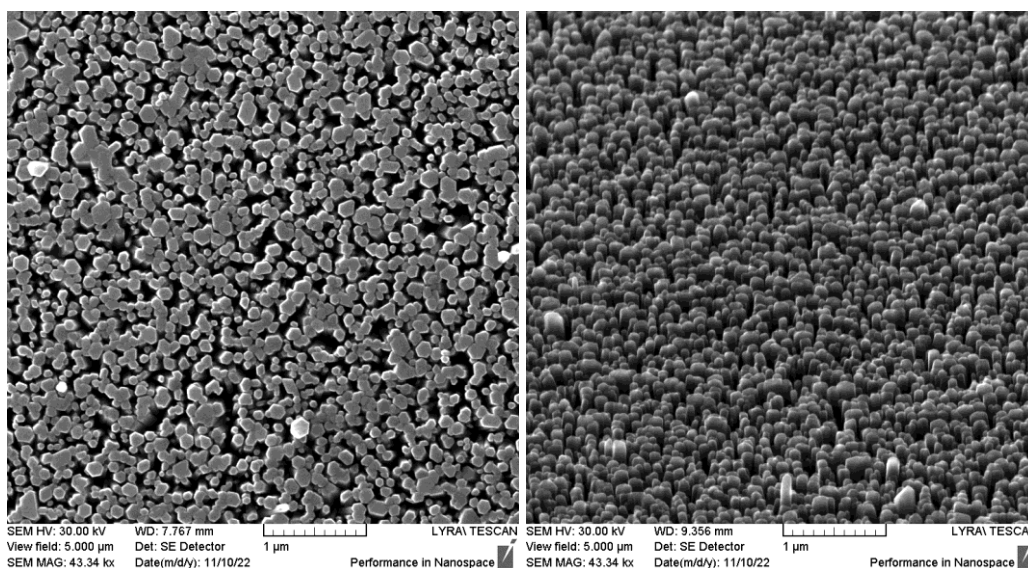
Na obr. 6.1–6.3 můžeme porovnat snímky nanotyček na Si při náklonu vzorku 0° (tedy při kolmém dopadu elektronového svazku), a při naklonění o 55°, obdobné snímky pro nanotyčky na SiO₂ jsou na obr. 6.4–6.6.

Na obou vzorcích vidíme husté pole struktur. Tyčky s Si podkladem mají průměr přibližně v rozmezí 30–100 nm, všechny jsou uspořádané přibližně kolmo k substrátu a je u nich patrná hexagonální struktura ZnO tyček zmiňovaná v kapitole 5.1.

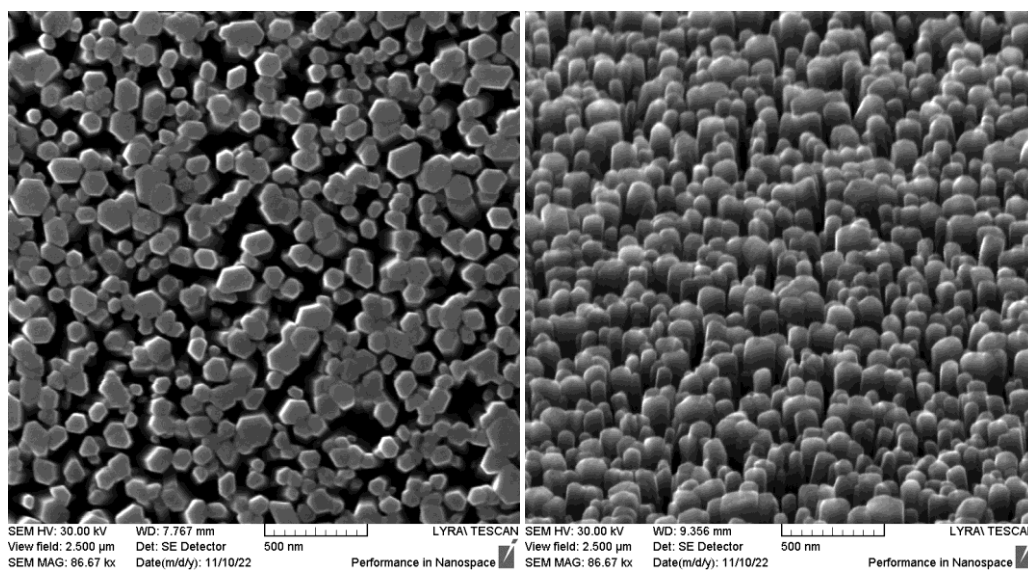
Tyčky rostlé na SiO₂ jsou obecně tenčí, jejich průměr spadá do rozmezí 40–80 nm, a řada z nich svírá se substrátem úhel menší než 90°. Hexagonální struktura u nich již zřejmá není.



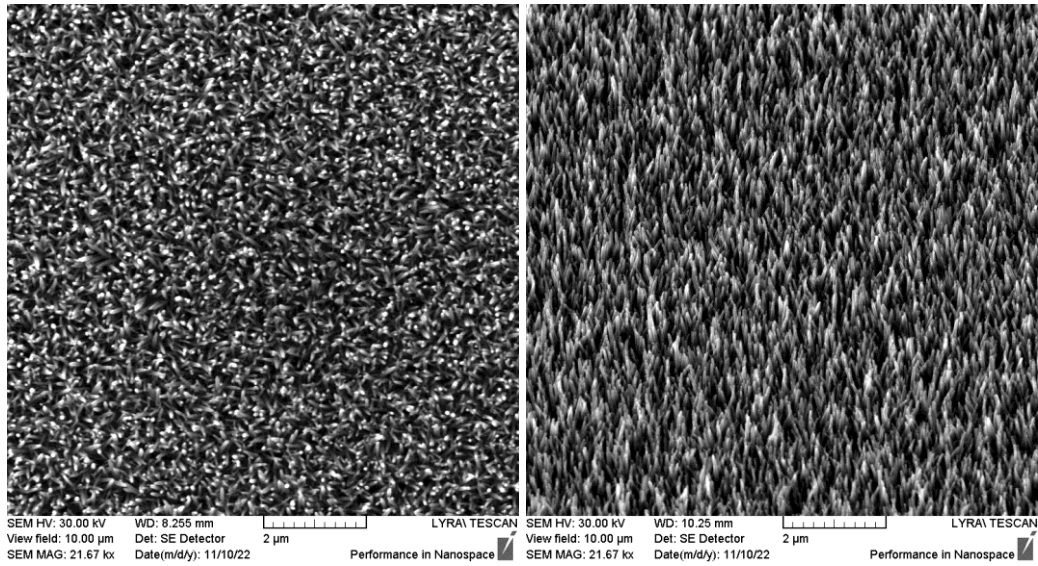
Obr. 6.1: ZnO tyčky na Si při VF 10 μm při náklonu vzorku o 0° (vlevo) a při náklonu vzorku o 55° (vpravo)



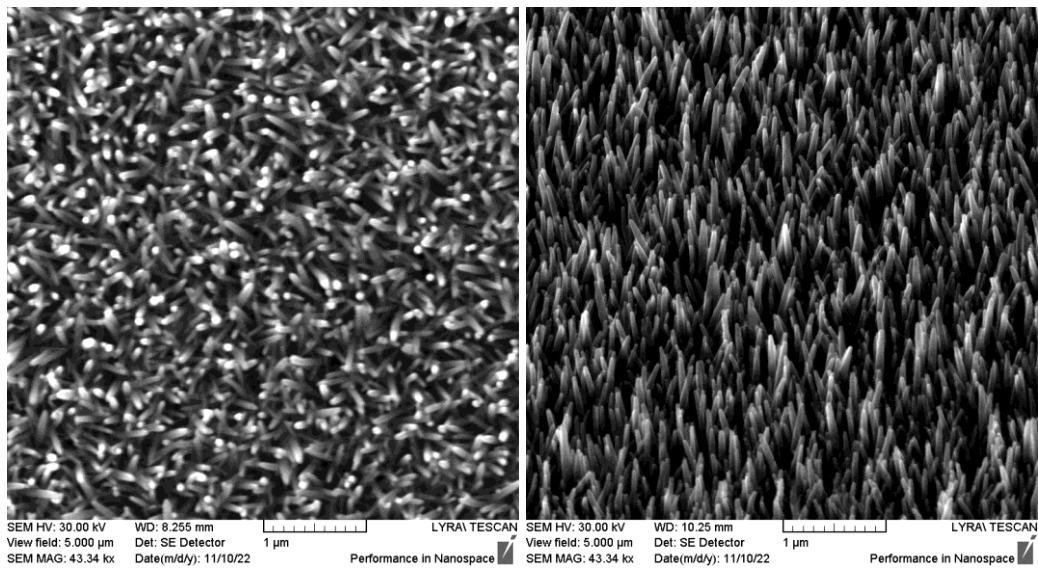
Obr. 6.2: ZnO tyčky na Si při VF 5 μm při náklonu vzorku o 0° (vlevo) a při náklonu vzorku o 55° (vpravo)



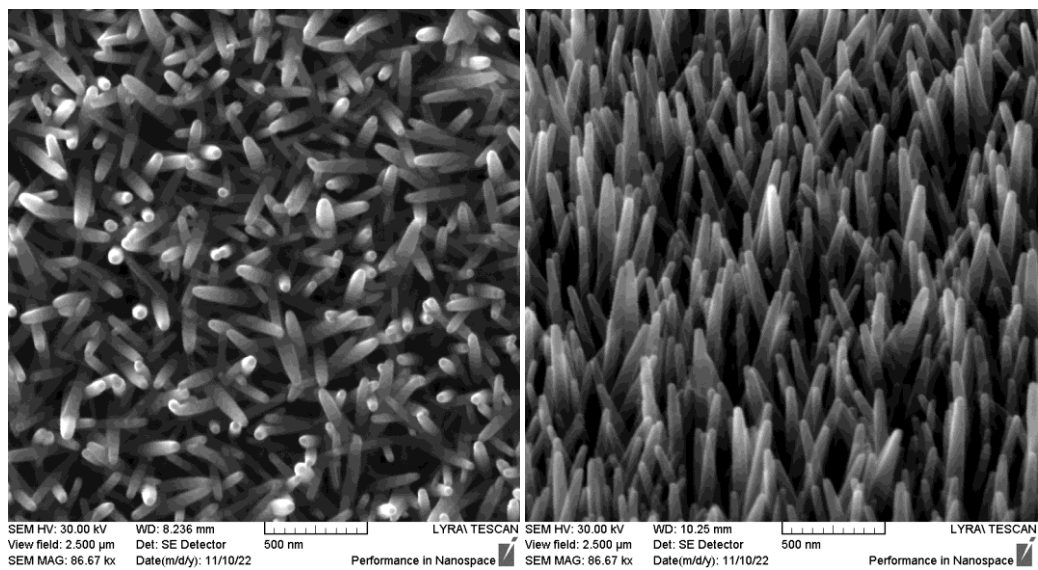
Obr. 6.3: ZnO tyčky na Si při VF 2,5 μm při náklonu vzorku o 0° (vlevo) a při náklonu vzorku o 55° (vpravo)



Obr. 6.4: ZnO tyčky na SiO₂ při VF 10 μm při náklonu vzorku o 0° (vlevo) a při náklonu vzorku o 55° (vpravo)



Obr. 6.5: ZnO tyčky na SiO₂ při VF 5 μm při náklonu vzorku o 0° (vlevo) a při náklonu vzorku o 55° (vpravo)



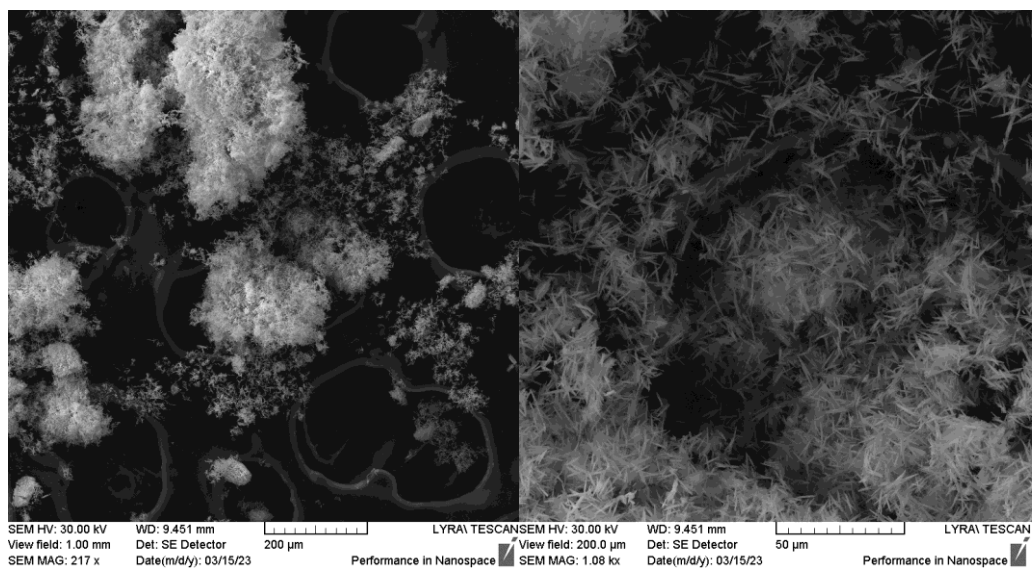
Obr. 6.6: ZnO tyčky na SiO₂ při VF 2,5 μm při náklonu vzorku o 0° (vlevo) a při náklonu vzorku o 55° (vpravo)

6.2 ZnO nanotyčky dopované Ga

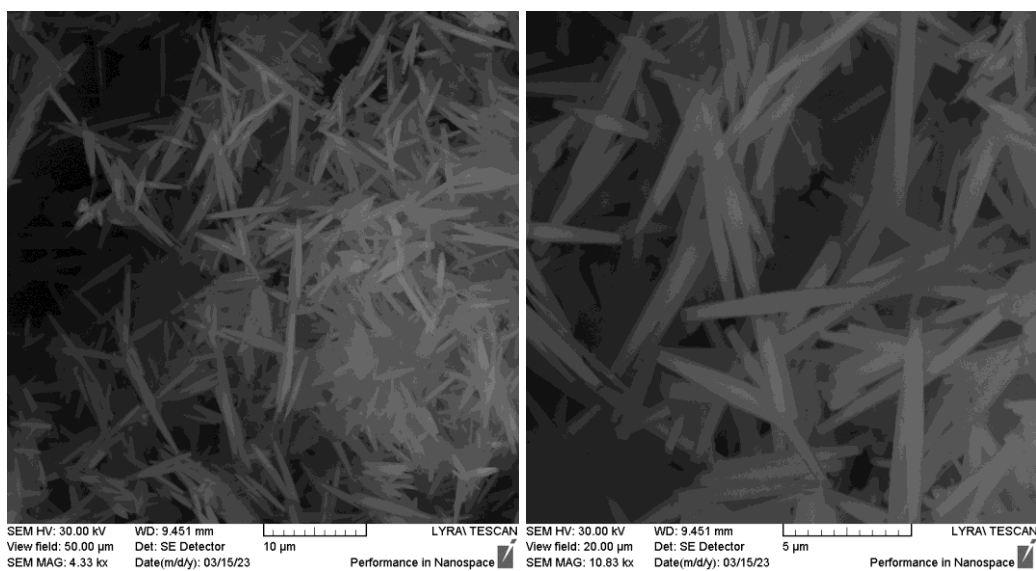
Snímky ZnO nanotyček dopovaných Ga byly pořízeny detekcí SE při náklonu vzorku 0° pro několik různých VF, viz obr. 6.7 a 6.8. Provedli jsme také analýzu vzorku prostřednictvím EDX, výsledná mapa je na obr. 6.9.

Na obrázcích vidíme vodivou adhezní pásku na bázi uhlíku s výraznou kráterovitou strukturou. Tyčinky byly na pásku přeneseny v práškové formě bez další disperze. Proto jsou na substrátu neuspořádané, mnohdy formují mechu podobné shluky, které se rozkládají na okolí „kráterů“ pásky. Jsou dlouhé přibližně $8\ \mu\text{m}$ a mají průměr kolem $0,8\ \mu\text{m}$, přičemž uprostřed jsou širší a směrem ke koncům se lehce zužují, nejsou však zakončeny ostrou špičkou.

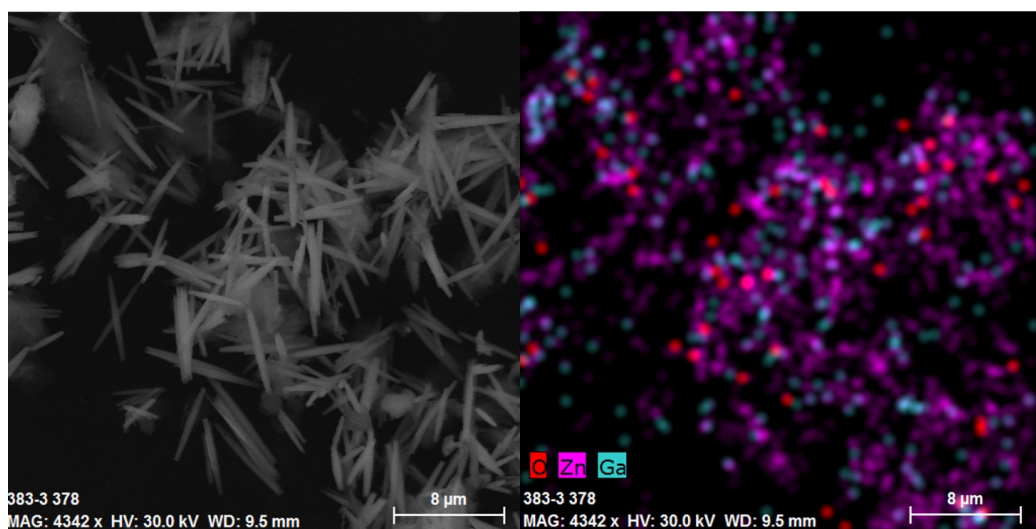
Prostřednictvím EDX (obr. 6.9) byly mapovány prvky obsažené v nanotyčkách, tedy Zn, O a Ga. Vzhledem k tomu, že jsou nanotyčky malé a náhodně rozmístěné, nekopíruje mapa přesně tyto struktury. Některé tečky navíc leží daleko od tyček. Jedná se pravděpodobně o rušivé signály, které vznikají po delší době měření. Orientačně se ale plánek prvkového rozložení shoduje s rozmístěním tyček na povrchu substrátu, a především potvrzuje výskyt těchto tří prvků ve zkoumaných nanostrukturách.



Obr. 6.7: ZnO nanotyčky dopované Ga při VF 1 mm (vlevo) a 200 μm (vpravo)



Obr. 6.8: ZnO nanotyčky dopované Ga při VF 50 μm (vlevo) a 5 μm (vpravo)



Obr. 6.9: ZnO nanotyčky dopované Ga: snímek z SE (vlevo) a EDX mapa prvků O, Zn, Ga (vpravo)

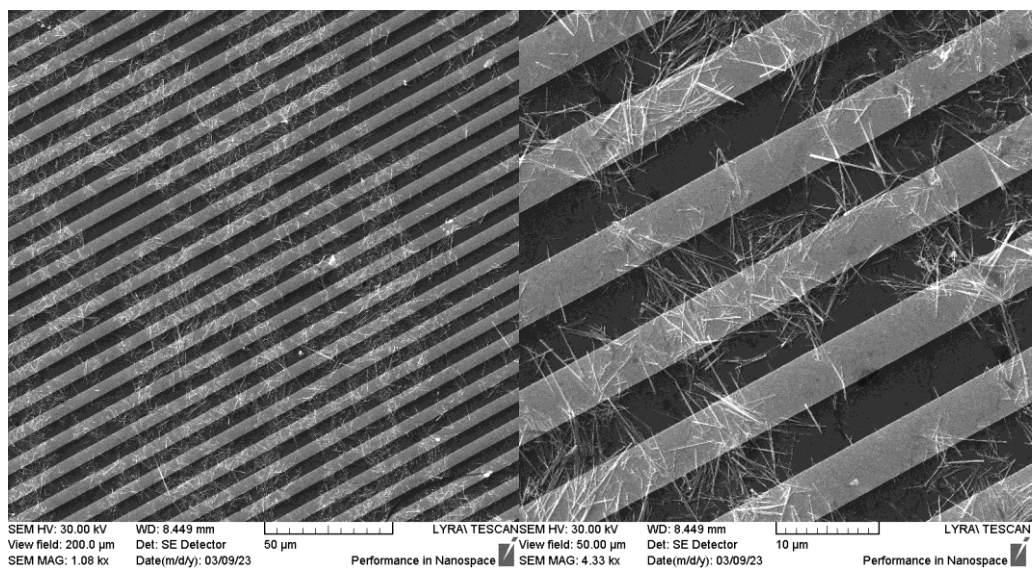
6.3 WO₃ nanotyčky

WO₃ nanotyčky byly zkoumány stejným způsobem, jako ZnO tyčky dopované Ga. Snímky pořízené detekcí SE jsou na obr. 6.10 a 6.11, obr. 6.12 ukazuje výsledek mapování pomocí EDX.

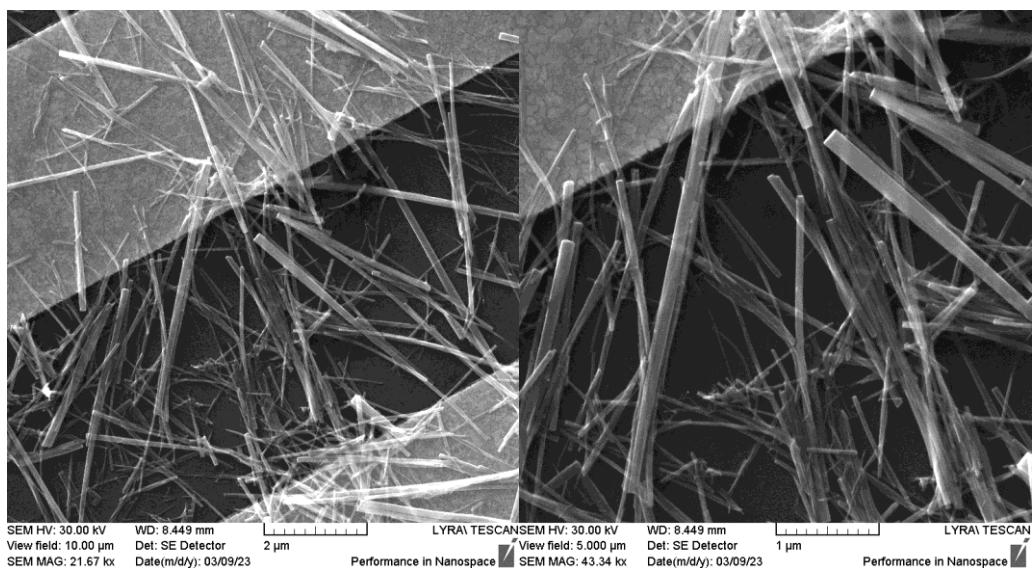
Tyčky jsou dispergovány přímo na podložku s elektricky vodivými kontakty. Na základě analýzy prostřednictvím prvkového mapování EDX (obr. 6.12) jsme zjistili, že jde o podložku oxidu titanu se zlatými kontakty.

Samotné tyčky většinou leží náhodně rozmístěné na substrátu a nevyčnívají do prostoru nad vzorkem. Dosahují různých rozměrů, v celé délce tyček je jejich průměr přibližně konstantní. Nejdelší měřená tyčka měla délku 8,5 μm a průměr 100 nm. Některé struktury se zdají být lehce zahnuté.

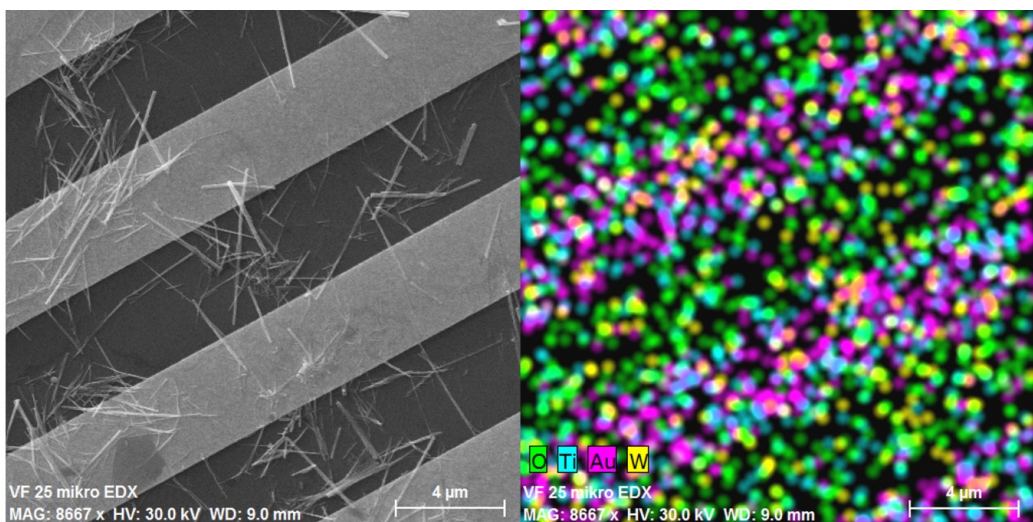
Na prvkové mapě na obr. 6.12 si dále můžeme všimnout, že zaznamenané signály od W jsou rozmístěné rovnoměrně po celém vzorku a některé z nich pravděpodobně vznikly chybami při delším měření. Protože jsou zkoumané tyčky velmi tenké a pokrývají malou plochu, není jejich naměření při EDX tolik pravděpodobné, jako u jiných objektů, a metoda mapování se pro ně příliš nehodí. Poskytla nám však cenné informace o substrátu.



Obr. 6.10: WO_3 nanotyčky při VF 200 μm (vlevo) a 50 μm (vpravo)



Obr. 6.11: WO_3 nanotyčky při VF 10 μm (vlevo) a 5 μm (vpravo)



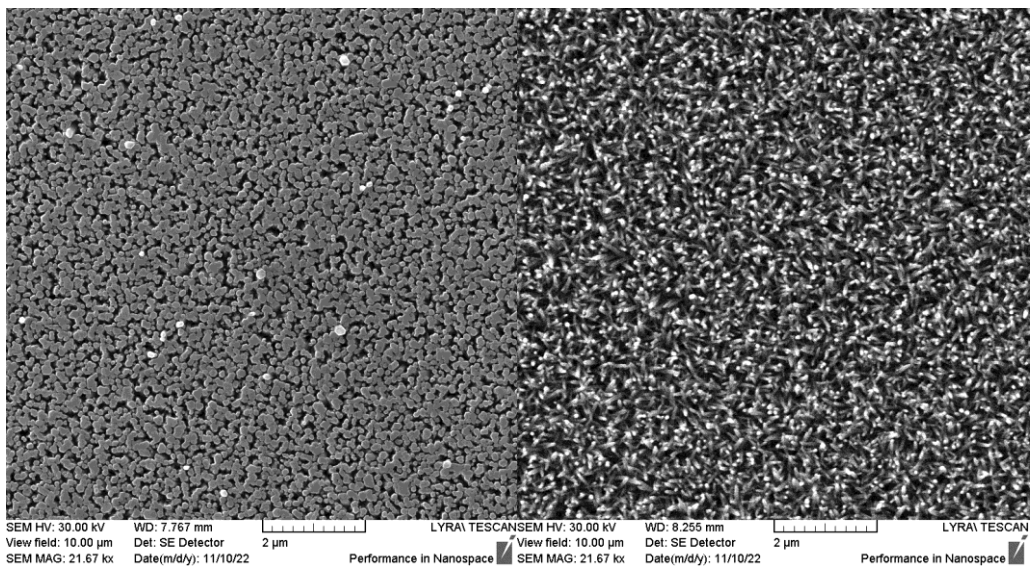
Obr. 6.12: WO_3 nanotyčky: snímek z SE (vlevo) a EDX mapa prvků O, Ti, Au, W (vpravo)

Následující snímky umožňují porovnání všech zkoumaných struktur při VF 10 μm .

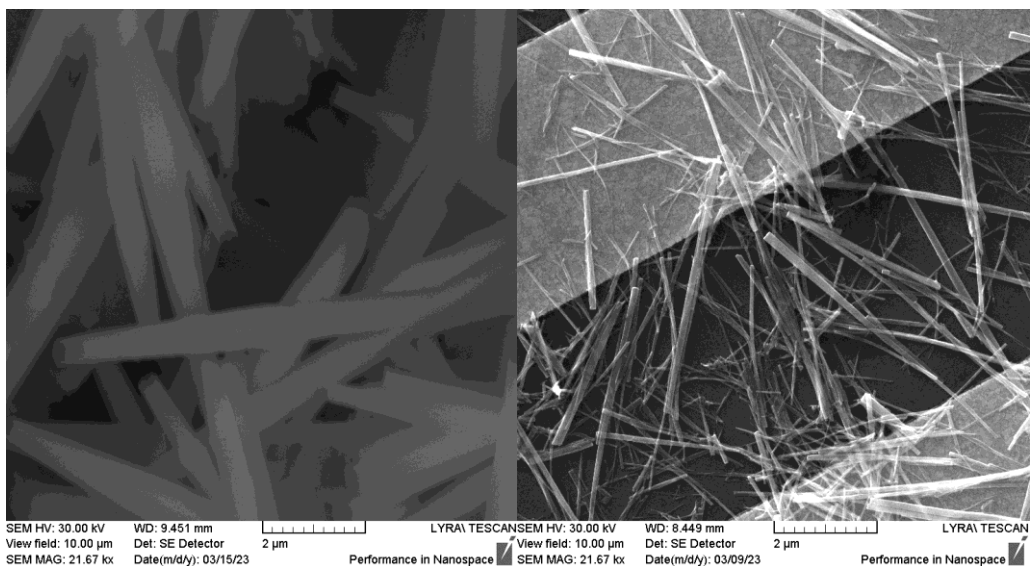
Na obr. 6.13 vidíme ZnO tyčky na Si (vlevo) a ZnO nanotyčky na SiO₂ (vpravo). Z měření víme, že mají řádově srovnatelné průměry, ze snímků vyplývá, že na podložkách vytvářejí podobně hustý porost, tyčky na Si jsou ale uspořádanější.

Na obr. 6.14 můžeme porovnat ZnO tyčky dopované Ga (vlevo) a WO₃ tyčky (vpravo). Zatímco ZnO tyčky jsou poměrně pravidelné struktury podobných rozměrů se zužujícím se průměrem od středu ke koncům a zdají se být rovné, WO₃ tyčky se mezi sebou zdatelně liší v rozměrech. Můžeme říci, že ve svých maximech dosahují podobné délky a polovičního průměru, jako ZnO tyčky dopované Ga. Vzhledem k rozmanitosti délek WO₃ tyček, jejich velkému poměru délky a průměru, způsobu zakončení či ohybu některých tyček nelze vyloučit, že došlo k předchozím polámání některých struktur při jejich umístění na podložku. Zásadním rozdílem mezi WO₃ a ZnO tyčkami dopovanými Ga je také jejich uspořádání na povrchu. Zatímco první ze zmíněných leží převážně na podložce, ZnO tyčky dopované Ga jsou uspořádány do prostoru.

Rozdíl mezi strukturami na obr. 6.13 a 6.14 je na první pohled patrný. ZnO tyčky mají až o 2 řády menší průměr. Jsou také hustěji a pravidelněji uspořádané.



Obr. 6.13: ZnO tyčky na Si (vlevo) a ZnO tyčky na SiO₂ (vpravo)



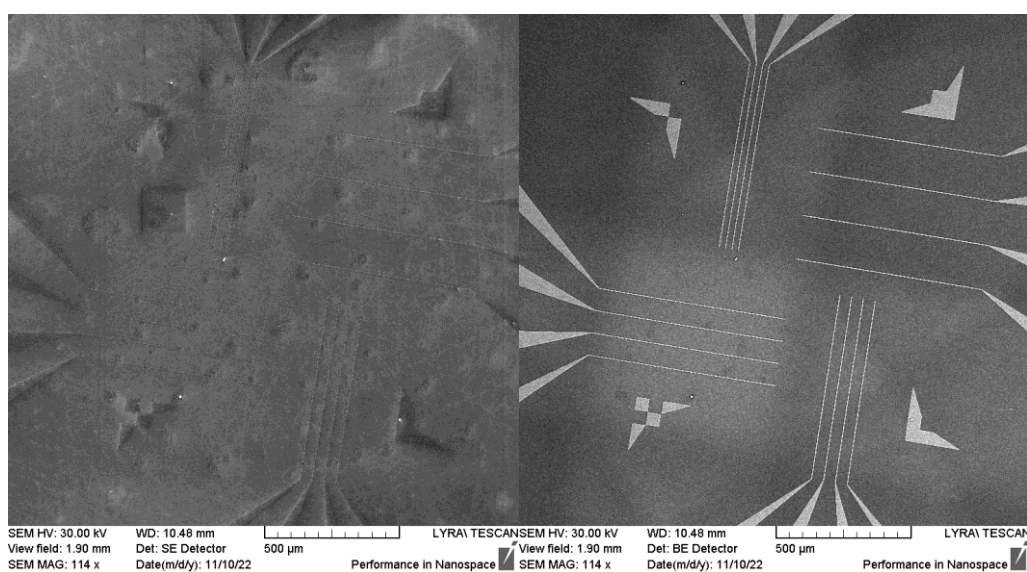
Obr. 6.14: ZnO nanotyčky dopované Ga (vlevo) a WO₃ nanotyčky (vpravo)

6.4 Čipy

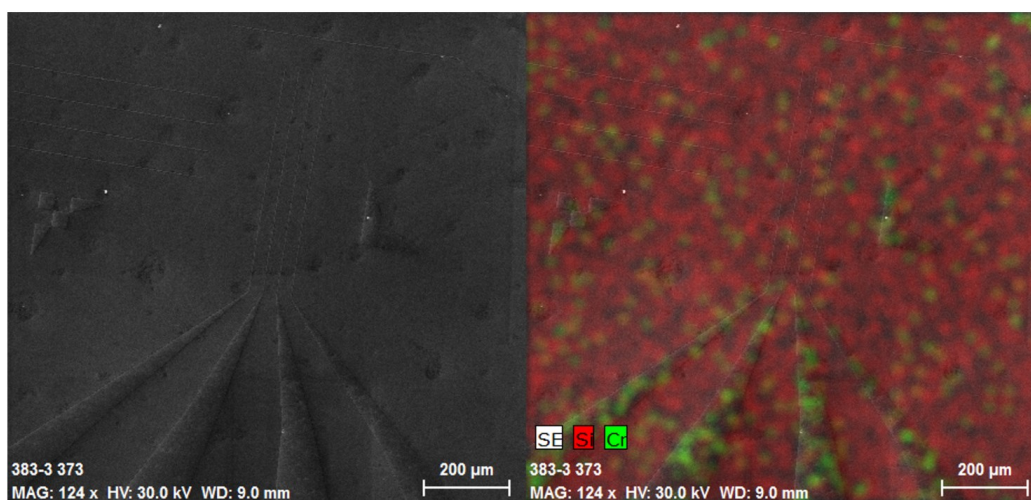
Kromě nanotyček jsme také zkoumali samotné čipy, předpřipravené podložky s vodivými kontakty určené pro přípravu senzorů. K jejich analýze jsme kromě signálu od SE a EDX využili i detekci BSE, která v tomto případě poskytla lepší kontrast.

Snímky komerčně dostupného čipu s křemíkovou podložkou vytvořené pomocí SE a BSE jsou na obr. 6.15. Vidíme, že čip tvoří čtyři skupiny kontaktů, které mají mezi sebou odlišné vzdálenosti: 160 μm , 80 μm , 45 μm , a 25 μm .

Výsledky EDX mapování ukazuje obr. 6.16. Tentokrát je do mapy přidán podkladový snímek z SE detektoru. Analýzou čipu metodou EDX jsme ověřili, že podklad skutečně obsahuje Si, zjistili jsme také, že kontakty jsou zhotoveny z chromu.

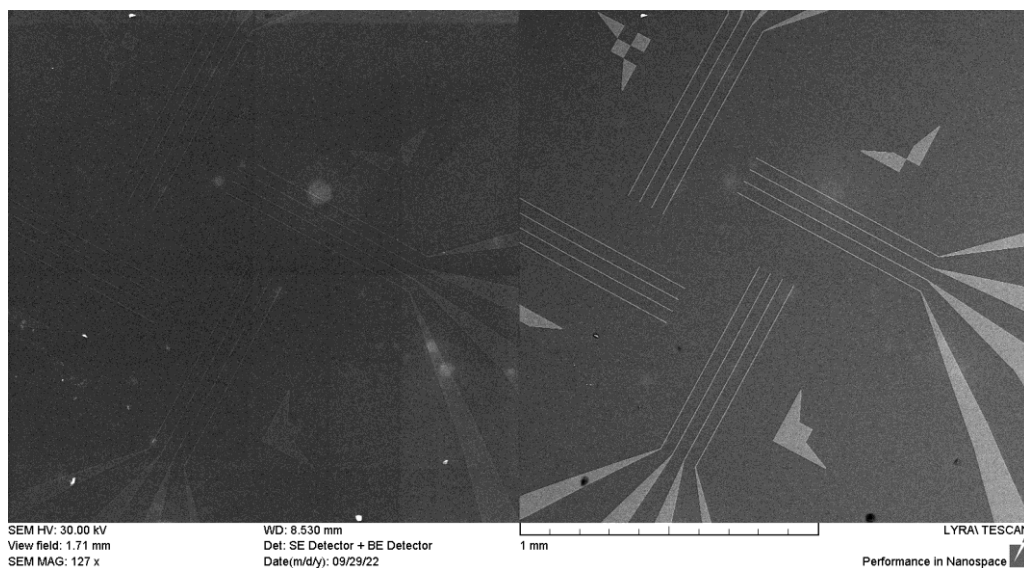


Obr. 6.15: Čip na Si: snímek z SE (vlevo) a snímek z BSE (vpravo)



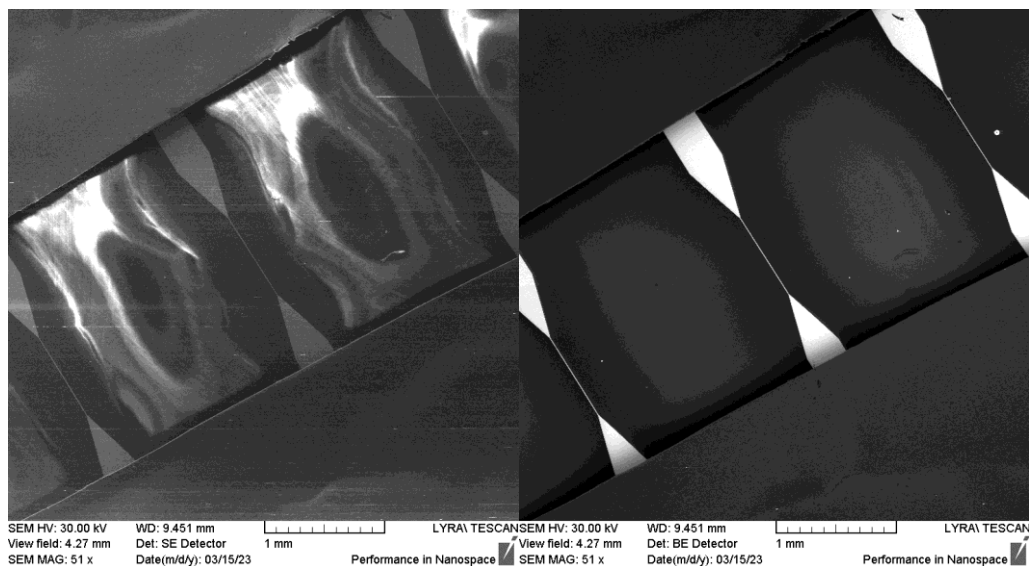
Obr. 6.16: Čip na Si: snímek z SE (vlevo) a EDX mapa prvků Se, Cr s podkladovým snímek z SE (vpravo)

Další zkoumaný čip byl podobného typu, měl však skleněnou podložku. Na obr. 6.17 vidíme snímky pořízené pomocí SE a BSE. Čip je tentokrát tvořen čtyřmi shodnými skupinami kontaktů s rozestupy 45 μm .

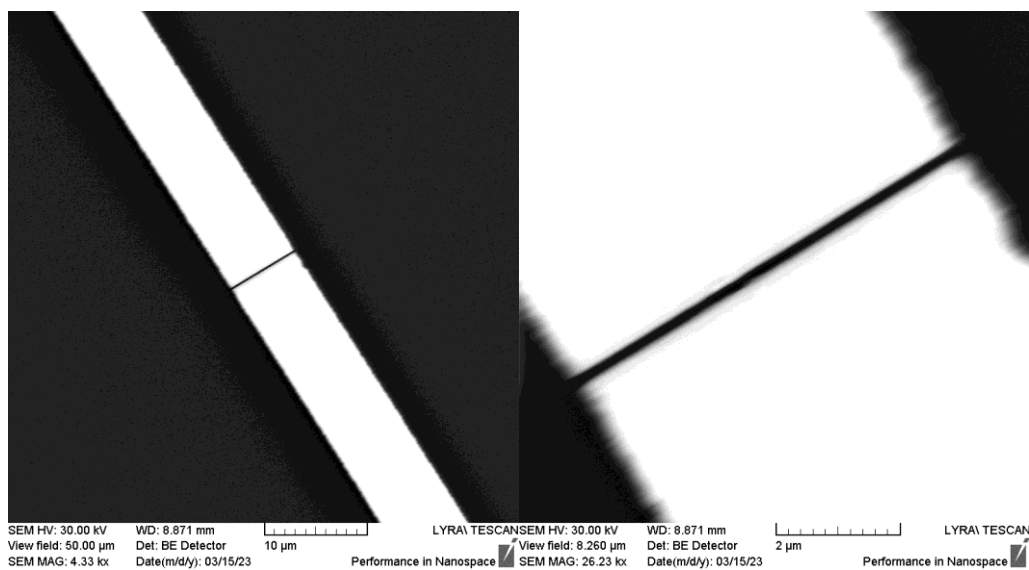


Obr. 6.17: Čip na skle: snímek z SE (vlevo) a snímek z BSE (vpravo)

Poslední čip byl odlišný od předchozích, šlo o pás pravidelně rozmístěných kontaktů. Snímek z SE a BSE je na obr. 6.18. Na obr. 6.19 je zvětšený vybraný kontakt zobrazený pomocí BSE. Proměřením snímků jsme zjistili, že kontakty jsou od sebe vzdálené 2 mm, jsou 2,3 mm dlouhé a mezeru zobrazenou na 6.19 mají 160 nm velkou.



Obr. 6.18: Lineární kontakty na čipu: snímek z SE (vlevo) a snímek z BSE (vpravo)



Obr. 6.19: Detail kontaktu na čipu: snímek z BSE

7 Přenos nanotyček na čip

Cílem práce bylo přenesení jediné nanotyčky na čip pomocí nanomanipulátoru integrovaného v duálním mikroskopu LYRA, a tím vytvoření nanosenzoru.

Pracovali jsme se strukturami ZnO na SiO₂, ZnO dopované Ga a WO₃ nanotyčkama. Za cílový nanosenzor jsme zvolili čip připravený na křemíku.

Prvním krokem byl výběr vhodného místa na čipu, kam budeme tyčku přenášet. Na čipu jsme vybrali polohu, která poskytovala snadný přístup k jedné čtveřici kontaktů.

Poté jsme zvolili konkrétní strukturu vhodnou pro přenos. Abychom se k ní mohli přiblížit hrotem, nastavili jsme nejprve držák se vzorky do polohy vzdálené od tubusu asi 25 mm. V této pozici bylo bezpečné vysunout hrot do prostor komory. Ve skenovacích oknech SEM i FIB jsme nastavili minimální zvětšení, pohybovali jsme hrotem v rovině *xy*, dokud jsme hrot nezpozorovali v okně SEM, následně jsme jej nastavili zhruba do středu okna. Abychom hrot vyzvedli nad původní úroveň vzorku, zvedali jsme jej vzhůru, dokud se nedostal nad vzdálenost, na kterou je elektronový svazek fokusován. Pomocí funkce Undo jsme pak vrátili vzorek zpět na původní pozici. Konečného přiblížení hrotu ke vzorku jsme dosáhli jeho snížením nad povrch, které jsme kontrolovali v okně FIB.

Pro vyzdvihnutí struktury z podložky jsme mohli vybírat mezi dvěma metodami.

První z nich byla založena na samovolném přichycení nanotyček na hrot působením elektrostatických sil. Její provedení vyžadovalo zanoření hrotu do prostoru tyček a následné snížení vzorku. Na hrotu pak mohly zůstat elektrostaticky přichycené struktury. Alternativním způsobem oddělení hrotu od vzorku by bylo zvednutí hrotu nad vzorek, ale z předchozích zkušeností víme, že na hrotě by tak zůstalo méně tyček.

Druhá varianta využívala připevnění nanotyčky ke hrotu depozicí Pt v bodě jejich dotyku prostřednictvím GIS a FIB. Hrotem jsme se tedy přiblížili k vybrané tyčce, aby došlo ke kontaktu. Následovala depozice platiny iontovým svazkem, kde jako tvar deponované oblasti byla zvolena plocha obdélníku, kterou jsme umístili na vytvořený kontakt. Proces depozice jsme opakovaně přerušovali, abychom prostřednictvím SEM mohli zkontrolovat množství nadeponovaného materiálu a ověřili si, že se materiál ukládá na tyčku i hrot. Po vytvoření požadované vrstvy došlo k oddělení hrotu s tyčkou od vzorku snížením držáku.

Po vyzdvižení tyčky jsme v mikroskopu obnovili uloženou polohu čipu. Hrot jsme naváděli k vybranému kontaktu, kam jsme se pokusili tyčku položit. K vytvoření pevného kontaktu by bylo třeba připevnit tyčku k senzoru opětovnou depozicí Pt.

8 Výsledky a diskuze

Není-li uvedeno jinak, jsou následující snímky vytvořené detekcí SE.

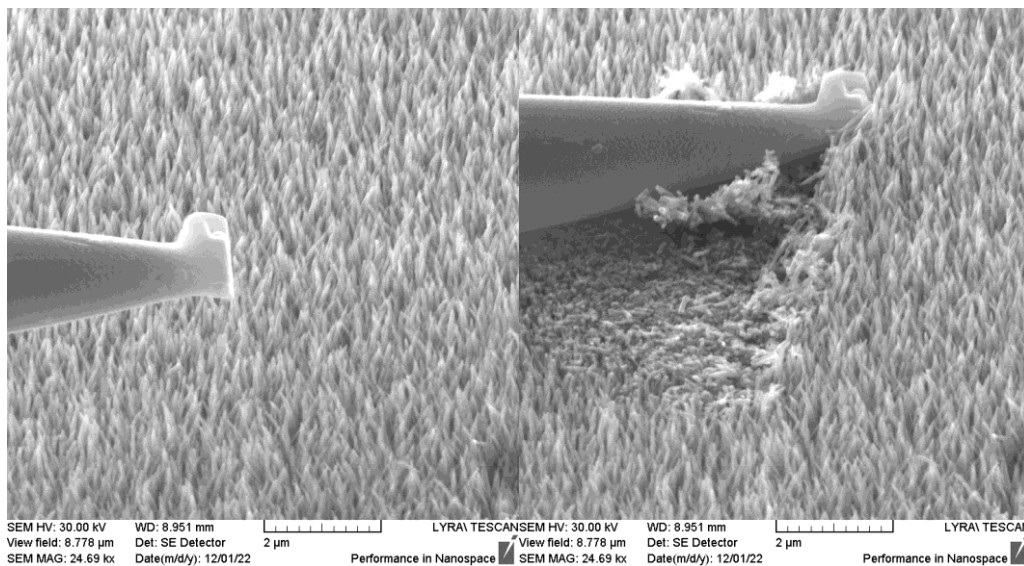
8.1 ZnO nanotyčky na SiO₂

Protože jsou použité ZnO nanotyčky malé (dlouhé stovky nm s průměrem v řádu desítek nm) a tvoří hustý a kompaktní porost, nebyla metoda využívající depozici platiny pro tyto tyčky vhodná. Využili jsme tedy k jejich vyzdvihnutí metodu přichycení tyček elektrostatickými silami.

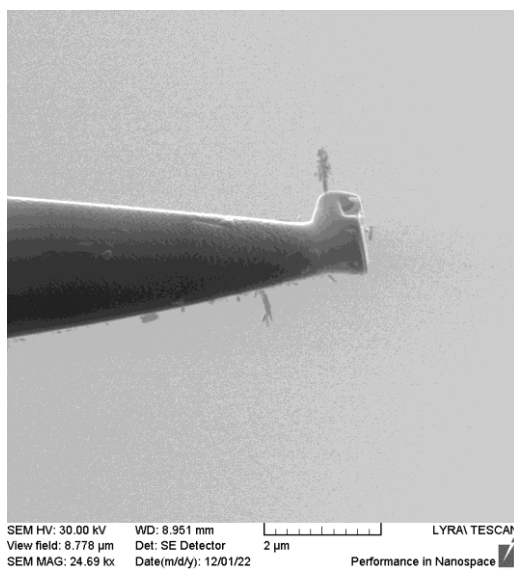
Na obr. 8.1 můžeme pozorovat postupné zaboření hrotu do oblasti tyčinek. Obr. 8.2 ukazuje hrot s několika přichycenými strukturami nad sníženým vzorkem.

Ačkoliv bylo vyzdvihnutí úspěšné, byly tyčinky v porovnání s velikostí hrotu natolik drobné, že nebylo možné s nimi dále jakkoliv cíleně manipulovat. Působení elektrostatických sil bylo navíc proměnné v čase, proto se struktury na hrotu postupně přemísťovaly nebo odlétávaly. Zjistili jsme tedy, že se tyto struktury na přípravu jednodimenzionálního senzoru nehodí.

Protože ZnO nanotyčky připravované na Si mají podobné rozměry, zavrhlí jsme také jejich použití.



Obr. 8.1: ZnO nanotyčky na Si – hrot před zabořením do tyček (vlevo) a po zaboření (vpravo)



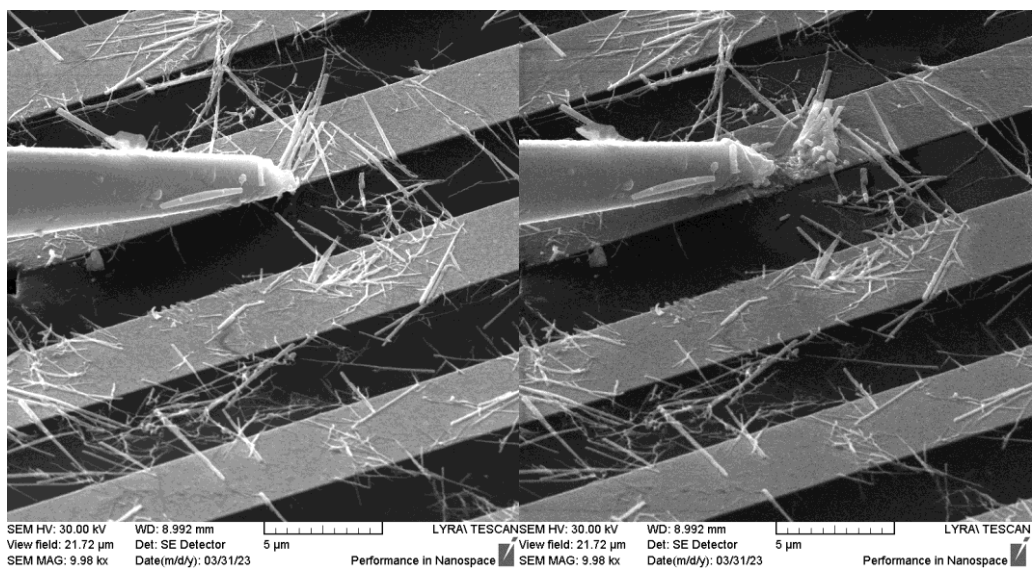
Obr. 8.2: ZnO nanotyčky na Si – hrot s vyzdvihnutými nanotyčkami

8.2 WO₃ nanotyčky

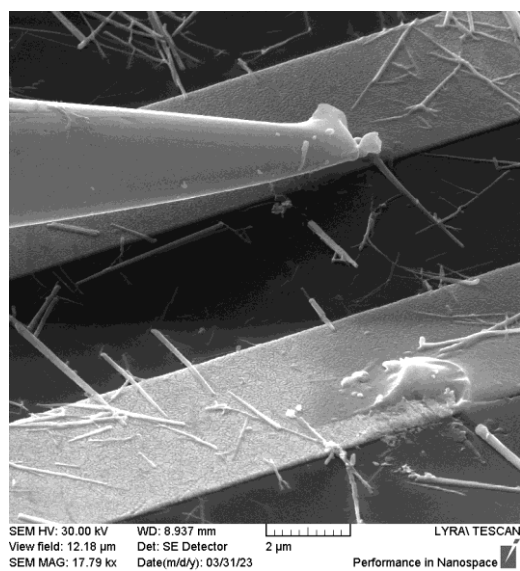
WO₃ nanotyčky jsou delší a na substrátu jsou rozmístěny jednotlivě či v menších skupinkách. Jsou proto pro hrot dobře přístupné, a tak jsme zvolili metodu vyzdvižení pomocí depozice Pt. Její průběh jsme zaznamenávali pomocí SE a FIB.

Hrot již přiblížen ke skupině nanotyček, jež jsme se rozhodli vyzdvihnout, je vidět na obr. 8.3 vlevo. Aby při depozici nedošlo k pokrytí velké části struktury a nezměnil se tak její povrch, vytvořili jsme kontakt s tyčkami na jejich konci a deponovali Pt pouze v tomto bodě. Abychom se přesvědčili, že jsou tyčky k hrotu skutečně připevněné, zkusili jsme s hrot posunout proti směru osy x . Tyčky se však od hrotu oddělily, viz obr. 8.3 vpravo.

Zkusili jsme proto vyzdvihnout jinou strukturu, která ležela přibližně kolmo ke hrotu. Byla však příliš tenká, a tak jsme ji při depozici nechtěně připevnili i k substrátu, viz obr. 8.4, a ani její přenos nebyl úspěšný.



Obr. 8.3: WO_3 nanotyčky – upravený hrot u skupiny nanotyček (vlevo) a nanotyčky odtržené od hrotu (vpravo)



Obr. 8.4: WO_3 nanotyčky – jediná struktura připevněná ke hrotu

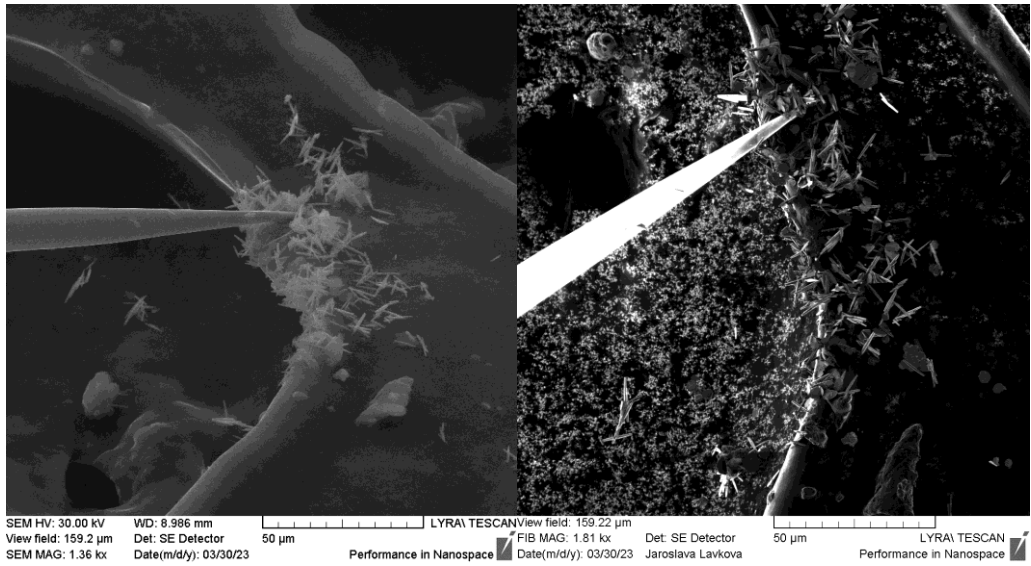
8.3 ZnO nanotyčky dopované Ga

Pro ZnO nanotyčky dopované Ga jsme zvolili přichycení k hrotu pomocí depozice. Kromě výhodných vlastností, které pro tento přenos měly již WO₃ tyčky, byly ZnO tyčky dopované Ga na substrátu uspořádány takovým způsobem, že směřovaly do prostoru. Mohli jsme proto s hrotem snadno přistupovat k jejich okrajům, které neležely na podložce.

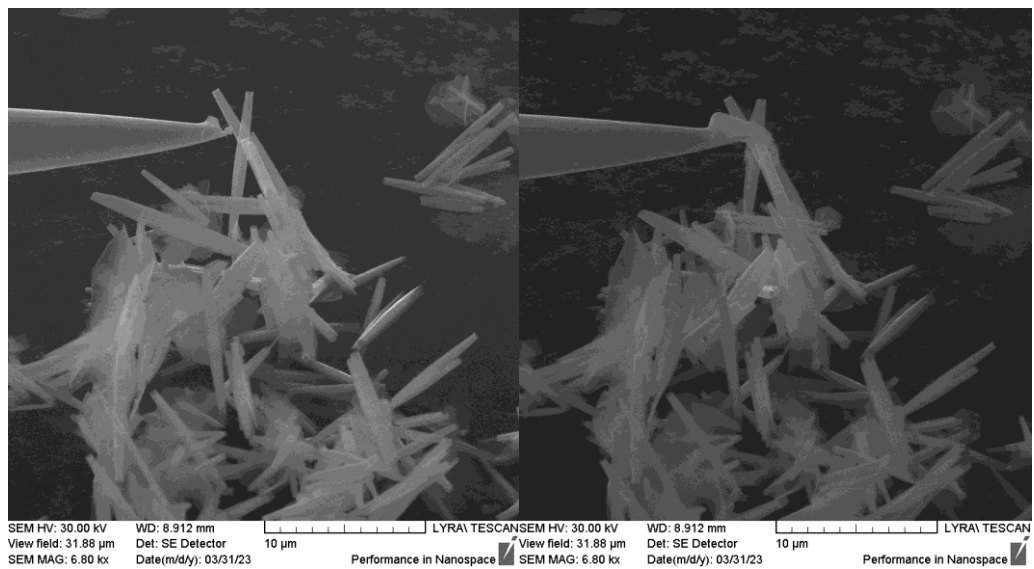
Přibližování hrotu ke skupině struktur z pohledu SE a FIB je vyobrazeno na obr. 8.5. Na snímku pořízeném pomocí FIB je výjimečně výrazná struktura uhlíkového substrátu.

Z nanotyček jsme vybrali takové, které směřovaly do prostoru a v jednom bodě nad povrchem se setkávaly. V tomto bodě jsme se rozhodli provést depozici. Abychom uspořádání struktur neohrozili, přibližovali jsme se k nim s hrotem ze strany. Snímek stavu před a po depozici je na obr. 8.6.

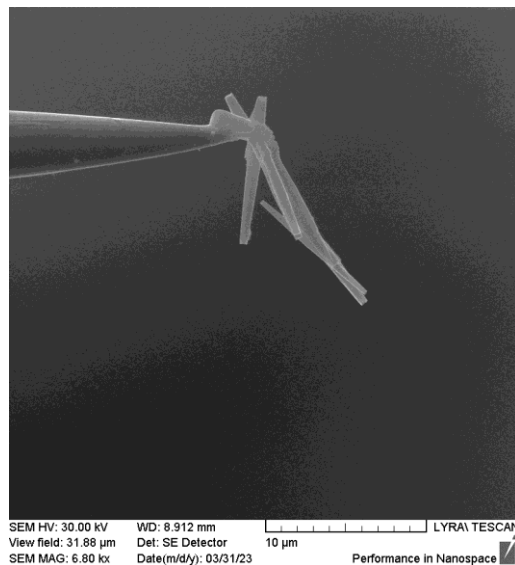
Snížením držáku se vzorkem se nám podařilo tyčky oddělit od substrátu, viz 8.7. Po jejich přenesení nad senzor, jsme se je pokusili na něj položit. Při nárazu do senzoru se struktury od hrotu oddělily, část dopadla vedle cílového kontaktu, ale jednu tyčku se nám podařilo na kontakt umístit, viz obr. 8.8 vlevo. Bohužel jsme neměli větší kontrolu nad pokládáním struktury, abychom ji mohli například položit vybraným směrem. Výsledek jsme analyzovali metodou EDX, viz obr. 8.8. S velkou přesností jsme naměřili obsah Cr na kontaktu. Prvky Zn a O jsme zaznamenali v oblasti výskytu tyčky s vyšší koncentrací.



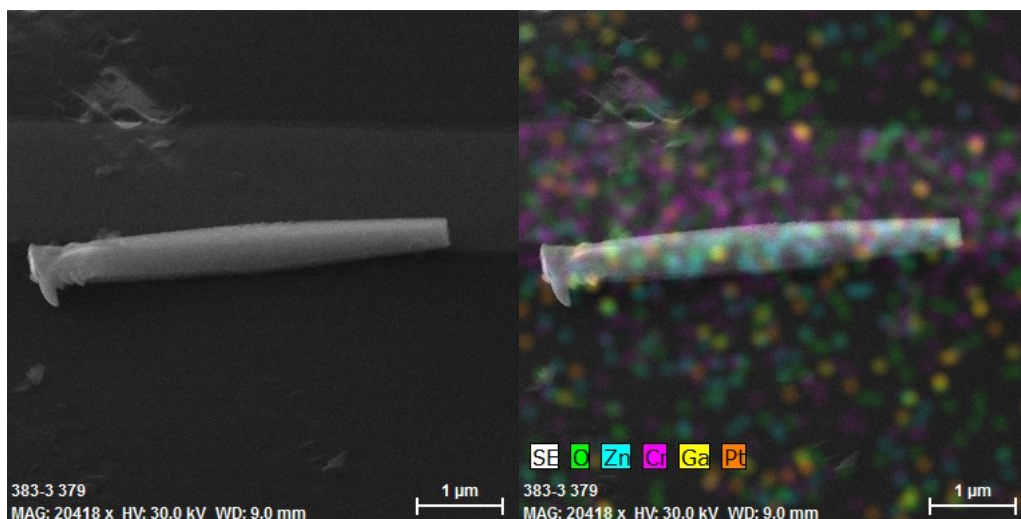
Obr. 8.5: ZnO nanotyčky dopované Ga – hrot v kontaktu s nanotyčkami: snímek z SE (vlevo) a z FIB (vpravo)



Obr. 8.6: ZnO nanotyčky dopované Ga – kontakt se strukturami před depozicí (vlevo) a po depozici (vpravo)



Obr. 8.7: ZnO nanotyčky dopované Ga – vyzdvihnuté struktury

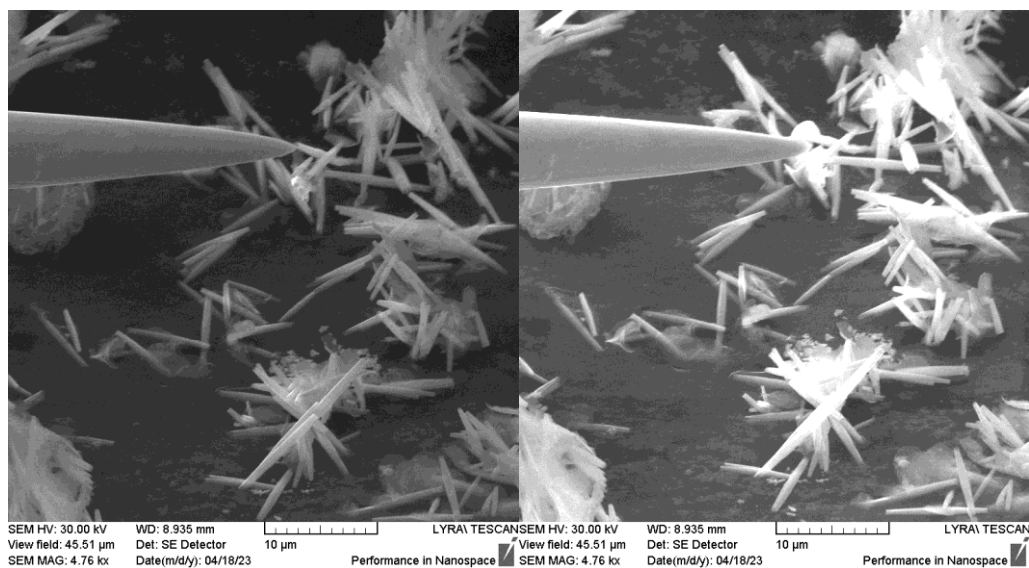


Obr. 8.8: ZnO nanotyčky dopované Ga: snímek z SE (vlevo) a EDX mapa prvků O, Zn, Cr, Ga a Pt s podkladovým snímek z SE (vpravo)

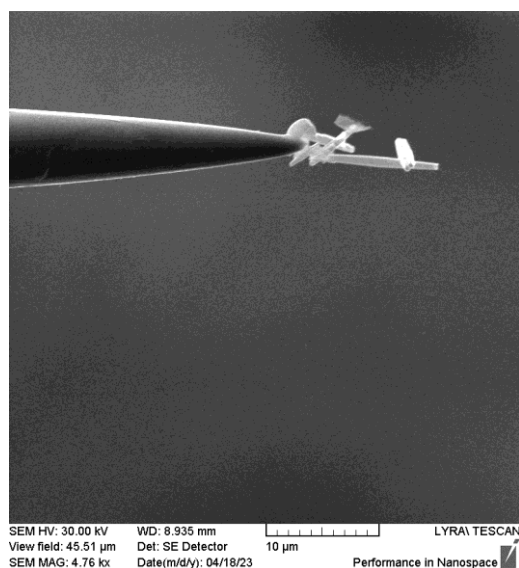
Po přenosu tyčky jsme vyměnili hrot za nový a zkusili jsme vyzvednout další ZnO nanotyčku dopovanou Ga. Její kontakt s hrotem před depozicí Pt a po depozici vidíme na obr. 8.9. Tyčku se podařilo oddělit od vzorku a přenést nad senzor, viz obr. 8.10 a 8.11. Při pokládání na kontakt se však struktura odtrhla od vzorku a odlétla daleko od kontaktu.

Zjistili jsme tedy, že přenos ZnO nanotyček dopovaných Ga touto metodou je možný, jejich ukládání na vzorek je však komplikované. Při navádění hrotu navíc není přesně rozpoznatelné, ve který moment se přenášená struktura dotkne senzoru, proto musíme být při práci opatrní a s hrotem pohybovat velmi pomalu.

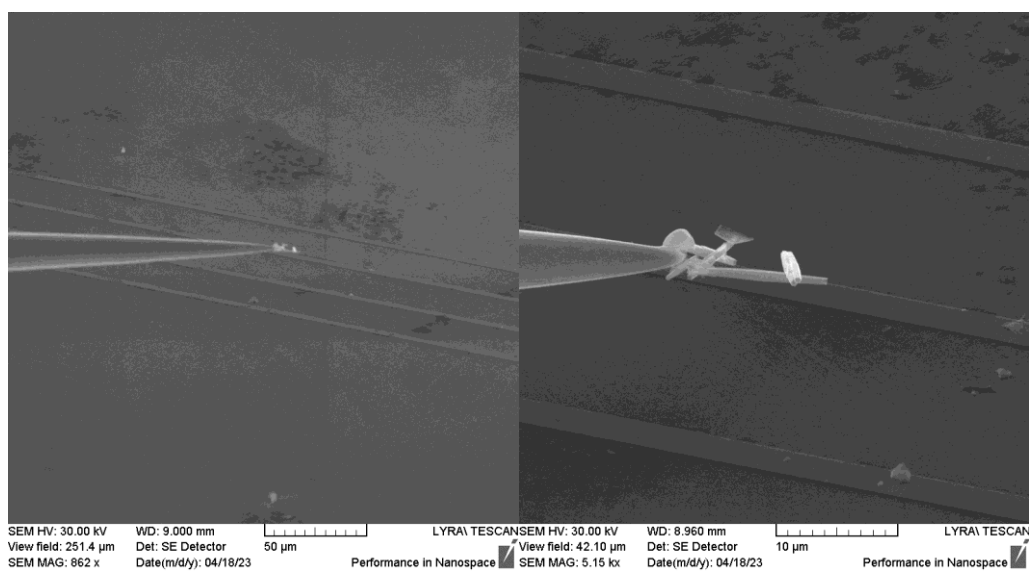
Ačkoliv jsou tyčky dostatečně veliké, aby bylo možné je přenést, v porovnání s rozměry kontaktů senzoru jsou stále velmi malé. Pro vytvoření jednodimenzionálního senzoru by proto bylo vhodnější využití větších nanotyček nebo senzoru s menšími rozměry kontaktů.



Obr. 8.9: ZnO nanotyčky dopované Ga – kontakt hrotu s tyčkou před depozicí (vlevo) a po depozici (vpravo)



Obr. 8.10: ZnO nanotyčky dopované Ga – vyzdvihnuté struktury



Obr. 8.11: ZnO nanotyčky dopované Ga – vysoko nad senzorem (vlevo) a těsně nad povrchem senzoru (vpravo)

V první fázi přípravy jednodimenzionálního chemického senzoru jsme usilovali o vyzdvižení nanostruktury za použití postupně se zužujícího hrotu. To nám umožnilo dostat se špičkou přímo k povrchu. Pokud by byl použit pro manipulaci hrot kónického tvaru, takové přiblížení by nebylo možné, protože by špička nedosáhla k povrchu.

Po vytvoření kontaktu s vybranou strukturou jsme se snažili o jeho zafixování. K tomu jsme se rozhodli využít Pt prekurzor, který se vyznačuje svou snadnou depozicí a malým zbytkovým množstvím organických složek z prekurzoru. Naproti tomu SiO_2 se ukládá na každém potenciálním nukleačním bodě jako hrbolík, nečistota apod. a neumožňuje tak vytvoření dostatečně pevného kontaktu. SiO_2 jsme nepoužili také proto, že na rozdíl od platiny není vodivým materiálem.

Na základě našich pokusů o vyzvednutí různých struktur jsme zjistili, že vhodné tyčky pro úspěšné vyzvednutí a následný přenos musí mít dostatečně velké rozměry vzhledem k hrotu a pro vytvoření senzoru i vzhledem ke kontaktu. Žádoucí je také řídké rozmístění tyček na substrátu. Optimálním případem by byl výskyt osamocených dlouhých struktur orientovaných do prostoru, což by umožnilo snadný přístup hrotu k tyčinkám a cílené vytvoření pevného kontaktu na samém konci struktury. Po jejím přenesení na čip by mohla být část pokrytá platinou odříznuta.

Ve finální části přípravy senzoru jsme se setkali s problémem při pokládání struktury na čip, kdy se nám nedařilo dostatečně přesně kontrolovat polohu hrotu se strukturou ve směru osy z . Možným řešením by bylo vyznačit si předem cílovou polohu pomocí FIB, která by nám pomohla při navádění hrotu na dané místo a usnadnila nám orientaci v prostoru. Mohli bychom tak vytvořit vodivý kontakt dříve, než by struktury odlétly vlivem elektrostatického působení.

Závěr

Předmětem předložené bakalářské práce byla příprava jednodimenzionálních chemických senzorů oxidu kovu pomocí duálního mikroskopu LYRA 1.

Nejprve byly prostřednictvím SEM a EDX studovány ZnO nanotyčky na Si, ZnO nanotyčky na SiO₂, ZnO dopované Ga a WO₃ nanotyčky. Zkoumány byly také tři různé čipy, ze kterých byl pro následnou přípravu nanosenzoru vybrán čip na křemíku.

ZnO nanotyčky na SiO₂ byly vyzdvihnuty z podložky pomocí nanomanipulátoru s vloženým hrotem metodou přichycení tyček působením elektrostatických sil. Kvůli příliš malým rozměrům se však tyto tyčky ukázaly jako nepříliš vhodné pro další manipulaci. Z téhož důvodu nebyly k přenosu použity ani ZnO nanotyčky na Si.

U WO₃ nanotyček proběhl pokus o vyzdvihnutí přichycením k hrotu depozicí platiny pomocí FIB a GIS, kvůli nevhodnému uspořádání struktur na substrátu však nebyl úspěšný.

U ZnO nanotyček dopovaných Ga byl využit stejný postup pro vyzdvihnutí, jako u WO₃ struktur. Díky optimálnímu prostorovému uspořádání byly zdárně vyzvednuty skupinky nanotyček. Jejich pokládání na kontakt čipu se nedalo velmi dobře kontrolovat, přesto se nám podařilo jednu tyčku na kontakt umístit a vytvořit tak nanosenzor.

S využitím vhodné struktury se nám tedy podařilo vytvořit jakýsi nanosenzor, avšak k proměření jeho vodivosti by bylo potřeba zafixovat nanostrukturu na čipu vodivými kontakty.

Seznam použité literatury

1. **Hošek, J.** *Úvod do nanotechnologie*. Praha : České vysoké učení technické, 2010. ISBN 978-80-01-04555-8.
2. **Cao, G.** *Nanostructures and Nanomaterials*. Seattle : Imperial College Press, 2004. ISBN 1-86094-415-9.
3. **Piliai, L., a další.** New Insights towards High-Temperature Ethanol-Sensing Mechanism of ZnO-Based Chemiresistors. *Sensors*. 2020, Sv. 20, 19.
4. **Ciftyürek, E., a další.** Spectroscopic Understanding of SnO₂ and WO₃ Metal Oxide Surfaces with Advanced Synchrotron Based; XPS-UPS and Near Ambient Pressure (NAP) XPS Surface Sensitive Techniques for Gas Sensor Applications under Operational Conditions. *Sensors*. 2019, Sv. 19, 21.
5. **Nikolić, M., Milovanović, V., Vasiljevic, Z., Stamenkovic, Z.** Semiconductor Gas Sensors: Materials, Technology, Design and Application. *Sensors*. 2020, Sv. 20, 22.
6. **Krishna, K., Parne, S., Pothukanuri, N., Kathirvelu, V., Gandhi, S., Joshi, D.** Nanostructured metal oxide semiconductor-based gas sensors: A comprehensive review. *Sensors and Actuators A: Physical*. 2022, Sv. 341, 113578.
7. **Betty, C., Choudhury, S., Shah, A.** Nanostructured metal oxide semiconductors and composites for reliable trace gas sensing at room temperature. *Surfaces and Interfaces*. 2023, Sv. 36, 102560.
8. **Král, V., Krong'ák, M., Šťastný, M., Volf, R., Broncová, G., Shishkanová, T., Hlávka, K. Kejík, Z.** *Senzory - Chemické senzory: představují budoucnost analytické chemie?* Praha : Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, 2007. ISBN 978-80-86238-20-3 .
9. **Pytlíček, Z.** *Diplomová práce - Senzory plynů, jejich konstrukce a testování*. Brno : Vysoké učení technické v Brně, 2010.
10. **Barsan, N. and Schierbaum, K.** *Gas Sensors Based on Conducting Metal Oxides - Introduction*. místo neznámé : Elsevier, 2018. ISBN: 978-0-12-811224-3.
11. **Sun, Y.-F., Liu, S.-B., Meng, F.-L., Liu, J.-Y., Jin, Z., Kong, L.-T., & Liu, J.-H.** Metal Oxide Nanostructures and Their Gas Sensing Properties: A Review. *Sensors*. 2012, Sv. 12, 3.
12. **Huang, J., Wan, Q.** Gas sensors based on semiconducting metal oxide one-dimensional nanostructures. *Sensors*. 2009, Sv. 9, 12.

13. **Norton, D.P., Heo, Y.W., Ivill, M.P., Ip, K., Pearton, S.J., Chisholm, M.F., Steiner, T.** ZnO: growth, doping & processing. *Materials Today*. 2004, Sv. 7, 6.
14. **Patil, V., Bhosale, S., Bhosale, R., Tarwal, N., Vanalakar, S., Dhavale, R., Sharma, K., Patil, P.** Low temperature chemiresistive gas sensing performance towards oxidising gas based on chemically prepared Ga doped ZnO nanorods. *Inorganic Chemistry Communications*. 2023, Sv. 152, 110691.
15. **Young, S., Chiou, C., Liu, Y., Ji, L.** Synthesis of Ga-Doped ZnO Nanorods by Hydrothermal Method and Their Application to Ultraviolet Photodetector. *Inventions*. 2016, Sv. 1, 1.
16. **Micova, J., Remes, Z., Artemenko, A., Buryi, M., Lebeda, M., Chang, Y.** Plasma Treatment of Ga-Doped ZnO Nanorods. *Physica Status Solidi (A)*. 2022, Sv. 219, 10.
17. **González-Borrero, P., Sato, F., Medina, A., Baesso, M., Bento, A., Baldissera, G., Persson, C., Niklasson, G., Granqvist, C., Ferreira da Silva, A.** Optical band-gap determination of nanostructured WO₃ film. *Applied Physics Letters*. 2010, Sv. 96, 6.
18. **Fernández-Domene, R., Roselló-Márquez, G., Sánchez-Tovar, R., Cifre-Herrando, M., García-Antón, J.** Synthesis of WO₃ nanorods through anodization in the presence of citric acid: Formation mechanism, properties and photoelectrocatalytic performance. *Surface and Coatings Technology*. 2021, Sv. 422, 127489.
19. **Nakate, U., Singh, V., Yu, Y., Park, S.** WO₃ nanorods structures for high-performance gas sensing application. *Materials Letters*. 2021, Sv. 299, 130092.
20. **Jeyapaul, T. and Prakash, K. and Harikengaram, S. and Chellamani, A. and Selvam, V.** SYNTHESIS OF WO₃ NANORODS AND THEIR PHOTOCATALYTIC DEGRADATION OF ORGANIC CONTAMINANTS. *Rasayan Journal of Chemistry*. 2018, Sv. 11, 4.
21. **Egerton, R. F.** *Physical Principles of Electron Microscopy*. New York : Springer Science + Business Media, 2007. ISBN-13: 978-0387-25800-0.
22. **Krajňák, M.** *Bakalářská práce - Příprava lamel pro transmisní elektronový mikroskop (TEM) pomocí fokusovaného iontového svazku (FIB)*. Praha : Univerzita Karlova, MFF, 2011.
23. **Tescan.** *Produktový manuál mikroskopu LYRA I FEG*.

24. **Lavková, J.** *Diplomová práce - Příprava vzorků nanostruktur v SEM/FIB a jejich studium v transmisním elektronovém mikroskopu.* Praha : Univerzita Karlova, MFF, 2012.
25. **Daniš, S.** *Atomová fyzika a elektronová struktura látek.* Praha : MatfyzPress, 2019. ISBN 978-80-7378-376-1.
26. **Scotuzzi, M., Kuipers, J., Wensveen, D., de Boer, P., Hagen, K., Hoogenboom, J., Giepmans, B.** Multi-color electron microscopy by element-guided identification of cells, organelles and molecules. *Scientific Reports.* 2017, Sv. 7, 45970.
27. **Yao, N.** *Focused Ion Beam Systems.* Cambridge : Cambridge University Press, 2007. ISBN: 978-0-521-83199-4.
28. **Giannuzzi, L. A.** *Introduction to Focused Ion Beams.* Boston : Springer Science + Business Media, 2005. ISBN: 0-387-23116-1.
29. **Svobodová, P.** *Diplomová práce - Materiály blízké i vzdálenější budoucnosti - nanotechnologie a nanomateriály.* Brno : Masarykova univerzita, Pedagogická fakulta, 2012.

Seznam obrázků

Obr. 1.1: Příklad krystalizace jednodimenzionální struktury metodou Vapor-Liquid-Solid, převzato z (2)	3
Obr. 1.2: Příprava nanovláknů metodou zvlákňování, převzato z (1)	4
Obr. 1.3: Příklad stavby vodivostního senzoru, převzato z (11)	5
Obr. 2.1: Schéma tubusu SEM, převzato z (23)	7
Obr. 2.2: Znázornění regulace rozměru stopy elektronového svazku pomocí čočky C1, převzato z (21)	10
Obr. 2.3: Znázornění závislosti penetrační hloubky a interakčního objemu na energii dopadajících elektronů a atomovém čísle, převzato z (21)	11
Obr. 2.4: Schéma interakce elektronů s látkou, převzato z (25)	11
Obr. 2.5: Závislost velikosti plochy emitující SE na úhlu dopadu primárního svazku elektronů, převzato z (21)	13
Obr. 2.6: Obraz neuronů na "nano-hříbečkách" získaný detekcí SE (vlevo) a BSE (vpravo)	14
Obr. 2.7: Ukázka spektra EDX, převzato z (24)	15
Obr. 2.8: EDX mapování (detail buňky krysí slinivky), převzato z (26)	16
Obr. 3.1: Stavba LMIS, převzato z (27)	17
Obr. 3.2: Schéma tubusu FIB, převzato z (23)	18
Obr. 3.3 Schéma depozice platiny, převzato z (27)	21
Obr. 4.1: Snímek mikroskopu LYRA 1 (vlevo), detail komory (vpravo); 1 – SEM, 2 – FIB, 3 – GIS, 4 – detektor pro EDX, 5 – detektor BSE, 6 – detektor SE, 7 – nanomanipulátor, 8 – držák se vzorky	22
Obr. 4.2: Schéma uspořádání komory mikroskopu LYRA 1, převzato z (24)	22
Obr. 6.1: ZnO tyčky na Si při VF 10 μm při náklonu vzorku o 0° (vlevo) a při náklonu vzorku o 55° (vpravo)	27
Obr. 6.2: ZnO tyčky na Si při VF 5 μm při náklonu vzorku o 0° (vlevo) a při náklonu vzorku o 55° (vpravo)	27
Obr. 6.3: ZnO tyčky na Si při VF 2,5 μm při náklonu vzorku o 0° (vlevo) a při náklonu vzorku o 55° (vpravo)	27
Obr. 6.4: ZnO tyčky na SiO_2 při VF 10 μm při náklonu vzorku o 0° (vlevo) a při náklonu vzorku o 55° (vpravo)	28

Obr. 6.5: ZnO tyčky na SiO ₂ při VF 5 μm při náklonu vzorku o 0° (vlevo) a při náklonu vzorku o 55° (vpravo)	28
Obr. 6.6: ZnO tyčky na SiO ₂ při VF 2,5 μm při náklonu vzorku o 0° (vlevo) a při náklonu vzorku o 55° (vpravo)	28
Obr. 6.7: ZnO nanotyčky dopované Ga při VF 1 mm (vlevo) a 200 μm (vpravo)	30
Obr. 6.8: ZnO nanotyčky dopované Ga při VF 50 μm (vlevo) a 5 μm (vpravo)	30
Obr. 6.9: ZnO nanotyčky dopované Ga: snímek z SE (vlevo) a EDX mapa prvků O, Zn, Ga (vpravo)	30
Obr. 6.10: WO ₃ nanotyčky při VF 200 μm (vlevo) a 50 μm (vpravo)	32
Obr. 6.11: WO ₃ nanotyčky při VF 10 μm (vlevo) a 5 μm (vpravo)	32
Obr. 6.12: WO ₃ nanotyčky: snímek z SE (vlevo) a EDX mapa prvků O, Ti, Au, W (vpravo)	32
Obr. 6.13: ZnO tyčky na Si (vlevo) a ZnO tyčky na SiO ₂ (vpravo)	34
Obr. 6.14: ZnO nanotyčky dopované Ga (vlevo) a WO ₃ nanotyčky (vpravo)	34
Obr. 6.15: Čip na Si: snímek z SE (vlevo) a snímek z BSE (vpravo)	35
Obr. 6.16: Čip na Si: snímek z SE (vlevo) a EDX mapa prvků Se, Cr s podkladovým snímkem z SE (vpravo)	35
Obr. 6.17: Čip na skle: snímek z SE (vlevo) a snímek z BSE (vpravo)	36
Obr. 6.18: Lineární kontakty na čipu: snímek z SE (vlevo) a snímek z BSE (vpravo)	37
Obr. 6.19: Detail kontaktu na čipu: snímek z BSE	37
Obr. 8.1: ZnO nanotyčky na Si – hrot před zabořením do tyček (vlevo) a po zaboření (vpravo)	41
Obr. 8.2: ZnO nanotyčky na Si – hrot s vyzdvihnutými nanotyčkami	41
Obr. 8.3: WO ₃ nanotyčky – upravený hrot u skupiny nanotyček (vlevo) a nanotyčky odtržené od hrotu (vpravo)	43
Obr. 8.4: WO ₃ nanotyčky – jediná struktura připevněná ke hrotu	43
Obr. 8.5: ZnO nanotyčky dopované Ga – hrot v kontaktu s nanotyčkami: snímek z SE (vlevo) a z FIB (vpravo)	45
Obr. 8.6: ZnO nanotyčky dopované Ga – kontakt se strukturami před depozicí (vlevo) a po depozici (vpravo)	45
Obr. 8.7: ZnO nanotyčky dopované Ga – vyzdvihnuté struktury	45
Obr. 8.8: ZnO nanotyčky dopované Ga: snímek z SE (vlevo) a EDX mapa prvků O, Zn, Cr, Ga a Pt s podkladovým snímkem z SE (vpravo)	46

Obr. 8.9: ZnO nanotyčky dopované Ga – kontakt hrotu s tyčkou před depozicí (vlevo) a po depozici (vpravo)	47
Obr. 8.10: ZnO nanotyčky dopované Ga – vyzdvihnuté struktury	47
Obr. 8.11: ZnO nanotyčky dopované Ga – vysoko nad senzorem (vlevo) a těsně nad povrchem senzoru (vpravo)	47

Seznam použitých zkratk

- SEM – Skenovací elektronový mikroskop (Scanning Electron Microscope)
- UHV – Ultravysoké vakuum (Ultra-high vacuum)
- IML – Přechodná magnetická čočka (Intermediate Lens)
- SE – Sekundární elektrony (Secondary Electrons)
- BSE – Zpětně odražené elektrony (Backscattered Electrons)
- EDX – Energeticky disperzní rentgenová spektroskopie (Energy-dispersive X-Ray spectroscopy)
- FIB – Fokuzovaný iontový svazek (Focused Ion Beam)
- GFIS – Plynný zdroj iontů (Gas Field Ion Source)
- LMIS – Zdroj iontů uvolňovaných z kovu v kapalném stavu (Liquid Metal Ion Source)
- SI – Sekundární ionty (Secondary Ions)
- GIS – Systém vstřikování plynů (Gas Injection System)
- WD – Pracovní vzdálenost (Working Distance)
- VF – Zorné pole (View Field)