

# Příprava nanotyček ZnO na substrátech modifikovaných fokusovaným iontovým svazkem

Kryštof Synek<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Katedra fyzikální elektroniky, Fakulta jaderná a fyzikálně inženýrská, České vysoké učení technické v Praze

## Abstract

This thesis brings new solutions for adjustment of morphology and properties of nanorods prepared by chemical bath deposition method and for studying the influence of reaction conditions on nanorod growth. That is very useful namely in production of semiconductor devices, e. g. LDs, solar cells or piezoelectric nanogenerators, as diverse nanorods are suitable for diverse devices. Organized nanorod arrays prepared in a continuous flow reactor are used for studying and modification of nanorods.

**Keywords:** Physics; semiconductor nanostructures; ion lithography; organized arrays of ZnO nanorods; continuous flow reactor.

## Úvod

Práce se zabývá uspořádanými poli nanotyček oxidu zinečnatého (ZnO), a to zejména jejich přípravou pomocí metody depozice z chemické lázně (CBD - Chemical Bath Deposition) v novém experimentálním uspořádání s reaktorem s kontinuálním průtokem. Je prováděna na Ústavu fotoniky a elektroniky Akademie věd České republiky (ÚFE) a navazuje na předchozí výzkum tam prováděný.

Pro potřeby této práce nazýváme nanotyčkami prostorové útvary, jejichž rozměry jsou ve dvou směrech omezené a dosahují velikosti nejvýše v řádu stovek nanometrů (ve shodě s terminologií odvětví přípravy polovodičových struktur). Ve zbývajícím rozměru může být nanotyčka libovolně dlouhá, nejčastěji se ovšem její nejdelsí rozměr pohybuje v řádu mikrometrů. Takovouto nanotyčkou může být například krystal oxidu zinečnatého. Nanotyčky a nanostruktury lze uplatnit v řadě polovodičových součástek, ať už ve světelných diodách (LED), laserových diodách (LD), solárních článcích a podobně. Přičemž materiál, z něhož jsou nanotyčky připraveny může být různý.

Mezi vhodné materiály patří například oxid zinečnatý, a to mimo jiné díky širokému přímému zakázanému pásu ( $E_g \doteq 3,3 \text{ eV}$  při  $T = 300 \text{ K}$ ), vysoké transparentnosti ve viditelné oblasti, vysoké piezoelectricitě a dalším. Vysoká piezoelectricita dále umožňuje využití v piezoelektrických součástkách, jako jsou různé piezoelektrické tranzistory, tlakové senzory nebo nanogenerátory [1], [2].

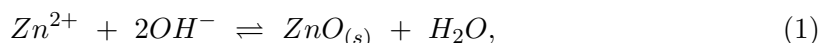
Pro každou součástku ale může být vhodný jiný tvar, jiný rozměr nebo odlišné vlastnosti nanotyček, a proto se snažíme tyto charakteristiky umět ovlivnit, a to například hned při jejich přípravě, pomocí podmínek, za kterých krystaly daného druhu nanotyček rostou.

Je ale potřeba vědět, jak který parametr růstu výslednou morfologii a vlastnosti nanotyček ovlivní. To u metody CBD, kterou používáme, zatím přesně není známo. Naše práce se pro ovlivňování růstu nanotyček a studium vlivu růstových podmínek na výsledné nanotyčky snaží využít spojení dvou již dříve využívaných principů [1], [3], [4]. A to využití reaktoru s kontinuálním průtokem a přípravu uspořádaných polí nanotyček.

## Teorie

Vhodnou metodou pro růst nanotyček ZnO je například metoda CBD. Poskytuje možnost výroby ve velkém měřítku, je levná a není náročná na provoz, nevyžaduje vysoké vakuum jako metoda MBE, a také nevyžaduje práci se silně toxickými látkami (například na rozdíl od MOVPE). Nevýhodou oproti těmto metodám růstu z plynné fáze je ovšem fakt, že růst nanotyček při metodě CBD probíhá v roztoku, a může proto při růstu docházet ke spoustě různých dějů a chemických reakcí, které, jak již bylo zmíněno, zatím neznáme a není snadné je popsat. Nicméně některé chemické děje, které probíhají v reakčním roztoku, se už objasnit podařilo.

Například v našem systému pro přípravu nanotyček ZnO využíváme vodný roztok s dusičnanem zinečnatým  $Zn(NO_3)_2$  (jakožto zdrojem zinečnatých iontů) a hexamethyltetraminem – HMTA –  $(CH_2)_6N_4$  (jakožto zdrojem hydroxidových aniontů). Tyto sloučeniny ve vodě za zvýšené teploty reagují a krystalizují v podobě nanotyček ZnO. Základní chemickou rovnicí, kterou růst nanotyček můžeme popsat je pak



kde  $ZnO_{(s)}$  značí vykrystalizovaný ZnO v podobě nanotyček. Ty vznikají jak v objemu roztoku na homogenně nukleovaných krystalizačních zárodcích, tak na povrchu vhodného substrátu (čehož se snažíme docílit) a také na stěnách reaktoru na heterogenně nukleovaných zárodcích. Podrobnější popis je možno nalézt například v [1]. Reakční teplota se pohybuje nejčastěji mezi 70 a 90°C.

Reaktor může být buďto (jedno)dávkový (viz také obr. 1 vlevo), tj. takový, do něhož je na počátku přivedeno určité množství reakčního roztoku a následně vložen substrát. Poté je reaktor zahřát na reakční teplotu, až za vhodných podmínek započne růst nanotyček. Takový reaktor se využívá nejčastěji. V nejjednodušší podobě jím může být chemická baňka s roztokem, již zahříváme. Dávkový reaktor má ovšem pro popis a analýzu dějů, které probíhají při růstu nanotyček, zásadní nedostatek, a to, že v průběhu růstu klesá koncentrace výchozích látek v reaktoru, jinými slovy jsou v něm dynamické reakční podmínky. Při takových podmínkách je pak velmi těžké simulovat a určovat, jaké děje v reaktoru probíhají a jaké reakční podmínky mají jaký vliv na výsledný tvar a vlastnosti nanotyček.

Řešením takového problému je využití reaktoru s kontinuálním průtokem (viz také obr. 1 vpravo). Takový reaktor je popsán např. v [3]. V průtokovém reaktoru je k substrátu stále přiváděn čerstvý roztok, a je díky tomu možné nastavit v daném místě časově neproměnné reakční podmínky (se vzdáleností od přívodu roztoku se vlivem reakcí v roztoku bude měnit koncentrace výchozích látek v roztoku, což ovšem není pro studium na škodu, můžeme díky tomu naopak zjistit vliv různých ustálených podmínek na jednom substrátu podle toho, jak daleko se nanotyčky nachází od přívodu). Klíčovými třemi oblastmi, které mají vliv na výsledné vlastnosti a morfologii nanotyček v reaktoru jsou potom

1. difuze reaktantů k substrátu a na něm vznikajícím nanotyčkám,
2. chemické děje v roztoku,
3. krystalizace a vlastní růst nanotyček.

To kromě makroskopicky měřitelných podmínek zahrnuje i vliv lokálních podmínek, jako především hustotu pokrytí substrátu nanotyčkami. Růst nanotyček totiž vytváří v roztoku

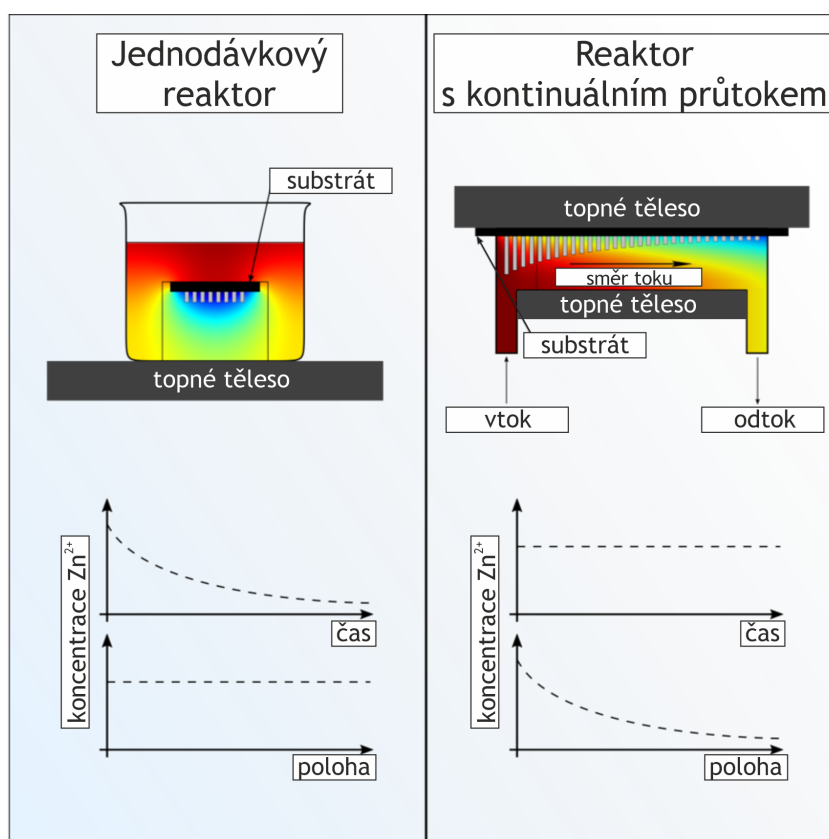


Figure 1: Schémata reaktorů pro růst nanotyček metodou CBD a ilustrativní průběh koncentrace reaktantů (v tomto případě  $Zn^{2+}$ ) v roztoku v závislosti na čase v daném místě a na poloze. Vlevo: jednodávkový reaktor. Vpravo: reaktor s kontinuálním průtokem. Obrázky z archivu ÚFE, upraveno.

oblast ochuzenou o reaktanty a čím více nanotyček na určité ploše substrátu je, tím větší a více ochuzená tato oblast bude. A zde přichází na řadu využívání litografických technik, jako například iontové litografie, pro přípravu uspořádaných polí nanotyček. Díky nim totiž můžeme definovaně upravit rozestupy mezi nanotyčkami, tj. hustotu pokrytí substrátu, která má na lokální reakční podmínky, a tedy i růst nanotyček významný vliv [1].

Díky spojení těchto principů můžeme upravit lokální i makroskopické reakční podmínky a zajistit jejich ustálenost. Díky tomu budeme moct lépe určit vliv daných reakčních podmínek na výsledné vlastnosti a morfologii nanotyček, a pak tyto děje simulovat a lépe osvětlit, co se vlastně při růstu nanotyček děje a jaký to má na výsledné nanotyčky účinek. Naším úkolem bylo pokusit se úspěšně tyto principy skloubit, což se nám podařilo. Je třeba ovšem říci, že postup není zdaleka jednoduchý a při experimentech se potýkáme s řadou zejména technických problémů, které postupně překonáváme.

## Experiment

### Využité reaktory

Schéματα využitých reaktorů jsou na obr. 1. Jako jednodávkový reaktor jsme používali chemickou baňku, jako reaktor s kontinuálním průtokem jsme používali reaktor sestavený starším spolužákem z FJFI Michalem Vozárem v rámci jeho diplomové práce. Bližší popis je možno nalézt ve [4].

### Víceúčelový mikroskop

Pro zobrazování jsme využívali rastrovací elektronový mikroskop, pro vytváření vzorů (tzv. paternů) na substrátu jsme využívali iontovou litografii fokusovaným galliovým iontovým svazkem, obojí na víceúčelovém mikroskopu Tescan LYRA 3, viz obr. 2.

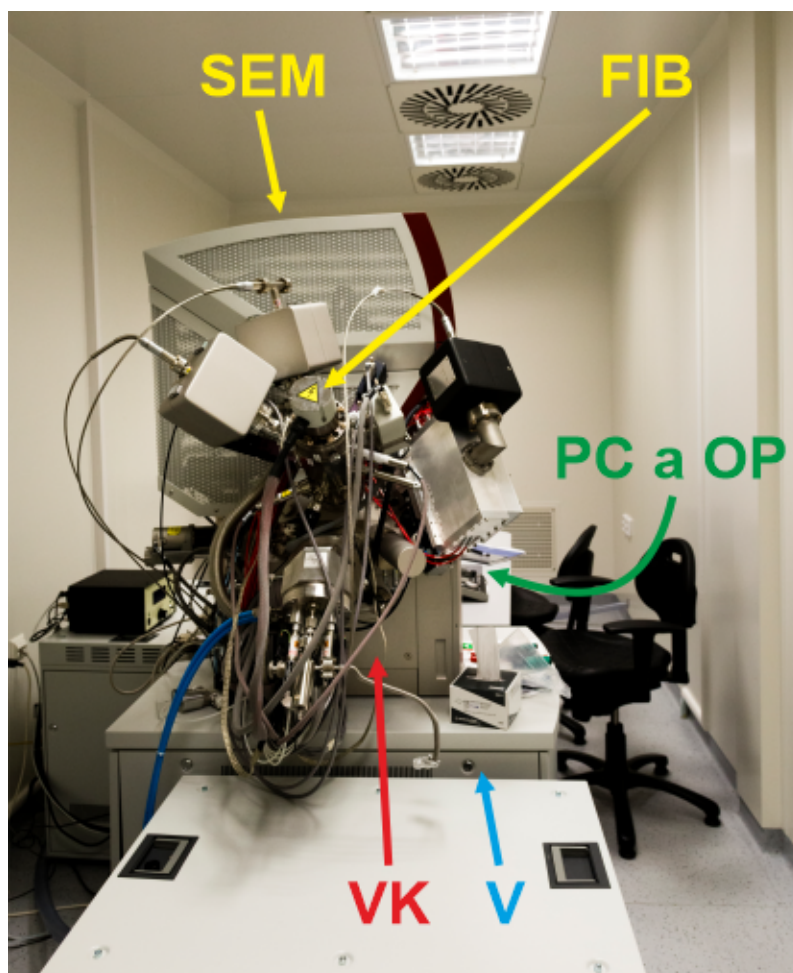


Figure 2: Pohled na víceúčelový mikroskop Tescan LYRA 3. SEM – Scanning Electron Microscope (Rastrovací (skenovací) elektronový mikroskop), FIB – Focused Ion Beam Microscope (Mikroskop využívající fokusovaný iontový svazek), PC a OP – počítač a ovládací prvky, VK – vakuová komora, V – vývěvy. Obrázek z archivu ÚFE, upraveno.

## Průběh experimentů

V našich experimentech jsme pro růst nanotyček metodou CBD využívali vodný roztok získaný smícháním dvou dílů vody a jednoho dílu 5 mM roztoku  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  a jednoho dílu 5 mM roztoku HMTA, teplota horního topného tělesa v průtokovém reaktoru byla 80 °C, teplota spodního 70 °C pro omezení homogenní nukleace a růstu nanotyček v roztoku mimo substrát. Jako substrát jsme využívali průmyslově vyráběnou monokrystalickou vrstvu nitridu gallitého (GaN) epitaxně narostlou na křemíkové podložce. Orientace c-osy GaN kolmo k substrátu. Na substrát byla rotačním nanášením nanášena vrstva rezistu polymethylmethakrylátu (PMMA), abychom zabránili nukleaci a růstu nanotyček mimo pole vytvořená iontovou litografií. Pomocí iontového svazku jsme lokálně odemleli rezist, zoxidovanou vrstvu na povrchu GaN a vyhloubili v GaN prohlubeň, čímž se odkryly boční stěny krystalové mřížky, na níž pak v reaktoru mohla narůst nanotyčka ZnO. Takto jsme na substrátu vytvořili uspořádaná pole prohlubní s různými rozestupy, na nichž pak v reaktoru vyrostla uspořádaná pole nanotyček. Použití iontové litografie je podstatné, nukleace a epitaxní růst nanotyček jsou totiž silně závislé na morfologii povrchu substrátu, a tak bylo třeba z výroby neuniformní povrch GaN upravit.

Příklad uspořádaného pole nanotyček s rozestupem 0,8  $\mu\text{m}$  narostlého v reaktoru s kontinuálním průtokem je na obr. 3.

## Výsledky a diskuze

Naměřené a vypočtené hodnoty jsou vyobrazeny pomocí grafu na obr. 4. Ten ukazuje závislost průměrné výšky nanotyček na uspořádaném poli na rozestupu mezi nanotyčkami, rychlosti průtoku roztoku průtokovým reaktorem a vzdálenosti od vstupu a porovnání s průměrnou výškou nanotyček narostlých v dávkovém reaktoru.

Za prvé je třeba říci, že vzhledem k časové náročnosti experimentů jsou data vždy z jednoho růstu, a tak zatím nemáme k dispozici velkou sadu výsledků pro statistiku.

Ovšem i tak lze na grafu vyzorovat různé závislosti. První z nich je klesající výška nanotyček se vzdáleností od vstupu při využití nenulového průtoku. Ta je dána vlivem přitékání čerstvého roztoku do reaktoru. (Některé pozice jsou ovlivněny lokálním vlivem, jak je vidět například u pozice číslo 4 při experimentu s průtokem 20  $\mu\text{l}/\text{min}$ , kde byla při růstu bublina.) Dále je vidět, že čím je průtok vyšší, tím jsou vyšší narostlé nanotyčky, což má stejnou příčinu jako předchozí závislost.

Zajímavým pozorovaným jevem je, že zatímco u vysokého průtoku jsou v průtokovém reaktoru vyšší nanotyčky, které mezi sebou mají větší rozestup, u nízkého průtoku je to na pozicích blíže ke vstupu naopak. To je poměrně nečekané, dá se totiž předpokládat, že nanotyčky, které jsou dále od sebe, si tolik nekonkurují a je kolem nich větší dostatek krystalizačních jednotek. Zdá se tedy, jakoby se u nižších průtoků projevoval souhrnný účinek hustěji porostlé oblasti substrátu, která přitahuje krystalizační jednotky z okolního roztoku.

Tento a další jevy se budeme snažit lépe popsat a vysvětlit a budeme pokračovat v měření vlivu dalších parametrů na výslednou výšku, morfologii a vlastnosti nanotyček a na vysvětlení pozorovaných závislostí.

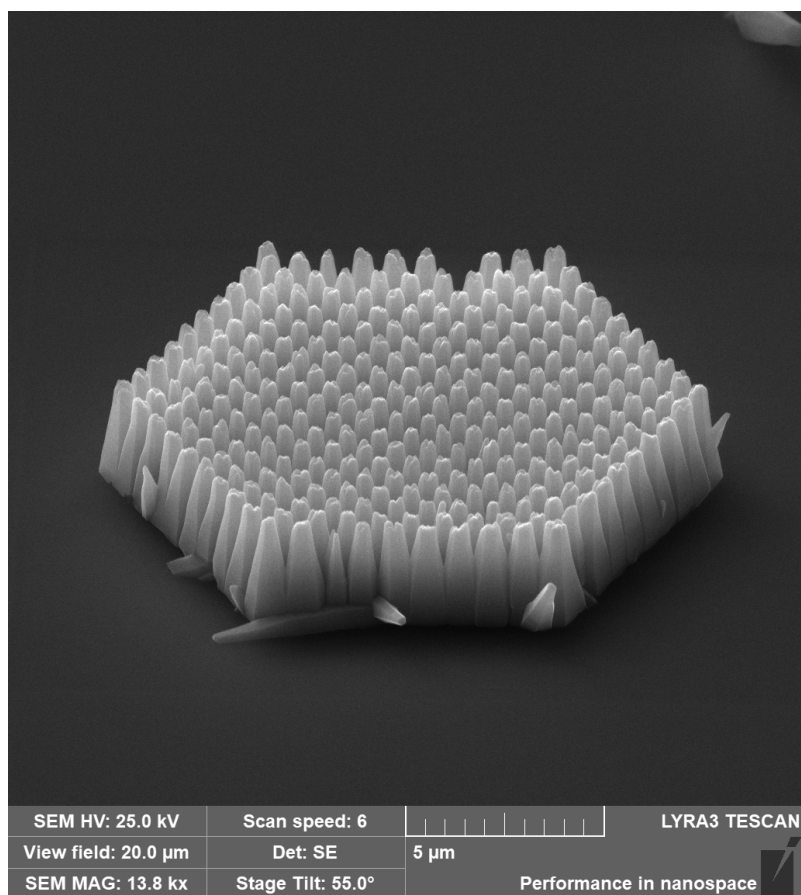


Figure 3: Snímek úspěšně připraveného uspořádaného pole nanotyček s rozstupem  $0,8 \mu\text{m}$  narostlého v reaktoru s kontinuálním průtokem. Pořízeno rastrovacím elektronovým mikroskopem. Pohled z náklonu  $55^\circ$  oproti rovině substrátu.

## References

- [1] V. Consonni, A. M. Lord. Polarity in ZnO nanowires: A critical issue for piezotronic and piezoelectric devices. *Nano Energy* [online]. 2021, **83**: 105789 (1-33) [2022-09-16]. DOI: 10.1016/j.nanoen.2021.105789. ISSN 2211-2855. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2211285521000471>.
- [2] Ü. Özgür, Y. I. Alivov, Ch. Liu, A. Teke, M. A. Reshchikov, S. Dogan, V. Avrutin, S.-J. Cho, H. Morkoç. A comprehensive review of ZnO materials and devices. *Journal of Applied Physics* [online]. 2005, **98**(4), 041301 (1-103) [2022-09-16]. DOI: 10.1063/1.1992666. ISSN 1089-7550. <https://doi.org/10.1063/1.1992666>.
- [3] K. M. McPeak. *Chemical bath deposition of semiconductor thin films & nanostructures in novel microreactors*. [online] Philadelphia, 2010. Disertační práce. Drexler University. College of Engineering. DOI: 10.17918/etd-3382. [https://ResearchDiscovery.drexel.edu/discovery/delivery/01DRXU\\_INST:ResearchRepository/12321382470004721?1#13321539180004721](https://ResearchDiscovery.drexel.edu/discovery/delivery/01DRXU_INST:ResearchRepository/12321382470004721?1#13321539180004721)
- [4] M. Vozár. *Charakterizace jednotlivých nanotyček ZnO*. Praha, 2019. Diplomová práce. České vysoké učení technické v Praze. Fakulta jaderná a fyzikálně inženýrská.

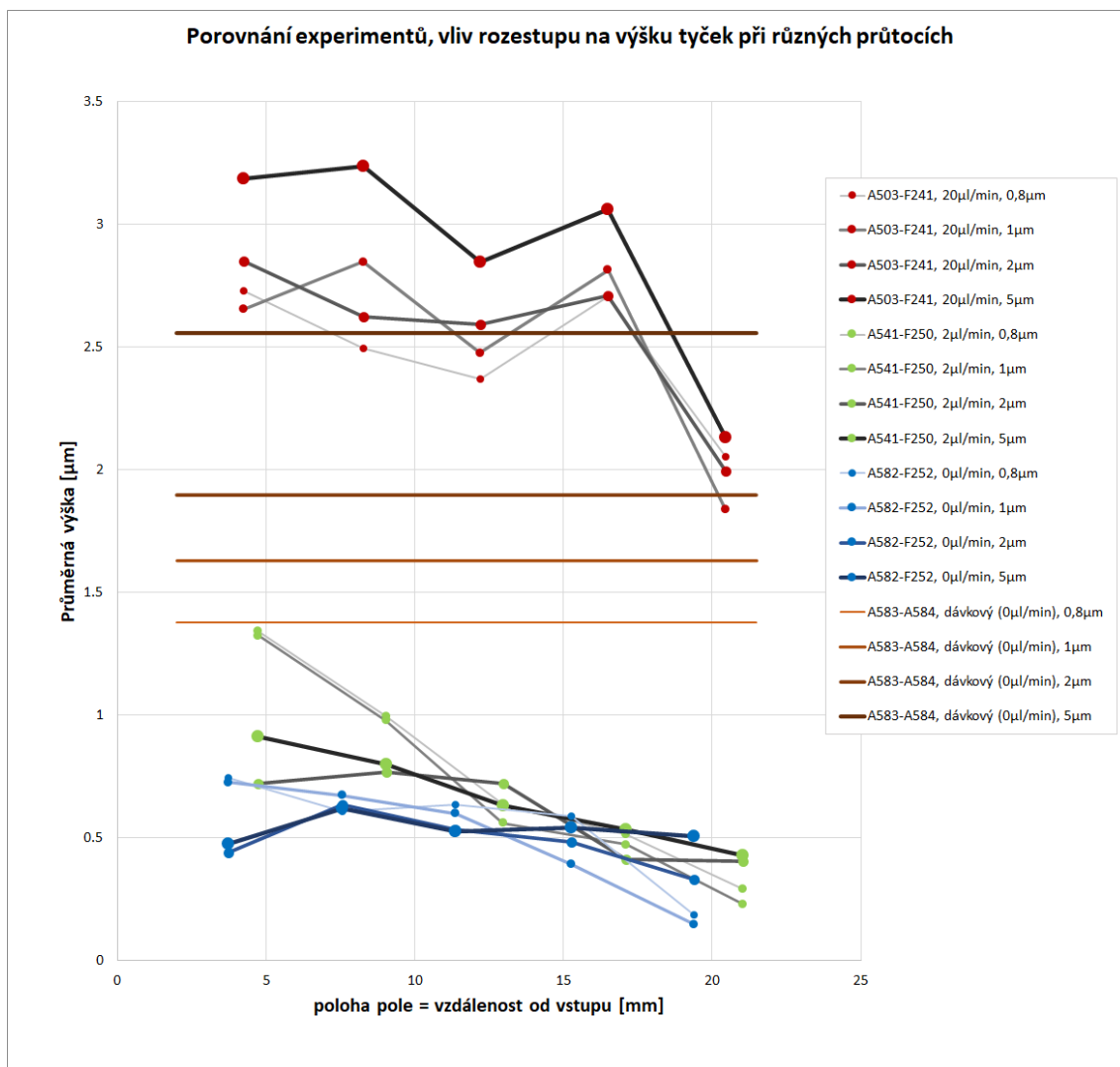


Figure 4: Graf závislosti vlivu rozestupu mezi nanotyčkami, rychlosti průtoku roztoku průtokovým reaktorem a vzdálenosti od vstupu do reaktoru na průměrnou výšku nanotyček na uspořádaném poli. Hodnoty rychlosti průtoku: 20, 2, 0 μl/ min a srovnání s průměrnými výškami v dávkovém reaktoru (hnědé úsečky); hodnoty rozestupů: 0,8; 1; 2; 5 μm.