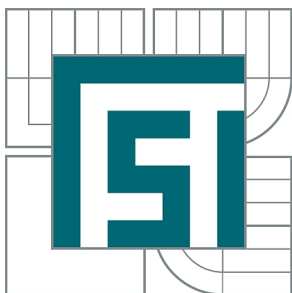


VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA STROJNÍHO INŽENÝRSTVÍ
ÚSTAV FYZIKÁLNÍHO INŽENÝRSTVÍ

FACULTY OF MECHANICAL ENGINEERING
INSTITUTE OF PHYSICAL ENGINEERING

CHARAKTERIZACE POLOVODIČOVÝCH NANOVLÁKEN

CHARACTERIZATION OF SEMICONDUCTING NANOWIRES

DIPLOMOVÁ PRÁCE

MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Bc. KAREL NOVOTNÝ

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Ing. MIROSLAV KOLÍBAL, Ph.D.

BRNO 2015

Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství

Ústav fyzikálního inženýrství

Akademický rok: 2014/2015

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

student(ka): Bc. Karel Novotný

který/která studuje v **magisterském navazujícím studijním programu**

obor: **Fyzikální inženýrství a nanotechnologie (3901T043)**

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

Charakterizace polovodičových nanovláken

v anglickém jazyce:

Characterization of semiconducting nanowires

Stručná charakteristika problematiky úkolu:

Polovodičová nanovlákná jsou intenzivně zkoumána pro své jedinečné elektronické a optické vlastnosti. Analýza vlastností souborů nanovláken se nejeví jako obtížná. Získat informace o jednom konkrétním nanovlákně je však poměrně náročný úkol. Student se bude zabývat měřením vybraných vlastností nanovláken, s důrazem na vlákna TiO₂.

Cíle diplomové práce:

1. Proměřte základní fyzikální vlastnosti souborů TiO₂ nanovláken připravených na Ti substrátu.
2. Proměřte a diskutujte vliv Au a Ag nanočástic na vlastnosti nanovláken.
3. Navrhněte a realizujte experiment pro měření elektrických vlastností jednotlivých nanovláken.

Seznam odborné literatury:

[1] Wang X. et al., Chemical Reviews 114 (2014) 9346.

[2] Xing M.-Y. et al., Journal of Physical Chemistry Letters 4 (2013) 3910.

Vedoucí diplomové práce: Ing. Miroslav Kolíbal, Ph.D.

Termín odevzdání diplomové práce je stanoven časovým plánem akademického roku 2014/2015.

V Brně, dne 21.11.2014

L.S.

prof. RNDr. Tomáš Šíkola, CSc.
Ředitel ústavu

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

ABSTRAKT

Tato diplomová práce se věnuje charakterizaci polovodičových nanodrátů. Teoretická část popisuje základní fyzikální vlastnosti TiO_2 a je předložena rešerše vybraných vlastností nanostruktur oxidu titaničitého. V experimentální části je popsáno několik spektroskopických měření na souborech TiO_2 nanodrátů. Rovněž je testován vliv zlatých nanočástic (nanesených na povrchu nanodrátů) na vlastnosti testovaných vzorků. Poslední část práce je věnována vytvoření metodologie pro měření elektrických vlastností jediného nanodráty. K těmto experimentům byla využita metoda depozice elektronovým (resp. iontovým) svazkem a elektronová litografie.

KLÍČOVÁ SLOVA

Nanodráty TiO_2 , spektroskopická měření, zlaté nanočástice, elektrické vlastnosti nanodrátů.

ABSTRACT

This diploma thesis is focused on characterization of semiconductive nanowires. Theoretical part of thesis deals with basic physical properties of TiO_2 and a search of selected properties of TiO_2 nanostructures is presented. The experimental part describes several spectroscopic measurements carried out with complex of TiO_2 nanowires. The influence of gold nanoparticles (deposited on the nanowire surface) on sample properties is also tested. The final part of thesis is devoted to methodology for measurement of electrical properties. These experiments are carried out only with one nanowire. Focused electron beam induced deposition (resp. Focused ion beam induced deposition) and electron lithography are utilized.

KEYWORDS

TiO_2 nanowires, spectroscopic measurements, gold nanoparticles, electrical properties of nanowires.

NOVOTNÝ, Karel *Charakterizace polovodičových nanovláken*: diplomová práce. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, Ústav fyzikálního inženýrství, 2015. 60 s. Vedoucí práce Ing. Miroslav Kolíbal, Ph.D.

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že svou diplomovou práci na téma „Charakterizace polovodičových nanovláken“ jsem vypracoval samostatně pod vedením vedoucího diplomové práce a s použitím odborné literatury a dalších informačních zdrojů, které jsou všechny citovány v práci a uvedeny v seznamu literatury na konci práce.

Jako autor uvedené diplomové práce dále prohlašuji, že v souvislosti s vytvořením této diplomové práce jsem neporušil autorská práva třetích osob, zejména jsem nezasáhl nedovoleným způsobem do cizích autorských práv osobnostních a jsem si plně vědom následků porušení ustanovení § 11 a následujících autorského zákona č. 121/2000 Sb., včetně možných trestněprávních důsledků vyplývajících z ustanovení § 152 trestního zákona č. 140/1961 Sb.

Brno

.....

(podpis autora)

Poděkování

Děkuji Ing. Miroslavu Kolíbalovi, Ph.D. za trpělivost, připomínky, konzultace a nezbytnou motivaci pro vypracování této práce. Dále děkuji Mgr. Petru Klenovskému, Ph.D. za pomoc při měření fotoluminiscence, Ing. Zoltánu Édesovi za měření Ramanovy spektroskopie a Bc. Jiřímu Hlubučkovi za zprostředkování měření spektrální odrazivosti v institutu TopTec v Turnově. Velký dík patří Ing. Mgr. Tomáši Šamořilovi za nezbytná školení pro práci s elektronovým mikroskopem TESCAN Lyra XMH a jeho časté konzultace. Bc. Marku Vaňatkovi děkuji za pomoc s měřeními elektrických vlastností nanodrátů. Dále děkuji rodičům, přítelkyni a přátelům, kteří mě podporovali nejen během psaní práce, ale i během celého studia.

Karel Novotný

Obsah

Úvod	1
I Teorie	3
1 Materiálové a fyzikální vlastnosti TiO₂	5
1.1 Základní charakteristika	5
1.2 Elektronová struktura anatasu a rutilu	6
1.3 Ramanovo spektrum pro rozlišení krystalové struktury	8
1.4 Defekty v krystalové struktuře	9
2 Nanostruktury TiO₂	13
2.1 Mechanizmy růstu nanodrátů	13
2.2 Vybrané fyzikální vlastnosti TiO ₂ nanodrátů	15
2.2.1 Luminiscence TiO ₂ nanostruktur	16
2.2.2 Měření zakázaného pásu TiO ₂	19
2.2.3 Měrná elektrická vodivost	20
II Experiment	23
3 Příprava vzorků	25
4 Spektrální měření	27
4.1 Ramanova spektroskopie	27
4.1.1 Princip metody	27
4.1.2 Experimentální výsledky	28
4.2 Fotoluminiscenční spektroskopie	29
4.2.1 Princip metody	29
4.2.2 Experimentální výsledky	31
4.3 Stanovení šířky zakázaného pásu Taucovo metodou	35
4.3.1 Princip metody	35
4.3.2 Experimentální výsledky	36
5 Elektrické vlastnosti nanodrátů	41
5.1 Přenos nanodrátů na substrát	41
5.2 Výroba makroelektrod	43
5.3 Vytvoření kontaktů na nanodrátu	44
5.4 I-V charakteristika Ge nanodrátů	48

6 Závěr	53
Literatura	55

Seznam obrázků

1.1	Základní krystalové struktury TiO_2	5
1.2	Fázový diagram oxidu titaničitého	6
1.3	Pásové diagramy rutilu a anatasu	7
1.4	Ramanovo spektrum pro struktury anatasu a rutilu	9
1.5	Sledování přechodu krystalové struktury TiO_2 z anatasu na rutil . .	10
1.6	Lokalizované energetické stavy v zakázaném pásu TiO_2	11
2.1	Schéma růstu pomocí VLS mechanismu	14
2.2	TiO_2 nanodráty na titanovém substrátu narostlé metodou VLS . . .	14
2.3	Schéma hydrotermální metody	15
2.4	Fotoluminiscenční spektrum pro TiO_2 nanodráty narostlé pomocí VS mechanismu	16
2.5	Fotoluminiscenční spektrum pro TiO_2 nanočástice	17
2.6	Fotoluminiscenční spektrum na monokrystalu anatasu	17
2.7	Fotoluminiscenční pík naměřený na nanočásticích anatasu	18
2.8	Princip nezářivé rekombinace na rozhraní TiO_2/Au	18
2.9	Stanovení hodnoty zakázaného pásu Taucovou metodou	19
2.10	Energiový diagram znázorňující tvorbu Schottkyho bariéry	21
2.11	I-V charakteristiky nanotrubic rutilu a anatasu	21
3.1	Schéma přípravy vzorků TiO_2 nanodrátů metodou přímé oxidace . .	25
3.2	Snímky TiO_2 nanodrátů z elektronového mikroskopu	26
4.1	Principiální schéma Ramanova rozptylu	28
4.2	Naměřená Ramanova spektra pro vzorky 104, 116, 117 a 128	29
4.3	Fotoluminiscenční proces popsáný ve třech krocích	30
4.4	Schéma fotoluminiscenčního experimentu na odraz	30
4.5	Stanovení optimální koncentrace HCl v koloidním roztoku Au-20 . .	31
4.6	Naměřená fotoluminiscenční spektra pro titanový substrát a vzorky 104, 116 a 117	32
4.7	Pokrytí nanodrátů TiO_2 po prvním a druhém nanesení	33
4.8	Zeslabení intenzity fotoluminiscence po nanesení Au-20 na nanodráty	34
4.9	Schéma optické aparatury navržené pro měření spektrální odrazivosti	37

4.10	Naměřená spektra odrazivosti	37
4.11	Stanovení hodnoty E_g dle Taucovy metody	38
5.1	Schéma přípravy vzorku pro testování elektrických vlastností jednoho nanodrátu	42
5.2	Ukázka germaniového nanodrátu na Si/SiO ₂ substrátu	42
5.3	Schéma litografického postupu	43
5.4	Snímek zlatých elektrod vyfocen v optickém mikroskopu	44
5.5	Principiální schéma depozice elektronovým (resp. iontovým) svazkem	45
5.6	Kontaktování Ge nanodrátu pomocí platiny	46
5.7	Kontaktování Ge nanodrátu pomocí wolframu	47
5.8	Snímky Ge nanodrátku nakontaktovaného titanem pomocí elektronové litografie	48
5.9	Schéma použitého elektrického obvodu s proudovým zdrojem	49
5.10	I-V charakteristika pro Ge nanodrát kontaktovaný platinou	50
5.11	I-V charakteristika pro Ge nanodrát kontaktovaný wolframem	51

Úvod

Materiály se zakázaným pásem energií v elektronové struktuře jsou označovány jako polovodiče. Jejich výzkumu je v posledních letech věnována velká pozornost, neboť polovodičové součástky jsou základními stavebními kameny většiny elektronických zařízení.

Zvláštní skupinou polovodičů jsou oxidy kovů, mezi které lze řadit například ZnO, CuO nebo TiO₂ [1, 2]. Největší praktické uplatnění pak nachází právě oxid titaničitý, jehož částice s rozměry 250-300 nm se používají například jako pigment pro výrobu barev a široké uplatnění najde i v potravinářském průmyslu. Nanočástice TiO₂ (rozměry pod 100 nm) vykazují vlastnosti, jež je možné využít například pro fotokatalýzu, ochranné vrstvy, konzervace apod. [3].

Nanostrukтуры oxidu titaničitého jsou připravovány například ve formě krystalů, kuliček, trubic, drátů či ultratenkých vrstev. Tato práce je tematicky zaměřena především na základní výzkum TiO₂ ve formě nanodrátů [4].

V teoretické části diplomové práce jsou popsány obecné vlastnosti TiO₂ a jeho nanostruktur. Část řešerše se věnuje stanovení krystalové struktury na základě měření Ramanovy spektroskopie. Dále je uvedeno několik článků, kdy byla měřena fotoluminiscence, jež mohla odhalit přítomnost strukturních defektů v TiO₂. Krátce je zmíněna Taucova metoda stanovení šířky zakázaného pásu a několik článků, jež s touto problematikou souvisí. Poslední odstavec teoretické části pojednává o elektrických vlastnostech oxidu titaničitého a problematice rozhraní kov-polovodič.

Experimentální část je pak věnována charakterizaci vybraných fyzikálních vlastností souborů nanodrátů. Jedná se o první komplexnější analýzu těchto objektů na Ústavu fyzikálního inženýrství. Aplikovány byly všechny spektroskopické metody zmíněné v teoretické části této diplomové práce. Cílem bylo částečně nahlédnout do elektronové struktury a stanovit krystalovou strukturu připravených vzorků.

S měřením fotoluminiscence je zároveň testován vliv zlatých nanočástic na intenzitu měřeného spektra. Motivací k tomuto experimentu je lepší porozumění rekombinačním procesům v polovodičích, což je v dnešní době poměrně aktuální téma v souvislosti s fotovoltaičkou.

Analýza vlastností souborů nanovláken se nejeví jako příliš složitá. Poslední

kapitola experimentální části práce je tedy věnována vypracování metodologie kontaktování jednoho nanodrátu za účelem stanovení jeho elektrických vlastností.

Část I

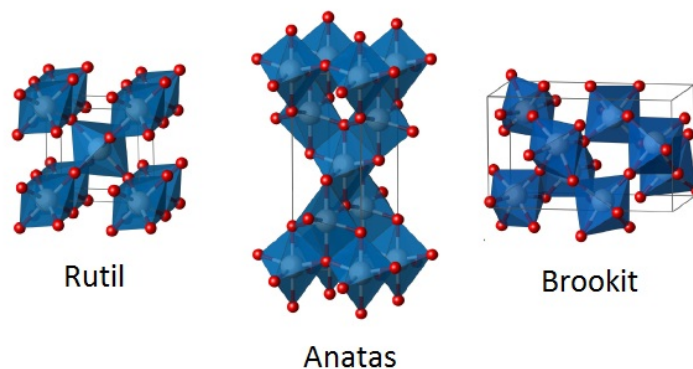
Teorie

Kapitola 1

Materiálové a fyzikální vlastnosti TiO_2

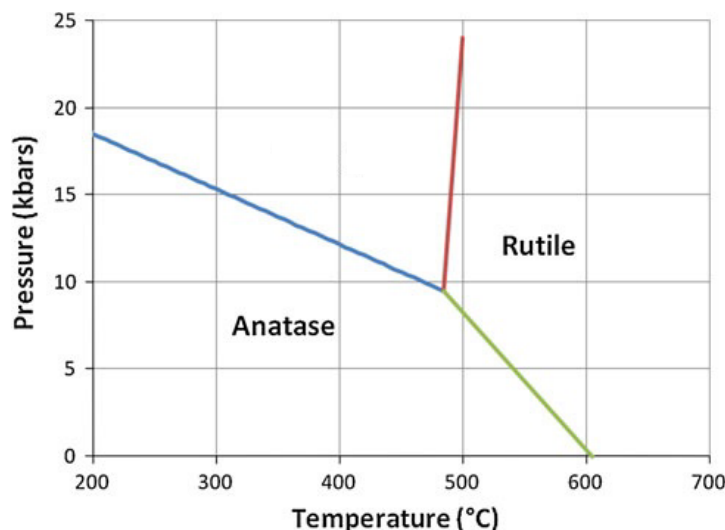
1.1 Základní charakteristika

Titan patří mezi nejrozšířenější prvky na Zemi a mezi jeho nejstabilnější sloučeniny patří zejména oxidy. Nejvýznamnějším z nich je oxid titaničitý (TiO_2), který lze v přírodě nalézt ve třech základních formách - rutil, anatas a brookit. Tyto tři struktury se liší uspořádáním své krystalové mřížky (viz obr. 1.1), s čímž souvisí i rozdílné fyzikální vlastnosti. Existují i další struktury, které jsou však



Obrázek 1.1: Základní krystalové struktury TiO_2 (převzato z [5]). Modře jsou označeny atomy titanu a červeně atomy kyslíku. Rozměry jednotkové buňky rutilu jsou $a = b = 4,584 \text{ \AA}$, $c = 2,953 \text{ \AA}$. U anatasu má jednotková buňka rozměry $a = b = 3,785 \text{ \AA}$, $c = 9,514 \text{ \AA}$ a u brookitu $a = 9,514 \text{ \AA}$, $b = 3,785 \text{ \AA}$, $c = 5,143 \text{ \AA}$.

stabilní pouze za vysokého tlaku (srilankit, fluorit, pyrit, baddeleyit a cotunnit). Tyto struktury nejsou aplikačně nijak významné, tudíž nebudou dále zmiňovány. Nejčastějšími formami jsou rutil a anatas. Anatas, jako metastabilní formu, lze



Obrázek 1.2: Fázový diagram oxidu titaničitého (převzato z [6]).

nevratně převést do rutilové struktury zvyšováním teploty [6]. Konkrétní fáze je závislá na podmínkách, za kterých byla syntetizována. Obecně lze předpokládat, že při teplotách 400-600 °C vzniká anatasová struktura a při teplotách vyšších než 600 °C je získána struktura rutilu [6]. Tuto myšlenku lze podložit fázovým diagramem na obr. 1.2.

Nejčastěji je TiO_2 používán jako bílý pigment do nátěrových hmot, kosmetiky, zubních past nebo jako barvivo v potravinářství (E171). Je tedy možné ho využít všude, kde je potřeba docílit bílé barvy. Příčinou těchto vlastností je vysoký index lomu (anatas - 2,5; rutil - 2,9), který způsobuje velkou odrazivost ve spektru viditelného světla. V současnosti je oxid titaničitý stále častěji zmiňován v souvislosti s fotokatalýzou, protože umožňuje rozkládat vodu i organické látky. Anatas je v tomto ohledu fotokatalyticky účinnější než rutil. Lze ho tedy využít pro čištění vzduchu a vody. Dále je TiO_2 využíván v medicíně nebo energetice a jeho nanočástice se používají například v organických solárních článcích [6].

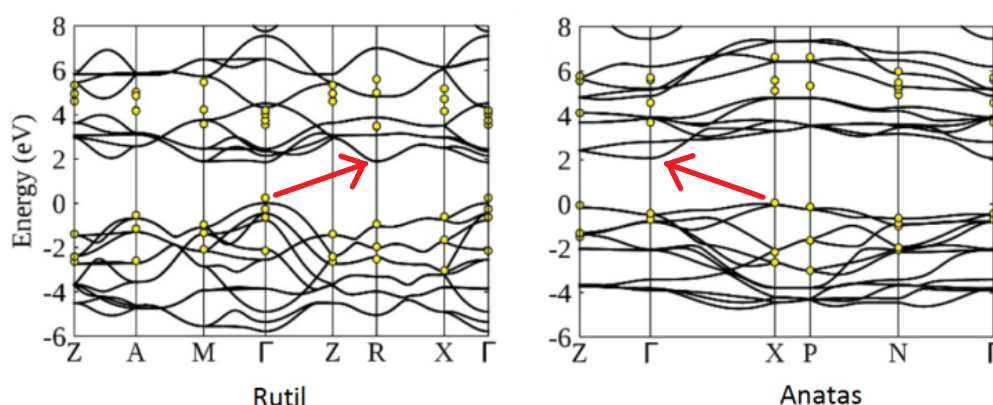
1.2 Elektronová struktura anatasu a rutilu

Pásová struktura materiálů je předurčena jejich krystalovou strukturou a zařazením v rámci prostorových grup - $P4_2/mnm$ pro rutil a $I4_1/amd$ pro anatas [5, 7]. Z hlediska energiové struktury jsou oba typy TiO_2 řazeny mezi polovodiče, což znamená, že jejich valenční a vodivostní pásy se nepřekrývají (jako je tomu u kovů), ale jsou odděleny pásem zakázaných energií E_g [8]. Aby mohly být elektrony využity pro vedení elektrického proudu, musí se dostat přes tuto energetickou bariéru do vodivostního pásu. Toho lze docílit například absorbováním fotonu o energii $E \geq E_g$. V tomto ohledu lze rozlišovat mezi dvěma druhy zakázaného pásu. Ang-

lická literatura je dělí většinou na *optical band gap* (OBG) a *electrical band gap* (EBG). V případě OBG se jedná o energetický práh, při kterém je foton absorbován, ale dojde ke vzniku tzv. excitonu, ve kterém jsou elektron a díra vázány coulombickou interakcí. V důsledku toho se elektrony a díry nemohou v materiálu pohybovat jako samostatné volné náboje. Naopak EBG je roven energii fotonu, jež je dostatečná na excitaci elektronu do vodivostního pásu a zároveň rozložení coulombických interakcí v páru elektron-díra. Elektrony a díry se pak v materiálu mohou pohybovat jako volné náboje. OBG a EBG se většinou jen velice málo liší.

Rutil a anatas absorbují v UV části spektra, což znamená, že jejich OBG se pohybuje okolo 3 eV. Naměřená E_g hodnota pro rutil je 3,0 eV a pro anatas zhruba 3,2 eV [5, 6, 9]. Tyto hodnoty lze experimentálně získat například měřením spektrální odrazivosti.

Při simulaci pásové struktury je možné použít například model DFT-GGA (Density Functional Theory - Generalized Gradient Approximations), který je založen na výpočtech hustoty stavů a bývá doplněn korekcemi, které přibližují konečné výsledky reálnému chování. Tento model umožňuje stanovit EBG. Jak bylo uvedeno výše, EBG má vždy o něco vyšší hodnotu než OBG. Lze tedy očekávat hodnoty přesahující 3 eV. Na obr. 1.3 jsou vykresleny modely pásové struktury



Obrázek 1.3: Pásové diagramy rutilu a anatasu (převzato a upraveno z [9]). Červené šipky značí nepřímé přechody mezi odpovídajícími body Brillouinovy zóny.

rutilu a anatasu. V minulosti bylo předpokládáno, že rutil je polovodič s přímým pásovým přechodem (excitace elektronu probíhá bez účasti fononu) a anatas polovodič s nepřímým pásovým přechodem (excitace elektronu provázána absorpcí nebo emisí fononu) [5]. Reálné experimenty však prokázaly, že rutil rovněž vykazuje nepřímý přechod. Simulace publikovaná v roce 2014 (viz [9]) se snaží přiblížit těmto experimentálním výsledkům a ukazuje, proč je nepřímý přechod v rutilu pozorován.

U anatasu je pásová struktura lépe interpretovatelná. Přechod je zprostředkovaný mezi body X a Γ Brillouinovy zóny a hodnota zakázaného pásu anatasu je

pak 3,57 eV (obr. 1.3 vpravo). U rutilu se jedná o nepřímý přechod mezi body Γ a R (obr. 1.3 vlevo). Hodnota zakázaného pásu pro rutil je potom 3,23 eV. Energetický stav v bodu R je o 0,07 eV níže, než stav v bodu Γ , což způsobuje u rutilu nepřímý přechod.

Teoretická hodnota E_g pro rutil se poměrně dobře shoduje s experimentálně naměřeným EBG pomocí fotoemisní spektroskopie a inverzní fotoemisní spektroskopie ($E_g = (3,3 \pm 0,5) \text{ eV}$) [9, 5]. Tato naměřená hodnota EBG se dle očekávání liší od spektroskopicky získané hodnoty OBG (3 eV). Nicméně, dle teorie by rozdíl mezi OBG a EBG měl být malý, což bohužel v tomto případě neplatí. Pro anatas se žádné naměřené hodnoty nepodařilo dohledat.

1.3 Ramanovo spektrum pro rozlišení krystalové struktury

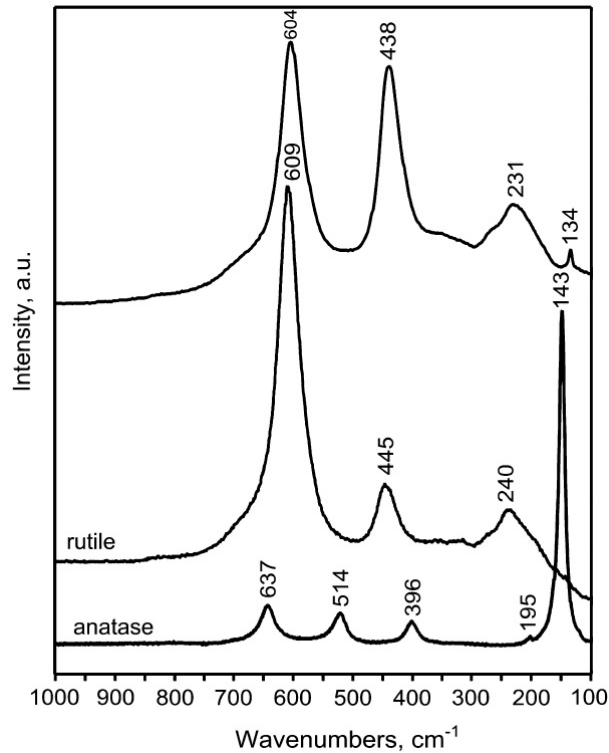
TiO_2 lze charakterizovat i z hlediska jeho fononové struktury. Pro anatas a rutil je možné stanovit série vibrací optických fononů. V těch jsou pak rozlišovány módy projevující se jako píky v Ramanově a infračerveném spektru. Pro experimenty v tomto projektu jsou důležité především ramanovské módy, proto jim bude věnována zvláštní pozornost.

Znalost těchto módů umožňuje jednoznačně definovat přítomnost dané krystalové struktury TiO_2 . Dle sérií optických vibrací by mělo Ramanovo spektrum obsahovat 5 píků pro anatas (A_{1g} , $2B_{1g}$, $2E_g$) a 5 píků pro rutil (A_{1g} , A_{2g} , B_{1g} , B_{2g} , E_g)¹ [10]. Reálná spektra však mohou být mírně odlišná. Pro anatas jsou nejčastěji viditelné všechny zmíněné módy. U rutilu jsou vybuzeny většinou pouze 3 z 5 uvedených vibrací. Ramanovská spektra anatasu a rutilu jsou zobrazena na obr. 1.4.

Tato spektra byla naměřena pro tenké oxidové vrstvy na titanovém substrátu [7]. Spektra vykazují výrazný pík na 143 cm^{-1} pro anatas a na 609 cm^{-1} pro rutil. Jelikož se jedná o souvislé vrstvy, píky jsou symetrické a ve spektrech je malý vliv pozadí bez známek fotoluminiscence.

Ramanova spektroskopie nemusí být použita pouze pro rozlišení mezi strukturou anatasu a rutilu, ale zároveň lze pomocí ní sledovat přechody mezi oběma formami. V odstavci 1.1 bylo zmíněno, že přeměna z anatasu na rutil může být vyvolána zvýšením teploty. Vliv teploty na krystalovou strukturu TiO_2 a podobu Ramanova spektra je zobrazen na obr. 1.7. Při zvyšování teploty docházelo k zánikání dominantního anatasového píku a narůstání charakteristických rutilových píků [11].

¹Písmena A a B značí nedegenerované módy lišící se pouze osou rotace. Písmeno E značí módy, jež jsou dvakrát degenerované. Index g označuje, že je daný mód viditelný v Ramanově spektru. Pokud by se jednalo o mód viditelný v infračerveném spektru, byl by použit index u .

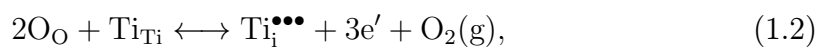
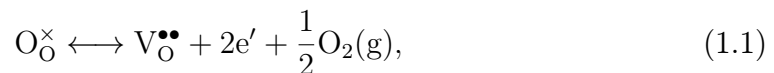


Obrázek 1.4: Ramanovo spektrum pro struktury anatasu a rutilu [7]. Rutil vykazuje výrazný pík na 609 cm^{-1} a anatas na 143 cm^{-1} .

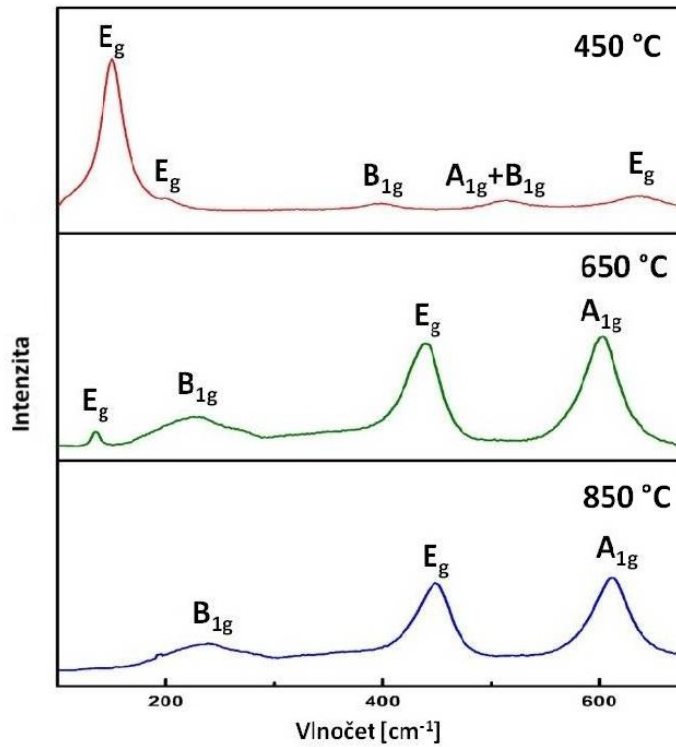
1.4 Defekty v krystalové struktuře

V odstavci 1.2 byla diskutována pásová struktura TiO_2 . Pro rutil byla zmíněna hodnota zakázaného pásu 3 eV a pro anatas $3,2\text{ eV}$. Často jsou polovodiče s takovou hodnotou E_g označovány už jako izolanty. TiO_2 se málokdy vyskytuje jako čistý polovodič bez poruch. Většinou dochází k vytvoření bodových defektů v krystalové struktuře materiálu. Oxid titaničitý pak není ve správném stechiometrickém poměru a jeho formule je potom zapisována jako $\text{TiO}_{2\pm x}$. Číslo x zde definuje stechiometrickou nevyváženost systému [12, 13].

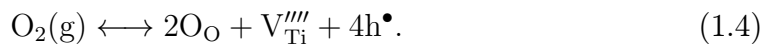
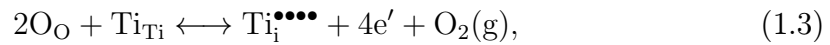
Bodové defekty v TiO_2 zahrnují kyslíkové vakance a titanové intersticiály. Poslední studie nicméně dokazují, že v krajních případech může docházet i k tvorbě titanových vakancí. Pro popis těchto defektů je zpravidla používána Kroegerova-Vinkova notace. Rovnovážné reakce pro jednotlivé defekty je pak možno zapsat takto¹:



¹ $\text{O}_\text{O}^\times$ - kyslík ve správné mřížkové pozici s neutrálním nábojem; $\text{V}_\text{O}^{\bullet\bullet}$ - kyslíková vakance s nábojem $2+$; e' - elektron s nábojem $1-$; Ti_Ti - titan ve správné mřížkové pozici; $\text{Ti}_\text{i}^{\bullet\bullet\bullet}$ - titanový intersticiál s nábojem $3+$; $\text{Ti}_\text{i}^{\bullet\bullet\bullet\bullet}$ - titanový intersticiál s nábojem $4+$; $\text{V}_\text{Ti}^{\bullet\bullet\bullet\bullet}$ - titanová vakance s nábojem $4-$; $\text{h}^\bullet$ - díra s nábojem $1+$.

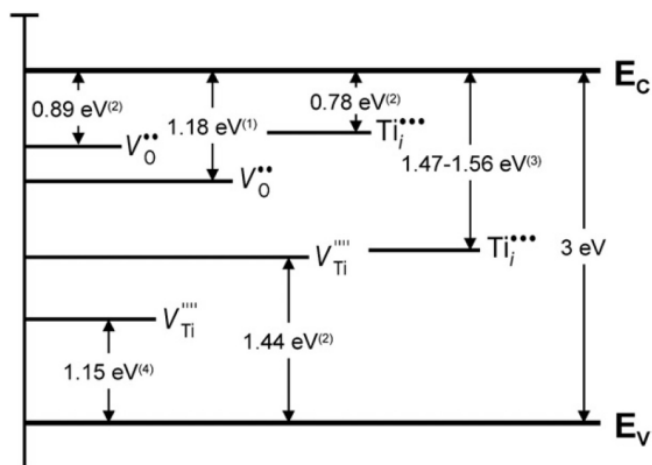


Obrázek 1.5: Sledování přechodu krystalové struktury TiO_2 z anatasu na rutil (450 °C nahoře, 650 °C uprostřed, 850 °C dole). *A* a *B* značí nedegenerované módy lišící se osou rotace. *E* značí módy, jež jsou dvakrát degenerované. Převzato a upraveno z [11]. Index *g* říká, že se jedná o ramanovsky aktivní módy.



Rovnice 1.1 popisuje vznik kyslíkových vakancí, díky kterým zůstávají ve struktuře 2 elektrony. Rovnice 1.2 (respektive 1.3) popisuje vznik intersticiálu Ti^{3+} (respektive Ti^{4+}). Uvedené reakce znázorňují, že ve struktuře zůstávají 3 (respektive 4) elektrony. Rovnice 1.4 popisuje tvorbu titanových vakancí, důsledkem čehož zůstávají ve struktuře 4 díry s kladným nábojem. Nutno zmínit, že poslední zmiňované rovnováhy je dosaženo pouze za vysokých teplot a po dlouhé době žhání. Lze tedy říct, že při běžných podmínkách je koncentrace titanových vakancí konstantní [13].

Jednotlivým zmiňovaným bodovým defektům přísluší určitá energiová hladina v pásové struktuře. Lokalizované energetické stavy v zakázaném pásu TiO_2 jsou vyneseny na obr. 1.6. Přemíra určitého druhu defektů rozhoduje o typu polovodiče. Z obr. 1.6 je patrné, že kyslíkové vakance $\text{V}_\text{O}^{\bullet\bullet}$ a titanové intersticiály $\text{Ti}_\text{i}^{\bullet\bullet\bullet}$ způsobují to, že se TiO_2 chová jako polovodič typu *n*, zatímco titanové vakance $\text{V}_\text{Ti}^{\prime\prime\prime}$ způsobují dopování typu *p*. Titanové vakance však nejsou příliš časté a tudíž za běžných experimentálních podmínek se TiO_2 nejčastěji vyskytuje jako polovodič



Obrázek 1.6: Lokalizované energetické stavy v zakázaném pásu odpovídající příslušným bodovým defektům (převzato z [13]). E_v (resp. E_c) označuje energetickou hladinu valenčního (resp. vodivostního) pásu. $V_O^{\bullet\bullet}$ značí kyslíkovou vakanci s nábojem 2+, $Ti_i^{\bullet\bullet\bullet}$ titanový intersticiál s nábojem 3+, $V_{Ti}^{\bullet\bullet\bullet}$ titanovou vakanci s nábojem 4-.

typu n [13].

Je zřejmé, že přítomnost bodových defektů ve struktuře oxidu titaničitého má výrazný vliv na jeho výsledné fyzikální vlastnosti. Především pak ovlivňuje jeho elektrickou vodivost, která se tím dostává do měřitelných hodnot.

Kapitola 2

Nanostruktury TiO_2

Nanomateriály oxidu titaničitého jsou známé díky svým četným a rozmanitým aplikacím, které sahají od běžných produktů, jakými jsou opalovací krémy, až k pokročilým aplikacím, mezi které patří například fotovoltaiické články. Dále jej lze uplatnit například v medicíně či aplikacích spojených s ochranou životního prostředí (fotokatalycká degradace polutantů, čištění vody, biosenzory apod.). Právě důležitost a různorodost těchto aplikací uspíšila pokrok v přípravě, charakterizacích a základním pochopení nanomateriálů TiO_2 v posledních desetiletích [4].

Nanomateriály TiO_2 lze dělit na základě rozměrů do několika kategorií:

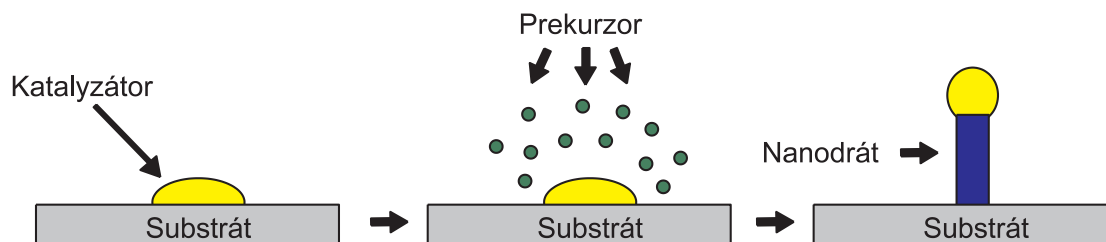
- 0D - nanočástice a nanokrystaly [14, 15],
- 1D - nanodráty, nanotyčky, nanopásky a nanotrubice [16, 17],
- 2D - ultratenké vrstvy [7, 18],
- 3D - trojrozměrné nanoobjekty [19].

Cílem této práce je podrobně charakterizovat 1D nanostruktury, které jsou nejčastěji označovány jako nanodráty či nanovlákná. Pozornost v dalších kapitolách bude zaměřena především na ně.

2.1 Mechanizmy růstu nanodrátů

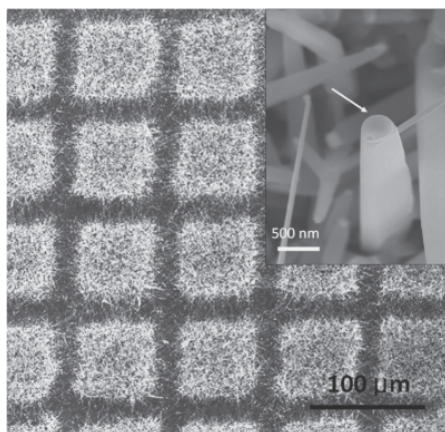
Jako 1D nanostruktury jsou označovány objekty, jejichž jeden rozměr výrazně převyšuje zbývající dva. Toho lze docílit speciálními metodami růstu, kterých lze dohledat v odborné literatuře velké množství. Proto zde budou uvedeny pouze ty, jež jsou nejčastěji zmiňované, nebo ty, které jsou na Ústavu fyzikálního inženýrství používány.

VLS (vapor-liquid-solid) mechanismus je zvláštním typem růstu nanodrátů, při kterém je do soustavy dodáván plynný prekursor, jež je dále absorbován katalyzátorem v kapalně fázi (obr. 2.1).



Obrázek 2.1: Schéma růstu pomocí VLS mechanismu

TiO_2 nanodráty lze růst VLS mechanismem za použití různých druhů kovů jako katalyzátorů. Příkladem takového růstu je použití titanové fólie (sloužící jako substrát a zároveň zdroj titanu) a nanoostrůvků cínu (katalyzátor). Takto připravené nanodráty (obr. 2.2) rutilu rostly při $850\text{ }^\circ\text{C}$ ve směru $\langle 110 \rangle$ [20]. Dalším možným přístupem k získání kvalitních rutilových nanodrátů je použití zlata na safírových a křemíkových substrátech. Tyto substráty jsou pokryty vrstvou titanu (500 nm) a jako prekurzor je využit kyslík [21].



Obrázek 2.2: Snímek z rastrovacího elektronového mikroskopu. TiO_2 nanodráty na titanovém substrátu narostlé metodou VLS [20].

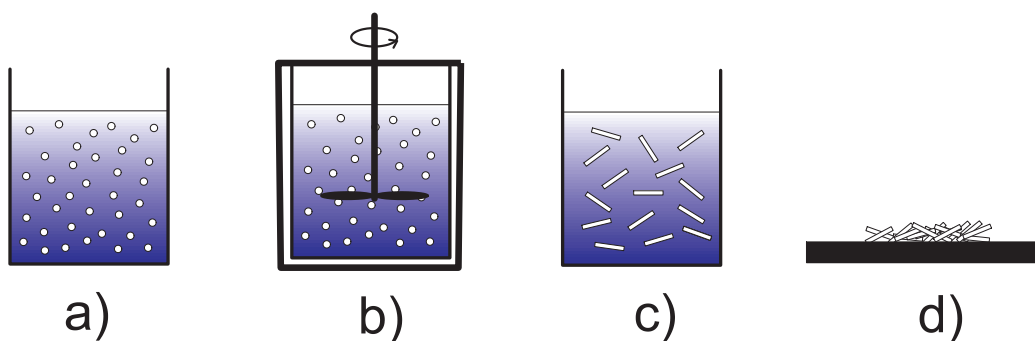
Pomocí VLS metody lze růst i další polovodičové materiály. Mezi nejvýznamnější patří bezesporu křemík. Z oxidů lze uvést například ZnO nebo CuO . Tato práce bude rovněž věnována nanodrátům germania, které lze také růst pomocí VLS mechanismu.

Germaniové nanodráty je možné připravit za teploty zhruba $375\text{ }^\circ\text{C}$ a tlaku přibližně 1,5 torr na germaniovém substrátu. Jako prekurzor je použit GeH_4 a zlaté koloidní nanočástice sloužící jako katalyzátor. Dráty je možné dopovat pomocí H_2 , který se do soustavy pouští společně s GeH_4 [22].

Na Ústavu fyzikálního inženýrství je pro růst Ge nanodrátů používána metoda založená na VLS mechanismu, jež byla navržena Ing. Tomášem Pejchalem. Na germaniový substrát s orientací (111) jsou z koloidního roztoku nanoseny zlaté na-

nanokuličky s průměrem zhruba 40 nm. Vzorek je posléze vložen do vakuové komory a zahřátý na 400°C , což je teplota nutná k zahájení růstu. Pomocí efúzní cely je poté na vzorek deponováno germanium [23].

Dalším možným způsobem přípravy TiO_2 nanodrátek je hydrotermální metoda. Je založena na použití již vyrobeného prášku oxidu titaničitého (či jiné anorganické sloučeniny sloužící jako prekurzor). Obvykle je růst prováděn v autoklávu za zvýšené teploty a tlaku. Tyto podmínky zvýší rozpustnost většiny pevných prekurzorů a umožní formování nanostrukturních precipitátů. Pevná fáze je následně zfiltrována z roztoku a vysušena do podoby prášku [16]. Schéma metody je zobrazeno na obr. 2.3.



Obrázek 2.3: Schéma hydrotermální metody. a) Roztok prášku TiO_2 ve vhodném rozpouštědle. b) Ponechání roztoku v podmínkách zvýšené teploty a tlaku (obvykle v autoklávu). c) Tvorba nanodrátek TiO_2 . d) Vysušení vzorku do podoby prášku.

Hydrotermální metoda je poměrně často zmiňována především díky jednoduché aparatuře a snadné manipulaci se vzorkem během výrobního procesu.

Další možnou metodou pro růst nanodrátek oxidů je přímá oxidace kovového substrátu. Tato metoda pro růst TiO_2 nanodrátek je používána i na Ústavu fyzikálního inženýrství. Z povrchu titanového substrátu je nejdříve odleptána tenká vrstva oxidu. Poté je vzorek vložen do vakuové komory a zahřátý na teplotu $700\text{--}800^\circ\text{C}$. Následně je do komory puštěna acetonová pára, která iniciuje růst TiO_2 drátů s průměrem 100-200 nm [24].

2.2 Vybrané fyzikální vlastnosti TiO_2 nanodrátek

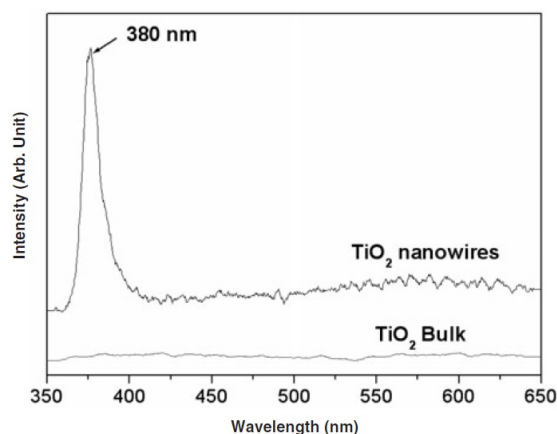
1D nanostruktury lze charakterizovat velkým množstvím metod, ze kterých bylo vybráno pouze několik, které by mohly být cenné při dalším výzkumu na Ústavu fyzikálního inženýrství. Velká část práce je věnována optickým spektroskopickým metodám, jež mohou napomoci k nahlédnutí do energiové pásové struktury zkoumaných nanoobjektů. Dále je pozornost zaměřena na elektrické vlastnosti. Konkrétně na měrnou elektrickou vodivost. Jako velmi zajímavý předmět studia se pak

jeví měření této vlastnosti u jednoho nanodrátu.

2.2.1 Luminiscence TiO_2 nanostruktur

Jak již bylo několikrát zmíněno, oxid titaničitý je materiál vyznačující se přítomností zakázaného pásu ve své elektronové struktuře. Jako vhodná metoda pro jeho zkoumání se tedy nabízí fotoluminiscence. Jedná se o metodu založenou na principu excitace elektronů pomocí elektromagnetického záření s energií přesahující hodnotu zakázaného pásu měřeného materiálu. Díky následné zpětné rekombinaci elektronů a děr může materiál emitovat záření, které je následně detekováno. Tato metoda bude blíže popsána v experimentální části práce.

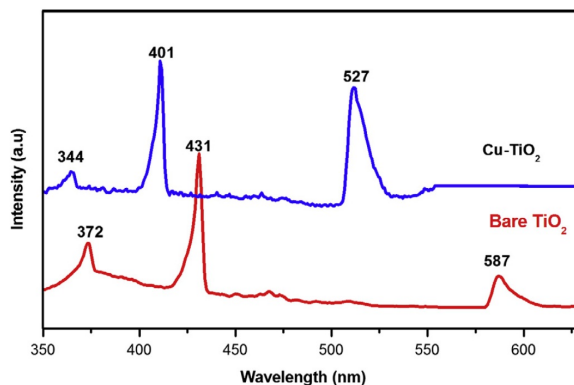
Zakázané pásy anatasu a rutilu nabývají hodnot 3,2 eV a 3 eV. Vlnová délka excitačního záření musí být tím pádem nižší než 387 nm, aby bylo docíleno elektronového přechodu do vodivostního pásu. Logicky lze předpokládat, že ve spektru bude pozorován pík odpovídající emisnímu záření okolo 400 nm, které odpovídá hodnotám E_g . Takovéto fotoluminiscenční spektrum bylo naměřeno například u komerčně dostupných TiO_2 nanočástic o průměru přibližně 10 nm [25]. Dalším



Obrázek 2.4: Fotoluminiscenční spektrum pro TiO_2 nanodráty narostlé pomocí VS mechanismu [26].

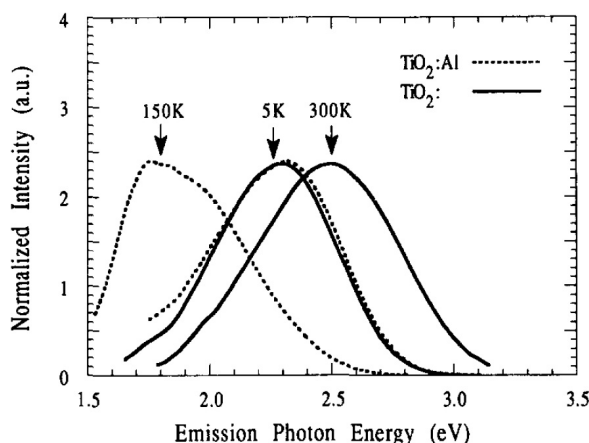
možným příkladem je spektrum (obr. 2.4) získané pro nanodráty narostlé pomocí VS mechanismu (vapor-solid) bez pomoci tekutého katalyzátoru [26]. Ve spektru na obr. 2.4 nejsou přítomny píky přisuzované luminiscenci z povrchových stavů, které se u TiO_2 objevují v rozsahu od 450 do 600 nm.

Jak bylo ukázáno v odstavci 1.4, strukturní defekty způsobují utváření lokalizovaných stavů v zakázaném pásu TiO_2 , a tedy i tvorbu nových emisních center. Ty se projevují výrazným píkem okolo 450-600 nm. Při nahlédnutí do pásové struktury (obr. 1.6 v odstavci 1.4) je možné odhalit, že toto spektrum energií odpovídá právě kyslíkovým vakancím. Příklad takového spektra je na obr. 2.5. V tomto ex-



Obrázek 2.5: Fotoluminiscenční spektrum pro TiO₂ nanočástice (červená křivka). Modrá křivka odpovídá částicím dopovaným mědí [27].

perimentu bylo testováno ovlivnění pozice píků při dopování nanočástic pomocí mědi. Na 587 nm (u čistého TiO₂) je možné nalézt pík, jenž byl přisuzován právě strukturním defektům [27].

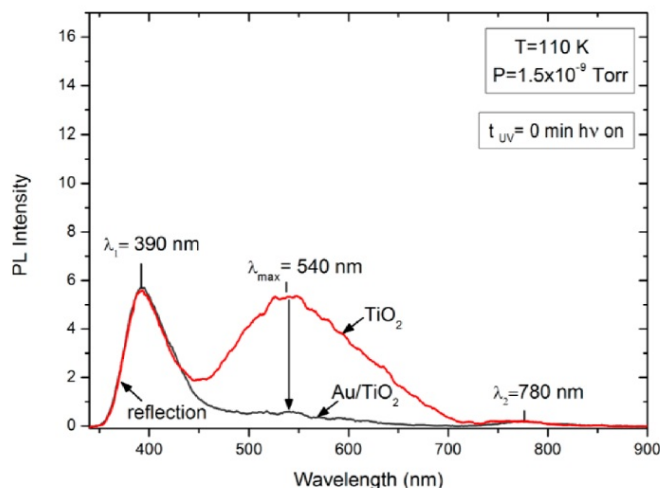


Obrázek 2.6: Fotoluminiscenční spektrum s maximem na 500 nm (2,5 eV), které bylo naměřeno na monokrystalu anatasu při teplotě 300 K. Pík odpovídající přechodu E_g okolo 3 eV zcela vymizel [28].

Někdy je vliv strukturních defektů tak výrazný, že emisní pík odpovídající přechodu E_g zcela vymizí. Takovéto výsledky (obr. 2.6) byly získány například pro monokrystal anatasu [28]. Podobné chování bylo pozorováno rovněž u nanodrátků narostlých na grafenu [29].

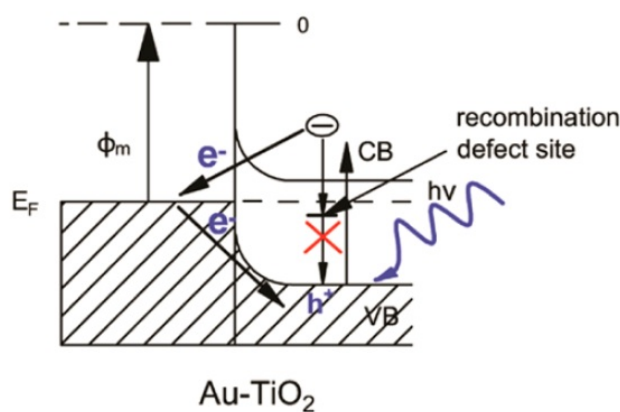
Principiálně zajímavý luminiscenční jev byl pozorován na nanočásticích anatasu. Na tyto nanostruktury byly úspěšně naneseny nanočástice zlata o průměru přibližně 3 nm, které způsobily utlumení fotoluminiscenčního píku (obr. 2.7) pozorovaného na 540 nm [30].

Luminiscenční pík na 540 nm je výsledkem zářivé rekombinace fotoexcitova-



Obrázek 2.7: Fotoluminiscenční pík odpovídající 540 nm, který byl naměřen na nanočásticích anatasu při teplotě 110 K. Graf porovnává spektra naměřená pro nanočástice TiO_2 a pro TiO_2/Au [30].

ného elektronu a díry v TiO_2 . Při nanesení zlatých kuliček na povrch nanočástic dojde k vytvoření Schottkyho potenciálové bariéry, jelikož se jedná o rozhraní kov-polovodič. Tato bariéra vzniká v důsledku vyrovnání Fermiho hladin v pásové struktuře obou materiálů. Excitovaný elektron rovněž rekombinuje s dírou, avšak v tomto případě se jedná o nezářivý přechod (obr. 2.8). Nabízí se vysvětlení, že elektron obchází zakázaný pás přes vodivostní pás zlata. V článku není bohužel



Obrázek 2.8: Princip nezářivé rekombinace na rozhraní TiO_2/Au [30].

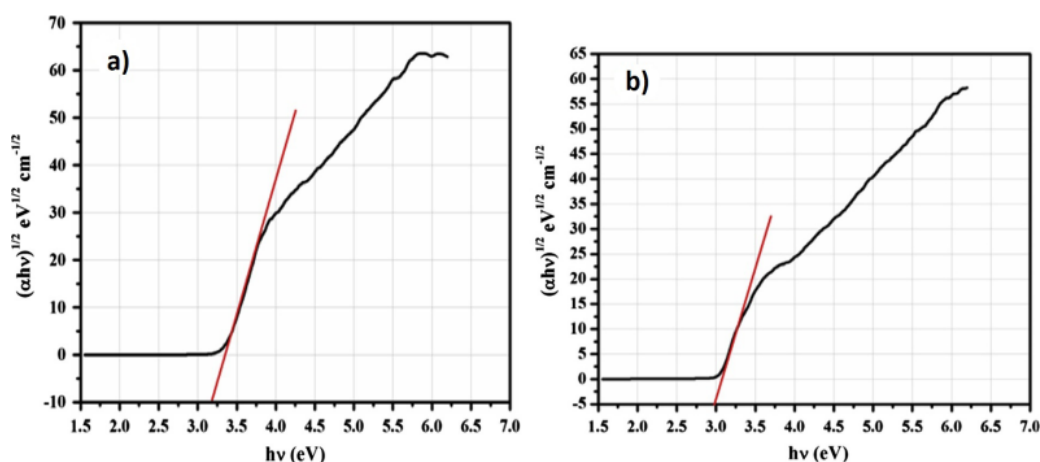
diskutováno, jakým způsobem elektron překonává Schottkyho bariéru. V úvahu přicházejí dvě možnosti. Buď elektron tuneluje skrz bariéru nebo mu je dodána dostatečná energie k jejímu překonání. Vzorek je během měření soustavně vystavován UV záření o vlnové délce 390 nm, což by mohlo poskytovat dostatečnou energii k překonání bariéry.

2.2.2 Měření zakázaného pásu TiO₂

Již několikrát byly v minulých odstavcích zmiňovány hodnoty zakázaného pásu TiO₂. Prozatím však nebylo řečeno, jakým způsobem byly tyto hodnoty získány.

Měření zakázaného pásu se obvykle provádí pomocí Taucovy metody. Jedná se o optickou metodu založenou na měření absorpčního koeficientu α v závislosti na vlnové délce dopadajícího světla. Naměřené hodnoty α pro každou vlnovou délku jsou poté transformovány pomocí tzv. Taucovy funkce. Tato funkce se liší v závislosti na očekávaném typu přechodu (přímý nebo nepřímý) elektronu z valenčního do vodivostního pásu. V získané závislosti je poté nalezena lineární část, která se proloží přímkou a extrapoluje směrem k nule. Cílem je nalézt bod, ve kterém přímka protne osu x . Tento bod potom odpovídá hodnotě zakázaného pásu (E_g). Tento popis má být spíše nastíněním pro potřeby rešerše. Podrobnější popis metody bude proveden v experimentální části.

Ideální ukázkou je spektrum získané pro nanočástice TiO₂ vytvořené za teplot 650 °C a 750 °C (obr. 2.9). Jak bylo očekáváno, při 650 °C došlo k formování anatasu. Tomu odpovídá i naměřená hodnota E_g , jelikož přímka protíná osu energií v hodnotě 3,2 eV. Při 750 °C již došlo k tvorbě rutilové struktury a pomocí Taucovy metody byla stanovena hodnota E_g na 3 eV [31].



Obrázek 2.9: Stanovení hodnoty zakázaného pásu Taucovo metodou pro nanočástice a) anatasu (650 °C) a b) rutilu (750 °C) [31].

Jelikož se jednalo o měření nanočástic a vzorky byly připraveny ve formě prášku, nemohla být použita ke stanovení extinkčního koeficientu (a z toho absorpčního koeficientu) metoda elipsometrie. Dopadající primární paprsek je rozptýlen do různých směrů a není tedy možné detekovat celkovou odraženou intenzitu. Tento problém se obvykle řeší použitím sférického integrátoru. Jedná se o kulový optický prvek, jenž je opatřen kruhovým otvorem, na který se umístí měřený vzorek. Kulová vnitřní část integrátoru umožňuje detekovat i rozptýlenou část světla. Vý-

sledkem je pak závislost odrazivosti na vlnové délce ($R(\lambda)$). Převést $R(\lambda)$ na $\alpha(\lambda)$ (absorpční koeficient závislý na vlnové délce) umožňuje tzv. Kubelkova-Munkova funkce, která bude rovněž popsána v experimentální části.

V odborných člancích je použití Taucovy metody pro stanovení zakázaného pásu velice často uváděno. Ve většině případů je aplikována na nanočástice či tenké vrstvy TiO_2 . Hodnoty E_g se pak pohybují od 2.8 eV do 3.5 eV [32, 33, 34]. Rozdíl v hodnotách zakázaného pásu je často způsoben odlišnými rozměry měřených objektů. Pro TiO_2 nanočástice bylo prokázáno, že E_g se zvyšuje se zmenšujícími se rozměry částic [35]. Pro nanodráty vyrobené hydrotermální metodou byla dokonce publikována hodnota E_g až 4,5 eV (pro anatas) [36].

2.2.3 Měrná elektrická vodivost

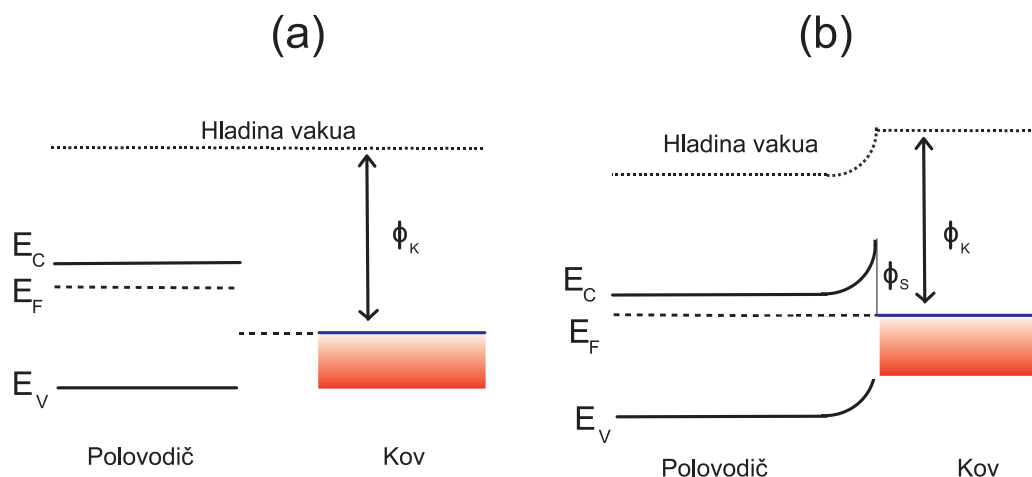
Při měření měrné elektrické vodivosti polovodičových 1D objektů je naráženo na dva hlavní problémy. Tím prvním je pochopitelně rozměr měřených objektů. Délky struktur se pohybují obvykle v řádech jednotek mikrometrů a jejich průměr v desítkách až stovkách nanometrů. Druhým problémem je samotný fakt, že předmětem zájmu je polovodič. Pokud je cílem měřit elektrickou vodivost, je třeba zvolit vhodný kontaktní materiál, aby bylo vyloučeno riziko tvorby Schottkyho kontaktu.

Schottkyho potenciálová bariéra (ϕ_s) je zvláštním jevem vznikajícím na rozhraní kov-polovodič v případě, že Fermiho hladina polovodiče (E_F) je výše vzhledem k hladině odpovídající výstupní práci kovu (ϕ_k) [37]. Schéma tvorby Schottkyho kontaktu je vykresleno na obr. 2.10. Skutečnost, že na rozhraní je vytvořen Schottkyho kontakt, se projeví na volt-ampérové charakteristice (dále I-V). Takovýto průběh vykazuje esovitý tvar. Ke stanovení měrné elektrické vodivosti je však vhodné, aby byl průběh lineární.

Z toho vyplývá, že je vhodné zvolit materiál, jehož výstupní práce je nad Fermiho hladinou měřeného vzorku. Tím se docílí ohmického kontaktu a I-V charakteristika má pak klasický lineární tvar.

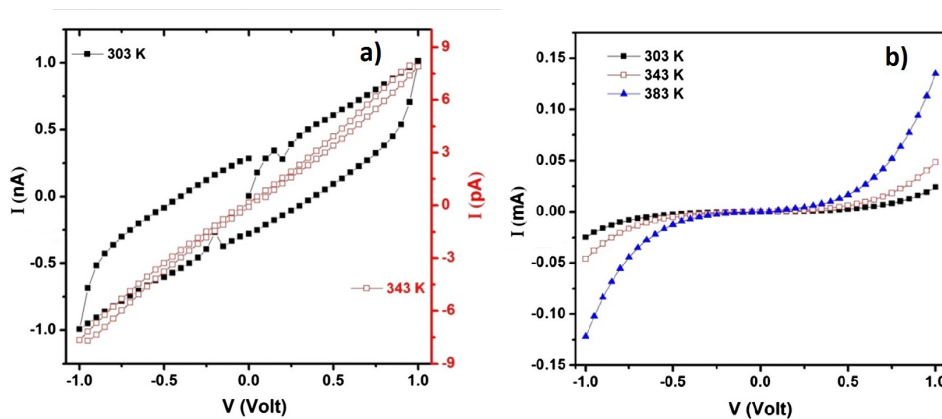
V odborných publikacích je možné najít různé přístupy k měření měrné elektrické vodivosti (či měrného elektrického odporu) 1D nanostruktur. Drtivá většina zdrojů uvádí, že aplikovala při měření dvoubodovou metodu. Například pro měření nanodrátů mědi bylo využito samotného substrátu (rovněž měděného), na kterém byly drátky narostlé. Substrát představoval spodní kontakt a druhý kontakt tvořil wolframový hrot se známým průměrem. Ze znalosti plošné hustoty nanodrátů na substrátu bylo možné stanovit, kolik vláken je opravdu měřeno [38]. Stejně bylo postupováno u měření měrné elektrické vodivosti nanodrátů zinku [39].

Pro charakterizaci TiO_2 nanotubic narostlých na titanovém substrátu byla aplikována obdobná metoda [40]. Jednu elektrodu tvořil opět substrát (titanový) a druhou napařený (shora) zlatý kontakt. I-V charakteristika odhalovala, že na



Obrázek 2.10: Energiový diagram znázorňující tvorbu Schottkyho bariéry. a) Poloha hladin před kontaktem. b) Energiová struktura po vyrovnání Fermiho hladin. E_V (resp. E_C) značí energiovou hladinu valenčního (resp. vodivostního) pásu, E_F označuje Fermiho hladinu, ϕ_K výstupní práce kovu a ϕ_S je Schottkyho potenciálová bariéra.

rozhraní mezi kontaktem a vzorkem anatasu vznikl Schottkyho kontakt (obr. 2.11b)). Strmost průběhu rostla s teplotou. Pro rutil byla naměřena na nižších teplotách (303 K) hystereze, která zmizela na 343 K a při dalším zvyšování teploty byla závislost lineární, což značilo ohmický kontakt (obr. 2.11a)).



Obrázek 2.11: a) I-V charakteristika naměřená pro nanotrubic rutilu. Na 303 K zjištěna hystereze, která zmizela při zvýšení teploty na 343 K. b) I-V charakteristika nanotrubic anatasu. Typický esovitý tvar značí Schottkyho kontakt na rozhraní TiO₂/Au [40].

Konkrétní měřené hodnoty měrné elektrické vodivosti (resp. měrného elektrického odporu) pro nanodráty TiO₂ bylo velmi obtížné dohledat. V odborné literatuře byla tato veličina měřena především u nanotrubic. Výsledné hodnoty jsou většinou ovlivněny způsobem měření a liší se často o několik řádů. Velmi

populární je opět dvoubodový způsob měření. Příkladem je napaření hliníkové elektrody přímo na vzorek nanotubic anatasu. Druhou elektrodou byl opět titanový substrát. Výsledná hodnota měrného elektrického odporu (převrácená hodnota měrné elektrické vodivosti) byla v řádu $10^4 \Omega \cdot \text{cm}$. Autoři na stejný vzorek aplikovali čtyřbodovou metodu Van der Pauw a výsledek se pohyboval v řádech $10^{-2} - 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$. Obrovský rozdíl v naměřených hodnotách byl údajně způsobený tenkou vrstvou rutilu na povrchu substrátu a ten pak ovlivňoval měření pomocí dvoubodové metody [41].

Podařilo se dohledat i jeden zdroj uvádějící měření měrného elektrického odporu jedné jediné nanotrubice. Pro měření byla použita čtyřbodová metoda a výsledná hodnota ($1 \Omega \cdot \text{cm}$) byla stanovena ze znalosti geometrických rozměrů trubice. Trubice byla upevněna na čtyřech bodech pomocí WC_x a následně nakontaktována Au/Cr elektrodami [42].

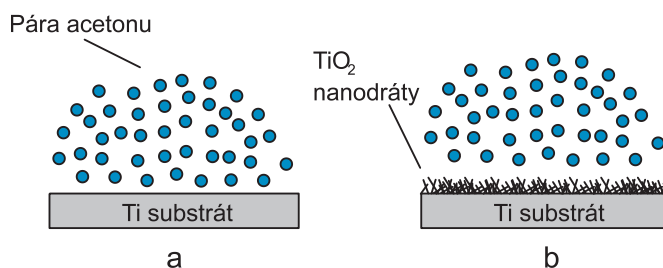
Část II

Experiment

Kapitola 3

Příprava vzorků

Vzorky TiO_2 nanodrátů, se kterými byly prováděny všechny spektrální experimenty, byly připraveny Ing. Miroslavem Kolíbalem, Ph.D.



Obrázek 3.1: Schéma přípravy vzorků TiO_2 nanodrátů metodou přímé oxidace. a) Na vzorek zahřátý na příslušnou teplotu (tab. 3.1) byla vpuštěna pára acetonu. b) Růst nanodrátů TiO_2 z povrchu titanového substrátu.

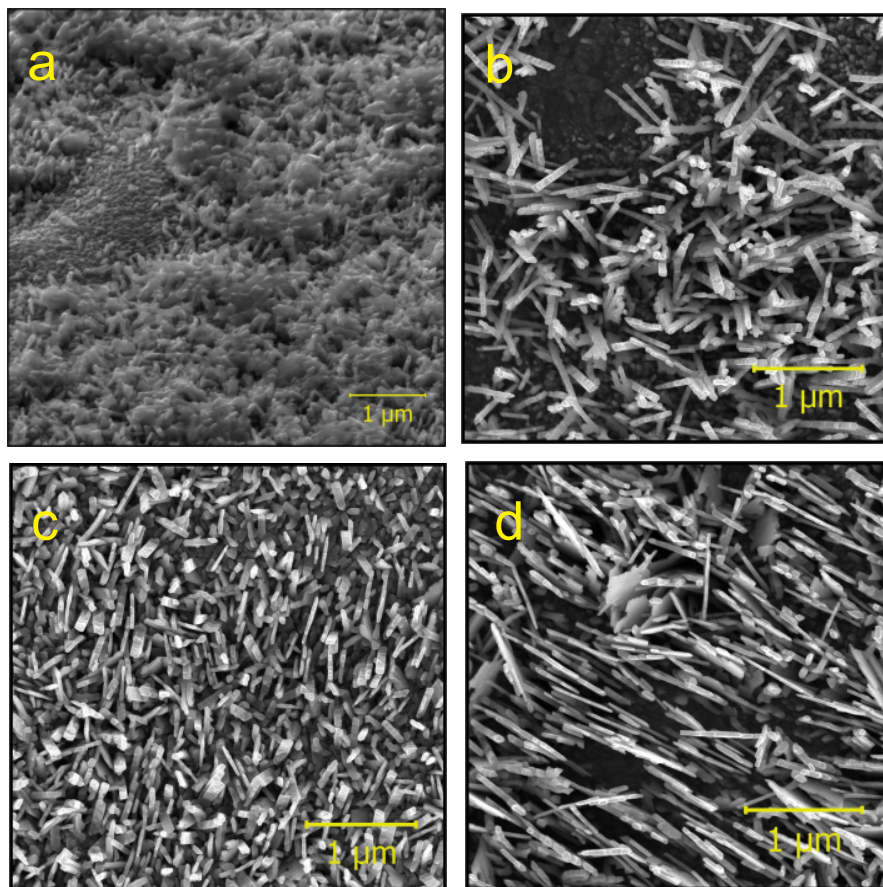
Postup přípravy lze ve zkratce popsat v následujících krocích. Z titanového substrátu byla roztokem kyseliny fluorovodíkové odleptána tenká vrstva oxidu pokrývající povrch. Poté byl vzorek vložen do vakuové aparatury a komora vyčerpána.

Následně došlo k zahřátí vzorku na teplotu 700-800 °C (tab. 3.1). Při dosažení požadované teploty byla do komory vpuštěna pára acetonu (obr. 3.1a), která iniciovala růst nanodrátů oxidu ze substrátu (obr. 3.1b). Tlak v komoře po vpuštění

Vzorek	Teplota [°C]	Doba růstu [min]
104	710	30
116	780	75
117	710	75
128	780	120

Tabulka 3.1: Parametry experimentu pro růst TiO_2 nanodrátů.

acetonu byl 200 Pa. Proces růstu probíhal od 30 do 120 minut (tab. 3.1). Poté byly vzorky pozorovány v elektronovém mikroskopu (obr. 3.2).



Obrázek 3.2: Snímky TiO_2 nanodrátů z elektronového mikroskopu. Vzorky byly připraveny pomocí oxidace titanového substrátu. a) Vzorek 104 (teplota = 710°C , doba růstu = 30 min). b) Vzorek 116 (teplota = 780°C , doba růstu = 75 min). c) Vzorek 117 (teplota = 710°C , doba růstu = 75 min). d) Vzorek 128 (teplota = 780°C , doba růstu = 120 min).

Kapitola 4

Spektrální měření

Vzorky nanodrátků TiO_2 připravené Ing. Miroslavem Kolíbalem, Ph.D. byly podrobeny několika spektrálním měřením. Každé měření bylo prováděno za určitým cílem a často bylo nezbytné ke stanovení předpokladů pro měření následující. Díky charakteristickým píkům v Ramanově spektru bylo možné jednoznačně určit, jaká krystalová struktura je ve vzorcích přítomna.

Měření spektrální odrazivosti a následná aplikace Taucovy metody umožnila stanovit hodnotu zakázaného pásu. Pro Taucovu metodu je nezbytné znát právě výsledky Ramanovy spektroskopie, aby bylo možné odhadnout interval, ve kterém lze hodnotu zakázaného pásu očekávat.

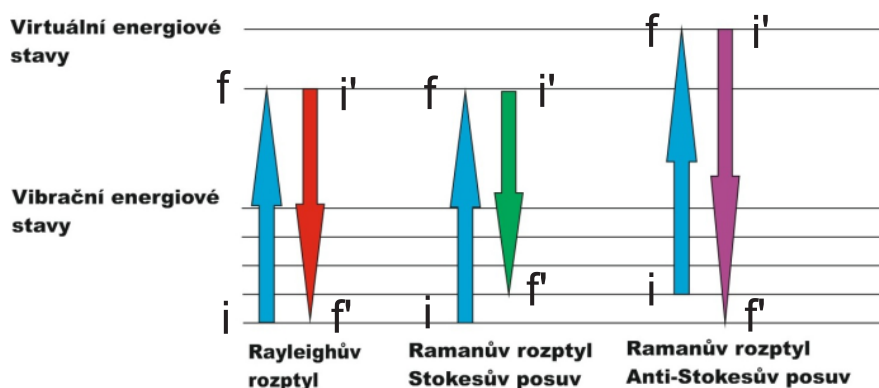
Posledním aplikovaným spektrálním měřením byla fotoluminiscence. Ta potvrdila výsledky Taucovy metody a zároveň pomohla odhalit vliv zlatých koloidních nanočástic na vlastnosti TiO_2 nanodrátků. Výsledky jednotlivých metod budou podrobně rozebrány a diskutovány v následujících odstavcích.

4.1 Ramanova spektroskopie

4.1.1 Princip metody

Ramanova spektroskopie je metodou, jež slouží k odhalování vibračních a rotačních stavů a jiných nízkofrekvenčních módů v látkách. Metoda využívá Ramanův rozptyl, který se od Rayleighova rozptylu liší tím, že jde o neelastický proces. Dochází při něm tedy ke změně energie fotonu [43].

K vybuzení módů je používán laser zářící obvykle ve viditelné, ultrafialové či blízké infračervené oblasti. Svazek laseru interaguje s vibracemi v molekule (např. v chemické sloučenině), fonony (v případě krystalů) a dalšími excitacemi v systému. Část svazku je energeticky posunuta a to buď k vyšším (Anti-Stokesův posuv) či nižším (Stokesův posuv) energiím (obr. 4.1). Pro Ramanovu spektroskopii je důležitá právě tato změna, která odpovídá vibračním (a dalším) stavům v sys-



Obrázek 4.1: Schéma znázorňující rozdíl mezi Rayleighovým (elastickým) a Ramanovým (neelastickým) rozptylem. Ramanův rozptyl pak rozlišuje Stokesův posuv, kdy dochází ke ztrátě části energie, a Anti-Stokesův posuv, kdy dochází k navýšení části energie.

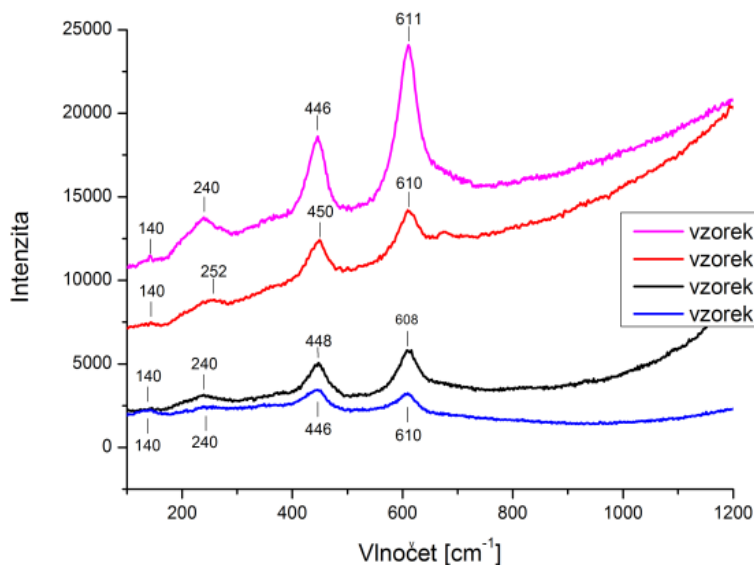
tému. Celý proces vzniku Ramanova rozptylu je obvykle vysvětlován následovně. Elektron nacházející se v základním vibračním stavu i je excitován dopadajícím fotonem do virtuální energiové hladiny f a vrací se do vyššího vibračního stavu f' , během čehož emituje záření. Toto záření má energii nižší o hodnotu rozdílu mezi základním (i) a koncovým (f') vibračním stavem. Ve spektru je možné tuto změnu zaznamenat posunem vlnové délky detekovaného záření směrem k vyšším vlnovým délkám. Tento jev je pak označován jako Stokesův posuv. V případě, že elektron se před excitací nachází ve vyšším vibračním stavu a při návratu přechází do základního vibračního stavu ($i > f'$), je označován takovýto jev za anti-Stokesův posuv a ve spektru se projeví posunem k nižším vlnovým délkám (vyšším energiím) [43].

Laserový svazek po interakci prochází obvykle čočkou a je dále veden optikou do monochromátoru. Elasticky rozptýlená část záření o vlnové délce korespondující s vlnovou délkou budicího laseru je odfiltrována, zatímco zbylá (neelasticky rozptýlená) část svazku dopadá na detektor. Ramanův rozptyl je obvykle velmi slabý a tudíž bývá obtížné ho odlišit od mnohem intenzivnějšího Rayleighovského rozptylu. Aparatura tedy vyžaduje použití citlivého detekčního systému.

4.1.2 Experimentální výsledky

Ramanova spektroskopie byla první z použitých spektroskopických metod v rámci této práce. Hlavním cílem bylo jasně stanovit krystalovou strukturu přítomnou v připravených vzorcích.

Pro měření byl použit mikroskop RENISHAW InVia Raman Microscope. Buzení bylo provedeno zeleným laserem s vlnovou délkou 532 nm. Jelikož fokusovaný svazek vytváří na vzorku velmi malou stopu, bylo nutné snížit intenzitu laseru na 5 % z maxima, aby nedošlo k tepelnému poškození nanodrátků. Pro zvýraznění píků



Obrázek 4.2: Naměřená Ramanova spektra pro vzorky 104, 116, 117 a 128 (viz tab. 3.1). Z poloh píků (240 cm^{-1} , 446 cm^{-1} a $608\text{--}611\text{ cm}^{-1}$) je jasně patrná rutilová struktura.

bylo spektrum načítáno vždy v pěti cyklech.

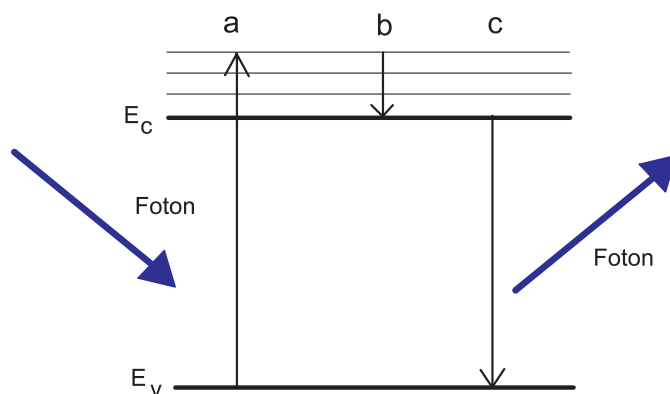
Analyzovány byly všechny čtyři připravené vzorky (viz tab. 3.1). Výsledná spektra jsou vynesena na obr. 4.2. Polohy píků ve všech spektrech se nacházejí takřka na stejné pozici - 240 cm^{-1} , 446 cm^{-1} a $608\text{--}611\text{ cm}^{-1}$. Při porovnání těchto výsledků se spektrem na obr. 1.4 je ihned jasné, že se jedná o charakteristické píky rutilu. Úplně na kraji spektra je velmi slabý pík na 140 cm^{-1} , což by mohlo naznačovat, že ve vzorcích je ve zbytkové formě přítomen i malý podíl struktury anatasu. Ve všech spektrech lze pozorovat, že intenzita stoupá se zvyšujícím se vlnočtem. To je způsobeno luminiscencí z povrchových stavů TiO_2 . Tato skutečnost naznačuje, že vzorky budou pravděpodobně vhodné pro měření fotoluminiscence.

4.2 Fotoluminiscenční spektroskopie

4.2.1 Princip metody

Fotoluminiscenční spektroskopie je v principu jednoduchou metodou využívanou ke zkoumání elektronové struktury polovodičů. Jedná se o nedestruktivní metodu, která neklade vysoké nároky na kvalitu povrchu vzorku.

Luminiscence je děj, během kterého dochází k emisi záření ze studovaného materiálu. Při luminiscenci je látce dodána energie nutná k excitaci elektronu z valenčního pásu do vyššího energetického stavu (ve vodivostním pásu nebo v lokalizovaném stavu v zakázaném pásu). V tomto stavu elektron setrvá po určitou

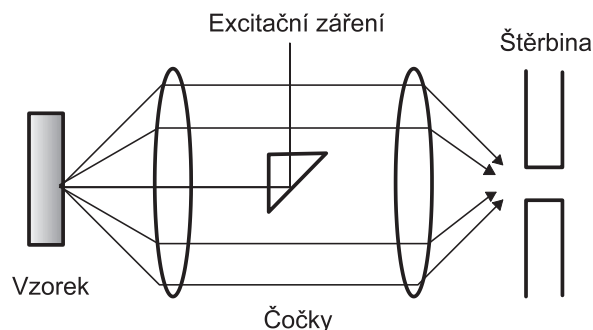


Obrázek 4.3: Fotoluminiscenční proces popsáný ve třech krocích. a) Excitace elektronu dopadem fotonu s energií $E \geq E_g$. b) Vibrační relaxace elektronu na hranu vodivostního pásu. c) Zářivá rekombinace elektronu zpět do valenčního pásu provázená emisí fotonu.

dobu, která je často označována jako doba života (τ). Poté elektron opět rekombinuje s dírou ve valenčním pásu. V případě zářivé rekombinace dochází k emisi záření, které je možné detekovat a spektroskopicky analyzovat.

Názorný (zjednodušený) popis fotoluminiscenčního děje je popsán na obr. 4.3. V prvním kroku dochází k excitaci elektronu z valenčního pásu do některého z volných stavů nad hranou vodivostního pásu. Energie dopadajícího fotonu musí být tedy větší nebo rovna šířce zakázaného pásu. Ve druhém kroku nastává relaxace elektronu na hranu vodivostního pásu. Jedná se o nezářivý proces mezi vibračními stavy. Ve třetím kroku nastává zpětná rekombinace s dírou ve valenčním pásu, která je provázená emisí fotonu o příslušné energii.

Obecně lze aparaturu pro měření fotoluminiscence popsat následovně. Excitační zdroj dodává budící energii do studovaného vzorku, jenž následně emituje luminiscenční záření. To je sbíráno a přenášeno optickou soustavou a dále roz-



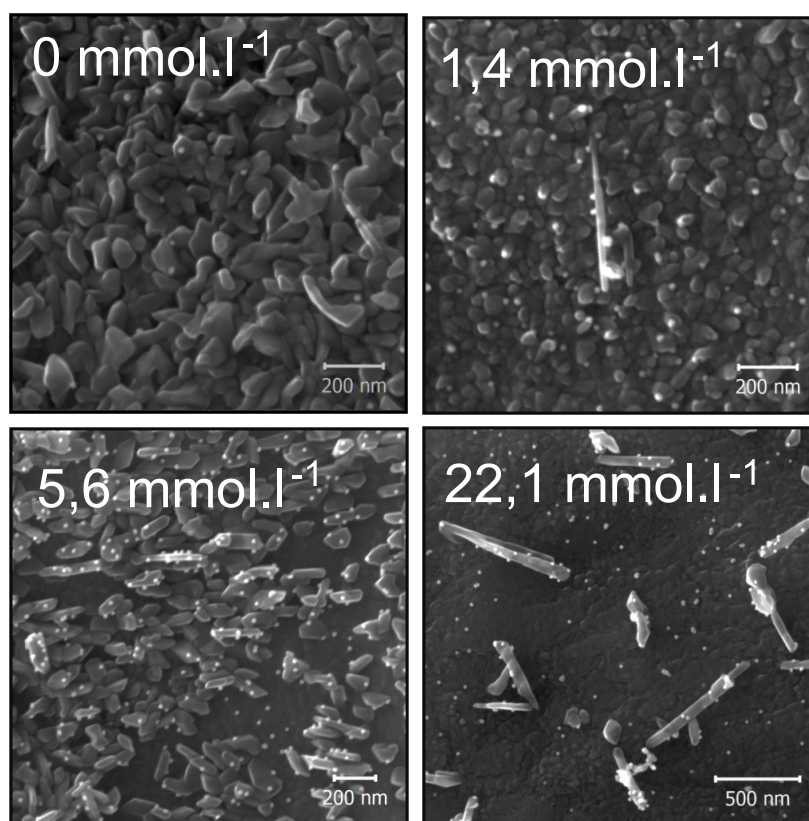
Obrázek 4.4: Schéma fotoluminiscenčního experimentu na odraz.

kládáno ve spektrálním přístroji. Detektor pak převádí optický signál na signál elektrický, který je dále zpracováván elektronickými obvody a měřicím softwarem.

Výstup ve tvaru grafické závislosti intenzity luminiscence (I) na vlnové délce (λ) se nazývá emisní spektrum [44]. Schéma často používaného uspořádání na odraz je zobrazeno na obr. 4.4.

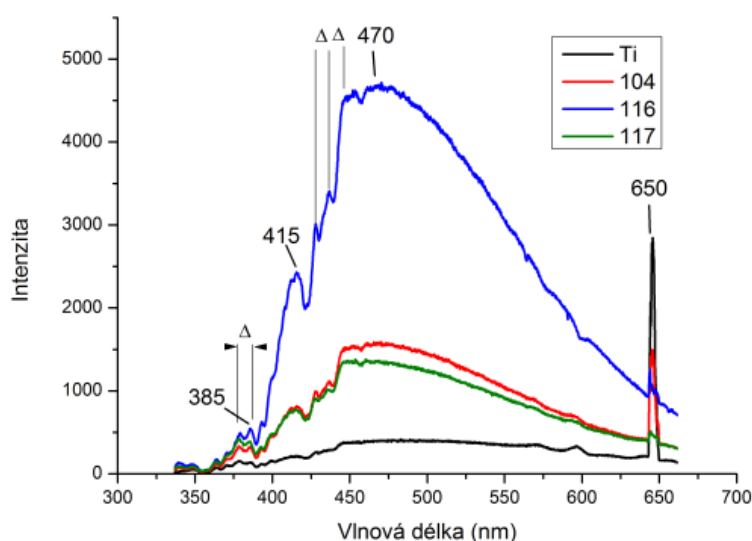
4.2.2 Experimentální výsledky

V současné době je poměrně velká pozornost věnována rekombinačním procesům v polovodičích, neboť se jedná o jedny z klíčových procesů ve fotovoltaike. Rekombinace nosičů náboje do značné míry limituje účinnost solárních článků. Experiment, který bude v této části popsán, se proto snaží přispět k dalšímu pochopení této problematiky. Byl inspirován zdrojem [30] zmíněným v teoretické části této práce. Autorům tohoto článku se podařilo utlumit fotoluminiscenční pík v důsledku nanesení zlatých nanokuliček na částice TiO_2 .



Obrázek 4.5: Stanovení optimální koncentrace HCl v koloidním roztoku Au-20 . Testovány byly 4 koncentrace (0 mmol.l^{-1} , $1,4 \text{ mmol.l}^{-1}$, $5,6 \text{ mmol.l}^{-1}$ a $22,1 \text{ mmol.l}^{-1}$).

Tento experiment lze jednoduše rozdělit do několika kroků. Tím prvním je změření fotoluminiscenčního spektra souboru TiO_2 nanodrátků narostlých na Ti substrátu. V druhém kroku je vzorek ponořen na několik minut do koloidního roztoku zlata s průměrem nanočástic zhruba 20 nm (dále Au-20). Posledním krokem je opětovné změření fotoluminiscence a stanovení vlivu Au-20 na intenzitu spektra.



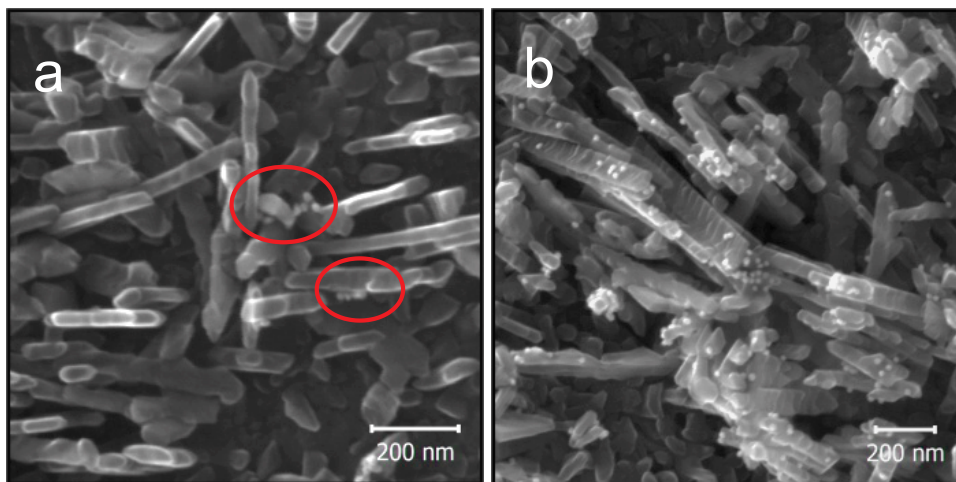
Obrázek 4.6: Naměřená fotoluminiscenční spektra pro titanový substrát a vzorky 104, 116 a 117 (viz tab. 3.1).

Předtím, než bylo možné přejít k samotnému spektrálnímu měření, bylo nutné vyřešit problém s nanesením zlatých kuliček na vzorky nanodrátků. Au-20 se dodávají ve formě koloidů, na jejichž povrchu jsou navázány skupiny COO^- za účelem zamezení agregace nanočástic. Aby kulička přilnula k povrchu nanodrátku, je nutné (dle [45]) upravit pH koloidního roztoku.

Pro modifikaci pH byl použit 5% roztok HCl. Testovány byly čtyři molární koncentrace HCl v koloidním roztoku (0 mmol.l^{-1} , $1,4 \text{ mmol.l}^{-1}$, $5,6 \text{ mmol.l}^{-1}$ a $22,1 \text{ mmol.l}^{-1}$). Aby bylo možné ověřit přilnavost kuliček k povrchu oxidu titaničitého, byly do každého z roztoků vloženy testovací vzorky TiO_2 nanodrátků (či jiných objektů, které na povrchu narostly) na dobu 10 minut. Tato část experimentu měla pouze stanovit optimální koncentraci HCl pro dosažení depozice zlata.

Následně byly vzorky pozorovány v elektronovém mikroskopu FIB-SEM TeScan Lyra3 XMH. Snímky jsou zobrazeny na obr. 4.5. Jak je vidět, při použití čistého koloidního roztoku je na povrchu TiO_2 nachytáno jen velmi malé množství kuliček. U vzorku s koncentrací $1,4 \text{ mmol.l}^{-1}$ už je možné jich najít více a maximum je dosaženo pro koncentraci $5,6 \text{ mmol.l}^{-1}$. Při koncentraci $22,1 \text{ mmol.l}^{-1}$ docházelo k agregaci nanočástic (roztok koloidu se stal takřka čirý) a nedošlo k nijak výraznému zvýšení adheze kuliček k povrchu. Optimální molární koncentrace HCl pro nanesení koloidních nanočástic na TiO_2 nanodrátky byla tedy stanovena na $5,6 \text{ mmol.l}^{-1}$.

Po optimalizaci koloidního roztoku bylo možné přikročit k samotnému spektrálnímu měření. Fotoluminiscence byla měřena na Masarykově univerzitě na Ústavu fyziky kondenzovaných látek za asistence Mgr. Petra Klenovského, Ph.D. K cha-



Obrázek 4.7: Pokrytí nanodrátů TiO_2 po prvním nanesení Au-20 (a) a po druhém nanesení Au-20 (b). Červeně jsou zvýrazněny shluky nanočástic zlata.

rakterizaci vzorků byla použita aparatura na odraz a excitace byla buzena pomocí HeCd UV laseru s vlnovou délkou na 325 nm. Zaostřením objektivu byla na vzorku vytvořena stopa s průměrem několika mikrometrů a předměťová vzdálenost byla vyladěna tak, aby bylo dosaženo maximálního luminiscenčního signálu. Pro vyhlazení spektra byl signál načítán vždy po dobu 20 s.

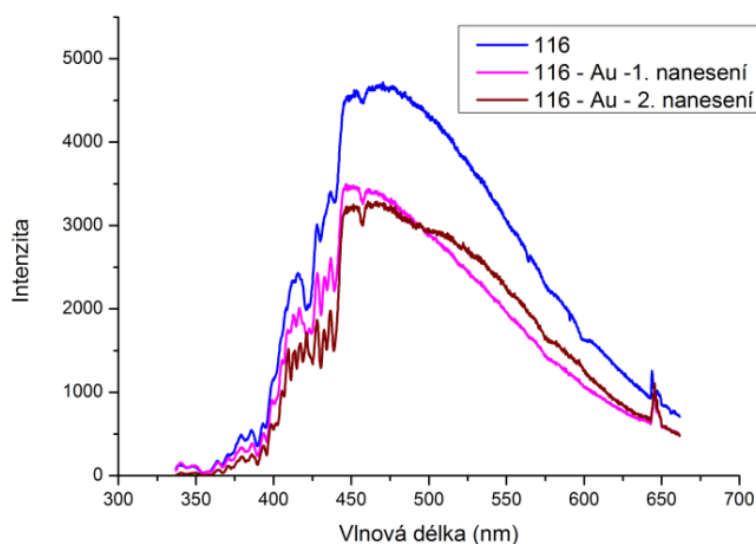
V době tohoto měření už bohužel nebyl k dispozici vzorek 128, který byl znehodnocen při experimentech pro stanovení elektrických vlastností. Nicméně zbylé tři vzorky (104, 116, 117) se podařilo úspěšně proměřit. Společně se vzorky TiO_2 nanodrátů byl zkoumán Ti substrát, jenž se používá během jejich přípravy. Jak je vidět na obr. 4.6, příspěvek substrátu k fotoluminiscenčnímu spektru je minimální. Naměřená fotoluminiscence zkoumaných vzorků tedy opravdu pochází pouze z narostlých nanodrátů a tenké vrstvy oxidu na povrchu substrátu.

Výsledná spektra jsou zobrazena na obr. 4.6. Výrazný pík na 650 nm vznikl následkem interference excitačního a emitovaného záření (odpovídá dvojnásobku vlnové délky laseru). Ve všech spektrech lze nalézt jeden široký centrální pík okolo 470 nm (zhruba 2,6 eV). To je přibližně 0,4 eV pod hranou vodivostního pásu rutilu. Luminiscence v této oblasti je obvykle přisuzována kyslíkovým vakancím [46]. Další výrazný pík je možné nalézt na 415 nm (2,99 eV). Z Ramanovy spektroskopie (odstavec 4.1.2) vyplynulo, že ve všech vzorcích byla přítomna rutilová krystalová struktura a rutil se vyznačuje zakázaným pásem rovným právě 3 eV. Emise na 415 nm by tedy mohla být způsobena rekombinací z hrany vodivostního pásu TiO_2 . Měření Ramanovy spektroskopie (obr. 4.2) naznačilo, že ve vzorcích by mohl být přítomen malý podíl anatasové struktury, která by vysvětlovala slabý pík na 385 nm (3,22 eV). Tato emise by pak byla vyvolána rekombinací z hrany vodivostního pásu anatasu. Dalším možným vysvětlením fotoluminiscence nad hodnotou

3 eV (pod 413 nm) je nástup nepřímých přechodů mezi dalšími body Brillouinovy zóny [47].

Ve spektrech lze nalézt menší píky na 427 nm a 436 nm. Tyto minoritní emise by mohly být produktem silných exciton-fononových interakcí [48], jelikož rozdíl mezi píky Δ je roven 62 meV (458 cm^{-1}). Tato hodnota přibližně odpovídá fononovému módu E_u , který je aktivní v infračerveném spektru [10]. Zmíněné minoritní píky jsou pak přisuzovány tzv. fononovým replikám příslušných excitonů [46].

V následující fázi experimentu byl použit vzorek 116 (viz obr. 3.2b), na který byly nanесeny zlaté nanokuličky. Byl použit opět koloidní roztok Au-20, do kterého byla přidána HCl tak, aby bylo dosaženo koncentrace $5,6 \text{ mmol.l}^{-1}$ (viz obr. 4.5). Vzorek v něm byl ponechán po dobu 10 minut. Poté byla opět změřena fotoluminiscence (obr. 4.8). Jak je vidět, bylo dosaženo snížení intenzity fotoluminiscence v souladu s teorií.



Obrázek 4.8: Zeslabení intenzity fotoluminiscence po nanosení Au-20 na nanodráty vzorku 116. Jelikož po prvním nanosení nebylo dosaženo uspokojivého pokrytí povrchu, byl celý proces zopakován ještě jednou.

Následně byl vzorek 116 pozorován v elektronovém mikroskopu, kde bylo odhaleno, že na drátky se nachytalo jen malé množství zlatých kuliček (obr. 4.7a). Bylo to zřejmě způsobeno použitím staršího koloidního roztoku, kde již měly částice tendenci agregovat. Proto byl namíchán roztok nový a celý experiment kompletně zopakován.

Na obr. 4.8 je vidět, že se podařilo ještě více zeslabit intenzitu fotoluminiscence. Avšak pokles je tentokrát pozorován pouze ve vlnových délkách do 500 nm. Při vyšších vlnových délkách dochází naopak k mírnému zesílení luminiscence (oproti prvnímu nanosení). Toto zesílení může být způsobeno vyvoláním povrchové plasm-

nové rezonance (SPR) na zlatých nanokuličkách. SPR pro 20nm zlaté koloidní nanočástice dosahuje maxima při 524 nm (čerpáno z [49]), což přibližně odpovídá oblasti, kde je pozorováno zesílení. To, že stejná tendence nebyla zaznamenána po prvním nanosení lze vysvětlit tak, že na vzorku nebylo nachytáno dostatečné množství nanočástic k ovlivnění výsledného spektra. Při opětovném pozorování v elektronovém mikroskopu (obr. 4.7b) se potvrdilo, že tentokrát už byly kuličky nachytány na nanodrátcích v dostatečném množství.

Toto spektroskopické měření pomohlo nahlédnout do elektronové struktury souborů TiO₂ nanodrátů. Ve všech vzorcích byla pozorována prakticky stejná spektra, jež se lišila pouze intenzitou. Bylo prokázáno, že nanosením zlatých nanokuliček je možné snížit intenzitu luminiscence. Luminiscenci se nicméně nepodařilo utlumit úplně (jako v [30]). V teoretické části bylo vysvětleno, že útlum fotoluminiscenčního spektra je zřejmě způsoben nezářivou rekombinací párů elektron-díra přes vodivostní pás zlata (viz odstavec 2.2.1). Tento děj však probíhá pouze ve vzdálenosti odpovídající difúzní délce nosičů náboje od zlaté nanočástice. Difúzní délka excitonů v TiO₂ se pohybuje v řádech jednotek nanometrů (čerpáno z [30]). Vzdálenost mezi zlatými nanokuličkami po nanosení se však pohybuje v řádu desítek až stovek nanometrů. Což znamená, že je zde stále velká část vzorku, kde mohou nosiče náboje rekombinovat zářivě. To by vysvětlovalo zbytkovou luminiscenci v naměřených spektrech.

4.3 Stanovení šířky zakázaného pásu Taucovo metodou

4.3.1 Princip metody

Taucova metoda stanovení hodnoty zakázaného pásu E_g byla stručně popsána v kapitole 2.2.2. Jedná se o optickou metodu vyvinutou českým fyzikem Janem Taucem. Poprvé byla zmiňována v článku vydaném v roce 1966, který se věnuje optickým vlastnostem a elektronové struktuře amorfního germania [50].

Je vycházeno z předpokladu, že valenční a vodivostní pás v blízkosti zakázaného pásu mají parabolické zakřivení v k -prostoru. V této oblasti pak byla empiricky prokázána platnost vztahu

$$(\alpha h\nu)^{1/n} \approx A(h\nu - E_g), \quad (4.1)$$

kde α je absorpční koeficient zkoumaného materiálu, $h\nu$ je energie dopadajícího fotonu, A je konstanta úměrnosti a E_g šířka zakázaného pásu. Číslo n vystupující v exponentu na levé straně rovnice charakterizuje povahu elektronového přechodu a nabývá hodnot $1/2$ pro dovozené přímé přechody a 2 pro dovozené nepřímé přechody [50, 51].

Pro stanovení E_g je tedy nutné vynést závislost $(\alpha h\nu)^{1/n}$ na energii fotonu $h\nu$. Poté najít oblast spektra, kde je závislost lineární a tuto oblast pak proložit přímkou. Z rovnice (4.1) vyplývá, že pokud je závislost extrapolována do bodu, ve kterém

$$(\alpha h\nu)^{1/n} = 0, \quad (4.2)$$

pak šířka zakázaného pásu je rovna energii fotonu, který tomuto bodu odpovídá. Tato hodnota je často označována jako Taucův zakázaný pás (z anglického *Tauc gap*).

Experimentálně je Taucova metoda relativně jednoduchá. Postačuje zjistit pro daný materiál závislost $\alpha(\lambda)$. Absorpční koeficient je možné spočítat například ze znalosti imaginární složky komplexního indexu lomu pomocí vztahu

$$\alpha = \frac{4\pi k}{\lambda}, \quad (4.3)$$

kde k je extinkční koeficient (imaginární složka indexu lomu) a λ je vlnová délka fotonu. Extinkční koeficient v závislosti na vlnové délce lze stanovit například pomocí metody elipsometrie nebo reflektometrie. Tyto metody jsou však vhodné pouze v případě, kdy má zkoumaný vzorek rovinný povrch a tedy nerozptyluje dopadající světlo.

Často je však nutné analyzovat vzorek se silně rozptylujícími vlastnostmi - například prášek. V takovém případě není možné klasickým detektorem zachytit celou část odraženého světla. Proto jsou pro tyto experimenty používány tzv. sférické integrátory. Kulová vnitřní plocha detektoru pak umožňuje zachytit celou část odraženého světla. U práškovitých nebo jiných silně rozptylujících vzorků je zaváděna veličina zvaná difúzní odrazivost. Souvislost difúzní odrazivosti a absorpčního koeficientu popisuje tzv. Kubelkova-Munkova funkce

$$F(R) = \frac{\alpha}{S} = \frac{(1 - R)^2}{2R}, \quad (4.4)$$

kde α je opět absorpční koeficient (v této souvislosti často značený K), S je rozptylový koeficient a R je odrazivost [52].

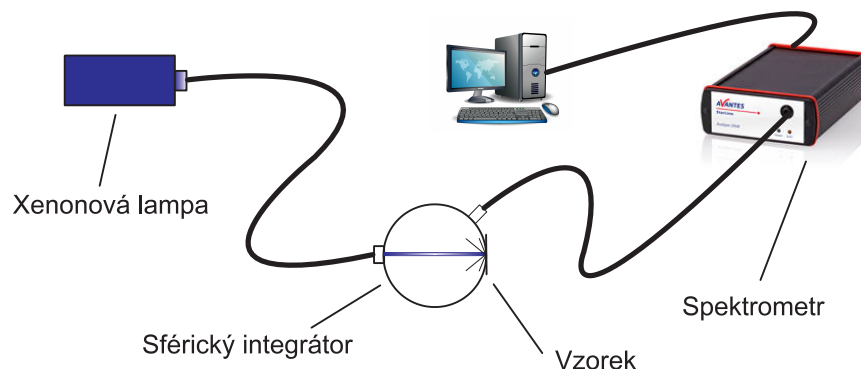
V případě, že je třeba stanovit zakázaný pás vzorku, u kterého je předpoklad, že bude rozptylovat světlo, je možné psát rovnici 4.1 ve tvaru

$$(F(R)h\nu)^{1/n} \approx A(h\nu - E_g), \quad (4.5)$$

jelikož Kubelkova-Munkova funkce je přímo úměrná absorpčnímu koeficientu. Pouze se změní konstanta úměrnosti A , která na stanovení E_g nemá žádný vliv.

4.3.2 Experimentální výsledky

U vzorků TiO_2 nanodrátů bylo předpokládáno, že budou velmi silně rozptylovat dopadající světlo. Experiment byl tedy navržen následovně. Pomocí sférického integrátoru byla změřena spektrální odrazivost vzorků. Poté byla stanovena hodnota

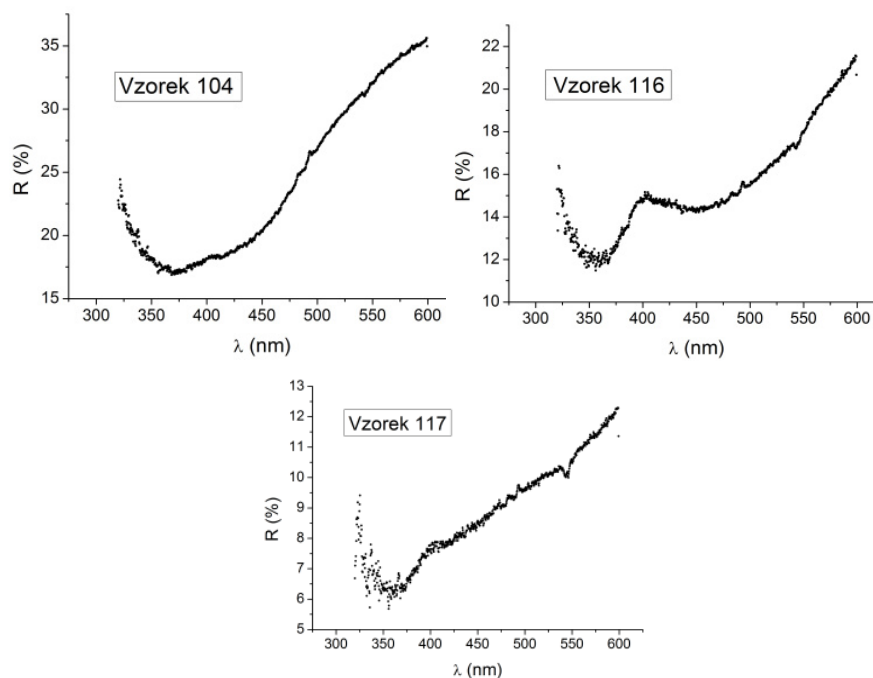


Obrázek 4.9: Schéma optické aparatury navržené pro měření spektrální odrazivosti vzorků TiO_2 nanodrátů.

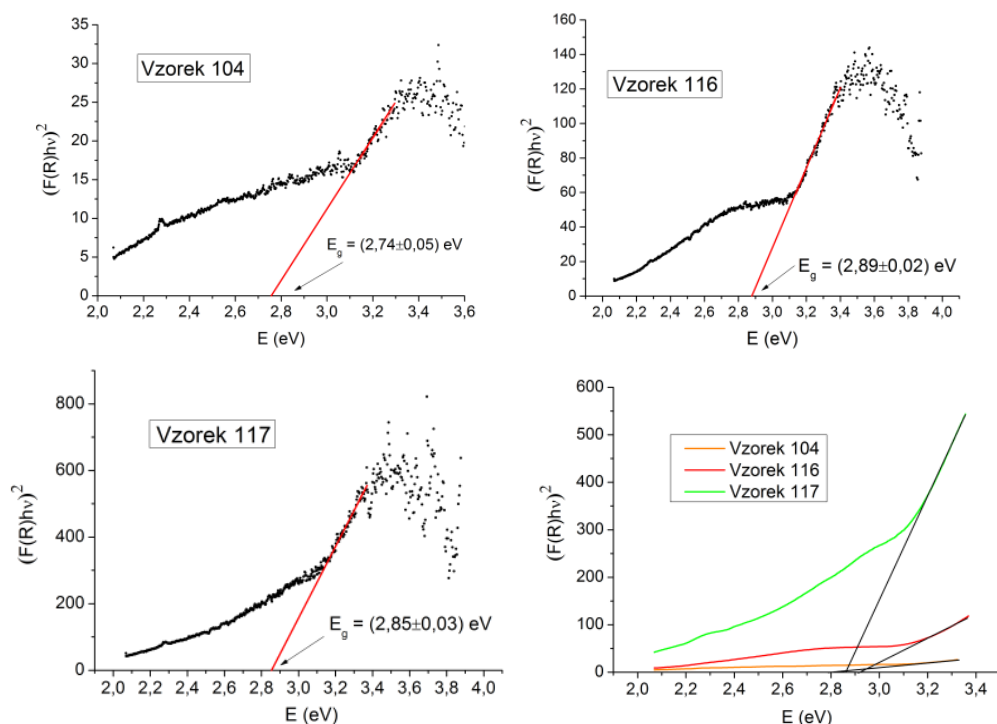
Kubelkovy-Munkovy funkce pro každou vlnovou délku podle rovnice 4.4. Ta pak byla dosazena do 4.5 a levá strana rovnice byla vynesena v závislosti na energii fotonu $h\nu$. Energie byla vypočtena podle vztahu

$$E = h\nu = h\frac{c}{\lambda}, \quad (4.6)$$

kde h je Planckova konstanta, c je rychlost světla ve vakuu a λ je vlnová délka. Zakázaný pás E_g byl stanoven z extrapolace lineární části získané závislosti v souladu s teorií uvedenou v odstavci 4.3.1.



Obrázek 4.10: Naměřená spektra odrazivosti vzorků TiO_2 nanodrátů pomocí sférického integrátoru (depoziční podmínky viz tab. 3.1).



Obrázek 4.11: Stanovení hodnoty E_g dle Taucovy metody.

Spektrální závislost odrazivosti byla změřena v Regionálním centru speciální optiky a optoelektronických systémů TopTec v Turnově. Na obr. 4.9 je zobrazeno schéma aparatury, která byla pro tento experiment použita.

Jelikož zakázaný pás TiO_2 je roven energii fotonu s vlnovou délkou odpovídající UV části spektra, bylo nutné použít xenonovou lampu. Pomocí optického vlákna bylo světlo vedeno do sférického integrátoru se vzorkem. Z integrátoru byla vedena odražená část světla opět pomocí optického vlákna do spektrometru AvaSpec/Fast, který umožňoval snímat celé spektrum v jednom okamžiku. Odražené spektrum bylo porovnáváno se spektrem získaným pro hliník, který má relativně stabilní odrazivost v měřené oblasti pohybující se okolo 90 %. Naměřená spektra jsou vynesena na obr. 4.10.

V okolí 400-410 nm (přibližně 3 eV) dochází ve všech spektrech k prudkému poklesu. Tato hodnota zhruba odpovídá zakázanému pásu rutilu, což naznačuje, že zřejmě dochází k nástupu přechodů elektronů do vodivostního pásu. Relativně malá odrazivost vzorků v celém spektru je způsobena pravděpodobně malou vrstvou uhlíku vznikající na povrchu během jejich přípravy.

Získaná data byla dále zpracována pomocí Kubelkovy-Munkovy funkce (rovnice 4.4) a výsledné hodnoty byly dosazeny do vztahu 4.5. Za číslo n ve vztahu 4.5 byla dosazena hodnota $1/2$, neboť bylo předpokládáno, že se TiO_2 v rutilové formě bude chovat jako polovodič s přímým zakázaným pásem. Obr. 1.3 v kapitole 1 sice dokazuje, že v rutilu nastává nepřímý přechod, avšak ten nebylo možné ve spektru

zaznamenat, neboť nástup přímých přechodů nastává již s velmi malým zvýšením energie (o 0,07 eV dle [9]). Vypočtené závislosti jsou zobrazeny na obr. 4.11.

Proložením a extrapolací lineárních částí byly stanoveny hodnoty E_g (tab. 4.1) na $(2,74 \pm 0,05)$ eV (vzorek 104), $(2,89 \pm 0,02)$ eV (vzorek 116) a $(2,85 \pm 0,03)$ eV (vzorek 117). Tyto hodnoty se mírně liší od tabelované hodnoty pro rutil (3 eV). Jak bylo zmíněno, slabá vrstva uhlíku na povrchu vzorků může ovlivňovat odrazivost v celém spektru a tím pádem pak i výsledné hodnoty E_g .

V tomto experimentu byla ověřena použitelnost Taucovy metody pro stanovení E_g . Při výpočtech bylo předpokládáno, že ve vzorcích dochází k přímým excitacím elektronů do vodivostního pásu ($n = 1/2$). Na obr. 4.11d jsou všechny vypočtené závislosti vyneseny do jednoho grafu. Je vidět, že ačkoliv byly analyzovány vzorky s různou absorpcí, hodnoty E_g jsou nalezeny vždy ve stejné oblasti - 2,8-2,9 eV.

Vzorek	Teplota [°C]	Doba růstu [min]	E_g [eV]
104	710	30	2,74
116	780	75	2,89
117	710	75	2,85
128	780	120	/

Tabulka 4.1: Parametry růstu TiO_2 nanodrátů a vypočtené hodnoty jejich zakázaných pásů.

Kapitola 5

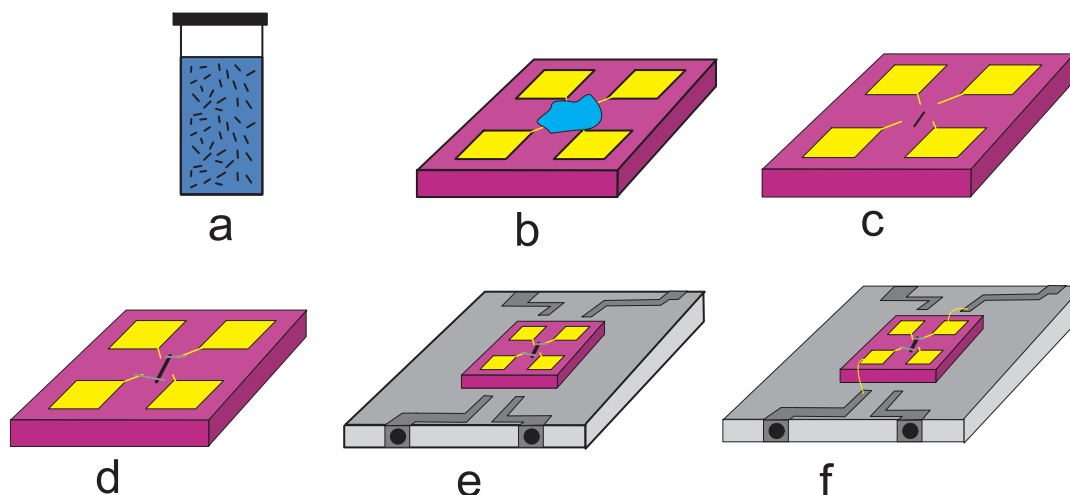
Elektrické vlastnosti nanodrátů

Cílem této kapitoly je vytvořit metodologii pro měření elektrických vlastností jednoho nanodrátu. Původní záměr pokračovat s charakterizací u TiO_2 vzorků nebylo možné uskutečnit, protože nanodráty se nepodařilo efektivně oddělit od substrátu. Délka drátků se navíc pohybovala okolo 800 nm a jak později vyplyne, pro tyto experimenty je nutné, aby délka objektů byla co největší. Proto bylo přikročeno k použití nanodrátů germania, jimiž se zabývá Ing. Tomáš Pejchal v rámci své disertační práce na Ústavu fyzikálního inženýrství a jejichž délka přesahuje 1 μm . V případě, že by se v budoucnu podařilo vytvořit vhodné vzorky TiO_2 nanodrátů, dala by se vyvinutá metodika aplikovat i na ně.

5.1 Přenos nanodrátů na substrát

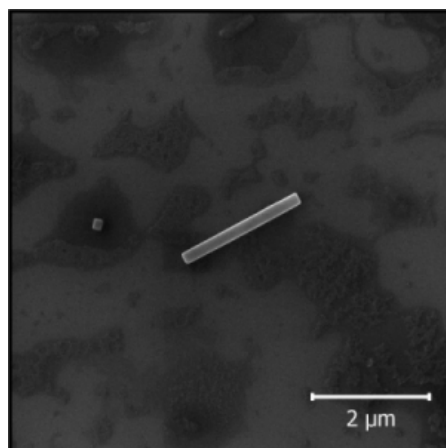
Experiment lze stručně popsat v několika krocích (obr. 5.1). Substrát s narostlými nanodráty byl vložen do isopropylalkoholu (dále IPA) a ponechán několik minut v ultrazvuku (a). Kapka takto vytvořené disperze byla umístěna na Si/SiO_2 substrát se zlatými elektrodami (b). Elektrody byly na substrátu vytvořeny pomocí laserové litografie. Po zaschnutí kapky byl vzorek pozorován v elektronovém mikroskopu. Cílem bylo najít na substrátu některý z oddělených nanodrátů (c). Po nalezení vhodného objektu byla použita metoda depozice elektronovým (nebo iontovým) svazkem. Pomocí té byly na drátek naneseny kontakty, které byly druhým koncem spojeny se zlatými elektrodami (d). Po vytvoření kontaktů byl substrát nalepen na keramický expander s konektory pro připojení měřicí aparatury (e). Substrát s expanderem byly propojeny zlatým drátkem pomocí zařízení Wire Bonder HB 16 (f). Takto připravený vzorek byl podroben I-V charakteristice. Podrobnější popis přípravy a charakterizace vzorku bude uveden v následujících odstavcích.

K odlámání byl použit ultrazvuk (Kraintek 3). Testovaly se různé parametry, které by na odlámání mohly mít vliv - doba ponechání v ultrazvuku i jeho intenzita. Bohužel se ukázalo, že výsledek byl vždy stejný. Poslední pokus byl po-



Obrázek 5.1: Schéma přípravy vzorku pro testování elektrických vlastností jednoho nanodrátu.

měrně agresivní, kdy byl použit skalpel k mechanickému oddělení od titanového substrátu. Ukázalo se, že s nanodráty se ze substrátu odstranila i tenká vrstva oxidu, jež pokrývá celý povrch vzorku. Kvůli těmto nečistotám pak nebylo možné nanodráty na Si/SiO₂ substrátu jasně identifikovat. Práci s elektronovým mikroskopem zároveň ztěžoval fakt, že cílem bylo pozorování TiO₂ nanovláken na SiO₂ podkladu, který je klasifikován jako izolant. V důsledku toho měl vzorek tendenci se nabíjet, což znemožňovalo dosažení rozumného kontrastu.



Obrázek 5.2: Ukázka germaniového nanodrátu na Si/SiO₂ substrátu.

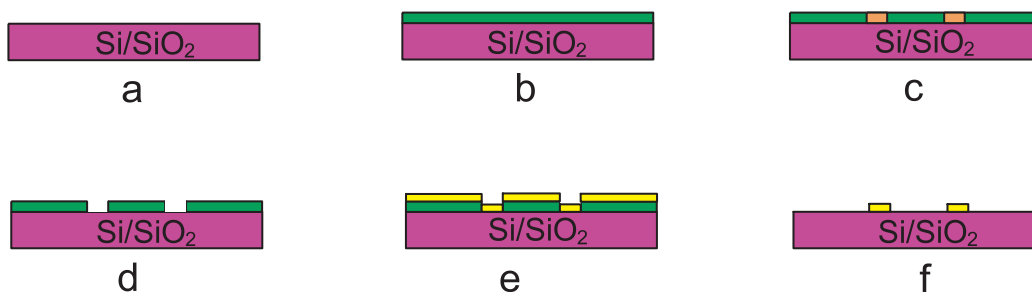
Jelikož hlavním cílem této části je vytvořit metodiku pro měření elektrických vlastností, bylo možné k následujícím experimentům použít nanodráty germania narostlé pomocí VLS mechanismu. Vzorek byl vložen do isopropylalkoholu a ponechán 30 minut v ultrazvuku při maximální intenzitě. Poté bylo 0,8 μl takto vzniklé disperze přeneseno ve formě kapky na Si/SiO₂ substrát. Ukázalo se, že Ge

nanodráty se bez problému odlámaly od původního substrátu a při pozorování v elektronovém mikroskopu poskytovaly poměrně dobrý kontrast (obr. 5.2).

5.2 Výroba makroelektrod

Pro výrobu hlavních elektrod byl použit křemíkový substrát s 280 nm SiO_2 . SiO_2 je izolant s velkým měrným elektrickým odporem ($10^{15} - 10^{18} \Omega \cdot \text{m}$), což by mělo zajistit, že náboje budou procházet pouze elektrodami a měřeným nanodrátem. SiO_2 se tedy jeví jako ideální izolační vrstva. Expozice elektrod byla provedena pomocí ultrafialové litografie v čistých prostorách na Ústavu fyziky kondenzovaných látek na Masarykově univerzitě. Celý výrobní proces lze opět popsat následujícími kroky.

Si/SiO_2 substrát byl nejdříve čištěn pomocí acetonu. K tomu byla použita rotační lakovka (spin coater). Rychlost byla nastavena na 3000 ot./min. Ihned po očištění acetonem byl vzorek pokryt isopropyl alkoholem a rychlost byla zvýšena na 6000 ot./min. Po minutě byl vzorek umístěn na plotýnku s teplotou 95 °C. Na té byl ponechán přibližně 3 minuty, aby došlo k odpaření zbytkové vody z povrchu. V této chvíli byl substrát dokonale čistý (obr. 5.3a). Pokud byla na povrchu nalezena částice prachu, bylo nutné celý proces čištění zopakovat.



Obrázek 5.3: Schéma litografického postupu. a) Acetonem vyčištěný substrát Si/SiO_2 . b) Nanesení tenké vrstvy fotorezistivního laku. c) Osvícení přesně definovaného místa svazkem ultrafialového světla (expozice). d) Odplavení (vyvolání) exponované struktury. e) Nanesení tenké vrstvy zlata na celý povrch substrátu. f) Odstranění zbytku fotorezistu.

Následně byl substrát vložen do exsikátoru. Na dno exsikátoru byla položena miska s malým množstvím HMDS (hexamethyldisiloxal). Takto byl vzorek ponechán přibližně 10-12 minut, aby se na povrchu vytvořila atomární vrstva HMDS. V dalším kroku byl vzorek opět umístěn na rotační lakovku a pokryt fotorezistivním lakem P1505 (směs fenolformaldehydové pryskyřice a diazo-naftochinonu). Rychlost byla nastavena opět na 6000 ot./min, což vytvořilo přibližně 500nm vrstvu. Slabá vrstva HMDS zajistila lepší smáčení rezistu na povrchu. Po jedné minutě

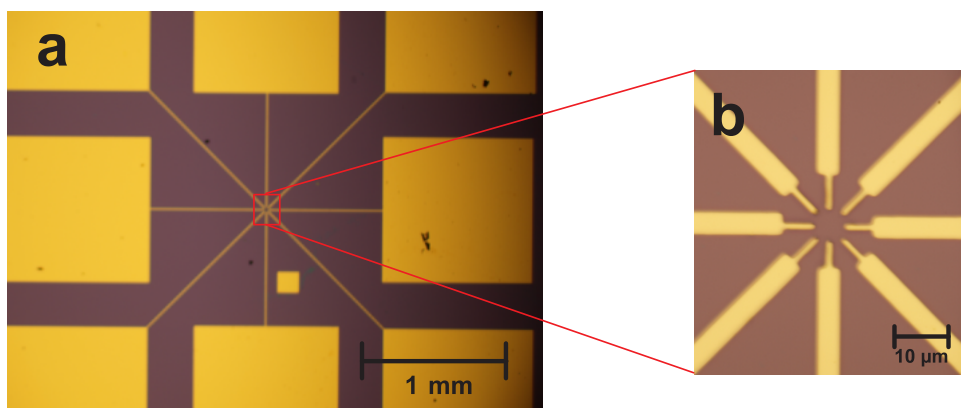
byl rotační proces zastaven a vzorek umístěn opět na plotýnku s teplotou 95 °C, kde byl ponechán přesně 1 minutu. Takto byl substrát připraven k expozici (obr. 5.3b).

Expozice byla provedena pomocí UV litografu DWL 66-fs. Tento litograf je schopný udělat stopu s průměrem 1 μm a díky vysoké rychlosti expozice je vhodný pro zápis větších struktur. Návrh struktur byl proveden v programu KLayout. P1505 je pozitivní rezist, čili osvit UV laserem způsobil degradaci přesně definované části vrstvy (obr. 5.3c).

Po expozici mohla být zapsaná struktura vyvolána. K tomu byla použita vývojka (MF322 : voda = 5 : 1), v níž byl vzorek ponechán po dobu 70 s. Osvícená (degradovaná) část vrstvy byla ve vývojce odplavena. Poté byl vzorek ihned omyt vodou a vysušen dusíkem (obr. 5.3d). Struktury byly zkontrolovány v mikroskopu a pokud bylo vše v pořádku, mohlo se přistoupit k nanesení vrstvy zlata.

Depozice zlata byla provedena v aparatuře Kaufman na Ústavu fyzikálního inženýrství. Tato aparatura pracuje na principu iontového odprašování z kovového terče. Celý depoziční proces probíhá v podmínkách vysokého vakua. Touto metodou bylo nanášeno 100 nm zlata na celý povrch vzorku (obr. 5.3e).

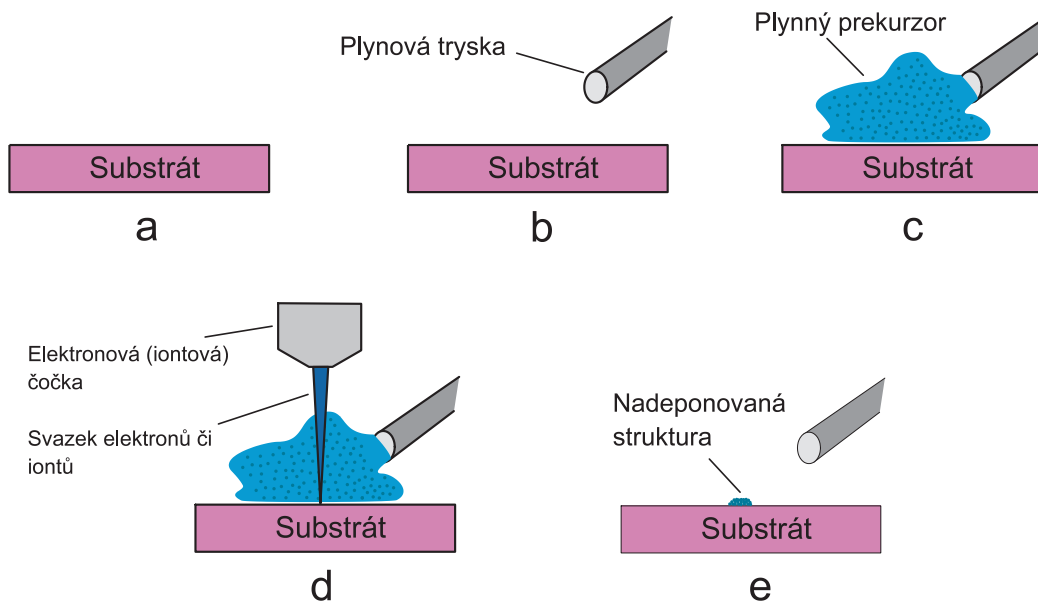
Posledním krokem bylo odstranění zbytkového rezistu ze substrátu (5.3f). Proto byl vzorek vložen na 24 hodin do acetonu a poté ponechán přibližně 2 minuty v ultrazvuku. Zlato pak zůstalo nanášeno pouze v místech, kde byla vyvolaná struktura. Takto vytvořené zlaté elektrody byly vyfotografovány v optickém mikroskopu Nikon Eclipse L150 (obr. 5.4).



Obrázek 5.4: Snímek zlatých elektrod vyfocen v optickém mikroskopu Nikon Eclipse L150. a) Pohled na celou strukturu. b) Detail středu struktury.

5.3 Vytvoření kontaktů na nanodrátu

V další fázi tohoto experimentu bylo opakovaně přeneseno 0,4 μl disperze Ge nanodrátů na Si/SiO₂ substrát se zlatými elektrodami. Po zaschnutí kapky byl vzorek



Obrázek 5.5: Principiální schéma depozice elektronovým (resp. iontovým) svazkem.

pozorován v elektronovém mikroskopu FIB-SEM Tescan Lyra3 XMH. Cílem bylo nalézt nanodrát germania ležící v co největší blízkosti středu elektrod.

Nanodráty bohužel nepokrývaly vzorek v dostatečné hustotě. Několik se jich však podařilo najít a nakontaktovat. První použitou metodou k vytvoření kontaktů mezi nanodrátem a zlatou elektrodou byla depozice elektronovým (resp. iontovým) svazkem - FEBID (resp. FIBID). Druhou metodou byla elektronová litografie a následná depozice titanu v aparatuře Kaufman.

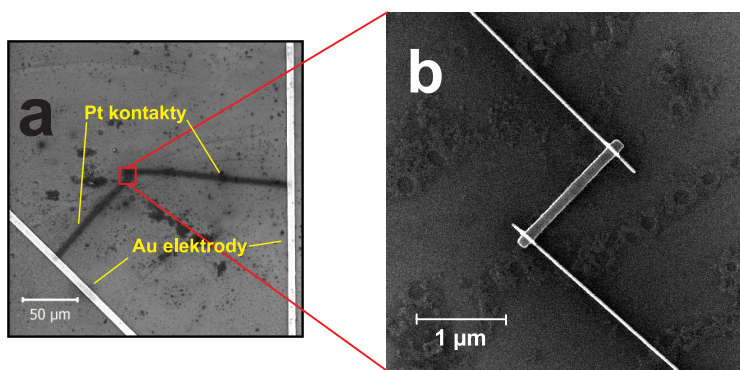
Metoda FEBID (resp. FIBID) využívá plynový vstřikovací systém (GIS), kterým je vybaven elektronový mikroskop. V principu se jedná o relativně jednoduchou depozici metodu (obr. 5.5). Nejdříve jsou plynová tryska a rezervoár s prekurzorem zahřáty na pracovní teplotu (80-100 °C pro depozici wolframu či platiny). Poté tryska najede do pozice přibližně 150 μm nad povrch vzorku a zhruba 300-500 μm od místa, kde bude depozice provedena (obr. 5.5b). Po otevření ventilu je na vzorek vypuštěn plynový prekurzor (obr. 5.5c) a elektronový (resp. iontový) svazek disociuje molekuly plynu, které dosedly na povrch (obr. 5.5d) a dochází k depozici kovu na vzorek (obr. 5.5e). Přesná pozice depozitu je definována pohybem elektronového (resp. iontového) svazku.

Pro kontaktování polovodiče je velmi důležité vybrat vhodný kov. Jelikož je cílem tohoto experimentu změřit měrný elektrický odpor nanodrátu, je třeba na rozhraní kov/polovodič vytvořit ohmický kontakt. Nanodráty Ge nebyly sice příměsově dopovány, ale dá se předpokládat, že strukturní defekty mohly způsobit mírné dopování polovodiče. Aby bylo na rozhraní dosaženo ohmického kontaktu (viz odstavce 2.2.3), je třeba zvolit kov, jehož výstupní práce bude nad Fermiho hladinou

Ge ($E_F = 5,15 \text{ eV}$, [53]). GIS umožňoval depozici platiny, wolframu a kobaltu. Tabelovaná hodnota výstupní práce pro platinu je $5,63 \text{ eV}$, pro wolfram $4,55 \text{ eV}$ a pro kobalt $4,97 \text{ eV}$ [53].

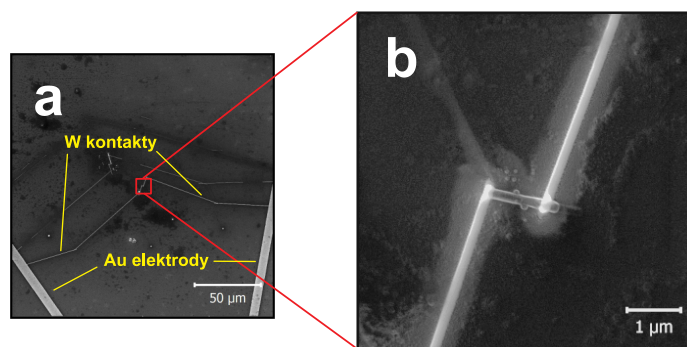
Pro kontaktování nanodrátů byly vybrány platina a wolfram. Platina má výstupní práci výrazně vyšší a wolfram zase výrazně nižší než germanium. Na platině mělo být ověřeno, zda dojde k vytvoření Schottkyho bariéry a u wolframu by teoreticky mělo dojít k vytvoření ohmického kontaktu.

Platinu bylo možné deponovat pomocí elektronového svazku. Depozice byla provedena při urychlovacím napětí 20 kV , neboť při tomto napětí bylo dosaženo optimálního kontrastu mezi substrátem a nanodráty. Tvar kontaktů byl navržen pomocí nástroje DrawBeam, který je součástí softwaru mikroskopu. Svazek deponoval každý pixel struktury po dobu $3 \mu\text{s}$ a jednotlivé pixely se mezi sebou částečně překrývaly (parametr spacing = 0,7), aby byl zajištěn dostatečný kontakt k vedení proudu. Definovanou strukturu svazek přeskenoval $12\,000\times$ a výsledný kontakt měl tloušťku $100\text{--}150 \text{ nm}$. Vzorek Ge nanodrátu nakontaktovaného pomocí platiny je zobrazen na obr. 5.6.



Obrázek 5.6: Kontaktování Ge nanodrátu pomocí platiny. Depozice byla proveden elektronovým svazkem. a) Kontakty mezi nanodrát a zlatými elektrodami. b) Detail kontaktů na Ge nanodrátu.

Pokusy o deponování wolframu pomocí elektronového svazku byly neúspěšné, proto bylo přikročeno k depozici pomocí svazku iontů galia. Iontové dělo bylo rovněž součástí mikroskopu, proto bylo možné provádět všechny operace v rámci jedné aparatury. Depozice byla provedena při urychlovacím napětí 30 kV a proudu 15 pA . Struktura byla opět navržena pomocí nástroje DrawBeam v softwaru mikroskopu. Nakontaktovaný Ge nanodrát je zobrazen na obr. 5.7. Z obrázku je patrné, že kontakty mají větší šířku a je kolem nich nanosena tenká vrstva kovu, která vznikla v důsledku větší difúze molekul prekursoru na povrchu substrátu. Délka nanodrátu se bohužel pohybovala okolo jednoho mikrometru, takže v některých místech se mohly vrstvy z obou kontaktů částečně překrývat. Celkem byly vytvořeny čtyři vzorky - 2 vzorky kontaktované platinou a 2 vzorky kontaktované wolframem.



Obrázek 5.7: Kontaktování Ge nanodrátu pomocí wolframu. Depozice byla proveden iontovým svazkem. a) Kontakty mezi nanodrátem a zlatými elektrodami. b) Detail kontaktů na Ge nanodrátu.

Druhou použitou metodou k vytvoření kontaktů byla elektronová litografie. Nejdříve byl na substrátu nalezen vhodný Ge nanodrát. Poté byly pomocí depozice elektronovým svazkem vytvořeny platinové značky usnadňující pozdější hledání drátku. Tloušťka značek byla přibližně 150 nm, aby byla zajištěno, že budou viditelné po překrytí rezistem.

Jednotlivé litografické kroky byly shodné s postupem popsáný v podkapitole 5.2 (obr. 5.3). Substrát s makroelektrodami byl nejdříve vložen do acetonu a ponechán 2 minuty v ultrazvuku. Dále byl opláchnut pomocí IPA a vody.

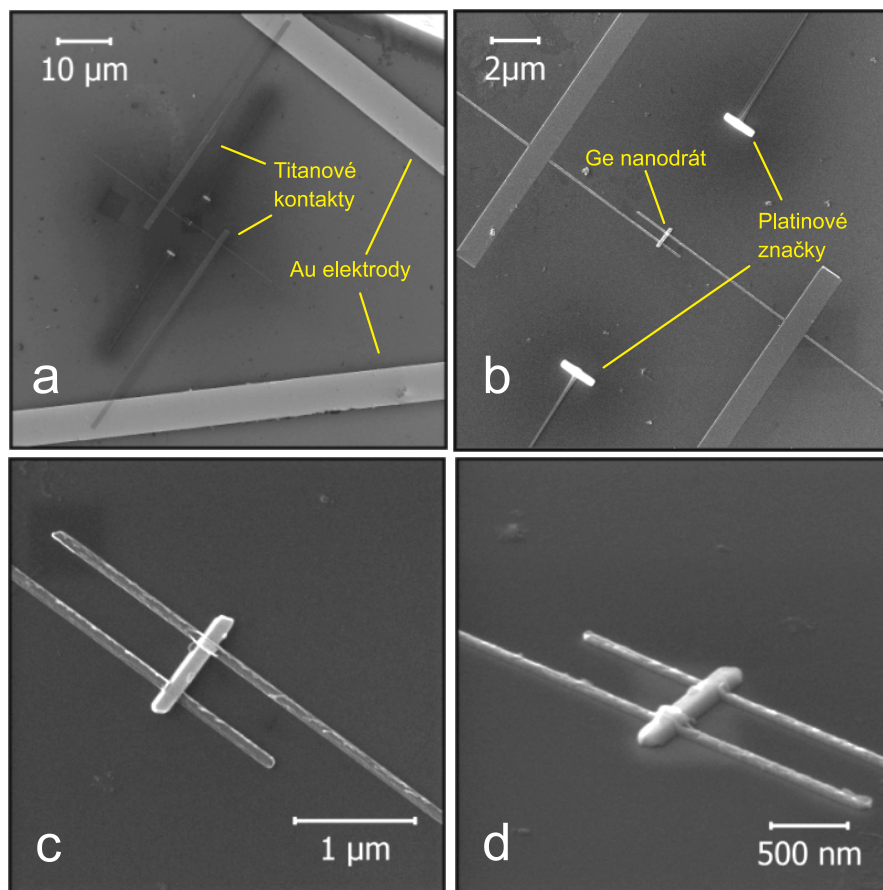
Na připravený vzorek byla nanесena tenká vrstva rezistu (100 nm) pomocí rotační lakovky (2800 ot./min). V tomto případě bylo použito PMMA (polymethylmethakrylát). Poté byl vzorek vložen do elektronového mikroskopu. Při hledání značek bylo vypnuté kontinuální rastrování vzorku, aby nedocházelo ke zbytečnému exponování nanесené vrstvy. Bylo použito napětí 30 kV a proud 30 pA. Samotný nanodrát nebyl při těchto podmínkách viditelný, ale díky značkám bylo možné jednoznačně určit jeho polohu.

Dále byly pomocí nástroje DrawBeam nakresleny požadované struktury (kontakty spojující nanodrát Ge a zlaté elektrody) a zahájena expozice. Pro samotnou expozici byla použita dávka $300 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ a překrytí jednotlivých pixelů bylo 0,8 (parametr spacing).

Dále byl vzorek vložen do vývojky, směsi isobutyl(methyl)ketonu a isopropylalkoholu (MIBK : IPA = 1 : 3). Proces vyvolávání probíhal po dobu 40 s, aby došlo k odplavení částí exponovaných elektronovým svazkem. Ihned poté byl vzorek omyt vodou a vysušen dusíkem.

V dalším kroku byla nanесena 50nm vrstva titanu v aparatuře Kaufman. Pro depozici byl vybrán titan, protože jeho výstupní práce je asi 4,3 eV. S germaniem by tento kov měl tedy vytvářet ohmický kontakt. Dále byl vzorek ponechán 24 hodin v acetonu. Nakonec byl vložen na 2 sekundy do ultrazvuku, aby došlo k odplavení

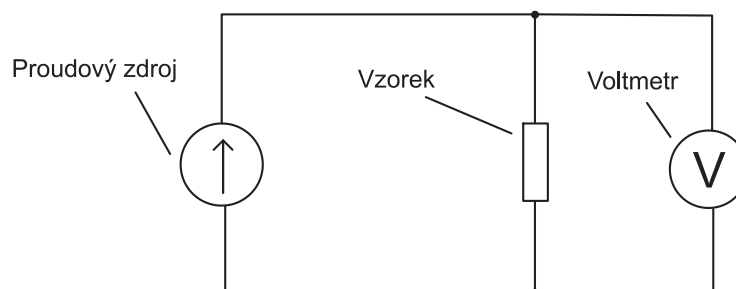
zbylé vrstvy rezistu. Tato krátká doba byla zvolena, aby nedošlo k přílišnému poškození titanových kontaktů. Nakonec byl nakontaktovaný vzorek opět pozorován v elektronovém mikroskopu (obr. 5.8).



Obrázek 5.8: Snímky Ge nanodrátku nakontaktovaného titanem pomocí elektronové litografie. a) Titanové kontakty spojující nanodrát a zlaté elektrody. b) Poloha nanodrátu vzhledem k platinovým značkám. c) Detail nakontaktovaného nanodrátu. d) Nanodrát pozorovaný pod náklonem 55°.

5.4 I-V charakteristika Ge nanodrátů

Aby bylo možné změřit I-V charakteristiku, bylo nutné všechny připravené vzorky nalepit na expander (obr. 5.1e). Zlaté elektrody vzorku a konektory expanderu byly propojeny zlatým drátkem pomocí zařízení Wire Bonder HB 16. Zlatý drátek procházející hrotem tohoto zařízení je přitlačen k místu, kde je třeba vytvořit kontakt a následně je hrot rozkmitán do ultrazvukové frekvence. Na požadovaném místě se vytvoří kontakt a drátek je přichycen k elektrodě. Na připravený expander již bylo možné jednoduše připojit kontakty z měřicí aparatury.



Obrázek 5.9: Schéma použitého elektrického obvodu s proudovým zdrojem.

Jak obrázky z předešlého odstavce naznačují, I-V charakteristika Ge nanodrátků byla měřena dvoubodově. Pro měření byl použit proudový generátor (Keithley), aby bylo možné přesně kontrolovat, jaké množství proudu obvodem protéká a nedošlo tak k případnému zničení nanodrátku. Napětí na vzorku bylo měřeno multimetrem Keithley. Maximální proud protékající obvodem se pohyboval v řádu jednotek μA . Proud byl vždy nastaven tak, aby na vzorku bylo naměřeno napětí maximálně v řádech jednotek voltů. Schéma použitého elektrického obvodu je zobrazeno na obr. 5.9.

První měření bylo provedeno na vzorku kontaktovaném pomocí platiny (obr. 5.10). Platina by teoreticky měla s germaniem tvořit Schottkyho kontakt, který se projeví v I-V charakteristice typickým esovitým zakřivením. Toto zakřivení je v obr. 5.10 patrné, ale není nijak výrazné.

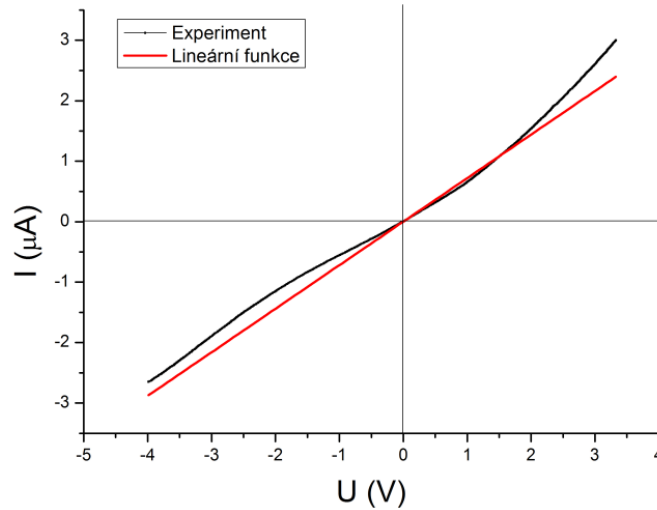
Tento trend je možné vysvětlit následovně. Vytvořené kontakty pomocí metody FEBID jsou tvořeny platinou pouze z 30 % a zbylá část je tvořena amorfnním uhlíkem. Amorfnní uhlík má výstupní práci (a tedy i předpokládanou Fermiho hladinu) v rozmezí 4-5 eV [54]. Mezi uhlíkem a germaniem by tedy měl vznikat ohmický kontakt. Ohmický kontakt se projeví v I-V charakteristice lineárním průběhem. Naměřená křivka z obr. 5.10 by mohla být pak kombinací Schottkyho (esovitý průběh) a ohmického kontaktu (lineární průběh).

Tento průběh lze však vysvětlit i jinak. Měřené germaniové nanodrátky jsou pokryty tenkou vrstvou (několik nanometrů) oxidu GeO_x . Kontakt tedy nemusí být vytvořen na rozhraní kov/polovodič, ale kov/oxid. Výstupní práce oxidu germania se pohybuje v rozmezí 2-3 eV [55]. Fermiho hladinu lze tedy nejspíše očekávat ve stejných hodnotách. To by znamenalo, že Schottkyho kontakt mohl být vytvořený i mezi uhlíkem a GeO_x .

Ačkoliv neměl průběh ideální linearitu, byla data proložena lineární funkcí. Cílem bylo alespoň řádově odhadnout měrný elektrický odpor germaniových nanodrátků. Bylo přitom využito vztahu

$$\rho = \frac{S}{l} R, \quad (5.1)$$

kde ρ je měrný elektrický odpor, S je účinný průřez nanodrátku, l je délka na-



Obrázek 5.10: Naměřená I-V charakteristika pro vzorek Ge nanodrátku nakontaktovaného pomocí platiny.

nodrátku a R je odpor. Průřez a délku nanodrátku lze určit ze snímků pořízených na rastrovacím elektronovém mikroskopu. Odpor R je definován vztahem

$$R = \frac{U}{I}, \quad (5.2)$$

kde U je naměřené napětí a I je elektrický proud procházející obvodem. Odpor je tedy roven převrácené hodnotě směrnice lineární funkce, kterou jsou proložena naměřená data. Konkrétní vypočtená hodnota odporu pro nanodrátek kontaktovaný pomocí platiny je

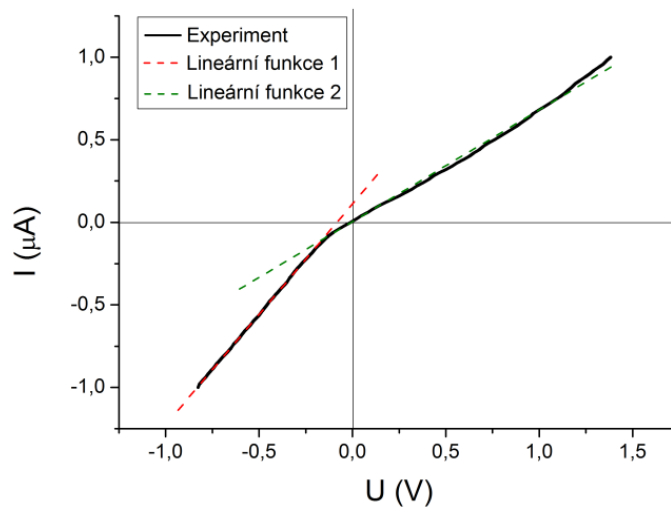
$$R_{\text{Pt}} = 1,389 \text{ M}\Omega. \quad (5.3)$$

Vzdálenost mezi kontakty l na obr. 5.6 je $1,68 \text{ }\mu\text{m}$ a průměr nanodrátku je přibližně 150 nm . Pro zjednodušení byl předpokládán čtvercový účinný průřez S . Ze znalosti rozměrů a vypočtené hodnoty odporu byla dle rovnice 5.1 určena přibližná hodnota měrného elektrického odporu germaniového nanodrátku

$$\rho_{\text{Pt}} = 1,86 \text{ }\Omega \cdot \text{cm}. \quad (5.4)$$

Tato hodnota je zhruba o jeden řád nižší v porovnání s měrným elektrickým odporem objemového materiálu ($\rho_{\text{Ge}} = 47 \text{ }\Omega \cdot \text{cm}$). Podobného výsledku pro germaniový nanodrátek bylo dosaženo výzkumnou skupinou v Taiwanu, která publikovala hodnotu $0,58 \text{ }\Omega \cdot \text{cm}$ [56]. Rozdílný výsledek mezi tabelovanou hodnotou a experimentem může být vysvětlen přítomností tenké vrstvy oxidu na povrchu nanodrátku.

Stejným způsobem bylo provedeno měření pro vzorek nanodrátku kontaktovaný pomocí wolframu. Naměřená I-V charakteristika je zobrazena na obr. 5.11. Jak je vidět z obrázku, nebylo dosaženo požadované linearity. Naměřený průběh není ani symetrický, proto je velmi těžké ho nějakým způsobem komentovat. V záporných



Obrázek 5.11: Naměřená I-V charakteristika pro vzorek Ge nanodrátu nakontaktovaného pomocí wolframu.

hodnotách napětí dochází k prudšímu poklesu proudu a průběh se jeví spíše jako lineární. Nicméně, v kladných hodnotách napětí proud roste podobným způsobem, jako v případě vzorku kontaktovaného platinou. Proto byla data proložena dvěma lineárními funkcemi.

Jak bylo dříve řečeno, v blízkém okolí kontaktů wolframu lze pozorovat nadepovanou tenkou vrstvu kovu (obr. 5.7). Tyto vrstvy z obou kontaktů se s největší pravděpodobností v některých místech dotýkaly. Což by znamenalo, že mohlo částečně docházet k přechodu nábojů mimo nanodrát.

Avšak i v případě, že by došlo k částečnému zkratování vzorku, měla by být naměřena lineární závislost proudu na napětí. To se však nestalo, což by mohlo znamenat, že na rozhraní kontaktu a nanodrátu může být opět přítomna určitá potenciálová bariéra. Je nutné zmínit, že v depozitu je přítomno pouze zhruba 4 % wolframu a zbylých 96 % je opět tvořeno amorfním uhlíkem. Depozice byla provedena pomocí iontů galia, takže lze předpokládat, že se tento prvek bude rovněž vyskytovat v materiálu kontaktu. Díky lineárním funkcím, jež prokládají naměřená data v obr. 5.11, je možné alespoň odhadnout měrný elektrický odpor.

Hodnoty odporu R byly stanoveny stejným způsobem, jako v případě platiny pro kladné a záporné hodnoty v I-V. Konkrétní hodnoty jsou

$$R_{W1} = 751 \text{ k}\Omega, \quad (5.5)$$

$$R_{W2} = 1,4 \text{ M}\Omega. \quad (5.6)$$

Vzdálenost mezi kontakty l je $1,12 \mu\text{m}$ a průměr drátu 206 nm . Znovu byl pro jednoduchost předpokládán čtvercový účinný průřez nanodrátu. Pomocí rovnice

5.1 byly vypočteny 2 hodnoty měrného elektrického odporu

$$\rho_{W1} = 2,85 \Omega \cdot cm, \quad (5.7)$$

$$\rho_{W2} = 5,30 \Omega \cdot cm. \quad (5.8)$$

Tyto výsledky se alespoň řádově shodují s hodnotou stanovenou pro vzorek kontaktovaný pomocí platiny.

Jak je vidět, v obou případech nebylo dosaženo požadované lineariry v I-V charakteristice. U platiny to bylo očekáváno, avšak v případě wolframu už měl být průběh jasně lineární. Zdá se, že tenká vrstva oxidu, která má Fermiho hladinu výše, než všechny zmíněné materiály (platina, wolfram i uhlík) hraje v tomto případě klíčovou roli.

U nanodrátu kontaktovaného titanem se bohužel nepodařilo naměřit I-V charakteristiku. I krátké ponechání v ultrazvuku zřejmě způsobilo v některém místě přerušení kontaktu. Tento problém by měla vyřešit tlustší vrstva deponovaného kovu (alespoň 80-100 nm). K tomu by však bylo třeba použít i silnější vrstvu rezistu, která je v tomto případě limitujícím faktorem. Metodu kontaktování pomocí elektronové litografie je tedy třeba dále optimalizovat. Z časových důvodů byl však vyroben pouze jeden zmíněný vzorek.

Hlavním cílem této části bylo vyvinout metodologii kontaktování nanodrátů pro následné měření jejich elektrických vlastností, což bylo splněno. Linearizace naměřených dat (u vzorků kontaktovaných pomocí systému GIS) by mohlo být zřejmě dosaženo odleptáním tenké vrstvy oxidu z povrchu.

Kapitola 6

Závěr

Zadání této práce bylo rozděleno do třech základních bodů. Prvním dílčím cílem bylo stanovit vybrané fyzikální vlastnosti vzorků TiO_2 nanodrátků. Pro růst nanodrátků byla použita metoda oxidace titanového substrátu pomocí acetonu za teploty 700-800 °C. Pro charakterizace bylo vybráno několik spektroskopických metod.

Ramanova spektroskopie byla zvolena pro objasnění krystalové struktury v připravených vzorcích. Na základě charakteristických píků ve spektru byla jednoznačně prokázána přítomnost rutilové fáze. Slabý pík na 140 cm^{-1} naznačoval, že může být přítomen i zbytkový podíl struktury anatasu.

Dále byla aplikována metoda fotoluminiscence. Díky této metodě bylo možné částečně nahlédnout do elektronové struktury souborů TiO_2 nanodrátků. Vyhodnocení fotoluminiscenčních spekter není jednoduchý úkol, proto bylo nutné provést důkladnou rešerši. Všechna spektra vykazovala centrální maximum na 470 nm (2,6 eV). Emise v této oblasti je obvykle přisuzována kyslíkovým vakancím či jiným strukturním defektům. Další výrazný pík bylo možné najít na 415 nm (2,99 eV). Tato hodnota naznačuje, že by mohlo jít o emisi z hrany vodivostního pásu, jelikož tato hodnota přesně odpovídá zakázanému pásu rutilu. Ve spektru bylo možné najít slabý pík na 385 nm (3,22 eV). Tato emise by mohla být vyvolána rekombinací z hrany vodivostního pásu anatasu, což by bylo v souladu s výsledkem z Ramanovy spektroskopie. Může se však jednat o rekombinace mezi dalšími body Brillouinovy zóny (nepřímé přechody). Ve fotoluminiscenčních spektrech však bylo možné najít i další slabé píky, které by mohly mít původ v exciton-fononových interakcích.

Součástí měření fotoluminiscence bylo otestovat vliv zlatých nanočástic na intenzitu spekter. Po nanesení bylo pozorováno zeslabení intenzity, avšak nedošlo k úplnému vyhasnutí luminiscence. Tento jev byl vysvětlen tím, že nosiče nábojů TiO_2 mají difúzní délku pouze několik nanometrů. Nanokuličky však od sebe byly vzdáleny několik desítek až stovek nanometrů. Velký podíl excitonů mohl tedy stále rekombinovat zářivě. Vliv zlatých nanokuliček na fotoluminiscenci nanodrátků byl

zároveň druhým klíčovým bodem práce.

Posledním aplikovaným spektroskopickým měřením byla Taucova metoda, jež měla stanovit hodnotu zakázaného pásu rutilových vzorků. Jednalo se o první použití této metody na Ústavu fyzikálního inženýrství. Měření bylo provedeno v institutu TopTec v Turnově. Tento institut disponoval sférickým integrátorem, jenž byl klíčovou komponentou pro toto měření. Vypočtené hodnoty zakázaných pásů 2,8-2,9 eV se relativně blížily tabulkové hodnotě pro rutil (3 eV).

Třetím bodem zadání práce bylo vyvinout metodologii pro kontaktování jediného nanodrátu za účelem měření jeho elektrických vlastností. Tomuto bodu je věnována druhá polovina experimentální části. Jelikož TiO_2 nebylo možné efektivně oddělit od substrátu, bylo nutné použít nanodráty germania připravené Ing. Tomášem Pejchalem. Nanodráty byly nanесeny na Si/SiO_2 substrát se zlatými makroelektrodami a dále nakontaktovány metodou depozice elektronovým (resp. iontovým) svazkem. Ke kontaktování byla použita platina a wolfram, jimiž disponuje plynový vstřikovací systém elektronového mikroskopu TESCAN Lyra XMH. Dále byla testována metoda kontaktování pomocí elektronové litografie. V tomto případě byl jako kov použit titan.

U vzorků připravených metodou FEBID (resp. FIBID) se podařilo naměřit I-V charakteristiky, což umožňovalo odhadnout měrný elektrický odpor Ge nanodrátů. Vypočtený výsledek byl přibližně o jeden řád nižší, než je tabelovaná hodnota pro objemový materiál germania. Získané hodnoty se relativně shodovaly s výsledky publikovanými výzkumnou skupinou na Taiwanu. Nižší hodnota byla přisuzována přítomnosti tenké vrstvy oxidu na povrchu germania. U vzorku připraveného elektronovou litografií nebylo možné I-V charakteristiku změřit. Důvodem byl s největší pravděpodobností přerušovaný kontakt v některém místě vzorku. Z důvodu použití slabé vrstvy rezistu bylo možné nadeponovat pouze 50 nm vrstvu kovu. Pokud by však byla tato metoda optimalizována, byla by ideálním řešením pro kontaktování polovodičových nanodrátů, jelikož umožňuje velký výběr použitelných materiálů.

Literatura

- [1] KASAP, S a Peter CAPPER. *Springer handbook of electronic and photonic materials*. New York: Springer, c2006, xxxii, 1406 p. ISBN 0-387-26059-5.
- [2] RAHNAMA, Ahmad a Mehrnaz GHARAGOZLOU. Preparation and properties of semiconductor CuO nanoparticles via a simple precipitation method at different reaction temperatures. *Optical and Quantum Electronics*. 2012, vol. 44, 6-7, s. 313-322.
- [3] SHAN, Ang Ying, Tinia Idaty Mohd. GHAZI a Suraya Abdul RASHID. Immobilisation of titanium dioxide onto supporting materials in heterogeneous photocatalysis: A review. *Applied Catalysis A: General*. 2010, vol. 389, 1-2, s. 1-8.
- [4] CHEN, Xiaobo a Annabella SELLONI. Introduction: Titanium Dioxide (TiO₂) Nanomaterials. *Chemical Reviews*. 2014, vol. 114, issue 19, s. 9281-9282.
- [5] LANDMANN, M., E. RAULS a W. G. SCHMIDT. The electronic structure and optical response of rutile, anatase and brookite TiO₂. *Journal of Physics: Condensed Matter*. 2012-05-16, vol. 24, issue 19, s. 195503.
- [6] HANAOR, Dorian A. H., Charles C. SORRELL a W. G. SCHMIDT. Review of the anatase to rutile phase transformation. *Journal of Materials Science*. 2011, vol. 46, issue 4, s. 855-874.
- [7] LUBAS, M., J.J. JASINSKI, M. SITARZ, L. KURPASKA, P. PODSIAD a J. JASINSKI. Raman spectroscopy of TiO₂ thin films formed by hybrid treatment for biomedical applications. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. 2014, vol. 133, s. 867-871.
- [8] KITTEL, Charles. *Úvod do fyziky pevných látek*. 1. vyd. Praha: Academia, 1984, 598 s.
- [9] ZHU, Tong a Shang-Peng GAO. The Stability, Electronic Structure, and Optical Property of TiO₂ Polymorphs. *The Journal of Physical Chemistry C*. 2014-05-29, vol. 118, issue 21, s. 11385-11396.

- [10] SHOJAEI, E. a M. R. MOHAMMADIZADEH. First-principles elastic and thermal properties of TiO_2 : a phonon approach. *Journal of Physics: Condensed Matter*. 2010-01-13, vol. 22, issue 1, s. 1-8.
- [11] PAUL, Susmita, Amarjyoti CHOUDHURY, M. SITARZ, L. KURPASKA, P. PODSIAD a J. JASINSKI. Investigation of the optical property and photocatalytic activity of mixed phase nanocrystalline titania. *Applied Nanoscience*. 2014, vol. 4, issue 7, s. 839-847.
- [12] ZAKRZEWSKA, K. Nonstoichiometry in Studied by Ion Beam Methods and Photoelectron Spectroscopy. *Advances in Materials Science and Engineering*. 2012, vol. 2012, s. 1-13.
- [13] NOWOTNY, Janusz. Titanium dioxide-based semiconductors for solar-driven environmentally friendly applications: impact of point defects on performance. *Energy & Environmental Science*. 2008, vol. 1, issue 5, s. 565-572.
- [14] SANG, Lixia, Yixin ZHAO a Clemens BURDA. TiO_2 Nanoparticles as Functional Building Blocks. *Chemical Reviews*. 2014, vol. 114, issue 19, s. 9283-9318.
- [15] CARGNELLO, Matteo, Thomas R. GORDON a Christopher B. MURRAY. Solution-Phase Synthesis of Titanium Dioxide Nanoparticles and Nanocrystals. *Chemical Reviews*. 2014, vol. 114, issue 19, s. 9319-9345.
- [16] WANG, Xudong, Zhaodong LI, Jian SHI a Yanhao YU. One-Dimensional Titanium Dioxide Nanomaterials: Nanowires, Nanorods, and Nanobelts. *Chemical Reviews*. 2014, vol. 114, issue 19, s. 9346-9384.
- [17] LEE, Kiyong, Anca MAZARE a Patrik SCHMUKI. One-Dimensional Titanium Dioxide Nanomaterials: Nanotubes. *Chemical Reviews*. 2014, vol. 114, issue 19, s. 9385-9454.
- [18] WANG, Lianzhou a Takayoshi SASAKI. Titanium Oxide Nanosheets: Graphene Analogues with Versatile Functionalities. *Chemical Reviews*. 2014, vol. 114, issue 19, s. 9455-9486.
- [19] FATTAKHOVA-ROHLFING, Dina, Adriana ZALESKA a Thomas BEIN. Three-Dimensional Titanium Dioxide Nanomaterials. *Chemical Reviews*. 2014, vol. 114, issue 19, s. 9487-9558.
- [20] HA, Jong-Yoon, Brian D. SOSNOWCHIK, Liwei LIN, Dong Heon KANG a Albert V. DAVYDOV. Patterned Growth of TiO_2 Nanowires on Titanium Substrates. *Applied Physics Express*. 2011, vol. 4, issue 6, s. 065002.

- [21] LEE, Jung-Chul, Kyung-Soo PARK, Tae-Geun KIM, Heon-Jin CHOI a Yun-Mo SUNG. Controlled growth of high-quality TiO₂ nanowires on sapphire and silica. *Nanotechnology*. 2006, vol. 17, issue 17, s. 4317-4321.
- [22] LÉONARD, François, A. TALIN, B. SWARTZENTRUBER a S. PICRAUX. Diameter-Dependent Electronic Transport Properties of Au-Catalyst/Ge-Nanowire Schottky Diodes. *Physical Review Letters*. 2009, vol. 102, issue 10, s. 106805.
- [23] PEJCHAL, T. *Modifikace růstu polovodičových nanovláken*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojíního inženýrství, 2014. 56 s. Vedoucí diplomové práce Ing. Miroslav Kolíbal, Ph.D.
- [24] HUO, Kaifu, Xuming ZHANG, Jijiang FU, Guixiang QIAN, Yunchang XIN, Boquan ZHU, Hongwei NI a Paul K. CHU. Synthesis and Field Emission Properties of Rutile TiO₂ Nanowires Arrays Grown Directly on a Ti Metal Self-Source Substrate. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*. 2009, vol. 9, issue 5, s. 3341-3346.
- [25] NAKAJIMA, Hiromitsu, Toshiyuki MORI, Qing SHEN a Taro TOYODA. Photoluminescence study of mixtures of anatase and rutile TiO₂ nanoparticles: Influence of charge transfer between the nanoparticles on their photoluminescence excitation bands. *Chemical Physics Letters*. 2005, vol. 409, 1-3, s. 81-84.
- [26] WU, Jyh-Ming, Han C SHIH a Wen-Ti WU. Formation and photoluminescence of single-crystalline rutile TiO₂ nanowires synthesized by thermal evaporation. *Nanotechnology*. 2005, vol. 17, issue 1, s. 105-109.
- [27] RAJAMANNAN, B., S. MUGUNDAN, G. VIRUTHAGIRI, P. PRAVEEN a N. SHANMUGAM. Linear and nonlinear optical studies of bare and copper doped TiO₂ nanoparticles via sol gel technique. *pectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. 2014, vol. 118, s. 651-656.
- [28] TANG, H., H. BERGER, P.E. SCHMID, F. LÉVY a G. BURRI. Photoluminescence in TiO₂ anatase single crystals. *Solid State Communications*. 1993, vol. 87, issue 9, s. 847-850.
- [29] FARHANGI, Nasrin, Yaocihuatl MEDINA-GONZALEZ, Rajib Roy CHOWDHURY a Paul A CHARPENTIER. Growing TiO₂ nanowires on the surface of graphene sheets in supercritical CO₂: characterization and photoefficiency. *Nanotechnology*. 2012, vol. 23, issue 29, s. 294005.

- [30] STEVANOVIC, Ana, Shiliang MA a John T. YATES. Effect of Gold Nanoparticles on Photoexcited Charge Carriers in Powdered TiO_2 - Long Range Quenching of Photoluminescence. *The Journal of Physical Chemistry C*. 2014, vol. 118, issue 36, s. 21275-21280.
- [31] VERMA, Ranjana a S.K. SAMDARSHI. Correlating oxygen vacancies and phase ratio/interface with efficient photocatalytic activity in mixed phase TiO_2 . *Journal of Alloys and Compounds*. 2015, vol. 629, s. 105-112.
- [32] TAHIR, Muhammad a NorAishah Saidina AMIN. Indium-doped TiO_2 nanoparticles for photocatalytic CO_2 reduction with H_2O vapors to CH_4 . *Applied Catalysis B: Environmental*. 2015, vol. 162, s. 98-109.
- [33] LIU, Juming, Qiancheng ZHANG, Jucai YANG, Huiyan MA, Moses O. TADE, Shaobin WANG a Jian LIU. Facile synthesis of carbon-doped mesoporous anatase TiO_2 for the enhanced visible-light driven photocatalysis. *Chem. Commun.* 2014, vol. 50, issue 90, s. 13971-13974.
- [34] SREEMANY, Monjoy a Suchitra SEN. A simple spectrophotometric method for determination of the optical constants and band gap energy of multiple layer TiO_2 thin films. *Materials Chemistry and Physics*. 2004, vol. 83, issue 1, s. 169-177.
- [35] LIN, H, C HUANG, W LI, C NI, S SHAH a Y TSENG. Size dependency of nanocrystalline TiO_2 on its optical property and photocatalytic reactivity exemplified by 2-chlorophenol. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2006, vol. 68, 1-2, s. 1-11.
- [36] PAL, Kaushik, Tapas Pal MAJUMDER, Chirantan NEOGY a Subhas Chandra DEBNATH. Optical, dielectric and microscopic observation of different phases TiO_2 metal host nanowires. *Journal of Molecular Structure*. 2012, vol. 1016, s. 30-38.
- [37] COLINGE, Jean-Pierre a C COLINGE. *Physics of semiconductor devices*. Boston: Kluwer Academic Publishers, c2002, xiii, 436 p. ISBN 1402070187.
- [38] RANA, Pallavi a R.P. CHAUHAN. Size and irradiation effects on the structural and electrical properties of copper nanowires. *Physica B: Condensed Matter*. 2014, vol. 451, s. 26-33.
- [39] KAUR, Amandeep a R.P. CHAUHAN. Effect of gamma irradiation on electrical and structural properties of Zn nanowires. *Radiation Physics and Chemistry*. 2014, vol. 100, s. 59-64.

- [40] SENNIK, Erdem, Necmettin KILINC a Zafer Ziya OZTURK. Electrical and VOC sensing properties of anatase and rutile TiO₂ nanotubes. *Journal of Alloys and Compounds*. 2014, vol. 616, s. 89-96.
- [41] TIGHINEANU, Alexei, Tobias RUFF, Sergiu ALBU, Robert HAHN a Patrik SCHMUKI. Conductivity of TiO₂ nanotubes: Influence of annealing time and temperature. *Chemical Physics Letters*. 2010, vol. 494, 4-6, s. 260-263.
- [42] STILLER, Markus, Jose BARZOLA-QUIQUIA, Israel LORITE, Pablo ESQUINAZI, Robin KIRCHGEORG, Sergiu P. ALBU a Patrik SCHMUKI. Transport properties of single TiO₂ nanotubes. *Applied Physics Letters*. 2013, vol. 103, issue 17, s. 173108(1)-173108(4).
- [43] GARDINER, D, P GRAVES a H BOWLEY. *Practical Raman spectroscopy*. New York: Springer-Verlag, c1989, viii, 157 p. ISBN 0387502548.
- [44] PELANT, Ivan a Jan VALENTA. *Luminiscenční spektroskopie*. Vyd. 1. Praha: Academia, 2006, 327 s. ISBN 80-200-1447-0.
- [45] KOLÍBAL, Miroslav, Martin KONEČNÝ, Filip LIGMAJER, David ŠKODA, Tomáš VYSTAVĚL, Jakub ZLÁMAL, Peter VARGA a Tomáš ŠIKOLA. Guided Assembly of Gold Colloidal Nanoparticles on Silicon Substrates Prepatterned by Charged Particle Beams. *ACS Nano*. 2012-11-27, vol. 6, issue 11, s. 10098–10106.
- [46] KERNAZHITSKY, L., V. SHYMANOVSKA, T. GAVRILKO, V. NAUMOV, L. FEDORENKO, V. KSHNYAKIN a J. BARAN. Room temperature photoluminescence of anatase and rutile TiO₂ powders. *Journal of Luminescence*. 2014, vol. 146, s. 199-204.
- [47] DAUDE, N., C. GOUT a C. JOUANIN. Electronic band structure of titanium dioxide. *Physical Review B*. 1977, vol. 15, issue 6, s. 3229-3235.
- [48] PORTO, S. P. S., P. A. FLEURY a T. C. DAMEN. Raman Spectra of TiO₂, MgF₂, ZnF₂, FeF₂, and MnF₂. *Physical Review*. 1967, vol. 154, issue 2, s. 522-526.
- [49] Sigma-Aldrich chemical directory: [elektronický zdroj]. *Sigmaaldrich* [online]. [cit. 2015-05-06]. Dostupné z: <http://www.sigmaaldrich.com/materials-science/nanomaterials/gold-nanoparticles.html>
- [50] TAUC, J., R. GRIGOROVICI a A. VANCU. Optical Properties and Electronic Structure of Amorphous Germanium. *Physica status solidi*. 1966, vol. 15, issue 2, s. 627-637.

-
- [51] VERMA, Ranjana a S.K. SAMDARSHI. Correlating oxygen vacancies and phase ratio/interface with efficient photocatalytic activity in mixed phase TiO_2 . *Journal of Alloys and Compounds*. 2015, vol. 629, s. 105-112.
- [52] ULERY, April L a L DREES. *Methods of soil analysis*. Madison, WI: Soil Science Society of America, 2008, xvii, 521 p. ISBN 9780891188469.
- [53] CONTRIBUTORS J. HÖLZL, Contributors J.F. *Solid surface physics*. Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag, 1979. ISBN 9783540092667.
- [54] ILIE, A., A. HART, A. J. FLEWITT, J. ROBERTSON a W. I. MILNE. Effect of work function and surface microstructure on field emission of tetrahedral amorphous carbon. *Journal of Applied Physics*. 2000, vol. 88, issue 10, s. 6002.
- [55] KIM, Hyunsu, Changhyun JIN, Sunghoon PARK, Youngjae KWON, Sangmin LEE a Chongmu LEE. Influence of ZnO encapsulation on the luminescence property of GeO_2 nanowires. *Physica Scripta*. 2012, vol. 2012, issue T149, s. 014052.
- [56] TSAI, Cheng-Yu, Shih-Ying YU, Cheng-Lun HSIN, Chun-Wei HUANG, Chun-Wen WANG a Wen-Wei WU. Growth and properties of single-crystalline Ge nanowires and germanide/Ge nano-heterostructures. *CrystEngComm*. 2012, vol. 14, issue 1, s. 53-58.