

Univerzita Karlova v Praze
Matematicko-fyzikální fakulta

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

2008

Kateřina Krejčová

Univerzita Karlova v Praze
Matematicko-fyzikální fakulta

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE



Kateřina Krejčová

Studium nanotyčinek oxidu wolframu v SEM

Katedra fyziky povrchů a plazmatu

Vedoucí bakalářské práce: Mgr. Iva Matolínová, Dr.

Studijní program: Fyzika, obecná fyzika

2008

Na tomto místě bych chtěla poděkovat vedoucí práce Mgr. Ivě Matolínové, Dr. za její trpělivost a čas, uvedení do problematiky a odbornou pomoc, Prof. Marcelu Gillet, Dr. za poskytnutí vzorků a všem korektorům, kteří radami či připomínkami přispěli ke konečné verzi této práce.

Prohlašuji, že jsem svou bakalářskou práci napsala samostatně a výhradně s použitím citovaných pramenů. Souhlasím se zapůjčováním práce a s jejím zveřejňováním.

V Praze dne 1. 8. 2008

Kateřina Krejčová

Obsah

1 Úvod	6
2 Současný stav dané problematiky	7
2.1 Slída	7
2.2 Nanotyčinky WO ₃	8
3 Cíl práce	10
4 Experimentální metoda – SEM	11
4.1 Konstrukce mikroskopu	11
4.2 Elektronová optika	12
4.2.1 Elektronové dělo	12
4.2.2 Elektromagnetické čočky a jejich vady	13
4.3 Detektory	14
4.3.1 Detektor zpětně odražených elektronů	15
4.3.2 Detektor sekundárních elektronů	16
4.4 Tvorba obrazu	17
4.5 Nanomanipulace	17
5 Experimentální technika	19
5.1 Zobrazovací módy	20
5.2 Parametry SEM	21
6 Příprava vzorků	22
6.1 Parametry přípravy vzorků	22
7 Výsledky měření	25
7.1 Muskovit	25
7.2 Nanostruktury WO ₃	26
7.2.1 Nanotyčinky WO ₃	26
7.2.2 Nanočástice WO ₃	31
7.2.3 Povrchy bez nanostruktur WO ₃	33
7.3 Nanomanipulace	33

8 Diskuse	35
9 Závěr	38
Literatura	39

Název práce: Studium nanotyčinek oxidu wolframu v SEM
Autor: Kateřina Krejčová
Katedra: Katedra fyziky povrchů a plazmatu
Vedoucí bakalářské práce: Mgr. Iva Matolínová, Dr.
E-mail vedoucí: imatol@mbox.troja.mff.cuni.cz

Abstrakt: Nanotyčinky oxidu wolframu, připravované metodou napařování při teplotě 600 °C na povrch slídy, byly zkoumány metodou skenovací elektronové mikroskopie (SEM). Po seznámení se s metodou SEM včetně představení použitého experimentálního zařízení – skenovacího elektronového mikroskopu Tescan – Mira I LMH, se v předkládané práci zabýváme studiem růstu nanostruktur. Pozornost je zaměřena také na substrát, na kterém se nanostruktury utvářejí – muskovit, jeho topologii a krystalografickou strukturu. Nanostruktury, vzniklé na povrchu substrátu, jsme zkoumali s důrazem na proměnné parametry přípravy a provedli jsme statistické zpracování rozměrů vzniklých nanostruktur. Byl učiněn experiment s cílem změřit vodivost nanotyčinek oxidu wolframu pomocí nanomanipulátorů, bylo ukázáno, že spojené nanotyčinky vytváří vodivou síť.

Klíčová slova: Nanostruktury, oxid wolframu, skenovací elektronový mikroskop (SEM), slída.

Title: SEM study of tungsten oxide nanorods
Author: Kateřina Krejčová
Department: Department of Surface and Plasma Science
Supervisor: Mgr. Iva Matolínová, Dr.
Supervisor's e-mail address: imatol@mbox.troja.mff.cuni.cz

Abstract: Tungsten oxide nanorods, prepared by physical vapor deposition technique at temperature 600 °C, were investigated by means of scanning electron microscope (SEM). After introduction to experimental method including experimental device – scanning electron microscope Tescan – Mira I LMH, we consider method of preparation of nanostructures in this work. We also focus to a mica muscovite substrate, where nanorods grow, its topographic and crystallographic structure. We investigated mica supported tungsten oxide nanostructures with emphasis on variable parameters of preparation and we did statistical analysis of proportions of nanorods. Conductivity of tungsten oxide nanorods was investigated using nano-manipulators. We demonstrated that connected nanorods formed electrically networks.

Keywords: Nanostructures, tungsten oxide, scanning electron microscopy (SEM), mica.

Kapitola 1

Úvod

Tématem této práce je studium nanotyčinek oxidu wolframu pomocí skenovacího elektronového mikroskopu (SEM). Oxidy wolframu jsou využívány jako chemické polovodičové senzory vhodné pro detekci plynů, například vodních par, dusíku, čpavku nebo sirovodíku, protože jejich elektrická vodivost závisí na povaze a koncentraci adsorbovaných částic [1,2]. Citlivost senzorů výrazně závisí na struktuře povrchu a prudce stoupá, snížíme-li velikost zrn použitého materiálu. V současné době probíhá výzkum senzorů nové generace v podobě nula, jedno a dvojdimensionálních nanostruktur – nanočástic, nanotyčinek, tenkých filmů atd., jelikož jejich tvar je výhodný zejména pro jejich velký poměr povrchu vůči objemu. Senzory založené na monokrystalických nanotyčinkách by měly pracovat při pokojové teplotě, vykazovat vysokou citlivost a rychlou odezvu, což jsou vlastnosti pro konvenční materiály nedosažitelné.

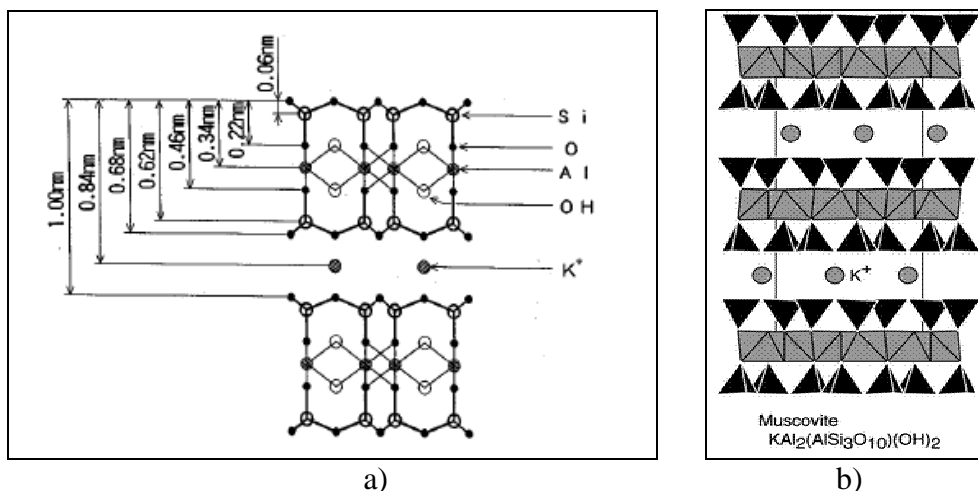
Kapitola 2

Současný stav dané problematiky

V současné době je známa řada způsobů přípravy nanostruktur, mezi které patří chemické vakuové napařování, elektrochemická depozice, fyzikální depozice, laserová vaporizace aj. [3]. Vzorky zkoumané v rámci této bakalářské práce byly připravovány jednoduchou metodou napařování při relativně nepříliš vysoké teplotě pro náš studovaný materiál – oxid wolframu. Substrátem použitým pro zkoumané vzorky byla slída (muskovit). Na povrchu slídy vytváří napařený WO_3 jednodimensionální struktury – tzv. self-organizované nanotyčinky. Zatím však existují pouze hypotézy, proč tyto nanostruktury na povrchu slídy vznikají a jaký je mechanismus jejich růstu [1-6].

1.1 Slída

Slídy patří k důležitým horninotvorným minerálům magmatických, metamorfovaných i sedimentárních hornin. Jsou to hliníkokřemičitany s vrstevnatou krystalovou strukturou dokonale štěpnou podle roviny (001). V průmyslových aplikacích se využívá zejména elektricky a tepelně izolačních vlastností slíd a jejich chemické stálosti. Struktura slíd, viz obr. 1, je založena na paralelně uložených trojvrstevných komplexech svázaných prostřednictvím kationtů – nejčastěji K^+ - v mezivrstevních prostorách. Tyto mezivrstevní kationty vyrovnávají záporné náboje vznikající zastupováním části iontů Si^{4+} v tetraedrové síti ionty Al^{3+} . Struktura slíd má většinou pseudohexagonální monoklinickou symetrii [9].



Obr. 1: Krystalická struktura slídy-muskovitu, převzato z [7,8].

Bylo zjištěno, že mezivrstevné ionty K^+ určují právě štěpnou rovinu, tedy v okamžiku rozštípnutí se hexagonálně uspořádané K^+ ionty nacházejí mezi dvěma vznikajícími povrchy [10]. Ukazuje se, že při rozštípnutí slídy na vzduchu zůstane na jednom povrchu oblast (doména) iontů K^+ a vytvoří se kladný povrchový náboj, na druhém štěpném povrchu ionty K^+ chybí, vytvoří se tedy záporný náboj. Předpokládá se, že na obou površích jsou po rozštípnutí kompatibilní oblasti iontů K^+ . Na každé straně bude pokrytí ionty zhruba poloviční, obě strany budou tedy celkově neutrální, ovšem na obou stranách budou oblasti s lokálním nábojem.

Mezi nejvýznamnější druhy slíd patří muskovit $KAl_2(Si_3Al)O_{10}(OH,F)_2$ neboli světlá slída. Muskovit je bezbarvý, případně slabě nažloutlý nebo nazelenalý, průhledný až průsvitný. Štěpné lupeny bývají mikroskopicky drobné, ohebné a elastické [9].

1.2 Nanotyčinky WO_3

Existuje řada způsobů, jak připravovat dvojdimensionální nanostruktury (tenké filmy) WO_3 , viz např. [11,12]. V současné době je však soustředěn zájem zejména na syntézu monokrystalických jednodimensionálních struktur – nanotyčinek, pro jejichž již zmíněné vhodnější vlastnosti. Možnosti přípravy nanotyčinek WO_3 jsou shrnuty např. v [2,3]. Předmětem této práce je zkoumání nanotyčinek WO_3 připravených metodou napařování na povrch slídy za relativně nízkých teplot. Takto připravené vzorky byly již dříve zkoumány několika různými způsoby [1-6]:

Pomocí mikroskopie atomárních (AFM) sil byla zkoumána morfologie povrchu. Bylo zjištěno, že velikost (zejména tloušťka a šířka) WO_3 nanotyčinek závisí na času t_d depozice, nicméně pro daný čas není jednotná. Z pozorování vyplývá, že do určité doby depozice ($t_d = 30$ minut) výrazně vzrůstá hustota nanotyčinek [2], při delší t_d dále vzrůstá jejich tloušťka a šířka, ovšem jejich počet na jednotku plochy již zůstává konstantní. Pomocí AFM byla změřena velikost tyčinek: délka se pohybuje v rozmezí 1-10 μm , šířka 10-200 nm a tloušťka 1-50 nm. Většina pozorovaných objektů měla nekonstantní tloušťku, byly pozorovány tyčinky s nekompletními povrchovými vrstvami. Dále bylo zjištěno, že tyčinky rostou ve třech význačných směrech, z nichž dva jsou dominantní a jeden částečně potlačen [1-4].

Modifikací metody AFM je metoda CAFM – vodivostní mikroskopie atomárních sil, kde využíváme vodivého hrotu AFM jako pohyblivé elektrody a druhou elektrodu umístíme na konec tyčinky. Toto uspořádání umožňuje měřit proud procházející tyčinkou mezi elektrodami. Posouváním vodivého hrotu je možno získat hodnoty odporu v jednotlivých místech tyčinky. Bylo změřeno, že odpor nanotyčinky roste lineárně s její délkou. Naměřená hodnota měrného odporu leží v rozmezí 10^{-2} - 10^{-3} $\Omega\cdot\text{m}$, což je až o několik řádů méně, než u konvenčních polykrystalických uspořádání WO_3 [1]. Podobným způsobem bylo pomocí CAFM provedeno rovněž měření volt-ampérových (V-A) charakteristik. Charakteristiky získané měřením v suchém a vlhkém vzduchu ukázaly, že měrný odpor nanotyčinek roste s vlhkostí vzduchu, což poukazuje na možnost použití jako senzoru na vlhkost vzduchu. Měřením bylo dále zjištěno, že tyčinky vytváří síť – jsou dobře elektricky propojeny [4-6].

Krystalografická struktura nanotyčinek byla zkoumána pomocí elektronové difrakce (SAED) [1,3,4]. Tato metoda přinášela rozdílné výsledky při výzkumu tenkých a tlustých nanotyčinek. Výsledný obraz tenké tyčinky (~2 nm) ukazuje obdélníkový tvar buňky, z čehož bylo po proměření meziatomárních vzdáleností dedukováno, že se jedná o hexagonální strukturu WO_3 (HWO_3) v rovině (100) nebo o strukturu hexagonálního bronzu oxidu wolframu (HTB) v rovině (100). Tento výsledek potvrdilo měření pomocí transmisního elektronového mikroskopu s vysokým rozlišením (HRTEM). Difrakce tlustší tyčinky (~7 nm) ukazuje monoklinickou krystalovou strukturu, výsledek byl opět ověřen pomocí HRTEM. Tyto výsledky naznačují, že velmi tenké nanotyčinky, složené z několika málo monovrstev mají hexagonální strukturu, která se při dalším růstu transformuje v monoklinickou.

Chemické složení nanotyčinek bylo zkoumáno pomocí energiově-disperzní rentgenové spektroskopie (EDX) [3,4]. Naměřené spektrum obsahovalo kromě wolframu a kyslíku také draslík. Relativní koncentrace draslíku ovšem klesala s rostoucí tloušťkou tyčinek. Byla učiněna hypotéza, že růst tyčinek závisí na přítomnosti draslíku v substrátu. Pro posílení hypotézy byly provedeny experimenty s napařováním WO_3 na povrch SiO_2 a Al_2O_3 [3]. Růst nanostruktur na těchto površích nebyl pozorován, byly zaznamenány pouze shluky 3D objektů. Dle této hypotézy by důležitou transportní roli ve vypařovacím procesu při přípravě vzorků hrála vodní pára: $WO_3 + H_2O \rightarrow WO_2(OH)_2$. $WO_2(OH)_2$ by poté kondenzoval na povrchu za přítomnosti draslíku: $WO_2(OH)_2 + xK \rightarrow K_xWO_3 + H_2O$ za vzniku (hexagonálního) bronzu oxidu wolframu (HTB), jakožto prostředníka mezi slídou a wolfram-oxidovými nanotyčinkami. Tento prostředník by mohl být odpovědný za orientovaný růst nanotyčinek na slídě. V průběhu dalšího růstu nanotyčinek pak WO_3 kondenzuje na povrchu K_xWO_3 .

Podle takto popsáního růstového modelu se tedy nejprve na povrchu slídy utvoří tenká vrstva epitaxně orientovaných nanotyčinek HTB. V dalším kroku se podél této struktury utvoří monovrstva hexagonálně uspořádaného WO_3 . V další fázi růstu tyčinky do šířky se na povrch hexagonálního WO_3 deponuje vrstva monoklinicky uspořádaného WO_3 . V posledním kroku růstu se hexagonální fáze WO_3 transformuje na monoklinickou [6].

Kapitola 3

Cíl práce

Na základě uvedeného stavu výzkumu nanotyčinek oxidu wolframu byly stanoveny tyto cíle bakalářské práce: Použít pro zkoumání nanotyčinek další experimentální metodu – SEM, ověřit hypotézu o způsobu růstu nanotyčinek na slídě, porovnat růstové parametry vzorků připravených různým způsobem (odlišná doba depozice, teplota substrátu, vzdálenost mezi substrátem a zdrojem WO_3 , atp.).

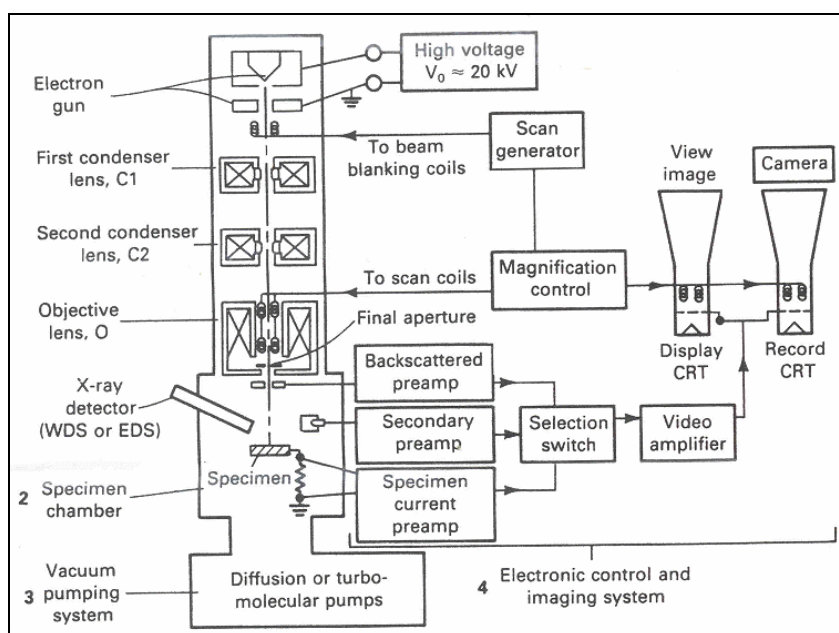
Kapitola 4

Experimentální metoda - SEM

Podstatnou součástí práce bylo naučit se pracovat se skenovacím elektronovým mikroskopem.

4.1 Konstrukce mikroskopu

Skenovací elektronový mikroskop, viz obr. 2, je složen ze zdroje elektronů, tubusu s elektronovou optikou, komory pro založení vzorků, detektorů signálu a elektroniky na zesílení a zpracování signálu.



Obr. 2: Schéma SEM, převzato z [13].

Zdrojem úzkého svazku elektronů je elektronové dělo, svazek elektronů je fokusován soustavou elektromagnetických čoček a před dopadem na vzorek rozpořbován vychylovacími cívkami tak, aby svazek skenoval řádek po řádku plošku vzorku. V dolní části tubusu je umístěn prostor pro vzorky, který může být poměrně velký, protože experimentální metoda nijak neomezuje velikost vzorku. Prostor tubusu je čerpán na hodnotu vakua, která závisí na typu elektronového zdroje. Typ detektoru, velikost komory a druh vzorku určují požadavky na hodnotu vakua v komoře pro vzorky. Existují detektory (např. BSE), které jsou schopny pracovat i v nízkém vakuu.

Po dopadu elektronů na povrch vzorku dochází k interakci elektronů se vzorkem, při níž vznikají signály, které detekujeme. Amplituda signálu je časově proměnná a závisí na tvaru povrchu, atomovém čísle a chemickém stavu vzorku [14]. Signál po zesílení řídí jas elektronového paprsku v trubici fotomonitoru. Elektronové paprsky v mikroskopu a fotomonitoru mají synchronní řádkování, čímž je tvořen vztah mezi bodem na monitoru a odpovídajícím bodem na vzorku. Výsledný obraz je uložen v digitální podobě a může být zpracován metodami, jako je zvýšení kontrastu, obarvení, mixování obrazů různých detektorů apod.

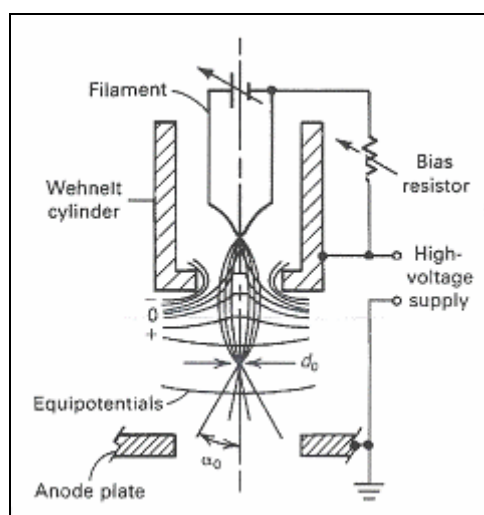
4.2 Elektronová optika

Trubus mikroskopu je složen z elektronového děla, soustavy elektromagnetických čoček, aperturní clony, stigmátoru a objektivu. Zvětšení a rozlišovací schopnost mikroskopu výrazně závisí na průměru fokusovaného svazku primárních elektronů dopadajících na povrch vzorku.

4.2.1 Elektronové dělo

Elektronové dělo se skládá ze zdroje elektronů a urychlovací komory. Zdrojem elektronů může být přímo žhavená katoda, Schottkyho katoda nebo autoemisní (studená) katoda. Průměr elektronového svazku do značné míry závisí na průměru hrotu katody ($\approx \mu\text{m}$), ze které jsou elektrony emitovány.

Schéma elektronového děla je zobrazeno na obr 3. Ostrý hrot, připojený na záporný elektrický potenciál, je tvořen wolframovým vláknem a udržován na vysoké teplotě (přímo žhavená katoda). Z hrotu vyletují elektrony, které jsou urychlovány směrem k anodě. Velikost napětí mezi katodou a anodou určuje urychlovací napětí elektronů, tedy jejich energii. Ta se pohybuje v rozmezí 0,2 – 30 keV [15]. Emisi elektronů z bočních stěn hrotu znemožňuje Wehneltův válec, na který je přiveden záporný potenciál řádově větší, než potenciál hrotu.



Obr. 3: Elektronové dělo, převzato z [13].

Autoemisní katoda je založena na principu tunelového jevu v silném elektrickém poli. Katoda pracuje za pokojové teploty (studená katoda) a její výhodou je dlouhá životnost.

Rozlišovací schopnost přístroje se v případě žhavené katody pohybuje kolem 10 nm, v případě autoemisní katody může dosahovat až 1 nm.

4.2.2 Elektromagnetické čočky a jejich vady

Urychlené elektrony jsou fokusovány soustavou elektromagnetických čoček. Ta se skládá z jedné nebo dvou čoček - kondenzorů a objektivové čočky. Hlavním úkolem soustavy čoček je co nejvíce zmenšit průměr elektronového svazku, jelikož rozlišovací schopnost SEM je průměrem svazku limitována.

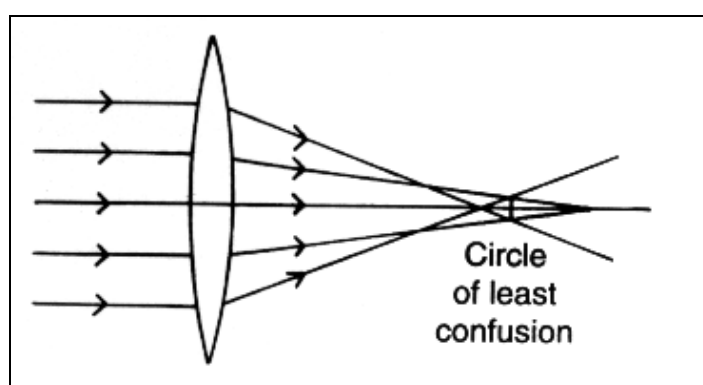
Elektrostatické čočky se skládají z vodivé kruhové elektrody, s kruhovou aperturou podél optické osy, připojené na záporný potenciál, která vytváří axiálně symetrické pole [16]. Elektron pohybující se podél optické osy je odpuzován rovnoměrně povrchem elektrody, tedy není elektrodou vychylován. Elektron, který se nepohybuje podél optické osy, je v místě, kde se přiblíží k elektrodě, odpuzován záporným nábojem a tedy odkloněn zpět k optické ose, dochází tedy k fokusaci elektronového svazku.

Magnetické čočky využívají rovněž axiálně symetrického pole tvořeného cívkou protékanou stejným proudem [16]. Na elektron působí Lorentzova síla:

$$\mathbf{F}_L = -e (\mathbf{v} \times \mathbf{B}) \quad (1),$$

kde \mathbf{v} je rychlost elektronu a \mathbf{B} je vektor magnetické indukce, takže dochází k vychylování dráhy jednotlivých elektronů a jejich fokusaci. Zvětšení čoček lze měnit změnou velikosti proudu, který protéká cívkami.

U elektromagnetických čoček se projevují stejné optické vady jako u čoček skleněných [16]. V elektronové mikroskopii se projevuje zejména sférická a chromatická vada (aberrace) a astigmatismus. Ke sférické aberaci dochází, pokud jsou elektrony, procházející čočkou různě daleko od optické osy, vychylovány do různých bodů na optické ose, jak je zobrazeno na obr. 4.



Obr. 4: Sférická vada, převzato z [17].

Bod se v takovém případě zobrazí jako kruh (circle of confusion) a tedy klesá rozlišovací schopnost mikroskopu.

Chromatická vada vzniká, pokud je fokusovaný svazek složen z elektronů s různou vlnovou délkou. Osový astigmatismus vzniká v případě, že zvětšení čočky kondenzoru v jednom směru je větší než v jiném, tj. pokud magnetické pole čoček není přesně axiálně symetrické, a způsobuje, že se kruh zobrazí jako elipsa. Ke kompenzaci astigmatismu slouží stigmátor.

4.3 Detektory

Elektrony dopadající na vzorek mohou interagovat se vzorkem několika způsoby [14]:

a) primární elektrony jsou pružně odraženy od povrchu, detekujeme zpětně odražené elektrony (BSE),

b) primární elektron vyrazí z atomu vzorku elektron (s výrazně nižší energií, než je energie primárního svazku), detekujeme sekundární elektrony (SE),

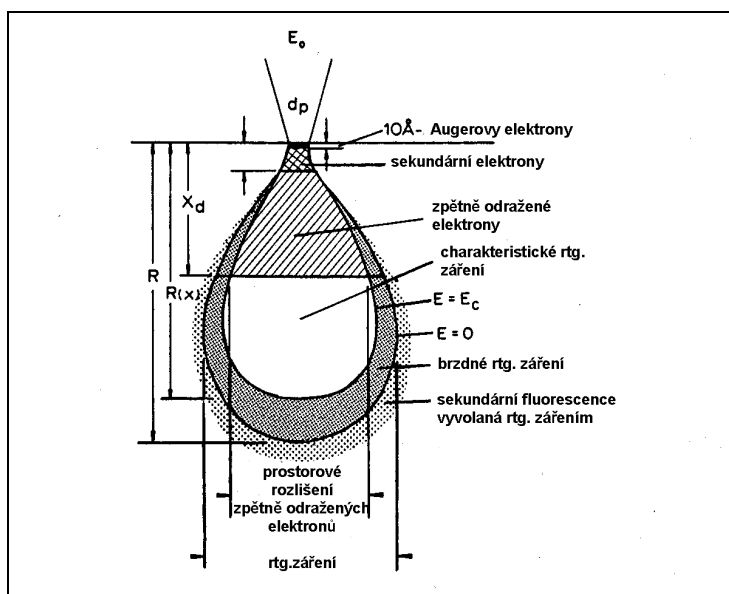
c) atom, kterému chybí elektron, přejde do základního stavu tím, že vyzáří přebytečnou energii ve formě kvanta rentgenového záření (detektor EDX),

d) atom, kterému chybí elektron, přejde do základního stavu tím, že vyzáří foton,

e) energie, uvolněná při přechodu elektronu z vyšší hladiny do nižší, je předána elektronu ve vnější slupce, který získá energii na uvolnění se z atomu – dochází k emisi Augerových elektronů,

f) dopadající elektron je pohlcen vzorkem.

Ke vzniku signálu dochází v tzv. excitačním objemu vzorku, což je objem, do kterého jsou schopny pronikat primární elektrony a pružně i nepružně interagovat s atomy vzorku. Excitační objem je znázorněn na obr. 5, kde R značí tzv. hloubku penetrace, tj. hloubku, do které jsou elektrony schopny proniknout.



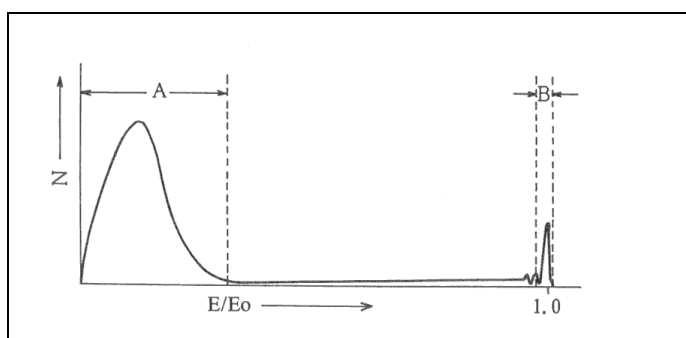
Obr. 5: Excitační objem, převzato z [18].

Velikost excitačního objemu vzrůstá se zvyšující se energií primárních elektronů a klesá se zvyšujícím se atomovým číslem Z vzorku [16].

U vzorků tvořených těžšími prvky dochází k větší odrazivosti primárních elektronů než u povrchů tvořených lehkými prvky, hloubka průniku primárních elektronů je tedy menší.

4.3.1 Detektor zpětně odražených elektronů

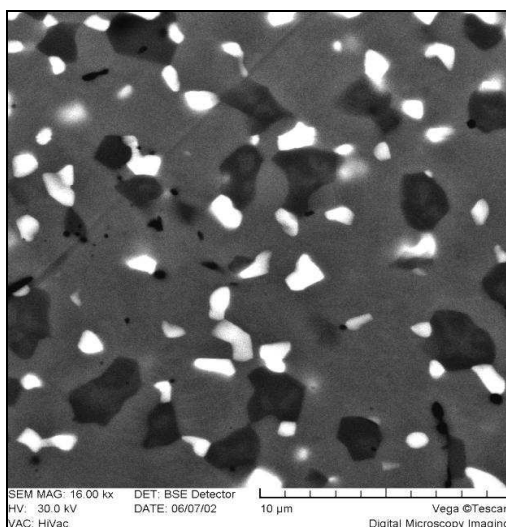
Zpětně odražené elektrony jsou takové, které se pružně rozptýlí na povrchu vzorku o úhel větší než 90° . K tomu může dojít i složením několika pružných srážek s úhly menšími než 90° , ovšem pravděpodobnost takového jevu je mnohem menší, než v případě jednoho zpětného rozptylu. Zpětně odražené elektrony mají velkou kinetickou energii blízkou energii primárního svazku, na rozdíl od sekundárních elektronů, jejichž energie je výrazně nižší, viz obr. 6.



Obr. 6: Energetické spektrum elektronů uvolněných v interakci s povrchem, A značí oblast energií SE, B oblast energií BSE, převzato z [18].

Na obr. 5 vidíme, že informace získané o vzorku ze signálu BSE pocházejí z výrazně větší hloubky, než je tomu v případě SE. Je to důsledek toho, že tyto elektrony mají dostatečnou energii na opuštění vzorku i z větší hloubky. Např. pro primární elektron s energií 3 kV se jedná o několik desítek až stovek nm [16].

Účinný průřez rozptylu o úhel větší než 90° je úměrný Z^2 [16], což znamená, že kontrast obrazu poskytuje informaci o materiálovém složení vzorku, ale nedává téměř žádnou informaci o reliéfu vzorku, viz obr. 7.



Obr. 7: Kovová slitina – fáze wolframu a chrómu, převzato z [15].

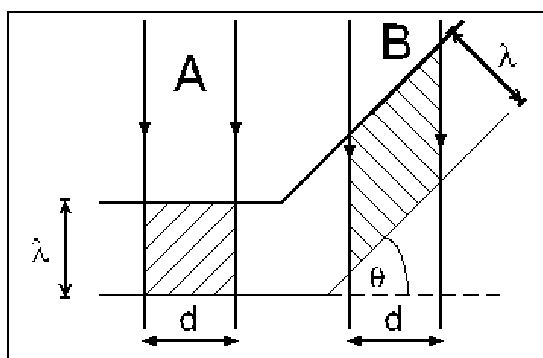
Detektor zpětně odražených elektronů je umísťován bezprostředně pod objektivové čočky, k detekci BSE se používá kruhový scintilátor (Robinsonův detektor) nebo polovodičový detektor [16]. BSE jsou emitovány z povrchu vzorku ve velkém úhlovém rozsahu, na detektory je tedy kladen požadavek, aby zabíraly co největší prostorový úhel a tedy byly schopny zachytit co největší podíl zpětně odražených elektronů. Vysoké nároky jsou kladeny také na citlivost detektoru.

4.3.2 Detektor sekundárních elektronů

Předá-li primární elektron část své energie při nepružné srážce elektronu, který je slabě vázán k atomu, elektron unikne z atomu a získá kinetickou energii. Tyto (sekundární) elektrony mají nízkou energii i rychlost, ovšem s klesající energií elektronu vzrůstá pravděpodobnost nepružné interakce s látkou. Průměrná vzdálenost, kterou takový elektron v látce urazí, je velmi malá, typicky 1-2 nm [16]. Většina těchto elektronů je pohlcena v objemu vzorku, část vytvořená v bezprostřední blízkosti povrchu (úniková hloubka $\lambda \approx 2$ nm) může povrch opustit a pro detekci je třeba přitáhnout je elektrodou s napětím zhruba 10 kV. Průměrný počet sekundárních elektronů na jeden primární elektron se nazývá výtěžek δ a jeho hodnota se pohybuje nejčastěji v rozmezí 0,1-10. Přesná hodnota výtěžku závisí na chemickém složení povrchu vzorku, na energii primárního elektronu a také na úhlu mezi dopadajícím svazkem a povrchem. Ukazuje se, že výtěžek je nejmenší pro kolmý dopad elektronového svazku a pro měnící se úhel roste podle vztahu [16]:

$$\delta(\theta) = \delta(0) / \cos \theta \quad (2).$$

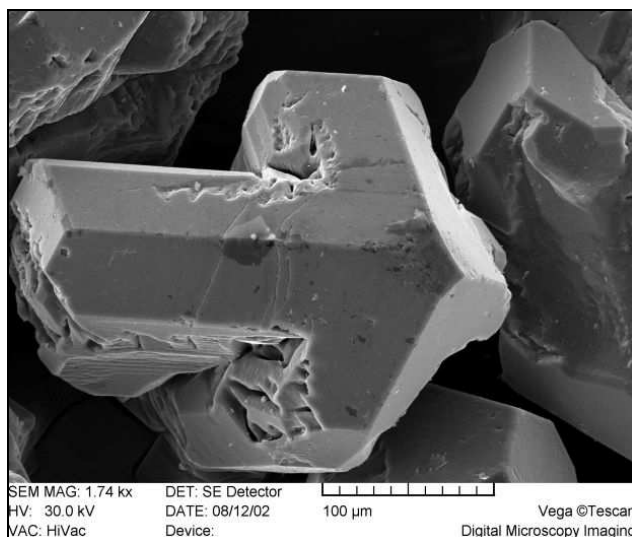
Princip je ilustrován na obr. 8, kde vidíme, že se při zmenšení úhlu dopadu zvětší úniková oblast SE.



Obr. 8: Ilustrace výtěžku sekundárních elektronů, převzato z [16].

Ve skutečnosti se z vyvýšenin na povrchu preparátu, které jsou detektoru blíže než prohlubně, dostane do detektoru více sekundárních elektronů. Výsledkem je vyšší intenzita signálu, tedy světlé místo na monitoru, oproti prohlubním, kde je tomu naopak [18].

Vytvořený obraz tedy dává informaci o topografii povrchu. Jak je vidět na obr. 2, SE detektor je obvykle umístěn ze strany vzorku, elektrony emitované z oblasti blízko detektoru mají tedy větší pravděpodobnost být zachyceny detektorem [16]. Tento jev poskytuje obrazu tvořenému SE typický 3D vzhled, jelikož vytváří stínování, jak je možné vidět na obr. 9.



Obr. 9: Diamantový prášek, převzato z [15].

4.4 Tvorba obrazu

Kvalita obrazu závisí na mnoha nastavitelných parametrech, jejichž hodnoty je možno optimalizovat vzhledem k požadovanému zvětšení, rozlišení a také s ohledem na vlastnosti vzorku. Například nevodivé vzorky se při bombardování elektrony nabíjí a je tedy potřeba použít nízké urychlovací napětí, na druhou stranu se při snižování urychlovacího napětí zvětšuje chromatická a sférická vada čoček, což vede ke snížení rozlišovací schopnosti [18]. Většina zobrazovacích vlastností mikroskopu závisí na parametrech elektronového svazku (sondy): velikosti elektronové stopy, aperturním úhlu a proudu v sondě [15]. Velikost stopy určuje rozlišení a tedy i maximální zvětšení použitelné pro zachování ostrosti obrazu. Obvykle je možné považovat stopu za kruhovou s gaussovským rozložením intenzity. Pokud by neexistovaly zobrazovací vady, byla by velikost stopy určena průměrem elektronového svazku. Velikost stopy klesá se zmenšující se pracovní vzdáleností (vzdálenost vzorku od objektivové čočky). Aperturní úhel je vrcholovým úhlem kužele tvořeného fokusovaným svazkem elektronů dopadajícím na vzorek. Se zvětšujícím se aperturním úhlem se zmenšuje hloubka ostrosti a zvětšuje se rozlišení. Zmenšení aperturního úhlu lze dosáhnout zvětšením pracovní vzdálenosti. Proud v sondě je určen počtem elektronů, které v daném čase projdou elektronovým svazkem. Velikost proudu se zvětšuje s aperturním úhlem i s velikostí stopy. Podle typu vzorku a požadovaných parametrů obrazu je třeba zvolit zobrazovací mód [15], ve kterém jsou obrazy snímány.

4.5 Nanomanipulace

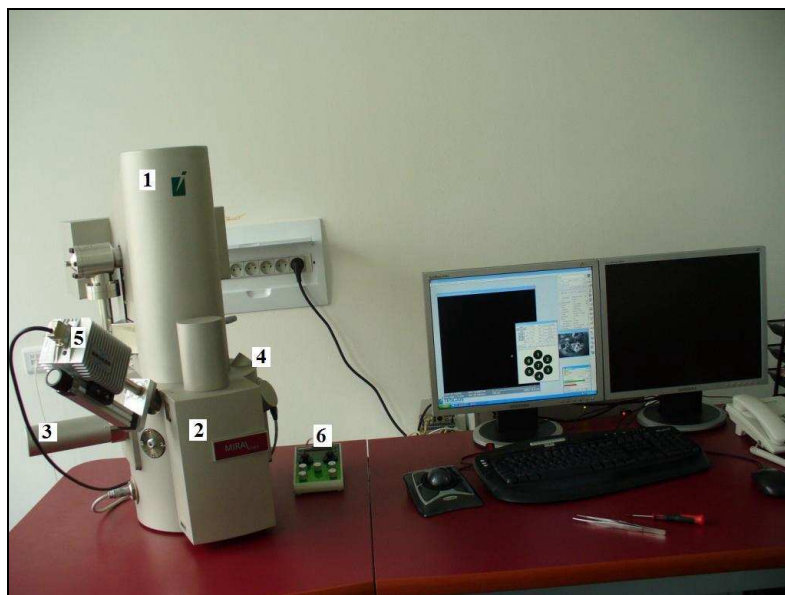
Nové technologie umožňují začlenit do SEM robotické manipulátory a s jejich pomocí kontaktovat nanostruktury na povrchu, charakterizovat jejich mechanické vlastnosti, měřit elektrické vlastnosti a dokonce manipulovat s jednotlivými objekty v reálném čase a s vysokým rozlišením [19].

Tyto manipulátory jsou komerčně vyráběny, viz např. [20]. Polohování ve vertikálním i horizontálním směru je řízeno piezoelektrickými silami, které zajišťují až sub-nanometrové krokové posuny, případně umožňují natáčení koncových prvků. Těmito koncovými prvky bývají nejčastěji ostré kovové hroty, přičemž jejich tloušťka i materiál závisí na typu prováděného experimentu. Pro použití v SEM stačí hroty o průměru několika desítek nm.

Kapitola 5

Experimentální technika

Pro výzkum vzorků byl používán komerčně vyráběný SEM značky Tescan – Mira I LMH [15], viz obr. 10. Zdrojem elektronů je Schottkyho katoda udržovaná na teplotě 1800 K, jejíž hrot o poloměru $\approx 0,5 \mu\text{m}$ je tvořen wolframovým vláknem pokrytým atomární vrstvou ZrO. Elektronovou optiku dále tvoří silná magnetická čočka, centrování děla zajišťuje soustava elektromagnetických vychylovacích cívek, aperturní clona slouží ke zmenšení průměru výsledného paprsku, pomocná magnetická čočka IML je používána ke změně apertury paprsku vstupujícího do objektivu OBJ a k zobrazování, pokud je čočka OBJ vypnuta. Dále je v tubusu mikroskopu umístěn elektromagnetický osmipólový stigmátor, rastrovací cívkou a objektiv – magnetická čočka, která formuje výsledný elektronový paprsek. Vzorky, kterých je možno umístit do vzorkové komory až sedm, jsou umísťovány na goniometrický stolek, jenž umožňuje se vzorky pohybovat, natáčet je a naklápět. Prostor tubusu i vzorkové komory je čerpán pomocí dvoustupňového čerpacího systému – primární vývěvou je rotační olejová vývěva, sekundární je turbomolekulární vývěva. Hodnota tubusového vakua je $< 10^{-7}$ Pa, vzorková komora je čerpána na hodnotu $< 10^{-3}$ Pa.

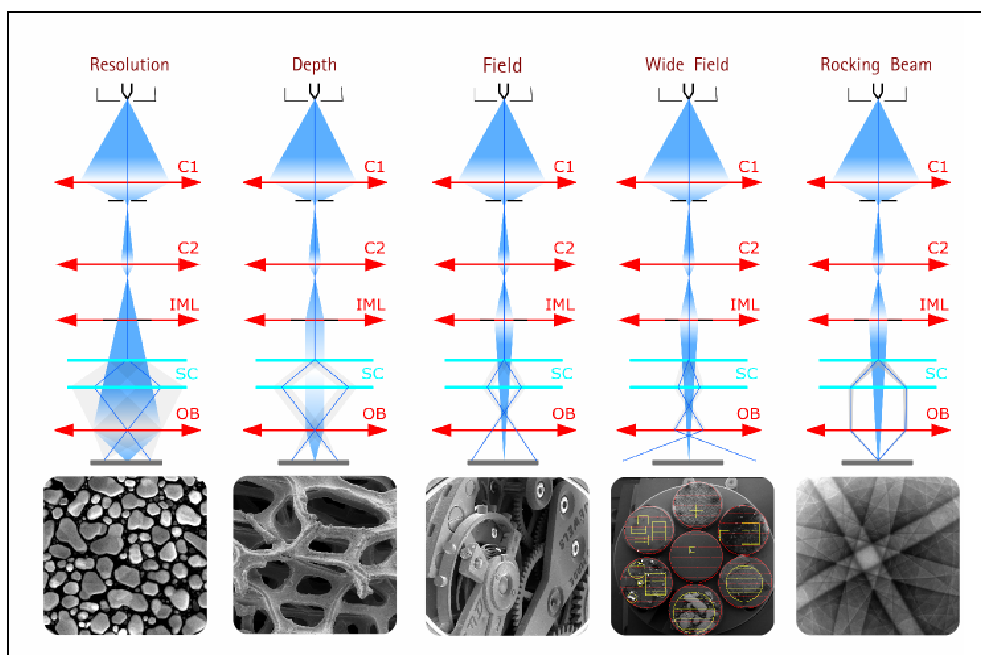


Obr. 10: SEM Tescan – Mira I: 1 Tubus mikroskopu, 2 Vzorkový prostor, 3 Detektor SE, 4 Detektor BSE, 5 Detektor EDX, 6 Ovládání nanomanipulátorů.

Rozlišení přístroje v závislosti na použitém urychlovacím napětí a pracovní vzdálenosti může dosahovat až 1 nm, maximální teoretické zvětšení přístroje je 1 000 000x.

5.1 Zobrazovací módy

Použité zařízení umožňuje nastavení zobrazovacího módu v závislosti na typu vzorku a požadovaných vlastnostech obrazu. Schématické znázornění nastavení optického systému pro jednotlivé módy je znázorněno na obr. 11.



Obr. 11: Schématické znázornění nastavení optického systému pro jednotlivé zobrazovací módy, převzato z [15].

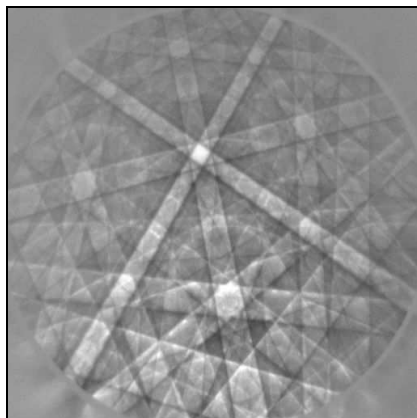
Základním zobrazovacím módem je RESOLUTION, který je určen pro zobrazování s největším rozlišením při malé hloubce ostrosti. Optimálního obrazu lze dosáhnout použitím velkého urychlovacího napětí (30 kV) a malé pracovní vzdálenosti (3-5 mm). V tomto režimu je vypnuta čočka IML, objektiv OBJ je nabuzen.

Mód DEPTH je používán pro zvýšenou hloubku ostrosti a od předchozího módu se liší zapnutím čočky IML. Aperturní úhel je zmenšen, velikost stopy zvětšena, rozlišení je dobré.

Velkého zorného pole při velké hloubce ostrosti můžeme dosáhnout použitím módu FIELD. V tomto módu se k fokusaci elektronového svazku využívá pomocná čočka IML, objektiv OBJ je vypnut. Nevýhodou tohoto režimu je horší rozlišení, maximální zvětšení dosahuje jen několik tisíc.

Extrémně velkého zorného pole lze dosáhnout v módu WIDE FIELD, který je využíván zejména pro vyhledávání míst na vzorku. Tento mód využívá pro ostření pomocnou čočku IML, objektiv OBJ je buzen na vysokou hodnotu.

Ke studiu vlastností krystalických materiálů slouží mód ROCKING BEAM. V tomto módu je svazek řízen tak, aby dopadal do jediného místa vzorku, rastrováním se mění pouze jeho náklon, tj. úhel dopadu. Tím dochází k difrakci zpětně odražených elektronů a tvorbě tzv. Electron Channeling Pattern (ECP), viz obr. 12. Symetrie takto vytvořených difrakčních obrazců odpovídá symetriím pozorovaného krystalu.



Obr. 12: Electron Channeling Pattern, převzato z [15].

ECP technika umožňuje získat detailní kvantitativní informaci o symetrii, mřížkových parametrech a orientaci krystalu, přičemž kontrast difrakčních obrazců je čistě funkcí úhlu dopadu svazku [21].

5.2 Parametry SEM

Pro dosažení optimálního obrazu byly při studiu nanotyčinek WO_3 na slídě obvykle voleny tyto parametry:

pracovní vzdálenost:	10 mm,
urychlovací napětí:	5 kV,
proud:	50 pA,
velikost stopy:	6,4 nm.

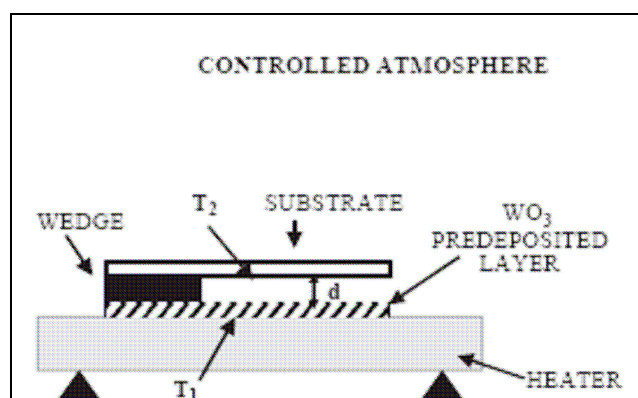
Měření bylo prováděno v módu RESOLUTION, ke studiu krystalických vlastností substrátu byl použit mód ROCKING BEAM.

Kapitola 6

Příprava vzorků

Všechny zkoumané vzorky byly připraveny zahraničním partnerem v Marseille.

Experimentální uspořádání přípravy nanotyčinek WO_3 je ukázáno na obr. 13. Vzorky jsou připravovány technikou napařování na povrch substrátu za přítomnosti vzduchu při atmosférickém tlaku. Zdrojem oxidu wolframového je tenká vrstva WO_3 deponovaná na podložce z oxidu křemičitého, kterou ohřejeme na teplotu T_1 . WO_3 se vypařuje z podkladu a kondenzuje na povrchu substrátu, kterým je v našem případě slída, zahřátý na teplotu T_2 , umístěný ve vzdálenosti d .



Obr. 13: Uspořádání přípravy vzorků [3].

Bylo zjištěno, že na růst nanotyčinek má vliv vlhkost vzduchu, při které je depozice prováděna. Optimální hodnota vlhkosti vzduchu pro růst nanotyčinek se pohybuje v rozmezí 10-40% [3].

6.1 Parametry přípravy vzorků

Všechny zkoumané vzorky byly připravovány při stejné teplotě zdroje: $T_1 = 600$ °C. Proměnnými parametry přípravy vzorků byly: doba žhavení zdroje t_m , doba depozice t_d , teplota substrátu T_2 a vzdálenost mezi zdrojem a substrátem d .

Vlastnosti vzorků jsou ovlivněny kromě parametrů přípravy také vnějšími vlivy, jakými jsou zejména stav bloku slídy před rozštípnutím, stav vzniklého povrchu po rozštípnutí a stav povrchu slídy před depozicí WO_3 . Jedná se totiž o velmi křehký materiál, který může být před vlastním rozštípnutím již předem “naštípnut” a preferenčně se rozštípnout právě podél této naštípnuté roviny, která ale může být již značně ovlivněna působením vzduchu. Předpokládá se, jak již bylo výše uvedeno, že na růst nanotyčinek na slídě má zásadní vliv uspořádání iontů draslíku K^+ na povrchu substrátu. Tyto ionty však mohou po rozštípnutí velmi rychle měnit svoji polohu, viz např. [10,22] a přeuspořádávat se do energeticky výhodnějších poloh nebo interakcí s OH skupinami vytvářet KOH, který desorbuje z povrchu. Na přeuspořádání iontů K^+ má také výrazný vliv teplota substrátu, jelikož při vyšší teplotě mají ionty na povrchu dostatek energie na změnu polohy. Z tohoto důvodu byly zkoumány tři typy vzorků: IMM – byly napařovány bezprostředně po rozštípnutí slídy (což prakticky znamená, tak rychle, jak to bylo možné, zhruba 1-2 minuty po rozštípnutí), AIR – byly ponechány na vzduchu po dobu 10 minut po rozštípnutí a následně napařovány, WTM – byly před rozštípnutím ohřívány na teplotu 350°C po dobu 10 minut.

Draselný iont K^+ může po rozštípnutí zůstat pouze na jednom z nově vzniklých povrchů, ionty K^+ zde utváří oblasti – domény, jak již bylo zmíněno výše. Jelikož při přípravě vzorků není možné určit, na kterém z povrchů draselné ionty K^+ zůstaly a v jaké míře, bylo připraveno několik dvojic vzorků tak, že po rozštípnutí slídy bylo provedeno napařování na obou komplementárních površích slídy. Tyto vzorky jsou v tabulce označeny VAV.

Stejnou metodou přípravy byly připraveny další dva vzorky, kde bylo ovšem jako substrátu použito jiného druhu slídy pro srovnání se vzorky, kde byl použit jako substrát muskovit.

Parametry přípravy vzorků jsou uvedeny v tabulce č.1 a 2.

Pozn.: * označuje vzájemně komplementární povrchy.

Tabulka č.1: Parametry přípravy vzorků - muskovit.

<i>No.</i>	t_m [min]	t_d [min]	T_2 [°]	d [mm]	<i>Pozn.</i>
N190907	10	30	370-380	1	IMM
N1091107	10	45	378-390	1	IMM
N2091107	10	45	378-390	1	
N1150208	10	30	416-430	1	VAV, IMM
N2150208	10	30	416-430	1	
N10308	10	20	425-435	1	AIR
N20308	10	20	425-435	1	IMM
N10408	10	30	260-274	2	AIR
N20408	10	30	260-274	1	AIR
N30408	10	30	370-410	0,5	AIR
N2210508	10	40	475-480	0,5	AIR
N4210508	10	30	475-480	0,5	AIR
N200508	12	30	400-420	0,5	IMM
N4190508	12	40	408-420	0,5	IMM
N1160508	10	30	376-404	1	IMM
N2160508	10	30	376-404	0,5	IMM
N1170508	10	35	404-412	1	IMM
N2170508	10	35	404-412	0,5	IMM
N1180508	12	10	399-420	1	WTM
N2180508	12	20	399-420	1	WTM
N3180508	12	30	399-420	1	WTM
N4180508	12	40	399-420	1	WTM
N5190508	12	10	420-430	0,5	AIR
N30308	10	30	400-420	1	VAV*, IMM
N40308	10	30	400-420	1	VAV*, AIR
N50308	10	45	330-346	1	VAV, IMM
N60308	10	45	330-346	1	

Tabulka č.2: Parametry přípravy vzorků – druh slídy B a X.

<i>No.</i>	t_m [min]	t_d [min]	T_2 [°]	d [mm]	<i>Pozn.</i>
N1210508	10	40	475-480	0,5	AIR
N3210508	10	30	475-480	0,5	AIR

Kapitola 7

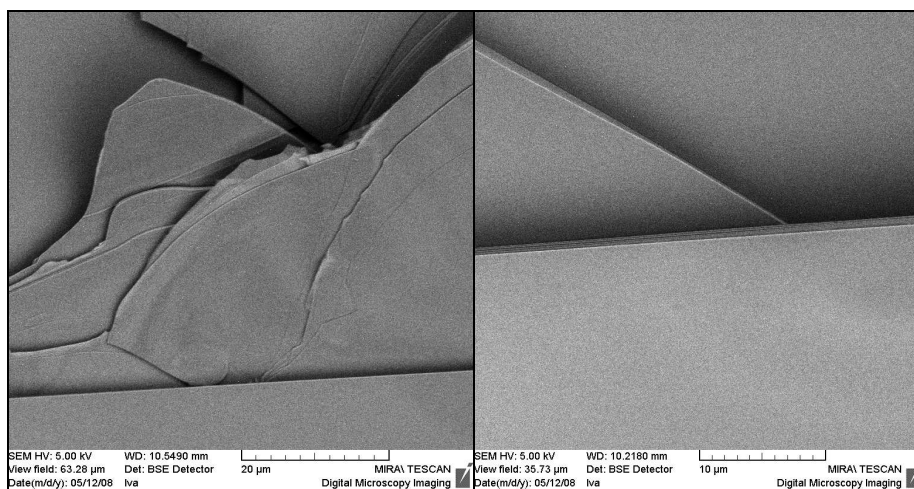
Výsledky měření

Pomocí skenovacího elektronového mikroskopu jsme pozorovali vrstevnatou strukturu substrátu slídy-muskovitu a zkoumali jednotlivé vzorky nanotyčinek WO_3 deponovaných na tomto substrátu, které byly připravovány za různých podmínek. Provedli jsme měření rozměrů vzniklých nanostruktur a porovnali jsme nanostruktury vzniklé na jednotlivých vzorcích v závislosti na parametrech přípravy. Pomocí nanomanipulátorů byl proveden pokus o nakontaktování jednotlivých nanotyčinek a změření jejich měrného odporu.

7.1 Muskovit

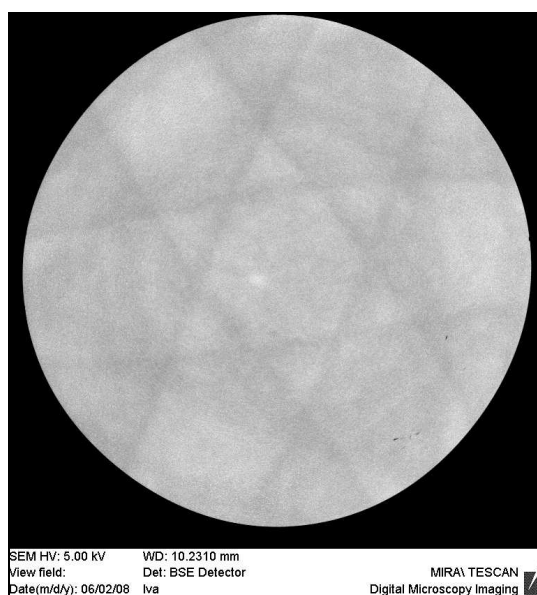
Muskovit $\text{KAl}_2(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ je vrstevnatý hlinito-křemičitan vyskytující se ve formě tenkých krystalických destiček, dokonale štěpný podél roviny (001), viz obr. 1, kde jednotlivé vrstvy mají tloušťku 10\AA . Chceme-li rozšířnout muskovit tak, abychom získali hladkou plochu bez schodů z makroskopického pohledu, je možné použít například lepicí pásku, kterou nalepíme na povrch a opatrně strhneme, viz např. [22]. Jelikož se jedná o velice křehký materiál, neřídka může dojít k porušení jednotlivých vrstev a vzniku stupňovitých teras na povrchu.

V SEM jsme pozorovali povrch muskovitu vzniklý nedokonalým rozšířením. Na obr. 14 můžeme vidět terasovitou strukturu vzniklou ve dvou různých oblastech téhož vzorku.



Obr. 14: Vrstevnatá struktura muskovitu.

Strukturu slídy jsme zkoumali v módu ROCKING BEAM, viz. obr. 15.



Obr. 15: Obraz povrchu muskovitu v módu ROCKING BEAM.

Na tomto obrázku můžeme vidět difrakční obrazce ECP s hexagonální symetrií – tyto linie odpovídají krystalografickým směrům [100], [010] a [1-10] slídy.

7.2 Nanostruktury WO_3

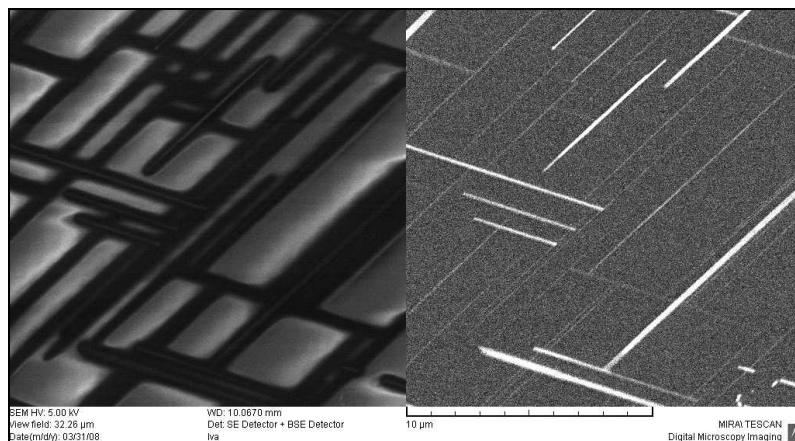
Pomocí skenovacího elektronového mikroskopu jsme pozorovali zhruba třicet vzorků, připravených výše uvedenou metodou napařování na povrch slídy. Příprava každého vzorku byla ovlivněna řadou faktorů, což se velmi výrazně promítlo do různorodosti vzniklých vzorků. Obecně byly pozorovány tři typy struktur na povrchu muskovitu:

- 1) nanotyčinky WO_3 různé délky a šířky rostoucí ve dvou preferovaných směrech,
- 2) nanočástice oxidu wolframu kruhového nebo oválného tvaru, resp. jejich shluky,
- 3) na povrchu nebyly pozorovány žádné nanostruktury.

Nežádka byla na povrchu pozorována směs krátkých nanotyčinek a shluků nanočástic v rámci jednoho vzorku a to buď lokálně, nebo i globálně v rámci celého vzorku.

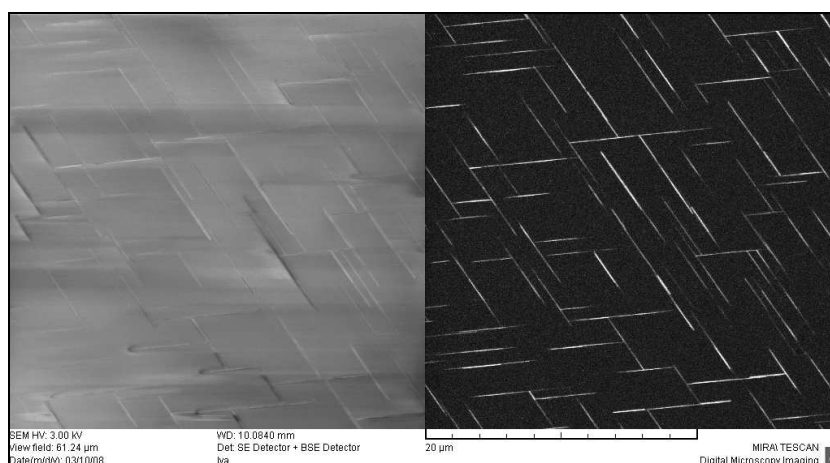
7.2.1 Nanotyčinky WO_3

Na obr. 16 vidíme vzorek č. N2091107, obraz vlevo byl získán pomocí detektoru SE, obraz vpravo BSE.



Obr. 16: Vzorek č. N2091107.

Vidíme, že nanotyčinky rostou pouze ve dvou směrech, tyto směry spolu svírají úhel $\approx 60^\circ$. Jednotlivé nanotyčinky jsou různě dlouhé ($\approx 5\text{-}15\ \mu\text{m}$) a různě široké ($\approx 0,15\ \mu\text{m}$). Na obr. 16 vidíme nejen nanotyčinky (široké světlé vpravo), ale také další objekty (tenké světlé vpravo), o kterých neumíme s jistotou říci, zda jsou to nanotyčinky v ranné fázi vývoje – bronz oxidu wolframu, nebo právě ionty K^+ , na kterých předpokládáme, že nanotyčinky rostou. Slída je izolant [9], a tudíž se při bombardování elektrony nabíjí. WO_3 je polovodič typu N [3], čili by měl odvádět náboj, vytváří-li na povrchu vodivou síť. Byla vytvořena hypotéza, že “polštáře“, které vidíme na obr. 16 vlevo, jsou obrazy náboje na povrchu slídy, který vodivě spojené nanotyčinky odvádějí. Tato vodivá síť byla pozorována pouze u několika vzorků (N190907, N1091107, N2091107, N4210508). Ve většině případů nanotyčinky nebyly vodivě spojeny a pozorování povrchu slídy pomocí detektoru SE bylo nábojem tvořícím se na povrchu velmi komplikováno, viz. obr. 17.



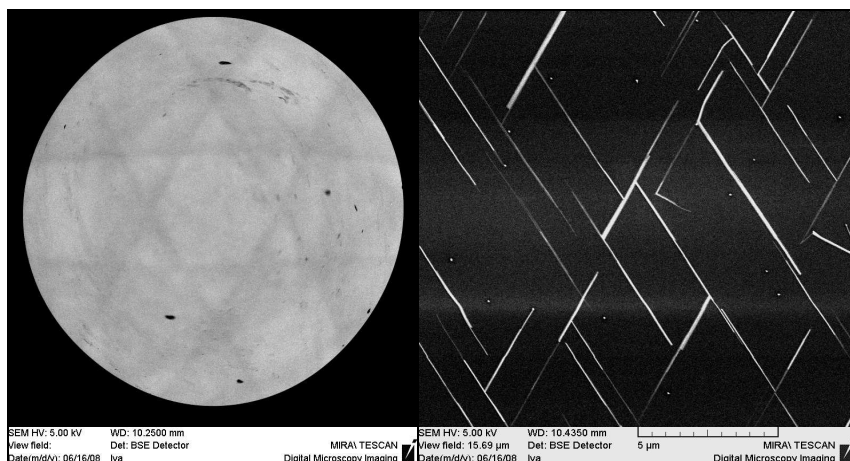
Obr. 17: Vzorek č. N2150208.

Pomocí programu Measurement, který je dostupný v rámci přidavného softwaru k Tescan – Mira I a který dovoluje změřit délku mezi dvěma zvolenými body, bylo provedeno statistické zpracování vzorků, určena průměrná délka nanotyčinek v horizontálním i vertikálním směru a jejich šířka. Naměřené a vypočítané hodnoty shrnuje tabulka č. 3. Vzhledem k tomu, že se střední hodnota délky nanotyčinek v jednotlivých směrech výrazně nelišila, uvádíme zde průměrnou hodnotu \bar{l} délek v obou směrech. Odchylka σ je hodnota vypočtená programem z naměřených dat jako střední kvadratická odchylka jednotlivých měření a ukazuje, nakolik rozdílné jsou délky resp. šířky nanotyčinek v rámci jednotlivých vzorků. Úhel φ značí průměrný úhel, který svírají tyčinky rostoucí v horizontálním směru s tyčinkami rostoucími vertikálně, *Min* a *Max* značí nejkratší resp. nejdelší měřenou nanotyčinku a \bar{t} zde znamená střední hodnotu šířky nanotyčinek.

Tabulka č.3: Statistické zpracování rozměrů nanotyčinek.

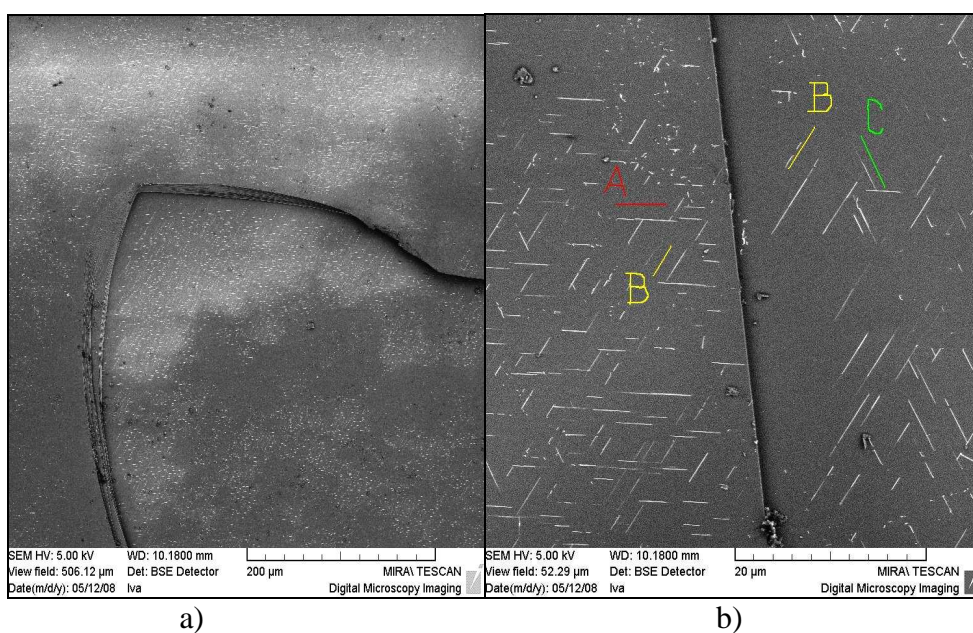
No.	Délka			Šířka			
	\bar{l} [μm]	σ_l [μm]	φ [$^\circ$]	<i>Min.</i> [μm]	<i>Max.</i> [μm]	\bar{t} [μm]	σ_t [μm]
N190907	4,9	2,1	60	1,4	14,3	0,14	0,04
N1091107	7,3	2,1	60	2,2	15,2	0,17	0,08
N2091107	7,5	2,3	62	2,4	15,7	0,15	0,05
N2150208	4,9	1,5	60	1,7	11,4	0,12	0,02
N20308	5,3	1,6	59	1,0	11,1	0,12	0,03
N30408	10,3	3,3	60	2,2	25,5	0,14	0,05
N4210508	14,8	4,1	58	7,2	36,1	0,25	0,07
N200508	9,7	4,6	60	2,9	31,9	0,22	0,05
N4190508	5,1	1,1	60	0,9	11,5	0,13	0,04
N2170508	5,0	1,3	60	2,2	10,6	0,12	0,02
N30308	3,9	1,2	60	1,3	11,1	0,07	0,01
N40308	4,8	1,4	59	0,9	15,0	0,09	0,02
N50308	3,1	1,1	61	0,8	6,4	0,08	0,01

V módu ROCKING BEAM, viz obr. 18 vlevo, jsme provedli měření krystalografické struktury slídy jednotlivých vzorků. Z obrázku 18 je patrné, že krystalografické směry slídy odpovídají právě růstovým směrům nanotyčinek WO_3 , což bylo pozorováno i na všech ostatních vzorcích nanotyčinek. Nanotyčinky však rostou pouze ve dvou ze tří krystalografických směrů slídy, třetí směr je v rámci některých vzorků pozorován, je však významně potlačen.



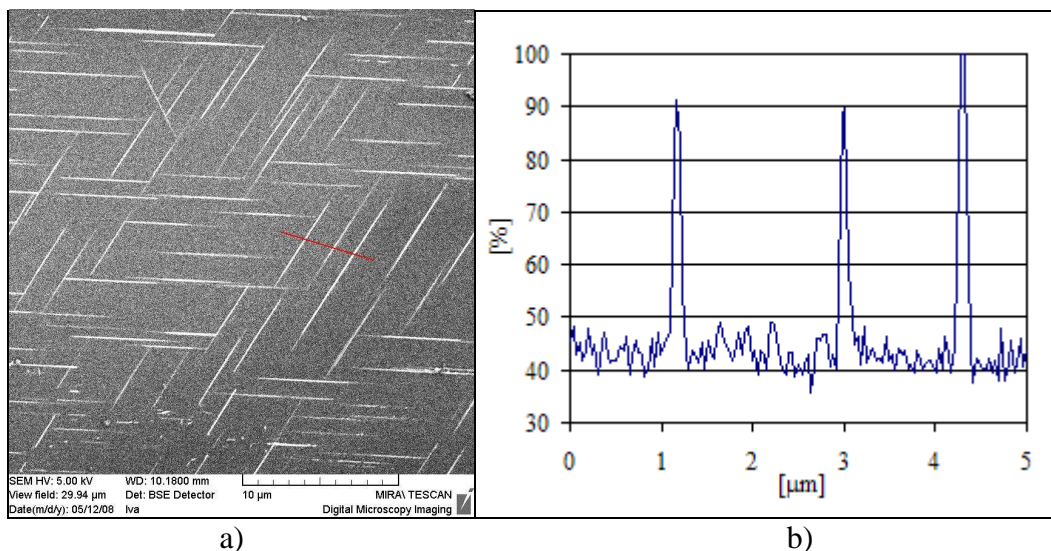
Obr. 18: Vzorek č. N40308,
vlevo mód ROCKING BEAM, vpravo mód RESOLUTION.

Velice zajímavým vzorkem se ukázal být vzorek č. N20308, protože po rozštípnutí slídy vznikl terasovitý povrch, viz obr. 19 a). Podél “schodu“ (obr. 19 b)) narostly nanotyčinky na dvě různé vrstvy muskovitu. Z tohoto snímku je dobře patrné, že nanotyčinky vlevo od zlomu mají jiné růstové směry (A a B) než tyčky rostoucí vpravo od zlomu (růstové směry B a C). Domníváme se, že tato struktura souvisí s pozicemi draselných iontů K^+ , jejichž jednotlivé vrstvy jsou v rámci krystalu slídy uspořádány dle schématu ABABA, jak můžeme vidět na obr. 1 b).



Obr. 19: Vzorek N20308.

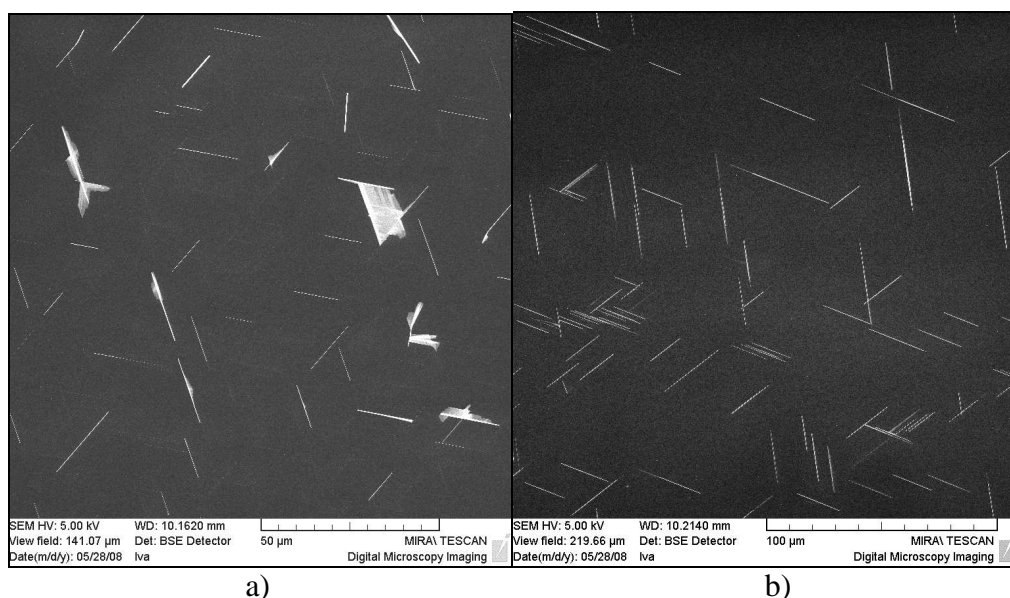
Pomocí programu Analysis & Measurement byl změřen profil reliéfu růstu nanotyčinek na slíde-muskovitu, viz obr. 20, kde % znamená stupeň šedi. Hodnotu v nanometrech by bylo možno získat po předchozí kalibraci. Měření bylo provedeno podél červené linie na obr. 20 a).



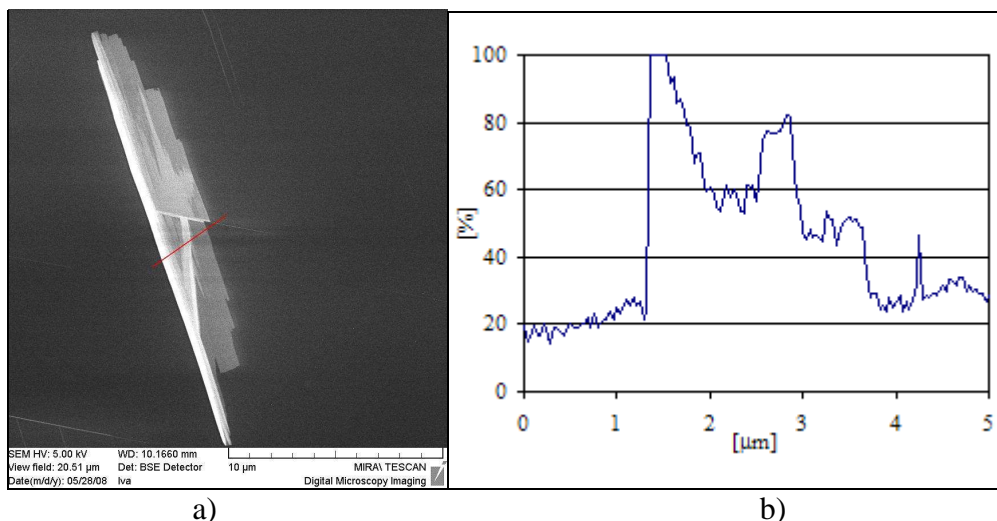
Obr. 20: Vzorek N20308 – profil reliéfu.

Z pološířky píku v grafu na obr. č. 20 b) je možné určit šířku nanotyčinky, z výšky píku lze určit její (relativní) tloušťku. Vypočteme-li střední hodnotu šířky nanotyčinky z grafu na obr. č. 20 b), získáme hodnotu $\bar{t}_p = 0,10 \mu\text{m}$, což je vzhledem k velmi malému statistickému vzorku v dobré shodě s měřením pomocí programu Measurement, viz tabulka č. 3, kde $\bar{t} = 0,12 \mu\text{m}$.

Na obr. 21 vidíme snímky slídy B a X. Na těchto slídách rostly nanotyčinky ve všech třech krystalografických směrech slídy a vytvářely i jiné struktury, např. plošné útvary, jak můžeme vidět na obr. 22 a). Četnost výskytu těchto nanotyčinek na povrchu slídy byla nerovnoměrná, viz obr. 21 b), nanotyčinky vytvořily vodivou síť.



Obr. 21: a) vzorek č. N1210508, b) vzorek č. N3210508.

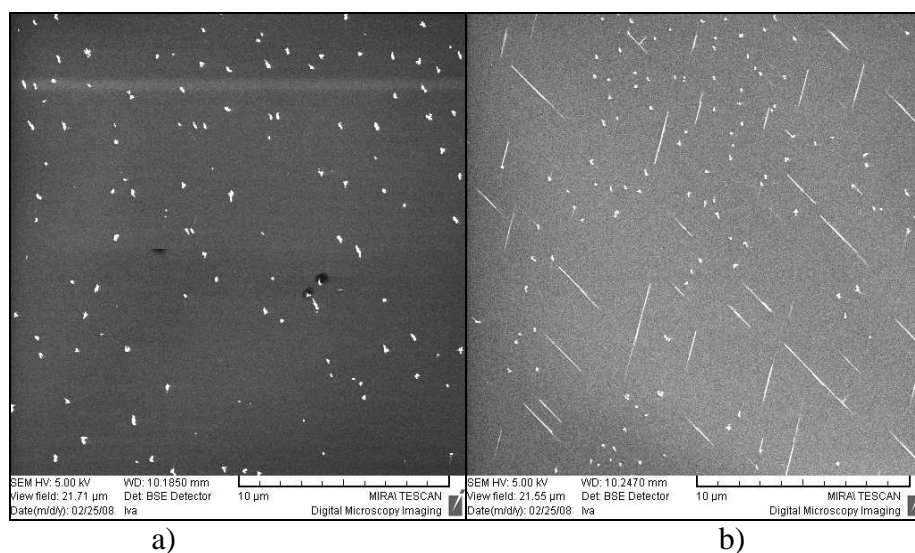


Obr. 22: Plošný útvar WO_3 na povrchu vzorku č. N1210508 a jeho profil reliéfu.

Měření hloubkového profilu útvaru na obr. 22 a) bylo provedeno podél červené linie. Ze schodovitého profilu reliéfu za předpokladu, že např. nejmenší schod odpovídá monoatomární vrstvě WO_3 , lze učinit odhad o tloušťce nanostruktur rostoucích na povrchu slídy.

7.2.2 Nanočástice WO_3

Dalším typem nanostruktury vznikající na povrchu byly oválné či kruhové nanočástice či jejich shluky, které můžeme vidět na obr. 23 a). Pokud se však tyto nanočástice na povrchu vzorku vyskytovaly, vždy to bylo pouze lokálně a v jiném místě vzorku bylo možné objevit nanočástice v kombinaci s nanotyčinkami, viz obr. 23 b), tyto nanotyčinky však byly výrazně kratší a tenčí než na površích, kde rostly pouze nanotyčinky.



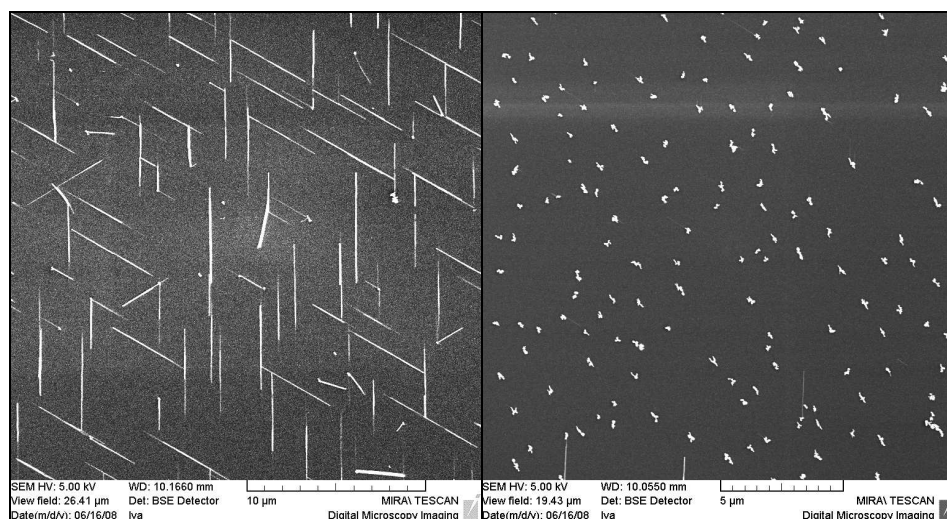
Obr. 23: Vzorek N1150208.

Je zajímavé si také povšimnout, že na obr. 23 b) se v nejbližším okolí nanotyčinek nevyskytují nanočástice, což může být způsobeno tím, že okolní draselné ionty K^+ na povrchu byly “spotřebovány“ na nárůst nanotyčinky a tedy nemohlo dojít ke tvorbě nanočástic. Velikost nanočástic shrnuje tabulka č. 4. Zde \bar{d} značí střední hodnotu průměru nanočástic, σ_d střední kvadratickou odchylku, viz popis k tabulce č.3, *Min.* resp. *Max.* značí nejmenší resp. největší naměřenou hodnotu průměru nanočástic.

Tabulka č. 4: Statistické zpracování rozměrů nanočástic.

No.	\bar{d} [nm]	σ_d [nm]	Min. [nm]	Max. [nm]
N1150208	240	90	90	450
N1160508	300	130	60	800
N2160508	190	80	70	420
N1170508	160	50	30	290
N2180508	220	80	90	500
N60308	280	90	130	540

Domníváme se, že lokální výskyt nanočástic, kombinovaný s lokálním výskytem nanotyčinek v rámci jednoho vzorku má přímou souvislost s utvářením domén K^+ na povrchu vzorku. Můžeme to demonstrovat na dvojicích vzorku VAV, konkrétně N50308+N60308 a N1150208+N2150208. U obou dvojic těchto vzorků byl pozorován výskyt stejných struktur. Na jednom povrchu z dvojice vzorků byl v obou případech pozorován lokální výskyt převážně nanotyčinek, na druhém vzorku byla objevena místa s lokálním výskytem převážně nanočástic, jak můžete vidět na obr. 24 (viz také obr. 23 a 17).



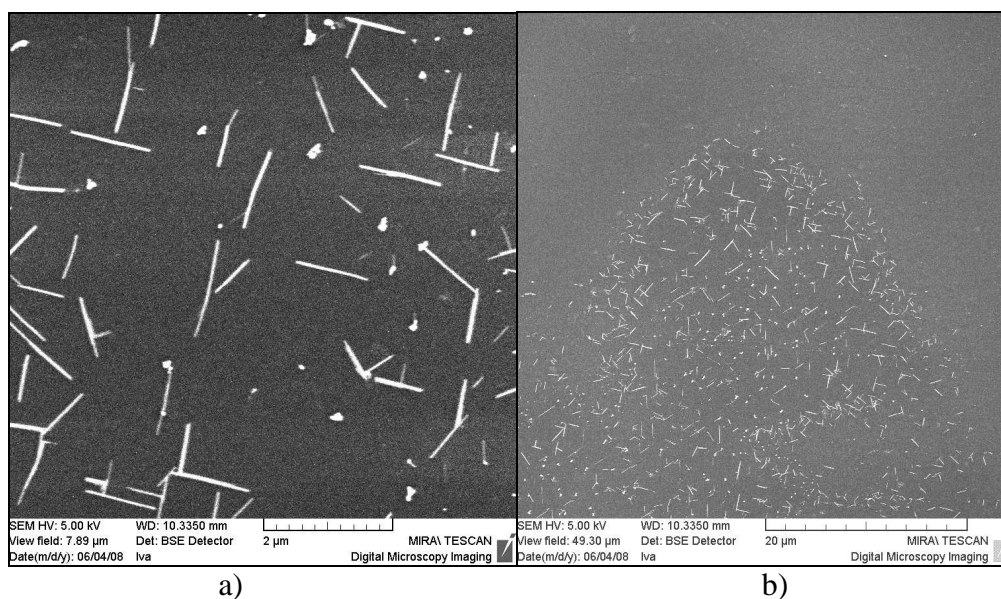
a) vzorek č. N50308, b) vzorek č. N60308.

Výskyt takovýchto nanočástic a jejich shluků jako obr. 24 b), byl pozorován pouze na vzorcích IMM.

7.2.3 Povrchy bez nanostruktur WO₃

U vzorků č. N10308, N10408, N20408, N2210508, N1180508, N4180508, N5190508 nebyl pozorován nárůst žádných struktur, které by odpovídaly oxidu wolframu.

Týká se to dvou vzorků WTM, které byly před depozicí ohřívány na teplotu 350° C po dobu 10 minut (N1180508, N4180508), a tedy mohlo dojít k desorpci draslíku z povrchu slídy. Na povrchu vzorku č. N3180508 byl pozorován nárůst nepravidelně uspořádaných nanostruktur, jak můžeme vidět na obr. 25 a). Byly pozorovány i oblasti bez nanostruktur, což hovoří pro hypotézu, že draselné ionty z povrchu již částečně oddesorbovaly, viz obr. 25 b).

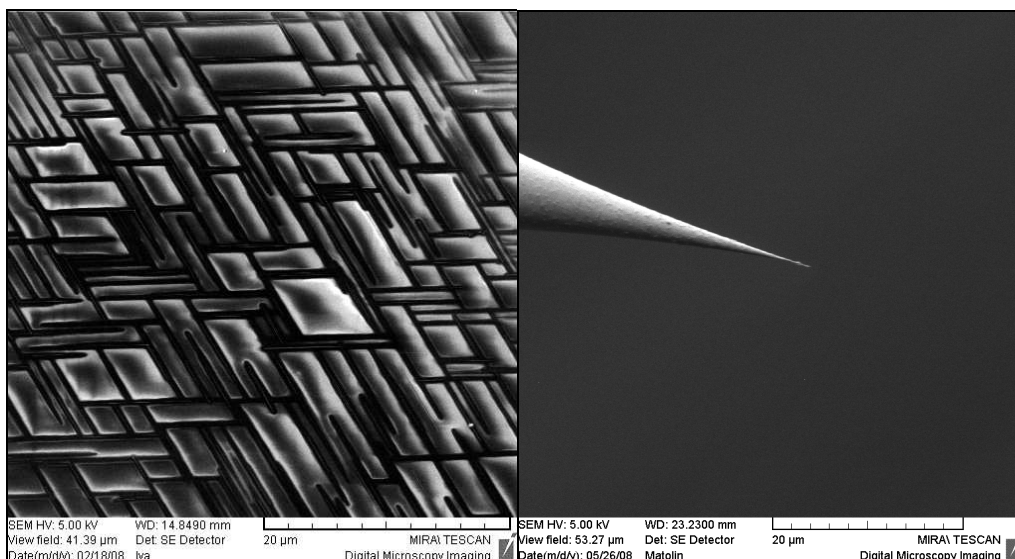


Obr. 25: Vzorek č. N3180508.

Byla učiněna hypotéza, že v případě, kdy povrch slídy zůstane po rozštípnutí na vzduchu, na sebe mohou draselné ionty navázat skupiny OH a vypařit se, což znemožní následný růst nanotyčinek na slídě. Obdobně desorpce draslíku z povrchu muskovitu při ohřevu před depozicí WO₃ může zamezit tvorbě nanostruktur na povrchu. Tuto hypotézu by bylo třeba ověřit dalšími experimenty.

7.3 Nanomanipulace

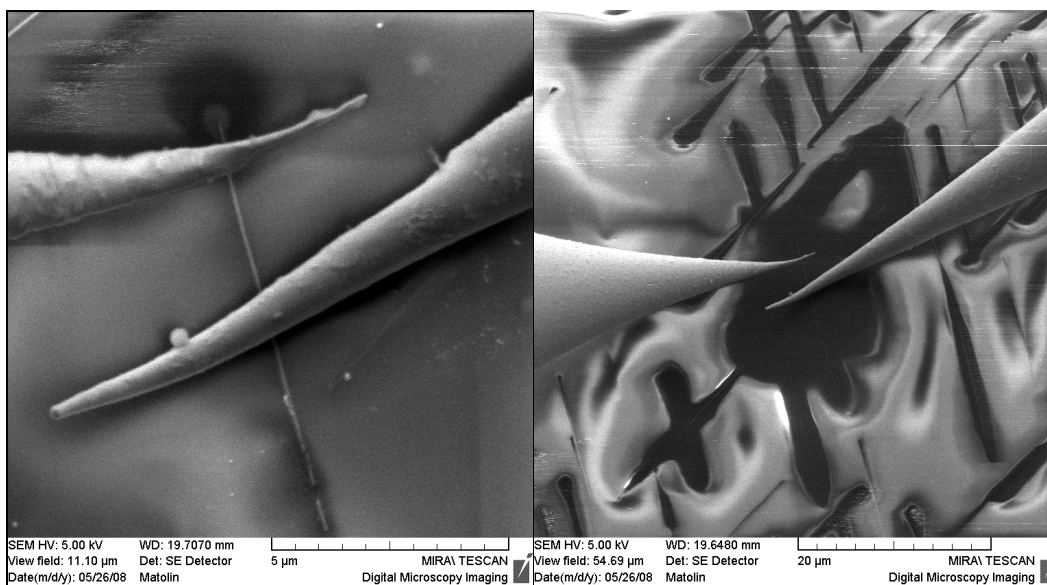
Pomocí nanomanipulátorů byl proveden experiment s cílem nakontaktovat jednotlivé nanotyčinky a pokusit se o změření jejich měrného odporu. Experiment byl uskutečněn na vzorku č. N190907, který byl vybrán s ohledem na to, že nanotyčinky zde rostly velmi hustě a tvořily vodivou síť, viz obr. 26 a). Jako manipulační nástroje jsme použili wolframové hroty, viz obr. 26 b).



Obr. 26: a) Vzorek N190907

b) Wolframový hrot.

Na obr. 27 můžeme vidět, že pokus o nakontaktování tyčinky byl úspěšný, hroty se však při kontaktu se vzorkem deformovaly - ohýbaly se směrem od vzorku. Vodivost (měrný odpor) nanotyčinek se nepodařilo změřit, podařilo se ovšem ověřit hypotézu, že “polštáře“, které zobrazuje detektor SE (viz komentář k obr. 16, strana 27), jsou opravdu “polštáře náboje“ a pomocí vodivého hrotu je možné tento náboj odvést, jak můžeme vidět na obr. 27 vpravo. Dále bylo tímto experimentem potvrzeno, že vzorky nanotyčinek, které tvoří tyto “polštáře náboje“, jsou vodivě spojeny na rozdíl od ostatních.



Obr. 27: Kontakt wolframových hrotů nanomanipulátorů s nanotyčinku WO_3 .

Kapitola 8

Diskuse

Z výsledků měření můžeme nyní vyvodit řadu hypotéz ohledně růstu nanotyčinek na slíde-muskovitu:

1) Důležitým růstovým parametrem je vzdálenost mezi substrátem a zdrojem WO_3 . Se zmenšováním d při zachování ostatních parametrů depozice vzrůstá délka \bar{l} a šířka \bar{t} nanotyčinek, jak vidíme porovnáním dvojic vzorků v tabulce č. 5:

Tabulka č.5: Porovnání délky a šířky nanotyčinek WO_3 v závislosti na d .

No.	\bar{l} [μm]	Min.[μm]	Max.[μm]	\bar{t} [μm]	t_d [min]	T_2 [°]	d [mm]	Pozn.
N30308	3,9	1,3	11,1	0,07	30	400-420	1,0	IMM
N200508	9,7	2,9	31,9	0,22	30	400-420	0,5	IMM
N40308	4,8	0,9	15,0	0,09	30	400-420	1,0	AIR
N30408	10,3	2,2	25,5	0,14	30	370-410	0,5	AIR

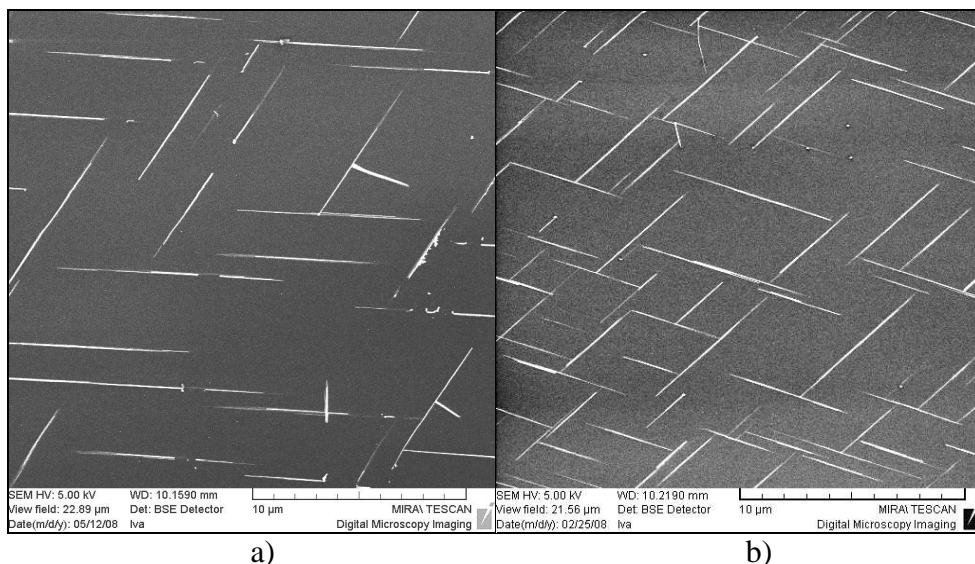
Z tabulky vidíme, že danou hypotézu můžeme vyslovit pro vzorky, které byly napařovány bezprostředně po rozštípnutí - IMM i pro vzorky, které po rozštípnutí zůstaly před depozicí po dobu 10 minut na vzduchu - AIR.

Nejdelší a nejširší nanotyčinky, viz tabulka č.3, byly pozorovány na vzorcích č. N4210508, N30408, N200508, které byly připravovány při $d = 0,5$ mm, viz tabulka č. 1.

2) Doba depozice t_d má do přibližně 30 minut výrazný vliv na hustotu nanotyčinek, viz obr. 28. Po překročení této doby zůstává počet nanotyčinek na jednotku plochy konstantní a dále se mění jejich délka a tloušťka, viz tabulka č. 6.

Tabulka č.6: Porovnání dvojic vzorků v závislosti na době depozice t_d .

No.	\bar{l} [μm]	Min.[μm]	Max.[μm]	\bar{t} [μm]	t_d [min]	T_2 [°]	d [mm]	Pozn.
N20308	5,3	1,0	11,1	0,03	20	425-435	1	IMM
N2150208	4,9	1,7	11,4	0,02	30	416-430	1	IMM
N190907	4,9	1,4	14,3	0,04	30	370-380	1	IMM
N1091107	7,3	2,2	15,2	0,08	45	378-390	1	IMM



Obr. 28: Porovnání hustoty nanotyčinek na vzorcích č. N20308 a N2150208 v závislosti na parametru t_d : a) 20 minut, b) 30 minut.

3) Z porovnání vzorků, které byly připravovány při výrazně odlišných teplotách substrátu T_2 , viz tabulka č. 7, můžeme říci, že délka i šířka nanotyčinek vzrůstala s rostoucí teplotou. Domníváme se ale, že od určitých hodnot T_2 by mohlo docházet k vypařování iontů K^+ z povrchu substrátu, což by zřejmě znemožnilo růst nanostruktur na povrchu vzorku. K potvrzení této hypotézy by bylo třeba připravit vzorky s parametrem $T_2 > 480^\circ C$, což byla nejvyšší hodnota T_2 v našem souboru vzorků.

Tabulka č.7: Porovnání dvojic vzorků v závislosti na teplotě substrátu T_2 .

No.	\bar{l} [µm]	Min. [µm]	Max. [µm]	\bar{t} [µm]	t_d [min]	T_2 [°]	d [mm]	Pozn.
N30408	10,3	2,2	25,5	0,14	30	370-410	0,5	AIR
N4210508	14,8	7,2	36,1	0,25	30	475-480	0,5	AIR
N50308	3,1	0,8	6,4	0,08	45	330-346	1,0	IMM
N2091107	7,5	2,4	15,7	0,15	45	378-390	1,0	IMM

Z tabulky č.7 vidíme, že při velmi nízkých teplotách (vzorek č. N50308) dochází k nárůstu krátkých a tenkých nanotyčinek. Domníváme se, že v případě nízkých teplot nemají ionty K^+ či atomy bronzu oxidu wolframu dostatečnou energii k povrchové difúzi a tedy nevytváří “podklad“ pro růst nanotyčinek. K podložení této hypotézy byly připraveny vzorky č. N10408 a N20408, viz tabulka č.1, při teplotě substrátu $260-274^\circ C$. Na těchto vzorcích nebyl pozorován nárůst žádných nanostruktur WO_3 .

Při nízkých teplotách může ovšem docházet také k tomu, že na sebe ionty K^+ vážou skupiny OH a v podobě KOH se odpařují z povrchu substrátu.

4) Porovnáme-li vzorky napařované bezprostředně po rozštípnutí - IMM a vzorky, které byly ponechány před depozicí po dobu 10 minut na vzduchu - AIR, připravované za stejných podmínek, vidíme, že nanotyčinky rostoucí na vzorcích AIR jsou o něco delší, viz tabulka č. 8.

Tabulka č.8: Porovnání vzorků IMM a AIR.

No.	\bar{l} [μm]	Min.[μm]	Max.[μm]	\bar{t} [μm]	t_d [min]	T_2 [°]	d [mm]	Pozn.
N30408	10,3	2,2	25,5	0,14	30	370-410	0,5	AIR
N200508	9,7	2,9	31,9	0,22	30	400-420	0,5	IMM
N40308	4,8	0,9	15,0	0,09	30	400-420	1,0	AIR
N30308	3,9	1,3	11,1	0,07	30	400-420	1,0	IMM

Dále je třeba poznamenat, že v případě vzorků AIR docházelo často k tomu, že na povrchu nebyl pozorován růst žádných nanostruktur. Pokud na površích vzorků AIR narostly nanostruktury, byly to nanotyčinky oxidu wolframu. Výskyt nanočástic na těchto površích nebyl pozorován. Domníváme se, že tento jev má přímou souvislost s migrací iontů K^+ na povrchu vzorků, což je předmětem dalšího výzkumu. V následujících experimentech bude pomocí SEM zkoumán povrch slídy bezprostředně po rozštípnutí a povrch, který zůstane po rozštípnutí po 10 minut na vzduchu. Tento experiment by měl přispět také k odhalení, zda jsou tenké vodivé nanostruktury pozorované na povrchu muskovitu, viz obr. 16, uspořádané ionty K^+ či nikoli.

5) Proč nanotyčinky na povrchu muskovitu rostou jen ve dvou směrech, zatímco na povrchu slíd B a X rostou ve třech směrech? Touto otázkou se budeme zabývat v rámci dalšího výzkumu, např. hledáním rozdílů ve složení muskovitu a slíd B a X metodami rentgenové fotoelektronové spektroskopie (XPS) a rentgenové fotoelektronové difrakce (XPD). Růst nanotyčinek ve dvou preferovaných směrech na povrchu muskovitu by mohl mít souvislost s uspořádáním iontů K^+ na povrchu rozštípnutého muskovitu. Na obr.1 můžeme vidět, že jednotlivé vrstvy iontů K^+ jsou uspořádány v krystalu dle schématu ABABA. Na obr. 19 můžeme vidět, že růstové směry nanotyčinek na dvou různých vrstvách nejsou stejné a mohly by také odpovídat schématu ABABA. Pro potvrzení této hypotézy by bylo třeba vytvořit více vzorků, kde by byl oxid wolframu deponován na povrchy s terasovitou strukturou. Další možnou příčinou je relaxace povrchu slídy, která je mnohem výraznější u povrchu slídy-muskovitu než např. u slídy-flogopitu [23,24].

Pro ověření výše zmíněných hypotéz máme malý statistický soubor vzorků, navíc růst nanotyčinek na substrátu je kromě růstových parametrů ovlivňován i různými vnějšími vlivy, které nedokážeme kvantitativně popsat a které způsobují značnou různorodost vzorků. Mezi tyto vlivy patří zejména výše diskutovaný stav muskovitu před rozštípnutím a před depozicí, stav podložky, ze které se WO_3 vypařuje apod. Experimenty sloužící k potvrzení výše uvedených hypotéz budou předmětem dalšího studia.

Kapitola 9

Závěr

V rámci předkládané bakalářské práce byl studován systém nanostruktur oxidu wolframu, rostoucích na povrchu slídy, pomocí skenovací elektronové mikroskopie. Na základě provedených měření byly učiněny závěry a vysloveny hypotézy:

- Nanotyčinky WO_3 jsou vodivé a v případech, kdy pomocí detektoru SE můžeme vidět “polštáře náboje“, vytvářejí vodivou síť, viz obr. 16 a 26 a).
- Nanotyčinky rostou ve směru ECP – dochází k epitaxnímu růstu nanotyčinek v krystalografických směrech slídy-muskovitu, viz obr.18.
- Délka a šířka nanotyčinek se zvětšuje s klesající vzdáleností d mezi substrátem a zdrojem WO_3 při přípravě vzorků.
- Délka a šířka nanotyčinek vzrůstá s rostoucí teplotou substrátu T_2 , ovšem pravděpodobně pouze do určité hodnoty, než se začnou ionty K^+ z povrchu substrátu odpařovat. Tuto hodnotu T_2 by bylo třeba experimentálně určit přípravou vzorků při vyšších teplotách substrátu.
- Bylo ověřeno pozorování pomocí AFM, které je uvedeno v [2], že doba depozice t_d má do určité hodnoty vliv na hustotu nanotyčinek, po této době se dále mění pouze jejich velikost.
- Vliv ponechání čerstvě rozštípnuté slídy na vzduchu před depozicí oxidu wolframu – vzorky AIR – na nárůst nanostruktur na povrchu, bude předmětem dalšího výzkumu.
- Růst nanotyčinek oxidu wolframu ve dvou ze tří krystalografických směrů slídy bude předmětem dalšího výzkumu. Byla učiněna hypotéza, že toto uspořádání úzce souvisí se strukturou slídy.

V rámci předkládané práce byly uvedeny možnosti dalšího výzkumu a navrženy další experimenty. Metodou XPS budou zkoumány nanostruktury oxidu wolframu rostoucí na povrchu slídy – muskovitu za účelem ověření přesného chemického složení daných nanostruktur (HTB , WO_3 , WO_2 , $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$), pomocí SEM bude studována struktura čerstvě rozštípnuté slídy a slídy ponechané na vzduchu po dobu 10 minut. Dalším stupněm výzkumu nanostruktur oxidu wolframu bude snaha, připravit dané nanostruktury metodou litografie.

Literatura

- [1] M. Gillet, R. Delamare, E. Gillet: *Structure and electrical conduction of WO₃ nanorods epitaxially grown on mica*, Eur. Phys. J. D 43 (2007) 295-298.
- [2] M. Gillet, R. Delamare, E. Gillet, P. Guiano: *Structure and electrical properties of tungsten oxide nanorods epitaxially oriented on mica substrate*, Surface Science 601 (2007) 2675-2679.
- [3] M. Gillet, R. Delamare, E. Gillet: *Growth of epitaxial tungsten oxide nanorods*, Journal of Crystal Growth 279 (2005) 93-99.
- [4] M. Gillet, R. Delamare, E. Gillet: *Growth, structure and electrical properties of tungsten oxide nanorods*, Eur. Phys. J. D 34 (2005) 291-294.
- [5] Ph. Guiano, M. Gillet, R. Delamare, E. Gillet: *Modification of electrical properties of tungsten oxide nanorods using conductive atomic force microscopy*, Surface Science 601 (2007) 2684-2687.
- [6] M. Gillet, R. Delamare, E. Gillet: *Growth, structure and electrical conduction of WO₃ nanorods*, Applied Surface Science 254 (2007) 270-273.
- [7] S. Miyake: *1 nm deep mechanical processing of muscovite mica by atomic force microscopy*, Appl. Phys. Lett. vol. 67 no. 20 (1995) 2925-2927.
- [8] Royal Society of Chemistry:
<http://www.rsc.org/ej/DT/2000/a909005c/a909005c-f5.gif>
- [9] Systematická mineralogie http://skripta.dictor.net/system_min/s_4952.php
- [10] P.A. Campbell, L.J. Sinnamon, C.E. Thompson, D.G. Walmsley: *Atomic force microscopy evidence for K⁺ domains on freshly cleaved mica*, Surface Science 410 (1998) L768-L772.
- [11] S. Papaefthimiou, G. Leftheriotis, P. Yianoulis: *Advanced electrochromic devices based on WO₃ thin films*, Electrochimica Acta 46 (2001) 2145-2150.
- [12] D. Lee, K. Nam, D. Lee: *Effect of substrate on NO₂-sensing properties of WO₃ thin films gas sensors*, Thin Solid Films 375 (2000) 142-146.

- [13] New Hampshire materials laboratory:
http://nhml.com/resources_NHML_Scanning-Electron-Microscopes.php
- [14] FEI Company: *Vše, co chcete vědět o elektronové mikroskopii*, Brno 2002.
- [15] Tescan s.r.o.: <http://www.tescan.com/cz/>, manuál k přístroji.
- [16] R. Egerton: *Physical Principles of Electron Microscopy*, Springer, USA, 2007.
- [17] http://www.phys.unsw.edu.au/~mgb/pg_mod3_lec1.html
- [18] Elektronová mikroskopie pro biology: <http://www.paru.cas.cz/lem/book>
- [19] W. Zhou, Z. L. Wang: *Scanning microscopy for nanotechnology*, Springer, USA, 2007.
- [20] Nanomanipulátory SmarAct <http://www.smaract.de/index.php?show=131>
- [21] D. B. Holt, M. D. Muir, P. R. Grant, I. M. Boswarva: *Quantitative Scanning Electron Microscopy*, Academic Press, London, New York, San Francisco, 1974.
- [22] R. Buzio, A. Toma, A. Chincarini, et al.: *Atomic force microscopy and X-ray photoelectron spectroscopy characterization of low-energy ion sputtered mica*, *Surface Science* 601 (2007) 2735-2739.
- [23] Y. Kuwahara: *Comparison of the surface structure of the tetrahedral sheets of muscovite and phlogopite by AFM*, *Phys. Chem. Minerals* 28 (2001) 1-8.
- [24] Y. Kuwahara: *Muscovite surface structure imaged by fluid contact mode AFM*, *Phys. Chem. Minerals* 26 (1999) 198-205.