

VĚDECKÉ SPISY VYSOKÉHO UČENÍ TECHNICKÉHO V BRNĚ

*Edice Habilitační a inaugurační spisy, sv. 721*

*ISSN 1213-418X*

**Jindřich Mach**

**NÁVRH A VÝVOJ  
UNIKÁTNÍCH ZAŘÍZENÍ PRO RŮST  
NANOSTRUKTURNÍCH MATERIÁLŮ  
V PODMÍNKÁCH VAKUA**

**VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ**

**Fakulta strojního inženýrství**

**Ústav fyzikálního inženýrství**

**Ing. Jindřich Mach, Ph.D.**

**NÁVRH A VÝVOJ UNIKÁTNÍCH ZAŘÍZENÍ  
PRO RŮST NANOSTRUKTURNÍCH MATERIÁLŮ  
V PODMÍNKÁCH VAKUA**

**DESIGN AND DEVELOPMENT OF UNIQUE EQUIPMENTS  
FOR THE GROWTH OF NANOSTRUCTURAL MATERIALS  
IN VACUUM CONDITIONS**

**ZKRÁCENÁ VERZE HABILITAČNÍ PRÁCE  
V OBORU APLIKOVANÁ FYZIKA**



**BRNO 2022**

## **KLÍČOVÁ SLOVA**

Atomární zdroj, iontově-atomární zdroj, iontový zdroj, depozice, ultratenké vrstvy, nanostruktury, epitaxe, CVD, MBE, vakuum, UHV.

## **KEYWORDS**

Atomic source, ion-atomic source, ion source, deposition, ultrathin layers, nanostructures, epitaxy, CVD, MBE, vacuum, UHV.

## **MÍSTO ULOŽENÍ**

Habilitační práce je uložena v Areálové knihovně FSI VUT v Brně.

© Jindřich Mach, 2022

ISBN 978-80-214-6053-9

ISSN 1213-418X

## Obsah

Představení autora .....	4
1. Úvod .....	5
2. Chemická depozice z plynné fáze (CVD) .....	6
2.1 Aplikace navrženého a realizovaného CVD reaktoru – příprava grafenu metodou CVD .....	8
3. Depozice z pevné fáze .....	10
4. Zdroje atomů a molekul o termální energii .....	11
4.1 Nízkoteplotní zdroje atomů (do 400 °C) .....	15
4.2 Teplotní zdroje atomů (do 1 000 °C) .....	17
4.2.1 Aplikace – depozice atomů Ga na grafen .....	19
4.3 Vysokoteplotní zdroje atomů žáruvzdorných materiálů (do 2 500 °C) .....	20
4.3.1 Speciální zdroje atomů .....	22
5. Iontově-atomární svazkové zdroje .....	25
Iontové zdroje .....	27
6. Závěr .....	30
7. Literatura: .....	32
8. Abstrakt .....	36

## Představení autora

Ing. Jindřich Mach, Ph.D. se narodil 1979 ve Vsetíně. Vysokoškolské vzdělání získal v oboru fyzikální inženýrství na fakultě strojínského inženýrství Vysokého učení technického v Brně v roce 2002 obhájením diplomové práce na téma „Návrh a konstrukce zdroje termálních svazků atomů dusíku“ pod vedením prof. RNDr. Tomáše Šikoly, CSc. Během tohoto studia v roce 2001 strávil 5 měsíců na studijním pobytu v laboratořích Louise Neela v Grenoblu (Francie), ve výzkumné skupině Dr. Laurent Ranna, kde studoval přípravu TiO<sub>2</sub> vrstev užitím pulsní laserové depozice (ERASMUS).

V roce 2002 zahájil pod vedením školitele prof. RNDr. Tomáše Šikoly, CSc. prezenční doktorské studium, které úspěšně ukončil v roce 2012 obhajobou dizertační práce s názvem Vývoj a aplikace UHV zařízení pro depozice tenkých vrstev (Atomární a iontové svazkové systémy). V rámci doktorského studia absolvoval měsíční stáž na universitě Johana Keplera v rakouském linci ve výzkumné skupině profesora Petera Bauera zabývající se iontovým rozptylem a RBS analýzou.

Pisatel je spoluautorem patentu „zařízení k nanášení ultratenkých vrstev“ (303867) a užitého vzoru „měřicí hlava pro měření emisivity studených katod“ a 11 funkčních vzorků, ve většině případů se jedná o funkční vzorky specializovaných zdrojů svazků atomů a iontů. Také je spoluautorem 20 článků v zahraničních impaktovaných časopisech.

Autor byl řešitelem projektů automatické základní vzorku do TEM zařízení, TAČR (TN01000008/27) a projekt FSI návrh a konstrukce iontově-atomárního zdroje svazků Ga/N pro depozici GaN vrstev“, (BD 1343008). Kromě toho byl členem řešitelského týmu projektů zabývajících se přípravou nano- a mikrostruktur pro plazmoniku a spintroniku a studium jejich vlastností, Specifický výzkum (FSI-S-20-6485), výzkum a vývoj objemových polovodičových materiálů s velkou šířkou zakázaného pásu, TAČR (TH03020005), in-situ Kelvinova sondová mikroskopie grafenového nanosenzoru při různých relativních vlhkostech, GAČR (17-21413S) a struktury pro základní výzkum nanofotoniky a nanoelektroniky, MŠMT (LC06040).

V pedagogické oblasti autor po celou dobu působení na Fakultě strojínského inženýrství vedl laboratorní případně teoretické cvičení základního kurzu fyziky, také přednášel rovněž úvod do konstrukce přístrojů pro obor fyzikální inženýrství a nanotechnologie, (2.). V současné době je školitelem specialistou 4 studentů doktorského studia. Během svého dosavadního pedagogického působení vedl 19 úspěšně obhájených diplomových a 30 bakalářských prací.

Jeho odborné zájmy zahrnují především vývoj zařízení pro depozici ultratenkých vrstev a nanostruktur v podmínkách vakua. Jedná se zejména o konstrukci a následnou implementaci těchto zařízení do přípravy pokročilých nanotechnologických procesů. Především se zabýval studiem růstu grafenových vrstev a GaN nanokrystalů a užití těchto materiálů v aplikacích.



## 1. Úvod

V současné době je nanostrukturním materiálům věnována značná pozornost, protože se projevuje stále více jejich význam v různých oborech lidské činnosti. Nezasupitelné uplatnění nalézají tyto materiály například v polovodičovém průmyslu, strojírenském průmyslu, medicíně, a také i v environmetálních oborech. Předpona „nano“ je odvozena z řeckého slova „nanos“, což znamená „trpaslík“. Spojením slova „nano“ s jednotkou „metr“ přináší termín „nanometr“, který označuje jednotku měření délky  $1 \times 10^{-9}$  m.

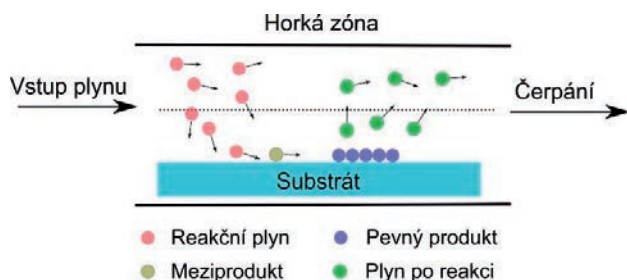
Nanomateriály získávají nové unikátní vlastnosti právě díky limitnímu omezení jejich rozměrů a to jak v jednom rozměru (2D materiály), tak ve dvou (1D materiály), případně ve třech rozměrech (0D). Například vlivem omezení rozměrů lze docílit změny hustoty elektronových stavů  $D(E)$  v materiálu. Mezi hlavního reprezentanta 2D materiálů lze uvést jednu monovrstvu atomů uhlíku, tzv. grafen [1], který rozpoutal intenzivní zájem o studium těchto typů materiálů. Za 1D materiály jsou též označovány nanodráty. Jejich průměry jsou zpravidla od 3 až do 100 nanometrů a jsou obvykle více než 1000 krát delší, než je jejich průměr. Tyto nanodráty jsou vyráběny z různých vodivých, polovodičových a izolujících materiálů nebo mohou být skládány z organických molekulárních jednotek, kdy hovoříme o molekulárních nanodrátích (například DNA). Vlivem omezených rozměrů se u nich projevují kvantově mechanické efekty. Dalším snižováním dimenze materiálu se dostaneme až k takzvaným nanotečkám (0D). Nanotečky jsou definovány jako malé částice o velikosti v rozsahu 1 až 100 nm chovající se jako jedna částice s ohledem na elektronovou strukturu. Zde se hustota elektronových stavů stává množinou delta funkcí a tyto struktury se chovají v podstatě jako umělé atomy. Uvedené kvantové tečky nalézají potenciální aplikace při výrobě jedno-elektronových tranzistorů [2], solárních článků, LED diod, laserů a využívají se při výzkumu biologie buněk [3].

Růst tenkých a ultratenkých vrstev a nanostruktur lze realizovat pomocí metod založených na chemických nebo fyzikálních principech. Mezi chemické depoziční metody se řadí metoda depozice z plynné fáze (CVD – *Chemical Vapour Deposition*), kdy k růstu ultratenkých, tenkých vrstev a nanostruktur dochází při chemické reakci na povrchu substrátu. Jako fyzikální lze označit metody depozice růstu ultratenkých vrstev a nanostruktur využívající elektrické, termodynamické nebo i jiné mechanismy. Často jsou využívány k formování svazků atomy či molekuly z nasycených par deponovaných materiálů, proto se fyzikální metody nazývají depozicí z plynné fáze (PVD – *Physical Vapour Deposition*).

Tato práce se zabývá konstrukcí a aplikací zařízení užívaných při tvorbě nanostrukturních materiálů v podmínkách vakua. Materiály připravené pomocí těchto nově vyvinutých zkonstruovaných moderních zařízení jsou perspektivními kandidáty pro výrobu a vylepšení například citlivých senzorů [4], elektronických obvodů [5], solárních článků [6] a baterií určených pro skladování energie [7, 8]. Všechna v této práci uváděná vyvinutá a zkonstruovaná zařízení pro depozici nanostrukturních materiálů jsou aktivně užívána studenty během výuky a při realizaci jejich závěrečných prací. Uvedená unikátní zařízení jsou rovněž intenzivně využívána k vědeckým účelům, což je dokumentováno příloženými vědeckými články, které obsahují výsledky VaV, získané jejich pomocí.

## 2. Chemická depozice z plynné fáze (CVD)

CVD depozice je v současné době hojně využívaná zejména v polovodičovém průmyslu, například pro růst složitých multivrstevnatých struktur sloužících k přípravě polovodičových mikroelektronických součástek jakými jsou například diody, transistory, senzory, mikroprocesory, solární články a další [9]. Při této metodě růstu se užívají nízké tlaky organických nebo anorganických reakčních plynů (prekurzorů), které jsou zředěné inertním plynem. Reakce se uskutečňuje na horkém povrchu substrátu, kde dochází k růstu tenké vrstvy nebo nanostruktur. Schéma základního principu metody CVD je zobrazeno na obrázku 1. Tímto způsobem lze deponovat amorfni, polykrystalické, monokrystalické a epitaxní vrstvy dosahující vysoké čistoty.



Obrázek 1: Schéma základního principu CVD procesu.

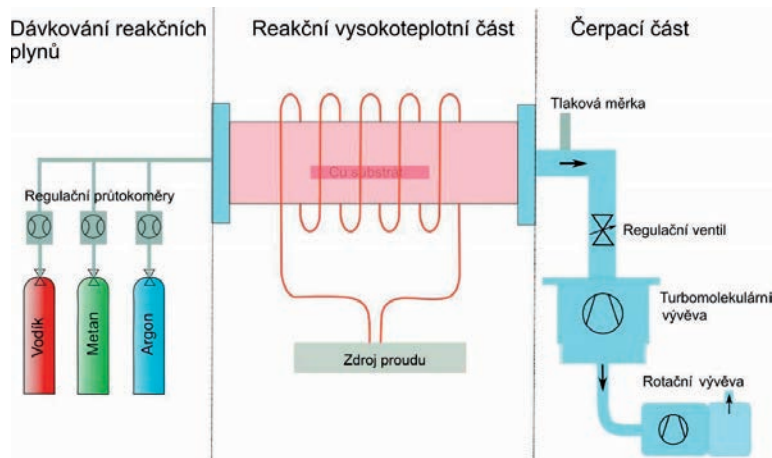
Výhodou CVD metody je zejména její jednoduchost, nízké nároky na vybavení a také možnost růstu širokého spektra materiálů. V současné době existuje mnoho CVD hybridních depozičních metod, které lze rozdělit dle základních principů depozice, jako je například pyrolýza, redukce, oxidace, nitridace a karbonizace. Pyrolýza patří mezi nejjednodušší procesy z rodiny CVD metod, kdy je prekurzor rozkládán na horkém povrchu, přičemž stabilní složky na povrchu vyvíjejí depozici tenké vrstvy. Obvykle se používá teplota reakce v rozsahu 300 °C až 1 200 °C, kdy lze ohřívat přímo substrát nebo celou reakční komoru. Výsledná kvalita tenkých a ultratenkých vrstev závisí na tlaku plynu a teplotě substrátu. Je-li nastavena nízká teplota substrátu, je růst vrstvy limitován kinetikou povrchové reakce. Při střední teplotě je její růst omezen dodávaným množstvím reagujících plynů na substrát. Při vysoké teplotě substrátu se rychlost růstu vrstvy snižuje v důsledku desorpce prekurzorů z povrchu.

Jako příklad zařízení užívající pyrolýzu pro růst grafenu z metanu ( $\text{CH}_4$ ) na měděném substrátu při teplotě cca 1000 °C lze uvést námi navržený a realizovaný CVD reaktor. Ten je primárně určen pro růst grafenu a nalézá se na Ústavu fyzikálního inženýrství, FSI VUT v Brně. Grafenové vrstvy jsou dále využívány studenty při výuce a realizacích jejich bakalářských a diplomových prací [10–19].

Námi navržený systém se skládá z reakční vysokoteplotní části, části dávající reakční plyny a čerpací části, viz obrázek 2. Vysokoteplotní reakční část pece je tvořena křemennou trubicí o průměru  $\phi = 50$  mm a délce  $l = 1$  m. Vysoká teplota uvnitř reakční části je získávána radičním ohřevem od žhaveného odporového drátu rozmístěném kolem trubice. Materiál odporového drátu je tvořen slitinou železa s obsahem chromu, hliníku a kobaltu, který je registrován pod obchodní značkou „Kanthal“. Měření teploty lze provádět přímo uvnitř CVD pece užitím termočlánku typu R, nebo nepřímo termočlánkem nacházejícím se na vnější straně křemenné trubice. Z důvodů omezení kontaminace kovy připravovaných vrstev je preferována druhá varianta měření teploty. Uložení a napojení trubice je realizováno pomocí dvou nerezových přírub stahujících vitonové těsnění vytvářející rozebratelný



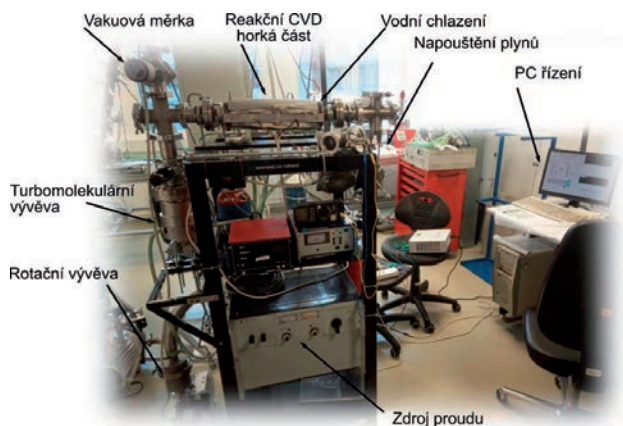
těsnící třecí spoj. Tento spoj je přes příruby aktivně chlazen průtokem vody. Tímto uspořádáním lze dlouhodobě získat v reakční komoře teplotu až 1 100 °C.



**Obrázek 2:** Schéma CVD aparatury pro růst grafenu vyvinuté na Ústavu fyzikálního inženýrství, FSI VUT v Brně.

Rozvod plynů do reakční části je vyhotoven z nerezového chemicky leštěného potrubí, které je napojeno na tlakové lahve. Materiál prekursoru lze také získávat ohřevem pevnolátkových či kapalných materiálů umístěných do zásobníků. Takto byl například zplyňován prášek borazinu  $B_3H_6N_3$  při růstu 2D nitridboritých (BN) vrstev. Přesné dávkování plynů do reakční komory je zajištěno digitálně ovládanými průtokoměry od firmy MKS dávkujícími plyn v rozsahu toků 0-10 sccm a 0-1000 sccm. Tyto nastavitelné průtokoměry jsou řízeny počítačovým programem, který umožňuje přesné nastavení a monitorování pracovních podmínek, jakými jsou průtok plynu, tlak v komoře a čerpací rychlost vývěv.

Čerpání CVD reaktoru je zajištěno turbomolekulární vývěvou, která je předčerpávána olejovou rotační vývěvou, čímž je dosahováno základního tlaku v komoře  $1 \times 10^{-1}$  Pa. Tlak v komoře lze ovlivnit digitálně ovládaným škrticím ventilem, který je umístěn mezi komorou a čerpací vývěvou.



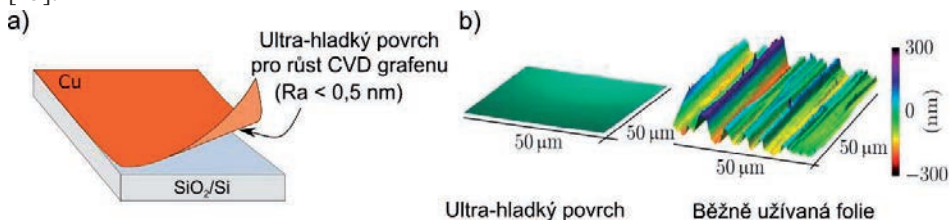
**Obrázek 3:** Fotografie CVD reaktoru určeného pro růst grafenových vrstev vyvinutého na Ústavu fyzikálního inženýrství, FSI VUT v Brně.



## 2.1 Aplikace navrženého a realizovaného CVD reaktoru – příprava grafenu metodou CVD

Námi navržený a realizovaný CVD reaktor (viz obrázek 3) je používán primárně pro růst grafenu, což představuje jednu monovrstvu atomů uhlíku s hexagonální mřížkou. Tato vrstva vykazuje unikátní elektrické a mechanické vlastnosti [20]. Růst grafenu v CVD reaktorech se převážně realizuje na substrátech z přechodových kovů, jako například mědi, niklu, železe a kobaltu [21–23], které současně slouží jako katalyzátor reakce. Měděný substrát se dosud jeví jako nejvhodnější materiál pro syntézu jednovrstevnatého grafenu, zejména z důvodu nízké rozpustnosti uhlíku v mědi. Vyšší míra rozpustnosti uhlíku v kovech podporuje během fáze chladnutí kovu zvýšenou precipitaci uhlíku na povrch substrátu vedoucí k nežádoucí tvorbě vícevrstevnatého grafenu. U měděného substrátu probíhá samoregulační růstový proces, kdy po celkovém pokrytí substrátu grafenem dojde k zastavení katalytického rozkladu prekursoru a tím i zastavení růstu dalších vrstev grafenu. Například niklové substráty mají vyšší míru rozpustnosti uhlíku, čehož lze v některých případech užít k výrobě a následnému studiu základních vlastností vícevrstevnatého grafenu [24].

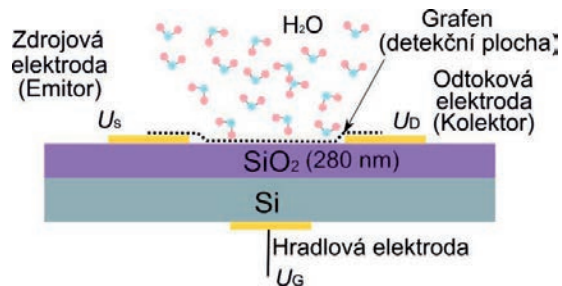
Obecně se pro depozici grafenu užívá měděná folie připravovaná válcováním, která se následně žihá v CVD reaktoru za vysoké teploty (1 000 °C) ve vodíkové atmosféře. Hrubý povrch vzniklý vlivem mechanické výroby lze upravit chemickým leptáním a následným žiháním. Nicméně po takové úpravě povrch měděného substrátu zůstává stále značně hrubý. Z těchto důvodů jsme navrhli unikátní postup přípravy Cu folie s ultra-hladkým povrchem. Při této metodě je na hladký povrch křemíkové desky s nativní vrstvou SiO<sub>2</sub> narostena 600 nm tlustá vrstva Cu<sup>1</sup>. Následně je tato vrstva zesílena elektrolytickou depozicí mědi. Po dosažení samonosné tloušťky je Cu vrstva sloupnuta z Si substrátu, viz obrázek 4a). „Sloupnutá“ Cu vrstva na rozhraní kopíruje hladký povrch Si/SiO<sub>2</sub>. Folie v místě rozhraní Si/Cu dosahuje drsnosti Ra < 0,5 nm. Na obrázku 4b) je zobrazeno porovnání měření topografie povrchu pomocí AFM na superultra-hladké měděné folii a běžně užívané folii vyráběné válcováním. Obě folie byly žihány při teplotě 1 000 °C ve vodíkovém prostředí a následně vystaveny působení metanu (CH<sub>4</sub>), který se vlivem pyrolýzy rozkládal na vodík a uhlík. Během této reakce uhlíkové atomy na měděném substrátu formují grafenovou vrstvu. Pro většinu experimentů a aplikací je nutné tuto vrstvu přenést na jiný substrát, jako je například křemík. Přenos lze realizovat mnoha způsoby, mezi nejznámější patří tzv. mokrá metoda. Při ní se chemicky odleptá měděná folie a grafen se „nabere“ na požadovaný povrch. Podrobný popis výroby ultra-hladké folie s grafenem včetně jeho přenosu a měření jeho elektrických transportních vlastností nalezneme námi publikovaném v článku [25].



**Obrázek 4:** a) Schéma přípravy ultra-hladké měděné vrstvy sloupnutím měděné vrstvy z povrchu SiO<sub>2</sub> na Si. b) Porovnání topografie povrchů měřených metodou AFM pro ultra-hladkou a standardní měděnou folii pokrytou CVD grafenovou vrstvou.

<sup>1</sup> Cu vrstva byla připravena naprašováním pomocí metody depozice za asistence iontových svazků (IBAD) na ÚFI.

Grafen nachází široké uplatnění v polovodičovém průmyslu a jeví se velmi perspektivní například k výrobě jednoelektronového tranzistoru [24], solárních článků [6] a různých senzorů [26]. Jako příklad aplikace grafenové vrstvy uvádím námi vyhotovený senzor vlhkosti (část **Chyba! Nenalezen zdroj odkazů.**). Tento senzor je uspořádán obdobně jako FET tranzistor, kdy mezi dvěma elektrodami (source - emitor, drain - kolektor) je umístěna grafenová vrstva jako vodivý kanálek. Toto uspořádání je vytvořeno na křemíkovém substrátu s izolující vrstvou SiO<sub>2</sub> (tloušťky 280 nm). Křemíkový substrát slouží k přivedení hradlového napětí a grafenová vrstva tvoří aktivní detekční plochu. Uspořádání senzoru je schematicky znázorněno na obrázku 5. Využitím takto připraveného senzoru byly studovány základní fyzikální mechanismy vlivu okolní vlhkosti na transportní vlastnosti grafenu. Diskuse námi odhaleného chování senzorů vlhkosti na bázi grafenu v závislosti na proměnném tlaku nasycených vodních par (v odpovídajícím rozsahu od atmosférického až po tlak  $1 \times 10^{-7}$  Pa) je uvedena v článku [27].



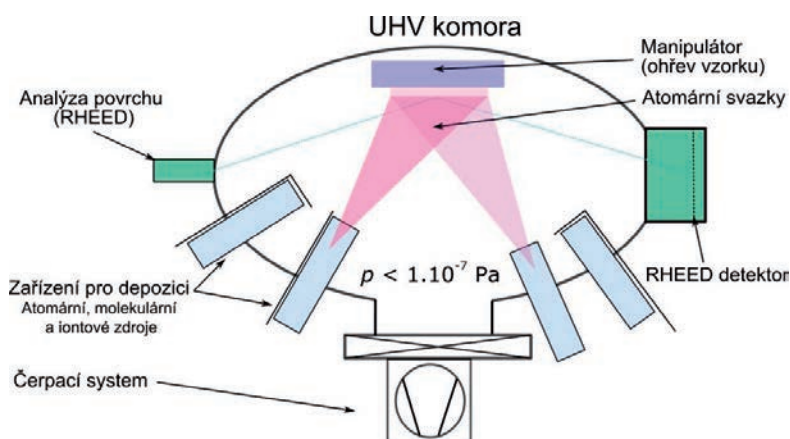
**Obrázek 5:** Schéma senzoru vlhkosti s grafenovou vrstvou (FET uspořádání).

Jinou alternativní aplikaci grafenové vrstvy představuje námi vyhotovený Schottkyho solární článek s grafenovou vrstvou, kdy na rozhraní grafenu s křemíkem dochází k vzniku ochuzené zóny. Účinnost zmíněných námi vyrobených solárních článků dosahovala 4,43 % [15, 16, 18].

### 3. Depozice z pevné fáze

Ultratenké vrstvy a nanostruktury lze také připravovat pomocí metod založených na fyzikálních principech označovaných jako depozice z pevné fáze (PVD - *Physical Vapour Deposition*). Mezi tyto procesy patří napařování a napařování.

Tlak par z pevné (sublimace) nebo kapalné (vypařování) látky je funkcí teploty. V okamžiku, kdy se v komoře nachází látka v pevné nebo kapalné fázi v termodynamické rovnováze současně se svou plynnou fází, hovoříme o tlaku nasycených par. Stav rovnováhy je ustálen v okamžiku, kdy množství atomů přecházejících z pevné (kapalné) látky do plynného stavu se rovná stejnému množství kondenzujících atomů. To znamená, že rychlost vypařování a rychlost kondenzace látky je stejná. Takový stav může být realizován v Knudsenových napařovacích zdrojích. Napařování je prováděno ve vysokém (HV  $p < 1 \times 10^{-5}$  Pa) a ultravysokém vakuu (UHV  $p < 1 \times 10^{-7}$  Pa), čímž je do značné míry omezena negativní kontaminace připravovaných struktur vlivem dopadu částic zbytkových plynů. K tomuto účelu jsou navrhovány ultravakuové komory, které jsou vybaveny zdroji atomů, iontů, přístroji pro analýzu povrchů (například *Reflection High Energy Electron Diffraction*- RHEED) a systémy zajišťujícími jejich čerpání. Schéma typické UHV aparatury je zobrazeno na obrázku 6.



Obrázek 6: Schéma UHV aparatury pro přípravu ultratenkých vrstev a nanostrukturálních materiálů.

Při návrhu zařízení určených do UHV prostředí je nutno dodržovat základní pravidla volby materiálů a konstrukčních řešení vycházející ze striktních požadavků na UHV prostředí. Proto se při volbě materiálů preferují ty, které mají nízký tlak nasycených par. Také povrchy součástí nesmí být výrazně pórovité a drsné, protože velký vnitřní povrch takové součásti by byl zdrojem nežádoucího plynění, které vede ke zhoršování vakua nad takovou součástí. Při návrhu konstrukcí se musíme rovněž vyvarovat vzniku obtížně čerpatelných prostorů, jakým je například slepý závitový otvor se závitem a podobně. Samozřejmostí je dodržování čistoty při montáži a manipulaci se zařízením.

#### 4. Zdroje atomů a molekul o termální energii

Pro přípravu ultratenkých vrstev a nanostruktur se často užívají v prostředí ultravysokého vakua (UHV – *Ultra-High Vacuum*) Knudsenovy cely, čili efuzní zdroje. Tyto zdroje atomů (molekul) využívají k formování atomárních či molekulárních svazků molekulárního toku. Základním charakteristickým prvkem zmíněných zařízení je zásobník obsahující materiál určený k depozici, který je pomocí zvýšené teploty převeden do plynného stavu (vypařování, sublimace). Z prováděných Hertzových-Knudsenových experimentů pro vakuové prostředí plyne pro tok odpařovaných částic na jednotku plochy za čas ( $\text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$ ) vztah

$$\Phi_e = 3,513 \cdot 10^{22} \frac{p_e}{\sqrt{MT}}, \quad (1)$$

kde  $p_e$  je rovnovážný parciální tlak neboli tlak nasycených par (v torech),  $M$  molární hmotnost atomů (molekul) a  $T$  absolutní teplota. Více praktická je rovnice pro rychlost vypařování hmoty  $\Gamma_e$  (v jednotkách  $\text{g} \cdot \text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$ ):

$$\Gamma_e = 5,834 \cdot 10^{-2} \sqrt{M/T} p_e, \quad (2)$$

převzato z [28].

Tlak nasycených par  $p$  jednotlivých prvků lze získat z Clausiovy-Clapeyronovy rovnice

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H(T)}{T \Delta V}, \quad (3)$$

kde změna entalpie  $\Delta H(T)$  (objemu  $\Delta V$ ) odpovídá rozdílům hodnot pro plynnou a kondenzovanou fázi. Objem plynné fáze (g) je mnohem větší než objem kapalné (l), respektive pevné (s) fáze. Proto objem kapaliny (pevné látky) může být oproti objemu plynné fáze zanedbán a v rovnici (3) lze pro objemový rozdíl psát  $\Delta V = V_g - V_l \approx V_g$ . Za předpokladu platnosti podmínek pro ideální plyn (nízká hustota reálného plynu apod.) lze ze stavové rovnice ideálního plynu změnu objemu vyjádřit jako:

$$\Delta V \approx V_G = R_0 T / p, \quad (4)$$

kde  $R_0$  je univerzální plynová konstanta ( $R_0 = 8,3143 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ ). Dosazením (4) do (3) získáme diferenciální rovnici

$$\frac{dp}{p} = \frac{\Delta H}{R_0} \frac{dT}{T^2}, \quad (5)$$

kde  $p$  je tlak nasycených par,  $T$  je teplota vypařování a  $\Delta H$  je změna entalpie, tj. zde skupenské teplo, které dále předpokládáme teplotně nezávislé. Řešením rovnice (5) dostaneme

$$\ln p = \ln D - \frac{\Delta H}{R_0 T}, \text{ nebo } p = D \cdot e^{-\frac{\Delta H}{R_0 T}} = D \cdot e^{-\frac{B}{T}}. \quad (6)$$

Jestliže označíme  $A = \ln(const) = \ln(D)$  a  $B = \frac{\Delta H}{R_0}$ , pak přirozený logaritmus tlaku nasycených par je

$$\ln p = A - \frac{B}{T} \Rightarrow p = e^{(A - \frac{B}{T})}, \quad (7)$$

kde  $A$  a  $B$  jsou konstanty charakterizující vypařovaný materiál. Uvedené závěry lze užít pro látky v definovaném teplotní rozsahu, ve kterém je změna entalpie (tj. skupenské teplo) konstantní. Nicméně v mnoha případech je skupenské teplo závislé na teplotě. Nejjednodušší případ nastává tehdy, je-li skupenské teplo lineární funkcí teploty, tj.  $\Delta H = \Delta H_0 + cT$ , kde  $\Delta H_0$  je skupenské teplo při  $T = 0 \text{ }^\circ\text{C}$  a  $c$  je konstantní charakteristikou odpařovaného materiálu. Poté se rovnice (5) doplní o substituci této lineární teplotní funkce

$$\frac{dp}{p} = \frac{\Delta H + cT}{R_0 T^2} dT, \quad (8)$$

převzato z [29]. Závislosti nasycených par na teplotě pro vybrané materiály jsou zobrazeny na obrázku 7. Podrobnější diskuse problematiky nasycených par lze najít v článkách [30, 31].

U atomárních (molekulárních) zdrojů je zpravidla zásobník vypařovaného materiálu opatřen malým otvorem, což může být tzv. „ideální“ otvor<sup>2</sup>, kanálek nebo vícekanálové pole. Tvar a množství otvorů je dán požadavky experimentu na vlastnosti atomárních (molekulárních) svazků, jakými jsou intenzita, rozměry, divergence, ... Nicméně pro zaručení molekulárního proudění otvorem (nazývaného efuzní tok), musí být rozměry otvoru podřízeny Knudsenově podmínce

$$\lambda_A \gg d, \quad (9)$$

kde  $d$  je střední průměr průchozího otvoru a  $\lambda_A$  je střední volná dráha procházejících atomů (molekul) plynů. Jinými slovy během proudění v systému lze zanedbat srážky vystupujících atomů (molekul) v blízkosti výstupního otvoru. Tepelná rovnováha a absence kolizí znamená, že efuzní svazek atomů (molekul) obsahuje dobře definované rovnovážné rozdělení vnitřních stavů. Množství atomů (molekul)  $dN$  opouštějících zdroj přes ideální otvor o ploše  $A_S$  do prostorového úhlu  $d\omega$  pod úhlem  $\Theta$ , viz obrázek 8a), lze popsat kosinovou distribuční funkcí

$$dN = n \bar{v} A_S \cos \Theta \frac{d\omega}{4\pi}, \quad (10)$$

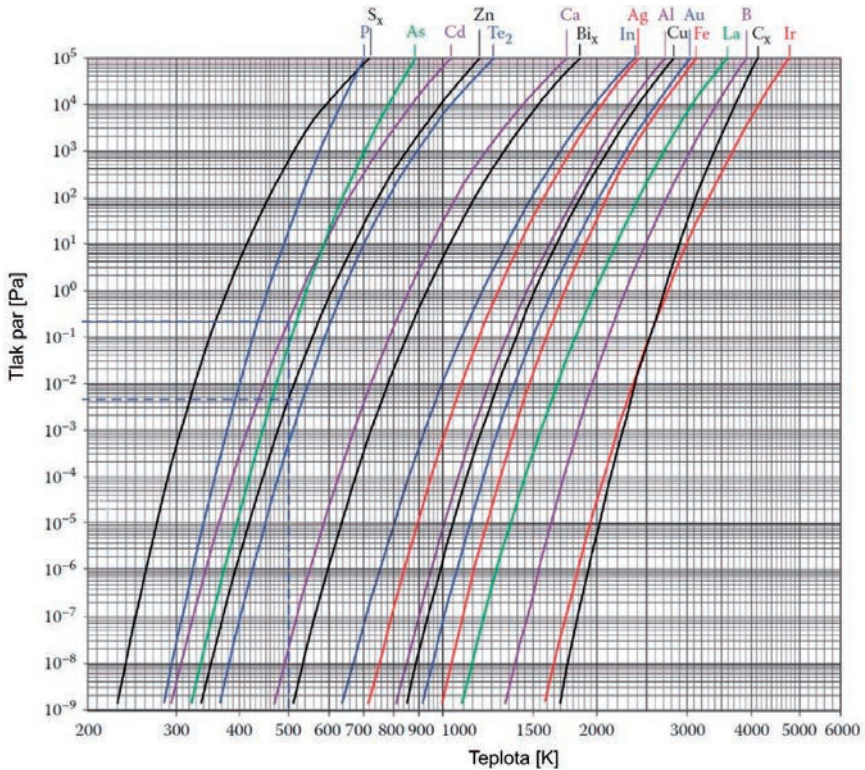
kde  $\bar{v}$  je střední rychlost částic a  $n$  jejich koncentrace. Tu lze získat ze stavové rovnice ideálního plynu z tlaku  $p$  a teploty  $T$  ve zdroji

$$n = \frac{p}{k T}, \quad (11)$$

kde  $k$  je Boltzmannova konstanta. Integrováním rovnice (10) přes prostorový úhel  $2\pi$  (vypařování pouze do poloviny prostoru) dostáváme celkový počet atomů opouštějících zdroj

$$N = \frac{n \bar{v} A_S}{4}. \quad (12)$$

<sup>2</sup> „Ideální“ otvor (clona) se rozumí otvor s velmi malou tloušťkou stěny ve srovnání s lineárními rozměry otvoru (např. průměrem).



**Obrázek 7:** Závislosti tlaku nasycených par na teplotě pro vybrané materiály [29].

Velikost výstupního otvoru je svázána s tlakem podmínkou efuzního toku (9). Se zvyšujícím se tlakem dochází k poklesu střední volné dráhy  $\lambda_A$ , a proto se musí omezit velikost výstupního otvoru. Z těchto důvodů se pro reálné konstrukce uvádí ne tak striktní tvarová podmínka [32]

$$d \leq \lambda_A . \quad (13)$$

Při konstrukci reálných atomárních zdrojů je nutno uvažovat také nenulovou délku  $l$  výstupního otvoru. Tvar a rozměry těchto otvorů ovlivňují úhlovou distribuci vystupujícího atomárního svazku, čímž lze ovlivnit jeho šířku. Proto se výstupní otvor z atomárního zdroje také nazývá kolimátor a pro jeho délku musí platit podmínka

$$\lambda_A \geq l . \quad (14)$$

Při narůstající délce výstupního otvoru dochází k nárůstu srážek mezi atomy, čímž dojde ke snížení množství atomů vystupujících z atomárního zdroje. K tomuto účelu se do rovnice (10) dodává redukční koeficient  $\zeta$

$$dN = n \bar{v} A_S \zeta \cos \Theta \frac{d\omega}{4\pi}, \quad (15)$$

který závisí na geometrii otvoru. Například pro kruhový otvor je dán vztahem [32]

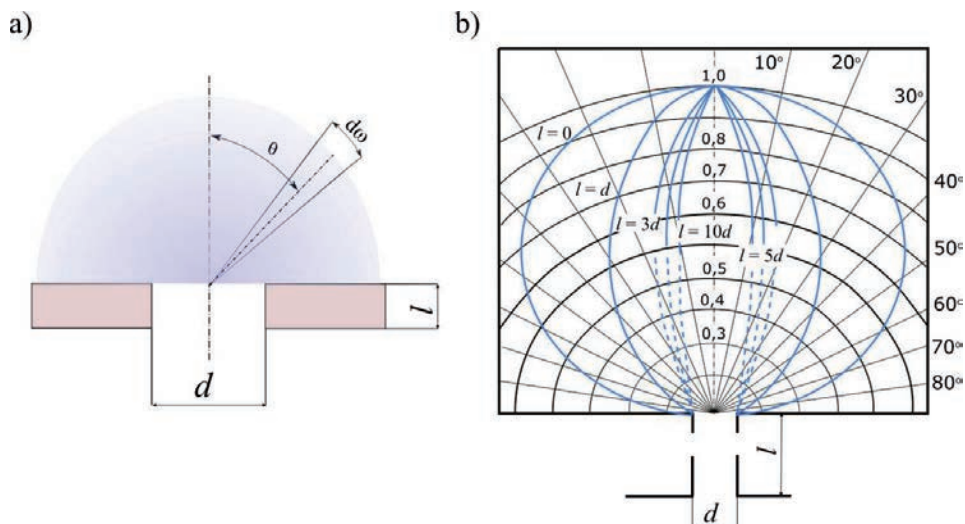


$$\zeta = \frac{4}{3} \frac{d}{l}. \quad (16)$$

Při charakterizaci svazku atomů se stanovuje úhel poloviční intenzity svazku  $\Theta_{0,5}$ , ve kterém dochází k snížení maximální intenzity na polovinu. Tento úhel se dá pro kruhový otvor přibližně určit ze vztahu

$$\Theta_{0,5} = 0,84 \frac{d}{l}. \quad (17)$$

Změnou poměru  $d/l$  lze dosáhnout různé šířky atomárního svazku a zamezit tak nežádoucímu napařování stěn vakuových zařízení.



**Obrázek 8:** a) Geometrické vypařování přes výstupní otvor atomárního zdroje, b) úhlová kosinová distribuční funkce intenzity atomárního svazku pro různé poměry délek  $l$  a průměru  $d$  kruhového výstupního otvoru [32].

Množství atomů (molekul)  $dN$  poupuštějící prostor pod daným úhlem  $\Theta$  atomárního zdroje je úhlově závislá veličina, která je popsána kosinovou distribuční funkcí. V případě ideálního výstupního otvoru atomy (molekuly) mají širokou úhlovou distribuci, kterou ale lze omezit vhodnou volbou průměru  $d$  a délky  $l$  výstupního otvoru, který nazýváme kolimační tubicí. Na obrázku 8b) je úhlová distribuční funkce pro různé poměry  $d/l$ , pomocí které lze získat základní představu o rozložení intenzity toku atomů (molekul) ve svazku. Vhodně zvolený tvar kolimační trubice nám umožní omezit atomární svazek tak, aby nedocházelo k nadměrnému napařování zařízení uvnitř experimentální komory. Omezit nežádoucí napařování materiálu (tedy zvýšit jeho směrovost) je důležité v případě provádění *in-situ* experimentů v komoře rastrovacího elektronového mikroskopu, kde by deponovaný materiál mohl ulpět na jeho objektivu, což by mohlo vést k výraznému zhoršení jeho zobrazovacích parametrů. Průměr otvoru kolimátoru je obvykle v rozmezí hodnot od 0,01 mm až po 10 mm. Mechanickým obráběním lze vyrábět obvykle otvory s průměrem větším než 0,1 mm. Menší otvory lze připravit pomocí elektrojiskrové eroze, leptáním nebo užitím laseru. Omezením rozměrů výstupního otvoru ale rovněž dochází ke snížení množství atomů (molekul) vystupujících z prostorů zdroje. Tuto skutečnost lze do značné míry eliminovat vytvořením větší skupiny malých otvorů, které tak vytvářejí multikolimátor. Takový multikolimátor byl námi využit při realizaci vysokofrekvenčního (VF) disociačního zdroje atomů dusíku, kdy molekuly dusíku  $N_2$  jsou ve (VF) plazmatu disociovány na



atomární dusík (viz část 4.3.1). Plazmatická výbojová komora vyrobená z keramického materiálu pyrolitického nitridu boru (PBN) je opatřena 21 otvory o průměru 0,1 mm. Tato konstrukce zajišťuje dostatečné usměrnění atomárního svazku a potřebný spád tlaku. Fotografie zařízení je zobrazena na obrázku 9. Ve speciálních případech lze užít komerčně vyráběných skleněných dutých vláken, kdy výstupní otvory dosahují průměru jednotek mikrometrů [33].



**Obrázek 9:** Multikolimátor z PBN vyrobený na ÚFI tvoří zaslepená trubička o průměru 10 mm, jejíž čelo je opatřeno 21 otvory o průměrech 0,1 mm.

K nesporným výhodám užití atomárních (molekulárních) svazků patří zejména jejich univerzálnost, nízká spotřeba deponovaného materiálu, přesné určení distribuce rychlostí svazku (pro daný tlak a teplotu) a nízké nároky na čerpací rychlosti vývěv.

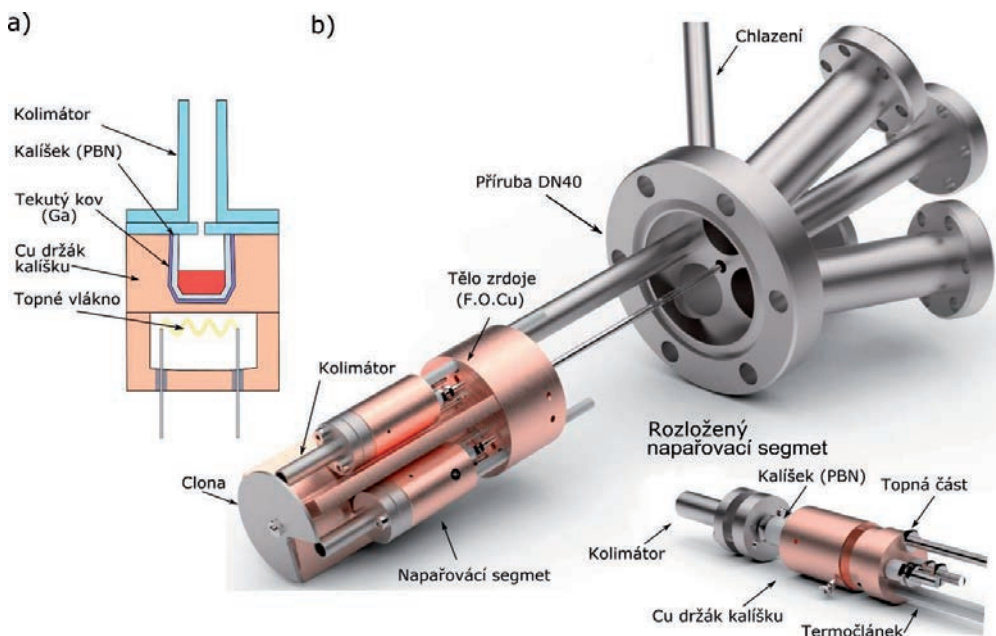
Jinou možností, jak získat atomární svazky, spočívá ve využití dynamiky expanze plynu do vakuového prostředí přes speciálně tvarované výstupní trysky, čímž lze získat svazky atomů (molekul) o vysoké intenzitě a úzkém rozptylu rychlostí. Tyto svazky jsou nazývány dynamické svazky plynů neboli „Nozzlový svazky“.

#### 4.1 Nízkoteplotní zdroje atomů (do 400 °C)

Při konstrukci atomárních (molekulárních) zdrojů určených pro napařování materiálů s nízkou teplotou nasycených par je nutno dodržet některé zásady vyplývající z jejich fyzikálních vlastností. V odůvodněných případech je nutno zásobník s materiálem chladit pomocí tekutého dusíku nebo helia. Konstrukce pak vyžaduje zahrnutí tepelných štítů a omezení nadbytečného ohřevu chladicího média. Chladicí médium je obvykle přiváděno k zásobníku případně k výstupnímu otvoru zdroje nejčastěji tenkostěnnou nerezovou trubičkou.

Materiály deponované v rozsahu nízkých teplot (od cca 30 °C po cca 400 °C) vyžadují přesné nastavení napařovací teploty zásobníku materiálů ( $\Delta T = \pm 1$  °C). Ohřev materiálu (např. organické sloučeniny, molekuly DNA) v zásobníku efuzní cely je umožněn kontaktem s tekutým zahřátým médiem (například olej). To umožňuje provádět ohřev a přesné měření teploty vně vakuové aparatury. Jinou možností je užití odporového topného elementu v blízkosti zásobníku a změnu teploty provádět změnou velikosti elektrického proudu procházejícího elementem. Jako ukázka takového zdroje slouží námi navržený a na ÚFI FSI realizovaný zdroj atomů, který je určen pro napařování organických polovodičů (v našem případě organický polovodič PTCDI-C8) [34]. Tento nízkoteplotní zdroj atomů je složen ze tří nezávislých segmentů umožňujících depozici tří druhů materiálů. Deponovaný materiál

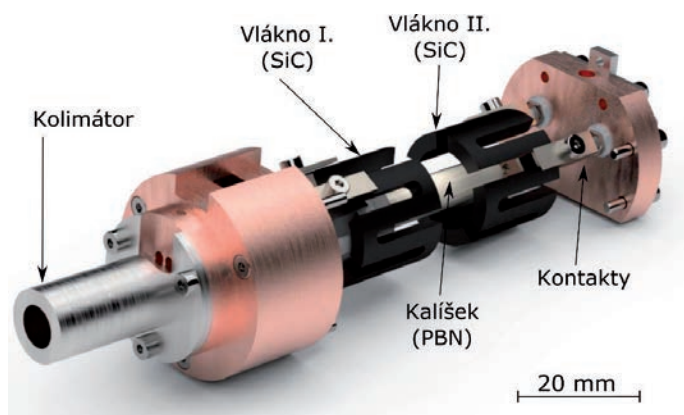
je uložen v kalíšku z pyrolyticky nitrid boru (PBN), který je ke konstrukci zásobníku deponovaného materiálu často užíván zejména kvůli jeho chemické inertnosti a vysoké teplotní odolnosti tání (cca 1 200 °C). V prostředí vakua (které ze své podstaty vykazuje nízkou teplotní vodivost) je přenos tepla převážně realizován pomocí záření. Pro nízké teploty (do 400 °C) je ale i tento způsob přenosu tepla zanedbatelně malý. V uvedeném návrhu je pomocí žhaveného wolframového vlákna ohříván měděný držák PBN kalíšku, přes který je PBN kalíšek ohříván. Měděný materiál tohoto segmentu zajišťuje rovnoměrnou distribuci tepla po celé oblasti obklopující PBN kalíšek. Pro rychlejší a rovnoměrnější přenos tepla je prostor mezi měděným segmentem a PBN kalíškem vyplněn tekutým kovem (galium), viz schéma na obrázku 10a). Teplotní oddělení jednotlivých segmentů je zajištěno aktivním vodním chlazením měděného těla zdroje. 3D model a detail napařovacího segmentu popisovaného atomárního zdroje je ukázán na obrázku 10b). Výše popsaný nízkoteplotní zdroj atomů, zkonstruovaný a využívaný na ÚFI FSI, je veden jako funkční vzorek VaV ID 112182.



**Obrázek 10:** a) Schematické uspořádání napařovacího segmentu a b) 3D model atomárního zdroje usazeného na přírubě DN40, vyvinutého a používaného na ÚFI FSI pro napařování organických polovodičů (funkční vzorek VaV ID 112182).

Jiným příkladem zdroje atomárních svazků pracujícího za nízkých teplot je námi navržený a realizovaný zdroj atomů zinku. Zinek je kov s nízkou teplotou nasycených par: při teplotě 170 °C dosahuje tlak nasycených par hodnoty  $1 \times 10^{-4}$  Pa. Z těchto důvodů nesmí být tento materiál použit při konstrukci vakuových součástí, jelikož by docházelo ke kontaminaci (jak vzorků, tak i samotného zařízení) parami tohoto materiálu. Pro experimenty s tímto kovem bylo nutné vybudovat samostatné vakuové zařízení s vlastním odděleným zakládáním a čerpáním. Pro práci se vzorky obsahující zinek je nutno užívat zvláště označené nosiče vzorku i nástroje. Při návrhu zdroje svazků atomů zinku byla brána v úvahu také skutečnost, že zinek silně kondenzuje na studených částech zdroje. Z těchto důvodů byl navržen zdroj s dvěma topnými vlákny (topná tělesa), zajišťujícími ohřev PBN kalíšku s deponovaným materiálem i výstupní otvor zdroje. Konstrukce topných těles byla realizována

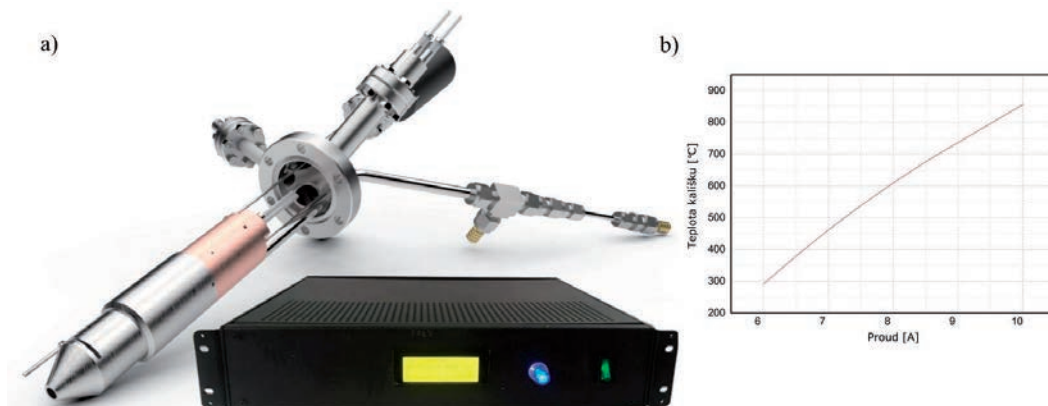
netradičně za použití SiC. Tímto unikátním způsobem ohřevu lze docílit teploty v kalíšku až 900 °C. Oproti běžně užívanému tantalovému drátu je námi použitý SiC materiál inertní vůči vodíkové a kyslíkové atmosféře a vykazuje tvarovou stabilitu během ohřevu. Ohřev vláken je realizován pomocí průchodu proudu, kdy je kalíšek ohříván radiálním zářením vycházejícím z topných těles. 3D model uložení SiC vláken je zobrazen na obrázku 11. Užitím tohoto zdroje atomů zinku byly na ÚFI FSI připraveny Zn a ZnO ultratenké vrstvy a nanostruktury sloužící k dalšímu intenzivnímu studiu jejich fyzikálních vlastností [35].



Obrázek 11: 3D model vnitřní části zdroje atomů zinku pracujícího při teplotě do 400 °C.

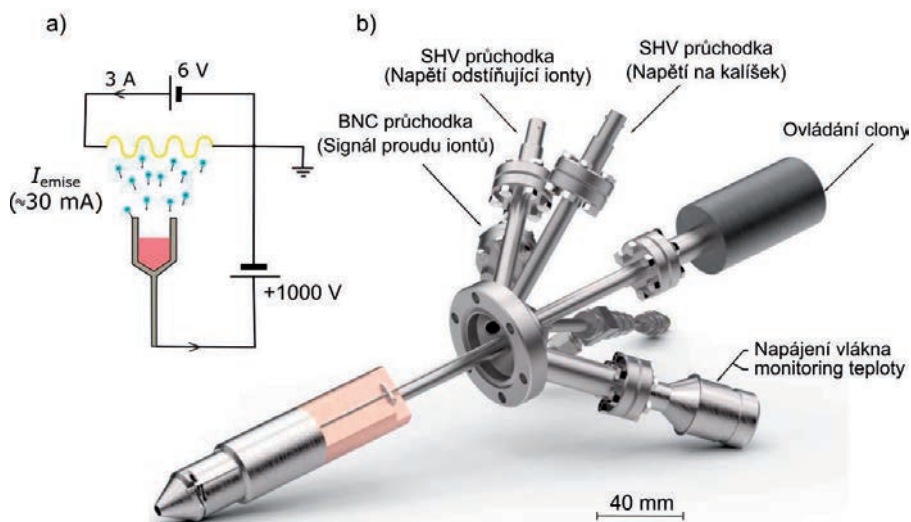
## 4.2 Teplotní zdroje atomů (do 1 000 °C)

Základem námi navržených konstrukcí teplotních zdrojů svazků atomů (molekul) je válcové tělo zdroje vyrobeného z bezkyslíkaté mědi (F.O.Cu), které je aktivně chlazeno vodou. Uvnitř měděného těla se nachází zásobník materiálu určeného pro depozici. Tento zásobník je vyroben z molybdenu, ve kterém je umístěna PBN vložka. Měděné tělo zdroje je napájeno niklovou pájkou na přírubu DN40, přes kterou je do prostředí UHV přiváděno elektrické napětí, chlazení a mechanický pohyb. Ohřev kalíšku uvnitř měděného těla lze realizovat pomocí emise záření vycházejícího ze žhaveného tantalového drátu obklopujícího kalíšek. Tento drát je žhaven přímým průchodem elektrického proudu. Systém žhavení je obklopen radiálními štíty vyrobenými z vysoce reflexních plechů (nikl, nerezová ocel nebo tantal). Snižují se tak tepelné ztráty zářením, což snižuje nároky na chlazení a spotřebu energie. Na obrázku 12a) je zobrazen zdroj atomů využívající popsany princip ohřevu deponovaného materiálu spolu s námi navrženou elektronickou jednotkou. Tato jednotka pracuje v manuálním nebo automatickém režimu, což zajišťuje definované nastavení pracovních podmínek. Zmíněný typ zdroje atomů je vhodný pro depozici Au, Ag, Ge, CaF, Fe a byl v laboratořích ÚFI FSI užit v následujících pracích [36–38] a teplotní závislost ohřevu kalíšku zahříváného emisí záření z proudem žhaveného odporového tantalového vlákna obklopujícího kalíšek s depozitem je zobrazena na obrázku 12b).



**Obrázek 12:** a) 3D model a ovládací elektronická jednotka námi navrženého zdroje atomů operujícího v rozsahu teplot od 300 °C až do 950 °C. b) Teplotní závislost ohřevu kalíšku zahříváného emisí záření z proudem žhaveného odporového tantalového vlákna obklopujícího kalíšek s depozitem.

Jinou alternativu ohřevu deponovaného materiálu představuje námi navržený zdroj atomárních svazků využívající energie dopadu urychlených termoemisních elektronů. Při této konstrukci je na kalíšek z vodivého či nevodivého (keramického) materiálu umístěného v kovovém vodivém pouzdře přivedeno napětí 1 kV. V blízkosti kalíšku je umístěno wolframové vlákno, které je žhveno průchodem proudu. Z tohoto vlákna jsou vlivem vysokého napětí extrahovány termoemisní elektrony a jejich dopad na kalíšek způsobuje jeho ohřev. Schéma zapojení je zobrazeno na obrázku 13a). Vlivem vysoké teploty vypařované atomy proudí efuzním tokem směrem na vzorek. Část vypařovaných atomů se sráží s elektrony proudícími na kalíšek, vlivem čehož vznikají parazitní ionty. Tento parazitní iontový proud může ovlivnit výsledky experimentů (například změnit výslednou morfologii rostené vrstvy). Na druhou stranu je ale možné z poměru počtu detekovaných iontů k počtu neutrálních částic odhadovat intenzitu toku atomárního (molekulárního) svazku.



**Obrázek 13:** Zdroj atomů s realizovaným ohřevem kalíšku pomocí dopadu urychlených elektronů a) schéma jeho elektrického zapojení a b) 3D model umístěný na přírubě DN40.

Na obrázku 13b) je zobrazen 3D model námi navrženého a realizovaného zdroje atomů galia užívající k ohřevu kalíšku dopadu urychlených elektronů. Tento zdroj atomů je uzpůsoben pro depozice v rastrovacím elektronovém mikroskopu (SEM), takže nedochází k nežádoucí depozici materiálu na povrch objektivu mikroskopu. Z atomárního svazku je rovněž možné decelerační elektrodou odfiltrvat parazitní ionty, které způsobují rušivý signál během měření SEM. Navíc navržená unikátní konstrukce kalíšku umožňuje depozici kapalných materiálů ve směru shora dolů, což umožňuje provádět depozici přímo pod objektiv elektronového mikroskopu během jeho měření. Studium růstu nanostrukturálních materiálů v reálném čase je v současné době velmi žádané. Uvedený typ zdroje atomů je intenzivně využíván jak při vědecké, tak i pedagogické činnosti [39, 40].

#### 4.2.1 Aplikace – depozice atomů Ga na grafen

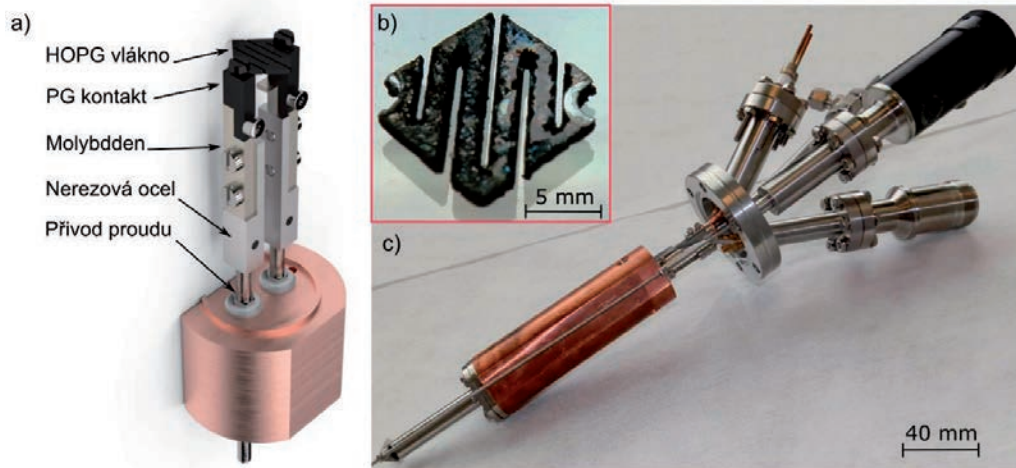
Uvedené teplotní atomární zdroje jsou užívány v laboratořích Ústavu fyzikálního inženýrství FSI VUT v Brně ke studiu růstu ultratenkých vrstev. Jako příklad takového užití zdroje zde uvádím studium vlivu Ga atomů na transportní vlastnosti CVD grafenu. K tomuto účelu byly připraveny vzorky Si s 280 nm tlustou izolační vrstvou SiO<sub>2</sub>, které byly pokryty CVD grafenem, tvořící FET uspořádání (viz část 2.1). Na takovéto povrchy byly deponovány atomy Ga v UHV podmínkách. K provedení tohoto studia bylo navrženo a vyhotoveno UHV zařízení umožňující současnou depozici Ga a *in-situ* měření elektrických transportních vlastností grafenového FET tranzistoru. Podrobnější popis konstrukce měřicí aparatury je popsána v diplomových pracích [19, 41]. Toto studium prokázalo rozdíl mezi dopováním samostatných Ga atomů na povrchu grafenu oproti dopování Ga ostrůvky obsahujícími 2 a více atomů. Toto pozorování bylo rovněž doplněno DFT výpočty. Podrobnější popis nalezneme v námi publikovaném článku[42].



### 4.3 Vysokoteplotní zdroje atomů žáruvzdorných materiálů (do 2 500 °C)

U těchto typů atomárních zdrojů jsou kladeny vysoké nároky na použitý materiál jak efuzní cely, tak topných těles i izolátorů. Tyto materiály musí nejen vydržet požadovanou vysokou teplotu, ale také by neměly reagovat s atomy svazku. Seznamy vhodných materiálů a jejich vlastnosti lze najít v literatuře [43]. Radiačním ohřevem pomocí molybdenové topné spirály lze dosáhnout teploty až 1 700 °C, a to v závislosti na hustotě navinutí drátu a kvalitě radiačního štítu. Při vyšších teplotách reaguje molybden i wolfram (1 700 °C) s keramikou  $\text{Al}_2\text{O}_3$  tvořící izolaci. Jinou možností dosažení vysokých teplot (až 2 300 °C) je užití indukčního ohřevu [43], nebo využitím dopadu urychlených elektronů, viz část 4.2 a literatura [44].

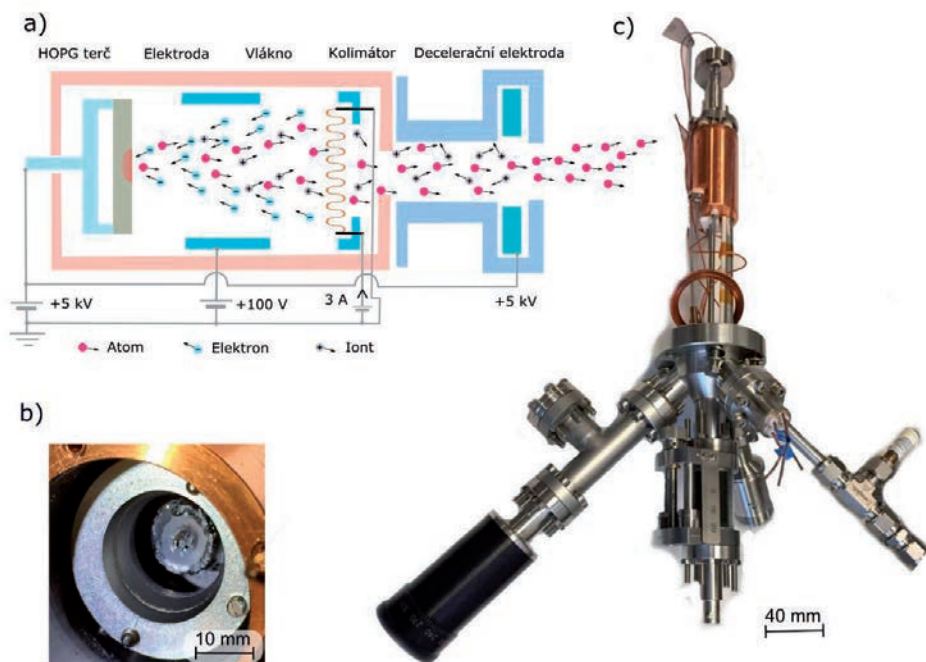
Jako příklad zdroje atomů s ultra-vysokou pracovní teplotou uvádím zdroj atomů uhlíku, kde je využito k ohřevu kalíšku průchodu proudem sublimujícím materiálem (vlákem). Námí realizované vlákno bylo vyhotoveno z destičky HOPG (*High Oriented Pyrolytic Graphite*) pomocí elektroerozivního obrábění, viz obrázek 14b). Tímto vláknem, které je uloženo na uhlíkových kontaktech vyhotovených z pyrolytického grafitu (PG), protéká proud  $I \approx 60$  A způsobující jeho ohřev až na sublimační teplotu 2 300 °C. 3D model uložení HOPG vlákna a fotografie realizovaného zdroje atomů uhlíku je zobrazen na obrázku 14a). Obecnou nevýhodou atomárních zdrojů získávajících svazky atomů používající k ohřevu materiálu žhavených vláken (iridiové, wolframové, tantalové, uhlíkové, ...) je jejich relativně nízká intenzita svazku. Podrobný popis konstrukce a aplikace popsaného vysokoteplotního zdroje atomárních svazků lze nalézt v bakalářské práci [45]. Výše popsaný vysokoteplotní zdroj atomů, zkonstruovaný a využívaný na ÚFI FSI, je veden jako funkční vzorek VaV ID 113853 .



**Obrázek 14:** Sublimační zdroj svazků atomů uhlíku: a) 3D model uložení HOPG vlákna, b) fotografie vyrobeného HOPG vlákna připraveného pomocí elektroerozivního obrábění, c) fotografie realizovaného zdroje atomů uhlíku uchyceného na přírubě DN40. Zdroj je využíván na ÚFI FSI VUT v Brně k depozici grafenových vrstev v UHV (funkční vzorek VaV ID 113853).

Další realizovanou variantu zdroje s velmi vysokou pracovní teplotou je námí navržený, zkonstruovaný a otestovaný zdroj atomů uhlíku využívající ohřev vypařovaného materiálu dopadem fokusovaného svazku urychlených elektronů. V uváděném případě je kruhový HOPG terčík o průměru

10 mm usazen na molybdenovém držáku. Na tento držák je přiveden elektrický potenciál ( $\approx +5$  kV), který urychluje termoemisioní elektrony ze žhaveného wolframového vlákna umístěného naproti terčiku. Mezi vláknem a HOPG terčem se nachází válcová elektroda sloužící k fokusaci elektronů do středu terče, viz schéma na obrázku 15a). Při této konfiguraci bylo dosaženo významného ohřevu středu HOPG terče, z kterého sublimovaly uhlíkové částice. Na obrázku 15b) je fotografie vnitřní části zdroje atomů uhlíku s kruhovým HOPG terčem, kde je patrné odpaření jeho centrální části. Jednou z nevýhod tohoto ohřevu je vznik parazitních iontů vlivem srážky urychlených elektronů s vypařovanými částicemi. Maximální energie těchto iontů je dána rozdílem potenciálů mezi kalíškem (terčem) a vzorkem. Tyto ionty mohou negativně ovlivnit vznik ultratenkých vrstev a nanostruktur. Z těchto důvodů je námi navržený zdroj vybaven decelerační elektrodou, která je umístěna u výstupu ze zdroje. Na ni přivedený elektrický potenciál ( $\approx +5$  kV) dokáže odfiltrvat zmíněné parazitní ionty. Na obrázku 15c) je fotografie realizovaného vysokoteplotního zdroje atomů uhlíku využívající k ohřevu fokusovaný svazek urychlených elektronů.



**Obrázek 15:** Zdroj atomů uhlíku využívající k ohřevu fokusovaný elektronový svazek, a) schematické uspořádání elektrod uvnitř zdroje, b) fotografie HOPG kruhového terče v centru lokálně odpařeného fokusovaným elektronovým svazkem, c) fotografie realizovaného zdroje vyvinutého na ÚFI FSI v Brně.

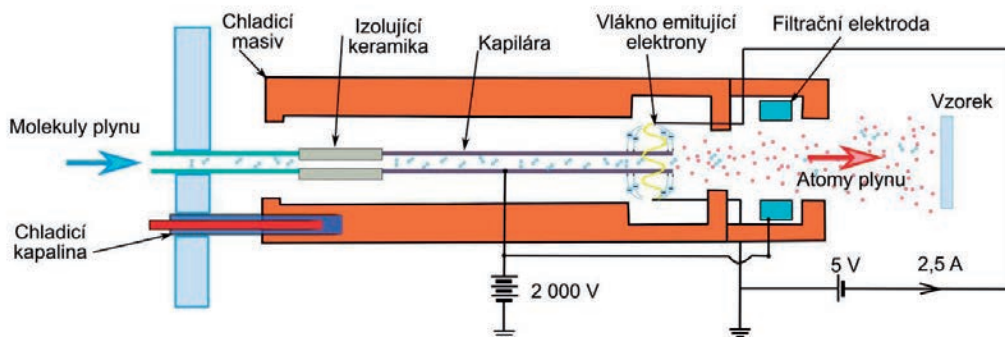
Výše dva uvedené zdroje atomů uhlíku jsou v současné době užívány studenty na Ústavu fyzikálního inženýrství, FSI VUT v Brně ke studiu růstu grafenu v UHV podmínkách. Navíc by měly být v budoucnu užity k řízenému dopování nanostrukturálních materiálů, například GaN nanokrystalů. Podrobnější popis konstrukce a realizované experimenty užívající tyto zdroje nalezneme v závěrečných pracích studentů studijního oboru Fyzikální inženýrství a nanotechnologie [46–48].



### 4.3.1 Speciální zdroje atomů

Některé látky se za normálních podmínek v přírodě vyskytují v molekulární podobě (například  $H_2$ ,  $O_2$ ,  $N_2$  a další). Pro získání atomárního svazku z těchto molekul je nutno provést nejprve jejich disociaci. Toho lze dosáhnout dodáním disociační energie molekule. Disociaci molekul lze realizovat například pomocí vysoké teploty (pyrolýza), světlem (fotolýza) nebo pomocí srážek elektronů v plazmatickém výboji. Další možností je využití katalytického rozkladu molekul během jejich dopadu na vhodný povrch trysky [49]. V mnoha chemických reakcích hrají právě atomy a radikály důležitou roli, a to kvůli jejich vysoké reaktivitě. Například atomy kyslíku mohou hrát důležitou roli jak při tvorbě oxidových ultratenkých vrstev (tzv. high- $k$ ) [50] tak i při nízkoteplotním čištění povrchů (obdobně se užívají atomy vodíku) [51]. Při nízkoteplotním čištění reagují atomy kyslíku s uhlíkovými nečistotami za tvorby plynného CO a  $CO_2$ , který desorbuje z povrchu. Svazky atomů disociovaných molekul nacházejí také perspektivní uplatnění při epitaxním růstu vrstev, kdy během současné depozice (pomocí jiných atomárních svazků) chemicky reagují a vytvářejí ultratenké vrstvy. Tyto reakce by za daných podmínek nenastávaly. Jako příklad lze uvést růst GaN polovodičových vrstev, při kterém se kombinují svazky atomů dusíku a atomů Ga.

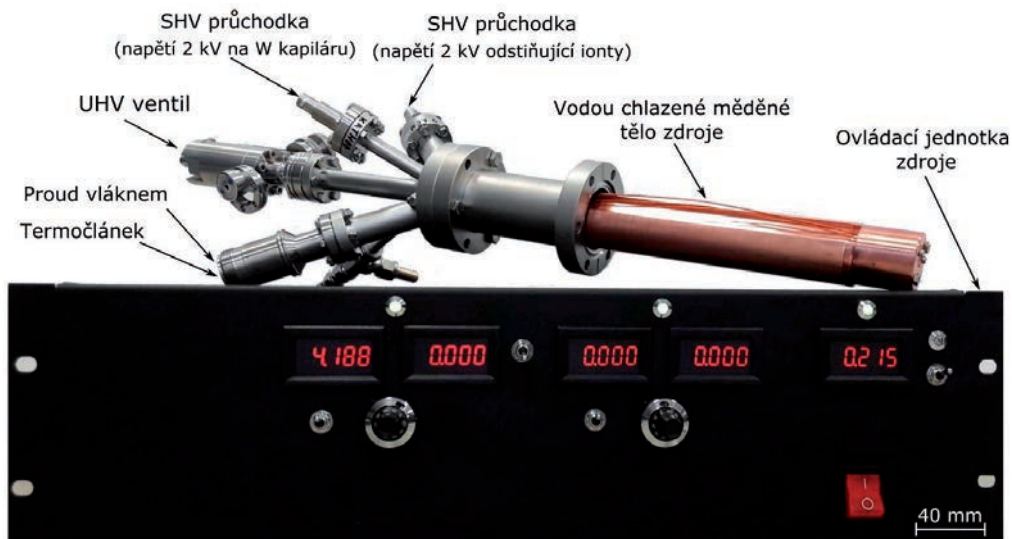
Námi navržený a realizovaný zdroj atomů vodíku představuje zástupce zdrojů atomů využívající k disociaci princip pyrolýzy. V tomto případě je do žhavené wolframové kapiláry ( $2\ 000\ ^\circ C$ ) o vnitřním průměru 3 mm přiveden plyn molekulárního vodíku. Vlivem této vysoké teploty dochází při interakci molekul vodíku s horkým povrchem wolframové kapiláry k jejich disociaci. Uvedeným způsobem vzniklé atomy proudí efuzním tokem do UHV komory směrem na vzorek. Schematické uspořádání zdroje je uvedeno na obrázku 16. Žhavení kapiláry, na kterou je přivedeno vysoké napětí (2 kV), je realizováno dopadem urychlených termoemisních elektronů pocházejících ze žhaveného wolframového vlákna. Výměnou wolframové kapiláry za iridiovou lze přeměnit zařízení k produkci svazku atomů kyslíku.



**Obrázek 16:** Schéma termálního disociačního zdroje atomů vodíku s wolframovou kapilárou, který je uzpůsoben pro užití v rastrovacích elektronových mikroskopech.

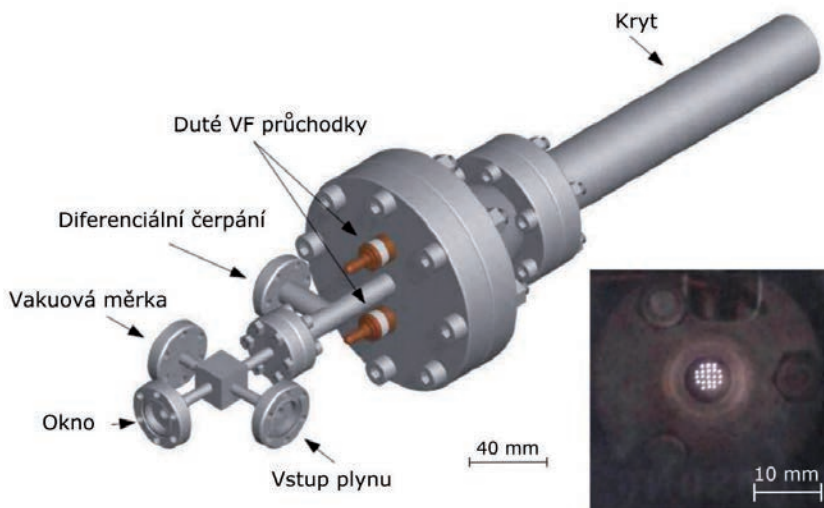
Uvedený termální disociační zdroj atomů vodíku je uzpůsoben pro užití v elektronových mikroskopech a je vybaven brzdou (decelerační) elektrodou, která omezuje výstup parazitních iontů vznikajících při interakci atomů a molekul s elektrony. Fotografie uvedeného disociačního zdroje atomů, který je evidován jako funkční vzorek VaV ID 154978, a námi vyhotovené elektronické

ovládací jednotky je na obrázku 17. Podrobnější popis zapojení ovládací elektroniky lze nalézt bakalářské práci [52].



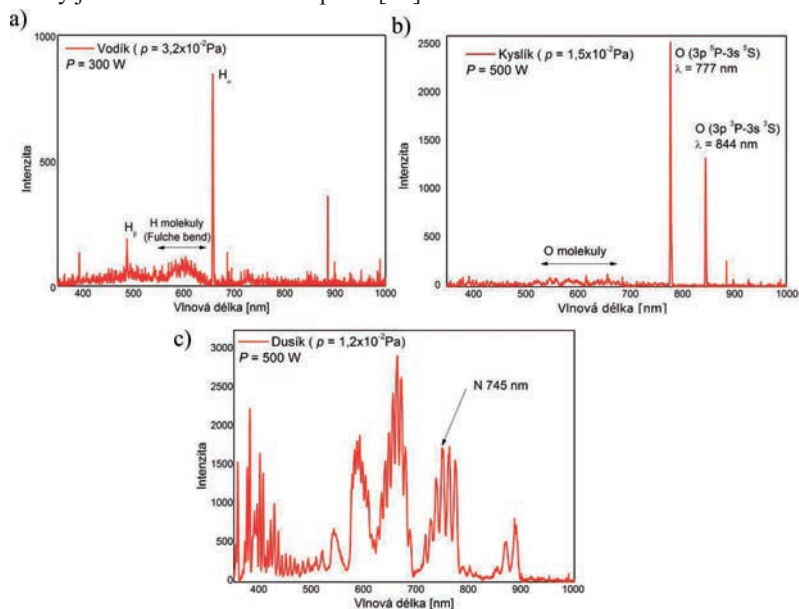
**Obrázek 171:** Fotografie realizovaného termálního disociačního zdroje atomů s elektronickou jednotkou. Zdroj je navržený pro přímé pozorování interakce atomů vodíku s materiály v rastrovacích elektronových mikroskopech (funkční vzorek VaV ID 154978).

K získávání intenzivních atomárních svazků lze využít vysokofrekvenčního (VF) plazmatu. Jako příklad uvádím námi navržený a realizovaný plazmový indukčně buzený VF zdroj atomů vodíku, kyslíku a dusíku, viz jeho 3D model na obrázku 18. Tento zdroj se skládá z PBN disociační komory, kolem které je navinuta měděná trubička sloužící jako cívka. Na tuto cívku je přiváděno VF napětí (13,56 MHz) o výkonu až 500 W, které uvnitř PBN disociační komory umožní vznik indukčně buzeného plazmatického výboje. V tomto výboji dochází k disociaci molekul, které následně proudí efuzním tokem přes multikolimátor (soustava mikrokanálek, viz obrázek 9) do komory směrem na vzorek. Během výboje měděnou dutou trubičkou (stočenou do tvaru cívky) proudí voda zajišťující odvod tepla z okolí výbojové komory. Mezi VF atomárním disociačním zdrojem a VF napěťovým generátorem je umístěna námi navržená vyrovnávací elektronická jednotka. Ta je složená ze dvou laditelných vysokonapěťových kondenzátorů, které slouží k vyrovnávání impedance mezi výbojovou komorou a generátorem (o dané impedanci  $Z = 50 \Omega$ ). Tím je zajišťováno dodávání maximálního výkonu do výbojové komory. Tlak plynu ve výbojové komoře je regulován UHV napouštěcím ventilem.



**Obrázek 18:** 3D model VF disociačního zdroje užívající k disociaci molekul indukčně vázané plasma. Ve výřezu je fotografie čela zdroje se zapáleným plazmatickým výbojem dusíkového plynu.

Námi navržená konstrukce umožňuje snímat optické spektrum plazmatu během jeho zažehnutí, čímž lze monitorovat zastoupení jednotlivých částic. Ukázka typických optických spekter během provozu VF disociačního atomárního zdroje pro jednotlivé plyny (vodík, kyslík a dusík) je na obrázku 19. Podrobnější popis konstrukce tohoto typu atomárního zdroje a konstrukce vyrovnávací jednotky je uveden v bakalářské práci [53].



**Obrázek 19:** Ukázka optických spekter z VF plazmatického výboje pro plyny: a) vodík, b) kyslík, c) dusík.

## 5. Iontově-atomární svazkové zdroje

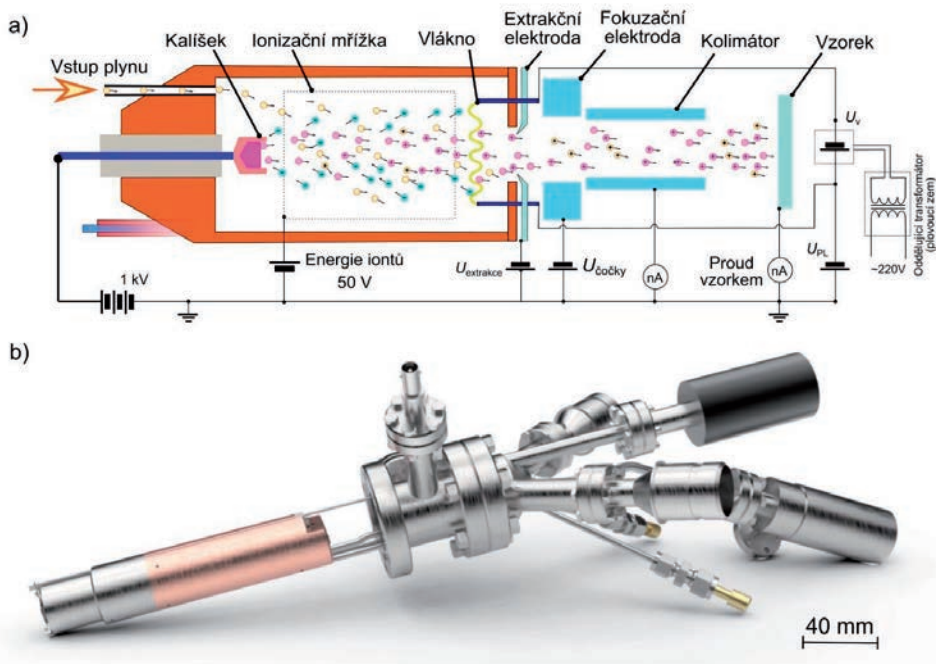
Výsledné vlastnosti ultratenkých vrstev a nanostrukturních materiálů deponovaných pomocí atomárních svazků lze do značné míry ovlivňovat souběžným tokem atomů a iontů na vzorek. Parametry asistujících iontů při růstu vrstvy (jejich energie, intenzita, úhel dopadu a druh) mají značný vliv na výsledné vlastnosti nanostruktur (zrnitost, morfologie,...). Zvýšená energie iontů může spouštět chemické reakce s povrchem, nebo s asistujícím atomárním svazkem, které by za daných podmínek vůbec nenastávaly. Za účelem studia vlivu dopadu iontů na růst GaN byly navrženy a sestaveny unikátní iontově-atomární zdroje poskytující svazky atomů Ga a iontů dusíku  $N_2^+$ . Základní uspořádání zdroje je obdobné jako u zdroje atomů s ohřevem pomocí dopadu urychlených termoemisních elektronů (část 4.2). Podstatný rozdíl je ale v umístění ionizační mřížky uvnitř zdroje, a to mezi wolframovým vláknem a kalíškem. Navíc je možno do vnitřní části zdroje napouštět plyn  $N_2$  nebo Ar. Schéma uspořádání iontově-atomárního zdroje je zobrazeno na obrázku 20a). Wolframové vlákno, které je umístěno na plovoucím potenciálu (-50 V), je žhaveno průchodem proudu. Potenciál na ionizační mřížce (+50 V) urychluje termoemisní elektrony z povrchu vlákna směrem do prostoru ionizační mřížky. Jejich energie je zvolena tak, aby pravděpodobnost ionizace plynu byla maximální. Elektrony vystupující z ionizační mřížky na druhém konci jsou potenciálem kalíšku urychleny a při dopadu na kalíšek způsobují jeho ohřev, a to až na teplotu vypařování uvnitř umístěného materiálu (Ga). Vypařované atomy (Ga) proudí efuzním tokem zdrojem směrem na vzorek. V prostoru ionizační mřížky je určité množství těchto vypařovaných atomů spolu s molekulami (atomy) napouštěného plynu ionizováno srážkou s elektrony. Ionty vzniklé v prostoru ionizační mřížky se pohybují termálním pohybem, protože se nalézají v prostoru s konstantním potenciálem. Pokud se dostanou až k jejímu přednímu okraji, jsou vlivem rozdílného potenciálu na extrakční elektrodě urychleny ze zdroje směrem na vzorek a soustavou elektrod na vstupu do kolimátoru fokusovány. Tímto způsobem získáváme svazek složený převážně z atomů (Ga) a iontů ( $N_2^+$ ). Intenzitu iontového svazku lze regulovat fokusací (defokusací) iontů a energii iontů změnou elektrického potenciálu (oproti uzemněnému vzorku) na ionizační mřížce.

Popsané uspořádání iontově-atomárního zdroje umožní jeho provoz v následujících módech:

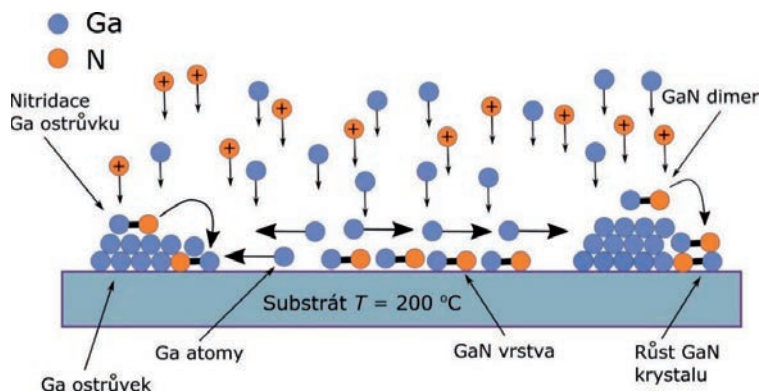
i) efuzní cela, ii) iontový zdroj, iii) iontově-atomární zdroj. Podrobný popis konstrukce a funkce iontově-atomárního zdroje nalezneme v námi publikovaných článcích [55, 57].

V současné době je iontově-atomární zdroj aktivně užíván studenty ÚFI FSI VUT v Brně k růstu GaN ultratenkých vrstev a nanokrystalů za nízké teploty  $T < 200$  °C, přičemž teplota růstu při komerčně užívaných CVD technologiích je cca 1 000 °C. Morfologie růstu GaN vrstvy závisí silně na poměru počtu atomů (Ga) ku počtu iontů ( $N_2^+$ ) ve svazku. Ionty při dopadu na povrch vzorku reagují s atomy Ga a vytváří vazbu Ga-N. Takto vytvořený dimer Ga-N zůstává na místě (má velmi malou difuzi po povrchu) a vytváří tenkou vrstvu, zatímco samotné galium difunduje po povrchu snadno. Proto tedy Ga atomy, které nereagovaly s dopadajícími dusíkovými částicemi, migrují po povrchu a začnou tvořit ostrůvky Ga. Na takovýto ostrůvek dopadají ionty dusíku a reagují s Ga (vytváří Ga-N dimer). Tento Ga-N dimer snadno difunduje po povrchu Ga ostrůvku k povrchu substrátu, kde dochází k formování krystalů GaN. Schéma růstového procesu probíhajícího na povrchu substrátu při teplotě 200 °C během dopadu atomů Ga a iontů dusíku  $N_2^+$  o energii 50 eV je zobrazeno na obrázku 21. Chceme-li získat hladkou vrstvu GaN, musí na povrch substrátu dopadat více iontů dusíku. Pokud chceme získat jen krystaly GaN, musíme nejprve narůst Ga ostrůvky a ty posléze vystavit iontům dusíku. Tato metoda

přípravy nanokrystalů GaN se nazývá nízkoteplotní kapková epitaxe (*Low Temperature Droplet Epitaxy*). Opakovanou střídavou aplikací svazků atomů Ga a iontů dusíku lze „kultivovat“ tyto nanokrystaly a regulovat jejich velikost. Tohoto principu bylo využito k selektivnímu růstu uspořádaných matic GaN nanokrystalů. Detaily výše popsaných principů a experimentů jsou podrobně popsány v námi publikovaném článku [59] a také v závěrečných pracích studentů ÚFI FSI VUT v Brně [10, 54, 56, 58, 60, 61].



**Obrázek 20:** Iontově-atomární zdroj užívaný k růstu GaN ultratenkých vrstev a nanokrystalů, a) schematické uspořádání, b) 3D model (Patent 303867).



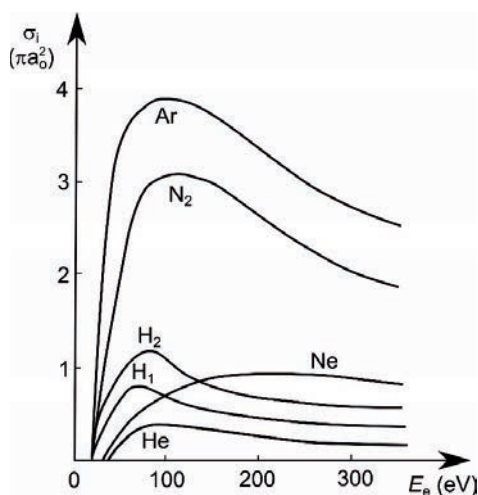
**Obrázek 21:** Schematické znázornění růstu GaN vrstvy při vyšší teplotě substrátu  $T > 200\text{ °C}$ . Tento proces je řízen rozdílnou difúzí GaN dimerů, Ga atomů a Ga ostrůvků po povrchu substrátu.

## Iontové zdroje

Jestliže je z atomu odstraněn jeden elektron, stává se s něj jednou ionizovaný kladný iont. Toto je jeden z nejběžnějších jevů vyskytujících se při výbojích v plynech. V případech odstranění více elektronů z atomů hovoříme o vícekrát ionizovaných iontech v závislosti na počtu odebraných elektronů. K ionizaci je potřebná určitá minimální hodnota energie  $E_{\text{ion}}$ . Hodnota ionizační energie<sup>3</sup> je silně závislá na elektronové konfiguraci ionizovaného prvku. Negativní ionty mohou být vytvářeny interakcí kladných iontů s atomy s nízkým ionizačním potenciálem. Ionty jsou tvořeny z neutrálních atomů různými ionizačními způsoby, jako například elektronově srážková ionizace, fotoionizace, ionizace polem nebo povrchovou ionizací. V případě elektronově srážkové ionizace, kdy dochází k interakci atomů plynu s elektrony, lze výsledný proud iontů  $I_{\text{ion}}$  vyjádřit následovně

$$I_{\text{ion}} = J_e V_{\text{ef}} n \sigma_i, \quad (18)$$

kde  $J_e$  je proudová hustota elektronů,  $V_{\text{ef}}$  je efektivní objem ionizačního prostoru,  $n$  je koncentrace atomů plynů určených k ionizaci a  $\sigma_i$  je ionizační účinný průřez [32]. Tento ionizační účinný průřez je závislý na energii interagujících elektronů. Na obrázku 22 jsou zobrazeny průběhy ionizačních účinných průřezů pro vybrané prvky v závislosti na energii interagujících elektronů.



**Obrázek 22:** Závislost ionizačního účinného průřezu na energii elektronů pro vybrané plyny [32].<sup>4</sup>

Iontové zdroje využívající elektronově srážkového principu jsou velmi rozšířené a existuje mnoho jejich konstrukčních variant. Společným jmenovatelem těchto konstrukcí je katoda emitující elektrony (často termoemisní), které jsou urychlovány k anodě. Tyto elektrony se sráží s atomy plynu a vytváří jejich ionty. Při vyšších tlacích dochází k výboji, který je vyvolán vzniklou lavinou ionizujících sekundárních elektronů, což vede k vytvoření plazmy o specifickém potenciálu. Ionty lze extrahovat kolmo skrz anodu nebo katodu. Ke zvýšení ionizační účinnosti se často užívá magnetického pole,

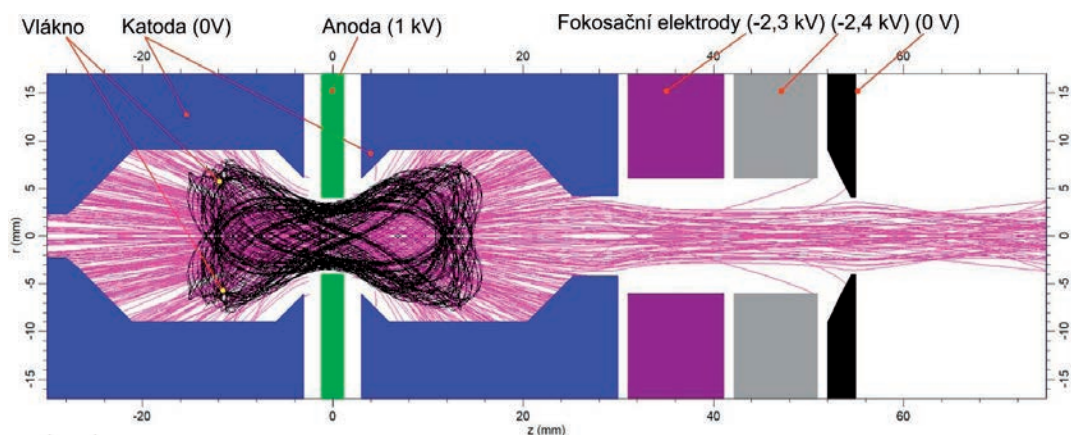
<sup>3</sup> Také nazývaný ionizační potenciál.

<sup>4</sup>  $a_0$  značí Bohrov poloměr  $0,529 \times 10^{-10}$  m.



způsobující pohyb elektronů po spirále, čímž se prodlouží jejich trajektorie směrem k anodě a tím se zvýší pravděpodobnost srážky (vzniku iontů). Nicméně aplikace magnetického pole nemusí být vhodná pro umístění iontového zdroje do elektronových mikroskopů. Jinou možností, jak prodloužit trajektorie elektronů, je užití speciálně tvarovaných elektrod vytvářejících sedlové elektrické pole.

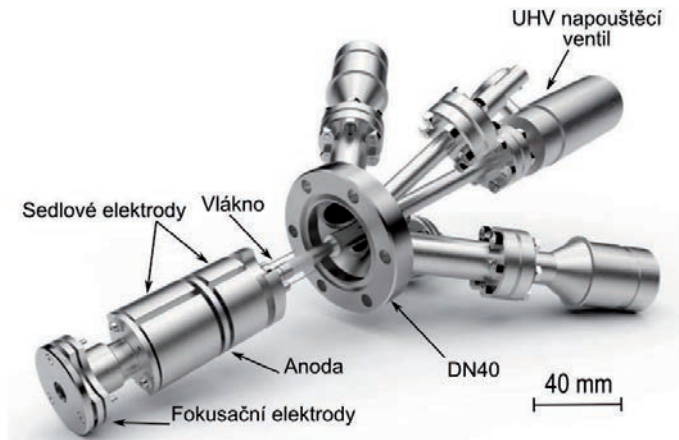
Jako příklad lze uvést námi vyvinutý iontový zdroj se sedlovým polem určený pro odprašování vzorků. Jedná se o elektronově srážkový zdroj se žhavenou wolframovou katodou. Mezi anodou a katodou jsou umístěny dvě speciálně tvarované elektrody, které vytváří v prostoru zdroje sedlové elektrické pole. Toto pole zapříčiňuje pohyb elektronů opisující trajektorii ležaté osmičky a tím se zvyšuje pravděpodobnost ionizace. Je možné říci, že elektron opisuje zmíněnou trajektorii tak dlouho, dokud nedojde k jeho srážce s atomem plynu a vytvoření kladného iontu. Simulace trajektorie elektronů (černá čára) provedená v programu EOD je zobrazena na obrázku 23. Z trajektorií elektronů byla určena místa vzniku argonových iontů a následně spočtena jejich trajektorie (růžová barva).



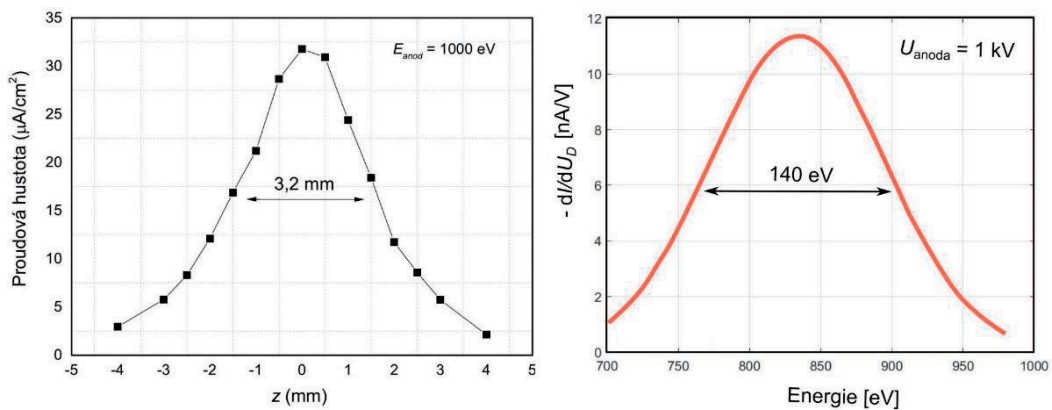
**Obrázek 23:** Trajektorie elektronů (černá) a iontů  $\text{Ar}^+$  (růžová) uvnitř elektronově srážkového iontového zdroje. Simulace provedena v programu EOD [62].

3D model realizovaného sedlového iontového zdroje je zobrazen na obrázku 24. Zdroj je určen primárně pro odprašování povrchu substrátů. V současné době se provádí optimalizace a charakterizace jeho vlastností. Při tlaku  $p_{\text{Ar}} = 3 \cdot 10^{-3}$  Pa a napětí na anodě 1 000 V je dosahována proudová hustota argonových iontů  $\text{Ar}^+$  až  $j_{\text{ion}} = 70 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ . Parametry, profil a energie iontového svazku argonu byly měřeny pomocí Faradayovy sondy o průměru detekčního otvoru 2 mm a jsou uvedeny na obrázku 25. Profil kráteru vzniklého na Si substrátu po 30 minutách odprašování byl měřen pomocí profilometru Bruker Dektak XT a je zobrazen na obrázku 26.

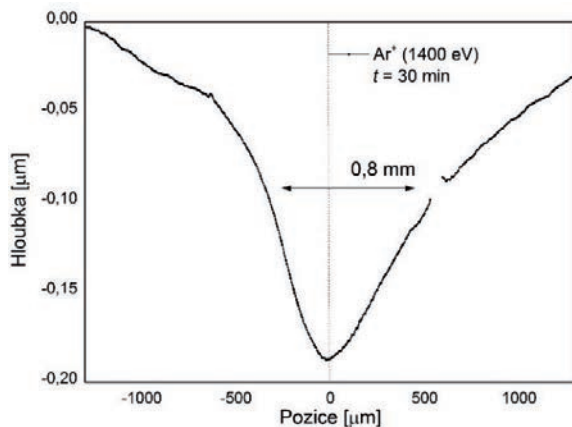




Obrázek 24: 3D model sedlového iontového zdroje s fokusační optikou.



Obrázek 25: Parametry iontového sedlového zdroje pro nastavené napětí na anodě 1 000 V: a) profil intenzity a b) rozložení energií iontů ve svazku argonu (měřeno Faradayovou sondou).



Obrázek 26: Profil vytvořeného kráteru po 30 minutovém odprašování vrstvy  $\text{SiO}_2$  ionty  $\text{Ar}^+$  o nastavené energii 1 400 eV měřeny pomocí profilometru Bruker Dektak XT.

## 6. Závěr

V práci byly přehledně popsány základní principy tvorby ultratenkých a nanostrukturních materiálů v podmínkách vysokého a ultravysokého vakua a z nich vyplývající nároky na konstrukci zařízení určených pro jejich tvorbu. Uváděná zařízení byla vybrána s ohledem na jejich konstrukci a užívání na Ústavu fyzikálního inženýrství FSI VUT v Brně. V části popisující depozici tenkých vrstev ve vakuu pomocí chemických metod jsou popsány základní principy jejich tvorby. Jako příklad je uvedena konstrukce a realizace jednoduchého vysokoteplotního CVD reaktoru určeného pro růst grafenu na unikátní ultrahladké měděné folii. K tématu jsou přiřazeny dva publikované vědecké články, které doplňují popis vědeckého přínosu navrženého reaktoru. První uvedený článek je věnován unikátní metodě přípravy grafenových vrstev a jejich charakterizaci. Autor navrhl konstrukci reaktoru a podílel se spolu se svými studenty na realizaci růstu grafenu. Navíc je spoluautorem metody přípravy ultra-hladké měděné folie. Druhá publikace doplňuje význam užívání grafenových vrstev v oblasti senzorů vlhkosti a studia jeho základních fyzikálních principů měření. Autor realizoval UHV komoru pro měření transportních vlastností a provedl měření interakce grafenu s adsorbovanými molekulami vody.

Dále je v práci popsána příprava ultratenkých a nanostrukturních materiálů v podmínkách ultravysokého vakua využívající fyzikální principy PVD. Teoreticky jsou popsány základní vlastnosti a principy tvorby atomárních svazků užívaných v efuzních atomárních zdrojích. Atomární (molekulární) zdroje jsou zde rozděleny dle teploty potřebné k přípravě atomárních svazků v podmínkách UHV s ohledem na základy jejich konstrukce. Zprvu je popsána problematika konstrukce nízkoteplotního zdroje atomů do 400 °C pro materiály s nízkou teplotou nasycených par. Jako příklad jsou uvedeny dvě vyvinuté unikátní konstrukce atomárního zdroje pro depozici organických polovodičů a depozici Zn.

Následně pokračuje popis konstrukce moderních atomárních zdrojů s pracovní teplotou do 1 000 °C, které jsou reprezentovány dvěma návrhy lišícími se zejména konstrukcí ohřevu. První zde uvedený atomární zdroj je žhaven vlivem termální radiace pocházející z proudem ohřivaného odporového tantalového drátu navinutého kolem kalíšku. Další alternativní typ ohřevu je zastoupený zdrojem atomů využívajícím dopadu urychlených termoemisních elektronů na kalíšek pocházejících z wolframové katody. Úspěšná aplikace uváděných zdrojů je demonstrována na studiu elektrických transportních vlastností grafenu ovlivněných atomy Ga, kde autor tato měření navrhl a realizoval.

Ve třetí skupině jsou uvedeny vysokoteplotní atomární zdroje neboli atomární zdroje žáruvzdorných materiálů operujících při teplotách zdroje do 2 000 °C. Problematika konstrukce těchto typů zdrojů je demonstrována na příkladu navrženého sublimačního zdroje atomů uhlíku. Atomy uhlíku jsou sublimovány z HOPG vlákna žhaveného průchodem elektrického proudu. Druhá alternativní konstrukce ohřevu vysokoteplotního zdroje atomů využívá dopadu urychlených termoemisních elektronů fokusovaných do středu HOPG terče, čímž dochází k jeho lokálnímu ohřevu.

Do speciální čtvrté skupiny uváděných zdrojů atomů jsou zařazeny disociační zdroje užívající k disociaci molekul pyrolýzu, nebo vysokofrekvenční plazmatický výboj. V práci je popsána konstrukce vysokoteplotního disociačního zdroje atomů vodíku, kdy vodíkové molekuly H<sub>2</sub> jsou disociovány uvnitř wolframové kapiláry žhavené na teplotu 2 000 °C. Na příkladu vysokofrekvenčního zdroje atomů vodíku, kyslíku a dusíku je demonstrována úspěšnost unikátní konstrukce disociačních atomárních zdrojů z plazmatu.

Do samostatné skupiny hybridních zdrojů užívaných při PVD depozicích je zařazen iontově-atomární zdroj navržený pro studium růstu GaN. Jedná se o unikátní autorem tohoto textu patentovanou konstrukci kombinující efuzní zdroj atomů Ga a elektronově srážkový zdroj iontů dusíku. Detaily konstrukce byly zveřejněny ve dvou uvedených publikacích, kde autor provedl konstrukční návrh zdroje a realizoval související experimenty vedoucí k nízkoteplotní syntéze polovodičového materiálu GaN.

Užitím kombinace iontových a atomárních svazků je umožněno realizovat růst ultratenkých GaN vrstev a nanostruktur za teploty  $T < 200$  °C. Využívání iontově atomárního zdroje je demonstrováno v příložené publikaci na růstu GaN ultratenkých vrstev a selektivně připravených nanokrystalů GaN, které vykazují silnou fotoluminiscenci. Autor prováděl experimenty s růstem Ga a GaN na křemíkových povrchích a studoval jejich optické vlastnosti. Toto podrobné porozumění růstovému chování Ga a GaN vede k dalším možným aplikacím zmíněných materiálů (senzory, elektronové trysky, ...).

V poslední části práce je diskutována konstrukce iontových zdrojů preferenčně užívaných k modifikaci povrchů (vznik pórů, dopování,...) nebo k jejich odprašování. V této části je jako příklad uvedena konstrukce sedlového iontového zdroje se žhavenou katodou. Návrh byl realizován zejména pro aplikace v prostředí elektronových mikroskopů. Autor se podílel na celkovém vývoji iontového zdroje, navrhl užití žhavené katody a realizoval její uložení. Navíc provedl testování a jeho následnou optimalizaci, až bylo dosaženo konkurenceschopných parametrů.

Pro přehlednost uvádím i souhrnnou přehledovou tabulku všech zde popsaných zařízení určených pro růst ultratenkých vrstev a nanostrukturálních materiálů v podmínkách vakua. Jedná se o soubor unikátních nano-technologických high-tech zařízení nacházející uplatnění při výrobě a studiu vlastností nano materiálů. V souvislosti s těmito zařízeními bylo pod autorovým vedením provedeno 49 závěrečných prací.

V budoucnu se autor chce nadále věnovat ve své vědecké i pedagogické činnosti oblasti vakuových technologií a vývoji specializovaných vakuových zařízení pro tvorbu nanostruktur. Bude dále rozvíjet aplikační potenciál představených zařízení s ohledem na jejich využití v praxi. Jako příklad lze uvést syntézu GaN nanokrystalů jako součást polovodičových svítivých diod nebo autoemisních elektronových trysek. V současné době se také jeví jako velmi perspektivní kombinace struktur GaN a grafenu nacházející uplatnění pro vývoj UV senzorů.

Název zařízení	Metoda	Materiál	Provozní teplota, parametry	Obrázek
Vysokoteplotní reaktor CVD	CVD	Grafen	1000 °C	obr. 3
Efuzní zdroj pro napařování organických polovodičů	PVD	PTCDI-C8	< 300 °C	obr. 10
Efuzní zdroj atomů zinku	PVD	Zn	< 500 °C	obr. 11
Zdroj atomů s radiačním ohřevem	PVD	Au, Ag, Ge, ...	300 °C až 950 °C	obr. 12
Zdroj atomů s ohřevem pomocí dopadu elektronů	PVD	Ga, Ge, Ag, Au, Fe, CaF	300 °C až 950 °C	obr. 13
Sublimační zdroj svazků atomů uhlíku	PVD	C	2300 °C	obr. 14
Zdroj atomů uhlíku s ohřevem pomocí fokusovaného elektronového svazku	PVD	C	2300 °C	obr. 15
Disociační termální zdroj atomů	PVD	H	1800 °C	obr. 17
Vysokofrekvenční disociační zdroj	PVD	H, O, N	VF plasma (13,56 MHz, 500 W)	obr. 18
Iontově-atomární zdroj	PVD	Ga, GaN, N <sub>2</sub> <sup>+</sup>	950 °C, 30 - 200 eV	obr. 20
Elektron-srážkový iontový zdroj se sedlovým polem	PVD	Ar <sup>+</sup> , N <sub>2</sub> <sup>+</sup>	300-2000 eV	obr. 24

**Tabulka:** Přehledová tabulka unikátních zařízení zhotovených pro růst nanostrukturálních materiálů v podmínkách vakua.

## 7. Literatura:

- [1] GEIM, A. K. a K. S. NOVOSELOV. The rise of graphene. *Nature Materials*. 2007, **6**, 183–191.
- [2] ROSSI, Alessandro, Tuomo TANTTU, Kuan Yen TAN, Ilkka IISAKKA, Ruichen ZHAO, Kok Wai CHAN, Giuseppe C TETTAMANZI, Sven ROGGE, Andrew S DZURAK a Mikko MO. An Accurate Single-Electron Pump Based on a Highly Tunable Silicon Quantum Dot. *Nano Letters*. 2014, **14**, 3405–3411.
- [3] BOLES, Michael A, Daishun LING, Taeghwan HYEON a Dmitri V TALAPIN. The surface science of nanocrystals. *Nature Materials* [online]. 2016, **15**, 141–154. Dostupné z: doi:10.1038/nmat4578
- [4] BAHAMONDE, Janire Peña, Hang N NGUYEN, Sofia K FANOURLAKIS a Debora F RODRIGUES. Recent advances in graphene - based biosensor technology with applications in life sciences. *Journal of Nanobiotechnology* [online]. 2018, **16**(75), 1–18. ISSN 1477-3155. Dostupné z: doi:10.1186/s12951-018-0400-z
- [5] CHHOWALLA, Manish, Debdeep JENA a Hua ZHANG. Two-dimensional semiconductors for transistors. *NATURE REVIEWS | MATERIALS* [online]. 2016, **1**(16052), 1–15. Dostupné z: doi:10.1038/natrevmats.2016.52
- [6] LI, Xinming, Hongwei ZHU, Kunlin WANG, Anyuan CAO, Jinquan WEI, Chunyan LI, Yi JIA, Zhen LI, Xiao LI a Dehai WU. Graphene-on-silicon Schottky junction solar cells. *Advanced materials (Deerfield Beach, Fla.)* [online]. 2010, **22**(25), 2743–8 [vid. 2013-10-22]. ISSN 1521-4095. Dostupné z: doi:10.1002/adma.200904383
- [7] WANG, Faxing, Xiongwei WU, Chunyang LI, Yusong ZHU, Lijun FU, Yuping WU a Xiang LIU. Environmental Science post-lithium ion batteries. *Energy Environ. Sci.* [online]. 2016, **9**, 3570–3611. Dostupné z: doi:10.1039/c6ee02070d
- [8] MICHAEL M. THACKERAY, CHRISTOPHER WOLVERTON, Eric D. Isaacs. Environmental Science going beyond , lithium-ion batteries. *Energy Environ. Sci.* [online]. 2012, **5**, 7854–7863. Dostupné z: doi:10.1039/c2ee21892e
- [9] XU, Dikai, Xuegong YU, Lijian ZUO a Deren YANG. Interface engineering and efficiency improvement of monolayer graphene–silicon solar cells by inserting an ultra-thin LiF interlayer. *RSC Advances* [online]. 2015, **5**, 46480–46484. Dostupné z: doi:10.1039/c5ra05619e
- [10] HAMMEROVÁ, Veronika. *Depozice Ga a GaN nanostruktur na grafenový substrát*. Brno, 2017. Diplomová práce. VUT v Brně, FSI, ÚFI. Vedoucí práce: Ing. MACH Jindřich PhD.
- [11] SEVERA, Jiří. *Příprava grafenových membrán vhodných pro depozici Ga*. Brno, 2019. Bakalářská práce. VUT v Brně, FSI, ÚFI. Vedoucí práce: Ing. MACH Jindřich PhD.
- [12] KURFÜRSTOVÁ, Markéta. *Vodíkem modifikované grafenové struktury pro polem řízené tranzistory*. Brno, 2016. Diplomová práce. VUT v Brně, FSI, ÚFI. Vedoucí práce: Ing. MACH Jindřich PhD.
- [13] MOHELSKÝ, Ivan. *GaN modifikované Schottkyho solární články s rozhraním grafen/Si*. Brno, 2018. Bakalářská práce. VUT v Brně, FSI, ÚFI. Vedoucí práce: Ing. MACH Jindřich PhD.
- [14] PROCHÁZKA, Pavel. *Příprava grafenu metodou CVD*. Brno, 2012. Diplomová práce. VUT v Brně, FSI, ÚFI. Vedoucí práce: Ing. MACH Jindřich PhD.
- [15] ZAHRADNÍČEK, Radim. *Schottkyho solární články na rozhraní grafen/křemík*. Brno, 2014. Diplomová práce. VUT v Brně, FSI, ÚFI. Vedoucí práce: Ing. MACH Jindřich PhD.
- [16] HLAVIČKA, Ivo. *Ga modifikované Schottkyho solární články s rozhraním grafen/Si*. Brno, 2015. Bakalářská práce. VUT v Brně, FSI, ÚFI. Vedoucí práce: Ing. MACH Jindřich PhD.
- [17] KURFÜRSTOVÁ, Markéta. *Grafenové struktury vhodné pro polem řízené tranzistory*. Brno, 2014. Bakalářská práce. VUT v Brně, FSI, ÚFI, BRNO. Vedoucí práce: Ing. MACH Jindřich

- PhD.
- [18] HAMMEROVÁ, Veronika. *Studium rozhraní grafén/křemík užitím metody EBIC*. Brno, 2014. Bakalářská práce. VUT v Brně, FSI, ÚFI. Vedoucí práce: Ing. MACH Jindřich PhD.
- [19] HULVA, J. *Preparation and characterisation of electrical properties of graphene CVD single crystals*. Brno, 2014. Diplomová práce. VUT v Brně, FSI, ÚFI. Vedoucí práce: Ing. MACH Jindřich PhD.
- [20] BONACCORSO, F, Z SUN, T HASAN a A C FERRARI. Graphene photonics and optoelectronics. *Nature Photonics* [online]. 2010, **4**, 611–622. Dostupné z: doi:10.1038/nphoton.2010.186
- [21] LOSURDO, Maria, Maria Michela GIANGREGORIO, Pio CAPEZZUTO a Giovanni BRUNO. Graphene CVD growth on copper and nickel : role of hydrogen in kinetics and structure [online]. 2011, (i), 20836–20843. Dostupné z: doi:10.1039/c1cp22347j
- [22] LIU, Nan, Lei FU, Boya DAI, Kai YAN, Xun LIU, Ruiqi ZHAO, Yanfeng ZHANG a Zhongfan LIU. Wafer-Size Graphene from Non-Noble Metals [online]. 2011, 297–303. Dostupné z: doi:10.1021/nl103962a
- [23] LEE, Youngbin, Sukang BAE, Houk JANG, Sukjae JANG, Shou-en ZHU, Sung Hyun SIM, Young Il SONG, Byung Hee HONG a Jong-hyun AHN. Wafer-Scale Synthesis and Transfer of Graphene Films [online]. 2010, 490–493. Dostupné z: doi:10.1021/nl903272n
- [24] REINA, Alfonso, Xiaoting JIA, John HO, Daniel NEZICH, Hyungbin SON, Vladimir BULOVIC, Mildred S DRESSELHAUS a Jing KONG. Large Area , Few-Layer Graphene Films on Arbitrary Substrates by Chemical Vapor Deposition 2009. 2009, 1–6.
- [25] PROCHÁZKA, Pavel, Jindřich MACH, Dominik BISCHOFF, Zuzana LIŠKOVÁ, Petr DVOŘÁK, Marek VAŇATKA, Pauline SIMONET, Anastasia VARLET, Dušan HEMZAL, Martin PETRENEC, Lukáš KALINA, Miroslav BARTOŠÍK, Klaus ENSSLIN, Peter VARGA, Jan ČECHAL a Tomáš ŠIKOLA. Ultrasmooth metallic foils for growth of high quality graphene by chemical vapor deposition. *Nanotechnology* [online]. 2014, **25**. Dostupné z: doi:10.1088/0957-4484/25/18/185601
- [26] WANG, Jianwei, Budhi SINGH, Sunglyul MAENG, Han-Ik JOH a Gil-Ho KIM. Assembly of thermally reduced graphene oxide nanostructures by alternating current dielectrophoresis as hydrogen-gas sensors. *Applied Physics Letters* [online]. 2013, **103**(8), 083112 [vid. 2013-12-13]. ISSN 00036951. Dostupné z: doi:10.1063/1.4819378
- [27] BARTOŠÍK, Miroslav, Jindřich MACH, Jakub PIASTEK, David NEZVAL, Martin KONEČNÝ, Vojtěch ŠVARC, Klaus ENSSLIN a Tomáš ŠIKOLA. Mechanism and Suppression of Physisorbed-Water-Caused Hysteresis in Graphene FET Sensors. *ACS Sensors* [online]. 2020, **5**(9), 2940–2949. ISSN 23793694. Dostupné z: doi:10.1021/acssensors.0c01441
- [28] MILTON OHRING. *Materials Science of Thin Films* [online]. United Kingdom: Elsevier, 1992. ISBN 9780125249751. Dostupné z: doi:10.1016/B978-0-12-524975-1.X5000-9
- [29] BELLO, Igor. *Vacuum and Ultravacuum* [online]. United Kingdom: CRC Press, 2017. ISBN 9781315155364. Dostupné z: doi:10.1201/9781315155364
- [30] FLATAU, Pieter J, Robert L. WALKO a William R. COTTON. Polynomial Fits to Saturation Vapor Pressure. *J. Appl. Meteorol.* 1992, **31**(12), 1507–1513.
- [31] RASMUSSEN, L. A. On the Approximation of Saturation Vapor Pressure. *J. Appl. Meteorol.* 1978, **17**, 1564–1565.
- [32] VÁLYI, László. *Atom and Ion Sources*. 1977. ISBN 9780471994633.
- [33] MA, Y., B. Y. H. LIU, H. S. LEE, K. MAUERSBERGER a J. MORTON. Focusing glass capillary array molecular beam inlet for a high sensitivity mass spectrometer system. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films* [online]. 1996, **14**(4), 2414–2417. ISSN 0734-2101. Dostupné z: doi:10.1116/1.580029
- [34] MANIŠ, J. *Studium molekulárních svazků organických materiálů*. Brno, 2014. Bakalářská



- práce. VUT v Brně, FSI, ÚFI. Vedoucí práce: Ing. MACH Jindřich PhD.
- [35] HORÁK, Stanislav. *Návrh efuzní cely pro depozici ultratenkých vrstev Sn a Zn*. Brno, 2016. Bakalářská práce. VUT v Brně, FSI, ÚFI. Vedoucí práce: Ing. MACH Jindřich PhD.
- [36] KOLÍBAL, Miroslav, Tomáš VYSTAVĚL, Libor NOVÁK, Jindřich MACH a Tomáš ŠIKOLA. In-situ observation of  $\langle 110 \rangle$  oriented Ge nanowire growth and associated collector droplet behavior. *Applied Physics Letters* [online]. 2012, **143113**(October 2011), 1–4. Dostupné z: doi:10.1063/1.3647774
- [37] KOLÍBAL, Miroslav, Radek KALOUSEK, Tomáš VYSTAVĚL, Libor NOVÁK a Tomáš ŠIKOLA. Controlled faceting in  $\langle 110 \rangle$  germanium nanowire growth by switching between growth. 2012, **203102**.
- [38] KOLÍBAL, Miroslav, Tomáš PEJCHAL, Tomáš VYSTAVĚL a Tomáš ŠIKOLA. The Synergic Effect of Atomic Hydrogen Adsorption and Catalyst Spreading on Ge Nanowire Growth Orientation and Kinking. *Nano Letters* [online]. 2016, **16**, 48804886. Dostupné z: doi:10.1021/acs.nanolett.6b01352
- [39] PRŮŠA, Stanislav, Pavel BÁBÍK, Jindřich MACH, Tomáš STRAPKO, Tomáš ŠIKOLA a Hidde H. BRONGERSMA. Calcium and fluorine signals in HS-LEIS for CaF<sub>2</sub> (111) and powder — Quantification of atomic surface concentrations using LiF (001), Ca, and Cu references Calcium and fluorine signals in HS-LEIS for CaF<sub>2</sub> (111) and powder — Quantification of atoms. *Surf. Sci. Spectra* [online]. 2020, **27**, 024201–13. Dostupné z: doi:10.1116/6.0000325
- [40] BARTOŠÍK, Miroslav, Miroslav KOLÍBAL, Jan CECHAL, Jindřich MACH a Tomáš ŠIKOLA. Selective growth of metallic nanostructures on surfaces patterned by AFM local anodic oxidation. *Journal of nanoscience and nanotechnology* [online]. 2009, **9**(10), 5887–90. ISSN 1533-4880. Dostupné z: doi:10.1166/jnn.2009.1251
- [41] PIASTEK, Jakub. *Příprava grafénových vrstev pokrytých Ga atomy a charakterizace jejich elektrických vlastností*. Brno, 2015. Diplomová práce. VUT v Brně, FSI, ÚFI. Vedoucí práce: Ing. MACH Jindřich PhD.
- [42] MACH, J., P. PROCHÁZKA, M. BARTOŠÍK, D. NEZVAL, J. PIASTEK, J. HULVA, V. ŠVARC, M. KONEČNÝ, L. KORMOŠ a T. ŠIKOLA. Electronic transport properties of graphene doped by gallium. *Nanotechnology* [online]. 2017, **28**(41), 415203–10. ISSN 13616528. Dostupné z: doi:10.1088/1361-6528/aa86a4
- [43] ROSS, K. J. a B. SONNTAG. High temperature metal atom beam sources. *Review of Scientific Instruments* [online]. 1995, **66**(9), 4409–4433. ISSN 00346748. Dostupné z: doi:10.1063/1.1145337
- [44] CHEN, S., L. L. FAN, J. WANG, Y. PAN, F. H. CHEN, P. S. XU, C. W. ZOU a Z. Y. WU. The optimization of a self-focusing e-beam evaporator for carbon evaporation and the application for graphene growth. *Surface and Coatings Technology* [online]. 2014, **258**, 1196–1201. ISSN 02578972. Dostupné z: doi:10.1016/j.surfcoat.2014.07.009
- [45] HORÁČEK, Matěj. *Návrh atomárního zdroje uhlíku pro přípravu grafénových vrstev v podmínkách UHV*. Brno, 2013. Bakalářská práce. VUT v Brně, FSI, ÚFI. Vedoucí práce: Ing. MACH Jindřich PhD.
- [46] ČALKOVSKÝ, Martin. *Příprava grafénových vrstev metodou MBE*. Brno, 2015. Bakalářská práce. VUT v Brně, FSI, ÚFI. Vedoucí práce: Ing. MACH Jindřich PhD.
- [47] ČALKOVSKÝ, Vojtěch. *Návrh zdroje atomů uhlíku pro přípravu grafénových vrstev v UHV*. Brno, 2016. Bakalářská práce. VUT v Brně, FSI, ÚFI. Vedoucí práce: Ing. MACH Jindřich PhD.
- [48] LIŠKA, Petr. *Optimalizace zdroje atomů uhlíku pro růst grafénových vrstev metodou MBE*. 2019.
- [49] SHEBARO, Lina, Sameer R BHALOTRA a Dudley HERSCHBACH. Molecular Beam Chemistry : Formation of Benzene and Other Higher Hydrocarbons from Small Alkanes and

- Alkenes in a Catalytic Supersonic Nozzle. 1997, **5639**(97), 6775–6780.
- [50] FISSEL, A., H. J. OSTEN a E. BUGIEL. Towards understanding epitaxial growth of alternative high-K dielectrics on Si(001): Application to praseodymium oxide. *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures* [online]. 2003, **21**(4), 1765. ISSN 0734211X. Dostupné z: doi:10.1116/1.1589516
- [51] SUGAYA, Takeyoshi a Mitsuo KAWABE. Low-temperature cleaning of GaAs substrate by atomic hydrogen irradiation. *Japanese Journal of Applied Physics* [online]. 1991, **30**(3A), 402–404. ISSN 13474065. Dostupné z: doi:10.1143/JJAP.30.L402
- [52] MELICHÁREK, Václav. *Optimalizace termálního disociačního zdroje atomů vodíku pro SEM*. Brno, 2018. Bakalářská práce. VUT v Brně, FSI, ÚFI. Vedoucí práce: Ing. MACH Jindřich PhD.
- [53] KERN, Michal. *Optimalizace vysokofrekvenčního atomárního disociačního zdroje pro depozici GaN*. Brno, 2013. Bakalářská práce. VUT v Brně, FSI, ÚFI. Vedoucí práce: Ing. MACH Jindřich PhD.
- [54] MARES, Petr. *Selektivní růst GaN na modifikovaný substrát metodou FIB*. Brno, 2012. Bakalářská práce. VUT v Brně, FSI, ÚFI. Vedoucí práce: Ing. MACH Jindřich PhD.
- [55] MACH, Jindřich, Tomáš ŠAMOIL, Stanislav VOBORN, Miroslav KOLÍBAL, Jakub ZLÁMAL, Jiří SPOUSTA, Libuše DITTRICHOV a Tomáš ŠIKOLA. An ultra-low energy (30–200eV) ion-atomic beam source for ion-beam-assisted deposition in ultrahigh vacuum. *Review of Scientific Instruments* [online]. 2011, **82**(8). ISSN 00346748. Dostupné z: doi:10.1063/1.3622749
- [56] MARES, Petr. *Deposition of Ga and GaN nanostructures on silicon and graphene substrates*. Brno, 2014. Diplomová práce. VUT v Brně, FSI, ÚFI. Vedoucí práce: Ing. MACH Jindřich PhD.
- [57] MACH, Jindřich, Tomáš ŠAMORIL, Miroslav KOLÍBAL, Jakub ZLÁMAL, Stanislav VOBORNY, Miroslav BARTOŠÍK a Tomáš ŠIKOLA. Optimization of ion-atomic beam source for deposition of GaN ultrathin films. *Review of Scientific Instruments* [online]. 2014, **85**(8). ISSN 10897623. Dostupné z: doi:10.1063/1.4892800
- [58] DAMKOVA, J. *Sekvenční růst GaN nanokrystalů na substrátu SiO<sub>2</sub> modifikovaný metodou FIB*. Brno, 2013. Bakalářská práce. VUT v Brně, FSI, ÚFI. Vedoucí práce: Ing. MACH Jindřich PhD.
- [59] MACH, Jindřich, Jakub PIASTEK, Jaroslav MANIŠ, Vojtěch ČALKOVSKÝ, Tomáš ŠAMOŘIL, Jana DAMKOVÁ, Miroslav BARTOŠÍK, Stanislav VOBORNÝ, Martin KONEČNÝ a Tomáš ŠIKOLA. Low temperature selective growth of GaN single crystals on pre-patterned Si substrates. *Applied Surface Science* [online]. 2019, **497**(August), 143705. ISSN 01694332. Dostupné z: doi:10.1016/j.apsusc.2019.143705
- [60] BÁRDY, Stanislav. *Deposition of Ga and GaN Nanostructures on Graphene Substrate Treated by Atomic Hydrogen*. Brno, 2016. Diplomová práce. VUT v Brně, FSI, ÚFI. Vedoucí práce: Ing. MACH Jindřich PhD.
- [61] ČALKOVSKÝ, Martin. *The deposition of Ga and GaN nanostructures with metal core*. Brno, 2017. Diplomová práce. VUT v Brně, FSI, ÚFI. Vedoucí práce: Ing. MACH Jindřich PhD.
- [62] LENCOVÁ, Bohumila a Jakub ZLÁMAL. A new program for the design of electron microscopes. *Physics Procedia* [online]. 2008, **1**(1), 315–324. ISSN 1875-3892. Dostupné z: doi:10.1016/j.phpro.2008.07.111



## **8. Abstrakt (cz)**

Cílem práce je přehledně představit základní principy tvorby ultratenkých a nanostrukturních materiálů v podmínkách vysokého a ultravysokého vakua a z nich vyplývající nároky na konstrukci zařízení určených pro jejich tvorbu. Popsaná konstrukční řešení byla vybrána s ohledem na jejich užívání na Ústavu fyzikálního inženýrství FSI VUT v Brně. Uvedené metody a zařízení popisují depozice ve vakuu založené jak na chemických (CVD) tak fyzikálních (PVD) principech.

## **9. Abstract (eng)**

The aim of the work is to clearly present the basic principles of deposition of ultrathin and nanostructured materials in conditions of high and ultrahigh vacuum and the resulting demands on the construction of equipment designed for their creation. The described design solutions were selected with regard to their use at the Institute of Physical Engineering, Faculty of Mechanical Engineering, the Brno University of Technology. These methods and devices describe vacuum deposition based on both chemical (CVD) and physical (PVD) principles.