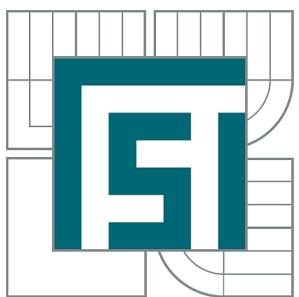


VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ
BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA STROJNÍHO INŽENÝRSTVÍ
ÚSTAV FYZIKÁLNÍHO INŽENÝRSTVÍ
FACULTY OF MECHANICAL ENGINEERING
INSTITUTE OF PHYSICAL ENGINEERING

NÁVRH NOVÉHO TERMÁLNÍHO DISOCIAČNÍHO ZDROJE KYSLÍKOVÝCH ATOMŮ

DESIGN OF THE NEW TYPE OF THERMAL ATOMIC SOURCE FOR OXYGEN ATOMS

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE
BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE
AUTHOR

MAREK ŠIKULA

VEDOUCÍ PRÁCE
SUPERVISOR

Ing. JINDŘICH MACH, Ph.D.

BRNO 2013

Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství

Ústav fyzikálního inženýrství

Akademický rok: 2012/2013

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

student(ka): Marek Šikula

který/která studuje v **bakalářském studijním programu**

obor: **Fyzikální inženýrství a nanotechnologie (3901R043)**

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

Návrh nového termálního disociačního zdroje kyslíkových atomů

v anglickém jazyce:

Design of the new type of thermal atomic source for oxygen atoms

Stručná charakteristika problematiky úkolu:

Úkolem bakalářské práce bude provést rešeršní studii metod přípravy svazků atomů kyslíku a jejich detekce. Student provede návrh termálního disociačního zdroje využívajícího iontové vodivosti ZrO keramik. Budou provedeny testy keramik a jednotlivých součástí navrhovaného zdroje, a bude vyhotovena kompletní výkresová dokumentace navrhovaného zdroje.

Cíle bakalářské práce:

- 1) Provedení rešeršní studie metod přípravy svazků atomů kyslíku a jejich detekce.
- 2) Provedení návrhu termálního disociačního zdroje využívajícího iontové vodivosti ZrO keramik.
- 3) Vyhotovení kompletní výkresové dokumentace navrhovaného zdroje.

Seznam odborné literatury:

- [1]Katsuro Hayashi, J. Phys. Chem. C, Vol. 113, No. 22, 2009
- [2]Sun-Jae Kim, Solid State Ionics 72 (1994) 279-284

Vedoucí bakalářské práce: Ing. Jindřich Mach, Ph.D.

Termín odevzdání bakalářské práce je stanoven časovým plánem akademického roku 2012/2013.

V Brně, dne 22.11.2012

L.S.

prof. RNDr. Tomáš Šikola, CSc.
Ředitel ústavu

prof. RNDr. Miroslav Doušovec, CSc., dr. h. c.
Děkan fakulty

ABSTRAKT

Pomocí atomárních zdrojů kyslíku se vyrábí a studují ultratenké oxidové vrstvy, především tzv. high-*k* vrstvy. Ty jsou základem CMOS tranzistorů a DRAM kondenzátorů. Tato práce zpracovává teorii atomárních svazků kyslíku a způsoby jejich získání. Na základě těchto podkladů je vytvořen konstrukční návrh unikátního typu disociačního atomárního zdroje kyslíku. Návrh byl testován jednoduchými experimenty. Dále je vypracován 3D model zdroje a kompletní výkresová dokumentace.

KLÍČOVÁ SLOVA

Termální disociace, termální zdroj, iontová vodivost, atomární kyslík, termální svazky atomů kyslíku, ZrO₂ keramiky

ABSTRACT

Ultrathin oxid layers (especially high-*k* layers) are studied and fabricated by using atomic oxygen sources. These high-*k* ultrathin layers are integrated into CMOS transistors and DRAM capacitors. In this thesis the theory of atomic oxygen beams and ways of theirs creation is summarized. On the basis of the obtained knowledge the engineering design of a unique type of the thermal atomic oxygen source is created. The design was tested by simple experiments. The 3D model and complete engineering drawings are included.

KEYWORDS

Thermal dissociation, thermal source, ionic conductivity, atomic oxygen, thermal beams of oxygen atoms, ZrO₂ ceramics

ŠIKULA, Marek *Návrh nového termálního disociačního zdroje kyslíkových atomů*: bakalářská práce. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, Ústav fyzikálního inženýrství, 2013. 53 s. Vedoucí práce Ing. Jindřich Mach, Ph.D.

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že svou bakalářskou práci na téma „Návrh nového termálního disociačního zdroje kyslíkových atomů“ jsem vypracoval samostatně pod vedením vedoucího bakalářské práce a s použitím odborné literatury a dalších informačních zdrojů, které jsou všechny citovány v práci a uvedeny v seznamu literatury na konci práce.

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

Brno
.....
(podpis autora)

Poděkování

Děkuji Ing. Jindřichu Machovi, Ph.D. za trpělivé vedení této bakalářské práce, konzultace a odborné konstrukční rady. Dále chci poděkovat prof. RNDr. Jiřímu Spoustovi, Ph.D., prof. RNDr Petru Dubovi, Csc. a Ing. Radku Kalouskovi, Ph.D. za cenné připomínky a korektury. Děkuji také Mgr. Martině Tejklové za provedení korekce pravopisu. V neposlední řadě chci poděkovat své rodině za podporu při studiu.

OBSAH

Úvod	1
1 Úvod do problematiky atomárních zdrojů	3
1.1 Teorie atomárních svazků	3
1.1.1 Ideální plyn v termodynamické rovnováze	3
1.1.2 Efuze přes dlouhé kanálky	5
1.1.3 MBE - molekulární svazková epitaxe a epitaxní růst	6
1.2 Teorie disociace	8
1.2.1 Termální disociace	8
1.2.2 Další typy disociace	11
2 Základní metody získání svazku atomárního kyslíku	13
2.1 Pyrolýza	13
2.2 Disociace v obloukovém výboji	13
2.3 Pulzní laser	14
2.4 Elektrony stimulovaná desorpce	15
3 Detekce atomárních svazků kyslíku	17
3.1 Akumulační detektory	17
3.1.1 Chemické terče	17
3.1.2 Mikrováhy	18
3.1.3 Polovodičové detektory	18
3.1.4 Kondenzační terče	18
3.2 Silové (torzní) detektory	18
3.3 Povrchově-ionizační detektory	19
3.4 Ionizační detektory	19
3.5 Univerzální detektory	19
3.5.1 Kvadruplový hmotnostní spektrometr	19
4 Aplikace atomárních svazků kyslíku	23
4.1 High- <i>k</i> vrstvy	23
5 Iontová vodivost	25
5.1 Mřížkové poruchy	25
5.2 Analogie s elektronovou vodivostí	27
5.3 Zirkonoxidové keramiky	28
5.4 Nernstův zářič	29
5.4.1 Uspořádání Nernstova zářiče	29

6 Konstrukční návrh atomárního zdroje kyslíku	31
6.1 Termální zdroje kyslíkových atomů	31
6.1.1 Emise atomárního kyslíku ze žhaveného zirkonu	32
6.2 Model atomárního zdroje	33
6.3 Uspořádání hlavní příruby	34
6.4 Horká zóna	35
6.5 Kapilára	37
6.5.1 Nakontaktování kapiláry	39
6.5.2 Předehřev ZrO ₂ kapiláry	40
6.5.3 Uchycení kapiláry	41
6.6 Elektrické zapojení	42
7 Závěr	45
Literatura	47
Seznam zkratek	51
Přílohy	53

ÚVOD

„Rozvoj vědy a pokrok poznání se stávají stále obtížnější. Na experimentování již nestačí zápalky a sláma.“ (R. P. Feynman)

Brzy poté, co francouzský fyzik Louis Dunoyer de Segonzac provedl první experimenty poukazující na jednoduchost získání přímých svazků neutrálních atomů pomocí termální disociace (1911), se tato metoda stala velmi rozšířenou. Mnoho světoznámých experimentátorů začalo téma termální disociace intenzivně studovat a navrhovat potřebné experimenty. Převládal názor, že tyto svazky neutrálních částic, které se volně pohybují bez jakékoliv interakce v daném směru, představují ideální nástroj pro získání dlouho hledaných odpovědí na nezodpovězené otázky z oblasti kinetické teorie plynů. Konkrétně odpovědi na otázky interakce plynu s povrchem, dynamiky elementárních srážek a chemických reakcí. Provedení navržených experimentů pomohlo nezvratně usadit základní pilíře moderní fyziky - např. experimentální ověření Maxwellova rozdělení rychlostí (Stern, 1920), nebo ověření rovnice pro de Broglieho vlnovou délku (Estermann a Stern, 1930) [1]. Jedním z největších implementátorů technik atomárních svazků do praxe byl Otto Stern, kterého můžeme právem považovat za zakladatele experimentální fyziky atomárních svazků [2].

V průběhu 20. století se objevilo mnoho dalších metod, jak získat svazek neutrálních atomů, a tato oblast se i nadále velmi dynamicky rozvíjí. Většina komerčně vyráběných atomárních zdrojů je však velmi drahá. Proto se v současnosti hledá způsob, jak najít jiné, levnější způsoby a konstrukční materiály vhodné pro výrobu těchto zdrojů. Tato bakalářská práce se věnuje rešeršní studii metod přípravy svazků atomů kyslíku a jejich detekci. Další část je zaměřena na provedení návrhu termálního disociačního zdroje atomů kyslíku. V návrhu je využíváno ZrO keramiky a její iontové vodivosti [3]. Tato konstrukce si klade za cíl získat levnější a účinnější zdroj svazků atomárního kyslíku.

1 ÚVOD DO PROBLEMATIKY ATOMÁRNÍCH ZDROJŮ

1.1 Teorie atomárních svazků

Mnoho různých experimentů využívajících atomární svazky vychází ze základních fyzikálních principů jako např. princip molekulárního toku, stupeň disociace při termální rovnováze a jiné. Tudíž je nutností znát základy kinetické teorie plynů, statistické fyziky a termodynamiky pro pochopení a osvojení si této problematiky.

Kinetická teorie plynů vychází z předpokladu, že plyn sestává z obrovského počtu molekul, které jsou v neustálém pohybu bez jakýchkoliv interakcí. Teprve pokud se dvě molekuly přiblíží na velmi malou vzdálenost (tento stav nazýváme srážka), můžeme uvažovat vzájemnou výměnu energie i hybnosti. Energii jedné molekuly v jistém stavu lze velmi dobře approximovat superpozicí translační, rotační a vibrační energie [1]:

$$\varepsilon = \varepsilon_{\text{tr}} + \varepsilon_{\text{r}} + \varepsilon_{\text{v}}^1. \quad (1.1)$$

Počet molekul N_i , které budou mít energii ε , lze jednoduše určit pomocí aparátu statistické fyziky.

1.1.1 Ideální plyn v termodynamické rovnováze

Dle pravidel statistické fyziky užijeme pro ideální plyn Boltzmannův faktor, čímž dostaneme počet částic N_i , které budou mít energii ε_i :

$$N_i = \frac{N}{Z} g_i \exp\left(-\frac{\varepsilon_i}{kT}\right), \quad (1.2)$$

kde N je celkový počet částic, g_i je stupeň degenerace i -tého stavu, k je Boltzmannova konstanta, T je teplota rezervoáru a Z je statistická suma [1]:

$$Z = \sum_i g_i \exp\left(-\frac{\varepsilon_i}{kT}\right). \quad (1.3)$$

Je známo, že všechny termodynamické veličiny se dají vyjádřit pomocí statistické sumy Z . Například vnitřní energii U :

$$U = \sum_i N_i \varepsilon_i, \quad (1.4)$$

můžeme vyjádřit jako:

¹V případě excitace elektronů je nutná korekce o tuto energii ε_e .

$$U = \frac{N}{Z} kT^2 \frac{\partial Z}{\partial T} = NkT^2 \frac{\partial(\ln Z)}{\partial T} \quad (1.5)$$

Odtud pouhou derivací podle teploty za konstantního objemu získáme měrné teplo jako:

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = R \frac{\partial}{\partial T} \left(T^2 \frac{\partial(\ln Z)}{\partial T} \right), \quad (1.6)$$

kde $R = N_A k$ (N_A je Avogadrova konstanta).

Stejně jako energie jistého stavu molekuly ε sestává ze tří přispěvků (translační, rotační, vibrační), tak i statistická suma, vnitřní energie a měrné teplo obsahují tyto přispěvky [4]:

$$\begin{aligned} Z &= Z_{\text{tr}} \cdot Z_r \cdot Z_v, \\ U &= U_{\text{tr}} + U_r + U_v, \\ C_V &= C_V^{\text{tr}} + C_V^r + C_V^v. \end{aligned} \quad (1.7)$$

V dalších úvahách zohledníme ekvipartiční teorém, který pro klasický plyn říká, že každý stupeň volnosti molekuly přispívá k energii molekuly. Každému takovému stupni volnosti odpovídá energie $\frac{1}{2}kT$ na jednu molekulu. Pro translační pohyb máme tři stupně volnosti, proto dostáváme vztah pro translační část vnitřní energie systému s N molekulami:

$$U_{\text{tr}} = \frac{3}{2} NkT. \quad (1.8)$$

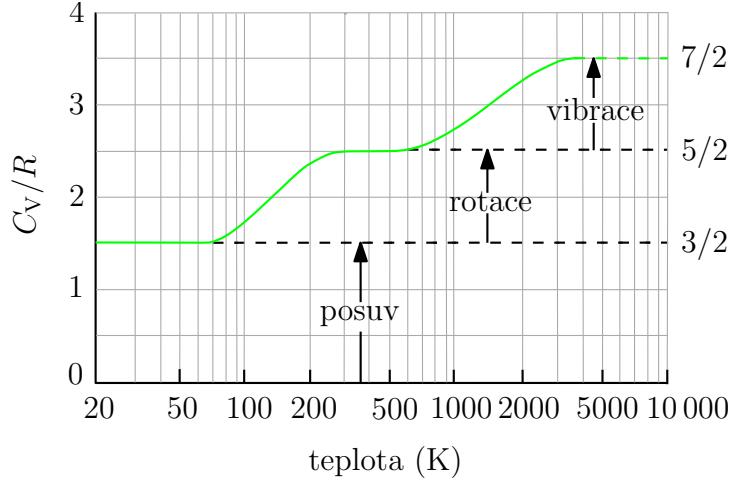
Pro rotační pohyb dvouatomových molekul (N_2, O_2 , atd.) máme pouze dva stupně volnosti, jelikož příspěvěk od rotace kolem osy spojující oba atomy je velmi malý, neboť moment setrvačnosti molekuly vůči této ose je takřka nulový [5]. Proto dostáváme pro rotační část vnitřní energie U_r systému s N molekulami vztah:

$$U_r = NkT. \quad (1.9)$$

Jako poslední uvažujeme příspěvěk dvou stupňů volnosti od vibračního pohybu. Dvouatomární molekuly kmitají kolem rovnovážné polohy od sebe a k sobě. Analogí tohoto pohybu z pohledu klasické fyziky je harmonický oscilátor. Až při vyšších teplotách, než je pokojová teplota, se začínají projevovat vibrace molekul. Závislost teploty na poměru C_V/R pro molekuly vodíkového plynu je na obr. 1.1. Při pokojových teplotách je možný pouze posuvný pohyb a s rostoucí teplotou se přidávají i příspěvky od rotace a vibrací. Někde kolem teploty 3200 K jsou vibrace tak velké, že se atomy vodíku od sebe odtrhnou - tzv. disociace molekuly.

Nutno ještě dodat vztah pro poslední - vibrační část vnitřní energie [1]:

$$U_v = R\Theta_E \left(\frac{1}{2} + \frac{1}{\exp(\Theta_E/T) - 1} \right), \quad (1.10)$$



Obr. 1.1: Závislost C_V/R na teplotě pro molekuly H_2 vodíkového plynu. Převzato z [5].

kde $R = N_A k$, $\Theta_E = \frac{\hbar\omega}{k}$ je takzvaná Einsteinova teplota a výraz $\frac{1}{\exp(\Theta_E/T)-1}$ je Bose-Einsteinovo rozdělení.

1.1.2 Efuze přes dlouhé kanálky

Efuze atomů ze zdroje se řídí kosinovým distribučním zákonem. Pokud ovšem z důvodu lepší kolimace zvolíme jako konstrukční řešení kapiláru konečné délky, úhlová distribuční funkce vyletujících atomů se změní v poměru l/d podle obr. 1.2. Tuto změnu lze vysvětlit pomocí srážek atomů se stěnami kapiláry. Dle definice efuzního toku se totiž atomy, které se srazí se stěnou, neberou v úvahu. Skrz se dostanou pouze atomy proudící pod malými úhly od osy. Abychom se vyhnuli srážkám mezi atomy v kapiláře, je nutné zvolit takový tlak v komoře, který nám zajistí, že střední volná dráha atomů λ_A bude větší nebo rovna délce l kapiláry:

$$l \leq \lambda_A. \quad (1.11)$$

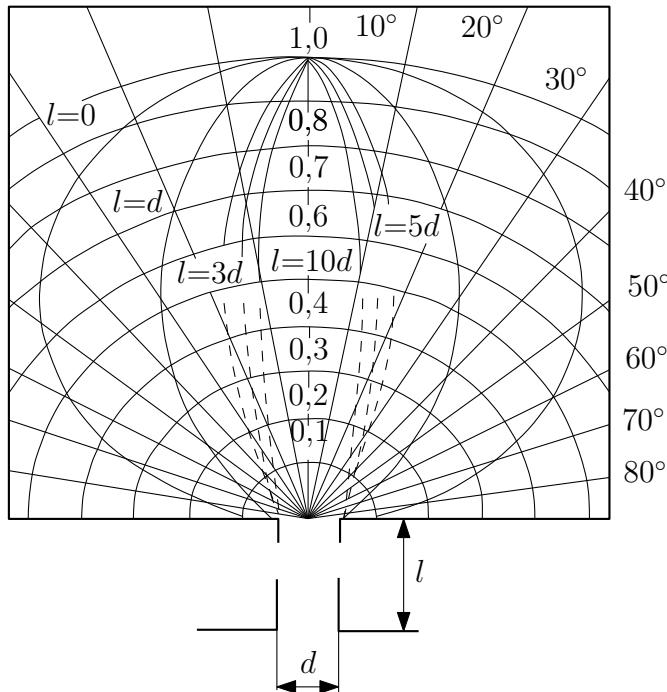
Počet částic vystupujících z kapiláry je v důsledku výše popsaných faktorů nižší a lze jej určit jako [6]:

$$N = \frac{1}{4} X \xi n \bar{v} A_S, \quad (1.12)$$

kde ξ je stupeň disociace, n je počet atomů na jednotku objemu, $\bar{v} = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}}$ je střední rychlosť atomů, A_S je plocha průřezu kapiláry a X je redukční koeficient. Ten se liší pro jednotlivé tvary kapilár, např. pro kruhový průřez platí:

$$X = \frac{4d}{3l}, \quad (1.13)$$

kde l je délka a d je průměr kapiláry. Vztahy pro další průřezy jsou uvedeny v literatuře [6].

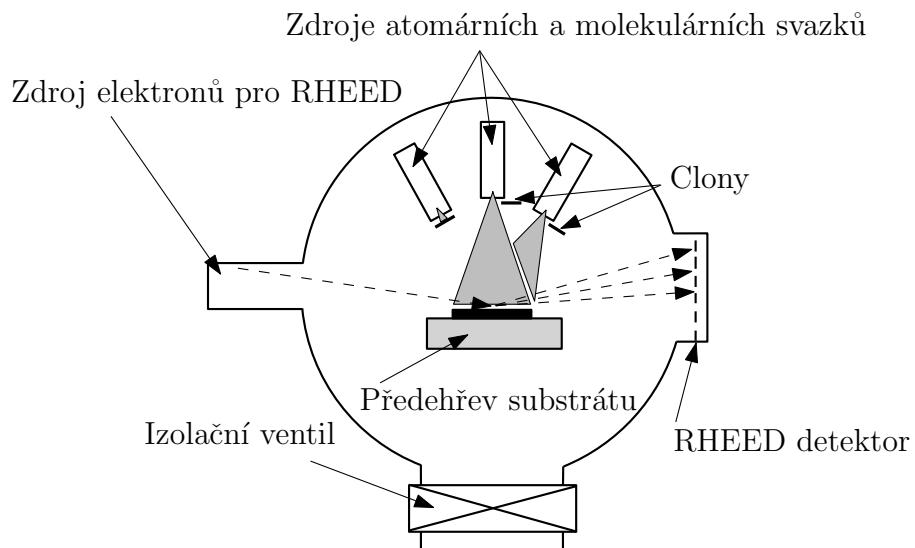


Obr. 1.2: Úhlová distribuční funkce atomárních svazků přes štěrbinu o průměru d a délce l . Převzato z [6].

1.1.3 MBE - molekulární svazková epitaxe a epitaxní růst

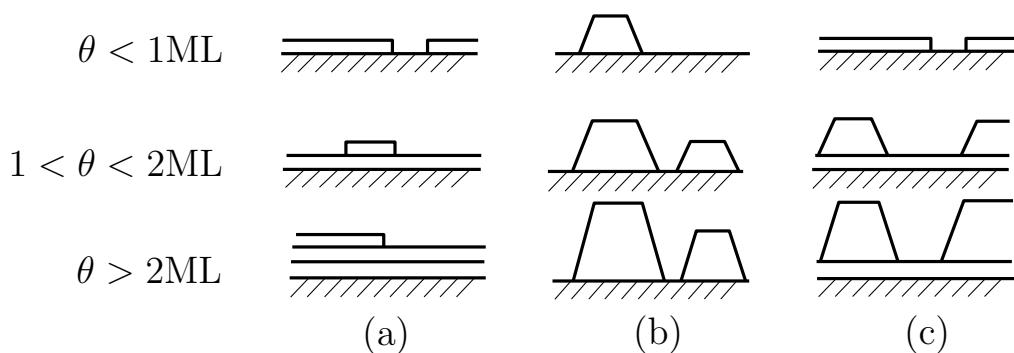
Molekulární svazková epitaxe (MBE) je univerzální technika růstu ultratenkých a tenkých vrstev využívající svazky lokalizovaných atomů a molekul. Tato metoda se provádí v podmínkách ultravysokého vakua (UHV) s tlaky nižšími než 10^{-7} Pa. Touto technikou se vyrábí ultratenké vrstvy různých materiálů (kovy, polovodiče nebo oxidy) jak pro laboratorní účely, tak i pro aplikace v elektrotechnice. Epitaxním růstem rozumíme růst vrstvy se shodnou krystalickou strukturou, jako má substrát. Ultratenké a tenké vrstvy mohou růst na substrátu ze stejného materiálu - homoepitaxní růst, nebo na substrátu z jiného materiálu - heteroepitaxní růst. MBE procesy mají nesporné výhody v čistotě rozhraní, což souvisí s podmínkami v UHV aparatuře. Znečištění nebo kontaminace vrstvy jiným prvkem má značný vliv na výsledné vlastnosti struktur. Při růstu vrstev metodou MBE je možnost kontaminace vrstvy minimalizována. Dalšími výhodami jsou relativně nízké provozní teploty

(např. 550 °C pro GaAs), jednoduchý růstový mechanismus v porovnání s jinými metodami a možnost *in-situ* analýzy růstu pomocí metody RHEED [7]. Typické uspořádání MBE systému je na obr. 1.3.



Obr. 1.3: Schematické uspořádání MBE systému.

Při formování vrstev rozlišujeme tři růstové módy epitaxního růstu. Růst *vrstva po vrstvě* neboli takzvaný Frankův-van der Merweův růst je prvním z růstových módů. Atomy jsou silněji vázány k substrátu než samy k sobě. Proto ochotněji tvoří jednotlivé monovrstvy, viz obr. 1.4 (a). V opačném případě, kdy jsou atomy na povrchu přitahovány více mezi sebou než k substrátu, hovoříme o *ostrovkovém* růstu, jinak zvaném Volmerův-Weberův růst.



Obr. 1.4: Schematický nákres tří růstových módů jako funkce pokrytí θ monovrstvami ML: (a) vrstva po vrstvě, (b) ostrůvky, (c) vrstva plus ostrůvky. Převzato z [9].

Atomy díky silnějším vzájemným vazebním silám vytvářejí shluky, tzv. ostrůvky, viz obr. 1.4 (b). Mezním případem je poslední růstový mód, kdy jsou vazebné síly atom-atom a atom-substrát přibližně stejné. V takovémto případě hovoříme o kombinaci předchozích dvou módů růstu a nazýváme jej růst *vrstva plus ostrůvky* neboli Stranskoho-Krastanovův růst. Překvapivě tento růstový mód není tak neobvyklý, jak by se zprvu zdálo. Nejprve se povrch pokryje monovrstvou deponovaného materiálu a pak z ní následně vyrostou ostrůvky - obr. 1.4 (c) [8]. Na obr. 1.4 si všimněme funkce θ , která reprezentuje velikost pokrytí v řádu monovrstev (ML).

1.2 Teorie disociace

V rovnovážném stavu mají molekuly energii v intervalu kolem určité průměrné hodnoty, která je závislá na teplotě. Avšak Boltzmannovo teplotní rozdělení předpokládá, že nemalá část molekul bude mít energii mnohem vyšší, než je daná průměrná hodnota. Srážka s takovou molekulou disponující vyššími energiemi může iniciovat jistý proces, který označujeme jako disociaci (rozklad, rozštěpení vazby). Z toho jednoduše vyplývá, že je potřeba systému dodat dostatečnou energii potřebnou pro disociaci. Molekuly složené ze dvou atomů stejného plynu (např. O₂, H₂, N₂ atd.) mají poměrně pevnou kovalentní vazbu tvořenou někdy i několika elektronovými páry. Energie kovalentní vazby je řádově několik elektronvoltů a právě tuto energii je potřeba molekule dodat, aby byla disociována. V tab. 1.1 jsou uvedeny disociační energie pro jednotlivé dvouatomární molekuly a vzdálenost jejich jader [9].

Molekula	Cl ₂	H ₂	O ₂	N ₂	CO
R_0 [cm]	$2,0 \cdot 10^{-8}$	$0,75 \cdot 10^{-8}$	$1,2 \cdot 10^{-8}$	$1,1 \cdot 10^{-8}$	$1,13 \cdot 10^{-8}$
W_{min} [eV]	2,5	4,5	5,1	9,8	11
W_{min} [kJ/mol]	240	458	491	714	1075

Tab. 1.1: Hodnoty disociačních energií a vzdálenosti jader vybraných plynů. Převzato z [9].

Z tab. 1.1 je také na první pohled patrné, že energie potřebná pro disociaci molekuly kyslíku je 5,1 eV, což je vcelku vysoká hodnota. Realizace disociace pomocí tepelné energie není jednoduchá především z důvodu vysokých nároků na konstrukční materiál a jeho uspořádání.

1.2.1 Termální disociace

Při srážkách molekul existuje určitá nenulová pravděpodobnost, že dojde k předání větší energie, než je vazebná energie jednotlivých atomů. Této skutečnosti využívají termální disociační zdroje. Jiné srážky mohou naopak vést k rekombinaci již disociovaných částic.

Rovnovážný stav je zde charakterizován koncentrací disociovaných produktů - stupeň disociace ξ . Stupeň disociace je závislý na teplotě a tlaku a je definován jako poměr parciálního tlaku atomů disociovaných molekul k celkovému tlaku. Stupeň disociace ξ nabývá pouze hodnot z intervalu 0 až 1 [9]. Reakce popsaná rovnicí:



vyjadřuje disociační rovnováhu v plynu dvouatomových molekul AB. Vztah mezi disociovanými molekulami a produkty disociace lze popsat rovnovážnou konstantou K_N , která závisí na teplotě a objemu. Vyjádření pomocí statistických sum je následující [1]:

$$K_N = \frac{Z_A Z_B}{Z_{AB}} \exp(\Delta\varepsilon_0/kT), \quad (1.15)$$

kde Z_A , Z_B a Z_{AB} odpovídají energii nejnižšího kvantového stavu molekuly AB, jinak zvaného - základní stav, který má nenulovou hodnotu energie. Odtud logicky dostáváme exponenciální faktor, kde $\Delta\varepsilon_0$ je energiový rozdíl mezi základním stavem a volnými atomy, tzv. disociační energie, která bývá většinou záporná. Pro stejnorodé dvouatomární molekuly se dá rovnovážná konstanta zapsat jako [9]:

$$K_N(T) = \left(\frac{\pi m_A k T}{h^2} \right)^{\frac{2}{3}} 2k\theta_r (1 - \exp(-\theta_v/T)) \frac{Z_A^2}{Z_{AA}} \exp(\Delta\varepsilon_0/kT), \quad (1.16)$$

kde m_A je atomová hmotnost, θ_v charakteristická vibrační teplota a $\theta_r = \frac{h^2}{8\pi^2 k I}$ je charakteristická rotační teplota s momentem setrvačnosti I . Z rovnice (1.16) vyplývá, že disociace za stejných podmínek je tím výraznější, čím vyšší jsou charakteristické vibrační a rotační teploty.

Pro disociaci vodíkového plynu víme, že rovnovážná konstanta závisí na absolutní teplotě, proto se rovnice (1.16) redukuje na [10]:

$$K_N(T) = \frac{Z_A^2}{Z_{AA}} \exp(\Delta\varepsilon_0/kT) = \frac{N_H^2}{N_{H_2}}, \quad (1.17)$$

kde N_H a N_{H_2} jsou koncentrace atomů a molekul vodíku v celkovém objemu. Obdobně lze tento vztah aplikovat i pro kyslík. Nyní se podívejme na rovnovážnou

konstantu z pohledu parciálních tlaků. Uvažujme parciální tlak $P_i = N_i kT/V$, kde $i = A, A_2$; A a A_2 jsou po řadě indexy pro atom a molekulu. Dostáváme rovnice [1]:

$$K_P = \frac{P_A^2}{P_{A_2}}, \quad (1.18)$$

$$K_P = \frac{kT}{V} K_N. \quad (1.19)$$

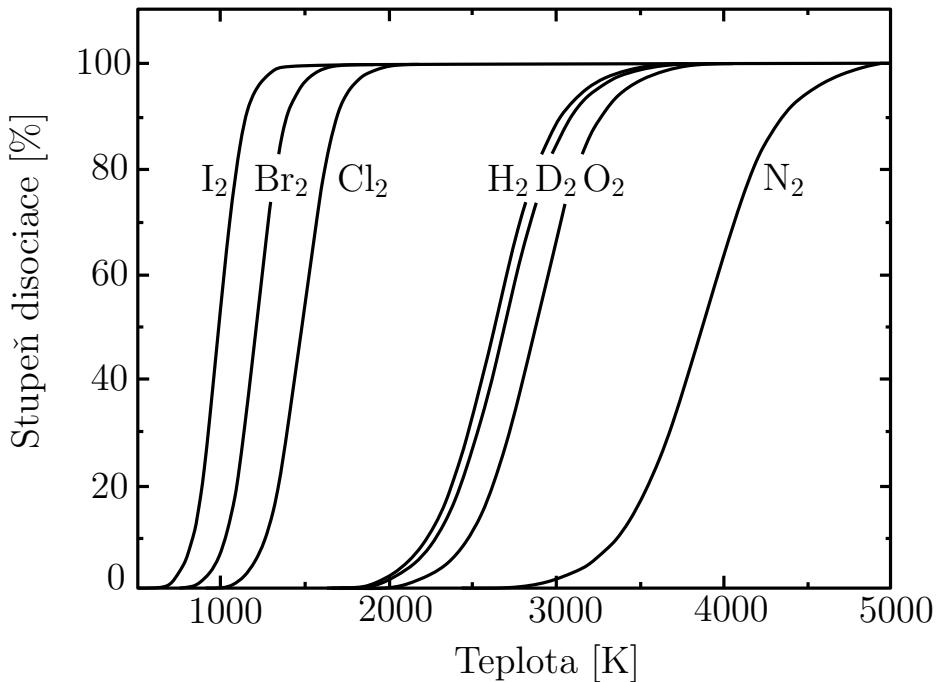
Pokud je N_0 počet částic v plynu před disociací a N_Z počet molekul, které se disociovaly, dostáváme vztah pro stupeň disociace:

$$\xi = \frac{N_Z}{N_0}. \quad (1.20)$$

Protože dva A atomy disociují z molekuly A_2 , dostáváme počet atomů $N_A = 2N_0\xi$, zatímco pro počet molekul zůstává $N_{A_2} = N_0(1 - \xi)$. Celkový počet atomů je dán $N = N_A + N_{A_2} = N_0(1 + \xi)$. S ohledem na proporcionalitu počtu částic a parciálních tlaků můžeme psát:

$$\frac{P_A}{P} = \frac{N_A}{N}, \quad (1.21)$$

$$\frac{P_{A_2}}{P} = \frac{N_{A_2}}{N}. \quad (1.22)$$



Obr. 1.5: Stupeň disociace ξ vybraných dvouatomárních molekul v závislosti na teplotě při tlaku 1 torr. Převzato z [9].

Dosazením (1.21) a (1.22) do (1.18) získáme vztah pro rovnovážnou konstantu:

$$K_P = \frac{N_A^2 P^2 N}{N^2 P N_{A_2}} = \frac{N_A^2 P}{N N_{A_2}} = \frac{4N_0^2 \xi^2 P}{N_0^2 (1 - \xi)(1 + \xi)} = \frac{4\xi^2}{(1 - \xi^2)} P, \quad (1.23)$$

odkud vyjádříme vztah pro stupeň disociace:

$$\xi = \sqrt{\frac{K_P}{4P + K_P}}, \quad (1.24)$$

přičemž $K_P \propto \exp(\Delta\varepsilon_0/kT)$. Při pokojové teplotě je většinou disociační stupeň velmi malý. Například pro molekulu O₂ při teplotě 1500 K a atmosférickém tlaku je $\xi = 2,4 \cdot 10^{-6}$. Na obr. 1.5 jsou uvedeny závislosti disociačního stupně na teplotě pro některé dvouatomární molekuly.

1.2.2 Další typy disociace

Vedle termální disociace (pyrolýza), kdy je do systému dodávána tepelná energie, existují i další způsoby, jak molekule dodat potřebnou disociační energii. Některá zařízení využívající tyto způsoby disociace jsou uvedena v další kapitole, proto není potřeba se jimi zabývat do hloubky. Uveden je pouze krátký výčet s komentářem [9]:

disociace v plazmatu - v plynu neutrálních částic vyvoláme plazmatický výboj a potřebná disociační energie je molekulám dodána srážkami s elektrony,

disociace v laserovém svazku (fotolýza) - energie potřebná pro disociaci molekul je systému dodána výkonným laserem,

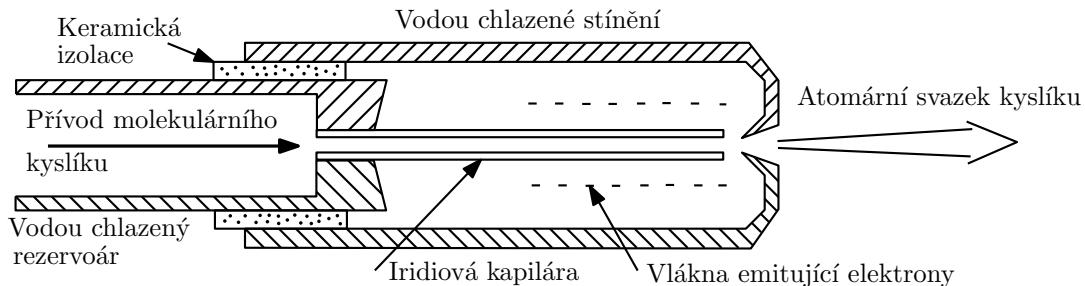
disociace pomocí katalyzátoru - k disociaci molekul dochází při interakci s povrchem katalyzátoru.

2 ZÁKLADNÍ METODY ZÍSKÁNÍ SVAZKU ATOMÁRNÍHO KYSLÍKU

2.1 Pyrolýza

Pyrolýza neboli tepelná disociace je jednou z metod, jak získat svazek atomárního kyslíku. Základem disociačních pyrolytických zdrojů bývá často pícka ve tvaru kapiláry, která je ohřívána na vysoké teploty. Plyn proudí z tlakové láhve přes UHV ventil do horké zóny kapiláry, kde se disociuje a opouští kapiláru ve formě neutrálních atomů. Pro většinu plynů se používá wolframová kapilára, ale pro kyslík z důvodu oxidace nelze wolfram použít. Je nutné hledat vhodný materiál, který má vysokou odolnost proti oxidaci za vyšších teplot. Nejhodnějším materiélem je například iridium, které má teplotu tání 2680 K. Dlouhodobě může být iridium vystaveno provozním teplotám kolem 2100 K, jinak při vyšších teplotách dochází k „tečení“¹ materiálu [11]. Vysoké teploty pracovních částí zdrojů (teplota tvorby oxidů je 2073 K) mají negativní vliv také na kvalitu tlaku v UHV aparatuře, protože zapříčinují desorpci plynů ze stěn zdroje do vakuové komory. Takto desorbované reziduální plyny zhoršují kvalitu tlaku ve vakuové komoře a tím i celý průběh experimentu.

Jednoduché schéma disociačního zdroje je na obr. 2.1, kde je iridiová kapilára dopadem elektronů zahřívána na teplotu 2150 K. Druhý konec kapiláry je intenzivně chlazen. V tomto uspořádání lze dosáhnout stupně disociace až 0,5 [11].



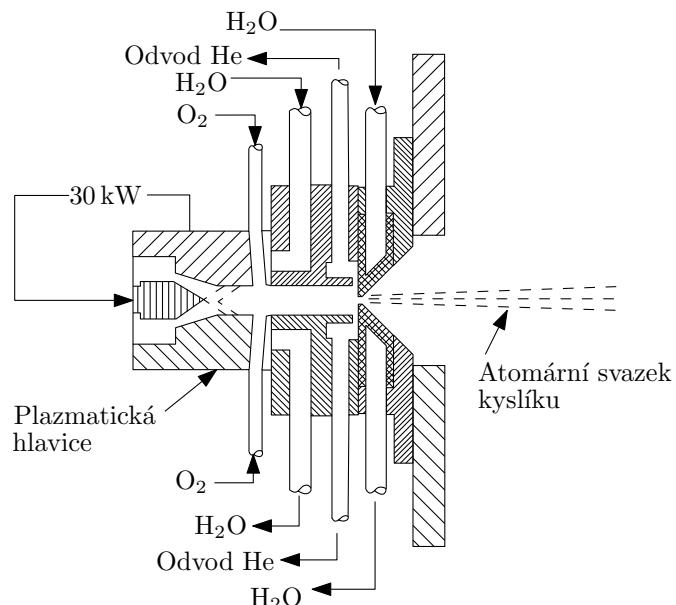
Obr. 2.1: Schéma disociačního zdroje s iridiovou kapilárou. Adaptováno z [11].

2.2 Disociace v obloukovém výboji

Plyn uvnitř zdroje je zahřán na teplotu v rozmezí 10 000 až 30 000 K obloukovým výbojem mezi wolframovou katodou ve tvaru trubičky a anodou obsahující trysku.

¹Tečení je pomalá deformace pevného materiálu vlivem dlouhodobého zatížení vysokými teplotami blízkými teplotě tání. Anglické označení tohoto jevu je creep.

Typická vzdálenost anody od katody bývá 1-2 mm. Kvůli vysokým teplotám je komora chlazena vodou. Proudové potřebné k zažehnutí oblouku a vytvoření plazmy se pohybují v rozmezí od 30 do 250 A. Axiální magnetické pole, kde $B = 0,1$ T, udržuje obloukový výboj v okolí osy mezi katodou a anodou. Horká plazma expanduje skrz trysku a její jádro v podobě atomárního svazku pokračuje dál přes kolimační aparaturu s intenzitou svazku 10^{19} atomů·s⁻¹·sr⁻¹ [12]. Použití tohoto typu zdroje v případě kyslíku je problematické, protože kovové elektrody podléhají korozii. Řešením tohoto problému je komerční plazmatická hlavice, ve které je plazma vzácného plynu (He nebo Ar). Zahřátý plyn helia pak dále proudí skrz trubici a na jejím konci je do horkého plynu vháněn kyslík ještě před expanzí. Schéma tohoto modifikovaného zdroje je na obr. 2.2. Z důvodu větší vzdálenosti mezi obloukovým výbojem a tryskou poklesne inicializační teplota plazmy. Intenzita svazku je také nižší, rádově 10^{17} atomů·s⁻¹·sr⁻¹ [13].

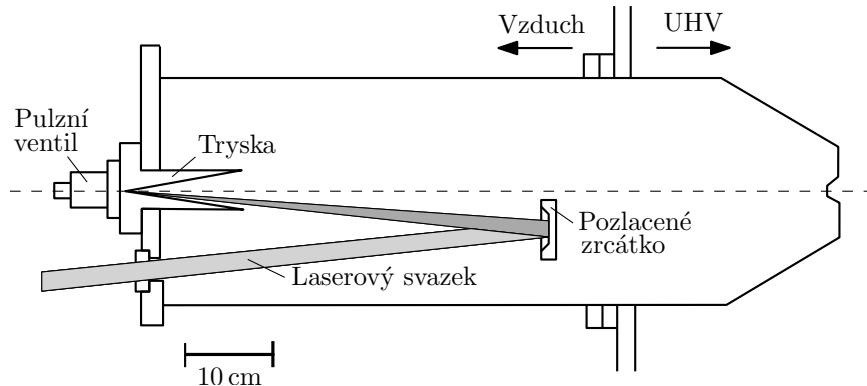


Obr. 2.2: Schéma modifikovaného plazmatického zdroje svazku atomárního kyslíku. Adaptováno z [13].

2.3 Pulzní laser

Další z možností získání svazku atomárního kyslíku je užití pulzního CO₂ laseru s pulzními energiami až 5 J při vlnové délce $\lambda = 10,6 \mu\text{m}$ a délce pulzu $t = 2,5 \mu\text{s}$ [14]. Laser je fokusován na pozlacené zrcátko, které odráží laserový paprsek přímo do ústí trysky, která je 10 cm dlouhá a má kónický tvar ústí s úhlem 20°. Kyslík

je vháněn do trysky pulzním ventilem. Rychlé přepínání ventilu ($100\ \mu s$) umožní lokalizaci plynu pouze v ústí trysky. Laser je spuštěn $200\ \mu s$ po otevření ventilu, což zapříčiní elektrický průraz v expandujícím kyslíku, který následně zažehne vysokoteplotní plazma. Někdy se podobný zdroj označuje jako *laserový detonační zdroj* [12]. Horká plazma expanduje skrz trysku a páry elektron-ion rekombinují, kdežto páry atom-atom ne. Takto získáme zdroj neutrálních kyslíkových atomů s tokem $10^{18}\ \text{atomů}\cdot\text{pulz}^{-1}$. Jednoduché schéma laserového detonačního zdroje je na obr. 2.3.



Obr. 2.3: Schematický nákres laserového detonačního zdroje. Adaptováno z [12].

2.4 Elektrony stimulovaná desorpce

Princip této metody je založen na disociativní adsorpci kyslíkových atomů, jejich průchodu skrz kovovou membránu na druhou stranu a desorpci stimulované elektro-novým bombardem. Zdroj se skládá z kovové trubky zaslepené membránou, která odděluje zdroj od vakua. Membrána je vyrobena z kovové slitiny stříbra a 0,5% zirkonu, je 0,1 cm tlustá a má průměr 1,5 cm. Vysoko čistý kyslík je vháněn do trubky a molekuly O₂ se disociativně adsorbují na povrchu membrány, která má 550 °C. Při této teplotě atomy kyslíku prochází membránou a vytvoří vrstvu adsorbovaného atomárního kyslíku na druhé straně membrány. Tato vrstva tvoří zdroj hypertermálních kyslíkových atomů, protože atomy desorbují s vysokými energiemi (1650 eV) vlivem elektronového bombardu. V případě, že zvolíme vlákno pro elektronový bombard ve tvaru kroužku, použijeme válcový reflektor a nastavíme vhodné potenciály, tak získáme plochu s homogenní hustotou dopadajících elektronů. Jinými slovy, celá plocha membrány přispívá emisi atomárního kyslíku. Touto metodou lze dosáhnout intenzity svazku řádově $10^{12}\ \text{atomů}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$.

3 DETEKCE ATOMÁRNÍCH SVAZKŮ KYSLÍKU

Při měření vlastností atomárních svazků se vždy vyhodnocují nejdůležitější z vlastností atomárních svazků, a to profil svazku, divergence atomárního svazku, složení svazku a energie částic obsažených ve svazku. V následujících podkapitolách jsou popsány nejdůležitější a nejpoužívanější z detekčních metod s ohledem na jejich využití v případě atomárních svazků kyslíku. Nutno také dodat, že v případě atomárních svazků o nízké (termální) energii nebo s nízkou koncentrací častic ve svazku se mohou vyskytnout problémy s jejich detekcí. V tomto případě mají atomární svazky podobné vlastnosti jako atomy zbytkových plynů. Detekční metody lze rozdělit do několika málo základních skupin dle principu detekce [9]:

- akumulační detektory,
- silové (torzní) detektory,
- povrchově-ionizační detektory,
- ionizační detektory,
- univerzální detektory.

3.1 Akumulační detektory

Jedná se o jeden z historicky nejdéle používaných a nejjednodušších principů detekce atomárních svazků. Akumulační detektory využívají princip hromadění látky (hmoty) na detektoru.

3.1.1 Chemické terče

Metodu detekce atomárních svazků chemickou interakcí častic s povrchem terče lze považovat za nejjednoduší vůbec. Důležitou podmínkou je výběr správného materiálu terče, který s daným svazkem častic viditelně reaguje. Pro atomární svazky kyslíku se používají terče vyrobené z PbO [1], kdy terč mění svou barvu ze žluté na hnědou vlivem oxidace povrchu z PbO na PbO₂. Dalším hojně využívaným materiélem je stříbro. Zásadní vlastností stříbného terče je jeho schopnost reagovat pouze s atomárním kyslíkem, protože vůči molekulárnímu kyslíku je neaktivní [15]. Interakci atomárních svazků s povrchem terče nelze vždy pozorovat vizuálně změnou barvy povrchu terče. Proto je potřeba se také zaměřit na detekci fyzikálních vlastností měnících se při interakci atomárních svazků s povrchem vzorku. Zpravidla se mění odrazivost viditelného světla vrstvou a povrchová vodivost terče [9].

3.1.2 Mikrováhy

Jinou možností detekce atomárních svazků jsou mikrováhy, které určují hmotnost deponovaného materiálu na substrát. Hlavní částí mikrovah bývá pružná spirála, která se s narůstající hmotností substrátu deformuje. Míru deformace lze následně převést na množství častic interagujících se substrátem. Takto můžeme detektovat časovou změnu hmotnosti až $10^{-7} - 10^{-8} \text{ g} \cdot \text{s}^{-1}$.

Mnohem přesnější je detekce pomocí mikrovah s krystalem, tzv. *quartz crystal microbalance*. Na krystal s detekční vrstvou (v případě atomárního kyslíku vrstva stříbra) přivedeme střídavý proud. Krystal začne oscilovat s vlastní frekvencí, která je velmi citlivá na změnu hmotnosti krystalu s detekční vrstvou. Velikost změny hmotnosti způsobené interakcí atomárního svazku s detekční vrstvou lze určit ze změn frekvence oscilací krystalu. Následně ze změny hmotnosti určíme tok častic atomárního svazku, ovšem známe-li oxidační poměr. Ještě větší přesnosti této detekční metody lze docílit přidáním druhého krystalu a sledováním rezonanční frekvence mezi oběma krystaly [16]. Citlivost těchto vah dosahuje $10^{-12} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-2}$.

3.1.3 Polovodičové detektory

Polovodičové materiály, jako jsou např. Si, Ge, CdS, ZnO krystaly, prokázaly schopnost detektovat atomární svazky kyslíku i vodíku. V případě atomárního kyslíku bývá nejvíce užíván mědí dopovaný krystal ZnO. Tyto polovodičové detektory pracují na principu změny povrchové vodivosti vlivem chemisorbce častic dopadajících na povrch polovodiče. Atomární kyslík resp. vodík tak na povrchu polovodičového krystalu (polovodič typu n) způsobí pokles resp. nárůst povrchové vodivosti, protože se chová jako akceptor resp. donor. Detekční limit polovodičových detektorů je $10^8 \text{ atomů} \cdot \text{s}^{-1}$ [17].

3.1.4 Kondenzační terče

Principem detekce pomocí kondenzačního terče je růst vrstvy, jejíž stopu vizuálně sledujeme. Při nízké koncentraci častic dopadajících na terč můžeme považovat tuto metodu za subjektivní, protože lidské oko nedokáže rozlišovat detaily v tak malém měřítku. I přes tento nedostatek je tato metoda stále rozšířená a používaná, protože je nenáročná a podává alespoň orientační informace o úspěšnosti disociace.

3.2 Silové (torzní) detektory

Silové detektory měří torzní moment způsobený dopadem častic na lopatku torzních vah, která je ve svém středu otáčení zavěšena na pozlaceném wolframovém drátě

o průměru $25 \mu\text{m}$. Torzní konstanta tohoto drátu je $6,04 \cdot 10^{-8} \text{ N} \cdot \text{m} \cdot \text{rad}^{-1}$. Touto metodou jsme schopni určit pomocí torzního momentu sílu působící na lopatku v rádech až 10^{-20} N a z ní určit absolutní hustotu toku částic [18].

3.3 Povrchově-ionizační detektory

Částice dopadající na povrch mohou odevzdat nebo přijmout náboj od atomů na povrchu. Jestliže je teplota tohoto povrchu dostatečně vysoká, jsou atomy nebo molekuly desorbovány v podobě iontů. Podmínkou je nižší ionizační energie atomů resp. molekul než výstupní práce atomů povrchu. Odpařené ionty jsou urychleny na sběrnou elektrodu, která je uzemněna, a měříme vzniklý iontový proud, který je úměrný počtu dopadajících atomů. Detektor mající toto uspořádání nazýváme Taylorův-Langmuirův detektor [19].

3.4 Ionizační detektory

Užití elektrického pole je další možností, jak ionizovat neutrální atomy a molekuly a následně je detektovat. Tato metoda vyžaduje velmi silná elektrická pole, řádově kV, což je značnou nevýhodou, a proto se tento způsob detekce v praxi používá jen zřídka. Slabší elektrická pole se používají k detekci tzv. Rydbergových atomů. Rydbergovy atomy jsou excitovány do stavů s vyšším kvantovým číslem n , kde mají slaběji vázány valenční elektrony [9].

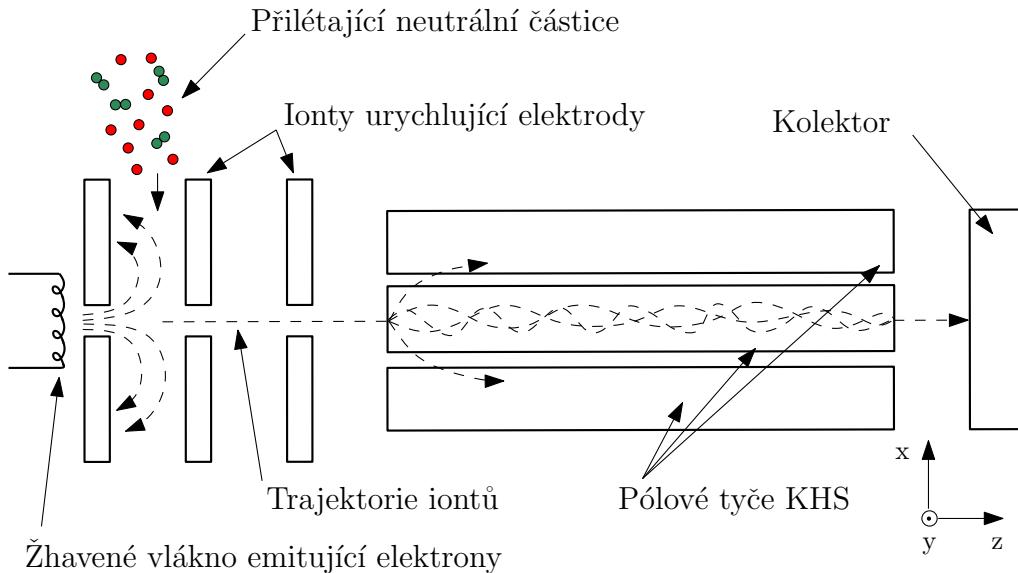
3.5 Univerzální detektory

Pojmem univerzální detektory rozumíme ty, které mají své uplatnění nehledě na okruh experimentů. Jedním z detektorů s širokým uplatněním ve vakuové fyzice je kvadrupolový hmotnostní spektrometr.

3.5.1 Kvadrupolový hmotnostní spektrometr

Kvadrupolový hmotnostní spektrometr (KHS) je nástroj, který rozlišuje částice dle poměru jejich hmotnosti a náboje (m/q). KHS ionizuje přilétající částice pomocí elektronů extrahevaných z horkého vlákna. Takto vzniklé ionty jsou urychleny do pole mezi pólovými tyčemi, viz obr. 3.1.

Ideální KHS sestává ze čtyř hyperbolických pólových tyčí rozmístěných do čtverce, ale v praxi se setkáme spíše s válcovými tyčemi (elektrodami). Poloměr těchto elektrod bývá 1,144 násobek poloměru r_0 kružnice vepsané mezi nimi. Na oba páry

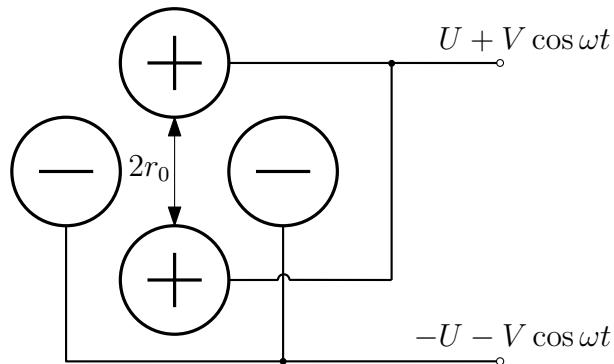


Obr. 3.1: Průřez schématem kvadrupolového hmotnostního spektrometru.

diagonálně protilehlých elektrod (viz obr. 3.2) přivedeme potenciál sestávající ze stejnosměrného a střídavého napětí dle vztahu [20, 21]:

$$\pm \phi_0 = U + V \cos \omega t, \quad (3.1)$$

kde U je stejnosměrné napětí, $V \cos \omega t$ je časově závislé střídavé napětí, V je amplituda střídavého napětí a $\omega = 2\pi f$ je frekvence střídavého napětí.



Obr. 3.2: Schéma zapojení kvadrupolového hmotnostního spektrometru.

Rovnice popisující pohyb iontů v KHS se nazývá Mathieuova diferenciální rovnice a má v podstatě dvě řešení. V prvním případě osciluje iont kolem osy z a prolétá skrz KHS. Ve druhém případě je poloměr oscilací větší než r_0 a ionty

narazí do elektrod. Pomocí KHS můžeme jednoduchým měřením určit stupěň disociace atomárních svazků neutrálních částic (kyslík, vodík, dusík). KHS nastavíme tak, aby propouštěl například pouze molekuly O_2^+ , které následně dopadají na elektronový násobič. V elektronovém násobiči se intenzita dopadajících molekul O_2^+ mění na elektrický signál putující do počítače. Stupeň disociace ξ je dán vztahem [9]:

$$\xi = \frac{(S_2 - S_1)}{S_2}, \quad (3.2)$$

kde S_1 je intenzita elektrického signálu při zapnutém disociačním zdroji a S_2 je intenzita bezprostředně po vypnutí disociačního zdroje.

4 APLIKACE ATOMÁRNÍCH SVAZKŮ KYSLÍKU

Termální svazky atomů kyslíku mají široké uplatnění v oblasti polovodičového průmyslu a mikroelektroniky. Zdroj produkující vysoký tok atomárního kyslíku je užitečný v mnoha aplikačních oblastech. Nejznámějšími oblastmi jsou nízkoteplotní formování ultratenkých oxidických vrstev pro polovodičovou techniku, viz kapitola 4.1. Dále výroba tenkých oxidických vrstev, inovovaných materiálů, nízkoteplotní čištění a modifikace povrchů [3]. Při nízkoteplotním čištění povrchů se odstraňují převážně uhlíkové nečistoty, které spolu s atomárním kyslíkem vytvářejí plynný CO nebo CO₂.

4.1 High-*k* vrstvy

V předešlých 15 letech vytvářel polovodičový průmysl stabilně nové materiály a výrobní techniky. Trendem současné doby je miniaturizace elektrotechnických součástek. V tomto ohledu nastává problém například u tranzistorů s SiO₂ dielektrickým hradlem. Změnujeme-li tloušťku SiO₂ dielektrického hradla v rámci zmenšování samotného tranzistoru, exponenciálně narůstá proud řídící elektrodou I_g prošlý skrz hradlo. Tyto proudové ztráty jsou nezádoucí a snižují výkon tranzistoru. Zvýšení výkonu tranzistoru dosáhneme zvýšením řídícího proudu I_{SDAT} , který je úměrný kapacitě dielektrického hradla C_G vztahem [9]:

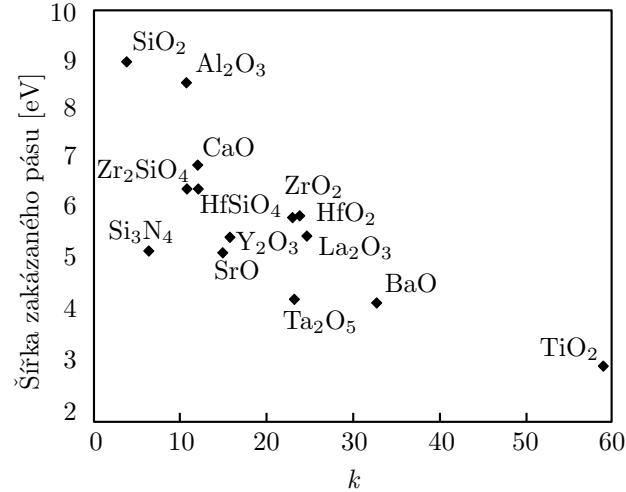
$$I_{SDAT} \propto \mu C_G, \quad (4.1)$$

kde μ je pohyblivost elektronů v kanálku. Kapacitu dielektrického hradla vyjádříme stejně jako kapacitu deskového kondenzátoru s dielektrikem [22]:

$$C_G = \frac{\varepsilon_r \varepsilon_0 S}{t}, \quad (4.2)$$

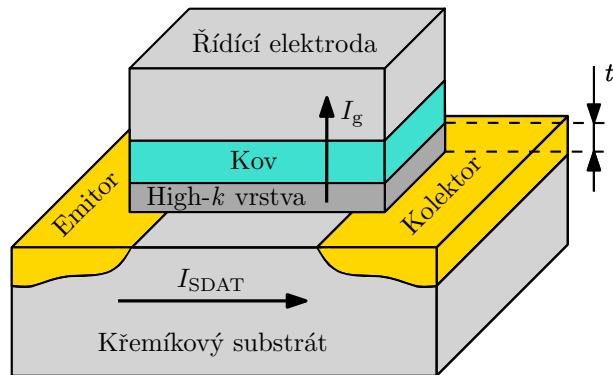
kde ε_r je relativní permitivita, ε_0 je permitivita vakua, S je plocha dielektrického hradla a t je tloušťka dielektrického hradla. Ze vzorce (4.2) přímo vyplývá, že kapacita dielektrického hradla roste, pokud zvětšujeme plochu hradla nebo relativní dielektrickou konstantu, případně zmenšováním tloušťky dielektrického hradla. Jelikož je snahou získat menší tranzistor, nelze proto zvětšovat plochu hradla. Změnšením tloušťky hradla vzroste proud řídící elektrodou I_g a klesne výkon. Jedinou možností zůstává zvětšení relativní permitivity ε_r dielektrické hradlové vrstvy. Proto vývojáři

obrátili pozornost k takzvaným high- k vrstvám, které mají vysokou relativní dielektrickou konstantu k^1 . Přehled oxidových materiálů s jejich relativními dielektrickými konstantami a šířky zakázaného pásu je na obr. 4.1.



Obr. 4.1: Přehled dielektrických konstant k různých oxidových materiálů a jejich šířky zakázaných pásů. Adaptováno z [9].

Nejširší uplatnění high- k vrstev v současné době je v CMOS² tranzistorech a DRAM³ kondenzátorech [23]. Jednoduché schéma tranzistoru je na obr. 4.2.



Obr. 4.2: Schéma CMOS tranzistoru. Adaptováno z [9, 23].

¹Relativní dielektrická konstanta k , jinak také relativní permitivita ϵ_r .

²CMOS - Complementary Metal-Oxide Semiconductor používaný převážně v integrovaných obvodech.

³DRAM - Dynamic Random Access Memory uchovává data v podobě elektrického náboje v kondenzátoru.

5 IONTOVÁ VODIVOST

Popis elektrické vodivosti v kovových materiálech a mechanismus přenosu náboje volnými elektronami je téma, o kterém pojednává fyzika pevných látek. Jistou analogií vodivosti v kovech je iontová vodivost v pevných elektrolytech, o níž se objevují první zmínky již v 19. století. V roce 1838 byl publikován článek anglického fyzika Michaela Faradaye, který uvádí, že PbF_2 a Ag_2S jsou dobrými vodiči elektrického proudu, když se zahřejí [24]. Tyto materiály, vykazující iontovou vodivost, mají v současné době své uplatnění zejména v elektrotechnických a elektrochemických aplikacích. Nezbytnými vlastnostmi materiálů určených pro tyto aplikace jsou nejen dobrá vodivost při co nejnižší teplotě, odolnost proti teplotním rázům, ale i stabilita v redukční, oxidační a CO_2 atmosféře [25].

5.1 Mřížkové poruchy

Dle zákonů termodynamiky je rovnovážný stav pevné látky za daného vnějšího tlaku p a při teplotě T určen podmínkou minimální hodnoty volné energie [26]:

$$F = U - TS, \quad (5.1)$$

kde U je vnitřní (celková) energie a $S = S_t + S_k$ je celková entropie, která se rovná součtu tepelné a konfigurační entropie [26]:

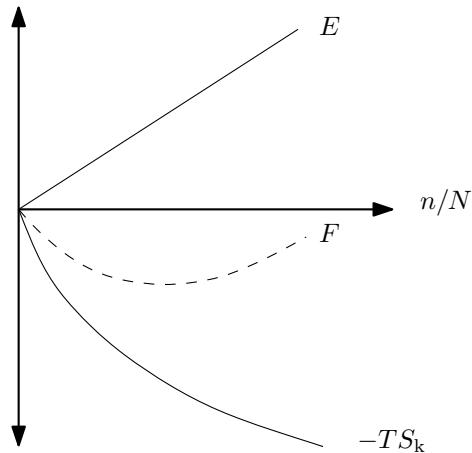
$$S_t = k \ln Z_t, \quad (5.2)$$

$$S_k = k \ln \left[\frac{(N+n)!}{N! n!} \right], \quad (5.3)$$

kde k je Boltzmannova konstanta, Z_t je počet způsobů, jakým lze rozdělit energii kmitů mřížky do možných stavů, N je počet atomů a n je počet vakancí v krystalu. Z podmínky (5.1) nutně plyne, že při teplotách $T > 0$ K bude v mřížce vždy existovat určitá neuspořádanost.

Představme si, že v dokonalém krystalu přesuneme několik vnitřních atomů na povrch krystalu. Uvnitř krystalu vzniknou vakance - neuspořádanost. Abychom přemístili vnitřní atomy na povrch krystalu, musíme dodat krystalu energii, čímž vnitřní energie krystalu vzroste. Následkem nárůstu vnitřní energie vzroste první člen na pravé straně rovnice 5.1. Na druhou stranu, čím více vnitřních atomů přemístíme na povrch krystalu, tím větší bude neuspořádanost krystalu resp. konfigurační entropie S_k . Jelikož entropie vystupuje ve vztahu (5.1) v součinu $-TS$, usoudíme, že s rostoucí entropií klesá druhý člen na pravé straně rovnice 5.1. Tento pokles částečně vyrovnává nárůst prvního člena pravé strany rovnice a výsledkem

je rovnovážný stav, viz obr. 5.1. V rovnovážném stavu je volná energie minimální a pozice minima udává koncentraci míst s výskytem vakancí n/N v krystalu. Nezbývá než konstatovat, že vždy je v termodynamické rovnováze při $T > 0$ takové rozmístění, kde je část bodů mřížky neobsazena.



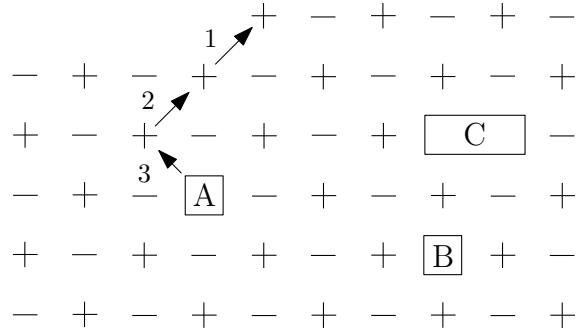
Obr. 5.1: Závislost energie E a výrazu $-TS_k$ na koncentraci vakancí n/N . Minimum volné energie udává hodnotu n/N odpovídající rovnovážnému stavu. Převzato z [26].

Frenkel jako první pozoroval velký vliv mřížkových poruch na mnoho fyzikálních vlastností pevných látek. Nejznámějšími poruchami kovové mřížky a iontového krystalu jsou vakance a intersticiály. Hustota mřížkových poruch závisí na mnoha faktorech, především na struktuře, přítomnosti nečistot (dopantů) nebo na typu vazby mezi základními ionty. Iontové vodiče lze rozdělit dle chyb a poruch iontové mřížky [25]:

- Typ I: Tuhé elektolyty s nízkou koncentrací defektů ($\sim 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ při pokojové teplotě). Obecně tento typ považujeme za slabé vodiče (NaCl, KCl).
- Typ II: Tuhé elektolyty s vysokou koncentrací defektů ($\sim 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ při pokojové teplotě). Považovány za elektolyty s dobrou vodivostí za normálních teplot a rychlé iontové vodiče za vyšších teplot (ZrO₂, CaF₂).
- Typ III: Elektrolyty s natavenými submřížkami nebo „tekutou“ strukturou iontů s koncentrací $\sim 10^{22} \text{ cm}^{-3}$. Mezi tyto superiontové elektrolyty řadíme např. Na- β -Al₂O₃, RgAg₄I₅.

Mechanismem iontové vodivosti u typů I a II je migrace vakancí. Migraci vakancí si lze představit jako řadu po sobě následujících přeskoků kladných nebo záporných iontů, viz obr 5.2. Podobně jako kladné a záporné ionty rozlišujeme kladné (cationtové) a záporné (aniontové) vakance. Dále předpokládáme, že v iontovém krystalu

je počet kladných a záporných vakancí stejný, aby nedošlo ke vzniku prostorových nábojů. Mechanismem iontové vodivosti u typu III je přenos iontů intersticiálně nebo energeticky výhodněji přes uzlové body krystalické mřížky [25].



Obr. 5.2: Schéma vzniku kationtové vakance A. B označuje aniontovou vakanci. C je vakanční pár vzniklý spojením A a B vlivem Coulombovských přitažlivých sil. Adaptováno z [26].

5.2 Analogie s elektronovou vodivostí

Iontová vodivost σ obecně závisí na teplotě dle Arheniovovy rovnice [25]:

$$\sigma_i = \left(\frac{A_i}{T} \right) \exp \left(-\frac{E_a}{kT} \right), \quad (5.4)$$

kde σ_i je iontová vodivost při teplotě T , A_i je konstanta zahrnující hmotnost a náboj iontů, E_a je aktivační energie pohybu iontů. Z rovnice (5.4) je patrné, že první závorka s rostoucí teplotou klesá, což můžeme interpretovat jako důsledek vzájemných srážek iontů. Naopak exponenciální člen s rostoucí teplotou roste. Tento nárůst interpretujeme jako vznik mnoha nových iontů, které jsou schopny přenášet náboj.

Elektronová vodivost je dána vztahem [27]:

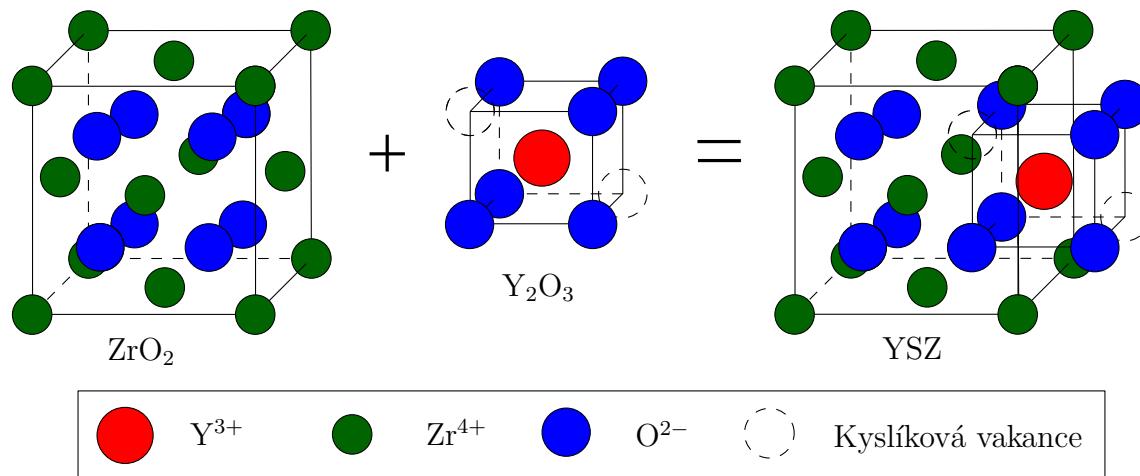
$$\sigma = \frac{e^2 n \tau}{m}. \quad (5.5)$$

Relaxační doba τ závisí na teplotě neprímo úměrně, což odpovídá prvnímu členu v rovnici (5.4). Závislost koncentrace elektronů na teplotě je u polovodičů exponenciální, což odpovídá druhému členu v rovnici (5.4). Těmito úvahami jsme jednoduše prokázali jistou analogii mezi iontovou a elektronovou vodivostí.

5.3 Zirkonoxidové keramiky

V uplynulých čtyřiceti letech bylo publikováno mnoho prací studujících elektrické vlastnosti zirkonoxidových keramik. Všechny tyto práce měly vesměs podobný závěr. Oxid zirkoničitý (ZrO_2) dopovaný 8-9 mol%¹ Y_2O_3 (YSZ) je materiál s nejlepší iontovou vodivostí. Kubická struktura ZrO_2 je vysoce stabilní, obsahuje velké elektrolytické domény a YSZ jako celek má značnou kyslíkovou vodivost ($0,1 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ při 1000°C) [28]. Schéma kubické struktury YSZ je zobrazeno na obr. 5.3.

Značný vliv na vodivost materiálu má jeho mikrostruktura. Z pohledu mikrostruktury porovnávala několik různě dopovaných vzorků (3 mol%, 8 mol%) skupina kolem Sun-Jae Kima. Z těchto výsledků vyplývá, že ZrO_2 dopovaný 8 mol% Y_2O_3 (8Y) vykazuje nejnižší rezistivitu a tudíž nejvyšší vodivost. Naopak ZrO_2 dopovaný 3 mol% Y_2O_3 (3Y) vykazuje vyšší rezistivitu a tím pádem nižší vodivost. Nespornou výhodou 3Y oproti 8Y je odolnost a vysoká lomová houževnatost [29].



Obr. 5.3: Kubická fluoritová struktura YSZ. Adaptováno z [30].

V poslední době se studují také vlivy dalších dopantů na vodivost v tzv. ternárních systémech. Nejpoužívanějšími dopanty jsou Yb_2O_3 , Sc_2O_3 , MgO a CaO . Konkrétně v ternárním systému $(ZrO_2)_{0.88} - (Y_2O_3)_{0.12-x} - (CaO)_x$ roste vodivost s rostoucím x od 0 do 4 mol%. Nad 4 mol% vodivost zase mírně klesá. V určitém okamžiku má tento ternární systém stejnou vodivost jako 8Y, což platí jen při vyšších teplotách. Při nižších teplotách dopování CaO naopak vodivost snižuje. Hlavní výhodou CaO jako dopantu je jeho nízká cena ve srovnání s Y_2O_3 [28].

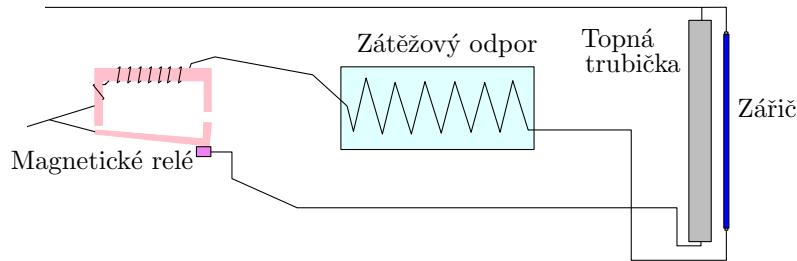
¹Mol% je poměr počtu molů jedné komponenty směsi a celkového počtu molů vynásobený 100%.

5.4 Nernstův zářič

Nernstův zářič neboli Nernstova lampa byla vynalezena v roce 1897 německým fyzikem Waltherem Nernstem. V té době nahrazovala Edisonovu lampu. Období největšího rozkvětu Nernstovy lampy trvalo pouze do roku 1913, kdy byla nahrazena žárovkami s wolframovým vláknem, jak je známe dnes [31]. Hlavní výsadou Nernstova inkadescentního² zářiče je mechanismus iontové vodivosti. Z mnoha jiných studií je známo, že nejlepší iontovou vodivost vykazují kyslíkové pevné elektrolyty³, které nepodléhají tepelné oxidaci na rozdíl od kovů. Z tohoto důvodu není třeba vytvářet vakuum kolem vlákna a celé zařízení je plně operativní na vzduchu. Tato vlastnost je největší výhodou Nernstovy lampy. Dalšími výhodami jsou vysoká účinnost, dobrá kvalita světla s vlnovými délками blízkými spektru denního světla, ideální distribuce světla a možnost výměny jednotlivých částí místo celé lampy [32].

5.4.1 Uspořádání Nernstova zářiče

Pevné elektrolyty jsou za pokojové teploty nevodivé. Iontová vodivost těchto elektrolytů se projeví až při zahřátí na teplotu v rozmezí 600-700 °C [32]. Proto musíme kapiláru (z pevného elektrolytu) předehřát na danou teplotu tak, aby začala vést a zářit. Předehřev je realizován pomocí dvou nebo čtyř topných trubiček. Kyslíkový elektrolyt má obecně záporný proudový charakter a protože s rostoucí teplotou klesá odporník kapiláry, proud v kapiláře stále narůstá, dokud nedojde k jejímu poškození. Prevencí před poškozením kapiláry je zátěžový odporník, který zařadíme do obvodu. Schéma zapojení Nernstova zářiče je na obr. 5.4.



Obr. 5.4: Schéma zapojení Nernstova zářiče. Adaptováno z [31].

²Inkadescentní - teplotní světelný zdroj (zahřátí pevné látky na vysokou teplotu).

³Kyslíkový pevný elektrolyt bývá nejčastěji ZrO_2, CeO_2 nebo $\delta\text{-}Bi_2O_3$ keramika.

6 KONSTRUKČNÍ NÁVRH ATOMÁRNÍHO ZDROJE KYSLÍKU

6.1 Termální zdroje kyslíkových atomů

Termální disociace je jeden z mnoha způsobů získání neutrálních svazků kyslíkových atomů. Ve většině případů se disociace kyslíku dosahuje průchodem skrz kapiláru, která je zahřívána elektronovým bombardem nebo wolframovým vláknem. Toto vlákno je spirálovitě navinuto kolem kapiláry a průchodem stejnosměrného proudu žhaveno na vysoké teploty. Komerčně vyráběné termální zdroje dosahují vysoké účinnosti a stupně disociace až 0,95 při operačních teplotách 1800-2000 °C. Příkladem je zdroj svazku atomárního kyslíku typu OBS od firmy MBE-Komponenten GmbH, který je na obr. 6.1. Tento konkrétní zdroj dosahuje při operační teplotě 1900 °C stupně disociace 0,95 a toku částic $10^{15} \text{atomů}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ [33].



Obr. 6.1: Komerčně vyráběný termální zdroj svazku atomárního kyslíku typu OBS od firmy MBE-Komponenten GmbH. Převzato z [33].

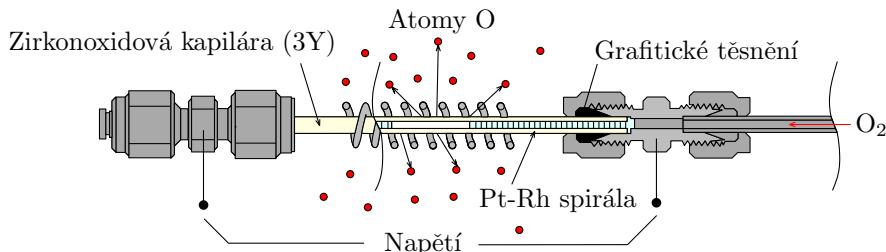
Značnou nevýhodou komerčních zdrojů je jejich vysoká cena, která koresponduje se samotným *know-how* výrobce a materiály použitými k výrobě zdroje, protože kyslík je velmi reaktivní a je třeba dbát na správný výběr materiálu. Kapilára ve zdroji je vyrobena z iridia (Ir), které je odolné vůči oxidaci dokonce i při plném zatížení zdroje. Zdálo by se, že je iridium ideálním adeptem na materiál použitelný k výrobě velké části zdroje. Na druhou stranu iridium je prvek se značně nízkým zastoupením na Zemi i ve vesmíru, proto je velmi drahé. Z tohoto důvodu je z iridia vyrobena pouze kapilára a clonka¹, protože pouze tyto dvě součástky jsou v přímém

¹Clonkou můžeme zastavit svazek kyslíkových atomů. Anglicky se clonka označuje jako *shutter*.

kontaktu s kyslíkem. Dalšími materiály použitými ve zdroji OBS jsou wolfram (W), tantal (Ta) a poniklovaná měď (Ni, Cu). Jiní výrobci používají ve svých termálně disociačních zdrojích kyslíkových atomů například rheniové (Re) kapiláry.

6.1.1 Emise atomárního kyslíku ze žhaveného zirkonu

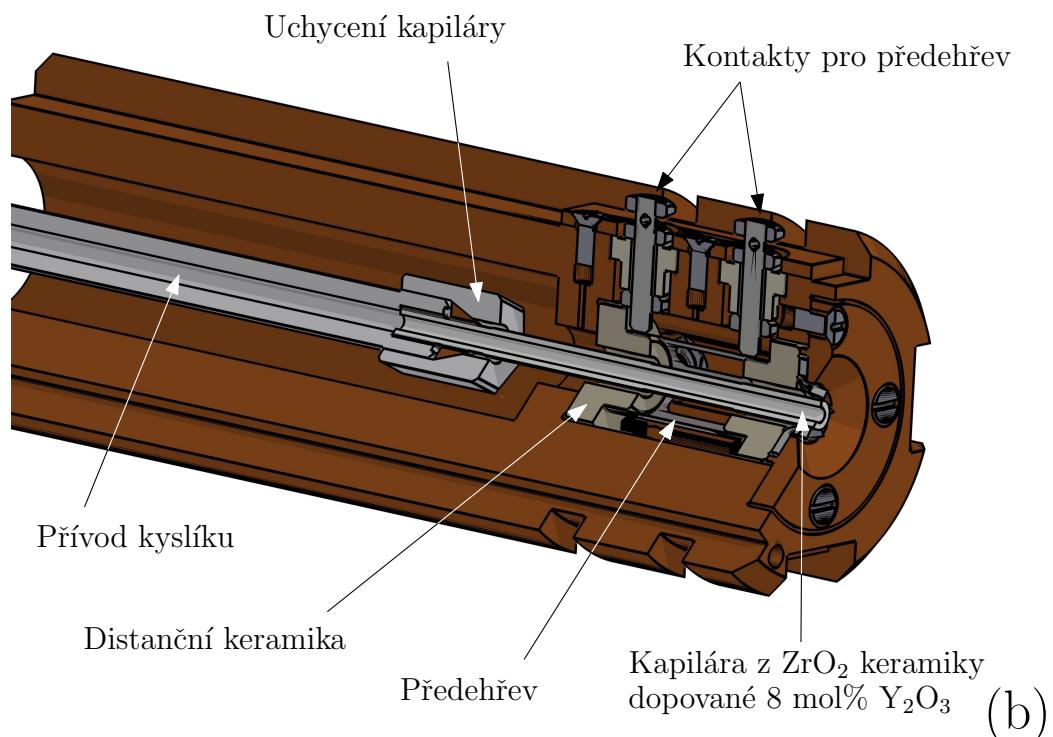
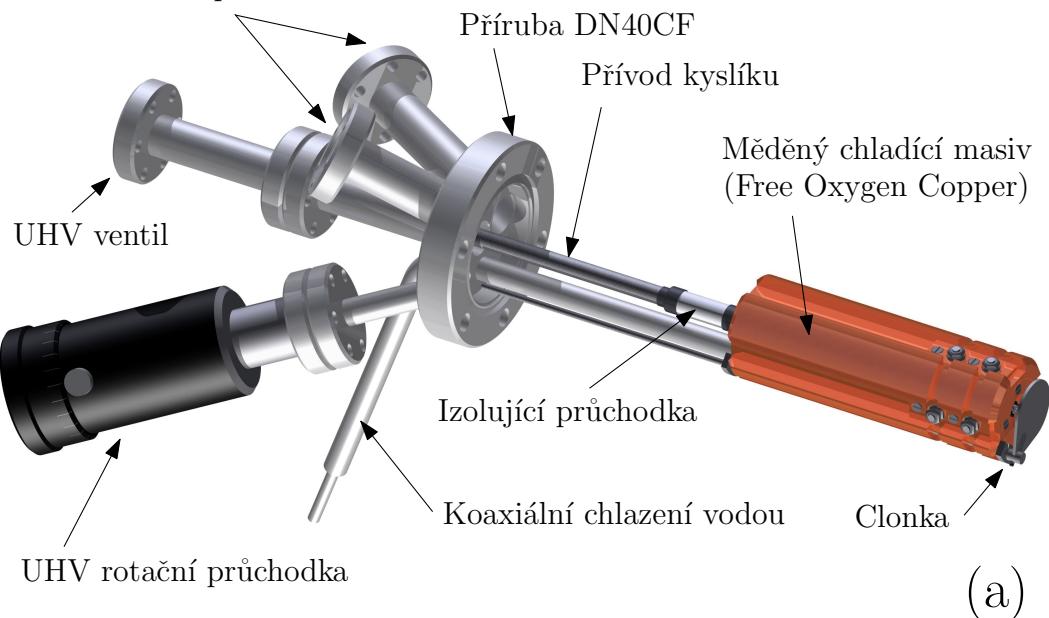
Článek, kterým se inspiruje tato bakalářská práce, pojednává o emisi atomárního kyslíku prošlého skrz žhavený ZrO_2 dopovaný 3 mol% Y_2O_3 (3Y) [3]. Žhavení je realizováno mechanismem iontové vodivosti, kdy na zirkonoxidovou kapiláru přivedeme střídavý proud. Pracovní teploty kapiláry se při tomto experimentu pohybují v rozmezí 1400 až 1800 °C. K disociaci kyslíku dochází průchodem přes kapiláru a následnou termální desorpcí atomárního kyslíku z povrchu kapiláry podobně, jako je popsáno v kapitole 2.4 s výjimkou elektronového bombardu. Literatura také udává hodnotu emisního toku $10^{17} \text{ atomů} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$. Jednoduché schéma experimentálního uspořádání je vyobrazeno na obr. 6.2 [3]. V této práci se na rozdíl od termální desorpce využívá přímá termální disociace. Pro účely konstrukce námi navrhovaného zdroje byla užita ZrO_2 keramika dopovaná 8 mol% Y_2O_3 (8Y), která má vysokou iontovou vodivost. Tento materiál při kontaktu s kyslíkem neoxiduje, protože sám je vyroben z oxidu. Cena jedné 8Y kapiláry je 2600 Kč, což je zanedbatelné v porovnání s cenou iridiové kapiláry, která stojí okolo 150 000 Kč. Tato modifikace přinese značnou úsporu finančních prostředků.



Obr. 6.2: Experimentální uspořádání emisního zdroje atomárního kyslíku založeného na desorpci kyslíku z povrchu. Adaptováno z [3].

6.2 Model atomárního zdroje

Příruby DN16CF pro průchodku termočlánku
a elektrickou průchodku

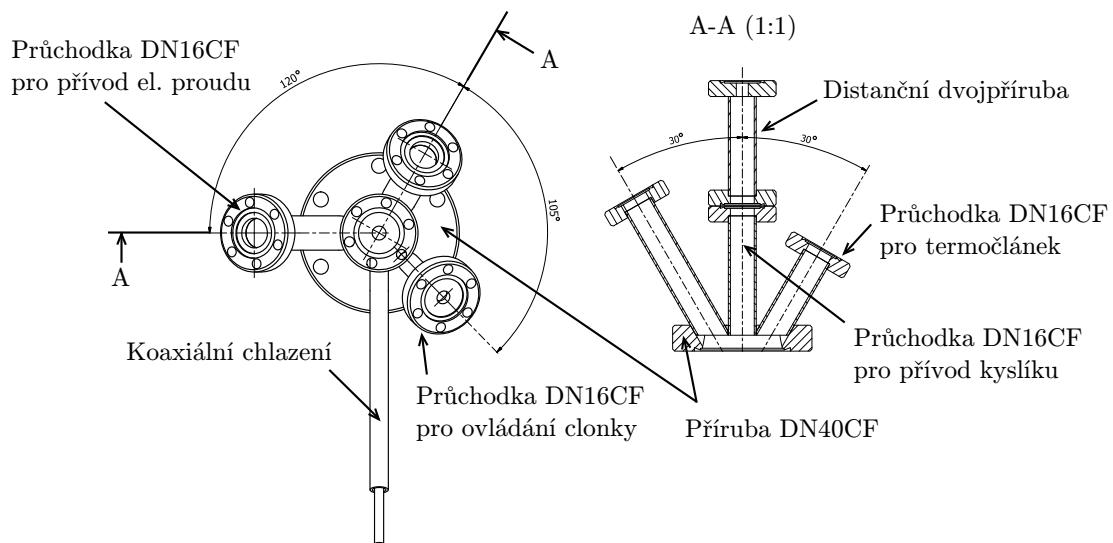


Obr. 6.3: 3D model termálně disociačního zdroje kyslíkových atomů vyhotovený v programu *Autodesk Inventor*. (a) 3D model celého zdroje, (b) řez vnitřním uspořádáním zdroje.

V programu *Autodesk Inventor* byl vytvořen 3D model termálního zdroje svazku atomárního kyslíku, viz obr. 6.3. Podle tohoto 3D modelu byla vyhotovena kompletní výkresová dokumentace, která následně poslouží jako podklad pro výrobu jednotlivých součástí. Výroba a sestavování zdroje je plánováno po odevzdání bakalářské práce.

6.3 Uspořádání hlavní příruby

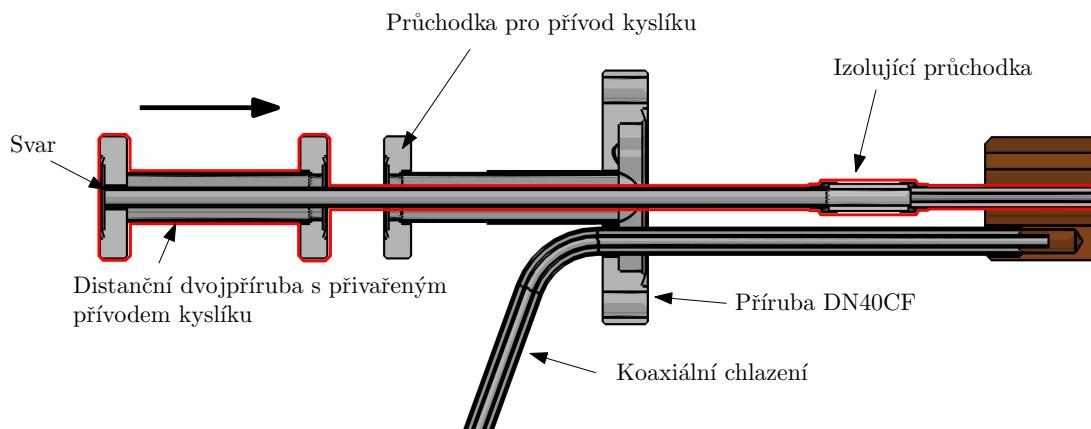
Navržený atomární zdroj je s vakuovou komorou spojen přes přírubu DN40CF. Velikost příruby byla zvolena s ohledem na požadavky Ústavu fyzikálního inženýrství v Brně. Z důvodu nedostatku místa na přírubě bylo navrženo řešení prostorového uspořádání, které je na obr. 6.4. Svarové spoje jednotlivých komponent příruby budou realizovány elektronovým svazkem případně v ochranné argonové atmosféře. Měděný chladící masiv je pomocí napájeného spoje uchycen k přírubě DN40CF na chladícím potrubí. Chlazení je realizováno koaxiálním potrubím. Přívod proudu a napětí je možný přes elektrickou průchodku, která je umístěna na přírubě DN16CF. Ovládání clonky je realizováno přes rotační průchodku, která je umístěna rovněž na přírubě DN16CF. Pro přívod kyslíku O₂ je navržen speciální mezikus, který je přes přírubu DN16CF osazený UHV ventilem.



Obr. 6.4: Návrh rozvržení jednotlivých komponent na přírubě DN40CF.

Mezikusem mezi hlavní přírubou a UHV ventilem je speciálně navržená distanční dvojpříruba, viz obr. 6.5. Toto uspořádání bude použito zejména za účelem snadnějšího vycentrování přívodu kyslíku s kapilárou a pohodlnější montáže. Přívod kyslíku

bude na tuto distanční dvojpřírubu přivařen a do něj bude následně uchycena kapilára. Celé toto uskupení se zasune do příruby DN40CF a šrouby k ní upevní přes DN16CF. Následně bude na druhý konec distanční dvojpříruby připevněn UHV ventil. Toto řešení montáže přívodu kyslíku nesoucího kapiláru bylo shledáno jako nejlepší z důvodu prevence před poškozením kapiláry. K poškození by mohlo dojít při montáži těžkého UHV ventila. Svou váhou by UHV ventil mohl vyosit celý ještě neuchycený přívod kyslíku s kapilárou a následně zlomit nebo uštípnout kapiláru.

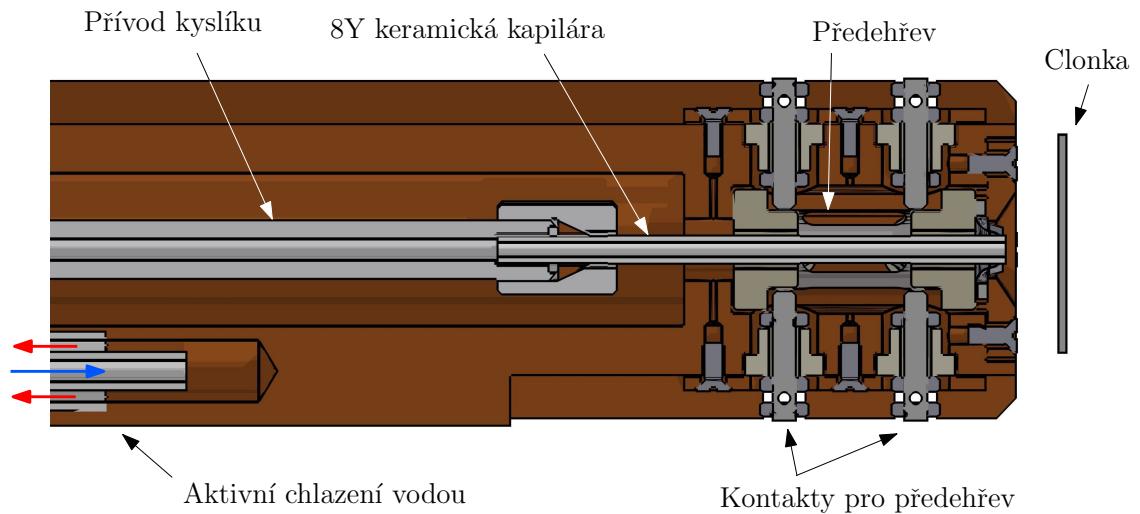


Obr. 6.5: Řez zdrojem, kde červeně obtažená součástka je distanční dvojpříuba s přivařeným přívodem kyslíku, která se celá zasune do hlavní příruby.

6.4 Horká zóna

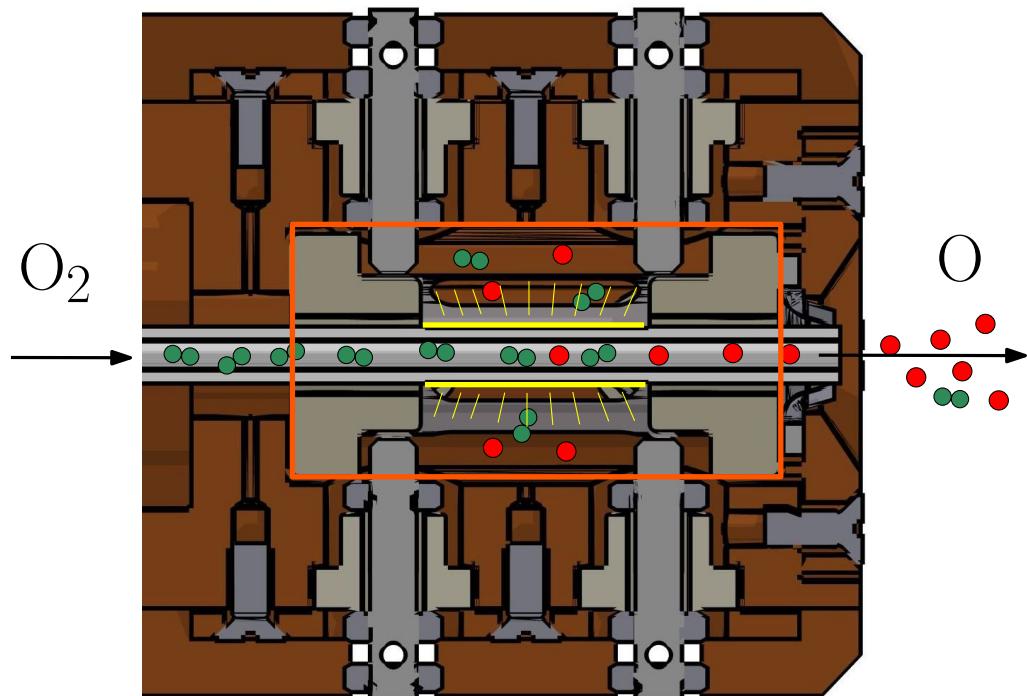
Horkou zónou je myšlena pracovní část, kde dochází k disociaci kyslíku. V těchto místech zdroje jsou velmi vysoké teploty a tudíž i materiály obklopující horkou zónu musí být odolné vůči vysokým teplotám a chemicky stabilní. Teploty v místě disociace by mely dosahovat $1800\text{--}2000\text{ }^{\circ}\text{C}$, tudíž aktivní chlazení je nutností. Chladícím médiem je studená voda cirkulující v chladícím masivu vyrobeném z mědi o vysoké čistotě 99,995%, která vnitřní trubičkou koaxiálního potrubí vtéká do malé komůrky. Proudící voda odvádí přebytečné teplo vnější trubičkou, viz obr. 6.6.

Předmětem návrhu je zdroj termálního svazku atomárního kyslíku, tudíž materiály musí odolávat nejen vysokým teplotám, ale také velmi reaktivnímu kyslíku. Určitá část kyslíku projde skrz póry keramické kapiláry a dostane se do kontaktu se stěnami chladícího masivu a předeheřívacího válečku. Z toho důvodu je celé tělo



Obr. 6.6: Řez chladícím masivem s koaxiálním chlazením.

zdroje (chladící masiv) poniklováno². Předehřívací váleček je vyroben z tantalové (Ta) fólie, která je vysoce korozivzdorná, viz kapitola 6.5.2.

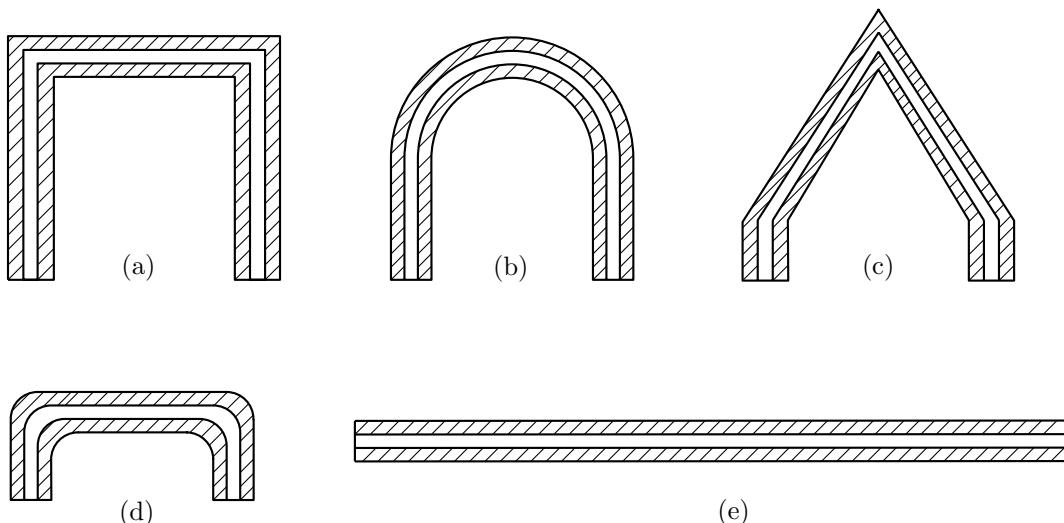


Obr. 6.7: Řez chladícím masivem. Oranžový obdélník označuje horkou zónu.

²V 3D modelu není nikl jako materiál těla zdroje nastaven z důvodu větší přehlednosti a aby jednotlivé barvy komponent nesplývaly.

6.5 Kapilára

K výrobě kapiláry byla použita ZrO_2 keramika dopovaná 8 mol% Y_2O_3 (8Y). Sadu deseti kusů 8Y kapilár nám na zakázku vyrobila australská firma Ceramic Oxide Fabricators. Kapilára o délce 5 cm, vnějším průměru 2,85 mm a vnitřním průměru 1,1 mm je hlavní součástí navrhovaného termálního zdroje. Prvotním problémem, se kterým bylo nutno se potýkat, byl výběr vhodného tvaru kapiláry. V návaznosti na článek [3] byly vyhotoveny čtyři návrhy tvaru kapiláry tak, aby alespoň částečně mohl být využit mechanismus desorpce z povrchu kapiláry. Tvarové návrhy kapiláry jsou na obr. 6.8.



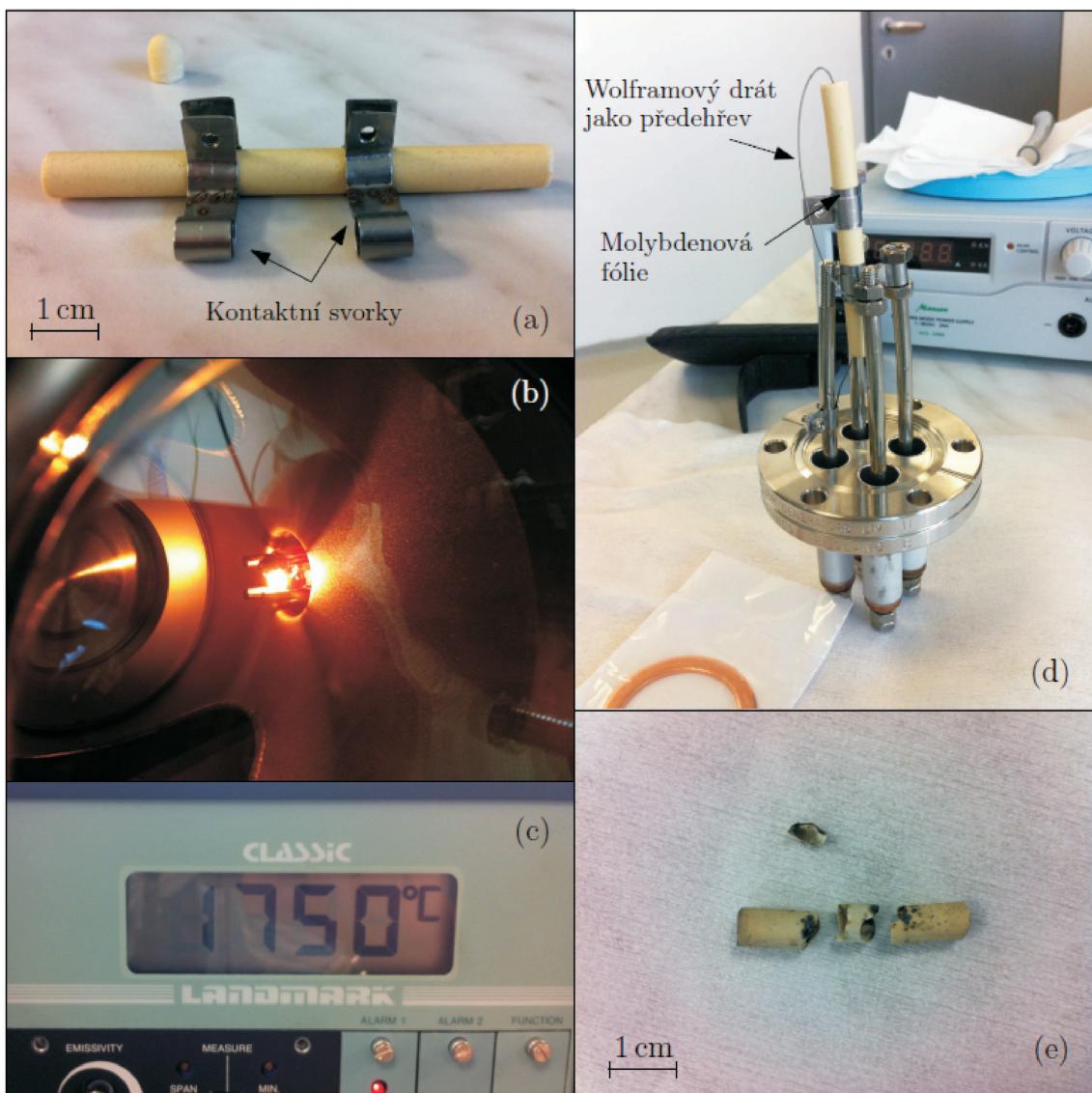
Obr. 6.8: Obrázky (a)-(d) jsou tvarové návrhy kapiláry. Obrázek (e) jako konečná verze tvaru kapiláry.

Výroba pravoúhlých nebo zaoblených tvarů kapilár je prakticky nemožná nebo velmi náročná a drahá. Dle požadavků ÚFI byl návrh proveden na přírubu DN40CF, tudíž maximální průměr zdroje může být 39 mm. V tomto uspořádání je jedinou z realizovatelných variant užití přímé kapiláry, viz obr. 6.8 (e). S ohledem na tyto požadované proporce zdroje bylo tedy upuštěno od mechanismu povrchové desorpce kyslíku a pozornost zaměřena na přímou termální disociaci.

Následně byly provedeny prvotní testy vodivosti zirkonoxidové keramiky, která byla získána z ÚMVI³ z Odboru keramiky a polymerů. Jednalo se o kousek ZrO_2 keramiky, která byla zbytkem z jiných experimentů. Přesné procentuální molární složení této keramiky nebylo známo, ale jednalo se o ZrO_2 dopovaný Y_2O_3 , což bylo pro orientační experimenty dostačující. Experiment s touto získanou keramikou byl realizován v laboratořích ÚFI a je důkazem toho, že jsme schopni zirkonoxidovou

³ÚMVI je zkratka pro Ústav materiálových věd a inženýrství.

keramiku rozžhatit na teplotu až $2000\text{ }^{\circ}\text{C}$ ⁴. Keramika byla speciálně navrženými svorkami uchycena na elektrickou průchodku, viz obr. 6.9 (a) a (d).



Obr. 6.9: (a) Uchycení keramiky, (b) napětím rozžhavená keramika, (c) teplota keramiky měřená pyrometrem, (d) montáž na průchodku, (e) prasklá keramika vlivem teplotních výkyvů.

Skrz kapiláru byl provlečen wolframový drát, který sloužil jako předehřev, viz obr. 6.9 (d). Tato příruba byla umístěna na vakuovou komoru, ve které bylo pomocí rotační a turbomolekulární vývěvy dosaženo tlaku 10^{-4} Pa . Následně byl wolframovým drátem proháněn stejnosměrný proud 20 A. Zároveň bylo na kapiláru přivedeno napětí 300 V. Po chvíli, kdy wolframový drát dostatečně ohřál keramiku, začal

⁴Po vyfocení obrázku 6.9 (c) teplota vyskočila na $2000\text{ }^{\circ}\text{C}$.

procházet proud i keramickou kapilárou a napájení wolframového drátu bylo vypnuto. Teplota kapiláry byla měřena pomocí optického pyrometru typu LAND-MARK od firmy Land Instruments, viz obr.6.9 (c). Celý experiment probíhal velmi rychle a teplota kapiláry byla velmi citlivá na malé změny napětí. Bohužel nebyl k dispozici potřebný zdroj a keramika vlivem velkých teplotních výkyvů praskla. Teplotní výkyvy byly způsobeny vícenásobným vyhozením pojistek v laboratořích ÚFI. Tento problém by měl být odstraněn použitím proudově řízeného zdroje napětí. Fotodokumentace experimentu je na obr. 6.9.

6.5.1 Nakontaktování kapiláry

Nezbytnou součástí keramické kapiláry jsou kontakty, na které přivádíme střídavý proud. Při prvotním experimentu s keramikou z Odboru keramiky a polymerů byl kontakt realizován pomocí molybdenové fólie tloušťky 0,1 mm, která byla namotána kolem trubičky a stažena svorkou, viz obr. 6.9 (d). Tento typ kontaktu by byl v navrhovaném zdroji značně nešikovný a těžce realizovatelný při sestavování zdroje. Velmi šikovnou a jednoduchou alternativou jsou permanentní kontakty. Permanentními kontakty je myšlena naprášená vrstvička vodivého materiálu přímo na povrch kapiláry. Je pouze nutné vybrat vhodný materiál. K našim účelům postačí platina, protože je chemicky odolná a má relativně vysokou teplotu tání 1768 °C.

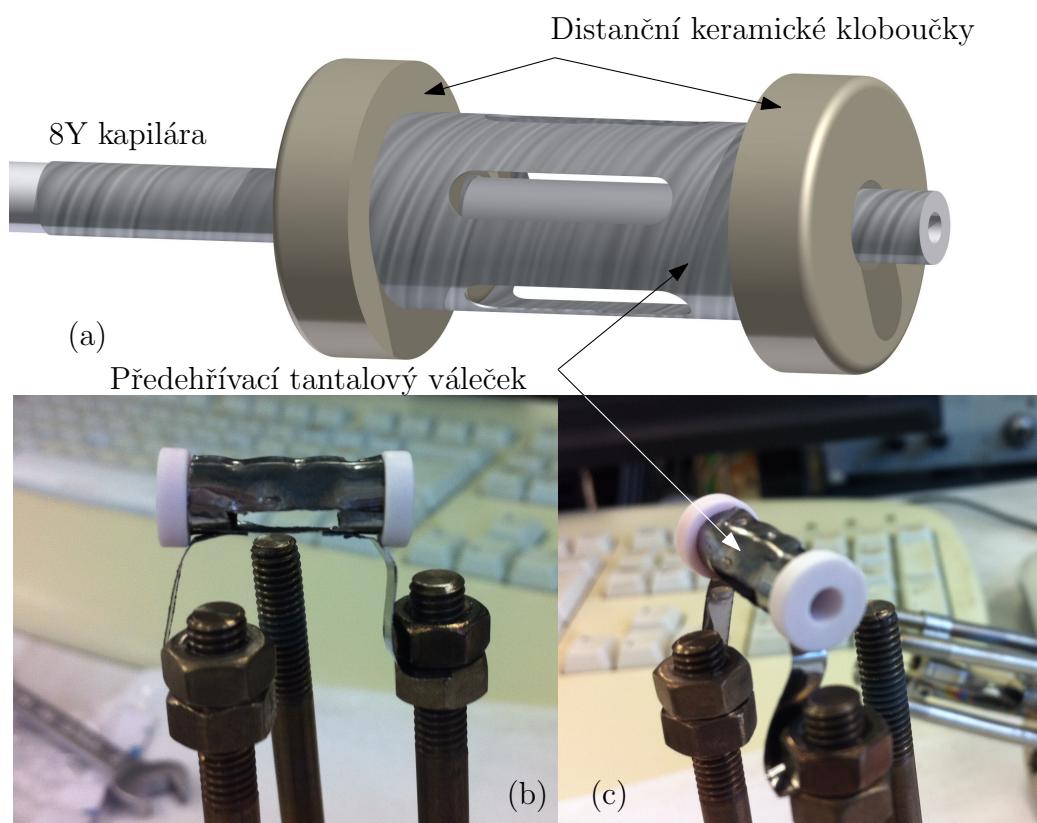


Obr. 6.10: (a) Kapilára s naprášenými kontakty z platiny. (b) Kapilára před naprašováním kontaktů.

Vlastní kontakty byly naprášeny na Univerzitě Pardubice na fakultě chemicko-technologické Ing. Milanem Vlčkem, Csc. Výsledkem jsou kapiláry s permanentními kontakty z platiny, viz obr. 6.10 (a).

6.5.2 Předehřev ZrO₂ kapiláry

Pro vodivost tuhých elektrolytů je nutné jejich ohřátí na teploty vyšší než 550 °C. Z tohoto důvodu bylo nutné realizovat předehřev podobně jako u Nernstova zářiče. Ohřev kapiláry lze často realizovat pomocí wolframového drátu spirálovitě nainutého kolem dané kapiláry. Toto řešení bylo v našem případě zamítnuto z důvodu předpokládané tepelné roztažnosti, nepředvídatelné deformace vlákna a komplikovaného uložení jednotlivých závitů. Montáž podobného typu vlákna by v tak malých rozměrech⁵ nebyla snadná. Z podmínky snadné rozebiratelnosti vyplynul návrh kompaktního vyjímatelného předehřevu, který je žhavený průchodem proudu (řádově 30-40 A), viz obr. 6.11.



Obr. 6.11: (a) Model předehřívacího válečku z tantalové fólie, (b) pohled z boku, (c) pohled zepředu.

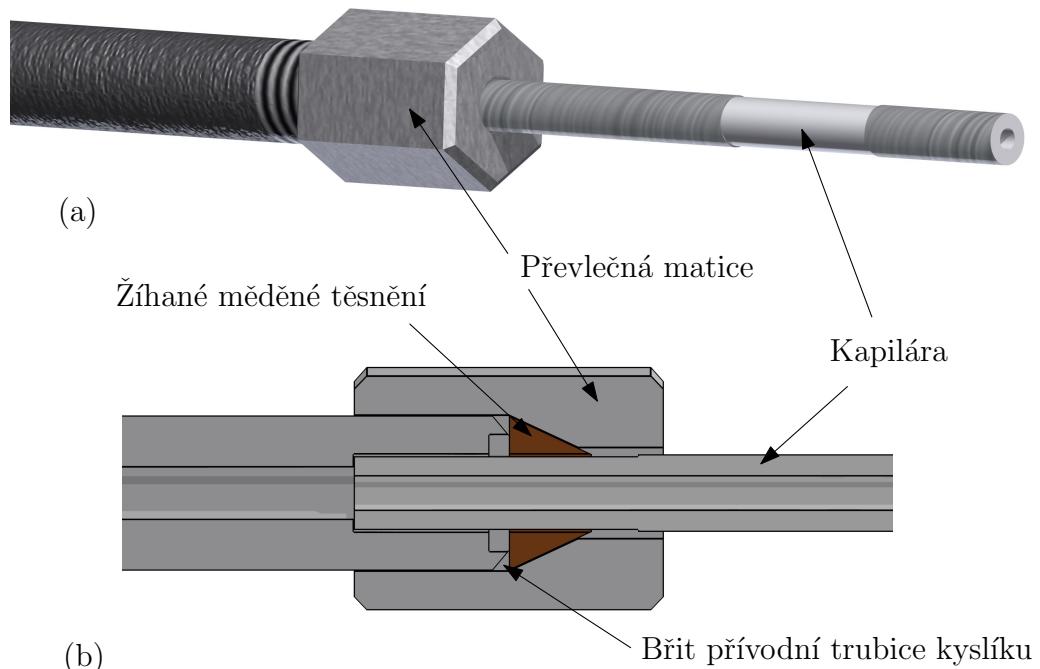
Váleček bude vyrobený z tantalové fólie tloušťky 0,1 mm. Fólie bude srolována do tvaru válce s potřebným průměrem a bude bodovými svary svařena. Po obvodu tohoto válce jsou navrženy drážky, které při chodu zdroje částečně propouští tepelný výkon zářící kapiláry a nedochází tak k tepelné degradaci⁶ tantalu. Předehřívací tantalový váleček bude v chladícím masivu vycentrován pomocí keramických distančních

⁵Vnitřní průměr chladícího masivu v místech horké zóny je pouze 12,5 mm.

⁶Při dosažení teploty tání tantalu.

kloboučků Al_2O_3 . Středem distančních kloboučků prochází kapilára, viz obr. 6.11. Tímto způsobem bude docíleno kompaktního návrhu předehřevu, který se dá jako celek snadno vyjmout a kdykoliv vyměnit. Způsob zapojení předehřevu je popsán v kapitole 6.6. Podobně jako s kapilárou, tak i s předehřívacím válečkem byl proveden prvotní experiment. Byl vytvořen prototyp předehřevu, který je na obr. 6.11 (b) a (c). Tento tantalový váleček byl uchycen na elektrickou půchodku a do jeho středu byl umístěn termočlánek⁷. Průchodka byla přimontována na vakuovou komoru a po vyčerpání komory na dostatečný tlak byl předehřívacím válečkem proháněn stejněnosměrný proud. Paralelně do obvodu byl připojen multimeter, kterým se měřilo napětí na termočlánek v milivoltech. Dle převodních tabulek se k příslušnému napětí stanovila teplota. Při hodnotě proudu 23 A byla teplota ve středu předehřívacího válečku (v místě kapiláry) 545 °C. Tímto experimentem bylo potvrzeno, že tento způsob předehřevu je dostačující a efektivní.

6.5.3 Uchycení kapiláry



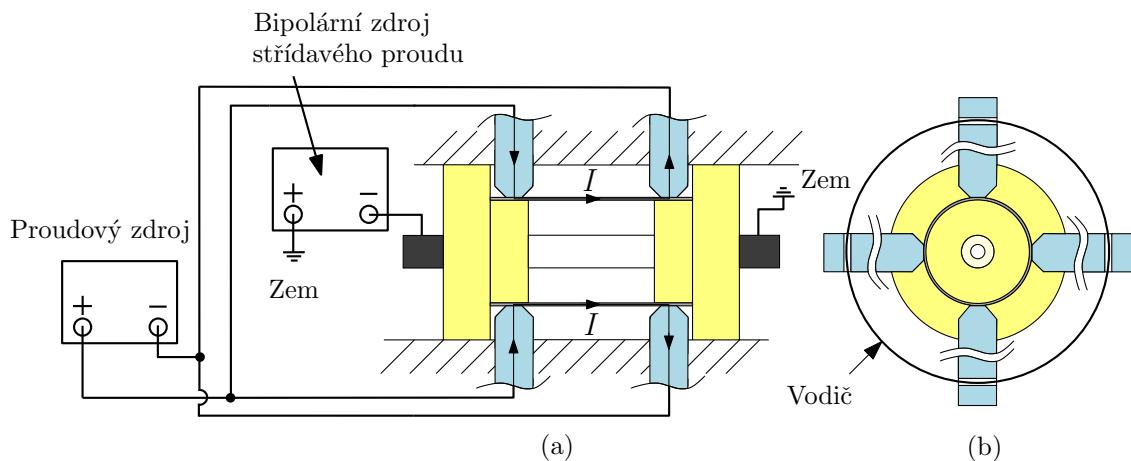
Obr. 6.12: Návrh uchycení keramické kapiláry. (a) 3D model spoje kapiláry s přívodem kyslíku, (b) řez tímto spojem.

⁷Termočlánek typu J - železo a konstantan.

Návrh uchycení kapiláry je inspirován jednoduchým principem montáže přírub pomocí měděných těsnících kroužků. Kapilára se zasune do přívodní trubičky, která má na svém konci břit a převlečnou maticí se přitáhne, viz obr. 6.12. Matice má na své vnitřní straně kuželovou plochu, která při dotahování tlačí na měděné těsnění ve tvaru kuželeta se stejným úhlem sklonu. Při dotahování převlečná matici se do měděného těsnění jednak zařezává břit přívodní trubičky, jednak na sebe silou působí nakloněné kuželové plochy. Žíhané měděné těsnění je velice tvárný materiál, který se zdeformuje kolem kapiláry a vytvoří těsný spoj.

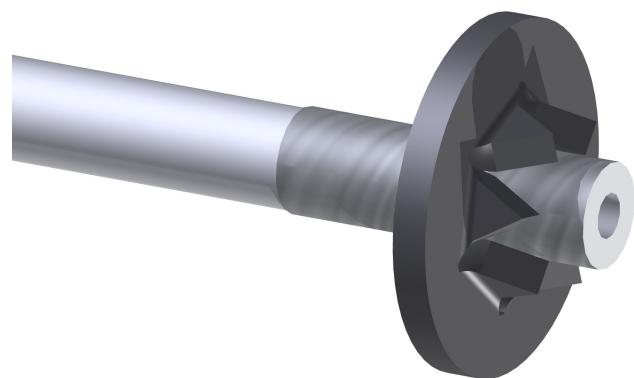
6.6 Elektrické zapojení

Schéma elektrického zapojení je zobrazeno na obr. 6.13 (a). Závitové tyčinky, které jsou po obvodu zdroje, slouží jako kontakty pro přívod proudu na předehřívací váleček, který se žhaví průchodem proudu. První řada šroubů je kladný kontakt, druhá řada záporný kontakt. V těle chladícího masivu jsou po obvodu vyfrézovány dvě drážky, kterými povedou vodiče. Vždy jeden vodič spojuje všechny čtyři závitové tyčinky a tvoří tak jednu kladnou, resp. zápornou čtyřbodovou elektrodu, viz obr. 6.13 (b). V každé závitové tyčince je těsně u jejího konce vyvrtána díra, kterou je následně vodič protažen a z obou stran axiálně stažen dvěma maticemi.



Obr. 6.13: (a) Schéma elektrického zapojení. (b) Čtyřbodová elektroda.

Elektrické zapojení kapiláry je také zobrazeno na obr. 6.13 (a). Výstupní otvor kapiláry je vodičem spojen s chladícím masivem, který je uzemněn. Vodič je zajišťují kulatý tantalový plíšek, který je zasazený do víčka zdroje. Plíšek je proříznutý a ohnutý tak, aby jím kapilára prošla, viz obr. 6.14. Kontakt mezi plíškem a platinovým kontaktem je dostačující. Na druhou stranu kapiláry (přívodní), kde je platinový kontakt, je připojen bipolární zdroj střídavého proudu. Tento typ zdroje



Obr. 6.14: Proříznutý a ohnutý tantalový plíšek jako vodivé spojení kapiláry a země.

zajistí průchod konstantního střídavého proudu kapilárou. Konstantní hodnota střídavého proudu je důležitým faktorem, který rozhoduje o životnosti kapiláry. Tento typ zdroje Ústav fyzikálního inženýrství bud' zakoupí, nebo může být navržen v rámci semestrálních projektů.

7 ZÁVĚR

Cílem této bakalářské práce bylo provést rešeršní studii metod přípravy svazků atomů kyslíku a provedení návrhu nového typu termálního disociačního zdroje kyslíkových atomů.

V první části práce byla zpracována rešeršní studie v základním rozsahu nutném pro pochopení daného tématu. V rámci přípravy byl nastudován článek [3], který byl velkou inspirací hrubého návrhu zdroje popisovaného v této práci. Prvotní testy se zirkonoxidovými keramikami potvrdily, že tento typ tuhých elektrolytů žhavených mechanismem iontové vodivosti je ekvivalentní náhradou za komerčně používané materiály a má slibnou budoucnost nejen v oblasti UHV systémů. Také experiment s navrženým předehřevem kapiláry potvrdil, že toto zvolené usporádání předehřevu je schopno zahřát zirkonoxidovou kapiláru a iniciovat v ní mechanismus iontové vodivosti. Ve druhé části je rozebrán samotný návrh zdroje v několika témaitech, která odpovídají konkrétním detailům na námi navrhovaném zdroji. Problémy jsou rozebrány v samostatných kapitolách a jsou navržena specifická řešení. 3D model byl vyhotoven s důrazem na snadnou montáž a vyměnitelnost jednotlivých částí. Velikostně model odpovídá rozměrovým požadavkům ÚFI na VUT v Brně. Byla také vyhotovena kompletní výkresová dokumentace, která bude v blízké době zadána do výroby. Z vyrobených komponent bude sestaven prototyp, který bude následně podroben testům v podmírkách UHV. Při uspokojivých výsledcích testovacích experimentů získá ÚFI důležitý nástroj pro přípravu a studium ultratenkých oxidových vrstev.

LITERATURA

- [1] PAULY, H. *Atom, Molecule, and Cluster Beams I.* Berlin: Springer, 2000. ISBN 3-540-66945-0.
- [2] TOENNIES, J. P. - SCHMIDT-BÖCKING, H. - FRIEDRICH, B. - LOWER, J. C. A. Otto Stern (1888-1969): The founding father of experimental atomic physics. *Annalen der Physik*, 2011, vol.523, no.12, s. 1045-1070.
- [3] HAYASHI, K. - CHIBA, T. - LI, J. - HIRANO, M. - HOSONO, H. Intense Atomic Oxygen Emission from Incandescent Zirconia. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2009, vol.113, no.22, s. 9436-9439.
- [4] DUB, P. *Základní úloha*[online]. 2011, ÚFI FSI VUT, Brno [cit. 2013-03-11]. Dostupné z:< <http://physics.fme.vutbr.cz/files/977/statf/stf.html> >.
- [5] HALLIDAY, D. - RESNICK, R. - WALKER, J. *Fyzika. Část 2. Mechanika - Termodynamika.* Vysoké učení technické v Brně, VUTIUM, 2000. ISBN 80-214-1868-0.
- [6] VÁLYI, L. *Atom and Ion source.* Budapest: Akadémiai Kiadó, 1977. ISBN 963-05-1113-4.
- [7] CHOW, P. P. *THIN FILM PROCESSES II - Molecular Beam Epitaxy.* San Diego: ACADEMIC PRESS, INC., 1991. ISBN 0-12-728251-3.
- [8] VENABLES, J. A. *Introduction to Surface and Thin Film Processes.* Cambridge: Cambridge University Press, 2000. ISBN 0-521-62460-6.
- [9] MACH, J. *Vývoj a aplikace UHV zařízení pro depozice tenkých vrstev (Atomární a iontové svazkové systémy).* Brno, 2009. 103 s. Dizertační práce na Fakultě strojního inženýrství Vysokého učení technického v Brně na Ústavu fyzikálního inženýrství. Vedoucí dizertační práce Prof. RNDr. Tomáš Šikola, CSc.
- [10] RETHERFORD, R. C. - LAMB, W. E. Fine Structure of the Hydrogen Atom. Part I. *Physical Review*, 1950, vol.79, no.4, s. 549-572.
- [11] VAN ZYL, B. - GEALY, M. W. New molecular-dissociation furnace for H and O atom sources. *Review of Scientific Instruments*, 1986, vol.57, no.3, s. 359-364.
- [12] PAULY, H. *Atom, Molecule, and Cluster Beams II.* Berlin: Springer, 2000. ISBN 3-540-67673-2.

- [13] SILVER, J. A. - FREEDMAN, A. - KOLB, C. E. - RAHBEE, A. and DOLAN, C. P. Supersonic nozzle beam source of atomic oxygen produced by electric discharge heating. *Review of Scientific Instruments*, 1982, vol.53, no.11, s. 1714-1718.
- [14] CALEDONIA, G. E. - KRECH, R. H. - GREEN, B. D. A high flux source of energetic oxygen atoms for material degradation studies. *AIAA Journal*, 1987, vol.25, no.1, s. 59-63.
- [15] OAKES, D. B. - KRECH, R. H. - UPSCHULTE, B. L. and CALEDONIA, G. E. Oxidation of polycrystalline silver films by hyperthermal oxygen atoms. *Journal of Applied Physics*, 1995, vol.77, no.5, s. 2166-2172.
- [16] OSBORNE, J. J. - HARRIS, I. L. - ROBERTS, G. T. and CHAMBERS, A. A. Satellite and rocket-borne atomic oxygen sensor techniques. *Review of Scientific Instruments*, 2001, vol.72, no.11, s. 4025-4041.
- [17] JACOB, A. J. Detection of atomic oxygen and atomic hydrogen beams by semiconductors. *Journal of Applied Physics*, 1975, vol.46, no.12, s. 5116-5121.
- [18] COOK, S. R. - HOFFBAUER, M. A. - CROSS, J. B.; WELLENSTEIN, H. and FINK, M. A specialized torsion balance designed to measure the absolute flux density of hyperthermal molecular beams containing reactive species. *Review of Scientific Instruments*, 1996, vol.67, no.5, s. 1781-4041.
- [19] Prostorové kvantování magnetického momentu atomu (Sternův-Gerlachův experiment)[online], [cit. 2013-04-20].
Dostupné z: < <http://physics.mff.cuni.cz/vyuka/zfp/txt411.pdf> >.
- [20] MANGWIZA, I. *Surface preparation by use of remote plasma dissociation of molecules*. Odense, 2004. 44 p. Thesis at the Physics Institute at the University of Southern Denmark in association with the Engineering College of Odense. Supervisor Per Morgen.
- [21] Quadrupole mass filter[online], [cit. 2013-04-21].
Dostupné z: < <http://www.pfeiffer-vacuum.com/know-how/mass-spectrometer-s-and-residual-gas-analysis/introduction-operating-principle/quadrupole-mass-spectrometers-qms/technology.action?chapter=tec4.1.2> >.
- [22] HALLIDAY, D. - RESNICK, R. - WALKER, J. *Fyzika. Část 3. Elektřina a magnetismus*. Vysoké učení technické v Brně, VUTIUM, 2000. ISBN 80-214-1868-0.

- [23] *High-k semiconductor materials from a chemical manufacturer perspective* [online], [cit. 2013-05-17].
 Dostupné z: < <http://www.electroiq.com/articles/sst/2011/02/high-k-semiconductor-materials-from-a-chemical-manufacturer-pers.html> >.
- [24] FARADAY, M. Experimental Researches in Electricity. Eleventh Series. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, 1838, vol.128, s. 1-40.
- [25] KAŠTYL, J. *Termoplastické vytlačování keramických materiálů s iontovou a smíšenou vodivostí*. Brno, 2009. 54 s. Bakalářská práce na Fakultě strojního inženýrství Vysokého učení technického v Brně na Ústavu materiálových věd a inženýrství. Vedoucí bakalářské práce doc. Ing. Martin Trunec, Dr.
- [26] DEKKER, A. J. *Fyzika pevných látek*. Praha: Academia, 1966. ISBN 0-12-728251-3.
- [27] KITTEL, CH. *Úvod do fyziky pevných látek*. Praha: Academia, 1985.
- [28] GONG, J. - LI, Y. - TANG, Z. - ZHANG, Z. Ionic conductivity in the ternary system $(\text{ZrO}_2)_{1-0.08x-0.12y} - (\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.08x} - (\text{CaO})_{0.12y}$. *Journal of Materials Science*, 2000, vol.35, no.14, s. 3547-3551.
- [29] KIM, S. J. - KIM, K. H. - OH, S. J. - KANG, T. K. - KUK, I. H. Microstructural designs and electrical properties of Y_2O_3 -doped ZrO_2 s. *Solid State Ionics*, 1994, vol.72, s. 279-284.
- [30] *Fuel cells* [online], [cit. 2013-04-27].
 Dostupné z: < <http://www.doitpoms.ac.uk/tplib/fuel-cells/printall.php> >.
- [31] *Nernst Lamp* [online], [cit. 2013-05-16].
 Dostupné z: < <http://www.edisontechcenter.org/NernstLamps.html> >.
- [32] Nernst Lamp Company. *The Nernst Lamp*. Pittsburgh: E. F. Anderson Co. Ltd, Printers, 1903.
- [33] *OBS - Oxygen Atom Beam Source* [online], [cit. 2013-05-18].
 Dostupné z: < <http://www.mbe-komponenten.de/products/mbe-components/gas-sources/obs.php> >.

SEZNAM ZKRATEK

Zkratka	Význam
MBE	molekulární svazková epitaxe
UHV	ultra high vacuum
RHEED	reflection high energy electron diffraction
ML	multilayer
KHS	kvadrupólový hmotnostní spektrometr
CMOS	complementary metal-oxide semiconductor
DRAM	dynamic random access memory
YSZ	yttria stabilized zirconia
3Y	ZrO ₂ dopovaný 3 mol% Y ₂ O ₃
8Y	ZrO ₂ dopovaný 8 mol% Y ₂ O ₃
OBS	oxygen beam source
ÚFI	Ústav fyzikálního inženýrství
ÚMVI	Ústav materiálových věd a inženýrství

PŘÍLOHY

Přílohy na CD

- BP-Šikula.pdf - elektronická verze bakalářské práce. Zdrojový kód systému L^AT_EX.
- 3D model v programu *Autodesk Inventor*.
- Kompletní výkresová dokumentace.
- Fotodokumentace provedených experimentů.

Příloha v oddělených deskách

- Kompletní výkresová dokumentace.