

VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

Fakulta strojního inženýrství

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

Brno, 2016

Vojtěch Čalkovský



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA STROJNÍHO INŽENÝRSTVÍ

FACULTY OF MECHANICAL ENGINEERING

ÚSTAV FYZIKÁLNÍHO INŽENÝRSTVÍ

INSTITUTE OF PHYSICAL ENGINEERING

**NÁVRH ZDROJE ATOMŮ UHLÍKU PRO PŘÍPRAVU
GRAFENOVÝCH VRSTEV V UHV**

DESIGN OF THE CARBON ATOMIC SOURCE FOR DEPOSITION OF GRAPHENE IN UHV

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Vojtěch Čalkovský

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Ing. Jindřich Mach, Ph.D.

BRNO 2016

Zadání bakalářské práce

Ústav: Ústav fyzikálního inženýrství
Student: **Vojtěch Čalkovský**
Studijní program: Aplikované vědy v inženýrství
Studijní obor: Fyzikální inženýrství a nanotechnologie
Vedoucí práce: **Ing. Jindřich Mach, Ph.D.**
Akademický rok: 2015/16

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

Návrh zdroje atomů uhlíku pro přípravu grafenových vrstev v UHV

Stručná charakteristika problematiky úkolu:

Grafen se jeví jako velmi perspektivní materiál nacházející uplatnění zejména v polovodičovém průmyslu. V současné době je používáno mnoho metod pro přípravu grafenového substrátu (exfoliace, CVD, segregace, chemická,...). Nicméně tyto metody vyžadují transport grafenu na izolující podložku, přičemž je obtížné zachování UHV podmínek. Jednou z možností může být tvorba grafenových struktur přímo v podmínkách UHV pomocí molekulární svazkové depozice. Pro tyto účely je vhodné navrhnout zdroj atomů uhlíku o nízké energii (0,1-1 eV).

Cíle bakalářské práce:

- 1) Student provede rešeršní studii přípravy ultratenkých grafenových vrstev užitím metody epitaxe z atomárních svazků (MBE).
- 2) Student provede návrh zdroje atomů uhlíku využívající k ohřevu dopad urychlených elektronů.
- 3) Na základě návrhu bude tento zdroj realizován. Dále bude provedeno měření jeho základních fyzikálních vlastností (teplotní charakteristiky, průměr svazku, intenzita svazku, ...).

Seznam literatury:

H. Pauly, Atom, Molecule, and Cluster Beams I., Springer berlin, (2000).

S. Chen, L.L. Fan, J. Wang, Y. Pan, F.H. Chen, P.S. Xu, C.W. Zou, Z.Y. Wu, Surface & Coatings Technology, 258, 1196–1201, (2014)

ABSTRAKT

Tato bakalářská práce se zabývá návrhem atomárního zdroje uhlíku pro přípravu grafenových vrstev v podmínkách ultravysokého vakua. V první části je stručně popsána problematika růstu epitaxních vrstev, teorie atomárních svazků a teorie sublimace. Druhá část je věnována grafenu, popisu jeho vlastností, metodám výroby, zejména molekulární svazkovou epitaxí. Ve třetí části jsou stručně popsány různé metody detekce a analýzy atomárních svazků. V praktické části této bakalářské práce byl proveden návrh, příslušné numerické výpočty v programu Simion 8.0 a EOD a následná konstrukce uhlíkového atomárního zdroje. V závěru práce jsou popsány dosažené výsledky.

KLÍČOVÁ SLOVA

GRAFEN, MOLEKULÁRNÍ SVAZKOVÁ EPITAXE, SUBLIMAČNÍ ZDROJ ATOMŮ UHLÍKU, RAMANOVA SPEKTROSKOPIE, HOPG, EOD, SIMION

ABSTRACT

This bachelor's thesis deals with the design of the atomic carbon source for deposition of graphene layers in UHV conditions. In the first part are briefly described the problems of epitaxial growth, the theory of atomic beams and theory of sublimation. The second part is aimed on graphene description, namely on his properties and on the growth of graphene layers, especially by molecular beam epitaxy. The third part contains brief description of detection and analysis methods of carbon atomic beams. In the practical part of this bachelor's thesis the design and the numeric calculations were made in Simion 8.0 and EOD program. Afterwards the atomic carbon source was constructed. In the conclusion are discussed the obtained results.

KEYWORDS

GRAPHENE, MOLECULAR BEAM EPITAXY, CARBON SUBLIMATION SOURCE, RAMAN SPECTROSCOPY, HOPG, EOD, SIMION

ČALKOVSKÝ, Vojtěch. *Návrh zdroje atomů uhlíku pro přípravu grafenových vrstev v UHV*: bakalářská práce. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, Ústav fyzikálního inženýrství, 2015. 54 s. Vedoucí práce Ing. Jindřich Mach, Ph.D.

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že svou bakalářskou práci na téma „Návrh zdroje atomů uhlíku pro přípravu grafenových vrstev v UHV“ 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

Rád bych poděkoval vedoucímu mé bakalářské práce, panu Ing. Jindřichu Machovi, Ph.D., za morální podporu, odborné vedení a pomoc při realizaci této práce. Také chci poděkovat panu Ing. Jakubovi Zlámalovi, Ph.D., za odborné vedení a pomoc při numerických simulacích. Dále bych chtěl poděkovat celé mé rodině za morální i materiální podporu během mého studia a svým přátelům.

Vojtěch Čalkovský

OBSAH

Úvod	1
1 Úvod do problematiky atomárních zdrojů	3
1.1 Zdroje atomárních svazků	3
1.2 Tenké a ultratenké vrstvy	4
1.3 Růst tenkých vrstev	4
1.4 Teorie atomárních svazků	6
1.5 Sublimace	9
2 Grafen	13
2.1 Vlastnosti grafenu	13
2.2 Aplikace grafenu	14
2.3 Metody přípravy grafenu	15
2.3.1 Mechanická exfoliace	15
2.3.2 Chemická metoda (Redukce oxidu grafenu)	15
2.3.3 Teplotní dekompozice karbidu křemíku	16
2.3.4 Chemická depozice z plynné fáze (CVD)	16
2.3.5 Molekulární svazková epitaxe (MBE)	16
3 Detekce a analýza atomárních svazků	25
3.1 Hmotnostní spektrometrie	25
3.1.1 Kvadrupólový hmotnostní spektrometr	25
3.2 Ramanova spektrometrie	26
4 Atomární zdroj uhlíku	29
4.1 Ohřev materiálů pro depozici	29
4.1.1 Chlazení cely	30
4.1.2 Návrh zdroje elektronů	32
4.1.3 Vysoce orientovaný pyrolytický grafit (HOPG)	40
4.1.4 Wolframové vlákno	40
4.1.5 Kolimátor	42
4.1.6 Umístění zdroje na přírubu DN 40	43
4.2 Konstrukční návrh atomárního zdroje	44
5 Závěr	49
Literatura	51
Přílohy	55

ÚVOD

Grafen je monovrstva atomů uhlíku uspořádaná do hexagonální mřížky. Jedná se o polovodičový materiál s nulovou šířkou zakázaného pásu a s lineární disperzní závislostí. Díky své krystalické a elektronové struktuře má grafen mnoho zajímavých vlastností (nejvyšší známou pevnost, nejvyšší známou pohyblivost nosičů náboje, vysokou transmisivitu, atd.). Vzhledem k jmenovaným vlastnostem se tento materiál jeví jako velice nadějný pro mnohé odvětví průmyslu, zejména pak pro průmysl polovodičový.

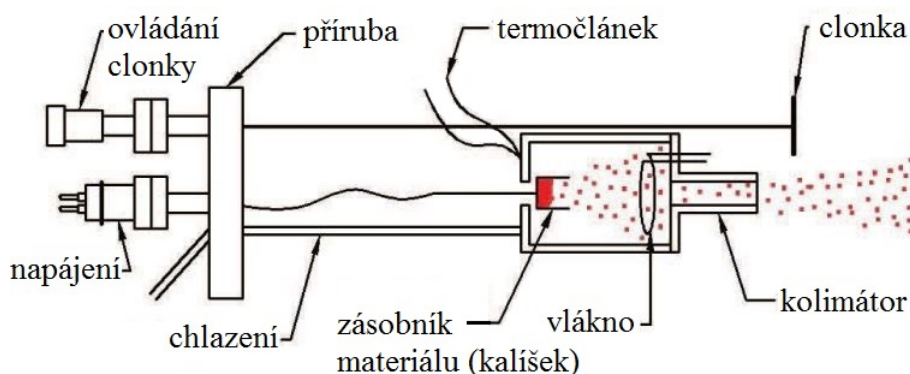
Již je známo několik metody výroby grafenu, jako například mechanická exfoliace, chemická depozice z plynné fáze, metoda redukce oxidu grafenu a další. Nicméně tyto metody vyžadují transport grafenu na izolující podložku. Transport je obtížný při zachování UHV podmínek. Ideálním řešením je tak tvorba grafenových vrstev přímo, v podmínkách UHV pomocí molekulární svazkové epitaxe na nevodivý substrát. V rámci bakalářské práce byla provedena rešeršní studie přípravy grafenových vrstev metodou molekulární svazkové epitaxe na polovodivých a nevodivých substrátech.

Cílem této bakalářské práce je navrhnout zdroj atomů uhlíku o nízké energii, který bude metodou molekulární svazkové epitaxe deponovat grafenové vrstvy. Zásobníkem uhlíku je vysoce orientovaný pyrolytický grafit (HOPG) zahříváný dopadem urychlených elektronů. V rámci práce byl vyhotoven 3D model atomárního zdroje a provedeny výpočty zdroje elektronů. Výpočty byly provedeny v programech Simion, EOD a výpočet ohřevu pyrolytického grafitu v programu COMSOL Multiphysics. Byla také vypracována kompletní výkresová dokumentace.

1 ÚVOD DO PROBLEMATIKY ATOMÁRNÍCH ZDROJŮ

1.1 Zdroje atomárních svazků

Efuzní cela je zdrojem atomů užívaná zejména při molekulární svazkové epitaxi (MBE - *Molecular Beam Epitaxy*), která je blíže popsána v odstavci 1.3. Schematické znázornění efuzní cely je na obrázku 1.1, kde centrálním prvkem je zásobník materiálu (kalíšek, tyčinka). V námi studovaném případě je zásobník ohříván dopadem urychlených elektronů, které jsou emitovány z wolframového vlákna. Energie způsobující ohřev materiálu v kalíšku je dána proudem dopadajících elektronů a jejich kinetickou energií. Ohřev materiálu způsobí odpařování částic. Většinou se jedná o neutrální částice, které neinteragují s okolními materiály. Podmínkou pro dobrý efuzní tok je mnohem větší střední volná dráha¹ emitovaných částic, než průměr výstupního otvoru efuzní cely. Jelikož atomy (molekuly) vyletují pod velkým rozsahem úhlu po průchodu výstupním otvorem, je nutno použít kolimátor, který usměrní částice na substrát. Výstupní otvor kolimátoru je opatřen clonkou, pomocí které řídíme depozici. Je vždy nutné vyčkat na ustálení teploty ve vnitřní části zdroje, abychom po celou dobu depozice měli konstantní proud částic.



Obrázek 1.1: Schematické znázornění uspořádání efuzní cely. Převzato z [1].

¹Průměrná dráha, kterou částice urazí mezi dvěma srážkami.

1.2 Tenké a ultratenké vrstvy

Ultratenkou vrstvou rozumíme obecně vrstvu tloušťky menší než 10 nm. Využití ultratenkých a tenkých vrstev (vrstvy o tloušťce menší než 1 μm) je velice široké. Využití nachází například při povlakování fólií a skel, nanášení antireflexních vrstev, pokovování průmyslového nářadí, výrobě mikrokontaktů pro dotykové displeje, mikroelektronických a elektronických zařízení, atd. Požadavky kladené na miniaturizaci polovodivých mikroelektronických zařízení (diod, tranzistorů) vyžadují podrobné znalosti o nanášených vrstvách. Bylo vyvinuto několik metod pro výrobu tenkých a ultratenkých vrstev [2], které jsou blíže popsány v odstavci 2.3.

1.3 Růst tenkých vrstev

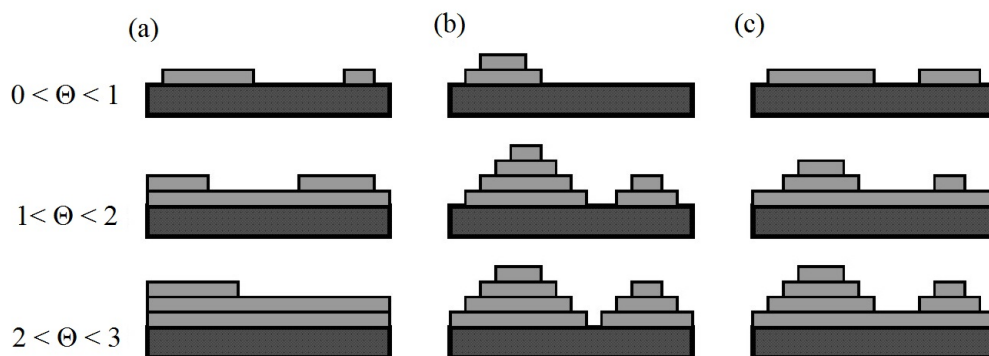
Svazek atomů dopadající na povrch substrátu podléhá různým fyzikálním a chemickým jevům. Adsorpce, neboli zachycení molekul na povrchu substrátu, může být realizována více způsoby. Například slabou vazebnou interakcí vlivem van der Waalsových sil (vazebná energie 0,01–0,1 eV), kdy dojde k tzv. fyzisorpci. Jinou možností je přilnutí atomu k povrchu vlivem chemické vazby (chemisorpce), kde je vazba silnější (1–10 eV). Pokud nenastane ani jedna z výše uvedených možností přilnutí, atom difunduje na povrchu vlivem tepelné energie substrátu a následně může být desorbován z povrchu [4]. Počet atomů adsorbovaných na povrchu ku celkovému počtu dopadajících atomů definuje tzv. koeficient ulpění k vyjádřený vztahem

$$k = \frac{N_{\text{ad}}}{N_{\text{dop}}}, \quad (1.1)$$

kde N_{ad} je počet adsorbovaných částic a N_{dop} je počet dopadajících částic. Růst vrstev adsorbovaných atomů lze pospat třemi základními typy růstu zobrazenými na obrázku 1.2, kde Θ udává počet monovrstev.

- **Frankův-van der Merwův mód** (růst vrstva po vrstvě): Zde jsou atomy silněji vázány k substrátu, než k sobě navzájem. Nejprve tedy dojde k pokrytí celého substrátu jednou vrstvou, až poté začne růst vrstva druhá. Schematické znázornění růstu je na obrázku 1.2(a).
- **Volmerův-Weberův mód** (ostrůvkový růst): Pokud jsou atomy silněji vázány k sobě navzájem než k substrátu, dochází k tvorbě ostrůvků, na které se vážou další deponované atomy. Ostrůvky jsou preferenčně iniciovány v místě defektu substrátu. Schematické znázornění růstu je na obrázku 1.2(b).

- **Stranskiho-Krastanovův mód** (přechodný mód): Jedná se o kombinaci dvou předcházejících módů, jelikož vazebné síly se rovnají. Schematické znázornění růstu je na obrázku 1.2(c).

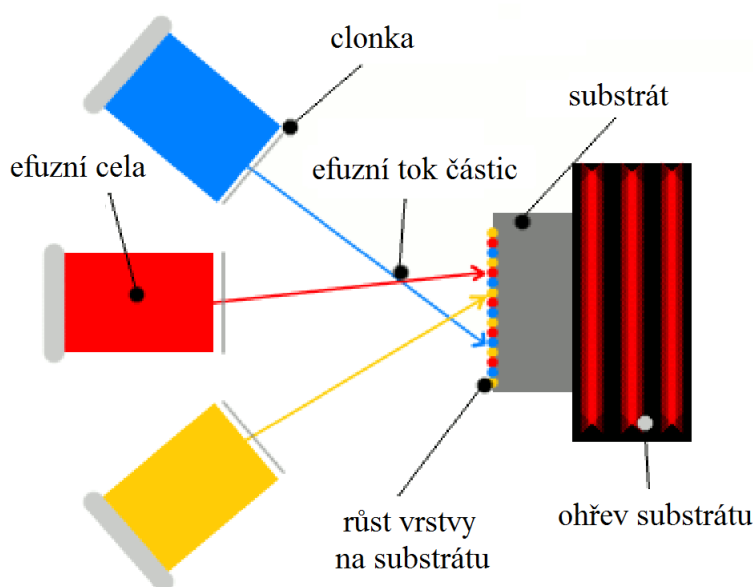


Obrázek 1.2: Schematické znázornění principu růstu vrstev (a) Frankův-van der Merwův mód, (b) Volmerův-Weberův mód, (c) Stranskiho-Krastanovův mód. Převzato z [5].

MBE dále dělíme podle druhu nanášených materiálů na *homoepitaxní růst* (v případě, že epitaxní² vrstva a substrát jsou ze stejného materiálu) a na *heteroepitaxní růst* (v případě rozdílných materiálů vrstvy a substrátu). Při MBE růstu je potřeba regulovat různé parametry procesu, jako je například intenzita svazku dopadajících atomů, teplota substrátu, energie a náboj atomů. Dalším velice důležitým parametrem pro zvládnutí růstu epitaxní vrstvy je mřížkový parametr vrstvy a substrátu. Při homoepitaxi jsou mřížkové parametry stejné, proto nedochází k defektům na rozhraní vrstvy a substrátu. Při heteroepitaxi může vlivem velkého rozdílu mřížkových parametrů docházet k pnutí a defektům na rozhraní.

Schematické znázornění deposice ultratenké vrstvy metodou MBE je na obrázku 1.3.

²Orientovaný růst monokrystalických vrstev.



Obrázek 1.3: Schematické znázornění růstu vrstev metodou molekulární svazkové epitaxe. Převzato z [6].

1.4 Teorie atomárních svazků

Teorie atomárních svazků slouží k popisu chování toku neutrálních částic daným směrem. Znalosti základních parametrů atomárních (molekulárních) svazků je vhodná k optimální konstrukci atomárního zdroje. Z kinetické teorie plynů předpokládáme, že se částice vzájemně neovlivňují pokud nejsou v bezprostřední blízkosti. Celková energie plynu je pak dána celkovým součtem energie translační, rotační a vibrační.

V následujícím odstavci bude popsáno chování svazků neutrálních atomů. Tok neutrálních atomů může být buď molekulární nebo aerodynamický. Speciální případ toku, kdy molekulární proudění prochází přes štěrbinu, nazveme efuzní. Efuzní tok nastává tehdy, pokud srážky molekul mezi sebou nebo se stěnami komory neovlivňují proudění částic. Toto platí, pokud tlak v komoře a šířka štěrby, kterou musejí atomy projít, jsou takové, že prostorová i rychlostní distribuční funkce se nezmění. Pro podmínky UHV³ můžeme délku l výstupní štěrby zanedbat, pokud je její poloměr $R > 0,5l$. Potom podmínka efuzního toku je

$$d \ll \lambda_a, \quad (1.2)$$

kde d je průměr štěrby a λ_a je střední volná dráha atomu. Vztah pro střední volnou

³UHV - *ultra high vacuum* - ultravysoké vakuum, tlak v aparatuře menší než 10^{-7} Pa.

dráhu dostaneme z kinetické teorie plynů [7]

$$\lambda_a = \frac{1}{\sqrt{2}\sigma_k n}, \quad (1.3)$$

$$\sigma_k = \frac{\pi^2}{\delta} 4, \quad (1.4)$$

kde n je koncentrace atomů a σ_k je účinný průřez atomu, ve kterém δ je průměr atomu. Použitím stavové rovnice ideálního plynu

$$p = nk_B T, \quad (1.5)$$

kde k_B je Boltzmannova konstanta, T je absolutní teplota a p je tlak ve zdroji, ve vztahu (1.3). Dostaneme vztah pro střední volnou dráhu atomu, která je funkcí teploty a tlaku

$$\lambda_a = \frac{k_B T}{\sqrt{2}\sigma_k p}. \quad (1.6)$$

Pro případ efuzního toku částic ze zdroje přes štěrbinu o průměru d a délky l , kde $l \rightarrow 0$, pak množství atomů vyletujících ze štěrbin do prostorového úhlu $d\omega$ ve směru θ zapíšeme vztahem [8]

$$dN = \frac{d\omega}{4\pi} X n \bar{v} A_S \cos\theta, \quad (1.7)$$

kde X je tzv. stupeň disociace (poměr počtu disociovaných molekul ku celkovému počtu molekul), používaný ve speciálních případech disociačních zdrojů. Zde budeme vztahy uvádět bez koeficientu X . A_S je plocha štěrbin a $\bar{v}$ je střední kvadratická rychlost částic. Za předpokladu Maxwellova rozdělení rychlostí částic je střední kvadratická rychlost

$$\bar{v} = \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi m}}, \quad (1.8)$$

kde m je hmotnost částice. Vztah (1.7) udává počet částic pouze pro malé $d\omega$. Pro zjištění celkového počtu vyletujících částic za čas musíme vztah (1.7) integrovat přes polovinu prostorového úhlu 2π , potom platí

$$N = \frac{1}{4} n \bar{v} A_S. \quad (1.9)$$

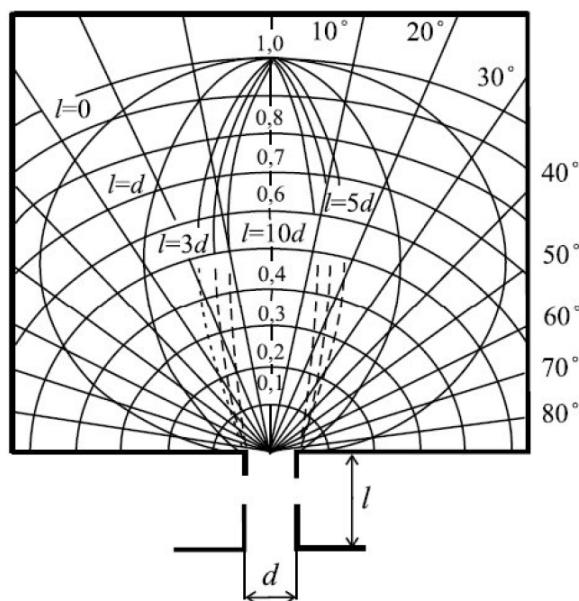
Z předešlého vztahu vidíme, že počet částic N je funkcí koncentrace (resp. tlaku), velikostí štěrbin a rychlostí částic (resp. teploty), které jsou dány konstrukčními pracovními podmínkami zdroje. Tlak a velikost štěrbin jsou omezeny podmínkou (1.2). Při praktickém návrhu efuzní cely proto lze namísto podmínky (1.2) použít podmínku

$$d \leq \lambda_a. \quad (1.10)$$

Tato podmínka není tolik omezující vzhledem ke konstrukci výstupní štěrbině. Emise atomů je dána kosinovým vyzařovacím zákonem. Kosinová distribuční funkce, popisující počet částic emitovaných z výstupního otvoru průměru d a délky l pro daný úhel je zobrazena na obrázku 1.4. Křivka $l = 0$ určuje pravděpodobnost emise atomu pro nulovou délku štěrbině [8].

Svazek částic je třeba kolimovat a směřovat na vzorek o určitých rozměrech, aby došlo co možná k nejrovnoměrnějšímu pokrytí vzorku deponovaným materiálem a nedocházelo k nadměrné kontaminaci vnitřních částí UHV komory. Z obrázku 1.4 je možno pro dané rozměry deponovaného vzorku určit délku štěrbině a průměr výstupního otvoru efuzní cely. Pokud je štěrbině délky $l = 0$ nahrazena štěrbinou konečné délky, změní se kosinový vyzařovací zákon v závislosti na délce l a průměru d . Štěrbinou konečné délky budeme nazývat kolimátorem. Změna distribuční funkce je dána možností srážky částice vstupující do štěrbině pod nenulovým úhlem se stěnou kolimátoru. Pro efuzi přes dlouhý kanálek délky l platí efuzní podmínka tvaru

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



Obrázek 1.4: Úhlová distribuční funkce neutrálních atomů vystupujících z atomárního zdroje přes štěrbinu délky l , kruhového průřezu průměru d . Převzato z [8].

Se změnou poměru délky a průměru kolimátoru se mění množství prošlých atomů oproti uvažované ideální štěrbině s nulovou délkou. Pro výpočet počtu prošlých ne-

utrálních částic N tak můžeme použít vztah (1.9) poupravený o redukční koeficient ξ

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

Redukční koeficient je bezrozměrnou veličinou nesoucí informaci o geometrii kolimátoru. Například redukční koeficient ξ pro kolimátor kruhového průřezu délky l a průměru d vypočteme vztahem [8]

$$\xi = \frac{4d}{3l}. \quad (1.13)$$

Hodnoty redukčních koeficientů pro různé geometrie kolimátoru byly spočteny v [8]. Při délce $l = 0$ platí pro jakoukoliv geometrii, že $\xi = 1$.

Pro deponování materiálu a tvorbu atomárních svazků je důležité rozložení intenzity svazku v závislosti na prostorovém úhlu. Tato funkce je charakterizována hodnotou polovičního úhlu $\theta_{1/2}$, pro který platí vztah (1.14)

$$\theta_{1/2} = 0,84 \frac{d}{l}. \quad (1.14)$$

V rozsahu tohoto prostorového úhlu hodnota intenzity svazku klesne na jednu polovinu maximální intenzity [8, 10].

1.5 Sublimace

Sublimací rozumíme fázový přechod z pevného skupenství na plynné. Pokud částice nacházející se blízko povrchu pevné látky získá dostatečnou kinetickou energii a opustí povrch materiálu, řekneme, že sublimovala. Kinetická energie jednoho atomu je

$$E_k = \frac{3}{2} k_B T, \quad (1.15)$$

kde T je termodynamická teplota.

Pro dvouatomový plyn platí

$$E_k = \frac{5}{2} k_B T. \quad (1.16)$$

Pro sublimaci musí částice získat určitou nominální hodnotu kinetické energie, charakteristickou pro daný materiál. Jak vidíme ze vztahu (1.15) i (1.16), energie závisí pouze na teplotě. Nad povrchem pevné látky vznikají páry sublimovaného prvku. Sublimuje-li látka v uzavřeném prostoru, postupem času dosáhneme tlaku

nasycených par (závislý na teplotě a chemickém složení). Tento tlak lze odvodit z Clausiova-Clapeyronova zákona [11]

$$L_T = \frac{R_0 T^2}{J P_V} \frac{dP_V}{dT}, \quad (1.17)$$

kde L_T je skupenské teplo sublimace, R_0 je molární plynová konstanta ($R_0 = 8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$), P_V je tlak nasycených par a J je mechanický ekvivalent tepla. Metodou separace proměnných a následným dekadickým logaritmováním rovnice (1.17) získáme vztah mezi tlakem nasycených par a teplotou

$$\log P_V = A - \frac{B}{T} - C \log T, \quad (1.18)$$

kde A , B a C jsou materiálové konstanty.

Konstantu C , a tím i celý člen $C \log T$, lze v rovnici (1.18) zanedbat. Tabulkové hodnoty konstant A a B byly spočteny pro velkou škálu prvků [12]. Hodnoty konstant pro vybrané prvky jsou uvedeny v tabulce 1.1.

<i>Prvek</i>	$A[\text{Pa}]$	$B[\text{Pa} \cdot \text{K}]$
Uhlík	2 097, 15	$5,33 \cdot 10^4$
Křemík	1 695, 83	$2,84 \cdot 10^4$
Měď	1 594, 51	$2,27 \cdot 10^4$
Molybden	1 551, 86	$4,12 \cdot 10^4$

Tabulka 1.1: Hodnoty materiálových konstant A a B pro výpočet tlaku nasycených par v závislosti na teplotě. Převzato z [12].

Míru sublimace (resp. vypařování) z povrchu pevné látky lze definovat za podmínky rovnováhy mezi pevným, kapalným a plynným skupenstvím látky takto

$$W = 5,83 \cdot 10^{-2} P_V \sqrt{\frac{M}{T}}, \quad (1.19)$$

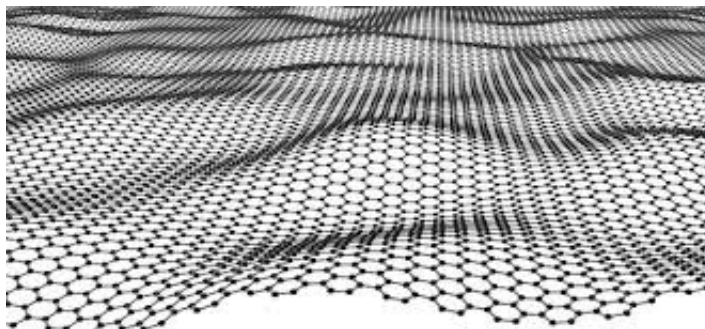
kde W je míra sublimace jejíž rozměr je $\text{g} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$, P_V je tlak nasycených par v Pa, M je hmotnost molekul. Míra sublimace W pro různé prvky v závislosti na teplotě byla spočtena [12]. V tabulce 1.2 je výčet hodnot míry sublimace W pro uhlík přepočítána na počet monovrstev za sekundu.

$T[K]$	$P_V[\text{Pa}]$	$[\text{monovrstva} \cdot \text{s}^{-1}]$
2 250	1,33	0,42
2 380	13,33	4,07
2 700	1 333	382
2 900	$1,33 \cdot 10^4$	3 740
3 140	$1,33 \cdot 10^5$	$3,58 \cdot 10^4$

Tabulka 1.2: Hodnoty míry sublimace W pro uhlík při daném tlaku nasycených par za určité teploty. Převzato z [12].

2 GRAFEN

Grafen je dvojrozměrný atomární krystal, skládající se z atomů uhlíku uspořádaných do hexagonální mřížky. Kolem roku 1940 Lev D. Landau a Rudolf E. Peirels striktně prohlásili, že 2D struktury jsou termodynamicky nestabilní, a proto nemohou existovat. Teorie říká, že vlivem tepelných fluktuací v nízkodimenzionální struktuře dochází k vychýlení atomů až do vzdálenosti rovné meziatomovým vzdálenostem [13]. Nicméně první podrobnosti o jednovrstvé formě grafenu byly teoreticky popsány už v roce 1962. Aktivní a cílený výzkum začal až před několika lety, po nalezení jednoduchého a účinného způsobu přípravy grafenu, tzv. mechanické exfoliace grafitu [14]. Tímto bylo dokázáno, že lze grafen (dvoudimenzionální strukturu) vytvořit i za normálních podmínek¹. Krystal grafenu se stává stabilním při mírném zvlnění, jak je znázorněno na obrázku 2.1. Díky své krystalické a elektronové struktuře má grafen velice zajímavé vlastnosti využitelné v mnoha odvětvích vědy.



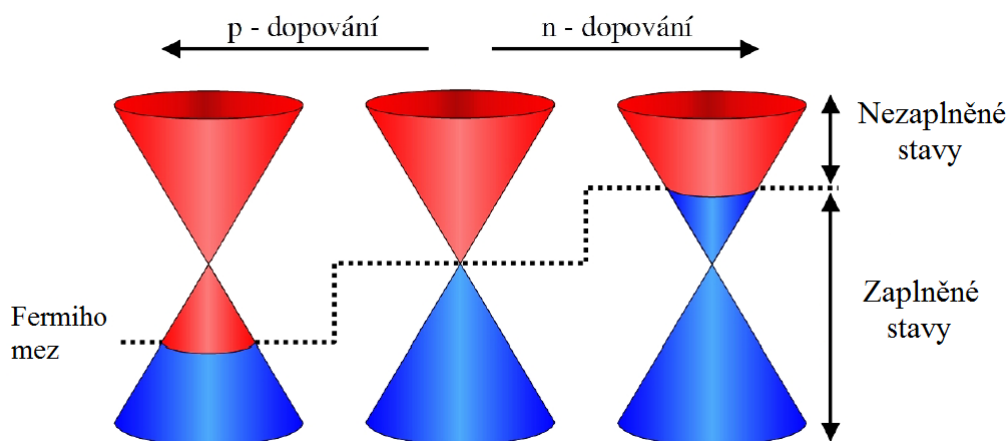
Obrázek 2.1: Schéma zvlněné stabilní grafenové vrstvy. Převzato z [15].

2.1 Vlastnosti grafenu

Jedná se o nejpevnější a zároveň velice opticky propustný materiál. Mez pevnosti grafenu je více než stokrát vyšší než u oceli. Grafen ve viditelné oblasti absorbuje pouze 2,3 % dopadajícího světla. Je extrémně elektricky i tepelně vodivý [14]. Jeho nositelé náboje jsou nehmotné Diracovy fermiony – elektrony vykazující vlastnosti podobné fotonům nebo neutrin, což ještě nikdy nebylo zaznamenáno u pevnolátkových systémů [16]. Tyto vlastnosti vychází z atomární struktury grafenu. Čtyři valenční elektrony uhlíku jsou u každého atomu uhlíku v grafenu uspořádány tak, že tři (σ – elektrony) tvoří pevnou sp^2 vazbu s okolními atomy uhlíku a čtvrtý (π – elektron) zůstává delokalizovaný. Orbital tohoto π – elektronu je kolmý na rovinu 2D struktury a podílí se na elektrické vodivosti [17].

¹Normálními (standardními) podmínkami rozumíme tlak 101,325 kPa a teplotu 273,15 K.

Další zajímavou vlastností je možnost změny typu vodivosti grafenu. V ideálním grafenu se nachází Fermiho mez na rozhraní vodivostního a valenčního pásu, tomuto bodu říkáme Diracův bod. V případě, že Fermiho mez je pod Diracovým bodem, mluvíme o děrové vodivosti. V opačném případě o elektronové vodivosti. Posun Fermiho meze lze uskutečnit mnoha způsoby, například působením elektrického pole, nahrazením atomu jiným atomem (substituční dopování), případně interakcí s atomy na povrchu, viz obrázek 2.2.



Obrázek 2.2: Regulace Fermiho meze dopováním. Převzato z [9, 18].

2.2 Aplikace grafenu

Jelikož má grafen jedinečnou kombinaci vlastností, lze v budoucnu předpokládat, že jeho využití bude pro mnoho odvětví lidské činnosti. Možnostmi aplikace grafenu se od roku 2004 zabývá stále více vědců z různých vědních oborů. S aplikací úzce souvisí možnost výroby kvalitního a levného grafenu.

Jedno z největších očekávání aplikace grafenu je jeho masivní využití v mikroelektronice, zejména při přípravě tranzistorů. V současné době je v polovodičovém průmyslu nejpoužívanějším materiálem křemík, díky jeho vodivostním vlastnostem. Grafen má na rozdíl od křemíku asi stokrát vyšší pohyblivost elektronů (děr). Pro tranzistory je důležitá míra vodivosti. Za pokojové teploty lze v grafenu dosáhnout pohyblivosti až $10^5 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. Dále bylo zjištěno že lze dosáhnout mezních frekvencí až stovek gigahertz. Grafenové tranzistory jsou mimořádně slibné pro vysokofrekvenční aplikace.

Průhlednost grafenu ve viditelné oblasti umožňuje výrobu optoelektronických součástek a transparentních vodivých povlaků [19]. Grafen by jako průhledný vodič

mohl nahradit tenké kovové povlaky například v solárních článcích nebo dotykových displejích, kde je zapotřebí průhledného vodivého povlaku tekutých krystalů.

Jako nejpevnější a současně nejhouževnatější materiál s Youngovým modulem pružnosti 1 TPa je grafen výborným kandidátem na výztuž pevnostně namáhaných kompozitů. Kompozit lze pokrýt grafenem a vzhledem k nemožnosti štěpení v podélném směru tato jednoatomární vrstva výrazně přispívá k celkové pevnosti [14].

Aplikace grafenu je mnohem širší, než zde uvádím, například v medicíně, v textilním průmyslu atd., přičemž další uplatnění lze v nejbližších letech očekávat.

2.3 Metody přípravy grafenu

Od okamžiku, kdy byl grafen poprvé izolován na univerzitě v Manchesteru [13], pomocí metody mechanické exfoliace, začalo vznikat mnoho dalších alternativních metod přípravy. Jako zástupce těchto metod bych jmenoval metodu CVD, chemickou metodu, MBE, metodu segregace grafenu z SiC, atd. I nadále jsou předmětem studia alternativní způsoby přípravy, jelikož dosavadní metody nedosahují průmyslově využitelných výsledků, zejména kvality a čistoty grafenu o velkých rozměrech [20].

2.3.1 Mechanická exfoliace

Mechanickou exfoliací rozumíme mikromechanické odlupování vrstev z grafitu pomocí lepicí pásky nebo otěrem o substrát. Nanesením grafitu na lepicí pásku a následným překládáním můžeme dostat monovrstvu uhlíku. Horizontální vrstvy uhlíku lze snadno odseparovat, jelikož jsou vázány pouze slabými van der Waalsovými silami. Grafen z pásky lze otěrem přenést na daný substrát.

Problém výše uvedeného postupu je obtížnost regulace tloušťky, rozměru i orientace grafenových struktur. Výhodou je jednoduchý princip a nenáročnost [21].

2.3.2 Chemická metoda (Redukce oxidu grafenu)

Z grafitu lze chemicky exfoliovat grafen také. Chemickou exfoliací grafenu rozumíme proces, kdy je grafit pomocí kyseliny dusičné (HNO_3) a dusičnanu draselného (KNO_3) oxidován za vzniku oxidu grafitu. Vlivem oxidace dochází k oddělení jednotlivých atomárních rovin. Vložením zoxidovaného grafitu do vodní lázně a za přispění ultrazvuku lze oddělit jednotlivé roviny. Získaný grafen je možno redukovat, například pomocí hydrazinu hydrátu ($\text{H}_2\text{NNH}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$), plazmatu, elektromagnetického záření (xenonová výbojka), zahřívání v destilované vodě, atd.

Tato metoda je jednou z velmi efektivních metod, která se zprvu jevila jako revoluční metoda výroby grafenu, vzhledem k energetické nenáročnosti a možnosti výroby velkých vzorků. Avšak problém je v kvalitě získaného grafenu [22].

2.3.3 Teplotní dekompozice karbidu křemíku

Tato metoda využívá vysokoteplotního rozkladu SiC (1 300 °C). Křemík sublimuje z povrchu a v nasyceném tuhém roztoku segreguje na povrchu uhlík za vzniku sp^2 vazby mezi uhlíkovými atomy [23]. Specifická rekonstrukce povrchu SiC pro formování uhlíku v grafen je $6\sqrt{3} \times 6\sqrt{3}$ R30°. Nevýhodou této metody je obtížná kontrola nad parametry růstu grafenu. Jediné kontrolovatelné parametry jsou teplota substrátu, tlak v komoře a doba žíhání [20].

2.3.4 Chemická depozice z plynné fáze (CVD)

Obecný princip CVD (*Chemical Vapour Deposition*) je růst tenké vrstvy z plynů reagujících na substrátu nebo nad ním. Plyny jsou vpouštěny do CVD komory, která umožňuje ohřev, plyn reaguje se substrátem za vzniku tenkého povlaku materiálu na substrátu. Teplota, tlak a proud plynu uvnitř komory rozhoduje o výsledné reakci.

K výrobě grafenu se jako reaktivní plyn často používají uhlovodíky, které jsou termálně disociovány a vzniklé atomy mohou vytvářet sp^2 vazby, které jsou základem grafenu. V laboratoři na Ústavu fyzikálního inženýrství (ÚFI) v Brně je užíván nejčastěji methan. Pro disociaci methanu je zapotřebí teplota 2 500 °C. Tuto teplotu lze snížit při použití katalyzátoru na 1 000 °C. Katalyzátor musí mít hladký a čistý povrch, jelikož ovlivňuje kvalitu grafenu. Jako katalyzátor se nejčastěji užívá měděná fólie.

Nevýhodou metody je kovový substrát, na kterém je grafen rosten. Vzhledem k dalším aplikacím není vhodné mít grafen na kovovém substrátu, ale na substrátu nekovovém. Jedna z možností přenosu je tzv. mokřý přenos (*wet transfer*) [24], kdy grafen na kovové fólii pokryjeme tenkou vrstvou polymethylmethakrylátu (PMMA) a následně rozpustíme kovový katalyzátor v rozpouštědle (FeCl_3 , $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$). Grafen s nosnou vrstvou PMMA plovoucí na hladině roztoku nabere na vhodný substrát a poté nosnou vrstvu PMMA rozpustíme v acetonu.

2.3.5 Molekulární svazková epitaxe (MBE)

MBE je jedna z mnoha metod užívaných pro růst tenkých a ultratenkých krystalických vrstev. Poprvé byla zrealizována na konci 60. let 20. století v Bell Telephone Laboratories v USA J. R. Arthurem a A. Y. Choem [3].

Při realizaci této metody svazek atomů, molekul či iontů vytvořený atomárním nebo iontovým zdrojem necháme dopadat na substrát, kde částice ulpívají a vytvářejí epitaxní vrstvy. Tato metoda vyžaduje podmínky ultravysokého vakua (UHV²), jelikož je zapotřebí dlouhá střední volná dráha částic, z důvodu kontaminace vrstvy během depozice.

Z uhlíkového atomárního zdroje lze získat stabilní tok atomů uhlíků, které dopadají na substrát. Výhodou této metody je možnost řízení toku deponovaných částic a precizní kontrola rychlosti růstu vrstev.

V roce 2009 tým J. Hackleyho studoval růst grafitického uhlíku (g – C) na křemíkovém substrátu Si(111) metodou MBE pro teploty substrátu v rozmezí od 560–830 °C. Jako zdroj uhlíkových atomů sloužilo vlákno z grafitu zahříváné průchodem elektrického proudu. Při teplotě substrátu 700 °C docházelo na povrchu Si(111) k vytvoření amorfnní vrstvy uhlíku, tzv. „*buffer layer*“. Tato amorfnní vrstva umožnila snadnější růst uhlíkových vrstev. Při této metodě se jevily dva důležité faktory ovlivňující růst grafenové vrstvy, tloušťka výše zmíněné amorfnní vrstvy a teplota substrátu. Dalším důležitým faktorem pro růst grafenu pomocí MBE je mřížkový parametr. Substrát Si(111) 7×7 má za pokojové teploty hodnotu mřížkového parametru $a_{\text{Si},7 \times 7} = 2,68 \text{ Å}$, zatímco mřížkový parametr grafenu je $a_{\text{G}} = 2,46 \text{ Å}$, (rozdíl mřížkových parametrů 8,2 %). Pro povrch Si(111) 1×1 , který vzniká při teplotě cca $T = 850 \text{ °C}$ je tento rozdíl pouze 3,6 %. Jak se ukázalo při studii, tato povrchová rekonstrukce umožnila za vyšších teplot (nad 850 °C) růst grafenových struktur [25].

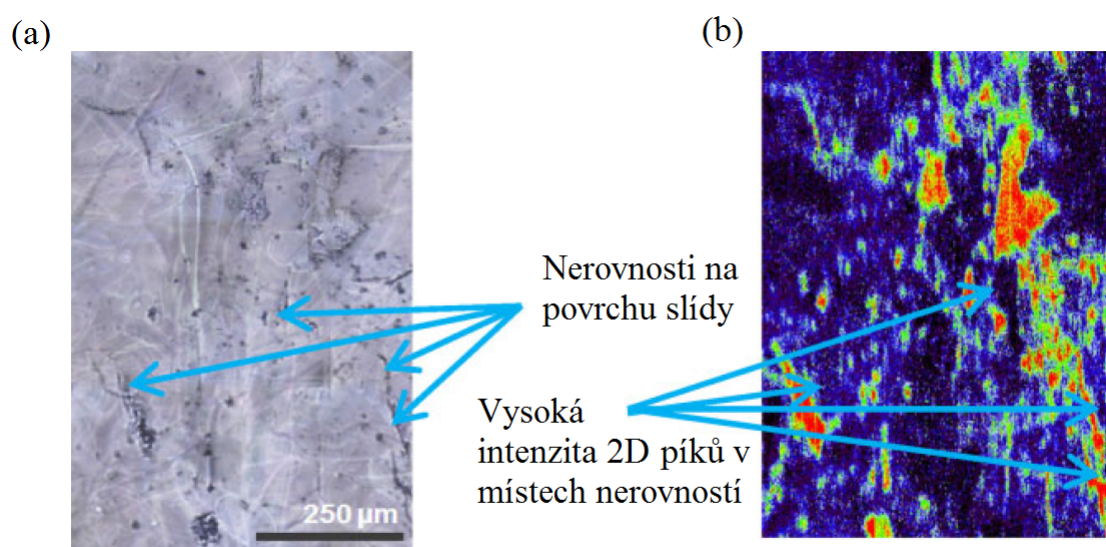
V roce 2009 byla studována kvalita připraveného grafenu metodou MBE v závislosti na teplotě substrátu. Jako zdroj uhlíkových atomů byla užita efuzní cela od firmy MBE-Komponenten, kde je ohřev grafitového vlákna zajištěn rovněž průchodem elektrického proudu. Růst byl uskutečněn na substrátu 6H-SiC. Při teplotě substrátu v rozmezí 1 050–1 100 °C docházelo k růstu terasovité struktury grafenu. Se snižující se teplotou docházelo k růstu amorfnního uhlíku, s vyšší teplotou pak uhlíku krystalického [2].

Depozice grafenu metodou MBE byla také studována na slídě s trigonální krystalickou strukturou [26]. Při těchto experimentech atomy uhlíku dopadaly na substrát o teplotě 20 až 1 000 °C a při tlaku 10^{-5} Pa . Růst grafenu na slídě vykazoval ostrůvkový mód. Zárodky grafenu byly preferenčně umístěny na hraně schodu slídy a na chemicky vázaných uhlíkových atomech (nečistoty). Díky schodovitému povrchu slídy docházelo převážně k růstu vícevrstevnatého grafenu. Nukleační zárodky se také tvořily na rovném povrchu. Při uvolnění nukleačního zárodka grafenu o rozměru

²UHV - ultravysoké vakuum (*ultra high vacuum*), tlak v aparatuře menší než 10^{-7} Pa .

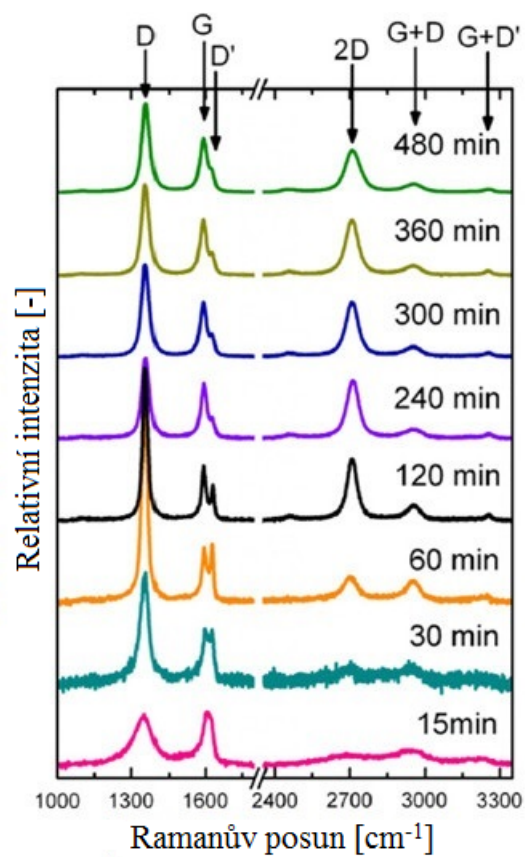
jednotek nanometrů (vlivem tepelných vibrací nebo reakcí kyslíkového atomu s povrchem) na rovném povrchu dojde k přesunutí této plošky na schod slídy nebo na terasu grafenu. To vede k růstu vysoce kvalitního grafenu.

Makroskopické kusy grafenu obsahují defekty, jelikož jsou skládány z malých plátků (velké množství zrn v grafenové vrstvě). Na obrázku 2.3(a) je zobrazen povrch pozorovaný rastrovacím elektronovým mikroskopem, kde jsou viditelné povrchové nerovnosti na slídě. Obrázek 2.3(b) ukazuje mapu intenzity Ramanova 2D píku, který vypovídá o množství defektů deponované grafenové vrstvy [27].



Obrázek 2.3: (a) SEM měření povrchu slídy před depozicí grafenu. (b) Mapa intenzity 2D píku Ramanova spektra deponovaného grafenu. Převzato z [27].

V roce 2013 byl studován růst grafenu metodou MBE na $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$. Tento materiál je velice zajímavý zejména svým mřížkovým parametrem, $a_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 4,75 \text{ \AA}$, a hexagonální symetrií. Mřížkový parametr je zhruba dvojnásobek mřížkového parametru grafenu ($a_{\text{G}} = 2,46 \text{ \AA}$). Jako zdroj atomů uhlíku by opět užít sublimační zdroj. Kvalita grafenu byla studována v závislosti na délce depoziční doby 15–480 minut a teplotě substrátu v rozmezí 800–1 000 °C. Studium ramanovských spekter (viz odstavec 3.2) se jevila jako ideální teplota substrátu pro depozici teplota okolo 1 000 °C [28]. Ramanova spektra deponovaného grafenu při teplotě pro různé doby depozice jsou na obrázku 2.4.



Obrázek 2.4: Ramanova spektra grafenu deponovaného při teplotě 1000 °C na $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$ pro různé časy depozice. Převzato z [28].

Ve všech námi výše uvedených experimentech bylo užito atomů uhlíku pocházejících z HOPG³ vlákna žhaveného průchodem proudem. V roce 2014 byla provedena optimalizace samo-fokusačního zdroje atomů uhlíků pro růst grafenových vrstev metodou MBE [30]. Jako zdroj částic byla použita grafitová tyčinka zahřívána dopadem elektronů. Zdrojem elektronů bylo žhavené wolframové vlákno.

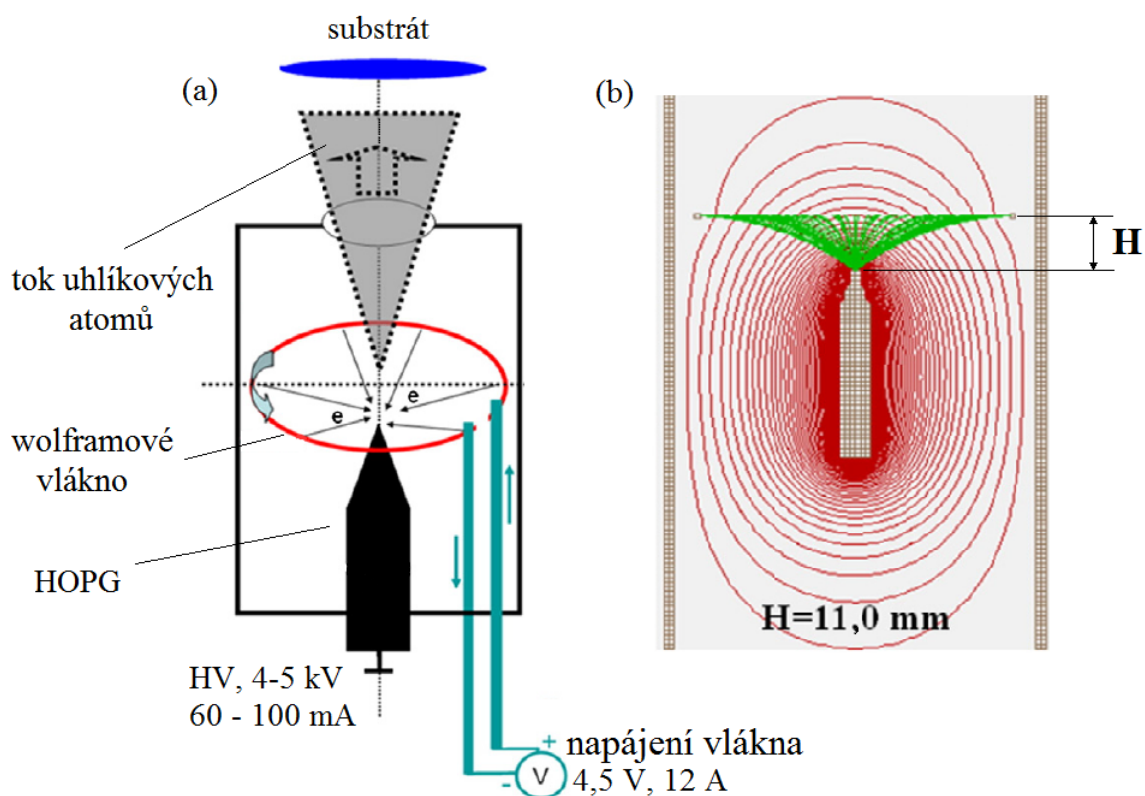
Klíčový parametr pro růst grafenové vrstvy je tok sublimujících uhlíkových atomů. Tato sublimace je většinou realizována průchodem elektrického proudu HOPG vláknem. Avšak efuzní tok atomů na substrát není příliš stabilní, ani rovnoměrný [27]. Výhodnější metodou získání uhlíku může být užití ohřevu dopadem elektronů. Na obrázku 2.5(a) vidíme schematické znázornění efuzní cely, kde je v ose válcově symetrického těla umístěna grafitová tyčinka. Nad tyčinkou je umístěno wolframové vlákno. Průměr grafitové tyčinky je 5 mm. Z wolframového vlákna žhaveného průchodem proudem o velikosti 10–11 A jsou emitovány termoemisní elektrony. Tyto elektrony jsou urychlovány na špičku grafitové tyčinky napětím o velikosti 4–5 kV. Proud elektronů dopadajících na HOPG je 60–100 mA. Dopadem elektronů se grafitový hrot lokálně zahřívá na sublimační teplotu a vzniká tok uhlíkových částic. Rychlost depozice uhlíkových částic se pohybuje v rozmezí 0,05–0,3 nm · min⁻¹. Jako důležitý parametr určující vlastnosti svazku se ukázala vzdálenost mezi wolframovým vláknem a špičkou grafitové tyčinky (2.5(b)). Pomocí programu SIMION 8.0 [29] byla stanovena ideální vzdálenost na $H = 9\text{--}11$ mm. Při této vzdálenosti je sublimace atomů z grafitu stabilní a nedochází k výraznému poškození hrotu tyčinky [30]. Na obrázku 2.5(b) jsou zobrazeny trajektorie elektronů a ekvipotenciály elektrického pole užitého zdroje.

Užitím této efuzní cely byla provedena depozice grafenu na Al₂O₃(0001) při různých teplotách substrátu (500–1 400 °C), kdy depozice trvala 30 minut. Základní tlak v UHV aparatuře byl 10⁻⁸ Pa. Z výsledků metody odrazu vysokoenergiových elektronů (RHEED⁴) byla stanovena ideální teplota substrátu pro růst grafenových vrstev na 1 300 °C, jelikož při ní docházelo k tvorbě nejkvalitnější krystalické struktury. Dále byly vzorky analyzovány pomocí Ramanovy spektroskopie, jejíž výsledky jsou na obrázku 2.6. Pro srovnání je na obrázku vykresleno i spektrum pro HOPG.

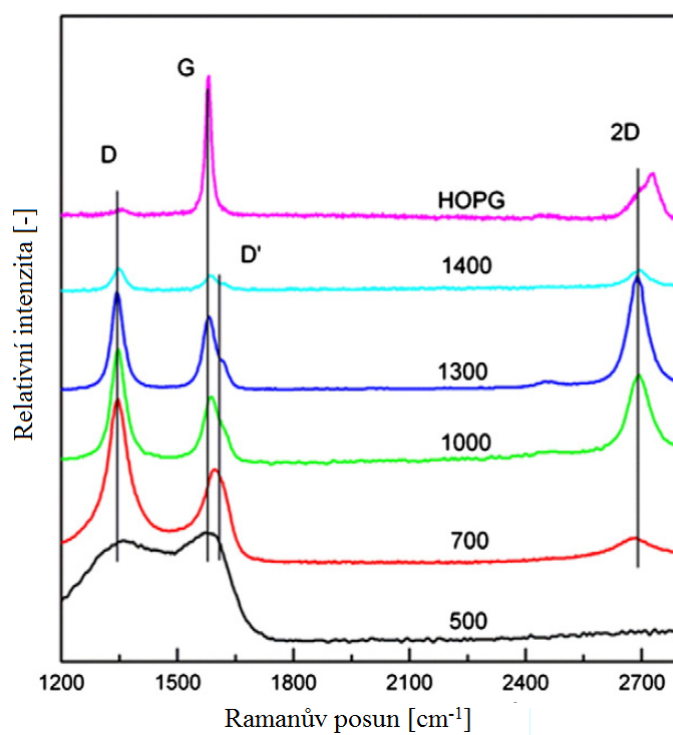
Z obrázku 2.6 vidíme, že ve spektru odpovídajícímu depozici při teplotě 500 °C není přítomen 2D pík, což znamená, že uhlíkové atomy existují pouze v amorfní, nikoliv v hexagonální formě. Při zvýšení teploty na 700 °C se 2D pík (2 689 cm⁻¹) začne objevovat, což indikovalo tvorbu grafenové vrstvy na substrátu. Při zvýšení teploty na 1 300 °C intenzita 2D a G píku vzroste, zatímco intenzita D píku klesá,

³HOPG - *Highly Oriented Pyrolytic Graphite* - vysoce orientovaný pyrolytický grafit si můžeme představit jako velké množství grafenových vrstev naskládaných na sobě.

⁴RHEED - *Reflection High Energy Electron Diffraction* - metoda využívající odraz vysokoenergiových elektronů od povrchu a následné detekce.



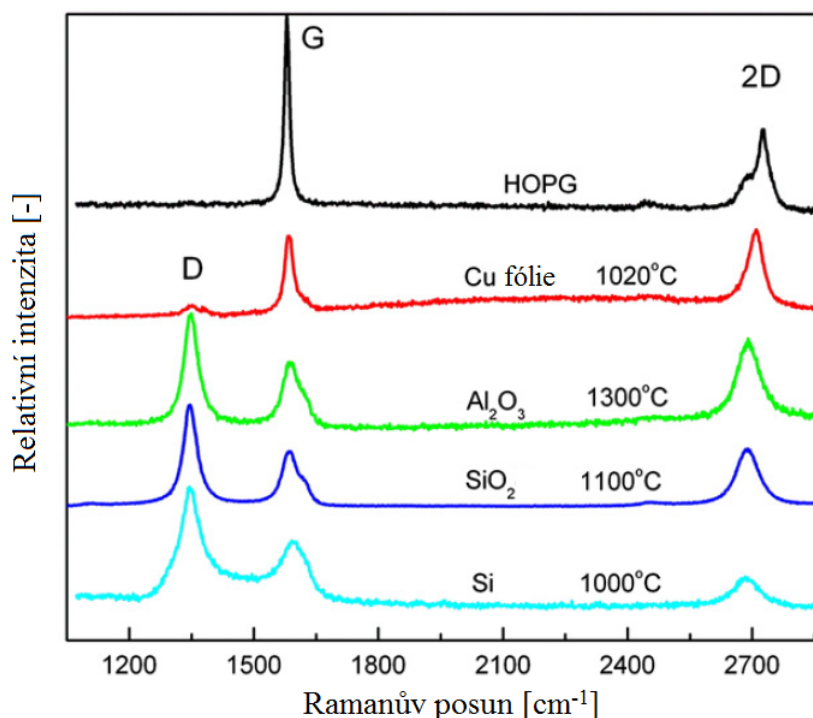
Obrázek 2.5: (a) Schematické znázornění samo-fokusačního zdroje atomů uhlíku a jeho elektrického zapojení. (b) Numerický výpočet pro optimalizaci vzdálenosti H , spočteno v programu Simion 8.0. Zelené jsou trajektorie elektronů a červené jsou ekvipotenciály elektrického pole. Převzato z [30].



Obrázek 2.6: Ramanova spektra grafenu deponovaného na $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$ při teplotě substrátu 500, 700, 1 000, 1 300 a 1 400 °C. Přiloženo i Ramanovo spektrum HOPG. Převzato z [30].

což značí, že grafenové vrstvy jsou lépe uspořádané a neobsahují tolik defektů jako při nižších teplotách. Při překročení teploty nad 1300 °C intenzity 2D a G píku klesají. Z poměru intenzit píků D a G (I_D/I_G) je odhadnuta velikost zrn grafenu na 15 nm [30]. Výsledky Ramanovy spektroskopie potvrdily výsledky metody RHEED.

Dále byl deponován grafen na různé druhy substrátů při různých teplotách [30]. Ramanova spektra jsou na obrázku 2.7, kde grafen na měděné fólii vykazoval nejlepší vlastnosti.



Obrázek 2.7: Ramanova spektra grafenu deponovaného na substrát Si (1000 °C), SiO₂ (1100 °C), Al₂O₃ (1300 °C), Cu (1020 °C). Převzato z [30].

Nicméně růst grafenu na nevodičích, případně polovodičích, má mnoho výhod, a to zejména při výrobě optoelektronických zařízení. Proto je depozice na nevodičích a polovodičích stále předmětem zájmu [30].

3 DETEKCE A ANALÝZA ATOMÁRNÍCH SVAZKŮ

3.1 Hmotnostní spektrometrie

Počátky hmotnostní spektrometrie sahají do konce 19. století, kdy byl prozkoumán a popsán princip pohybu nabité částice v elektrickém a magnetickém poli sirem J. J. Thomsonem [31]. Hmotnostní spektrometrie je metoda určování hmotnosti atomů, dle které můžeme zjistit, o jaký prvek se jedná. Hmotnostní spektrometr má vždy tyto tři části: iontový zdroj, hmotnostní analyzátor a detektor částic.

Iontový zdroj slouží k ionizaci částic, jelikož hmotnostní spektrometr je schopen měřit pouze částice s nábojem. Neutrální částici (atom) ionizujeme například srážkou s elektronem. Při srážce dojde k „vyražení“ elektronu z elektronového obalu atomu za vzniku kladného iontu. Svazek iontů ze zdroje zkrřížíme se svazkem atomů, tím většinu atomů ionizujeme. Vzniklé ionty vletí do hmotnostního analyzátoru, kde na ně působí Lorentzova síla

$$\vec{F} = q(\vec{E} + \vec{v} \times \vec{B}). \quad (3.1)$$

Tato síla ovlivňuje jejich trajektorie a „vytřídí“ ionty podle poměru hmotnosti a náboje. Existuje více druhů těchto analyzátorů. Nejpoužívanějším hmotnostním analyzátozem je kvadrupólový (viz odstavec 3.1.1). Po průchodu iontů hmotnostním analyzátozem dopadají vybrané částice na detektor.

3.1.1 Kvadrupólový hmotnostní spektrometr

Kvadrupólový hmotnostní spektrometr (QMS - *Quadrupole mass spectrometer*) je založen na principu využívání nehomogenního časově proměnného elektrického pole, vytvářeného čtyřmi paralelně uloženými tyčovými elektrodami, viz obrázek 3.1. Přivedením střídavého napětí na elektrody vytvoříme kvadrupólové elektrické pole, vzhledem k jejich geometrii uspořádání. Elektrické pole je v okolí osy z podobné hyperbolickému. Na jednu dvojici protilehlých tyčí je přivedeno napětí ve tvaru (3.2), na druhou dvojici ve tvaru (3.3)

$$\varphi_I(t) = U + V \cos(2\pi ft), \quad (3.2)$$

$$\varphi_{II}(t) = -(U + V \cos(2\pi ft)), \quad (3.3)$$

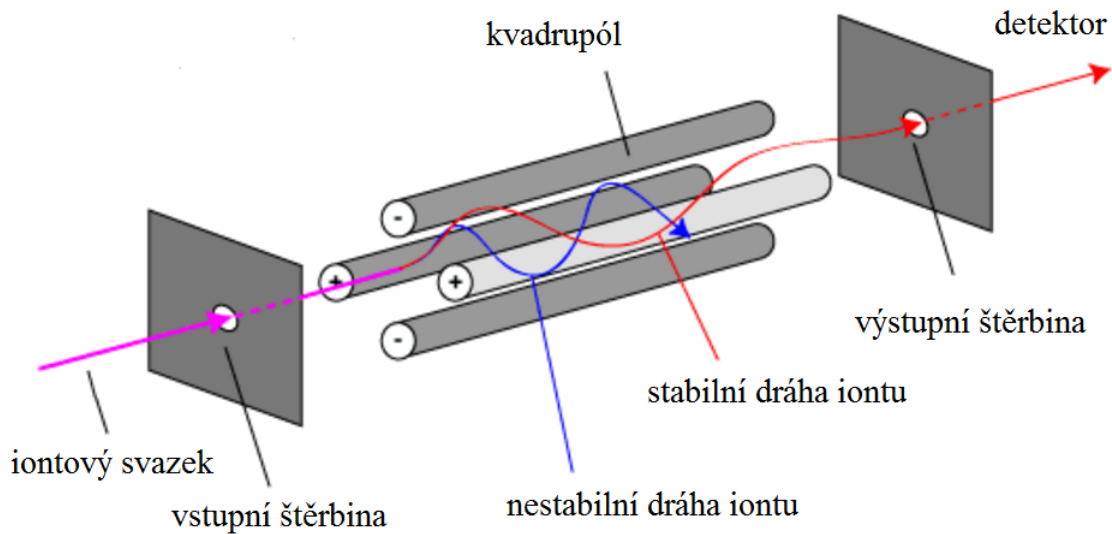
kde U je stejnosměrné napětí, V je amplituda střídavého napětí, f je frekvence střídavého napětí a t je čas. Pak pohybové rovnice částice o hmotnosti m a náboji q mají tvar

$$\frac{d^2x}{dt^2} + \frac{2e}{mr_0^2}(U + V \cos(2\pi ft))x = 0, \quad (3.4)$$

$$\frac{d^2y}{dt^2} - \frac{2e}{mr_0^2}(U + V \cos(2\pi ft))y = 0, \quad (3.5)$$

$$\frac{d^2z}{dt^2} = 0. \quad (3.6)$$

Tyto tzv. *Mathieuovy rovnice* mají dvě řešení. Stabilní a nestabilní. Stabilní řešení je takové řešení, kdy částice osciluje okolo osy z . Nestabilní řešení je řešení, kdy amplituda oscilace částice kolem osy z roste exponenciálně, takže částice opustí prostor elektrod.



Obrázek 3.1: Schéma uspořádání hmotnostního kvadrupólového spektrometru. Převzato z [32].

Pro docílení průletu částice hmotnostním spektrometrem až na detektor musíme vhodně nastavit parametry U, V a f . Pak detekujeme částice, jejichž poměr (q/m) odpovídá určitému intervalu kolem nastavené hodnoty [33].

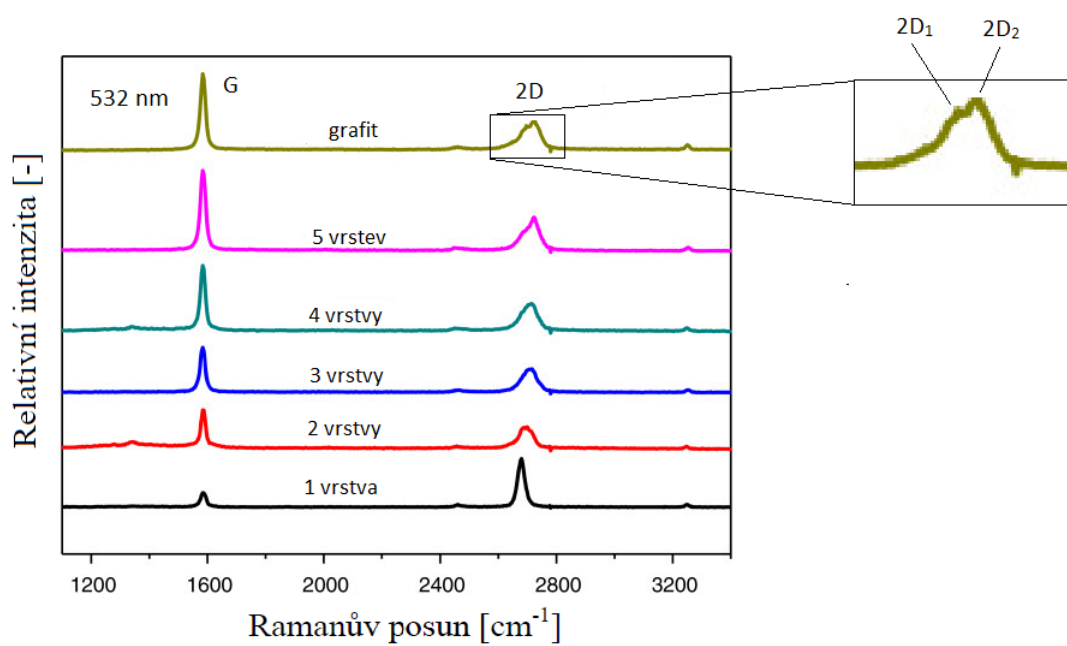
3.2 Ramanova spektrometrie

Ramanova spektroskopie je nedestruktivní metoda pro identifikaci látek, jejich složení a struktury. Klíčovou podmínkou pro studium růstu grafénových vrstev je právě vysoká dostupnost informací o deponované vrstvě, kterou nám tato metoda poskytuje. Metoda je pojmenována po indickém fyzikovi C. V. Ramanovi (Nobelova cena 1930), který společně s K. S. Krišnanem popsali v roce 1928 jev neelastického optického rozptylu [35]. Tento jev je klíčovým dějem v Ramanově spektroskopii. Metodu lze aplikovat na zjištění složení plynu, kapaliny i pevné látky.

Ramanova spektroskopie je založena na nepružném rozptylu monochromatického záření, které je při dopadu na molekulu či atom rozptýleno. Jedná se o dvoufotonový proces, kdy dopadající foton o energii $E_i = hf_i$, zanikne při srážce a nový foton o energii $E_f = hf_f$ se vytvoří. Rozptyl může být buď elastický nebo neelastický. Rozptyl nazveme elastickým, jestliže dopadající foton a nově vzniklý foton mají stejnou energii. Tento jev nazýváme *Rayleighův rozptyl* a podléhá mu většina dopadajících fotonů. Malé množství fotonů je rozptýleno nepružně za excitace či deexcitace elektronu v atomu, na který foton dopadá. Při dopadu fotonu na obal atomu může dojít k excitaci elektronu, což má za následek snížení energie rozptýleného fotonu. Tento jev nazýváme *Stokesův–Ramanův rozptyl*. Pokud je již elektron, se kterým interaguje dopadající foton v excitovaném stavu, může dojít k jeho deexcitaci. Potom vyražený foton má větší energii, než foton dopadající. Tento jev nazýváme *anti-Stokesův–Ramanův rozptyl* [34,35].

Typickým rysem Ramanova spektra pro grafén a grafit jsou dva píky v rozmezí posunu vlnových délek $1\,300\text{--}3\,000\text{ cm}^{-1}$. První z nich je G-pík na cca $1\,580\text{ cm}^{-1}$ a druhý 2D-pík na cca $2\,700\text{ cm}^{-1}$.

Podle tvaru a poloh píků se dá o vrstvě říct mnoho. Pro monovrstvu grafénu je charakteristický úzký 2D-pík na cca $2\,720\text{ cm}^{-1}$ s přibližně čtyřikrát větší intenzitou než G-pík, viz obrázek 3.2. S rostoucím počtem vrstev grafénu až k grafitu se 2D-pík rozšíří a roste k vyšším hodnotám, viz obrázek 3.2. Z obrázku vidíme, že 2D-pík grafitu má dvě složky $2D_1$ a $2D_2$, které mají přibližně výšku $1/4$ a $1/2$ G-píku. Důležitou roli v Ramanově posunu hraje také substrát, na kterém je grafén umístěn. Podle něj se mění intenzita i tvar píků. Pokud známe Ramanovo spektrum substrátu, pak lze tato spektra odečíst, dostaneme tak kvalitnější informace o vrstvě. Dalším důležitým píkem je D-pík na cca $1\,350\text{ cm}^{-1}$, který vypovídá o množství defektů vrstvy. V Ramanově spektru velice kvalitního grafénu D-pík nepozorujeme [34,35].



Obrázek 3.2: Srovnání Ramanových spekter různých počtů grafénových vrstev až po grafit. Použito excitační světlo o vlnové délce 532 nm. Viditelná změna tvaru 2D-píku od monovrstvy grafénu k grafitu. Převzato z [36].

4 ATOMÁRNÍ ZDROJ UHLÍKU

Od doby objevu grafenu již uběhlo mnoho let, avšak stále nedokážeme vytvořit dostatečně kvalitní grafen na nevodivých, případně polovodivých substrátech. Na ÚFI byla snaha o výrobu uhlíkového zdroje atomů pro výrobu uhlíkových vrstev metodou MBE [9]. Zdrojem uhlíkových atomů zde bylo HOPG vlákno, které bylo zahříváno průchodem elektrického proudu. Testováním a kalibrací zdroje se zabývala bakalářská práce, kde jsou mimo jiné uvedeny i vlastnosti nanesených vrstev grafenu [24].

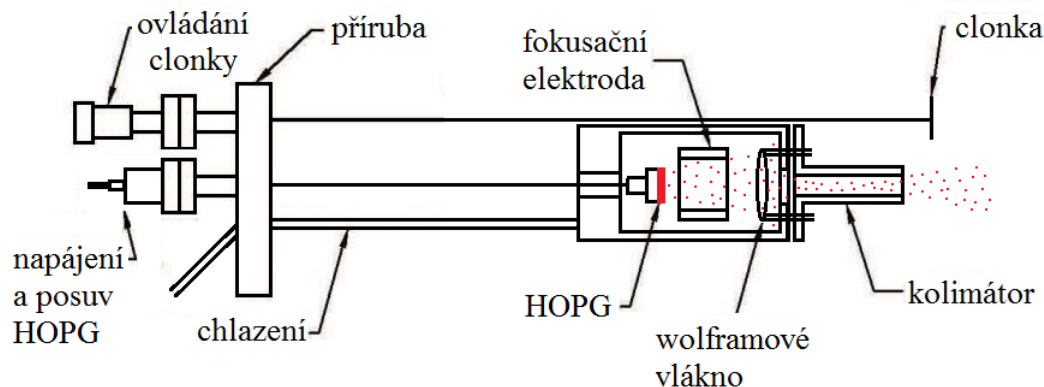
Během depozic bylo zjištěno několik drobných nedostatků navržené efuzní cely. Nejzávažnější nedostatek spočívá ve snaze ohřevu velké plochy (celého HOPG vlákna). Ideální pracovní teploty vlákna (2000 °C, viz tabulka 1.2) nelze dosáhnout. Pro dosažení této teploty by proud procházející vláknem musel být výrazně vyšší, než hodnota maximálního proudu, na který byl zdroj konstruován. Díky tomuto nedostatku nedostáváme uspokojivé výsledky kvality deponovaných vrstev. Proto bylo rozhodnuto o výrobě druhé efuzní cely. Ta na rozdíl od výše popsané bude lokálně zahřívát grafit dopadem urychlených elektronů fokusovaných elektrostatickým polem.

Schéma mnou navržené efuzní cely je na obrázku 4.1, kde je centrálním prvkem HOPG destička. Na HOPG dopadají elektrony emitované wolframovým vláknem, které destičku zahřívají. Pro dostatečné zahřátí je zapotřebí velkého množství elektronů. To zajišťuje fokusační elektroda, která zfokusuje elektrony emitované z vlákna do středu HOPG. Zahřátím HOPG (a následnou sublimací) obdržíme tok neutrálních atomů uhlíku (v obrázku vyznačeno červeně) jdoucí přes kolimátor dále na substrát. Jako každá efuzní cela má i tato kolimátor, clonku a je aktivně chlazená.

4.1 Ohřev materiálů pro depozici

Aby atomy získaly dostatečnou energii pro opuštění povrchu látky, je nutné látku zahřívát. Vlivem vysokých teplot v podmínkách UHV by mohlo dojít k přehřátí cely, proto musí být cela při zahřívání zároveň aktivně chlazená. Za vysokých teplot ovšem nedochází k sublimaci částic jen z povrchu grafitu, ale také z povrchů všech okolních součástí, které jsou vláknem zahřívány. Sublimací nežádoucích částic do okolí stoupá tlak v aparatuře.

Existuje několik variant dosažení této vysoké teploty. Jednou z variant je ohřev radiací, neboli zářením. Ohříváný materiál může být omotán drátem, případně obklopen vodivým materiálem o velkém odporu. Přivedením velkého proudu se materiál s velkým odporem ohřeje. Zahřáté těleso předává svoji energii do okolí (tj.



Obrázek 4.1: Schematické znázornění nejdůležitějších komponent navrženého uhlíkového zdroje.

na ohřívání materiál) zářením. Nevýhodou této metody je nízká účinnost ohřevu a energetická náročnost.

Další variantou je indukční ohřev (tj. ohřev kalíšku indukovanými vířivými proudy). Vířivé proudy jsou indukovány v kovovém kalíšku nestacionárním magnetickým polem. Toho magnetické pole je vytvářeno časově proměnným proudem v solenoidu, jehož osa je totožná s osou kalíšku. Indukčním ohřevem lze dosáhnout vysoké teploty (až 2 400 °C).

Ohřev materiálu přímým průchodem proudu je velice často používaná metoda v komerčně vyráběných uhlíkových atomárních zdrojích. Průchodem proudu vzniká v materiálu vlivem odporu Jouleovo teplo, které zajišťuje ohřev. Vyšší teploty lze dosáhnout zvětšením procházejícího proudu.

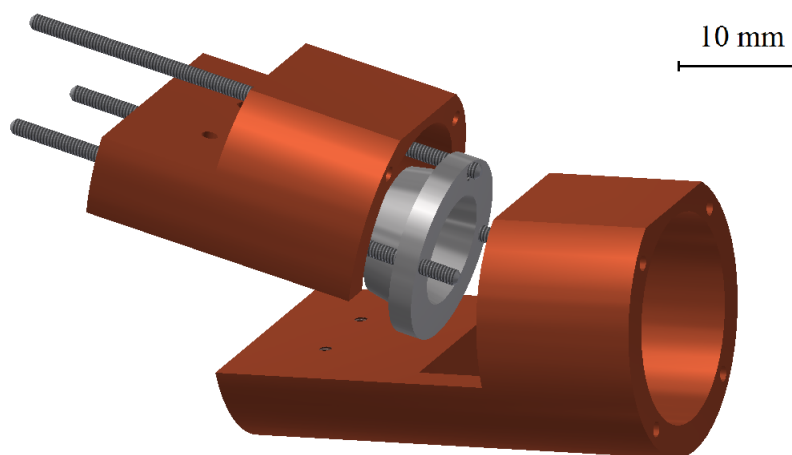
Ohřev dopadajícími elektrony je také velmi častý v efuzních celách. Z vlákna (wolfram) vystupují (vlivem zahřívání) termoemisní elektrony. Tyto elektrony jsou urychlovány na zásobník materiálu urychlovacím napětím. Elektrony předávají svou kinetickou energii materiálu v zásobníku a tím ho ohřívají. Výhodou této metody je možnost fokusace elektronů a tím dosažení lokálnějšího ohřevu materiálu. Z tohoto důvodu byla tato varianta zvolena v námi konstruovaném zdroji atomů uhlíku.

4.1.1 Chlazení cely

Celu je nutné aktivně chladit, aby nedocházelo k přehřívání jednotlivých součástí. Jak již bylo řečeno, je nutné se vyvarovat zbytečně velkých teplot, jelikož dochází k nadměrné desorpci částic z povrchu materiálů. Chlazení realizujeme proudící vo-

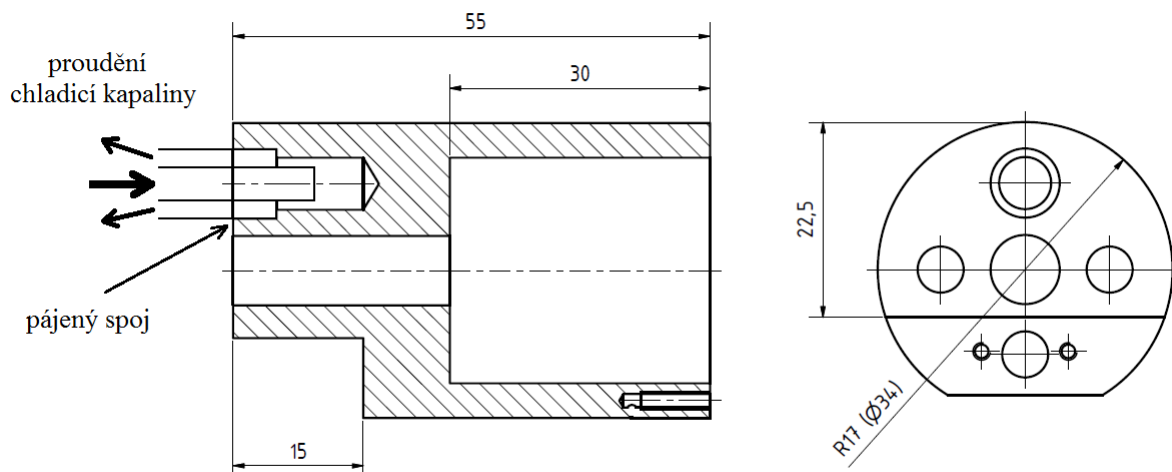
dou, která je přiváděna koaxiálními trubicemi do chladicího masivu. Vnitřní trubicí studená voda přitéká, vnější trubicí je ohřátá voda odváděna. Masiv je vyroben z mědi o vysoké čistotě 99,995 % (tzv. *free oxygen copper*). Tento materiál má velmi dobrou vodivost tepla.

Chladicí masiv byl navrhnout tak, aby umožňoval dobrou smontovatelnost jednotlivých součástí uvnitř zdroje. Prvotní návrh byl takový, že masiv byl složen ze dvou částí. Tento způsob by umožňoval nejdříve přesně nastavit a upevnit všechny funkční části zdroje na první kus masivu a až poté jej upevnit na zbytek efuzní cely. Model řezu je na obrázku 4.2.



Obrázek 4.2: 3D model původního dvoudílného chladicího masivu v programu „Autodesk Inventor“.

Tento návrh byl nakonec zamítnut. Vlivem drsnosti povrchu řezných ploch by pravděpodobně nedocházelo k dostatečnému přenosu tepla mezi dvěma částmi. Byla tedy zvolena konstrukčně jednodušší varianta, krátký chladicí masiv s měděnou krytkou. Fokusační elektroda a HOPG jsou upevňovány ze strany masivu a vlákno ze strany měděné krytky, což dává dostatek prostoru pro přesnou montáž. Základní rozměry masivu a směr proudění chladicí kapaliny jsou na obrázku 4.3.

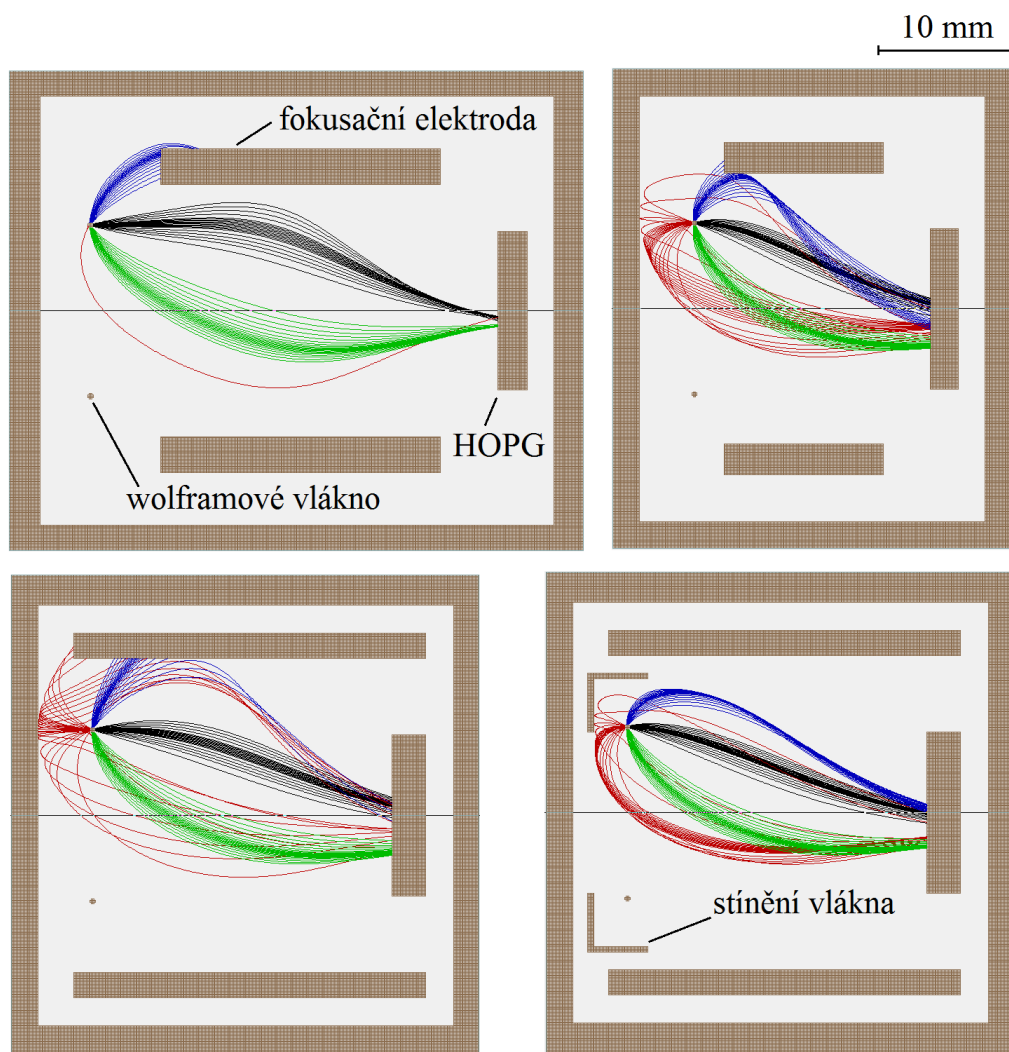


Obrázek 4.3: Základní rozměry měděného chladicího masivu.

4.1.2 Návrh zdroje elektronů

Termoemisní elektrony emitované wolframovým vláknem vstupují do elektrostatického pole elektrod formujících svazek na střed HOPG. Vložením elektrostatické fokusační elektrody do vnitřní části zdroje výrazně ovlivníme pole, a tím i trajektorie elektronů. Výpočty byly provedeny v programu Simion 8.0 (*Ion and Electron Optics Simulator*) a v programu EOD 4.005.5 (*Electron Optical Desing software*) [37]. Na začátku bylo nutno protrasovat částice zvoleným uspořádáním elektrod a najít optimální konfiguraci. Nejzásadnější změny tvaru a uspořádání jsou zobrazeny na obrázku 4.4(a)–(d). Na obrázcích je řez zdroje, kdy startující elektrony z každé ze čtyř stran hranatého vlákna, jež je na nulovém potenciálu, mají termální energii 0,1 eV a odlišné barvy. Barevné odlišení umožnilo zjištění odchylky dopadu částic z dané stěny vlákna.

Na obrázku 4.4 (a) vidíme první sestavení, kdy potenciál na fokusační elektrodě je $U_E = 40$ V a potenciál na HOPG $U = 5000$ V. Vlivem velkého gradientu potenciálu se elektrony vystupující z odvrácené strany vlákna (červené) hned po opuštění vlákna vrátí. Elektrony dopadající na HOPG sice nedopadají na střed, ale vytváří alespoň úzké mezikruží. Navíc před dopadem na HOPG dojde ke zkrřížení elektronových svazků. V další variantě uspořádání, viz obrázek (b), byl ponechán potenciál na HOPG $U = 5000$ V a na fokusační elektrodu byl dán kladný potenciál $U_E = 20$ V. Touto konfigurací bylo dosaženo dopadu většího počtu elektronů na HOPG, avšak ne příliš dobré fokusace. Na obrázku (c) byla měněna pozice



Obrázek 4.4: Čtyři různé konfigurace uspořádání zdroje elektronů uhlíkového atomárního zdroje zobrazené v řezu, počítané v programu Simion. Trajektorie elektronů jsou znázorněny z každé stěny hranatého vlákna jinou barvou (přední strana - černá, odvrácená strana - červená, horní strana - modrá, dolní strana - zelená). (a) Potenciál na fokusační elektrodě $U_E = 40$ V, na HOPG $U = 5000$ V, (b) potenciál na elektrodě $U_E = 20$ V, na HOPG $U = 5000$ V, (c) změna pozice vlákna a elektrody, (d) vlákno vložené do kovového stínění.

a napětí elektrody. Prodloužení elektrody vykazovalo o mnoho lepší výsledky. Na obrázku (d) je vloženo vlákno do prostoru kovového stínění, které je na stejném potenciálu. Stínění slouží k lepšímu odvrácení a přesnějšímu navedení elektronů ke středu HOPG.

Jelikož program Simion nepočítá s vlivem prostorového náboje na částice, byl finální návrh přepočítán pomocí programu EOD, který nabízí přesnější možnosti výpočtů. Prostorový náboj popisuje vzájemné interakce mezi částicemi. Jelikož se jedná o elektrony, které mají záporný elementární náboj, při přiblížení se k sobě navzájem dochází ke vzniku odpuzivé interakce. Vliv prostorového náboje je významný pouze v blízkosti katody, kde mají elektrony velkou energii.

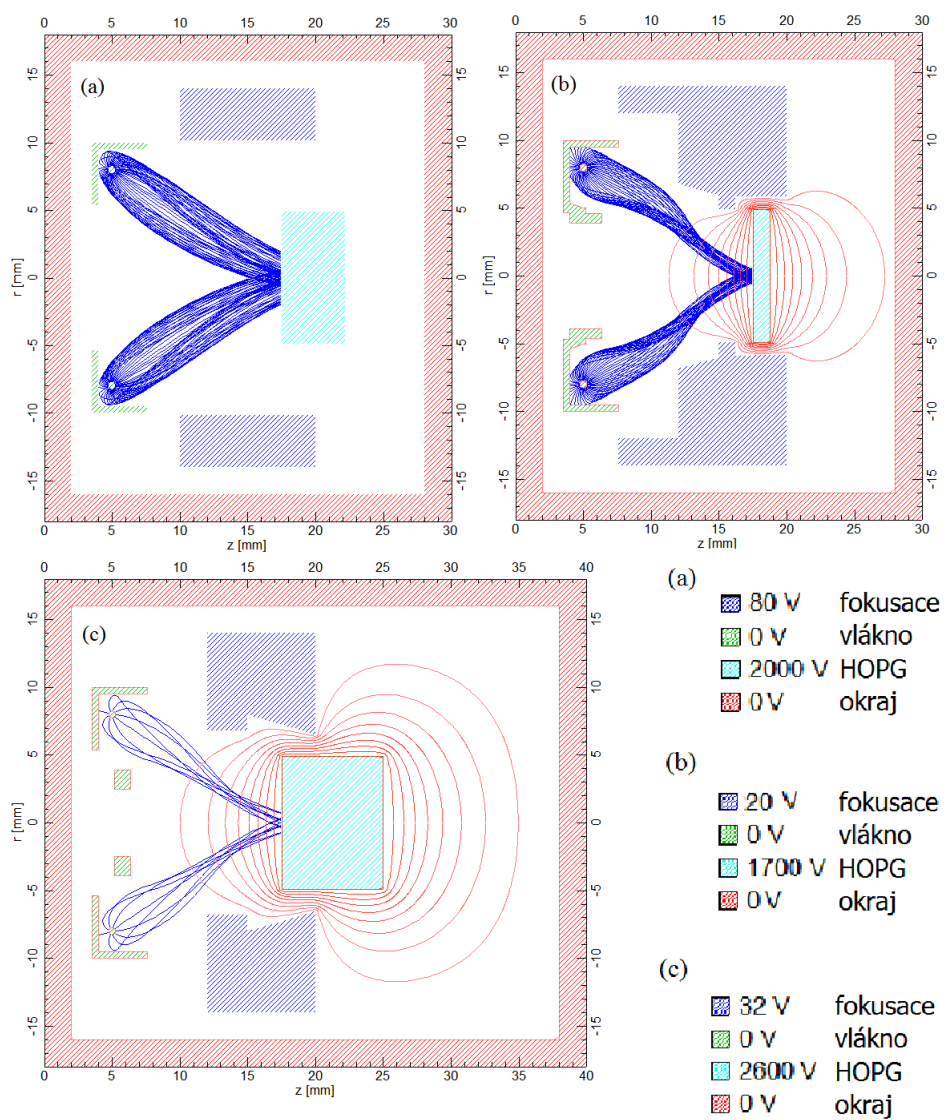
V programu EOD byly detailně testovány tvary fokusační elektrody, vzdálenosti vlákna (katody) od osy zdroje a od HOPG. Různé konfigurace a k nim příslušné potenciály můžeme vidět na obrázku 4.5(a)–(c). Ve všech uspořádáních je z katody o průměru 0,5 mm trasováno 400 elektronů, rovnoměrně rozmístěných po celém obvodu. Počáteční rychlost částic je kolmá k povrchu katody a energie je $E_i = 0,1$ eV. Na obrázku (a) je uspořádání velice podobné poslednímu návrhu v programu Simion (viz obrázek 4.4(d)). Pouze vzdálenost mezi vláknem a HOPG byla zmenšena, aby co nejméně elektronů protínalo osu z . Na obrázku (b) a (c) byla pozorována změna ekvipotenciálních čar okolo HOPG v závislosti na tvaru fokusační elektrody. Dále byl upravován tvar stínění vlákna, aby byly zfokusovány elektrony dopadající nejdále od osy.

Pro tyto tři konfigurace byl systematicky měněn potenciál na jednotlivých částech a podle trajektorií elektronů byl zhruba odhadnut nejvhodnější soubor hodnot.

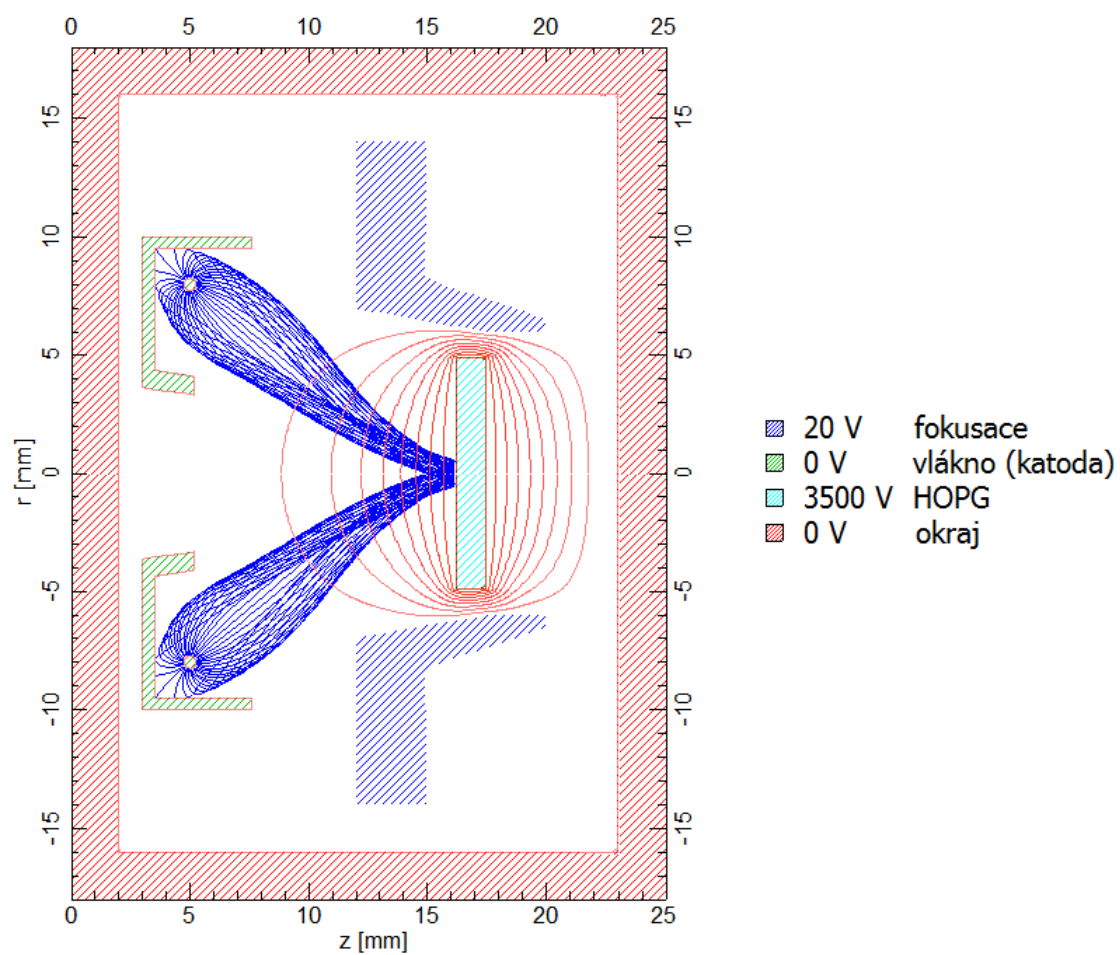
Finální návrh, který nejlépe splňoval požadavky na co největší proud elektronů a nejmenší stopu, je na obrázku 4.6. Oproti návrhům na obrázku 4.5 byla z konstrukčních důvodů odlehčena fokusační elektroda a odstraněny hrany, na kterých docházelo k příliš vysoké intenzitě elektrického pole. Dále bylo upraveno stínění vlákna, aby trajektorie elektronů byly co nejjednodušší.

Zjištění nejvhodnějšího potenciálu na fokusační elektrodě i na HOPG bylo provedeno pomocí optimalizační funkce v programu EOD. Zadaná podmínka byla, aby co nejvíce elektronů dopadlo do středu HOPG ($r = 0$). Jako dvě neznámé byly zvoleny potenciály na fokusační elektrodě a na HOPG. Ideální řešení, kdy dopadlo do polohy $r = 0 \pm 0,5$ mm 78 částic ze 100, nastalo pro potenciál 3 500 V na HOPG a 20 V na fokusační elektrodě. Před dokončením výpočtů bylo provedeno pár úprav, které zajistily možnost uchycení komponent a přivedení příslušného napětí. Dále bylo ověřeno, zda intenzita pole nepřesáhne v žádném místě návrhu více než $1\,000\text{ V} \cdot \text{m}^{-1}$, což by mohlo vést k průrazu a následnému zkratu.

Po dokončení návrhu bylo nutné propočítání této konfigurace s prostorovým nábojem. Tento krok je nezbytný, abychom se co nejvíce přiblížili k reálnému chování

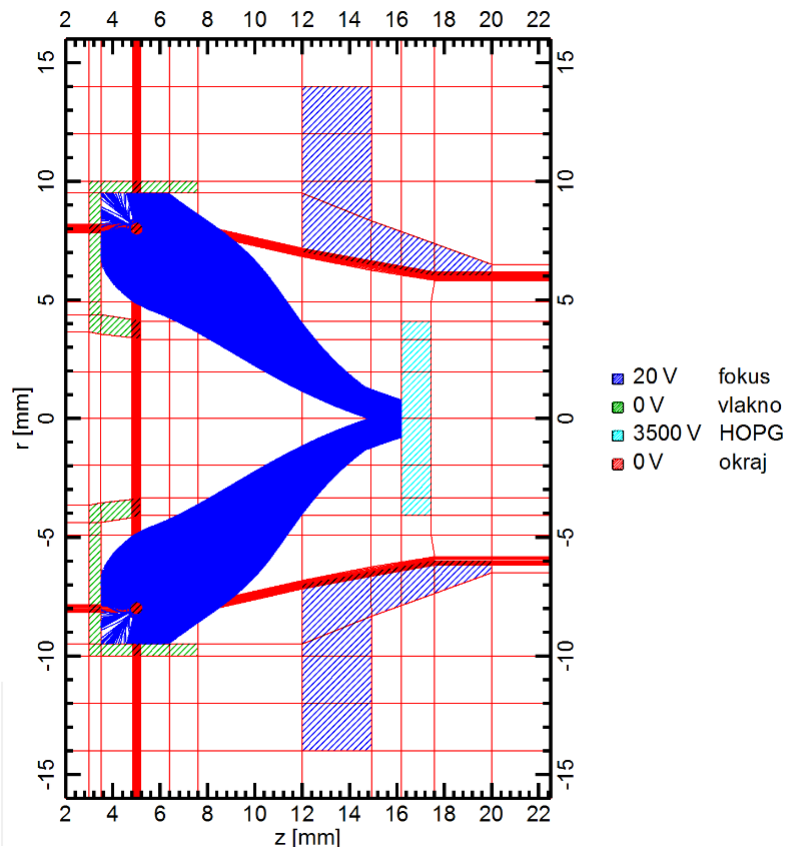


Obrázek 4.5: Tři různé návrhy tvarů jednotlivých komponent zdroje elektronů při různých hodnotách potenciálů. Počáteční energie elektronů opouštějících vlákno (vyznačeny modře) $E_i = 0,1$ eV. V obrázku (b) a (c) jsou červeně znázorněny ekvipotenciály. Vytvořeno v programu EOD.



Obrázek 4.6: Finální návrh vnitřních komponent atomárního zdroje s příslušnými potenciály. Vytvořeno v programu EOD.

svazku nabitých částic. Na obrázku 4.7 je výsledek výpočtu emise elektronů s prostorovým nábojem. Z katody o průměru 0,5 mm je trasováno 400 elektronů, rovnoměrně rozmístěných po celém obvodu. Počáteční rychlost je kolmá k povrchu katody a částice mají 17 různých energií s Maxwellovým rozdělením při teplotě 2 200 °C.

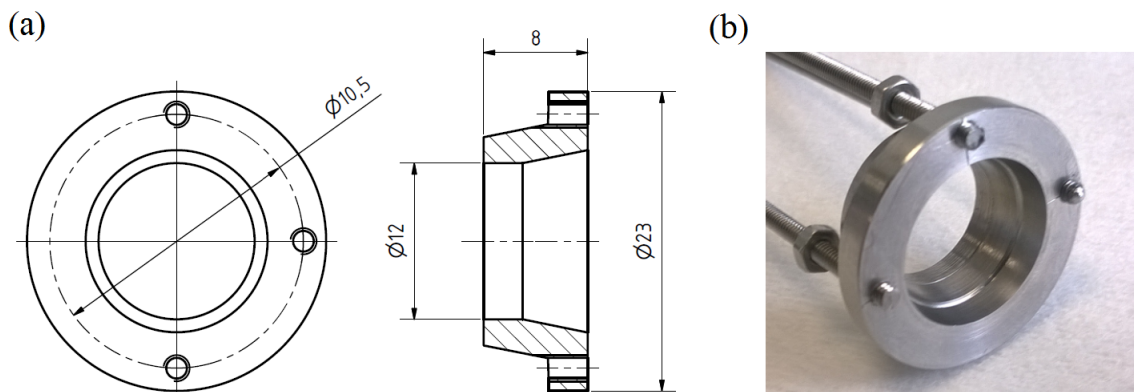


Obrázek 4.7: Výpočet emise elektronů s prostorovým nábojem. Modře jsou znázorněny trajektorie elektronů. Počítáno v programu EOD.

Výpočet emise elektronů s prostorovým nábojem pro navrženou konfiguraci provedl pomocí pluginu EMISSION v programu EOD Ing. Jakub Zlámal, Ph.D.. Plugin EMISSION je určen k nalezení maximálního možného proudu částic omezenému prostorovým nábojem v blízkosti katody [38]. Při teplotě vlákna 2 200 °C je výsledný proud elektronů dopadajících na HOPG 15 mA. Ze znalosti proudu dopadajícího na HOPG a urychlovacího napětí ($U = 3\,500$ V) lze spočítat výkon dopadající na HOPG.

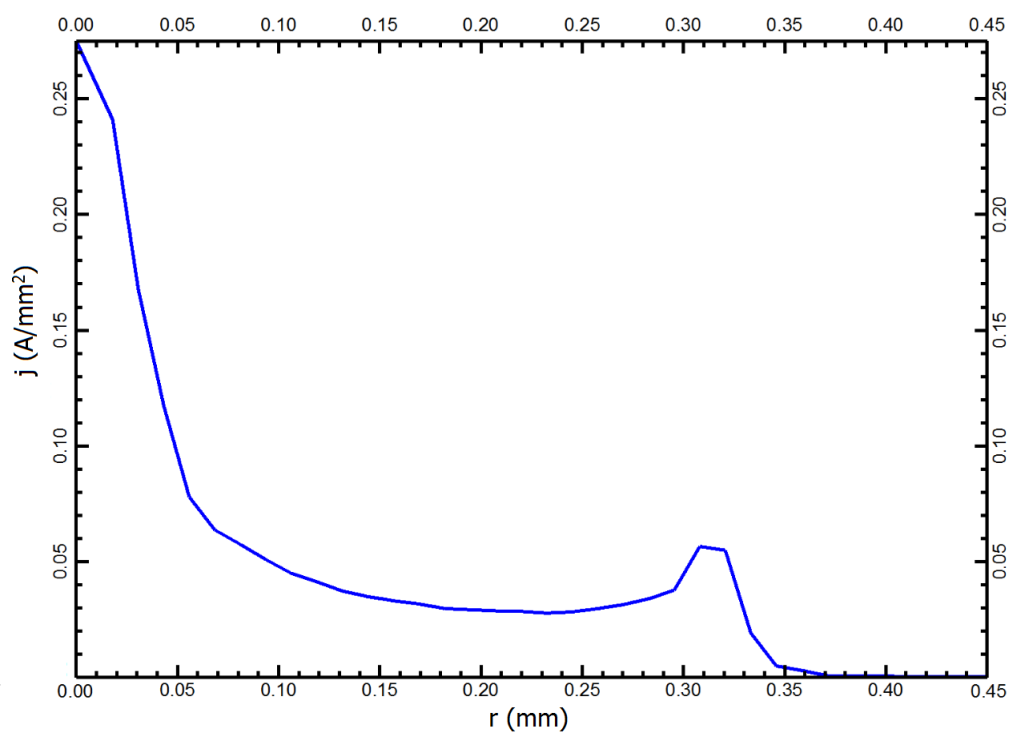
$$P = U \cdot I = 52,5 \text{ W.} \quad (4.1)$$

Fokusační elektroda byla vyrobena dle výkresové dokumentace, která je přiložená k této bakalářské práci, z korozivzdorné oceli. Fotografie vyrobené fokusační elektrody je na obrázku 4.8.



Obrázek 4.8: (a) Výkres fokusační elektrody se základními rozměry. Navrhuto a spočítáno v programu EOD. Vyhotovení výkresu v programu Autodesk Inventor. (b) Fotografie výrobné součásti.

Pro výpočet ohřevu HOPG je nutné znát průměr dopadajícího svazku elektronů. Na obrázku 4.9 je profil proudové hustoty určený výpočtem. Z obrázku byl určen průměr svazku 0,35 mm. V tomto průměru dopadá 97 % celkového proudu svazku.



Obrázek 4.9: Profil proudové hustoty elektronů dopadajících na povrch HOPG. Proudová hustota je rotačně symetrická.

4.1.3 Vysoce orientovaný pyrolytický grafit (HOPG)

Při návrhu zdroje atomů jsme zvolili HOPG jako zásobník atomů uhlíku. Požadavkem bylo, že HOPG bude destička lokálně zahřívána urychlenými a fokusovanými elektrony z wolframového vlákna. Pro získání dostatečné intenzity atomárního svazku uhlíků je nutné HOPG zahřát na teplotu alespoň 2000 °C. Tvar HOPG ovlivňuje elektrické pole uvnitř atomárního zdroje. Při výpočtech optimální trajektorie elektronů v odstavci 4.1.2 jsme v návrhu počítali s HOPG ve tvaru kruhové destičky o průměru 10 mm a tloušťce 1,7 mm. Destička HOPG byla vyřezána do požadovaného tvaru pomocí drátové rezačky.

Další věcí, kterou bylo nutné vzít v potaz, je tepelná vodivost HOPG. Při procesu zahřívání materiálu dochází k úniku energie jak přímým kontaktem dalších komponent tak radiací¹. Unikání energie je nežádoucí a je třeba minimalizovat. V programu COMSOL Multiphysics [39] bylo simulováno rozložení teploty v HOPG, kdy na okraji byla zvolena konstantní teplota (0 °C). Navíc nebyly uvažovány tepelné ztráty zářením přes obě podstavy. Ze simulace, která je na obrázku 4.10, byl rozdíl mezi ohříváním středem a okrajem HOPG roven $\Delta T = 1800$ °C. Podél jednotlivých grafenových vrstev je tepelná vodivost cca $(1\,800 \pm 200 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$, zatímco ve směru kolmém na vrstvy je tepelná vodivost asi $(8 \pm 2 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$ [40]. Pro dosažení co nejvyšší teploty HOPG jsou vrstvy grafenu orientovány tak, aby velká tepelná vodivost byla v rovině podstavy. V podstavě HOPG je kolem středu vytvořen vryp (mezikruží o vnitřním průměru 0,7 mm a vnějším průměru 1,7 mm) hluboký 0,2 mm. Tento vryp slouží k zabránění šíření tepla v rovině podstavy, které by způsobovalo značné ochlazování.

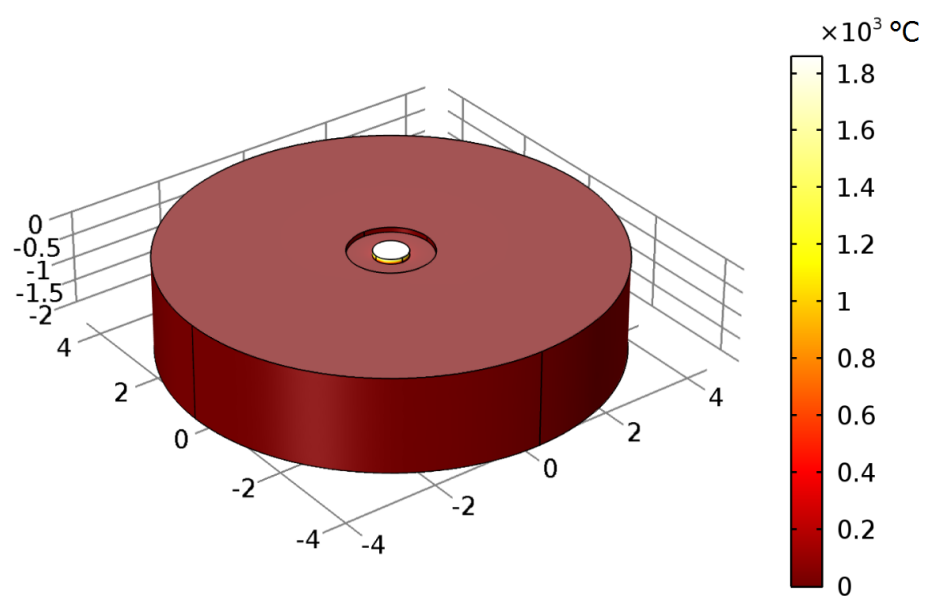
Vzhledem k tomu, že teplota uchycení destičky HOPG nebude nulová, bude teplota středu destičky již dostatečná pro požadovaný tok atomů uhlíku. Pokud bychom uvažovali i ztráty energie vyzařováním, byla by maximální teplota HOPG přibližně o 100 °C nižší.

Pro další možné úpravy vzdálenosti fokusační elektrody a HOPG bylo HOPG opatřeno posuvem v ose zdroje. Rozsah posuvu od středové polohy je ± 10 mm.

4.1.4 Wolframové vlákno

Wolframové vlákno, sloužící jako žhavená katoda, je v atomárním zdroji použito jako zdroj elektronů. V modelu bylo uvažováno vlákno o průměru 130 μm vedené po kružnici o průměru 8 mm. Vlákno je vsazeno do kovového stínění. Stínění vlákna i vlákno samotné budou na stejném potenciálu, aby nebyly elektrony stíněním

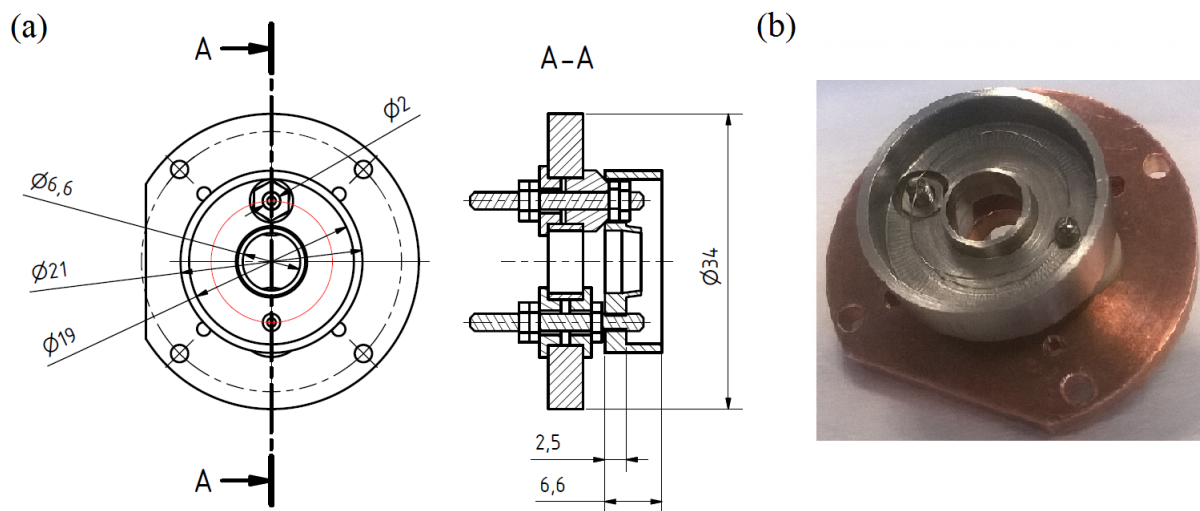
¹Radiací rozumíme odvod tepla zářením. S vyšší teplotou zahřátí disipuje do prostoru více energie.



Obrázek 4.10: Výpočet rozložení teploty v destičce vysoce orientovaného pyrolytického grafitu o tloušťce 2 mm a průměru 10 mm s vrypem okolo středu, při výkonu 52,5 W dopadajícím v kruhovém svazku o průměru 0,35 mm. Počítáno v programu COMSOL Multiphysics.

přitahovány. Odpuzování elektronů přivedením záporného potenciálu na stínění nebylo zkoumáno.

Vlákno je spojeno s přívodními elektrodami pomocí bodového svařování. Na obrázku 4.11 je sestava vlákna a stínítka.



Obrázek 4.11: (a) Sestava měděné krytky, stínění a červeně zobrazeného vlákna. (b) Fotografie vyrobené a smontované sestavy, uchycení vlákna.

4.1.5 Kolimátor

Prostorové omezení intenzity svazku atomů je obvykle prováděno kolimátorem (odstavec 1.1). Pro výstup z kruhového otvoru platí vztah (1.14), který určuje hodnotu polovičního úhlu (tj. úhel odpovídající jedné polovině maximální intenzity atomárního svazku). Kolimací svazku sice snížíme rychlost depozice, jelikož snížíme počet vylétujících atomů ze zdroje, avšak získáme rovnoměrný efuzní tok atomů na substrát.

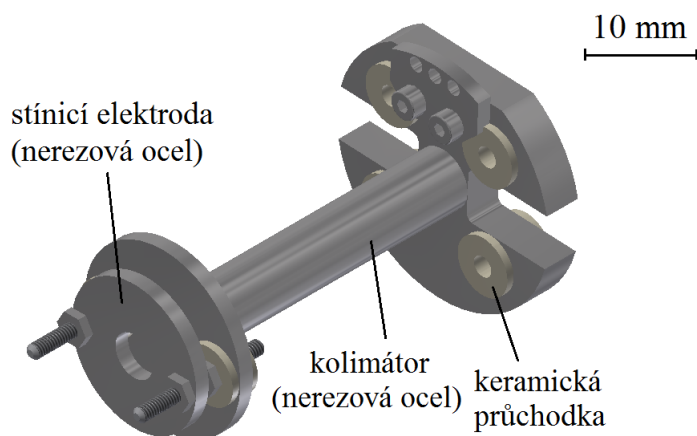
Geometrické parametry kolimátoru jsou zejména ovlivněny vzdáleností konce kolimátoru od substrátu a rozměrem substrátu. V našem případě jsme volili velikost substrátu $(10 \times 10) \text{ mm}^2$ ve vzdálenosti od konce kolimátoru $L = 100 \text{ mm}$. Hodnota polovičního úhlu je pak ze vztahu

$$\theta_{1/2} = \arctg \frac{x}{L} = 2,86^\circ, \quad (4.2)$$

kde x je polovina velikosti strany substrátu.

Stínicí elektroda (potlačení iontového proudu)

Uhlíkové neutrály emitované z povrchu HOPG proudící směrem na substrát kříží trajektorie elektronů letících od vlákna na HOPG. Srážkou uhlíkového neutrálu a elektronu dojde k vyražení elektronu z elektronového obalu původně neutrálního atomu uhlíku za vzniku kladného iontu. Ionty mohou být v některých případech atomárních svazků nežádoucí, proto je vhodné je ze svazku odstranit. Nadměrný dopad iontů na substrát může vést k destrukci deponované vrstvy. Ionty lze odstranit potenciálovou bariérou, kterou lze vytvořit pomocí stínicí elektrody umístěné za kolimátorem, viz obrázek 4.12. Přivedením napětí na stínicí elektrodu, stejného nebo vyššího než je na HOPG (3 500 V), nám zaručí zastavení iontů směřujících na substrát.

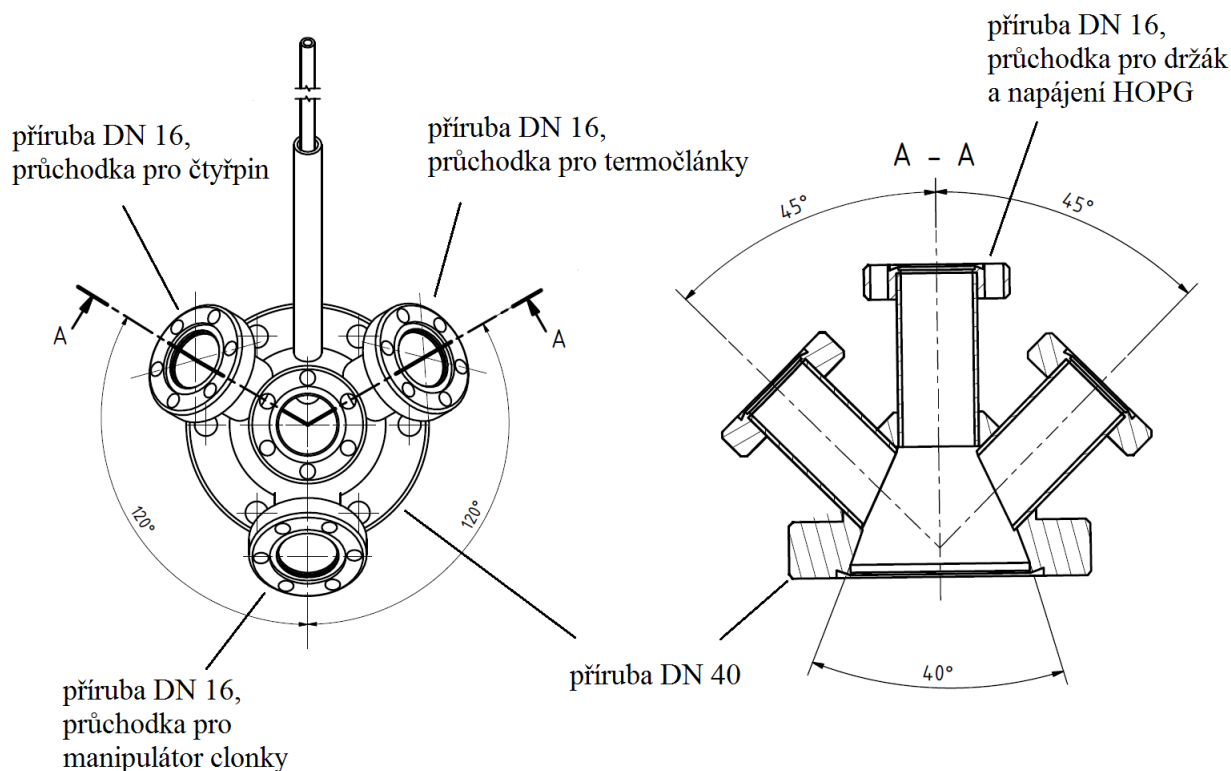


Obrázek 4.12: 3D model sestavy kolimátoru. Vytvořeno v programu Autodesk Inventor.

4.1.6 Umístění zdroje na přírubu DN 40

Jeden z požadavků na konstrukci zdroje byl, aby byl umístěn na vakuovou přírubu DN 40. Tato příruba má vnitřní průměr cca 40 mm, což je omezující rozměr pro celé tělo efuzní cely. Z důvodu velkého množství průchodek bylo nutné rozšířit přírubu o komolý kužel na vnější straně, na kterém budou navařeny vstupy, viz obrázek 4.13. Všechny čtyři vstupy (trubky o vnitřním průměru 17 mm) jsou zakončeny přírubami DN 16. Jedna trubka je totožně orientovaná s osou příruby, zbylé tři jsou od osy odkloněny o úhel 45° a mezi sebou navzájem o úhel 120°. Trubicí na ose příruby bude vedena tyč držící HOPG, na kterou bude také přivedeno příslušné napětí, které dále povede na stínicí elektrodu. Ve dvou trubicích bude vakuový čtyřpinový konektor, kterým bude přivedeno napětí na fokusační elektrodu a žhavicí proud na

wolframové vlákno (5 – 10 A). Ve třetí trubici budou připojeny dva termočlánky pro měření teploty na HOPG a na měděném masivu zdroje. Na obrázku 4.13 je zobrazeno konstrukční schéma.



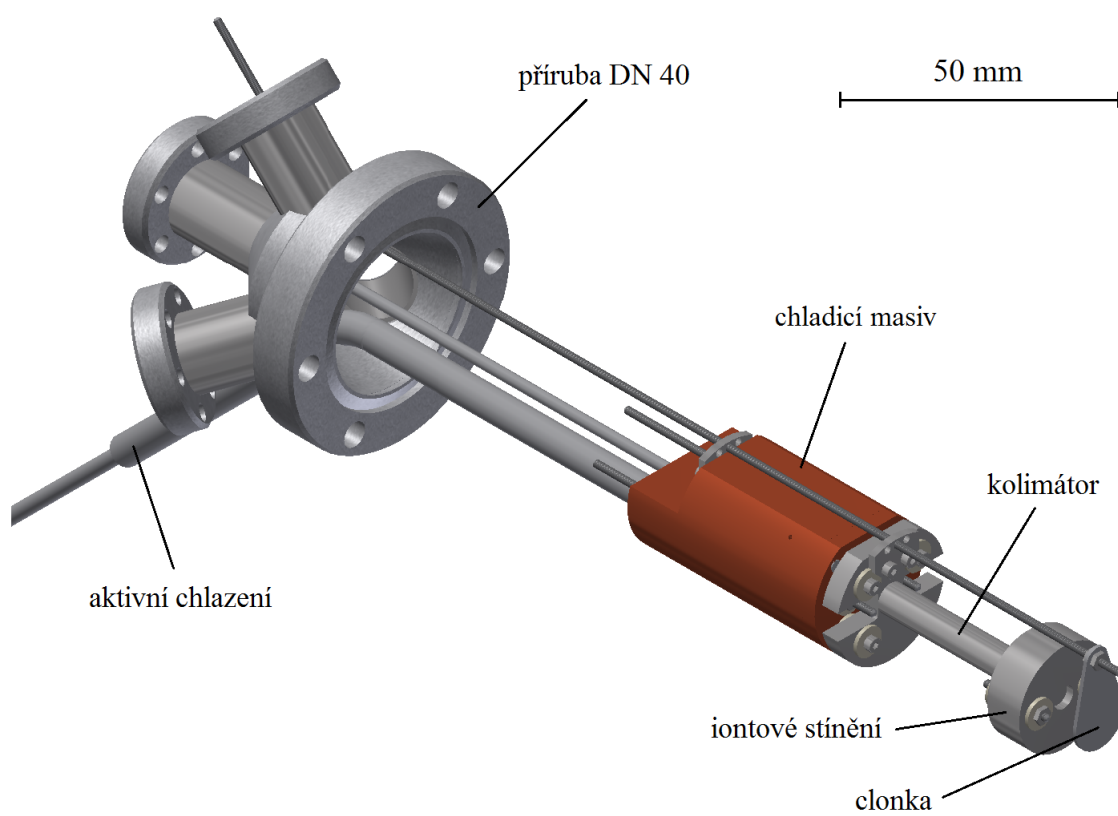
Obrázek 4.13: Návrh příruby DN 40 a prostorové uspořádání jednotlivých průchodek. Vytvořeno v programu Autodesk Inventor.

4.2 Konstrukční návrh atomárního zdroje

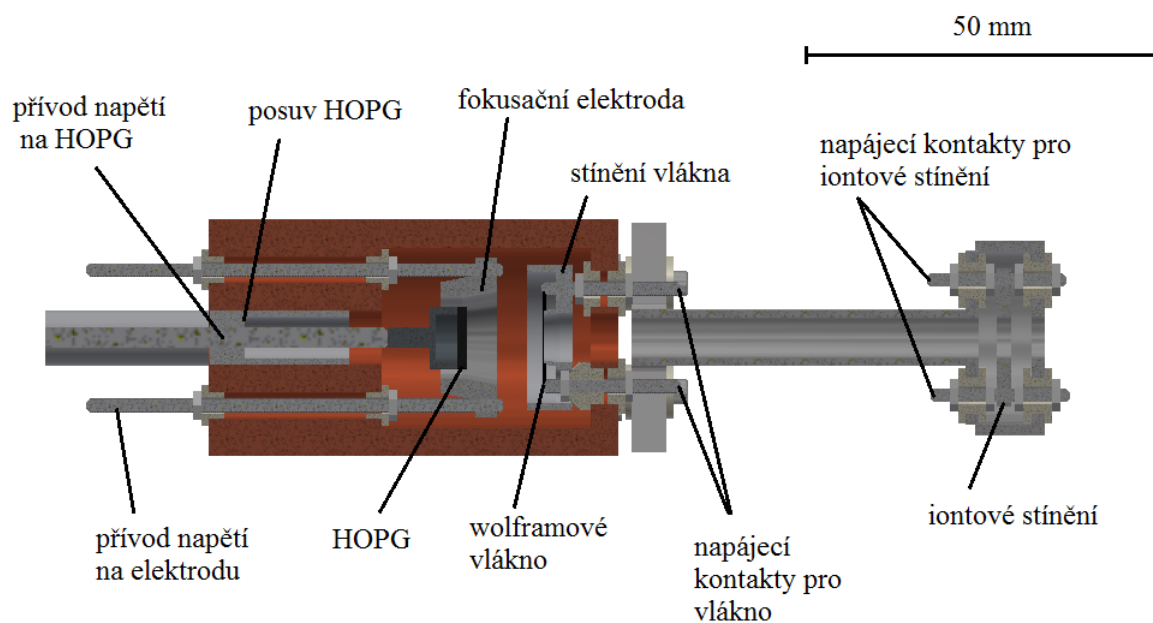
Na základě předchozích výpočtů bylo určeno uspořádání a tvary elektrod. 3D model byl vytvořen v programu „Autodesk Inventor“². Následně byla vyhotovena kompletní výkresová dokumentace. Na obrázku 4.14 je 3D model kompletního sestaveného zdroje. Na obrázku 4.15 je řez střední částí zdroje a na obrázku 4.16 je fotografie sestaveného atomárního zdroje, avšak bez příruby. Příruba DN 40 je ještě stále vyráběna firmou Vakuum Praha.

Pro správnou funkci zdroje je nutno dosáhnout dostatečně vysoké teploty HOPG (2000 °C). S přítomností vysoké teploty bylo nutné počítat i při konstrukčním

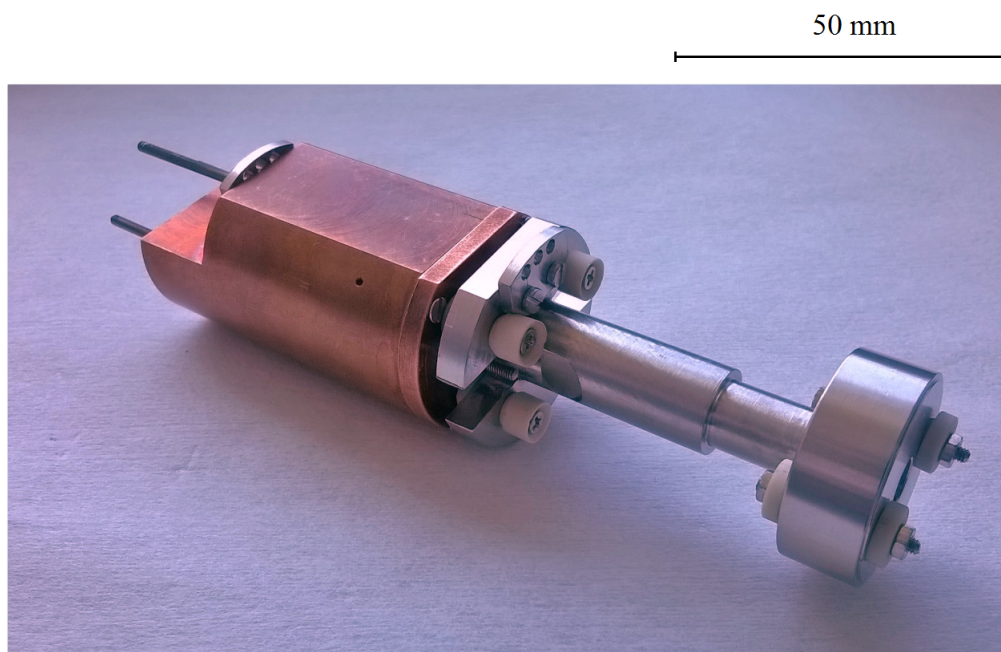
²Konkrétně Autodesk Inventor Professional 2013.



Obrázek 4.14: 3D model zdroje atomů uhlíku zhotoveného v programu Autodesk Inventor.



Obrázek 4.15: Řez střední částí zdroje a kolimátoru. Zhotoveno v programu Autodesk Inventor.



Obrázek 4.16: Fotografie sestaveného atomárního zdroje bez příruby.

návrhu. Použité materiály nesmí vlivem teploty výrazně změnit své fyzikální vlastnosti, ani chemicky ovlivnit svazek neutrálních uhlíkových atomů. Pro uchycení HOPG byl použit molybden díky své tepelné odolnosti. Zbývající komponenty, kromě měděného chladicího masivu a keramických průchodek, byly vyrobeny z nerezové oceli.

5 ZÁVĚR

Bakalářská práce se zabývá návrhem zdroje atomů uhlíku a jeho konstrukcí. Zdroj bude sloužit pro tvorbu grafenových vrstev v UHV na ÚFI v Brně.

První kapitola této bakalářské práce se zabývá problematikou atomárních zdrojů, kde je diskutována problematika růstu tenkých a ultratenkých vrstev v podmínkách UHV. Dále pak teorie atomárních svazků a teorie sublimace.

Druhá kapitola je věnována popisu grafenu, jeho vlastnostem a aplikaci. Dále jsou stručně popsány metody přípravy grafenu, kde je podrobněji provedena rešeršní studie přípravy grafenových vrstev metodou molekulární svazkové epitaxe. V závěru rešeršní studie je podrobněji popsána funkce a optimalizace samo-fokusačního zdroje atomů uhlíku, jenž pracuje na stejném principu jako zdroj v této práci.

Třetí kapitola popisuje techniky detekce atomárních svazků, přítomnosti grafenových struktur a chemického složení povrchů. Popsané metody by měly sloužit ke kalibraci navrhovaného atomárního zdroje.

V úvodu čtvrté kapitoly jsou popsány možnosti ohřevu materiálu pro depozice. V našem případě je to ohřev dopadem urychlených elektronů. Dále jsou diskutovány jednotlivé části atomárního zdroje, zvýšená pozornost byla věnována zejména fokusační elektrodě a ohřevu zdroje uhlíku, HOPG. V rámci práce byla vypracována kompletní výkresová dokumentace včetně 3D modelu zdroje.

Vzhledem k velkému počtu zakázek ve firmě Vakuum Praha se atomární zdroj nestihl zkompletovat. Výroba vakuové příruby s průchodkami trvala déle, než bylo předpokládáno. Ostatní části atomárního zdroje jsou vyrobeny a sestaveny. Předmětem další práce bude zdroj sestavit, zkalibrovat a použít k přípravě grafenových struktur na nevodivých substrátech.

LITERATURA

- [1] KŘÁPEK, O.: *Návrh a konstrukce cely pro přípravu ultratenkých vrstev*. [Bakalářská práce.] Brno: VUT, FSI, 2009. 25 s.
- [2] MOUREAU, E., *et al.*: Graphene growth by molecular beam epitaxy using a solid carbon source. *Physica Status Solidi*, 207, 2010, p. 300–303.
- [3] Arthur, J.R.: Technique for growth of epitaxial compound semiconductor films. [online], [cit. 2016-04-14]. Dostupné z: <http://www.google.com/patents/US3615931>
- [4] Perrier, S.: *Polymer Chemistry*. University of Warwick, Wawrick, 2015. ISSN 1759-9954.
- [5] Hillebrands, B.: Technische Universität Keiserslautern [online], [cit. 2016-01-29]. Dostupné z: <https://www.physik.uni-kl.de/hillebrands/research/methods/molecular-beam-epitaxy/>
- [6] Woodford, Ch.: What is molecular beam epitaxy? [online], [cit. 2016-03-23]. Dostupné z: <http://www.explainthatstuff.com/molecular-beam-epitaxy-introduction.html>
- [7] PAULY, H.: *Atom, Molecule, and Cluster Beams I*. Springer Berlin, 2000. ISSN 1615–5653.
- [8] VÁLYI, L.: *Atom and Ion Sources*. Kiadó Academy, Budapest, 1977. ISSN 1611-1052.
- [9] HORÁČEK, M.: *Návrh atomárního zdroje uhlíku pro přípravu grafenových vrstev v podmínkách UHV*. [Bakalářská práce.] Brno: VUT, FSI, 2013. 52 s.
- [10] MACH, J.: *Vývoj a aplikace UHV zařízení pro depozice tenkých vrstev*. [Dizertační práce.] Brno: VUT, FSI, 2009. 103 s.
- [11] Drake, G.: *Thermodynamics-Clausius-Clapeyron equation*. Encyclopaedia Britannica, 2010. ISBN 1615353313.
- [12] ROTH, A.: *Vacuum technology*. Elsevier Science B. V., Amsterdam, 1990. ISBN 0-444-88010-0.
- [13] GEIM, A. K. and NOVOSELOV, K. S.: The rise of graphene. *Nature Materials*, 6, 2007, p. 183–191. ISSN 1476-1122
- [14] NOVOSELOV, K. S.: Grafén: materiály v plochem světě *Čs. čas. fyz.*, 62, 2012.

- [15] Meyer, J. C.: Graphene - The world's thinnest 'corrugated cardboard', 2010. [online], [cit. 2016-04-20]. Dostupné z: <http://www.epa.eu/science-photos/science-general-photos/graphene-the-world-s-thinnest-corrugated-cardboard--photos-02375069>
- [16] WOLF, E. L.: *Graphene a New Paradigm in Condensed Matter and Device Physics*. Croydon: CPI Group Ltd, 2014, p. 6–165. ISBN 978-0-19-964586-2
- [17] MANDAU, M.: Zázračný materiál Grafen, 2013. [online], [cit. 2015-02-12]. Dostupné z: <http://www.chip.cz/casopis-chip/earchiv/vydani/rocnik-2013/chip-08-2013/zazracny-material-grafen/>
- [18] GIERZ, I., *et al.*: Atomic Hole Doping of Graphene, 2008. [online], [cit. 2016-04-22]. Dostupné z: <https://www.fkf.mpg.de/50854/kk520.pdf>
- [19] BAE, S.: Roll-to-roll production of 30-inch graphene films for transparent electrodes, 2010. [online], [cit. 2016-04-04]. Dostupné z: <http://www.nature.com/nnano/journal/v5/n8/abs/nnano.2010.132.html>
- [20] Park, J., *et al.*: Epitaxial Graphene Growth by Carbon molecular Beam (CMBE). *Advanced Materials*, 22, 2010, p. 4140–4145
- [21] NOORDAN, R.: Beyond sticky tape. *Nature*, 483, 2012, p. 32–33.
- [22] Fuente, J.: CEO Graphenea [online], [cit. 2016-01-28]. Dostupné z: <http://www.graphenea.com/pages/reduced-graphene-oxide#.V0fuUvmLRpg>
- [23] McAllister, M. J., *et al.*: Single sheet Functionalized Graphene by Oxidation and Thermal Expansion of Graphite. *Chemistry of Materials*, 19, 2007, p. 4396–4404
- [24] ČALKOVSKÝ, M.: *Příprava grafenových vrstev metodou MBE*. [Bakalářská práce.] Brno: VUT, FSI, 2015. 40 s.
- [25] HACKLEY, J., *et al.*: Graphitic carbon growth on Si(111) using solid source molecular beam epitaxy. *Appl. Phys. Lett.*, 95, 2009, 133114.
- [26] Lippert, G., *et al.*: Direct graphene growth on insulator. *Physica Status Solidi*, 248, 2011, p. 2619-2622.
- [27] LIPPERT, G., *et al.*: Direct graphene growth on insulator. *Physica Stasut Solidi*, 248, 2011, p. 2619–2622.
- [28] OLIVEIRA, M. H. Jr., *et al.*: Mono- and few-layer nanocrystalline graphene grown on Al₂O₃(0001) by molecular beam epitaxy. *Carbon N.Y.* 56, 2013, p. 339–350.

- [29] Simion 8.0. *The field and particle trajectory simulator.*, 2015. [online], [cit. 2016-04-22]. Dostupné z: <http://simion.com/>
- [30] CHEN, S., *et al.*: The optimization of a self-focusing e-beam evaporator for carbon evaporation and the application for graphene growth. *Surface & Coatings Technology*, 258, 2014, p. 1196–1201.
- [31] Münzenberg, G., : Development of mass spectrometers from Thomson and Aston to present. *Elsevier Science B.V.*, 2013, p. 349–350.
- [32] GATES, P.: *Life Sciences Mass Spectrometry Facility*. Univerzity of Bristol: [online], [cit. 2015-02-3]. Dostupné z: <http://www.bris.ac.uk/nerclsmsf/techniques/gcms.html>
- [33] Physical Research Laboratory, Ahmedabad, India. *Mass spectrometry: Quadrupole mass filter*, 2008. [online], [cit.2015-01-31]. Dostupné z: http://www.prl.res.in/~bapat/expt_tech_course/MS/MassSpecQMS.pdf
- [34] FERRARI, A. C.: Raman spectroscopy of graphene and graphite: Disorder, electron-phonon coupling, doping and nonadiabatic effects. *Solid State Communications*, 143, 2007, p. 47–57.
- [35] DENDISOVÁ, M., ŽVÁTORA, P., a MATĚJKA, P.: *Ramanova spektrometrie* [online], [cit. 2015-02-02]. Dostupné z: <http://old.vscht.cz/anl/lach2/RAMAN.pdf>
- [36] LIU, Y., *et al.*: Temperature dependence of the electrical transport properties in few-layer graphene interconnects. *Nanoscale Research Letters*, 2013, 8:335.
- [37] ZLÁMAL, J.; LENCOVÁ, B. *Development of the program EOD for design in electron and ion microscopy.*, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, 2011, vol.645, p. 278–282. ISSN 0168-9002
- [38] JÁNSKÝ, P.: *Coulombovské interakce v elektronových svazcích*. [Dizertační práce.] Brno: VUT, FSI, 2009. 66 s.
- [39] COMSOL Multiphysics *The Platform for Physics-Based Modeling and Simulation*, 2012. [online], [cit. 2016-04-22]. Dostupné z: <http://www.comsol.com/comsol-multiphysics>
- [40] AINT-NT SPM *Advanced Integrated Scanning Tools for Nano Technology.*, 2016. [online], [cit. 2016-05-22]. Dostupné z: <http://nanoprobes.aist-nt.com/apps/HOPG%20info.htm>

PŘÍLOHY

Přílohy na CD

- BP-Čalkovský.pdf - elektronická verze bakalářské práce.
- Výpočty v programu EOD 4.005.5.
- Kompletní výkresová dokumentace atomárního zdroje uhlíku.

Přílohy v deskách

- Kompletní výkresová dokumentace.