

VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

Fakulta strojního inženýrství

DIPLOMOVÁ PRÁCE

Brno, 2019

Bc. Martin Chmelický







**VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ**

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

**FAKULTA STROJNÍHO INŽENÝRSTVÍ**

FACULTY OF MECHANICAL ENGINEERING

**ÚSTAV FYZIKÁLNÍHO INŽENÝRSTVÍ**

INSTITUTE OF PHYSICAL ENGINEERING

**STUDIUM INTERAKCE IONTŮ INERTNÍCH PLYNŮ A  
GALIA S POVRCHY A TENKÝMI VRSTVAMI POMOCÍ  
ROZPTYLU NÍZKOENERGIOVÝCH IONTŮ LEIS**

INTERACTION OF THE NOBLE GAS IONS AND GALLIUM WITH SURFACES AND THIN LAYERS STUDIED  
BY LOW ENERGY ION SCATTERING LEIS

**DIPLOMOVÁ PRÁCE**

MASTER'S THESIS

**AUTOR PRÁCE**

AUTHOR

Bc. Martin Chmelický

**VEDOUCÍ PRÁCE**

SUPERVISOR

doc. Ing. Stanislav Průša, Ph.D.

BRNO 2019



# Zadání diplomové práce

Ústav: Ústav fyzikálního inženýrství  
Student: **Bc. Martin Chmelický**  
Studijní program: Aplikované vědy v inženýrství  
Studijní obor: Fyzikální inženýrství a nanotechnologie  
Vedoucí práce: **doc. Ing. Stanislav Průša, Ph.D.**  
Akademický rok: 2018/19

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

## **Studium interakce iontů inertních plynů a galia s povrchy a tenkými vrstvami pomocí rozptylu nízkoenergiových iontů LEIS**

### **Stručná charakteristika problematiky úkolu:**

Planární systémy v podobě tenkých vrstev (např. grafen) mohou být upravovány pomocí fokusovaných iontových a atomárních svazků. Míra odprašování grafenu pomocí iontů inertních plynů a galia bude studována s využitím metody rozptylu nízkoenergiových iontů (LEIS). Metoda je předurčena k citlivé analýze nejsvrchnější atomové vrstvy zkoumaného povrchu a bude využita také k analýze růstu nanočástic (Au, Ga, In).

### **Cíle diplomové práce:**

Modifikace vyhřívací paletky pro přenos vzorků z komplexní aparatury SPECS.

In-situ studium interakce iontových svazků inertních plynů s grafenovou vrstvou na Cu a SiO<sub>2</sub> substrátech.

Ex-situ studium interakce galiového svazku s grafenovou vrstvou na Cu a SiO<sub>2</sub> substrátech.

In-situ studium chování Au, Ga a In nanočástic na vhodných polovodičových substrátech za vysoké teploty.

### **Seznam doporučené literatury:**

WALLS, J. M. Methods of surface analysis. New York: Cambridge University Press, 1989. ISBN isbn 052138690x.

BRONGERSMA, H. H., DRAXLER, M., de RIDDER, M., BAUER, P. Surface composition analysis by low-energy ion scattering. Surface Science Reports, 2007, vol. 62, s. 53-109.

Termín odevzdání diplomové práce je stanoven časovým plánem akademického roku 2018/19

V Brně, dne

L. S.

---

prof. RNDr. Tomáš Šikola, CSc.  
ředitel ústavu

---

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

# Abstrakt

Tato diplomová práce se věnuje studiu interakce iontů helia, neonu, argonu a galia s grafenovou vrstvou. Při zpracování grafenu fokusovaným galiiovým svazkem (FIB) však dochází ke kontaminaci grafenové struktury galiiovými ionty a následně dochází k ovlivnění jeho vlastností, např. snížení elektrické vodivosti. Cílem práce je ověřit působení vybraných iontových svazků na strukturu grafenu a vybrat vhodný iontový svazek k jeho odprašování.

Dále byla navržena a realizována konstrukční úprava vyhřívací paletky pro analýzu vzorků v zařízení pro nízkoenergiový rozptyl iontů LEIS – Qtac 100, který je připojen ke komplexní aparatuře pro depozici a analýzu nanostruktur SPECS. Tato modifikace umožňuje studium chování vybraných nanočástic na vhodné podložce za zvýšené teploty.

## Klíčová slova

LEIS, grafen, vyhřívací paletka, žhání, in-situ analýza, FIB, ionty inertních plynů, galium.

## Abstract

In this thesis we study the interaction of helium, neon, argon and gallium ions with graphene. The graphene structure is contaminated with gallium ions during the graphene processing by focused gallium beam (FIB). The graphene properties are affected, e.g. reducing the electrical conductivity. The aim of this thesis is to verify the effect of selected ion beams on the graphene structure and select suitable ion beam for sputtering.

Furthermore, the modification of standard heating stage used in LEIS instrument (Qtac 100) was designed and implemented. The LEIS instrument is connected to the complex UHV system for deposition and analysis of nanostructures – SPECS. This modification allows analysis of selected nanoparticles on suitable substrate at the elevated temperature.

## Keywords

LEIS, graphene, heating stage, annealing, in-situ analysis, FIB, inert gas ions, gallium.

CHMELICKÝ, Martin. *Studium interakce iontů inertních plynů a galia s povrchy a tenkými vrstvami pomocí rozptylu nízkoenergiových iontů LEIS*. Brno, 2019. 74 s. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, Ústav fyzikálního inženýrství. Vedoucí práce doc. Ing. Stanislav Průša, Ph.D.



# Prohlášení

Prohlašuji, že jsem svoji diplomovou práci na téma *Studium interakce iontů inertních plynů a galia s povrchy a tenkými vrstvami pomocí rozptylu nízkoenergiových iontů LEIS* vypracoval samostatně pod vedením vedoucího práce doc. Ing. Stanislava Průši, Ph.D. a s použitím odborné literatury a dalších informačních zdrojů, které jsou citovány v práci a uvedeny v seznamu literatury na konci práce.

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

V Brně .....

.....

(podpis autora)





## Poděkování

Na tomto místě bych rád poděkoval především svému vedoucímu práce doc. Ing. Stanislavu Průšovi, Ph.D. za užitečné rady při společných konzultacích a obrovskou ochotu a obětavost při řešení souvisejících s náplní této práce. Dále pak doc. Ing. Miroslavu Kolíbalovi, Ph.D. za přípravu vzorků Ge+Au40nm a odbornou pomoc při pochopení chování nanočástic za vyšších teplot. Také si nesmírně vážím podpory ze strany mé ženy, rodičů, blízké rodiny a okolí, díky nimž jsem čerpal novou motivaci v náročném studiu.

Martin Chmelický



# Obsah

ÚVOD .....	1
<b>1. TEORETICKÁ ČÁST .....</b>	<b>2</b>
1.1. Teorie LEIS .....	2
1.1.1. Kinematický popis .....	2
1.1.2. Popis rozptylu v centrálním poli .....	4
1.1.2.1. Rozptylový integrál .....	4
1.1.2.2. Diferenciální účinný průřez .....	6
1.1.2.3. Interakční potenciál .....	7
1.1.3. Stínění (shadowing) .....	9
1.1.4. Kvantifikace prvkového složení .....	10
1.2. Konstrukční popis obecného analytického přístroje .....	11
1.2.1. Zdroj iontů .....	11
1.2.1.1. Elektron-ionizační kolizní iontový zdroj .....	11
1.2.1.2. Zdroje iontů s tekutými kovy .....	13
1.2.2. Analýza a detekce .....	14
1.2.2.1. Hemisférický elektrostatický analyzátor .....	14
1.2.2.2. Dvojitě toroidální elektrostatický analyzátor .....	16
1.3. Vlastnosti materiálů .....	17
1.3.1. Grafen .....	17
1.3.1.1. Vlastnosti „záračného“ materiálu .....	17
1.3.1.2. Výroba grafenu .....	18
1.3.1.3. Budoucí potenciál .....	19
1.3.2. Zlato .....	19
1.3.3. Křemík .....	19
1.3.4. Germanium .....	20
1.3.5. Inertní plyny .....	21
1.3.5.1. Helium .....	21
1.3.5.2. Neon .....	21
1.3.5.3. Argon .....	21
1.3.6. Galium .....	22
<b>2. PRAKTICKÁ ČÁST .....</b>	<b>23</b>
2.1. Konstrukční schéma přístroje LEIS Qtac 100 .....	24
2.2. Interakce projektilů inertních plynů a galia s grafenovou vrstvou .....	25
2.2.1. Kvantifikace povrchového pokrytí SiO <sub>2</sub> vrstvou grafenu .....	26
2.2.2. Stanovení spolehlivé minimální dávky odprášení .....	30
2.2.3. Interakce galiových iontů s grafenovou vrstvou .....	37
2.3. Modifikace vyhřívací paletky .....	42
2.4. Chování nanočástic za vysokých teplot .....	47
2.4.1. Úvod do problematiky chování nanočástic .....	47
2.4.2. Příprava vzorku Ge+Au40nm .....	48
2.4.3. Žihání vzorku Ge+Au40nm .....	49
<b>3. ZÁVĚR .....</b>	<b>63</b>

REFERENCE .....	64
SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ .....	67
SEZNAM PŘÍLOH .....	70
PŘÍLOHY .....	71

# Úvod

Metoda rozptylu nízkoenergiových iontů (LEIS) je charakteristická svou vysokou citlivostí na nejsvrchnější atomovou vrstvu vzorku díky neutralizaci projektilů při interakci se vzorkem. Proto je vhodným nástrojem pro analýzu 2D struktur, např. grafenu.

Metoda LEIS je založená na klasickém modelu pružné binární srážky projektilu a rozptylového atomu vzorku. Výměnu kinetické energie charakterizuje kinematický faktor. Interpretace kvalitativních výsledků měření vyžaduje určení energie rozptýlených projektilů, díky čemuž jsme schopni přesně určit prvkové složení povrchu vzorku. Kvantitativní analýza představuje komplexnější problém a vyžaduje zahrnutí několika různých faktorů. Kvantitativní analýzu také komplikuje přítomnost kyslíku, který pochází ze zbytkové atmosféry ve vakuových komorách, přičemž kyslíkové atomy velmi účinně působí při reionizaci neutralizovaných projektilů. Tento efekt se projevuje zvýšením pozadí v oblastech nižších energií a znesnadňuje odečtení plochy binárního píku ve spektru.

V této diplomové práci využíváme metodu LEIS ke zkoumání produktů interakce iontů inertních plynů a galia s grafenovou vrstvou. Fokusevaný galiový svazek lze použít pro přípravu grafenových struktur. Jeho nevýhodou je vysoká kontaminace vzorku a ovlivnění vlastností grafenové struktury. Proto nás zajímají iontové svazky inertních plynů, které by mohly být vhodnou náhradou za galiový svazek při přípravě grafenových vzorků díky své neochotě podléhat jakýmkoli chemickým reakcím s atomy vzorku.

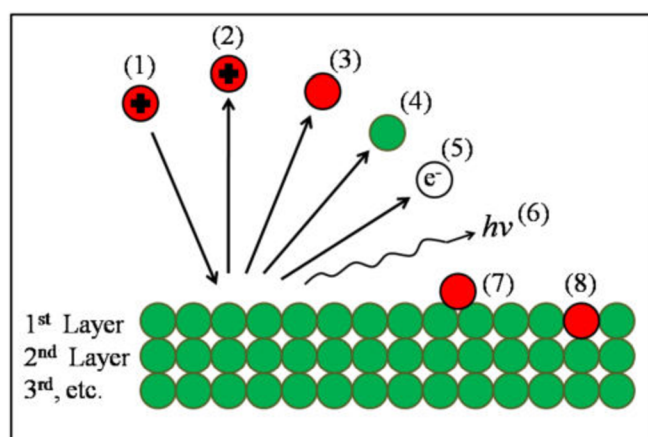
Dále je kladen důraz na konstrukční úpravu vyhřívací paletky, která se standardně používá k žíhání vzorků připravených mimo komplexní aparaturu pro depozici a analýzu nanostruktur a povrchů, jejíž součástí je také přístroj LEIS. Funkční modifikace této paletky by usnadnila přípravu mnoha povrchových struktur a otevřela novou cestu ke zkoumání povrchů za zvýšených teplot in-situ.

# 1. Teoretická část

Mnoho experimentálních zadání vyžaduje analýzu nejsvrchnější atomové vrstvy materiálu, ovšem existuje jen velmi málo analytických technik, které nám to umožňují. Jedna z mála vhodných metod pro takovou analýzu je metoda rozptylu nízkenergiových iontů LEIS (Low Energy Ion Scattering).

## 1.1. Teorie LEIS

Fyzikální podstata LEIS se skrývá v interakci primárních iontů s atomy povrchu vzorku. Nejprve rozebereme různé situace, které mohou nastat při interakci iontů s povrchem. Pro lepší představu jsou tyto situace zobrazeny na obrázku 1.



Obrázek 1: Interakce primárního iontového svazku (1) s povrchem vzorku, přičemž můžeme pozorovat různé situace: rozptýlený sekundární iont (2), neutralizovaný rozptýlený iont (3), vyražený atom ze vzorku (4), emise elektronů (5), záření fotonů (6), adsorbovaný iont (7), implementovaný iont do vzorku (8). Převzato z [6] a upraveno.

Primární iont (1) interaguje se vzorkem, přičemž může být rozptýlen (2) pod obecným úhlem, a zároveň i neutralizován (3), nebo je schopen vyrazit atom z povrchu vzorku (4). Také vzniká emise elektronů (5) nebo fotonů (6), projektil se může adsorbovat na povrch (7) anebo se vyměnit s jedním z atomů povrchu vzorku (8).

Vysoké citlivosti na první atomovou vrstvu vděčí LEIS třem zásadním situacím, které jsou seřazeny sestupně podle důležitosti. Při interakci primárních projektilů se vzorkem mnoho z nich pronikne do vzorku, kde zneutralizují. Po opuštění vzorku již nejsou elektrostatickým analyzátozem detekovatelné a detekujeme pouze částice, které během interakce s povrchem vzorku neztratily svůj náboj. K vysoké povrchové citlivosti přispívá také nízká energie projektilů, díky čemuž částice nemají dostatek energie pro penetraci vzorku. Třetím důvodem je vznik tzv. shadowing cone, neboli stínícího kužele, jenž bude popsán níže v textu.

### 1.1.1. Kinematický popis

Pokud energie primárních iontů přesáhne 500 eV, můžeme uvažovat elastický kolizní model dvou částic, resp. zanedbáváme vliv termálních vibrací, oscilace fononů

a sílu meziatomových vazeb. Zachovávají se zde tedy složky energie a hybnosti. Kinetickou energii primárních iontů můžeme vyjádřit jako:

$$E_0 = \frac{1}{2} m_1 v_0^2,$$

kde  $E_0$  je kinetická energie primárních iontů,  $m_1$  jejich hmotnost a  $v_0$  jejich rychlost. Po srážce s povrchovou částicí o hmotnosti  $m_2$  můžeme vyjádřit kinetické energie  $E_1$  rozptýleného iontu a  $E_2$  atomu povrchu jako:

$$E_1 = \frac{1}{2} m_1 v_1^2, \quad E_2 = \frac{1}{2} m_2 v_2^2.$$

Platí zákon zachování energie (ZZE):

$$E_0 = E_1 + E_2,$$

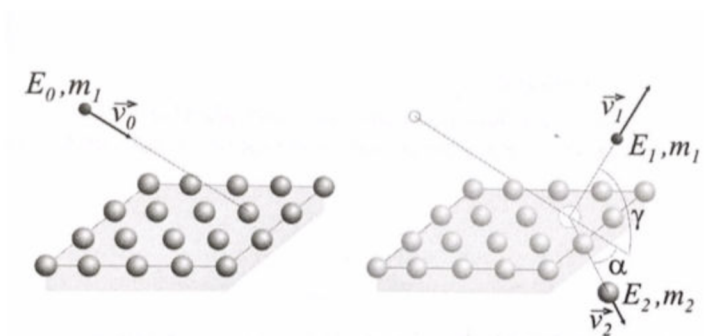
resp.

$$\frac{1}{2} m_1 v_0^2 = \frac{1}{2} m_1 v_1^2 + \frac{1}{2} m_2 v_2^2$$

a zákon zachování hybnosti (ZZH), který vyjádříme jako:

$$\begin{aligned} m_1 v_0 &= m_1 v_1 \cos \gamma + m_2 v_2 \cos \alpha, \\ 0 &= m_1 v_1 \sin \gamma + m_2 v_2 \sin \alpha, \end{aligned}$$

kde úhel  $\gamma$ , resp.  $\alpha$  je rozptylový úhel projektilu, resp. atomu ve vzorku. Na obrázku 2 je grafické znázornění pružné srážky primárního projektilu s částicí na povrchu vzorku. Povrchový atom je ze své původní polohy vyražen a projektil rozptýlen pod rozptylovým úhlem  $\gamma$ .



Obrázek 2: Model pružné srážky. Elastický rozptyl primárního projektilu na povrchovém atomu vzorku. Povrchový atom je vychýlen ze své původní polohy a primární projektil je rozptýlen pod úhlem  $\gamma$ . Převzato z [1].

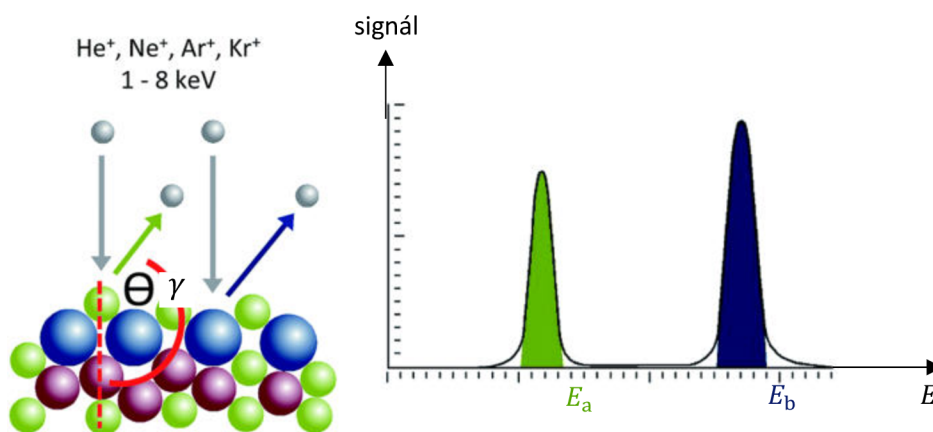
Z rovnic pro ZZE a ZZH vyplývá vztah pro kinetickou energii projektilu po interakci s povrchovým atomem [5,6]. Je to součin kinematického faktoru s kinetickou energií projektilu před rozptylem a je zapsán vztahem:

$$E_1 = k \cdot E_0 = \left( \frac{\cos \gamma \pm \sqrt{M^2 - \sin^2 \gamma}}{1 - M} \right) \cdot E_0, \quad M = \frac{m_2}{m_1}. \quad (1)$$

Obdobně můžeme vyjádřit energii atomu vzorku po srážce vztahem:

$$E_2 = E_0 \cdot \left( \frac{4m_1 m_2 \cos^2 \gamma}{(m_1 + m_2)^2} \right).$$

Z těchto výpočtů jsme schopni přesně určit hmotnost povrchové částice za předpokladu, že známe energii primárních iontů před a po rozptylu a geometrii detekce (rozptylový úhel  $\gamma$ ). V energiovém spektru se potom signál lehčího prvku projeví píkem o nižší energii  $E_a$  a signál těžšího prvku píkem vyšší energie  $E_b$ , jak ukazuje schéma na obrázku 3.



Obrázek 3: Energový záznam signálu rozptýlených iontů. Signál od lehčích prvků vzorku se projeví ve spektru píkem nižší energie  $E_a$  (posunutý vlevo), signál od těžších prvků bude situován vpravo ( $E_b$ ). Převzato z [49] a upraveno.

I přesto, že je kinematický popis v tomto textu značně zjednodušený, velmi dobře poslouží pro rychlý rozbor prvkového složení vzorku a in-situ analýzu průběhu depozice.

### 1.1.2. Popis rozptylu v centrálním poli

V této části si rozebereme důkladněji popis kolizního modelu. V mnoha publikacích ho můžeme najít pod označením dynamický [5]. Tento model je důležitý pro rozbor experimentů, ve kterých se zaměřujeme na trojrozměrné uspořádání rozptylových center.

#### 1.1.2.1. Rozptylový integrál

K rozptylu primárního projektilu dochází v centrálním poli povrchového atomu. Částice na sebe navzájem působí silou, jejíž velikost je dána vzájemnou vzdáleností částic. Kinetický potenciál tohoto systému, neboli lagrangián, popisuje dynamiku systému a je zapsán ve tvaru

$$L = \frac{1}{2} (m_1 \dot{r}_1^2 + m_2 \dot{r}_2^2) - V(|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|). \quad (2)$$



Výpočet je vhodné centralizovat do těžiště soustavy projektil-rozptylový atom. Využijeme redukované hmotnosti v pevně daném potenciálovém poli ve tvaru:

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2},$$

a lagrangián vzájemného působení přejde do jednoduchého tvaru:

$$L = \frac{1}{2} \mu \dot{\vec{r}}^2 - V(|\vec{r}|),$$

kde vektor  $\vec{r}$  je vyobrazený na obrázku 4. Následně převedeme pravoúhlé souřadnice na polární, jelikož předpokládáme určitý tvar trajektorie rozptýlené částice v centrálním poli, a lagrangián můžeme zapsat jako:

$$L = \frac{1}{2} \mu (\dot{r}^2 + r^2 \dot{\varphi}^2) - V(r).$$

Veličina  $\varphi$  má cyklický charakter, tudíž je moment hybnosti konstantní:

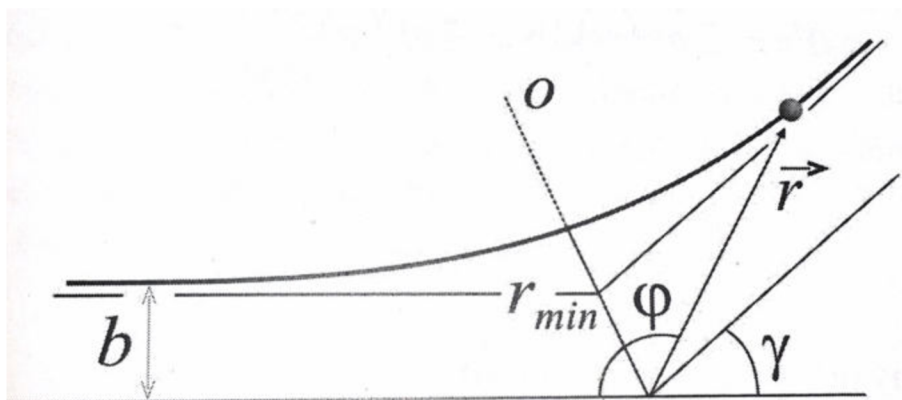
$$p_\varphi = \mu r^2 \dot{\varphi} = \text{konst.} \quad (3)$$

Předpokládáme, že se zachovává také energie, jelikož lagrangeova funkce nezávisí na čase. Proto můžeme psát:

$$E = \frac{\partial L}{\partial \dot{r}} \dot{r} + \frac{\partial L}{\partial \dot{\varphi}} \dot{\varphi} - L = \frac{1}{2} \mu (\dot{r}^2 + r \dot{\varphi}^2) + V(r). \quad (4)$$

Sloučením rovnice (3) a (4) získáváme rozptylový integrál [4,7] ve tvaru

$$\varphi(r) = \int \frac{\frac{p_\varphi}{r^2} dr}{\sqrt{2\mu[E - V(r)] - \frac{p_\varphi^2}{r^2}}} + C. \quad (5)$$



Obrázek 4: Určení trajektorie projektilu v polárních souřadnicích v centrálním poli atomu. Minimální vzdálenost mezi primárním projektilem a povrchovým rozptylovým atomem je  $r_{min}$ . Záměrná vzdálenost je  $b$  a rozptylový úhel je  $\gamma$ .

Záměrná vzdálenost  $b$  je svislá vzdálenost vektoru rychlosti před rozptylem k rovnoběžné přímce procházející centrálním bodem rozptylového atomu. Pomocí velikosti rychlosti projektilu, resp. jeho energie před rozptylem, můžeme vyjádřit moment hybnosti jako:

$$p_{\varphi} = \mu B v_0 = b \sqrt{2\mu E_0}.$$

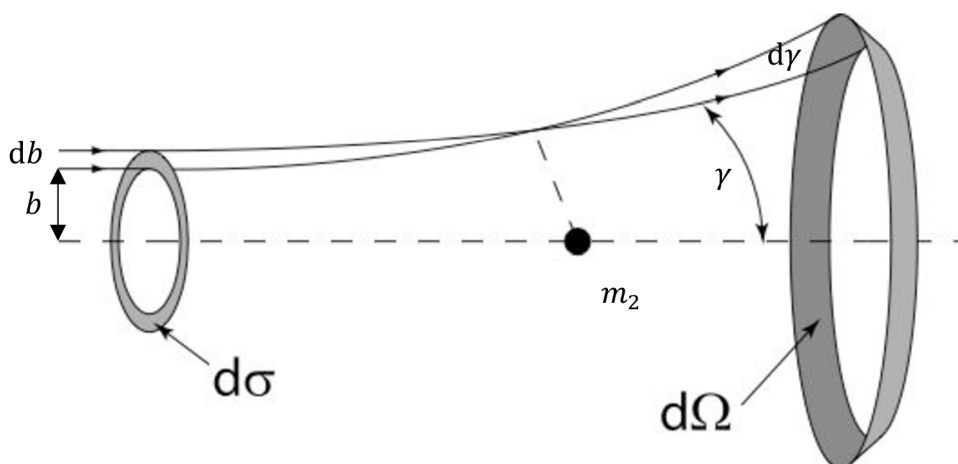
Konečným parametrem, který rozptyl charakterizuje, je rozptylový úhel  $\gamma$ . Vycházíme ze skutečnosti, že reálná vzdálenost zdroje primárních projektilů a detektoru je velká od místa rozptylu. Projektil se rozptýlí symetricky kolem osy  $o$ , jež protíná centrum potenciálu a bod trajektorie, kde stanovujeme minimální vzdálenost projektilu ( $r_{\min}$ ). Podle obrázku 4 můžeme pozorovat asymptotický charakter trajektorie. Rozptylový úhel zapisujeme jako [4]

$$\gamma(b) = \pi - 2 \int_{r_{\min}}^{\infty} \frac{\frac{b}{r^2} dr}{\sqrt{1 - \frac{V(r)}{E} - \frac{b^2}{r^2}}}. \quad (6)$$

V rovnici (6) je důležité znát velikost interakčního potenciálu  $V(r)$ . Avšak vyjádření potenciálu není možné ve všech případech. Umíme ho formulovat jen ve speciálních případech např. za přítomnosti coulombovského odpudivého potenciálu.

### 1.1.2.2. Diferenciální účinný průřez

V běžné laboratorní praxi provádíme experimenty, které využívají velké množství interakčních částic. Charakteristiku rozptylu přesně definuje diferenciální účinný průřez, který popisuje prostorové rozložení rozptýlených projektilů. Abychom jej byli schopni vyjádřit, je nutné si stanovit geometrické parametry, jež vidíme na obrázku 5.



Obrázek 5: Schematický popis diferenciálního účinného průřezu. Převzato z [6] a upraveno.

Necháme-li dopadnou kolimovaný svazek projektilů v záměrné vzdálenosti  $b$ , jejich trajektorie bude zakřivena působením interakčního potenciálu. Dopadají-li projektily v menší vzdálenosti, jsou ze své dráhy vychýleny více než projektily letící dále od osy svazku.

Na obrázku 5 jsou vyobrazeny dvě mezikruží ohraničené dvěma koncentrickými kružnicemi, jimiž vymežeme trajektorie procházejících projektilů. Poloměry kružnic od osy primárního svazku jsou  $b$  a  $b + db$ . Po interakci s rozptylovým atomem projektily proletí podobně vymezenou plochou definovanou rozptylovými úhly  $\gamma$  a  $\gamma + d\gamma$ . Z výše popsaných geometrických parametrů můžeme zapsat plochu mezikruží vztahem:

$$d\sigma = 2\pi b(\gamma)db = 2\pi b(\gamma) \left| \frac{db}{d\gamma} \right| d\gamma. \quad (7)$$

Určíme prvek prostorového úhlu jako:

$$d\Omega = 2\pi \sin \gamma d\gamma,$$

z něhož definujeme diferenciální účinný průřez vztahem [9]:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{b}{\sin \gamma} \left| \frac{db}{d\gamma} \right|. \quad (8)$$

Množství projektilů  $dy$  vychýlených ze své původní trajektorie do prostorového úhlu  $d\Omega$  je v souladu [8]:

$$dy = \frac{d\sigma}{d\Omega} N_i N_S d\Omega,$$

kde  $N_i$  je množství projektilů dopadajících na určenou plochu povrchu, která sestává s  $N_S$  nezakrytých atomů. Diferenciální účinný průřez je tedy potřeba pro kvantitativní rozbor experimentů. Pro jeho stanovení je požadováno z rozptylového integrálu (6) definovat vychylovací funkci  $b(\gamma)$ .

### 1.1.2.3. Interakční potenciál

V předcházejícím textu jsme již několikrát zmínili přítomnost interakčního potenciálu působící na projektil při rozptylu na povrchovém atomu. Ten je zapotřebí přesně definovat pro správnou kvantitativní analýzu rozptylových experimentů. V jiných analytických technikách, jako je RBS (Rutherfordův rozptyl zpětně odražených elektronů), je zápis interakčního potenciálu a výpočet diferenciálního účinného průřezu snadný. Oproti tomu stanovení těchto parametrů pro LEIS triviální není. V této části textu si tento problém rozebereme důkladněji.

Zaměříme se na konkrétní výpočet minimální vzdálenosti  $r_0$ , což je přímá srážka např. heliových iontů a pohybové energii 3 keV na atomu křemíku. S použitím coulombovského odpudivého potenciálu dojdeme k výsledku:

$$r_0 = \frac{Z_{\text{He}} Z_{\text{Si}} e}{4\pi\epsilon_0 E_0} = \frac{2 \cdot 14 \cdot e}{4\pi\epsilon_0 3 \cdot 10^3} \cong 1,5 \cdot 10^{-11} \text{ m} = 0,15 \text{ \AA}.$$

Tato hodnota je blízká velikosti Bohrova poloměru  $r_B$ . Při rozptylu nízkoenergiových iontů je odstup mezi částicemi srovnatelný s velikostí elektronových obalů a v prostoru mezi atomy není zanedbatelné množství elektronů. Ty modifikují

coulombovský interakční potenciál mezi pozitivně nabitými jádry atomů. Není možné analyticky vyjádření reálného potenciálu, proto se používají aproximace vyplývající z různých modelů.

V popisu rozptylu nízkoenergiových iontů je nutné zahrnout mimo jiné vzájemné působení elektronových obalů s jádry a také jejich vzájemné interakce. Zápis takto obohaceného potenciálu píšeme ve tvaru [7,9]:

$$V(r) = \frac{Z_1 Z_2 e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \Phi(r/a), \quad (9)$$

kde  $Z_1$ , resp.  $Z_2$  je protonové číslo primárního projektilu, resp. rozptylového atomu a funkce  $\Phi(r/a)$  je tzv. stínící funkcí, která bere v úvahu stínění (screening) odpudivého potenciálu jader obaly elektronů. Významným parametrem této funkce je stínící délka  $a$ , u které požadujeme splnění okrajových podmínek:

$$\Phi(r \rightarrow \infty) = 0 \quad \text{a} \quad \Phi(r \rightarrow 0) = 1.$$

Běžně aproximujeme stínící funkci součtem exponenciálních poklesů [9]

$$\Phi(r/a) = \sum_{i=1}^n c_i \exp\left(-d_i \frac{r}{a}\right). \quad (10)$$

Toto vyjádření je v souladu s okrajovými podmínkami v případě, že

$$\sum_{i=1}^n c_i = \Phi(r=0) = 1.$$

Nejběžnější předpisy stínící funkce jsou:

- a) Stínící funkce vycházející z modelu od pánů Zieglera, Biersacka a Linttmarka (ZBL) seskládaná ze čtyř členů [4,10]:

$$\begin{aligned} \Phi(r/a) = & 0,1818 \exp\left(-3,199 \frac{r}{a}\right) + 0,5099 \exp\left(-0,9423 \frac{r}{a}\right) \\ & + 0,2802 \exp\left(-0,4029 \frac{r}{a}\right) + 0,0282 \exp\left(-0,2016 \frac{r}{a}\right), \end{aligned}$$

- b) Molierova aproximace stínící funkce sestavená ze tří exponenciálních členů v modelu Thomase-Fermiho [4]:

$$\Phi(r/a) = 0,35 \exp\left(-0,3 \frac{r}{a}\right) + 0,55 \exp\left(-1,2 \frac{r}{a}\right) + 0,10 \exp\left(-6,0 \frac{r}{a}\right).$$

Je několik možností, jak přistupovat k předpisu stínící délky. Podle Moliera s použitím Bohrova poloměru  $r_B$  a efektivního náboje páru projektil-rozptylový atom  $Z_{12}$  píšeme [4]:

$$a = \left(\frac{9\pi^2}{128}\right)^{1/3} r_B Z_{12}^{-1/3} = 0,88534 r_B Z_{12}^{-1/3}.$$

Efektivní náboj můžeme zapsat jako

$$Z_{12} = (Z_1^x + Z_2^x)^y,$$

kde exponenty vyhovují podmínce  $xy = 1$ .

Dále podle Firsova ( $x = \frac{1}{2}, y = 2$ ) je stínící délka

$$a_F = 0,88534 r_B \left(Z_1^{\frac{1}{2}} + Z_2^{\frac{1}{2}}\right)^{-\frac{2}{3}}$$

anebo Lindhardovo vyjádření ( $x = \frac{2}{3}, y = \frac{3}{2}$ )

$$a_F = 0,88534 r_B \left(Z_1^{\frac{2}{3}} + Z_2^{\frac{2}{3}}\right)^{-\frac{1}{2}}.$$

Pánové ZBL přišli s jiným modelem výpočtu chování interagujících částic. Ten zohledňuje realistické rozdělení elektronů kolem jader a bere v úvahu coulombovské interakce, přeměny náboje a překryvy elektronových shluků. Matematické vyjádření tohoto modelu je [4]

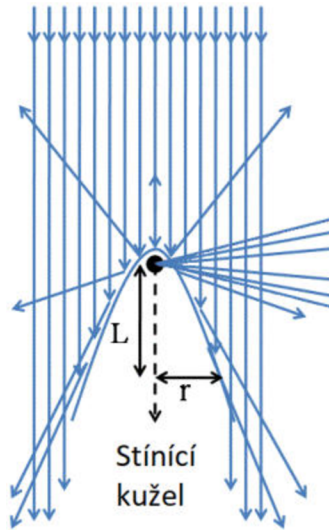
$$a_{ZBL} = 0,88534 r_B (Z_1^{0,23} + Z_2^{0,23})^{-1}.$$

### 1.1.3. Stínění (shadowing)

Tento jev je bezprostředním důsledkem interakce páru projektil-atom. Proud primárních iontů (projektilů) dopadá přímo na rozptylové centrum atomu, přičemž se v důsledku působení odpudivých sil rozptýlí. Coulombovský odpudivý model popisuje vznik tzv. nedovoleného prostoru za rozptylovým centrem (povrchovým atomem vzorku), kam nemůže proniknout žádná interagující částice. Tvar prostoru charakterizujeme paraboloidem o poloměru

$$r = 2 \sqrt{\frac{Z_1 Z_2 e^2 L}{E_0}},$$

kde  $E_0$  je kinetická energie primárních iontů,  $Z_1$ , resp.  $Z_2$  je protonové číslo primárního projektilu, resp. rozptylového atomu, a  $L$  udává vzdálenost od rozptylového centra. Na obrázku 6 je vyobrazena typická situace interakce projektil-atom, kde stínění je znázorněno modrými čarami. Obrázek názorně popisuje chování projektilu v okolí rozptylového centra. Část iontů se může ve vzorku i neutralizovat, nebo v něm zůstanou kvůli velké ztrátě své kinetické energie při kolizích s objemovými atomy.



Obrázek 6: Jednoduchý model coulombovské odpuzivé interakce projektil-atom. Tok primárních iontů se rozptýlí od rozptylového centra, které za sebou tvoří zakázaný prostor ve tvaru rotačního paraboloidu, jehož poloměr  $r$  je určen zvolenou vzdáleností  $L$  od rozptylového centra. Tento jev nazýváme stínění. Převzato z [6] a upraveno.

#### 1.1.4. Kvantifikace prvkového složení

Výtěžek iontů rozptýlených od povrchových atomů  $i$  je udáván plochou  $S_i$  pod píkem a běžně jej vztahujeme na jednotku náboje v primárním svazku. Dostáváme údaj o povrchové atomové koncentraci  $n_i$  vztahem [48]:

$$S_i = n_i \frac{d\sigma_i}{d\Omega} P_i^+ c,$$

kde  $d\sigma/d\Omega$  je diferenciální účinný průřez pro rozptylový element  $i$ ,  $P_i^+$  je pravděpodobnost, že se při rozptylu zachová náboj projektilu, a  $c$  je instrumentální faktor, jenž charakterizuje nastavení přístroje (např. účinnost detektoru, propustnost analyzátoru, atd.). Vztah pro  $P_i^+$  vyjádříme jako [48]

$$P_i^+ = \exp\left(\frac{-v_c}{v}\right),$$

kde  $\frac{1}{v} = \frac{1}{v_i} + \frac{1}{v_f}$  je inverzní rychlost,  $v_i$  a  $v_f$  jsou rychlosti iontu před a po srážce a  $v_c$  je charakteristická rychlost, která udává míru neutralizační síly při interakci projektil-rozptylový atom ( $i$ ). Jinými slovy, pokud dojde ke srážce v nekonečně krátkém čase, pravděpodobnost uchování náboje projektilu bude 1.

## 1.2. Konstrukční popis obecného analytického přístroje

V dalším textu budou popsány komponenty obecného analytického přístroje LEIS. Tento přehled poslouží k lepšímu fyzikálnímu porozumění jednotlivých součástí použitého přístroje.

### 1.2.1. Zdroj iontů

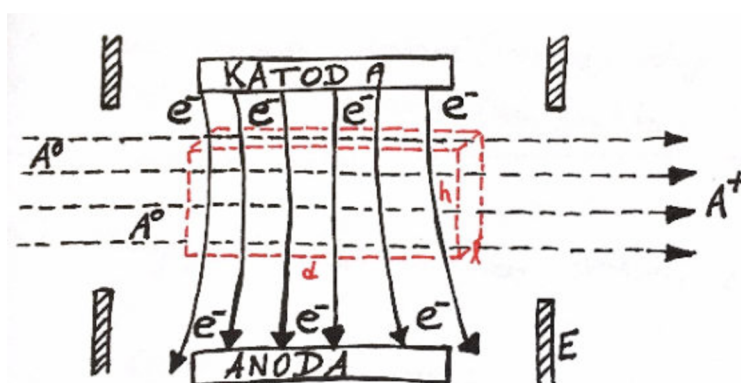
Existuje několik druhů iontových zdrojů, které rozdělujeme na několik kategorií, a to elektron-ionizační kolizní zdroje, plazmatické zdroje, iontové zdroje s tekutými kovy a zdroje produkující záporné ionty. Důkladnému popisu všech zmíněných zdrojů se věnují publikace [15,16]. V následujícím textu se omezíme na popis elektron-ionizačního kolizního zdroje a iontového zdroje s tekutými kovy, jenž se ve velkém množství používá v rastrovacích elektronových mikroskopech ve fokusovaném iontovém svazku (FIB).

#### 1.2.1.1. Elektron-ionizační kolizní iontový zdroj

Jedním z mála iontových zdrojů, jež nepotřebují ke vzniku iontů plazma, je elektronově srážkový iontový zdroj. Pracovní tlak plynu v komoře nevyžaduje vysokých hodnot, proto jej nemůžeme podle definic [19,20] prohlásit za plazma. Velkou předností tohoto zdroje je jednoduchá sestava a snadná údržba. Proto je velice rozšířen a značně používán v průmyslu i ve výzkumu.

Zjednodušené schéma elektron-ionizačního kolizního zdroje je zakresleno na obrázku 7. Katoda emituje elektrony, které jsou přitahovány pod účinkem elektrostatického pole k anodě. Anoda se pod vlivem dopadajících elektronů zahřívá, proto je důležité zajistit dostatečné chlazení zdroje, abychom prodloužili její životnost.

Mezi katodou a anodou se nachází ionizační zóna, kde se střetávají dráhy atomů pracovního plynu  $A^0$  s dráhou elektronů  $e^-$ . Pokud elektrony disponují vyšší energií než je ionizační potenciál přítomného prvku, ionizují částice plynu neelastickými srážkami. Experimentálně bylo ověřeno, že nejvyšší účinnosti ionizace dosahujeme v okolí energie elektronů 100 eV. Účinný průřez ionizace zde nabývá nejvyššího vrcholu.



Obrázek 7: Schéma elementárních částí elektron-ionizačního kolizního iontového zdroje.  $A^0$  jsou atomy pracovního plynu,  $A^+$  ionty vzniklé z pracovního plynu a  $E$  je extrakční elektroda sloužící pro urychlení iontů. K elektronové ionizaci dochází mezi elektrodami v oblasti  $V_{ef} = d \times h \times l$  (červené šrafování).

Oblast ionizace ohraničená mřížkou (na obrázku 7 červenou barvou) je umístěná na konkrétním kladném potenciálu oproti potenciálu země. Tímto získáváme v podstatě stejný potenciál oblasti ionizace a vytyčujeme energii iontů dopadajících na vzorek, který je na potenciálu země. Mřížkou zmenšujeme disperzi energií vznikajících iontů, čímž usnadňujeme fokusaci svazku na vzorek. V této oblasti vzniklé ionty  $A^+$  urychlujeme elektrickým polem extrakční elektrody  $E$ .

Elektrony v elektron-ionizačním zdroji nejčastěji vznikají termoemisí, tedy žhavením wolframového vlákna elektrickým proudem na teplotu běžně dosahující 2 500 K. Hustotu proudu emitovaných elektronů vypočítáme dle Richardsonova-Dushmanova vztahu [25]

$$j_e = AT^2 \exp\left(-\frac{\Phi}{kT}\right),$$

kde  $T$  je teplota vlákna,  $A$  Richardsonova-Dushmanova konstanta a  $\Phi$  výstupní práce materiálu katody. Konstanta  $A$  se může experimentálně lišit od teoretické hodnoty  $120 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{K}^{-2}$  v závislosti na použitém materiálu katody. Konkrétně pro nejběžnější wolfram je hodnota konstanty  $A = 60,2 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{K}^{-2}$  [25].

Energie jednotlivých emitovaných elektronů není stejná, ale velmi dobře ji popisuje Maxwellovo rozdělení energií, které zapisujeme vztahem [25]

$$N(E)dE = \frac{E}{(kT)^2} \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) dE.$$

Nejvyšší pravděpodobnost výskytu elektronů je s energií  $E_p = kT$ , střední energie je  $\langle E \rangle = 2kT$  a šířka spektra v polovině maxima (FWHM – *full width half maximum*) je  $\Delta E = 2,45kT$  [25].

Známe-li proudovou hustotu  $j_e$ , lehce spočítáme nejvyšší proud iontů  $I_i$  vznikající v ionizační komoře [25]:

$$I_i = j_e V_{ef} n \sigma_i = j_e V_{ef} \frac{p}{kT} \sigma_i,$$

kde  $V_{ef}$  označujeme efektivní objem, v němž dochází k ionizaci,  $n$  je hustota atomů plynu, kterou získáme z klasické stavové rovnice, kde  $p$  je tlak plynu a  $T$  jeho teplota, a  $\sigma_i$  je účinný srážkový průřez. Ten vyjadřuje pravděpodobnost interakce vylétávající částice (projektilu) ze zdroje s atomem terče a definujeme ho jako

$$\sigma = \frac{R}{N\Gamma},$$

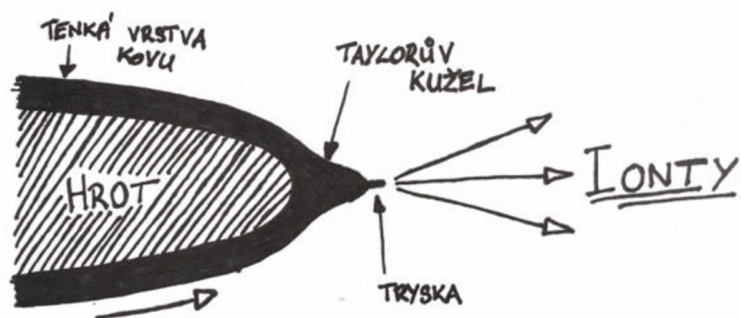
kde  $R$  je množství reakcí,  $N$  je počet částic v terči a  $\Gamma$  je tok projektilů. Celkový účinný průřez vypočítáme také integrací diferenciálního účinného průřezu skrz prostorový úhel  $\Omega$ .



### 1.2.1.2. Zdroje iontů s tekutými kovy

Iontové zdroje s tekutými kovy, neboli *liquid metal ion source* – LMIS, používají k ionizaci atomů tekutého kovu silné elektrické pole. To formuje atomy kovu do velmi malé oblasti, z níž jsou poté polem vytahovány. Ionizované částice vykazují nízký energiový rozptyl, čímž získáváme vysoké hodnoty směrové proudové hustoty (jasu). Proto se LMIS zdroje aplikují v systémech využívajících fokusovaného iontového svazku (FIB).

Nejběžnějším použitým základním materiálem je wolframový drát tvarovaný do oblého hrotu s poloměrem křivosti několika mikrometrů. Z rezervoáru kane po kovovém hrotu tekutý kov (nejběžnějším materiálem je galium), který se na jeho vrcholu tvaruje do podoby Taylorova kužele. Působením elektrostatického pole se z kužele vytahuje drobný klimax o velikosti několika nanometrů, z něhož jsou extrahovány ionty. Načrtnuté schéma hrotu iontového zdroje je na obrázku 8. Reálnou fotografii iontového zdroje spolu se schématickým nákresem si můžeme prohlédnout na obrázku 9.



Obrázek 8: Schématický náčrt hrotu iontového zdroje LMIS. Tekutý kov steče na vrchol hrotu, kde se pod vlivem elektrostatického pole vyprofiluje do Taylorova kužele, z něhož vyčnívá velmi tenký výčnělek fungující jako tryska. Z ní jsou následně extrahovány ionty.

Ionty vznikají dvěma odlišnými způsoby. První nazýváme anglicky *field evaporation*, v překladu můžeme tento děj popsat jako vypařování působením elektrického pole, přestože se o „vypařování“ v pravém fyzikálním slova smyslu nejedná. Atom kovu vlivem pole přeruší vazbu s emisním povrchem, čímž je ionizován a zároveň urychlen z hrotu ven v jednom kroku.

Obdobný mechanismus nazýváme *field ionization*, resp. ionizaci působením elektrického pole. V prvním kroku je atom nejprve vytržen z povrchu hrotu a následně je ionizován tunelováním elektronu. Jde tedy o dvoukrokový proces.



Obrázek 9: Schéma celého iontového zdroje s tekutými kovy (vlevo) a jeho reálná fotografie (vpravo). V rezervoáru nacházíme kov (nejčastěji galium), které zahřejeme nepřímo žhavicí cívkou. Tekutý kov steče po jehle ke hrotu, kde se vytvaruje do tenké trysky, ze které vytahujeme elektrickým polem ionty. Převzato z [25] a upraveno.

## 1.2.2. Analýza a detekce

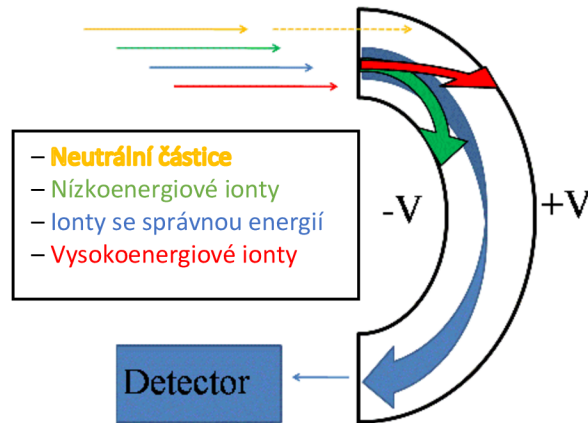
V předchozí části kapitoly jsme nastínili vznik iontů a konstrukční schémata zdrojů používaných při analýze vzorků. V této části si rozebereme, jakým způsobem můžeme analyzovat rozptýlené částice a následně je detekovat.

Výběr analyzátorů a detektorů závisí na detekované částici. V převážné většině detekujeme nabitě částice, pro které využíváme hemisférický elektrostatický analyzátor nebo obdobný dvojitě toroidální analyzátor. Chceme-li analyzovat neutrály, využijeme TOF analyzátor (TOF – Time of Flight), tedy metody měření doby letu částice. Emisi elektronů ze vzorku (sekundární elektrony) detekujeme detektorem ETD, jehož popis spolu s TOF analyzátozem je uveden v sekci příloh.

### 1.2.2.1. Hemisférický elektrostatický analyzátor

Hemisférický analyzátor funguje na principu selektování energie procházejících částic. Nejčastější použití je v rentgenové spektroskopii (XPS), kde primární svazek figuruje jako proud fotonů rentgenového záření, který interaguje se vzorkem, a po překonání výstupní práce daného atomu vzorku přebytečnou energii převezme vyražený elektron, který je možné detekovat. Obdobným způsobem jej můžeme využít i k analýze rozptýlených iontů v metodě LEIS. V praxi se k tomuto účelu nepoužívá, přesto využijeme jeho popisu pro lepší porozumění fungování dvojitě toroidálního elektrostatického analyzátoru, jehož matematický popis je poněkud složitější.

Tvar analyzátoru je možné připodobnit dvěma dutým polokoulím o vhodných poloměrech centrovaných v totožném středovém bodu. Na tyto hemisférické elektrody se přivádí laditelné elektrické napětí, díky čemu jsme schopni selektivně detekovat procházející ionty. Princip fungování selektivního výběru částic je ukázán na obrázku 10. Trajektorie nabitě částice je ovlivněna působením elektrostatického pole. Po vletu do analyzátoru se dráha letu zakřivuje v závislosti na energii prolétávající částice a intenzitě pole. Má-li částice nízkou kinetickou energii, její trajektorie je zakřivena více a částice dopadne na vnitřní elektrodu (obrázek 10 zelená). Má-li částice vysokou energii, její dráha není dostatečně zakřivena a částice dopadne na vnější povrch elektrody (obrázek 10 červená). Letí-li částice o vhodné energii, její trajektorie je zakřivena tak, že částice dopadne na detektor při výstupu z analyzátoru (obrázek 10 modrá). Neutrální částice nejsou nijak ovlivněny elektrostatickým polem, proto se jejich trajektorie letu neodchylují a dopadají kolmo na vnější elektrodu (obrázek 10 žlutá).



Obrázek 10: Schéma hemisférického elektrostatického analyzátoru, kde jsou znázorněny trajektorie prolétávajících částic. Nízkoenergiové ionty (zeleně) dopadnou na vnitřní elektrodu  $-V$ , vysokoenergiové ionty (červeně) dopadají na vnější elektrodu  $+V$ , neutrály nejsou polem nijak ovlivněny (žlutě). Ionty se správnou kinetickou energií jsou zakřiveny tak, že proletí celým analyzátozem a dopadnou při výstupu na detektor. Převzato z [6] a upraveno.

Obrázek 11 představuje detailní popis průletu částice analyzátozem. Středový potenciál analyzátoru popisuje vztah [27]:

$$V_0 = V_1 \frac{R_1}{2R_0} + V_2 \frac{R_2}{2R_0},$$

kde  $V_0$  je potenciál částice na vstupu do analyzátoru,  $V_1$  a  $V_2$  jsou potenciály jednotlivých elektrod,  $R_1$  a  $R_2$  jsou poloměry elektrod a  $R_0$  je polovina vzdálenosti mezi elektrodami. Následně můžeme vyjádřit jednotlivé poloměry elektrod a jejich potenciál rovnicemi:

$$V_1 = V_0 \left( 3 - 2 \frac{R_0}{R_1} \right),$$

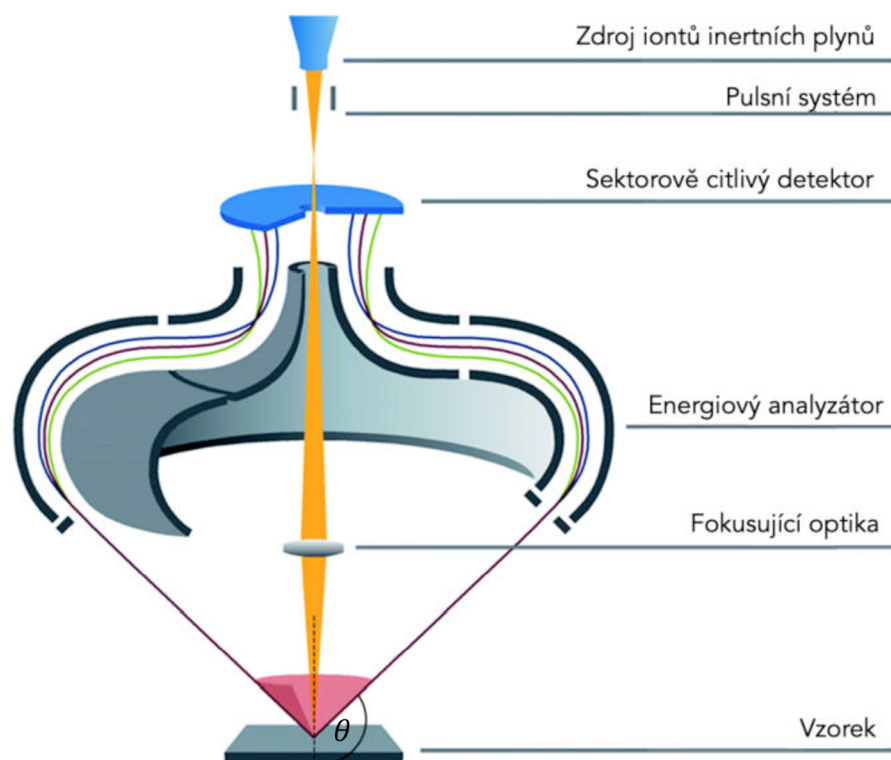
$$V_2 = V_0 \left( 3 - 2 \frac{R_0}{R_2} \right).$$

Analyzátor je na svém vstupu a výstupu opatřen clonami, které zajišťují spolu s jinými parametry lepší spektrální rozlišení. Abychom správně určili rozlišení analyzátoru, je potřeba mimo jiné uvažovat prolétávající částice pod různými úhly. Je vhodné co nejvíce tyto úhly omezit, což provádíme kolimující optikou přivedenou na vstup analyzátoru. Rozlišení analyzátoru je zapsán vztahem [27]

$$\frac{\Delta E}{E_0} = \frac{w_1 + w_2}{2R_0} + (\delta\alpha)^2,$$

kde  $w_1$  a  $w_2$  jsou šířky vstupní a výstupní clony,  $\delta\alpha$  je maximální vstupní úhel částic, které doletí až na detektor,  $E_0$  kinetická energie detekované částice a  $\Delta E$  je energiové rozlišení analyzátoru. Rozhodujícími parametry pro dosažení požadované rozlišovací schopnosti analyzátoru jsou především jeho rozměry a velikost vstupního úhlu částic. Běžně je dosahováno rozlišení  $\Delta E = 0,1$  eV.





Obrázek 12: Schéma dvojitého toroidálního energiového analyzátoru. Převzato z [29] a upraveno.

## 1.3. Vlastnosti materiálů

Přejděme nyní k lehkému přehledu použitých materiálů v našich experimentech. Většina z nich je všeobecně známá, přesto zde vyzdvihneme jejich některé důležité vlastnosti, ale také několik zajímavostí.

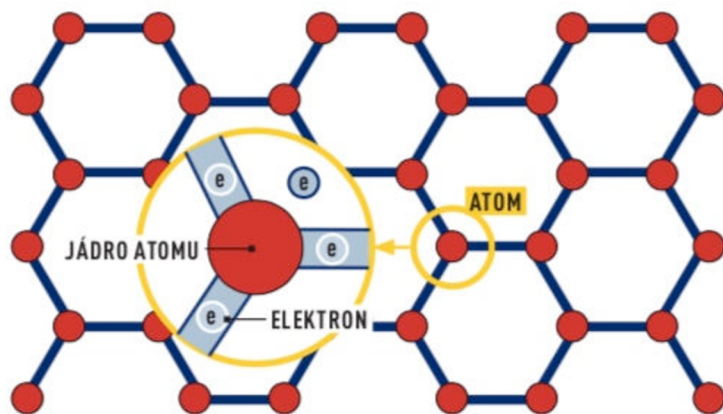
### 1.3.1. Grafen

Začneme jedním z nejznámějších, nejzáhadnějších a nejzajímavějších materiálů posledního dvacetiletí, přezdívaný taktéž jako „záračný“. Již dlouho v minulosti se předpovídala jeho existence, přesto byl experimentálně prokázán až roku 2004 A. Geimem a K. Novoselovem. Jedná se o grafen, jehož název je spojený ze slova grafit a alkenové skupiny –en (chemické uspořádání molekul uhlíku).

#### 1.3.1.1. Vlastnosti „záračného“ materiálu

Grafen je neobyčejně stabilní a elastický materiál. Svým extrémním vlastnostem vděčí za zcela běžnou hexagonální strukturu uhlíkových atomů, která tvoří vrstvu o tloušťce pouze jednoho atomu. Atomy jsou vzájemně spojeny vazbou  $sp^2$ , kterou tvoří tři ze čtyř dostupných elektronů valenční vrstvy. Čtvrtý elektron je situován kolmo k uhlíkatým cyklům na tzv. orbitech. A právě ten je zodpovědný za extrémní elektrickou vodivost, přičemž se elektrony v grafenu pohybují přibližně stokrát rychleji než v křemíku. Na obrázku 13 je schéma struktury grafenu s detailem na vzájemně sdílené elektrony.

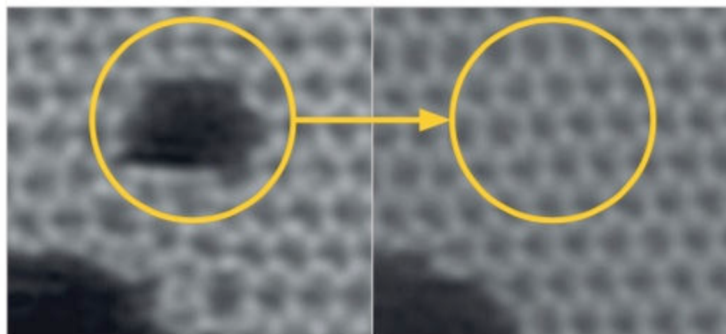




Obrázek 13: Schéma hexagonální struktury grafenu. Červené kruhy představují jednotlivé atomy uhlíku a modrými čarami jsou vyznačeny vzájemné vazby  $sp^2$ . Převzato z [38].

Budeme-li mluvit v číslech, tak jeho tloušťka je 0,34 nm [38]. Je velice lehký a celý  $km^2$  nepřesáhne 757 g. Jeho pevnost ve směru vazby je identická s pevností diamantu. S pevností souvisí i pružnost, přičemž je schopen se natáhnout o 20 % své původní délky. Také je průzračnější než sklo, jelikož absorbuje jen 2,3 % světla. A jeho elektrická vodivost předčí přibližně o devět řádů vodivost dopovaného křemíku. Tomu vděčí překrytím energiové hladiny elektronů v grafenu s energiovou hladinou čtvrtého volného elektronu, kdy jsou volné elektrony schopny se pohybovat přibližně rychlostí světla.

Další unikátní vlastnost grafenu je jeho regenerace. Oba pánové A. Geim a K. Novoselov přišli na to, že za přítomnosti vhodného katalyzátoru (nikl, paladium) a potřebného množství atomů uhlíku je narušená struktura grafenu schopna se sama opravit (obrázek 14).



Obrázek 14: Obrázek struktury grafenu. Vlevo je místo narušené struktury, vpravo je opravené místo za přítomnosti vhodného katalyzátoru a dostatečného množství náhradních uhlíkových atomů. Převzato z [38].

### 1.3.1.2. Výroba grafenu

Grafen skrývá mnoho výzev a problémů. Jedním z nich je jeho potenciální průmyslová výroba.

Existuje mnoho metod výroby grafenu. Zde budou uvedeny pouze nejnámější tři, které našly své praktické využití.

První a nejjednodušší metodou výroby grafenu je exfoliace. Jednoduše nanese na lepicí pásku grafit, který přelepíme do té doby, než nám zůstane jedna

atomová vrstva struktury uhlíku. Pro výzkumné potřeby jsou výtěžky dostačující, ovšem pro průmyslovou výrobu nikoliv.

Druhý způsob výroby představuje redukci karbidu křemíku (SiC). Při teplotě 1 000 °C odpařujeme křemík za vzniku vrstvy uhlíku na povrchu. Zajištěním styku této vrstvy s plynem obsahující dodatečný uhlík, se vyplní prázdné místa po křemíku atomy uhlíku pocházejících z přítomného plynu. Takto připravené wafery čítají průměr okolo 50 mm a skládají se z vrstvy grafenu a podkladového substrátu SiC. Bohužel přítomnost SiC rapidně snižuje pohyblivost elektronů, která se udává kolem hodnoty  $2\,000 \frac{\text{cm}^2}{\text{Vs}}$ . V porovnání s křemíkem ( $1\,400 \frac{\text{cm}^2}{\text{Vs}}$ ) je to o něco více, přesto je teoretický limit grafenu mnohonásobně vyšší ( $200\,000 \frac{\text{cm}^2}{\text{Vs}}$ ) [38].

Třetím výrobní procesem je tzv. *chemical vapour deposition* (CVD), neboli depozice chemickým napařováním. Jako podklad se volí měděná nebo niklová destička a ke tvorbě grafenu dochází rozkladem plynu obsahující uhlíkové atomy za teploty nejméně 900 °C. Měď ovšem není vhodným nosným materiálem, proto je potřeba ji odstranit (např. rozpuštěním) a grafen přenést na křemíkový substrát. Dostáváme grafenovou strukturu o elektronové pohyblivosti  $16\,000 \frac{\text{cm}^2}{\text{Vs}}$ . Momentálně je metoda CVD nejvhodnějším kandidátem pro sériovou výrobu grafenu.

### 1.3.1.3. Budoucí potenciál

Největší přínos grafenu se očekává v polovodičovém průmyslu, kde nahradí současné tranzistory. Aktuálně nejvýkonnější tranzistor pracuje na frekvenci 100 MHz, přičemž je nutné velmi intenzivního chlazení součástky. Grafenový tranzistor by byl schopen pracovat na frekvenci několika THz bez výrazného zahřívání.

Grafen je možné uplatnit i v bateriích. Místo 12 minut bychom byli schopni akumulátor dobít 90 sekund. S tím souvisí také nahrazení drahých materiálů, např. směsí SnO<sub>2</sub> a In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> grafenem v solárních článcích.

Aktuální trend směřuje informační technologie ke stále větší flexibilitě a ohebné displeje jsou jeho významným zástupcem. Kombinace vysoké mechanické odolnosti a ohebnosti nabízí využití grafenu i v oblastech flexibilních elektronických součástek.

### 1.3.2. Zlato

Zlato (Au) je velice vzácný kov s teplotou tání okolo 1 064 °C a vyniká svou vysokou chemickou odolností. Jedna z mála sloučenin, která jej rozpouští, se nazývá lučavka královská (směs kyselin HNO<sub>3</sub> a HCl). Získává se těžbou křemenné rudy, v níž se soustřeďuje v tzv. křemenných žilách. V současnosti je většina ložisek vytěžena, proto se těžba zlata uchyluje k rozemletí křemene, kde je ho stopové množství, a následnou elektrochemickou redukcí roztoku získáme Au vyloučené na katodě.

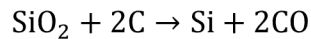
Zlato našlo široké uplatnění v mikroelektronice díky svému relativně nízkému odporu a vysokou odolností proti korozi.

### 1.3.3. Křemík

Druhý nejrozšířenější prvek v zemské kůře hned po kyslíku je křemík, jehož chemická zkratka je Si. Běžně se v přírodě vyskytuje pouze ve sloučeninách.

Křemík je polovodič, který taje při teplotě 1 414 °C. Je relativně tvrdý a na vzduchu velice stálý. Chemicky odolává většině známým kyselinám. Nejčastěji se vyskytuje ve sloučenině SiO<sub>2</sub>, neboli křemene.

V běžném průmyslu se křemík vyrábí redukcí roztaveného vysoce čistého SiO<sub>2</sub> v obloukové peci vyloučením na grafitové elektrodě. Chemickou reakci můžeme popsat takto:



Dostáváme křemík o čistotě 97 – 99 %, ovšem pro elektronický průmysl je nutná minimální čistota 99,9999 %. Toho dosahujeme tzv. zonálním tavením, kdy se tenká tyč mnohokrát přetavuje a tavená zóna se posunuje a vyplavuje obsažené nečistoty, jež se koncentrují k jednomu konci tyče, který se poté odřeže. Takto dostáváme polykrystalický křemík.

Pro mnohé aplikace je nutné mít křemík v monokrystalické podobě. Toho docílíme například Czochralského procesem, což je řízená krystalizace taveniny. Do roztaveného Si se vloží zárodečný krystal Si. Postupně z taveniny přesně definovaným procesem vytáhneme monokrystalický křemíkový ingot o velikosti až 40 cm v průměru a 2 m na výšku. Ten se pak nařeže na tenké pláty, které se dolešťují.

Čistý křemík se používá hlavně v polovodičovém průmyslu v tranzistorech. Oxid křemičitý (SiO<sub>2</sub>) je hlavní surovinou pro výrobu skla. Další sloučeniny křemíku jsou využity ve stavebním průmyslu a v mnoha dalších aplikacích.

V budoucnosti se s křemíkem v podobě nanočástic počítá v solárním odvětví. Nanočástice Si tvoří aparát, jež se nazývá luminiscentní solární koncentrátor. Nově vyrobená tabulová okna obohacená tímto křemíkem by zastupovala funkci solárních panelů.

### 1.3.4. Germanium

Germanium je v zemské kůře velmi vzácné. Jeho typickou barvou je šedobílá a najde ho jako příměs v rudách stříbra a zinku. Germanium taje za teploty 938 °C a vykazuje zajímavé vlastnosti v jednotlivých skupenských fázích. V pevném skupenství se chová jako polovodič, v kapalném jako kov.

Jeho výroba je obdobná jako u křemíku, a to zonálním tavením, nebo frakční destilací těkavého chloridu germaničitého (GeCl<sub>4</sub>).

V minulém století bylo využito při konstrukci prvních tranzistorů. Později bylo nahrazeno dostupnějším křemíkem. Dnes se stále využívá v polovodičových diodách, v radarové technice citlivé na jemné odchylky elektromagnetického pole nebo ve světlovodné optice, kde zvyšuje index lomu dopovaného materiálu.

Germanium na molekulární úrovni vykazuje schopnost přeměny tepelné energie na energii elektrickou. Takovému „přístroji“ říkáme germaniový generátor.

Také v lidském těle nachází své uplatnění a přispívá k vyšší obranyschopnosti. Posiluje tvorbu *interferonu*, což je silná proti virová látka, která se zaslouhuje vyšší odolností těla proti rakovině [46].



### 1.3.5. Inertní plyny

Plyny, které za obvyklých podmínek nepodléhají chemickým reakcím, nazýváme inertními, neboli netečnými. Do této kategorie můžeme zařadit molekuly dusíku a prvky ze skupiny vzácných plynů. Obecně jsou využívány jako ochranná atmosféra, která chrání vzorek od nežádoucích chemických reakcí, jež by jej mohly ovlivnit. Jejich vysoká netečnost je způsobena úplným zaplněním elektronové valenční vrstvy, tudíž nenabízí ani nehledají žádný dostupný elektron z okolí. V této části se lehce seznámíme s jednotlivými prvky vzácných plynů, které jsme využívali v laboratoři.

#### 1.3.5.1. Helium

Druhým nejrozšířenějším prvkem ve Vesmíru je helium (He). Bod varu je pouhých  $-272\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Helium je velmi lehké, přičemž gravitační pole Země není dostatečně silné, aby volné částice udrželo v zemské atmosféře.

Tento bezbarvý plyn je bez zápachu a bez chuti. Sloučeniny tvoří pouze s fullereny nebo rtuť. Helium svítí zářivě žlutě a využívá se jako atmosféra ve výbojkách.

Kapalné helium disponuje supratekutostí, což je jev, kdy se kapalina pohybuje bez tření po jakémkoli povrchu.

Získávání helia je značně obtížné. Stopové množství obsahuje zemský plyn, ze kterého helium vymrazíme, nebo jej získáme frakční destilací plynu.

V současné době nachází využití v plnění vzducholodí jako náhrada za extrémně reaktivní vodík. Plní se jím také potápěčské bomby ve směsi He+O+N. Laboratorní využití je např. v He-Ne laseru.

#### 1.3.5.2. Neon

Prvek neon (Ne) se v zemské atmosféře vyskytuje ve velmi malém množství. Je to bezbarvý plyn s teplotou varu  $-246\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Existuje i v pevném skupenství pod teplotou  $-248\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Žádné sloučeniny neonu nebyly dosud pozorovány. V ionizovaném stavu září šarlatovou barvou (směs oranžové a červené barvy). Využívá se ve výbojkách, tzv. neonkách. Podílí se na výrobě některých laserů (např. He-Ne laser,...) nebo v kryogenní technice, kde zastupuje dražší helium. Ze vzduchu jej získáváme podobně jako helium frakční destilací.

#### 1.3.5.3. Argon

Posledním zmíněným vzácným plynem je argon. Je také nejzastoupenějším vzácným plynem zemské atmosféry a značíme ho zkratkou Ar. V ionizovaném stavu v menších koncentracích září fialově, při vyšších koncentracích červeně. Získává se frakční destilací zkapalněného vzduchu.

Tento plyn nachází široké uplatnění i v běžném životě. Slouží jako ochranná atmosféra při svařování kovů, k uchování čerstvosti balených potravin nebo se napouští do žárovek a moderních skelných výplní (oken). Ve vědě se argon používá k přípravě indukčně vázaného plazmatu, jež je možné udržet po neomezenou dobu.

### 1.3.6. Galium

Posledním důležitým zmiňovaným prvkem je galium. Je to poměrně vzácný prvek volně se vyskytující pouze ve sloučeninách olova, hliníku a zinku. Za velmi nízkých teplot blízkých absolutní nule vykazuje supravodivost, což je schopnost vést elektrický proud téměř bez odporu. Často se využívá v elektronice (tranzistory, diody,...) nebo slouží jako náhrada rtuti v teploměrech. V dnešní době je vyráběn především z nerostu germanitu elektrolýzou taveniny  $\text{GeCl}_3$ .

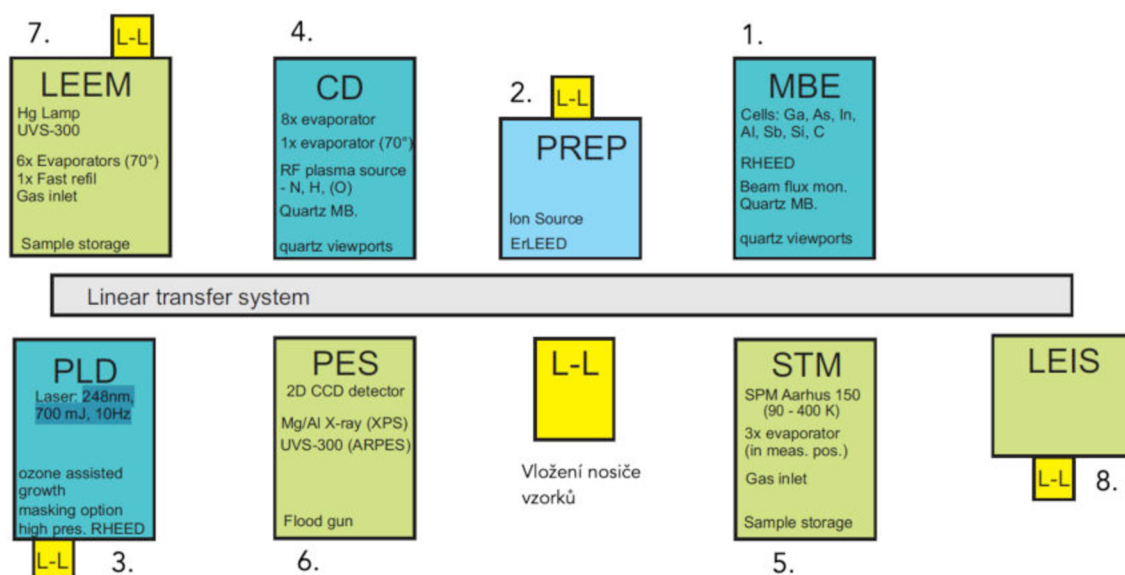
Pro lidský organismus není toxický a je také velmi snadno tavitelný. Při své teplotě tání  $29,7\text{ }^\circ\text{C}$  jej dokážeme roztavit i v dlaních samotným lidským teplem.

## 2. Praktická část

Před několika lety byl v Brně vybudován evropský výzkumný institut CEITEC (*Central European Institute of Technology*), kde nalezneme soubor instrumentů, které umožňují komplexní přípravu a analýzu nanostruktur a povrchů. Jedním z těchto přístrojů je komplexní aparatura pro depozici a analýzu nanostruktur, která se nachází v čistých prostorách I. stupně, kde množství prachových částic na metr čtverečný nepřesahuje 100 000. Tato aparatura kombinuje sérii depozičních a analytických technik, jež jsou vzájemně propojeny dopravníkovým systémem zapouzdřeným v potrubí, které zajišťuje UHV prostředí (ultra vysoké vakuum,  $< 10^{-8}$  Pa) při přepravě vzorků mezi jednotlivými přístroji. Na obrázku 15 je fotografie této aparatury. Schématické uspořádání jednotlivých přístrojů komplexní aparatury SPECS je na obrázku 16.



Obrázek 15: Fotografie komplexní aparatury pro depozici a analýzu nanostruktur SPECS sídlící v budově institutu CEITEC v Brně, jejíž součástí je také přístroj analýzy LEIS.



Obrázek 16: Schématické uspořádání komplexní aparatury SPECS. Obsahuje depoziční (MBE, PREP, CD a PLD) a analytické metody (LEEM, PES, STM a LEIS), které jsou spojeny transferem vzorků v UHV. Převzato z [15] a upraveno.

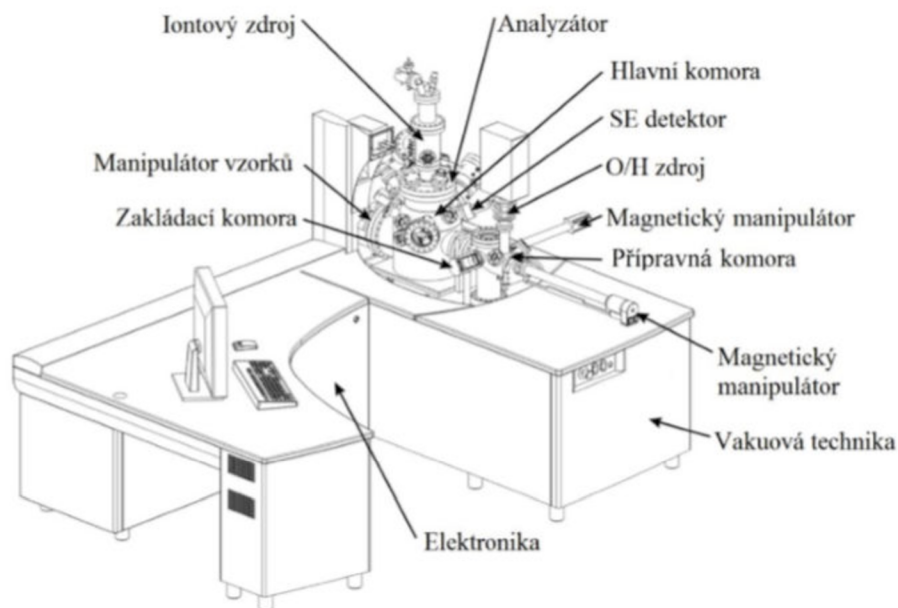
Pro depozici vzorku a jeho analýzy můžeme využít kombinaci těchto přístrojů: 1. MBE (Molecular Beam Epitaxy – epitaxní depozice velmi tenkých vrstev), 2. PREP (Thermal Deposition of Thin Layers – termální depozice velmi tenkých vrstev), 3. PLD (Pulsed Laser Deposition – pulsní laserová depozice), 4. CD (Chemical Deposition – chemické napařování a napařování), 5. STM (Scanning Tunneling Microscopy – skenovací tunelová mikroskopie) a AFM (Atomic Force Microscopy – mikroskopie atomárních sil), 6. PES (Photoelectron Spectroscopy – fotoelektronová spektroskopie – XPS, UPS), 7. LEEM (Low Energy Electron Spectroscopy – nízkoenergiová elektronová mikroskopie) a 8. LEIS (Low Energy Ion Scattering – spektroskopie rozptylu nízkoenergiových iontů). Zkratka L-L (Loadlock) označuje předkomoru pro vkládání vzorků.

V následujícím textu si shrneme důležité komponenty přístroje Qtac 100 pro LEIS analýzu, jejichž podrobnější popis je uveden v teoretické části a také jakou součást přílohy.

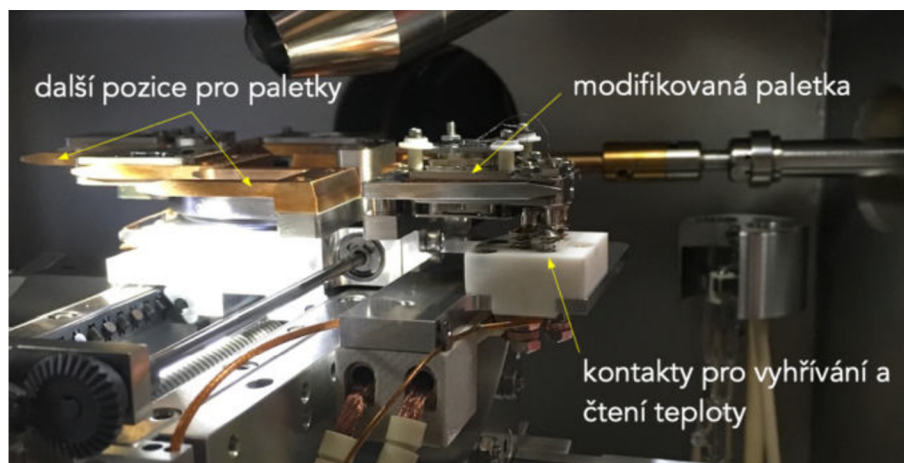
## 2.1. Konstrukční schéma přístroje LEIS Qtac 100

Unikátní vlastností přístroje LEIS je schopnost velmi rychlého čerpání komory po založení vzorku na požadovaný pracovní tlak, čímž vyniká nad ostatními přístroji v laboratoři. Celá aparatura se skládá ze tří komor. Pro vkládání vzorků se používá základní komora, neboli loadlock (L-L). Po zčerpání komory na požadovaný tlak otevřeme první ventil a vkládáme vzorek do přípravné komory, kde jej můžeme očistit připojeným zdrojem plasmu. Pod hranicí tlaku  $1 \cdot 10^{-7}$  mbar v přípravné komoře otvíráme druhý ventil a magnetickým manipulátorem vkládáme vzorek do hlavní komory. Základní tlak přístroje LEIS by měl být udržován pod hranicí  $1 \cdot 10^{-9}$  mbar.

Na obrázku 17 si ve schématu můžeme prohlédnout všechny důležité komponenty přístroje LEIS. Iontový svazek inertních plynů je vytvářen v iontovém zdroji. Svazek iontů je kolimován a zaostřen fokusační optikou na vzorek, který je uchycen v manipulátoru s pěti stupni volnosti (lineární pohyb v osách  $x, y, z$ , rotace a náklon vzorku). Manipulátor poskytuje celkem osm pozic pro uchycení vzorku, přičemž dvě z nich slouží pro vyhřívací paletku pro žíhání vzorků za současné analýzy povrchu (obrázek 18 pozice 4 s vloženou paletkou). Rozptýlené ionty detekujeme dvojitým toroidálním elektrostatickým analyzátozem. Posledním důležitým článkem přístroje je vakuová aparatura, která zajišťuje UHV prostředí v hlavní komoře a připravuje atmosféru v přípravných komorách pro vložení vzorků do hlavní komory.



Obrázek 17: Schéma přístroje Qtac 100 umístěného v CEITECu v Brně. Převzato z [47].



Obrázek 18: Detail pohledu manipulátoru v hlavní komoře. Vlevo je detail pozice pro vyhřívání bez paletky, vpravo již s vloženou paletkou.

## 2.2. Interakce projektilů inertních plynů a galia s grafenovou vrstvou

V této kapitole se zaměříme především na zkoumání chování inertních plynů při interakci s grafenovou vrstvou. Vzácné plyny jsou součástí skupiny inertních plynů a velmi neochotně podléhají jakýmkoli reakcím. Podíváme se také na interakci galiových iontů s grafenem. V průmyslové praxi je galium využíváno v pokročilejších elektronových mikroskopech v podobě iontového děla (FIB). Galium nabízí k reakcím své tři valenční elektrony, proto očekáváme kontaminaci vzorku těmito projektily.

## 2.2.1. Kvantifikace povrchového pokrytí SiO<sub>2</sub> vrstvou grafenu

Plán našeho měření zahrnoval aktuální analýzu povrchu vzorku a jeho hloubkové profilování. Abychom také prověřili opakovatelnost našeho experimentu, provedeme měření na dvou podobných grafenových vzorcích, přičemž na každém si zvlášť rozebereme možnosti, které nám metoda LEIS nabízí. V této části se věnujeme kvantifikaci pokrytí křemíkového waferu uhlíkovou vrstvou. V následující části kapitoly stanovíme minimální odprašovací dávku neonových projektilů, jež je nutná ke spolehlivému odprašení grafenové vrstvy.

Máme k dispozici vzorek grafenu na křemíkovém substrátu. Křemík se vyznačuje tím, že na jeho povrchu vzniká za přítomnosti kyslíku přirozená, neboli nativní vrstva oxidu křemičitého (SiO<sub>2</sub>), která následně brání k další oxidaci křemíku. Přítomnost SiO<sub>2</sub> je velmi důležitá ke analýze pokrytí povrchu vzorku uhlíkem. Ve všech měřeních je nutné se potýkat s povrchovou kontaminací z atmosféry, kterou jednoduše odstraníme odprašením těžšími projektily nebo zahřátím vzorku nad teplotu 100 °C. Nejčastěji se jedná o kontaminaci různých uhlovodíků, které ve spektru vidíme zvýšeným signálem v oblastech nižších energií. Na obrázku 19 je zobrazeno schéma řezu vzorku grafenu.

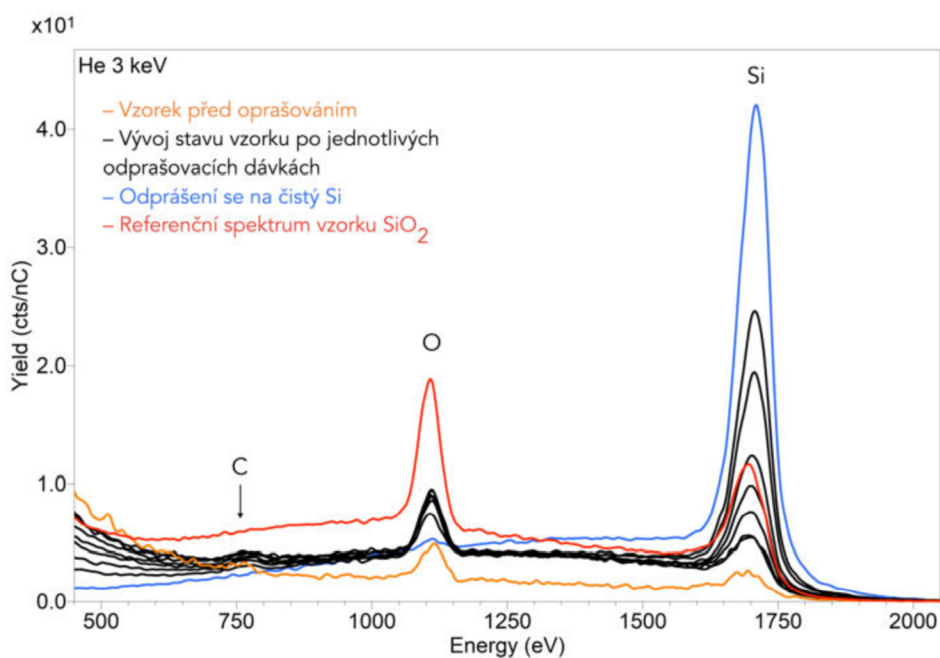


Obrázek 19: Popis vzorku grafenu. Destička je tvořena Si(100), na jehož povrchu je tenká vrstva nativního SiO<sub>2</sub>, na kterou je přenesen grafen.

Vzorek odprašujeme neonovými projektily. Každý odprašovací krok je přesně definovaný a následuje po něm analýza aktuálního povrchu vzorku heliovými ionty.

Na obrázku 20 můžeme vidět naměřená spektra z vybrané oblasti na vzorku, jež je zobrazena na obrázku 25 vlevo. Jednotlivé barvy rozlišují stav povrchu vzorku po dané odprašovací dávce. Před odprašením vzorek vykazuje vysoký signál kontaminace, který se ve spektru projevuje nízkým signálem hlavních prvků O, Si a C a vysokými hodnotami signálu z oblasti nižších energií (obrázek 20 - oranžové spektrum). Při odprašování pozorujeme nárůst signálu Si a O, což je informace o odstranění kontaminace a obnažení atomů C. V pozdější fázi měření signál O klesá, zatímco signál Si roste. Tím dostáváme informaci, že máme většinu uhlíkových atomů odprašených a dále postupujeme hlouběji do SiO<sub>2</sub>. Spektrum červené barvy reprezentuje referenční signál nativního SiO<sub>2</sub>, který nám sloužil k pozdějšímu srovnání s analyzovaným vzorkem a zhodnocení procentuálního pokrytí povrchu vzorku grafenem.





Obrázek 20: Spektrální analýza grafenové vrstvy na SiO<sub>2</sub>. Spektrum před odprašováním je vyznačeno oranžovou barvou. Černá spektra prezentují vývoj po jednotlivých odprašovací dávákách. Z modrého spektra kvantifikujeme povrchové zastoupení atomů C. Červené spektrum je záznam jiného referenčního vzorku SiO<sub>2</sub>.

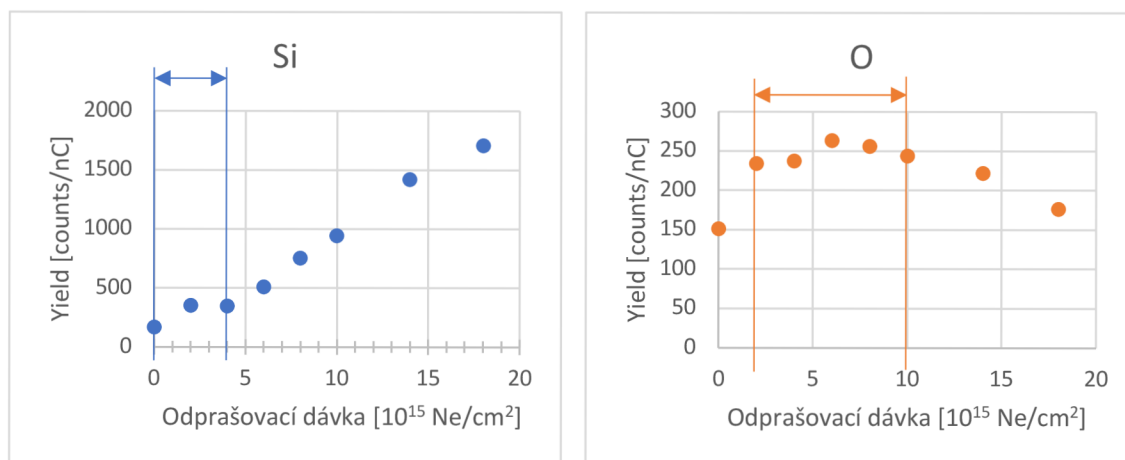
Tabulka 1 uvádí výsledky kvantifikace. Tyto hodnoty jsou posléze zpracovány do následujících grafů, kde jsem vyznačil důležité oblasti, v nichž hledám vhodné spektrum pro porovnání s referencí SiO<sub>2</sub>.

Tabulka 1: Výsledky kvantifikace spekter z obrázku 20. Červeně jsou vyznačeny hodnoty referenčního SiO<sub>2</sub> a modře hodnoty aktuálního stavu vzorku po odprašovací dáváce  $4 \cdot 10^{15}$  Ne/cm<sup>2</sup>, kde poměr komponent Si/O je blízký poměru referenčního SiO<sub>2</sub>.

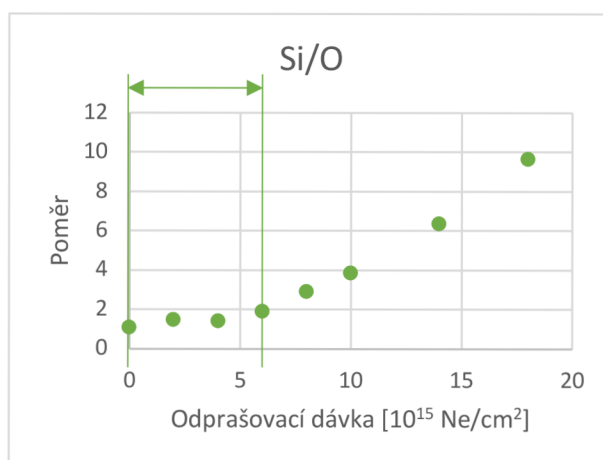
Odprašovací dávka [10 <sup>15</sup> Ne/cm <sup>2</sup> ]	Si [counts/nC]	O [counts/nC]	Si/O
0	169	151	1,12
2	353	234	1,51
4	344	237	1,45
6	509	263	1,93
8	753	256	2,94
10	944	244	3,87
14	1418	222	6,39
18	1704	176	9,67
8	878	623	1,41

Prozkoumejme nyní důkladně obrázky 21–23. V prvních fázích odprašování signál Si a O roste, povrch se čistí od adsorbovaných nečistot z ovzduší a také samotný grafen se odprašuje. Vrstva nativního SiO<sub>2</sub> je poměrně tenká (2 – 4) nm a dalším odprašováním se přibližujeme k rozhraní SiO<sub>2</sub> a čistého křemíku (signál Si se prudce zvyšuje, signál O klesá). K poklesu kyslíku však nedochází skokově, jelikož vlivem bombardování se atomy O a Si promíchávají. Přesto signál O postupně slábne.

Pro kvantifikaci pokrytí povrchu grafenem hledáme spektrum s poměrně vysokým signálem kyslíku, ale zároveň se shodným poměrem Si/O, jaký má referenční SiO<sub>2</sub> (viz tabulka 1: červeně jsou vyznačeny hodnoty referenčního SiO<sub>2</sub> a modře hodnoty aktuálního stavu vzorku po odprašovací dávce  $4 \cdot 10^{15}$  Ne/cm<sup>2</sup>, kde poměr komponent Si/O je blízký poměru referenčního SiO<sub>2</sub>.



Obrázek 21: Výtěžek křemíku v závislosti na odprašovací dávce. Obrázek 22: Výtěžek kyslíku v závislosti na odprašovací dávce.



Obrázek 23: Poměr výtěžku Si a O v závislosti na odprašovací dávce.

Zajímá nás spektrum odprašovací dávky  $4 \cdot 10^{15}$  Ne/cm<sup>2</sup>, kde je poměr Si/O = 1,45. V porovnání s poměrem reference Si/O = 1,41 je téměř shodný. Důležité jsou také poměry dílčích komponent s odpovídající referencí. Porovnáním poměru kyslíků z modře vyznačeného řádku s jeho referencí a poměru křemíků dostáváme pro kyslík

$$\frac{O_{\text{vzorek}}}{O_{\text{ref}}} = \frac{237}{623} = 0,38$$

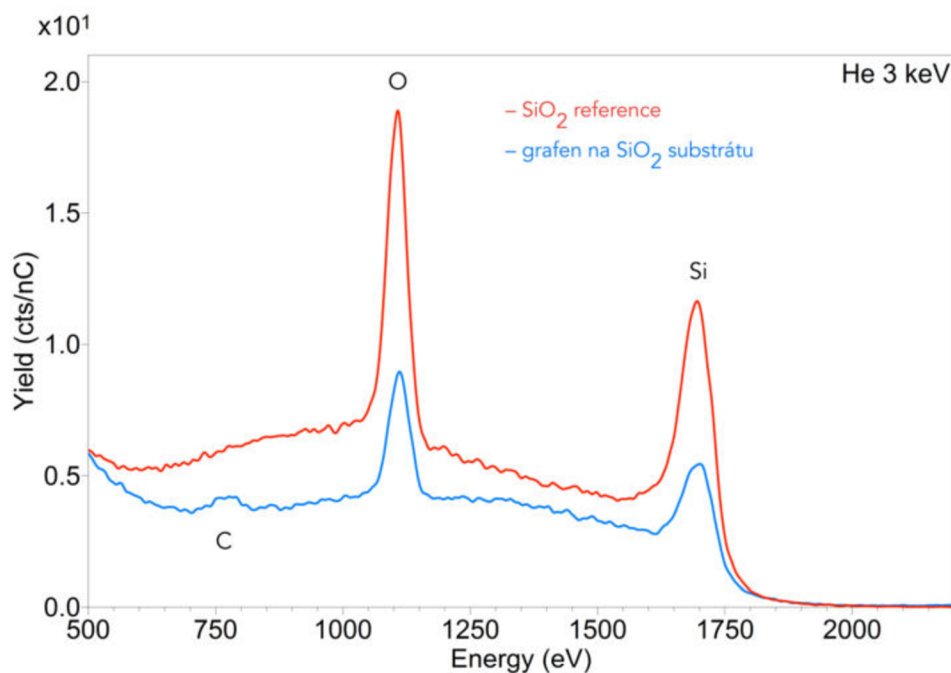
a křemík

$$\frac{Si_{\text{vzorek}}}{Si_{\text{ref}}} = \frac{344}{878} = 0,39.$$



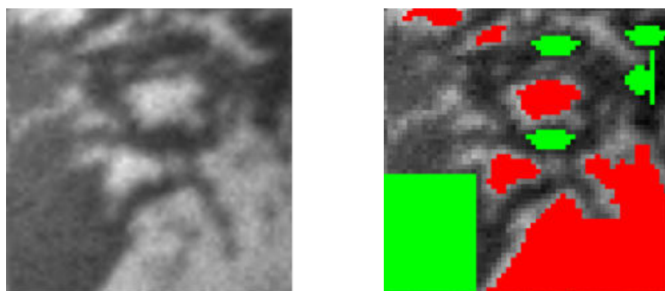
Vidíme, že se tyto poměry téměř shodují, proto můžeme předpokládat, že výběr tohoto spektra o odprašovací dávce  $4 \cdot 10^{15}$  Ne/cm<sup>2</sup> pro určení kvantifikace pokrytí povrchu vzorku uhlíkem byl správný. Místa, která nepokrývá grafen, jsou tvořena SiO<sub>2</sub> ve správném stochastickém poměru O a Si a jejich plocha je 38,5 % z celkového povrchu. Zbytek plochy je pokrytý uhlíkem, to jest 61,5 %.

Porovnání spekter referenční oblasti a zkoumané oblasti odpovídající dávce odprašení  $4 \cdot 10^{15}$  Ne/cm<sup>2</sup> je zobrazeno na obrázku 24.

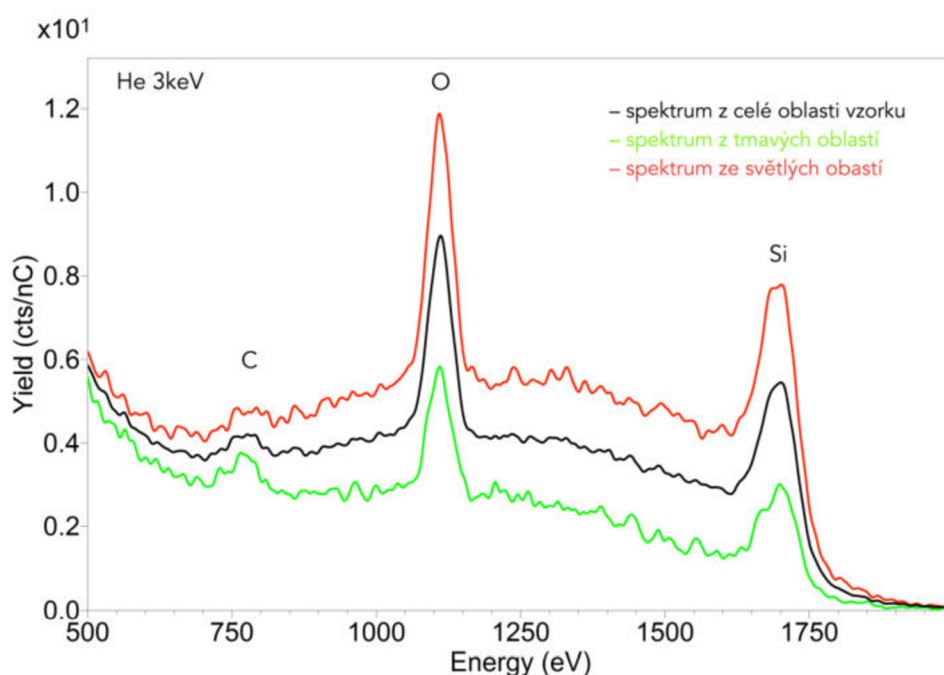


Obrázek 24: : Kvantifikace pokrytí vzorku grafenem. Referenční spektrum SiO<sub>2</sub> je červené, modré je spektrum stavu grafenového vzorku odpovídající odprašovací dávce  $4 \cdot 10^{15}$  Ne/cm<sup>2</sup>.

Dále jsme ověřili, zda míra zastoupení kyslíku koresponduje se zastoupením grafenu. Obrázek 25 představuje zkoumanou oblast, jež byla získaná rastrováním vzorku primárním svazkem, přičemž detekujeme sekundární elektrony. Tmavé oblasti reprezentují zvýšenou přítomnost uhlíkových atomů a světlé oblasti disponují silným signálem rozptýlených heliových projektilů, k nimž přiřazujeme signály od křemíkových a kyslíkových atomů. Označil jsem zeleně tmavá místa a červeně světlá místa (vyznačeno na obrázku 25 vpravo) a v těchto místech jsem zpětně zrekonstruoval spektra vzorku. Na obrázku 26 porovnáváme zpětně zrekonstruovaná spektra z tmavých (zelené spektrum) a světlých (červené spektrum) oblastí a z celého povrchu vzorku (černé spektrum). Můžeme vidět, že zastoupení uhlíku je výrazně vyšší v tmavých místech, zatímco ve světlých oblastech je ho nepatrné množství. Zde se ovšem potýkáme s poměrně velkou chybou zpracování dat z uhlíkového píku, proto je nutné brát v úvahu především změnu píků Si a O.



Obrázek 25: Rozložení intenzity signálu z rastrované oblasti vzorku. Vlevo – pohled na povrch vzorku ionty He, přičemž světlé oblasti souvisí s přítomností Si a O a tmavé oblasti s C; Vpravo – vybrané oblasti se zastoupením atomů C (zelená barva) a oblasti s vyšším zastoupením Si a O (červená barva), ze kterých jsou v obrázku 26 zpětně zrekonstruované spektra.



Obrázek 26: Zpětně zrekonstruovaná spektra, kde černou barvou je spektrum z celé oblasti na obrázku 25 vlevo, zelené spektrum je z tmavých oblastí vyznačených zeleně na obrázku 25 vpravo a červenou barvou je spektrum ze světlých oblastí.

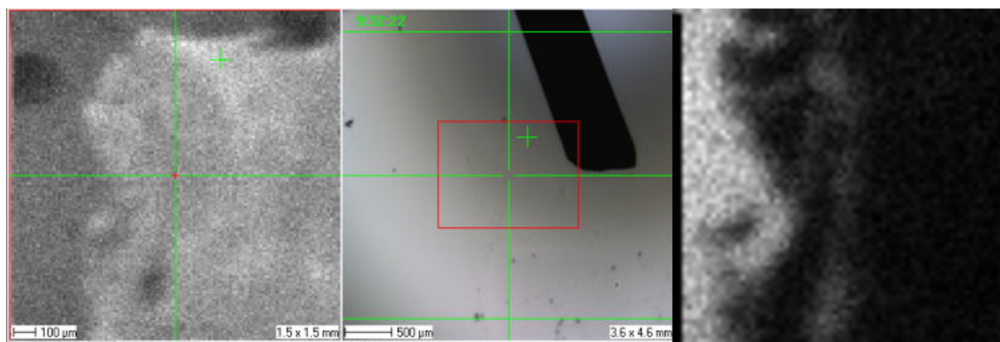
Z obrázku 25 je patrné, že se nejedná o kvalitní grafen, jelikož na povrchu tvoří mapy. Kvantitativní rozbor vzorku ukázal, že procentuální plošné zastoupení  $\text{SiO}_2$  je 38,5 % z celkového povrchu vzorku. Můžeme tedy předpokládat, že zbytek skenované plochy bude pokryt uhlíkovými atomy, tj. 61,5 %. Porovnáním spekter na obrázku 26 zjišťujeme vyšší přítomnost uhlíkových atomů v tmavých oblastech, zatímco ve světlých oblastech je ho daleko méně. Intenzita signálu od uhlíkových atomů je ve spektrech obecně výrazně nižší oproti signálům Si a O. Je to proto, že atomy C jsou velmi lehké.

V následující části budeme zkoumat povrch jiného grafenového vzorku a provedeme několik podrobnějších analýz.

## 2.2.2. Stanovení spolehlivé minimální dávky odprašení

Vybraná oblast grafenového vzorku je na obrázku 27. Vlevo vidíme signál sekundárních elektronů, vpravo signál iontového svazku a uprostřed je pohled kamery. Červený obdélník vyznačuje ohraničenou skenovanou oblast korespondující s oběma signály po stranách.

Parametry nastavení experimentu zůstaly po celou dobu měření stejné, a to pro heliový svazek 3 keV a proud 5 nA a pro neonový svazek 3 keV a proud 25 nA.



Obrázek 27: Rozložení intenzity vybrané oblasti na vzorku s grafenovou vrstvou. Uprostřed je pohled kamerou, kde červený obdélník ohraničuje skenovanou oblast, jejíž signály vidíme po stranách záznamu z kamery. Vlevo vidíme rozložení intenzity sekundárních elektronů, vpravo se díváme na stejné místo v signálu iontového svazku.

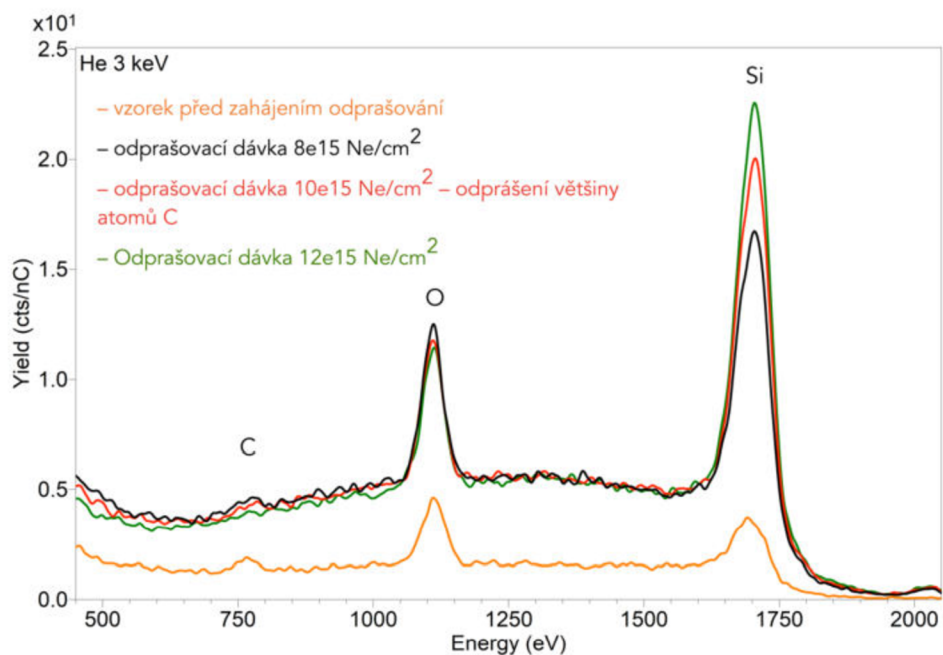
Na obrázku 27 si všimněme rozdílu obrazu signálu sekundárních elektronů (vlevo) a signálu iontového svazku (vpravo). Víme, že je grafen pouhým okem neviditelný, což si také ověříme pohledem kamery, kde se povrch vzorku jeví jako homogenní. Černý stín pochází od pacičky držáku vzorku. V signálu nabitých částic je však grafen dobře pozorovatelný, pokud máme k dispozici referenční pozadí (např. nezakrytou část křemíkového waferu).

Před zahájením odprašování jsem zaznamenal počáteční spektrum vzorku. Poté jsem provedl sérii odprašování, kterou jsem prokládal pravidelně po jednotlivých odprašovacích krocích skenování aktuálního povrchu vzorku. Obrázek 28 představuje vývoj povrchu vzorku při různých dávkách odprašení. Zajímá mě především o uhlíkovou vrstvu a potřebnou minimální dávku neonových projektilů k jeho odprašení. V dalším kroku jsem ověřoval, zda se tloušťka nativní vrstvy SiO<sub>2</sub> našeho vzorku pohybuje v rozmezí (2-4) nm.

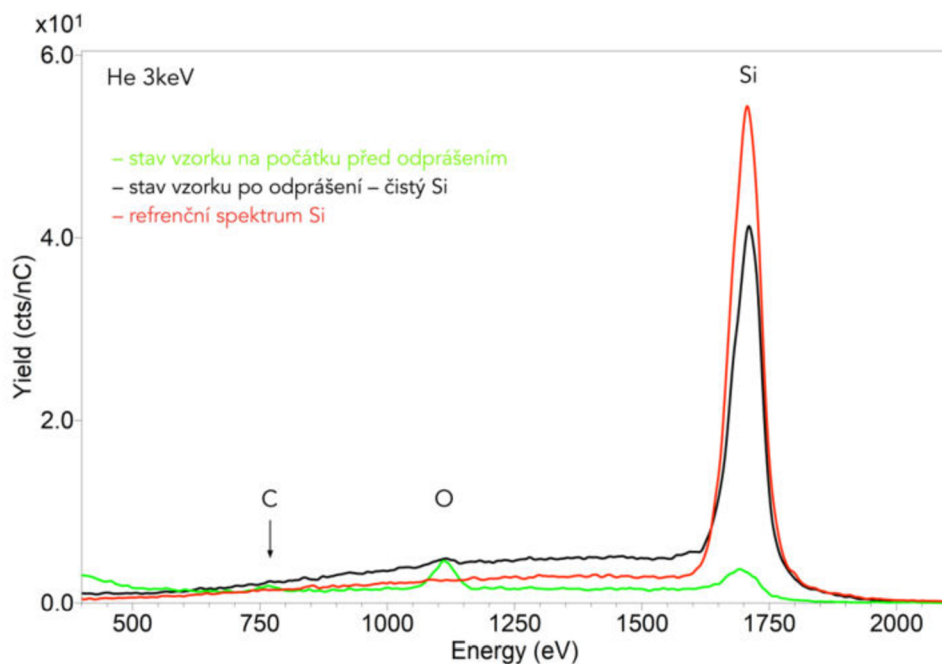
Signál uhlíku ve spektrech na obrázku 28 je velmi malý a nedává nám spolehlivé informace o jeho úspěšném odprašení. Proto se díváme na vývoj kyslíkových a křemíkových píků. Signál Si neustále stoupá, čímž si potvrzujeme úbytek horních vrstev vzorku. Signál O při dávce odprašení  $1 \cdot 10^{16}$  Ne/cm<sup>2</sup> náhle klesnul (obrázek 28 červené spektrum). V tomto bodě předpokládáme úspěšné odprašení převážné většiny uhlíkových atomů a zahájení odprašování vrstvy SiO<sub>2</sub>. Tento předpoklad je však nutné potvrdit analýzou plochy píků jednotlivých komponent, jak si později ukážeme.

Na obrázku 29 je reprezentace počátečního (zelené spektrum) a koncového (černé spektrum) stavu vzorku v porovnání s referenčním spektrem čistého Si (červené spektrum).

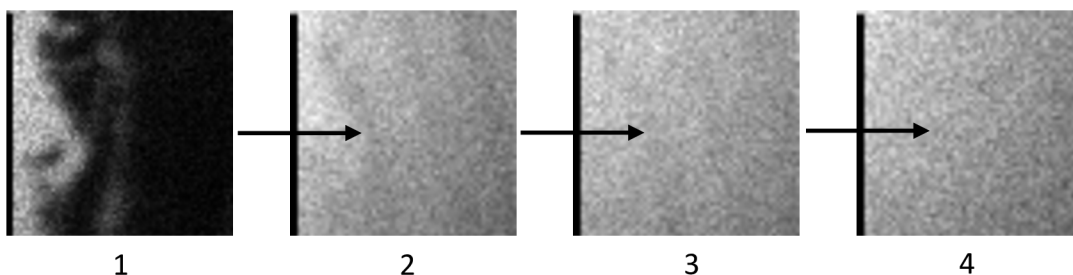
Obrázek 30 představuje pohled v signálu iontového svazku na vývoj úbytku vrstvy grafenu, kde je číslem 1 označen vzorek před zahájením odprašování a číslem 4 konečný pohled na vzorek po odprašení na čistý křemík. Čísli 2 a 3 je označen přechodový krok odprašení převážné většiny uhlíkových atomů z povrchu vzorku. Zde je vidět zmizení hranice grafenové vrstvy s podkladovou vrstvou křemíku.



Obrázek 28: Spektra vzorku po jednotlivých odprašováních. Viditelný vývoj úbytku uhlíku na povrchu vzorku za současného nárůstu křemíku. V kritickém bodě, kdy je uhlík téměř zcela oprášen, se začíná oprášovat vrstva  $\text{SiO}_2$ , tj. červené spektrum. Oranžové spektrum je stav vzorku před zahájením odprašování.



Obrázek 29: Srovnání jednotlivých spekter intenzity odražených iontů z různé fáze měření. Zelené spektrum reprezentuje stav vzorku na počátku měření, černé spektru reprezentuje stav vzorku po odprašení na čistý křemík, červené spektrum je reference pro porovnání černého spektra.

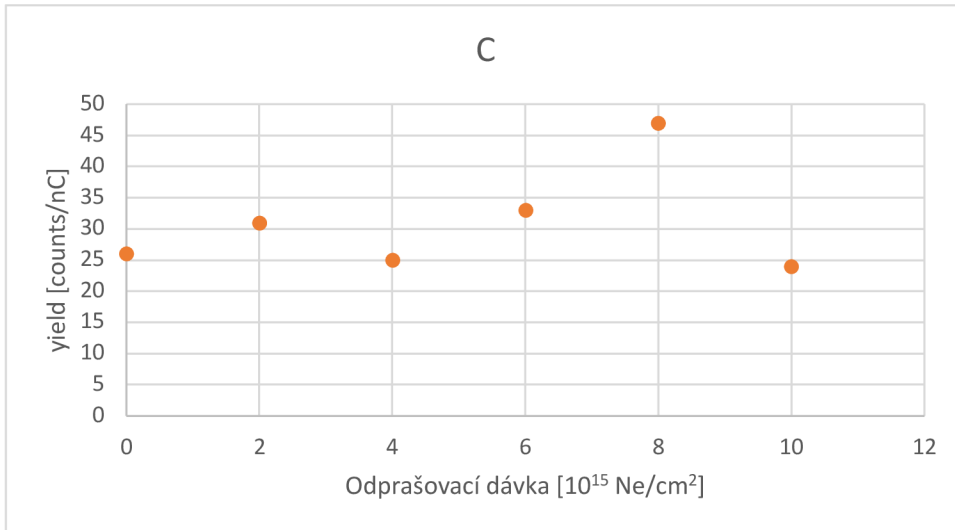


Obrázek 30: Signál iontového svazku. Vývoj vzorku grafénu a křemíkového substrátu v průběhu odprašování. Zleva neporušený grafen před zahájením odprašování (1) → přechod úplného odprašení C a obnažení SiO<sub>2</sub> (2 → 3) → čistý povrch Si (4).

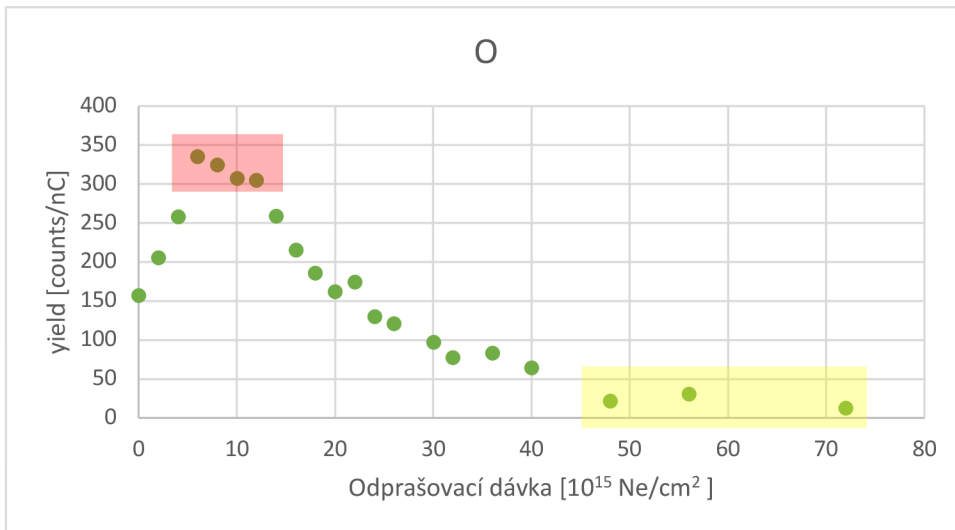
Nyní přejdeme k numerickému ověření předpokladů ze spekter na obrázku 28, kde jsme předpokládali podle vývoje tvaru uhlíkových a kyslíkových píků úspěšné odprašení převážně většiny uhlíkových atomů při odprašovací dávce  $1 \cdot 10^{16}$  Ne/cm<sup>2</sup>. Zanalyzoval jsem plochu jednotlivých píků signálu C, O a Si ze všech naměřených spekter a hodnoty jsem vynesl do tabulky 2. V této tabulce je spočten také poměr Si/O, který využijeme k poměrnému zastoupení uhlíkových atomů na povrchu vzorku porovnáním referenčního poměru Si/O. Modrou barvou je označen řádek, jehož poměr Si/O=1,61 se nejvíce blíží referenčnímu poměru Si/O=1,41, který jsme uvedli již v předchozí části kapitoly v tabulce 1. Na obrázcích 31-34 jsou tyto hodnoty vyneseny do grafů, v nichž jsem vyznačil oblasti, kde jsem hledal bod, v kterém došlo k odprašení uhlíkových atomů (červená oblast), a bod, v němž jsme odprašili vrstvy SiO<sub>2</sub> (žlutá oblast).

Tabulka 2: Naměřená data jednotlivých spekter v průběhu odprašování.

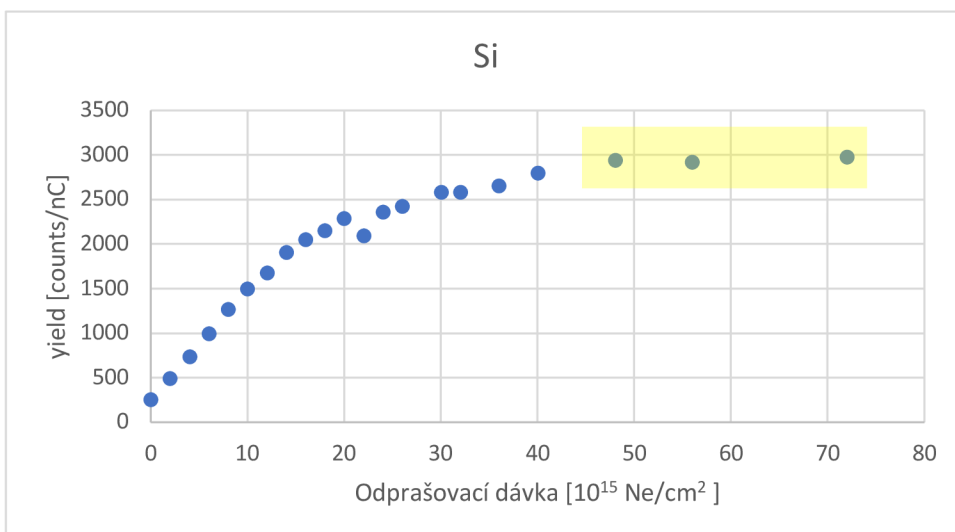
Odprašovací dávka [10 <sup>15</sup> Ne/cm <sup>2</sup> ]	C [yield/nC]	O [yield/nC]	Si [yield/nC]	Si/O
0	26	157	252	1,61
2	31	205	489	2,39
4	25	258	738	2,86
6	33	335	993	2,96
8	47	324	1265	3,90
10	24	307	1498	4,88
12		305	1676	5,50
14		259	1904	7,35
16		215	2050	9,53
18		186	2149	11,55
20		162	2283	14,09
22		174	2094	12,03
24		130	2357	18,13
26		121	2425	20,04
30		97	2579	26,59
32		77	2578	33,48
36		83	2654	31,98
40		64	2795	43,67
48		21	2944	140,19
56		30	2922	97,40
72		12	2975	247,92
8		878	623	1,41



Obrázek 31: Vývoj signálu uhlíku v průběhu odprašování.

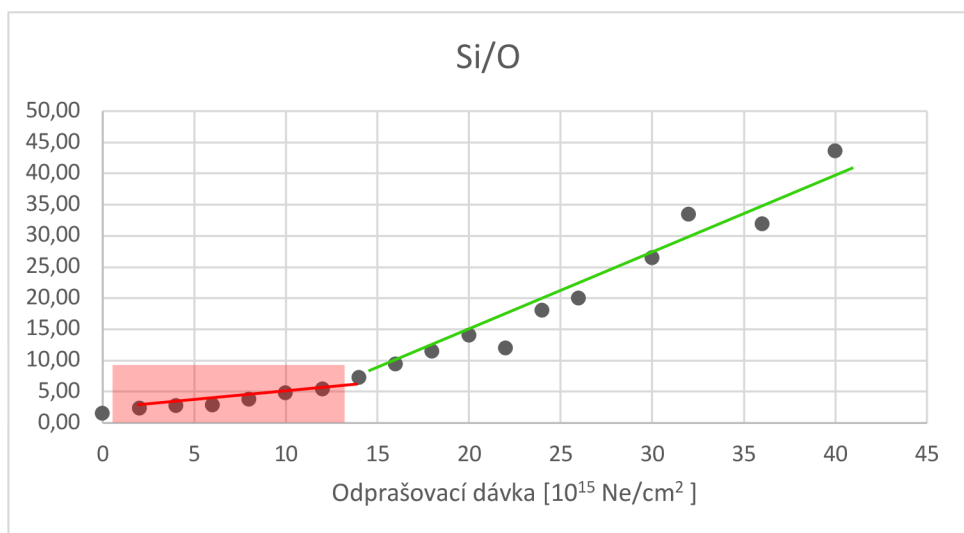


Obrázek 32: Vývoj signálu kyslíku při odprašování. V červené oblasti hledáme okamžik, kdy jsme odprášili grafen. Ve žluté oblasti předpokládáme odprašení vrstvy SiO $_2$ .



Obrázek 33: Vývoj signálu křemíku při odprašování. Čím více bombardujeme povrch, tím více odhalujeme čistou křemíkovou destičku. Ve žluté oblasti předpokládáme čistý Si.





Obrázek 34: Poměr signálu křemíku vůči kyslíku v průběhu odprašování. Červenou čarou je zvýrazněno odprašování grafenu, zelenou čarou odprašování SiO<sub>2</sub>. Poslední tři zašedlé hodnoty v tabulce 2 nejsou pro zhodnocení spektrálního vývoje povrchu vzorku relevantní, jelikož kombinují chyby ve zpracování integrálů pík ve spektrech.

Nejprve prošetřujeme situaci s grafenem. Na obrázku 32 je červenou barvou vyznačena oblast nejvyššího vrcholu kyslíkového signálu. Předpokládáme, že jsme se v tomto okamžiku dostali na rozhraní C/SiO<sub>2</sub>, kde čekáme na odprašení posledního zbytku uhlíkových atomů z povrchu. Následuje výrazný pokles signálu kyslíku mimo vyznačenou oblast, což přijímáme jako informaci o zahájení odprašování vrstvy SiO<sub>2</sub> a úspěšného odprašení většiny atomů uhlíku. Na následujících řádcích si tento odhad ověříme výpočtem.

Nejdříve je nutné vyjádřit procentuální pokrytí analyzované oblasti křemíkové podložky grafenem. K tomu využijeme stejný způsob jako v předcházející části kapitoly. V tabulce 2 je nejbližší poměru reference Si/O=1,41 poměr Si/O=1,61, což odpovídá situaci na vzorku před zahájením odprašování. Porovnáme hodnoty signálu kyslíku a křemíku v poměru s referenčními hodnotami odpovídajících prvků a dostaneme:

$$\frac{O_{\text{vzorek}}}{O_{\text{ref}}} = \frac{157}{623} = 0,25; \quad \frac{Si_{\text{vzorek}}}{Si_{\text{ref}}} = \frac{252}{878} = 0,287.$$

Procentuální zastoupení viditelných kyslíkových a křemíkových atomů získáme zprůměrováním výše spočtených poměrů, tedy  $S_{\text{Si/O}} = 26,9 \%$ . Můžeme předpokládat, že zbytek plochy bude pokryt grafenem, tedy  $S_{\text{C}} = 73,1 \%$ . Známe celkovou odprašovanou plochu  $S = 2,3 \text{ mm}^2$ , potom plocha grafenu bude zabírat  $S_{\text{C}} = 0,731 \cdot S = 1,7 \text{ mm}^2$ . Všechny potřebné hodnoty jsou pro grafen a nativní SiO<sub>2</sub> uvedeny v tabulce 3. Dále předpokládáme, že tloušťka grafenové vrstvy je  $t_{\text{C}} = 0,34 \text{ nm}$ , molární hmotnost uhlíkových atomů  $M_{\text{C}} = 12,0107 \text{ g/mol}$ , jejich hustota při pokojové teplotě 20 °C je  $\rho_{\text{C}} = 2,27 \text{ g/cm}^3$  a odprašovací koeficient neonových projektilů pro kolmý dopad na atomech uhlíku je  $Y_{\text{C}} = 0,59$ . Hmotnost objemu grafenu vyjádříme vztahem

$$m_{\text{C}} = \rho_{\text{C}} \cdot S_{\text{C}} \cdot t_{\text{C}} = 2,27 \cdot 0,017 \cdot 0,34 \cdot 10^{-7} = 1,3 \cdot 10^{-9} \text{ g}.$$

Počet atomů uhlíku v objemu  $S_{\text{C}}$  spočítáme jako

$$N_C = \frac{m_C N_A}{M_C} = \frac{1,135 \cdot 10^{-9} \cdot 6,023 \cdot 10^{23}}{12,0107} = 6,52 \cdot 10^{13} \text{ atomů,}$$

kde  $N_A$  je Avogadrova konstanta, která definuje počet částic na jeden mol látkového množství. Jeden krok odprašovací dávky představuje  $D_{Ne} = 2 \cdot 10^{15}$  atomů Ne/cm<sup>2</sup>. Tento počet převedeme na množství atomů Ne dopadajících na plochu grafenu  $N_{Ne}(C)$  a vynásobíme ho odprašovacím koeficientem  $Y_C$ , tedy

$$X_C = N_{Ne}(C) \cdot Y_C = D_{Ne} \cdot S_C \cdot Y_C = 2 \cdot 10^{15} \cdot 0,017 \cdot 0,59 = 2,00 \cdot 10^{13} \text{ atomů.}$$

Člen  $X_C$  ve vzorci vyjadřuje počet vyražených atomů uhlíku při odprašovací dávce  $2 \cdot 10^{15}$  Ne/cm<sup>2</sup>. Viditelná grafenová vrstva obsahuje  $6,52 \cdot 10^{13}$  uhlíkových atomů. Potom odprašovací dávka  $D_{Ne} = 7 \cdot 10^{15}$  Ne/cm<sup>2</sup> by měla být dostačující pro odprašení grafenové vrstvy. Z obrázku 31 je však patrné, že určité množství atomů C se na povrchu vyskytuje až do  $D_{Ne} = 1 \cdot 10^{16}$  Ne/cm<sup>2</sup>. Při bombardování povrchu neonovými projektily je mezi jednotlivými dávkami odprašena vždy jen část uhlíkových atomů, které odhalí atomy substrátu. Při každém dalším kroku je tedy potřeba větší odprašovací dávky, abychom odprašili stejný počet atomů. Také dochází k promíchávání materiálu, což komplikuje kvantifikaci měření. Náš odhad odprašovací dávky  $D_{Ne} = 1 \cdot 10^{16}$  Ne/cm<sup>2</sup> potřebné k odprašení grafenové vrstvy přibližně odpovídá reálné situaci.

Tabulka 3: Hodnoty potřebné ke kvantitativní analýze povrchu vzorku grafenu na nativním oxidu křemičitém (SiO<sub>2</sub>).

	<b>Uhlík (C)</b>	<b>Oxid křemičitý (SiO<sub>2</sub>)</b>
Odprašovaná plocha $S$	1,7 mm <sup>2</sup> = 0,017 cm <sup>2</sup>	2,3 mm <sup>2</sup> = 0,023 cm <sup>2</sup>
Tloušťka vrstvy $t$	0,34 nm = $0,34 \cdot 10^{-7}$ cm	(2 – 4) nm = $(2 – 4) \cdot 10^{-7}$ cm
Molární hmotnost $M$	12,0107 g/mol	60,085 g/mol
Hustota $\rho$ (20 °C)	2,27 g/cm <sup>3</sup>	2,648 g/cm <sup>3</sup>
Odprašovací koeficient $Y$	0,59	0,85
<b>Ostatní</b>		
Avogadrova konstanta $N_A$	$6,023 \cdot 10^{23}$	

Přejděme nyní k vyšetření tloušťky nativní vrstvy oxidu křemičitého. Budeme postupovat obdobným způsobem jako při analýze atomů uhlíku, přičemž všechny potřebné údaje získáme z tabulky 3.

Na obrázcích 32 a 33 jsem vyznačil žlutým obdélníkem oblast, kde předpokládám odprašení převážné většiny molekul SiO<sub>2</sub>. Vycházím ze situace, kdy signál kyslíku již výrazně neklesá při vyšších odprašovacích dávkách a křemíkový signál se ve stejném okamžiku dostává do saturace. V grafu Si/O na obrázku 34 nejsou uvedeny poslední tři zašedlé hodnoty z tabulky 2, jelikož kombinují hrubé chyby ve zpracování integrálů píků ve spektrech.



Odhadovaná odprašovací dávka pro úplné odprašení vrstvy SiO<sub>2</sub> je  $4,8 \cdot 10^{15}$  Ne/cm<sup>2</sup>. Tento předpoklad opět ověříme výpočtem.

V následujícím textu předpokládám tloušťku nativní vrstvy SiO<sub>2</sub>  $t = 4 \cdot 10^{-7}$  cm. Hmotnost této vrstvy o ploše  $S = 0,023$  cm<sup>3</sup> je

$$m = \rho \cdot S \cdot t = 2,648 \cdot 0,0225 \cdot 4 \cdot 10^{-7} = 24,362 \cdot 10^{-9} \text{ g.}$$

Počet molekul SiO<sub>2</sub> v tomto objemu je

$$N(\text{SiO}_2) = \frac{mN_A}{M} = \frac{24,362 \cdot 10^{-9} \cdot 6,023 \cdot 10^{23}}{60,085} = 2,44 \cdot 10^{14} \text{ molekul.}$$

Počet křemíkových atomů se potom rovná počtu molekul SiO<sub>2</sub>. Tento přepočít je důležitý proto, že odprašovací koeficient je specifický pro každý prvek zvlášť. Potom můžeme vyjádřit počet odprašených atomů Si takto:

$$X_{\text{Si}} = N_{\text{Ne}}(\text{Si}) \cdot Y_{\text{Si}} = D_{\text{Ne}} \cdot S_{\text{Si}} \cdot Y_{\text{Si}} = 4,8 \cdot 10^{16} \cdot 0,023 \cdot 0,85 = 9,38 \cdot 10^{14} \text{ atomů,}$$

kde  $N_{\text{Ne}}(\text{Si})$  je počet neonových projektilů dopadajících na plochu  $S_{\text{Si}}$ ,  $Y_{\text{Si}}$  je odprašovací koeficient neonových projektilů pro kolmý dopad na atomy křemíku a  $S_{\text{Si}}$  je odprašovaná plocha vzorku.

Reálné množství SiO<sub>2</sub>, resp. Si v daném objemu je  $2,44 \cdot 10^{14}$  částic. To je 3,92 krát méně než reálně odprašených atomů Si při odprašovací dávce  $4,8 \cdot 10^{16}$  Ne/cm<sup>2</sup>. Tato hodnota by odpovídala tloušťce vrstvy SiO<sub>2</sub> kolem 15nm, což neodpovídá tloušťce nativní vrstvy SiO<sub>2</sub>. Náš původní odhad je tedy správný. Reálná odprašovací dávka, která je dostatečná pro odprašení nativní vrstvy, se pohybuje v červeně vyznačené oblasti v okolí hodnoty

$$\frac{4,8 \cdot 10^{16}}{3,92} = 12,3 \cdot 10^{15} \text{ Ne/cm}^2.$$

Vrstva SiO<sub>2</sub> byla odprašena odprašovací dávkou v rozmezí  $(12 \cdot 10^{16} - 14 \cdot 10^{16})$  Ne/cm<sup>2</sup>.

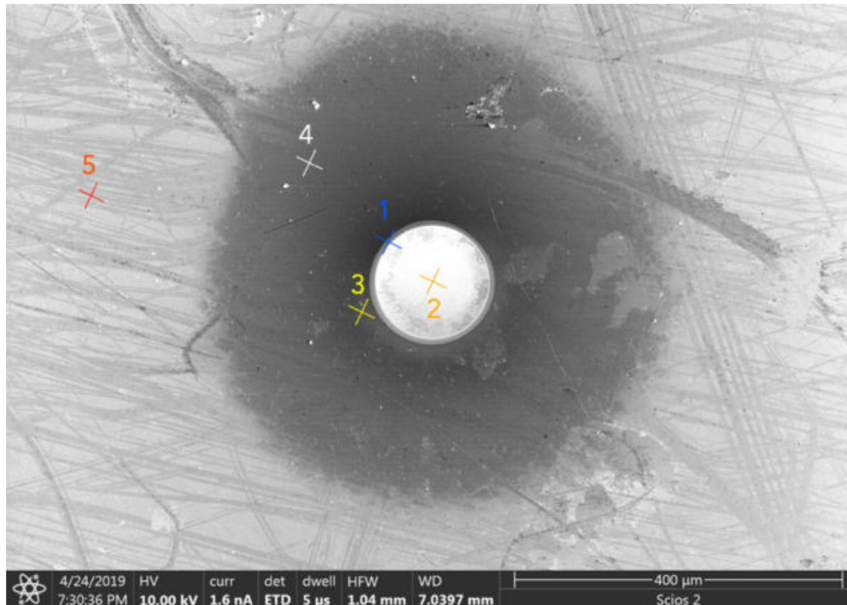
V grafu Si/O na obrázku 34 si můžeme všimnout dvou čar, jež reprezentují lineární závislost bodů v grafu. V červené oblasti vidíme první lineární závislost (červená linka). Také je zde nepatrný pokles bodu na hodnotě  $D = 6 \cdot 10^{15}$  Ne/cm<sup>2</sup>, čímž si můžeme potvrdit odprašení grafenové vrstvy a zahájení odprašování vrstvy SiO<sub>2</sub>. Výrazný přechod nastává v bodě  $D = 14 \cdot 10^{15}$  Ne/cm<sup>2</sup>, kde červeně vyznačená lineární závislost přechází na zeleně vyznačenou lineární závislost, což odpovídá odprašení většiny molekul vrstvy SiO<sub>2</sub>. V průběhu bombardování povrchu neonovými projektily dochází k promíchávání materiálu, tudíž signál kyslíku klesá postupně.

### 2.2.3. Interakce galiových iontů s grafenovou vrstvou

V tomto experimentu jsem zkoumal vliv iontů galia na grafenovou vrstvu a SiO<sub>2</sub> substrát, na kterém se grafen nacházel. Během odprašování dochází k implementaci jednotlivých iontů do grafenové struktury a substrátu.

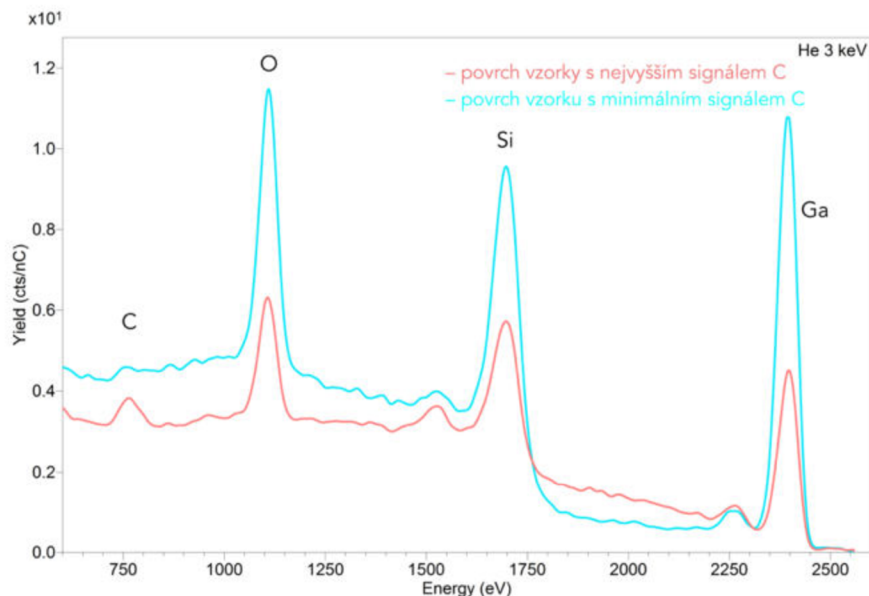
Na obrázku 35 je vybraná oblast grafenového vzorku, do něhož byl galiovým svazkem vytvořen kráter.

V průběhu analýzy jsem neonovými projektily postupně odprášil několik vrstev a pozoroval vývoj uhlíkového a galiového signálu ve spektrech. Grafen silně neutralizuje primární svazek, tím pádem bychom měli vidět pouze Ga v grafenu. Situaci komplikuje fakt, že kráter nemá ostré hrany a grafen bude na okrajích částečně odprášeny, tudíž vidíme Ga i v tenké vrstvě SiO<sub>2</sub>.



Obrázek 35: Vzorek grafenu na křemíkové podložce s nativní vrstvou SiO<sub>2</sub>, do něhož byl vypálený kráter galiovým svazkem. Ve vyznačených bodech jsem zkoumal prvkové spektrální složení vzorku pomocí EDX.

Na obrázku 36 jsem porovnal spektra grafenového vzorku s nejvyšším píkem C (růžové spektrum) a s minimálním signálem C (modré spektrum). V těchto spektrech můžeme pozorovat přítomnou kontaminaci vzorku galiovými ionty.

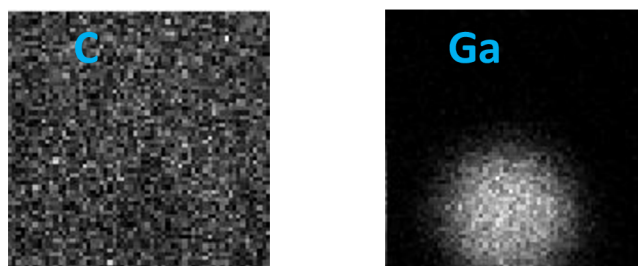


Obrázek 36: Porovnání LEIS spekter povrchu vzorku grafenu při nejvyšším signálu C (růžové spektrum) a minimálním signálu C (modré spektrum). Mezi spektry, které pochází ze stejné oblasti, byl povrch odprášeny dávkou 10e15 Ne/cm<sup>2</sup>.

Na obrázcích 37 a 38 porovnáváme povrchové zastoupení signálu uhlíku a galia pro obě spektra z obrázku 36.



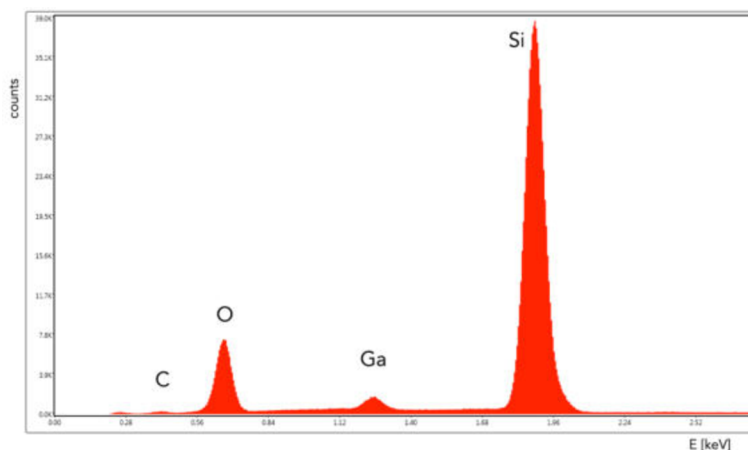
Obrázek 37: Povrchové rozložení prvků korespondující s růžovým spektrem na obrázku 36. Vlevo je rozložení signálu uhlíku, vpravo galia



Obrázek 38: Povrchové rozložení prvků korespondující s modrým spektrem na obrázku 36. Vlevo je rozložení signálu uhlíku, vpravo galia.

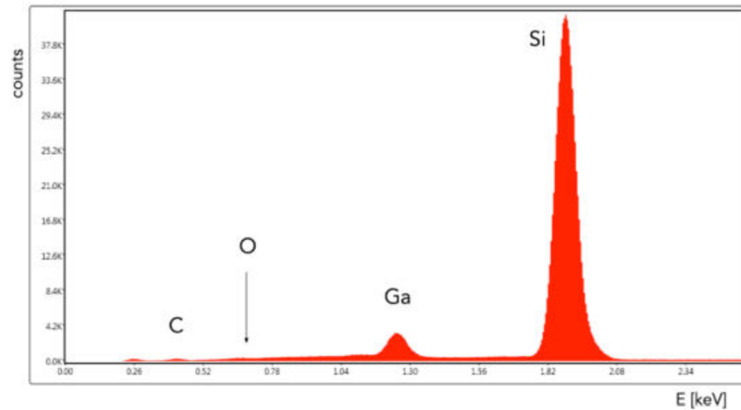
Z obrázku 37 a 38 vidíme kontaminaci galiem soustředěnou v kráteru vzorku. Z těchto dat nedokážeme určit, zda je kontaminovaný také grafen, proto jsem využil metody energiově-disperzní rentgenové analýzy (EDX), jež je součástí vybraných elektronových mikroskopů, a prozkoumal jsem prvkové složení vzorku ve významných bodech. V obrázku 35 jsem vyznačil body, ve kterých jsem analyzoval naměřená spektra. Bod 1 leží na hraně kráteru a grafenu, bod 2 leží uprostřed kráteru a body 3, 4 a 5 jsou od kráteru různě vzdálené.

Na obrázku 39 je spektrum získané v bodě 1, tedy na hraně přechodu grafenové vrstvy a kráteru. Můžeme pozorovat signál atomů uhlíku a křemíkové destičky s nativní vrstvou  $\text{SiO}_2$ , která dává vzniknout signálům O a Si. Také je zde signál galia, což je první impuls k ověření kontaminace grafenu.



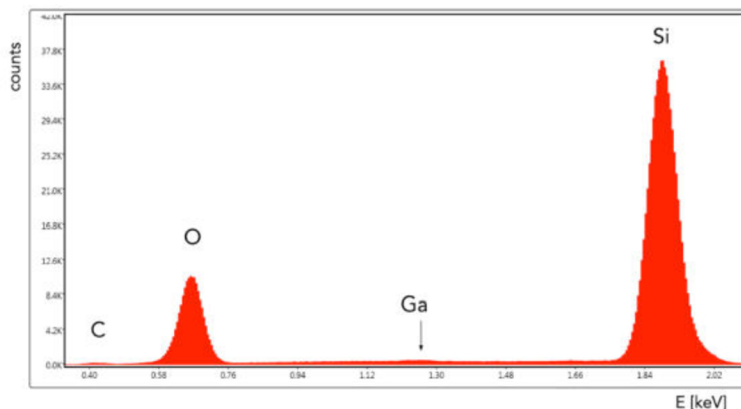
Obrázek 39: Spektrum vzorku v bodě 1. Na hraně kráteru a grafenové vrstvy můžeme vidět kontaminaci grafenu galiovými ionty.

Dále jsem prošetřil spektrum získané v bodě 2, které je na obrázku 40. V tomto spektru není signál kyslíku. Z toho usuzujeme úplné odprášení vrstvy nativního  $\text{SiO}_2$  i s grafenem. Zbytkové množství atomů C pochází zřejmě z promíchávání materiálu v průběhu bombardování povrchu.

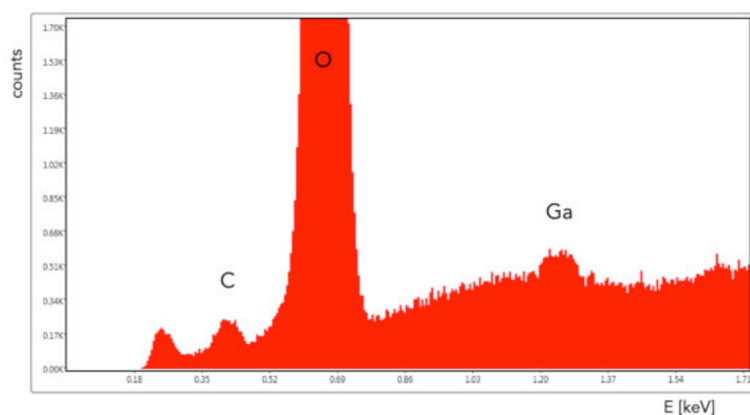


Obrázek 40: Spektrum vzorku v bodě 2 uprostřed kráteru. Vidíme absenci kyslíkového signálu. Můžeme tedy předpokládat úplné odprášení vrstvy  $\text{SiO}_2$  s grafenem.

Na obrázku 41 je spektrum získané v bodě 3, který se nachází v blízkém okolí vypáleného kráteru. Na první pohled se zdát, že je místo netknuté galiiovými ionty. Ovšem při bližším prozkoumání můžeme pozorovat zbytkový signál Ga, jak můžeme vidět na obrázku 42, jenž představuje detailní pohled na signál Ga.

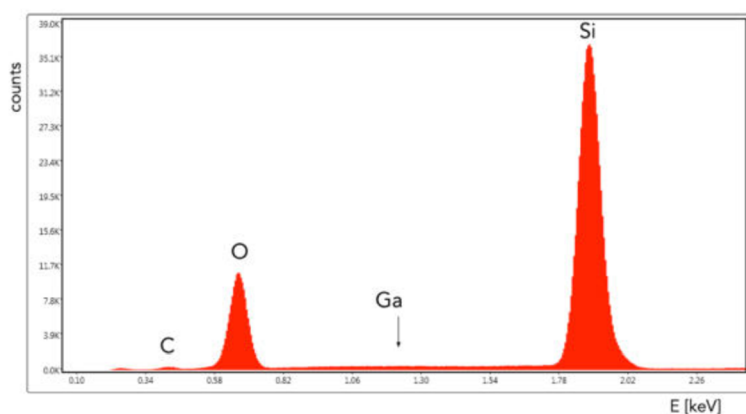


Obrázek 41: Spektrum vzorku v bodě 3 v blízkém okolí kráteru. Z tohoto pohledu není patrná jakákoliv kontaminace grafenové struktury.



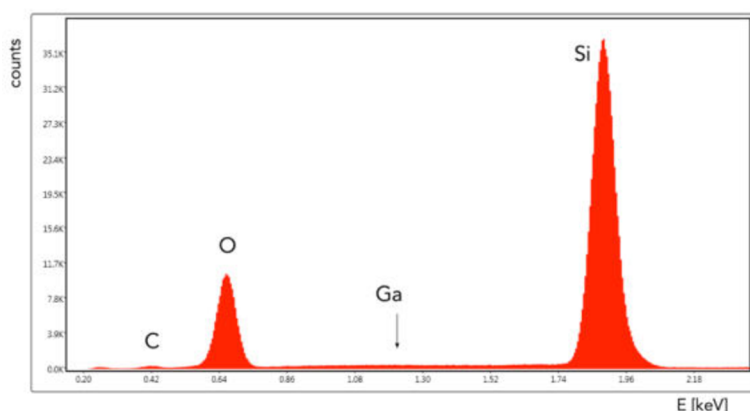
Obrázek 42: Detail spektra vzorku v bodě 3. Zdánlivá absence signálu galiového píku se při bližším prozkoumání projevila kontaminací vzorku ve velmi malém množství proti ostatním signálům.

Na následujícím obrázku 43 je spektrum vzorku v bodě 4, kde již nevidíme ani při detailním prozkoumání spektra žádnou kontaminaci grafenu galiovými ionty.



Obrázek 43: Spektrum vzorku v bodě 4. Přestože je oblast stále značně tmavá oproti vzdálenějším místům, kontaminace galiem se v těchto místech neprokázala.

Na obrázku 44 je spektrum vzorku získané v bodě 5. V této oblasti také nepozorujeme žádnou kontaminaci grafenu galiovými ionty.



Obrázek 44: Spektrum vzorku v bodě 5. V této oblasti jsme neočekávali kontaminaci grafenu, což se také potvrdilo absencí galiového píku ve spektru.

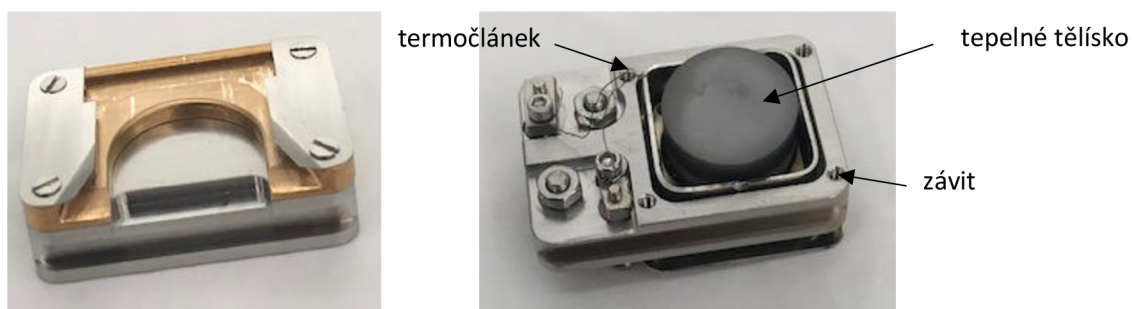
V tomto experimentu jsme potvrdili kontaminaci grafenové vrstvy galiovými ionty v blízkém okolí galiového kráteru. Je velmi vhodné galium nahradit ionty inertních

plynů, u kterých jsme prověřili vysokou netečnost vůči grafenu v předcházejících částech kapitoly.

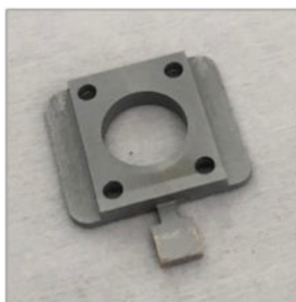
## 2.3. Modifikace vyhřívací paletky

V této části se podrobněji podíváme na jednotlivé požadavky a kroky, které nás vedly k finálním úpravám vyhřívací paletky.

Existuje celá řada vzorků, u kterých požadujeme pozorování jejich povrchu za současného zahřívání. Mnohé z nich je nutné po výrobě uchovávat v UHV prostředí. Doposud byly k dispozici dvě různé paletky, jež každá disponuje specifickým použitím. Depoziční paletka, je vhodná pro výrobu vzorků (např. depozicí) a následnému *in-situ* zkoumáním povrchového složení bez možnosti žíhání vzorku (na obrázku 45 vlevo). Klasická vyhřívací paletka slouží pro analýzu vzorků připravených mimo komplexní aparaturu SPECS (obrázek 45 vpravo). Požadavek byl tyto dvě paletky zkombinovat tak, abychom byli schopni vyrobit na depoziční podložce vzorek a v UHV prostředí jej dopravit do přístroje LEIS k analýze za současného žíhání vzorku. Jedna z depozičních podložek, na kterou se vzorek připravuje, je na obrázku 46.



Obrázek 45: Vlevo je depoziční paletka vhodná pro výrobu vzorků s následnou *in-situ* analýzou povrchu. Vpravo je standardní vyhřívací paletka, která slouží k žíhání vzorků připravených mimo komplexní aparaturu SPECS.



Obrázek 46: Depoziční podložka vhodná pro přípravu vzorků.

Při realizaci návrhu jsme čelili několika výzvám:

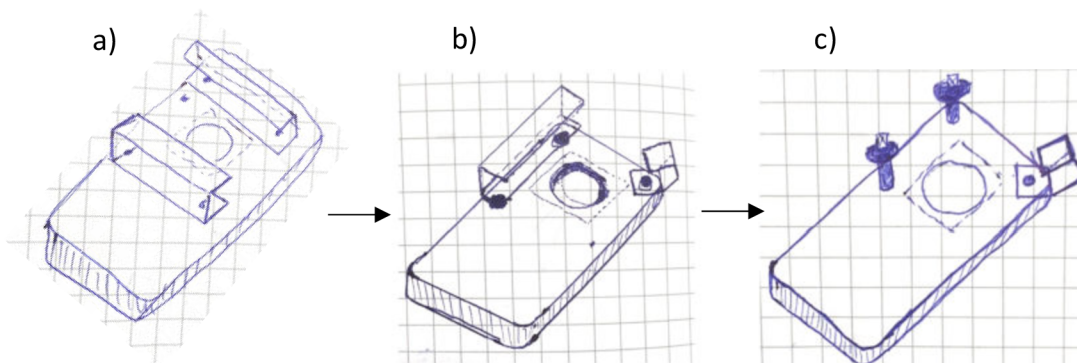
- **Prostorové omezení:**

Při vkládání vzorku do komory jsme byly omezeni rozměry otvoru mezi hlavní a přípravnou komorou (viz obrázek 17), proto náš návrh nesměl přesahovat šířku standardní paletky o více než 1 mm a na výšku ne více jako 10 mm.



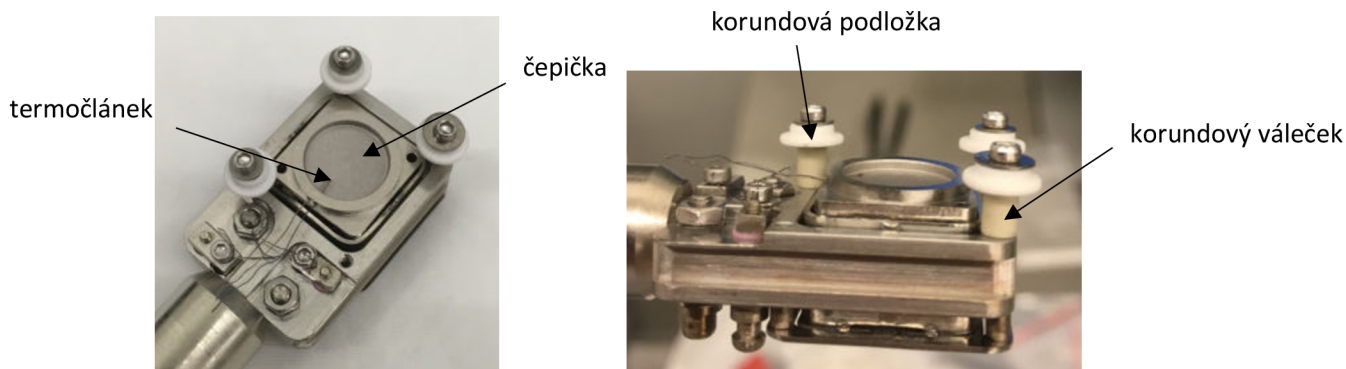
- Tepelný kontakt:  
Pro správné vedení tepla bylo nutné zajistit spolehlivý tepelný kontakt tepelného tělíska (komplex čepičky a žhavicího krystalu) s depoziční podložkou. Vakuum je velmi dobrý tepelný izolant, proto i úzká mezera mezi tělískem a podložkou neumožní dosažení požadované teploty vzorku.
- Izolace:  
Současné konstrukční řešení tepelného tělíska zajišťuje minimální přenos tepla do okolí těla paletky. Toto konstrukční řešení bylo velmi vhodné při našem návrhu respektovat. Dále je tepelné tělísko velmi náchylné na kontakt se vzdušnou vlhkostí za vyšších teplot ( $150\text{ °C} <$ ), kdy hrozí oxidace a rozpad tělíska na prach.
- Kontakt termočlánu:  
Běžně se termočlánek uchycuje na povrch vzorku pod packy, které zároveň drží i vzorek. Tím zajišťujeme správné čtení povrchové teploty vzorku. V hlavní komoře se ovšem již nedá termočlánek fyzicky upevnit a je potřeba ho mít připravený v poloze, jež bude zajišťovat spolehlivý kontakt s povrchem vzorku po jeho vložení do držáku.

První konstrukční úvahy jsem zaměřil na způsob vložení a uchycení depoziční podložky do vyhřívací paletky, aby byl zachován spolehlivý tepelný kontakt s tepelným tělískem. Na následujícím obrázku jsou náčrty jednotlivých návrhů. Využil jsem přítomnosti čtyř závitů, jež jsou v rozích rozmístěny ve čtverci v okolí vyhřívacího tělíska. Běžně tyto závity slouží k uchycení pacičky pod šroubkem, jež pak upevňuje vzorek. Na obrázku 47 a) je modifikace paletky s dvěma kolejničkami, do nichž zasouváme depoziční podložku. V tomto řešení bychom postrádali záražku, aby nám vzorek při manipulaci nepřepadával. Také chybí spolehlivý tepelný kontakt s vyhřívacím prvkem. Další verze modifikace b) disponuje jednou kolejničkou upevněnou na zadních šroubech, jež slouží jako záražka, a je doplněna o zahnutou packu, která svou přítlačnou silou po zasunutí vzorku tiskne podložku ke krystalu a zajistí tak spolehlivý tepelný kontakt. Další verze c) nahrazuje složitou kolejničku dvěma šrouby, na nichž jsou navlečené korundové válečky s podložkami, které zajišťují správné usazení depoziční podložky. Ohnutá packa zde zůstává.

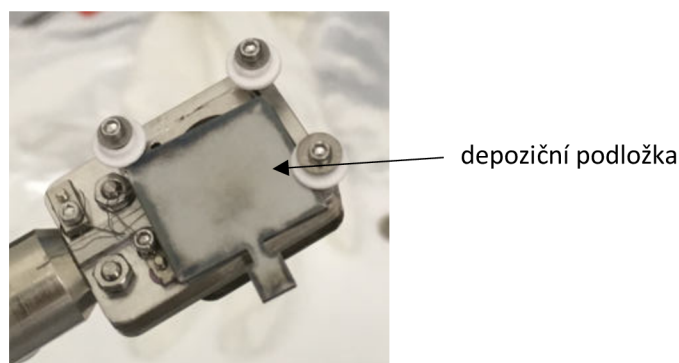


Obrázek 47: Náčrty konstrukčního řešení vložení depoziční podložky do paletky. a) Paletka s kolejničkami, které by byly přišroubované do přítomných závitů. b) Jedna kolejnička umístěná na zadní šrouby fungující jako záražka, v pravém horním rohu je ohnutý kovový plíšek, který zajišťuje pružnou silou spolehlivý kontakt s tepelným tělískem. c) Ohnutý plíšek zachován, zadní kolejnička je nahrazena dvěma šrouby opláštěnými korundovými válečky a podložkami.

Poslední z jmenovaných úprav trpí nespolehlivým upevněním ohnuté packy. Proto jsme ji nahradili šroubkem s korundovým opláštěním a vyhřívací prvek využili jako pružinu a zajistili tak tepelný kontakt podložky s vyhřívacím tělískem. Po zkrácení šroubků a korundových keramik byla tato verze fyzicky realizována (viz fotografie na obrázku 48), se kterou jsme dále pracovali. Na dalším obrázku je upravená paletka s vloženou depoziční podložkou. Korundovými podložkami je zajištěn minimální přenos tepelné energie kontaktem do celé paletky a teplo je odváděno pouze sáláním.



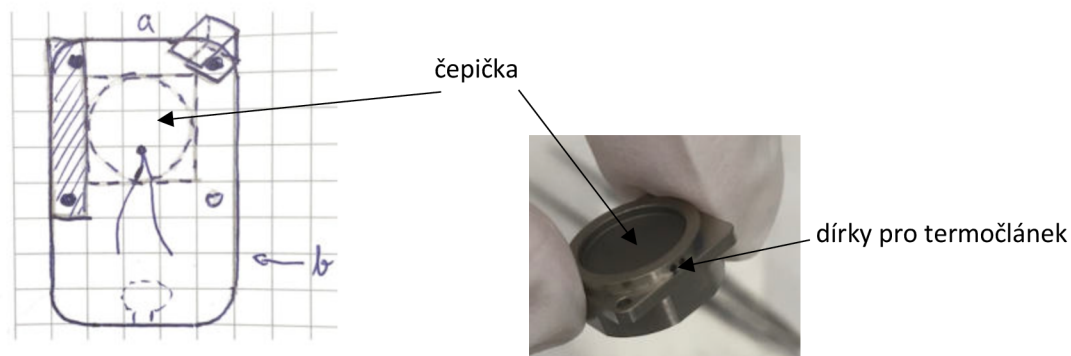
Obrázek 48: Fotografie modifikace vyhřívací paletky č.1. Vlevo je pohled shora, vpravo je pohled z boku ze strany zasouvání vzorku do paletky.



Obrázek 49. Modifikovaná paletka s vloženou depoziční podložkou.

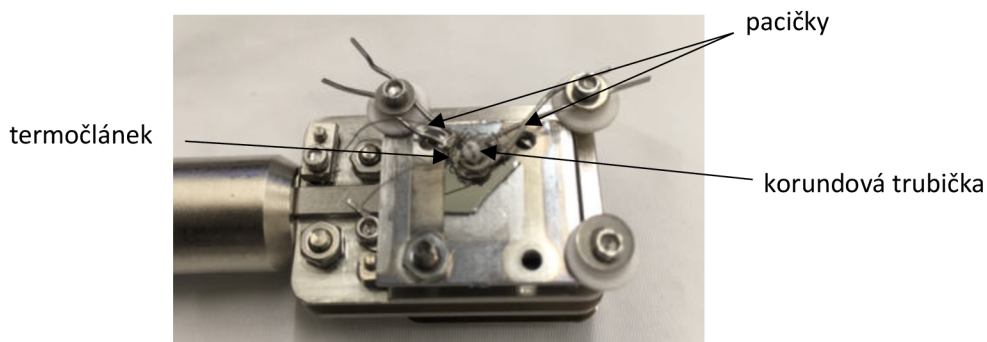
Největší výzvou konstrukčních úprav bylo zajištění spolehlivého kontaktu termočlánu se vzorkem. Nabízelo se několik možností. První je uveden na obrázku 50 (a také na obrázku 48). Využili jsme čepičku, která je nasazená na žhavicím prvku. V čepičce jsou dvě dírky, kudy jsem provlékl drátky termočlánu. Před nasunutím podložky jsem drátky ohnul směrem vzhůru. Po vložení vzorku se termočlánek napružil a získali jsme kontakt s podložkou. Tento způsob jsme považovali za nejjednodušší, přesto se ukázal jako nespolehlivý, jak podrobněji popíšeme v další části kapitoly o žhání vzorku Ge+Au40 nm.





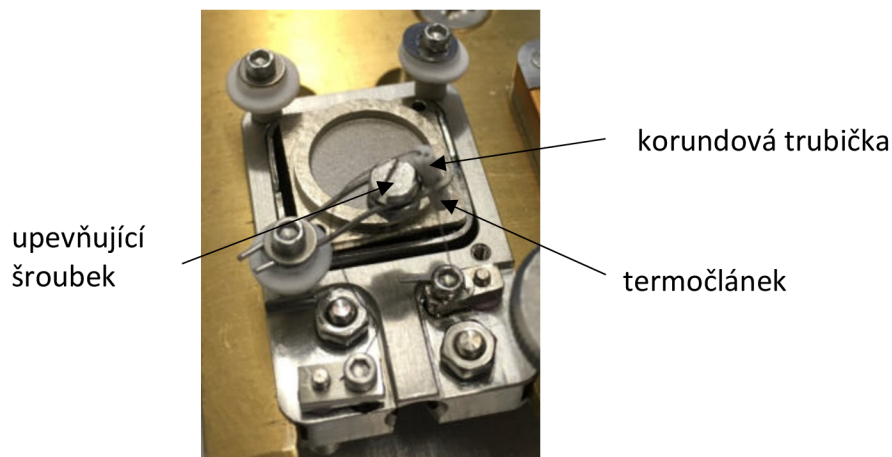
Obrázek 50: Vlevo je schéma způsobu umístění termočláneku s tepelným kontaktem zespod vzorku. Vpravo je fotografie čepičky s dvěma dírkami, kudy jsme provlékli vlásky termočláneku.

Na obrázku 51 je druhé konstrukční řešení upevnění termočláneku na povrch vzorku. Využil jsem paciček, které běžně uchycují vzorek, korundové trubičky s dvěma dírkami, jimiž jsem provlékl termočlánek, a tenký drátek, kterým jsem celé řešení upevnil. Konce paciček jsem zasunul pod šroubky a ohnul jsem je směrem dolů. Po vsunutí podložky se celý komplex napružil a měl být zajištěný spolehlivý kontakt termočláneku se vzorkem.



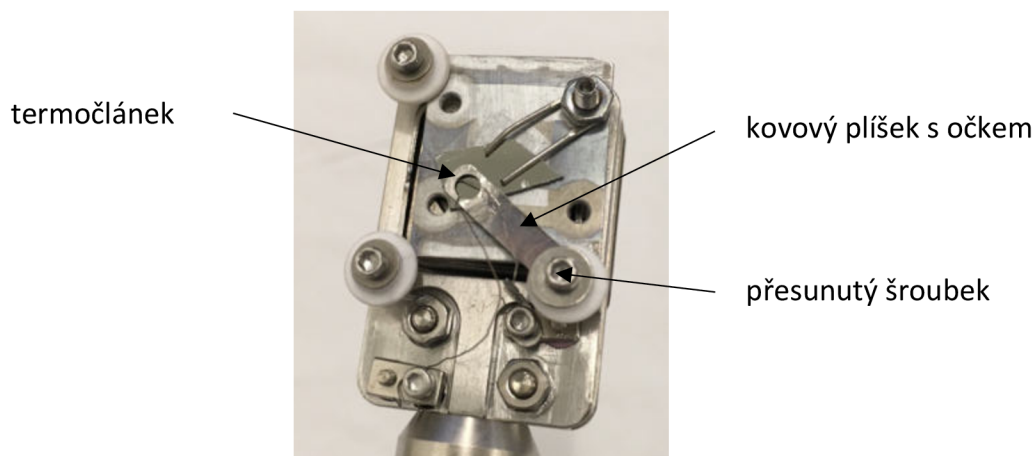
Obrázek 51: Modifikace paletky č.2. Konstrukční úprava uchycení termočláneku na povrch vzorku.

Při testu zahřívání ovšem termočlánek ztratil kontakt a nepodařilo se mi jej správně napolohovat zpět, proto jsem toto složité řešení poněkud zjednodušil (obrázek 52). Ponechal jsem jednu packu upevněnou pod šroubkem. Omotaný termočlánekový drát jsem vyměnil za šroubek, jenž jsem přitlačil co nejbližší ke korundové trubičce s termočlánekem. Tím byla zajištěna její pevná poloha. Před zasunutím podložky jsem packu opět mírně ohnul tak, aby byl po vsunutí zajištěn kontakt termočláneku. Tato úprava bohužel opět nesplnila své očekávání, jelikož v průběhu zahřívání termočlánek znovu ztratil kontakt.



Obrázek 52: Modifikace č.3. Zjednodušená konstrukční úprava uchycení termočláneku. Šroubek zde nahrazuje drátek na obrázku 50 a slouží pro upevnění korundové trubičky s termočlánekem.

Čtvrtá modifikace je na obrázku 53. Místo packy a korundové trubičky jsem použil tenký kovový plíšek. Zohlednil jsem limit délky fousků termočláneku a jeden ze šroubků, pod který jsem plíšek upevnil, jsem přemístil blíže ke kontaktům termočláneku. Kovový plíšek jsem mírně ohnul směrem dolů, takže fungoval jako pružina, a do očka jsem natvaroval termočlánek tak, aby se zespod zachytil za hranu očka. Při zasouvání podložky se vzorkem se termočlánek posunul hlouběji pod packu, kde pevně přiléhal k povrchu vzorku. Otestoval jsem, zda je uchycení termočláneku spolehlivé mírným zataháním pinzety za oba jeho drátky.



Obrázek 53: Modifikace vyhřívací paletky č. 4. Do očka mírně napruženého plíšku jsem vložil termočlánek tak, aby se zaháknul za hranu očka. Po vsunutí vzorku se termočlánek pevně uchytil pod packu a odčítal reálnou teplotu na povrchu vzorku.

Modifikace č.4 se jeví jako nejspolehlivější. Dále bylo nutné vyřešit komplikace, které popíšeme v následujících částech kapitoly o žihání vzorku Ge+Au40nm.

## 2.4. Chování nanočástic za vysokých teplot

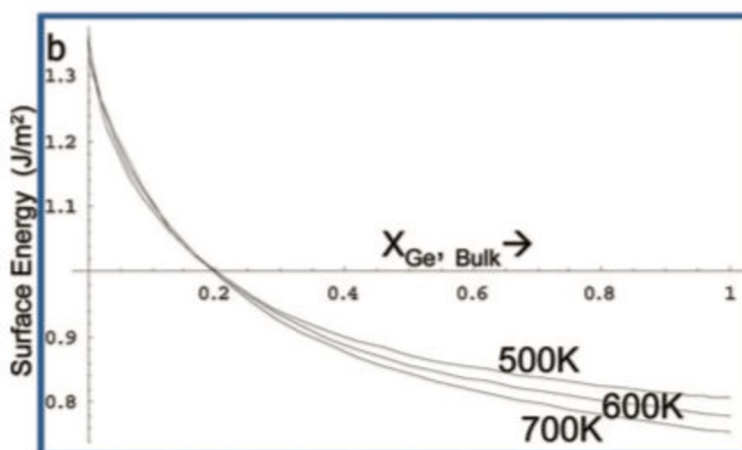
Při experimentech se často dostáváme do situací, kdy získané výsledky popírají teoretické předpoklady. V této kapitole se tedy podíváme na chování nanočástic ve směsích za vzrůstající teploty.

### 2.4.1. Úvod do problematiky chování nanočástic

Studium chování nanočástic je stěžejní oblastí vědy pro porozumění fyzikálních procesů nanosvětla a jejich následné implementace do běžného života.

Nanočástice se mimo jiné používají jako katalyzátory pro růst nanodrátů, jež se plánují v budoucnu aplikovat například při implementaci a nahrazení současných vodičů v tištěných obvodech, výroba mikročipů, netkaných textilií – inteligentní oblečení, filtrů, a tak podobně.

Katalyzátor se skládá vždy minimálně ze dvou komponent: kov (např. Au) a polovodič, ze kterého nanodrát roste (např. Ge). Užší zájem vědecké veřejnosti směřuje na prozkoumání faktu, zda na povrchu segreguje ta komponenta, která má nižší povrchovou energii (v tomto případě Ge). Eutektickou teplotou rozumíme minimální teplotu, kdy se směs nachází v kapalném stavu. Povrchová energie ovlivňuje chování kapky při růstu nanodrátů a jaký nanodrát roste. Na tyto směsi existuje pravidlo tzv. „linear rule of mixtures“, které říká prostou věc – povrchová energie směsí je lineární kombinací povrchových energií jednotlivých komponent, v závislosti na složení. Můžeme vidět na modelovém příkladu, že směs Au (zadejme pro jednoduchost povrchovou energii  $1 \text{ J/m}^2$ ) a Ge ( $0,8 \text{ J/m}^2$ ) v poměru 1:1 bude mít povrchovou energii  $0,9 \text{ J/m}^2$ . Publikovaný článek [34] ovšem ukazuje, že to není zcela pravda. Vyšší segregaci disponuje komponenta s nižší povrchovou energií, tedy germanium (obrázek 54).



Obrázek 54: Změny povrchové energie v porovnání se složením fáze slitiny Au–Ge. Povrchová energie kapaliny se mění nelineárně v závislosti na složení bulku. Převzato z [34].

Naším cílem je podívat se na chování katalyzátorové směsi za vzrůstající teploty. V našem případě se bude jednat o směs nanočástic Au – Ga na germaniové podložce. Při eutektické teplotě směsi v okolí  $400 \text{ }^\circ\text{C}$  zkoumáme, zda ve spektrech uvidíme signály od všech dílčích komponent (Au, Ga i Ge) jako při nižších teplotách, nebo se na povrchu

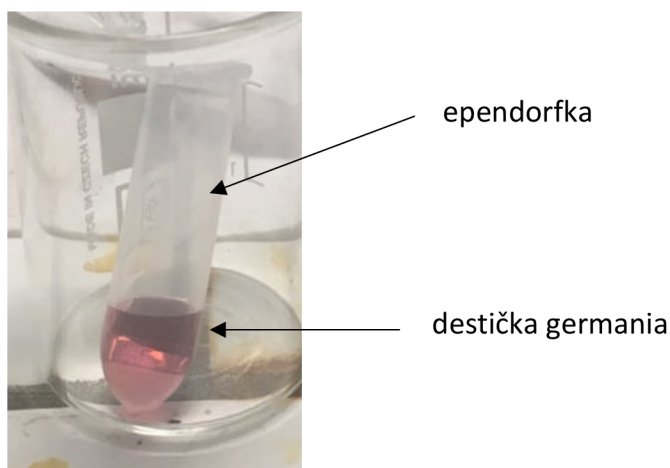
segreguje jedna ze složek katalyzátoru. Současně také očekáváme výrazné překrytí signálu germaniové podložky, jelikož se nanočástice mohou roztavit a difundovat po povrchu.

## 2.4.2. Příprava vzorku Ge+Au40nm

Jak již bylo zmíněno v předchozím textu, zajímáme se o chování směsi nanočástic Au – Ga na povrchu. Jako podložku pro náš experiment použijeme germaniovou tenkou destičku. Na povrchu destičky se tvoří oxid germania  $\text{GeO}_2$ , který je nežádoucí a přispívá ve spektru signálem kyslíku. Je ovšem velmi dobře rozpustný ve vodě, a také jej můžeme redukovat zahřátím vzorku nad  $400\text{ }^\circ\text{C}$ , tudíž jeho přítomnost můžeme opomenout. Z koloidního roztoku získáváme zlaté nanokuličky, jejichž průměr je přesně definovaný výrobním procesem. V našem případě dostáváme nanokuličky o průměru 40 nm.

Z velkého plata germania uřežeme vhodnou velikost destičky (pro naše účely asi  $1\text{cm}^2$ ) a ponoříme ji do koloidního roztoku Au. Zlaté nanokuličky jsou obalené citrátovými řetězci, jež jsou zakončené skupinou  $\text{COO}^-$ . Přidáme do roztoku kyselinu chlorovodíkovou HCl v poměru 450 koloid:1 HCl, čímž snížíme pH roztoku a neutralizujeme přítomné citrátové konce. Poté necháme působit van der Waalsovy síly a kuličky se přichytí na povrchu germaniové destičky. Dodatečný nežádoucí efekt způsobí shlukování některých blízkých nanokuliček. Celkovou dobu působení koloidního roztoku na germanium necháme cca 10 – 15 minut. Po vytažení vzorku je nutné ho usušit proudem plynného dusíku.

Úspěšnost proběhlé reakce si můžeme ověřit na barvě roztoku, která je jemně růžová (obrázek 55). Občas může docházet ke srážení roztoku, tím pádem i ke změně barvy, tedy z růžové se stane opět bílá, resp. průhledná. Barva roztoku je dána plazmonovou rezonancí, která vzniká interakcí světla na rozhraní velmi malých objektů nanometrových rozměrů – nanokuliček (viz podrobnější pojednání o plazmonové rezonanci je v publikaci [35]).



Obrázek 55: Koloidní roztok Au s přidáním kyseliny HCl v poměru 450:1 s vloženou destičkou germania. Úspěšná reakce má jemně růžovou barvu roztoku, která pochází od plazmonové rezonance. Neúspěšnou reakci poznáme podle změny barvy, kde se roztok srazí.

Vzorek Ge+Au40nm nám posloužil také jako reference k ověření funkčnosti jednotlivých modifikací vyhřívací paletky, jak si ukážeme v následující části kapitoly.

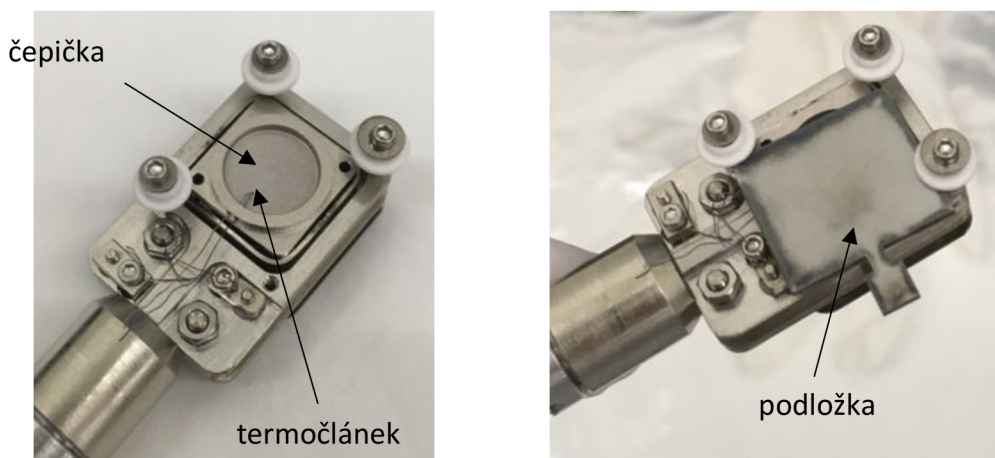


Získaná spektra za různých teplot jsme mohli porovnávat se spektry vzorku měřeného na standardní paletce a podle tvaru signálu dílčích komponent také ověřit správnou teplotu vzorku.

Posledním krokem bude využití funkční upravené paletky ke studium chování vzorku Ge+Au40nm s nadeponovaným Ga *in situ* za vysokých teplot.

### 2.4.3. Žihání vzorku Ge+Au40nm

V této části kapitoly se budeme zabývat žiháním vzorku germania s nanosenými zlatými nanokuličkami o průměru 40 nm. Budeme sledovat chování vzorku za vyšších teplot. Konkrétně nás zajímá teplota v okolí 400 °C, kdy očekáváme roztavení zlatých kuliček a difuzi zlata po povrchu germania. Tento experiment také posloužil k ověření funkčnosti modifikací vyhřívací paletky (obrázek 56, 67 a 71), která je určena především pro in-situ analýzu vzorků v laboratoři v komplexní aparatuře SPECS, v níž je možné vzorek připravit např. depozicí a následně analyzovat.

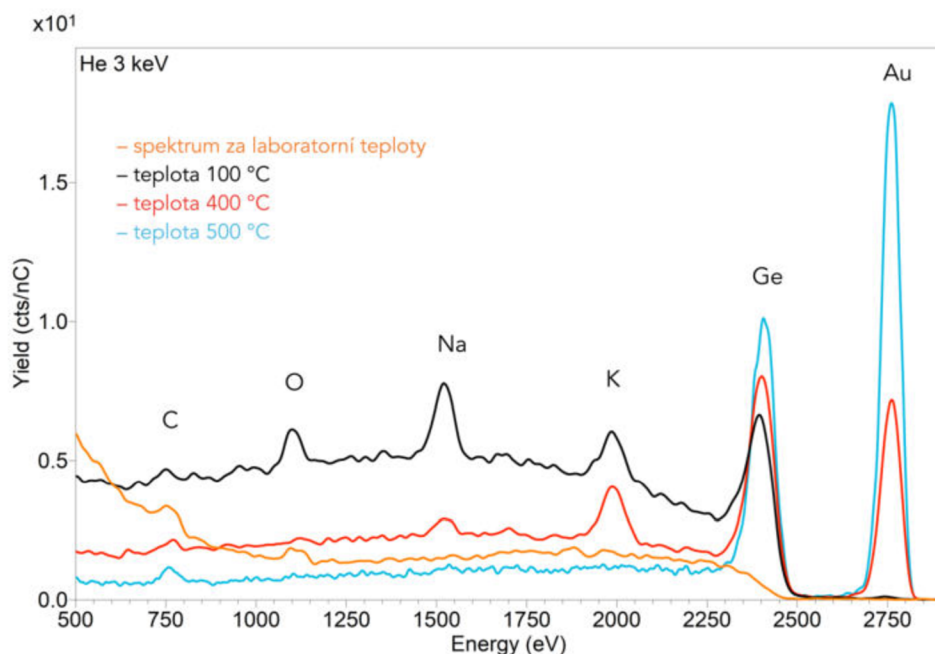


Obrázek 56: Modifikovaná vyhřívací paletka. Vlevo vidíme čepičku, která dosedá na keramické vyhřívací tělísko. V čepičce jsou dva otvory, kterými jsem protáhl fousky termočláneku. Ten jsem před vložením podložky se vzorkem ohnul směrem vzhůru, aby pružná síla zajistila spolehlivý kontakt s podložkou. Vpravo vidíme paletku s usazenou podložkou.

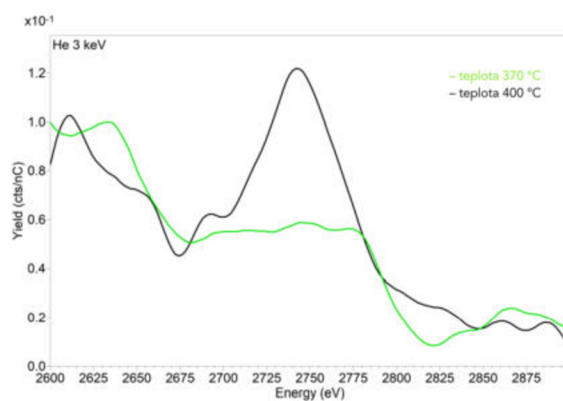
Stanovil jsem plán měření, při jakých teplotách změřím spektrum aktuálního povrchu vzorku. Základní spektrum bylo měřené za teploty v laboratoři, tj. 30 °C. Prvním milníkem byla teplota v okolí 100 °C, kdy jsem předpokládal očištění povrchu vzorku od molekul vody a jiných nečistot. Poté jsem měřil další spektra po kroku 50 °C, přičemž jsem v průběhu zahřívání očekával důkladnější očištění povrchu a odhalení zlatých nanokuliček. Druhým milníkem byla teplota v okolí 400 °C, kdy jsem předpokládal roztavení Au se současnou difuzí atomů po povrchu vzorku a překrytí atomů Ge. Ve spektru bychom měli pozorovat rapidní zvýšení signálu Au a pokles signálu Ge. Cílem bylo dosáhnout nejvyšší možné teploty vzorku za současného pozorování výše zmíněného chování zlatých nanokuliček.

K dispozici jsem měl několik vzorků Ge+Au40nm. Při prvním měření jsem vzorek zahříval neupravenou komerční vyhřívací paletkou. Zvolil jsem si vhodné místo na vzorku tak, aby skenovaná oblast nebyla příliš blízko hrany vzorku a zároveň poškrábaná od diamantového řezacího pera. Vybraná spektra z měření jsou na obrázcích níže.

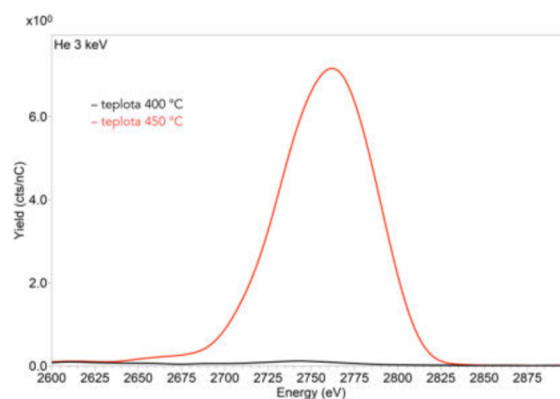
Obrázek 57 představuje vývoj povrchu vzorku při žíhání. Vidíme zde kontaminaci uhlíkem, kyslíkem, sodíkem a draslíkem. Většiny nečistot jsme se zbavili až při 500 °C. Také pozorujeme nárůst signálu Ge korespondující s očištěním vzorku. První signál Au vidíme při 400 °C, přičemž po zahřátí vzorku na 500 °C dochází k výše zmíněnému překrytí signálu Ge signálem Au. Na obrázku 58 a 59 je detailní pohled na rostoucí signál Au.



Obrázek 57: Vývoj spektra odpovídající stavu vzorku při zahřívání na teploty do 500 °C. Oranžové spektrum je stav vzorku za laboratorní teploty. Černé spektrum dává informaci o vzorku zahřátém na 400 °C, kdy se začíná objevovat první signál zlata. Červené spektrum značí zvýšení teploty na 450 °C, kde můžeme jasně vidět rostoucí pík signálu Au, za současného snížení pozadí. Modré spektrum je stav vzorku zahřátém na 500 °C, kdy se odpařil zbytek kontaminace kyslíku, sodíku a draslíku. Také zde můžeme vidět výrazné zvýšení signálu Au.

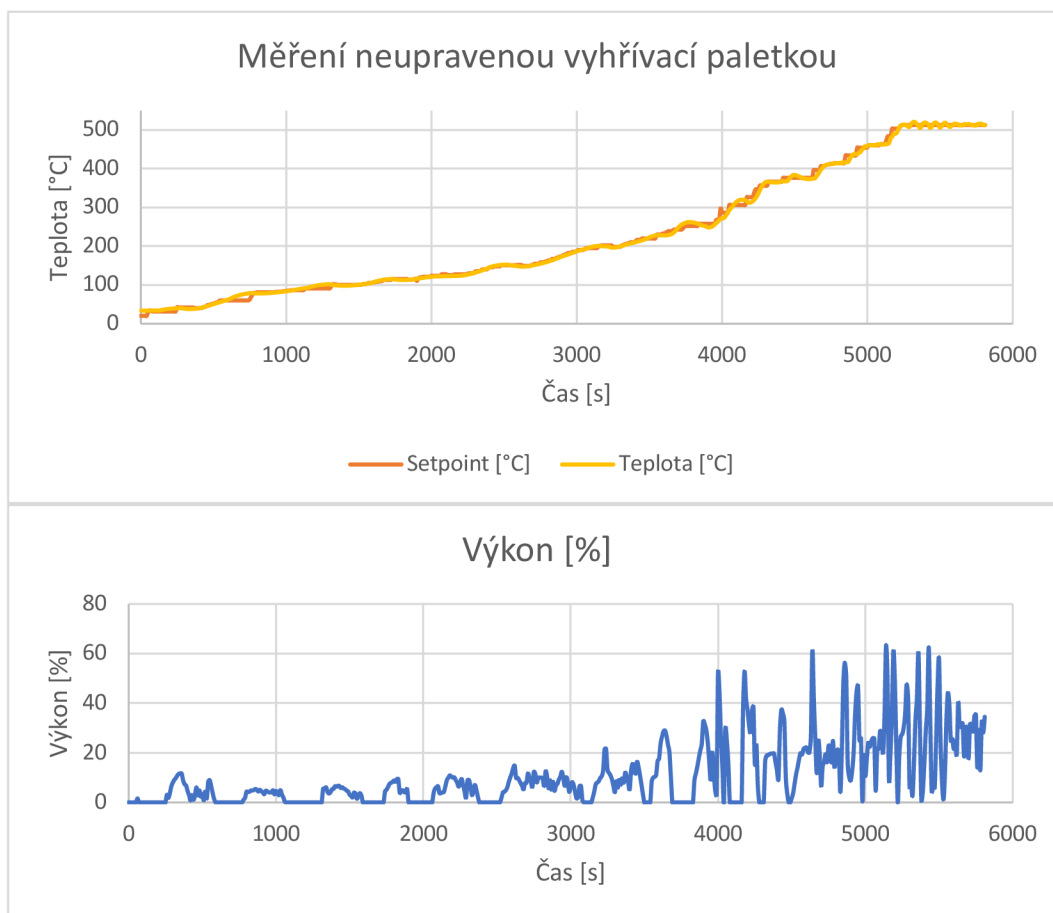


Obrázek 58: : Detail spektra vývoje signálu Au. Zelenou linkou je detail Au při teplotě 370 °C, černou linkou při teplotě 400 °C.



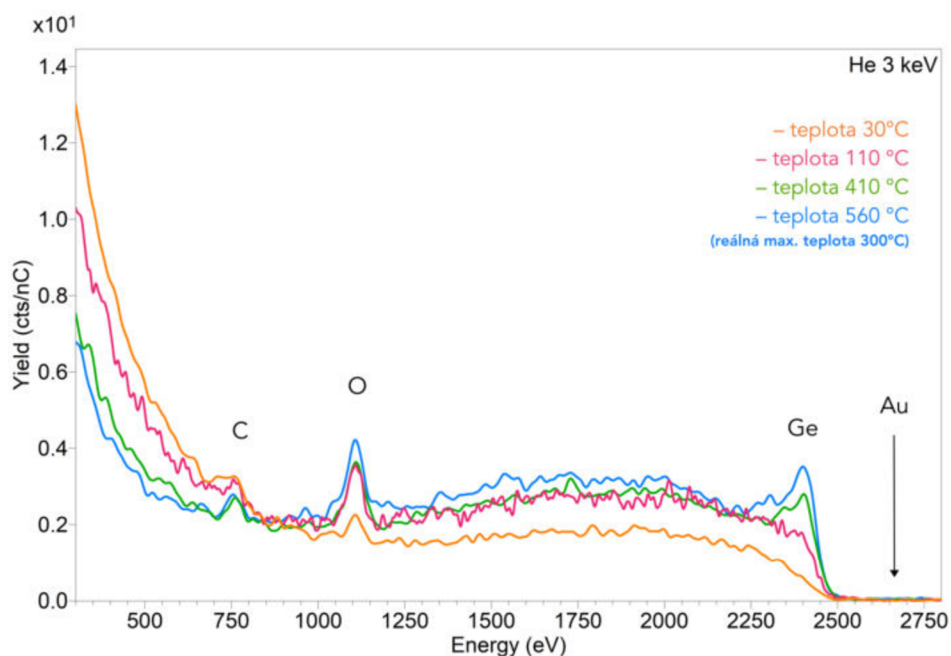
Obrázek 59: Další detail spektra vývoje signálu Au. Černou linkou je detail Au při teplotě 400 °C a červenou linkou je teplota vzorku 450 °C.

Obrázek 60 zachycuje data z termočlánku a žhavicí výkon při zahřívání. Maximální dosažená teplota byla 510 °C (žlutá linka – údaj z termočlánku), maximální žhavicí výkon potřebný pro zahřátí vzorku na teplotu 510 °C nepřesáhl hodnotu 65 %. (modrá linka ve spodním grafu na obrázku 60). Výkon je v tomto případě udáván v %, resp. procentuální hodnota z maximálního možného žhavicího výkonu. V programu bylo možné nastavovat pouze požadovanou teplotu (setpoint – oranžová linka), přestože by bylo v tomto případě mnohem praktičtější nastavit žhavicí výkon. Toto měření posloužilo jako reference k žhání vzorku modifikovanou paletkou.



Obrázek 60: Měření neupravenou vyhřívací paletkou. Zachycená data ukazují aktuální teplotu termočlánku (žlutá linka) při zadané teplotě do softwaru (oranžová linka – setpoint) a žhavicí výkon udávaný v procentech z maximálního žhavicího výkonu (modrá linka).

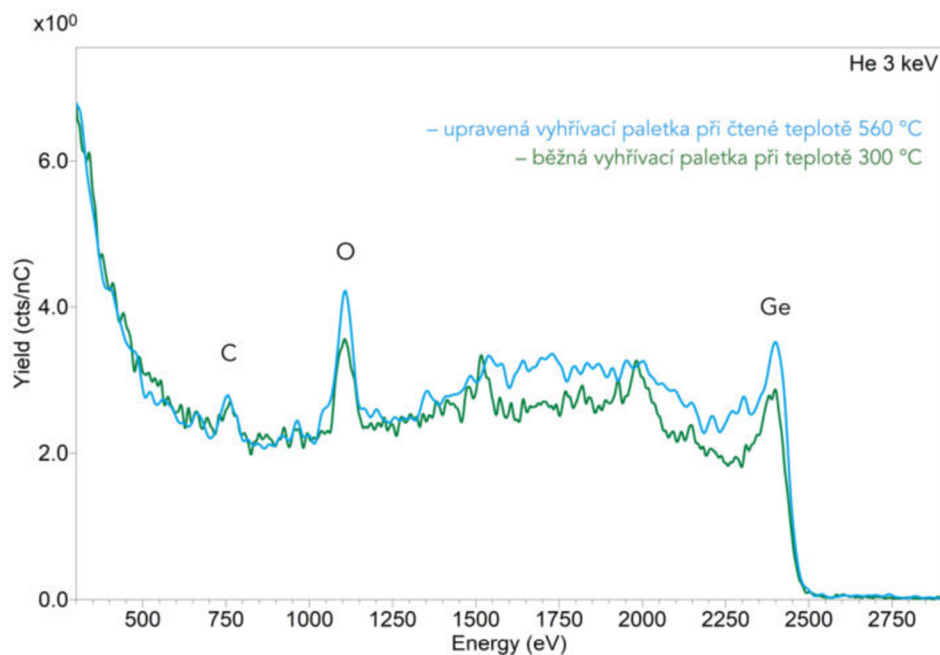
V následujících řádcích je popsáno měření první verze modifikace, kde čtení teploty bylo zajištěno kontaktem termočlánu zespod vzorku (obrázek 56). Abych docílil spolehlivého kontaktu s podložkou, před jejím vložením jsem termočlánek ohnul směrem vzhůru. Po zasunutí vzorku se nožky termočlánu napružily, takže jeho konec pevně přiléhal ke spodní straně podložky. Obrázek 61 představuje spektra měřená na vzorku při zahřívání.



Obrázek 61: Vývoj spekter odpovídající stavu vzorku při žhání na nejvyšší možnou teplotu. Přestože termočlánek ukazoval nejvyšší teplotu 560 °C, reálná teplota vzorku byla jiná. Podle tvaru spektra při nejvyšší teplotě při porovnání ze žhání vzorku neupravenou paletkou lze odhadnout, že reálná teplota se pohybovala v okolí 300 °C.

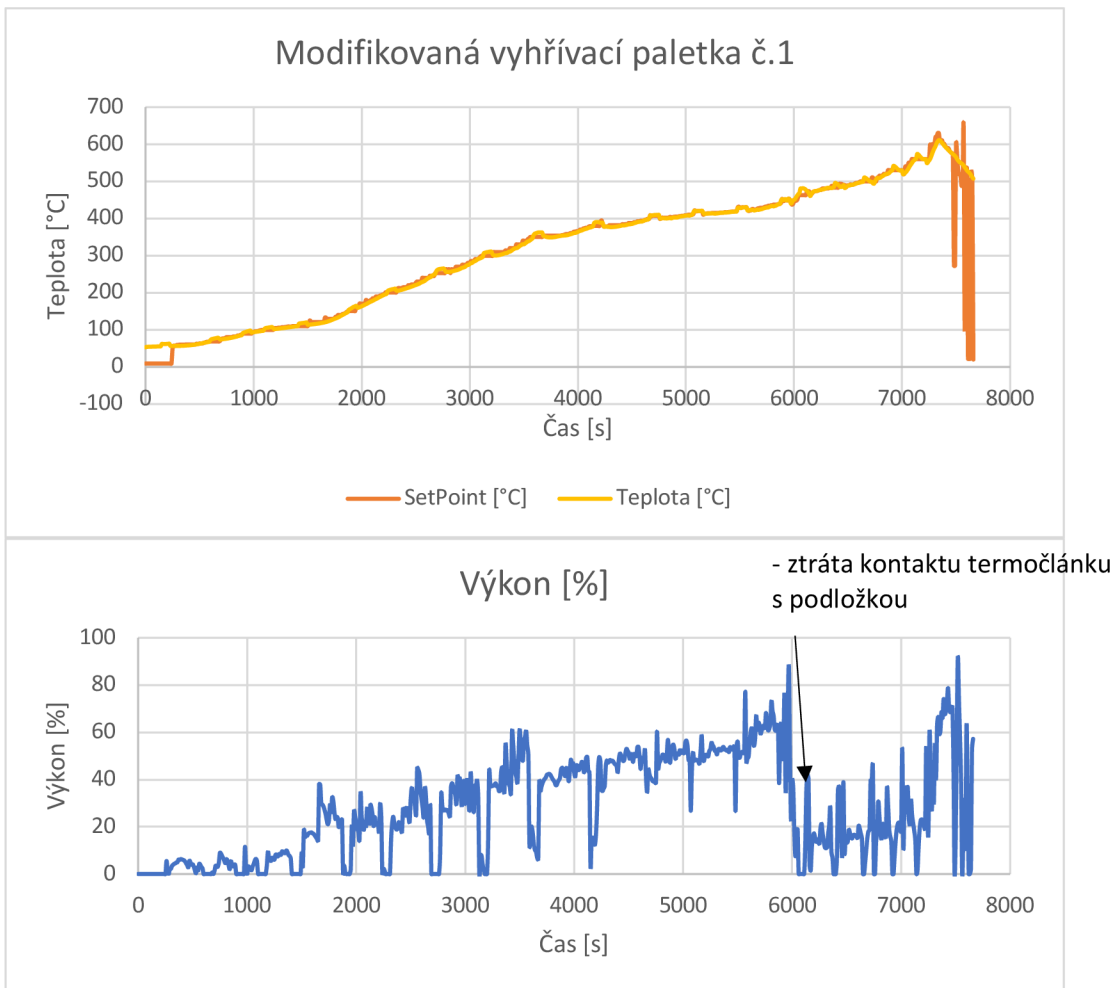
Tato myšlenka modifikace se neukázala jako správná. Ve spektrech na obrázku 63 postrádáme signál zlata při měřené teplotě 560 °C, přestože ho očekáváme. Porovnáním modrého spektra s podobným zeleným spektrem při žhání vzorku neupravenou paletkou na obrázku 62 můžeme odhadnout, že se teplota vzorku pohybovala v okolí 300 °C.





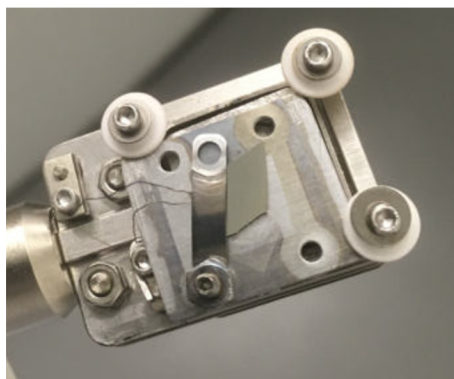
Obrázek 62: Porovnání spekter povrchu vzorku upravené vyhřívací paletky (modré spektrum) při čtené teplotě 560 °C a běžné vyhřívací paletky při teplotě 300 °C. Tyto spektra jsou velice podobná, proto předpokládáme, že reálná teplota na povrchu vzorku upravené paletky se pohybovala v okolí 300 °C.

Na obrázku 63 jsou zaznamenány hodnoty teploty a výkonu v průběhu zahřívání. Na první pohled je viditelný pokles žhavicího výkonu v okolí čtené teploty 450 °C, přestože teplota podložky stále stoupala. V tomto bodě předpokládám ztrátu kontaktu termočlánek s podložkou. Nad 600 °C dochází k poklesu teploty bez ohledu na velikosti přítomného žhavicího výkonu. Reálná teplota se tedy pohybovala okolo 300 °C. Hustota kovu, resp. roztažnosti dvou fousků termočlánek se mění s rostoucí teplotou. Přítlačná síla zeslábla a termočlánek ztratil tepelný kontakt s podložkou. Pozorovali jsme pouze sálající teplo z podložky a tepelného tělíska.



Obrázek 63: Zaznamenané hodnoty termočlánu (žlutá linka), setpointu (oranžová linka) a žhavicího výkonu (modrá linka). Po 6000s termočlánek ztratil kontakt s podložkou, poklesl žhavicí výkon za stále zvyšující se čtené teploty. Ke konci měření kolem čtených 600 °C, začala teplota klesat bez ohledu na velikost žhavicího výkonu.

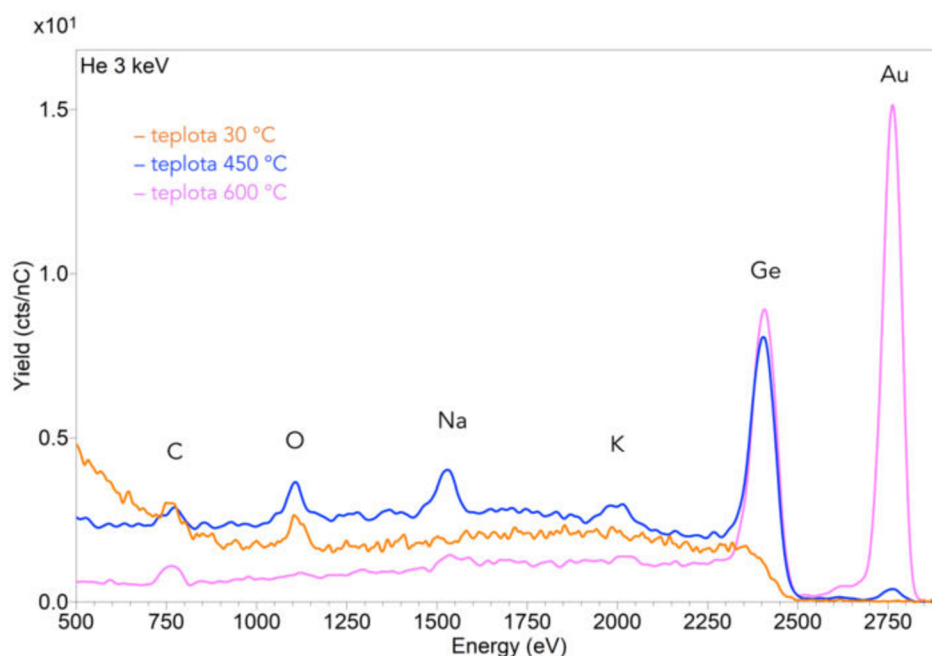
V druhé verzi modifikace jsem termočlánek uchytil na povrch vzorku (obrázek 64), abych ověřil samotnou funkčnost upravované vyhřívací paletky. V tomto konkrétním případě není možné modifikaci použít pro *in-situ* analýzu vzorků.



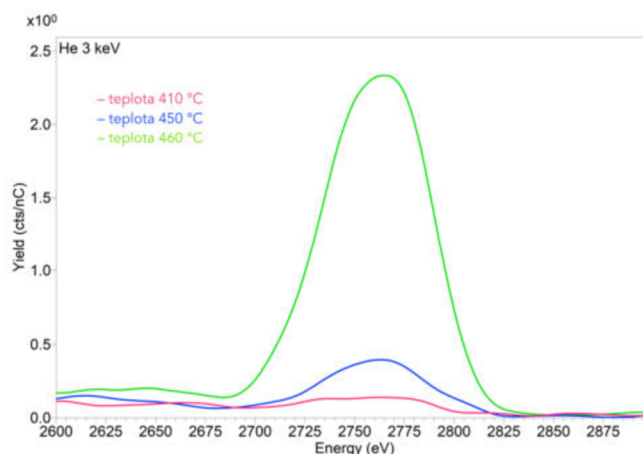
Obrázek 64: Druhá verze modifikace uchytení termočlánu na povrch vzorku. Tuto úpravu není možné použít pro *in-situ* analýzu vzorků.

Opět jsem naměřil spektra aktuálního vzorku při zahřívání a zaznamenal data z termočlánu a žhavicího výkonu. Na obrázku 65 si rozebereme získaná spektra při zahřívání vzorku. Za laboratorní teploty jsme pozorovali běžně zašpiněný vzorek.

Při teplotě 450 °C jsme viděli nárůst signálu zlata. Na maximální teplotě 600 °C došlo k překrytí signálu germania píkem zlata, jak jsme očekávali, a převážná většina nečistot byla z povrchu odstraněna. Obrázek 66 ukazuje detailní pohled na signál Au při různých teplotách.



Obrázek 65: Vývoj spekter odpovídající stavu vzorku při zahřívání upravenou paletkou na teplotu 600 °C. Oranžové spektrum je stav vzorku za laboratorní teploty. Modré spektrum dává informaci o vzorku zahřátém na 450 °C, kdy se začíná objevovat první signál zlata. Růžové spektrum značí zvýšení teploty na 600 °C, kde můžeme jasně vidět signál Au, za současného snížení pozadí. Zde jsme se odstranili zbývající signál kyslíku, sodíku a draslíku. Také zde můžeme vidět výrazné zvýšení signálu Au, čímž jsme potvrdili roztavení zlatých nanokuliček.

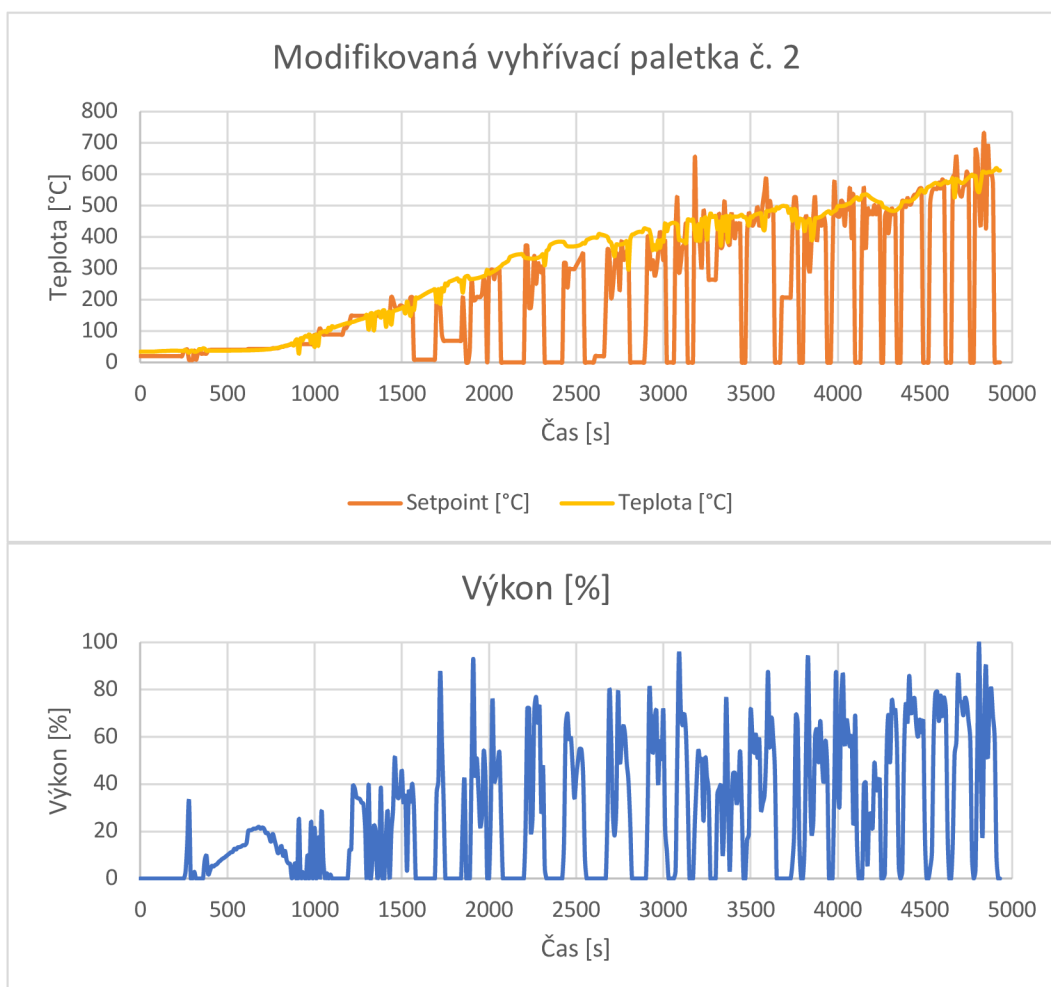


Obrázek 66: Detailní pohled na vývoj signálu Au za vzrůstající teploty. První náznak signálu zlata bylo možné pozorovat při teplotě 410 °C. V okolí teploty 450 °C signál vzrostl, přičemž po pěti minutách se signál zlata několikanásobně zvýšil. Tento čas způsobil tavení kuliček a difuzi zlata po povrchu germaniové podložky.

Během zahřívání byl termočlánek ovlivňovaný přítomností žhavicího proudu, kdy se čtená teplota zvyšovala o několik desítek °C. Bez přítomnosti proudu termočlánek udával správnou teplotu. V softwaru jsem nastavoval pouze setpoint, žhavicí výkon byl následně programem dopočítán. Využil jsem proto mé zkušenosti z předchozích měření a měnil jsem setpoint tak, aby připouštěný výkon přibližně odpovídal potřebnému množství pro zahřátí vzorku na určenou teplotu. Při nulovém proudu jsem

zapisoval správnou teplotu vzorku, a to vždy na začátku a na konci měření jednoho spektra, které jsem následně zprůměroval.

Na obrázku 67 jsou vyneseny data ze zahřívání. Porovnáním těchto dat s daty ze žíhání neupravenou paletkou si všimneme, že potřebný výkon pro zahřátí vzorku na požadovanou teplotu se pohyboval přibližně o 10 % více než u neupravené paletky. Tento nárůst je však očekávatelný, jelikož tepelný kontakt se vzorkem zajišťuje pouze mezikruží čepičky (obrázek 56 vlevo).



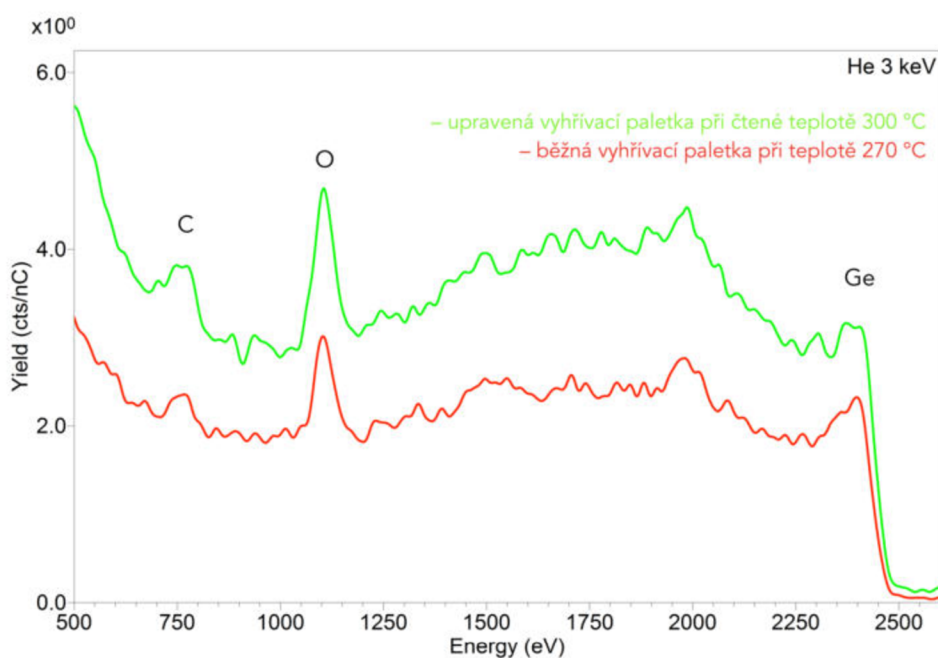
Obrázek 67: Měření upravenou vyhřívací paletkou s umístěním termočlánu na povrchu vzorku. Zachycená data ukazují aktuální teplotu vzorku (žlutá linka) při zadané teplotě do softwaru (oranžová linka – setpoint) a žhavicí výkon udávaný v procentech z maximálního žhavicího výkonu (modrá linka). Signál termočlánu byl ovlivněn přítomností žhavicího proudu. Správnou teplotu jsem proto musel zaznamenat při nulovém dodávaném výkonu.

Na obrázku 69 je spektrum žíhání vzorku Ge+Au40nm upravenou paletkou č.4. Porovnával jsem spektrum aktuálního povrchu vzorku při nejvyšší dosažené teplotě 300 °C (zelené spektrum) se spektrem vzorku při přibližně stejné teplotě vzorku žíhaného neupravenou paletkou (červené spektrum). Vidíme, že spektra jsou si velmi podobná, tudíž můžeme předpokládat, že kontakt termočlánu s povrchem vzorku byl zajištěn spolehlivě. Na vyšší teplotu jsem vzorek nedokázal vyhřát zřejmě proto, že jsem neměl zajištěn dobrý tepelný kontakt podložky s tepelným tělískem. Na obrázku 70 jsou zaznamenány data termočlánu a žhavicího výkonu v průběhu měření. Z něj vyčteme, že termočlánek byl velmi silně ovlivňovaný přítomným žhavicím výkonem, tudíž regulace teploty probíhala velmi obtížně. Tento opakující se jev ve mně vyvolal přesvědčení,

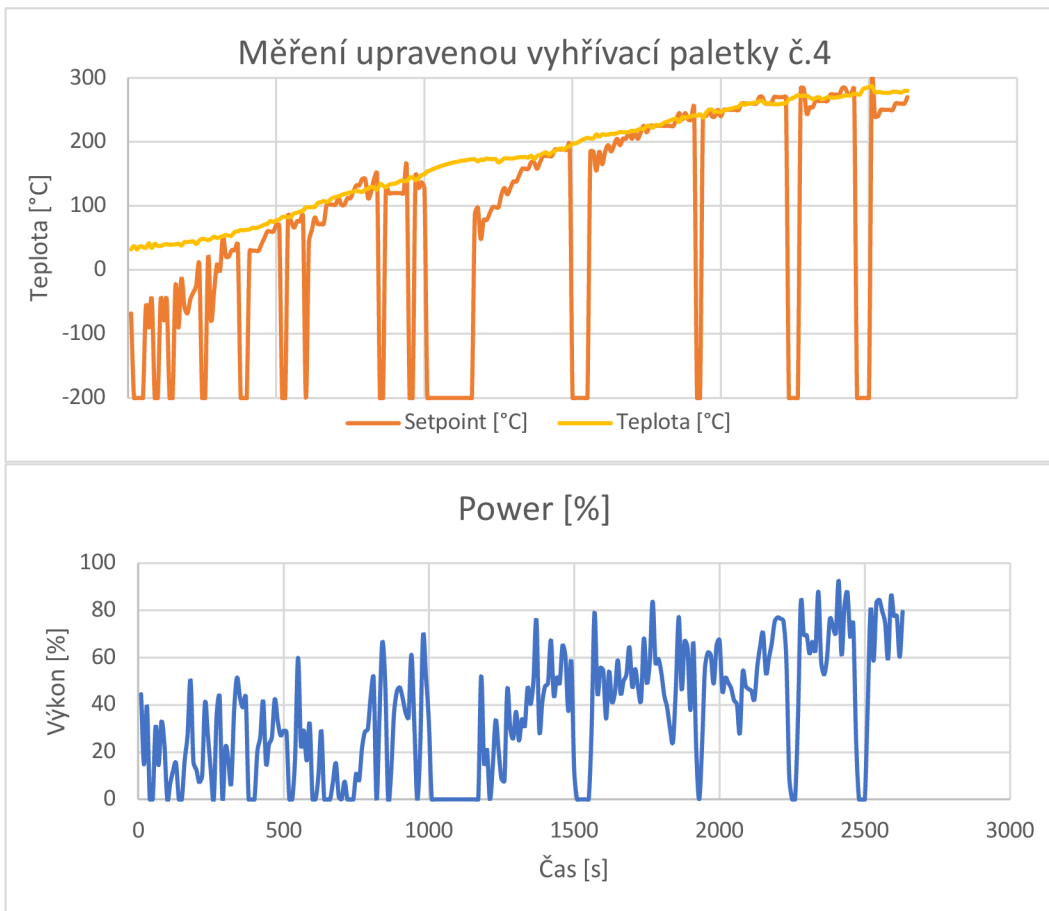
že bez možnosti regulovat samotný dodávaný žhavicí výkon nebude možné spolehlivě a uživatelsky přívětivě zavést tuto modifikaci do funkčního stavu. Softwarový model regulace výkonu je závislý na nastavené teplotě a aktuální teplotě termočlánku a způsobuje, že dodávaný výkon osciluje mezi nejnižšími i nejvyššími hodnotami, tudíž bylo nutné neustále měnit setpoint teploty tak, aby byl výkon udržovaný v rozumných mezích, což nebylo vůbec jednoduché.



Obrázek 68: Čtvrtá verze modifikace vyhřívací paletky.



Obrázek 69: Porovnání spekter povrchu vzorku při zahřívání upravenou vyhřívací paletkou (zelené spektrum) při čtené teplotě 300 °C a běžnou vyhřívací paletkou při teplotě 270 °C. Tyto spektra jsou velice podobná, proto předpokládáme, že reálná teplota na povrchu vzorku upravené paletky se pohybovala v okolí 300 °C.

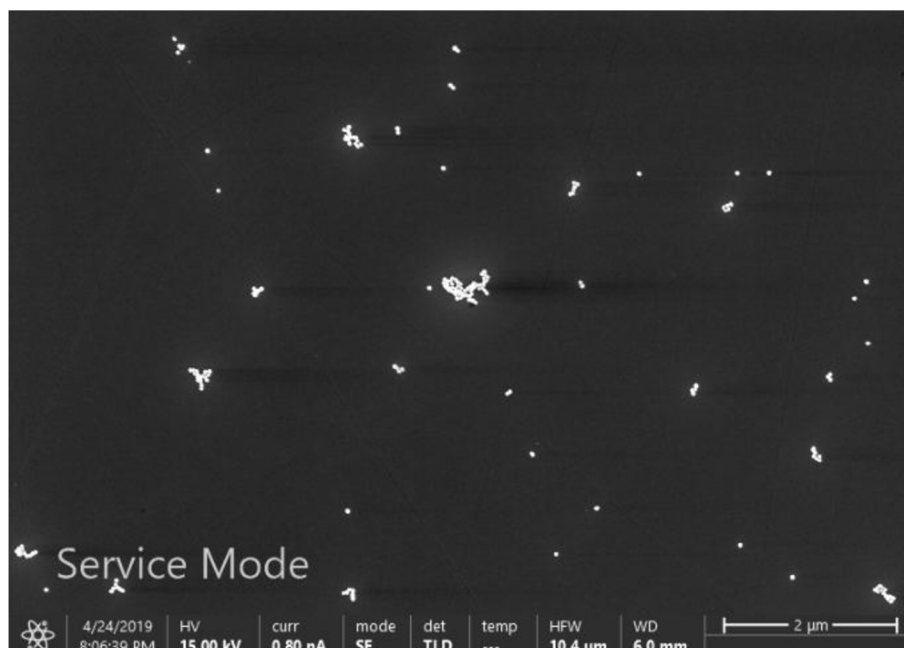


Obrázek 70: Data z měření upravenou paletkou č. 4. Termočlánek je viditelně ovlivněný přítomným žhavicím výkonem, přičemž dochází ke vzájemné oscilaci čtené teploty a žhavicího výkonu, tudíž regulace je velmi obtížná. Bylo nutné neustále měnit setpoint teploty tak, aby hodnota výkonu příliš nekolísala. Aktuální teplotu na povrchu vzorku jsem odečítal při nulovém výkonu.

V další části textu se podíváme na kvantifikaci povrchu vzorku Ge+Au40nm.

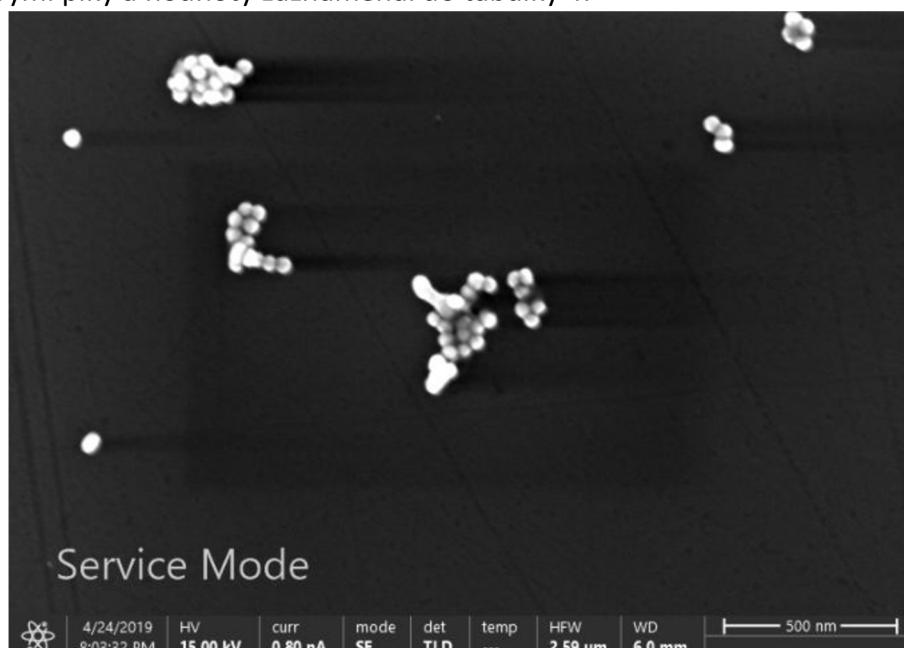
Na obrázku 71 je pohled elektronovým mikroskopem na vybrané místo na vzorku před zahřátím. Vidíme jasně zřetelné malé kuličky zlata, jež se někdy seskupují díky van der Waalsovým silám do větších shluků. Jejich rozmístění není pravidelné, přesto se z makroskopického pohledu jeví jako homogenní. Obrázek 72 představuje větší přiblížení na povrch vzorku před jeho zahřátím. Na obrázku 73 je stav povrchu vzorku po zahřátí nad 500 °C. Podle předpokladů se zlaté nanokuličky roztavily a zlato difundovalo po povrchu. Rastrovaná oblast obrázku 73 neodpovídá oblasti na obrázcích 71 a 72.



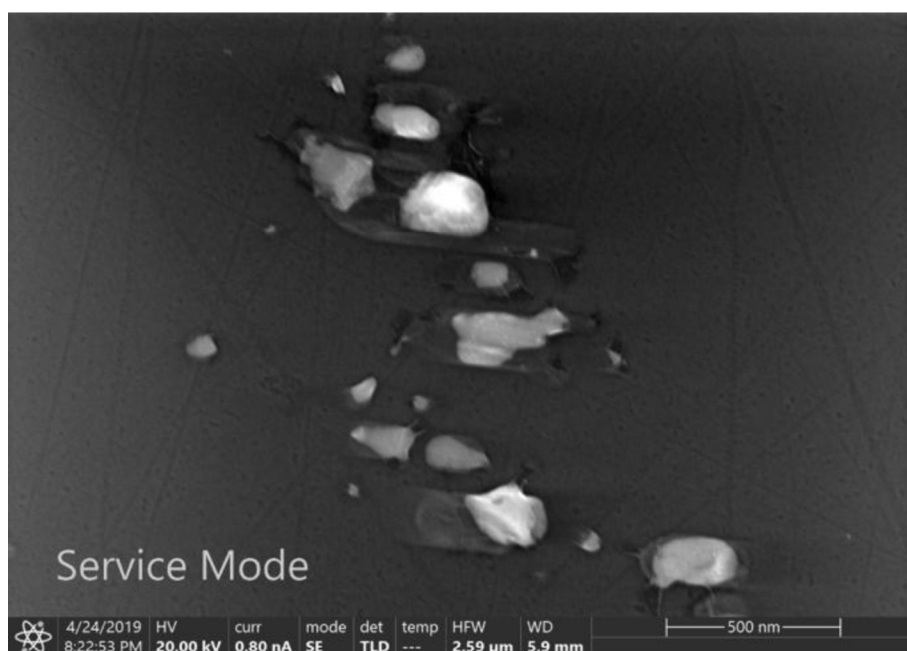


Obrázek 71: Vybraná oblast vzorku před zahřátím zaznamenaná elektronovým mikroskopem v režimu sekundárních elektronů. Vidíme jasně zřetelné nanokuličky zlata, z nichž se některé shlukují do větších seskupení z důvodu působení van der Waalsových sil.

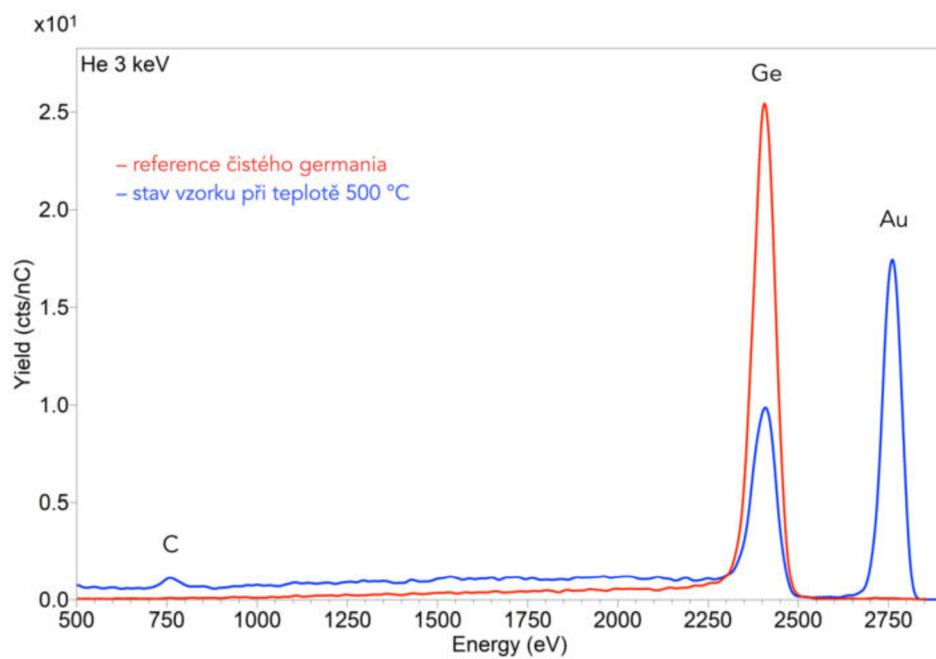
Ke stanovení povrchového pokrytí zlatými nanokuličkami je nutné spektra vzorku porovnat s referenčními spektry čistého germania a čistého zlata. Referenční spektrum germania jsme získali zahřátím germaniové destičky na vysokou teplotu (přibližně 600 °C), a poté povrch očistily od zbytkové kontaminace neonovými projektily. Tuto referenci na obrázku 74 jsem porovnal se spektrem vzorku Ge+Au40nm zahřátého taktéž na 600 °C. Stejným způsobem jsem naměřil referenci čistého zlata, kterou jsem porovnal se vzorkem na obrázku 75. V těchto spektrech jsem analyzoval plochu pod jednotlivými píky a hodnoty zaznamenal do tabulky 4.



Obrázek 72: Přiblížení vybraného místa povrchu vzorku před jeho zahřátím. Pozorujeme zlaté nanokuličky o průměru 40 nm.

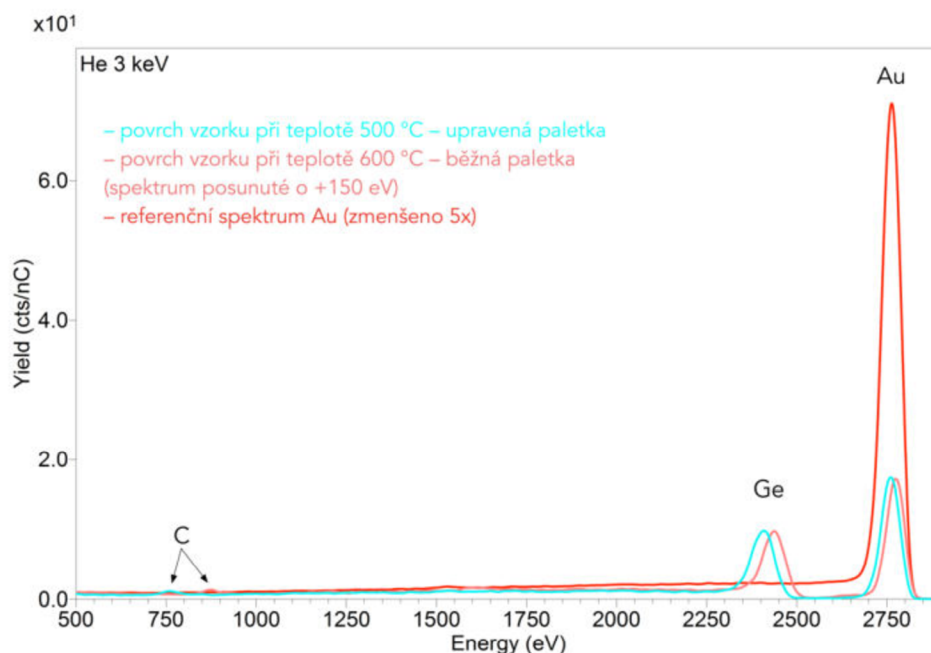


Obrázek 73: Přiblížení vybraného místa na vzorku po zahřátí na 600 °C. Pozorujeme roztavené zlaté nanokuličky s difuzí zlata po povrchu vzorku. Rastrovaná oblast neodpovídá oblastí na obrázcích 71 a 72.



Obrázek 74: Porovnání reference čistého Ge se spektrem vzorku Ge+Au40nm zahřátého na 500 °C.





Obrázek 75: Porovnání reference čistého Au se spektrem vzorku Ge+Au40nm zahřátého na 500 °C. Růžové a modré spektrum pochází od různých vzorku. Jejich porovnáním zjistíme, že povrchové pokrytí germaniové destičky zlatem je u všech vzorků přibližně stejné.

Tabulka 4: Hodnoty integrací pík jednotlivých komponent vzorku Ge+Au40nm a odpovídajících referencí.

	<b>Zlato (Au) [counts/nC]</b>	<b>Germanium (Ge) [counts/nC]</b>
Reference	22 523	1 914
Ze vzorku Ge+Au40nm	1 114	752

Porovnáním hodnot získaných ze vzorku z tabulky 4 s odpovídajícími referencemi získáme přehled o procentuálním zastoupení viditelných atomů povrchu vzorku Ge+Au40nm:

$$\frac{Au_{vzorek}}{Au_{ref}} = \frac{1114}{22523} = 0,049 = 4,9 \%,$$

$$\frac{Ge_{vzorek}}{Ge_{ref}} = \frac{752}{1914} = 0,393 = 39,3 \%$$

Celková viditelná plocha zastoupená prvky Au a Ge je 44,2 %. Zbytek povrchu, tj. 55,8 %, v sobě zahrnuje kontaminaci uhlovodíky a chybu zpracování spektrálních dat. Bohužel jsme nedokázali odstranit veškerou kontaminaci, jak můžeme vidět na obrázku 74 v podobě přítomného signálu uhlíku. Pokusíme se proto odmyslet si přítomnou kontaminaci a aktuálně viditelnou plochu 44,2 % převedeme na plochu bez kontaminace následovně:

$$\begin{aligned} 44,2 \% &\rightarrow 100 \%, \\ 4,9 \% &\rightarrow x_{Au} \%, \\ 39,3 \% &\rightarrow y_{Ge} \%, \end{aligned}$$

kde  $x_{\text{Au}}$  je plocha zlatých kuliček po přepočtu a  $y_{\text{Ge}}$  je plocha viditelných germaniových atomů po přepočtu. Potom vyjádříme  $x_{\text{Au}}$  a  $y_{\text{Ge}}$  využitím přímé úměrnosti a můžeme psát výsledek v podobě

$$x_{\text{Au}} = \frac{4,9 \cdot 100}{44,2} = 11,1 \%,$$

$$y_{\text{Ge}} = \frac{39,3 \cdot 100}{44,2} = 88,9 \%.$$

Povrchové pokrytí Au na germaniové podložce je tedy 11,1 %. Z několika míst na vzorku podobných obrázku 71 před zahřátím vzorku jsem spočítal průměrné zastoupení zlatých nanokuliček na jednotku plochy. Konkrétně se jedná o  $10 \text{ Au}/\mu\text{m}^2$ . Půdorys jedné zlaté kuličky o poloměru  $20 \text{ nm} = 0,02 \mu\text{m}$  je dána vztahem

$$S(1\text{Au}) = \pi \cdot r^2 = \pi \cdot 0,02^2 = 1,256 \cdot 10^{-3} \mu\text{m}^2,$$

kde  $\pi$  je Ludolfovo číslo. Plocha deseti zlatých kuliček bude

$$S(10\text{Au}) = 10 \cdot S(1\text{Au}) = 1,256 \cdot 10^{-2} \mu\text{m}^2.$$

Tato hodnota udává povrchové pokrytí germaniové podložky zlatem před zahřátím vzorku, tedy 1,26 % povrchu.

Porovnáme povrchové pokrytí germania zlatými nanokuličkami před ( $S_{\text{před}}$ ) a po ( $S_{\text{po}}$ ) zahřátí vzorku a dostaneme násobek

$$\frac{S_{\text{po}}}{S_{\text{před}}} = \frac{0,111}{1,256 \cdot 10^{-2}} = 8,84.$$

Plocha pokrytí germania zlatem je po zahřátí téměř devítinásobně větší.

### 3. Závěr

V první části mé diplomové práce jsem se zabýval zkoumáním interakce iontů inertních plynů a galia s grafenovou vrstvou. Pro analýzu povrchu vzorku jsem používal heliové ionty, pro odprašování neonové projektily. Cílem bylo ověřit předpokládanou netečnost projektilů inertních plynů vůči grafenové vrstvě a substrátu. V naměřených spektrech nebyla prokázána implementace použitých projektilů v grafenové struktuře. Iontové svazky iontů inertních plynů jsou velmi vhodnou náhradou za galiový svazek při zpracování grafenu. Abychom tento fakt podpořili, zkoumali jsme interakci galiových iontů s grafenem. Z provedené analýzy je jasně patrná přítomnost kontaminace vzorku galiem, avšak není snadné prokázat kontaminaci samotného grafenu.

Dále jsme stanovili spolehlivou minimální odprašovací dávku neonových projektilů potřebnou k odstranění grafenové vrstvy. Bylo nutné předem odhadnout množství vyražených atomů uhlíku z povrchu odpovídající odprašovací dávce a reálnému počtu přítomných uhlíkových atomů grafenu a tento předpoklad porovnat s výsledky analýzy spekter, které představují vývoj signálů jednotlivých komponent v závislosti na dávce odprašování. Minimální dávka neonových projektilů s kinetickou energií 3keV pro odprašení grafenu je v našem případě  $D = 7 \cdot 10^{15} \text{ Ne/cm}^2$ . Vlivem bombardování povrchu projektily se materiál promíchává, a proto ve spektrech stále vidíme signál uhlíkových atomů, které však již netvoří typickou strukturu grafenu.

V druhé části mé diplomové práce jsem pracoval na modifikaci vyhřívací paletky, kterou jsem použil ke studiu chování nanočástic zlata na povrchu germaniové destičky (vzorek Ge+Au40nm) za vysokých teplot. Konstrukční úprava paletky je velmi blízko reálně použitelné verzi, jelikož zajišťuje spolehlivý tepelný kontakt termočlánek s povrchem vzorku, pohodlné vložení depoziční podložky a její pevné uchycení. Termočlánek je však značně ovlivňovaný žhavicím výkonem a správnou teplotu povrchu vzorku je možné odčítat pouze při nulovém výkonu ohřevu. Bohužel jsme limitováni softwarem, kde máme možnost nastavovat pouze setpoint teploty. Teplotní modul softwaru reguluje žhavicí výkon podle aktuální čtené teploty a setpointu, takže dochází ke vzájemným oscilacím aktuální teploty a výkonu a plynulá regulace není možná. V tomto případě by bylo vhodné mít možnost regulovat samotný žhavicí výkon.

Prozatím není zprovozněna funkční modifikace paletky pro in-situ měření vzorku Ge+Au40nm s nadeponovanou vrstvou Ga, kde plánujeme pozorovat chování dvou komponent katalyzátorové směsi Au-Ga v průběhu žíhání. Rád bych se podílel i nadále na zprovoznění funkční úpravy vyhřívací paletky a implementaci do běžného výzkumného provozu komplexního přístroje SPECS a dokončit studium chování katalyzátorové směsi Au-Ga při vysokých teplotách.

# Reference

- [1] Stanislav Průša: *Rozptyl nízkoenergiových iontů LEIS, nástroj pro zkoumání povrchů pevných látek*, Vědecké spisy Vysokého učení technického v Brně, Edice Habilitační a inaugurační spisy sv. 391, ISSN 1213-418X.
- [2] *Periodická tabulka prvků* [online]. [cit. 28.2.2019].  
Dostupné z: <https://www.ptable.com/?lang=cs>
- [3] *Oxid křemičitý* [online]. [cit. 28.2.2019].  
Dostupné z: [https://cs.wikipedia.org/wiki/Oxid\\_k%C5%99emi%C4%8Dit%C3%BD](https://cs.wikipedia.org/wiki/Oxid_k%C5%99emi%C4%8Dit%C3%BD)
- [4] Rabalais, J. W.: *Principles and Applications of Ion Scattering Spectroscopy – Surface Chemical and Structural Analysis*, John Wiley & Sons (2003).
- [5] Walls, J. M.: *Methods of surface analysis*, Cambridge University Press (1992).
- [6] *Low-energy ion scattering* [online]. [cit. 9.4.2019].  
Dostupné z: [https://en.wikipedia.org/wiki/Low-energy\\_ion\\_scattering](https://en.wikipedia.org/wiki/Low-energy_ion_scattering)
- [7] Rabalais, J. W.: *Low Energy Ion-Surface Interaction*, John Wiley & Sons (1994).
- [8] Luth, H.: *Surfaces and Interfaces of Solid Materials*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg. (1995).
- [9] Eckstein, W.: *Computer Simulation of Ion-Solid Interactions*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg (1991).
- [10] Zieger, J.F., Biersack, J.P., Zieger, M.D.: *SRIM The Stopping and Range of Ions in Matter*, SRIM Co. (2008)
- [11] Oura, K.; Lifshits V.G.; Saranin A.A.; Zotov A.V.; Katayama M.: *Surface Science: An Introduction*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg. (2003).
- [12] Aono, M.: *Quantitative Surface Structure Analysis by Low-Energy Ion Scattering*, Nuclear Instrument and Methods in Physical Research B2 (1984).
- [13] Kittel, Ch.: *Úvod do fyziky pevných látek*, Akademia, nakladatelství Československé akademie věd (1985)
- [14] Marek Otevřel. *Ultra High Vacuum Preparation and Analytical System (UHV-Cluster)* [online]. [cit. 13.4.2019]. Dostupné z: <http://nano.ceitec.cz/ultra-high-vacuum-preparation-and-analytical-system-uhv-cluster/>
- [15] Vályi, L.: *Atom and Ion sources*. Budepešť: Akadémiai Kiadó, 1977. ISBN 963-05-1113-4.
- [16] Brown, I.G.: *The Physics and Technology of Ion Sources*. Weinheim: Wiley-VCH, 2004. ISBN 3-527-40410-4.
- [17] Mikulčák, J., B. Klimeš, J. Široký, V. Šůla a F. Zemánek.: *Matematické, fyzikální a chemické tabulky pro střední školy*. New York: Prometheus, 1988. ISBN 80-85849-84-4.

- [18] Jánský, Pavel.: *Coulombovské interakce v elektronových svazcích*. Brno, 2009. Dizertační práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství. Vedoucí práce Bohumila LENCOVÁ.
- [19] Chen, Francis.: *Úvod do fyziky plazmatu*. Praha: Academia, 1984.
- [20] Kulhánek, P.: *Úvod do teorie plazmatu*. Praha: AGA, 2011. ISBN 978-80-904582-2-2.
- [21] *Elementární procesy v plazmatu* [online]. [cit. 14.4.2019].  
Dostupné z: <https://physics.mff.cuni.cz/kfpp/s4r/plazma/?p=1>
- [22] Glajc, P.: *Návrh iontového zdroje pro odprašování*. Brno, 2011. Bakalářská práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství. Vedoucí práce doc. Ing. Miroslav Kolíbal, Ph.D.
- [23] *Účinný průřez* [online]. [cit. 14.4.2019]. Dostupné z:  
[https://cs.wikipedia.org/wiki/%C3%9A%C4%8Dinn%C3%BD\\_pr%C5%AF%C5%99ez](https://cs.wikipedia.org/wiki/%C3%9A%C4%8Dinn%C3%BD_pr%C5%AF%C5%99ez)
- [24] Wilson, R.G. a G.R. Brewer.: *Ion Beams, With Applications to Ion Implantation*. New York: J.Wiley & Sons, 1973. ISBN 3-527-40410-4.
- [25] Pavel Matějka. *Elektronová mikroskopie a RTG spektroskopie* [online]. [cit. 15.4.2019]. Dostupné z: <https://docplayer.cz/4432872-Elektronova-mikroskopie-a-rtg-spektroskopie-pavel-matejka.html>
- [26] *Electrostatic analyzer* [online]. [cit. 18.4.2019]. Dostupné z:  
[https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Electrostatic\\_analyzer\\_2.png](https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Electrostatic_analyzer_2.png)
- [27] Jakub Zlámal. *MSFMelectr\_analyzers* [online]. [cit. 2.5.2019]. Dostupné z:  
<https://amadeus.fme.vutbr.cz/nextcloud/index.php/s/RtHR0HH1ltCnh0f>
- [28] *HDA* [online]. [cit. 18.4.2019].  
Dostupné z: [https://www.researchgate.net/figure/HDA-schematic-consisting-of-two-concentric-hemispheres-with-radii-R1-and-R2-an\\_fig2\\_279171697](https://www.researchgate.net/figure/HDA-schematic-consisting-of-two-concentric-hemispheres-with-radii-R1-and-R2-an_fig2_279171697)
- [29] Cushman, C.V.; Brüner, P.; Zakel, J.; Major, G.H.; Lunt, B.M.; Smith, N.J.; Grehl, T.; Linford, M.R.; *Low Energy Electron Scattering (LEIS). A practical introduction to its theory, instrumentation and applications*. Analytical Methods. (2016)
- [30] Michael Schmid. *LEIS Energy Calculator*. [online]. TU WIEN.  
Dostupné z: <https://www.iap.tuwien.ac.at/www/surface/leis>
- [31] *Time-of-flight fundamentals* [online]. Washington University in St. Louis. [cit. 23.4.2019]. Dostupné z: <https://msr.dom.wustl.edu/time-of-flight-fundamentals/>
- [32] Dr. Ashish C Patel. *Mass spectrometry MS* [online]. [cit. 23.4.2019]. Dostupné z:  
<https://www.slideshare.net/AashishPatel14/mass-spectrometry-finalpptx>
- [33] *Time-of-flight analyzers* [online]. [cit. 23.4.2019].  
Dostupné z: <https://slideplayer.com/slide/13273677/>
- [34] Adhikari H.; Marshall A. F.; Goldthorpe I. A.; Chidsey C. E. D.; McIntyre P. C.; *Metastability of Au-Ge Liquid Nanocatalysts: Ge Vapour-Liquid-Solid Nanowire Growth Far below the Bulk Eutectic Temperature*. (2007).

- [35] Schasfoort, Richard B. M. a Anna J. Tudos, ed. *Handbook of surface plasmon resonance*. Cambridge: RSC Publishing, c2008. ISBN 978-0-85404-267-8.
- [36] *Graphene* [online]. [cit.29.4.2019].  
Dostupné z: <https://en.wikipedia.org/wiki/Graphene>
- [37] Geim, A. K.; Novoselov, K. S.: *The rise of graphene*. Nature Materials 6 (3): 183-91. (2007).
- [38] Markus Mandau: *Zázračný grafen* [online]. [cit. 29.4.2019]. Dostupné z: [https://www.aldebaran.cz/bulletin/2014\\_10/chip\\_cz-zazracny-grafen.pdf](https://www.aldebaran.cz/bulletin/2014_10/chip_cz-zazracny-grafen.pdf)
- [39] *Scintilační detektor* [online]. [cit. 2.5.2019].  
Dostupné z: [https://cs.wikipedia.org/wiki/Scintila%C4%8Dn%C3%AD\\_detektor](https://cs.wikipedia.org/wiki/Scintila%C4%8Dn%C3%AD_detektor)
- [40] JARÝ, Vítězslav; PEJCHAL, Jan.: *Scintilátory kolem nás*. Praha : Středisko společných činností AV ČR, 2017. ISBN 978-80-270-2078-2
- [41] *Scintilace* [online]. [cit. 2.5.2019].  
Dostupné z: <https://cs.wikipedia.org/wiki/Scintilace>
- [42] N. N. Greenwood – A. Earnshaw, *Chemie prvků* 1. díl, 1. vydání 1993, ISBN 80-85427-38-9
- [43] Stoplusjednička: *Díky novým křemíkovým nanočásticím se z oken stanou solární panely* [online]. [cit. 4.5.2019]. Dostupné z: <https://www.stoplusjednicka.cz/diky-novym-kremikovym-nanocasticim-se-z-oken-standou-solarni-panely>
- [44] *Křemík* [online]. [cit. 4.5.2019].  
Dostupné z: <https://cs.wikipedia.org/wiki/K%C5%99em%C3%ADk>
- [45] *Germanium* [online]. [cit. 4.5.2019].  
Dostupné z: <https://cs.wikipedia.org/wiki/Germanium>
- [46] 7 životů: *Germanium* [online]. [cit. 4.5.2019]. Dostupné z:  
<http://www.7zivotu.cz/index.php/87-uzitecne-latky/minerality/110-germanium>
- [47] Bábík, P.: *Výměny náboje mezi projektilem a terčem v režimu nízkých energií studované pomocí HS-LEIS*.: diplomová práce. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, Ústav fyzikálního inženýrství, 2018. Vedoucí práce doc. Ing. Stanislav Průša, Ph.D. [online]. [cit. 10.5.2019]. Dostupné z: [https://www.vutbr.cz/www\\_base/zav\\_prace\\_soubor\\_verejne.php?file\\_id=175888#page66](https://www.vutbr.cz/www_base/zav_prace_soubor_verejne.php?file_id=175888#page66)
- [48] PRŮŠA, S.; PROCHÁZKA, P.; BÁBOR, P.; ŠIKOLA, T.; TER VEEN, R.; FARTMANN, M.; GREHL, T.; BRÜNER, P.; ROTH, D.; BAUER, P.; BRONGERSMA, H.: *Highly Sensitive Detection of Surface and Intercalated Impurities in Graphene by LEIS* [online]. Langmuir, 2015, vol. 31, no. 35, p. 9628-9635. ISSN: 0743- 7463. [cit. 15.5.2019].  
Dostupné z: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.langmuir.5b01935>
- [49] *IONTOF Qtac 100 Brochure* [online]. [cit. 15.5.2019].  
Dostupné z: [https://www.iontof.com/download/IONTOF\\_Qtac\\_Brochure.pdf](https://www.iontof.com/download/IONTOF_Qtac_Brochure.pdf)

## Seznam použitých zkratek a symbolů

$\alpha$	.....	rozptylový úhel pro atom ve vzorku
$\gamma$	.....	rozptylový úhel pro rozptýlený projektil
$\mu$	.....	redukovaná hmotnost
$\varphi(r)$	.....	rozptylový integrál
$d\sigma/d\Omega$	.....	diferenciální účinný průřez
$d\Omega$	.....	prvek prostorového úhlu
$\Phi(r/a)$	.....	stínící funkce
$\sigma_i$	.....	účinný srážkový průřez
$\Gamma$	.....	tok projektilů
$a$	.....	stínící délka
$A^0$	.....	atomy pracovního plynu
$A^+$	.....	ionizované atomy pracovního plynu
$A$	.....	Richardsonova-Duchmanova konstanta
$Au$	.....	zlato
$b$	.....	záměrná vzdálenost
$E_0$	.....	kinetická energie primárních iontů (projektilů)
$m_1$	.....	hmotnost primárních iontů
$v_0$	.....	rychlost primárních iontů
$E_1$	.....	kinetická energie rozptýleného iontu
$v_1$	.....	rychlost rozptýleného iontu
$E_2$	.....	kinetická energie atomu povrchu
$v_2$	.....	rychlost atomu povrchu
$m_2$	.....	hmotnost atomu povrchu
$k$	.....	kinematický faktor
$L$	.....	lagrangián
$r_0$	.....	minimální vzdálenost projektilu přímé srážky
$V(r)$	.....	interakční potenciál
$r_B$	.....	Bohrův poloměr
$Z_1$	.....	protonové číslo projektilu
$Z_2$	.....	protonové číslo rozptylového atomu
ZBL	.....	Ziegerův-Biersachův-Linttmarkův model

$P_i^+$	.....	pravděpodobnost uchování náboje projektilu při rozptylu
FIB	.....	fokusaný iontový svazek ( <i>Focused Ion Beam</i> )
LEIS	.....	rozptyl nízkoenergiových iontů ( <i>Low Energy Ion Scattering</i> )
E	.....	extrakční elektroda
$e^-$	.....	elektron
$V_{ef}$	.....	ionizační objem
eV	.....	elektronvolt
$j_e$	.....	hustota proudu částic
$N(E)dE$	.....	Maxwellovo rozdělení energií
FWHM	.....	šířka spektra v polovině maxima ( <i>full width half maximum</i> )
TOF	.....	time-of-flight
ETD	.....	Everhartův-Thornleyův detektor sekundárních elektronů
XPS	.....	rentgenová spektroskopie (X-Ray Photoelectron Spectroscopy)
CVD	.....	depozice chemickým napařováním ( <i>Chemical Vapour Deposition</i> )
SiC	.....	karbid křemíku
SiO <sub>2</sub>	.....	oxid křemičitý
CEITEC	.....	evropský výzkumný institut (Central European Institute of Technology)
UHV	.....	prostředí ultravysokého vakua ( <i>ultra high vacuum</i> )
STM	.....	skenovací tunelová mikroskopie ( <i>Scanning Tunneling Microscopy</i> )
AFM	.....	mikroskopie atomárních sil ( <i>Atomic Force Microscopy</i> )
L-L	.....	zakládací komora pro vzorky ( <i>loadlock</i> )
SE	.....	sekundární elektrony
O	.....	kyslík
Si	.....	křemík
Ge	.....	germanium
Ga	.....	galium
C	.....	uhlík



Ne	.....	neon
He	.....	helium
nm	.....	nanometr
$Y_X$	.....	odprašovací koeficient Ne projektilů pro kolmý dopad na atomech X
$X_X$	.....	množství vyražených atomů X z povrchu
$N_A$	.....	Avogadrova konstanta
$D_{Ne}$	.....	odprašovací dávka
$M_X$	.....	molární hmotnost atomu nebo molekuly X
EDX	.....	energie-disperzní rentgenová analýza ( <i>Energy Dispersive Spectroscopy</i> )
nC	.....	nanocoulomb

# Seznam příloh

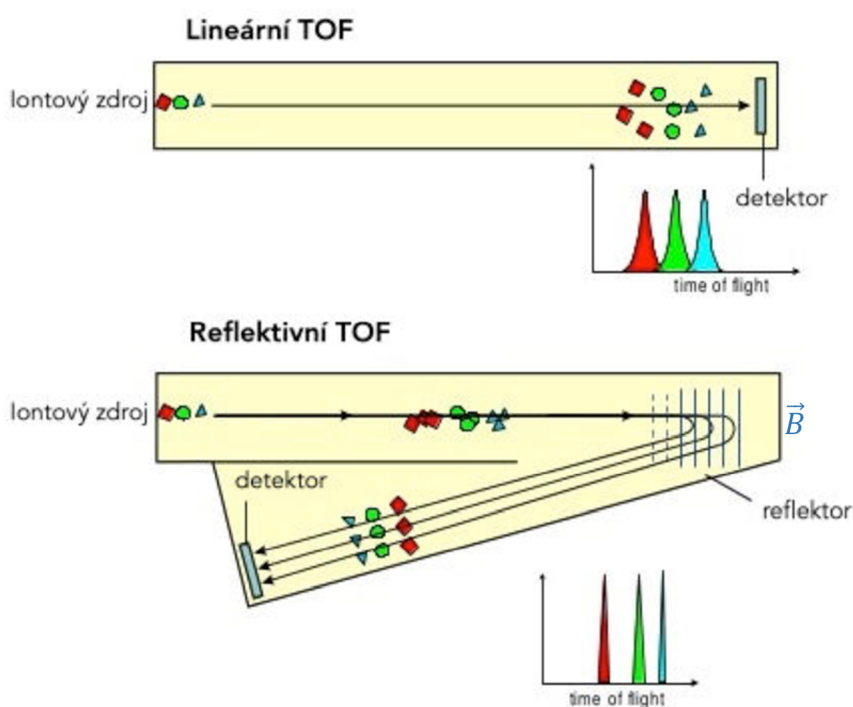
I.	TIME-OF-FLIGHT ANALYZÁTOR (TOF).....	72
II.	ETD DETEKTOR .....	74

# Přílohy

# I. Time-of-Flight analyzátor (TOF)

Částice můžeme detekovat také měřením dobou letu (time-of-flight). Výhodou TOF analyzátoru je schopnost analyzovat kromě iontů i neutrální částice vyražené z povrchu vzorku, anebo projektily, které v průběhu interakce se vzorkem svůj náboj ztratily.

Existují dva typy TOF analyzátoru. Jsou to lineární a reflektivní, jejichž názorné schéma je ukázané na obrázku 76. Měříme dobu letu částice o dané kinetické energii, přičemž lehčí částice doletí na detektor rychleji než částice těžší o stejné kinetické energii. V reflektivním TOF analyzátoru je navíc zakomponované magnetické pole, které trajektorii částic zakřiví a dráha doletu bude větší, čímž si pomůžeme k vyššímu energiovému rozlišení.



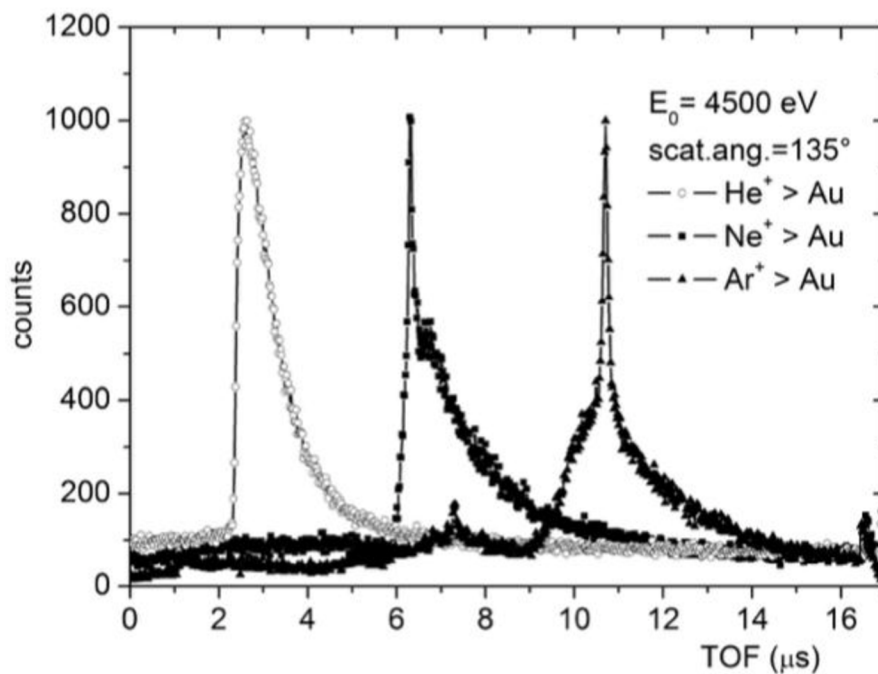
Obrázek 76: Schématické znázornění lineárního (horní) a reflektivního (spodní) time-of-flight (TOF) analyzátoru. Měříme dobu letu částic o dané kinetické energii. Výhodou reflektivního TOF analyzátoru je vyšší energiové rozlišení způsobené delší průletovou trajektorií částic. Převzato z [33] a upraveno.

Časová závislost spektra je ukázaná na obrázku 77, kde můžeme vidět jednotlivé interakční ionty zleva He, Ne a Ar. Tvar těchto spekter je dán třemi situacemi. První určuje pozici píku, resp. charakteristický čas, který koresponduje s hmotností částice a její energií, resp. rychlostí podle

$$E = \frac{1}{2}mv^2, \quad \text{resp.} \quad v = \sqrt{\frac{2E}{m}}.$$

Z rovnice rychlosti vidíme, že lehčí částice o stejné energii bude rychlejší, než částice těžší. Druhá situace nastává v minimální hloubce pod povrchem vzorku, kde

vlivem řady kolizí projektily ztratí velkou část své původní energie a na detektor dopadnou později (roztáhlá část píku za vrcholem). Třetí situace nastává při několikanásobném rozptylu na více povrchových atomech vzorku (část píku před vrcholem, viz argon).

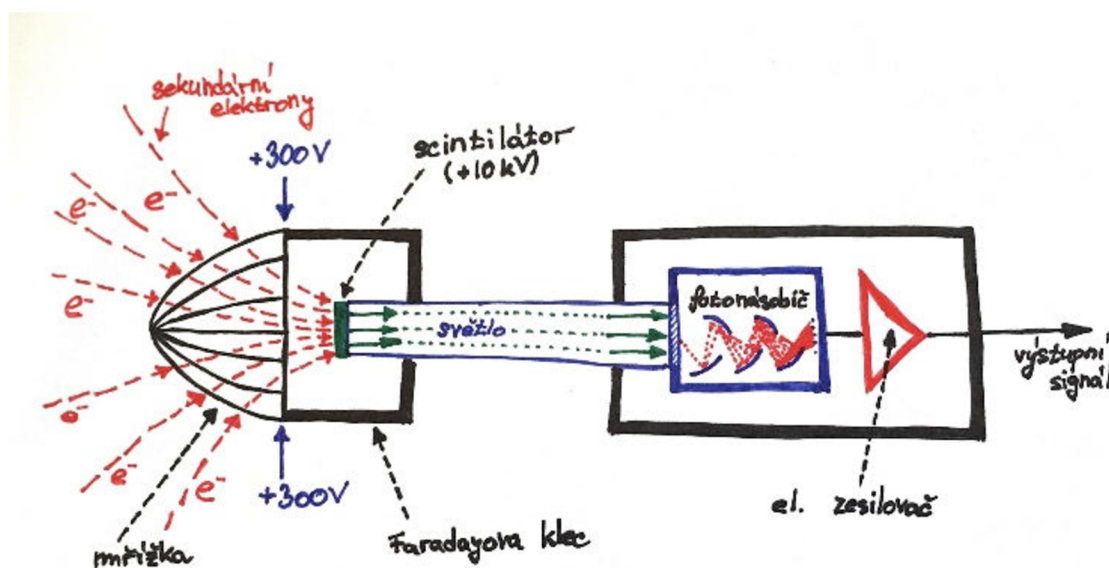


Obrázek 77: Time-of-flight spektrum rozptylu iontů helia, neonu a argonu na zlatě o stejné primární energii 4,5 keV. Pozice jednotlivých píků je dána hmotností primárních ionů a množstvím energie předané rozptylovému atomu zlata při srážce. Tvar píků je dán interakcemi se vzorkem. Před vrcholem píku nám situace značí rozptyl na více atomech vzorku, za vrcholem nacházíme informaci o minimální hloubce průniku primárních ionů do vzorku. Převzato z [1].

## II. ETD detektor

Everhartův-Thornleyův detektor (ETD) je jeden z nejstarších detektorů detekující sekundární elektrony (SE) a zpětně odražené elektrony (BSE) pocházející z povrchu vzorku, přičemž na jeho výstupu získáváme informaci o morfologii povrchu a případném složení. Jak již víme, sekundární elektrony vznikají důsledkem interakce primárního svazku se vzorkem. Na obrázku 78 je schéma ETD detektoru, jehož nejdůležitější části jsou mřížka, scintilátor a fotonásobič.

Elektrony nesou záporný náboj. Abychom získali co největší signál, přivedeme na mřížku kladné napětí v řádu několika stovek voltů a přitáhneme si co nejvíce elektronů. Je potřeba převést signál elektronů na světlo pomocí scintilátoru, ovšem prozatím elektrony nemají dostatečnou energii. Proto na scintilátor přivedeme kladné napětí řádově v desítkách kV, čímž elektrony urychlíme na dostatečnou energii. Scintilátor je tvořen materiálem schopným luminiscence, tj. pohlcení elektronu o určité energii a vyzáření fotonu. Obvykle je to krystal ZnS dopovaný Ag nebo Cu, nebo NaI dopovaný Tl [40,41,42]. Světelný signál fotonů je ovšem velmi slabý. Proto je v sérii začleněn fotonásobič, který fotony převádí zpět na elektrony a mnohonásobně navyšuje jejich množství. Následně dochází ke zpracování signálu ve výpočetní technice a získáváme obraz povrchu vzorku ve stupních šedi.



Obrázek 78: Everhartův-Thornleyův detektor (ETD). Sekundární elektrony jsou přitáhnuty mřížkou a následně urychleny na scintilátor, kde elektrony převádíme na fotony. Ty posléze převedeme zpět na elektrony a fotonásobičem zesílíme signál, který následně zpracuje výpočetní technika. Poté dostáváme obraz povrchu vzorku ve stupních šedi.