

# Nové materiály a technologie

doc. Ing. Eduard Belas, 24.4.2023

[eduard.belas@mff.cuni.cz](mailto:eduard.belas@mff.cuni.cz)

<http://semiconductors.mff.cuni.cz>

Obsah:

1. Úvod, rozdělení pevných látek

2. Metody růstu polovodičů

Z taveniny, Kapalná epitaxe, Plynná epitaxe, MBE, MOCVD

3. Materiály

Křemík - Si

Výroba metalurgického křemíku

Čištění křemíku (Siemens proces)

Výroba high-purity polykrystalického křemíku

Výroba monokrystalického křemíku

Výroba Si desek

Epitaxní růst tenkých Si vrstev - CVD

Oxidace Si desek, Vlastnosti  $\text{SiO}_2$

Dopování (termální difúze příměsí, iontová implantace)

Fotolitografie

Porézní Si

Křemenné sklo

Germánium - Ge

Arsenid gália - GaAs

Telurid kademnatý - CdTe/CdZnTe/ HgCdTe

Indium fosfid - InP

Indium antimonid - InSb

Karbid křemíku - SiC

Gálium nitrid – GaN

Safír

Diamant

Grafén

Perovskity

#### 4. Charakterizační metody

Chemická analýza objemových materiálů – Destruktivní metody

Chemická analýza objemových materiálů – Nedestruktivní metody

#### 5. Vakuová technika

#### 6. Aplikace

Světelné zdroje

Solární články

Detektory záření

#### **Zkratky:**

2D	2-dimensional
DC, AC	Direct, alternating electric current
ACRT	Accelerated crucible rotation technique
AFM	Atomic force microscopy
BGO	Bismuth germanium oxide
BLIP	Background limited infrared photodetectors
CCD	Charge coupled device
CMT	Cadmium mercury telluride
CVD	Chemical vapor deposition
CVT	Chemical vapor transport
CZ	Czochralski method
CZT	Cadmium zinc telluride

#### **Literatura**

Handbook of Crystal growth, Second Edition, 2015, Ed. P. Rudolph, Elsevier, ISBN 978-0-444-63303-3, DOI: <https://doi.org/10.1016/C2013-0-09791-5>

Bulk Crystal Growth of Electronic, Optical and Optoelectronic Materials, 2005, Ed. P. Capper, Wiley, ISBN 0-470-85142-2

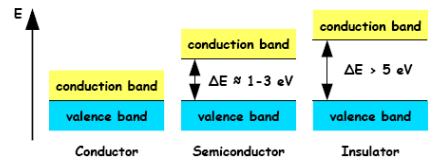
A. Owens, A. Peacock, Nucl. Instr. Meth. A 531, 18 (2004).

# 1. Úvod.

## 1.1. Rozdělení pevných látek

- Podle šířky zakázaného pásu  $E_g$ .

kov ( $E_g \leq 0$ , překryv pásů)-polovodič ( $0 < E_g < 5\text{eV}$ )-izolant ( $E_g > 5\text{eV}$ ).



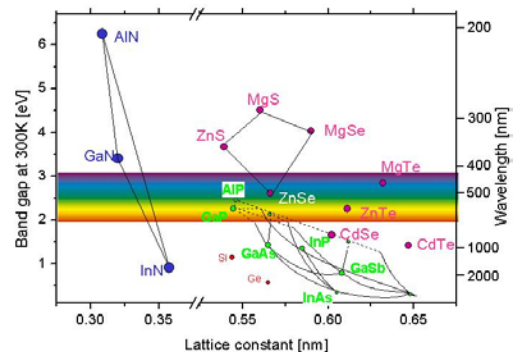
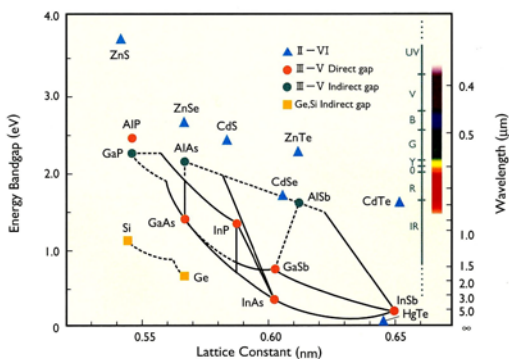
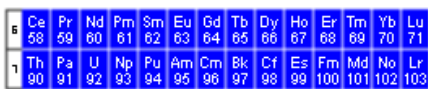
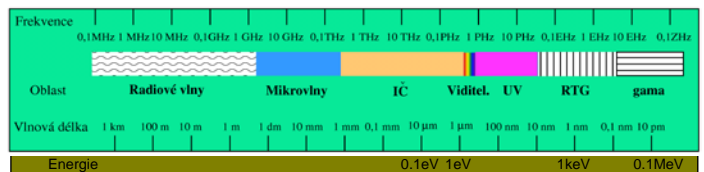
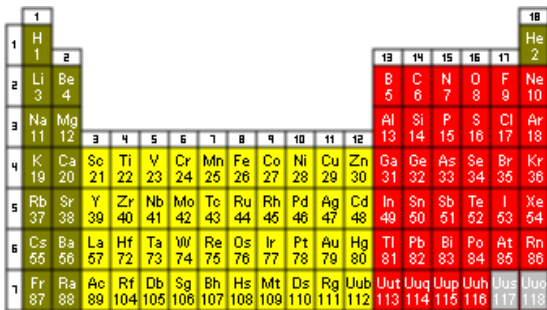
V pevné látce existuje mnoho elektronových pásů, které mohou být obsazeny elektrony. Tyto pásy se mohou vzájemně překrývat nebo mezi nimi může být určitá mezera, kde se nevyskytuje žádný možný stav a tato mezera se nazývá **zakázaný pás** ( $E_g$ ). Elektrony v látce pak zaplňují elektronové pásy od energeticky nejnižších (nejvýhodnějších) stavů. Poslední elektronový pás obsazený elektrony je nazván **valenční pás** podle toho, že jej tvoří valenční elektrony z jednotlivých atomů krystalu. První neobsazený elektronový pás je nazván **vodivostní pás**, protože elektrony v plně zaplněném valenčním pásu nemohou přispívat k elektrické vodivosti materiálu.

## 1.2 Rozdělení polovodičů:

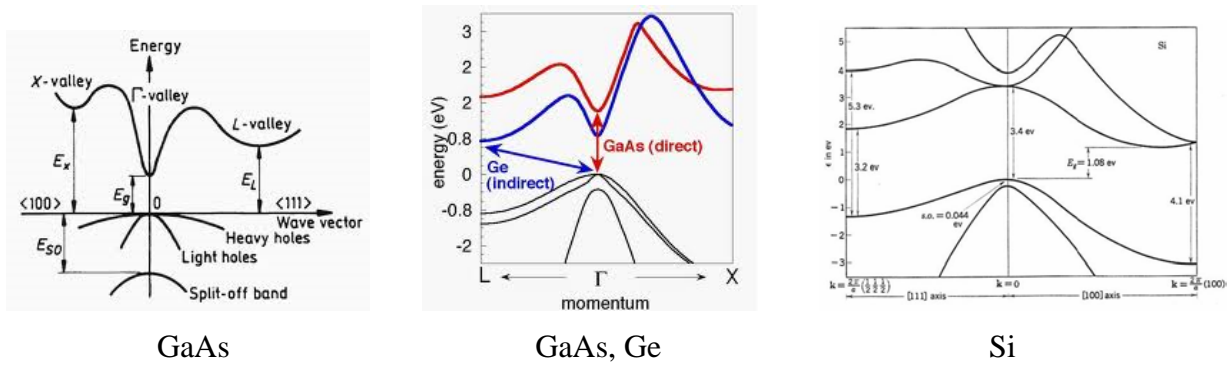
a) podle skupiny v periodické tabulce: základní IV, směsné III-V, II-VI (obr.2)

b) podle šířky zakázaného pásu  $E_g$ : úzkopásové ( $0 < E_g < 1\text{eV}$ ), širokopásové ( $1 < E_g < 3\text{eV}$ ) (obr.2)

c) podle tvaru zakázaného pásu  $E_g$ : přímé (maximum val. pásu leží v k-prostoru pod minimem vodivostního pásu), nepřímé (obr.3)



Obr.2. Rozdělení polovodičů v závislosti na poloze v chemické tabulce prvků, na šířce zakázaného pásu a mřížkové konstantě.



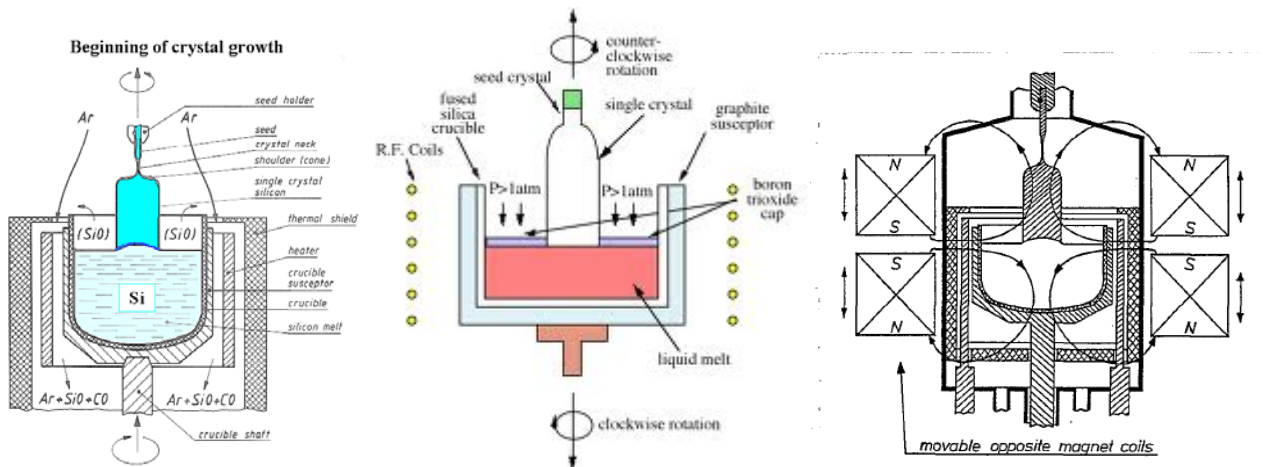
Obr.3. Rozdělení polovodičů podle vzájemné polohy valenčního a vodivostního pásu.

## 2. Metody růstu monokrystalických polovodičových materiálů

### 2.1 Růst z taveniny

#### 2.1.1. Czochralského metoda (Czochralski method, CZ)

V roce 1916 Czochralski vyvinul techniku růstu monokrystalů pomocí tažení z kelímku. O 30 let později byla metoda poprvé použita na růst monokrystalů křemíku. Polykrystalický materiál se vloží do velmi čistého křemenného kelímku, který je vložen do ochranného grafitového kelímku. Polykrystal se v kelímku roztaví (teplota přibližně 1413°C) a poté je do křemíkové taveniny vložen zárodečný vysoce čistý krystalograficky orientovaný monokrystal. Celý proces probíhá v inertní atmosféře argonu o čistotě 6N. Zárodečný krystal i kelímek se protisměrně otáčejí podle předem přesně definovaného programu, přičemž teplota taveniny je také velmi pečlivě sledována a řízena. Poté se začne zárodečný krystal vytahovat z taveniny a na konci zárodečného krystalu postupně narůstají další vrstvy mimořádně čistého monokrystalického materiálu. Výsledný produkt (ingot), který je tvořen jediným krystalem, může dosahovat až 400 mm v průměru a délky až 3 m.



Obr.4. Czochralského metoda

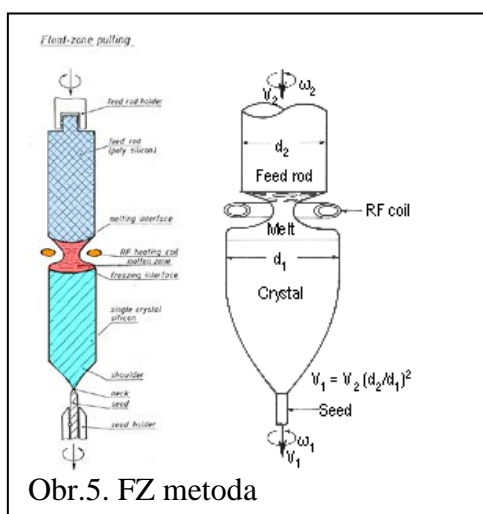
Modifikace:

4b) Liquid Encapsulated Czochralski-LEC (GaAs, CdTe, InP...) – k zabránění úniku těkavé složky se používá poklička z oxidu boritého -  $B_2O_3$ .

4c) Použití nestacionárního magnetického pole k míchání taveniny - vířivé Foucaultovy proudy

### 2.1.2. Metoda zonální tavby (Pfannova metoda, Floating zone method, FZ)

Tato metoda byla vyvinuta pro čištění krystalů od nežádoucích příměsí. Je možné ji však použít i pro růst monokrystalů. Polykrystalický ingot je vložen do speciální pícky, kde je zóna s lokálním indukčním ohřevem (indukční cívky). Cívka vytváří vysokofrekvenční magnetické pole a ve vodivém předmětu uprostřed cívky se indukují vířivé proudy, které ho ohřívají. I pro malé cívky je potřeba

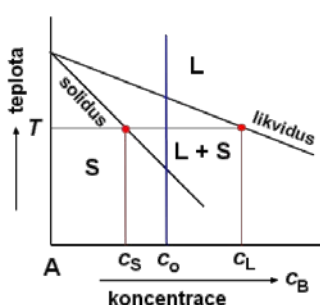


proud desítky A. Při růstu se buď podél polykrystalu pohybuje indukční cívka, nebo se krystal protahuje nehybnou cívkou. Polykrystal se přetavuje tak, aby se tavená zóna posouvala od jednoho konce ke druhému. Při vhodně zvolené rychlosti rotace a posunu zóny vzniká monokrystalický ingot. Na počátku růstu se často používá vysoce kvalitní orientovaný zárodek bez trhlin a dislokací, kdy vyrostlý krystal si zachovává krystalografickou orientaci zárodku. Protože se při FZ metodě nepoužívá kelímeček, není pěstovaný krystal s ničím v kontaktu, pouze se nachází ve

vakuu nebo inertní atmosféře a ve vyrostlém monokrystalu je velmi málo nečistot ve srovnání s CZ metodou. Hlavním problémem **FZ** metody je udržení co nejširší roztavené zóny.

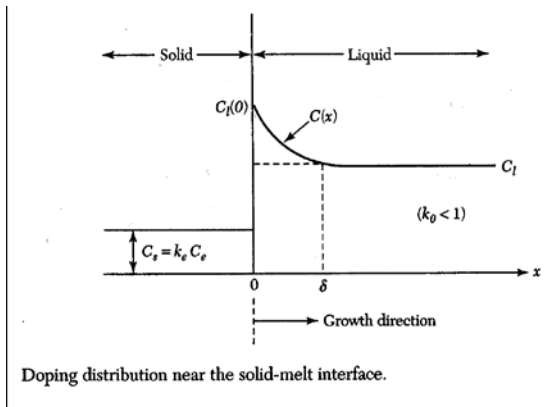
Metoda byla vyvinuta pro čištění krystalů, kdy se využívá nízké hodnoty segregačního koeficientu mnoha nečistot  $k_0 = C_s/C_L$ . Čištěný materiál se nejprve upraví do tvaru dlouhé tyče, která se potom postupně přetavuje tak, aby se tavená zóna posouvala od jednoho konce ke druhému. Přitom se nečistoty přítomné ve výchozím materiálu koncentrují v roztavené zóně a postupně se dostávají ke konci tyče, který se nakonec odstraní odříznutím. Několikanásobným opakováním tohoto postupu vznikne vysoce čistý materiál.

### 2.1.3. Rozdělovací (segregační) koeficient



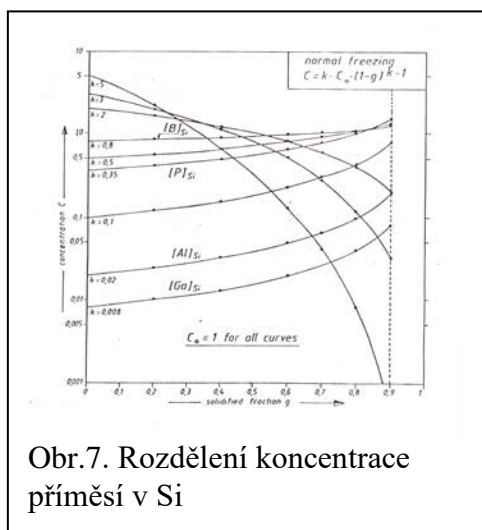
Při tuhnutí (krystalizaci) je rozdílná rozpustnost příměsí v tuhé a kapalně fázi, a proto se tavenina v průběhu tuhnutí obohacuje nebo ochuzuje příměsí. Rozdílná rozpustnost příměsí je pro danou teplotu T vyjádřena rovnovážným rozdělovacím koeficientem  $k_0 = C_s/C_L$

(segregation nebo distribution coefficient), který je definován jako poměr koncentrace příměsi v tuhé fázi  $C_S$  ke koncentraci příměsi v kapalně fázi  $C_L$ . V případě  $k_0 < 1$  vzniká na mezifázovém



rozhraní „rostoucí krystal - tavenina“ vrstva taveniny obohacená příměsí, neboť rychlost krystalizace je zpravidla rychlejší než difúze příměsi v tavenině. Zavádí se proto efektivní rozdělovací koeficient  $k_{eff}$

$$k_{eff} = \frac{C_S}{C_L} = \frac{k_0}{1 - k_0 \exp\left(\frac{-R \cdot \delta}{D}\right)}$$



Obr.7. Rozdělení koncentrace příměsí v Si

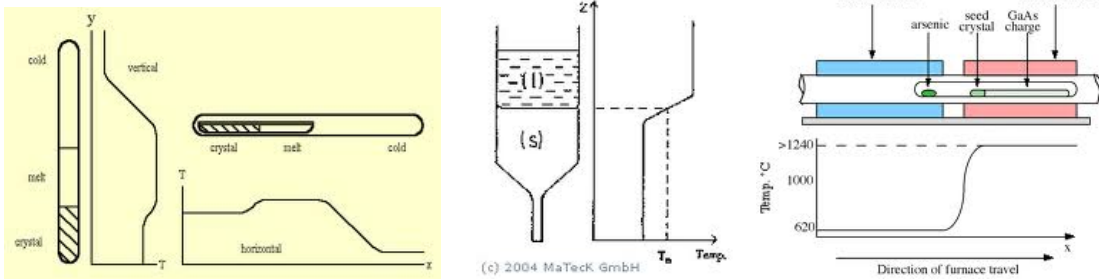
Efektivní rozdělovací koeficient  
 $R$  = rychlost růstu krystalu  
 $\delta$  = difúzní délka, fit. parametr  
 $D$  = dif. koef. příměsi v tavenině

Koncentrace příměsi v tuhé fázi je dána výrazem  $C(g) = k \cdot C_0 (1 - g)^{k-1}$ , kde  $C_0$  je koncentrace příměsi v liquidu,  $k$  je segregáční koeficient a  $g$  je normalizovaná

pozice v utuhlé části.

### 2.1.4. Bridgmanova-Stockbargerova metoda

V Bridgmanově metodě se polykrystal nebo jednotlivé prvky vkládají do kelímku nebo růstové ampule, která se evakuuje a zataví. Ampule se vloží do multizonové pece do místa, kde je teplota vyšší než je teplota tání jednotlivých složek a také vyšší než je teplota krystalizace samotného monokrystalu. V tomto místě se polykrystal nebo jednotlivé složky kompletně roztaví a v případě jednotlivých prvků dojde zároveň k jejich smísení. Poté se tavenina vloží do teplotního gradientu, kde na nejstudenějším konci začíná růst monokrystal. Teplotní gradient se posouvá buď pomocí pohybu pece nebo pohybu kelímku s taveninou. Existuje jak horizontální tak vertikální uspořádání. Při horizontálním uspořádání dochází k rychlejšímu ustavení rovnováhy tlaku par nad taveninou kvůli větší ploše. Na druhou stranu výsledný ingot má polokruhový průřez. Na počátku růstu se často používá vysoce kvalitní orientovaný zárodek bez trhlin a dislokací, kdy vyrostlý krystal si zachovává krystalografickou orientaci zárodku.



Obr.8. Bridgmanova metoda

### Modifikace:

#### a) Liquid Encapsulation (GaAs, CdTe, InP...) – vertikální konfigurace

Podobně jako u CZ metody, oxid boritý ( $\text{B}_2\text{O}_3$ ) je přidán do taveniny (má nižší hustotu, tak plave na povrchu), aby vytvořil nepropustnou pokličku na vrchu taveniny. Zabraňuje tím úniku více těkavé složky taveniny a její dekompozici.

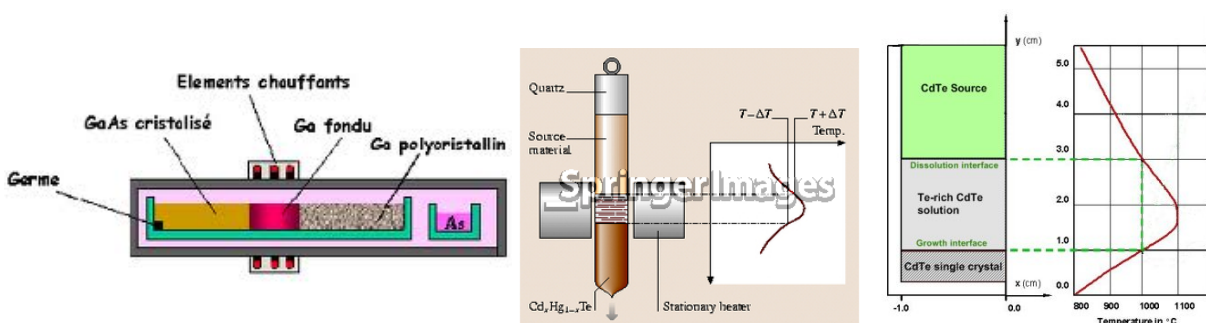
b) Dodatečný zdroj (rezervoár) více těkavé složky jako zdroj saturovaného tlaku nad taveninou. Do ampule se vloží navíc oddělené množství více těkavé složky, která je na nižší teplotě, než je samotná tavenina. V celém objemu růstové ampule se vytvoří saturovaný tlak této složky podle Pascalova zákona, jehož hodnota je závislá pouze na nejnižší teplotě v ampuli. Nastavením vyšší hodnoty tohoto tlaku zabraňujeme úniku těkavější složky z taveniny a její dekompozici.

c) Velmi vysoký tlak inertního plynu (6N Ar) nad taveninou také zabraňujeme úniku těkavější složky z taveniny a její dekompozici.

#### d) Metoda chlazení ve vertikálním gradientu teploty (Vertical Gradient Freeze method - VGF).

V této metodě je teplotní profil pece a jeho změna vytvořená a řízená elektronicky, různým ohřevem jednotlivých zón v peci. Růstová ampule ani pec se nehýbou!

### 2.1.5. Traveling heater method (THM) (Obdoba FZ)





Metoda THM kombinuje zónové tání a růst z taveniny. V THM je roztavená zóna vytvářena tak, aby migrovala skrz pevný homogenní zdrojový materiál pomalým pohybem ampule vzhledem k ohřívači. Jsou používány různé typy ohřívačů, buď s elektrickým odporovým ohřevem nebo radiofrekvenčním ohřevem nebo optickým ohřevem. V zóně tavení se taví zdrojový materiál na svém horkém horním rozhraní a krystalizuje, za podmínek blízkých termodynamické rovnováže, materiál téměř stejného složení na spodním rozhraní, který je chladnější než horní rozhraní kvůli pohybu ohřívače. K transportu hmoty ze zdroje do rostoucího krystalu dochází konvekcí a difúzí přes zónu tání pod vlivem teplotního gradientu vyplývajícího z pohybu ampule vzhledem k ohřívači. Významným předpokladem této metody je vhodný teplotní profil růstové pece. Musí mít ostrý teplotní vrchol vytvářející úzkou roztavenou zónu (zhruba délky blízko průměru ampule) a ostrý teplotní gradient na růstovém rozhraní, aby se zabránilo konstitučnímu přechlazení.

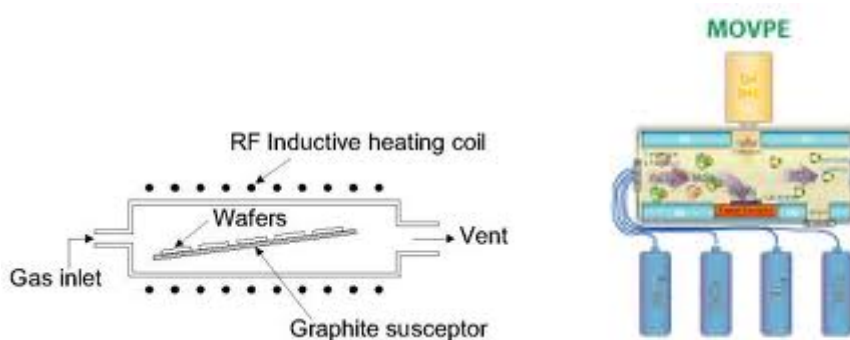
## 2.2. Epitaxní metody (Příprava tenkých vrstev)

**Epitaxe** je proces, při němž na povrchu podložky (substrátu) roste tenká krystalická vrstva, kdy krystalická mřížka nově vznikající vrstvy navazuje bezprostředně na krystalickou mřížku substrátu. Termín epitaxe pochází z řeckých slov *epi* "na" a *taxis* "uspořádaně". Epitaxní vrstvy se mohou růst z plynných, tekutých nebo pevných prekuzorů (látky, ze kterých chceme růst vrstvu). Jestliže je vrstva ukládána na podložku stejného složení, mluvíme o homoepitaxi, v opačném případě o heteroepitaxi. Při homoepitaxi tenká vrstva narůstá na podložku ze stejného materiálu. Toho se využívá, pokud chceme čistější vrstvu než je podložka nebo pokud má být nová vrstva jinak dopovaná.

Epitaxe se využívá ve výrobních postupech založených na křemíku při výrobě bipolárních tranzistorů a moderních CMOS, ale je obzvláště důležitá pro přípravu sloučeninových polovodičů jako germanid křemíku (Si-Ge), nitrid galia (GaN), arsenid galia (GaAs), fosfid india (InP), telurid kadmia (CdTe) a jiné.

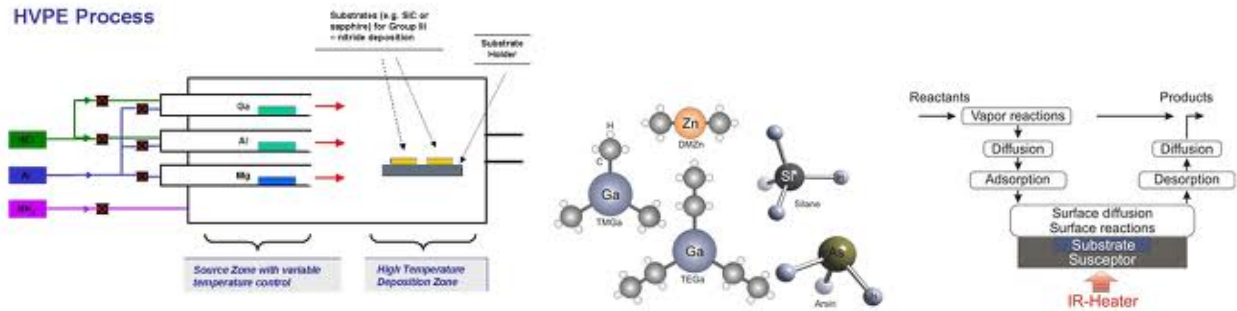
### 2.2.1. Epitaxe z plynné fáze (VPE, MOVPE, MOCVD)

(Vapour Phase Epitaxi, Metal-Organic Vapour Phase Epitaxi, Metal-Organic Chemical Vapour Deposition)





## HVPE Process



Epitaxe z plynné fáze se někdy dělí podle typu zdrojových plynů na hydridovou (VPE) a organokovovou (MOVPE, MOCVD).

## 2.2.2. Epitaxe z kapalně fáze (LPE)

Epitaxe z kapalně fáze (LPE - Liquid Phase Epitaxy) vytváří monokrystalickou vrstvu z kapalně fáze, typicky rychlostí 0.1 až 1  $\mu\text{m}$  za minutu.

LPE je metoda růstu polovodičových krystalických vrstev z roztaveného materiálu na pevných substrátech. To se děje při teplotách hluboko pod kongruentním bodem tání narůstajícího

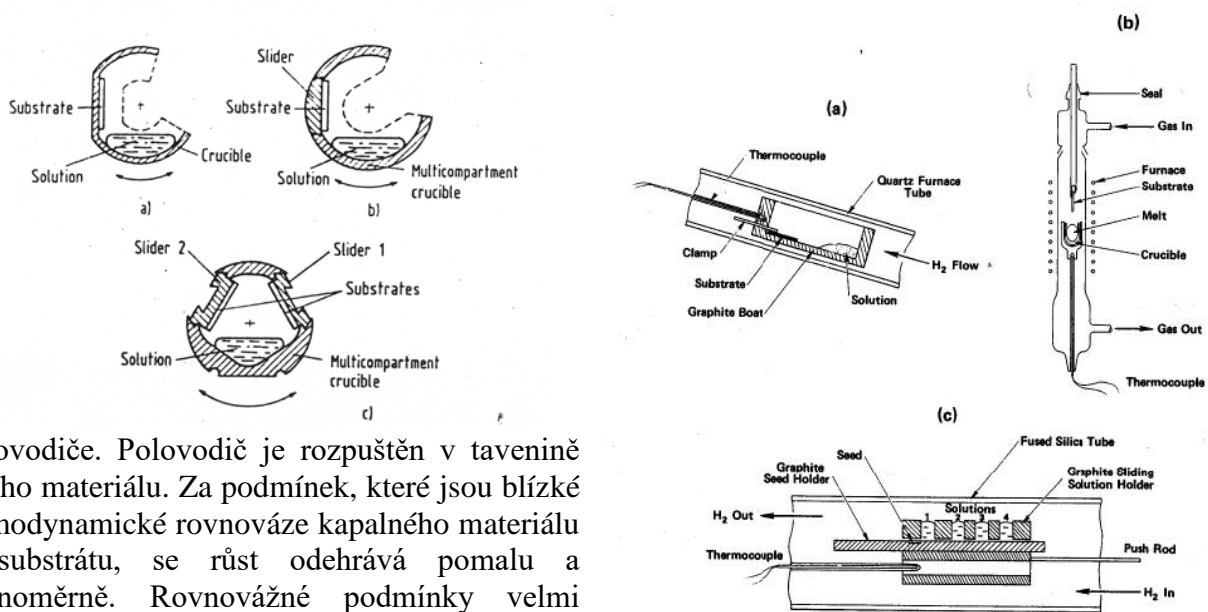


Fig. 5. Drawings of LPE systems: (a) tipper system after Nelson, (1963); (b) dipper system after Rusprecht, (1967) and (c) slider system after Panish, et al. (1969).

polovodiče. Polovodič je rozpuštěn v tavenině jiného materiálu. Za podmínek, které jsou blízké termodynamické rovnováze kapalněho materiálu a substrátu, se růst odehrává pomalu a stejnoměrně. Rovnovážné podmínky velmi závisí na teplotě a koncentraci rozpuštěného polovodiče v tavenině. Růst vrstvy z kapalně fáze lze ovládat pomocí nuceného chlazení roztavené směsi. Zanesení nečistot se dá velmi omezit. Dopování se provádí přidáním dopantů.

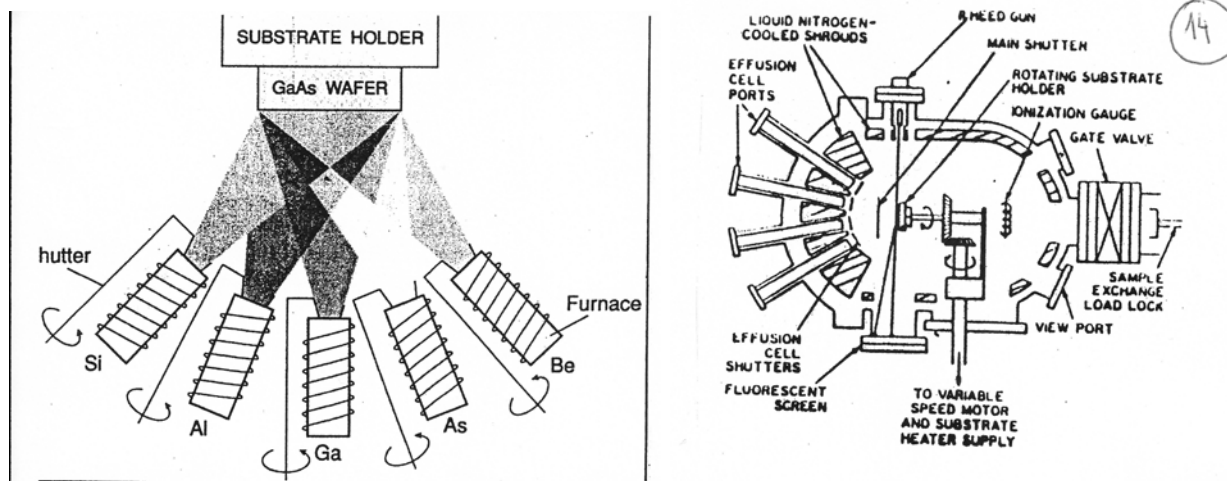
Tato metoda se používá zejména pro růst sloučeninových polovodičů. Je tak možné vyrobit velmi tenké, rovnoměrné a vysoce kvalitní vrstvy.

Typický příklad využití této epitaxní metody je růst ternárních a kvaternárních (skupiny III-V) sloučenin na substrátech z galium arsenidu (GaAs). V tomto případě se jako rozpouštědlo často používá galium. Jiným často používaným substrátem je fosfid india (InP). Pro zvláštní účely se však mohou použít i jiné substráty jako sklo nebo keramika. Kvůli dobrému přilnutí, a abychom se vyhnuli prnutí v roztavené vrstvě, teplotní činitelé roztažnosti substrátu a vrstvy by měly být podobné.

### 2.2.3. Epitaxe z molekulárních svazků (MBE)

Epitaxe z molekulárních svazků probíhá ve vysokém vakuu ( $10^{-8}$  Pa). Nejdůležitějším rysem MBE je nízká rychlost ukládání materiálu, která umožňuje epitaxní růst. Nízká rychlost růstu ale vyžaduje úměrně vyšší vakuum, aby se dosáhlo stejných úrovní nečistot jako u jiných technik růstu.

U MBE jsou zdrojové materiály v pevném stavu. Velice čisté prvky jako galium nebo arzén se zahřívají v uzavřených Knudsenových celách, dokud nezačnou pomalu sublimovat. Materiál v plynném skupenství poté kondenzuje na substrátu, kde mohou různé látky vzájemně reagovat. Například z galia a arzénu vzniká monokrystal arzenid galia (GaAs). Termín *svazek* v názvu

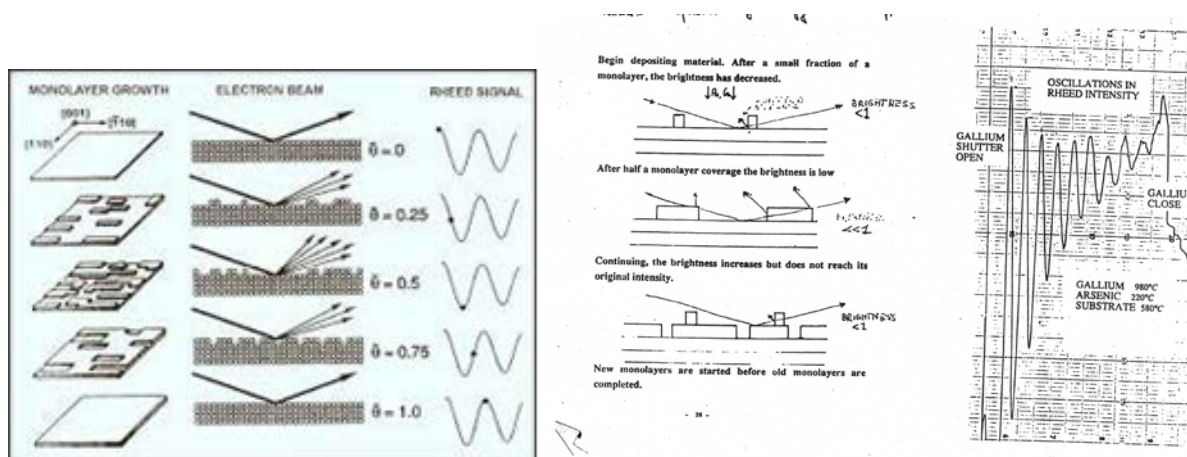


metody znamená, že vypařované částice mezi sebou navzájem ani s žádnými jinými plyny ve vakuové komoře nereagují, dokud nedosáhnou substrátu. To je způsobeno dlouhými středními volnými drahami atomů. V situacích, kde je potřeba substrát chladit, se v růstové komoře udržuje vysoké vakuum soustavou kryogenních pump a kryopanelů, které jsou chlazeny tekutým dusíkem nebo studeným plynným dusíkem na teplotu blízkou 77 K ( $-196$  °C). Kryogenní teploty se také chovají jako lapač na nečistoty a tím zvyšují stupeň vakua v růstové komoře. Většinou se substráty, na kterých probíhá růst vrstev, upevňují na otáčející se podložku, která se může v průběhu procesu ohřívat na několik stovek stupňů celsia. Počítač ovládá závěrky před každou celou (pecí), čímž velice jemně ovlivňuje tloušťku každé vrstvy až na úroveň jedné atomární roviny. Dají se takto vyrábět složité struktury vrstev různých materiálů. Toto řízení umožnilo vyvinutí takových struktur, kde jsou elektrony uzavřeny v prostoru - jedná se o kvantové jámy nebo dokonce kvantové tečky. Takové vrstvy jsou nyní kritickou součástí mnoha moderních polovodičových zařízení, jako jsou polovodičové lasery a laserové diody.

Pro monitorování růstu jednotlivých krystalických vrstev se v MBE často používá metoda RHEED (Reflection High Energy Electron Diffraction – obr.10). Systém RHEED vyžaduje zdroj elektronů (elektronové dělo) a fotoluminiscenční detektor. K měření používáme elektronový paprsek, který dopadá pod malým úhlem na rostoucí vrstvu a od ní se odráží k detektoru. Přímou v růstové komoře za vysokého vakua (dlouhá délka volných elektronů mezi rozptylem elektronů s ostatními atomy) měříme intenzitu výstupního signálu RHEED rozptýleného od povrchu. Nejvyšší intenzita signálu RHEED je u hladkého povrchu. Pokud atomová vrstva začne růst, intenzita klesá a po zaplnění poloviny povrchu se intenzita začíná zvyšovat.

Metodou MBE je pěstována široká škála polovodičů, jak jednoduchých (Si, Ge ..), tak binárních (GaAs, GaN, GaP, InSb, InP, CdTe, ZnO, ZnS,...), ternárních (AlGaAs, AlGaN, AlGaP, GaAsP, HgCdTe, CdZnTe...) i kvaternárních: (GaInAlAs, GaInAlN, GaInAsN, GaInAsP...). Epitaxe z

molekulárních svazků se také používá pro růst některých typů organických polovodičů. V tomto případě se na substrát místo atomů ukládají molekuly.



Obr.10. Metoda Rheed

### 3. Materiály

#### 3.1. Křemík - Si

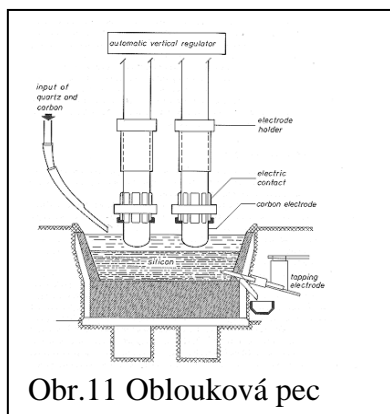
Křemík je po kyslíku druhým nejvíce zastoupeným prvkem v zemské kůře. Podle posledních dostupných údajů tvoří 26 – 28 % zemské kůry. V čisté podobě se křemík v přírodě nevyskytuje, setkáváme se pouze s jeho sloučeninami. V mořské vodě je jeho koncentrace poměrně nízká, pouze 3 mg Si/l, ve vesmíru připadá na jeden atom křemíku přibližně 30 000 atomů vodíku. Křemík je základní složkou velké většiny hornin tvořících zemskou kůru - příkladem mohou být pískovcové horniny, jíly, žuly a především aluminosilikátové horniny na bázi orthoklasu (aluminosilikáty obsahující draslík) nebo plagioklasu (aluminosilikáty obsahující sodík). Křemík má diamantovou kubickou krystalovou strukturu s mřížkovým parametrem 0,543 nm. Vzdálenost nejbližšího souseda je 0,235 nm. Diamantová mřížková struktura - dvě plošně centrované kubické mřížky (FCC), jedna posunutá o 1/4 tělesové úhlopříčky. Atomy Si se nacházejí ve všech bodech mřížky. Existuje podobná diamantová mřížková struktura pro sloučeniny (zink blende structure - ZnS) - kde se jednotlivé prvky nacházejí v různých FCC podmřížkách.

Atomové číslo	14
Atomová hmotnost	28.0855 g·mol <sup>-1</sup>
Krystalová struktura	diamant
Mřížková konstanta	5.43 Å
Hustota	2,328 g·cm <sup>-3</sup>
Atomová hustota	5x10 <sup>22</sup> atomů/cm <sup>3</sup>
Tvrdost	6,5
Elektronegativita	1.90 (Pauling scale)
Tepelná vodivost	149 W·m <sup>-1</sup> ·K <sup>-1</sup> (300K)
Teplota tání	1415°C
Šířka zak.pásu	1.12 eV (300K)
Pohyblivost elektronů	1500 cm <sup>2</sup> /Vs (300K)
Pohyblivost děr	600 cm <sup>2</sup> /Vs (300K)
Relativní permitivita	11.9

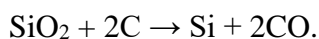
##### 3.1.1. Výroba metalurgického křemíku

Nejvíce křemíku se na světě spotřebuje v metalurgickém průmyslu, pak do solárních článků a pouze malá část produkce se využívá v polovodičovém průmyslu. Proto se základní křemík nazývá

metalurgický (**metallurgical grade Si** nebo zkráceně **MG-Si**). Světová produkce v roce 2020 byla 8 miliony tun za rok, hlavními producenty byly Čína, Rusko, Brazílie a Norsko. Surovina pro výrobu metalurgického křemíku je minerální vysoce čistý oxid křemičitý ve formě křemičitého písku, který se těží pouze v Brazílii, Číně a pár dalších zemí. Výroba křemíku v průmyslovém měřítku spočívá v redukcí taveniny oxidu křemičitého v obloukové elektrické peci na grafitové elektrodě za soustavného přidávání písku i uhlíku ve formě uhlí. Elektrodami prochází proud okolo 10 000 A. Dodaný uhlík i elektrody jsou přítom spalovány na plynný oxid uhelnatý podle reakce:



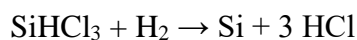
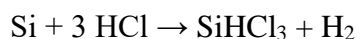
Obr.11 Oblouková pec



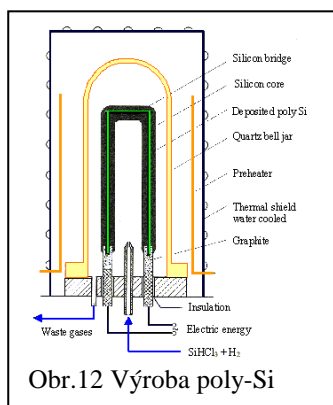
Redukce probíhá při teplotě 1500-2000°C a vzniká metalurgický křemík o čistotě 97 – 99 % - 2N (jeden cizí atom na 99 atomů Si). Pro účely elektrotechnického průmyslu je ovšem tato čistota naprosto nedostatečná, protože i velmi nízká koncentrace cizích příměsí v křemíku výrazně ovlivňuje kvalitu vyrobených elektronických součástek.

### 3.1.2. Výroba polykrystalického křemíku polovodičové čistoty

Pro čištění polykrystalického křemíku byla na počátku vyvinuta metoda zonální tavby (Floating zone method), kdy se využívá malý segregací koeficient mnoha nečistot. Čištěný materiál se nejprve upraví do tvaru dlouhé tyče, která se potom ve speciální pícce postupně přetavuje tak, aby se úzká tavená zóna posouvala od jednoho konce ke druhému. Přitom se nečistoty přítomné ve výchozím materiálu koncentrují v roztavené zóně a postupně se dostávají ke konci tyče, který se nakonec odstraní odříznutím. Několikanásobným opakováním tohoto postupu vznikne poměrně vysoce čistý materiál. V současné době se pro přípravu extrémně čistého polykrystalického křemíku používají chemické metody. V tzv. Siemensově postupu je reakcí křemíku s chlorovodíkem při teplotě 300°C nejprve vyroben trichlorsilan  $\text{SiHCl}_3$ . Velká část nečistot obsažených v metalurgickém křemíku zreaguje ve formě chloridů ( $\text{BCl}_3$ ,  $\text{FeCl}_3$  ..).  $\text{SiHCl}_3$  se potom přečišťuje rektifikací = několikanásobnou destilací (bod varu trichlorsilanu je 31,8°C). Takto vycištěný trichlorsilan se zpětně rozkládá při reakci s ultračistým vodíkem na křemík, který se při teplotě přes 1100°C ukládá v krystalické podobě na U-tyč z vysoce čistého křemíku (CVD – chemical vapor deposition - Obr. 12, obr.13). Reakci trichlorsilanu vystihuje rovnice:



Uvedeným postupem vzniká tzv. polykrystalický křemík, který typicky obsahuje nečistoty v řádu jednotek ppb (partical per billion - 1 : 1 000 000 000 – 9N) a plně vyhovuje požadavkům pro výrobu polovodičových součástek. Počet atomů Si v  $1 \text{ cm}^3 = 5 \cdot 10^{22}$ . Počet nečistot pro čistotu Si 9N je  $5 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ .

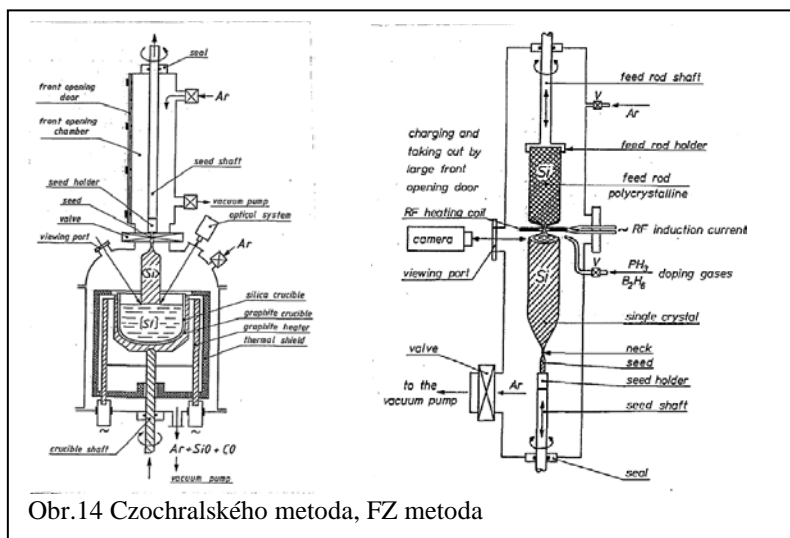


Obr.12 Výroba poly-Si



### 3.1.3. Výroba monokrystalického křemíku

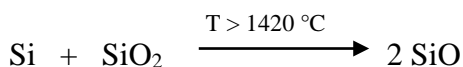
#### 3.1.3.1 Czochralského metoda (Czochralski method, CZ)



Obr.14 Czochralského metoda, FZ metoda

Pro výrobu většiny polovodičových součástek je polykrystalický křemík nepoužitelný z důvodu neuspořádanosti krystalové mřížky (nízká pohyblivost nosičů). Proto se z polykrystalického křemíku vyrábí křemík monokrystalický, který má pravidelně uspořádanou mřížku na dlouhou vzdálenost. Obvyklou metodou pro jeho výrobu je řízená krystalizace z taveniny Czochralského metodou. Polykrystal Si se vloží do křemenného kelímku, který je vložen do ochranného grafitového

kelímku. Polykrystal se v kelímku roztaví a poté je do křemíkové taveniny vložen zárodečný monokrystal vysoce čistého křemíku. Zárodečný krystal i kelímek se protisměrně otáčejí podle předem přesně definovaného programu, přičemž teplota taveniny je také velmi pečlivě sledována a řízena. Poté se začne zárodečný krystal vytahovat z taveniny a na konci zárodečného krystalu postupně narůstají další vrstvy mimořádně čistého monokrystalického křemíku. Celý proces probíhá v kelímku z velmi čistého křemene v inertní atmosféře argonu o čistotě 6N. Roztavený Si reaguje také s křemenným kelímkem podle reakce



Oxid křemnatý SiO je dosti těkavá látka. Asi 80 % SiO se vypaří a odnese proudem argonu do odpadu. Zbytek, tj. 20 % SiO zůstává v tavenině Si a přechází do rostoucího monokrystalu. V něm se kyslík z SiO usazuje mezi atomy Si do intersticiální polohy. Odtud název intersticiální kyslík s označením Oi. Obsah Oi bývá  $3 \times 10^{-3}$  %.

Výsledný produkt (křemíkový ingot), který je tvořen pouze jediným krystalem, pak může dosahovat až 400 mm (16") v průměru a délky až 3 m. Vyrobený ingot se po ochlazení řeže na tenké vrstvy (typicky 0,5 mm), leští a je použit jako výchozí surovina pro výrobu polovodičových součástek.

Tab.1 Vývoj velikosti Si ingotů vyrobených CZ metodou.

Year	1950	1956	1962	1967	1972	1973	1980	1984	1988	1992	1997	2005
Diameter	½	1	1.5	2	2.5	3	100	125	150	200	300	400
Measure	inch	inch	inch	inch	inch	inch	mm	mm	mm	mm	mm	mm
Weight, kg	0.05	0.4	1.2	2.5	6	12	24	38	65	110	200	350

#### 3.1.3.2 Metoda zonální tavby (Pfannova metoda, Floating zone method, FZ)

Metoda byla vyvinuta pro čištění polykrystalického Si, ale při vhodně zvolené rychlosti rotace a posunu zóny vzniká zároveň monokrystalický ingot. Protože se při FZ metodě nepoužívá kelímek, není pěstovaný krystal s ničím v kontaktu, pouze se nachází ve vakuu nebo inertní atmosféře a ve vyrostlém monokrystalu je velmi málo nečistot ve srovnání s CZ metodou. Hlavně se jedná o kyslík a uhlík. Hlavním problémem FZ metody je udržení co největší roztavené zóny. V současnosti se



touto metodou vyrábějí krystaly s průměrem do 150 mm, velmi zřídka do 200mm. FZ krystaly se proto využívají pouze v aplikacích, kde je potřebná velmi nízká koncentrace příměsí (fotovoltaika PV, detektory záření).

Pro výrobu integrovaných obvodů se hodí pouze Si tažený Czochralského metodou, protože:

- obsahuje jisté množství rozpuštěného kyslíku (asi 0,003 % atomová), který pochází z procesu kontaktu taveniny Si ( $> 1420\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) s materiálem kelímku ( $\text{SiO}_2$ ). Tento tzv. intersticiální kyslík v křemíku zpevňuje Si krystalickou mřížku, která se stává odolnější vůči tepelným šokům při vysokoteplotních operacích výroby Si a dále se intersticiální kyslík využívá ke getraci (zachycování) nežádoucích těžkých kovů v monokrystalickém Si.
- FZ metodou nelze táhnout Si monokrystaly o průměru větším než 150 mm (6“).

Pro PV aplikace existují dvě zásadní výhody FZ-Si. Za prvé je to dlouhá doba života nosičů a lepší mikrokystalická kvalita. Tyto parametry zvyšují o 10-20% účinnost solárních článků. Druhá výhoda je nižší finanční náročnost výroby (není kelímek, rychlejší růst). Hlavní nevýhodou je potřeba kvalitního, homogenního tyčového zárodku bez trhlin, který je jednou z hlavních finančních zátěží. FZ-Si se proto využívá pro výrobu vysoce kvalitních solárních článků a CZ-Si pro výrobu velkoplošných článků průměrné kvality. V Si PV technologii přibližně 30% nákladů tvoří výroba krystalu, 20% je řezání, 20% je výroba článků a 30% je výroba modulů. Proto se při řezání používají vysokorychlostní multidrátové pily, které jsou schopny uříznout okolo 500 desek/hod. naproti pile s vnitřním řezem (25desek/hod). Také umožňují uříznout tenčí desky s méně narušeným povrchem.

#### *Porovnání parametrů CZ a FZ metody růstu Si*

Characteristic	CZ	FZ
Growth Speed (mm/min)	1 to 2	3 to 5
Dislocation-Free?	Yes	Yes
Crucible?	Yes	No
Consumable Material Cost	High	Low
Heat-Up/Cool-Down Times	Long	Short
Axial Resistivity Uniformity	Poor	Good
Electrical power requirements	60kWh/kg	30 kWh/kg
Oxygen Content (atoms/cm <sup>3</sup> )	$>1 \times 10^{18}$	$<1 \times 10^{16}$
Carbon Content (atoms/cm <sup>3</sup> )	$>1 \times 10^{17}$	$<1 \times 10^{16}$
Metallic Impurity Content	Higher	Lower
Bulk Minority Charge Carrier Lifetime ( $\tau$ s)	5-100	1,000-20,000
Mechanical Strengthening	$10^{17}$ Oxygen	$10^{15}$ Nitrogen
Production Diameter (mm)	150-300 (400)	100-150 (200)
Operator Skill	Less	More
Polycrystalline Si Feed Form	Any	Crack-free rod

### 3.1.4. Výroba Si desek

Proces sestává zhruba z následujících 8 kroků:

Číslo kroku	Operace	Účel operace
1. KROK	BROUŠENÍ KRYSTALU	Dosažení přesného průměru tyče
2. KROK	BROUŠENÍ FAZET	1 až 4 podélné plošky neboli fazety pro účely identifikace a výroby IO
3. KROK	ŘEZÁNÍ KRYSTALU na plátky	Výroba surové Si desky
4. KROK	BROUŠENÍ Si plátků	Oboustranné broušení Si plátků, aby se odstranila povrchová vrstva narušená při broušení
5. KROK	BROUŠENÍ OKRAJŮ Si oplátků	Odstranění míst na obvodu Si plátků, náchylných k zaštipnutí nebo odštipnutí
6. KROK	LEPTÁNÍ Si plátků	Odstranění narušeného povrchu a nečistot z Si plátků leptáním v $\text{HNO}_3 + \text{HF}$
7. KROK	LEŠTĚNÍ Si plátků	Jednostranné leštění na zrcadlový lesk
8. KROK	MYTÍ Si DESEK	Odstranění zbytků organických látek, prachových částic a těžkých kovů v alkalicko-kyselých lázních

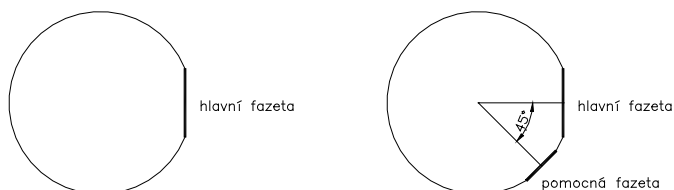
#### 1. KROK – Broušení Si krystalu na požadovaný průměr

Tyč monokrystalického Si neboli Si ingot nemá nikdy přesný průměr po celé délce. Proto se musí zbrousit na přesně požadovaný průměr a leptáním odstranit povrchové poškození z brousící operace. Originální průměr krystalu je tedy o několik mm větší než požadovaný.

#### 2. KROK – Broušení fazet na Si krystalu

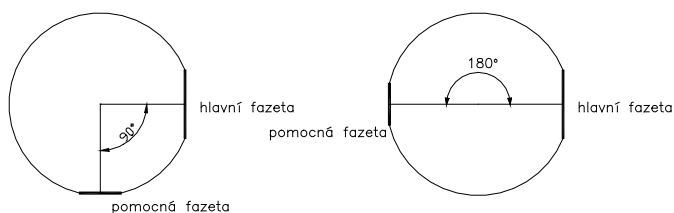
Na každém krystalu se brousí 1 až 4 podélné plošky neboli fazety. Tyto plošky slouží k orientačním účelům při pozicování SiD v technologických zařízeních (hlavní fazeta) a k identifikaci orientace a typu vodivosti Si desek (pomocná fazeta).

Na Si deskách vypadají fazety následovně (příklad 1 až 2 fazet). Hlavní fazeta je vždy delší než pomocná fazeta. Na SiD může být i 3. fazeta nebo i 4. fazeta – dle požadavků zákazníků.



(111) - P typ

(111) - N typ



(100) - P typ

(100) - N typ



### 3. KROK – Řezání fazetovaného Si krystalu na plátky

Tato operace se anglicky nazývá *slicing* a řezy *slices* na rozdíl od hotové Si desky, která se anglicky nazývá *wafer*. Řezání se provádí diamantovou pilou s vnitřním řezem rychlostí asi 1 mm/s. Plátek o průměru 100 mm se uřeže asi za 100 s. Poslední dobou se řezání provádí multidrátovou pilou.

### 4. KROK – Broušení nařezaných Si plátků

Povrch Si plátků je velmi hrubý a narušený od operace řezání. Proto se plátky brousí na obou stranách. Cílem je dosažení jemnějšího povrchu, rovinnosti Si plátku, co nejlepší planparalelity obou stran a požadované tloušťky.

### 5. KROK – Broušení okrajů Si plátků

Okraje Si plátků se zaoblují broušením, aby se odstranila místa náchylná k zaštipnutí nebo odštipnutí při výrobě IO.

### 6. KROK – Čištění povrchu Si plátků leptáním

Leptáním ve směsi kyseliny dusičné HNO<sub>3</sub>, kyseliny fluorovodíkové HF se odleptají nečistoty a poškození Si plátku.

### 7. KROK – Leštění Si plátků

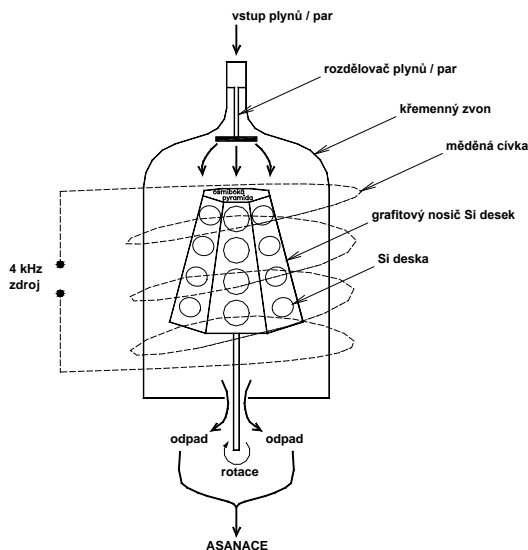
Provádí se pouze na 1 straně Si plátku. Cílem je dosažení zrcadlově lesklého povrchu, bez škrábanců a jiných vad. Operace se provádí leštící pastou na základě velmi jemného prášku oxidu hlinitého Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Výsledkem je Si deska (*silicon wafer*).

### 8. KROK – Závěrečné mytí Si desek

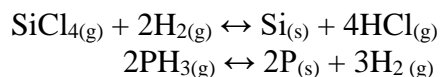
Cílem je odstranit zbytky organických látek, prachových částic a těžkých kovů z povrchu celé Si desky. Operace se provádí v lázních založených na

- peroxidu vodíku H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> a kyselině chlorovodíkové HCl
- peroxidu vodíku H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> a hydroxidu amonném NH<sub>4</sub>OH

## 3.1.5. Příprava Si tenkých vrstev - Epitaxe z plynné fáze (Chemical Vapor Deposition-CVD)



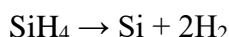
Epitaxní vrstvy Si vytvořené na Si deskách se používají k vytváření polovodičových struktur IO, tj. tranzistorů, diod, odporů, kondenzátorů aj. Křemíková vrstva se nejčastěji získává rozkladem chloridu křemičitého ve vodíku při teplotě přibližně 1200 °C, kde se jako dopant používá fosfín PH<sub>3</sub>:



Srdcem epitaxního zařízení je reaktor. Ten je tvořen nosičem Si desek vyrobeným z velmi čistého grafitu (99,9995 %), pokrytým 100 μm tlustou ochrannou vrstvou z karbidu křemíku SiC (99,9999 %). Grafitový nosič Si desek ve tvaru víceboké pyramidy je umístěn v křemenném zvonu. Okolo zvonu je

navinuta měděná cívka, která zprostředkovává ohřev grafitu a tedy i Si desek indukčními proudy o frekvenci 4000 Hz. Do zvonu shora proudí reagující látky, t.j. H<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> + HCl, H<sub>2</sub> + SiCl<sub>4</sub> + PH<sub>3</sub>, H<sub>2</sub> a nakonec inertní N<sub>2</sub>. Nezareagované odpadní plyny a páry se zkrápějí vodou, která z vodíku odstraní >99,9 % SiCl<sub>4</sub> a HCl. Rychlost růstu vrstvy závisí na poměru dvou zdrojových plynů. Rychlost růstu nad 2 mikrometry za minutu vytvoří polykrystalický křemík. Záporná rychlost růstu (leptání) může nastat, jestliže je přítomné příliš velké množství HCl jako vedlejšího produktu. Někdy se chlorovodík přidává záměrně, aby se dosáhlo leptání materiálu.

Křemíková epitaxe z plynné fáze může rovněž používat silan, dichlorsilan a trichlorsilan jako zdrojové plyny. Například reakce se silanem probíhá při teplotě 650 °C takto:



Tato reakce nelepťá bezděčně materiál a nastává při nižších teplotách než ukládání materiálu z tetrachloridu křemíku. Pokud ale nebude přísně sledována, vytvoří se polykrystalická vrstva a umožní se oxidace produktů, které prosakují do reaktoru, kde kontaminují epitaxní vrstvu nechtěnými sloučeninami jako je oxid křemičitý.

### 3.1.6. Oxidace Si desek

Produktem oxidace Si desek je vrstva amorfního oxidu křemičitého  $\text{SiO}_2$ . Tato vrstva vzniká jak na čelní lesklé straně Si desky, tak na zadní matné straně Si desky. Proces oxidace probíhá za vysokých teplot (900 – 1200 °C) a lze jej velmi dobře řídit. Tloušťky vrstev  $\text{SiO}_2$  mohou být v rozmezí 0,01 až 1  $\mu\text{m}$ . Vrstva  $\text{SiO}_2$  na Si desce má řadu unikátních vlastností díky jimž lze vyrábět na Si desce velká množství čipů IO současně. Jednou z vlastností vrstvy  $\text{SiO}_2$  je její velmi dobrá stabilita vůči různým kyselinám a alkáliím.  $\text{SiO}_2$  se rozpouští pouze v roztocích kyseliny fluorovodíkové HF. Tato vlastnost se naopak využívá při leptání vrstev  $\text{SiO}_2$  na Si deskách. Si samotný je vůči zředěným roztokům HF netečný. Vlastnosti rozhraní Si -  $\text{SiO}_2$  patří k nejlépe popsaným a změřeným ze všech pevných látek vůbec.

Tab.1. Některé vlastnosti  $\text{SiO}_2$  v porovnání s Si:

Vlastnost	$\text{SiO}_2$	Si
Měrná hmotnost	2,25 g/cm <sup>3</sup>	2,33 g/cm <sup>3</sup>
Měrný el.. odpor	> 10 <sup>15</sup> $\Omega\text{cm}$	2,3 × 10 <sup>5</sup> $\Omega\text{cm}$
Bod tání	~ 1700 °C	1420 °C

Vrstvy amorfního  $\text{SiO}_2$  na Si deskách se využívají k těmto účelům:

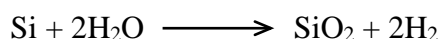
- jako maska na Si desce proti iontové implantaci a difúzi příměsí do Si
- pro pasivaci povrchu Si neboli ochranu povrchu Si před vlivem okolního prostředí

V principu se oxidace Si desek děje 2 způsoby

a) oxidace kyslíkem



b) oxidace vodní parou



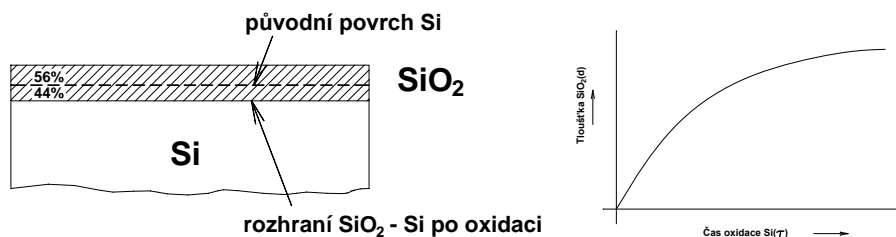
Vodní pára se získá spalováním  $\text{H}_2$  v  $\text{O}_2$  před vstupem do oxidační pece.

Reakce a) je relativně velmi pomalá. Využívá se hlavně pro přípravu velmi tenkých a přesných vrstev  $\text{SiO}_2$ .

Reakce b) je naproti tomu několikanásobně rychlejší než reakce a). Využívá se hlavně pro přípravu tlustých vrstev  $\text{SiO}_2$ .

V každém případě oba typy oxidací probíhají tak, že se při nich spotřebovává Si z Si desky. Z vrstvy  $\text{SiO}_2$  tloušťky řekněme 0,1  $\mu\text{m}$  se spotřebuje 44 % tloušťky Si, t. j. 0,044  $\mu\text{m}$ . Tloušťka vrstvy  $\text{SiO}_2$  narůstá s odmocninou času (postupně se zpomaluje).

Názorně to vypadá takto:



Procesy přípravy vrstev SiO<sub>2</sub> na Si deskách probíhají v trubcích z velmi čistého taveného křemene, což je chemicky čisté SiO<sub>2</sub>. Pokud je oxidace zkombinována s difúzí, pak se používají i trubice z karbidu křemíku SiC. Oba typy trubec se vyhřívají zevně odporovými topeními z kantalu, což je slitina Fe – Cr – Al – Co (železo – chrom – hliník – kobalt). Kantalové topné dráty jsou navinuty na keramice z oxidu hlinitého Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Topné dráty jsou však zároveň zdrojem kontaminace těžkými kovy, keramika je zdrojem Na.

### 3.1.7. Dopování

#### 3.1.7.1. Dopování při růstu

Křemík patří do 4. skupiny periodické tabulky. Pro přípravu Si s definovaným měrným el. odporem a typem vodivosti se využívá dopování Si prvky 3. a 5. skupiny. Tyto prvky se vyznačují tím, že i ve velmi malém množství významně ovlivňují elektrickou vodivost Si. Představme si hypotetickou situaci, kdy uspořádání Si atomů v monokrystalu je naprosto dokonalé a že tento krystal neobsahuje vůbec žádné atomy prvků ze 3. a 5. skupiny a ani atomy ostatních prvků. Potom při 20°C bude měrný elektrický odpor Si  $\rho = 2,3 \times 10^5 \Omega \text{cm}$ . Při téže teplotě  $\rho$  kovů neboli vodičů je  $> 10^{-6} \Omega \text{cm}$ ,  $\rho$  izolantů  $> 10^{15} \Omega \text{cm}$ . Pro výrobu polovodičových součástek je však nutné získat Si s měrným elektrickým odporem v rozpětí  $10^2 \Omega \text{cm}$  až  $10^{-3} \Omega \text{cm}$ . Jestliže např. chceme dotovat Si na  $\rho = 1 \Omega \text{cm}$ , musíme vpravit do Si příměs o jejím obsahu v Si  $10^{-5} \%$ . To znamená, že na 10 milionů atomů bude připadat 1 atom příměsi. Tento jediný atom příměsi v 10 milionech atomů Si dokáže snížit měrný el. odpor více než 100000krát! (proto musí být polykrystalický a monokrystalický Si tak čistý). Navíc příměs v Si nejen sníží měrný elektrický odpor Si, ale změní se i jeho teplotní závislost. U superčistého Si klesá jeho měrný el. odpor s teplotou. U dotovaného Si naopak roste jeho měrný el. odpor s teplotou, tato změna je tím víc strmější, čím nižší je obsah příměsi v Si.

Vysokoodporový křemík s nízkou koncentrací elektricky aktivních příměsí je možné vyrobit pouze FZ metodou. Při Czochralského metodě kyslík, který pochází z kelímku, se zabudovává do mřížky a chová se jako donor. Krystaly se dle požadavků zákazníků mohou cíleně dotovat elektricky aktivní příměsí neboli dopantem. Pro donorovou dotaci se používá arsen As, antimon Sb a fosfor P. Typickým akceptorovým dopantem je bor B, případně galium Ga. Dopant se přidává do roztaveného křemíku před tažením krystalu (CZ) nebo se přímo fouká do roztavené zóny (FZ).

N-typ (Elektronová vodivost) : arsen As, fosfor P nebo antimon Sb  
P-typ (Děrová vodivost) : bór B

Pro výrobu bipolárních integrovaných obvodů se často používají Si desky typu P o měrném el. odporu 7-12  $\Omega \text{cm}$ . Této hodnotě odporu odpovídá obsah bóru  $4 \times 10^{-6} \%$ . Na 1 miliardu atomů tak připadá pouze 40 atomů B.

### 3.1.7.2. Iontová implantace

Iontová implantace je velmi přesný a reprodukovatelný proces dopování příměsí ve formě prvků v malé hloubce Si desek. Je to proces, při kterém jsou elektricky nabitě atomy příměsí ( $B^+$ ,  $P^+$ ,  $As^+$ ,  $Sb^+$ ) vstřelovány do Si desky. Energie uvedených kladných iontů příměsí jsou velmi vysoké, typicky v rozsahu 40 – 180 keV. 1 eV (elektronvolt) je energie, kterou získá elektron při průchodu spádem napětí 1 voltu. Při spádu napětí v zařízení iontové implantace 100 kV bude energie elektronu 100 keV. Při této energii má elektron rychlost 187000 km/s. Při napět'ovém spádu 3 MV by se rychlost elektronu těsně přiblížila rychlosti světla ve vakuu, t.j. 300000 km/s. Pokud např. podrobíme napět'ovému spádu 100 kV iont např.  $As^+$ , bude jeho rychlost 500 km/s, protože rychlost nabitých částic v elektrickém poli je nepřímo úměrná odmocnině z jejich hmotnosti.

Jak již bylo řečeno, mají ionty  $B^+$ ,  $P^+$ ,  $As^+$  a  $Sb^+$  při jejich vstřelování do Si desek vysoké energie, a tím i vysoké rychlosti – stovky km/s. Při styku Si s těmito ionty dojde k jejich průniku do jeho povrchových vrstev. Je zřejmé, že hloubka průniku implantovaných iontů bude silně záviset na jejich energii a druhu iontů. Totéž platí o průniku implantovaných iontů do maskovací vrstvy  $SiO_2$ .

### 3.1.7.3. Difúze příměsí za vysokých teplot

Ve výrobě čipů IO potřebujeme dostat na vybraná místa Si desky elektricky aktivní příměsí (B, P, As, Sb) do určité a přesné hloubky při určitém profilu koncentrace příměsí. Toto se děje procesy difúze. Abychom dostali do Si desky shora uvedené pevné příměsí, potřebujeme relativně vysoké teploty, protože vzájemná difúze Si s příměsemi za pokojové teploty je prakticky nulová. Teploty difúze příměsí do Si desky se pohybují v rozmezí od cca 1100 °C do cca 1200 °C.

Míra rozdifundování příměsí do Si závisí na:

- druhu příměsí
- teplotě Si desky
- času rozdifundování
- obsahu  $O_2$  v atmosféře rozdifundování ( $O_2 + N_2$ )

Použití amorfni vrstvy  $SiO_2$  na Si desce k maskování difúze příměsí do Si je stěžejním atributem technologie výroby Si IO. Rychlost difúze příměsí B, P, As, Sb v  $SiO_2$  je 10 až 10000 × nižší než v Si. V zásadě se příměsí na Si desky nanášejí ve 2 formách:

- jako prvky (B, P, As, Sb) nebo
- jako oxidy ( $B_2O_3$ ,  $P_2O_5$ )

Zatímco prvky jako B, P, As, Sb mohou být po nanesení na Si desku přímo difundovány do Si, musí být příměsí v oxidové podobě jako  $B_2O_3$  (oxid boritý) nebo  $P_2O_5$  (oxid fosforečný) nejprve křemíkem zredukovány na příslušné prvky.

### 3.1.8. Fotolitografie

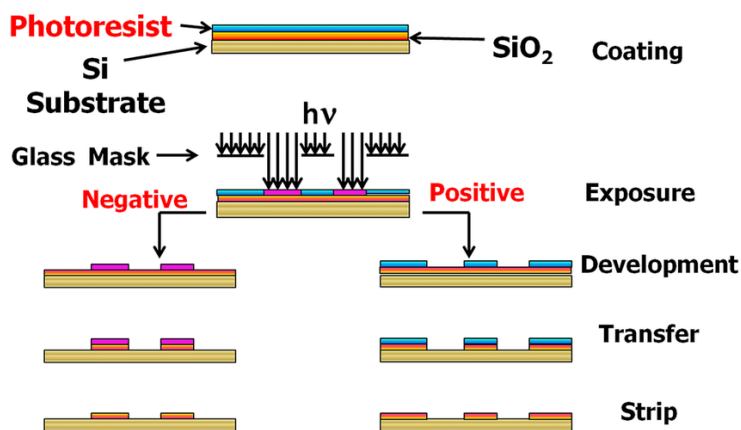
Fotolitografie, také nazývaná optická litografie, je proces používaný k vytvoření malého vzoru na tenké vrstvě nebo na objemovém substrátu (wafer). Touto metodou lze vytvořit extrémně malé vzory o velikosti až několika desítek nanometrů. Používá se k vytvoření základních elektronických struktur (odporů, kondenzátorů, diod, tranzistotů ... na povrchu substrátů. Fotolitografie sdílí některé základní principy s fotografií. Fotolitografie využívá fotosenzitivní chemický fotorezist nazývaný fotorezist a fotomasku (optická maska) s geometrickým vzorem. Prvním krokem je nanesení vrstvy fotorezistu na povrch procesem odstředění. Po zaschnutí vrstvy fotomasku srovnáme s vrstvou a exponujeme fotorezist přes fotomasku viditelným nebo UV světlem. Vzor na masce chrání pod fotorezistem, aby byl vystaven světlu. Máme dva typy fotorezistu – pozitivní a negativní. V případě pozitivního typu se exponovaná část fotorezistu rozloží a lze ji rozpustit ve vývojce. V případě negativního fotorezistu je situace opačná, exponovaná část fotorezistu je chráněna pro rozpuštění ve vývojce. Exponovaný vzor ve fotorezistu se používá pro selektivní

leptání nebo metalizaci pomocí lift-off techniky. Ve složitých CMOS integrovaných obvodech může wafer projít fotolitografickým cyklem až 50krát.

Máme také elektronovou litografii, kdy elektronový paprsek vytvořený elektronovým dělem je zaměřen přímo na fotorezist a ozařuje povrch podle schématu.

Pomocí fotolitografie můžeme leptat definované oblasti ochranné vrstvy SiO<sub>2</sub> připravené na křemíkové destičce. Vyleptaný vzor se používá pro selektivní povrchové leptání křemíku, difúzi nebo iontovou implantaci.

### Photolithography Process



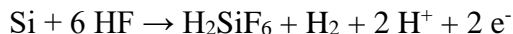
### 3.1.9. Porézní křemík – por-Si

**Porézní křemík** (dále jen **por-Si** z anglického *porous silicon*) je nanokrystalický materiál. Je tvořen tenkými zvlněnými křemíkovými sloupci s průměrem menším než 3 nm, které mají krystalickou strukturu a jsou obklopeny vrstvou SiO<sub>2</sub> (oxid křemičitý). Poprvé byl vytvořen r. 1956 v Bellových laboratořích (USA) při zkoumání elektrolytického křemíku, ale až roku 1990 Leigh Canham zjistil, že por-Si při ozáření účinně emituje světlo ve viditelné oblasti na rozdíl od běžného krystalického křemíku, který světlo prakticky vůbec neemituje. Bohužel jeho elektroluminiscence je velmi slabá. Hlavní výhodou por-Si je jeho poměrně snadná a technicky nenáročná výroba, naopak nevýhodou je malá chemická stabilita, rychlá fotodegradace, velká disperze poloměrů nanokrystalů a špatná chemická kontrolovatelnost.

Porézní křemík je v současné době stále ve fázi výzkumu. Jako nejvíce perspektivní se jeví jeho aplikace v oblasti senzorů, protože por-Si má, jako každý nanokrystalický materiál, velký povrch a je tedy citlivý na přítomnost různých látek ve svém okolí. Perspektivní se jeví použití křemíkových podložek s porézním povrchem jako podložek pro epitaxní růst materiálů z rozdílnou mřížkovou konstantou. Porézní povrch je elastický a přizpůsobí se epitaxní vrstvě, kde nevznikají dislokace. Dalším využitím je možnost postupného uvolňování léčiv do těla pacienta. Lidské tělo umí účinně odbourávat nanokrystalický křemík. Pokud jsou póry por-Si naplněny léčivem, postupným odbouráváním nanokrystalů se léčivo uvolňuje do těla a je tedy v těle přítomné v malé koncentraci po dlouhou dobu. Porézní křemík je materiál emitující světlo, je tedy stále snaha pomocí něj vytvořit např. LED diody, které se dosud vyrábějí z podstatně dražších materiálů. Křemíkové LED diody by bylo navíc možné jednoduše začlenit do současné mikroelektroniky, která je celá postavena na křemíku.

## Výroba porézního křemíku

Porézní Si vzniká elektrochemickým leptáním Si v roztoku HF (kyselina fluorovodíková). Při přechodu rozhraní Si-elektrolyt mění elektrický proud svůj charakter z elektronového na iontový. V zapojení, kdy „díry směřují do elektrolytu“ dochází takto k rozkladu Si. Při nízké proudové hustotě vzniká v křemíku hluboký systém kanálků, který proniká hluboko do materiálu. Utváření pórů je možné chemicky popsat rovnicí:



Pokud je aplikována vysoká proudová hustota, dochází k elektrošetění a vzniká rovinný hladký povrch křemíku. Tohoto režimu se využívá k vytváření tzv. *samonosných vrstev* porézního Si, kde krátkodobé zvýšení potenciálu na konci leptání vede k oddělení vrstvy porézního Si od substrátu.

Hlavním parametrem porézního Si je jeho porozita P, kterou lze určit např. hmotnostní metodou z hmotnosti křemíkové desky před leptáním  $m_1$ , hmotnosti těsně po leptání  $m_2$  a hmotnosti po úplném rozkladu vrstvy porézního Si (např. v KOH nebo NaOH)  $m_3$ :

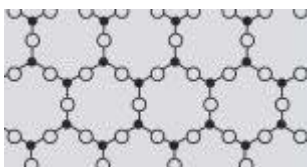
$$P = (m_1 - m_2) / (m_1 - m_3)$$

Porozitu lze účinně měnit změnou parametrů výroby. Mezi nimi se považují za nejpodstatnější:

- proudová hustota
- chemické složení elektrolytu
- doba leptání
- doba a způsob oxidace

### 3.1.9. Křemenné sklo - výroba

Křemen  $\text{SiO}_2$  (Quartz) je velmi stabilní krystalický minerál, který je velmi rozšířený v zemské kůře. Křemenné sklo (Quartz glass, ale běžně i pouze Quartz) obsahuje čisté  $\text{SiO}_2$  v amorfní formě. Získává se roztavením vysoce čistých křemenných písků elektrickým obloukem při teplotě nad  $1700^\circ\text{C}$ . Po ochlazení taveniny vzniká amorfní modifikace křemene – křemenné sklo. Křemenné sklo má ze všech skel nejvyšší bod měknutí ( $1200^\circ\text{C}$ ) a má výrazně vyšší teplotu tání ( $1610^\circ\text{C}$ ). Obecné sklo obsahuje také  $\text{SiO}_2$ , ale jsou do něj přidávány různé příměsi jako soda (uhličitan sodný,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) nebo potaš (uhličitan draselný,  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ), které s křemenným sklem tvoří eutektické směsi, u kterých se teplota tání snižuje až na teploty kolem  $600^\circ\text{C}$ . Křemenné sklo se většinou vyrábí v průhledné formě, ale existuje i v matné formě nebo s různým zabarvením (optické filtry).



Krystalický  $\text{SiO}_2$



Křemenné sklo – amorfní  $\text{SiO}_2$

Křemenné sklo má některé charakteristické vlastnosti:

- Je vyrobené z čistého křemene - vysoký obsah  $\text{SiO}_2 > 99.5\%$

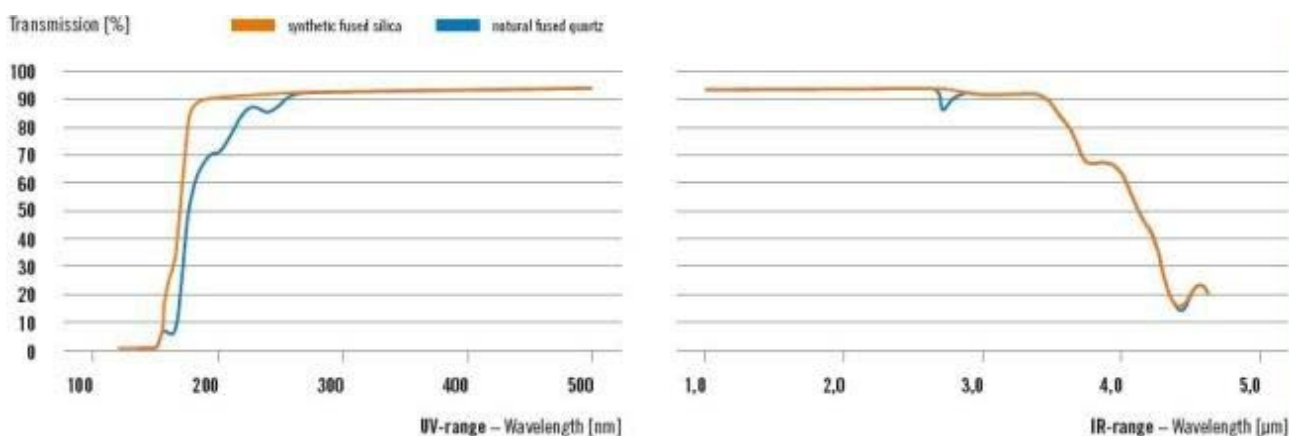
- Velmi nízký koeficient teplotní roztažnosti 20 - 1000°C =  $5,5 \times 10^{-7}$  m/ K
- Tepelná vodivost: 1,46 W/m K
- Měrná váha:  $2,2 \times 10^3$  kg/m<sup>3</sup>
- Dielektrická konstanta  $\epsilon = 3,8$
- Extrémní odolnost proti tepelným šokům a schopnost odolávat teplotám až 1300°C.
- Odolává vůči většině kyselin a zásad, takže se hodí pro chemická zařízení.
- Index lomu křemenného skla je 1,544. Různé příměsi index lomu příměsových skel zpravidla zvyšují a ten se pak pohybuje zpravidla mezi hodnotami 1,5 až 2,0.

Křemenné sklo propouští širší spektrum záření než skla příměsová zejména na ultrafialové straně spektra (< 350 nm). U příměsových skel končí propustnost kolem vlnové délky 400 nm, takže pro UV záření jsou tato skla díky příměsím nepropustná. V infračervené oblasti spektra má čisté křemenné sklo tak nízký útlum, že jím světlo dokáže procházet na vzdálenosti desítek až stovek kilometrů. Oblasti propustnosti vlnových délek se nazývají křemenná okna. Křemenné sklo takových oken má několik, nejvýznamnější jsou mezi vlnovými délkami 650-750 nm, 850-1000 nm a 1300-1500 nm.

### Aplikace:

Chemická zařízení a aparatury – Vysoká odolnost vůči většině kyselin a zásad a dalších agresivních chemikálií. Polovodičový průmysl.

Propustnosti UV záření křemenného skla se využívá k výrobě baněk ultrafialových výbojek a zářivek a dalších doplňků UV světelných zdrojů, ale například také pro výrobu skleníkových oken tak, aby rostliny ve sklenících mohly přijímat celé přirozené spektrum slunečního světla. V oblasti UV techniky se křemenné skleněné desky používají hlavně k odstínění prostoru mezi UV lampou a ozařovanou plochou a slouží při tom hlavně k oddělení rozdílných vzdušných proudů, nebo jako ochrana proti znečištění.



Malého útlumu v infračervených oblastech spektra se využívá při výrobě optických vláken. Křemen se pro tyto účely velmi pečlivě čistí podobnými procesy, jaké se používají pro čištění polovodičů pro výrobu polovodičových součástek. Protože ovšem ultračistý křemen má nízký index lomu a v jádrech optických vláken je potřeba naopak index lomu vysoký, přidává se obvykle při výrobě optických vláken k ultračistému křemennému sklu ultračisté germániové sklo GeO<sub>2</sub>, které index



lomu posouvá směrem k vyšším hodnotám. Výroba optických vláken pro komunikaci pro vlnové délky 1.3μm a 1.55μm. V těchto vlnových délkách mají vlákna nejmenší útlum a disperzi.

## 3.2. Germánum - Ge

Germanium předpověděl J. A. R. Newlands v roce 1864 jako prvek chybějící v triádě mezi křemíkem a cínem. Jeho vlastnosti předpověděl v roce 1871 D. I. Mendělejev na základě jeho pozice v periodické tabulce a nazval ho „ekasilicia“. V roce 1886 Clemens A. Winkler, izoloval tento prvek z minerálu argyroditu a nazval ho na počest své vlasti Německa (latinsky Germania). Anorganické germanium je nezbytný prvek podobně jako železo nebo vápník. Je obsaženo v malém množství v mnoha rostlinách a v zemské kůře. Germanium je v zemské kůře značně vzácným prvkem. Průměrný obsah činí pouze 5 - 7 ppm (mg/kg). V mořské vodě je koncentrace germania mimořádně nízká, pouze 0,07 mikrogramu/l. Předpokládá se, že ve vesmíru připadá na jeden atom germania přibližně 30 milionů atomů vodíku. V horninách se vyskytuje vždy pouze jako příměs v rudách zinku a stříbra, ale bývá obsaženo jako stopová příměs v mnoha ložiscích uhlí. Jeho vlastnosti jsou důležité pro elektrotechnický průmysl. V roce 1948 byl z germania vyroben první tranzistor a integrovaný obvod a později celé počítačové čipy. Současné studie ukázaly, že germanium je důležité pro lidský organismus. Lékaři a výzkumníci se snaží potvrdit, že germanium má podobné účinky jako selen a může mít význam jako nutriční doplněk.

### 3.2.1. Fyzikální vlastnosti germania

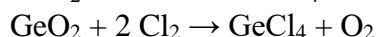
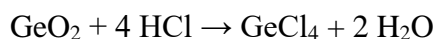
Germanium je křehká, tmavě šedá látka krystalizující v kubické soustavě (podobně jako diamant). V pevném skupenství se germanium chová jako polovodič, a to jak v krystalické tak v amorfní fázi. Naproti tomu v kapalném skupenství je germanium kovem. Germanium je reaktivnější než křemík. Vytváří sloučeniny v mocenství: Ge-4, Ge+2 a Ge+4. S chlórem a fluórem reaguje za normální teploty, s párami síry tvoří GeS. Po mírném zahřátí v Cl<sub>2</sub> a Br<sub>2</sub> vzniká chlorid germaničitý (GeCl<sub>4</sub>) a bromid germaničitý (GeBr<sub>4</sub>). Se zahřátým germaniem reagují alkylhalogenidy za vzniku organogermaničitých halogenidů. Germanium netvoří karbidy, a proto se může tavit v grafitových kelímcích. Pokud není přítomno oxidační činidlo, nereaguje s vodou ani se zředěnými kyselinami a alkalickými hydroxidy. Na vzduchu se oxiduje na oxid germaničitý (GeO<sub>2</sub>) za vzniku červeného žáru. Rozpouští se v horké koncentrované kyselině sírové a kyselině dusičné:



### 3.2.2. Výroba germánia

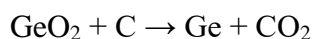
Jediné průmyslově využívané ložisko germanitu je v Kongu (Kinshassa), které patří k nejbohatším zdrojům germania na světě. Hlavními zdroji výroby germania jsou však popílky vznikající při hutním zpracování zinečnatých rud při výrobě zinku a popely po spalování některých druhů uhlí. Například uhlí z plzeňské pánve obsahuje 20 až 70 g Ge v 1 tuně. Popílky se rozpouštějí v kyselině sírové a ze získaných roztoků se vysráží zinkovým prachem za působení vodného roztoku hydroxidu sodného (NaOH). Sráž se znovu rozpustí v kyselině sírové a proces se opakuje. Druhá sráž obsahuje asi 7 % Ge ve formě GeO<sub>2</sub>. Z tohoto koncentrátu se působením směsi kyseliny chlorovodíkové a chloru získává germanium ve formě tekavého chlorid germaničitého (GeCl<sub>4</sub>).

Atomové číslo	32
Atomová hmotnost	72.63 g·mol <sup>-1</sup>
Krystalová struktura	diamant
Mřížková konstanta	5.65 Å
Hustota	5.323 g·cm <sup>-3</sup>
Atomová hustota	4.4x10 <sup>22</sup> atomů/cm <sup>3</sup>
Tvrdoost	6,0
Elektronegativita	2.0 (Pauling scale)
Tepelná vodivost	60.2 W·m <sup>-1</sup> ·K <sup>-1</sup> (300K)
Teplota tání	937°C
Šířka zak.pásu	0.67 eV (300K)
Pohyblivost elektronů	3900 cm <sup>2</sup> /Vs (300K)
Pohyblivost děr	1900 cm <sup>2</sup> /Vs (300K)
Relativní permitivita	16



Čistý  $\text{GeCl}_4$  se hydrolyzuje na  $\text{GeO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ , který se po filtraci při teplotě 150 až 200°C zbavuje vody a přechází na bezvodý oxid germaničitý ( $\text{GeO}_2$ ).

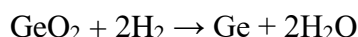
Metalurgické Ge se vyrábí z  $\text{GeO}_2$  redukcí v elektrické peci za přítomnosti uhlíku



Globální světová produkce Ge v roce 2020 byla 130 metrických tun ročně, Čína byla největším světovým producentem, s výrobou 86 metrických tun ročně.

Vyrobené kovové germanium obsahuje 5-10 % nečistot a je nevhodné pro účely polovodičové výroby a výroby germániových skel. Proto se dále čistí zonálním čištěním. Opakováním zónové rafinace (6 až 10krát) se získá germanium, které dosahuje extrémní čistoty 12N (na jeden atom nečistoty  $10^{12}$  atomů Ge), což představuje jeden z nejčistších průmyslově vyráběných materiálů.

Další metodou získávání vysoce čistého germania je frakční destilace těkavého chloridu germaničitého  $\text{GeCl}_4$ . Před hydrolyzou se nejdříve  $\text{GeCl}_4$  destiluje, kdy se z destilátu frakční destilací v rektifikační koloně odstraňují nečistoty (např.  $\text{AsCl}_3$ ). Po hydrolyze se  $\text{GeO}_2$  redukuje v elektrické peci vodíkem, bez obsahu kyslíku při teplotě přibližně 600°C:



### 3.2.3. Aplikace:

- Zájem o germanium nastal v 50. letech minulého století, kdy byly připraveny **první tranzistory** a další elektronické součástky na bázi vysoce čistého germania. Během dalších desetiletí bylo germanium nahrazeno křemíkem, jež se vyskytuje v přírodě v daleko větší míře. Germanium je však i nadále používáno pro speciální polovodičové diody.



Tranzistorový efekt byl objeven a tranzistor vynalezen 16. prosince 1947 v Bellových laboratořích. 1956 Nobelova cena W.B.Shockley, J.Bardeen, W.H.Brattain za výzkum polovodičů a objev tranzistorového jevu.

- V současné době se germanium používá v průmyslové výrobě polovodičů hlavně jako germanid křemíku ( $\text{SiGe}$ ) pro výrobu integrovaných obvodů s vysokou rychlostí přenosu signálu. Je také součástí obvodů, které reagují na elektromagnetické vlnění v infračervené

oblasti spektra. Využívá se tedy v radarové technice. Nyní tato použití poněkud klesá ve prospěch aplikací v optice, kde začíná nahrazovat GaAs v přístrojích pro bezdrátovou komunikaci.

- Ultračisté germanium (HPGe-high purity Ge) se využívá jako detektor rtg a gama záření.
- Důležité uplatnění má germanium při výrobě **světlovodné optiky**, protože jeho přítomnost ve sklech a v materiálech optických vláken podstatným způsobem zvyšuje index lomu materiálu (podobně i GeO<sub>2</sub>). Zároveň je Ge průhledné pro infračervené záření. Tyto vlastnosti se uplatní i ve výrobě speciálních optických součástek jako jsou čočky pro kamery s širokým úhlem záběru nebo optika pro zpracování signálu v infračervené oblasti spektra (např. v přístrojích pro noční vidění). V důsledku vysokého indexu lomu (4.0) musí však být všechna optika opatřena antireflexními vrstvami na bázi diamantu.
- Velký význam má GeO<sub>2</sub> jako katalyzátor při výrobě polymerů (plastů), ale lze jej také nahradit titanem.
- Germaniové generátory mění teplo na elektrickou energii.
- Slitiny germania mají zajímavé vlastnosti - slitina se zlatem (tzv. klenotnická pájka) se při chladnutí roztahuje, slitina s mědí a zlatem je vhodná v zubním lékařství.
- Gadoliniovo-germaniové granátoidy (GGG) se používají v laserové technice.

V roce 2007 se 35% produkce Ge využívalo ve vláknové optice, 30% v infračervené optice, 15% jako katalyzátory polymerace a 15% pro elektronické a fotovoltaické účely. Zbýlých 5% se využilo v metalurgii a medicíně.

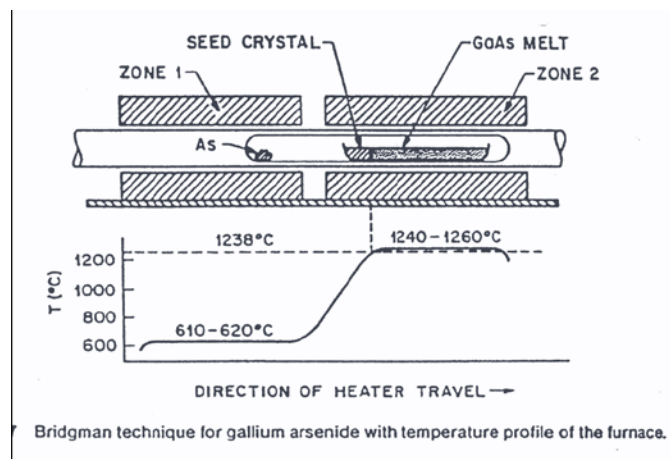
### 3.3. Arsenid galitý - Gallium arsenide – GaAs

Materiál	Hustota (g/cm)	Atomové číslo	Šířka zak. pásu (eV)	Mřížková konstanta (Å)	Pohyblivost elektronů (cm <sup>2</sup> /Vs)
Si	2.328	14	1.12	5.43	1 500
Ge	5.323	32	0.67	5.658	3 900
GaAs	5.316	31+33	1.45	5.65	8 500
CdTe	5.85	48+52	1.45	6.482	1 000
InP	4.81	49+15	1.344	5.869	54 000
InSb	5.775	49+51	0.17	6.479	77 000
SiC	3.21	14+6	2.3-3.2	4.35	900

### 3.3.1. Příprava

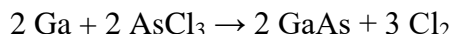
Monokrystaly GaAs lze připravit přímou syntézou z prvků několika metodami:

1. Liquid Encapsulated Czochralski Method (LEC metoda)
2. Pěstování krystalu Bridgmanovou metodou v horizontální peci (Bridgman-Stockbargerova metoda).

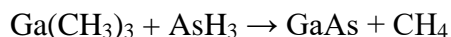


Alternativní metody výroby GaAs jsou:

3. Reakce plynného galia a chloridu arsenitého, kdy se chlorid rozkládá a páry galia a arsenu spolu reagují a deponují se na povrchu monokrystalické podložky v chladnější části pece



4. Reakce trimethylgalia a arsinu (MOCVD –Metalorganic chemical vapor deposition)



5. MBE

GaAs má v porovnání s Si řadu unikátní vlastností. Má vyšší saturační elektronovou rychlost a vyšší elektronovou pohyblivost, což tento materiál předurčuje k výrobě vysokofrekvenčních transistorů (až do 250 GHz). V důsledku větší šířky zakázaného pásu je méně citlivý na okolní teplotu. Dále mají součástky nižší šum zvláště při vyšších frekvencích díky vyšší elektronové pohyblivosti. Proto se tyto součástky uplácují hlavně při výrobě mobilních telefonů, v satelitní komunikaci, mikrovlnné dálkové komunikaci a vysokofrekvenčních radarových systémech. Na bázi GaAs jsou vyráběny Gunnovy diody jako mikrovlnné generátory. Díky větší šířce zakázaného pásu má GaAs větší odolnost po radiační poškození, proto se hojně využívá v satelitní a raketové elektronice a jako optická okna pro výkonové aplikace. V optoelektronických aplikacích je výhodou přímý zakázaný pás, kdy se ze směsného materiálu  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  vyrábějí LED a lasery pro viditelnou oblast metodou MBE a MOCVD (AlAs a GaAs mají prakticky stejnou mřížkovou konstantu).

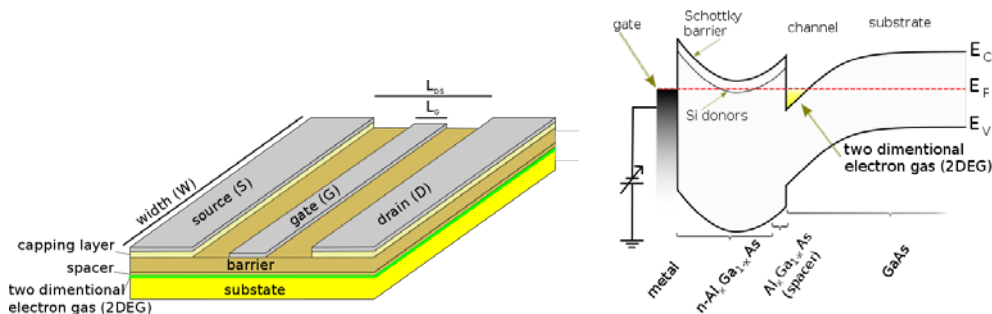
Nevýhody oproti Si: Křemík je jeden z nejrozšířenějších prvků na světě a jeho výroba je velmi dobře zvládnuta a můžeme ho vypěstovat ve velkých plochách a objemech. Křemík je teplotně i mechanicky extrémně stabilní. Si je základní, jednoduchý prvek, kdežto GaAs je směsná sloučenina. Je možné vypěstovat Si skoro bez defektů s nízkou koncentrací cizích příměsí a dovoluje extrémní integraci (dnes až do rozměrů 25nm). Pro GaAs je obvyklá integrace 500 nm. Extrémní výhodou je existence excelentního izolantu  $\text{SiO}_2$ . GaAs nemá stabilní oxid a ani jinou vlastní sloučeninu. Třetí výhodou je mnohem vyšší děrová pohyblivost, která umožňuje výrobu

rychlých FET transistorů, které jsou požadovány v CMOS logických strukturách. CMOS struktury na bázi GaAs mají daleko vyšší spotřebu.

### 3.3.2. Aplikace

#### Mikroprocesory a tranzistory.

První mikroprocesor na bázi GaAs byl vyvinut v roce 1980 v rámci projektu vesmírných válek v USA. Další mikroprocesory byly použity v superrychlých počítačích CRAY.



Jsou připraveny superrychlé transistory HEMT (High electron mobility transistor) a další kvantové struktury metodou MOCVD nebo MBE.

#### Solární články.

První solární články na bázi heterostruktur GaAs byly vyrobeny Alferovem v roce 1970 v Sovětském svazu. Již v roce 1980 jejich účinnost překročila účinnosti Si solárních článků a dnes jsou tyto články nejučinnější na světě. Heterostruktury na bázi GaAs, Ge a InGaP dnes dosahují účinnosti vyšší než 35%. Používají se hlavně v satelitních aplikacích.

#### Detektory.

Na bázi heterostruktur Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>As/GaAs jsou vyráběny vysoce citlivé detektory pro střední oblast infračerveného záření (QWIP-quantum well infrared photodetector). GaAs diody se využívají k detekci rtg záření. .

#### Zdroje záření.

Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>As je používán pro výrobu laserových diod pro oblast blízkého infračerveného záření.

#### Spintronika - GaMnAs

### 3.4. Telurid kademnatý – Cadmium teluride – CdTe

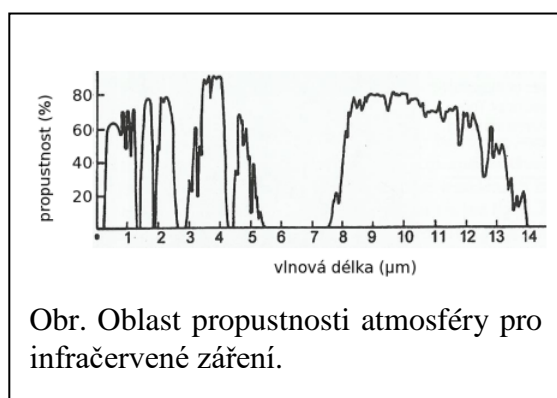
Monokrystaly teluridu kademnatého se vyrábějí několika metodami:

1. Bridgmanovou metodou v horizontální i vertikální peci (Bridgman-Stockbargerova metoda) se zárodkem i bez zárodku.
2. Metoda chlazení v gradientu teploty (VGFM – Vertical Gradient Freeze Metod).
3. Liquid Encapsulated Czochralski Method (LEC metoda).
4. Metodou zonální tavby (THM – Traveling heater method).
5. MOCVD

## 6. MBE-Molecular beam epitaxi

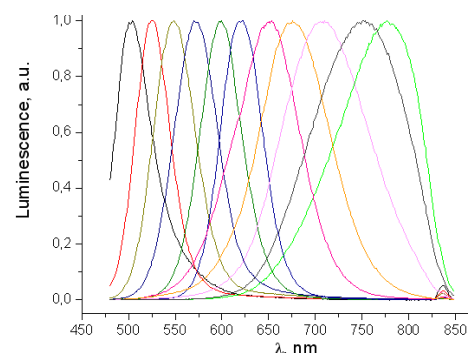
### 3.4.2. Aplikace

CdTe je důležitý materiál pro přípravu detektorů infračerveného, rtg a gama záření. Díky své vysoké šířce zakázaného pásu (1.5eV), vysokému atomovému číslu (48, 52), vysoké elektronové pohyblivosti (~1100 cm<sup>2</sup>/Vs) a relativně velké době života volných nosičů se vysokoodporové CdTe dopované Cl nebo In používá k výrobě radiačních detektorů rtg a gama záření a alfa a beta částic. Tyto detektory pracují při pokojové teplotě, což umožňuje výrobu kompaktních, přenositelných detektorových aplikací. CdTe může být smícháno s Zn, kdy vzniká směsný materiál **Cd<sub>x</sub>Zn<sub>1-x</sub>Te**. Podle naladění složení x se materiál používá k detekci rtg a gama záření (x=0.1) nebo jako podložka pro epitaxní růst HgCdTe (x=0.04).



Přidáním Hg a přesným naladěním jejího obsahu v CdTe se získá směsný materiál **Hg<sub>x</sub>Cd<sub>1-x</sub>Te**, který pokrývá šířkou zakázaného pásu všechna tři okna propustnosti atmosféry pro ič záření. Pro oblast 8-12 um jde o nejcitlivější detektor.

CdTe se také používá jako materiál pro optická okna a čočky pro oblast ič záření.



Bulkové CdTe je transparentní pro ič záření od 860 nm (což představuje energii zakázaného pásu 1.44 eV při 300 K), až do délek větších než 20 μm. CdTe vykazuje fluorescenci při 790 nm. Jestliže se připraví nanokrystalky CdTe, které vytvářejí kvantové tečky, fluorescenční pík se posouvá od viditelné do ultrafialové oblasti spektra.

Díky absorpčnímu koeficientu je CdTe efektivní materiál pro výrobu tenkovrstvých solárních článků, které jsou srovnatelné s tenkými polykrystalickými vrstvami připravenými z Si. Dále je CdTe používáno jak o elektrooptický modulátor díky svému vysokému elektro-optickému lineárnímu koeficientu

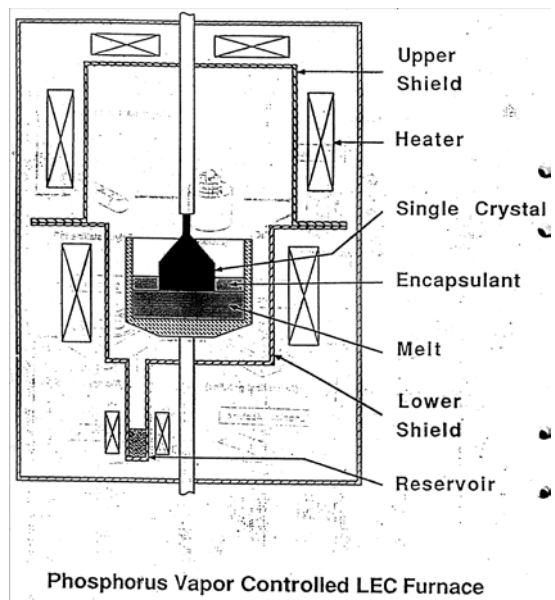
$$(r_{41}=r_{52}=r_{63}=6.8 \times 10^{-12} \text{ m/V}).$$

## 3.5. Fosfid india – Indium phosphide – InP

InP je používán ve vysokovýkonové a vysokofrekvenční elektronice, pro jeho vysokou pohyblivost elektronů ve srovnání s Si a GaAs. Jedná se o přímý polovodič s šířkou zak. pásu 1.34 eV při 300K. Používá se k výrobě LED, laserových diod, mikrovlnných transistorů a Gunnových diod a jako substrát pro epitaxní růst InGaAs a GaInAsP. Tyto ternární a quaternární sloučeniny se používají k přípravě zdrojů i detektorů infračerveného záření ve vlnových délkách vhodných pro přenos optickými vlákny (1.3μm a 1.55μm). V těchto vlnových délkách mají vlákna nejmenší útlum a disperzi.

Monokrystaly fosfidu india se vyrábějí několika metodami:

1. Liquid Encapsulated Czochralski Method (LEC metoda)
2. Metoda chlazení v gradientu teploty (VGFM – Vertical Gradient Freeze Method)
3. Bridgmanovou metodou v horizontální i vertikální peci (Bridgman-Stockbargerova metoda) se zárodkem i bez zárodka
4. Metodou zonální tavby (THM – Traveling heater Method)
5. MOCVD
6. MBE-Molecular beam epitaxy



### Dopování InP

Indium fosfid můžeme připravit typu N např. dopováním donory S, Si, Sn. Jako akceptor se používá Zn, Mn.

### Vysokoodporový InP

Fe vytváří v InP hlubokou akceptorovou hladinu, která kompenzuje většinu mělkých donorů, a vytváří pseudo-intrinzičný vysokoodporový stav. Elektrický odpor silně závisí na koncentraci Fe. Při zvyšující se koncentraci Fe nad  $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  prudce vzrůstá odpor o několik řádů. Tento vysokoodporový materiál se využívá k přípravě detektorů rtg a gama záření.

### 3.6. Antimonid india – Indium antimonide – InSb

Jedná se o přímý polovodič s šířkou zak. pásu 0.172 eV při 300K. Jedná se o nejmenší šířku u III-V polovodičů. Má nejvyšší pohyblivost elektronů 78 000  $\text{cm}^2/\text{Vs}$  při 300K ze všech polovodičů.

Hallový sondy, (velmi účinný Hallův jev), laserové diody - vlnová délka  $\lambda = 5,2 \mu\text{m}$   
 Detektory infračerveného záření 1-5  $\mu\text{m}$  fotodiody => tepelný obraz => termovize  
 InSb<sub>1-x</sub>As<sub>x</sub> laserové diody emitující záření v požadované vlnové délce  $\lambda$ .

Intel v kooperaci s firmou QinetiQ představil v roce 2006 prototyp nového tranzistoru využívajícího InSb. Nový materiál v kombinaci s tradičním křemíkem má podle výrobce jedinečné vlastnosti. Bude možné dosáhnout 150% výkonu dnešních typů tranzistorů a dokonce desetinásobného snížením spotřeby elektrické energie a výrazného snížení emitovaného tepla.

Monokrystaly antimonidu india se vyrábějí několika metodami (nízký bod tání 525°C):

1. Czochralského metoda – dominantní.

Nemusí se používat LEC, protože tenze par Sb a In jsou velmi malé a blíží se podmínkám pěstování Si.

2. Kapalná epitaxe LPE, také MBE a MOCVD



3. Minoritně Bridgmanova metoda v horizontálním uspořádání a Metoda chlazení v gradientu teploty.

### Ternární sloučeniny na bázi InSb.

(GaIn)Sb - laditelný systém pro vlnové délky 1.5-7 $\mu$ m. Využívá se v přístrojích pro komunikace, měření emisí a pro fotovoltaiku.

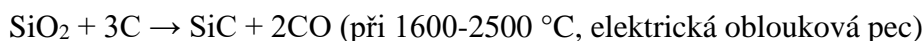
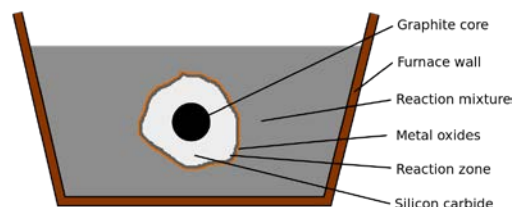
(InTl)Sb - laditelný systém pro vlnové délky 8-12 $\mu$ m (náhrada II-VI polovodičů).

### 3.7. Karbid křemíku - Silicon carbide, SiC

**Karbid křemíku (SiC)** je sloučenina uhlíku a křemíku. Velmi vzácně se vyskytuje i v přírodě jako minerál *moissanit*. Vyznačuje se velkou tvrdostí (9,5). Má nepřímý zakázaný pás (2.3-3.2eV). SiC je polymorfní, vyskytuje se v přibližně 250 krystalických modifikacích- polytypech. Vlastnosti hlavních polytypů jsou uvedeny v následující tabulce:

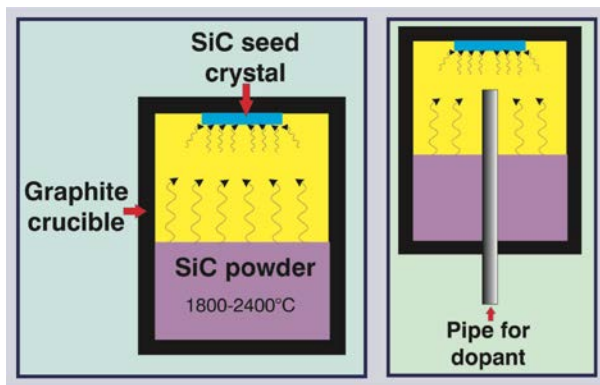
Polytyp	3C ( $\beta$ )	4H	6H ( $\alpha$ )
Atomové číslo	14+6	14+6	14+6
Atomová hmotnost	40.1 g $\cdot$ mol <sup>-1</sup>	40.1 g $\cdot$ mol <sup>-1</sup>	40.1 g $\cdot$ mol <sup>-1</sup>
Krystalová struktura	ZnS	Hexagon	Hexagon
Mřížková konstanta	4.3596 Å	4.3596 Å	4.3596 Å
Hustota	3.21 g $\cdot$ cm <sup>-3</sup>	3.21 g $\cdot$ cm <sup>-3</sup>	3.21 g $\cdot$ cm <sup>-3</sup>
Tvrdost	9.5	9.5	9.5
Tepelná vodivost	360 W $\cdot$ m <sup>-1</sup> $\cdot$ K <sup>-1</sup>	370 W $\cdot$ m <sup>-1</sup> $\cdot$ K <sup>-1</sup>	490 W $\cdot$ m <sup>-1</sup> $\cdot$ K <sup>-1</sup>
Teplota tání	2730°C	2730°C	2730°C
Šířka zak.pásu	2.36 eV (300K)	3.23 eV (300K)	3.05 eV (300K)
Pohyblivost elektronů	900 cm <sup>2</sup> /Vs (300K)	900 cm <sup>2</sup> /Vs (300K)	900 cm <sup>2</sup> /Vs (300K)

Výroba polykrystalického karbidu křemíku probíhá v elektrické obloukové peci (Achesonova pec) tavbou křemičitého písku a práškového koksu při teplotě nad 2400°C za přítomnosti vybraných přísad. Mezi uhlíkovou elektrodou a stěnou pece tečou velké proudy, které ohřívají materiál uvnitř pece. SiC vzniká okolo elektrody za vzniku oxidu uhelnatého.



Případně se připravuje přímou reakcí uhlíku s křemíkem nebo oxidem křemičitým, případně reakcí oxidu uhelnatého s křemíkem nebo jeho oxidem.

Velmi čistý monokrystalický SiC se vyrábí tzv. Lelyho procesem, při kterém SiC prášek sublimuje v Ar atmosféře při teplotě 2500°C a je zpětně deponován na tenkou SiC monokrystalickou podložku. Tyto krystaly jsou však plné krystalických defektů. Také se používá MBE. Hlavní



metoda růstu SiC monokrystalů je v dnešní době Physical vapour transport (PVT) zvaná sublimace na zárodku (seeded sublimation). Pro růst se použije přečištěný SiC prášek, který se vloží do grafitového kelímku, z kterého SiC atomy sublimují při teplotách růstu 1800-2400°C a usazují se na vyhříváný SiC zárodečný substrát.

Obr. Schéma sublimační aparatury. Vložení trubice umožňuje dopravit k zárodku různé dopanty a další plyny ovlivňující růst SiC.

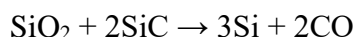
Polykrystalický SiC se používá jako brusný materiál, je znám i pod obchodním označením **karborundum**. Spojením-sintrováním zrna SiC vzniká velmi tvrdá keramika, která se používá na výrobu obložení automobilových brzd a spojek a jiných velmi namáhaných součástek. Používá se také při výrobě žáruvzdorných cihel. Z SiC se vyrábějí různé součásti pecí (trubice), protože je stálý při vysokých teplotách a tlacích, má vysokou teplotu sublimace SiC (~ 2700°C), je chemicky stálý a má velmi nízký koeficient teplotní roztažnosti ( $4.0 \times 10^{-6}/K$ ).

Monokrystalický SiC je široce využíván ve vysokoteplotní/vysokovýkonové elektronice, kde je zapotřebí aplikovat velká el. pole, vysoké teploty, velké proudy. V dnešní době výkonové elektronické aplikace jako diody, MOSFET tranzistory, tyristory a jiné spínací prvky na bázi SiC začínají nahrazovat aplikace na bázi křemíku. Hlavně pro aplikace v oblasti elektromobility jsou součástky z SiC nenahraditelné. Oproti Si má několik významných výhod. SiC má 3x širší zakázaný pás (je možné provozovat součástky do výrazně vyšších teplot), 10x větší elektrické průrazné pole (možnost přiložení většího elektrického pole), 3x větší saturovanou driftovou rychlost elektronů (vyšší rychlost transportu náboje), 3x větší termální vodivost (lepší chlazení součástek). Porovnání jednotlivých vlastností je v následující tabulce:

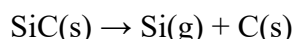
Properties	Si	4H-SiC	GaAs	GaN
Crystal Structure	Diamond	Hexagonal	Zincblende	Hexagonal
Energy Gap: $E_G$ (eV)	1.12	3.26	1.43	3.5
Electron Mobility: $\mu_n$ (cm <sup>2</sup> /Vs)	1400	900	8500	1500
Hole Mobility: $\mu_p$ (cm <sup>2</sup> )	600	100	400	200
Breakdown Field: $E_B$ (V/cm) $\times 10^6$	0.3	3	0.4	3
Thermal Conductivity(W/cm <sup>2</sup> )	1.5	4.9	0.5	1.3
Saturation Drift Velocity: $v_s$ (cm/s) $\times 10^7$	1	2.7	2	2.7
Relative Dielectric Constant: $\epsilon_s$	11.8	9.7	12.8	9.5

Z SiC byly vyrobeny vůbec první LED diody (žlutá, modrá). Avšak po zvládnutí přípravy GaN (10-100 krát jasnější emise z důvodu přímého zak. pásu) se výroba zastavila. Dnes se SiC používá jako

podložka pro epitaxní růst GaN a někdy jako lacinější náhražka diamantu. Index lomu světla 2,65 až 2,69. Je ho možno použít také na umělou výrobu křemíku:



Při 2500 °C se rozkládá na plynný křemík a uhlík ve formě grafitu:



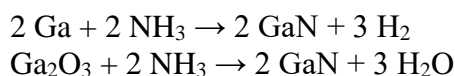
SiC se také používá k přípravě vrstev grafénu za vysokých teplot.

### 3.8. Nitrid galia – Gallium nitride - GaN

Jedná se o přímý polovodič s šířkou zak. pásu 3.4 eV při 300K. Materiál je velmi tvrdý a krystalizuje v hexagonální wurtzitové struktuře. Používá se pro výrobu výkonových a vysokofrekvenčních součástek. Např. vysoce svítivé modré LED diody a přímé fialové (405 nm) laserové diody. Pro jeho radiační odolnost se také využívá pro výrobu solárních článků pro satelity. Z důvodu velké šířky zakázaného pásu mohou GaN transistory pracovat při vyšších teplotách a vyšších napětích než např. GaAs. Proto jsou ideální pro výkonové zesilovače v mikrovlnné oblasti.

#### Příprava

Monokrystaly se připravují dvěma metodami. Ze směsi atomárního dusíku rozpuštěného v roztaveném galiu při teplotách 1400-1600°C a tlaku 100 atm N<sub>2</sub> nebo krystalizací za přítomnosti amoniaku-NH<sub>3</sub> při teplotách 500-800°C a tlaku 100 atm N<sub>2</sub> podle jedné z následujících reakcí:



Nutná speciální vysokoteplotní a vysokotlaká růstová komora.

Tenké vrstvy se připravují pomocí MOCVD a MBE na ZnO, SiC nebo safírových podložkách (mřížkové přizpůsobení).

#### Aplikace

GaN laserové diody – čtení Blu-ray disků.

Ternární sloučeniny InGaN nebo AlGaN, které mohou ladit svoji šířku zakázaného pásu změnou obsahu In nebo Al v GaN umožňují výrobu LED diod od červené po modrou.

Bílé LED diody.

GaN HEMT – využití v bezdrátových výkonových aplikacích.

GaN dopovaný Mn je slibný magnetický polovodič vhodný pro spintroniku.

GaN se dá připravit ve formě nanotrubiček s využitím v nanoelektronice, optoelektronice a biochemických senzorech.

### 3.9. Safír – Sapphire, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

**Safír** (název z hebrejštiny – modrý kámen) je monokrystal oxidu hlinitého (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), minerálu zvaného *korund*. Vyskytuje se buď jako přírodní drahokam nebo se vyrábí uměle pro řadu rozličných aplikací.

Zatímco korund sestává z čistého oxidu hlinitého, safíry vždy obsahují příměs jiných prvků (železo, chrom aj.) které mu dodávají modrou, červenou, žlutou, růžovou, purpurovou, oranžovou nebo zelenavou barvu. Mezi safíry se zařazují všechny drahokamy, které jsou odrůdy korundu včetně červeného rubínu.

V roce 1902 vynalezl francouzský chemik Auguste Verneuil způsob přípravy syntetického safíru nazvaného dnes po něm. Při Verneuilově metodě se čistý  $\text{Al}_2\text{O}_3$  prášek sype do kyslíko-vodíkového plamene, který je nasměrován proti podložce, na kterou se pomalu nanáší. Safír se také vyrábí sintrací  $\text{Al}_2\text{O}_3$  prášku (stlačením za vysoké teploty) v inertní atmosféře. Umělý safír je identický s přírodním safírem. Nevýhodou těchto metod je však velké vnitřní pnutí v ingotu a velké množství defektů. Proto se dnes monokrystalický safír vyrábí převážně Czochralského metodou, kde se používá kelímek z rhodia. Je možné vyrobit ingoty o průměru až 400 mm a váze 500 kg. V roce 2020 byla světová produkce syntetického safíru okolo 1500 tun, převážně vyráběného v Číně, Japonsku, USA a Rusku.

Další metody přípravy.

Metoda zonální tavby-FZ, Horizontální Bridgmanova metoda, Tažení z tvarovače, Hydrotermální metoda.

### **Aplikace**

Jedna z aplikací syntetického safíru je safírové sklo. Pojmenování sklo neznamena amorfni strukturu ale vztahuje se k propustnosti. Safír je extrémně propustný pro záření o vlnových délkách od 170 nm (UV) do 5.3  $\mu\text{m}$  (IR), zároveň je 5x tvrdší než sklo (tvrdost 9). Proto se využívá pro odolná optická okna v mnoha aplikacích. Safírová okna se vyrábějí s monokrystalických ingotů, která se rozřežou na plátky a opticky vyleští.

Další aplikací jsou pevnolátkové lasery. Vůbec první laser byl vyroben z tyče ze syntetického rubínu. Dnes jsou populární laditelné titan-safírové lasery, které vyzářují vlnové délky v červené a blízké ič oblasti. V těchto laserech je safírový krystal dopovaný chromem nebo titanem ozařován dalším intenzivním „pumpovacím laserem“, který vytváří inverzní populaci nosičů, při jejich rekombinaci vzniká stimulovaná emise.

Tenké safírové desky jsou používány také jako izolační podložky ve vysokovýkonových a vysokofrekvenčních CMOS integrovaných obvodech, používaných ve vysokofrekvenčních aplikacích (RF-radio frequency), jako jsou mobilní telefony, policejní vysílačky a satelitní komunikační systémy. Tento typ IO se nazývá "SOS" silicon on sapphire chip a umožňuje integraci digitálních i analogových obvodů na jednom čipu.

Monokrystalické safírové desky jsou také používány jako nevodivé substráty pro epitaxní růst GaN. Vrstva GaN na safíru je dnes široce používána při výrobě modrých LED diod. Safírové podložky se zde používají z důvodů nižší ceny, ale také pro svoji nízkou elektrickou vodivost a vysokou tepelnou vodivost. Představují dobrou elektrickou izolaci a zároveň velmi dobře odvádějí generované teplo.

## **3.10. Diamant - Diamond, C**

Diamant je průhledný krystal, který krystalizuje v diamantové struktuře (plošně centrovaná kubická mřížka). Má extrémní tvrdost (nejvyšší stupeň 10) a nejvyšší tepelnou vodivost vůbec (900–2320  $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ). Vysoká elektronová pohyblivost.

Diamant má velkou šířku zakázaného pásu 5.5 eV, což představuje vlnovou délku 225nm (daleká ultrafialová oblast). Proto je diamant čirý a pro viditelné světlo průhledný. Barva pochází od

mřížkových defektů a nečistot. Některé modré diamanty jsou polovodiči, většina je však výbornými izolanty. Modrá barva a zvýšená vodivost pocházejí od bóru, který nahrazuje v mřížce atomy uhlíku a chová se jako akceptor.

Většina syntetického diamantu se vyrábí za vysokých teplot a tlaků (High Pressure High Temperature (HPHT) processes). Jeho žlutá barva je spojena s dusíkovými nečistotami. Další metodou růstu je chemical vapour deposition (CVD). Růst probíhá při nízkém tlaku (nižší než je atmosferický) při teplotách 700-1000°C. V růstové komoře se nachází směs metanu a vodíku, které se rozkládají a uhlík ve formě diamantu se usazuje na podložku (Si, safír). Tato metoda se používá hlavně na nanášení tenkých (několik mm) diamantových vrstev.

### **Aplikace.**

Diamantová elektronika – bohužel zatím nelze vyrobit homogenní velkoplošné desky.

Diamantové pokrytí – tvrdá, odolná vrstva

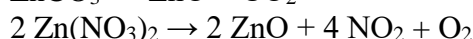
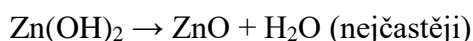
Biosensory

## **3.11. Oxid zinečnatý - Zinc oxide, ZnO**

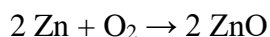
Oxid zinečnatý je bílá práškovitá látka, nerozpustná ve vodě. Rozpouští se však v zředěných kyselinách a hydroxidech. V přírodě se vyskytuje jako nerost *zinkit*. ZnO krystalizuje ve třech strukturách. Nejčastěji šesterečný wurtzite je nejstabilnější, kubická-ZnS vzniká při přípravě ZnO na kubických podložkách a kubická-NaCl je nejméně častá a vzniká při tlacích nad 100atm. Mřížkové konstanty u wurtzitu jsou 3.25 Å a 5.2 Å. Vazba je převážně iontová. ZnO je měkké (tvrdost 4.5), má vysokou tepelnou vodivost a tepelnou kapacitu, nízký koeficient teplotní roztažnosti a vysoký bod tání. Jde o přímý II-VI polovodič s šířkou zakázaného pásu (300K) 3.4eV, přidáním MnO nebo CdO je možné šířku naladit v rozmezí 3-4eV.

### **Laboratorní příprava**

Oxid zinečnatý se dá připravit termickým rozkladem hydroxidu zinečnatého, uhličitanu zinečnatého nebo dusičnanu zinečnatého.



Průmyslově se však vyrábí spalováním zinku.



Oxid zinečnatý se zpětně rozkládá na kyslík a plynný zinek při teplotě 1975 °C.

### **Aplikace**

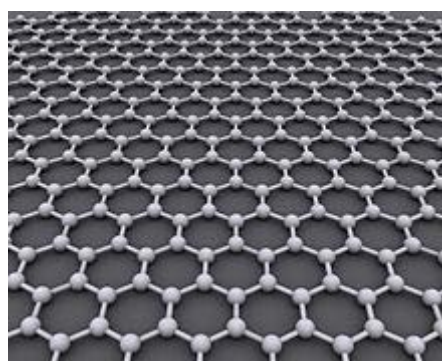
Okolo 50% je využito v gumárenství. ZnO je nezbytnou součástí gumárenských směsí nutnou při vulkanizaci kaučuku na pryž. Dále se využívá jako aditivum do pneumatik, pro svoji vysokou tepelnou vodivost (zlepšuje odvod tepla při zahřátí pneumatik). Významné využití má ZnO v malířství jako bílý pigment známý pod názvem *zinková běloba*. Nachází uplatnění i v keramickém a sklářském průmyslu při výrobě speciálních chemicky odolných skel a glazur nebo barev. Oxid zinečnatý je také jeden z meziproductů při výrobě zinku z rudy *sfaleritu*. Jemné částičky ZnO (podobně jako Ag) mají výrazné antibakteriální účinky. Proto se využívají v oděvním průmyslu, v potravinářství (uchovávání potravin), v medicíně (stomatologie) a dermatologii. Jsou součástí mnoha opalovacích krémů (vysoký index lomu, blokuje UVA i UVB, nepronikají kůží, jsou

antialergenní). Naproti tomu nanočástice ZnO kůží pronikají a mohou způsobit nepředvídané komplikace. ZnO je přidáváno do mnoha potravinářských produktů jako nutriční zdroj Zn. ZnO je používáno také v cigaretových filtrech.

Z důvodů širokého přímého zakázaného pásu je ZnO využitelné při výrobě laserových a LED diod v oblasti 375 nm podobně jako GaN (má však jasnější emisní spektrum). Z důvodu mřížkového přizpůsobení se používá jako podložka pro epitaxní růst GaN. Vysoká rezistence k radiačnímu poškození předurčuje ZnO k vesmírným elektronickým aplikacím. Hliníkem dopované ZnO je vodivé, transparentní, zdraví bezpečné a levné. Proto začíná nahrazovat široce používanou vodivou vrstvu ITO (indium tin oxide) např. v slunečních panelech nebo LCD displejích. Pro svůj velmi vysoký piezoelektrický koeficient je využíváno v mnoha piezoelektrických aplikacích.

### 3.12. Grafen - C

Nejznámějšími formami chemického prvku uhlíku jsou diamant a grafit. Grafitu (tuha) je velmi podobná forma uspořádání uhlíku zvaná grafen. Grafen má velmi podobné složení jako tuha. Skládá se pouze z jedné nebo dvou vrstev atomů uhlíku, které tvoří rovinnou síť uspořádaných do tvaru šestiúhelníků spojených pomocí  $sp^2$  vazeb (tvar připomínající včelí plástve). Jednoatomární vrstva grafenu bez příměsí vykazuje vysokou elektrickou vodivost, dvouatomární vrstva se chová podobně jako polovodič. Objevili jej v roce 2004 Andre Geim a Konstantin Novoselov na universitě v Manchesteru, kteří za jeho objev v roce 2010 získali Nobelovu cenu za fyziku. Teoreticky však byly tyto dvojrozměrné struktury studovány o mnoho desítek let dříve, ale fyzikové se tehdy domnívali, že jednoatomární vrstvy uspořádané do pravidelné krystalové mřížky nemohou existovat, protože by byly velmi nestabilní. Důvodem byly tepelné kmity krystalové mřížky, které měly být natolik silné, že by docházelo k přemístování atomů a přeměně částí jednoatomární vrstvy do nanotrubic a fullerénových struktur. Geim s Novoselovem grafen poprvé připravili v roce 2004 z obyčejné tuhy. Pomocí lepicí pásky strhávali z uhlíkového krystalu povrchové vrstvy uhlíku. Šupinky grafenu poté získaly rozpuštěním pásky v ředidle.



Experimenty ukázaly, že grafen má unikátní vlastnosti. Pravidelná jednoatomová atomová mřížka grafenu představuje fyzikální anomálii, v které se významně projevují kvantové jevy. Elektrony se v něm pohybují prakticky beze srážek s velmi vysokou rychlostí, v ostatních pevných materiálech nepředstavitelnou, což je zásadní pro rychlost tranzistorů a tím i pro výkon počítačů na nich postavených. Vědci z výzkumného centra IBM představili laboratorní grafenový tranzistor s rekordní frekvencí 100 GHz (s křemíkem je obtížné dosáhnout frekvencí přesahujících 5 GHz). Ve vedení tepla nemá konkurenci, je extrémně pevný a stejně jako křemík má vlastnosti polovodiče. Větší a rychlejší přechod k aplikacím však závisí na tom, zda se podaří vyvinout rychlou a levnou metodu přípravy grafenu. Grafen by v budoucnu mohl najít využití v "kapesních" superpočítačích, v dotykových displejích, v solárních panelech nebo jako součást vodivých a extrémně mechanicky odolných plastů. Uplatnil by se tedy coby konstrukční materiál například při konstrukci aut, letadel a satelitů. Grafen je nyní jedním z nejintenzivněji zkoumaných materiálů na světě.

Elektrony v grafenu dosahují nejvyšší pohyblivosti ze všech známých materiálů. Z důvodu unikátní pásové struktury se elektrony chovají, jakoby neměly žádnou hmotnost a teoreticky se mohou pohybovat rychlostí světla! Uvažuje se, že by grafen mohl být použit při důkazu tzv. Kleinova paradoxu. K tomuto jevu totiž podle dosavadních znalostí mělo docházet jen ve velmi extrémních podmínkách (např. v okolí černých děr). V případě, že by se toto prokázalo, otevřela by se cesta k

vývoji zcela nového druhu tranzistorů. Předpokládá se, že grafen se stane podobně jako fullereny základem uhlíkové elektroniky příští generace.

Grafen je také nejtenčí a současně nejpevnější materiál na světě. V tahu je asi dvěstěkrát pevnější než ocel. Grafen je natolik pevný, že na proříznutí 100  $\mu\text{m}$  tlusté membrány (jen o málo silnější než vlas) by v případě, pokud by atomy této vrstvy byly vázány stejně pevně jako atomy grafenu, bylo nutné použít sílu asi 20 000 N k jejímu proříznutí.

Grafén je také extrémně tepelně vodivý. Bylo zjištěno, že nanesením na podložku z  $\text{SiO}_2$  sice schopnost grafenu odvádět teplo klesla pětkrát až osmkrát, stále však byla dvakrát lepší než u mědi a padesátkrát lepší než u tenkých křemíkových desek.

Grafen se plánuje využít při výrobě displejů, solárních panelů a různých detektorů jako tenká, elektricky i tepelně vodivá, elastická transparentní vrstva na elektrody. Dnes je základem většiny aplikací vrstva ITO (indium-titan-oxide). Kromě toho, že grafénová vrstva je levnější, už prototypy displejů se vyznačují rekordní ohebností a pružností. Mohly by tedy posloužit při výrobě ohebných či dokonce rolovacích displejů použitelných nejen v telefonech a počítačích, ale například »e-papíru«.

## Příprava

Ještě před pár lety byl grafen doslova cennější než zlato a jeho největší vyrobené kousky byly viditelné jen pod mikroskopem. Vzhledem k enormnímu zájmu o grafén se technologie přípravy rychle vyvíjí. Cena plátku velikosti palce se odhadovala na sto milionů dolarů, dneska je za pár dolarů. Ve světě se jeho výroba odhaduje již ve stovkách tun ročně.

1. Scotch tape technology- Odlupování povrchových vrstev tuhy pomocí lepicí pásky.
2. Tepelný rozklad karbidu uhlíku  $\text{SiC}$ , který se při teplotě okolo 1100  $^{\circ}\text{C}$  redukuje na grafen. Takto získané kousky materiálu měly ale různou velikost i vlastnosti, a proto se moc nehodily k průmyslovému využití. Musely by se složitě třídít podle velikosti, tvaru a vodivosti. Také nebylo možné připravit jedno nebo dvou atomární vrstvu.
3. Usazování grafénu na mědi. Měděná podložka zahřátá na 1000  $^{\circ}\text{C}$  se nechá reagovat s čistým metanem. Metan se rozkládá na vodík a uhlík a ten se napařuje na měděný povrch jako tenké vrstvy grafenu silné jeden nebo jen několik málo atomů. Ta se oddělí a nanese na plastovou folii. Touto metodou se podařilo vyrobit vrstvu grafénu obdélníkového tvaru o úhlopříčce 76cm. Jedinou nevýhodou zatím je, že grafen se takto vyrábí za vysokých teplot.
4. Rozklad pomocí hydrazinu ( $\text{N}_2\text{H}_4$ ). Základem je obyčejný papír ponořený v roztoku hydrazinu. Uhlík vázaný v papíru se hydrazínem redukuje na atomární uhlík. Při této technologii se překvapivě zachová i původní "papírová" struktura, takže vzniká velmi tenká (možná monoatomární) vrstva o velké ploše. Doposud je však plná defektů a cizích komponent.
5. Metod výroby čistého grafenu a jeho zpracování kvapem přibývá. V poslední době se prosazuje disperze oxidu grafenu ve vodě. Jeho vločky se chemickými vazbami snadno spojují a vytvářejí grafenové plátky, grafenový „papír“. V laboratoři lze dokonce vyrobit „rozpustný grafen“ chemickou modifikací mikrokrystalů grafitu směsí kyseliny sírové a dusičné s následnými kroky oxidace a odlupování vrstev na malé vločky.

## Biologické vlastnosti grafenu

Další zajímavou vlastností grafénu je jeho schopnost zabíjet bakterie, zároveň však není toxický pro lidský organismus. Mikrobi na povrchu opatřeném grafenem nerostou. Při testech s bakterií *Escherichia coli* (indikátor střevních infekcí) se ukázalo, že se bakterie nedokážou k tomuto typu podkladu přichytit ani na něm množit. Styk s grafenovou vrstvou prakticky všechny zahubí



(viabilita klesá o 98,5%). Bylo zjištěno, že již pouhý kontakt bakteriím narušuje jejich povrchovou membránu, jak praskají a obsah jejich cytoplasmy se vylévá do prostředí. Zároveň grafén není cytotoxický. Jinak řečeno - zabíjet bakterie umí, ale k savcím živým buňkám je netečný. Tato dvojakost je unikátní. Na jedné straně biokompatibilita, to znamená, že na takovém povrchu mohou růst tělní buňky. Na straně druhé je kontakt s takovým povrchem pro bakterie osudný. U doposud známých materiálů jdou tyto vlastnosti ruku v ruce a je-li něco antibakteriální, je to i cytotoxické. Zvláštnost grafenu mu otvírá další široké pole využití, které s elektronikou nijak nesouvisí

Byla vyrobena folie z kompozitního materiálu TWEEN (polyoxyethylensorbitanmonolaurát) potaženého oxidem grafenu, která má silné antibakteriální účinky. Metodu rozvedli čínští vědci, kteří připravili folii z modifikovaného grafenu (základ je grafen a oxid grafenu) běžnou technikou vakuové filtrace. Obě metody umožňují vyrobit tenkou folii, které se s nadsázkou říká grafénový papír. Již byl připraven nano-list z oxidu grafenu, jehož tloušťka je jen 1 nanometr a také list z redukovaného oxidu grafenu. I když jde fólii vyrobit z obou složek, pro výrobu silnějšího a ohebnějšího materiálu se oxid grafenu jeví jako vhodnější. Na jeden proces vakuové filtrace lze vyrobit vrstvu o síle 1,5 – 4,6 mikrometrů.

V Číně se plánuje využití pružné a pevné grafénové fólie pro výrobu vložek do bot. Z grafenu bude však možné např. vyrobit i potravinářský obalový materiál, který se sám desinfikuje

## **Nitrid bóru, Bor nitride- BN**

Nitrid bóru většinou známe jako zástupce takzvané neoxidové keramiky používané na brusné kotouče a řezné nástroje. V tomto případě ale jde o kubickou strukturu (c-BN), která se hodí k obrábění oceli. Hexagonální struktura je také dobře známá. Uplatnění si našla v kosmetice a jako tuhé mazivo zajišťující kluznost ploch při vysokých teplotách. Hexagonální nitrid bóru je na rozdíl od grafenu izolantem. Je možné kombinovat vrstvy h-BN s vrstvou grafenu. To mimo jiné znamená, že s jeho pomocí nyní mohou řídit elektrické chování grafenu.

Barva nitridu bóru je přirozeně bílá a tak materiál dostal přezdívku bílý grafen (ve starších pracích se ale setkáte i s označením bílá tuha). Nový materiál je komplementární klasickému grafenu – jde tedy o ideální nevodivý podklad pro elektronické součástky na bázi „černého“ uhlíkového grafenu. Mezi žádoucí vlastnosti tohoto materiálu patří také to, že v atomární vrstvě vykazuje vysokou optickou propustnost a že i v kombinaci s klasickým grafenem jde o průhledný materiál v širokém rozsahu světelného vlnového spektra. Výsledné mechanické vlastnosti „bílého grafenu“ jsou podobné klasickému „černému“ grafenu, včetně jeho pružnosti. Jde tedy o vlastnosti, které předurčují tento materiál k tomu, aby přispěl k zahájení éry nanoelektroniky.

Jeden až pět atomů silný plátek čistého nitridu bóru (h-BN) byl vytvořen metodou nanášení z plynné fáze na měděnou podložku při sublimaci substrátu při teplotě okolo 1000 °C. Výhodou je, že získanou fólii lze z takového povrchu sundat a přenést ji na jiný substrát. Plátky bílého grafenu se podařilo připravit o velikosti 5 x 5 cm, ale teoreticky jejich velikost není nijak omezena. Vše závisí jen na rozměrech měděné fólie, na kterou se nanáší a pece, ve které se napařování z hrubého substrátu nitridu bóru provádí.

V budoucnu by vrstvy h-BN v kombinaci s vodivými vrstvami grafenu mohly prolomit tzv. Moorův zákon (Počet tranzistorů, které se umísťují na jednotku plochy integrovaného obvodu se zdvojnásobuje zhruba každé dva roky). Nyní by mělo jít o navýšení v rámci řádů. Nepůjde ale jen o tranzistory, h-BN by měl umožnit výrobu zcela nových typů vysokokapacitních malých kondenzátorů. Následovat by měly kvantové biosenzory,...

### 3.13. Perovskity, Perovskites

Rostoucí zájem v dnešní době o perovskity je způsoben na jedné straně ekologickými trendy moderní společnosti a na druhé straně budoucím vyčerpáním tradičních fosilních zdrojů energie. Původně název perovskit označoval minerál oxidu titaničitého vápenatého ( $\text{CaTiO}_3$ ), který byl objeven Gustavem Rosem v 1839, a byl pojmenován podle ruského mineraloga Leva Perovskii. Perovskity dnes zahrnují velkou skupinu materiálů, které mají stejný typ krystalové struktury jako  $\text{CaTiO}_3$ , obvykle popsanou obecným chemickým vzorcem  $\text{ABX}_3$  (dva kationty a jeden anion) známý jako perovskitová struktura. V nejvíce zkoumaných perovskitových strukturách A reprezentuje organický/anorganický kation ( $\text{CH}_3\text{NH}_3$ , Cs, Formamidinium), B reprezentuje bivalentní kation (Pb, Sn, Bi a jiné) a X – monovalentní halogenový anion (I, Br, Cl). Existují i biatomární perovskity  $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ , kde je snaha nahradit jedovaté olovo.

Perovskity mají obrovský potenciál pro použití v širokém rozsahu elektroniky a optoelektroniky např. pro výrobu solárních článků, laserů, světelných diod, v katalyzátorových elektrodách, v určitých typech palivových článků a při výrobě detektorů viditelného i ionizujícího záření.

Solární články jako alternativní zdroje energie přitahují po celém světě stále více pozornosti.

Nejběžnějším materiálem pro solární články je křemík. Účinnost křemíkových článků však není vysoká: monokrystalické Si články mají maximální účinnost 26,1%. V současné době se intenzivně studují solární články založené na hybridních organo-anorganických halogenidových perovskitech. V průběhu posledních několika let se prudce zvyšuje nejen účinnost solárních článků na bázi perovskitů ale také i jejich časová stabilita. V roce 2020 byla demonstrována účinnost 25,5 % pro články s jedním přechodem a 29,15 % pro tandemové články z křemíku a perovskitu. Tento intenzivní výzkum se odráží také ve velkém počtu publikací za poslední roky.

Halogenidové perovskity lze dnes již vypěstovat ve formě relativně velkých monokrystalů, které mají velmi dobrou krystalografickou kvalitu, nízkou koncentraci hlubokých defektů a dlouhou dobu života a relativně velkou pohyblivost nosičů při pokojové teplotě.

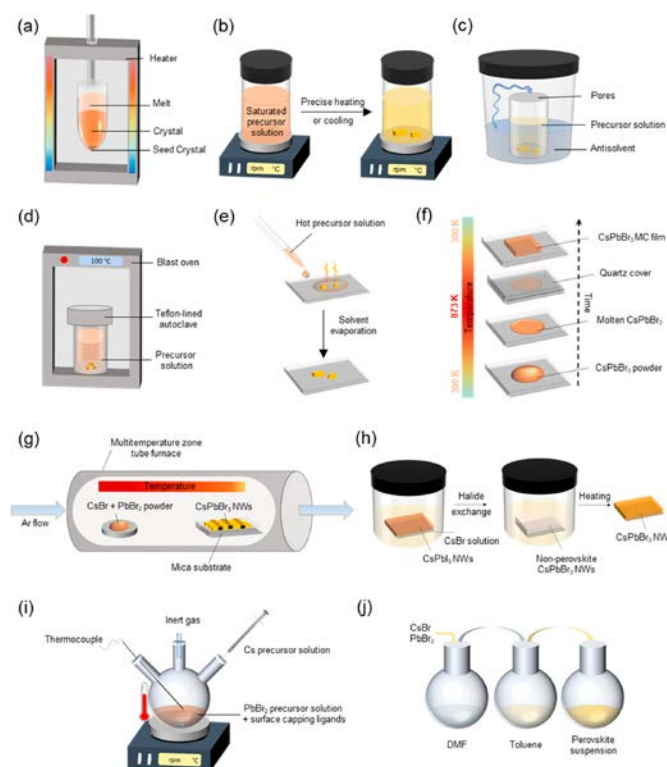


Figure. Fabrication procedures for  $\text{CsPbBr}_3$  single crystals (SCs), microcrystals (MCs), nanowires (NWs), nanocrystals (NCs), and thin films. (a) Bridgman technique (BT) for SCs. (b) Inverse temperature crystallization (ITC) and controlled cooling of a saturated solution for SCs and MCs. (c) Anti-solvent-assisted vapor crystallization (AVC) for SCs and MCs. (d) Solvothermal method for NWs. (e) Low temperature solvothermal synthesis for MCs and NWs. (f) Hot-pressed synthesis for MCs. (g) Vapor-based methods for MCs and NWs. (h) Solution synthesis and halide exchange for NWs. (i) Hot injection for NCs. (j) Ligand-assisted reprecipitation for NCs.

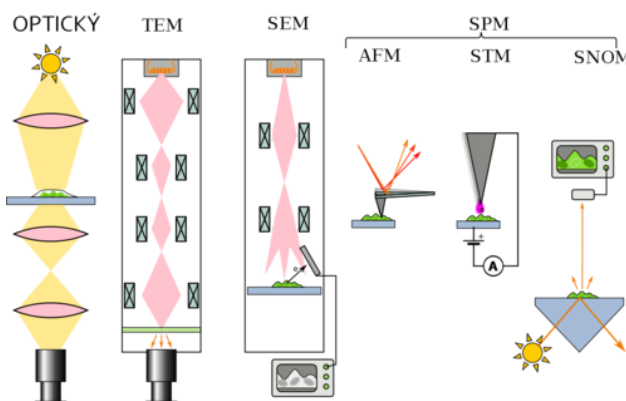
Zároveň jsou to materiály s vysokým průměrným atomovým číslem, což je předurčuje k použití jako detektory ionizujícího záření.

Bylo vyvinuto mnoho metod přípravy monokrystalických organických/ hybridních nebo kompletně anorganických perovskitů. Jedná se o růst s roztoků i z taveniny. Byla zvládnuta příprava jak tenkých vrstev, tak i velkoobjemových monokrystalů.

## 4. Charakterizační metody

### 4.1. Mikroskopická analýza povrchů

**Elektronový mikroskop** je elektronovou obdobou optického (fotonového) mikroskopu. Optické čočky jsou nahrazeny elektromagnetickými čočkami a místo fotonů jsou ke zkoumání objektu použity elektrony. Problém optického mikroskopu je v tom, že s klesající vlnovou délkou použitého světla klesá i velikost použitelného zvětšení. U optického mikroskopu je hranice nejmenších pozorovatelných detailů jednoznačně určena jako polovina vlnové délky použitého světelného záření. Naproti tomu vlnové délky



urychlených elektronů jsou o mnoho řádů menší než vlnové délky fotonů viditelného světla. Proto má elektronový mikroskop mnohem vyšší rozlišovací schopnost a může tak dosáhnout mnohem vyššího zvětšení (až 1 000 000×). Funkci čoček v elektronovém mikroskopu zastávají vhodně modulovaná elektromagnetická pole. Pozorovaný předmět je umístěn ve vakuu, který ozařujeme svazkem elektronů, které jsou emitovány ze žhavené katody. Elektrony jsou urychlovány elektrickým polem a dopadají na předmět, kterým procházejí nebo jsou rozptýleny. Interakce mezi primárními dopadajícími elektrony a atomy preparátu můžeme rozdělit do dvou skupin: elastické kolize, které mají na svědomí vznik zpětně odražených elektronů a neelastické, při kterých dochází k předávání energie primárních elektronů atomům vzorku a následně k uvolnění sekundárních a Augerových elektronů, rtg. záření a katodoluminiscence. Na detekci sekundárního signálu je založena řada technik, které se liší zejména způsobem ionizace atomu a typem sekundárního signálu. Jedná se hlavně o tyto techniky:

*Rentgenofluorescenční spektroskopie XRF* – k ionizaci se využívá rtg záření a detekuje se vzniklé charakteristické rtg záření.

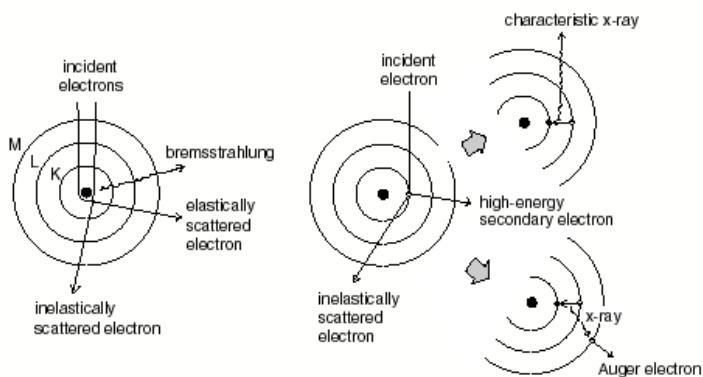
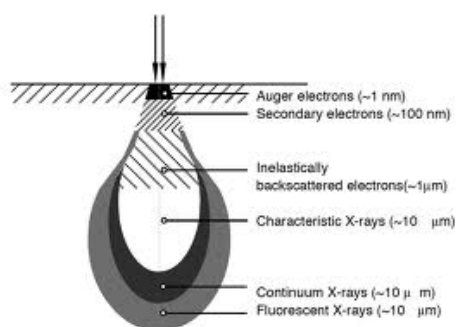
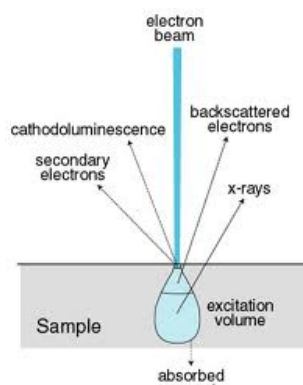
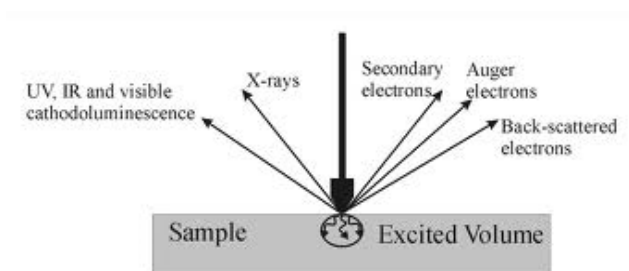
*Fotoelektronová spektroskopie XPS* - k ionizaci se využívá rtg nebo UV záření a detekuje se kinetická energie elektronů vzniklých ionizací.

*Rentgenová mikroanalýza* – k ionizaci se využívá úzkého svazku urychlených elektronů a detekuje se vzniklé charakteristické rtg záření.

*Augerova elektronová spektrometrie AES* – k ionizaci se využívá úzkého svazku vysokoenergetických elektronů a detekuje se kinetická energie Augerových elektronů.

*PIXE* - k ionizaci se využívá svazku urychlených protonů a detekuje se vzniklé charakteristické rtg záření.

*Rentgenová absorpční spektroskopie* – měří se spektrum absorbovaného rtg záření.



Typy mikroskopů:

- **TEM** (Transmission electron microscopy) - transmisní elektronový mikroskop – nepohyblivý svazek elektronů, detekce elektronů prošlých vzorkem na fluorescenčním stínítku nebo detektorem.
- **SEM** (Scanning electron microscopy) - skanovací elektronový mikroskop – pohyblivý svazek, zobrazení povrchu vzorku pomocí odražených sekundárních elektronů. V literatuře se kromě názvu skanovací používá i označení rastrovací nebo český název řádkovací elektronový mikroskop, který naznačuje, že při práci mikroskopu se primární svazek pohybuje po určité ploše preparátu.
- **SPM** mikroskopie skenující (rastrující) sondou (Scanning Probe Microscopy) je soubor metod určených ke zjišťování struktury povrchu s rozlišením na úrovni velikosti atomu.
  - **AFM** (Atomic force microscopy) - Mikroskopie atomárních sil je založena na mapování rozložení atomárních sil na povrchu vzorku. Tyto síly jsou mapovány přiblížením hrotu k povrchu, čímž vzniká přitažlivá nebo odpuzivá síla, která způsobí ohnutí nosníku, na němž je upevněn hrot. Toto ohnutí je snímáno laserovým snímačem. Výhodou metody AFM je možnost studovat jak nevodivé, tak i vodivé vzorky.
  - **STM** (Scanning tunneling microscopy) - Skenující tunelovací mikroskopie je jedna z metod SPM. Její princip je založen na kvantové fyzice. Mezi hrotem elektrody a zkoumaným vzorkem teče proud díky tunelovému jevu, i když se hrot vzorku přímo nedotýká. Při pohybu nad vzorkem se mění vzdálenost hrotu tak aby tunelový proud zůstal stejný. Jako jedna z mála metod je schopna poskytnout až atomární rozlišení, přičemž je zároveň vcelku jednoduchá. Oproti ostatním metodám (transmisní elektronová mikroskopie, autoemisní iontová mikroskopie) nevyžaduje náročnou přípravu vzorku. Na druhou stranu poskytuje informace jen o povrchu.
  - **SNOM** (Scanning near-field optical microscope) - Rastrovací optický mikroskop blízkého pole. Mikroskopie blízkého pole (SNOM nebo také NSOM) je koncept kombinující

techniky SPM a optické mikroskopie. Kromě topografie poskytuje i optické informace. Využívá výhodných vlastností blízkého pole, které umožňují překonat difrakční rozlišovací limit pomocí vlastností tlumených vln. Základem této techniky je umístění zdroje a detektoru záření velmi blízko k povrchu vzorku, do vzdálenosti, která je menší než vlnová délka dopadajícího světla, tzv. oblast blízkého pole. V tomto poli nedochází k výraznému odchylování fotonů ze směru kolmého na vzorek, a proto je interpretace výsledků snadnější. Světlo se vzorkem interaguje a to, které se odrazí nebo rozptýlí je detekováno fotonásobiči a převedeno na elektrický signál.

Techniky s vysokým rozlišením jako AFM, STM a SEM poskytují dobré informace o struktuře a topografii, ale téměř žádné informace o chemické povaze zkoumaného vzorku. Naproti tomu SNOM, díky využití elektromagnetického záření, umožňuje spřažení s různými analytickými metodami a výrazně zvyšuje jejich citlivost.

#### **4.1.1. Transmisní elektronová mikroskopie – Transmission electron microscopy (TEM)**

Transmisní elektronový mikroskop využívá elektronový paprsek emitovaný žhavenou katodou, urychlený ve vysokém napětí a vytvarovaný magnetickými čočkami. Elektronový svazek, který projde skrz velmi tenký (semitransparentní pro elektrony) vzorek nese informaci o vnitřní struktuře vzorku. Prostorová změna v těchto informacích (“obraz”) je pak zvětšena sérií magnetických čoček, než dopadne na fluorescenční stínítko, fotografický talíř nebo citlivý senzor jako např. CCD kamera. Obraz zachycený CCD může být zobrazován v reálném čase na monitoru nebo počítači.

TEM s vysokým rozlišením (HRTEM) je omezen sférickou a chromatickou vadou. Softwarová oprava sférické vady v poslední době dovolila pořizování obrazů s dostatečným rozlišením (zvětšení 50 milionkrát) pro zviditelnění atomů uhlíku v diamantu ( $0.89\text{Å}=89\text{pm}$ ) nebo jednotlivých atomů křemíku ( $0.78\text{Å}=78\text{pm}$ ). Schopnost určovat pozice atomů uvnitř materiálů udělala z HRTEM nepostradatelný nástroj pro nano-výzkum technologií a rozvoj v mnoha polích, zahrnující různorodou analýzu a vývoj polovodičových zařízení pro elektroniku a fotoniku.

#### **4.1.2 Skenovací elektronová mikroskopie – Scanning electron microscopy (SEM)**

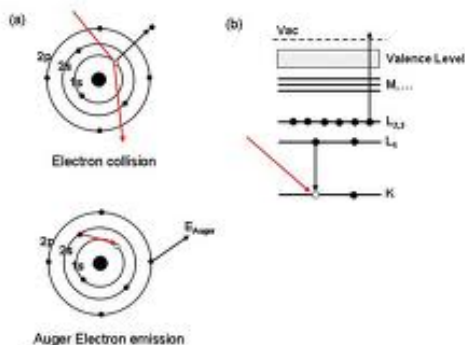
Skenovací elektronová mikroskopie (SEM) analyzuje signál sekundárních elektronů emitovaných ze vzorku po dopadu primárního vysokoenergetického ( $\sim 10\text{-}100\text{ keV}$ ) elektronového svazku. V SEM je primární elektronový svazek rastrován po povrchu vzorku. Signál sekundárních elektronů (odpovídající pozici primárního svazku) je mapován pomocí detektoru. Je to obdoba optického mikroskopu, na rozdíl od něho je však výsledný obraz tvořen pomocí sekundárního signálu - sekundárních nebo odražených elektronů. Díky tomu je zobrazení v SEM považováno za nepřímou metodu. Energie primárních elektronů, daná použitým urychlovacím napětím, ovlivňuje tvar excitačního objemu, který se s klesající hodnotou  $U$  stává mělký a oblast, ze které se uvolňují sekundární elektrony, pak neodpovídá průměru svazku primárních elektronů. Toto zmenšení oblasti, ze které se uvolňují sekundární elektrony, je další příčinou snížení rozlišovací schopnosti mikroskopu při poklesu urychlovacího napětí. Na hloubku penetrace primárních elektronů má dále vliv i složení preparátu. Je zřejmé, že preparát tvořený těžšími prvky (např. kovy) bude produkovat více odražených elektronů než preparát, tvořený lehkými prvky a hloubka průniku primárních elektronů bude menší. K zobrazení povrchu preparátu se v SEM využívají sekundární elektrony. Sekundární elektrony jsou elektrony vyražené z orbitalu atomového obalu. Od zpětně odražených elektronů se odlišují svojí nízkou energií a rychlostí. Aby byly schopné dostat se k detektoru sekundárních elektronů, je třeba je přitáhnout mřížkou s předpětím okolo 10 kV. Detektorem je obvykle scintilátor (např. YAG). Jas paprsku synchronně rastrujícího po obrazovce je přímo úměrný signálu z detektoru sekundárních elektronů. Vzhledem k nízké energii sekundárních elektronů se z

vyvýšenin na povrchu preparátu dostane do detektoru více sekundárních elektronů a výsledkem je vyšší intenzita signálu z detektoru a tedy světlé místo na obrazovce, z prohlubenin je tomu naopak. Tím je získán topografický kontrast, který umožňuje zobrazit v mnohonásobném zvětšení povrch vzorku. Produkce odražených elektronů, jak bylo zmíněno výše, závisí na středním atomovém čísle vzorku. Z toho plyne, že jako světlé oblasti se budou na obrazovce jevit místa s vyšším středním atomovým číslem, tedy tvořená těžšími prvky. Naopak, oblasti tvořené lehkými prvky se budou jevit jako tmavá místa. Obraz v odražených elektronech je schopen odlišit oblasti s různým prvkovým složením.

Prohlížení vzorku v SEM je často doprovázeno rušivými jevy. K nim patří především nabíjení povrchu preparátu, na který dopadají záporně nabitě primární elektrony, v případě, kdy není dostatečně elektricky vodivý. Důsledkem je odklon primárního svazku elektronů, které zahltní detektor sekundárních elektronů.

SEM je široce rozšířená technika i v průmyslu. Další předností těchto mikroskopů je, že v komoře preparátů vzniká při interakci urychlených elektronů s hmotou vzorku kromě výše zmíněných signálů ještě řada dalších, např. rtg. záření, Augerovy elektrony, katodoluminiscence, které nesou mnoho dalších informací o vzorku. Při jejich detekci je možné určit např. prvkové složení preparátu v dané oblasti a při porovnání s vhodným standardem určit i kvantitativní zastoupení jednotlivých prvků. V kombinaci s Energy Dispersive X-ray Spectroscopy (EDS) detektorem umožňuje lokální identifikaci chemického složení.

#### 4.1.3 Augerova elektronová spektroskopie - Auger Electron Spectroscopy - AES



Auger Electron Spectroscopy je povrchová analytická metoda, při které se primární excitace vzorku provádí pomocí vysoce energetického svazku *elektronů* (E-AES) nebo rtg *fotonů* (X-AES). Dopadající elektrony excitují elektrony v elektronových obalech povrchových atomů a při jejich zpětné relaxaci jsou emitovány "Augerovy" elektrony. Excitace vzorku se zde provádí pomocí rtg *fotonů* (X-AES) nebo *elektronů* (E-AES). Při dodání dostatečně vysoké energie vzorku dojde k vytržení elektronu z některé vnitřní hladiny a k okamžitému zaplnění volného místa elektronem z hladiny vyšší. Přebytná energie

je buď uvolněna emisí rentgenového záření nebo je předána dalšímu elektronu, který může být rovněž emitován (dvojnásobná ionizace atomu). Při AES se měří kinetická energie emitovaných elektronů, která je přímo úměrná atomovému číslu jednotlivých prvků přítomných na povrchu a těsně pod povrchem. Intenzita píků je úměrná počtu přítomných atomů (kvantitativní analýza).

Elektronový paprskem může být scanováno přes určitou povrchovou oblast nebo může být zaměřen přesně na jedno místo na povrchu. Tato fokuzace (10nm i méně) dělá z AES extrémně citlivou metodu pro prvkovou analýzu malých povrchových objektů. Příkladem využití Augerovy spektroskopie je rastrovací Augerova mikrosonda, která poskytuje obraz plošného rozdělení sledovaného prvku. V kombinaci s iontovým leptáním umožňuje i hloubkovou analýzu.

- Defect analysis
- Particle analysis
- Surface analysis
- Small-area depth profiling



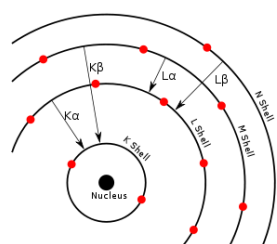
- Process control
- Thin film analysis composition

#### 4.1.4. Rutherford Backscattering Spectrometry (RBS)

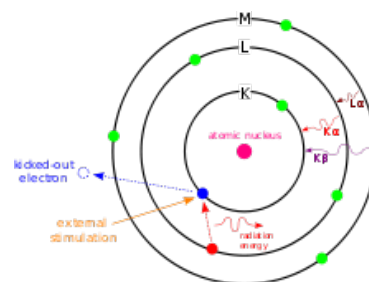
RBS je metoda, která se používá k prvkové analýze tenkých vrstev, a která nevyžaduje použití referenčních standardů. Během RBS je zkoumaný materiál ostřelován v určitém úhlu vysoce energetickými (MeV) nabitými částicemi, protony nebo heliovými ionty  $\text{He}^{2+}$ . V materiálu se částice pružně rozptylují a je měřeno rozložení energie a výtěžek zpětně odražených částic v určitém úhlu. Poněvadž záchytný průřez pro zpětný odraz je znám pro každý prvek, je možné získat hloubkový profil jednotlivých prvků (pouze pro vrstvy tenčí než 1mm). Velikost energie zpětně odražených iontů, které detekujeme pod určitým úhlem, je ovlivněna ztrátou energie vlivem změny hybnosti při srážce s jádrem atomu vzorku a ztrátě energie způsobené průchodem částice v krystalové mřížce vzorku. Detekční limity metody RBS se pohybují v rozmezí  $10^{13}$ - $10^{15}$  atomů/cm<sup>2</sup>, hloubkové rozlišení průměrně činí 10 nm, ve vhodné geometrii měření může být i zlepšeno. Hmotnostní rozlišení může být výrazně zlepšeno použitím těžších iontů. Je možné analyzovat dielektrika, tenké kovové filmy, dopující příměsi v křemíku, III-V i II-IV sloučeninách.

- Thin film composition/thickness
- Determine real concentrations (atoms/cm<sup>2</sup>)
- Determine film density (when thickness is known)

#### 4.1.5. Energy Dispersive X-ray Spectroscopy (EDS)



Energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS nebo EDX) je analytická metoda používaná k lokální chemické analýze vzorků. Při této metodě je povrch vzorku ozařován primárním svazkem vysoce energetických elektronů, který stimuluje vznik charakteristického rtg záření. Variantou je



**Rentgenová fluorescence - X-ray fluorescence spectroscopy- XRF**, kde se využívá svazku protonů, rtg nebo gama záření, Dopadající svazek vyraží elektrony z vnitřních slupek elektronového obalu. Následně elektrony z vnějších slupek (s vyšší energií) zaplňují místa po vyraženém elektronu a rozdíl energie je vyzářen ve formě fotonu-rtg záření, která bude nižší (větší vlnová délka), než byla energie původního rentgenového fotonu (menší vlnová délka). Množství a velikost energie je měřena energy-dispersive spektrometrem. Z této energie, která je charakteristická pro jednotlivé atomy, je možné určit chemické složení vzorku. Energy-dispersive spektrometr je většinou zabudován v SEM (SEM-EDS) nebo v elektronové mikroskopii. Skládá se z detektoru rtg záření, který konvertuje energii záření na napěťový signál, který je měřen pulsním procesorem a analyzován v multikanálovém analyzátoru.

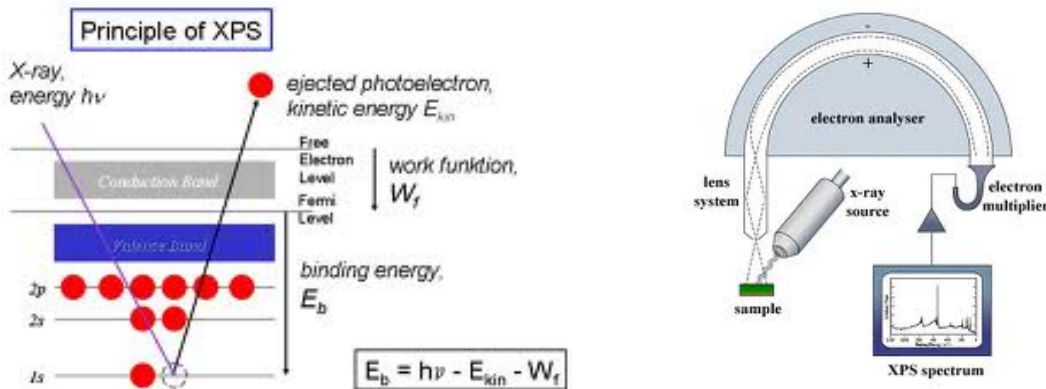
- Identifikace chemického složení v malých oblastech.
- Mapování přítomnosti různých prvků ve strukturních defektech.

#### 4.1.6. Rentgenová fotoelektronová spektroskopie - X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS)

Metoda XPS může být využita pro kvalitativní, kvantitativní i strukturní analýzu. Povrch vzorku je ozařován vysokoenergetickým rtg zářením, které excituje elektrony na vnitřních slupkách s vazebnými energiemi 0 eV až 1500 eV. Dochází k vnější emisi těchto elektronů, signál je zesílen a převeden do analyzátoru. Vazebné energie vnitřních elektronů jsou charakteristické pro každý



prvek, je proto možné provádět jednoznačné určení přítomnosti prvků v libovolné směsi. Elektrony jsou emitovány pouze z tenké povrchové vrstvy vzorku.



- K překryvu čar jednotlivých prvků zde téměř nedochází
- Kvantitativní analýzu lze za konstantních podmínek stanovení provést vyhodnocením výšky nebo plochy píku
- Pro kvantitativní analýzu lze rovněž využít metodu kalibrační křivky
- Pro strukturní analýzu lze využít skutečnosti, že vnitřní elektronové orbitály blízké orbitalům valenčním jsou částečně ovlivněny vznikem chemické vazby - dochází k **chemickým posunům**
- Korelace chemických posunů se změnou náboje může být využita ke stanovení oxidačního čísla atomu a k určení změny polaritavy vazeb
- Při studiu organických sloučenin pomocí XPS lze rovněž sledovat posuny vyvolané připojením odlišných funkčních skupin na daný atom uhlíku

## 4.2. Destruktivní metody analýzy

### 4.2.1. Hmotnostní spektrometrie doutnavým výbojem - Glow Discharge Mass Spektrometry (GDMS)

Při hmotnostní analýze se oddělují ionty podle poměru  $m/z$  (mass-to-charge ratio). Pohyb nabitých částic v elektrickém a magnetickém poli ve vakuu je možné popsat dvěma rovnicemi:

$$\text{Lorenzova síla} \quad \mathbf{F} = Q(\mathbf{E} + \mathbf{v} \times \mathbf{B})$$

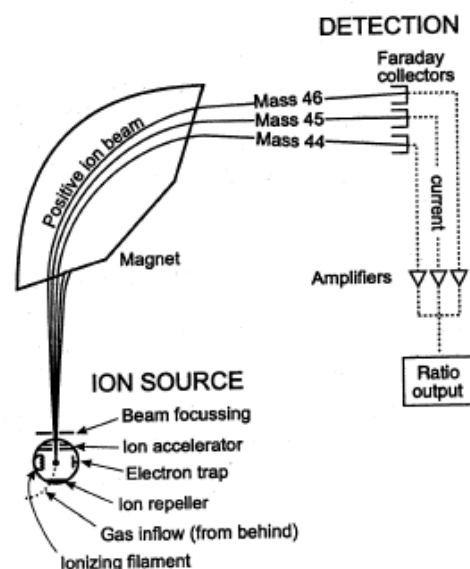
$$\text{Druhý Newtonův zákon} \quad \mathbf{F} = m\mathbf{a} \quad (\text{nerelativistický případ, platí pouze pro rychlosti menší než je rychlost světla})$$

Z těchto rovnic dostaneme klasickou diferenciální rovnici popisující pohyb nabitých částic v čase i prostoru:

$$(m/Q)\mathbf{a} = \mathbf{E} + \mathbf{v} \times \mathbf{B}.$$

Obvykle se zavádí bezrozměrný poměr  $m/z$ , kde  $z$  je elektrický náboj iontu ( $z=Q/e$ ).

Pro analýzu jednotlivých iontů se používá celá řada hmotnostních analyzátorů využívajících kombinaci statických nebo dynamická elektrických a magnetických polí. Nejčastěji se



využívá k hmotnostní analýze kombinace (prostorově oddělená - *sector instrument*) elektrostatického a magnetického pole, kdy se vlivem polí ohýbá trajektorie jednotlivých iontů, které poté dopadají na hmotnostní detektor. Velmi užívaná je kombinace *BEB* (magnetic-electric-magnetic). Jeden z nejmodernějších principů je *double focusing sector instrument*, v kterém dochází k oddělení iontů zároveň podle jejich trajektorie a rychlosti.

Time-of-flight (TOF) hmotnostní analyzátor využívá k urychlení iontů konstantního statického elektrického pole a měří čas, za který se ionty dostanou na detektor. Jestliže jsou ionty stejně nabitě, budou mít stejnou kinetickou energii a jejich rychlost bude záviset pouze na jejich hmotnosti. Lehčí ionty dorazí k detektoru dříve.

Kvadrupolový hmotnostní analyzátor, který se skládá ze 4 paralelních tyčí, používá oscilující elektrická pole, pulzující s radiovou frekvencí (RF) 13,5 MHz. Pouze ionty s vybraným mass/charge poměrem proniknou skrz analyzátor k detektoru. V hmotnostním spektrometru se často používá trojnásobná konfigurace kvadrupolu, který obsahuje tři kvadrupoly za sebou.

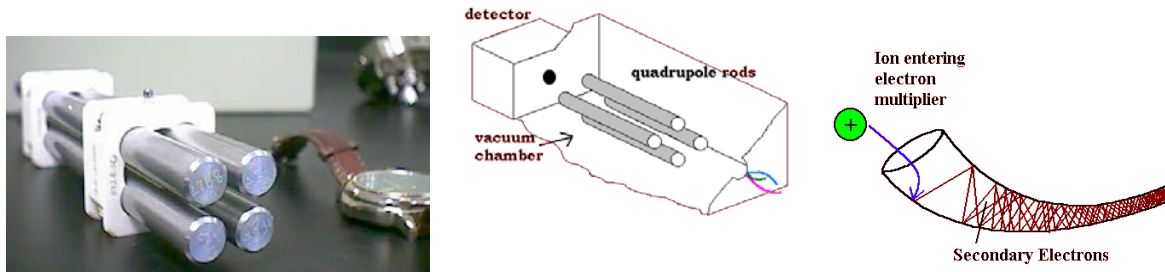
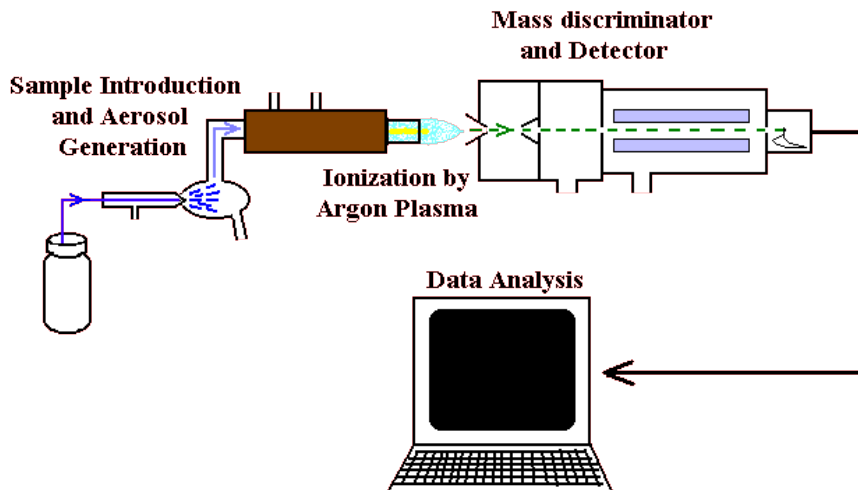
Konečným prvkem spektrometru je detektor, který měří buď indukovaný náboj nebo proud, který vzniká při průchodu iontu nebo jeho kolizi s povrchem detektoru. Obvykle se využívají ionto-elektronové násobiče, Faradayovy cely nebo ionto-fotonásobiče. V moderních přístrojích jsou použity mikrokanálové planární detektory.

Pro analýzu povrchů je s oblibou využívána spektrometrie doutnavého výboje GD (Glow Discharge) ve spojení s hmotnostní spektrometrií GD-MS (Glow Discharge Mass Spectrometry) nebo optickou emisní spektrometrií GD-OES (Glow Discharge Optical Emission Spectrometry). Vzorek tvoří katodu, která se nachází v nízkotlakém (~ 100 Pa) doutnavém nebo plazmatickém výboji. Ve výboji dochází k ionizaci plynu (nejčastěji používaným plynem je argon) a kladné Ar ionty jsou v elektrickém poli urychlovány směrem k povrchu vzorku (katodě) a dosahují energií 100-1000eV. Tato energie je dostatečná k odprašování povrchových vrstev vzorku, které se atomizují. Z katody se odprašují neutrální atomy, které se následně opět ionizují a jsou vedeny do hmotnostního spektrometru-kvadrupolového analyzátoru. Z principu vyplývá, že v závislosti na čase buzení jsou postupně katodicky odprašovány jednotlivé vrstvy materiálu, takže při sledování intenzity v závislosti na čase je možné provádět analýzu hloubkového profilu v rozmezí od 2 nm do 500 μm. Použití GD je omezeno na vodivé vzorky. Nevodivé materiály mohou být analyzovány pouze při použití vodivé látky na povrchu sekundární katody. Tato technika je závislá na čistotě a vlastnostech materiálu použitého jako sekundární elektrody. Hlavní nevýhodou však je, že stabilita signálu a intenzita může být nízká a pozadí příslušející sekundární katodě nemusí být odděleno od signálu analytu. U práškových materiálů existuje možnost smísení s vodivou látkou jako je grafit či kovy Ag, Cu aj. Tyto materiály mohou být lisovány do tablet nebo na povrch vodivého kovu. Všechny tyto metody však zvyšují riziko kontaminace během přípravy vzorku k analýze a snižují citlivost stanovení u prvků přítomných ve stopovém množství.

Nezanedbatelnou výhodou této metody je skutečnost, že můžeme získat informace i o prvcích jako jsou vodík, dusík, kyslík nebo chlor.

- Trace and ultra-trace element determination in high purity metals, alloys, manufactured carbons and graphites, semiconductor materials, various oxides, carbides and ceramics
- Depth profiling of flat surfaces for major, minor and trace elements.
- Identification of unknowns from minute amount of specimen
- Full element characterization of powders or particulate materials

## 4.2.2. Inductively Coupled Plasma Spectroscopy (ICP-OES/MS)



V ICP-MS jsou všechny vzorky převedeny do tekutého stavu (roztok, emulze), v kterém jsou rozloženy na neutrální atomy ve vysokoteplotní argonové plasmě a analyzovány na základě poměru  $m/z$  (mass to charge-atomová hmotnost/atomové číslo). Metodu můžeme rozdělit do čtyř kroků: vložení vzorku a uvedení do aerosolu, ionizace aerosolu v argonové plasmě, hmotnostní a nábojové roztrídění a detekce. Touto metodou je možné analyzovat i pevné vzorky, které však musí projít laserovou ablací.

Tekuté vzorky jsou rozprašovány pomocí trysky, kterou proudí vysokou rychlostí argon, a vytvářejí jemnou mlhu. Tato mlha je nasáta do sprejovací komory, kterou projdou pouze velmi malé kapičky (pouze asi 2% kapek v původní mlze), které jsou poté zplyněny v induktivně vázaném plazmatickém výboji, která vytváří teplotu okolo  $8000^{\circ}\text{C}$ . V horké plasmě jsou odstraněna všechna rozpouštědla, části vzorku se atomizují a následně ionizují.

Kvadrupolový analyzátor se skládá ze čtyř kovových tyčí složených do kosočtverce. Na jednotlivé tyče se přikládá kombinace DC a AC napětí, tak že protilehlé tyče mají vždy opačný potenciál a analyzované ionty jsou nasměrovány do středu mezi tyče. Když se aplikuje specifická velikost DC a AC napětí, podél tyčí projde pouze jeden typ iontů, které dosáhnou detektoru. Tyto ionty mají specifický poměr  $m/z$  (mass to charge-atomová hmotnost/atomové číslo). Ostatní ionty jsou vytlačeny mimo střed. Existuje mnoho kombinací napětí, které dovolují jednotlivě detekovat většinu iontů. Kvadrupolový analyzátor je kompaktní a jednoduchý, avšak jeho rozlišovací schopnost je nízká pro ionty se stejným nebo velmi podobným  $m/z$  poměrem.

Nejčastěji používaným detektorem iontů v ICP-MS je channeltron- iontový elektron-násobič. Je to trubice ve tvaru rohu, na kterou je přiloženo vysoké napětí opačné polarity, než mají detekované ionty. Ionty, které opouštějí kvadrupolový analyzátor jsou vtaženy do trubice. Při nárazu do stěny se lavinovitě emitují sekundární elektrony, které na konci trubice dosahují četnosti až  $10^8$  elektronů (podobně funguje fotonásobič).

ICP-MS je extrémně citlivá metoda s nízkým detekčním limitem pro širokou skupinu prvků. Běžný detekční limit je ppt (partical per trillion), u některých prvků až ppq (partical per quadrillion).

Variantou k ICP-MS je **Optical emission spectroscopy (OES)**, kde ionty jsou v horké plazmě tepelně excitovány a emitují světelné fotony o specifické vlnové délce. Záření je analyzováno spektrometrem s monochromátorem, kde se měří intenzita jednotlivých vlnových délek. Tu je možné přepočítat s použitím standardů na koncentraci jednotlivých prvků.

- Bulk quantitative survey analysis of major, minor or trace constituents
- High accuracy determinations of major and minor constituents in a wide range of materials
- Quality and process control

#### **4.2.3. Laser Ablation Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (LA-ICP-MS)**

Laserová ablace představuje povrchovou destrukci materiálu, která zahrnuje tavení, vypařování, sublimaci, erozi, explozi a vymrštění makroskopických částic, fragmentů molekul, atomů, iontů a elektronů. Tyto procesy závisí na vlnové délce a hustotě zářivého výkonu laserového záření a také na optických a tepelných vlastnostech vzorku. Podle hustoty zářivého výkonu laserového paprsku jsou rozlišovány 2 typy mechanismů. V případě nižší hustoty zářivého výkonu ( $< 10^6$  W/cm<sup>2</sup>) a delšího trvání pulzu se jedná o termický mechanismus (odpařování). Při vyšších hodnotách zářivého výkonu a kratší době trvání pulzu se uplatňuje netermický mechanismus (ablace)

V LA-ICP-MS se k odpaření povrchových vrstev zkoumaného materiálu používá pulsní laserový svazek. Vytvořený aerosol se transportuje do cely s indukčně vázanou Ar plasmou, podobně jako u ICP-MS.

LA může být využita pro analýzu jakéhokoliv pevného vzorku, kterého je potřeba velmi malé množství (mikrogramy) na rozdíl od ICP, kde jsou potřeba minimálně miligramy. Navíc fokusovaný laserový svazek umožňuje plošnou i hloubkovou analýzu velmi malých oblastí (typicky mikrometry).

- Major, minor and trace level compositional analysis of conductive, semi-conductive and nonconductive materials
- Contamination of plastics, pharmaceuticals organics or biological materials
- Failure, contamination and inclusion analysis
- Forensics analysis
- Environmental and mineral sample analysis
- Elemental distribution analysis

#### **4.2.4. Atomic Absorption Spectroscopy (AAS), Atomová absorpční spektroskopie**

AAS je spektrometrická analytická metoda sloužící ke stanovení obsahu stopových i významných koncentrací jednotlivých prvků v analyzovaném roztoku. Metodou lze analyzovat přes 60 prvků periodické tabulky s citlivostí od setin do stovek ppm. Roztok analytického vzorku je zmlžen pomocí ultrazvukového rozprašování a vzniklý aerosol je zaveden do plamene nebo grafitového atomizátoru, kde se roztok okamžitě odpaří a rozruší se chemické vazby v molekulách přítomných sloučenin. Podmínky atomizace jsou přitom voleny tak aby co největší populace měřených atomů zůstala v neutrálním stavu a nedocházelo k ionizaci za vzniku nabitých částic typu Me<sup>+</sup>.

Plamenem prochází paprsek světla ze speciální výbojky, jehož fotony jsou při setkání s atomy analyzovaného prvku absorbovány a atom prvku přechází do příslušného vzbuzeného stavu. Dochází tak k úbytku intenzity procházejícího světla a tento úbytek je dán Lambert-Beerovým zákonem ve tvaru:

$$I = I_0 \cdot e^{-(k \cdot n \cdot l)}$$

kde  $I_0$  je intenzita budícího záření,  $I$  je intenzita záření po průchodu absorbujícím prostředím (plamenem),  $k$  je atomový absorpční koeficient pro danou absorpční čáru,  $n$  je počet atomů analyzovaného prvku v jednotce objemu a  $l$  je délka absorpční vrstvy (délka hořáku, vytvářejícího plamen).

V praxi se pak jako měřená veličina používá logaritmus úbytku světelné energie nazvaný absorbance  $A$ , pro níž platí vztah:

$$A = \log(I_0/I) = 2,303 \cdot k \cdot n \cdot l$$

Pro absorbanci pak platí velmi jednoduchá lineární závislost na koncentraci atomů měřeného prvku. Všechny AAS spektrometry proto udávají měřený signál v jednotkách absorbance po matematickém zpracování skutečně měřených intenzit procházejícího světla.

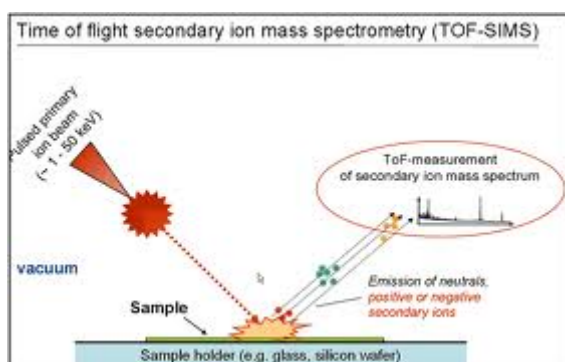
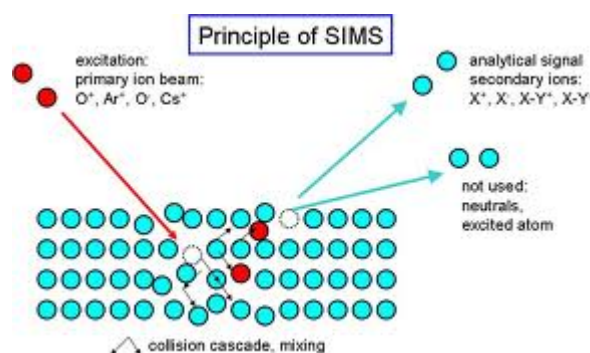
Měřicí systém metody AAS se skládá ze 3 základních součástí:

1. Zdroje elektromagnetického záření
2. Měrné cely, v níž dochází k atomizaci (plamen, grafitová kvyeta)
3. Optického detekčního systému, který měří intenzitu prošlého záření o specifické vlnové délce

Kromě toho je každý přístroj vybaven zařízením, které provádí transport kapalného vzorku do měrné cely a výpočetním systémem, který řídí běh celé analýzy a vyhodnocuje naměřené signály, které převádí přímo do požadovaných jednotek (např. koncentrace měřeného prvku ve vzorku).

#### 4.2.4. Secondary Ion Mass Spectrometry (SIMS)

Secondary Ion Mass Spectrometry je analytická metoda, která umožňuje analyzovat složení pevných látek, tenkých filmů nebo detekovat velmi malé koncentrace dopujících příměsí a nečistot. Při této metodě je povrch zkoumaného materiálu bombardován kladně nabitými primárními ionty (hlavně  $\text{Ar}^+$ ,  $\text{Xe}^+$ ,  $\text{O}^+$ ,  $\text{Cs}^+$ ). Z povrchu jsou vyráženy sekundární ionty, které jsou magnetickým polem směřovány na hmotnostní spektrometr, kde jsou analyzovány. Může být provedena jak plošná tak hloubková analýza. SIMS vyžaduje vysoké vakuum s tlakem menším než  $10^{-4}$  pascalu ( $10^{-6}$  mbar nebo torr). To je potřeba, aby nedocházelo jednak ke kolizím sekundárních iontů s ionty plynu ale také k povrchové kontaminaci vzorků. Sekundární ionty jsou analyzovány sektorovým, kvadrupolovým nebo time-of-flight analyzátozem. TOF analyzátor odděluje ionty podle jejich kinetické energie. To vyžaduje pulsní generaci sekundárních iontů použitím pulzního zdroje primárních iontů nebo pulsní extrakci sekundárních iontů. Toto je jediný analyzátor, který umožňuje detekovat naráz všechny generované



sekundární ionty. Detekce jednotlivých iontů se provádí podobně jako u GD-MS.

Touto metodou je možno měřit koncentrace až do čistoty ppb, hrubě i koncentrace prvků v matrici. Velmi často se tato metoda používá pro zjištění difúzních nebo implantačních profilů.

Metoda se používá ve dvou modech. Statický SIMS se používá na analýzu povrchových monoatomárních vrstev, obvykle s pulzním zdrojem a time-of-flight mass spektrometrem, zatímco dynamický SIMS se používá k analýze objemových vrstev s využitím výrazného odprašování pomocí DC primárního iontového svazku. Jako analyzátor se používá magnetic sector nebo quadrupolový hmotnostní analyzátor.

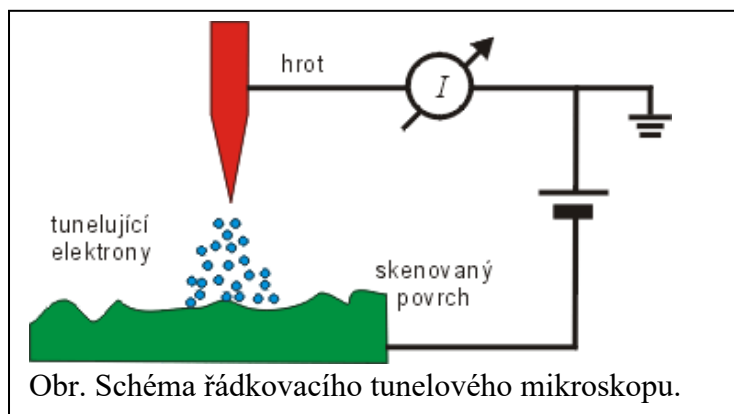
- Dopant and impurity depth profiling
- Composition and impurity measurements of thin films (metal, dielectric, SiGe, III-V, and II-V)
- Ultra-high depth resolution profiling of shallow implants and ultra thin films (ULE implants and gate oxides)
- Bulk analysis, including B, C, O, and N in Si
- High-precision matching of process tools (ion implanters)

### 4.3. Scanning Probe Microscopy, SPM

**Scanning Probe Microscopy** - mikroskopie skenující (rastrující) sondou je soubor metod určených ke zjišťování struktury povrchu s rozlišením na úrovni velikosti atomu. Mezi nejznámější patří **řádkovací (rastrovací) tunelová mikroskopie a mikroskopie atomárních sil**. Princip rastrovacích mikroskopů lze přirovnat ke gramofonu, kdy jehla tažená nad povrchem mění svou vertikální polohu v závislosti na morfologii desky. V tunelovacím mikroskopu měříme proud mezi ostrým hrotem, zpravidla zakončeným jedním atomem, a vodivým vzorečkem. Během skenování měníme vertikální polohu hrotu tak, aby proud zůstal konstantní. Záznam vertikální polohy hrotu během měření nám potom udává morfologii povrchu. V mikroskopu atomárních sil je princip stejný s tím rozdílem, že místo proudu měříme sílu působící mezi hrotem a povrchem pevné látky.

#### 4.3.1. Rastrovací tunelový mikroskop - Scanning tunnelling microscope (STM)

**Řádkovací (rastrovací) tunelový mikroskop** mikroskop byl vynalezen v roce 1981 G. Binnigem a H. Rohrerem. STM využívá pro měření topografie povrchu pevných látek tunelovací efekt, kdy mezi vodivým hrotem a povrchem sledovaného materiálu protéká nenulový elektrický proud, přestože jsou odděleny vakuovou bariérou a nejsou v přímém kontaktu. Množství elektronů, které tuneluje z materiálu do hrotu je exponenciálně závislé na vzdálenosti



a pomocí měřeného proudu lze vykreslit mapu povrchu. Z takto získaných map poté můžeme sestavit obraz uspořádání jednotlivých atomů ve zkoumaném vzorku. Za objevení principu řádkovacího tunelovacího mikroskopu dostali Bining a Rohrer v roce 1986 Nobelovu cenu.

Samotné měření topografie povrchu lze provádět ve dvou základních režimech: v modu konstantní výšky, kdy je hrot pevně fixován v konstantní výšce nad povrchem a je zaznamenávána změna tunelovacího proudu nebo v topografickém modu. Během měření v topografickém modu je výška



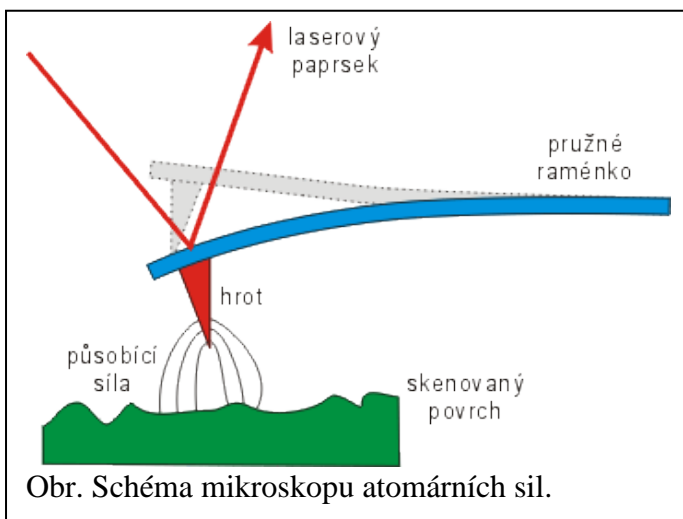
hrotu nad vzorečkem regulována tak, aby tunelovací proud byl po celou dobu konstantní. Záznam xyz-polohy hrotu dává přímý obraz o atomární topografii povrchu zkoumaného materiálu. Rastrovací mikroskop umožňuje nejen zobrazit jednotlivé atomy na povrchu pevné látky, ale sledovat jejich termální pohyb (difuzi) také v čase.

Pomocí STM je možné obdržet spektroskopické informace o lokální elektronové struktuře (tj. mapovat elektronové stavy pro různé energie) na takovém místě povrchu, kde se nedají získat jinými technikami (např. v blízkosti defektů).

Rastrovací tunelovací mikroskopy se staly klíčovým nástrojem mj. při studiu transportních vlastností atomárních kontaktů nebo při studiu transportu elektronu skrze organické molekuly, popř. sekvenování DNA v oblasti molekulární elektroniky. Přes svoji relativně jednoduchou konstrukci a obsluhu je širší využití STM výrazně limitováno. Vzhledem k nutnosti detekce tunelovacího proudu během měření je možné zkoumat pouze elektricky vodivé materiály, což značně omezuje rozsah použití, zejména pro biologické materiály.

### 4.3.2. Mikroskop atomárních sil - Atomic force microscope (AFM)

**Mikroskop atomárních sil** skenuje povrch materiálu pomocí hrotu zavěšeného na pružném ohebném raménku (cantilever). Hrot je přitahován elektrostatickými (přitažlivé a odpuzivé síly mezi atomy) a van der Waalsovými silami. Výkyvy raménka nad povrchem jsou sledovány laserem. AFM mikroskop není omezen na vodivé materiály jako STM mikroskop. AFM mikroskop byl vynalezen v roce 1986 G. Binnigem, C. Quatem a C. Gerberem.

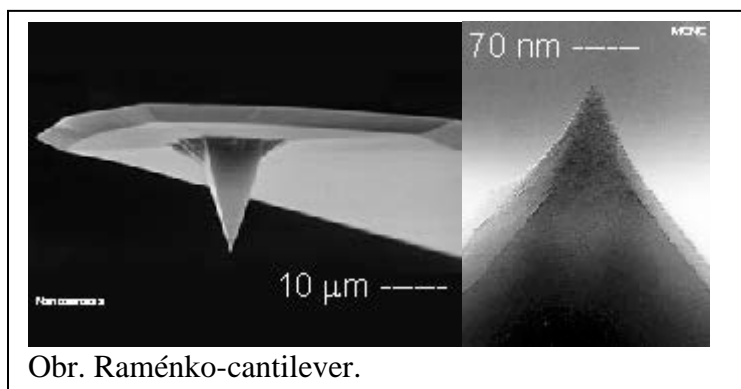


Obr. Schéma mikroskopu atomárních sil.

Hrot je mírně vtlačován do vzorku a následkem působících sil je raménko ohnuté, v souladu s Hookovým zákonem. Během měření se hrot pohybuje po povrchu vzorku v pravidelném rastru (skenuje) tak, že výška druhého konce raménka je konstantní. Je-li

povrch vzorku nerovný, má raménko v různých místech vzorku různou velikost ohnutí a sledováním závislosti ohnutí na poloze na vzorku můžeme sestavit zvětšený obraz vzorku.

Přímý kontaktní způsob měření však často vede k poškození hrotu, pokud nerovnost vzorku je příliš příliš velká. Proto se častěji používá nepřímý kontaktní režim využívající zpětné vazby, tzv. režim s *konstantním ohnutím*, ve kterém se v každém bodě rastru porovná současná hodnota ohnutí s přednastavenou hodnotou, a pokud se liší, raménko s hrotem se přiblíží nebo oddálí od vzorku o takovou vzdálenost  $z$ , aby se hodnota



Obr. Raménko-cantilever.

ohnutí opět shodovala s přednastavenou hodnotou. Místo velikosti ohnutí se pak k sestavení obrazu použijí hodnoty  $z$ . Konstantní hodnota ohnutí zároveň znamená, že na vzorek působí konstantní síla. Uvedený režim může zobrazovat i drsnější vzorky, ale je pomalejší (sběr obrázku trvá delší dobu).



Detekce ohnutí nosníku se provádí nejčastěji pomocí laseru. Laserový svazek z laserové diody se nechá dopadat na nosník, od něho se odráží podle zákona odrazu a dopadá na fotodetektor. Změní-li se ohnutí nosníku, změní se i úhel dopadu svazku na nosník a proto svazek dopadne do jiného místa fotodetektoru. Bude-li fotodetektor citlivý na místo dopadu svazku, může se z jeho výstupu určit ohnutí nosníku.

Oba uvedené tzv. *kontaktní* režimy, však mohou vést k poškození vzorku, protože během přesunu z jednoho bodu do druhého působí mezi hrotem a vzorkem velké třecí síly. Proto se používá tzv. *bezkontaktní (dynamický)* režim, v němž není mezi hrotem a vzorkem přímý mechanický kontakt a hrot a vzorek na sebe působí především skrze van der Waalovu sílu. Raménko s hrotem se uvádí do kmitavého oscilačního pohybu o určité vlastní frekvenci a amplitudě a místo jeho ohnutí se měří velikost amplitudy. Protože velikost amplitudy závisí na vzdálenosti mezi hrotem a vzorkem, lze sledováním změn amplitudy sestavit obraz povrchu vzorku.

Přesnost AFM je podmíněna přesností udržování polohy hrotu, přesností jeho pohybu a schopností detekce ohnutí. Pro pohybování hrotem se používají výhradně piezoelektrické skenery, které jsou schopny realizovat pohyby menší než desetina nanometru. Aby bylo možno udržet přesnou polohu hrotu, staví se mikroskopy AFM mechanicky velmi pevné a bývají umístěny na antivibračních stolech.

Nové rastrovací mikroskopy již využívají obou principů STM a dynamického AFM, kdy je možné měřit zároveň jak tunelovací proud, tak atomární síly. Tento přístup nabízí jedinečnou možnost komplexní analýzy povrchů a nanostruktur v atomárním měřítku. Také umožňuje studovat fundamentální otázky kvantové mechaniky, tj. vzájemnou závislost tunelovacího proudu a atomárních sil, kdy jsou obě veličiny funkcí překryvu vlnových funkcí mezi hrotem a povrchem.

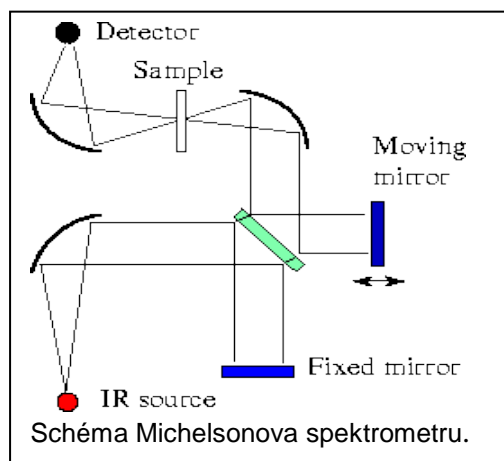
## 4.4. Optické metody

### 4.4.1. Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR)

Metoda je založena na absorpci infračerveného záření při průchodu vzorkem, při které proběhnou změny rotačně vibračních energetických stavů molekuly v závislosti na změnách dipólového momentu molekuly. Výsledné infračervené spektrum je funkční závislostí energie, většinou vyjádřené v procentech transmittance nebo jednotkách absorbance na vlnové délce dopadajícího záření.

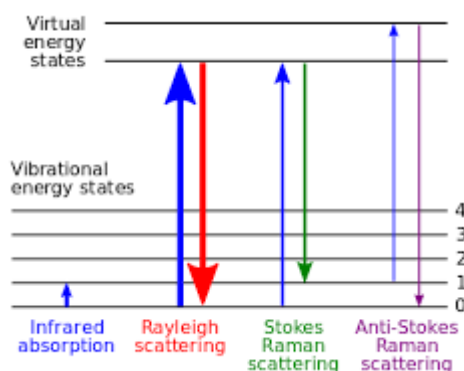
Základem je Michelsonův interferometer, který obsahuje „bílý“ nebo infračervený zdroj, beam splitter, fixní a pohyblivé zrcadlo a detektor. Měří se spektrum v závislosti na pozici pohyblivého zrcadla. Obvykle se podělí dvě spektra, bez vzorku a se vzorkem, a výsledné intenzitní

spektrum je převedeno pomocí Fourierovy transformace na frekvenční závislost. Stejným postupem je možno měřit i absorpci a tím i reflexi vzorku. FTIR umožňuje získat informaci o chemických vazbách a molekulárních strukturách anorganických i organických sloučenin. Vázané atomy kmitají s vibrační frekvencí, která je charakteristická pro danou látku. Když je materiál ozáren infračerveným zářením, atomy toto záření absorbují ve frekvencích rezonujících s kmity atomů. Měřením frekvenční závislosti absorpce je možné proto získat informaci o chemickém složení materiálu, případně jeho příměsí.



#### 4.4.2. Raman Spectroscopy (Raman)

Ramanova spektroskopie využívá **Ramanova jevu** nebo též **Ramanova rozptylu**, který vzniká při interakci fotonů dopadajícího světla s vibračními a rotačními stavy atomů nebo molekul (rozptyl na optických fononech), kdy rozptýlené záření má jinou vlnovou délku (resp. energii fotonů) než dopadající záření. K excitaci se používá laserový paprsek a k detekci emitovaných fotonů CCD kamera. Při ozáření vzorků laserovým paprskem většina záření prochází, část fotonů se absorbuje, a malá část  $10^{-4}$  fotonů se elasticky rozptýlí (laserový paprsek excituje elektron v základním stavu do virtuálního stavu, a při návratu z virtuálního stavu zpět se vyzáří foton se stejnou vlnovou délkou, jakou měl původní foton - tzv. *Rayleighův rozptyl*, který nenese žádnou analytickou informaci). Pouze  $10^{-8}$  fotonů je neelasticky rozptýleno a interaguje se vzorkem (Stokesovy a antistokesovy linie) - tohoto neelastického rozptylu využívá Ramanova spektroskopie



1. Pokud se elektron po excitaci do virtuálního stavu vrátí do vyšší kvantové hladiny, než z které byl předchozí elektron vyražen, vyzáří se foton s větší vlnovou délkou - tzv. Stokesovy fotony.
2. Naopak, pokud se elektron původně nenacházel v základním stavu, ale na vyšší hladině a vrací se na základní hladinu, vyzáří se foton s menší vlnovou délkou – tzv. Anti-Stokesovy fotony.

Posuny frekvencí u Stokesových a Anti-Stokesových fotonů od frekvence použitého laserového zdroje pak nesou analytickou informaci o rozdílech jednotlivých kvantových hladin (nejčastěji vibračních).

Ramanovská spektroskopie je do značné míry doplňkovou metodou k infračervené spektroskopii. Je skoro pravidlem, že pásy intenzivní v Ramanových spektrech jsou v infračervených spektrech slabé a naopak.

Ramanova spektroskopie se hojně využívá ke kvalitativní analýze organických i anorganických sloučenin. Umožňuje určit chemickou strukturu vzorků a identifikovat příměsi přítomné ve vzorku:

- Identifikace organických molekul, polymerů, biomolekul a anorganických sloučenin v elementární nebo objemové struktuře (v mineralogii identifikace minerálů).
- Určování relativní koncentrace jednotlivých chemických sloučenin ve směsích jako jsou léky, drogy, ale i barvy, inkousty či organická vlákna – forenzní chemie.
- Určování přítomnosti různých typů uhlíku (diamant, tuha, amorfni grafit, grafitové nanotrubičky) a jejich relativního množství ve směsích.
- Určování anorganických oxidů a jejich nábojových stavů.
- Měření stresu a krystalové struktury v polovodičích a jiných sloučeninách.

## 5. Vakuová technika

Pro měření tlaků se ve fyzice dle soustavy SI užívá jednotka **1 Pascal=1 Nm<sup>-2</sup>**, zkratka **Pa**. Ve vakuové praxi se historicky používají také násobky jednotky Pascal –především **hPa** (1 hPa = 100 Pa = 1 mbar) a další jednotky **bar, torr, atm, psi, at, mm Hg, mm H<sub>2</sub>O** a jejich násobky.

V technické praxi se využívá především pozitivní konvence, která má za nejnižší hladinu tlaku, tlak 0 (nezáleží na rozměru). Nulovou hladinou se označuje tzv. perfektní vakuum, technicky a fyzikálně nedosažitelnou hodnotu tlaku 0. Někdy se však používá i negativní konvence, kdy je za nulovou hladinu stanovena standardní hodnota atmosférického tlaku a vakuum (podtlak) je pak počítán jako rozdíl (záporná hodnota, např. -100 hPa). Existuje také způsob označování jako % vakua (např. 90% vakua znamená tlak o hodnotě 10% hodnoty atmosférického tlaku = 101,325 hPa).

### Jednotky pro měření tlaků – převody

Jednotka	1 Pa	1 hPa=mbar	1 torr	1 atm	1 bar	1 psi	1 at
1 Pa	= 1 Nm <sup>-2</sup>	100	7,5006·10 <sup>-3</sup>	9,8692·10 <sup>-6</sup>	1·10 <sup>-6</sup>	1,4504·10 <sup>-4</sup>	1,0197·10 <sup>-5</sup>
1 hPa = mbar	100	1	7,5006·10 <sup>-5</sup>	9,8692·10 <sup>-8</sup>	1·10 <sup>-8</sup>	1,4504·10 <sup>-6</sup>	1,0197·10 <sup>-7</sup>
1 torr = 1 mm Hg	133,322	1,33322	1	1,3158·10 <sup>-3</sup>	1,3332·10 <sup>-3</sup>	1,9337·10 <sup>-2</sup>	1,3597·10 <sup>-3</sup>
1 atm	101 325	1013,25	760	1	1,01325	14,69595	1,033227
1 bar	100 000	1000	750,06	0,98692	1	14,5038	1,0197
1 psi	6 894,76	68,9476	51,715	0,068046	0,068948	1	0,070306
1 at = 1 kpcm <sup>-2</sup>	98 066,5	980,665	735,58	0,9678	0,98067	14,224	1

Vysvětlivky: **1 torr** je hydrostatický tlak 1 mm Hg sloupce na hladině moře při 0°C; **atm** je fyzikální atmosféra a vychází ze standardního tlaku atmosférického vzduchu; **psi** (z angl. „pound per square inch“) libra na čtvereční palec odpovídá tlaku g·lb·in<sup>-2</sup> na hladině moře; **kp·cm<sup>-2</sup>** je kilopond na centimetr čtvereční, tzv. technická atmosféra (**at**) a odpovídá tlaku g·kg·cm<sup>-2</sup> na hladině moře.

Tlaky můžeme orientačně rozdělit podle jejich velikosti, uvedené rozsahy mají však pouze informační charakter. Tato klasifikace umožňuje rychlejší orientaci v dostupnosti a použitelnosti technologických postupů při generování a měření tlaku.

- 1) dokonalé vakuum 0 Pa (absolutně prázdný prostor, je to spíše hypotetická situace)
- 2) extrémně vysoké vakuum < 10<sup>-10</sup> Pa
- 3) ultravysoké vakuum 10<sup>-10</sup> – 10<sup>-7</sup> Pa
- 4) vysoké vakuum 10<sup>-7</sup> – 10<sup>-2</sup> Pa
- 5) nízké vakuum 10<sup>-1</sup> – 10<sup>2</sup> Pa
- 6) normální atmosférický tlak<sup>#</sup> = 1,01325·10<sup>5</sup> Pa = 1013,25 hPa = 760 torr
- 7) zvýšený tlak, do ~ 3·10<sup>6</sup> Pa
- 8) vysoký tlak, do ~ 4·10<sup>7</sup> Pa
- 9) velmi vysoký tlak, do ~ 5·10<sup>8</sup> Pa
- 10) ultravysoký tlak, nad ~ 5·10<sup>8</sup> Pa

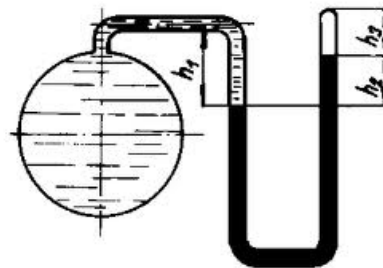
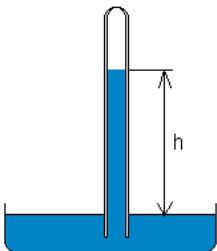
<sup>#</sup> Normální atmosférický tlak je definován jako průměrná hodnota tlaku vzduchu při mořské hladině na 45° s.š. při teplotě 15°C a tíhovém zrychlení g<sub>n</sub> = 9,80665 m·s<sup>-2</sup>.

Nejvyšší dosažené vakuum v pozemské laboratoři se blížilo hodnotě  $10^{-11}$  Pa, vakuum ve vesmírném prostoru dosahuje hodnot  $10^{-15}$  Pa i méně – zde je nutné vzít v úvahu počet částic, které se nacházejí v určitém objemu. Tlak na povrchu Měsíce, který nemá vlastní atmosféru, avšak je neustále bombardován částicemi obsaženými v tzv. „slunečním větru“, je cca  $10^{-9}$  Pa což představuje počet  $4 \cdot 10^5$  částic v  $1 \text{ cm}^3$  objemu. V meziplanetárním prostoru se nachází přibližně 10 částic, v mezihvězdném prostoru 1 částice a v mezigalaktickém prostoru dokonce  $10^{-6}$  částic v  $1 \text{ cm}^3$  objemu. Tlak se zde tedy limitně blíží dokonalému vakuu. Naopak nejvyšší uměle dosažený tlak statickou metodou, tj. dlouhodobým silovým působením na vzorek, se blížil hodnotě  $5 \cdot 10^9$  Pa. Dynamickými metodami založenými na působení rázové vlny při výbuchu lze dosahovat tlaků řádově ještě vyšších, ovšem jen po velmi krátkou dobu.

## 5.1. Principy měření vakua (podtlaku)

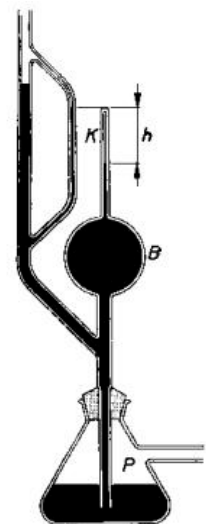
### 5.1.1. Absolutní vakuometry

#### 5.1.1.1. Torriceliho trubice, U-trubice



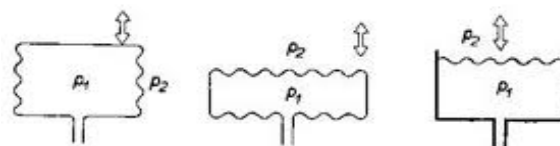
#### 5.1.1.2. McLeodův kompresní vakuometr

Je založen na Boylově zákonu a slouží jako tlakový (vakuový) standard pro rozsahy od  $10^{-6}$  Pa do  $10^3$  Pa s kalibrační nejistotou 0,5% pro tlaky vyšší než  $10^{-1}$  Pa a kolem 3% při tlacích nižších než  $10^{-2}$  Pa. V tomto manometru je nad rtuťovým uzávěrem uzavřeno známé množství plynu, který je stlačován (expandován) hydrostatickým tlakem rtuťového sloupce a tlakem v měřeném prostoru.



#### 5.1.2. Membránové vakuometry

Tyto manometry využívají pružných vlastností membrán (které se prohnuvají v závislosti na rozdílu tlaku vně a uvnitř prostoru, který rozdělují). Membrána může mít i tvar trubice s vlnitým povrchem, tzv. vlnovec, jejíž délka se mění v závislosti na rozdílu tlaků uvnitř a vně trubice. Lze jimi měřit tlak asi do  $10^{-2}$  Pa. Na membránu je připevněno mechanické odečítací zařízení nebo se poloha odečítá pomocí laseru.



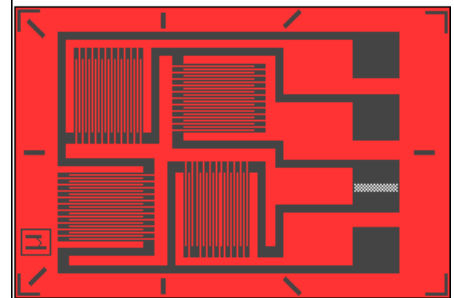
### 5.1.3. Piezoelektrické tenzometry

Piezoelektrický krystal je hlavní součástí aktivních elektrických tlakových převodníků. Krystaly postrádající střed symetrie mohou produkovat povrchový potenciál, jsou-li vystaveny deformaci v určitém směru. Křemen ( $\text{SiO}_2$ ), Seignettova sůl ( $\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ), titaničitan barnatý ( $\text{BaTiO}_3$ ) a další ( $\text{PbZrO}_3$ ,  $\text{LiNbO}_3$ ,  $\text{LiTaO}_3$  ...) jsou nejběžnější krystaly, které vykazují piezoelektrický jev. Samotný snímač je vytvořen z krystalového výbrusu, který je opatřen vodivými elektrodami. Při působení tlaku se piezoelektrický snímač chová jako generátor náboje. Výstupní napětí snímače je poměrně vysoké, přesto není možné k měření použít přímo ukazovacího měřicího přístroje. Mezi měřicí přístroj a snímač je nutno zařadit zesilovač s velkým vstupním odporem, jehož hlavním úkolem je impedanční přizpůsobení, méně již vlastní zesílení signálu. Piezoelektrické převodníky jsou používány pro měření velmi rychle se měnících tlaků.

Piezoelektrického jevu je možno využít i tak, že vytvoříme rezonátor z křemenného krystalu, který má jedinečnou frekvenci. Tato frekvence se však může změnit při působení tlaku na rezonující krystal. Ve spojení s referenčním rezonátorem (pro kompenzaci kolísání okolní teploty) tvoří velmi přesný tlakoměr. Používá se pro měření vysokých tlaků (do 70 MPa), ale může být i upraven pro měření vakua. Pro svou přesnost je používán jako sekundární standard. Nevýhodou je vysoká cena kompletního zařízení.

### 5.1.4. Tlakové odporové tenzometry

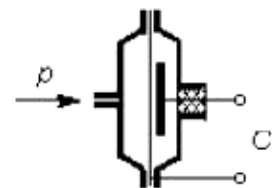
Tenzometrické snímače (někdy též nazývané snímače s proměnlivým odporem) jsou nejčastěji používanými elektrickými tlakovými převodníky. Odporový tenzometr je senzor, u něhož se využívá tzv. piezorezistivního jevu. Při mechanickém namáhání v oblasti pružných deformací dochází u kovových vodičů nebo polovodičů ke změnám v krystalové mřížce, které vedou ke změně odporu. Podobně jako piezoelektrické převodníky jsou tato zařízení používána zejména pro měření rychle se měnících tlaků. Kovové



odporové tenzometry se vyrábějí z odporových drátků průměru 0,02 až 0,05 mm, které jsou nalepeny na tenký podklad z papíru nebo z plastické hmoty. Mají tvar mnohonásobné vlásenky. Konce drátku jsou připájeny na tlustší vývody. Celý tenzometrický snímač se na měřenou součást přilepí speciálním lepidlem. Tenzometrické snímače složitých tvarů (radiální, spirálové aj.) se dnes vyrábějí odleptáváním tenké odporové fólie (shodný postup jako výroba plošných spojů). Polovodičové tenzometry se vyrábějí se z křemíku, a to buď řezáním, broušením či leptáním monokrystalu nebo planární technologií na křemíkovém nebo jiném substrátu. Působením mechanického namáhání v určité krystalografické ose monokrystalu polovodiče nebo v difúzní vrstvě polovodiče dochází ke změně elektrické vodivosti. Změna odporu závisí na typu polovodiče i na koncentraci příměsí. Aktivní část, proužek z polovodiče, se lepí vhodným lepidlem na plochu podléhající deformaci.

### 5.1.5. Kapacitní snímače tlaku (kapacity)

Základem kapacitního snímače je dvou nebo několika elektrodový systém, jehož parametry se mění v důsledku působení měřené neelektrické veličiny. Pro měření tlaku se využívá kapacitního snímače, u něhož dochází ke změně vzdálenosti mezi elektrodami. Jedna elektroda kondenzátoru je pevná a druhá je tvořena membránou, která vlivem působení měřeného tlaku mění svou polohu, vzdálenost těchto elektrod pak určuje kapacitu kondenzátoru. Kapacita měřicího prvku je dále elektronicky zpracována a převedena na hodnotu tlaku. Běžně se používají se pro měření tlaků v rozmezí  $10^{-1} - 10^6$  Pa s přesností 0,08 – 0,25 %, existují však i kapacity pro měření tlaků až do  $10^{-3}$  Pa.



### 5.1.6. Tepelné vakuometry

Využívají závislosti tepelné vodivosti plynu na tlaku –chlazení vhodného kovového elementu plynem v prostoru.

Vyhodnocuje se:

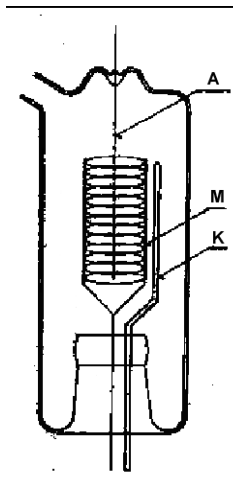
- změna elektrického odporu drátu –odporový vakuometr (Pirani).
- změna termoelektrického napětí–termočlánekový vakuometr.
- změna tvaru vhodného elementu (bimetalový, dilatační vakuometr).

Pirani vakuometry (měrky) jsou založeny na principu měření elektrického odporu nebo teploty vodiče ohřivaného konstantním elektrickým proudem a chlazeného okolním plynem. Vláknko musí mít vysoký teplotní koeficient odporu - nejčastěji se používá platina. Přenos tepla závisí na hustotě plynu a tudíž i na jeho tlaku. Tyto vakuometry umožňují měření tlaků od  $10^{-2}$  Pa do  $10^5$  Pa (přesnost roste s klesajícím tlakem). Tyto měrky se mohou lišit provedením a způsobem jakým je indikována změna teploty v čidle. Některé se např. skládají ze dvou ploch (vláken, pásků) o různé teplotě mezi nimiž je teplo přenášeno. Termočláneková čidla zase obsahují elektricky vyhříváné vlákno a termočlánek. Teplota vlákna jakožto funkce tlaku je měřena termočlánkem. Teplota je závislá na druhu měřeného plynu. Termistorové měrky často využívají k měření teploty vlákna namísto termočláneku polovodičové materiály. Pirani měrky jsou velmi rozšířené a relativně levné. Jsou jednoduché, spolehlivé, málo choulostivé. Mají však všechny nevýhody tepelných vakuometrů–malý měřicí a frekvenční rozsah.

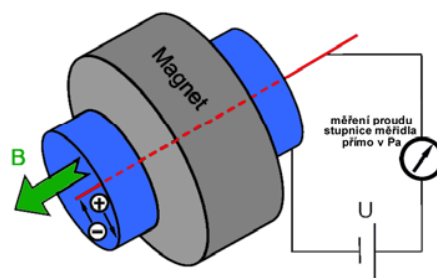
### 5.1.7. Ionizační vakuometry

Principem ionizačního vakuometru je měření elektrického proudu mezi elektrodami, které jsou umístěny ve vakuu. Průchod elektrického proudu mezi elektrodami je realizován pohybem elektricky nabitých iontů, které vznikají ve vakuometru srážkami molekul plynu s proudem elektronů vylétujících z katody (ionizační vakuometry se žhavenou či studenou katodou) nebo účinkem  $\alpha$ -záření z rozpadu radioaktivního materiálu (v tzv. alfatronech).

a) **Ionizační vakuometr se žhavenou katodou** (např. Bayardův-Alpertův) se skládá z vlákna katody (K) žhavené elektrickým proudem, z anody (A) a z měřicí elektrody – kolektoru (M). Konstrukčně je to v zásadě trioda. Žhavená katoda funguje jako zdroj elektronů, které ionizují zbytkový plyn. Množství vzniklých iontů je úměrné hustotě plynu a tedy i jeho tlaku. Napětí anoda – katoda je 150 V – 200 V. Napětí kolektoru vůči katodě – 25V až – 50V. Tlak plynu se určuje z proudu na kolektoru, kde dochází k nárazům molekul ionizovaného plynu. Používá se pro měření tlaků  $10^{-1}$  –  $10^{-6}$  Pa (po speciálních úpravách až  $10^{-9}$  Pa). Během měření nesmí do aparatury vniknout vzduch, protože žhavé katodové vlákno by ihned shořelo. I při dodržení této zásady dochází k postupnému odpařování materiálu vlákna a vakuová měrka musí být po čase nahrazena novou. Měrky mají malou citlivost, počet ionizovaných částic je malý, jsou citlivé na přerušení vlákna. Ionizace je lineárně závislá na tlaku.



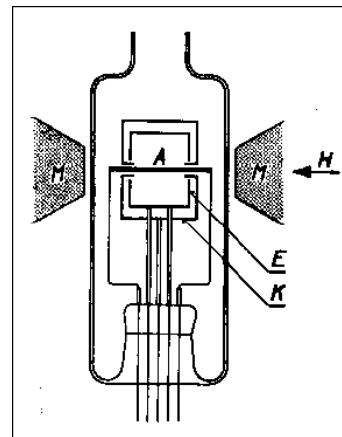
b) **Ionizační vakuometr se studenou katodou** (např. Penning či inverzní magnetron) využívá jako zdroje elektronů doutnavý výboj v elektrickém poli vytvořeném stejnosměrným napětím cca 4 kV. Pro zvýšení pravděpodobnosti srážek elektronů s velmi zředěnými molekulami plynu jsou elektrody umístěny do silného magnetického pole, které nutí elektrony kroužit po spirálních drahách. V běžné Penning měrce (válec o průměru cca 2 cm a délce 10 cm) činí dráha elektronu i několik desítek metrů. Na dráhu vzniklých iontů vzhledem k





jejich relativně velké hmotnosti nemá magnetické pole téměř vliv, tyto ionty dopadají na anodu a vytvářejí tak měřitelný proud, který závisí na tlaku plynu. Vakuometr Penning je vhodný pro měření tlaků (musí hořet výboj)  $10^{-1} - 10^{-7}$  Pa. Tlak plynu se určuje z proudu kolektorem.

Inverzní magnetron se používá na měření vakua  $10^{-11}$  Pa. Rozdíl v konstrukci měřky Penning a inverzního magnetronu je především ve vzájemném uspořádání elektrod. Inverzní magnetron navíc obsahuje stínící elektrodu, která má za úkol zabránit vyražení fotoelektronů z katody (měkkým RTG zářením které vzniká při výboji) a tím výrazně zvyšuje citlivost měřky. Vniknutí vzduchu do měřky během měření nemá na ni destruktivní vliv jako je tomu v případě ionizačních vakuometrů se žhavenou katodou a její funkčnost se s časem prakticky nemění.



### Paměťový efekt u penningových vakuometrů

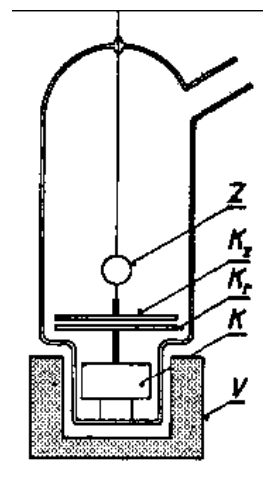
-hoří doutnavý výboj, katoda se naprašuje, napařený kov absorbuje plyn, který se při nižším tlaku opět uvolňuje – vakuometr ukazuje vyšší tlak. Omezení paměťového efektu je možné zmenšením anody.

Moderní konstrukce

- konstrukce, kdy magnetické a elektrické pole jsou na sebe dokonale kolmé
- vysoké napětí je menší než 2 kV.

### 5.1.8. Viskózní vakuometry (*Langmuirův – Dushmanův manometr*)

Závislost viskosity plynu na tlaku – zředěný plyn unáší, nebo brzdí plochu (torzní kyvadlo). Dolní kotouček Kr rotuje a molekuly plynu přenášejí impuls na horní kotouček se zrcátkem Kz. Tlak se určuje z úhlu natočení zrcátka. Úhel je závislý na molekulové hmotnosti plynu a na viskozitě. Minimálně ovlivňují tlak a složení plynu, odolávají agresivním plynům. Měřicí rozsah závisí na konstrukci 1 Pa až  $10^{-5}$  Pa.



### 5.1.9. Hmotové spektrometry

Je možno s nimi měřit parciální tlaky zbytkových plynů. V ionizační komoře se bombardují částice zbytkových plynů elektrony a vznikají ionty. Tyto se pohybují po zakřivené dráze na iontový hmotnostní analyzátor. Poloměr zakřivení je závislý na hmotnosti iontu a jeho energii. Měří se intenzita píků, které jsou charakteristické pro určitou látku.

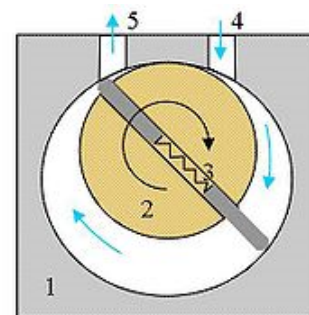


## 5.2. Principy získávání vakua (podtlaku)

Pro vytváření vakua (podtlaku) se používá vakuových čerpadel (vývěv), rozmanitých druhů a konstrukcí. **Vývěva** je zařízení, které odčerpává vzduch či jiné plyny z uzavřeného prostoru a vytváří tak částečné vakuum. Vývěva je vlastně plynové čerpadlo, proto podobně jako u čerpadel existuje řada různých konstrukčních řešení vývěv. Vývěvy můžeme dělit jednak podle fyzikálního principu činnosti, jednak podle míry vakua, které mohou dosáhnout. Mezi nejznámější typy patří olejová rotační, pístová, šroubová, turbo-molekulární a pro dosažení vysokého vakua iontová, kryogenní, sorpční, sublimační a tzv. getterovací vývěva.

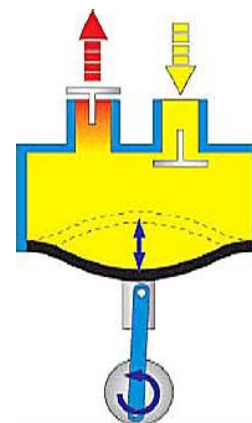
### 5.2.1. Rotační vývěva

**Rotační** vývěva slouží k dosažení nízkého vakua a jako první stupeň systémů vysokého a ultravysokého vakua. Ve válcové komoře (1) se otáčí válec (2), který se na jedné straně těsně dotýká stěny komory. Ve štěrbině válce jsou dvě přepážky (3), které od sebe odtláčují pružiny, takže těsně přiléhají ke stěnám komory. Vývěva nasává plyn z pravého hrdla (4), stlačuje a vypouští levým hrdlem (5). Celý systém bývá ponořen v oleji. Při dobrém seřízení může dosahovat jemné vakuum až do tlaku  $10^{-1}$  Pa. Velkou nevýhodou olejových vývěv je možnost vniku oleje do čerpaného prostoru.



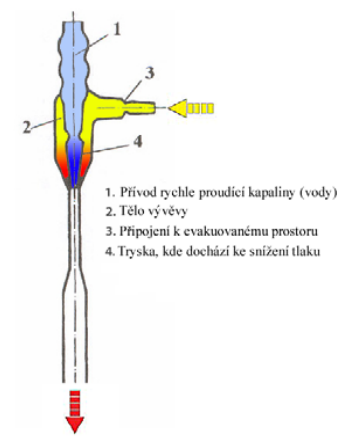
### 5.2.2. Membránová vývěva

**Membránová** vývěva pracuje na principu cyklického zvětšování a zmenšování objemu pohybem membrány připojené k rotačnímu pohonu. Vývěva je opatřena vstupními a výstupními klapkami. U membránové vývěvy nedochází ke styku odčerpávaného prostředí s mechanickým ústrojím vývěv, neboť jsou od sebe odděleny kmitající membránou. Jsou proto vhodné i pro odčerpávání agresivních látek, samozřejmě za předpokladu, že membrána i ventily jsou zhotoveny z chemicky odolných materiálů, např. z teflonu. Tyto vývěvy jsou pak použitelné univerzálně. Membránové vývěvy mají řadu výhod. Membránové pumpy jsou plynotěsné, s napájením 220V, neobsahují olej a nevyžadují prakticky žádnou údržbu. Prvky konstrukce, které přicházejí do styku s čerpaným médiem, jsou většinou pasivní, takže při chodu vývěvy vzniká poměrně málo tepla, což usnadňuje případnou kondenzaci par odsávaných látek na výstupu. Mají však nižší mezní hodnotu dosažitelného vakua než rotační pumpy řádově  $10^2$  Pa. Mezní tlak je limitován tlakem při jakém ještě dojde k otevření vstupního ventilu do vývěvy.



### 5.2.3. Kapalinová (vodní) vývěva

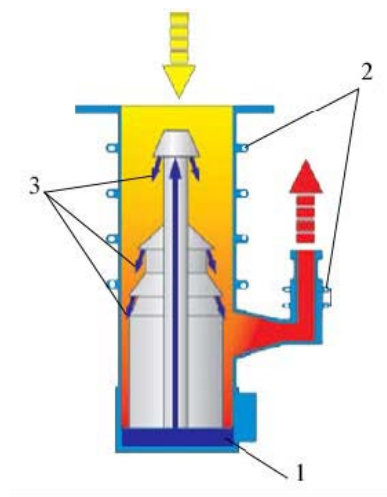
Vodní vývěva je založena na principu vytváření podtlaku rychle proudící kapalinou. Podle Bernoulliho rovnice je tlak v místě rychle proudící kapaliny nižší než v místě, kde kapalina proudí pomaleji, takže rozdíl tlaku nasává plyn z evakuovaného prostoru a směs kapaliny s plynem je odváděna z vývěvy. Fungování této vývěvy napomáhá i to, že proudící kapalina předává molekulám plynu hybnostní impuls ve směru čerpání plynu. Malá laboratorní vodní vývěva dosahuje čerpací rychlosti několik desetin litrů/min a mezního tlaku několika kPa. Dobře konstruované vodní vývěvy jsou



schopné dosáhnout mezního tlaku, který je roven tenzi vodní páry při dané teplotě vody (např. 1,7 kPa při 15°C). Vývěva je levná a konstrukčně velmi jednoduchá, její nevýhodou je značná spotřeba vody.

#### 5.2.4. Difúzní vývěva

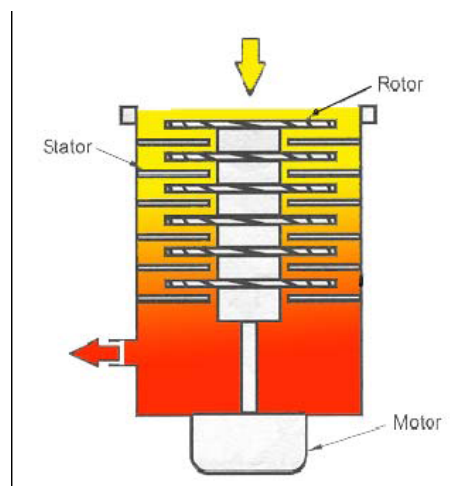
Difúzní vývěva vyžaduje předvakuum v řádech jednotek až desítek Pa (tj. jejich výstup je připojen na vstup primární vývěvy, většinou rotační olejové. Vývěva nemá žádné pohyblivé části a funguje podobně jako kapalinová vývěva, sdílením impulzu mezi molekulami čerpaného plynu a rychle se pohybujícím proudem par oleje (nadzvukovou rychlostí). V oblasti vyššího vakua však působí pouze strhávání molekul plynu rychle proudící kapalinou nebo parou. Dosažitelné vakuum je omezeno povrchovým napětím čerpací kapaliny nebo par, proto se dříve používala rtuť, dnes většinou olejové páry. Difúzní vývěva se skládá z varné části (1), kde se elektrickým proudem zahřívá k varu pracovní tekutina (olej nebo rtuť) a její páry jsou vedeny tryskou do prostoru vývěvy (3). Směr proudění těchto par je shodný se směrem proudění čerpaného plynu. Čerpaný plyn difunduje do par pracovní tekutiny a tato směs je pak vedena do prostoru, kde z kondenzuje pouze pracovní tekutina (a stéká zpět do varné části) a čerpaný plyn je odveden primární vývěvou ze systému. Pro správnou funkci je nutno plášť vývěvy, po jehož vnitřní straně stéká z kondenzovaná pracovní tekutina, účinně chladit, obvykle vodou (2). Mezní tlak olejových difúzních vývěv se pohybuje v rozmezí  $10^{-2}$  až  $10^{-7}$  Pa (závisí na kvalitě a typu oleje)



Čerpací rychlost difúzních vývěv je relativně nízká a pro dosažení mezního tlaku v evakuovaném prostoru je nutné odčerpávat plyn velmi dlouho (i desítky hodin). Čerpací rychlost je vyšší u difúzních vývěv s velkým průměrem těla vývěvy. Výhodou těchto vývěv je relativně nízká cena, konstrukční jednoduchost, odolnost, a v neposlední řadě i schopnost čerpat jakýkoliv plyn. Nevýhodou je možné znečištění vakua parami pracovní tekutiny, a proto je nutné mezi evakuovaný prostor a difúzní vývěvu zařazovat vymrazovací prsty a lapače oleje. Mají také poměrně dlouhou dobu náběhu (před spuštěním je nutno zahřát náplň na pracovní teplotu cca 200°C) i dlouhou dobu odstavení. Musejí být vždy umístěny vertikálně a je nutno zamezit vniknutí vzduchu do vývěvy během čerpání, protože hrozí znehodnocení pracovní tekutiny účinkem kyslíku za vysoké teploty.

#### 5.2.5. Turbomolekulární vývěva

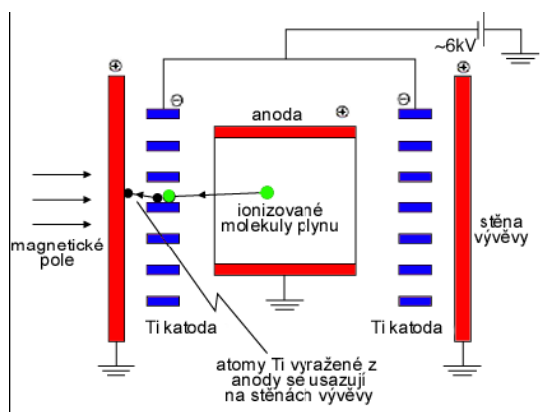
Turbomolekulární vývěva je podobná svou konstrukcí turbíně nebo větráku, kde jsou molekuly zbytkového plynu odráženy ve směru čerpání pomocí rotoru s lopatkami. Otáčky této vývěvy jsou velmi vysoké (16-20 tisíc otáček za minutu) a vyžadují dokonale vyvážený rotor a uložení hřídele v magnetické levitaci. Schéma této pumpy je znázorněno na obrázku. Tento typ vývěvy je velmi náročný na výrobu a tudíž drahý, ale dokáže čerpat od velmi nízkého vakua až do tlaku  $10^{-11}$  Pa (vakuum je velmi čisté). Turbomolekulární vývěva **nemůže** pracovat při atmosférickém tlaku, protože lopatky rotoru by se silným třením o čerpaný plyn zahřály a zničily, proto je používána v kombinaci s primární vývěvou (např. olejová rotační nebo membránová). Pumpa je velmi



rozšířena a je dnes součástí celé řady spektroskopických zařízení, elektronových mikroskopů a urychlovačů částic.

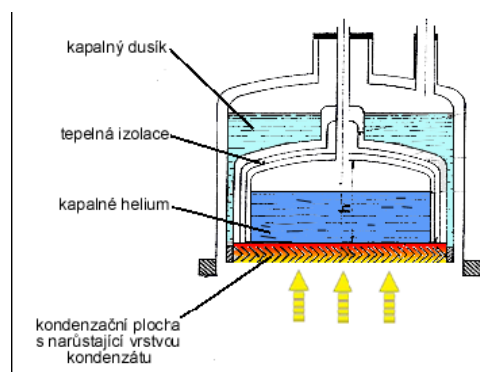
### 5.2.5. Iontová sorbční vývěva

Iontové vývěvy v sobě spojují princip hybnostních vývěv (molekulám plynu je udílen impuls ve směru čerpání proudem nabitých částic) s principem vývěv adsorpčních (molekuly plynu jsou poutány ve vývěvě-getrování). Vývěvu tvoří reaktivní povrch vhodné látky, která na sebe váže zbytkové molekuly plynu. Využívá se chemisorpce molekul na vrstvě aktivního kovu. Kov se buď vypařuje, nebo katodově rozprašuje. Na schématu je znázorněna funkce iontové vývěvy tvořené dvěma katodami (např. z titanu) a trubicovou anodou. Na anodu se vloží napětí několik kV, takže vznikne doutnavý výboj, který je zdrojem elektronů. Výboj probíhá v magnetickém poli permanentního magnetu, které je kolmé k rovině elektrod, a proto se elektrony pohybují na dlouhých šroubovicových drahách, což zvyšuje pravděpodobnost jejich srážky s molekulami čerpaného plynu. Při srážce jsou molekuly ionizovány a vzniklé ionty jsou strhávány směrem ke katodám, kde se adsorbují na povrchu titanu. Účinnost vývěvy je dále zvyšována tím, že titan je katodově rozprašován a zachycuje se na ostatních částech vývěvy, kde na sebe váže zbytky čerpaných plynů. Iontová pumpa pracuje v cyklech. Lze dosáhnout tlaku  $10^{-9}$  až  $10^{-10}$  Pa. Nevýhodou je vysoká cena, vysoký elektrický příkon, velká hmotnost, nižší čerpací rychlost, potřeba silného permanentního magnetu a nutnost obnovování elektrod. Tyto vývěvy se používají pro získání ultravysokého vakua ve speciálních přístrojích, jako například v hmotnostních spektrometrech, urychlovačích, mikrovlnných generátorech či elektronových mikroskopech. Jsou většinou zařazeny jako třetí stupeň po rotační nebo membránové vývěvě a turbomolekulární vývěvě.



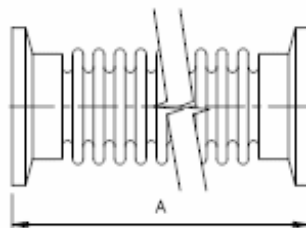
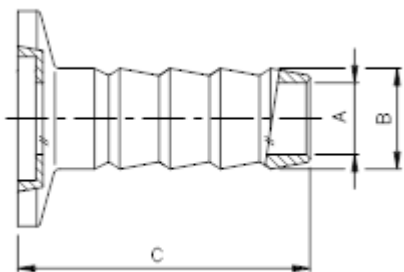
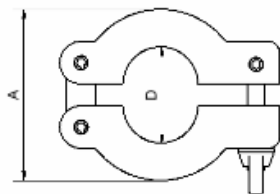
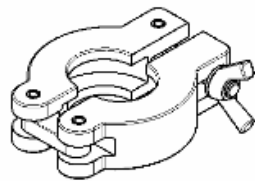
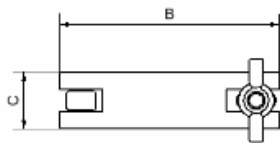
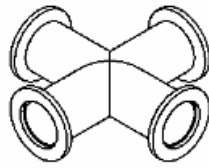
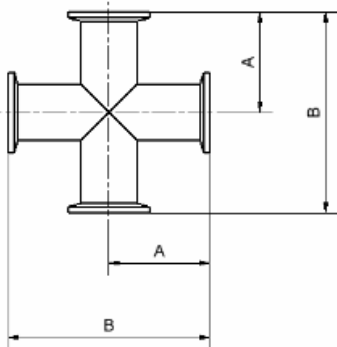
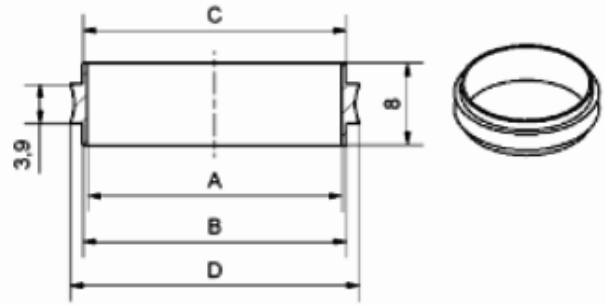
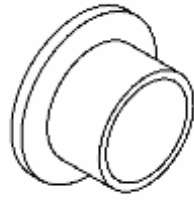
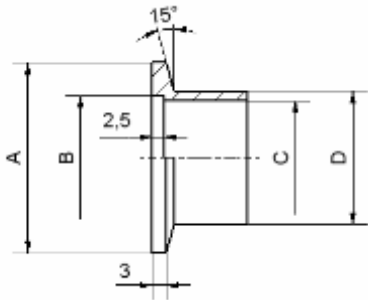
### 5.2.5. Kryovývěvy

Kryokondenzační vývěva je obvykle tvořena dvěma izolovanými nádobami obsahujícími kapalný dusík a kapalné helium. Vnější nádoba se plní kapalným dusíkem a tepelně izoluje vnitřní nádobu s drahým kapalným heliem, která je spojena s kondenzační plochou, zasahující přímo do evakuovaného prostoru. Na této chladné ploše kondenzují molekuly zbytkového plynu a tlak ve vývěvě klesá. Protože na kondenzační ploše narůstá vrstva tuhého kondenzátu, který má špatnou tepelnou vodivost, účinnost vývěvy se během čerpacího cyklu postupně snižuje. Po skončení se vývěva musí odstavit, ohřát a kondenzační plocha se desorbuje. Pro zvýšení účinku se namísto hladké kondenzační plochy chladí materiál schopný absorbovat plyn ve svých dutinách (zeolity nebo aktivní uhlí), což je principem vývěvy kryosorbční. Tyto vývěvy jsou konstrukčně velmi jednoduché, mají velkou čerpací rychlost, poskytují čisté vakuum a lze s nimi dosahovat tlaků  $10^{-7}$  Pa (vývěvy chlazené pouze kapalným dusíkem) i tlaků nižších než  $10^{-10}$  Pa (vývěvy s průtokem kapalného helia).

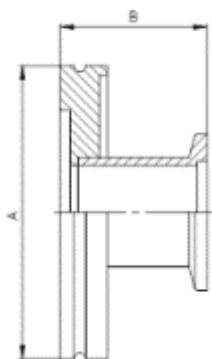
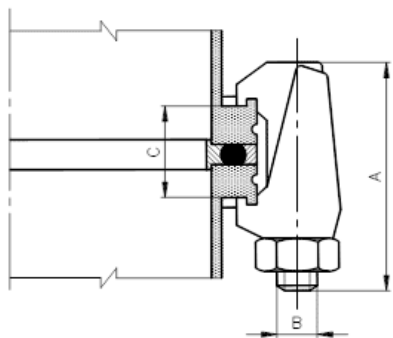


### 5.3. Vakuové příruby

#### A. Rychloupínací spojovací prvky ISO-KF dle DIN 28403 Velikost DN 10, 16, 25, 40, 50



## B. Díly pro přírubové vakuové spoje ISO-K dle DIN 28404



### 5.3.1. Těsnící kroužky

Tzv "O" ring. Speciální pryž zvaná NBR (-30-90°C) nebo Viton (-15-150°C)

Kovové těsnící kroužky In, Cu, mosaz.



## 6. Aplikace

### 6.1. Úsporné světelné zdroje

#### 6.1.1. Základní pojmy - fotometrie.

**Svítivost** (Kandela) udává prostorovou hustotu světelného toku zdroje v různých směrech. Svítivost lze určit pouze pro bodový zdroj, tj. pro zdroj, jehož rozměry jsou zanedbatelné v porovnání se vzdáleností zdroje od kontrolního bodu. Vlastně je to hustota světelného toku, která se vyzářuje v daném úhlu. Pokud je u světelných zdrojů uvedena hodnota svítivosti, pak se zpravidla uvádí také pro jaký úhel je daná hodnota svítivosti platná, nebo je k dispozici celý graf, na kterém jsou zobrazeny hodnoty svítivosti ve všech úhlech. Pokud je uvedena pouze hodnota svítivosti pro konkrétní úhel, jedná se zpravidla o bodové LED žárovky, které se používají pro osvětlení konkrétní plochy, jako je pracovní stůl, pracovní deska na kuchyňské lince apod.

**Světelný výkon** nebo také **světelný tok** (lumen) označuje světelnou energii, kterou zdroj vyzáří za časovou jednotku do všech směrů. Hodnota světelného výkonu v Lumenech vyjadřuje světelnou energii v závislosti na **citlivosti lidského oka** na světlo různé teploty (různé vlnové délky světla). Tento parametr je jedním z důležitých hledisek při porovnávání náhrad za klasické žárovky. Při posuzování LED žárovek mezi sebou tato jednotka nejvíce odpovídá klasickému posuzování vláknových žárovek mezi sebou podle výkonu ve wattch. V brzké době se budou posuzovat žárovky nikoli podle výkonu ve wattch, ale podle hodnoty světelného výkonu v lumenech. Obvyklé hodnoty světelného toku obyčejných žárovek udává následující tabulka.

Příkon obyčejné žárovky [W]	15	25	40	60	75	100
Světelný tok [lm]	90	200	400	700	900	1300

**Světelná účinnost záření** (lm/W) vyjadřuje poměr světelného toku k příslušnému zářivému toku přes stejnou plochu. Představuje hodnotu celkového světelného výkonu zdroje na 1Watt spotřebované energie. Používá se k porovnání účinnosti různých typů LED žárovek. Máte k dispozici např. dvě LED žárovky, z nichž první má světelný výkon např. 350Lm a druhá 500Lm. První z LED žárovek má pak spotřebu 5W a druhá 10W. První LED žárovka má pak světelnou účinnost 70Lm/W a druhá 50Lm/W. Z uvedeného příkladu jasně vyplývá, že první ze žárovek má vyšší účinnost, tzn. že je úspornější (dává více světla na 1W spotřebované energie).

**Osvětlení** (Lux): Je to vlastně celkový světelný výkon, který dopadne na jednotku plochy. Jestliže chcete vyhodnotit osvětlení konkrétní plochy, nebo místa v pokoji, je vhodné porovnat jednotlivé LED žárovky právě podle hodnot Osvětlení. Tato hodnota, ale není zpravidla u žárovek udávaná. Platí toto pravidlo:  $1\text{Lux} = 1\text{Lumen} / 1\text{m}^2$ .

#### 6.1.2. Typy zdrojů osvětlení

##### Klasické žárovky

Fungují na principu zahřívání tenkého vodiče elektrickým proudem, který jím protéká. Při vysoké teplotě vlákno žárovky září především v infračervené oblasti, zčásti i ve viditelném světle. U přežhavených žárovek (projekční typy, halogeny apod.) najdeme ve spektru i ultrafialové záření, avšak běžná baňka žárovky z měkkého sodno-vápenatého skla je pro ultrafialové záření prakticky nepropustná. U standardních žárovek do 15 W je obvykle baňka evakuovaná, u silnějších žárovek je plněná směsí dusíku a argonu, ale také řidčeji kryptonem, nebo dokonce xenonem. Tyto náplně umožňují vyšší provozní teploty vlákna, omezují jeho stárnutí rozprašováním nebo odpařováním. Z optického hlediska se vlákno žárovky nechová jako absolutně černý zářič, ale jakoby bylo o několik set kelvinů teplejší (wolfram je selektivní zářič). Mezi hlavní výhody žárovky jako světelného zdroje patří nízká cena, jednoduchá konstrukce, vysoce automatizovaná výroba, plynulá regulace jasu, vynikající podání barev, možnost přímého napájení z elektrické sítě, absence zdraví

škodlivých látek, neemitují žádné nebezpečné záření, vyzařují spojité spektrum světla podobně jako je tomu u slunečního záření. Mezi hlavní nevýhody patří nízká účinnost a měrný výkon (kolem 10–15 lm/W), nízká životnost a velká závislost parametrů na napájecím napětí.

### **Halogenové žárovky**

Standardní halogenové žárovky jsou ve skutečnosti pouze zdokonalené klasické žárovky. Obsahují totiž také vlákno z wolframu v malé průhledné komoře plněné inertním plynem a malým množstvím halogenu (jód, brom). V žárovce probíhá tzv. halogenový cyklus, kde se při vysoké teplotě vypařující wolfram slučuje a rozpadá např. s bromem. Díky tenzi wolframových par v blízkosti vlákna se omezuje jeho vypařování - výsledkem je delší životnost a zvýšení světelného toku (až 20 lm/W). Halogenové žárovky mohou fungovat při vyšší teplotě než klasické plynem plněné žárovky, což umožňuje jejich vyšší účinnost (10–30 lm/W). Barva světla je vyšší než u klasických žárovek. Obvykle platí, že s rostoucí životností výrobku klesá účinnost a naopak, takže výrobky s vyšší životností vykazují výrazně nižší účinnost. Standardní halogenové žárovky (s nižší účinností) nejsou o mnoho účinnější než klasické žárovky (< 15 %). Významně vyšší účinnost mají pouze halogenové žárovky energetické třídy C a B. Ve srovnání s kompaktními zářivkami jsou však stále relativně neúčinné.

### **Zlepšené halogenové žárovky**

Nová technologie halogenové žárovky plněné xenonem nebo kryptonem umožňuje ve srovnání s klasickými žárovkami o 25–30 %, někdy až o 50 % vyšší účinnost při stejném světelném výkonu. Žárovky jsou dostupné jak se standardní patičí halogenové žárovky, tak i v designu klasické žárovky se standardním závitem E27/E14 pro 220V. V nejnovější halogenové technologii jsou halogenové žárovky opatřeny reflexní vrstvou, která odráží zpět infračervené záření. To umožňuje ve srovnání s klasickými žárovkami o 45 % nižší spotřebu energie při stejném světelném výstupu. Na základě této technologie lze dosáhnout účinnosti energetické třídy B. Zlepšené halogenové žárovky mají ve srovnání s klasickými žárovkami (1000 h) vyšší životnost – asi 2000–3000 hodin.

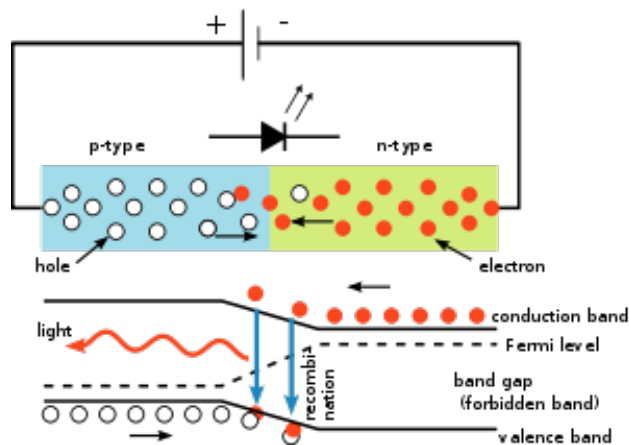
### **Úsporné kompaktní zářivky**

Úsporné kompaktní zářivky se obvykle skládají z trubice plněné rtuťovými párami a elektronického předřadníku. Pro technologii zářivek je nutné používat předřadník kvůli omezení proudu v zářivce a stabilizaci proudu. Elektrický proud teče z předřadníku a prochází trubicí, která je naplněna rtuťovými párami a inertním plynem (argonem). Rtuťové páry průchodem proudu vyzařují ultrafialové záření, které excituje luminofor (fosfor) nanesený na vnitřní stranu trubice. Luminofor potom vyzařuje viditelné světlo. Kompaktní zářivky mají ve srovnání se standardními klasickými žárovkami o 60–80 % vyšší energetickou účinnost. Průměrná životnost kompaktních zářivek je 8 až 20krát vyšší než životnost klasických žárovek – tj. asi 6 000 až 20 000 hodin ve srovnání s 1 000 hodinami u klasických žárovek. Některé mohou být i stmívatelné. Vyrábějí se ve formě trubic, ale i v designu klasické žárovky se závitem E27/E14. Dnešní zářivky nepředstavují při běžném užití zdravotní riziko. Účinky ultrafialového záření, které zářivka vyzařuje, mohou být patrné pouze při dlouhodobém působení na vzdálenosti menší než 20 cm. Zářivka také emituje elektromagnetické záření předřadníkem, ale jeho intenzita je velmi nízká. Nevýhodou zářivek je to, že blikají frekvencí elektrorozvodné sítě. Z toho důvodu je jejich použití omezené tam, kde se vyskytují rychle rotující předměty, zejména se to týká dílen s obráběcími stroji. Vlivem stroboskopického jevu se totiž rotující předmět osvětlený přerušovaným světlem může jevit jako stojící. Významným environmentálním dopadem kompaktních zářivek je problém spojený s jejich likvidací. Kompaktní zářivky vzhledem k obsahu rtuti musí být likvidovány jako nebezpečný odpad a podléhají recyklaci. V maloobchodní ceně je již zahrnuta částka, kterou je třeba platit na recyklaci, a výrobci a dovozci jsou povinni kompaktní zářivky vybírat a recyklovat. Recyklace umožňuje získat zpět až 90 % všech materiálů a 95 % rtuti obsažených ve výrobku.



## LED diody (Light-Emitting Diode - dioda emitující světlo)

LED dioda je polovodičová součástka obsahující přechod P-N. Prochází-li přechodem elektrický proud v propustném směru, elektrony z n-typu a díry z p-typu jsou vstřikovány (injektovány) do prostoru přechodu P-N, kde vzájemně rekombinují a získaná energie je vyzářena ve formě fotonů (elektroluminiscence). LED dioda vyzařuje (emituje) nekoherentní světlo s úzkým spektrem. Pásmo spektra záření diody je závislé na šířce zakázaného pásu polovodiče. LED jsou vyráběny s pásmy vyzařování od ultrafialových, přes různé barvy viditelného spektra, až po infračervené pásmo. Konstrukčně představují LED součástku, v níž je polovodičový čip (nebo kombinace čipů) překryt kulovými vrchlíky z epoxidové pryskyřice nebo akrylového polyesteru s požadovanými optickými vlastnostmi. Materiály, z nichž se LED vyrábějí, totiž mají poměrně vysoký index lomu a velká část vyzařovaného světla by se odrazila na rovinném rozhraní se vzduchem totálním odrazem zpět. LED se mohou vyrábět v bodovém či rozptylném provedení, s různým vyzařovacím úhlem. Původně LED diody vyzařovaly monochromatické světlo (první LED dioda byla červená) a využívaly se především pro indikaci. Důležitým milníkem bylo vynalezení technologicky náročné modré diody, která otevřela cestu k diodě bílé. Dalším milníkem bylo představení vysokovýkonové LED diody, díky čemuž se začalo uvažovat o využití technologie LED pro všeobecné osvětlování. Oproti jiným elektrickým zdrojům světla (žárovka, výbojka, doutnavka) mají LED tu výhodu, že pracují s poměrně malými hodnotami proudu a napětí.



Materiál pro LED pro jednotlivé oblasti spektra.

Barva	vlnová délka (nm)	Napětí (V)	Materiál
Infračervená	$\lambda > 760$	$\Delta V < 1.9$	GaAs, AlGaAs
Rudá	$610 < \lambda < 760$	$1.63 < \Delta V < 2.03$	AlGaAs, GaAsP, AlGaInP, GaP
Oranžová	$590 < \lambda < 610$	$2.03 < \Delta V < 2.10$	AlGaInP, AlGaInP, GaP
Žlutá	$570 < \lambda < 590$	$2.10 < \Delta V < 2.18$	GaAsP, AlGaInP, GaP
Zelená	$500 < \lambda < 570$	$1.9 < \Delta V < 4.0$	InGaN/GaN, GaP, AlGaInP, AlGaP
Modrá	$450 < \lambda < 500$	$2.48 < \Delta V < 3.7$	ZnSe, InGaN, SiC
Fialová	$400 < \lambda < 450$	$2.76 < \Delta V < 4.0$	InGaN Červená/modrá + fialový luminofor
Ultrafialová	$\lambda < 400$	$3.1 < \Delta V < 4.4$	Diamant ( $\lambda = 235$ nm), Bor Nitrid ( $\lambda = 215$ nm), AlN ( $\lambda = 210$ nm), AlGaN, AlGaInN ( $\lambda = 375-395$ nm)
Bílá	Celé spektrum	$\Delta V = 3.5$	Modrá/ultrafialová + žlutý luminofor

Zelené LED jsou vyráběny ze systému InGaN-GaN. Tyto diody jsou daleko účinnější a svítivější než LED vyráběné z jiných materiálů. Modré LED se dnes vyrábějí z širokopásového galium nitridu (GaN) a indium gallium nitridu (InGaN). Dříve se také vyráběly ze selenidu zinečnatého ZnSe. První modrá dioda na bázi GaN byla vyrobena v roce 1971 (měla velmi malý výkon). V 80-tých letech byl nalezen optimální způsob p-typové dotace GaN při epitaxním růstu. Od 90-tých let komerčně k dispozici.

Ternární a kvaternární AlGaInN začaly dosahovat do blízké UV (375–395 nm). Dnes jsou dostupné diody (relativně drahé) do vlnových délek až 210 nm.

## Bílá LED

Z funkce LED vyplývá, že nelze přímo emitovat bílé světlo. V dnešní době existuje několik metod k dosažení bílé barvy.

Mohou být použity tři RGB diody, které emitují tři základní barvy (červená, zelená, modrá). Zmixováním jejich záření dostaneme bílou (multicolor white LED). Jiný způsob je použití luminoforu (žlutá fluorescence), který převede monochromatické záření modré nebo UV LED na bílé široké spektrum (phosphor-based white LED). Stejný proces se děje ve fluorescenčních zářivkách.

U phosphor-based white LED je obvykle modrá InGaN LEDs uzavřena luminoforem smíchaným s epoxidem. Jako zdroj žluté fluorescence se používá cerem dopovaný yttrium aluminium granát ( $\text{Ce}^{3+}:\text{YAG}$ ). Spektrum takového „bílé“ LED obsahuje peak modrého světla emitovaný z InGaN LED (465 nm) a široké spektrum způsobené Stokesovým posuvem v oblasti 500–700 nm.

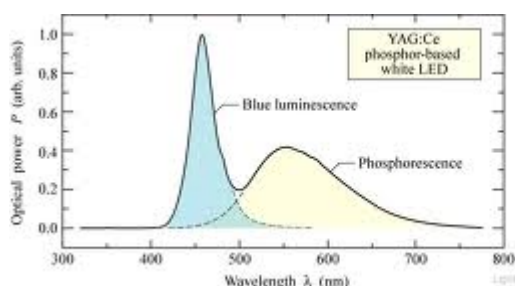


Fig. 21.8. Emission spectrum of a phosphor-based white LED manufactured by Nichia Corporation (Anan, Tokushima, Japan).

E. F. Schubert  
Light Emitting Diodes (Cambridge Univ. Press)  
[www.lightemittingdiodes.org](http://www.lightemittingdiodes.org)

Bílá dioda může být také vyrobena z LED emitující záření v blízké ultrafialové oblasti, která je zapouzdřena ve směsi červeně a modře emitujícího luminoforu dopovaného europiem a zeleně emitujícího sulfidu zinečnatého dopovaného mědí a hliníkem ( $\text{ZnS}:\text{Cu}, \text{Al}$ ). Tato metoda se také používá při výrobě fluorescenčních lamp. Tento způsob je méně účinný než LED s YAG:Ce luminoforem kvůli větší konverzi energie na teplo kvůli většímu Stokesovu posuvu, ale dosahuje lepší spektrální charakteristiky. Kvůli větší výkonnosti UV LED než modrých LED, dosahují bílé LED srovnatelných svítivostí. Problém je pouze možný únik UV záření.

Dalším způsobem, jak získat bílou LED je možnost nanést homoepitaxně vrstvu selenidu zinku ( $\text{ZnSe}$ ) na  $\text{ZnSe}$  podložku. Tato struktura bude simultánně emitovat modré světlo z aktivní oblasti a žluté světlo z podložky.

Nová progresivní metoda je založena na pokrytí modré LED kvantovými tečkami, které vyzářují bílé světlo, jestliže jsou excitovány modrým LED světlem. Tyto LED emitují teplé nažloutlé bílé světlo velmi podobné klasickým žárovkám.

Bílá LED- světelná účinnost (60–100 W žárovka ~ 15 lm/W, zářivka do 100 lm/W

2002 18–22 [lm/W] (Cree Corporation)

2003 65 lm/W at 20 mA

2006 131 lm/W at 20 mA (Seoul Semiconductor)

2008 145 lm/W at 20 mA (Seoul Semiconductor)

2009 150 lm/W at 20 mA (Nichia Corporation)

Nutno dodat, že tyto svítivosti byly dosaženy pouze v laboratoři za nízkých teplot. United States Department of Energy (DOE) testoval v roce 2009 komerčně dostupné LED lampy, vyrobené s běžnou elektrickou patičkou. Zjistily, že průměrná svítivost je pouze 46 lm/W (17-79 lm/W).

## LED žárovky

Základem každé LED žárovky je LED dioda (LED čip), kterých může a často bývá v LED žárovce i více. Celková svítivost LED žárovky je závislá především na svítivosti a světelném výkonu vestavěného LED čipu nebo LED diod a jejich počtu. Jeden vysoce výkonný a nákladný LED čip může klidně produkovat větší světelný výkon, než LED žárovka s vestavěnými 100 ks běžných LED diod. **Posuzovat svítivost LED žárovek jenom podle počtu vestavěných LED diod, nebo LED čipů je tedy nesmysl.** Současné LED žárovky jsou vyráběny v nejrozličnějších variantách, co se týče konstrukce, i světelného výkonu. Na trhu se vyskytují jak velmi levné LED žárovky s malým výkonem, které jsou určeny pro použití jako "bludičky" na přisvětlení chodeb apod., tak LED žárovky, které nahradí staré vakuové žárovky, až po speciální vysoce výkonné soustavy LED čipů, nahrazujících sodíkové výbojky v pouličních lampách. LED diody jsou konstruovány jako bodové nebo rozptylující světelné zdroje. Pokud je potřeba osvětlit pouze konkrétní plochu, např. pracovní stůl, bude stačit bodová žárovka s např. polovičním světelným výkonem, oproti LED žárovce s rozptýleným světlem, která kromě zmíněného pracovního stolu osvětlí vše kolem. **Současné LED žárovky dosahují hodnot běžně od 60 Lm/W až po 120Lm/W.** Pokud má tedy LED žárovka účinnost řekněme 100Lm/W, a příkon (spotřeba) této žárovky je 5W, pak její celkový světelný výkon je 500Lm.

## Konstrukce LED žárovek

Z hlediska konstrukce by se v zásadě daly LED žárovky rozdělit na jedno a vícečipové LED žárovky a LED žárovky s klasickým typem LED diod.

1. Žárovky s LED čipy používají vysoce svítivé LED moduly, které produkují relativně velké množství tepla na velmi malé ploše čipu, takže je nutné čipy chladit. To se provádí zpravidla prostřednictvím pasivního chladiče, který tvoří hliníkové pouzdro LED žárovky, nutnosti chlazení je samozřejmě nutné podřídit celou konstrukci LED žárovky.

2. Druhým typem jsou LED žárovky osazené LED diodami v klasických válcových pouzdrech o průměru nejčastěji 5mm. Tento typ LED žárovek je možné běžně koupit jako bodové, kdy jsou LED diody, kterých je často i několik desítek umístěny před reflektorem odrážejícím světlo. Nebo jako typ "Corn", kdy tělo LED žárovky tvoří válec a jednotlivé LED diody jsou rovnoměrně umístěny po celé ploše pláště, kromě části, kde je umístěna patice LED žárovky. Název "Corn" je velmi výstižný, protože tyto LED žárovky skutečně připomínají kukuřičný klas.

Kromě LED diod (LED čipů), je umístěna v LED žárovce také elektronická část, která poskytuje pro LED diody vhodné napájení tak, aby mohly být LED diody napájeny např. přímo ze sítě 230V.

## Výhody LED žárovek

1. **Vysoká účinnost** LED žárovek, která je v současné době až 12-ti násobná oproti vláknovým žárovkám.

2. **Velmi dlouhá životnost.** Současné LED žárovky mají životnost na úrovni třiceti až stonásobku životnosti žárovek s vláknem.

3. **Vysoká mechanická odolnost** LED žárovek, tedy odolnost vůči otřesům, nárazům, vibracím. Pokud Vám LED žárovka upadne na zem, je velmi malá pravděpodobnost, že se poškodí.

4. **Jednoduchá regulace osvětlení.** K regulaci je možné použít běžné žárovkové stmívače. Navíc LED žárovky nemění, na rozdíl od klasických žárovek barvu světla podle intenzity nastaveného svitu na stmívači.

5. **Nízká povrchová teplota** LED žárovek přináší vyšší bezpečnost.

6. LED žárovky nevyzařují ultrafialové a infračervené světlo, neobsahují Hg.

7. **Možnost častého zapínání a vypínání,** bez vlivu na životnost LED žárovky.

8. **Okamžité rozsvícení do plného výkonu,** na rozdíl od úsporných (zářivkových) žárovek a zářivek.

**Hlavní nevýhodou LED žárovky** oproti klasické žárovce je vyšší cena. Nicméně i podstatně vyšší cenu LED žárovky zaplatí třiceti až stonásobně delší životnost oproti klasické žárovce.

Hlavní výhodou technologie LED je vysoká účinnost a dlouhá životnost. V praxi nicméně závisí tento parametr na mnoha okolnostech a odpovědní výrobci neudávají vyšší číslo než 50 tisíc hodin, většinou však mnohem méně (např. 25 tisíc hodin). Nevýhodou technologie LED je závislost na teplotě, která je zásadní pro návrhy dalšího využití, a nevýhody podobné technologii zářivek: potřeba luminoforu pro bílé světlo a postupný úbytek světelného toku během života. Nevýhodou je v současné době také vyšší cena. Výhodou je také výroba tzv. LED žárovek, tedy světelných zdrojů LED se závity E14 či E27 vhodných pro nahrazení obyčejných žárovek.



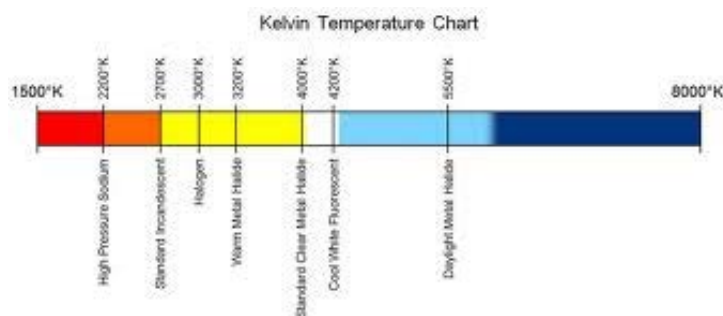
## Hlavní kritéria pro výběr vhodného světelného zdroje pro domácnost

### Pořizovací cena

Pořizovací cena LED žárovek, kompaktních zářivek a moderních, účinnějších halogenových technologií je vyšší než cena klasických žárovek a standardních halogenových žárovek. Návrh „investice“ do energeticky úsporného světelného zdroje se může pohybovat v řádu několika měsíců i několika roků. Většinou však představuje úsporu energie s velmi krátkou návratností investic – na rozdíl kupříkladu od zateplování nebo výměny oken, kde se z hlediska návratnosti vynaložených prostředků jedná o dlouholetou investici.

### Barva světla, teplota chromatičnosti

Barva světla světelného zdroje se určuje porovnáním s vlnovou délkou záření absolutně černého tělesa při dané teplotě. Teplota udávaná v kelvinech (K), při níž záření absolutně černého tělesa odpovídá barvě světelného zdroje,



se nazývá teplotou chromatičnosti. U klasických žárovek je teplota chromatičnosti víceméně shodná s teplotou wolframového vlákna. U jiných technologií, jako jsou kompaktní zářivky, je tento vztah složitější a barva je posuzována z hlediska vnímání kvality světla člověkem (udává se tzv. náhradní teplota chromatičnosti). Při nízkých teplotách chromatičnosti mezi 2000 a 3500 K je světlo vnímáno jako „teplé světlo“. Tento rozsah je také typický pro standardní klasické a halogenové žárovky. Teploty chromatičnosti v rozmezí od 4000 do 6500 K jsou vnímány jako „chladné/studené světlo“. Příkladem jsou studeně bílé kancelářské zářivky a halogenidové výbojky. V současné době je většina kompaktních zářivek nabízena jak ve verzi „teplá bílá“ s teplotou chromatičnosti 2500 K či 2700 K, tak ve verzi „studená bílá“ (obvykle teplota chromatičnosti 4000 K) nebo „denní bílá“ mající až modrý nádech (obvykle teplota chromatičnosti 6500 K).

### **Životnost světelného zdroje a počet spínacích cyklů**

Průměrná životnost světelného zdroje činí asi 1000 h svícení pro standardní klasické žárovky, 2000–3000 h pro moderní halogenové žárovky, asi 10 až 20 tisíc hodin pro kompaktní zářivky a u žárovek LED může být až 45 000 hodin. Životnost světelného zdroje však závisí také na počtu cyklů zapnutí a vypnutí. U řady stávajících výrobků platí, že je lze teoreticky každý den mnohokrát zapínat a vypínat po dobu 20–30 let.

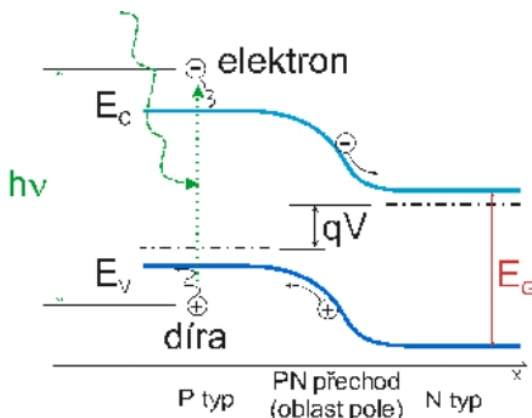
### **Barevné podání**

Index barevného podání (CRI, Ra) je kvalitativní měřítko schopnosti světelného zdroje reprodukovat barvy různých předmětů ve srovnání s ideálním zdrojem světla. Světlo se spojitým spektrem, jako je například sluneční světlo nebo světlo vydávané klasickými žárovkami, umožňuje vynikající reprodukci barev, resp. vysoký index barevného podání dosahující hodnoty 100. Světelný zdroj, který vydává světlo pouze ve velmi úzkém segmentu barevného spektra (např. nízkotlaká sodíková výbojka), má nulový index barevného podání a neumožňuje dobré barevné rozlišení. Kompaktní zářivky a LED žárovky, které vydávají světlo pouze v definovaných pásmech spektra, vykazují ve srovnání s klasickými žárovkami nižší hodnoty indexu barevného podání (70–90). Naprostá většina dnešních kompaktních zářivek nicméně má velmi kvalitní barevné podání ( $R_a \geq 80$ ). Barevné podání nezávisí na tzv. barvě světla.

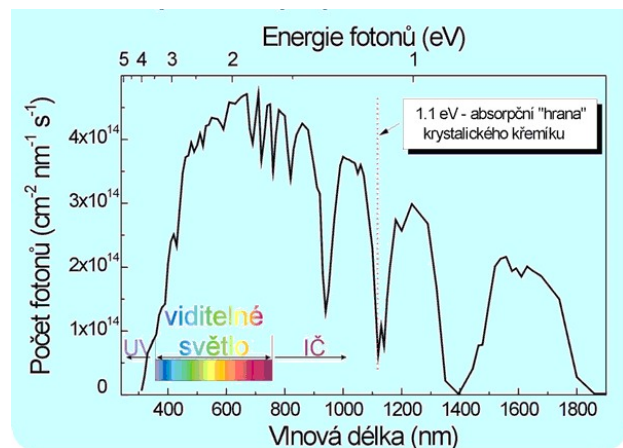


## 6.2. Fotovoltaické (solární) články

Fotovoltaické články využívají přímé přeměny světelné energie na elektrickou energii v důsledku vnitřního fotoefektu. Solární článek je velkoplošná dioda alespoň s jedním PN přechodem. V ozářeném solárním článku jsou generovány páry elektricky nabitých částic (záporně nabitý elektron a kladně nabitá díra), které jsou od sebe odděleny (separovány) vnitřním elektrickým polem PN přechodu a difundují k příslušnému kontaktu. Rozdělení náboje má za následek vznik napěťového rozdílu na kontaktech solárního článku (v případě křemíku typicky 0,5-0,6 V). Připojíme-li ke kontaktům spotřebič (zátěž), protéká jím stejnosměrný elektrický proud, který je přímo úměrný ploše solárního článku a intenzitě dopadajícího slunečního záření. Napětí jednoho článku je příliš nízké pro další využití, proto se jednotlivé články vzájemně propojují, aby se získalo napětí, které je již použitelné v různých typech fotovoltaických systémů. Standardně jsou používány sestavy pro jmenovité provozní napětí 12 nebo 24 V. Takto vytvořené sestavy článků v sériovém nebo i sériovo-paralelním řazení jsou hermeticky uzavřeny ve struktuře krycích materiálů výsledného solárního panelu.



Přechod P-N - energetické pásy

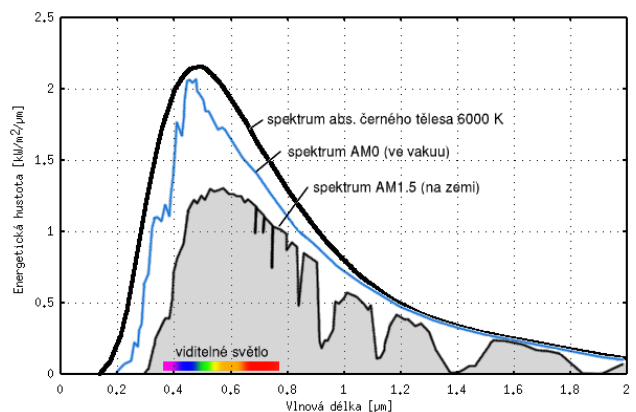


Sluneční spektrum po průchodu atmosférou

Sluneční záření dopadající na povrch Země (po průchodu atmosférou) se skládá z fotonů různých vlnových délek a tedy i různých energií. Z celého slunečního spektra je lidským okem viditelná pouze jeho část v oblasti 380 až 780 nanometrů. Sluneční záření ještě zasahuje do ultrafialové (UV) oblasti s kratší vlnovou délkou (větší energií) a významně do infračervené (IČ) oblasti s delší vlnovou délkou. Při konstrukci solárních článků je snaha použít takový materiál, který by absorboval záření z celého slunečního spektra. Dopadá-li např. na křemík foton o energii menší než 1,12 eV (tato energie odpovídá širce zakázaného pásu  $E_g = E_c - E_v$  a tedy „absorpční hraně“ křemíku), projde křemíkem a není absorbován. Když je jeho energie větší než 1,12 eV, pak je tento foton absorbován a v polovodiči vzniknou volné nosiče náboje.

### Účinnost solárních článků.

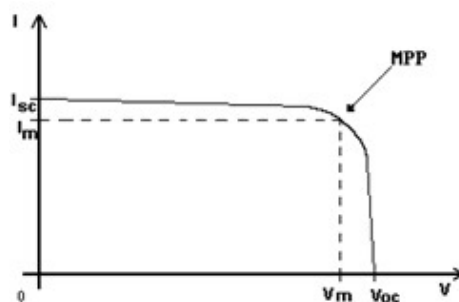
Sluneční záření vzniká termonukleární reakcí ve slunečním centru při teplotách okolo 15 milionů Kelvinů. Na povrchu Slunce už je teplota kolem 6 tisíc K. Žářivý výkon celého slunce je  $3,85 \cdot 10^{23}$  kW. Většina tohoto výkonu se vyzáří do prostoru a k Zemi dorazí jen výkon  $1,744 \cdot 10^{14}$  kW na celou ozářenou polokouli. Země obíhá kolem Slunce ve vzdálenosti 150 milionů kilometrů. Energetická hustota slunečního záření v této vzdálenosti je ve vakuu  $1367 \pm 7 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2}$  (AM0 - air mass zero). Tato energie je rozložena do elektromagnetického





spektra přibližně odpovídající záření absolutně černého tělesa o teplotě 5700 K. Při průchodu atmosférou se část sluneční energie ztratí. Asi  $300 \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}$  se v atmosféře absorbuje, kolem  $100 \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}$  se rozptýlí. Část rozptýlené energie přispívá k celkovému osvětlení jako difuzní záření oblohy (nebeská modř – Rayleighův rozptyl). Účinnost solárních článků se měří při definovaném osvětlení AM1.5 (air mass), což je modelové spektrum slunečního záření po průchodu bezoblačnou atmosférou. Pokud je slunce přímo v zenitu, ve výšce devadesáti stupňů, prochází sluneční záření nejmenší možnou vrstvou vzduchu. Takové spektrum se označuje jako AM1. Většinu doby ale slunce nebývá tak vysoko a sluneční záření proto musí procházet tlustší vrstvou atmosféry. Pro fotovoltaiku se proto používá spektrum AM1.5, odpovídající výšce slunce přibližně  $45^\circ$  nad obzorem. Sluneční záření v tomto případě prochází jeden a půl násobně mohutnější vrstvou vzduchu. Energetická hustota tohoto spektra je  $1 \text{ kW}/\text{m}^2$ , v reálu ale silně závisí na průhlednosti atmosféry. Celkový teoreticky využitelný výkon slunečního záření odpovídá šedé ploše pod křivkou AM1.5.

Energie fotonu, která není spotřebována na vytvoření elektron-děrových párů, se mění v teplo. Ve fotovoltaickém článku tak lze na elektřinu přeměnit teoreticky maximálně 50% dopadajícího světla. Účinnost fotovoltaického článku  $\eta = P_{\text{elm}}/P_{\text{rad}}$  je dána poměrem elektrického výkonu  $P_{\text{elm}} = I_m U_m$  odváděného z článku ( $I_m$  a  $U_m$  jsou proud a napětí fotovoltaického článku pro maximální výkon do vnější zátěže) a výkonu  $P_{\text{rad}}$  dopadajícího záření. Účinnost článku může být vyjádřena pomocí dílčích účinností  $\eta = \eta_r \eta_e \eta_p FF$ , kde  $\eta_r = P_{\text{abs}}/P_{\text{rad}} = 0,70$  je poměr výkonu odraženého záření k výkonu dopadajícímu (s průměrnou odrazivostí křemíku  $R = 0,30$ ),  $\eta_e = 1 - T/T_s = 0,95$  je účinnost Carnotova tepelného cyklu, kde  $T = 300 \text{ K}$  a  $T_s = 6000 \text{ K}$  jsou teplota okolí a teplota Slunce,  $\eta_p = 0,42$  je příspěvek k účinnosti vlivem nepřizpůsobení křemíku k spektru slunečního záření (optimální materiál pro sluneční konverzi je CdTe, případně amorfní křemík a-Si), a  $FF$  (filling factor) je tzv. faktor plnění fotovoltaického článku daný elektronickými parametry článku (kvalitou kontaktů, morfologií materiálu a odporem aktivní polovodivé vrstvy).  $FF = U_m I_m / U_{oc} I_{sc}$ . Na obrázku je příklad voltampérové  $I-U$  charakteristiky reálného fotovoltaického článku při ozáření.  $I_{sc}$  je proud článkem nakrátko,  $U_{oc}$  je napětí naprázdno,  $U_m$  a  $I_m$  je proud a napětí odpovídající maximálnímu elektrickému výkonu fotovoltaického článku  $P_{\text{elm}}$ . Dnes se u průmyslově vyráběných článků dosahuje účinnosti asi 15%. U experimentálních laboratorně vyráběných článků se dosahuje účinnosti až 40%. U současných tenkovrstvých článků dosahuje účinnost přibližně 8-9%, časem se však snižuje mnohem rychleji, než u tlustovrstvých článků.



Výkon fotovoltaických článků a panelů se udává v jednotkách Wp (watt peak - špičková hodnota). Výkon silně závisí na osvětlení a na úhlu dopadajícího světla, proto se výkon článků měří při definovaných podmínkách:

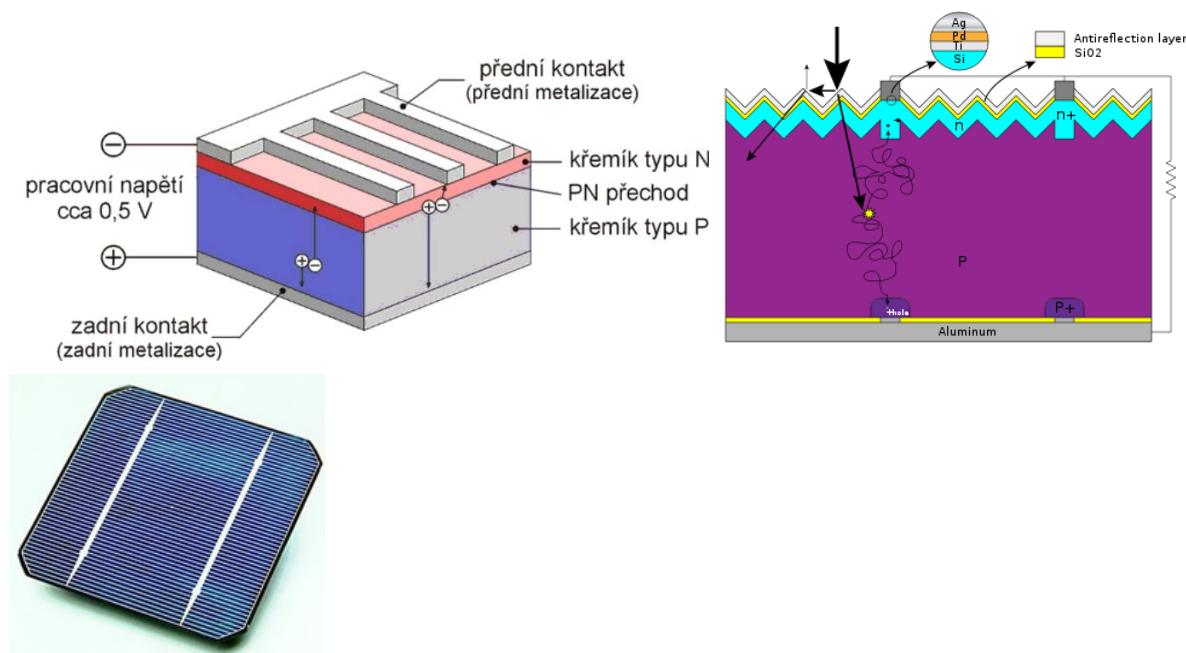
- Výkonová hustota slunečního záření  $1000 \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}$
- Spektrum záření AM1.5
- Teplota solárního článku 25 stupňů Celsia.

V praxi bývá většinu doby výkon článku nižší, protože článek není natočen přesně na slunce a světlo prochází v závislosti na denní době různou vrstvou atmosféry. Navíc je množství dopadajícího slunečního záření silně závislé na oblačnosti.

## Materiály pro solární články

Materiály používané pro solární články musí pohlcovat dostatečné množství záření ve slunečním spektru. Některé jsou optimalizovány pro provoz na Zemi, jiné mimo zemskou atmosféru. Proto se často vytvářejí kombinace různých materiálů, aby se co nejefektivněji zachytila většina slunečního záření. Většina solárních článků se dnes vyrábí ve formě objemových 0.18-0.24 mm tlustých desek. Dále se používají tenké polykrystalické filmy nebo organické polymery nanesené na pevné podložce. Třetí skupinou jsou nanokrystaly (electron-confined nanoparticles), které vytvářejí kvantové tečky.

**Křemík** – Většina dnes používaných článků (90%) je vyráběná z monokrystalického případně polykrystalického objemového křemíku typu p dopovaného borem. Polykrystalický nebo multikrystalický křemík (poly-Si or mc-Si) je vhodný pro menší výkony, hlavní výhodou je poměrně dobrá účinnost i při nižších hladinách osvětlení. Monokrystalický křemík (c-Si), který se vyrábí Czochralského metodou, je vhodný pro větší výkony, při dostatečném osvětlení mají články vyšší účinnost než při použití polykrystalického křemíku (účinnost v sériové výrobě 16 až 19 %, speciální struktury až 24 %). Článek z monokrystalického křemíku o ploše 100cm<sup>2</sup> je schopen dodávat proud 3-4 A. Polykrystalické křemíkové ingoty se vyrábějí se čtvercovým průřezem, vhodným pro výrobu solárních článků. Kulaté monokrystalické ingoty se musí tvarovat na pseudočtvercový průřez, aby byla lépe využita plocha solárních panelů. Ingoty se rozřežou na tenké destičky, na kterých se vytvoří leptáním textura (destička zmatná a lépe pohlcuje světlo). Destička se poté dopuje fosforem, čímž se vytvoří n-typová tenká vrstva a přechod P-N, vybaví se antireflexní vrstvou nitridu (článek získá tmavě modrou barvu), a pomocí vodivé pasty se sítotiskem vyrobí metalizace na zadní i přední straně. Poté se článek vypálí (sintruje) - vytvoří se vodivé propojení metalizace s křemíkem. Hotové články se spojují do série (a/nebo paralelně) pájenými plochými kovovými pásky a montují se do fotovoltaických panelů.



Křemík se používá i ve formě tenké multikrystalické vrstvy, vzniklé přímo z taveniny. Tyto články mají nižší účinnost než poly-Si, avšak odpadá proces řezání (menší ztráty materiálu-jsou levnější).

## Tenké Si vrstvy

Tenké Si vrstvy jsou nejčastěji vytvářeny na skleněné podložce chemickou depozicí z plynné fáze rozkladem silanu za přítomnosti čistého vodíku (plasma-enhanced chemical vapor deposition PE-CVD). V závislosti na růstových parametrech je možné Si získat v různých formách:

1. Amorfni Si (a-Si or a-Si:H)

## 2. Polykrystalický Si

## 3. Nanokrystalický (mikrokrystalický) Si (nc-Si or nc-Si:H)

Tenkovrstvé solární články mají větší absorpční schopnost. Většina slunečního spektra je absorbována ve velmi tenké vrstvě. Již 1  $\mu\text{m}$  tlustá vrstva absorbuje 90% záření. Přesto mají obvykle nižší účinnost než objemový Si, kvůli horšímu transportu náboje, ale jsou mnohem levnější. Amorfni Si má větší šířku zakázaného pásu (1.7 eV) než c-Si nebo nc-Si, proto účinněji absorbuje viditelnou část slunečního spektra. Toho se využívá ve speciálních strukturách (tandem cells), skládajících se z p-i-n přechodu amorfniho (hydrogenovaného) křemíku (a-Si:H) a p-i-n přechodu mikrokrystalického (hydrogenovaného) křemíku ( $\mu\text{c-Si:H}$ ). Amorfni křemík má vysokou absorpci v oblasti modré, zelené a žluté části spektra, mikrokrystalický křemík pak dobře absorbuje i v oblasti červené a infračervené. Mikrokrystalický křemík může být nahrazen i sloučeninou křemíku s germánium a dle zvoleného poměru obou materiálů se dají upravovat jejich optické (absorpční) i elektrické vlastnosti. Tohoto materiálů se např. využívá komerčně právě pro trojvrstvé solární články, kde dva spodní články jsou vyrobeny s různou koncentrací Si a Ge.

**Arsenid galia (GaAs)** - Hlavní výhodou je vyšší účinnost - 20%, větší odolnost proti kosmickému (tvrdému) záření a schopnost pracovat bez snížení efektivity i při teplotách nad 100 °C. Mezi nevýhody patří mnohem vyšší cena oproti krystalickému křemíku. GaAs je hlavní materiál pro solární články v kosmických aplikacích. Avšak v kombinaci s koncentratory světla se začínají prosazovat i v pozemských systémech. Nejvyšší účinnosti se dosahuje ve vícevrstvých člancích (multijunction cells), které obsahují heterostruktury různých materiálů, vytvořených metodou MOVPE. Struktury jsou sériově

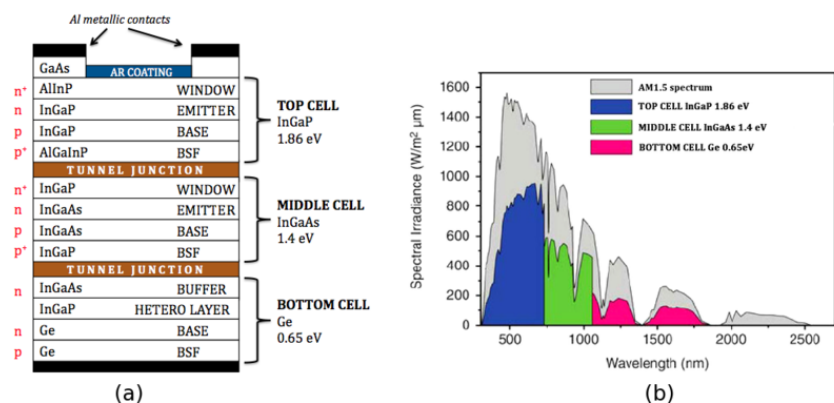
propojeny, takže jimi protéká stejný proud. Jsou řazeny sestupně podle šířky zakázaného pásu. Např. se používá třívrstvá struktura obsahující polovodiče InGaP, InGaAs a Ge. Každý polovodič má jinou šířku zakázaného pásu a tudíž dominantně absorbuje záření s různou vlnovou délkou. InGaP ( $E_g = 1.8 - 1.9 \text{ eV}$ ),

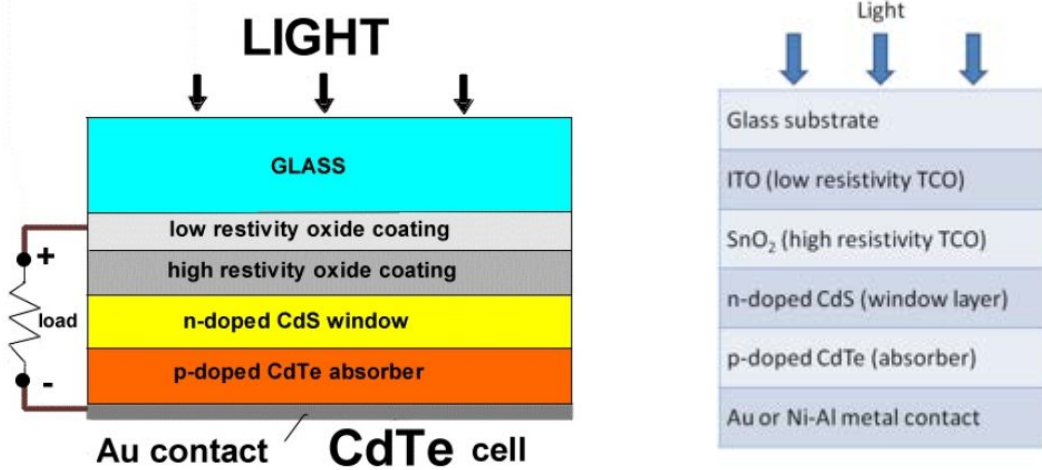
InGaAs ( $E_g = 1.4 \text{ eV}$ ) a Ge ( $E_g = 0.67 \text{ eV}$ ).

Všechny materiály musí mít přizpůsobenou mřížkovou konstantu. Materiály jsou vybrány tak, aby došlo k účinné absorpci většiny záření ze slunečního spektra. Tyto články jsou dnes neúčinnější, však také nejdražší. V roce 2006 Národní laboratoř pro obnovitelnou energii (USA) představila články s účinností až 40,7%.

**Copper-indium-galium-selen (CIGS)** je přímý polovodič se šířkou zakázaného pásu 1.0-1.7 eV (CuInSe-CuGaSe). Používá se ve formě tenkých polykrystalických vrstev, které se připravují vakuovým napařováním nebo napařováním, také i chemicky z roztoku. Články dosahují účinnosti až 20%.

**Telurid kademnatý (CdTe)** je přímý polovodič s optimální šířkou zakázaného pásu 1.5 eV pro jednovrstvé solární články. Používá se ve formě tenkých polykrystalických vrstev, která se připravují sublimací na skleněnou podložku. Je to zatím jediný tenkovrstvý materiál, který reálně konkuruje krystalickému Si svoji účinností a cenou. Dnes články dosahují účinnosti okolo 20%. Články se skládají z průhledné vodivé vrstvy (transparent conductive oxide - TCO) tvořené sloučeninou ITO – Indium Tin Oxide (tuhý roztok 90%  $\text{In}_2\text{O}_3$  a 10%  $\text{SnO}_2$ ) vysokoodporové vrstvy  $\text{SnO}_2$ , vstupní n-typové vrstvy CdS (šířka zakázaného pásu 2.42eV) a samotného absorbéru p-typové vrstvy CdTe.





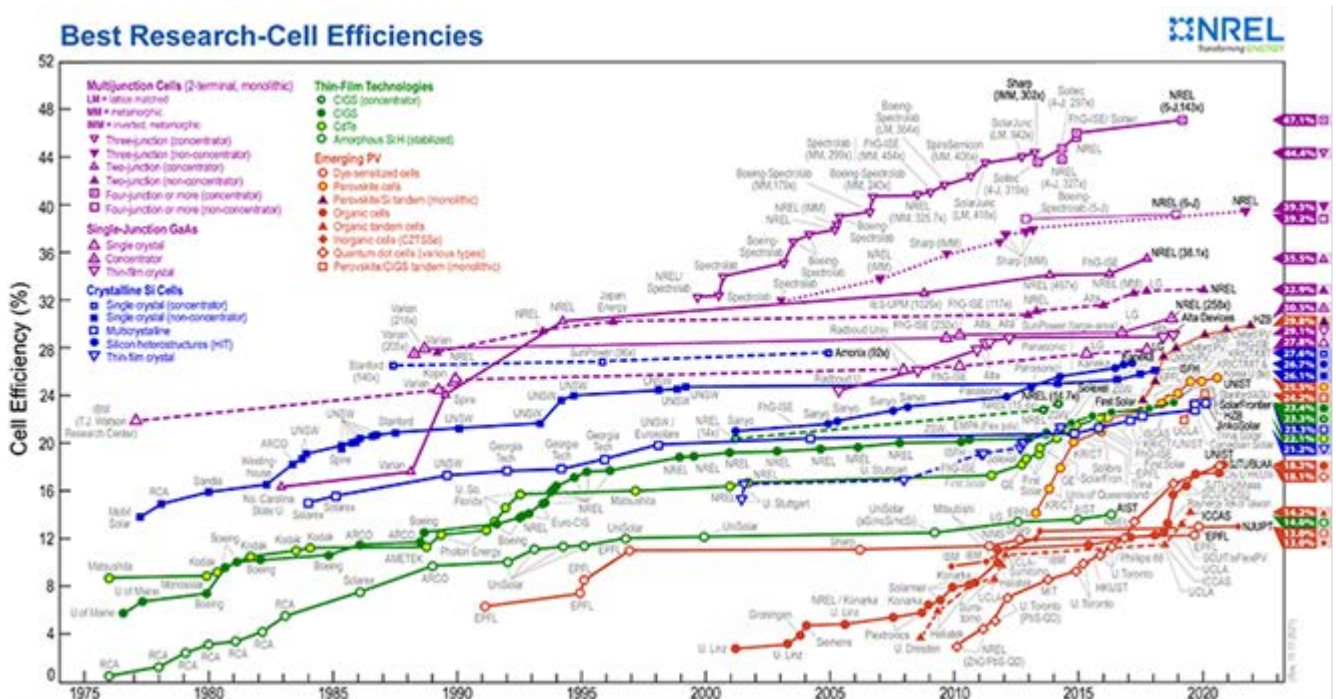
**Dye-senzitied cells (fotočlánky na bázi barviv)**

**Organic cells (organické fotočlánky)**

Jedná se o fotocitlivé polymery nanášené v tenké vrstvě na folii. Jsou lehké, flexibilní, levné a snadno formovatelné (možnost tisknout na folie podobně jako inkoustová tiskárna). Nevýhodou je malá účinnost (1/3 c-Si), časová fotonestabilita - degradace.

**Perovskity**

Nejrozšířenější solární články na bázi c-Si dosahují účinnosti v sériové výrobě 16-19 %, speciální struktury až 24 %. Výroba je relativně drahá (drahá výroba krystalického křemíku), přesto budou ještě v několika dalších letech na trhu dominovat.



<https://www.nrel.gov/pv/cell-efficiency.html>

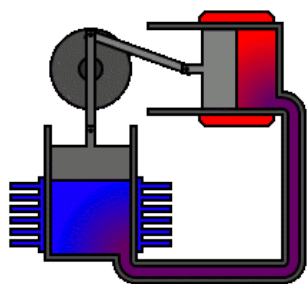
**Alternativy**



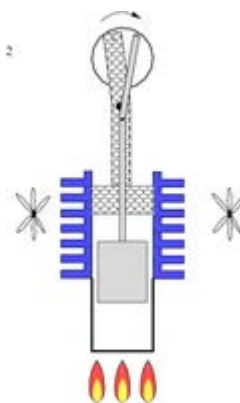
### Koncentrátorová solární parní elektrárna - KSE

Elektrárna se skládá z pohyblivých parabolických zrcadel, v jejichž ohnisku je umístěna trubice se speciální kapalinou. Solárním zářením se z kapaliny vyvíjí pára, která pohání turbínu generující elektrickou energii. Parabolická zrcadla jsou ovládána centrálním počítačem, který je natáčí tak, aby po celý den sledovala dráhu slunce na obloze. Dodávka energie z KSE je nestálá, protože pracuje pouze během dne, nicméně průběh výkonu je mnohem pravidelnější a předvídatelnější než například u větrných elektráren. Navíc tato energie může být částečně využita ke kompenzaci denních odběrových špiček vyplývajících z puštěných klimatizací během horkých letních měsíců. Použití se zásobníkem energie učiní z KSE regulovatelný zdroj, ovšem za cenu určitých ztrát. Další cestou jak zlepšit regulovatelnost a spolehlivost KSE je postavit hybridní elektrárnu používající k ohřevu páry zároveň jiné palivo (například zemní plyn). Takováto solární elektrárna o špičkovém výkonu 553 megawattů se buduje v USA v Mohavské poušti.

### Stirlingův motor.



Stirlingův motor má dva pracovní prostory, mezi nimiž může volně proudit plyn (je v nich prakticky stejný tlak). Jeden z prostorů je studený, druhý horký. Toho je docíleno buď přímým ohříváním a chlazením komor (viz pracovní cyklus), nebo, a to častěji, vnějším ohříváčem a chladičem. Mezi ohříváčem a chladičem je obvykle zařazen ještě regenerátor akumulující teplo plynu procházejícího z ohříváče do chladiče nebo naopak. V pracovních prostorech se pohybují dva písty, které jsou rozfázovány. Písty mohou být v samostatných válcích, nebo v jednom válci společném, kdy jeden z pístů pracuje v dvojčinném režimu. Jeden píst je těsný jeden polopropustný. Jako plyn konající práci se dříve používal vzduch. Dnes se kvůli vyšší tepelné vodivosti a menším turbulentním ztrátám používá raději helium či vodík.



Hlavní výhodou tohoto motoru je skutečnost, že může pracovat s nejrůznějšími zdroji vnější tepelné energie. Od geotermální či solární počínaje a konče fosilními palivy či biomasou. Termická účinnost se u motorů s výkonem 1 až 25 kW pohybuje v rozmezí 25 až 33%. Energetická účinnost v rozmezí 18 až 22%. Dalšími výhodami jsou tichý chod, vysoká životnost či minimální možnost poruchy. Nevýhodou je špatná regulovatelnost a malá pohotovost k provozu. Potřebuje také poměrně velký chladič s výkonným ventilátorem a pro dosažení vysoké účinnosti musí pracovat s vysokými tlaky plynu.

Letos v solárním systému v Novém Mexiku, který se skládal z parabolického koncentrátoru solárního záření, v jehož ohnisku byly umístěny Stirlingovy motory napojené na generátory, které vyrábí rovnou střídané napětí, se podařilo dosáhnout rekordní účinnosti při výrobě elektřiny 31,25 %, čímž byl téměř o 2% překročen rekord z roku 1989. Uvedená účinnost je celková, tedy "solar-to-grid", neboli slunce-sít, a je v ní tedy obsažena konverze přímo na střídavý proud. Tím se liší od účinnosti uváděné u fotovoltaických panelů, ve které je zahrnuta pouze konverze slunečního záření na stejnosměrný proud, potom je v systémech dodávajících elektřinu do rozvodné sítě ještě potřeba elektřinu převést ze stejnosměrného na střídavý proud (účinnost tohoto převodu se pohybuje kolem 93 %).

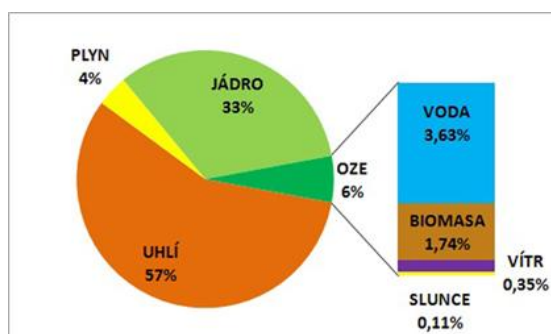
## Výroba elektřiny v ČR

Výroba elektřiny je v ČR zajištěna převážně tepelnými elektrárnami, které se nacházejí blízko ložisek uhlí. Uhlé elektrárny zajišťují 57 % výroby elektrické energie. Jejich podíl ale pomalu klesá (za poslední 2 roky o 2 %). Vzhledem ke končící životnosti uhelných elektráren, vyčerpání zásob uhlí a růstu jeho ceny se tento trend pravděpodobně zrychlí. Dalším významným zdrojem elektřiny jsou v ČR dvě atomové elektrárny, které se nacházejí v Temelíně v jižních Čechách a v Dukovanech na jižní Moravě. Jejich podíl na výrobě elektrické energie činí 33 %. Malou, ale nikoliv zanedbatelnou část energetického mixu tvoří plyn – v současné době 4 %. V současnosti se připravuje výstavba několika dalších paroplynových elektráren (Počeradý, Mělník).



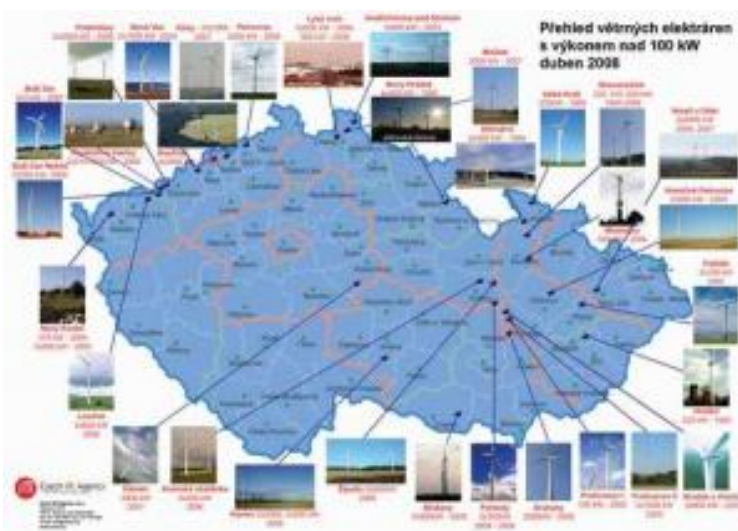
## Obnovitelné zdroje elektrické energie OZE

V posledních letech se při výrobě elektřiny v ČR významně zvyšuje podíl obnovitelných zdrojů, který vzrostl v roce 2020 na 13 %. V ČR se nachází mnoho vodních elektráren, ale kvůli povaze zdejších vodních toků (delší a jen mírně tekoucí řeky) se pro výrobu elektrické energie dají využívat pouze uměle vytvořené přehrady. Vodní elektrárny dnes dodávají do sítě 3,6 % elektřiny a slouží převážně pro vyrovnávání výkonů ve špičce. Jejich podíl nebude zřejmě v budoucnu výrazně narůstat, protože se staví spíše malé vodní elektrárny do výkonu 500-1000 kW. Další významná část připadá na spalování energetické biomasy. V energetickém mixu ČR tvoří necelá 2 % a z obnovitelných zdrojů energie zaujímá druhé místo. Česká republika má na produkci biomasy dobré podmínky a lze ji spalovat v upravených kotlích uhelných elektráren buď spolu s uhlím, nebo zcela samostatně. Zajímavý je i bioplyn, který vzniká např. při zpracování rostlinného odpadu.



Ze zdrojů, využívajících k výrobě elektřiny obnovitelné zdroje energie mají kromě vodních elektráren největší význam a perspektivu solární (sluneční) a větrné elektrárny.

Fotovoltaické elektrárny dnes vyrábějí pouze 5% elektřiny, ale do deseti let by fotovoltaika mohla překonat vodní elektrárny a s 20% podílem se stát hlavním obnovitelným zdrojem. OZE mají však stále kromě řady technických problémů a nízké účinnosti také velmi malou výkonovou hustotu (jednotka kWh/m<sup>2</sup>). Jde o to, že na výrobu určitého množství energie musí mít technické zařízení určité rozměry.





Následující tabulka ukazuje, že z tohoto hlediska (a tím i z hlediska ekonomického) jsou na tom obnovitelné zdroje relativně špatně:

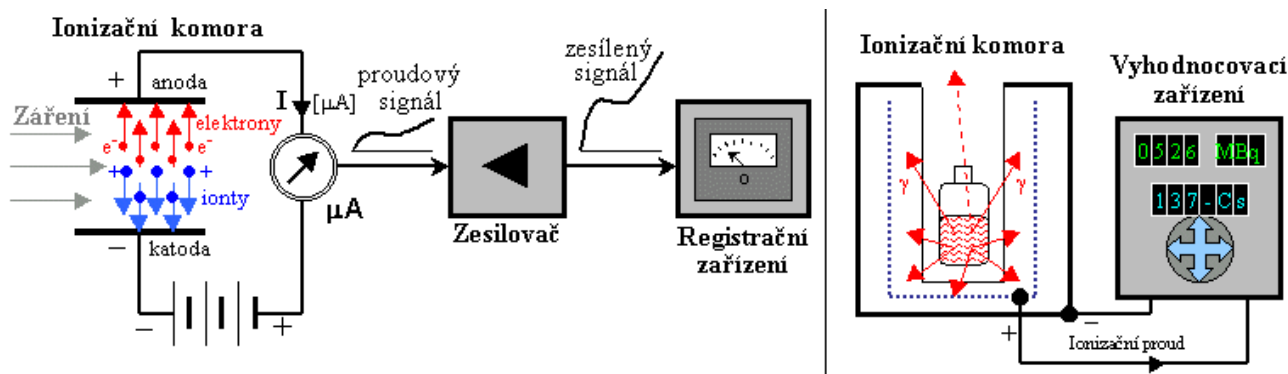
- větrná elektrárna - 0,13 kWh/m<sup>2</sup>
- solární elektrárna - 0,25 kWh/m<sup>2</sup>
- vodní elektrárna - 108 kWh/m<sup>2</sup>
- uhelná elektrárna - 500 kWh/m<sup>2</sup>
- jaderná elektrárna - 650 kWh/m<sup>2</sup>

### 6.3. Detektory záření

Detektory záření můžeme rozdělit do několika kategorií:

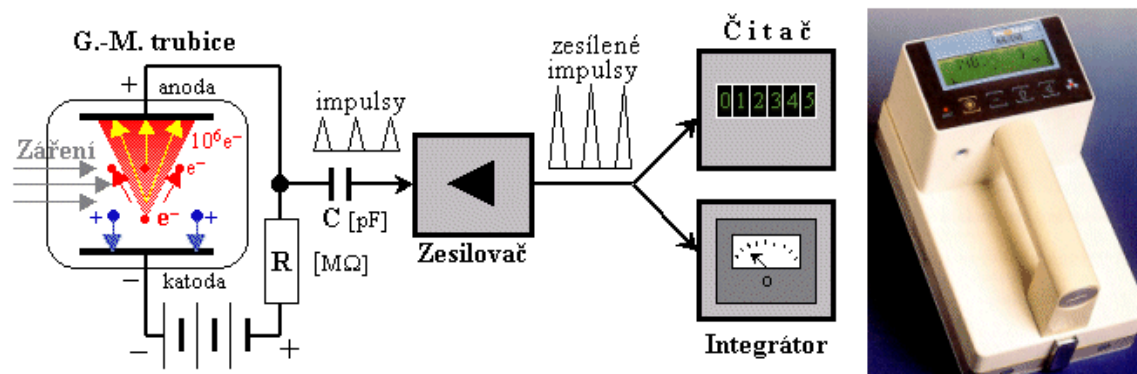
- emulsní - Nejstarší detektory. Detektor - fotografická emulze.
- plynové - Ionizační komora, Geiger-Millerův čítač.

*Ionizační komora* je tvořena dvěma kovovými elektrodami (anodou a katodou), umístěnými v plynném prostředí, na které je přiloženo napětí řádově stovky voltů. Bez přítomnosti záření obvodem neprochází žádný proud - plyn mezi elektrodami je nevodivý. Vnikne-li však do prostoru mezi elektrodami ionizující záření, vyraží z původně neutrálních atomů plynu elektrony a mění je na kladné ionty. Záporné elektrony putují v elektrickém poli ke kladné anodě, kladné ionty k záporné katodě - obvodem začne protékat slabý elektrický proud způsobený iontovou vodivostí ionizovaného plynu mezi elektrodami, který je úměrný intenzitě ionizujícího záření.



*Geiger-Millerův čítač* je také ionizační komora. Zařízení se skládá z trubice (Geigerovy trubice) naplněné inertním plynem - héliem, neonem nebo argonem s příměsí například par metylalkoholu či bromu, sloužících jako tzv. zhášedlo. Zhášedlo ukončuje vzniklý výboj a zabraňuje tak vzniku stálého proudu, který by znemožnil další měření a mohl by poškodit elektrody nebo plynovou náplň. Zhášedlo slouží k tomu, aby se omezilo trvání výboje na několik mikrosekund. Zařízení využívá nárazové lavinovité ionizace. Při srážce s atomy plynu dochází k ionizaci plynu. Uvolněné elektrony jsou urychlovány k anodě, kladné ionty ke katodě. Po nárazu těchto primárních urychlených elektronů do dalších atomů se vyrazejí z dosud neionizovaných atomů sekundární elektrony, které mohou po urychlení vyražet další elektrony. Tento proces se nazývá lavinový efekt. Zároveň se vznikem volných nosičů náboje obou znamének dochází i k jejich zániku vzájemnou rekombinací elektronů a kationtů. Pro vznik výboje je pak podstatné to, že vznik volných nosičů náboje ionizací převáží jejich zánik rekombinací. Během výboje projde obvodem silný elektrický impuls a na pracovním odporu  $R$  vzniká vysoký napěťový impuls, který se přes oddělovací kondenzátor  $C$  vede ke zpracování. Umožňuje detekci jednotlivého kvanta příslušného

ionizujícího záření. Čítač nemůže detekovat dvě částice přicházející bezprostředně po sobě. Po ionizaci jednou částicí je detektor krátkou dobu necitlivý – tato doba se nazývá mrtvá doba. Vznik napěťového impulsu je také převeden na zvukový signál.



- termální - Absorbované záření změní teplotu materiálu a velikost detekovaného signálu je charakterizována změnou některé vlastnosti absorbujícího média, která závisí na teplotě tj. registrujeme např. změnu el. odporu (bolometr), termoelektrického napětí (termočlánek), změnu tlaku ohřátého plynu (pneumatické detektory). Tyto detektory nejsou závislé na vlnové délce dopadajícího záření, jejich doba odezvy je však dlouhá. Jsou vhodné pro kalibrační účely.
- fotonové - Absorbované záření způsobuje elektronové přechody, při kterých vznikají volné nosiče náboje. V elektrickém poli se tyto nosiče pohybují a vytvářejí elektrický proud. Výstupní signál závisí na vlnové délce dopadajícího záření, absorpčním koeficientu a na velikosti generovaného náboje.

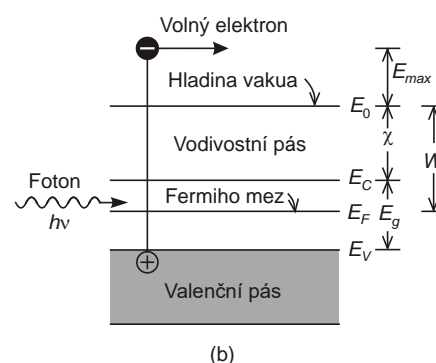
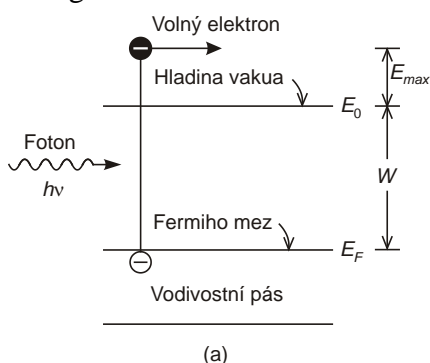
### 6.3.1 Fotonové detektory

#### 6.3.1.1. Vnější fotoefekt

Fotonové detektory jsou založeny na principu vnějšího nebo vnitřního fotoefektu. Jestliže je energie dopadající záření dostatečně velká, mohou excitované elektrony překonat povrchovou bariéru a dochází k emisi elektronů z povrchu látky do prostoru. Na obrázku je znázorněno energetické schéma procesu fotoelektronové emise z kovu a z polovodiče. Foton s energií  $h\nu$  vyrazí z povrchu kovu elektrony, které mají energii

$$E_{\max} = h\nu - W \quad (1)$$

kde  $W$  je výstupní práce z kovu, která vyjadřuje energetický rozdíl mezi klidovou energií elektronu ve vakuu  $E_0$  a energií elektronu na Fermiho hladině. Jestliže elektron leží pod Fermiho hladinou,



je výsledná energie emitovaného elektronu nižší. Rovnice (1) je známý Einsteinův vztah pro fotoemisi. Nejnižší výstupní práce kovu (Cesium) je asi 2 eV, proto je možné používat tyto detektory pouze ve viditelné a ultrafialové oblasti.

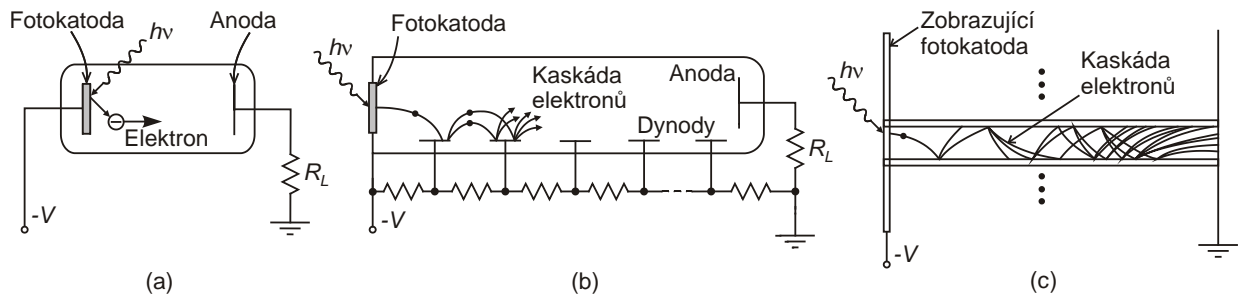
V případě polovodiče jsou obvykle elektrony uvolňovány ze zaplněného valenčního pásu. Pro fotoemisi platí obdobný vztah jako (1)

$$E_{\max} = h\nu - (E_g + \chi), \quad (2)$$

kde  $E_g$  je šířka zakázaného pásu a  $\chi$  je elektronová afinita polovodiče, která vyjadřuje energetický rozdíl mezi klidovou energií elektronu ve vakuu  $E_0$  a dnem vodivostního pásu. Protože energie  $E_g + \chi$  je pro určité polovodiče nižší než  $W(\text{Cs})$ , mohou tyto detektory pracovat i v infračervené oblasti.

Vnější fotoefekt se využívá ve **fotonkách**, **fotonásobičích** a v **mikrokanálových detektorech**.

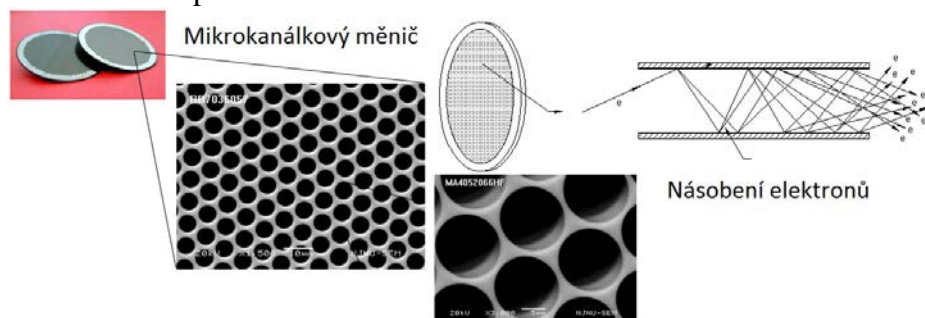
Ve fotonkách (obr.a) se elektrony uvolněné z fotokatody po dopadu fotonů pohybují k anodě účinkem urychlujícího napětí přiloženého na anodu. Je-li fotonka plněná plynem, elektrony cestou ionizují jeho molekuly, takže na anodu dopadne větší počet elektronů, než byl uvolněn z katody. Ve fotonásobičích (obr.b) fotony opět dopadají na fotokatodu, ze které vyrážejí elektrony. Ty dopadají vlivem přiloženého elektrického pole na první zesilovací elektrodu, dynodu, kde je počet fotoelektronů násoben sekundární emisí. Takových dynod je ve fotonásobiči 10 i více a výsledný efekt zesílení může být i několik milionů.



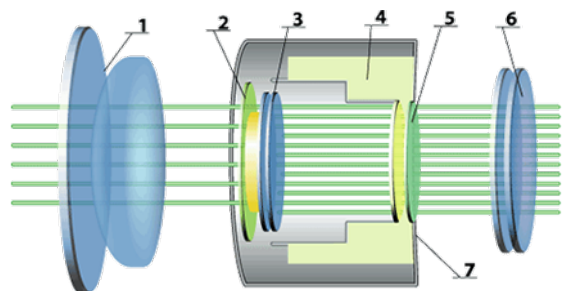
Speciální aplikací je **Noktovizor**, což je zařízení zesilující zbytkové světlo. Používá se zejména pro vojenské účely nebo pro ostrahu důležitých objektů. Noktovizor může být součástí pozorovací elektroniky vozidla, existuje také jako osobní noktovizor pro jednotlivce. Noktovizory pracují v infračerveném pásmu blízkém viditelnému světlu. Noktovizor zesiluje záření o vlnových délkách 700 až 1000 nm a převádí ho do viditelné oblasti spektra. Obraz se obvykle zobrazuje na zeleném fosforovém stínítku. Uživatel tak vidí monochromatický, zelený obraz. Zachycují proto u obvykle teplých těles bezvýznamné množství jejich tepelného záření. Dnešní **Noktovizory 3. a 4. generace** využívají pro zesílení jasu obrazu GaAs fotokatodu a mikrokanálovou destičku, která je opatřena vrstvou iontové bariéry (tenký film slinutého oxidu hlinitého) k potlačení šumu. Předností těchto fotokatod je nejen velmi vysoká citlivost ve spektrálním pásmu 450 – 950 nm (zčásti odpovídá viditelnému spektru a zasahuje i do blízké IČ oblasti), ale i vynikající vlastnosti jak při nízkých, tak i při vysokých úrovních osvětlení a také zanedbatelná distorze obrazu. Používají se od 90. let dosud.

Mikrokanálová deska obsahuje velké množství kanálků se stěnou o určité tloušťce. Rozlišení (např. počet kanálků na  $\text{cm}^2$ ) velkou měrou ovlivňuje rozlišení nočního vidění. Tloušťka stěn pak má za následek určité zkreslení (při dnešních technologiích lidským okem nezachytitelné). Z násobené elektrony vyletí z multikanálové desky a narazí na fosforové stínítko, které slouží jako promítací plocha. Fosforové stínítko přemění elektrony zpět na fotony (lidským okem viditelnou složku světla). Barva fosforového stínítka udává také barvu, kterou pozorovatel vidí skrze noční vidění. Nejčastěji monochromatická zelená nebo bílá. Noční vidění je dále doplněno o soustavu optických čoček, které slouží k usměrnění fotonů a také k zaostření na fosforové stínítko, díky nim je obraz pro pozorovatele ostrý. Celý proces je popsán na následujícím obrázku.

Microchannel plate - MCP



## Princip analogového nočního vidění



1 - Čočka objektivu - čočka pro noční vidění sbírá zbytkové světlo a také světlo, které nelze vidět pouhým okem. Paprsky fotonů směřuje na fotokatodu.

2 - Fotokatoda - Na fotokatodě dochází k absorpci fotonů, ta absorbuje světelnou energii a vlivem vnějšího fotoefektu generuje elektrony. Tyto elektrony jsou poté elektrickým polem přitahovány k fosforovému stínítku.

3 - Mikrokanálová deska (MCP) - elektrony procházejí mikrokanálovou deskou, která jejich počet mnohonásobně znásobí.

4 - Zdroj napětí - vytváří elektrické pole, v kterém dochází k urychlení elektronů směrem k fosforovému stínítku.

5 - Fosforové stínítko - Když elektronový obraz dopadá na plochu fosforového stínítka, způsobí to, že displej emituje (zobrazuje) viditelné světlo. (přeměna elektronů na fotony) Vzhledem k tomu, fosforové stínítko emituje toto světlo v přesně stejném vzoru a kontrastu, jako bylo shromážděno objektivem, je obraz viděný přes noční vidění naprosto shodný s obrazem pozorované scény.

6 - Čočka okuláru - čočka slouží k nasměrování obrazu zobrazovanému na fosforovém stínítku k oku pozorovatele, tedy k zaostření.

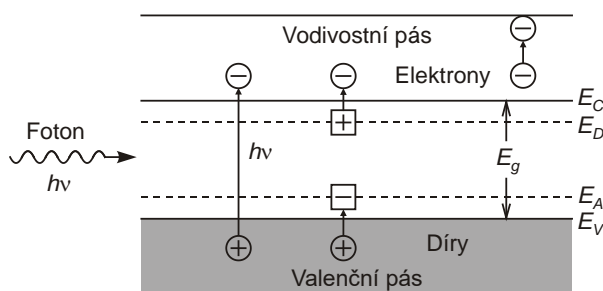
7 - Obal měniče - velmi kvalitní, odolný materiál, aby přístroj vydržel i zpětné rázy zbraní.

Větší množství tepelného záření, které při obvyklých teplotách těles nejvíce září při vlnových délkách okolo 10  $\mu\text{m}$ , zachycují a využívají **termovize**, které jsou založené na principu vnitřního fotoefektu.

### 6.3.1.2 Vnitřní fotoefekt

Absorbované záření způsobuje vnitřní elektronové přechody, při kterých fotoexcitované nosiče (elektrony nebo díry) zůstávají uvnitř látky. Přiložíme-li na polovodič elektrické pole, projeví se tyto přechody zvýšením vodivosti - vzniká *fotovodivost*. Elektronové přechody rozdělujeme na (obr.3)

- vlastní* (intrinzičné) - excitace elektronů z valenčního do vodivostního pásu polovodiče – vlastní vodivost
- příměsová* - excitace elektronů z valenčního pásu na akceptorovou hladinu nebo excitace elektronů z donorové hladiny do vodivostního pásu - nevlastní vodivost
- založené na interakci s volnými nosiči - excitace elektronů mezi hladinami ve vodivostním pásu



ad a) dlouhovlnná mez (cutoff wavelength) citlivosti vlastního detektoru  $\lambda_g$ :  $\lambda < \lambda_g = hc/E_g$

ad b) dlouhovlnná mez citlivosti příměsového detektoru  $\lambda_i$ :  $\lambda < \lambda_i = hc/E_i$

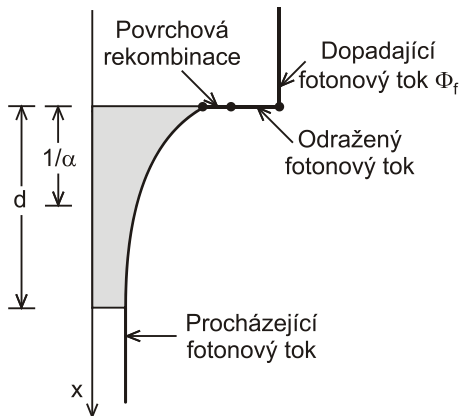
kde  $E_i$  je ionizační energie příměsi. Hlavní nevýhodou příměsových detektorů je velký temný proud při pokojové teplotě. Detektory je nutno provozovat při nízkých teplotách (4 - 30 K), aby se zabránilo termální ionizaci center (konkuruje ionizaci optické). Dalším důvodem je nízká absorpce v příměsové oblasti - vyžaduje větší tloušťku detektoru.

Ionizované hladiny mají velký účinný průřez pro opětovné zachycení nosičů se zvyšováním koncentrace těchto hladin klesá *doba života nosičů* a tím i *citlivost* detektoru.

### Kvantová účinnost (Quantum efficiency) $\eta$ : ( $0 < \eta < 1$ )

Je definována jako pravděpodobnost, že dopadající foton vygeneruje jeden elektron-děrový (e-h) pár.

$$\eta = \Phi_{e-h} / \Phi_f = (1 - R_\lambda) s \beta, \text{ kde } \beta = [1 - \exp(-\alpha d)], \quad (3)$$

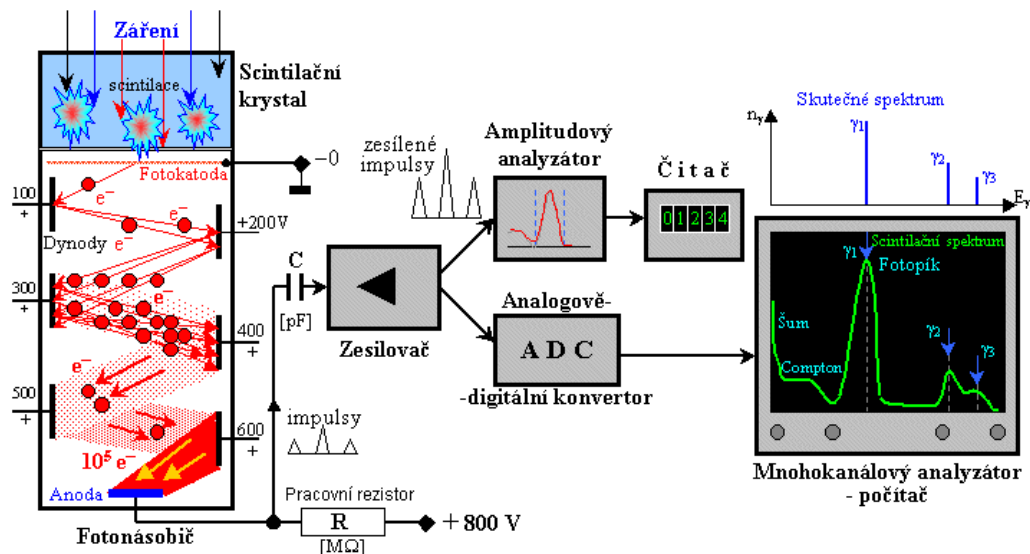


kde  $\Phi_f$  je tok dopadajících fotonů (počet fotonů za sekundu),  $\Phi_{e-h}$  je tok generovaných (e - h) párů,  $(1 - R_\lambda)$  je člen reprezentující odraz na povrchu (snížení odrazivosti ! antireflexní vrstvy),  $s$  je člen reprezentující povrchovou rekombinaci (e-h) párů (snížení povrchových stavů ! pasivace povrchu),  $\alpha$  je absorpční koeficient a  $d$  je tloušťka detektoru. Tloušťka detektoru musí být dostatečně velká, aby se většina záření absorbovala v detektoru. Kvantová účinnost  $\eta$  závisí na vlnové délce  $\lambda$ , protože absorpční koeficient  $\alpha$  závisí na  $\lambda$ . Pro velké  $\lambda$  [ $(\lambda > \lambda_g = hc/E_g, \text{ je } \lambda_g(\mu\text{m}) = 1.24/E_g(\text{eV}))$ ] nedochází k absorpci, protože energie fotonu nestačí na překonání zakázaného pásu.  $\lambda_g$  zde představuje vlnovou délku absorpční

hrany. Pro malé  $\lambda$  kvantová účinnost klesá, protože většina fotonů je absorbována u povrchu, kde vlivem zvýšené povrchové rekombinace fotogenerované nosiče zrekombinují dříve, než jsou odvedeny do obvodu.

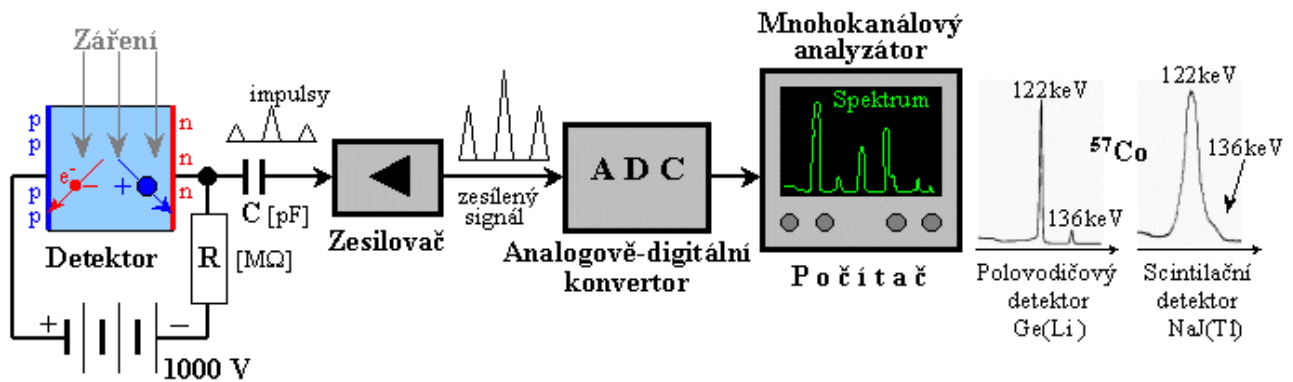
### 6.3.1.3 Scintilační detektory

Tyto detektory jsou založeny na principu excitace elektronu do vyššího energetického stavu dopadajícím zářením, přičemž návrat elektronu do základního stavu se projeví jako světelný záblesk. Emise záření se převádí na napětí pomocí vnějšího fotoefektu (fotonka, fotonásobiče). Pro účely detekce záření  $\gamma$  se dnes nejčastěji používá *jodid sodný aktivovaný thaliem - NaI(Tl)*, ve formě monokrystalu.



### 6.3.1.4 Polovodičové detektory

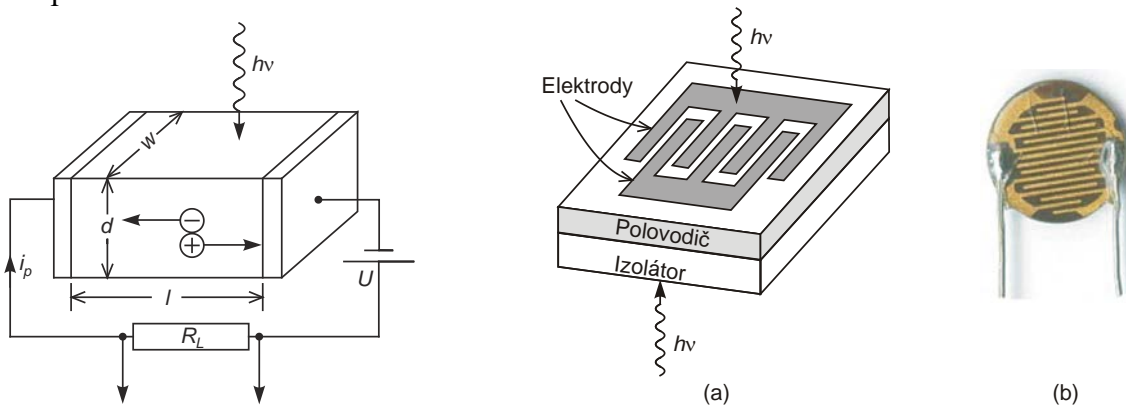




## Typy polovodičových detektorů

### a. Fotoresistor (fotoodpor)

Fotoodpory mívají tvar destičky nebo tenké vrstvy. Nejčastěji se vyrábějí napařením tenké vrstvy vhodného polovodičového materiálu (např. CdS, CdSe pro viditelné záření) na keramickou podložku. Aby se dosáhlo větší plochy detektoru při malé průletové vzdálenosti mezi elektrodami, má polovodičová vrstva tvar meandru.



### Materiály pro fotoodpory

*CdS* a *CdSe*: ( $E_g = 2,42$  eV a  $1,74$  eV), snadno dostupné, vysoký zisk  $z = 10^3 - 10^4$ , doba odezvy je řádově 10ms a závisí na intenzitě dopadajícího světla.

*CdS<sub>x</sub>Se<sub>1-x</sub>*: Změnou složení lze získat polovodič s proměnou šířkou  $E_g = 1,74 - 2,42$  eV.

*PbS* (ve formě tenkých vrstev): ( $E_g = 0,37$  eV), detektor blízkého ič záření při pokojové teplotě pro vlnové délky 1–2, 5μm; při chlazení na  $-30^\circ\text{C}$  až do 2–4 μm. Ve vlnové oblasti okolo 2μm patří mezi nejcitlivější fotodetektory. Doba odezvy okolo 200 μs; poměrně velký odpor (1MΩ)

*InSb*: ( $E_g = 0,36$  eV), nízký specifický odpor, detekce záření až do 7 μm, doba odezvy 50 ns. Pro snížení šumu je výhodné detektor zchladit na 77 K, což však omezuje obor citlivosti do 5 μm (zvětšení  $E_g$ ).

Pro vlnové délky  $> 7$  μm v režimu vlastní fotoelektrické vodivosti jsou vhodné:

*Cd<sub>x</sub>Hg<sub>1-x</sub>Te* (CMT) a *Pb<sub>x</sub>Sn<sub>1-x</sub>Te* (LTT). Změnou složení lze plynule měnit šířku zakázaného pásu. CMT:  $E_g(77\text{K})$  se mění v intervalu  $(-0,2$  eV ,  $1,5$  eV ) ( $E_g = 0$  pro  $x = 0$ ,  $1,4$  eV).

Z tohoto materiálu se vyrábějí detektory, které pokrývají celou vlnovou oblast ič záření 2 – 30μm; největší zájem je o oblast 8 – 14 μm (jedno ze tří atmosférických oken). Velkou výhodou tohoto materiálu je vysoká pohyblivost nosičů, nízká intrinsická koncentrace a nízká doba života minoritních nosičů (pouze několik μs).

Dříve se používaly pro vlnovou oblast  $> 8$  μm příměsové detektory, především z Ge a Si legované různými příměsemi. Tyto detektory bylo však nutné chladit na teplotu kapalného He (4, 2K).



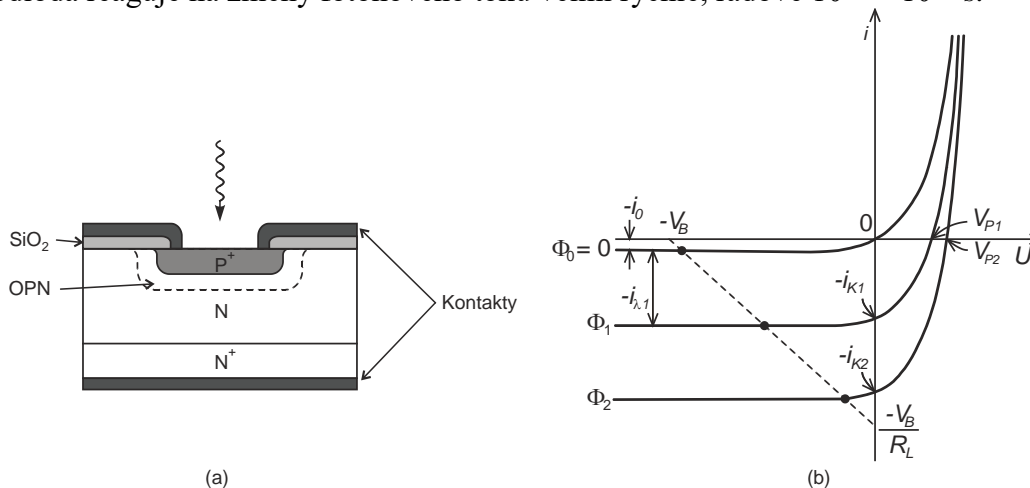
Materiál	$E_A(\text{meV})$	$\lambda_A(\mu\text{m})$	Teplota
Ge: Au	120	8	3 77 K
Ge: Hg	88	14	4.2 K
Ge: B	10	124	4.2 K
Si: B	44	28	4.2 K

Přednosti (+) a nevýhody (-) fotoodporů oproti jiným fotocitlivým součástkám:

- + značná citlivost      - dlouhá doba odezvy
- + snadné použití        - značná teplotní závislost odporu
- + nízká cena              - časová degradace fotoodporu
- + možnost aplikace pro ss i stř obvody.

## b. Fotodioda

Fotodioda je plošná polovodičová dioda konstrukčně upravená tak, aby do oblasti PN přechodu pronikalo záření. Není-li přechod ozářen, má voltampérová charakteristika stejný průběh, jako charakteristika běžné diody. Vliv ozáření přechodu se při polarizaci diody v závěrném směru projeví lineárním růstem anodového proudu při rovnoměrném zvyšování fotonového toku. Dioda se tedy chová jako pasivní součástka, jejíž elektrický odpor v závěrném směru je závislý na fotonovém toku. Fotodioda reaguje na změny fotonového toku velmi rychle, řádově  $10^{-9} - 10^{-6}$  s.



Fotodiodu lze provozovat ve dvou režimech: s *napětím přiloženým v závěrném směru* (fotovodivostní PC zapojení) nebo *naprázdno* (bez vnějšího napětí - fotovoltaické PV zapojení).

Přiložíme-li na diodu napětí v závěrném směru dochází k vytvoření široké oblasti prostorového náboje (OPN), kde se nenachází volné nosiče. Pouze v OPN se soustřeďuje elektrické pole. Po ozáření dochází v OPN k roztržení e-h párů a oba druhy nosičů jsou odsáti (driftují) vlivem vnitřního elektrického pole k elektrodám. Neuplatňují-li se záchytná centra, je zisk fotodiody  $z < 1$ , tj. nedochází k zesílení fotoproudu!

V PV zapojená generuje záření v ochuzené vrstvě diody e-h páry. Výsledkem je nárůst elektrického pole, které vede k vzniku fotonapětí  $V_p$ . Výhodou je nepotřeba zdroje napájení, detektor je však pomalejší. V tomto režimu pracují také solární články.

## c. PIN Fotodioda

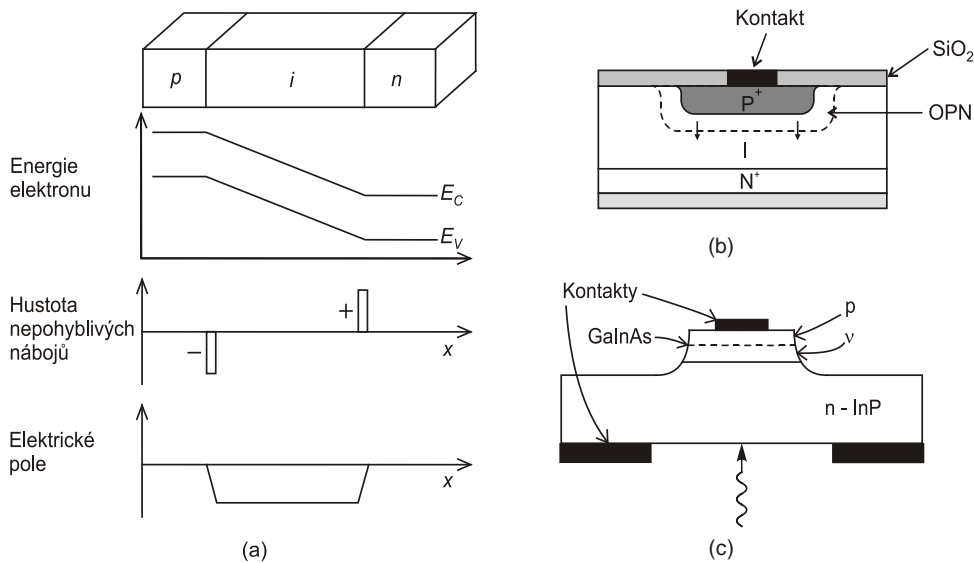
PIN fotodioda je dioda, u které jsou vysoce dopované oblasti P a N odděleny širokou málo dopovanou "intrinsickou" oblastí I, která se označuje v pro I oblast s mírnou vodivostí typu N a  $\pi$  pro oblast I s mírnou vodivostí typu P. Po přiložení závěrného napětí se ochuzená oblast rozšíří přes celou intrinsickou oblast. V diodách PIN se dosahuje zlepšení frekvenčních charakteristik a citlivosti v dlouhovlnné oblasti spektra.

Fotodiody PIN mají následující přednosti:

- rozšíření OPN - zvětšuje se fotocitlivá plocha, redukuje se kapacita přechodu a tím i časová konstanta RC (zlepšuje se časová odezva)

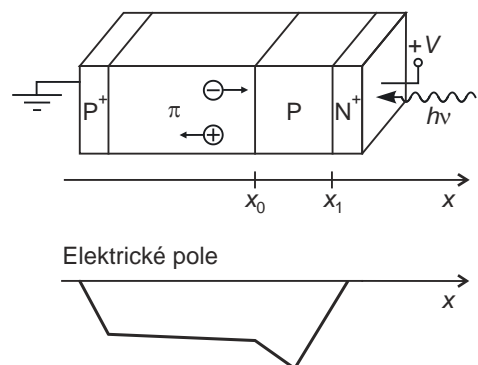
- rozšíření OPN - zvyšuje se poměr mezi délkou driftu a délkou difúze. Pro oblast 0,4 – 1 μm se nejčastěji používá vysokoodporová Si ( $10^3 - 10^4 \text{ cm}$ ) destička, na kterou je epitaxně nanesena Si vrstva  $N^+$  a z druhé strany tenká  $P^+$ . Povrch se chrání přirozeným oxidem ( $\text{SiO}_2$ ), v kterém se vytvoří okénka pro kontakty. Dostatečně velké napětí v závěrném směru vyprázdní celou oblast I a vzniklé pole urychlí nosiče až k mezní rychlosti  $10^5 \text{ ms}^{-1}$ , což dává dobu driftu  $t_{\text{drift}} = 10 \text{ ps}$  skrz 1 μm širokou oblast I. Při zvětšení oblasti I se prodlužuje doba odezvy a zároveň zmenšuje kapacita přechodu ( $\sim 1 \text{ pF}$ ).

Pro vlnovou oblast 1 – 1,6 μm se používá materiál GaInAs. Na podložce z InP se epitaxně vypěstuje 3 – 4 μm tlustá vrstva  $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{As}$  s koncentrací  $10^{21} \text{ m}^{-3}$  a na ní 1 μm tenká vodivá vrstva typu P. GaInAs má vysoký absorpční koeficient ( $10^6 \text{ m}^{-1}$ ), proto stačí tenká (1 – 2 μm) vrstva - velká rychlost odezvy.



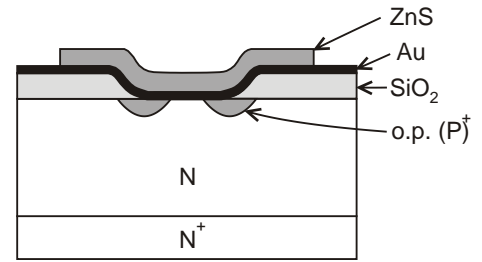
**d. Lavinová dioda (Avalanche photodiode - APD)**

Nedostačuje-li citlivost fotodiod nebo PIN diod, je možné použít lavinové PIN fotodiody, které vykazují vlastní zesílení. V těchto součástkách existuje oblast s vysokým elektrickým polem, které urychluje generované nosiče náboje natolik, že dochází k vyražení dalších (sekundárních) elektronů. Dochází zde k lavinovému násobení nosičů proudu, při kterém se primární proud generovaný zářením zvětší o 2 až 3 řády, čímž vzroste citlivost diody. Výhoda vlastního zesílení je vykoupena náročnější konstrukcí fotodiody. Provozní napětí je vysoké (Ge asi 30 V, Si 300 V) a je nutno ho stabilizovat. K tomu je zapotřebí kvalitní stabilizovaný zdroj napětí, přičemž potřebná hodnota napětí je pro každou diodu (i ze stejného materiálu) různá. V lavinové diodě je oblast absorpce záření oddělena od oblasti lavinového násobení. Při přiloženém napětí je největší elektrické pole v materiálu typu P, kde dochází k násobení ( $x_0 < x < x_1$ ). Pokud je záření absorbováno v této oblasti, jsou zde generovány oba typy nosičů. Nalevo od této oblasti (pro  $x < x_0$ ), dochází k injekci elektronů do oblasti násobení; k injekci děr dochází při absorpci v povrchové vrstvě (pro  $x > x_1$ ). Proces lavinové generace nosičů se popisuje pomocí ionizačních koeficientů  $\alpha_n, \alpha_p$ , které udávají, kolik volných párů vygeneruje elektron resp. díra na jednotkové dráze svého driftu v krystalu. Koeficienty  $\alpha_n, \alpha_p$  závisí na elektrickém poli a jejich převrácené hodnoty udávají střední volnou dráhu mezi dvěma po sobě následujícími srážkami. Velký význam má ionizační poměr  $\alpha_n/\alpha_p$ ; čím větší rozdíl, tím lépe. Pro dobrou funkci diody je optimální injekce pouze jednoho druhu nosičů s větším ionizačním koeficientem.



### e. Schottkyho fotodioda

(pojmenovaná po německém fyzikovi W. Schottkym). Využívá usměrňujících účinků přechodu kov-polovodič. Polovodičem bývá nejčastěji křemík nebo GaAs typu N, kovem zlato nebo hliník. Schottkyho diody se nejčastěji zhotovují planárně-epitaxní technologií, kde tenká polopropustná vrstva kovu tvoří usměrňující kontakt. Oproti diodám s PN přechodem Schottkyho dioda vykazuje nižší napětí v propustném směru, při kterém se začíná výrazně zvyšovat proud (Schottkyho dioda 0,3 V, Si dioda s PN přechodem 0,6 V) a vyšší závěrný proud (až stovky nA). Vedení proudu se v Schottkyho diodě účastní pouze majoritní nosiče proudu. Při difúzi se na okrajích hradlové vrstvy minoritní nosiče neakumulují, proto je doba mezi vznikem a zánikem hradlové vrstvy značně menší. Schottkyho diody mohou být přepnuty z vodivého do nevodivého stavu za dobu menší než 1 ns. Z tohoto důvodu se mohou Schottkyho diody využít při usměrňování vyšších frekvencí (až 100GHz).



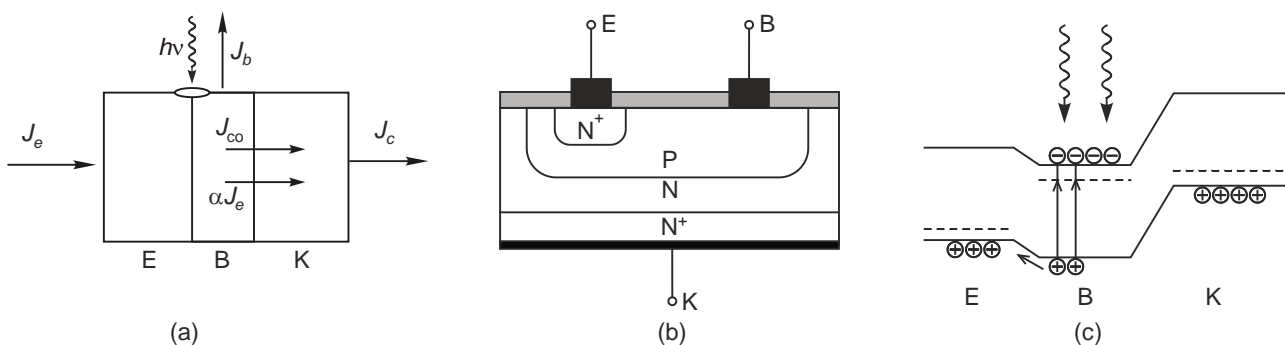
Advantages of Schottky diodes:

- + Simplicity of production (even on materials where the P-N junction cannot be prepared)
- + Metal layer contributes little to the series resistance (compared to P<sup>+</sup> layer in the P<sup>+</sup>-N junction)
- + OPN reaches the surface! The effect of surface recombination is reduced
- + High sensitivity and speed (response time – with 100% absorption they reach the parameters of PIN diodes)
- The thickness of OPN is small! Limitation of diode sensitivity range (for Si diodes  $\lambda < 1\mu\text{m}$ ).
- + It allows to detect He-Ne laser radiation ( $\lambda = 633\text{ nm}$ ).

Simplicity of production allows to produce diodes with a very small junction area. The above-mentioned parameters predetermine to use the Schottky diode in extremely fast switching circuits in computer technology, radar devices or for rectifying small voltages with a frequency of up to hundreds of GHz.

### f. Phototransistor

Phototransistor is a light-sensitive transistor and is used as optical receiver, where the intensity of the incident radiation affects the magnitude of the collector current. The phototransistor, like an avalanche photodiode, is an element with internal amplification. It represents a bipolar transistor, whose base-emitter junction is connected in the forward direction and base-collector junction in the reverse direction. At the base-emitter junction there is a transparent window in which a lens is inserted, through which the E-B junction is illuminated. The base electrode is generally not connected and the transistor is controlled (switched on / off) by the intensity of the light radiation. The external source is connected between the collector and the emitter so that the collector junction is polarized in the reverse direction.

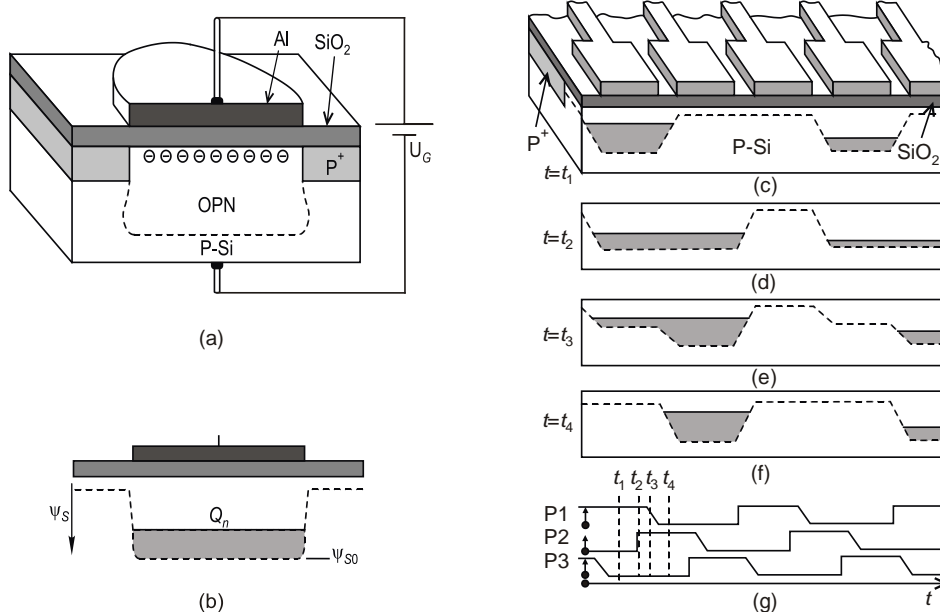


Jelikož přechod emitor-báze je v propustném směru, majoritní nosiče náboje (zde elektrony) přechází z emitoru do báze. V blízkosti přechodu emitor-báze se v bázi vytváří zvýšená koncentrace elektronů. Největší je těsně u přechodu emitor-báze, směrem od přechodu se koncentrace elektronů snižuje. Elektrony se v bázi pohybují difúzí. Jelikož je báze velmi tenká, jen malá část elektronů zrekombinuje. Zbývající část se vzhledem k malé tloušťce báze dostane k přechodu báze-kolektor. Tento přechod je polarizován v závěrném směru pro majoritní díry, ale propustný pro minoritní elektrony, které přecházejí do kolektoru. Osvětlením

přechodu E-B dojde k ději analogickému vstřikování minoritních nosičů do oblasti báze u klasického transistoru. Tak se zvětší proud na druhém přechodu (v obvodu). Po generaci e-h párů, jsou minoritní nosiče elektrickým polem přechodu odsáti a spolu s majoritními nosiči způsobují zesílení fotoproudu. Fototransistory se používají jako optické přijímače, kde velikostí intenzity dopadajícího záření se ovlivňuje velikost kolektorového proudu. Citlivost fototransistorů bývá vyšší než u diody PIN, doba odezvy je avšak dlouhá, protože nosiče difundují oblastí báze. Proto je snaha vytvořit bázi tenkou. Báze však nesmí být příliš tenká, aby se neomezila schopnost absorpce záření v bázi. Pro nízké intenzity záření vykazuje fototransistor pokles zesílení, což je způsobeno rekombinací generovaných nosičů v oblasti báze nebo přechodu (B-E).

### g. CCD obvody

CCD obvody (Charge Coupled Device) je nábojově vázaná struktura, v níž se náboj vytvořený dopadajícím zářením ukládá do povrchových potenciálových jam vytvořených pod blízko sebe uspořádanými hradly MIS. Vhodné uspořádanou sekvencí napětí ových pulsů přiložených na řetězec hradel se náboje posouvují podél řetězce a na výstupu se převádí na sériový sled pulsů (posuvný registr). Tím je možno sledovat, přenášet a zpracovávat jak digitální tak vzorkované analogové signály. Základním elementem řetězce CCD je struktura MIS tvořená Si destičkou typu P pokrytou izolační vrstvou SiO<sub>2</sub> s nanesenými kontakty. Jestliže se na strukturu MIS přiloží kladné napětí, dochází pod kontakty k vytvoření ochuzené vrstvy.



CCD struktura byla původně vyvíjena pro použití jako paměťový chip. Zatímco jako paměť se nikdy moc nevyužívala, nesmrtnost ji zajistila schopnost převádět dopadající světlo na velikost náboje. Vznikl tak CCD snímač obrazu. Světlo dopadající na povrch křemíkové destičky v podobě fotonů se ukládá jako náboj v potenciálových jámách. Ty zabraňují volnému pohybu elektronů a tím i náboje po chipu a dochází tak k jeho akumulaci. Každá taková potenciálová jáma představuje jeden pixel CCD snímače.

Velikost zachyceného náboje je hlavně ovlivňována intenzitou dopadajícího světla a dobou, po kterou necháme CCD chip světlu vystavený. Zachycený náboj je nutné po nějaké době odebrat a převést na elektrický signál, jinak by mohl dojít k přetečení potenciálové jámy. Obrazové CCD snímače proto obsahují matici pixelů (potenciálových jam), u nichž postupným přesouváním náboje z jedné jámy do vedlejší dochází k jeho vysouvání na okraj chipu, kde je převáděn převodníkem na napětíový signál (viz obr.CCD2).

Problém: Během vyčítání signálu z jednotlivých řádků nesmí CCD chip snímat, měl by tedy být zcloněn, aby nedocházelo k ovlivňování náboje.

Z tohoto pohledu se vyskytují 3 principy:

"FF - Full Frame" - vystavena světlu je celá plocha chipu, tzn. všechny dostupné pixely. K vysunutí/sejmutí náboje je nutná mechanická clona (mechanical shutter), která chip zakryje.

"FT - Frame Transfer" - chip je rozdělen na plochu stále vystavenou dopadajícímu světlu (Imaging Area-IA) a plochu trvale zakrytou (Storage Area-SA). Do ní se v daný okamžik rychle přehraje celá snímací matice a z ní již je možné náboj klidně pomalu digitalizovat po celou dobu snímání dalšího obrázku na snímací části čipu (cca desítky ms). Princip se také označuje jako elektronická clona (electronic shutter) a patří mezi nejlevnější, ale kvalitativně nejhorší řešení.

"IT - Interline Transfer" - princip je podobný FT. Také zde jde o elektronickou clonu, ale jinak provedenou. Vedle každého na světlo citlivého sloupce je i podobný zakrytý a na světlo necitlivý sloupec, který udržuje a posouvá náboj pro převod na signál během již dalšího snímání obrázku.

Aby se co nejvíce zabránilo ztrátám v detekci světla způsobené neregistrováním fotonů dopadajících na zakryté plošky, implantují se na povrch CCD snímače miniaturní čočky. Ty lámou světlo a směřují ho jen do citlivé oblasti. Uvedené principy platí beze zbytku pro monochromatické, dá se říct černobílé CCD snímače. V dnešním světě potřebujeme většinou snímat obraz barevně. Proto je nutné CCD snímače doplnit o barevné filtry. Nad obrazovými buňkami jsou umístěné tzv. Bayerovy masky, což je v současné době převládající konstrukce. Jde o RGBG filtry, kdy G - zelený filtr - je vzhledem k vyšší citlivosti lidského oka na tuto barvu zdvojen. Každý z filtrů propouští světlo jen svojí vlnové délky (jednotlivé pixely potom detekují pouze jednu barvu z tříbarevné světelné rozkladové škály RGB nebo CMY) a finální barevnost se posléze interpoluje - dopočítává z několika okolních pixelů. Zpravidla se barva počítá ze čtyř obrazových bodů v matici  $2 \times 2$ , nebo z osmi pixelů obklopujících v matici  $3 \times 3$  aktuální obrazový bod. Výsledná fotografie je tedy uložená v barevném prostoru RGB se třemi kanály po  $256$  úrovních jasu - to dá po vynásobení známých (byť ideálních nebo, chcete-li, teoretických)  $16,78$  milionů odstínů barev osmibitového JPEGu.

Při výrobě světlocitlivých prvků digitálních fotoaparátů se používá také technologie CMOS (Complementary Metal Oxid Semiconductor), která využívá polovodičových součástek, řízených elektrickým polem. CCD čip přenáší fotogenerovaný signál z pixelu na pixel a transformuje ho na napětí ve vyčítacích obvodech. CMOS čipy konvertují signál na napětí přímo uvnitř každého pixelu. K jejich provozu stačí jen jedno napájecí napětí a elektrická spotřeba těchto snímačů je velmi malá. Technologie samotná je poměrně laciná a dobře zvládnutá. Touto technologií se také vyrábí většina počítačových integrovaných obvodů včetně procesorů. CMOS čipy se dělí na pasivní (Passive Pixel Sensor) a aktivní (Active Pixel Sensor). Pasivní čipy jsou tvořeny pouze fotodiodami a signál se nikterak neupravuje. Dnes hojně používané aktivní čipy mají u každé buňky rovněž zesilovač a obvod odstraňující šum. Mají méně šumu než pasivní čipy, na druhou stranu, každý tento zesilovač může trošku jinak zesilovat, čímž dosahuje vyššího šumu než CCD.

Většina konvenčních CMOS snímačů využívá princip tzv. čelního osvětlení (front-illumination), kdy jsou kovové obvody a tranzistory CMOS snímače umístěny na povrchu křemíkového substrátu, který, tvoří světlocitlivou oblast pixelu (nazývanou jako fotodioda). Nejenomže kovové obvody a tranzistory zmenšují

světlocitlivou plochu (zhruba až na  $1/4$  možné efektivní plochy) a část světla odráží zpět, ale zároveň brání sběru fotonů realizovaného pomocí sběrných čoček umístěných na povrchu snímače. Jedná se o velmi významný problém bránící miniaturizaci jednotlivých pixelů. Z těchto důvodů byla představena několika firmami technologie zpětného osvětlení pojmenovaná jako BI/BSI (back-illumination či backside-illumination) částečně řešící tento neduh konvenčních CMOS snímačů.

Tvrzení, že snímače typu CMOS se s ohledem na jejich nižší kvalitu a citlivost hodí spíše do levnějších fotoaparátů už dávno není pravdivé. Technologický pokrok v této oblasti je neuvěřitelně rychlý a dá se předpokládat, že to bude právě technologie CMOS, která ovládne trh se snímači pro digitální fotoaparáty a mobilní telefony.