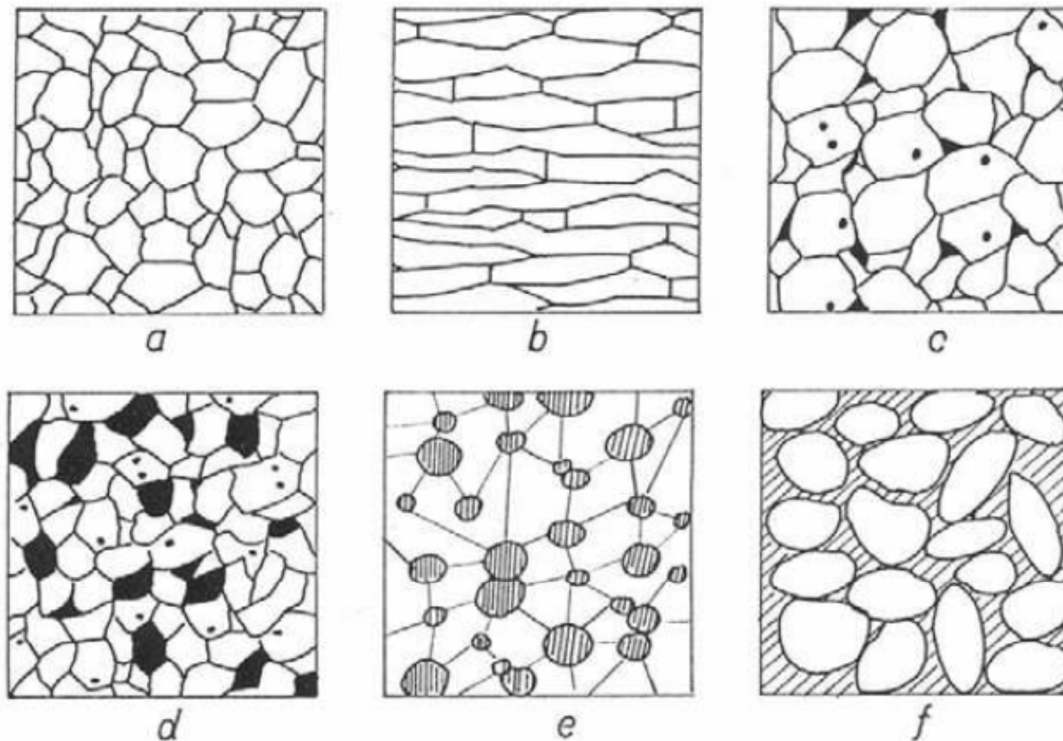


Krystalová struktura

- U polykrystalického materiálu se ve větší nebo menší formě vyskytuje **mikrostruktura**.
- Sem patří např. velikost zrn. Ta může kolísat od nano rozměrů po makro rozměr a jejich uspořádání je zcela náhodné.
- Pokud je orientace zrn v nějakém směru upřednostňována, pak mluvíme o **textuře**.
- Jak vzniká textura? Např. deformací materiálu: tažení ocelového drátu, válcování plechů... zrna se natáčejí ve směru působení deformace.
- Hranice zrn v sobě nesou **kladnou energii**, protože hranice jsou vnuceny během růstu krystalu (zvětšování různě orientovaných zárodků v tavenině) nebo při slinování se tlakem a teplotou spojí různě orientovaná zrna.
- Hranice zrn ovlivňují fyzikální vlastnosti polykrystalické látky. Difundují sem vakance, intersticiály, probíhá zde chem. reakce (koroze), lom atp.

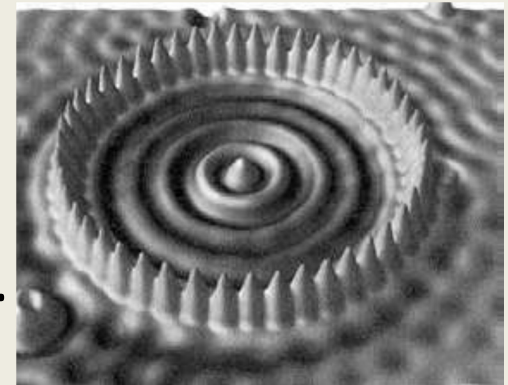
Krystalová struktura



Obr. 2.18. Různé typy mikrostruktury. a) mikrostruktura s různě velkými, příp. stejnými zrny b) mikrostruktura s texturou c) mikrostruktura s malými póry d) mikrostruktura s póry velikosti zrna e) mikrostruktura o dvou fázích, krystalické a amorfní f) mikrostruktura, ve které krystalická zrna nemají těsnou hranici

Krystalová struktura

- **Nanomateriály** – izolované stavební částice materiálu rozměru 1 nm až 100 nm vykazující odlišné fyzikální vlastnosti než odpovídající makro materiál.
- Fyzikální vlastnosti makroskopických materiálu jsou určeny především 3-D uspořádáním atomů v krystalech než vlastnostmi jednotlivých atomů.
- Např. železná tyč vykazuje výbornou elektrickou vodivost, ale shluk atomů železa má velmi malou vodivost.
- Dokonce i 48 atomů železa v tzv. kvantové ohrádce má až o 10 řádů menší el. vodivost.

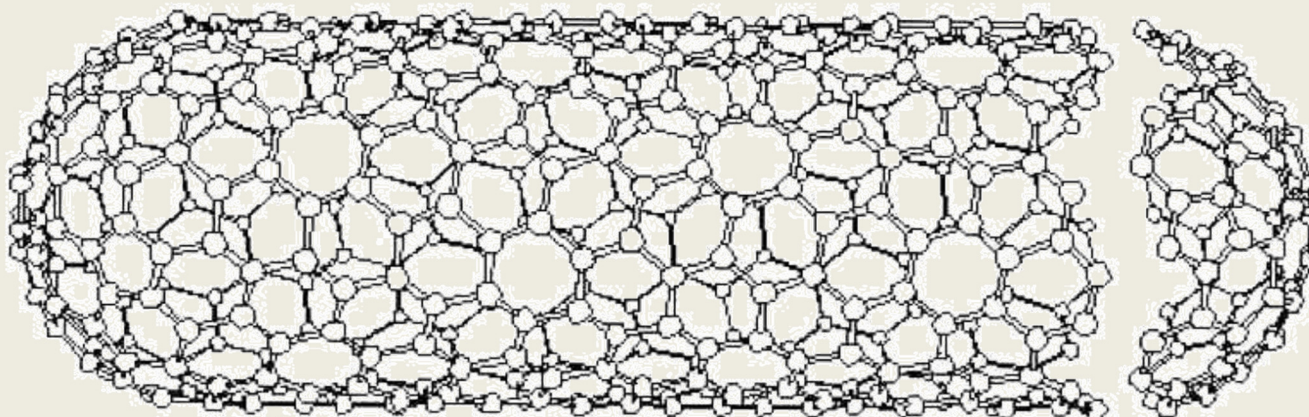


Krystalová struktura

- Princip odlišných vlastností nanomateriálů spočívá v tzv. **efektu velikosti stavebních částic**:
 - Uplatňují se zde především principy kvantové mechaniky
 - Povrch nanomateriálů je poměrně velký ve srovnání s objemem (typicky více než 10% atomů nanokrystalu je na jeho povrchu)
 - Je potřeba **nanotechnologie** k přípravě cílených nanostruktur
- Dnes existují nanomateriály pro všechny známe typy materiálů (od kovů až po polymery).
- Rozlišujeme podle počtu rozměrů:
 - Nanočástice (0-D) – atomové klastry uplatňující se v katalýze díky velkému povrchu. Klastry Pt jsou katalyzátor oxidace CO na CO₂.
 - Nanovlákná (1-D) – řetízky atomů uplatňující se např. jako spojující nanodrátky v nanostrojích.

Krystalová struktura

- Nanovrstvy (2-D) – tenké vrstvy s různými nanostrukturami. Např. nanočástice vložené do polymerní matrice. Nebo nanokrystalické vrstvy Fe/Cr a Co/Cu vykazují jev **gigantické magnetorezistence** využívaný při konstrukci čtecích hlaviček moderních HDD.
- Nanostrukturované krystality (3-D) – nejznámější příkladem jsou nanotrubičky (uzavřené nebo otevřené). Typický průměr v řádu desítek nm. Perspektivní materiál pro novou generaci fotovoltaických článků.



Fyzika povrchů

Povrch a rozhraní

- **Rozhraní** dvou pevných látek je skupina atomů, které oddělují dvě pevné látky. Fyzikální vlastnosti rozhraní se liší od fyz. vlastností objemové pevné látky.
- Př. polovodič – kov
- **Povrch** – speciální případ rozhraní. Pevná látka je v kontaktu s atmosférou nebo vakuem.
- Fyzika povrchů je důležitá z mikroskopického hlediska.
- Teoretický koncept povrchu umožňuje vyvinout metody pro zkoumání vlastností povrchů.
- Vede to nakonec k poznatkům o mikrostruktuře pevných látek.
- Fyzika pevných látek se ve své podstatě zabývá celým objemem pevných těles.
- Předpokládá se, že fyzikální vlastnosti se translací přenášejí přes celou pevnou látku, která má nekonečné rozměry.

Povrch a rozhraní

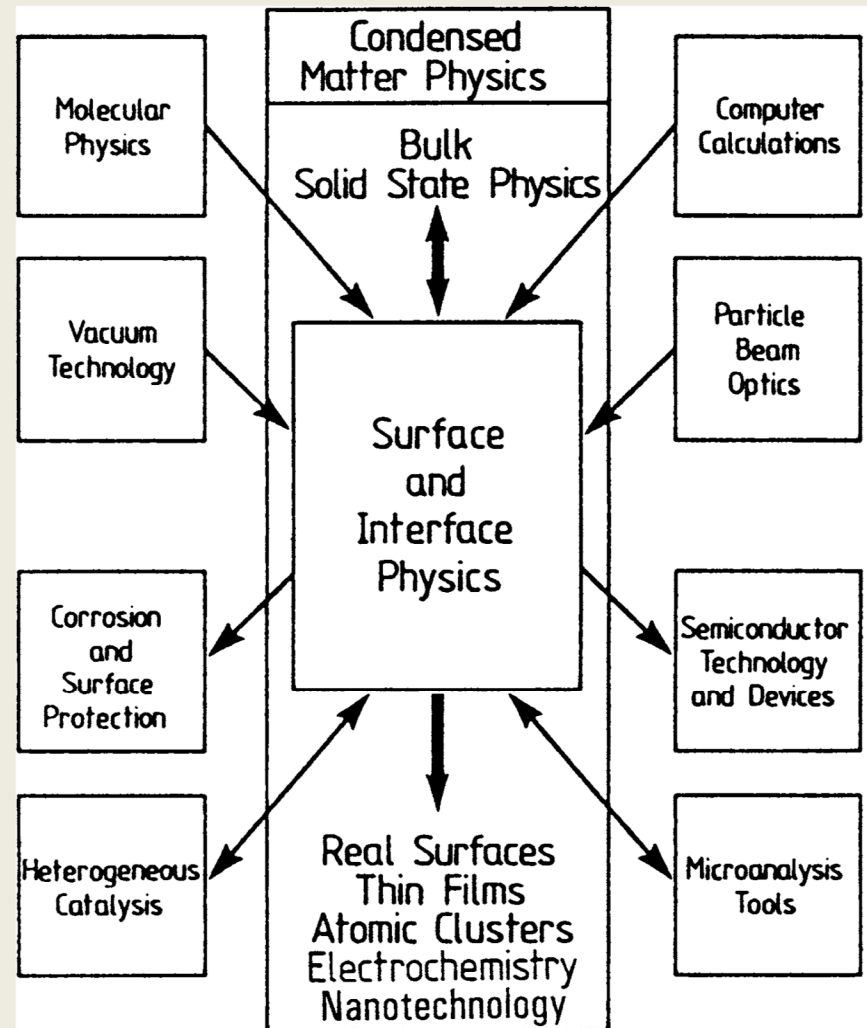
- Pak lze zanedbat pár atomů povrchu v případě reálné pevné látky.
- Tento přístup dobře popisuje makroskopické vlastnosti – elektrická vodivost, pevnost, specifické teplo, elasticita, magnetismus atp.
- Makroskopický objem látek zkoumají spektroskopické metody (X-ray, neutrony, rychlé elektrony), které pronikají hodně do hloubky materiálu a vliv povrchu může být zanedbán.
- Fyzikální vlastnosti atomů na povrchu mohou být odlišné od těch v objemu pevné látky.
- Typicky se to ukazuje u diagnostických metod, kde dochází k „silné“ interakci s pevnou látkou a „sonda“ (nízko energetické elektrony, ionty atp.) proniká do hloubky několika Å. Stejně platí i pro elektrony, které opouštějí povrch vycházející z malé hloubky. Pak teorii nekonečné krystalové mřížky nelze aplikovat.
- Pak fyzikální vlastnosti povrchu hrají důležitou roli.

Povrch a rozhraní

- Tedy mnoho informací, které chceme zjistit o podstatě pevné látky získáme studiem jejího povrchu.
- Všechny metody zkoumání povrchu musí pracovat v **UHV!!!**
- Nepatrná kontaminace povrchu cizími atomy je nežádoucí.
- Koncept povrchu a rozhraní je důležitý pro **fyziku tenkých vrstev**.
- Na tenkou vrstvu nelze nahlížet z pohledu teorie pevné látky velkého objemu. Máme zde jednak rozhraní tenká vrstva - pevná látka a pak povrch tenké vrstvy.
- Tedy na tenkou vrstvu musíme nahlížet jako na rozhraní pevných látek.
- Podobný koncept platí pro nanočástice, nanotrubice atp.
- Fyzikální vlastní povrchu/rozhraní hrají daleko silnější roli než fyzika objemových pevných látek.

Povrch a rozhraní

- Tedy fyzika povrchů a rozhraní tvoří vědní obor v rámci fyziky pevných látek.
- Zároveň je to výchozí vědní obor pro mnoho dalších aplikovaných oborů.
- Poskytuje nám modely pro pochopení chování reálných povrchů a tenkých vrstev.
- Na druhou stranu znalosti z oborů vakuová fyzika, počítačové modelování, interakce částic, adsorpce, desorpce atp. Jsou nutné ke studiu povrchů a rozhraní.



Povrch

- Na povrchu dochází ke změně uspořádání atomů a molekul.
- **Relaxace**: změna vzdáleností jednotlivých krystalových rovin.
- **Rekonstrukce**: vzájemná změna pozic jednotlivých atomů v rovině.
- S relaxací a rekonstrukcí souvisí i změna elektronové pásové struktury.
- Povrch zprostředkovává kontakt pevné látky s okolním prostředím.
- Pro zkoumání povrchu je nutné udržet atomárně čistý povrch -> méně jak 1% cizích atomů.

Povrch - znečištění

- Jak se „znečišťuje“ povrch?
- V typických situacích je povrch pevné látky v kontaktu s plynem.
- **Adsorpce** – zachycení částice na povrchu.
- **Absorpce** – průnik částice do objemu.
- V určité situaci může docházet k vytváření nové chemické látky díky chemickým reakcím.
- Čistý povrch lze udržet jen v absolutním vakuu nebo dokonale inertním prostředí.
- Technicky obtížné dosáhnout -> potřebuji vědět jak dlouho se mi udrží definovaně čistý povrch v reálném prostředí.

Povrch - znečištění

- Za jednotku času dopadne na povrch částic. $v = n\bar{u}_\perp = n \sqrt{[kT/(2\pi M)]} = p/\sqrt{(2\pi M kT)}$
- Kolik se jich na povrchu zachytí určuje koeficient ulpění $\alpha \leq 1$ a klesá s mírou adsorpce na povrchu.
- Doba setrvání na povrchu: $\tau = \tau_0 e^{Q_D/(kT)}$, kde Q_D je desorpční energie a τ_0 je perioda kmitů adsorb. atomu.
- Doba potřebná na vytvoření 1 monovrstvy (10^{20} částic/m²):
$$t \geq t_m = 10^{20} \sqrt{[2\pi M kT]/(\alpha p)}$$
- Pozn.: čas t_m odpovídá $\alpha=1$ a doba setrvání $\tau=\text{nekonečno}$

Povrch - znečištění

- Pro molekuly obsažené ve vzduchu tlak nutný k tomu, aby monovrstva vznikla za 1 sekundu je cca 10^{-4} Pa.
- Při tlaku 10^{-8} Pa je doba potřebná pro vznik monovrstvy 10^4 s.
- Protože pro většinu plynů je $\alpha < 1$, tak lze pro tlak 10^{-8} Pa udržet „čistý povrch“ několik hodin.
- Čistý povrch lze získat:
 - A. Vytvářením pevné látky ve vysokém vakuu
 - B. Odstraňováním nečistot
 - C. Odstraňováním znečištěné pevné látky

Povrch - znečištění

- Povrch lze **vytvářet** nejjednodušeji **vakuovým napařováním**.
- Substrát vložíme do UHV komory.
- Čistou látku vloženou do vakua ve formě prášku nebo ingotu zahříváme -> dochází k vypařování a ulpívání na substrátů.
- Potřebuji: co nejčistší vakuum a výchozí materiál.
- Substrát se obvykle chladí.
- Vytváří se tak převážně tenkovrstvé struktury pevné látky a mohou deponovat vodiče, polovodiče nebo izolátory.
- **Vakuové naprašování**. Rozprašuji materiál katody pomocí urychlených iontů. Kromě inertního plynu lze použít i reaktivní plyn.
- Složitější proces – potřebuji plazma, ale lze ovlivnit vlastnosti vznikající tenké vrstvy -> více volných parametrů dep. procesu.

Povrch - znečištění

- **Odstraňování nečistot** z povrchu probíhá nejjednodušeji pomocí zvýšení teploty povrchu.
- **Tepelná desorpce** částic z povrchu.
- Počet částic desorbovaných z povrchu s teplotou T za jednotku času:
$$v_D = \text{konst } N_s e^{-Q_D/(kT)}$$
, kde N_s je povrchová koncentrace nečistot.
- Díky zvýšené teplotě pevné látky dojde ke zvýšení difúze nečistot z objemu k povrchu a následné desorpci.
- Desorbované nečistoty je potřeba rychle odčerpávat, aby nedocházelo k opětovné adsorpci.
- Vhodné pro pevné látky s vysokým bodem tání a velkým sublimačním teplem – čisté kovy.
- U chemických sloučenin může docházet k rozkladu látky nebo ochuzení povrchu o některou ze složek.

Povrch - znečištění

- Pokud čištěný vzorek je vlákno, pásek atp. zahřívání se provádí připojením na zdroj el. proudu.
- Ostatní tvary se zahřívají pomocí žárovky, nebo bombardováním elektrony s energií tisíců eV nebo induktivně (vzorek je vložen do cívky s RF proudem).
- Povrch lze také vyčistit ohřevem pomocí laseru.
- **Odstraňování znečištěné pevné látky** se provádí pomocí 1) štípání nebo lámání ve vakuu a 2) bombardování energetickými ionty inertního plynu.
- 1) Štípání nastává ve směru slabé vazby mezi krystalickými rovinami (velká vzdálenost, málo vazeb atp.) Stačí použít jen malou sílu a břit. Lze získat vysoce čistý povrch.

Povrch - znečištění

- 2) Povrch pevné látky ve vakuu je bombardován ionty např. argonu.
- Ionty urychlím v iontovém dělu – žhavené vlákno produkuje elektrony, ty jsou urychleny a ionizují srážkami argonové ionty – a pak fokusují na povrch.
- Dochází k odprašování povrchu po monovrstvách (2-3 minuty).
- Může docházet k defektům na povrchu pevné látky – následně zahřeji a atomy mřížky se přeskupí.
- Lze takto čistit libovolný povrch.