VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ
BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA STROJNÍHO INŽENÝRSTVÍ
ÚSTAV FYZIKÁLNÍHO INŽENÝRSTVÍ

FACULTY OF MECHANICAL ENGINEERING

RASTROVACÍ ELEKTRONOVÁ MIKROSKOPIE VZORKŮ ZAHŘÁTÝCH NA ZVÝŠENOU TEPLOTU

SCANNING ELECTRON MICROSCOPY ON SAMPLES AT ELEVATED TEMPERATURE

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE
BACHELOR´S THESIS

AUTOR PRÁCE MARTIN FLEKNA
AUTHOR

VEDOUCÍ PRÁCE doc. Ing. STANISLAV PRŮŠA, Ph.D.
SUPERVISOR

BRNO 2013

Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství

Ústav fyzikálního inženýrství
Akademický rok: 2012/2013

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

student(ka): Martin Flekna

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

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

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

Rastrovací elektronová mikroskopie vzorků zahřívaných na zvýšenou teplotu

v anglickém jazyce:

Scanning electron microscopy on samples at elevated temperature

Stručná charakteristika problematiky úkolu:

Pozorování vzorků zahřívaných na teploty v řádu několika stovek stupňů Celsia pomocí rastrovací elektronové mikroskopie není triviální. Se zahříváním je spojeno několik efektů, které výrazně ovlivňují kvalitu zobrazování. Mezi nejvýznamnější patří teplotní roztažnost materiálu a termoemise elektronů. Zvládnutí problematiky je důležité například pro in-situ zobrazování chování zlatých nanočástic na povrchu křemíkových substrátů.

Cíle bakalářské práce:

Studium teoretických základů a zvládnutí ovládání elektronového mikroskopu Tescan Vega na základní úrovni.

Modifikace vakuové příruby mikroskopu pro přívod elektrického proudu a kontaktu pro termočlánek.

Konstrukční návrh a realizace držáku vzorku s možností vyhřívání a měření teploty (konstrukce s ohledem na potlačení vlivu teplotní roztažnosti a ovlivnění zobrazení termoemisí elektronů).

In-situ sledování chování zlatých nanočástic na povrchu křemíkového substrátu v závislosti na vzrůstající teplotě vzorku.

Seznam odborné literatury:

[1] W. Zhou, Z.L. Wang: Scanning Microscopy for Nanotechnology – Techniques and Application, Springer Science, ISBN-10: 0-387-33325-8, 2007.

[2] Provozní manuál rastrovacího elektronového mikroskopu Tescan Vega, 2006.

[3] D. Halliday, R. Resnik, J. Walker: Fyzika, VUT – nakladatelství VUTIUM, ISBN 80-214-1869-9, 2000.

Vedoucí bakalářské práce: doc. Ing. Stanislav Průša, Ph.D.

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

V Brně, dne 23.11.2012

L.S.

prof. RNDr. Tomáš Šikola, CSc. Ředitel ústavu	prof. RNDr. Miroslav Doupovec, CSc., dr. h. c. Děkan fakulty

Prohlášení

Prohlašuji, že jsem bakalářskou práci vypracoval samostatně a uvedl v ní veškeré zdroje, které jsem v práci použil.

V Brně dne 24.5.2013

.....

vlastnoruční podpis

Poděkování

Děkuji vedoucímu mé bakalářské práce panu doc. Ing. Stanislavu Průšovi, Ph.D. za cenné rady a pevné nervy, svému tátovi za pomoc při realizaci některých držáků vzorku a všem přátelům a rodinným příslušníkům za podporu v těžkých okamžicích.

Abstrakt

Tato bakalářská práce se zabývá rastrovací elektronovou mikroskopií vzorků, které jsou zahřívány na teploty do 750 °C pomocí průchodu elektrického proudu. V práci je podán teoretický popis základních principů elektronové mikroskopie. V praktické části je rozebrán vliv jednotlivých faktorů ovlivňujících průběh a kvalitu zobrazování vzorků.

Klíčová slova

Elektronový mikroskop, rastrovací elektronový mikroskop, termočlánek, teplotní roztažnost, termoemise elektronů, magnetické pole plochého vodiče

Abstract

This bachelor thesis deals with scanning electron microscopy at samples which are heated (by electric current) up to 750 °C. The theoretical description of basic principles of electron microscopy is given. The effect of different factors that influence sample imagining and image quality is analyzed in experimental part.

Key words

Electron microscopy, scanning electron microscopy, thermocouple, thermal diletation, thermoemision, magnetic field of planar wire

Obsah

ÚVOD **1**

1. ELEKTRONOVÁ MIKROSKOPIE **2**

1.1 MOTIVACE A ROZLIŠOVACÍ PODMÍNKA 2
1.2 PRINCIP TRANSMISNÍ ELEKTRONOVÉ MIKROSKOPIE 4
1.2.1 Vznik kontrastu v optickém mikroskopu *4*
1.2.2 Vznik kontrastu v TEM *5*

2. RASTROVACÍ ELEKTRONOVÁ MIKROSKOPIE **6**

2.1 VAKUOVÝ SYSTÉM 6
2.2 ZDROJE ELEKTRONOVÉHO SVAZKU 6
2.2.1 Termoemisní zdroje *6*
2.2.2 Autoemisní zdroje elektronů *8*
2.3 INTERAKCE SVAZKU ELEKTRONŮ SE VZORKEM 8
2.3.1 Nepružný rozptyl *8*
2.3.2 Pružný rozptyl *9*
2.4 VZNIK SIGNÁLŮ UŽITEČNÝCH PRO ZOBRAZOVÁNÍ V SEM 9
2.4.1 Sekundární elektrony *11*
2.4.2 Zpětně odražené elektrony *12*
2.4.3 Charakteristické rentgenové záření *12*
2.4.4 Augerovy elektrony *13*
2.4.5 Proud procházející vzorkem *14*
2.5 DETEKTORY 14
2.5.1 Everhart–Thornley detektor *14*

3. TERMOČLÁNEK **16**

3.1 TERMOELEKTRICKÝ JEV 16
3.2 PRINCIP TERMOČLÁNKU 16
3.3 KALIBRACE TERMOČLÁNKU 17

4. NEGATIVNÍ EFEKTY OVLIVŇUJÍCÍ MĚŘENÍ **18**

4.1 VLIV MAGNETICKÉHO POLE NA PRIMÁRNÍ SVAZEK 18
4.2 TEPLOTNÍ ROZTAŽNOST MANIPULÁTORU 20
4.3 ZÁVISLOST ELEKTRICKÉ VODIVOSTI KŘEMÍKOVÉ DESTIČKY NA TEPLOTĚ 21
4.4 VLIV TERMOEMISE ELEKTRONŮ NA ZOBRAZENÍ VZORKU 22

5. PRAKTICKÁ MĚŘENÍ **23**

5.1 KONSTRUKČNÍ ŘEŠENÍ DRŽÁKŮ VZORKU 23
5.1.1 Konstrukční řešení č. 1 ..... *23*
5.1.2 Konstrukční řešení č. 2 ..... *24*
5.2 VLIV KONSTRUKCE DRŽÁKU NA TEPLOTNÍ ROZTAŽNOST MANIPULÁTORU 25
5.3 POSUN BODŮ NA VZORKU 27
5.4 ROZTAVENÍ ZLATÝCH NANOKULIČEK 28

ZÁVĚR **30**

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY **31**

INTERNETOVÉ ZDROJE **31**

PŘÍLOHA **32**

ÚVOD

Tato bakalářská práce se věnuje rastrovací elektronové mikroskopii vzorků pozorovaných při zvýšené teplotě a problematice měření této teploty pomocí termočlánku.

V teoretické části práce je věnována pozornost fyzikálním principům, kterých je využíváno při zobrazování povrchu vzorku. Jsou popsány dva různé přístupy k vytváření zvětšeného obrazu vzorku. Jedním je transmisní elektronová mikroskopie, jejíž principy mají analogii ve světelné optice. Druhým je rastrovací elektronová mikroskopie, která se v posledních letech stala velmi populární a využívanou metodou pro zobrazování vzorků.

V praktické části se tato práce zaměřuje na pozorování koloidních zlatých nanokuliček na křemíkovém substrátu při teplotách do 750 °C.

Depozice a modifikace zlatých kuliček je důležitou součástí technologických procesů, které jsou na Ústavu fyzikálního inženýrství FSI VUT v Brně využívány při přípravě nanostruktur. Proces interakce koloidních zlatých kuliček s křemíkovými substráty při různých teplotách je determinován termodynamickou teplotou systému. Přímé pozorování pomocí rastrovací elektronové mikroskopie umožňuje odhalit a pochopit jeho jednotlivé fáze.

Při zahřívání křemíkových vzorků pomocí průchodu elektrického proudu vzniká několik efektů, které výrazně ovlivňují kvalitu jeho obrazu v elektronovém mikroskopu.

V práci je teoreticky posouzen jejich vliv na výsledný obraz. Prakticky je ověřen vliv magnetického pole generovaného proudem protékajícím vzorkem, teplotní roztažnosti manipulátoru a držáku vzorku a termoemise elektronů z povrchu vzorku.

Na základě teoretického rozboru a experimentálních zkušeností je v práci realizován konstrukční návrh držáku vzorku.

1. ELEKTRONOVÁ MIKROSKOPIE

Mikroskopie se v obecném slova smyslu vyvíjela již od starověku. Rytci v Mezopotámii si při vyrývání malých písmenek do destiček pomáhali křemenem, vybroušeným do tvaru čočky. Následovaly lupy a optické mikroskopy různých druhů. Zobrazovací možnosti mikroskopie řádově posunula elektronová mikroskopie, která využívá krátké vlnové délky urychlených elektronů.

Historie elektronové mikroskopie začíná roku 1931, kdy Ernst Ruska přišel s myšlenkou nahradit světelné záření urychlenými elektrony. Začal vyvíjet elektronový mikroskop, který byl poprvé sestrojen v roce 1939. Byl to elektronový mikroskop prozařovacího typu, s rozlišením 10 nm. Ernst Ruska dostal za zásadní práci v elektronové optice a za návrh prvního elektronového mikroskopu v roce 1986 Nobelovu cenu. Dalším důležitým krokem ve vývoji elektronové mikroskopie byla realizace prototypu rastrovacího elektronového mikroskopu v roce 1948. Zavedení průmyslové výroby tohoto druhu mikroskopu však bránila absence v praxi použitelného detektoru sekundárních elektronů. Vhodný detektor sestrojili až roku 1960 T. E. Everhart a R. F. M. Thornley. Společně s vývojem výpočetní techniky se stal rastrovací elektronový mikroskop základním zobrazovacím nástrojem vědců a inženýrů ve výzkumu i v průmyslu.

Elektronová mikroskopie je v současné době základní zobrazovací technika s nanometrovým rozlišením. Elektronovou mikroskopii lze rozdělit do dvou základních skupin podle způsobu, jak dochází k vytváření obrazu vzorku.

Rastrovací elektronová mikroskopie (dále jen SEM, Scanning Electron Microscopy) využívá spíše částicovou povahu urychlených elektronů. V případě prozařovací elektronové mikroskopie (dále jen TEM, Transmission Electron Microscopy) se výrazněji uplatňuje vlnový charakter elektronového svazku. Pro de Broglieho vlnovou délku urychlených elektronů platí vztah

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2mE}}, \tag{1.1}$$

kde h je Planckova konstanta, m hmotnost elektronu a $E = Ue$ je energie elektronu urychleného potenciálovým rozdílem U.

V případě TEM nacházíme významnou analogii se „světelnou optikou“, proto budou základní principy této metody vysvětlovány v návaznosti na „světelnou optiku“.

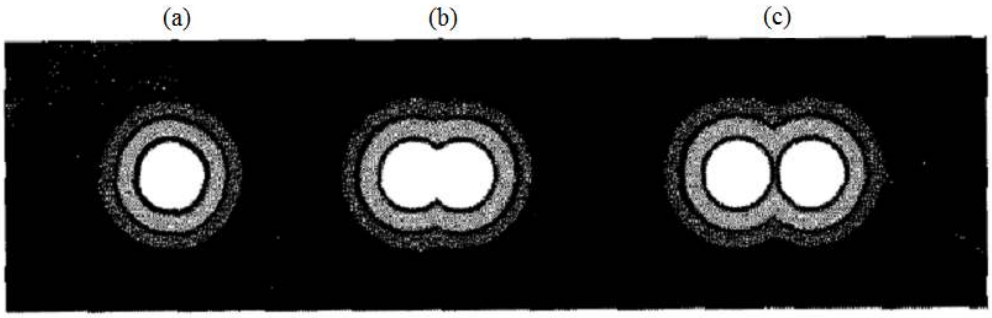
1.1 Motivace a rozlišovací podmínka

Lidské oko dokáže při pozorovací vzdálenosti 25 cm, rozlišit bod o velikosti přibližně 0,1 mm. Dva body, které jsou od sebe vzdáleny více než 0,1 mm tedy lidské oko rozezná. Je-li vzdálenost bodů menší, lidské oko je nerozliší. Pokud je sám pozorovaný bod menší než 0,1 mm, lidské oko jej vidí, jako by měl velikost 0,1 mm. Intenzita tohoto bodu je ovšem nižší.

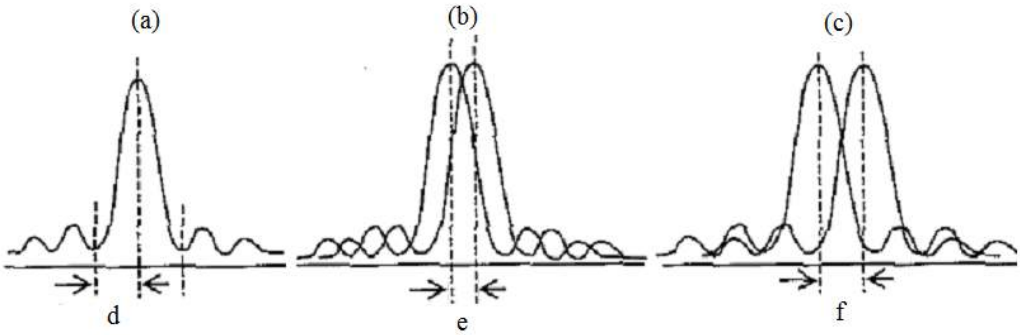
V optice je pojem limitní rozlišení definován jako minimální vzdálenost dvou bodů, jež se od sebe dají rozeznat. Pokud při pozorování dosáhneme limitního rozlišení, nepřináší další zvětšení obrazu kvalitativně nové informace. Analogií k tomuto jevu je například optický a digitální zoom u digitálních fotoaparátů, kde digitální zoom poskytuje takzvané prázdné zvětšení.

V geometrické optice je v ideálním případě obrazem bodu opět bod. Reálně tomu tak není a to vlivem difrakce záření.

Ernst Abbé dokázal, že limitní rozlišení závisí na vlnové délce použitého záření [1]. Výsledný obraz bodu je tvořen rozmazaným diskem, který se skládá ze soustředných kružnic s kolísavou intenzitou, tento disk je zobrazen na obrázku 1.1. (a), průběh intenzity v ose disku je na obrázku 1.2. (a). Centrální část, tzv. maximum 1. řádu, kde je intenzita záření největší, obsahuje přibližně 84 % celkové energie disku, intenzita vyšších řádů rychle klesá. Rádius takovéhoto disku je definován jako vzdálenost mezi středem maxima 1. řádu a prvním minimem, na obrázku 1.2. (a) označena jako vzdálenost *d*. Pokud jsou dva body zobrazeny tak, že jejich středy prvních řádů jsou od sebe vzdáleny alespoň o *d*, lze tyto dva body rozeznat, jak je znázorněno na obrázcích 1.1. (c) a 1.2. (c). Na obrázcích 1.1. (b), 1.2. (b), je vzdálednost středů $e < d$ a tyto dva body budou nerozlišitelné [1].



Obr 1.1. Zobrazení bodů a jejich rozlišitelnost. (a) Obraz bodu, (b) obraz dvou bodů, jež jsou nerozlišitelné, (c) obraz dvou bodů, jež se dají od sebe rozlišit. [1] (str.2)



Obr 1.2. Intenzita záření napříč diskem. (a) jeden bod, (b) dva nerozlišitelné body, (c) Dva rozlišitelné body. [1] (str.2)

Limitní rozlišení v ideální optické soustavě zle popsat pomocí Abbeovy rovnice

$$d = \frac{0{,}612\lambda}{n \sin \alpha}, \tag{1.2}$$

kde *d* je limitní rozlišení, λ je vlnová délka záření, *n* je index lomu prostředí, α je polovina aperturního úhlu, $n \sin \alpha$ je numerická apertura.

Z této rovnice vyplývá, že limitní rozlišení lze snížit zvětšením aperturního úhlu, větším indexem lomu prostředí mezi objektem a objektivem, nebo zmenšením vlnové délky použitého záření [1].

De Broglieho vlnová délka elektronů, urychlených potenciálovým rozdílem 30 kV, je přibližně $\lambda = 7 \cdot 10^{-12}$ m. Z toho je patrné, že limitní rozlišení pro takto urychlené elektrony bude mnohonásobně menší, než pro elektromagnetické záření z optické části spektra.

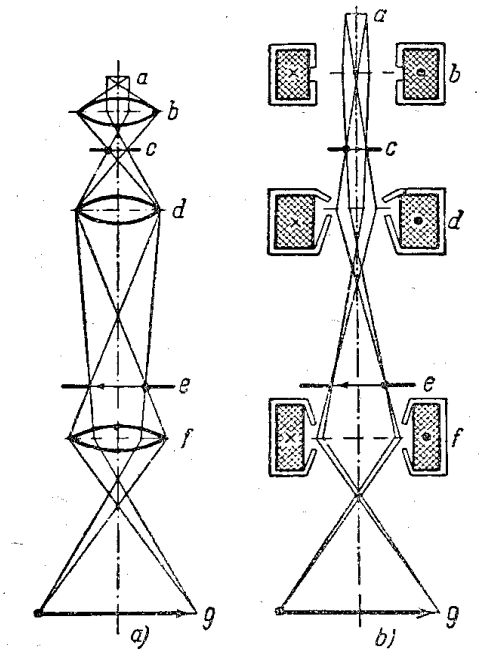
1.2 Princip transmisní elektronové mikroskopie

Transmisní elektronová mikroskopie využívá pro zobrazení části vzorku svazku urychlených elektronů. Tyto elektrony mají jak částicový, tak vlnový charakter. S ohledem na částicový charakter je potřeba zajistit, aby elektrony doletěly ze zdroje až k preparátu beze srážek s jinými atomy či molekulami plynu. Z tohoto důvodu musí být prostředí, v němž se elektrony pohybují velmi řídké.

Základní princip zobrazování pomocí TEM je podobný, jako u optické mikroskopie, pouze s tím rozdílem, že elektrony se rozptylují na vzorku jiným způsobem než světlo. Vznik kontrastu na stínítku je tedy kvalitativně jiný [2].

1.2.1 Vznik kontrastu v optickém mikroskopu

Ke vzniku kontrastu v obrazové rovině optického mikroskopu dochází vlivem rozdílné propustnosti (pozorování prošlého záření) či odrazivosti (pozorování odraženého záření) záření různými částmi vzorku. Pokud vzorek v určitém místě pohlcuje více záření než jeho okolí, bude se toto místo v obrazové rovině jevit jako tmavší (pozorování ve světlém poli). Proto je u optické mikroskopie žádoucí, aby vzorek část záření pohlcoval a část propouštěl, díky čemuž vzniká kontrastní obraz. Schéma optického mikroskopu a TEM je porovnáno na obrázku 1.3.

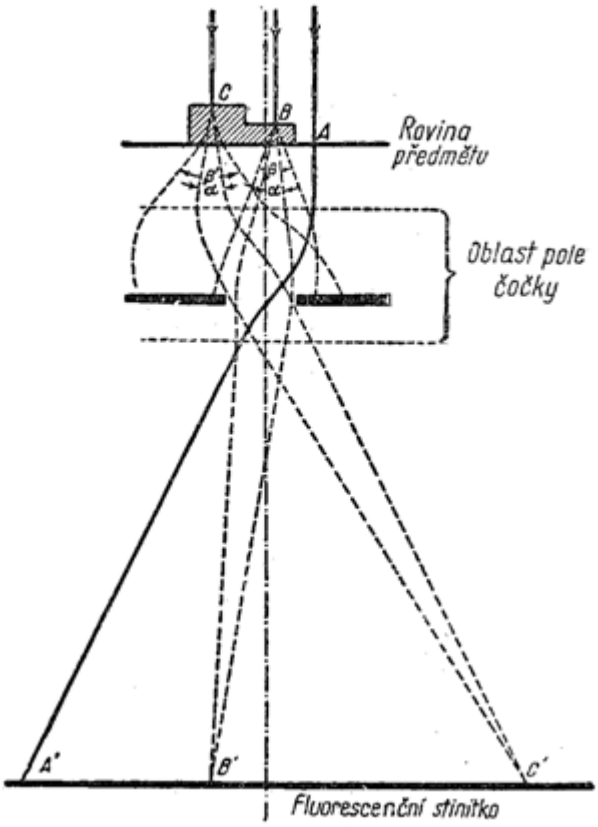


Obr. 1.3. Schématické znázornění vzniku obrazu v mikroskopech: a) světelném, b) elektronovém. a - zdroj světla nebo elektronů, b - kondensor, c - předmět, d - objektiv, e - meziobraz, f - projektiv, g - výsledný obraz. [2] (str.40)

V TEM je naopak žádoucí, aby vzorek procházející elektrony propouštěl. Pokud by vzorek v určitém místě urychlené elektrony příliš pohlcoval, docházelo by k jeho namáhání, a to by v kombinaci s jeho velmi malou tloušťkou mohlo vést k jeho destrukci [2].

1.2.2 Vznik kontrastu v TEM

Princip vzniku kontrastu na stínítku TEM je znázorněn na obrázku 1.4. Svazek urychlených elektronů (dále primární svazek) dopadá na amorfní vzorek. V bodě A je tloušťka vzorku nulová, elektrony se v tomto bodě nerozptýlí, jsou všechny vychýleny polem čočky a projdou clonou do bodu A' na fluorescenčním stínítku. V bodě B jsou urychlené elektrony rozptýleny atomy a jejich elektronovými obaly ve vzorku. Ze vzorku vychází pod prostorovým úhlem β. Tento rozbíhavý svazek elektronů je vychylován polem čočky, avšak pouze část z nich (ty jež jsou rozptýleny maximálně pod úhlem α) projde clonou a přispívá k vytvoření obrazu v bodě B'. Obdobně v bodě C, kde je tloušťka vzorku největší. Na atomech a jejich elektronových obalech se vychýlí nejvíce elektronů z původního svazku, tyto vychází ze vzorku pod největším prostorovým úhlem β' a opět pouze část z nich (ty jež sou rozptýleny maximálně pod úhlem α') projde clonou a přispívá k vytváření obrazu na stínítku v bodě C'. Na stínítku tedy v bodě A' dopadá nejvíce elektronů, a proto je zde obraz nejjasnější. V bodě B' dopadá méně elektronů a v bodě C' nejméně elektronů, proto je bod C' v obraze nejtmavší [2].



Obr. 1.4. Schéma vzniku kontrastu na stínítku v prozařovacím elektronovém mikroskopu. V bodě A v předmětové rovině se nerozptýlí žádný elektron, bod A' bude v obrazové rovině nejjasnější. V bodě B se elektrony rozptýlí na elektronových obalech atomů předmětu, do bodu B' dopadne pouze část původních elektronů. V bodě C má předmět největší tloušťku, v tomto bodě se tedy rozptýlí na elektronových obalech atomů nejvíce elektronů primárního svazku, do bodu C' dopadne nejméně elektronů. [2] (str.43)

2. RASTROVACÍ ELEKTRONOVÁ MIKROSKOPIE

Základní rozdíl mezi transmisní elektronovou mikroskopií a rastrovací elektronovou mikroskopií je ve způsobu vytváření obrazu vzorku. V TEM vzniká obraz jako celek najednou a kontrast je dán úbytkem elektronů, jež byly vzorkem vychýleny natolik, že neprošly skrze clonu. V SEM vzniká obraz postupně bod po bodu. Elektronový svazek je zaostřen na malou plošku vzorku. Elektrony ze svazku interagují s atomy a jejich elektronovými obaly ve vzorku a vzniká řada signálů, jež se dají detekovat. Detektor tyto signály zachytí, počítač je vyhodnotí a přiřadí jas tomuto bodu obrazu. Poté se elektronový svazek pomocí vychylovací soustavy mikroskopu přesune na další bod vzorku a celý proces se opakuje, až se nakonec vytvoří obraz celé požadované části vzorku.

2.1 Vakuový systém

Součástí elektronového mikroskopu jsou mimo jiné vakuové pumpy a další vakuové součástky. Pumpy zajišťují dostatečně řídkou atmosféru pro pohyb elektronů a správnou funkci zdroje elektronů uvnitř mikroskopu. U běžných mikroskopů je pracovní vakuum vyšší než 10^{-3} Pa.

Vakuový čerpací systém mikroskopu je zpravidla dvoustupňový. Prvním stupněm je obvykle rotační vývěva, jež je schopná dosáhnout tlaku přibližně 1 Pa, což je tlak příliš vysoký pro elektronové zdroje, ale zajišťuje správnou funkci dalšího stupně, kterým bývá například turbomolekulární pumpa. Turbomolekulární pumpa je schopna vytvořit tlak v komoře mikroskopu 10^{-5} Pa až 10^{-8} Pa.

2.2 Zdroje elektronového svazku

K zobrazování vzorku v elektronovém mikroskopu slouží urychlené elektrony. Je tedy nejprve zapotřebí získat volné elektrony, které je možné urychlit. Elektrony jsou vázány v atomech nebo jako elektronový plyn v kovech. Elektrony musí překonat takzvanou výstupní práci Φ, aby se z nich staly volné elektrony. K získávání volných elektronů slouží různé postupy, které klasifikují elektronové zdroje do několika základních skupin.

Pro potřeby elektronové mikroskopie je žádoucí, aby urychlené elektrony měly pokud možno stejnou vlnovou délku, tedy stejnou energii a byly emitovány z co nejmenší oblasti ve stabilním množství.

2.2.1 Termoemisní zdroje

Termoemisní zdroje využívají k překonání výstupní práce elektronů jejich tepelnou energii. Elektrony, jakožto částice s poločíselným spinem se řídí Fermiho-Dirackovým rozdělením. Pravděpodobnost obsazení stavu s energií E v ideálním plynu volných elektronů v tepelné rovnováze je dáno rovnicí

$$f(E) = \frac{1}{e^{(E-\mu)/k_B T} + 1}, \tag{1.3}$$

kde μ je chemický potenciál a k_B je Boltzmannova konstanta.

V oboru hodnot, kde $(E - \mu) \gg k_B T$ lze rozdělení zapsat ve tvaru

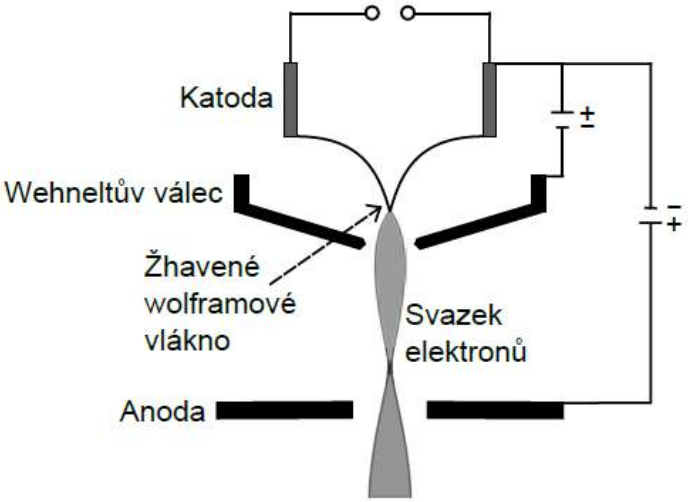
$$f(E) \cong e^{(\mu - E)/k_B T}, \tag{1.4}$$

což je Boltzmanovo rozdělení [3].

Střední energie elektronů při teplotě T je úměrná součinu $E \approx k_B T$. Hodnota této energie pro teploty, které se používají v termoemisních zdrojích elektronů je řádově 10^{-1} eV. Výstupní práce prvků používaných jako zdroje elektronů je v jednotkách eV. Boltzmannovo rozdělení však udává nenulovou pravděpodobnost výskytu elektronu s energií, která je postačující k překonání výstupní práce. Tato pravděpodobnost stoupá se vzrůstající teplotou.

2.2.1.1 Žhavené wolframové vlákno

Pravděpodobně nejpoužívanějším elektronovým zdrojem je žhavené wolframové vlákno. Toto je ve tvaru písmene V a prochází jím žhavící proud I_F. Kolem vlákna je tzv. Wehneltův válec. Teplota vlákna dosahuje 2800 K. Výstupní práce wolframu je $\Phi = 4{,}5$ eV, což je o řád více než je střední energie elektronů při teplotě 2800 K, $E_{2800} \approx k_B T = 0{,}25$ eV. Některé elektrony mají ovšem energii větší a mohou tedy opustit povrch vlákna. Tyto elektrony jsou následně urychleny potenciálovým rozdílem od 0,1 kV do 30 kV směrem k anodě. Vlákno elektronového zdroje je obvykle na záporném potenciálu. Těsně pod špičkou vlákna se nachází otvor ve Wehneltově válci. Wehneltův válec má mírně zápornější potenciál, (jeho pole však není dost silné, aby odstínilo kladný potenciál anody), což má za následek slabé odpuzování elektronů a elektrony se fokusují do sbíhavého svazku. Schéma zdroje je na obrázku 2.1.



Obr. 2.1. Schématické znázornění termoemisního zdroje elektronů.

2.2.1.2 Zdroj elektronů LaB_6

Princip činnosti zdroje je obdobný jako u žhaveného wolframového vlákna. Wolframové vlákno je nahrazeno monokrystalem LaB_6 ve tvaru kuželu s ostrým hrotem. LaB_6 má menší výstupní práci, $\Phi = 2{,}4$ eV, což znamená, že při stejné teplotě emituje více elektronů. Elektrony jsou emitovány z menší plochy než u wolframového vlákna a energiový rozptyl uvolněných elektronů je menší, což snižuje aberickou vadu mikroskopu. Nevýhodou je ovšem jeho snadná oxidace při vysokých teplotách. Z tohoto důvodu musí pracovat ve vyšším vakuu než wolframové vlákno.

2.2.1.3 Shottkyho emisní zdroj

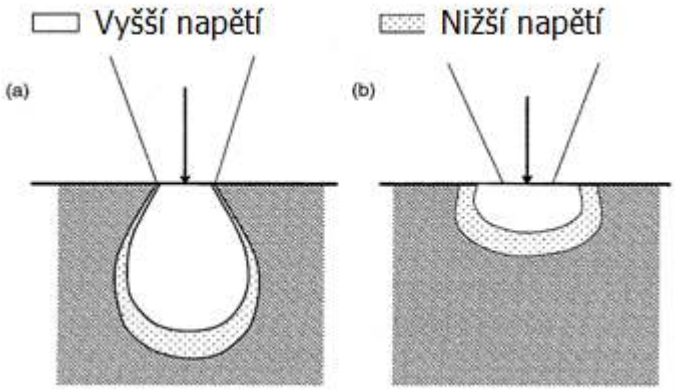
Shottkyho emisní zdroj je ve své podstatě stejný, jako zdroj se žhaveným wolframovým vláknem, s tím rozdílem, že povrch vlákna je upraven Oxidem zirkonu ZrO, což snižuje výstupní práci elektronů. Díky nižší výstupní práci nemusí být vlákno žhaveno na tak vysokou teplotu, jako je tomu u obyčejného wolframového vlákna. Na druhou stranu je tento zdroj náročnější na kvalitu vakua, které je potřeba udržovat pod hranicí 10^{-7} Pa. Životnost vlákna je za optimálních podmínek řádově až 10^4 hodin.

2.2.2 Autoemisní zdroje elektronů

Pokud zajistíme na špičce hrotu zdroje elektronů dostatečně velkou intenzitu elektrostatického pole (řádově 10^{10} Vcm^{-1}), změní se tvar potenciálové bariéry, kterou elektrony musejí protunelovat, pokud mají opustit povrch vlákna. Elektrony jsou z materiálu katody vytahovány pomocí velkého gradientu elektrostatického pole. Autoemisní zdroje vyžadují velmi vysoké vakuum, kolem 10^{-8} Pa.

2.3 Interakce svazku elektronů se vzorkem

Urychlené elektrony (dále primární svazek) se mohou na atomech vzorku rozptylovat dvojím způsobem, pružně či nepružně, přitom jeden elektron z původního svazku může prodělat mnoho interakcí obou druhů. Původní elektron se tedy pohybuje v objemu vzorku a vytváří takzvanou zónu prvotní excitace, velikost i tvar této zóny závisí na velikosti urychlovacího napětí a na hustotě vzorku, tedy na atomovém čísle atomů tvořících vzorek viz. obr. 2.2.

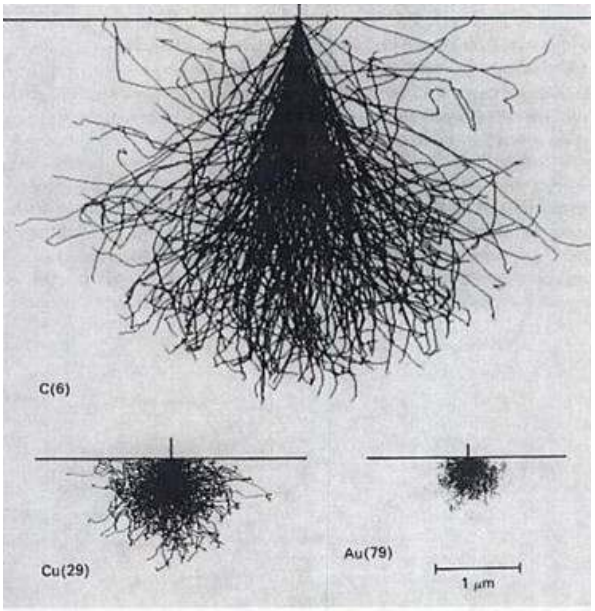


Obr. 2.2. Závislost velikosti a tvaru zóny prvotní excitace na urychlovacím napětí a atomovém čísle atomů vzorku. (a) nízké atomové číslo (b) vysoké atomové číslo. [1](str.4)

2.3.1 Nepružný rozptyl

Při dopadu na povrch vzorku interagují urychlené elektrony s elektronovými obaly atomů vzorku. Při této interakci elektron z primárního svazku ztrácí energii a může se měnit i směr jeho pohybu. Energie, kterou původní elektron ztratí při takovéto interakci může excitovat elektrony v elektronových obalech atomů vzorku, nebo být vyzářena ve formě fotonu

brzdného záření. Simulace trajektorií elektronů z primárního svazku v objemu vzorku jsou na obrázku 2.3.



Obr. 2.3. Monte Carlo simulace trajektorií elektronů o energii 20 kV dopadající na vzorky s různými atomovými čísly. Počítáno je pouze s nepružnými interakcemi. [4](str.29)

2.3.2 Pružný rozptyl

Pružný rozptyl může nastat při interakci elektronu svazku s kladným potenciálem jádra atomu vzorku. Při tomto rozptylu si elektron zachovává téměř veškerou svou původní energii a úhel jeho rozptylu může být velký.

2.4 Vznik signálů užitečných pro zobrazování v SEM

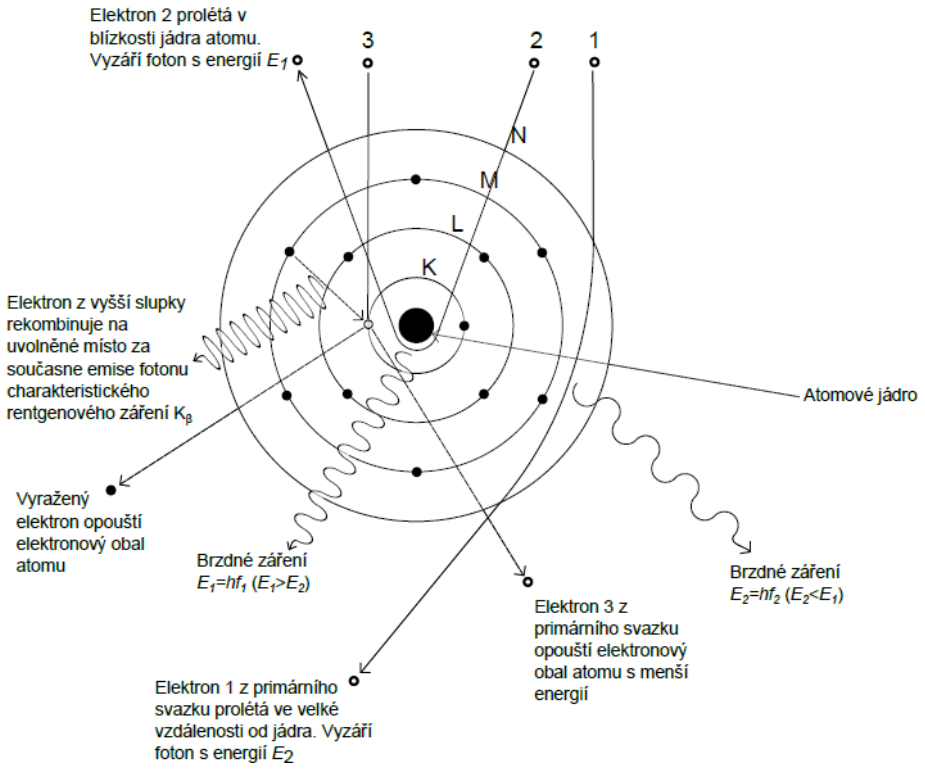
Při interakci elektronů primrního svazku se vzorkem vzniká řada signálů, jejichž rozborem lze získat informace o topografii, či chemickém složení vzorku. Jedná se o sekundární elektrony, zpětně odražené elektrony, charakteristické rentgenové záření, katodoluminiscenci a Augerovy elektrony. Monitorovat lze rovněž velikost proudu procházejícího vzorkem.

Jak bylo zmíněno, elektrony ze svazku podstupují řadu interakcí s atomy vzorku. Při pružném rozptylu se elektrony primárního svazku „odrážejí“ od jader atomů. Přesněji proletí těsně kolem jádra a jsou vychýleny o určitý úhel, který může dosahovat až 180°. Takto vychýlený elektron si téměř zachovává svou původní energii, ta je zmenšena pouze o energii brzdného záření, které elektron emituje při změně směru. Takto vychýlený elektron se dále pohybuje vzorkem a může vzorek opustit. Elektrony, které alespoň jednou elasticky interagují s jádrem atomu vzorku a jsou odraženy pod úhlem větším než 90°, jsou nazývány zpětně odražené elektrony (BSE, Back Scattered Electron) [1].

Při nepružném rozptylu elektrony z původního svazku interagují s elektronovými obaly atomů vzorku a excitují elektrony v nich obsažené. Při této interakci se směr původních elektronů mění v porovnání s pružným rozptylem jen nepatrně a původní elektrony, po velké řadě interakcí nakonec ztrácejí téměř veškerou svou energii. Nakonec jsou vzorkem pohlceny. Vzorek se tímto způsobem nabíjí. Náboj může být ze vzorku odveden v podobě proudu, který vzorkem prochází a lze jej měřit.

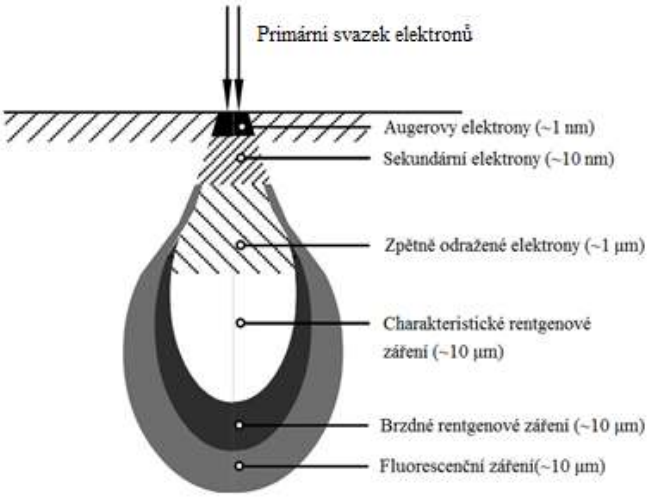
Elektronů na vzorek dopadá velké množství a stále excitují elektrony v elektronových obalech atomů, tyto nakonec mohou získat dostatečnou energii k překonání výstupní práce Φ a opustit elektronový obal atomu. Pokud jsou navíc tyto elektrony dostatečně blízko povrchu vzorku mohou opustit i vzorek jako takový a být detekovány. Tyto elektrony se nazývají sekundární elektrony (SE, Secondary Electron).

Na obrázku 2.4. jsou znázorněny různé možnosti interakce elektronu primárního svazku s jedním atomem vzorku. Elektron 1 prolétá nejdále od jádra, změna jeho směru i úbytek energie je nejmenší, vyzáří foton brzdného záření s nejnižší energií, tedy největší vlnovou délkou nebo excituje elektron v obalu atomu. Elektron 2 prolétá v blízkosti jádra a je vychýlen pod velkým úhlem za současné emise brzdného záření s větší energií. Elektron 3 interaguje přímo s jádrem za současné emise záření s maximální energií. Elektron 4 vyrazí jeden z elektronů z vnitřních slupek elektronového obalu atomu. Oba elektrony „opouští“ atom. Do vzniklého nezaplněného energiového stavu se rekombinuje elektron z vnějších slupek za současné emise tzv. charakteristického rentgenového záření.



Obr. 2.4. Interakce elektronů svazku s atomem vzorku. Elektron 1 prolétá daleko od jádra atomu, dochází k malé změně směru pohybu elektronu za současné emise fotonu s nízkou energií, elektron 2 prolétá v blízkosti jádra atomu, dochází k velké změně směru pohybu elektronu za současné emise fotonu s větší energií, elektron 3 interaguje s elektronem z vnitřní slupky, při rekombinaci elektronů v obalu atomu dochází k emisi charakteristického rentgenového záření, původní elektron ztrácí značnou část své původní energie.

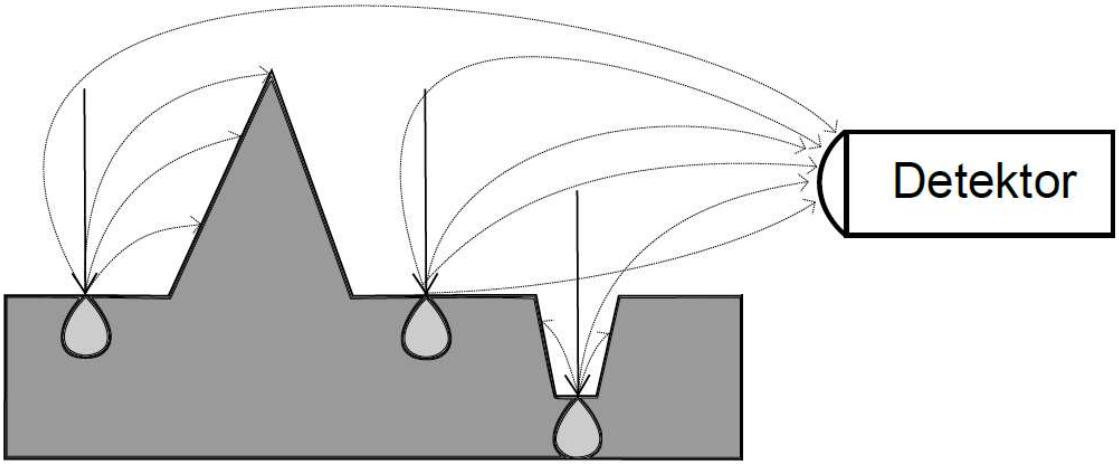
S výjimkou měření proudu absorbovaného vzorkem, je nutno ostatní produkty srážky detekovat vně vzorku. Sekundární elektrony mají většinou poměrně malou energii, jsou tedy schopny vzorek opustit jen v jeho povrchové části. Zpětně odražené elektrony mají energii mnohem větší a jsou schopny vzorek opustit i z větší vzdálenosti od povrchu vzorku. Takto vznikají zóny, ze kterých se jednotlivé signály šíří, jejich tvar a velikost jsou závislé zejména na atomovém čísle atomů vzorku a na velikosti urychlovacího napětí elektronů primárního svazku. Obrázek 2.5. znázorňuje takovéto zóny a jejich typické rozměry.



Obr. 2.5. Tvar a velikost zón, ze kterých se šíří signály vzniklé interakcí svazku primárních elektronů se vzorkem. [10]

2.4.1 Sekundární elektrony

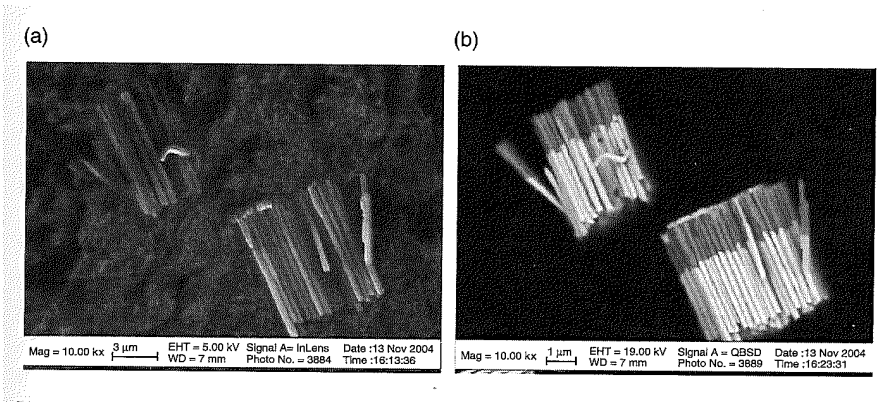
Sekundárními elektrony, jsou označovány ty elektrony, které opouštějí vzorek s energií menší než 50 eV. Zóna, ze které jsou tyto elektrony schopny opustit vzorek je poměrně dobře ohraničená v malém okolí dopadu elektronového svazku. Její hloubka je v závislosti na urychlovacím napětí a typu vzorku řádově 10 nm. Detekcí SE získáme informaci o topografii povrchu vzorku i o jeho chemickém složení. Vznik kontrastu v závislosti na topografii povrchu je dobře patrný na obrázku 2.6. Elektronům v levé části obrázku v dosažení detektoru brání zakřivený povrch vzorku. Vznik kontrastu v závislosti na chemickém složení při povrchu vzorku je dán různou emisivitou SE v závislosti na atomovém čísle atomů při povrchu vzorku.



Obr 2.6. Znázornění vzniku kontrastu v závislosti na topografii vzorku.

2.4.2 Zpětně odražené elektrony

Elektrony z původního svazku, které jsou elasticky rozptýleny pod úhlem větším než 90°, jsou nazývány zpětně odražené elektrony. Tyto elektrony mívají obvykle mezi 60 % až 80 % původní energie a vylétají, v závislosti na urychlovacím napětí a atomovém čísle atomů vzorku, z hloubky až 1 μm. Oblast ze které se tyto elektrony mohou uvolnit je tedy řádově větší než v případě SE, a to jak hloubkou, tak i šířkou kolem dopadu primárního svazku. Podíl BSE k počtu elektronů dopadajícím ve svazku, je značně závislý na atomovém čísle atomů vzorku. Například pro lehký uhlík je podíl BSE ~ 6 %, zatímco pro poměrně těžké zlato je podíl BSE ~ 50 % [1]. Z tohoto důvodu vzniká při detekci zpětně odražených elektronů zejména chemický kontrast. Topografický kontrast je menší, než v případě detekce SE vlivem velkého objemu, ze kterého BSE pocházejí. Rozdíl mezi detekcí SE a BSE je dobře patrný na obrázku 2.7.



Obr. 2.7. Zobrazení Ni/Au nanodrátů, (a) pomocí SE, (b) pomocí BSE. [1] (str.7)

2.4.3 Charakteristické rentgenové záření

Pokud elektron z primárního svazku vyrazí jeden z elektronů z vnitřních slupek atomu, elektrony rekombinují a vzniklá prázdná energiová hladina je zaplněna některým z elektronů z vnějších slupek. Tento proces s sebou přináší emisi tzv. charakteristického rentgenového záření.

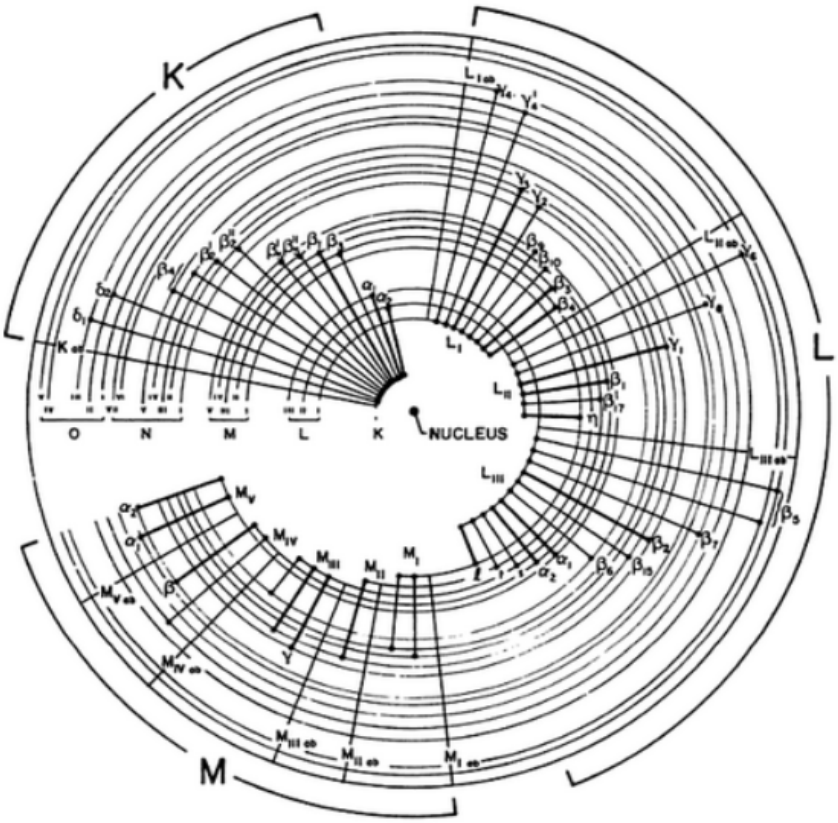
Rekombinací se atom dostává opět do stavu s nejnižší energií. Jelikož rozdíl energií mezi jednotlivými hladinami je přesně daný, emitované záření má přesně definovanou vlnovou délku.

Různé přechody znázorňuje obrázek 2.8. Tyto přechody a jim odpovídající energie vyzářených fotonů jsou různé pro různé atomy. Díky tomu se dá při analýze vznikajícího rentgenového záření určit, o jaký prvek se jedná. Charakteristické rentgenové záření je obvykle označováno pomocí velkého písmene K, L, M, … , tedy hlavního kvantového čísla, které označuje z jaké slupky byl elektron vyražen a řeckým písmenem α, β, γ, … , které označuje z jaké pozice byl elektron, který rekombinoval na jeho místo. Například, pokud byl v atomu zlata vyražen elektron ze slupky L a nahradil jej elektron ze slupky M, bude vzniklé záření označeno jako série Lα a bude mít energii asi 9,6 keV. Hodnoty pro různé prvky jsou uvedeny v tabulce 1.

V elektronových slupkách však může být více diskrétních energií, ze kterých může být elektron vyražen, stejně tak může být více diskrétních energií ve slupce, ze které elektron rekombinuje do uvolněné pozice. To způsobuje další dělení jednotlivých sérií, jak je vidět na

obrázku 2.8. Toto jemnější dělení se provádí indexováním jednotlivých popisujících písmen v sérii. V atomech existují také takzvané zakázané přechody, což některé rekombinace ze sérií vylučuje.

Charakteristické rentgenové záření je typické hlavně pro těžké prvky. Jeho detekcí je rekonstruován výhradně chemický kontrast vzorku.



Obr. 2.8. Ilustrace různých povolených přechodů jednotlivých sériích v atomu. [4](str.29)

Prvek	Fe		Cu		Zn		Ag		Cd		Au	
Série	Kα	Kβ	Kα	Kβ	Kα	Kβ	Kα	Kβ	Kα	Kβ	Lα	Lβ
Energie [keV]	6,4	7,06	8,04	8,9	8,64	9,6	22,1	24,9	23,1	26,1	9,6	11,5

Tabulka 1. Hodnoty energií přechodů pro některé prvky. [11]

2.4.4 Augerovy elektrony

Proces při vzniku Augerových elektronů je podobný, jako při vzniku charakteristického rentgenového záření až do fáze, kdy elektron z vnější slupky rekombinuje na uvolněné místo ve slupce nižší. V tomto případě ovšem nedojde k vyzáření fotonu rentgenového záření, ale jeho energie je spotřebována k vyražení elektronu z vnějších slupek. Energie Augerových elektronů je charakteristická pro každý prvek. Je možné ji proto využít k analýze chemického složení vzorku.

2.4.5 Proud procházející vzorkem

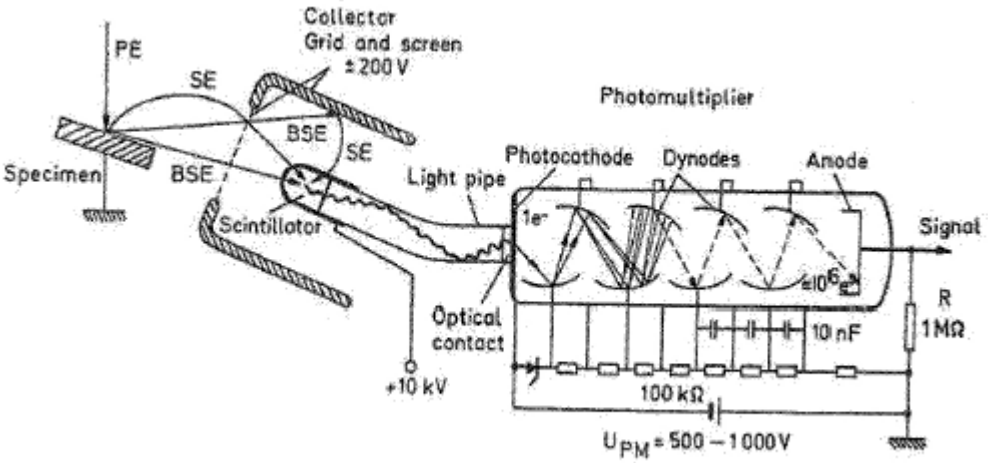
Pokud je počet elektronů zachycených vzorkem, tedy těch které nejsou elasticky odražené, různý od počtu SE které vzorek opustí, začne se vzorek nabíjet. Tento náboj lze ze vzorku odvést a měřit procházející proud. Kontrast vzniká jednak větším podílem zpětně odražených elektronů u těžších prvků, jednak různou emisivitou SE s ohledem jak na chemické složení vzorku, tak na jeho topografii.

2.5 Detektory

Detektory v SEM jsou zařízení sloužící k zachycení vzniklých signálů z interakce primárního svazku se vzorkem a k jeho převodu na signál zpracovatelný počítačem, nejčastěji na časový průběh elektrického proudu nebo napětí.

2.5.1 Everhart–Thornley detektor

Everhart–Thornley detektor (dále jen ETD) je scintilační detektor určený k detekci elektronů. Schematické znázornění detektoru je na obrázku 2.9. Detektor, který bývá nejčastěji přímo v komoře se vzorkem, je uzavřen do Faradayovy klece. Na scintilátor je přivedeno kladné napětí kolem 10 kV. Toto napětí dodá elektronům dostatečnou energii k vyzáření fotonu na scintilátoru, který je optickou soustavou odveden ven z komory. Emitované fotony poté dopadají na fotonásobič, ve kterém se přemění zpět na elektrony, jejichž množství se mnohonásobně zvýší pomocí dynod. Toto zesílení může dosahovat až milion násobku původního signálu. Na konci fotonásobiče se zesílený proudový impuls elektronů přemění na napětí. Toto napětí potom určuje jas bodu na monitoru, který odpovídá zobrazovanému bodu na povrchu vzorku.



Obr 2.9. Schematické znázornění Everhart-Thornley detektoru. [5](str.135)

2.5.1.1 Detekce SE

SE mají energii menší než 50 eV. Z tohoto důvodu je na Faradayovu klec, která obklopuje scintilátor ETD, přivedeno kladné napětí (80 V až 250 V). Toto napětí přitahuje SE směrem

k detektoru. Při tomto zapojení do detektoru dopadají i BSE, jež náhodou míří směrem k detektoru.

2.5.1.2 Detekce BSE

Pro detekci BSE je na Faradayovu klec ETD přivedeno záporné napětí (-50 V). SE tedy nemají dostatečnou energii, aby dosáhly povrchu scintilátoru. BSE mají energii mnohonásobně větší a mohou tedy povrchu scintilátoru dosáhnout. U detekce BSE je velmi důležitá pozice detektoru vzhledem ke vzorku. Do detektoru totiž dopadnou pouze ty BSE, které po interakci se vzorkem míří přímo do detektoru.

BSE detektor je zpravidla ve tvaru prstence a umísťuje se symetricky kolem osy primárního svazku.

Elektronový mikroskop Tescan Vega, na kterém byla provedena všechna prezentovaná měření, není BSE detektorem vybaven.

3. TERMOČLÁNEK

Termočlánek využívá principu termoelektrického jevu k měření rozdílu teplot mezi dvěma spoji vodičů z rozdílných materiálů. Mezi jeho přednosti patří jednoduchost, velký rozsah měřitelných teplot, rychlost měření a u speciálních typů chemická odolnost i možnost použití ve vakuové technice. Rovněž tepelná kapacita a tepelná vodivost jsou ve většině aplikací vyhovující.

3.1 Termoelektrický jev

Pokud vystavíme vodič teplotnímu gradientu ΔT, objeví se mezi jeho konci elektrické napětí U_{em}. Tento jev se nazývá Seebeckův nebo také termoelektrický jev.

Vznik napětí způsobuje přeskupení náboje difundujících elektronů ve vodiči. Energie vodivostních elektronů, tedy i jejich rychlost, závisí na teplotě. Elektrony s větší energií difundují rychleji než elektrony s energií nižší. Dále elektrony nemohou vodič opustit. Rychlejší elektrony z teplého konce vodiče difundují směrem k chladnějšímu konci rychleji, než pomalejší elektrony z chladného konce vodiče difundují směrem k teplému. Na chladném konci vodiče se tedy začne hromadit záporný elektrický náboj. Toto má za následek vyvolání elektrického pole uvnitř vodiče. Toto pole působí proti směru další difuze, tedy odpuzuje elektrony, které difundují z teplejšího konce vodiče směrem k chladnějšímu. Pokud jsou konce vodiče udržovány na teplotách T_1 a T_2, kde $T_1 \neq T_2$, utvoří se po ustanovení rovnováhy mezi konci vodiče napětí U_{em}, které odpovídá rozdílu teplot (přesněji teplotnímu gradientu) mezi konci vodiče. Toto napětí v závislosti na teplotě je charakteristické pro různé látky.

3.2 Princip termočlánku

Pokud chceme změřit napětí mezi konci jednoho vodiče, musíme nutně použít druhý vodič, jehož konce spojíme s vodičem prvním, a tím ho vystavíme stejnému teplotnímu gradientu. Pokud jsou vodiče z různých materiálů, může být pro stejný rozdíl teplot T_1 a T_2 různé U_{em1} *a* U_{em2}. Rozdíl $U_{em1} - U_{em2} = \Delta U_{em}$ lze změřit milivoltmetrem a převést na rozdíl teplot.

Jeden ze spojů v termočlánku se nazývá měřící spoj, ten přikládáme na místo, kde chceme teplotu změřit. Druhý se nazývá srovnávací spoj, jehož teplota je známá. Z naměřeného napětí ΔU_{em} a ze známé teploty srovnávacího spoje nakonec určíme teplotu měřícího spoje.

Rozdíl teplot mezi srovnávacím a měřícím spojem lze vypočítat pomocí rovnice

$$\Delta U_{em} = \alpha_{AB} T_m + \alpha_{BA} T_s = \alpha_{AB}(T_m - T_s), \tag{1.5}$$

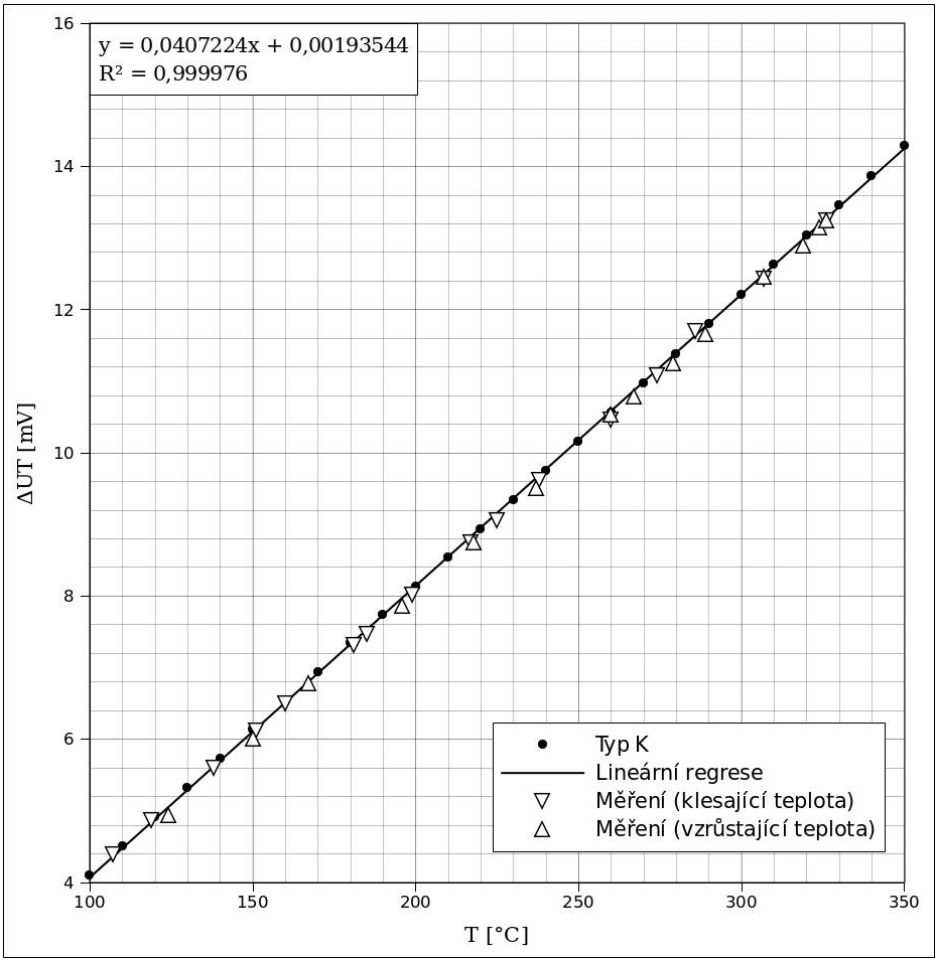
kde koeficient $\alpha_{AB} = -\alpha_{BA}$ je charakteristický pro každou dvojici materiálů A a B, T_m je teplota měřícího spoje a T_s je teplota srovnávacího spoje [12].

Obecně není koeficient α_{AB} konstantní, ale mění se s teplotou. Proto rovnice (1.5) platí pouze pro malý rozsah teplot, kde lze koeficient α_{AB} považovat za konstantní. Pro větší rozsah teplot je potřeba rozdělit rozsah měřených napětí, případně teplot, na intervaly, na nichž lze koeficient α_{AB} považovat za konstantní.

Používají se různé typy termočlánků, které se liší použitými materiály jednotlivých vodičů. Například termočlánek typu K, který byl použit v našem případě, je tvořen vodiči vyrobenými z NiCr a NiAl. Jeho výhodou je téměř lineární závislost ΔU_{em} na T.

3.3 Kalibrace termočlánku

Kalibrace termočlánku probíhala s odporovým teploměrem. Měřící spoj termočlánku byl spolu s koncem odporového teploměru uchycen do hliníkového držáku, který byl na ploténce zahříván. Dále byla měřena teplota srovnávacího spoje. Výsledky měření jsou zobrazeny v grafu 3.1. V grafu jsou plnými kroužky označeny tabelované hodnoty pro termočlánek typu K [13], těmito body je pro lepší orientaci proložena přímka. Trojúhelníky orientované vzhůru označují data naměřená při ohřevu a trojúhelníky orientované dolů označují data při ochlazování. Z grafu je patrná poměrně dobrá shoda z tabulkovými hodnotami. Dále je z grafu patrné, že závislost napětí na teplotě je téměř lineární, což je patrné z velikosti parametru R^2 lineární regrese, který se velmi blíží jedné. Z důvodu přehlednosti je v grafu zobrazen pouze částečný rozsah teplot. Pro teplotní rozsah *0°C* až *700°C* je koeficient $R^2 = 0{,}999906$.



Graf 3.1. Kalibrace termočlánku. Plné kroužky označují hodnoty z tabulky pro stanovení teploty měřícího spoje pro termočlánek typu K (kalibrováno pro 0°C na srovnávacím spoji) [13], černá přímka potom regresní přímku těchto hodnot, R^2 určuje spolehlivost lineární regresní přímky, trojúhelníčky orientované nahoru označují hodnoty naměřené při kalibraci za stoupající teploty a trojúhelníčky orientované dolů označují hodnoty naměřené při kalibraci při poklesu teploty.

4. NEGATIVNÍ EFEKTY OVLIVŇUJÍCÍ MĚŘENÍ

Zlaté nanokuličky o průměru 80 nm byly naneseny z koloidního roztoku na křemíkový substrát o rozměru přibližně 10 mm × 10 mm. Tento vzorek byl uchycen v držáku. Ke vzorku bylo pomocí dvou kobaltových svorek přivedeno elektrické napětí. Teplota byla měřena pomocí termočlánku, jehož měřící spoj byl v kontaktu se spodní částí vzorku.

Vzorek byl zahříván procházejícím proudem. Teplota vzorku závisí na výkonu P proudu procházejícího vzorkem. Při zahřívání bylo pozorováno, že se kuličky spolu se substrátem pohybují, tedy mění svou polohu vzhledem k ose objektivu. Vzhledem ke křemíkovému substrátu se zlaté nanokuličky nepohybují. Pohyb obrazu je výsledkem kombinace několika efektů.

Na časový průběh polohy zobrazovaného bodu a na kvalitu zobrazení mají vliv:

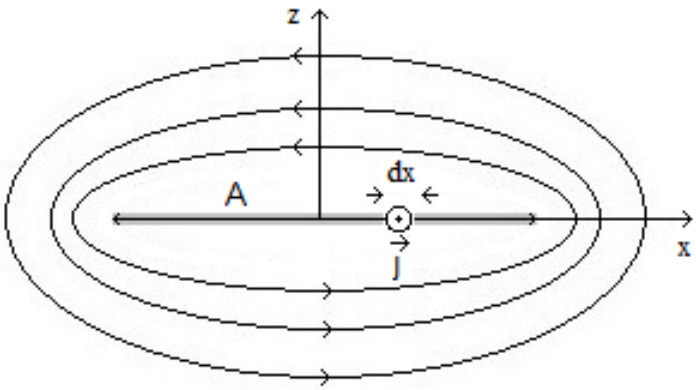
- magnetické pole generované proudem procházejícím vzorkem a přívodními vodiči uvnitř komory mikroskopu
- teplotní roztažnost vzorku a jednotlivých částí držáku a manipulátoru
- závislost elektrické vodivosti křemíkové destičky na teplotě
- termoemise elektronů z povrchu vzorku

4.1 Vliv magnetického pole na primární svazek

Proud procházející vodičem generuje podle Biotova - Savartova zákona v okolí tohoto vodiče magnetické pole [6].

$$d\vec{B} = \frac{\mu_0}{4\pi}\frac{Id\vec{s} \times \vec{r}}{r^3} \tag{1.6}$$

Siločáry magnetické indukce v řezu plochého vodiče, který dobře odpovídá našemu vzorku, jsou znázorněny na obrázku 4.1.



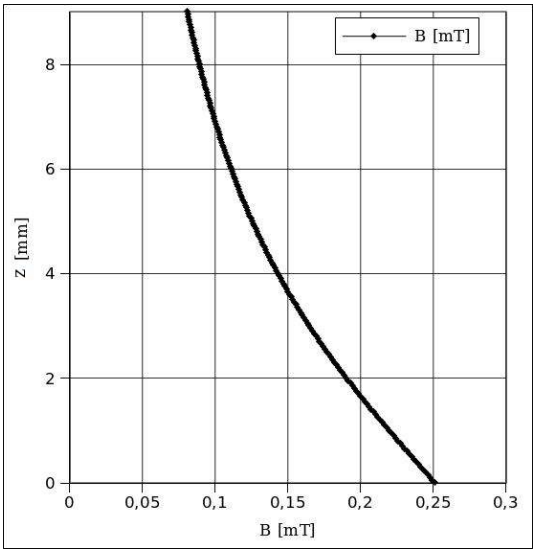
Obr. 4.1. Náčrt siločar magnetické indukce $\vec{B}$ generovaného elektrickým proudem I protékajícím v záporném směru osy y. Částí plochého tenkého vodiče šířky dx prochází proudová hustota o velikosti $j = I/A$, kde A je šířka vodiče.

Křemíkovou destičku spolu se svorkami nahradíme při výpočtu nekonečně dlouhým plochým vodičem šířky A. Tato aproximace je důležitá vzhledem k možnosti analytického výpočtu velikosti magnetické indukce B na ose symetrie kolmé k tomuto vodiči. Není vhodné destičku s proudem nahrazovat kruhovým, nekonečně tenkým vodičem, jelikož magnetická indukce v tomto případě v $z = 0$ diverguje. Proud I v našem případě nahradíme proudovou hustotou $j = I/A$ a integrací získáme

$$B_{(z)} = \frac{\mu_0 j}{2\pi}\left(\pi - \arctan\frac{2z}{A}\right), \tag{1.7}$$

kde $\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7}$ Hm^{-1} je permeabilita vakua.

Velikost magnetické indukce na ose symetrie kolmé ke vzorku je zobrazena v grafu 4.1. Hodnota proudové hustoty je vypočtena z hodnoty proudu $I = 4$ A. Vzdálenost z je vynesena pouze do 9 mm od vzorku což je přibližně vzdálenost k objektivu mikroskopu.



Graf 4.1.Velikost magnetické indukce v závislosti na kolmé vzdálenosti měřené v ose symetrie plochého vodiče.

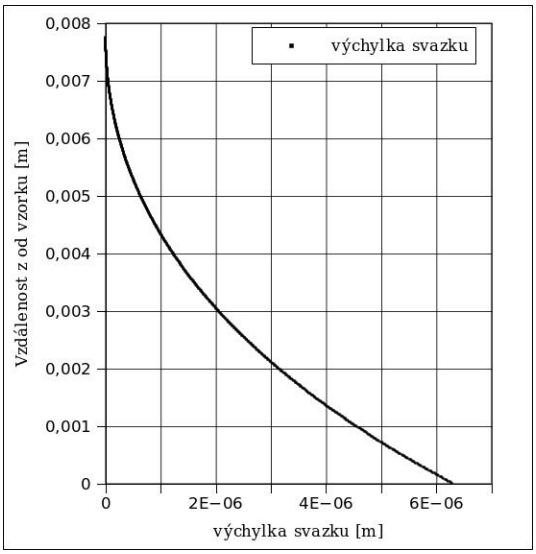
Ze symetrie úlohy vyplývá, že směr magnetické indukce v bodě na ose z bude kolmý k ose z a bude mít směr záporné osy x.

Na elektron pohybující se v magnetickém poli působí Lorentzova síla podle vztahu

$$\vec{F}_{(mag)} = q\vec{v} \times \vec{B}, \tag{1.8}$$

kde $q = 1{,}06 \cdot 10^{-19}$ C je náboj elektronu, $\vec{v}$ je vektor rychlosti elektronu a $\vec{B}$ je vektor magnetické indukce [6].

Trajektorie elektronu získané numerickým řešením pohybové rovnice vzhledem k Lorentzově síle vyvolané magnetickým polem elektrického proudu procházejícího destičkou je znázorněna v grafu 4.2. Předpokládá se, že magnetické pole začne ovlivňovat letící elektron až poté, co vyletí z objektivu.



Graf 4.2. Závislost výchylky elektronu primárního svazku na vzdálenosti od vzorku. Kinetická energie elektronu byla zvolena 30 keV.

Z grafu 4.2. lze odhadnout výchylku elektronového svazku na povrchu destičky, tedy hodnotu, o jakou se nám vlivem magnetického pole posune obraz na monitoru. Tato hodnota je pro proud $I = 4$ A a šířku destičky 10 mm přibližně rovna 6 µm. Při praktickém zjišťování této výchylky byly naměřeny hodnoty okolo 5 µm. Vzhledem k aproximaci nekonečně dlouhého plochého vodiče, pro kterou je magnetická indukce větší, než v reálném případě, je tento výsledek předpovídatelný.

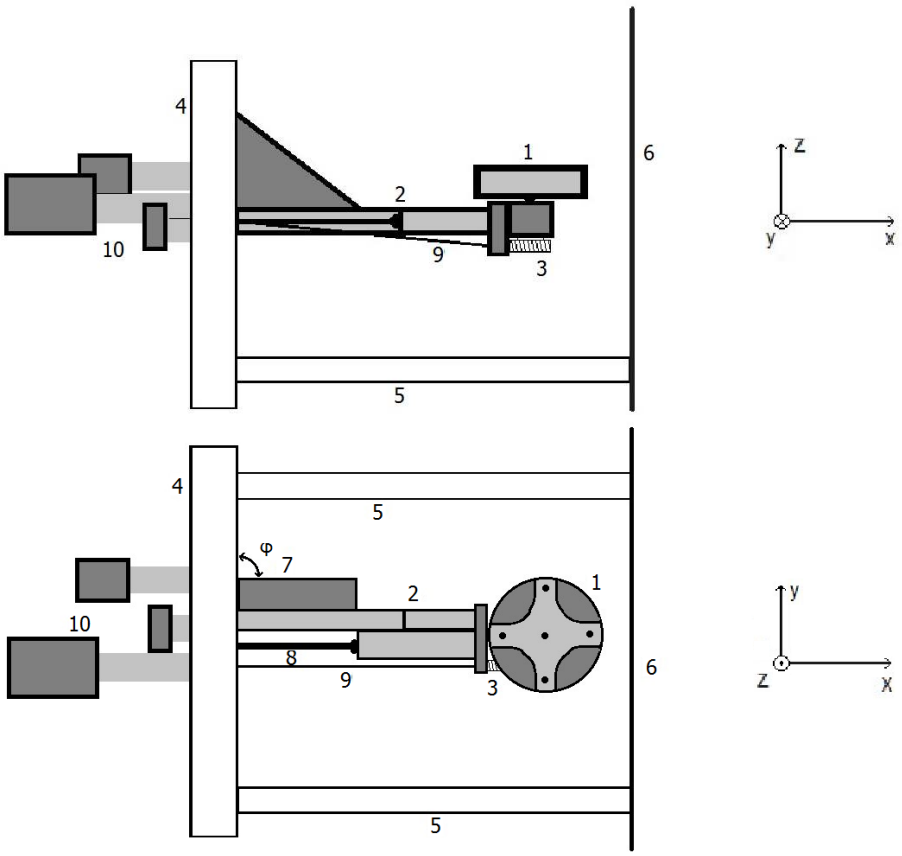
4.2 Teplotní roztažnost manipulátoru

Manipulátor s ručním posuvem mikroskopu Tescan Vega, na kterém bylo prováděno měření, je zobrazen na obrázku 4.2. Z převážné části je vyroben z ocelových součástek. Tyto součástky jsou vystaveny teplotní zátěži. Teplo ze zahřívaného vzorku je odváděno skrze součástky držáku vzorku do otočného stolku a skrze něj do celého manipulátoru. Zahřátý vzorek teplo také vyzařuje ve formě tepelného záření. Mechanismus ochlazování prouděním skrze řídkou atmosféru v komoře je ve srovnání s vyzařováním a vedením tepla zanedbatelný.

Srovnání teplotní roztažnosti, tepelné vodivosti a tepelné kapacity pro hliník, železo, keramiku, křemík a kobalt při pokojové teplotě je v tabulce 4.1. [7,14,15]

materiál	Hliník	Železo	Keramika (ZrO_2)	Křemík	Kobalt
α [10^{-3} K^{-1}]	0,024	0,012	0,01	0,0026	0,013
λ [$W \cdot m^{-1} K^{-1}$]	209	47	3	149	100
c [$J \cdot kg^{-1} K^{-1}$]	896	450	-	703	421

Tabulka 4.1. Srovnání koeficientů teplotní roztažnosti α, tepelné vodivosti λ a tepelné kapacity c pro hliník, železo, keramiku, křemík a kobalt.



Obr. 4.2. Schématické znázornění manipulátoru v mikroskopu Tescan Vega. 1 - otočný stolek pro uchycení vzorku s pěti otvory, 2 - rameno manipulátoru (nejdelší část manipulátoru), 3 - šnekový převod pro otáčení stolku, 4 - dvířka mikroskopu, 5 - posuvné spojení dvířek a komory mikroskopu, 6 - komora, 7 - opěrná konstrukce manipulátoru, 8 - táhlo pro posuv v ose x, 9 - táhlo pro otáčení šnekového převodu, 10 - ovládání posuvů manipulátoru a rotace stolku, φ - náklon ramene φ zajišťuje posun v ose y.

Manipulátor je namontován k posuvným dvířkům mikroskopu. Posun v ose x je realizován pomocí táhla 8, které má rozsah 25 mm. Celková délka manipulátoru od dvířek k prostřednímu otvoru pro uchycení vzorku je 12,5 cm (v případě, že je manipulátor nastaven na pozorování vzorku v prostřední pozici). Tato část manipulátoru je nejdelší a při jejím ohřevu nejvíce ovlivňuje pozici pozorovaného vzorku pod objektivem. Tato část je vyrobena z hliníku. Jednoduchým výpočtem zjistíme že pokud průměrná teplota ramene manipulátoru stoupne o 1 °C, délka tohoto ramene se zvětší o 2,88 μm.

Manipulátor váží přibližně 300 g. Při výkonu proudu $P = 20$ W procházejícího vzorkem a předpokladu, že všechna tato energie se přemění v teplo, které je beze zbytku odvedeno do manipulátoru, by průměrná teplota manipulátoru vzrostla o jeden stupeň Celsia přibližně za 13 s.

4.3 Závislost elektrické vodivosti křemíkové destičky na teplotě

Elektrická vodivost čistých polovodičů závisí zejména na koncentraci elektronů, jež jsou excitovány z valenčního pásu do vodivostního. Při teplotě absolutní nuly, kdy jsou všechny elektrony pod Fermiho hladinou, se tedy čistý polovodič chová jako izolátor. Začneme-li zvyšovat teplotu, některé elektrony mohou získat dostatečnou energii k překonání energiové

bariéry mezi valenčním a vodivostním pásem. Tyto elektrony se stávají vodivostními. Po těchto elektronech zůstávají ve valenčním pásu neobsazené stavy, které se nazývají díry a přispívají k vodivosti podobným způsobem, jako vodivostní elektrony. Elektrická vodivost je tedy ve tvaru

$$\sigma = \frac{n_e e^2 \tau_e}{m_e} + \frac{n_h e^2 \tau_h}{m_h}, \tag{1.9}$$

kde e je náboj elektronu, n_e je koncentrace elektronů ve vodivostním pásu, n_h je koncentrace děr ve valenčním pásu, m_e resp. m_h je hmotnost elektronu resp. díry a τ_e resp. τ_h je relaxační doba elektronu resp. díry. V čistém polovodiči se $n_e = n_h$. Relaxační doba τ také závisí na teplotě.

Teplotní závislost vodivosti polovodiče je dána zejména teplotní závislostí počtu nositelů. Vodivost je tedy úměrná [3]

$$\sigma \sim e^{-E_g/2k_B T}, \tag{1.10}$$

kde E_g je šířka zakázaného pásu a k_B je Boltzmannova konstanta.

Při zahřívání vzorku dochází k nárůstu vodivosti, tedy k poklesu odporu vzorku. Toto má za následek nestabilitu výkonu proudu, kterým se vzorek zahřívá. Mění se proud I protékaný vzorkem, což má za následek změnu velikosti magnetického pole v okolí vzorku.

4.4 Vliv termoemise elektronů na zobrazení vzorku

Jelikož je vzorek zahříván na teplotu více než 600 °C, dochází k termoemisi elektronů přímo z povrchu vzorku. Tyto elektrony, stejně jako SE, mají poměrně malou energii a vlivem kladného potenciálu Faradayovy klece, která obklopuje ETD, jsou usměrňovány do detektoru a přispívají k proudu SE z jejichž počtu se rekonstruuje obraz.

Termoemisní proud emitovaných elektronů popsal O. E. Richardson. Proudová hustota podle jeho rovnice souvisí s teplotou a výstupní prací podle vzorce [8]

$$j(T, \phi) = AT^2 e^{-\phi/k_B T}. \tag{1.11}$$

Tento jev byl v praktické části pozorován od cca. 450 °C, kdy stoupal výrazně jas na zobrazovaném místě. Termoemisní elektrony ovšem vznikají po celé ploše vzorku a tedy nenesou žádnou užitečnou informaci o zobrazovaném bodě, naopak výrazně přispívají k šumu. Tento jev byl řešen snížením jasu a zvýšením kontrastu, což s sebou přináší zhoršení kvality obrazu.

5. PRAKTICKÁ MĚŘENÍ

S ohledem na požadavky pozorování vzorků při zvýšené teplotě byly v průběhu semestru navrženy dva základní typy držáků vzorku. Tyto se liší konstrukcí a každý z nich má své výhody i nevýhody.

Přívod elektrického proudu a napětí do komory mikroskopu je řešen vakuovou přírubou se čtyřmi průchozími vodiči. Dva jsou použity pro přívod proudu ke vzorku, zbylé dva slouží jakožto průchodky pro termočlánek. Oba průchozí vodiče pro připojení termočlánku jsou ze stejného materiálu. Srovnávací spoj termočlánku tedy nelze vyvést ven z komory mikroskopu, k tomuto by bylo zapotřebí, aby průchodky pro přívod termočlánku byly ze stejných materiálů, jako je samotný termočlánek. Z tohoto důvodu nebylo možné přesně kontrolovat teplotu srovnávacího spoje. Toto vnáší nejistotu do měření teploty na termočlánku. Teplota na srovnávacím spoji tedy byla odhadnuta podle teploty komory mikroskopu. K měření napětí na termočlánku byl použit multimetr, který měřil napětí s přesností na setiny milivoltu. K zahřívání vzorku byl použit laborartorní zdroj.

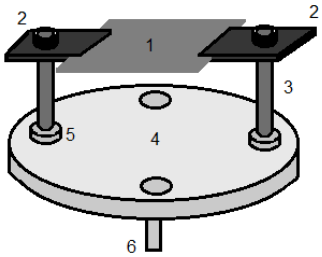
Sledování bodů na vzorku bylo prováděno při různých zvětšeních. Odečítání změny polohy bodu bylo prováděno pomocí vestavěné funkce, která na obrazovku vypisuje délky stran obdélníku, který si uživatel nastaví na obrazovce. Pokud se zdálo, že by se bod mohl dostat mimo snímanou oblast vzorku, byla použita funkce Image Shift, která vychýlí svazek o požadovanou hodnotu v ose x a y. V takovémto případě byl obdélník co nejrychleji přesunut na místo na vzorku, kde byl před použitím funkce Image shift.

5.1 Konstrukční řešení držáků vzorku

Při realizaci držáků vzorku byl brán ohled zejména na potlačení teplotní roztažnosti a tepelné vodivosti směrem do manipulátoru. Důležitým faktorem byla rovněž dostupnost dílů v laboratoři, nebo možnost jejich snadné výroby.

5.1.1 Konstrukční řešení č. 1

Schematické znázornění prvního držáku vzorku je na obrázku 5.1. Tento je tvořen hliníkovým základem o průměru 38 mm opatřeným nožičkou pro uchycení ve stolku manipulátoru a čtyřmi otvory pro přimontování šroubů. Jelikož v tomto případě je elektrické napětí přivedeno přímo na dva šrouby, ke kterým je připevněn vzorek, musí tyto být od hliníkové základny elektricky odizolovány. Izolace je provedena pomocí keramických průchodek. Ke třetímu otvoru byl obvykle přidělám držák pro měřící spoj termočlánku.



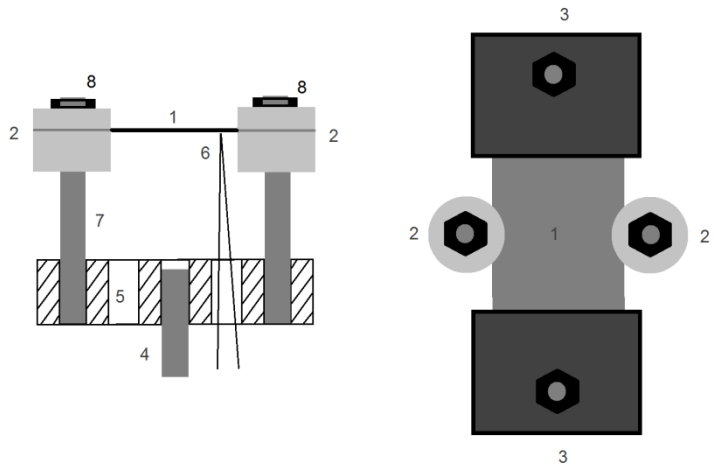
Obr. 5.1 Držák 1 - křemíková destička, 2 - kobaltové svorky, 3 - nerezové šrouby, 4 - hliníková paletka, 5 - izolační keramika, 6 - nožička pro uchycení v manipulátoru.

Konstrukčním nedostatkem tohoto držáku bylo uchycení svorek držících vzorek pevně na šrouby. Svorky jsou vystaveny hned po vzorku nejvyšší teplotě, to vede k velkým a rychlým změnám v jejich rozměrech. Navíc uchycení vzorku do těchto svorek není nikdy na obou stranách přesně stejné, aby se vliv jejich působení na vzorek vykompenzoval. Stávalo se tedy, že pozorovaný bod vzorku se choval obtížně předvídatelným způsobem. Například rozdílná síla v utažení svorek mohla vést k náhlým změnám rychlosti pohybu vzorku v důsledku zasunutí se do méně utažené svorky.

Výhodou naopak byla tepelná kapacita hliníkového základu a jeho poměrně velká plocha, ta je výhodou z důvodu většího vyzařování tepelné energie mimo manipulátor.

5.1.2 Konstrukční řešení č. 2

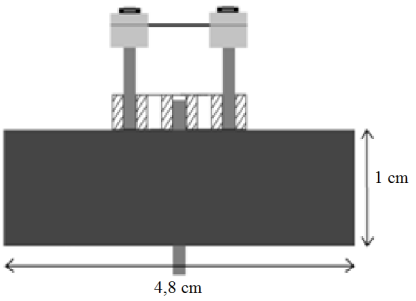
Schématické znázornění druhého držáku je na obrázku 5.2. Jeho hlavní část tvoří železný hranol s pěti otvory pro přichycení šroubů a k přívodu měřícího spoje termočlánku. Byl vyroben s důrazem na co nejmenší rozměry a tedy co nejmenší tepelnou roztažnost. Je vyroben ze železa, které má oproti hliníku poloviční teplotní roztažnost. Svorky jsou připevněny pouze ke křemíkové destičce, nemohou tedy způsobovat změnu polohy bodu na vzorku.



Obr.5.2. Schématické znázornění druhého držáku. 1 - křemíková destička, 2 - keramické svorky, 3 - svorky, 4 - nožička pro uchycení ve stolku, 5 - železný základ, 6 - měřící spoj termočlánku, 7 - nerezové šrouby, 8 - matice pro přitažení keramických svorek.

Během měření bylo zjištěno, že nevýhodou tohoto držáku je jeho malá tepelná kapacita. Držák se sice při tepelné zátěži chová lépe než první držák vzorku, ale prostup tepla do manipulátoru je velmi rychlý.

Z tohoto důvodu byl druhý držák rozšířen o masivní hliníkový disk, který je upnut mezi držák a manipulátor. Jeho schéma je na obrázku 5.3. Držák je uchycen za nožičku v jeho středu, teplotní roztažnost disku by tedy neměla mít vliv na polohu zobrazovaného bodu na vzorku.

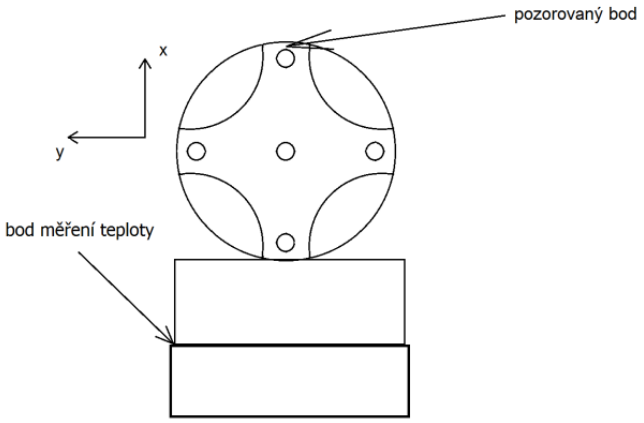


Obr 5.3. Schéma druhého držáku rozšířené o hliníkový disk. Výška disku je 1 cm, jeho průměr je 4,8 cm.

Fotografie namontovaného držáku s diskem viz příloha.

5.2 Vliv konstrukce držáku na teplotní roztažnost manipulátoru

Při měření změny polohy bodu na manipulátoru byl držák umístěn do středního otvoru stolku manipulátoru. Výkon $P = 30$ W elektrického proudu byl od počátku měření maximální. Vlivem změny odporu vzorku v závislosti na teplotě docházelo k mírnému snižování výkonu v průběhu měření. Teplota vzorku však zůstávala téměř konstantní. Poloha snímané oblasti je zobrazena na obrázku 5.4. V grafu 5.1. jsou zobrazeny x-ové výchylky tohoto bodu v závislosti na čase (po odečtení výchylky způsobené magnetickým polem) a v grafu 5.2. je vynesena teplota v měřeném bodě manipulátoru, pro první držák, druhý držák a druhý držák rozšířený o hliníkový disk.



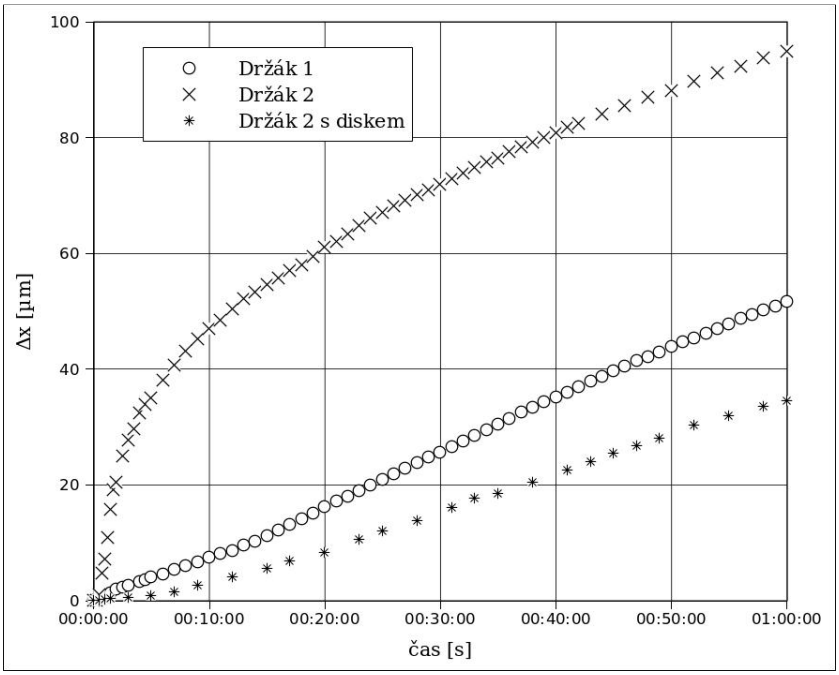
Obr. 5.4. Poloha pozorovaného bodu a bod na kterém byla měřena teplota při měření.

Z grafu je patrné, že nejvíce se změnila délka v případě druhého držáku bez disku. Druhý držák se při měření dotýkal spodní plochou stolku manipulátoru. Mohlo tedy docházet k rychlejšímu přenosu tepla do stolku manipulátoru, což by vysvětlilo rychlý nárůst délky z počátku měření. Graf 5.2. neukazuje žádný rychlý nárůst teploty v měřeném místě manipulátoru, toto místo je ovšem od stolku poměrně daleko a nevede k němu skrze manipulátor přímá cesta. Při zahřívání vzorku na dvou ostatních držácích docházelo k růstu délky manipulátoru téměř lineárně.

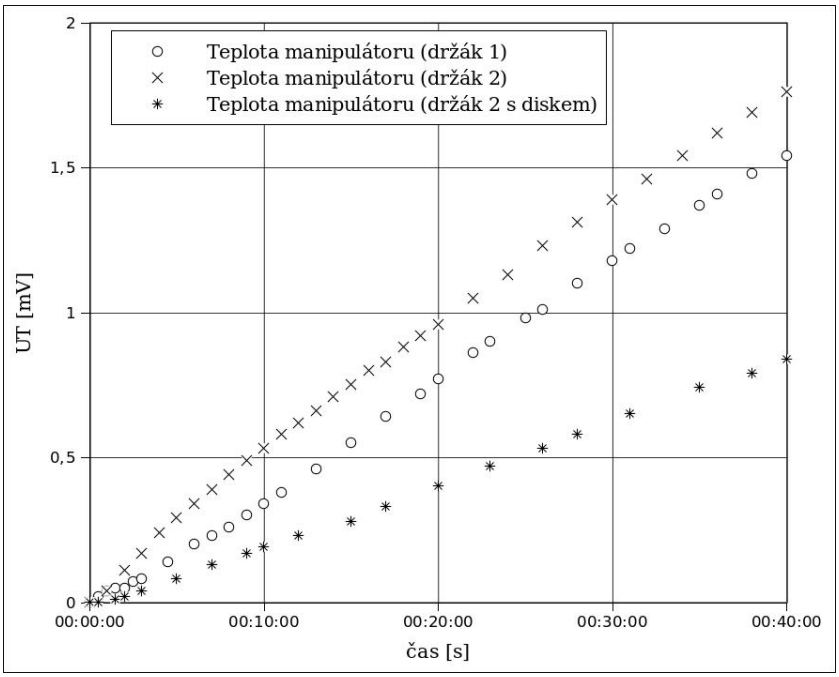
Dalo by se očekávat, že po uplynutí dostatečně dlouhé doby nastane na manipulátoru tepelná rovnováha, z obou grafů je jasně patrné že tato doba bude velmi dlouhá. Z tohoto

důvodu je při experimentech s pozorováním vzorků za zvýšené teploty nereálné při měření čekat, než tato rovnováha nastane.

Z grafu 5.1. je naopak lehce patrné, že rychlost prodlužování manipulátoru na samém začátku měření je pomalejší než v dalším průběhu. To je pravděpodobně dáno poměrně velkou tepelnou kapacitou hliníkového disku, kdy určitý čas trvá, než se zahřeje na vyšší teplotu. Z tohoto důvodu byla většina dalších měření prováděna poměrně rychle, většinou v časovém intervalu do deseti minut.



Graf 5.1. Srovnání teplotní roztažnosti manipulátoru pro tři různé konstrukce držáku. Zobrazen posun v ose *x*.

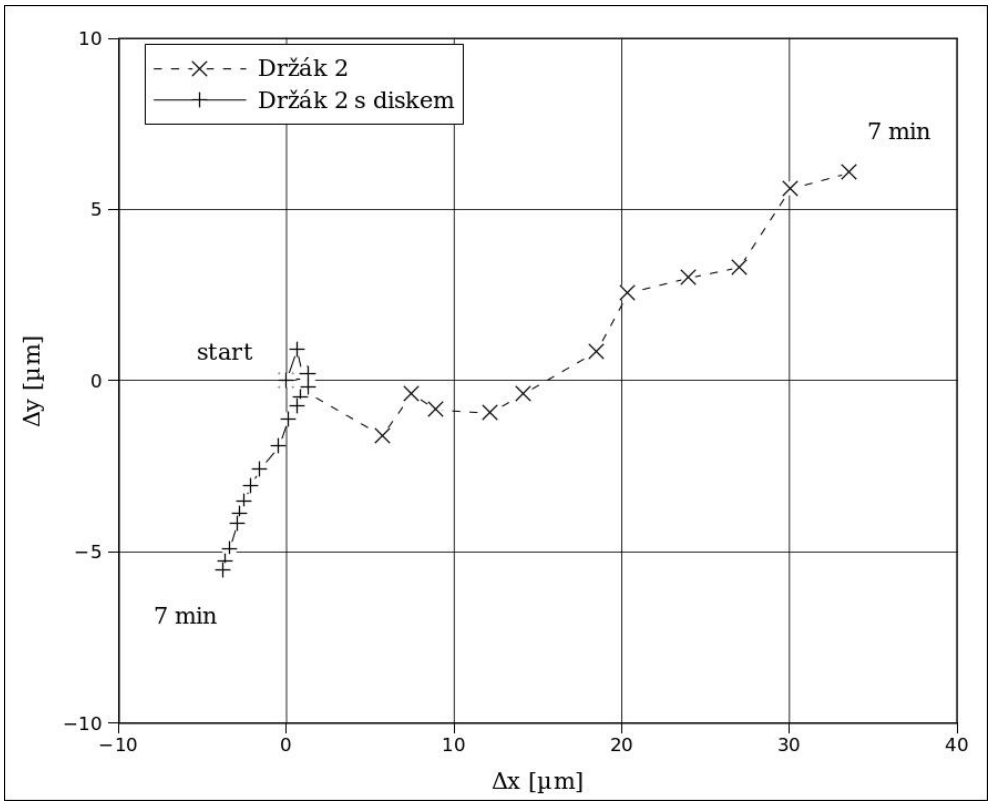


Graf 5.2. Srovnání růstu teploty manipulátoru při výkonu P = 30 W pro tři různé držáky.

5.3 Posun bodů na vzorku

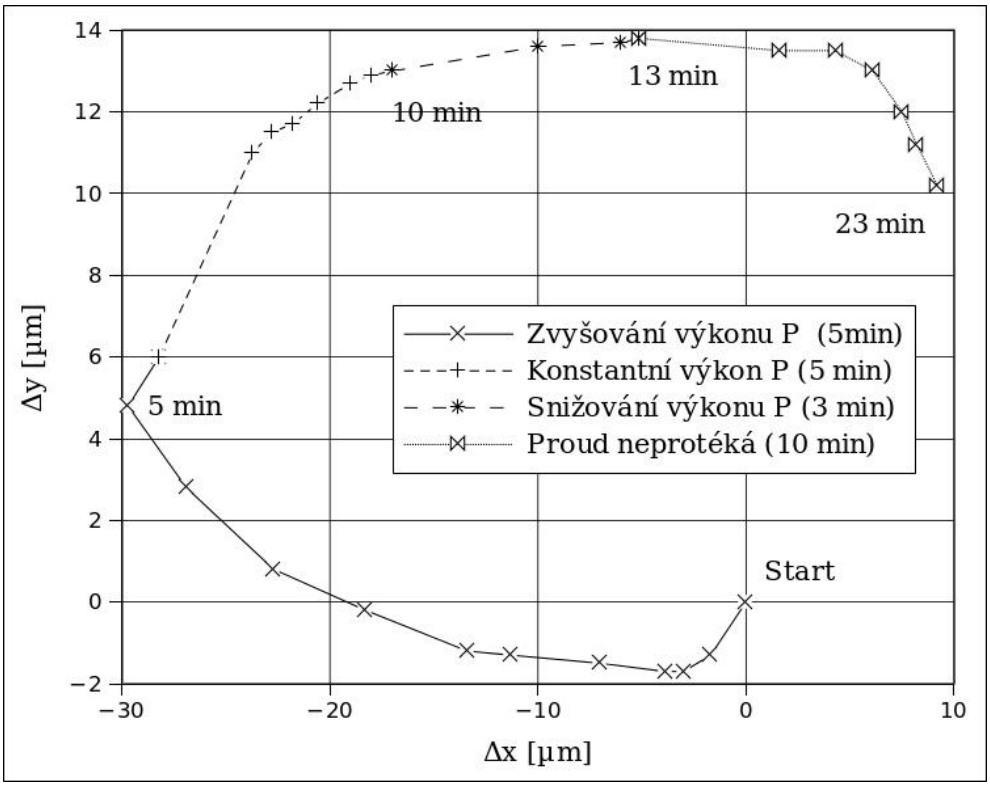
Při pozorování pohybu bodu na vzorku nelze dost dobře odhadnout, vyjma posunu od magnetického pole, jakým směrem se bude v první fázi zahřívání bod pohybovat. První fází máme na mysli dobu, než převládne posun v kladné ose *x* vlivem teplotní roztažnosti ramene manipulátoru.

Zajímavé je srovnání výchylek bodů na vzorku s použitím druhého držáku bez disku a s diskem. Toto srovnání je v grafu 5.3. Obě měření trvala 7 minut a bylo dosaženo velmi podobných teplot, přibližně 650 °C. Celkový posun obrazu je ve druhém případě menší, činí přibližně 7 µm. To je přibližně pětkrát méně než v prvním případě. Posun nastal v druhém případě téměř opačným směrem, než v prvním případě.



Graf 5.3. Srovnání výchylek bodu při použití druhého držáku vzorku s nebo bez disku. Výchylka od magnetického pole byla odečtena.

Graf 5.4 zobrazuje jedno ze starších měření. Je na něm průběh zahřívání vzorku spolu s jeho ochlazováním. Měření bylo prováděno na prvním držáku, dosažená teplota byla poměrně nízká, přibližně 450 °C. Z grafu je patrné, že bod se nejprve při zvyšování výkonu posouvá ve směru záporné osy *x*. Magnetické pole v tomto případě vychyluje svazek do kladné osy *x*, tento posun z grafu nelze rozpoznat, jelikož velikost procházejícího elektrického proudu byla zvyšována pomalu. Posun bodu není pravděpodobně způsoben ani vlivem teplotní roztažnosti manipulátoru, ten se rozpíná směrem opačným, než je posun na začátku měření. Posun bude tedy s největší pravděpodobností způsoben rozpínáním držáku vzorku, nebo svorek.



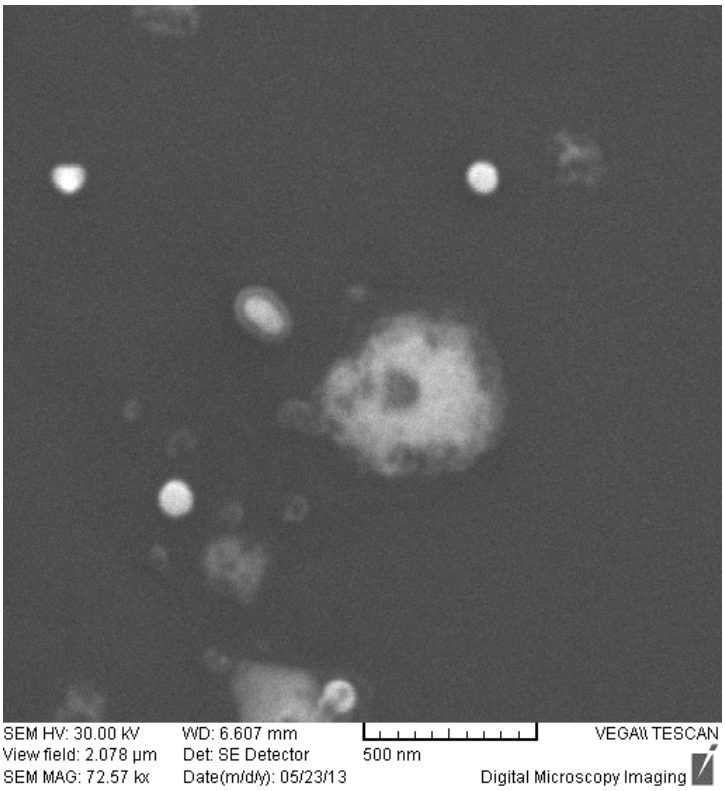
Graf 5.4. Průběh pohybu obrazu částice na vzorku.

5.4 Roztavení zlatých nanokuliček

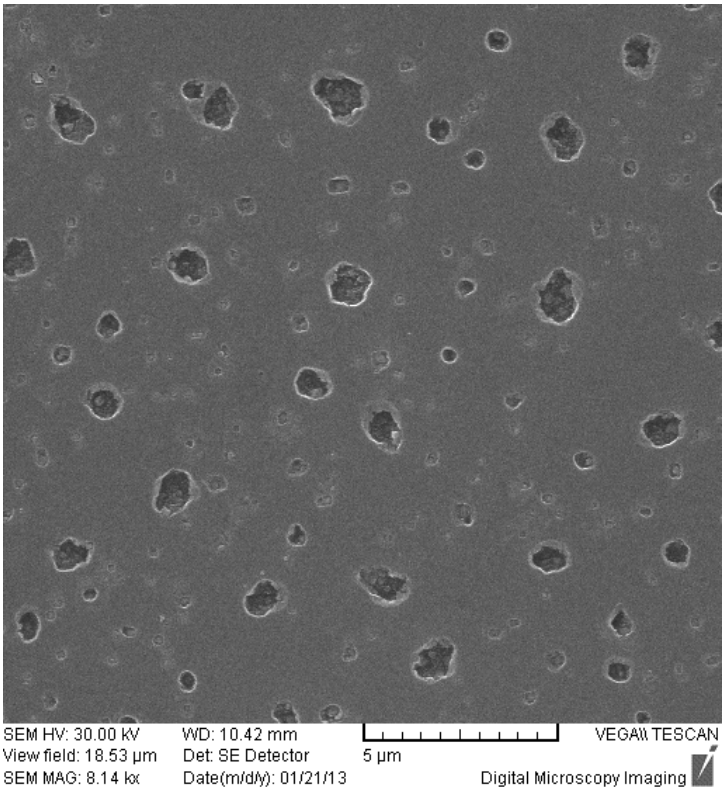
Zlato společně s křemíkem vytvářejí silicid. Zlaté koloidní nanočástice dělí od křemíkových atomů substrátu poměrně stabilní vrstva nativního oxidu o tloušťce v řádu nanometrů. Při zahřívání dochází k vytváření defektu (tunelu) v oxidové vrstvě, přes který mohou atomy zlata difundovat do křemíkového substrátu. Pod povrchem se začne vytvářet silicidové „hnízdo“. Výsledky tohoto experimentu (pozorování) byly potvrzeny chemickou a prvkovou analýzou na ÚFI FSI VUT v Brně.

Tvorba silicidových „hnízd“ nezávisí pouze na teplotě. Například při měření, kdy bylo dosaženo teploty přibližně 600 °C, se silicidová „hnízda“ vytvořila pouze u části zlatých nanočástic. Toto je patrné z obrázku 5.5.

Na obrázku 5.6. jsou patrná desorbovaná silicidová hnízda. Snímek byl pořízen po vychladnutí vzorku. Dosažená teplota v tomto případě byla přibližně 700 °C.



Obr. 5.5. Zlaté nanokuličky a silicidová „hnízda“. Snímek byl pořízen po vychladnutí vzorku. Dosažená teplota byla přibližně 600 °C. Počet silicidových „hnízd“ byl přibližně roven počtu neroztavených nanokuliček.



Obr 5.6. Desorbovaná silicidová hnízda. Snímek byl pořízen po vychladnutí vzorku. Dosažená teplota při zahřívání byla přibližně 700° C.

ZÁVĚR

Pozorování vzorků, jejichž teplota se s časem mění, přináší v rastrovací elektronové mikroskopii značné obtíže. Magnetické pole tvořené elektrickým proudem zahřívajícím vzorek vychyluje primární svazek elektronů. Termoemise elektronů z povrchu zahřívaného vzorku je při teplotách nad 450 °C tak intenzivní, že musí být kontinuálně kompenzována softwarovou úpravou jasu a kontrastu. Teplotní roztažnost vzorku, částí držáku vzorku a částí manipulátoru vyžaduje přeostřování v ose *z* na optimální vzdálenost. Největší nesnáze ovšem způsobuje teplotní roztažnost jednotlivých částí vzhledem k poloze pozorovaného objektu v ose *x* a *y*. Pozorované nanokuličky o průměru 80 nm jsou svojí velikostí blízko hranice zobrazovacích schopností mikroskopu Tescan Vega při výše uvedených podmínkách. Mikroskop je vybaven pouze ručním posuvem vzorku, který není pro kompenzaci posunu obrazu v řádu mikrometrů vhodný.

Při návrhu obou držáků vzorku jsem se snažil využít především díly, které byly k dispozici v laboratoři. Například keramické držáčky křemíkové destičky vznikly mírnou modifikací izolační keramické průchodky.

Při měření driftu bodu obrazu při zahřívání vzorku byly použity křemíkové destičky bez zlatých nanočástic. Destičky byly poškrábány nebo jiným způsobem upraveny tak, aby bylo možné se zaměřit na jediný objekt a sledovat v čase jeho polohu.

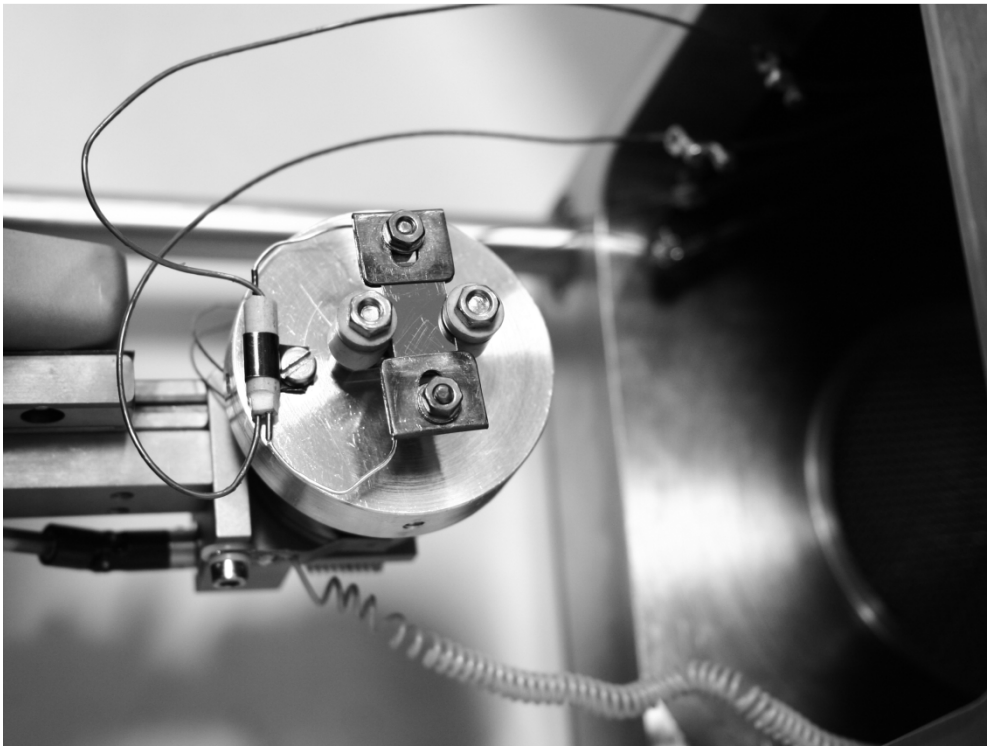
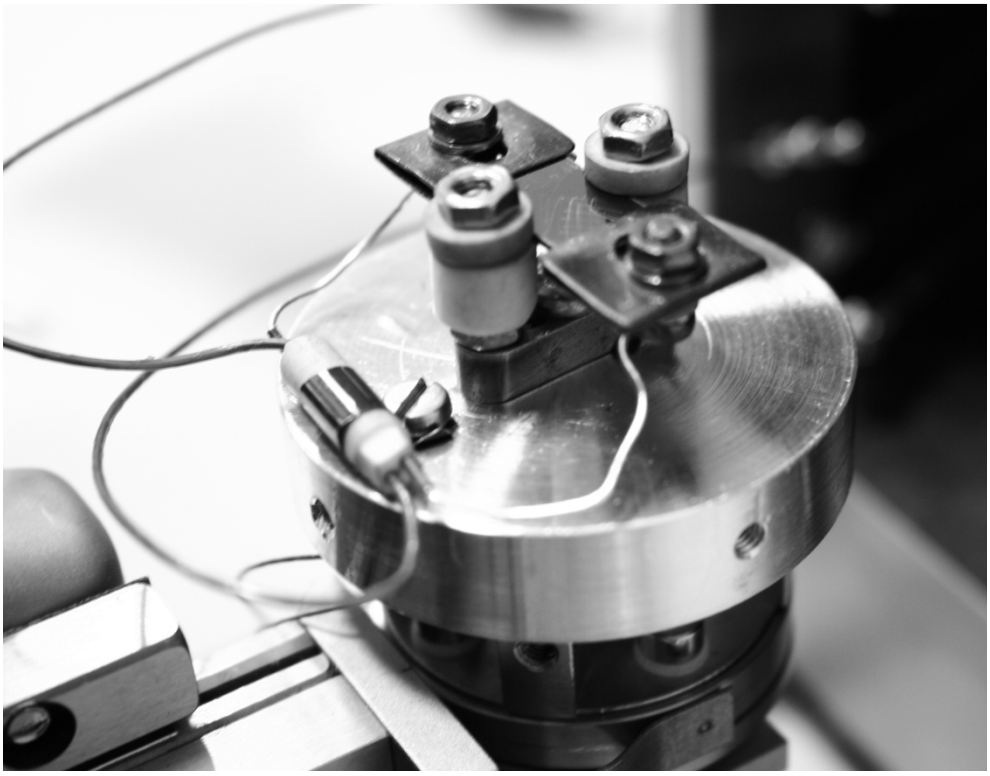
V experimentech se zlatými nanokuličkami bylo například dokumentováno jejich roztavení přímo při měření. Zlaté nanokuličky při teplotě kolem 600 °C porušily v místě kontaktu oxidovou vrstvu křemíkového substrátu a vytvořily silicidová „hnízda“, která při dalším zvýšení teploty dramaticky desorbovala z povrchu vzorku. Po provedení experimentu byl vzorek pokryt řadou kráterů. Této vlastnosti (lokální degradace oxidové vrstvy) by bylo možno využít jako jeden z kroků při selektivním růstu nanostruktur na křemíku.

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

1. W. Zhou, Z. L. Wang: Scanning Microscopy for Nanotechnology – Techniques and Application, Springer Science, ISBN-10: 0-387-33325-8, 2007.
2. N. Suškin, Elektronový mikroskop. 1. vyd. Praha: SNTL, 1954, 257 s.
3. Ch. Kittel, Úvod do fyziky pevných látek: celost. vysokošk. učebnice pro stud. matematicko-fyz. a přírodověd. fakult. 1. vyd. Překlad Miloš Matyáš. Praha: Academia, 1985, 598 s.
4. I.M. Watt The principles and practice of electron microscopy. 2nd edition, 484p. Cambridge University Press, 1997.
5. R. F. Egerton, Physical principles of electron microscopy: an introduction to TEM, SEM, and AEM. New York, N.Y.: Springer, c2005, 202 s.
6. D. Halliday, R. Resnik, J. Walker: Fyzika, VUT – nakladatelství VUTIUM, ISBN 80-214-1869-9, 2000.
7. J. Lienveber, P. Vávra, Strojnické tabulky: pomocná učebnice pro školy technického zaměření. 4., dopl. vyd. Úvaly: Albra, 2008, 914 s. ISBN 978-80-7361-051-7.
8. I. Brodie, J. J. Muray, The Physics of Micro/Nano – Fabrication, Plenum Press, New York(1992)
9. Provozní manuál rastrovacího elektronového mikroskopu Tescan Vega, 2006.

INTERNETOVÉ ZDROJE

10. http://eaps4.iap.tuwien.ac.at/~werner/qes_tut_interact.html (12.5.2013)
11. http://www.kayelaby.npl.co.uk/atomic_and_nuclear_physics/4_2/4_2_1.html (21.5.2013)
12. http://uprt.vscht.cz/ucebnice/mrt/F4/F4k43-tepl.htm#k432 (9.4.2013)
13. http://www.omegaeng.cz/temperature/Z/pdf/z204-206.pdf (20.5.2013)
14. http://global.kyocera.com/fcworld/charact/heat/thermalcond.html (3.5.2013)
15. http://accuratus.com/zirc.html (3.5.2013)

PŘÍLOHA

Fotografie držáku vzorku č. 2 s hliníkovým diskem.