

VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ
BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA STROJNÍHO INŽENÝRSTVÍ
ÚSTAV MATERIÁLOVÝCH VĚD A
INŽENÝRSTVÍ

FACULTY OF MECHANICAL ENGINEERING
INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE AND ENGINEERING

STUDIUM KOVOVÝCH MATERIÁLŮ POMOCÍ NÍZKONAPĚŤOVÉ ELEKTRONOVÉ MIKROSKOPIE

STUDY OF METALS BY LOW VOLTAGE SEM

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE
BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE
AUTHOR

ALEŠ LIGAS

VEDOUCÍ PRÁCE
SUPERVISOR

Ing. Mgr. ŠÁRKA MIKMEKOVÁ

BRNO 2012

Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství

Ústav materiálových věd a inženýrství

Akademický rok: 2011/2012

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

student(ka): Aleš Ligas

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

obor: **Materiálové inženýrství (3911R011)**

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:

Studium kovových materiálů pomocí nízkonapět'ové elektronové mikroskopie

v anglickém jazyce:

Study of metals by low voltage SEM

Stručná charakteristika problematiky úkolu:

V dnešní době existuje celá řada technik umožňujících studovat mikrostrukturu pevných látek. Mezi nejznámější mikroskopické metody patří klasická rastrovací elektronová mikroskopie (SEM), (rastrovací) prozařovací elektronová mikroskopie ((S)TEM) a mikroskopie fokusovaným iontovým svazkem (FIB). Méně rozšířenou metodou je mikroskopie pomalými elektrony. Za pomalé elektrony považujeme elektrony s energií nižší než 1 keV a hranicí pro velmi pomalé elektrony je 100 eV. Nízkoenergieová rastrovací elektronová mikroskopie (SLEEM) má celou řadu výhod. Především se jedná o zvýšení signálu na nízkých energiích primárního svazku. S poklesem energie primárního svazku roste výtěžek sekundárních elektronů (SE), zatímco emise zpětně odražených elektronů (BSE) je ovlivňována novými kontrastními mechanismy, zmenšuje se interakční objem a tedy i povrchová citlivost zobrazení, zlepšuje se potenciálový kontrast a dochází k redukci nabíjení vzorků. Všechny tyto přednosti dělají z metody SLEEM velice účinný a užitečný nástroj pro studium jak klasických, tak nových pokročilých materiálů.

Cíle bakalářské práce:

Cílem bakalářské práce bude pochopit princip této moderní mikroskopické metody a aplikovat ji na studium mikrostruktury vybraných kovových materiálů. Student bude schopen samostatně obsluhovat mikroskop TESCAN VEGA TS 5130 MM, který je vybaven elektronově optickým prvkem zvaným katodová čočka a umožňuje pozorovat vzorek při libovolně nízké energii dopadu primárních elektronů. V případě zájmu studenta bude možnost pokračovat v této práci i v rámci studia magisterského a podílet se na řešení řady zajímavých vědeckých projektů ve spolupráci jak s akademickou, tak komerční sférou. Veškerá experimentální práce bude prováděna na pracovišti školitele, tzn. na Ústavu přístrojové techniky AVČR, v.v.i. v Brně.

Seznam odborné literatury:

Literatura:

- [1] L. Raimier: Scanning Electron Microscopy, Springer Verlag, Berlin, 1998
- [2] I. Müllerová and L. Frank: Adv. Imag. Electron Phys. 128, 2003
- [3] Š. Mikmeková et al.: Materials Transactions 51, 2010
- [4] Š. Mikmeková et al.: Key Engineering Materials 465, 2011

Vedoucí bakalářské práce: Ing. Mgr. Šárka Mikmeková

Termín odevzdání bakalářské práce je stanoven časovým plánem akademického roku 2011/2012.

V Brně, dne 28.11.2011

L.S.

prof. Ing. Ivo Dlouhý, CSc.
Ředitel ústavu

prof. RNDr. Miroslav Doupovec, CSc., dr. h. c.
Děkan fakulty

ANOTACE

Tato bakalářská práce se zabývá demonstrací výhod metody mikroskopie pomalými elektrony v oblasti materiálových věd. Rastrovací nízkoenergiiová elektronová mikroskopie je mimořádně užitečná pro studium celé řady materiálů, jako jsou oceli, slitiny, keramika a tenké vrstvy. Experimentální část bakalářské práce byla provedena na rastrovacím elektronovém mikroskopu TESCAN VEGA TS 5130 vybaveném režimem katodové čočky, který se nachází na Ústavu přístrojové techniky AVČR, v.v.i..

ANNOTATION

The aim of this thesis is to demonstrate the advantages of the scanning low energy electron microscopy (SLEEM) in the field of materials science. The SLEEM can be very effectively used for investigation of wide range of materials, such as steels, alloys, ceramics and thin films. Experimental part of this work was performed on the scanning electron microscope TESCAN VEGA TS 5310 equipped with cathode lens mode at Institute of Scientific Instruments of the ASCR, v.v.i..

KLÍČOVÁ SLOVA

Elektronová mikroskopie, nízkonapěťová elektronová mikroskopie, katodová čočka

KEYWORDS

Electron microscopy, low-voltage scanning electron microscopy, cathode lens, SLEEM

BIBLIOGRAFICKÁ CITACE

LIGAS, A. *Studium kovových materiálů pomocí nízkonapěťové elektronové mikroskopie*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2012. 26s. Vedoucí bakalářské práce Ing. Mgr. Šárka Mikmeková.

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že bakalářskou práci na téma “Studium kovových materiálů pomocí nízkonapěťové elektronové mikroskopie” jsem vypracoval samostatně pod odborným vedením Ing. Mgr. Šárky Mikmekové a s použitím odborné literatury, kterou jsem všechnu citoval v seznamu literatury.

V Brně dne 24.5.2012

Podpis.....

PODĚKOVÁNÍ

Za odborné vedení a dohled diplomové práce děkuji především Šárce Mikmekové a dále všem zaměstnancům Ústavu přístrojové techniky AV ČR, kteří mi v průběhu studia pomáhali. V neposlední řadě bych chtěl poděkovat rodině a přátelům za podporu během celého studia.

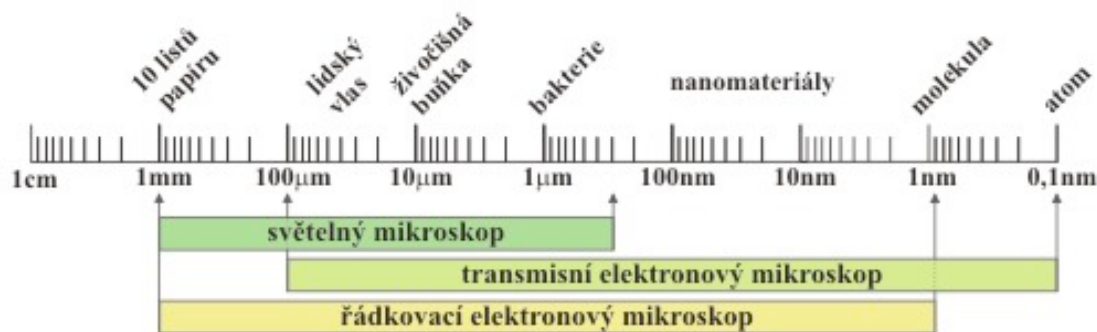
OBSAH

1 Úvod	2
1.1 Úvod do elektronové mikroskopie	2
1.2 Metody elektronové mikroskopie	3
1.2.1 Prozařovací elektronová mikroskopie	3
1.2.2 Rastrovací elektronová mikroskopie	4
1.2.3 Fokusovaný iontový svazek	4
1.2.4 Rastrovací prozařovací elektronová mikroskopie	4
1.2.5 Nízkonapěťová elektronová mikroskopie	4
2 Skenovací elektronová mikroskopie	5
2.1 Historie	5
2.2 Princip	5
2.3 Vzorky	6
2.4 Interakce elektronů se vzorkem a sledované signály	7
2.4.1 Sledování topografie	8
2.4.2 Sledování chemického kontrastu	8
2.5 Rozdíl mezi SE a BSE elektrony	8
2.5.1 Sekundární elektrony	9
2.5.2 Zpětně odražené elektrony	9
3 Nízkonapěťová elektronová mikroskopie	10
3.1 Definice metody LVSEM	10
3.2 Výhody SLEEM oproti klasické SEM	10
3.3 Katodová čočka	11
3.4 Mikroskop Tescan Vega TS5310	11
4 Experimentální část	13
4.1 Povrchová citlivost	13
4.2 Kontrast atomového čísla	14
4.3 Krystalografický kontrast	16
4.4 Nenabíjející se elektronová mikroskopie	17
5 Závěr	19
6 Seznam použitých zkratk a symbolů	20
7 Použitá literatura	21

1 ÚVOD

1.1 ÚVOD DO ELEKTRONOVÉ MIKROSKOPIE

Pod pojmem mikroskop si obvykle člověk představí optický přístroj, který se skládá z několika čoček a využívá viditelného světla pro pozorování malých či velmi malých objektů. Elektronové mikroskopy jsou rovněž optické přístroje, které však místo světelného svazku (fotonů) používají elektrickým polem urychlené elektrony a místo skleněných čoček jsou použity čočky elektromagnetické. Aby nedocházelo k interakcím elektronů s molekulami atmosféry, které ovlivňují dráhu letících elektronů a výrazně ji zkracují, musí být pozorovaný vzorek i svazek elektronů umístěn ve vakuu. Jednou z hlavních charakteristik mikroskopů je mezní rozlišovací schopnost, jež je úměrná vlnové délce použitého záření. Elektronové záření s podstatně kratší vlnovou délkou ($\sim 0,01\text{--}0,001\text{ nm}$) než má viditelné světlo ($400\text{--}700\text{ nm}$) umožňuje dosáhnout mnohem vyššího rozlišení. Typická velikost objektů, které lze pomocí elektronových mikroskopů sledovat je schematicky znázorněna na obrázku 1.1.

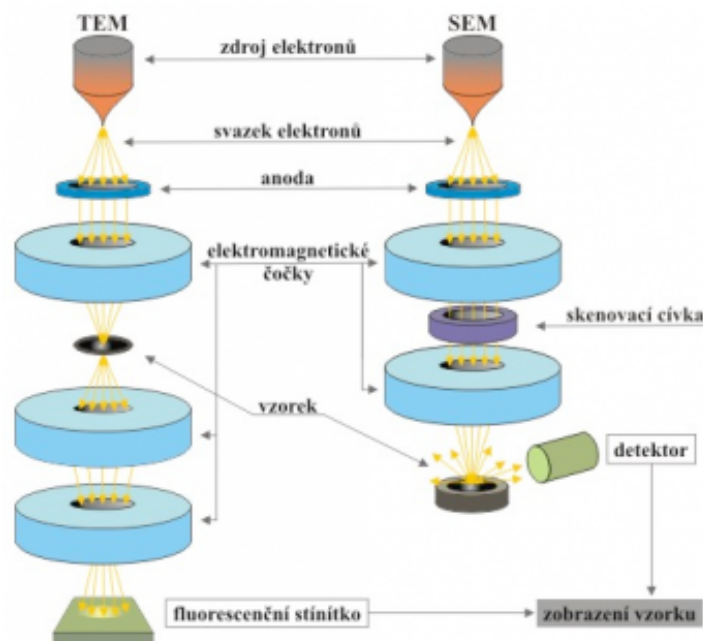


Obr.1.1 Typická velikost objektů, které lze pozorovat elektronovým mikroskopem. Pro srovnání je uveden i rozsah světelného mikroskopu [1].

Lze tedy říci, že elektronové mikroskopy obecně jsou velmi všestranným nástrojem pro zkoumání mikrosvěta, a to nejen v oblasti materiálového výzkumu. Poskytují komplexní informace o mikrostruktuře, krystalografii, chemickém složení, stejně jako o dalších vlastnostech zkoumaného vzorku.

1.2 METODY ELEKTRONOVÉ MIKROSKOPIE

Metody elektronové mikroskopie jsou děleny na hlavní dva druhy, prozařovací nebo skenovací. Základní princip, a to urychlení svazku elektronů, průchod skrz elektromagnetické čočky a dopad na vzorek je u obou metod stejný. V prvním případě ale pozorujeme elektrony prošlé, které jsou zachyceny na fluorescenčním stínítku, v případě druhém elektrony odražené či vyražené ze vzorku zpět do detektoru. Následně je u obou metod zobrazen výsledný obraz pomocí PC monitoru. Základní schéma je možno vidět na obr. 1.2. Obě tyto metody doznaly však různých modifikací [2].



Obr. 1.2 Schématické znázornění principu transmisního (vlevo) a rastrovacího (vpravo) elektronového mikroskopu [1].

1.2.1 PROZAŘOVACÍ ELEKTRONOVÁ MIKROSKOPIE (TEM)

Transmisní (prozařovací) elektronová mikroskopie - zdrojem elektronů je většinou žhavené wolframové vlákno, ze kterého jsou emitovány elektrony (princip termoemise). Na vlákno je přivedeno velmi vysoké urychlovací napětí, běžně 100-400 keV. Elektrony jsou dále usměrňovány pomocí elektromagnetických polí a dopadají na velmi tenký ($0,5\mu\text{m}$ a méně) vzorek, který je speciálně připraven. Vzorkem prochází, dochází k difrakci (rozkladu paprsku elektronů) a výsledný obraz je zachycen na stínítku, ze kterého je obraz převeden na PC monitor. Metoda TEM slouží k zobrazení vnitřní struktury zkoumaného materiálu a též je vhodná pro zobrazení jednotlivých atomů. Rozlišovací schopnost je přímo závislá na velikosti urychlovacího napětí a použitém detektoru (při napětí 200 keV se pohybuje okolo $0,2\text{ nm}$). Nevýhodou této metody je velice náročná příprava vzorků z důvodu nutnosti ultratenkých folií. V dnešní době se příprava vzorků rapidně zkvalitnila díky metodě FIB (viz odstavec 1.2.3.) [2].

1.2.2 RASTROVACÍ ELEKTRONOVÁ MIKROSKOPIE (SEM)

Rastrovací (řádovací) elektronová mikroskopie - svazek ostře fokusovaných (zasotřených) elektronů je postupně vychylován speciální skenovací cívkou a řádkuje tak povrch vzorku bod po bodu. Jedná se o metodu nepřímou, protože pro získání informací je využito sekundárních (SE) nebo zpětně odražených (BSE) elektronů, které jsou zachycovány pomocí detektorů. Tato metoda je vhodná pro zkoumání povrchu vzorku z hlediska topografie, chemického a fázového složení. Výhodou SEM je vysoká rozlišovací schopnost při zachování velké hloubky ostrosti (cca 3000x lepší než u světelné mikroskopie při zvětšení 100x-500x), výsledný obraz se nám tak jeví jako trojrozměrný. Nevýhodou je zde možnost zkoumání pouze povrchu vzorku a nutnost elektricky vodivých vzorků [2].

1.2.3 FOKUSOVANÝ IONTOVÝ SVAZEK (FIB)

Fokusovaný iontový svazek - místo svazku elektronů je zde povrch vzorku zkoumán pomocí iontů (Ar, Ga), které jsou větší a těžší než elektrony. Vzhledem k větší velikosti iontů dochází k interakci pouze na povrchu a ionty (narozdíl od elektronů) neprostupují tak hluboko pod povrch a neovlivňují tak vzorek. Při delším zkoumání dojde k porušení souvislosti povrchové vrstvy atomů a k jejich odprášení, což je používáno k velmi přesnému odbrábění (až jednotky *nm*). Nevýhodou této metody je fakt, že jde o metodu destruktivní.

1.2.4 RASTROVACÍ PROZAŘOVACÍ ELEKTRONOVÁ MIKROSKOPIE (STEM)

Rastrovací transmisní elektronová mikroskopie - jde o kombinaci SEM a TEM. Paprsek elektronů je vychylován, přejíždí přes vzorek a prozařuje jej. Emitované či prošlé elektrony jsou zachyceny detektorem. Díky přítomnosti fotonásobiče je možné zesílit i relativně slabý signál, a získat tak lepší obraz, což umožňuje zkoumat i silnější vzorky.

1.2.5 NÍZKONAPĚŤOVÁ ELEKTRONOVÁ MIKROSKOPIE (SLEEM)

Metoda rastrovací mikroskopie, kdy energie primárního svazku je nižší než 1keV (dle některých definic dokonce nižší než 500 eV. Elektrony s touto a nižší energií jsou považovány za pomalé, elektrony pod 100eV jsou pak brány jako velmi pomalé. Metoda SLEEM má oproti klasické SEM několik výhod. Bylo zjištěno, že se snižující se energií primárního svazku roste výtěžek SE, zlepšuje se potenciálový kontrast a nedochází k takovému nabíjení nevodivých vzorků. Dále se pak se snižující energií zároveň zmenšuje interakční objem a zvyšuje povrchová citlivost, což je vhodné pro zkoumání povrchových vrstev materiálu.

2 SKENOVACÍ ELEKTRONOVÁ MIKROSKOPIE

2.1 HISTORIE

Princip rastrování vzorku je připisován německému fyzikovi M. von Ardenne roku 1938, kdy bylo rastrování použito v rámci STEM. Až r. 1942 bylo rastrování použito k detekci sekundárních elektronů ruským fyzikem V. Zworykinem a jeho týmu za pomoci fotonásobiče. Vynalezli tak historicky první rastrovací mikroskop a dosáhli rozlišení 50nm. Postupem času jsou vyměněny elektrostatické čočky za magnetické a dochází k zavedení nepřímo žhavené katody, popř. autoemisní trysky. V dnešní době jsou SEM mikroskopy osazeny několika druhy detektorů včetně detektorů rentgenového záření. V Československu byl první rastrovací mikroskop vyroben firmou Tesla v roce 1976, šlo o model Tesla BS 300.

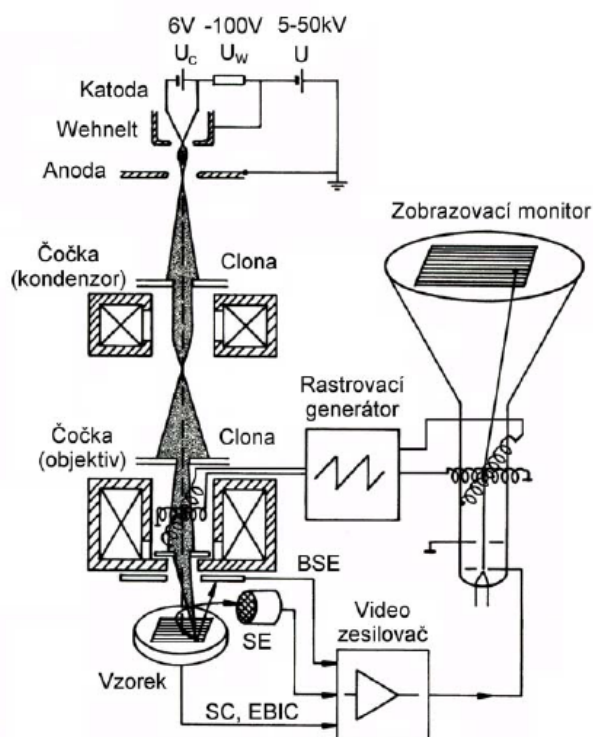


Obr. 2.1 První rastrovací mikroskop firmy Tesla, model BS 300 [3].

2.2. PRINCIP

Rastrovací mikroskop je zařízení, pracující ve vysokém vakuu (tlak 10^{-3} Pa). Vakuum je důležité z důvodu, aby nedocházelo ke srážkám elektronů s atomy vzduchu (v takovém případě by byly primární elektrony bržděny a neměly by šanci se k povrchu vzorku dostat). Emise elektronů z katody může být založena na několika fyzikálních principech. Konkrétně jde o termoemisi, kdy jsou elektrony emitovány z povrchu katody vlivem vysoké teploty (používá se žhavené W vlákno nebo LaB_6 krystal). Další možností je tzv. studená emise, kdy jsou elektrony emitovány z katody vlivem elektrického pole. Výhodou zdrojů pro studenou emisi je jejich vysoká životnost oproti termoemisním zdrojům, avšak vyvážená vyšší cenou a potřebou vysokého vakuu. Kombinací termoemise a studené emise je Schottkyho jev, na kterém fungují Schottkyho zdroje elektronů. Tyto elektrony, emitované z katody obklopené Wehneltovým válcem, jsou pomocí elektromagnetických čoček (obdoba optických čoček u světelné mikroskopie) usměrňovány, aby dopadaly na povrch vzorku v co nejtenčím svazku. Čočkami jsou postupně vychylovány, tak aby řadkovaly povrch vzorku “bod po bodu”. Při dopadu elektronů dochází k interakci s povrchem vzorku. Většina elektronů je odražena, část

jich je pohlcena a část prochází skrz za vzniku několika druhů signálů, které je možné pozorovat a vyhodnocovat. Podstatou metody je tedy odraz primárního svazku urychlených elektronů od povrchu vzorku, případně vyražení elektronů z oblasti blízké povrchu vzorku, případně detekce vznikajícího charakteristického záření. Princip rastrovací mikroskopu je možno vidět na obr. 2.2



Obr. 2.2 Schéma rastrovacího elektronového mikroskopu [4].

2.3 VZORKY

Velkou výhodou SEM je (narozdíl od TEM) relativně jednoduchá příprava vzorků a možnost pozorovat i větší objekty. Pro pozorování jsou vhodné i běžné metalografické výbrusy a všechny ostatní vzorky. Důležitým aspektem pro uspokojivé výsledky je dokonalá příprava povrchu, který musí být co nejlépe vybroušený a vyleštěný(!) a jeho kolmost na svazek elektronů.

Vzorek však musí být celý elektricky vodivý (a to včetně zalévací hmoty). Aby toto bylo zajištěno, je použito naprašování uhlíkem nebo drahými kovy. Naprašování je standartní metoda přípravy pro nevodivé nebo špatně vodivé vzorky. Zde platí, čím lepší vodivost, tím lepší výsledný obraz. Při nedostatečné vodivosti mohou vznikat vady obrazu díky elektrostatickému nabíjení vzorku, což se projeví přesvětlením nebo ztmavnutím daného nabíjejícího se místa. Dále je nutné, aby vzorky byly odolné proti vakuu a snesly bombardování elektrony bez porušení soudržnosti.

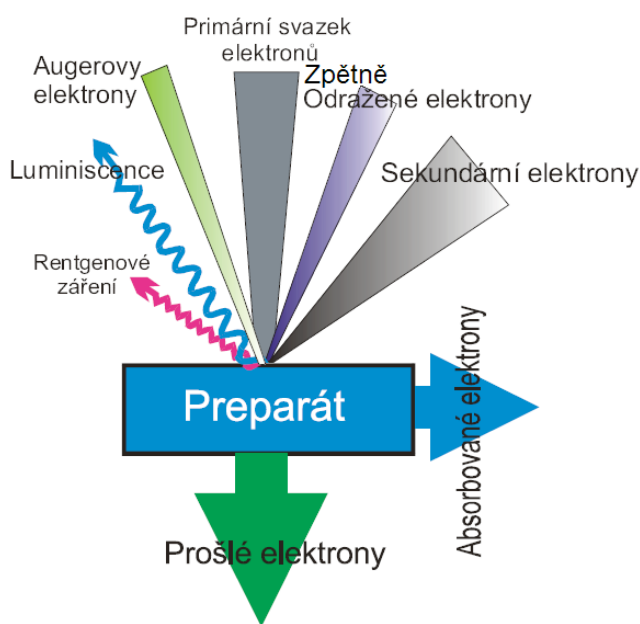
2.4. INTERAKCE ELEKTRONŮ SE VZORKEM A SLEDOVANÉ SIGNÁLY

Dopadající (primární) elektrony interakcí se vzorkem vyrazí elektrony, některé se samy odrazí a malá část jich je pohlcena nebo projde skrz. Pro SEM jsou důležité zpětně odražené a vyražené částice.

V takto ozářeném objemu vzorku jsou vyvolány děje iniciované srážkami elektronů. Při interakci primárních elektronů s atomy vzorku se mohou elektrony odrazit buď pružně nebo nepružně. Pružně znamená, že při tomto jevu nedochází k předání energie, resp. změna energie je velmi malá. Elektron je při pružném rozptylu ovlivňován kladným nábojem jádra a to způsobí, že se jeho dráha zakříví. Zakřivení trajektorie elektronu je tím větší čím menší je vzdálenost mezi jádrem a pohybujícím se elektronem. Naopak nepružně odražený elektron předal atomu část své energie a může dojít buď k ionizaci atomu nebo přechodu elektronů v elektronovém obalu atomu do excitovaného stavu. Elektron uvolněný při ionizaci atomu se nazývá sekundární elektron [5].

Kompletní přehled signálů a záření popisuje obr. 2.3. Při zkoumání morfologie vzorku je využíváno sekundárních elektronů (SE), zpětně odražených elektronů (BSE) a katodoluminiscence. Pro chemickou analýzu lze pak využít BSE, Augerovy elektrony (AE) a charakteristického rentgenového záření. Nositeli informace o krystalografii vzorku jsou převážně vysokoúhlové BSE a také SE 2. typu.

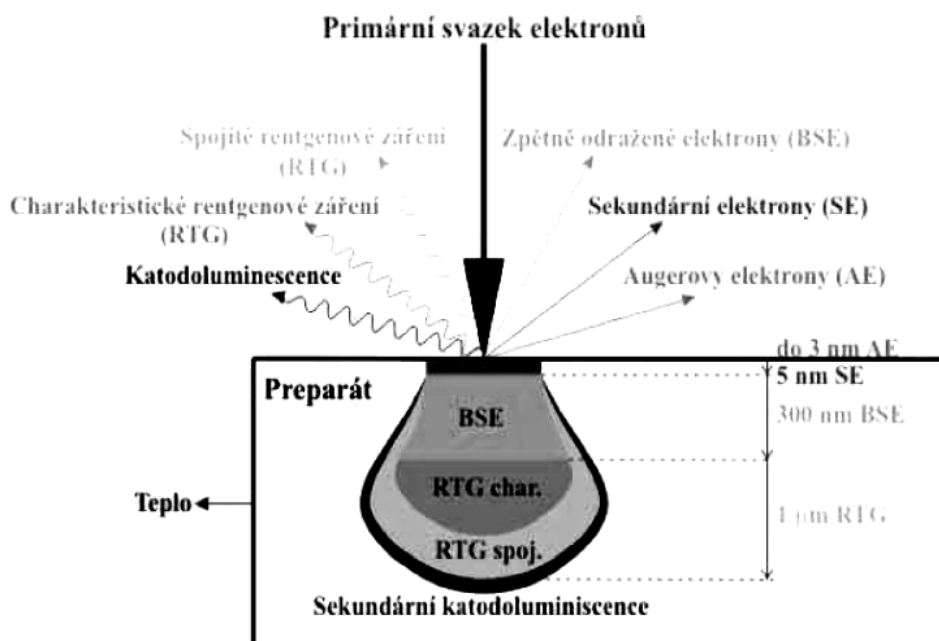
Pro každý zmíněný signál je nutné vybavit mikroskop speciálním detektorem. Požadované signály jsou přitahovány vhodným potenciálem na detektor.



Obr. 2.3 Možné druhy signálů vyvolané dopadem primárního elektronového svazku [4].

Oblast vzorku, která je ovlivněna a do které prostupují primární elektrony se nazývá interakční objem. Velikost, stejně jako tvar, interakčního objemu je závislý hlavně na energii primárního svazku, chemickém složení a úhlu dopadu (kolmosti povrchu na svazek) primárních elektronů. Typickým tvarem je "hruška", nazývaná též Augerova. Platí úměra, že čím vyšší je energie dopadajících elektronů, tím hlouběji elektrony prostupují a interakční objem se s rostoucí energií primárního svazku zvětšuje rychleji než lineárně. Hloubku vniku

elektronů pozitivně ovlivňuje i snižující se atomové číslo. Prostorové rozdělení interakcí je zobrazeno na obrázcích 2.4.



Obr. 2.4 Interakční objem [4].

2.4.1 STUDIUM TOPOGRAFIE

Při pozorování v módu SE (případně v kombinaci s BSE) vzniká dojem reliéfu tím, že jsou elektrony vyráženy z ploch s nestejným sklonem vůči primárnímu svazku, mají různou energii, popřípadě jsou vyzářeny mimo detektor. Z tohoto důvodu vzniká pocit, že je vzorek jakoby “osvícen” zeshora. Hrany a výstupky jsou světlejší z důvodu snazšího uvolnění elektronů z těchto oblastí. Naopak rovinné plochy jsou tmavších odstínů, protože elektrony se neuvolňují tak lehce. Díry a důlky se jeví jako nejtmavší z důvodu pohlcení a vícenásobnému odrazu elektronů v nich.

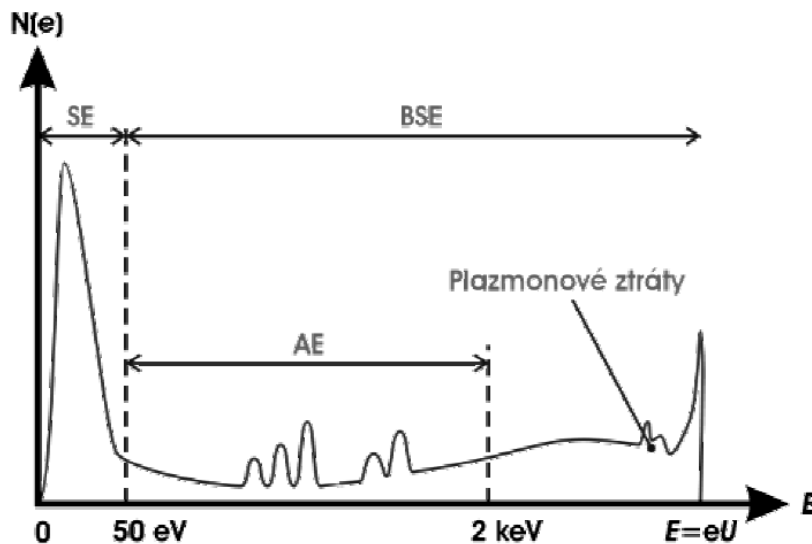
2.4.2 STUDIUM CHEMICKÉHO SLOŽENÍ (tzv. Z-kontrast)

Při studiu chemického složení jde o kontrast atomového čísla. Informaci o chemickém složení nesou především BSE. Obecně lze říct, že jako světlejší jsou ve výsledném obraze zobrazeny prvky s vyšším atomovým číslem a jako tmavší se jeví prvky s atomovým číslem nižším. Toto ale zcela neplatí pro metodu SLEEM, na nižších energiích může docházet i k obrácenému jevu. Toto bude podrobněji vysvětleno níže v kapitole 4.

2.5 ROZDÍL MEZI SE A BSE ELEKTRONY

Elektrony emitované ze vzorku do vakua tvoří široké spektrum energií jak je vidět na obr. 2.5. Elektrony sekundární a zpětně odražené lze rozdělit na základě energetického hlediska. Pro jejich rozdělení proto byla smluvně určena hranice 50eV. Energie 0 až 50eV

náleží SE, nad 50 eV až 2 keV (teoreticky ale až do hodnoty energií primárního svazku!) pak připadá na BSE, přičemž tato oblast se překrývá s AE, které se vyskytují vedle BSE. Úzká část grafu s částicemi o vyšší energii než 2 keV (možno vidět na konci grafu v obr. 2.5) připadá elektronům, které se po nepatrném množství srážek vrátily zpět do vakua.



Obr. 2.5 Energiové rozložení signálních elektronů [6].

2.5.1 ZPĚTNĚ ODRAŽENÉ ELEKTRONY

Zpětně odražené elektrony jsou takové primární elektrony, které byly jednou či vícekrát odraženy, ať už pružně či nepružně a poté emitovaly z povrchu vzorku.

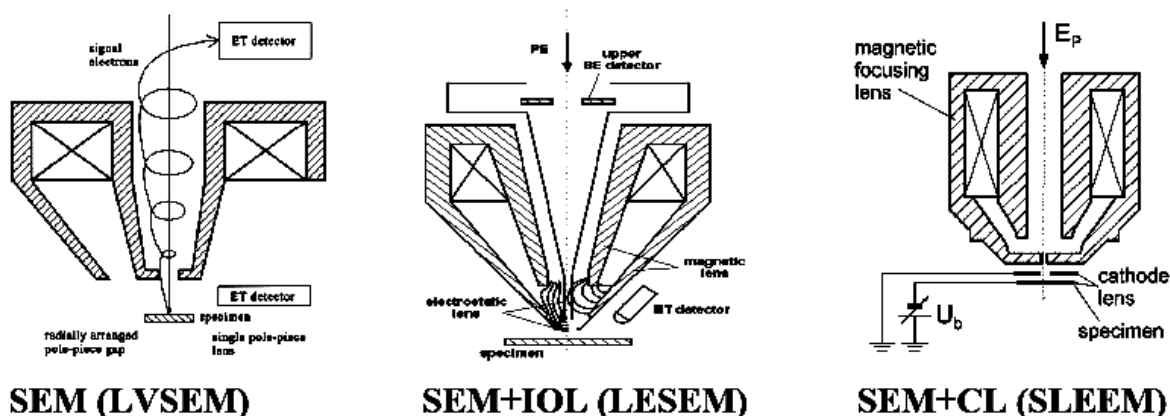
2.5.2 SEKUNDÁRNÍ ELEKTRONY

Sekundární elektrony jsou původem ze vzorku. Nepružnou srážkou jim byla primárním elektronem dodána potřebná energie k uvolnění se z elektronového obalu daného atomu. Pokud vzniknou v dostatečné blízkosti povrchu, je pravděpodobné, že se z látky uvolní jako sekundární elektron. Pokud zůstanou v látce, stávají se absorbovanými elektrony [5].

3 NÍZKONAPĚŤOVÁ ELEKTRONOVÁ MIKROSKOPIE

3.1 DEFINICE METODY LVSEM

V této oblasti SEM jsou využívány primární elektrony s energií pod 1keV, přičemž pod energií 100eV jsou elektrony považovány za velmi pomalé. Ke zpomalení (snížení energie) primárních elektronů jsou používány 3 základní principy: snížení energie zdroje (LVSEM), zpomalení elektronů pomocí elektrostatického pole uvnitř objektivové čočky (LESEM) a zpomalení elektronů těsně před vzorkem pomocí tzv. katodové čočky (SLEEM). Základní princip těchto metod je možné vidět na obr. 3.1.



Obr. 3.1 Konstrukční uspořádání pro dosažení nízkých energií dopadu primárního svazku el. – LVSEM, LESEM a SLEEM.
specimen - vzorek, ET detector - detektor SE, electrostatic lens - elektrostatická čočka, magnetic lens - magnetická čočka, cathode lens - katodová čočka [7].

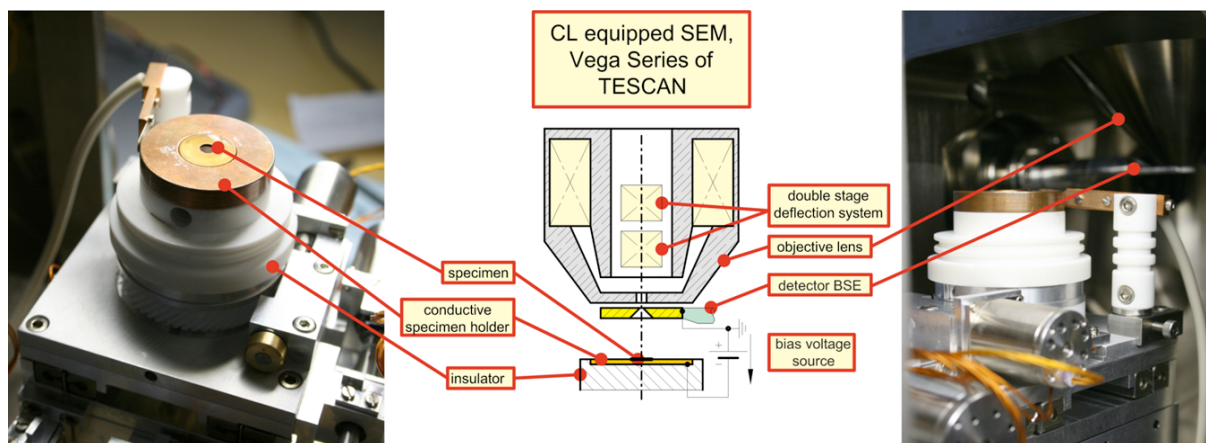
Nejlepší parametry ze všech uspořádání vykazuje SLEEM (Scanning LEEM), kdy je energie primárního svazku snižována až těsně u povrchu vzorku a sám vzorek je v silném elektrostatickém, nebo navíc i v magnetickém poli. Podrobněji je metoda SLEEM popsána v odstavci 3.2 [6].

3.2 VÝHODY SLEEM OPROTI KLASICKÉ SEM

Mezi hlavní výhody nízkoenergetické elektronové mikroskopie patří zejména zvýšení kontrastu na nižších energiích, zvýšení výtěžku SE i BSE - zmenší se rozptyl odražených elektronů od optické osy. Díky tomu je detektorem zachyceno větší množství signálních elektronů a dochází ke zlepšení poměru signál/šum. Dále s nižší energií klesá interakční objem, protože, jak již bylo popsáno v odstavci 2.4, elektrony nejsou schopny prostoupit do velké hloubky a tím roste povrchová citlivost metody (dostáváme přesnější informace o povrchu vzorku). Zlepšuje se materiálový kontrast (Z-kontrast). V neposlední řadě jde též o potlačení či dokonce eliminaci efektu nabíjení vzorku, díky možnosti libovolně měnit energii dopadajících elektronů. V praxi to znamená, že není nutné pozorované vzorky zdlouhavě a nákladně pokovovat a riskovat tak poškození vzorku. Všechny tyto výhody budou následně názorně demonstrovány v kapitole 4.

3.3 KATODOVÁ ČOČKA

Katodová čočka je jedna z metod k dosažení nízké energie dopadu primárního svazku. Běžné REM většinou nenabízejí možnost plynule měnit energii primárního svazku a při snížení jeho energie výrazně klesá výsledné rozlišení. V případě katodové čočky jde o modul, kterým je mikroskop vybaven dodatečně a slouží ke zpomalení přesně zformovaného a zaostřeného elektronového svazku na konečnou energii dopadu, kterou lze velmi snadno a pohodlně měnit s minimálními zásahy do nastavení tubusu mikroskopu. To nám nabízí dosáhnout požadovaných výsledků na různých energiích.



Obr. 3.3 Schéma uspořádání katodové čočky. Na obrázku vpravo je pohled do hlavní komory mikroskopu Tescan. specimen - vzorek, conductive specimen holder - vodivý držák vzorku, insulator - izolant, objective lens - objektivová čočka, bias voltage source - zdroj napětí, double stage deflection system - dvoustupňový vychylovací systém

Schéma uspořádání katodové čočky je na obr. 3.3. Jako katoda čočky slouží přímo povrch vzorku a výsledná energie dopadajících elektronů je dána rozdílem potenciálu trysky a vzorku. Anodou katodové čočky je krystal YAG (Yttrium – Aluminium – Garnet, $Y_3Al_5O_{12}$) s malým otvorem o průměru 300 μm na optické ose. Anoda je současně detektorem signálních elektronů.

Primární elektrony jsou po průletu tubusem mikroskopu brzděny elektrostatickým polem katodové čočky na takovou energii, s níž dopadnou na povrch vzorku. Signální elektrony ze vzorku jsou urychlovány směrem k anodě katodové čočky a zároveň stahovány k optické ose a jejich energie je vyšší o hodnotu předpětí na vzorku. Na detektor (tedy anodu) dopadají elektrony z celého spektra emise – sekundární i zpětně odražené elektrony.

Mikroskop vybavený katodovou čočkou umožňuje pracovat s velmi slušným rozlišením i na nízkých energiích primárních elektronů [8, 9].

3.4 MIKROSKOP TESCAN VEGA TS5310

Laboratoř Ústavu přístrojové techniky na Akademii věd pro LEM je vybavena rastrovacím elektronovým mikroskopem s motorizovaným manipulátorem Tescan Vega TS 5310. Vakuum je zajištěno pomocí turbomolekulární a rotační vývěvy. Mikroskop je speciálně upraven pro detekci pomalých elektronů, má automatizované nastavování a mnoho dalších automatizovaných funkcí, dálkové ovládání mikroskopu s možností diagnostiky na dálku, intuitivní ovládání prostřednictvím software v operačním systému MS Windows, důmyslný

archivační systém, zpracování obrazu, odměřování v obraze a unikátní čtyřčočkový elektronově optický tubus. Mikroskop nabízí vhodné podmínky pro komplexní analýzu vzorků a je vybaven SE detektorem, akustickou kontrolou dotyku, vysunovacím BSE detektorem, detektorem pomalých elektronů a již zmíněným modulem katodové čočky. Několik základních technických údajů lze vidět v tabulce 3.4

Rozlišení	3nm
Urychlovací napětí	200eV - 30keV
Proud ve stopě	1 pA - 2uA
Rastrovací rychlost	600ns - 10ms/px
Velikost obrazu	4096x4096px,

Tab. 3.4 Specifikace mikroskopu Tescan Vega TS 5310 [10].

Zdrojem elektronů je wolframová přímo žhavená katoda. Pro lepší orientaci na vzorku lze zvolit fish-eye mód s minimálním zvětšením 4x. Všechny funkce mikroskopu jsou řízeny pomocí myši a trackballu prostřednictvím programu VEGA TC v operačním systému MS Windows. Reálnou podobu mikroskopu zobrazuje fotografie 3.5 [10].



Obr. 3.5 Rastrovací mikroskop Tescan Vega TS 5310 [10].

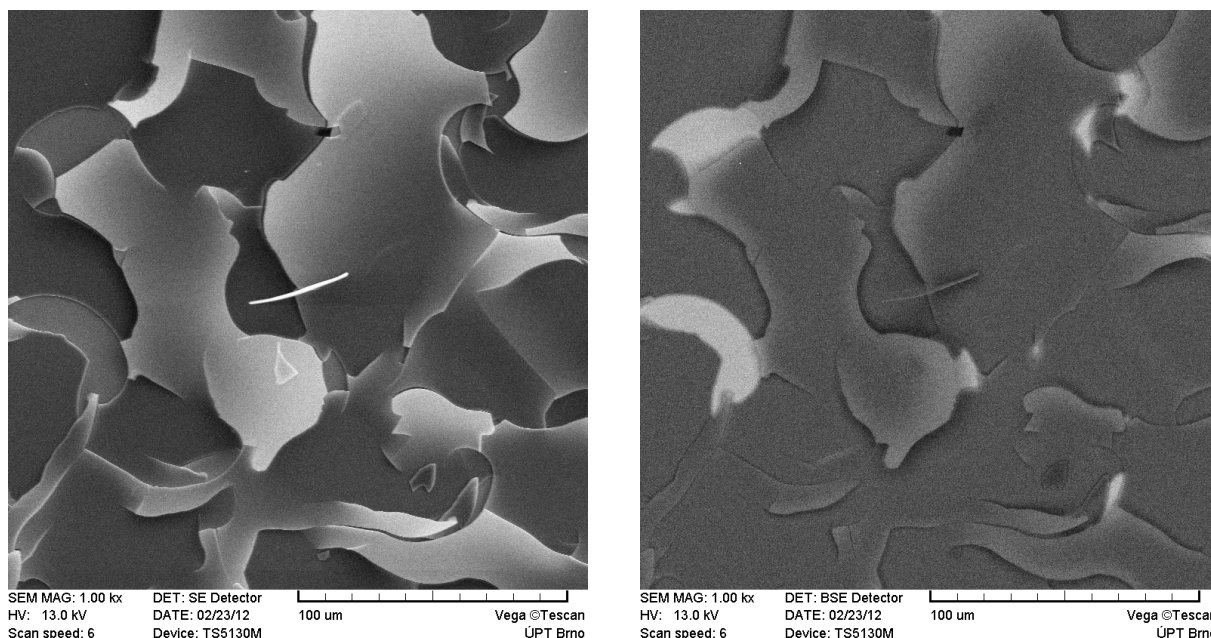
4 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

4.1 POVRCHOVÁ CITLIVOST

Na následující sérii mikrosnímků CN_x vrstvy pořízených s různou energií dopadu primárního svazku je demonstrováno, že s klesající energií primárních elektronů se extrémně zvyšuje povrchová citlivost. Tento jev je důsledkem toho, že s klesající energií primárního svazku současně klesá i hloubka vniku elektronů do vzorku a to rychleji než lineárně.

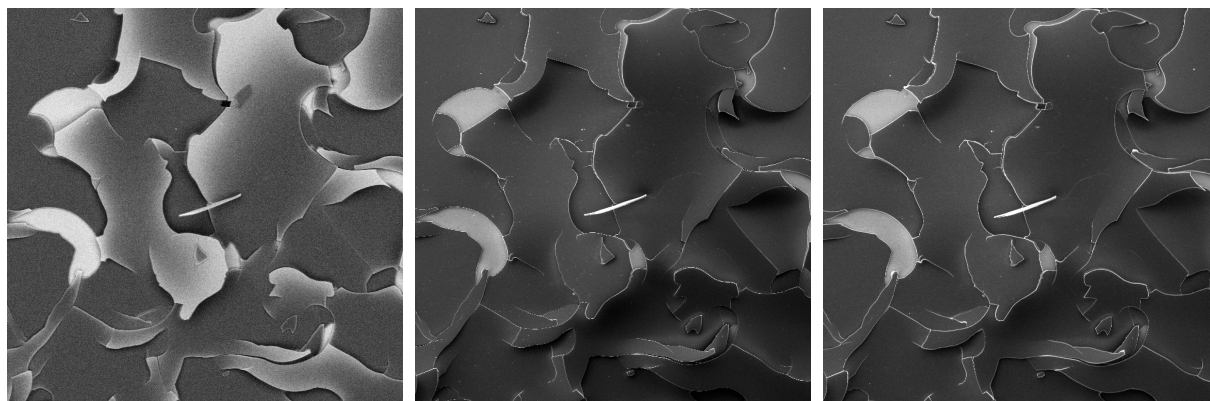
Všechny obrázky byly pořízeny na mikroskopu Tescan (viz bod 3.4). Jedná se o CN_x vrstvu naprášenou na křemíkový substrát metodou magnetronového naprašování. Vzorek byl připraven pracovníky skupiny Speciální technologie na ÚPT AVČR.

První snímek (vlevo) ukazuje strukturu odlupující se povrchové vrstvy v režimu SE, tedy z hlediska topografie, při zv. 1000x. Druhý snímek (vpravo) ukazuje stejnou oblast, ale v režimu BSE, tedy s větším důrazem na materiálový kontrast. Zde je možné si všimnout světlejších míst, která ukazují již odloupnutou povrchovou vrstvu CN_x - světlá místa jsou tedy základní materiál Si.



Obr. 4.1. a) mikrosnímek CN_x vrstvy v režimu SE b) mikrosnímek vpravo je pořízen v režimu BSE.

Třetí, čtvrtý a pátý snímek (obr. 4.2) byl pořízen v režimu katodové čočky a zobrazuje stejnou oblast jako v předešlém obrázku 4.1. V režimu katodové čočky jsou detekovány elektrony z celého spektra emise, tedy jak SE, tak i BSE. Na snímcích, když jdeme zleva, byla energie dopadajících elektronů postupně snižována přivedením předpětí na vzorek o velikostech 3keV, 8keV a 10keV. Výsledná energie primárního svazku při dopadu na vzorek tedy byla 10keV, 5keV a 3keV. Na levém snímku pozorujeme nepatrné zlepšení kontrastu a zvýraznění kontur oproti výchozí fotografii, ale současně jsou patrná příliš světlá místa, jež jsou důkazem nabíjení vzorku. Nejlepších výsledků je dosaženo snížením energie dopadajících elektronů na 3keV, poslední snímek podává nejlepší informaci (ideální kontrast, ostrost, nejvíce viditelných detailů) o porušení (popraskání) či odloupnutí sledované vrstvy CN_x .



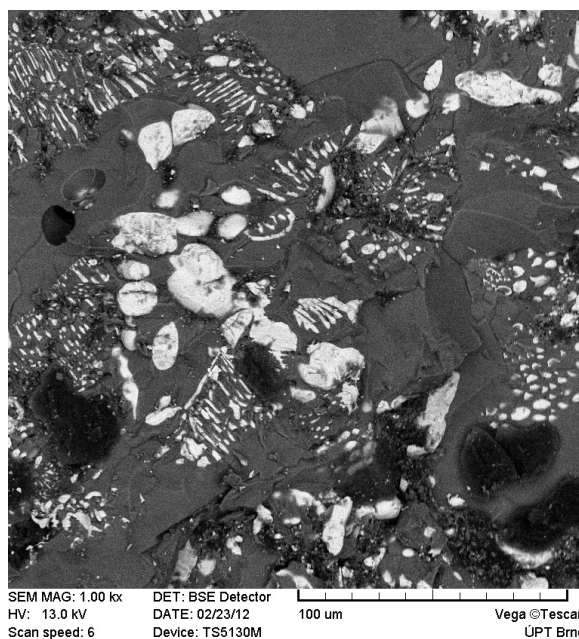
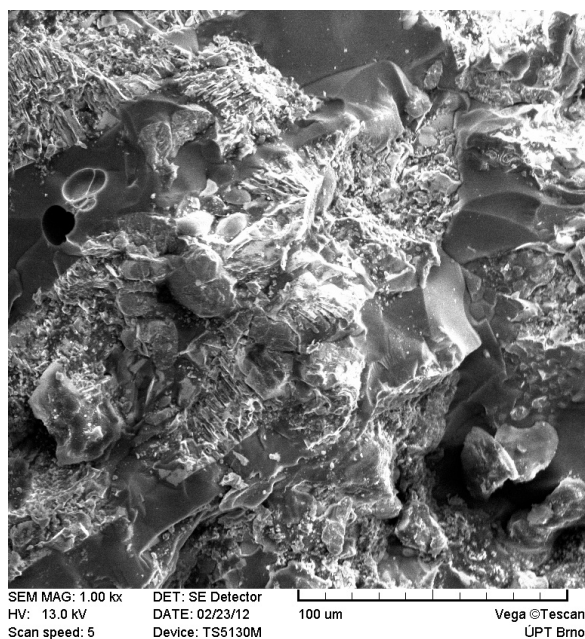
Obr. 4.2 a) pozorování povrchové vrstvy CN_x při energii dopadu elektronů 10 keV v režimu katodové čočky b) energie dopadajících elektronů 5 keV c) energie dopadajících elektronů 3 keV.

Při srovnání s původní fotografií v režimu SE (obr. 4.1 vlevo) je z obrázků jasně patrné, že dochází k výraznému zlepšení ostrosti a kontrastu s klesající energií. Metoda je tedy velmi vhodná pro zkoumání tenkých vrstev, jejich vlastností, stejně tak jako jejich degradací.

4.2 KONTRAST ATOMOVÉHO ČÍSLA

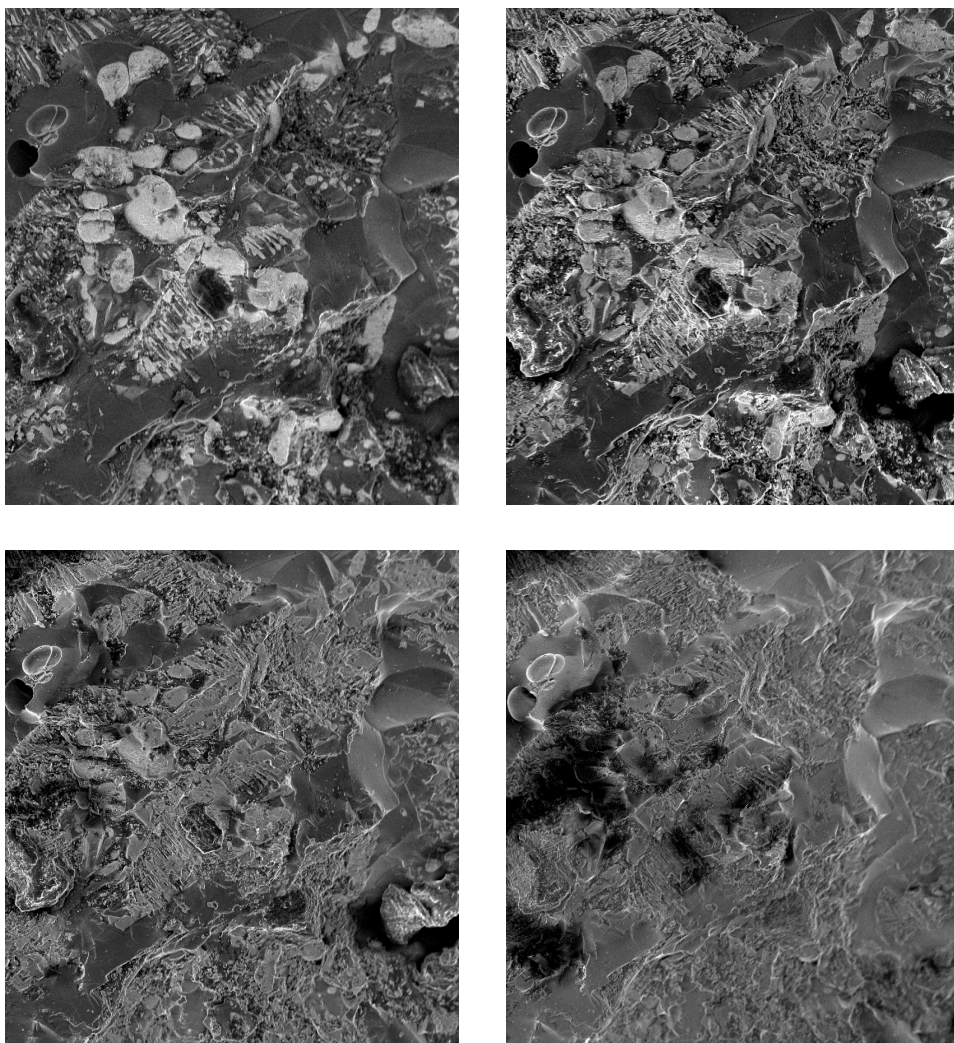
Nositelem informace o materiálovém kontrastu jsou BSE elektrony. Pro demonstraci materiálového (Z-kontrastu) jsme pozorovali materiál EUCOR (jedná se o třífázovou keramiku). Energie primárního svazku byla nastavena na 13 keV, zvětšení 1000x.

První snímek na obr. 4.3 je pořízen v režimu SE, ukazuje velmi členitý povrch, ovšem nepodává nám žádnou informaci o kontrastu materiálovém. Proto je vhodné přepnout do režimu BSE (snímek vpravo), kde se zvýší kontrast a jednotlivé složky je jednoduché od sebe odlišit. Obecně platí, že světlejší místa jsou prvky s vyšším atomovým číslem.



Obr. 4.3 a) snímek vlevo ukazuje fotografii materiálu EUCOR v režimu SE b) snímek vpravo je pořízen v režimu BSE.

Následující snímky byly pořízeny v režimu katodové čočky s postupně se snižující energií. Zleva nahoře bylo na vzorek přivedeno předpětí 3keV, tudíž energie dopadajících elektronů byla 10keV. Nahoře vpravo pak 8keV, vlevo dole 5keV a vpravo dole 3keV. Jako nejvýhodnější energie pro pozorování této třífázové keramiky se ukazuje energie 5keV (obr. 4.4c), kde je dosaženo optimálního poměru mezi počtem dopadajících a emitovaných elektronů a tedy se povrch vzorku nenabíjí. Vzorek není vodivý a tím pádem lze na všech ostatních snímcích pozorovat artefakty spojené s nabíjením vzorku. To jsou buď přесvětlené oblasti (většinou hrany a ostré výstupky), pozorovatelné především na první fotografii, nebo naopak tmavá místa, ty jsou dobře viditelné na posledním snímku v levé části fotografie.



Obr. 4.4 a)oblast vzorku pořízená při energii dopadajících elektronů 10keV v režimu katodové čočky b)energie dopadajících elektronů 8ke c)energie dopadajících elektronů 5keV d)energie dopadajících elektronů 3keV.

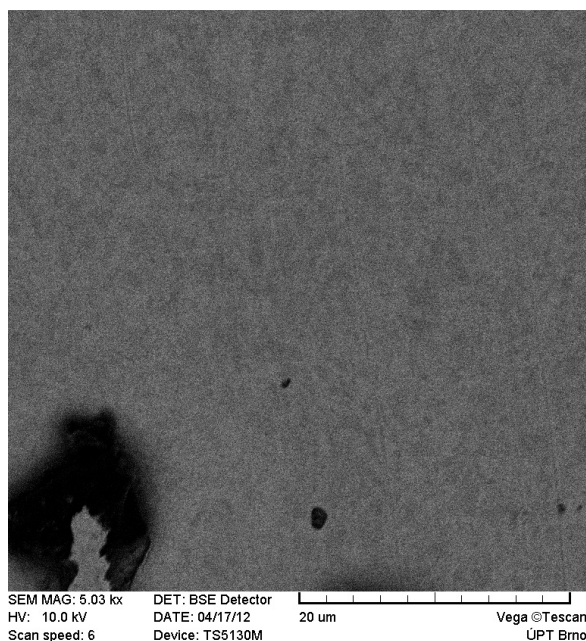
Pro téměř každý materiál existuje ideální hodnota energie dopadajících primárních elektronů z hlediska nabíjení, podrobně bude toto popsáno níže v kapitole 4.4.

4.3 KRYSTALOGRAFICKÝ KONTRAST

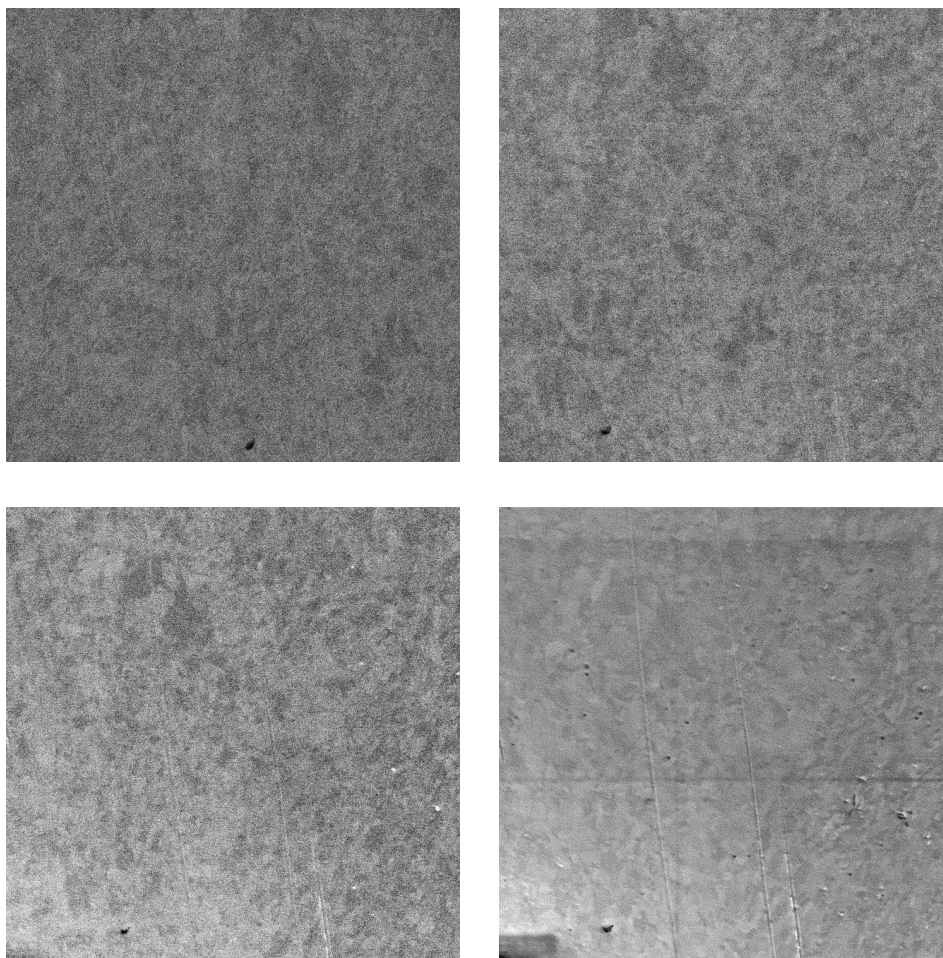
Hloubka vniku elektronů dopadajících na vzorek je závislá na uspořádání krystalové mřížky a na energii primárního svazku elektronů. Zpětně odražené elektrony (BSE) jsou nositelem materiálového a krystalografického kontrastu (nositelem informace jsou tady ale i SE 2. typu) a právě BSE vyzařované při nižších energiích (elektrony prodělaly menší počet srážek), které jsou emitovány ve větších úhlech od optické osy mají zásadní vliv na zobrazení krystalografického kontrastu. Standartní BSE detektor umožňuje rozpoznávat pouze elektrony odražené pod úhlem 20° až 40° od optické osy, což jsou zejména elektrony, které nesou informaci o materiálovém kontrastu. Díky katodové čočce (viz odstavec 3.3) je umožněno detekovat i elektrony s větším úhlem odrazu a významně tak vylepšit krystalografický kontrast [9].

Pro demonstraci této metody byla zvolena ultrajemnozrná Cu. Snímek ze standartní SEM v režimu BSE lze vidět na obr. 4.5. Tento snímek byl pořízen při zvětšení 5000x při energii primárního svazku 10keV. Při bližším zkoumání lze rozpoznat světlejší a tmavší místa ve snímku, která ovšem nejsou příliš zřetelná a přesně ohraničená. Jde o jednotlivá zrna v materiálu.

Na snímcích na obr. 4.6 je postupně snižována energie dopadajících elektronů pomocí katodové čočky a je možné sledovat postupné zvýšení krystalografického kontrastu. Vystupují a stávají se patrnějšími rozdíly mezi světlými a tmavými místy, to je způsobeno různou krystalovou orientací jednotlivých zrn vzorku.



Obr. 4.5 fotografie pořízená v SEM režimu BSE bez katodové čočky.



Obr. 4.6. a) energie dopadajících elektronu 8keV b) energie dopadajících elektronu 6keV
c) energie dopadajících elektronu 4keV d) energie dopadajících elektronu 2keV.

4.4 NENABÍJEJÍCÍ SE ELEKTRONOVÁ MIKROSKOPIE

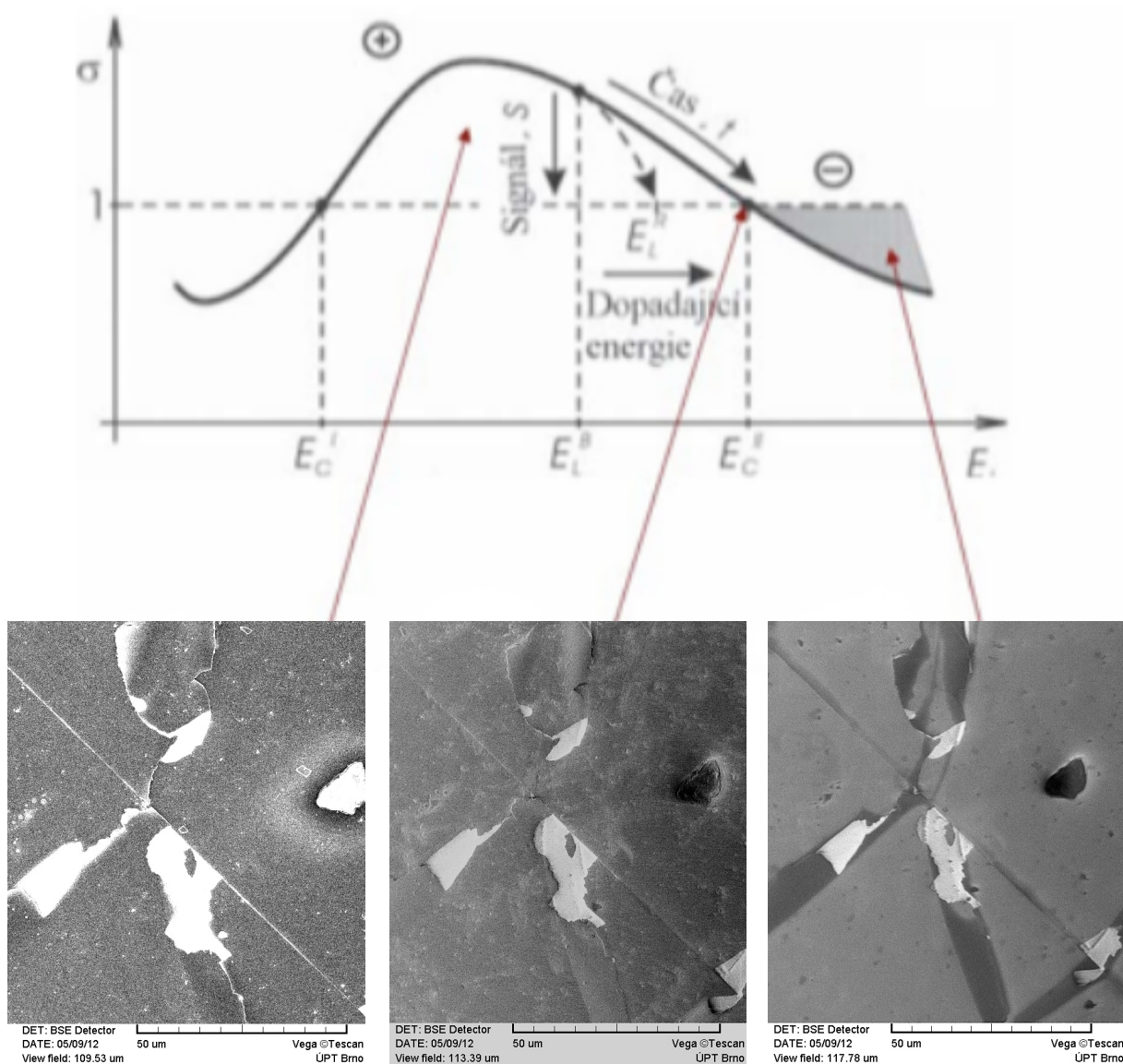
Rastrovací elektronová mikroskopie slouží k pozorování celé řady vzorků, avšak při zkoumání nevodivých vzorků je běžně potřeba povrch speciálně upravit, jak bylo popsáno výše, z důvodu hromadění náboje (kladného či záporného) na exponovaných místech vzorku. Výsledkem tohoto procesu je nejasný nebo naopak příliš jasný a geometricky nesprávný obraz.

Obvyklou a nejrozšířenější metodou jak potlačit nabíjení nevodivých vzorků je jejich pokovení či nanesení tenké grafitové vrstvy. Nevýhodou je fakt, že při nanesení vrstvy mohou být překryty mnohé detaily, které budeme ve výsledném snímku postrádat. Mezi další metody patří vybíjení pomocí iontového svazku (v současnosti nejrozšířenější metoda) či elektronového svazku. Nevýhoda této metody spočívá v zeslabení výsledného signálu v důsledku srážek částic s primárním svazkem elektronů.

Zkušenost z praxe ukazuje skutečnost, že povrch nevodivého nebo špatně vodivého vzorku se při použití nízkých energií primárního svazku nabíjí kladně a při vysokých záporně. Z tohoto logicky plyne, že musí existovat energie, kdy se vzorek nenabíjí ani kladně ani záporně, tedy poměr počtu elektronů dopadajících a emitovaných je roven 1.

Míra nabíjení vzorků je přehledně popsána grafem v obr. 4.7, jde o graf závislosti celkového výtěžku σ elektronů vyzářených ze vzorků na energii primárního svazku. Energie E_C^I a E_C^{II} se nazývají kritické a představují poměr 1:1 elektronů dopadajících a emitovaných. V tomto stavu se tedy vzorek nenabíjí. Kritické energie se pro jednotlivé materiály liší, avšak platí, že je možné je nalézt pro většinu z nich. Pokud je počet elektronů na vzorek dopadajících vyšší než počet elektronů emitovaných, vzorek je nabíjen záporně (elektrony se záporným nábojem jsou pohlceny vzorkem) a tyto oblasti jsou zobrazeny jako příliš světlé. V opačném případě se vyzáří více elektronů než dopadne a vzorek je tak nabíjen kladně, což je viditelné na snímku vpravo [9, 11, 12].

U pozorovaného materiálu byla při zvětšení 2000x postupně snižována energie primárního svazku z počátečních 8keV, kdy se vzorek nabíjel kladně. Míra nabíjení se začala výrazněji potlačovat okolo energie 2keV a při zhruba 1keV byla zcela potlačena (ideální kontrast lze vidět obr. 4.7 uprostřed). Dále byla energie primárního svazku snižována až na konečných 250eV, kdy byl pořízen poslední snímek, kde dochází ke kladnému nabíjení.



Obr 4.7 závislost celkového výtěžku elektronů σ emitovaných ze vzorku na energii primárního svazku.

5 ZÁVĚR

V současné době existuje mnoho metod pro zkoumání vzorků pomocí elektronového mikroskopu. Metoda nízkonapětové elektronové mikroskopie je ale jednou z nejperspektivnějších z důvodu vysoké univerzality a kombinace výhod, které nabízí. V režimu katodové čočky lze velmi jednoduše, rychle a nedestruktivně pozorovat i detaily, jež zůstávají při pozorování v běžném rastrovacím mikroskopu skryty. V neposlední řadě poskytuje metoda velmi dobré rozlišení.

Tato práce se zabývá základními výhodami metody SLEEM a velmi názorně ukazuje tyto výhody v porovnání s běžnou metodou SEM. Postupně byly demonstrovány čtyři hlavní přednosti SLEEM metody, a to vliv snižující se energie na zvýšení kontrastu při zkoumání tenké povrchové vrstvy, zvýšení kontrastu atomového čísla, zlepšení krystalografického kontrastu a eliminace nabíjení nevodivých vzorku.

V rámci této práce byla z hlediska povrchové citlivosti pozorována vrstva CN_x naprášená na křemíkovém substrátu. Tato vrstva již prošla určitým stupněm degradace, proto byla vhodná pro demonstraci zlepšujícího se kontrastu v závislosti na zmenšení interakčního objemu v důsledku snižující se energie.

Další velkou výhodou metody SLEEM je zobrazení kontrastu mezi oblastmi s různým chemickým složením. Obecně lze říct, že prvky s vyšším atomovým číslem se zobrazují jako světlejší. Tohoto jevu lze velmi dobře využít při zkoumání rozložení jednotlivých prvků ve struktuře nebo základním materiálu. V této práci byla pozorována třífázová keramika s označením EUCOR a pomocí katodové čočky bylo dosaženo ideální energie pro zkoumání vzorku. Při energii 5keV (energie dopadajících elektronů) vykazovaly snímky nejlepší kontrast spolu s potlačením nabíjení vzorku, čemuž je věnována samostatná kapitola.

Jako třetí kapitolu experimentální části ukazuje tato práce možnost zobrazit a studovat kontrast krystalografický. Na vzorku ultrajemnozrné Cu. při zvětšení 5000x bylo demonstrováno, jak výrazně se zlepšil kontrast jednotlivých zrn při snížení energie. Tento kontrast je vyvolán různou orientací zrn v materiálu a tudíž různým odrazem elektronů od nich, zejména pak těch, které jsou odrazeny pod velkým úhlem od optické osy a běžným detektorem by nebyly zachyceny. Uplatnění této metody lze nalézt například při zkoumání úrovně napětí v jednotlivých zrnech, při rovnoměrné struktuře zrn apod.

Obrovské uplatnění nachází ale metoda SLEEM v oboru nenabíjející se elektronové mikroskopie. Díky katodové čočce lze velmi snadno, rychle a pohodlně nalézt takové energie, při kterých nedochází k nabíjení vzorků a je tedy možné sledovat i nevodivé! vzorky bez zanesení vad a rozostření díky efektu nabíjení. V dnešní době dochází k výzkumu a rozvoji v oblasti alternativních nekovových materiálů (kompozitů a keramik). Zejména pro zkoumání těchto nevodivých materiálů je metoda velmi vhodná, protože odpadá složité pokovování vzorků, stejně tak jako jejich případné znehodnocení nebo zakrytí důležitých detailů při přípravě.

Nízkonapětová elektronová mikroskopie v uspořádání s katodovou čočkou tak umožňuje pouze s minimálními zásahy do tubusu mikroskopu dosáhnout vysoké rozlišovací schopnosti ve všech zmíněných módech pozorování. Důležitá je také její univerzálnost, co se týče rozmanitosti možných pozorovatelných vzorků, jejich velmi jednoduchá příprava, stejně tak jako snadná obsluha.

6 PŘEHLED POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ

TEM	transmisní elektronová mikroskopie
FIB	fokusovaný iontový svazek
SEM	skenovací (rastrovací) elektronová mikroskopie
STEM	transmisní skenovací elektronová mikroskopie
SLEEM	skenovací nízkoeenergetická elektronová mikroskopie
SE	sekundární elektrony
BSE	zpětně odražené elektrony
AE	Augerovy elektrony
LVSEM	nízkonapěťová skenovací elektronová mikroskopie
LESEM	metoda zpomalení elektronů pomocí elektrostatického pole
YAG	Yttrium – Aluminium - Garnet, $Y_3Al_5O_{12}$ - anoda katodové čočky
CN _x	označení uhlíkové vrstvy
ÚPT AVČR	Ústav přístrojové techniky Akademie věd České republiky
EUCOR	třífázová keramika
UFGCU	ultrajemnozrná Cu

7 POUŽITÁ LITERATURA

[1] JÄGER, A., GÄRTNEROVÁ, V. "Elektronovým mikroskopem do nitra materiálů aneb jak vypadá jejich struktura." Fyzikální ústav Akademie věd ČR, v.v.i. 2008-2010.

[2] HULÍNSKÝ, V., JUREK, K. *Zkoumání látek elektronovým paprskem. Praha: SNTL - Nakladatelství technické literatury.*

[3] ELECTRON MICROSCOPY LAB, 2010: Laboratory equipment, online: <http://emlab.usue.ru/engver/equipment.php>, cit. 11.4.2012

[4] REIMER, L. *Scanning Electron Microscopy*. Berlin: Springer Verlag, 1998. 527 s. ISBN 3- 540-63976-4.

[5] KOUDELA, O. Kontrast v obraze získaném pomocí scintilačního detektoru sekundárních elektronů ve VP SEM. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, 2011. 67 s.

[6] MIKMEKOVÁ, Š. Kvantitativní mapování dopantu v polovodiči pomocí kontrastu injektovaného náboje v rastrovacím mikroskopu s velmi pomalými elektrony. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2009. 49 s.

[7] MÜLLEROVÁ, I., FRANK, L., *Scanning Low-Energy Electron Microscopy. Advances in Imaging and Electron Physics* 128. ed. P.W. Hawkes. Elsevier, 2003. s. 309-443.

[8] FRANK, L., ZADRAŽIL, M., MÜLLEROVÁ, L: Scanning Electron Microscopy of Non-Conductive Specimens at Critical Energies in a Cathode Lens System. *Scanning* 23 (2001) 36.

[9] MIKA F. et al: Computer Controlled Low Energy SEM, *Microscopy and microanalysis* 9 (2003), 116.

[10] Ústav přístrojové techniky Akademie věd ČR. Laboratoře elektronové mikroskopie [online]. Dostupné z: <http://www.isibrno.cz/lem/tescan.html>.

[11] MIKMEKOVÁ, Š. Přímé zobrazení vnitřního napětí v krystalu pomocí pomalých elektronů. Brno: Masarykova univerzita v Brně, Přírodovědecká fakulta, 2012. 57 s.

[12] ZADRAŽIL, M.: Zobrazování nevodivých preparátů metodou nenabíjející elektronové mikroskopie, FEKT VUT Brno, 2002.