

**Západočeská univerzita v Plzni  
Fakulta aplikovaných věd  
Katedra fyziky**

**Využití elektronové mikroskopie pro  
zkoumání multivrstevných materiálových  
struktur v podmínkách intenzivních zdrojů  
tepla**

**Ing. Rostislav Medlín**

**disertační práce  
k získání akademického titulu doktor  
v oboru  
Fyzika plazmatu a tenkých vrstev**

**Školitel: doc. RNDr. Pavol ŠUTTA, Ph.D.**

**Plzeň 2015**

**University of West Bohemia in Pilsen  
Faculty of Applied Sciences  
Department of Physics**

**Electron microscopy investigation of  
multilayers material structures in intensive  
heat sources condition**

**Ing. Rostislav Medlín**

**Dissertation thesis  
submitted for the degree of Doctor of Philosophy  
in the field of  
Plasma Physics and Physics of Thin Films**

**Supervisor: doc. RNDr. Pavol ŠUTTA, Ph.D.**

**Pilsen 2015**

## **Poděkování**

Tato práce vznikla v rámci projektu CENTEM, reg. č. CZ.1.05/2.1.00/03.0088, který je spolufinancován z ERDF v rámci programu MŠMT OP VaVpI a projektu zvýšení bezpečnosti jaderných elektráren při haváriích typu LOCA, MPO ČR 2A – 1TP1/037.

Dále bych chtěl poděkovat všem, kteří ke vzniku této práce přispěli, mému pracovišti, na němž tato práce vznikla, doc. RNDr. Pavolu Šuttovi, Ph.D. za vedení, velmi vstřícný přístup, podporu, vysvětlování a RTG měření, prof. RNDr. Jaroslavu Vlčkovi, CSc. a doc. Ing. Milanu Honnerovi, Ph.D. za neutuchající laskavou podporu, doc. Ing. Olze Bláhové, Ph.D. za vedení a data i konzultace o indentační tvrdosti, kolegovi Ing. Janu Říhovi, Ph.D. za naměřená data RTG, kolegyni Ing. Jarmile Savkové, Ph.D. za podporu a konzultace, kolegyni Ing. Marii Netrvalové, Ph.D. za naměřená data UV-VIS, kolegyni Ing. Veronice Vavruňkové, Ph.D. za data FTIR, Ing. Petrovi Novákovi, Ph.D. a Ing. Zdeňku Veselému, Ph.D. za cenné konzultace, Ing. Pavlu Caltovi, Ph.D. a Ing. Lucii Prušákové, Ph.D. za depozici vzorků a ještě jsem nevyjmenoval všechny kolegy, kterým děkuji za vstřícnost a ochotu. Dále samozřejmě musím s pokorou velice poděkovat své vzácné rodině za neutuchající podporu a trpělivost.

## **Čestné prohlášení**

Předkládám k posouzení a obhajobě dizertační práci zpracovanou na Fakultě aplikovaných věd Západočeské univerzity v Plzni. Prohlašuji, že jsem dizertační práci vypracoval samostatně s použitím odborné literatury a pramenů, jejichž seznam je její součástí.

V Plzni 30.1.2015

## Seznam použitých zkratek a symbolů

eV	Elektronvolt
kV	Kilovolt
e	Elektron, náboj elektronu
$I_0$	Intenzita svazku elektronů
$\theta$	Úhel rozptylu
Z	Atomové číslo
$m_e$	Hmotnost elektronu
SE	Secondary Electrons – sekundární elektrony
BSE	BackScattered Electrons – odražené elektrony
SEM	Skenovací elektronový mikroskop
ESEM	Environmental SEM
EDS	Energiově disperzní spektrometr
K	Elektronová hladina K alfa v atomu či energie odpovídající přeskoku na tuto hladinu
Si(Li)	Lithiem dotovaný Si detektor pro EDS
SDD	Silicon Drift Detector – detektor pro EDS
WDS	Vlnově disperzní spektrometr
EPMA	Electron Probe MicroAnalyser – elektronová mikrosonda
LOCA	Loss of Coolant Accident – havárie reaktoru se ztrátou chladiva
HCP	Hexagonální těsně uspořádaná mřížka
BCC	Kubická prostorově středěná mřížka
PWR, VVER	Presurized Water Reactor, Vodo-Vodnoj Energetičeskij Reaktor – Tlakovodní štěpný reaktor
ECR	Equivalent Cladding Reacted – bezpečnostní kritérium
$H_{IT}$	Indentační tvrdost
TEM	Transmisní elektronový mikroskop
SAED	Selected Area Electron Diffraction – elektronová difrakce
EELS	Spektroskopie ztrát energie elektronů
EFTEM	Energiově filtrovaná TEM
PECVD	Plazmatem podporovaná chemická depozice z plynné fáze
PVD	Physical Vapour Deposition – Fyzikální depozice
$\varepsilon$	Mikrodeformace

# Obsah

1 Úvod.....	1
2 Současný stav .....	4
2.1 Elektronová mikroskopie.....	5
2.1.1 Popis interakcí elektronů pomocí srážkového modelu.....	7
2.1.1.1 Pružný rozptyl.....	8
2.1.1.2 Nepružný rozptyl .....	9
2.1.2 Pronikání rychlých elektronů hmotou .....	10
2.1.2.1 Odražené elektrony .....	13
2.1.2.2 Sekundární elektrony .....	15
2.1.2.3 Rentgenové záření.....	17
2.1.3 Elektronová mikroskopie a mikroanalýza.....	22
2.1.3.1 Zdroje urychlených elektronů .....	23
2.1.3.2 Skenovací elektronová mikroskopie .....	26
2.1.3.3 Transmisní elektronová mikroskopie.....	29
2.1.3.4 Mikroanalýza materiálu .....	31
2.2 Aplikace elektronové mikroskopie v tenkých oxidických a kyslíkem bohatých vrstvách zirkonia .....	34
2.2.1 Oxidace v jaderném reaktoru .....	34
2.2.2 Slitiny zirkonia .....	34
2.2.3 Koroze slitin zirkonia .....	36
2.2.4 Vliv vodíku.....	38
2.2.5 Vliv prostředí reaktoru .....	39
2.2.6 Vysokoteplotní oxidace zirkoniových slitin.....	39
2.2.7 Bezpečnostní kritéria.....	41
2.3 Aplikace elektronové mikroskopie v tenkých vrstvách křemíku a jeho sloučenin .....	42
2.3.1 Fotovoltaické články .....	42
2.3.2 Křemíkové materiály pro tandemové fotovoltaické články .....	43
2.3.3 Kvantový rozměrový efekt.....	44
2.3.4 Tenké vrstvy v solárním článku druhé a třetí generace.....	45
2.3.5 Intrinsická vrstva s laditelnou šířkou zakázaného pásu .....	45
3 Cíle dizertační práce.....	47
4 Metody zpracování.....	48
4.1 Měřicí systémy .....	48
4.1.1 Elektronový mikroskop Quanta 200 .....	48
4.1.2 Transmisní elektronový mikroskop JEM 2200FS.....	50
4.1.3 Iontové leštění a příprava vzorků pro transmisní mikroskop.....	51
4.1.4 Nanoindentační měření instrumentované tvrdosti.....	52
4.1.5 Měření obsahu vodíku.....	52
4.1.6 Rentgenová difrakční analýza .....	53

4.2	Metody a postup měření .....	53
4.2.1	Skenovací mikroskopie a mikroanalýza.....	53
4.2.2	Přesnost stanovení obsahu kyslíku.....	54
4.2.3	Transmisní elektronová mikroskopie.....	55
4.2.4	Rentgenová difrakční analýza tenkých vrstev.....	55
4.3	Experimentální materiál .....	56
4.3.1	Zirkoniové slitiny .....	56
4.3.2	Tenké křemíkové vrstvy.....	58
5	Výsledky a diskuze.....	60
5.1	Slitiny zirkonia .....	60
5.1.1	Oxidická vrstva zirkoniových slitin .....	60
5.1.1.1	Struktura oxidické vrstvy .....	60
5.1.1.2	Kyslík v oxidické vrstvě .....	63
5.1.2	Vliv předoxidace na množství kyslíku a vodíku ve slitině.....	64
5.1.3	Vysokoteplotní žhání zirkoniových slitin .....	68
5.1.3.1	Vliv prostředí žhání .....	68
5.1.3.2	Vliv rychlosti ohřevu a ochlazení .....	70
5.1.3.3	Výsledky z vysokoteplotního žhání jednotlivých slitin.....	73
5.1.4	Korelace obsahu kyslíku a indentační tvrdosti zirkoniových slitin.....	86
5.1.5	Korelace obsahu kyslíku a objemu základní buňky zirkonia.....	90
5.2	Tenkovrstvé křemíkové solární články.....	92
5.2.1	Intrinsické multivrstvy Si/SiO <sub>2</sub> .....	92
5.2.1.1	Intrinsické multivrstvy Si/SiO <sub>2</sub> deponované PECVD.....	92
5.2.1.1	Intrinsické multivrstvy Si/SiO <sub>2</sub> deponované PVD.....	96
5.2.2	Intrinsické multivrstvy Si/Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> .....	100
6	Závěr.....	105
	Shrnutí .....	107
	Resume .....	108
	Literatura .....	109
	Publikace autora .....	111
	Příloha 1 – Rentgenové záření .....	116
	P1.1 Šířka spektrálních čar a závislost na chemické vazbě.....	116
	P1.2 Spojité spektrum.....	118
	P1.3 Absorpce rentgenova záření .....	119
	P1.4 Rozlišení RTG obrazu .....	120
	Příloha 2 – Postupy a detektory v elektronové mikroskopii .....	122
	P2.1 Pozorování a měření nevodivých vzorků pomocí ESEM režimu .....	122
	P2.2 Detektor sekundárních elektronů Everhart-Thornley.....	123
	P2.3 Gaseous detektor .....	124
	P2.4 Polovodičový segmentový BSE detektor .....	124

# 1 Úvod

Elektronové mikroskopy jsou používány v celé řadě odvětví jako nástroj pro získání širokého spektra informací o sledovaném materiálu a lokálního rozložení jejich složení. Žádný jiný nástroj neumožňuje tak dostupné a detailní, velmi lokální zkoumání vlastností. Použití elektronové mikroskopie umožnilo rozvoj celých řad nových odvětví a jejich využívání umožnilo přímé sledování objektů do té doby nezobrazitelných díky rozměrům porovnatelných či menších než vlnová délka viditelného světla jako jsou detaily povrchů či viry a detaily buněk.

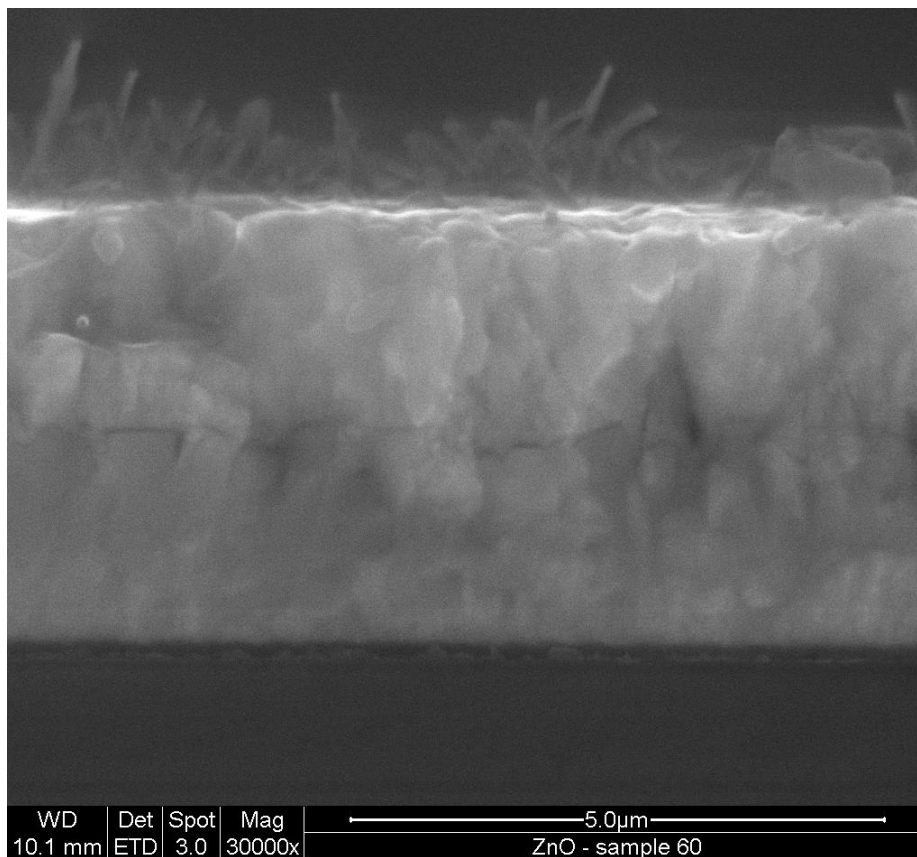
Vynálezci a zároveň i konstruktéry elektronového mikroskopu jsou Max Knoll a Ernst Ruska [9], přičemž první prototyp transmisního mikroskopu s elektrony procházejícími platinovou mřížkou zvětšující 14,4 x, který sloužil k ověření možnosti, zda lze zobrazit vzorek pomocí proudu elektronů, postavili v roce 1931. Konstrukcím větších zvětšení bránily dlouhé ohniskové vzdálenosti konvenčních cívek použitých jako čočky a tak Ruska spolu s kolegou Bodo von Borriesem vyřešili a nechali si v roce 1932 patentovat konstrukci magnetické cívkou umožňující vytvořit elektromagnetické čočky s velmi malou fokusační vzdáleností. Jejich konstrukce se používá dodnes v každém elektronovém mikroskopu. O rok později v roce 1933 postavili mikroskop schopný zvětšení vyššího než optické mikroskopy, který zvětšoval 12 000 x. Na něm se zároveň přesvědčili, že je mikroskop schopen zobrazit i velmi tenký vzorek, i když již ne absorpčním, ale difrakčním kontrastem a že se zároveň mnohem méně zahřívá než vzorky tlustší. Roku 1935 pak byl vytvořen první obrázek skenovacím principem a o dva roky později patentován jako skenovací elektronový mikroskop. První komerční transmisní mikroskop prodal Siemens roku 1939 jako "Siemens Super Microscope" a skenovací mikroskop čekající na pokroky v oblasti elektroniky nabídla Cambridge Scientific Instrument Company roku 1965 jako "Stereoscan".

Velmi dobře popsané principy a základy elektronové mikroskopie v češtině jsou zde [1]. Za desetiletí jejich vývoje spolu s pokrokem techniky bylo provedeno nespočet zlepšení jejich vlastností a možností využití produktů interakce elektronů s látkou. Elektronový mikroskop přináší informace o topografii (povrchových detailech) vzorku, morfologii (prvcích tvořících strukturu), prvkovém složení a také informace o krystalografické struktuře (uspořádání atomů) vzorku. Jednou z možností využití elektronového mikroskopu je i sledování struktury a vlastností materiálů či jejich modifikací připravovaných novými technologiemi. Jde například o tenké vrstvy připravované pomocí plazmatického naprašování, materiály nanosené či modifikované vysokoteplotní plazmou nebo pomocí výkonových laserů změněné povrchové vlastnosti materiálů stávajících. Některé vlastnosti nelze bez přímého pozorování objevit a elektronová mikroskopie je ideálním nástrojem pro toto pozorování. Na obr. 1.1 je fotografie nanovláken vyrůstajících z naprašované vrstvy ZnO, přičemž jinou metodou tato nanovlákna nebyla detekována.

Práce se zaměřuje na testování nových materiálů a modifikaci povrchu a podpovrchových vrstev materiálu po vysokoteplotním zatěžování. Jedná se v prvním případě o testování materiálů používaných v jaderné energetice jako nosiče a pouzdra jaderného paliva pro reaktory elektráren a jejich vlastností v reakci na havarijní stav reaktoru. Při něm působením intenzivních zdrojů tepla dochází k výrazným změnám ve struktuře materiálu a modifikacím složení. Skenovací elektronová mikroskopie a mikroanalýza použitá k zobrazení mikrostruktury a lokálního chemického složení materiálu proto představuje významný nástroj ve výzkumu uvedených materiálů.

Součástí práce je však nejen využití elektronové mikroskopie v hodnocení nových materiálů, ale i při zjišťování vlastností a degradace stávajících materiálů za účelem jejich lepšího poznání, například při hodnocení změn materiálu v průběhu teplotního namáhání. Na materiál obalující tablety nukleárního paliva v jaderném reaktoru působí spolu se zvýšenou

teplotou oxidické vodní prostředí vedoucí k vytváření oxidických vrstev i pronikání kyslíku i vodíku do materiálu, kde jsou tyto prvky schopny změnit jeho vlastnosti. Dosavadní difuzní modely odpovídají pouze pro nepředoxidované materiály s nízkým obsahem vodíku. Lokální měření obsahu kyslíku je schopno mapovat pronikání kyslíku do materiálu v závislosti na vnějších podmínkách.



**Obr. 1.1** Nanovlákna vyrůstající z povrchu vrstvy ZnO

Pro stanovení limitu křehkosti je třeba znát koncentrační profil kyslíku v kovu a definovat tloušťky jednotlivých reakčních vrstev. Západočeská univerzita svým Výzkumným centrem Nové Technologie a UJP Praha spolupracují na vytvoření nového difuzního modelu předoxidovaných materiálů. Validace tohoto modelu je možná jen na základě experimentálních dat získaných z doplňujících experimentálních metod jako metalografie, optická a elektronová mikroskopie, RTG difrakce, EDX analýza, instrumentované zkoušky tvrdosti (nanoindentace) a dalších průběžně začleňovaných metod.

Získání koncentračních profilů kyslíku v kovu v závislosti na vnějších podmínkách je jedním z výsledků této práce. Tyto výsledky poté po navázání na další charakteristiky poslouží nejen k poznání mechanismu působení chemické degradace a tepelného namáhání na materiál, ale i k návrhu optimálních opatření při provozu jaderného reaktoru k zajištění splnění jeho bezpečnosti a možné změně kritérií, vedoucích k bezproblémovému provozu a prediktivnímu chování v mezních stavech používaných materiálů a stanovení mezí bezpečného používání materiálů nových.

V druhém případě je to zkoumání intrinsických vrstev solárních článků s možností ladit šířku zakázaného pásu. Cílem je prozkoumat možnosti jejich vytváření a tím v budoucnu nejen zlepšit efektivitu tenkovrstvých článků při zachování jejich levné výroby. Tato problematika zasahuje široké oblasti materiálového výzkumu od samotného procesu vytváření těchto vrstev a jejich modifikací přes určování široké škály jejich vlastností až u optických,



elektrických či mikrostrukturních až po určování vazeb těchto zjištěných vlastností na mikrostrukturu a možností jejich zpětného ovlivňování.

## 2 Současný stav

Elektronová mikroskopie je velmi vhodnou metodou k přímému zobrazování povrchů či tenkých vrstev materiálů, jejichž strukturu zkoumáme či jejichž vlastnosti nás zajímají. Elektrony jako nositelé energie doručené do materiálu dovolují na základě jejich interakcí se vzorkem zkoumat širokou paletu odezev, z jejichž vyhodnocení můžeme získat velmi mnoho znalostí o zkoumaném materiálu. Současným trendem je nejenom získávání lepšího rozlišení zobrazení povrchové struktury materiálu, snižování celkového radiačního zatížení vzorku pro nepoškození biologických materiálů, dosažení zobrazování na velmi malých energiích dovolujících zkoumat povrchové vazby či zkoumání nevodivých či vlhkých vzorků, ale především rozšíření možností na zkoumání biologických materiálů bez nutnosti zdlouhavé a poškozující přípravy vzorku a minimalizace jeho poškození, zahrnující i mikroskopii za atmosférického tlaku (ASEM) ať už metodou vkládání clonek okolo svazku a diferenciálního čerpání až do atmosférického tlaku či průchodem svazku tenkou vrstvou oddělující tekutinu se vzorkem (živé buňky) od vakua mikroskopu bez výrazného pohlčení svazku a jeho odezev. Rovněž se rozvíjí možnost sledování vývoje vzorků v mikroskopu (in-situ), možnost zaznamenávání videa s vysokým rozlišením a bombardování vzorku urychlenými ionty, čímž lze vzorek leštit, řezat či odprašovat přímo v mikroskopu.

Zirkoniové materiály jsou již dlouho používány jako obalový materiál paliva jaderného reaktoru pro své mechanické vlastnosti i malý účinný průřez zachytu neutronů a slouží jako první ochranná bariéra proti úniku radioaktivních látek. Jejich vlastnosti jsou podstatné nejen při pracovní teplotě a tlaku reaktoru, ale především při havarijních stavech, ze kterých nejzávažnějším je havárie ztráty chladiva (LOCA, Loss of Coolant Accident), kdy se i po zastavení reakce vlivem tepla stále vyvíjeného palivem při ztrátě chlazení prudce zvýší teplota materiálu na přibližně 1000 °C a necirkulující chladicí voda se odpaří. Po určité době havarijní systémy zaplaví reaktor novou vodou a dojde k prudkému zchlazení materiálu. Povlakový materiál musí i při této nehodě zabránit úniku radioaktivního paliva a umožnit jeho bezpečné vyždvížení z reaktoru.

Při pracovní teplotě a tlaku reaktoru dochází k oxidaci materiálu a vzniku nízkoteplotní vrstvy oxidu zirkonia na povrchu a uvolňování vodíku. Kyslík proniká spolu s vodíkem i do vnitřku materiálu a mění jeho mechanické vlastnosti. Čisté zirkonium je nedostatečně korozně odolné a proto vznikly jeho slitiny s rozdílným složením, jejichž změny vlastností na nízkoteplotní oxidaci i průběh teplot za havárie LOCA jsou pečlivě sledovány.

Tenkovrstvé solární články, jejichž teoretická účinnost je vyšší než článků připravovaných z monokrystalu křemíku, své teoretické účinnosti stále nedosahují a materiály ze kterých se připravují, jsou jedním z prudce se rozvíjejících oborů lidského zkoumání. Jedním perspektivním materiálem, jenž by mohl pomoci vyšších účinností dosáhnout je tenkovrstvý křemík. Křemík je již dobře prozkoumaný materiál, ale stále se objevují a využívají jeho nové vlastnosti. V tomto případě se zdá slibné využít změny jeho vlastností při krystalizaci materiálu s velikostí vzniklých krystalitů jen několik nanometrů.

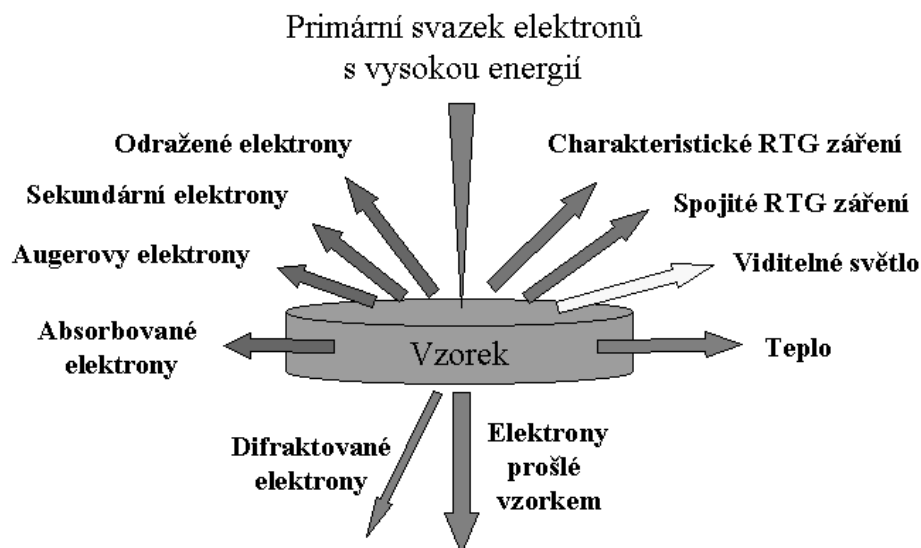
Oproti plně amorfnímu či krystalickému stavu má tento materiál díky velmi malé velikosti krystalitů a rozdílným vlastnostem obou forem potenciál využít kvantový rozměrový efekt, díky kterému je omezené množství energetických stavů uvnitř nanokrystalitů. Toto omezení dává vzniknout materiálu s potenciálně laditelnou šířkou zakázaného pásu a díky tomu citlivému na rozdílné vlnové délky slunečního spektra. Nejen že by pak šlo naladit tuto vlnovou délku k dosažení vyšší účinnosti, než mají krystalické křemíkové články, ale také využít této vlastnosti k sestavení článků tandemových, v nichž jednotlivé vrstvy článku využívají jen určité části spektra s vyšší účinností a jako celek tedy dosahují účinnosti vyšší než články jednopřechodové.

## 2.1 Elektronová mikroskopie

Smyslem použití elektronové mikroskopie je charakteristika a měření vlastností nových materiálů. I když vývoj a výzkum nových zobrazovacích a kvantitativních metod zkoumání povrchů, rozhraní a prvků v nich zastoupených vede k novým možnostem jejich charakterizace, zůstává elektronová mikroskopie nezastupitelná díky své možnosti poskytování velmi vysokého rozlišení přímého obrazu povrchů a rozhraní či pozorování objemů tenkých řezů a navíc nabízí velmi snadnou identifikaci rozložení prvků i měření celkového prvkového složení spolu s dalšími možnostmi využívajícími odezvy materiálu na elektronový svazek. V první části si uvedeme, které procesy elektronová mikroskopie využívá a jak jsou popsány interakce elektronů s mikrostrukturou materiálů, v dalším textu se budeme věnovat stručným popisům důležitých částí elektronových mikroskopů.

Základní principy interakce elektronů i fotonů s pevnou látkou jsou poměrně dobře popsány a jsou na úrovni potřebné k porozumění odezvy materiálu v mikroskopu známy. Interakce fotonů s pevnou látkou založila celou řadu způsobů zkoumání pevné látky (RTG difrakce zkoumající periodicitu v pevné látce, RTG fluorescence zkoumající záření v látce vybuzené a mnoho dalších). Nyní se ale zaměříme na interakci elektronů s pevnou látkou, s konkrétní aplikací v elektronové mikroskopii.

Výsledkem všech rozptylových procesů jsou odezvy materiálu zachycené na obr. 2.1.



**Obr. 2.1** Odezvy materiálu vzorku na primární elektronový svazek.

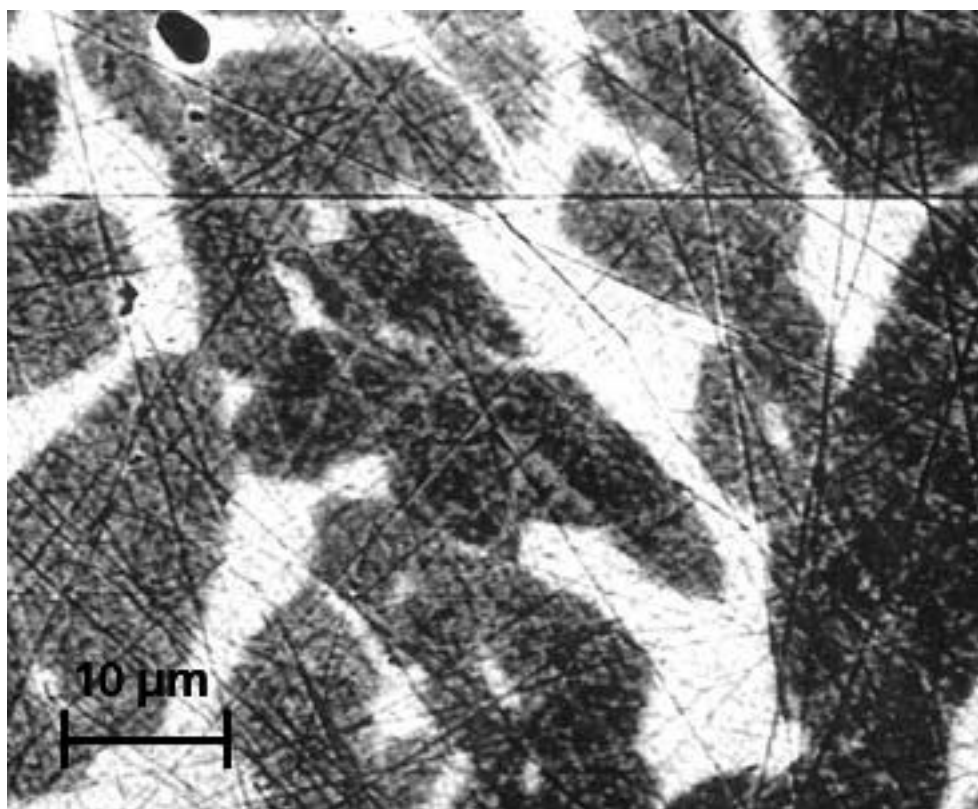
Dochází k těmto pozorovatelným jevům:

- Excitace fononů (vývin tepla)
  - Katodoluminiscenci (záření ve viditelném světle vyvolané fluorescencí)
  - Spojité RTG záření (brzdné záření elektronů)
  - Charakteristické RTG záření (zářivé přechody elektronů vnitřních hladin atomů)
  - Emise sekundárních elektronů (elektrony do 50 eV)
  - Emise odražených elektronů (označení pro elektrony s energií vyšší než 50 eV).
- Zvláštní pozornost si samostatně zaslouží Augerovy elektrony, elektrony prošlé vzorkem a difraktované elektrony.

Nejvíce energie elektronového svazku se ve vzorku změní na teplo. Vývin tepla je způsoben ovlivňováním pozic jader atomů urychlenými elektrony, neboli excitací fononů v atomové mřížce vzorku. Intenzitu tohoto jevu využívají všechny systémy svařování materiálů elektronovým svazkem, používané v průmyslu. Ačkoli toto svařování je technologicky náročné (musí probíhat ve vakuu, svazek elektronů musí být dostatečně

intenzivní a být dostatečně přesně veden vychylovacím systémem), má nesporné přednosti ve vakuovém ohřevu a jeho lokálnosti i intenzity a ve vlastnostech výsledného svaru. V porovnání s například laserovým svařováním je předností vyšší přesnost, hloubka svaru a možnosti elektromagnetického vychylovacího systému umožňující provádět svar zároveň na desítkách míst a tím určitým způsobem předcházet a kompenzovat účinky tepelné deformace.

Dalšími pozorovanými projevy jsou rychlé elektrony, které opouštějí materiál s energií blízkou primárnímu svazku, která obvykle dosti přesahuje energie elektronů v atomových obalech. Tyto elektrony v materiálu neprodělaly žádnou nepružnou srážku a byl „pouze“ ovlivněn jejich směr potenciálem kladně nabitých atomových jader. Nesou si s sebou tedy informaci o velikosti kladného náboje atomových jader a jejich prostorovém uspořádání. Pokud jsou to elektrony prošlé vzorkem, je možno dosáhnout přímého zobrazení atomové struktury materiálu (zkoumání hranic a přechodů krystalového uspořádání atomů) i jeho nedokonalostí (dislokací, poruch mřížky). Pozorováním difraktovaných elektronů lze určit krystalovou strukturu a její natočení v daném materiálu, v transmisním režimu (po průchodu vzorkem) v celé zasažené oblasti s rozlišením daném ekvivalentní vlnovou délkou elektronů a přenosovou funkcí mikroskopu, v rastrovacím režimu v podpovrchové vrstvě vzorku s určitým krokem daným velikostí zasažené oblasti vzorku. Elektrony vyletující přímo proti směru původního svazku mají vysokou citlivost na souhrnnou velikost náboje atomových jader v zasažené oblasti vzorku a tím velmi snadno rozlišují oblasti vzorku složené z rozdílných materiálů s citlivostí lepší než jedno atomové číslo (citlivost závisí na schopnostech detektoru, dají se rozlišit oblasti o rozdílu průměrného atomového čísla až 0,1).



**Obr. 2.2** Slitina CuNi s dvěma hlavními fázemi s rozdílem 0,1 atomového čísla zobrazená detektorem odražených elektronů. Světlé části zobrazují slitinu se středním atomovým číslem 29,47 a tmavé části slitinu se středním atomovým číslem 29,37. Agar Scientific BSE standard S1953 [25].

Elektrony vzniklé v ionizovaném atomu odnášející energii místo fotonů charakteristického záření mají energii danou konfigurací elektronového obalu prvku stejně jako charakteristické fotony a nazývají se Augerovy. Protože mají energii relativně malou, mohou pronikat

z materiálu ven jen z tenké povrchové vrstvy (o které tak nesou informace) a používají se pro velmi citlivou indikaci změn a stavu atomů v několika podpovrchových rovinách vzorku.

### 2.1.1 Popis interakcí elektronů pomocí srážkového modelu

Pro popis procesů v materiálu použijeme srážkové modely. V těchto modelech je energie primárního svazku v materiálu absorbována srážkovými procesy. Elektron je po celou svou dráhu intaktní vůči materiálu až na určité body na své dráze, ve kterých absolvuje srážku, způsobujícími rozptyl elektronů. Tyto srážkové procesy se dají charakterizovat jako nepružné (elektron se přímo srazí s jinou částicí a té předá energii) či pružné (elektron je přinucen změnit svůj směr bez přímého předávání energie částici, se kterou se srazí). Názvy vycházejí z podobnosti s procesy v klasické mechanice, první případ připomíná ráz nepružných (plastických) těles, druhý lze přirovnat k pružnému rázu kouli.

Pokud si představíme, že elektron naráží na náhodně rozložené koule (atomy), stanovme jakou mají tyto koule plochu příčného průřezu  $\sigma$  ( $\sigma = \pi r^2$ ), kde  $r$  je poloměr koule. Předpokládáme, že každý elektron, který projde plochou  $\sigma$  se odchýlí a vypadne z rovnoběžného svazku elektronů o stejné rychlosti. Je-li v objemové jednotce  $N$  atomů, pak pravděpodobnost, že se elektron srazí s atomem na nekonečně malém úseku dráhy  $dx$ , bude  $N \sigma dx$ . Úbytek proudu elektronů ( $-dI$ ) na úseku dráhy  $dx$  bude úměrný tomuto proudu  $I(x)$

$$-dI = N \sigma I dx \quad (2-1)$$

Po integraci máme

$$I = I_0 e^{-N\sigma x} \quad (2-2)$$

kde  $I_0$  je intenzita dopadajícího svazku elektronů,  $\sigma$  účinný průřez pro rozptyl a součin  $N\sigma$  je makroskopický účinný průřez, neboli součet účinných průřezů v jednotce objemu. Význam účinného průřezu můžeme vysvětlit jako pravděpodobnost, že v jednotce objemu  $1 \text{ cm}^3$  dojde na jediné částici k rozptylu jedinému elektronu, vyjádřenou jako poměr velikostí účinného průřezu  $\sigma$  k průřezu proudu elektronů (tj.  $1 \text{ cm}^3$ ). Velikost  $\sigma$  tedy značí pravděpodobnost, že dojde k rozptylu při průchodu vrstvou o ploše  $1 \text{ cm}^3$ , která obsahuje jednu rozptylující částici a  $N\sigma$  je pravděpodobnost, že k rozptylu dojde, když se hustota rozptylujících částic ve vrstvě rovná  $N$ .

Oslabení svazku rychlých elektronů při průchodu tenkými fóliemi zkoumal experimentálně na přelomu minulého století Lenard [1]. Dospěl k empirickému zákonu, že proud elektronů (a tedy i jejich počet) klesá exponenciálně s tloušťkou vrstvy  $x$

$$N_e = N_{e0} e^{-\alpha x} \quad (2-3)$$

kde  $\alpha$  je lineární zeslabovací koeficient. Lenard dále zjistil, že pro danou rychlost elektronů nezávisí koeficient  $\alpha$  na vlastnostech látky ani na jejím složení, ale pouze na její hustotě  $\rho$ . Proto poměr  $\alpha/\rho$  zůstává konstantní a nazývá se Lenardovým absorpčním koeficientem  $\sigma_L$  pro elektrony. Při změně rychlosti (energie) elektronů však není konstantní, ale klesá přibližně se čtvrtou mocninou rychlosti (nebo také s druhou mocninou energie) elektronů.

**Tab. 2.1** Lenardovy absorpční koeficienty pro různé rychlosti elektronů [1].

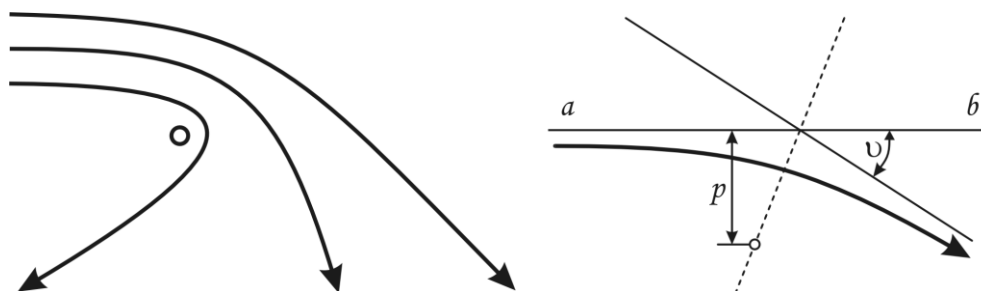
$\beta = \frac{v}{c}$	0,90	0,80	0,70	0,60	0,50	0,40	0,20	0,10	0,04
$\sigma_L (\text{g}^{-1} \text{cm}^2)$	6	13	29	83	$2,2 \cdot 10^2$	$2,4 \cdot 10^2$	$3,6 \cdot 10^4$	$8,0 \cdot 10^5$	$5,8 \cdot 10^6$

Úhlové rozdělení elektronů rozptýlených na atomu charakterizujeme obvykle diferenciálním rozptylovým průřezem  $d\sigma$ , resp.  $d\sigma/d\Omega$ . Velikost  $d\sigma(\vartheta)$  odpovídá pravděpodobnosti, se kterou je elektron rozptýlen do některého ze směrů vymezených úhly

odchylky od původního směru  $\vartheta$  a  $\vartheta + d\vartheta$ , tj do prostorového úhlu  $d\Omega = 2\pi \sin \vartheta d\vartheta$ . Rozptylový průřez  $\sigma(\vartheta)$  pak odpovídá pravděpodobnosti, se kterou je elektron rozptýlen do úhlu většího než  $\vartheta$ .

### 2.1.1.1 Pružný rozptyl

Pružný rozptyl elektronu spočívá v ovlivnění jeho dráhy kladným potenciálem atomového jádra či záporným nábojem elektronů v atomovém obalu. Působení je popsáno coulombovým zákonem. Nejprve se budeme zabývat odchýlením elektronu kladným nábojem jádra.



Obr. 2.3 Zakřivení dráhy elektronu v poli jádra.

Předpokládejme, že ve velké vzdálenosti od jádra se elektron pohybuje rychlostí  $v$  podél přímky  $ab$  (obr. 2.3), písmenem  $p$  označme vzdálenost přímky  $ab$  od středu jádra. Mezi oběma částicemi působí coulombova síla. Z výpočtů podle zákonů klasické mechaniky vyplývá, že výsledná dráha bude hyperbola, přičemž atomové jádro bude ležet v ohnisku této hyperboly a přímka  $ab$  bude jednou z jejích asymptot. Výpočtem lze také určit rozptylový úhel  $\vartheta$  [2]:

$$\cotg \frac{\vartheta}{2} = \frac{m_e v^2}{2e^2 Z} p, \quad (2-4)$$

kde  $m_e$  je hmotnost elektronu,  $v$  rychlost elektronu,  $p$  náměrná vzdálenost,  $e$  náboj elektronu a  $Z$  atomové číslo jádra. Hmotnost jádra se považuje za nekonečně velkou oproti hmotnosti elektronu a rychlost elektronu za dostatečně malou, aby bylo možno použít klasické mechaniky. Úhel  $\vartheta$  je tím větší, čím menší je náměrná vzdálenost  $p$  a při dostatečně malé vzdálenosti může být elektron rozptýlen zpět.

Rutherford odvodil vzorec pro účinný průřez rozptylu částic alfa záření (jader helia) na tenké kovové destičce do prostorového mezikruží  $d\Omega$  v závislosti na náměru  $p$ , neboli úhlu rozptylu  $\vartheta$ , obecně však platí pro rozptyl jakýchkoli nabitých částic a v našem případě platí:

$$d\sigma = \frac{Z^2 e^4}{m_e^2 v^4} \frac{d\Omega}{\sin^4 \frac{\vartheta}{2}}, \quad (2-5)$$

kde je  $Z$  – atomové číslo jádra,  $v$  – rychlost elektronu,  $m_e$  – hmotnost elektronu,  $e$  – náboj elektronu,  $d\Omega$  – plocha mezikruží,  $\vartheta$  – úhel rozptylu.

Tento vzorec byl velmi dobře experimentálně potvrzen, platí však jen v případě platnosti klasické mechaniky (nerelativistické rychlosti, zanedbání difrakčních jevů apod.). Navíc se elektron nepohybuje v poli samotného jádra, ale toto pole je částečně odstíněno obalovými elektrony.

Dále je třeba uvážit, že je elektron vlivem elektrického pole atomového jádra odchýlen od původního směru a změní vektor rychlosti. Je mu tedy v blízkosti jádra uděleno určité zrychlení. Při průletu elektronu v blízkosti jádra po zakřivené dráze dojde k časovým změnám elektrického pole, tj. elektron se zachová jako oscilátor (nelineární a neperiodický), kdy změna elektrického pole indukuje magnetické a naopak. Toto proměnné pole se začne šířit prostorem ve formě elektromagnetických vln rychlostí světla a elektron, který dává těmto

vlnám vzniknout, ztratí část své energie, jeho pohyb je zpomalen. Protože zpomalení elektronu je plynulé, frekvence vysílaného záření se mění spojitě. Toto elektromagnetické záření se nazývá brzdné záření a tvoří pozadí ve spektru uvolňovaného rentgenového záření, jak si ukážeme dále.

Při nízkých energiích elektronů (max. stovky eV) je brzdné záření zanedbatelné a lze tedy hovořit o skutečně pružném rozptylu, bez ztráty energie. Při velmi vysokých energiích (nad 100 keV) se elektrony brzdí převážně vysíláním brzdného záření. Dá se ukázat [1], že velikost zářivé energie je přímo úměrná čtverci atomového čísla prostředí a nepřímo úměrná čtverci hmotnosti letící částice. Pro elektronovou mikroanalýzu tedy platí, že brzdným zářením generované pozadí rentgenových emisí vzorku je v těžších prvcích mnohem větší než v prvcích lehčích.

### 2.1.1.2 Nepružný rozptyl

Pokud se elektron srazí s elektronem v atomovém obalu, předá mu svoji energii a vybudí ho na vyšší energetické hladiny či dojde k ionizaci atomu. Celkový účinný průřez pak bude součtem účinných prořezů pro rozptyl na jednotlivých hladinách. Označíme-li pravděpodobnost pružného rozptylu elektronu  $p_0(v)$  a pravděpodobnost nepružného rozptylu vybuzením  $n$ -té hladiny atomu  $p_n(v)$ , bude celkový účinný průřez dán vztahem

$$\sigma = p_0(v)\sigma(v) + \sum p_n(v)\sigma(v) = \sigma_0 + \sum \sigma_n, \quad (2-6)$$

kde  $\sigma_0$  a  $\sigma_n$  značí účinné průřezy pro jednotlivé procesy. Při energiích elektronů užívaných při mikroanalýze nastává především ionizace vnitřních elektronových hladin atomů a proto se ostatními procesy nebudeme zabývat.

Velikosti účinných průřezů pro ionizaci jednotlivých hladin je možno určit experimentálně, Bethe, Rose a Smith [7] a také Mott a Massey [8] odvodili vztah pro účinný průřez nepružného rozptylu na hladině  $n$  ve tvaru:

$$\sigma_n(E) = \frac{\pi e^4}{EE_n} N_n b_n \ln \frac{4E}{B_n} \quad (2-7)$$

kde  $N_n$  je počet elektronů na hladině  $n$ ,  $E$  je energie rozptylovaného elektronu (kinetická),  $b_n$  je konstanta s hodnotou 0,2 až 0,6 pro vnitřní atomové hladiny. Hodnoty později určili Worthington a Tomlin [7] pro hladiny K a  $L_1$ ,  $L_2$  a  $L_3$  takto:

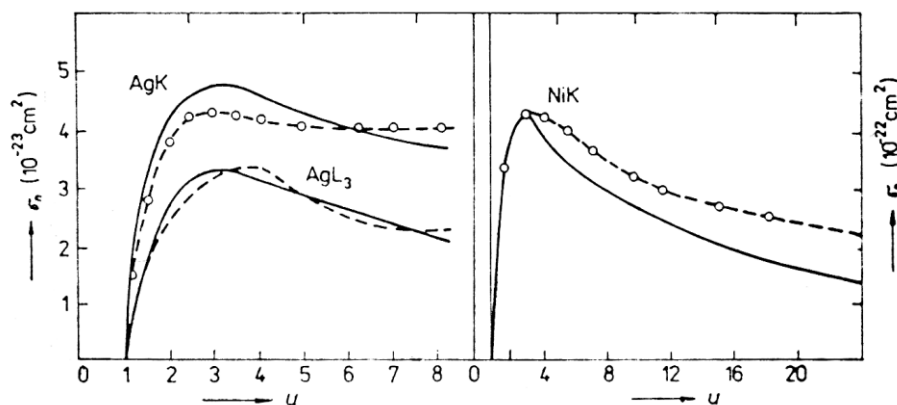
$$b_K = 0,35; b_L = 0,25$$

$$B_n = [1,65 + 2,35 \exp(1 - u)] E_n, \quad \text{kde } u = \frac{E}{E_n}. \quad (2-8)$$

Pro lepší průběh  $\sigma_n(E)$  při nízkých energiích jsme určili  $B_n = 4 E_n$ , což umožňuje vztah zjednodušit na:

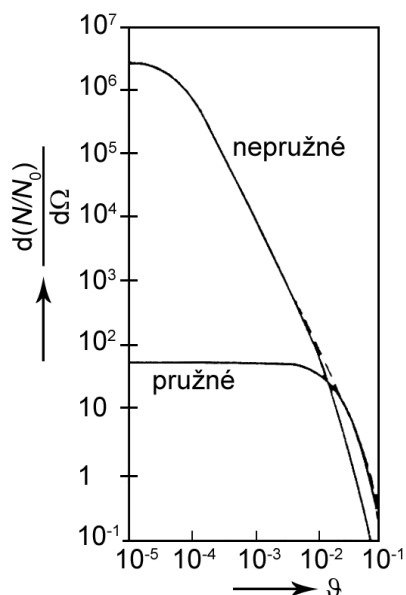
$$\sigma_n(E) = \pi e^4 \frac{N_n b_n}{E_n^2} \frac{1}{u} \ln u \quad (2-9)$$

Ze vztahu (2-9) je vidět, že účinný ionizační průřez dosahuje maxima při  $u = e$ , tedy když je kinetická energie elektronů přibližně trojnásobkem ionizační energie příslušné hladiny. Vzorec (2-9) dobře vyhovuje pro energii elektronů několikrát vyšší než ionizační energie  $E_n$ . Experimentální hodnoty jsou vyneseny do obrázku 2.4.



**Obr. 2.4** Srovnání experimentálních (čárkované čáry) a teoretických (plné čáry) hodnot ionizačních průřezů pro stříbro a nikl v závislosti na přepětí  $u = E/E_n$  [1].

Pro úhlové rozdělení nepružně odražených elektronů (ionizačních) odvodil Morse [11] přibližný vzorec a grafické vyjádření úhlového rozptylu pružně a nepružně rozptýlených elektronů publikoval kupříkladu Lenz [12]. Při malých úhlech převažuje nepružný rozptyl.



**Obr. 2.5** Závislost počtu pružně a nepružně rozptýlených elektronů na úhlu rozptylu  $\vartheta$  po průchodu vrstvou uhlíku o síle  $1 \mu\text{gcm}^{-2}$  [12].

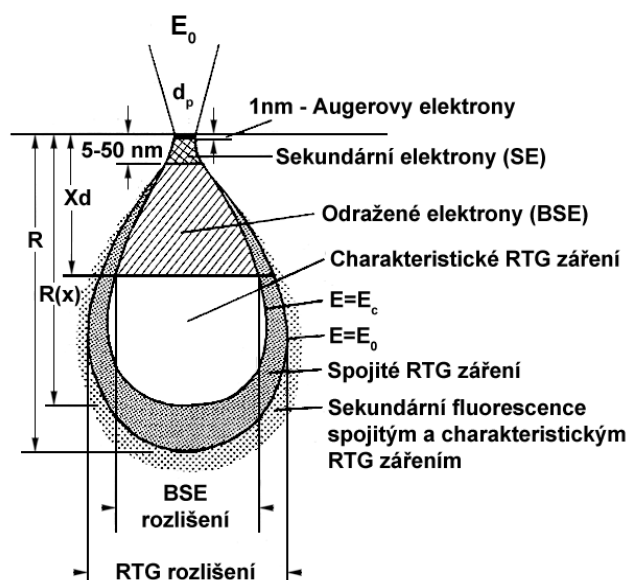
### 2.1.2 Pronikání rychlých elektronů hmotou

V předcházejících kapitolách byly popsány hlavní mechanismy rozptylu a ztráty energie primárních elektronů dopadajících na povrch látky. Všechny děje jsou sice náhodné, ale pro velký počet částic se řídí statistickými zákony. Elektrony jsou rozptylovány a brzděny tak dlouho, dokud jejich kinetická energie neklesne na úroveň odpovídající teplotě látky. Je zřejmé, že souhrnný popis všech jevů je nesmírně obtížný a neobejde se bez mnohých zjednodušení.

Sekundární elektrony, odražené elektrony, primární i brzděné záření a další jevy mohou vzniknout náhodně kdekoli po cestě elektronu látkou. Avšak rozmístění elektronů v látce a oblasti, ze kterých výsledky interakce mohou z materiálu uniknout a být zaznamenány detektorem již náhodné nejsou. Elektrony mají při vstupu do materiálu všechny jednotný směr a energii, která se postupnými náhodnými procesy mění. Výsledná oblast zasaženého materiálu, ve kterém elektrony látky svou energii předají, má charakteristický tvar a je



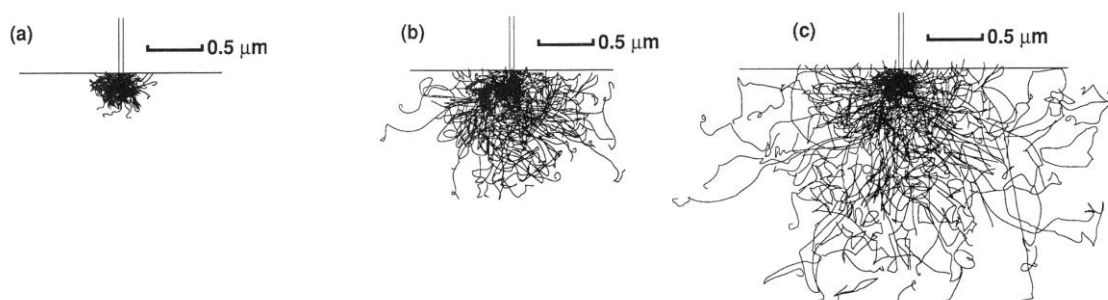
zachycena na obrázku 2.6 spolu se schematickým znázorněním nejdůležitějších oblastí, ze kterých jednotlivé zachycované signály pocházejí.



**Obr. 2.6** Pronikání rychlých elektronů hmotou, diagram ilustrující rozptyl elektronového svazku v objemu vzorku a různé procesy související s elektronovými interakcemi [8].

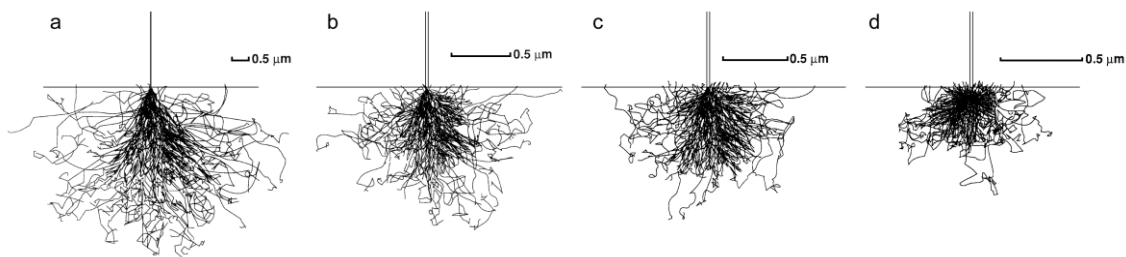
Tvar výsledných oblastí je ovlivněn hlavně energií, kterou výsledný objekt po srážce nese. Fotony rentgenového záření mohou mít energii značně vysokou a v porovnání s elektrony je jejich pronikání látkou vyšší, dostanou se tedy z materiálu ven i z velké hloubky v závislosti na jejich generovaném množství v dané hloubce a energii, kterou nesou. Energie brzdného záření může být ještě vyšší a oblast ze které je zachytáváno tudíž ještě rozsáhlejší. Naproti tomu odražené elektrony, které téměř neztratily svou primární energii, se z materiálu uvolní jen pokud nevznikly moc hluboko a sekundární elektrony s energií do 50 eV se z materiálu dostanou jen pokud vznikly v blízkosti povrchu, a to už do několika desítek nm v závislosti na materiálu.

Augerovy elektrony, nesoucí energii odpovídající horní atomové struktuře prvku ze kterých unikly, mají vzhledem ke svým energiím šanci vzorek opustit jen vznikly-li v několika málo atomových rovinách povrchu materiálu.

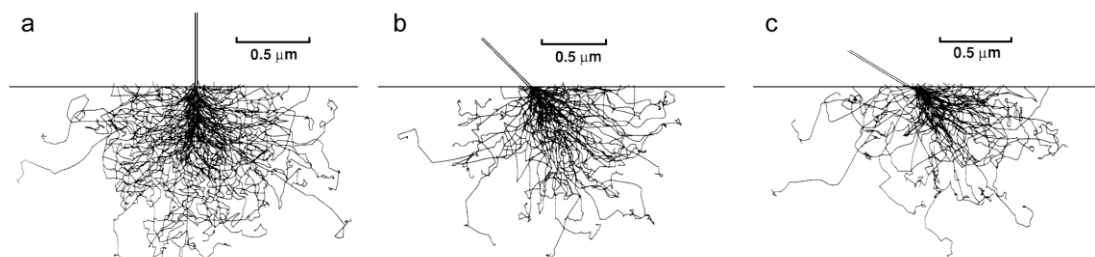


**Obr. 2.7** Výsledek simulace pronikání rychlých elektronů železem pro urychlující napětí 10kV (a), 20kV (b) a 30kV (c) [5].

Hloubka proniknutí elektronů do materiálu závisí na energii elektronů (jejich urychlujícím napětí) a také na samotném materiálu. Na obrázku 2.7 je výsledek simulací pronikání elektronů železem metodou Monte-Carlo pro několik urychlujících napětí, obrázek 2.8 zobrazuje výsledek simulací při 20kV pro různé atomové hmotnosti materiálu a obrázek 2.9 pro různý náklon vzorku.

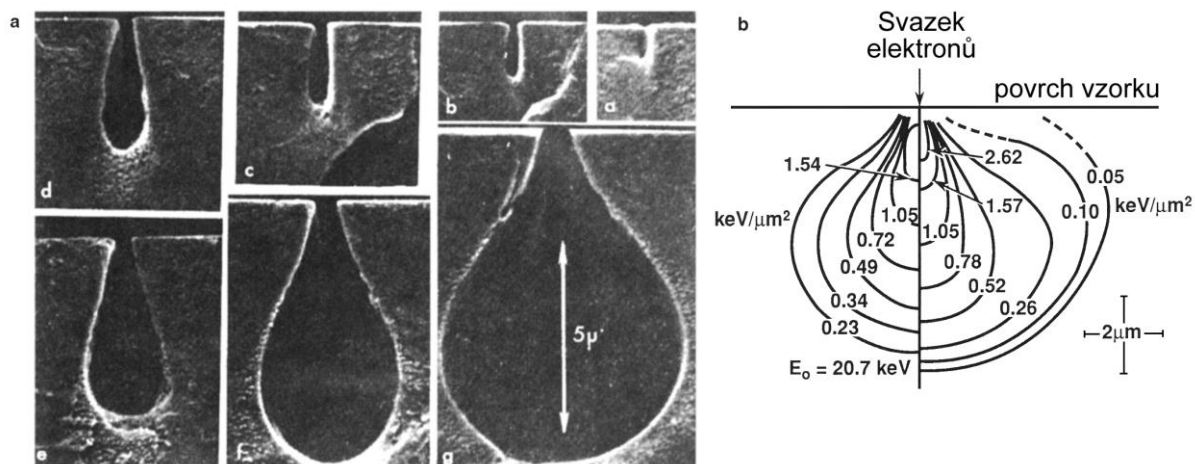


**Obr. 2.8** Výsledek simulace pronikání rychlých elektronů při urychlujícím napětí 20kV pro uhlík (a), železo (b), stříbro (c) a uran (d), každá část obrázku má jiné měřítko [5].



**Obr. 2.9** Výsledek simulace pronikání rychlých elektronů při urychlujícím napětí 20kV do železa pro náklon 0° (a), 45° (b) a 60° (c) [5].

Porovnání simulace Monte-Carlo s experimentem je na následujícím obrázku, kde byl elektronem poškozen polymethylmetakrylát (PMMA), který byl následně díky poškození náchylný na odleptání a tím zviditelnění zasažené oblasti.

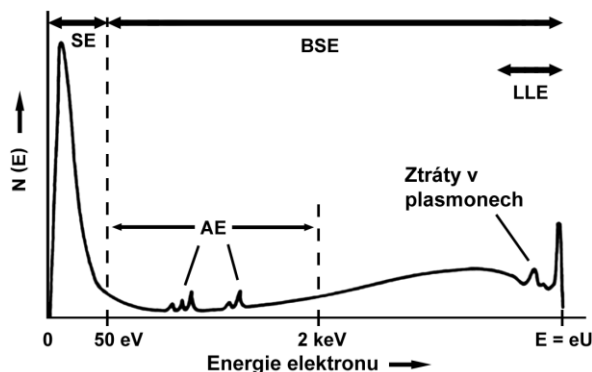


**Obr. 2.10** Odleptání oblastí PMMA (polymethylmetakrylátu) s rozdílnou mírou poškození primárním svazkem elektronů o energii 20keV (Everhart *et. al.*, 1972) (a) a porovnání s teoretickým výpočtem těchto oblastí Monte-Carlo simulací (b) [5].

Proud, energie a čas působení elektronového svazku v jednotlivých případech byla stejná, rozdíl byl v době leptání, čímž se odleptala vždy jen odpovídající část materiálu. PMMA se odleptá tím rychleji, čím více byl poškozen a jeho poškození odpovídá energii vnesené primárním svazkem. Vzorek byl následně rozříznut a nafocen v elektronovém mikroskopu (obr. 2.10 vlevo), vypočtené hranice rozměrů jednotlivých hustot energií z Monte-Carlo simulací jsou na obr. 2.10 vpravo. Toto rozložení přirozeně platí jen pro rovinný vzorek s dostatečnou tloušťkou. Skrz dostatečně tenký vzorek (z hlediska elektronové mikroskopie vzorek do tloušťky cca 0,1 μm) většina elektronů projde a tohoto jevu se používá v transmisní elektronové mikroskopii – TEM (či skenovací transmisní mikroskopii - STEM) k zobrazení objemu vzorku.

### 2.1.2.1 Odražené elektrony

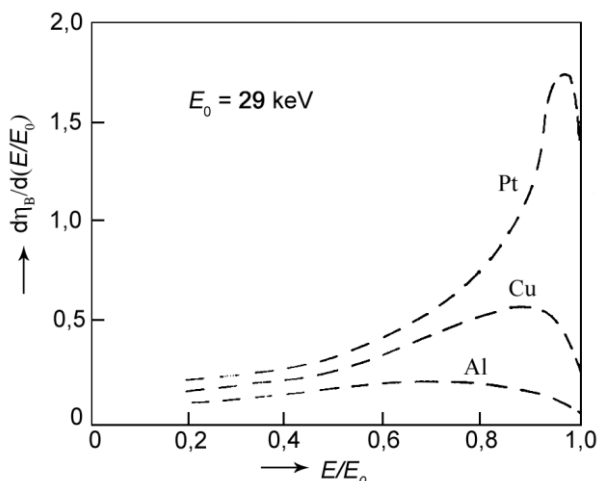
Nyní se budeme zabývat jednotlivými výsledky interakce elektronů a hmoty. U pružného rozptylu jsme viděli, že úhel rozptylu může být tak velký, že elektron je vržen zpět. Obrácení směru pohybu může také nastat mnohonásobnými srážkami s malým úhlem rozptylu. Elektron vždy část své energie ve vzorku ztratí, neboť o její malou část přichází i při pružné srážce, ale jestliže je elektron schopen vzorek opustit s dostatečnou energií (hranice je okolo 50 eV), nazývá se *odražený* či *zpětně rozptýlený* (z jejich anglického pojmenování *backscattered*).



**Obr. 2.11** Závislost počtu elektronů uvolňovaných z povrchu materiálu bombardovaného primárním svazkem elektronů na jejich energii s vyznačením elektronů sekundárních (SE), Augerových (AE) i elektronů s nízkou ztrátou energie (LLE - Low Loss Electrons).

Obecné energetické spektrum elektronů uvolňovaných vzorkem při dopadu primárního svazku (s energií eU) je na obr. 2.11. Je vidět, že velká část elektronů vzorek opouští s energií blízkou primárnímu svazku, poté je přechodová část, ve které se uvolňuje méně elektronů, ještě níže jsou špičky elektronů Augerových a u velmi malých energií je opět lokální maximum, přičemž elektrony pod 50 eV označujeme sekundárními.

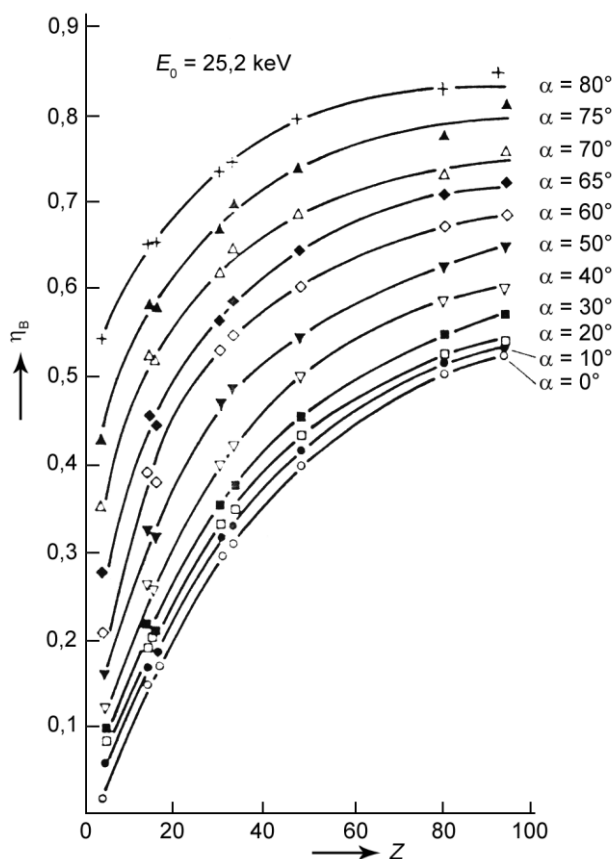
Spektrum energie odražených elektronů má maximum většinou při  $E/E_0 = 0,8$  až  $0,9$  (kde  $E_0$  je počáteční energie elektronů,  $E$  je jejich energie skutečná), přičemž se s rostoucím atomovým číslem posouvá k vyšším energiím. Koeficient odrazivosti označíme  $\eta_B$ . Příklad spektra odražených elektronů pro Al, Cu a Pt je na obrázku 2.12.



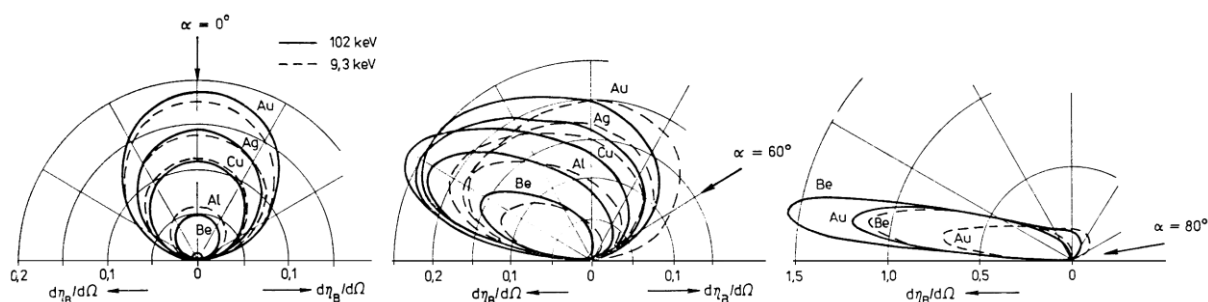
**Obr. 2.12** Energetické rozdělení odražených elektronů s  $E_0 = 29\text{keV}$  pro Al, Cu a Pt. [1].

Koeficient odrazivosti v závislosti na atomovém čísle  $Z$  spolu s úhlovým rozdělením (závislostí na úhlu dopadu primárního svazku) je na obrázku 2.13. Je vidět, že pro stejný úhel dopadu je množství odražených elektronů od těžších prvků vyšší a zároveň je patrný i velký vliv úhlu dopadu.

Úhlové rozdělení emise odražených elektronů v závislosti na úhlu dopadu pro dvě energie primárního svazku je na obrázku 2.14. Z odražených elektronů se ve skenovacích elektronových mikroskopech formuje obraz zachytávající svým kontrastem rozdíl v atomovém čísle zastoupených prvků v povrchových oblastech vzorku.



**Obr. 2.13** Závislost koeficientu odrazivosti elektronů na atomovém čísle  $Z$  pro různé úhly dopadu  $\alpha$  (úhel mezi normálou k povrchu a paprskem elektronů) [1].



**Obr. 2.14** Úhlové rozdělení odražených elektronů v závislosti na úhlu dopadu primárního svazku a jeho energii [1].

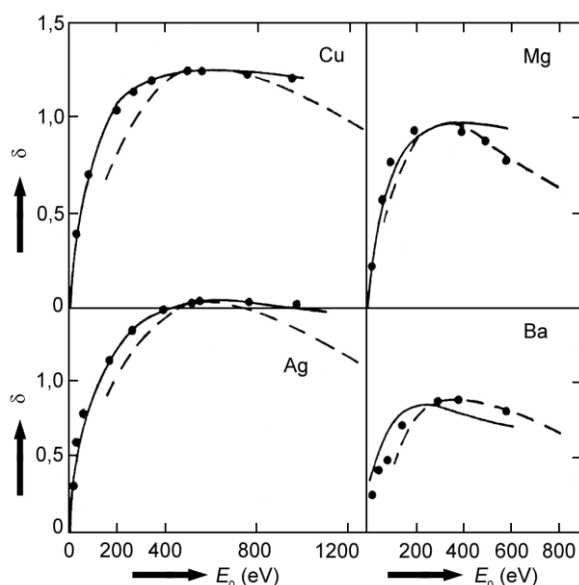
Protože atomovému čísle odpovídají prvky a tedy materiály, ze kterých je tvořen vzorek, zachycují odražené elektrony *materiálový kontrast* povrchu vzorku. Protože je zdrojem obrazu větší podpovrchový objem materiálu, prostorové rozlišení je horší, je však možno jako temná místa pozorovat (mimo oblastí s nižší atomovou hmotností materiálu) i podpovrchové praskliny či jiná porušení soudržnosti v tomto objemu materiálu, které způsobí zvýšení volné dráhy elektronu v materiálu a jeho zachycení v něm. Z obrázku 2.13 je ale patrné, že na sílu signálu má samozřejmě vliv i povrchová morfologie vzorku.

### 2.1.2.2 Sekundární elektrony

Po dopadu svazku rychlých elektronů na vzorek se v blízkosti povrchu objeví kromě odražených elektronů ještě další skupina elektronů. Mají velmi malou energii a jsou výsledkem nepružných srážek. Jejich energie jde do desítek eV (většinou je hraniční energie 50 eV) a nazýváme je *sekundární*.

Pro svoji malou energii mohou opustit vzorek jen z velmi malé hloubky a proto nesou informaci o velmi tenké povrchové vrstvě. Právě z nich se v rastrovacích elektronových mikroskopech formují obrázky povrchu vzorků s velmi vysokým rozlišením.

Pro posouzení účinnosti sekundární emise elektronů se zavádí koeficient  $\delta$ , který je definován jako poměr počtu elektronů emitovaných z povrchu vzorku k počtu primárních dopadajících částic (elektronů, ale například i urychlených iontů).



**Obr. 2.15** Závislost koeficientu sekundární emise  $\delta$  na energii primárních elektronů  $E_0$  pro Cu, Ag, Mg a Ba. Body značí experimentální hodnoty, plnými a čárkovanými čarami jsou naznačeny teoretické závislosti [1].

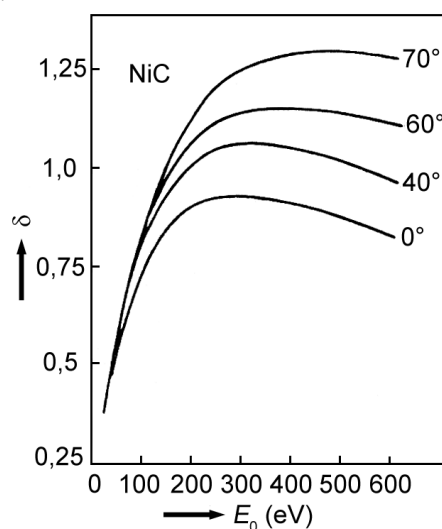
Dále si zavedeme maximální hloubku pronikání primárních elektronů do vzorku, kterou si označíme  $d_p$  a maximální hloubku, ze které mohou elektrony ze vzorku uniknout, kterou označíme  $d_s$ . Je-li energie primárních elektronů natolik nízká, že platí  $d_p < d_s$ , koeficient  $\delta$  poroste s energií primárních elektronů. Bude-li  $d_p > d_s$ , bude koeficient  $\delta$  s rostoucí energií primárních elektronů růst nebo klesat v závislosti na tom, zda účinný průřez pro nepružný rozptyl s energií elektronů roste nebo klesá. Zpočátku bude tedy  $\delta$  stoupat a po dosažení maxima při určitém urychlovacím napětí začne klesat.

Koeficient sekundární emise může být i větší než 1, tedy počet elektronů opouštějících vzorek je větší než dopadajících. Lze tedy najít v mikroskopu konfiguraci pomocí přikládání pomocného napětí na vzorek či položení vzorku do elektrostatického pole, ve které se povrch izolovaného vzorku ve vysokém vakuu při dopadu zpomalených elektronů nebude nabíjet [3].

Na sekundární emisi má výstupní práce (energie elektronu nutná k opuštění povrchu) materiálu mnohem menší vliv než při tepelné emisi z kovů, nejspíše proto, že střední energie sekundárních elektronů je mnohem vyšší. Experimenty bylo také zjištěno, že vliv krystalické struktury je velmi malý, do několika procent, rovněž vliv teploty je prakticky zanedbatelný [1].

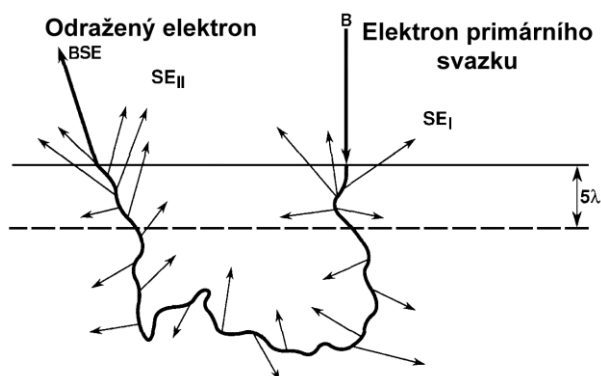
Výrazný vliv na intenzitu emise sekundárních elektronů má úhel dopadu primárního svazku. S rostoucím úhlem  $\alpha$  mezi normálou k povrchu a dopadajícím svazkem se zvyšuje množství sekundárních elektronů generovaných dostatečně blízko pod povrchem. Tento jev je výraznější při vyšších urychlovacích napětích. Hloubka, ze které se elektrony mohou dostat

na povrch je několik nm. Obrázek 2.16 zachycuje změnu sekundární emise pro různé úhly dopadu a různé energie svazku.



**Obr. 2.16** Závislost koeficientu sekundární emise  $\delta$  na energii primárních elektronů pro různé úhly dopadu [1].

Dalším jevem, který se při emisi projevuje a má vliv hlavně na rozlišení obrazu je místo, kde k emisi sekundárního elektronu dojde. Podle toho, zda sekundární elektron vznikne srážkou v místě dopadu primárního svazku nebo v místě, kde odražený elektron opouští vzorek, rozlišujeme sekundární elektrony  $SE_I$  a  $SE_{II}$ . Pokud bychom chtěli vysoké rozlišení obrazu, museli bychom tyto sekundární elektrony odlišit. Situaci zachycuje obr. 2.17.



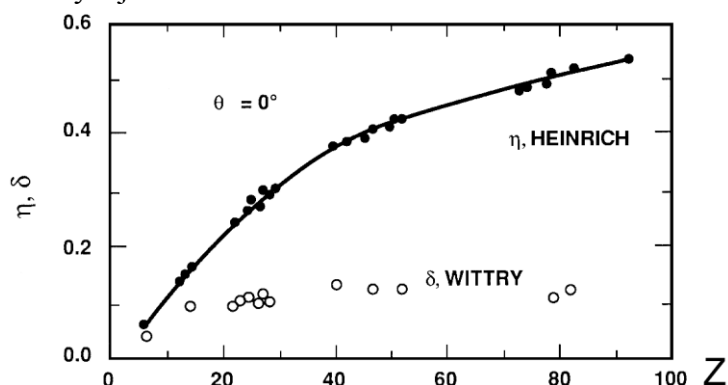
**Obr. 2.17** Schematické znázornění dvou zdrojů sekundárních elektronů ve vzorku,  $\lambda$  je střední volná dráha pro sekundární elektrony [5].

Pro úplnost, existují geometrie uspořádání vzorku, elektromagnetických čoček a detektoru ve skenujícím mikroskopu, které to umožňují. Většinou detektorem uvnitř finální čočky mikroskopu. Další sekundární elektrony vznikají (označované jako  $SE_{III}$ ), když odražené elektrony vzorku interagují s materiálem povrchu komory.

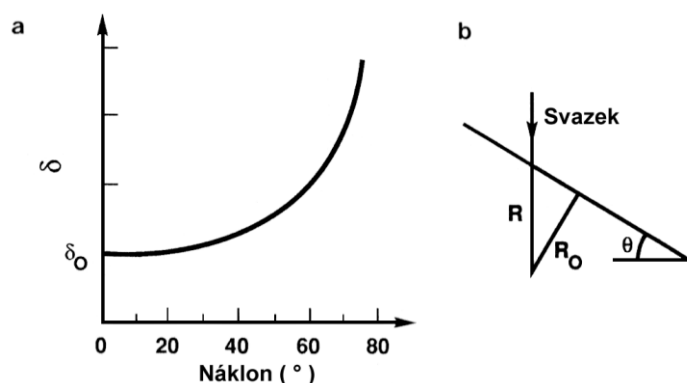
Porovnání koeficientu emise sekundárních a odražených elektronů je na obr. 2.18. Ačkoli koeficient odražených elektronů stoupá téměř lineárně s atomovým číslem prvku, sekundární elektrony jsou na atomové číslo téměř necitlivé. To umožňuje jejich detekcí získávat jinou informaci o vzorku než v případě elektronů odražených.

Sekundární elektrony jsou uvolňovány z povrchové části vzorku, dokonce jen z velmi tenké oblasti. Jejich množství nezávisí na materiálu povrchu, ale protože jejich množství závisí na množství dostatečně energetických elektronů pod povrchem vzorku, jsou velmi citlivé k náklonu povrchu. Pod povrchem je při náklonu více energetických elektronů než bez náklonu a ještě k tomu přispívá projekce skloněné plochy povrchu do roviny zobrazování (kolmo na směr primárního svazku). Tento efekt si můžeme představit jako jednotkovou plochu uvolňující stále stejné množství elektronů. Pokud se na ni budeme dívat pod

vzrůstajícím úhlem sklonu, bude se nám zdát, že uvedené (stále stejné) množství elektronů se uvolňuje na stále menší ploše. Při náklonu  $90^\circ$  by byla plocha nulová a emise tudíž nekonečná. Situaci zachycuje obr. 2.19.

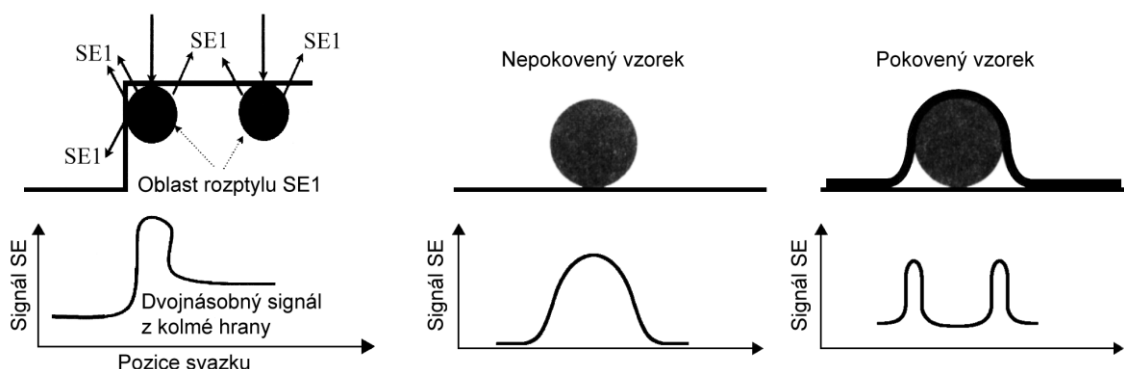


**Obr. 2.18** Koeficient emise sekundárních elektronů ( $\delta$ ) v porovnání s odraženými elektrony ( $\eta$ ) v závislosti na atomovém čísle prvku (sekundární elektrony Wittry, 1966, odražené Heinrich, 1966) při nulovém náklonu [5].



**Obr. 2.19** Křivka závislosti koeficientu sekundární emise  $\delta$  na náklonu vzorku. Vpravo ilustrace vlivu náklonu  $\theta$  na délku dráhy elektronů potřebnou ve vzorku k dosažení hloubky  $R_0$ . Délce této dráhy odpovídá množství uvolňovaných sekundárních elektronů [5].

Výsledný signál v závislosti na tvaru povrchu ukazuje schematicky obr. 2.20.



**Obr. 2.20** Síla signálu sekundárních elektronů v závislosti na povrchu vzorku [5].

Výsledný signál tedy téměř nezávisí na atomovém čísle, ale naopak velice na tvaru povrchu a jeho sklonu. Výsledný obraz tedy zachycuje *povrchovou morfologii* vzorku. Velmi silně jsou zvýrazněny hrany, povrchové rýhy, skloněné plochy i oblasti rozdílné drsnosti povrchu.

### 2.1.2.3 Rentgenové záření

Jako důsledek srážek elektronů primárního svazku s atomy vzorku vznikají i fotony rentgenova záření. Při pružných srážkách elektronů z primárního svazku dochází k vyrážení elektronů z obalu atomů látky. Důsledkem je neobsazené místo v elektronové konfiguraci

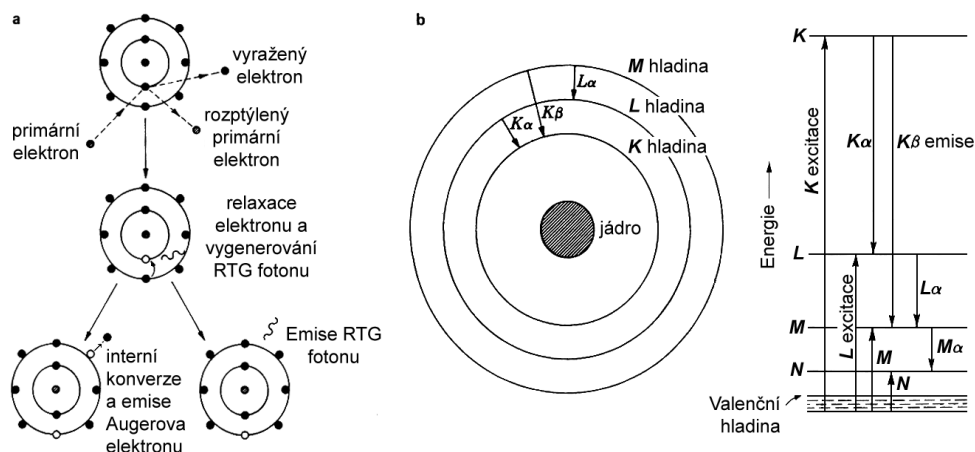
atomu, které je velice rychle (řádově  $10^{-17}$  až  $10^{-14}$  sekundy) zaplněno elektronem z vyšší hladiny než byl vyražený elektron. Přebytečnou energii přitom přeskakující elektron vyzáří ve formě fotonu, jehož energie odpovídá rozdílu energií obou hladin a je pro každý prvek charakteristická, neboť odpovídá energetické konfiguraci elektronového obalu daného prvku. Protože při energiích pružných srážek dochází nejčastěji k vyražení elektronů z nejnižších hladin atomů, je energie vznikajících fotonů velmi vysoká a spadá do oblasti rentgenova záření.

V některých případech je možné, že foton rentgenova záření nevznikne a z atomu je díky coulombovské interakci mezi elektrony vyražen elektron s energií rozdílu hladin, mezi kterými nastal přechod sníženou o vazební energii uvolněného elektronu. Někdy je tento jev interpretován jako pohlcení vyzářeného fotonu od přeskakujícího elektronu, pak by však šlo o následné procesy, což neodpovídá skutečnosti. Tento jev byl nazván po svém objeviteli *Augerovým jevem*. Pokud k tomuto jevu dojde dostatečně blízko u povrchu materiálu, aby mohl tento elektron z materiálu uniknout, může být detekován a poskytnout informace o prvkovém složení velmi tenké povrchové vrstvy materiálu.

Rentgenové záření je také uvolňováno při pružné srážce elektronu s atomem při jeho změně směru a energie jako brzdné záření, které nemá určenou energii a tvoří pozadí pozorovaného spektra.

### 2.1.2.3.1 Charakteristické rentgenové záření prvků

Elektronová konfigurace atomového obalu je závislá na počtu protonů v jádře a je pro každý prvek specifická. Energetické rozdíly mezi hladinami jsou tedy pro každý prvek jiné a vyzářované fotony se proto nazývají *charakteristické rentgenové záření*. Pro všechny atomy daného prvku je charakteristické spektrum stejné. Uvolnění jednoho elektronu na vyšší hladině vede k přeskoku dalšího elektronu na onu vyšší hladinu z hladiny ještě vyšší a kaskádovitě až k celkové rekonfiguraci elektronového obalu atomu. Schematické vyznačení procesu vedoucího k vyzáření fotonu či Augerova elektronu je na obr. 2.21, včetně principu označení jednotlivých emisních čar.

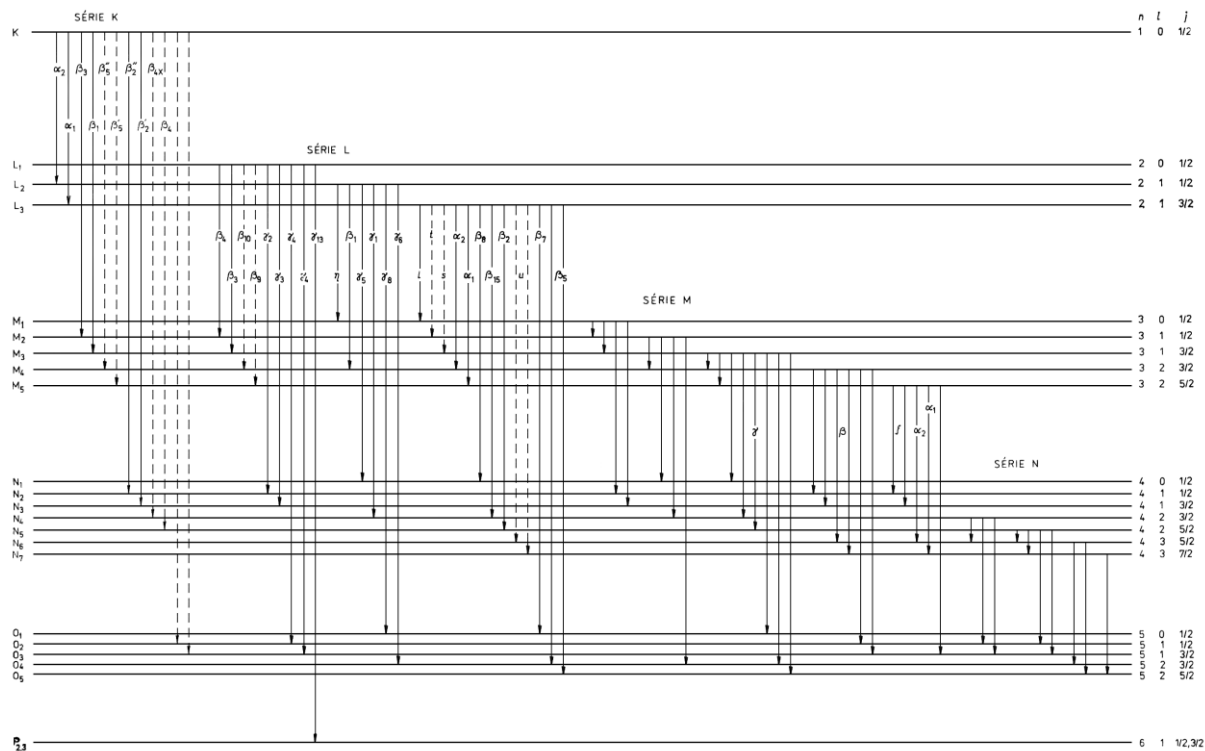


**Obr. 2.21** Proces ionizace atomu s vyznačením generování fotonu charakteristického rentgenova záření či Augerova elektronu (a), pojmenování emisních čar pomocí energetických hladin, mezi kterými vznikají a jejich energetický diagram (b) [8].

Pro označení jednotlivých vyzářovaných energií (čar) ve spektru posloužilo jejich seskupování podle atomové hladiny, na kterou elektrony uvolňující rentgenové záření dopadají. Pokud elektrony z vnějších slupek atomu dopadnou na hladinu K, budou energie vyzářovaných fotonů relativně blízké, ačkoli přesná energie závisí na hladině, odkud elektron na hladinu K přeskočil. Tyto čáry se tedy budou ve spektru nacházet blízko sebe a vžilo se pro ně pojmenování série a jsou pojmenovány podle hladiny, na kterou elektron dopadá (K série, L série).



Každý přechod z jedné hladiny na druhou má určitou pravděpodobnost. Pravděpodobnost některých přechodů může být velmi malá nebo nulová, jiných může být velmi vysoká. Z toho plyne, že čáry budou mít různou intenzitu.



**Obr. 2.22** Diagramové rentgenové emisní čáry ze série K, L a M, dipólové plnou čarou, kvadrupólové přerušovanou [1].

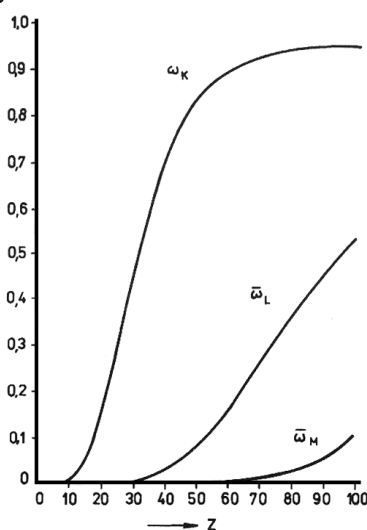
Skupina nejintenzivnějších čar se nazývá dipólovými čarami a jsou řízeny výběrovými pravidly, podle kterých přeskok elektronu může nastat jen tehdy, liší-li kvantové číslo  $l$  o  $\pm 1$  a zároveň se kvantové číslo  $j$  liší o 0 či  $\pm 1$ . Dále jsou generovány například čáry kvadrupólové, dané pravidly  $\Delta l = 0, \pm 2$  a  $\Delta j = 0, \pm 1, \pm 2$ . Všechny tyto čáry se nazývají dohromady diagramové. Nejintenzivnější čára ze série má označení  $\alpha$ , další  $\beta$  a většinou se jedná o dublety, tedy čáry složené z dalších dvou čar. Pokud jednotlivé čáry rozlišíme, označíme je čísly, například  $K\alpha_1$ . Úplný přehled diagramových čar do série M je na obr. 2.22. Ve spektru se velice vzácně mohou velmi slabě objevit i další čáry, například z tzv. zakázaných přechodů, jejichž pravděpodobnost je téměř nulová, či se mohou objevit čáry tzv. satelitní, jenž se vysvětlují jako důsledek několikanásobné ionizace atomu.

Protože se jedná o velké množství atomů, dá se výsledek pro mnoho interakcí pojmout statistikou a přehled pravděpodobnosti emise rentgenova záření (fluorescenčních zisků) z jednotlivých hladin v závislosti na atomovém čísle je na obr. 2.23.

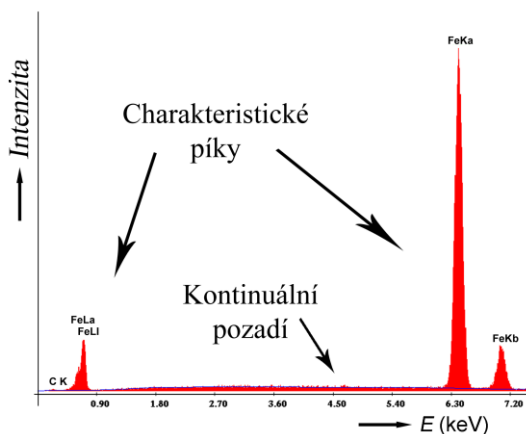
Slabé čáry jsou však většinou nerozlišitelné od pozadí, které vzniká jako brzdné záření elektronů při pružných srážkách. Intenzita pozadí má maximum na určité vlnové délce a směrem k větším i menším energiím klesá, přičemž horní konec pozadí leží na energii primárního svazku a tyto fotony tedy odpovídají ztrátě celé kinetické energie dopadajícího elektronu vyzářením rentgenového fotonu. Příklad jednoduchého emisního rentgenového spektra téměř čistého železa (jen s velmi malou příměsí uhlíku) je na obrázku 2.24.

Spektra všech prvků jsou jednotná a nevykazují žádnou periodičnost, čáry se pouze posouvají ke kratším vlnovým délkám (vyšší energii) s rostoucím atomovým číslem prvků, neboť rentgenové spektrum je vyzářováno z vnitřních elektronových hladin atomu. Tuto závislost objevil r. 1913 Moseley [4] a vyjádřil ji jednoduchým vzorcem, později nazvaným Moseleho zákon, z něhož je zřejmé, že mezi atomovým číslem prvku a frekvencí rentgenové

čáry existuje přímá úměrnost. Energie primárních elektronů, na které začínají ionizovat dané hladiny jsou přehledně zobrazeny na obr. 2.25.

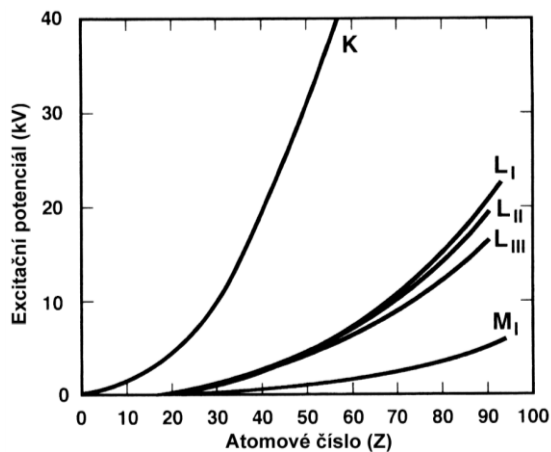


**Obr. 2.23** Závislost fluorescenčních zisků (pravděpodobnosti rtg. emise) na atomovém čísle,  $\omega_K$  odpovídá ionizaci hladiny  $K$ ,  $\overline{\omega}_L$  a  $\overline{\omega}_M$  jsou střední hodnoty přes podhladiny hladin  $L$  a  $M$  [1].



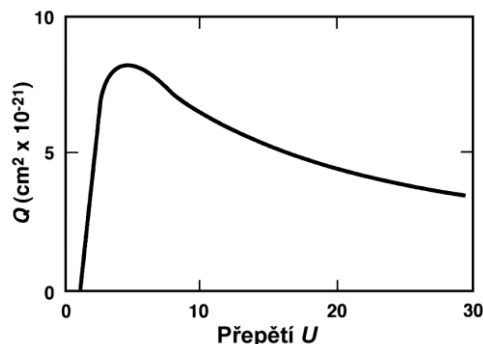
**Obr. 2.24** Příklad rentgenového spektra téměř čistého železa s malou příměsí uhlíku při ozařování primárním svazkem elektronů o energii 30 keV. Na svislé ose množství, na vodorovné energii zachycených fotonů.

Při nedostatečné energii primárních elektronů nedojde např. k ionizaci hladiny  $K$  a jsou excitovány jen čáry z vyšších hladin  $L$  a  $M$ . Posun začátků čar  $L$  a  $M$  až od určitého  $Z$  je způsoben nepřítomností vyšších hladin v atomech s nedostatečným počtem elektronů v atomovém obalu prvku.



**Obr. 2.25** Ionizační energie jednotlivých hladin v závislosti na atomovém čísle prvku  $Z$ .

Účinný průřez ionizace pro danou hladinu je závislý na energii interagujícího elektronu a jeho závislost na přepětí  $U$ , daného jako  $U = \frac{E}{E_c}$  ( $E$  je energie elektronu,  $E_c$  je energie daného ionizačního procesu), je na obr. 2.26. Maximum leží okolo hodnoty 3, tedy nalétávající elektron má trojnásobnou energii než je potřebná k ionizaci dané hladiny atomu.

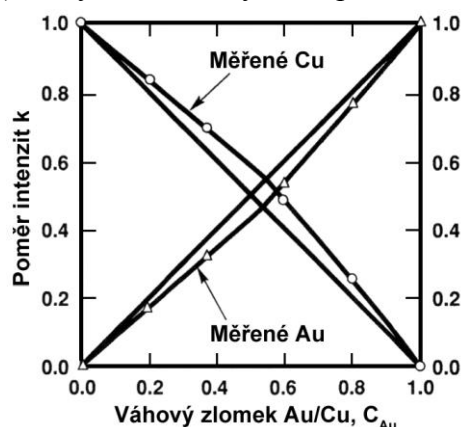


**Obr. 2.26** Účinný průřez ionizace hladiny v závislosti na přepětí  $U = \frac{E}{E_c}$  [5].

Vysvětlení šířky spektrálních čar, závislost jejich tvaru na chemické vazbě prvku, vznik spojitého rentgenového záření, absorpce rentgenova záření v látce a dosažitelné rozlišení RTG map prvků jsou dále popsány v příloze č. 1.

### 2.1.2.3.2 Korekční faktory

Zachycené spektrum, které dopadne do detektoru, je tedy i díky absorpci záření procházejícího látkou potřeba korigovat, a to nejen na absorpci, ale i na vliv atomového čísla obsažených prvků a s absorpcí souvisejícího přizařování (fluorescenci) prvků jiných. Této korekci se kvůli jejím hlavním částem říká ZAF, neboli korigování vlivu atomového čísla ( $Z$ ), absorpce ( $A$ ) a fluorescence ( $F$ ) na výsledné zachycené spektrum.

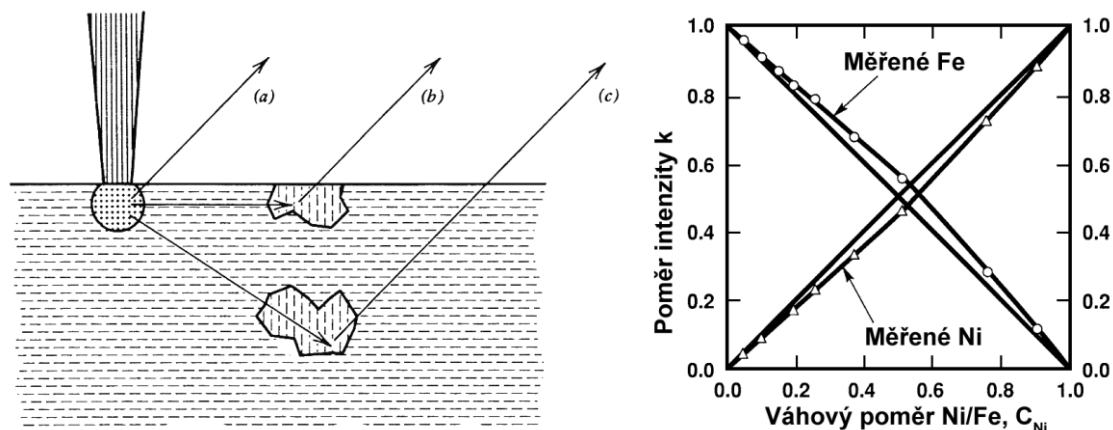


**Obr. 2.27** Vliv atomového čísla na intenzitu výsledného uvolňovaného rentgenova záření pro Au-Cu při 25kV. Okrajové hodnoty jsou hodnoty standardu daného prvku, rovné linie ideální křivky [5].

Vliv atomového čísla má mimo rozdílného fluorescenčního zisku popsaného výše dvě příčiny. První je díky vyššímu zpětnému rozptylu elektronů těžšími prvky, tedy větší množství elektronů opustí vzorek bez pružné interakce. S tím souvisí i neproniknutí interagujících elektronů do stejné hloubky jako v případě čistého lehčího prvku (která je větší) a tím snížení délky dráhy, na které může k interakci elektronu s těžším prvkem dojít. Výsledkem je tedy signál od menšího počtu atomů těžších prvků díky menšímu objemu zasaženého materiálu. Druhá příčina je rychlost ztráty energie elastickými srážkami, která je intenzivnější pro lehčí prvky (ztráta stejné energie svazku trvá kratší úsek) a tudíž jde o efekt opačný oproti efektu rozptylu a rozptyl a ztráta energie jdou proti sobě a mají tendenci svůj

vliv vzájemně rušit. Výsledný vliv atomového čísla je znázorněn na obrázku 2.27, neboť efekty ostatních vlivů jsou pro tyto dva prvky menší.

Vliv absorpce a fluorescence spolu úzce souvisí. Ke generování charakteristického záření může dojít kdekoli po cestě elektronu látkou. Foton pak musí projít až k povrchu, aby mohl dopadnout do detektoru, při své cestě ale může zaniknout fotoelektrickým jevem na kterémkoli atomu, který je schopen ho pohltit. Protože detektory obvykle leží stranou pod určitým úhlem, je délka, kterou musí foton překonat, větší než hloubka, ve které vznikl. Pro lehké prvky je absorpce velmi vysoká, takže například foton charakteristického záření uhlíku v Ni má šanci být detekován pouze vznikl-li blíž k povrchu než 0,1  $\mu\text{m}$ . Proto je při detekci lehčích prvků lepší snížit energii svazku pod 10 kV, aby fotony vznikaly blíž k povrchu.



**Obr. 2.28** Vliv fluorescence a absorpce na výsledný signál u heterogenního materiálu (vlevo) a výsledná intenzita uvolňovaného rentgenového záření pro slitinu Ni-Fe při 30kV (vpravo). U intenzity jsou okrajové hodnoty standardem daného prvku, rovné linie jsou pak ideální křivky [5,7].

Fluorescence souvisí s absorpcí prolétajícího fotonu fotoelektrickým jevem (vnitřním), který může vést k ionizaci vnitřních hladin prvku a emisi charakteristického záření prvku, který foton pohltit. Výsledné záření opouštějící vzorek tedy bude obsahovat původní fotony vzniklé interakcí elektronů s atomy a fotony vzniklé fluorescencí a naopak chybět budou fotony fotoelektrickým jevem zaniklé (absorbované). Ilustrace vlivu je na obrázku 2.28 vpravo, kde je situace pro prvky Fe-Ni. Pro tyto dva prvky je efekt Z velmi blízký 1,0 a téměř všechen rozdíl odpovídá efektu absorpce a fluorescence. Pro slitinu 10 % Fe, 90 % Ni (váhová procenta) je podíl fluorescence železa okolo 25 %. Efekt fluorescence navíc může k signálu generovanému ze zasaženého objemu přidat signál velmi vzdálených oblastí, které mohou mít jiné složení a přestože tyto oblasti nebyly zasaženy primárními elektrony, jejich charakteristické záření se na výsledném spektru objeví, jak je ilustrováno na obrázku v levé části.

### 2.1.3 Elektronová mikroskopie a mikroanalýza

První transmisní elektronový mikroskop vynalezl a zkonstruoval Ruska se spolupracovníky roku 1933, za což roku 1986 dostal Nobelovu cenu za fyziku. Skenovací mikroskopy si musely počkat na rozvoj potřebné elektroniky.

Elektrony mají (po přepočtu z používané energie) ekvivalentní vlnovou délku zhruba o pět řádů menší než fotony viditelného světla, což ale Ruska zjistil v roce 1931, dávno po začátku své práce. Do té doby spolu se spolupracovníkem Maxem Knollem spoléhal na extrémně malé rozměry elektronu, které jim umožní překonat rozlišení mikroskopu optického. Po seznámení s prací De Broglieho z roku 1925 o "Materiestrahlung" se přesvědčil výpočtem, že ekvivalentní vlnová délka elektronů nebude překážkou. Jedním z dalších problémů se mu jevila obava, že velmi tenké vzorky nebudou dostatečně kontrastní a také měl obavy z horšího odvodu tepla. Až experimenty ho přesvědčily, že kontrast u nich vzniká nejen absorpčním, ale

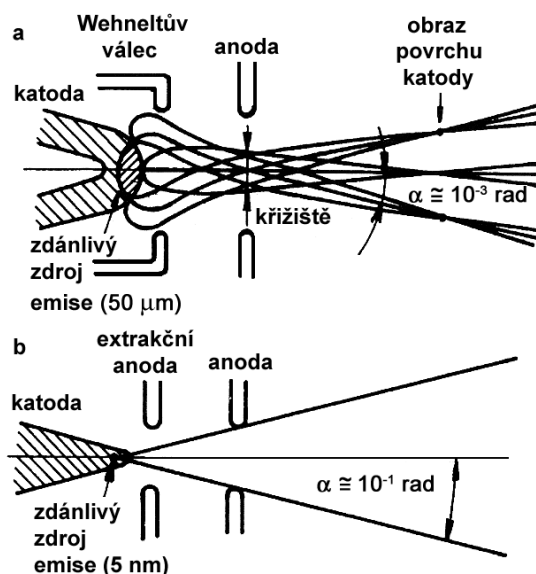
i difrakčním kontrastem a díky malému účinnému průřezu elektronů s vysokou energií k přehřívání tenkých vzorků nedochází.

Elektromagnetická cívka, působící jako čočka na prolétávající svazek elektronů, má dvě hlavní vady způsobující degradaci dosažitelných parametrů: *sférickou aberaci*, jež způsobuje rozdílnou ohniskovou vzdálenost pro vnější a vnitřní část čočky (elektrony dále od osy mají ohnisko blíže k čočce než elektrony vzdálenější od osy cívky - čočky) a *chromatickou vadu*, jež změnu ohniskové vzdálenosti způsobuje pro rozdílné energie elektronů. Sférická vada se zmírňuje pomocí vkládaných clonek a omezování mohutnosti čoček, chromatická monochromatizováním svazku, tedy snahou, aby svazek tvořily jen elektrony o jedné energii. Další podstatná vada je *astigmatismus čoček*, způsobený nesymetričností magnetického pole, tedy rozdílná optická mohutnost v kolmých rovinách procházejících osou čočky, ten lze ale kompenzovat pomocí dalších vložených korekčních členů (bohužel vnášejících dříve zmiňované vady).

Korekce sférické vady přímo konstrukcí elektromagnetické čočky a nikoli vysokým cloněním svazku se podařila až v posledních elektronových mikroskopech a byla nutnou podmínkou dalšího zlepšení rozlišení obrazu. Monochromatizování elektronového svazku bylo možné již dříve za cenu snížení celkového proudu svazkem vybráním úzké části z energetického spektra prolétávajících elektronů a odstranění zbytku. Zásadní vliv na rozptyl energií elektronů ve svazku má již samotný zdroj urychlených elektronů.

### 2.1.3.1 Zdroje urychlených elektronů

Úkolem zdroje je vytvořit usměrněný proud elektronů do jednoho směru s říditelnou energií s pokud možno co nejmenším rozptylem energie, kterou jednotlivé elektrony nesou. Používá se několik typů elektronových zdrojů: s emisí elektronů vyvolanou vysokou teplotu, označované jako žhavené, které jsou nejčastěji wolframové vlákno či žhavený krystal LaB<sub>6</sub> nebo s emisí vyvolanou silným elektrickým polem, označované jako autoemisní, které jsou studenoemisní a žhavené (či Schottkyho) zdroje. Základní rozdíl mezi nimi je na obrázku 2.29.



**Obr. 2.29** Emisní charakteristika termoemisní (a) a autoemisní (b) trysky.

U termoemisních zdrojů tvoří elektronový zdroj virtuální křižisko mimo katodu, místo, kde se soustřeďují elektrony poté, co opustí povrch žhavené katody a jsou polem anody urychleny do jednoho směru po usměrnění polem Wehneltova válce kolem katody. Toto křižisko je poté elektronovou optikou zobrazováno na vzorek, u skenovacího principu mnohokrát zmenšené do co nejmenšího bodu, u transmisního zvětšeno na celou ozařovanou plochu. Autoemisní zdroje zobrazují virtuální emisní zdroj pod povrchem katody. Jednotlivé zdroje se liší

proudem svazku, jeho velikostí, úhlem pod kterým opouští zdroj a rozptylem energie elektronů ve svazku. Svítivost je proud elektronů do prostorového úhlu, neboli směrovost, viz tab. 2.2.

Obecně nejhorší má vlastnosti termoemisní zdroj se žhaveným wolframovým vláknem, které má vysokou míru rozptylu energie elektronů ve svazku, malou směrovost svazku a tudíž malou hustotu elektronů v ose svazku. Velikost křížiště je okolo 50  $\mu\text{m}$  a rozdíl energie elektronů do 3 eV. Je ale schopen dát nejvyšší celkový proud ve svazku ze všech zdrojů a stačí mu vakuum od  $10^{-3}$  Pa. Zdroj  $\text{LaB}_6$  má na špičce připevněn vhodně orientovaný vyhřívaný krystal  $\text{LaB}_6$ , který má v jednom směru velmi malou výstupní práci a emise probíhá z plošky s rozměrem okolo 100  $\mu\text{m}$ . Díky malé výstupní práci je emitováno při stejné teplotě více elektronů než z povrchu wolframu a protože jsou uvolňovány z menší plochy, má zdroj o řád lepší směrovost a tím hustotu elektronů v optické ose než wolfram. Velikost křížiště je od 5  $\mu\text{m}$  a zdroj vyžaduje vakuum od  $10^{-4}$  Pa.

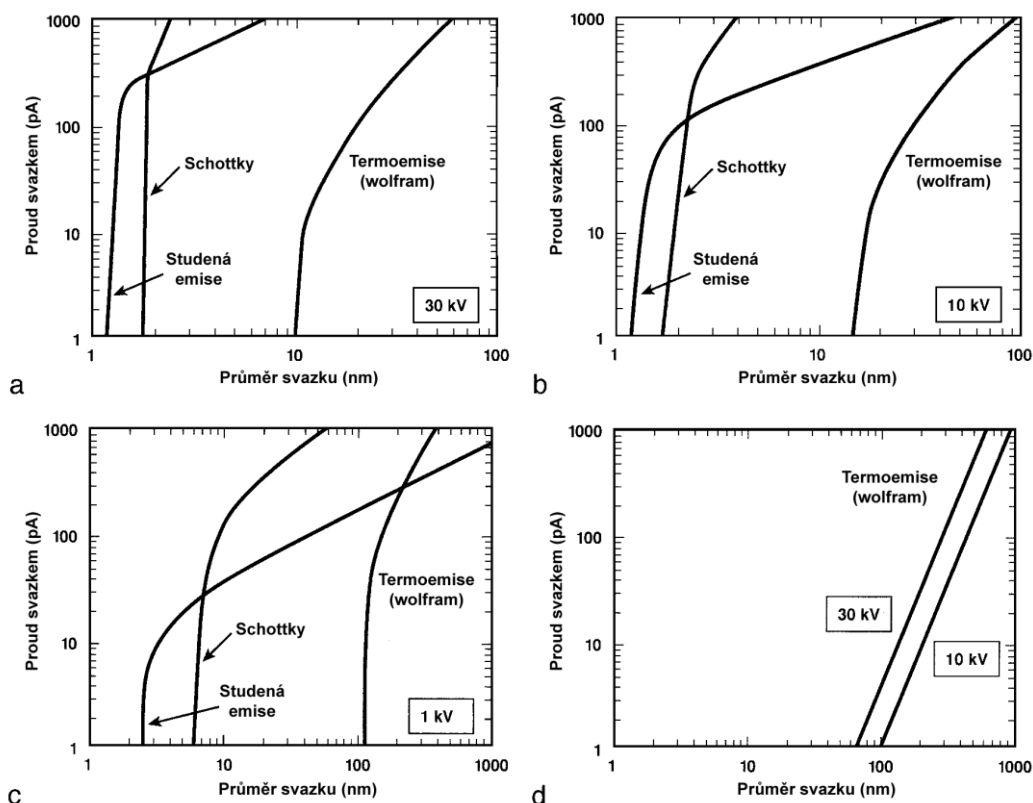
**Tab. 2.2** Porovnání hlavních elektronových zdrojů při 20 kV.

Zdroj	Jasnost ( $\text{A}/\text{cm}^2 \text{ sr}$ )	Životnost (h)	Velikost zdroje	Rozptyl energie elektronů $\Delta E$ (eV)	Stabilita proudu (%/h)	Ref.
Wolframové vlákno	$10^5$	40 – 100	30 – 100 $\mu\text{m}$	1 – 3	1	a, b
$\text{LaB}_6$	$10^6$	200 – 1000	5 – 50 $\mu\text{m}$	1 – 2	1	b, c
Autoemisní zdroj Studená emise	$10^8$	> 1000	< 5 nm	0,3	5	d, e
Autoemisní zdroj Schottky	$10^8$	> 1000	15 – 30 nm	0,3 – 1	~ 1	e

Ref.: <sup>a</sup> Haine a Cosslett (1961), <sup>b</sup> Troyon (1987), <sup>c</sup> Broers (1974), <sup>d</sup> Crewe et al. (1971), <sup>e</sup> Tuggle et al. (1985).

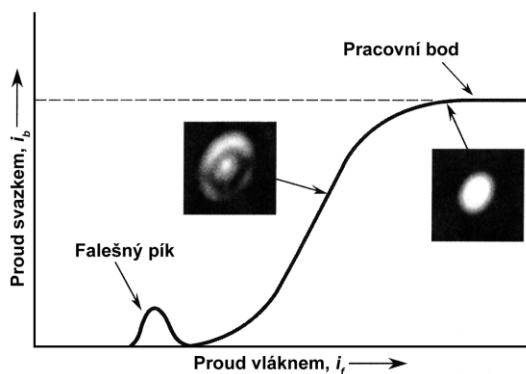
Autoemisní zdroje pracují s velmi špičatým hrotem a silným polem, které je díky tvaru soustředěno na hrotu. Pokud síla pole překročí 10 V/nm, mohou elektrony protunelovat skrz povrchovou bariéru a opustit povrch katody. Jako materiál katody se většinou se používá wolfram kvůli svým mechanickým vlastnostem, které musí vydržet silné mechanické namáhání elektrickým polem na hrotu, ale mohou to být i uhlíkové nanotrubičky [13]. Obrovskou výhodou je velmi malý průměr virtuálního zdroje (pod 5 nm), který způsobí velmi vysokou směrovost a tím zmenšení průměru svazku. Rovněž rozdíl energie elektronů je nižší než u žhavených zdrojů. Vyžadují ale vysoké vakuum (nad  $10^{-8}$  Pa), které musí být udržováno po celou dobu životnosti zdroje (několik let) a nejsou schopny dát vysoký proud svazkem, vyžadovaný například pro dostatečný signál pro detekci charakteristického záření WDS detektorem. Dále se používá Schottkyho zdroj, kdy je katoda žhavana a pokryta  $\text{ZrO}_2$  pro snížení výstupní práce, požadované vakuum má  $10^{-6}$  Pa. Využívá se neobvyklého snížení elektrického odporu  $\text{ZrO}_2$  při zahřátí. Emisní plochou je zahřátý krystal  $\text{ZrO}_2$ , který však využívá pole pro lepší extrakci elektronů a má tím přednosti autoemisních zdrojů co do velikosti svazku, životnosti, směrovosti a rozptylu energie elektronů. Proto je zahrnut mezi zdroje autoemisní, z nichž je schopen dodat nejvyšší proud svazkem. Nutno poznamenat, že cena autoemisních zdrojů je mnohem vyšší (pořízení i provoz) než termoemisních.

Dosažitelné rozlišení je závislé na průměru svazku, který zdroj poskytuje a na množství proudu, který svazek tvoří, pro příliš malé proudy není možno signál ze vzorku zachytit a získat tak odezvu. Pro aplikace potřebující vyšší proud vyhovují více termoemisní zdroje, pro vyšší rozlišení zdroje autoemisní. Závislost průměru svazku a proudu v něm na urychlovacím napětí pro používané elektronové zdroje je na obr. 2.30.



**Obr. 2.30** Emisní charakteristiky jednotlivých zdrojů v závislosti na urychlujícím napětí [5].

Časová stabilita zdroje elektronů je velmi důležitým parametrem, protože veškerá činnost mikroskopu a získávané výsledky jsou jí ovlivněny. Termoemisní zdroje mají stabilitu nižší než autoemisní, nicméně u všech zdrojů je nutno dosáhnout stavu saturace zdroje. Naladění zdroje na saturační bod, ve kterém má optimální vlastnosti, je z velké části řízeno ručně a musí být korigováno i v průběhu měření.

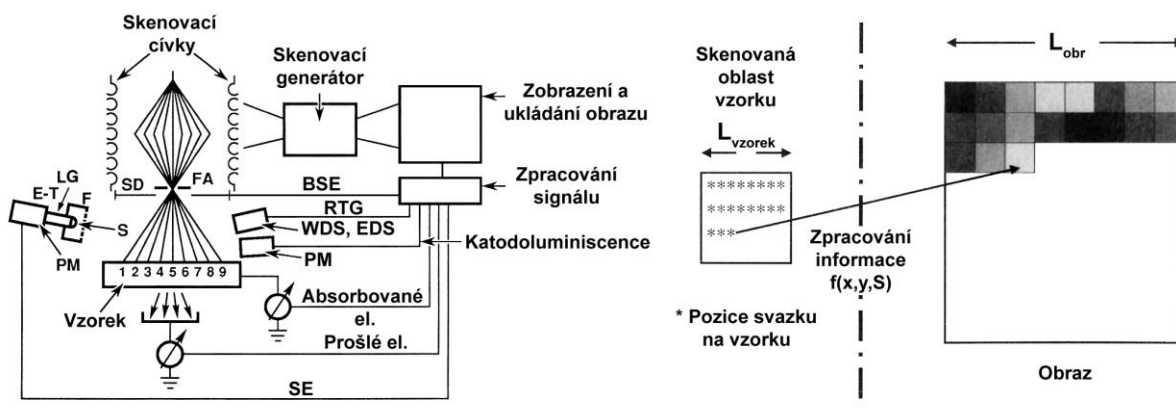


**Obr. 2.31** Saturování elektronového zdroje.

Řízení zdroje probíhá žhavicím proudem či napěťovým gradientem. Pokud ho budeme zvyšovat, zpočátku je intenzita emisního proudu ze zdroje nulová a se zvyšujícím se žhavením se objeví proud ve svazku, jenž není homogenní a opět zmizí se zvyšujícím se žhavením. Poté se proud znovu zvedne a při zvyšování žhavení rozložení elektronů odpovídá dutému svazku. Až pokud nehomogenity ve svazku zmizí, dosáhli jsme bodu saturace, nad nímž již proud svazkem nebude stoupat a bude se prudce snižovat životnost katody. Pouze zde jsou zabezpečeny vlastnosti elektronového zdroje. Situace je zachycena na obr. 2.31.

### 2.1.3.2 Skenovací elektronová mikroskopie

Základní princip fungování skenovacího elektronového mikroskopu, který získává obraz postupným sběrem odezev interakcí primárního svazku zaostřeného do jednoho bodu, a tímto bodem postupně pohybuje po povrchu vzorku je na obr. 2.32.



Obr. 2.32 Obecné schéma skenovacího elektronového mikroskopu a formování obrazu.

Primární svazek je rastrovacími čočkami postupně posouván po povrchu vzorku a odezvy z detektorů jsou předávány jako úroveň jasů do jednotlivých bodů obrazu odpovídajících místu, kde se svazek na povrchu vzorku nachází. Je možno získávat zároveň obraz z detektoru sekundárních elektronů, odražených elektronů, absorbovaného proudu či generovaného viditelného světla nebo rentgenových paprsků.

Vzorek může být libovolně veliký (pokud se vejde do komory mikroskopu, neboť pozorujeme jeho povrch) a u nových generací mikroskopů není vyžadována vodivost vzorku, lze pozorovat i nevodivé materiály. Toho se dosahuje několika principy, jedním z nich je nízké vakuum s inertním pracovním plynem (vodní páry, plynný dusík), který je schopen ionizace. Svou ionizací generuje nosiče náboje a vznikající prostorový náboj na povrchu vzorku je jimi kontinuálně vybíjen (tzv. LVSEM – Low Vacuum SEM - či ESEM – Environmental SEM). Dalším principem je přivedení záporného předpětí až už pod nevodivý vzorek či na konec elektronové optiky. Tím dojde ke snížení dopadové energie elektronů na povrch vzorku. Díky možnosti dosažení koeficientu výtěžnosti elektronů větší než jedna pro malé dopadové energie se stejné množství elektronů dostává do vzorku i z něho, čímž se povrch přestane nabíjet, navíc tento mechanismus je do určité míry samoregulační (při vyšší energii dopadajících elektronů nasbíraný povrchový náboj dále snižuje dopadovou energii elektronů a tím umožní dosáhnout koeficientu výtěžnosti jedna směrem z vyšších energií, viz obr. 2.15). Dalším používaným principem je přivádění malého množství inertního plynu přímo ke skenovanému povrchu vzorku pomocí tenké duté jehly a ionizování a kompenzace přebytečného náboje ionty tohoto plynu.

Poslední jmenovaný způsob pozorování nevodivých vzorků má spolu s LVSEM či ESEM režimem výhodu v možnosti analýzy prvkového složení vzorku analýzou generovaného charakteristického záření, neboť je při něm dopadová energie elektronů téměř rovna původní energii ve svazku a je schopna charakteristické záření ve vzorku vybudit. Jen je třeba dát při vyhodnocování složení pozor na absorpci záření zejména lehkých prvků pracovním plynem. Snižování efektivní dopadové energie předpětím na několik málo keV (v moderních mikroskopech je možno dosáhnout až dopadové energie jen 10 eV) vede ke generování charakteristického záření jen do velikosti velmi nízké dopadové energie a analýzu složení tak v naprosté většině případů neumožní. Naopak rozlišení je možné při použití předpětí dosáhnout nejvyšší ze všech způsobů pozorování nepouhlikovaných (či nepokovených) nevodivých vzorků, neboť průměr svazku se v ostatních způsobech zvyšuje srážkami s molekulami plynu.

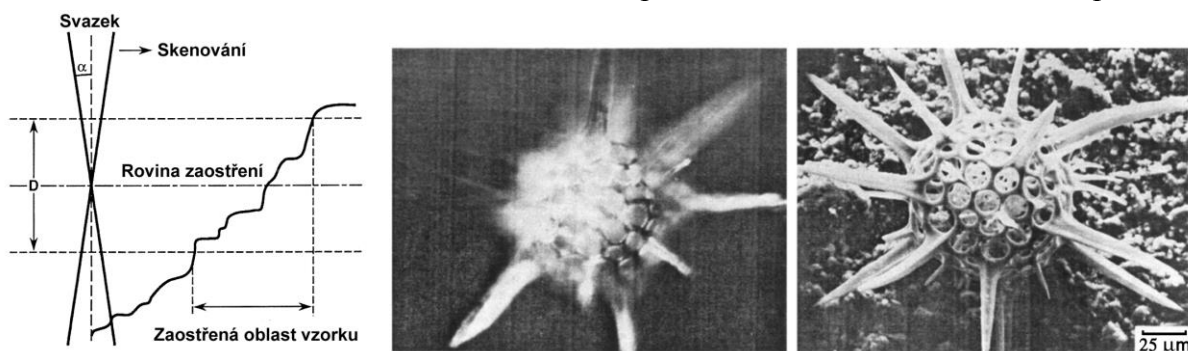


Maximální rozlišení obrazu primárně závisí na velikosti skenovacího svazku, který se pohybuje po povrchu materiálu, jehož velikost je dána elektronovým zdrojem, kvalitou zobrazovací soustavy (elektromagnetických čoček), a protože je snímána odezva od materiálu, i samotným vzorkem. Rozlišení dnešních nejlepších SEM je pod 1 nm na kontrastním vzorku (jako kalibrační vzorek slouží nanokuličky zlata na uhlíku).

Sekundární elektrony snímá většinou detektor typu Everhart-Thornley, který je sestaven z mřížky, na kterou se přivádí napětí obvykle od -50 do +300V k ovlivnění dráhy sekundárních elektronů uvolňovaných vzorkem na tento detektor, za mřížkou je fluorescenční stínítko, ze kterého vede světlovod do fotonásobiče. Jedná se o velmi robustní konstrukci, kterou najdeme téměř v každém skenovacím elektronovém mikroskopu, poskytující velký úhel sběru, vysoké zesílení a malý šum získaného signálu.

Odražené elektrony lze snímat vícero způsoby, detektor je umístěn v místě vstupu primárního elektronového svazku do komory mikroskopu, aby snímal odražené elektrony vylétávající ze vzorku proti směru vstupujícího primárního svazku. Lze ho ale umístit i do jiných poloh vůči vzorku, pak se většinou jedná o speciální použití spojené například s náklonem vzorku a detekcí nízko-úhlového rozptylu. Nejpoužívanějšími jsou scintilační detektor, jehož světlo generující materiál (např. YAG krystal) obklopuje ústí primárního svazku a světlo je opět odváděno mimo komoru, či polovodičový detektor (Solid State Diode), poskytující přímo elektrický signál. Někdy je detektor rozdělen na dva či více segmentů, poskytujících i směrovou (topografickou) informaci o toku odražených elektronů ze vzorku.

Hloubka ostrosti mikroskopu je stejně jako u optického mikroskopu dána úhlem sbíhavosti, který má svazek dopadající na povrch vzorku (u optického mikroskopu je to úhel od okraje clony objektivu k povrchu vzorku). Protože má elektronový svazek tento úhel mnohem menší (od několika mrad do několika desítek mrad) než bývá u optického mikroskopu, je hloubka ostrosti u elektronového mikroskopu mnohem vyšší. Situaci ilustruje obrázek 2.33 včetně srovnání obrazu mřížovce z optického a elektronového mikroskopu.



**Obr. 2.33** Ilustrace hloubky ostrosti pro skenovací elektronový mikroskop. Ty části obrazu, které jsou podél osy Z (rovnoběžné s osou svazku) vzdáleny do  $D/2$  od roviny zaostření se budou jevit ostré (vlevo). Pro porovnání hloubky ostrosti fotografie schránky mřížovce v optickém (střed) a elektronovém (vpravo) mikroskopu [1,5].

Výpočet vzdálenost  $D$  je možný z úhlu  $\alpha$  (divergence svazku) a velikosti pixelu, na který je obraz zaznamenáván. Pokud bude rozměr svazku menší než odpovídající pixel v obrazu, bude výsledkem ostrý obraz. Poloměr svazku označíme  $r$  a protože pro malé úhly je  $\tan \alpha = \alpha$ , lze napsat

$$D \approx 2r / \alpha, \quad (2.19)$$

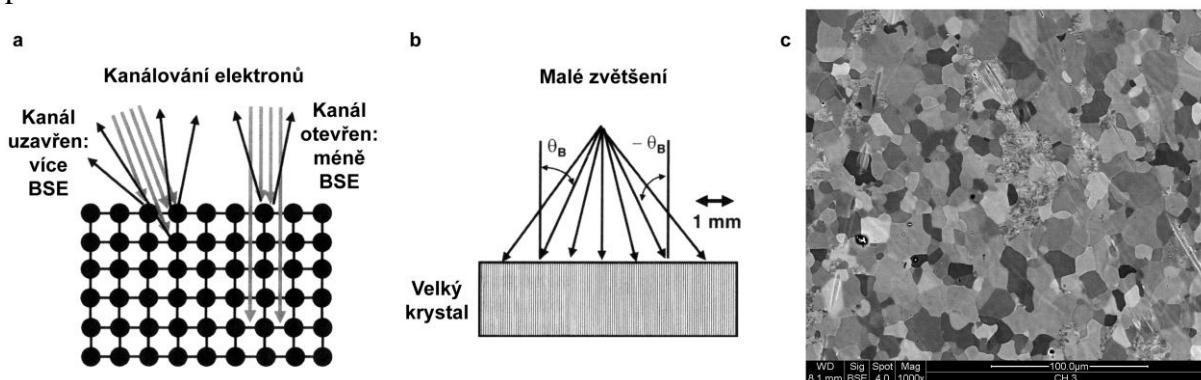
přičemž většina záznamů moderních mikroskopů má rozměr záznamového pixelu okolo 0,1 mm. Lze vypočítat, že rozostření je patrné až když velikost svazku překročí dva pixely. Můžeme tedy dosadit za  $\alpha = 1$  pixel a po přepočtu na zvětšení  $M$  obdržet praktickou rovnici

$$D \approx 2 (0,1\text{mm} / M) / \alpha = 0,2\text{mm} / M\alpha. \quad (2.20)$$

Hloubka ostrosti je tedy závislá na zvětšení a divergenci svazku, přičemž zmenšením zvětšení a divergence svazku hloubka ostrosti stoupá. Divergence svazku je dána finální aperturou (clonou) elektronové optiky a pracovní vzdáleností vzorku od této clonky. Označíme-li pracovní vzdálenost  $D_w$  a poloměr clonky  $R_{ap}$ , lze napsat

$$\alpha = R_{ap} / D_w . \quad (2.21)$$

Zvětšíme-li tedy pracovní vzdálenost či zúžíme finální clonku, dostaneme při stejném zvětšení větší hloubku ostrosti. Hloubka ostrosti je důležitá nejen při focení členitého povrchu, například lomů, ale i pro sběr stereogramů pro skládání prostorových obrazů povrchu.



**Obr. 2.34** Kontrast vzniklý kanálovacím efektem na atomových rovinách krystalů. Princip vzniku kontrastu (a), přechod sitosti vzniklý při malém zvětšení (b) [5], reálný obraz ocele po žíhání (c). Mramorované části jsou tvořeny oblastmi, jež jsou náhodnou směsí velmi malých krystalků (koherentně difrakčních oblastí).

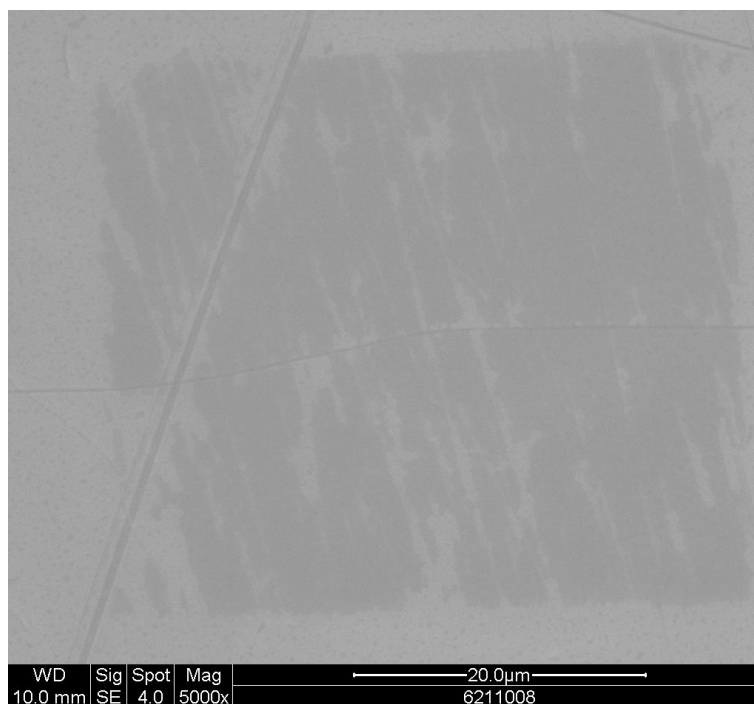
Kontrast v odražených elektronech může být při rovném a vyleštěném povrchu dán i tzv. kanálovacím efektem (channeling contrast). Za jeho vznik je odpovědná krystalová struktura vzorku, do něhož je pro svazek snazší proniknout podél atomových rovin. Vznik efektu a reálnou fotografii ocele po kalení zobrazuje obrázek 2.34.

### 2.1.3.2.1 Kontaminace povrchu vzorku

Protože je sledován povrch, je skenovací mikroskop citlivý na kontaminaci povrchu, neboť je-li vzorek pokryt krycí vrstvou, nesladujeme vzorek, ale onu vrstvu. Bohužel ke kontaminaci dochází přímo v elektronovém mikroskopu, neboť prostor nad vzorkem nejsme nikdy schopni vyčerpávat do ideálního vakua, vždy jsou v tomto prostoru přítomny zbytkové částice plynů.

Pro sledování vzorku elektronovým svazkem je podstatná střední volná dráha přítomných částic, zda je pro elektronový svazek možné prostředím projít a uvolněným elektronům ze vzorku dostat se k detektorům. Z důvodu ekonomického nejsou vakuové systémy mikroskopů dimenzovány na větší vakuum než je pro sledování vzorků nutné ( $10^{-3}$  až  $10^{-4}$  Pa). Při tomto tlaku je stále dostatek částic, které přijdou v komoře do kontaktu s elektronovým svazkem a jsou jeho energií ovlivněny. Nejvíce se tento proces projeví při kontaktu elektronového svazku s uhlík obsahujícími nečistotami, které se pyrolizují a uvolněný uhlík se ukládá na povrch vzorku a na stěnách vakuové komory, odkud je opět schopen přesunu ke vzorku.

Zdrojem uhlíkatých částic je jakýkoli prach, biologický materiál, materiál zalévací hmoty důležité pro přípravu vzorku a velmi často též samotný vzorek. Příklad kontaminace je na obr. 2.35, kdy byl vzorek pozorován v elektronovém mikroskopu, následně otřen v lihu namočenou vatou a opět pozorován.



**Obr. 2.35** Kontaminace vzorku po dlouhodobém sledování ve skenovacím elektronovém mikroskopu. Část povrchu zirkoniové slitiny byla dvě hodiny vystavena skenování svazkem o proudu 0,3 nA při urychlujícím napětí 30 kV ve vakuu  $3 \times 10^{-4}$  Pa, následně byl vzorek vyndán z mikroskopu a ořten v lihu namočenou vatou. Snímek zachycuje o něco větší oblast, než byla původně zobrazovaná část povrchu.

### 2.1.3.3 Transmisní elektronová mikroskopie

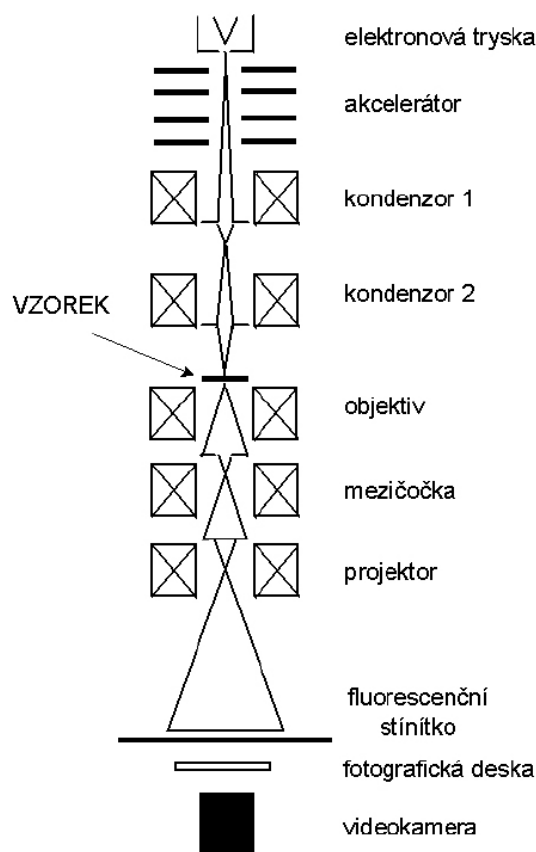
Elektronová mikroskopie jako využití elektronů k zobrazování materiálů začala v r. 1930, kdy Ernst Ruska zkonstruoval první elektromagnetickou cívku, která měla schopnost chovat se vůči svazku elektronů ve vakuu jako spojná čočka. První elektronový mikroskop vynalezený Ernstem Ruskou a Maxem Knollem byl transmisní (Ruska a Knoll také jako první použili označení elektronový mikroskop ve svém článku z roku 1932 [10]), neboť vývoj skenovacího mikroskopu vyžadoval rozvoj elektronických součástí potřebných k formování obrazu. V transmisním elektronovém mikroskopu je obraz formován průchodem elektronového svazku tenkou vrstvou materiálu a po průchodu je svazek zobrazen na fluorescenčním stínítku či zachycen CCD kamerou. Základní schéma transmisního mikroskopu je na obr. 2.36.

Vzorek musí být velmi tenký, aby jím elektrony mohly projít a být zachyceny. Maximální tloušťka vzorku se pohybuje okolo 100 nm, je ale závislá na urychlovacím napětí elektronového svazku. Urychlovací napětí užívaná v transmisní mikroskopii jsou vyšší (stovky kV) než u skenovacích mikroskopů (desítky kV) právě kvůli zajištění dostatečného průchodu elektronů vzorkem. Příprava vzorků do tenkých řezů je tedy mnohem složitější než u skenovacích mikroskopů, vzorek musí být také mnohem menší. Typická velikost mřížky, na kterou se vzorek umísťuje je jen několik (2 či 3) milimetrů.

Zkoumá a zobrazuje se vždy celý objem vzorku, který se promítá do plošného obrazu, nikoli pouze povrch. Dosažitelná zvětšení a rozlišení obrazu jsou vyšší než u skenovací mikroskopie a dnešní transmisní mikroskopy jsou schopny zobrazit i jednotlivé atomy, neboť mikroskop je schopen zobrazit i velmi tenký vzorek, i když již ne absorpčním, ale difrakčním kontrastem, kdy se využívá interference mezi primárním a vzorkem difraktovaným svazkem k zobrazení atomových rovin. Zároveň se tenčí vzorek díky menší absorpci mnohem méně zahřívá než vzorky tlustší. K zlepšení možností záznamu v transmisní elektronové mikroskopii byl také vyvinut princip holografického záznamu, kdy je možno rekonstruovat elektronovou vlnu vystupující ze vzorku nejen intenzitou, ale také fází a lépe interpretovat

rozložení atomů ve vzorku, i když holografický princip později více proslavilo až jeho použití v optickém oboru s pomocí laseru.

Další možností transmisních mikroskopů je pomocí naklápění vzorku získat 3D tomografickou reprezentaci objemových struktur v tenkém řezu a vytvořit tedy prostorový soubor s rozlišením poskytovaným transmisní mikroskopií reprezentující reálné struktury například biologických materiálů [10].



**Obr. 2.36** Schéma transmisního elektronového mikroskopu.

Mnohem více je využívána možnost zobrazování difraktovaných elektronů prošlých objemem vzorku a tedy určování krystalové struktury vložených objektů včetně určitého mapování rozložení těchto struktur. Tuto možnost měly transmisní mikroskopy od svého vzniku, zatímco skenovací mikroskopy ji získaly relativně nedávno pomocí možnosti zkoumání EBSD (Electron Back Scattered Diffraction) vyhodnocováním tzv. Kikuchiho obrazců na fluorescenčním stínítku přidaném do komory mikroskopu.

Oba typy mikroskopů mohou navzájem přebírat část své funkčnosti, v transmisním mikroskopu lze umístěním detektoru do okolí vzorku a skenováním svazku zaostřeného do jednoho bodu po vzorku získat obraz (STEM - Scanning Transmission Electron Microscopy) a je-li zde i detektor rentgenova záření, získat i informaci o prvkovém složení vzorku i mapy rozložení prvků. Omezením zůstává velikost vzorku omezená malým prostorem pro vzorek v transmisním mikroskopu. Ve skenovacím mikroskopu lze naopak u dostatečně tenkých vzorků umístit detektor i pod vzorek a získat obraz postupným skenováním se záznamem prostupujících elektronů (STEM detektor). Lze tak i v SEM z vhodně připraveného vzorku získat vyšší rozlišení.

Některé transmisní mikroskopy jsou vybaveny in-column  $\Omega$ -filtrem (filtr v tubusu mikroskopu nazvaný podle tvaru dráhy elektronů v něm) či post-column GIF (Gatan Imaging Filter, filtr za tubusem mikroskopu umístěný pod spodní kamerou), který je schopen zobrazit

spektrum energetických ztrát primárních elektronů po jejich projití vzorkem. Toto spektrum ukazuje interakci elektronu s atomy vzorku, neboť energie předaná elektronům v atomovém obalu prvků v materiálu odpovídá energetické ztrátě primárních elektronů. Z tohoto spektra lze vyčíst například složení vzorku, využitím filtrování energie svazku před dopadem na kameru lze fotografovat prvkové mapy či zlepšovat kontrast zachycovaného obrazu.

#### **2.1.3.4 Mikroanalýza materiálu**

Souhrnným pojmem mikroanalýza materiálu je v elektronové mikroskopii označováno obvykle zjišťování prvkového složení povrchu (v transmisní mikroskopii v celé tloušťce tenkého vzorku, ve skenovací mikroskopii povrchové vrstvy materiálu o tloušťce závislé na materiálu vzorku, obvykle několik  $\mu\text{m}$ ) vzorku při jeho bombardování rychlými elektrony ze vznikajícího charakteristického rentgenova záření prvků, které ve vzorku jsou.

Původní využití bylo samostatné využití mikroanalýzy ve spojení s optickým mikroskopem, které umožňovalo k fotografii povrchu v optickém mikroskopu doplnit díky vakuovému systému umístění vzorku spolu s možností zaměřit svazek elektronů na určité místo vzorku informaci o složení tohoto místa. Pro přístroj se vžil název Electron Probe MicroAnalyser (EPMA) a často je mikroanalýza prováděná na vzorku v elektronovém mikroskopu označována tímto pojmem, či kratší verzí Electron Microprobe, či jen Probe.

Mikroanalýza zahrnuje ve svém výsledku jen ten objem vzorku, který se interakce s primárním svazkem zúčastnil a z něhož se charakteristické rentgenové záření dostalo do detektoru. Protože je tento objem zpravidla velmi malý (několik  $\mu\text{m}^3$ ), je označována jako lokální analýza, neboť informace o složení tohoto objemu nemá žádný přímý vztah ke složení celého vzorku, který může mít v jiných částech složení zcela jiné. Není tedy na místě obava z lokálního zjištění velkého procenta například nečistot či škodlivých přísad ve výsledku analýz, které se velmi často vyskytují jen izolovaně a na celkový stav zkoumaného materiálu nemají velký vliv. Na druhou stranu je toto jedna z velmi mála metod, které složení takto malého objemu materiálu jsou schopny zjistit.

Rozdělení problémů mikroanalytického zjišťování prvkového složení materiálů souvisí jednak právě s těžkostmi extrapolace zjištěných údajů na celkové složení ve velkém objemu a dále také s vlastnostmi dvou hlavních používaných typů detektorů pro registraci rentgenova záření.

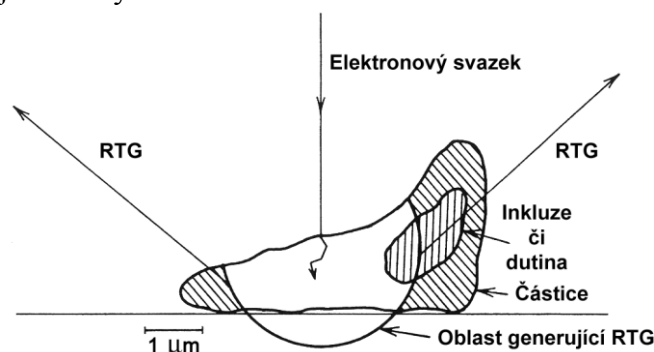
##### **2.1.3.4.1 Mikroanalýza nehomogenit**

Problémem při sběru signálu z povrchu vzorku je jeho neurčitost vzniku a také jeho zpracování do finálního prvkového složení. Při zpracování signálu a výpočtu výsledného složení je modelu potřeba učinit několik zjednodušujících předpokladů. Tyto předpoklady jsou, že vzorek je vyleštěný do ideální roviny, není nakloněn a je homogenní.

Jak bylo ukázáno v sekci 2.1.2, je prostorové rozlišení bodové mikroanalýzy určeno velikostí průmětu zasažené oblasti vzorku do povrchu vzorku. Tato oblast je následně brána jako homogenní prostředí, ve kterém jsou zářící prvky rozmístěny rovnoměrně. To ale často není pravda a tento problém dále ztěžuje analýzu tenkých vrstev [6] či nehomogenit. Nehomogenitu v částici ukazuje obrázek 2.37, kde do výsledného spektra zasáhnou prvky z nehomogenní částice i podložky.

Máme-li dva vzorky, které jsou složeny ze stejného celkového množství dvou prvků, ale v jednom případě jsou rovnoměrně rozmístěny, kdežto v druhém tvoří oddělené části, bude vzniklé záření procházet oblastmi s rozdílně zastoupenými prvky a tedy i rozdílným vlivem na procházející záření. Zapomenout nemůžeme ani na vliv hloubky, do které se elektrony v rozdílných materiálech dostanou. Výsledný signál tedy bude rozdílný a vypočítané složení jiné. Pokud by bylo záření obou složek generováno rovnoměrně v ozářeném objemu, uplatnila by se korekce na atomové číslo, absorpci a fluorescenci. Protože ale oddělené části září jako čisté prvky, ve výsledném spektru se tyto vlivy neprojeví, ačkoli budou korigovány. Jelikož

jsou korekce mnohdy až 30 % výsledné hodnoty, bude výsledkem velká nepřesnost v určení množství a podílu jednotlivých složek materiálu.



**Obr. 2.37** Vliv nehomogenity ozářeného objemu na generované záření, které je vyhodnocováno jako záření z homogenního prostředí [7].

Protože je velmi obtížné určit míru rozmišení materiálu na takto malém objemu, který je navíc takřka vždy náhodně uspořádan, je výsledná chyba velmi těžko odstranitelná a interpretace výsledků tedy velmi závisí na detailních znalostech o zkoumaném vzorku.

#### 2.1.3.4.2 Typy detektorů – WDS, EDS

Detekce charakteristického RTG záření vzorku byla nejprve možná pouze pomocí difrakce záření na krystalu a energie záření byla odvozena z Braggova úhlu rozptylu na známé meziovině vzdálenosti difrakčního krystalu. Tento typ detektorů se označuje zkratkou WDS, neboli Wavelength-Dispersive Spectrometer. Difrakčních krystalů je potřeba více, neboť jejich měřicí rozsah je omezen a slouží vždy jen pro část měřeného spektra. Detektor bývá zpravidla proporcionalní a měří jen intenzitu dopadajícího záření.

Častým řešením bylo navázání tohoto spektrometru na vakuovou komoru se zdrojem svazku elektronů spojenou s optickým mikroskopem, který umožňoval pohled na vzorek a zaměření svazku na místo, na kterém bylo poté vyhodnocováno složení. Příklad tohoto přístroje je na obrázku 2.38, nazýval se zkráceně mikrosonda či EPMA - Electron Probe MicroAnalyser, případně EMPA - Electron Micro Probe Analyzer.

Tento princip umožňuje dodnes velmi vysoké energiové rozlišení vyhodnocovaného záření a má velmi vysokou citlivost. Dnešní přístroje založené na tomto principu (např. Cameca SX100 s pěti krystaly pro liniové analýzy současně až pěti prvků) dokáží zjistit z objemu vzorku několik mikrometrů krychlových obsah jednotlivých prvků již od 10 ppm. Nevýhodou tohoto principu je finanční a časová náročnost měření a náchylnost k chybám při nedodržení přesné geometrie postavení vzorku, krystalu a detektoru.

Postupem rozvoje polovodičů se začaly stále více prosazovat detektory založené na polovodičovém prvku schopném určit nejen intenzitu dopadajícího záření, ale i energii jednotlivých dopadajících světelných kvant, nejprve s rozlišením okolo 500 eV, které se během vývoje zlepšilo až na současných cca 130 eV. Tyto detektory jsou označovány jako EDS, neboli Energy-Dispersive Spectrometers a v současnosti převládají nad WDS detektory díky své rychlosti, jednoduchosti, menší finanční nákladnosti a v řadě případů dostatečné přesnosti.

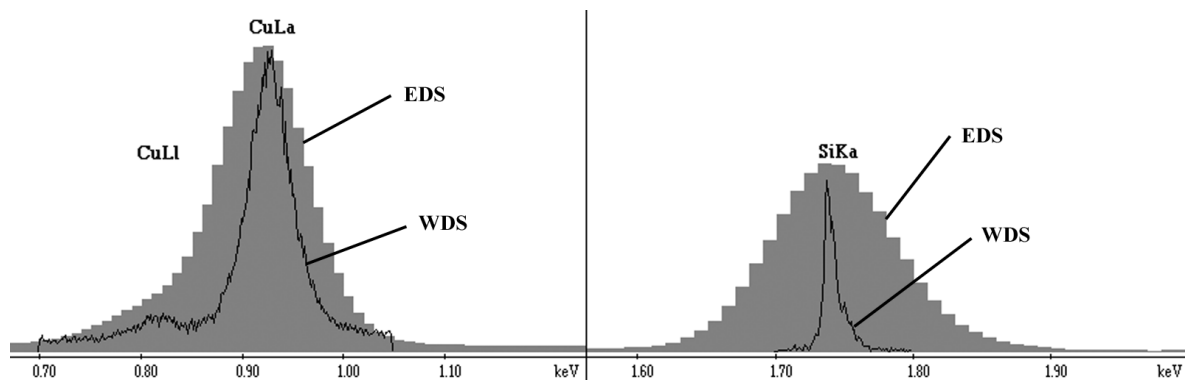
Polovodičový prvek je například Si krystal dopovaný Lithiem Si(Li) či novější SDD - Silicon Drift Detector, schopný vyhodnocovat větší intenzitu dopadajícího záření bez svého zahlcení. Principem činnosti je generování párů elektron-díra při průchodu rentgenového kvanta polovodičem a schopnost polovodičového prvku generované náboje oddělit a vyvést na elektrody, odkud je tento signál zesilován a zaznamenáván. Počet generovaných párů je úměrný energii procházejícího fotonu. Pracovní teplota je z důvodů potlačení teplotního šumu nižší, u Si(Li) okolo -150 °C a u SDD okolo -30 °C. U starších typů detektoru se nízké teploty dosahovalo pomocí chlazení tekutým dusíkem, u novějších je jí dosahováno s pomocí

Peltierových článků. Starší typy Si(Li) detektorů se po zahřátí na pokojovou teplotu zničily zvýšeným difuzním pohybem dopantů, bylo je tedy třeba tekutým dusíkem chladit neustále, po celou dobu životnosti detektoru, novější typy již zahřátí snesou bez následků a musí být chlazeny jen v době činnosti při přiloženém pracovním napětí a SDD typy jsou díky Peltierově článku připraveny k činnosti již několik desítek minut po zapojení napájení bez nutnosti dalších úkonů.



**Obr. 2.38** Přístroj Microscan firmy Cambridge Scientific Instrument Company označovaný jako EPMA, EMPA či mikrosonda ve sbírkách Cambridge Museum of Technology [14].

Rozlišení okolo 130eV je dostatečné pro rozlišení záření jednotlivých prvků a spolu s citlivostí detektoru pro semikvantitativní analýzu obsahu jednotlivých prvků od poloviny hmotnostního procenta výše k analýze velkého množství vzorků dostačuje, navíc se vývoj těchto detektorů nezastavil a dále se ubírá směrem ke zlepšení těchto vlastností. Pro menší obsahy a potřebu vyššího rozlišení energetického spektra je ale stále potřeba používat dražší a pomalejší detektor WDS spolu se standardy prvků. Příklad srovnání spektra obou typů detektorů je na obrázku 2.39.



**Obr. 2.39** Přímé srovnání spekter z detektorů EDS - Si(Li) a WDS - LEXS LambdaSpec od firmy EDAX.

## **2.2 Aplikace elektronové mikroskopie v tenkých oxidických a kyslíkem bohatých vrstvách zirkonia**

V této kapitole se podíváme na zirkoniové slitiny, používané jako primární manipulační a krycí materiál jaderného paliva v atomovém reaktoru.

### **2.2.1 Oxidace v jaderném reaktoru**

Vnitřním pracovním prostředím tlakovodního jaderného reaktoru PWR či VVER je chladicí voda o tlaku 12-16 MPa a teplotě 260-320 °C. Vysoký tlak má za důsledek zvýšení bodu varu vody nad pracovní teplotu reaktoru a zlepšení odvodu tepla z reaktoru i zvýšení přestupu tepla do sekundárního okruhu v parogenerátoru. Vyšší teplota ale na druhou stranu znamená vyšší korozní zátěž pro přítomné materiály a snadnější uvolňování kyslíku i vodíku z vody. Na povrchu materiálů mohou tedy vznikat korozní produkty a tvořit vrstvy, cílem je tvorbu těchto vrstev potlačit a případnému odpadávání korozních produktů schopných zablokovat tok chladicí vody zcela zabránit. Tenké oxidické vrstvy mohou vznikat na materiálech i cíleně při jejich vytváření jako ochrana či povrchová vrstva nebo při vystavení materiálu působení reaktantů či zvýšené teplotě.

Oxidická vrstva se pak stává součástí procesu a vede ke změnám další odolnosti i k vnitřním procesům měnícím chování materiálu. Konkrétně byly zkoumány změny materiálu používaného jako krycí pro tablety jaderného paliva v atomových reaktorech (povlakové trubky), které jsou vystaveny zvýšené teplotě panující v pracovní zóně reaktoru a jsou ponořeny ve vodě za této teploty působící jako oxidační činidlo. Tento materiál musí splňovat řadu vlastností mechanických a chemických a musí splňovat i požadovanou propustnost neutronů. Pro svůj nízký účinný průřez zachytu neutronů a pro své dobré mechanické a korozní vlastnosti se jako materiál pro povlakové trubky palivových článků používají slitiny zirkonia.

Vlastnosti tohoto materiálu (konkrétně houževnatost a tažnost) jsou pak rozhodujícími parametry pro bezpečný průběh havárie LOCA (Loss of Coolant Accident), havárie, při které dojde k úplnému přerušení dodávek chladicí vody do tlakovodního reaktoru porušením hlavního potrubí a úniku chladicí kapaliny. Za dobu kratší než 10 s dojde ke ztrátě moderátoru a zastaví se štěpení paliva, vlivem nastřádaného tepla a dobíhajících reakcí však dojde k prudkému zvýšení teploty nechlazených palivových tyčí na teplotu kolem 1000 °C, kdy dochází k reakci páry s povrchem povlakových trubek a k jejich vysokoteplotní oxidaci. Ztráta vnějšího tlaku po úniku chladiva a teplota i vývin plynů doprovázející dobíhající reakce v palivu vede také k tvorbě přetlaku uvnitř palivové trubky. Po určité době zaplaví havarijní systémy reaktor vodou a dojde k prudkému ochlazení palivových trubek. Během těchto procesů nesmí dojít k porušení povlakového materiálu a uvolnění radioaktivního paliva ani deformaci palivových trubek, neboť musí být zaručena bezpečná manipulace s palivovým článkem, především možnost jeho vyjmutí z reaktoru.

### **2.2.2 Slitiny zirkonia**

Slitiny zirkonia byly vyvinuty pro použití v jaderné energetice po roce 1950 [17]. Nejčastější aplikace je právě ve formě trubek jako povlakový materiál jaderného paliva v tlakovodních reaktorech PWR. Povlaková trubka je klasifikována jako první bariéra proti úniku radioaktivních látek a proto jsou na tento materiál kladeny vysoké požadavky z hlediska mechanických, korozních i jaderných vlastností. Zirkoniové slitiny mají jejich velmi vhodnou kombinaci, mají nízký absorpční průřez pro tepelné neutrony, relativně dobré mechanické vlastnosti a vysokou korozní odolnost ve vodě za vyšších teplot. Nově jsou vyvíjeny materiály na zirkoniové bázi s vyšší možnou pracovní teplotou či větší korozní odolností, čímž je umožněn delší pracovní cyklus, neboť korozní odolnost obalového materiálu je jedním z limitů vyhoření palivových článků.



Zvýšení korozní odolnosti je úzce spojeno s lepším pochopením mechanismů korozního působení, přičemž delší pracovní cyklus přináší zvýšení kritických vlivů v této oblasti. Jedním z nich je hydridace materiálu vystaveného delší dobu působení vody, což vede k zvýšení křehkosti a tím ztráty houževnatosti a tažnosti materiálu. Tyto dvě vlastnosti jsou přitom rozhodující pro bezpečný průběh havárie LOCA.

Hodnoceny byly materiály na bázi Zirkonia s označeními Zr1Nb, Zry-4S, Zry-4 a E110 s patentově chráněným složením [17]. Čisté zirkonium je alotropický kov existující ve dvou modifikacích – nízkoteplotní s mřížkou hexagonální těsně uspořádanou HCP označovanou  $\alpha$  stabilní do 862 °C (někdy je uváděn údaj i 865 °C) a vysokoteplotní mřížkou kubickou prostorově středěnou BCC označovanou  $\beta$ . Po ochlazení z vysokoteplotní modifikace v závislosti na rychlosti ochlazování může docházet k martenzitické, případně bainitické transformaci. Významnou vlastností je jeho anizotropie, vedoucí k rozdílu v modulu pružnosti ( $E = 96 - 99$  MPa) i v tepelné roztažnosti. Teplota tání čistého Zr je 1860 °C.

Podobně jako jiné prvky IV.B. skupiny má vysokou afinitu k vodíku, kyslíku a dusíku, se kterými tvoří hydridy, oxidy a nitridy i intersticiální tuhé roztoky. Přítomnost kyslíku a vodíku má významný vliv na strukturně citlivé mechanické vlastnosti zirkoniových slitin. Obsah kyslíku ve výchozím čistém Zr je již okolo 1000 ppm a tento obsah se zvyšuje v průběhu dalšího zpracování a použití, ovlivňující pevnost za nízkých i zvýšených teplot. Zvýšení kyslíku z 0,05 na 0,13 váh.% zvýší mez pevnosti za pokojové teploty ze 400 na 500-600 MPa. Kyslík stabilizuje fázi  $\alpha$  a rozšiřuje její oblast ve fázovém diagramu, přičemž vzniká intersticiální tuhý roztok. Rovnovážný diagram Zr-O je uveden na obrázku 2.40.

Při simulaci havárie LOCA vysokoteplotní oxidací s následným prudkým zchlazením (při které probíhá ve slitině martenzitická transformace) vzniká povrchová vrstva fáze  $\alpha$  stabilizovaná kyslíkem mezi oxidickou vrstvou na povrchu a základním materiálem a v základním materiálu při tomto rychlém zchlazení vzniká přesycený tuhý roztok  $\alpha'$  (s mřížkou HCP), který se v tuzemské i zahraniční literatuře označuje jako "původní  $\beta$ -Zr fáze" (prior  $\beta$ -Zr phase) či jen  $\beta$ -Zr fáze. Toto označení je zachováno i v této práci.

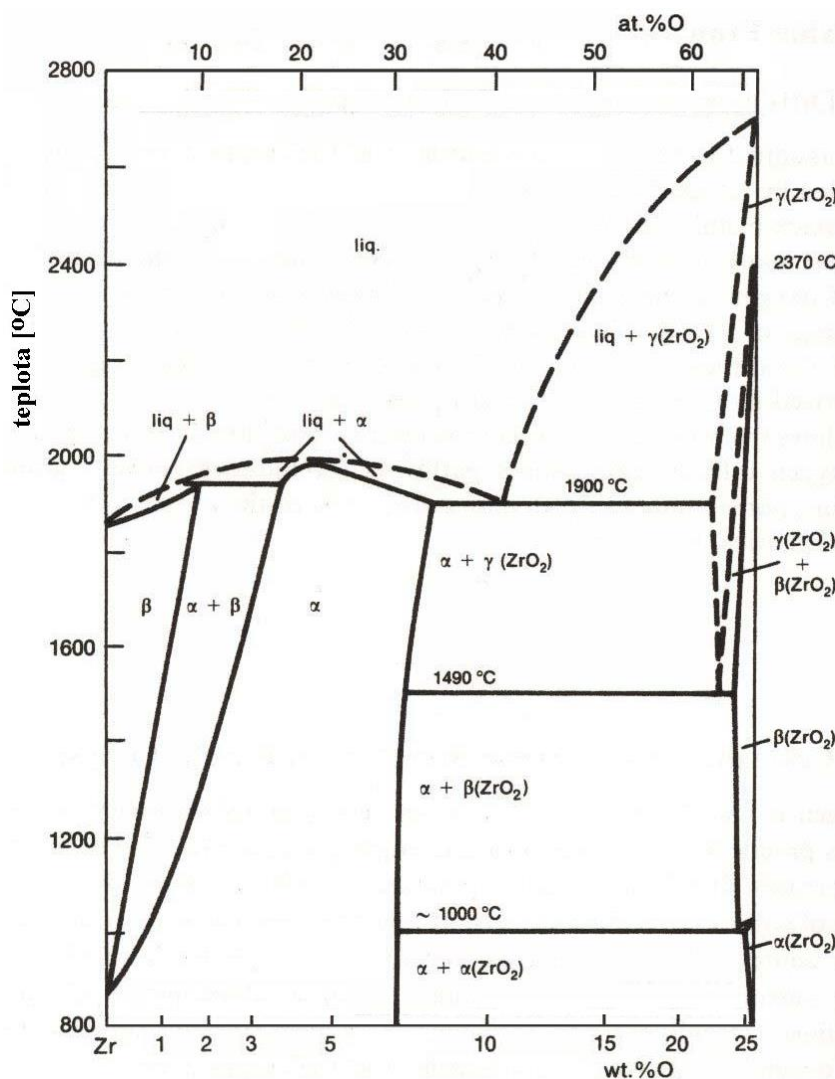
V průběhu času nejen při výrobě, ale i při použití dochází také k hydridaci. Vodík je v základním materiálu slitiny pohyblivý a přes povrch postupně proniká do celého materiálu. Rozpustnost H v Zr je menší než rozpustnost kyslíku (obr. 2.50) a vznikající hydridy pak ovlivňují mechanické vlastnosti Zr matrice.

V počáteční fázi vývoje Zr slitin byla zjištěna malá korozní odolnost čistého Zr, které tak nelze použít v prostředí reaktoru. Tlustší oxidická vrstva byla navíc zatížena vnitřním pnutím, což způsobovalo praskliny, nerovnoměrný růst oxidu a v prostředí páry za vyšších teplot a tlaků i částečné odlupování korozních produktů od základního materiálu. Po přidání legujících prvků Cr, Fe a Ni, které se v matici zirkonia nerozpouštějí a vytváří malé částice intermetalických fází a také Sn, který potlačuje vliv dusíku, byly vyvinuty slitiny označované Zircaloy-2 a Zircaloy-4. Vznikající oxid je na nich rovnoměrné tloušťky a nejeví tendenci k odlupování. Ostatně i jeho krystalografické parametry porovnané s parametry oxidu podle rentgenografického kritéria soudržnosti epitaxiálních párů předpokládají dobrou soudržnost čistého kovu a oxidu [16].

Ruské slitiny byly zaměřeny na studium vlivu niobu, příkladem je slitina s označením Zr1Nb (Zr-1%Nb – váhová procenta). Obsahy Nb se pohybují od 0,1 – 2 váh.%. Nb stabilizuje fázi  $\beta$  a jeho vliv na korozní odolnost je silně závislý na mikrostruktuře materiálu. Vysoké odolnosti je dosaženo jemně rozptýlenými precipitáty  $\beta$ -Nb po hranicích zrn  $\alpha$  i v matici. Zkušenosti jsou dále používány při vývoji nových slitin a výsledkem jsou dva typy slitin označené E110 (modifikované Zr-1%Nb) a E635 (Zr-1%Nb-1%Sn-0,4%Fe).

U některých experimentálních nově vyvinutých slitin se dosáhlo zlepšení mechanických a creepových vlastností, ale mírně se zhoršila odolnost proti korozi. Naopak u jiných typů slitin zlepšení korozních vlastností vedlo k poklesu mechanických vlastností. Na vývoji nových

typů slitin se zpravidla podílejí dodavatelé palivových povlaků (Siemens, Westinghouse), lze zmínit slitinu M5, která je francouzskou modifikací ruské slitiny Zr1Nb.



Obr. 2.40 Rovnovážný fázový diagram soustavy Zr-O.

Hodnoceny byly materiály na bázi Zirkonia s označeními Zr1Nb, Zry-4S, Zry-4 a E110. Zr1Nb je ruská slitina používaná dlouhodobě v JE Dukovany. Zry-4S reprezentuje slitinu dodávanou výrobcem Sandvik, v ČR není využívána, slouží jako standard pro srovnání se slitinou Zry-4. Zry-4 reprezentuje modifikovanou slitinu Zircaloy-4 se sníženým obsahem Sn.

### 2.2.3 Koroze slitin zirkonia

Koroze zirkoniových slitin v prostředí reaktoru je závažný problém, který je dlouhodobě řešen [17]. Dnes neexistuje obecný model popisující korozi zirkoniových slitin, tento model dokonce ani nelze zobecnit z důvodu rozdílných specifických kinetik oxidace rozdílných zirkoniových slitin závislých na mnoha faktorech (teplota, tlak, korozní prostředí, doba oxidace). Prozatím byly vyvinuty modely korozního chování slitin typu Zircaloy při pracovních podmínkách v reaktoru PWR.

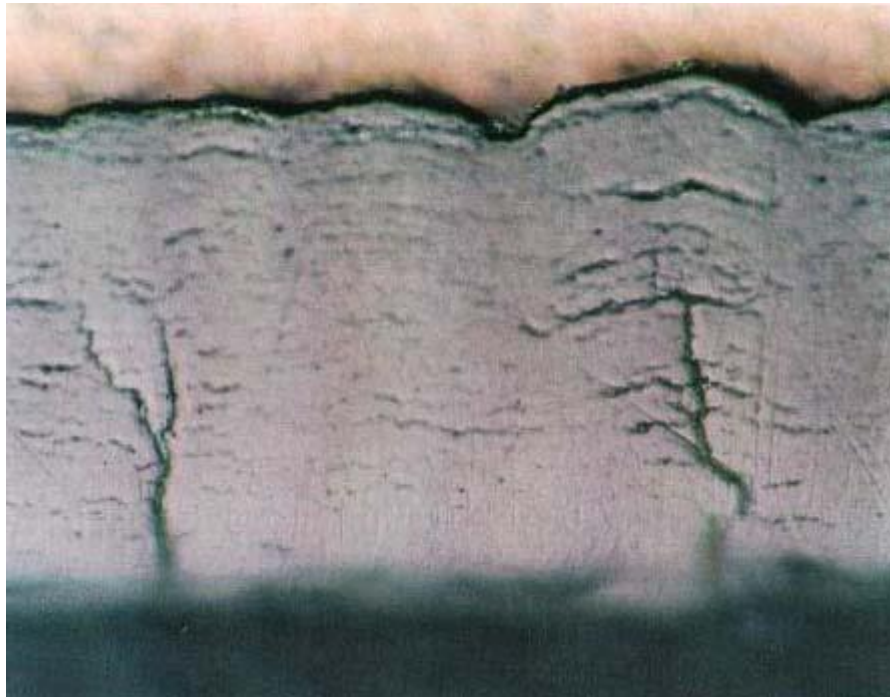
Reakcí Zr s vodou vzniká oxid ZrO<sub>2</sub>. Molekuly vody disociují na povrchu oxidu a část kyslíku i vodíku difunduje oxidem k rozhraní oxid-kov. Zde se část kyslíku rozpustí v kovu a část zreaguje za vzniku nového oxidu, část vodíku difunduje do kovu za vzniku hydridů.

Průběh oxidace ve vodě a v páře probíhá v několika stupních. V prvním stupni za nižších teplot vzniká černý, přilnavý a nestechiometrický oxid. Po určité době mění se podle podmínek oxidace se kinetika oxidace změní a vzniká světle šedý až bílý oxid se sníženou

přilnavostí a dochází k odlupování oxidu. Bod, kdy dochází ke změně kinetiky se označuje termínem přechod (transition). Přechod je typickou vlastností zirkonia a jeho slitin. Vznikající vrstva oxidu se rozděluje na pre-transition a post-transition oxid. Post-transition se vyznačuje složením z vrstev s rozdílnou porositou. Na rozhraní oxid-kov je vrstva kompaktní, na kterou navazuje vrstva s vysokou porozitou.

Korozi lze rozdělit na homogenní a nodulární, přičemž homogenní není hlavním faktorem omezujícím použití palivových článků v reaktoru. Proto je více pozornosti zaměřeno na oxidaci nodulární, tedy lokalizovanou, kdy vznikají bílé skvrny přibližně tvaru čočky na povrchu a později pokrytí celé slitiny bílým oxidem vedoucím ke zmenšení tloušťky povlaku palivové tyče, odpadávání korozních produktů do chladiva a může docházet i k místnímu zvýšení teploty palivové tyče. Nodální koroze vzniká při vyšší teplotě než 300 °C ve vodě či 450 °C v páře a tlaku vyšším než 5 MPa a má odlišnou kinetiku než koroze homogenní. Pravděpodobně úzce souvisí s metalurgickými aspekty Zr-slitin, neboť byla pozorována např. v teplem ovlivněné oblasti po svařování.

Protože vrstva oxidu roste migrací kyslíku přes kompaktní vrstvu, určuje rychlost koroze i její mikrostruktura a jednotlivé slitiny Zr mají průběh i rychlost koroze rozdílné. Často není v modelech uvažován vliv vodíku a není uvažováno rozpouštění a odlupování oxidu, ačkoli všechny tyto jevy mají na průběh koroze prokazatelný vliv.



**Obr. 2.41** Struktura oxidické vrstvy slitiny Zircaloy oxidované v páře při 450 °C [18].

Velký vliv na oxidaci má difuze po hranicích zrn. Počáteční tenký oxid má libovolně orientované rovnoosé krystaly. S přibývajícím tloušťkou oxidu začne převládat jeden typ orientace, vedoucí ke vzniku sloupcovité struktury s vláknitou texturou, pravděpodobně díky přítomnosti značného tlakového pnutí spjatého s růstem tloušťky oxidu; Pilling-Bedworthovo číslo je poměrně vysoké, je rovno 1,56, přičemž migrace atomů Zr je nízká. Toto číslo vyjadřuje poměr molárních objemů oxidu a kovu, pokud je menší než jedna, nedokáže oxid pokrýt povrch kovu, pokud je výrazně vyšší, je objem oxidu větší a vznikají v něm výrazná tlaková pnutí. Experimentálně byl dokázán vliv pnutí na difuzní koeficienty, přičemž je pravděpodobné, že tlakové pnutí má vliv na objemovou difuzi kyslíku, ale méně už na převažující difuzi po hranicích zrn. K tomuto závěru dospěla studie sledující kinetiku oxidace při teplotách 800 °C, kdy koeficient difuze objemové a po hranicích zrn je podobný [18].

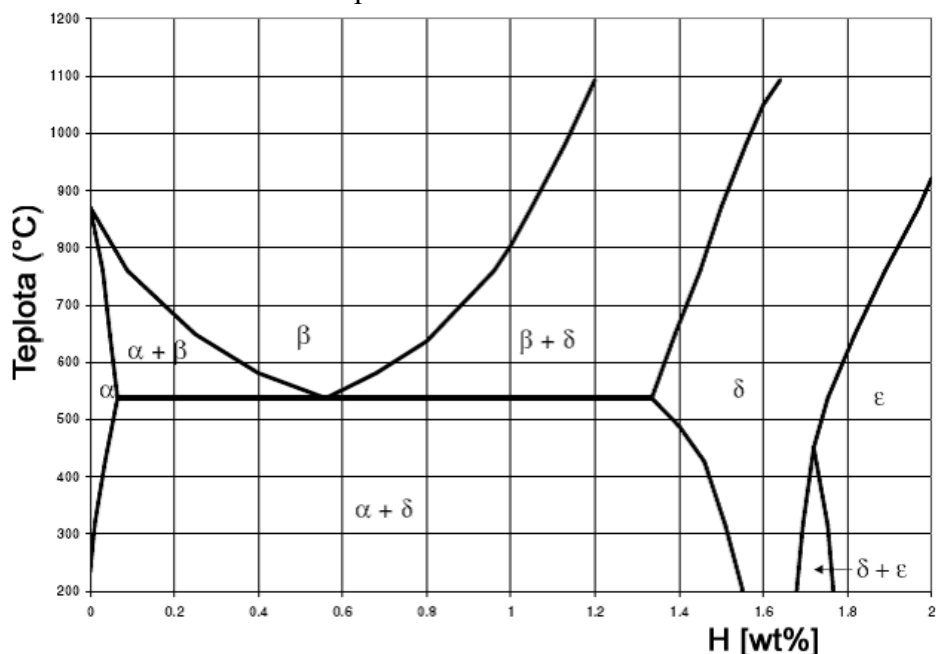
Vlivem pnutí se s postupující oxidací objevují trhliny, kterými je napětí relaxováno a trhliny jsou od sebe přibližně ve stejné vzdálenosti a dochází i ke vzniku pórů. Struktura trhlín a pórů je patrná na obrázku 2.41.

U materiálu Zircaloy-2 a Zircaloy-4 je zpočátku černý, tenký a přilnavý oxid podle kubické závislosti kinetiky oxidace, později se měnící na lineární závislost. Pouze při dlouhodobé korozi se barva mění na šedohnědou. Tlak prostředí má do teploty 300 °C malý vliv na rychlost oxidace, při teplotách nad 450 °C rychlost s tlakem vzrůstá. Tlak páry má větší vliv u typu Zircaloy-4. Koroze má charakter malých oxidických skvrn, později dochází i k porušení a odlupování oxidu.

Slitina Zr1Nb nevykazuje změny kinetiky oxidace v prostředí VVER (až 320 °C, 15,7 MPa) či ve vodě o teplotách 300-350 °C. Přítomnost kyseliny borité či hydroxidu draselného zpomaluje oxidaci. V páře o tlaku 10 MPa vzniká přilnavý černý oxid, který se postupně mění na šedý, světle hnědý až bílý odlupující se oxid, přičemž odlupování je nežádoucí. V páře dochází k větší absorpci vodíku než ve vodě. Je poukazováno na fakt, že změny kinetiky oxidace u slitin Zr-Nb nejsou tak výrazné jako u slitin Zircaloy.

## 2.2.4 Vliv vodíku

Během koroze dochází k absorpci vodíku do slitiny, přičemž popis mechanismu absorpce vodíku je poměrně složitý. Vodík má omezenou rozpustnost - méně než 1 váh. ppm při pokojové teplotě, 80 ppm při 300 °C a 200 ppm při 400 °C, přičemž při jejím překročení vzniká hydrid zirkonia (fázový diagram Zr-H je na obr. 2.42). Hydrid je typický svou křehkostí a má negativní vliv na mechanickou pevnost slitiny, křehkost závisí na podílu a orientaci hydridu ve formě destiček ve struktuře. Nejvyšší křehkost je v případě orientace destiček kolmo na směr obvodového pnutí.



Obr. 2.42 Fázový diagram systému Zr-H [17].

Obal jaderného paliva je za provozu vystaven vyšším teplotám, kdy obsah vodíku dosahuje 600-1000 ppm a přesto nedochází k významnému zkřehnutí slitiny. Hodnocení mikrostruktury hydridů pomocí optické a TEM mikroskopie při zkoumání otázky zda prehydridovaný materiál vykazuje jiné oxidické vlastnosti přineslo zjištění, že za provozních teplot hydridy precipitují na vnějším okraji povlakové trubky a oxidická bariéra na povrchu brání pronikání vodíku i kyslíku, přičemž významný vliv mají trhliny a porozita oxidické vrstvy [19].

Experimentálně bylo zjištěno, že hydridovaný materiál má vyšší korozní rychlost, což se potvrdilo i u povlakového materiálu v reaktoru při přítomnosti lokálně hydridované oblasti (hydridové čočky) [18]. Dále bylo zjištěno, že vodík absorbovaný slitinou pochází z vody, nikoli z plynného vodíku rozpuštěného ve vodě. Podíl absorbovaného vodíku se liší v závislosti na tloušťce a parametrech oxidické vrstvy, přičemž pre-transition oxid se chová jako bariéra a při zvýšené porositě vrstvy obsah vodíku vzrůstá. Rovněž je množství absorbovaného vodíku závislé na složení dané slitiny.

### 2.2.5 Vliv prostředí reaktoru

Zkoumání korozních procesů, mechanických vlastností a procesů hydridace probíhá obecně v laboratorních podmínkách na neozářených vzorcích. Zkoumání ozářených vzorků představuje náročný problém díky specifickým radioaktivního materiálu a v práci [20] autoři uvádí, že neutrinový tok má malý či téměř zanedbatelný vliv na korozní vlastnosti slitin Zr v prostředí tlakovodního reaktoru (PWR) při provozních podmínkách. V práci [18] autor dokládá, že u slitin Zr-Nb se neprokázal významný vliv radioaktivity na průběh a kinetiku koroze. Chladicí médium u reaktoru PWR obsahuje málo rozpuštěného kyslíku a rychlost koroze v reaktoru a mimo něj je téměř srovnatelná. U některých typů reaktoru BWR byly nicméně pozorovány rozdíly, při dlouhodobějším vlivu (2500 dní) dochází při vyšším podílu kyslíku v chladicí vodě ke zrychlení koroze a ve zvýšené míře k nodulární (nehomogenní) korozi. Vliv neutrinového toku je často při nejaderných experimentech simulován iontovým bombardem, s předpokladem, že změny materiálových vlastností jsou v obou případech podobné.

Koroze v reaktoru je složitější proces, který ovlivňuje mnoho veličin, ať již složení slitiny, stav jejích povrchu, chemické složení a teplota chladiva i přítomná radiace. Nejvíce korozi ovlivňuje množství kyslíku v chladicí vodě, změny proudění této vody, stav povrchu slitiny a složení slitiny. Vývoj nových typů Zr-slitin je komplexní proces, kdy změna jednoho parametru (například složení slitiny) vede ke zlepšení korozní odolnosti na straně jedné a zhoršení požadovaných mechanických vlastností na straně druhé a je třeba změny posuzovat na základě dopadů na mnoho požadovaných vlastností.

Radiace má vliv na poškození materiálu slitiny. Vznikají dislokační smyčky a sítě, při velmi silném neutrinovém toku dochází i ke vzniku kavit v zirkoniu, méně často v jeho slitinách. Kavity se heterogenně formují na hranicích zrn pravděpodobně díky vzniku helia při radiačním ozáření [20].

### 2.2.6 Vysokoteplotní oxidace zirkoniových slitin

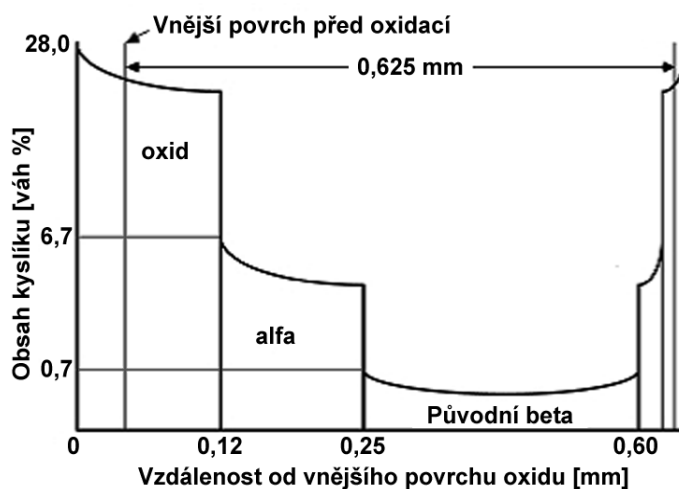
Při havárii LOCA dochází do 10 sekund ke ztrátě chladiva a havarijnímu zastavení štěpné reakce, přičemž vlivem reziduálních rozpadů v palivu a nakumulované energii dochází k prudkému zvýšení teploty palivových trubek k teplotám okolo 1000 °C a dochází k intenzivní oxidační reakci mezi vodní párou a materiálem trubek. Pokles tlaku v tlakovodní nádobě a vývin plynných produktů reakce uvnitř jaderného paliva vede zároveň k velkému rozdílu tlaků působících na obalový materiál a možnosti nepřipustných deformací povlakových trubek (v extrémním případě dochází k explozi trubek a úniku radioaktivního materiálu do okolí). Deformace jsou nepřipustné nejen kvůli úniku paliva do okolí, ale i z hlediska následné manipulace s palivem, především jeho transportu ven z aktivní zóny reaktoru. Efekt porušení povlaku vlivem vysokoteplotní oxidace je diskutován v práci [21].

Systémy havarijního chlazení (ECCS - Emergency Core Cooling System) za krátký čas zaplaví jádro reaktoru chladnou vodou a vlivem prudkého zchlazení dochází k výraznému zkřehnutí (zakalení) povlakového materiálu. Opět nastává riziko porušení povlakové trubky a úniku radioaktivních materiálů do okolí. Projekt jaderné elektrárny dokládá zajištění integrity a ochlazovatelnosti aktivní zóny reaktoru, přičemž k zajištění následné bezpečné manipulace

s palivovými články je materiál definován řadou bezpečnostních kritérií. Tato kritéria předepisují podmínky, za kterých je možné bezpečně palivové články ochladit a vyjmout z reaktoru.

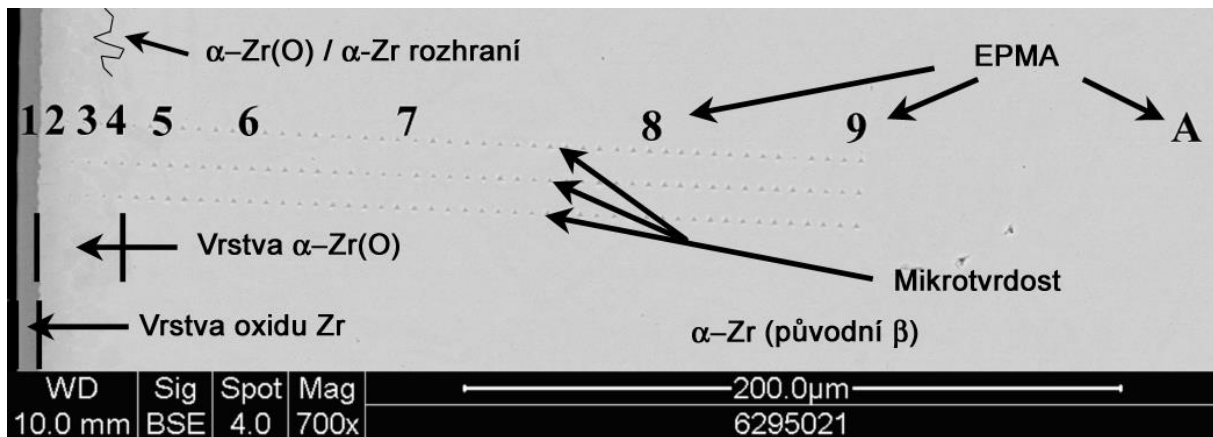
Za teplot pod fázovou transformací  $\alpha/\alpha+\beta$  vzniká film  $ZrO_2$ . Kyslík obsažený v oxidické vrstvě difunduje do materiálu a stabilizuje kovovou  $\alpha$ -Zr fází i při vyšších teplotách než je teplota fázové transformace  $\alpha \rightarrow \beta$ . Při vyšších teplotách tedy transformuje vnitřní část povlakové trubky na  $\beta$ -Zr, přičemž tato  $\beta$  fáze obsahuje menší podíl rozpuštěného kyslíku než vnější okraj povlakové trubky (která díky stabilizaci kyslíkem transformaci neprodělává). Po ochlazení vzniká struktura z vnější oxidické vrstvy, vrstvy kovového kyslíkem stabilizovaného  $\alpha$ -Zr navazujícího na vrstvu oxidu a vnitřní oblasti s proběhlou transformací na  $\beta$ -fázi a zpět při ochlazení (nazývanou původní  $\beta$ ). Typický průběh obsahu kyslíku vycházejícím z fázového diagramu je na obr. 2.43.

V materiálu dochází k nesteromným difuzním procesům a při ohřevu a následném ochlazení mimo vytvoření vrstvy  $\alpha$  přiléhající k povrchu materiálu i k tvorbě ostrůvků či lamel  $\alpha$ -fáze stabilizované kyslíkem obklopených původní  $\beta$  fází. Tyto změny obecně vedou po rychlém ochlazení k výraznému zkřehnutí materiálu. Fáze  $\alpha$ -Zr je křehká, původní  $\beta$ -Zr má tvrdost přibližně poloviční oproti oxidu a má se za to, že je zodpovědná za zbytkovou tažnost a houževnatost povlakové trubky. Při rychlém ochlazení vzniká rovněž hydrid  $ZrH$  a při pomalém ochlazení hydrid  $ZrH_{2-x}$ .



**Obr. 2.43** Typický průběh koncentrace kyslíku v povlakové trubce.

Požadovaná tažnost a houževnatost je tedy dána poměrem jednotlivých fází i jejich vlastnostmi. Vlastnosti vrstvy  $\alpha$ -Zr při rozhraní oxid/kov závisí na složení slitiny. U slitin Zry-4, Zry4-S obsahujících Sn jako stabilizátor  $\alpha$  fáze je vrstva  $\alpha$  rovnoměrná, u slitin s Nb jako stabilizátorem  $\beta$  fáze je tato vrstva nepravidelná s jehlicovou strukturou, kdy jehlicová zrna vybíhají do  $\beta$  fáze a tvoří fázi přechodovou. Vzhled nepravidelné vrstvy na kolmém řezu materiálem E110 je na obrázku 2.44, zachycujícím na fotografii kolmého řezu materiálem i stopy po nanoindentačních měřeních tvrdosti a houževnatosti spolu s vyznačením míst měření obsahu kyslíku pomocí EPMA.



**Obr. 2.44** Typický vzhled nepravidelné vrstvy  $\alpha$ -Zr stabilizované kyslíkem v odražených elektronech na kolmém řezu materiálem E110 po třiminutové oxidaci v páře při 950°C s vyznačením jednotlivých vrstev, zobrazenými stopami po řadách nanoindentačních měření tvrdosti a houževnatosti (mikrotvrdost) i s označením měření průběhu obsahu kyslíku pomocí EPMA na očíslovaných místech.

### 2.2.7 Bezpečnostní kritéria

Základní podmínkou procesu vyjmutí paliva zůstává zachování mechanických vlastností povlaku paliva, především dostatečná tažnost a houževnatost materiálu. Pro slitiny Zry-4 bylo zjištěno experimentálně, že je potřeba zaručit nepřekročení maximální teploty 1200 °C a maximální prooxidaci povlaku 17 %. Kriterium je nazýváno ECR (Equivalent Cladding Reacted) a udává, že pokud bude úbytek tloušťky povlakové trubky menší než 17 %, potom se povlaková trubka neporuší při dochlazování ani při následné manipulaci.

V posledních letech se však prokazuje, že toto kritérium obecně neplatí při posuzování vlastností slitiny Zr1Nb v případě vyššího stupně vyhoření paliva (je snaha palivový cyklus jaderného paliva v reaktoru postupem času co nejvíce prodlužovat). Původní kritérium bylo určeno korelacemi v roce 1962, přičemž se ukazuje, že s prodlužováním palivového cyklu je třeba toto kritérium modifikovat a reflektovat delší procesy oxidace a absorpce vodíku ve slitině. Autoři studie [22] prokazují, že vlivem vnitřního pnutí dochází v průběhu LOCA na materiálech Zry-4 a Zr1Nb s vyšším obsahem cínu k porušení povlakové trubky i při nižší prooxidaci než stanovených 17 %. S vývojem nových slitin nabývá revize tohoto kritéria ještě více na významu.

Ukázalo se, že kritérium ECR 17 % nereflektuje hlavně tyto faktory:

- Vodík ve slitině má vliv na snížení teploty fázové transformace  $\alpha/\beta$ .
- Vodík zvyšuje maximální koncentraci kyslíku v původní  $\beta$ -fázi.
- Při ohřevu předoxidovaných vzorků na vysoké teploty dochází k přerozdělení kyslíku mezi oxid a kov, přičemž kyslík se rozpouští do kovu a v původní  $\beta$ -fázi je více kyslíku než u nepředoxidovaných vzorků.
- Vodík přispívá ke zvýšenému rozpouštění oxidu.
- Přítomnost a forma hydridů má vliv na zvýšení křehkosti materiálu.

Bylo navrženo modifikované ECR kritérium s uvažováním těchto faktorů, ale ukázalo se, že nevyhovuje zejména pro slitiny s vyšším obsahem vodíku pro dlouhodobější doby předoxidace za pracovních podmínek reaktoru.

U předoxidovaných vzorků platí, že difuzní koeficient kyslíku v oxidu je zhruba o tři řády menší než difuzní koeficient kyslíku v  $\beta$ -Zr. Zároveň platí, že poměr kyslíku v oxidu a v kovu na jejich rozhraní je funkcí teploty a při jejím prudkém zvýšení je rovnováha narušena a oxid se stává zdrojem kyslíku pro kov, ačkoliv rychlost koroze je při 900-950 °C nízká. Množství kyslíku nadifundovaného do materiálu je tedy vyšší pro předoxidované vzorky než pro nepředoxidované, kdy je difuze kyslíku řízena jen kinetikou oxidace. Zároveň vodík zvyšuje

maximální možnou koncentraci kyslíku v kovu a snižuje teplotu fázové transformace  $\alpha / \beta$  [23].

Množství rozpuštěného oxidu se stanovuje rozdílem mezi vypočteným a změřeným množstvím oxidu. Bylo však experimentálně zjištěno, že množství kyslíku, který zreaguje, závisí na původní tloušťce oxidu s výjimkou slitiny Zr1Nb, u které se oxid porušuje a dochází ke vzniku trhlin. Trhlinami má kyslík lepší přístup ke kovu, se kterým tvoří po jeho nasycení kyslíkem sloupcový vysokoteplotní oxid. Rozdíl mezi vypočtenými a naměřenými hodnotami se zvyšuje s tloušťkou oxidu, což je zvláště patrné u oxidů tlustších než 10  $\mu\text{m}$ . Prokázalo se, že tloušťka oxidu či hmotnostní přírůstek nejsou vhodné parametry pro výpočet limitu křehkosti Zr materiálů. Dosavadní difuzní modely odpovídají pouze pro nepředoxidované materiály s nízkým obsahem vodíku.

Pro stanovení limitu křehkosti je třeba znát koncentrační profil kyslíku v kovu, definovat tloušťky jednotlivých reakčních vrstev a znát vliv vodíku či hydridů na vlastnosti slitin. UJP Praha spolupracuje na vytvoření nového difuzního modelu předoxidovaných materiálů a validace tohoto modelu je možná jen na základě experimentálních dat získaných UJP a dat získaných z doplňujících experimentálních metod jako metalografie, optická a elektronová mikroskopie, RTG difrakce, EDX analýza a instrumentované zkoušky tvrdosti (nanoindentace) a dalších průběžně začleňovaných metod.

## **2.3 Aplikace elektronové mikroskopie v tenkých vrstvách křemíku a jeho sloučenin**

Opět je smyslem použití elektronové mikroskopie charakteristika a měření vlastností nových materiálů. Tyto materiály mají své místo v nejaktuálnějších směrech výzkumů a křemík je jeden z prvků, jehož polovodičové vlastnosti spustily nejen informatickou revoluci, ale umožňuje svými aplikacemi přímou přeměnu energie záření na energii elektrickou ve fotovoltaických článcích.

Jeden ze směrů vývoje nových generací fotovoltaických článků jsou nejen tenkovrstvé amorfní křemíkové tandemové články, ale i využití tenkovrstvých mikro- a nano-krytalických vrstev křemíku.

### **2.3.1 Fotovoltaické články**

Fotovoltaické články využívají vnitřního fotoelektrického jevu v intrinsické (nedotované) vrstvě mezi P a N vrstvami P-I-N přechodu v polovodiči. Vnější fotoelektrický jev se projevuje jako pohlcení fotonu povrchem materiálu a způsobí uvolnění elektronu do vakua.

U fotovoltaického jevu se uplatní vnitřní fotoelektrický jev, kdy elektron pohltí energii fotonu a v polovodiči přejde z valenčního do vodivostního pásu. Uvolněná místa po elektronech ve valenčním pásu atomu mají oproti původní konfiguraci atomu kladný náboj (díra), přičemž působením vnějšího pole se tyto díry v materiálu postupným zaplňováním elektrony z okolních atomů mohou pohybovat také, jejich pohyblivost je nicméně menší než u elektronů ve vodivostním pásu. Bez působení vnějšího elektrického pole se tyto vzniklé elektron-děrové páry opět potkají a zrekombinují, potenciál vytvořený P-I-N přechodem v intrinsické vrstvě však vzniklé elektrony a díry rozdělí a pokud jsou schopny docestovat až na elektrody fotovoltaického článku, projeví se jako vnější napětí.

Za první generaci fotovoltaických článků jsou označovány články z monokrytalického křemíku s tloušťkou ve stovkách mikrometrů (300-500  $\mu\text{m}$ ). Tato tloušťka je nutná, neboť krytalický křemík je nepřímý polovodič s šířkou zakázaného pásu 1,12 eV. Nepřímý přechod využívá k pohlcení fotonu interakci s fonony mřížky a koeficient pohltivosti fotonů je tedy malý, daleko menší (přibližně 40 x) než u přímých polovodičů. Dráha, kterou tedy foton musí urazit, aby byl pohlcen, je mnohem delší.



Protože materiál musí být velmi čistý monokrystal, jehož výroba je drahá, je potenciál pro zlevňování prvních generací solárních článků zmenšováním množství potřebného křemíku malý. Vlastně je jejich úspěšnost překvapivá, ale velice se na ní podílí fakt, že díky polovodičovému průmyslu je proces výroby čistého monokrystalického křemíku velmi dobře zvládnutý a pro výrobu fotovoltaických článků se dá použít i monokrystalický či polykrystalický křemík, jehož parametry už polovodičovému průmyslu nevyhovují, avšak jeho použití pro fotovoltaické aplikace je stále možné.

Pro úsporu materiálu a zlepšení vlastností se používají techniky jak prodloužit dráhu fotonu v materiálu a neprodloužit přitom dráhu nosičů náboje. Používá se jak rozptyl fotonů na nerovném povrchu panelu, tak odrazné či rozptylové vrstvy pod článkem, které článkem prošlé nepohlcené fotony vrací do článku zpět.

Za druhou generaci fotovoltaických článků se označují články tenkovrstvé. Používá se pro označení tenkovrstvých článků z amorfního (či nano až mikrokystalického) křemíku, krystalického CdTe či CIGS (Copper Indium Gallium Selenide) článků, což jsou vše přímé polovodiče. Absorpční koeficient fotonu je lepší než u krystalického křemíku a amorfního křemíku stačí pro absorpci fotonů méně. Tloušťka celého článku je obvykle pod jeden mikrometr. Opět se dají používat metody na prodloužení optické tloušťky při zachování tloušťky elektrické. Amorfni křemík má šířku zakázaného pásu 1,6 až 1,75 eV (dle parametrů depozice). Výroba amorfního křemíku je daleko levnější, neboť nevyžaduje tolik přípravných kroků a vysoké teploty. Mikrokystalický a nanokrystalický křemík mají šířku zakázaného pásu mezi monokrystalickým a amorfním a řídí se jejich konkrétní strukturou. Díky malé celkové tloušťce článku a relativní nezávislosti na podkladovém materiálu mohou být tyto články deponovány na ohebné a průhledné podklady (plast), čímž se mohou použít v širší škále aplikací než monokrystalické články.

Výsledná účinnost tenkovrstvých článků je zatím dosahována nižší než pro články monokrystalické, jejich teoreticky dosažitelná účinnost je nicméně vyšší právě díky většímu rozsahu možné šířky zakázaného pásu. Teoretická maximální účinnost jedno přechodového solárního článku je pro sluneční spektrum 33,7 % pro šířku zakázaného pásu 1,34 eV (Shockley-Queisser limit), neboť jeden přechod s jednou energií šířky zakázaného pásu nijak nevyužije fotony slunečního záření s nižší energií (nejsou pohlceny) a z fotonů s energií vyšší, které svou energii předají elektronu celou, se navýšená energie elektronu ve vodivostním pásu změní v teplo. Protože tato hodnota leží mezi šířkou zakázaného pásu krystalického a amorfního křemíku, je tenká vrstva křemíku materiál, ze kterého lze takto účinný jednopřechodový článek sestavit.

Třetí generaci fotovoltaických článků bývají označovány články využívající dalších metod ke zvýšení účinnosti nad Shockley-Queisserův limit, ať už tandemový článek mající více přechodů s rozdílnou šířkou zakázaného pásu nad sebou, či zvýšení účinnosti a cenové efektivity článků pomocí koncentrátorů záření (čoček, zrcadel) a využití získaného tepla ať už přímého ze slunečního záření či produkovaného článkem k dalšímu generování elektrického proudu, rovněž se tak označují tenkovrstvé články z organických materiálů, organicko-kovové články a podobně.

Pro dvou přechodový článek je maximální teoretická účinnost 42 %, pro tří přechodový 49 % a pro nekonečný počet přechodů stoupá k 68 %. Při využití koncentrovaného slunečního záření a vzniklého tepla, je teoretická maximální účinnost článku 40 % při jednom přechodu, 55 % při dvou, 63 % při třech a 86 % pro nekonečný počet přechodů [26].

### 2.3.2 Křemíkové materiály pro tandemové fotovoltaické články

Pro vícepřechodový, neboli tandemový fotovoltaický článek je nutná přítomnost vrstev materiálů s rozdílnou šířkou zakázaného pásma tvořícího intrinsickou vrstvu P-I-N přechodu. Materiál s nejvyšší velikostí zakázaného pásma tvoří vstupní vrstvu, pohlcující nejenergičtější

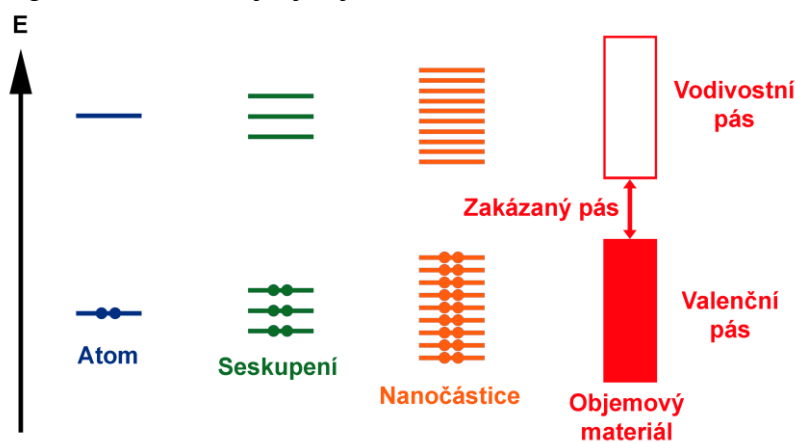
fotony, pod kterou jsou materiály s postupně se zmenšující šířkou zakázaného pásu využívající fotony s menší a menší energií. Jednou z možností jak tyto materiály vytvořit, je využít rozdílných vlastností křemíku s rozdílnou strukturou [29,30].

Krystalický křemík má šířku zakázaného pásu 1,12 eV, zatímco amorfni 1,6 až 1,75 eV. Nadějnou možností jak vytvořit křemík s šířkou zakázaného pásu mezi těmito dvěma extrémy je využít kvantového rozměrového efektu. Pokud krystalický křemík uvězníme v dielektriku v malém prostoru, kvantový rozměrový efekt způsobí zvětšení efektivní šířky zakázaného pásu energie. Největšího účinku se dosáhne při trojrozměrném zmenšení struktur (kvantové Si nanostruktury - křemíkové nanotečky), ale efekt se projeví i při jednorozměrném omezení velikosti, přičemž o kvalitě materiálu jakož i o velikosti šířky zakázaného pásu energie rozhoduje velikost a hustota elektronových stavů v krystalickém nano-objektu. Přenos náboje mezi jednotlivými nanotečkami i vrstvami je pak založen na tunelovém efektu, přičemž zde hraje roli nejen vzdálenost mezi nanotečkami, ale i materiál, ve kterém nanotečky jsou, tedy velikost jeho zakázaného pásu. Z hlediska tunelového efektu je výhodnější oddělit nanotečky pomocí  $\text{Si}_3\text{N}_4$  či  $\text{SiC}$ , tedy materiály s menší šířkou zakázaného pásu než má  $\text{SiO}_2$  [28,31].

Nano struktury krystalického křemíku vznikající v amorfni křemíkové matici budou rozměrově omezeny alespoň v jednom směru, když se nejdříve vytvoří super-struktura ultratenkých vrstev se střídavě křemíkem obohacenými a ochuzenými vrstvami, například plazmatem podporovanou chemickou depozicí z plynné fáze (PECVD) či reaktivní magnetronovou depozicí (PVD) na vhodnou podložku, která se poté vloží do evakuované vysokoteplotní komory a bude se žíhat po různou dobu až na teploty cca 1000 °C. Kvantové křemíkové nano-struktury (nanotečky) se vytvoří ve vrstvách obohacených křemíkem, jejich velikost ve směru kolmém na sub-vrstvy bude omezena tloušťkou obohacené vrstvy a jejich hustota bude úměrná úrovni obohacení vrstvy křemíkem.

### 2.3.3 Kvantový rozměrový efekt

Kvantový rozměrový efekt, který se v tomto případě využívá, vychází ze zvyšování možného počtu elektronových stavů v atomu s nárůstem množství atomů ve struktuře. Pokud uvažujeme jen jeden atom, jeho energetické hladiny možných elektronových stavů v potenciálové jámě náboje atomového jádra mají velmi přesně definované energie. S přechodem od osamocenému atomu k objemovému materiálu se zvyšuje množství energetických hladin, které elektrony, díky Pauliho vylučovacímu principu, mohou nabývat, až jednotlivé elektronové hladiny splynou do energetických pásů, které jsou u polovodičů a izolantů rozděleny oblastí zakázaných energií, zakázaným pásem. Tato oblast zakázaných energií se při tomto přechodu zmenšuje, jak je ilustrováno na obrázku 2.45.



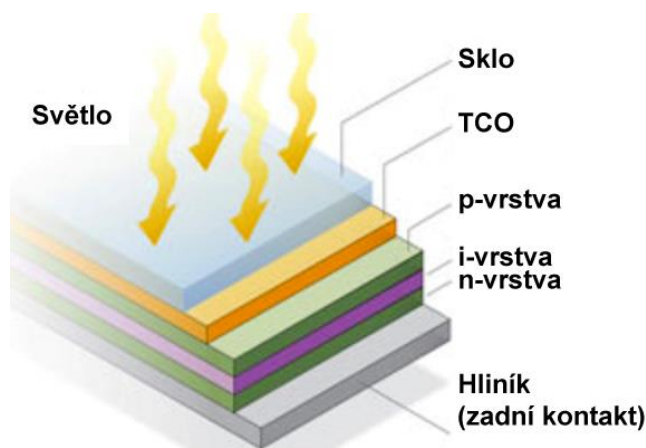
**Obr. 2.45** Ilustrace kvantově rozměrového efektu zmenšování velikosti zakázané oblasti energií elektronu v atomovém obalu při přechodu od hladin osamocenému atomu k pásům u objemového materiálu.

Pokud izolujeme malé objemy uspořádaných atomů v materiálu s odlišnou strukturou, můžeme změnu šířky zakázaného pásu pozorovat. Pro křemík je nutno dosáhnout krystalků o rozměrech několika nanometrů. Příprava takového materiálu spočívá ve vybudování 1D kvantově rozměrového efektu pomocí superstruktury velmi tenkých vrstev křemíku oddělených oxidem (či nitridem) křemíku. Kvantově rozměrový efekt se pak bude projevovat ve směru kolmém na tyto vrstvy.

### 2.3.4 Tenké vrstvy v solárním článku druhé a třetí generace

Tenkovrstvý solární článek je složen z jednoho nebo více P-I-N přechodů, přičemž oblasti dotované na P a N vodivost mohou mít tloušťku jen 10 – 20 nanometrů a mezi nimi je nedotovaná intrinsická vrstva o tloušťce několika set nanometrů, ve které se vlastní fotovoltaický děj (pohlcení fotonu a přechod elektronu z valenční do vodivostní vrstvy) odehrává.

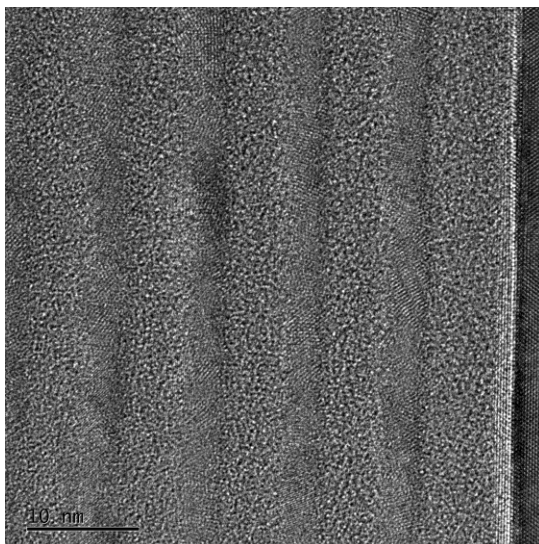
Nad a pod dotovanými oblastmi se musí nacházet vodivé oblasti, které vzniklý náboj odvedou do vnějšího obvodu. Pod článkem je to nejčastěji hliníková vrstva, která může článek i mechanicky podporovat a zároveň slouží jako odrazné zrcadlo pro prodloužení dráhy fotonů v článku. Na vstupní straně světla do článku se u první generace používají tenké drátky nejčastěji z hliníku, které jsou schopné náboj odvézt z nejbližšího okolí, ale které zároveň část článku stíní. Tenkovrstvé články z anorganických materiálů druhé generace používají nejčastěji tenké průhledné polovodičové oxidické vrstvy, nazývané průhledný vodivý oxid (TCO, Transparent Conductive Oxides), jako průmyslový standard je používán ITO (Indium Tin Oxide, 90%  $\text{In}_2\text{O}_3$  a 10%  $\text{SnO}_2$ ). Ve Výzkumném centru Nové Technologie jsou testovány vlastnosti tenké vrstvy  $\text{ZnO}$ , pro získání polovodičových vlastností dotované hliníkem.



Obr. 2.46 Schematický řez vrstvami jednopřechodového křemíkového solárního článku druhé generace.

### 2.3.5 Intrinsická vrstva s laditelnou šířkou zakázaného pásu

Intrinsická vrstva je v našem případě tvořena tenkými multivrstvami křemíku, oddělených nevodivým materiálem (oxid či nitrid křemíku) k dosažení jednorozměrného kvantového efektu a laditelné šířky zakázaného pásu. Tloušťkou a dalšími vlivy (např. depozičními parametry či teplotní historií) je u této křemíkové sub-vrstvy omezena maximální možná velikost krystalitu, který v ní může vzniknout a touto velikostí je omezen počet stavů, kterých v tomto krystalitu mohou nabývat elektrony. Tento mechanismus, jak už jsme viděli, ovlivňuje velikost mezery mezi valenčním a vodivostním pásem, tedy šířku zakázaného pásu a je jím možno v určitých mezích tuto šířku měnit. Je žádoucí, aby krystalit byl co možná nejmenší a přitom byl co možná nejdokonalejší. Ukázka tenkých sub-vrstev křemíku oddělených křemíkovým oxidem je na obrázku 2.47.



**Obr. 2.47** Příčný řez 5 nm sub-vrstvami krystalického křemíku oddělené křemíkovým oxidem zobrazené v transmisním elektronovém mikroskopu.

### 3 Cíle dizertační práce

1. Stanovit závislosti lokální mikrotvrlosti na lokálním obsahu kyslíku pro všechny zkoumané slitiny zirkonia.
2. Prozkoumat závislosti obsahu kyslíku na předchozí tepelné historii slitin zirkonia a obsahu vodíku v nich.
3. Prozkoumat strukturu deponovaných tenkovrstvých struktur pro solární články druhé a třetí generace a zobrazit rozložení prvků na příčných řezech těmito strukturami.
4. Stanovit tloušťku vrstev a subvrstev tenkovrstvých struktur pro solární články a případně navrhnout vhodné úpravy technologie přípravy vrstev.
5. Získané výsledky ze struktur v tenkých vrstvách pro solární články pomocí elektronové mikroskopie porovnat s výsledky získanými pomocí RTG měření a vzájemně srovnat možnosti obou metod.

## 4 Metody zpracování

### 4.1 Měřicí systémy

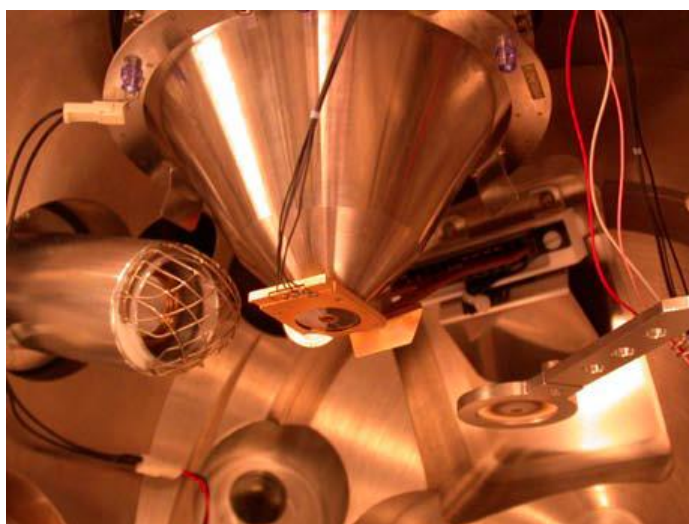
#### 4.1.1 Elektronový mikroskop Quanta 200

Při měřeních byl použit skenovací elektronový mikroskop Quanta 200 od firmy FEI, jež vznikla oddělením mikroskopické sekce firmy PHILIPS a pokračuje ve vývoji jejich mikroskopů (obr 4.1.1). Mikroskop má termoemisní zdroj elektronů s wolframovou katodou. Přístroj má za úkol zjistit mikrostrukturu a lokální složení oxidovaných vzorků a nachází se ve Výzkumném centru Nové Technologie při Západočeské Univerzitě.



**Obr. 4.1.1** Skenovací elektronový mikroskop FEI Quanta 200 s detektory EDS a WDS od firmy EDAX.

Maximální urychlovací napětí mikroskopu je 30 kV, minimální energie elektronů ve svazku je 200 eV. Pohled do komory mikroskopu je na obrázku 4.1.2.



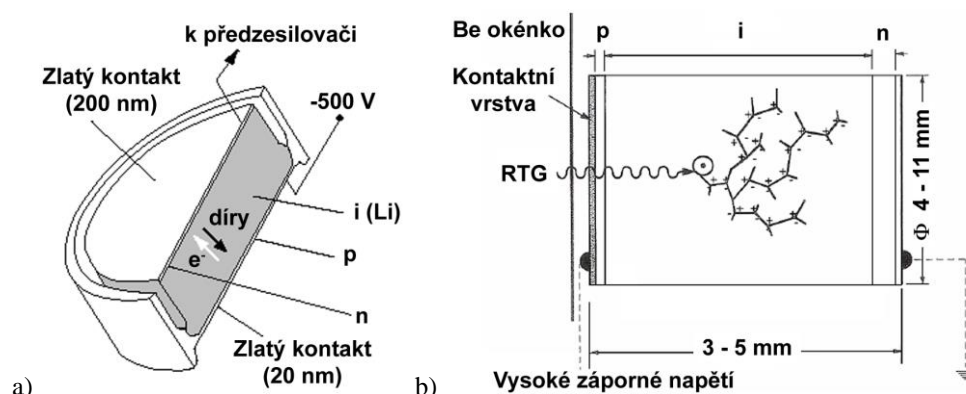
**Obr. 4.1.2** Pohled do komory vzorku skenovacího elektronového mikroskopu FEI Quanta 200. Vlevo scintilační detektor sekundárních elektronů s předpětovou mřížkou, uprostřed nahoře finální magnetická čočka elektronové optiky s nasazeným polovodičovým segmentovým detektorem odražených elektronů a vpravo za finální čočkou nasazený gaseous detektor pro režim LV a ESEM.

Používané detektory jsou detektor sekundárních elektronů scintilačního typu Everhart-Thornley s možností energiové filtrace elektronů dopadajících na detektor, polovodičový detektor odražených elektronů se segmentovým rozdělením pro možnost zobrazení morfologie povrchu s možností přemístění v komoře a gaseous detektor patentovaný firmou FEI pro registraci elektronů v režimu ESEM a nízkého vakua (LV).

Detektory rentgenového záření používají různý princip detekce energie zachycených rentgenových fotonů. EDS (energiová disperze) detektor používá polovodičový prvek, ze kterého vyčítá náboj, detektor WDS (vlnová disperze) používá difrakci na krystalu se známými mřížkovými parametry. Mikroskop má detektor EDS i WDS od firmy EDAX s možností spolupráce obou detektorů a vyhodnocování spekter pomocí standardů i bezstandardovou metodou. EDS detektor je typu Sapphire Si(Li) chlazený kapalným dusíkem s detekční plochou  $10 \text{ mm}^2$  a SUTW okénkem umožňujícím analyzovat prvky od uhlíku až do konce periodické tabulky, WDS detektor je typu LEXS (Light Element X-Ray Spectrometer), má pět krystalů pro měřicí rozsah od energie Boru do 2400 eV s vysokým rozlišením, paralelizací běhu paprsků a průtokový detektor.

#### 4.1.1.1 Si(Li) detektor EDS

Podstatou detekce je polovodičový monokrystal Si slabě dotovaný na  $p$  vodivost, který má z jedné strany aplikováno lithium ( $n$ -dopant), difundující do materiálu a vytvářející v křemíku malý  $p$ - $n$  přechod. V tenké oblasti přechodu je pásový model materiálu shodný s čistým polovodičem - nemá žádné dodatečné hladiny od přidaných dopantů a není tedy vodivý s výjimkou vnějšího generování nábojových nosičů v materiálu (například zachycením energetického fotonu a tím vygenerováním párů nosičů náboje elektron-díra) vedoucím k dočasnému zvýšení vodivosti materiálu (do absorbování nosičů). Takové chování se dá použít jako detektor energetických fotonů, příslušná oblast  $p$ - $n$  přechodu je však v přirozeném stavu široká jen několik mikrometrů. Lze ale dosáhnout rozšíření této oblasti aplikováním předpětí v závěrném směru  $p$ - $n$  přechodu, obvykle několika set voltů (až 1 kV). Tím se tato část (intrinsic – s vlastnostmi čistého polovodiče) přechodu v polovodiči rozšíří až na velikost několika milimetrů a vznikne struktura označovaná jako  $p$ - $i$ - $n$  přechod.



**Obr. 4.1.3** Si(Li) polovodičový detektor rentgenova záření, základní struktura (a) a princip funkce (b).

Protože atomy lithia jsou v materiálu schopné difundovat a pole vložené předpětím (bias) by jim k tomu dodávalo za pokojové teploty dostatek energie, je nutno krystal zchladit na teploty blízké teplotě kapalného dusíku, kdy difuzní parametry překračují dobu životnosti detektoru. Bias lze tedy aplikovat jen za snížené teploty a při jakékoli poruše chlazení je ho nutno vypnout, což je již hlídáno automaticky. Pokud by se předpětí aplikovalo za pokojové teploty, difuze lithia by vedla ke znehodnocení detektoru.

V oblasti bez dopovaných hladin je tedy možno dosáhnout vodivosti jen pomocí vnějšího vstupu. Základní struktura detektoru a jeho funkce je na obrázku 4.1.3. Zachycení energetického fotonu vede k vyvolání fotoelektronu s energií sníženou o 1,84 keV (energie

pro křemík nutná k uvolnění fotoelektronu z atomu) a tento fotoelektron dále vyvolává vznik párů elektron-díra, přičemž na vznik každého páru spotřebuje 3,86 eV. Vlivem předpětí tyto nosiče vyvolají malý nábojový puls, který je pracován následnou elektronikou. Velikost tohoto pulzu je velice malá, ale závislá na energii zachyceného fotonu. Je důležité jej registrovat s velmi malým šumem a proto se prvotní předzesilovač nachází těsně za detektorem a je také chlazen na teplotu blízkou kapalnému dusíku.

Prvotně excitovaný atom vyzařuje augerův elektron či foton  $K\alpha$ , který může být reabsorbován či neelasticky rozptýlen. Ke generování je tedy využita celá primární energie absorbovaného fotonu. Může se ale stát, že foton  $K\alpha$  opustí oblast přechodu a nepřispěje k tvorbě nosičů. Potom je vzniklý signál o tuto energii ochuzen a ve spektru se projevuje jako falešný pík, kterému se pro princip jeho vzniku říká únikový (escape peak).

Další parametry mikroskopu (ESEM režim a detektory elektronů) jsou popsány v příloze 2.

#### 4.1.2 Transmisní elektronový mikroskop JEM 2200FS

Transmisní elektronová mikroskopie byla prováděna na mikroskopu JEM 2200FS od firmy JEOL zobrazeném na obrázku 4.1.8. Mikroskop byl vybaven autoemisní katodou (Shottkyho typu) s urychlovacím napětím 80 – 200 kV, bodovým rozlišením 0,19 nm a in-column  $\Omega$ -filtrem energie elektronů prošlých vzorkem pro EELS/EFTEM analýzy.



**Obr. 4.1.8** Transmisní elektronový mikroskop JEOL JEM 2200FS.

Mikroskop je umístěn ve Výzkumném centru Nové Technologie při Západočeské Univerzitě. Je vybaven rovněž STEM režimem, pro který má mimo BF (Bright Field) a DF (Dark Field) i HAADF (High Angle Annular Dark Field) detektor a je také vybaven EDS detektorem typu SDD X-Max od firmy Oxford Instruments. Obrázky byly získány pomocí

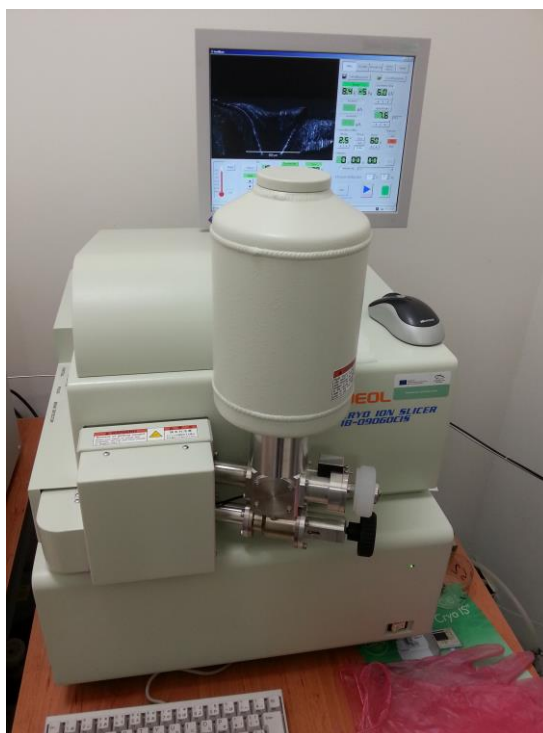


CCD kamery Gatan s rozlišením 2048x2048 pixelů přes program Digital Micrograph. Příslušenstvím mikroskopu je dále tomografický držák s možností vysokých náklonů vzorků od firmy Gatan pro možnost 3D rekonstrukce objemu materiálu pomocí programů od firmy Tomography.com.

SAED (Selected Area Electron Diffraction) obrazy byly zpracovány pomocí programu Proce Diffraction [27] a porovnány s databází PDF (Powder Diffraction File) pro identifikaci naměřených difrakčních dat. Toto zpracování představuje nalezení středu obrazu difrakce a kruhovou integraci naměřených intenzit podle vzdálenosti od tohoto středu. Pomocí přepočtu přes ekvivalentní vlnovou délku elektronů je možno výsledný záznam intenzity srovnat se záznamy intenzity získanými pomocí rentgenové difrakce (XRD, X-Ray Diffraction) a srovnáváním s databází naměřených materiálů provést identifikaci materiálu.

### 4.1.3 Iontové leštění a příprava vzorků pro transmisní mikroskop

Příprava vzorků tenkých vrstev probíhala jejich přelepením krycím sklem a přípravným nařezáním na tenké plátky pomocí pomaloběžné diamantové pily Buehler IsoMet a vybroušením. Plátky byly poté ztenčeny na tloušťku 100  $\mu\text{m}$  a vyleštěny s velmi přesnou paralelností svých protilehlých rovin pomocí přípravku HandyLab. Po vyleštění byly pomocí Cryo Ion Sliceru IB-09060CIS od firmy JEOL (obr. 4.1.9) dále ztenčeny a vyleštěny proudem argonových iontů na tloušťku pod 100 nm, která je nutná k dosažení transparentnosti vzorku pro elektrony. Zmiňované přístroje pro přípravu vzorků se nachází ve Výzkumném centru Nové technologie při Západočeské univerzitě.



Obr. 4.1.9 Cryo Ion Slicer IB-09060CIS od firmy JEOL.

Bylo možné použít dvě metody přípravy v Ion Sliceru, jednokroková, která je však vhodná jen pro objemový materiál a pro přípravu kolmých řezů tenkých vrstev byla používána metoda druhá, dvoukroková. Ta spočívá v předpřípravě řezu vytvořením tenké stěny z vloženého vzorku, kdy se nad vzorek vloží krycí pás o tloušťce 20  $\mu\text{m}$  a kolmý svazek iontů z iontového děla pod ním odebere vše mimo pásem krytého materiálu, což vytvoří 20  $\mu\text{m}$  tenkou stěnu přes celý vzorek. Tento krycí pás se v druhém kroku odebere, vzorek se otočí a stejný svazek se nechá působit pod náklonem několik stupňů na oba boky této stěny. Materiál

začne svazek iontů odebírat jak ve směru svého působení (dopadem na stěnu shora), tak proti (neboli odspodu pomocí odebírání materiálu stěny z boku pod zvoleným úhlem) a po proleštění přes tloušťku stěny se od spodní hrany začne tvořit tenký klín ubývajícího materiálu s vrcholovým úhlem daným zvoleným náklonem iontového svazku. V okamžiku, kdy čelo tohoto klínu protne oblast, kterou chceme v transmisním mikroskopu pozorovat, je nutné proces zastavit a boky klínu doleštit pomocí iontového svazku o malé energii, která odstraní velmi tenkou amorfizovanou vrstvu na povrchu. Pokud chceme dosáhnout ještě menšího vlivu přípravy na materiál vzorku, je možné vzorek zchladit na teplotu kapalného dusíku.

Tímto postupem vzniknou na vzorku dvě oblasti tenké vrstvy, které je možné v transmisním mikroskopu pozorovat. Vzorek je nutno poté ještě přilepit na měděný kroužek, aby ho bylo možné uchytit do držáku vzorků transmisního mikroskopu.

#### 4.1.4 Nanoindentační měření instrumentované tvrdosti

Měření indentační instrumentované tvrdosti bylo prováděno na přístroji Nano Indenter XP, který umožňuje měřit mechanické vlastnosti materiálu až do zatížení 10 N s rozlišením 50 nN v režimu kontinuálního měření tuhosti (CSM), patentované techniky pro výpočet tvrdosti a modulu pružnosti v každém okamžiku indentace. Výsledkem měření je závislost tvrdosti a modulu pružnosti na hloubce proniknutí hrotu do materiálu.



Obr. 4.1.10 Nanoindentační přístroj Nano Indenter XP.

V případě systému vrstva/substrát lze tedy sledovat průběh tvrdosti a modulu pružnosti jako funkci tloušťky materiálu a případně definovat ovlivnění naměřených hodnot vrstvy základním materiálem. CSM metoda je založena na známém principu odvození parametru tuhosti materiálu ze sklonu tečny odlehčovací větve indentační křivky. K primárnímu zatížení je aplikováno přidavné oscilující zatížení o definované frekvenci a amplitudě. Z výsledné superpozice obou zatížení je vypočtena kontaktní tuhost v každém bodě zatěžovacího cyklu. Výpočet hodnot tvrdosti a modulu pružnosti je proveden na základě metody Olivera a Pharra – je tedy počítána indentační tvrdost  $H_{IT}$  a indentační modul  $E_{IT}$ .

Cílem indentační analýzy je analyzovat tvrdost jednotlivých mikrostrukturních složek. Indentace byla prováděna s indentorem typu Berkovič (trojboký jehlan), je však možné využít i čtyřboký Vickersův jehlan. Přístroj se nachází ve Výzkumném centru Nové technologie při Západočeské univerzitě.

#### 4.1.5 Měření obsahu vodíku

Obsah vodíku byl hodnocen v UJP Praha a.s. metodou vakuové extrakce na zařízení Exhalograph EA-1. Metoda je používána na stanovení obsahu vodíku v Zr-slitinách již více

než 40 let a je ho možno stanovit v rozmezí několika váhových ppm [wppm] do několika procent. Chyba měření je uváděna 5 procent.

#### 4.1.6 Rentgenová difrakční analýza

Rentgenové difraktogramy byly pořízeny na práškovém difraktometru X'Pert Pro od firmy Panalytical s ultrarychlým polovodičovým detektorem PIXcel a bodovým detektorem. Jako zdroj záření byla použita rentgenka s měděnou katodou ( $\lambda = 1,54$  nm). Difraktometr byl vybaven rovněž vysokoteplotní komůrkou Anton-Paar s možností in-situ měření za vakuového ohřevu vzorků až na teploty 1200 °C s využitím databáze rentgenografických difrakčních dat PDF (Powder Diffraction File).



Obr. 4.1.11 Difraktometr Panalytical X'Pert Pro.

### 4.2 Metody a postup měření

Pro zachování kontinuity měření a možnost porovnávání výsledků je velmi podstatné dodržet jednotné metody přípravy, měření za ustálených podmínek a vypracovat jednotnou metodiku zpracování dat.

#### 4.2.1 Skenovací mikroskopie a mikroanalýza

Elektronový mikroskop byl použit k dokumentaci vzhledu, mikrostruktury a určování množství kyslíku v materiálu v závislosti na vzdálenosti od rozhraní oxid-kov, tedy jeho průběhu v materiálu.

Vzorky byly zality a vybroušeny ve vodivé hmotě pro odvod náboje a snadnější určování složení. Pro zobrazení a dokumentaci mikrostruktury byly použity jak sekundární, tak odražené elektrony při pracovní vzdálenosti 10 mm a urychlovacím napětí 30 kV, ke zvýraznění mikrostruktur bylo občas použito jiného urychlovacího napětí. Uložené obrázky obsahují kalibrované měřítko a údaje o sběru obrazu. Odražené elektrony byly použity pro dokumentaci míst použitých pro měření průběhu lokálního prvkového složení kyslíku jednotlivých vzorků.

U mikroanalýzy byl dodržován bodový režim sběru, stejná mrtvá doba detektoru, stejné korekční parametry registrace spektra a stejné určení a odečtení brzděného záření jako pozadí v naměřeném spektru. Ačkoli odchylky v těchto parametrech nemusí znamenat pro orientační měření a určování katastrofu, při dlouhodobém podrobném sledování výsledků s malou tolerancí mohou vyústit v rozdílnou interpretaci výsledků vlivem vnesených chyb. Také to může znamenat, že nevhodně nastavené parametry na počátku měření způsobí při odhalení jejich vlivu nutnost přeměření všech dosud naměřených výsledků s jiným nastavením.

Velmi rozdílných výsledků i při stále stejném nasnímaném spektru lze dosáhnout změnou uvažovaného pozadí píků charakteristického záření. Pokud je pozadí slabé a měřený signál

silný, změna je velmi malá. Při porovnatelné výšce pozadí a signálu z něho vystupujícího způsobí změna pozadí velkou změnu vyhodnocovaného obsahu, zvláště u lehkých prvků (C,N,O), které září na nízkých energiích a nejsou snímány díky útlumu v okénku oddělujícím mikroskop od detektoru tak citlivě.

Metodika vyvinutá pro stanovování průběhu množství kyslíku v oxidovaných vzorcích zirkoniových povlaků jaderného paliva v reaktoru zahrnuje stále stejné urychlující napětí svazku 30 kV pro vybuzení i primárního záření Zr, stále stejnou vzdálenost vzorku 10 mm, stále stejné nastavení detektoru získané kalibrací pomocí standardů Zr i ZrO<sub>2</sub>, nastavení vyčítací doby detektoru na maximální hodnotu 102 μs a stejný čas sběru spektra 300 livesec v jednom dobu (čistý čas sběru signálu detektorem bez vyčítací doby).

Dále je nutno ohlídat změnu nastavení omezení šumového signálu při registraci spektra vyčítací elektronikou (během let došlo k výměně EDS detektoru a při nedostupnosti v minulosti měřených vzorků je nutno nový naladit na stejné výsledné parametry spektra pro dosažení porovnatelnosti výsledků před a po jeho výměně) a je nutno ohlídat uplatnění stejného tvaru pozadí odečítaného při vyhodnocování od měřených spekter.

Výsledkem měření je rozměrově kalibrovaný obrázek zachycující povrch vzorku s vyhodnocenými obsahy prvků na měřených místech s možností přesného porovnávání výsledků se vzorky měřenými před několika lety.

#### 4.2.2 Přesnost stanovení obsahu kyslíku

Přesnost detektoru EDS použitého pro měření obsahu kyslíku v první části práce byla otestována několikanásobným měřením obsahu kyslíku na stejném místě vzorku 400 nm tenké vrstvy ZnO:Al deponované pomocí PVD na monokrystalu křemíku. Vrstva ZnO byla homogenní, nevykazovala známky degradace a dotováním Al byla dostatečně vodivá, aby nedocházelo k jejímu nabíjení, ovšem obsah Al jako dopantu byl pod 0,5 procenta, u jeho čáry vedle silné čáry křemíku nebylo možno určit pozadí a nebyl vyhodnocován.

Díky opakovanému měření při použití stejného urychlovacího napětí bylo možno určit přibližnou chybu určení obsahu kyslíku vlivem metody pro materiál s obsahem kyslíku okolo čtyř hmotnostních procent. Je vidět, jak se vzrůstající energií klesá i rozptyl hodnot obsahu prvku (tedy míra neurčitosti určení obsahu těžších prvků klesá), neboť pro zinek vyšla směrodatná odchylka z 15 měření ±0,09 hm%. Pro kyslík, jehož průměrná hodnota obsahu vyšla 4,41 hmotnostního procenta je hodnota směrodatné odchylky ±0,24 hmotnostního procenta, téměř stejně jako pro křemík, jenž tvořil podklad tenké vrstvy.

Tab. 4.3 Přehled naměřených hodnot při opakovaném měření s průměrem a směrodatnou odchylkou.

<b>Měření č.</b>	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4</b>	<b>5</b>	<b>6</b>	<b>7</b>	<b>8</b>	<b>9</b>
<b>O [wt %]</b>	3,85	4,34	4,43	4,28	4,16	4,72	4,61	4,6	4,59
<b>Si [wt %]</b>	95,05	94,67	94,53	94,8	94,73	94,26	94,35	94,31	94,37
<b>Zn [wt %]</b>	1,1	0,99	1,04	0,91	1,11	1,03	1,05	1,08	1,05
<b>Měření č.</b>	<b>10</b>	<b>11</b>	<b>12</b>	<b>13</b>	<b>14</b>	<b>15</b>	<b>Průměr</b>	<b>Sm. odch.</b>	
<b>O [wt %]</b>	4,22	4,39	4,66	4,38	4,32	4,67	4,414667	0,235762	
<b>Si [wt %]</b>	94,59	94,38	94,16	94,64	94,71	94,28	94,522	0,246582	
<b>Zn [wt %]</b>	1,19	1,23	1,17	0,98	0,97	1,05	1,063333	0,086904	

Pro měření obsahů kyslíku s obsahem 4,41 hmotnostních procent v těžších prvcích nám tedy vyšla hodnota neurčitosti jeho určení ±0,24, tedy zhruba 5,4 procent naměřené hodnoty. Tuto neurčitost nebudeme v měřeních zmiňovat, ale v uvažování dále ji budeme mít na paměti jako chybu metody určení množství kyslíku.

### 4.2.3 Transmisní elektronová mikroskopie

Po vlastní přípravě kolmého řezu pomocí mechanického a iontového ztenčení a leštění byl vzorek vložen do transmisního elektronového mikroskopu JEM 2200FS a analyzován pomocí TEM módu (Transmission Electron Microscopy), HRTEM (High Resolution TEM), STEM (Scanning TEM), difrakce (SAED, neboli Selected Area Electron Diffraction a NBD, Nano Beam Diffraction) a energetického filtrování energie elektronů ve svazku po průchodu vzorkem (EFTEM, Energy Filtered TEM).

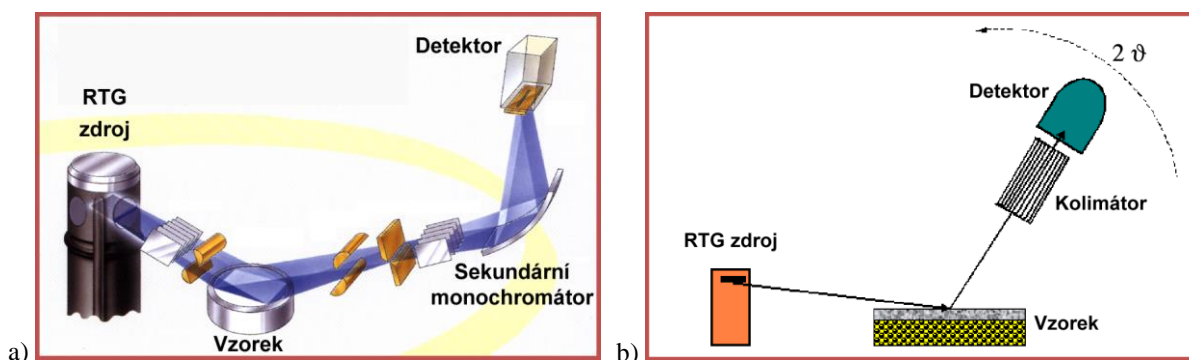
Velmi důležité pro EFTEM je mimo velmi dobré kalibrace energetického filtru a celého mikroskopu dodržení co nejmenší analyzované tloušťky vzorku, neboť energetické spektrum, které mají elektrony po průchodu vzorkem, je při průchodu svazku příliš tlustým vzorkem díky srážkám nevýrazné či se zcela ztrácí. Protože příprava vzorku zahrnuje vytvoření velmi úzkého klínu, na jehož hraně se nacházejí jen malé oblasti, které chceme pozorovat, bylo důležité pro tyto měření vybrat oblast dostatečně blízko této hrany (tedy dostatečně tenkou) a zároveň měření provést dostatečně rychle na to, aby nebyla tato tenká oblast interakcí s elektrony v elektronovém svazku degradována ještě před dokončením měření.

Vzorky, které byly po měření kontaminovány nečistotami rozloženými primárním svazkem, ale které ještě nebyly svazkem zcela zničeny, mohly být očištěny pomocí plazmového čištění v Plasma Cleaneru (model Fishione 2010) pomocí bombardování urychlenými ionty argonu a kyslíku. Pokud došlo ke zničení pozorovatelných oblastí vzorku před dokončením měření, bylo nutno připravit vzorek zcela nový.

Byla nalezena a ověřena cesta přípravy kolmých řezů tenkých vrstev pro transmisní elektronovou mikroskopii a poté byla hodnocena struktura a tloušťka Si vrstev s důrazem na hledání nanokrystalitů v HRTEM režimu. Pro zhodnocení struktury byla snímána a vyhodnocována elektronová difrakce.

### 4.2.4 Rentgenová difrakční analýza tenkých vrstev

Reálná struktura multivrstev  $\text{SiO}_2/\text{nc-Si}$  (velikost krystalitů, krystalografická orientace, mikro-deformace) byla určena pomocí dvou různých konfigurací difraktometru: (i) symetrické Braggovo-Brentanovo uspořádání  $\theta$ - $\theta$  pro měření „in situ“ během ohřevu vzorku a (ii) asymetrické uspořádání  $\omega$ - $2\theta$  (viz obr. 4.2.1), pro měření po tepelném zpracování multivrstev.



Obr. 4.2.1 Symetrická Braggova-Brentanova (a) a asymetrická Seemannova-Bohlinova geometrie (b).

První konfigurace je charakteristická tím, že úhel dopadu a úhel odrazu rentgenového svazku vůči povrchu vzorku jsou stejné, přičemž k difrakci dochází na atomových rovinách ( $hkl$ ), jež jsou rovnoběžné s povrchem vzorku. Druhá konfigurace je charakteristická tím, že úhel dopadu rtg svazku  $\omega$  na povrch vzorku je malý (obvykle mnohem menší než  $10^\circ$ ), po dobu měření je pevný, zatímco detektor se pohybuje po kružnici goniometru a zaznamenává difrakci od atomových rovin, jež jsou vůči povrchu vzorku odkloněny o úhel  $\theta_{hkl} - \omega$ .

Výhodou této konfigurace při zkoumání tenkých vrstev je zejména to, že svazek neproniká příliš hluboko do podložky a proto difrakce z podložky je v maximální míře potlačena. Pokud má zkoumaný materiál přednostní orientaci krystalitů v nějakém význačném směru, intenzity difraktogramů  $\vartheta$ - $\vartheta$  a  $\omega$ - $2\vartheta$  se různí. Stejně jsou pouze tehdy, když jsou krystality v prostoru orientované zcela náhodně (například u práškových materiálů).

### 4.3 Experimentální materiál

#### 4.3.1 Zirkoniové slitiny

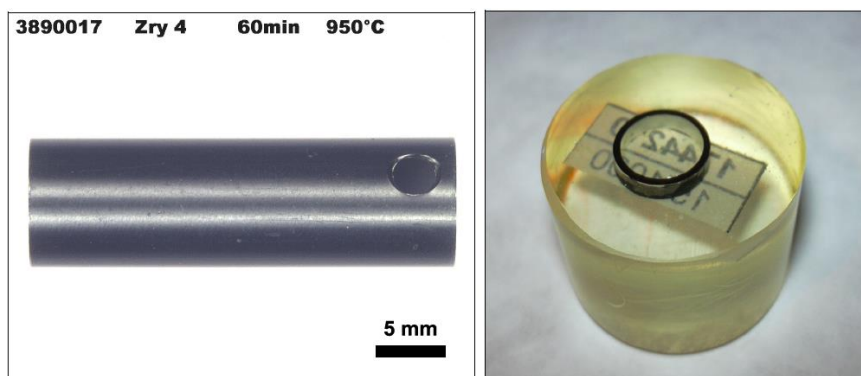
Vzorky zirkoniových slitin byly připraveny v UJP Praha a.s. Byly hodnoceny čtyři slitiny, jejichž složení je v tabulce 4.3.1.

**Tab. 4.3.1** Chemické složení hodnocených typů Zr-slitin.

Prvek	Materiál			
	Zr1Nb	Zry-4S	Zry-4	E110
Nb [hm.%]	1,07 ± 0,1	-	-	1,0 - 1,1
Sn [hm.%]	-	1,46	1,30 ÷ 1,34	
Fe [hm.%]	-	0,21	0,18 ÷ 0,20	
Cr [hm.%]	-	0,19	0,10 ÷ 0,11	
Fe+Cr [hm.%]	-	-	0,29 ÷ 0,31	
H [ppm]	10 ± 5	10	8 ÷ 10	3
N [ppm]	25 ± 5	30	20	20
C [ppm]	max. 100	max. 120	130 ÷ 150	100
O [ppm]	400 ± 100	1290	1140 ÷ 1230	840
Si [ppm]	-	-	80 ÷ 90	

Oboustranná předoxidace proběhla v autoklávech ve vodě o teplotě 400 °C, 425 °C a 450 °C při tlaku 10,7 MPa, díky čemuž se na povrchu vytvořila vrstva nízkoteplotního oxidu, jehož výsledná tloušťka byla dána materiálem, teplotou a dobou předoxidace.

Poté byly vzorky podrobeny vysokoteplotnímu žhání za konstantní teploty (s určitou dobou výdrže na této teplotě) v atmosféře páry či argonu ve vertikální superkanthalové trubkové peci s vnitřním průměrem 2,5 cm. Pec umožňuje přívod plynu (či páry), fixaci vzorku v teplotním pásmu (5 cm) a jeho uvolnění a pád do vody s ledem. Teplota je měřena uvnitř vzorku termočlánkem. Po rychlém ohřevu na požadovanou teplotu (např. 950 °C) následuje prodleva za udržování této teploty a poté prudké zchlazení. Po této proceduře byly vzorky váženy, rozřezány na vzorky k provedení destruktivních zkoušek, měření obsahu vodíku ve slitině, metalografických měření, stanovení indentačních tvrdostí i RTG a EDX analýz.



**Obr. 4.3.1** Standardní tvar vzorku zirkoniové slitiny pro nízkoteplotní i vysokoteplotní oxidaci (vlevo) a vzhled připraveného příčně metalografického výbrusu (vpravo).

Pro účely jednotlivých zkoušek byly připraveny vzorky délky 3 cm, standardního průměru a tloušťky stěny (vnější průměr přibližně 9 mm a tloušťka stěny 0,570 - 0,700 mm), vzhled vzorků a metalografických řezů je na obr. 4.3.1.

Oxidace probíhá ve všech případech oboustranně. V reálných podmínkách probíhá oxidace pouze jednostranně na vnějším okraji palivového obalu. Vliv je srovnáván v práci [24] a autoři konstatovali, že mezi jednostrannou a oboustrannou expozicí nebyly pozorovány významné rozdíly.

Ze vzorků, na kterých byla ve Výzkumném centru Nové Technologie určována mikrotvrдость na kolmém řezu, jich bylo vybráno zhruba 80 a na nich byl na kolmém řezu změřen i průběh obsahu kyslíku. Přehled vzorků a jejich parametrů je v tabulce 4.3.2. Údaj o tloušťce oxidu opticky byl změřen na snímcích z mikroskopu u vzorků po žihání, údaj o tloušťce oxidu vážením byl vypočítán na základě váhového rozdílu vzorku před a po předoxidaci (před žiháním) přepočtením přes objem oxidu.

**Tab. 4.3.2** Přehled označení a parametrů měřených vzorků Zr-slitin (\* porušená vrstva či méně spolehlivý údaj).

Materiál / označení	Předoxidace [prostředí °C]	Žihání [prostředí °C]	Výdrž [min]	Tloušťka oxidu opticky [μm]	Tloušťka oxidu vážením [μm]	H <sub>2</sub> [wppm]
<b>Zry-4S</b>						
SM 023	vzduch 500	pára 950	0	34,8	30,25	113,0
SM 025	vzduch 500	pára 950	30	38,2	31,94	182,0
SM 027	vzduch 500	pára 950	120	69,5	31,32	1079,5
<b>Zry-4</b>						
3744300	pára 425	argon 950	0	28,2	35,11	2178,3
3744303	pára 425	argon 950	9	22,8	35,27	1633,3
3744305	pára 425	argon 950	30	21,0	33,70	186,5
3744307	pára 425	pára 950	0	25,0	33,21	2097
3744308	pára 425	pára 950	3	39,0	34,21	2290
3744310	pára 425	pára 950	9	38,0	36,15	2430,5
3744311	pára 425	pára 950	30	30,4	33,43	2173,5
3744312	pára 425	pára 950	180	35,9*	34,41	2372,5
3744318	pára 425	pára 950	60	31,3	34,02	2262,3
3744324	pára 425	pára 1200	4,5	54,6	34,25	2683,5
3890019	není	pára 1200	4,5	50,0	0	545
3890086	vzduch	pára 1200	4,5	87,8*	33,8	190
3890017	není	pára 950	60	31,4	0,00	27,6
3890098	vzduch	pára 950	60	51,8	34,47	807,5
<b>Zr1Nb</b>						
1744300	pára 425	argon 950	0	30,5	34,51	1354,0
1744303	pára 425	argon 950	9	27,2	33,92	1191,5
1744305	pára 425	argon 950	30	24,4	34,30	394,5
1744307	pára 425	pára 950	0	31,8	34,54	1346,5
1744311	pára 425	pára 950	30	32,5	34,65	1406,0
1744312	pára 425	pára 950	180	22,3*	46,44	2301,7
NM 023	vzduch 500	pára 950	0	31,4	30,25	113,0
NM 025	vzduch 500	pára 950	30	32,8	31,94	182,0
NM 027	vzduch 500	pára 950	120	32,2	31,32	1079,5
1136001	pára 425	pára 1200	0 p/p	27,4*	30	609
1136003	pára 425	pára 1200	0 r/k	22,3*	30,00	885

1136005	pára 425	pára 1000	0 p/p	25,2	30,00	994
1136009	pára 425	pára 1000	0 r/k	24,4	30	912
<b>E110</b>						
6205001	není	pára 1050	15	34*	0	32
6205002	není	pára 1050	9	26,1	0	13
6205003	není	pára 1050	30	16,7*	0	18
6205005	není	pára 1050	60	49,3	0	15
6205004	není	pára 1050	0	7,6	0	14
6205006	není	pára 1050	3	21,7*	0	18
6205007	není	pára 1050	6	24,4	0	9
6205008	není	pára 1050	120	101,1	0	16
6295022	není	pára 950	0	4,4	0	13
6295021	není	pára 950	3	7,0	0	16
6295018	není	pára 950	6	7,8	0	13
6295020	není	pára 950	9	8,3	0	13
6295010	není	pára 950	15	9,9	0	17
6295013	není	pára 950	30	11,3*	0	11
6295016	není	pára 950	60	12,2	0	12
6295015	není	pára 950	120	13,9	0	10
6212010b	není	pára 1200	3	45,2	0	861
6743233	10	pára 1100	9	34,4	10	136
6743306b	30	pára 1150	9	36,5	30	556
6210012	není	pára 1000	9	14,2	0	22
6210052	není	pára 1000	21	20,3	0	15
6215003	není	pára 1150	9	57,3	0	226
6743014	10	pára 1100	15	49,6	10	147
6743015	2	pára 1100	15	53,4	2	14
6743233	10	pára 1100	9	34,4	10	136
6743234	10	pára 1100	6	29,0	10	144
6743243	10	pára 1150	9	46,2	10	179
6215004	není	pára 1150	0	22,2*	0	14
6215008	není	pára 1150	30	30,2*	0	298
6215009	není	pára 1150	6	13,7*	0	21
6743321-1	30	pára 1050	30	31,0*	30	573
6743322	30	pára 1050	15	27,7*	30	537
6743324	30	pára 1050	3	19,2*	30	502
6743329	30	pára 1050	9	38,8*	30	513
6743330	30	pára 1050	0	30,8*	30	503

### 4.3.2 Tenké křemíkové vrstvy

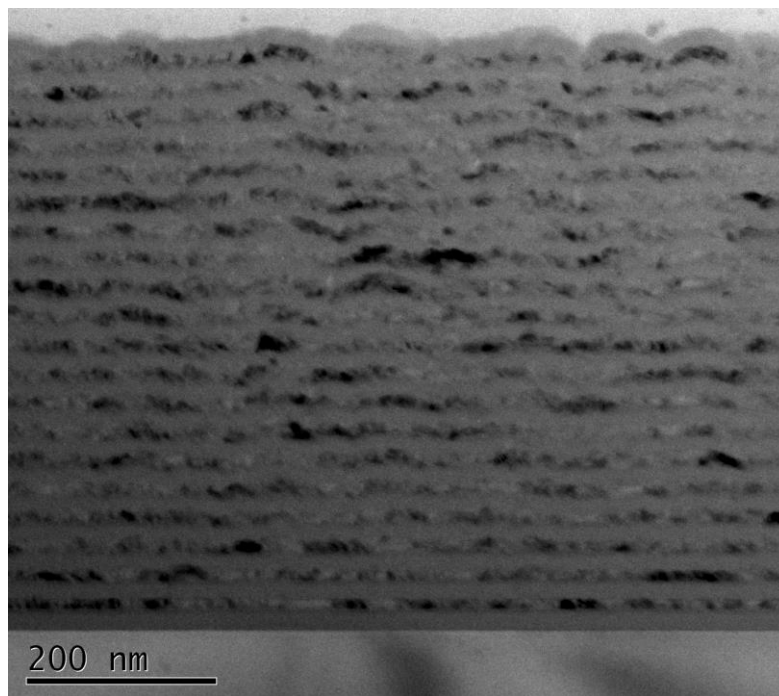
Pro otestování vlastností jednotlivých postupů přípravy tenkovrstvých křemíkových materiálů pro solární články a stanovení vnitřního uspořádání byly vzorky deponovány PECVD depozicí v aparatuře SAMCO PD 220NA a PVD magnetronovým naprašováním v aparatuře BOC Edwards TF600, v obou zařízeních na monokrystalické křemíkové a skleněné podložky (Corning Eagle 2000). Vzorky se skleněnými substráty byly použity pro stanovení optických vlastností, křemíkové pro XRD a analýzu transmisním elektronovým mikroskopem.



Při depozicích PECVD byl nejprve vyhledán vhodný izolační materiál pro oddělení tenkých sub-vrstev křemíku a jeho depoziční parametry. Byl nalezen optimální postup přípravy vhodných oddělovacích vrstev z nitridu křemíku a oxidu křemíku tak, aby mohly sloužit k izolaci struktur v křemíkových sub-vrstvách. Následně byly deponovány vzorky se vzájemně oddělenými sub-vrstvami křemíku o různých tloušťkách (5, 10, 15 a 20 nm), u kterých byl stanoven stav jednak po samotné depozici a poté i po ohřevu ve vakuu až na teplotu 1000 °C.

Vzorky multivrstev byly v PECVD deponovány s hydrogenizovanými amorfními sub-vrstvami Si (a-Si:H) ze směsi 10 % silanu a 90 % argonu. Nitrid a oxid byly deponovány pomocí přidání dusíku a N<sub>2</sub>O do depoziční komory. Multivrstvy SiO<sub>2</sub>/a-Si v PVD byly vytvořeny magnetronovým naprašováním z křemíkového terče, přičemž a-Si vrstvy byly naprašovány v argonu a vrstvy SiO<sub>2</sub> byly naprašovány rovněž z křemíkového terče, avšak reaktivně v argonu a kyslíku. Po depozici prodělaly některé vzorky vakuový ohřev ve vakuu lepším než 10<sup>-4</sup> Pa.

Při ohřevu probíhal vznik nano-krystalitů v Si sub-vrstvách, snímáný pomocí měření XRD in-situ při dané teplotě. Tato i optická (FTIR, Raman) měření prokázala, že vodík, tvořící Si<sub>4</sub>H, z vrstev unikl při teplotě okolo 500 °C a vrstvy ohřáté nad tuto teplotu již vodík neobsahovaly. Pro vzniklé krystalky křemíku v amorfní matici se vrstvy nadále označovaly jako nanokrystalické (nc-Si). Na obrázku 4.3.2 je kolmý řez sub-vrstvami nc-Si/SiO<sub>2</sub> vytvořené pomocí PECVD zobrazený transmisním elektronovým mikroskopem.



**Obr. 4.3.2** Kolmý řez strukturou sub-vrstev nc-Si/SiO<sub>2</sub> vytvořených pomocí PECVD na substrátu z monokrystalického křemíku zobrazený transmisním elektronovým mikroskopem.

## 5 Výsledky a diskuze

Následující kapitola shrnuje výsledky získané z měření struktury, koncentrace kyslíku a mikrotvrlosti zirkonových slitin i tenkovrstvých struktur a je rozdělena do dvou oblastí a jejich částí.

První oblast je věnována slitinám zirkonia. Nejprve povrchové oxidové vrstvě a jejím vlastnostem, dále je zkoumán vliv oxidačního prostředí na koncentraci kyslíku v neoxidované části slitiny zirkonia, jsou shrnuty výsledky při žihání v páře a závěrečná kapitola první oblasti je věnována korelaci mezi koncentrací kyslíku a mechanickými vlastnostmi.

Další oblast práce se zabývá vlivem teploty i počáteční struktury na vlastnosti nanokrystalitů měnících pomocí kvantového rozměrového efektu vlastnosti tenkých vrstev Si v izolantu a jejich použitím jako intrinsické vrstvy tenkovrstvých solárních článků.

### 5.1 Slitiny zirkonia

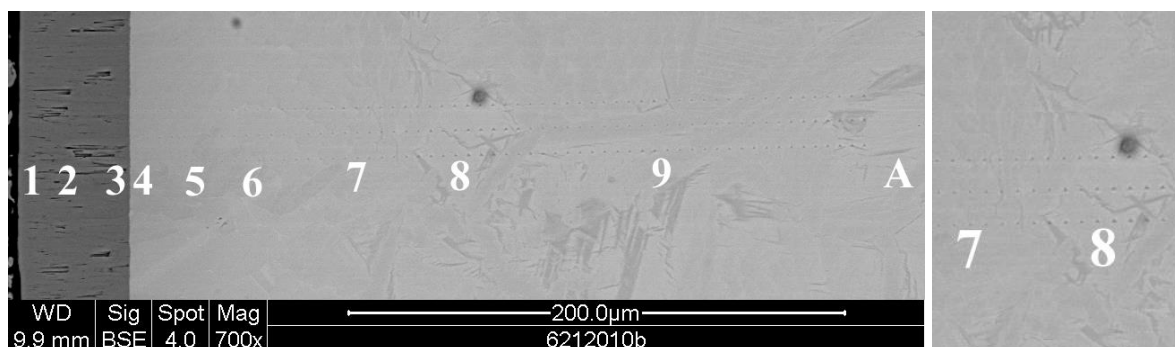
V této části se soustředí výsledky ze zirkoniových slitin. Protože velká část výsledků se dotýká vnitřních oblastí kovu, jsou výsledky z pozorování oxidické vrstvy soustředěny do jedné podkapitoly. Další podkapitoly se zabývají kovem pod oxidickou vrstvou a jeho strukturou, jsou porovnány vlivy prostředí předoxidace, prostředí žihání, rychlosti změn teploty a jsou zobrazeny výsledky žihání pro jednotlivé slitiny. Dále jsou diskutovány korelace naměřeného obsahu kyslíku na indentační tvrdost slitin a korelace množství kyslíku a rozměrů základní buňky zjištěné z RTG difrakce.

#### 5.1.1 Oxidická vrstva zirkoniových slitin

Během provozu v reaktoru je materiál v kontaktu s vodou a probíhá jeho interakce s vodíkem a kyslíkem v ní obsaženém za dané teploty. Pracovní teplota reaktoru již způsobuje pomalé změny na povrchu i uvnitř materiálu a nejvýraznější je oxidace povrchu a nárůst obsahu vodíku v kovové slitině.

##### 5.1.1.1 Struktura oxidické vrstvy

Nízkoteplotní oxidace (či také předoxidace) vzorků probíhala v simulaci pracovního prostředí jaderného reaktoru pomocí autoklávů ve vodě o teplotě 400 °C, 425 °C a 450 °C při tlaku 10,7 MPa. Kontrolní předoxidace pro stanovení vlivu prostředí probíhala na vzduchu při teplotě 500 °C a testovány byly také vzorky zcela bez předoxidace. Výsledkem předoxidace bylo vytvoření vrstvy nízkoteplotního oxidu na povrchu kovu.



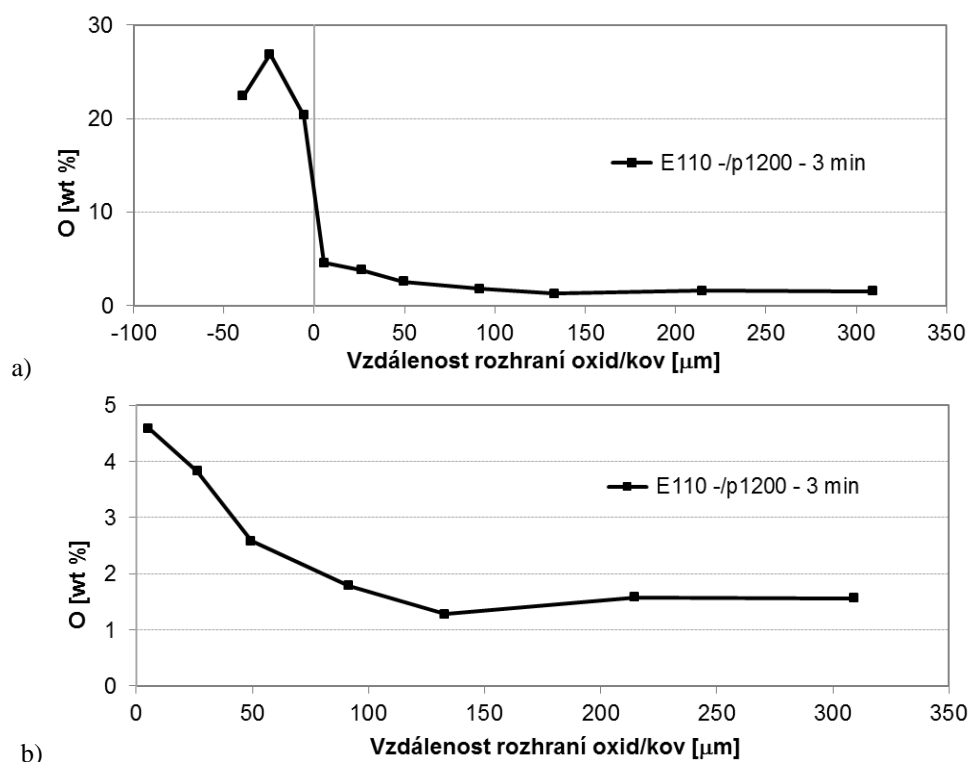
**Obr. 5.1.1** Příčný výbrus slitiny E110 bez předoxidace po žihání v páře na 1200°C po dobu 3 minut. Jsou vidět vtisky po měření mikrotvrlosti spolu s (číslky vyznačenými) body měření obsahu kyslíku. Detail vtisků spolu s body 7 a 8 vyneseno vpravo.

Tloušťka oxidu byla kvůli pórovitosti a odlupování oxidu od kovu stanovena vážením před a po oxidaci, kdy byl váhový přírůstek přepočten přes množství vzniklého oxidu na tloušťku oboustranné oxidické vrstvy, kdy tloušťka vrstev byla do 50 μm. V pozdějších fázích

experimentu byla předoxidace upravena tak, aby na vzorcích v autoklávech narostla předem stanovená tloušťka oxidu, zvoleny byly tloušťky 2, 10 a 30  $\mu\text{m}$ .

Vlivem rozdílného objemu oxidu a původního kovu (viz. kap. 2.2.3) je oxid v tlakovém pnutí, přičemž hlavní vliv na transport prvků přes oxid mají vznikající trhliny. Oxid se může z povrchu odlupovat a navíc svou pórovitostí ztěžuje stanovování prvkového složení, které je přepočítáváno z naměřených průběhů intenzit záření modely platícími pro homogenní rovinný materiál.

Na obr. 5.1.1 je zobrazen vzhled kolmého řezu slitinou E110 bez předoxidace po žíhání 3 minuty v páře o teplotě 1200 °C v odražených elektronech. Povrchová vrstva je složena ze sloupcovitého vysokoteplotního oxidu,  $\alpha$ -Zr vrstva zasahuje přibližně 100  $\mu\text{m}$  do kovu a zbytek materiálu tvoří původní  $\beta$ -Zr.



**Obr. 5.1.2** Průběh hmotnostního obsahu kyslíku na kolmém řezu slitinou E110 bez předoxidace po žíhání 3 minuty v páře při teplotě 1200°C, vyneseno podle vzdálenosti od rozhraní oxid-kov. Nahoře celý průběh (a), dole průběh v samotném kovu (b).

Koncentrace kyslíku v oxidické vrstvě je přibližně 25 procent, viz obr. 5.1.2. Na obr. 5.1.1 jsou k řadám vpichů, z nichž byla určena mikrotvrdość, označeny body, v nichž byl naměřen obsah kyslíku v oxidu a ve slitině tak, aby bylo možno dělat korelace mezi tvrdostí a obsahem kyslíku. Naměřené hodnoty jsou v tab. 5.1.1 a na obr. 5.1.2, horní graf zobrazuje všechny naměřené hodnoty kyslíku, dolní jen hodnoty obsahu kyslíku v kovové slitině.

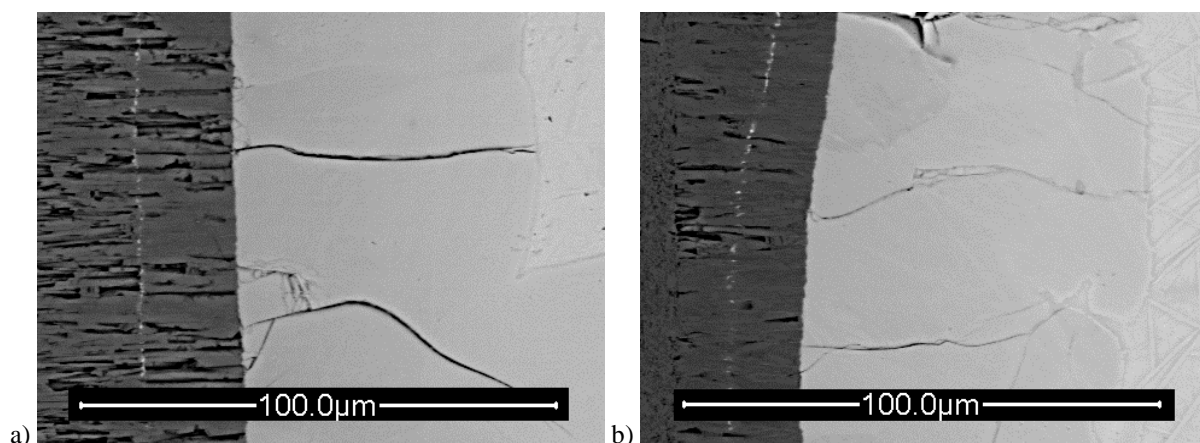
**Tab. 5.1.1** Průběh hmotnostního obsahu kyslíku ve slitině E110 ve vzorku bez předoxidace po žíhání 3 minuty v páře při teplotě 1200°C, vyneseno podle vzdálenosti l od rozhraní oxid-kov.

Vzdálenost l [ $\mu\text{m}$ ]	-39,30	-24,60	-5,70	5,40	26,40
O [wt %]	22,43	26,89	20,34	4,59	3,83
Vzdálenost l [ $\mu\text{m}$ ]	49,50	91,60	132,90	214,80	309,30
O [wt %]	2,58	1,79	1,28	1,58	1,56

Rozptyl hodnot v oxidu je způsoben nehomogenitou oxidické vrstvy, ale stejně tak i nestejným rozptylem svazku v pórovitém materiálu, kdy elektrony primárního svazku zasahují i materiál vzdálenější od oblasti měření, který již neobsahuje tolik kyslíku a přispívají

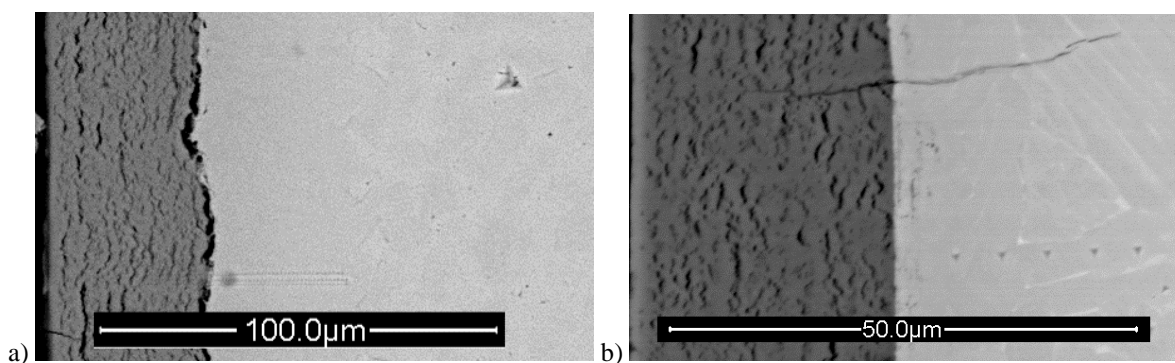
k vyšší intenzitě signálu ostatních prvků. Tím ve výsledném spektru snižují intenzitu signálu kyslíku, neboť není měřeno jen místo dopadu svazku, ale mnohem širší okolí. Navíc pro hodnocení slitin není průběh kyslíku v oxidu zásadní, bude tedy pro přehlednost grafů u slitin tato oblast vynechána, ač byla naměřena, viz. opět obr. 5.1.2.

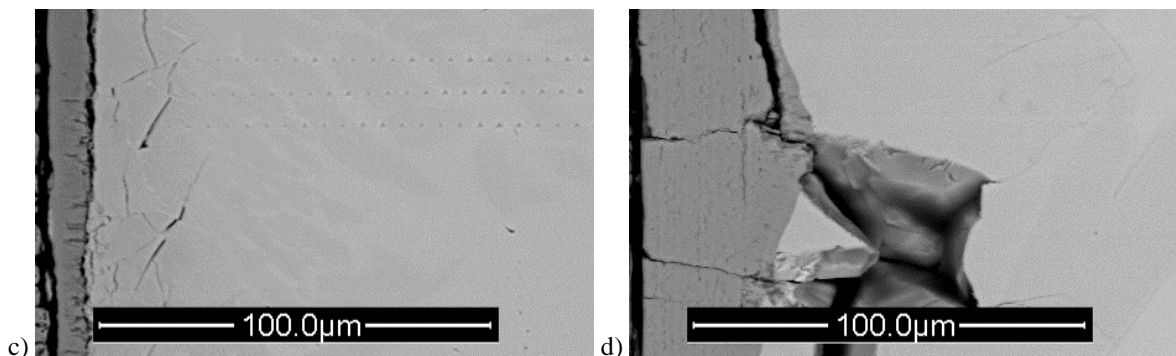
Vysokoteplotní oxid vzniká přímo na povrchu kovu přijímáním kyslíku z okolního prostředí, má sloupcovitou strukturu a je více pórovitý než oxid nízkoteplotní. Oxidická vrstva po žhání bez předoxidace má jinou strukturu než vrstva vzniklá na vzorku s nízkoteplotním oxidem, viz obr. 5.1.3. Na obrázku vidíme vlevo vysokoteplotní oxid vzniklý přímou oxidací povrchu kovu a vpravo oxidickou vrstvu vzniklou po žhání vzorku s již narostlým nízkoteplotním oxidem o tloušťce 34  $\mu\text{m}$ , jehož pórovitost je nižší. Část nízkoteplotního oxidu je zde patrná se zcela jinou strukturou na vnějším okraji oxidické vrstvy. Zhruba uprostřed vrstvy je patrná linka se zvýšeným obsahem Sn, zvýrazněná díky použití detektoru odražených elektronů.



**Obr. 5.1.3** Vzhled oxidické vrstvy v odražených elektronech ve slitině Zry-4 bez předoxidace (a) a s předoxidací v páře 34  $\mu\text{m}$  (b) po žhání 4,5 minuty v páře při teplotě 1200  $^{\circ}\text{C}$ .

Na obrázku (5.1.4 a-e) jsou vrstvy oxidu zkoumaných slitin. Ne vždy bylo možno změřit vzorky se stejnou tepelnou historií, proto slitina Zry-4S je po předoxidaci na vzduchu a slitina E110 je bez předoxidace po 30 minutách žhání v páře 950  $^{\circ}\text{C}$ . Poslední (5.1.4 f) je obrázek oxidické vrstvy slitiny Zry-4 po žhání v páře 950  $^{\circ}\text{C}$  po dobu 180 minut.



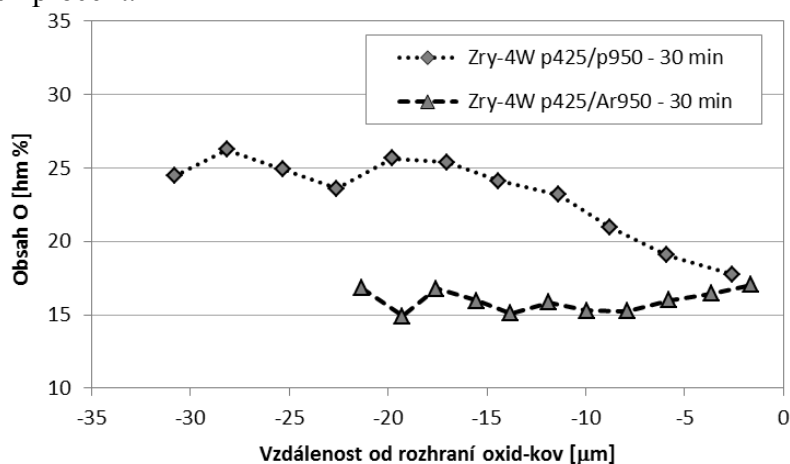


**Obr. 5.1.4** Oxidické vrstvy všech testovaných slitin (a) Zry-4S, předoxidace vzduch 32  $\mu\text{m}$ , (b) Zr1Nb, pára 35  $\mu\text{m}$ , (c) E110, bez předoxidace, (d) Zry-4, pára 34  $\mu\text{m}$  v odražených elektronech po žihání 30 minut (a - c) a 180 min (d) v páře za teploty 950 °C.

Oxid byl často porušen či oddělen od základního materiálu. Oxidace slitiny je komplexnější problematika popsána i v kapitole 2.2.3. Pro zkoumání mechanismu oxidace může být nápomocno i zkoumání průběhu kyslíku v oxidu.

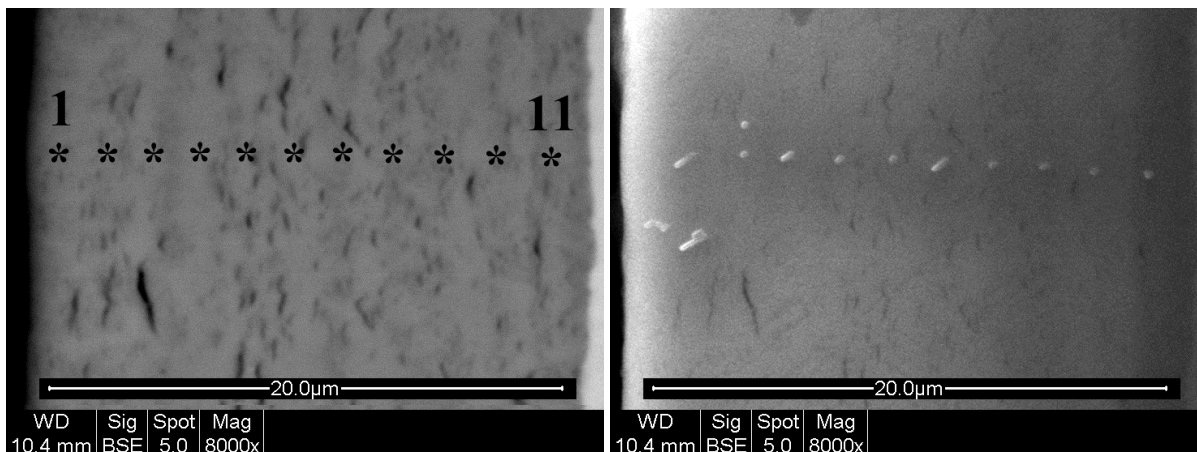
### 5.1.1.2 Kyslík v oxidické vrstvě

Pro rozdílné prostředí žihání jsou obsahy kyslíku na obrázku 5.1.5. Jedná se o předoxidovanou slitinu Zry-4 žihanou v páře i v argonu po dobu 30 minut při teplotě 950 °C. Tloušťky vrstev po expozici jsou 32,8  $\mu\text{m}$  pro páru (dříve 33,4  $\mu\text{m}$ , viz tab. 4.2) a 22,6  $\mu\text{m}$  (dříve 33,7  $\mu\text{m}$ ) pro argon. Je vidět, že v páře se obsah kyslíku v oxidu snižuje směrem do materiálu a že v argonu je konečný obsah kyslíku v oxidu nižší, ale spíše konstantní. Rozdíl tloušťky zároveň potvrzuje, že v argonu oxid objemově ubývá. Potvrzuje to nejen roli oxidu jako bariéry pronikání kyslíku do materiálu z vnějšího prostředí, ale zároveň jeho roli zdroje kyslíku pro kov. U strany kovu se obě křivky setkávají u hodnoty okolo 17 váhových procent.



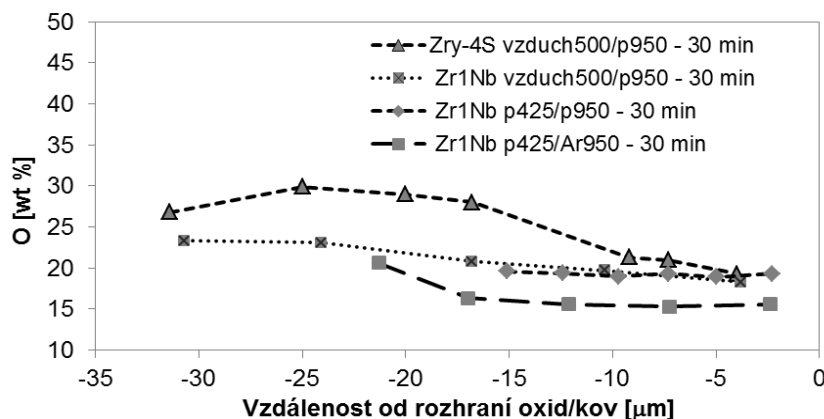
**Obr. 5.1.5** Obsah kyslíku v oxidické vrstvě slitiny Zry-4 předoxidované v páře po 30 minutovém žihání za teploty 950 °C v páře a v argonu.

Na dalším obrázku je oblast, ze které byl u slitiny Zry-4 měřen obsah kyslíku v oxidické vrstvě po expozici v argonu z předchozího obrázku, zachycený v odražených i sekundárních elektronech. Do obrázků z detektoru odražených elektronů jsou doplněna místa bodového měření složení (vlevo), na obrazu ze sekundárních elektronů (vpravo) je vidět zasažení měřených míst elektronovým svazkem i opakovaná měření.



**Obr. 5.1.6** Označená místa měření kyslíku v oxidické vrstvě slitiny Zry-4 na obrázku z detektoru odražených elektronů (vlevo) a vzhled vzorku po měření v sekundárních elektronech (vpravo).

Zahřívání vzorku má souvislost s bodovým vstupem energie elektronového svazku do materiálu v případě zastavení rozmítání svazku a snímání charakteristického záření materiálu v daném bodě a tepelnou vodivostí materiálu. Čím blíže je svazek kovu, tedy oblasti s dobrou tepelnou vodivostí, tím lépe se vzniklé teplo rozptýlovalo a vzorek se nepohyboval. Naopak blízko zalévací hmoty, která má tepelnou vodivost malou, se nezahříval jen oxid, ale i samotný materiál zalévací hmoty (pryskyřice s částicemi mědi). V tom případě byl tepelný pohyb povrchu vzorku výraznější.

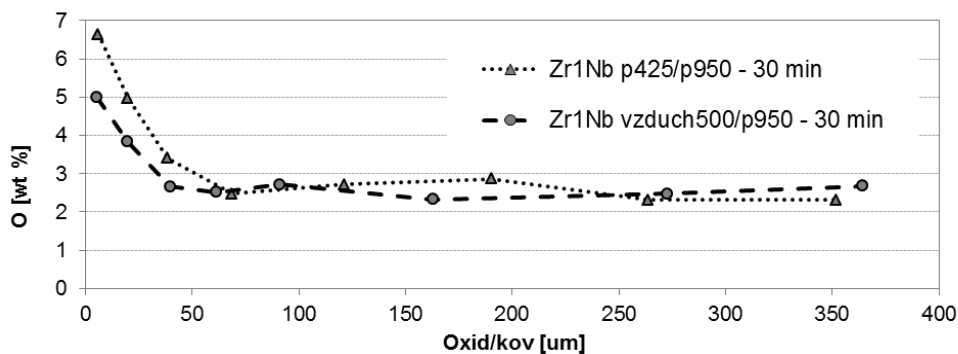


**Obr. 5.1.7** Obsah kyslíku v oxidické vrstvě pro slitiny Zr1Nb a Zry-4S s předoxidací na vzduchu při teplotě 500 °C a v páře při teplotě 425 °C po žihání 30 minut v páře i v argonu za teploty 950 °C.

Podrobněji byl kyslík u oxidu prozkoumán ještě u slitiny Zr1Nb a Zry-4S na předoxidovaných vzorcích na vzduchu a v páře po žihání 30 minut v páře a argonu 950 °C. U všech vzorků žiháných v páře obsah kyslíku opět klesal k hodnotě okolo 18 váhových procent u strany kovu, u vzorku žihaného v argonu ještě níže. Mezi vzorky předoxidovanými na vzduchu a v páře není v oxidu slitiny Zr1Nb výrazný rozdíl. U slitiny Zr1Nb je obsah kyslíku nižší než u slitiny Zry-4S, na straně kovu se ale obsahy vyrovnají. U žihání v argonu oxid sloužil jako zdroj kyslíku pro kov a obsah kyslíku v oxidu rychle klesl na hodnotu 15 % zachovanou až do rozhraní oxid/kov.

### 5.1.2 Vliv předoxidace na množství kyslíku a vodíku ve slitině

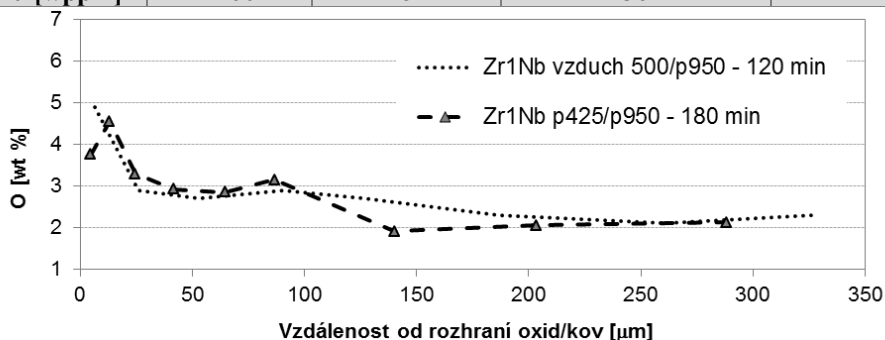
Vliv oxidické vrstvy a prostředí předoxidace na množství prvků ve slitině po žihání je pro slitinu Zr1Nb vidět na následujících grafech. Profil koncentrace kyslíku zobrazuje obr. 5.1.8 a 5.1.9, tloušťky oxidu před žiháním a obsahy vodíku po žihání jsou v tab. 5.1.2. Obsah kyslíku hlouběji v materiálu je navýšen přítomností části zrn  $\alpha$ -Zr.



Obr. 5.1.8 Vliv předoxidace na obsah kyslíku u slitiny Zr1Nb žíhané v páře za teploty 950 °C po dobu 30 min.

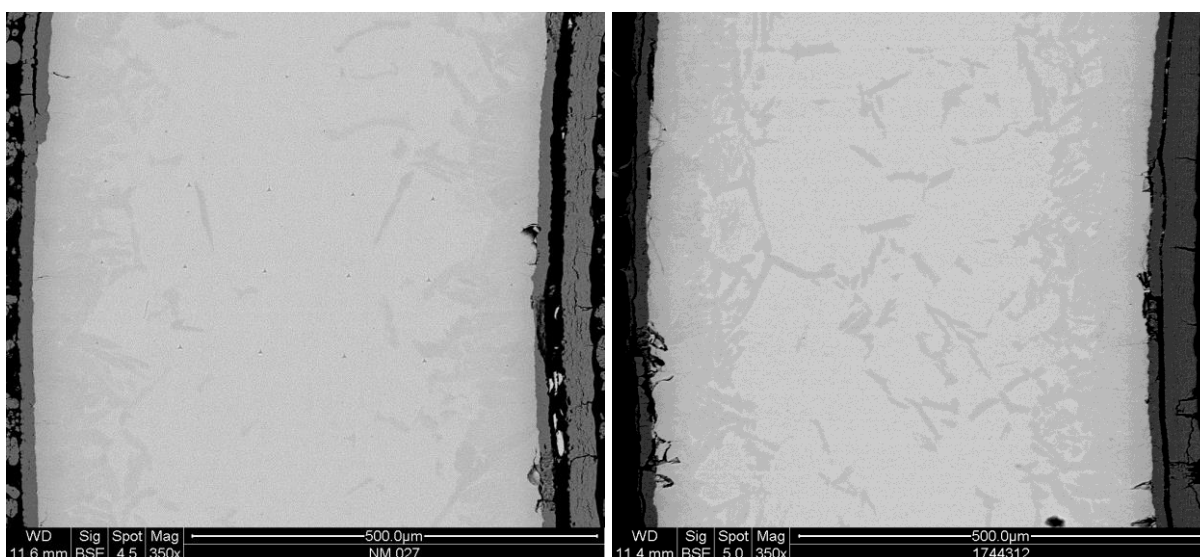
Tab. 5.1.2 Tloušťka oxidu před žiháním, podmínky žihání a obsah vodíku ve slitině Zr1Nb po žihání.

Slitina	Zr1Nb			
Žihání	pára 950 °C, 30 min.		pára 950 °C, 180 min.	pára 950 °C, 120 min.
Předoxidace	pára 425 °C	vzduch 500 °C	pára 425 °C	vzduch 500 °C
Tloušťka oxidu [μm]	35	32	46,5	31,3
Obsah vodíku [wppm]	1406	182	2302	1080



Obr. 5.1.8 Vliv předoxidace na obsah kyslíku u slitiny Zr1Nb žíhané v páře za teploty 950 °C.

Vzorky předoxidované na vzduchu v sobě z předoxidace žádný vodík nemají. U nich kyslík stoupne stejně jako vodík, ale šířka vrstvy  $\alpha$ -Zr je po stejné oxidaci menší a zrn  $\alpha$ -Zr je výrazně méně. Vodík z předoxidace umožnil vyšší rozpustnost kyslíku a po ochlazení se v materiálu kyslík vyloučil jako  $\alpha$ -Zr zrna, což u materiálu předoxidovaného na vzduchu tolik nepozorujeme, viz obr. 5.1.10.



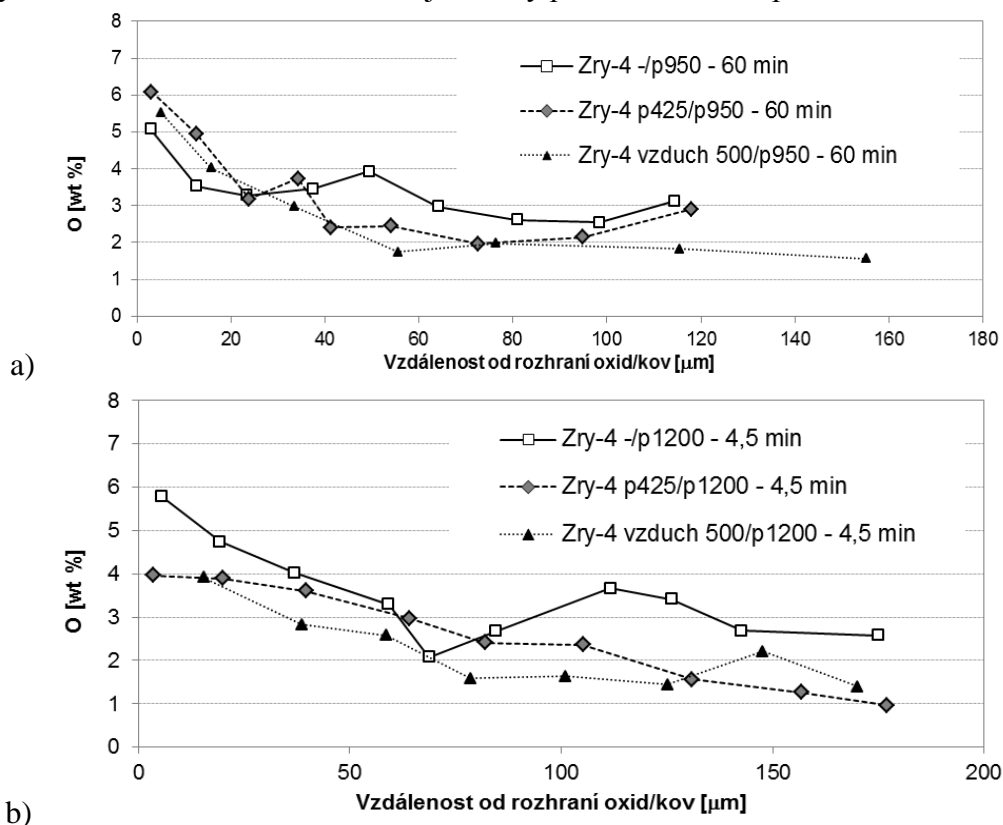
Obr. 5.1.10 Vliv předoxidace na rozložení zrn  $\alpha$ -Zr ve slitině Zr1Nb po žihání v páře o teplotě 950 °C. Vlevo po předoxidaci na vzduchu při 500 °C po oxidaci 120 minut, vpravo po předoxidaci v páře 425 °C a oxidaci 180 minut.

Pro oxidaci slitiny Zry-4 můžeme porovnat hodnoty slitiny nepředoxidované, předoxidované na vzduchu při teplotě 500 °C i v páře při 425 °C po žihání v páře. Jedna sada byla žihána 60 minut v páře o teplotě 950 °C a druhá 4,5 minuty při teplotě 1200 °C. Průběhy kyslíku jsou na obrázku 5.1.11, mikrostruktury na obrázcích 5.1.12-13. U vzorků byla před žiháním určena tloušťka oxidu a po ní byl ve vzorcích změřen obsah vodíku, viz tabulka 5.1.3.

**Tab. 5.1.3** Tloušťka oxidu před žiháním, podmínky žihání a obsah vodíku ve slitině Zry-4 po žihání.

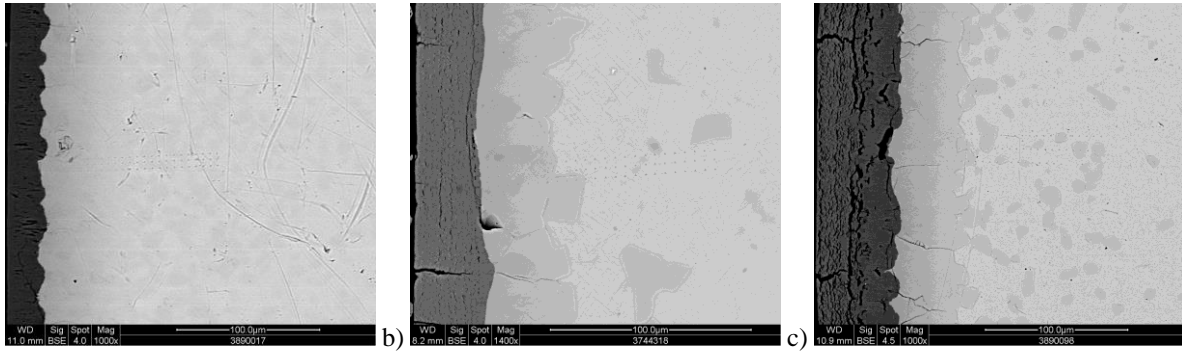
Slitina	Zry-4					
	Pára 950 °C, 60 min.			Pára 1200 °C, 4,5 minuty		
Žihání						
Předoxidace	bez	pára 425 °C	vzduch 500 °C	bez	pára 425 °C	vzduch 500 °C
Tloušťka oxidu [μm]	0	34	35	0	34	35
Obsah vodíku [wppm]	28	2262	808	545	2683	190

Vzorky bez předoxidace neměly žádný oxid na povrchu před začátkem žihání ani žádný vodík uvnitř materiálu. Z grafů průběhu kyslíku je patrný krycí vliv oxidu, který zabraňuje přímému přecházení kyslíku do kovu, díky čemuž mají vzorky bez předoxidace nejvyšší obsahy kyslíku hluboko ve slitině, následují vzorky předoxidované v páře a na vzduchu.

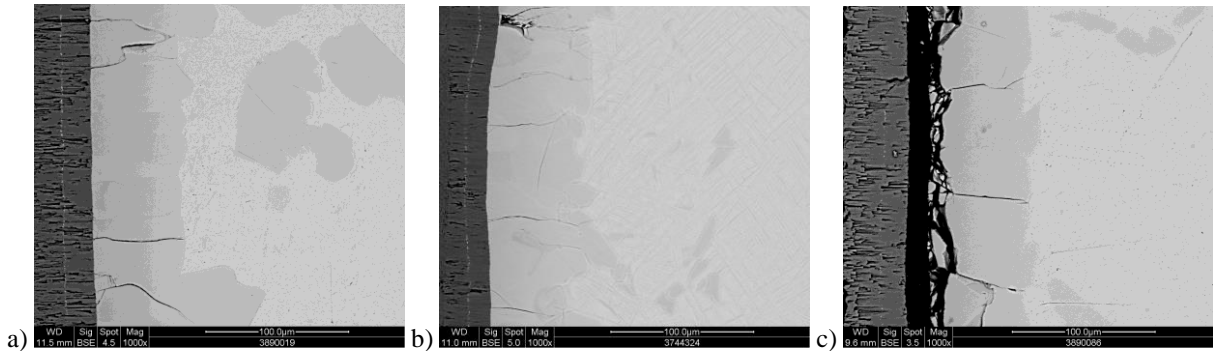


**Obr. 5.1.11** Vliv předoxidace na obsah kyslíku u slitiny Zry-4 pro dvě sady identicky žiháných vzorků. Graf a) pro teplotu žihání v páře 950 °C po dobu 60 minut, b) pro teplotu 1200 °C po dobu 4,5 minuty.





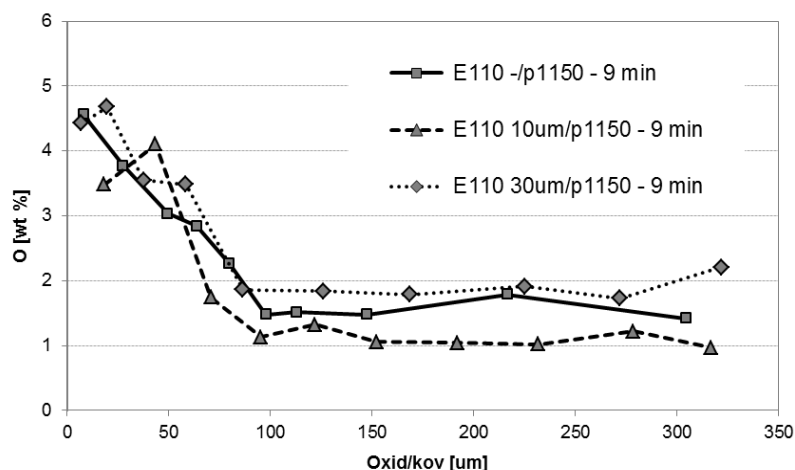
**Obr. 5.1.12** Vliv předoxidace na rozložení kyslíkem obohacených oblastí u slitiny Zry-4 po žihání v páře o teplotě 950 °C po dobu 60 minut bez předoxidace (a), s předoxidací v páře 425 °C (b) a na vzduchu 500 °C (c).



**Obr. 5.1.13** Vliv předoxidace na rozložení kyslíkem obohacených oblastí u slitiny Zry-4 po žihání v páře o teplotě 1200 °C po 4,5 minuty bez předoxidace (a), s předoxidací v páře 425 °C (b) a na vzduchu 500 °C (c).

Je patrný rozdíl v rozmístění kyslíkem obohacených oblastí, při teplotě 950 °C bylo u vzorku předoxidovaného v páře (s nejvyšším obsahem vodíku) oblastí výrazně méně, avšak byly rozměrnější. Obsah kyslíku ve vrstvě navazující na oxid kopíroval obsah vodíku, nejvyšší byl pro předoxidaci v páře.

Další srovnání je pro slitinu E110. Na obr. 5.1.15 jsou průběhy obsahu kyslíku a v tab. 5.1.4 tloušťka oxidu před žiháním a obsah vodíku po žihání. Je vidět nejmenší obsah kyslíku u předoxidace 10  $\mu\text{m}$ , nejvyšší při předoxidaci 30  $\mu\text{m}$  a slitina bez předoxidace má obsahy kyslíku mezi nimi. Je zajímavé se podívat na obsah vodíku, který koresponduje s množstvím kyslíku hluboko v kovu. U vzorku s předoxidací 10  $\mu\text{m}$  je obsah vodíku nejnižší a není tedy tak vysoký ani z předoxidační fáze, ani z oxidace, kdy bariéra oxidu neumožňuje volný průchod vodíku do materiálu, viz tabulka 5.1.4. U slitiny bez předoxidace proniká vodík bez oxidické bariéry do materiálu snáze a umožňuje tedy i zvýšený transport kyslíku a u slitiny s předoxidací 30  $\mu\text{m}$  je vodík ve slitině přítomen již z předoxidace a umožňuje pronikání kyslíku do materiálu od prvních okamžiků žihání.

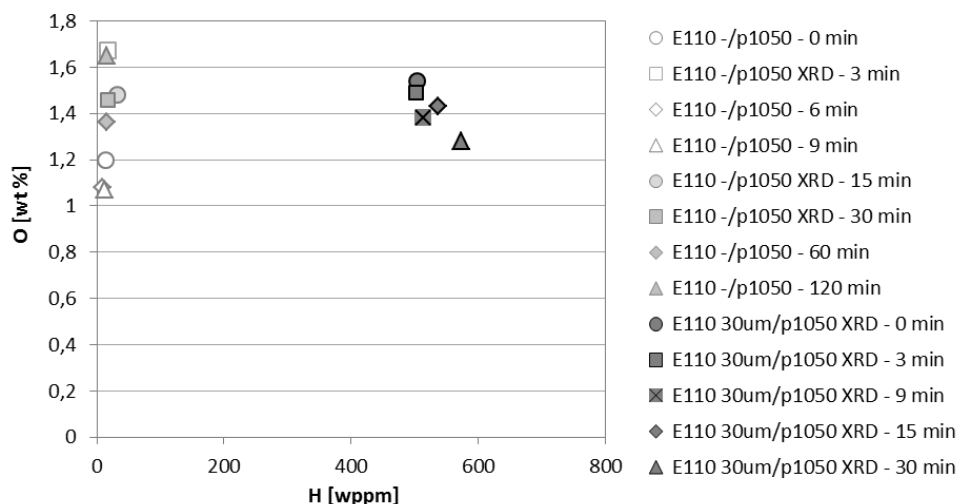


Obr. 5.1.15 Vliv předoxidace na obsah kyslíku u slitiny E110 žíhané za teploty 1150 °C v páře po dobu 9 min.

Tab. 5.1.4 Tloušťka oxidu před žiháním, podmínky žihání a obsah vodíku ve slitině E110 po žihání.

Slitina	E110		
Žihání	Pára 1150 °C, 9 min.		
Předoxidace	bez	pára 425 °C	
Tloušťka oxidu [um]	0	10	30
Obsah vodíku [wppm]	226	179	556

Obsah kyslíku hluboko ve slitině porovnaný s obsahem vodíku pro teplotu žihání 1050 °C s různou dobou výdrže na teplotě je na obrázku 5.1.16. Je zde vidět jasný vliv předoxidace na obsah vodíku a vyšší rozdíly obsahu kyslíku pro nepředoxidované vzorky. U nepředoxidovaných vzorků obsah kyslíku s dobou žihání roste, u předoxidovaných klesal spolu s růstem kyslíkem obohacených oblastí v kovu.



Obr. 5.1.16 Vliv předoxidace na obsah kyslíku u slitiny E110 žíhané za teploty 1050 °C.

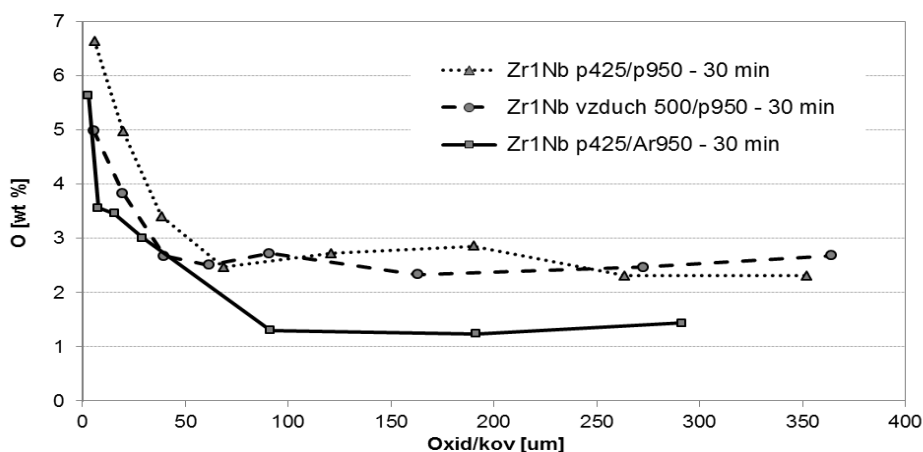
### 5.1.3 Vysokoteplotní žihání zirkoniových slitin

Vzorky byly po předoxidaci podrobeny vysokoteplotnímu žihání v různých prostředích pro simulaci havárie LOCA. Tato část se věnuje vlivům prostředí oxidace, rychlosti dosažení žihacích teplot a rozdílům ve zkoumaných slitinách.

#### 5.1.3.1 Vliv prostředí žihání

Pro určení vlivu prostředí, ve kterém probíhá vysokoteplotní žihání, byly vzorky slitiny Zr1Nb žíhány v argonu za stejné teploty jako vzorky v páře. Porovnání výsledných obsahů kyslíku je vidět z obr. 5.1.17, kde je do již zobrazeného grafu přidán průběh kyslíku vzorku

předoxidovaného v páře po žihání v argonu a hodnoty nízkoteplotního oxidu a obsahu vodíku jsou v následující tabulce.

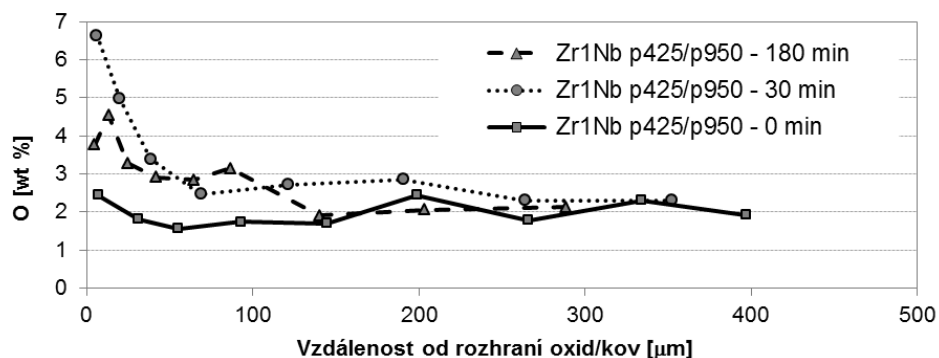


Obr. 5.1.17 Vliv nízkoteplotní oxidace na vysokoteplotní žihání u slitiny Zr1Nb.

Tab. 5.1.5 Tloušťka oxidu před žiháním, podmínky žihání a obsah vodíku ve slitině Zr1Nb po žihání.

Slitina	Zr1Nb		
Výdrž na teplotě	30 min.		
Předoxidace	pára 425 °C	argon 950 °C	vzduch 500 °C
Žihání	pára 950 °C	argon 950 °C	pára 950 °C
Tloušťka oxidu [um]	36	34	32
Obsah vodíku [ppm]	1406	395	182

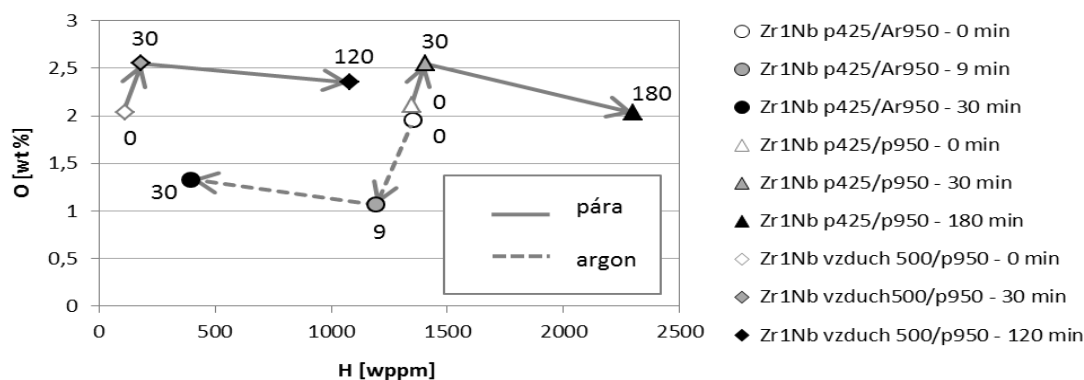
Při žihání v páře obsahují vzorky předoxidované na vzduchu méně kyslíku, nejspíše vlivem vodíku na rozpustnost a transport kyslíku, jak již bylo vidět v předchozí části. Pokud však proběhne žihání v argonu, kyslík ani vodík obsažený v materiálu není doplňován zvenčí. Kyslík dodává jen rozpouštějící se oxidická vrstva a vodík z materiálu vyprchává. Kyslík do materiálu proudí v menším množství a v materiálu se rozšiřuje do nižších koncentrací.



Obr. 5.1.18 Kyslík ve stejně předoxidovaných vzorcích slitiny Zr1Nb žiháných v páře o teplotě 950 °C.

Další možností jak se podívat, jaký je vliv prostředí oxidace na průběhy kyslíku jsou opět průběhy ve shodných vzorcích oxidovaných ve dvou prostředích pro několik různých časů. Vezmeme slitinu Zr1Nb a vzorky předoxidované v páře za teploty 425 °C, žihané v páře za teploty 950 °C po dobu 0, 30 a 180 minut. Průběhy kyslíku jsou na obrázku 5.1.18.

Pokud vezmeme poslední 4 naměřené hodnoty a zprůměrujeme je jako u zkoumání předoxidace, opět dostaneme hodnotu z každého vzorku odpovídající kyslíku hluboko v materiálu, který vyneseme v závislosti na vodíku v materiálu. Do téhož grafu přidáme hodnoty ze vzorků žiháných v argonu (průběhy budou v části věnované oxidaci této slitiny) a pro přehlednost necháme i hodnoty ze vzorků předoxidovaných na vzduchu a oxidovaných v páře. Výsledkem je obrázek 5.1.19. Časová posloupnost žihacích časů je opět naznačena šipkami.

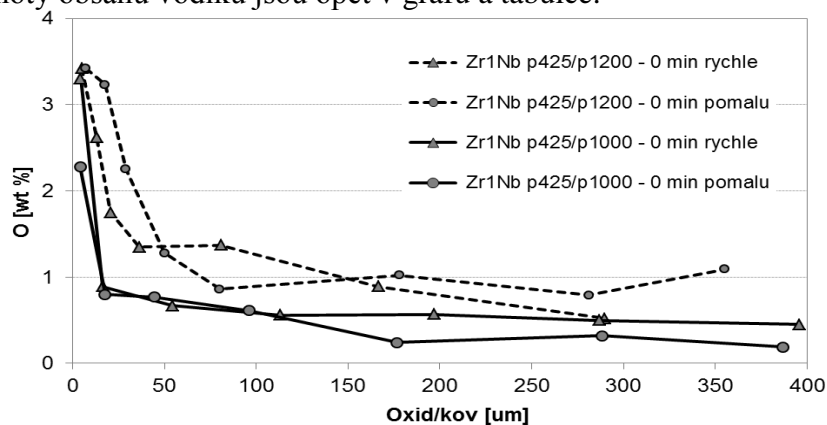


**Obr. 5.1.19** Kyslík hluboko v kovu v závislosti na obsahu vodíku ve slitině po žihání za teploty 950 °C s vyznačením prostředí a žihacích časů.

Oba vzorky po žihání v páře mají podobné hodnoty obsahu kyslíku v materiálu, kyslík se pravděpodobně se vzrůstajícím časem soustředil v  $\alpha$ -Zr zrnech, která nebyla měřena, zanechávající v měřené okolní matici podobnou koncentrací. Po oxidaci v argonu je situace přesně obrácená, po 9 minutách nejdříve klesne obsah kyslíku, zatímco vodík neklesá o mnoho, po 30 minutách oxidace vodík klesne výrazně a kyslík se mírně zvýší. V tomto případě je zdrojem kyslíku je oxidická vrstva, vodík zde nemá žádný zdroj. Vodík tedy dále vyprchává a kyslík do materiálu přichází z oxidické vrstvy a tvoří ostrůvky  $\alpha$ -Zr, které snižují obsah kyslíku v okolním materiálu. Vzhledem k časům je vyprchávání vodíku výrazně rychlejší než jeho nárůst při oxidaci v páře.

### 5.1.3.2 Vliv rychlosti ohřevu a ochlazení

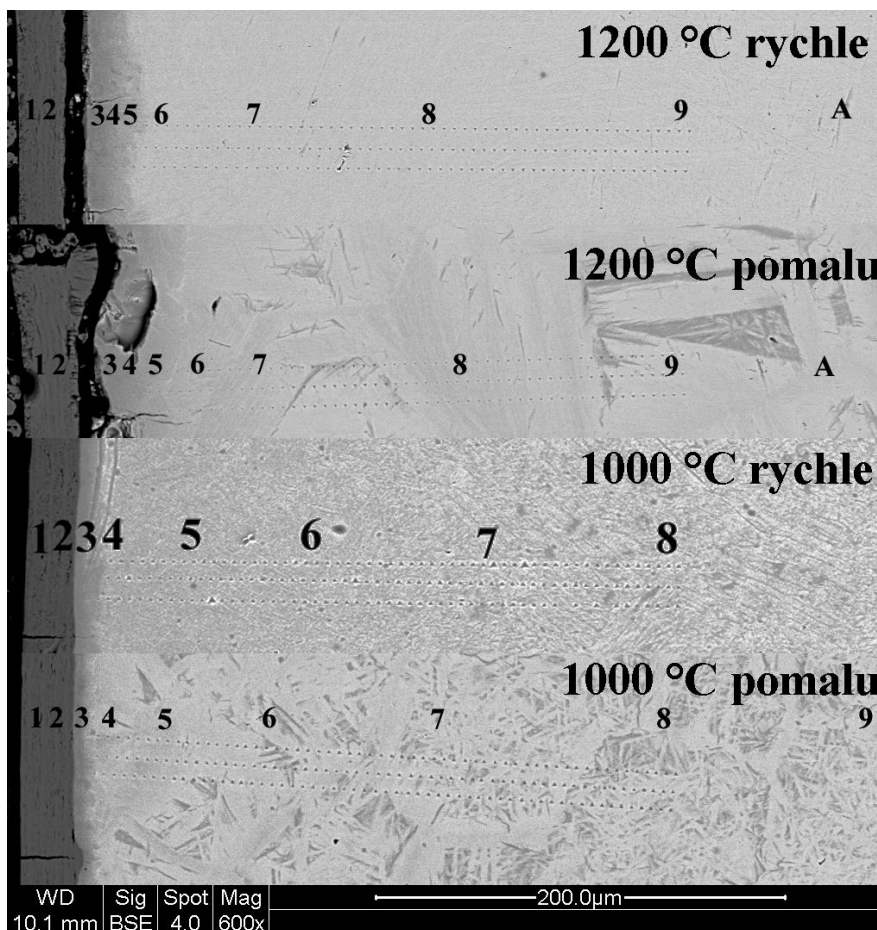
Na slitině Zr1Nb byl proveden experiment ke zjištění vlivu doby náběhu a snižování teploty při žihání. Slitina byla zahřata na teplotu žihání, ale okamžitě zase ochlazená. V prvním případě byl náběh i ochlazení pozvolné, v druhém byl naopak náběh velmi prudký a ochlazení bylo do vody s ledem. Cílové teploty byly použity dvě, 1000 a 1200 °C. Průběhy kyslíku a hodnoty obsahu vodíku jsou opět v grafu a tabulce.



**Obr. 5.1.20** Průběh obsahů kyslíku v kolmém řezu materiálu Zr1Nb s předoxidací v páře 425 °C po žihání v páře na teplotu 1000 a 1200 °C s nulovou dobou prodlevy při pomalém zahřívání a ochlazení a s rychlým ohřevem a zakalením.

**Tab. 5.1.6** Tloušťka oxidu před žiháním, podmínky žihání a obsah vodíku ve slitině Zr1Nb po žihání.

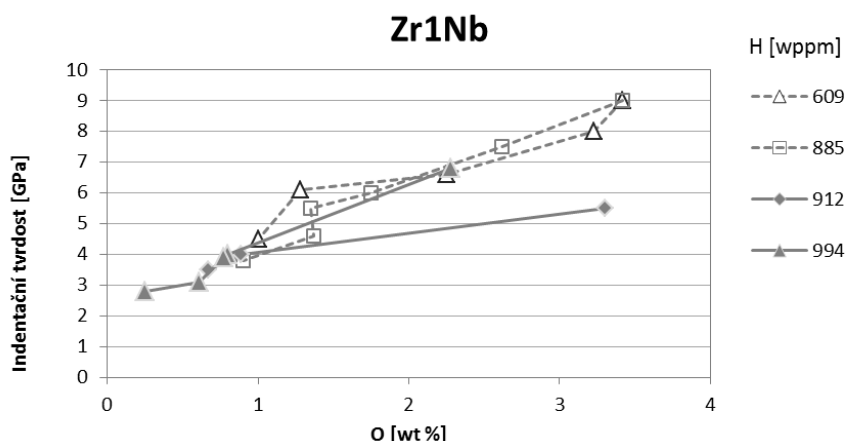
Slitina	Zr1Nb			
Výdrž na teplotě	0 min			
Předoxidace	pára 425 °C			
Žihání	pára 1000 °C		pára 1200 °C	
	Pomalů	Rychle	Pomalů	Rychle
Tloušťka oxidu [μm]	30	30	30	30
Obsah vodíku [ppm]	994	912	609	885



**Obr. 5.1.21** Mikrostruktura předoxidovaných vzorků slitiny Zr1Nb po pomalém a rychlém ohřívání a chlazení v páře s nulovou prodlevou na teplotě, provedeno pro teplotu 1200 °C a 1000 °C.

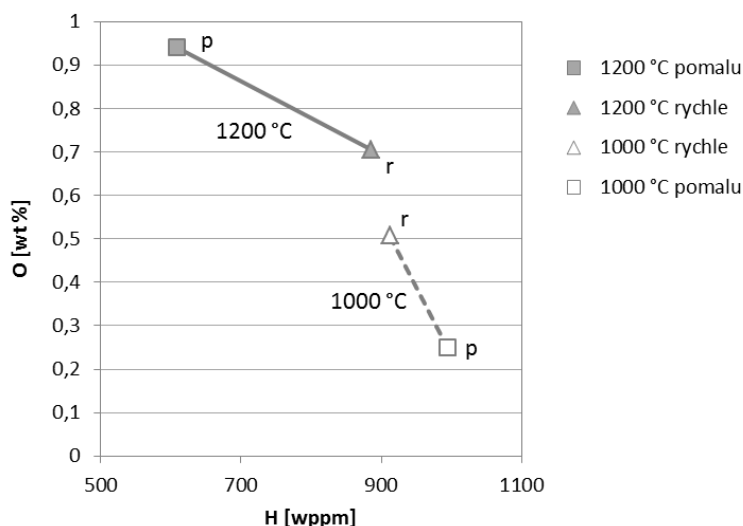
Materiál měl v prvním případě více času na difuzní transportní jevy, v druhém byl čas na vyšších teplotách jen minimální. Z grafu je vidět, že cílová teplota ovlivňuje obsah kyslíku v materiálu více než rychlost změny teploty. U teploty 1000 °C bylo kyslíku v materiálu porovnatelně u povrchu kovu, hlouběji v materiálu bylo kyslíku více při rychlém ohřevu a zakalení. U teploty 1200 °C je tomu jinak, u povrchu kovu i v jeho hloubce je u pomalého průběhu kyslíku více. Souvislost s naměřeným množstvím vodíku po žihání u jednotlivých vzorků je tentokrát opačná – pro nejvyšší obsah vodíku je obsah kyslíku nejnižší a s rostoucím množstvím vodíku obsah kyslíku klesá. U rychle zahřátých a hned následně zakalených vzorků se hlouběji v materiálu obsah kyslíku blíží k jedné hodnotě v hloubce 300 μm. Mikrostruktura vzorků je na obrázku 5.1.21.

Mikrostruktura vzorků zachycuje jemnější struktury v materiálu po rychlém a větší struktury po pomalém průběhu, spolu se zachycenými vpichy po mikrotvrdomosti a body měření kyslíku. Oxidická vrstva se u vyšší teploty od kovu odtrhla, struktury v materiálu nejspíše souvisí s lokálním rozmíšením prvků (kyslíku a vodíku) v materiálu při vzniku hydridů a kyslíkem stabilizovaných struktur.



**Obr. 5.1.22** Naměřená indentační tvrdost v závislosti na obsahu kyslíku v materiálu Zr1Nb pro teploty žhání 1000 °C a 1200 °C v páře s pomalým a rychlým ohříváním a ochlazením spolu s obsahy vodíku v jednotlivých vzorcích (váhové ppm).

Závislost tvrdosti na obsahu kyslíku je na obrázku 5.1.22. Je vidět, že až na jednu výjimku je závislost téměř lineární. U vyšších obsahů vodíku tento mohl jako pevné a křehké hydridy měření tvrdosti ovlivnit a proto u konečného stanovení průběhu tvrdosti na obsahu kyslíku nebudou vzorky s vyšším obsahem vodíku uvažovány. Na dalším grafu je vynesena obsah kyslíku v závislosti na obsahu vodíku.



**Obr. 5.1.23** Naměřené obsahy vodíku a kyslíku hlouběji v materiálu Zr1Nb v závislosti na teplotě.

Vzorky s vyšší cílovou teplotou mají oba vodíku méně než oba vzorky s teplotou nižší, u vzorku s nejdelší dobou ohřevu (1200 °C pomalu) je obsah vodíku nejnižší a s rychlejším průběhem vzroste, u druhé sady je vodíku více u pomalejšího procesu. Nejspíše tedy za vyšší teploty vodík z předoxidace během ohřevu a chlazení materiál opouští a nestačil se doplňovat z okolního prostředí, zatímco kyslík se do materiálu dostával. Za nižší teploty vodík v materiálu rostl a kyslík se soustředil do  $\alpha$ -Zr vrstvy a zrn. Svoji roli mohla sehrát i nesoudržnost a odtržení vrstvy oxidu od kovu viditelná na mikrostruktuře vzorků s vyšší cílovou teplotou, kdy oxid přestává plnit funkci bariéry proti vnějšímu prostředí.

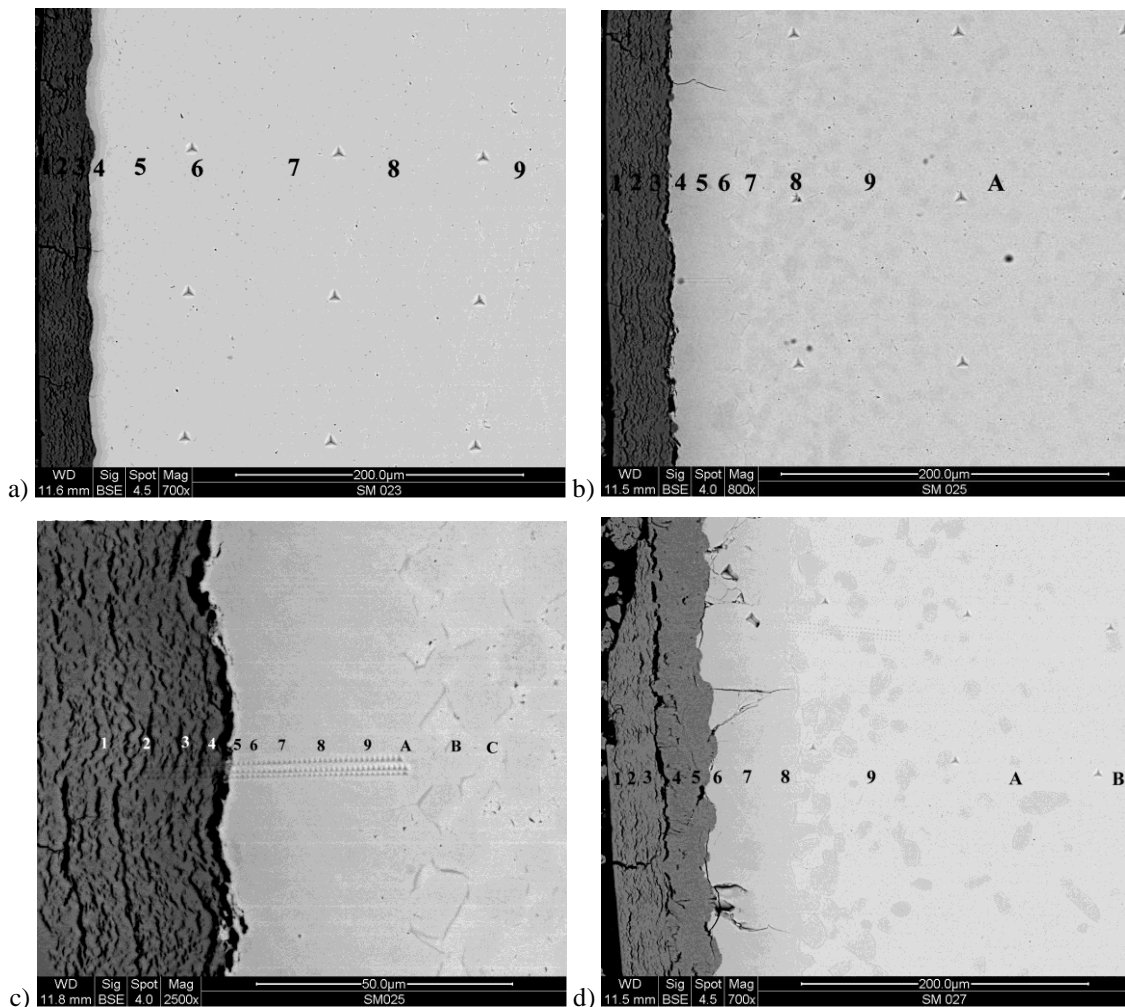
Obsah kyslíku v materiálu se se zvyšující se teplotou snížil, vodíku zvýšil. Rozdíly mezi vzorky jsou u pomalejších průběhů větší než u vzorků rychlých, ale trendy jsou zachovány. Delší čas a teplota však ovlivňují hodnoty velmi výrazně a bylo by složitější porovnávat jednotlivé časy výdrže a teploty s uvažováním i těchto vlivů. Ostatní vzorky byly zpracovány jen rychlým procesem.

### 5.1.3.3 Výsledky z vysokoteplotního žihání jednotlivých slitin

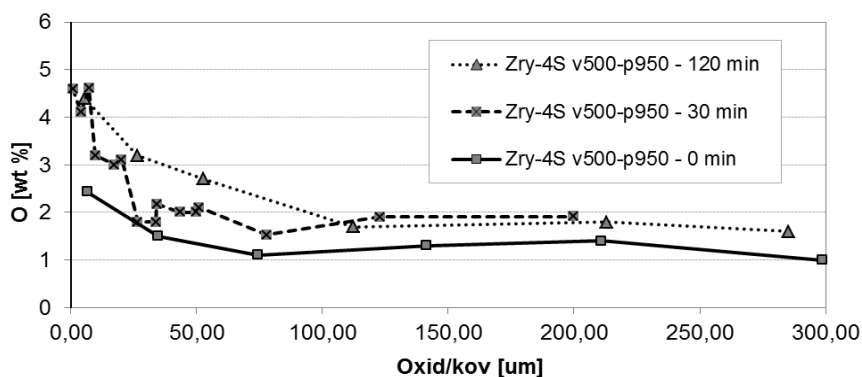
Tato část shrnuje výsledky z vysokoteplotního žihání pro jednotlivé slitiny.

#### 5.1.3.3.1 Vysokoteplotní žihání slitiny Zry-4S

Pro tuto slitinu byly proměřeny vzorky předoxidované na vzduchu při teplotě 500 °C a následně oxidované v páře při teplotě 950 °C po dobu 0, 30 a 120 minut. Mikrostruktura je patrná na obrázku 5.1.24 a naměřené hodnoty vynesené do grafu na obr 5.1.25. Průběh byl u 30 minut určen pro dva rozsahy, nejdříve v rozsahu od oxidu až do středu stěny povlakového materiálu a poté podrobněji kolem rozhraní oxid/kov. Je vidět růst  $\alpha$ -Zr vrstvy s přechodovou oblastí, která se rozšiřuje s časem do materiálu a ostrůvky  $\alpha$ -Zr zrn jsou roztroušeny daleko za koncem souvislé hranice vrstvy.



**Obr. 5.1.24** Mikrostruktura slitiny Zry-4S na příčném výbrusu po předoxidaci na vzduchu při teplotě 500 °C a žihání v páře 950 °C po dobu 0 minut (a), 30 minut (b), 30 minut podrobně (c) a 120 minut (d).

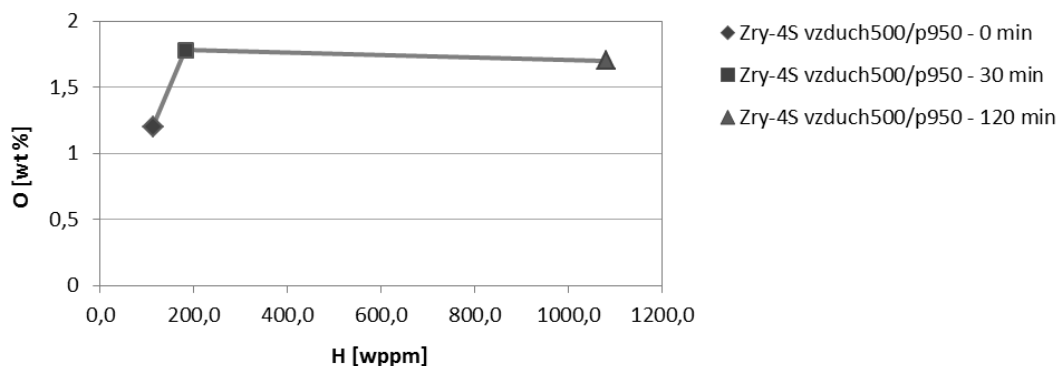


**Obr. 5.1.25** Průběh obsahů kyslíku v kolmém řezu materiálu Zry-4S po předoxidaci na vzduchu při teplotě 500°C a žihání v páře za teploty 950°C po dobu 0, 30 a 120 minut.

Zvyšování kyslíku v materiálu s časem a růst  $\alpha$ -Zr vrstvy jsou rovněž patrné i přes nehomogenity v materiálu, tabulka 5.1.7 dokumentuje vzrůst obsahu vodíku s časem, korelace vodíku a kyslíku je na obrázku 5.1.26. Obsah kyslíku hluboko v materiálu se se vzrůstajícím časem a obsahem vodíku zvyšoval jen mezi prvním a druhým vzorkem, poté i při zvyšování obsahu vodíku zůstal kyslík již na téměř stejné úrovni. Nejspíše se podílel na růstu zrn  $\alpha$ -Zr, která ale nebyla naměřena, protože měření kyslíku sledovala měření mikrotvrdosti.

**Tab. 5.1.7** Tloušťka oxidu před žiháním, podmínky žihání a obsah vodíku ve slitině po žihání.

Slitina	Zry-4S		
Předoxidace	vzduch 500 °C		
Žihání	pára 950 °C		
Prodleva	0 min	30 min	120 min
Tloušťka oxidu [ $\mu\text{m}$ ]	30	32	31
Obsah vodíku [ppm]	113	182	1080



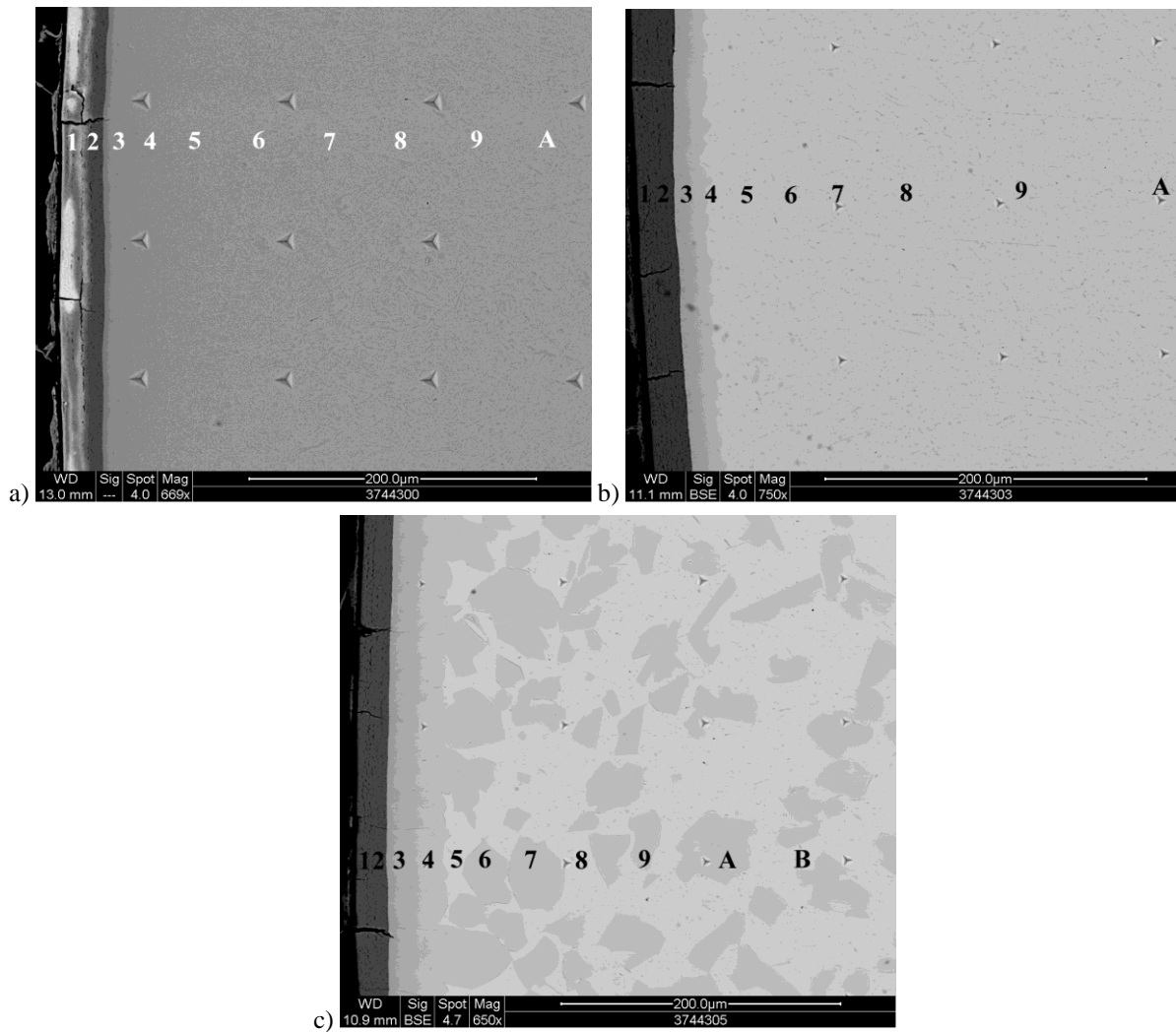
**Obr. 5.1.26** Naměřené hodnoty obsahu kyslíku hluboko ve slitině Zry-4S v závislosti na obsahu vodíku.

### 5.1.3.3.2 Vysokoteplotní žihání slitiny Zry-4

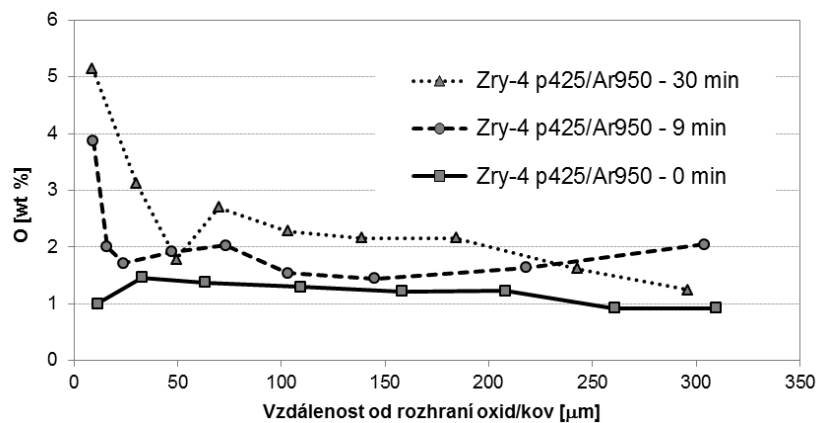
Tato slitina byla hodnocena předoxidovaná i bez předoxidace a za teplot 950 °C i 1200 °C ve dvou prostředích. Výsledky již byly částečně uvedeny v kapitolách o vlivu oxidické vrstvy na průnik kyslíku do materiálu i kyslík v oxidické vrstvě.

Mikrostruktura vzorků předoxidovaných v páře a žiháných v argonu při teplotě 950°C je na obr. 5.1.27. Je patrné porušení oxidu a nárůst a struktura  $\alpha$ -Zr vrstvy. V nejdéle žiháném vzorku vodík vyprchával a rozpuštěný kyslík začal tvořit ostrůvky  $\alpha$ -Zr v okolním  $\beta$ -Zr podobně, jako by vzorek chladl, ač zůstával na stejné teplotě. Podobné chování v páře nenastalo, zde vodík materiál neopouštěl a ostrůvky  $\alpha$ -Zr se tvořily mnohem méně (viz obr. 5.1.29). Obsahy kyslíku jsou na obrázku 5.1.28. Opět kyslík proniká do materiálu s časem hlouběji a dosahuje vyšších hodnot. Vodík v materiálu zachycuje tabulka 5.1.8.





**Obr. 5.1.27** Mikrostruktura slitiny Zry-4 na příčném výbrusu po předoxidaci v páře při teplotě 425 °C a žihání v argonu 950°C po dobu 0 (a), 9 (b) a 30 (c) minut.

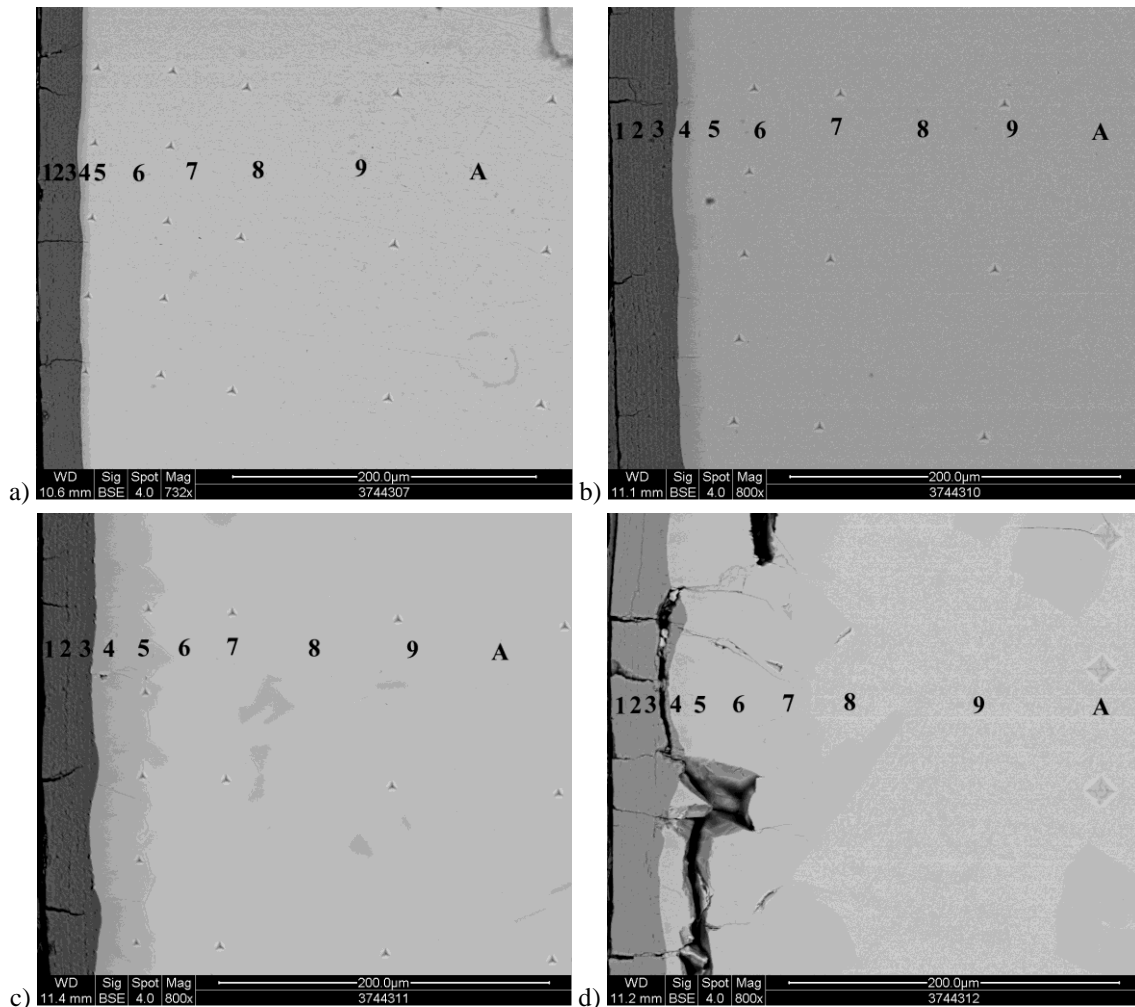


**Obr. 5.1.28** Průběh obsahů kyslíku v kolmém řezu materiálu Zry-4 po předoxidaci v páře 425 °C a žihání v argonu za teploty 950 °C.

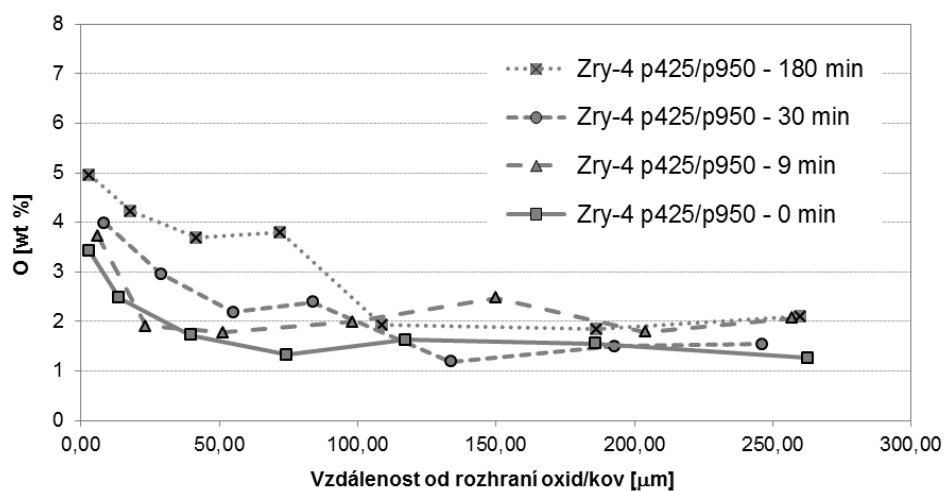
**Tab. 5.1.8** Tloušťka oxidu před žiháním, podmínky žihání a obsah vodíku ve slitině po žihání.

Slitina	Zry-4		
Předoxidace	pára 425 °C		
Žihání	argon 950 °C		
Prodleva	0 min	9 min	30 min
Tloušťka oxidu [μm]	35	35	34
Obsah vodíku [ppm]	2178	1633	186

Sada vzorků žíhaných v páře má mikrostrukturu trochu jinou, zachycenou na následujícím obrázku. Opět je patrné porušení oxidu a nárůst  $\alpha$ -Zr vrstvy, avšak ostrůvky  $\alpha$ -Zr se již netvoří v takové míře. U vzorku žíhaného 180 minut pak došlo k oddělení oxidu od kovu. Z obsahu kyslíku na obrázku 5.1.30 je patrné, jak obsah kyslíku v  $\alpha$ -Zr vrstvě roste s časem.



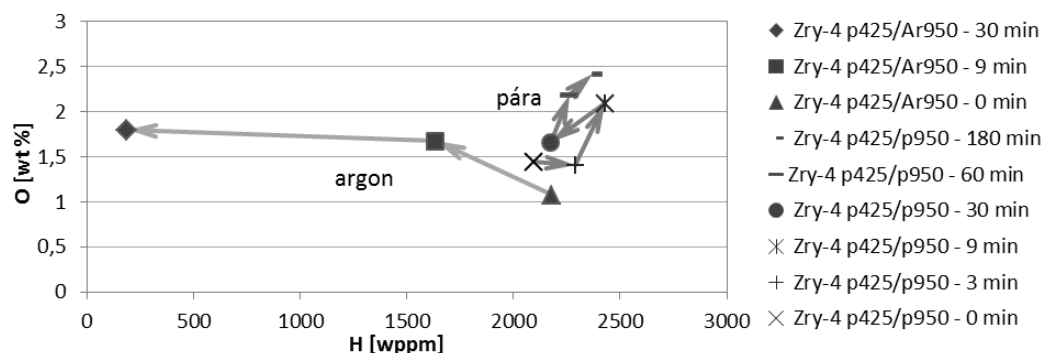
**Obr. 5.1.29** Mikrostruktura slitiny Zry-4 na příčném výbrusu po předoxidaci v páře při teplotě 425 °C a žíhání v páře 950°C po dobu 0 (a), 9 (b), 30 (c), 180 (d) minut.



**Obr. 5.1.30** Průběh obsahů kyslíku v kolmém řezu materiálu Zry-4 po předoxidaci v páře 425 °C a žíhání v páře za teploty 950°C.

**Tab. 5.1.9** Tloušťka oxidu před žiháním, podmínky žihání a obsah vodíku ve slitině po žihání.

Slitina	Zry-4				
Předoxidace	pára 425 °C				
Žihání	pára 950 °C				
Prodleva	0 min	3 min	9 min	30 min	180 min
Tloušťka oxidu [μm]	33	34	36	33	34
Obsah vodíku [ppm]	2097	2290	2431	2174	2372

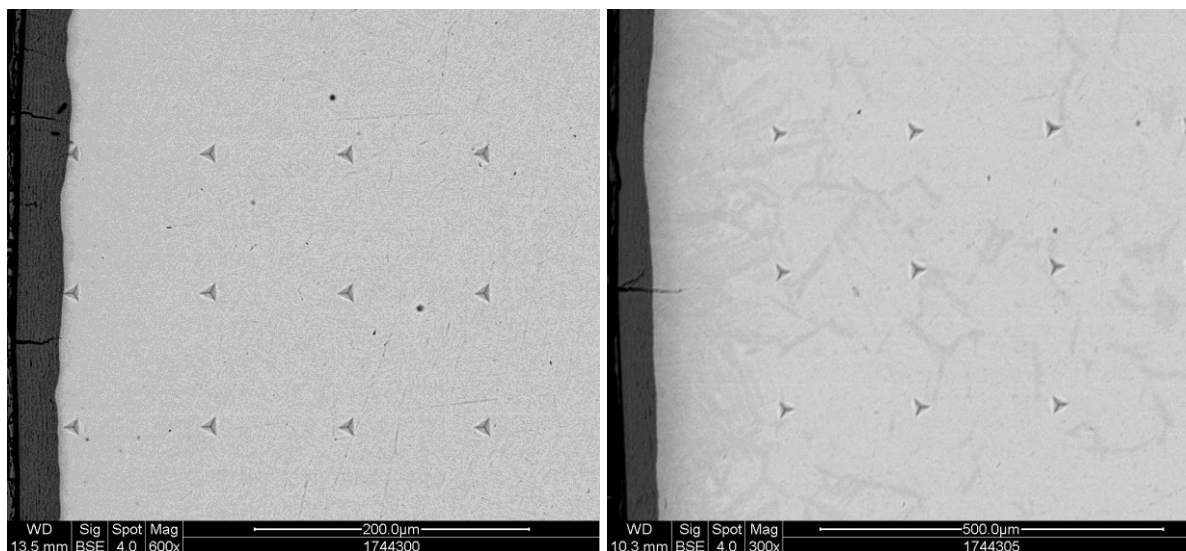


**Obr. 5.1.31** Naměřené hodnoty obsahu kyslíku hluboko ve slitině Zry-4 v závislosti na obsahu vodíku.

Obsah vodíku ve slitině jako průměr z posledních bodů průběhu v závislosti na obsahu vodíku je na obrázku 5.1.31. Plné čáry zvýrazňují body pro různé časy žihání v argonu a v páře, kdy u argonu se s časem vodík snižuje a kyslík dosahuje své saturace a se snížením vodíku již jeho obsah nevzrůstá a u páry kyslík s časem roste při téměř stejném obsahu vodíku.

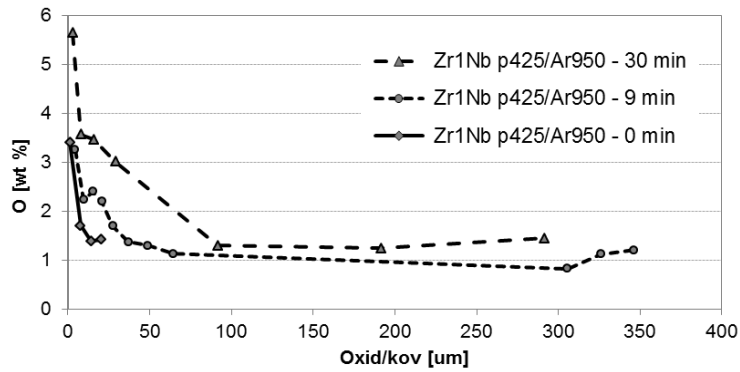
### 5.1.3.3.3 Vysokoteplotní žihání slitiny Zr1Nb

Tato slitina ruské výroby je používána v současnosti v jaderné elektrárně Dukovany. Byla hodnocena předoxidovaná v páře i na vzduchu (tedy bez vodíku), za dosažení teplot 950 i 1200 °C v páře i v argonu.



**Obr. 5.1.32** Mikrostruktura slitiny Zr1Nb po předoxidaci v páře za 425 °C a žihání v argonu za 950 °C, vlevo s výdrží 0 minut, vpravo 30 minut s vyznačenými místy měření obsahu kyslíku.

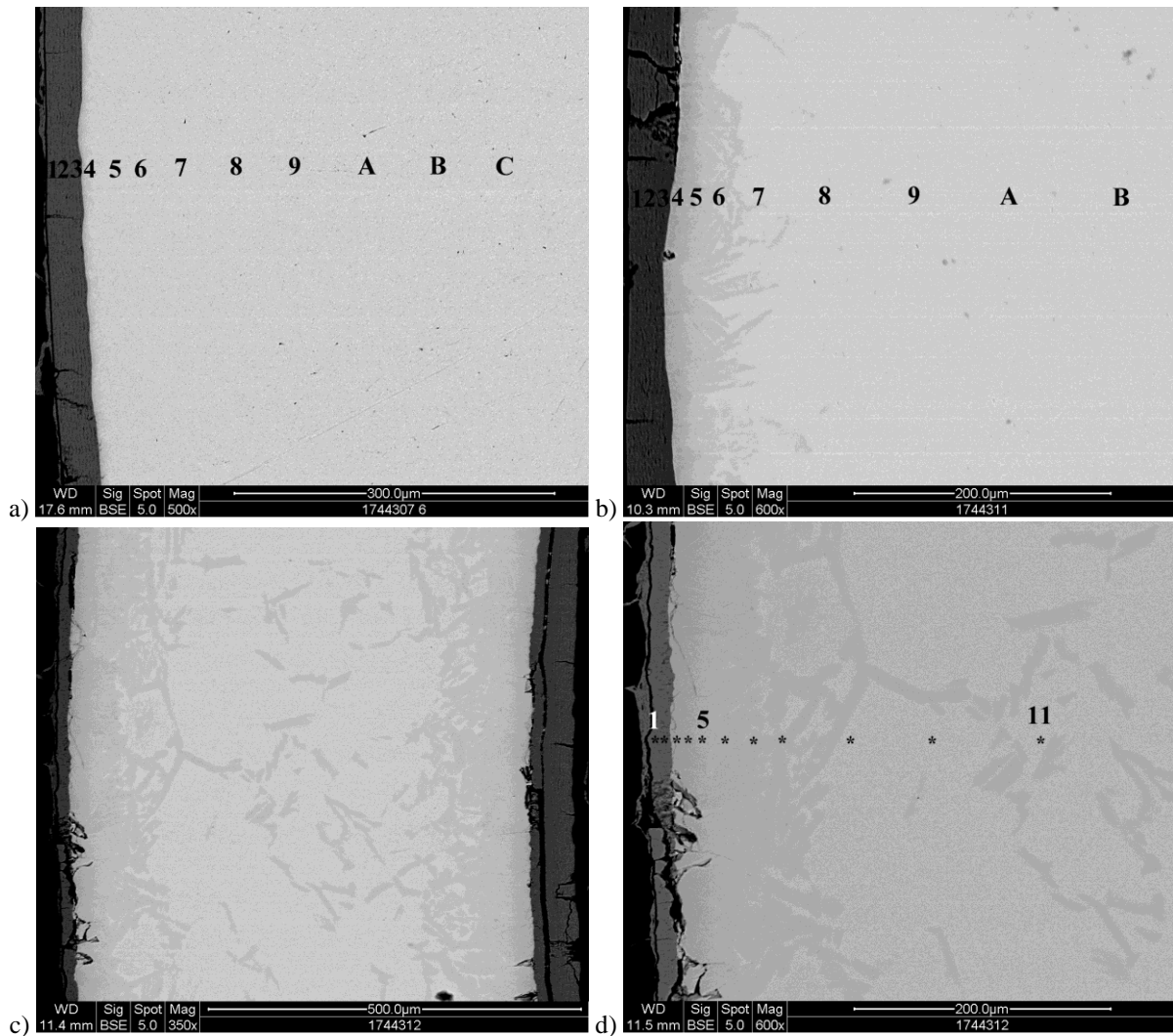
Na obr. 5.1.32 je mikrostruktura kolmého řezu v předoxidovaném materiálu po žihání na 950 °C v argonu, opět je vidět ostrůvky  $\alpha$ -Zr hluboko v materiálu díky mizejícímu vodíku na rozdíl od žihání v páře. Na dalším obrázku jsou průběhy obsahu kyslíku a v tabulce tloušťka oxidu a množství vodíku po žihání. Dobře je dokumentován růst  $\alpha$ -Zr vrstvy se zvyšováním obsahu kyslíku v materiálu s časem.



**Obr. 5.1.33** Průběh obsahů kyslíku v kolmém řezu materiálu Zr1Nb s předoxidací v páře 425 °C po žihání v argonu za teploty 950°C.

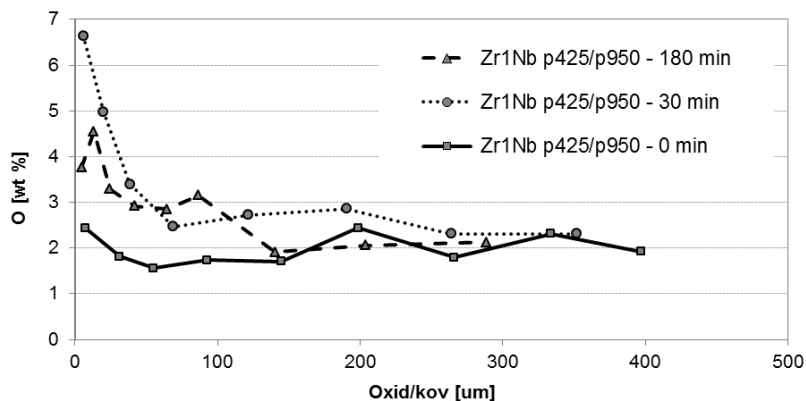
**Tab. 5.1.10** Tloušťka oxidu před žiháním, podmínky žihání a obsah vodíku ve slitině Zr1Nb po žihání v argonu.

Slitina	Zr1Nb		
Předoxidace	pára 425 °C		
Žihání	argon 950 °C		
Prodleva	0 min	9 min	30 min
Tloušťka oxidu [μm]	35	34	35
Obsah vodíku [ppm]	1354	1192	395



**Obr. 5.1.34** Mikrostruktura slitiny Zr1Nb po předoxidaci v páře za 425 °C a žihání v páře za teploty 950 °C s výdrží na teplotě 0 minut (a), 30 minut (b) s vyznačenými místy měření obsahu kyslíku a 180 minut (c) s místy měření kyslíku (d).

Na obrázcích 5.1.34 mikrostruktury vzorků žíhaných za teploty 950 °C v páře je vidět, že ostrůvky  $\alpha$ -Zr nejsou tak daleko v materiálu jako v případě žíhání v argonu (srovnáme-li žíhání 30 minut), neboť vodík materiál neopouštěl a v materiálu nejsou žádné, ačkoli vyrůstání jehlicových zrn  $\alpha$ -Zr a přechodová zóna ( $\alpha+\beta$ )-Zr zůstaly stále výrazné. Kyslíku je v materiálu přítomno více než u žíhání v argonu, s delším žíháním soustředěný do  $\alpha$ -Zr ostrůvků uvnitř materiálu, z tabulky hodnot vodíku je patrný nárůst jeho množství s časem.

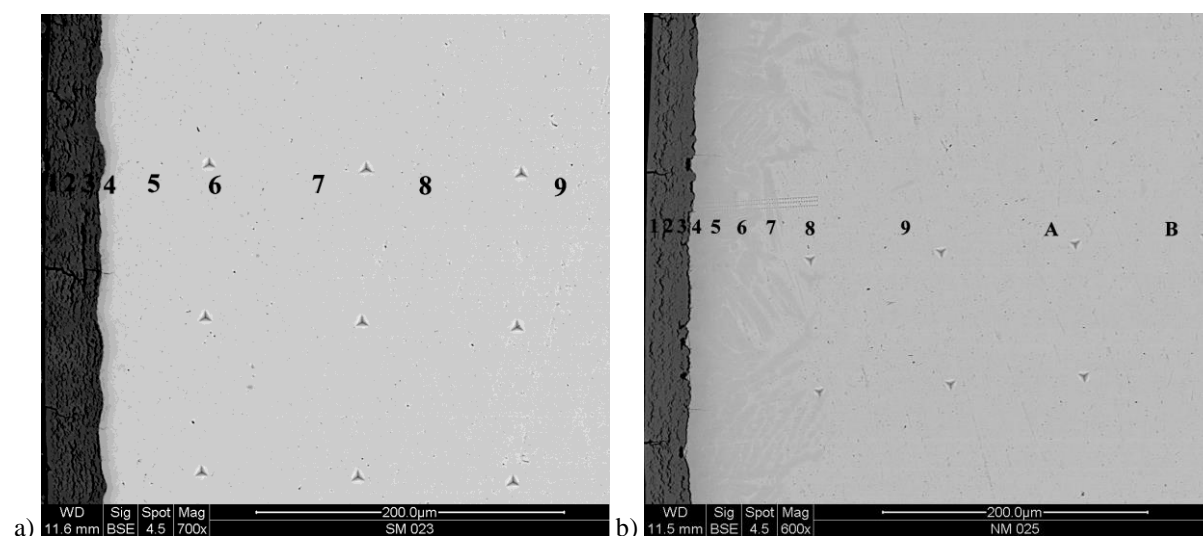


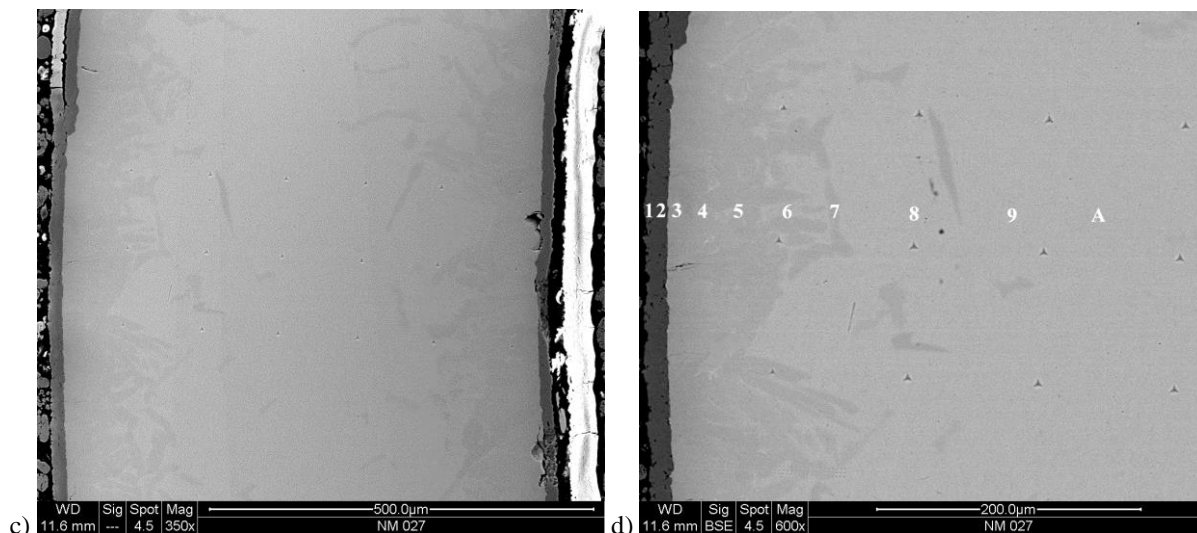
**Obr. 5.1.35** Průběh obsahů kyslíku v kolmém řezu materiálu Zr1Nb s předoxidací v páře 425 °C a po žíhání v páře za teploty 950°C.

**Tab. 5.1.11** Tloušťka oxidu před žíháním, podmínky žíhání a obsah vodíku ve slitině po žíhání.

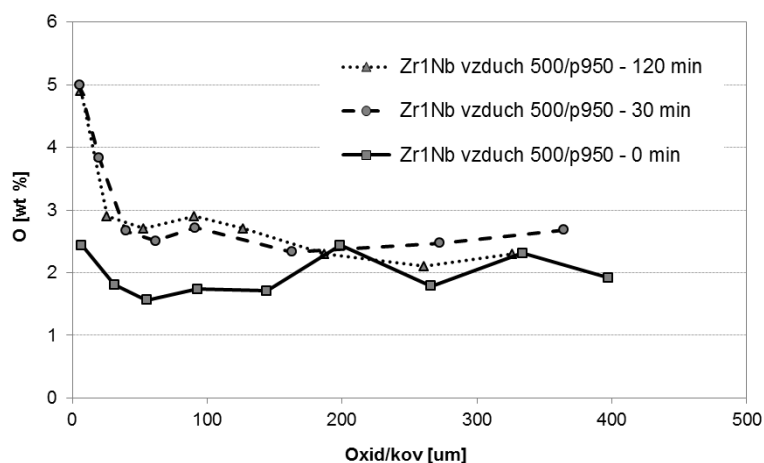
Slitina	Zr1Nb		
Předoxidace	pára 425 °C		
Žíhání	pára 950 °C		
Prodleva	0 min	30 min	180 min
Tloušťka oxidu [μm]	35	35	46
Obsah vodíku [ppm]	1347	1406	2302

U vzorků předoxidovaných na vzduchu za teploty 500 °C a žíhaných v páře o teplotě 950 °C je vidět vrstva  $\alpha$ -Zr navazující na oxid jako vzorků u předoxidovaných v páře, jak je vidět na obrázcích mikrostruktury a průběhů kyslíku. Obsah vodíku a tloušťka oxidu je opět v tabulce. Nicméně obsah kyslíku ani vodíku není tak vysoký jako pro v páře předoxidované vzorky a vrstva pro stejně žíhané vzorky tak silná, což je vidět ze srovnání vzorků žíhaných 30 minut na obrázku 5.1.38, do kterého je pro srovnání přidán i průběh mnohem menšího obsahu kyslíku u vzorku žíhaného v argonu. Vzorky předoxidované v páře s vyšším počátečním obsahem vodíku tedy obsahovaly po stejném žíhání více kyslíku.





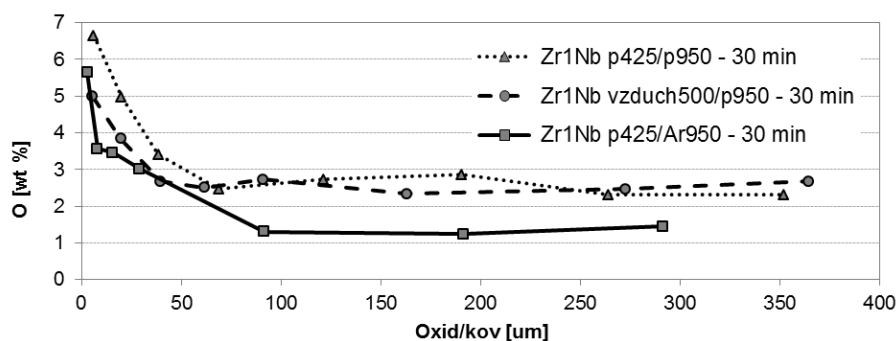
**Obr. 5.1.36** Mikrostruktura slitiny Zr1Nb po předoxidaci na vzduchu za 500 °C a žihání v páře za teploty 950 °C s výdrží 0 minut (a), 30 minut (b) s vyznačenými místy měření obsahu kyslíku a 120 minut (c) s vyznačenými místy měření obsahu kyslíku (d).



**Obr. 5.1.37** Průběh obsahů kyslíku v kolmém řezu materiálu Zr1Nb s předoxidací na vzduchu 500 °C po žihání v páře za teploty 950 °C.

**Tab. 5.1.12** Tloušťka oxidu před žiháním, podmínky žihání a obsah vodíku ve slitině po žihání.

Slitina	Zr1Nb		
Předoxidace	vzduch 500 °C		
Žihání	pára 950 °C		
Prodleva	0 min	30 min	120 min
Tloušťka oxidu [μm]	30	32	31
Obsah vodíku [ppm]	113	182	1080

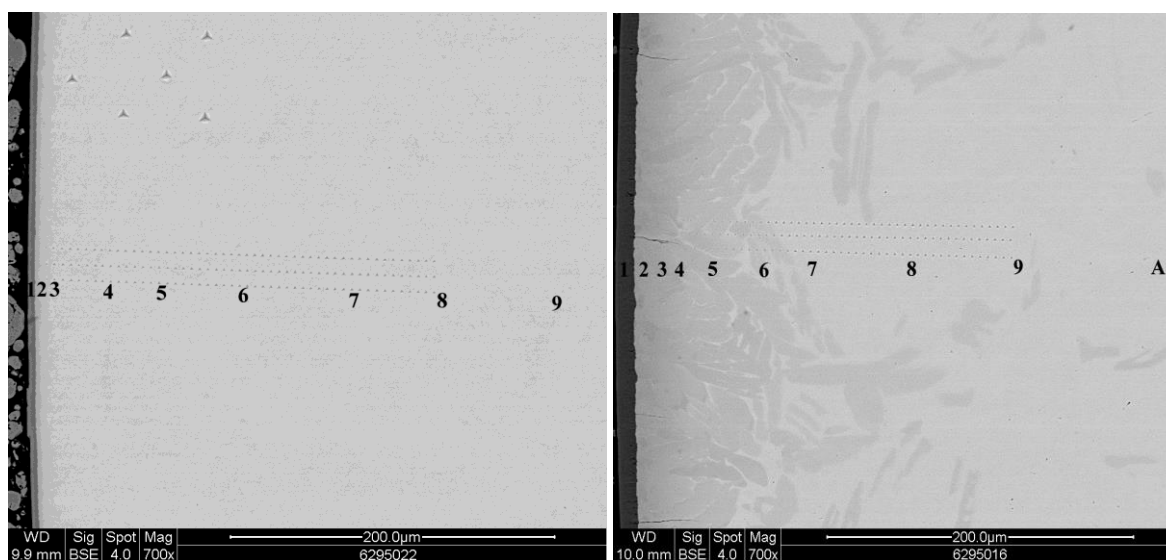


**Obr. 5.1.38** Průběhy obsahů kyslíku v kolmém řezu materiálu Zr1Nb po 30 minutovém žihání za teploty 950 °C v páře i v argonu s předoxidací na vzduchu 500 °C a v páře 425 °C.

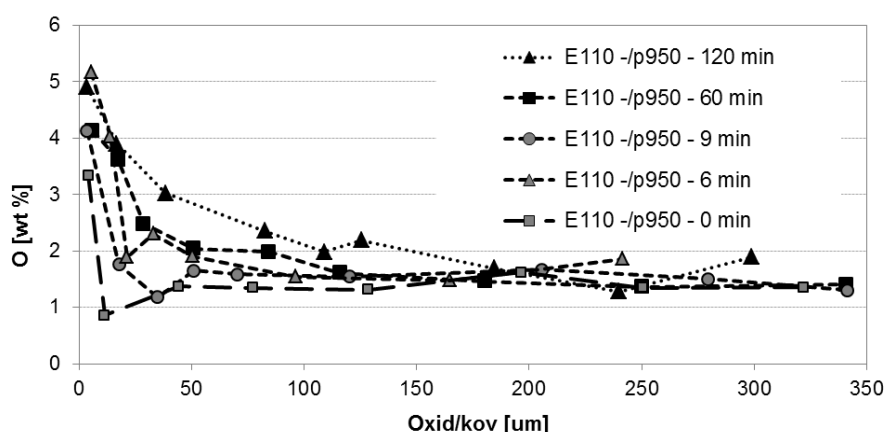
### 5.1.3.3.4 Vysokoteplotní žihání slitiny E110

Část vzorků nebyla připravena jako kolmý řez, ale jako tečný výbrus (pro změření rentgenové difrakce - XRD), který na trubičce o průměru 9 mm vytvořil rovnou část o šířce 3 mm. Vzdálenost od okraje na obrázcích těchto vzorků tedy neodpovídá hloubce v materiálu, pro zobrazení v grafech byly vzdálenosti přepočítány.

Na obr. 5.1.39-40 je mikrostruktura a průběhy obsahů kyslíku ve vzorcích bez předoxidace po expozici v páře za teploty 950 °C, pro přehlednost byly z grafu vynechány průběhy po 3, 15 a 30 min. Obr. 5.1.41-42 zachycuje mikrostrukturu a průběhy kyslíku po expozici v páře za teploty 1050 °C. V obou případech kyslík postupuje do materiálu za vzniku zrn  $\alpha$ -Zr a za teploty 1050 °C se přesvědčivě zvyšuje i jeho množství hluboko v kovu. Tabulky pak zachycují naměřené množství vodíku v jednotlivých vzorcích.



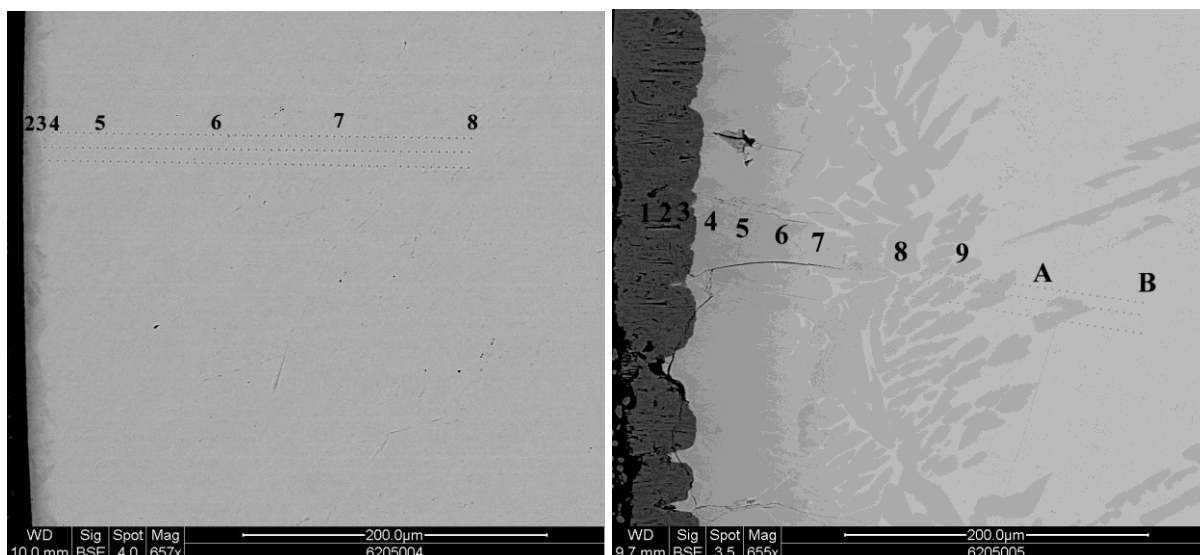
**Obr. 5.1.39** Mikrostruktura slitiny E110 bez předoxidace po žihání v páře na 950 °C s místy po měření mikrotvrdosti a s označenými místy měření obsahu kyslíku, vlevo s výdrží 0 minut, vpravo 60 minut.



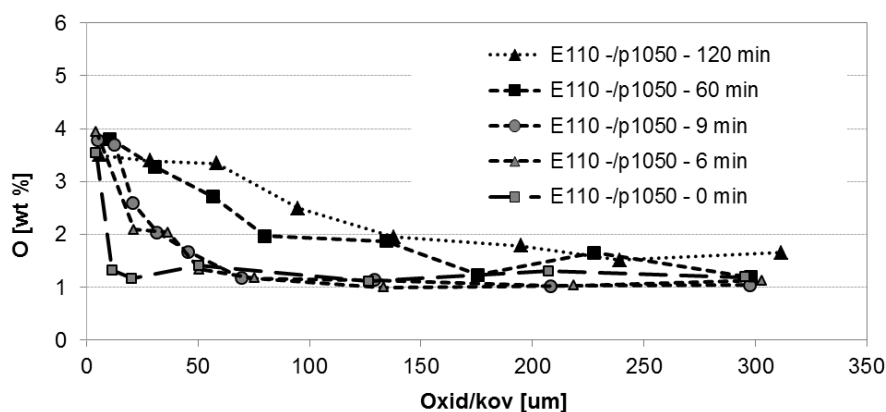
**Obr. 5.1.40** Obsah kyslíku v kolmém řezu materiálu E110 bez předoxidace po žihání v páře za teploty 950 °C.

**Tab. 5.1.13** Tloušťka oxidu před žiháním, podmínky žihání a obsah vodíku ve slitině po žihání.

Slitina	E110				
Předoxidace	bez				
Žihání	pára 950 °C				
Prodleva	0 min	6 min	9 min	60 min	120 min
Tloušťka oxidu [μm]	0	0	0	0	0
Obsah vodíku [ppm]	13	13	13	12	10



**Obr. 5.1.41** Mikrostruktura slitiny E110 bez předoxidace po žihání v páře na 1050 °C s místy po měření mikrotvrlosti a s vyznačenými místy měření obsahu kyslíku, vlevo s výdrží 0 minut, vpravo 60 minut.



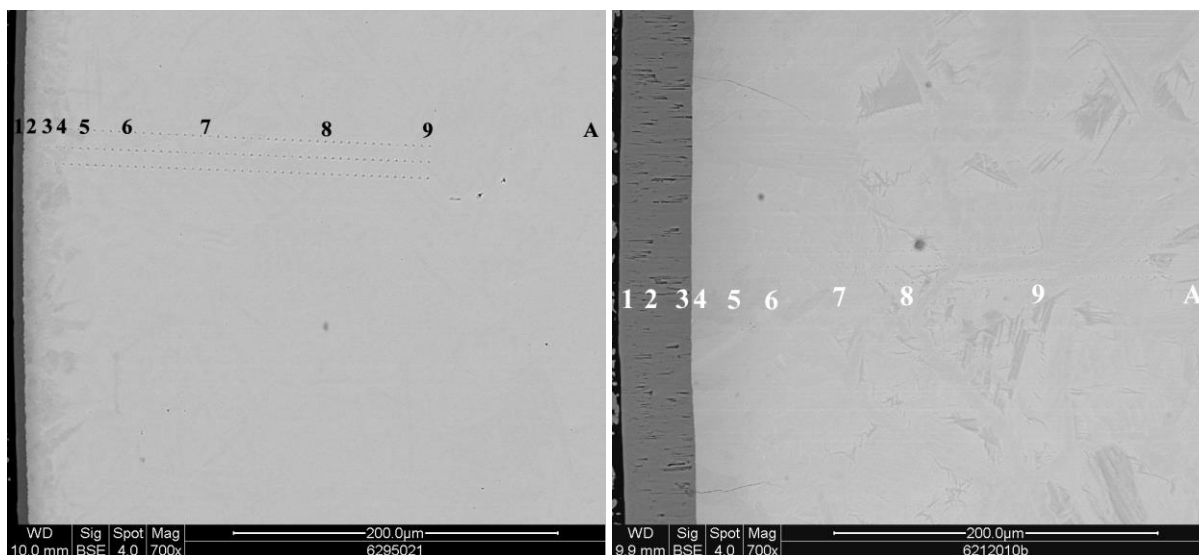
**Obr. 5.1.42** Obsah kyslíku v kolmém řezu materiálu E110 bez předoxidace po žihání v páře za teploty 1050 °C.

**Tab. 5.1.14** Tloušťka oxidu před žiháním, podmínky žihání a obsah vodíku ve slitině po žihání.

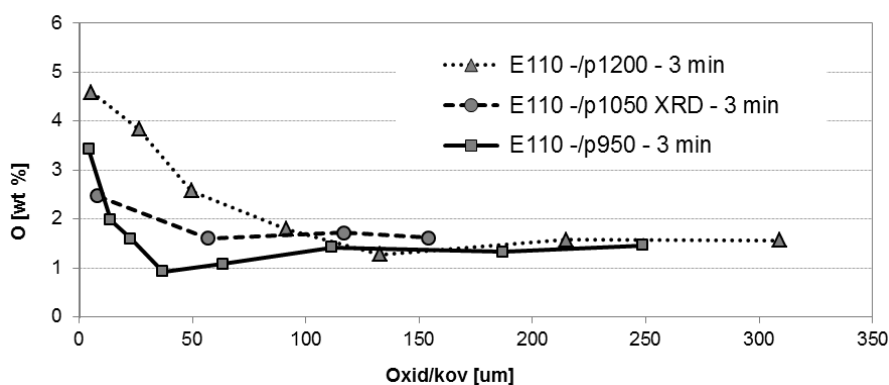
Slitina	E110				
Předoxidace	bez				
Žihání	pára 1050 °C				
Prodleva	0 min	6 min	9 min	60 min	120 min
Tloušťka oxidu [µm]	0	0	0	0	0
Obsah vodíku [ppm]	14	9	13	15	16

Zajímavé je srovnání průběhů kyslíku po stejném čase za různých teplot. Obr. 5.1.43-44 zachycují strukturu a průběhy kyslíku pro vzorky oxidované 3 minuty za teplot 950, 1050 a 1200 °C. Množství kyslíku v povrchových oblastech se s teplotou zvýšilo, ale uvnitř materiálu mezi teplotami 950 a 1050 °C k nárůstu téměř nedošlo. Nárůst vodíku byl výrazný až u teploty 1200 °C.





**Obr. 5.1.43** Mikrostruktura slitiny E110 bez předoxidace po žihání v páře po dobu 3 minut, vlevo při teplotě 950 °C, vpravo 1200 °C, s vyznačenými místy měření obsahu kyslíku.

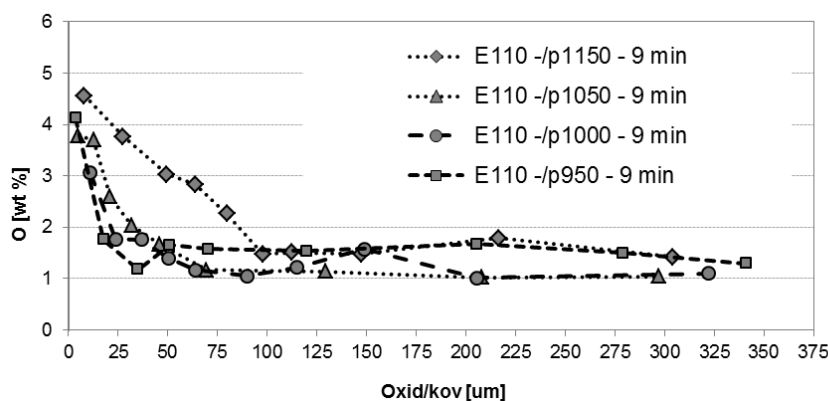


**Obr. 5.1.44** Obsah kyslíku v kolmém řezu materiálu E110 bez předoxidace po žihání v páře po dobu 3 minut za různých teplot.

**Tab. 5.1.15** Tloušťka oxidu před žiháním, podmínky žihání a obsah vodíku ve slitině po žihání.

Slitina	E110		
Výdrž na teplotě	3 min.		
Předoxidace	bez		
Žihání	pára 950 °C	pára 1050 °C	pára 1200 °C
Tloušťka oxidu [μm]	0	0	0
Obsah vodíku [ppm]	16	18	861

Obr. 5.1.45 zachycuje průběhy kyslíku pro vzorky oxidované 9 minut za teplot 950, 1000, 1050 a 1150 °C. Množství kyslíku v povrchových oblastech se s teplotou opět zvýšilo, přičemž ke zvýšení došlo i uvnitř materiálu. Mezi teplotami 950 a 1000 °C došlo k růstu zrn  $\alpha$ -Zr a zvýšení nehomogenity rozložení kyslíku uvnitř kovu, při dalším růstu teploty se nejspíše kyslík měl tendenci soustředit do zrn u povrchu i v materiálu a až růstem těchto zrn se opět dostával hlouběji. Až nejvyšší teplota a čas vykazaly výrazné zvýšení obsahu vodíku.



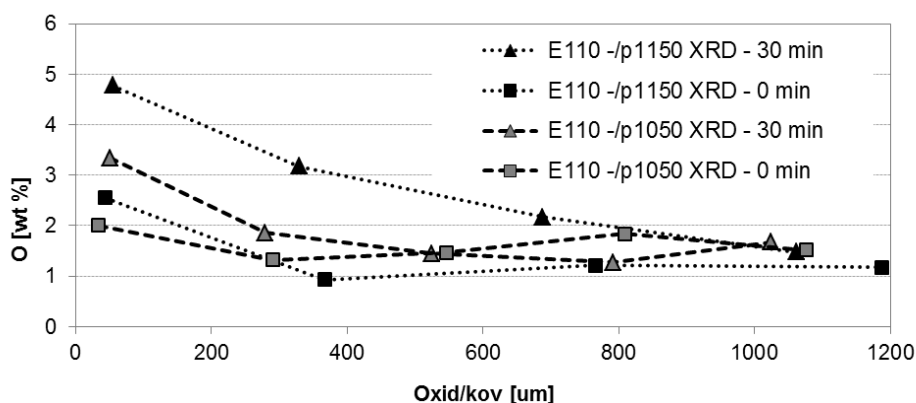
**Obr. 5.1.45** Obsah kyslíku v kolmém řezu materiálu E110 bez předoxidace po žihání v páře po dobu 9 minut za různých teplot.

**Tab. 5.1.16** Tloušťka oxidu před žiháním, podmínky žihání a obsah vodíku ve slitině po žihání.

Slitina	E110			
Výdrž na teplotě	9 min.			
Předoxidace	bez			
Žihání	pára 950 °C	pára 1000 °C	pára 1050 °C	pára 1150 °C
Tloušťka oxidu [μm]	0	0	0	0
Obsah vodíku [ppm]	13	22	13	226

Obr. 5.1.46 zachycuje zároveň průběhy kyslíku pro vzorky oxidované 0 a 30 minut za teplot 1050 a 1150 °C. Pro nižší teplotu byl kyslík hluboko v materiálu opět vyšší pro kratší čas než pro delší, zatímco s časem mohutněla povrchová vrstva, za delší čas pro vyšší teplotu kyslík u povrchu i v hloubce materiálu jen přibýval. Srovnání průběhu pro nulový čas výdrže opět ukazuje snižování obsahu kyslíku v hloubce s růstem povrchové vrstvy.

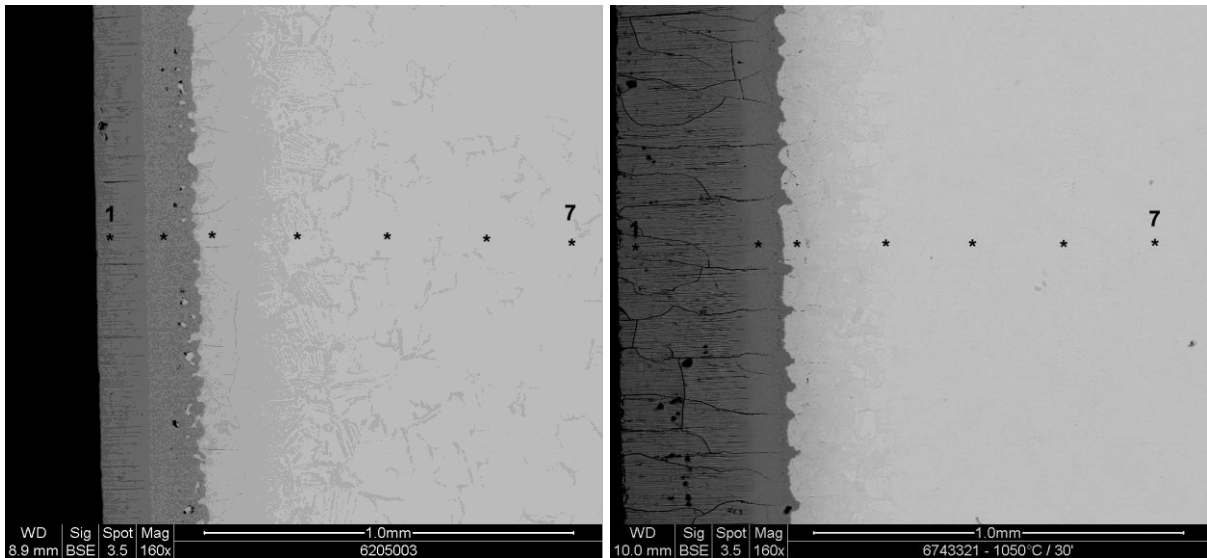
Obr. 5.1.47-48 zachycují strukturu a průběhy kyslíku pro žihání v páře za teploty 1050 °C po dobu 0 a 30 minut u vzorků bez předoxidace a předoxidací 30 μm. Je vidět stejný trend snížení kyslíku uvnitř s časem a růst povrchové vrstvy. Předoxidace měla vliv na množství kyslíku u povrchu kovu a růst zrn  $\alpha$ -Zr.



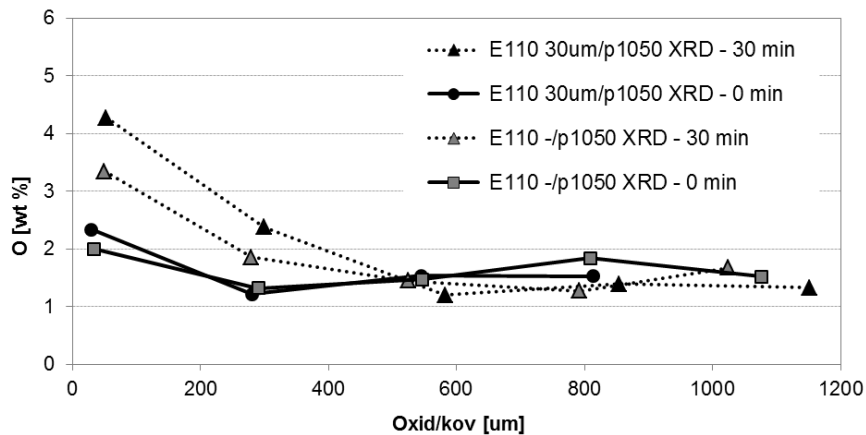
**Obr. 5.1.46** Obsah kyslíku v materiálu E110 bez předoxidace po žihání v páře za teplot 1050 a 1150 °C. Vzorky jsou tečným výbrusem stěny povlakové trubky o šíři 3 mm připravené původně pro XRD.

**Tab. 5.1.17** Tloušťka oxidu před žiháním, podmínky žihání a obsah vodíku ve slitině po žihání.

Slitina	E110			
Předoxidace	bez			
Žihání	pára 1050 °C		pára 1150 °C	
Výdrž na teplotě	0 min.	30 min	0 min.	30 min.
Tloušťka oxidu [μm]	0	0	0	0
Obsah vodíku [ppm]	14	18	14	298



**Obr. 5.1.47** Mikrostruktura kolmého řezu materiálu E110 po žihání 30 minut v páře za teploty 1050 °C bez předoxidace (vlevo) a s předoxidací na tloušťku oxidu 30um (vpravo). Na předoxidovaném vzorku jsou viditelné trhliny v oxidu jdoucí až k základnímu materiálu.



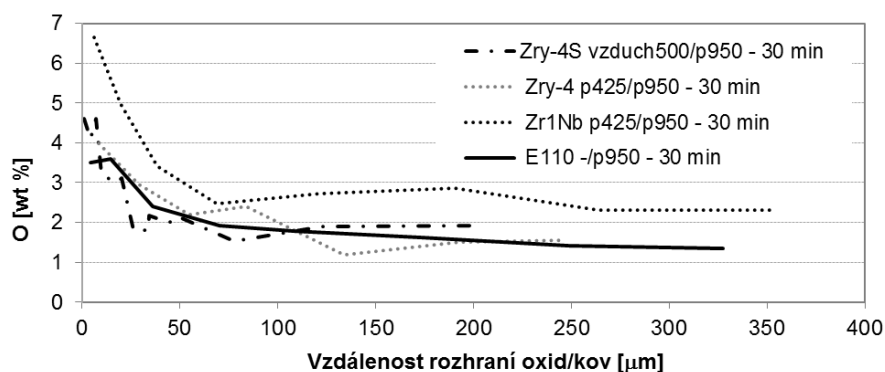
**Obr. 5.1.48** Obsah kyslíku v kolmém řezu materiálu E110 bez předoxidace a s předoxidací na tloušťku oxidu 30 μm po žihání v páře za teploty 1050 °C po dobu 0 a 30 minut.

**Tab. 5.1.18** Tloušťka oxidu před žiháním, podmínky žihání a obsah vodíku ve slitině po žihání.

Slitina	E110			
Žihání	pára 1050 °C			
Předoxidace	bez		pára 425 °C	
Výdrž na teplotě	0 min.	30 min	0 min.	30 min.
Tloušťka oxidu [μm]	0	0	30	30
Obsah vodíku [ppm]	14	18	503	573

### 5.1.3.3.5 Srovnání vysokoteplotních žihání pro jednotlivé slitiny

Pro srovnání žihání za stejných podmínek nebyla pro všechny slitiny dostupná stejná tepelná historie. Na následujícím obrázku je srovnání slitin po žihání 30 minut v páře za teploty 950 °C. Slitiny Zry-4 a Zr1Nb byly předoxidované v páře o teplotě 425 °C, slitina Zry-4S na vzduchu o teplotě 500 °C a slitina E110 byla bez předoxidace.

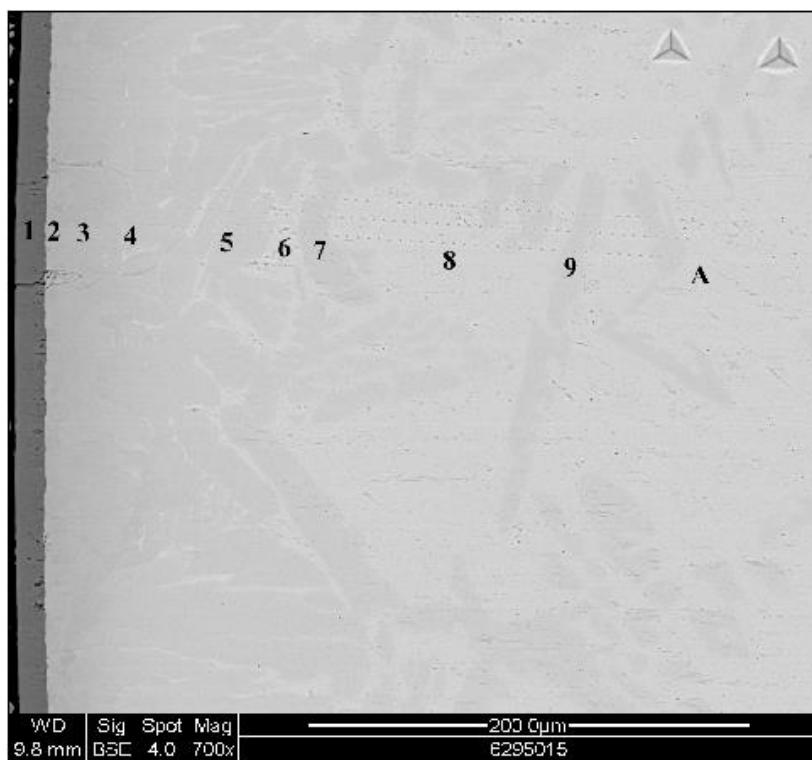


**Obr. 5.1.49** Obsah kyslíku v kolmém řezu slitinami po žhání 30 minut v páře o teplotě 950 °C. Slitiny Zry-4 a Zr1Nb předoxidované v páře o teplotě 425 °C, slitina Zry-4S na vzduchu o teplotě 500 °C a slitina E110 byla bez předoxidace.

Z průběhů je vidět, že slitina Zr1Nb měla nejvyšší obsah kyslíku v materiálu i největší obsah kyslíku ve vrstvě přilehlé k oxidu. Slitina Zry-4 měla kyslíku méně, porovnatelně se slitinou E110 zcela bez předoxidace a slitina Zry-4S, předoxidovaná na vzduchu a tedy s menším obsahem vodíku, měla u povrchu kovu kyslíku nejméně, hluboko v materiálu ale překonala slitiny E110 i Zry-4.

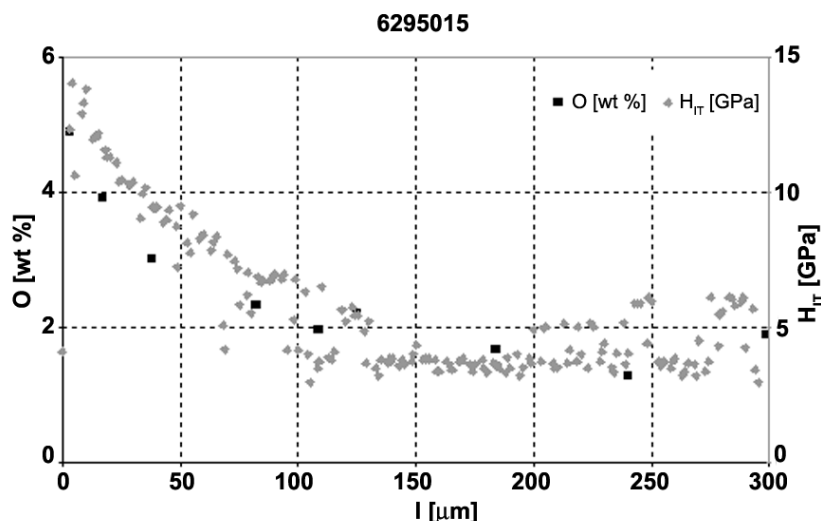
#### 5.1.4 Korelace obsahu kyslíku a indentační tvrdosti zirkoniových slitin

Nanoindentační měření vzorků sloužila k určení lokálních mechanických vlastností materiálu, tvrdosti a modulu pružnosti, přičemž naměřené hodnoty charakterizovaly materiál v okolí několika mikrometrů okolo nanoindentačního vtisku. Bylo tedy možné porovnat hodnoty tvrdosti s obsahem kyslíku ve slitině. Na obrázku 5.1.50 je mikrostruktura materiálu E110 na kolmém řezu s viditelnými třemi řadami vpichů po měření indentační tvrdosti a označením míst měření obsahu kyslíku.



**Obr. 5.1.50** Mikrostruktura kolmého řezu materiálu E110 bez předoxidace po žhání 120 minut v páře za teploty 950 °C s viditelnými vtisky po měření indentační tvrdosti (nanoindentace) spolu s čísly označenými místy měření obsahu kyslíku.

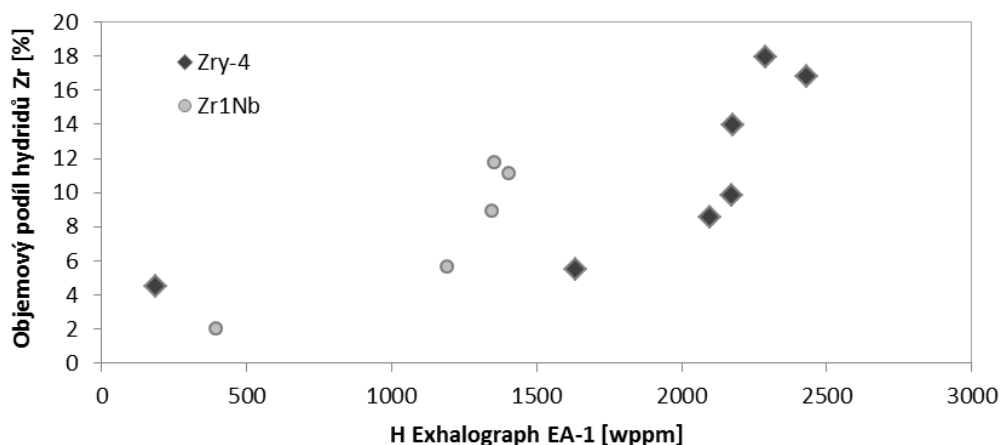
Obsah kyslíku je jen jedním z faktorů ovlivňujících mechanické vlastnosti, mezi jinými je to samozřejmě tepelná historie materiálu i jeho vnitřní struktura ovlivněná jak tepelnou historií, tak všemi obsaženými prvky. Přesto lze obsah kyslíku s tvrdostí korelovat, vliv dalších faktorů však nelze pominout. Na obrázku 5.1.51 je zobrazena závislost indentační tvrdosti a naměřeného obsahu kyslíku na vzdálenosti od povrchu.



**Obr. 5.1.51** Průběh obsahu kyslíku a hodnot z měření indentační tvrdosti na kolmém řezu materiálu E110 bez předoxidace po oxidaci 120 minut v páře za teploty 950 °C.

Korelace výsledků indentační tvrdosti s obsahem kyslíku není jednoznačná z důvodu heterogenity vzorků a rozptylu hodnot tvrdosti na nehomogenitách, přesto lze dojít k závěru, že pro danou slitinu je tvrdost zejména funkcí obsahu kyslíku jako přibližně přímá úměra [24].

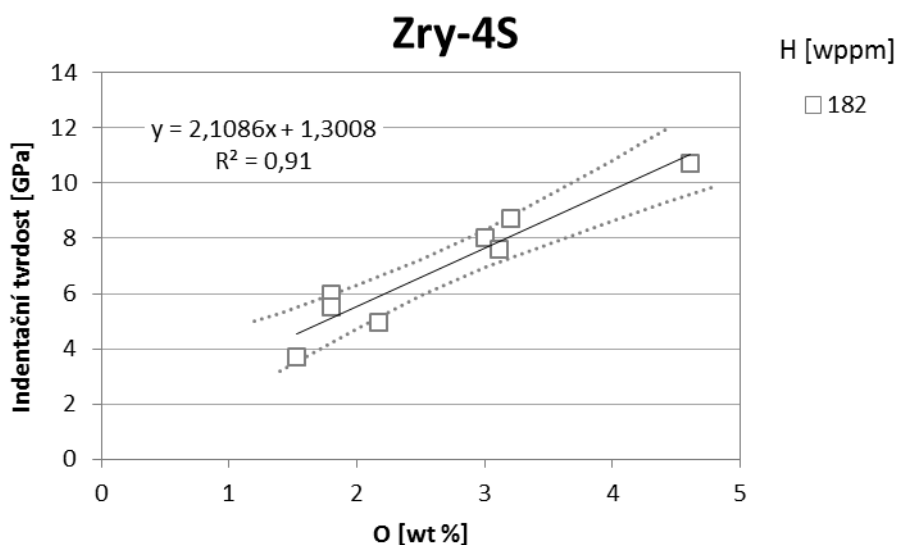
Je samozřejmě nutné vyloučit vliv tvrdých a křehkých hydridů, neuvažovali jsme tedy vzorky se změřenou hodnotou obsahu vodíku vyšší než 800 váhových ppm, pro slitinu E110 s hodnotou více než 20 váhových ppm. Tyto hodnoty vycházely ze srovnání změřeného obsahu vodíku pro všechny měřené vzorky a vyhodnocení podílu krystalografických fází v získaných RTG difraktogramech (viz obr. 5.1.52). Z tohoto srovnání je vidět, že k nárůstu podílu hydridů docházelo nad hodnotami 1000 váhových ppm, pro účely získání závislostí jsme pro jistotu zvolili hodnotu 800 váhových ppm.



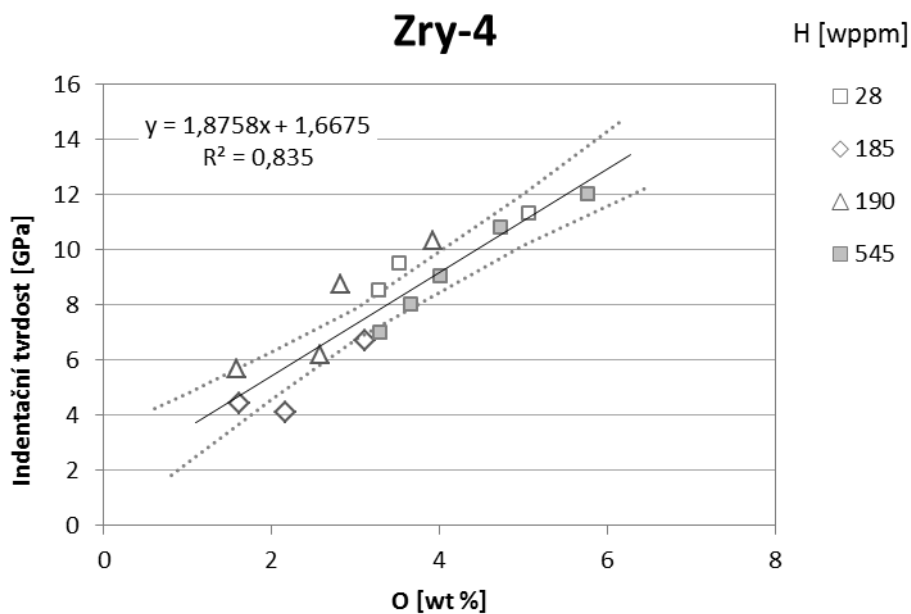
**Obr. 5.1.52** Hodnoty z měření obsahu vodíku na Exhalografu EA-1 spolu s hodnotami celkového obsahu hydridů ve vzorku změřeného pomocí vyhodnocení podílu krystalografických fází z RTG difraktogramů.

Hodnoty tvrdosti z více naměřených řad ve stejné vzdálenosti od rozhraní oxid/kov byly zprůměrovány a tento průměr porovnán s hodnotou obsahu kyslíku v daném místě. Výsledky pro jednotlivé zkoumané slitiny jsou na obrázcích 5.1.53 až 5.1.56. U každé slitiny byla také

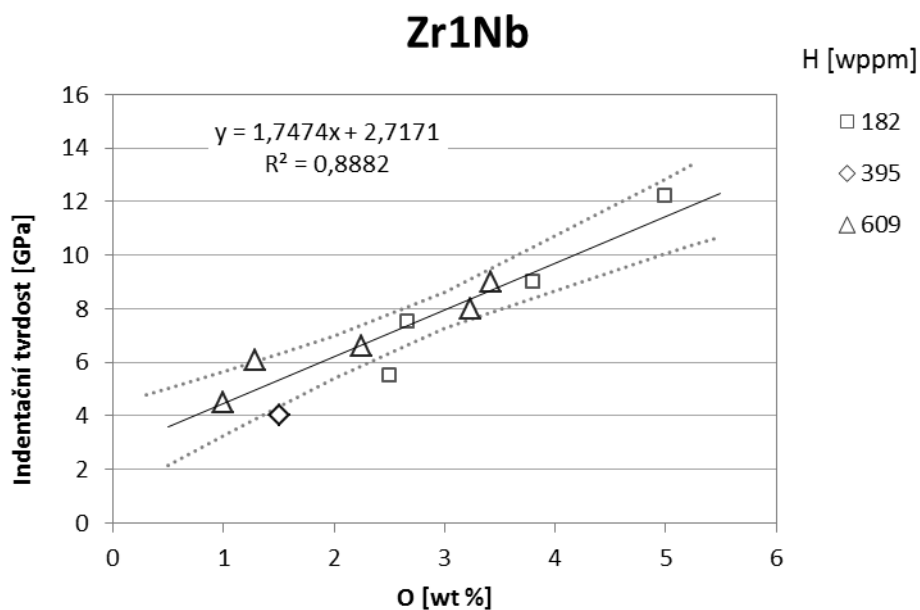
z dosažených výsledků provedena lineární aproximace a určen koeficient determinace  $R^2$  stanovující míru korelace mezi lineární aproximací a naměřenými hodnotami (od 0 – žádná korelace po 1 – dokonalá korelace). Dále byl u všech aproximací stanoven a zakreslen interval spolehlivosti 95%.



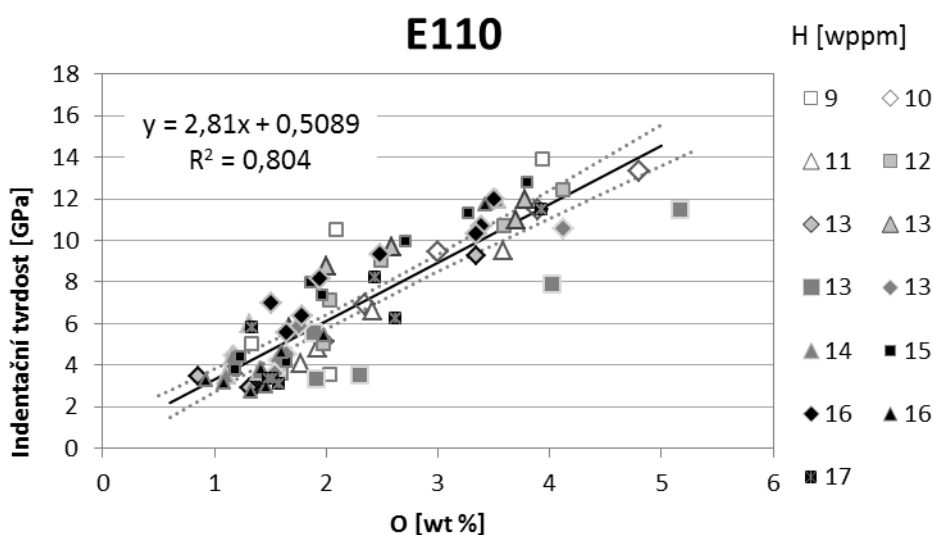
**Obr. 5.1.53** Hodnoty z měření indentační tvrdosti vynesené v závislosti na naměřeném obsahu kyslíku pro slitinu Zry-4S s vyznačeným intervalem spolehlivosti 95%, pro přehled ve sloupci vpravo uveden obsah vodíku ve vzorku.



**Obr. 5.1.54** Hodnoty z měření indentační tvrdosti vynesené v závislosti na naměřeném obsahu kyslíku pro slitinu Zry-4 s vyznačeným intervalem spolehlivosti 95%, pro přehled v sloupci vpravo uveden obsah vodíku v jednotlivých vzorcích.

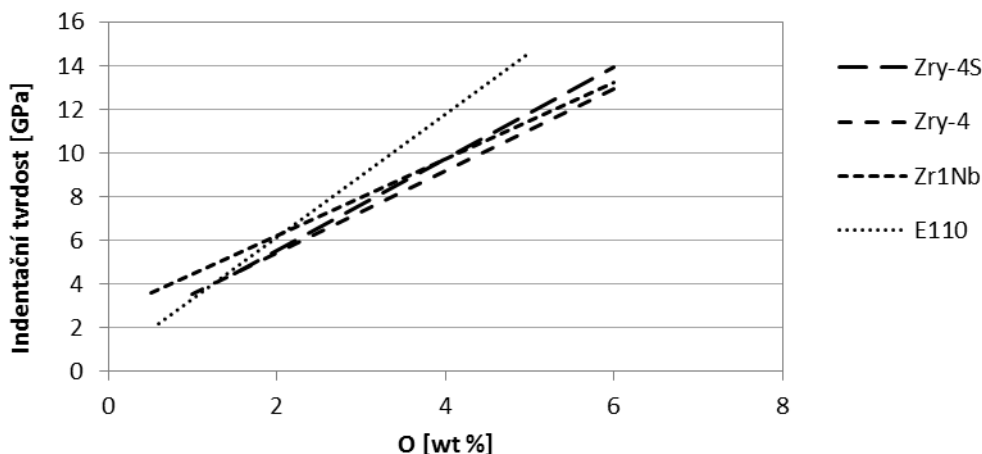


**Obr. 5.1.55** Hodnoty z měření indentační tvrdosti vynesené v závislosti na naměřeném obsahu kyslíku pro slitinu Zr1Nb s vyznačeným intervalem spolehlivosti 95%, pro přehled ve sloupci vpravo uveden obsah vodíku v jednotlivých vzorcích.



**Obr. 5.1.56** Hodnoty z měření indentační tvrdosti vynesené v závislosti na naměřeném obsahu kyslíku pro slitinu E110 s vyznačeným intervalem spolehlivosti 95%, pro přehled ve sloupci vpravo uveden obsah vodíku v jednotlivých vzorcích.

Vzájemné srovnání závislostí je na obrázku 5.1.57, ze kterého vyplývá nejsilnější závislost tvrdosti na obsahu kyslíku u slitiny E110, naopak nejméně se tvrdost se zvyšujícím množstvím kyslíku zvyšuje u slitiny Zr1Nb, avšak velmi podobně jako u zbývajících slitin Zry-4S a Zry-4.



Obr. 5.1.57 Lineární regrese závislosti indentační tvrdosti na obsahu kyslíku pro všechny zkoumané slitiny.

Z naměřených dat byly tedy dosaženy tyto korelace tvrdosti [GPa] a kyslíku [wt %]:

Pro slitinu **Zry-4S**  $y = 2,1086 x + 1,3008$  (koeficient determinace  $R^2 = 0,91$ ).

Pro slitinu **Zry-4**  $y = 1,8758 x + 1,6675$  (koeficient determinace  $R^2 = 0,835$ ).

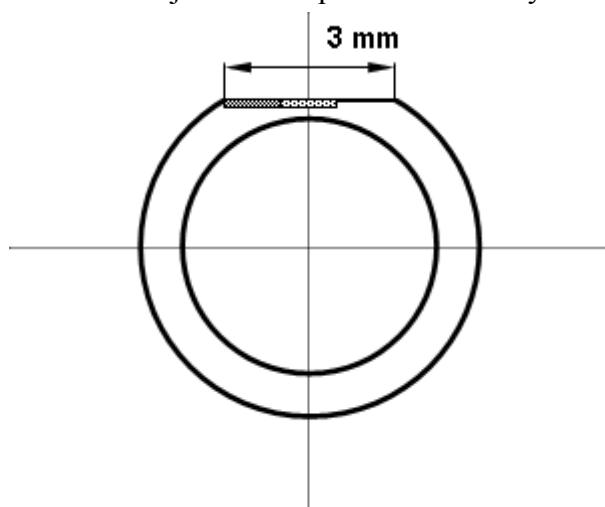
Pro slitinu **Zr1Nb**  $y = 1,7474 x + 2,7171$  (koeficient determinace  $R^2 = 0,8882$ ).

Pro slitinu **E110**  $y = 2,81 x + 0,5089$  (koeficient determinace  $R^2 = 0,804$ ).

Stanovené hodnoty tvrdosti tedy pro danou slitinu s jistou přesností odráží koncentraci kyslíku, statisticky s nejmenší přesností u slitiny E110, s vyšší u ostatních slitin.

### 5.1.5 Korelace obsahu kyslíku a objemu základní buňky zirkonia

Pro slitinu E110 se podařilo srovnat i hodnoty obsahu kyslíku hluboko v materiálu a objem buňky hexagonálního  $\alpha$ -Zr z RTG měření. RTG měření byla provedena na vybroušené plošce povrchu povlakové trubky podle obrázku 5.1.58 ve třech naznačených oblastech. Vybroušená ploška měla 3 mm šířku a měření probíhalo tak, aby bylo možno po zaclonění primárního svazku snímat na výbrusu difrakční odezvu oblasti 1x10 mm. Snímán byl takto signál z oblasti zasahující střed a okraj materiálu povlakové trubky.

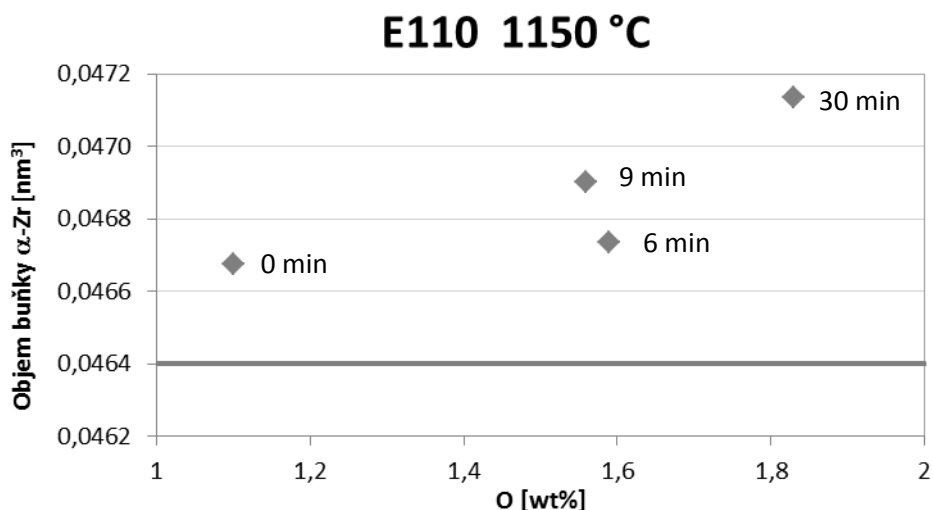


Obr. 5.1.58 Schematické znázornění vybroušení povlakové trubičky pro RTG měření.

Z difrakční odezvy byly spočteny parametry hexagonální buňky  $\alpha$ -Zr a dány do závislosti s naměřeným obsahem kyslíku uvnitř materiálu (průměr posledních změřených hodnot). Protože kyslík má v zirkoniu vysokou rozpustnost, do obsahu zhruba 7 hmotnostních procent

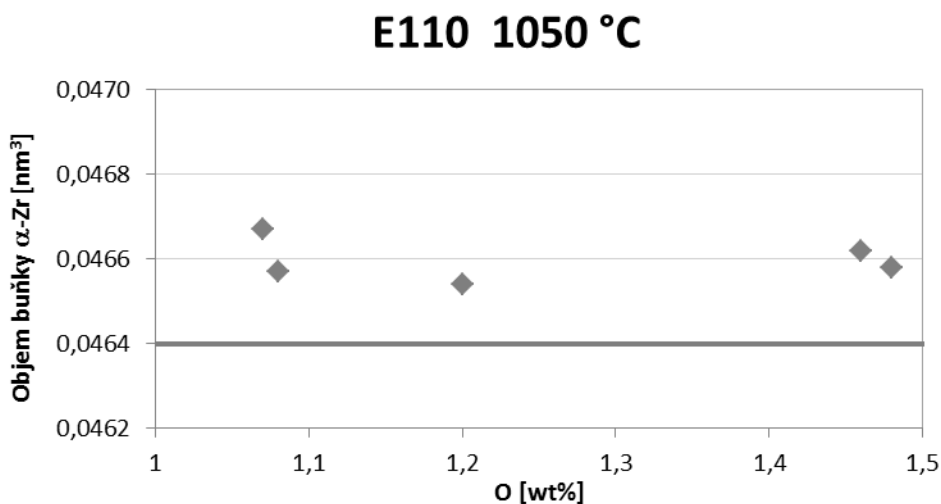


jsou atomy kyslíku v hexagonální krystalové mřížce zirkonia intersticiálně umístěny a roztahují jeho základní buňku. Nejvýhodnější se tedy ukázalo sledovat ne jednotlivé rozměry základní buňky hexagonálního  $\alpha$ -Zr, ale její celkový objem. Protože okraj byl velmi diferencovaný a RTG měření zahrnovalo větší oblast kovu, bylo možno stanovit tuto závislost jen pro homogennější střed materiálu. Toto měření také proběhlo jen pro materiál E110. Výsledné hodnoty pro teplotu žíhání 1150 °C jsou v grafu na obrázku 5.1.59.



**Obr. 5.1.59** Velikost objemu RTG krystalografické buňky  $\alpha$ -Zr v závislosti na obsahu kyslíku v materiálu E110 bez předoxidace žíhaného v páře za teploty 1150 °C po dobu uvedenou u jednotlivých bodů. Základní rozměr základní buňky  $\alpha$ -Zr je naznačen v dolní části grafu vodorovnou čarou na úrovni 0,0464 nm<sup>3</sup>.

Je vidět, jak se se vzrůstajícím množstvím kyslíku v materiálu objem základní buňky hexagonálního  $\alpha$ -Zr zvětšuje. Tato závislost je pro teplotu žíhání 1150 °C. Pro žíhání za teploty 1050 °C nebylo pozorováno zvětšování objemu základní buňky.



**Obr. 5.1.60** Velikost objemu RTG krystalografické buňky  $\alpha$ -Zr v závislosti na obsahu kyslíku v materiálu E110 bez předoxidace žíhaného v páře za teploty 1050 °C od 0 do 30 minut.

## 5.2 Tenkovrstvé křemíkové solární články

V této části jsou ukázány výsledky z tenkých sub-vrstev křemíku oddělených izolačním materiálem s velmi slibným použitím v nových generacích tenkovrstvých solárních článků.

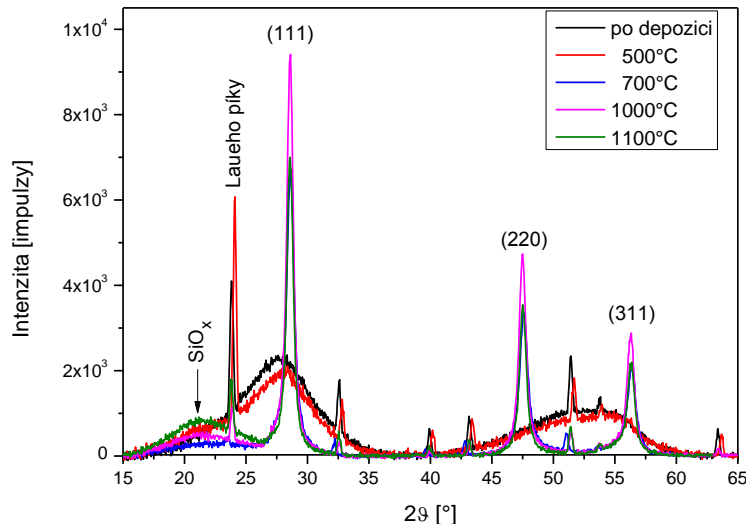
### 5.2.1 Intrinsické multivrstvy Si/SiO<sub>2</sub>

Vzorky s intrinsickými multivrstvami amorfního Si byly získány pomocí dvou metod přípravy, PECVD depozicí a CVD pomocí magnetronového naprašování.

#### 5.2.1.1 Intrinsické multivrstvy Si/SiO<sub>2</sub> deponované PECVD

Vzorky se sub-vrstvami amorfního hydrogenizovaného křemíku (a-Si:H) a SiO<sub>2</sub> o tloušťce 600 až 650 nm připravené pomocí PECVD byly zahřívány na 700-1000 °C. Během ohřevu z materiálu vyprchal vodík a v původně amorfních sub-vrstvách křemíku se vytvořily nanokrystality, jejichž rozměr byl limitován rozměry sub-vrstvy. Tloušťka sub-vrstev křemíku byla 5, 10, 15 a 20 nm.

Vzrůstající mikrokrytalinita vrstev je vidět z měření XRD zachycených na obrázku 5.2.1, měřená oblast měla 15 x 15 mm. Zpočátku amorfní vrstvy křemíku s velmi širokými difrakčními čarami v místech čar křemíkového monokrystalu se během ohřevu změny na nanokrystalický (nc-Si), jak je vidět od teploty 700 °C výše.



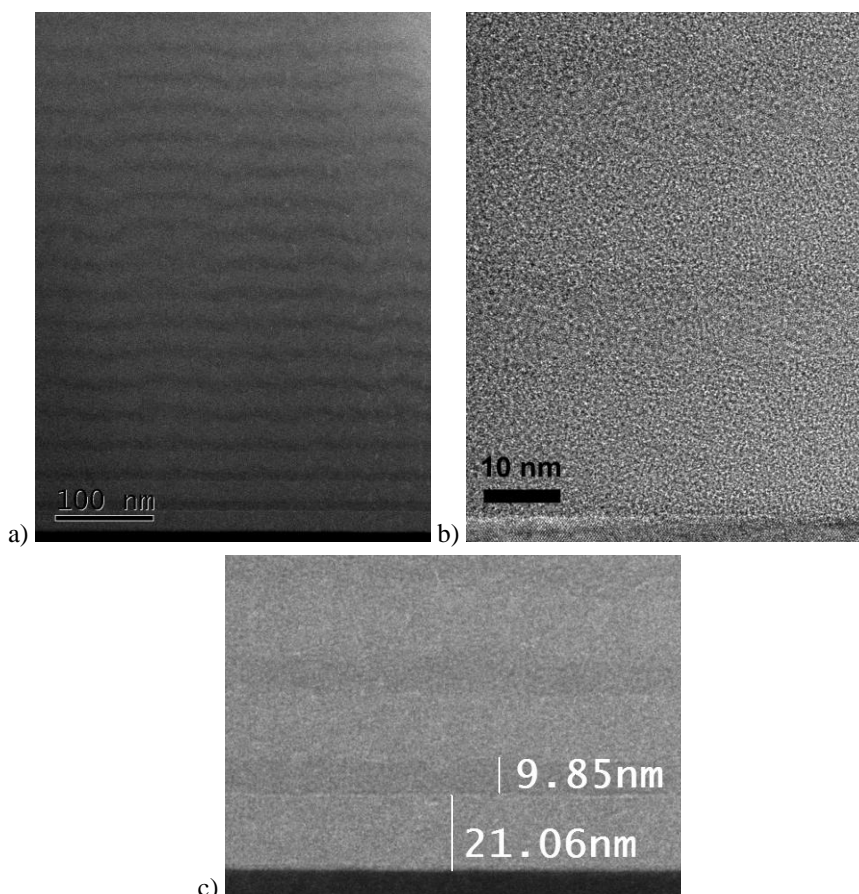
**Obr. 5.2.1** XRD měření po ohřevu vzorků a-Si:H/SiO<sub>2</sub> měnících se na nc-Si/SiO<sub>2</sub> s tloušťkou sub-vrstev 20 nm. Číselně označeny indexy kubického Si. Laueho píky pocházejí z monokrystalického Si substrátu.

**Tab. 5.2.1** Výsledky XRD měření pro multivrstvy nc-Si/SiO<sub>2</sub> při teplotě 1000 °C.

Teplota	<i>d</i> [nm]	( <i>hkl</i> )	< <i>D</i> > [nm]	<ε> [-]
1000°C	20	(111)	14	0.010
		(220)	11	0.004
		(311)	11	0.004
	15	(111)	9	0.013
		(220)	10	0.007
		(311)	13	0.007
	10	(111)	10	0.023
		(220)	8	0.012
		(311)	9	0.012
	5	(111)	6	0.028
		(220)	6	0.018
		(311)	6	0.014

Je vidět, že nejuvhodnější teplotou ohřevu je 1000 °C, neboť u vyšší teploty dochází k poklesu intenzit difrakčních čar křemíku a nárůstu intenzity čáry oxidu. Po vyhodnocení difrakčních záznamů je možno vyjádřit velikost krystalitů a jejich relativní dokonalost pomocí míry mikrodeformace  $\varepsilon$  (velmi dokonalé nanokrystalů mají tuto míru velmi malou), jak je vidět z tabulky 5.2.1. Stanovení velikosti krystalitů a mikrodeformace probíhalo vždy z jedné zachycené difrakční čáry v zachyceném difraktogramu, bylo tedy možné stanovit tyto parametry i pro jednotlivé difrakční roviny.

S rostoucí tloušťkou sub-vrstev se velikost krystalitů (či koherentně difraktujících oblastí) nad 10 nm již dramaticky nezvyšovala, ale klesala v nich míra mikrodeformace, tedy jejich vnitřní struktura se více a více přibližovala ideálnímu krystalu. Větší množství okolního materiálu tedy dovoľovalo jednotlivým atomům zaujmout ideálnější postavení.



**Obr. 5.2.2** Vzorok a-Si:H/SiO<sub>2</sub> s deponovanou tloušťkou sub-vrstev 15 nm na kolmém řezu po depozici. TEM zobrazení celé vrstvy (a), HRTEM zobrazení sub-vrstev (b), v TEM režimu naměřené tloušťky sub-vrstev navazujících na substrát (c).

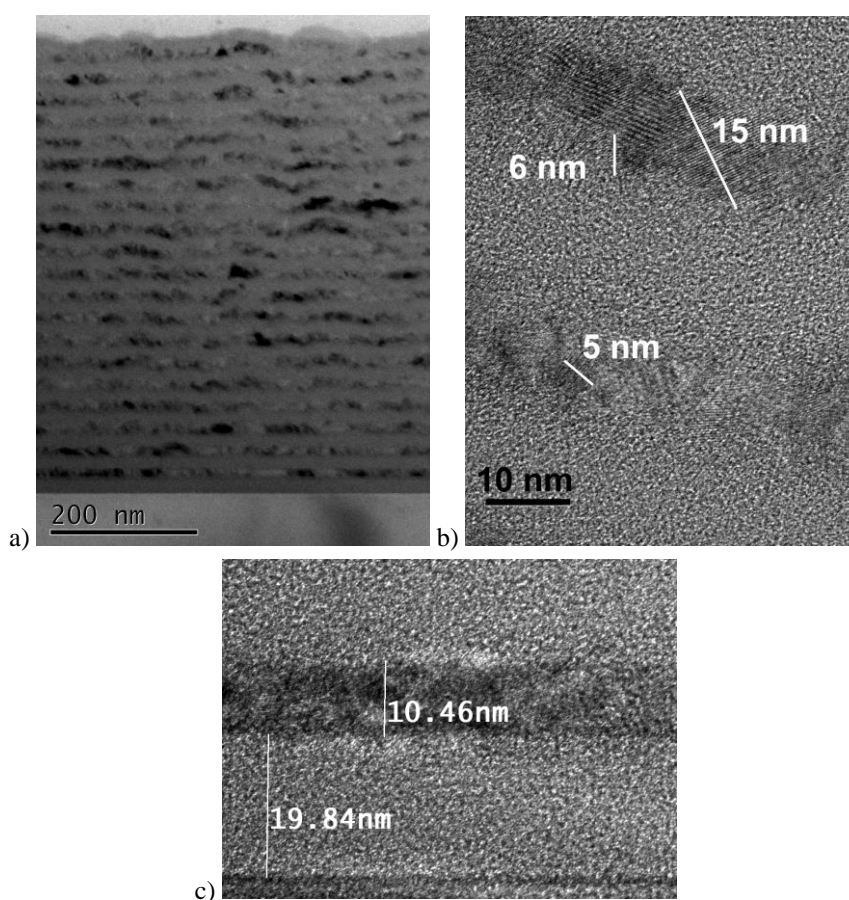
Transmisní mikroskopie ukázala strukturu vrstev jak pro vzorky hned po depozici, tak pro vytvořené nanokrystalické vrstvy. Na obr. 5.2.2 jsou zobrazeny vzorky s deponovanou tloušťkou sub-vrstev 15 nm hned po depozici, na obr. 5.2.3 po ohřevu na teplotu 1000 °C.

V TEM zobrazení jsou vidět sub-vrstvy a jejich tvar. Protože jsou vrstvy amorfní, je kontrast velmi malý, daný jen malým rozdílem hustoty a v HRTEM zobrazení je rozdíl málo znatelný. Na snímcích je vidět, jak zpočátku sub-vrstvy velmi dobře kopírují povrch substrátu a pak se postupně začínají projevovat a sčítat růstové chyby, které vedou k mírnému zvlnění vrstev. Celková tloušťka vrstev je díky tomuto zvlnění od 640 do 650 nm.

Z obrázku je vidět, že sub-vrstvy nebyly stejně široké, vrstva SiO<sub>2</sub> navazující na substrát byla široká 21 nm, následná vrstva křemíku měla pod 10 nm a tyto rozdílné tloušťky se dále

opakovaly. Je pravděpodobné, že kyslík z vrstev kyslíkem bohatších měl tendenci se šířit do okolí a rozšiřovat kyslíkem obohacenou vrstvu na úkor vrstev křemíkových.

U zkrystalizovaných vzorků bylo možno použít i difrakční kontrast a v HRTEM pozorovat u krystalitů interakci prostorové periodicity krystalu s vlnou elektronového svazku dávající pravidelné střídání světlejších a tmavších interferenčních oblastí (stringe). Rozměr těchto oblastí je dán periodicitou krystalu a dají se tedy přímo měřit mezirovinné vzdálenosti vhodně natočené krystalové mřížky i velikost krystalické oblasti. Pokud však mřížka není vhodně natočena, periodicitu se neprojeví. Vrstvy zůstaly rozvlněné vzrůstající chybou a celkové naměřené rozměry vrstvy byly od 605 do 620 nm. Rozměry sub-vrstev vyšly pod dvacet nanometrů u SiO<sub>2</sub> vrstvy navazující na substrát a nad deset nanometrů u první navazující vrstvy křemíku, během ohřevu se tedy pravděpodobně křemíková vrstva o něco málo rozrostla, avšak celková tloušťka obou sub-vrstev i celé vrstvy se snížila asi o 5 procent.

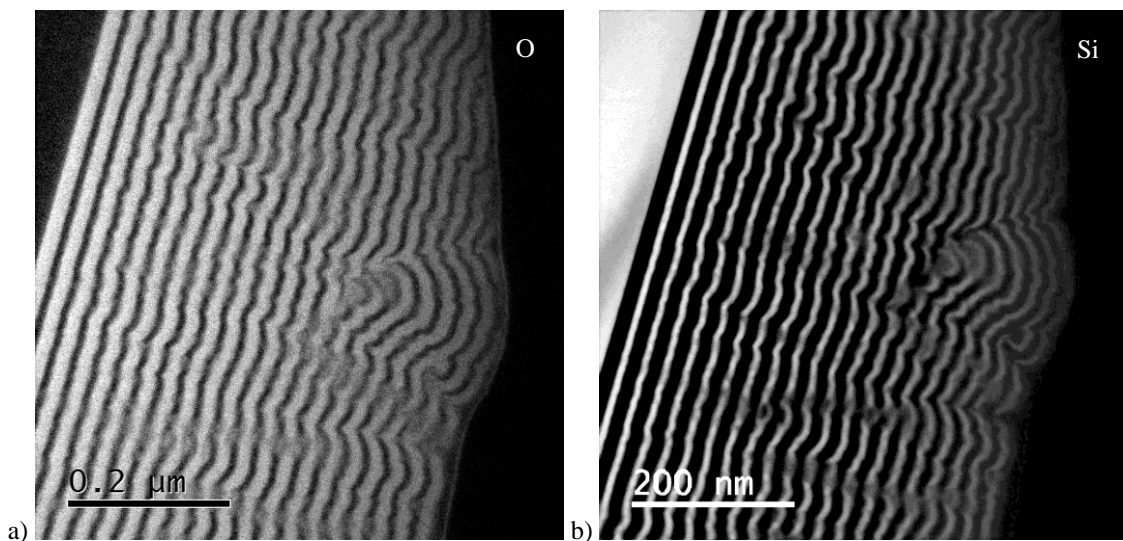


**Obr. 5.2.3** Vzorky nc-Si/SiO<sub>2</sub> s tloušťkou sub-vrstev 15 nm po žihání na teplotě 1000 °C. TEM zobrazení celé vrstvy (a), HRTEM sub-vrstev (b), měření tloušťky sub-vrstev (c).

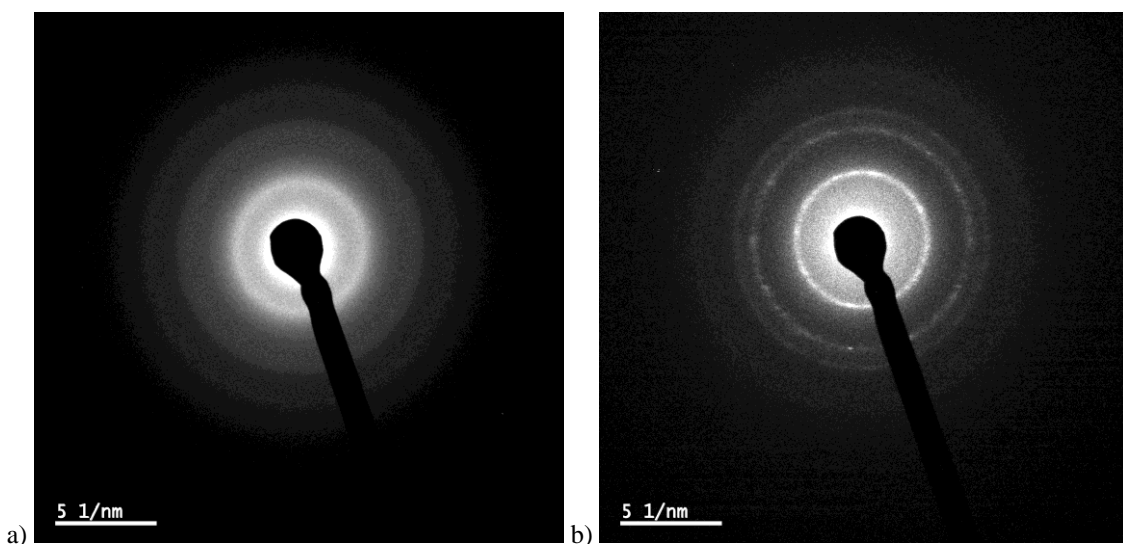
Rozměry krystalitů naměřené ze snímků vrstev 15 nm po ohřevu na teplotu 1000 °C měly rozměry kolmé na zobrazené stringe 5-16 nm a odpovídají údajům získaným z XRD. Difrakce jako metoda zobrazuje sumu všech difraktujících oblastí, mikroskop je však dokáže rozlišit a zobrazit jednotlivě, na druhou stranu má daleko větší rozptyl výsledků. Dokáže však zobrazit u izolovaných krystalitů jejich tvar. Ten nebyl kruhový, krystality nebyly izolované a měly nepravidelné tvary ovlivněné vzájemným omezováním prostoru při jejich růstu. Maximální naměřený rozměr krystalitu kolmý na atomové roviny byl více než 1,5 x vyšší než šířka vrstvy, pokud roviny tohoto krystalu nebyly rovnoběžné s rozhraním sub-vrstev.

Pomocí energiového filtru se podařilo zobrazit mapy přítomného kyslíku a křemíku ve vzorku po ohřátí na 1000 °C, jak zachycuje obrázek 5.2.4. Výsledky potvrzují výše uvedené. Záznamy elektronové difrakce (SAED, průměr selekční clony 100 nm) ukazují amorfni a

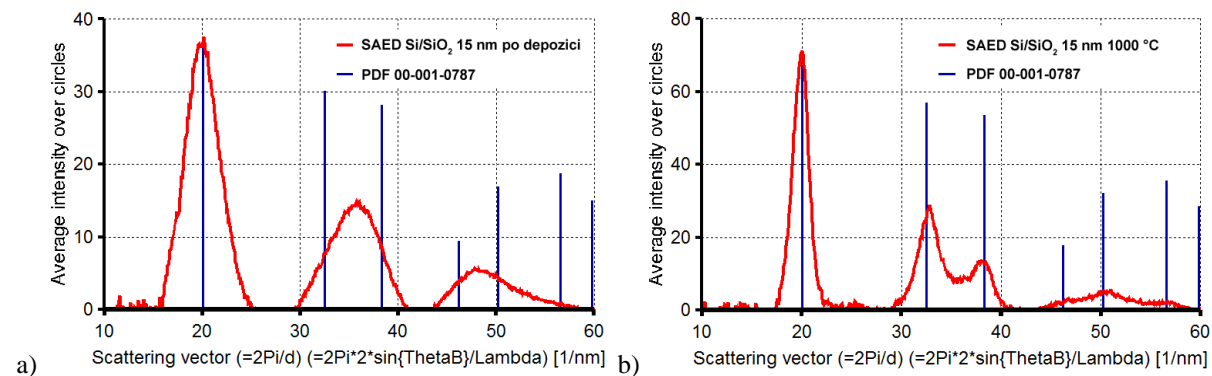
nanokrystalický záznam (viz obr. 5.2.5), přičemž nanokrystalický je ze vzorku s šířkou sub-  
vrstev 5 nm.



**Obr. 5.2.4** Mapa kyslíku (a) a křemíku (b) v CVD vzorku nc-Si/SiO<sub>2</sub> s tloušťkou sub-  
vrstev 15 nm po žihání na teplotě 1000 °C.



**Obr. 5.2.5** SAED záznamy CVD vrstev s clonou 100 μm ze vzorku a-Si:H/SiO<sub>2</sub> s tloušťkou sub-  
vrstev 15 nm v originálním stavu po depozici (a) z CVD vrstev nc-Si/SiO<sub>2</sub> s tloušťkou sub-  
vrstev 5 nm po žihání na teplotě 1000 °C (b).



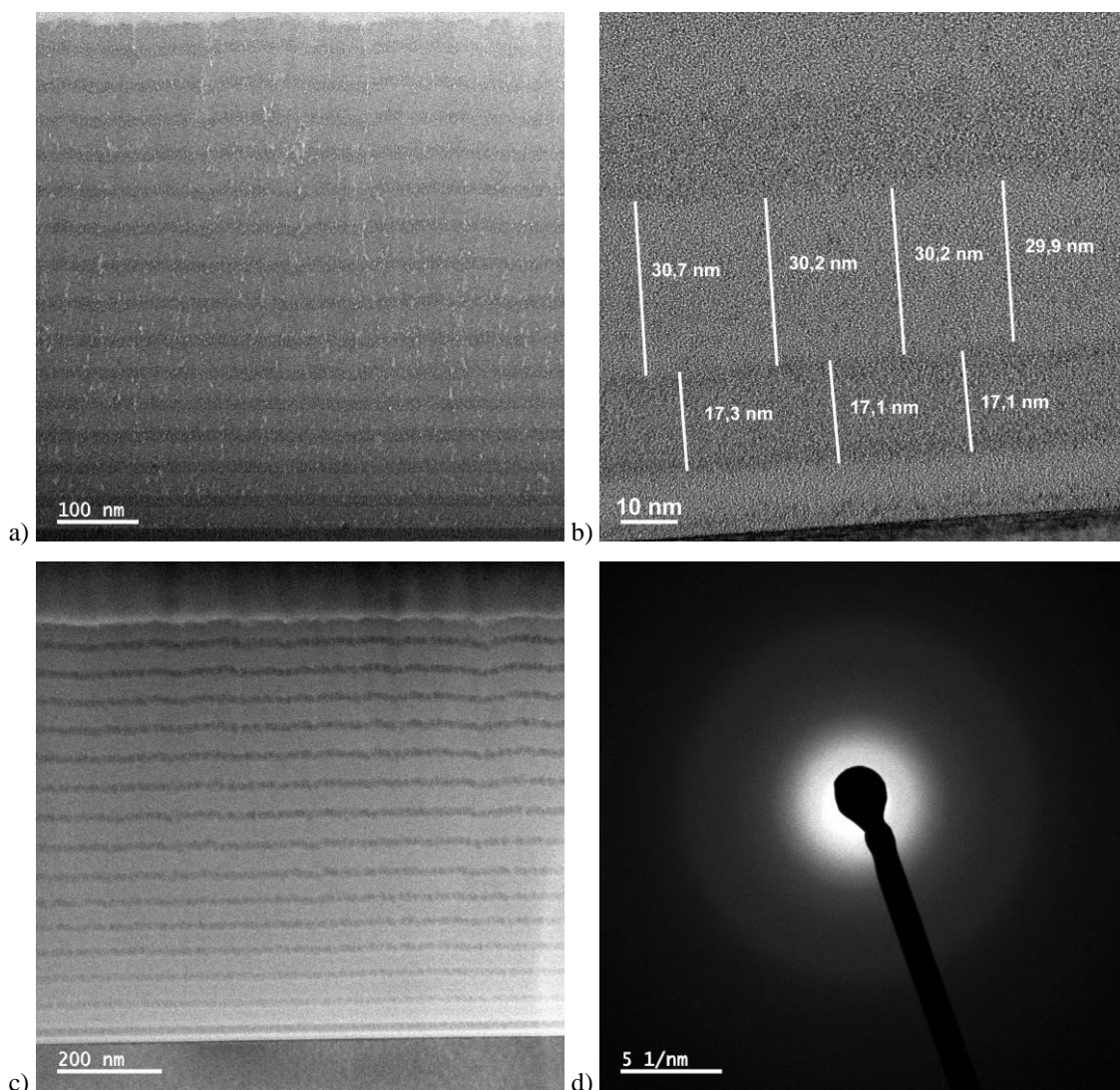
**Obr. 5.2.6** Záznam elektronové difrakce (SAED) z CVD vrstev Si/SiO<sub>2</sub> po depozici (a) a po ohřevu na 1000 °C  
(b) po kruhové integraci a srovnání s difrakcí kubického Si (PDF 00-001-0787).

Porovnáním záznamu z amorfni i krystalické vrstvy je vidět, že i amorfni látka se snaží své atomy mít v podobných vzdálenostech, ve kterých jsou uspořádány v krystalu. Po zpracování pomocí programu Process Diffraction [27] je možno kruhovou integrací získané intenzity podle difrakčního úhlu přímo srovnat se záznamy PDF databáze, první linie odpovídá podle souboru databáze PDF 00-001-0787 rovině 111 kubického křemíku s meziovinou vzdáleností 0,31355 nm, další dvě odpovídají rovinám 220 a 311 se vzdáleností 0,192 a 0,16375 nm, viz obr. 5.2.6.

Ze zjištěných rozměrů vyplynulo, že by bylo vhodné snížit čas depozice oxidických subvrstev o polovinu pro dosažení stejné tloušťky obou subvrstev hned po depozici či adekvátně pro dosažení žádaného poměru rozměrů. Při ohřevu se křemíkové vrstvy mírně rozrostly na úkor oxidu (zhruba o 5 procent), ale úbytek oxidické vrstvy vedl ke zmenšení celkové tloušťky vrstvy také okolo 5 procent.

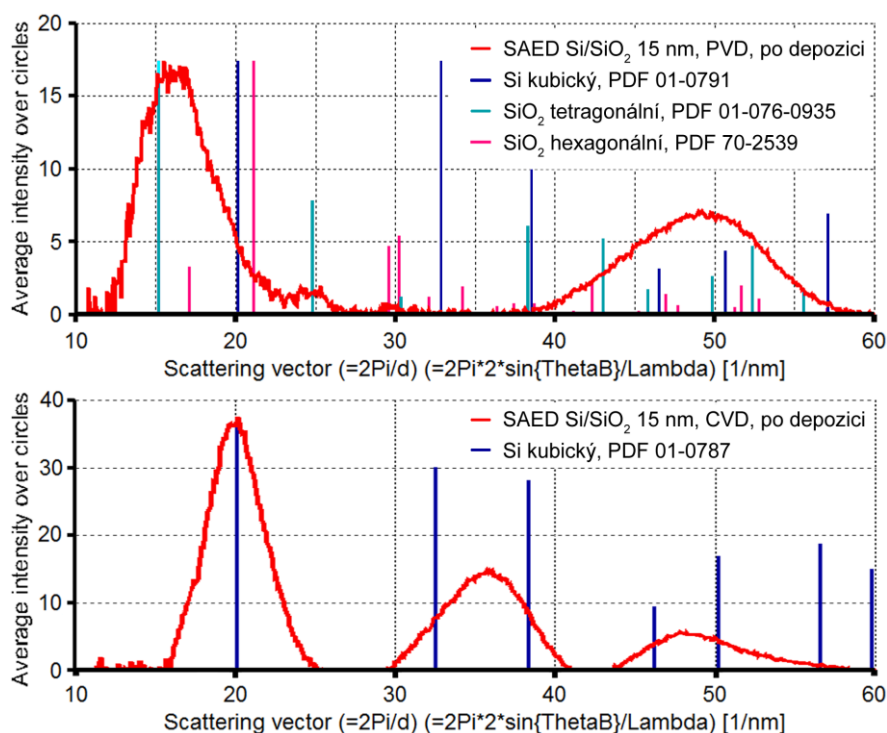
### 5.2.1.1 Intrinsické multivrstvy Si/SiO<sub>2</sub> deponované PVD

TEM obrázky multivrstev a-Si/SiO<sub>2</sub> vytvořených pomocí magnetronového naprašování (PVD) na šířku subvrstev 20 nm jsou na následujícím snímku. Velikost celé vrstvy vycházela díky zvlnění mezi 642 a 646 nm. Subvrstvy byly 17 nm a 30 nm široké, celá vrstva vykazovala pórovitost a poruchy.

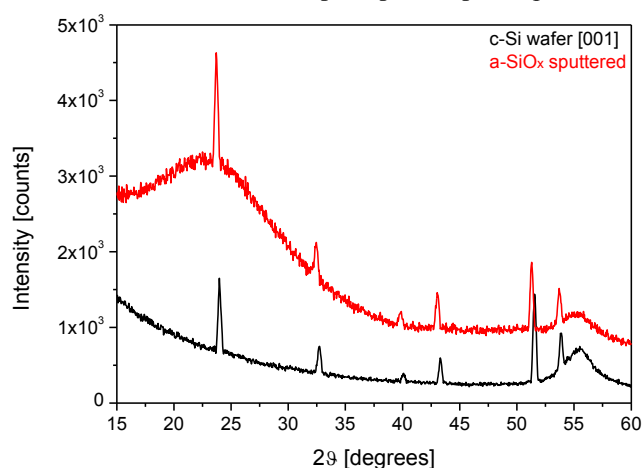


**Obr. 5.2.7** Vzorky a-Si/SiO<sub>2</sub> s deponovanou tloušťkou subvrstev 15 nm deponované pomocí PVD na kolmém řezu po depozici. TEM zobrazení (a), HRTEM (b), v EFTEM režimu zvýrazněný kontrast vrstev (c), SAED záznam z řezu vrstvy (použita selekční clona s průměrem 100 μm).

Na obrázku 5.2.8 je zpracovaný záznam elektronové difrakce (SAED) 15 nm sub-vrstev PVD po depozici, pro připomenutí spolu se záznamem 15 nm sub-vrstev deponovaných CVD procesem, měřený také po depozici. Sub-vrstvy deponované PVD procesem mají jiný poloměr difrakčních kroužků (po zpracování tedy jinou pozici difrakčních čar), než sub-vrstvy deponované CVD procesem. Mnohem blíže naměřeným pozicím mají čáry dvou modifikací oxidu křemíku a zcela chybí druhá difrakční čára na pozici vektoru rozptylu mezi 30 - 40 1/nm. Vzorok deponované PVD tedy v sobě podle SAED neobsahuje amorfni látku s takovým převažujícím lokálním uspořádáním na krátkou vzdálenost, kterou má mezi svými atomy krystal kubického křemíku.



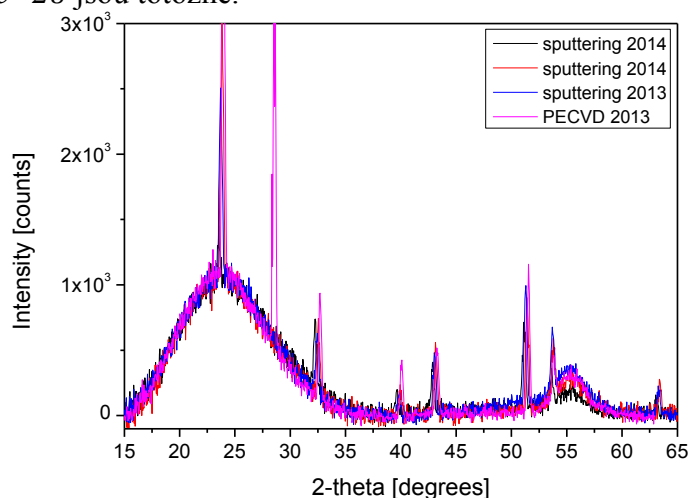
**Obr. 5.2.8** Nahoře zpracovaný SAED záznam z PVD sub-vrstev tloušťky 15 nm po depozici, srovnání s polohami difrakčních čar z PDF databáze pro kubický křemík, tetragonální nízkoteplotní oxid křemíku (Cristobalit-low) a hexagonální nízkoteplotní oxid křemíku (Quartz-low). Dole pro porovnání zopakovaný SAED záznam z obr. 5.2.6a z CVD sub-vrstev 15 nm po depozici spolu s polohami čar kubického křemíku.



**Obr. 5.2.9** Záznam z rentgenové difrakční analýzy z PVD vrstev a-Si/SiO<sub>2</sub> a samotného substrátu (u difraktogramů nebylo odřezáno pozadí).

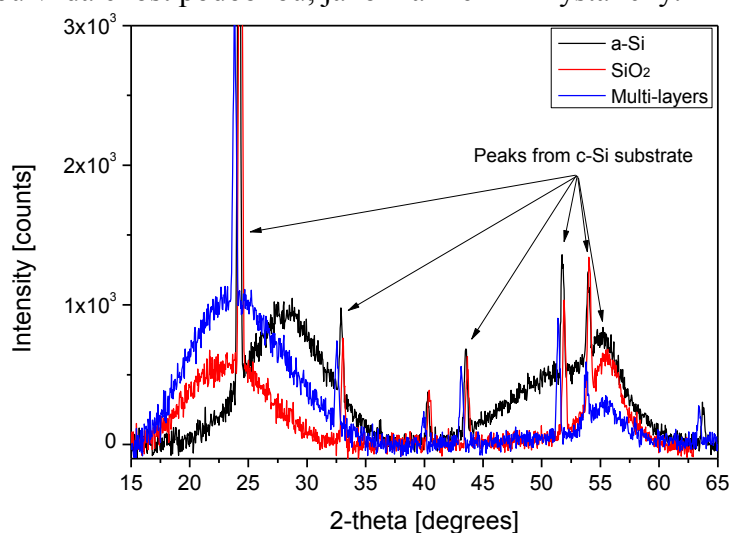
Na XRD měřeních PVD sub-vrstev se objevuje signál okolo úhlu 55° 2θ spolu s ostrými píky (Laueho píky z monochromatické bodové difrakce), které ale pocházejí už přímo ze substrátu, viz obrázek 5.2.9. Difraktogramy nemají odřezané pozadí a je vidět, že signál ze

samotné vrstvy je široký pík mezi úhlem  $20^\circ$  a  $30^\circ$   $2\theta$ . V dalším textu proto nebudeme signál ze substrátu uvažovat. Na obrázku 5.2.10 je srovnání vrstev  $\text{SiO}_2$  z PVD a PECVD depozic. Je vidět, že signál u  $55^\circ$   $2\theta$  je u nich všech přítomen z použitého substrátu a signály z vrstev okolo úhlů  $15\text{--}35^\circ$   $2\theta$  jsou totožné.



**Obr. 5.2.10** Záznam z rentgenové difrakční analýzy PVD (sputtering) multivrstev a-Si/ $\text{SiO}_2$  spolu s difraktogramem vrstvy  $\text{SiO}_2$  vytvořené technologií PECVD.

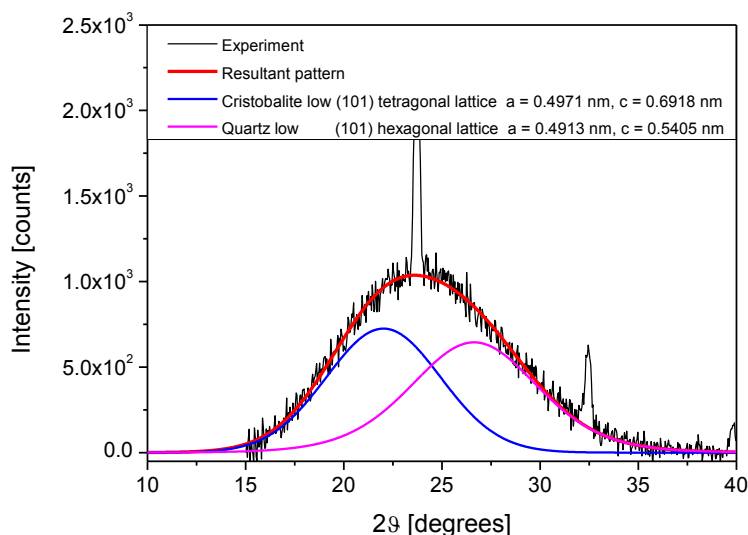
Na obrázku 5.2.11 je srovnání difraktogramů z PVD vrstev amorfního křemíku,  $\text{SiO}_2$  a multivrstev a-Si/ $\text{SiO}_2$  deponovaných pomocí PVD. Je z něho patrné, že amorfní vrstva křemíku má vrchol první široké difrakční čáry okolo  $28^\circ$  (kde má krystalický křemík signál z roviny 111 –  $28,4^\circ$ ) a další široká difrakční čára je okolo  $50^\circ$   $2\theta$  (zde se u krystalického křemíku nachází signál z rovin 220 –  $47,3^\circ$  a 311 –  $56,1^\circ$ ). Vrstva  $\text{SiO}_2$  i PVD multivrstvy a-Si/ $\text{SiO}_2$  zde ale signál nemají. Podle XRD analýzy to tedy stejně jako podle SAED znamená, že multivrstvy neobsahují křemík ani v amorfní formě, který by se snažil mít uspořádání atomů na krátkou vzdálenost podobnou, jako má křemík krystalický.



**Obr. 5.2.11** Záznam z rentgenové difrakční analýzy PVD vrstev a-Si,  $\text{SiO}_2$  spolu s difraktogramem PVD multivrstev a-Si/ $\text{SiO}_2$ .

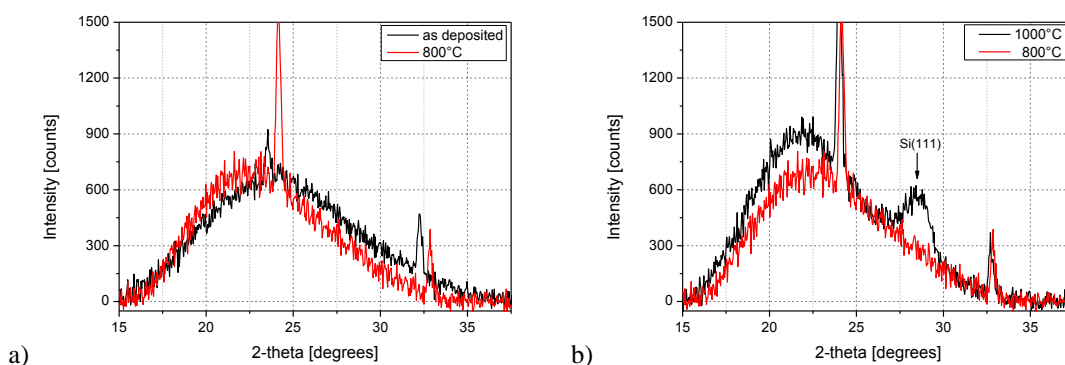
Po zjištění, že vrstvy neobsahují křemík, ale jen oxid, byla vyzkoušena možnost proložit naměřená data součtovou intenzitou ze simulovaných difrakčních čar odpovídajících změřeným datům z PDF databáze pro dvě modifikace mřížky oxidu křemíku. Modifikace s tetragonální mřížkou (nízkoteplotní Cristobalit) a modifikací s hexagonální mřížkou (nízkoteplotní Quartz). Při zachování pozicí difrakčních čar na místech odezvy z těchto dvou modifikací se podařilo původní signál velmi přesně vyrovnat.





**Obr. 5.2.10** Detail rentgenogramu PVD multivrstev a-Si/SiO<sub>2</sub> spolu s vyrovnáním této difrakční čáry pomocí sečtení intenzit dvou simulovaných čar s vrcholy jejich intenzit na difrakčních čarách oxidu křemíku v jeho dvou nízkoteplotních modifikacích, Cristobalitu a Quartz.

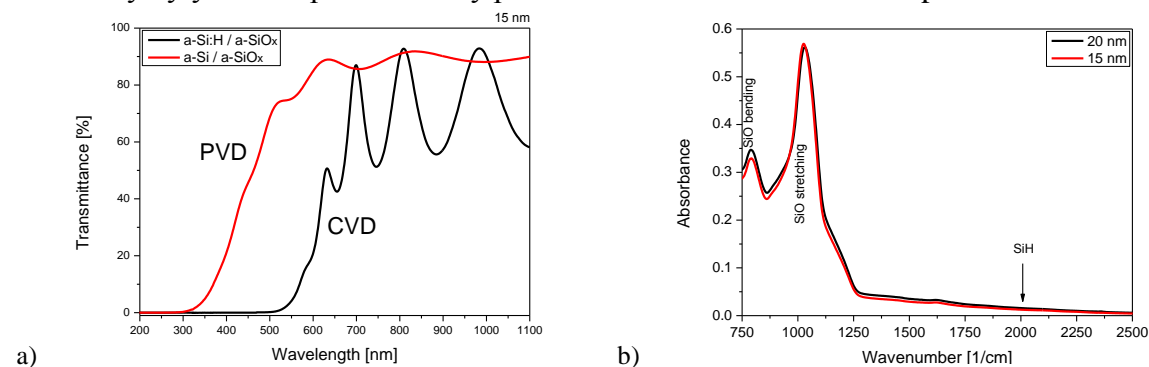
Po ohřátí vzorků ve vysokoteplotní vakuové komoře byly vrstvy opět zkoumány pomocí XRD.



**Obr. 5.2.11** Detail XRD širokého signálu vrstev po vakuovém ohřevu na teplotu 800 °C (a) a 1000 °C (b).

Maximum signálu z vrstev se po ohřevu na 800 °C posunulo směrem k pozici Cristobalitu, po ohřevu na 1000 °C se posunulo ještě více, přičemž se objevila difrakční čára na pozici rovin 111 kubického křemíku. Ve vrstvě tedy začaly při teplotě 1000 °C vznikat krystality kubického křemíku.

Vrstvy byly rovněž prozkoumány pomocí viditelné a infračervené spektrometrie.



**Obr. 5.2.12** Porovnání propustnosti pro multivrstvy deponované pomocí PVD (a-Si/a-SiO<sub>2</sub>) a CVD (a-Si:H/a-SiO<sub>2</sub>) z UV Vis spektrometrie (a), FTIR spektrometrie PVD multivrstev s šířkou sub-vrstev 15 a 20 nm (b).

Z výsledků optické spektrometrie vyplynulo, že propustnost vrstev deponovaných pomocí PVD odpovídá více oxidu křemíku, neboť začíná propouštět záření již na vlnové délce

300 nm (což odpovídá energii a optické šířce zakázaného pásu 4,1 eV), kdežto propustnost vrstev deponovaných pomocí CVD odpovídá více čistému křemíku, protože začíná propouštět až záření s vlnovou délkou 500 nm a delší (energie a optická šířka zakázaného pásu 2,48 eV), viz obr. 5.2.12a. Dále optická spektroskopie prokázala, že vrstvy deponované pomocí PVD neobsahují žádné vazby SiH, tedy neobsahují vázaný vodík jako vrstvy z CVD, ale obsahují vazby SiO, tedy oxid křemíku, viz obr. 5.2.12b.

Multivrstvy deponované pomocí PVD tedy odpovídají vlastnostmi oxidu křemíku, obrázky z transmisní mikroskopie však odhalily dvě rozdílné vrstvy rozdílné síly (17 a 30 nm). Nejspíše tak vrstvy odpovídají modifikacím oxidu křemíku, můžeme je nazvat křemíkem obohacené (silicon rich) a ochuzené (silicon poor) sub-vrstvy. Během depoziční fáze křemíku bez přívodu kyslíku mohl být jednak kyslík jako reaktivní plyn přítomen ve zbytkové formě a pak mohlo docházet během depozice oxidických sub-vrstev i k implantaci záporných iontů kyslíku do křemíkové vrstvy.

Pomocí energiově filtrované mikroskopie se podařilo zvýšit kontrast zobrazených sub-vrstev, přičemž sub-vrstva kontrastem bližší křemíkovému substrátu byla tenčí, o změřené tloušťce 17 nm. Pravděpodobně v těchto vrstvách s vyšším obsahem křemíku se pak při teplotě 1000 °C začaly tvořit nanokrystaly kubického Si, změřené pomocí XRD.

Tyto vlastnosti PVD vrstev jsou velmi výhodné, neboť by umožnily sestavení intrinsické vrstvy solárního článku, která by - použita jako první vrstva - byla schopna pohlcovat fotony slunečního záření s vyšší energií s účinností vyšší než vrstvy z amorfního a nanokrystalického křemíku. Fotony s nižší energií by jí prošly a byly pohlceny v dalších částech multivrstevného solárního článku.

Z vyhodnocení parametrů naměřených i dekonvolučně zjištěných difrakčních čar vzorků ohřátých na 1000 °C bylo možno stanovit vlastnosti, shrnuté v tabulce 5.2.2. Velikost nanokrystalitů vychází 4 nm, přičemž s růstem deponované tloušťky sub-vrstev se mírně zvyšuje objem nanokrystalické fáze a snižuje mikrodeformace.

**Tab. 5.2.2** Výsledky XRD měření PVD multivrstev nc-Si/SiO<sub>2</sub>.

Multivrstvy	Velikost krystalitů [nm]	Mikrodeformace $\epsilon$ [-]	Objem nanokrystalické fáze [%]	Koncentrace nanočástic [cm <sup>-3</sup> ]	Objem SiO <sub>2</sub> fáze Quatrz [%]
110-11 (20nm)	4	0.016	19	3x10 <sup>18</sup>	51
110-13 (15nm)	4	0.018	17	2.8x10 <sup>18</sup>	50

Podle změřených šířek sub-vrstev a jejich identifikace pomocí EFTEM by pro dosažení stejné tloušťky sub-vrstev bylo potřeba zkrátit čas depozice oxidu na polovinu.

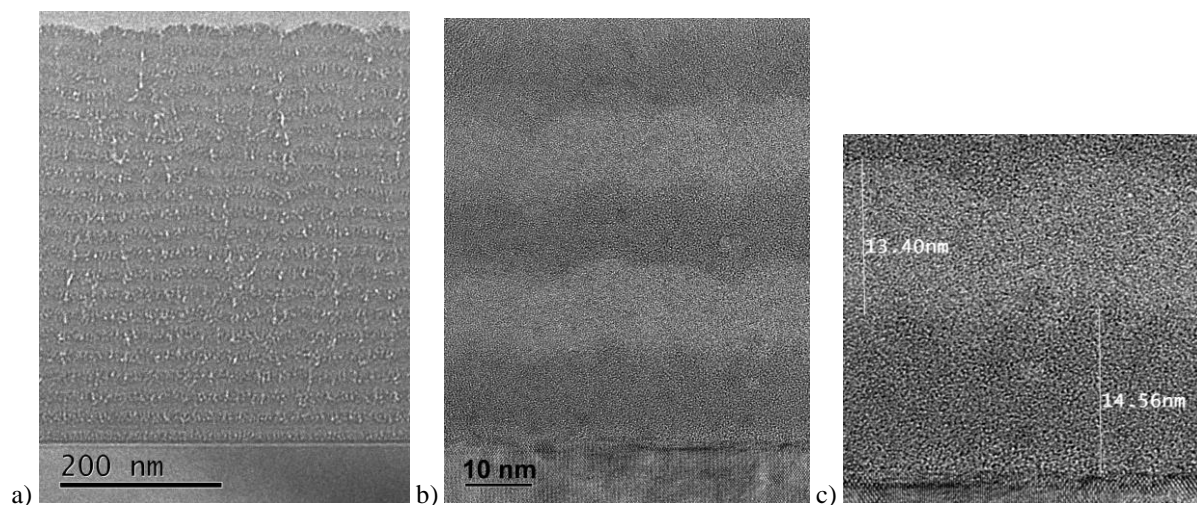
## 5.2.2 Intrinsické multivrstvy Si/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>

Vzorky se sub-vrstvami amorfního hydrogenizovaného křemíku (a-Si:H) a Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> o tloušťce 510 až 530 nm připravené PECVD byly opět zahřívány na 700-1000 °C. Tloušťka sub-vrstev křemíku byla 5, 10, 15 a 20 nm.

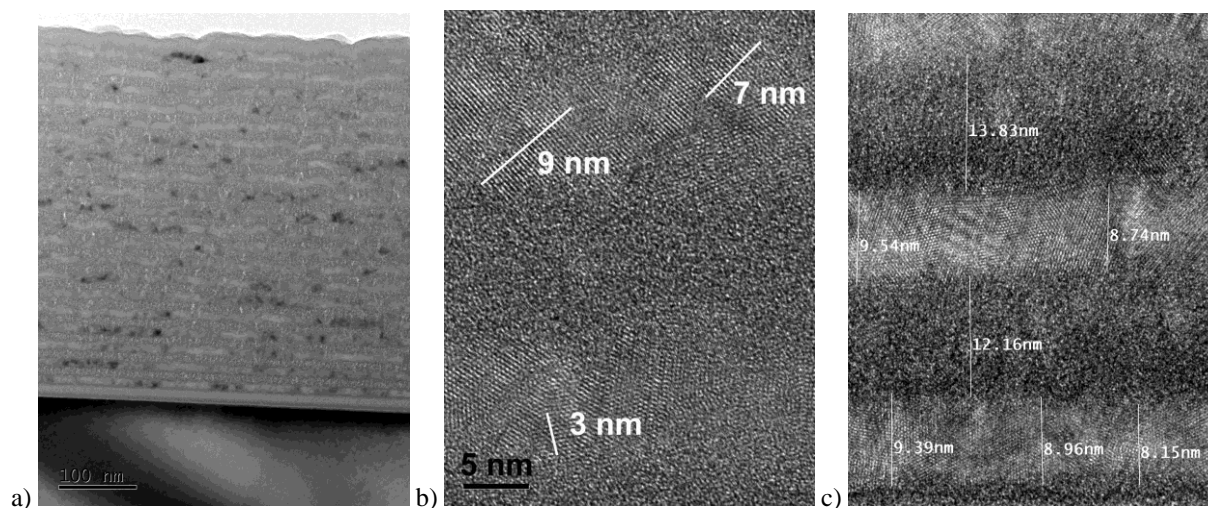
Na obrázku 5.2.13 jsou zobrazeny příčné řezy vrstvou deponovanou na tloušťku sub-vrstev 15 nm po depozici. Vrstva se opět růstovými chybami mírně rozvlnila a její tloušťka se pohybovala od 513 do 521 nm. Sub-vrstvy nitridu vykazovaly pórovitost a poruchy, které ve vyšších vrstvách zasahovaly i do vrstev křemíku. Tloušťky prvních vrstev byly mírně pod 15 nm, ale nebyl mezi nimi tak výrazný rozdíl jako CVD vrstev u oxidu. První vrstva nitridu měla výšku 14,5 nm a křemíku 13,4 nm. Opět se tak nejspíše dusík měl tendenci šířit do okolí.

Na obrázku 5.2.14 jsou příčné řezy stejné vrstvy po ohřátí na 1000 °C. Sub-vrstvy křemíku celé prokryšovaly a jednotlivé krystality se překrývaly. Jejich velikost bylo tedy možno určit jen orientačně, pohybovala se mezi 3 až 15 nm. Tvar krystalitů byl velmi výrazně

dán jejich omezováním během růstu i jejich překrýváním v zobrazovaném objemu. Maximální rozměr byl opět cca 1,5 x vyšší než šířka vrstvy při nepravidelném tvaru.



**Obr. 5.2.13** Vzorok Si/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> s tloušťkou sub-vrstev 15 nm po depozici. TEM zobrazení (a), HRTEM amorfních vrstev (b), změřené tloušťky vrstev (c).



**Obr. 5.2.14** Vzorok Si/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> s tloušťkou sub-vrstev 15 nm po ohřevu na 1000 °C. TEM zobrazení (a), HRTEM (b), změřené tloušťky vrstev (c).

Velikosti krystalitů stanovené pomocí XRD jsou zaznamenány v tabulce 5.2.3. Z výsledků XRD vyplývá, že teplota krystalizace je ovlivněna nejen teplotou, ale i tloušťkou sub-vrstev křemíku. U vrstev 5 nm a 10 nm je teplota vzniku krystalitů posunuta na 1000 °C resp. 800 °C, zatímco vrstvy s tloušťkou 15 nm a 20 nm krystalizují již za teploty 700 °C. Od tloušťky sub-vrstev 10 nm se s růstem teploty ani s růstem tloušťky sub-vrstev krystality příliš nezvětšují, ale vyjádřeno mírou mikrodeformace  $\varepsilon$ , mají stále dokonalejší vnitřní strukturu.

Rozměry krystalitů získané RTG jsou ve shodě s velikostí pozorovanou pomocí TEM. Zpracování RTG umožnilo získat souhrnná data z krystalitů ve vrstvách, RTG nicméně neumožňuje získat údaje o amorfni látce, nevidí tedy vrstvy nitridu (či oxidu) a také nevidí tvar krystalitů, neboť umožňuje spočítat rozměry krystalitů kolmé na krystalové roviny. Je jí proto možné zjistit rozměry krystalitů větší než šířka vrstvy, což se u sub-vrstev 5 nm potvrdilo.

Transmisní mikroskopie je schopna získat nejen rozměry, ale i tvar krystalitů. Je díky ní také patrné, že vrstvy křemíku po ohřevu prokrystalizovaly celé, přičemž pro výraznější kvantově rozměrový efekt a výhodnější použití v solárních článcích jsou lepší izolované

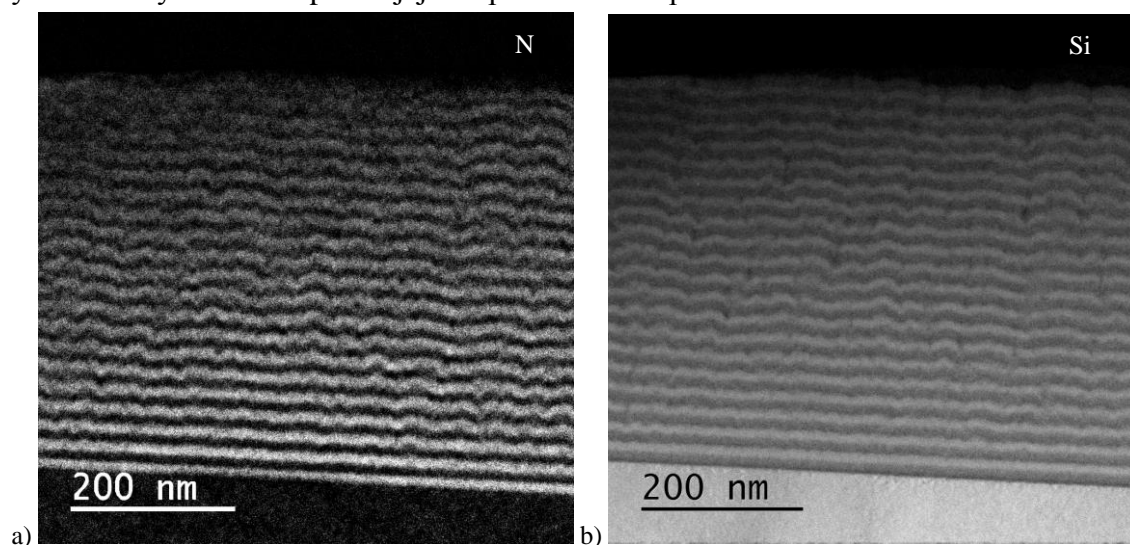
krystality. K jejich dosažení bude nejspíše třeba modifikovat depoziční proces budoucích nanokrystalických křemíkových sub-vrstev tak, aby byly o křemík mírně ochuzeny.

**Tab. 5.2.3** Výsledky XRD měření pro CVD multivrstvy nc-Si/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>.

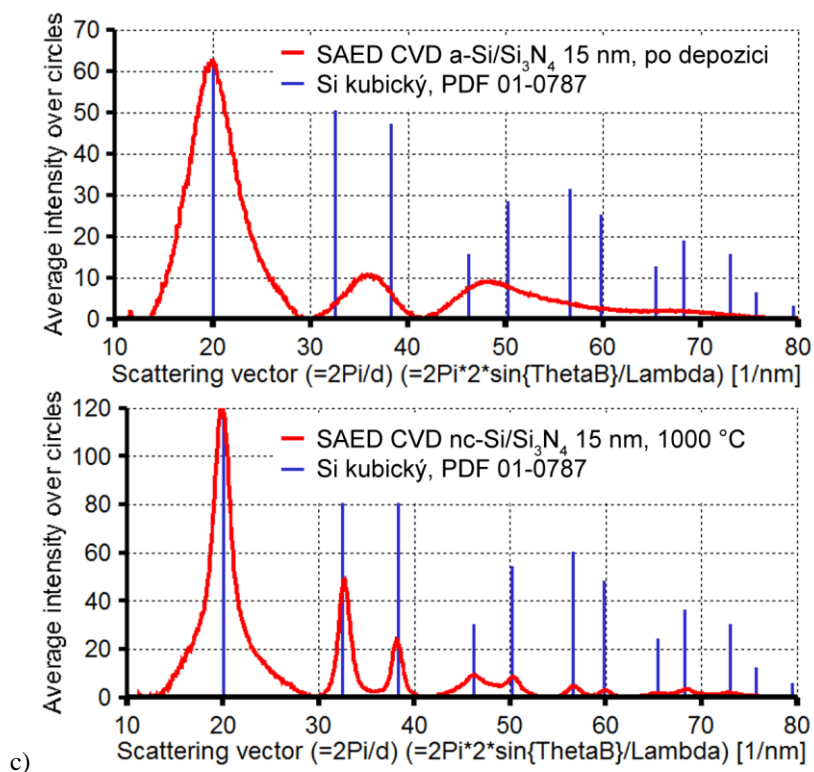
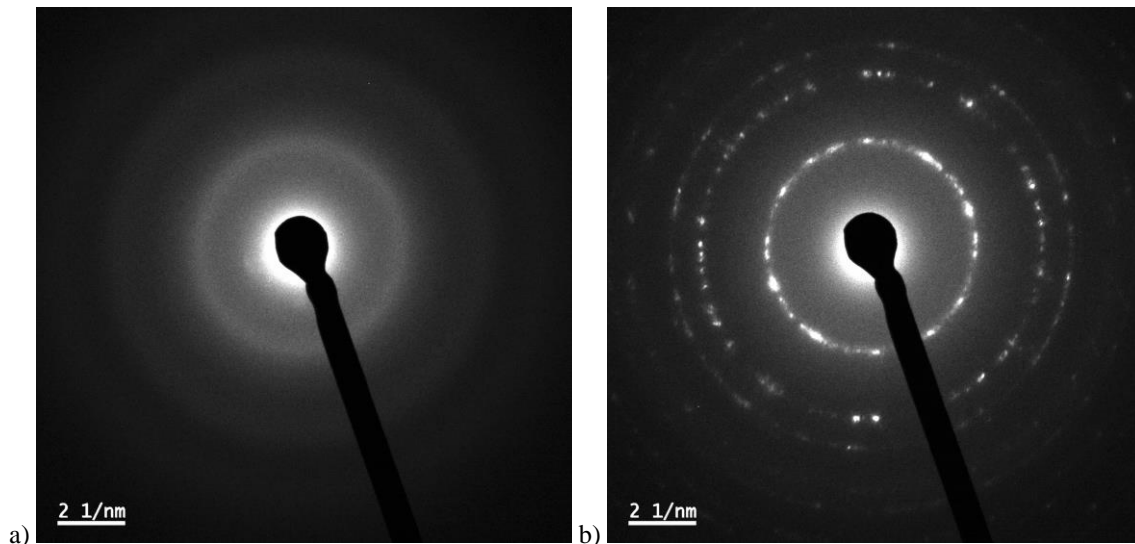
Tloušťka sub-vrstev	<i>hkl</i>	700 (°C)		800 (°C)		1000 (°C)		1100 (°C)	
		$\langle D \rangle$ (nm)	$\langle \varepsilon \rangle$ (-)	$\langle D \rangle$ (nm)	$\langle \varepsilon \rangle$ (-)	$\langle D \rangle$ (nm)	$\langle \varepsilon \rangle$ (-)	$\langle D \rangle$ (nm)	$\langle \varepsilon \rangle$ (-)
5 nm	111	a	a	a	a	3	0.040	5	0.037
	220					5	0.025	12	0.025
10 nm	111	a	a	6	0.028	6	0.022	8	0.026
	220			6	0.011	9	0.015	8	0.014
15 nm	111	4	0.082	4	0.039	3	0.019	5	0.022
		4	0.010	8	0.014	7	0.010	11	0.014
	220	6	0.009	9	0.008	12	0.008	9	0.006
	331	7	0.006	10	0.007	14	0.008	10	0.006
20 nm	111	3	0.025	5	0.025	5	0.029	7	0.039
		9	0.007	9	0.007	9	0.006	17	0.010
	220	10	0.004	12	0.005	11	0.004	3	0.020
		7	0.022	4	0.017			19	0.005
	311	10	0.004	10	0.004	12	0.004	13	0.005

Tloušťka celé zobrazené vrstvy zobrazené pomocí TEM nyní vycházela mezi 450 a 460 nm, tloušťka prvních sub-vrstev nitridu okolo 12-14 nm a křemíku 8-10 nm. Zmenšily se tedy sub-vrstvy z obou materiálů a celková tloušťka se zmenšila více než u oxidových vrstev (na těchto vzorcích zhruba o 13 procent). Pro dosažení stejných šířek vrstev po depozici stačí snížit čas depozice nitridu jen zhruba o deset procent času, pro stejné šířky vrstev po ohřevu na 1000 °C by bylo vhodné snížit čas depozice nitridu o cca třetinu. Po ohřátí se křemíková vrstva zmenšila o zhruba 30 procent, zatímco nitridová méně, jen o zhruba 15 procent. Po ohřevu se také výrazně snížila porozita nitridových vrstev.

Na obrázku 5.2.15 jsou prvkové mapy dusíku a křemíku v těchto vrstvách, získané pomocí EFTEM. Obrázek 5.2.16 zachycuje SAED záznamy elektronové difrakce z amorfních a zkrystalizovaných vrstev spolu s jejich zpracováním a polohami čar kubického křemíku.



**Obr. 5.2.15** Prvkové mapy získané pomocí EFTEM na příčných řezech 15 nm nc-Si/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> sub-vrstev po ohřevu na 1000 °C. Mapa dusíku (a), mapa křemíku (b).

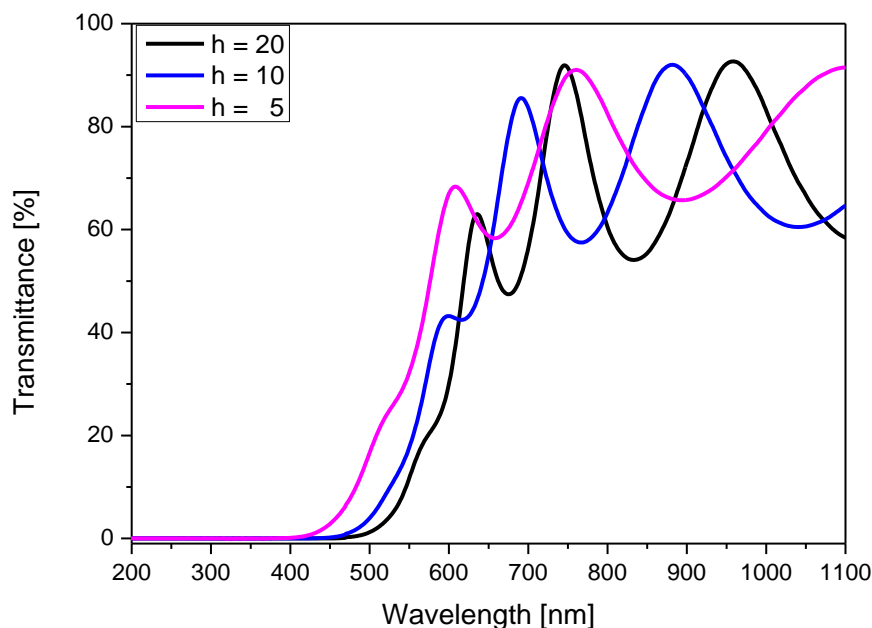


**Obr. 5.2.16** Záznam elektronové difrakce (SAED) z vrstev po depozici (a), po ohřevu na 1000 °C (b) a zpracované pomocí programu Process Diffraction spolu s polohami čar kubického křemíku (c).

Mezirovinné vzdálenosti u krystalického materiálu opět odpovídají kubickému křemíku, difrakční záznam svědčí o větší míře difrakce z jednotlivých zrn (světlé body), které jsou však stále vzájemně neuspořádané a orientované do všech směrů. Opět je dobře vidět tendence atomů amorfni látky uspořádat se v podobných vzdálenostech jako v plně uspořádané krystalické struktuře.

Z měření UVVIS propustnosti těchto vrstev lze usuzovat na potvrzení kvantově rozměrového efektu změny šířky zakázaného pásu, i když tento se může uplatnit jen v jedné ose. Toto optické měření na obrázku 5.2.17 vrstev po depozici zachycuje celkovou propustnost jednotlivých deponovaných vrstev v závislosti na energii dopadajících fotonů a ukazuje, že s rostoucí tloušťkou sub-vrstev klesá energie fotonů, které jsou vrstvou pohlceny. Vrstva s tloušťkou sub-vrstev 5 nm pohltí všechny fotony s vlnovou délkou 420 nm, kdežto fotony s menší energií (delší vlnovou délkou) začíná propouštět. Sub-vrstvy 20 nm plně pohltí

ještě i fotony s vlnovou délkou 500 nm, tedy s nižší energií a jejich šířka zakázaného pásu musí být menší. Se zmenšujícím se rozměrem se tedy šířka zakázaného pásu zvětšuje.



**Obr. 5.2.17** UVVIS měření propustnosti vrstev nc-Si/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> po depozici v závislosti na tloušťce sub-vrstev křemíku.

Popsané vrstvy ještě nejsou pro intrinsické vrstvy solárních článků vhodné. Bylo by potřebné zmenšit velikosti oblastí izolujících krystality, aby mohly uvolněné nosiče náboje mezi nimi pomocí tunelového jevu přecházet a dosáhnout elektrod článku. Také krystality by měly být velmi podobných velikostí, s velmi dobrou vnitřní uspořádaností atomů, tedy s velmi malou mírou mikrodeformace a nejlépe kruhového tvaru. Výroba a testování vrstev s těmito nanokrystalitami se však ani v budoucnu neobejde bez možnosti zobrazování těchto vrstev v přímém prostoru a zde transmisní elektronová mikroskopie má své nezastupitelné místo.

## 6 Závěr

Naměřený soubor dat byl u zirkoniových slitin součástí výzkumu, jehož cílem bylo rozšířit znalosti o používaných materiálech pro povlakové trubky jaderného paliva a získat data o materiálech nových, spolu s ověřením použitelnosti stávajícího kritéria bezpečnosti jaderných elektráren, případně poskytnout podklady pro možnost určení kritéria nového. Naměřená data v rámci celého projektu „Zvýšení bezpečnosti jaderných elektráren při haváriích typu LOCA“ vedla mimo jiné k zpřesnění difuzního modelu rozložení kyslíku v materiálu a umožnila zpřesnit podklady pro popsání vlivů kyslíku a vodíku na mechanické vlastnosti jednotlivých zirkoniových slitin a návrhu možného nového bezpečnostního kritéria použitelného k stanovení bezpečného provozu jaderných elektráren.

Stanovené závislosti lokální indentační tvrdosti na lokálním obsahu kyslíku vyšly:

$$\text{pro slitinu Zry-4S} \quad y = 2,1086 x + 1,3008,$$

$$\text{pro slitinu Zry-4} \quad y = 1,8758 x + 1,6675,$$

$$\text{pro slitinu Zr1Nb} \quad y = 1,7474 x + 2,7171,$$

$$\text{pro slitinu E110} \quad y = 2,81 x + 0,5089,$$

kde  $x$  je lokální obsah kyslíku v hmotnostních procentech,  $y$  je lokální indentační tvrdost v GPa. Vliv hydridů na závislost tvrdosti slitiny na obsahu kyslíku byl vyloučen nezahrnutím vzorků s vyšším obsahem vodíku do stanovení závislosti.

Byly změřeny průběhy obsahu kyslíku na kolmých řezech zirkoniových slitin. Vliv prostředí vysokoteplotního žíhání byl prozkoumán srovnáním obsahů po žíhání v páře, na vzduchu a v argonu, kdy se pára projevila jako zdroj kyslíku i vodíku, vzduch kyslíku a argon jen ohřevem. U vzorků s vrstvou nízkoteplotního oxidu se potvrdilo, že tato oxidická vrstva vznikající na slitinách zirkonia za provozních podmínek v reaktoru při LOCA události slouží jako zdroj kyslíku, neboť během oxidace v argonu, který není vnějším zdrojem kyslíku, změřená tloušťka oxidické vrstvy klesala a obsah kyslíku ve slitinách se zvyšoval. Zároveň určitá vrstva oxidu (pokud v ní nejsou trhliny) slouží u slitin i jako bariéra průniku vodíku a kyslíku, neboť u slitiny E110 bez vrstvy oxidu po žíhání v páře byly hodnoty obsahu kyslíku i vodíku v kovu vyšší, než vzorky s 10  $\mu\text{m}$  vrstvou oxidu. Vzorky slitiny E110 s vrstvou oxidu 30  $\mu\text{m}$  však už měly hodnoty kyslíku i vodíku vyšší než vzorky bez předoxidace.

S dobou žíhání i vzrůstem teploty rostl obsah kyslíku ve slitinách zirkonia, kdy kyslík v kovu tvořil vrstvu  $\alpha$ -Zr navazující na vrstvu oxidu a hlouběji jeho zrna jako důsledek kyslíkem stabilizovaných oblastí. Ze srovnání slitin vyplynulo, že nejvýrazněji přebírá kyslík do kovu slitina Zr1Nb a za ní porovnatelně ostatní slitiny. U slitin E110 i Zr1Nb bylo pozorován vznik  $\alpha$ -Zr zrn v kovu před růstem  $\alpha$ -Zr vrstvy navazující na oxid.

Elektronová mikroskopie neumožňuje analyzovat množství vodíku. Srovnáním hodnot vodíku pro celý vzorek zjištěný jinou metodou s mikrostrukturou a profily množství kyslíku ve slitině Zr1Nb s různou předoxidací vyplynulo, že vodík působí na množství a rozmístění kyslíku v kovu. U slitiny Zr1Nb byl pozorován s růstem obsahu vodíku nárůst mocnosti kyslíkem obohacené vrstvy u povrchu kovu pro žíhání v páře o teplotě 950 °C. Totéž chování za této teploty bylo pozorováno pro slitinu Zry-4, kde navíc bylo pozorováno shlukování kyslíkem obohacených oblastí hlouběji v kovu.

Při žíhání za 950 °C v argonu byla pro tyto slitiny (Zry-4 a Zr1Nb) pozorována zvýšená tvorba  $\alpha$ -Zr ostrůvků v  $\beta$ -Zr, nejspíše díky vyprchávání vodíku ze slitiny, neboť pro žíhání v páře docházelo k růstu  $\alpha$ -Zr ostrůvků výrazně méně. Pro vzorky žíhané v páře za této

teploty nebyl na obsah kyslíku hluboko v kovu mimo tyto obohacené oblasti u slitin Zr1Nb ani Zry-4 vliv vodíku pozorován. Celkové množství kyslíku soustředěného do  $\alpha$ -Zr vrstvy a ostrůvků ve slitině Zr1Nb bylo ale s vyšším počátečním obsahem vodíku (po předoxidaci v páře) vyšší než pro vzorky bez vodíku (po předoxidaci na vzduchu). Za jiných teplot ale chování slitin nebylo tak jednoznačné a vliv vodíku na distribuci kyslíku si dozajista zaslouží dalšího zkoumání. Slitina E110 má z těchto slitin z tohoto hlediska výjimečné vlastnosti, neboť vykazovala nejmenší, až do zhruba 1050 °C takřka zanedbatelné, obsahy vodíku.

V druhé části se pomocí elektronové mikroskopie podařilo zobrazit a popsat struktury vznikající při depozici velmi tenkých vrstev slibujících díky svým vlastnostem jako intrinsické vrstvy s laditelnou šířkou zakázaného pásu (band gap) změnit možnosti fotovoltaiických článků druhé a třetí generace. Podařilo se využít jedinečných možností elektronové mikroskopie oproti ostatním metodám a přímo zobrazit struktury těchto vrstev s rozlišením až na jednotlivé atomové roviny.

Byly určeny tloušťky jednotlivých sub-vrstev a tvar jejich rozhraní. U obou materiálů byla zjištěna vyšší tloušťka oddělujících izolačních sub-vrstev z oxidu či nitridu křemíku, než byl předpoklad z parametrů depozice a bylo doporučeno upravit dobu depozice sub-vrstev. Byly zobrazeny a změřeny krystality v sub-vrstvách křemíku. Krystality neměly kruhový tvar a zaplňovaly celé křemíkové sub-vrstvy, přičemž jejich maximální rozměr ve směru kolmém na atomové roviny mohl být vyšší než tloušťka sub-vrstvy.

Pomocí EFTEM byly stanoveny mapy rozložení křemíku, kyslíku (či dusíku) v kolmých řezech tenkých vrstev či zvýšen kontrast a identifikovány oblasti na daný prvek chudší a bohatší.

Získaná data z TEM byla zkonfrontována s daty získanými z RTG. Získané poznatky pomohly k dalšímu pochopení chování a vlastností těchto struktur. Změny šířky zakázaného pásu způsobené změnou struktury byly dokumentovány pomocí optických měření.



## Shrnutí

Práce se zabývá elektronovou mikroskopií a jejím využitím v materiálových vědách. V první části je popsáno testování vlastností zirkoniových materiálů používaných v jaderné energetice jako nosiče a pouzdra jaderného paliva pro reaktory elektráren v reakci na havarijní stav reaktoru. Na materiál obalující tablety nukleárního paliva v jaderném reaktoru působí spolu se zvýšenou teplotou vodní prostředí vedoucí k vytváření oxidických vrstev i k pronikání kyslíku i vodíku do materiálu, kde jsou tyto prvky schopny změnit jeho vlastnosti. Pro čtyři slitiny bylo provedeno prozkoumání hloubkové koncentrace kyslíku pomocí lokální prvkové analýzy využívající přímo buzené charakteristické rentgenové záření vznikající v materiálu interakcí s elektronovým svazkem a tato koncentrace v závislosti na tepelné historii materiálů porovnána s obsahem vodíku a mechanickými vlastnostmi slitin. Byl stanoven vliv předoxidace a vysokoteplotního zatěžování na obsah kyslíku a korelace množství kyslíku na indentační tvrdost slitin zjištěnou pomocí nanoindentačních měření a velikost základní buňky zirkonia stanovené pomocí rentgenové difrakce.

V druhé části se práce soustřeďuje na oblast tenkovrstvých solárních článků, kde je elektronová mikroskopie schopna zobrazit a prozkoumat materiál až na úroveň atomových rovin a spolu s rentgenovou difrakcí a optickými metodami je ze získaných údajů možno stanovit strukturu materiálu a její vliv na pozorované vlastnosti. Tato měření jsou použita na zkoumání tenkých vrstev křemíku oddělených křemíkovým oxidem a nitridem před a po vysokoteplotním žháním, během něhož v těchto vrstvách začínají růst nanorozměrné krystality křemíku. Tyto krystality působí jako kvantové tečky, u kterých v amorfním okolním materiálu kvantově-rozměrový efekt způsobí změnu velikosti šířky zakázaného pásu, čímž je tento materiál schopen absorbovat fotony s jinou minimální energií. Tato vlastnost z tohoto materiálu činí ideálního kandidáta na laditelné intrinsické vrstvy tandemového solárního článku. Je popsána a zobrazena struktura materiálu pomocí transmisní elektronové mikroskopie a porovnána s informacemi získanými z rentgenové difrakce, kdy je pomocí obou metod stanovena struktura pozorovaných tenkých vrstev, přičemž vliv této struktury na změnu velikosti zakázaného pásu je dokumentován optickými měřeními.

## Resume

This work deals with electron microscopy and its application in material science. First section describes the testing properties of zirconium materials used in nuclear power plants as carriers and cases of nuclear fuel in response to the emergency state of the reactor. The water environment operated at elevated temperature in the reactor take effect to the material, leading to the formation of oxide layers as well as the penetration of oxygen and hydrogen into the material, where these elements are able to change material properties. The in-depth oxygen concentration profile for four zirconium alloys was carried out from the local elemental analysis using directly excited characteristic X-rays generated in the material by interaction with the electron beam. The concentration profiles depend on the thermal history of the material and it was compared with the hydrogen content and the mechanical properties of the alloys. The effect of pre-oxidation and high temperature annealing to the oxygen content was determined and the correlation between oxygen content and indentation hardness from nanoindentation measurements was calculated for all the alloys. Unit cell size of the zirconium from X-ray diffraction was determined for different oxygen content in the material.

Second section of the work is focused on the area of thin-film solar cells, where electron microscopy are able to view and examine the material in the atomic planes level and together with the data obtained from X-ray diffraction and optical methods was used to determine the structure of the material which influences the observed properties. These measurements were used for the examination of thin layers of silicon separated by silicon oxide and nitride in thin films before and after high-temperature annealing. In these layers, the annealing roots the growth of nano-sized silicon crystallites as a quantum-dots acting in the surrounding amorphous material by the quantum-size effect to resize the band gap of the material and therefore the minimum photon energy required for absorption. This property of the material is an ideal candidate for the tunable intrinsic layer of the tandem solar cells. The structure of the material was analyzed by transmission electron microscopy and compared together with the X-ray diffraction analysis to determine the real structure of material. The change of band gap size due to the effect of this structure was documented by optical measurements.

## Literatura

- [1] Hulínský V., Jurek, K.: *Zkoumání látek elektronovým paprskem*, SNTL Praha, 1982
- [2] Špolskij, E.V.: *Atomová fyzika I, II*. SNTL, Praha 1958
- [3] Müllerová, I., Frank, L.: *Scanning Low-Energy Electron Microscopy*. In Adv. In Imaging and Electron Physics 128. ed. P.W. Hawkes. Elsevier, 2003. s. 309-443
- [4] H. G. J. Moseley, M. A. Phil. Mag., 1913
- [5] J. Goldstein, D. Newbury, D. Joy, C. Lyman, P. Echlin, E. Lifshin, L. Sawyer, J. Michael: *Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis*, Third Edition, Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York, 2003, ISBN 978-0-306-47292-3
- [6] R. Medlín: *Problems in Aluminium Quantitative Determination in ZnO:Al Films by Electron Microprobe*. In Proceedings of the 14th conference on Applied Physics of Condensed Matter. Bratislava: Slovenská Technická Univerzita v Bratislave, 2008, s. 146-149
- [7] C. A. Andersen: *Microprobe analysis*. John Wiley & sons, New York, 1973, ISBN 0-471-02835-5
- [8] J. I. Goldstein, H. Yakowitz: *Practical scanning elektron microscopy*. Plenum press, New York, 1975, ISBN 0-306-30820-7
- [9] Knoll M., Ruska E.: *Das elektronenmikroskop*. Zeit. Phys. 1932; 78: 318-329
- [10] Williams, D.B., Carter, C.B.: *Transmission Electron Microscopy: A Textbook for Materials Science*. Plenum Press 1996, ISBN 978-0-387-76502-0
- [11] Morse, L.: *Phys.Zeits*, 33, 1932, s.443
- [12] Lenz, F.: *Naturforsch*, 9a, 1954, s.185
- [13] De Jonge, Niels; Bonard, Jean-Marc: *Carbon nanotube electron sources and applications*. Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences 362: 2239, 2004. doi:10.1098/rsta.2004.1438
- [14] Wikipedia: *Electron Microprobe*. Wikipedia [online]. [cit. 2014-11-03]. Dostupné z: [http://en.wikipedia.org/wiki/Electron\\_microprobe](http://en.wikipedia.org/wiki/Electron_microprobe)
- [15] K. Muller, J. K. Meen, D. Elthon: *Soft X-Ray Spectra by Wavelength Dispersive Spectrometry as a Micron Scale Tool to Determine Copper Valence*, TRANSACTIONS ON APPLIED SUPERCONDUCTIVITY, VOL. 13, NO. 2, JUNE 2003
- [16] Medlín, R., Fiala, J.: *New concept of criteria in epitaxial pairs*. Journal of Crystal Growth, 2005, roč. 275, s. 1643-1645. ISSN: 0022-0248
- [17] Vizina M.: *Hodnocení vlastností zirkoniových slitin s využitím instrumentované vnikací zkoušky tvrdosti*. Dizertační práce v oboru „Materiálové inženýrství a strojírenská metalurgie“. Plzeň: ZČU, Fakulta strojní. 2007, 124s
- [18] Cox, B.: *Some thoughts on the mechanisms of in-reactor corrosion of zirconium alloys*. Journal of Nuclear Materials, February 2005, vol. 336, no. 2-3, s. 331-368
- [19] S. Neogy et al.: *Microstructural study of hydride formation in Zr-1Nb alloy*. Journal of Nuclear Materials, November 2003, vol. 322, no. 2-3, s. 195-203

- [20] Koutský, J. – Kočík, J.: *Radiation damage of structural materials*. Praha: Academia, 1994. ISBN 80-200-0462-9
- [21] Kim, J. H. et al.: *Deformation of Zircaloy-4 cladding during a LOCA transient up to 1200°C*. Nuclear Engineering and Design, December 2004, vol. 234, no. 1-3, s.157-164
- [22] Baek, J. H.: *Oxidation kinetics of Zircaloy-4 and Zr-1Nb-1Sn-0.1Fe at temperatures of 700-1200°C*. Journal of Nuclear Materials, December 2004, vol.335, no. 3, s. 443-456
- [23] Bělovský, L.: *Výpočtová simulace rozpouštění oxidu předoxidovaného pokrytí Zircaloy v podmínkách LOCA: výzkumná zpráva*. Praha, 2005
- [24] Brachet, J. C. et al.: *Quantification of the alfa(O) and Prior-beta phase fractions and their oxygen contents in high temperature (HT) oxidised Zr alloys (Zy-4, M5™)*. Saclay: CEA - Saclay. 2006
- [25] Agar Scientific: *Duplex reference specimen*. Agar Scientific. [online]. @ 2014 [cit. 2014-11-1]. Dostupné z: <http://www.agarscientific.com/sem/calibration-standards/duplex-reference-specimen.html>
- [26] A De Vos 1980 J. Phys. D: Appl. Phys. **13**, 839
- [27] J. L. Lábár: *Consistent indexing of a (set of) SAED pattern(s) with the Process Diffraction program*, Ultramicroscopy, 103, 2005, 237-249
- [28] Y. H. Cho, M. A. Green, E. Cho, Y. Huang, T. Trupke, G. Conibeer: *Silicon quantum dots in SiNx matrix for third generation photovoltaics*. Proceedings of the 20th European Photovoltaic Solar Energy Conference, 6-10 June 2005, Barcelona, Spain, ISBN 3-936338-19-1, published by WIP, pp. 362-365
- [29] N. Daldosso, M. Melchiorri, L. Pavesi, G. Pucker, F. Gourbilleau, S. Chausserie, Ali Belarouci, X. Portier, C. Dufour: *Optical losses and absorption cross-section of silicon nanocrystals*, Journal of Luminescence, Volume 121, Issue 2, December 2006, 344-348, ISSN 0022-2313
- [30] Green, M. A., et al.: *Progress with silicon-based tandem cells using silicon quantum dots in a dielectric matrix*. Proceedings 22nd EU PVSEC, Milan, Italy, 2007
- [31] Green, M. A., et al.: *Progress with silicon-based tandem cells using group IV quantum dots in a dielectric matrix*. Proceedings 23rd EU PVSEC, Valencia, Spain, 2008

## Publikace autora

- [01] FIALA, J., MEDLÍN, R., NĚMEČEK, S.: *Industrial applications of x-ray diffraction imaging for nondestructive testing*. NDT World Review, 2003, roč. 19, č. 1, s. 54-55. ISSN: 1609-3178
- [02] MENTL, V., HNILICA, F., NĚMEČEK, S., MEDLÍN, R., FIALA, J.: *RTG difrakční monitoring strukturní degradace*. NDT WELDING BULLETIN, 2003, roč. 13, č. 2, s. 21-30. ISSN: 1213-3825
- [03] MEDLÍN, R., FIALA, J.: *New concept of criteria in epitaxial pairs*. Journal of Crystal Growth, 2005, roč. 275, s. 1643-1645. ISSN: 0022-0248
- [04] FIALA, J., KOLEGA, M., MEDLÍN, R.: *Fokusace v RTG difrakční topografii polykrystalických materiálů*. Materials Structure in Chemistry, Physics, Biology and Technology, 2005, roč. 12, č. 2, s. 74-76. ISSN: 1211-5894
- [05] CHOTĚBORSKÝ, R., MÜLLER, M., MEDLÍN, R., HRABĚ, P., HERÁK, D.: *Influence of heat exposition on the transition behaviour of the steel 21MnTiB*. Research in Agricultural Engineering, 2006, roč. 52, č. 4, s. 156-162. ISSN: 1212-9151
- [06] HRABĚ, P., CHOTĚBORSKÝ, R., MEDLÍN, R.: *Influence of overlay layers on the abrasive wear*. Research in Agricultural Engineering, 2006, roč. 52, č. 3, s. 115-122. ISSN: 1212-9151
- [07] MEDLÍN, R., BLÁHOVÁ, O., ŠVORČÍK, V.: *Evaluation of Au thin film on polyethylene and glass*. Chemické listy, 2010, roč. 104, č. 15, s. 346-349. ISSN: 0009-2770
- [08] KŘENEK, T., FAJGAR, R., MEDLÍN, R., KLEMENTOVÁ, M., NOVOTNÝ, F., VLADISLAV, D.: *Fabrication of CuxGey Nanoplatelets*. Journal of Nanoscience and Nanotechnology, 2011, roč. 11, č. 9, s. 8279-8283. ISSN: 1533-4880
- [09] BUBLÍKOVÁ, P., BLÁHOVÁ, O., MEDLÍN, R., SLEPIČKA, P., ŠVORČÍK, V.: *Evaluation of Au thin films deposited on the polystyrene substrate*. Chemické listy, 2011, roč. 105, č. S, s. 763-766. ISSN: 0009-2770
- [10] MEDLÍN, R., ŘÍHA, J., BLÁHOVÁ, O.: *Microstructure and local mechanical characteristics of ZrINb alloy after hardening*. Chemické Listy, 2011, roč. 105, č. S, s. 202-205. ISSN: 0009-2770
- [11] MEDLÍN, R., HOUDKOVÁ - ŠIMŮNKOVÁ, Š.: *The influence of elevated temperature on coefficient of friction of HVOF sprayed coatings measured by pin-on-disc test*. Chemické listy, 2011, roč. 105, č. Symposia, s. 700-704. ISSN: 0009-2770
- [12] ŘÍHA, J., ŠUTTA, P., VINCZE, A., MEDLÍN, R.: *Zirconium phase transformations observed by "in-situ" XRD analysis*. Vacuum, 2012, roč. 86, č. 6, s. 785-788. ISSN: 0042-207X
- [13] SRBOVÁ, H., PIRNER, I., ZEMČÍK, R., MEDLÍN, R.: *Analysis of fiber distribution and volume ratio of unidirectional composite for micromodels*. Sborník vědeckých prací Vysoké školy báňské-Technické univerzity Ostrava., 2013, roč. 1, č. 59, s. 99-102. ISSN: 1210-0471

- [14] RAJENDRAN, S., SAVKOVÁ, J., MEDLÍN, R., OČENÁŠEK, J., ŽIVOTSKÝ, O., NOVÁK, P., ŠUTTA, P.: *Highly c-axis oriented ZnO:Ni thin film nanostructure by RF magnetron sputtering: Structural, morphological and magnetic studies*. Applied Surface Science, 2014, roč. 316, č. 15. října 2014, s. 524-531. ISSN: 0169-4332
- [15] NOVÁK, P., ŠUTTA, P., NETRVALOVÁ, M., ŘÍHA, J., MEDLÍN, R.: *Self-texture control of ZnO films prepared by reactive RF magnetron sputtering*. Key Engineering Materials, Vol. 605, p219, July 2014, ISSN: 1662-9795
- [16] JEYANTHI, C. E., RAJENDRAN, S., MEDLÍN, R., CHINNU, M. K., JAYAVEL, R., RAJARAJAN, K.: *Electrochemical and structural analysis of the RE<sub>3+</sub>:CeO<sub>2</sub> nanopowders from combustion synthesis*. Journal of Alloys and Compounds, 2014, roč. 614, č. 25, s. 118-125. ISSN: 0925-8388
- [17] RAJENDRAN, S., MEDLÍN, R., BĚLSKÝ, P., VAVRUŇKOVÁ, V., OČENÁŠEK, J., DAVID, B., ŠUTTA, P.: *Heterogeneous phase formation in diluted magnetic semiconducting Zn<sub>1-x-y</sub>CoxAlyO (CAZO) nanoparticles*. RSC Advances, 2014, roč. 4, č. 45, s. 23405-23411. ISSN: 2046-2069
- [18] RAJENDRAN, S., SAVKOVÁ, J., MEDLÍN, R., OČENÁŠEK, J., ŽIVOTSKÝ, O., NOVÁK, P., ŠUTTA, P.: *Highly c-axis oriented ZnO:Ni thin film nanostructure by RF magnetron sputtering: Structural, morphological and magnetic studies*. Applied Surface Science, 2014, roč. 316, č. 15, s. 524-531. ISSN: 0169-4332
- [19] URBANOVÁ, M., POKORNÁ, D., KUPČÍK, J., MEDLÍN, R., KŘENEK, T., POLA, J.: *IR and near IR laser ablative deposition of amorphous titanium coats containing nanocrystalline grains of titanium and titanium suboxides*. Infrared Physics & Technology, 2014, roč. 67, s. 237-244. ISSN: 1350-4495
- [20] VÁCLAVÍK M., DUDÁK M., NOVÁK V., MEDLÍN R., ŠTĚPÁNEK F., MAREK M., KOČÍ P.: *Yeast cells as macropore bio-templates enhancing transport properties and conversions in coated catalyst layers for exhaust gas oxidation*. Chemical Engineering Science, Volume 116, 6 September 2014, Pages 342-349, ISSN: 0009-2509
- [21] ZEMANDL, M., NĚMEČEK, S., MEDLÍN, R.: *Analýza únavových lomů oceli 11 523 po náhodném namáhání*. In Degradácia konštrukčných materiálův. Žilina: Žilinská univerzita, 2003. s. 58-63. ISBN: 80-8070-112-1
- [22] FIALA, J., SCHINDLER, I., NĚMEČEK, S., MEDLÍN, R.: *Casting stress detection by X-rays*. In NDT in Progress. Brno: Brno University of Technology, 2003. s. 83-90. ISBN: 80-214-2475-3
- [23] MEDLÍN, R.: *Diffusion of carbon interstices in Fe lattices*. In Proceedings of the 9th International Workshop on Applied Physics of Condensed Matter. Žilina: University of Žilina, 2003. s. 237-240. ISBN: 80-8070-088-5
- [24] FIALA, J., MEDLÍN, R.: *Sledování tepelného zpracování a tvářecích procesů pomocí RTG difrakční topografie*. In Defektoskopie 2003. Brno: Brno University of Technology, 2003. s. 41-48. ISBN: 80-214-2499-0
- [25] MEDLÍN, R.: *Another criteria for the grow of epitaxial pairs from RTG diffraction*. In Proceedings of the 10th international workshop on Applied physics of condensed matter. Bratislava: Slovak University of Technology, 2004. s. 159-162. ISBN: 80-227-2073-9

- [26] HONNER, M., MEDLÍN, R., NĚMEČEK, S., CHMELÍČKOVÁ, H.: *Laserová konfokální mikroskopie ve výzkumu laserového přetavování HVOF povlaků*. In *Vrstvy a povlaky 2006*. Trenčín: Digital graphic, 2006. s. 138-141. ISBN: 80-969310-2-4
- [27] MEDLÍN, R., VRTÍLKOVÁ, V.: *Oxygen Profiling in Zirconium After Oxidation*. In *Proceedings of the 12th international conference on Applied physics of condensed matter*. Bratislava: Slovak University of Technology, 2006. s. 129-132. ISBN: 80-227-2424-6
- [28] MEDLÍN, R., ZUBKO, P., BLÁHOVÁ, O.: *Propagace kyslíku z povrchové oxidace v návaznosti na mechanické vlastnosti materiálů*. In *Lokální mechanické vlastnosti 2006*. V Plzni: Západočeská univerzita, 2006. s. 111-115. ISBN: 80-7043-512-7
- [29] MEDLÍN, R., ZUBKO, P.: *Comparison of Oxygen Volume to Microhardness in Zr Alloy*. In *Proceedings of the 13th international conference on Applied physics of condensed matter*. Žilina: University of Žilina, 2007. s. 239-242. ISBN: 978-80-8070-709-5
- [30] NETRVALOVÁ, M., VAVRUŇKOVÁ, V., MEDLÍN, R.: *Optical Properties of ZnO:Al Thin Films for Photovoltaic Applications*. In *Proceedings of the 13th International Conference on Applied Physics of Condensed Matter*. Žilina: University of Žilina, 2007. s. 121-124. ISBN: 978-80-8070-709-5
- [31] CHMELÍČKOVÁ H., LAPŠANSKÁ H., HIKLOVÁ H., HAVELKOVÁ M., MEDLÍN R., BENEŠ P.: *Optical and contact nondestructive measurement of the laser remelting layers*. Proc. SPIE 6616, Optical Measurement Systems for Industrial Inspection V, 661640, June 18, 2007, ISBN: 9780819467584
- [32] MEDLÍN, R., ZAHÁLKA, F., KAŠPAROVÁ, M.: *Vliv parametrů HVOF procesu na prvkové složení a vlastnosti žárově stříkaného povlaku WC-Co*. In *Vrstvy a povlaky 2007*. Trenčín: Digital graphic, 2007. s. 85-88. ISBN: 978-80-969310-4-0
- [33] ZUBKO, P., BLÁHOVÁ, O., ŠUTTA, P., BESTERCI, M., VIZINA, M., MEDLÍN, R., PEŠEK, L.: *Mechanické vlastnosti částic v systéme Al-Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub>*. Brno, LMV '07., 7.-9. listopadu 2007, Brno-Šlapanice. 1. vyd. Masarykova univerzita, Přírodovědecká fakulta, 2008, ISBN: 978-80-210-4688-7
- [34] BLÁHOVÁ, O., VIZINA, M., ŠUTTA, P., ZUBKO, P., MEDLÍN, R.: *Nanoindentační měření zirkoniových slitin*. Brno, LMV '07., 7.-9. listopadu 2007, Brno-Šlapanice. 1. vyd. Masarykova univerzita, Přírodovědecká fakulta, 2008, ISBN: 978-80-210-4688-7
- [35] MEDLÍN, R.: *Problems in Aluminium Quantitative Determination in ZnO:Al Films by Electron Microprobe*. In *Proceedings of the 14th conference on Applied Physics of Condensed Matter*. Bratislava: Slovenská Technická Univerzita v Bratislave, 2008. s. 146-149. ISBN: 978-80-227-2902-4
- [36] BLÁHOVÁ, O., MEDLÍN, R., ŘÍHA, J.: *Investigation of microstructure and local mechanical properties of zirconium alloys*. In *METAL 2009*. Ostrava: TANGER, 2009. s. 359-365. ISBN: 978-80-87294-10-9
- [37] MEDLÍN, R., BLÁHOVÁ, O., ZAHÁLKA, F., ŘÍHA, J.: *Microstructural changes of thermally sprayed coatings after high temperature cycling*. In *Metal 2010*. Ostrava: Tanger, 2010. s. 601-605. ISBN: 978-80-87294-17-8

- [38] SRBOVÁ, H., PIRNER, I., ZEMČÍK, R., MEDLÍN, R.: *Analysis of Morphology of Unidirectional Fiber Composites for Micromodels*. In Applied Mechanics 2013: Proceedings of extended abstracts. Ostrava: VŠB - Technical University, 2013. s. 1-2. ISBN: 978-80-248-2978-4
- [39] RIEGER, D., KOVÁŘÍK, T., MEDLÍN, R., ŘÍHA, J.: *Barium titanate synthesis in blended hydroxide melt*. In Proceedings of the 14th International Scientific Conference Electric Power Engineering 2013. Ostrava: Vysoká škola báňská - Technická univerzita Ostrava, 2013. s. 489-492. ISBN: 978-80-248-2988-3
- [40] MEDLÍN, R., NOVÁK P.: *Investigation of initial stage of sputtered ZnO thin film by TEM*. In 18th International Microscopy Congress Proceedings, IMC Prague 7-12.9.2014. s 2703-2704. ISBN: 978-80-260-6721-4
- [41] RAJENDRAN S., CALTA P., MEDLÍN R., *Preparation of thin film specimen by Cryo Ion Slicer for TEM cross-section (XTEM) observation*. In International conference on Electron Microscopy & XXXV Annual meeting of Electron Microscope Society of India (EMSI) 2014 Book of Abstracts, s 147, New Dehli, India
- [42] RAJENDRAN S., SAVKOVA J., ŠUTTA P., MEDLÍN R., NOVÁK P. *Structure of Ni doped ZnO thin films prepared by magnetron sputtering*. In 18th International Microscopy Congress Proceedings, IMC Prague 7-12.9.2014. s. 2705-2706. ISBN: 978-80-260-6721-4
- [43] ŠUTTA P., MÜLLEROVÁ J., CALTA P., AGBO, S. N., MEDLÍN, R., NETRVALOVÁ M., VAVRUŇKOVÁ V., PRUŠÁKOVÁ, L.: *Synergy Effect of XRD, Raman, FTIR, UVVIS and TEM Analyses in mc-Si:H and nc-Si Microstructure Determination*. In Proceedings of the international Conference 29th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition, 22-26. Sept. 2014, Amsterdam, Netherlands. ISBN 3-936338-34-5, ISSN 2196-0992
- [44] BLÁHOVÁ O., ŠUTTA P., MEDLÍN R., HONNER M.: *Prvkové složení, mikrostruktura a mechanické vlastnosti Zr - slitin*. Výzkumná zpráva č. NTC-06-07/06. ZČU Plzeň 2006
- [45] BLÁHOVÁ O., ŠUTTA P., ZUBKO P., MEDLÍN R., SAVKOVÁ J., ŘÍHA J.: *Zvýšení bezpečnosti jaderných elektráren při haváriích typu LOCA - výsledky řešení za 1. pololetí 2007*. Výzkumná zpráva č. NTC 06-20/07, ZČU Plzeň 2007
- [46] BLÁHOVÁ O., ŠUTTA P., ZUBKO P., MEDLÍN R., SAVKOVÁ J., ŘÍHA J., ŠUGÁR M.: *Zvýšení bezpečnosti jaderných elektráren při haváriích typu LOCA - výsledky řešení za r. 2007*. Výzkumná zpráva č. NTC 06-01/08, ZČU Plzeň 2007
- [47] BLÁHOVÁ O., ŠUTTA P., MEDLÍN R., SAVKOVÁ J., ŘÍHA J.: *Zvýšení bezpečnosti jaderných elektráren při haváriích typu LOCA - výsledky řešení za 1. pololetí 2008*. Výzkumná zpráva č. NTC 06-05/08, ZČU Plzeň 2008
- [48] BLÁHOVÁ O., ŠUTTA P., MEDLÍN R., SAVKOVÁ J.: *Zvýšení bezpečnosti jaderných elektráren při haváriích typu LOCA - výsledky řešení za rok 2008*. Výzkumná zpráva č. NTC 06-02/09, ZČU Plzeň 2008
- [49] BLÁHOVÁ O., ŠUTTA P., MEDLÍN R.: *Zvýšení bezpečnosti jaderných elektráren při haváriích typu LOCA - výsledky řešení za rok 2009*. Výzkumná zpráva č. NTC 06-02/10, ZČU Plzeň 2009

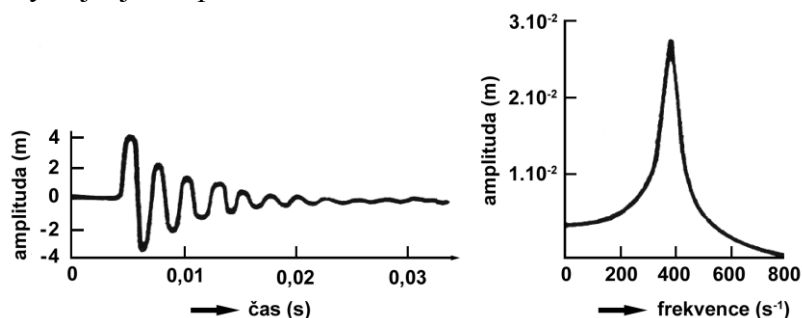


- [50] ŘÍHA J., ŠUTTA P., MEDLÍN R., BLÁHOVÁ O.: *Zpráva o řešení projektu v programu NPV II - MPO TRVALÁ PROSPERITA (rtg difrakční analýza) v roce 2010*. Výzkumná zpráva č. 06-03/11, ZČU Plzeň 2011
- [51] ŠUTTA P., ŘÍHA J., MEDLÍN R., BLÁHOVÁ O.: *Zpráva o řešení projektu Zvýšení bezpečnosti jaderných elektráren při haváriích typu LOCA – výsledky řešení za rok 2011*. Výzkumná zpráva č. NTC 06-05/11, ZČU Plzeň 2011
- [52] BLÁHOVÁ O., ŠUTTA P., MEDLÍN R., ŘÍHA J., ROSENBERG J., KŘENEK T., KOVÁŘÍK T.: *Zvýšení bezpečnosti jaderných elektráren při haváriích typu LOCA - závěrečná zpráva projektu*. Výzkumná zpráva č. NTC-06-02/11, ZČU Plzeň 2012

## Příloha 1 – Rentgenové záření

### P1.1 Šířka spektrálních čar a závislost na chemické vazbě

Jednotlivé spektrální čáry rentgenového spektra nemají jedinou přesně určenou vlnovou délku, ale zaujímají určitý interval vlnových délek (energií). Z hlediska klasické teorie se můžeme na atom dívat jako na oscilátor, který však nevysílá trvale, ale vyšle jen jeden pulz. Nejde tedy o harmonický, a dokonce ani o periodický oscilátor, amplituda kmitů se vlivem tlumení zmenšuje až k nule a děj nemá opakování. Lze ukázat, že takový děj lze rozložit na spojité spektrum. Čím větší je tlumení vyzařováním, tím více se oscilátor liší od harmonického a spektrum frekvencí je širší. Tím se rozšiřuje i spektrální čára. Na obrázku P1.1 je neperiodický děj a jeho spektrum:

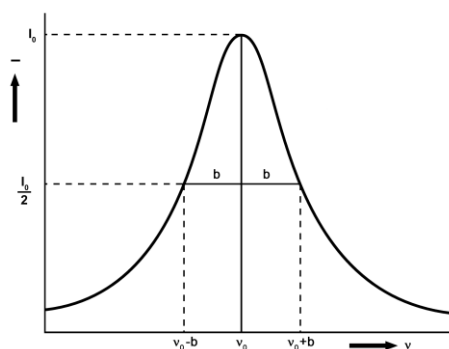


Obr. P1.1 Neperiodický děj a jeho spektrum.

Pokud není tlumení příliš veliké, je možné děj považovat za periodický a výpočtem intenzity kmitů dostat závislost intenzity čáry na frekvenci:

$$I(\nu) = \frac{I(\nu_0)}{1 + \left(\frac{\nu - \nu_0}{b}\right)^2} \quad (\text{P1.1})$$

kde  $I(\nu)$  je intenzita záření o frekvenci  $\nu$ ,  $\nu$  je frekvence,  $\nu_0$  rezonanční frekvence a  $b$  polovina šířky čáry ( $\nu$  polovině výšky). Vzorec P1.1 se nazývá *Lorentzovým vzorcem* pro tvar spektrální čáry a tato závislost je znázorněna na obrázku P1.2:



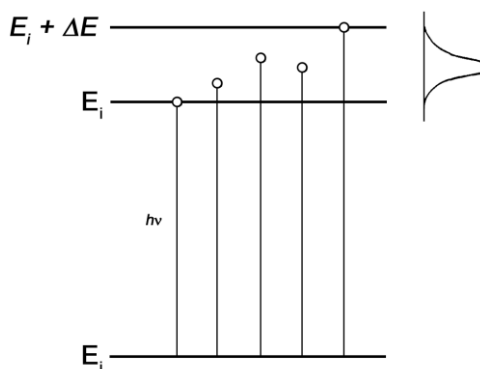
Obr. P1.2 Závislost intenzity spektrální čáry na frekvenci podle Lorentzova vzorce.

Rentgenové čáry nejsou ve skutečnosti symetrické a proto je konstanta  $b$  jiná pro levou a pravou polovinu čáry.

Při kvantově-mechanickém popisu se vychází z Heisenbergova principu neurčitosti, který zapíšeme ve tvaru:

$$\Delta E \Delta t \geq h \quad (\text{P1.2})$$

Tento výraz čteme jako doba, po kterou je atom ve vybuzeném stavu násobena neurčitostí energie tohoto stavu je větší než  $h$  (Planckova konstanta). Tedy, pokud by mělo platit  $\Delta E=0$  (energie je zcela přesně určena), musela by být doba setrvání atomu v tomto stavu nekonečná. To však platí jen pro atom v základním stabilním stavu. Doba setrvání atomu ve vybuzeném stavu je velmi krátká, takže energii vybuzeného atomu nelze přesně určit, leží někde v intervalu  $E_i + \Delta E$ . Přechází-li atom ze stavu s vyšší energií  $E_i$  do základního stavu  $E_j$ , je energie vyzářeného fotonu dána rozdílem energií těchto stavů, tedy  $\langle E_i - E_j, E_i - E_j + \Delta E \rangle$ . Schematicky je situace znázorněna na obrázku P1.3. Zářili-li mnoho atomů najednou, dostaneme fotony z celého intervalu, nejvíce ze střední části, fotonů s maximální či minimální energií bude méně:



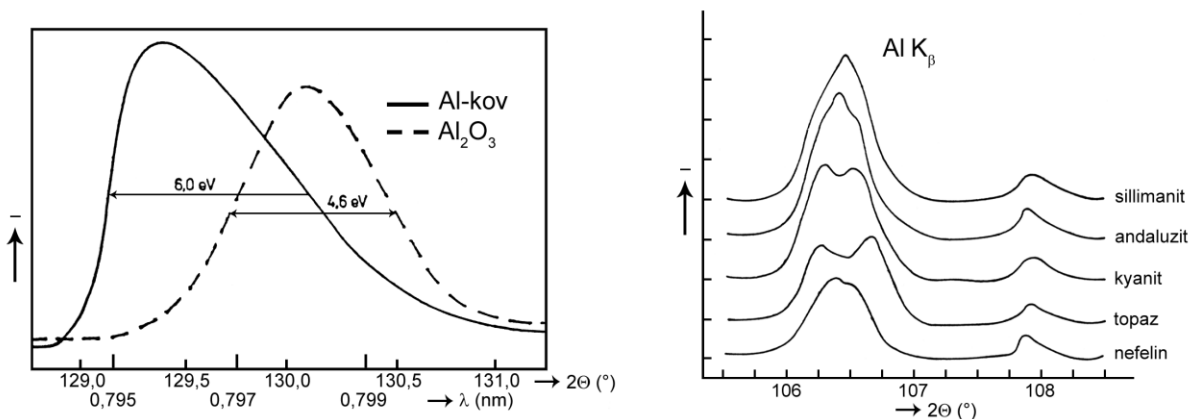
**Obr. P1.3** Možné energie vybuzeného stavu atomu v látce a výsledný tvar vyzářené čáry.

Po ionizaci hladiny  $K$  je mnoho možností, jak může být vakance na této hladině zaplněna, doba setrvání atomu v tomto stavu je tedy velmi krátká a šířka čar série  $K$  je největší. Šířka čar série  $L$  je menší a u dalších se ještě snižuje.

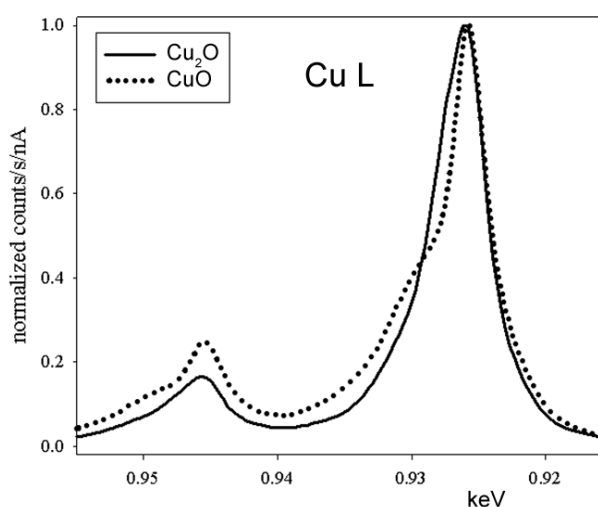
Uvedené poznatky platí pro volné atomy, atomy v látce jsou však tak blízko, že se vzájemně vážou vazebnými silami a vzájemně se ovlivňují. Energetické stavy elektronů jsou společné celému krystalu. Podle Pauliho vylučovacího principu nemohou být na jedné hladině více než dva elektrony s opačným spinem. Každá hladina se tedy rozdělí na takové množství podhladin, aby na každé podhladině mohly zůstat jen dva elektrony. Tím vznikají v pevné látce místo energetických hladin energetické pásy, jejichž šířka závisí na vzájemném vlivu atomů. Vnitřní hladiny, které jsou stíněny vnějšími elektrony, jsou ovlivněny nejméně, nejvíce se rozšíří valenční hladiny. Navíc může dojít k posunu vzniklého pásu.

Na vzdálenost atomů a posun jejich energetických hladin má vliv chemická vazba. Rentgenové čáry, které vznikají při přechodech mezi vnitřními hladinami, nejsou téměř vůbec ovlivněny. Naopak čáry, na jejichž vzniku se podílejí vnější pásy, jsou ovlivněny značně. Tento jev se projevuje především posunem čar.

Nejvíce se posuny čar projeví v dlouhovlnné oblasti spektra. Čáry mající původ ve valenčním pásu, mohou mít navíc dosti složitý tvar, který je dán rozdělením elektronů v tomto pásu a závisí na chemické vazbě. Na obrázku P1.4 je posun čáry hliníku emitované kovovým hliníkem a hliníkem v krystalu  $Al_2O_3$  spolu s tvarem  $K_\beta$  čáry hliníku v různých sloučeninách, obr. P1.5 zachycuje změny tvaru čáry  $Cu L$  emitované z  $CuO$  a  $Cu_2O$ :



**Obr. P1.4** Spektrum čáry Al  $K_{\alpha}$  emitované kovovým hliníkem (plná čára) a krystalem  $Al_2O_3$  (čárkovaně) (a), tvar čáry Al  $K_{\beta}$  v různých látkách (b) [1].



**Obr. P1.5** Porovnání tvaru čáry CuL emitované sloučeninou CuO a  $Cu_2O$  [15].

## P1.2 Spojité spektrum

Vznik spojitého spektra je spojen s odchylováním a brzděním rychlých elektronů v poli jader. Při tomto brzdění je emitováno elektromagnetické záření, kdy z hlediska klasické teorie jde o silně tlumený oscilátor, který není periodický, tedy spektrum vysílaného záření je spojité. Je to vlastně puls, který obsahuje celý interval frekvencí.

Z klasické mechaniky dále vyplývá, že drahou tělesa pohybujícího se v poli kulově symetricky působící síly musí být některá z kuželoseček. Tento fakt platí jen pro elektricky nenabitá tělesa, které při tomto pohybu neztrácejí nic ze své energie. V případě elektronu tomu tak není. Protože při průletu v těsné blízkosti jádra ztratí část své energie, musí se odpovídajícím způsobem změnit jeho dráha, na cestě od jádra se tedy pohybuje po jiné hyperbole. Z hlediska kvantové mechaniky jde o přechod mezi dvěma energetickými stavy, při kterém je emitován foton o energii rozdílu obou stavů. Protože při počátečním i koncovém stavu je elektron volný, není jeho energie kvantována a míra ztráty energie tedy může být libovolná, elektron může postupně při náhodných srážkách vyzařovat fotony o libovolné energii až do svého zabrzdění. Při velkém množství srážek tedy nalézáme ve spektru fotony se všemi energiemi. Maximální energie fotonu však nemůže překročit původní kinetickou energii elektronu, tím je vysvětlena krátkovlnná hranice spojitého spektra  $\lambda_0$  (odpovídající maximální energii).

Na druhé straně se vyskytují fotony s nízkou energií, jejichž počet se s klesající energií snižuje. Pokud urychlovací napětí poroste, krátkovlnná hranice spektra se bude posouvat

směrem ke kratším vlnovým délkám a současně bude růst celková intenzita záření. Poloha maxima intenzity nezávisí na druhu atomů a přibližně platí:

$$\lambda_{\max} = \frac{3}{2} \lambda_0 \quad (\text{P1.3})$$

Pro spektrální intenzitu odvodil Kramers [1] vzorec:

$$I(\lambda) = C \frac{c^2 Z}{\lambda_0 \lambda^3} (\lambda - \lambda_0) \quad (\text{P1.4})$$

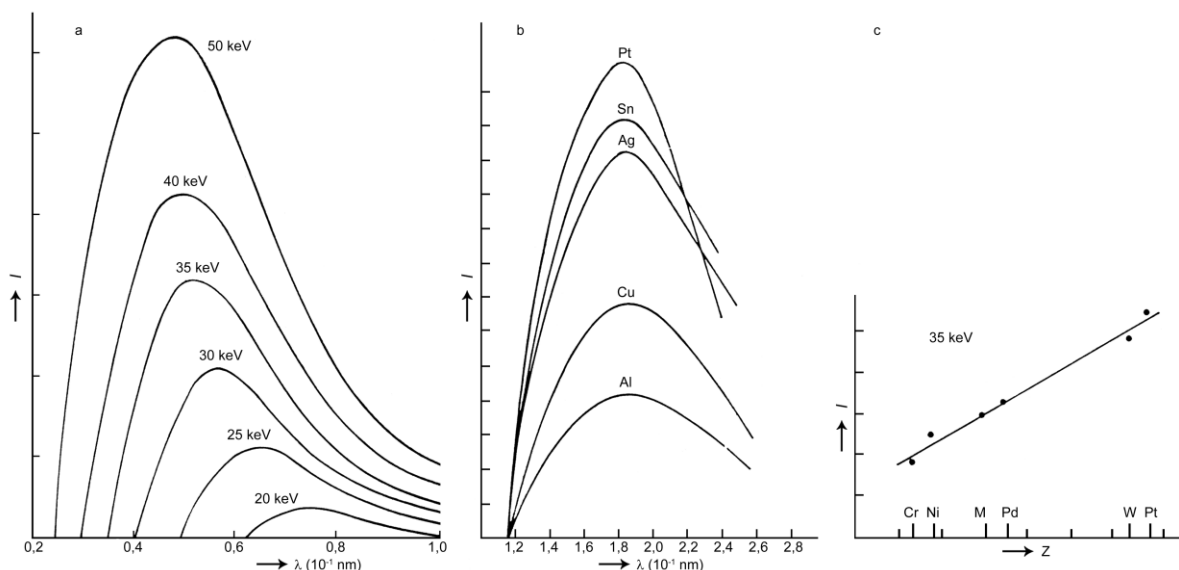
kde  $I(\lambda)$  je intenzita záření o vlnové délce  $\lambda$ ,  $C$  je konstanta,  $c$  rychlost světla,  $Z$  atomové číslo a  $\lambda_0$  krátkovlnná hranice spektra. Tento vzorec vyhovuje poměrně dobře, až na krátkovlnnou hraniční oblast, kde tato aproximace není dobrá. Je zřejmé, že intenzita je závislá na atomovém čísle  $Z$ . Pro maximální intenzitu  $I_{\max}$  platí empirický vzorec

$$I_{\max} = \text{konst } Z E_0^2 \quad (\text{P1.5})$$

kde  $E_0$  je energie primárních elektronů. Integrální intenzita je definována vztahem

$$I_i = \int_0^{\lambda_0} I(\lambda) d\lambda \quad (\text{P1.6})$$

Závislosti průběhu intenzity na atomovém čísle a urychlujícím napětí spolu s integrální intenzitou v závislosti na  $Z$  jsou na obrázku P1.6:



**Obr P1.6** Závislost intenzity spojitého záření na urychlujícím napětí (a), atomovém čísle prvku (b) a závislost celkové intenzity záření na atomovém čísle (c) [1].

### P1.3 Absorpce rentgenova záření

Při absorpci rentgenova záření vrstvou hmoty je třeba rozlišovat dva jevy: rozptyl paprsků a jejich pohlcování látkou. Zeslabení rovnoběžného svazku rozptylem je způsobeno tím, že je část paprsků rozptýlena do stran. Při absorpci je část energie rentgenových paprsků skutečně pohlcena. Intenzita rovnoběžného monochromatického svazku o počáteční intenzitě  $I_0$  je vyjádřena vztahem

$$I = I_0 e^{-\mu x} \quad (\text{P1.7})$$

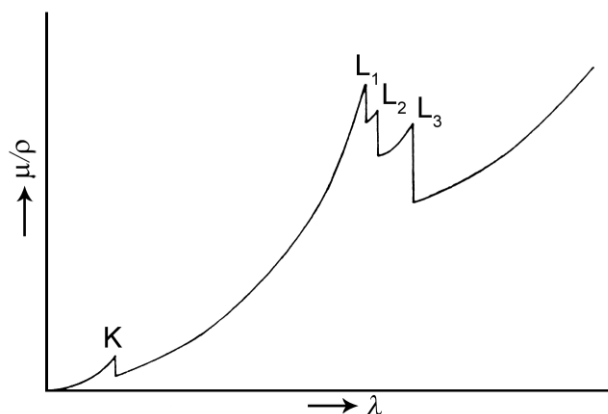
který nazýváme *zeslabovacím zákonem*. Koeficient  $\mu$  má rozměr ( $\text{m}^{-1}$ ), protože exponent musí být bezrozměrné číslo. Lineární zeslabovací koeficient  $\mu$  charakterizuje jak skutečnou absorpci, tak rozptyl. Je tedy součtem dvou koeficientů ( $\mu = \tau + \varepsilon$ ), kde  $\tau$  je koeficient skutečné absorpce a  $\varepsilon$  je koeficient rozptylu. Protože absorpce i rozptyl jsou úměrné množství hmotnosti (počtu atomů v jednotce objemu), je výhodné zavést hmotnostní koeficient  $\mu/\rho$ ,  $\tau/\rho$  a  $\varepsilon/\rho$ , kde  $\rho$  je hustota. Zeslabovací zákon má pak tvar:

$$I = I_0 e^{-\frac{\mu}{\rho} \rho x} \quad (\text{P1.8})$$

*Hmotnostní zeslabovací koeficient*  $\mu/\rho$  (dále  $\mu'$ ), má rozměr ( $\text{kg}^{-1} \text{m}^2$ ) a je nezávislý na hustotě konkrétní látky. Protože zeslabení rentgenových fotonů absorpcí je obvykle mnohem větší než zeslabení rozptylem, je  $\mu \doteq \tau$ . Empiricky byla zjištěna závislost

$$\mu' = CZ^m \lambda^n, \quad (\text{P1.9})$$

kde  $m \doteq 4$  a  $n \doteq 3$ . Čísla  $C$ ,  $m$  a  $n$  musí být určena experimentálně pro každý prvek. Protože absorpce rentgenových fotonů je čistě atomovou záležitostí, skládají se ve sloučenině absorpční koeficienty jednotlivých prvků aditivně a úměrně počtu jejich atomů v jednotce objemu. Ze vzorce P1.9 též vyplývá, že absorpční koeficient silně závisí na vlnové délce dopadajícího záření. Absorpční spektrum nevyhovuje však uvedené závislosti zcela, ale obsahuje skoky (tzv. *absorpční hrany*). Příklad absorpčního spektra je na obr. P1.7, vlnové délky absorpčních hran odpovídají energetickým hladinám K, L<sub>1</sub>, L<sub>2</sub>, L<sub>3</sub>, M<sub>1</sub>, M<sub>2</sub> atd.:



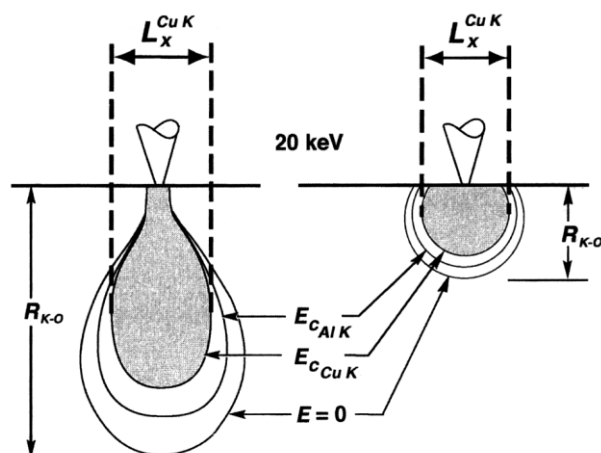
**Obr. P1.7** Absorpční spektrum rentgenového záření.

Absorpční hrany vznikají díky ionizaci příslušných hladin. Jak se snižuje vlnová délka záření, absorpční koeficient zkoumaného prvku klesá podle vztahu P1.9 a to přibližně s třetí mocninou vlnové délky a energie záření vzrůstá. Dosáhne-li energie záření hodnoty např. hladiny L<sub>3</sub>, začne tato hladina ionizovat, čímž se absorpce náhle zvýší. Při dalším zvyšování energie záření absorpční koeficient opět klesá, dokud energie nedosáhne hodnoty další elektronové hladiny. Proto vzorec P1.9 platí s určitými hodnotami  $C$  a  $n$  jen mezi dvěma absorpčními hranami.

## P1.4 Rozlišení RTG obrazu

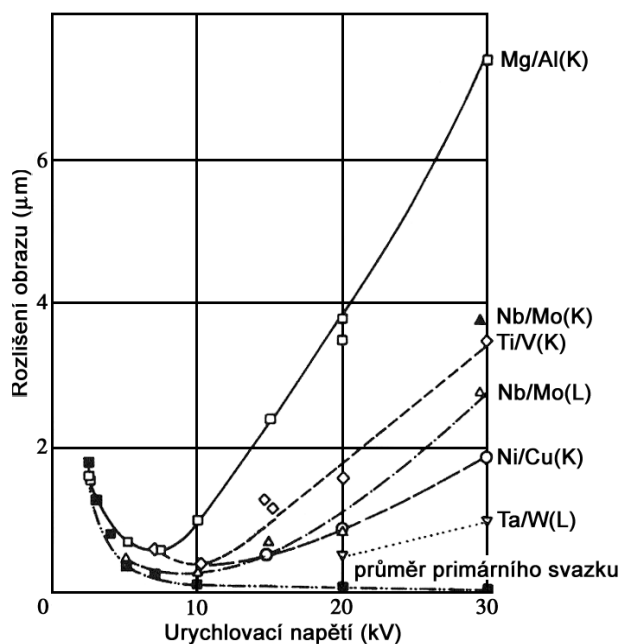
Složení skenované oblasti dané charakteristickým zářením je zjišťováno pro celý excitovaný objem, je tedy možno ozařovat plochu, linii nebo nechat dopadat primární svazek do jediného bodu a nasbírané spektrum vyhodnotit. Tím získáme přehled prvků ze kterých je daný povrch složen a množství těchto prvků v celé oblasti. Pokud necháme svazek dopadat do jednoho místa, které následně vyhodnotíme a bod posuneme, můžeme postupně složit z těchto bodů obraz a tím získat mapu obsažených prvků na povrchu vzorku. Rozlišení takového obrazu bude dáno rozměrem excitované oblasti. Schematické zobrazení rozdílu hloubky

průniku elektronového svazku do různě hustých vzorků obsahujících Cu a velikost oblastí generující zachytitelné charakteristické záření mědi je na obrázku P1.8:



**Obr. P1.8** Porovnání oblastí, ze kterých je uvolňováno charakteristické záření pro hustotu materiálu  $3 \text{ g/cm}^3$  (vlevo) a  $10 \text{ g/cm}^3$  (vpravo) při energii primárních elektronů 20 keV. Rozlišení je dáno průmětem rozměru generující oblasti na povrch vzorku  $L_x$  [5].

Velikost vyexcitovaného objemu se bude lišit i v závislosti na urychlovacím napětí primárního svazku. Výsledek reálného experimentu zaměřeného na zjištění rozlišení jednotlivých oblastí s rozdílným složením je na obr. P1.9:



**Obr. P1.9** Závislost bodového rozlišení rentgenového obrazu na energii primárních elektronů. Rozlišení měřeno na rozhraní (koncentračním skoku) prvků  $X/Y$  a to jako vzdálenost mezi místy, kde jednotlivé intenzity dosahují 5 % maxima [1].

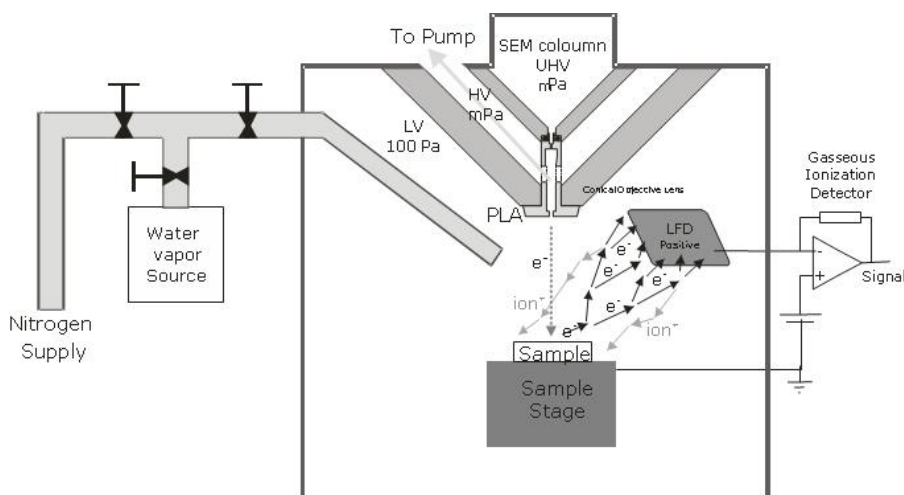
## Příloha 2 – Postupy a detektory v elektronové mikroskopii

### P2.1 Pozorování a měření nevodivých vzorků pomocí ESEM režimu

Pro sledování nevodivých vzorků je možno použít LV či ESEM režim skenovacího mikroskopu. Tyto režimy umožňují pozorování nevodivých či přímo vlhkých vzorků bez nutnosti jejich pokovování tenkou vrstvou vodivého materiálu. Pro pozorování vlhkých vzorků je třeba dosáhnout tlaku převyšujícím parciální tlak vodních par při dané teplotě vzorku (pro dosažení jeho minimální hodnoty se používá chlazený stolek) a tento režim se nazývá environmentální (ESEM - Environmental Scanning Electron Microscopy). Pokud nechceme pozorovat vzorky obsahující vodu, ale jen nevodivé, používá se režim LV (Low Vacuum), tedy nízkého vakua, při kterém tlak nedosahuje parciálního tlaku vodních par, ale postačuje k zajištění pozorování vzorku.

V prostoru komory mikroskopu je udržován nízký tlak pracovního plynu či vodní páry v rozmezí 1 – 2000 Pa, zatímco v prostoru elektronových čoček v tubusu a u elektronového zdroje je udržováno vysoké vakuum pomocí odděleného čerpání. Tubus a komora jsou navíc odděleny menší komorou, která je díky speciálnímu provedení vakuového systému také dodatečně odčerpávána a do které větší clonkou proniká primární svazek z tubusu a menší měnitelnou clonkou ji opouští do komory se vzorkem. Tím je vytvořen postupný nárůst tlaku až na pracovní tlak v komoře a je možno v samotném tubusu a u elektronového zdroje udržet vysoké vakuum nutné pro jeho funkci (viz. obr. P2.1)

Na nevodivý vzorek dopadá primární svazek elektronů a povrch vzorku se nabíjí. Nabíjením povrchu vzorku v jeho okolí vzniká prostorové elektrické pole, které veškeré elektrony uniklé ze vzorku urychluje pryč od jeho povrchu. Tyto elektrony spolu s primárním svazkem elektronů při své cestě prostředí ionizují a vzniklé ionty a elektrony jsou dále urychlovány a k ionizaci dále kaskádovitě přispívají. Koeficient zesilování počtu elektronů může dosáhnout až  $10^4$ .



**Obr. P2.1** Pohled na schéma fungování environmentálního (ESEM) i LV režimu. Do komory vzorku je přivedena vodní pára (či jiný pracovní plyn) udržovaná na určitém nízkém tlaku. Plyn či vodní pára je ionizována elektrony v komoře, ať již elektrony primárního svazku, nebo uvolněnými vzorkem a urychlenými jeho prostorovým nábojem. Vzniklé ionty neutralizují náboj vzorku, zatímco elektrony jsou registrovány GSED detektorem a detektorem odražených elektronů (není zobrazen). Primární svazek přichází do komory přes clonkami oddělený prostor, který je samostatně odčerpáván pro zajištění vysokého vakua v tubusu a u elektronového zdroje.

Vzniklé kladné ionty jsou polem přitahovány na vzorek a neutralizují jeho nabíjení v závislosti na velikosti jeho pole. Tím je dána jistá samoregulace umožňující dosažení stabilního stavu, ve kterém je možno registrací elektronů unikajících ze vzorku vytvářet obraz



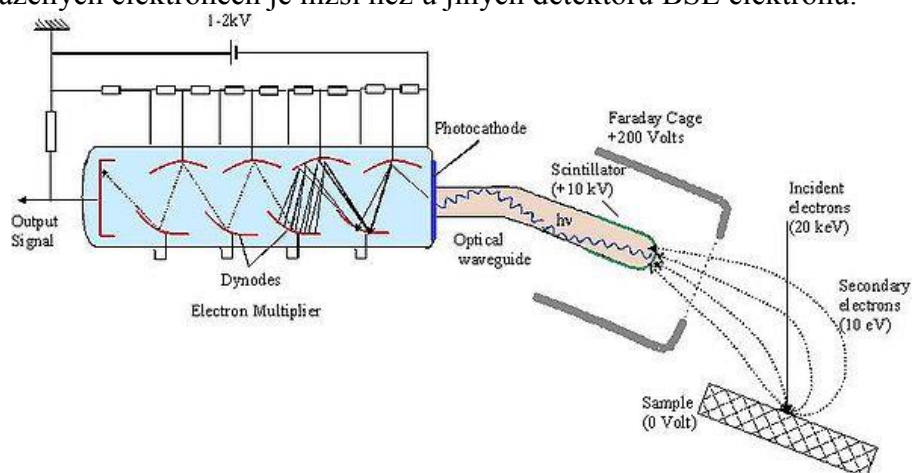
jeho povrchu, stejně jako u vysokého vakua. Protože určitou složkou zachyceného signálu jsou i odražené elektrony, byly výrobci mikroskopů vyvinuty způsoby jak tyto signály vzájemně odlišit, hlavně pomocí stávajícího detektoru odražených elektronů a geometrického uspořádání detektorů v komoře.

Samoregulace náboje v komoře ale není stabilní ve všech případech a je nutno změnou vzdálenosti vzorku, napětí a proudu ve svazku či tlaku v komoře stabilního stavu dosáhnout a vyhnul se tak stavům nestabilním či někdy dokonce ohrožujícím mikroskop (například překročení maximální velikosti prostorového náboje vedoucímu k elektrickému průrazu prostředí v komoře).

Vyšší tlak v komoře má i některé další dopady, jako například nemožnost používat předpětí k vytváření prostorového náboje usměrňujícího tok elektronů (detektor sekundárních elektronů Everhart-Thornley vyžadující vysoké vakuum nelze použít) či vliv prostředí na detekované rentgenové záření. Snižuje se energie elektronů dopadajících na vzorek o hodnotu prostorového náboje, který se na vzorku utvoří, ačkoli tato hodnota nebývá velká a pro vysoké energie primárního svazku je rozdíl malý. Větší problém je útlum rentgenových fotonů při průletu prostředím komory od vzorku k detektoru, zvláště u malých energií fotonů (zejména od lehkých prvků, C, N, O). Tento útlum ale závisí na tlaku v komoře a sw. k detektoru EDAX EDS pro vyhodnocení spekter v LV či ESEM režimu zvláštní výpočetní postup. Spektrum je nutno naměřit při dvou různých tlacích, kdy jeden je alespoň dvojnásobkem druhého a naměřené odchylky slouží k vypočtení korekcí útlumu prostředí na intenzitu detekovaného záření ve spektru v závislosti na tlaku v komoře. Tyto korekce se poté použijí pro vypočtení spektra, které by bylo teoreticky registrováno za nulového tlaku v komoře a teprve toto vypočtené spektrum se vyhodnotí.

## P2.2 Detektor sekundárních elektronů Everhart-Thornley

Pro detekci sekundárních elektronů byl tento detektor vyvinut v roce 1960 a stále se pro své vlastnosti používá, neboť má velmi vysoký poměr signál/šum. Schéma funkce detektoru je na obr. P2.2. Využívá scintilačního efektu elektronů na fluorescenčním stínítku a vzniklé záření odvádí světlovodem mimo vakuum mikroskopu k fotonásobiči. V prostoru mikroskopické komory se nachází mřížka, na kterou je přivedeno malé kladné napětí (do 300V), které sekundární elektrony uniklé ze vzorku přitahuje k detektoru. Toto přitahování mu umožňuje vysokou efektivitu, vyžaduje ale vysoké vakuum. Velikost předpětí mu také umožňuje filtrovat energetické rozdělení dopadajících elektronů a při záporném napětí (-100 V) jej dokonce změnit na detektor odražených elektronů. Nutno ale dodat, že kvalita obrazu v odražených elektronech je nižší než u jiných detektorů BSE elektronů.

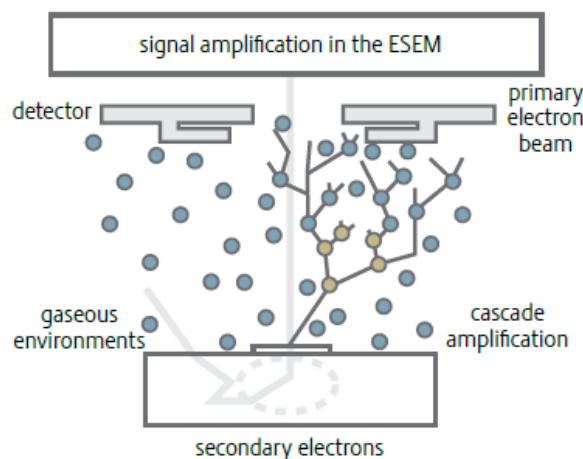


**Obr. P2.2** Princip funkce detektoru sekundárních elektronů typu Everhart-Thornley. Sekundární elektrony jsou pomocí mřížky s předpětím přitahovány ke scintilátoru a vzniklé světlo je pomocí světlovodu vyvedeno mimo vakuum mikroskopu k fotonásobiči.

Předpětí na mřížce a scintilátoru však detektor vyřazuje z možného provozu za režimu nízkého vakua či pracovního plynu, neboť by došlo k výboji mezi mřížkou (či scintilátorem) a komorou a nejspíše k jeho destrukci. Pro režimy nízkého vakua či pracovního plynu (ESEM) je třeba používat jiné detektory.

### **P2.3 Gaseous detektor**

Gaseous secondary electron detector (GSED) je detektor, který si nechala patentovat firma FEI. Používá se v režimu nízkého vakua (LV) i v environmentálním (ESEM) režimu pro zobrazování sekundárních elektronů (povrchové morfologie) od nevodivých vzorků. V těchto režimech je do komory napaštěn pracovní plyn či vodní pára o malém tlaku.



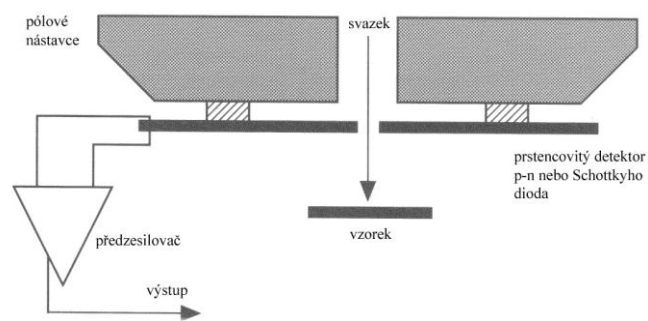
**Obr. P2.3** GSED detektor v režimu LV či ESEM. Na detektoru je udržováno předpětí a je registrován na něho dopadající proud.

Princip je zobrazen na obrázku P2.3. V okolí sledované části nevodivého vzorku vzniká elektrické pole, které urychluje všechny elektrony unikající ze vzorku a dodává jim dostatek energie k ionizaci prostředí spolu s elektrony primárního svazku. Vzniklé ionty i elektrony pole dále urychluje a dostavuje se kaskádový efekt, kdy jeden elektron uvolněný ze vzorku může iniciovat vznik tisíce elektronů šířících se pryč od nabitě části vzorku. Detektor je ploška s určitým předpětím sbírající elektronové kaskády vznikající jako následek prostorového náboje nastřádaného nevodivým vzorkem.

### **P2.4 Polovodičový segmentový BSE detektor**

Pro detekci odražených elektronů je možno použít rovněž scintilační princip, ale existují i jednoduché polovodičové detektory (v podstatě velké diody), které svou plochou zachycují dopadající elektrony a jejich náboj. Bývají umístěny přímo okolo primárního svazku, protože odražené elektrony mají vysokou energii a jejich dráha se tedy ovlivní předpětím na detektoru jen velmi málo a největší počet odražených elektronů se u rovného vzorku šíří směrem proti primárnímu svazku (viz obr. P2.4). V některých případech je zajímavé vzorek naklonit či detektor umístit mimo osu primárního svazku [5].

Detektor nemusí tvořit celistvou plochu utvářející jeden signál, ale může se skládat z několika segmentů vytvářejících signál samostatně. Pak je možné registrovat odražené elektrony opouštějící vzorek v různých směrech a zvýraznit například rozdílovým signálem topografii vzorku [1]. Součtový signál všech segmentů poté dává signál, který by registroval na segmenty nerozdělený detektor.



**Obr. P2.4** Polovodičový detektor odražených elektronů tvaru kruhu s otvorem uprostřed, kterým na vzorek dopadá primární svazek.

## Evidenční list

Souhlasím s tím, aby moje dizertační práce byla půjčována k prezenčnímu studiu v Univerzitní knihovně ZČU v Plzni.

Datum: 30.1.2015

Podpis:

Uživatel stvrzuje svým podpisem, že tuto dizertační práci použil ke studijním účelům a prohlašuje, že ji uvede mezi použitými prameny.

Jméno	Fakulta/katedra	Datum	Podpis