

ZÁPADOČESKÁ UNIVERZITA V PLZNI
FAKULTA STROJNÍ

Studijní program: B2301 Strojní inženýrství
Studijní zaměření: Materiálové inženýrství a strojírenská metalurgie

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

Metodika přípravy příčných řezů z tenkých vrstev a zkoumání jejich mikrostruktury v transmisním elektronovém mikroskopu

Autor: **Petra ŠOTOVÁ**

Vedoucí práce: **Ing. Rostislav MEDLÍN, Ph.D.**

Akademický rok 2018/2019

ZÁPADOČESKÁ UNIVERZITA V PLZNI

Fakulta strojní

Akademický rok: 2018/2019

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

(projektu, uměleckého díla, uměleckého výkonu)

Jméno a příjmení: Petra ŠOTOVÁ
Osobní číslo: S17B0348P
Studijní program: B2301 Strojní inženýrství
Studijní obor: Materiálové inženýrství a strojírenská metalurgie
Téma práce: Metodika přípravy příčných řezů z tenkých vrstev a zkoumání jejich mikrostruktury v transmisním elektronovém mikroskopu
Zadávací katedra: Katedra materiálu a strojírenské metalurgie

Zásady pro vypracování

1. Teoretická část
 - a) Princip TEM, obraz a difrakce.
 - b) Kontrast na krystalických a amorfních vzorcích.
 - c) Základy krystalografie.
2. Praktická část
 - a) Příprava vzorků.
 - b) Napozorované výsledky, jejich analýza.
3. Diskuze, závěr.

Rozsah bakalářské práce: 30-40 stran
Rozsah grafických prací: fotodokumentace, obrázky
Forma zpracování bakalářské práce: tištěná/elektronická

Seznam doporučené literatury:

KARLÍK M.: *Úvod do transmisní elektronové mikroskopie*, ČVUT, Praha, 2010

FIALA J., MENTL V., ŠUTTA P.: *Struktura a vlastnosti materiálů*, Praha, Academia, 2003

VALVODA V., POLCAROVÁ M., LUKAČ P.: *Základy strukturální analýzy*, 1. vyd. Praha: Univerzita Karlova, 1992

MACEK K., HNILICA F., STARÝ V.: *Experimentální metody v materiálovém inženýrství*, Praha, ČVUT, 2008

MACEK K. a kol.: *Materiálové inženýrství – cvičení, skripta ČVUT v Praze*, Praha, 2003

Vedoucí bakalářské práce: Ing. Rostislav Medlín, Ph.D.
Nové technologie – výzkumné centrum

Konzultant bakalářské práce: **Doc. RNDr. Pavol Šutta, Ph.D.**
Nové technologie – výzkumné centrum

Datum zadání bakalářské práce: **5. října 2018**
Termín odevzdání bakalářské práce: **24. května 2019**

V Plzni dne 30. října 2018



Doc. Ing. Milan Edl, Ph.D.
děkan




Prof. Dr. Ing. Antonín Kříž, IWE
vedoucí katedry

Prohlášení o autorství

Předkládám tímto k posouzení a obhajobě bakalářskou práci, zpracovanou na závěr studia na Fakultě strojní Západočeské univerzity v Plzni.

Prohlašuji, že jsem tuto bakalářskou práci vypracovala samostatně, s použitím odborné literatury a pramenů, uvedených v seznamu použité literatury, který je součástí této práce.

V Plzni dne: 23.5.2019


.....
podpis autora

ANOTAČNÍ LIST BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

| | | |
|----------------------|---|--------------------|
| AUTOR | Příjmení Šotová | Jméno Petra |
| STUDIJNÍ OBOR | B2301 „Materiálové inženýrství a strojírenská metalurgie“ | |
| VEDOUcí PRÁCE | Příjmení (včetně titulů) Ing. Medlín, Ph.D. | Jméno Rostislav |
| PRACOVÍŠTĚ | ZČU – NTC | |
| DRUH PRÁCE | DIPLOMOVÁ | BAKALÁŘSKÁ |
| NÁZEV PRÁCE | Metodika přípravy příčných řezů z tenkých vrstev a zkoumání jejich mikrostruktury v transmisním elektronovém mikroskopu | |

| | | | | | |
|----------------|-------------------------|----------------|--|------------------------|------|
| FAKULTA | Fakulta strojírenská | KATEDRA | Katedra materiálu a strojírenské metalurgie | ROK ODEVZD. | 2019 |
|----------------|-------------------------|----------------|--|------------------------|------|

POČET STRAN

| | | | | | |
|---------------|----|---------------------|----|--------------------------|---|
| CELKEM | 42 | TEXTOVÁ ČÁST | 33 | GRAFICKÁ ČÁST | 0 |
|---------------|----|---------------------|----|--------------------------|---|

| | |
|---|--|
| ZAMĚŘENÍ, TÉMA, CÍL POZNATKY A PŘÍNOSY | <p>Tato práce je zaměřena na vybranou metodiku přípravy příčných řezů z tenkých vrstev pro transmisní elektronový mikroskop (TEM) a analýzu struktury tenkých AZO vrstev. Popis metodiky je doplněn poznatkami a doporučeními, jak urychlit proces přípravy, avšak se zachováním požadované kvality. Na teoretický popis krystalických látek navazuje v experimentální části práce analýza difraktogramu a snímků vysokého rozlišení z TEM. Cílem této práce je zmapování dané struktury (hranice zrn, mřížkové parametry a vliv snížení obsahu kyslíku v tenké AZO vrstvě). Tato data budou sloužit pro další výzkum.</p> |
| KLÍČOVÁ SLOVA | TEM, transmisní elektronový mikroskop, tenké vrstvy, příprava příčných řezů, struktura AZO vrstev |

SUMMARY OF BACHELOR SHEET

| | | |
|--------------------------|--|-------------------|
| AUTHOR | Surname Šotová | Name Petra |
| FIELD OF STUDY | B2301 “Material Science and Technology” | |
| SUPERVISOR | Surname (Inclusive of Degrees) Ing. Medlín, Ph.D. | Name Rostislav |
| INSTITUTION | ZČU – NTC | |
| TYPE OF WORK | DIPLÓMA | BACHELOR |
| TITLE OF THE WORK | Methodology of Thin Film Cross-Sections for Transmission Electron Microscope and Analysis of its Structure | |

| | | | | | |
|----------------|-----------------------------------|-------------------|---|---------------------|------|
| FACULTY | Faculty of Mechanical Engineering | DEPARTMENT | Department of Material Science and Technology | SUBMITTED IN | 2019 |
|----------------|-----------------------------------|-------------------|---|---------------------|------|

NUMBER OF PAGES

| | | | | | |
|----------------|----|------------------|----|-----------------------|---|
| TOTALLY | 42 | TEXT PART | 33 | GRAPHICAL PART | 0 |
|----------------|----|------------------|----|-----------------------|---|

| | |
|---|---|
| TOPIC, GOAL, RESULTS AND CONTRIBUTIONS | <p>This bachelor thesis is focused on a selected method of cross-section thin films preparation and its analysis of AZO structure in transmission electron microscope (TEM). It includes advices on how to speed up the preparation process. The theoretical description of crystallographic substances is used in the experimental part of the thesis. The goal of this work is to describe the structure (grain boundaries, lattice parameters and effect of reduced oxygen in the thin AZO film). The data will be further exploited in future research.</p> |
| KEYWORDS | <p>TEM, transmission electron microscope, thin films, cross-section sample preparation, structure of AZO films</p> |

Poděkování

Ráda bych touto cestou vyjádřila poděkování kolegům z výzkumného centra NTC při ZČU za vedení bakalářské práce, dále za cenné rady, připomínky a trpělivost, kterou mi v průběhu zpracování bakalářské práce věnovali.

Seznam použitých zkratk a symbolů

Seznam zkratk a akronymů

| | |
|---------|--|
| AZO | Aluminium Zinc Oxide, hliníkem dotovaný oxid zinečnatý |
| BF | Bright Field, světlé pole |
| CCD | Charge-Coupled Device, druh kamery |
| Cryo IS | Cryo Ion Slicer, přístroj pro iontové ztenčení vzorků |
| DF | Dark Field, tmavé pole |
| EDS | Energy-Dispersive Spectroscopy, energiově-disperzní spektrometr |
| EELS | Electron Energy Loss Spectroscopy, spektroskopie ztrát energie elektronů |
| EFTEM | Energy Filtered TEM, energiově filtrovaná TEM |
| FEG | Field Emission Gun, autoemisní elektronová tryska |
| FIB | Focused Ion Beam, fokusovaný iontový svazek |
| HAADF | High-Angle Annular Dark Field, prstencový detektor elektronů ozptýlených pod vysokými úhly |
| HR-TEM | High Resolution TEM, snímky vysokého rozlišení |
| HV | High Vacuum, vysoké vakuum |
| ICDD | International Centre for Diffraction Data |
| ITO | Indium Tin Oxide, cínem dopovaný oxid india |
| LED | Light-Emitting Diode, elektroluminiscenční dioda |
| LV | Low Vacuum, nízké vakuum |
| NTC | Nové technologie – výzkumné centrum |
| PDF-2 | Powder Diffraction Database, databáze práškových difrakčních záznamů |
| PEN | Poly-etylen-naftalát |
| PET | Poly-etylen-tereftalát |
| PIPS | Precision Ion Polishing System, přístroj pro iontové ztenčení vzorků |
| RTG | Rentgenové záření |
| SAED | Selected Area Electron Diffraction, elektronová difrakce |
| SEM | Skenovací (rastrovací/řádkovací) elektronový mikroskop |
| SIP | Sputter-Ion Pump, iontová vývěva |
| STEM | Scanning TEM, skenovací (rastrovací/řádkovací) TEM |
| TCO | Transparent Conductive Oxide, transparentní vodivý oxid |
| TEM | Transmisní elektronový/á mikroskop/mikroskopie |
| UHV | Ultra-High Vacuum, ultra vysoké vakuum |
| XHV | Extra-High Vacuum, extra vysoké vakuum |
| ZČU | Západočeská univerzita |

Seznam symbolů a veličin

| | |
|---|---|
| Al | Hliník |
| Al ₂ O ₃ | Oxid hlinitý |
| Ar | Argon |
| LaB ₆ | Hexaborid lanthanu |
| Zn | Zinek |
| ZnO | Oxid zinečnatý |
| <i>(hkl)</i> | Millerovy indexy atomové roviny |
| <i>a, b, c</i> | Parametry elementární buňky krystalu |
| <i>a, b, c</i> | Vektory přímé krystalové mřížky |
| <i>a*, b*, c*</i> | Vektory reciproké mřížky |
| <i>C</i> [–] | Kontrast |
| <i>c</i> [m/s] | Rychlost světla |
| <i>d</i> [m] | Mezirovinná vzdálenost |
| <i>d</i>_{hkl} | Vzdálenost mezi rovinami <i>hkl</i> |
| <i>e</i> [C] | Náboj elektronu, $e = 1,602176487 \cdot 10^{-19}$ C |
| <i>E</i> [V] | Urychlovací napětí |
| <i>g</i>_{hkl} | Vektor reciproké mříže |
| <i>h</i> [J · s] | Planckova konstanta, $h = 6,626\ 070\ 040 \cdot 10^{-34}$ J·s |
| <i>h, k, l</i> | Indexy difrakčních stop od rovin (<i>hkl</i>) |
| <i>I</i> [W/m ²] | Intenzita |
| <i>k</i> [–] | Vlnový vektor |
| <i>k</i>₀ [–] | Vlnový vektor dopadajícího svazku |
| <i>m</i> [kg] | hmotnost |
| <i>m</i> ₀ [kg] | Relativistická hmotnost |
| <i>n</i> [–] | Řád interference |
| <i>n</i> [–] | Koncentrace náboje |
| <i>p</i> [kg · m · s ⁻¹] | hybnost |
| <i>p</i> [Pa] | Tlak |
| <i>r</i>_m | Polohový vektor uzlu mřížky |
| <i>u, v, w</i> | Indexy krystalového směru |
| <i>v</i> [m/s] | rychlost |
| <i>Z</i> [–] | Protonové číslo |
| Δ | změna |
| α, β, γ | Parametry elementární buňky krystalu |
| β [–] | Relativní rychlost vůči rychlosti světla |
| θ [°] | Braggův úhel |
| λ [m] | Vlnová délka záření |
| λ_e [m] | Vlnová délka elektronu |
| ρ [$\Omega \cdot cm$] | Měrný elektrický odpor (rezistivita) |
| σ [S/m] | Měrná elektrická vodivost |
| <i>p</i> [Pa] | Tlak |
| μ [cm ² /V · s] | Pohyblivost nosičů náboje |
| φ [°] | Úhel mezi krystalografickými rovinami |
| 2θ [°] | Difrakční úhel |

Obsah

| | |
|---|----|
| Úvod..... | 11 |
| 1 Teoretická část | 12 |
| 1.1 Popis krystalických látek | 12 |
| 1.2 Difrakce | 14 |
| 1.3 Obecný popis TEM a představení JEM 2200-FS | 16 |
| 1.4 Základní konstrukce TEM | 17 |
| 1.4.1 Elektronové trysky | 18 |
| 1.4.2 Magnetické čočky a jejich vady | 19 |
| 1.4.3 Vakuový systém | 20 |
| 1.4.4 Clony | 20 |
| 1.4.5 Zobrazení elektronovým mikroskopem | 21 |
| 1.5 Vznik obrazu v TEM | 21 |
| 1.5.1 Kontrast | 21 |
| 1.5.2 Interakce elektronů se vzorkem..... | 22 |
| 2 Experimentální část..... | 24 |
| 2.1 Příprava vzorku..... | 24 |
| 2.1.1 Ochrana tenké vrstvy..... | 24 |
| 2.1.2 Řezání plátků..... | 26 |
| 2.1.3 Broušení a leštění vzorků | 27 |
| 2.1.4 Iontové ztenčování vzorků | 29 |
| 2.1.5 Fixace vzorku na podložku | 31 |
| 2.2 Analýza tenkých AZO vrstev | 32 |
| 2.2.1 Struktura AZO vrstev | 33 |
| 2.2.2 Hranice zrn | 34 |
| 2.2.3 Mřížkové parametry | 35 |
| 2.2.4 AZO tenká vrstva se sníženým obsahem kyslíku..... | 36 |
| 2.2.5 Difrakce AZO vrstev | 37 |
| Diskuze..... | 39 |
| Závěr..... | 41 |
| Zdroje | 42 |

Úvod

Transmisní elektronový mikroskop (TEM) a jeho možnosti patří již neodmyslitelně do prostředí materiálového výzkumu. Umožňuje zobrazit mikrostrukturu uvnitř materiálu v měřítku od několika mikrometrů až po atomové rozlišení, pomocí elektronové difrakce lze určit symetrii krystalové mřížky, a pokud je mikroskop vybaven příslušnými spektrometry, provést navíc lokální analýzu chemického složení. [1] Tato práce se zabývá studiem krystalických látek, konkrétně strukturou tenkých AZO vrstev.

Transparentní vodivé oxidy (TCO) jako elektrody nachází hojné uplatnění v optoelektrickém průmyslu, využívají se například při výrobě solárních článků, LED diod, plazmových obrazovek nebo obrazovek dotykových telefonů. Mezi nejčastěji používané tenké vrstvy patří ITO (Indium Tin Oxide). Jelikož indium je nejenom drahé, ale také vzácné, toxické a jeho zásoby poměrně rychle ubývají, je žádoucí najít náhradu. Jako možnou alternativou se nabízí AZO (Aluminium Zinc Oxide) vrstvy. Jsou levné, dostupné, netoxické. Jedinou překážkou pro zmíněné využití je struktura vrstvy, která musí být pro dobrou elektrickou vodivost vysoce krystalická, a proto pro další výzkum je důležité ji důkladně prozkoumat.

Práce je rozdělena na teoretickou a experimentální část. V první části jsou stručně popsány krystalické látky, kde jsou uvedeny vzorce pro výpočet orientace krystalových zrn, kterých bude využito v experimentální části. Dále je zde popsán TEM, jeho obecný popis, základní konstrukce a teorie vzniku obrazu.

Experimentální část se zabývá samotnou přípravou příčných řezů z tenkých AZO vrstev. Vzorky jsou připraveny pomocí iontového ztenčení v přístroji Cryo Ion Slicer. Tato metoda je poměrně velmi časově náročná a vyžaduje pečlivost a trpělivost. V bakalářské práci je tato metoda detailně popsána, je zde uveden postup pro zdárné vyhotovení vzorků. Také jsou zde popsána doporučení, jak ušetřit čas během přípravy vzorků, avšak při zachování požadované kvality.

Byly připraveny dva vzorky, jeden byl naprášen standardně z keramického terče $\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$, druhý současným naprašováním z keramického $\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ a kovového Zn/Al , tento postup byl využit pro snížení obsahu kyslíku ve vrstvě, která vede k nižší koncentraci náboje, a tedy i potažmo k nižší elektrické vodivosti. Tenké vrstvy o tloušťce cca $0,5 \mu\text{m}$ byly naprášeny při teplotě 100°C na monokrystalický křemíkový substrát. V analytické části je zobrazena struktura tenké AZO vrstvy. Struktura je hodnocena z pohledu hranice zrn, dále jsou určeny mřížkové parametry a na vzorku se sníženým obsahem kyslíku jsou na snímku vyznačeny dislokace, které pravděpodobně vedou ke zhoršení elektrické vodivosti.

1 Teoretická část

1.1 Popis krystalických látek

Krystal je pevná látka, jejíž struktura je pravidelně uspořádána v periodicky opakujícím se vzoru. K jeho popisu se využívá trojrozměrná **mřížka**, definovaná jako uspořádání nekonečného počtu bodů, z nichž každý má stejné a stejně orientované okolí. Uzlové body této mřížky jsou popsány vektory \mathbf{r}_m ($m \dots$ mřížka):

$$\mathbf{r}_m = u\mathbf{a} + v\mathbf{b} + w\mathbf{c}, \quad (1)$$

kde (u, v, w) jsou trojice libovolných celých čísel a \mathbf{a} , \mathbf{b} , \mathbf{c} jsou základní vektory mřížky (o velikosti $|\mathbf{a}| = a$, $|\mathbf{b}| = b$, $|\mathbf{c}| = c$), které spolu s úhly α , β , γ udávají parametry elementární buňky krystalu. Celkem existuje 7 krystalových soustav. Druhy a charakteristiky těchto soustav jsou vidět v tabulce č. 1. [1]

Tabulka 1: Krystalové soustavy a jejich charakteristiky.

| | | |
|------------------------------|--|--|
| Kubická (krychlová) | $\{a, a, a, 90^\circ, 90^\circ, 90^\circ\}$ | $a = b = c$ |
| Tetragonální (čtverečná) | $\{a, a, c, 90^\circ, 90^\circ, 90^\circ\}$ | $a = b \neq c$ |
| Ortorombická (kosočtverečná) | $\{a, b, c, 90^\circ, 90^\circ, 90^\circ\}$ | $a \neq b \neq c$ |
| Hexagonální (šesterečná) | $\{a, b, c, 90^\circ, 90^\circ, 120^\circ\}$ | $a = b \neq c$ |
| Monoklinická (jednoklonná) | $\{a, b, c, 90^\circ, \beta, 90^\circ\}$ | $a \neq b \neq c; \beta \neq 90^\circ$ |
| Triklinická (trojklonná) | $\{a, b, c, \alpha, \beta, \gamma\}$ | $a \neq b \neq c; \alpha \neq \beta \neq \gamma$ |
| Romboedrická (klencová) | $\{a, a, a, \alpha, \alpha, \alpha\}$ | $a = b = c; \alpha \neq 90^\circ$ |

Základní vlastností mřížky je, že všechny její uzly jsou ekvivalentní. Proto je možné zvolit libovolný uzel jako počátek. Parametry sedmi krystalových soustav dávají vzniknout sedmi **primitivním mřížkám**, které obsahují pouze jeden uzel v elementární buňce. Pokud jsou umístěny další uzly krystalové mříže do pozice průsečíku stěnových či tělesových úhlopříček elementární buňky, dostáváme **mřížky centrované**. Jsou-li tyto typy centrování zkombinovány se sedmi primitivními elementárními buňkami, dostáváme dalších sedm mřížek. V prostoru tedy existuje celkem **14 Bravaisových mřížek**.

Identické seskupení atomů, iontů či molekul uvnitř elementární buňky se nazývá **báze krystalové soustavy**. Krystalovou soustavu je tedy možné popsat pomocí abstraktní (Bravaisovy) mřížky a reálné báze. [1, 2]

Reciproká mřížka je abstraktní prostorovou konstrukcí, která zjednodušuje analytický popis krystalů a lze ji výhodně použít při analýzách difraktogramů. Reciproká mřížka je konstruována ve vektorovém prostoru tvořeném normálami ke skutečným krystalografickým rovinám. Délky vektorů jsou nepřímo úměrné mezirovinným vzdálenostem rovin přímé mříže. Vektory v recipročném prostoru mají rozměr $[m^{-1}]$. [3]

Mezi **Millerovy indexy** a základními vektory a , b , c (přímé) krystalové mřížky neexistuje žádný užitečný vztah. Avšak jsou-li použity vektory reciproké mřížky a^* , b^* , c^* , definované vztahy:

$$\left. \begin{array}{lll} a \cdot a^* = 1 & a \cdot b^* = 0 & a \cdot c^* = 0 \\ b \cdot a^* = 0 & b \cdot b^* = 1 & b \cdot c^* = 0 \\ c \cdot a^* = 0 & c \cdot b^* = 0 & c \cdot c^* = 1 \end{array} \right\}, \quad (2)$$

pro libovolnou krystalovou soustavu platí, že vektor reciproké mřížky

$$g_{hkl} = ha^* + kb^* + lc^* \quad (3)$$

je kolmý k rovině s Millerovými indexy (hkl) . Navíc velikost tohoto vektoru je rovna převrácené hodnotě vzdálenosti d_{hkl} mezi dvěma sousedními krystalovými rovinami (hkl) [1]:

$$|g_{hkl}| = \frac{1}{d_{hkl}}. \quad (4)$$

Mezirovinná vzdálenost rovin (hkl) pro kubickou či hexagonální soustavu lze vypočítat pomocí vzorců z tabulky č. 2. V tabulce jsou zařazeny pouze 2 soustavy, kubická (jakožto nejjednodušší soustava) a hexagonální.

Tabulka 2: Vybrané vzorce pro výpočet mezirovinných vzdáleností d_{hkl} .

| Soustava | $1/d_{hkl}^2$ |
|-------------|---|
| Kubická | $\frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2}$ |
| Hexagonální | $\frac{4h^2 + hk + k^2}{3a^2} + \left(\frac{l}{c}\right)^2$ |

Výpočet **úhlu mezi rovinami $(h_1k_1l_1)$ a $(h_2k_2l_2)$** jsou vidět v tabulce č. 3. Jsou zde opět uvedeny vzorce pouze pro kubickou a hexagonální soustavu, jejíž vzorec bude využit v experimentální části této práce.

Tabulka 3: Vybrané vzorce pro výpočet úhlu mezi jednotlivými rovinami.

| Soustava | $\cos \varphi$ |
|-------------|--|
| Kubická | $\frac{h_1h_2 + k_1k_2 + l_1l_2}{\sqrt{(h_1^2 + k_1^2 + l_1^2)(h_2^2 + k_2^2 + l_2^2)}}$ |
| Hexagonální | $\frac{h_1h_2 + k_1k_2 + \frac{1}{2}(h_1k_2 + k_1h_2) + \frac{3a^2}{4c^2}l_1l_2}{\sqrt{\left(h_1^2 + k_1^2 + h_1k_1 + \frac{3a^2}{4c^2}l_1^2\right)\left(h_2^2 + k_2^2 + h_2k_2 + \frac{3a^2}{4c^2}l_2^2\right)}}$ |

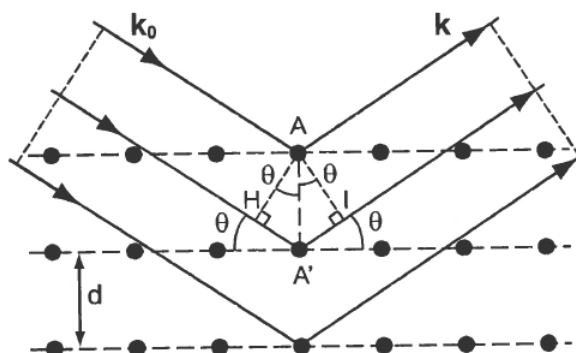
1.2 Difrakce

Je-li zkoumaný materiál krystalický, dochází na příhodně orientovaných krystalových rovinách k difrakci elektronů [4]. **Difrakce** je interferenční jev, který vzniká například při dopadu vlnění na mřížku s roztečí srovnatelnou s vlnovou délkou. Elektrony v TEM procházející tenkým vzorkem difraktují na atomech krystalické látky. Každý atom pak působí jako druhotný zdroj vlnění. Vlnění interferuje a vznikají interferenční maxima a minima. Maxima se projevují jako světlé body na stínítku. To, jak se difrakce zobrazí na stínítku, přímo souvisí s typem a upořádáním krystalové mřížky. [5]

Úhel, pod kterým dochází k difrakci, je určen dle **Braggova zákona**:

$$2 d_{hkl} \sin \theta = n\lambda, \quad (5)$$

kde d_{hkl} je vzdálenost meziatomových rovin (hkl), θ je úhel mezi směrem dopadajícího záření a difraktujícími rovinami (nazývá se **Braggův úhel** a jeho dvojnásobek 2θ pak **difrakční úhel**), λ je vlnová délka a n řád interference. Braggův zákon lze odvodit i přímo z obr. č. 1, podle kterého pro dráhový rozdíl paprsků dopadajících na roviny s atomy A a A' platí: $HA' + I = 2d \sin \theta$. [1]



Obrázek 1: Grafické znázornění Braggova zákona. [1]

Indexy hkl jsou v tomto vztahu **difrakční indexy** určující uzlový bod reciproké mříže. Jsou to tedy obecně i soudělná čísla, na rozdíl od nesoudělných Millerových indexů. Difrakci na rovinách (200) tak můžeme vyjádřit dvojím způsobem:

- Jako difrakci prvního řádu na rovinách (200), kde 200 jsou difrakční indexy

$$2 d_{200} \sin \theta_{200} = 1 \lambda, \quad (6)$$

- Jako difrakci druhého řádu na rovinách (100), kde 100 jsou Millerovy indexy

$$2 d_{100} \sin \theta_{200} = 2 \lambda, \quad (7)$$

protože platí $d_{200} = \frac{d_{100}}{2}$. [1, 6]

Grafickým vyjádřením Braggova zákona je **Ewaldova konstrukce**. Jedná se o geometrickou konstrukci, která se využívá v elektronové difrakci pro vyjádření vztahu mezi vlnovou délkou a difrakčním úhlem pro danou reflexi či reciprokou mřížkou krystalu [6].

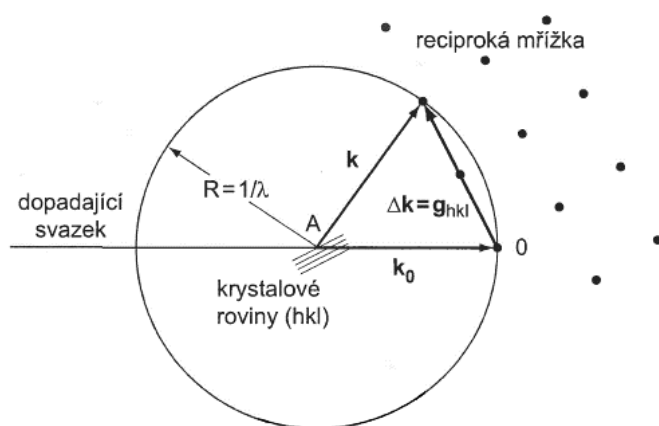
Veličina $\frac{n - n_0}{\lambda} = \mathbf{k} - \mathbf{k}_0 = \Delta\mathbf{k}$ (s rozměrem $[m^{-1}]$) se nazývá **difrakční (rozptylový) vektor**, který při splnění **Laueho podmínek** určuje směr \mathbf{k} difraktovaných svazků při daném směru \mathbf{k}_0 dopadajícího záření. Je definován v reciprokém prostoru, a proto může být vyjádřen pomocí základních vektorů reciproké mříže \mathbf{a}^* , \mathbf{b}^* , \mathbf{c}^* :

$$\Delta\mathbf{k} = p\mathbf{a}^* + q\mathbf{b}^* + r\mathbf{c}^*, \quad (8)$$

kde p , q , r jsou zatím neznámé celočíselné koeficienty. Při splnění Laueho difrakčních podmínek však musí platit: $p = h$, $q = k$, $r = l$, kde h , k , l jsou celá čísla. Laueho difrakční podmínky jsou tudíž splněny tehdy, když je rozdílový difrakční vektor totožný s nějakým mřížovým vektorem reciproké mříže [1, 6, 7, 8]:

$$\Delta\mathbf{k} = \mathbf{g}_{hkl}. \quad (9)$$

Tento vztah můžeme vyjádřit graficky pomocí Ewaldovy konstrukce (obr. 2). Krystal byl umístěn do bodu A a byla vynesena přímka ve směru dopadajícího svazku. Poté byl zakreslen vlnový vektor $\mathbf{k}_0 = AO$, jehož velikost reprezentuje vlnovou délku použitého záření ($k = 1/\lambda$). Do koncového bodu tohoto vektoru byl umístěn počátek reciproké mříže O. Vzhledem k tomu, že rozptyl je elastický, vektory \mathbf{k} difraktovaných vln mají stejnou délku AO a jejich koncové body proto leží na Ewaldově kouli se středem A a poloměrem $AO = 1/\lambda$. K difrakci dojde pouze v případě, že krystal je natočen tak, aby se některý z uzlů \mathbf{g}_{hkl} reciproké mříže nacházel přesně na Ewaldově kulové ploše. [1, 6, 8]



Obrázek 2: Ewaldova konstrukce. [1]

1.3 Obecný popis TEM a představení JEM 2200-FS

Transmisní elektronová mikroskopie (TEM) je jednou z experimentálních metod, bez kterých si materiálový výzkum dnes už neumíme představit. Umožňuje zobrazit mikrostrukturu uvnitř materiálu v měřítku od několika mikrometrů až po atomové rozlišení, pomocí elektronové difrakce určit symetrii krystalové mříže, a pokud je mikroskop vybaven příslušnými spektrometry, provést navíc lokální analýzu chemického složení. [1]

Elektronový mikroskop je v principu (elektronovou) obdobou optického (fotonového) mikroskopu. Optické čočky jsou nahrazeny elektromagnetickými čočkami a místo fotonů jsou ke zkoumání objektu použity elektrony. Rozlišovací schopnost a maximální použitelné zvětšení optického mikroskopu jsou omezeny rozsahem vlnových délek viditelného světla. Fyzikální mez rozlišovací schopnosti optického mikroskopu je cca necelých 200 nm a maximální užitečné zvětšení mikroskopu s kvalitní optikou a imerzním objektivem nepřesáhne 1500×. Odpovídající vlnové délky urychlených elektronů jsou o mnoho řádů menší než vlnové délky fotonů viditelného světla. Proto má elektronový mikroskop mnohem vyšší rozlišovací schopnost a může tak dosáhnout mnohem vyššího zvětšení (až 1 500 000x). [9]

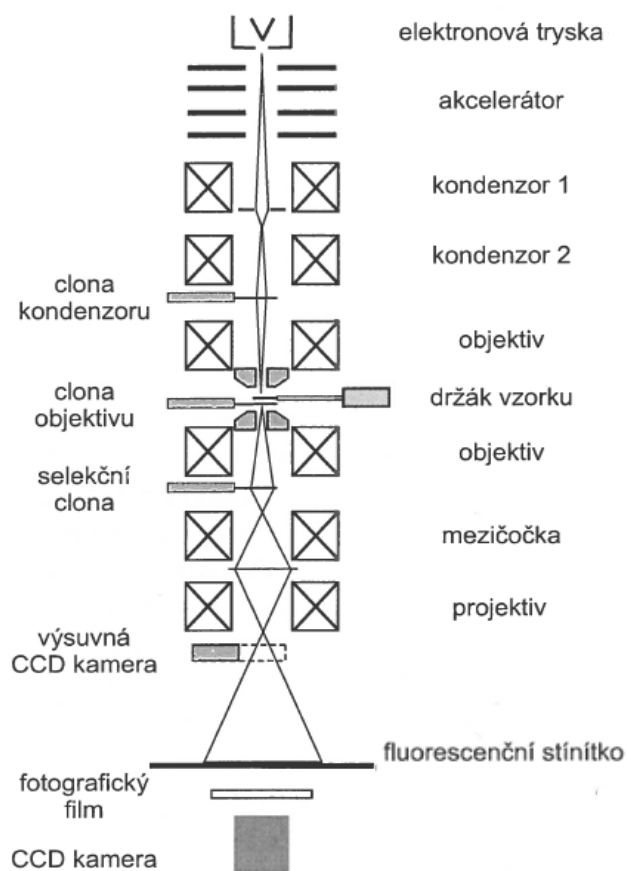


Obrázek 3: TEM JEM-2200 FS v NTC při ZČU v Plzni.

Na obrázku č. 3 je vidět **TEM JEM-2200 FS** od firmy JEOL. Na tomto přístroji, který je umístěn v prostorách výzkumného centra NTC při ZČU v Plzni, byly pořízeny HR-TEM (High-Resolution TEM) snímky a difraktogram použité v této práci. TEM JEM-2200 FS je vybaven autoemisním zdrojem elektronů Shottkyho typu a pracuje s urychlovacím napětím 80-200 kV. Bodové rozlišení je dle výrobce 0,19 nm. Mezi přednosti mikroskopu patří **energiový omega (Ω) filtr**, který je zabudovaný v tubusu (**in-column**) a slouží k měření **EELS** (Electron Energy Loss Spectroscopy) a **EFTEM** (Energy-Filtered TEM). Přístroj je rovněž vybaven **STEM** (Scanning TEM) režimem, který mimo **BF** (Bright Field) a **DF** (Dark Field) má i **HAADF** (High-Angle Annular Dark Field) detektor. TEM JEM-2200 FS je rovněž vybaven **EDS detektorem**. Vzorky lze umístit do tomografického držáku s možností vysokých náklonů. K trvalému záznamu snímků slouží **CCD kamera** Gatan s rozlišením 2048x2048 pixelů. [10]

1.4 Základní konstrukce TEM

V tubusu mikroskopu je elektronová tryska, akcelérátor elektronů, tři (i více) elektromagnetické čočky a komora se stínítkem či kamerou umožňující pozorování a registraci obrazu či difrakčních obrazců. V základní skříni je vakuový systém mikroskopu a řídicí elektronika. Napájecí skříň a vysokonapěťový tank jsou umístěny odděleně. Základní konstrukce TEM je vidět na obr. 4. [1]



Obrázek 4: Schéma tubusu TEM. [1]

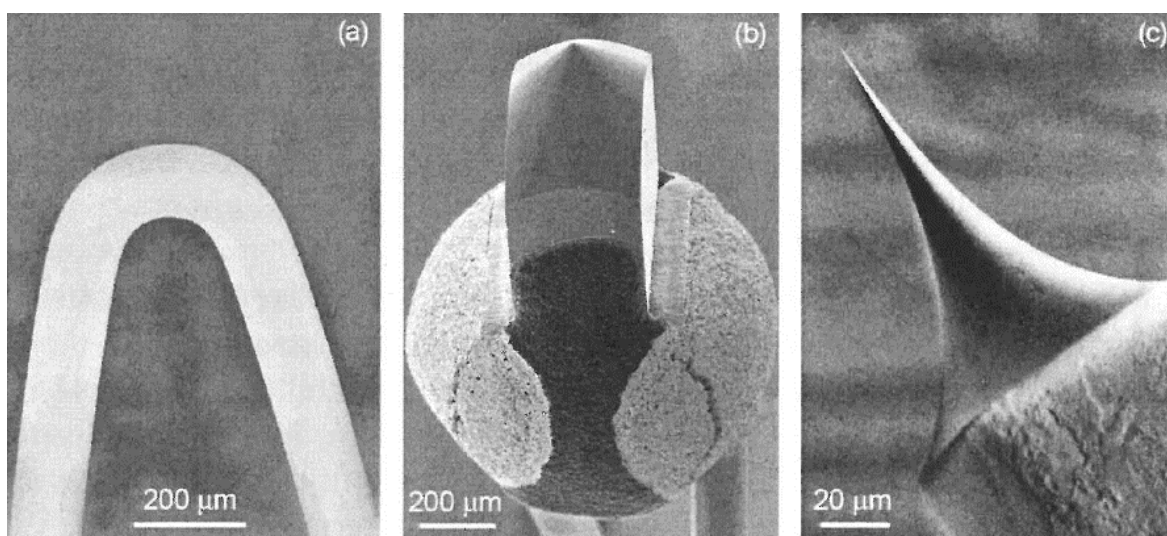
1.4.1 Elektronové trysky

Zdrojem elektronů v elektronové mikroskopii je **elektronová tryska**, popř. **elektronové dělo**. Elektronové trysky lze rozdělit dle způsobů dodávání energie emitovaným elektronům na [4]:

- **Termoemisní** – zde dochází k zahřívání katody, což vede k nárůstu její vnitřní energie. Překročením tzv. mezní teploty dochází k emisi elektronů z povrchu zahřáté katody. Materiály používané pro tuto katodu jsou wolframové vlákno (obr. 5a), nebo krystal LaB_6 (obr. 5b). Životnost vlákna katody je nepřímo úměrná teplotě, na kterou bývá vlákno obvykle žhaveno. Vlákno wolframové katody má provozní teplotu přibližně 2 800 K. Jeho životnost je pak asi 100 hodin. Katoda z LaB_6 má asi 10× větší emisi elektronů než wolframová katoda, vyžaduje ovšem mnohem vyšší hodnotu vakua (minimálně 10^{-4} Pa). Tato katoda má provozní teplotu cca 1 800 K a vydrží okolo jednoho roku běžného pracovního provozu. [4, 11]

- **Autoemisní** – katoda ve tvaru hrotu (obr. 5c), naproti studenému hrotu je umístěna elektroda s vysokým kladným napětím. V okolí hrotové katody vzniká silné elektrické pole, které je schopné vytrhnout elektrony z povrchu hrotu. Autoemisní katoda vyžaduje vysoké vakuum. Materiál používaný pro tuto katodu je monokrystal wolframu a jeho životnost je, na rozdíl od termoemisních trysek, vysoká. V nejvýkonnějších elektronových mikroskopech bývá zdrojem elektronů autoemisní katoda (FEG, Field Emission Gun), která vydrží až několik let. [4, 11]

- **Schottkyho emise** – aktuálně nejpokročilejší komerčně dostupný zdroj. Využívá Schottkyho jevu, který můžeme popsat jako zvýšení průtoku elektronů z povrchu zahřátého materiálu působením elektrického pole. Minimální energie požadovaná k tomu, aby elektron opustil povrch určitého materiálu (výstupní práce), je zajištěna zvýšenou teplotou. Současně aplikované slabé elektrické pole odnáší emitované elektrony z povrchu materiálu. Při zvyšování elektrického pole se výstupní práce stále snižuje, a tím se zvyšuje emisní proud elektronů. [11]

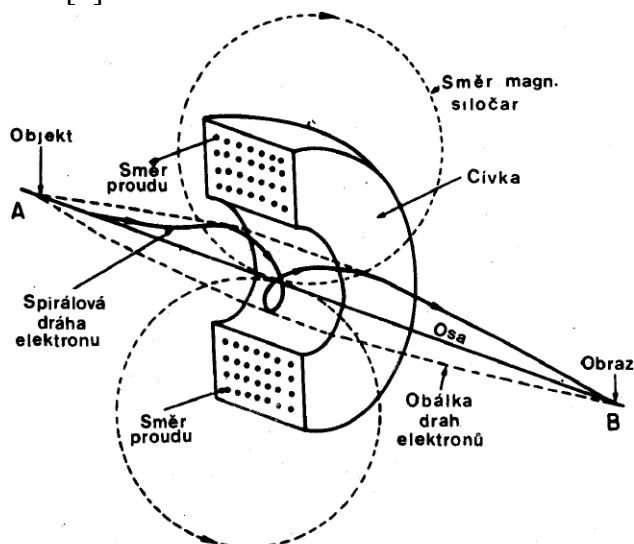


Obrázek 5: Druhy elektronových trysek: (a) wolframové vlákno, (b) krystal LaB_6 a (c) wolframový hrot autoemisní trysky. [1]

Termoemisioní elektronovou trysku tvoří ve většině případech katoda, která je obklopena Wehneltovým válcem, který má proti špičce vlákna katody otvor. Za válcem je umístěna anoda s otvorem uprostřed, která je uzemněna. Wehneltův válec vytváří v okolí vlákna katody elektrické pole, které způsobuje, že se svazek elektronů emitovaných z katody zužuje tak, že těsně před otvorem v anodě vytváří **křížiště**, tedy nejužší místo svazku. Toto místo lze pak považovat za bodový zdroj urychlených elektronů. Dráha, rychlost a šířka svazku elektronů je poté ještě upravena systémem clon a čoček, které společně s elektronovou tryskou vytvářejí ozařovací soustavu elektronového mikroskopu. [4, 11]

1.4.2 Magnetické čočky a jejich vady

Elektrony mohou být fokusovány elektrostatickými nebo magnetickými čočkami [12]. V elektronových mikroskopech se používají nejčastěji čočky elektromagnetické, protože vykazují menší zobrazovací vady. Elektromagnetická čočka je krátká cívka s kruhovými závitů z měděného drátu a pólovými nástavci z magneticky měkkého železa, jak je znázorněno, včetně dráhy elektronu, na obr. 6. [1]



Obrázek 6: Trajektorie elektronů uvnitř magnetické čočky. [2]

Rozlišovací schopnost TEM je omezena vadami čoček, kterými např. jsou [11, 13]:

- **Sférická (otvorová) vada** znamená, že elektromagnetická čočka nefokusuje všechny elektronové paprsky, vycházející z bodového zdroje na ose, opět do jednoho bodu na této ose. Elektrony, procházející dále od osy čočky, jsou zaostřovány do bodu, který leží blíže k čočce, než elektrony, které procházejí čočkou v těsné blízkosti optické osy. Částečně lze tuto vadu kompenzovat zmenšením průměru clony.

- **Chromatická vada** vzniká v důsledku rozdílných energií elektronů ve svazku. Pomalejší elektrony s větší vlnovou délkou jsou v magnetickém poli cívek vychylovány jinak, a potom protínají osu cívky v jiném bodě než elektrony s vyšší rychlostí. Chromatická vada lze zmenšit stabilizací urychlovacího napětí mikroskopu. Jelikož se rychlost elektronů mění průchodem přes preparát, bude docházet ke chromatické vadě v každém případě. Tloušťka preparátu musí být tedy co nejmenší. Vadu lze také korigovat filtrováním energie elektronů.

▪ **Osový astigmatismus** je způsobený nesymetrií elektronového svazku, tedy i magnetického pole, které ho deformuje. V důsledku toho mají elektronové svazky různé ohnisko. Astigmatismus se koriguje přídavným magnetickým polem stigmátoru prakticky při každém zaostřování obrazu, zejména při větších zvětšeních. Zdrojem astigmatismu mohou být i nečistoty na clonách a pólových nástavcích. Proto je třeba věnovat udržování čistoty uvnitř tubusu mimořádnou pozornost.

1.4.3 Vakuový systém

Elektrony jsou v plynech silně rozptylovány, a tak není možné atmosférou vyslat na vzorek elektronový svazek. Všechny elektronové mikroskopy proto pracují ve vakuu. Dalším důvodem, proč pracujeme ve vakuu, je kontaminace vzorku uhlovodíky. Obecně platí, čím lepší vakuum, tím menší kontaminace uhlovodíky. [1] Jednotlivé úrovně vakua se dělí do pěti skupin viz tab. 4:

Tabulka 4: Rozdělení úrovní vakua.

| Úroveň vakua | Označení vakua | Tlak [Pa] |
|--------------|----------------|-------------------------------------|
| Hrubé | - | 100-0,1 |
| Nízké | LV | 0,1-10 ⁻⁴ |
| Vysoké | HV | 10 ⁻⁴ -10 ⁻⁷ |
| Ultravysoké | UHV | 10 ⁻⁷ -10 ⁻¹⁰ |
| Extravysoké | XHV | <10 ⁻¹⁰ |

Vnitřek tubusu je čerpán na vakuum 10⁻⁵ až 10⁻⁸ Pa. Vyšší a čistší vakuum je nutné v oblasti elektronové trysky a kolem vzorku, který se vkládá doprostřed tubusu, mezi pólové nástavce objektivu. Pokud se neprovádějí opravy či údržba, je vakuový systém udržován neustále v chodu. [1, 11]

TEM JEM-2200 FS využívá k dosažení pracovního vakua rotační, difúzní a iontové (SIP, Sputter-Ion Pump) vývěvy. Celý proces vakuování je řízen automaticky. Rotační olejová vývěva se používá pro předčerpání zavzdušněného vnitřku mikroskopu, případně pro odvzdušnění komůrky při výměně vzorků [11]. Difúzní vývěvy následně sníží stupeň vakua na 10⁻⁴ Pa. Finální vyčerpání tubusu i elektronového děla zajišťují SIP.

1.4.4 Clony

V optickém systému elektronového mikroskopu je řada clon, některé i pohyblivé. Nejvíce se využívá clona objektivu a selekční clona. Průměr clon se pohybuje od 10 do 300 μm. Jejich tloušťka je většinou 25-50 μm, avšak v případě, že mají sloužit k odclonění vzorku od parazitního RTG záření, mohou být i několik milimetrů silné.

▪ **Kondenzorová clona** slouží k omezení úhlové apertury osvětlení vzorku. Obvykle je možnost pracovat se třemi až šesti velikostmi clony o průměru v rozmezí od 30 do 300 μm. U mikroskopu JEM-2200 FS jsou celkem čtyři clony kondenzoru. [1]

▪ **Objektivová clona** je umístěna v zadní ohniskové rovině objektivu. Zde se vytváří difrakční obrazec. Pomocí této clony je možno ovlivňovat kvalitu a typ kontrastu. Malá objektivová clona (\varnothing 10-30 μm) slouží k vymezení primárního nebo difraktovaného svazku při zobrazení v rozptylovém nebo difrakčním kontrastu. Velkou clonou objektivu (\varnothing 200-300 μm) prochází více svazků, které vytvářejí obraz v interferenčním kontrastu.

▪ **Selekční clona** slouží k vymezení oblasti, ze které chceme získat difraktogram či obraz. Je umístěna v obrazové rovině objektivu, ve které se nachází první zvětšený obraz preparátu. Selekční clona se vkládá před přepnutím do difrakčního módu a neovlivňuje osvit vzorku. [1]

1.4.5 Zobrazení elektronovým mikroskopem

Do zobrazovací části TEM patří prostor preparátu s **držákem vzorku, objektiv, projektiv** a **luminiscenční stínítko**, případně **CCD kamera** pro záznam obrazu. Objektiv je určen k tvorbě obrazu a má faktor zvětšení zhruba 100. Zpravidla je tvořen jednou elektromagnetickou čočkou, zatímco projektiv tvoří až čtyři elektromagnetické čočky. Úkolem projektivu je „promítnout“ obraz na stínítko. Součástí zobrazovací soustavy TEM je i systém clon, které omezují průměr zobrazujícího svazku elektronů. Zobrazovaný předmět je v TEM umístěn v těsné blízkosti objektivu. Obraz vytvořený objektivem je dále zobrazen čočkami, které tvoří projektiv. Proud procházející čočkami projektivu lze regulovat, a tím i měnit výsledné zvětšení elektronového mikroskopu. [11]

1.5 Vznik obrazu v TEM

1.5.1 Kontrast

Kontrast, značený písmenem C , je vzorcem definován jako:

$$C = \frac{I_2 - I_1}{I_2} = \frac{\Delta I}{I_2}, \quad (10)$$

kde $I_2 - I_1$ je rozdíl mezi intenzitami dvou sousedních částí obrazu.

Samotnou interakcí elektronového svazku a vzorku vzniká nerovnoměrné rozmístění intenzity a fáze elektronů po průchodu vzorkem, která však většinou nestačí na dosažení dostatečného kontrastu. Záleží tedy pouze na operátorovi mikroskopu, aby použitím konkrétní techniky (např. pomocí objektivové clony) dotvořil použitelný kontrast. Kontrast dále závisí na tloušťce vzorku, naklonění krystalů, vycentrování mikroskopu, sbíhavosti dopadajícího svazku atd. [1]

Lidské oko je schopné rozlišit pouze změny intenzity 5-10 %. Jestliže kontrast nepřesáhne tuto hodnotu, na fluorescenčním stínítku nebo na fotografii nevidíme nic. Avšak je-li obraz zdigitalizován, i velmi slabý kontrast můžeme zesílit tak, aby byl viditelný. Obecně lze říci, že kontrast je vyšší v případě nízké průměrné intenzity osvětlení. Z toho plyne, že snímky je vhodné pořizovat s roztaženým svazkem nízké intenzity, pokud to umožní citlivost použité kamery. [1] V TEM se využívají tři základní typy kontrastu.

▪ **Amplitudový kontrast** – zde se používá malé objektivové clony, která vymezuje pouze jeden jediný svazek elektronů. Patří sem rozptylový a také difrakční kontrast.

(i) **Rozptylového kontrastu** se nejčastěji využívá při studiu amorfních látek, např. replik, polymerů a biologických preparátů. Kontrast vzniká částečnou eliminací elasticky rozptýlených elektronů pomocí objektivové clony. Neelasticky rozptýlené elektrony většinou touto clonou projdou a přispívají k pozadí obrazu. [1]

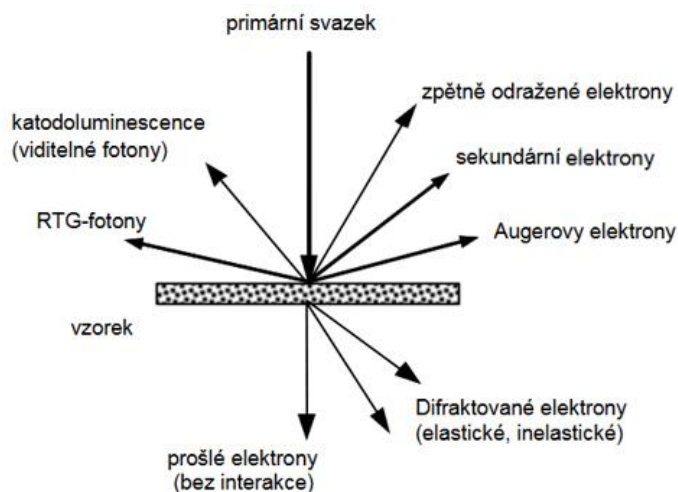
(ii) **Difrakční kontrast** je způsoben lokálními změnami amplitudy elektronových vln difraktovaných vzorkem [1]. Za použití malé objektivové clony jsou difraktované svazky (či primární svazek) odstraněny ze zobrazované plochy. Difraktující oblasti vzorku se tedy jeví tmavší (či naopak světlé na tmavém pozadí).

▪ **Fázový (interferenční) kontrast** – u tohoto kontrastu se dosahuje rozlišení atomových rozměrů. Používá se velká objektivová clona, která propustí více difraktovaných elektronových svazků. Interferencí těchto svazků vzniká obraz, proto je nutné, aby svazek elektronů byl koherentní. Vzhledem k tomu, že difraktované svazky vykazují oproti přímému svazku fázový posun $\frac{\pi}{2}$, při normálním zaostření objektivu by nemohlo k interferenci dojít. Avšak rozostřením objektivu (snížením budícího proudu v čočce objektivu, které způsobí posunutí předmětové roviny o určitou přesnou hodnotu pod vzorek) se získá přídavný fázový posun $\frac{\pi}{2}$, který nesouhlas fází vykompenzuje.

▪ **Kontrast intenzity (Z-kontrast)** – tohoto kontrastu je možné dosáhnout pouze u vybraných TEM. Jedním z nich je právě JEM-2200FS, na kterém byly vzorky pozorovány. Tento mikroskop ovládá režim STEM a je vybaven detektorem HAADF. [1]

1.5.2 Interakce elektronů se vzorkem

Elektrony z elektronové trysky vstupují do tubusu vybaveného elektromagnetickými čočkami. Soustava centrovacích cívek vycentruje elektronový svazek do středu tubusu, pomocí pevných clon jsou ořezány jeho okrajové oblasti a svazek je dále zúžen volitelnou clonou kondenzoru. [14]



Obrázek 7: Signály vznikající po průchodu vzorkem v TEM. [1]

Materiál ve formě tenkého vzorku je v TEM ozařován elektrony o energii řádově stovek keV. Tyto vysokoenergetické (rychlé) elektrony jsou na atomech vzorku rozptylovány, a to především ve směru rovnoběžném s dopadajícím svazkem. V důsledku tohoto rozptylu vzniká řada různých signálů, které jsou využity při pozorování, difrakci a určování chemického složení materiálu. Na obr. 7 jsou vidět různé druhy interakcí elektronů se vzorkem. Elektrony uvnitř vzorku podstupují pružné, či nepružné interakce (srážky). Druh interakce závisí na tom, zda se kinetická energie elektronu zachová, nebo nikoli. Při pružné interakci (elastickém rozptylu) je energie zachována. U nepružné interakce, tedy u neelastického rozptylu, se kinetická energie nezachovává. Dochází k excitaci atomů a lze pozorovat důsledky excitačních a deexcitačních procesů. [1]

Elektrony lze definovat jako částici s hmotností m , nábojem e^- , hybností $m \cdot v$ a energií E , ale také jako vlnu s vlastní vlnovou délkou λ . Vlnovou délku elektronu λ_e [nm] vyjadřuje **De Broglieho vztah**:

$$\lambda_e = \frac{h}{p} = \frac{h}{m \cdot v}, \quad (11)$$

$$\lambda_e = \frac{h}{\sqrt{2m_0 eE(1 + \frac{eE}{2m_0 c^2})}} \approx \frac{1,226}{\sqrt{E(1 + 10^{-6}E)}}, \quad (12)$$

kde h je Planckova konstanta.

$$\lambda_e = \frac{1,226}{\sqrt{200000(1 + 200000 \cdot 10^{-6})}} = \frac{1,226}{\sqrt{200000 \cdot 1,2}} = 0,002503 \text{ nm} \quad (13)$$

Pokud dosadíme urychlovací napětí $E = 200 \text{ kV}$, získáme vlnovou délku $2,503 \text{ pm}$, relativistickou hmotnost $1,39 \cdot m_0$ a relativistickou rychlost $\beta = 0,695$, což je téměř 70 % rychlosti šíření světla. [1]

2 Experimentální část

2.1 Příprava vzorku

Mezi nejčastější způsoby přípravy vzorků pro TEM patří repliky a folie. **Repliky** (neboli **otisky**) představují kopii vyleštěného a naleptaného povrchu vzorku (např. metalografického výbrusu nebo lomové plochy) pomocí nanesení tenkého filmu transparentního pro elektrony, např. uhlíkové nebo kolodiové vrstvy, která se od vzorku později odleptá a zkoumá samostatně. **Folie** jsou získávány odříznutím tenkého plátku, který je následně oboustranně leštěn metalografickými papíry nebo elektrojiskrově ztenčen na tloušťku ~0,3 mm. Vzorek výsledných rozměrů vhodných pro TEM je získán vyražením kotoučku o průměru zpravidla 3 mm a následným chemickým či elektrolytickým ztenčením plátku s konečným doleštěním na tloušťku menší než 100 nm.

Pro výše uvedené metody je nutné, aby vzorek byl objemový materiál, který je výhodné chemicky leptat pro získání informací či možné elektrolyticky ztenčovat. U polovodičových tenkých vrstev, často nevodivých, na nosném substrátu, zpravidla monokrystalu křemíku, elektrolytické ztenčování možné není a ani leptání tenké polovodičové vrstvy pro získání její repliky se nepoužívá, jelikož replika se nedá použít pro zobrazení vnitřku tenké vrstvy a její struktury.

Pro zkoumání struktury tenké vrstvy se využívají metodiky přípravy příčných řezů tenkých vrstev. Jednou z metod je např. **PIPS** (Precision Ion Polishing System), kdy jsou dva vzorky přilepeny k sobě tenkými vrstvami vakuovým lepidlem, vzorek je dále vlepen do trubičky a ta je nařezána na tenké plátky, které jsou následně iontově ztenčeny pomocí přístroje PIPS. **FIB** (Focused Ion Beam) se nabízí jako další metoda, velice účinná a časově nenáročná, ale bohužel také velmi nákladná. Během této metody je vzorek nařezán, ztenčen a vyleštěn přímo fokusovaným iontovým paprskem.

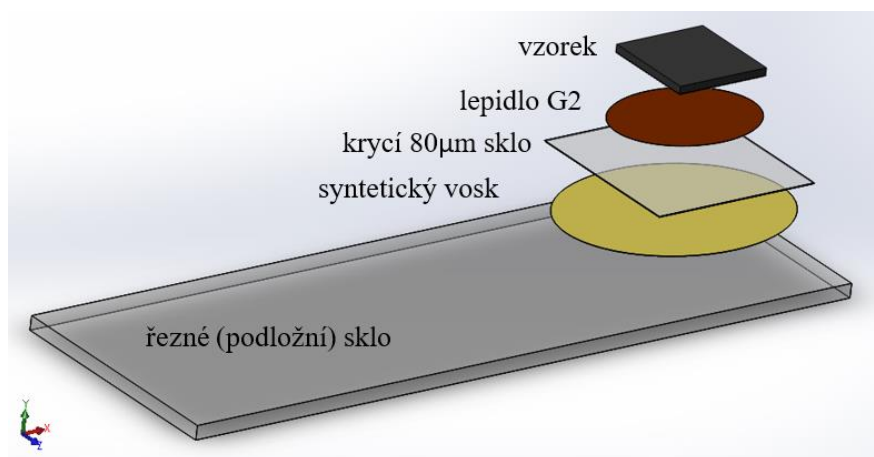
Vzorky v této práci byly připraveny metodikou s pomocí **iontového ztenčování v Cryo Ion Sliceru (Cryo IS)**. Výhodami této metody je např. kvalita opracovaného povrchu iontovým bombardem (ionty argonu nepronikají příliš do vzorku, amorfní vrstva je tak minimální tloušťky), cenová dostupnost oproti FIB metodě a nižší časová náročnost oproti PIPS metodě. Časová náročnost je i tak stále vysoká, je ji ale možné snížit pomocí doporučení, která jsou uvedena v popisu přípravy této bakalářské práce.

V této práci se vzorkem rozumí tenká vrstva nanesená pomocí fyzikální depozice na křemíkovém substrátu. Křemík byl zvolen jako substrát, jelikož jeho vlastnosti umožňují přípravu vzorků pro TEM. Příprava příčných řezů je stále časově náročná a vyžaduje přesnou posloupnost jednotlivých kroků. Je důležité, aby struktura tenké vrstvy nebyla během přípravy tenké fólie pro TEM porušena či ovlivněna.

2.1.1 Ochrana tenké vrstvy

Z důvodu zamezení vzniku poškození vzorku bylo ihned na začátku přípravy přilepeno krycí sklo o tloušťce 80 μm na tenkou vrstvu. K přilepení bylo použito dvousložkové vakuové lepidlo

G2 od firmy Gatan, které bylo s předstihem namícháno ve správném poměru 10:1, tedy 10 dílů pryskyřice a 1 díl tvrdidla. Po ověření, zda se mezi ochranným (krycím) sklem a vzorkem nenachází vzduchová kapsa, byl vzorek odstaven na topnou plotýnku vyhřátou na 130-140 °C po dobu přibližně 10 minut. Po vytvrzení byla přesahující část krycího skla odlomena od vzorku. Schéma přípravy vzorku je vidět na obr. 8.



Obrázek 8: Schéma lepení vzorku – ochranné 80µm sklo se lepí přímo na vzorek (tenkou vrstvou), to se poté lepí na řezné podložní sklo.

Doporučení a vylepšení:

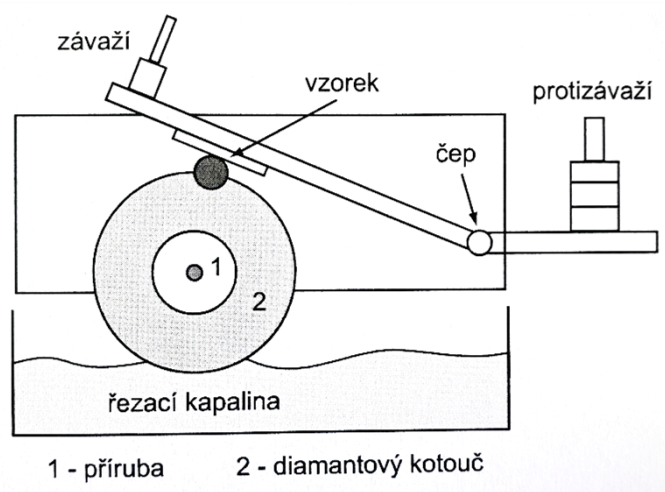
- Je výhodné rozdělit si vzorek ještě v původním stavu, a pracovat tedy s menším kusem materiálu. Menší množství vzorku bude rychleji připraveno, neboť řezání je časově náročné. Ideální je odlomit díl o rozměrech 2,8-3 mm a 5-10 mm (více viz úsek „Řezání na plátky“). Jiným důvodem pro rozdělení vzorku v původním stavu je vytvoření náhradního materiálu v případě nezdaru při přípravě prvního kusu.
- Dělení vzorku na křemíkovém substrátu lze obratně provést pomocí pravítka, bezchloupkového ubrousku, vhodných podložek a přitlačných závaží a pera s diamantovým hrotem. Perem vyryjeme linii k odlomení, poté zabalíme vzorek do ubrousku, vložíme vzorek mezi kvádry tak, aby vymezená linie přesahovala fixační podložky a závaží zatížíme plochu k odlomení. Tímto postupem dojde k odlomení přesně v drážce od pera.
- Vzorek je výhodné lepit vždy raději do rohu krycího skla, zbytek skla se jednodušeji odlomí, navíc získáme pravoúhlý tvar, a tedy i více plochy k řezání plátků (tzn. lze použít i kraj původního materiálu) a také není nutné ořezávat přebytečné sklo.
- Jelikož krycí sklo chrání tenkou vrstvou, je nezbytné dodržet daný poměr lepidla dle pokynů výrobce. Pro přesné dávkování lze dané složky jednoduše odvážit.
- Jednou z vlastností lepidla G2 je vzlínavost po ohřevu, proto je dobré rovnoměrně zatížit vzorek na topné plotýnce. Získá se tím tak tenká a rovnoměrně rozložená vrstva lepidla.
- Jelikož lepidlo lepí téměř všechny materiály, je dobré si vzorek podložit na plotýnce teflonem, ke kterému se směs nepřilepí. V tomto případě byla použita teflonová páska na podložním skle.
- Zda je lepidlo řádně vytvrzené lze zjistit podle změny barvy (zhnědne). Pro ověření lze také nanést kapku lepicí směsi mimo na teflonovou pásku a vrypem vyzkoušet, zda je lepidlo plně vytvrzené.

2.1.2 Řezání plátků

Nyní následuje dělení vzorku na menší části – plátky. Způsobů řezání jednotlivých plátků je několik, např. elektrojiskrové řezání měděným drátem v petrolejové lázni, dále chemická drátová pila, kde místo abraziva drát unáší silnou kyselinu na vzorek a odnáší tak i produkty chemické reakce a rychloběžná pila (dosahující až 3500 otáček za minutu), při jejímž použití ale vznikají nežádané vibrace.

U přípravy vzorků pro TEM je nutné dodržet dané rozměry výsledných kusů. Rovněž je prospěšné uskutečnit co nejtenčí řez, a to bez vibrací a s regulátory přítlaku a rychlosti. Z těchto důvodů byla vybrána pro naše vzorky pomaloběžná kotoučová pila.

Vzorky byly nařezány na kotoučové pomaloběžné pile IsoMet od firmy Buehler, která je zachycena na obr. 10a a schematicky znázorněna na obr. 9. Tato pila odděluje jednotlivé plátky pomocí kotouče s diamantovým abrazivem. Tloušťka kotouče se pohybuje v rozmezí mezi 0,15 a 0,4 mm. Platí pravidlo, že čím tenčí kotouč je, tím dochází k menšímu prořezu, a tedy menším ztrátám materiálu. V tomto případě byl vybrán kotouč tloušťky 0,3 mm a tvrdosti 15 HC, což bylo postačující. Nejnižší rychlost kotouče je 1 otáčka za minutu, naopak nejvyšší je 300 otáček za minutu. Přítlak u pomaloběžné pily je regulován závažím a taktéž protizávažím. Výsledný rozměr plátků by měl být cca 3x1 mm, kdy 3 mm jsou pro vzorek limitní (podložky do TEM mají průměr 3 mm), 1 mm je přibližná hodnota, která se leštěním ztenčí na 0,1 mm.



Obrázek 9: Schéma řezání pomaloběžnou diamantovou pilou. [1]

Doporučení a vylepšení:

- Ze zkušenosti doporučuji řezat vzorek pouze v 1 směru, získáme tedy jen jednu řadu plátků (obr. 10d). Pro tento krok je důležitým předpokladem zmenšit vzorek odlomením na rozměry 2,8-3x5-10 mm, kdy právě rozměr do 3 mm je limitní (podložka do TEM), druhý rozměr určuje počet plátků.
- Použití závaží sice šetří čas, ale může dojít k odtržení řezaného plátku a zničení vzorku či vzniknout nechtěné artefakty v materiálu. Proto je dobré závaží nepoužívat a upnout protizávaží tak, aby vzorek byl zatížen minimální silou či pouze vlastní vahou.
- Pokud byl vzorek přilepen syntetickým voskem opět do rohu podložného (řezného) skla (jak tomu již bylo u krycího skla), doporučuji podložné sklo se vzorkem řezat kolmo na kotouč tak, aby se odřízlo i podložné sklo. Proces řezání je rychlejší, avšak k defektům nedochází (obr. 10d).

- Během procesu řezání je vhodné pravidelně brousit kotouč brusným kamenem (tzn. na kotouči jsou diamanty, mezi které se zanáší odříznutý materiál, je nutné tento materiál odstranit) a měnit chladicí kapalinu.
- Otáčky se volí dle materiálu. Je dobré začít v bodě, kdy rychlost je nejpomalejší, ale zároveň řezání je plynulé. Poté je možné mírně přidávat rychlost.
- Pokud je rychlost řezu příliš vysoká či závaží/protizávaží je nesprávně nastaveno, na vzorku je to ihned poznat, přes podložní řezné sklo jsou vidět duhové odlesky. Dochází k odtržení v nejméně náchylné oblasti, tedy na rozhraní tenká vrstva a substrát.



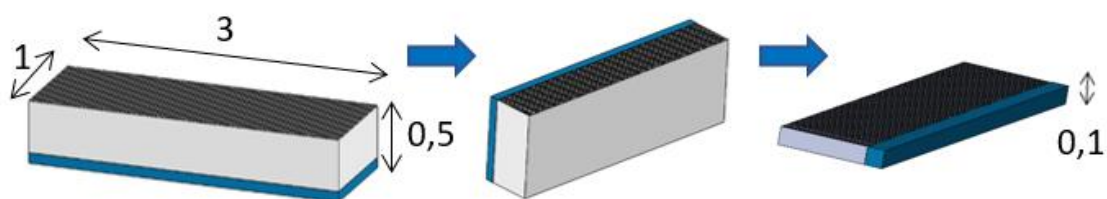
Obrázek 10: Řezání plátek: a) Pomaloběžná kotoučková pila IsoMet Buehler, b) Je vhodné umístit vzorek při řezu kolmo k řeznému kotouči, c) Detail kolmého řezu, d) Nařezané plátky na podložním (řezném) skle.

2.1.3 Broušení a leštění vzorků

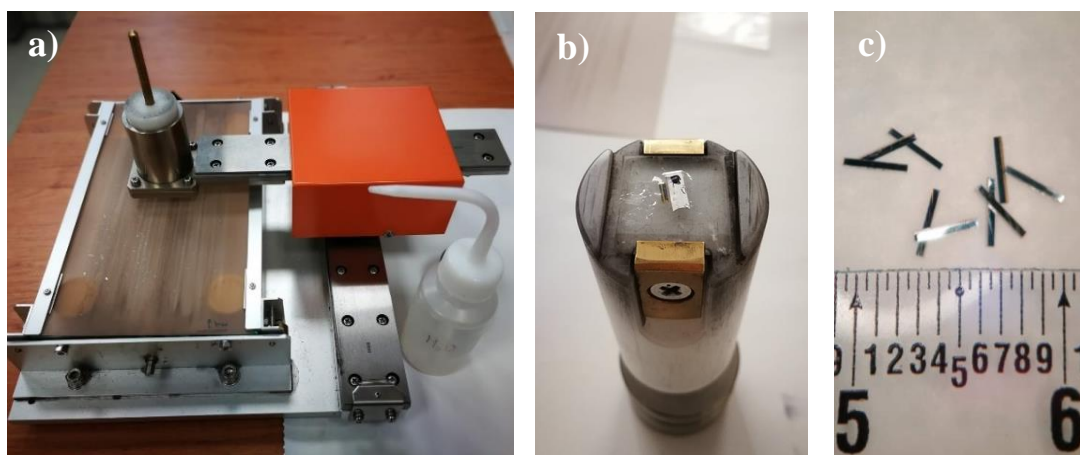
Broušením a následným leštěním získáme požadované rozměry jednotlivých plátek, které budou následně vloženy do přístroje Cryo Ion Slicer (obr. 13). Je žádoucí, aby každý plátek byl lesklý a pokud možno bez rýh a škrábanců. Plátky se leští celkem ze tří stran a nejdůležitějším rozměrem je tloušťka, která musí být max. 0,1 mm. Postup broušení a leštění byl následovný:

Řezací sklo se vzorkem rozděleným na plátky bylo přeneseno opět na vyhřátou topnou plotýnku. Jednotlivé plátky byly očištěny od syntetického vosku v acetonu. Dále následovalo ztenčování plátek na diamantovém brusném (střední velikost zrna $d=30\ \mu\text{m}$) a dvou

diamantových leštících papírech (6 a 1 μm) v přípravku HLA-2 Handy Lab od firmy JEOL (obr. 12a). Plátky jsou umístěny do syntetického vosku na leštící sklo, které je nahřáté na plotýnce. Pomocí párátek pod světelným mikroskopem byly plátky nasměrovány tak, aby nebyl vidět průřez, tedy krycím sklem dolů a substrátem nahoru. Jakmile je vosk ztuhlý, je možné brousit a leštit. Leštící sklo se vzorky bylo umístěno na závaží, které je součástí přípravku Handy Lab. Plátky byly broušeny a leštěny ze tří stran a současně lubrikovány vodou. Jako první byla leštěna strana se substrátem na rozměr 0,5 mm, a poté (po zahřátí vosku a otočení vzorků párátky) obě boční podlouhlé strany na tloušťku 0,1 mm. Délka 3 mm zůstává nedotčena. Výsledný rozměr plátku je 2,8-3x0,5x0,1 mm. Takto upravený vzorek dále putuje na iontové ztenčení v přístroji Cryo Ion Slicer, který je taktéž od firmy JEOL.



Obrázek 11: Schéma leštění příčného řezu, nejprve je vzorek vyleštěn na rozměr 0,5 mm (1x3 mm zůstávají), poté jsou leštěny boční strany na konečnou tloušťku vzorku 0,1 mm.



Obrázek 12: Leštění plátků: a) HLA-2 Handy Lab JEOL – přípravek na ztenčování a leštění plátků, b) Závaží do Handy Labu s upevněným leštícím sklem, c) Vyleštěné plátky o rozměrech 3x0,5x0,1 mm.

Doporučení a vylepšení:

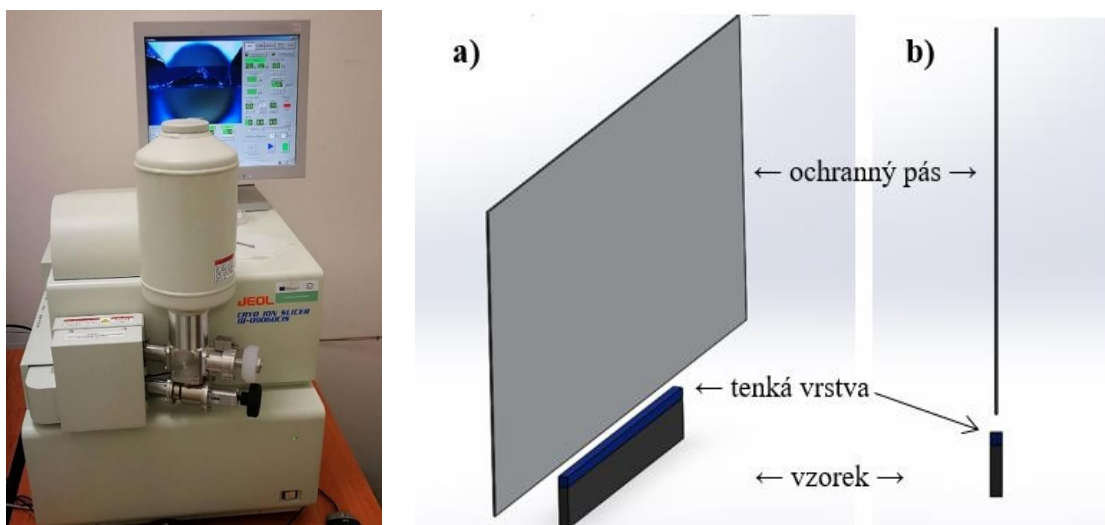
- Je dobré změřit si tloušťku leštícího skla před nanesením vosku, během leštění lze pak průběžně měřit tloušťku plátků.
- Není doporučeno příliš utahovat šroub na leštícím válci, mohlo by dojít k prasknutí leštícího skla.
- Při leštění třetí strany je výhodně umístit do vosku menší úlomek žiletky, která má naši požadovanou tloušťku 0,1 mm. Pokud je žiletka zbroušená, plátky mají výsledný rozměr 0,1 mm.
- Taktéž je možné označit si úlomek žiletky fixem, okamžik zbroušení je poté lépe vidět.
- Diamantové leštící papíry je vhodné měnit, až když je celá plocha plátku zleštěna rovnoměrně.

- Je dobré leštit dlouhými pomalými tahy ve směru delší strany vzorku.
- Je nutné pravidelně čistit diamantovou (leštící) blánu a opatrně přidávat vodu.
- Mezi diamantové blány se střední velikostí zrna 30, 6 a 1 μm lze zařadit také jiné drsnosti, v nabídce jsou např. 15, 9 a k doleštění i 0,5 μm .
- Jelikož při každém otočení vzorků na leštícím skle zůstává vrstva vosku na vzorcích, je nutné nejdříve zleštit vosk, a až poté je možné leštit plochu vzorků, proto je vhodné z důvodu úspory času odstranit přebytečný vosk pomocí vatové tyčinky a acetonu.
- Při konečném doleštění (stř. vel. zrna blány 1 μm) je vhodné zcela odstranit závaží.

2.1.4 Iontové ztenčování vzorků

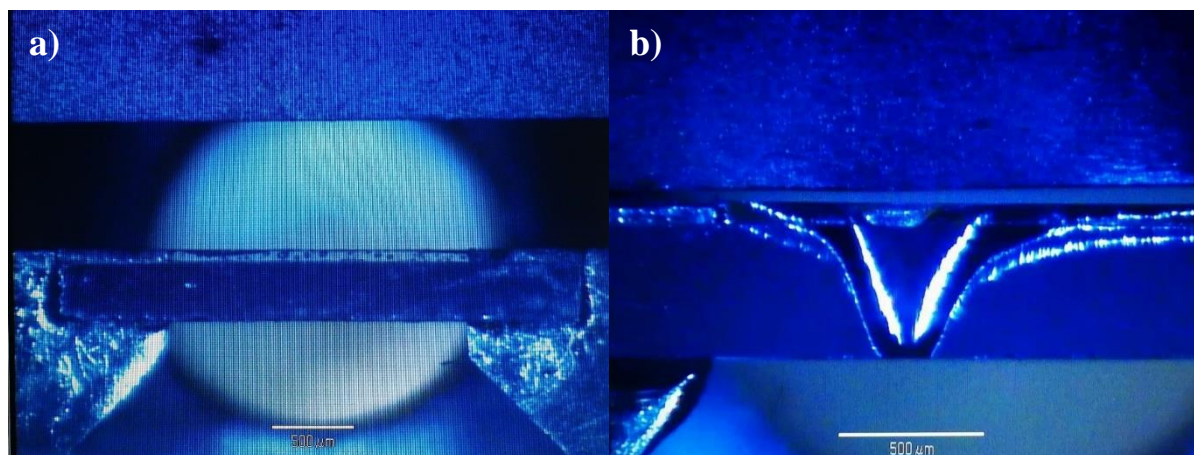
Iontové bombardování je vhodné nejenom pro kovy, ale například i pro kompozitní a keramické materiály. Dělí se na ztenčování širokým a fokusovaným iontovým svazkem. Při **iontovém ztenčování širokým svazkem** je vzorek bombardován ionty urychlenými napětím 1,5 až 8 kV. V místě dopadu ionty odtrhávají atomy či molekuly vzorku. Rychlost ztenčování závisí na energii iontů a jejich úhlu dopadu na vzorek, relativní atomové hmotnosti vzorku a jeho krystalové struktuře. Nejčastěji jsou používány ionty argonu, protože tento inertní plyn s relativně těžkými atomy je dostupný za rozumnou cenu. [1]

Vzorky byly umístěny společně s krycím pásem o tloušťce 10 μm do přístroje Cryo Ion Slicer IB – 09060 CIS (obr. 13), který je taktéž umístěn v NTC pod ZČU v Plzni. Krycí pás slouží jako maska při iontovém bombardu, vzorek je tedy lokálně ztenčen na tloušťku krycího pásu (obr. 13b). Cryo IS ovládá dvě metody přípravy vzorku. Jednofázovou, která je vhodná jen pro objemový materiál a námi zvolenou dvoufázovou pro tenké vrstvy. Následovalo vakuování komory Cryo IS, poté tzv. proplach, kdy bylo nastaveno nulové napětí, nulový úhel naklonění svazku a slit (krycí maska nad vzorkem, polohou určuje průměr svazku) dán do polohy M (tedy měření, které zabraňuje dopadu iontů na vzorek). Proces proplachu trval celé dvě hodiny a zajistil pročištění iontového děla. Posledním krokem před spuštěním iontového svazku je optimalizace průtoku argonového plynu, která zabere přibližně 10-15 minut.



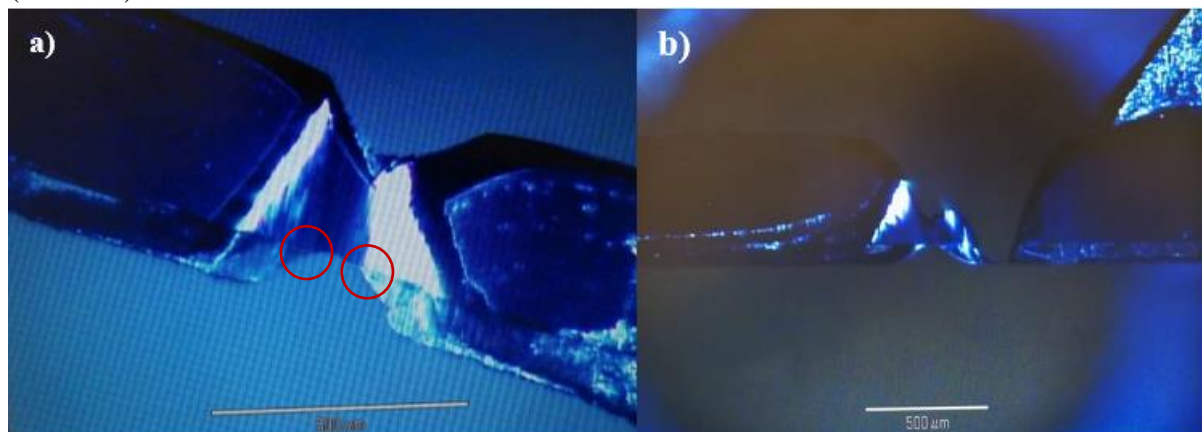
Obrázek 13: Cryo Ion Slicer IB-09060 CIS (obr. vlevo) slouží k iontovému ztenčení vzorků, a) Umístění ochranného pásu a vzorku uvnitř Cryo IS, b) Pozice ochranného pásu v Cryo IS – bokorys, tloušťka vzorku je 0,1 mm, pás má desetinu této tloušťky.

V prvním kroku bylo nastaveno napětí 7,5 kV a nulový úhel naklonění svazku. Ionty bombardují vzorek z části zakrytý krycím pásem. Přítomnost krycího pásu a nulového úhlu naklonění svazku způsobí lokální ztenčení vzorku na 10 μm , jak lze vidět na obr. 14b). Iontové bombardování je pro vzorek poměrně nešetrná metoda, která může vést ke vzniku artefaktů, jako je ohřev vzorku [1]. K minimalizaci tepelného poškození využívá Cryo IS kapalný dusík, kdy je komora se vzorkem vychlazena na teplotu nižší než $-130\text{ }^\circ\text{C}$. Náš vzorek ale nevykazuje známky tepelného poškození, kapalný dusík není tedy nutné použít.



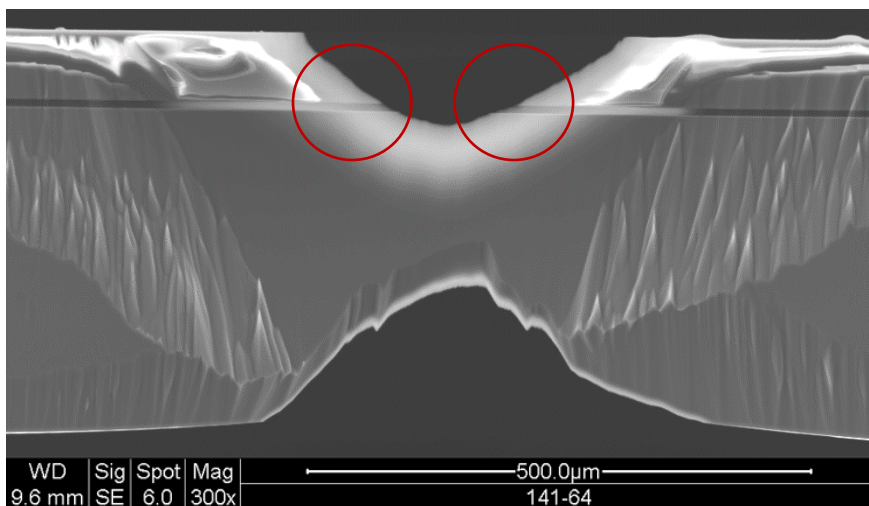
Obrázek 14: Vzorek ve formě tenkého plátku (tloušťka 100 μm): a) Po vložení do Cryo IS, vzorek je přilepen syntetickým voskem na držák, směřován tenkou vrstvou nahoru a kryt ochranným pásem o tloušťce 10 nm, b) Vzorek po 1. kroku, ochranný pás je umístěn v blízkosti vzorku, vzorek je lokálně ztenčen na tloušťku ochranného pásu.

Po ukončení první fáze může následovat druhá. Z komory je odebrán krycí pás, vzorek byl otočen o 180° . Komora byla opět odvdušněna, proběhl proplach i s následnou optimalizací argonového plynu. Byla zadány hodnoty 5° pro úhel naklonění svazku, svazek míří na obě strany vzorku a napětí bylo sníženo na 7 kV. Právě hodnota 5° je klíčová pro minimální vznik artefaktů. Jinou variantou je použití iontů s nízkou energií. Celý proces odbourávání ionty je velmi pomalý, číselně asi tak 4-18 μm materiálu za hodinu. Během druhé fáze je materiál ze vzorku odebíráán z boků a ubývá jak z vrchní části, tak i ze spodní. Celý proces je pozastaven ve chvíli, kdy vznikající dolní údolí protne námi zkoumanou oblast (tenkou vrstvou na povrchu křemíkového substrátu). Úhel tohoto údolí je totožný se zadaným úhlem náklonu svazku (obr. 15a).



Obrázek 15: Vzorek ve formě tenkého plátku v Cryo IS. Vzorek je po druhém kroku, kdy je vzorek orientován tenkou vrstvou dolu. a) Byly získány dvě rozhraní tenká vrstva – substrát pro zkoumání v TEM, b) Ukázka chybné přípravy, vzorek nebyl pravděpodobně při otoči na 2. krok vycentrován

Po 2. kroku následuje na přístroji Cryo IS iontové doleštění stran vzorku pomocí slabého iontového svazku. Napětí bylo sníženo sestupně 2; 1,5 a 1 kV. Tento svazek o malé energii odstraní amorfizovanou vrstvu ze vzorku, která vznikla při iontovém bombardu (či odstraněný materiál se znovu nanese na vzorek). Přípravou pomocí přístroje Cryo IS byly získány dvě oblasti substrát – tenká vrstva vhodná pro zkoumání v TEM, jsou vidět na obr. 15a nebo na snímku ze SEM na obr. 16.



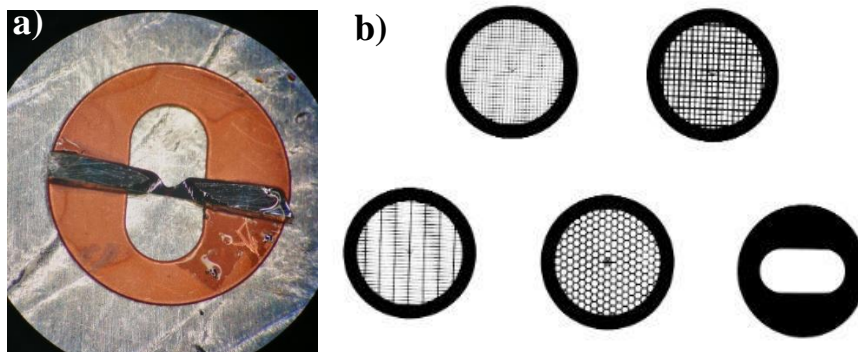
Obrázek 16: Snímek ze SEM, zvětšení 300x, na snímku lze vidět povrch vzorku po iontovém ztenčování, byly získány 2 (vyznačené) oblasti ke zkoumání v TEM.

Společně s výše popsanou metodou patří elektrolytické leštění k nejčastěji používaným způsobům přípravy vzorků pro TEM, dále je možné využít např. metodu chemického leštění.

2.1.5 Fixace vzorku na podložku

Vzorek připravený v přístroji Cryo IS byl připevněn syntetickým voskem na měděnou podložku (síťku) o průměru 3 mm. Tento nosič s oválným výřezem zajistí lepší manipulovatelnost vzorku, a především uchycení do držáku vzorku v TEM (obr. 17).

Existují různé druhy těchto podložek. Podložky vyplněné sítkou jsou vhodné například pro uchycení vzorku ve formě prášku, nebo pro repliky. Různé druhy podložek jsou k vidění na obrázku č. 17b. Nejčastějším materiálem je měď, používají se ale například i niklové, titanové, zlaté či keramické síťky.



Obrázek 17: a) Fixace vzorku na měděnou podložku, b) Různé druhy podložek pro TEM [3].

Doporučení a vylepšení:

- Je důležité, aby na síťce i vzorku bylo co nejmenší množství vosku. Pokud byl vzorek i v Cryo IS uchycen na držák pomocí syntetického vosku, stačí vzorek pouze přemístit na topné plotýnce na síťku. Pokud na vzorku nezbyl žádný vosk, je výhodné ho nalákat a pomocí pinzety nanést na síťku.
- Je doporučeno osvojit si způsob nanášení vzorku na síťku, tzn. lepit vždy buďto na lesklou stranu síťky, nebo na matnou. U příčných řezů je výběr libovolný, ale např. repliky je lepší zachytit na matnou stranu síťky.
- Při upevňování do TEM držáku musí být síťka otočena, tzn. vzorek je pod síťkou a vzorek bude snazší zaostřit, jelikož jinak se tloušťka podložky ubírá z možného rozsahu zaostření uvnitř TEM.
- Jelikož v TEM JEM-2200 FS není možné rotovat s obrazem vzorku, je nutné rozmyslet si natočení vzorku již před jeho vložením.

2.2 Analýza tenkých AZO vrstev

Pro praktickou část práce byly zvoleny naprašované **AZO** (Aluminum-doped Zinc Oxide) vrstvy, tedy oxid zinku dopovaný hliníkem, které se využívají jako transparentní vodivé oxidy (**TCO**, Transparent Conductive Oxide). Jedná se o skupinu materiálů, které mají vysokou propustnost elektromagnetického záření v oblasti viditelného světla a jejich rezistivita je nižší než $10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$. TCO ve formě tenkých vrstev je hojně využíváno v optoelektrickém průmyslu, např. jako vrchní elektroda solárních článků, LED diod, vyhřívaných zrcátek a skel, dotykových displejů a plazmových obrazovek. Mezi nejpoužívanější TCO tenké vrstvy patří **ITO** (Indium Tin Oxide), tedy oxid india s oxidem cínu. Indium je ale nejenom drahé, ale také velmi vzácné a toxické. Některé zdroje dokonce uvádějí, že na světě zbývají zásoby přibližně na 14 let, pokud nebude lidstvo více recyklovat [15]. Z těchto zmíněných důvodů je věnováno úsilí pro nalezení vhodné náhrady za ITO. AZO vrstvy mohou být vhodnou alternativou. Tyto vrstvy jsou jak materiálově, tak i cenově dostupné. Vhodné elektrické vlastnosti vykazují jen pokud jsou vysoce krystalické, a proto je detailní výzkum struktury a její vztah k depozičním podmínkám zásadní.

Elektrická vodivost σ je pevně spjata se strukturou vrstvy a můžeme ji popsat na základě Drudeho modelu následujícím vztahem:

$$\sigma = \frac{1}{\rho} = e \cdot \mu \cdot n, \quad (14)$$

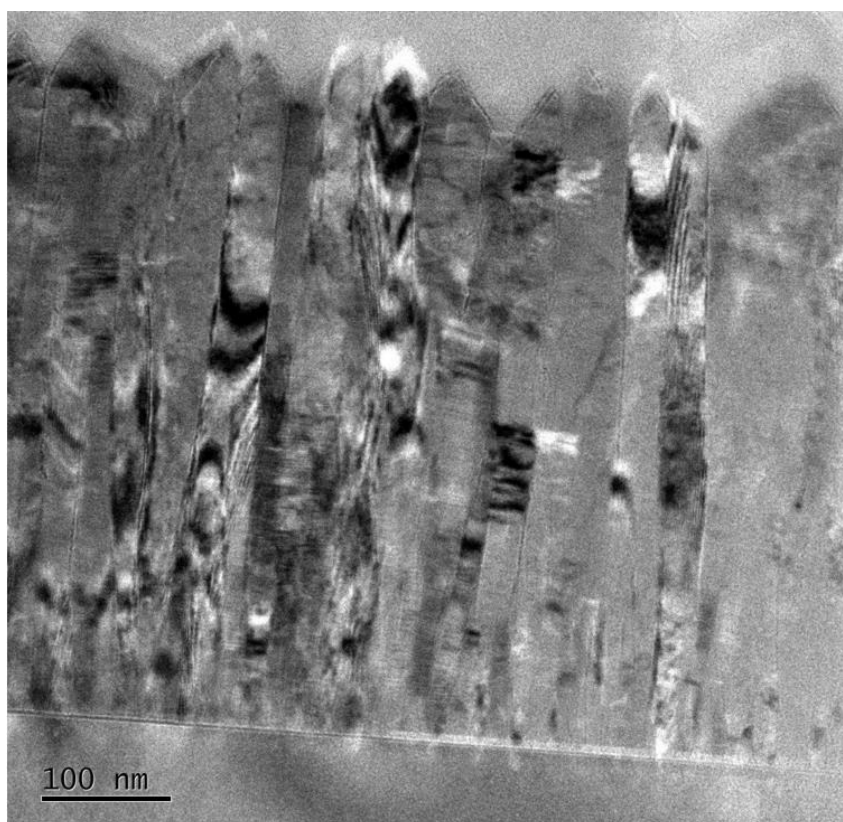
kde ρ je elektrická rezistivita, e je náboj, μ je pohyblivost náboje a n je koncentrace náboje. Ze vzorce plyne, že pokud chceme navýšit elektrickou vodivost, musíme buďto zvýšit koncentraci náboje nebo mobilitu. Jelikož zvýšením koncentrace se zhorší optické vlastnosti, je nutné vydat se cestou možného zvýšení mobility.

Pohyblivost náboje v monokrystalu ZnO je $205 \text{ cm}^2/\text{Vs}$. V případě hliníkem dopovaného ZnO dochází k rozptylu na iontech Al, výsledná pohyblivost postupně klesá a při optimální koncentraci náboje v monokrystalu je $55 \text{ cm}^2/\text{Vs}$. Naprašované tenké vrstvy bývají polykrystalické a obsahují poruchy. Rozptyl na těchto poruchách a na hranicích zrn vede k dalšímu snížení pohyblivosti náboje.

V rámci této práce byly zkoumány dva vzorky. Jeden vzorek byl naprášen ze standardně používaného keramického terče ZnO/Al₂O₃ (98/2 Wt%), druhý současným naprašováním z keramického ZnO/Al₂O₃ a kovového a Zn/Al. Tento postup byl využit pro snížení množství kyslíku ve vrstvě [16], která vede k lepší koncentraci náboje. Příliš velká redukce ovšem způsobuje výrazné snížení transparence. Depozice proběhla při teplotě 100 °C, která umožňuje depozici i na polymerní substráty (PET, PEN, ...). Tloušťka vrstvy je cca 0,5 μm. Vrstvy byly naprášeny na předem připravené, nařezané a vyleštěné substráty z monokrystalu křemíku, které jsou vhodné pro analýzu v TEM.

2.2.1 Struktura AZO vrstev

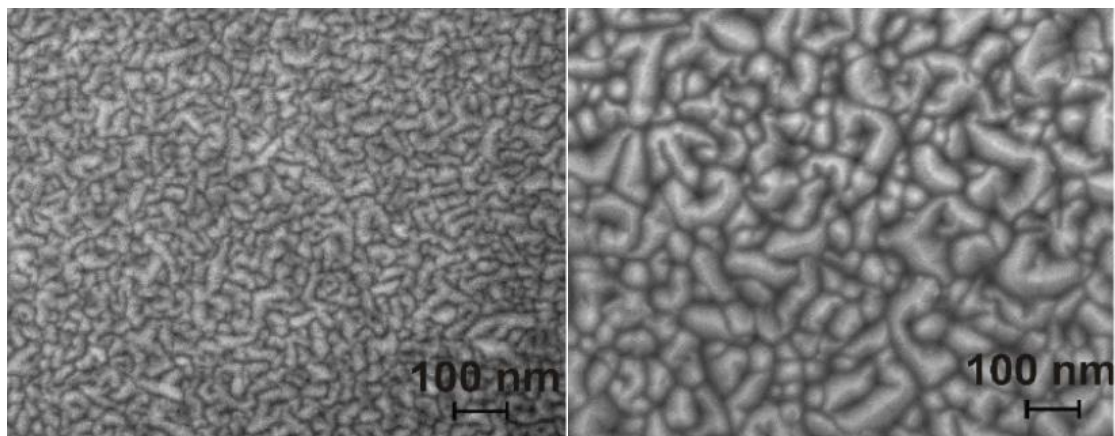
Příčný řez AZO vrstvy je zobrazen na obr. 18. Vrstva vykazuje výraznou sloupcovou strukturu růstu tenké vrstvy. Laterální velikost sloupců se cca zvětšuje od 8 do 100 nm. Zrna se s rostoucí vzdáleností od substrátu spojují, ubývají tedy hranice zrn (překážky pro šíření nosičů náboje). To ovlivňuje elektrickou vodivost, která se zvyšuje s rostoucí vzdáleností od substrátu [17, 18].



Obrázek 18: HR-TEM snímek zachycuje sloupcovou strukturu tenké AZO vrstvy, která byla připravena magnetronovým naprašováním z keramického terče při 100 °C, na snímku je vidět (zdola) křemikový substrát, dále amorfni vrstva, tenká AZO vrstva a lepidlo G2 zbylé od přípravy.

Vrstvy ZnO rostou se silnou orientací ve směru osy c, tzn. bazální roviny jsou rovnoběžné se substrátem. Stupeň orientace se ovšem mění v závislosti na vzdálenosti od rozhraní substrát-vrstva. Roviny v blízkosti substrátu jsou více náhodně orientované než roviny blíže k povrchu tenké vrstvy. Povrch vrstvy není hladký, zrna tvoří vrcholky a údolí odpovídající hranicím zrn, které jsou viditelné na řezu tenkou vrstvou. To se projeví i na povrchové morfologii vrstev, jak je zobrazeno na obr. 19. Jsou zde zachyceny tenké AZO vrstvy, na snímku vlevo je tloušťka

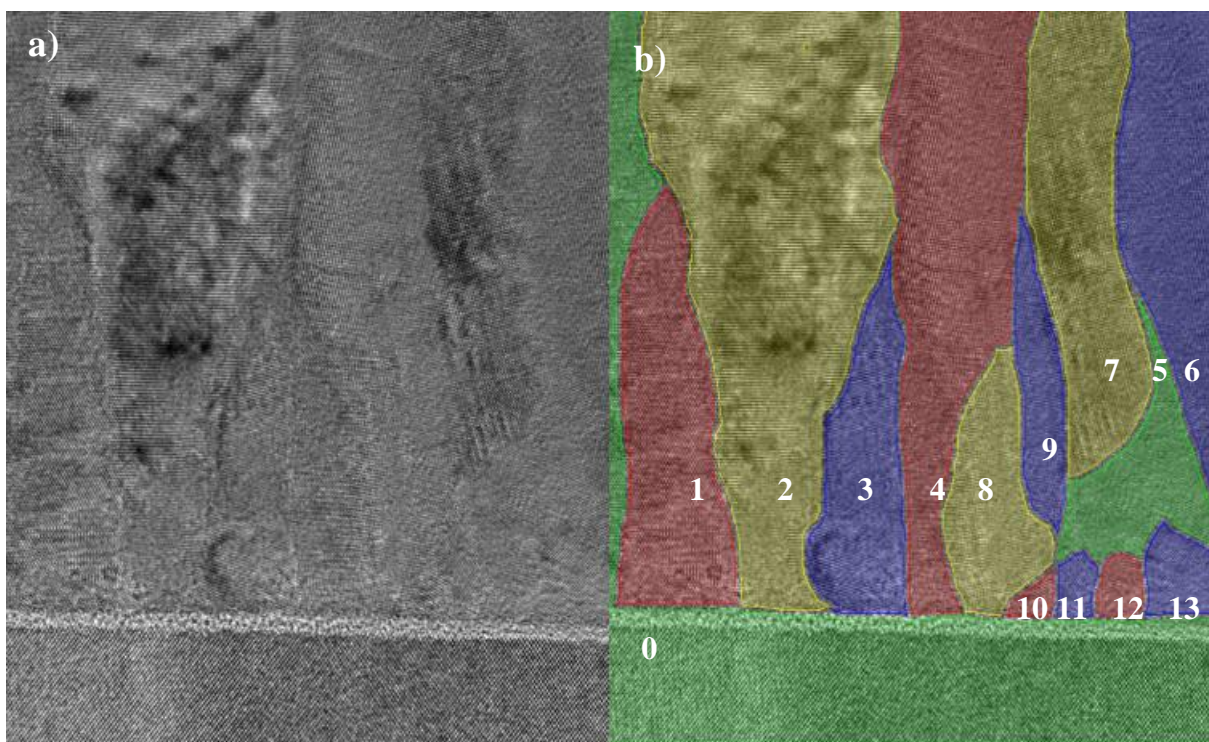
tenké vrstvy 161 nm, vpravo 484 nm. Obrázek potvrzuje, že laterální velikost sloupců se zvětšuje se vzdáleností od substrátu. Toho bylo využito při analýze vztahu velikosti zrn a elektrických vlastností v dané tloušťce [17]. Rozlišení ovšem není dostatečné pro charakterizaci struktury AZO vrstev při tloušťkách pod 100 nm, kde je velikost zrn v řádech jednotek nanometrů.



Obrázek 19: Povrchová morfologie tenkých AZO vrstev tloušťky 161 nm (vlevo) a 484 nm (vpravo).

2.2.2 Hranice zrn

Hranice zrn jsou nejvýraznější poruchou ve vrstvách. Detailní zobrazení hranic zrn jsou vidět na obrázku 20.



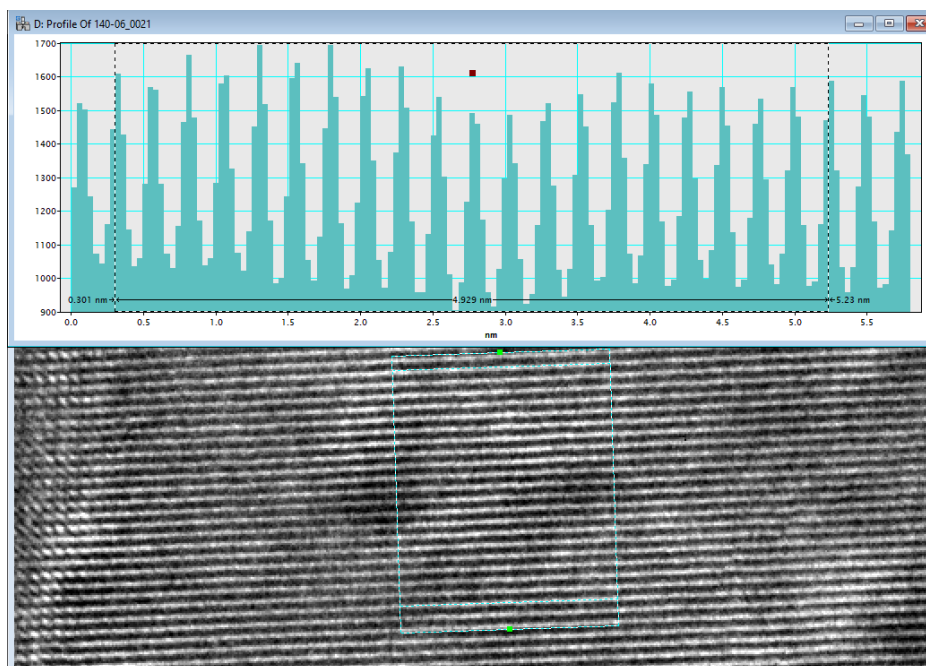
Obrázek 20: HR-TEM snímek – rozkreslení sloupcové struktury na jednotlivá zrna, snímek vlevo před zakreslením, snímek vpravo po rozkreslení v programu NIS-Elements včetně očíslování jednotlivých oblastí.

Některé hranice zrn jsou patrné na první pohled, jiné ne, proto byl využit program Digital Micrograph od firmy Gatan. Tento program využívá Fourierovy transformace k přetvoření vybrané oblasti HR-TEM snímku na obraz podobný difraktogramu, který určí, zda je jedná

o jedno samostatné zrno, nebo o vícero. Tímto způsobem byly rozkresleny hranice zrn, na obr. 20a) je snímek před rozkreslením, 20b) zobrazuje již rozkreslený snímek pomocí programu NIS-Elements.

2.2.3 Mřížkové parametry

U každé oblasti (zrna) byla přeměřena mezirovinná vzdálenost d . Měření proběhlo přímo z HR-TEM snímku opět v programu Digital Micrograph a výsledná hodnota byla zprůměrována minimálně z deseti naměřených hodnot (viz obr. 21).



Obrázek 21: Měření mezirovinné vzdálenosti d v programu Digital Micrograph. Výsledná hodnota mezirovinné vzdálenosti d byla vždy vypočítána minimálně z 10 hodnot, v tomto případě z 20.

Ke každé mezirovinné vzdálenosti d (a tedy ke každému zrnu) byla přiřazena krystalografická rovina (hkl) podle databáze PDF-2 (ICDD), konkrétně ze souboru 36-1451 (obr. 22) viz tab. 5.

Crystallographic parameters

Crystal system: Hexagonal
 Space group: P63mc
 Space group number: 186
 a (Å): 3,2498
 b (Å): 3,2498
 c (Å): 5,2066
 Alpha (°): 90,0000
 Beta (°): 90,0000
 Gamma (°): 120,0000

Peak list

| No. | h | k | l | d [Å] |
|-----|---|---|---|---------|
| 1 | 1 | 0 | 0 | 2,81430 |
| 2 | 0 | 0 | 2 | 2,60332 |
| 3 | 1 | 0 | 1 | 2,47592 |
| 4 | 1 | 0 | 2 | 1,91114 |
| 5 | 1 | 1 | 0 | 1,62472 |
| 6 | 1 | 0 | 3 | 1,47712 |
| 7 | 2 | 0 | 0 | 1,40715 |
| 8 | 1 | 1 | 2 | 1,37818 |
| 9 | 2 | 0 | 1 | 1,35825 |
| 10 | 0 | 0 | 4 | 1,30174 |

Obrázek 22: Výběr z databáze PDF-2 (ICDD), soubor 40-1500 pro ZnO. Vlevo jsou uvedeny parametry pro mřížku ZnO, vpravo vybrané krystalografické roviny (hkl) s danou mezirovinnou vzdáleností d .

Tabulka 5: Přiřazení mezirovinných vzdáleností a krystalografických rovin a určení úhlu odklonu k dané oblasti.

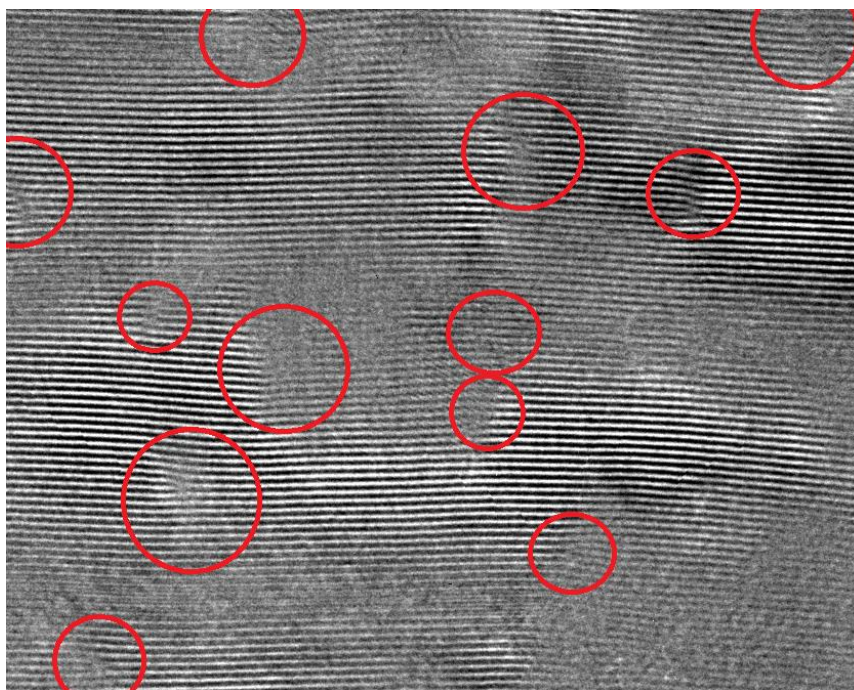
| Oblast | d_x [nm] | (hkl) | Odklon [°] | Oblast | d_x [nm] | (hkl) | Odklon [°] |
|--------|------------|-------|------------|--------|------------|-------|------------|
| 0 | 0,2993 | (111) | | 7 | | | |
| 1 | 0,2450 | (101) | 63,5 | 8 | 0,2571 | (002) | 7,6 |
| 2 | 0,2560 | (002) | 2,4 | 9 | 0,2554 | (002) | |
| 3 | 0,2591 | (002) | 14,9 | 10 | 0,2859 | (100) | |
| 4 | 0,2775 | (100) | 88,9 | 11 | 0,2760 | (100) | |
| 5 | 0,2553 | (002) | 18,0 | 12 | 0,2467 | (101) | |
| 6 | 0,2856 | (100) | | 13 | 0,2467 | (002) | |

V tabulce č. 5 jsou zaneseny označené oblasti (viz obr. 19), k nim dopočítané mezirovinné vzdálenosti d a přiřazené krystalografické roviny (hkl). Oblast 7 se nepodařilo vyhodnotit, proto není zanesena do tabulky, je ale možné, že oblasti 7, 8 a 5 jsou jedno zrno. Oblast 0 značí křemíkový substrát, tato oblast byla hodnocena pro určení odchylky mikroskopu, jestliže je $d_0 = 0,2993 \text{ nm}$ a $d_{Si} = 0,312 \text{ nm}$, pak je odchylka $\sim 4,07 \%$. Tato odchylka je zohledňována při dalších výpočtech mezirovinných vzdáleností. V tabulce jsou zaneseny i hodnoty odklonu vybraných zrn, které byly vypočítány ze vzorce pro hexagonální mříž z tab. 3.

Na obr. 20 je patrné, že zde převládají roviny (002) rovnoběžné s povrchem substrátu, což vede k teorii, že roviny s nízkým úhlem odklonu od substrátu rostou až na povrch a přerostou roviny s vysokým úhlem odklonu.

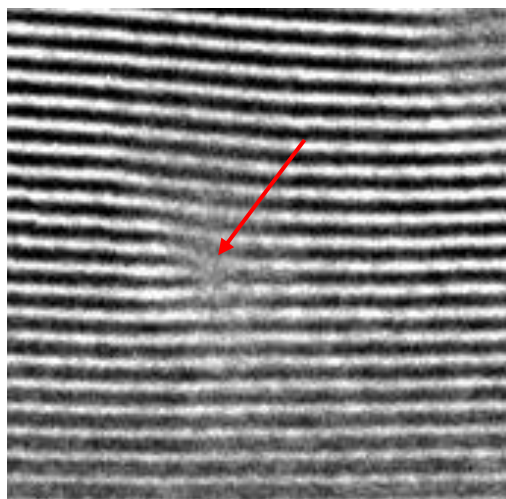
2.2.4 AZO tenká vrstva se sníženým obsahem kyslíku

AZO vrstva se sníženým obsahem kyslíku byla vybrána záměrně, neboť její propustnost ve viditelném spektru byla výrazně snížena. Ve struktuře byly hledány poruchy, které by mohly být příčinou těchto změn. Vrstva opět vykazuje sloupcovou strukturu a silnou preferenční orientaci ve směru osy c , ačkoliv tato orientace je slabší.



Obrázek 23: Tenká AZO vrstva připravená magnetronovým naprašováním z keramického a kovového terče vykazuje poměrně velké množství krystalických poruch. Hustota dislokací na tomto snímku je 10^{16} nm^{-2} .

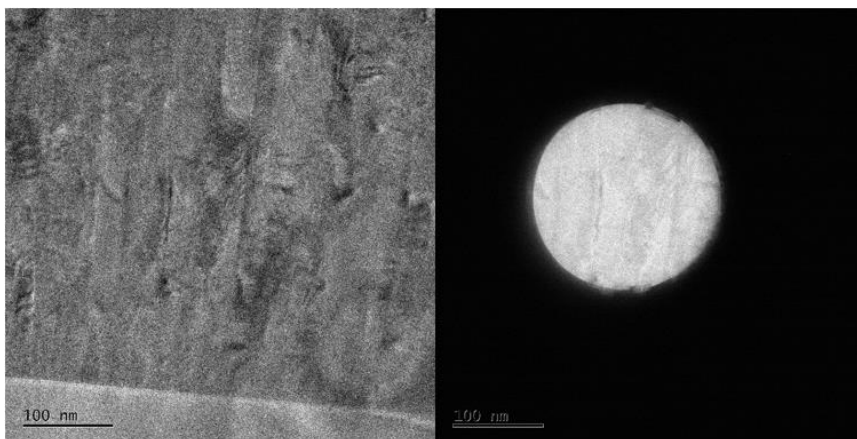
Zároveň bylo pozorováno velké množství čárových poruch krystalické mříže, hranových dislokací (obr. 22), které jsou překážky jsou příčinou zhoršené preferenční orientace. V okolí poruchy jsou roviny znatelně rozorientovány a mohly by působit jako rozptylové centrum pro nosiče náboje, ale současně jejich zdrojem. Hustota dislokací na snímku č. 23 je přibližně $10^{16} m^{-2}$. Tyto poruchy se v ostatních dobře transparentních vrstvách nevyskytují a mohly by být příčinou snížené transparentnosti, což bude předmětem dalšího výzkumu.



Obrázek 24: Detail hranové dislokace (výřez z obr. 23).

2.2.5 Difrakce AZO vrstev

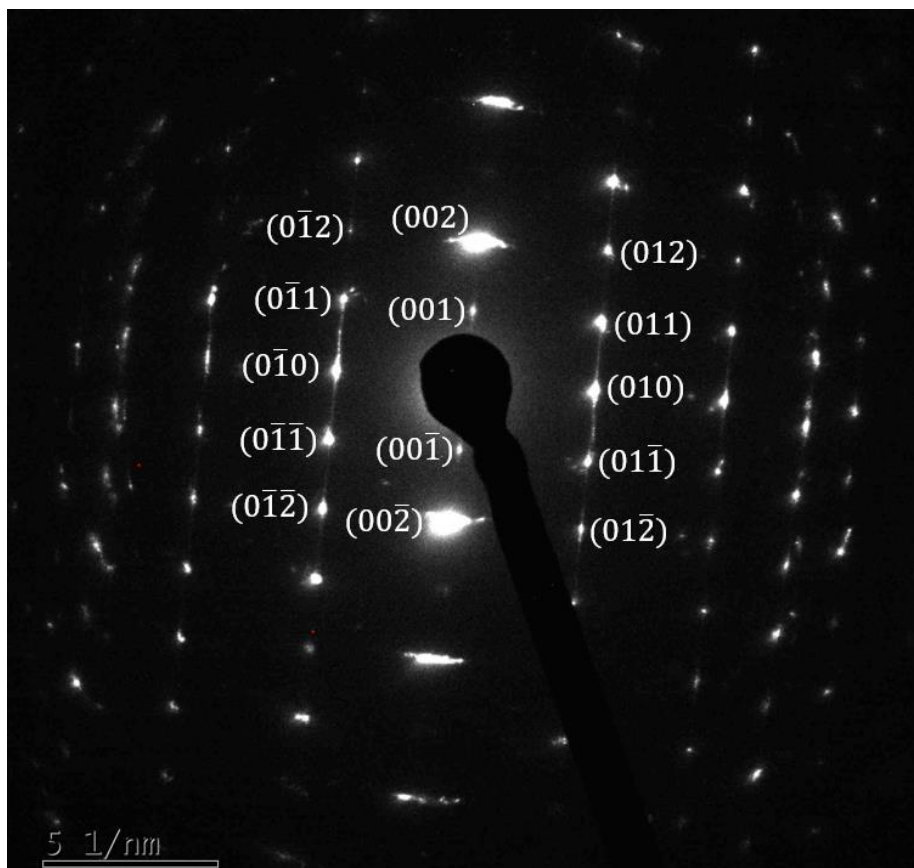
Difrakce byla provedena na AZO vrstvě připravené z keramického terče.



Obrázek 25: Oblast měření difraktogramu, vlevo: HR-TEM snímek, vpravo: stejná oblast s překrytím selekční clonou o průměru 200 nm, z této oblasti byl pořízen difraktogram.

Fourierova transformace celého snímku vypadá obdobně jako uvedený difraktogram. Rozmístění difrakčních stop odpovídá jedné rovině recipročné mřížky zkoumané fáze. V tomto případě (obr. 25) se jedná dle rozestavení jednotlivých reflexí o téměř monokrystalickou difrakci. Difraktogram (obr. 26) byl pořízen pomocí SAED (Selected Area Electron Diffraction). K vymezení zkoumané plochy byla využita selekční clona o průměru 200 nm (obr. 24 vpravo).

Difraktogram je zobrazení v recipročním prostoru, to znamená, že pokud vydělíme jedničku vzdáleností od středu k určité reflexi (dle měřítka), získáme mezivzrostlou vzdálenost. Výsledná difrakce potvrzuje, že struktura AZO vrstev ve vzdálenosti 100 nm od substrátu už je velmi dobře orientovaná a osahuje jen málo poruch.



Obrázek 26: Snímek pořízen pomocí SAED a selekční clony o průměru 200 nm. K jednotlivým reflexím lze určit mezivzrostlou vzdálenost a následně přiřadit krystalografické roviny. Dle rozestavení reflexí je jedná o téměř monokrystalickou difrakci.

Diskuze

AZO vrstvy vykazují zvýšenou rezistivitu, pokud je vzdálenost od substrátu nižší než 100 nm. Proto byla studována tenká vrstva naprášená z obvykle používaného terče ZnO/Al₂O₃. Dále byla zkoumána vrstva s redukováným množstvím kyslíku naprašovaná současně z keramického a kovového terče se stejným poměrem Al/Zn. Tenké vrstvy v obou případech byly naprášeny na křemíkový substrát při teplotě 100 °C a mají tloušťku cca 0,5 μm

Pro přípravu příčných řezů byla zvolena metoda iontového ztenčení pomocí přístroje Cryo Ion Slicer (Cryo IS). Tato metoda byla zvolena na základě stávajícího vybavení NTC. Její předností je iontové opracování povrchu vzorku, kdy ionty Ar tvoří minimální amorfní vrstvu. Metoda vyžaduje striktní posloupnost jednotlivých úkonů. Prvním krokem přípravy je ochrana tenké vrstvy, kdy bylo přilepeno krycí ochranné sklo na vrstvu. Dále byl vzorek řezán na plátky o rozměrech 1x3 mm. Během řezání dochází nejčastěji ke zničení vzorku, je proto důležité řezat pomalu a bez závaží. Pokud se pracuje s malým kouskem vzorku, např. o rozměrech 6x1 mm, vzorek se řeže pouze v jednom směru a tím se tedy ušetří čas, avšak ne na úkor kvality. Po rozřezání následuje mechanické leštění a přípravku Handy Lab, vzorky jsou ztenčovány ze tří stran na konečný rozměr 0,5x3 mm, kdy tloušťka je 0,1 mm. Následuje iontové ztenčování v přístroji Cryo IS. Proces ztenčení je rozdělen na 2 fáze. V první je vzorek umístěn tenkou vrstvou nahoru a je kryt ochranným pásem, který má desetinu tloušťky vzorku, tedy 10 μm. V druhé fázi je vzorek otočen, ochranný pás odstraněn z komory přístroje a iontový bombard probíhá pod malým úhlem 5°. Výsledkem iontového leštění jsou 2 oblasti rozhraní tenká vrstva – substrát, které jsou prosvětlitelné pro elektrony.

Transmisní elektronová mikroskopie se ukazuje jako velmi užitečný nástroj při analýze struktury transparentních vodivých AZO vrstev, ačkoliv příprava vzorků je poměrně náročná a zdlouhavá. V této práci jsou uvedeny doporučení, jak minimalizovat čas přípravy při zachování požadované kvality. Například je příhodné si odvážit jednotlivé složky lepidla G2, aby byl docílen požadovaný poměr dle technického listu výrobce. Vzorek je vhodné nechat vytvrdit rovnoměrně zatížený na teflonové pásce, jelikož mezi vlastnosti lepidla G2 patří vzlinavost a schopnost lepit téměř všechny povrchy. Výsledkem manuálního leštění je vzorek tloušťky 100 μm, pomůckou pro požadovaný rozměr může být malý kus žiletky stejné tloušťky, tzn. jakmile je žiletka vyleštěna po celé ploše, je i vzorek vyleštěný.

Řez tenkou AZO vrstvou zobrazený TEM ukazuje, že naprašované vrstvy vykazují sloupcovou strukturu, jejichž velikost se zvyšuje se vzdáleností od substrátu, což nejspíš souvisí s tloušťkovou závislostí elektrických vlastností, tedy že elektrické vlastnosti AZO vrstev se zhoršují s klesající tloušťkou vrstvy. Obrázky získané z TEM navíc jsou velmi názorné, je třeba mít na paměti, že všechny dosažené výsledky jsou lokální a je třeba je ověřit.

Struktura byla dále hodnocena z pohledu hranic. Pomocí programu Digital Micrograph byly rozkresleny jednotlivé hranice (obr. 20). Byly měřeny mezirovinné vzdálenosti a nim přiřazeny krystalografické roviny (*hkl*). Dále byly vypočítány úhly odklonu vybraných zrn od substrátu viz tab. 5. Ukazuje se, laterální velikost zrn se nejen zvětšuje se vzdáleností od substrátu, ale současně jsou krystaly v blízkosti substrátu méně orientované.

U vzorku naprašovaného z obou terčů byl zkoumán výskyt čarových poruch, hranových dislokací. V daném snímku (obr. 22) byla hustota dislokací 10^{16} m^{-2} .

Námi dosažené výsledky ukazují, že struktury vrstvy lze popsat i v blízkosti substrátu, což v případě metody využívající analýzu povrchové morfologie (SEM) není možné. To samé platí i pro RTG analýzu, kdy vzorek je zkoumán objemově. Dosažené výsledky budou využity vysvětlení tloušťkové závislosti elektrických vlastností a při jejich optimalizaci pro tenkovrstvé aplikace.

Závěr

Cílem této bakalářské práce bylo připravit dva vzorky tenkých AZO vrstev na křemíkovém substrátu pro TEM a optimalizovat jejich přípravu s ohledem na neporušení struktury tenké vrstvy. Vzorky byly připraveny pro pomocí iontového ztenčování v Cryo Ion Sliceru. Tento postup se ukázal jako vhodný, protože nedocházelo k jejich poškození. Byla navržena doporučení, jak urychlit přípravu a jak předejít možnému neúspěchu v průběhu přípravy.

Snímky z TEM byly dále analyzovány. Struktura vykazuje sloupcovou strukturu zrn, počet hranic zrn ubývá s rostoucí vzdáleností od substrátu. Vzorky mají převážně preferenční orientaci (002), tzn. že tyto roviny jsou rovnoběžné s povrchem substrátu. Struktura tenké vrstvy byla rozkreslena na jednotlivé hranice zrn, dále byly počítány mezirovinné vzdálenosti a k nim byly přiřazeny krystalografické roviny dle databáze ICDD PDF-2. Byly vypočítány úhly odklonu u vybraných zrn. Ukázalo se, že zrna s vysokým úhlem odklonu zanikají v průběhu růstu vrstvy a na povrchu tak jsou pouze zrna s krystalografickou rovinou (002). U AZO vrstev se sníženým obsahem kyslíku bylo pozorováno velké množství dislokací, které zhoršují preferenční orientaci a mohou být důvodem větší optické absorpce vrstvy.

Dosažené výsledky budou dále srovnány s elektrickými vlastnostmi vrstev.

Zdroje

Seznam použité literatury

- [1] KARLÍK, Miroslav. *Úvod do transmisní elektronové mikroskopie*. Praha: České vysoké učení technické v Praze, 2011. ISBN 978-80-01-04729-3.
- [2] FIALA, Jaroslav, ŠUTTA, Pavol a MENTL, Václav. *Struktura a vlastnosti materiálů*. Praha: Academia, 2003. ISBN 80-200-1223-0.
- [3] JANDOVÁ, Dagmar. *Difrakce v pevných látkách*. Presentation presented at: [Přednáška Experimentální metody studia materiálu, ZČU; 2018 Oct 18; Plzeň, Czech Republic.]
- [4] KARLÍK, Miroslav. *Transmisní elektronová mikroskopie: pohled do nitra materiálů*. Československý časopis pro fyziku, 2005, s. 457-464.
- [5] *Difrakce elektronů v krystalech a zobrazení atomů* [online]. [cit. 2018-12-04]. Dostupné z: <http://tydenvedy.fjfi.cvut.cz/2010/cd/prispevky/sbpdf/difrel.pdf>
- [6] VALVODA, Václav a POLCAROVÁ, Milena. *Základy strukturní analýzy*. Editor Pavel LUKÁČ. Praha: Karolinum, 1992. ISBN 80-7066-648-x.
- [7] MORNIROLI, Jean Paul. *Large-angle convergent-beam electron diffraction (LACBED): applications to crystal defects*. Paris: Société Française des Microscopies, c2002. ISBN 2901483054.
- [8] WILLIAMS, David B. a CARTER, C. Barry. *Transmission electron microscopy: A textbook for materials science*. New York: Springer, 2008. ISBN 978-0-387-76500-6.
- [9] *Elektronový mikroskop* [online]. [cit. 2019-12-08]. Dostupné z: http://www.wikiskripta.eu/w/Elektronov%C3%BD_mikroskop
- [10] MEDLÍN, Rostislav. *Využití elektronové mikroskopie pro zkoumání multivrstevných materiálových struktur v podmínkách intenzivních zdrojů tepla [dissertation]*. Plzeň: Západočeská univerzita, Fakulta aplikovaných věd; 2015. 126 p.
- [11] KUBÍNEK, R., ŠAFÁŘOVÁ, K., VŮJTEK, M. *Elektronová mikroskopie*. Olomouc: Univerzita Palackého v Olomouci, 2011. ISBN: 978-80-244-2739-3.
- [12] LENC, M., LENCOVÁ, B.: *Optické prvky elektronových mikroskopů*, In: L. Eckertová, L. Frank (Eds.), *Metody analýzy povrchů – elektronová mikroskopie a difrakce*, Academia, Praha, 1996. ISBN 80-200-0329-0.
- [13] SMOLA, B.: *Transmisní elektronová mikroskopie ve fyzice pevných látek*. Univerzita Karlova v Praze, Státní pedagogické nakladatelství, 1983.

- [14] KOPECKÁ, Jitka a ŠALAMÚNOVÁ, Petra. *Elektronová mikroskopie – [EM]* [online], [cit. 2019-03-13]. Dostupné z: http://fchi.vscht.cz/files/uzel/0010367/0060~c_WNDwtRSE3JLAEA.pdf?redirected.
- [15] VOŘÍŠEK, Lukáš. *India je nedostatek. Displeje budoucnosti budou vyrobeny z průhledného stříbra* [online]. [cit. 2019-04-22]. Dostupné z: <https://insmart.cz/obrazovky-displeje-budoucnosti-budou-vyrobeny-pruhledneho-stribra>.
- [16] NOVÁK, P., KOZÁK, T., ŠUTTA, P., KOLEGA, O., BLÁHOVÁ, O., *Phys. Status Solidi Appl. Mater. Sci.* 2018.
- [17] NOVÁK, P., OČENÁŠEK, J., KOZÁK, T., SAVKOVÁ, J., *Thin Solid Films* 2018, 660, 471.
- [18] SEO, K.-W., SHIN, H.-S., LEE, J.-H., CHUNG, K.-B., KIM, H.-K., *Vacuum* 2014, 101, 250.

Obrázky

- [1] *K odvození Braggova zákona*. In: KARLÍK, M., Úvod do transmisní elektronové mikroskopie, 2011, ČVUT, ISBN: 978-80-01-04729-3.
- [2] *Ewaldova konstrukce*. In: KARLÍK, M., Úvod do transmisní elektronové mikroskopie, 2011, ČVUT, ISBN: 978-80-01-04729-3.
- [3] *Schéma tubusu transmisního elektronového mikroskopu*. In: KARLÍK, M., Úvod do transmisní elektronové mikroskopie, 2011, ČVUT, ISBN: 978-80-01-04729-3.
- [4] *Katody elektronových zdrojů*. In: KARLÍK, M., Úvod do transmisní elektronové mikroskopie, 2011, ČVUT, ISBN: 978-80-01-04729-3.
- [5] *Schematické znázornění trajektorie elektronů uvnitř čočky*. KUBÍNEK, R., ŠAFÁŘOVÁ, K., VŮJTEK, M. *Elektronová mikroskopie*. Olomouc: Univerzita Palackého v Olomouci, 2011. ISBN: 978-80-244-2739-3.
- [6] *Signály vznikající v transmisním elektronovém mikroskopu*. In: KARLÍK, M., Úvod do transmisní elektronové mikroskopie, 2011, ČVUT, ISBN: 978-80-01-04729-3.
- [7] *Schéma řezání pomaloběžnou diamantovou pilou*. In: KARLÍK, M., Úvod do transmisní elektronové mikroskopie, 2011, ČVUT, ISBN: 978-80-01-04729-3.
- [8] *Typy podložních sítěk pro TEM*. In: docplayer.cz [online]. 10. 2. 2010. [vid. 2019-01-05]. Dostupné z: <http://docplayer.cz/1571208-Transmisni-elektronova-mikroskopie.html>.