

dami, např. jiskrovým výbojem, pulsem laseru nebo iontovým bombardováním. Zejména poslední způsob je pro výzkum tenkých vrstev velmi cenný (v literatuře bývá označován zkratkou SIMS, z anglického názvu Secondary Ion Mass Spectrometry). Při něm je povrch analyzované vrstvy bombardován rychlými ionty inertního plynu, např. argonu, a následkem iont-iontové sekundární emise jsou z tohoto povrchu emitovány sekundární ionty. Relativní počet iontů určitého druhu odpovídá zastoupení daného prvku (nebo skupiny — radikálu) v materiálu terčíku. Složení vrstvy je tedy možno stanovit velmi přesně a mohou se zjistit i nepatrné nečistoty na jejím povrchu. Naopak, zvětší-li se na určitou dobu energie primárních iontů tak, aby došlo k intenzivnímu odbombardování povrchových vrstev, lze sledovat změny složení vrstvy směrem do hloubky. Použitím hmotových spektrometrů s dvojitou fokusací a účinných detektorů částic (např. násobičů, v nichž se elektronový impuls budí přímo dopadem iontu) je možno získat dnes nejdokonalější metodu k zjišťování složení tenkých vrstev. Kvantitativní vyhodnocování vyžaduje pečlivou kalibraci přístroje. Koeficienty sekundární emise se pro různé látky liší, což ovlivňuje jednak proces uvolnění příslušného iontu ze zkoumané vrstvy, jednak proces jeho registrace násobičem.

5.2 ELEKTRONOVÁ MIKROSKOPIE TENKÝCH VRSTEV

5.2.1 Elektronová mikroskopie prozařovací

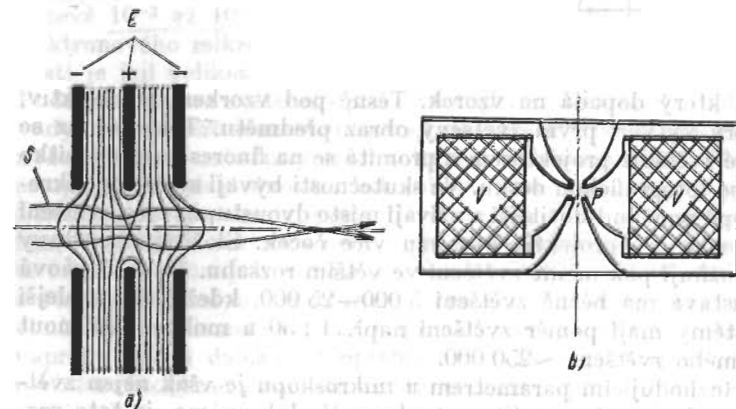
Již v úvodu jsme se zmínili o tom, že právě rozvoj metod *elektronové mikroskopie* byl jednou z hlavních podmínek rozvoje fyziky a techniky tenkých vrstev. Tato metoda umožňuje pozorovat vznik tenkých vrstev a kontrolovat objemové vlastnosti i strukturu jejich povrchu. Kombinací různých elektronově mikroskopických pozorovacích technik lze získat komplexní informaci o dané vrstvě, zejména ve spojení s *metodou difrakce elektronů*.

Pro aplikaci v oboru tenkých vrstev má největší význam elektronová mikroskopie *prozařovací*.

Elektronový mikroskop je poměrně složitý elektronově optický systém, v němž se k zobrazení daného předmětu užívá fokusovaného elektronového svazku, a který k zvětšení obrazu využívá celého systému elektronově optických čoček.

To, že můžeme k zobrazování používat proudy hmotných částic podobně, jako užíváme v optice světelných paprsků, je založeno na analogii základních principů šíření světla a pohybu hmotných částic (tzv. *opticko-mechanická analogie*). Prakticky to znamená, že můžeme vytvořit elektrická a magnetická pole takové konfigurace, aby na svazek nabitých částic (speciálně elektronů) působila podobně, jako působí čočky na světelné paprsky. Obdobně jako čočky mají i elektronově optické čočky vesměs válcovou symetrii a svazek elektronů prochází středem systému, tj. v optické ose.

Elektrostatické čočky jsou tvořeny systémy kruhových clonek nebo souosých válců, na něž jsou vloženy vhodné potenciály; *magnetické čočky* jsou v podstatě cívky protékané proudem a uzavřené obvykle do feromagnetického pancíře s pólovými nástavci, soustřeďujícími magnetické pole do velmi malého prostoru. Schéma jednoho typu elektrostatické čočky (tzv. *unipolenciální*) a jednoho typu magnetické čočky je na obr. 59. V soudobých



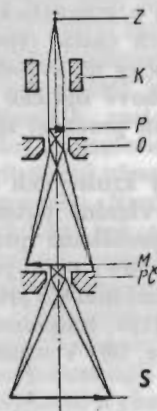
Obr. 59. Elektronové optické čočky: a) elektrostatická unipolenciální: E — elektrody, S — svazek elektronů, b) magnetická s pólovými nástavci: V — vinuti, P — pólové nástavce

elektronových mikroskopech se používá většinou čoček magnetických, u nichž lze dosáhnout menších ohniskových vzdáleností a jednoduše je měnit.

Vysvětlíme zde pouze velmi zběžně princip elektronového mikroskopu. (Podrobnější poučení najde čtenář např. v [2].)

Principiální schéma elektronového mikroskopu je na obr. 60.

Elektrony jsou emitovány ze žhavé katody obklopené zápornou elektrodou (Wehneltovým válcem) a urychlovány anodou. První elektronová čočka — kondenzor — soustřeďuje svazek elektro-



Obr. 60. Schéma prozařovacího elektronového mikroskopu:

Z — zdroj elektronů, K — kondenzor, P — předmět, O — objektiv, M — meziobraz, PČ — projekční čočka, S — stínítko

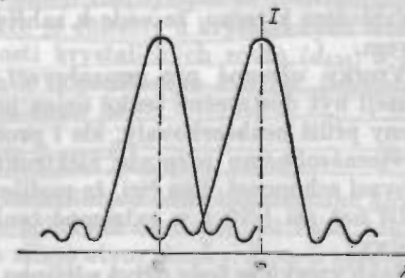
nů, který dopadá na vzorek. Těsně pod vzorkem je objektiv, který vytváří první zvětšený obraz předmětu. Tento obraz se dále zvětšuje projektorem a promítá se na fluorescenční stínítko nebo fotografickou desku. Ve skutečnosti bývají systémy mikroskopů poněkud složitější a užívají místo dvoustupňového zvětšení objektiv — projektiv systému více čoček. Složitější soustavy umožňují pak měnit zvětšení ve větším rozsahu. Dvoustupňová soustava má běžně zvětšení 5 000—25 000, kdežto dokonalejší systémy mají poměr zvětšení např. 1 : 30 a mohou dosáhnout přímého zvětšení ~250 000.

Rozhodujícím parametrem u mikroskopu je však nejen zvětšení, ale zejména *rozlišovací schopnost*. Jak známo, je tato rozlišovací schopnost omezena u optických přístrojů ohybovými jevy, které způsobí, že se bod nezobrazí jako bod, nýbrž že se vytvoří difrakční obraz s periodickým rozložením intenzity světla (obr. 61). Dva body můžeme rozeznat, jsou-li interferenční maxima od sebe vzdálena alespoň o polovinu šířky hlavního maxima.

I elektrony se jak známo za určitých okolností chovají jako vlnění a přísluší jim určitá vlnová délka, pro niž vlnová mechanika uvádí vztah

$$\lambda = \frac{h}{p}, \quad (5,1)$$

kde h je Planckova konstanta a p impuls elektronu. Vlnová délka tedy závisí na rychlosti elektronů. Např. pro elektrony urychlené napětím 50 kV je 0,005 nm.



Obr. 61. Difrakční obrazy dvou blízkých bodů

Rozlišovací schopnost δ bývá definována vztahem

$$\delta \sim 0,61\lambda/\sin \alpha, \quad (5,2)$$

kde α je poloviční aperturní úhel, tj. úhel, pod kterým vstupují elektrony do systému. Tyto aperturní úhly bývají velmi malé, řádově 10^{-2} až 10^{-3} radiánů. Teoretická rozlišovací schopnost elektronového mikroskopu by byla asi 0,2—0,3 nm. Ve skutečnosti je její velikost ještě omezena *optickými vadami* systému. Podobně jako ve světelné optice existují i v elektronové optice vady čoček, které obecně způsobují, že obrazem bodu není bod, nýbrž ploška o určitém průměru. Nejdůležitějšími vadami, které se uplatňují v elektronovém mikroskopu, jsou: *vada chromatická, sférická a osový astigmatismus*. Chromatická vada je způsobena tím, že všechny elektrony nemají přesně stejné rychlosti, a proto se fokusují v různých vzdálenostech od čočky (podobně jako ve světelné optice odpovídají různým vlnovým délkám světla různé ohniskové vzdálenosti systému). Sférická vada záleží v tom, že se paprsky jdoucí daleko od optické osy nefokusují v ohniskové rovině rovnoběžně s čočkou, nýbrž na kulové ploše. Tato vada roste s třetí mocninou vzdálenosti od osy a omezuje se tím, že se volí velmi úzké — paraxiální — svazky, tj. malé aperturní úhly. Optimální je, rovná-li se vada sférická právě neurčitosti způsobené difrakcí, což vede k hodnotě rozlišovací schopnosti ~0,28 nm.

To je tedy teoretická mez rozlišení. Vlivem chromatické vady a osového astigmatismu se tato hodnota zhorší asi na 0,4—0,5 nm. Moderní elektronové mikroskopy této rozlišovací schopnosti skutečně dosahují.

Velmi důležitou otázkou je, jak vzniká *kontrast* v elektronovém mikroskopu. Ve světelném mikroskopu vzniká kontrast převážně na základě různé absorpce světla v různých částech

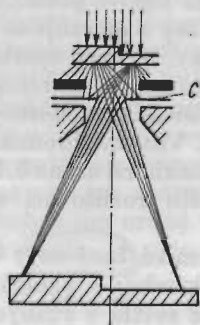
preparátu. U elektronového mikroskopu je tomu jinak. Zde vzniká kontrast převážně následkem různého rozptylu elektronů. Absorpce elektronů sice též existuje, ale není tak význačná a vzhledem k tomu, že vede k zahřívání vzorku, je nežádoucím jevem.

Vzorky užívané pro prozařovací elektronovou mikroskopii musejí být dostatečně tenké nejen proto, aby procházející elektrony příliš neabsorbovaly, ale i proto, aby v nich nedocházelo k vícenásobnému rozptylu elektronů. Ten totiž zhoršuje rozlišovací schopnost. Lze říci, že rozlišovací schopnost nemůže být větší než asi 1/10 a u extrémně tenkých vzorků 1/20 tloušťky vrstvy.

Jako vzorků se tedy užívá většinou vrstev s tloušťkou několika desítek až set nm. Některé vrstvy těchto tlouštěk mohou být připraveny jako *samonosné*. V jiných případech (zejména při pozorování extrémně tenkých vrstev) je třeba používat vhodných podložek. Ty musejí být bez vlastní struktury a co nejprůhlednější pro elektrony (tj. s nízkým atomovým číslem). Takovou látkou je např. uhlík, který se může připravit vypařováním ve formě velmi tenké samonosné vrstvičky, je amorfní, chemicky inertní, vydrží zahřátí až na 200 °C a nemění se elektronovým bombardováním. Dále se používá jako podložek vrstviček organických látek (např. celuloidu), anodicky připraveného Al_2O_3 , skla atd.

Pro některé účely (např. studium epitaxe) je nutné, aby podložka měla krystalickou strukturu. Pak se užívá slídy, MoS_2 , MgO atd.

Jak jsme tedy již řekli, vzniká kontrast následkem rozptylu nebo difrakce elektronů. Vznik kontrastu rozptylem je znázorněn schematicky na obr. 62. Místo, které je tlustší (popř. místo,



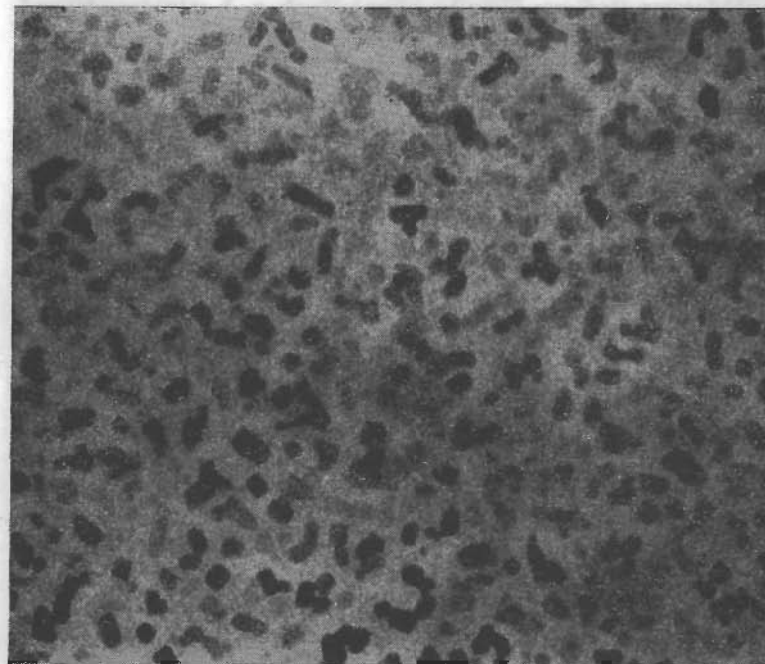
Obr. 62. Vznik kontrastu rozptylem

kteří obsahuje látku s větším atomovým číslem), rozptyluje elektrony do většího úhlu. Clona C zadrží parsky jdoucí pod větším úhlem, takže místo silněji rozptylující se jeví temnější.

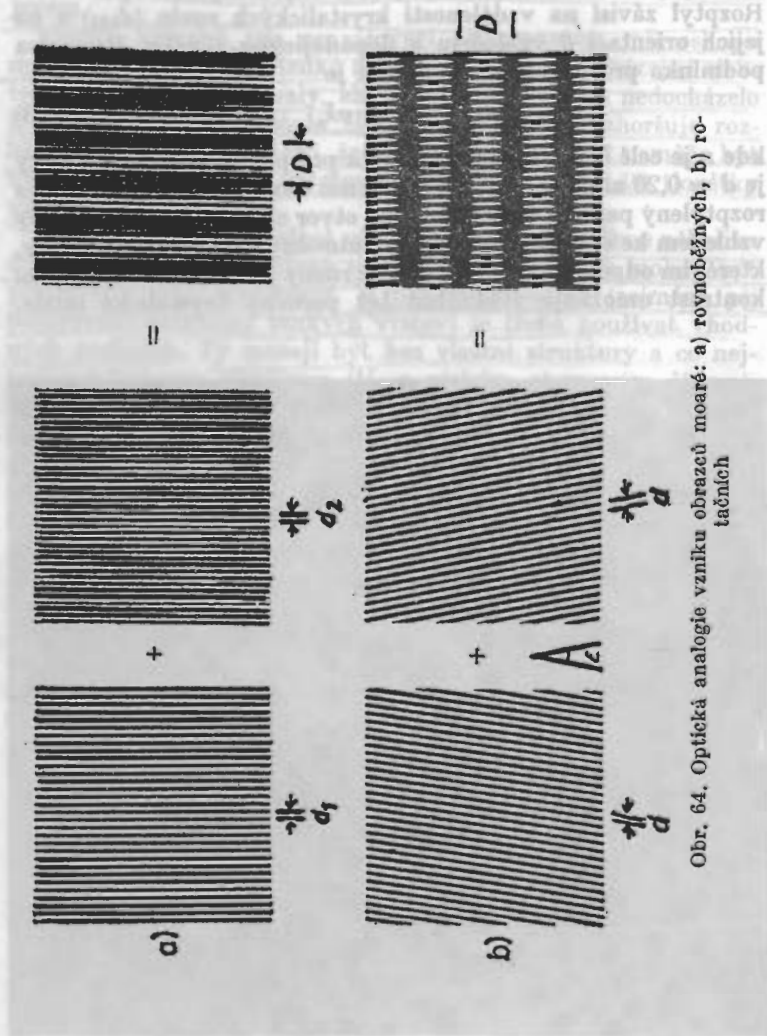
Rozptyl následkem difrakce je důležitý u krystalických látek. Rozptyl závisí na vzdálenosti krystalických rovin (d_{hkl}) a na jejich orientaci ϑ vzhledem k dopadajícímu svazku. Braggova podmínka pro difrakční maximum je

$$2d_{hkl} \sin \vartheta = n\lambda, \quad (5,3)$$

kde n je celé číslo. Typická hodnota pro plošně centrované kovy je $d \approx 0,20$ nm, což pro $\lambda = 0,004$ nm dává $\vartheta = 10^{-2}$ rad, takže rozptýlený paprsek dopadne mimo otvor clonky. Jsou-li krystaly vzhledem ke svazku elektronů orientovány různě, budou plošky, které jim odpovídají, mít na obraze různý jas (obr. 63). Difrakční kontrast umožňuje zviditelnit též poruchy krystalické mřížky.



Obr. 63. Kontrast způsobený různou orientací krystalů [LiF na uhlíkové podložce, $t = 2$ nm (Anderson)]



Obr. 64. Optická analogie vzniku obrazů moaré: a) rovnoběžných, b) rotačních

Existence difrakčního kontrastu umožňuje v některých případech přímé zobrazení krystalové mřížky. Je-li totiž mřížková konstanta d dost velká, aby difraktované paprsky prošly clonou, může za vhodných podmínek vzniknout interferenční obrazec, odpovídající struktuře krystalické mřížky, a je-li mřížková konstanta alespoň 0,4 nm, lze získat přímý obraz mřížky. Pro menší mřížkové konstanty je nutné použít šikmého dopadu svazku a velmi rychlých elektronů. Takto lze dosáhnout rozlišení až pod 0,1 nm.

Velmi důležitou metodou pro zkoumání krystalické mřížky a jejích poruch je metoda využívající dvojnásobného rozptylu na dvou mřížích umístěných nad sebou, nazývaná *metoda obrazců moaré*. Podstata tohoto způsobu vysvitne nejlépe z optické analogie. Jsou-li dvě periodické struktury skládající se ze střídavých světlých a tmavých proužků umístěny nad sebou, mohou vznikat obrazce moaré dvojího typu (viz obr. 64). V jednom případě jsou krystalické mřížky rovnoběžné, ale mají různé mřížkové konstanty d_1 a d_2 . V tomto případě vznikají rovnoběžné proužky moaré, jejichž vzdálenost je

$$D = \frac{d_1 d_2}{d_1 - d_2} \quad (5,4)$$

V druhém případě mají obě mřížky stejnou konstantu d , ale jsou vůči sobě stočeny o malý úhel ε . Pak vznikají rotační obrazce moaré, jejichž vzdálenost je $D = d/\varepsilon$. V obecném případě různých mřížkových konstant a stočení o úhel ε je vzdálenost proužků

$$D = \frac{d_1 d_2}{\sqrt{d_1^2 + d_2^2 - 2d_1 d_2 \cos \varepsilon}} \quad (5,5)$$

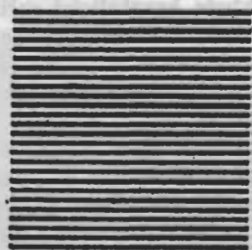
Vzniká tedy vlastně zvětšení, při němž je mřížková konstanta d_1 zvětšena m -krát, přičemž

$$m = \frac{d_2}{\sqrt{d_1^2 + d_2^2 - 2d_1 d_2 \cos \varepsilon}} \quad (5,6)$$

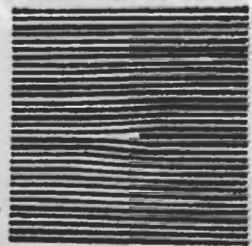
Touto technikou lze velmi dobře zviditelnit různé poruchy krystalické mřížky, jak je zřejmé např. u dislokace opět z optické analogie, znázorněné na obr. 65.

Elektronově optický snímek tenkých krystalků zlata na podložce z MoS_2 s rovnoběžnými proužky moaré je na obr. 66 a vrstva s dislokacemi (tentýž systém) na obr. 67.

Kromě popsaného jednoduchého způsobu pozorování před-



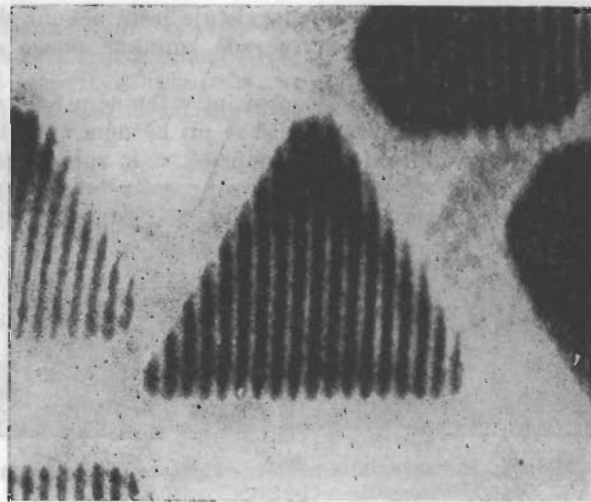
+



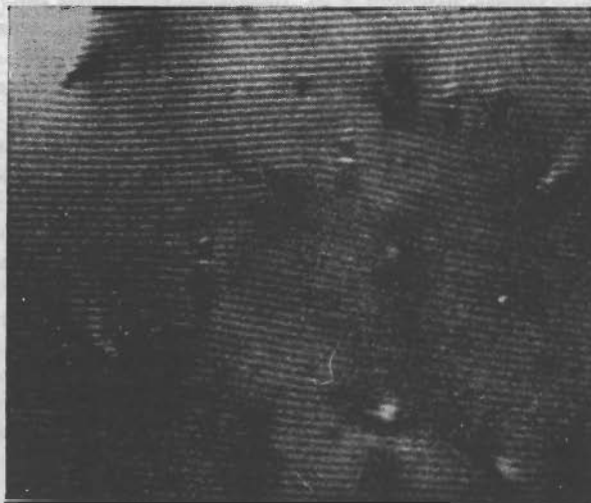
||



Obr. 65. Optická analogie vzniku obrazu dislokace technikou moaré



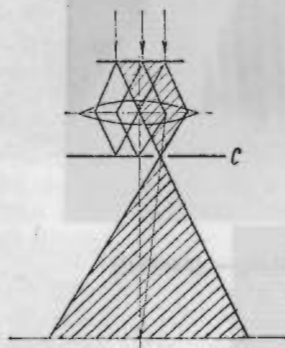
Obr. 66. Obrazce moaré [Au na MoS_2 - (Jacobs)]



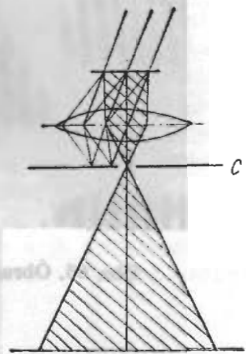
Obr. 67. Zobrazení dislokací technikou moaré [Au na MoS_2 - (Law)]

mětů v prozařovacím mikroskopu existuje ještě několik dalších speciálnějších způsobů, z nichž se zde zmíníme pouze o tzv. pozorování v temném poli.

Princip je opět analogický pozorování v temném poli, užívaném v světelné mikroskopii. Jestliže se při běžném způsobu pozorování odclonuje difraktovaný paprsek a k zobrazování se používá paprsku přímého, pak při pozorování v temném poli je tomu právě naopak. Jak je vidět z obr. 68, jsou paprsky pro-



Obr. 68. Vznik obrazu při pozorování v temném poli (clona mimo optickou osu systému)



Obr. 69. Vznik obrazu při pozorování v temném poli (clona v optické ose systému, svazek dopadá šikmo)

cházející soustavou přímo odcloněny clonou *C*, umístěnou asymetricky vzhledem k ose systému, a propuštěn je difraktovaný paprsek. Uvedené uspořádání má však tu nevýhodu, že se k zobrazování používá paprsků vzdálených od optické osy. Zobrazení těmito paprsky vykazuje velkou sférickou vadu, čímž se zhoršuje rozlišovací schopnost. Proto se užívá systému znázorněného na obr. 69. Zde dopadá elektronový svazek na vzorek pod určitým úhlem, takže středem soustavy prochází právě difraktovaný paprsek, jehož chceme k zobrazení využít. Tímto způsobem se dosahuje větší rozlišovací schopnosti, avšak při jeho použití je nutné naklánět optickou soustavu, což je technicky dosti náročná operace. Porovnání obrazu ve světlém poli a v temném poli je na obr. 70.

V prozařovací elektronové mikroskopii se užívá ještě dalších technik, jako je *mikroskopie stínová*, *interferenční* atd., které se

hodí zejména pro některé speciální případy (např. stínová mikroskopie pro pozorování magnetických mikropolí ve vzorku).

Velmi důležitým použitím prozařovací elektronové mikroskopie je pozorování extrémně tenkých vrstev, zejména v procesu



Obr. 70. Porovnání obrazu ve světlém a temném poli (krystaly ZnO)

jejich vzniku. Poukázali jsme na to již v předešlém textu. Zde je třeba dodat, že napařování vrstev musí probíhat přímo v zorném poli mikroskopu, tzn., že mikroskop musí být pro tyto účely zvláště vybaven.

Je ovšem třeba mít na zřeteli, že v poměrně špatném vakuu, jehož se běžně v mikroskopech používá (10^{-4} – 10^{-5} torr), dochází během pozorování ke znečištění povrchu, které může zejména při zkoumání nukleárních procesů velmi podstatně ovlivnit proces vytváření vrstvy a její vlastnosti. K znečištění dochází zejména uhlovodíky z čerpací kapaliny difúzní vývěvy. Při dopadu elektronového svazku na adsorbovanou vrstvu organické látky dochází k jejímu rozkladu a ke vzniku polymeru, jehož tloušťka při ozařování elektrony stále narůstá. Uvádí se, že při běžných podmínkách v elektronovém mikroskopu narůstá vrstva rychlostí 0,05–0,1 nm za vteřinu. K odstranění nebo alespoň omezení tohoto efektu bývají mikroskopy určené ke studiu nukleace vybaveny zvláštní komorou obklopující vzorek s napařovacím zařízením, která je zvláště čerpána např. titanovou sublimační vývěvou. Vzhledem k tomu, že tato pracovní komůrka je spojena s ostatním prostorem mikroskopu pouze dvěma malými clonkami, lze takto snížit celkový tlak v komůrce asi o tři řády a podstatně omezit obsah uhlovodíků ve zbytkových plynech.

Elektronový svazek ovlivňuje ovšem proces vznikání vrstvy

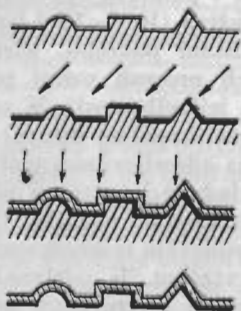
i ve zcela čistém prostředí, a to tím, že reprezentuje určitý elektrický náboj. Jak jsme se o tom zmiňovali již v kap. 4, mohou povrchové náboje ovlivnit jak nukleaci samu, tak i následující proces spojování ostrávků. Je proto třeba při interpretaci výsledků postupovat opatrně.

Dalším vlivem elektronového svazku je zahřívání vrstvy způsobené tím, že se určitá část elektronů ve vrstvě absorbuje. Tento efekt závisí ovšem na hustotě použitého elektronového svazku a je podstatný zejména u tlustších vzorků.

5.2.2 Elektronově mikroskopické zkoumání povrchů metodou otisků

V některých případech nás zajímá povrchová struktura vrstvy. Zde přicházejí v úvahu (kromě optických interferenčních metod, o kterých jsme mluvili v čl. 3.3.2, a metody difrakce pomalých elektronů, která je předmětem čl. 5.3.2) metody elektronově mikroskopické.

Nejpoužívanější je tzv. metoda otisků neboli replik. Podle povahy vzorku se užívá otisků jednostupňových nebo dvoustupňových. Jestliže lze vrstvu rozpustit, užívá se otisku jednostupňového. Postup jeho zhotovení je na obr. 71. Na zkoumaný povrch se

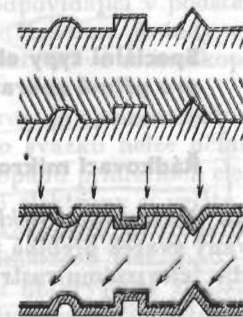


Obr. 71. Postup zhotovení jednostupňového otisku

napaří nejdříve pod velkým úhlem tenká vrstva „stínovacího“ materiálu, což bývá obvykle nějaký kov s velkým atomovým číslem a s vysokým bodem tání, např. platina. Tím se vrstva nerovnoměrně pokryje materiálem silně rozptylujícím elektrony, tak, že na plochách orientovaných zhruba kolmo proti směru napařování je vrstva tlustá, kdežto za vyvýšenými místy se vy-

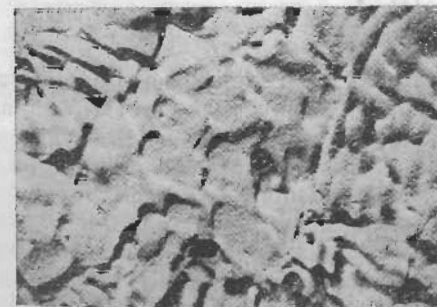
tvoří „stíny“, jejichž délka závisí na úhlu napařování a na výšce hrbolku. Na takto připravenou vrstvu se napaří kolmo vrstva uhlíku o takové tloušťce, aby byla samonosná. Původní vrstva se pak ve vhodném rozpustidle odstraní a v mikroskopu se pozoruje stínovaná uhlíková fólie.

Jestliže vrstvu není možno odstranit, je třeba použít otisku dvoustupňového. Postup je zřejmý z obr. 72. Ze vzorku se nej-



Obr. 72. Postup zhotovení dvoustupňového otisku

dříve pořídí tlustší otisk, který se mechanicky strhne. K tomuto účelu se používá např. roztoku kolódia v amylacetátu nebo roztoku formvaru v etyléndichloridu, které se nanosou na povrch, a rozpustidlo se nechá vypařit, nebo se vyrobí tlakový otisk polystyrénový. Po stržení se na stranu, na niž se obtiskl povrch zkoumaného preparátu, napaří opět tenká vrstva uhlíku, která se uvolní tím, že se kolódiová nebo polystyrénová matrice rozpustí.



Obr. 73. Povrch leptané mědi stínovaný, zobrazený metodou otisku