VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA STROJNÍHO INŽENÝRSTVÍ

FACULTY OF MECHANICAL ENGINEERING

ÚSTAV FYZIKÁLNÍHO INŽENÝRSTVÍ

INSTITUTE OF PHYSICAL ENGINEERING

VÝVOJ METODY SOUČASNÉHO MĚŘENÍ KATODOLUMINISCENCE A TOPOGRAFIE NANOSTRUKTUR

DEVELOPMENT OF A METHOD FOR SIMULTANEOUS MEASUREMENT OF CATHODOLUMINESCENCE AND TOPOGRAPHY OF NANOSTRUCTURES

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE — **MARTIN VACEK**

AUTHOR

VEDOUCÍ PRÁCE — **Ing. ZDENĚK NOVÁČEK, Ph.D.**

SUPERVISOR

BRNO 2024

VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ
FAKULTA STROJNÍHO INŽENÝRSTVÍ

Zadání bakalářské práce

Ústav:	Ústav fyzikálního inženýrství
Student:	**Martin Vacek**
Studijní program:	Fyzikální inženýrství a nanotechnologie
Studijní obor:	bez specializace
Vedoucí práce:	**Ing. Zdeněk Nováček, Ph.D.**
Akademický rok:	2023/24

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

Vývoj metody současného měření katodoluminiscence a topografie nanostruktur

Stručná charakteristika problematiky úkolu:

Měření topografických, optických a elektrických vlastností povrchů vzorků v komoře elektronového mikroskopu patří k novým a velmi slibným metodám charakterizace nanostruktur. Práce se zaměří na vývoj metody korelativního měření katodoluminiscence buzené svazkem rastrovacího elektronového mikroskopu a topografie měřené integrovaným rastrovacím sondovým mikroskopem.

Cíle bakalářské práce:

– Shrňte současné metody měření katodoluminiscence (CL) v mikroskopech SEM.
– Prostudujte možnosti sběru CL signálu pomocí optických vláken.
– Navrhněte, vyrobte a otestujte sondu pro současné korelativní měření AFM+SEM+CL.
– Srovnejte výsledky dosažené při korelativním měření s běžným postupem měření CL.

Seznam doporučené literatury:

VŮJTEK, Milan; KUBÍNEK, Roman a MAŠLÁŇ, Miroslav. Nanoskopie. V Olomouci: Univerzita Palackého, 2012. ISBN 978-80-244-3102-4.

Advanced fiber sensing technologies. Editor Lei WEI. Progress in optical science and photonics. Singapore: Springer, [2020]. ISBN 978-981-15-5506-0.

PELANT, Ivan a VALENTA, Jan. Luminiscenční spektroskopie. Praha: Academia, 2010. ISBN 978-80-200-1846-5.

Termín odevzdání bakalářské práce je stanoven časovým plánem akademického roku 2023/24

V Brně, dne

L. S.

prof. RNDr. Tomáš Šikola, CSc. ředitel ústavu	doc. Ing. Jiří Hlinka, Ph.D. děkan fakulty

Abstrakt
Bakalářská práce se zaměřuje na kombinované použití techniky SPM a SEM za použití optického vlákna sloužícího ke sběru katodoluminiscenčního záření. Práce obsahuje část shrnující použité techniky s detailnějším popisem jevu katodoluminiscence a další části popisuje vývoj metody, včetně návrhu a konstrukce sondy, úprav ladičky a optického vlákna. Výsledky ukazují, že nově vyvinutá metoda je schopná poskytovat přesné a spolehlivé výsledky, čímž na Ústavu fyzikálního inženýrství přispívá k rozšíření možností charakterizace nanostruktur.

Abstract
The bachelor thesis focuses on the combined use of SPM and SEM techniques using an optical fiber used to collect cathodoluminescence radiation. The thesis contains of a section summarising the used techniques with more detailed description of the cathodoluminescence phenomenon. Following sections describe the development of the method, including the design and construction of the probe, tuning fork and optical fibre modifications. The results show that the newly developed method is capable of providing accurate and reliable results, thus contributing to the expanded capabilities of nanostructure characterization at the Institute of Physical Engineering.

Klíčová slova
katodoluminiscence, optické vlákno, SEM, SPM, CPEM

Keywords
cathodoluminiscence, optical fiber, SEM, SPM, CPEM

VACEK, M. *Vývoj metody současného měření katodoluminiscence a topografie nanostruktur*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2024. 31 s. Vedoucí Ing. Zdeněk Nováček, Ph.D.

Prohlašuji, že jsem svou bakalářskou práci na téma *Vývoj metody současného měření katodoluminiscence a topografie nanostruktur* vypracoval samostatně pod odborným vedením Ing. Zdeňka Nováčka, Ph.D., a že veškerá použitá literatura je uvedena v seznamu citací.

Martin Vacek

Děkuji svému vedoucímu Ing. Zdeňkovi Nováčkovi, Ph.D., za cenné rady, věcné připomínky a trpělivost při zpracovávání bakalářské práce. Dále bych chtěl poděkovat prof. RNDr. Jiřímu Spoustovi, Ph.D., za odborné konzultace a Ing. Martinovi Konečnému, Ph.D., Ing. Lukášovi Zezulkovi a Bc. Jiřímu Spoustovi za pomoc v laboratořích. Nakonec velké díky patří celé rodině za jejich podporu během studia, a také přátelům a spolužákům za příjemně strávené společné chvíle.

Tato práce byla z části podpořena projektem INCHAR (FW03010504 Vývoj in-situ technik pro charakterizaci materiálů a nanostruktur) se státní podporou Technologické agentury ČR v rámci programu TREND.

Martin Vacek

Obsah

Úvod **1**

1 Použité techniky **3**
1.1 Korelativní AFM a SEM . . . 3
1.2 Rastrovací elektronová mikroskopie . . . 4
1.3 Mikroskopie atomárních sil . . . 4
1.3.1 Q-faktor . . . 4
1.4 Naprašování iontovým svazkem . . . 5
1.5 Katodoluminiscence . . . 5
1.5.1 Interakční objem . . . 5
1.5.2 Emise katodoluminiscenčního záření . . . 6
1.5.3 Intenzita katodoluminiscenčního záření . . . 8
1.5.4 Detekce katodoluminiscenčního záření . . . 8

2 Vývoj metody **11**
2.1 Sonda SPM . . . 11
2.1.1 Křemenná ladička . . . 12
2.1.2 Optické vlákno . . . 13
2.1.3 Lepení vlákna ke křemenné ladičce . . . 15
2.1.4 Uzemnění křemenné ladičky . . . 15
2.2 Testovací vzorek . . . 16
2.3 Experimentální sestava a princip měření . . . 17
2.4 Srovnání detekce CL záření vláknovým CL detektorem s konvenční metodou 20

3 Dosažené výsledky **21**
3.1 Měření testovacího vzorku na místě A . . . 22
3.2 Měření testovacího vzorku na místě B . . . 23
3.3 Měření testovacího vzorku na místě C . . . 23
3.4 Shrnutí . . . 24

Závěr **25**

Literatura **27**

Seznam použitých zkratek a symbolů **31**

Úvod

Fyzika jako věda procházela v posledním století dramatickým vývojem. Od objevů kvantové mechaniky a teorie relativity, které zcela změnily náš pohled na vnímání světa kolem nás, až po rozvoj nanotechnologií a pokrok v materiálových vědách, fyzika stále posouvá hranice lidského poznání. Svět na atomární úrovni otevírá dveře k revolučním technologickým inovacím, které mohou posunout energetický, elektrotechnický a polovodičový průmysl.

Korelativní mikroskopové techniky jsou stále populárnější. Jedná se o kombinaci rastrovací elektronové mikroskopie (SEM) a rastrovací sondové mikroskopie (SPM) označované jako korelativní sondová a elektronová mikroskopie (CPEM) [1]. Technika CPEM kombinuje více zobrazovacích metod, což dovoluje současné sledování strukturních, chemických a dalších charakteristik, které umožňují komplexní analýzu vzorku. Je tak jedním z důležitých nástrojů moderní vědy a techniky, který dopomáhá k detailnímu zkoumání struktury materiálů až na nanometrové úrovni a urychluje charakterizaci nanostruktur. Abychom mohli tyto vlastnosti plně zkoumat, je nezbytné vyvinout nebo zdokonalit metody této charakterizace.

Bakalářská práce je součástí projektu INCHAR (Vývoj in-situ technik pro charakterizaci materiálů a nanostruktur), který se zabývá vývojem zcela nové generace unikátních sond pro rastrovací sondový mikroskop (SPM) LiteScope a zaměřuje se na vývoj metod umožňujících pokročilou charakterizaci materiálů a nanostruktur přímo v komorách elektronových mikroskopů.

Jednou z nových a velmi slibných metod pro charakterizaci nanostruktur je měření topografických, optických a elektrických vlastností povrchů vzorků v komoře elektronového mikroskopu. Tato bakalářská práce se zaměřuje na vývoj metody současného měření katodoluminiscence (CL) buzené elektronovým svazkem rastrovacího elektronového mikroskopu (SEM) a topografie pomocí SPM.

V první kapitole jsou shrnuty použité techniky CPEM, SEM, SPM a detailněji je zde popsán jev katodoluminiscence a možnosti detekce katodoluminiscenčního záření.

Druhá kapitola popisuje vývoj samotné korelativní metody. Je zde zmíněn způsob výroby sondy SPM a úprava jejích součástí. Tato kapitola se dále věnuje experimentální sestavě a principu měření.

Ve třetí kapitole jsou představeny výsledky, kterých lze pomocí nové vyvíjené metody dosáhnout, a jejich srovnání s metodou detekce CL záření optickým vláknem.

1. Použité techniky

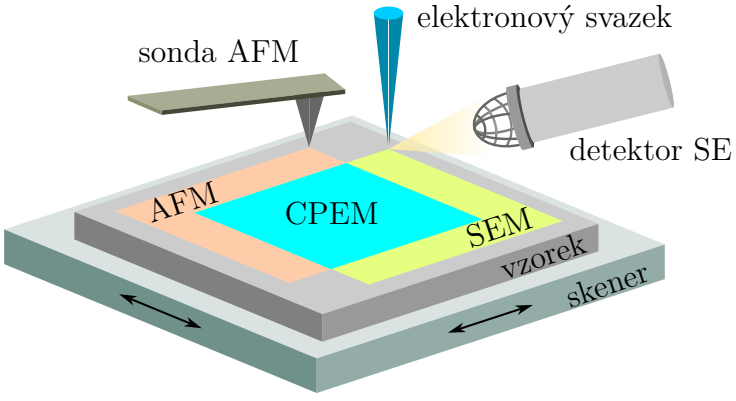
1.1. Korelativní AFM a SEM

V poslední době se zájem o korelativní mikroskopii rapidně zvýšil. Tato metoda kombinuje různé mikroskopové a spektroskopické techniky, mezi které patří např. mikroskopie atomárních sil a rastrovací elektronová mikroskopie, a umožňuje získat komplexní informace o struktuře a vlastnostech vzorku. Kombinací více technik tak můžeme získat mnohem detailnější a komplexnější data, než při použití pouze jedné metody. Vývoj korelativní mikroskopie tak přináší nové možnosti zejména v oblasti nanotechnologií, materiálových věd nebo výzkumu polovodičů.

Mikroskopie atomárních sil (AFM, z angl. *Atomic Force Microscopy*) a rastrovací elektronová mikroskopie (SEM, z angl. *Scanning Electron Microscopy*) patří mezi jedny ze základních technik používaných v oblasti nanotechnologií. Jsou využívány pro jejich vysoké rozlišení, které umožňuje zkoumání struktur na nanometrové úrovni. Vysoké rozlišení těchto technik je dosaženo díky principům interakce mezi sondovým hrotem a povrchem vzorku v případě AFM a interakce elektronů se vzorkem v případě SEM.

LiteScope™ je mikroskop AFM vyráběný firmou NenoVision, který je navržen pro integraci do mikroskopu SEM s vestavěnou funkcionalitou korelativní sondové a elektronové mikroskopie (CPEM, z angl. *Correlative Probe and Electron Microscopy*), která podporuje přímou korelaci obrazů získaných pomocí SEM a AFM [1]. Při použití CPEM je elektronový svazek zaostřen na vzorek (v tzv. bodovém režimu) v blízkosti hrotu sondy AFM a namísto elektronového svazku se rastrování provádí piezoelektrickým skenerem se vzorkem, jak je znázorněno na obrázku 1.1. V průběhu celého měření je udržována konstantní vzdálenost (tzv. offset) mezi elektronovým svazkem a hrotem AFM. Při následném zpracování se tento konstantní offset odečte a výsledné obrazy lze díky shodnému souřadnicovému systému snadno složit v jeden bez použití transformací vyššího řádu [2].

Pomocí CPEM je možné získávat současně více signálů z různých detektorů SEM a AFM, mezi které patří detektor sekundárních elektronů, detektor zpětně odražených elektronů nebo detektor katodoluminiscenčního záření. Každá měřená vlastnost je pak zachycena do vlastní vrstvy, se kterou se dá nadále pracovat a jednotlivé vrstvy lze sebou prokládat. Je tak možné získat i prostorový korelovaný obraz stínovaný daty z jiné vrstvy.



Obrázek 1.1: Schéma korelativní sondové a elektronové mikroskopie (CPEM): elektronový svazek v bodovém režimu, rastrováno skenerem se vzorkem. Převzaté a upravené z [2].

1.2. Rastrovací elektronová mikroskopie

Rastrovací elektronová mikroskopie (SEM) využívá dopad elektronů s energií řádově keV na povrch látky, při kterém dochází k pružným a nepružných rozptylům elektronů. Pružným rozptylem, na kterém se podílí coulombovská interakce atomového jádra, vznikají zpětně odražené elektrony. Mezi nepružné procesy patří interakce s látkou, které generují sekundární elektrony, Augerovy elektrony, brzdné a charakteristické rentgenové záření, elektron-děrové páry, viditelné záření a další tepelné a elektroakustické signály.

Sekundární elektrony mají energii přibližně 50 eV, pokud jsou vyraženy z vodivostního nebo valenčního pásu a až do 50 % energie primárního svazku při vyražení elektronů z vnitřních hladin atomu [3].

1.3. Mikroskopie atomárních sil

Mikroskopie atomárních sil (AFM) je jedna z metod rastrovací sondové mikroskopie (SPM, z angl. *Scanning Probe Microscopy*) sloužící k zobrazení detailu prostorové struktury povrchu až s nanometrovým rozlišením. Jak už z názvu metody vyplývá, hlavní princip je založen na měření interakcí meziatomárních sil mezi povrchem vzorku a hrotem, kterým je vzorek rastrován. Mezi tyto síly patří van der Waalsova přitažlivá síla, odpudivé síly atomových jader a interakce elektronů plynoucí z Pauliho vylučovacího principu.

Pro AFM je důležité zhotovit ostrý hrot. Hrot může být umístěn na nosníku, v takovém případě je v závislosti na míře ohybu nosníku získávána informace o interakční síle [4]. V druhém případě může být hrot umístěn na oscilující křemenné ladičce a informace o síle pak získáváme v závislosti na frekvenci a amplitudě jejich kmitů.

1.3.1. Q-faktor

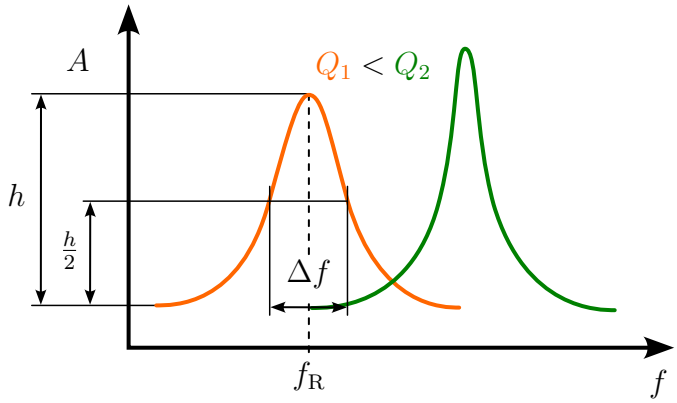
Koeficient jakosti neboli Q-faktor je veličina, která vyjadřuje míru tlumení oscilátoru. Lze jej definovat dvěma způsoby

$$Q = \frac{f_{\mathrm{R}}}{\Delta f}, \tag{1.1}$$

kde f_{R} je rezonanční frekvence oscilátoru a Δf je frekvenční pološířka, jak je uvedeno na obrázku 1.2. Pro užší pík rezonanční frekvence jsou koeficienty jakosti vyšší. Druhým způsobem, který je s prvním ekvivalentní pouze pro slabě tlumené oscilátory, je pak koeficient jakosti definován jako

$$Q = 2\pi \frac{E}{\Delta E}, \tag{1.2}$$

kde E je celková energie pohybu oscilátoru a ΔE odpovídá energii, která je systémem disipována za jednu periodu [5]. Podle velikosti koeficientu jakosti se poté volí způsob měření AFM. Pro nižší koeficienty (v řádu stovek) je výhodnější použít amplitudový režim (AM-AFM, z angl. *Amplitude Modulation AFM*), jelikož je při vysokém tlumením odezva amplitudy kmitání vůči topografii povrchu rychlejší. Naopak pro vysoké koeficienty jakosti (v řádů tisíců) se vyplatí frekvenční režim (FM-AFM, z angl. *Frequency Modulation AFM*), při kterém lze u užšího rezonančního píku lépe zaznamenávat drobné změny rezonanční frekvence [6].



Obrázek 1.2: Frekvenční pološířka Δf udávající šířku rezonanční křivky v jedné polovině výšky amplitudy h píku rezonanční frekvence f_R.

1.4. Naprašování iontovým svazkem

Naprašování iontovým svazkem (IBS, z angl. *Ion Beam Sputtering*) je technika používaná pro nanášení tenkých vrstev, která využívá iontový zdroj k odprašování materiálu z terče. Materiál následně dopadá na povrch substrátu a tvoří vrstvy. Umět pokrýt substrát tenkou vodivou vrstvou kovu je důležité pro použití při zobrazování pomocí SEM. Touto metodou se mohou pokovit nejen vzorky, ale i jiné části aparatury používané v komoře SEM, aby se minimalizovalo nabíjení povrchu elektrostatickým nábojem a zabránilo se tak zhoršení kvality obrazu. Pracovním médiem iontového zdroje v IBS bývají vzácné plyny, nejčastěji používaný je argon [7]. Použít nereaktivní plyn je výhodné, aby na povrchu odprašovaného materiálu, povrchu substrátu nebo v iontovém zdroji nedocházelo k nežádoucím chemickým reakcím. Podrobněji se této technice věnuje Abdelrahman [8].

1.5. Katodoluminiscence

Katodoluminiscence (CL, z angl. *cathodoluminescence*) je jev, který způsobuje emisi ultrafialového (UV, z angl. *ultraviolet light*), viditelného (VIS, z angl. *visible light*) a blízkého infračerveného světelného záření (IR, z angl. *infrared light*). Na rozdíl od fotoluminiscence (PL, z angl. *photoluminescence*), kdy emisi způsobuje foton, je emise záření CL způsobena dopadem elektronu na látku. Elektron prochází v materiálu postupnou řadou událostí pružného a nepružného rozptylu. V důsledku těchto rozptylových procesů se původní trajektorie elektronů v materiálu náhodně mění. Oblast, ve které elektrony s látkou interagují se nazývá interakční objem a oblast látky, ze které detekujeme nositele informace (zpětně odražené elektrony, sekundární elektrony, CL záření, atd.) se nazývá informační objem. Pro CL záření je informační objem stejný s interakčním objemem, ze kterého může docházet k vyzáření CL.

1.5.1. Interakční objem

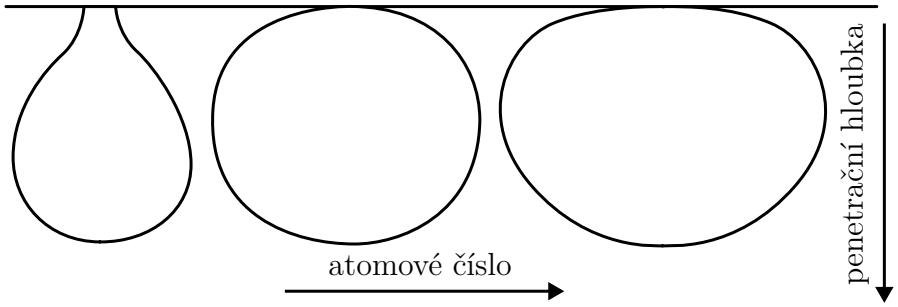
Hlavním faktorem, na kterém velikost interakčního objemu závisí, je velikost urychlovacího napětí primárního svazku elektronů. Dosáhnout většího interakčního objemu je možné zvýšením energie primárního svazku, tak elektrony dokáží proniknout hlouběji do vzorku.

Do jak velké hloubky interakční objem sahá, lze přibližně vypočítat podle vztahu pro penetrační hloubku R_e ve vzorku

$$R_e = (k/\varrho)E_b^\alpha, \tag{1.3}$$

kde E_b je energie primárního elektronového svazku, ϱ hustota materiálu, k funkce energie závisející na atomovém čísle materiálu a α konstanta závisející na atomovém čísle [9].

Dalším faktorem, na kterém závisí tvar interakčního objemu, je atomové číslo měřené látky. Tvar se mění od hruškovitého tvaru pro materiál s nízkým atomovým číslem přes kulovitý tvar (pro atomová čísla 15–40) až po polokulovitý tvar pro větší atomová čísla [10], jak je zobrazeno na obrázku 1.3.



Obrázek 1.3: Schéma závislosti tvaru interakčního objemu na atomovém čísle látky. Motiv převzat z [10].

Jeden ze základních rozdílů mezi CL a PL spočívá v tom, že zatímco dopadající foton při PL generuje pouze jeden pár elektron-díra, který poté rekombinuje a vyzáří jiný foton, může jeden elektron o energii 20 kV vygenerovat tisíce párů elektron-díra v interakčním objemu, který má obvykle průměr několik mikrometrů, které rekombinací vytvoří CL záření.

1.5.2. Emise katodoluminiscenčního záření

Tři základní procesy, které vedou k emisi CL záření, jsou vznik, pohyb a rekombinace nadbytečných nosičů náboje (tj. nosiče, které jsou přítomny nad úrovní vůči rovnovážnému stavu).

Vznik nosičů náboje

Látky, které mohou emitovat fotony CL záření, jsou polovodiče nebo izolátory. Tyto látky mají elektronovou pásovou strukturu se zaplněným valenčním pásem energetických stavů, který je oddělen mezerou zakázaného pásu energetických stavů od prázdného vodivostního pásu, jak je schematicky znázorněno na obrázku 1.4. Elektron, který pochází z nepružného rozptylu primárního elektronu, může předat energii elektronu vázanému ve valenčním pásu a tím ho excitovat do prázdného stavu ve vodivostním pásu. Ve valenčním pásu tak zůstane kladně nabitá díra. Došlo tak k vytvoření nosičů náboje v podobě páru elektron-díra. Počet těchto vytvořených excitací způsobených dopadem jednoho elektronu z primárního svazku je dán generačním faktorem G dle vztahu

$$G = \frac{E_p}{E_i}(1-\gamma), \tag{1.4}$$

kde E_p je energie primárního elektronu, E_i ionizační energie (tj. energie potřebná pro vytvoření jednoho páru elektron-díra) a γ je pravděpodobnost, že se elektron odrazí zpětně bez vygenerování páru elektron-díra [10]. Ionizační energie E_i souvisí se šířkou zakázaného pásu energií E_g semiempiricky podle vztahu

$$E_\mathrm{i} = 2{,}8E_\mathrm{g} + M, \tag{1.5}$$

kde $0 < M < 1\,\mathrm{eV}$ je materiálová konstanta nezávislá na energii elektronového svazku [11].

Pohyb a rekombinace nosičů náboje

Vytvořené nosiče náboje, elektron a díra, dále difundují. Difuzi lze popsat diferenciální rovnicí kontinuity pro hustotu nosičů $\Delta n(r)$

$$D\nabla^2(\Delta n) - (\Delta n/\tau) + g = 0, \tag{1.6}$$

kde D je difuzní koeficient, τ je doba rekombinace nosičů náboje a g je rychlost vzniku nosičů náboje na jednotku objemu [12]. Vztah platí pro případ, kdy je τ nezávislá na $\Delta n(r)$. Difuzní délka L je s dobou rekombinace nosičů τ svázána vztahem $L = (D\tau)^{1/2}$ [10].

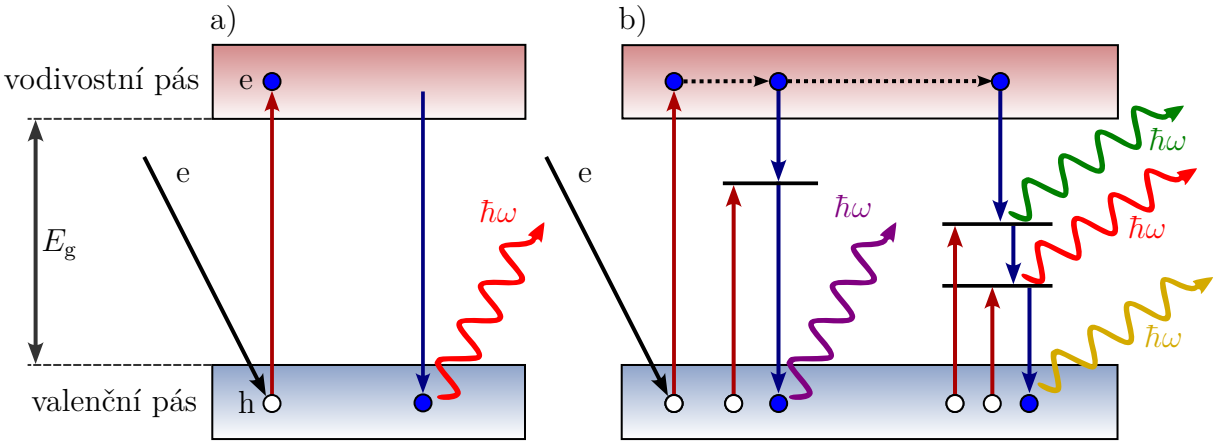
Vytvořené elektron-děrové páry poté rekombinuji (což je opačný jev k excitaci páru), která zapříčiní vyzáření CL. K rekombinaci dochází v rekombinačních centrech, jejichž energetické hladiny se mohou nacházet i v zakázaném pásu energií [13]. Rekombinační centra, která jsou tvořena buď příměsovými ionty, nečistotami nebo jinými defekty krystalické mřížky (viz vnější CL), se dělí na zářivé a nezářivé podle toho, jestli v nich dochází k emisi fotonu nebo nikoliv, a jsou charakterizována rychlostí rekombinace, která je nepřímo úměrná době rekombinace [12]. Obecně se v látce nachází oba typy center a proto se pro dobu rekombinace τ využívá vztahu

$$\tau = \frac{\tau_\mathrm{rr}\tau_\mathrm{nr}}{\tau_\mathrm{rr} + \tau_\mathrm{nr}}, \tag{1.7}$$

kde τ_rr je zářivá rekombinační doba (tj. průměrný čas potřebný pro zářivou rekombinaci minoritního nosiče náboje) a τ_nr je nezářivá rekombinační doba [14].

Vnitřní a vnější katodoluminiscence

Možné energetické přechody a výsledná emise fotonu jsou pro látku určeny vnitřními vlastnostmi, jako je šířka zakázaného pásu energií a energetické hladiny uvnitř zakázaného pásu způsobené fyzikálními defekty a příměsemi v krystalické mřížce. Pokud je látka čistá a neobsahuje atomy příměsí, dochází k přechodům s energií šířky zakázaného pásu E_g a jedná se o vnitřní emisi CL (angl. *intrinsic CL emision*) [15]. V komplexních materiálech obsahujících nečistoty může přítomnost příměsových atomů v mřížce krystalu vytvářet ostře vymezené donorové nebo akceptorové energetické hladiny uvnitř zakázaného pásu energií. Na tyto hladiny pak mohou být elektrony z valenčního pásu excitovány. Následná rekombinace elektronu s dírou, která zahrnuje tyto přesně definované energetické stavy, vytvoří foton nebo sérii fotonů s ostře definovanou energií nebo sérií energií. Tomuto typu emise se říká vnější emise CL (angl. *extrinsic CL emision*) [15]. Emise vnitřní a vnější CL je znázorněna ve schématu 1.4.



Obrázek 1.4: Schéma a) vnitřní a b) vnější emise CL. Bílý bod s označením h ve valenčním pásu značí elektronovou díru, modrý bod s označením e ve vodivostním pásu znázorňuje elektron. Červeně označené šipky znázorňují excitaci elektronu do vyšších energetických stavů a tím vytvoření páru elektron-díra, černá vodorovná čára uvnitř zakázaného pásu šířky E_g značí energetickou hladinu způsobenou příměsí či jiným defektem, modře označené šipky znázorňují rekombinaci elektronu s dírou a k nim příslušnou emisi fotonu s energií $\hbar\omega$. Převzaté a upravené z [15].

1.5.3. Intenzita katodoluminiscenčního záření

Počet fotonů vyzářených za jednotku času je dán intenzitou CL záření L_{CL} dle vztahu

$$L_{\mathrm{CL}}(r) = \int_{\mathrm{V}} f \frac{\Delta n(r)}{\tau_{\mathrm{rr}}} \mathrm{d}^3 r, \tag{1.8}$$

kde f je korekční funkce zahrnující parametry celého systému pro detekci CL [10]. Abychom mohli analyzovat intenzitu signálu CL, potřebujeme znát hustotu minoritních nosičů náboje Δn vstupující do rovnice kontinuity (1.6). Uvažujeme-li aproximaci bodového zdroje, řešení se zjednoduší a pro sféricky symetrické rozložení ve vzdálenosti r od bodového zdroje je pak řešení

$$\Delta n(r) = C \frac{\exp(-r/L)}{r}, \tag{1.9}$$

kde C je konstanta a L je již dříve zmíněná difuzní délka minoritních nosičů [16].

1.5.4. Detekce katodoluminiscenčního záření

Obecně lze analýzu CL záření prováděnou v elektronovém mikroskopu rozdělit na mikroskopii a spektroskopii. V prvním případě lze zobrazit luminiscenční obrazy nebo mapy zájmových oblastí dle intenzity CL záření, v druhém případě lze bodově získat specifické CL spektrum odpovídající vybrané oblasti vzorku.

Detektory

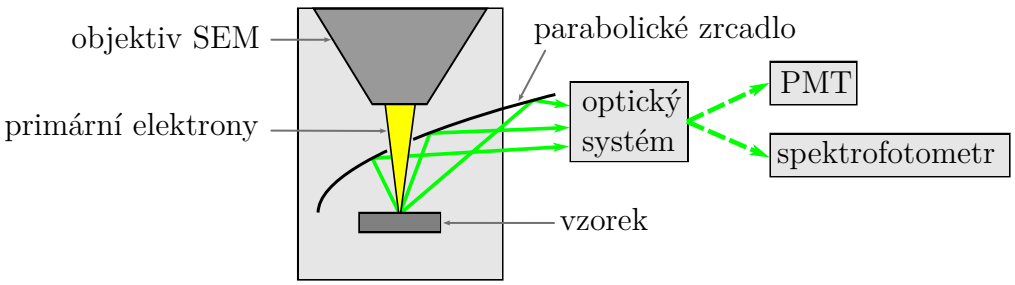
V případě katodoluminiscenční mikroskopie je detektorem signálu CL záření nejčastěji fotonásobič (PMT, z angl. *photomultiplier tube*), na který dopadají fotony a generují výstupní signál. Fotonásobič je tvořen skleněným vakuovaným válcem, ve kterém jsou umístěny fotokatoda, fokusační elektroda, dynody a anoda. Na katodu z citlivého fotomateriálu

dopadá foton, materiál foton absorbuje a dojde k emisi[1] fotoelektronu. Fotoelektrony jsou dále urychlovány a soustřeďovány fokusační elektrodou na první dynodu, na které jsou násobeny pomocí sekundární emise. Tato sekundární emise se opakuje na každé z dalších dynod umístěných v PMT, kterých bývá většinou 8 až 12. Celou kaskádou dynod tak získáváme shluk sekundárních elektronů, který je znásoben 10^5–10^7 krát a je poté extrahován z anody [14, 17]. Takto získaný znásobený proud elektronů je výstupním signálem z PMT.

V druhém případě, spektroskopii, se jako detektor používá většinou spektrofotometr. Jedná se o zařízení, které rozkládá spektrum světla na jednotlivé vlnové délky a umožňuje měřit jejich intenzitu. Spektrofotometry mohou pracovat v širokém rozsahu vlnových délek, od UV přes VIS až po IR oblast [14]. Pro rozklad světla na jednotlivé vlnové délky je využíváno obvykle optického hranolu nebo difrakční mřížky. Porovnáním naměřeného spektra s referenčními spektry lze identifikovat jednotlivé látky ve vzorku.

Sběr signálu

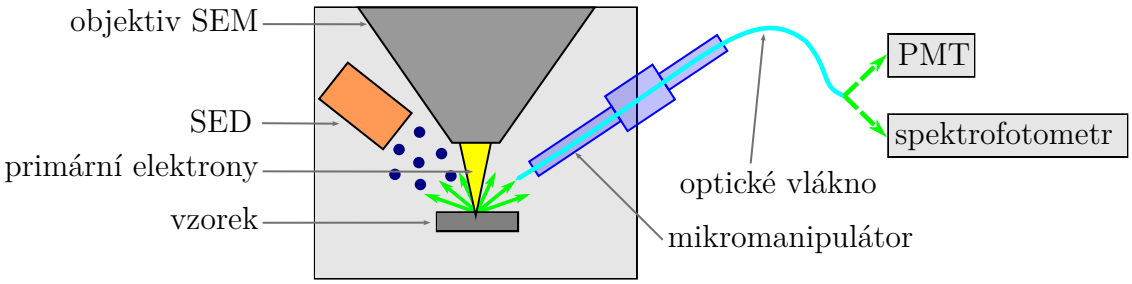
Pro sběr světla uvnitř vakuové komory elektronového mikroskopu existují různé techniky používající zrcadla, mikroskopové objektivy, optické vláknové sondy v blízkém poli nebo světlovodné trubice [13]. Dva důležité faktory, které ovlivňují účinnost sběru signálu, jsou prostorový úhel, pod kterým je CL záření detektorem sbíráno, a účinnost, s níž je světlo k detektoru vedeno [18].



Obrázek 1.5: Schéma detekce CL záření konvenční metodou pomocí parabolického zrcadla uvnitř komory SEM. CL záření je od vzorku pomocí parabolického zrcadla navedeno do optického systému, kde je fokusováno a výsledný svazek přiveden do spektrofotometru nebo fotonásobiče (PMT). Motiv převzatý z [20].

Konvenční metody pro sběr signálu nejčastěji využívají parabolické nebo eliptické zrcadlo, které se umísťuje mezi objektiv elektronového mikroskopu a povrch vzorku [18–23]. Zrcadlo má v sobě otvor, kterým může elektronový paprsek proniknout ke vzorku, a bývá vybaven mikroposuvnými motory, které umožňují jeho pohyb. Ideálním materiálem pro reflexní vrstvu zrcadla je hliník, který má velkou odrazivost pro vlnové délky od UV po blízké IR [13]. Zrcadlem je sbírán signál CL záření a fokusován optickou soustavou na detektor, jak je zobrazeno na obrázku 1.5. Tato metoda umožňuje dosáhnout velkého prostorového úhlu a numerické apertury dosahující až NA = 0,95 [20]. Je tak efektivnější sběr signálu ze vzorku, ale rozměr zrcadla omezuje možnosti mikroskopu. Zrcadlo totiž zabírá prostor technikám určených k detekci dalších signálů ze vzorku a kvůli tomu není možné

[1] Emise způsobená vnějším fotoelektrickým jevem.



Obrázek 1.6: Schéma detekce CL záření optickým vláknem pomocí víceosého mikromanipulátoru v komoře SEM s detektorem sekundárních elektronů (SED). Optické vlákno vyvedené z komory může být přivedeno do fotonásobiče (PMT) nebo spektrofotometru, kde je CL záření detekováno.

touto metodou současně měřit topografii pomocí AFM, signál z detektoru sekundárních elektronů (SED, z angl. *Secondary Electron Detector*) a CL záření.

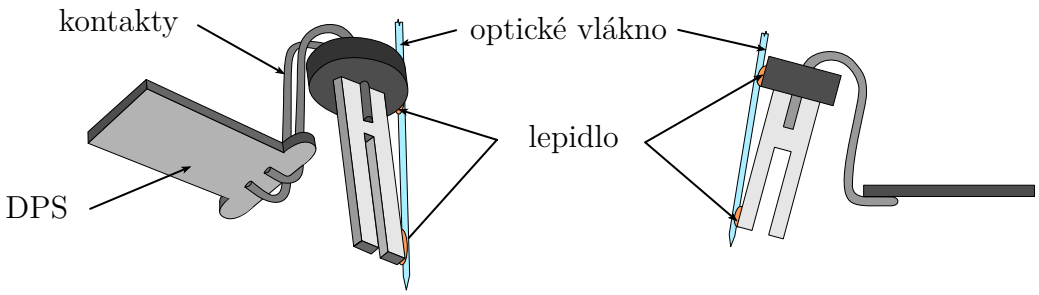
Druhým způsobem, kterým se dá přivést CL záření k detektoru, je použití optického vlákna. Důležité je nastavení správné pozice vlákna vůči vzorku, aby detekovaný signál byl co největší, jelikož je prostorový úhel a numerická apertura vůči předchozí metodě výrazně menší (numerická apertura vlákna typicky NA = 0,22) [24]. Pohyb vlákna může být zajištěn mikroposuvnými motory [18] nebo použitím víceosého mikromanipulátoru[2], kterým je vlákno vakuově těsně vyvedeno mimo komoru SEM a poté zavedeno do PMT nebo spektrofotometru. Pohybem motorů nebo manuálně je možné vlákno nastavit na potřebné místo pro maximální zisk signálu. Tato sestava je schematicky znázorněna na obrázku 1.6. Optické vlákno nezabírá velký prostor nad vzorkem a je tak oproti konvenční metodě možné současně využít i další metody pro měření signálů ze vzorku. Nabízí se tak současná detekce topografie pomocí AFM, signálu z SED a CL záření.

[2]Vývojem mikromanipulátoru se zabýval ve své bakalářské práci Bc. Adam Palouda [25].

2. Vývoj metody

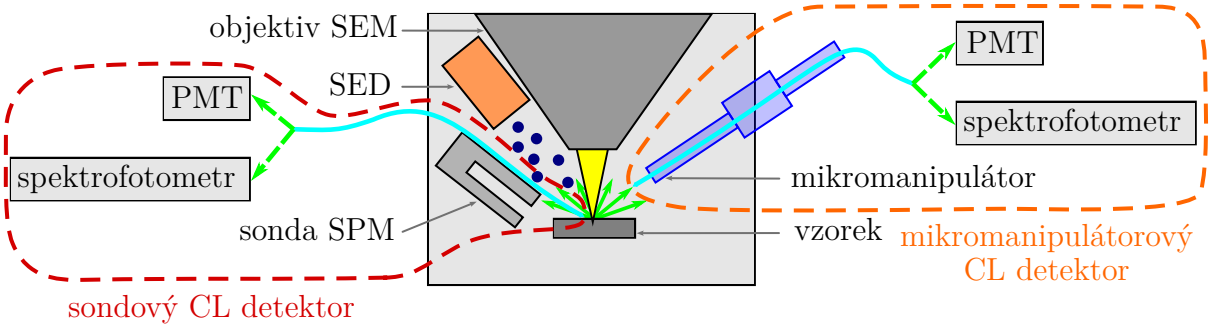
2.1. Sonda SPM

Jak již bylo v podkapitole 1.3 zmíněno, existuje více typů sond, kterými lze měřit topografii. Pro účely korelativního měření topografie a CL záření byla zvolena sonda vyžívající kmitající křemennou ladičku. Návrh sondy SPM pro současné měření topografie a CL záření (dále sondový CL detektor) je uveden na obrázku 2.1. Sondový CL detektor se skládá z křemenné ladičky, desky plošných spojů (DPS) a optického vlákna, které je na křemennou ladičku nalepeno. V navazujících sekcích jsou popsány jednotlivé části a postup výroby sondy.



Obrázek 2.1: Schéma návrhu zakončení sondového CL detektoru s optickým vláknem. Elektrické kontakty křemenné ladičky jsou zahnuty do vyobrazeného tvaru a připájeny k desce plošných spojů (DPS). Optické vlákno je přilepeno k hraně křemenné ladičky a ochrannému kroužku.

Na obrázku 2.2 je uvedeno schéma používané konfigurace pro detekci CL záření a topografie sondovým CL detektorem v komoře SEM. Tato konfigurace byla zvolena pro využití v SPM mikroskopu LiteScope. K porovnání detekovaného CL záření ze sondového detektoru bylo využito optického vlákna v mikromanipulátoru (dále mikromanipulátorový CL detektor). Ke studiu signálu CL záření z obou vláknových detektorů může být využito fotonásobičů nebo spektrofotometrů.



Obrázek 2.2: Schéma detekce CL záření optickým vláknem pomocí mikromanipulátorového CL detektoru za současné detekce sondovým CL detektorem a detektorem sekundárních elektronů (SED) v komoře SEM. Optická vlákna z komory vychází přes průchodku a jsou zavedena do fotonásobiče (PMT) nebo spektrofotometru.

2.1.1. Křemenná ladička

Piezoelektrické křemenné ladičky se průmyslově vyrábějí ve velkém množství a slouží jako frekvenční standard v elektrických obvodech reálného času nebo v náramkových hodinkách. Křemenné ladičky se také využívají v optické rastrovací mikroskopii v blízkém poli (SNOM, z angl. *Scanning Near-field Optical Microscopy*) pro kontrolu vzdálenosti, kde v těchto mikroskopech křemenná ladička kmitá rovnoběžně s povrchem, a detekuje se smyková síla. Podrobně se tomuto tématu věnují Karrai, Ruiter a další [26–28].

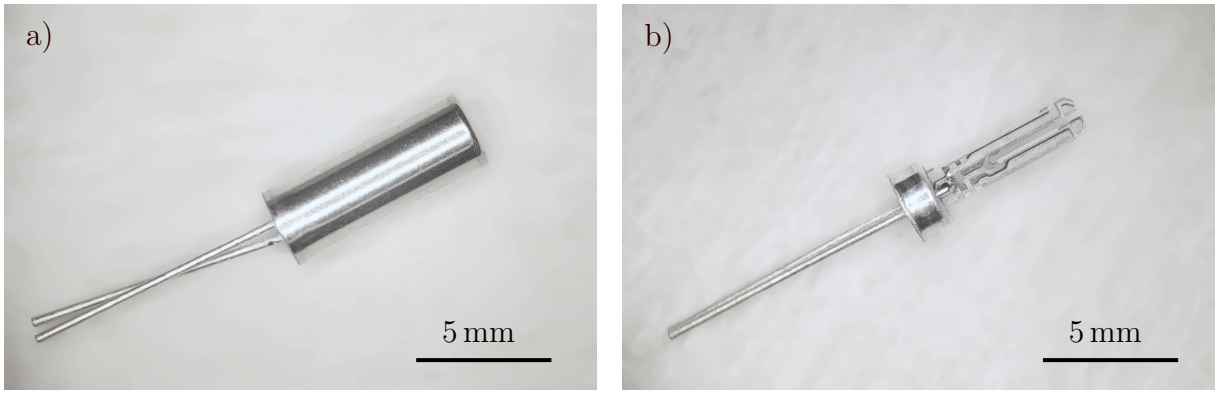
Křemen je využíván při výrobě křemenných ladiček pro své piezoelektrické vlastnosti, které umožňují deformovat ramena křemenné ladičky pouhým připojením elektrického napětí ke kontaktům bez nutnosti mechanického buzení a získávat informaci o kmitání. Elektrody opačné polarity jsou umístěny na přilehlých stranách ramen ladičky a vytvořené elektrické pole pak vyvolá kmitající pohyb v rovině křemenné ladičky [29]. Pomocí téhož piezoelektrického jevu jsme schopni snímat i charakteristiky samotného kmitání.

Díky geometrii křemenné ladičky je její rezonanční frekvence 32 768 Hz (tj. 2^{15} Hz) a koeficient jakosti se typicky pohybuje okolo 50 000. Rezonanční frekvence je navíc hodně odlišná od její první harmonické frekvence (∼191 kHz) a je ji tak možné dobře odfiltrovat [29].

V porovnání s nosníky (viz podkapitola 1.3) jsou křemenné ladičky velmi tuhé, zabraňují tak k přichycení hrotu křemenné ladičky do kontaktu se vzorkem a dovolují pracovat s menšími amplitudami kmitů [30]. Při uchycení hrotu na křemennou ladičku však může být vysoká tuhost nevýhodná a může dojít k jeho rozbití. Z toho důvodu se musí se sondou zacházet opatrně.

Příprava křemenné ladičky

Křemenná ladička je umístěna ve vakuu v ocelovém ochranném pouzdře a pro její použití pro mikroskopii je potřeba ji vyjmout. Tím se ale její koeficient jakosti sníží z 50 000 na přibližně 10 000. Vyjmutí z pouzdra lze dosáhnout přejetím pilníkem po krajní části válce u kontaktů za současného přitlačení. Na obrázku 2.3 je vidět křemenná ladička před a po vytažení z ochranného pouzdra.

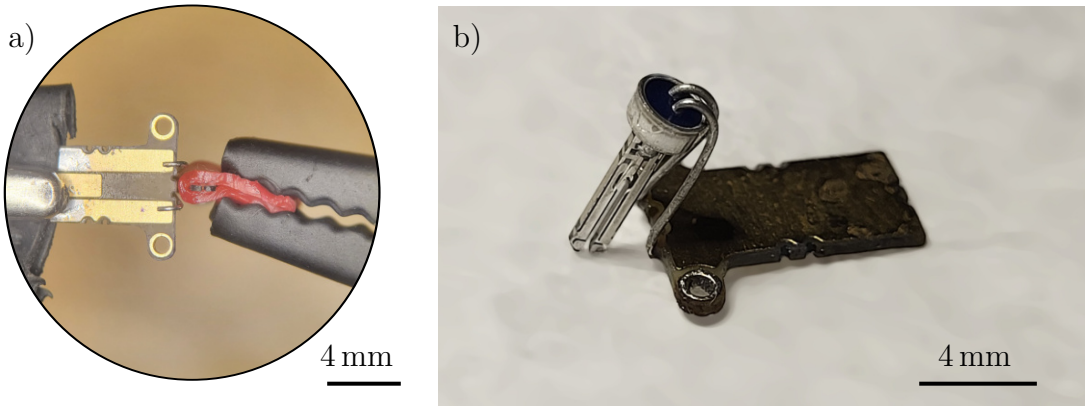


Obrázek 2.3: Křemenná ladička: a) v ochranném pouzdře, b) po vyjmutí z pouzdra.

Kontakty křemenné ladičky byly zahnuty do tvaru, který je vyobrazen na obrázku 2.1. Tato konfigurace je výhodná kvůli malé výšce sondy, která tak pod mikroskopem v komoře SEM nezabírá moc místa. Tím se může vzorek dostat blíž pod objektivu SEM a ten tak může zaostřovat na menší pracovní vzdálenost. Křemenná ladička byla pájena k desce

plošných spojů (DPS). DPS byla obrácena kontakty nahoru a pod stereomikroskopem byly kontakty křemenné ladičky napájeny k DPS. Obě části byly uchyceny ve svorkách, které byly napolohovány způsobem, který je vidět na obrázku 2.4a. Křemenná ladička napájená k DPS je vidět na obrázku 2.4b.

Křemenná ladička byla následně čištěna v ultrazvukové čističce 5 minut v acetonu a 5 minut v isopropylalkoholu. Před čištěním křemenné ladičky byl změřen koeficient jakosti $Q = 2\,770$ a rezonanční frekvence $f_R = 32\,486$ Hz, po čištění bylo dosaženo koeficientu jakosti $Q = 12\,450$ a rezonanční frekvence $f_R = 32\,763$ Hz. V obou případech byl koeficient jakosti měřen v komoře SEM v prostředí vakua. Čištění se tak ukázalo jako užitečný krok ke zlepšení rezonančních vlastností křemenné ladičky.



Obrázek 2.4: a) Detail křemenné ladičky a DPS uchycených ve svorkách. Kontakty křemenné ladičky byly zespodu připájeny k DPS. b) Křemenná ladička s napájenými kontakty k DPS.

2.1.2. Optické vlákno

K detekci CL záření námi vyvinutým sondovým detektorem, který je vidět na obrázku 2.2 vlevo, bylo použito optické vlákno FG50UGA[1] s průměrem jádra 50 µm. Pro detekci CL záření mikromanipulátorovým detektorem, který je vidět na obrázku 2.2 vpravo, bylo použito vlákno FG105UCA[1] s průměrem jádra 105 µm. Jedná se o multimódová vlákna, která mají jádro z čistého oxidu křemičitého, plášť z oxidu křemičitého dopovaného fluorem a ochranným obalem z akrylátu [24]. Tento typ vláken byl zvolen i z důvodu, že je jimi možno přenášet rozsah vlnových délek 250–1200 nm, což odpovídá oblasti vlnových délek od UV do blízké IR světelného spektra záření emitovaných CL. Obě použitá vlákna mají numerickou aperturu NA = 0,22.

Příprava optického vlákna

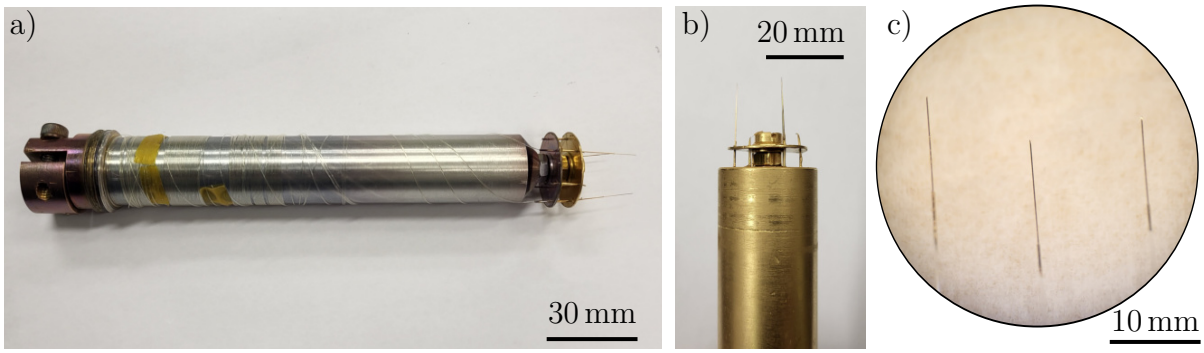
Před přichycením vlákna ke křemenné ladičce sondy bylo potřeba optické vlákno upravit. K tomu byl využit následující postup.

V prvním kroku byla na konci vlákna odstraněn ochranný obal do vzdálenosti cca 1 cm od kraje. Následně bylo vlákno očištěno od nečistot v isopropylalkoholu.

[1] Firma Thorlabs, Inc. [24].

V druhém kroku bylo potřeba jeden konec vlákna zabrousit do špičky, abychom na tomto konci získali hrot. Broušení bylo prováděno na rotujícím brusném papíře, ke kterému byl konec vlákna přiveden přes ferulu. Zbytek vlákna byl namotán na rotujícím držáku. Současným rotováním brusného papíru a vlákna tak bylo dosaženo rovnoměrného zbroušení konce vlákna ze všech stran. Tímto způsobem získaný vrcholový úhel vlákna byl 30°, jak je vidět na obrázku 2.7c. Tato metoda vytvoření hrotu byla zvolena díky rychlému průběhu celého procesu a možnosti jednoduše modifikovat vrcholový úhel nakloněním roviny brusného papíru. Alternativní metody vytvoření hrotu, které jsou ale časově náročnější, jsou leptání v kyselině fluorovodíkové nebo řezání pomocí fokusovaného iontového svazku [31, 32].

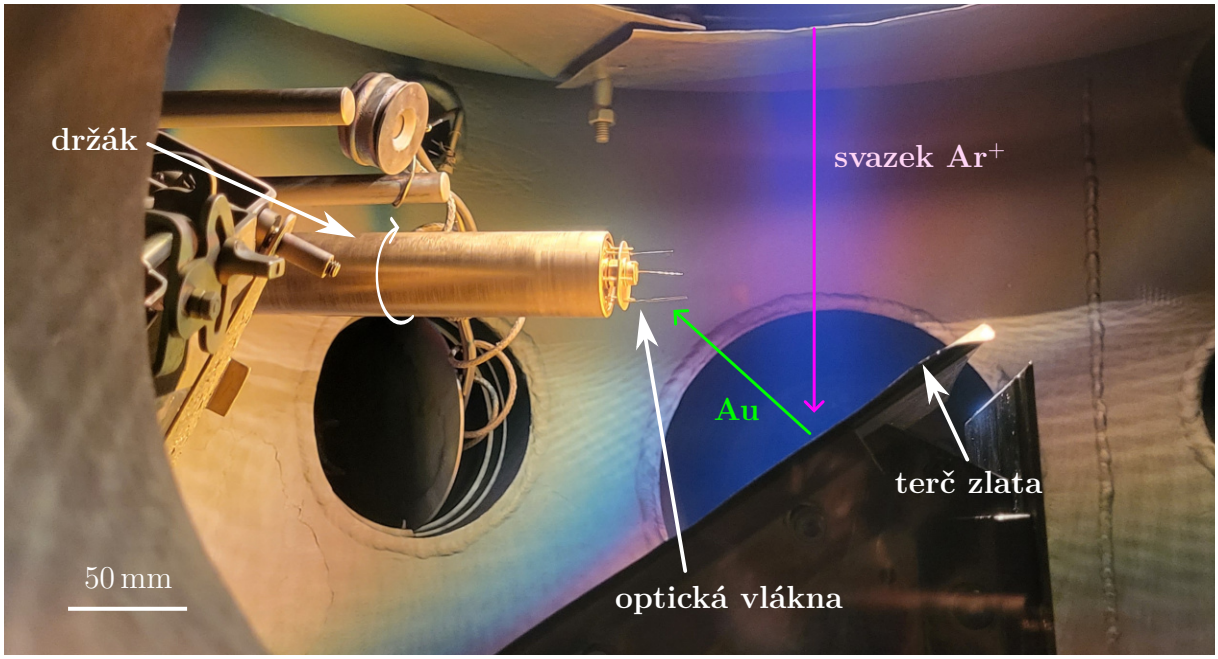
Ve třetím kroku bylo potřeba vlákno pokrýt vrstvou kovu. Tento krok je prováděn, aby se nevodivé vlákno uvnitř komory SEM dopadem elektronů nenabíjelo a nedocházelo tak k ovlivňování kvality měřených dat nebo například k přichycení hrotu vlákna ke vzorku z důvodu vzniklé elektrostatické síly. Vrstva kovu byla nanesena pomocí metody IBS zmíněné v podkapitole 1.4 v přístroji Kaufman[2]. Pracovním plynem byl argon. Tlak plynu při depozici v komoře byl 10^{-4} mbar. Do depoziční komory se vkládá držák vláken, který je zobrazen na obrázku 2.5. Do tohoto držáku je možné umístit až 6 vláken. Z držáku vystupuje pouze malá část vlákna (10–20 mm), na kterou se bude nanášet odprašovaný materiál. Pro pokovení bylo vybráno zlato, které je za atmosférických podmínek stabilní. Samotné zlato ale na skle nedrží, a proto jako podklad pro zvýšení adheze byla použita vrstva titanu. Tloušťka titanové vrstvy byla cca 25 nm. Zmíněná vrstva zlata měla tloušťku cca 50 nm. Aby bylo zaručeno rovnoměrné nanesení vrstvy na vlákna, je v průběhu depozice držákem otáčeno. Na obrázku 2.6 lze vidět depoziční komoru v průběhu nanášení vrstvy zlata.



Obrázek 2.5: a) Držák s namotanými optickými vlákny pro deponování vrstvy pomocí IBS. b) Detail uchycení vláken v držáku. c) Detail pokovených hrotů na konci optického vlákna v optickém mikroskopu.

Tímto postupem bylo přichystáno vlákno pro námi vyvíjený sondový CL detektor. Pro vlákno mikromanipulátorového CL detektoru bylo využito stejného postupu s vynecháním druhého kroku - vlákno nebylo zabrušováno do hrotu a po depozici kovu byl konec vlákna zastřižen.

[2]S obsluhou přístroje pomáhali Bc. Jiří Spousta a Ing. Lukáš Zezulka.



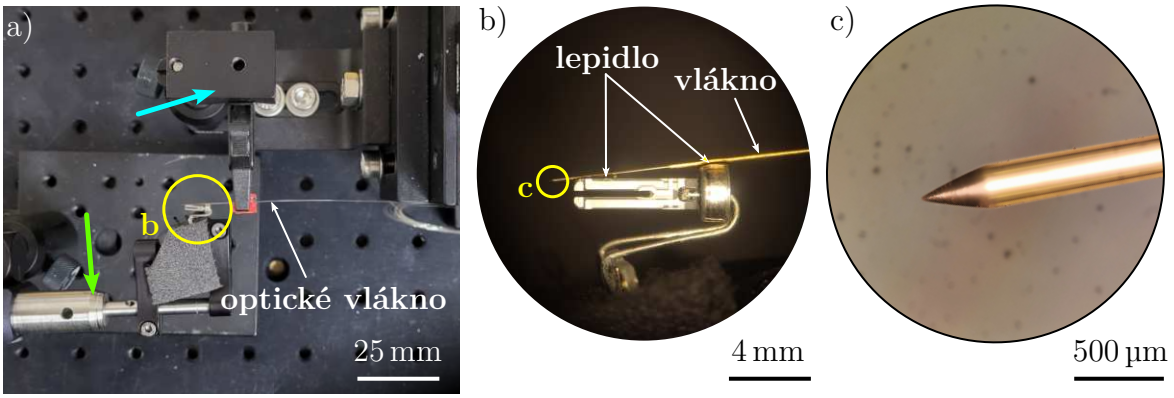
Obrázek 2.6: Pokovování optických vláken zlatem pomocí IBS v depoziční komoře. Růžově je naznačen směr dopadajícího iontového svazku na terč zlata a zeleně je naznačen směr odprašování zlata k optickým vláknům upevněných na držáku, kterým se v průběhu procesu otáčí.

2.1.3. Lepení vlákna ke křemenné ladičce

Pokovené optické vlákno s hrotem bylo připraveno pro nalepení ke křemenné ladičce napájené k DPS. Optické vlákno bylo uchyceno do stojanu s přesným pohybem mikrošroubů ve třech osách a křemenná ladička byla uchycena v druhém stojanu s možností hrubého posunu ve třech osách a rotací kolem nich. Správným napolohováním obou stojanů byla nastavena pozice, při které se vlákno dotýká křemenné ladičky na dvou místech: k hraně křemenné ladičky a ochrannému kroužku, jak je zobrazeno na obrázku 2.7b. Na tato místa bylo aplikováno sekundové lepidlo. Přesah vlákna byl cca 1–2 mm, což je dostatečné na to, aby hrot byl pod úrovní DPS a ramen křemenné ladičky. Po aplikaci lepidla se čekalo na jeho důkladné zaschnutí do druhého dne.

2.1.4. Uzemnění křemenné ladičky

Po vložení námi vyvinutého sondového CL detektoru do komory SEM a zahájení rastrování svazkem elektronů se ukázal problém s nabíjením optického vlákna a rušením signálu sekundárních elektronů. Ochranný kroužek, ke kterému bylo vlákno přilepeno, nebyl uzemněn, a tak z něj nebyl elektrický náboj přes křemennou ladičku odváděn. Tento problém byl vyřešen připájením měděného drátku na jedné straně k uzemněné části DPS a na druhé straně k ochrannému kroužku křemenné ladičky. Tím se problém vyřešil a elektrický náboj tak byl z pokoveného vlákna přes ochranný kroužek a drátek odváděn na uzemněnou část DPS. Díky tomu už nadále nedocházelo k nabíjení vlákna elektrony.



Obrázek 2.7: Lepení optického vlákna na křemennou ladičku: a) Sestava mikrošroubů používaná pro přesné polohování vláken během procesu lepení. Sonda je upevněna ve stojanu pro hrubé polohování ve třech osách a rotaci kolem nich (zelená šipka). Optické vlákno je uchyceno v držáku pro přesné polohování pomocí mikrošroubů ve třech osách (modrá šipka). b) Detail sondy s vláknem s vyznačením míst, kde bylo aplikováno lepidlo - rameno a ochranný kroužek křemenné ladičky, obrázek ze stereomikroskopu. c) Detail pokoveného hrotu optického vlákna pod optickým mikroskopem.

2.2. Testovací vzorek

Pro otestování sondy byl přichystán testovací vzorek s krystaly se scintilačními a laserovými vlastnostmi zalisovanými do cínu. Použitá směs krystalů[3] byla následující:

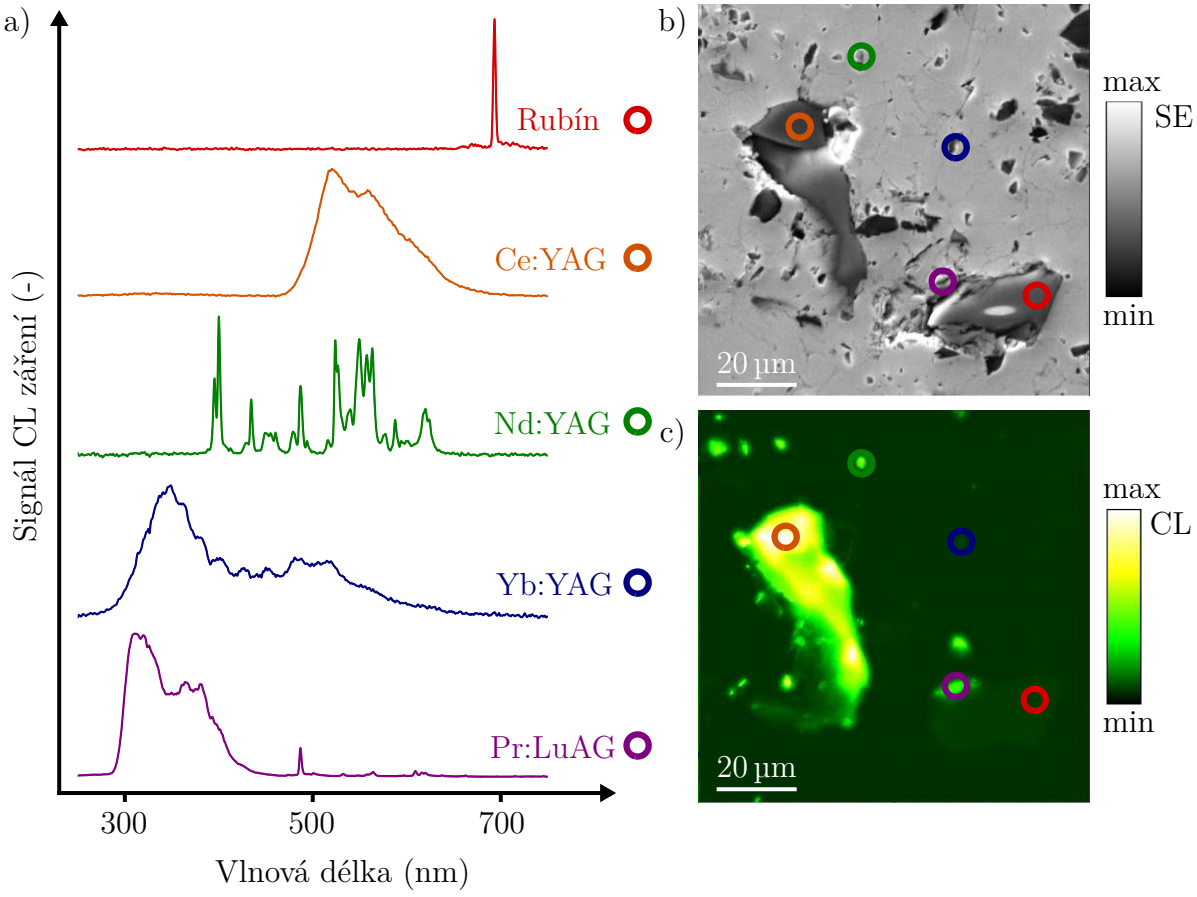
- yttrito-hlinitý granát dopovaný cerem (Ce^{3+}:$Y_3Al_5O_{12}$, zkráceně Ce:YAG),
- yttrito-hlinitý granát dopovaný neodymem (Nd^{3+}:$Y_3Al_5O_{12}$, zkráceně Nd:YAG),
- yttrito-hlinitý granát dopovaný ytterbiem (Yb^{3+}:$Y_3Al_5O_{12}$, zkráceně Yb:YAG),
- lutecito-hlinitý granát dopovaný praseodymem (Pr^{3+}:$Lu_3Al_5O_{12}$, zkráceně Pr:LuAG),
- rubín, neboli oxid hlinitý s příměsí chromu (Cr:Al_2O_3).

Krystaly byly nejprve rozdrceny na prášek v hmoždíři a pod tlakem 200 MPa zalisovány do válcové formy společně s práškovým cínem[4]. Tím vznikl hrubý testovací vzorek tvaru mince, který byl nařezán na menší kusy. Tyto kusy byly následně jednotlivě zality do pryskyřicové formy. Poté byl testovací vzorek vybroušen a tím jsme se zbavili nerovností na povrchu, které by mohly při měření sondu poničit. Každý použitý krystal má své specifické katodoluminiscenční spektrum vyobrazené na obrázku 2.8a a díky tomu je možné použitím spektrofotometru kvalitativně určit, o jaký krystal se jedná. Pryskyřice, ve které byl testovací vzorek zalit, byla dále ze spodní strany zbroušena tak, aby bylo možné testovací vzorek cínu s krystaly uzemnit.

Povrch testovacího vzorku s krystaly zalisovanými v cínu je vidět ze SEM pomocí SED na obrázku 2.8b a měření jeho odezvy pomocí mikromanipulátorového CL detektoru na obrázku 2.8c. Porovnáním těchto naměřených dat lze určit, jaký krystal vyzařuje odpovídající signál CL záření.

[3]Firma Crytur.

[4]Tento mezikrok přípravy provedl doc. Ing. Vít Jan, Ph.D. na ÚMVI.



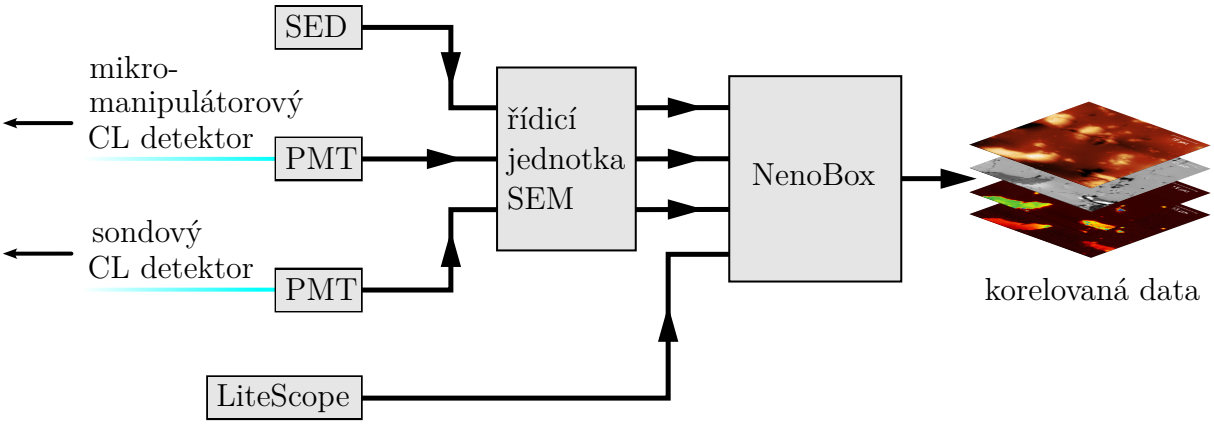
Obrázek 2.8: a) Spektra CL záření charakteristická pro krystaly použité v testovacím vzorku. b) Obrázek ze SEM pomocí detektoru sekundárních elektronů (SED). c) CL intenzita měřená pomocí mikromanipulátorového CL detektoru a PMT. Na b) a c) lze vidět krystaly zalisované do práškového cínu. Sekundární elektrony a intenzita CL záření byly detekovány korelativně a signály byly sbírány ze stejného místa. Tmavší oblasti z b) odpovídají krystalům nebo dírám po krystalech, které z testovacího vzorku vypadly při broušení. Oblasti aktivní v CL intenzitě v c) odpovídají krystalům testovací směsi, cín není CL aktivní a proto signál z něj je minimální. Urychlovací napětí 30 kV, pracovní vzdálenost mikroskopu (WD, z angl. *Working Distance*) 18 mm.

2.3. Experimentální sestava a princip měření

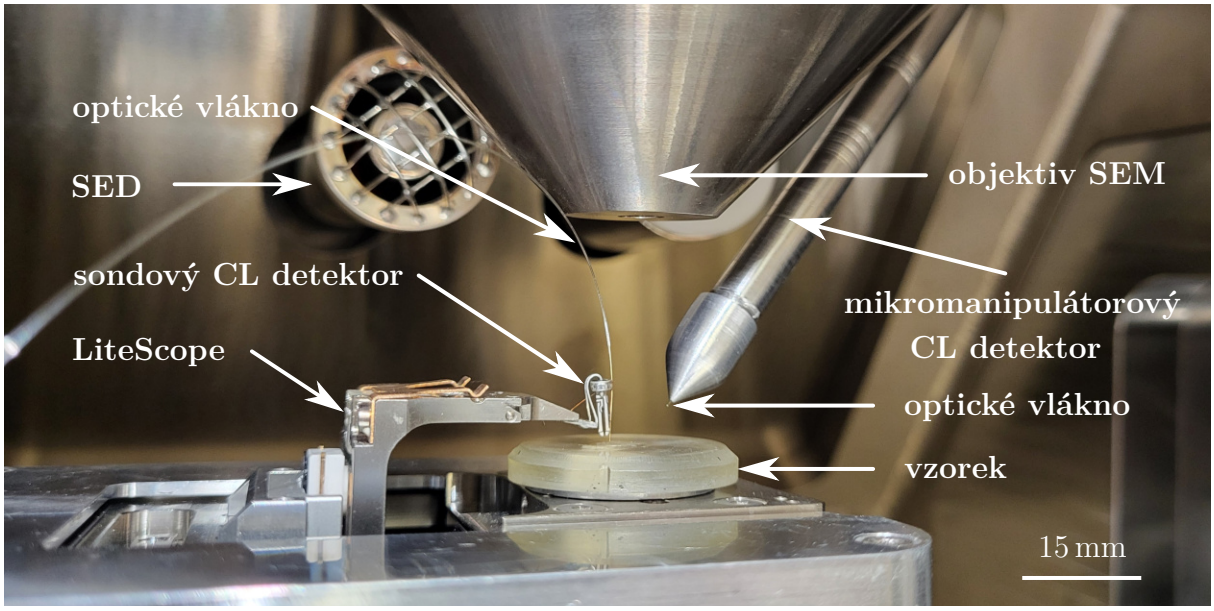
Samotné testování námi vyvinuté sondy a měření na testovacím vzorku bylo prováděno v rastrovacím elektronovém mikroskopu VEGA XM[5] s detektorem sekundárních elektronů (SED)[6] společně s SPM mikroskopem LiteScope[7] vyrobeného pro účely použití v SEM. Do SPM mikroskopu LiteScope byl upevněn testovací vzorek a do držáku sond byl uchycen námi vyrobený sondový CL detektor s optickým vláknem s hrotem. Z druhé strany objektivu SEM byl k testovacímu vzorku přiveden mikromanipulátorový CL detektor s pokoveným optickým vláknem. Použitím mikromanipulátoru jsme schopni optickým vláknem pohybovat z venku komory bez potřeby opakovaného vakuování a zavzdušňování

[5]Firma TESCAN GROUP, a.s.
[6]Firma Hamamatsu Photonics K.K.
[7]Firma NenoVision s.r.o.

komory SEM pro každou úpravu polohy vlákna. Obě optická vlákna vystupují z mikromanipulátorového CL detektoru a sondového CL detektoru mimo komoru SEM a jsou zavedena do fotonásobičů, které jsou propojeny s řídicí jednotkou NenoBox[8] dle schématu 2.9. Detail rozložení detektorů uvnitř komory je zobrazen na obrázku 2.10.



Obrázek 2.9: Schéma propojení experimentální sestavy. Signál z SED a obou PMT prochází přes řídicí jednotku SEM, přes kterou signál vstupuje do NenoBoxu, ze kterého jako výstup získáme korelované vrstvy dat.



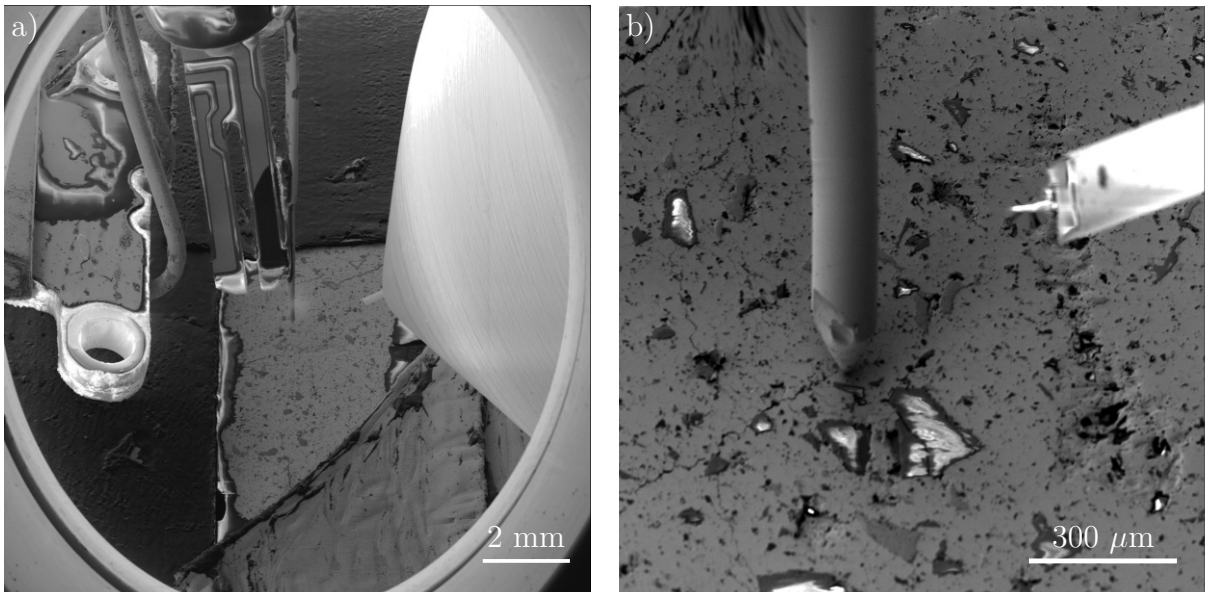
Obrázek 2.10: Uspořádání měřicí soustavy uvnitř komory SEM. Sestava je tvořena detektorem sekundárních elektronů (SED), testovacím vzorkem, který je umístěn na SPM mikroskopu LiteScope pod objektiv SEM, sondovým detektorem a mikromanipulátorovým detektorem. Optická vlákna z vláknových detektorů jsou mimo komoru zapojena do PMT a ty jsou dále propojeny dle schématu 2.9.

Nejprve se pomocí makroposuvů v SPM mikroskopu LiteScope posune sondový CL detektor do polohy nad zkoumanou oblast testovacího vzorku. Poté se změří rezonanční křivka sondy, nalezne se její rezonanční frekvence a koeficient jakosti. Měření probíhá

[8] Řídicí jednotka SPM mikroskopu LiteScope.

v režimu AM-AFM (viz sekce 1.3.1), kvůli nízkému koeficientu jakosti [33]. V tomto režimu se pomocí zpětné vazby nastavuje vzdálenost sondy od testovacího vzorku tak, aby byla amplituda kmitů sondy udržována konstantní. Nastaví se požadovaná hodnota amplitudy (*setpoint*) a přibližuje se sondou s hrotem k povrchu testovacího vzorku, dokud nedojde k dosažení hodnoty *setpointu*. V tento okamžik se přibližování zastaví, jelikož se sonda dostala do těsné blízkosti k testovacímu vzorku.

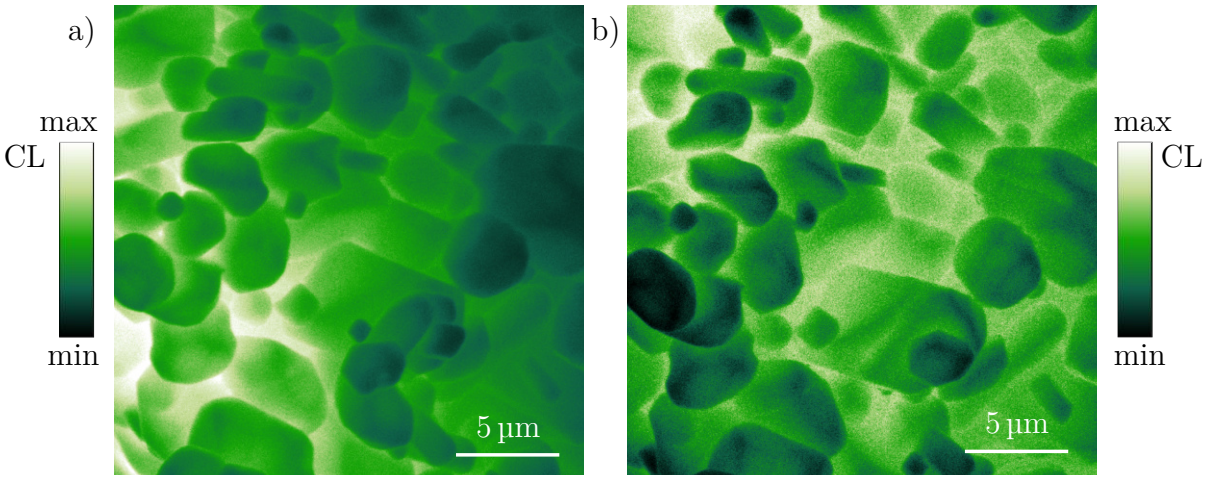
Dále se pomocí mikromanipulátoru napolohuje optické vlákno mikromanipulátorového CL detektoru nad zkoumanou oblast tak, aby zorné pole vlákna tuto oblast pokrývalo, a přiblíží se vláknem k testovacímu vzorku do vzdálenosti 100–200 µm. Důležité je dostat se vláknem co nejblíže k testovacímu vzorku, aby byl získán co největší možný detekovaný signál CL záření, ale zároveň aby byl signál sbírán z dostatečně velké plochy pokrývající oblast rastrování. Na obrázku 2.11a je vyobrazena vzájemná pozice vláknových CL detektorů po jejich přiblížení k testovacímu vzorku. Na levé straně obrázku 2.11a lze vidět křemennou ladičku s kontakty napájenými k DPS a na jeho pravé straně 2.11a špičku mikromanipulátoru s koncem vlákna. Na obrázku 2.11b je vidět detailní pozice vláknových detektorů. Na levé straně obrázku 2.11b je vidět vlákno sondového CL detektoru s hrotem v kontaktu s testovacím vzorkem a na pravé straně 2.11b optické vlákno mikromanipulátorového CL detektoru (světlejší barvy). Dále lze vidět povrch testovacího vzorku s krystaly. Velké šedé plochy testovacího vzorku odpovídají cínu, ve kterém jsou krystaly zalisovány.



Obrázek 2.11: Obrázek ze SEM pomocí SED. a) Uspořádání uvnitř komory SEM, vlevo sondový detektor, vpravo mikromanipulátorový detektor. b) Detail přibližné vzájemné pozice vláknových detektorů nad povrchem testovacího vzorku. Urychlovací napětí 10 kV, WD a) 53 mm, b) 35 mm.

2.4. Srovnání detekce CL záření vláknovým CL detektorem s konvenční metodou

Kromě samotného korelativního měření, jehož princip byl popsán v podkapitole 2.3, bylo provedeno i srovnávací měření detekce CL záření námi vyvinutým vláknovým CL detektorem s konvenční metodou využívající zrcadlo (popsáno v sekci 1.5.4). Porovnávací měření bylo provedeno v elektronovém mikroskopu FEI[9] Magellan 400 s konvenčním CL detektorem MonoCL4[10] na Ústavu přístrojové techniky Akademie věd České Republiky[11]. Jako vzorek bylo použito fosforové stínítko s označením P43, které je CL aktivní s píkem vyzařované vlnové délky 545 nm [34]. Na obrázku 2.12 jsou uvedeny výsledky tohoto srovnávacího měření ze stejného místa vzorku, na 2.12a je vidět signál CL záření pomocí mikromanipulátorového CL detektoru a na 2.12b je vidět signál CL záření zaznamenaný detektorem MonoCL4. Z tohoto měření je patrné, že výsledky dosažené pomocí vláknového CL detektoru jsou srovnatelné s výsledky naměřenými konvenčním detektorem CL záření.



Obrázek 2.12: Vzorek fosforového stínítka P43, stejné místo. a) Obrázek CL záření detekovaného vláknovým CL detektorem v mikroskopu SEM TESCAN VEGA XM. b) Obrázek CL záření detekovaného detektorem Gatan MonoCL4 v mikroskopu SEM FEI Magellan 400. Urychlovací napětí 30 kV.

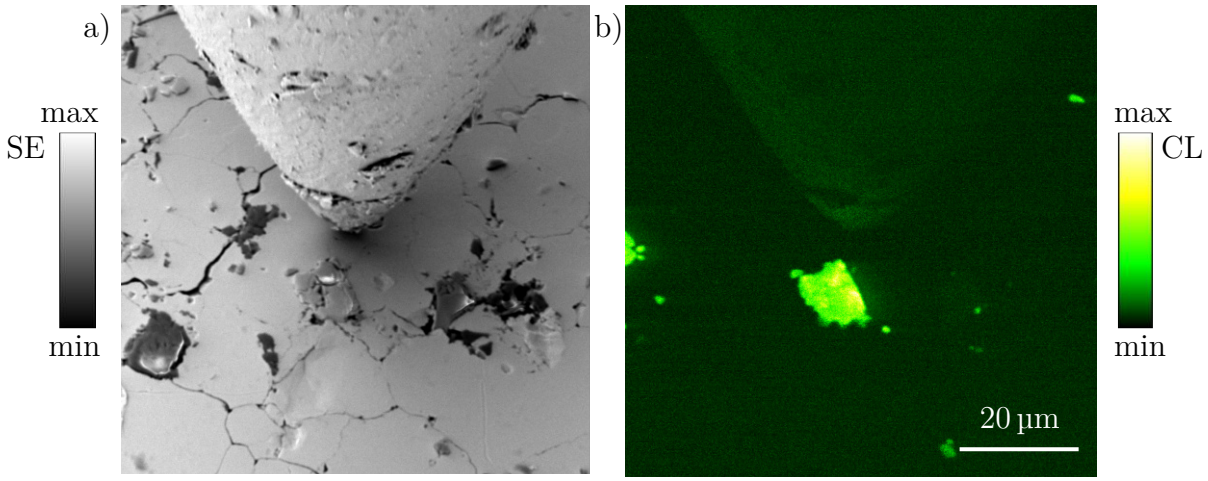
[9]Nynější firma Thermo Fisher Scientific, Inc.
[10]Firma Gatan, Inc.
[11]S měřením pomáhal Mgr. Aleš Paták, Ph.D.

3. Dosažené výsledky

Postupem výroby zmíněným v podkapitole 2.1 bylo připraveno 5 sond pro sondový CL detektor. Před započetím měření na testovacím vzorku byla změřena rezonanční charakteristika každé ze sond. Sonda byla vložena do držáku v SPM mikroskopu LiteScope a byla naměřena její rezonanční křivka.

Všechny sondy byly prostřednictvím SPM mikroskopu LiteScope v komoře SEM buzeny signálem s excitační amplitudou $U_{\mathrm{exc}} = 1\,\mathrm{V}$ a byla z nich vybrána sonda s nejlepšími rezonančními vlastnostmi. Tato sonda měla rezonanční frekvenci $f_{\mathrm{R}} = 33\,053\,\mathrm{Hz}$ a amplituda, která odpovídá snímanému napětí $U_{\mathrm{R}} = 115\,\mathrm{mV}$. Koeficient jakosti se přilepením vlákna pro tuto sondu snížil na $Q = 65$ (oproti koeficientu jakosti křemenné ladičky bez vlákna $Q = 12\,450$). I s takto nízkým koeficientem bylo ale možné sondou měřit.

Na obrázku 3.1a je vidět detail hrotu sondy po přijetí k povrchu testovacího vzorku a na obrázku 3.1b stejné místo detekované sondovým CL detektorem. Porovnáním těchto obrázků lze vidět CL aktivní krystaly. Je tak zřejmé, že jsme pomocí optického vlákna na sondovém CL detektoru schopni CL záření detekovat. Dále je také patrné slabé CL záření, které produkuje samotný pokovený hrot optického vlákna sondy.



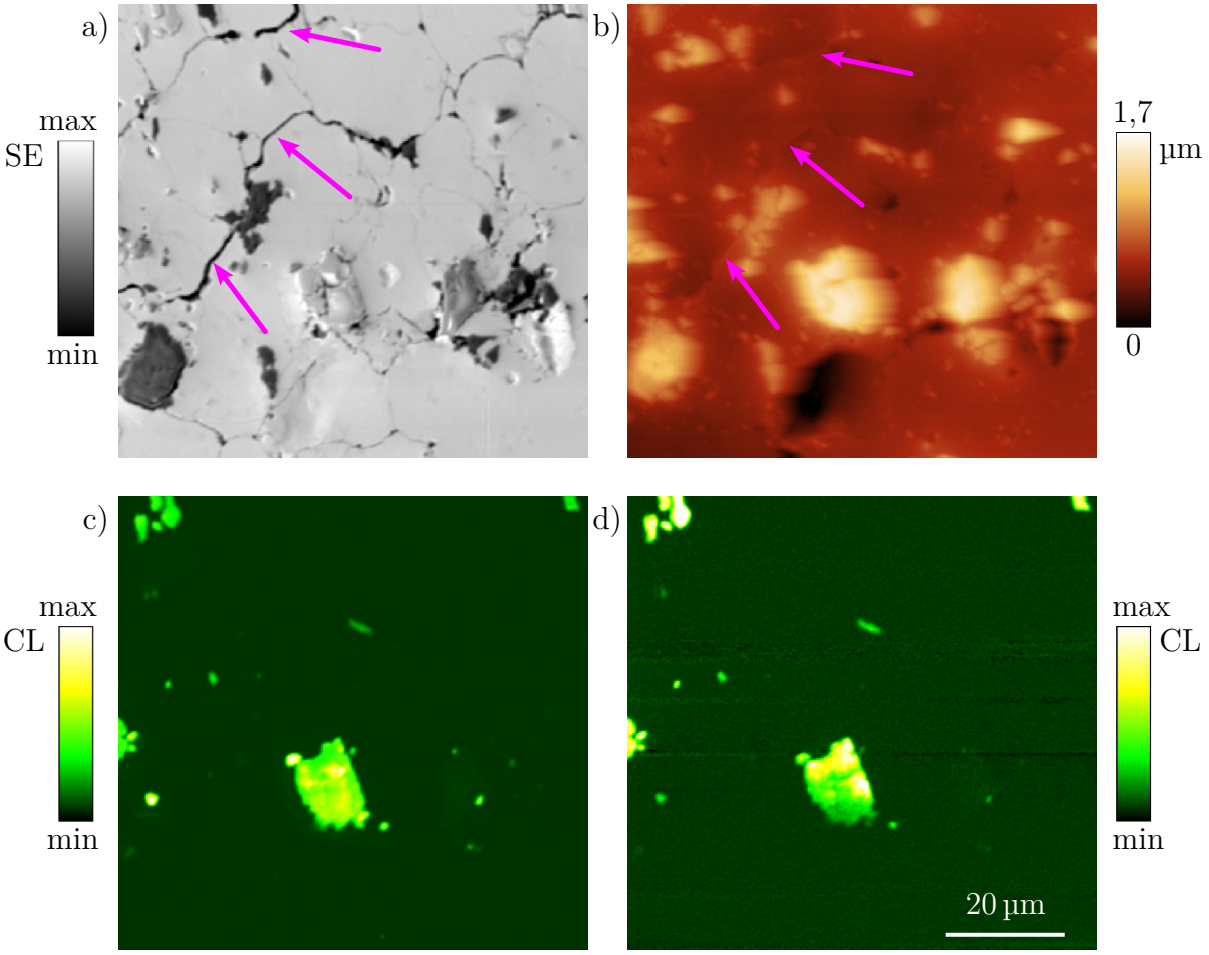
Obrázek 3.1: Detail hrotu sondy SPM po přiblížení sondy k testovacímu vzorku. a) Obrázek ze SEM pomocí detektoru sekundárních elektronů (SED). b) Obrázek odpovídající mapy CL záření detekované sondovým CL detektorem. Rastrováno elektronovým svazkem, urychlovací napětí 10 kV, WD 34 mm.

Vyrobenou sondou bylo provedeno několik měření na různých místech testovacího vzorku. V následujících podkapitolách jsou uvedena některá z nich. Měření byla provedena s tímto nastavením: oblast rastrování byla $(80 \times 80)\ \mu\mathrm{m}^2$ s rozlišením 300×300 bodů, rychlost rastrování byla $40\,\mu\mathrm{m\,s}^{-1}$ a s ní spjatá doba měření jednoho obrazu byla 45 minut, urychlovací napětí elektronového svazku bylo 10 kV a pracovní vzdálenost elektronového mikroskopu byla WD 34 mm.

3.1. Měření testovacího vzorku na místě A

Na tomto místě byla ověřena funkčnost námi vyvinutého sondového CL detektoru. Na obrázku 3.2 jsou vidět výsledky ze současného měření čtyř signálů stejného místa (sekundární elektrony, topografie, CL záření sondovým CL detektorem, CL záření mikromanipulátorovým CL detektorem). Sondovým CL detektorem (obrázek 3.2c) byl získán detailnější popis o CL charakteristice testovacího vzorku. Je totiž možné velmi dobře odlišit nejen krystaly, které vyzařují CL, od těch CL neaktivních, ale také hranice jednotlivých krystalů testovacího vzorku. Tmavé oblasti odpovídají cínu, který je CL neaktivní. Dále je zřejmé, že signál získaný sondovým CL detektorem (obrázek 3.2c) při srovnání s mikromanipulátorovým CL detektorem (obrázek 3.2d) je zatížen menším šumem.

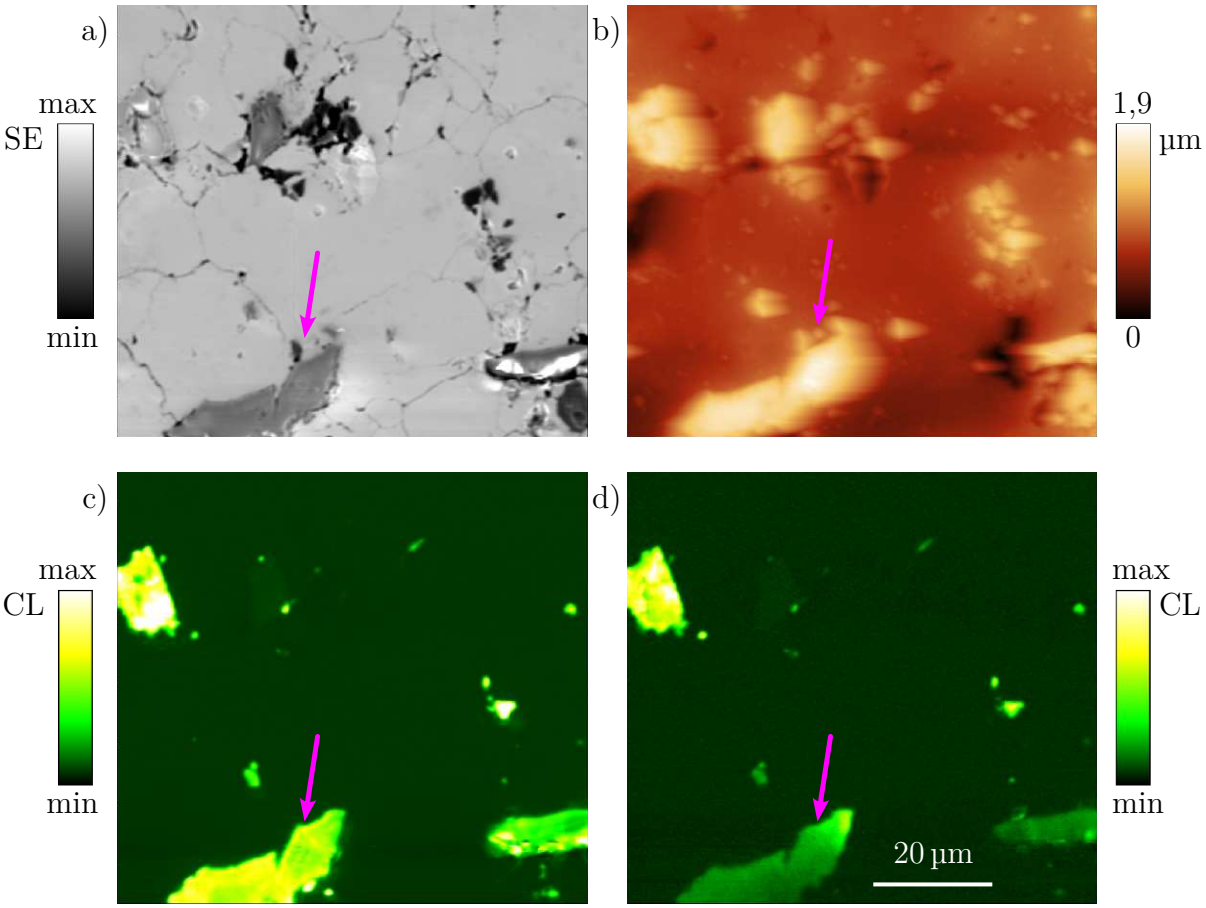
Pomocí sondového CL detektoru byla současně měřena i topografie, která je uvedena na obrázku 3.2b. Na něm jsou zobrazeny krystaly (světlá barva) a díry po krystalech (tmavá barva). Je možné dále pozorovat i hranice zrn cínu (zelené šipky), v kterém byly krystaly zalisovány. Výška celého testovacího vzorku na tomto místě byla 1,7 µm. Nejmenší krystaly, které lze od sebe odlišit, jsou o průměru 1 µm. Pro analýzu SPM dat byl použit počítačový software s otevřeným zdrojovým kódem Gwyddion [35].



Obrázek 3.2: Místo A testovacího vzorku. Obrázek a) ze SEM, b) topografie z SPM mikroskopu LiteScope, c) mapa CL záření pomocí CL sondového detektoru, d) mapa CL záření pomocí mikromanipulátorového CL detektoru. Růžové šipky značí hranice zrn cínu.

3.2. Měření testovacího vzorku na místě B

Na tomto novém místě testovacího vzorku bylo provedeno další korelativní měření. Pomocí sondového CL detektoru byly při tomto měření získány i informace o struktuře krystalů. Na obrázku 3.3 je vidět krystal (růžová šipka), pro který je sondovým CL detektorem (3.3c) získaný signál intenzivnější a s jemnějšími detaily než signál získaný mikromanipulátorovým CL detektorem (3.3d). V tomto hledisku dosahuje námi vyvinutý sondový CL detektor lepších výsledků než metoda vyžívající mikromanipulátorový CL detektor.

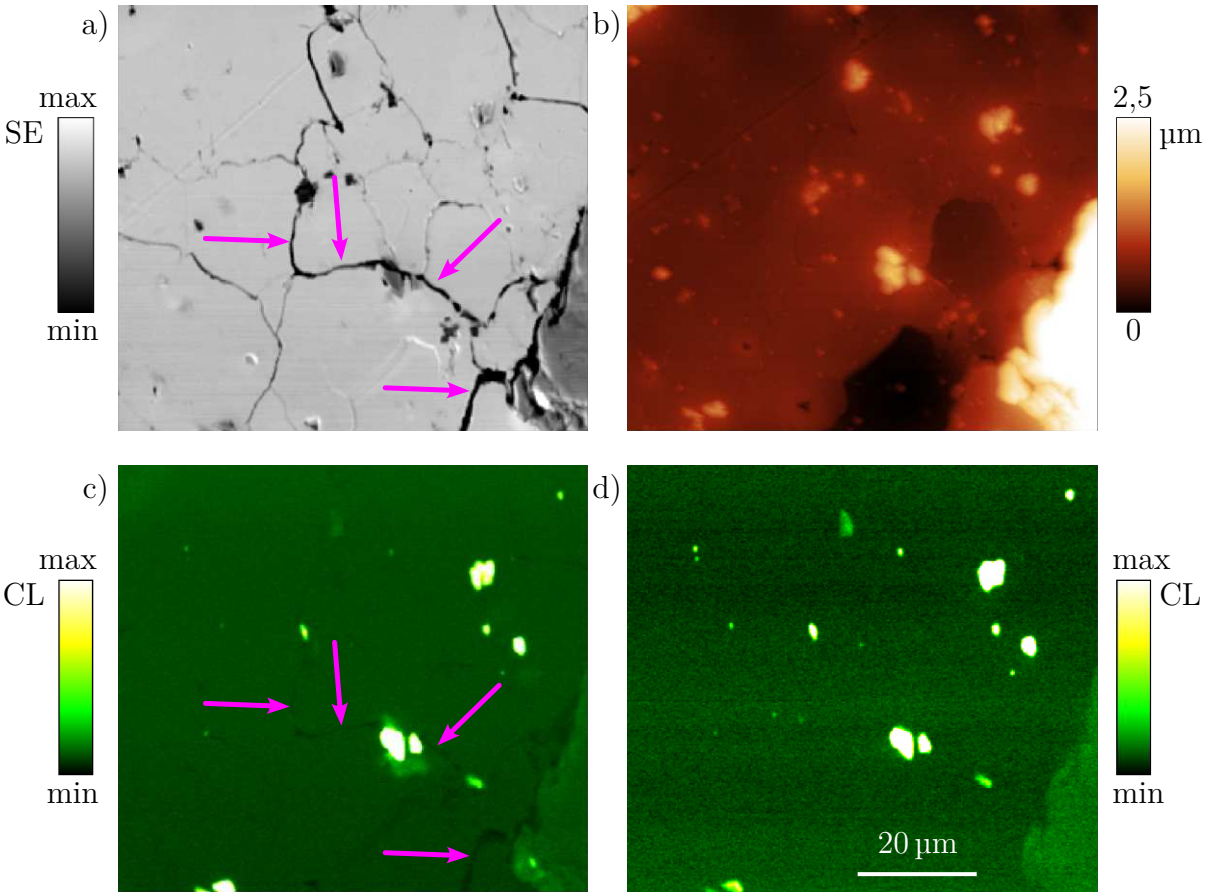


Obrázek 3.3: Místo B testovacího vzorku. Obrázek a) ze SEM, b) topografie z SPM mikroskopu LiteScope, c) mapa CL záření pomocí CL sondového detektoru, d) mapa CL záření pomocí mikromanipulátorového CL detektoru. Růžové šipky naznačují krystal, pro který je pomocí sondového CL detektoru získáno více detailů než mikromanipulátorovým CL detektorem. Výška testovacího vzorku na tomto místě byla 1,9 µm.

3.3. Měření testovacího vzorku na místě C

Další měření bylo prováděno na jiném místě testovacího vzorku, a to na místě s krystaly, které byly vůči předchozím dvěma měřením méně CL aktivní. Díky tomu bylo možné pozorovat hranice zrn cínu pomocí sondového CL detektoru (obrázek 3.4c). Oproti tomu tyto detaily pomocí mikromanipulátorového CL detektoru (obrázek 3.4d) nejsou pozorovatelné. Je to pravděpodobně dáno tím, že CL záření sbíráme sondou blíže k testovacímu

vzorku a tak je získaný signál intenzivnější a pro případ mikromanipulátorového CL detektoru je šum tak vysoký, že malé rozdíly intenzity pro hranice zrn nejsou pozorovatelné.



Obrázek 3.4: Místo C testovacího vzorku. Obrázek a) ze SEM, b) topografie z SPM mikroskopu LiteSpcope, c) mapa CL záření pomocí CL sondového detektoru, d) mapa CL záření pomocí mikromanipulátorového CL detektoru. Růžové šipky naznačují hranice zrn cínu, které jsou detekovatelné sondovým CL detektorem. Výška testovacího vzorku na tomto místě byla 2,5 µm.

3.4. Shrnutí

Z uvedených výsledků je patrné, že byla v souladu s cíli bakalářské práce navržena, vyrobena a otestována nová funkční sonda pro korelativní měření CL záření a topografie nanostruktur. Rozlišení topografie je závislé na kvalitě vyrobeného hrotu SPM sondy. Jelikož byl hrot přichystán broušením, nebylo tak dosaženo ideálního ostrého hrotu. Pro budoucí měření se nabízí vylepšit právě tento technologický krok výroby hrotu.

Sondovým CL detektorem lze měřit kromě CL signálu také topografii povrchu vzorku, kterou pomocí konvenčních CL detektorů využívajících zrcadlo nelze principiálně měřit. Detekce CL záření získaná tímto sondovým CL detektorem velmi dobře konkuruje metodě detekce CL záření pomocí mikromanipulátorového CL detektoru a dokonce v některých ohledech dosahuje lepších výsledků. Sondovým CL detektorem je možné získat nejen CL signál s více detaily a větší intenzitou, ale navíc i CL signál, který mikromanipulátorovým CL detektorem nelze vidět (obrázek 3.4c).

Závěr

Uvedená bakalářská práce se zaměřila na vývoj nové metody současného měření CL a topografie nanostruktur. Měření probíhalo v komoře rastrovacího elektronového mikroskopu VEGA XM od firmy TESCAN GROUP, jehož elektronovým svazkem je CL vybuzeno, s integrovaným rastrovacím sondovým mikroskopem LiteScope od firmy NenoVision.

V první kapitole byly rozebrány techniky používané pro charakterizaci struktur, a to se zvláštním důrazem na katodoluminiscenci a možnosti její detekce. Poskytlo to teoretický základ pro následující experimentální práci.

Druhá kapitola se soustředila na praktický vývoj metody. Byla popsána konstrukce samotné sondy, skládající se z oscilující křemenné ladičky, optického vlákna a desky plošných spojů. Dále byly uvedeny úpravy křemenné ladičky a optického vlákna, které bylo potřeba precizně zabrousit, pokovit a ke křemenné ladičce připevnit. Vlákno bylo pokoveno vrstvou titanu a zlata pomocí naprašování iontovým svazkem. Dále byl v kapitole popsán testovací vzorek, tvořený CL aktivními krystaly zalisovanými do cínu. Ke konci druhé kapitoly byl vysvětlen princip měření a byla popsána použitá experimentální sestava. Dále bylo srovnáno měření pomocí vláknového CL detektoru s konvenční metodou využívající detektor MonoCL4 od firmy Gatan.

Ve třetí kapitole byly prezentovány výsledky vybraných tří měření provedených pomocí nové vyvinuté sondy. Byly analyzovány a porovnány výsledky měření CL signálu pomocí vyvinutého sondového CL detektoru s výsledky získanými mikromanipulátorovým CL detektorem. Výsledky ukázaly, že nově vyvinutá metoda poskytuje srovnatelné, ba v některých ohledech i detailnější výsledky než metoda využívající mikromanipulátor.

Závěrem lze shrnout, že všechny vytyčené cíle práce byly splněny. Dále lze konstatovat, že námi vyvinutá metoda korelativního měření CL a topografie, která není dosud publikovaná v žádném periodiku, se ukázala jako efektivní nástroj pro detailnější charakterizaci nanostruktur. Experimenty provedené s použitím této metody prokázaly její schopnost poskytovat přesné a spolehlivé výsledky, které jsou srovnatelné s konvenčními metodami měření CL, přičemž současně umožňují získání topografických informací o vzorku. Tento pokrok významně přispívá k rozšíření možností v oblasti elektronové mikroskopie a otevírá jiné cesty pro výzkum polovodičů a nanomateriálů. Další případný rozvoj (a optimalizace) této technologie by mohl vést k významným objevům a inovacím v materiálových vědách a nanotechnologiích.

Literatura

[1] NenoVision: CPEM - Correlative Probe & Electron Microscopy, [online] [cit. 10.4.2024] URL: `https://www.nenovision.com/technology/cpem`

[2] NEUMAN, J., et al.: Correlative Probe and Electron Microscopy CPEM™ – The Novel Technology for 3D Material Surface Analysis. *Microscopy and Microanalysis* 25, 2019, p. 430-431. DOI: 10.1017/S1431927619002885

[3] VŮJTEK, M., KUBÍNEK, R. and MAŠLÁŇ, M.: *Nanoskopie*. V Olomouci: Univerzita Palackého, 2012, 122 p. ISBN 978-80-244-3102-4.

[4] RAMAN A., MELCHER J. and TUNG R.: Cantilever dynamics in atomic force microscopy. *Nano Today* 3, 2008, p. 20-27. DOI: 10.1016/S1748-0132(08)70012-4

[5] RP Photonics Encyclopedia: Q-factor, [online] [cit. 14.4.2024] URL: `https://www.rp-photonics.com/q_factor.html`

[6] MEYER, E, HUG, H. J. and BENNEWITZ, R.: *Scanning Probe Microscopy*. Berlin: Springer, 2004, 210 p. ISBN: 978-3-662-09801-1

[7] Vac Coat Ltd.: Ion Beam Sputtering (IBS) technology, [online] [cit. 20.4.2024] URL: `https://vaccoat.com/blog/ion-beam-sputtering-ibsd/`

[8] ABDELRAHMAN, M. M.: Study of plasma and ion beam sputtering processes. *Journal of Physical Science and Application* 5, 2015, p. 128-142. DOI: 10.17265/2159-5348/2015.02.007

[9] EVERHART, T. E. and HOFF, P. H.: Determination of Kilovolt Electron Energy Dissipation vs Penetration Distance in Solid Materials. *J. Appl. Phys.* 42, 1971, p. 5837–5846. DOI: 10.1063/1.1660019

[10] YACOBI, B. G. and HOLT, D. B.: *Cathodoluminescence Microscopy of Inorganic Solids*. Boston: Springer, 1990, 294 p. ISBN 978-1-4757-9595-0

[11] KLEIN, C. A.: Bandgap dependence and related features of radiation ionization energies in semiconductors. *J. Appl. Phys.* 39, 1968.

[12] YACOBI, B. G. and HOLT, D. B.: Cathodoluminescence scanning electron microscopy of semiconductors. *J. Appl. Phys.* 59, 1986, p. R1–R24. DOI: 10.1063/1.336491

[13] COENEN, T. and HAEGEL, N. M.: Cathodoluminescence for the 21st century: Learning more from light. *Appl. Phys. Rev.* 4, 2017, p. 031103. DOI: 10.1063/1.4985767

[14] PELANT, I. and VALENTA, J.: *Luminiscenční spektroskopie*. Praha: Academia, 2010. ISBN 978-80-200-1846-5.

[15] GOLDSTEIN, J. I., et al.: Cathodoluminescence. In *Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis*. Springer, New York, 2017, p. 481-489. DOI: 10.1007/978-1-4939-6676-9_28

[16] LÖHNERT, K. and KUBALEK, E.: On the degradation of electroluminescence efficiency in gallium phosphide green light emitting diodes. *physica status solidi (a)* 80, 1983, p. 173-183. DOI:10.1002/pssa.2210800119

[17] Hamamatsu Photonics K. K.: Photomultiplier tubes - Basics and Applications, 4. edice, online z `https://www.hamamatsu.com/content/dam/hamamatsu-photonics/sites/documents/99_SALES_LIBRARY/etd/PMT_handbook_v4E.pdf`

[18] HOENK, M. E. and VAHALA, K. J.: Cathodoluminescence system for a scanning electron microscope using an optical fiber for light collection. *Review of Scientific Instruments* 60, 1989, p. 226-230. DOI: 10.1063/1.1140466

[19] BEAUVINEAU, J. and SEMO, J.: Improved spectrometer for cathodoluminescence studies in scanning electron microscopy. *Review of Scientific Instruments* 53, 1982, p. 1573-1576. DOI: 10.1063/1.1136838

[20] COENEN, T., et al.: A New Cathodoluminescence System for Nanoscale Optics, Materials Science, and Geology. *Microscopy Today* 24, 2016, p. 12-19. DOI: 10.1017/S1551929516000377

[21] Gatan, Inc.: SEM Imaging & Spectroscopy - Cathodoluminiscence, [online] [cit. 20.4.2024] URL: `https://www.gatan.com/products/sem-imaging-spectroscopy`

[22] STEYN, J. B., et al.: An efficient spectroscopic detection system for cathodoluminescence mode scanning electron microscopy (SEM). *Jurnal of Microscopy* 107, 1976.

[23] GLENN, D. R., et al.: Correlative light and electron microscopy using cathodoluminescence from nanoparticles with distinguishable colours. *Scientific Reports* 2, 2012, DOI: 10.1038/srep00865

[24] Thorlabs, Inc.: Glass Clad Multimode Optical Fiber, [online] [cit. 18.4.2024] URL: `https://www.thorlabs.com/newgrouppage9.cfm?objectgroup_id=6838`

[25] PALOUDA, A.: *Vývoj mikromanipulátoru pro rastrovací elektronový mikroskop.* [Bakalářská práce.] Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, Ústav fyzikálního inženýrství, 2023. Vedoucí práce Zdeněk Nováček.

[26] KARRAI, K. and GROBER, R.: Piezoelectric tip-sample distance control for near field optical microscopes. *Appl. Phys. Lett.* 66, 1995, p. 1842-1844. DOI: 10.1063/1.113340

[27] RUITER, A. G., et al.: Dynamic behavior of tuning fork shear-force feedback. *Appl. Phys. Lett.* 71, 1997, p. 28-30. DOI: 10.1063/1.119482

[28] RUITER, A. G., et al.: Tuning fork shear-force feedback. *Ultramicroscopy* 71, 1998, p. 149-157. DOI: 10.1016/s0304-3991(97)00111-3

[29] FRIEDT, J.-M. and CARRY, É.: Introduction to the quartz tuning fork. *American Journal of Physics* 75, 2007, p. 415-422. DOI: 10.1119/1.2711826

[30] Nanonis GmbH: Piezoelectric Quartz Tuning Forks for Scanning Probe Microscopy, [online] [cit. 22.2.2024] URL: https://www.specs-group.com/fileadmin/user_upload/products/application-notes/nanonis/TF2.pdf

[31] RICKELT, L. F., OTTOSEN, L. D. M. and KÜHL, M.: Etching of multimode optical glass fibers: A new method for shaping the measuring tip and immobilization of indicator dyes in recessed fiber-optic microprobes. *Sensors and Actuators B: Chemical* 211, 2015, p. 462-468. DOI: 10.1016/j.snb.2015.01.091

[32] SLOYAN, K., et al.: A review of focused ion beam applications in optical fibers. *Nanotechnology* 32, 2021, p. 472004. DOI: 10.1088/1361-6528/ac1d75

[33] KIM, J., et al.: Optimization of force sensitivity in Q-controlled amplitude-modulation atomic force microscopy. *Journal of Applied Physics* 114, 2013, p. 054302. DOI: 10.1063/1.4817279

[34] BALAKIN, V., et al.: P43 for manufacturing of large area scintillating screens. *Journal of Instrumentation* 17, 2022, p. P08020. DOI: 10.1088/1748-0221/17/08/P08020

[35] NEČAS, D. and KLAPETEK, P.: Gwyddion: an open-source software for SPM data analysis. *Open Physics*, 10, 2012, p. 181-188. DOI: 10.2478/s11534-011-0096-2

Seznam použitých zkratek a symbolů

AFM	mikroskopie atomárních sil
CL	katodoluminiscence
CPEM	korelativní sondová a elektronová mikroskopie
DPS	deska plošných spojů
IBS	naprašování iontovým svazkem
IR	infračervené záření
SED	detektor sekundárních elektronů
SEM	rastrovací elektronová mikroskopie
SNOM	optická rastrovací mikroskopie v blízkém poli
SPM	mikroskopie rastrovací sondou
PL	fotoluminiscence
PMT	fotonásobič
ÚMVI	Ústav materiálových věd a inženýrství
UV	ultrafialové záření
WD	pracovní vzdálenost mikroskopu