

Univerzita Palackého v Olomouci

Přírodovědecká fakulta

Katedra experimentální fyziky

DIPLOMOVÁ PRÁCE

EDX mikroanalýza nanopráškových materiálů

Autor:

Aleš Frantík

Vedoucí diplomové práce:

doc. RNDr. Roman Kubínek, CSc.

Studijní obor:

Nanotechnologie

Forma studia:

Prezenční

Bibliografická identifikace

Jméno a příjmení autora:	Aleš Frantík
Název práce:	EDX mikroanalýza nanopráškových materiálů.
Typ práce:	magisterská
Pracoviště:	Katedra experimentální fyziky
Vedoucí práce:	doc. RNDr. Roman Kubínek, CSc.
<i>Rok obhajoby práce:</i>	<i>2010</i>
Počet stran:	100
Počet příloh:	0
Jazyk:	Čeština

Abstrakt:

V diplomové práci je provedena studie energiově disperzní rentgenové (RTG) mikroanalýzy (EDX mikroanalýzy) na nanočásticích zlata (Au). Bodová EDX mikroanalýza nepřináší při změně elektronové struktury nanočástic žádné odlišné výsledky. Vždy dochází k identifikaci $M\alpha^1$ čáry Au. Množství signálu měřeného na okraji nanočástice je vždy nižší, než při měření na jejím středu. Hlavním výsledkem je stoupající množství signálu při zvyšujícím se urychlovacím napětí pro 200 nm a 100 nm částici při neúměrném vzrůstu signálu vzhledem k množství signálu produkovaného objemovým Au. U 50 nm částice jev stoupajícího množství signálu při vysokém urychlovacím napětí neplatí. Excitační objem je natolik velký, že převážně identifikuje uhlík (C) z karbonové podložky a tím dochází k potlačení signálu z Au. Nicméně při celkovém čase analýzy 100 sekund (s), Au stále identifikujeme.

Dále bylo měřeno rozlišení lineární EDX analýzy (linescan analýzy), kdy nejnižší odchylky rozlišení této analýzy byly dosaženy na 50 nm částici,

přestože původní linescan křivka pro 50 nm částici byla nejvíce zatížena chybou měření a to z důvodu pohybu nanočástice vlivem energie primárního svazku elektronů. Po zvolení správné aproximace původní křivky je výsledná průměrná odchylka EDX rozlišení linescan analýzy, měřená od skutečných velikostí nanočástic, 9,59 %.

Klíčová slova:

Au nanočástice, EDX mikroanalýza, energiově disperzní spektroskopie (EDS), rozlišení EDX, rozlišení EDS, bodová EDX analýza, linescan analýza, excitační objem, hloubka penetrace.

Bibliographical identification

Author's first name and surname:	Aleš Frantík
Title:	EDX of nanopowder materials.
Type of thesis:	master
Department:	Department of experimental physics
Supervisor:	doc. RNDr. Roman Kubínek, CSc.
<i>Year of presentation:</i>	<i>2010</i>
Number of pages:	100
Number of appendices:	0
Language:	Czech

Abstract:

In this thesis is executed a study of energy dispersive radiographic (X-ray) microanalysis (EDX microanalysis) on gold (Au) nanoparticles. Point EDX microanalysis gives, with change the electronic structure of nanoparticles, no different results. Always there is an identification of $M\alpha^1$ peak Au. A count measured at the edge of the nanoparticles is always lower than on the middle of nanoparticles. The main result is an increasing the count at increasing beam voltage of 200 nm and 100 nm nanoparticle, at a disproportionate increase of signal due to the count produced by the bulk of Au. For 50 nm nanoparticle effect increasing count at high beam voltage doesn't valid. Excitation volume is so large that mainly identifies the carbon (C) from carbon films, and thus the count from Au suppresses. However, during the total analysis time 100 seconds, Au is still identified.

Then differentiation of linear EDX analysis was measured, when the lowest deviation of differentiation this analysis has been achieved for 50 nm nanoparticle, although the original linescan curve for 50 nm nanoparticle was the most affected

by measurement error because of the movement of nanoparticle due to energy of primary electrons. After selection a proper approximation of the original curve is the resulting average deviation EDX resolution linescan analysis, which was measured from the real sizes of the nanoparticles, 9,59 %.

Keywords:

Au nanoparticles, EDX microanalysis, energy dispersive spectroscopy (EDS), EDX resolution, EDS resolution, point EDX analysis, linear EDX analysis (linescan analysis), excitation volume, depth of penetration.

Prohlašuji, že jsem předloženou diplomovou práci vypracoval samostatně pod vedením doc. RNDr. Romana Kubínka, CSc. a Mgr. Dalibora Jančíka, Ph.D. a že jsem použil zdrojů, které cituji a uvádím v seznamu použitých zdrojů.

V Olomouci.....

.....

Podpis

Děkuji doc. RNDr. **Romanu Kubínkovi**, CSc., který byl mým vedoucím, za jeho pomoc při uvedení do problematiky elektronové mikroskopie a studia nanočástic a za jeho všestrannou podporu během studia. Dále chci poděkovat mému konzultantovi Mgr. **Daliborovi Jančíkovi** Ph.D. za pomoc při zpracování a interpretaci výsledků měření. Mgr. **Kláře Šafářové** za pomoc při přípravě měření, přípravě vzorků a zaškolení na skenovacím elektronovém mikroskopu a **Jaromíru Křepelkovi** Ing., CSc za pomoc při zpracování výsledků.

Obsah

ÚVOD	10
1. SOUČASNÝ STAV PROBLEMATIKY	12
1.1. Nanočástice a teoretické důvody odlišnosti jejich EDX spekter	12
1.1.1 <i>Vysoká relativní plocha povrchu</i>	13
1.1.2 <i>Kvantové efekty</i>	13
1.1.3 <i>Změna elektronové struktury nanočástic</i>	13
1.1.4 <i>Modrý posuv</i>	15
1.1.5 <i>Povrchové plazmony nanočástic kovů</i>	15
2. ELEKTRONOVÁ MIKROSKOPIE	18
2.1. Elektronový skenovací mikroskop FE - SU 6600	19
2.2. Schottkyho emisní zdroj elektronů	19
2.3. Interakce primárního elektronového svazku se vzorkem.....	22
2.4. Spojité RTG záření	25
2.5. Charakteristické RTG záření	26
2.6. Detekce RTG záření.....	29
2.7. Software EDX detektoru.....	29
2.8. EDX detektor RTG záření	29
3. EDX MIKROANALÝZA.....	32
3.1. Excitační objem	33
3.2. Závislost velikosti excitačního objemu na urychlovacím napětí	35
3.3. Optimální urychlovací napětí primárního elektronového svazku.....	36
3.4. Velikost excitačního objemu (střední hloubky penetrace) a velikost nanočástice	37
3.5. Rozlišení EDX mikroanalýzy na nanočásticích.....	42
4. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	44
Problematika studia nanopráškových materiálů v elektronové mikroskopii ...	44
4.1. Nastavení mikroskopu	44
4.2. Nanočástice Au	45
4.3. Objemové Au	46
4.4. Příprava vzorků.....	47

4.4.1	<i>Charakterizace podložky</i>	48
4.4.2	<i>Postup přípravy vzorků</i>	49
4.5.	Pozorování nanočástic	50
4.6.	Artefakty způsobené přípravou částic.....	53
4.6.1	<i>Distribuce velikostí</i>	53
4.6.2	<i>Aglomeráty</i>	54
4.7.	Artefakty způsobené měřením	55
4.7.1	<i>Pohyb nanočástic</i>	55
4.7.2	<i>Nabíjení vzorku</i>	56
5.	EDX MIKROANALÝZA NANOČÁSTIC AU	58
5.1.	Plošná EDX analýza	58
5.2.	Bodová EDX analýza.....	58
5.3.	Linescan analýza.....	60
6.	VÝSLEDKY A DISKUZE	65
6.1.	Plazmonová rezonance	65
6.2.	Výsledky plošné EDX analýzy	66
6.3.	Výsledky bodové EDX analýzy.....	67
6.4.	Výsledky linescan analýzy.....	76
	ZÁVĚR	87
	SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ	91
	SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK.....	96
	SEZNAM OBRÁZKŮ	97

ÚVOD

Obor nanotechnologie, zabývající se postupy vedoucími k vytvoření užitečných funkčních materiálů, zařízení a systémů v oblasti nanometrických rozměrů (v rozsahu 1-100 nm), přináší určitá specifika. Jedním z nich je, že pokud chceme nanometrové systémy a materiály studovat, nevystačíme již se světelnými mikroskopy.

Ve vývoji a výzkumu je třeba identifikovat stále menší detaily, a proto se světelná mikroskopie stává postupně nedostačující. Proto je třeba využívat mikroskopii elektronovou, která poskytuje rozlišení v řádech nanometrů a v určitých případech je možno zobrazit až atomární strukturu materiálů. Mikroskopické techniky patří mezi základní metody sloužící k charakterizaci nanočástic, vedle Mössbauerovy spektroskopie, RTG analýzy a dalších experimentálních metod.

Z mikroskopických metod je třeba zmínit alespoň ty nejvýznamnější pro nanomateriálový výzkum a to mikroskopii skenující sondou (SPM), (zejména mikroskopii atomárních sil (AFM) a mikroskopie magnetických sil (MFM)) a již zmíněnou elektronovou mikroskopii. Elektronové mikroskopy se dělí na dva základní druhy, transmisní elektronové mikroskopy (TEM), určené pro pozorování procházejícími elektrony a skenovací elektronové mikroskopy (SEM), které fokusovanými elektrony skenují povrch vzorku a obraz vytváří z elektronů vzniklých interakcí primárního elektronového svazku se vzorkem.

V současnosti bývá běžnou součástí elektronových mikroskopů zařízení pro určování chemického složení vzorku (chemických prvků) na základě analýzy RTG záření, které je ze vzorku emitováno po dopadu primárních elektronů. Toto zařízení je rovněž součástí SEM, na kterém bude prováděno měření a získána data pro tuhle diplomovou práci.

V elektronové mikroskopii lze chemické zastoupení měřit pomocí dvou principů, založených na odlišném způsobu detekce. Prvním z nich je vlnově disperzní RTG mikroanalýza (WDS), kterou se tato práce zabývat nebude. Druhou z nich je určení složení vzorku pomocí EDX mikroanalýzy. Na této metodě je založena experimentální část diplomové práce.

Hlavní motivací této diplomové práce je zjistit určitá specifika EDX mikroanalýzy právě při studiu nanočástic, které mají odlišné fyzikální vlastnosti na rozdíl od objemového protějšku stejného chemického složení. Na přesnost výsledku měření EDX spekter nanočástic má vliv řada faktorů a artefaktů, které je potřeba analyzovat. Výsledkem by mělo být především zjištění přesnosti a rozlišení EDX mikroanalýzy s ohledem na odlišné chování nanočástic.

Měření pravděpodobně bude ovlivněno zmenšujícím se rozměrem nanočástic, které se podílí na změně v jejich optických a strukturních vlastnostech, kterým bude možno přisoudit určitý podíl na odlišnosti tvaru a průběhu výsledných naměřených EDX spekter. Výsledky EDX spekter nanočástic (nm) budou porovnány s naměřenými výsledky EDX spekter stejného materiálu v objemové velikosti (mm).

Při dopadu elektronů ze zdroje na vzorek vzniká celá řada signálů, které dále detekujeme. Každý z těchto signálů má svůj objem, ve kterém vzniká. Tento objem je závislý na mnoha faktorech.

Bude prováděno posouzení, zda se velikost excitačního objemu a zmenšující se velikost nanočástice mohou vzájemně ovlivňovat a měnit tak přesnost určení jednotlivých prvků ve vzorku. Rovněž bude sledován vzájemný vliv velikosti excitačního objemu a velikost nanočástice na množství detekovaného signálu za určitý čas.

V druhé části práce bude analyzováno rozlišení a schopnost detekce EDX analýzy pomocí linescan analýzy, s ohledem na zmenšující se rozměr měřené nanočástice.

Zda a jak fyzikální odlišnosti nanočástic, se kterými se v nanomateriálovém výzkumu pracuje, ovlivňují výsledky EDX mikroanalýzy v SEM, bude hlavním předmětem zkoumání a výsledkem této diplomové práce.

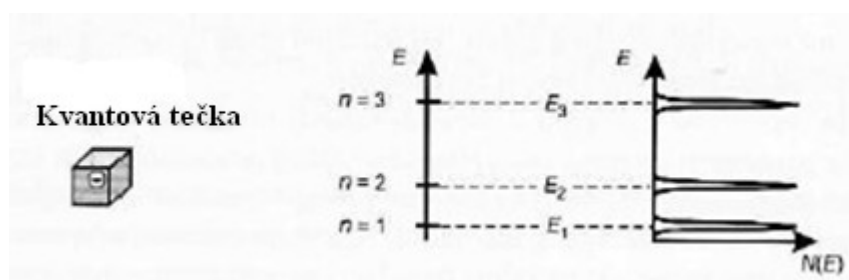
Práce by měla přinést nejen nové poznatky a objasnění specifik měření při určování chemického složení nanočástic, ale měla by i pomoci odstranit úskalí s tímto měřením spojená. Výsledky by měly být využity při měření EDX spekter nanočástic v běžné praxi. Neposledním důvodem bylo, že v této oblasti není dostatek teoretických i experimentálních studií.

1. SOUČASNÝ STAV PROBLEMATIKY

1.1. Nanočástice a teoretické důvody odlišnosti jejich EDX spekter

Odlišnost vlastností nanomateriálů, tedy materiálů, u kterých je alespoň jeden rozměr v nanometrovém měřítku (pod 100 nm), od klasického objemového materiálu (1 m, 1 cm, 1 mm), spočívá právě v jeho velikosti. Jak říká název, jde o materiály velikosti v řádech nanometrů, tedy 10^{-9} m. Nanomateriály můžeme dělit podle kritéria kolik dimenzí není postihnuto nanometrovým rozměrem neboli kvantovým omezením. V této práci budou ke studiu využity nanomateriály s nulovou dimenzionalitou, tzv. kvantové tečky (atomové klastry, nanokrystaly či nanočástice), které můžeme označit i jako umělé atomy. Nanočástice mohou mít různý tvar, v této práci budou použity nanočástice sférického tvaru [1].

Nanočástice jsou shluky atomů velikostně mezi 1 až 100 nm, které mohou vzniknout samouspořádáním nebo postupnou fragmentací materiálu objemového. Nejdůležitější charakteristikou nanočástic je omezení pohybu vodivostních elektronů a omezený počet nosičů elementárního náboje.[2] Energetické stavy kvantových teček jsou kvantovány ve všech třech směrech a hustota stavů $N(E)$, stejně jako u samostatného atomu, představuje soubor diskrétních hladin, ostrých maxim (obr.1) [3].



Obr. 1 Diskrétní energetické hladiny kvantové tečky [3]

Fyzikální jevy jsou charakterizovány určitou kritickou délkou. Pod určitou charakteristickou délkou začne mít nanomateriál odlišné fyzikální vlastnosti. U materiálů s nanometrovými rozměry může nastat určité specifické chování odlišující se od objemového zástupce stejného prvku. Dochází ke změnám

fyzikálních vlastností ze dvou hlavních důvodů, jak je uvedeno v následujících kapitolách [1].

1.1.1 Vysoká relativní plocha povrchu

Nanomateriály mají vzhledem k objemovým materiálům vysokou relativní plochu povrchu. Může nastat situace, že běžný inertní materiál bude v nanometrovém rozměru vysoce reaktivní. Platí, že s klesajícím rozměrem nanočástic roste počet atomů nacházejících se na povrchu vzhledem k počtu atomů uvnitř částice. Důsledkem je změna povrchových stavů atomů, které mohou ovlivnit energetické rozložení hladin pevné látky a změnit tak elektrické vlastnosti dané látky a ovlivnit např. absorpci [1]

1.1.2 Kvantové efekty

Pod určitým rozměrem materiálu (nm) se začnou projevovat tzv. kvantové efekty ovlivňující vlastnosti optické, elektrické, magnetické či mechanické. V rámci omezeného prostoru dochází i k omezenému pohybu jednotlivých elektronů. S tímto jevem souvisí kvantování energetických hladin v nanostrukturách a také jev nenulové nejnižší energie. Ke kvantovému omezení dojde až tehdy, pokud je vzdálenost povrchu nanočástice od jejího středu srovnatelná s vlnovou délkou elektronů [1].

Při studiu EDX mikroanalýzy bude především důležitá změna elektrických a optických vlastností. Změny elektrických a optických vlastností budou mít pravděpodobně zásadní vliv na výsledky měření EDX spekter nanočástic s porovnáním EDX spekter stejného prvku ovšem objemového materiálu.

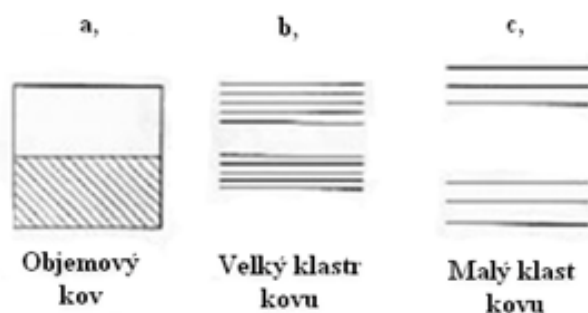
1.1.3 Změna elektronové struktury nanočástic

Pokud budeme uvažovat krystalovou mřížku tvořící krystal konvenční velikosti, přecházejí v tomto uspořádání jednotlivé diskrétní energetické hladiny atomů do energetických pásů. Vzniká velké množství těsně uspořádaných

energetických hladin, spojité energetické pásy povolených energií. Jinými slovy, vznikne spojitá hustota stavů a je vytvořen valenční a vodivostní pás a od sebe je odděluje pás zakázaný [1, 2].

Při zmenšování objemového krystalu se začne měnit elektronová struktura až když nanočástice začne obsahovat několik stovek atomů. Dojde ke změně hustoty stavů vodivostního pásu. Spojitá hustota stavů se vrací opět k souboru diskrétních energetických hladin důsledkem úbytku atomových orbitalů přispívajících do energetických pásů [2].

Na obr. 2 je naznačen přechod objemového materiálu kovu (a), velké nanočástice (b) a malé nanočástice (c) obsahující méně jak 15 atomů, která je svým rozložením diskrétních energetických hladin podobná molekule. Je vidět, že dochází k otevření mezery, protože energetické odsazení diskrétních energetických hladin je větší, než energie termická [1].



Obr. 2 Přechod energetických hladin od objemového materiálu kovu (a), k velké nanočástici kovu (b), až po malou nanočástici kovu (c) [1]

Výsledkem je fakt, že celková energie bude primárně určena rozměrem částice a nebude převážně vycházet z chemické povahy atomu. Jelikož EDX mikroanalýza měří energie přechodu elektronů přecházejících z vyšší hladiny na nižší hladinu a vyzářená energie je použita k identifikaci vzorku, bude zřejmě změna v elektronové struktuře nanočástic a tím rozdílná energie mezi elektronovými přechody pravděpodobně ovlivňovat naměřené výsledky EDX spekter.

1.1.4 Modrý posuv

Významná role malých nanočástic byla důvodem jejich studia, zejména elektrických vlastností. Nejvýznamnější vlastností nanočástic je značná změna jejich optických vlastností ve srovnání s objemovým materiálem téhož chemického prvku. Dochází k posuvu optických absorpčních spekter směrem k modré oblasti spektra. Tomuto jevu říkáme modrý posuv a je patrné, že absorpční spektra s klesajícím rozměrem nanočástic budou posunuta ke kratším vlnovým délkám [1].

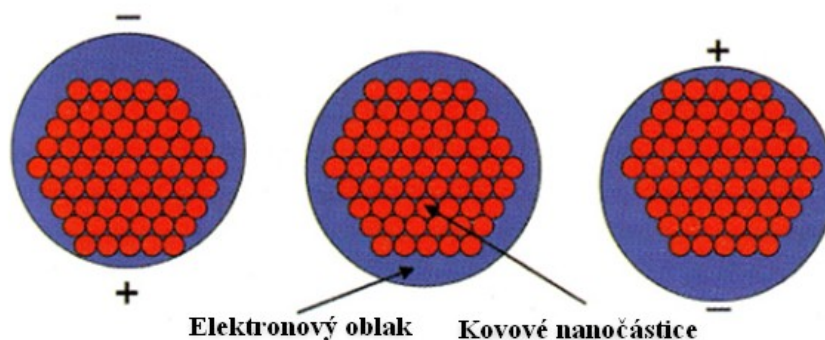
Modrý posuv je však spojován hlavně s polovodičovými nanočásticemi, kde je jeho pozorování nejmarkantnější, ovšem v menší míře probíhá i u nanočástic kovů, které budou studovány v této práci.

1.1.5 Povrchové plazmony nanočástic kovů

Důvodem, proč je modrý posuv u kovů daleko nižší, je ten, že existuje nenulová pravděpodobnost jevu, kdy se elektron ocitne mimo částici. Tento proces se nazývá tunelový jev. Elektrony tedy s nějakou pravděpodobností tunelují mimo nanočástici [2].

Kolem kovové nanočástice se díky tunelovému jevu vytváří elektronový oblak, který s určitou frekvencí osciluje. Vytvořený elektronový oblak osciluje vůči kladně nabitému jádru atomu nanočástice v různých kvantovaných režimech. Tyto kvantované oscilace (kmity) elektronového oblaku nazýváme plazmony. Na kovových površích se světlo odráží s frekvencí nižší, než je frekvence povrchových plazmonů. Pro většinu kovů je plazmonová frekvence v ultrafialovém (UV) rozsahu, a proto mají typický "kovový lesk". Velmi málo kovů (např. měď, zlato) má plazmonovou frekvenci ve viditelné oblasti, to vede k jejich typickým barvám [2].

Elektronový oblak obklopuje kovové nanočástice a tím významně ovlivňuje optické vlastnosti kovových nanostruktur interakcí světla s povrchovými plazmony (obr. 3).



Obr. 3 Oscilace mraku volných elektronů okolo kovových nanočástic. Ukázka pro kulovou nanočástici a nejjednodušší typ kmitů [2].

Typ kmitů a optické vlastnosti silně závisí na tvaru částičky. Obvykle kmitočet povrchového plazmonu je ve viditelné oblasti. V případě rezonance s přicházejícími fotony, pozorujeme silný povrchový plazmonový rezonanční absorpční pík. To je úplně jiný mechanismus absorpce v porovnání s polovodičovými nanočásticemi, kde jsou převládající procesy kvantového omezení [2]

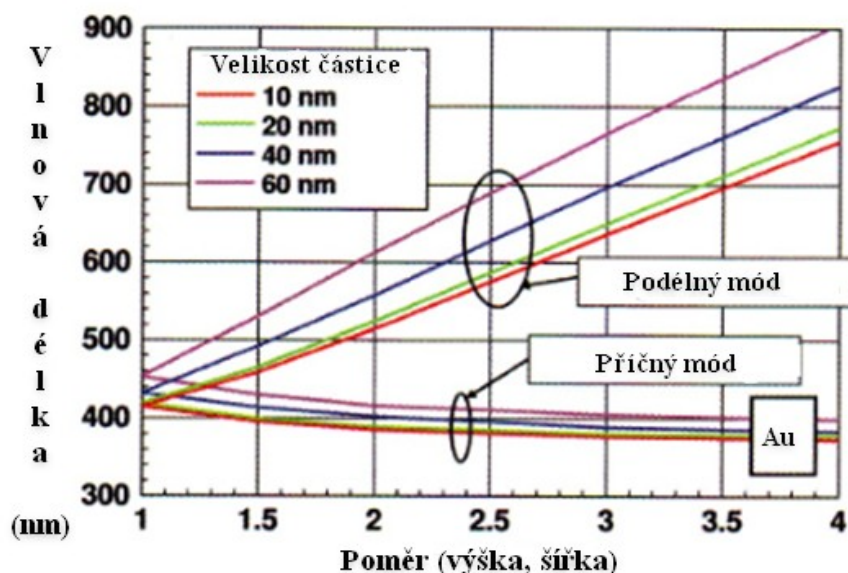
Frekvence rezonanční absorpce povrchového plazmonu se s velikostí částice mění jen mírně, proto optické vlastnosti kovových nanočástic jsou relativně v širokém velikostním rozsahu, téměř neovlivněny velikostí nanočástice.

Důvodem pro velikostní nezávislost je, že průměrná volná vlnová délka volných elektronů v kovech je přibližně 50 nm, která dovoluje elektronům „cestovat nerušeně“ skrz celou nanočástici. Dalším důvodem je, že všechny interakce nastávají pouze s povrchem a rozptyl světla z objemu nanočástice je zanedbatelný [2].

Nicméně, při tvarové anizotropii nanočástic, jako jsou např. elipsoidy či tyčinky, se optické vlastnosti změny výrazně. Existují dvě významné plazmonové rezonance (obr. 4):

- (1) Transverzální (příčná plazmonová rezonance), nezávislá na poměru šířka/výška, vedoucí k stejnému absorpčnímu maximu jako pro kulové nanočástice.

(2) Longitudinální (podélné plazmonové rezonance), která má absorpční maxima pro delší vlnové délky, charakteristické pro poměr výška/šířka. Elipsoidové částice s koeficientem na ose x blíží se k jedné vedou k rozšiřování absorpčního pásu [2].



Obr. 4 Vlnová délka absorpčního maxima pro povrchové plazmony Au nanočástic s různými poměry výška/šířka [2].

Jde vidět, že transverzální plazmonové rezonance jsou téměř nezávislé na velikosti částic, zatímco longitudinální plazmonová rezonance závisí na průměru částice a poměru výška/šířka. Pro nanočástice rozměrů větších než 50 nm je vlnová délka absorpčního maxima téměř nezávislá na velikosti částic. Změny absorpčních maxim nastávají až pro rozměry nanočástic nižší jak 50 nm. [2].

2. ELEKTRONOVÁ MIKROSKOPIE

Elektronová mikroskopie se stala nepostradatelnou metodou ke studiu a pozorování nanočástic především z důvodu možnosti dosáhnout atomárního rozlišení. Právě vlnová délka elektronu umožňuje rozlišení v řádu nanometrů, což světelné mikroskopy zdaleka nedosahují. Vlnovou délku elektronu ovlivňuje nastavitelné urychlovací napětí. Urychlovací napětí je dáno rozdílem potenciálu mezi katodou a anodou elektronového děla, v rozmezí (0,1 – 100 kV).

V dnešní době jsou moderní laboratoře elektronové mikroskopie vybaveny SEM v kombinaci s EDX systémem. V minulosti byly pro analýzu kombinovány funkčně nezávislý SEM a EDX systém a obsluha musela zvládnout odlišné operace pro každou část zvlášť. Vznikla proto SEM/EDX systémová analýza, které spojuje SEM a EDX do jedné jednotky navržené způsobem, který umožňuje obsluhu, aby snadným ovládáním dosáhla rychlého a přesného zobrazení a přesné EDX mikroanalýzy [4].

Pro bezproblémové sloučení SEM a EDX je v SEM/EDX výpočetní technika pro každou jednotku spojená z důvodu sdílení dat a software poskytuje snadnou provozuschopnost. Spojením obou jednotek a pomocí sofistikovaného softwaru jsou klávesnice, myš a dva monitory používány pro snadné ovládání funkcí SEM a EDX. Uživatelské rozhraní na SEM jednotce má vyhrazené EDX okno, které může být použito k ovládání EDX jednotky. Pracovní postupy jsou dále zjednodušeny nastavením jednoho z monitorů k tomu, aby zobrazil náhled na preparát a druhý k tomu, aby zobrazil analytická data [4].

Obsluha SEM jednoduše vybírá postup, který odpovídá určitým vlastnostem vzorku. Specifikuje oblasti vzorku, které mají být analyzovány na obrazu SEM a spustí EDX analýzu, která je vykonaná automaticky. Výsledek měření je zobrazen na monitoru SEM. Získaná obrazová data ze SEM mohou být použita jako základní data pro EDX mikroanalýzu, tzn., že nastavené podmínky pro SEM jednotku jsou automaticky převedené do EDX jednotky [4].

2.1. Elektronový skenovací mikroskop FE - SU 6600

Skenovací elektronový mikroskop je složité zařízení a není nutné jeho funkci z pohledu EDX mikroanalýzy popisovat. Proto bude zaměřeno pouze na popis primárního elektronového zdroje, interakci primárního elektronového paprsku se vzorkem a detekci emitovaného RTG záření vzniklého při této interakci.

Praktická část diplomové práce byla vykonána na elektronovém mikroskopu Field Emission SEM Hitachi SU6600. Hitachi SU6600 je moderní a všestranný SEM pro různorodé aplikace, které jsou rozhodující pro uplatnění moderních technologií, kam patří rovněž i nanotechnologie [5].

Mikroskop využívá vyspělou technologii a vylepšený Schottkyho zdroj elektronů, využívající emisi elektronů, s vysokým (sondovacím) proudem a jeho vysokou stabilitou.

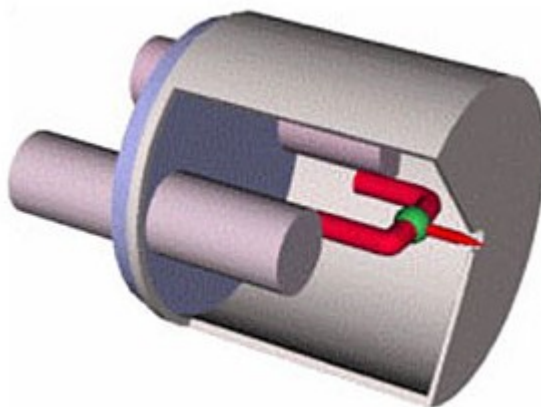
SU6600 umožňuje propojení s EDX systémem, WDX systémem a dalšími systémy pro všestranné materiálové analýzy. Poskytuje vysoké rozlišení obrazu a přesnou charakterizaci materiálů [5].

SEM umožňuje pozorování vzorku ve více režimech, které rozlišujeme podle druhu signálu, který detekujeme a analyzujeme příslušným detektorem. Obraz lze pořizovat v režimu sekundárních elektronů (SE) nebo v režimu zpětně odražených elektronů (BSE). Při pozorování vzorků a následného pořizování snímků nanočástic v této diplomové práci byl vždy použit režim SE.

2.2. Schottkyho emisní zdroj elektronů

Dnes jsou na zdroje elektronů kladeny požadavky, jako je malá velikost zdroje, nízké rozpětí emisní energie elektronů, vysoká intenzita elektronového paprsku na prostorový úhel ($\text{A/cm}^2\cdot\text{sr}$), nízký šum a dlouhodobá stabilita, při jednoduchém ovládání a nízkých nákladech na provoz. Schottkyho a studené emisní zdroje vynikají, ve srovnání s termoemisními zdroji, malou velikostí, intenzitou a životností. Jsou mnohem menší a mají 100 krát vyšší intenzitu, než termoemisní zdroje. Pro svou spolehlivost a výkonost stále častěji nahrazuje

Schottkyho emisní zdroj (obr. 5) starší používané zdroje elektronů jako je wolframové vlákno, katodu LaB_6 , nebo studené emisní zdroje [6].



Obr. 5 Ukázka řezu Schottkyho emisním zdrojem [7]

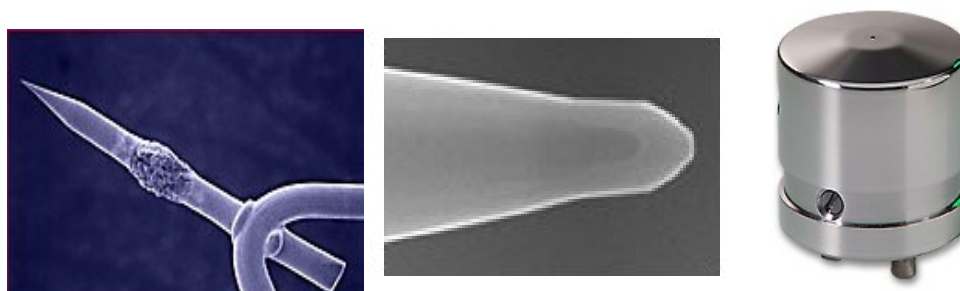
Tento zdroj elektronů je preferován i z důvodu vyšší stability proudu svazku. Vyžaduje nižší elektrické pole na získání stejné emise elektronů, než ostatní emitory. Elektrické pole na emitoru je nastavitelné napětím, rozměrem, tvarem či ostroť emitoru. Pro dané elektrické napětí je elektrické pole tím silnější, čím ostřejší a menší je emitor (hrot). Proto má Schottkyho emitor větší poloměr (asi $0.4 - 1 \mu\text{m}$), než studené emisní zdroje. Šum Schottkyho zdroje je velice malý, nepřímo úměrný velikosti emisní plochy, a proto se zvyšuje, se zmenšující se emisní plochou [8].

Schottkyho zdroj elektronů je aktuálně nejpokročilejší komerčně dostupný zdroj používaný v SEM. Tento zdroj využívá tzv. Schottkyho jevu či efektu. Tento jev můžeme popsat jako zvýšení průtoku elektronů z povrchu zahřátého materiálu aplikací elektrického pole, které snižuje hodnotu energie, požadované pro emisi elektronů. Jednoduše řečeno, jde o zesílení tepelné emise elektronů z kovu do vakua vlivem vnějšího elektrického pole. Minimální energie požadovaná k tomu, aby elektron opustil povrch určitého materiálu nazvaná výstupní práce, je dodávána teplem. Dále aplikované velmi slabé elektrické pole jednoduše odnáší emitované elektrony od povrchu materiálu [9].

Jak je aplikované pole (napětí) zvyšováno, výstupní práce se stále snižuje a tím se zvyšuje emisní proud elektronů. Při vyšší intenzitě elektrického pole se začne podílet na zesílení proudu elektronů studená emise [9].

Mechanismus emise Schottkyho zdroje tak spočívá ve snížení potenciálové bariéry elektrickým polem a v umožnění úniku elektronů ve vyšších elektronových hladinách. Pro vysoké elektrické pole se potenciálová bariéra stává tenčí a tím zajišťuje značný příspěvek emise prostřednictvím tunelového jevu [10].

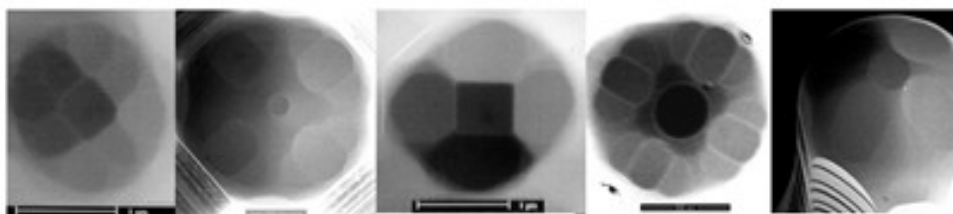
Schottkyho zdroj se tedy skládá z monokrystalického wolframového drátu (obr. 6) na jednom konci vyleptaným do špičky (hrotu). Hrot je opatřen ploškami určenými Millerovými indexy krystalografických rovin (100) kolmými k ose drátu (obr. 6, 7).



Obr. 6 Zleva: wolframový hrot Schottkyho emisního zdroje a ZrO_x rezervoár redukující výstupní práci plošek, dále detail hrotu s ploškami a napravo pohled na celkový Schottkyho zdroj [7, 8]

Na druhém konci monokrystalického drátu je svár k polykrystalickému wolframovému drátu přibližně stejného průměru. Tahle polykrystalická smyčka wolframu je upevněna ke dvěma pólům, které jsou vloženy do válcovitého keramického základu [7].

Asi v polovině monokrystalického drátu je nanesený zásobník (rezervoár) s ZrO_x . Ten zajišťuje ploškám v krystalografickém směru (100) mnohem nižší výstupní práci, než jiné krystalografické orientace. Emise ze zdroje je řízena zvýšenou teplotou (1800 K) ve vakuu [10].



Obr. 7 SEM obrazy špičky hrotů ukazující různé geometrie centrálních plošek emitující elektrony [10].

2.3. Interakce primárního elektronového svazku se vzorkem

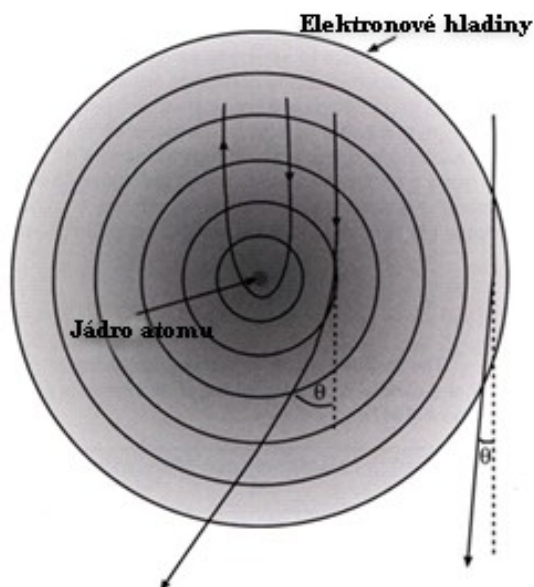
Svazek elektronů je typem „ionizujícího záření“, které je schopné uvolnění pevně vázaných vnitřních elektronů v obalu atomu z přitažlivého pole atomového jádra. Jedna z výhod je, že generuje široký okruh druhotných signálů ze vzorku (obr. 8) [11].



Obr. 8 Vznikající druhy signálů po dopadu primárního elektronového svazku na vzorek [12]

Při dopadu urychlených primárních elektronů ze Schottkyho zdroje na povrch preparátu dochází k pružnému (elastickému) a nepružnému (neelastickému) rozptylu elektronů a touto vzájemnou interakcí vznikají různé signály. Některé z těchto signálů jsou použity v „analytické elektronové mikroskopii“ a přinášejí nám různé informace a podrobnosti o zkoumaných vzorcích.

Při pružném rozptylu nedochází (v aproximaci) ke ztrátě energie elektronů. Pružný rozptyl se projevuje způsobem, který zahrnuje Coulombovu interakci atomového jádra (obr. 9). Jestliže elektron proniká elektronovým oblakem a blíží se jádru, je silně přitahován a může být rozptýlen pod většími úhly. Pružným rozptylem vznikají BSE [13, 11].



Obr. 9 Ukázka pružně rozptýlených elektronů [11]

Nepružný rozptyl vzniká tak, že vysokoenergetický primární elektron proniká hlouběji do atomu, do vrstev blízkých jádru. Zde ztrácí část své energie [12]. Je nepravděpodobné, že elektron ztratí všechnu svoji energii při jediné jaderné interakci. Nepružný rozptyl produkuje řadu úhlů rozptylu, ale nelze uvést jednoduchý vztah mezi ztracenou energií a úhlem rozptylu [11].

Nepružné (neelastické) procesy dělíme do tří částí:

- Procesy generující RTG záření.
- Procesy generující SE.
- Procesy vyplývající z kolektivních interakcí s mnoha atomy.

Každý druh signálu má své využití při studiu a měření specifických vlastností vzorku, případně lze využít i kombinaci více signálů. Z toho důvodu se v SEM využívá celá řada detektorů a je dobré vědět, který signál a příslušný detektor použít v určité oblasti zkoumání vzorku.

Vzájemnou interakcí vznikají tyto druhy signálů:

Zpětně odražené elektrony (BSE)

Tyto elektrony jsou primárními elektrony, vracejícími se po Coulombovské interakci s jádrem atomu s malou ztrátou energie. [11].

Sekundární elektrony (SE)

Jestliže jsou elektrony ve vodivostním či valenčním pásu, potom není potřeba velká energie k tomu, aby byly elektrony vyraženy primárním elektronovým paprskem. Tyto elektrony se nazývají “pomalé SE” s energiemi typicky pod 50 eV. Jestliže jsou elektrony silně vázané ve vnitřních hladinách atomu, tak po vyražení mimo jejich hladinu, mohou mít významnou část (až do 50%) energie primárního paprsku. Tyto elektrony označujeme jako “rychlé SE” [11].

Augerovy elektrony (AE)

Jsou dalším typem SE a vznikají, když jsou elektrony vyraženy z vnitřní hladiny energií uvolněnou při návratu atomu z excitovaného stavu do stavu základního. Emise AE je alternativa k RTG emisi, při vracení se ionizovaného atomu do stavu základního [11].

Katodoluminiscence

Vzniká, pokud elektron z valenčního pásu přechází přes zakázaný do vodivostního, čímž vznikne ve valenčním pásu vakance. Rekombinací elektronu dochází k vyzařování energie ve formě fotonu [11].

Elektrony, především SE a BSE, jsou v SEM nejdůležitější. SE dávají informaci o topografii povrchu, zatímco BSE mají zkreslenou informaci o topografii, protože vystupují z větší hloubky, ale umožňují rozlišit místa s odlišným chemickým složením. Signál je využíván při pořizování snímků nanočástic (SE) a při orientaci pro EDX analýzu (BSE).

Z pohledu EDX je důležitá analýza RTG záření, které vystupuje ze vzorku. Vznikají dva druhy RTG záření - spojitě RTG záření a charakteristické RTG záření (následující kapitoly 2.4, 2.5).

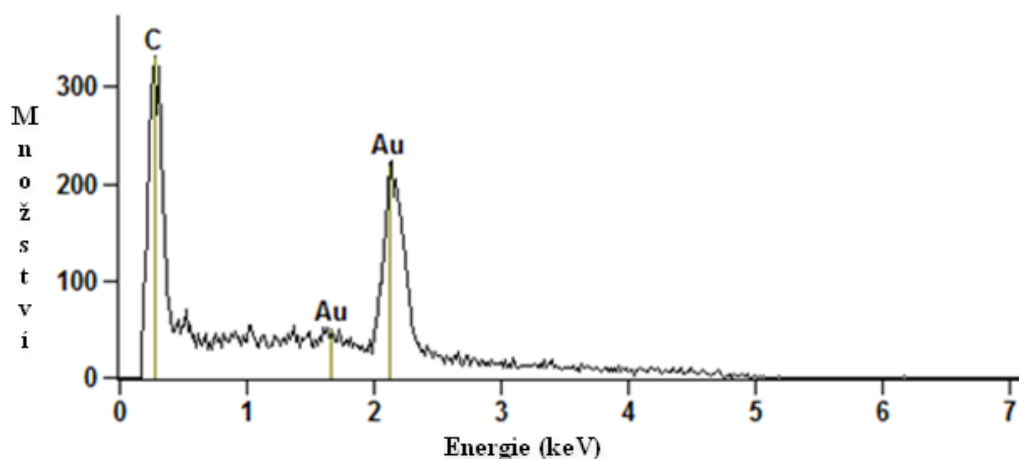
2.4. Spojité RTG záření

RTG záření je druh elektromagnetického záření, které leží mimo rozsah viditelného záření, s příslušnou vlnovou délkou, která se pohybuje v rozmezí (1 pm až 10 nm). Jedná se o záření se silnými ionizačními účinky [14].

Spojité RTG záření bývá též nazýváno jako brzdné záření a vzniká zpomalením urychleného primárního elektronu ve zkoumaném vzorku. Elektron nepružně interaguje s jádry atomů. Jeho vysoká kinetická energie je přeměněna na jinou formu energie a to na energii elektromagnetického záření, neboli na energii fotonu RTG záření. Jinými slovy je elektron přitahován Coulombovou silou jádra a následně bržděn účinkem této síly. Pokud prolétává blízko jádra, vzniká tím spojité energetické spektrum kvanta RTG záření [11].

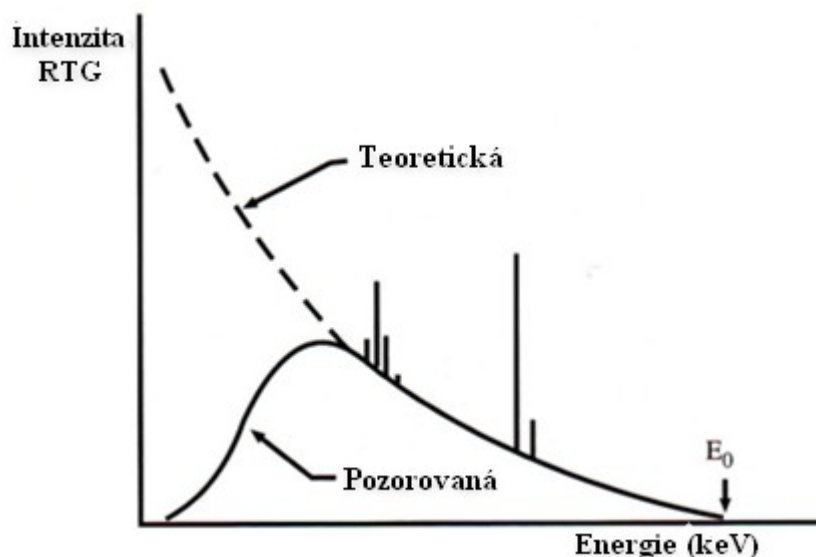
Energetické ztráty jsou spojité a závislé na příslušném urychlovacím napětí a na úhlu dopadu mezi primárním svazkem a vzorkem. Spojitá složka RTG záření vystupuje jako faktor, který zhoršuje výsledky analýzy charakteristického RTG záření. Spojité RTG záření je vysoce anizotropní a je polychromatické, protože jsou v něm obsaženy fotony různých vlnových délek [13].

Na obrázku 10 je ukázka spojitěho (brzdného) RTG záření a dvou píků charakteristického RTG záření C a Au.



Obr. 10 EDX spektrum nanočástice Au, mezi charakteristickými vrcholy C a Au je možné pozorovat spojité RTG záření.

Intenzita brzdného záření je funkcí energie primárního svazku (obr. 11). Vygenerovaná intenzita se rychle zvyšuje v nízkých energiích, ale velké množství energie brzdného záření je absorbováno ve vzorku a v detektoru, tímto intenzita klesá k nule. E_0 je energie primárních elektronů způsobující emisi RTG záření. Obrázek 11 také ukazuje dvě soustavy charakteristických píků, které jsou navrstveny na brzdném záření [11].

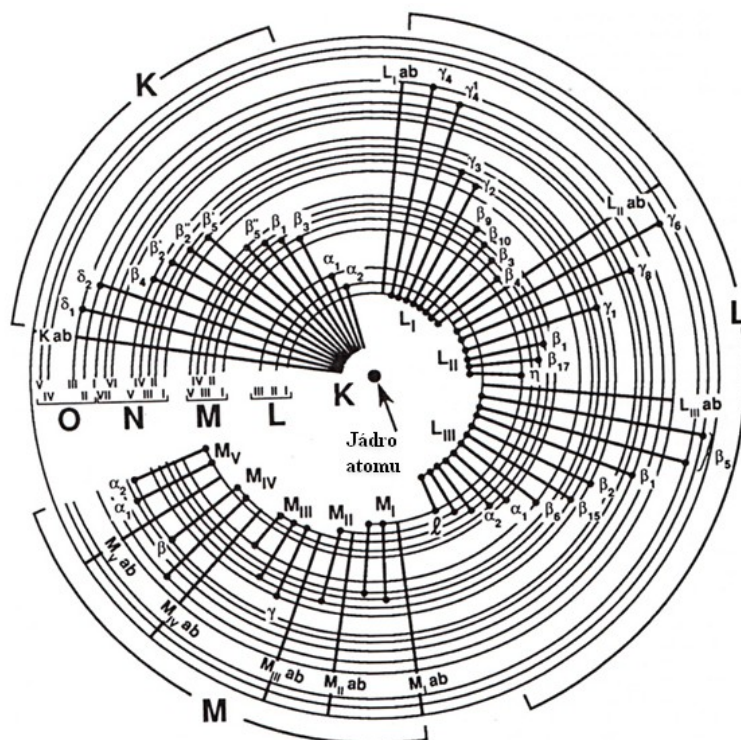


Obr. 11 Intenzita brzdného RTG záření jako funkce energie [11]

2.5. Charakteristické RTG záření

Vznik charakteristického RTG záření vychází z teorie, že jednotlivé elektrony se pohybují kolem jádra atomu v určitých orbitalech. Při aproximaci hovoříme o kruhových drahách neboli elektronových hladinách, nacházejících se v různé vzdálenosti od atomového jádra. Kvantová mechanika jednotlivým orbitalům (hladinám) přiřadila určité označení. Označení začíná hladinou nacházející se nejbližší jádru, označenou písmenem K. Hladiny více vzdálené atomovému jádru se dále označují písmeny L, M, N. Počet hladin závisí na druhu atomu neboli na jeho protonovém čísle. Každá hladina má svou určitou potenciální energii, která je prakticky udávána v eV [11].

Z důvodu rozštěpení energie jednotlivých hladin na více podhladin, může mít například orbital L další tři podhladiny označené jako L_1 , L_2 , L_3 (obr. 12). Číslem se tak označují jednotlivé podvrstvy a to opět v závislosti na vzdálenosti od jádra. V tomto případě podvrstva nejbližší jádru, má označení indexem 1 a tyto indexy se zvětšují s tím, jak se podhladiny vzdalují od jádra [12].



Obr. 12 Přechody mezi elektronovými hladinami vedoucí k emisi charakteristického RTG záření [11]

Elektron patří mezi částice zvané fermiony, mající poločíselný spin a podléhá určitému pravidlu při obsazování jednotlivých hladin. Obsazovacím pravidlem pro fermiony je Pauliho vylučovací princip. Je to princip kvantové mechaniky, který říká, že žádné dva nerozlišitelné fermiony nemohou být ve stejném kvantovém stavu. Tzn., že je povoleno, aby pouze dva elektrony byly v každé energetické hladině s jejich spiny opačně orientovanými. Tímto pravidlem je umožněn výskyt pouze jednoho elektronu v každém rozlišeném kvantovém stavu. Počet elektronů, které mohou obsadit n -tou elektronovou hladinu atomu je $2n^2$. Kde n je hlavní kvantové číslo.

„K hladina“ atomu se tedy skládá ze dvou elektronů pro $n = 1$, která je následována „L hladinou“ s $n = 2$ a „M hladinou“ s $n = 3$. Tyto uzavřené hladiny K, L, M pak dohromady obsahují 2, 8 a 18 elektronů [1].

Právě přechody elektronů mezi těmito jednotlivými hladinami vedou k uvolnění energie, která v určitých případech odpovídá energii RTG záření. Vznik charakteristického RTG záření nastane, pokud primární urychlený elektron vyrazí elektron z atomu vzorku na některé vnitřní hladině (blízké jádru) např. z hladiny K. K vyražení dojde pouze za předpokladu, že dojde k předání energie větší, než je energie kritická (E_c) pro danou vrstvu (K, L atd.) [15].

Na místě po vyraženém elektronu vznikne prázdné místo, tzv. díra neboli vakance. Nepřítomností elektronu je narušen rovnovážný stav atomu jako celku (= atom je v excitovaném stavu). Takhle ionizovaný atom spěje opět do stavu s minimální energií (= do základního stavu). Do stavu s minimální energií se dostane tím způsobem, že prázdné místo např. podhladinu L_3 je obsazeno elektronem z některé vyšší energetické hladiny, např. hladiny M_5 . Rozdíl potenciálních energií těchto dvou hladin M_5 a L_3 mezi kterými se přeskok elektronu odehrál, je vyzářen ve formě kvanta RTG záření nebo je energie předána AE. Tyto přechody mají své konkrétní označení, znázorněné na obr. 12. V popsaném případě má přechod označení $L_3\alpha_1$. Potom, co elektron z hladiny M_5 přeskočí na prázdné místo po vyraženém elektronu na hladině L_3 , vzniká na hladině M_5 opět další vakance, která je obsazena elektronem z některé následující vyšší hladiny, např. N. Emitované záření má opět svou charakteristickou energii a také své konkrétní označení [11, 15].

Veškeré RTG přechody se značí podle toho, z které vrstvy a do jaké vrstvy elektron přechází při zaplňování díry. Energie, vzniklé potenciálním rozdílem mezi dvěma energetickými hladinami, jsou tabelovány a využívají se při identifikaci chemického složení vzorku. Každý prvek periodické tabulky má své jedinečné rozložení energetických hladin a také jedinečné hodnoty energií při všech možných povolených přechodech mezi dvěma hladinami.

Tyto energie slouží jako „otisky prstu“ každého chemického prvku a tímto způsobem je tedy možné zjistit chemické složení zkoumaného vzorku.

2.6. Detekce RTG záření

Posledním krokem pro vyhodnocení charakteristického RTG záření a následného získání EDX spektra je detekce RTG záření vznikajícího způsobem popsaným v kapitole 2.4 (Spojité RTG záření) a 2.5 (Charakteristické RTG záření). SEM může být vybaven EDX analyzátozem, který je doplněn softwarem pro zpracování dat. SEM používaný v této diplomové práci je vybaven EDX systémem NORAN SYSTEM 7 využívajícího software NNS.

2.7. Software EDX detektoru

NNS je první verze softwaru, který podporuje NORAN System 6 a nový EDX system NORAN System 7. NORAN System 7 má schopnost zpracovat mnohem více RTG pulzů než předchozí systémy, dovolující více než 10^6 RTG pulzů za sekundu v každém ze dvou číslicových (digitálních) impulzových procesorů. Hlavní rozdíly oproti předchozím verzím softwaru jsou, že časové konstanty jsou v jednotkách nanosekund namísto mikrosekund. Tato verze softwaru také poskytuje zlepšené sumární algoritmy [16].

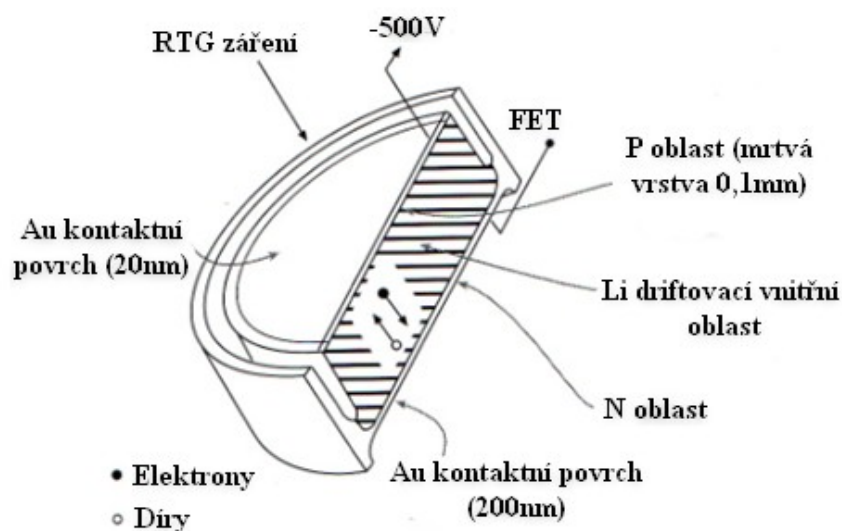
2.8. EDX detektor RTG záření

SEM obsahuje Thermo Scientific NanoTrace Si (Li) RTG detektor (obr. 13). Thermo Scientific NanoTrace LN₂ chlazený Si (Li) detektor RTG záření poskytuje mikroanalýzu s vysokými rozlišením a nízkou energetickou citlivostí [17].



Obr. 13 Thermo Scientific NanoTrace detektor RTG záření [17]

Thermo Scientific NanoTrace detektor RTG záření poskytuje vysoký výkon pro všechny velikosti senzoru. NanoTrace detektor využívá aktivní oblasti od 10 mm^2 do 50 mm^2 , pro více než 900 konfigurací elektronových mikroskopů. Nízká energetická citlivost a vysoké rozlišení dovolují přesnou kvalitativní a kvantitativní analýzu [17]. Schéma NanoTrace polovodičového Si (Li) detektoru ilustruje obr. 14.



Obr. 14 Blokové schéma Si (Li) polovodičového detektorem [18]

Detektor pracuje na principu obráceně nastavené PIN diody. Když RTG záření interaguje s polovodičem, dochází primárně k přechodu elektronů z valenčního pásu do pásu vodivostního a vytvoření páru elektron-díra. Vysokoenergetické elektrony ztratí energii v křemíku (Si). Energie požadovaná pro tento přenos v Si je -3.8 eV, v provozní teplotě kapalného dusíku. Od charakteristického RTG záření s typickou energií více než 1 keV, mohou být vygenerovány tisíce párů elektron-díra. Počet elektronů či děr vytvořených přímo je úměrný energii přicházejícího RTG záření [18].

Jelikož RTG záření proniká hmotou mnohem snadněji než elektrony, potřebujeme pro RTG záření silnou oblast k tomu, aby vytvořila páry elektron-díra. V praxi, potřebujeme mít vnitřní oblast mezi P a N polovodičem, která je asi 3 mm silná. Skutečný Si obvykle obsahuje nečistoty akceptorového druhu a tak vystupuje jako P polovodič, proto je dopován lithiem (Li). Elektrony a díry vygenerované RTG zářením představují ještě velmi malý náboj (asi 10^{16} C). Proto použité záporné předpětí mezi ohmickými kontakty, na které jsou napařené tenké kovové filmy z Au či Ni, 10 - 20 nm silné na čelní stěnu a 200 nm silné na zadní straně, zajišťuje sběr většiny signálu. Tento kovový film také produkuje P polovodičovou oblast v přední části krystalu a N polovodičovou oblast v zadní část krystalu [18].

Aplikujeme-li závěrné předpětí, záporný náboj je umístěný na P oblasti v přední části detektoru a kladný náboj na zadní části, elektrony a díry jsou oddělené a může být měřený puls elektronů v zadním ohmickém kontaktu, po kterém je signál zesílený FET. Velikost tohoto pulsu je úměrná energii RTG záření, které vygenerovalo páry elektron-díra [18].

Je nutné chlazení detektoru z důvodu termické energie, která by aktivovala páry elektron-díra, dávající vysokou úroveň šumu. Dále hladina šumu ve FET by maskovala signály z nízko energetického RTG záření. Z těchto důvodů chladíme detektor i FET kapalným dusíkem, pomocí charakteristické Dewarovy nádoby [18]. Rozlišení detektoru je 140 eV na Mn $K\alpha$, 90 eV na F $K\alpha$ a 80 eV na C $K\alpha$ [17].

3. EDX MIKROANALÝZA

Pojem EDX je označení pro “Energy Dispersive X-Ray Analysis“. Můžeme se setkat i s pojmem EDS “Energy Dispersive spektroskopie“. Je to jedna z mnoha druhů spektroskopie a jedna z účinných metod, používaná ve spojení s elektronovou mikroskopií, pomocí které jsme schopni rychle a efektivně určit složení vzorku, tedy konkrétní zastoupení chemických prvků, ze kterých se studovaný vzorek skládá.

Určení zastoupení prvků, jak už název této metody napovídá, se provádí pomocí detekce energie RTG záření, které vzniká interakcí primárního elektronového paprsku ze skenovacího elektronového mikroskopu s jednotlivými atomy zkoumaného preparátu. Tato metoda má velice široké uplatnění nejen ve fyzikálních oborech, používá se i např. pro zjištění složení půdy v archeologii, určení mineralizace skloviny v zubním lékařství, pro kontrolu složení nanosených povlaků a nátěrů na nejrůznější povrchy, atd.

Existují dva přístupy jak provést EDX mikroanalýzu, obě metody se liší hlavně přesností výsledného spektra od skutečného složení vzorku.

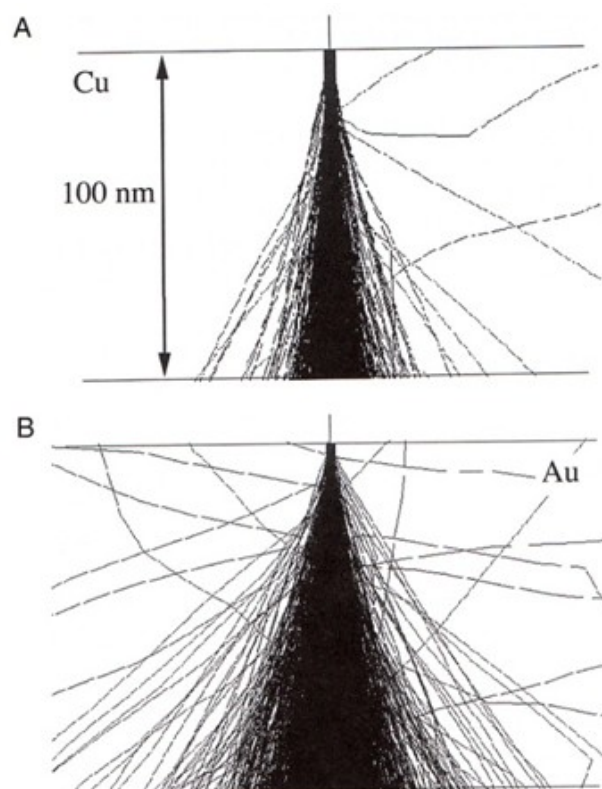
1. Kvalitativní EDX mikroanalýza, kterou můžeme detekovat prvky určité oblasti v závislosti na druhu a kvalitě detektoru. Jak bude velký rozsah detekce prvků, záleží na citlivosti konkrétního detektoru, na protonovém čísle studovaného vzorku a na délce expozičního času při načítání EDX spektra [19].

2. Kvantitativní EDX mikroanalýza, která vychází z porovnání spekter. Srovnávají se intenzity čar RTG záření měřených prvků ve studovaném vzorku s intenzitami odpovídajících čar produkovaných z určitého standardu. Pro studium nanočástic v této práci bude využita pouze metoda kvalitativní, přesněji semikvalitativní metoda, srovnávající EDX spektra při stejných parametrech měření [19].

3.1. Excitační objem

Při dopadu urychleného primárního elektronového svazku na preparát dochází k tomu, že pod povrchem preparátů se začnou primární i vzniklé druhy SE (kapitola 2.3.) pohybovat náhodným a velmi chaotickým způsobem [20].

I přes chaotický pohyb elektronů, lze přibližně určit v jaké hloubce pod povrchem vznikají a jakého prostoru či objemu konkrétní druhy signálů dosahují. Existují speciální stochastické numerické metody simulace drah elektronu. Používá se metoda nazvaná Monte – Carlo. Pomocí této metody, využívající náhodných čísel, lze chaotický pohyb elektronů a objem, kterého dosahují, přibližně popsat. Obrázek 15 zobrazuje simulace pohybu elektronů ve 100 nm měděné (Cu) a Au fólii. Lze si všimnout, že rozptyl elektronu se zvyšuje se zvyšujícím se protonovým číslem vzorku [11, 21].

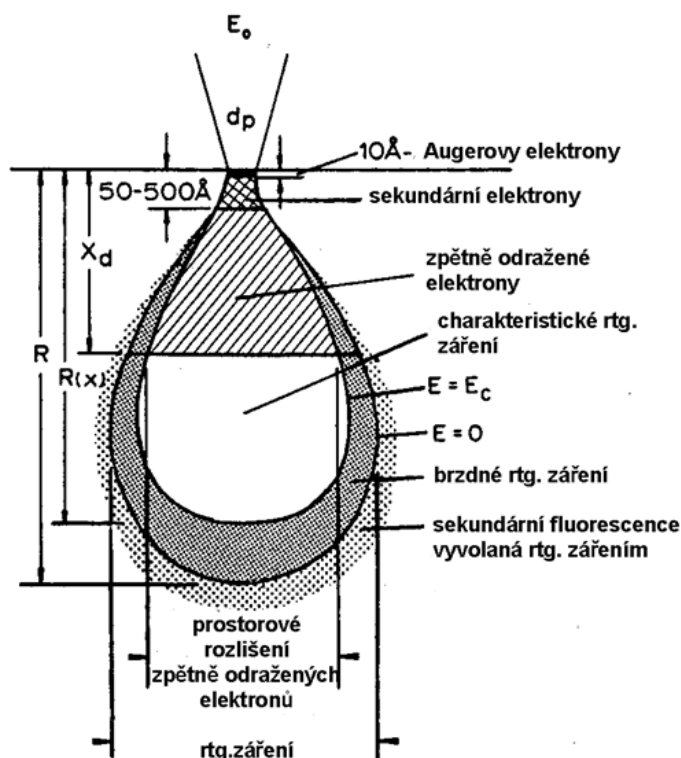


Obr. 15 Simulace drah elektronu skrze tenké (100 nm) fólie metodou Monte – Carlo. A – fólie Cu a B - fólie Au [11].

Každý signál má svůj tzv. excitační objem, popř. objem interakce, který dosahuje určité hloubky. Většina signálu pochází z blízkosti povrchu vzorku. To je způsobeno tím, že dopadající elektrony, stejně jako emitované RTG záření, mohou proniknout materiálem do určité vzdálenosti před tím, než se absorbují [15].

Hloubky excitačních objemů se pohybují v řádech od několika desítek nanometrů do několika mikrometrů pod povrchem. Spojitá i charakteristická složka RTG záření vzniká v hloubce v řádech mikrometrů. Podle toho se studovaná metoda nazývá EDX mikroanalýza.

Rozsahy excitačních objemů pro jednotlivá emitovaná záření a jejich prostorové rozlišení graficky znázorňuje obrázek 16. Prostorové rozlišení pro RTG záření a BSE je přibližně stejné jako příslušné hloubky excitačních objemů $R(x)$, X_d . Na druhé straně, prostorové rozlišení SE a AE je nezávislé na rozsahu excitačních objemů těchto signálů a je přibližně stejné jako průměr primárního svazku d_p , zatímco prostorové rozlišení BSE a RTG signálů je obvykle mnohem větší než d_p [22].



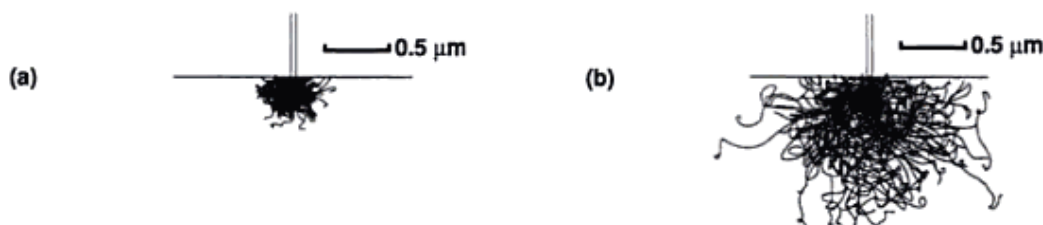
Obr. 16 Přehled rozsahu excitačních objemů a prostorového rozlišení BSE, SE, RTG záření a AE produkovaných v SEM [22].

Velikost a tvar excitačního objemu jsou závislé na faktorech:

- Složení materiálu (protonové číslo) vzorku - těžší prvky např. kovy vytvoří více odražených elektronů než lehké prvky a proto je hloubka průniku primárních elektronů u kovů nižší.
- Na úhlu dopadu primárních elektronů na vzorek.
- Na energii dopadajícího primárního záření danou příslušným urychlovacím napětím. Se snižujícím se urychlujícím napětím se excitační objem stává menším a mělkým [20].

3.2. Závislost velikosti excitačního objemu na urychlovacím napětí

Excitační objem je nejvíce ovlivněn velikostí urychlovacího napětí primárního svazku elektronů. 1eV je energie, kterou získá elektron, projde-li mezi dvěma místy elektrického pole s napětím 1 V. Ve snaze dosáhnout větší hloubky excitace či větší hloubky excitačního objemu lze zvýšit energii dopadajících elektronů na desítky keV. Primární paprsek s vyšší energií dokáže proniknout hlouběji do vzorku (obr. 17), jak naznačuje simulace excitačního objemu pomocí metody Monte – Carlo, která je funkcí urychlovacího napětí primárního svazku [23].



Obr. 17 Simulace excitačních objemů při urychlovacím napětí 10 kV(a,) a při 20 kV(b,) [23]

Elektronový paprsek musí mít energii větší než kritická hodnota pro elektron na vnitřní hladině atomu, aby jej ionizoval. Tato ionizační energie je nazvaná kritickou ionizační energií (E_c). Pro generaci RTG zařízení, pak energie paprsku E_0 musí být větší než E_c . Hodnota E_c se zvyšuje pro elektrony pevně vázané k jádru, tedy pro hladinu nejbližší jádru K je vyšší E_c než pro hladinu L.

Atomy s vyšším protonovým číslem mají více protonů a proto mají vyšší E_c [11]. Jak velké hloubky excitační objem dosáhne lze přibližně vypočítat pomocí střední hloubky penetrace (R) ve vzorku podle vzorce [15]:

$$R = 0,33 (E_0^2 - E_c^2) / \rho, \text{ kde}$$

R střední hloubka penetrace

E_0energie primárního elektronu (v keV)

E_c kritická ionizační energie (keV) ($E_c \text{ Au } M\alpha_1 = 2,123 \text{ keV}$)

ρ hustota vzorku (v g/cm^3) ($\rho \text{ Au} = 19,32 \text{ g/cm}^3$)

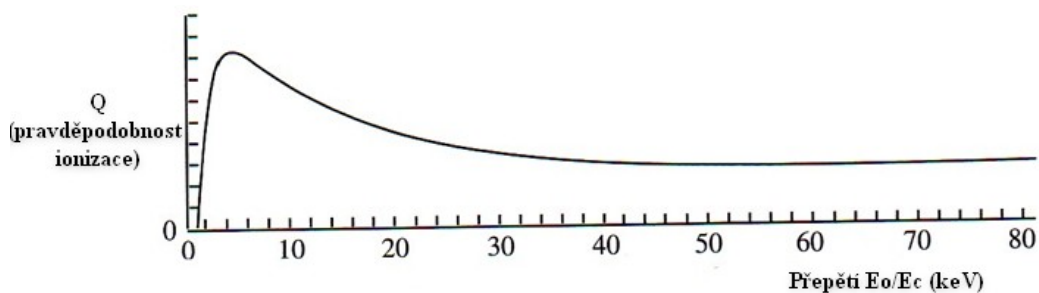
Následující tabulka (tab. 1) obsahuje vypočtené hodnoty R Au pro hodnoty energie primárního svazku 5keV, 10keV a 15keV.

Tab. 1 Střední hloubky penetrace pro jednotlivé energie primárního svazku

E_0	5 keV	10 keV	15 keV
R	35 nm	163 nm	376 nm

3.3. Optimální urychlovací napětí primárního elektronového svazku

Existuje tzv. ionizační účinný průřez (Q) pro charakteristické RTG záření (obr. 18). Q je závislý na energii primárního paprsku. Jde o průběh pravděpodobnosti ionizace [11].



Obr. 18 Diagram (průběh) ionizačního účinného průřezu v závislosti na energii primárního elektronového svazku E_0 [11]

Ionizační účinný průřez je dán podílem E_0 a E_c příslušné hladiny (obr. 18). Tento podíl nazýváme přepětí, které má své maximum. Maximum křivky ionizačního účinného průřezu, tedy nejvyšší pravděpodobnost ionizace, nastává při přepětí přibližně $U = E_0 / E_c = 3$ až 5 , tzn., že nejvyšší pravděpodobnost ionizace nastává při energii E_0 3 až 5 krát vyšší než E_c příslušné hladiny, pro určitý prvek [15].

Jestliže E_0 nabývá hodnot stejných či menších než E_c příslušné hladiny, ionizační účinný průřez rapidně klesá. Naopak, když E_0 nabývá vysokých hodnot, začne se ionizační účinný průřez pomalu snižovat, až se stává konstantním [11].

Tím optimální excitace všech hladin a všech prvků zkoumaného vzorku nikdy není dána, měří se spektrum všech kvant RTG záření pouze s jednou určitou E_0 (při jednom urychlovacím napětí SEM).

Stojíme před problémem optimalizace podmínek EDX mikroanalýzy. Větší urychlující napětí zlepšuje excitaci, zvyšuje pronikání elektronů do hloubky (hloubku penetrace elektronů), ale tím zvyšuje i absorpci RTG kvant vygenerovaných ve vzorku. Excitace by měla být tak velká, že pro všechny elementy ve vzorku je přepětí nejméně $U = 2$. Kvůli účinkům absorpce, která může zhoršit vyhodnocení EDX spekter, volba primární energie elektronu by neměla být příliš vysoká [15].

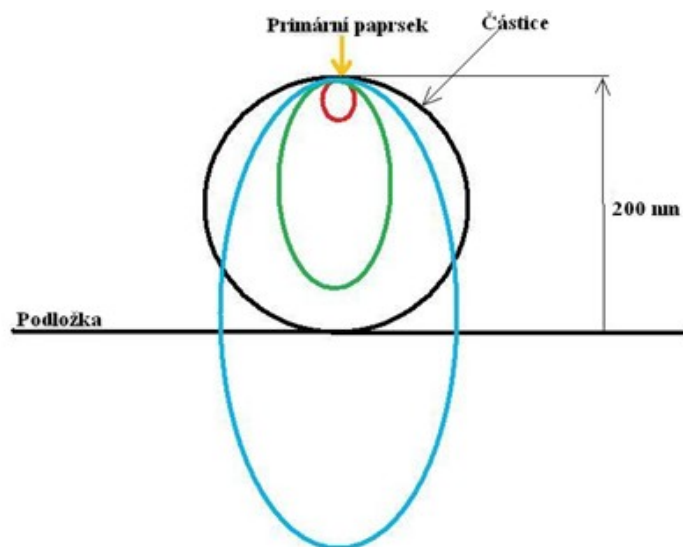
3.4. Velikost excitačního objemu (střední hloubky penetrace) a velikost nanočástice

Níže uvedené obrázky (obr. 19, 20 a 21) schematicky porovnávají hodnoty středních penetračních hloubek (R) s velikostmi jednotlivých nanočástic (200 nm, 100 nm a 50 nm). R jsou znázorněny různou barvou, pro odlišení jednotlivých velikostí těchto hloubek, pro jednotlivá urychlovací napětí 5 kV, 10 kV a 15 kV. Se zvyšujícím se urychlovacím napětím roste i R . R a boční rozptyl elektronů v pevných látkách silně závisí na urychlovacím napětí a hustotě materiálu [24].

Jestliže R přesáhne objem nanočástice, začne se teoreticky ve výsledném EDX spektru objevovat i chemické složení podložky, na které je nanočástice usazena. Vzájemná vazba velikosti excitačního objemu a velikosti (objemu)

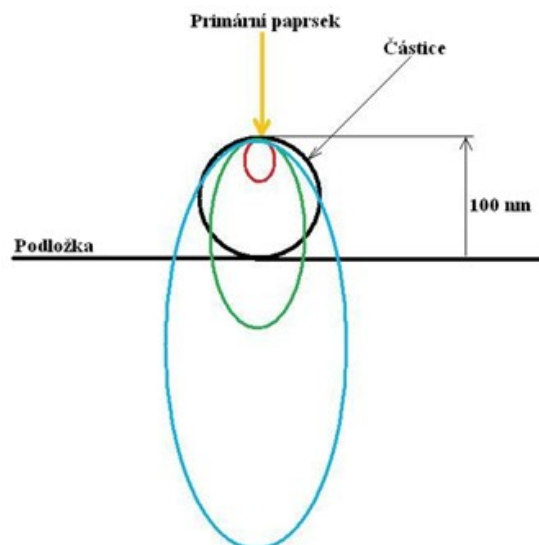
nanočástice, na množství vzniklého a následně detekovaného RTG signálu, bude experimentálně prověřeno pomocí tzv. bodové EDX analýzy.

U 200 nm částice by podle teorie mělo docházet k detekci prvků z podložky při urychlovacím napětí primárního svazku elektronů 15 kV (obr. 19). U 100 nm částice (obr. 20) i 50 nm částice (obr. 21) dochází k překročení velikosti excitačního objemu již při urychlovacím napětí 10 kV. Pro urychlovací napětí 15 kV, je velikost excitačního objemu velmi vysoká ve srovnání s objemem 50 nm částice. V tomto případě by mělo docházet k vysokému snižování RTG signálu z nanočástice.

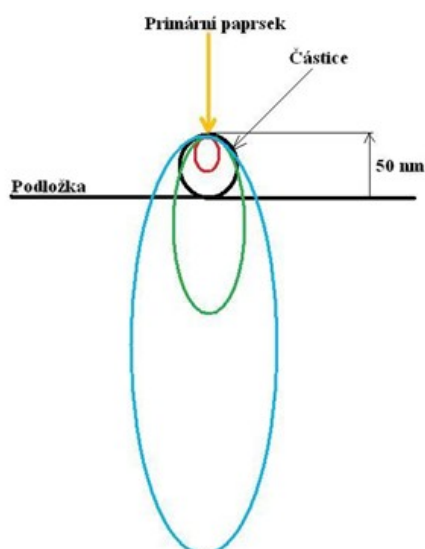


Obr. 19 Srovnání excitačních objemů a objemu nanočástice velikosti 200 nm.

Červená barva - excitační objem při urychlovacím napětí 5 kV, zelená barva - excitační objem při 10 kV a modrá barva – excitační objem při 15 kV. Excitační objem přesahuje velikost nanočástice při urychlovacím napětí 15 kV.



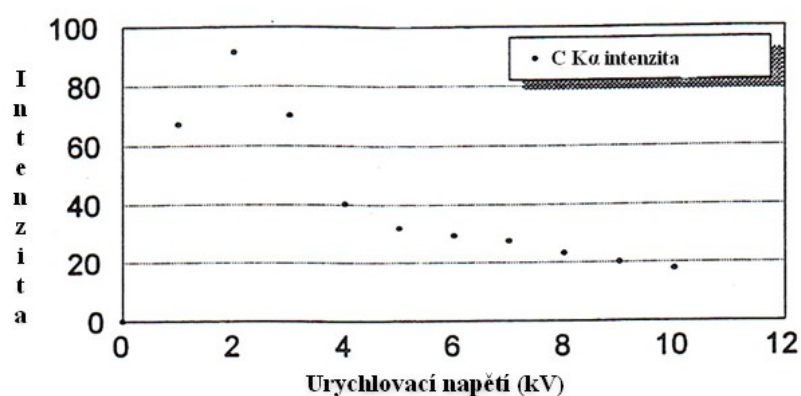
Obr. 20 Srovnání excitačních objemů a objemu nanočástice velikosti 100 nm. Červená barva - excitační objem při urychlovacím napětí 5 kV, zelená barva – excitační objem při 10 kV a modrá barva – excitační objem při 15 kV. Zde excitační objem mírně přesahuje objem nanočástice při urychlovacím napětí 10 kV.



Obr. 21 Srovnání excitačních objemů a objemu nanočástice velikosti 50 nm. Červená barva - excitační objem při urychlovacím napětí 5 kV, zelená barva - excitační objem při 10 kV a modrá barva – excitační objem při 15 kV. Při urychlovacím napětí 10 kV excitační objem již značně přesahuje objem 50 nm částice.

Analýza částic menších než 1 μm je vážně omezena pro částice na podložkách jakéhokoliv druhu, jelikož EDX mikroanalýza typicky sonduje objem z 1 μm . Kvůli rozptylu elektronů ve vzorku jsou RTG signály z menších částic obtížně detekovatelné oproti charakteristickým RTG čarám ze substrátu a širokému pozadí spojitého brzdného RTG záření [25].

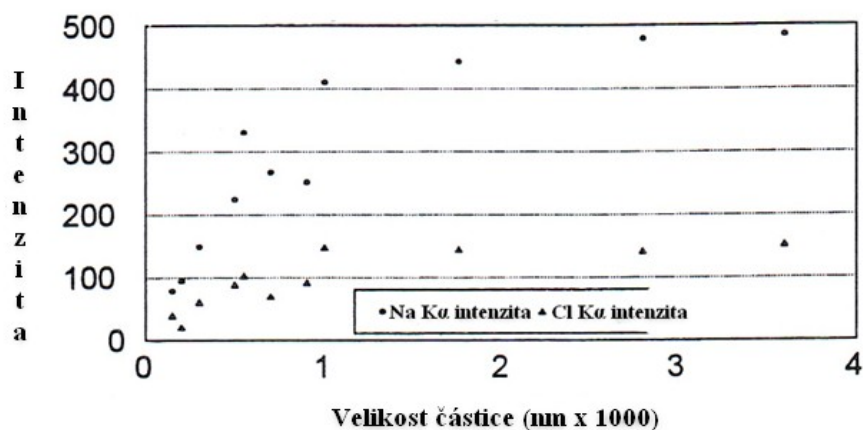
Porovnání množství signálu při měnícím se urychlovacím napětí, můžeme pozorovat na dalším obrázku (obr. 22). Z grafického znázornění na obrázku lze porovnat, jak proměnná energie primárních elektronů dopadající na tenkou uhlíkovou fólii (tloušťky 20 nm), ovlivňuje intenzitu C K α čáry RTG záření. Intenzita RTG signálu (udávaná v relativní jednotce) byla pořízena při změnách primární energie elektronového paprsku. Vzorek této mezní tloušťky bude mít při relativně nízkém urychlovacím napětí 2 kV relativně silný RTG signál. Při dalším zvyšování urychlovacího napětí nad 2 kV již nedochází ke zvýšení množství RTG signálu [24].



Obr. 22 C K α RTG intenzita (v relativních jednotkách) 20 nm tenké uhlíkové fólie v závislosti na urychlovacím napětí [24]

Obrázek 23 předkládá graf emitované intenzity získané pro Na K α a Cl K α čáry RTG záření při 5 kV. Ačkoli atomové koncentrace Na a Cl v mikrokristalu NaCl jsou oba 50%, měření intenzity se liší faktorem asi 3. Toto je způsobeno jinými kritickými energiemi pro Na a Cl excitaci.

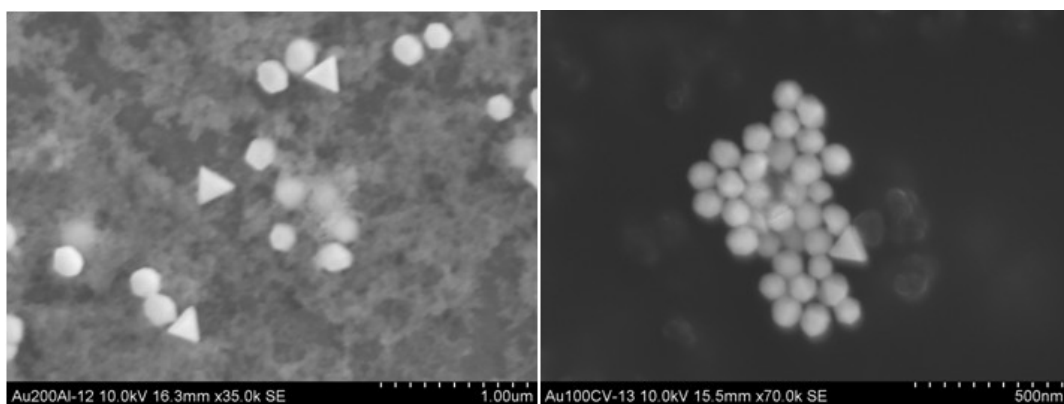
Při velikosti částice 1000 nm se intenzita Cl K α a Na K α začne snižovat s klesající velikostí částice. Kolísání experimentálních dat je způsobené hlavně rozdíly tloušťky částičky, která nemá identické tvary [24].



Obr. 23 Závislost RTG intenzity Na K α a Cl K α pro různé velikosti částic získané při urychlovacím napětí 5 kV. Dochází ke značnému snížení intenzity RTG signálu (udávané v relativních jednotkách) se zmenšující se velikostí částic [24]

Nejvhodnější substrát pro SEM/EDX mikroanalýzu nanočástic jsou C vrstvy. Tento fakt prokázaly studie u EDX měření aerosolů známého složení, usazených přímo na C vrstvy o tloušťce 15 - 25 nm. Bylo testováno šest laboratorně vytvořených 0,1 – 2 μm aerosolů na jejich prvkové složení [25].

EDX mikroanalýza přináší překvapivě velmi dobré výsledky, zvláště pro 0,1 - 0,5 μm částice, včetně identifikace prvků s nízkým protonovým číslem. Díky extrémně nízkému pozadí RTG záření emitovaného z C vrstvy, mohou být jasně identifikovány v EDX spektrech částice pod 0,1 μm , včetně dusíku a kyslíku. Další výhodou je to, že 25 nm C vrstva má velmi nízký BSE ve srovnání s BSE z částice, proto obraz částičky má vysoký kontrast [25]. Kontrast na C podložce je podstatně vyšší než na podložce hliníkové (Al) (obr. 24).



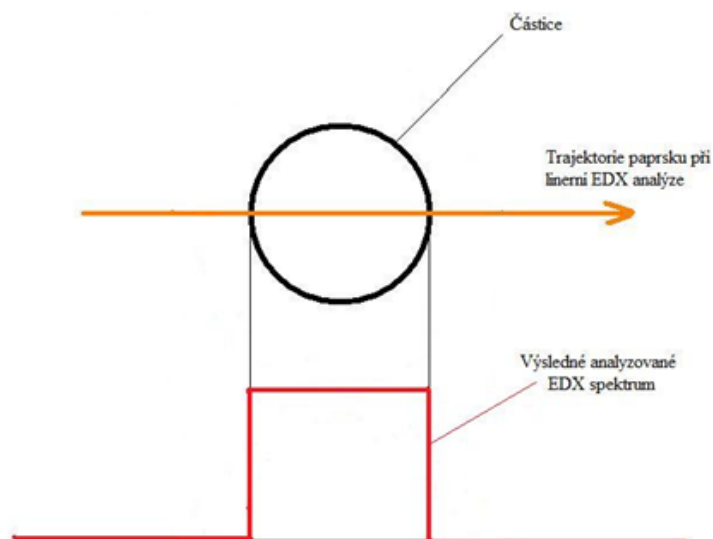
Obr. 24 Porovnání kontrastu na Al podložce (vlevo) a na C podložce (vpravo).

Jak již bylo konstatováno, hlavní potíž EDX mikroanalýzy nanočástic je jejich vysoká „průhlednost“ pro primární elektronový paprsek. Pro nanometrové částice, zvláště složené z lehkých prvků, elektronový paprsek proniká celou částicí se značným postranním rozptylem prošlých elektronů, tím elektrony unikají skrz strany částice a klesá množství detekovatelného signálu z částice [25].

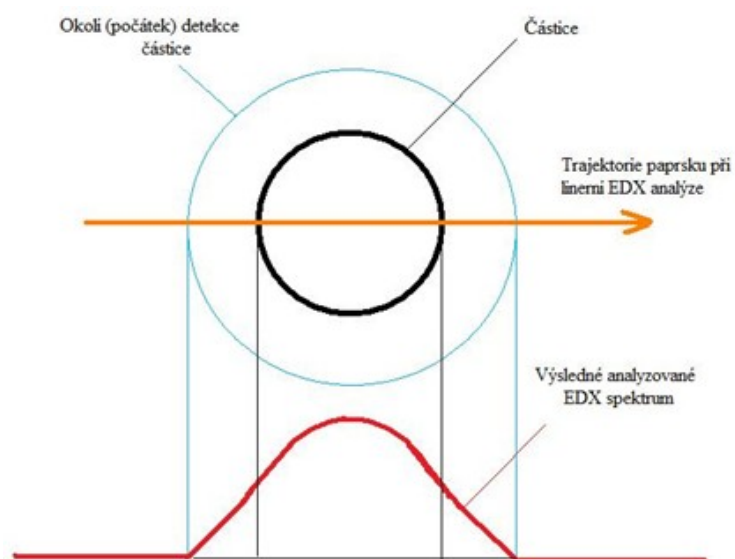
3.5. Rozlišení EDX mikroanalýzy na nanočásticích

Při určování rozlišení EDX mikroanalýzy můžeme z interakce elektronu se vzorkem a excitačního objemu určit konečné rozlišení EDX mikroanalýzy nanočástic. V praxi extrémně nízké počty detekovaných RTG signálů omezují dosažitelné rozlišení EDX mikroanalýzy. Statisticky smysluplná EDX mikroanalýza vyžaduje delší čas analýzy a také užití automatických korekcí, stabilní elektronový zdroj a hlavně stabilní vzorky [26].

Rozlišení bude experimentálně ověřeno. Bude studován vliv excitačního objemu a velikosti objemu částice prostřednictvím bodové EDX analýzy a rozlišení EDX analýzy na nanočásticích bude prováděno pomocí linescan analýzy. Schéma průběhu linescan analýzy a výsledné EDX spektrum (křivka) pro ideální rozlišení a skutečné rozlišení jsou na následujících obrázcích (obr. 25, 26).



Obr. 25 Ideální obdélníkový průběh výsledného spektra linescan analýzy provedené na nanočástici.



Obr. 26 Předpokládaný reálný průběh spektra linescan analýzy nanočástice.

Bude pravděpodobně docházet k jevu, kdy při pohybu primárního paprsku po trajektorii (obr. 25, 26) žlutou barvou, začne být částice detekována ještě dříve, než paprsek dosáhne skutečného okraje nanočástice. Tato hranice znázorněna modrou kružnicí (obr. 26). Data z reálných naměřených průběhů, které se budou s velkou pravděpodobností od znázorněného spektra lišit, budou použita pro výpočet rozlišení linescan analýzy na nanočásticích.

4. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

Problematika studia nanopráškových materiálů v elektronové mikroskopii

Cílem práce je posoudit vliv odlišného chování nanočástic při měření jejich materiálového složení pomocí EDX mikroanalýzy a také prověřit a určit rozlišení EDX mikroanalýzy z pohledu možnosti detekce nanočástic různých velikostí. Experimentální pozorování a měření bylo prováděno v Centru nanomateriálů Univerzity Palackého Olomouc, na SEM Hitachi SU6600. Veškerá data byla naměřena na tomto SEM a nebylo nutné pro tuto práci využít dalších měřících přístrojů.

4.1. Nastavení mikroskopu

Pokud chceme pozorovat tak malé objekty jako jsou nanočástice, je důležité správně nastavit potřebné parametry na SEM. Hlavními parametry nastavení, které ovlivňují kvalitu výsledného obrazu jsou:

- volba vzdálenosti mezi detektorem a vzorkem
- volba urychlovacího napětí
- velikost objektivové clony
- korekce aberací

Nejdůležitější částí je korekce elektronoptických aberací, koriguje se aperturní vada a astigmatismu v obou osách x a y. Korekce elektronoptických vad vyžaduje určitou zručnost a zkušenost obsluhy. Bez minimalizace aberací, nejsme schopni porovnat zkoumaný vzorek a provádět jakoukoliv analýzu.

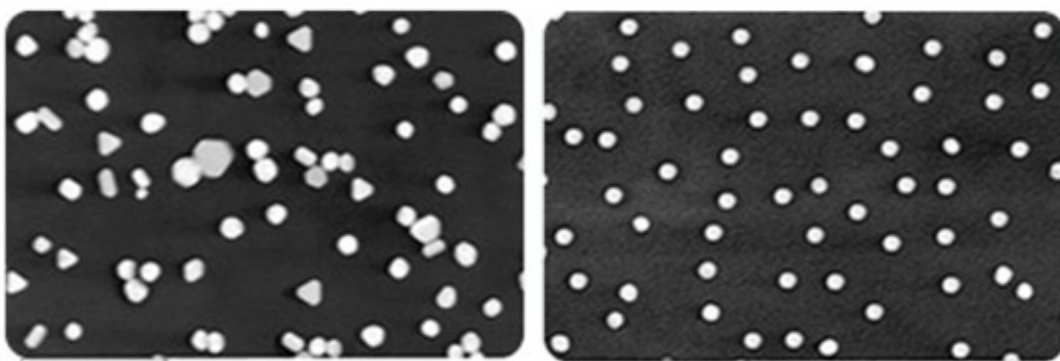
Volba urychlovacího napětí se liší podle druhu prováděné analýzy a pohybuje se v rozmezí 5 až 15 kV a to vždy pouze pro stálé hodnoty urychlovací napětí 5 kV, 10 kV a 15 kV.

Vzdálenost EDX detektoru od vzorku byla při veškerých měřeních zvolena na 15 mm. Volba clony při pozorování vzorku měla hodnotu 4. U měření spekter

EDX mikroanalýzou byla clona volena o velikosti 2. Tyto optimální hodnoty doporučuje software mikroskopu.

4.2. Nanočástice Au

Pro analýzu musel být nejprve zvolen vhodný typ nanočástic. Požadavkem byla malá velikostní distribuce nanočástic a co nejvyšší sférickost nanočástic. Těmto požadavkům vyhovují nanočástice Au, které jsou vyráběny dokonale kulového tvaru. Pro praktická měření na diplomové práci byly proto použity nanočástice Au firmy British Biocell International (obr. 27), v podobě Au koloidu.



Obr. 27 Ukázky nanočástic Au: vlevo - různé tvary způsobené nevhodnou výrobou, vpravo - dokonalé sférické tvary "údajně" vyráběné firmou British Biocell International [27]

Nanočástice jsou dodávány v 20 ml nádobách (obr. 28). Pro studii byly použity tři velikosti koloidních nanočástic Au. Největší nanočástice mají rozměr 200 nm, další velikost je vždy polovinou předchozí velikosti, tedy 100 nm a nejmenší nanočástice měří 50 nm.



Obr. 28 Koloidní Au ve třech velikostech, vlevo 200 nm, uprostřed 100 nm a vpravo 50 nm.

Specifikace Au koloidu:

Výrobce udává, že koloidy nanočástic Au všech velikostí, jsou suspendovány ve vodě a nanočástice jsou bez ochranné vrstvy. Koloidní Au má obsahovat více než 95% sférických nanočástic, s méně než 5% nanočástic jiných tvarů. Dále je od výrobce zaručena maximální velikostní distribuce, od uváděného rozměru [27].

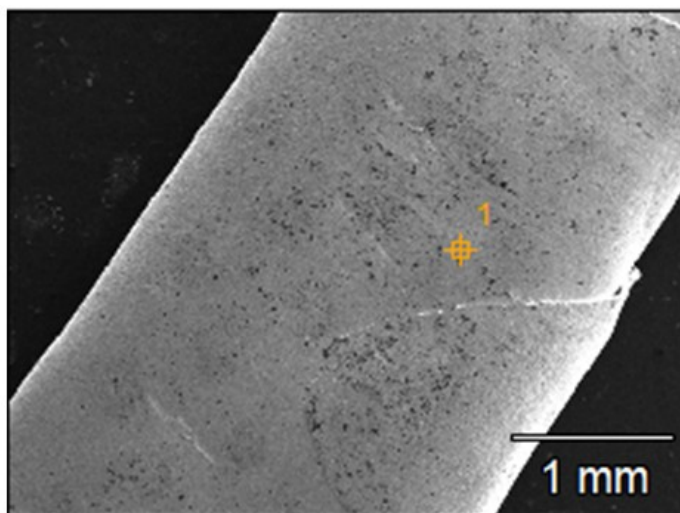
200 nm částice - velikostní distribuce 5,4% z velikosti 199,2 nm

100 nm částice - velikostní distribuce 8% z velikosti 101,5 nm

50 nm částice - velikostní distribuce 8% z velikosti 50,4 nm [28]

4.3. Objemové Au

Abychom mohli studovat odlišnost chování nanočástic, je potřeba srovnávat je s objemovým protějškem stejného chemického prvku. K tomuto účelu bylo pořízeno 0,15 g ryzího (99,9%) Au ve formě plíšku smotaného do válečku (obr. 29).



Obr. 29 Snímek objemového ryzího Au pořízeného na SEM. Bod 1, je místem snímání bodové EDX analýzy.

4.4. Příprava vzorků

Příprava vzorků je důležitou součástí práce a měření. Je potřeba prověřit různé možnosti přípravy vzorků. Cílem je zjistit, jaké výhody a nevýhody přináší různý způsob přípravy vzorků pro pozorování nanočástic a pro měření EDX mikroanalýzy. Dále, jak způsoby přípravy ovlivňují vlastnosti a chování vzorku při dopadajícím primárním elektronovým zářením.

Hlavními požadavky správně připraveného vzorku pro danou analýzu nanočástic, je nanesení vhodné koncentrace (vhodného množství) nanočástic na povrch podložky. Cílem je na preparátu nalézt co nejvíce osamocených nanočástic. Jelikož má podložka preparátu určitou velikost je možné nanesení jen malého množství koloidu, aby nedošlo ke stečení, a také aby bylo možné se vzorkem následně manipulovat, případně postup nanesení opakovat.

Druhým důležitějším požadavkem je, aby nanočástice byly stabilně fixovány ke zvolené podložce. Z důvodu malého obsahu plochy osamocené nanočástice je uchycení nanočástic nedokonalé, než pro klasické objemové vzorky. Proto byly vyzkoušeny různé druhy přípravy vzorků. Stručně jsou shrnuty v kapitole 4.4.2 (Postup přípravy vzorků).

4.4.1 Charakterizace podložky

Pro přípravu vzorků u SEM Hitachi SU 6600 je jako základní podklad na preparát používán čistý Al (obr. 30). Tento nosič vzorku má standardní průměr 15 mm a na něj jsou různými způsoby přichycovány a nanášeny podložky, na které se nanášejí zkoumané vzorky. Al podklad má z druhé strany závit, pomocí něhož se Al podklad našroubuje na speciální přípravek a vkládá se do mikroskopu.



Obr. 30 Vpravo Al podklad s C páskou, vlevo pouze čistý Al podklad již se vzorkem

Nejčastější způsob přichycení preparátu na podložku, zejména práškových nanomateriálů, je pomocí tzv. oboustranné nalepovací C pásky. Jde o tenkou C fólii, která je jednou stranou přilepena na Al podklad a na druhou její stranu bývá nanesen zkoumaný vzorek. Další alternativou je nanesení C pasty na Al podklad.

Příprava vzorku byla zpočátku zkoušena (obr. 30) na dvou podkladech:

1. standardní Al podklad 15 mm, pouze dokonale očištěný izopropylalkoholem a osušený.
2. standardní Al podklad 15 mm, dokonale očištěný s nalepenou oboustrannou C páskou.

Později bylo přistoupeno k třetímu druhu podložky z důvodu nízké fixace nanočástic na předcházejících podložkách:

3. standardní Al podklad 15 mm, dokonale očištěná s nanesenou C pastou.

4.4.2 Postup přípravy vzorků

Vzorky byly připravovány, vždy stejným postupem v těchto krocích:

1. Promíchání

Koloidní vzorek byl promíchán, aby došlo k homogennímu rozptýlení Au nanočástic v celém objemu suspenze.

2. Příprava podložky

Příprava podložky spočívá v nalepení oboustranné C pásky, pomocí pinzety, na Al podklad s očištěným povrchem. Jiným způsobem přípravy podložky je nanesení C pasty. Provádí se potřením povrchu Al podkladu štětečkem namočeným do C pasty a tím vytvoření rovnoměrné vrstvy C pasty.

3. Nanesení nanočástic Au na podložku

V tomto kroku dochází k nasátí koloidního roztoku nanočástic pomocí pipety a nakapnutí na povrch C podložky. Vždy bylo naneseno maximální množství koloidu nanočástice Au na povrch podložky, dokud nebyla vytvořena kapka koloidu přes celou plochu C podložky či C pasty. Tento postup byl v počáteční fázi přípravy vzorku prováděn opakovaně několikrát (až 5krát) pro nanesení velkého množství nanočástic.

4. Sušení vzorku

Jelikož jsou nanočástice uloženy v suspenzi (vodě), musely být vzorky před vložením do mikroskopu sušeny. Vzorky na podložkách byly nejprve sušeny rychlým způsobem v temperované sušičce vzorků při teplotě 50°C, po dobu 1 hodiny. Jiným způsobem sušení bylo volné ponechání vzorku při pokojové teplotě, dokud se suspenze postupně nevypařila. Vzorek byl pouze zakryt skleněnou nádobou, aby nedošlo ke kontaminaci prachem či jinými nečistotami. Tento způsob sušení trval přibližně 1 den.

Byl vybrán pouze jeden nejvhodnější postup přípravy vzorků, který byl použit pro přípravu všech vzorků v této práci. Postup se opakoval pro vzorky všech

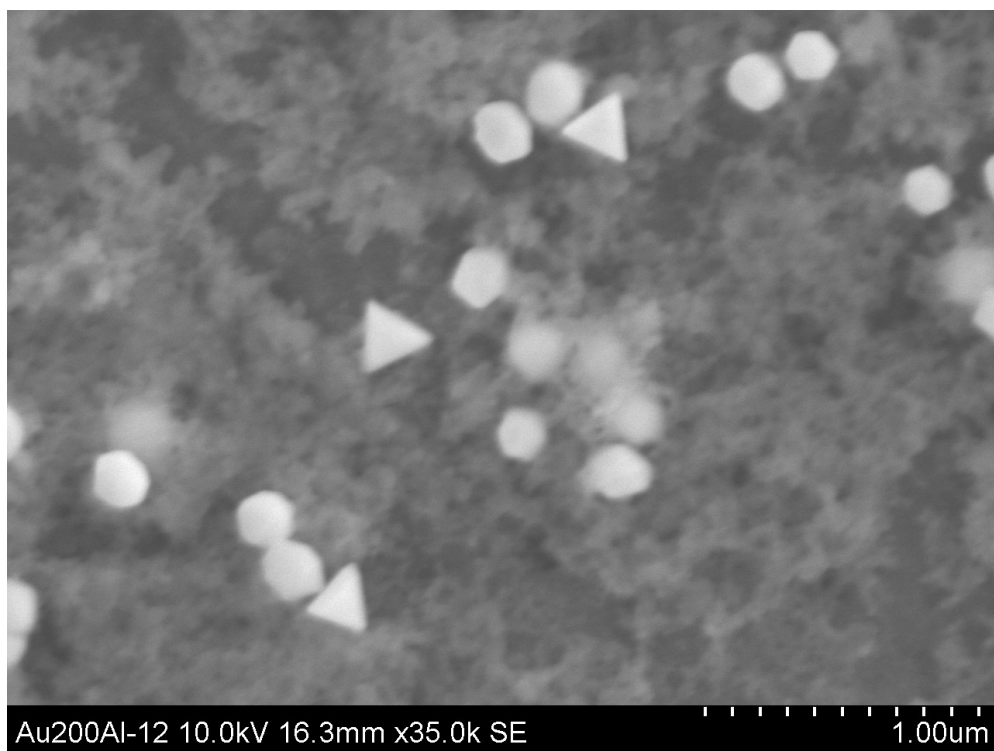
velikostí nanočástic a při všech typech EDX mikroanalýzy. Jako výsledná příprava vzorku byl zvolen postup:

Nanesení C pasty na Al podložku, kdy ihned dochází k nakapnutí maximálního množství Au koloidu na ještě nezaschlou C pastu. Sušení vzorku probíhá při pokojové teplotě (cca 1 den). Vzorek je pouze přikrytý skleněnou nádobou. Důvody, proč byl zvolen tento způsob přípravy, jsou diskutovány níže, v kapitolách 4.6 (Artefakty způsobené přípravou vzorku) a v kapitole 4.7. (Artefakty způsobené měřením).

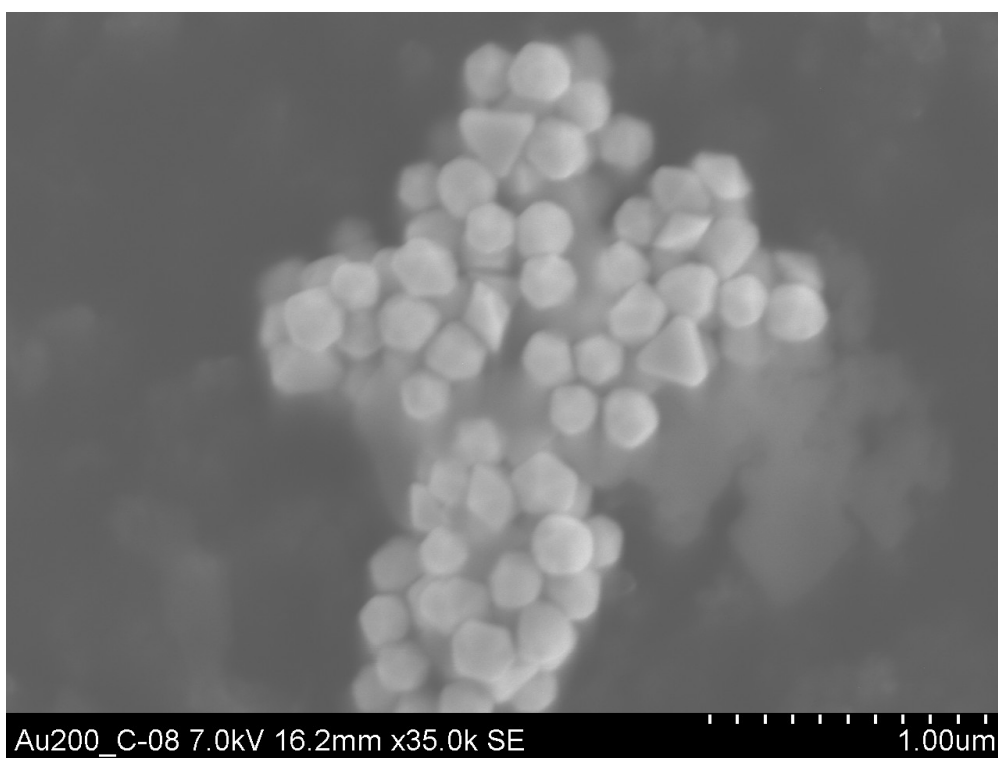
4.5. Pozorování nanočástic

Připravené a vysušené vzorky byly nejprve pozorovány pomocí SEM a studovány z hlediska jejich morfologie a velikosti. Byly pořízeny snímky 200 nm, 100 nm a 50 nm částic Au v režimu SE při urychlovacím napětí 7 kV a 10 kV.

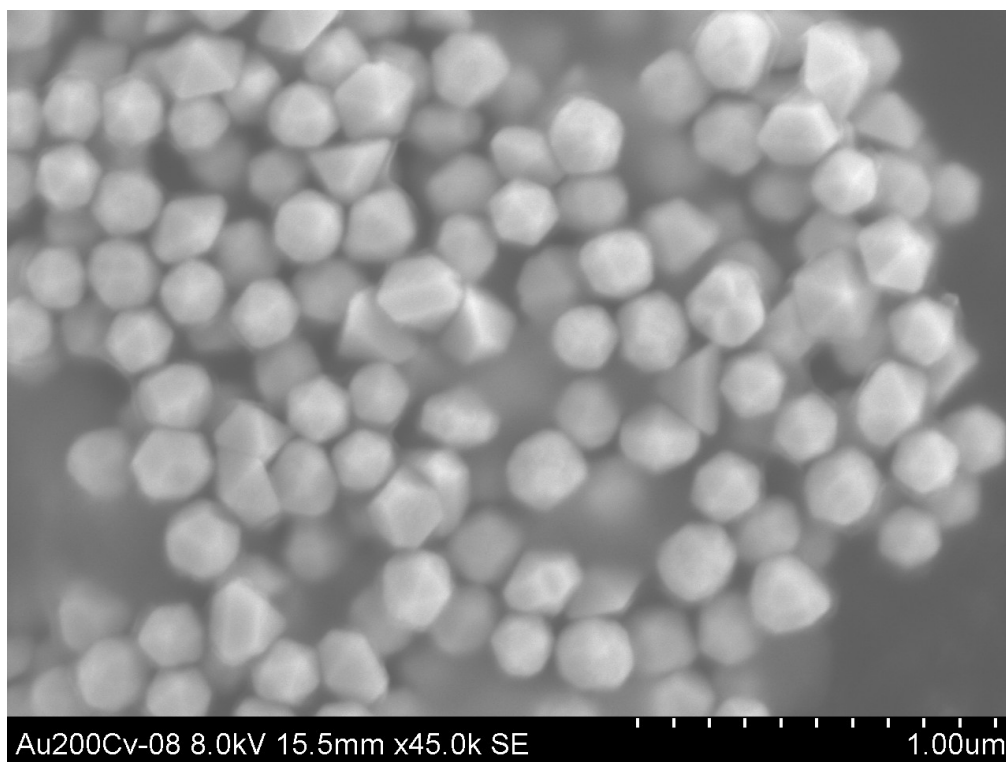
Na obou podložkách, Al i C pásce, se vyskytují částice jiného než sférického tvaru. Při pozorování nanočástic se obě podložky, z pohledu kvality zobrazení, jevily jako rovnocenné. Různé tvary nanočástic Au jsou ilustrovány na následujících obrázcích 31 – 34 (Snímky jsou pořízeny pro oba způsoby sušení preparátu.)



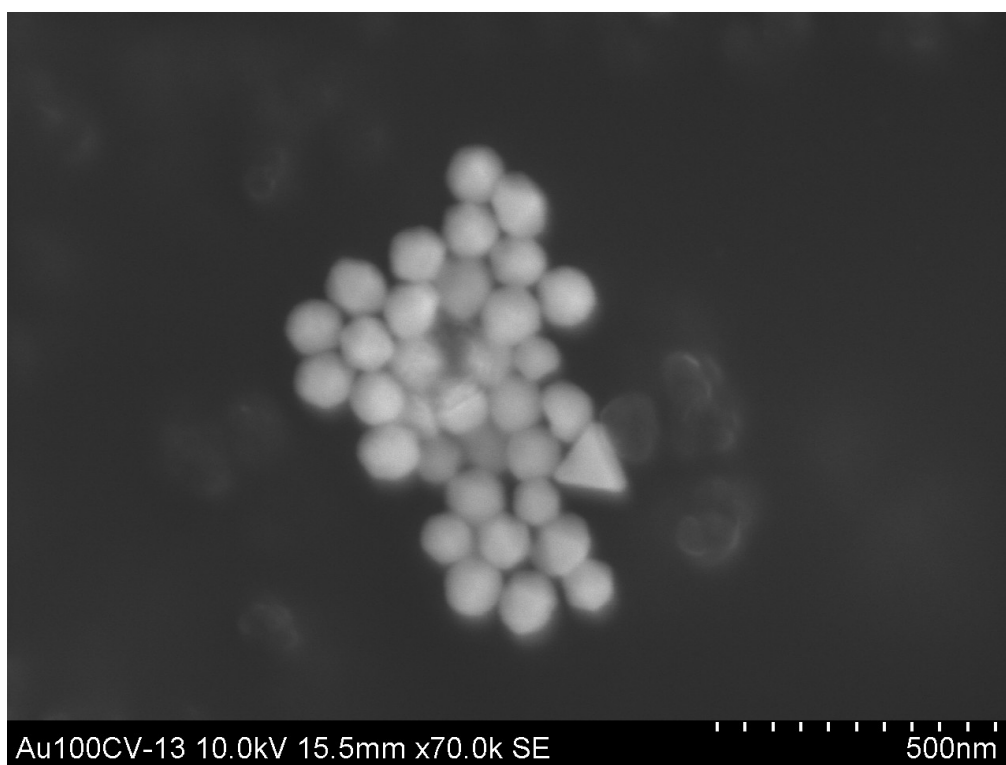
Obr. 31 200 nm nanočástice Au na Al podkladu sušené 1hodinu při 50°C.



Obr. 32 200 nm nanočástice Au na C podložce sušeny 1h. při 50 °C.



Obr. 33 200 nm nanočástice Au na C podložce sušené při pokojové teplotě 1 den



Obr. 34 100 nm nanočástice Au na C podložce sušené při pokojové teplotě 1 den

Výsledkem pozorování vzorků je, že tvary některých nanočástic se značně liší od dokonalého sférického. Kulovitost částic není dokonalá a dokonce se objevují i částice pyramidální. I velikosti částic nejsou identické. Odlišné tvary nejsou způsobeny při přípravou vzorku, ale při jejich výrobě.

4.6. Artefakty způsobené přípravou částic

4.6.1 *Distribuce velikostí*

Z předchozích snímků je patrné, že nanočástice nejsou stejné velikosti, ale že mají určitou velikostní distribuci způsobenou jejich výrobou. Každý způsob produkce nanočástic přináší větší či menší velikostní distribuci a je snadou tento negativní jev omezit na co nejmenší možnou hodnotu. Velikostní distribuci částic na zkoumaném preparátu můžeme částečně ovlivnit způsobem přípravy vzorku.

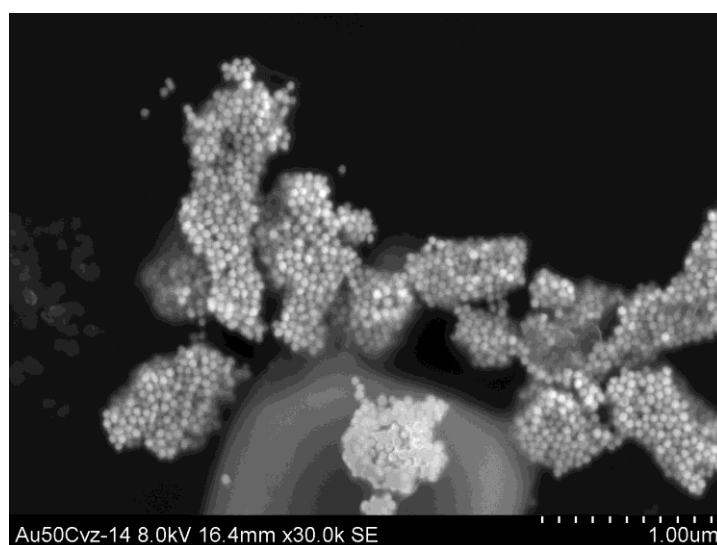
Z koloidního roztoku nanočástic Au je na vzorek nakápnuto vždy jen malé množství z celkového objemu 20 ml. Na velikostní distribuci nanočástic na vzorku bude mít vliv místo odběru, tedy v jaké hloubce pod hladinou koloid odebereme, a také homogenita koloidu v celém jeho objemu. Homogenitu v celém objemu ovlivníme promícháním celého koloidu. Přirozeně dochází k sedimentaci nanočástic a tím k rozdělení částic v nádobě podle jejich velikosti. Začínají se tvořit i aglomeráty. Při ponechání nanočástic delší dobu bez manipulace je sediment na dně nádoby pozorovatelný i vizuálně.

Cílem je dosáhnout toho, aby preparát obsahoval velké množství částic všech velikostí, pro následný výběr ideální částice pro analýzu. Byl tedy zvolen takový postup odběru koloidu, kdy dochází k jeho promíchání a k okamžitému odběru přibližně uprostřed nádoby. Tento postup zajistí, že nebudou odebrány aglomeráty a velké nanočástice ze dna nádoby, případně, že vzorek nebude obsahovat malé nanočástice při odběru pod hladinou koloidu.

Pro analýzu v této práci, hlavně při měření rozlišovací schopnosti EDX mikroanalýzy na nanočásticích pomocí linescan analýzy (kap. 5.3.), bude pro přesnost výsledků důležité, měření provádět na co nejkulovitějších nanočásticích.

4.6.2 Aglomeráty

Při zkoumání vzorku byly ve velké míře pozorovány i aglomeráty (obr. 35). Jsou způsobené vzájemnou interakcí mezi nanočásticemi, po několika násobném nakapnutí koloidu na podložku, které bylo postupně omezeno na jediné nakapnutí koloidu.



Obr. 35 Vytvořené aglomeráty 50 nm nanočástic Au

Vzorek po jednom nakapnutí obsahuje méně částic, tím je snížen výběr vhodné nanočástice pro analýzu, ovšem je dosaženo menšího množství aglomerátů. Jelikož je potřeba analyzovat pouze jedinou osamocenou nanočástici, je menší tvorba aglomerátů příznivá. Proto výše popsáný postup v kap. 4.4.2 (Postup přípravy vzorků) byl experimentálně zvolený jako ideální kompromis mezi možnými způsoby přípravy.

Artefakt velikostní distribuce a tvorbu aglomerátu můžeme částečně minimalizovat, ovšem nikdy nedosáhneme ideálního stavu. Kulovitost částic nelze korigovat vůbec. V každém případě vždy docílíme preparátu obsahující částice rozdílných tvarů a určité velikostní distribuce.

Analyzované nanočástice budou pečlivě vizuálně vybírány a také jednotlivé částice rozměrově měřeny. Bude zjištěna jejich skutečná velikost (průměr). Výsledky budou v ohledu na skutečnou velikost nanočástice upraveny, aby byla dodržena přesnost naměřených výsledků.

4.7. Artefakty způsobené měřením

4.7.1 Pohyb nanočástic

Jak již bylo řečeno, pro pozorování nanočástic jsou vhodné oba typy podložek (Al i C). Snímky pořízené na C podložce mají o něco lepší kontrast, proto i kvalita výsledných fotografií nanočástic na C podložce je vyšší. Hlavním předmětem práce je EDX mikroanalýza, proto volba podložky musí být zohledněna především v tomto směru. Při pořizování EDX spekter muselo být přistoupeno ke zvolení C podložky z důvodu větší fixace nanočástic na této podložce. Na Al podkladu docházelo k jevu, kdy se nanočástice při vyšším urychlovacím napětí pohybovaly a tím znemožňovaly reprodukovatelné výsledky. Na C pásce k takovému jevu dochází v mnohem menší míře, ovšem pohyb částic není úplně odstraněn.

Pohyb nanočástic vlivem energie primárního elektronového paprsku je nejproblémovějším artefaktem, a proto největší mírou přispívá k nepřesnosti výsledků EDX mikroanalýzy. K jeho odstranění byly vyzkoušeny popsání druhy přípravy a hledal se způsob, jak pohyb omezit na co nejnižší míru.

Pohyb v řádu nanometrů pro nanočástice nebyl nikdy zcela eliminován, pouze snížen na minimum vhodnou volbou podmínek při měření. Pohyb nanočástic lze korigovat úpravou parametrů, kterými jsou urychlovací napětí a dokonalá korekce elektronoptických aberací.

Významným krokem ke snížení pohybu částic na podložce je správná volba urychlovacího napětí. Je žádoucí, aby urychlovací napětí mělo co nejnižší hodnotu. Na druhou stranu musí dojít k identifikaci určité charakteristické čáry Au. Pro pohyb nanočástic pro různá urychlovací napětí platí, že čím nižší urychlovací

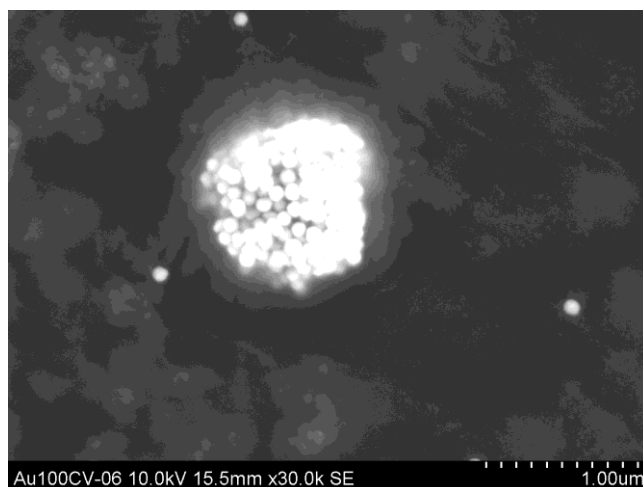
napětí, tím dochází k menšímu posunu nanočástic na podložce. Pro pohyb nanočástic různých velikostí platí, čím menší nanočástice, tím vyšší pohyb.

Veškeré naměřené výsledky jsou zaměřeny a srovnávány pouze pro jednu charakteristickou RTG čáru Au nesoucí označení M_{a1} . E_c přechodu M_{a1} je 2,123 keV. Podle vztahu $E_0/E_c = \text{nejméně } 2$, má nejnižší vhodné urychlovací napětí pro charakteristické RTG záření s označením M_{a1} velikost 5 kV. Při urychlovacím napětí primárního svazku 15 kV, pro které byly pořizovány spektra pouze při bodové EDX analýze, je posun nanočástic podstatně vyšší.

Druhým krokem ke snížení pohybu je správná korekce aberací prováděné ručně obsluhou SEM, tato korekce je otázkou zkušeností a zručnosti. SEM umožňuje ručně korigovat tři aberace pomocí ovládacího zařízení mikroskopu a softwaru. Provádí se korekce otvorové vady, astigmatismu na ose x a astigmatismu na ose y.

4.7.2 Nabíjení vzorku

Po dopadu primárního elektronového svazku na povrch vzorku vzniká určitý povrchový náboj neboli místa s velkou plošnou hustotou náboje. Pokud tento náboj není odváděn, dochází k jeho hromadění na povrchu preparátu. K tzv. “nabíjení” mají tendenci vzorky špatně odvádějící elektrony ze svého povrchu (obr. 36). Nabité vzorky, či nabité části vzorku, vizuálně vypadají jako světlá (svítící) místa.



Obr. 36 Hromadění náboje, tzv. “nabíjení”, na povrchu 100 nm částic Au

Povrchový náboj může ovlivňovat množství charakteristického RTG záření opouštějícího vzorek. K detektoru se může dostat menší množství signálu tím, jak se vzorek více nabíjí a vzniklým elektrickým polem ovlivňuje signál RTG záření. Nabíjení vzorku opět stoupá se vzrůstajícím urychlovacím napětím primárního elektronového paprsku. Tento artefakt, vystupuje pouze u bodové EDX analýzy, prováděné stále na jedné nanočástici, při změnách urychlovacího napětí až na hodnotu 15 kV.

5. EDX MIKROANALÝZA NANOČÁSTIC AU

Po optimální přípravě vzorků, jejich zkoumání a sledování vlivu všech artefaktů, následovalo měření EDX spekter pomocí systému Noran 7. Spektra jsou zaznamenávána pro optimalizované vstupní nastavitelné hodnoty. Noran system 7 pomocí softwaru NNS umožňuje různé způsoby EDX analýzy. Práce je zaměřena zejména pouze na dva druhy EDX analýzy: bodová EDX analýza tzv. Point & Shoot a linescan analýzu tzv. X- Ray Linescan. Doplnuje ji okrajově plošná EDX analýza. Stručný popis mechanismu těchto druhů EDX analýz a ukázky výstupních EDX spekter jsou popsány v následujících kapitolách.

5.1. Plošná EDX analýza

Plošná EDX analýza byla prováděna jen pro zjištění veškerých chemických prvků obsažených v suspenzi vody a zda případné nežádoucí prvky nebudou mít určitý vliv při měření. Plošná EDX analýza je analýzou určité vybrané oblasti vzorku. Vybereme si tedy určitou plochu a určíme délku analýzy nastavením času celého měření.

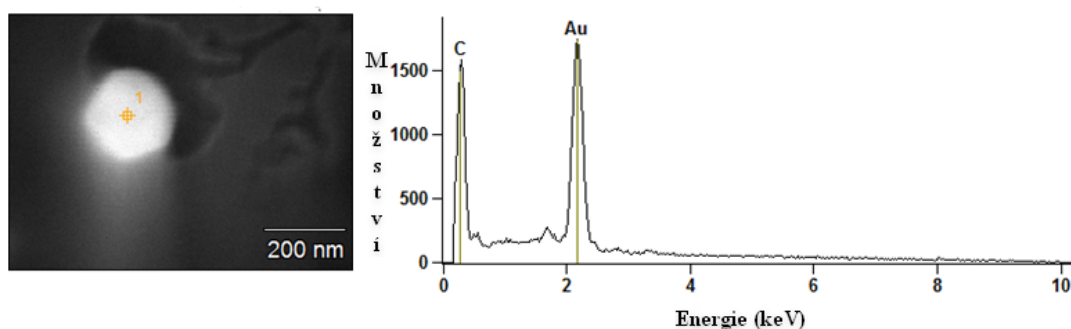
5.2. Bodová EDX analýza

Při bodové EDX analýze je prvním krokem nalezení vhodné částice pro měření. Zatímco při plošné EDX analýze nejsou aglomeráty na závalu, u bodové EDX analýzy je potřeba nalézt osamocenou nanočástici Au, která nikterak neinteraguje s okolními částicemi. Nesmí být s nimi v kontaktu a nejlépe by měla být v dostatečné vzdálenosti. Dále je hledána nanočástice sférického tvaru.

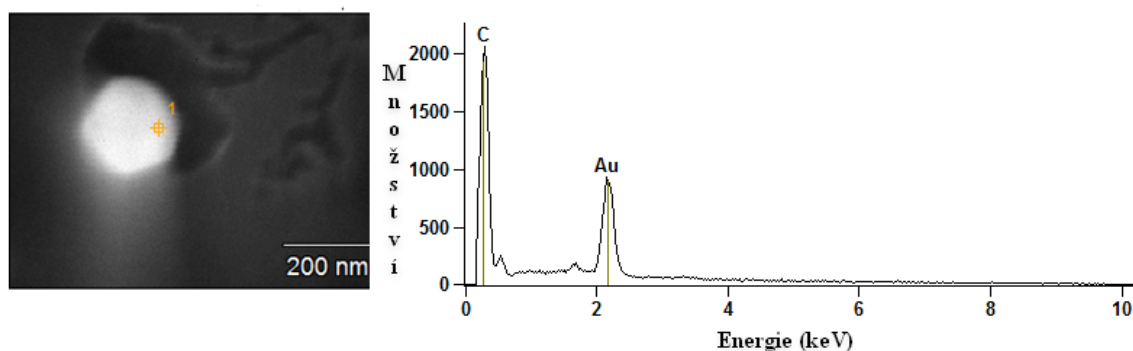
Postup a princip bodové EDX analýzy je takový, že na libovolné místo na vybrané nanočástici je zaměřen primární elektronový paprsek, který po předem nastavený čas snímá data a softwarově je vyhodnotí ve výsledné spektrum. Zaměření primárního paprsku bodové EDX analýzy se soustředilo na dvě místa, a to do středu nanočástice a na okraj nanočástice.

Zde nastal problém se zmíněným pohybem nanočástic z důvodu energie primárního svazku elektronů. Při dlouhých časech se původně zaměřený bod do středu nanočástice, vlivem pohybu nanočástice, dostal mimo částici. Pro bodovou analýzu musel být nalezen optimální čas pro měření. Požadavkem je, aby byl čas měření co nejdelší, ale přitom nedošlo k posuvu částice mimo sondovací paprsek. Experimentálně se pro všechna bodová měření zvolil čas 100 s.

Je sledováno nasnímané množství signálu za tento čas. Výsledky analýzy budou porovnávat, jaký má vzájemný vliv velikost excitačního objemu (hloubky penetrace) a velikost nanočástice, při různých urychlovacích napětích. Jako standard, ke kterému jsou hodnoty srovnávány, slouží objemové 99,9% Au. Spektra, pro všechny vzorky, byla pořízena pro tři hodnoty urychlovacího napětí, 5 kV, 10 kV a 15 kV. Ukázky výsledných spekter jsou uvedeny níže (obr. 37, 38).



Obr. 37 Bodové EDX spektrum 200 nm částice pořízené při urychlovacím napětí 10 kV, zaměření primárního paprsku do středu nanočástice.



Obr. 38 Bodové EDX spektrum 200 nm částice pořízené při urychlovacím napětí 10 kV, zaměření primárního paprsku na okraj nanočástice.

Postup při zpracování výsledků bodové EDX analýzy je následující. Vstupní data tvoří naměřená spektra pro všechny tři velikosti nanočástic při třech hodnotách urychlovacího napětí (5 kV, 10 kV a 15 kV) na uvedených dvou místech nanočástice. Je pořízeno 18 druhů měření a každý druh měření je 5 krát opakován. Výsledky obsahují srovnání ve formě grafů. Grafy jsou zobrazeny s horní i dolní odchylkou a průměrnou hodnotou určenou ze všech měření. Jako srovnání slouží v grafu hodnota pro objemové Au, naměřena pro stejné tři hodnoty urychlovacího napětí (5 kV, 10 kV a 15 kV).

5.3. Linescan analýza

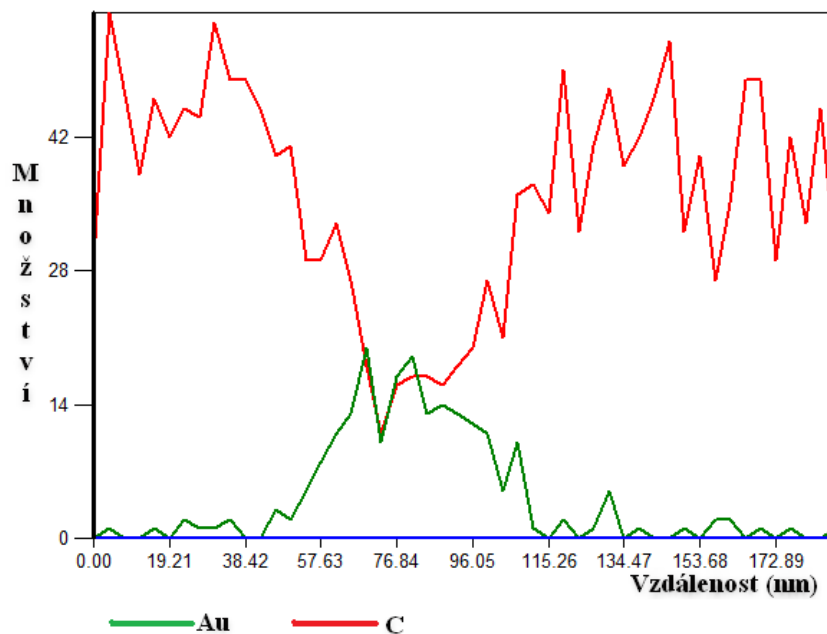
Linescan analýza je hlavním předmětem výzkumu této diplomové práce a jeho přínosem by mělo být studium schopnosti EDX analýzy rozlišit co nejmenší částici, nebo-li ověřit schopnost rozlišení linescan analýzy a detekce EDX systému. Dále posouzení citlivosti a přesnosti analýzy vzhledem k velikosti měřené částice.

Linescan analýza se provádí opět na samostatné částici. Přes zvolenou nanočástici se nechá proskenovat paprsek s přímkovou trajektorií. Linescan si lze představit jako velké množství bodových EDX analýz seřazených vedle sebe, tvořící přímku. U linescan analýzy se nastavují 3 hlavní parametry. Volba vhodných parametrů (vhodné kombinace parametrů) byla předmětem experimentálního zkoušení.

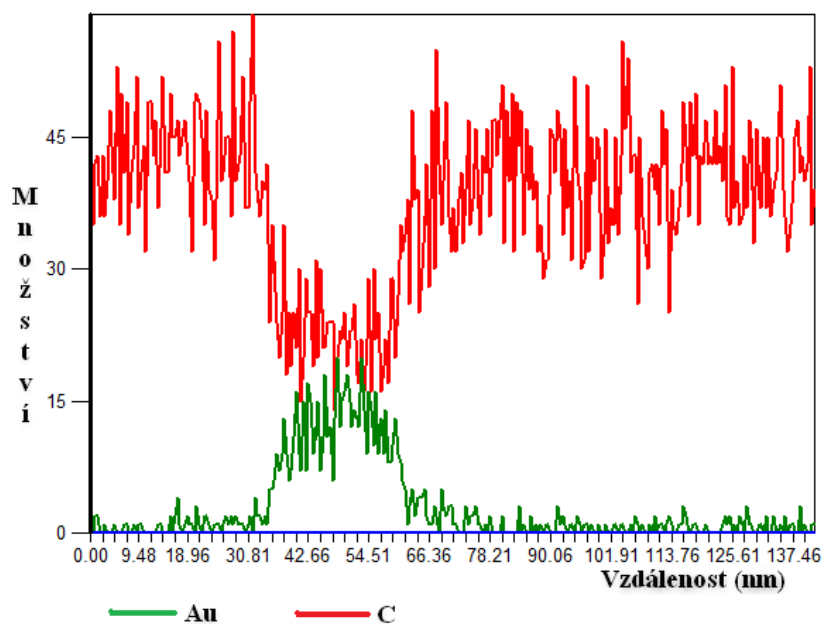
Mezi nastavitelné parametry patří:

1. Délka skenovací přímky (délka je vždy o něco větší než průměr nanočástice).
2. Počet snímaných bodů na skenovací přímce.
3. Čas snímání signálu jednoho bodu na skenovací přímce.
4. Počet skenů (neboli kolikrát se celé měření opakuje).

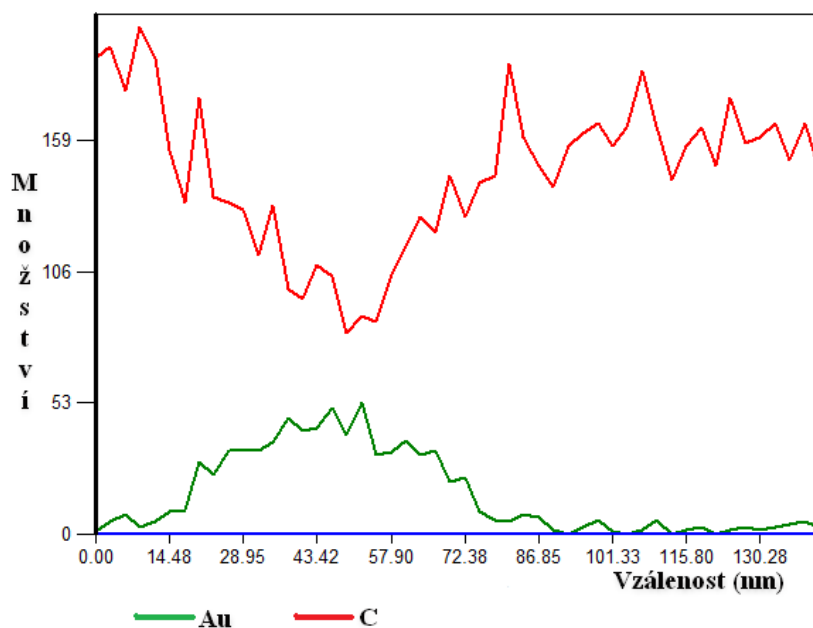
Různé kombinace těchto tří parametrů (parametry 2 – 4) přináší různé tvary a odlišné průběhy spekter. Opět je hledán kompromis mezi nastavením co nejdelšího času analýzy s ohledem na pohyb nanočástic. Výsledky linescan spekter pro různé, výše uvedené, volitelné parametry měření znázorňují obr. 39 – 41.



Obr. 39 Linescan spektrum 50 nm částice. Počet bodů na přímce 50, počet skenů 1, čas snímání jednoho bodu 1s. Při tak krátkém čase analýzy dosahuje měření velkých chyb.



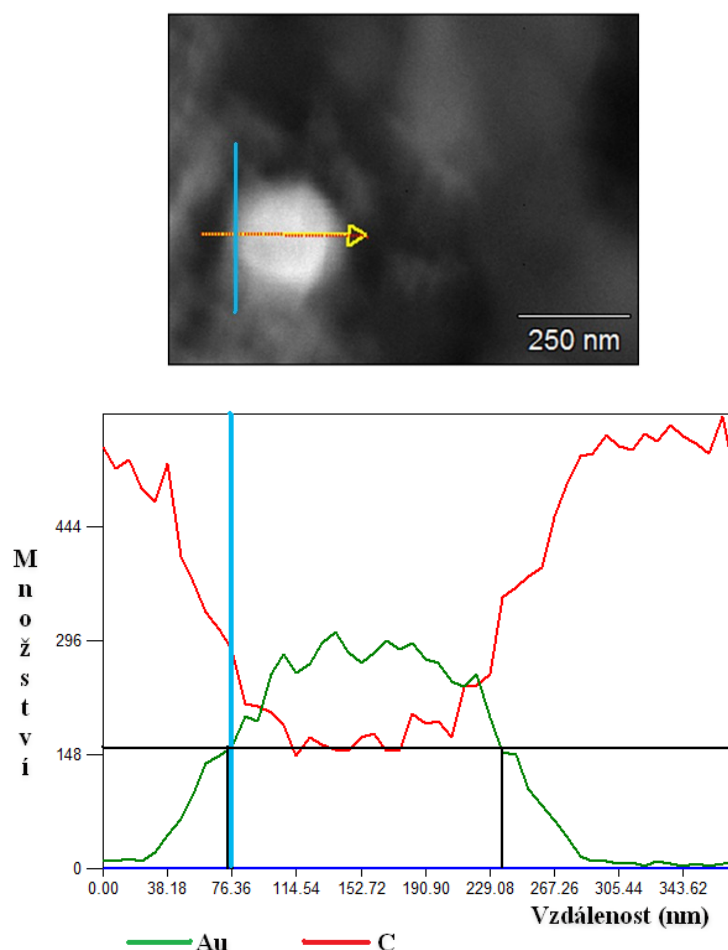
Obr. 40 Linescan spektrum 50 nm částice. Počet bodů na přímce 300, počet skenů 1, čas snímání jednoho bodu 1s. Chyba měření je značná, chyby se objevují pro vyšší počet bodů měření.



Obr. 41 Linescan spektrum 50 nm částice. Počet bodů na přímce 50, počet skenů 2, čas snímání jednoho bodu 2 s. Zde je chyba měření nižší, způsobená delším časem analýzy. Různé počty skenů (opakování) nejsou vhodné z důvodu mírného pohybu částic. Následkem dochází k značnému posunutí spektra.

Spektra obdržena po stanovení optimálních vhodných parametrů měření, budou uvedena v kapitole 6.4 (Výsledky linescan analýzy). Nejvyšší pohyb byl pozorován u částic velikosti 50 nm. Hledání vhodných parametrů tedy probíhalo nejprve na této částici a zůstalo neměnné i pro analýzu částic velikosti 100 nm a 200 nm, i když u 200 nm částice je možné celkový čas analýzy prodloužit díky jejich vyšší fixaci na podložce. Pro reprodukovatelnost výsledku zůstávají parametry měření, pro linescan analýzu, stejné.

Po studiu nejrůznějších kombinací mezi délkami snímacího času na jednom bodě, počtem bodů na přímce a počtem skenů, bylo přistoupeno k těmto optimálním parametrům měření: počet skenů 1, počet bodů 50, čas 5 s (obr. 42). Linescan analýza probíhá pouze při jednom urychlovacím napětí 5 keV.



Obr. 42 Horní část obrázku představuje obraz vybrané 200 nm částice. Spodní část obrázku je samotné výsledné linescan spektrum 200 nm částice Au. Zelená křivka odpovídá signálu Au a červená křivka signálu C.

Horní část obrázku 42 demonstruje přímku přes střed částice ve formě žluté šipky. Červené body na této přímce ukazují počet bodů měření. Na těchto bodech nabírá EDX systém signál po dobu zvolenou obsluhou SEM. U spodní části obrázku 42 lze pozorovat křivky pořízené detekcí Au a C. Pro detekci mohou být zvoleny kterékoli prvky ze soustavy chemických prvků. Pro tuto studii je důležité pouze Au, doplněné údajem o signálu z C podložky. C je znázorněn červenou křivkou a Au křivkou zelenou.

Z průběhu křivek lze vyčíst, kdy už paprsek snímá nanočástici a tím následně detekujeme Au, tzn., začíná vzrůstat zelená křivka pro množství signálu Au a zároveň se snižuje množství signálu pro C. Dále pozorujeme, jak

paprsek opouští částici, tedy množství signálu z Au se snižuje a opět narůstá signál z C.

Z grafu je dále možno posoudit nanočásticové rozlišení linescan analýzy. Modrá vertikální přímka na vrchní části obrázku představuje počátek (okraj) nanočástice. Modré přímce na vrchní části obrázku odpovídá i modrá přímka na obrázku spodním. Modrá přímka na spodní části obrázku protíná zelenou křivku, odpovídající Au, přibližně v polovině jejího maxima (v polovině maxima zelené Au křivky).

Zhodnocení rozlišovací schopnosti je proto provedeno odečtením hodnoty na ose vzdálenosti (v nm). V polovině maxima křivky Au sestrojíme černou horizontální přímku rovnoběžnou s osou vzdálenosti. V průsečíku černé horizontální přímky a zelené Au křivky spustíme kolmice na osu vzdálenosti (v nm). Na nanometrové stupnici odečteme hodnotu, která by se měla v ideálním případě rovnat skutečné velikosti částice. Této hodnotě se budeme ve skutečnosti pouze přibližovat a měřit tak skutečné rozlišení linescan analýzy.

Postup při zpracování výsledků linescan analýzy je odlišný, než u bodové EDX analýzy. Zde jsou data naměřena pro tři velikosti nanočástic, pro jediné urychlovací napětí 5 kV. Pro každou velikost nanočástice je měření opakováno 10 krát. U výsledků 50 nm částice začínají být výsledky více zkreslené, než pro 200 nm částice. Linescan spektra pro 50 nm částici mají nepravidelný tvar a jsou zatíženy velkou chybou měření. Příčinou je vyšší pohyb tak malých částic vlivem primárního svazku. Vzniklé velké chyby měření musí být nějakým způsobem odstraněny či určitým způsobem aproximovány. EDX spektra vzniklá při linescan analýze budou podrobena matematické úpravě. Dojde k aproximaci průběhu křivek Au a C. Cílem je úprava grafů numerickou metodou. Křivky budou upravovány v programu Matlab, metodou fitace pomocí polynomů.

Výsledky budou obsahovat hodnoty pro různé stupně polynomu. Důležitá bude volba či výběr správného stupně polynomu. Linescan křivky pro všechny velikosti nanočástic budou upraveny (aproximovány) stejným stupněm polynomu. Výběr vhodného polynomu určitého stupně, tím způsobená změna průběhu spektra po aplikaci dané metody, bude diskutována v kapitole 6.4. (Výsledky linescan analýzy).

6. VÝSLEDKY A DISKUZE

6.1. Plazmonová rezonance

Vlivem plazmonové rezonance, diskutované v kapitole 1.1.5 (Povrchové plazmony nanočástic kovů), dochází k posuvu absorpčních spekter a k následné změně vlnové délky absorpčního maxima, v závislosti na klesajících rozměrech nanočástic. Absorbovaná vlnová délka se snižuje, se zmenšujícím se rozměrem nanočástic.

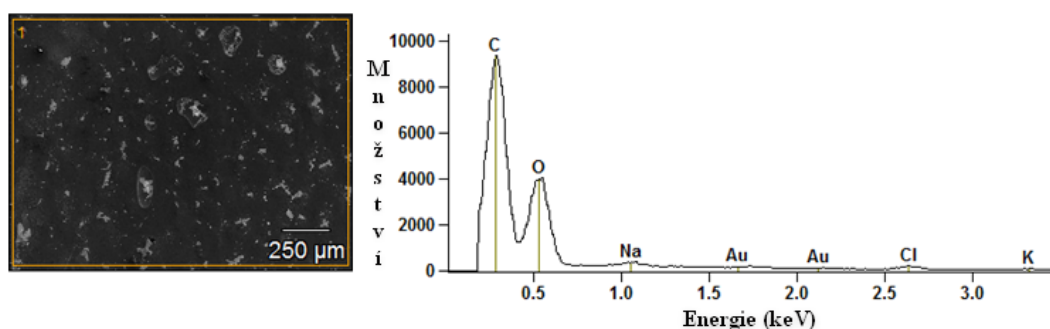
Pro nanočástice velikosti 200 nm a 100 nm rozdíl optických absorpčních spekter není tolik patrný, pozorovaná barva je pro obě velikosti stejná. U koloidu 50 nm částic Au je změna absorpčního spektra a tím i odlišnost výsledné barvy markantní. Výsledná barva se posouvá do červené oblasti spektra (obr. 43).



Obr. 43 Ukázka změny absorbovaného světla a tím způsobená změna barvy koloidů nanočástic Au (zleva koloid 50 nm částic, 100 nm částic a 200 nm částic). Koloid 50 nm částic má výrazný posuv do červené oblasti viditelného optického spektra.

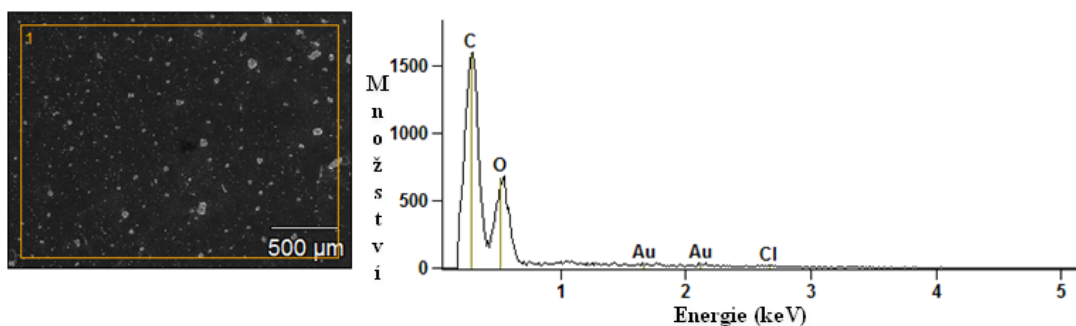
6.2. Výsledky plošné EDX analýzy

Plošná analýza byla provedena pouze z důvodu zjištění všech chemických prvků, které připravený vzorek obsahuje. Touto analýzou bylo zjištěno, že EDX spektrum velké plochy vzorku obsahuje i jiné prvky (Cl, K, O, Na), než předpokládané Au a C z podložky vzorku (obr. 44, 45). Tyto chemické prvky jsou pravděpodobně součástí suspenze, ve které jsou nanočástice dodávány. Poměr Au vůči C je minimální. Plošná EDX spektra byla pořízena při urychlovacím napětí 5 kV.



Obr. 44 Plošné EDX spektrum 200 nm částic Au na C podložce

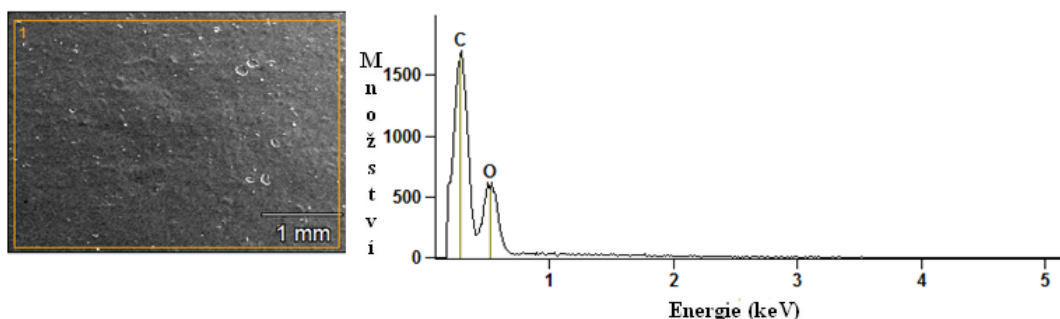
Naprosto stejné plošné EDX spektrum bylo naměřeno i pro 100 nm částice. U nanočástic velikosti 50 nm je EDX spektrum odlišné (obr. 45). Vyskytuje se zde pouze Cl, který je součástí suspenze, prvky K a Na zde chybí.



Obr. 45 Plošné EDX spektrum 50 nm částic AU na C podložce

Suspenze, sloužící jako médium pro nanočástice Au, je destilovaná voda. I destilovaná voda, jak lze pozorovat na naměřených spektrech, obsahuje zbytkové množství prvků vyskytujících se ve vodě.

Je vhodné tyto výsledky porovnat pouze s C podložkou (obr. 46). Výsledek je takový, že prvky Cl, K a Na opravdu pochází ze suspenze a pouze O je součástí C podložky.



Obr. 46 Plošné EDX spektrum C podložky.

Obsah prvků ze suspenze je pouze stopový, navíc bodová EDX analýza i linescan analýza je prováděna pouze na osamocených nanočásticích, proto nemá nedokonalé čistá (destilovaná) voda na výsledky měření žádný vliv.

6.3. Výsledky bodové EDX analýzy

Výsledky bodové EDX analýzy jsou shrnuty ve formě grafů. Jednotlivé grafy budou podrobně vysvětleny a výsledná fakta na konci diskutována. V každém následujícím grafu (obr. 47 – 49) jsou vždy srovnány výsledky pro všechny velikosti nanočástic Au (200 nm, 100 nm, 50 nm). Všechna měření v těchto grafech jsou porovnávána vždy při jednom urychlovacím napětí, popsáném přímo v konkrétním grafu. Pro každou velikost nanočástice jsou vedle sebe udávány tři informace:

1. naměřená hodnota na středu nanočástice (pro jednu velikost částice)
2. naměřená hodnota na okraji nanočástice (pro jednu velikost částice)
3. naměřená hodnota pro objemové Au (stejná srovnávací hodnota pro všechny velikosti částic, při jednom urychlovacím napětí)

Údaj pro objemové Au je doplněn jako srovnání množství signálu oproti signálu na nanočásticích Au. U objemového Au nemělo význam měřit množství signálu na okraji, ale pouze kdekoli na jeho povrchu. Hodnota je brána jako

určitý standard, oproti kterému sledujeme množství signálu produkovaného nanočásticemi.

Pro každou informaci (např. naměřená hodnota na středu nanočástice, v grafu je na ose x popsána jako Au 200 nm střed) existují tři hodnoty:

1. maximální naměřená hodnota (horní červený puntík)
2. minimální naměřená hodnota (spodní červený puntík)
3. průměrná hodnota (modrý trojúhelník nacházející se mezi červenými puntíky)

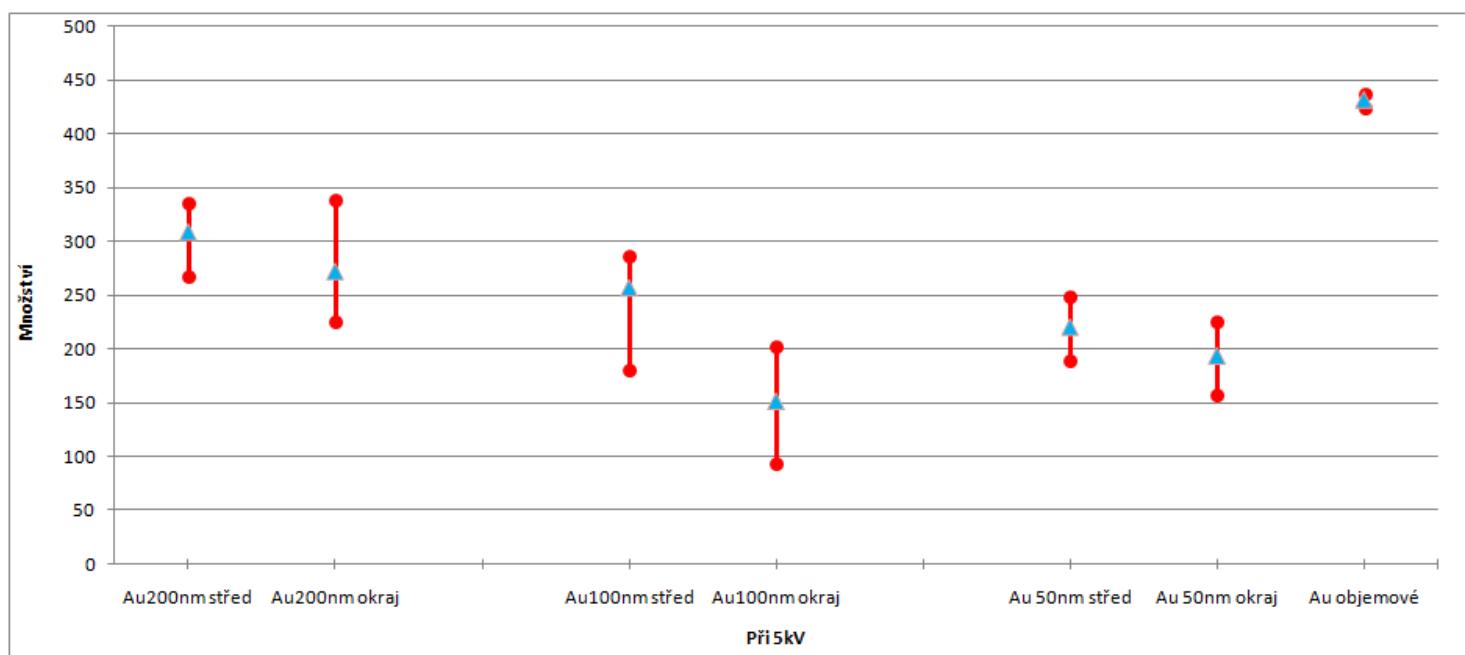
Na všech třech grafech (obr. 47 – 49) je pozorován předpokládaný jev pro hodnoty na okrajích a ve středu nanočástic. Množství signálu na středu nanočástice je na všech třech grafech vždy vyšší, než na okraji. Na okraji nanočástic dochází k velké chybě měření a následně k velkému rozptylu hodnot. Vysoký rozptyl naměřených hodnot na kraji nanočástice je vyšší a pravděpodobně způsobený pohybem částic.

Pokud je paprsek soustředěn na okraj nanočástice, je vysoká pravděpodobnost, že i když dojde pouze k mírnému posunu nanočástice, začne sondovací primární paprsek produkovat a následně snímač detekovat signál z C podložky. Při zaměření paprsku na střed nanočástice nedochází k tomu, že by se paprsek dostal mimo částici, tudíž signál na středu nanočástice dosahuje vždy vyšších hodnot.

Dále můžeme srovnat rozptyl naměřených hodnot na nanočásticích s objemovým Au. Rozptyl naměřených hodnot na objemovém Au je velice nízký. U bodové EDX analýzy objemového Au nedocházelo k žádnému pohybu vzorku, i přes to je nízký rozptyl hodnot měření u objemového Au také patrný.

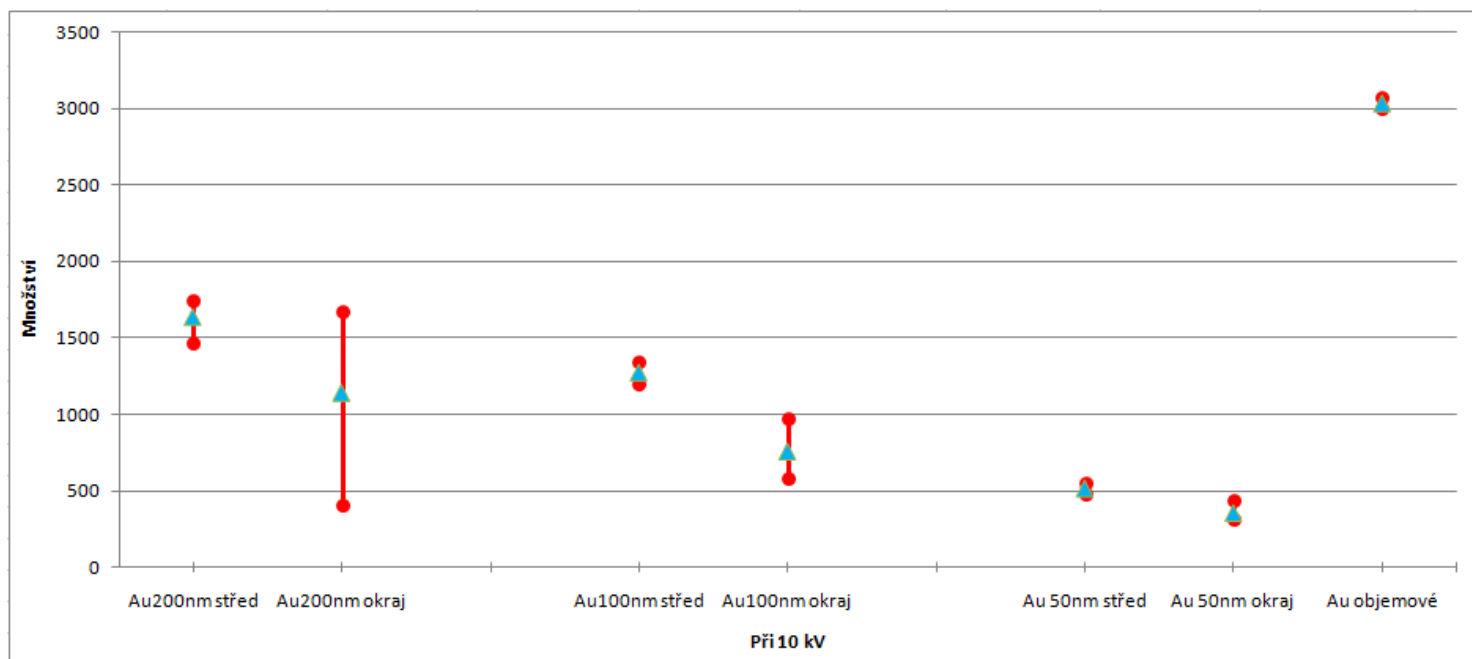
Pro výsledky „okraj vs. střed“ nanočástice pro jednu velikost nanočástice a výsledky „nanočástice vs. objemové Au“ platí stejná, výše uvedená pravidla. Výsledky srovnávající chování jednotlivých nanočástic všech třech velikostí, mezi sebou, budou popsány přímo u konkrétního grafu.

Obr. 47 Bodová EDX analýza 200 nm, 100 nm a 50 nm nanočástice, pořízená při 5kV



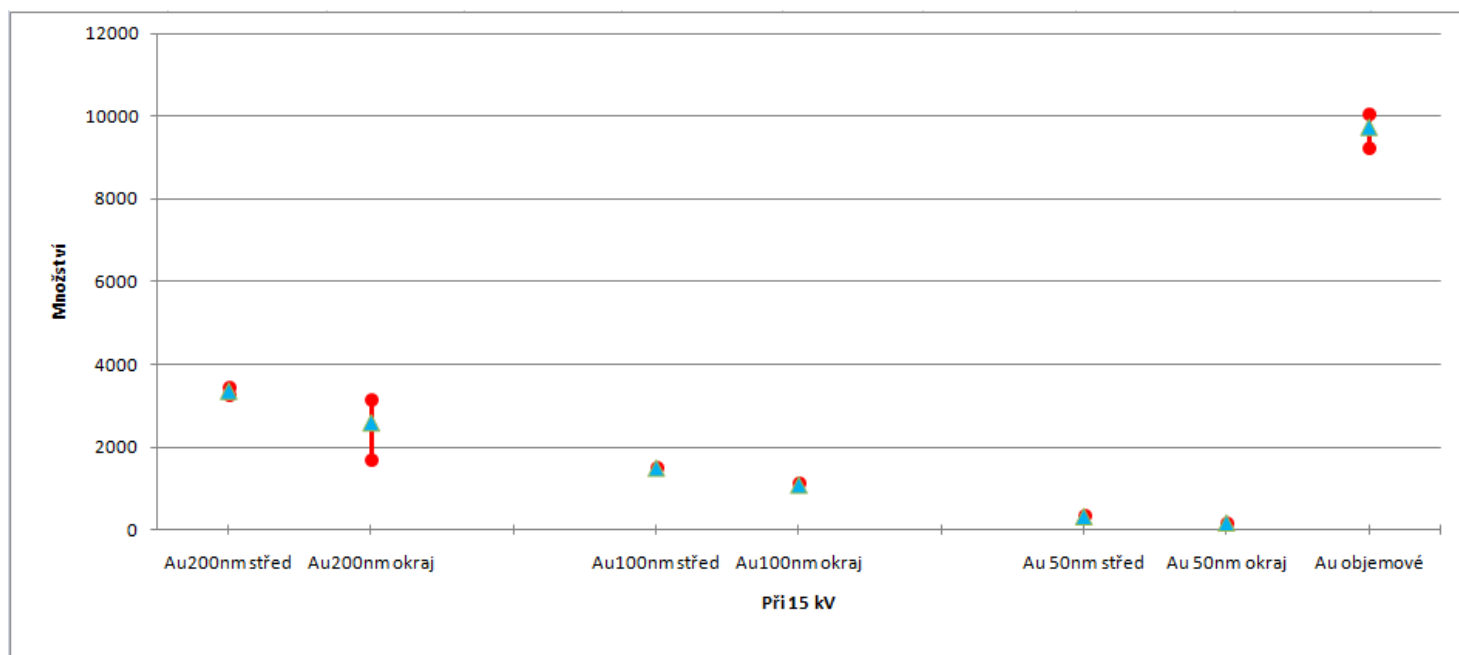
V grafu na obr. 47 je nejvyšší hodnota množství signálu pro 200 nm částici. Snižuje se pro 100 nm částici a nejnižší signál je u částice 50 nm. To platí pouze při měření na středu nanočástic. Pro okrajové měření na 100 nm a 50 nm částici se objevuje určitá anomálie. Hodnota signálu na okraji 50 nm částice by měla být nižší než na 100 nm částici. Tato odlišnost může být způsobena nepřesností při měření vlivem pohybu nanočástic. Druhým vysvětlením je, že na 100 nm částici probíhalo měření dlouhou dobu a na jejím povrchu se vytvořila oblast povrchového náboje, která má za příčinu snížení množství signálu. Průměrná hodnota pro objemové Au je 431,4, pro 200 nm částice cca. 308,4. Zde není rozdíl v množství signálu mezi 200 nm nanočásticemi a objemovým Au tolik markantní.

Obr. 48 Bodová EDX analýza 200nm, 100nm a 50 nm nanočástice, pořízená při 10kV



V grafu na obr. 48 jsou výsledky podobné. Opět platí nejvyšší množství signálu pro 200 nm částici, menší množství pro 100 nm a nejnižší pro 50 nm částici. Tento výsledek při urychlovacím napětí 10 kV platí jak pro měření na středu nanočástice, tak na jejím okraji. Množství signálu produkovaného při 10 kV je vyšší jako v případě urychlovacího napětí 5kV (obr. 47). Se snižujícím se rozměrem nanočástice se excitační objem stále více dostává mimo částici, tzn. přesahuje její objem. Tím jak se objem nanočástice, ve kterém může vznikat signál, zmenšuje, dochází k poklesu signálu. I teoreticky bylo předpokládáno, že se zmenšujícím se rozměrem nanočástice, klesá množství signálu. Lze pozorovat, že v tomto grafu (obr. 48) je již poměr množství signálu mezi objemovým Au a 200 nm nanočásticí vyšší, než v případě předcházejícího grafu pro napětí 5kV (obr. 47). Hodnota objemového Au je cca 3038,6, pro 200 nm částice kolem 1637,8. Rozdíl je tedy téměř dvojnásobný.

Obr. 49 Bodová EDX analýza 200nm, 100nm a 50 nm nanočástice, pořízená při 15 kV



V grafu na obr. 49 platí stejné souvislosti jako na grafu předchozím (obr. 48). Opět se celkové množství signálu (jak u nanočástic, tak u objemového Au) se stoupajícím urychlovacím napětí (15 kV) zvyšuje. Dále pozorujeme nejvyšší množství signálu pro 200 nm částici, menší množství pro 100 nm a nejnižší pro 50 nm nanočástici. Tento výsledek při urychlovacím napětí 15 kV je splněn jak pro měření na středech nanočástic, tak na jejich okrajích. Množství signálu produkovaného při 15 kV je vždy vyšší, než pro hodnoty signálu při urychlovacím napětí 5kV (obr. 47) i 10 kV (obr. 48). Pouze u 50 nm částice tomu tak není a tím se začíná projevovat jisté odlišné chování. Skutečnost odlišného chování bude dále diskutována v následujících grafech (obr. 50 – 52), kde budou graficky porovnávány jiné vstupní hodnoty měření, na kterých bude výsledek lépe pozorovatelný. Poměr mezi objemovým Au (průměrná hodnota 9742, 2) a 200 nm částicí (průměrná hodnota 3349,8) je už téměř trojnásobný.

Shrnutí výsledků grafů na obrázcích 47 – 49:

Potvrzuje se předpoklad, že se vzrůstajícím urychlovacím napětím vzrůstá i množství signálu u objemového Au i u nanočástic. Tato skutečnost platí pro všechny případy kromě případu 50 nm částice při 15 kV (viz dále). Je potvrzena úvaha snižujícího se množství signálu při klesajícím rozměru nanočástice, pořízené při jednom konkrétním urychlovacím napětí. Dalším, méně předpokládaným faktem, jsou poměry množství signálu nanočástic a objemového Au. Pro porovnání byla vždy vybrána pouze 200 nm částice. Jednotlivé poměry objemového Au a 200 nm částice se postupně s rostoucím urychlovacím napětím primárního svazku zvyšují. U urychlovacího napětí 5 kV je poměr téměř stejný, při 10 kV přibližně dvojnásobný a pro 15 kV dosahuje téměř trojnásobku. Z výsledků je zřejmé, že anomálie hodnoty signálu pro okraj 50 nm částice (obr. 47), která přesahuje hodnotu pro měření na okraji 100 nm částice, je záležitostí chyby měření.

Následující tři grafy na obrázcích 50 – 52, se soustředí vždy pouze na jednu velikost nanočástice. Každý graf přísluší pro jednu hodnotu velikosti nanočástice a měnícím se parametrem je urychlovací napětí. V předchozích grafech jsme mohli porovnávat závislosti nanočástic všech velikostí mezi sebou, při jednom konkrétním urychlovacím napětí. Nyní, v následujících grafech (obr. 50 – 52), můžeme velmi názorně porovnávat naměřené hodnoty signálu u nanočástice pouze jednoho rozměru. V grafech už není zbytečně uváděna hodnota pro objemové Au.

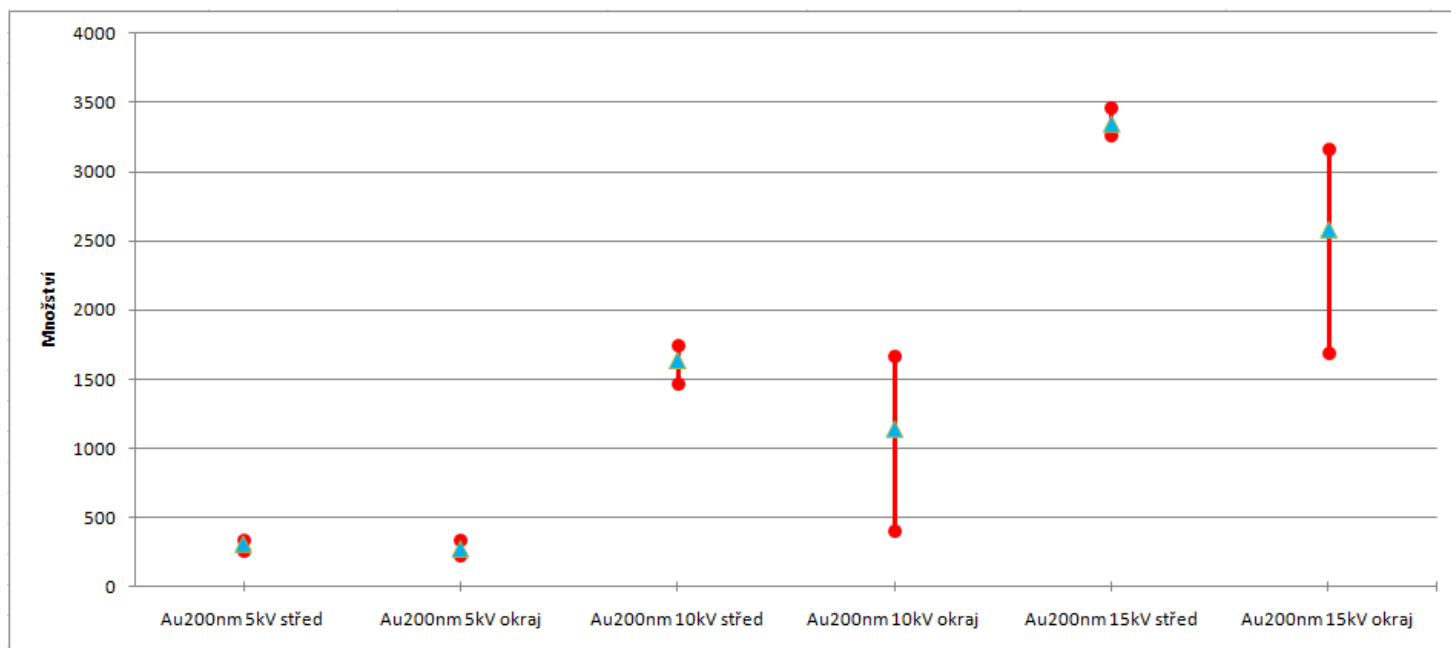
Pro všechny tři velikosti nanočástice jsou vedle sebe udávány dvě informace:

1. naměřená hodnota na středu nanočástice (pro jednu velikost částice)
2. naměřená hodnota na okraji nanočástice (pro jednu velikost částice).

Pro každý údaj (např. naměřená hodnota na středu nanočástice, v grafu popsáná jako Au100 nm střed) existují tři hodnoty:

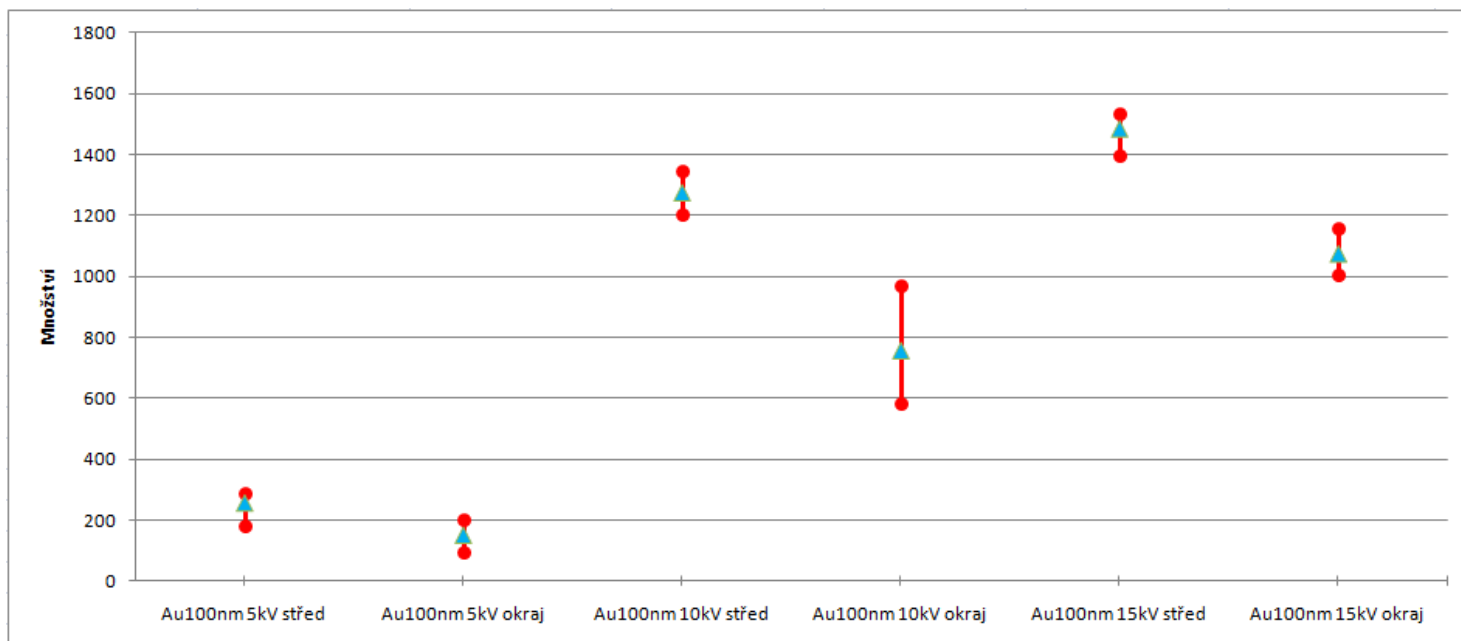
1. maximální naměřená hodnota (horní červený puntík)
2. minimální naměřená hodnota (spodní červený puntík)
3. průměrná hodnota (modrý trojúhelník nacházející se mezi červenými puntíky)

Obr. 50 Bodová EDX analýza 200nm částice při 5kV, 10kV a 15kV



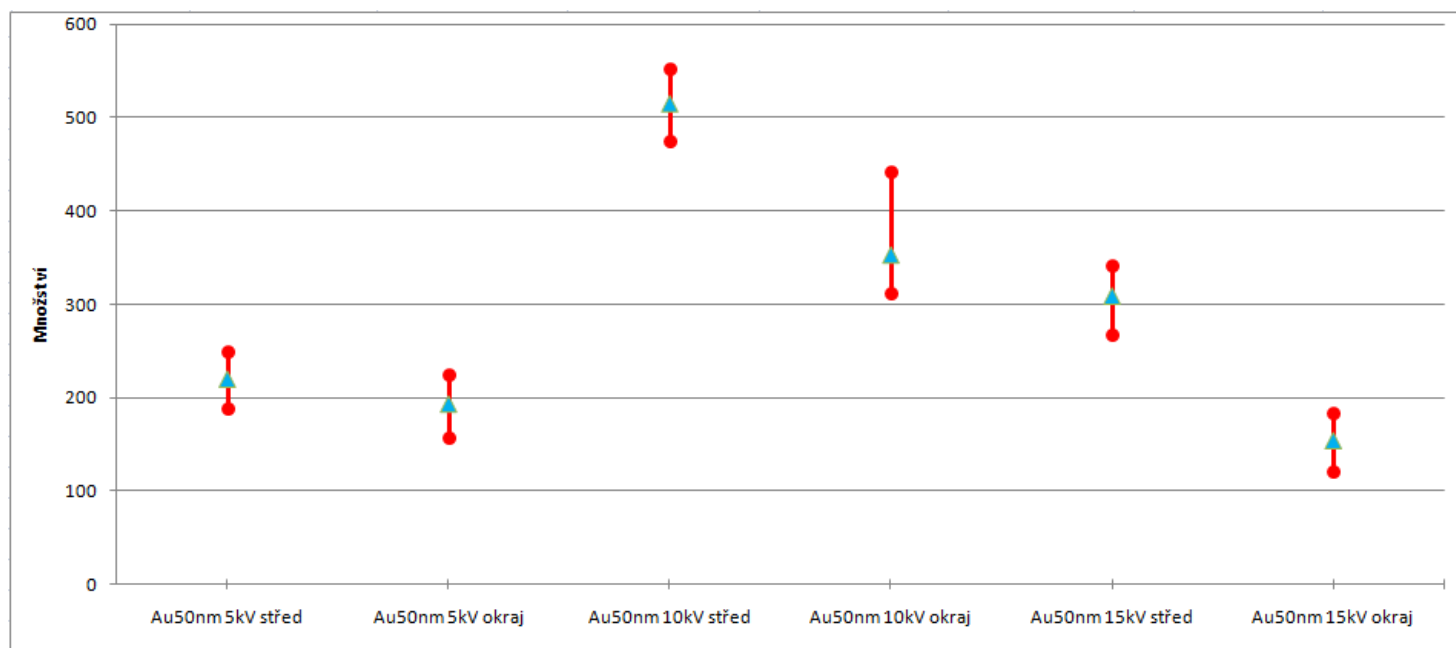
V grafu na obr. 50 srovnáváme množství signálu 200 nm částice při urychlovacích napětích 5 kV 10 kV a 15 kV. Platí již popsané a prověřené pravidlo, že množství signálu při měření na okrajích nanočástice je nižší, než na středu. Toto pravidlo pozorujeme při všech třech urychlovacích napětích. Za důležitý výsledek je považována skutečnost stoupajícího množství signálu se vzrůstajícím urychlovacím napětím. Všimněme si poměru množství signálu pro hodnoty na středu při 10 kV a při 15 kV. Hodnota pro 10 kV činí 1637,8 a pro 15 kV 3349,8. Dosahuje tedy dvojnásobné hodnoty.

Obr. 51 Bodová EDX analýza 100nm částice nanočástice při 5kV, 10kV a 15kV



V grafu na obr. 51 srovnáváme množství signálu 100 nm částici při urychlovacích napětích 5 kV 10 kV a 15 kV. Opět můžeme pozorovat pravidlo vyššího množství signálu při měření na okrajích, oproti měření na středu nanočástice, a skutečnost, že při stoupajícím urychlovací napětí množstvím signálu roste. Tyto výsledky pozorujeme při všech třech urychlovacích napětích. Jediná odlišnost, která se zde začíná projevovat, nastává pro hodnotu na středu 100 nm částice při 10 kV a na okraji 100 nm částice při 15 kV. Hodnota na okraji nanočástice při 15 kV je nižší, než na středu nanočástice při 10 kV. V předchozím grafu (obr. 50), tento jev nepozorujeme. U 100 nm částice není již při změně z 10 kV (hodnota 1274,4) na 15 kV (hodnota 1484) pozorovatelné tak markantní zvýšení množství signálu, jako u předchozího případu (obr. 50), kde byl dvojnásobný. Začíná se projevovat snižující se poměr mezi naměřenými hodnotami na středech částic, při změně urychlovacího napětí z 10 kV na 15 kV.

Obr. 52 Bodová EDX analýza 50 nm částice při 5kV, 10kV a 15kV



V grafu na obr. 52 srovnáváme množství signálu 50 nm částice při urychlovacích napětích 5 kV 10 kV a 15 kV. V grafu (obr. 52) už platí pouze pravidlo vyššího množství signálu, při měření na okrajích, oproti na středu nanočástice. V předchozím grafu (obr. 51) byla uvedena skutečnost, že se již neprojevuje tak markantní zvýšení množství signálu (poměru mezi naměřenými hodnotami) při zvýšení urychlovacího napětí z 10 kV na 15 kV. S dalším měřením na částici poloviční velikosti (50 nm), se začíná počátečně nevýrazný jev snižujícího poměru mezi naměřenými hodnotami, při změně urychlovacího napětí z 10 kV na 15 kV rapidně projevovat. V tomto grafu je poměr již záporný. Hodnoty připadající měření na okraji i na středu nanočástice při 15 kV jsou nižší, oproti stejnému druhu měření při 10 kV.

Shrnutí výsledků grafů na obrázcích 50 – 52:

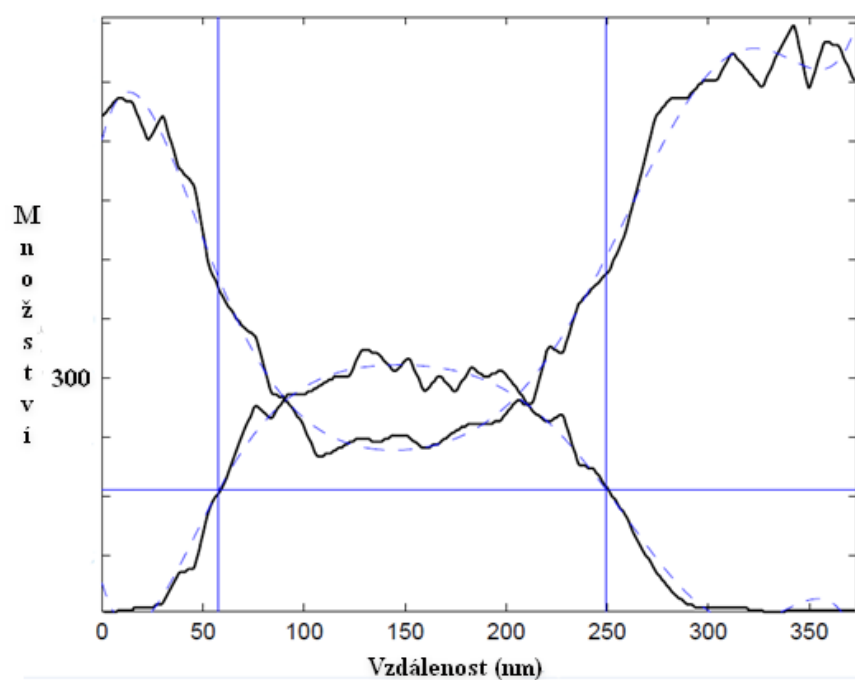
Excitační objem při 15 kV je již natolik velký a objem nanočástice natolik malý, že množství signálu produkovaného z nanočástice se přestane zvyšovat a naopak dochází k jeho snížení. Tento jev není náhodný, ani není způsoben chybou měření. Byl opakovaně ověřen měřením. Rozměr nanočástice 50 nm, můžeme považovat za pomyslnou hranici, nebo-li hraniční rozměr, kdy jsme stále schopni nanočástici identifikovat. Ovšem množství signálu pro velká urychlovací napětí, spolu se zmenšujícím rozměrem nanočástice, klesá.

Otázkou zůstává jakou nejmenší částici, při jakém urychlovacím napětí a celkovém čase analýzy, jsme schopni identifikovat. Navíc, u měření nanočástic pod 50 nm, musíme brát více v úvahu správnou volbu urychlovacího napětí, než při EDX měření objemových vzorků.

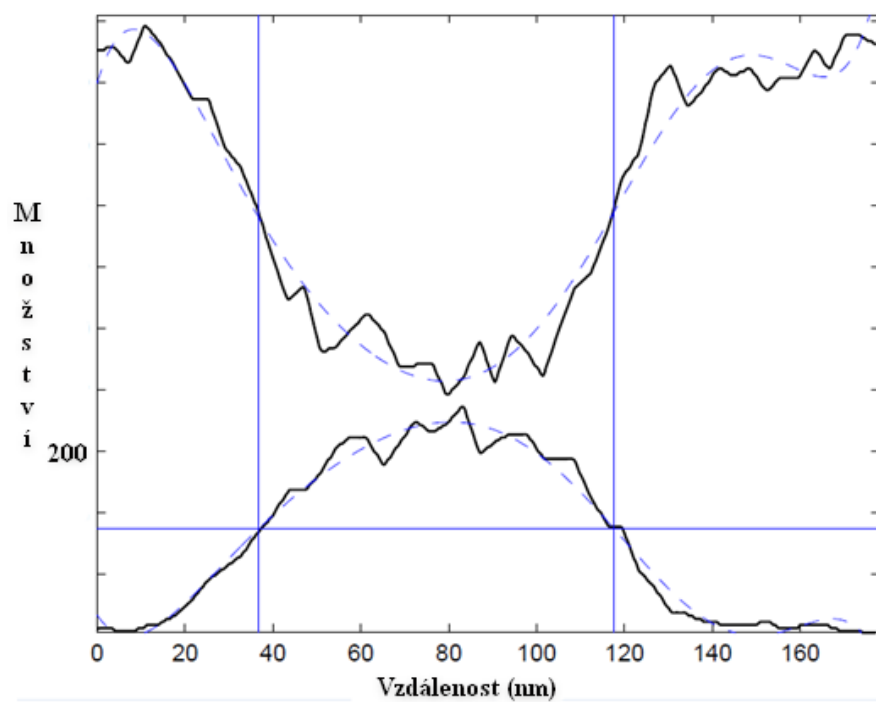
6.4. Výsledky linescan analýzy

Výsledné křivky linescan analýzy, jak již bylo řečeno, byly zatíženy určitou chybou měření. Chyba měření značně narůstá u křivek dosažených u nanočástic s menším rozměrem. Při srovnání původních spekter na následujících obrázcích (obr. 53 – 55), tuto skutečnost pozorujeme.

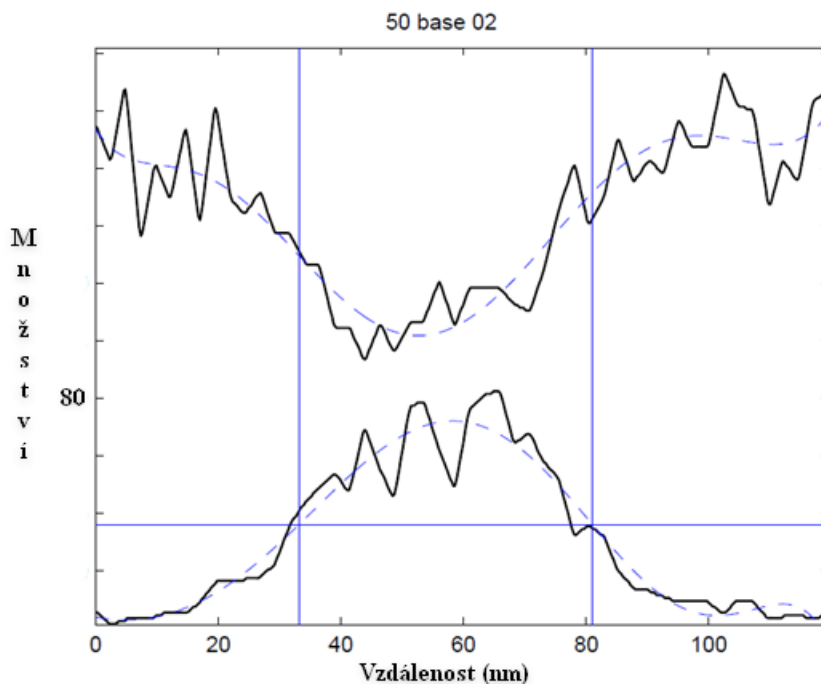
Údaj o množství signálu není u tohoto druhu analýzy důležitý, přesto je v grafu uvedena přibližná hodnota pro maximum Au křivky. Celkové množství signálu, stejně jako bodové EDX analýzy, s klesajícím rozměrem nanočástice, při stejném urychlovacím napětí, klesá. Pro 200 nm částici cca 300, pro 100 nm částici cca 200 a pro 50 nm částici cca 80.



Obr. 53 Linescan spektrum 200 nm částice při 5 kV. Chyba měření je mírná.



Obr. 54 Linescan spektrum 100 nm částice při 5 kV. Chyba měření se začíná zvyšovat.



Obr. 55 Linescan spektrum 50 nm částice při 5 kV. Chyba měření je značná.

Jednotlivé nerovnosti křivek představují chybu měření, způsobenou nejrůznějšími vlivy. V našem případě se jedná o krátký čas při nabírání EDX spektra. Delší čas ovšem přinášel výsledky zahrnující chybu ještě vyšší, způsobenou pohybem nanočástic, vlivem primárního elektronového paprsku. Proto byly vybrány optimální podmínky pro tuto analýzu, popsané v kapitole 5.3 (Linescan analýza).

Tuto chybu způsobenou měřením nelze odstranit, spíše je třeba ji určitým způsobem aproximovat. Byl zvolen postup úpravy křivek metodou fitace pomocí polynomů. Jako volitelný parametr této metody je volba určitého stupně polynomu, který ovlivňuje změnu tvaru výsledné křivky. Na křivky byly aplikovány polynomy 2. až 7. stupně. Na výše uvedených obrázcích 53 - 55 je pro přehlednost vyobrazen pouze 7. stupeň polynomu. Tento polynom je vykreslen modrou přerušovanou čarou.

Veškeré křivky po aplikaci určitého stupně polynomu byly pro každý stupeň vizuálně pozorovány a vzájemně jednotlivé stupně porovnávány mezi sebou. Výběr správného polynomu není jednoznačný. Volbou stupně polynomu přisoudíme EDX analýze určité rozlišení. Není tedy cílem takový výběr

polynomu, který se výslednými hodnotami nejvíce blíží skutečné velikosti částice. Měl by být vybrán stupeň, který původní křivku zatíženou chybami co nejlépe aproximuje. Jinými slovy, aby se po aplikaci určitého stupně linescan křivka svým tvarem nejvíce podobala původnímu linescan spektru, ale neobsahovala chyby měření.

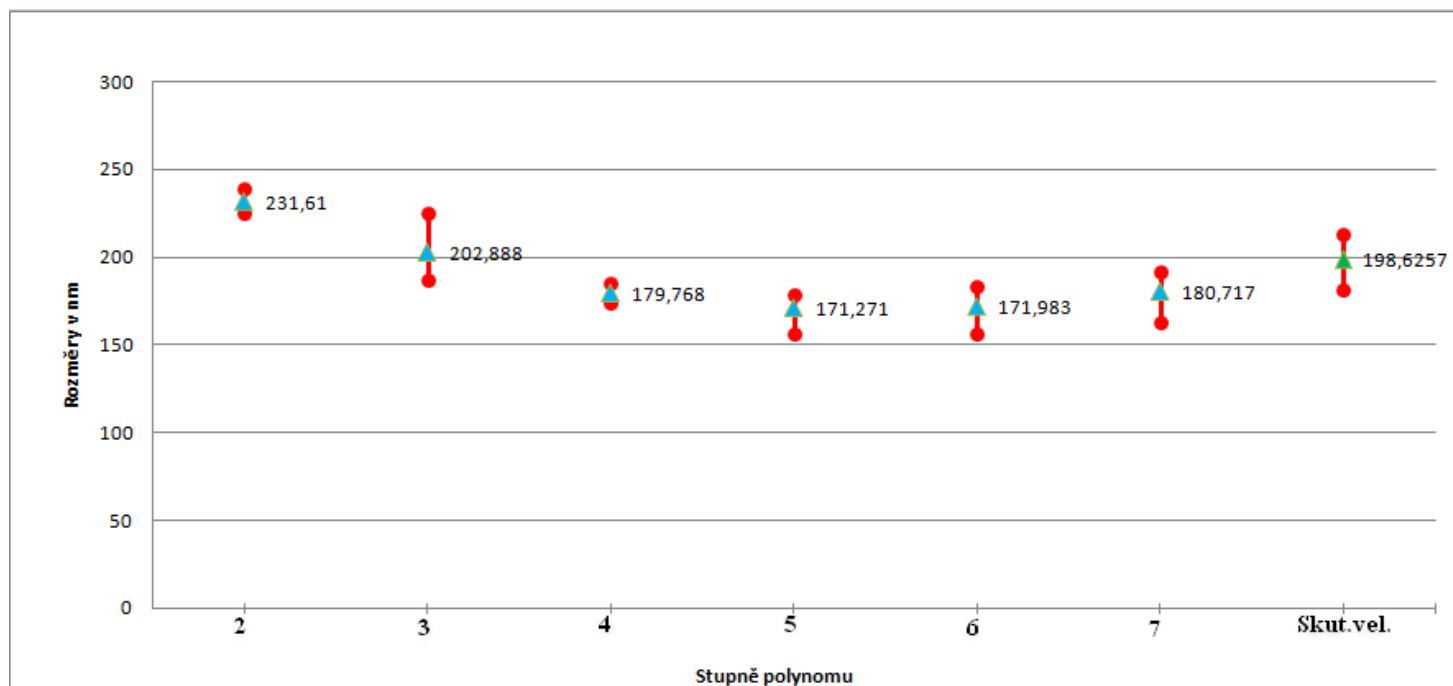
Měříme tedy rozlišení EDX analýzy na nanočásticích, kdy postupem popsáním v kapitole 5.3 (Linescan analýza), odečítáme hodnoty na ose vzdálenosti. Tato osa značí vzdálenost v nm. Odečtené hodnoty na této ose, pro 2. až 7. stupeň polynomu, jsou následně vyhodnoceny. Z hodnot je vytvořena tabulka, která shrnuje rozlišení linescan analýzy při použití různého polynomu (v nm). Tato hodnota je srovnána se skutečnou velikostí nanočástice.

Linescan analýza pro každou velikost nanočástice probíhala 10 krát a byla i při každém EDX měření zároveň odečítána skutečná velikost částice. Přestože byla vždy použita pouze jedna nanočástice pro měření všech deset linescan spekter, při určení skutečné velikosti nanočástice se chyba měření také objevuje. Naměřené hodnoty skutečných velikostí pro 200 nm, 100 nm a 50 nm částici byly proto zprůměrovány.

Zprůměrované hodnoty naměřených skutečných velikostí nanočástic jsou porovnávány s výsledky rozlišení linescan spekter. Pro názorné zobrazení rozsahů rozlišení (v nm) linescan spekter pomocí úpravy polynomy 2. až 7. stupně ve srovnání oproti naměřeným hodnotám skutečných velikostí nanočástic, jsou výsledky porovnány ve formě níže uvedených grafů (obr. 56 – 58). Každý graf je určený pro jednu velikost nanočástice. Všimněme si i různého rozptylu hodnot pro každý polynom. V grafech na obr. 56 – 58 jsou stejně jako u grafů bodové EDX analýzy udávány tři hodnoty pro každý polynom i pro skutečnou velikost částice:

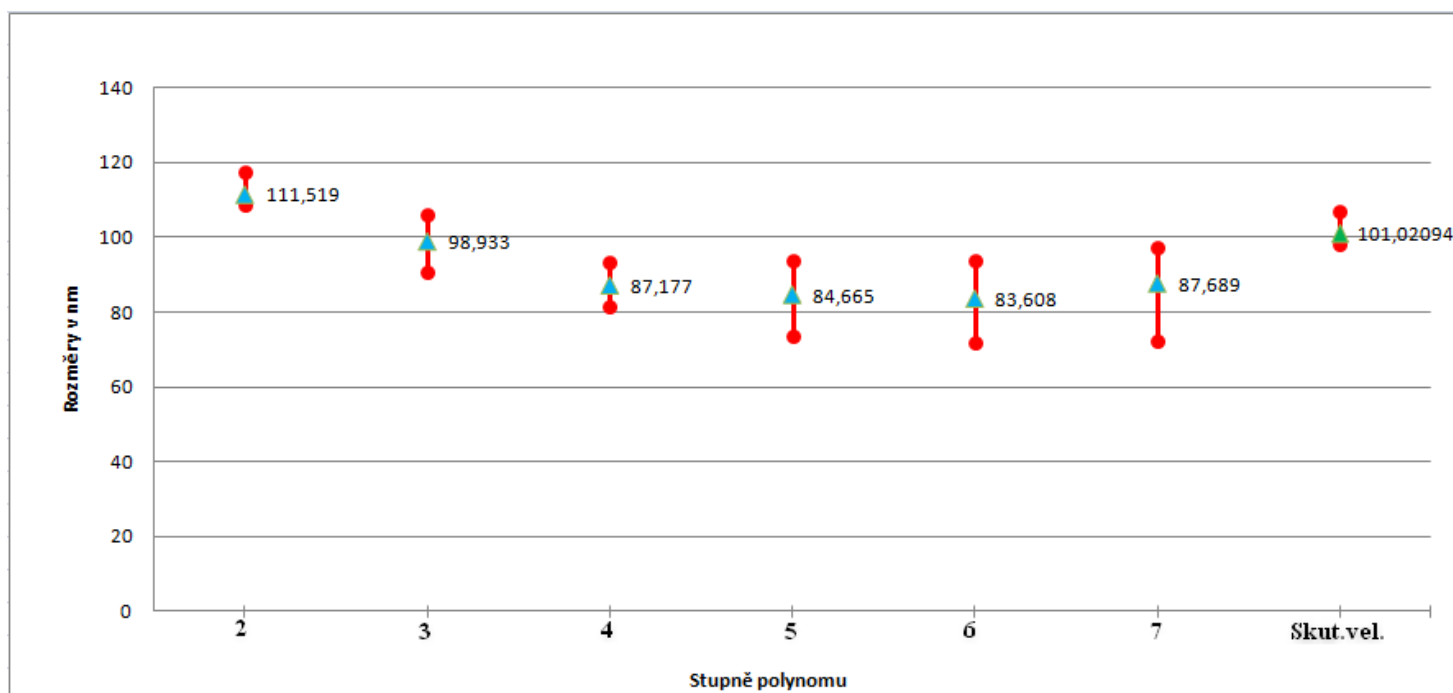
1. Maximální naměřená hodnota (vrchní červený puntík)
2. Minimální naměřená hodnota (dolní červený puntík)
3. Průměrná hodnota (modrý trojúhelník),
(zelený trojúhelník - průměrná hodnota skutečné velikosti nanočástice)

Obr. 56 Výsledky rozlišení linescan analýzy 200 nm částice



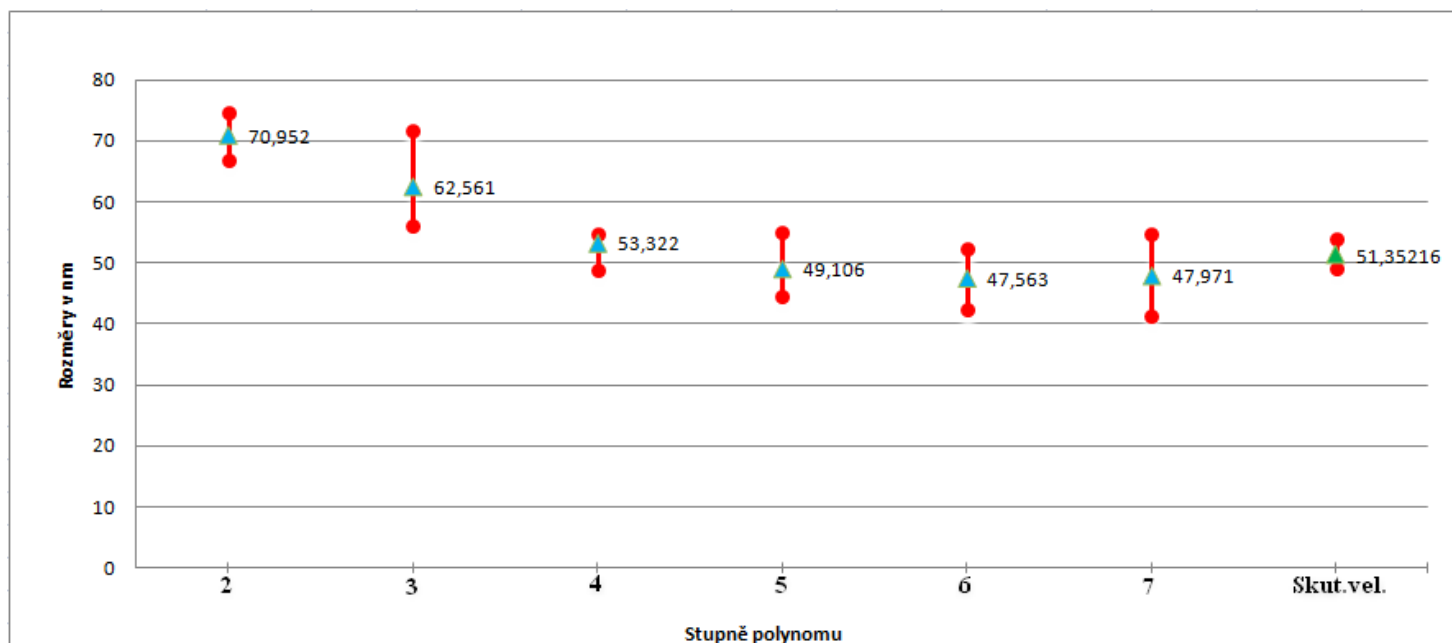
V grafu na obr. 56 je vyobrazeno rozlišení linescan analýzy pro 200 nm částici při aproximaci stupněm polynomu 2 až 7, v porovnání se skutečnou velikostí nanočástice. Vidíme, že rozlišení, provedené na 200 nm částici, je neblíže skutečné hodnotě velikosti částice pro 3. stupeň polynomu, dále pro stupeň 7 a 4.

Obr. 57 Výsledky rozlišení linescan analýzy 100 nm částice



V grafu na obr. 57 je zobrazeno rozlišení linescan analýzy pro 100 nm částici při aproximaci stupněm polynomu 2 až 7, v porovnání se skutečnou velikostí nanočástice. Zde je rozlišení na 100 nm částici nejblíže skutečné hodnotě velikosti částice pro 3. stupeň polynomu, dále pro 2. a 7. stupeň.

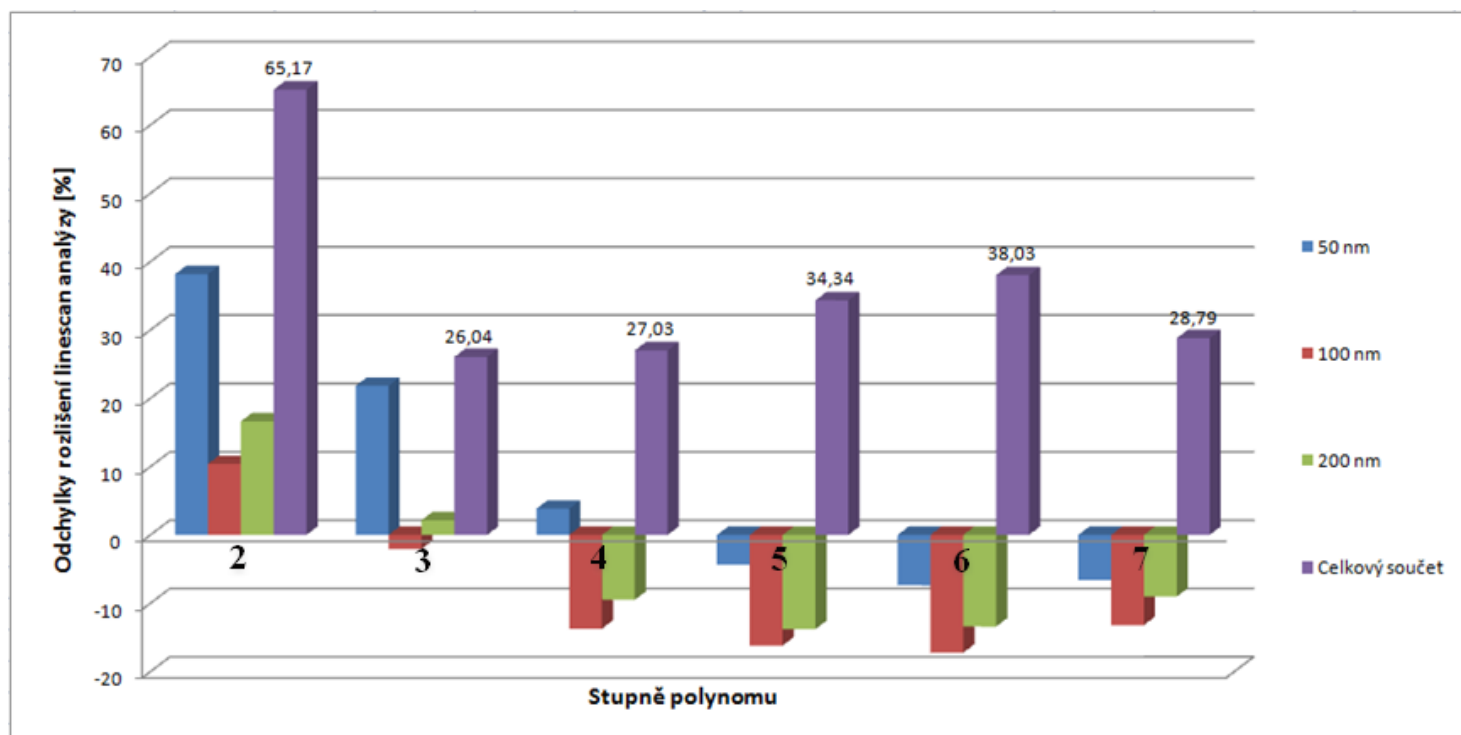
Obr. 58 Výsledky rozlišení linescan analýzy 50 nm částice



V grafu na obr. 58 je vidět rozlišení linescan analýzy pro 50 nm částici při aproximaci stupněm polynomu 2 až 7, v porovnání se skutečnou velikostí nanočástice. Rozlišení u 50 nm částice je nejblíže skutečné hodnotě velikosti částice pro 4. stupeň polynomu, dále pro 5. a 7. stupeň.

Pro názorné srovnání výsledků rozlišení linescan analýzy, byly vypočítány odchylky rozlišení od skutečné velikosti nanočástice. Tyto výsledky byly vyneseny do grafu na obr. 59 pro jednotlivé stupně polynomů. Tento sloupcový graf vyhodnocuje odchylky rozlišení pro každý stupeň polynomu. U konkrétního stupně aproximace jsou udávány odchylky rozlišení pro všechny tři velikosti analyzovaných nanočástic. Odchylky rozlišení jsou vyneseny v % a pro jednotlivé velikosti nanočástic jsou barevně označeny. Vyskytují se v kladných i záporných hodnotách. Dále je v grafu vyobrazen celkový součet odchylek rozlišení. Tento výsledek je dán součtem odchylek rozlišení na 200 nm, 100 nm i 50 nm částici po aproximaci linescan křivek jedním stupněm polynomu. Záporné odchylky rozlišení jsou při celkovém součtu odchylek brány jako kladné.

Obr. 59 Celkové odchytky rozlišení EDX linescan analýzy



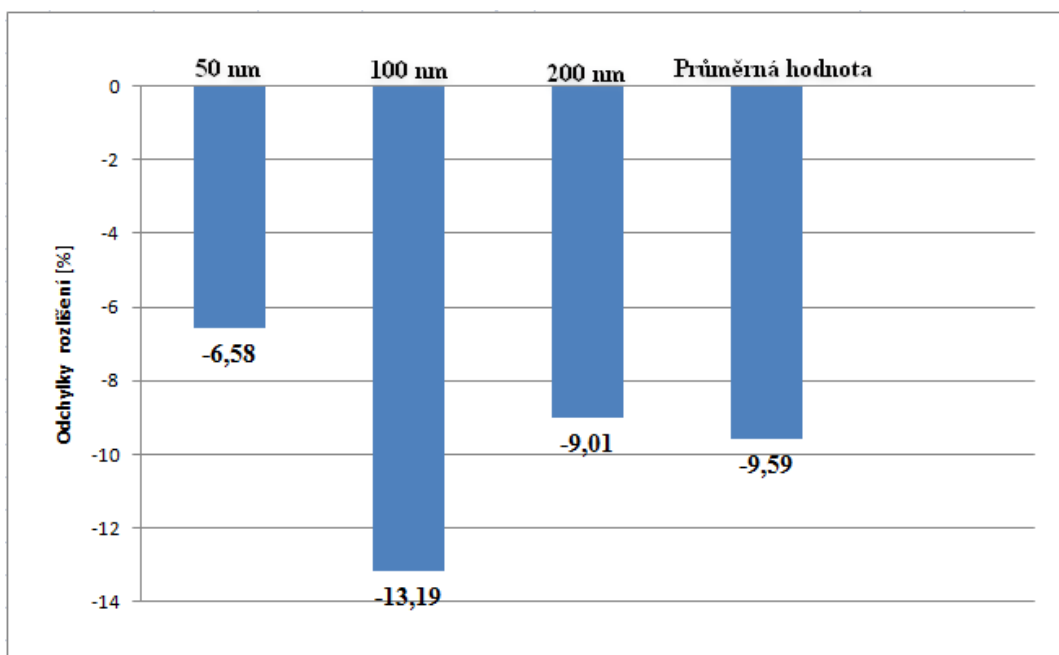
V grafu na obr. 59 lze pozorovat, že u aproximace 2. stupněm polynomu jsou hodnoty odchylky pouze v kladných hodnotách. U 3. stupně je záporná hodnota odchylky rozlišení pouze u 100 nm částice, odchylky rozlišení u 50 nm a 20 nm částice jsou kladné. 4. stupeň polynomu přináší ve výsledcích pouze jednu kladnou hodnotu odchylky u 50 nm částice, ostatní hodnoty odchylek u 100 nm a 200 nm částice jsou záporné. 5., 6. a 7. stupeň polynomu dává pouze záporné hodnoty odchylek rozlišení u výsledku měření provedených na všech velikostech částic.

Z grafu (obr. 59) můžeme dále vyčíst, že u výsledků pro 4. až 7. stupeň polynomu je odchylka rozlišení linescan analýzy na nanočásticích jednotlivých velikostí ve stejném pořadí. Tzn. nejmenší odchylka je u 50 nm částice a nejvyšší u 200 nm částice. U výsledků pro 2. a 3. stupeň polynomu má naopak odchylka pro 50 nm částici nejvyšší hodnotu, pro 100 nm a 200 nm částici jsou hodnoty podstatně nižší. 2. a 3. stupeň polynomu přináší nejnižší odchylku u 100 nm částice a nejvyšší u 50 nm částici.

Nejnižší odchylky rozlišení u měření na 200 nm a 100 nm částicích je dosaženo u 3. stupně polynomu, ovšem dostáváme druhou nejvyšší odchylku pro 50 nm částici. Nejnižší celkové odchylky rozlišení je dosaženo při zvolení 3. stupně polynomu, následuje 4. a 7. stupeň polynomu. Jmenované hodnoty odchylek rozlišení linescan analýzy u 100 nm a 200 nm částice jsou si velice podobné a zároveň odlišné oproti hodnotě naměřené u 50 nm částice. Po vizuálním srovnání průběhu všech aproximací byl jako nejvhodnější zvolen polynom 7. stupně.

Výsledky rozlišení po zvolení aproximace polynomem 7. stupně provedené na jednotlivých velikostech nanočástic jsou shrnuty v následujícím grafu (obr. 60).

Obr. 60 Hodnoty odchylek rozlišení linescan analýzy



V grafu na obr. 60 je nejvyšší rozlišení dosaženo při měření na 50 nm částici, odchylka od skutečné velikosti částice činí 6,58%. Nižší rozlišení bylo naměřeno na 200 nm částici, zde je hodnota odlišná o 9,01%. A nejnižší rozlišení je dosaženo pro 100 nm částici, které je odlišné o 13,19% oproti skutečné velikosti 100 nm částice.

Shrnutí výsledků linescan analýzy:

Linescan analýza, provedená na nanočásticích Au, má pro každou velikost nanočástice různé rozlišení a přináší překvapivé výsledky. Původní spektra byla zatížena určitou chybou, která se zvyšovala s klesajícím rozměrem nanočástice. U 50 nm částice byla chyba měření nejvyšší a dosti značná (obr. 55). Pokud aplikujeme na křivky metodu fitace pomocí polynomů, výsledky rozlišení linescan analýzy pro 50 nm částice dosahují nejpřesnějších výsledků, kdy rozlišení dosahuje chyby pouze 6,58 %. Průměrná hodnota odchylky rozlišení linescan analýzy činí 9,59 %.

Tyto hodnoty jsou v záporných hodnotách a příčinou záporných hodnot je, že u některých výsledků linescan křivek dochází ke snímání okraje nanočástice primárním elektronovým svazkem dříve, než pro původně zvolené místo, ze kterého je rozlišení počítáno. Původním místem, popsáném v kapitole 5.3 (Linescan analýza), byla zvolena polovina výšky maxima linescan křivky Au. Výsledky, které by byly korigovány z tohoto pohledu, by přinesly jistě zjištění, že linescan analýza dosahuje na nanočásticích ještě vyššího rozlišení.

ZÁVĚR

Diplomová práce byla zaměřena na EDX mikroanalýzu nanočástic Au. Při aplikacích elektronové mikroskopie a EDX mikroanalýzy je důležité ověřit, jak se projevuje zmenšující se objem nanočástice v souvislosti se změnou parametrů EDX analýzy, zejména urychlovacího napětí.

Prvním důležitým výsledkem jsou závěry z bodové EDX mikroanalýzy. Cílem této části práce bylo posouzení, zda se velikost excitačního objemu a zmenšující se velikosti nanočástic vzájemně ovlivňují a mění tak přesnost určení jednotlivých prvků ve vzorku. Dále bylo studováno, zda změna elektronové struktury nanočástic Au se zmenšujícím se rozměrem, přinese nějakou odchylku při určení chemického složení tohoto prvku. Výsledky ukazují, že identifikace nanočástic Au velikosti 200 nm, 100 nm a 50 nm je vždy stejná, tzn., že změna elektronových hladin, způsobující viditelný posun optického spektra vlivem plazmonové rezonance, nezpůsobuje žádné změny v identifikaci Au, ani ve výsledných spektrech. Při všech urychlovacích napětích u jednotlivých velikostí nanočástic vždy identifikujeme $M\alpha_1$ čáru pro Au.

Množství produkovaného signálu pro jednotlivé velikosti nanočástic jsou různé. Výsledky měření množství signálu na okraji a na středu nanočástice udávají očekávaný výsledek. Množství signálu na okrajích je ve všech případech měření nižší, než u měření na středu nanočástice. Tento výsledek je způsoben efektem, kdy na okraji nanočástice již primární elektronový paprsek snímá okolní C podložku. Neboli excitační objem na okraji nanočástice postihne menší objem částice, než na středu nanočástice, proto množství signálu klesá. Vysvětlení většího rozptylu hodnot při měření na okraji částice je způsoben pohybem nanočástic, vlivem primárního svazku elektronů. Zaměřený bod na nanočástici může snadno zůstat na okraji po celou dobu měření, může dojít i k mírnému odchýlení nanočástice a tím začne být snímána více C podložka vzorku.

Dále byla experimentálně naměřena data, ze kterých vyplývá, že při jednom urychlovacím napětí je nejvyšší množství signálu obdrženo u 200 nm částice a množství signálu se dále snižuje s klesajícím rozměrem nanočástice. Tohle pravidlo platí při porovnání množství signálu z 200 nm, 100 nm a 50 nm

částice při jednom urychlovacím napětí. Pokud srovnáme hodnoty množství signálu mezi sebou, pro jednu velikost nanočástice, pořízené pro urychlovací napětí 5 kV, 10 kV a 15 kV, zjistíme zvyšující se množství signálu se zvyšujícím se urychlovacím napětím u všech velikostí nanočástic, kromě 50 nm částice. Tento překvapivý výsledek můžeme považovat za počátek odlišného chování. U velikosti částice kolem 50 nm je pravděpodobně excitační objem již velmi velký a dochází k tomu, že excitační objem již prochází nanočásticí a snímá C podložku, na které je nanočástice přichycena, tím množství signálu v tomto případě klesá.

Efekt začíná být patrný ve srovnání množství signálu Au objemového a Au nanočástic. U urychlovacího napětí 5 kV je poměr mezi množstvím signálu pro objemové Au oproti množství signálu z 200 nm částice téměř stejný. Při 10 kV je hodnota pro objemové Au přibližně dvojnásobná. U urychlovacího napětí 15 kV dosahuje hodnota téměř trojnásobku, tzn. při srovnání poměru množství signálu objemového Au s množstvím signálu produkovaným nanočásticemi, se poměr zvyšuje ve prospěch objemového Au. Jinými slovy, množství signálu na nanočásticích se nezvyšuje úměrně se zvyšujícím se množstvím signálu objemového Au, při růstu urychlovacího napětí. U srovnání množství signálu na nanočásticích pouze s rostoucím urychlovacím napětím, se samozřejmě množství signálu na nanočásticích zvyšuje. Nejvíce pro 200 nm částici, méně pro 100 nm částici, až na hranici 50 nm částice začne pro vysoké urychlovací napětí (15 kV) množství signálu klesat. Přesto jsme 50 nm částici schopni bez problému identifikovat. U určení chemického složení nanočástic je důležitá i volba urychlovacího napětí.

Druhou důležitější částí diplomové práce bylo určení rozlišovací schopnosti linescan analýzy na nanočásticích Au. Výsledné linescan křivky zahrnovaly velkou chybu měření, kterou bylo třeba aproximovat pomocí fitace pomocí polynomů různého stupně. Každý stupeň polynomu, dává odlišné konečné výsledky.

Pro určení rozlišení linescan analýzy byly vypočítané odchylky rozlišení od skutečné velikosti nanočástice, pro jednotlivé stupně polynomu. U konkrétního stupně polynomu byly udávány odchylky rozlišení pro všechny tři velikosti analyzovaných nanočástic (200 nm, 100 nm a 50 nm). Po studiu průběhů a hodnot rozlišení všech stupňů polynomu, byl pro interpretaci výsledků zvolen jediný

stupeň. Vybrán na základě kritéria nejvhodněji aproximující původní křivku, zatíženou chybami měření. Zvolený polynom 7. stupně přináší překvapivě výsledky rozlišení linescan analýzy na jednotlivých velikostech nanočástic:

Na 50 nm částici odchylka rozlišení dosahuje hodnoty 6, 58 %

Na 100 nm částici má odchylka rozlišení hodnotu 13, 19 %

Na 200 nm částici je odchylka rozlišení 9, 01 %

Nejnižší odchylky rozlišení je dosaženo na částici velikosti 50 nm. Předpokládaný byl opačný jev. Původní křivky pro 50 nm částici byly nejvíce ze všech měřených zatíženy značnou chybou měření, ovšem po aproximaci dávají nej přesnější výsledky rozlišení linescan analýzy. Pro interpretaci je vhodnější zvolit průměrnou hodnotu odchylky rozlišení linescan analýzy, vypočtenou z výše uvedených hodnot, pro jednotlivé velikosti nanočástic, která činí 9,59 %.

V dalším rozvoji této práce by bylo možné vykonat vhodnou korekci, kdy pro každé linescan měření by byla zvolena skutečná výška na křivce Au, při které je primární paprsek na okraji částice, jelikož z této výšky jsou odečítány hodnoty na ose vzdálenosti v nm a následně počítáno rozlišení linescan analýzy. Touto korekcí by pravděpodobně došlo k velkému přiblížení naměřených hodnot ke skutečné velikosti nanočástice a tím k vysoké přesnosti rozlišení linescan analýzy na nanočásticích.

Cíl této diplomové práce bylo přinést nové poznatky, objasnit a zavést specifika měření a určení chemického složení nanočástic. Práce tento cíl splňuje v plném rozsahu. Daná problematika byla prostudována a experimentálně ověřena a výsledky mohou být využity při EDX měření nanočástic v běžné praxi. Přínosem práce je zjištění, že metodu určení chemického složení pomocí SEM EDX můžeme aplikovat i z pohledu výzkumu v nanotechnologiích. Některé metody pro klasický objemový svět v nanosvětě selhávají. Hlavně výsledky rozlišení EDX analýzy nanočástic dosahují velice slušných výsledků i pro velmi malé nanočástice.

Dalším rozvojem této problematiky by mělo být ověření co nejmenší detekovatelné nanočástice, jak při bodové EDX analýze, tak při linescan analýze.

Přínosná by byla i další studie zhodnocení rozlišení na nanočásticích pod 50 nm. Práce by mohla být dále rozvíjena i z důvodu dosud neprozkoumaného použití EDX analýzy v této oblasti zkoumání vzorků, neboť EDX analýza

nanočástic se stává důležitou a nepostradatelnou denní součástí analýzy a měření složení vzorků na pracovištích SEM, zabývajících se výzkumem v oblasti nanotechnologie.

SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ

[1] POOLE, ChP.Jr., OWENS, FJ. *Introduction to nanotechnology*. 2nd title. 2003. chapter 2 and 4. ISBN 0 471-07935-9.

[2] DIETER, V. *Nanomaterials: An introduction to Synthesis, Properties and Applications*. 2008. Charter 6. ISBN 978-3-527-31531-4.

[3] BORISENKO, VE., OSSICINI S. *What is what in the nanoworld (A handbook on Nanoscience and Nanotechnology)*. 2007. page 235. ISBN 978-3-527-40783-5.

[4] YURUGI, T., ITO, S., NUMATA Y. SEM/EDX-Integrated Analysis System, SEMEDX Series. *Hitachi Science Systems*. [online]. March 2001.
[cit. 2009-11-28].

Dostupné na WWW:

<http://www.fabsurplus.com/sdi_catalog/download?id=22692>

[5] *Schottky Emission FE-SEM SU 6600 - brochure*. [online]. 2008,
[cit 2009-1-26].

Dostupné na WWW:

<http://www.hht-eu.com/hht-eu/nte/SU6600_brochure.pdf>

[6] *Schottky Field Emission Electron Source - brochure*. [online].
[cit. 2010-02-08].

Dostupné na WWW:

<http://www.fei.com/uploadedFiles/Documents/Components/brochure_Schottky_Thermal_Brochure.pdf>

[7] *YPS Schottky Field Emission Sources*. [online]. [cit. 2010-02-10].

Dostupné na WWW:

<http://www.tedpella.com/aperfil_html/yps-schottky.htm>

[8] *FEI - Schottkyho zdroj*. [online]. [cit. 2010-02-07].

Dostupné na WWW:

<<http://www.edlin.cz/fei/schott.htm>>

[9] *Encyclopædia Britannica - Schottky effect*. [online]. 2010, [cit. 2010-02-06].

Dostupné na WWW:

<<http://www.britannica.com/EBchecked/topic/528219/Schottky-effect>>

[10] *TU Delft - Fundamentals of Schottky Emission*. [online]. 10 February 2010, [cit. 2010-02-14].

Dostupné na WWW:

<<http://www.tnw.tudelft.nl/live/pagina.jsp?id=b1fa463e-86c7-4488-a6a1-04f3779336f6&lang=en>>

[11] WILLIAMS, DB., CARTER, CB. *Transmission electron microscopy: a textbook for materials science - 1. Basic*. New York: Springer Science+Business Media, 1996. Chapter 3 and 4.

ISBN 0-306-45247-2, ISBN 978-0-306-45324-3.

[12] BÍLÝ, T. *Fyzikální principy transmisní a skenovací elektronové mikroskopie*. České Budějovice. Kapitola 2, 3. Bakalářská práce(Bc). Jihočeská univerzita v Českých Budějovicích, Katedra fyziky.

Dostupné na WWW:

<http://stag-web.jcu.cz/apps/stag/diplom/index.php?download=6013>

[13] *Forensic SEM/EDX, SEM/EDX theory: A Basic Understanding of Scanning Electron Microscopy (SEM) and Energy Dispersive X-ray Detection (EDX)*. [online]. [cit. 2010-1-10].

[14] Rentgenové záření - Environmental Terminology Discovery Service – EEA
[online]. [cit. 2010-3-22].

Dostupné na WWW:

<http://glossary.cs.eea.europa.eu/terminology/concept_html?term=z%C3%A1%C5%99en%C3%AD%20rentgenov%C3%A9>

[15] MICROANALYST.NET: *Info 1 (EPMA Basics: Interactions/Excitation/Absorption/Bremsstrahlung/Detection Limits)*. [online]. [cit. 2010-2-2].

Dostupné na WWW:

<<http://microanalyst.mikroanalytik.de/info1.phtml>>

[16] Thermo Fischer Scientific: *Release Notes - NNS Version 2.1 – Build 56*. March 5/2008 [cit. 2010-1-12].

[17] *Product specification: Nanotrace Si(Li) X-Ray detektor –brochure*. [online]. [cit. 2010-3-5].

Dostupné na WWW:

<http://www.thermo.com/eThermo/CMA/PDFs/Various/File_7109.pdf>

[18] WILLIAMS, DB., CARTER, CB. *Transmission electron microscopy: a textbook for materials science - 4. Spectroscopy*. New York: Springer Science+Business Media, 1996. Chapter 2 and 3.
ISBN 0-306-45247-2, ISBN 978-0-306-45324-3.

[19] KUBÍNEK, R. *Elektronová mikroskopie – skripta*

Dostupné a WWW:

<<http://apfyz.upol.cz/ucebnice/down/elmikro.pdf>>

[20] NEBESÁŘOVÁ, J. *Elektronová mikroskopie pro biology*. [online]. 2001, [cit. 2009-19-9].

Dostupné na WWW:

<<http://www.paru.cas.cz/lem/book/index.html>>

[21] BENOID, D., BRESSE JF. Microbeam and nanobeam analysis. [online]. 1996. page 485. cit. [2010-4-20].

Dostupné na WWW:

<<http://books.google.com/books?id=6WKos5BLHdEC&pg=PA485&dq=simulation+monte+carlo+electron&lr=&cd=14#v=onepage&q=simulation%20monte%20carlo%20electron&f=false>>

ISBN: 3-211-82874-5

[22] GOLDSTEIN, J. *Practical scanning electron microscopy*. 2nd title. 1975. New York: Plenum Press. Chapter 3. ISBN 0-306-30820-7.

[23] GOLDSTEIN, J., NEWBURY, D., JOY, D et al. *Practical scanning electron microscopy*. 3rd title. 2003. Chapter 3, page 68.

Dostupné na WWW:

<<http://books.google.com/books?id=ruF9DQxCDLQC&pg=PP1&dq=Scanning+electron+microscopy+and+x-ray+microanalysis+By+Joseph+Goldstein,+Dale+E.+Newbury,+David&cd=1#v=onepage&q&f=false>>

ISBN 0-306-30820-7.

[24] WURSTER, R. EDX measurements on nanoparticles in a high resolution scanning electron microscope. *Journal Trace and Microprobe Techniques*. 1997, vol. 15(4), pages 467 - 470.

[25] LASKIN, A., COWIN JP. Automated single - particle SEM/EDX analysis of submicrometer particles down to 0,1 μm . *Analytical Chemistry*. 2001, vol. 73 (5), pages 1023 – 1029.

Dostupné na WWW:

<<http://www.forensicevidence.net/iama/sem-edxtheory.html>>

[26] ZHOU, B., HERMANS, S. *Nanotechnology in catalysis*. 2004. Chapter 8.4.3: High-Resolution Nanoanalysis by X-ray Energy-Dispersive Spectroscopy.

Dostupné na WWW:

<http://books.google.com/books?id=yS_2itvznpgC&pg=PA376&dq=Energie+dispersive+analysis+nanoparticle&hl=cs&cd=2#v=onepage&q&f=false>

ISBN 0-306-48323-8.

[27] British Biocell International – Setting the gold standard, *Gold and Reagents – gold colloid and gold reagents*. [online]. [cit. 2009-12-15].

Dostupné na WWW:

<<http://www.britishbiocell.co.uk/products/BBIdifference.asp?navid=2>>

[28] *Product analysis*. British Biocell International. Příbalový leták koloidu nanočástic Au od výrobce.

SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK

AE	Augerovy elektrony
AFM	mikroskopie atomárních sil
Al	hliník
Au	zlato
BSE	zpětně odražené elektrony
C	uhlík
Cu	měď
E_0	energie primárního elektronu
E_c	kritická ionizační energie
EDS	energieově disperzní spektroskopie
EDX mikroanalýza	energieově disperzní rentgenová mikroanalýza
Li	lithium
MFM	mikroskopie magnetických sil
např.	například
obr.	obrázek
Q	ionizační účinný průřez
R	střední hloubka penetrace
RTG	rentgenové
s	sekunda
SE	sekundární elektrony
SEM	skenovací elektronový mikroskop
Si	křemík
SPM	mikroskopie skenující sondou
TEM	transmisní elektronový mikroskop
UV	ultrafialový
WDS	vlnově disperzní rentgenová mikroanalýza
ρ	hustota vzorku

SEZNAM OBRÁZKŮ

Obr. 1	Diskrétní energetické hladiny kvantové tečky [3]	12
Obr. 2	Přechod energetických hladin od objemového materiálu kovu (a), k velké nanočástici kovu (b), až po malou nanočástici kovu (c) [1].....	14
Obr. 3	Oscilace mraku volných elektronů okolo kovových nanočástic. Ukázka pro kulovou nanočástici a nejjednodušší typ kmitů [2].....	16
Obr. 4	Vlnová délka absorpčního maxima pro povrchové plazmony Au sférických nanočástic s různými poměry výška/šířka [2].	17
Obr. 5	Ukázka řezu Schottkyho emisním zdrojem [7].....	20
Obr. 6	Zleva: hrot Schottkyho emisního zdroje a ZrOx rezervoár redukující výstupní práci plošek, dále detail hrotu s ploškami a napravo pohled na celkový Schottkyho zdroj.....	21
Obr. 7	SEM obrazy špičky hrotů ukazující různé geometrie centrálních plošek emitujících	21
Obr. 8	Vznikající druhy signálů po dopadu primárního elektronového svazku na vzorek [12]	22
Obr. 9	Ukázka pružně rozptýlených elektronů [11].....	23
Obr. 10	EDX spektrum nanočástice Au, mezi charakteristickými vrcholy C a Au je možné pozorovat spojitě RTG záření	25
Obr. 11	Intenzita brzdného RTG záření jako funkce energie [11].....	26
Obr. 12	Přechody mezi elektronovými hladinami vedoucí k emisi charakteristického RTG záření [11].....	27
Obr. 13	Thermo Scientific NanoTrace detektor RTG záření [17]	30
Obr. 14	Blokové schéma Si (Li) polovodičového detektorem [18].....	30
Obr. 15	Simulace drah elektronu skrze tenké (100 nm) fólie metodou Monte – Carlo. A – fólie Cu a B - fólie Au [11].	33
Obr. 16	Přehled rozsahu excitačních objemů a prostorového rozlišení BSE, SE, RTG záření a AE produkovaných v SEM [22].....	34
Obr. 17	Simulace excitačních objemů při urychlovacím napětí 10 kV(a,) a při 20 kV(b,) [23].....	35

Obr. 18	Diagram (průběh) ionizačního účinného průřezu v závislosti na energii primárního elektronového svazku E_0 [11]	36
Obr. 19	Srovnání excitačních objemů a objemu nanočástice velikosti 200 nm. Červená barva - excitační objem při urychlovacím napětí 5 kV, zelená barva - excitační objem při 10 kV a modrá barva – excitační objem při 15 kV.....	38
Obr. 20	Srovnání excitačních objemů a objemu nanočástice velikosti 100 nm. Červená barva - excitační objem při urychlovacím napětí 5 kV, zelená barva – excitační objem při 10 kV a modrá barva – excitační objem. při 15 kV.....	39
Obr. 21	Srovnání excitačních objemů a objemu nanočástice velikosti 50 nm. Červená barva - excitační objem při urychlovacím napětí 5 kV, zelená barva - excitační objem při 10 kV a modrá barva – excitační objem při 15 kV.....	39
Obr. 22	C $K\alpha$ RTG intenzita (v relativních jednotkách) 20 nm tenké uhlíkové fólie v závislosti na urychlovacím napětí [24]	40
Obr. 23	Závislost RTG intenzity Na $K\alpha$ a Cl $K\alpha$ pro různé velikosti částic získané při urychlovacím napětí 5 kV. [24]	41
Obr. 24	Porovnání kontrastu na Al podložce (nalevo) a na C podložce (vpravo).....	41
Obr. 25	Ideální obdélníkový průběh výsledného spektra linescan analýzy provedené na nanočástici.....	42
Obr. 26	Předpokládaný reálný průběh spektra linescan analýzy nanočástice.....	43
Obr. 27	Ukázky nanočástic Au: vlevo - různé tvary způsobené nevhodnou výrobou, vpravo - dokonalé sférické tvary "údajně" vyráběné firmou British Biocell International [27]	45
Obr. 28	Koloidní suspenze Au ve třech velikostech, zleva 200 nm, uprostřed 100 nm a napravo 50 nm.	46
Obr. 29	Snímek objemového ryzího Au pořízeného na SEM. Bod 1, je místem snímání bodové EDX analýzy.....	47

Obr. 30	Vpravo Al podklad s C páskou, vlevo pouze čistý Al podklad již se vzorkem	48
Obr. 31	200 nm nanočástice Au na Al podkladu sušené 1hodinu při 50°C.....	51
Obr. 32	200 nm nanočástice Au na C podložce sušený 1h. při 50 °C.....	51
Obr. 33	200 nm nanočástice Au na C podložce sušené při pokojové teplotě 1 den.....	52
Obr. 34	100 nm nanočástice Au na C podložce sušené při pokojové teplotě 1 den.....	52
Obr. 35	Vytvořené aglomeráty 50 nm nanočástic Au.....	54
Obr. 36	Hromadění náboje, tzv. “nabíjení“, na povrchu 100 nm částic Au	56
Obr. 37	Bodové EDX spektrum 200 nm částice pořízené při urychlovacím napětí 10 kV, zaměření primárního paprsku do středu nanočástice.	59
Obr. 38	Bodové EDX spektrum 200 nm částice pořízené při urychlovacím napětí 10 kV, zaměření primárního paprsku na okraj nanočástice	59
Obr. 39	Linescan spektrum 50 nm částice. Počet bodů na přímce 50, počet skenů 1, čas snímání jednoho bodu 1s.	61
Obr. 40	Linescan spektrum 50 nm částice. Počet bodů na přímce 300, počet skenů 1, čas snímání jednoho bodu 1s.	61
Obr. 41	Linescan spektrum 50 nm částice. Počet bodů na přímce 50, počet skenů 2, čas snímání jednoho bodu 2 s.....	62
Obr. 42	Horní část obrázku představuje obraz vybrané 200 nm částice. Spodní část obrázku je samotné výsledné linescan spektrum 200 nm částice Au. Zelená křivka odpovídá signálu Au a červená křivka signálu C.....	63
Obr. 43	Ukázka změny absorbovaného světla a tím způsobená změna barvy koloidů nanočástic Au (zleva koloid 50 nm částic, 100 nm částic a 200 nm částic). Koloid 50 nm částic má výrazný posuv do červené oblasti viditelného optického spektra.....	65
Obr. 44	Plošné EDX spektrum 200 nm částic Au na C podložce.....	66
Obr. 45	Plošné EDX spektrum 50 nm částic AU na C podložce.....	66

Obr. 46	Plošné EDX spektrum C podložky.....	67
Obr. 47	Bodová EDX analýza 200 nm, 100 nm a 50 nm nanočástice, pořízená při 5kV	69
Obr. 48	Bodová EDX analýza 200nm, 100nm a 50 nm nanočástice, pořízená při 10kV.....	70
Obr. 49	Bodová EDX analýza 200nm, 100nm a 50 nm nanočástice, pořízená při 15 kV.....	71
Obr. 50	Bodová EDX analýza 200nm částice při 5kV, 10kV a 15kV.....	73
Obr. 51	Bodová EDX analýza 100nm částice nanočástice při 5kV, 10kV a 15kV.....	74
Obr. 52	Bodová EDX analýza 50 nm částice při 5kV, 10kV a 15kV.....	75
Obr. 53	Linescan spektrum 200 nm částice při 5 kV. Chyba měření je mírná.....	77
Obr. 54	Linescan spektrum 100 nm částice při 5 kV. Chyba měření se začínat zvyšovat.....	77
Obr. 55	Linescan spektrum 50 nm částice při 5 kV. Chyba měření je značná.....	78
Obr. 56	Výsledky rozlišení linescan analýzy 200 nm částice.....	80
Obr. 57	Výsledky rozlišení linescan analýzy 100 nm částice.....	81
Obr. 58	Výsledky rozlišení linescan analýzy 50 nm částice.....	82
Obr. 59	Celkové odchylky rozlišení EDX linescan analýzy.....	84
Obr. 60	Hodnoty rozlišení linescan analýzy	85