



Politechnika Wrocławska

## ROZPRAWA DOKTORSKA

**Opracowanie metodologii charakteryzacji  
struktury elektronowej, gęstości stanów  
i morfologii powierzchni warstw  
techniką spektromikroskopii DEEM**

mgr inż. Gabriel Ceballos

Promotor: prof. dr hab. inż. Marek Tłaczała  
Promotor pomocniczy: dr hab. Krzysztof Grzelakowski

Słowa kluczowe: spektromikroskop DEEM,  
mikroskopia elektronowa,  
fizyka powierzchni,  
struktura elektronowa

WROCŁAW 2022

**Niniejsza praca doktorska została zrealizowana dzięki finansowaniu  
udzielonemu przez Narodowe Centrum Nauki w ramach grantu  
nr 2015/17/B/ST7/03815.**

Serdecznie dziękuję:

moim Rodzicom, p. Teresie Dratwie, p. Henrykowi Pikule i dr. Bogdanowi Wszółkowi,  
za przekazaną wiedzę oraz za motywację do jej nieustannego zdobywania,

prof. Markowi Tłaczale, za okazaną życzliwość i zaufanie oraz za umożliwienie rozwoju  
w zespole Zakładu Mikroelektroniki i Nanotechnologii, a w szczególności  
za nadzorowanie realizacji niniejszej pracy doktorskiej,

dr. Krzysztofowi Grzelakowskiemu, za opiekę merytoryczną nad prowadzonymi przeze mnie  
pracami oraz owocne dyskusje i poświęcony czas podczas redagowania rozprawy,

pozostałym pracownikom i doktorantom Wydziału Elektroniki, Fotoniki i Mikrosystemów,  
za wszelką udzieloną pomoc i przyjazną atmosferę współpracy,

oraz mojej żonie Marii, moim synom, i pozostałym członkom rodziny,  
za ciepłość, wyrozumiałość i niezawodne wsparcie.

A. M. D. G.

# Spis treści

Wykaz akronimów i symboli .....	5
Streszczenie   Abstract .....	7
Wprowadzenie .....	9
<b>Rozdział 1. Uwarunkowania, motywacja i cel pracy .....</b>	<b>11</b>
1.1. Obszar badań .....	11
1.2. Zakres opracowania .....	15
<b>Rozdział 2. Podstawy naukowe.....</b>	<b>23</b>
2.1. Mikroskopia elektronowa .....	23
2.2. Technika DEEM .....	37
2.3. Symulacje elektrooptyczne.....	49
2.4. Podsumowanie.....	53
<b>Rozdział 3. Numeryczna analiza mechanizmu obrazowania     w spektromikroskopie .....</b>	<b>55</b>
3.1. Opracowana metodyka analizy numerycznej .....	55
3.2. Walidacja zaproponowanej metodyki.....	60
3.3. Wyznaczanie użytkowych parametrów obrazowania .....	72
3.4. Podsumowanie.....	77
<b>Rozdział 4. Realizacja opracowanej koncepcji obrazowania     w spektromikroskopie DEEM .....</b>	<b>79</b>
4.1. Optymalizacja konstrukcji i adaptacja systemu spektromikroskopowego .....	80
4.2. Eksperymentalna weryfikacja obrazowania struktury elektronowej.....	93
4.3. Podsumowanie.....	108
<b>Rozdział 5. Podsumowanie końcowe.....</b>	<b>109</b>
<b>Bibliografia .....</b>	<b>113</b>
<b>Wykaz rysunków .....</b>	<b>119</b>
<b>Wykaz tabel .....</b>	<b>121</b>
<b>Dorobek naukowy autora .....</b>	<b>123</b>
<b>Recenzja prof. Leszka Markowskiego.....</b>	<b>125</b>
<b>Recenzja prof. Jana Szmida .....</b>	<b>123</b>





# Wykaz akronimów i symboli

## Akronimy

<b>skrót</b>	<b>nazwa polska</b>	<b>nazwa angielska</b>
<b>AES</b>	spektroskopia augerowska	Auger emission spectroscopy
<b>AFM</b>	mikroskopia sił atomowych	atomic force microscopy
<b>ARUPS</b>	nadfioletowa spektroskopia fotoemisyjna z rozdzielczością kątową	angle-resolved ultraviolet photoemission spectroscopy
<b><math>\alpha</math>-SDA</b>	sferyczny analizator odchylający	spherical deflection analyser
<b>CAD</b>	projektowanie wspomagane komputerowo	computer-aided design
<b>DEEM</b>	emisyjna spektromikroskopia elektronowa podwójnego obrazowania	dual emission electron spectromicroscope
<b>DLTS</b>	spektroskopia głębokich poziomów energetycznych	deep level transient spectroscopy
<b>DREEM</b>	emisyjna spektromikroskopia elektronowa z dwukrotnym odbiciem	double-reflection emission electron microscopy
<b>EFTEM</b>	transmisyjna mikroskopia elektronowa z analizą energetyczną	energy-filtered transmission electron microscopy
<b>FIB</b>	zogniskowana wiązka jonowa	focused ion beam
<b>HRTEM</b>	wysokorozdzielcza transmisyjna mikroskopia elektronowa	high-resolution transmission electron microscopy
<b>LEED</b>	dyfrakcja elektronów powolnych	low energy electron diffraction
<b>LEEM</b>	mikroskopia elektronów powolnych	low energy electron microscopy
<b>MCD</b>	domena kontroli siatki	mesh control domain
<b>MCP</b>	płytko mikrokanalikowa	microchannel plate
<b>MEM</b>	odbiciowa mikroskopia elektronowa	mirror electron microscopy
<b>MEMS</b>	mikrosystem elektromechaniczny	microelectromechanical system
<b>MES</b>	metoda elementów skończonych	finite element method
<b>nanoESCA</b>	(nano) spektroskopia elektronowej analizy chemicznej	(nano) electron spectroscopy for chemical analysis
<b>PEEM</b>	fotoemisyjna mikroskopia elektronowa	photoemission electron microscopy
<b>PL</b>	fotoluminescencja	photoluminescence
<b>PLD</b>	zanik fotoluminescencji	photoluminescence decay
<b>RS</b>	spektroskopia ramanowska	Raman spectroscopy
<b>SAM</b>	skaningowa mikroskopia augerowska	scanning Auger microscopy

<b>SEM</b>	skaningowa mikroskopia elektronowa	scanning electron microscopy
<b>SIMS</b>	spektroskopia masowa jonów wtórnych	secondary ion mass spectroscopy
<b>SPLEEM</b>	mikroskopia elektronów powolnych z polaryzacją spinową	spin-polarised low energy electron microscopy
<b>STEM</b>	skaningowa transmisyjna mikroskopia elektronowa	scanning transmission electron microscopy
<b>STM</b>	skaningowa mikroskopia tunelowa	scanning tunnelling microscopy
<b>TEM</b>	transmisyjna mikroskopia elektronowa	transmission electron microscopy
<b>TRL</b>	poziom gotowości technologii	technology readiness level
<b>UHV</b>	ultrawysoka próżnia	ultra-high vacuum
<b>UPS</b>	nadfioletowa spektroskopia fotoemisyjna	ultraviolet photoemission spectroscopy
<b>VUV</b>	próżniowe promieniowanie nadfioletowe	vacuum ultraviolet
<b>WEDM</b>	cięcie elektroerozyjne	wire electrical discharge machining
<b>XPEEM</b>	rentgenowska fotoemisyjna mikroskopia elektronowa	X-ray photoemission electron microscopy
<b>XPS</b>	rentgenowska spektroskopia fotoemisyjna	X-ray photoemission spectroscopy
<b>XRD</b>	dyfrakcja rentgenowska	X-ray diffraction

## Symbole

<b>symbol</b>	<b>wielkość</b>	<b>jednostki</b>
$\epsilon$	przenikalność elektryczna względna	wielkość bezwymiarowa
$j$	gęstość prądu elektrycznego	amper na metr kwadratowy [A/m <sup>2</sup> ]
$k_x, k_y$	wektor falowy elektronu (składowe x i y)	odwrotność angstroma [Å <sup>-1</sup> ]
$\lambda$	długość fali	metr [m], [µm], [nm]
$m_e$	masa elektronu	kilogram [kg]
$\mu$	przenikalność magnetyczna względna	wielkość bezwymiarowa
$q_e$	ładunek elektryczny	kulomb [C]
$\rho$	gęstość ładunku elektrycznego	kulomb na metr sześcienny [C/m <sup>3</sup> ]
$t$	czas	sekunda [s], [ms], [ns], [ps]
$\vec{B}$	indukcja magnetyczna	tesla [T], [mT]
$\vec{E}$	natężenie pola elektrycznego	wolt na metr [V/m]
$E$	energia elektronu	elektronowolt [eV], [keV], [meV]
$R_0$	promień trajektorii zerowej w analizatorze	metr [m], [mm]
$V$	potencjał elektryczny	wolt [V], [mV]

# Streszczenie | Abstract

## Streszczenie

Mikroskopia elektronowa odgrywa znaczącą rolę w wielu dziedzinach współczesnej nauki, gdyż, jako zbiór wszechstronnych metod charakteryzacji materiałów i struktur, dostarcza wielu cennych informacji na etapie badań podstawowych, które są głównym źródłem innowacyjnych rozwiązań technologicznych. Przedmiotem niniejszej rozprawy doktorskiej jest nowatorska metoda DEEM, należąca do rodziny mikroskopii elektronów powolnych, a w szczególności – zaproponowana i zrealizowana przez autora koncepcja rozbudowy istniejącego prototypu systemu o dwa nowe źródła oświetlenia próbki.

Celem rozprawy było wykazanie słuszności tezy, mówiącej o możliwości jednoczesnego i skorelowanego obrazowania morfologii powierzchni i odpowiadającej jej lokalnej struktury elektronowej z zastosowaniem wspomnianego, rozbudowanego systemu spektromikroskopowego. Jego realizacja została poprzedzona opracowaniem zaawansowanego modelu numerycznego mechanizmu obrazowania w DEEM, który posłużył do weryfikacji parametrów pracy elementów układu elektrooptycznego, takich jak kompensacja aberracji oraz rozdzielczość lateralna i energetyczna. Na podstawie symulacji możliwa była korekta warunków odchylenia w analizatorze  $\alpha$ -SDA, a także potwierdzenie słuszności realizacji zaproponowanego mechanizmu obrazowania w oparciu o nowe źródła oświetlenia. Procedura rozbudowy systemu obejmowała adaptację wysokoenergetycznego oświetlenia fotonowego VUV, uruchomienie nowego źródła oświetlenia wiązką elektronową, a także modyfikację konstrukcji mechanicznej oraz układu próżniowego. Po procesie uruchomienia rozbudowanego systemu UPS-DEEM przeprowadzono wstępne prace eksperymentalne. Otrzymane w ich ramach obrazowania morfologii powierzchni, rozkładów wektora falowego oraz struktury krystalograficznej, pozostając w zgodzie z referencyjną literaturą, stanowią pierwsze na świecie, skorelowane w czasie i w miejscu na próbce, tego rodzaju wyniki charakteryzacji.

## **Abstract**

### **Development of a methodology for characterisation of electronic structure, density of states and surface morphology of layers by DEEM spectromicroscopy technique**

Electron microscopy plays a significant role in numerous fields of present-day science. Being a set of comprehensive characterisation methods for materials and structures, it provides valuable information at the stage of fundamental research, from which most of the innovative technological solutions originate. The subject of this doctoral thesis is a novel spectromicroscopy method named DEEM, derived from other low-energy electron microscopy methods, and in particular – a concept of its further development proposed and applied by the Author, regarding two new sample illumination sources.

The main objective was to prove the ability of simultaneous and correlated imaging of surface morphology and the corresponding local electronic structure by means of the aforementioned upgraded spectromicroscopic system. Its achievement was preceded by the development of an advanced numerical model of the DEEM imaging mechanism, which served to verify the operational parameters of the electron optical system, such as the aberration compensation, and the lateral- and spectral resolution. Based on the simulations it was allowed to adjust the deflection settings in the  $\alpha$ -SDA analyser, and also to modify the mechanical construction and vacuum pumping setup. Following the preparation- and startup procedure of the developed UPS-DEEM spectromicroscopic system, a preliminary experiment was conducted. The acquired imagery of the surface morphology, the k-space emission distribution, and the crystallographic structure, whilst being in compliance with reference publications, forms the first-ever obtained, both laterally- and temporally correlated, results of this type.

# Wprowadzenie

Na przestrzeni ostatnich kilkudziesięciu lat obserwujemy dynamiczny rozwój technologiczny w większości znanych współcześnie dziedzin nauki i techniki. Nowe odkrycia i wynalazki zaspokajają naszą ciekawość i pozwalają lepiej rozumieć zjawiska występujące na świecie. Innowacyjne zdobycze tak rozumianego postępu silnie wpływają na wzrost gospodarki i równocześnie na rozwój badań w tym obszarze. Rosnące zapotrzebowanie na nowe lub ulepszone technologie niesie jednak ze sobą konieczność stałego doskonalenia istniejących oraz opracowania nowych metod i urządzeń pomiarowych w celu polepszenia charakterystyki materiałów i struktur. Postęp w elektronice w znacznym stopniu zależy od ukierunkowanych badań podstawowych [1], które opisują zjawiska zachodzące w ciałach stałych na poziomie od mikrometrów do ułamków nanometrów. Współczesne urządzenia i systemy elektroniczne są coraz bardziej skomplikowane i ich parametry funkcjonalne zależą w głównej mierze od specjalizowanych przyrządów i układów półprzewodnikowych. W zależności od zastosowania, oczekuje się od nich zdolności do pracy z sygnałami o coraz większej częstotliwości lub też dużej mocy, przy jednoczesnej konsekwentnej miniaturyzacji oraz podnoszeniu standardów energooszczędności. W przypadku elementów optoelektronicznych istotne są ponadto parametry optyczne, takie jak np. ściśle zdefiniowana charakterystyka widmowa czy też wysoki współczynnik konwersji mocy elektrycznej na optyczną (i odwrotnie). Zatem konstruowanie coraz bardziej zaawansowanych i innowacyjnych elementów elektronicznych opiera się nade wszystko na optymalizacji właściwości fizycznych materiałów, które są wykorzystywane do ich produkcji. Wspomniane wcześniej pogłębione badania podstawowe stanowią najistotniejszy element tego procesu.

Rozprawa doktorska jest podsumowaniem prac wykonanych przez autora, w ramach prowadzonych na Wydziale badań dotyczących opisanie podstaw fizycznych i opracowania nowatorskiego układu spektromikroskopowego UPS-DEEM (ang. *Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy - Dual Emission Electron spectroMicroscopy*). Koncepcja *podwójnego obrazowania* w spektromikroskopii elektronowej (DEEM) polega na quasi-jednoczesnej wizualizacji przestrzeni rzeczywistej (położenia) i odwrotnej (pędu) w jednym akcie eksperymentalnym [2]. Koncepcja ta wyrasta z unikalnych właściwości elektrooptycznych pola

immersyjnego w katodowej soczewce obiektywu (sekwencyjne tworzenie obrazu dyfrakcyjnego i rzeczywistego), które w połączeniu z dedykowanymi, nowatorskimi rozwiązaniami aparaturowymi pozwalają uzyskiwać większą ilość informacji o próbce niż wcześniej opracowane metody. Technika ta rozwijana jest w Polsce od 2004 roku w firmie Opticon Nanotechnology, mieszczącej się we Wrocławskim Parku Technologicznym. W 2016 roku w Katedrze Mikroelektroniki i Nanotechnologii, na Wydziale Elektroniki, Fotoniki i Mikrosystemów Politechniki Wrocławskiej, w ramach projektu Narodowego Centrum Nauki, rozpoczęto badania odnoszące się do opracowania nowej metodologii opartej o wysokoenergetyczne źródło fotonów. Przedstawiona rozprawa doktorska oraz omówione zagadnienia badawcze dotyczą zamknięcia etapu badań podstawowych w zakresie formowania wiązki fotoelektronowej, rozwiązań konstrukcyjnych umożliwiających równoczesne obrazowanie stanu powierzchni i struktury elektronowej badanych materiałów oraz ich weryfikacji z zastosowaniem wytworzonego prototypowego, eksperymentalnego stanowiska spektromikroskopowego UPS-DEEM. Należy podkreślić, że jest to pierwszy tego typu system w świecie. Niezależnie od stopnia zaawansowania konstrukcji mikroskopu możemy stwierdzić, że wciąż istnieje pole do dalszych ulepszeń, testów i weryfikacji założeń dotyczących podstaw działania tego systemu, w celu lepszego rozumienia jego unikatowej wartości w odniesieniu do innych metod z dziedziny spektromikroskopii.

# **Rozdział 1. Uwarunkowania, motywacja i cel pracy**

## **1.1. Obszar badań**

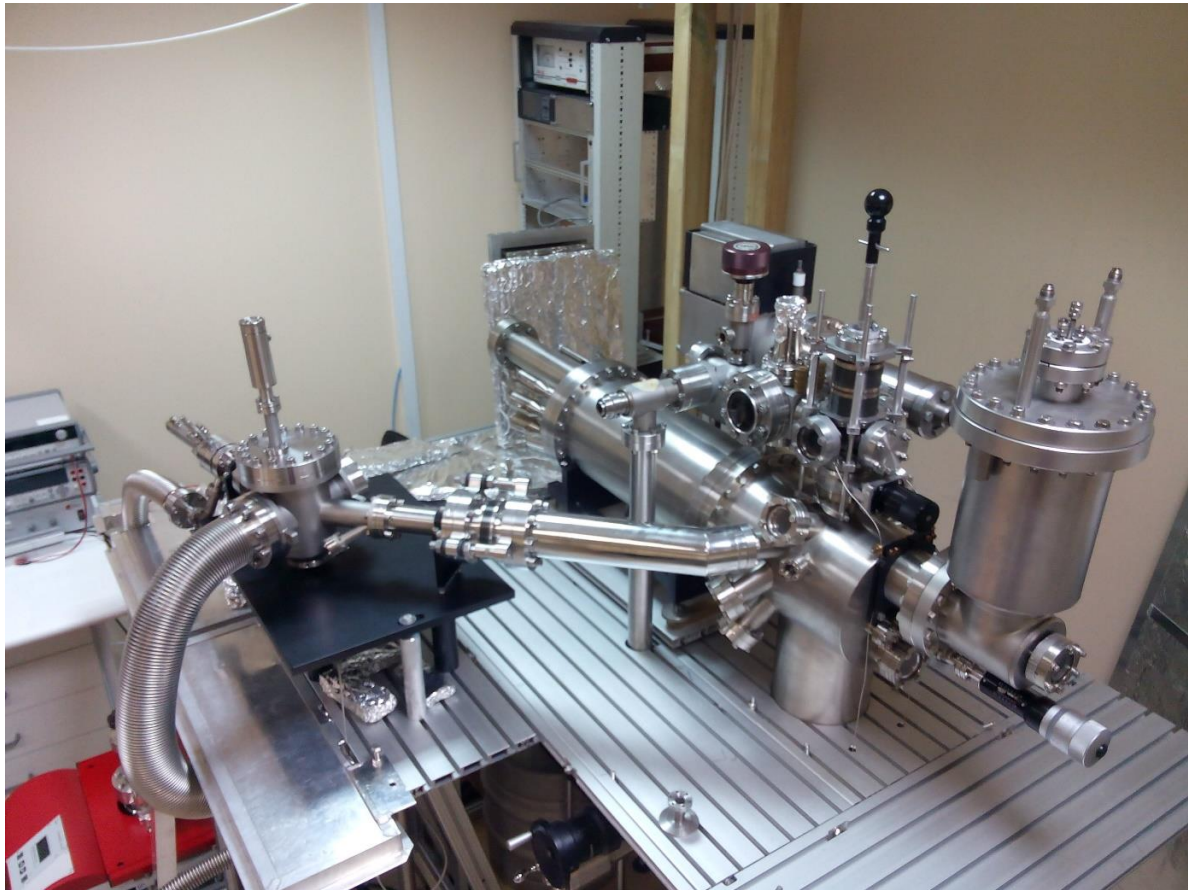
Postępująca miniaturyzacja elementów elektronicznych generuje potrzebę inspekcji coraz mniejszych struktur z dokładnością rzędu nanometrów. W tej skali większą rolę zaczynają odgrywać zjawiska zachodzące na powierzchni materiałów, niż tych zachodzących w pełnej objętości materiału czy struktury półprzewodnikowej. Stąd potrzeba wykorzystywania metod badawczych o wspomnianej rozdzielczości nie tylko w sensie położenia na powierzchni próbki, ale również głębokości mierzonej od tej powierzchni w głąb materiału. Należy pamiętać, że na docelowe parametry użytkowe półprzewodnikowych elementów elektronicznych decydujący wpływ ma struktura elektronowa materiału, w którym zostały te przyrządy wykonane. Dysponowanie techniką umożliwiającą określenie struktury elektronowej, w tym m.in. gęstość stanów, szerokość przerwy wzbronionej, a także typy, rodzaje i dynamikę przejść pomiędzy poszczególnymi poziomami elektronowymi w materiale, ma istotne znaczenie dla rozwoju półprzewodnikowej inżynierii materiałowej. Znajomość struktury elektronowej jest również ważna w przypadku struktur optoelektronicznych, ponieważ decyduje ona o długości fali emitowanego promieniowania oraz mocy optycznej możliwej do wygenerowania w konstruowanym elemencie optoelektronicznym.

Sposoby mierzenia lub wyznaczania parametrów materiałów wykorzystywanych we współczesnej elektronice można podzielić ze względu na nośnik badanej informacji o próbce na: metody elektryczne, metody optyczne oraz metody wykorzystujące cząstki – w szczególności elektrony bądź jony [3,4]. W pierwszej grupie znajdziemy metody charakteryzacji przy pomocy stałego lub zmiennego pola elektrycznego, np. prądowo-napięciową (I-U), pojemnościowo-napięciową (C-V), ale również te bardziej skomplikowane, wykorzystujące dodatkowo czynnik zewnętrzny (np. pole magnetyczne - pomiary zjawiska

Halla), czy też metody spektroskopowe (np. DLTS). Powyższe metody służą jednak głównie do charakteryzacji większych powierzchni materiałów i właściwości objętościowych. Biorąc pod uwagę możliwość mapowania pewnych parametrów, są to raczej dane w skali makroskopowej. Wśród metod optycznych, oprócz klasycznej mikroskopii, należy wyróżnić wykorzystanie zjawisk fotoluminescencji (PL, PLD), dyfrakcji (XRD) oraz rozpraszania Ramana (RS), które podobnie jak metody elektryczne kolektywnie próbują szukać wielkości z większej objętości materiału. W trzeciej grupie znajdziemy metody takie jak FIB, SIMS, a także jedną z najbardziej interesujących i wszechstronnych metod - mikroskopię elektronową, której dotyczy niniejsza rozprawa. Istnieje kilka jej rodzajów, różniących się sposobem sondowania próbki (skanowanie lub obrazowanie jej powierzchni, transmisja przez cienką preparowaną warstwę) lub rodzajem obserwowanego obrazu (rzeczywisty lub dyfrakcyjny). Metody te charakteryzują się wysoką rozdzielczością (nawet do 0,02 nm w wypadku mikroskopii transmisyjnej), szeroką gamą informacji pochodzących z próbki (udział różnych mechanizmów kwantowych/fizycznych w interakcji elektron-próbka) oraz łatwością sterowania wiązką (skanowanie powierzchni, odchylenie, dyspersja, operowanie spinem). Wszystkie metody mikroskopowe, poza AFM i STM, ograniczone są w swej rozdzielczości falową naturą wykorzystywanego medium, a dokładnie – zjawiskiem dyfrakcji, które ogranicza widoczność cech o wymiarach mniejszych niż tzw. limit dyfrakcyjny Abbego [5], w przybliżeniu równy połowie długości fali  $\lambda$ . W porównaniu do mikroskopii optycznej, wykorzystującej światło widzialne o długości fali rzędu kilkuset nanometrów, mikroskopia elektronowa umożliwiła przekroczenie dotychczasowej granicy rozdzielczości z uwagi na dużo większy pęd elektronów niż fotonów, a co za tym idzie – dużo krótszą falę stowarzyszoną z nimi. Wymienione zalety sprawiły, że od momentu opracowania pierwszego mikroskopu transmisyjnego przez Ernsta Ruskę w 1931 roku [6], poprzedzonego odkryciem przez Clintona Davissona i Lestera Germera dyfrakcji elektronów w 1927 [7] oraz pierwszą rejestracją ich przestrzennych rozkładów kątowych przez Szczepana Szczeniowskiego w 1928 [8], dziedzina ta prężnie się rozwija, oferując naukowcom coraz nowsze narzędzia badawcze. Do tego typu urządzeń niewątpliwie należy zaliczyć zaproponowany i rozwinięty konstrukcyjnie w pracy fotoelektronowy system spektromikroskopowy UPS-DEEM. Na rysunku 1. przedstawiono widok stanowiska eksperymentalnego będącego rezultatem m.in. badań prowadzonych w Katedrze Mikroelektroniki i Nanotechnologii.

Technika DEEM należy do dziedziny mikroskopii z obrazowaniem równoległym (ang. *parallel imaging*) z zastosowaniem elektronów powolnych i stanowi kontynuację rozwoju technik takich jak LEEM, LEED czy PEEM. W badaniach materiałów półprzewodnikowych szczególnie pożądana jest możliwość szybkiej charakteryzacji powierzchni możliwie wieloma technikami [9], zarówno w przestrzeni rzeczywistej, jak i odwrotnej. Niestety, istotnym



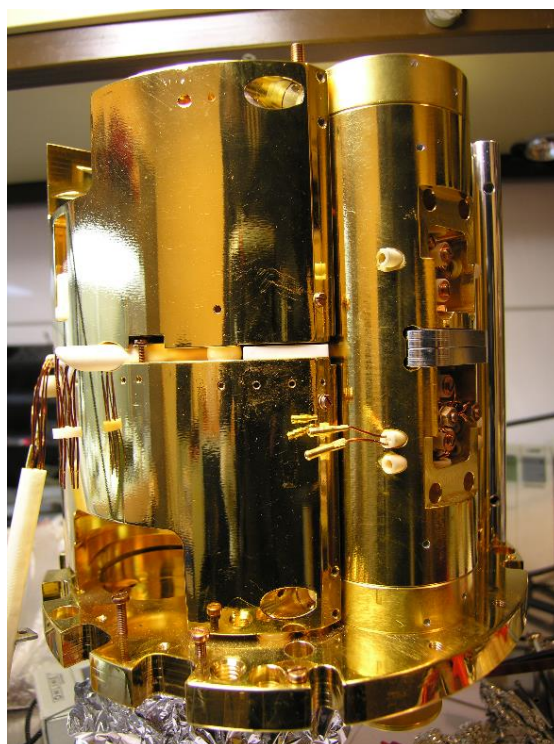


*Rys. 1. Zdjęcie mikroskopu DEEM wykorzystywanego obecnie w Katedrze Mikroelektroniki i Nanotechnologii [11].*

ograniczeniem jest brak techniki umożliwiającej równoległą charakteryzację właściwości struktury elektronowej i pomiar sieci odwrotnej w tym samym, ściśle zdefiniowanym miejscu analizowanej próbki. Do tej pory każde badanie wymaga przeniesienia badanego obiektu z jednej aparatury do drugiej, co automatycznie wyklucza możliwość wykonania drugiego pomiaru w tym samym miejscu. Dodatkowo, w czasie transferu próbki na powierzchni zachodzą nieokreślone zmiany jej właściwości w wyniku adsorpcji niezdefiniowanych gazów resztkowych. Zaproponowane połączenie różnych metod obrazowania w jednym urządzeniu DEEM stworzyło niedostępne dotąd możliwości analizowania parametrów fizycznych badanego materiału, które bliżej opisane zostały w rozdziale 2.2.1. Innowacyjność tego rozwiązania opiera się w głównej mierze na sferycznym analizatorze obrazującym  $\alpha$ -SDA (ang. *alpha-Spherical Deflection Analyser*), przedstawionym na rysunku 2., który pozwala na wybór w jego płaszczyźnie dyspersji określonej energii emitowanych fotoelektronów oraz na naprzemienne kierowanie ich do dwóch niezależnych kolumn pomiarowych [10]. Kolumny te różnią się konstrukcją i konfiguracją toru elektrooptycznego, co umożliwia quasi-jednoczesne obserwowanie wybranego fragmentu powierzchni próbki w dwóch trybach - obrazowania

przestrzeni rzeczywistej oraz obrazowania przestrzeni odwrotnej (wektora falowego). Takie rozwiązanie nie tylko eliminuje tak niekorzystną konieczność przenoszenia próbki między różnymi aparaturami w alternatywnych systemach, ale przede wszystkim gwarantuje *per se* ścisłą niezmienniczość lateralną obrazowania w obu przestrzeniach. Innymi słowy – **daje pewność, że charakteryzacja badanego materiału w zakresie topografii, krystalografii, składu, struktury elektronowej itd., dotyczy zdecydowanie tego samego, wybranego z nanometryczną dokładnością, miejsca na próbce oraz uzyskiwana jest w tym samym czasie i warunkach, co do tej pory nie było osiągalne.** Niezmienniczość lokalizacji obrazowanego fragmentu powierzchni wynika z natury fizycznej zastosowanego w DEEM rozwiązania dla obiektywu, będącego realizacją koncepcji tzw. soczewki katodowej, w której próbka pełni rolę jednej z elektrod układu elektrooptycznego. Zagadnienie to zostało szczegółowo opisane w rozdziale 2.1.2.

Dodatkowo, dzięki odpowiedniej budowie sferycznego analizatora odchyłającego  $\alpha$ -SDA, zapewniającego kompensację aberracji sferycznych i chromatycznych, przechodząca przez dwuwymiarowa informacja o powierzchni próbki zostaje zniekształcona w niewielkim stopniu [11]. Należy mocno podkreślić, że w dotychczasowych rozwiązaniach konstrukcyjnych obserwowane zniekształcenia są istotnym ograniczeniem konstrukcyjnym i aplikacyjnym. W ramach realizacji niniejszej rozprawy poruszono zagadnienia związane z elektrooptyczną symulacją tego analizatora przy pomocy narzędzi numerycznych w sposób możliwie zbliżony do rzeczywistego układu, aby następnie zweryfikować poprawność wprowadzonych modyfikacji systemu mikroskopowego. Po ich dokonaniu przeprowadzono eksperyment z zastosowaniem zmodyfikowanego i uruchomionego mikroskopu, którego rezultaty skorelowano z wynikami symulacji, a także podjęto pierwsze próby analizy w celu walidacji zaproponowanej metody obrazowania w UPS-DEEM.



Rys. 2. Zdjęcie zdemontowanego analizatora  $\alpha$ -SDA. (por. [10])

## 1.2. Zakres opracowania

### 1.2.1. Problem badawczy - teza

Ciągły rozwój technik fizyki powierzchni półprzewodników wymaga zaangażowania złożonych koncepcji elektrooptycznych oraz zróżnicowanych mechanizmów oddziaływania powolnych elektronów z powierzchnią próbki. Te z kolei pociągają za sobą konieczność zaawansowanej teoretycznej analizy propagacji wiązki elektronowej.

Wobec tak przedstawionej problematyki, jako przedmiot badań pracy doktorskiej wyznaczono dwa, częściowo powiązane ze sobą i realizowane równoległe, główne zagadnienia. Pierwsze z nich dotyczyło opracowania zaawansowanych narzędzi analitycznych, służących do numerycznego modelowania mechanizmu obrazowania w spektromikroskopie w celu potwierdzenia jego teoretycznych założeń w sposób możliwie wiernie oddający warunki rzeczywistego procesu. Przygotowany model miał również posłużyć do późniejszej walidacji wyników rzeczywistego obrazowania w postaci zdjęć z mikroskopu przez porównanie z wizualizacją uzyskaną z symulacji dla parametrów wejściowych odzwierciedlających warunki eksperymentu. Drugi istotny aspekt proponowanych badań dotyczył zwiększenia fizycznych możliwości badawczych systemu UPS-DEEM przez rozbudowę jego aparatury – dodanie dwóch źródeł oświetlenia próbki: fotonowego oraz elektronowego. Przeprowadzona analiza danych literaturowych oraz przeprowadzenie wstępnych prac konstrukcyjnych powiązanych z modyfikacją układu UPS-DEEM zaproponowano następująca tezę rozprawy doktorskiej:

**Możliwe jest jednoczesne i skorelowane obrazowanie morfologii powierzchni i odpowiadającej jej lokalnej struktury elektronowej w inżynierii pasma energetycznego w układzie spektromikroskopowym UPS-DEEM**

W celu udowodnienia słuszności zaproponowanej tezy rozprawy doktorskiej niezbędne było zrealizowanie następujących zadań szczegółowych:

- opracowanie metodologii symulacji numerycznych dotyczących mechanizmu obrazowania z zastosowaniem obrazującego analizatora  $\alpha$ -SDA pod kątem weryfikacji zastosowanych rozwiązań aparaturowych
- modyfikacja i optymalizacja istniejącej konstrukcji stanowiska UPS-DEEM oraz równoczesne wprowadzenie nowych rozwiązań inżynierskich mających na celu rozszerzenie funkcjonalności systemu
- przeprowadzenie weryfikacji parametrów użytkowych zmodyfikowanego i uruchomionego systemu UPS-DEEM oraz zdefiniowanie podstawowych parametrów elektrooptycznych opracowanego stanowiska pomiarowego
- eksperymentalne potwierdzenie możliwości jednoczesnego uzyskiwania obrazowania próbki w przestrzeni rzeczywistej oraz odwrotnej z zastosowaniem analizy energetycznej

Wymienione zmiany pociągnęły za sobą konieczność modyfikacji istniejącej części systemu, tj. konstrukcji i urządzeń peryferyjnych, takich jak stolik, obudowa do wygrzewania, układ pomp próżniowych czy system kalibracji optycznej. Te dwa główne obszary tematyczne znalazły swoje połączenie w ostatnim etapie prowadzonych badań, na którym przeprowadzono pierwsze eksperymenty na rozbudowanym systemie. Korzystając z narzędzi analitycznych pokazano możliwości techniki UPS-DEEM w zakresie korelacji informacji o strukturze elektronowej z topologią badanej próbki, która jest możliwa dzięki zastosowaniu wysokoenergetycznych fotonów He I/He II o energiach 21,2 eV i 40,8 eV (w istniejących rozwiązaniach fotoelektronowych PEEM wykorzystuje się energie rzędu kilku elektronowoltów).

### **1.2.2. Struktura pracy i metodologia badań**

Niniejsza praca doktorska została podzielona na 5 rozdziałów. W rozdziale 1. zamieszczono podstawowe informacje dotyczące tematu pracy, motywacji do jego podjęcia oraz jego relacji do aktualnych trendów w dziedzinie. Rozdział 2. zawiera szczegółowy opis zagadnień teoretycznych poruszanych w pracy, w tym przedstawienie budowy i zasady działania spektromikroskopu DEEM oraz opis metod numerycznych użytych do uzyskania prezentowanych dalej wyników. W rozdziale 3. przedstawiono szczegóły opracowanego i zoptymalizowanego modelu numerycznego analizatora  $\alpha$ -SDA, a także wyniki wstępnej

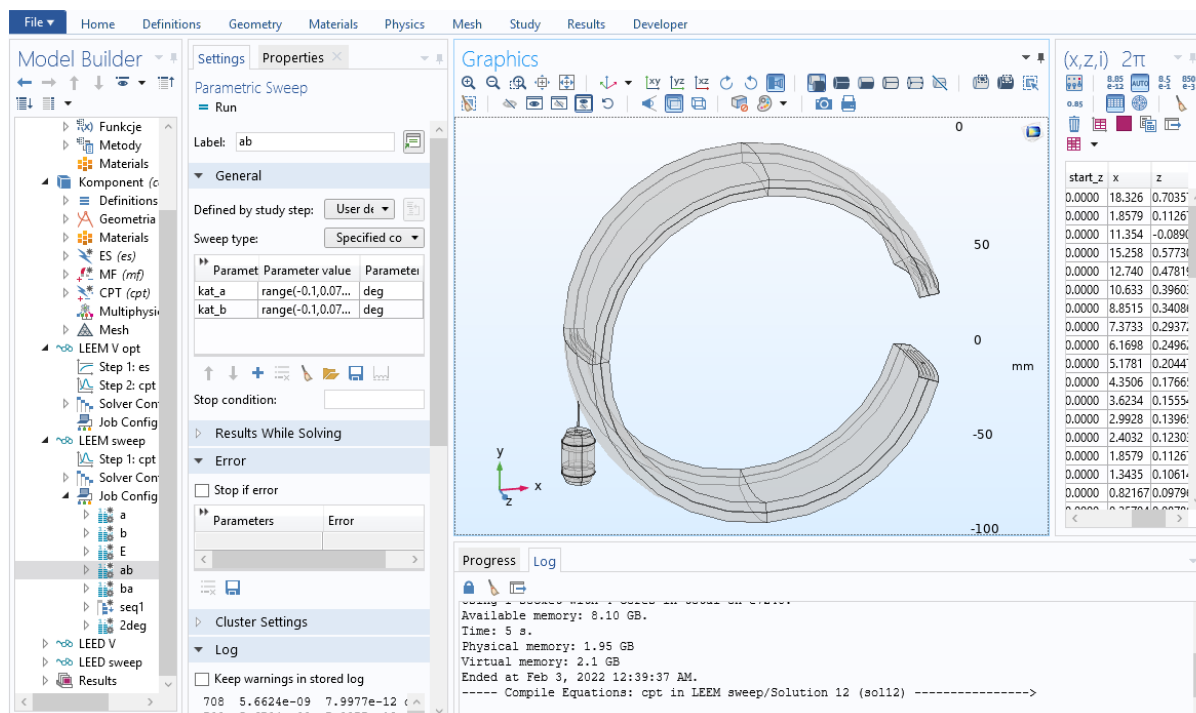
weryfikacji wybranych parametrów elektrooptycznych. Druga część tego rozdziału poświęcona została symulacji mechanizmu korekcji aberracji chromatycznych oraz geometrycznych w układzie analizatora, na podstawie której wyznaczona została rozdzielczość energetyczna i lateralna. Rozdział 4. opisuje wykonane prace konstrukcyjne i eksperymentalne, w szczególności adaptację źródeł oświetlenia fotonowego i elektronowego, uruchomienie i kalibrację systemu oraz przeprowadzone pierwsze obrazowania przykładowej próbki. Wstępna analiza uzyskanych wyników wykazała wysoką ich zbieżność z rezultatami dostępnymi w literaturze. Na tej podstawie w rozdziale 5. przedstawiono najważniejsze wnioski z przeprowadzonych badań, które potwierdziły zaproponowaną w rozprawie tezę, a także nakreślono dalsze kierunki rozwoju opracowanej metody badawczej.

Pierwsze opisy teoretyczne rozwiązań oferowanych przez DEEM oparte były na idealistycznym modelu matematycznym, prowadzącym do przybliżonych rozkładów pól sterujących wiązką, szczególnie w newralgicznych obszarach brzegowych [12]. Pokazały one ogólną słuszność proponowanych koncepcji i umożliwiły ich fizyczną realizację, jednak nie mogły stać się podstawą do dalszych ulepszeń konstrukcyjnych i optymalizacji, zwłaszcza w kontekście interpretacji uzyskiwanych wstępnych wyników. Stąd potrzeba wierniejszego odwzorowania modelu i zjawisk w nim zachodzących, nie tylko w celu wprowadzenia stosownych zmian w budowie urządzenia, ale również lepszego rozumienia wszystkich aspektów techniki DEEM. Plan obejmował wykonanie serii obliczeń pól i trajektorii elektronów poruszających się w segmentach elektrooptycznych spektromikroskopu, generujących zarówno pola elektrostatyczne jak i magnetyczne. Niezbędne było zatem narzędzie, które pozwoliłoby na stworzenie odpowiedniego modelu, odwzorowującego rzeczywiste elementy konstrukcyjne systemu, a następnie przypisanie im właściwości źródeł pola (potencjały oraz magnetyzację). Następnie powinna zostać przeprowadzona procedura obliczenia rozkładów obu pól w objętości modelu, obejmującego wszystkie trajektorie elektronów pochodzących z obrazowanej próbki, co pozwoliłoby na ich optymalizację w kontekście aberracji geometrycznych i chromatycznych z uwzględnieniem parametrów początkowych, takich jak energia, masa, położenie oraz kierunek startu.

W celu ułatwienia selekcji najkorzystniejszych wariantów konstrukcyjnych (przez pogłębioną interpretację wyników badań i symulacji), procedura numeryczna powinna prowadzić do uzyskania rezultatów w postaci kompletnych przekrojów przez rozkłady pól elektrostatycznych i magnetycznych, oraz dwuwymiarowych lokalizacji elektronów w funkcji czasu ich propagacji w układzie elektrooptycznym i parametrów początkowych w odniesieniu do zdefiniowanych warunków brzegowych analizowanego systemu. Kryterium wypełnienia sformułowanych oczekiwań i wymogów najlepiej realizowało środowisko Comsol



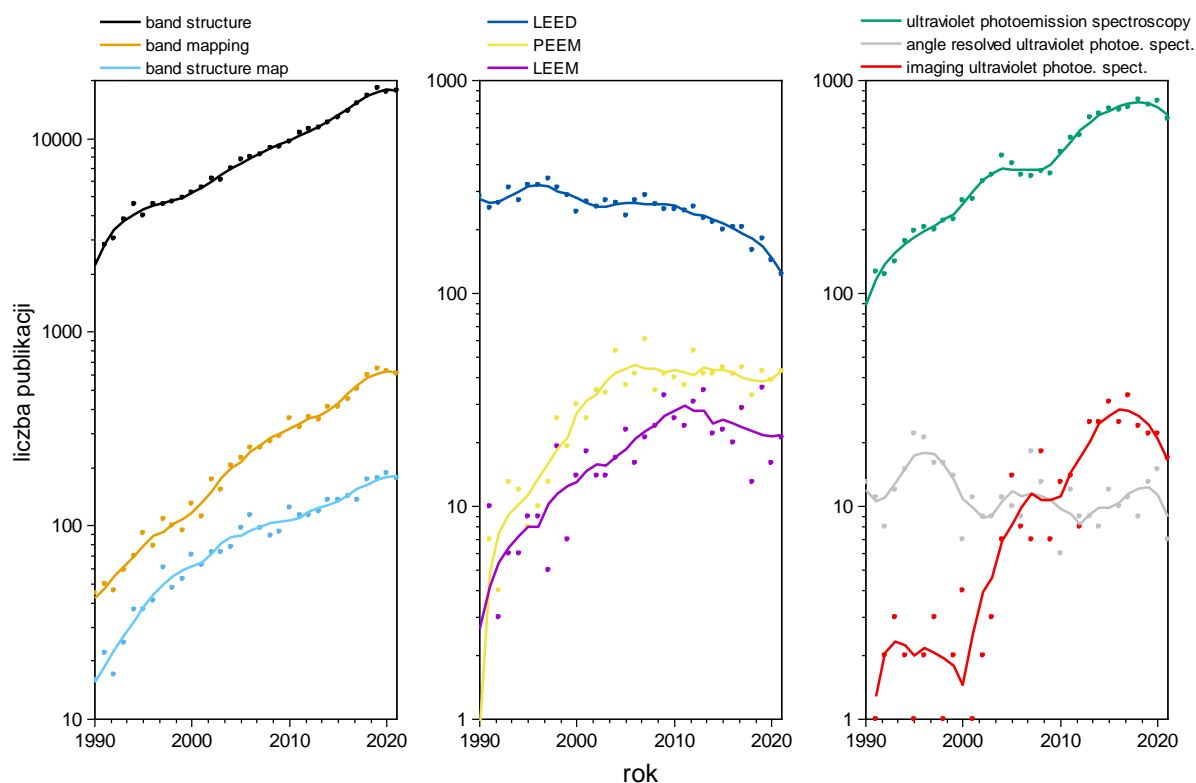
Multiphysics i dlatego to oprogramowanie zostało wybrane jako narzędzie numeryczne. Pozwala ono na przeprowadzanie symulacji bazujących na metodzie elementów skończonych (MES). Jego możliwości zostały szczegółowo opisane w rozdziale 2.



Rys. 3. Zrzut ekranu z interfejsem programu Comsol i załadowanym modelem  $\alpha$ -SDA.  
[praca własna]

W części inżynierskiej podstawowym czynnikiem, był dobór odpowiedniego źródła oświetlenia fotonowego. Jego dedykowany zakup według przygotowanej konstrukcji był możliwy dzięki otrzymanemu finansowaniu w ramach grantu Opus 9 (nr 2015/17/B/ST7/03815), przyznanego przez Narodowe Centrum Nauki. Pozyskano lampę *HIS 14 HD Mono* firmy FOCUS GmbH z Niemiec, emitującą promieniowanie nadfioletowe z wyładowania w helu, zaadaptowaną do opracowanej konstrukcji stanowiska DEEM w ramach dysertacji. Zastosowany w jej układzie monochromator, oparty na strefowej płytce dyfrakcyjnej, umożliwia wybór jednej z dwóch linii emisyjnych helu – He I lub He II [13]. Zainstalowanie tej lampy w systemie DEEM niosło ze sobą konieczność rozbudowy i modyfikacji istniejącej konstrukcji, aby zapewnić poprawne wyjustowanie i podłączenie lampy do flanszy istniejącego portu. Wybrany rodzaj lampy posiada własny system pomp próżniowych, który należało również zintegrować z układem próżniowym DEEM. Szczegóły przeprowadzonej adaptacji zostały opisane w rozdziale 4.

### 1.2.3. Aktualność podjętej tematyki badawczej



Rys. 4. Wykresy ilustrujące zmiany zainteresowania wybranymi zagadnieniami na podstawie kwerendy w serwisie Elsevier Scopus. Punkty oznaczają ilość publikacji zawierających podane hasło w danym roku, ciągle linie wyznaczone na podstawie średniej kroczącej z oknem 10-letnim. [analiza autora rozprawy]

W celu wykazania, że omawiana metoda badawcza jest nowa i dotyczy żywotnie rozwijającej się dziedziny nauki, przeprowadzono kwerendę literaturową dla kilku wybranych tematów. Jako źródło danych o publikacjach wybrano serwis Elsevier Scopus, którego bazy pozwalają na definiowanie złożonych zapytań zwracających m.in. statystykę liczby artykułów w poszczególnych latach. Na tej funkcjonalności oparta została analiza, której wyniki zaprezentowane są na wykresach na rysunku 4.

Wszystkie hasła sformułowane zostały w języku angielskim, a poszukiwania ograniczone zostały do trzech obszarów tematycznych dostępnych w serwisie Scopus: *fizyka i astronomia, inżynieria oraz materiałoznawstwo*. Spośród zagadnień związanych z techniką DEEM wybrano dziewięć, dla których wyniki kwerendy najlepiej odwzorowywały poruszaną tu problematykę:

- struktura pasmowa (ang. *band structure*)
- mapowanie pasm (ang. *band mapping*)
- mapa struktury pasmowej (ang. *band structure map*)
- dyfrakcja powolnych elektronów – LEED (ang. *Low Energy Electron Diffraction*)
- mikroskopia fotoelektronów – PEEM (ang. *PhotoEmission Electron Microscopy*)
- mikroskopia powolnych elektronów – LEEM, SPLEEM (ang. *Low Energy Electron Microscopy, Spin Polarized Low Energy Electron Microscopy*)
- nadfioletowa spektroskopia emisyjna – UPS (ang. *Ultraviolet Photoemission Spectroscopy*)
- nadfioletowa kątowna spektroskopia emisyjna – ARUPS (ang. *Angle-Resolved Ultraviolet Photoemission Spectroscopy*)
- nadfioletowa obrazująca spektroskopia emisyjna – (ang. *imaging Ultraviolet Photoemission Spectroscopy*)

Analizując dane przedstawione na wykresach można wysnuć wniosek, że w ogólności badania struktury pasmowej materiałów są przedmiotem stale rosnącego zainteresowania. Znacznie niższa liczba publikacji dotyczących ich powiązania ze strukturą powierzchni (*band mapping, band structure map*) skłania do wniosku, że rozwój badań w tym kierunku napotyka na pewne ograniczenia. Jedną z możliwych przyczyn jest brak zaawansowanych możliwości aparaturowych. Tę zależność można zauważyć również wśród wyników kwerendy dla technik o ugruntowanej pozycji, dla których odnotowano stagnację (LEEM, PEEM) bądź spadek zainteresowania (LEED). Można ten fakt tłumaczyć aparaturowym brakiem funkcji dwuwymiarowej (obrazującej) analizy energetycznej w tych technikach, skutkującym niespełnianiem rosnących potrzeb badawczych i przesunięciem aktywności badawczo-rozwojowej w kierunku innych, alternatywnych sposobów charakteryzacji powierzchni. Z kolei wykres dla hasła *imaging ultraviolet photoemission spectroscopy* pokazuje, że po pojawieniu się nowej metody w tej dziedzinie (w tym przypadku – nanoESCA w 2005 r. [14]) spotyka się ona z zainteresowaniem ze strony naukowców, o czym świadczy wzrost ilości publikacji zawierających uzyskane przy jej pomocy wyniki.

Podsumowując przedstawione informacje o publikacjach naukowych można stwierdzić, że dziedzina badań podstawowych ciała stałego jest nadal dynamicznie rozwijającą się częścią współczesnej nauki i jest chłonna na nowego typu rozwiązania aparaturowe, które rozszerzają dotychczasowy zasób dostępnych metod badawczych, a przez to obszar możliwości poznawczych. Przeglądając najnowsze prace badawcze można znaleźć przykłady zastosowania takich metod. Są to badania między innymi: właściwości krystalograficznych warstw



organicznych [15], wpływu plazmy na powierzchnie metali [16], warstw funkcjonalnych na powierzchni grafenu [17], czy też do analizy punktu Diraca w strukturach elektronowych materiałów [18] z wykorzystaniem promieniowania synchrotronowego [19]. Wiele ośrodków prowadzi ponadto badania oparte na wielu metodach mikroskopowych, np. XPS, LEED i STM [20], które pozwalają uzyskać komplementarne informacje o próbce, przy czym należy podkreślić niedoskonałość tego rozwiązania związaną z przenoszeniem próbki pomiędzy systemami (możliwość zmiany właściwości powierzchni, brak ścisłej korelacji lateralnej obszaru obserwacji, itd.). To wszystko potwierdza fakt, że technika DEEM dobrze wpisuje się w aktualne trendy w swojej dziedzinie, a zatem za pożyteczne i potrzebne należy uznać wszelkie prace dążące do jej rozwoju, zarówno w zakresie teoretycznego opisu jak i praktycznej realizacji.



## **Rozdział 2. Podstawy naukowe**

### **2.1. Mikroskopia elektronowa**

#### **2.1.1. Historia rozwoju technik mikroskopowych**

Pierwsze lata po I wojnie światowej były okresem, kiedy to w powracających do normalnego funkcjonowania ośrodkach naukowych zaczęły pojawiać się nowe i ważne odkrycia. Wśród nich na wyróżnienie zasługują dwa, które są powiązane z dziedziną mikroskopii elektronowej.

Zaproponowana w 1924 przez Louisa de Broglie'a hipoteza, dotycząca falowych właściwości cząstek [21], trzy lata później doczekała się potwierdzenia w eksperymencie Clintona Davissona i Lestera Germera, w którym zaobserwowano struktury dyfrakcyjne wiązki elektronów, wynikające z ich przewidzianej wcześniej teoretycznie falowej natury [22]. Taki sam efekt udało się niezależnie uzyskać George'owi Thomsonowi [23], za co otrzymali wspólnie nagrodę Nobla w dziedzinie fizyki w 1937 roku [24]. Równoległe, pracujący na Uniwersytecie Warszawskim Szczepan Szczęniowski jako pierwszy w Europie zarejestrował ich rozkłady kątowe w swoim dyfraktometrze elektronów powolnych [8]. Drugim wydarzeniem było doświadczenie wykonane w 1926 roku przez Hansa Buscha, pioniera optyki elektronowej, które dowiodło, że możliwe jest skupienie wiązki elektronów, biegnącej pod relatywnie małym kątem, w jeden punkt [25]. Do tego celu wykorzystał pole magnetyczne wytwarzane przez cylindryczną cewkę, które oddziaływało z wiązką elektronową w sposób porównywalny do zwykłej soczewki optycznej.

Niestety, te dwa niezależne od siebie odkrycia nie zostały w porę powiązane, stąd na stworzenie pierwszego urządzenia do obrazowania przy pomocy elektronów trzeba było

począć jeszcze kilka lat, kiedy to prowadzone były prace nad ulepszeniem oscylografu i działa elektronowego. Wtedy to – w 1933 roku – Ernst Ruska i Max Knoll skonstruowali pierwszy (transmisyjny) mikroskop elektronowy [26,27], który charakteryzował się wyższą wartością powiększenia (12 000 razy) niż ówczesne mikroskopy optyczne (ich osiągnięcie zostało nagrodzone przez Królewską Szwedzką Akademię Nauk w 1986 roku [28]).



*Rys. 5. Zdjęcie repliki mikroskopu transmisyjnego Ernsta Ruski, znajdującej się w Muzeum Niemieckim w Monachium [27].*

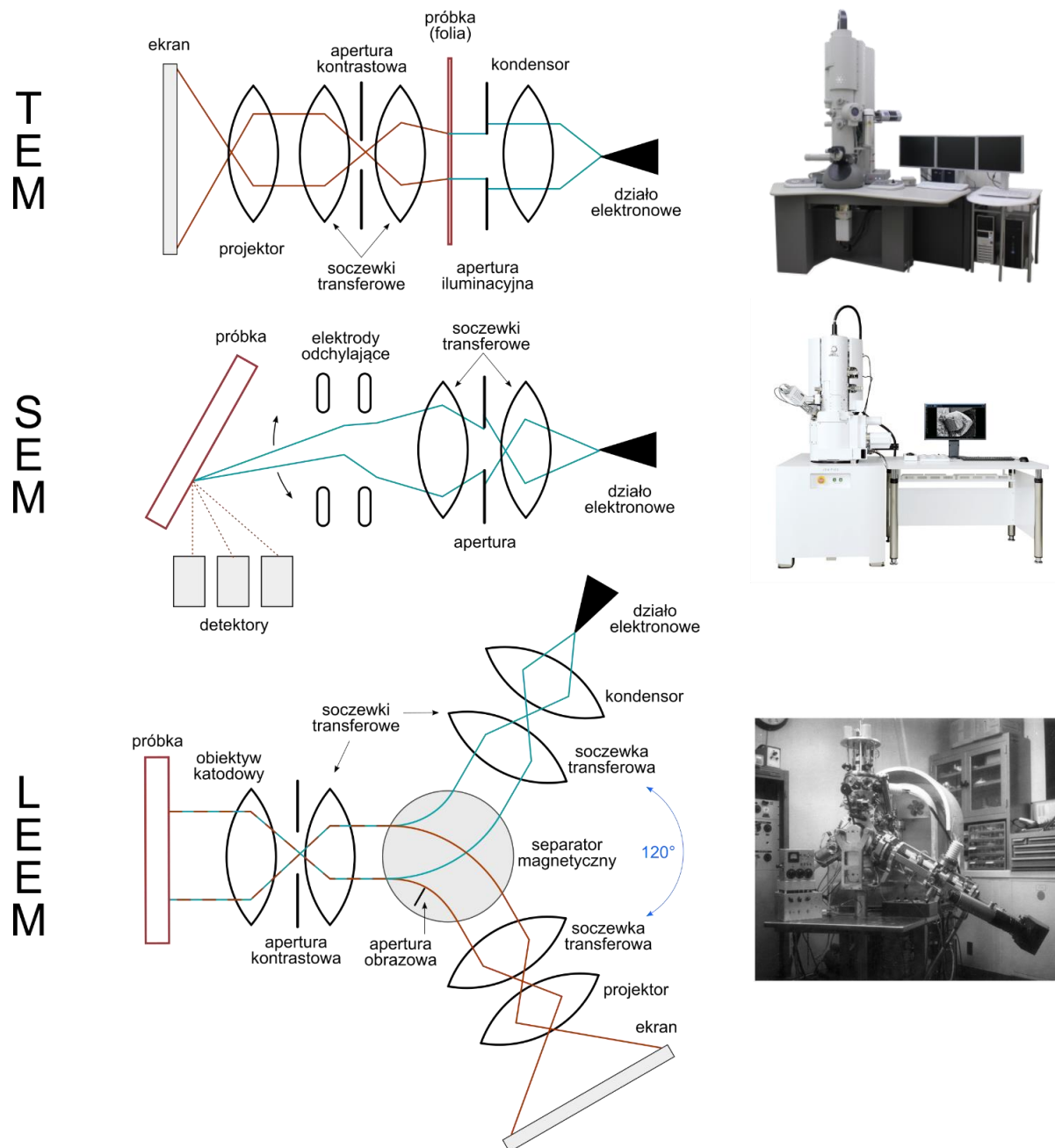
Prowadzone jeszcze przed II wojną światową badania teoretyczne nad soczewkami elektrostatycznymi dały obiecujące wyniki dotyczące potencjalnej submikrometrycznej rozdzielczości obrazowania przy zastosowaniu odpowiedniego napięcia przyspieszającego między próbką (anodą) a soczewką obiektywu (katodą) – tzw. soczewką immersyjną [29]. Późniejsze lata to dynamiczny rozwój przede wszystkim mikroskopii transmisyjnej, ale również rozwiązań takich jak mikroskopy skaningowe (SEM) i wykorzystujące lustro elektronowe (MEM) [30]. Należy tutaj wspomnieć o polskim wkładzie w rozwój tej dziedziny, przede wszystkim o profesorach Henryku Szymańskim, Andrzeju Hałasie i Witoldzie Słowce. Kierowane przez nich zespoły badawcze były autorami rodzimych konstrukcji mikroskopów elektronowych, takich jak transmisyjny mikroskop ME-50 [31,32] czy skaningowy mikroskop

MR-11 [33]. W latach 90. XX wieku na ówczesnym Wydziale Elektroniki Politechniki Wrocławskiej prowadzone były badania nad środowiskową mikroskopią SEM [34], a również w ostatnich latach temat mikroskopii elektronowej powraca w pracach nad mikroskopem TEM wykonanym w technologii MEMS [35]. Należy w tym miejscu podkreślić, że niniejsza praca, choć nie jest bezpośrednio powiązana z powyższymi osiągnięciami, stanowi kontynuację tradycji prac nad mikroskopią elektronową na wydziale [36].

Najważniejszy przełom w tej dziedzinie dotyczył powstania jej nowej gałęzi, z której wyrasta technika DEEM. Fakt ten wiąże się z koncepcją Ernsta Bauera, który w 1969 r. do wizualizacji krystalicznej powierzchni próbki po raz pierwszy zaproponował wykorzystanie (podobnie jak w eksperymencie LEED) wiązki elektronowej o niskiej energii [37]. Ograniczenia technologiczne umożliwiły instrumentalną realizację tej przełomowej koncepcji dopiero w 1985 roku przez Ernsta Bauera w rezultacie pracy badawczo-rozwojowej jednego z jego studentów, Wolfganga Teliepsa [38]. W stosowanych wtedy metodach transmisyjnych używano wysokich energii wiązki (rzędu 100 keV), co skutkowało bardzo małym kątem rozpraszania elektronów w kontakcie z materiałem, a tym samym głęboką penetracją próbki przez wiązkę. Dzięki temu możliwe było badanie właściwości materiału w objętości. Obiekt obserwacji musiał być spreparowany w postaci cienkiej folii, aby umożliwić przejście elektronów. W technologii przyrządów półprzewodnikowych zazwyczaj stosuje się podłoża objętościowe, zatem badanie cienkiej folii nie odzwierciedla rzeczywistych właściwości użytkowych materiału, które wykorzystuje się w zastosowaniach aplikacyjnych. Niskiej energii elektronów pierwotnych w eksperymentach Teliepsa i Bauera towarzyszy zmniejszenie głębokości ich objętościowej penetracji, a przez to dominacja efektów powierzchniowych w uzyskiwanych wynikach badań (*por.* rys. 10 w rozdz. 2.1.2.). Wykluczyło to konieczność preparowania folii i przybliżyło warunki eksperymentalne do rzeczywistych [39].

Wykorzystanie wiązki odbitej do obrazowania powierzchni próbki stanowiło z kolei wyzwanie natury elektrooptycznej ze względu na konieczność jej separacji od wiązki pierwotnej. W przeciwnym wypadku kolumna obrazująca znalazłaby się bowiem po tej samej stronie, co działło elektronowe wykorzystywane do oświetlenia próbki. Ponadto, dla uzyskania najlepszej jakości obrazów wiązka oświetlająca i obrazowana powinny poruszać się wzdłuż osi normalnej do powierzchni, tak jak ma to miejsce w klasycznej mikroskopii TEM. Stąd konieczność stosowania separatora, najczęściej wykorzystującego pole magnetyczne ze względu na jego unikalną zdolność do odchyłania elektronów w kierunku zależnym od zwrotu ich wektora prędkości. Dzięki temu rozwiązaniu, działło elektronowe i kolumna obrazująca mogły zostać rozsunięte (w przypadku pierwszych konstrukcji – o 60°). Rysunek 6. przedstawia schematyczne porównanie układu elektrooptycznego LEEM oraz dwóch starszych metod

z dziedziny mikroskopii elektronowej – TEM i SEM. Niebieskie linie na schematach elektroptycznych symbolizują wiązkę pierwotną, a czerwone – wiązkę wychodzącą z próbki. Należy zwrócić uwagę, że w technice LEEM na odcinku między próbką a separatorem trajektorie obu wiązek się pokrywają.



Rys. 6. Porównanie technik mikroskopowych TEM, SEM i LEEM. Po lewej schemat układu elektroptycznego [praca własna], po prawej zdjęcia przykładowych urządzeń, odpowiednio: mikroskop transmisyjny Tecnai G2 T20 firmy FEI [40], mikroskop skaningowy JSM-F100 firmy JEOL Ltd. [41] oraz pierwszy system LEEM zbudowany przez Teliepsa [42].

Zespół Profesora Ernsta Bauera, opracowując nową technikę obrazowania, napotkał na problemy nie tylko w zakresie rozdzielenia wiązek. Przy tak niskich energiach elektronów względny udział rozmycia energetycznego (struktura pasmowa, temperatura, etc.) staje się istotnym źródłem aberracji chromatycznych indukowanych w katodowej soczewce obiektywu redukując (np. w odniesieniu do mikroskopii TEM) rozdzielczość obrazowania. Zaproponowane przez nich rozwiązanie stanowiło połączenie stosowanej w mikroskopii TEM techniki obrazowania równoległego (soczewka katodowa, pole immersyjne) z wykorzystaniem po raz pierwszy do odwzorowania struktury powierzchni dyfrakcji elektronów powolnych, co wymagało jej równomiernego, skolimowanego oświetlenia wiązką elektronów o niskiej energii.

Konstrukcja dedykowanego obiektywu, tzw. soczewki katodowej, w którym wysokoenergetyczne elektrony pierwotne są spowalniane przez silne pole elektryczne tuż przed powierzchnią próbki do energii rzędu kilku elektronowoltów (tak by mogły wypełnić warunki dyfrakcji na atomowej strukturze warstwy powierzchniowej), a następnie ponownie przyspieszane do 20 keV pozwalała na formowanie zarówno obrazu sieci odwrotnej (w płaszczyźnie ogniskowej), jak i obrazu rzeczywistego (w płaszczyźnie obrazowej) natomiast elektrony odbite (ugięcie pierwotnej fali elektronowej) lub wyemitowane (fotoemisja/emisja wtórna) są przez to samo pole przyspieszane ponownie do wysokich energii zapewniając redukcję aberracji chromatycznych (przez zmniejszenie względnego rozmycia energetycznego  $\Delta E/E$ ) i poprawę rozdzielczości obrazowania. Aby umożliwić wytworzenie takiego silnego pola, próbka musiała stać się katodą w układzie elektrostatycznym, w którym wysoki potencjał dodatni przykładany jest do elektrody ekstraktora (lub alternatywnie ujemny do próbki). Temat soczewki katodowej został szeroko opisany w rozdziale 2.1.2, gdzie wyjaśniono jej działanie na podstawie przeprowadzonych symulacji.

Dalsze prace nad rozwojem mikroskopii z zastosowaniem elektronów powolnych doprowadziły do powstania całej rodziny technik badawczych, których możliwości, w przeciwieństwie do technik skaningowych, nie ograniczały się jedynie do obserwacji powierzchni materiałów, ale również obrazów z przestrzeni odwrotnej, dzięki zastosowaniu elektrooptycznie zaawansowanego układu formującego wiązkę elektronową (dyfrakcja elektronów powolnych). W ten sposób mikroskopowe obrazowanie powierzchni po raz pierwszy zostało zintegrowane z techniką dyfrakcyjną LEED (ang. *Low Energy Electron Diffraction*), umożliwiającą dedykowane powierzchni badanie struktury krystalograficznej oraz elektronowej w przestrzeni wektora falowego. Ważnym osiągnięciem był dynamiczny rozwój mikroskopii fotoemisyjnej PEEM (ang. *Photoemission Electron Microscopy*), która do oświetlenia próbki wykorzystuje fotony i pozwala obrazować elektrony wtórne wyemitowane dzięki zjawisku fotoemisji. Na bazie powyższych osiągnięć opracowano dalsze metody, m.in.

mikroskopię SPLEEM (ang. *Spin-Polarised LEEM*) pozwalającą obrazować domeny magnetyczne, oraz XPEEM (ang. *X-Ray PEEM*), w której do oświetlenia próbki wykorzystuje się promieniowanie rentgenowskie lub synchrotronowe. Na tym etapie badań należy jednak jednoznacznie stwierdzić, że żadna z powyższych technik nie umożliwia jednoczesnego obrazowania w trybach rzeczywistym i dyfrakcyjnym [30].

Pierwowzorem zaproponowanej w tej pracy techniki DEEM była opracowana na przełomie XX i XXI wieku technika DREEM (ang. *Double Reflection Emission Electron Microscopy*) [43]. Istotnym elementem różniącym te dwa rozwiązania jest sposób przełączania trybów obrazowania rzeczywistego i odwrotnego, np. przestrajanie optyki w systemie DREEM w jednej kolumnie obrazującej, oraz brak możliwości analizy energetycznej. Spektromikroskopia DEEM łączy zalety kilku z dotychczas opracowanych rozwiązań z dziedziny mikroskopii elektronów powolnych. Jej unikalne właściwości opierają się w głównej mierze na innowacyjnej konstrukcji obrazującego analizatora  $\alpha$ -SDA (ang. *alpha-Spherical Deflection Analyser*) oraz, w odróżnieniu od DREEM, dwóch niezależnych kolumn obrazujących. Zgodnie z założeniami powinna ona umożliwić jednoczesną obserwację próbki w przestrzeni rzeczywistej oraz odwrotnej, a także analizę widma energetycznego obrazowania w obu trybach. Autor niniejszej rozprawy uczestniczy w pracach badawczo-rozwojowych nad tą techniką od 2015 roku. Rozdział 2.2 został poświęcony szczegółowemu opisowi tej techniki.

### **2.1.2. Podstawowe zagadnienia mikroskopii elektronowej**

Podobnie jak w innych rozwiązaniach w dziedzinie mikroskopii elektronowej z obrazowaniem równoległym (ang. *parallel imaging*), decydującym o właściwościach elektrooptycznych elementem DEEM jest immersyjny obiektyw, tworzący, wraz z emitującą i/lub odbijającą elektrony próbką, soczewkę katodową. Jej zasada działania opiera się na wytworzeniu w obszarze próbki silnego pola przyspieszającego, generującego w jej wnętrzu pozorny, wysokorozdzielczy obraz powierzchni, stanowiący wirtualny, wtórny obiekt. Jest on następnie skupiany i formowany przez sekcję ogniskowania obiektywu (obszar pola hamującego) w tzw. *plaszczyźnie Gaussa*, dzięki czemu realizowany jest pierwszy stopień obrazowania elektronów powolnych odbitych (lub wyemitowanych) z próbki. Drugi stopień urzeczywistniany jest przez adaptację klasycznych rozwiązań optyki elektronowej (np. układ soczewek elektrostatycznych, ang. *einzel lens*). W analogii do klasycznej mikroskopii optycznej, pole immersyjne dotyczy tu obszaru pomiędzy obserwowaną próbką i obiektywem (właściwie elektrodą ekstraktora), co skutkuje podobnymi walorami optycznymi jak w przypadku fotonów. By uzyskać ten efekt dla fali elektronowej, do próbki (będącej teraz jedną z elektrod

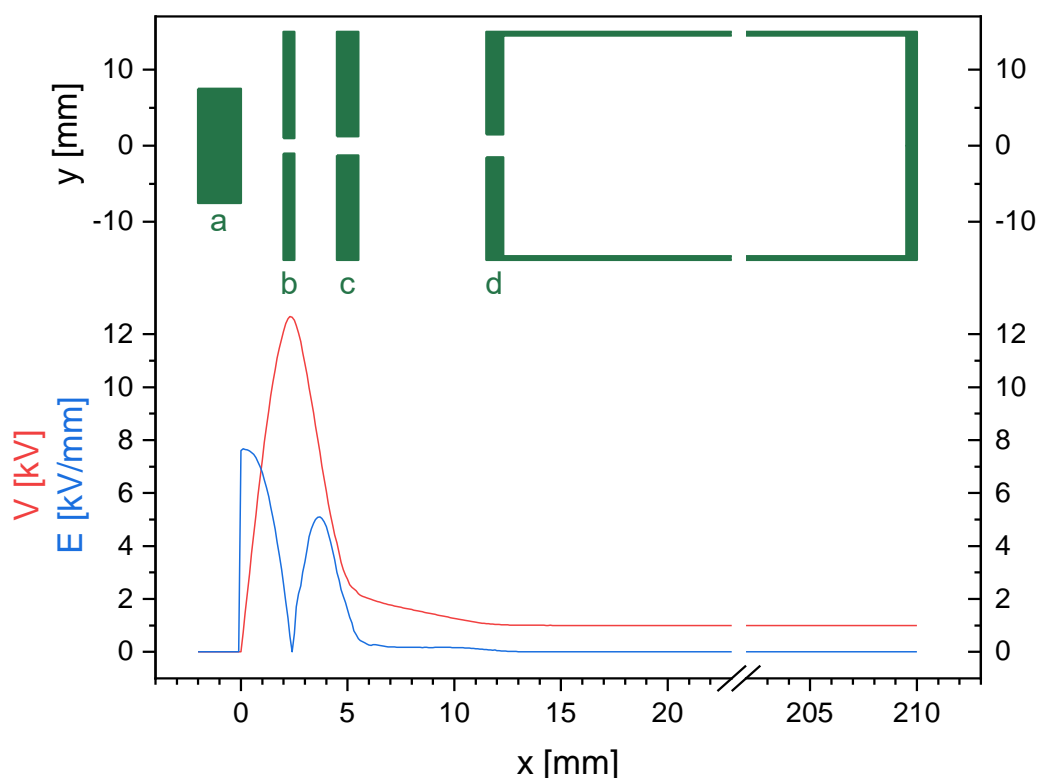


obiektywu) przykładany jest wysoki ujemny potencjał (lub dodatni do pierwszej elektrody obiektywu), co prowadzi do wytworzenia znacznego pola elektrostatycznego (maksymalnie ok. 20 kV/mm w warunkach ultrawysokiej próżni) Powstałe w ten sposób immersyjne sprzężenie, polegające na lokalizacji osi elektrooptycznej obiektywu na powierzchni próbki, determinuje niezmienniczo to miejsce jako obszar detekcji dla dowolnego mechanizmu aktywacji procesu emisji lub odbicia elektronów. Otwiera to unikalne możliwości instrumentalne w integracji wielu różnych technik pomiarowych i aspektów badawczych przypisanych do tego samego nanometrycznego obszaru badanej próbki. Ponieważ oś obiektywu immersyjnego koresponduje z osią elektrooptyczną pozostałego układu spektromikroskopu, centrum detekcji na ekranie (lub w detektorze) odpowiada jej nanometrycznej lokalizacji na próbce. Dopóki nie nastąpi zmiana orientacji badanej próbki względem obiektywu, komplementarna informacja, uzyskana niezależnie w każdej z zastosowanych sekwencyjnie czy symultanicznie technik, przypisana będzie do tego samego nanoobszaru. Ta immanentna cecha soczewki katodowej została zaimplementowana w geometrii spektromikroskopu DEEM w formie obrotowego układu obiektywu immersyjnego [44] i przeanalizowana po raz pierwszy w trakcie prowadzonych w ramach rozprawy badań dyfrakcyjnych [45]. Wspólny obrót obiektywu wraz z próbką i jej manipulatorem (zapewniający nanometryczną niezmienniczość lokalizacji badań) pozwala na wybór rodzaju iluminacji powierzchni, a przez to mechanizmu aktywacji elektronowej (np. przez fotony promieniowania lub wiązkę elektronową). Opis tego rozwiązania został zamieszczony w rozdziale 3.3.3.

Soczewka katodowa może bowiem być stosowana do obrazowania odpowiedzi elektronowej próbki przy użyciu oświetlenia zarówno elektronowego, jak i fotonowego. Jej konstrukcję tworzą (oprócz próbki) trzy okrągłe elektrody, leżące na wspólnej osi elektrooptycznej w odpowiednich odległościach od siebie. Do ogniskowania wiązki wykorzystuje się pole elektrostatyczne, które jest wytwarzane przez potencjały przyłożone do jej elektrod. Pierwsza z nich, położona najbliżej próbki – tzw. ekstraktor – jest zasilana stałym, wysokim potencjałem i odpowiada za ekstrakcję elektronów z próbki. Kolejna – elektroda ogniskująca o potencjale rzędu ok. 2 kV – spowalnia rozpędzone elektrony, powodując zakrzywienie ich trajektorii. Regulacja jej potencjału pozwala ustawić żadaną długość ogniskowej dla obiektywu, i wyjustować płaszczyzny obrazową i dyfrakcyjną do pozostałych elementów toru elektrooptycznego. Ostatnia elektroda determinuje tzw. energię przejścia w mikroskopie (ang. *pass energy*) i dlatego może być mechanicznie połączona z jego kolumną obrazową. W przypadku systemu DEEM zastosowano rozwiązanie, w którym kolumny obrazujące są na potencjale 1 kV, a próbka jest uziemiona – choć dzięki elektrycznej izolacji może zależnie od warunków eksperymentalnych przyjmować dowolny potencjał.

Dla łatwiejszego przedstawienia mechanizmu działania soczewki katodowej zaproponowałem jej model numeryczny, z uwzględnieniem geometrii obiektywu zastosowanego w DEEM. Przeprowadziłem symulacje trajektorii elektronów dla dwóch przypadków, celem wizualizacji powstawania obrazu rzeczywistego i odwrotnego. Opis wykorzystanych przy tym metod numerycznych zawarty jest w rozdziałach 2.3 i 3. Wyniki symulacji rozkładu potencjału oraz pola elektrycznego w soczewce katodowej przedstawione zostały na rysunku 7. Zaznaczone zostały na nim następujące elementy soczewki: próbka, ekstraktor (2,5 mm), elektroda ogniskująca (5 mm) oraz ekran (18 mm) – podane wartości stanowią odległość od powierzchni próbki.

Do elementów soczewki zostały przyłożone następujące potencjały - próbka: 0 V, ekstraktor: 15 kV, soczewka ogniskująca: ok. 2,1 kV, kolumna: 1 kV. Należy zwrócić uwagę na obecność silnego pola elektrycznego zarówno pomiędzy próbką a ekstraktorem, jak i pomiędzy



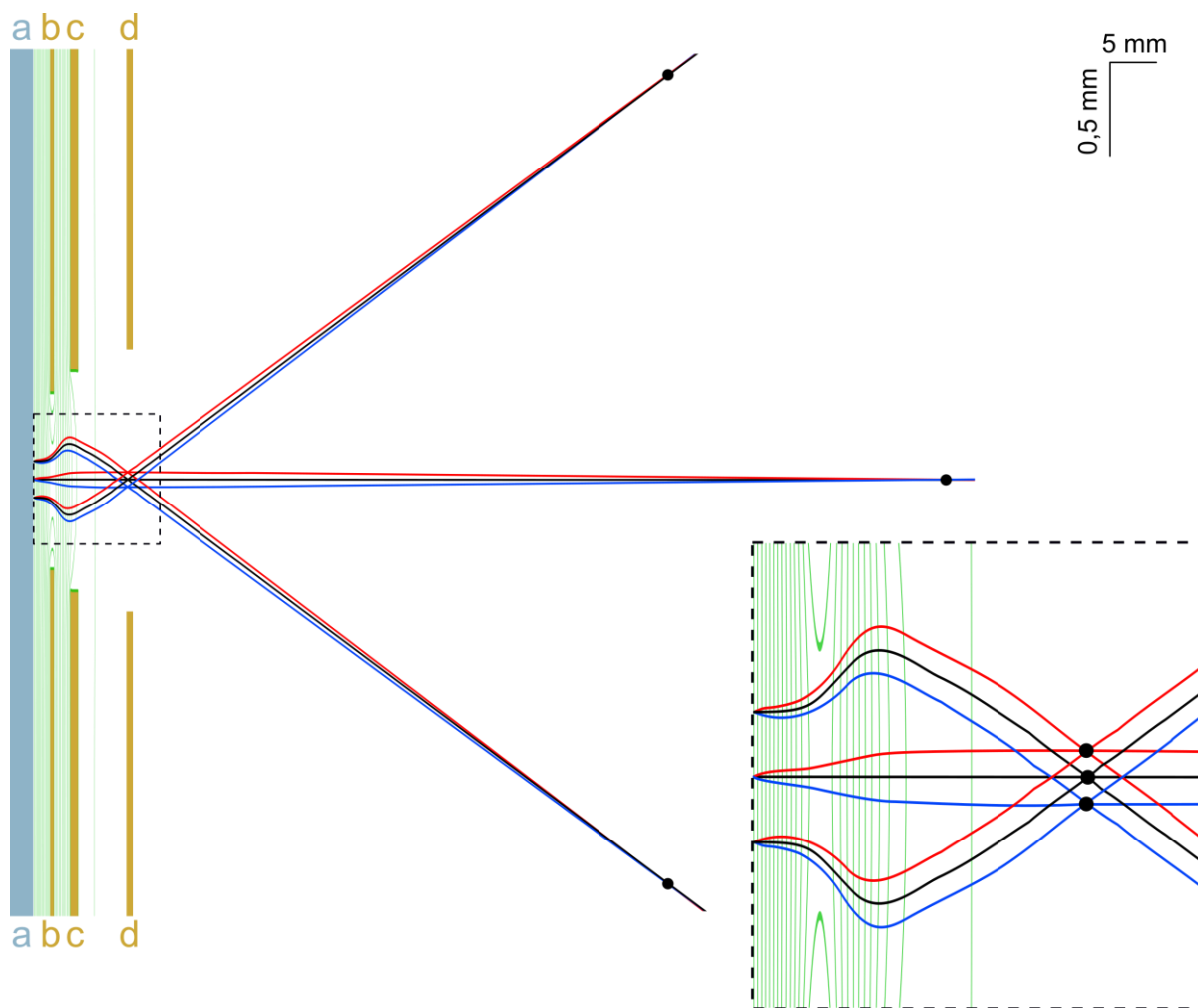
Rys. 7. Symulacja soczewki katodowej zastosowanej w DEEM. W górnej części przedstawiono przekrój przez trójwymiarowy model geometryczny (proporcje x/y nie zostały zachowane). Literami oznaczono: a – próbkę, b – ekstraktor, c – elektrodę ogniskującą, d – ekran kolumny obrazującej. Poniżej rozkład potencjału V (czerwona) i pola elektrycznego E (niebieska linia) wzdłuż osi symetrii soczewki ( $y = 0$ ).

[praca własna]

ekstraktorem a elektrodą ogniskującą. Wartości potencjałów są tak dobrane, aby spełnić m.in. poniższe wymagania:

- umożliwić przyspieszenie powolnych elektronów wyemitowanych (lub odbitych) z próbki w celu zmniejszenia względnego rozmycia energetycznego, a przez to zminimalizować wielkość aberracji chromatycznych indukowanych w pozostałej części mikroskopu,
- zwiększyć zakres kątów startu elektronów w celu ich łatwiejszej wizualizacji,
- uzyskać odpowiednie powiększenie obrazu rzeczywistego.

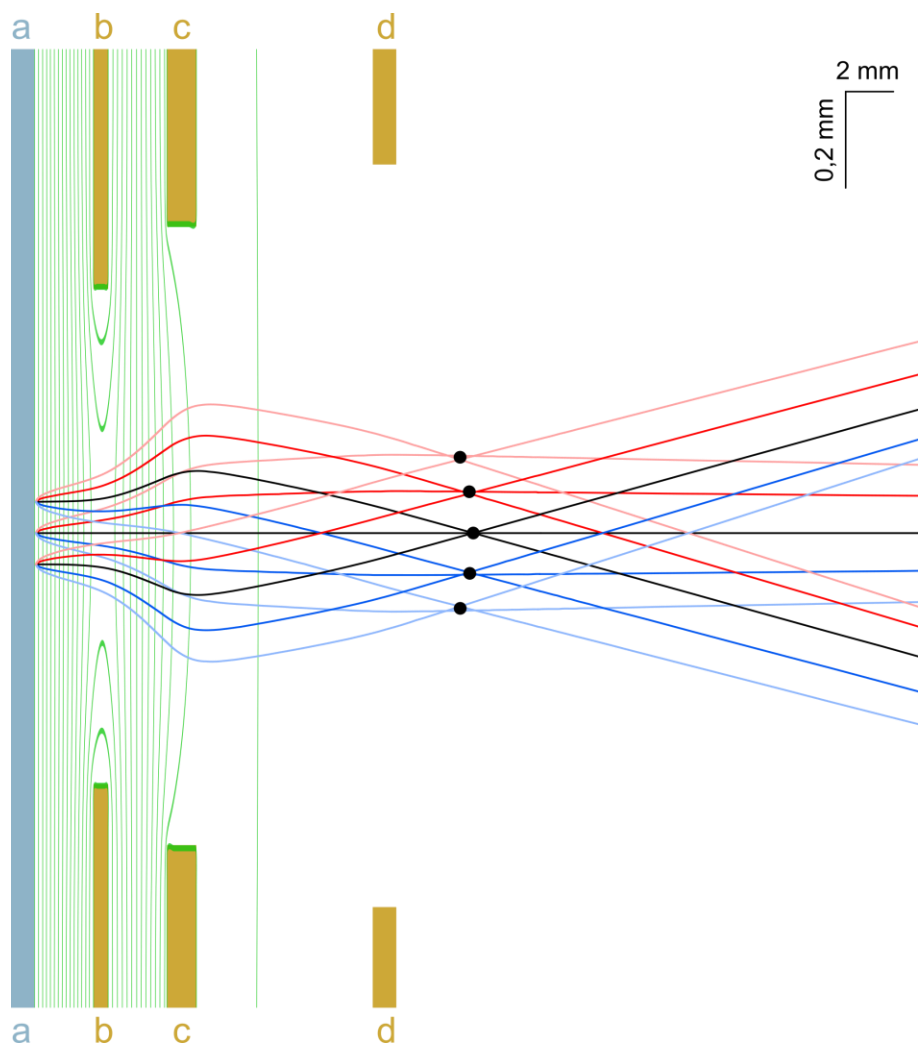
Na rysunkach 8. i 9. przedstawiono symulacje przykładowych trajektorii elektronów odbitych (wtórnych), ilustrujące powstawanie obrazu rzeczywistego i dyfrakcyjnego.



*Rys. 8. Tworzenie obrazu rzeczywistego przez soczewkę katodową. Oznaczenia literowe zgodnie z rysunkiem 7. Zielone izoliny ilustrują pole elektryczne, a czarne punkty – miejsca przecięcia trajektorii. Na powiększonym fragmencie (dolny prawy róg) oznaczone jest również powstawanie obrazu dyfrakcyjnego. [praca własna]*

Aby ilustracje były przejrzyste, oś pionowa została rozciągnięta 20 razy (*vide* oznaczenie skali w prawym górnym rogu rysunków). W obu przypadkach pominięto kwestię oświetlenia i rozpatrzono wyłącznie trajektorie elektronów wtórnych, pochodzących z przykładowych trzech punktów na próbce, odległych od siebie o 100  $\mu\text{m}$ , z czego środkowy leży na osi symetrii soczewki. W przypadku obrazu rzeczywistego, jego powstawanie zasymulowano wiązką trzech elektronów o energii 10 eV wychodzących z każdego z trzech punktów pod małymi kątami:  $0^\circ$  (czarne linie) oraz  $\pm 0,5^\circ$  (czerwone i niebieskie linie).

Na rysunku 8. można zaobserwować powiększony obraz odwrócony, obarczony dużą aberracją sferyczną (punkty obrazu nie leżą w jednej linii) ze względu na celowe zwielokrotnienie rozmiaru obiektu na potrzeby jakościowej ilustracji działania soczewki



Rys. 9. Tworzenie obrazu dyfrakcyjnego przez soczewkę katodową. Oznaczenia literowe zgodnie z rysunkiem 7. Zielone izoliny ilustrują pole elektryczne, a czarne punkty – miejsca przecięcia trajektorii. [praca własna]

katodowej obiektywu. Na zamieszczonym w prawym dolnym rogu powiększonym fragmencie rysunku można dokładniej zaobserwować wpływ pola elektrycznego na trajektorie elektronów w obrębie soczewki, a także powstający obraz w płaszczyźnie dyfrakcyjnej (trzy czarne punkty). Każdy z nich koresponduje z przypisanym mu kątem emisji (ugięcia) niezależnie od lokalizacji, co ilustruje jeden kolor definiujących go linii. Należy zwrócić uwagę, że odległość tych punktów od osi koresponduje z wartością kąta emisji (ugięcia) z powierzchni próbki: im wyższy kąt, tym większa odległość elektronów od osi, a to oznacza, że ich dwuwymiarowy obraz w tej płaszczyźnie odpowiada projekcji składowej równoległej wektora falowego (tzn. reprezentuje azymutalną zależność rozkładów kątowych).

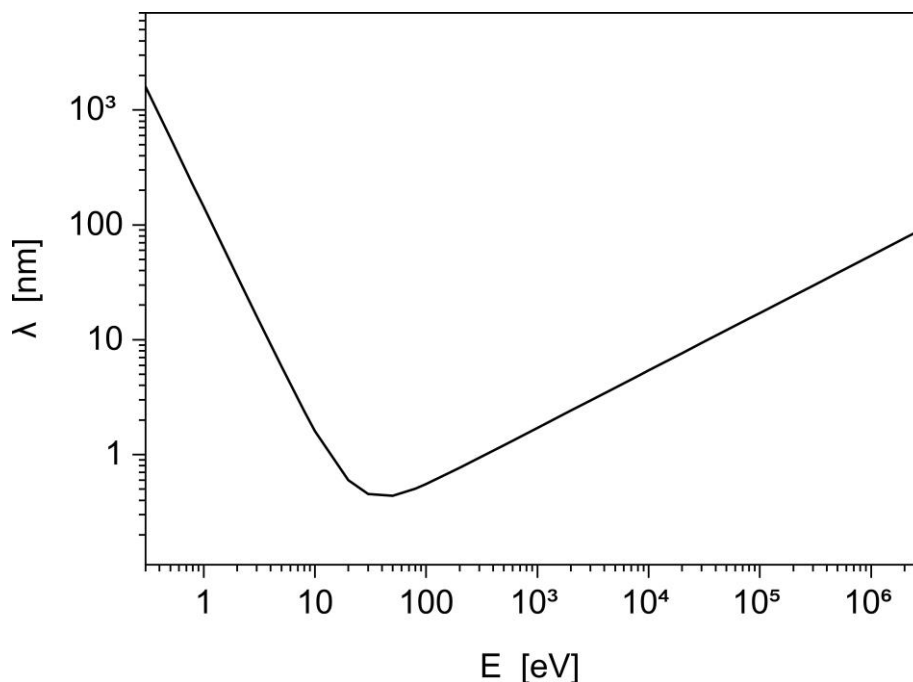
To samo zjawisko w szerszej skali można zaobserwować w przypadku symulacji obrazu dyfrakcyjnego, dla którego przyjęto te same punkty startu z powierzchni próbki i tę samą energię, natomiast zastosowano większe wartości kątów:  $0^\circ$ ,  $\pm 20^\circ$  oraz  $\pm 40^\circ$ . Na rysunku 9. czarnymi punktami zaznaczono powstały obraz dyfrakcyjny, który, podobnie jak w przypadku rysunku 8., powstaje w wyniku przecięcia się trajektorii o takim samym kącie startu (*vide* kolory linii) oraz obarczony jest aberracją sferyczną.

W tym miejscu należy zwrócić uwagę, że przyjęte kąty startu elektronów z powierzchni próbki mają charakter arbitralny (nie odnoszą się do konkretnej struktury krystalograficznej), i służą jedynie optymalizacji soczewki katodowej i symulacji jej elektrooptycznych funkcji. W rzeczywistości ma tu zastosowanie warunek Bragga, zgodnie z którym struktura obserwowana w płaszczyźnie dyfrakcyjnej będzie zbiorem punktów odpowiadających kątom, dla których różnica dróg optycznych będzie wielokrotnością długości fali ugiętej na dwuwymiarowej sieci atomowej. Długość fali elektronowej jest z kolei ściśle powiązana z energią wiązki oświetlającej. Im ta energia jest większa, tym większa ilość refleksów możliwych do zaobserwowania w płaszczyźnie odwrotnej. Do wyznaczenia dokładnej ich liczby i rozkładu przestrzennego wykorzystywana jest konstrukcja geometryczna sfery Ewalda [46,47].

Przedstawione na ilustracjach rezultaty symulacji numerycznych pozwalają na wykorzystanie unikalnych własności elektrooptycznych katodowej soczewki obiektywu w empirycznym procesie analizy powierzchni w mikroskopii elektronów powolnych LEEM i fotoelektronów PEEM. Stanowi ona decydujący o mechanizmie obrazowania i kontrastu element mikroskopowego układu elektrooptycznego, ponieważ generuje symultanicznie dwie najistotniejsze dla mikroskopii LEEM i PEEM płaszczyzny: odwrotną (dyfrakcyjną) i rzeczywistą (obrazową), co demonstruje symulacja z rysunku 8. Przeprowadzone symulacje pozwalają również uwidocznić ważną cechę obrazowania równoległego (ang. *parallel*

*imaging*), polegającą na sekwencyjnym występowaniu (naprzemiennie) w układzie elektrooptycznym płaszczyzn rzeczywistej i dyfrakcyjnej formowanych wzdłuż całego toru optycznego przez dedykowany układ soczewek. W powyższych symulacjach uwzględniono co prawda tylko jedną soczewkę (obiektyw immersyjny), a przez to przypisane jej dwie płaszczyzny – dyfrakcyjną oraz rzeczywistą (rys. 8), jednak uzupełnienie układu o kolumnę soczewek transferowych o odpowiednich parametrach pozwoliłoby na replikację obrazów obu rodzajów. Ta cecha została wykorzystana po raz pierwszy w układzie obrazującym mikroskopu DEEM, w quasi-jednoczesnym obrazowaniu obu przestrzeni (dyfrakcyjnej i rzeczywistej) w jednym akcie eksperymentalnym. Stało się to możliwe dzięki zastosowaniu dwóch niezależnych elektrooptycznych kolumn (dyfrakcyjnej i obrazowej) oraz obrazującego hemisferycznego układu przełączającego wiązkę pomiędzy nimi. Szczegółowe opisy budowy i zasady działania DEEM zostały zamieszczone w rozdziale 2.2.

Ważnym aspektem pracy systemu DEEM jest dostęp do szerokiej gamy informacji elektronicznej pochodzącej z próbki. Jej pełna analiza jest możliwa w wyniku eksperymentu wykorzystującego quasi-jednocześnie wiele mechanizmów kontrastu. Wspomniany w poprzednim akapicie fakt naprzemiennego występowania płaszczyzn rzeczywistych i dyfrakcyjnych wzdłuż osi optycznej mikroskopu pozwala na stosowanie zestawu kilku apertur, które umożliwiają uzyskanie niezależnego kontrastu zarówno w obrazie rzeczywistym jak i w odwrotnym. Każdy z nich opiera się na mechanizmie systemu apertur kontrastowych umieszczonych w ściśle określonych punktach toru elektrooptycznego mikroskopu. Przez zmianę ich położenia względem osi możliwa jest selekcja części elektronów niosących informację o wybranej fizykochemicznej właściwości próbki i tym samym uzyskanie związanego z nią kontrastu obrazowania w obszarach występowania danej cechy. Dzięki temu, przy obecności np. różnych faz lub materiałów, wyodrębnienie informacji na obrazie odwrotnym umożliwia ich rozróżnienie na obrazie rzeczywistym. Oprócz tego, dzięki zastosowaniu unikalnego rozwiązania aparaturowego w postaci obrazującego analizatora  $\alpha$ -SDA, dostępny jest również kontrast chromatyczny przez selekcję energetyczną na aperturze dyspersyjnej, monochromatyzującej zarówno obraz rzeczywisty, jak i odwrotny. Zagadnienie kontrastu obrazowego zostało omówione w rozdziale 2.2., w kontekście szczegółowego opisu działania systemu DEEM. Kolejny istotny aspekt elektrooptyczny funkcjonowania i jakości obrazowania w mikroskopii DEEM stanowi układ elektrostatycznego stygmatora. Składa się on z szeregu elektrod umieszczonych wokół osi elektrooptycznej mikroskopu w odpowiedniej płaszczyźnie (obrazowej lub dyfrakcyjnej) Przyłożenie do nich odpowiednich potencjałów elektrycznych daje możliwość modyfikacji torów elektronowych w wyznaczonej przez nie płaszczyźnie, a przez to stygmatyzację obrazu (korekta aberracji/rozdzielczości obrazu rzeczywistego wymaga stygmatyzacji w płaszczyźnie dyfrakcyjnej - lokalizacja stygmatora



Rys. 10. Zależność średniej drogi swobodnej elektronu  $\lambda$  od jego energii  $E$  (praca własna na podst. [48]).

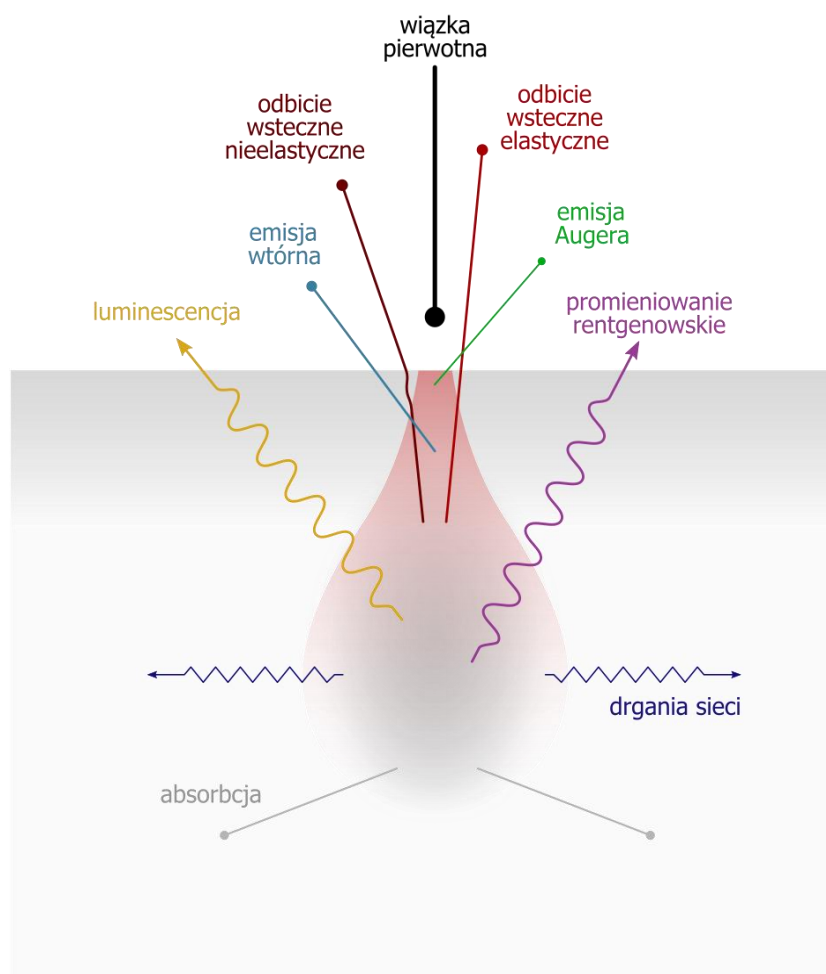
w płaszczyźnie obrazowej zmienia jedynie jego proporcje). Możliwość stygmatyzacji obrazu została uwzględniona przy prezentacji wyników symulacji zawartych w rozdziale 3.3.2.

Mechanizm oddziaływania elektronów z próbką zależy w dużej mierze od ich energii, co dotyczy zarówno elektronów pierwotnych, jak i wtórnych (np. fotoelektronów). Na rysunku 10. przedstawiono ogólną zależność średniej drogi swobodnej elektronu w ciele stałym od jego energii [48]. Jak można zauważyć, dla zakresu kilkudziesięciu elektronowoltów jest ona najniższa i wynosi mniej niż 1 nm. Fakt ten został wykorzystany w technikach elektronów powolnych typu LEEM, do których zalicza się również DEEM. Elektrony oddziałują z próbką przy niskich energiach dzięki zastosowaniu soczewki katodowej, co gwarantuje uzyskanie odpowiedzi wyłącznie z warstw przypowierzchniowych – tj. dwóch-trzech warstw atomowych. Dla porównania, dla typowych energii wykorzystywanych w klasycznej mikroskopii wysokoenergetycznej (TEM, SEM), droga swobodna elektronu wynosi nawet kilkadziesiąt nanometrów, co oznacza próbkowanie również objętości materiału [47].

Obrazowanie w DEEM jest więc bardzo czule na występujące w przypowierzchniowych warstwach atomowych subtelne zmiany składu chemicznego oraz struktury, zwłaszcza w przypadku materiałów krystalicznych. Dzięki zastosowaniu różnego rodzaju kontrastu możliwe jest zaobserwowanie stopni atomowych, defektów (np. dyslokacji), stanów

powierzchniowych, a także domen magnetycznych (pod warunkiem zastosowania oświetlenia z polaryzacją spinową). Warto w tym miejscu dodać, że ze względu na możliwość obrazowania elektronów powolnych wychodzących z próbki, istnieje również możliwość ich pobudzenia przy pomocy fal elektromagnetycznych o stosunkowo niskich energiach i łatwo dostępnych źródłach. Przykładowo, lampa rtęciowa, która emituje promieniowanie ultrafioletowe o długości fali ok. 250 nm, co daje w przeliczeniu energię rzędu 5 eV, pozwala na emisję fotoelektronów z materiałów o niższej pracy wyjścia, np. z krzemu (4,6 eV), a w pozostałym zakresie energii mamy możliwość sondowania do pewnego poziomu stany związane.

Dla opisu mechanizmów związanych z obrazowaniem elektronami z oświetlonej próbki, można użyć oświetlenia elektronowego, wzbogacającego możliwości poznawcze w odniesieniu do oświetlenia fotonowego. Na rysunku 11. przedstawiono schematycznie te mechanizmy, z uwzględnieniem w przybliżeniu z jakiej głębokości obszaru oddziaływania mogą one pochodzić [49].



Rys. 11. Rodzaje oddziaływań elektronów z próbką (praca własna na podstawie [49]).



W pierwszej kolejności należy wymienić zjawiska związane z klasycznym odbiciem elektronów pierwotnych od atomów na powierzchni próbki. W przeważającej większości są to odbicia (w przybliżeniu) elastyczne, a więc dotyczą wyłącznie zmiany kierunku i zwrotu wektora prędkości elektronu. Są one bardzo istotne dla materiałów krystalicznych, ponieważ ze względu na periodyczność struktury oraz pod warunkiem odpowiedniego dobrania energii pierwotnej, możliwe jest wywołanie efektu dyfrakcji. Uzyskanie obrazów dyfrakcyjnych w przestrzeni odwrotnej stanowi podstawę do analizy struktury krystalograficznej i fazowej materiału. Jednak ze względu na właściwości powierzchni materiału i obecne tam defekty, oraz interakcję z elektronami w próbce, energia elektronów pierwotnych jest częściowo absorbowana – mamy wtedy do czynienia z oddziaływaniami nieelastycznymi. Stanowią one narzędzie do analizy powierzchni pod kątem wybranej właściwości obserwowanego materiału (ang. *energy-selective imaging*), dzięki możliwości ograniczenia widma obrazowanych energii do zakresu odpowiadającego stratom. Kolejną grupą oddziaływań, występujących zarówno przy oświetleniu elektronowym, jak i fotonowym, jest emisja wtórna. Wiąże się ona z przekazywaniem energii przez elektrony pierwotne i emisją elektronów swobodnych, które częściowo zachowują swoje właściwości, m.in. kierunek pędu. Jest ona wyjątkowo interesującym zjawiskiem ze względu na dostęp do informacji o przestrzennej strukturze elektronowej materiału. Wyróżnić w tej grupie należy tzw. elektrony augerowskie, których emisja powodowana jest kwantem promieniowania uwolnionego w wyniku powrotu do stanu związanego innego elektronu w strukturze. Aby elektron mógł opuścić objętość próbki, musi posiadać energię większą niż tzw. praca wyjścia, charakterystyczna dla danego materiału. Elektrony wtórne stanowią zatem ważny element analizy materiałowej, jednak nie dają pełnej informacji materiałowej. Pozostałe zjawiska zaznaczone na ilustracji, jak emisja promieniowania X, czy generowanie drgań sieci (fononów), nie biorą udziału w obrazowaniu w mikroskopii DEEM, jednak zostały uwzględnione dla pełnego opisu oddziaływań zachodzących między wiązką elektronową a próbką.

## 2.2. Technika DEEM

Innowacyjny emisyjny spektromikroskop elektronowy DEEM jest kontynuacją osiągnięć zespołu prof. Ernsta Bauera [50], wynalazcy technologii mikroskopii elektronów powolnych. Mikroskop ten stanowi istotny wkład w rozwój technik mikroskopowych m.in. przez zastosowanie w nim unikalnego obrazującego analizatora energii  $\alpha$ -SDA [10].

Wykorzystuje również znane wcześniej rozwiązania z dziedziny mikroskopii elektronów powolnych, takich jak soczewka katodowa obiektywu oraz separator magnetyczny wiązki. Zgodnie z założeniami podstawową zaletą DEEM jest quasi-jednoczesna praca w dwóch trybach obrazowania – obrazu rzeczywistego i dyfrakcyjnego, które przez zastosowanie szybkiego przełączania umożliwiają skorelowaną obserwację topografii oraz struktury elektronowej w tym samym czasie i miejscu na próbce.

### **2.2.1. Idea działania spektromikroskopu DEEM**

Rosnący obszar zastosowań elektronowych metod mikroskopowych, zwłaszcza skaningowej mikroskopii elektronowej, stworzył zapotrzebowanie na nowe rozwiązania w tej dziedzinie. Przyczyniły się do tego ich wszechstronne zalety, tj. wysoka rozdzielczość (suboptyczna), łatwość manipulacji wiązką (podobieństwo do optyki geometrycznej) oraz mnogość informacji niesionych przez elektrony. Dynamiczny rozwój zapewniło również opracowanie technologii obrazowania z wykorzystaniem elektronów powolnych. To wszystko złożyło się na możliwość zastosowania bardzo szerokiego spektrum energii elektronów, które możliwe są do uzyskania w mikroskopii, zwłaszcza przy zastosowaniu różnych źródeł oświetlenia próbki (elektrony, fotony). Ten fakt stwarza pole do konstruowania zaawansowanych metod analizy energetycznej, w tym metod obrazujących, które w przeciwieństwie do metod skaningowych rejestrują jednocześnie cały obraz analizowanego fragmentu powierzchni.

We wszystkich metodach mikroskopii elektronów powolnych z obrazowaniem równoległym (ang. *parallel imaging*) na osi obrazowania pomiędzy kolejnymi elementami elektrooptycznymi (soczewkami, aperturami) naprzemiennie występuje płaszczyzna rzeczywista i dyfrakcyjna. Możliwe jest skonfigurowanie układu tak, aby na ekran fluoroscencyjny projektowana była dowolna z nich. Przełączanie pomiędzy jedną a drugą konfiguracją jest jednak czynnością czasochłonną, zwłaszcza z tytułu rozwiązań mechanicznych stosowanych w aperturach kontrastowych (obserwacja obrazu dyfrakcyjnego wymusza jej przesunięcie). Procedura ta trwa zbyt długo, aby możliwe było rejestrowanie obrazów obu płaszczyzn w czasie pozwalającym zaobserwować szybkie procesy zachodzące na powierzchni próbki.

Na takim gruncie powstała koncepcja urządzenia, będącego kluczowym elementem systemu DEEM, tj. obrazującego analizatora energii  $\alpha$ -SDA. Oprócz energetycznej filtracji obrazu elektronowego, analizator pozwala na szybkie przełączanie przefiltrowanej wiązki do

dwóch niezależnych kolumn obrazujących dzięki galwanicznej separacji dwóch półkul. **Dzięki temu możliwa jest quasi-jednoczesna analiza wybranego fragmentu próbki w przestrzeniach rzeczywistej oraz dyfrakcyjnej.** Należy tu podkreślić, że obserwowana informacja jest ściśle skorelowana w obu przestrzeniach, tj. obraz odwrotny i rzeczywisty pochodzą z dokładnie tej samej lokalizacji oraz są wynikiem identycznej analizy energetycznej. Rozwiązania dostępne na rynku producentów tego typu mikroskopów nie pozwalają na prowadzenie analizy energetycznej obrazowania w obu przestrzeniach w tym samym urządzeniu. Stąd uzyskanie komplementarnej informacji w dziedzinie morfologii i struktury elektronowej powierzchni wiąże się z koniecznością przenoszenia badanej próbki między dwoma niezależnymi systemami, co powoduje że odtworzenie, lub wykonanie dodatkowego pomiaru w tym samym punkcie na próbce jest bardzo skomplikowane lub zupełnie niemożliwe. Ponadto istnieje duże prawdopodobieństwo, że podczas transferu próbki w niekontrolowanych warunkach morfologia powierzchni może ulec istotnym zmianom w skutek adsorpcji, co będzie rzutowało na poprawność pomiarów. Powyższe ograniczenia nie dotyczą jednak systemu UPS-DEEM będącego przedmiotem konstrukcji i opracowania metodyki badań w tej rozprawie. Co więcej, zaproponowane i zastosowane w niej rozwiązania konstrukcyjne dają możliwość prowadzenia ciągłego pomiaru w trybie operando, tj. w trakcie procesu zachodzącego na powierzchni próbki (np. epitaksji, depozycji, wygrzewania, itp.). Dzięki temu możliwe jest zbadanie wpływu określonej modyfikacji powierzchni materiału (obraz rzeczywisty, obraz dyfrakcyjny) na lokalną strukturę elektronową (UPS).

Poprzedzająca ideę  $\alpha$ -SDA pierwotna koncepcja jednoczesnej akwizycji w dwóch trybach obrazowania (przestrzeni rzeczywistej i dyfrakcyjnej), z przełączaniem wiązki między dwiema kolumnami, opierała się na elektrostatycznym sferycznym elemencie odchylającym (deflektorze). To odchylenie wprowadzało jednak aberrację chromatyczną (tj. związaną z różną energią elektronów), którą należało skompensować przez zastosowanie identycznego elementu odchylającego, działającego w przeciwnym kierunku, w celu odtworzenia pierwotnego obrazu. Obecną w płaszczyźnie pomiędzy tymi elementami dyspersję wiązki można było natomiast spożytkować w celu prowadzenia analizy energetycznej przez zastosowanie odpowiedniej apertury. Ta analiza mogła jednak dotyczyć wyłącznie obrazowania w drugiej kolumnie (dyfrakcyjnej), pozostawiając obraz rzeczywisty pozbawiony analizy [2]. Opisane rozwiązanie doczekało się fizycznej realizacji w postaci komercyjnie dostępnego urządzenia pod nazwą nanoESCA produkowanego przez niemiecką firmę Focus GmbH [51].

Obrazujący analizator  $\alpha$ -SDA jest całkowicie nową koncepcją wykorzystującą po raz pierwszy unikalne właściwości pola sił centralnych przy odchyleniu o kąt  $360^\circ$ . W przypadku pola elektrostatycznego realizują się one w elektrooptycznym działaniu kulistego

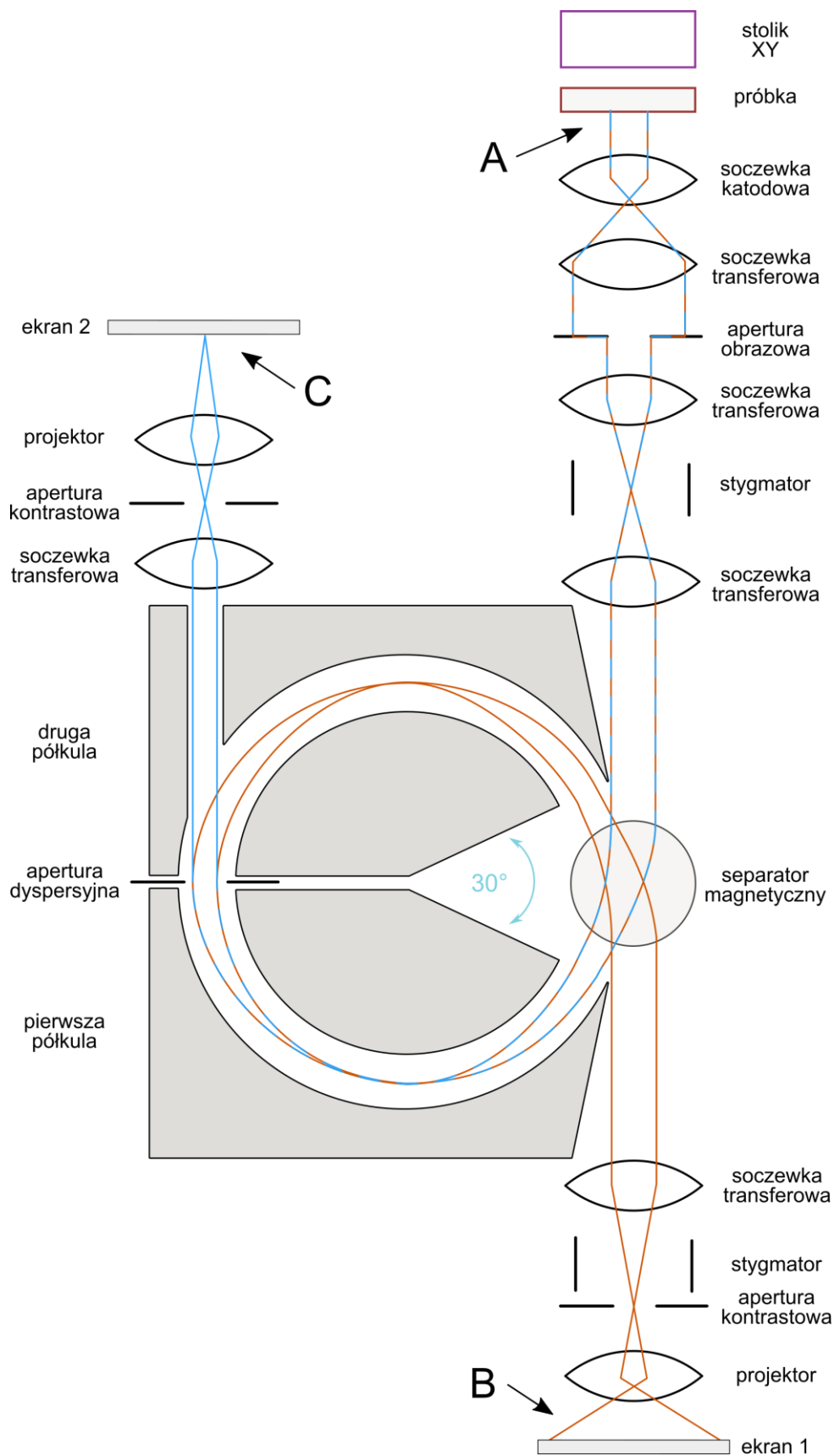
kondensatora. Wybór kulistego kształtu okładek kondensatora prowadzi do odtworzenia idealnego pola sił centralnych zapewniającego, jak dalej zostanie wykazane, szereg niedostępnych dotychczas korzyści natury elektrooptycznej - wytworzone pole centralne pozwala na kompensację aberracji geometrycznych. Ponadto, odchylenie wiązki o kąt pełny daje możliwość powrotu wiązki na pierwotny tor optyczny po przejściu przez analizator. Ta cecha stanowi jedną z kluczowych innowacji względem opisanego w poprzednim akapicie rozwiązania, znanego dziś jako nanoESCA. Szczegółowy opis budowy analizatora  $\alpha$ -SDA znajduje się w rozdziale 2.2.3.

Z pozostałych aspektów innowacyjności DEEM należy również wymienić aktualną rozbudowę dotychczasowej wersji aparatury, która została opisana w dalszej części tej rozprawy. Jak już zostało wspomniane we wprowadzeniu, zastosowanie wysokoenergetycznego oświetlenia próbki pozwoliło rozszerzyć spektrum analizowanych elektronów i tym samym zwiększyć możliwości pomiarowe w zakresie energetycznym tej metody badawczej. Ze względu na uzyskiwaną długość fali elektromagnetycznej wyładowania w plazmie helowej, wiązka oświetlenia musi być prowadzona torem optycznym w próżni, aby uniknąć tłumienia przez powietrze. Połączenie lampy helowej wymagało zatem uzgodnienia oraz modyfikacji istniejącego systemu próżniowego DEEM, aby stał się kompatybilny z nowym modulem oświetlenia.

## **2.2.2. Rozwiązania konstrukcyjne spektromikroskopu DEEM**

Konstrukcja spektromikroskopu DEEM opiera się na trzech kolumnach elektrooptycznych, z której jedna stanowi tor wejściowy z obiektywu do analizatora, a dwie pozostałe są torami wyjściowymi z analizatora do niezależnych ekranów fluoroscencyjnych z kamerami, pozwalającymi na cyfrową rejestrację obrazowania [52]. Uproszczony schemat elektrooptyczny urządzenia został przedstawiony na rysunku 12. Oznaczono na nim najważniejsze soczewki, apertury oraz analizator, a także przykładowe trajektorie odpowiadające obrazowi rzeczywistemu (pomarańczowe) oraz dyfrakcyjnemu (niebieskie). Należy zwrócić uwagę, że elektrony o tym samym kącie startu z próbki (rysunek 12., punkt A) odwzorowane w płaszczyźnie rzeczywistej tworzą pełny obraz wybranego fragmentu powierzchni na ekranie 1 (rysunek 12., punkt B), natomiast w płaszczyźnie odwrotnej tworzą pojedynczy punkt obrazu dyfrakcyjnego na ekranie 2 (rysunek 12., punkt C).

Tak jak każdy system mikroskopii elektronowej, również DEEM wymaga odpowiednich warunków fizycznych w torach optycznych dla właściwego obrazowania przy użyciu

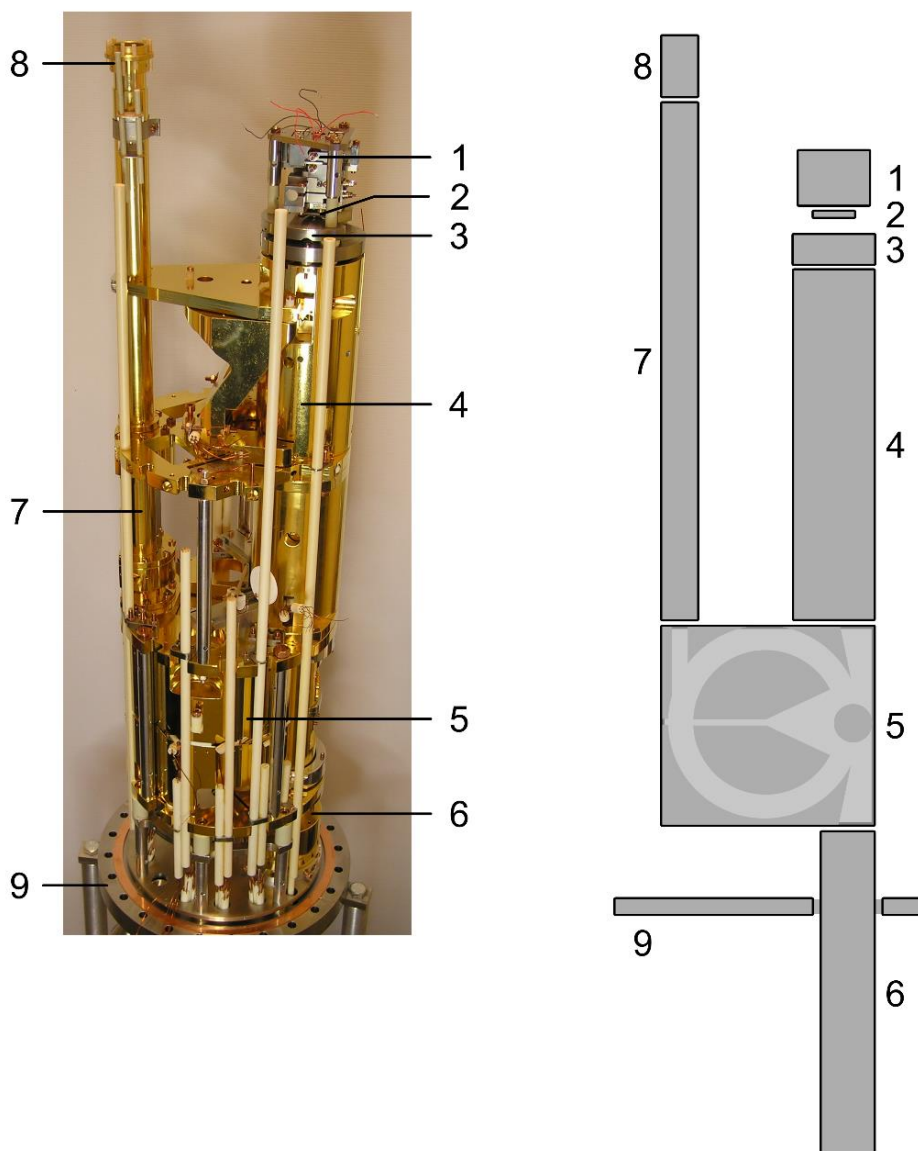


Rys. 12. Uproszczony schemat układu elektrooptycznego systemu DEEM (praca własna).

Literami oznaczono: A – równoległe trajektorie elektronów wychodzących z próbki,  
 B – powstawanie obrazu rzeczywistego, C – powstawanie punktu obrazu odwrotnego.

[praca własna] por. [52].

elektronów. Podstawą jest zapewnienie odpowiedniej klasy próżni ze względu na tłumienie wiązki przez rozpraszanie na cząsteczkach gazów resztkowych, i tym samym pogarszanie rozdzielczości. Wymaga to zamknięcia urządzenia w próżniowo hermetycznej obudowie, z zastosowaniem standardowych połączeń poszczególnych podzespołów w formie flansz i systemów CF. Ponadto, należy zastosować odpowiedni zestaw pomp, pozwalający na uzyskanie ultrawysokiej próżni (UHV, ang. *ultra high vacuum*), tj. ciśnienia poniżej  $10^{-12}$  Pa ( $10^{-10}$  mbar). Prototypowy system DEEM wyposażony został w bezolejową pompę typu scroll,



*Rys. 13. Zdjęcie układu kolumn obrazujących mikroskopu (po lewej, por. [52]) oraz ich symboliczne przedstawienie (po prawej). Cyframi oznaczono: 1 – stolik, 2 – próbkę, 3 – obiektyw katodowy, 4 – kolumnę transferową, 5 – analizator  $\alpha$ -SDA, 6 – kolumnę obrazowania rzeczywistego, 7,8 – kolumnę obrazowania odwrotnego wraz z ekranem, oraz 9 – flanszę montażową systemu. [opracowanie własne]*

pompę turbomolekularną, pompę jonową oraz w tytanowy sublimator. Na drodze dokonanych w rozprawie modyfikacji aparatury, system pomp został rozbudowany o dodatkowe dwie pompy turbomolekularne podłączone do układu lampy helowej, których zadaniem była ochrona komory głównej mikroskopu przed przedostawaniem się do niej par helu z komory wyładowczej. Szczegóły tych prac zostały opisane w rozdziale 3.3.

Jakość obrazowania w spektromikroskopie determinowana jest nie tylko poziomem próżni, ale również zakłóceniami przez zewnętrzne pole elektromagnetyczne. Dlatego obudowa kluczowych elementów systemu została wykonana z materiałów o wysokiej wartości przenikalności magnetycznej tak, aby stanowiły one ekran dla ewentualnych źródeł pola spoza urządzenia.

Ważną dla pracy układu elektrooptycznego kwestią jest odpowiednie sterowanie potencjałem elektrycznym wszystkich jego elementów, aby możliwa była aktywacja emisji (lustrzanego odbicia), odchylenie, skupianie i formowanie wiązki elektronów. Dotyczy to również miniaturowego deflektora elektromagnetycznego będącego częścią  $\alpha$ -SDA. Ze względu na konieczność stosowania wysokich napięć (rzędu 1-15 kV), wymagane jest używanie dedykowanej aparatury elektronicznej, pozwalającej na kontrolę pracy mikroskopu. Specjalnie skonstruowany zestaw zasilaczy do DEEM posiada również interfejs umożliwiający sterowanie przy pomocy aplikacji komputerowej. Akwizycja obrazów realizowana jest przy użyciu wysokoczułych kamer cyfrowych chłodzonych trójstopniowym systemem ogniwi Peltiera firmy Princeton Instruments, które posiadają szeroki zakres regulacji czasu ekspozycji. Są one wyjustowane do osi optycznych obu kolumn obrazujących, na których końcach znajdują się płytki mikrokanalikowe MCP (ang. *microchannel plate*) oraz ekrany fluorescencyjne.

W konwencjonalnej mikroskopii LEEM wykorzystującej dyfrakcję elektronów powolnych LEED, lustrzany charakter geometrii systemu elektrooptycznego implikowany jest regułą niezmienniczości energii elektronów w procesie ugięcia na atomowej strukturze powierzchni, co wymusza symetrię konstrukcji względem osi optycznej obiektywu. Niestety, takie rozwiązanie wyklucza możliwość wykorzystania w obrazowaniu powierzchni elektronów wtórnych, których energia emisji jest dużo niższa, niż wiązki pierwotnej, jak również elektronów strat energetycznych. Stosuje się różne sposoby doprowadzenia elektronów z działa do powierzchni próbki, m.in. stosując bardzo mały kąt do normalnej, wystarczający, aby elektrony odbite wypadły poza oś obiektywu. W niniejszej pracy wykorzystano innowacyjne rozwiązanie w postaci specjalnej konstrukcji obiektywu zespolonego z piezoelektrycznie sterowanym manipulatorem, która pozwala na kolektywny obrót sprzężonych elementów bez zmiany w lateralnym położeniu próbki względem osi obiektywu. Konstrukcja ta wykorzystuje

separator magnetyczny, umiejscowiony tuż za obiektywem, odchylający wiązki o bardzo mały kąt (regulowany od 0 do  $2^\circ$ ), tak aby zminimalizować aberracje geometryczne. Dzięki temu umożliwiono mechaniczne przełączanie obrazowania w przestrzeni odwrotnej pomiędzy trybem wysokoenergetycznych elektronów elastycznych (krystalografia) i niskoenergetycznych elektronów wtórnych (struktura elektronowa materiału) [45]. Szerszy opis powyższego rozwiązania znajduje się w rozdziale 4.1.2.

### 2.2.3. Analizator $\alpha$ -SDA

Koncepcja nowego analizatora obrazującego powstała jako odpowiedź na wskazane w poprzednim rozdziale istotne ograniczenia pomiarowe w dotychczas opracowanych metodach spektroskopowych. Zaproponowane w niej rozwiązanie elektrooptyczne, bazujące na idei centralnego pola elektrostatycznego, znajduje swoją analogię w klasycznej mechanice ruchu ciał niebieskich w polu grawitacyjnym, sformułowanych przez Jana Keplera. Klasyczne rozwiązanie równania ruchu obiektów w grawitacyjnym polu sił centralnych dokumentuje unikalną właściwość tego pola objawiającą się w ich niezmiennym powrocie do punktu początkowego niezależnie od wektora ich pędu, tzn. wszystkie eliptyczne orbity obiektów poruszających się wokół centralnej masy przecinają się zawsze w jednym punkcie przestrzeni (o ile nie występują zaburzenia tego pola, np. wzajemne oddziaływanie obiektów) [53]. Ta unikalna właściwość pola sił centralnych została wykorzystana w modelowaniu eliptycznych trajektorii elektronowych z jednym wspólnym punktem przecięcia w płaszczyźnie obrazowej sferycznego analizatora energii przy odchyleniu o kąt  $360^\circ$ , co jest warunkiem koniecznym pozbawionego aberracji obrazowania. Najprostszym rozwiązaniem konstrukcyjnym takiego analizatora jest kondensator sferyczny z koncentrycznymi okładkami pomiędzy którymi przemieszcza się wiązka elektronowa. Geometria oraz potencjały sferycznych okładek analizatora zostały tak dobrane, aby rozkład powstałego pomiędzy nimi gradientu potencjału elektrostatycznego najdokładniej odwzorowywał pole sił centralnych. Innymi słowy, powierzchnie ekwipotencjalne w przestrzeni pomiędzy okładkami mają kształt idealnie kulistych sfer o środku zgodnym z geometrycznym centrum analizatora. Dzięki takiemu rozwiązaniu możliwe jest uzyskanie eliptycznych trajektorii elektronów, które w połowie obiegu ulegają maksymalnej dyspersji zgodnej ze spektrum energetycznym wiązki, a następnie – jak przewiduje rozwiązanie ruchu ładunku w polu centralnym – powracają do punktu wyjściowego (warunek *zerowych* aberracji geometrycznych).

Opisana powyżej idealistyczna koncepcja elektrooptyczna „zamkniętego” kondensatora stwarza jednak podstawowy problem przy jej realizacji, a mianowicie – brak możliwości



wprowadzenia wiązki elektronowej do wewnątrz tak skonstruowanego systemu. Zaproponowane rozwiązanie polegało na zastąpieniu niewielkiego fragmentu obiegu w elektrycznym polu centralnym przez odchylenie w jednorodnym polu magnetycznym. Zastosowano w tym celu dedykowaną konstrukcję elektromagnesu, wyposażonego w magnetowód oraz obudowę ekranującą. Generowane przez pole jest skierowane prostopadle względem pola elektrycznego w analizatorze, ze względu na inną naturę oddziaływania na ładunki elektryczne: zamiast siły kulombowskiej, działającej zgodnie z kierunkiem pola i prostopadle do kierunku ruchu, działa siła Lorentza, prostopadła do obu wymienionych kierunków. Dzięki temu nie ma konieczności wytworzenia otworów w okładkach analizatora, aby móc wprowadzić oraz wyprowadzić wiązki. Ponadto możliwe jest dobranie innego kąta odchylenia w tym punkcie, aby możliwe było wyjustowanie trajektorii wiązek względem głównego toru obrazowania mikroskopu – w tym do wyjściowej trajektorii w kolumnie obrazowania rzeczywistego. Przejście wiązki przez kołowy przekrój obszaru pola wprowadza pewne aberracje, jednak są one kompensowane podczas drugiego przejścia wiązki przez deflektor po wyjściu z analizatora. Graficzne przedstawienie trajektorii wiązki przechodzącej przez układ analizatora (widocznej m.in. na rysunku 12.) przypomina kształtem grecką literę alfa ( $\alpha$ ), co tłumaczy obecność tej litery w nazwie urządzenia [54].



Rys. 14. Zdjęcia częściowo zdemontowanego analizatora  $\alpha$ -SDA. Cyframi oznaczono: 1 – obudowę górnej półkuli, 2 – obudowę dolnej półkuli, 3 – kolumnę wejściową, 4 – deflektor magnetyczny, 5 – wewnętrzną okładkę górnej półkuli, 6 – płytki korekcyjne. [45, 54]

Na rysunku 14. widoczny jest układ analizatora z częściowo zdemontowaną zewnętrzną hemisferyczną elektrodą. Dzięki galwanicznemu rozdzieleniu (przecięciu) sferycznego kondensatora (analizatora energii) na dwa niezależne elektrycznie, współśrodkowe systemy, zyskano możliwość wyłączenia jednego z nich. W ten sposób odchylna o  $180^\circ$  w pierwszym hemisferycznym układzie wiązka trafia w obszar bezpolowy dezaktywowanego drugiego układu i dlatego porusza się w nim prostoliniowo. Niewielki otwór wykonany w miejscu przecięcia tej linii z zewnętrzną sferyczną okładką drugiego nieaktywnego układu pozwala wyprowadzić wiązkę z wnętrza analizatora, skąd trafia do kolumny obrazowania płaszczyzny odwrotnej. Drugą korzyścią płynącą z rozdzielenia sferycznego układu na dwa hemisferyczne systemy jest możliwość wprowadzenia w płaszczyźnie obrazowej po odchyleniu o  $180^\circ$  niezbędnej do selekcji energii apertury dyspersyjnej. Niestety, takie rozwiązanie, obok ważnych korzyści, skutkuje również powstaniem zjawisk niepożądanych. Dotyczą one przede wszystkim powstałych nieciągłości rozkładu pola w obszarze brzegowym okładek sferycznych. Przeprowadzone przez autora rozprawy badania symulacyjne wykazały istotne pogorszenie jakości pola brzegowego, a także skuteczność zastosowanego rozwiązania w postaci dodatkowych płytek korekcyjnych – szczegółowe wyniki zawarte są w rozdziale 3.2.2.

Unikalne właściwości elektrooptyczne, które odróżniają analizator  $\alpha$ -SDA od innych konwencjonalnych rozwiązań, umożliwiają jego potencjalne zastosowanie również w innych niż DEEM systemach. Na przykład, w jednym z opublikowanych na ten temat artykułów opisane zostało potencjalne wykorzystanie własności ruchu elektronów w centralnym polu elektrycznym do kompresji impulsów elektronowych, zarówno w czasie jak i przestrzeni. Ze względu na odpychające oddziaływanie w „chmurze” elektronowej pomiędzy jednoimiennymi ładunkami, podczas propagacji impulsu jego energia ulega dyspersji (część elektronów w chmurze spowalnia, część przyspiesza), co skutkuje jego przestrzennym rozmyciem. Przejście przez odchylny analizator wprowadza korygującą różnicę dróg optycznych, wynikającą z tego, że wolniejsze elektrony odchylane są po krótszej trajektorii (o mniejszym promieniu), a szybsze odwrotnie. Dzięki temu impuls elektronowy o pierwotnej dyspersji dywergentnej po wyjściu z analizatora charakteryzuje się dyspersją konwergentną, która przy odpowiednim doborze parametrów odchylenia może dać w rezultacie pełną kompresję impulsu w punkcie docelowym [54].

#### **2.2.4. Znaczenie metody DEEM w kontekście aplikacyjnym**

W celu oceny potencjalnej pozycji metody DEEM wśród innych elektronowych metod badania materiałów, dokonano porównania dostępności niektórych właściwości

	Analiza powierzchni ciała stałego														
	Mikroskopia elektronowa												Elektronowe metody fizyki powierzchni		
	Transmisyjna				Skaningowa		Elektronów powolnych								
	TEM	EFTM	HRTM	STEM	SEM	SAM	PEEM	LEED	LEEM	XPEEM	SPLEEM	DEEM	AES	ARUPS	XPS
Topografia					•	•	•		•	•	•	•			
Krystalografia	•	•	•	•				•				•	•	•	•
Struktura pasmowa												•	•	•	•
Kontrast fazowy	•	•	•	•			•	•	•	•	•	•			
Kontrast chemiczny					•	•	•		•	•	•	•	•	•	•
Kontrast magnetyczny											•	•			
Straty energetyczne	•	•	•	•				•	•			•	•	•	•

Tabela 1. Zestawienie możliwości techniki DEEM w odniesieniu do wybranych technik analizy powierzchni ciała stałego. [opracowanie własne]

fizykochemicznych ciała stałego w wybranych technologiach z dziedziny mikroskopii elektronowej, a także w pozostałych metodach związanych z badaniem fizyki powierzchni. Zebrane dane przedstawiono w tabeli 1. Na ich podstawie można wnioskować, że mikroskopia DEEM stanowi interesującą alternatywę dla wymienionych konwencjonalnych technik badawczych. Dostępność wszystkich uwzględnionych w tej analizie właściwości materiałowych w jednym urządzeniu daje możliwość uzyskiwania unikalnych wyników badań wynikających z połączenia tak dużej ilości systemowo skorelowanych informacji.

Niewątpliwe zalety opracowywanej techniki spektromikroskopowej DEEM pozwalają na jej zastosowanie w szerokim kontekście badań podstawowych oraz technologii wytwarzania w wielu obszarach współczesnej inżynierii materiałowej. Możliwość analizy skorelowanych właściwości fizykochemicznych powierzchni materiałów metalicznych oraz półprzewodnikowych pozwala ocenić m.in. skład ilościowy oraz jakościowy (jednorodność) w materiałach złożonych, wpływ stanu powierzchni materiału na jego strukturę energetyczną, wpływ czynników zewnętrznych (np. adsorbatów, wygrzewania lub obciążenia) na trwałe zmiany w strukturze elektronowej badane w trybie *operando*, i tak dalej. Proponowane w tej pracy zastosowanie wysokoenergetycznego oświetlenia pozwala założyć, że spektroskopia DEEM może zostać wykorzystana jako alternatywa dla badań synchrotronowych, co byłoby rewolucją w dotychczasowym dostępie do tego typu badań.

Opracowany w latach siedemdziesiątych XX w. przez amerykańską Narodową Agencję Aeronautyki i Przestrzeni Kosmicznej (NASA) system oceny poziomów gotowości technologii TRL (ang. *Technology Readiness Levels*) [55] umożliwia niezależną ocenę poziomu dojrzałości nowych technologii oraz zapewnia jednolite rozumienie statusu danego przedsięwzięcia na różnych etapach jego rozwoju. Polskie agencje rządowe, takie jak Narodowe Centrum Nauki (NCN) czy Narodowe Centrum Badań i Rozwoju (NCBiR), posiłkują się tą skalą przy określaniu wymagań stawianych projektom zgłaszanych przez wnioskodawców w prowadzonych przez nie konkursach - zwłaszcza tych uwzględniających współpracę międzynarodową [56]. Również obowiązujące od 2018 roku *Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce* definiuje poziomy gotowości, dzieląc tradycyjną dziewięciostopniową skalę TRL na trzy fazy: badania podstawowe, badania przemysłowe i prace rozwojowe [57]. Badania podstawowe odpowiadają poziomowi TRL I, który oznacza rozpoczęcie prac nad odkrytym lub postulowanym rozwiązaniem. Badania przemysłowe obejmują pięć kolejnych poziomów TRL (II-VI), od poszukiwania potencjalnego zastosowania, przez potwierdzenie krytycznych koncepcji w warunkach laboratoryjnych oraz bliskich rzeczywistym, aż do demonstracji działającego prototypu w warunkach zbliżonych do rzeczywistych. Poziom prac rozwojowych odzwierciedla poziomy TRL od VII do IX, które odnoszą się do demonstracji technologii w warunkach operacyjnych i ewaluacji utrwalonych rozwiązań pod kątem spełnienia pierwotnych założeń koncepcyjnych oraz odniesienia zamierzonego efektu.

Rozpatrując w przedstawionym kontekście stan prac nad układem spektromikroskopowym UPS-DEEM przed podjęciem zadań opisywanych w tej pracy, należałoby zaklasyfikować go do poziomu **TRL I**. Wynika to z faktu, że uprzednio w spektromiskopii DEEM nie wykorzystywano do aktywacji emisji fotonowej wysokoenergetycznych fotonów. Realizację szerokich możliwości badawczych zapewniła przeprowadzona w tej pracy implementacja zaawansowanego układu monochromatycznej iluminacji fotonowej oraz rozbudowa układu ultrawysokiej próżni. W kontekście rozwoju proponowanej metodologii UPS-DEEM nie można było go uznać za kompletny, z uwagi m.in. na ograniczone możliwości iluminacji badanej próbki. Zaproponowana w tej pracy istotna rozbudowa konstrukcyjna i próżniowa stanowiska spektromikroskopowego DEEM o metodologię UPS w kontekście nowych aspektów eksperymentalnych przy aktywacji fotonowej i elektronowej, pozwoliła na weryfikację i optymalizację tworzonej nowej metodologii pomiarowej. Kontekst poziomów TRL został również przywołany w podsumowaniu tej rozprawy, aby pokazać wkład autora w rozwój nowatorskiej technologii DEEM.

## 2.3. Symulacje elektrooptyczne

### 2.3.1. Wybór metody symulacji i oprogramowania

Wśród zjawisk fizycznych wykorzystywanych w pracy urządzeń elektrooptycznych takich jak DEEM, najistotniejszą rolę pełnią przede wszystkim wzajemne oddziaływanie cząstek naładowanych (tu – elektronów) oraz pól elektromagnetycznych używanych do sterowania nimi. Przy pominięciu pozostałych, mniej istotnych oddziaływań, związanych np. z jakością wytworzonej próżni, można przyjąć, że to od nich zależy uzyskanie prawidłowego obrazu na ekranie mikroskopu. U podstaw ich matematycznego opisu leży zbiór równań elektrodynamiki klasycznej opracowane przez Jamesa Maxwella, które wiążą pola elektryczne i magnetyczne. Przekształcone do postaci różniczkowej, równania te pozwalają określić zależność między polami w każdym punkcie przestrzeni [53]:

$$\nabla \times \vec{E} = -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t}$$

$$\nabla \times \vec{B} = \mu \vec{j} + \mu \varepsilon \frac{\partial \vec{E}}{\partial t}$$

$$\varepsilon \nabla \cdot \vec{E} = \rho$$

$$\nabla \cdot \vec{B} = 0$$

gdzie:  $\vec{E}$  – pole elektryczne,  $\vec{B}$  – pole magnetyczne,  $\vec{j}$  – gęstość prądu elektrycznego,  $\mu$  – przenikalność magnetyczna,  $\varepsilon$  – przenikalność elektryczna,  $\rho$  – gęstość ładunku elektrycznego,  $t$  – czas.

Znalezienie ciągłego, analitycznego rozwiązania dla tak przedstawionego zagadnienia jest bardzo trudnym, lub wręcz niemożliwym zadaniem do podjęcia przy pomocy metod numerycznych w kontekście tak złożonego obiektu, jakim jest tor elektrooptyczny mikroskopu elektronowego. Sam opis struktury geometrycznej urządzenia (a tym samym – warunków brzegowych) byłby bardzo skomplikowany. Dlatego należało skorzystać z metod pozwalających na dyskretyzację analizowanej przestrzeni, oraz do opisu matematycznego użyć przybliżenia w postaci cząstkowych równań różniczkowych, które z kolei dają się rozwiązywać przy pomocy metod numerycznych. W przypadku tej pracy zaproponowano zastosowanie *metody*

*elementów skończonych* (MES, ang. *finite element method – FEM*), która jest najczęściej stosowaną metodą numeryczną we współczesnej inżynierii. Opiera się ona na dobrze poznanych i opisanych podstawach teoretycznych ze względu na swoje podobieństwo do tzw. sformułowania „*weak formulation*” równań różniczkowych. Polega ono na dyskretyzacji modelu do postaci zbioru punktów w przestrzeni (tzw. siatki), która pozwala ograniczyć złożoność problemu przez powiązanie wartości szukanej wielkości (np. potencjału) w danym węźle siatki z wartością w kilku - kilkunastu sąsiednich węzłach. Dzięki temu możliwe jest zdefiniowanie układu równań opisującego cały model, przez zastosowanie funkcji testowych z odpowiednio zdefiniowanej przestrzeni Hilberta. Macierz sztywności takiego układu staje się dzięki temu macierzą rzadką (większość jej elementów ma wartość zero) [58]. Ze względu na często wysoki stopień (tj. rozmiar) takich macierzy, do operacji obliczeniowych na nich musiały zostać opracowane specjalne algorytmy [59], które w sposób optymalny wykorzystują ich strukturę pod kątem zajmowanej pamięci operacyjnej oraz czasu potrzebnego na ich przeprowadzenie.

Wybrane do przeprowadzenia symulacji oprogramowanie COMSOL Multiphysics [60] jest nowoczesnym, wszechstronnym narzędziem do wykonywania obliczeń metodą elementów skończonych. Nazwa *Multiphysics* odnosi się do możliwości włączania do projektu różnych modułów fizycznych (elektromagnetyzm, optyka, ciepło, mechanika, transport mas i cząstek, itp.) i symulowania wzajemnych oddziaływań między nimi. Stworzenie modelu geometrii do symulacji jest możliwe przy pomocy wbudowanych narzędzi parametrycznych, jak również dzięki opcji importu bryły w formacie CAD, przygotowanej w innym oprogramowaniu do modelowania. Dyskretyzacja geometrii może zostać wykonana automatycznie, jednak program daje również bardzo rozbudowane możliwości kontroli nad tworzeniem siatki modelu. Istotnym pojęciem dotyczącym tej kwestii, które często pojawiać się będzie w dalszej części rozprawy, są tzw. domeny kontroli siatki MCD (ang. *mesh control domains*). Technicznie stanowią one wirtualne bryły wstawiane wewnątrz modelu, które służą wyłącznie do wyznaczenia obszarów o specyficznych ustawieniach dotyczących generowania siatki. W pozostałych aspektach budowy modelu (np. przy definicji warunków brzegowych czy w wizualizacjach) są one ignorowane.

Do wykonania samych obliczeń środowisko oferuje wykorzystanie szeregu tzw. *solver’ów* – tj. gotowych algorytmów mających na celu uzyskanie możliwie dokładnych wyników symulacji w jak najkrótszym czasie. Działanie tych algorytmów można kontrolować przez zmianę odpowiednich parametrów. Wreszcie, po otrzymaniu zbieżnego rozwiązania dla układu równań wiążących cały symulowany model, możliwa jest szeroka analiza i wizualizacja obliczonych wyników. Służą do tego celu różnego typu wykresy, wirtualne płaszczyzny do

przekrojów, tabele itp. Warto wspomnieć również o interfejsie skryptowym opartym na języku Java, który pozwala sterować poszczególnymi elementami środowiska w sposób programowy i tym samym rozszerzyć jego możliwości o automatyczną ewaluację wyników i optymalizację warunków brzegowych w pętli. To istotna właściwość oprogramowania Comsol Multiphysics, ponieważ, jak pokazała późniejsza praktyka, pojedyncza operacja obliczenia rozkładu pola elektrycznego w modelu zajmuje od kilkadziesiąt minut do kilku godzin (w zależności od zadanej dokładności wyników). Możliwość zaprogramowania iteracyjnej optymalizacji pozwala zaoszczędzić czas, jaki pochłonęłaby manualna ewaluacja i powtarzanie symulacji.

### **2.3.2. Specyfika modelowania układu elektrooptycznego DEEM**

Jednym ze sposobów na uproszczenie zaproponowanego modelu jest analiza jego elektrooptycznej struktury pod kątem występowania symetrii płaszczyznowych lub obrotowych. W przypadku, gdy możliwe jest wyznaczenie takich symetrii, oprogramowanie pozwala wykonać obliczenia na wybranym wycinku geometrii, a następnie powielić je dla reszty modelu. Jest to szczególnie korzystne rozwiązanie, gdy mamy do czynienia z geometrią obrotową. Na pierwszy rzut oka, konstrukcja analizatora  $\alpha$ -SDA, którego zasada działania opiera się na odchyłaniu wiązki przez sferyczne okładki, pozwala przypuszczać, że jego numeryczne odwzorowanie będzie można uogólnić przy użyciu symetrii obrotowej. Głębsza analiza jego geometrii pokazuje jednak, że występują tam elementy zaburzające tę symetrię, których obecności nie można pominąć w modelu. Przykładowo, symetrię obrotową w każdej z trzech osi wyklucza m.in. 15-stopniowe wycięcie w obu półkulach, służące do wprowadzenia i wyprowadzenia wiązki z wnętrza analizatora. Innym przykładem jest obecność kolumny obrazowania dyfrakcyjnego, która łamie symetrię w płaszczyznach XZ i YZ (*por.* rysunek 15. w rozdziale 3.1.). Jedynie płaszczyzna XY, w której leży zerowa trajektoria, pozostaje potencjalną płaszczyzną symetrii na etapie analizy geometrii. Jednak dalsze budowanie modelu numerycznego wyklucza również możliwość jego uproszczenia, z uwagi na sposób symulowania działania deflektora magnetycznego, który został szerzej opisany w rozdziale 3.2.1. Tak więc ostatecznie zdecydowano się na modelowanie całości geometrii analizatora, w pełnych jej wymiarach, bez wykorzystania symetrii modelu.

Na początkowym etapie prac z zaproponowanym modelem, przeprowadzono szereg prostych, testowych symulacji, dotyczących samego rozkładu pola elektrostatycznego pomiędzy okładkami analizatora, jak również trajektorii elektronów odchyłanych w tym polu. Zastosowano przy tym domyślne wartości większości parametrów dotyczących modelu – przede wszystkim skorzystano z automatycznego zarządzania siatką w oparciu o własności

fizyczne modelu. Ustalono odpowiednie wartości potencjałów przyłożonych do okładek odchylających, obliczone zgodnie z energią elektronów oraz geometrią analizatora tak, aby uzyskiwać tzw. zerową trajektorię, biegnącą wewnątrz analizatora dokładnie pomiędzy okładkami, której promień krzywizny równa się średniej arytmetycznej promieni krzywizny obu okładek. Wnioski płynące z tych doświadczeń wskazywały na konieczność uzyskania dużej rozdzielczości wyznaczania rozkładu pola, gdyż miała ona bardzo duży wpływ na dokładność obliczania toru lotu cząstek. Za wyznacznik jakości tej symulacji przyjęto chwilową wartość przyspieszenia cząstki wzdłuż toru, po którym się poruszała. Im bardziej gładka była to krzywa, tym obserwowano mniejsze finalne odchylenie położenia cząstki od trajektorii zerowej. Jak stwierdzono później, podstawową trudnością, jaka decydowała o ostatecznej dokładności uzyskiwanych wyników, był bardzo wysoki stosunek długości badanej trajektorii do mierzonego odchylenia wiązki na jej końcu. Biorąc pod uwagę średnicę analizatora  $\alpha$ -SDA, wynoszącą ok. 180 mm dla zerowej trajektorii, oraz spodziewaną wielkość obrazu np. w kolumnie obrazowania dyfrakcyjnego, wynoszącą poniżej 1 mm, można przyjąć, że ten stosunek wynosi około 500:1. Stąd drobny błąd w odchyleniu wiązki na wejściu do analizatora, może skutkować znacznym przesunięciem lateralnym na wyjściu i niekorzystnie rozmyć informację zawartą w tym obrazie. Dlatego tak dużą uwagę poświęcono uzyskaniu wysokiej dokładności obliczania rozkładów pól w analizowanym modelu. Osiągnięcie dostatecznego poziomu dokładności weryfikowano przez analizę zniekształceń geometrycznych obrazu, podobnie jak to zostało opisane we wcześniejszych badaniach [10,61].

Na złożoność obliczeniową problemu oraz w efekcie na dokładność przeprowadzanych symulacji największy wpływ mają parametry siatki nałożonej na model. W rozpatrywanym przypadku oddziaływania pól elektrycznego i magnetycznego na ruch cząstek naładowanych, istotnym jest, aby siatka miała możliwie jednorodną strukturę, aby zminimalizować lokalne gradienty rozkładu danego pola pomiędzy kolejnymi komórkami siatki. W tym celu najlepszym rozwiązaniem mogłoby być zastosowanie regularnej struktury prostopadłościowej. Jednak złożona geometria modelu, która zawiera m.in. otwory w ciągłych powierzchniach (np. okładek sferycznych) lub połączenia elementów o różnych kształtach, np. powierzchni obrotowych z płaskimi, sferycznymi itd., uniemożliwia jej użycie bez konieczności definiowania obszarów z przejściową geometrią siatki. Najbardziej uniwersalnym rozwiązaniem jest zatem użycie siatki czworościennej, którą program potrafi dostosować do relatywnie skomplikowanej geometrii modelu, jak w tym przypadku. Jej podstawowym ograniczeniem jest możliwość wystąpienia elementów wklęsłych, tj. takich w których lokalne współrzędne części węzłów wyższego rzędu należących do tego elementu będą miały wartość ujemną. Występują one w przypadku dobrania zbyt rzadkiej siatki na fragmentach modelu, które posiadają zakrzywione powierzchnie (np. półkule analizatora). Ich obecność co prawda nie wpływa



istotnie na ogólną niedokładność obliczeń w skali całego modelu, jednak może utrudnić osiągnięcie konwergencji w przypadku użycia iteracyjnych metod obliczania rozwiązania modelu. W celu uniknięcia tego problemu można albo zagęścić siatkę, albo skorzystać z gotowych algorytmów oferowanych przez oprogramowanie, które ograniczają opis geometrii danego elementu siatki do funkcji liniowych, bez odwzorowywania jego krzywizny.

Dodatkowym ograniczeniem, z jakim należało się zmierzyć na etapie przygotowania modelu, były możliwości sprzętowe komputera, na którym wykonywano obliczenia, oraz czas jaki przewidziano na przeprowadzenie całego szeregu symulacji. Niestety, jak można wywnioskować na podstawie opisywanych w tym rozdziale problemów, należało szukać rozsądnego kompromisu pomiędzy przeciwstawnymi zależnościami. Podjęto zatem szereg starań, mających na celu odpowiednie zwiększenie dokładności symulacji, aby spełnić przyjęte w tym zakresie założenia, wykorzystując możliwość definiowania lokalnych zmian parametrów siatki w wybranych fragmentach geometrii przy użyciu domen kontroli siatki MCD. Jednocześnie sukcesywnie upraszczano geometrię modelu tak, aby zmieścić się w ramach dostępnych zasobów pamięci operacyjnej systemu oraz skrócić czas symulacji i móc w szybszym tempie ewaluować kolejne iteracje zmian w modelu. Powyższe czynności zostały szczegółowo opisane w rozdziale 3.

## 2.4. Podsumowanie

W rozdziale 2. przedstawiono krótki rys historyczny powstania techniki DEEM, a także omówiono podstawowe aspekty konstrukcji dedykowanej tej technice aparatury, zarówno te wykorzystywane dotychczas we wcześniejszych rozwiązaniach, jak i pozostałe, które stanowią o jej innowacyjności i unikalności w kontekście zaproponowanej i zrealizowanej w niniejszej pracy koncepcji systemu UPS-DEEM. Przedstawiono również podstawy przyjętej metodyki numerycznej, a także opracowano założenia do zdefiniowania geometrii modelu oraz nałożonej na niego siatki. Rezultaty przeprowadzonych symulacji zostały opisane w dalszej części pracy. Z analizy tych danych wynika, że omawiana technika posiada wciąż pewne niedoskonałości, z których wynikają zaproponowane przez autora możliwości jej optymalizacji, opisane w rozdziale 3.



## **Rozdział 3. Numeryczna analiza mechanizmu obrazowania w spektromikroskopie**

Prace badawcze prowadzone przeze mnie w ramach przygotowywania niniejszej rozprawy doktorskiej odbywały się równolegle w kilku obszarach. Wspólnym celem było zgromadzenie materiału pozwalającego na potwierdzenie tezy o możliwości skorelowanego obrazowania rzeczywistego i odwrotnego w systemie DEEM z zastosowaniem zaproponowanej przeze mnie koncepcji wysokoenergetycznego oświetlenia próbki. Niezależnie od prac konstrukcyjnych, na podstawie zaproponowanego modelu analizatora  $\alpha$ -SDA, dokonałem głębokiej analizy różnych aspektów elektrooptycznych dotyczących powstawania obrazu w spektromikroskopie DEEM. Należy podkreślić, że były to pierwsze badania dotyczące przestrzennego, rzeczywistego modelu analizatora. Zaproponowałem przy tym kilka nowych rozwiązań, które po teoretycznej weryfikacji przy pomocy symulacji zastosowałem w opracowanym systemie odchyłania wiązki elektronowej. Poniższy rozdział opisuje proces optymalizacji modelu oraz wyniki przeprowadzonych z jego udziałem symulacji, mających na celu weryfikację przyjętych założeń oraz wyznaczenie parametrów przydatnych przy pracach eksperymentalnych z systemem DEEM.

### **3.1. Opracowana metodyka analizy numerycznej**

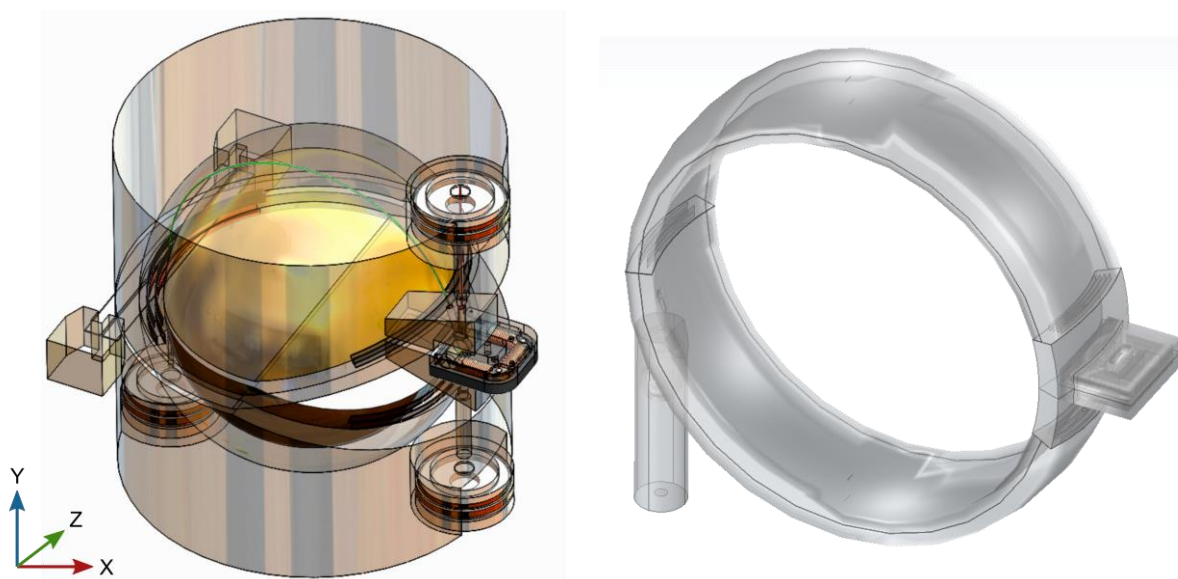
Opisane w rozdziale 2.3.2 ograniczenia związane ze złożonością geometrii modelu oraz dostępnymi zasobami obliczeniowymi doprowadziły do opracowania optymalnego rozwiązania numerycznego, pozwalającego z dostateczną dokładnością symulować przewidziane zjawiska będące podstawą mechanizmu obrazowania w DEEM. Proces optymalizacji dotyczył zarówno reprezentacji geometrycznej rzeczywistego urządzenia, jak i parametrów numerycznych nakładanej na nią siatki.

### 3.1.1. Reprezentacja geometryczna modelu analizatora $\alpha$ -SDA

Zaproponowałem, aby przy użyciu opisanego niżej modelu umożliwić symulacje wybranego fragmentu trajektorii elektronów w analizatorze, dodatkowo uwzględniając powstawanie obrazu w kolumnie obrazowania odwrotnego. W tym celu trójwymiarowy model analizatora został ograniczony do następujących elementów: sferycznych okładek odchyłających, deflektora magnetycznego, soczewki transferowej w kolumnie obrazowania odwrotnego, oraz apertury dyspersyjnej. Optymalizacja geometrii polegała przede wszystkim na wyłączeniu z iteracji numerycznych obszarów bezpolowych leżących poza bezpośrednim otoczeniem spodziewanej trajektorii propagacji wiązki elektronowej. W związku z tym wewnątrz analizatora uwzględniono wyłącznie przestrzeń pomiędzy okładkami odchyłającymi (gdzie występuje niezerowa wartość pola elektrycznego), oraz same okładki jako źródła pola – zamodelowane dla uproszczenia jako elementy powierzchniowe pozbawione objętości. Obszar  $\pm 15$ -stopniowego wycięcia u wejścia do analizatora wypełniono obszarem bezpolowym, wstawiając w punkcie przecięcia głównych osi elektrooptycznych osobno przygotowany model deflektora magnetycznego. Dodano również fragment kolumny obrazowania odwrotnego, tj. soczewkę transferową oraz ekran, leżący w płaszczyźnie dyfrakcyjnej, oraz łączący je obszar bezpolowy.

Sam deflektor magnetyczny został zamodelowany bez uproszczeń, tj. z uwzględnieniem pełnej geometrii w rzeczywistym rozmiarze, w tym grubości jego elementów, w odróżnieniu od opisywanych wcześniej elektrod generujących pole elektryczne (opisujący ich kształt trójwymiarowy model zredukowano do punktów powierzchni, co znacznie przyspieszało proces iteracji). Powodem odmiennego podejścia była bezźródłowa natura pola magnetycznego, opisana prawem Gaussa dla magnetyzmu [62]. O ile w przypadku pola elektrycznego przedmiotem badania był jego rozkład pomiędzy okładkami, można było przyjąć, że cały ładunek będący źródłem pola jest zgromadzony przy powierzchniach okładek oraz że wnikanie pola do objętości okładek (i dalej poza analizator) ma pomijalny wpływ na rozkład w rozpatrywanym obszarze. Z kolei w przypadku badania pola magnetycznego pomiędzy nabiegunnikami deflektora, nie można było zaniedbać faktu, że linie tego pola zamykają się tworząc obwód, i – tak jak w rzeczywistym układzie – konieczne jest uwzględnienie elementu zawierającego ten obwód poza szczeliną, w której wytwarzane pole ma oddziaływać na wiązkę. Dla poprawnego zamykania się pola w tym elemencie, musiał on charakteryzować się w całej objętości wyższą przenikalnością magnetyczną niż otaczająca go próżnia – dlatego niemożliwe były tu jakiegokolwiek uproszczenia geometrii deflektora.

Po wstępnych symulacjach z wykorzystaniem tak przygotowanego modelu okazało się, że wymaga on dalszych uproszczeń. Zaproponowałem, aby z modelu analizatora usunąć obszary oddalone od płaszczyzny, w której poruszają się elektrony. Przyjąłem, że bezpośredni wpływ na odchylenie wiązki ma pole elektryczne w odległości od wspomnianej płaszczyzny nie większej niż 2,5-krotność odległości pomiędzy okładkami będącymi źródłem tego pola. Bazując na tym założeniu możliwe było dalsze uproszczenie geometrii, przez wycięcie fragmentu o szerokości  $\pm 25$  mm z całego dotychczasowego modelu analizatora (uwzględniając dziesięciomilimetrową szczelinę pomiędzy sferycznymi elektrodami). Jego ostateczny wygląd przedstawiony został na rysunku 15., w zestawieniu z wizualizacją fizycznego urządzenia.



*Rys. 15. Zestawienie modeli analizatora  $\alpha$ -SDA: po lewej pełny model rzeczywistej geometrii CAD, po prawej – zaproponowany uproszczony model numeryczny. [11]*

W pierwszym kroku numerycznym planowane symulacje uwzględniały wprowadzenie do analizatora wiązki elektronów tworzących obraz w płaszczyźnie XZ, stający się teraz *obiektem* obrazowania układu, a po ich przejściu przez cały obszar analizy (tzn. po odchyleniu o kąt  $360^\circ$ ) – uzyskanie ponownie obrazu rzeczywistego dokładnie w miejscu wspomnianego *obiekta*. Przy zmianie parametrów odchylenia, tj. wyłączeniu dolnej półkuli analizatora, planowana była również symulacja procesu obrazowania dyfrakcyjnego. Mając na uwadze fakt, że w centrum obszaru działania pola w deflektorze magnetycznym występuje płaszczyzna obrazowa, postanowiono zrezygnować z modelowania pozostałych soczewek transferowych – wejściowej, wprowadzającej wiązkę do analizatora, oraz wyjściowej, wprowadzającej wiązkę elektronową do kolumny obrazowania rzeczywistego. Rejestrowanie obrazów rzeczywistych realizowane było przez wyznaczanie punktów przecięcia trajektorii elektronów i płaszczyzny rzeczywistej.

### 3.1.2. Optymalizacja parametrów modelu numerycznego

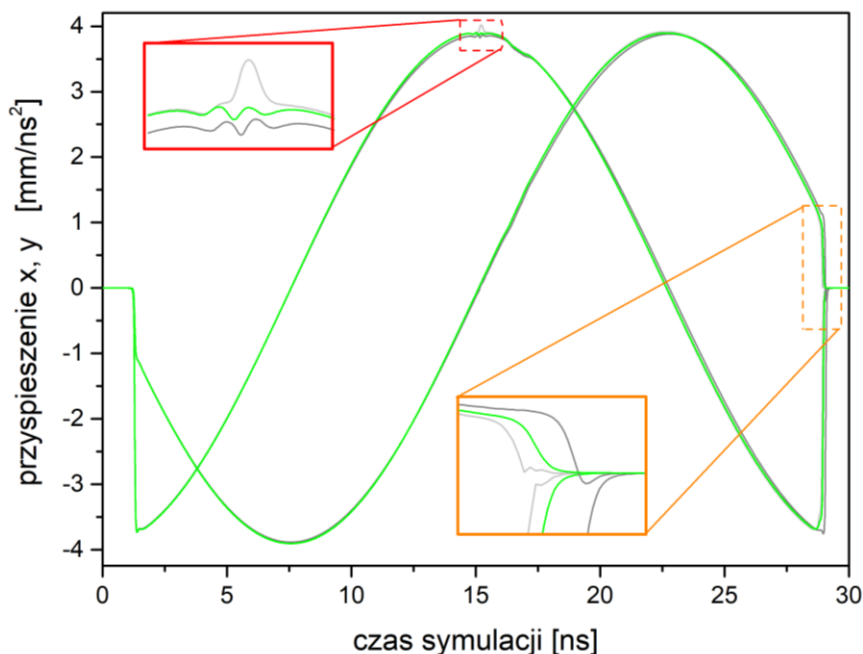
Do opracowanego modelu wprowadzono rzeczywiste wartości parametrów materiałowych poszczególnych elementów elektrooptycznych uwzględnionych w symulacjach. Ponieważ dotyczyły one wyłącznie pól elektromagnetycznych generowanych przez rzeczywiste materiały oraz ich wpływu na ruch elektronów, dla wyznaczenia trajektorii cząstek naładowanych uwzględniono następujące parametry oraz ich wartości: względną przenikalność elektryczną  $\varepsilon$  i magnetyczną  $\mu$ , oraz masę  $m_e = 9 \cdot 10^{-31}$  kg i ładunek  $q_e = 1,6 \cdot 10^{-19}$  C elektronu. Dzięki temu możliwe było kolejne uproszczenie modelu, polegające na wyborze jedynie dwóch materiałów i próżni pomiędzy nimi oraz przypisanie ich właściwości do odpowiednich fragmentów modelu numerycznego. Te materiały to:

- ferryt:  $\varepsilon = 1$ ,  $\mu = 1000$  (wszystkie elementy deflektora magnetycznego),
- miedź:  $\varepsilon = 7000$ ,  $\mu = 1$  (elementy będące źródłem pola elektrycznego oraz ekrany) oraz
- próżnia:  $\varepsilon = 1$ ,  $\mu = 1$  (wypełnienie pozostałej przestrzeni modelu).

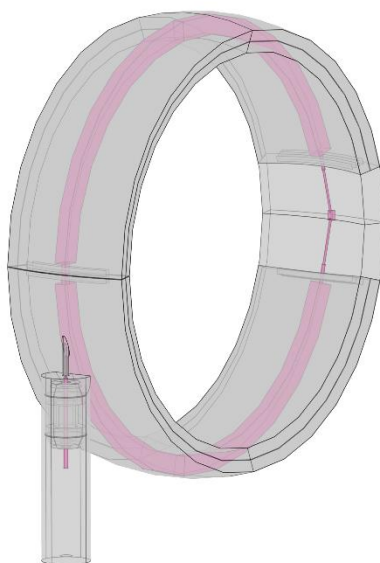
Oprócz opisanych dotychczas uproszczeń geometrii modelu, skoncentrowałem się również na optymalizacji parametrów siatki nałożonej na ten model, ponieważ to one ostatecznie decydowały o poziomie złożoności obliczeniowej symulacji oraz o dokładności uzyskiwanych wyników. Z uwagi na występujące ograniczenia, opisane w rozdziale 2.3.2, w celu uzyskania najbardziej optymalnej struktury zdecydowałem o zastosowaniu tetraedrycznej geometrii siatki w całym modelu. Algorytm generowania siatki korzysta z możliwości dynamicznego doboru rozmiarów elementów i wymaga przy tym podania zakresu dopuszczalnych wymiarów. Domyślnie przyjęto szeroki zakres wielkości elementów siatki dla całego modelu: od 300  $\mu\text{m}$  do 15 mm. Pozwoliło to na stosowanie zmiennej gęstości siatki, zredukowanej w obszarach modelu mniej istotnych dla dokładności uzyskiwanych wyników. W pierwszej kolejności wygenerowano siatkę w obszarach o szczególnym znaczeniu dla prowadzonych symulacji, wykorzystując w tym celu wspomniane już domeny kontroli siatki, a dopiero potem algorytm uzupełniał na jej bazie pozostałe obszary modelu, respektując zdefiniowane maksymalne tempo wzrostu rozmiarów siatki.

Na etapie prac wstępnych eksperymentowano z różnymi konfiguracjami geometrii domen MCD oraz ich parametrów, analizując ich wpływ na dokładność wyników symulacji trajektorii elektronów. Za sposób ewaluacji jakości siatki przyjęto badanie chwilowego

przyspieszenia elektronu, który poruszał się ze stałą prędkością (zgodną z warunkami eksperymentalnymi) wzdłuż trajektorii centralnej. Jeśli dobrano zbyt rzadką siatkę, lokalne wartości pola odbiegały istotnie od wartości teoretycznej (analitycznej) i powodowały lekkie odchylenie wiązki od idealnej trajektorii, co dało się zaobserwować na wykresie składowych przyspieszenia przedstawionym na rysunku 16.



Rys. 16. Wykres zmian przyspieszenia elektronu w kierunkach  $x$  i  $y$  w czasie odchylenia w analizatorze. Przebiegi dla kilku iteracji optymalizacji symulacji - zielonym kolorem oznaczono wyniki dla najoptymalniejszego zestawu parametrów. [praca własna]



Rys. 17. Uproszczony model numeryczny analizatora  $\alpha$ -SDA z zaznaczonymi na fioletowo wirtualnymi domenami kontroli siatki MCD. [praca własna]

W efekcie końcowym, optymalnym rozwiązaniem, skutkującym dostatecznym zminimalizowaniem fluktuacji wartości pola, było zadanie lokalnej gęstości siatki na poziomie 80-100  $\mu\text{m}$  w obrębie pól krawędziowych (wejście/wyjście z półkul odchylających), oraz 200-1000  $\mu\text{m}$  w wąskim pasie wzdłuż trajektorii centralnej po obwodzie analizatora. Całkowita ilość stopni swobody, będąca miarą złożoności modelu numerycznego, wyniosła ponad 15 milionów. Położenie domen kontroli siatki w analizowanym modelu przedstawiono na rysunku 17.

Rozważając zagadnienie rozdzielczości prowadzonych symulacji, parametry samej siatki mają istotne znaczenie głównie dla analizy zjawisk statycznych, tj. rozkładów pola elektrycznego i magnetycznego w układzie elektrooptycznym bez wprowadzania wiązki elektronowej. Docelowo jednak badane były zjawiska dynamiczne – ruch elektronów w obliczonych uprzednio polach – dla których o wiele większą rolę od lateralnej pełni rozdzielczość w dziedzinie czasu. Dobór odpowiedniej długości kroku symulacji podlegał optymalizacji tą samą metodą, co zastosowana wcześniej w przypadku rozmiarów siatki. Ostatecznie ustalono jej wartość na 16,5 ps, a długość całej symulacji na 32 ns – to czas potrzebny na przejście wiązki o energii 1 keV przez cały analizator. Prosty rachunek pozwala zauważyć, że procesy dynamiczne były analizowane w niespełna 2000 kroków czasowych, co wobec długości obwodu analizatora rzędu ok. 500 mm daje w rezultacie rozdzielczość lateralną równą w przybliżeniu 250  $\mu\text{m}$ . Jest to wartość dobrze skorelowana z opisaną wcześniej średnią rozdzielczością symulacji rozkładów pola.

## **3.2. Walidacja zaproponowanej metodyki**

W celu weryfikacji, czy zaproponowany i zastosowany uproszczony model numeryczny rzeczywistego analizatora  $\alpha$ -SDA w stopniu dostatecznym odzwierciedla prawdziwy mechanizm obrazowania elektronowego, przeprowadzono szereg symulacji wybranych aspektów działania jego kluczowych podzespołów. Podstawowym zadaniem zaproponowanych badań było zoptymalizowanie parametrów warunków brzegowych, aby, wprowadzając je do dalszych obliczeń numerycznych, przyspieszyć ich zbieżność w przypadku symulacji obrazowania złożonej dwuwymiarowej struktury wiązki elektronowej. Przyjęta metoda polegała na zoptymalizowaniu odchylania tzw. trajektorii zerowej, która docelowo reprezentować miała punkt centralny każdego analizowanego obrazu. W poniższym rozdziale



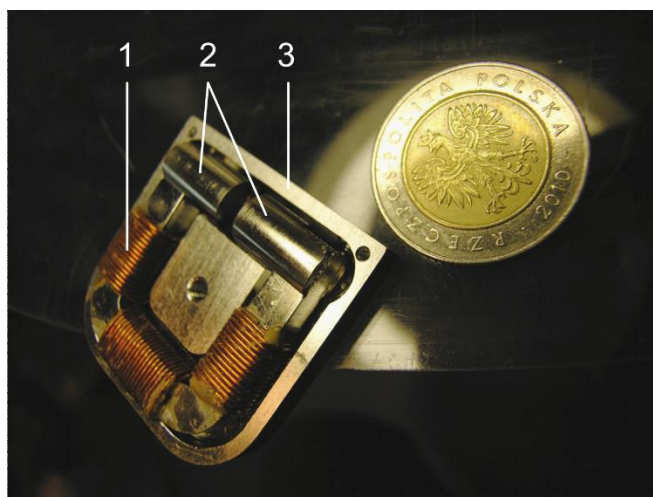
omówione zostały wybrane czynniki istotnie wpływające na odchylenie wiązki elektronowej w analizatorze.

### 3.2.1. Analiza odchylenia w deflektorze magnetycznym

Podczas przejścia przez obszar analizatora, obrazująca wiązka elektronowa ulega kilkietapowemu procesowi odchylenia. Pierwszy z tych etapów ma miejsce pomiędzy nabiegownikami deflektora magnetycznego.

Zadaniem deflektora jest przede wszystkim przejęcie funkcji *brakującego* fragmentu sferycznego pola elektrostatycznego i wprowadzenie wiązki wychodzącej z kolumny obiektywowej do obszaru analizatora, a także wyprowadzenie jej dokładnie w osi kolumny obrazowania rzeczywistego. Wykorzystanie przy tym pola magnetycznego ukierunkowanego prostopadle do płaszczyzny odchylenia, zamiast pola elektrycznego z liniami sił do niej równoległymi, umożliwiło kontrolowane i pozbawione aberracji geometrycznych wprowadzenie wiązki do przestrzeni pomiędzy okładkami sferycznymi analizatora. Kluczowa jest tu natura oddziaływania pola magnetycznego na poruszające się elektrony, które są odchylane w nim niezależnie od ich *azymutu* zawsze o ten sam kąt, w przeciwieństwie do odchylenia w polu elektrostatycznym. Rzeczywisty układ składa się z kilku elementów wykonanych z materiału o wysokiej przenikalności magnetycznej, które tworzą magnetowód (rdzeń) z nabiegownikami oraz trzech połączonych w szereg cewek nawiniętych (ze względu na warunki ultrawysokiej próżni) jednowarstwowo. Umieszczenie deflektora względem analizatora jest podyktowane geometrią kolumny obiektywowej oraz koniecznością zachowania symetrii zwierciadlanej całego układu analizatora  $\alpha$ -SDA (warunek kompensacji aberracji elektrooptycznych). Jest on spełniony jedynie wtedy, gdy centrum pola magnetycznego znajduje się w punkcie przecięcia osi optycznej kolumny obiektywu oraz stycznych do zerowej trajektorii kołowej o promieniu  $R_0 = \frac{R_1 + R_2}{2}$  ( $R_1, R_2$  – promienie półkulistych elektrod) na wejściu i wyjściu sferycznego analizatora. Naturalną optyczną konsekwencją tego warunku kompensacji jest uformowanie samego obrazu elektronowego dokładnie w płaszczyźnie symetrii w centrum pola magnetycznego. Pozwala to na kompensację aberracji geometrycznych przez symetryzację dróg optycznych w układzie analizatora. Nie jest ona niestety do końca możliwa w realnym rozwiązaniu, ze względu na dystorsję pola na brzegach – nie jest możliwe wytworzenie takiego pola magnetycznego, które w przekroju miałoby rozkład prostokątny o nachyleniu zboczy  $90^\circ$ . Gwarantowałyby to spełnienie powyższych idealnych warunków odchylenia i obrazowania. Dąży się zatem do uzyskania

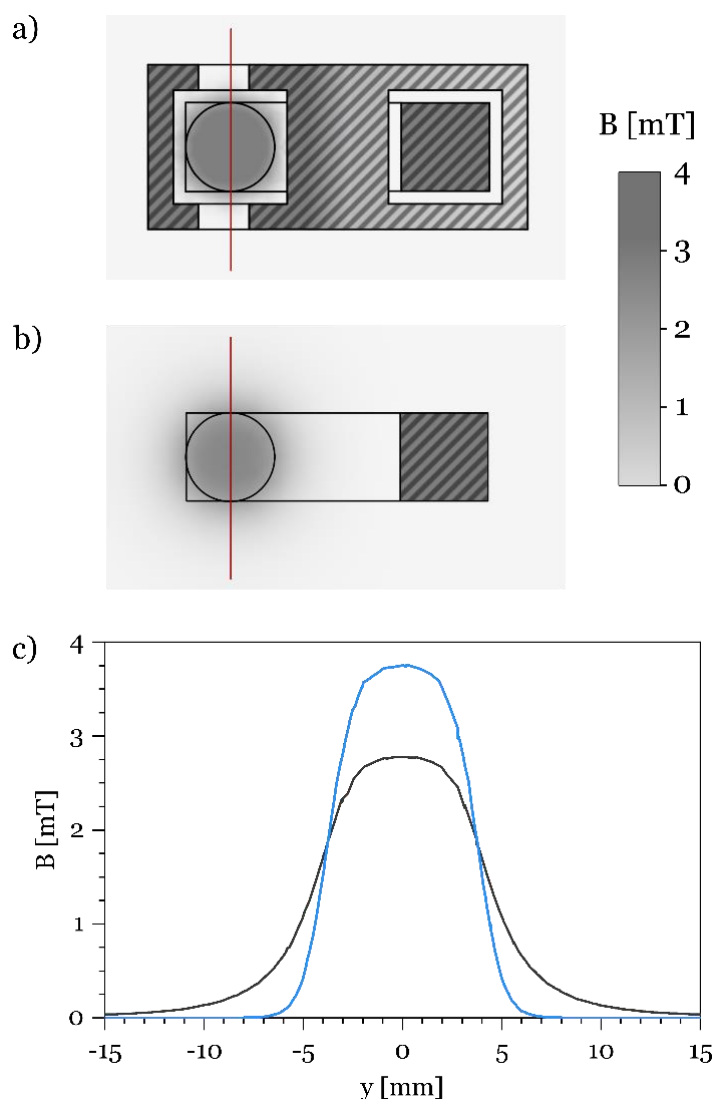
rozkładu możliwie jednorodnego w centralnej części i o możliwie dużej dynamice narostu pola na zboczach schodzących do wartości możliwie bliskiej zera. Wynika z tego, że praktycznie wytworzony rozkład dzwonowy tego pola powinien w jak największym stopniu zbliżyć się do rozkładu prostokątnego. Z tego względu konieczne jest zastosowanie specjalnej obudowy ekranującej, która w założeniu powinna ograniczyć obszar działania pola i zapewnić realizację opisanych warunków odchylenia. Na rysunku 18. przedstawiono budowę wewnętrzną deflektora zainstalowanego w analizatorze  $\alpha$ -SDA.



*Rys. 18. Zdjęcie częściowo zdemontowanego deflektora magnetycznego (bez górnej części obudowy). Obok moneta pięciozłotowa dla porównania wymiarów. Cyframi oznaczono: 1 – rdzeń (magnetowód) z nawiniętymi trzema cewkami, 2 – nabiegunniki, 3 – dolną część obudowy ekranującej. [11]*

Istotnym zagadnieniem przeprowadzonych badań dotyczących działania deflektora było wyznaczenie rozkładu pola magnetycznego pomiędzy nabiegunnikami oraz jego wpływ na trajektorię wiązki elektronowej. W ramach dalszego upraszczania modelu zrezygnowano jednak z modelowania rzeczywistego uzwojenia elektromagnesu (widocznego na rysunku 18.), a pożądane natężenie pola w układzie uzyskano przez ustawienie odpowiednio dobranej wartości magnetyzacji samego magnetowodu. Wymogiem przy tym było uzyskanie takiego stopnia odchylenia, jaki pozwoli na wprowadzenie wiązki na trajektorię zerową. W tym celu zaproponowano procedurę symulacji, obejmującą obliczenie rozkładu pola magnetycznego (część stacjonarna bez wprowadzania wiązki elektronowej) dla wstępnie przyjętej wartości magnetyzacji rdzenia, a następnie wyznaczenie trajektorii elektronu (część dynamiczna z uwzględnieniem wprowadzanej wiązki), który startuje z energią podstawową 1 keV z punktu leżącego w pewnej odległości przed deflektorem na jego osi optycznej. Analiza wyników dotyczyła wyznaczenia kąta o jaki wiązka została odchylona od tej osi po przejściu przez deflektor. Na tej podstawie opracowany przeze mnie algorytm optymalizacyjny korygował

wartość magnetyzacji i powtarzał symulację, aż do osiągnięcia kąta odchylenia równego  $15^\circ$  z dokładnością do  $0,1^\circ$ . Wartość tego kąta wynika z geometrii analizatora i odpowiada wprowadzeniu wiązki na trajektorię biegnącą dokładnie pomiędzy okładkami sferycznymi stycznie do trajektorii zerowej o promieniu  $R_0$ . Aby wyznaczyć wartość indukcji pola magnetycznego wymaganą do uzyskania tego kąta odchylenia, przeprowadzono analizę rozkładu pola wzdłuż osi głównej deflektora. Dodatkowo, zmodyfikowano model usuwając całą obudowę ekranującą i powtórzono symulację rozkładu pola dla tej samej wartości magnetyzacji w rdzeniu deflektora. Miało to na celu zbadanie rzeczywistego wpływu ekranowania magnetycznego na rozkład pola. Wyniki symulacji rozkładu pola z uwzględnieniem wpływu zastosowanego ekranu deflektora przedstawiono na rysunku 19.



Rys. 19. Porównanie rozkładu pola magnetycznego w deflektorze: na przekroju a) z obudową ekranującą oraz b) bez obudowy, a także c) wzdłuż osi symetrii (czerwone linie) dla modelu z obudową (niebieska) oraz bez obudowy (czarna linia). [11]

Na podstawie analizy przedstawionych wyników symulacji można zauważyć, że dla symulacji z obudową zoptymalizowana wartość indukcji wyniosła ok. 3,7 mT w centralnym punkcie na osi optycznej. Odczytując położenia dla jakich przyjmuje ona poziom odpowiednio 90% i 10% wartości maksymalnej można stwierdzić, że obszar oddziaływania pola ma średnicę ok. 6 mm, a narost zbocza rozkładu pola ma długość około 2 mm. Profil tego rozkładu niestety odbiega od idealnego rozkładu – brak jest wyraźnej jednorodności w środkowej jego części. Widoczna jest jednak znacząca różnica w stosunku do wyników symulacji z usuniętym ekranem magnetycznym. W tym drugim wypadku wartość maksymalna indukcji pola zmniejszyła się o ok. 30%, długość zbocza (wyznaczona jak poprzednio) zwiększyła się do 5 mm, natomiast obszar oddziaływania pola pozostał w przybliżeniu taki sam – ok. 6 mm średnicy. Na bazie tych wyników można jednoznacznie stwierdzić, że zastosowanie ekranu magnetycznego w konstrukcji deflektora ma istotne znaczenie dla poprawy warunków odchylenia. Dalsze prace powinny dotyczyć optymalizacji kształtu ekranu i konfiguracji układu deflektora, np. przez zmniejszenie szczeliny pomiędzy nabiegunnikami lub też zwiększenie ich średnicy. Powyższe wyniki dały podstawę do sformułowania takich wniosków i stały się jednym z czynników potwierdzających poprawność przyjętych założeń dotyczących zaproponowanego modelu numerycznego i pozwoliły na prowadzenie dalszych badań symulacyjnych.

### **3.2.2. Analiza pracy soczewki transferowej**

Kolejnym elementem analizowanego układu elektrooptycznego, który wymagał wstępnej kalibracji przed przystąpieniem do docelowych symulacji, była soczewka transferowa w kolumnie obrazowania odwrotnego. Tak jak pozostałe soczewki transferowe, składa się ona z trzech okrągłych współosiowych elektrod, z których dwie zewnętrzne posiadają ten sam potencjał systemu, a środkowa (o potencjale niższym) generuje zależne od tego potencjału pole i służy do regulacji ogniskowej. Warto podkreślić, że zgodnie z prawami optyki elektronowej może ona pełnić rolę wyłącznie soczewki skupiającej [30]. W rzeczywistym procesie uruchamiania mikroskopu elektronowego potencjał elektrody skupiającej w takiej soczewce dobiera się empirycznie np. obserwując zmiany ostrości obrazu na ekranie. W opisywanym w tym rozdziale procesie kalibracji modelu numerycznego również wykorzystano mechanizm obrazowania w celu dobrania potencjału skupiającego. Przyjąłem jednak założenie, że najbardziej optymalnym podejściem będzie wyizolowanie kolumny obrazowania odwrotnego z całego modelu i użycie wiązki elektronów o idealnej geometrii, aby uniknąć przekłamania wynikającego z aberracji wprowadzanych przez pozostałe elementy analizatora. Te ostatnie miały stać się przedmiotem dalszych pogłębionych badań, stąd decyzja o wykluczeniu ich udziału w procesie kalibracji samej soczewki. Ponadto, w celu znalezienia

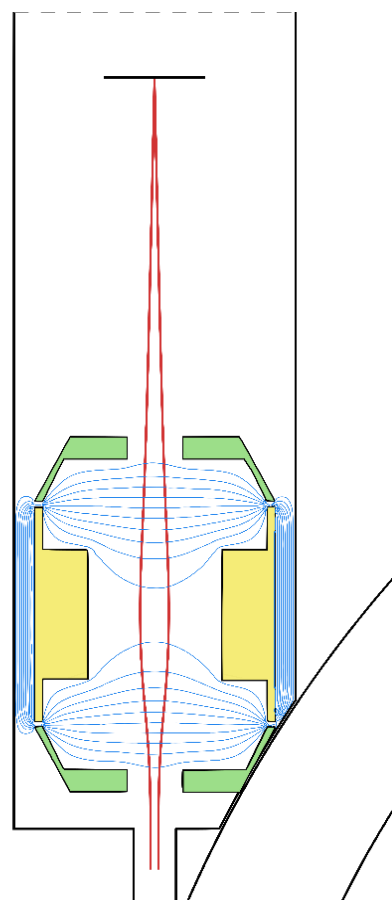
optymalnej wartości wspomnianego potencjału skupiającego konieczne było powtarzanie symulacji, w związku z czym pominięcie pozostałej części przygotowanego modelu, a tym samym istotne ograniczenie ilości stopni swobody, pozwoliło znacząco skrócić czas potrzebny na przeprowadzenie tej operacji.

W opracowanym modelu numerycznym analizatora  $\alpha$ -SDA soczewka transferowa pełni rolę elektrooptycznego połączenia między analizatorem a ekranem obrazu odwrotnego. Jej głównym zadaniem jest przeniesienie obrazu dyfrakcyjnego z płaszczyzny symetrii dolnej półkuli analizatora  $\alpha$ -SDA (po odchyleniu o  $90^\circ$ ), do skorelowanej z nią płaszczyzny odwrotnej na wejściu projektora (por. rysunek 12. w rozdziale 2.2.). Przy odpowiednio dobranym potencjale skupiającym odległość ta równa się długości ogniskowej soczewki, dzięki czemu możliwa jest projekcja obrazu odwrotnego w opisany powyżej sposób. Zgodnie z zasadami optyki klasycznej, skolimowana wiązka przechodząca osiowo przez soczewkę skupiającą powinna zbiegać się w jednym punkcie położonym w ognisku soczewki. Wychodząc z tej zależności, zaproponowano następujące warunki brzegowe do symulacji:

- potencjały elektrod ekranujących równe potencjałowi kolumny (1000 V),
- zakres potencjału ogniskującego: 200-800 V,

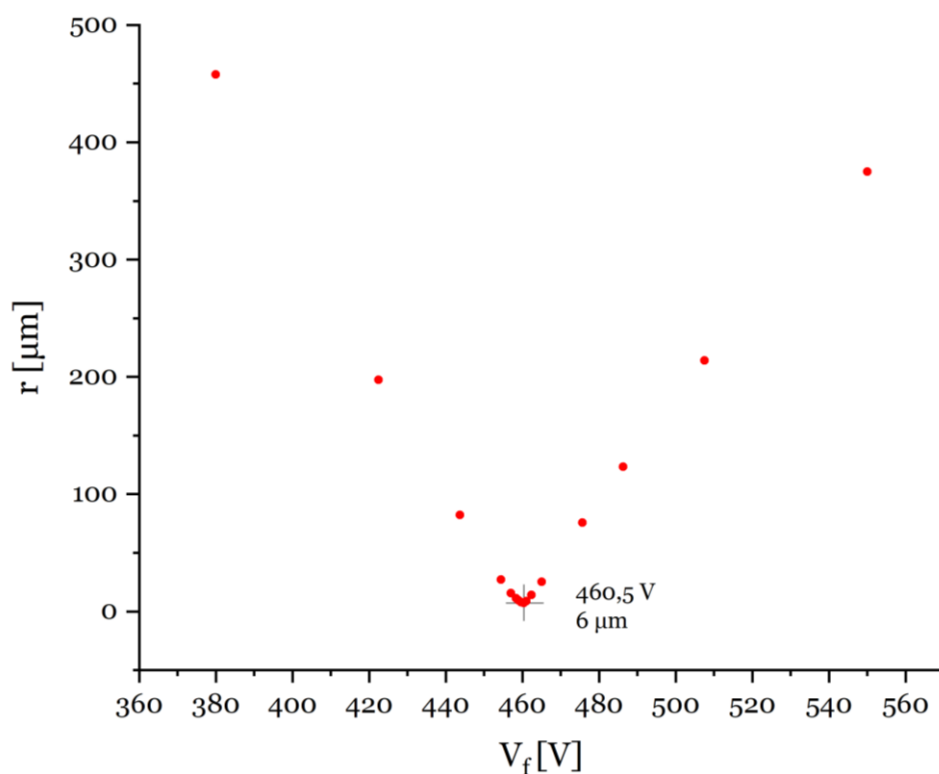
a także następującą konfigurację wiązki elektronów:

- 8 punktów startowych leżących w płaszczyźnie prostopadłej do osi soczewki, oddalonej o 10 mm od wejścia do soczewki,
- punkty rozmieszczone równomiernie po okręgu o środku leżącym na osi soczewki i promieniu równym 2 mm,
- z każdego z tych punktów start jednego elektronu w kierunku wzdłuż osi optycznej,
- energia początkowa elektronów równa 1000 eV.



*Rys. 20. Przekrój przez fragment kolumny obrazowania odwrotnego. Kolorami oznaczono: elektrody ekranujące soczewki (zielony), elektrodę ogniskującą soczewki (żółty), linie ekwipotencjalne w obszarze soczewki (niebieski) oraz przykładowe trajektorie elektronów (czerwony). [praca własna]*

Czas symulacji dynamicznej (wyznaczania trajektorii) był tak dobrany (ok. 8 ns), aby elektrony dotarły do ekranu, dla którego ustawiono warunek zatrzymywania elektronów, aby możliwa była późniejsza analiza ich położenia. Przygotowano skrypt automatyzujący ewaluację wyników, który w pętli ustawiał zadaną wartość potencjału soczewki ogniskującej, wykonywał symulację rozkładu pola elektrycznego, następnie wyznaczał trajektorie elektronów, analizował ich położenie na ekranie wyliczając średnią odległość od osi optycznej, zapisywał w pamięci zestaw danych (potencjał soczewki, średni promień obrazu na ekranie), aby finalnie wyznaczyć nową wartość potencjału mogącą dać lepszy wynik w kolejnej iteracji. Działanie powyższego algorytmu przedstawiono na rysunku 21.



*Rys. 21. Wartość średniego promienia  $r$  plamki na ekranie w kolumnie obrazowania odwrotnego w zależności od potencjału  $V_f$  elektrody ogniskującej w soczewce – wyniki działania algorytmu optymalizującego. [praca własna]*

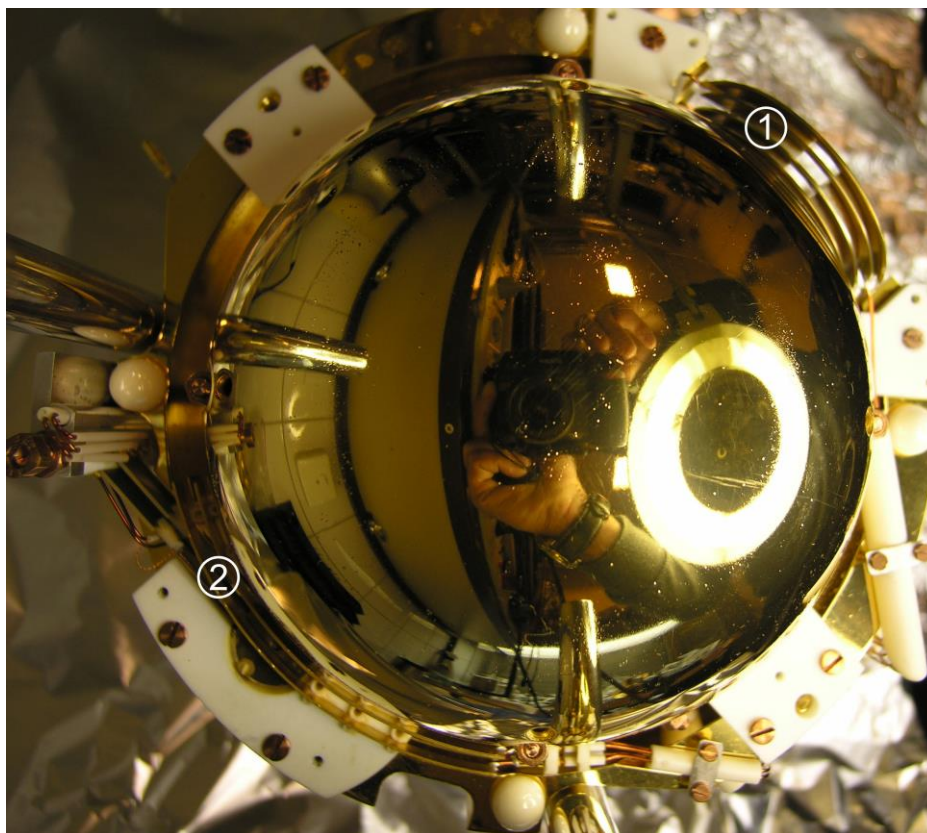
Jak zaznaczono na rysunku 21., ostateczna wartość potencjału ogniskującego została ustalona na poziomie ok. 460 V. Minimalna średnica plamki, wynosząca nieco ponad 10  $\mu\text{m}$ , odbiega nieznacznie od teoretycznej (tj. zerowej). Nie jest ona jednak manifestacją aberracji chromatycznych lub geometrycznych wprowadzanych przez soczewkę, ponieważ parametry startowe były powiększone w celu lepszej wizualizacji wyników modelowania. Ponadto, analizowana wiązka była monochromatyczna (wszystkie elektrony miały taką samą energię



startową) a także posiadała takie same (tj. równe zero) kąty startu w odniesieniu do osi soczewki przy zachowaniu warunku paraksjalności. Można zatem przyjąć, że jest ona miarą dokładności przeprowadzonych symulacji, a konkretniej – jakości dobranych parametrów numerycznych modelu, zwłaszcza gęstości siatki. Na tym etapie prac uznałem niedokładność obrazowania na poziomie kilku mikrometrów za dostateczną, jednak konieczną do uwzględnienia w późniejszych badaniach mechanizmu obrazowania w całym analizatorze.

### 3.2.3. Analiza rozkładu pól brzegowych

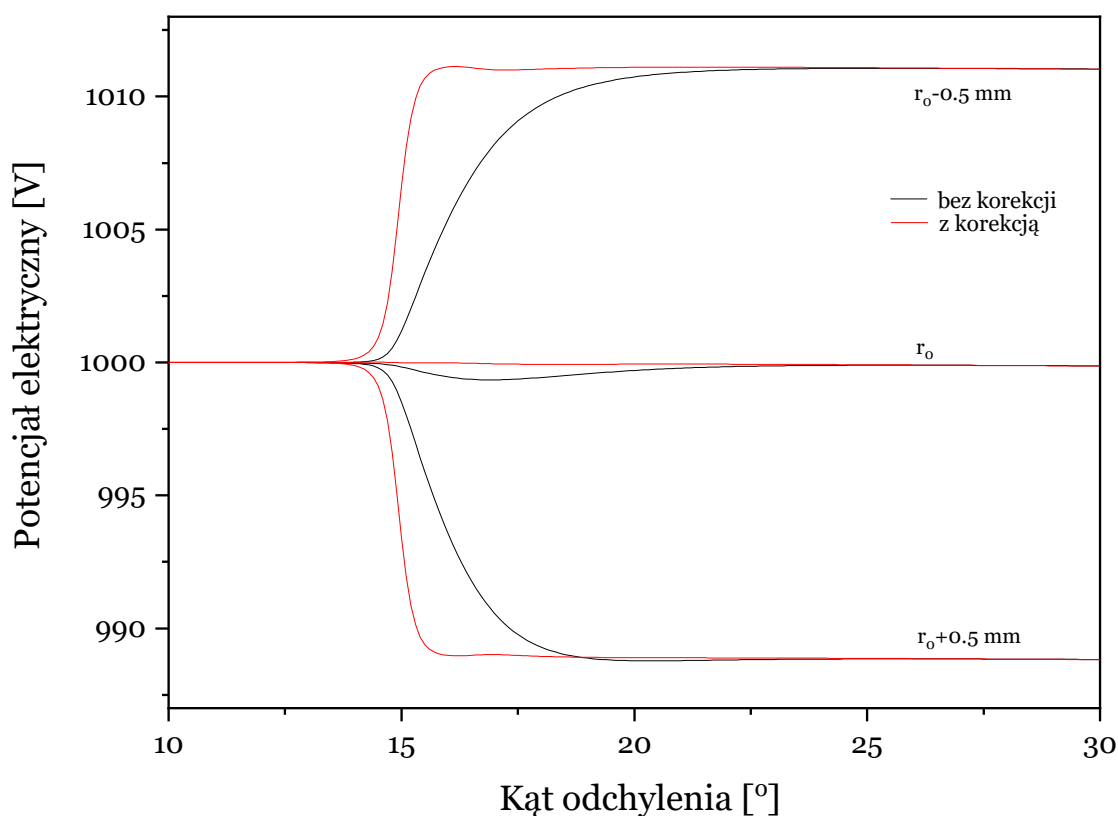
W obszarze odchyłania sferycznego analizatora  $\alpha$ -SDA szczególnie istotną rolę w powstawaniu niekorzystnych aberracji odgrywają jego fragmenty brzegowe, w których występuje zaburzenie jednorodności rozkładu pola na krawędziach elektrod. Z punktu widzenia geometrii idealnej trajektorii odchylanej wiązki, pożądanym jest możliwie gwałtowny zanik pola w tych obszarach. Sposobem na przeprowadzenie optymalizacji rozkładu pola są zainstalowane w rzeczywistym analizatorze okładki korekcyjne, mające postać cienkich płytek



Rys. 22. Zdjęcie analizatora ze zdemontowaną zewnętrzną hemisferą. Cyframi oznaczono okładki korekcyjne: 1 – na wejściu do analizatora, 2 – przy aperturze dyspersyjnej. [11]

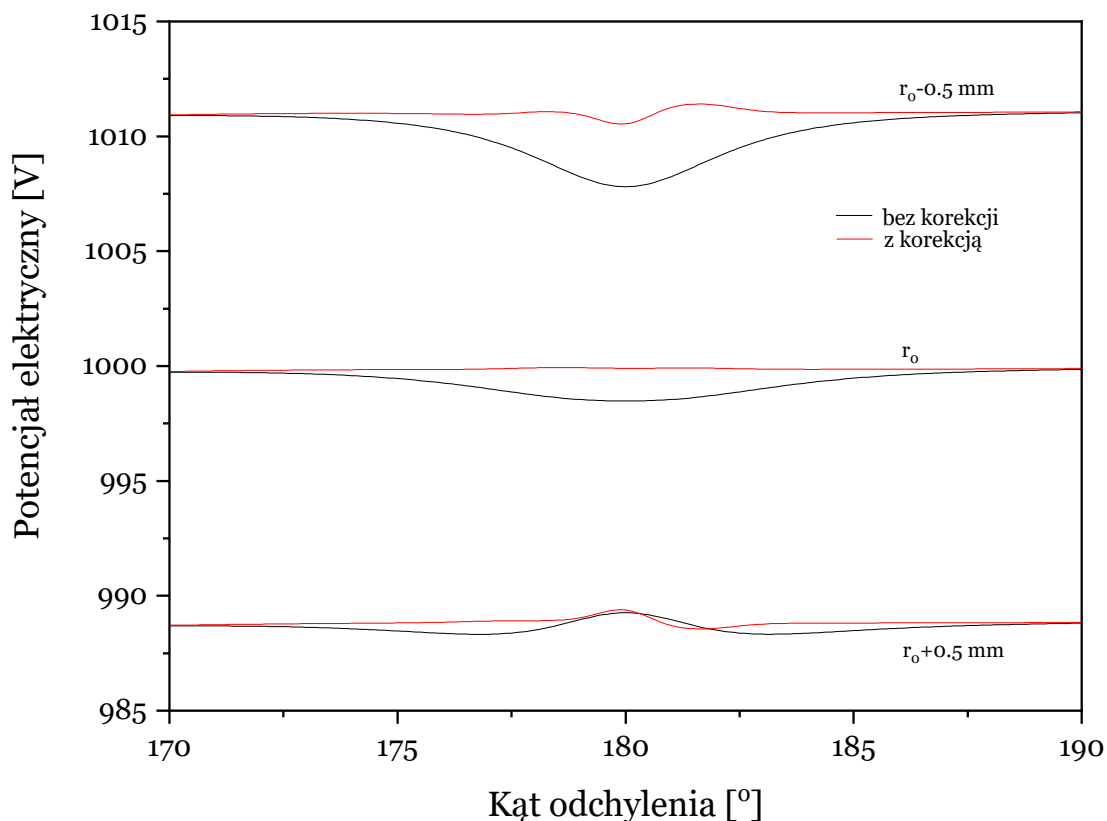
o grubości 200  $\mu\text{m}$ , będących wycinkami sfery, umieszczone w szczelinie pomiędzy półkulami na ich krawędziach. Ich konstrukcja oraz położenie w analizatorze zostało przedstawione na rysunku 22. Korekta zaburzenia potencjału realizowana jest przez przyłożenie do nich potencjałów wynikających z wyznaczonego teoretycznie rozkładu pola elektrycznego pomiędzy półkulami odchylającymi. Ma to zapewnić wymuszenie rozkładu pola zbliżonego do idealnego w obszarze brzegowym, w którym jego rozmycie jest największe.

W związku z zaproponowaną przeze mnie koncepcją wykorzystania tych okładek do korekty trajektorii wiązki, uznałem za konieczne zbadanie rzeczywistego wpływu okładek na rozkład pól brzegowych. W tym celu przeprowadzono symulację porównawczą dla dwóch przypadków – na opisywanej w poprzednich rozdziałach docelowej geometrii modelu oraz po usunięciu z niej okładek korekcyjnych. Potencjały przyłożone do sferycznych okładek odchylających wyliczono z zależności teoretycznej – zagadnienie to zostanie szerzej omówione w rozdziale 3.2.4. W czasie symulacji obliczano wyłącznie rozkłady pól (część statyczną), bez wyznaczania trajektorii wiązki. Przeprowadzono ewaluację danych w dwóch szczególnych obszarach analizatora: u wejścia do niego (kąt odchylenia  $15^\circ$ ) oraz pomiędzy górną i dolną



Rys. 23. Wpływ okładek korekcyjnych na rozkład pola elektrycznego na wejściu do analizatora. [63]





Rys. 24. Wpływ okładek korekcyjnych na rozkład pola elektrycznego w obszarze apertury dyspersyjnej. [63]

półkulą w miejscu zainstalowania apertury dyspersyjnej (kąt odchylenia  $180^\circ$ ). Zmierzono wartość potencjału elektrycznego wzdłuż trzech współśrodkowych łuków o promieniach odpowiednio 89,5, 90 i 90,5 mm. Na tej podstawie możliwe było wyznaczenie rozkładu pola zarówno wzdłuż kierunku propagacji wiązki, jak i prostopadle do niego. Zebrane wyniki przedstawiono na rysunkach 23. i 24. [63].

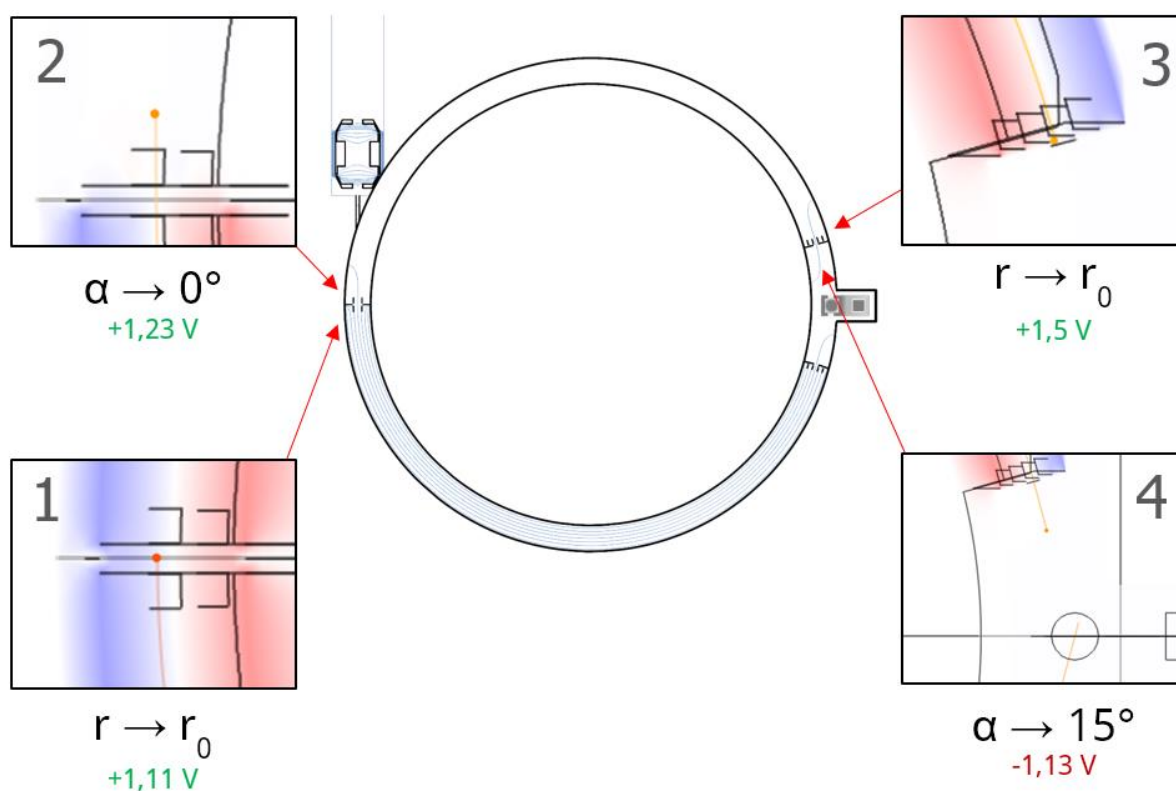
Przedstawione na powyższych rysunkach wyniki pokazują wpływ okładek korekcyjnych na rozkład pola w analizatorze  $\alpha$ -SDA. Widoczna jest jego znaczna poprawa, która objawia się przez bardziej ostrą i lepiej zlokalizowaną (dokładnie wokół wartości  $15^\circ$ ) krawędź obszaru odchylenia (rysunek 23.), a także przez dużo mniejszą amplitudę zmiany wartości pola w obszarze apertury dyspersyjnej (rysunek 24.). Wprowadzenie korekcji pola elektrycznego na krawędziach obszarów odchylenia stanowi zatem czynnik, który istotnie ogranicza aberracje jakie przekładają się na ostateczną rozdzielczość obrazowania w analizowanym układzie elektrooptycznym. Uzyskane wyniki dają kolejną podstawę do stwierdzenia, że przygotowany model numeryczny spełnia przyjęte wcześniej założenia dotyczące metody symulacji.

### 3.2.4. Optymalizacja warunków odchylenia w analizatorze

Ważnym etapem przygotowania modelu numerycznego do docelowych symulacji była optymalizacja wartości potencjałów w samym analizatorze i taki ich dobór, aby tor elektronów paraksjalnych o energii bazowej (ang. *pass energy*) 1 keV pokrywał się z trajektorią zerową o promieniu  $R_0$ . Przez trajektorię zerową należy rozumieć ślad wiązki elektronowej, która biegnąc wzdłuż osi optycznej kolumny obiektywowej pokrywa się po odchyleniu o kąt  $360^\circ$  lub  $180^\circ$  z osią optyczną odpowiednio pierwszej (obraz rzeczywisty) lub drugiej (obraz dyfrakcyjny) kolumny obrazującej, zgodnie z aktualnym stanem przełączania trybu pracy systemu DEEM. W przypadku idealnym (nieciągłości pola na krawędziach) warunki brzegowe symulacji można wyliczyć w sposób analityczny. W układzie rzeczywistym istnieją jednak pola brzegowe (ang. *fringing field*), które uniemożliwiają dokładne rozwiązanie równania ruchu elektronu. Dlatego proces optymalizacji ostatecznych warunków brzegowych został przeprowadzony metodą iteracyjną, przy wykorzystaniu wspomnianego w rozdziale 2.3.1 interfejsu skryptowego.

Zaproponowałem, aby sekwencja kroków optymalizacyjnych w opracowanym środowisku numerycznym odtwarzała w możliwym stopniu rzeczywisty proces kalibracyjny przeprowadzany podczas przygotowywania systemu DEEM do eksperymentu. Na ogół polega on na ręcznym dostrajaniu wybranych potencjałów w układzie elektrooptycznym mikroskopu, tak, aby testowa wiązka trafiała w wyznaczony punkt (np. środek ekranu). W wykorzystywanym środowisku numerycznym istnieje możliwość rejestrowania na wybranej płaszczyźnie punktu przecięcia jej przez przechodzącą wiązkę. Na tej podstawie możliwa jest ewaluacja wyników i korekta warunków brzegowych do kolejnej iteracji obliczeń. Jako ulepszenie obecnego rozwiązania, przedstawiłem koncepcję wykorzystania istniejących na krawędziach analizatora okładek korekcyjnych do dodatkowej optymalizacji trajektorii zerowej. W dotychczasowym rozwiązaniu potencjały tych okładek były ściśle powiązane z rozkładem pola między sferycznymi okładkami analizatora tak, aby zachować gradient pola wzdłuż promienia wodzącego w całym obszarze odchylenia, a także uzyskać możliwie ostre przejście do obszaru bezpolowego poza okładkami sferycznymi. Zagadnienie to zostało opisane w rozdziale 2.3.3. Zaproponowana przeze mnie optymalizacja mechanizmu obrazowania miała dotyczyć zmiany potencjałów pary środkowych okładek korekcyjnych przez dobranie odpowiedniej korekty ich wartości. Opierając się na obowiązującej dla pól elektrycznych zasadzie superpozycji, zamierzałem uzyskać efekt dodatkowej składowej odchylenia wiązki w tych miejscach, aby zmniejszyć poziom aberracji w obrazach wyjściowych.

Istotnym wymogiem było jednak zachowanie obowiązującej w układzie analizatora symetrii, gwarantującej kompensację aberracji obrazowania. Z tego względu podane na rysunku 25. wartości korekty zostały zastosowane do obu okładek z przeciwnymi znakami, aby nie zmieniać położenia punktu symetrii wynikowego rozkładu pola elektrycznego w obszarze okładek. Jak można zauważyć, korekty te są niewielkie, rzędu 1 V, jednak pozwalają znacząco ograniczyć odchylenie wyznaczonej numerycznie trajektorii od trajektorii zerowej. Opisana powyżej zaproponowana metoda optymalizacji parametrów brzegowych modelu numerycznego okazała się być kluczową pod kątem uzyskania poprawnych wyników symulacji rozdzielczości i krzywych kalibracyjnych, którym poświęcony jest rozdział 3.3.



Rys. 25. Schemat modelu analizatora z zaznaczonymi czterema etapami optymalizacji trajektorii zerowej. Pod wycinkami podano, jaki parametr wynikowy był optymalizowany w danym etapie, oraz ostateczną wartość korekty potencjałów. [63]

### 3.3. Wyznaczanie użytkowych parametrów obrazowania

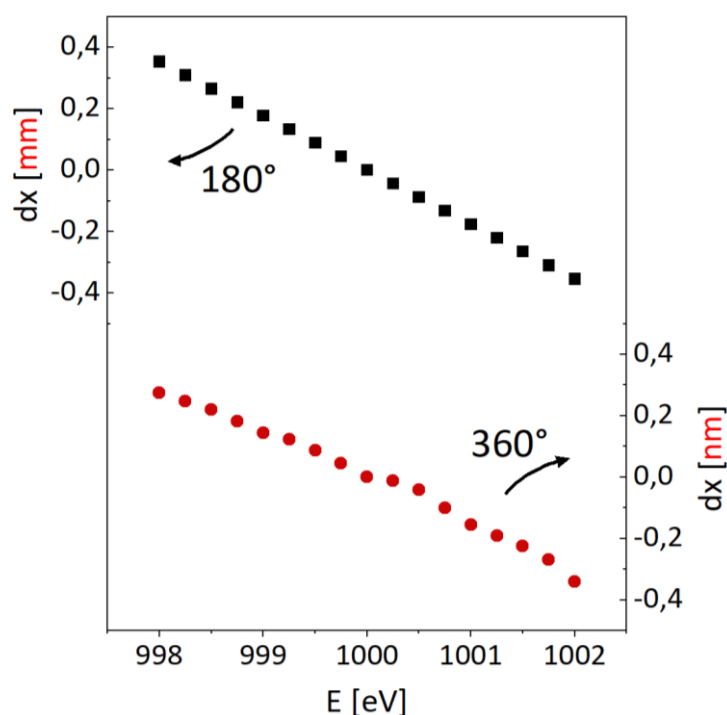
W poprzednich rozdziałach przedstawiony został proces przygotowania narzędzia numerycznego w postaci zoptymalizowanego modelu analizatora  $\alpha$ -SDA, z ustalonym zestawem parametrów brzegowych w zakresie symulowanych pól elektromagnetycznych. W kolejnym etapie prac teoretycznych tak zdefiniowany model mógł być wykorzystany do przeprowadzenia kompleksowej analizy mechanizmu obrazowania pod kątem charakterystyki dyspersji oraz aberracji. Wnioski z tych badań miały posłużyć do oceny rozdzielczości oraz selektywności energetycznej zaproponowanego trybu obrazowania z wykorzystaniem wysokoenergetycznego oświetlenia próbki, a tym samym posłużyć do weryfikacji tej koncepcji w układzie rzeczywistym.

#### 3.3.1. Analiza aberracji chromatycznych

Główną obawą wynikającą z planów rozszerzenia możliwości charakteryzacji w spektromikroskopie DEEM był wpływ większego zakresu obserwowanych energii na pogorszenie warunków obrazowania w sferycznym analizatorze  $\alpha$ -SDA. W swoim założeniu teoretycznym zwierciadlana symetria konstrukcji sferycznego analizatora powinna gwarantować pełną kompensację aberracji chromatycznych (tj. związanych z energią wiązki) po pełnym przejściu przez obie półkule. Należy przy tym podkreślić, że maksymalizacja rozmycia energii w płaszczyźnie dyspersyjnej po odchyleniu o  $180^\circ$  jest warunkiem uzyskania wysokiej rozdzielczości energetycznej elektronów, które następnie tworzą ostry obraz po odchyleniu o  $360^\circ$  dzięki redukcji tego rozmycia w drugiej półkuli w płaszczyźnie obrazowej. Charakter oraz wielkość tych aberracji we wspomnianych płaszczyznach stały się wobec powyższego przedmiotem pogłębionych badań numerycznych.

Dysponując opracowanym modelem analizatora, zoptymalizowanym pod kątem trajektorii zerowej (referencyjnej), przystąpiłem do zdefiniowania warunków brzegowych dla symulacji aberracji chromatycznych. W tym celu wybrałem zakres energii o szerokości 4 eV, tj. wartościach od 998 do 1002 eV (z uwzględnieniem energii podstawowej równej 1000 eV dla trajektorii zerowej). Wybór stosunkowo niedużego zakresu był zabiegiem celowym, z powodu spodziewanej dużej dyspersji po odchyleniu o  $180^\circ$ . Symulacje przeprowadzone zostały dla początkowego kierunku trajektorii zgodnego z trajektorią zerową. Analiza położenia elektronów realizowana była przez rejestrację ich współrzędnych w kolejnych krokach

symulacji, a następnie na podstawie zebranych danych wykonano interpolację dokładnej pozycji w wybranej płaszczyźnie. Wyniki przedstawione zostały na rysunku 26.

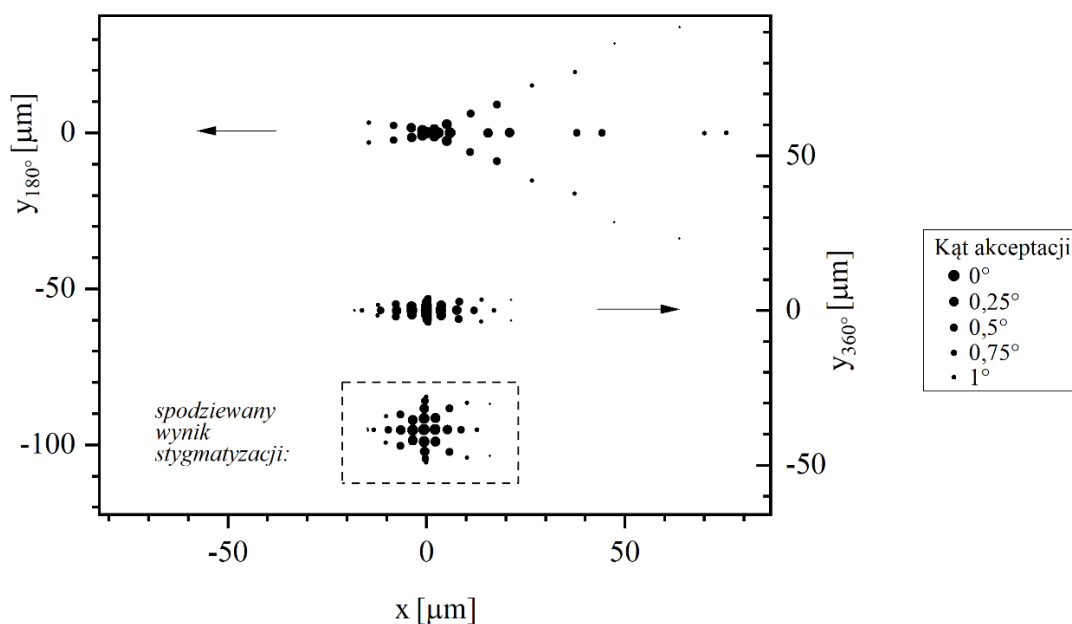


Rys. 26. Wyniki symulacji aberracji chromatycznych w dwóch płaszczyznach: dyspersyjnej (po odchyleniu o  $180^\circ$ ) oraz obrazowej ( $360^\circ$ ). [praca własna]

Widoczne na rysunku 26. wykresy zależności aberracji chromatycznych od energii wiązki pokazują liniowy charakter w obu analizowanych przypadkach. Dla różnicy energii równej 1 eV, odchylenie w płaszczyźnie dyspersyjnej wyniosło około  $200 \mu\text{m}$ , natomiast w płaszczyźnie obrazowej – około  $2 \text{ \AA}$ , co świadczy o prawie całkowitej kompensacji aberracji w obrazie rzeczywistym (poprawa o 6 rzędów wielkości). Dodatkowo, oceniając wyniki dla odchylenia o  $360^\circ$ , można potwierdzić dużą dokładność zaproponowanej metody symulacji, gdyż widoczny jest zachowany liniowy charakter aberracji, a mimo bardzo małej skali odchylenie od tej liniowości jest pomijalnie małe. Na podstawie powyższych wyników można wyznaczyć teoretyczną rozdzielczość analizy energetycznej wynoszącą około **5 meV na  $1 \mu\text{m}$**  w obszarze apertury dyspersyjnej. Należy jednak pamiętać, że ostateczna wartość tej rozdzielczości może być ograniczona właściwościami mechanicznymi samej apertury, takimi jak gładkość krawędzi i dokładność pozycjonowania.

### 3.3.2. Analiza aberracji geometrycznych

Przedmiotem kolejnych badań teoretycznych zrealizowanych przy użyciu zoptymalizowanego modelu analizatora były aberracje geometryczne, wynikające z nieciągłości pola sił centralnych w brakującym obszarze  $\pm 15^\circ$ , konstrukcyjnie niezbędnym do wprowadzenia i wyprowadzenia wiązki elektronowej z kulistego analizatora  $\alpha$ -SDA. Ten konstrukcyjny wymóg powodował niewielkie zaburzenie w pełnej kompensacji aberracji elektrooptycznych pierwszej półkuli przez odwrócony rozkład pola w drugiej półkuli analizatora. Zaproponowałem jednocześnie wyznaczenie trajektorii wiązki kilku elektronów o określonej geometrii, aby móc zaobserwować tego rodzaju aberracje w symulowanym mechanizmie obrazowania. Przyjęta stała energia elektronów, wynosząca 1000 eV, gwarantowała brak wpływu aberracji chromatycznych na uzyskiwane wyniki. Uwzględniając pięćdziesięciokrotne powiększenie kolumny obiektywowej, przyjąłem, że zakres kątów akceptacji elektronów tworzących obraz w analizatorze wynosi ok.  $\pm 1^\circ$ , co odpowiada ok.  $\pm 45^\circ$  w płaszczyźnie próbki. Rozkład intensywności plamki tworzonej w obrazie przez tak zdefiniowaną wiązkę, proporcjonalny do kwadratu cosinusa kąta emisji, został zwizualizowany w postaci punktów, których wielkość reprezentuje przypisaną każdemu z analizowanych elektronów wartość intensywności. Ten zabieg miał za zadanie lepszą wizualizację aberracji na przygotowanych wykresach. Ewaluacja wyników odbywała się w identyczny sposób jak w przypadku opisanego wcześniej drugiego typu aberracji. Otrzymane wyniki zaprezentowane są na rysunku 27.

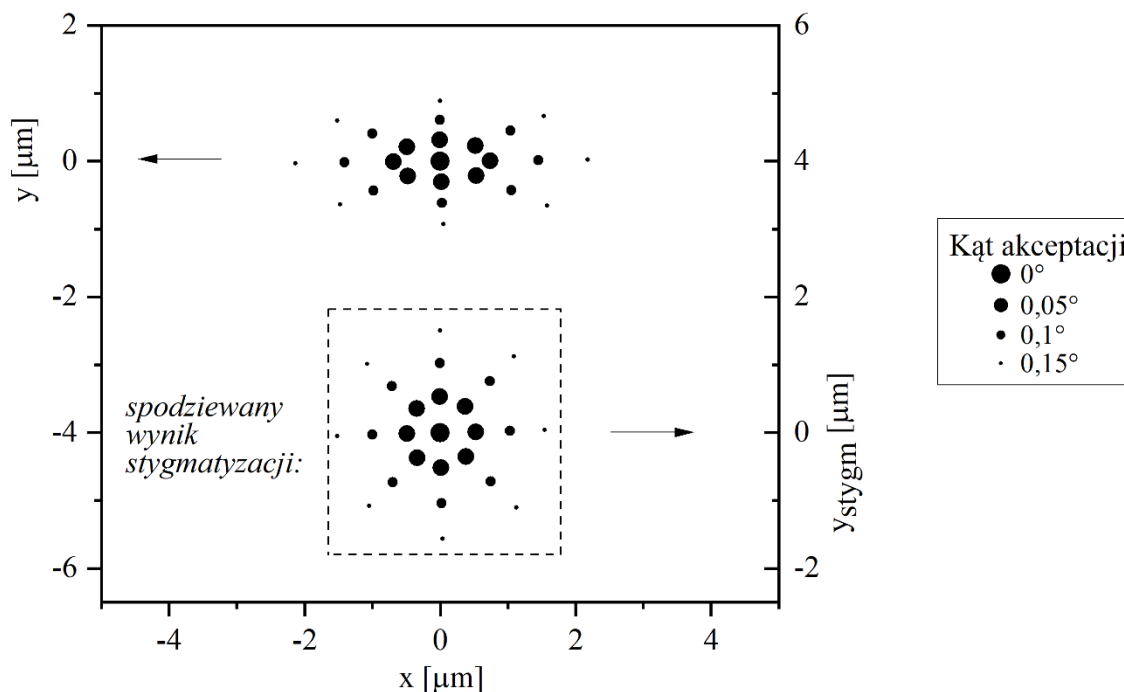


Rys. 27. Wyniki symulacji aberracji geometrycznych w płaszczyźnie dyspersyjnej (po odchyleniu o  $180^\circ$ ) oraz w płaszczyźnie obrazowej (po odchyleniu o  $360^\circ$ , wraz z proponowanym wynikiem stygmatyzacji) dla kąta akceptacji  $\pm 1^\circ$ . [11]

Przedstawiony na rysunku 27. obraz rozmytej plamki w płaszczyźnie dyspersyjnej charakteryzuje się symetrią tylko względem osi poziomej. Efekt ten jest demonstracją szczególnej własności pola centralnego, która powoduje, że każde odchylenie trajektorii w kierunku zgodnym z gradientem pola w pierwszej półkuli przyjmuje ujemną wartość po odchyleniu o  $180^\circ$ , co tłumaczy obecność par punktów o tej samej intensywności dla dodatniego zakresu osi X. Szerokość połówkowa aberracji dla tego obrazu wynosi ok.  $50\ \mu\text{m}$  w obu kierunkach. Porównując z obrazem po odchyleniu o  $360^\circ$ , po uwzględnieniu możliwości stygmatyzacji korygującej jego proporcje, wykazano nieco ponad dwukrotne zmniejszenie aberracji do ok.  $20\ \mu\text{m}$ .

W celu oceny rzeczywistej rozdzielczości obrazowania, przeprowadzono powtórnie powyższą symulację, wprowadzając mniejszy zakres kąta akceptacji ( $\pm 0,15^\circ$ ), podyktowany warunkami eksperymentu. Na rysunku 28. przedstawiony został rozkład aberracji w płaszczyźnie rzeczywistej po odchyleniu o  $360^\circ$ , wraz z uwzględnieniem możliwości stygmatyzacji obrazu. Dla oddania rozkładu intensywności, ponownie uzależniono wielkość punktu od kąta startu.

Widoczne rozkłady intensywności obrazowanej plamki wykazują szerokość połówkową równą około  $1,5\ \mu\text{m}$ , co przy uwzględnieniu powiększenia obrazu w kolumnie obiektywowej,

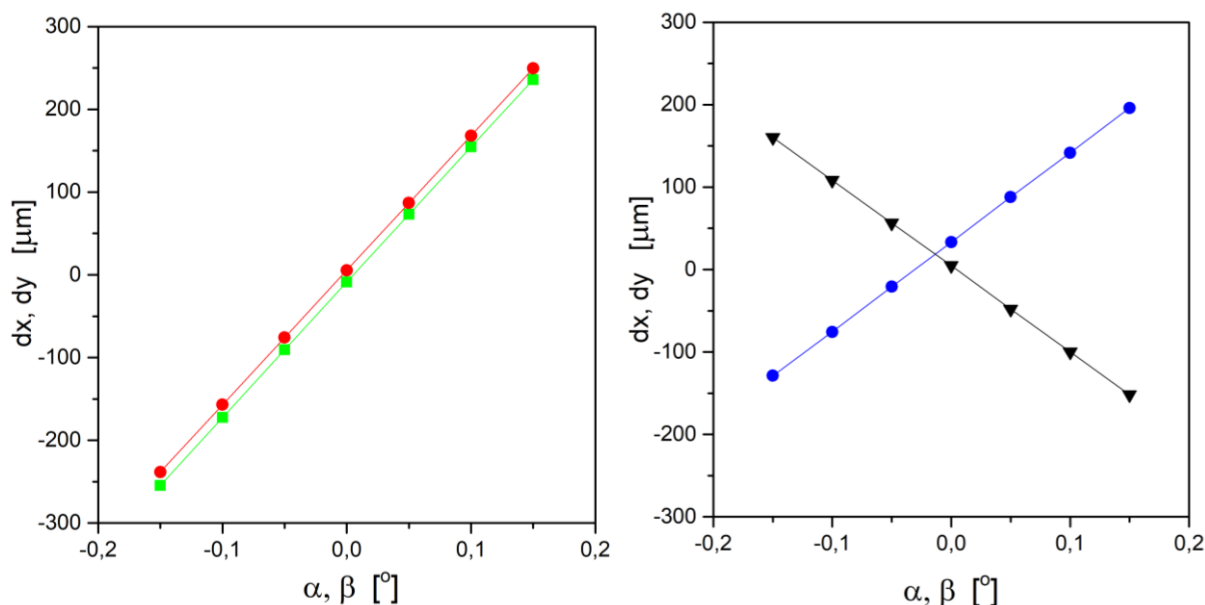


Rys. 28. Wyniki symulacji aberracji geometrycznych w płaszczyźnie obrazowej (po odchyleniu o  $360^\circ$ , wraz z proponowanym wynikiem stygmatyzacji) dla kąta akceptacji  $\pm 0,15^\circ$ . [11]

pozwała na określenie granicznej rozdzielczości dla obrazu rzeczywistego wynoszącej ok. **25 nm** w odniesieniu do powierzchni próbki. Ponadto, spodziewany wynik stygmatyzacji ilustruje rekonstrukcję właściwej geometrii obrazu po odchyleniu w drugiej hemisferze analizatora, znacznie zaburzonej przez aberracje indukowane w pierwszej hemisferze (por. rys. 27.).

### 3.3.3. Wyznaczenie krzywych kalibracyjnych

Korzystając z opracowanego i zweryfikowanego modelu numerycznego, podjęto również próbę wyznaczenia wybranych teoretycznych krzywych kalibracyjnych dla obrazu odwrotnego, które mogłyby później posłużyć do interpretacji uzyskiwanych eksperymentalnie wyników obrazowania. Za pomocą tych krzywych możliwe byłoby późniejsze skalibrowanie i skorelowanie uzyskanych obrazów w płaszczyźnie odwrotnej ze strukturą komórki sieci odwrotnej (wyznaczenie położenia punktów symetrii) i związanych z nią kątów emisji (lub odbicia). Należy jednak zaznaczyć, iż przeprowadzona analiza dotyczyła modelu samego analizatora, a tym samym nie uwzględniała ostatecznego powiększenia obrazu w kolumnie obrazującej. Dlatego do symulacji wybrano taki zakres kątów startu trajektorii, który umożliwił po analizie wyników wyznaczenie ogólnej zależności położenia od kąta w miejscu skorelowanej płaszczyzny dyfrakcyjnej. Rejestracja położenia elektronów odbywała się w ten sam sposób jak



Rys. 29. Wyniki symulacji krzywych kalibracyjnych dla płaszczyzn odwrotnych: po odchyleniu o  $90^\circ$  (po lewej) oraz w kolumnie obrazowania odwrotnego (po prawej).

[praca własna]



w przypadku symulacji aberracji, lecz dotyczyła płaszczyzn odwrotnych: w analizatorze po odchyleniu o  $90^\circ$  oraz w kolumnie obrazowania odwrotnego (w ognisku za soczewką transferową), do której wiązka trafia po odchyleniu o  $180^\circ$  przy wyłączonej górnej półkuli. Zebrane dane przedstawione są na rysunku 29.

Przedstawione na wykresach dane wskazują na liniowy charakter zależności położenia na obrazie od kąta emisji (odbicia), jednak należy podkreślić że przeanalizowany został zakres bardzo małych kątów. Uwagę zwraca ujemny współczynnik kierunkowy jednej z krzywych na drugim wykresie, co świadczy o tym, że uzyskiwany w tej płaszczyźnie obraz jest lustrzanie odbity. Z uwagi na brak danych na temat parametrów pozostałych elementów kolumny obrazowania odwrotnego, nie było możliwe wyznaczenie ostatecznych parametrów krzywych kalibracyjnych do zastosowania dla później zarejestrowanych obrazów. Uzyskane wyniki pokazują jednak, że przy użyciu opracowanej metody numerycznego symulowania działania elementów spektromikroskopu DEEM możliwe jest nie tylko teoretyczne potwierdzenie zaproponowanych rozwiązań elektrooptycznych, ale również wyznaczanie jego parametrów użytkowych.

### 3.4. Podsumowanie

W rozdziale 3. zaprezentowano wyniki badań przeprowadzonych przez autora w zakresie przygotowania, optymalizacji oraz zastosowania numerycznego modelu analizatora  $\alpha$ -SDA. Opisane zostały etapy budowania modelu i doboru odpowiednich wartości jego parametrów, które pozwoliły na możliwie wydajną i zapewniającą pożądany poziom dokładności symulację rozkładów pól elektrycznych i magnetycznych oraz wyznaczania trajektorii elektronów z uwzględnieniem wpływu obu rodzajów pól. W ramach walidacji przygotowanego modelu wykonano kilka symulacji wybranych rozwiązań elektrooptycznych, w tym nowych zaproponowanych przez autora, zastosowanych w analizatorze, których omówione wyniki pozwoliły na głębsze zrozumienie zależności wpływających na jakość obrazowania w spektromikroskopie. Zwieńczeniem symulacji numerycznych były pogłębione badania aberracji chromatycznych i geometrycznych, powstających i jednocześnie kompensowanych w analizatorze. Uzyskane wyniki wykazały wysoką rozdzielczość obrazowania zarówno w aspekcie lateralnym (odwzorowanie powierzchni próbki) jak

i energetycznym. Wykazano również możliwość zastosowania opracowanego i zoptymalizowanego aparatu numerycznego do wygenerowania krzywych kalibracyjnych, które, rozszerzone o dodatkowe informacje, mogą stanowić użyteczne narzędzie do wykorzystania przy korelacji uzyskiwanych obrazów ze strukturą sieci odwrotnej i wyznaczaniu punktów symetrii.

## **Rozdział 4. Realizacja opracowanej koncepcji obrazowania w spektromikroskopie DEEM**

Po uzyskaniu teoretycznego potwierdzenia możliwości realizacji zaproponowanego mechanizmu obrazowania z wykorzystaniem wysokoenergetycznego oświetlenia próbki, przeprowadzono prace związane z zaimplementowaniem tego rozwiązania w istniejącym systemie DEEM. Zostały one opisane w niniejszym rozdziale. Badania te obejmowały m.in. wybór jednego z dostępnych na rynku źródeł oświetlenia fotonowego, przygotowanie konstrukcyjnych założeń dla tego źródła w kontekście wymogów obrazowania w DEEM oraz nadzorowanie realizacji unikalnego i dedykowanego stanowisku UPS-DEEM zamówienia. Rozbudowa pierwszej wersji systemu DEEM dotyczyła zaprojektowania oraz wykonania systemu precyzyjnego justowania zakupionego nowego źródła fotonowego względem osi optycznej obiektywu, dodania zakupionych i opracowanych elementów systemu próżniowego, gwarantujących uzyskanie i utrzymanie wymaganej w DEEM ultrawysokiej próżni (UHV), a także zaprojektowania oraz wykonania elektryczno-mechanicznej konstrukcji systemu wygrzewania całej aparatury UPS-DEEM. Dzięki kompleksowej realizacji tak szeroko zakrojonego przedsięwzięcia inżynierskiego możliwe było podjęcie pierwszych prób obrazowania, których wyniki, wedle ich wstępnej analizy i interpretacji opisanej w drugiej części niniejszego rozdziału, dały podstawę do stwierdzenia słuszności tezy postawionej w niniejszej rozprawie.

## 4.1. Optymalizacja konstrukcji i adaptacja systemu spektromikroskopowego

### 4.1.1. Adaptacja modułu wysokoenergetycznego oświetlenia próbki

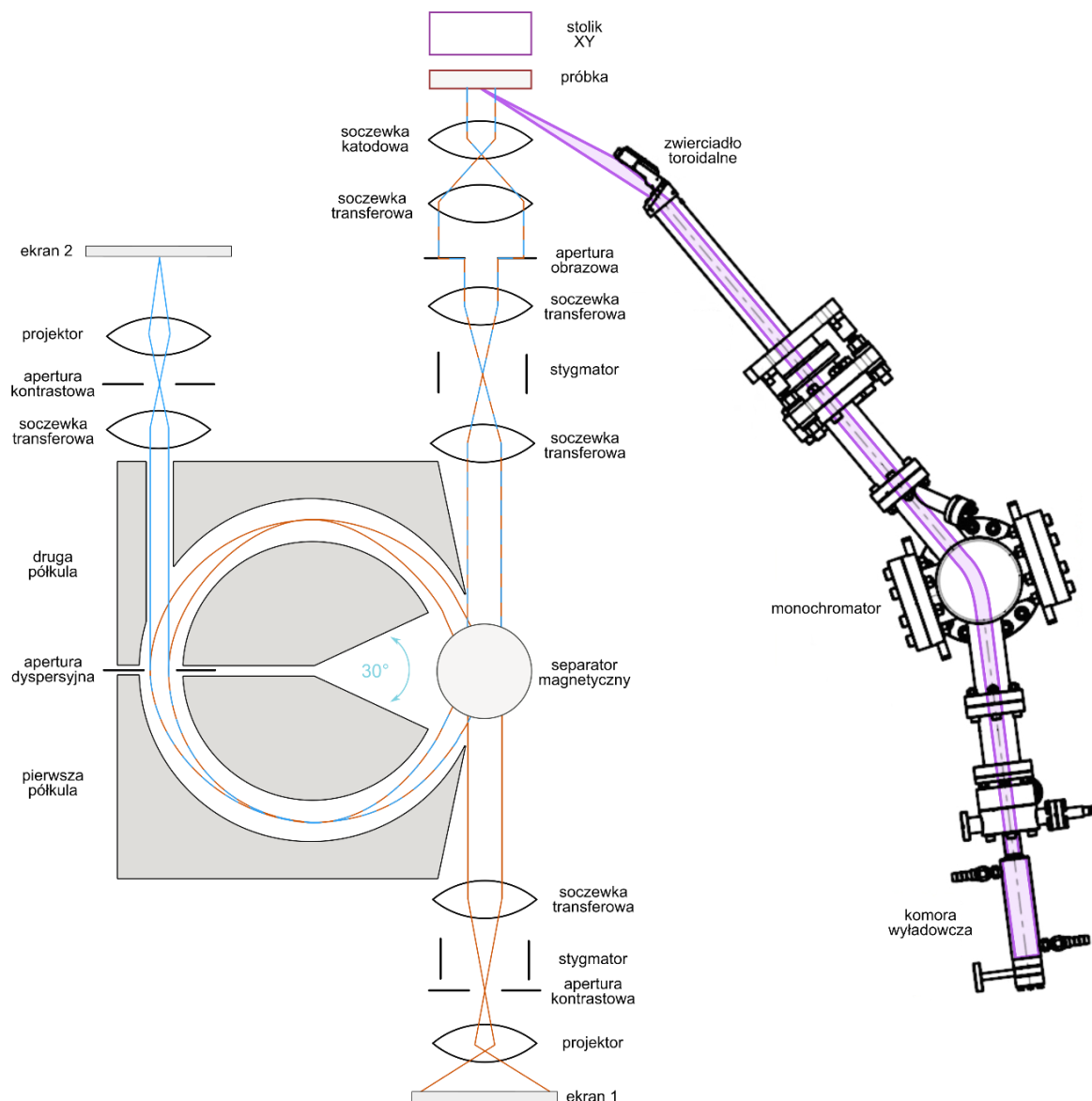
Zaproponowane przeze mnie rozszerzenie możliwości badawczych systemu DEEM dotyczyło przede wszystkim zwiększenia zakresu energetycznego obrazowania w oparciu o nowy system oświetlenia próbki. Zdecydowano się na wybór i instalację źródła fotonowego niemieckiej firmy, specjalizującej się w wytwarzaniu aparatury plazmowej VUV, ze względu na możliwość intensywnej współpracy już na etapie projektu i technicznej realizacji źródła VUV. Decydujące kryterium stanowiło doświadczenie firmy w wytwarzaniu tego typu urządzeń oraz spełnienie przez producenta warunku łatwości obsługi oraz uzyskania zaplanowanych przeze mnie rozmiarów aparatury, pozwalających na integrację z istniejącym systemem DEEM. W ten sposób, przez połączenie dwóch zaawansowanych rozwiązań w postaci aparatury UPS-DEEM, uzyskałem możliwość prowadzenia badań spektromikroskopowych bez konieczności uciążliwego transportu całego laboratorium do ośrodka synchrotronowego.

#### Wybór rozwiązania

Bazując na wcześniejszych doświadczeniach ze wstępnie zintegrowaną z DEEM rtęciową lampą nadfioletową, pozwalającą na oświetlenie powierzchni próbki fotonami o energii ok. 4 eV, poszukiwano źródła promieniowania nadfioletowego o mniejszej długości fali, rzędu kilkudziesięciu nanometrów, co pozwoliłoby na próbkowanie struktury elektronowej materiałów w zakresie kilkudziesięciu elektronowoltów. Jednym ze stosowanych źródeł takiego promieniowania jest wyładowanie w plazmie helowej, którego widmo zawiera dwie linie o wysokiej intensywności emisji w nadfiolecie: **50,4 nm** (24,6 eV, pochodzące z **He I**) oraz **22,8 nm** (54,4 eV, pochodzące z **He II**). Jednak tak wysoka energia promieniowania wiąże się z ograniczeniami natury technicznej, ze względu na silne tłumienie tych długości fali przez powietrze. Stąd konieczność stosowania próżniowego toru optycznego, który pozwala na doprowadzenie oświetlenia do komory głównej mikroskopu, a także zapobiega przedostawaniu się doń zanieczyszczeń i gazów z komory wyładowczej.

Komersyjne rozwiązania dostępne na rynku nie spełniały jednak wymagań związanych z formowaniem wiązki tak, aby możliwe było oświetlenie próbki w istniejącym układzie

konstrukcyjnym kolumny obiektywowej bez znacznej utraty intensywności promieniowania. Zapytanie ofertowe, na podstawie którego został finalnie wybrany wykonawca dedykowanego rozwiązania, zawierało wymogi dotyczące geometrii wiązki oraz sposobu jej formowania. Spośród otrzymanych ofert wybrano rozwiązanie zaproponowane przez firmę Focus GmbH z Niemiec. Oparte było ono o moduł promieniowania VUV (ang. *vacuum ultraviolet*) o nazwie HIS 14 w wersji MONO, wyposażony w komorę wyładowczą, specjalnej konstrukcji wielowarstwowe zwierciadło toroidalne, służące do skupienia wiązki na próbce, a także dedykowany monochromator, zawierający strefową płytkę dyfrakcyjną, pozwalającą na wybór jednej z dwóch długości fali – ok. 22 i ok. 50 nm, lub też na odbicie całego widma m.in. w celu



Rys. 30. Schemat systemu DEEM (por. rysunek 12. w rozdziale 2.2.) z dołączonym modułem VUV (por. [45]).

justowania optyki modułu z wykorzystaniem promieniowania widzialnego. Produkt oferowany przez ww. firmę wymagał jednak istotnej adaptacji konstrukcyjnej, aby umożliwić późniejsze kalibrowanie położenia plamki na powierzchni próbki i wyjustowanie jej względem osi elektrooptycznej obiektywu. W tym celu został zaprojektowany element łączący flanszę wyjściową modułu VUV z flanszą na porcie systemu DEEM, zrealizowany przez producenta razem z zamówionym modułem. Na rysunku 30. przedstawiono schemat systemu DEEM z dołączonym modułem HIS 14 MONO.

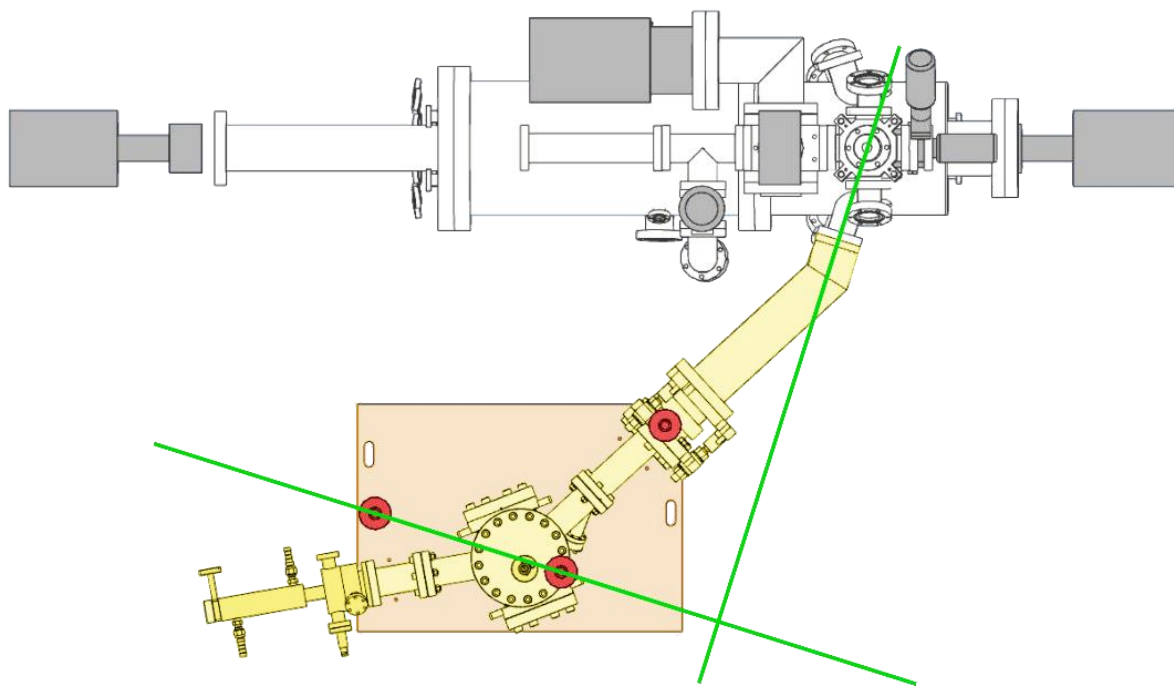
W ramach spełnienia wymogów specyfikacji złożonego zamówienia, producent uzyskał pożądaną parametry wiązki dotyczące średnicy plamki w ustalonej odległości od lustra, skorelowanej z geometrią układu DEEM. Wynosiła ona ok. 100  $\mu\text{m}$ , przy czym maksimum intensywności obejmowało obszar o średnicy ok. 10  $\mu\text{m}$ . Z kolei średnica obrazowanego w spektromikroskopie obszaru powierzchni próbki, o której decyduje powiększenie obiektywu katodowego, wynosi również około 10  $\mu\text{m}$ . Z powyższych wartości wynikała konieczność zaprojektowania oraz wykonania dedykowanego układu mechanicznego, pozwalającego na integrację układu źródła fotonowego z istniejącą konstrukcją aparatury oraz jednocześnie na swobodną manipulację całym układem źródła, aby możliwe było precyzyjne wyjustowanie obu układów optycznych (tj. skorelowanie maksimum plamki ze źródła z osią optyczną obiektywu spektromikroskopu).

### **System pozycjonowania modułu wysokoenergetycznego**

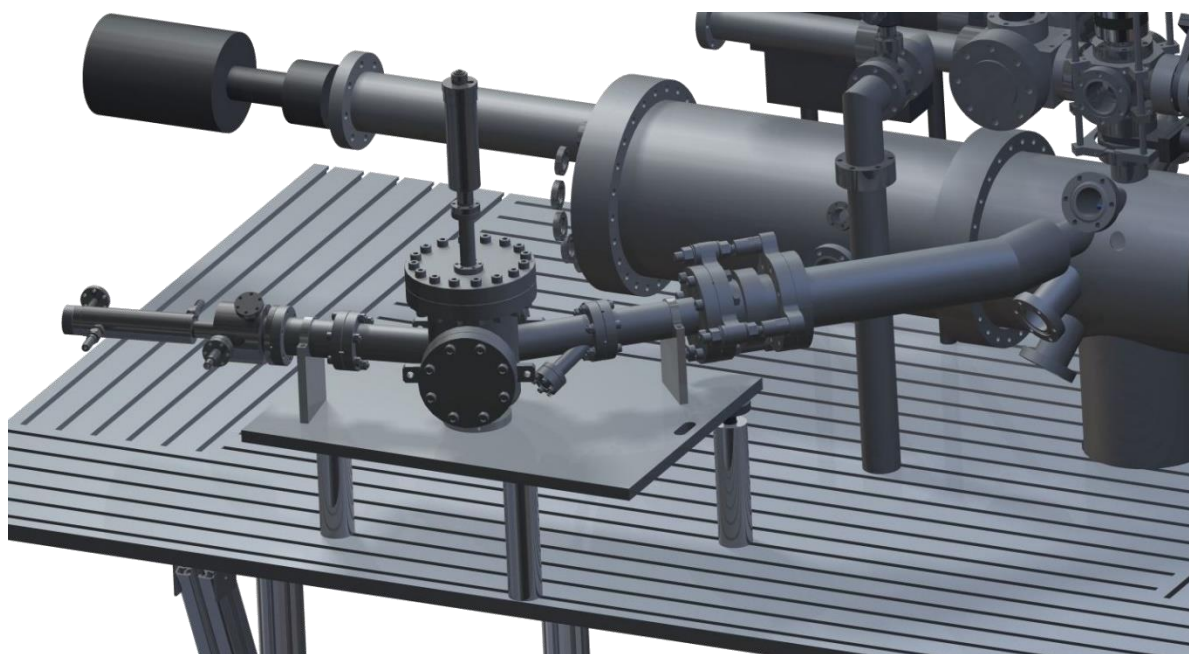
Analiza geometrii układu wykazała konieczność manipulacji układem w 5 stopniach swobody: translacji w 3 osiach X, Y i Z, oraz rotacji w osi flanszy i w osi prostopadłej do niej. Dzięki temu możliwa byłaby selektywna modyfikacja pozycji układu źródła fotonowego w wybranej osi, co znacząco ułatwiłoby żmudny proces kalibracji, polegający na poszukiwaniu maksimum sygnału elektronowego wzbudzonego z obrazowanego, kilkumikrometrowego obszaru próbki. Wymienione osie zostały przedstawione na rysunku 31.

W ramach prowadzonych przeze mnie badań i analizy możliwości pozycjonowania z wymaganą dokładnością zaproponowałem punkty podparcia (czerwone na rysunku 31.) z możliwością uwzględnienia środka ciężkości urządzenia oraz planowanych stopni swobody, tak aby możliwa była selektywna korekta położenia modułu poprzez translację we wszystkich trzech kierunkach oraz obrót wokół dwóch zdefiniowanych osi. Wymagana wysoka dokładność pozycjonowania została zrealizowana przy użyciu zaprojektowanego i wykonanego dedykowanego zestawu trzech śrub z niestandardowym, krótkim skokiem gwintu. Aby umożliwić swobodną translację modułu, śruby te zostały zakończone gniazdami na kulki

łożyskowe, których zastosowanie istotnie wpłynęło na zmniejszenie oporów ruchu modułu w płaszczyźnie poziomej. Przewidziano również dodatkowe śruby mocujące, których zadaniem było usztywnienie modułu względem stołu systemu po zakończeniu procesu justowania. Poniżej na rysunku 32. przedstawiono widok modelu omawianego rozwiązania konstrukcyjnego [64].



*Rys. 31. Geometria modułu do pozycjonowania źródła fotonowego – kolorem zielonym oznaczono dwie osie rotacji. [praca własna]*

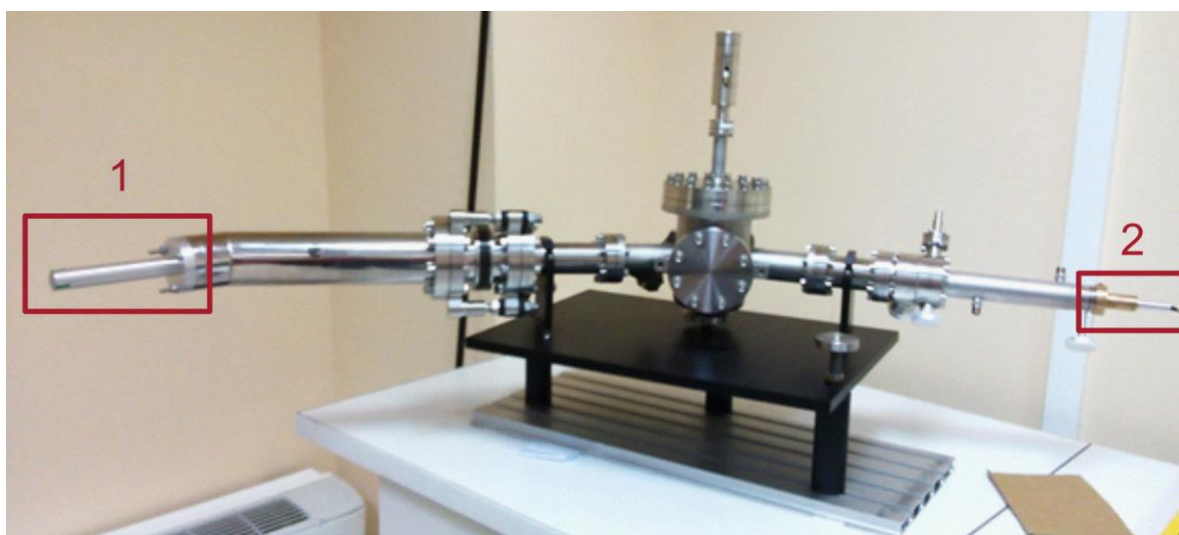


*Rys. 32. Widok modelu 3D modułu do precyzyjnego pozycjonowania wysokoenergetycznego źródła fotonowego [64].*

## Weryfikacja wstępnej kalibracji modułu

Zgodnie z wymaganiami zawartymi w zamówieniu, producent był zobowiązany do wstępnego skalibrowania modułu VUV, tak aby po zainstalowaniu go na flanszy systemu DEEM plamka wysokoenergetycznego oświetlenia trafiała z dostateczną dokładnością w środek obrazowanego obszaru. Ponieważ jednak możliwe były drobne przesunięcia podczas transportu, przed przystąpieniem do integracji modułu VUV z aparaturą spektromikroskopu podjęto próbę zgrubej weryfikacji tego ustawienia. Korzystając z dostępu do punktu, w którym powinna być skupiona wiązka fotonów, możliwe było przeanalizowanie geometrii wiązki przy użyciu lasera dostarczonego przez producenta. Do realizacji tego przedsięwzięcia konieczne było wykonanie precyzyjnego uchwytu, który umożliwił rejestrację położenia plamki w stosunku do osi flanszy wejściowej do systemu DEEM, w odległości w jakiej znajduje się próbka. Na rysunku 33. przedstawiono widok źródła VUV zamocowanego na module do pozycjonowania, z założonym wspomnianym uchwytem kalibracyjnym.

Po zainstalowaniu uchwytu na flanszy wyjściowej źródła VUV, zamocowano laser na drugim jego końcu i ustawiono płytkę monochromatora w pozycji neutralnej (bez filtrowania). Obserwacja plamki na przygotowanym ekranie uchwytu wykazała dostateczną dokładność wyjustowania modułu – znajdowała się ona w odległości około 1,5 mm od środka ekranu. Błąd mógł wynikać z niedokładności wykonania uchwytu, jednak został on uznany za akceptowalny na tym etapie prac. Następnie zmieniono położenie ekranu, mocując go na drugim końcu uchwytu. Obserwacja plamki u wyjścia z modułu, tj. w płaszczyźnie łączenia flansz, wskazywała na prawdopodobną nieprawidłowość konstrukcji układu skupiającego wiązkę, ponieważ jej

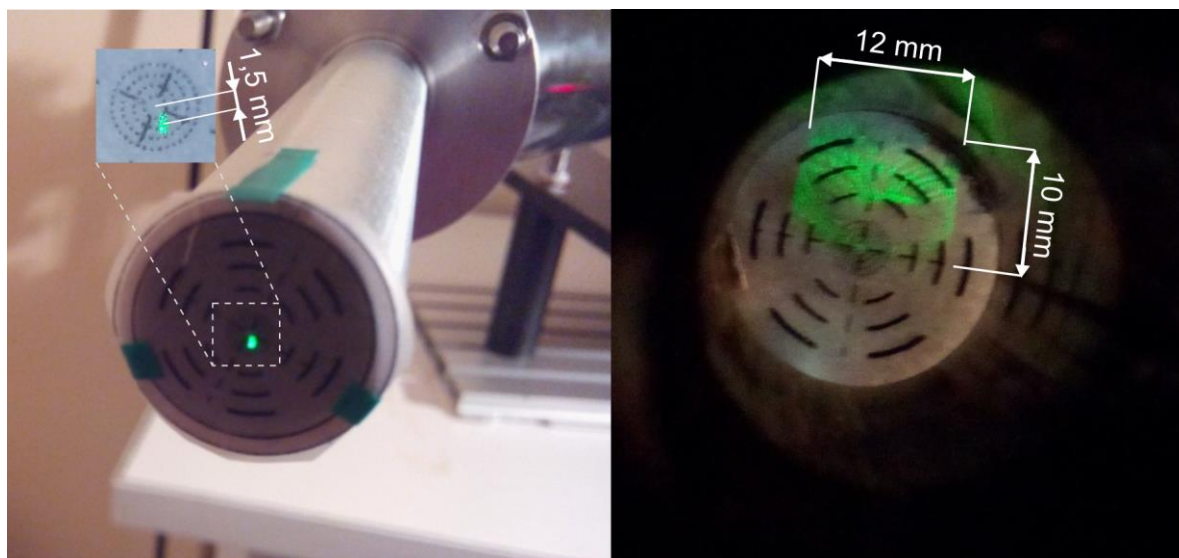


Rys. 33. Widok modułu fotonowego z założonym uchwytem kalibracyjnym (1) u wyjścia z modułu oraz laserem (2) na flanszy rewizyjnej komory wyładowczej.

[praca własna]



środek był o kilka milimetrów oddalony od centrum ekranu, a tym samym – od osi toru optycznego prowadzącego do próbki. Widok plamek na ekranie w dwóch omawianych położeniach został przedstawiony na rysunku 34.



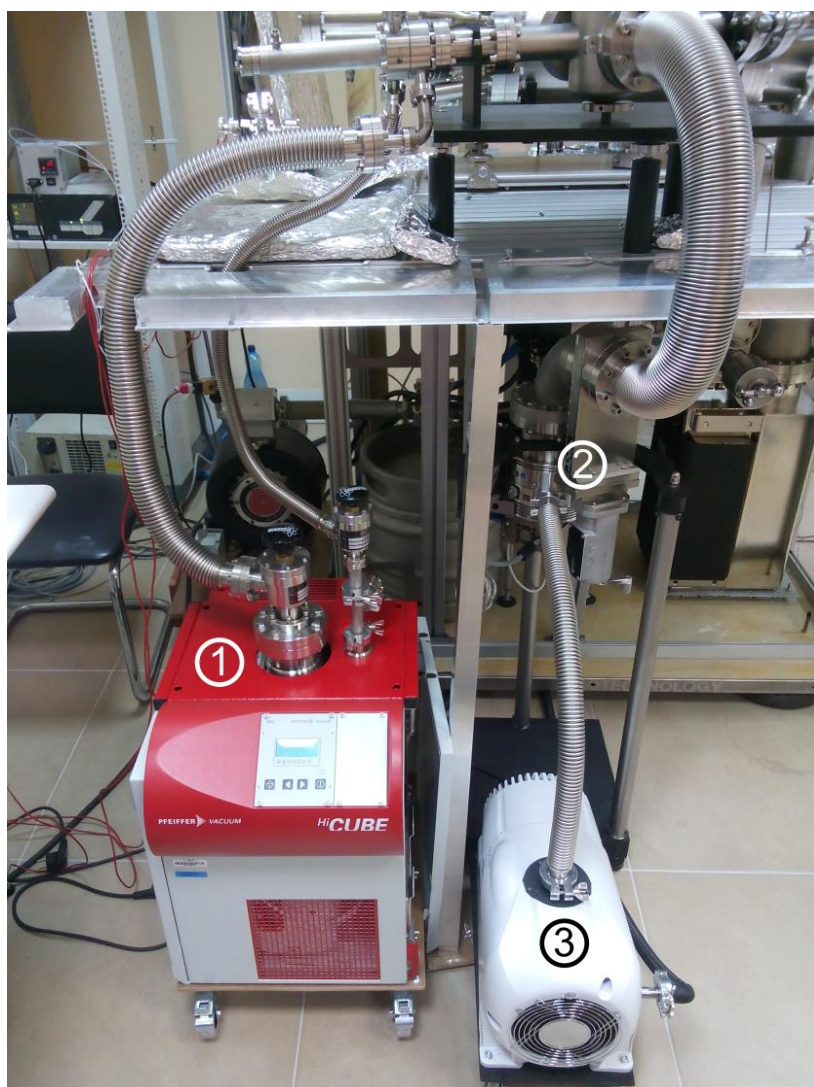
*Rys. 34. Widok uchwytu kalibracyjnego z zamocowanym ekranem półprzezroczystym – w pozycji odpowiadającej położeniu próbki (po lewej) oraz w płaszczyźnie flanszy wyjściowej (po prawej, widok wewnątrz uchwytu). [praca własna]*

Na podstawie powyższych wyników powstało przypuszczenie, że po integracji źródła do spektromikroskopu część promieniowania nie trafiłaby do otworu w obiektywie, przygotowanego dla doprowadzenia wiązki do próbki, i uległaby rozproszeniu zmniejszając tym samym intensywność odpowiedzi elektronicznej z próbki podczas docelowego eksperymentu. Postanowiono jednak na tym etapie nie podejmować zabiegów konstrukcyjnych, mających na celu zapobieżenie takiej potencjalnej sytuacji, zakładając jej późniejszą weryfikację na etapie uruchomienia całej aparatury. Po zakończeniu weryfikacji wstępnego wyjustowania źródła przystąpiono do jego integracji z systemem DEEM wraz z modułem do pozycjonowania.

### **Rozbudowa układu próżniowego**

Prawidłowa praca modułu wysokoenergetycznego, opartego na wyładowaniu w plazmie helowej, wymaga utrzymania odpowiedniego rygoru w zakresie ciśnienia panującego wewnątrz urządzenia. Istotne jest nie tylko zapewnienie zalecanego przez producenta gradientu ciśnienia w obrębie komory wyładowczej, celem uzyskania właściwego przepływu gazu, ale również – zapobieżenie propagacji gazów z tejże komory w kierunku oświetlanej próbki. Z uwagi na właściwości fizyczne promieniowania o wybranej w tej konfiguracji długości fali (silne

tłumienie przez metal, szkło) niemożliwą okazała się jednak hermetyczna separacja komory wyladowczej źródła oraz głównej komory spektromikroskopu. Z tego względu, oprócz dostarczonego wraz z zamówionym modułem zestawu pomp do komory wyladowczej, składającego się z pompy turbomolekularnej oraz suchej pompy próżni wstępnej, zastosowany został dodatkowy stopień pompowania, składający się również z dwóch takich pomp, podłączony do komory monochromatora. W założeniu taka konfiguracja miała ograniczyć przenikanie gazów z komory wyladowczej, tak aby wydajność systemu pompowania w głównej części spektromikroskopu, składającego się z pompy turbomolekularnej, jonowej i sorpcyjnej, pozwalała na utrzymanie wymaganego, ultrawysokiego poziomu próżni rzędu  $10^{-11}$  mbar. Na rysunku 35. przedstawiono fragment systemu UPS-DEEM z widocznymi pompami próżniowymi podłączonymi do modułu wysokoenergetycznego.



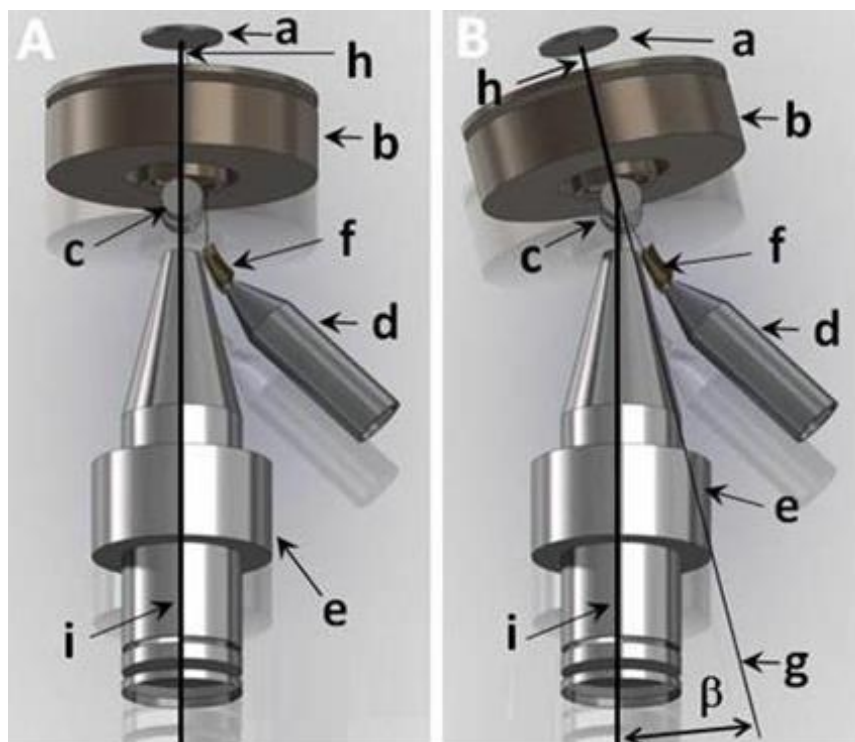
Rys. 35. Widok fragmentu zaadoptowanego do systemu DEEM modułu wysokoenergetycznego z docelowym układem pompowania. Numerami oznaczono: 1 – zestaw pompy komory wyladowczej, 2 – pompę turbomolekularną, podłączoną do komory monochromatora oraz 3 – współpracującą z nią bezolejową pompę typu scroll. [praca własna]

### 4.1.2. Koncepcja integracji działła elektronowego

Głównym zagadnieniem omawianym w ramach niniejszej rozprawy doktorskiej niewątpliwie jest rozszerzenie możliwości pomiarowych w systemie UPS-DEEM w oparciu o moduł wysokoenergetycznego oświetlenia próbki. Jednak wspomniane już w rozdziale 2. oświetlenie elektronowe stało się również elementem przeprowadzonych wstępnych prac eksperymentalnych. Konstrukcja układu elektrooptycznego umożliwia również obrazowanie z wykorzystaniem elektronów odbitych od powierzchni próbki, niosących cenne informacje m.in. o strukturze krystalograficznej (elektrony odbite elastycznie) i strukturze stanów nieobsadzonych (elektrony odbite nieelastycznie). Te komplementarne możliwości powinny być przedmiotem dalszej rozbudowy systemu i badań z jego wykorzystaniem. Wprowadzenie wiązki odbitej zgodnie z osią główną obiektywu wymaga zastosowania separatora – np. magnetycznego – aby oddzielić ją od wiązki pierwotnej. Należy zauważyć, że odchylenie wiązki elektronowej w polu magnetycznym wiąże się z wprowadzaniem istotnych aberracji geometrycznych wynikających z różnicy dróg optycznych. Wyjątkiem od tej reguły są trajektorie krzyżujące się w centrum obszaru odchylenia, tj. trajektorie tworzące obraz w danej płaszczyźnie, dla których zachodzi kompensacja tych aberracji.

W odróżnieniu od klasycznych systemów mikroskopii elektronów powolnych, takich jak np. LEEM, zaproponowana w DEEM innowacyjna koncepcja integracji działła elektronowego [44] uwzględniała przeniesienie separatora z dotychczasowego położenia w płaszczyźnie obrazowej do płaszczyzny dyfrakcyjnej bezpośrednio za obiektywem [43,45]. Dzięki temu zabiegowi, wspomniana kompensacja aberracji geometrycznych wprowadzanych przez separator zachodzi w płaszczyźnie odwrotnej, co istotnie wpływa na poprawę rozdzielczości obrazowania dyfrakcji, w odróżnieniu od dotychczas stosowanych rozwiązań w mikroskopii LEEM, w której kompensacja aberracji dotyczyła obrazu rzeczywistego. Przeprowadzona analiza wpływu kąta separacji na wielkość aberracji w płaszczyźnie obrazowej [45] wykazała jednak, że przy zachowaniu małej wartości tego kąta (ok.  $2^\circ$ ), można również zniwelować wpływ braku symetrii w stosunku do obrazu rzeczywistego, utrzymując rozdzielczość lateralną na poziomie poniżej 1 nm. Ponadto, tak mały kąt separacji, a zasadniczo – jego techniczna realizacja w postaci stosunkowo niskiej wartości indukcji pola magnetycznego, powoduje mniejszą dyspersję energetyczną wiązki obrazującej. To rozwiązanie daje dodatkową możliwość prowadzenia obserwacji cech związanych ze stratami energii przy oświetleniu elektronowym, niedostępną np. w klasycznej metodzie LEEM z powodu zbyt dużego kąta separacji. Uzyskane dzięki temu informacje, w korelacji z wynikami pozostałych trybów obrazowania w DEEM, mogą pozwolić na jeszcze

dokładniejsze poznanie struktury elektronowej badanego materiału. Na rysunku 36. przedstawiono schemat kolumny obiektywowej DEEM z uwzględnieniem dwóch położań zespołu obiektywu – do oświetlenia fotonowego (A, brak odchylenia) oraz do oświetlenia elektronowego (B, odchylenie od osi o  $2^\circ$ ).

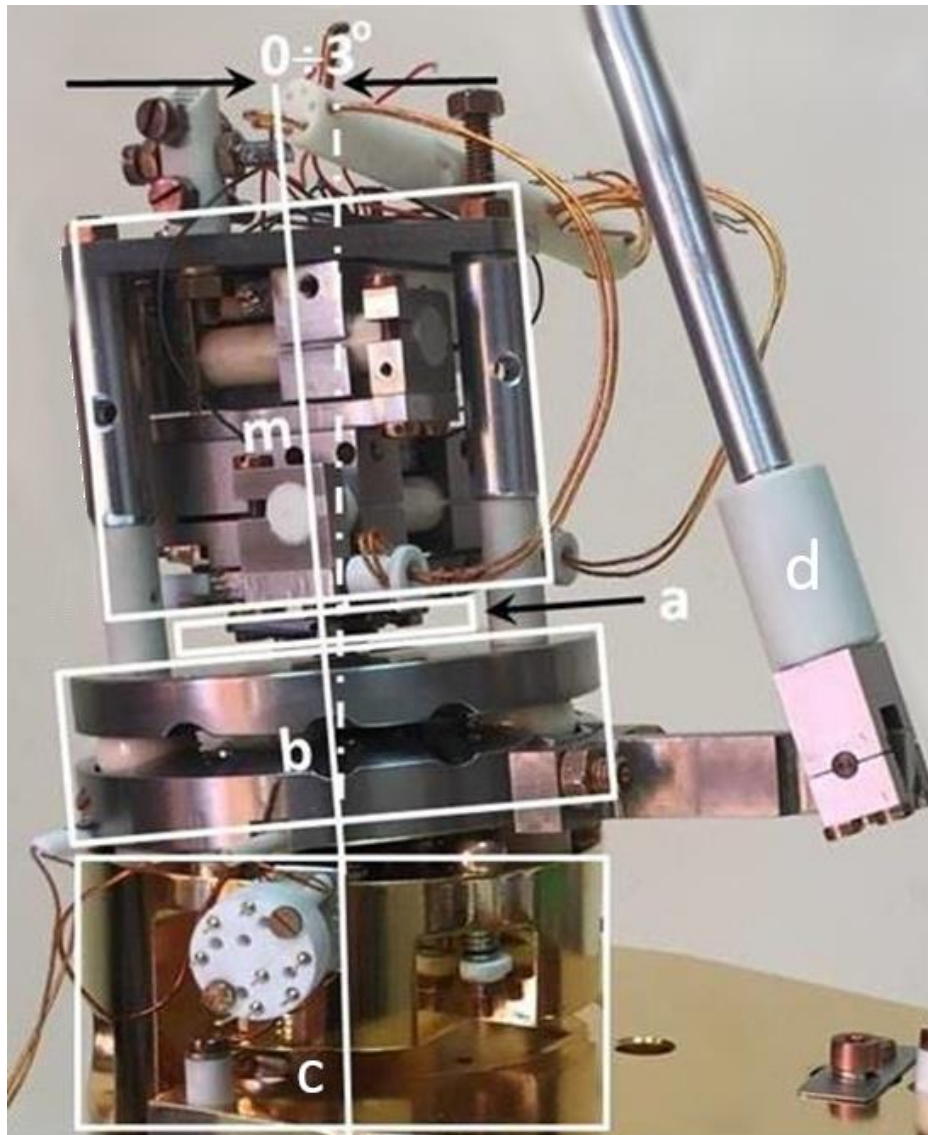


Rys. 36. Schemat kolumny obiektywowej DEEM ze zintegrowanym działem elektronowym, w dwóch położeniach – oświetlenie fotonowe (A) oraz oświetlenie elektronowe (B). Literami oznaczono: a – próbkę, b – obiektyw katodowy, c – separator oświetlenia elektronowego, d – dział elektronowe, e – soczewkę transferową, f – deflektor wiązki, g, h – oś obiektywu, i – oś kolumny obiektywowej,  $\beta$  – kąt odchylenia ( $2^\circ$ ). [44,45]

Dalsze prace eksperymentalne z wykorzystaniem oświetlenia elektronowego potwierdziły zasadność tego systemowego rozwiązania, składającego się z separatora magnetycznego w układzie obiektywowym, działu elektronowego wraz ze sterownikiem, a także mechanizmu precyzyjnego odchylenia obiektywu wraz z próbką, z wykorzystaniem specjalnej śruby mikrometrycznej. Kompletny obecny układ obiektywu przedstawiono na rysunku 37.

Uruchomienie powyższego układu oświetlenia elektronowego umożliwiło uzyskanie pierwszych obrazów dyfrakcyjnych przykładowej próbki. Ponieważ jednak ich znaczenie w kontekście niniejszej rozprawy jest nierozdzielnie związane z wynikami obrazowania z oświetleniem fotonowym, ich prezentacja oraz wstępna interpretacja została uwzględniona w rozdziale 4.2.1, przy omówieniu pozostałych rezultatów prac eksperymentalnych.





Rys. 37. Widok fragmentu kolumny obiektywowej po implementacji mechanizmu odchylania. Literami oznaczono: a – próbkę, b – soczewkę katodową, c – dalszą część kolumny obiektywowej, d – ramię manipulatora odchylającego soczewkę wraz z próbką, m – mechanizm przesuwu próbki. [45]

### 4.1.3. Uruchomienie systemu DEEM z zaadaptowanym modułem wysokoenergetycznym

#### Przygotowanie próżni

Uzyskanie i utrzymanie warunków ultrawysokiej próżni (UHV) jest *condicio sine qua non* w realizacji wiarygodnych badań dotyczących zjawisk powierzchniowych. Dedykowane rejestracji i analizie tych zjawisk stanowisko pomiarowe UPS-DEEM wymagało w tym

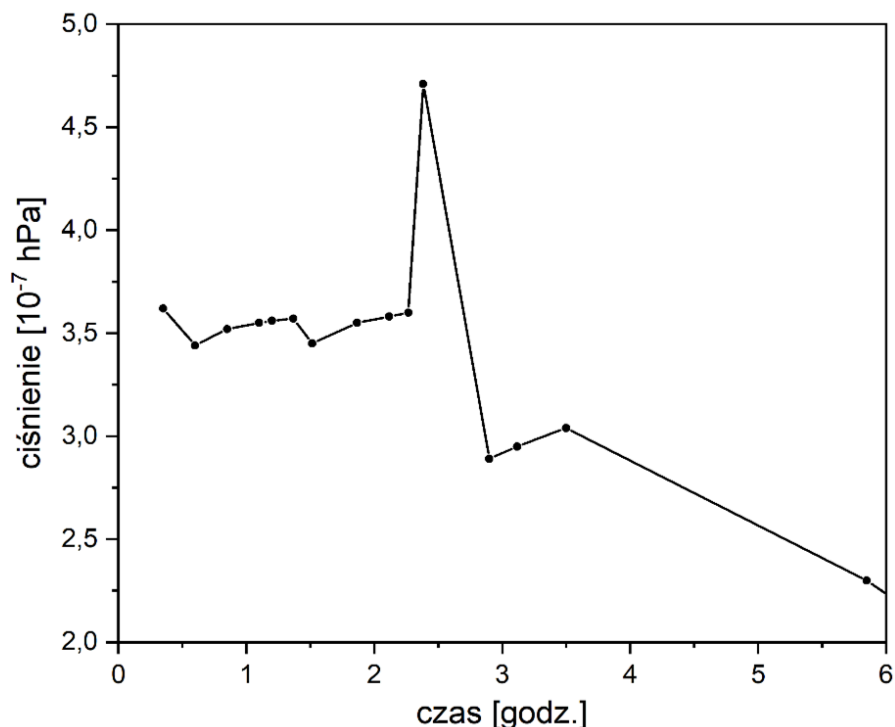
względnie szczególnej staranności w doborze materiałów i przestrzegania restrykcyjnych zasad tworzenia konstrukcji próżniowych zapewniających zanedbywalną obecność gazów reszkowych w obszarze próżniowym próbki. Dotyczyło to zarówno eliminacji wirtualnych gazów reszkowych z wewnątrzpróżniowych elementów elektroptycznych i mechanicznych, jak też hermetyczności obudowy próżniowej na poziomie szczelności helowej. Niestety, w przypadku tak zaawansowanego układu pomiarowego składającego się z tysięcy elementów konstrukcyjnych, jakim jest stanowisko UPS-DEEM, nie udało się uniknąć wielokrotnych korekt w miejscach spawania i połączeń próżniowych. Było to tym bardziej pracochłonne, że ostateczna weryfikacja hermetyczności mogła nastąpić dopiero po długotrwałej procedurze uzyskiwania ultrawysokiej próżni. Ważny rozdział tej skomplikowanej procedury stanowi proces wygrzewania aparatury, który ma na celu odparowanie zanieczyszczeń zaadsorbowanych na wewnętrznych powierzchniach systemu próżniowego oraz jego elementach konstrukcyjnych, w głównej mierze – wody. Konieczne było zatem uzyskanie i utrzymanie przez ok. kilkadziesiąt godzin temperatury na poziomie 200°C. Należało przy tym kontrolować temperaturę niektórych wrażliwych komponentów wewnątrz systemu, takich jak piezoelektryczny mechanizm przesuwu próbki czy apertur. W tym celu do wnętrza systemu próżniowego przez dedykowane przepusty wprowadzono termopary monitorujące temperaturę w jego newralgicznych obszarach (dopuszczalna temperatura: 150°C).



*Rys. 38. Widok rozbudowanej konstrukcji obudowy do wygrzewania systemu DEEM w trakcie demontażu po procesie wygrzewania. [praca własna]*

Do osiągnięcia zadanej wartości wykorzystane zostały dwa piece elektryczne z wentylatorami, wraz z systemem automatycznego sterowania ich pracą w oparciu o pomiar temperatury na zewnątrz i wewnątrz spektromikroskopu. Aby proces grzania był wydajny, zastosowano także obudowę z materiałów izolacyjnych odpornych na wysokie temperatury, takich jak wełna szklana i ceramiczne płyty izolacyjne. Przed przystąpieniem do uruchomienia całego systemu, istniejąca konstrukcja obudowy musiała zostać znacząco zmodyfikowana z tytułu rozszerzenia aparatury o źródło fotonów. Widok częściowo zdemontowanej obudowy do wygrzewania przedstawiony został na rysunku 38.

Po przygotowaniu konstrukcji obudowy przystąpiono do procesu pompowania oraz wygrzewania aparatury, który ostatecznie trwał kilkadziesiąt godzin. Na początkowym jego etapie zapisywano wartość ciśnienia panującego wewnątrz spektromikroskopu, aby zarejestrować zjawisko odparowania wody. Jak można zauważyć na rysunku 39., po ok. dwóch godzinach wystąpił gwałtowny wzrost ciśnienia, po którym jego wartość zaczęła dość dynamicznie spadać. Powyższe wyniki potwierdzają fakt, że dla uzyskania wysokiej jakości próżni w tego rodzaju układzie, koniecznym jest zastosowanie wysokiej temperatury wygrzewania, która ułatwia usunięcie związków zaabsorbowanych na wewnętrznych elementach aparatury.



Rys. 39. Wykres zmian ciśnienia w komorze spektromikroskopu w czasie procesu wygrzewania aparatury. [praca własna]

## Uruchomienie i kalibracja modułu wysokoenergetycznego

Mimo utrudnionej i wymagającej, ze względu na geometrię wiązki fotonowej, weryfikacji wstępnego justowania wysokoenergetycznego oświetlenia VUV, zdecydowano się ostatecznie zbadać jego efektywność już po integracji z systemem DEEM. W tym celu przeprowadzono zaleconą przez producenta procedurę uruchomienia źródła, uwzględniającą również uruchomienie chłodzenia komory wyładowczej oraz podłączenie źródła helu. Sprawdzenie i poprawa wyjustowania modułu, a przy okazji – zmierzenie maksymalnej intensywności oświetlenia, realizowane było z wykorzystaniem zjawiska fotoelektrycznego, zachodzącego w obszarze oświetlonej ze źródła próbki. Aby możliwe było rejestrowanie generowanego w ten sposób fotoelektronowego sygnału, do elektrody obiektywu oraz próbki podłączono napięcie wyciągające o wartości ok. 50 V, oraz włączono w obwód elektrometr Keithley 610C.

Monitorowanie sygnału fotoelektronowego podczas manipulacji położeniem i orientacją źródła VUV pozwoliło znaleźć jego maksimum i tym samym ustalić optymalne położenie modułu. Jednak zarejestrowana wartość (20 nA) była kilkakrotnie niższa niż ta podawana przez producenta. Najbardziej prawdopodobnym wyjaśnieniem tego stanu rzeczy był fakt stosowania przez niego dedykowanego fotodetektora o wyższych przekrojach czynnych na fotoemisję (w UPS-DEEM *in situ* wykorzystywana była docelowa molibdenowa próbka). Istotny wpływ mogły mieć również wcześniej zdiagnozowane problemy z geometrią wiązki na wejściu do DEEM, które mogły być związane zarówno z dokładnością wykonania i justowania części mechanicznych, jak również z monochromatorem, który wchodzi w skład modułu VUV. Dla usprawnienia procedury kalibracji wiązki fotonowej, aktywowano wstępnie wiązkę fotonów pochodzącą bezpośrednio z komory wyładowczej. Przeprowadzone prace testowe i kalibracyjne wykazały, że niewielki wycinek kąta bryłowego konwergentnej wiązki fotonowej nie wpisuje się optymalnie w kąt akceptacji obiektywu i próbki, zdefiniowany przez: jej centrum, niewielki otwór w ekranie magnetycznym i oś iluminacji. Niewielkie przesunięcie tej osi względem osi bocznej flanszy akcesyjnej rzędu 1-2 mm wynika z addytywnego dystansu (sumującego się na kolejnych uszczelkach CF), spowodowanego ich trudnym do kontrolowania, losowym dociskiem. Omówione prace testowe układu UPS-DEEM wskazały na możliwość poprawy kalibracji, wynikającą z uzupełnienia systemu o próżniowy mieszek korygujący wspomniane niedopasowanie.

Niemniej jednak, mimo zaistniałych problemów kalibracyjnych skutkujących niewielką redukcją intensywności, należy wyraźnie stwierdzić, że zasadniczy cel wprowadzonych zmian konstrukcyjnych został osiągnięty, tj. zaproponowane rozwiązanie konstrukcyjne wraz



z uruchomionym źródłem fotonowym umożliwiło oświetlenie próbki wysokoenergetycznymi fotonami. Potwierdzają to wyniki przeprowadzonych w następnej kolejności wstępnych eksperymentalnych prac badawczych.

## **4.2. Eksperymentalna weryfikacja obrazowania struktury elektronowej**

Podczas prowadzenia prac konstrukcyjnych dokonano wyboru materiału, jaki miał później posłużyć do wykonania pierwszych prób obrazowania. Zdecydowano o przygotowaniu próbki wykonanej z molibdenu, a ściślej rzecz biorąc – tlenku molibdenu(IV)  $\text{MoO}_2$ , cienkiej warstwy utlenionej powierzchni tego metalu. Wybór tego związku podyktowany był faktem, iż często pojawia się on w najnowszej literaturze z dziedziny dotyczącej badań powierzchni, a co za tym idzie – jego parametry fizykochemiczne są dobrze zbadane i opisane. Opublikowane dane przyjęto jako referencyjne, co ułatwia walidację i korelację wyników uzyskiwanych nową metodą charakteryzacji z zastosowaniem spektroskopii DEEM.

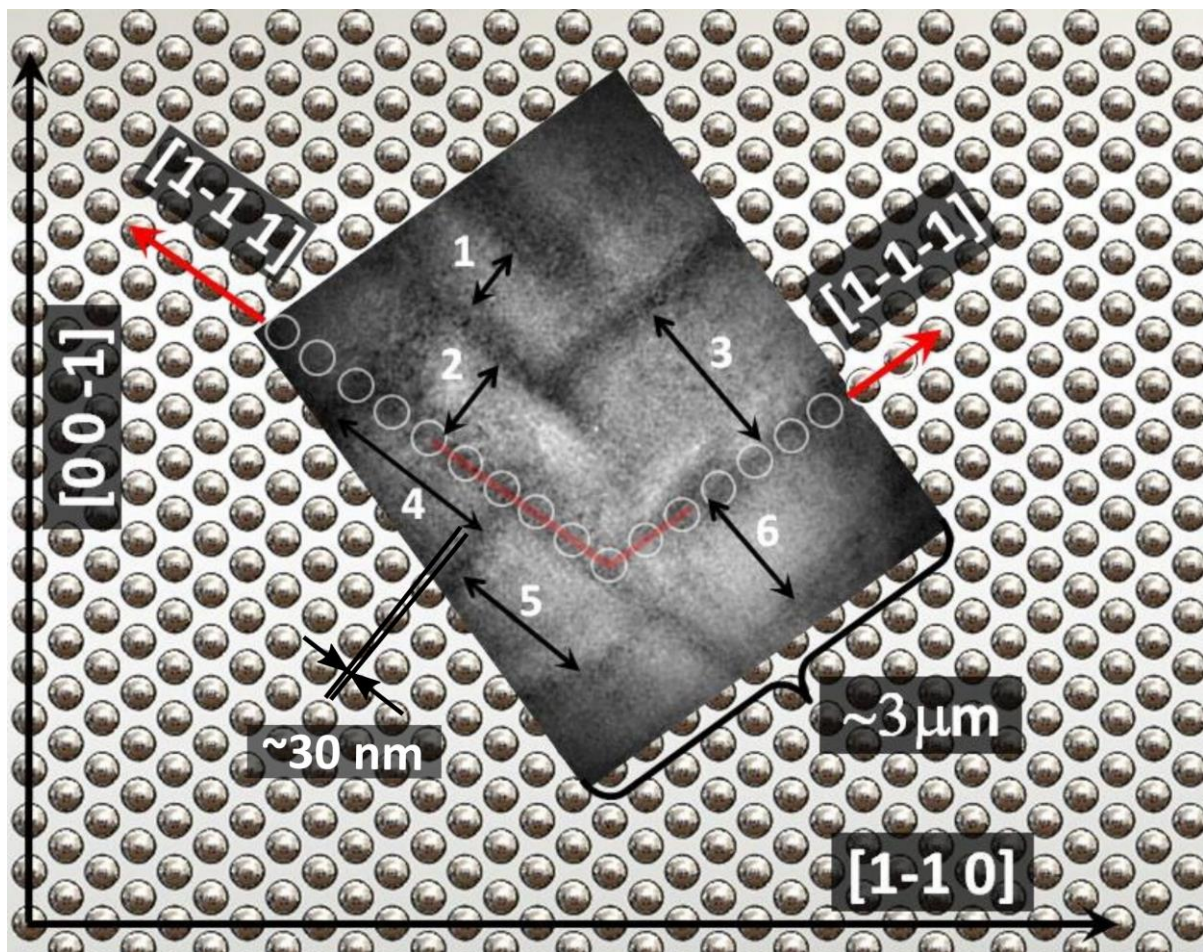
### **4.2.1. Wstępne badanie eksperymentalne w układzie rzeczywistym**

Pomimo posiadania przez stanowisko UPS-DEEM własnego układu wymiany próbki ze służą próżniową, ze względu na opisane wcześniej techniczne zaawansowanie procedury kalibracyjnej, opisany we wstępie monokryształ molibdenu umieszczono w systemie jeszcze przez procedurą przygotowania próżni. Pierwszy etap zaplanowanego eksperymentu polegał na kalibracji torów elektrooptycznych pod kątem prawidłowego ogniskowania, powiększenia oraz stygmatyzacji obrazu. Po uzyskaniu pożądaných parametrów możliwa była rejestracja pierwszych obrazów badanej próbki we wszystkich trzech dostępnych trybach obrazowania – rzeczywistego i odwrotnego z wykorzystaniem źródła fotonowego, oraz dyfrakcyjnego z wykorzystaniem wstępnie uruchomionego działu elektronowego. W tym miejscu należy jednak zaznaczyć, że wspomniany wcześniej mieszek, justujący transferową soczewkę dyfrakcyjną wzdłuż jej osi elektrooptycznej, pozwoliłby na płynną zmianę powiększenia niezależnie od energii obrazujących elektronów, a tym samym na optymalną kalibrację układu w torze obrazowania dyfrakcyjnego. Realizacja tej modyfikacji elektrooptycznej na dalszym

etapie rozwoju techniki UPS-DEEM ułatwi w praktyce eksperymentalnej redukcję maksymalnych powiększeń obrazów w przestrzeni wektora falowego i zwiększenie pola widzenia sieci odwrotnej.

Pierwsze prace testowe przeprowadzono z wykorzystaniem utlenionej powierzchni molibdenu o orientacji (1 1 0). Testowa próbka wykonana została z monokrystalicznego pręta o średnicy ok. 10 mm z osią zgodną z kierunkiem krystalograficznym [1 1 0]. Prostopadle do tego kierunku, z tolerancją kątową  $\pm 0,25^\circ$  ustaloną na podstawie dyfrakcji rentgenowskiej, wycięto z niego metodą elektroerozji WEDM (ang. *Wire Electrical Discharge Machining*) krążek o grubości ok. 0,7 mm. Powierzchnia badanej struktury została przygotowana zgodnie z przyjętymi procedurami. Wielostopniowy proces polerowania poprzedzony został kalibracją kąta montażu w uchwycie polerskim przy użyciu precyzyjnego goniometru rentgenowskiego, co zapewniało redukcję o rząd wielkości kierunkowego błędu do wartości  $\pm 0,025^\circ$ . Procedurę przygotowania monokrystalicznej powierzchni po stronie powietrza kończyło chemiczno-mechaniczne polerowanie w roztworze żelazocyjanku potasu  $K_4[Fe(CN)_6] \cdot 3H_2O$ , mycie w acetonie i płukanie w wodzie dejonizowanej. Zanieczyszczenia objętościowe usuwane były natomiast w próżni metodą długotrwałego wygrzewania w tlenie przy ciśnieniu parcjalnym ok.  $10^{-6}$  mbar ( $10^{-4}$  Pa) w temperaturze ok. 1300 K. Po usunięciu domieszek objętościowych i wielokrotnych flesztach temperaturowych ma miejsce (przy braku zanieczyszczeń powierzchniowych) utlenianie atomów czystej powierzchni molibdenu. Tak przygotowaną powierzchnię wykorzystano do przeprowadzenia pierwszych prac badawczo-testowych opisanych wcześniej trybów pracy systemu UPS-DEEM.

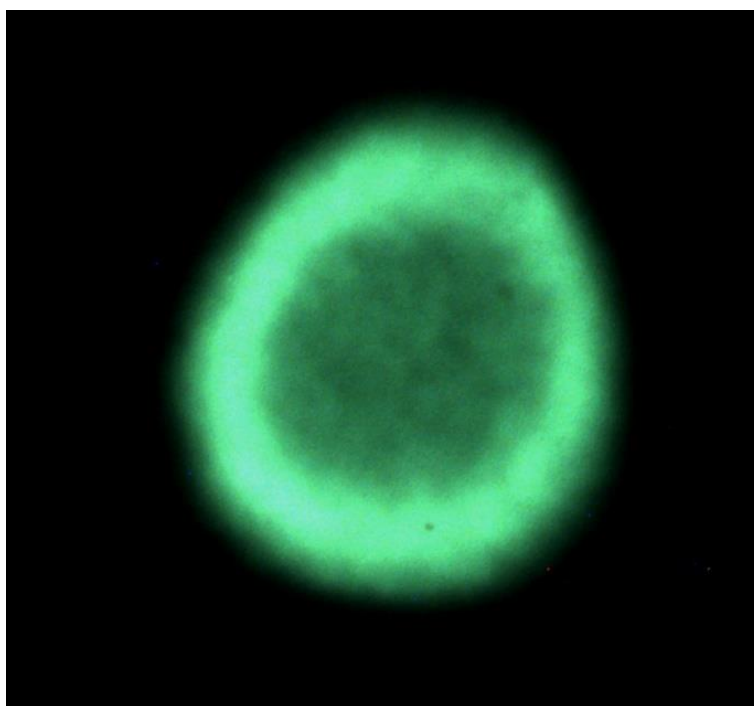
Rysunek 40. przedstawia wynik obrazowania powierzchni materiału. Wstępnie dobrany zakres obrazowanych w analizatorze energii fotoelektronów (5 eV) umożliwił zaobserwowanie wyraźnych struktur liniowych, układających się wzdłuż dwóch głównych, ułożonych pod wzajemnym kątem  $109,5^\circ$ , kierunków [1 -1 1] oraz [1 -1 -1]. Kierunki te korespondują z rzędami atomowymi największego upakowania dla ściany (1 1 0), które z kolei determinują rozkład tarasów atomowych na powierzchni z uwzględnieniem tolerancji kątowej (ang. *miscut*) w procedurze jej preparatyki. Zgodnie z zastosowaną procedurą, dla kąta inklinacji powierzchni (1 1 0) kryształu ok.  $0,025^\circ$  (wynikającego z niedokładności mechanicznych w czasie kalibracji osi krystalograficznej i procedury polerowania) oraz dla wartości  $3,15 \text{ \AA}$  stałej atomowej sieci krystalograficznej molibdenu, średnia szerokość tarasów pojedynczych stopni atomowych wynosi  $0,51 \text{ \mu m}$ , zaś podwójnych – energetycznie mniej prawdopodobnych –  $1,02 \text{ \mu m}$ .



Rys. 40. Obraz powierzchni tlenku molibdenu(IV) – wynik obrazowania rzeczywistego, zorientowany i umieszczony na tle rysunku struktury kryształu molibdenu. Oznaczono wybrane kierunki krystalograficzne, szerokości widocznych stopni atomowych (nry 1-6) oraz szerokość połówkową rozmycia krawędzi. [45]

Uwzględniając wielkość pola widzenia w obrazie na rysunku 40. równą ok. 3  $\mu\text{m}$ , można oszacować szerokości stopni atomowych (oznaczonych strzałkami 1-6) na 0,4-1,2  $\mu\text{m}$ , które pozostają w zgodzie z oszacowanymi niedokładnościami atomowymi obróbki mechaniczno-chemicznej kryształu. Na podstawie tych założeń można również oszacować rozdzielczość obrazowania, zdefiniowaną rozmyciem krawędzi stopni atomowych, którego szerokość połówkowa wynosi ok. 30 nm. Wartość ta pokrywa się z wynikami symulacji aberracji przedstawionych w rozdziale 3.3.2. (25 nm).

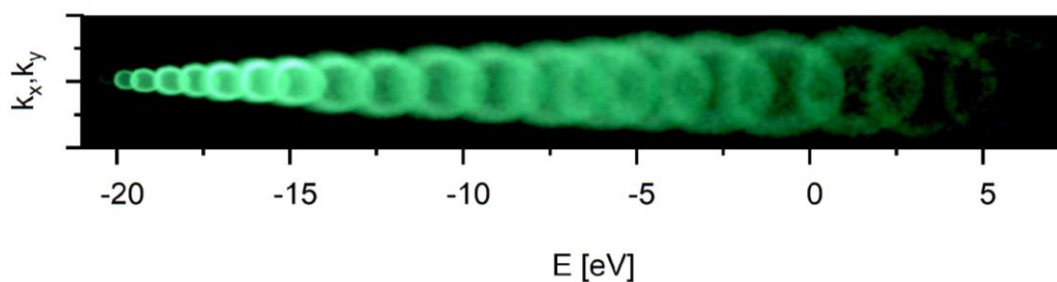
Jednocześnie, w trakcie opisanego eksperymentu dedykowanego detekcji obrazów rzeczywistych aktywowano kolumnę obrazowania odwrotnego odpowiedzialną za projekcję przestrzeni wektora falowego i rejestrowano przy jej pomocy obrazy skorelowanych struktur odwrotnych na drugim ekranie fluoroscencyjnym mikroskopu. Obu komplementarnym trybom pracy towarzyszyło niezmiennie, scharakteryzowane w rozdziale 4.1.1., pobudzenie fotonowe stanów elektronowych powierzchni. Obok wizualizacji opisanych wcześniej struktur powierzchniowych, generowało ono (naprzemiennie wzdłuż toru elektrooptycznego) dedykowany im obraz odwrotny, będący projekcją wzdłuż kierunku  $[110]$  przestrzennej konfiguracji wektora falowego, tożsamej z kątowym rozkładem emisji fotoelektronów. Informacje taką w bezpośredniej bliskości punktu symetrii  $\Gamma$  strefy Brillouina dla ściany  $(110)$  przedstawiono na rysunku 41. dla wybranej energii wiązania równej 5 eV, co odpowiada energii kinetycznej ok. 16 eV. Średnia droga swobodna elektronu o takiej energii ogranicza jego penetrację do kilku warstw atomowych. Długość koherencji jest więc zbyt mała, by długozasięgowy porządek struktury atomowej znalazł swoje odzwierciedlenie w projekcji przestrzeni wektora falowego.



*Rys. 41. Rozkład kątowy emisji fotoelektronów z badanego obszaru próbki – wynik obrazowania odwrotnego. [11]*

Na rysunku 41. widoczny jest izotropowy rozkład kątowy emisji fotoelektronów z badanego obszaru próbki o strukturze pierścienia z wyraźnie zarysowaną krawędzią oraz prawie zerową intensywnością w jego wnętrzu. Struktura ta odnosi się do bardzo niewielkich

kątów ugięcia wektora falowego, przez co wykazuje prawie idealną symetrię obrotową niezależną od kierunków krystalograficznych, wynikającą z prawie zerowej składowej wektora falowego  $\vec{k}_{\parallel}$ . Aby przeanalizować elektronowy mechanizm tego zjawiska, przeprowadzono szczegółową obserwację pierścieniowej struktury w głębi pasma walencyjnego wzdłuż krzywej rozkładu gęstości stanów w funkcji energii. Opisany w rozdziale 3.3.3. algorytm numeryczny wykorzystano do kalibracji ustawienia analizatora energii tak, aby uzyskać serię obrazów w przestrzeni odwrotnej, zachowując niezmienniczość obszaru inspekcji zdefiniowanego w kolumnie obrazu rzeczywistego (rysunek 40.). Wyniki opisaney procedury przedstawiono na rysunku 42.

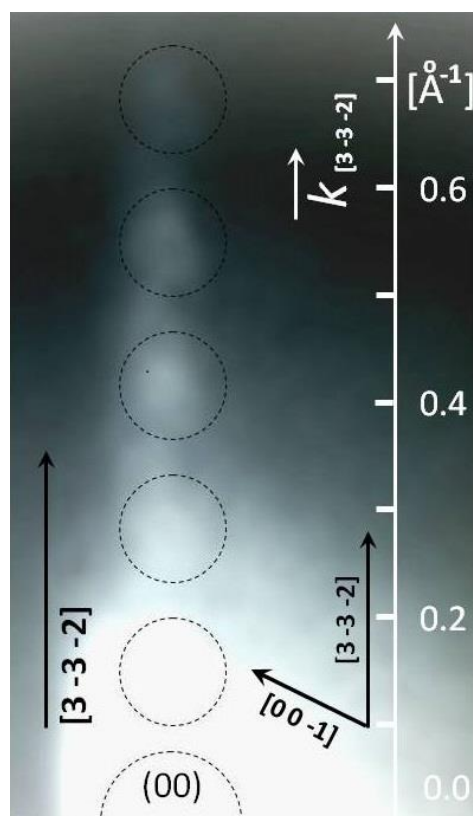


Rys. 42. Zestawienie uzyskanych rozkładów w przestrzeni wektora falowego dla różnych zakresów energii. [praca własna]

W ramach tego samego eksperymentu, w celu włączenia zjawiska dyfrakcji, nieobecnego w przypadku niekoherentnej aktywacji fotonowej, wykorzystano moduł działła elektronowego i możliwość płynnej zmiany geometrii pomiarowej, dzięki opisanemu wcześniej mechanizmowi obrotu zespołu obiektywu i piezokwarcowego manipulatora próbki. W wyniku obrotu (w płaszczyźnie wyznaczonej przez działło elektronowe i oś obiektywu) o kąt równy połowie kąta inklinacji osi elektrooptycznej działła elektronowego (wynoszącego  $4^\circ$ ), oś elektrooptyczna obiektywu staje się dwusieczną tego kąta. Cały system mikroskopowy uzyskuje zaś geometrię spełniającą wymogi symetrii zwierciadlanej, będącej *condicio sine qua non* trybu dyfrakcji elektronów elastycznie odbitych. Przy takiej właśnie geometrii przeprowadzono rejestrację projekcji monoenergetycznej sfery Ewalda na płaszczyznę (1 1 0) przy oświetleniu elektronowym. Co istotne, układ mechaniczno-elektrooptyczny kolumny obiektywowej gwarantuje zachowanie orientacji oraz położenia obrazowania względem próbki przy przejściu między oświetleniem fotonowym a elektronowym, co pozwala na korelację wyników uzyskiwanych w obu trybach. Ta zależność okazała się kluczowa przy wstępnej interpretacji przeprowadzonych badań, o której szerzej traktuje rozdział 4.2.3. Powiększony fragment obrazu odwrotnego, uzyskanego przy użyciu działła elektronowego, przedstawiony został na rysunku 43.



Na rysunku 43. pokazano obraz dyfrakcji elektronów, przedstawiający liniowy układ *superrefleksów* LEED w kierunku  $[3 -3 -2]$  charakterystyczny dla dwuwymiarowej struktury tlenku molibdenu [65]. Zgodnie z oczekiwaniami intensywność super-refleksów maleje wraz ze wzrostem adekwatnej składowej wektora falowego  $\vec{k}_{\parallel}$ . Odległość pomiędzy nimi w sieci odwrotnej wynosi ok.  $0,18 \text{ \AA}^{-1}$ , co oznacza, że dzieli ona wektor łączący refleksy  $(1 1)$  i  $(-1 0)$  wzdłuż kierunku  $[3 -3 2]$  na 17 segmentów [65]. Oznacza to, że mechanizm utleniania powierzchni  $(1 1 0)$  molibdenu prowadzi do epitaksjalnego wzrostu warstwy  $\text{MoO}_2$  o dobrze zdefiniowanym długozasięgowym porządku. Wielkość tego fragmentu obrazu odwrotnego komórki elementarnej struktury podłoża  $p(1 \times 1)$  jest zgodna z rozmiarem i orientacją pierścieniowego rozkładu emisji fotoelektronów z rysunku 41., uzyskanego w trybie obrazującej spektroskopii UPS-DEEM, co wynika z warunków eksperymentu.

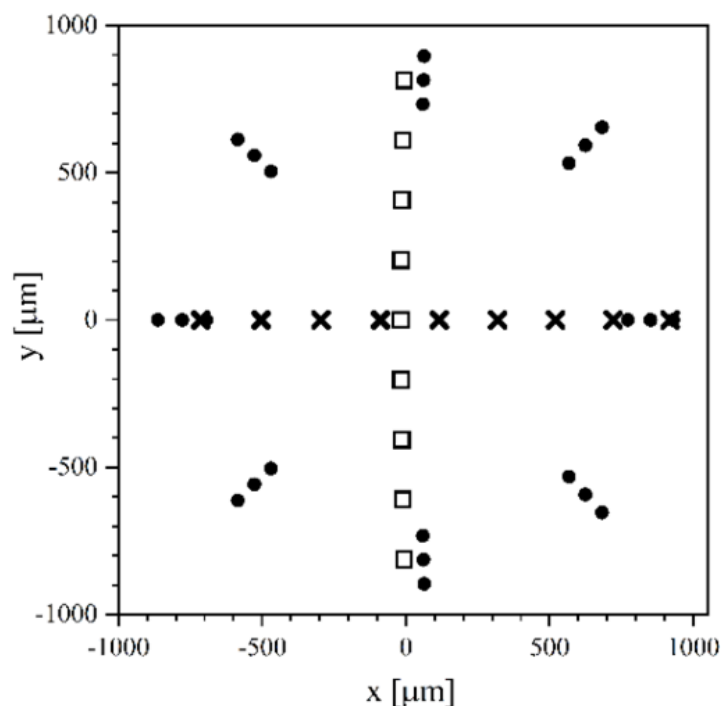


Rys. 43. Powiększony fragment należący do tzw. „superstruktury” (ang. *superstructure*) dyfrakcyjnej zmodyfikowanej tlenkiem molibdenu powierzchni zobrazowanej przy pomocy działu elektronowego w systemie DEEM przy energii 65 eV. [45]

Należy podkreślić, że wzbogacenie systemu *podwójnego obrazowania* DEEM o źródło wysokoenergetycznych fotonów doprowadziło do uzyskania globalnie unikalnego stanowiska pomiarowego, które umożliwiło po raz pierwszy **korelację lateralną i czasową pomiędzy widokiem rzeczywistym powierzchni oraz przypisanymi jej dwoma obrazami odwrotnymi z przestrzeni wektora falowego: obrazem rozkładu wektora falowego fotoelektronów aktywowanych wysokoenergetycznymi fotonami oraz obrazu elektronów ugiętych**. Możliwość jednoczesnej i wzajemnej korelacji cech uzyskanego obrazu rzeczywistego i obu obrazów odwrotnych stanowi o eksperymentalnym potencjale badawczym zaprojektowanej i zrealizowanej metodologii UPS-DEEM oraz inspiruje do dalszej jej weryfikacji.

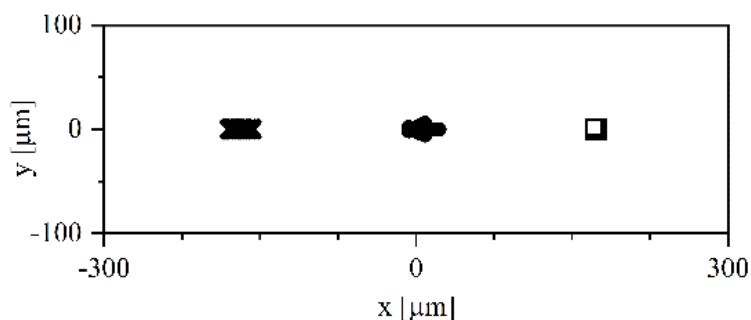
## 4.2.2. Symulacja selektywności obrazowania struktury elektronowej

Struktura rozkładów kątowych emisji elektronów, będącej rezultatem oświetlenia fotonowego, została poddana weryfikacji z wykorzystaniem opracowanego i zoptymalizowanego modelu numerycznego mechanizmu obrazowania. Celem tego postępowania było wykazanie teoretycznej możliwości odwzorowania zaobserwowanej struktury rozkładów przez układ elektrooptyczny uruchomionego spektromikroskopu, ze szczególnym uwzględnieniem analizy energetycznej w analizatorze  $\alpha$ -SDA. Przygotowano zestaw danych testowych, obejmujących przykładowe trzy struktury rozkładu kąтового emisji, różniące się energią, z których jedna odwzorowywała pierścien obecny na obrazach z opisywanego wcześniej eksperymentu, pozostałe natomiast stanowiły fikcyjne struktury liniowe. Przypisano im przykładowe energie startu z powierzchni kryształu z przedziału 2 eV, co koresponduje z energiami wiązania elektronów w paśmie walencyjnym. Przeprowadzono symulację jednoczesnego wprowadzenia wymienionych struktur obrazowych do zoptymalizowanego modelu analizatora, ustawionego w tryb obrazowania odwrotnego bez analizy energetycznej. Zarejestrowano położenia elektronów w płaszczyźnie odwrotnej po odchyleniu o  $90^\circ$  (reprezentacja danych wejściowych), w płaszczyźnie dyspersyjnej po odchyleniu o  $180^\circ$ , a także na ekranie w kolumnie obrazowania odwrotnego (*por.* rysunek 12. w rozdziale 2.2.). Wyniki tej symulacji przedstawiają wykresy na rysunkach 44.-46.



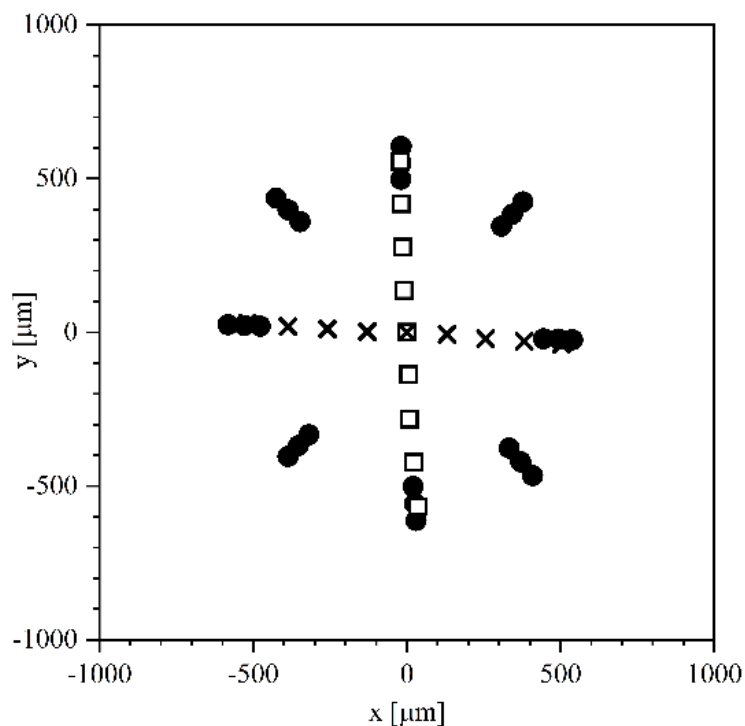
Rys. 44. Położenia elektronów w płaszczyźnie odwrotnej (po odchyleniu o  $90^\circ$ ).

Użyte oznaczenia: struktura pozioma  $\times$  0 eV, struktura pierścienia  $\bullet$  1 eV, struktura pionowa  $\square$  2 eV. [11]



Rys. 45. Położenia elektronów w płaszczyźnie dyspersyjnej (po odchyleniu o  $180^\circ$ ). Oznaczenia: struktura pozioma  $\times$  0 eV, struktura pierścienia  $\bullet$  1 eV, struktura pionowa  $\square$  2 eV. [11]

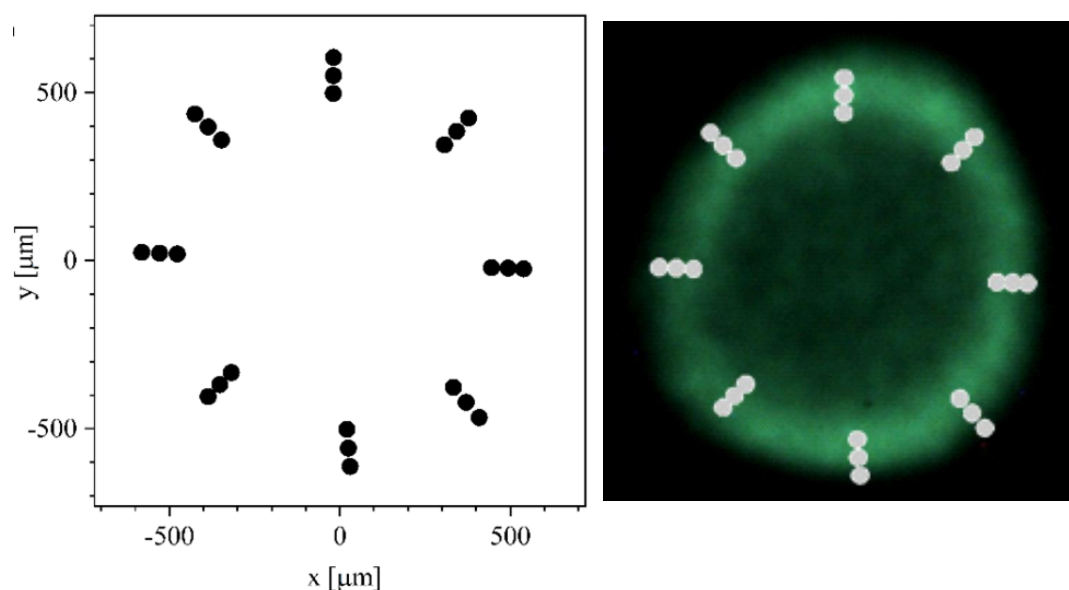
Jak można zaobserwować na rysunku 44., na tym etapie przejścia wiązki przez analizator istotną rolę zaczyna odgrywać dyspersja chromatyczna, która objawia się przesunięciem środków symetrii testowych struktur obrazowych o ok.  $\pm 100 \mu\text{m}$  względem trajektorii zerowej, tj. punktu (0,0) na wykresie. Na rysunku 45. widać z kolei skupienie wiązek tworzących poszczególne struktury, które tworzą na wykresie trzy rozmyte punkty, które to rozmycie jest objawem nieskompensowanych aberracji geometrycznych. Należy jednak podkreślić, że w tej płaszczyźnie obserwujemy obraz rzeczywisty, natomiast przedmiotem tych symulacji był obraz odwrotny. Dyspersja rzędu ok.  $200 \mu\text{m}/\text{eV}$  pokazuje, że wyizolowanie wybranej struktury w ramach analizy energetycznej obrazowania wymaga submilimetrowej precyzji pozycjonowania apertury dyspersyjnej, co jest możliwe do zrealizowania przy jej obecnej piezokwarcowej konstrukcji.



Rys. 46. Położenia elektronów na ekranie obrazu odwrotnego dla symulacji bez analizy energetycznej. Oznaczenia jak na rysunku 45. [11]



Wykres na rysunku 46. prezentuje finalny widok zobrazowanych struktur na ekranie w płaszczyźnie odwrotnej. Porównując go z danymi wejściowymi z rysunku 44. można zauważyć, że struktury uległy drobnym deformacjom. Po pierwsze – widoczne jest zniwelowanie dyspersji chromatycznej, ponieważ środki struktur pokrywają się w punkcie (0,0). Ponadto, można zauważyć, że struktury uległy pomniejszeniu (mniej więcej o 40%), a także są nieco obrócone wokół ich punktu symetrii. Są to jednak zniekształcenia, które łatwo można skorygować np. przez zmianę powiększenia ostatniej soczewki (projektującej) w kolumnie obrazującej, a także przez odpowiednie dostrojenie parametrów stygmatora w kolumnie obiektywowej (por. rys. 12). A zatem, należy przyjąć, że tego typu struktury elektronowe z przestrzeni wektora falowego są prawidłowo odwzorowywane przez analizator  $\alpha$ -SDA. Moim zdaniem stanowi to dostateczną podstawę do uznania uzyskanych przeze mnie obrazów z przestrzeni odwrotnej za wiarygodną miarę rozkładów kątowych emisji z badanej próbki, co uprawnia do podjęcia prób interpretacji tych wyników. Na rysunku 47. przedstawiono wynik symulacji, powtórzonej z zastosowaniem analizy energetycznej, tj. z aperturą dyspersyjną ustawioną na selekcję struktury o energii 0 eV, oraz jego zestawienie z obrazowaniem uzyskanym w uruchomionym spektromikroskopie. Jak widać, dane z tych dwóch obrazowań bardzo dobrze korelują ze sobą.



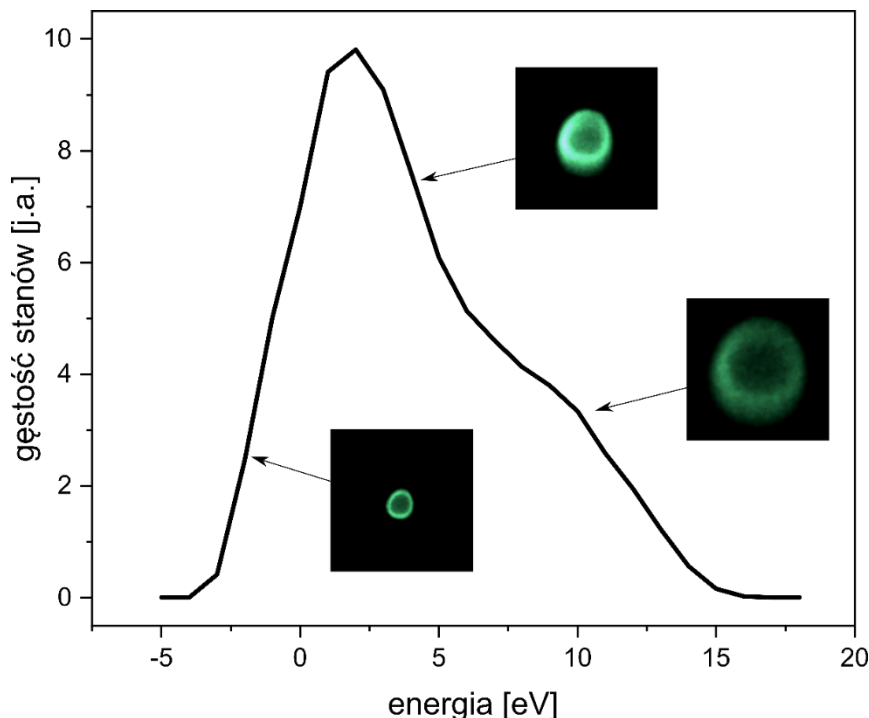
Rys. 47. Położenia elektronów na ekranie obrazu odwrotnego dla symulacji z analizą energetyczną (po lewej), oraz te same wyniki nałożone na obraz z kamery (po prawej). [11]

### 4.2.3. Wstępna analiza danych eksperymentalnych

Pomimo, iż dotychczas przedstawione wyniki są w mojej ocenie wystarczającą podstawą, aby móc odnieść się do postawionej na wstępie tezy, podjęte zostały jednak próby ich wstępnej analizy. Dzięki temu możliwe było wskazanie częściowej korelacji z wynikami z innych metod (w tym synchrotronowych), a także zaprezentowanie jakiego rodzaju informacje można wyznaczyć na podstawie obrazów z systemu UPS-DEEM, co dodatkowo podnosi wartość merytoryczną opracowanej metodologii badań.

#### Gęstość stanów

Pierwszego rodzaju analizę, którą można było przeprowadzić korzystając wyłącznie z omówionego w rozdziale 4.2.1. eksperymentu, stanowiło wyznaczenie krzywej gęstości stanów badanego materiału na podstawie zebranych rozkładów z przestrzeni wektora falowego epitaksjalnej struktury  $\text{MoO}_2/\text{Mo}$  w temperaturze pokojowej. Suma intensywności pojedynczego obrazu stanowi bowiem miarę relatywnej ilości wyemitowanych elektronów o wybranym zakresie energii. Zestawiając tę sumę dla całego zbadanego spektrum energii uzyskujemy wykres gęstości stanów, przedstawiony na rysunku 48.

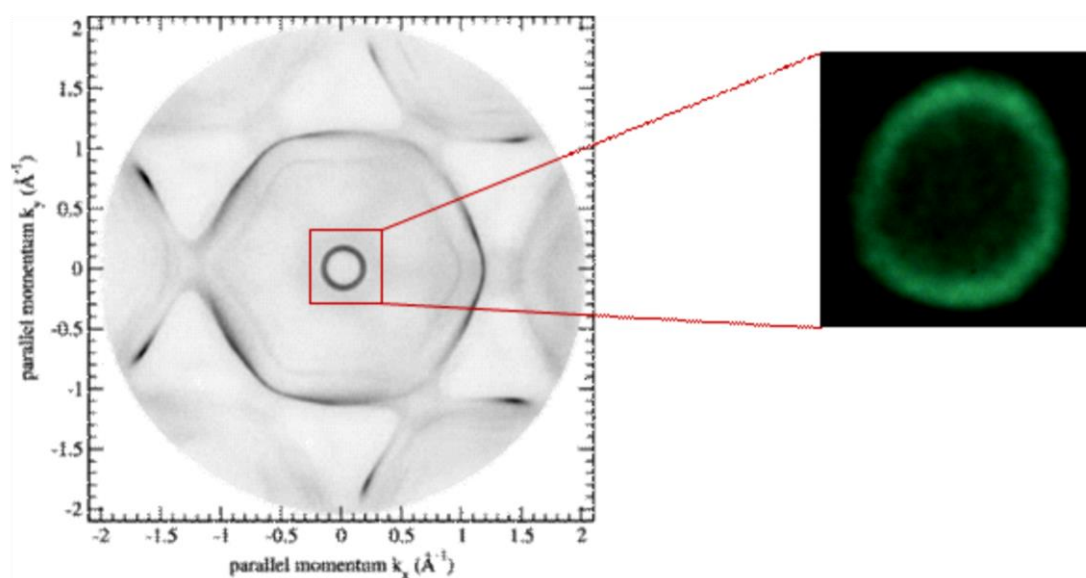


Rys. 48. Zależność gęstości stanów (w jednostkach arbitralnych) od energii wiązania w zbadanym materiale. Przedstawiono przykładowe obrazy odwrotne oraz odpowiadające im punkty na wykresie. (praca własna, por. [45])

Zgodnie z wykresem przedstawionym na rysunku 48., zaobserwowano pewne charakterystyczne zmiany (wzmocnienie) gęstości stanów wraz ze wzrostem energii wiązania, jednakże ich głębsza analiza nie była przedmiotem tej rozprawy. Należy natomiast podkreślić przewagę, jaką oferuje przedstawiona metoda względem innych sposobów wyznaczania gęstości stanów, z których większość wykorzystuje informację pochodzącą z dużego obszaru, jak to ma miejsce np. w konwencjonalnej metodzie UPS. W systemie UPS-DEEM informacja o gęstości stanów, pochodząca z obrazowania odwrotnego, jest ściśle powiązana z tym, co możemy zaobserwować na obrazach powierzchni, a zatem – możliwe jest uzyskanie powyższej zależności dla wybranego, submikrometrycznego obszaru na próbce.

### Porównanie otrzymanych wyników z wynikami z innymi metod

W ramach opisywanych tu wstępnych badań nad korelacją zebranych obrazowań z innymi wynikami, dokonano również przeglądu najnowszej literatury związanej z pokrewnymi metodami mikroskopii elektronowej, zwłaszcza typu LEEM/PEEM. Na szczególną uwagę zasługują rezultaty opublikowane w 2015 w czasopiśmie *Ultramicroscopy* [66]. Zespół kierowany przez Christiana Tusche badał próbkę złota w orientacji (111) chłodzoną ciekłym helem, dla której znane było zjawisko spinowego rozszczepienia stanów powierzchniowych Shockleya, reprezentowanych w przestrzeni wektora falowego w postaci pierścienia. W tych badaniach wykorzystana została konstrukcja mikroskopu elektronowego nanoESCA, z oświetleniem fotonowym o długości fali równej 21,2 eV (He I). Co prawda głównym ich celem było zbadanie spinowych właściwości obserwowanych rozkładów



Rys. 49. Po lewej: obraz struktury odwrotnej, zarejestrowany przy pomocy nanoESCA [66]. Po prawej: obraz odwrotny z DEEM [11]. Linia czerwona zaznaczono potencjalną korelację danych.

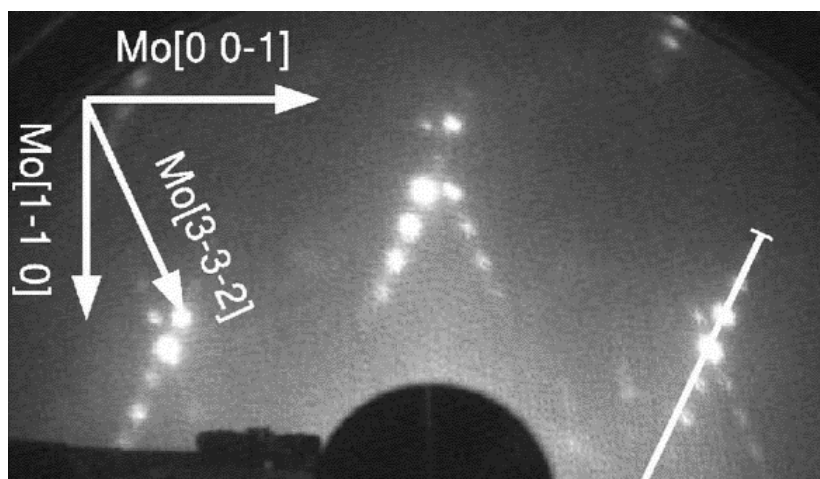
elektronów, jednak na potrzeby niniejszego opracowania ograniczono się wyłącznie do rozkładów bez analizy spinu. Warto tutaj nadmienić, iż obrazowanie obejmowało obszar w przestrzeni odwrotnej, pozwalający zaobserwować całą I strefę Brillouina. Na rysunku 49. przedstawiono omawiane wyniki dla złota, zestawione wraz z obrazowaniem tlenku molibdenu(IV) w DEEM.

Jak pokazano na rysunku 49., istnieje ścisła korelacja tych dwóch obrazów w zaznaczonym obszarze, tj. struktura i kształt tych pierścieni są bardzo podobne. Zaobserwowanie tego typu subtelnych struktur elektronowych w materiale, odpowiadających stanom powierzchniowym Shockleya [66], jest istotnym osiągnięciem w kontekście rozszerzenia możliwości badawczych uruchomionego systemu UPS-DEEM. Z powyższego porównania można również wnioskować na temat koniecznych zmian w układzie elektrooptycznym kolumny obrazowania odwrotnego. Duże ( $i$  stałe), ze względu na obecną geometrię elektrooptyczną układu analizatora  $\alpha$ -SDA, powiększenie w kolumnie obrazu dyfrakcyjnego powoduje, że rejestrowane w DEEM pole widzenia rzędu  $\pm 0,5 \text{ \AA}^{-1}$  w przestrzeni wektora falowego jest fragmentem I strefy Brillouina (o rozmiarze  $\pm 1 \text{ \AA}^{-1}$ ). Niestety, obecna konfiguracja aparatury nie pozwalała na manipulację obserwowanym obrazem w ten sposób, aby móc przeprowadzić projekcję na ekranie całej I strefy Brillouina. Na tej podstawie został wysnuty wniosek, iż konieczne będzie wprowadzenie dodatkowej soczewki w tor optyczny, aby móc przeskalować wielkość powiększenia. Jego realizacja nie była jednak przedmiotem prac opisanych w tej rozprawie.

### **Korelacja z wynikami uzyskanymi przy oświetleniu elektronowym**

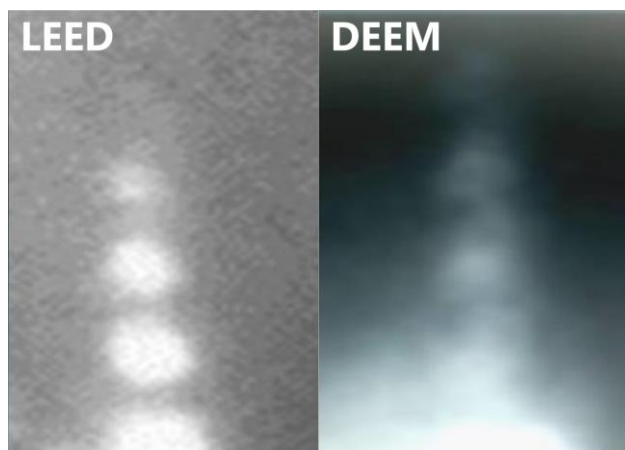
Na podstawie wyników struktury dyfrakcyjnej z oświetlenia elektronowego, w korelacji z innymi publikacjami nt.  $\text{MoO}_2$ , możliwe było wyznaczenie orientacji zbadanej próbki, a następnie przeprowadzenie analizy obrazów z oświetlenia fotonowego w kierunku wyznaczenia rozkładów w przestrzeni wektora falowego i energii. Odzwierciedlają one przestrzenną strukturę pasmową materiału, ponieważ zmiana trybu oświetlenia nie wpływa na orientację próbki, jak też na nanometryczną lokalizację obszaru analizy i obrazowania.

Konstrukcja kolumny obiektywowej, rozbudowana o mechanizm oświetlenia elektronowego, pozwala na precyzyjne nachylenie obiektywu wraz z próbką względem osi kolumny obrazującej (z punktem obrotu w jego ognisku) o kąt z przedziału  $0-4^\circ$ , jak to zostało opisane w rozdziale 4.1.2. Należy jednak podkreślić, że obrót ten nie powoduje zmiany położenia próbki względem osi optycznej obiektywu. Uprawnia to do jednoznacznej korelacji orientacji obrazów uzyskiwanych w DEEM, zarówno pomiędzy przestrzenią rzeczywistą i odwrotną, jak również pomiędzy wynikami z oświetlenia fotonowego i elektronowego.



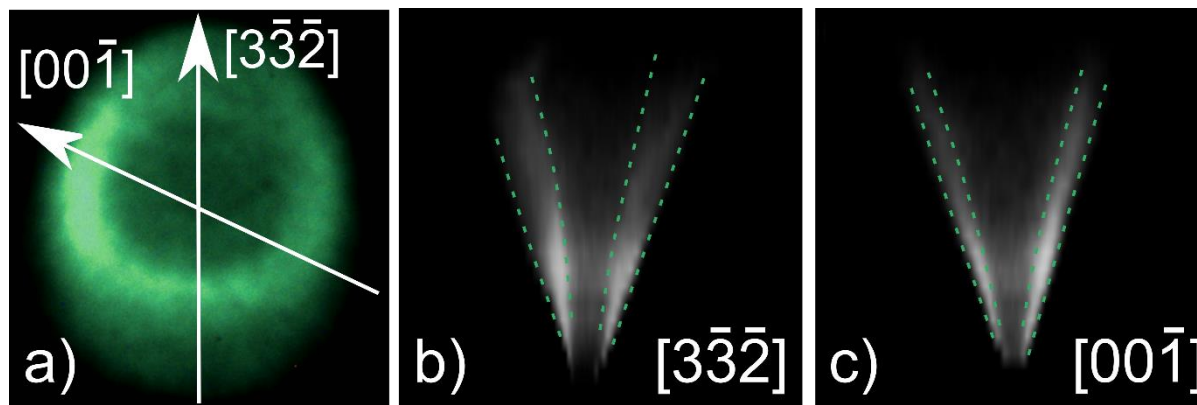
Rys. 50. Obraz dyfrakcyjny warstwy epitaksjalnej tlenku molibdenu (1 1 0) uzyskany techniką LEED. [65]

W przeprowadzonym przeglądzie literaturowym, wśród artykułów dotyczących badań nad tlenkiem molibdenu, można odszukać informacje nt. struktury dyfrakcyjnej charakteryzującej ten materiał. W publikacji, która ukazała się w 2007 roku w czasopiśmie *Physical review. B, Condensed matter*, zamieszczone zostały obrazy dyfrakcyjne utlenionej powierzchni (1 1 0) molibdenu, uzyskane z wykorzystaniem techniki LEED [65]. Można na nich zauważyć charakterystyczną liniową strukturę przecinających się *superrefleksów* (ang. *superstructure*), które układają się symetrycznie wokół refleksów dyfrakcyjnych molibdenowego podłoża (zob. rysunek 50.). Osie symetrii wyznaczone są przez kierunki krystalograficzne [1 -1 0] oraz [0 0 -1]. Oznacza to, że ten sam długozasięgowy porządek epitaksjalnej struktury MoO<sub>2</sub>/Mo realizuje się w dwóch obróconych o kąt ok. 50° kierunkach. Środek przecięcia tych superstruktur ulokowany jest w powtarzalny i symetryczny sposób w węzłach sieci odwrotnej powierzchni podłoża, a to odzwierciedla egzystencję dwóch równouprawnionych i obróconych domen w epitaksjalnym systemie rzeczywistym. Powiększony obraz analogicznej liniowej superstruktury z centrum ulokowanym w punkcie  $\Gamma$  strefy Brillouina zaobserwowany został w eksperymencie UPS-DEEM przeprowadzonym w ramach niniejszej rozprawy, co uwidoczniło na rysunku 51. W przybliżeniu kinematycznym szerokość połowkowa wiązek ugiętych superstruktur odzwierciedla średnią wielkość przypisaną jej epitaksjalnym domen. Przeprowadzony przy pomocy techniki UPS-DEEM eksperyment pozwala na wyznaczenie tej wielkości przyjmującej wartość ok. 0,01 Å<sup>-1</sup> – determinuje ona średni rozmiar długozasięgowego porządku obszarów domen MoO<sub>2</sub> na poziomie ok. 500 Å, co pozostaje w zgodności z badaniami techniką STM [65].

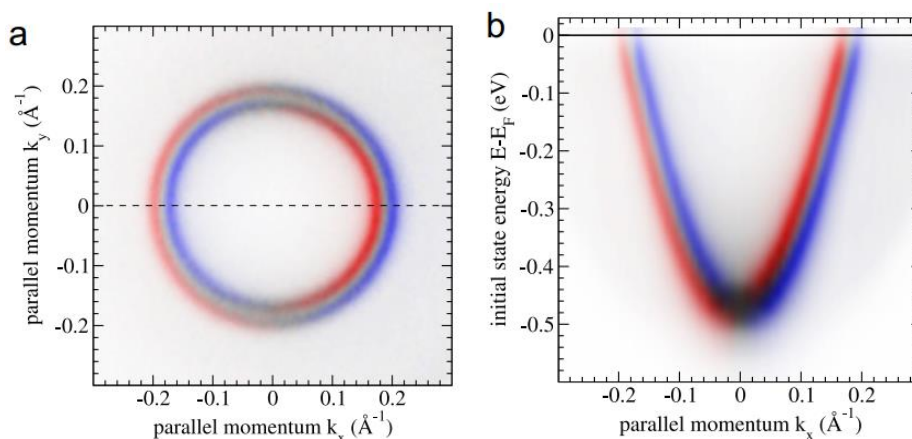


Rys. 51. Porównanie eksperymentalnych obrazów dyfrakcyjnych z metody LEED [65] oraz DEEM ( $10^5$  razy mniejszy obszar obserwacji) [45].

Po wyjustowaniu obrazów możliwe było naniesienie kierunków oraz skali na obraz uzyskany w analizowanym eksperymencie, zarówno w przypadku iluminacji elektronowej, jak i fotonowej, czemu sprzyjał fakt, że obrazy odwrotne dla obu trybów oświetlenia powstają bez zmiany orientacji próbki. Procedurę kalibracji azymutalnej zilustrowano na rysunkach 40. i 43. Pozwoliło to na jednoznaczne przypisanie obserwowanych cech w dwuwymiarowym rozkładzie gęstości stanów obsadzonych powierzchni nie tylko energiom wiązania elektronów w paśmie energetycznym, ale również jej kierunkom krystalograficznym w tym samym pomiarze. Ten unikalny atrybut energetycznej i kierunkowej selektywności techniki UPS-DEEM (przy niezmienniczości nanometrycznej lokalizacji) zaowocował pionierską analizą tych dwuwymiarowych rozkładów gęstości stanów i ich ewolucji z energią wiązania i kierunkiem krystalograficznym. W praktyce numerycznej (*post experimentum*) oznaczało to wybór i wizualizację ewolucji gęstości stanów elektronowych w jednej płaszczyźnie krystalograficznej. Rysunek 52. ilustruje tę procedurę na przykładzie rozwoju stanów elektronowych w bezpośredniej bliskości punktu  $\Gamma$  strefy Brillouina w kierunkach  $[0\ 0\ -1]$  oraz  $[3\ -3\ 2]$ . W metodach konwencjonalnych wybór krystalograficznej płaszczyzny pomiaru dokonuje się już na poziomie czasochłonnego eksperymentu przez mechaniczny obrót próbki lub detektora, co obarczone jest błędem orientacji krystalograficznej. Jedyłą, istniejącą obecnie obok UPS-DEEM, techniką obrazującą rozkład gęstości obsadzonych stanów elektronowych jest nanoESCA (ang. *imaging Electron Spectroscopy for Chemical Analysis*) [67][68], chociaż w przeciwieństwie do DEEM [44] nie dysponuje ona możliwością oświetlenia elektronowego, a przez to unikalnymi technikami dyfrakcji (LEED) i obrazowania (LEEM). Tak więc, porównanie wyników z metody UPS-DEEM możliwe jest wyłącznie z uzyskiwanymi w jedynym dostępnym w nanoESCA trybie obrazowania struktury elektronowych stanów obsadzonych przy iluminacji fotonowej.



Rys. 52. (a) Rozkład elektronów z eksperymentu DEEM z oświetleniem fotonowym, z naniesionymi wektorami wybranych kierunków krystalograficznych. (b, c) Rozkład emisji elektronów w zależności od położenia wzdłuż wybranego wektora falowego (oś pozioma) oraz energii wiązania (oś pionowa). [praca własna]



Rys. 53. (a) Rozkład elektronów z eksperymentu opisanego w publikacji referencyjnej. Linijką przerywaną zaznaczono przekrój, który przedstawiony jest obok. (b) Rozkład elektronów wzdłuż wybranego wektora falowego (oś pozioma) oraz energii wiązania (oś pionowa) [34].

W przytoczonym artykule C. Tusche i in. [66] dokonali podobnej analizy obrazowania, uzyskując porównywalne rezultaty, które zostały przedstawione na rysunku 53. Rozkłady z rysunków 52.b,c i 53.b cechują się podobną quasi-paraboliczną strukturą, chociaż rozmycie gęstości stanów obsadzonych (oznaczone liniami przerywanymi) w kierunku  $[3 -3 2]$  (rys. 52.b) wydaje się być większe, niż w kierunku  $[0 0 -1]$  (rys. 52.c). Głębsza interpretacja tych obserwacji wykracza na tym etapie poza metodologiczno-technologiczny aspekt niniejszej rozprawy, której ramy wyznaczało opracowanie pionierskiej metodologii UPS-DEEM i empiryczne wykazanie jej potencjału badawczego.



### 4.3. Podsumowanie

W rozdziale 4. opisano prace konstrukcyjne oraz eksperymentalne, przeprowadzone przez autora w ramach realizacji zaproponowanej i teoretycznie potwierdzonej możliwości obrazowania z wykorzystaniem wysokoenergetycznego oświetlenia próbki w spektromikroskopie DEEM. Przedstawiony został proces adaptacji dedykowanego źródła fotonowego, który obejmował również projekt i wykonanie systemu precyzyjnego pozycjonowania. Uruchomienie nowego modułu systemu zostało poprzedzone jego wstępną kalibracją optyczną, a także rozbudową obudowy do wygrzewania oraz rozszerzeniem układu pomp próżniowych. Przeprowadzono następnie procedurę przygotowania próżni oraz ocenę efektywności oświetlenia na podstawie pomiaru fotoprądu. W pierwszej części rozdziału opisano również eksperymentalny aspekt koncepcji oświetlenia elektronowego, wraz z innowacyjnym rozwiązaniem elektrooptyczno-mechanicznym, pozwalającym na przełączanie trybu pracy mikroskopu między dwoma typami oświetlenia.

W drugiej części rozdziału zawarty został opis eksperymentu wykonanego na tak przygotowanym systemie UPS-DEEM, który dotyczył pierwszych prób jednoczesnego obrazowania w dwóch przestrzeniach – rzeczywistej i odwrotnej – z wykorzystaniem wysokoenergetycznego oświetlenia fotonowego, uzupełnionego zastosowaniem źródła elektronowego. Przedstawione i opisane zostały wyniki tego eksperymentu, ze szczególnym uwzględnieniem korelacji wyników pochodzących z dwóch trybów oświetlenia. Zamieszczono także wstępną analizę obrazowania w odniesieniu do wyników prac innych zespołów badawczych, która w ocenie autora stanowi dostateczną podstawę dla potwierdzenia słuszności tezy postawionej w tej rozprawie.



## Rozdział 5. Podsumowanie końcowe

Tematyka przedstawionej rozprawy doktorskiej jest związana z nową techniką spektromikroskopii elektronowej, której prototypową realizacją jest zaproponowany wraz z modyfikacjami system UPS-DEEM. W pracy dyskutowane są zagadnienia związane z rodzajem stosowanych typów oświetlenia próbki, a w szczególności – oświetlenia za pomocą wiązki fotonów o wysokiej energii. Autor zaproponował modyfikację i rozbudowę istniejącej aparatury o źródło takiego promieniowania, aby zwiększyć możliwości pomiarowe wspomnianej techniki badawczej w szerszym zakresie energetycznym. Realizacja tego przedsięwzięcia została poprzedzona dogłębną analizą teoretyczną elektrooptycznych mechanizmów obrazowania w DEEM, opartą w głównej mierze na symulacjach numerycznych. Ich wyniki stanowiły wstępne potwierdzenie postulowanego rozwiązania, które zostały następnie zweryfikowane eksperymentalnie. Proces rozbudowy systemu obejmował: zdefiniowanie i zaprojektowanie konstrukcyjnych aspektów dedykowanego źródła fotonowego i jego adaptację w systemie UPS-DEEM, optymalizację układu próżniowego oraz zaprojektowanie i budowę systemu automatycznego wygrzewania, a także zmiany w mechanicznej konstrukcji nośnej i kalibracyjnej. Opracowano metodologię charakteryzacji struktury elektronowej, gęstości stanów i morfologii powierzchni. Po uruchomieniu i wyjustowaniu systemu UPS-DEEM wykonano pierwsze próby obrazowania utlenionej w wysokiej temperaturze powierzchni (110) monokrystalicznej próbki molibdenu. Otrzymane rezultaty potwierdziły możliwość realizacji zaproponowanej metodologii, a wstępna analiza rezultatów eksperymentalnych w zakresie krystalografii oraz struktury elektronowej wykazała wysoki stopień ich zbieżności z danymi literaturowymi.

Uzyskanie wyników pozwalających na potwierdzenie tezy rozprawy jest efektem realizacji zadań szczegółowych, sformułowanych w rozdziale 1.2.1. Najważniejsze wnioski, będące podsumowaniem tych badań, są następujące:

1. W ramach pracy opracowano zaawansowane narzędzia analityczne, służące do numerycznego modelowania mechanizmu obrazowania w spektromikroskopie, w celu potwierdzenia jego teoretycznych założeń w sposób możliwie wiernie oddający warunki rzeczywistego procesu.

2. Przygotowany i zoptymalizowany model obrazowania zastosowano do weryfikacji wymaganego reżimu pracy układów elektrooptycznych mikroskopu, związanego z zaproponowanym sposobem pobudzenia próbki i wynikającymi z tego tytułu parametrami wiązek elektronowych tworzących obraz. Uzyskane wyniki wykazały przewidywaną wcześniej analitycznie kompensację aberracji geometrycznych i chromatycznych generowanych w obszarze analizy sferycznego analizatora obrazującego  $\alpha$ -SDA, istotną rolę ekranowania separatora magnetycznego, a także pozwoliły wyznaczyć rozdzielczość lateralną na poziomie **25 nm** i energetyczną **5 meV / 1  $\mu$ m** możliwą do uzyskania przy proponowanych założeniach. Powyższe rezultaty stanowią wartość nie tylko dla przedmiotowej techniki UPS-DEEM, ale również dla szerokiej dziedziny zagadnień elektrooptycznych.

3. Dodatkowo, na podstawie wyników symulacji torów wiązki oraz zaproponowanej metodologii obrazowania, uruchomiono i zoptymalizowano korektę pola elektrycznego w celu poprawy warunków odchylenia wiązki w analizatorze  $\alpha$ -SDA. Wyznaczono krzywe kalibracyjne systemu w celu optymalizacji zaproponowanej procedury eksperymentalnej UPS-DEEM w quasi-jednoczesnych badaniach materiałów i struktur w obu komplementarnych płaszczyznach obrazu i dyfrakcji w czasie rzeczywistym.

4. Model numeryczny zastosowano również do późniejszej walidacji wyników pracy rzeczywistej aparatury w postaci otrzymanych obrazów spektromikroskopowych, przez porównanie ich z wizualizacją uzyskaną z symulacji dla parametrów wejściowych odzwierciedlających warunki eksperymentu.

5. Na podstawie przeprowadzonego numerycznego modelowania mechanizmu obrazowania zaproponowano i zrealizowano rozbudowę stanowiska UPS-DEEM, co w znacznym stopniu rozszerzyło możliwości badawcze zaproponowanej metodologii. Stanowisko spektromikroskopowe wzbogacono o wysokoenergetyczne źródło fotonowe, które zapewniło możliwość obrazowania struktury elektronowej materiałów w zakresie energii do ok.

50 eV. Zastosowanie oświetlenia fotonowego w połączeniu z prototypowym źródłem elektronów powolnych zapewniło unikalną możliwość badania nie tylko stanów obsadzonych (przy oświetleniu fotonowym), ale również dodatkowo elektronowych stanów nieobsadzonych przy oświetleniu elektronowym. Opracowano układ mechaniczny wraz ze stolikiem i mechanizmami regulacji gwarantujący precyzyjne justowanie wiązki fotonowej względem osi optycznej, co ostatecznie pozwoliło na eksperymentalną realizację zaproponowanego rozszerzenia funkcjonalności stanowiska UPS-DEEM.

6. Przeprowadzono pierwsze badania eksperymentalne przy użyciu fotonów He I/He II, jak też obserwacje morfologii powierzchni badanej struktury z jednoczesnym obrazowaniem rozkładu stanów energetycznych i struktur dyfrakcyjnych w tym samym nanometrycznym obszarze badań. Unikalna cecha niezmienniczości tego obszaru pozwoliła na korelację obrazów dyfrakcyjnego i fotoemisyjnego oraz ich interpretację w kontekście nielicznych informacji literaturowych z dziedziny spektromikroskopowej wizualizacji przestrzeni odwrotnej wektora falowego.

Wnioski sformułowane na podstawie tych badań stały się bezpośrednią przesłanką, aby potwierdzić słuszność sformułowanej w pracy tezy badawczej:

**Możliwe jest jednoczesne i skorelowane obrazowanie morfologii powierzchni i odpowiadającej jej lokalnej struktury elektronowej w inżynierii pasma energetycznego w układzie spektromikroskopowym UPS-DEEM**

Na podstawie powyższego podsumowania można odnieść się do wspomnianego w rozdziale 2.2.4. poziomu gotowości technologicznej TRL w kontekście zbudowanego stanowiska badawczego UPS-DEEM i przeprowadzonych eksperymentów, które potwierdziły wszystkie kluczowe tezy, a przede wszystkim te zawarte w niniejszej rozprawie. Wciąż jednak istnieje pole do dalszego doskonalenia i uzupełniania możliwości badawczych zbudowanego stanowiska eksperymentalnego UPS-DEEM oraz dalszej optymalizacji istniejących rozwiązań. Wobec powyższego, stan realizacji tego nowatorskiego połączenia spektromikroskopowych technik VUV oraz DEEM na poziomie funkcjonalnego stanowiska eksperymentalnego



*Rys. 54. Widok laboratorium UPS-DEEM po zakończeniu prac adaptacyjnych opisywanych w tej rozprawie. [46]*

działającego w warunkach laboratoryjnych, każe określić jego stopień gotowości badawczej i technologicznej w konfiguracji instrumentalnej UPS-DEEM jako **TRL VII** w dziewięciostopniowej skali gotowości technologicznej. Pełny widok laboratorium UPS-DEEM po zakończeniu opisanych prac został przedstawiony na rysunku 54.

Rozszerzenia potencjału badawczego stanowiska eksperymentalnego UPS-DEEM będzie wymagać dalszych prac, zarówno w kontekście wzbogacenia i udoskonalenia istniejących trybów aktywacji emisji elektronowej jak i związanych z nimi technik pomiarowych:

- Badania w trybie *operando* na strukturach przyrzadowych
- Instrumentalna modyfikacja stanowiska o możliwość iluminacji synchrotronowej
- Rozbudowa systemu o chłodzenie próbki do temperatury np. ciekłego azotu
- Implementacja argonowego działu jonowego
- Wprowadzenie zmiennego powiększenia w kolumnie obrazowania odwrotnego.

# Bibliografia

- [1] OECD, Podręcznik Frascati 2015. Zalecenia dotyczące pozyskiwania i prezentowania danych z zakresu działalności badawczej i rozwojowej, Pomiar działalności naukowo-technicznej i innowacyjnej. Paryż, 2018.
- [2] K. Grzelakowski, „The dual electron emission spectromicroscope: A novel multi-technique instrument for surface analysis”, *Surface Science*, t. 566–568, nr 1-3 PART 2, ss. 869–874, wrz. 2004, doi: 10.1016/j.susc.2004.06.023.
- [3] J. Szuber, Powierzchniowe metody badawcze w nanotechnologii półprzewodnikowej. Gliwice: Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, 2002.
- [4] D. K. Schroder, *Semiconductor Material and Device Characterization: Third Edition*. John Wiley and Sons, 2005.
- [5] E. Abbe, „Beiträge zur Theorie des Mikroskops und der mikroskopischen Wahrnehmung”, *Archiv für Mikroskopische Anatomie*, t. 9, nr 1, ss. 418–440, grudz. 1873, doi: 10.1007/BF02956174.
- [6] M. Knoll i E. Ruska, „Das Elektronenmikroskop”, *Zeitschrift für Physik*, t. 78, nr 5–6, ss. 318–339, maj 1932, doi: 10.1007/BF01342199.
- [7] C. J. Davisson i L. H. Germer, „Reflection of Electrons by a Crystal of Nickel”, *Proceedings of the National Academy of Sciences*, t. 14, nr 4, ss. 317–322, kwi. 1928, doi: 10.1073/pnas.14.4.317.
- [8] S. Szczeniowski, „O selektywnem odbiciu elektronów od kryształów = Sur la réflexion sélective des électrons par les cristaux”, *Prace Zakładu Fizyki Doświadczalnej Uniwersytetu Warszawskiego* nr 48 A, t. t. 3 z. 4, ss. 406–421, 1928.
- [9] B. K. Ridley, *Electrons and Phonons in Semiconductor Multilayers*. Cambridge University Press, 2009.
- [10] K. Grzelakowski, „A novel imaging energy filter for cathode lens electron microscopy”, *Ultramicroscopy*, t. 116, ss. 95–105, 2012, doi: 10.1016/j.ultramic.2012.03.010.
- [11] **G. A. Ceballos** i K. P. Grzelakowski, „Electron Optical Optimisation of an Imaging Energy Analyser: Real Model Field- and Trajectory Simulations Applied to k-Space Visualisation of Electronic States”, *Advances in Electrical and Electronic Engineering*, t. 19, nr 4, ss. 369–382, 2021, doi: 10.15598/aeec.v19i4.4289.

- [12] K. P. Grzelakowski, „A flange on electron spectromicroscope with spherical deflector analyzer-simultaneous imaging of reciprocal and real spaces”, *Ultramicroscopy*, t. 130, ss. 29–35, 2013, doi: 10.1016/j.ultramic.2013.02.015.
- [13] FOCUS GmbH, „HIS 14 HD Mono: monochromatized VUV source.” Hunstetten, 2020.
- [14] M. Escher i in., „NanoESCA: Imaging UPS and XPS with high energy resolution”, *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, t. 144–147, ss. 1179–1182, cze. 2005, doi: 10.1016/j.elspec.2005.01.250.
- [15] T. G. Boné i in., „Demonstrating the Impact of the Adsorbate Orientation on the Charge Transfer at Organic–Metal Interfaces”, *The Journal of Physical Chemistry C*, t. 125, nr 17, ss. 9129–9137, maj 2021, doi: 10.1021/acs.jpcc.1c01306.
- [16] O. Schalm i in., „A dataset of high-resolution synchrotron x-ray photoelectron spectra of tarnished silver-copper surfaces before and after reduction with a remote helium plasma at atmospheric pressure”, *Data in Brief*, t. 35, s. 106872, kwi. 2021, doi: 10.1016/j.dib.2021.106872.
- [17] D. V. Potorochin i in., „Surface functionalization of few-layer graphene on  $\beta$ -SiC(001) by Neutral Red dye”, *Applied Surface Science*, t. 585, s. 152542, maj 2022, doi: 10.1016/j.apsusc.2022.152542.
- [18] M. Garnica i in., „Native point defects and their implications for the Dirac point gap at MnBi<sub>2</sub>Te<sub>4</sub>(0001)”, *npj Quantum Materials*, t. 7, nr 1, s. 7, grudz. 2022, doi: 10.1038/s41535-021-00414-6.
- [19] A. S. Wadge i in., „Electronic properties of TaAs 2 topological semimetal investigated by transport and ARPES”, *Journal of Physics: Condensed Matter*, t. 34, nr 12, s. 125601, mar. 2022, doi: 10.1088/1361-648X/ac43fe.
- [20] K. Idczak, P. Mazur, S. Zuber, i L. Markowski, „An investigation of thin Zr films on 6H-SiC(0001) and GaN(0001) surfaces by XPS, LEED, and STM”, *Applied Physics A*, t. 122, nr 4, s. 268, kwi. 2016, doi: 10.1007/s00339-016-9801-8.
- [21] L. De Broglie, „Recherches sur la théorie des Quanta”, *Annales de Physique*, t. 10, nr 3, 1925, doi: 10.1051/anphys/192510030022.
- [22] C. J. Davisson, „The Diffraction of Electrons by a Crystal of Nickel”, *Bell System Technical Journal*, t. 7, nr 1, ss. 90–105, grudz. 1928, doi: 10.1002/j.1538-7305.1928.tb00342.x.
- [23] G. P. Thomson i A. Reid, „Diffraction of cathode rays by a thin film [1]”, *Nature*, t. 119, nr 3007. Nature Publishing Group, s. 890, 1927, doi: 10.1038/119890a0.

- [24] J. MacLachlan, „Defining physics: The Nobel Prize selection process, 1901–1937”, *American Journal of Physics*, t. 59, nr 2, 1991, doi: 10.1119/1.16600.
- [25] H. Busch, „Berechnung der Bahn von Kathodenstrahlen im axialsymmetrischen elektromagnetischen Felde”, *Annalen der Physik*, t. 386, nr 25, ss. 974–993, sty. 1926, doi: 10.1002/ANDP.19263862507.
- [26] M. Knoll i E. Ruska, „Das Elektronenmikroskop”, *Zeitschrift für Physik* 1932 78:5, t. 78, nr 5, ss. 318–339, maj 1932, doi: 10.1007/BF01342199.
- [27] „Ernst Ruska – Wikipedia, wolna encyklopedia”. [https://pl.wikipedia.org/wiki/Ernst\\_Ruska](https://pl.wikipedia.org/wiki/Ernst_Ruska) (udostępniono paź. 17, 2022).
- [28] A. L. Robinson, „Electron microscope inventors share nobel physics prize”, *Science*, t. 234, nr 4778, ss. 821–822, lis. 1986, doi: 10.1126/science.234.4778.821.
- [29] E. Brüche i H. Johannson, „Elektronenoptik und Elektronenmikroskop”, *Naturwissenschaften* 1932 20:21, t. 20, nr 21, ss. 353–358, maj 1932, doi: 10.1007/BF01504926.
- [30] E. Bauer, *Surface Microscopy with Low Energy Electrons*. Nowy Jork: Springer New York, 2014.
- [31] A. Hałas, „Mikroskop elektronowy ME-50”, *Przegląd Elektroniki*, ss. 26–28, 1960.
- [32] A. Hałas i H. Szymański, *Mikroskopy elektronowe*. Warszawa: WKiŁ, 1965.
- [33] W. Drzazga, I. Grządziel, C. Kubera, I. Mokrauz, W. Słowko, i H. Szymański, „Development of a scanning electron microscope with a two detector system”, *Scanning*, t. 9, nr 1, ss. 9–15, 1987, doi: 10.1002/sca.4950090103.
- [34] M. Krysztof, „Detekcja sygnału i technika obrazowania w skaningowym mikroskopie elektronowym w zakresie niskiej próżni”, *Politechnika Wroclawska*, 2010.
- [35] M. Krysztof, T. Grzebyk, A. Górecka-Drzazga, K. Adamski, i J. Dziuban, „Electron optics column for a new MEMS-type transmission electron microscope”, *Bulletin of the Polish Academy of Sciences: Technical Sciences*, t. 66, nr 2, ss. 133–137, kwi. 2018, doi: 10.24425/119067.
- [36] W. Słowko, „New system for secondary electron detection in variable-pressure scanning electron microscopy”, *Journal of Microscopy*, t. 224, nr 1, ss. 97–99, paź. 2006, doi: 10.1111/j.1365-2818.2006.01675.x.
- [37] W. Telieps i E. Bauer, „An analytical reflection and emission UHV surface electron microscope”, *Ultramicroscopy*, t. 17, nr 1, ss. 57–65, sty. 1985, doi: 10.1016/0304-3991(85)90177-9.

- [38] W. Telieps, „Ein Ultrahochvakuum-Elektronenmikroskop zur Abbildung von Oberflächen mit langsamen reflektierten und emittierten Elektronen”, TU Clausthal, 1983.
- [39] R. J. Phaneuf, A. K. Schmid, R. J. Phaneuf, i A. K. Schmid, „Low-Energy Electron Microscopy: Imaging Surface Dynamics”, PhT, t. 56, nr 3, ss. 50–55, 2003, doi: 10.1063/1.1570772.
- [40] FEI Company, „Tecnai™ G2 TEM Series”. 2013.
- [41] A. Mandelis, „Review of Scientific Instruments New Products”, Review of Scientific Instruments, t. 91, nr 4, s. 049501, kwi. 2020, doi: 10.1063/5.0009123.
- [42] E. Bauer, „LEEM and UHV-PEEM: A retrospective”, Ultramicroscopy, t. 119, ss. 18–23, sie. 2012, doi: 10.1016/j.ultramic.2011.09.006.
- [43] K. Grzelakowski, „The novel surface science instrument: Double reflection electron emission microscope”, Review of Scientific Instruments, t. 70, nr 8, ss. 3346–3350, 1999, doi: 10.1063/1.1149917.
- [44] K. P. Grzelakowski, „Wielofunkcyjne elektronowe urządzenie obrazująco-analityczne”, 414910, 2015.
- [45]** K. P. Grzelakowski, **G. A. Ceballos**, i M. J. Tłaczała, „A new methodology for energy selective electron analysis and imaging: LEED, LEEM, PEEM, AES and UPS in Dual Emission Electron Spectromicroscope for topographic-, atomic-, chemical- and band structure determination”, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, 2022.
- [46] S. Mróz, Dyfrakcja powolnych elektronów. Wrocław: Wydawnictwo Uniwersytetu Wrocławskiego, 1981.
- [47] C. Kittel, Wstęp do fizyki ciała stałego. Państwowe Wydawnictwo Naukowe, 2011.
- [48] M. P. Seah i W. A. Dench, „Quantitative electron spectroscopy of surfaces: A standard data base for electron inelastic mean free paths in solids”, Surface and Interface Analysis, t. 1, nr 1, ss. 2–11, luty 1979, doi: 10.1002/sia.740010103.
- [49] G. Ertl, J. Küppers, i R. L. Park, „Low-Energy Electrons and Surface Chemistry”, Physics Today, t. 29, nr 3, ss. 57–57, mar. 1976, doi: 10.1063/1.3023372.
- [50] E. Bauer, „Photoelectron spectromicroscopy: present and future”, Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena, t. 114, ss. 975–987, 2001, doi: 10.1016/S0368-2048(00)00261-9.
- [51] O. Renault i in., „Energy-filtered XPEEM with NanoESCA using synchrotron and laboratory X-ray sources: Principles and first demonstrated results”, Surface Science, t. 601, nr 20, ss. 4727–4732, paź. 2007, doi: 10.1016/j.susc.2007.05.061.



- [52] K. P. Grzelakowski, „A flange on electron spectromicroscope with spherical deflector analyzer—simultaneous imaging of reciprocal and real spaces”, *Ultramicroscopy*, t. 130, ss. 29–35, lip. 2013, doi: 10.1016/j.ultramic.2013.02.015.
- [53] D. Halliday, R. Resnick, i J. Walker, *Podstawy fizyki. 3.* Wydawnictwo Naukowe PWN, 2009.
- [54] K. P. Grzelakowski i R. M. Tromp, „Temporal and lateral electron pulse compression by a compact spherical electrostatic capacitor”, *Ultramicroscopy*, t. 130, ss. 36–43, 2013, doi: 10.1016/j.ultramic.2013.03.022.
- [55] Komisja Europejska, „Technology readiness levels (TRL): extract from Part 19 - commission decision C(2014)4995”, *HORIZON 2020 - Work Programme 2014-2015 General Annexes*, 2014. [https://ec.europa.eu/research/participants/data/ref/h2020/wp/2014\\_2015/annexes/h2020-wp1415-annex-g-trl\\_en.pdf](https://ec.europa.eu/research/participants/data/ref/h2020/wp/2014_2015/annexes/h2020-wp1415-annex-g-trl_en.pdf).
- [56] Narodowe Centrum Badań i Rozwoju, „Opis poziomów gotowości technologii”. <https://www.gov.pl/attachment/adc64ea1-e363-446c-9c70-117a21be3c89>.
- [57] Dz.U. 2018 poz. 1668 z późn. zm., „Ustawa z dnia 20 lipca 2018 r. - Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce”. <https://isap.sejm.gov.pl/isap.nsf/DocDetails.xsp?id=WDU20180001668> (udostępniono paź. 18, 2022).
- [58] Y. Saad, *Iterative Methods for Sparse Linear Systems.* Society for Industrial and Applied Mathematics, 2003.
- [59] P. R. Amestoy, I. S. Duff, J. Y. L'Excellent, i J. Koster, „A fully asynchronous multifrontal solver using distributed dynamic scheduling”, *SIAM Journal on Matrix Analysis and Applications*, t. 23, nr 1, ss. 15–41, sty. 2002, doi: 10.1137/S0895479899358194.
- [60] COMSOL, „Comsol Multiphysics Reference Manual. Version 5.4”, 2018. [https://doc.comsol.com/5.4/doc/com.comsol.help.comsol/COMSOL\\_ReferenceManual.pdf](https://doc.comsol.com/5.4/doc/com.comsol.help.comsol/COMSOL_ReferenceManual.pdf).
- [61] K. P. Grzelakowski, „A flange on electron spectromicroscope with spherical deflector analyzer-simultaneous imaging of reciprocal and real spaces”, *Ultramicroscopy*, t. 130, ss. 29–35, 2013, doi: 10.1016/j.ultramic.2013.02.015.
- [62] R. P. Feynman, R. B. Leighton, i M. Sands, *Feynmana wykłady z fizyki Tom 2 część 1. Elektryczność i magnetyzm Elektrodynamika.* Wydawnictwo Naukowe PWN, 2014.
- [63] G. A. Ceballos** i K. P. Grzelakowski, „Electron optical simulations of the  $\alpha$ -SDA energy analyser applied to energy-selective k-space imaging at Fermi edge”, 2020.
- [64] G. A. Ceballos** i K. P. Grzelakowski, „Instrumental and experimental aspects of monochromatic intense UV illumination in the photoelectron spectromicroscopy DEEM: 2D

band structure real time characterization”, w 6th International Conference on Advances in Electronic and Photonic Technologies : proceedings of ADEPT, 2018, ss. 124–127.

[65] K. Radican, N. Berdunov, G. Manai, i I. V. Shvets, „Epitaxial molybdenum oxide grown on Mo(110): LEED, STM, and density functional theory calculations”, *Physical Review B*, t. 75, nr 15, s. 155434, kwi. 2007, doi: 10.1103/PhysRevB.75.155434.

[66] C. Tusche, A. Krasnyuk, i J. Kirschner, „Spin resolved bandstructure imaging with a high resolution momentum microscope”, *Ultramicroscopy*, t. 159, ss. 520–529, 2015, doi: 10.1016/j.ultramic.2015.03.020.

[67] K. Grzelakowski, „Electron optical aspects of the dual-emission electron spectromicroscope”, *Journal of Physics Condensed Matter*, t. 17, nr 16, 2005, doi: 10.1088/0953-8984/17/16/006.

[68] M. Escher i in., „NanoESCA: imaging UPS and XPS with high energy resolution”, *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, t. 144–147, ss. 1179–1182, cze. 2005, doi: 10.1016/J.ELSPEC.2005.01.250.

## Wykaz rysunków

- Rysunek 1. Zdjęcie mikroskopu DEEM wykorzystywanego obecnie w Katedrze Mikroelektroniki i Nanotechnologii.
- Rysunek 2. Zdjęcie zdemontowanego analizatora  $\alpha$ -SDA.
- Rysunek 3. Zrzut ekranu z interfejsem programu Comsol i załadowanym modelem  $\alpha$ -SDA.
- Rysunek 4. Wykresy ilustrujące zmiany zainteresowania wybranymi zagadnieniami na podstawie kwerendy w serwisie Elsevier Scopus.
- Rysunek 5. Zdjęcie repliki mikroskopu transmisyjnego Ernsta Ruski, znajdującej się w Muzeum Niemieckim w Monachium.
- Rysunek 6. Porównanie technik mikroskopowych TEM, SEM i LEEM.
- Rysunek 7. Symulacja soczewki katodowej zastosowanej w DEEM.
- Rysunek 8. Tworzenie obrazu rzeczywistego przez soczewkę katodową.
- Rysunek 9. Tworzenie obrazu dyfrakcyjnego przez soczewkę katodową.
- Rysunek 10. Zależność średniej drogi swobodnej elektronu od jego energii.
- Rysunek 11. Rodzaje oddziaływań elektronów z próbką.
- Rysunek 12. Uproszczony schemat układu elektrooptycznego systemu DEEM.
- Rysunek 13. Zdjęcie układu kolumn obrazujących mikroskopu oraz ich symboliczne przedstawienie.
- Rysunek 14. Zdjęcia częściowo zdemontowanego analizatora  $\alpha$ -SDA.
- Rysunek 15. Zestawienie modeli analizatora  $\alpha$ -SDA: po lewej pełny model rzeczywistej geometrii CAD, po prawej – zaproponowany uproszczony model numeryczny.
- Rysunek 16. Wykres zmian przyspieszenia elektronu w kierunkach x i y w czasie odchylenia w analizatorze.
- Rysunek 17. Uproszczony model numeryczny analizatora  $\alpha$ -SDA z zaznaczonymi na fioletowo wirtualnymi domenami kontroli siatki MCD.
- Rysunek 18. Zdjęcie częściowo zdemontowanego deflektora magnetycznego.
- Rysunek 19. Porównanie rozkładu pola magnetycznego w deflektorze: na przekroju a) z obudową ekranującą oraz b) bez obudowy, a także c) wzdłuż osi symetrii dla modelu z obudową oraz bez obudowy.
- Rysunek 20. Przekrój przez fragment kolumny obrazowania odwrotnego.
- Rysunek 21. Wartość średniego promienia  $r$  plamki na ekranie w kolumnie obrazowania odwrotnego w zależności od potencjału  $V_f$  elektrody ogniskującej w soczewce – wyniki działania algorytmu optymalizującego.
- Rysunek 22. Zdjęcie analizatora ze zdemontowaną zewnętrzną hemisferą.

- Rysunek 23. Wpływ okładek korekcyjnych na rozkład pola elektrycznego na wejściu do analizatora.
- Rysunek 24. Wpływ okładek korekcyjnych na rozkład pola elektrycznego w obszarze apertury dyspersyjnej.
- Rysunek 25. Schemat modelu analizatora z zaznaczonymi czterema etapami optymalizacji trajektorii zerowej.
- Rysunek 26. Wyniki symulacji aberracji chromatycznych w dwóch płaszczyznach: dyspersyjnej (po odchyleniu o  $180^\circ$ ) oraz obrazowej ( $360^\circ$ ).
- Rysunek 27. Wyniki symulacji aberracji geometrycznych w płaszczyźnie dyspersyjnej (po odchyleniu o  $180^\circ$ ) oraz w płaszczyźnie obrazowej (po odchyleniu o  $360^\circ$ , wraz z proponowanym wynikiem stygmatyzacji) dla kąta akceptacji  $\pm 1^\circ$ .
- Rysunek 28. Wyniki symulacji aberracji geometrycznych w płaszczyźnie obrazowej (po odchyleniu o  $360^\circ$ , wraz z proponowanym wynikiem stygmatyzacji) dla kąta akceptacji  $\pm 0,15^\circ$ .
- Rysunek 29. Wyniki symulacji krzywych kalibracyjnych dla płaszczyzn odwrotnych: po odchyleniu o  $90^\circ$  oraz w kolumnie obrazowania odwrotnego.
- Rysunek 30. Schemat systemu DEEM z dołączonym modułem VUV.
- Rysunek 31. Geometria modułu do pozycjonowania źródła fotonowego – kolorem zielonym oznaczono dwie osie rotacji.
- Rysunek 32. Widok modelu 3D modułu do precyzyjnego pozycjonowania wysokoenergetycznego źródła fotonowego.
- Rysunek 33. Widok uchwytu kalibracyjnego z zamocowanym ekranem półprzezroczystym – w pozycji odpowiadającej położeniu próbki oraz w płaszczyźnie flanszy wyjściowej.
- Rysunek 34. Widok modułu fotonowego z założonym uchwytem kalibracyjnym (1) u wyjścia z modułu oraz laserem (2) na flanszy rewizyjnej komory wyładowczej.
- Rysunek 35. Widok fragmentu zaadoptowanego do systemu DEEM modułu wysokoenergetycznego z docelowym układem pompowania.
- Rysunek 36. Schemat kolumny obiektywowej DEEM ze zintegrowanym działem elektronowym, w dwóch położeniach – oświetlenie fotonowe (A) oraz oświetlenie elektronowe (B).
- Rysunek 37. Widok fragmentu kolumny obiektywowej po implementacji mechanizmu odchylania.
- Rysunek 38. Widok rozbudowanej konstrukcji obudowy do wygrzewania systemu DEEM w trakcie demontażu po procesie wygrzewania.
- Rysunek 39. Wykres zmian ciśnienia w komorze spektromikroskopu w czasie procesu wygrzewania aparatury.

- Rysunek 40. Obraz powierzchni tlenku molibdenu(IV) – wynik obrazowania rzeczywistego, zorientowany i umieszczony na tle rysunku struktury kryształu molibdenu.
- Rysunek 41. Rozkład kątowy emisji fotoelektronów z badanego obszaru próbki – wynik obrazowania odwrotnego.
- Rysunek 42. Zestawienie uzyskanych rozkładów w przestrzeni wektora falowego dla różnych zakresów energii.
- Rysunek 43. Powiększony fragment należący do tzw. „superstruktury” dyfrakcyjnej zmodyfikowanej tlenkiem molibdenu powierzchni zobrazowanej przy pomocy działa elektronowego w systemie DEEM przy energii 65 eV.
- Rysunek 44. Położenia elektronów w płaszczyźnie odwrotnej (po odchyleniu o 90°).
- Rysunek 45. Położenia elektronów na ekranie obrazu odwrotnego dla symulacji bez analizy energetycznej.
- Rysunek 46. Położenia elektronów w płaszczyźnie dyspersyjnej (po odchyleniu o 180°).
- Rysunek 47. Położenia elektronów na ekranie obrazu odwrotnego dla symulacji z analizą energetyczną, oraz te same wyniki nałożone na obraz z kamery.
- Rysunek 48. Zależność gęstości stanów od energii wiązania w zbadanym materiale.
- Rysunek 49. Po lewej: obraz struktury odwrotnej, zarejestrowany przy pomocy nanoESCA. Po prawej: obraz odwrotny z DEEM.
- Rysunek 50. Obraz dyfrakcyjny warstwy epitaksjalnej tlenku molibdenu (1 1 0) uzyskany techniką LEED.
- Rysunek 51. Porównanie eksperymentalnych obrazów dyfrakcyjnych z metody LEED oraz DEEM.
- Rysunek 52. (a) Rozkład elektronów z eksperymentu DEEM z oświetleniem fotonowym, z naniesionymi wektorami wybranych kierunków krystalograficznych. (b, c) Rozkład emisji elektronów w zależności od położenia wzdłuż wybranego wektora falowego oraz energii wiązania.
- Rysunek 53. (a) Rozkład elektronów z eksperymentu opisanego w publikacji referencyjnej. (b) Rozkład elektronów wzdłuż wybranego wektora falowego oraz energii wiązania.
- Rysunek 54. Widok laboratorium UPS-DEEM po zakończeniu prac adaptacyjnych opisywanych w tej rozprawie.

## Wykaz tabel

- Tabela 1. Zestawienie możliwości techniki DEEM w odniesieniu do wybranych technik analizy powierzchni ciała stałego.



# Dorobek naukowy autora

## Publikacje:

1. G. A. Ceballos, K. P. Grzelakowski, *Electron Optical Optimisation of an Imaging Energy Analyser: Real Model Field- and Trajectory Simulations Applied to k-Space Visualisation of Electronic States*, Advances in Electrical and Electronic Engineering, t. 19, nr 4, ss. 369–382, 2021, doi: 10.15598/aeec.v19i4.4289.

2. K. P. Grzelakowski, G. A. Ceballos, M. J. Tłaczała, *A new methodology for energy selective electron analysis and imaging: LEED, LEEM, PEEM, AES and UPS in Dual Emission Electron spectroMicroscope for topographic-, atomic-, chemical- and band structure determination*, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research (w procedowaniu)

## Wystąpienia konferencyjne:

1. IWAN 2017: A new surface investigation method for advanced semiconductor materials – Dual Emission Electron spectroMicroscope

2. ADEPT 2018: Instrumental and experimental aspects of monochromatic intense UV illumination in the photoelectron spectroMicroscopy DEEM: 2D band structure real time characterisation

3. ADEPT 2020: Electron optical simulations of the  $\alpha$ -SDA Energy analyser applied to energy selective k-space imaging at Fermi edge

## Udział w projektach badawczych:

1. Wykonawca projektu z grantu NCN OPUS 9 nr 2015/17/B/ST7/03815 pt. *Badanie struktury elektronowej, gęstości stanów i morfologii powierzchni półprzewodników złożonych AIIIBV-N z zastosowaniem nowatorskiego spektromikroskopu DEEM. Opracowanie nowej metodologii charakteryzacji.*





**RECENZJA ROZPRAWY DOKTORSKIEJ  
DLA  
RADY DYSCYPLINY NAUKOWEJ AUTOMATYKA, ELEKTRONIKA,  
ELEKTRONIKA I TECHNOLOGIE KOSMICZNE POLITECHNIKI WROCŁAWSKIEJ**

**Tytuł rozprawy: „Opracowanie metodologii charakteryzacji struktury elektronowej, gęstości stanów i morfologii powierzchni warstw techniką spektromikroskopii DEEM”**

**Autor rozprawy: mgr inż. Gabriel Cebaloss**

**Promotor: prof. dr hab. Inż. Marek Tłaczała, Wydział Elektroniki, Fotoniki i Mikrosystemów Politechniki Wrocławskiej**

**Promotor pomocniczy: dr hab. inż. Krzysztof Grzelakowski, Wydział Elektroniki, Fotoniki i Mikrosystemów Politechniki Wrocławskiej**

**Dyscyplina: Elektronika**

Okres ostatnich kilkudziesięciu lat to czas bardzo dynamicznego rozwoju wielu obszarów naszego życia, w których wykorzystywane są różnego rodzaju układy, narzędzia i przyrządy o unikatowych właściwościach. Rozwój ten możliwy był i jest przede wszystkim poprzez umiejętności miniaturyzacji i poznawania nowych fizykochemicznych właściwości obiektów o zmniejszonych rozmiarach oraz wymiarowości. W takich układach właściwości objętościowe ulegają zmianom i przestają być dominujące, a rolę taką przejmują powierzchnia i warstwa przypowierzchniowa. W ten sposób powstał niezwykle rozległy obszar badań (umownie nazywany nanonauką) i wykorzystywania ich wyników (nanotechnologia). Oczywistym staje się zatem konieczność konstruowania i wykorzystywanie przyrządów, które pozwalają na badania właściwości fizykochemicznych obiektów o nanometrycznych rozmiarach, a w szczególności badania właściwości ich powierzchni. Badania takie przeprowadzane są z reguły w warunkach wysokiej lub ultrawysokiej próżni i dlatego układy pomiarowe wyposaża się w wiele przyrządów, tak aby różne rodzaje badań prowadzone były *in situ*, i aby nie było konieczności transferowania próbek do innych układów, podczas których nastąpiłby kontakt próbki z powietrzem, co

prowadziłoby zapewne do zmiany morfologii i struktury jej powierzchni. Niezmiernie pożądane jest zatem, aby stosowane przyrządy mogły jednocześnie lub quasi-jednocześnie dostarczać jak największej liczby oczekiwanych informacji.

Z tego punktu widzenia efekty pracy mgr. inż. Gabriela Cebalossa przedstawione w jego rozprawie doktorskiej wpisują się znakomicie w istniejące potrzeby wszechstronnych przyrządów badawczych, dzięki którym są (i mogą być) prowadzone badania, przede wszystkim o charakterze podstawowym, nie tylko w kraju, a w wielu innych, rozproszonych po świecie, wiodących laboratoriach badawczych. Opracowany układ pomiarowy pozwala bowiem na jednoczesną obserwację zachodzących powierzchniowych procesów fizykochemicznych (np. wzrostu cienkich warstw, segregacji powierzchniowej, powierzchniowych reakcji chemicznych, dyfuzji, desorpcji, strukturalnych i magnetycznych przejść fazowych) i pozyskiwanie informacji o topografii i strukturze atomowej i elektronowej powierzchni z określeniem jej przestrzennego składu chemicznego.

Celem pracy mgr. inż. Gabriela Cebalossa – Autora rozprawy doktorskiej – było opracowanie i wdrożenie koncepcji rozbudowy istniejącego prototypu systemu emisyjnej spektromikroskopii elektronowej podwójnego obrazowania (DEEM) o dwa nowe źródła oświetlenia próbki oraz zweryfikowanie słuszności tezy, postawionej na podstawie przygotowanego przez Autora zaawansowanego modelu numerycznego mechanizmu obrazowania i przeprowadzonych obliczeń, mówiącej o możliwości jednoczesnego i skorelowanego obrazowania w takim systemie morfologii powierzchni i odpowiadającej jej lokalnej struktury elektronowej.

W swojej rozprawie mgr. inż. Gabriela Cebalossa powołuje się na 68 prace źródłowe (książki, publikacje oraz opracowania firmowe) i 5 odnośników internetowych. Dobór źródeł i wyciągane z nich wnioski wskazują na dobrą znajomość zagadnień. Rozprawa liczy 123 strony i składa się z: spisu treści, streszczenia (w języku polskim i angielskim), wykazu skrótów użytych w pracy, wprowadzenia, pięciu rozdziałów, bibliografii, wykazu rysunków i tabeli, oraz dorobku Autora. Motywację, cel podjęcia przeprowadzonych badań i ich metodologię, oraz zawartości rozprawy i jej strukturę, przedstawiono w sposób zwięzły w jej streszczeniu, wprowadzeniu i Rozdziale 1. W Rozdziale 2. przedstawiono podstawowe zagadnienia mikroskopii elektronowej oraz historię jej rozwoju, w tym w szczególności przedstawiono zasady działania i budowę spektromikroskopu DEEM, a także opis zagadnień teoretycznych poruszanych w pracy oraz opis metod numerycznych użytych do uzyskania prezentowanych dalej wyników.

W Rozdziale 3. przedstawiono szczegóły opracowanego i zoptymalizowanego modelu numerycznego analizatora  $\alpha$ -SDA oraz wyniki wstępnej weryfikacji wybranych parametrów elektrooptycznych. Ustalono optymalną, ze względu na czas i dokładność symulacji

numerycznych, gęstość siatek odchylających/przyspieszających oraz przeprowadzono analizę wpływu parametrów pracy soczewki transferowej, rozkładu pól brzegowych w obszarze apertury dyspersyjnej i na wejściu do analizatora oraz ich wpływ na trajektorie elektronów. Przeanalizowano występującą aberrację chromatyczną i geometryczną i sposoby ich korekcji, oraz ich wpływ na możliwą do osiągnięcia rozdzielczość energetyczną i lateralną spektromikroskopu.

W Rozdziale 4. opisano wykonane prace konstrukcyjne i eksperymentalne, w szczególności adaptację źródeł oświetlenia fotonowego i elektronowego. Przedstawiono procedurę uruchamiania i kalibracji systemu pomiarowego oraz uzyskano pierwsze wyniki doświadczalne dla powierzchni tlenku molibdenu (ściana (110)). Ich porównanie z dostępnymi danymi literaturowymi dało tutaj bardzo dużą zgodność.

Rozdział 5. zawiera podsumowanie przeprowadzonych prac i wyników badań. Na ich podstawie Autor sformułował najważniejszy wniosek – zaproponowaną w rozprawie jej główną tezę należy uznać za potwierdzoną. W tym rozdziale Autor nakreślił także dalsze kierunki rozwoju opracowanej przez Niego metody badawczej.

Zdaniem Recenzenta wybrany układ pracy jest właściwy a poruszane zagadnienia i wyciągane wnioski są przedstawione w sposób przystępny, co pozwala czytelnikowi na szybkie zrozumienie opisywanych problemów i ocenę postępów przeprowadzonych prac. Strona językowa rozprawy również nie budzi zastrzeżeń.

Do najważniejszych osiągnięć Autora należą:

- opracowanie metodologii symulacji numerycznych dotyczących mechanizmu obrazowania z zastosowaniem obrazującego sferycznego analizatora odchylającego ( $\alpha$ -SDA) pod kątem weryfikacji zastosowanych rozwiązań aparaturowych
- modyfikacja i optymalizacja istniejącej konstrukcji stanowiska UPS-DEEM oraz równoczesne wprowadzenie nowych rozwiązań inżynierskich mających na celu rozszerzenie funkcjonalności systemu, w tym adaptację wysokoenergetycznego oświetlenia fotonowego VUV, uruchomienie nowego źródła oświetlenia wiązką elektronową, a także modyfikację konstrukcji mechanicznej oraz układu próżniowego
- uruchomienie zmodyfikowanego systemu UPS-DEEM oraz przeprowadzenie weryfikacji parametrów użytkowych i zdefiniowanie podstawowych parametrów elektrooptycznych tego stanowiska, umożliwiające kompensację aberracji geometrycznej i chromatycznej oraz optymalizację rozdzielczości lateralnej i energetycznej (uzyskana rozdzielczość lateralna wynosi 25 nm a energetyczna 5 meV/1  $\mu$ m)
- eksperymentalne potwierdzenie, przy zastosowaniu fotonów linii He I/He II, możliwości jednoczesnego uzyskiwania obrazowania próbki w przestrzeni rzeczywistej oraz odwrotnej z



zastosowaniem analizy energetycznej (quasi-jednoczesna charakteryzacja struktury elektronowej (gęstości stanów) i morfologii powierzchni).

Wszystkie one wskazują na dobrą i rozległą wiedzę Autora, obejmującą nie tylko zagadnienia o charakterze inżynierskim – takie jak projektowanie i konstrukcja urządzeń przy zastosowaniu oprogramowania typu CAD i technologia wysokiej oraz ultrawysokiej próżni – ale również z zakresu fizyki, w tym w szczególności fizyki powierzchni oraz umiejętność posługiwania się zaawansowanymi narzędziami informatycznymi z obszaru optoelektroniki i elektrooptyki.

Przedłożoną do oceny pracę oceniam wysoko – prezentowane wyniki badań stanowią samodzielny i oryginalny dorobek mgr. inż. Gabriela Cebalossa, a postawioną w rozprawie tezę należy uznać za potwierdzoną. Na podkreślenie zasługi fakt, że opracowany system pomiarowy, w którym możliwa jest quasi-jednoczesna obserwacja fizykochemicznych właściwości powierzchni próbki (jej topografii i struktury krystalograficznej, składu, struktury elektronowej – gęstości stanów i związku dyspersyjnego pomiędzy energią a wektorem falowym elektronu) z nanometryczną dokładnością jest pierwszym tego typu systemem na świecie.

Rozprawa doktorska mgr. inż. Gabriela Cebalossa spełnia wymagania stawiane autorom rozpraw doktorskich przez obowiązujące przepisy – Art. 186 i 187 Ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (t.j. Dz.U.2022.574). Wniosuję zatem o dopuszczenie do dalszych kroków postępowania o nadanie stopnia doktora.



Dr hab. Leszek Markowski, prof. uczelni

prof. dr hab. inż. Jan Szmidt  
Instytut Mikroelektroniki i Optoelektroniki  
Wydział Elektroniki i Technik Informatycznych  
Politechnika Warszawska

**RECENZJA ROZPRAWY DOKTORSKIEJ**  
**DLA RADY DYSCYPLINY AUTOMATYKA, ELEKTRONIKA,**  
**ELEKTROTECHNIKA I TECHNOLOGIE KOSMICZNE**

Tytuł rozprawy:

**Opracowanie metodologii charakteryzacji struktury elektronowej, gęstości stanów  
i morfologii powierzchni warstw techniką spektromikroskopii DEEM**

Autor rozprawy: **mgr inż. Gabriel CEBALLOS**

Promotor: prof. dr hab. inż. Marek Tłaczała

Promotor pomocniczy: dr hab. inż. Krzysztof Grzelakowski

Rozwój technologii półprzewodnikowej zależy od wielu czynników, nie tylko bezpośrednio związanych ze zmniejszaniem wymiaru charakterystycznego dla pojedynczych przyrządów, ale w dużej mierze doskonaleniu metod szybkiej i wiarygodnej charakteryzacji podłoży i warstw materiałów na każdym etapie procesu technologicznego. Przy obecnych rozmiarach struktur na poziomie pojedynczych nanometrów, charakteryzacja ta musi umożliwiać ocenę jakości, w tym struktury i morfologii do poziomu pojedynczych atomów. Dokłada się do tego dążenie do łączenia funkcji elektronowych i fotonowych w jednym układzie monolitycznym wymuszając bardzo dokładną (do poziomu atomowego) znajomość struktury fizycznej i modelu energetycznego wraz z rozkładem gęstości stanów obsadzonych i nieobsadzonych, zwłaszcza w aktywnych obszarach funkcjonalnie zintegrowanych. Wśród metod takiej charakteryzacji niewątpliwie rozwijają i o wielkim potencjale aplikacyjnym dla nanotechnologii może być metoda UPS-DEEM (ang. Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy - Dual Emission Electron spectroMicroscopy) umożliwiająca quasi-jednoczesną wizualizację

przestrzeni rzeczywistej struktury i pędu, a więc wektora falowego elektronów w tym samym obszarze fizycznym.

We wstępie do pierwszego rozdziału (str. 11-14) Autor dokonał skondensowanej, ale trafnej analizy możliwości rozwoju tej metody, wskazując, że w wiarygodny sposób może ona gwarantować obrazowanie w obu tych obszarach. Pozwoliło to na sformułowanie odważnej tezy pracy (str. 15), a następnie określenie zadań szczegółowych prowadzących do jej udowodnienia. Należy zaznaczyć, że ambitne zadanie podjęte do realizacji przez Autora było wynikiem badań prowadzonych w ramach projektu Narodowego Centrum Nauki realizowanego na wydziale Elektroniki, Fotoniki i Mikrosystemów Politechniki Wrocławskiej, sprowadzające się do opracowania metody formowania wiązki fotoelektronowej i rozwiązań konstrukcyjnych całego systemu. Umożliwiło to wytworzenie w ramach prowadzonych badań i prac konstrukcyjnych unikatowego w skali światowej, oryginalnego stanowiska spektromiskopowego UPS-DEEM. Technika ta, rozwijana od 2004 roku we Wrocławskim Parku Technologicznym (firma Opticon) została w ostatnich latach twórczo rozwinięta w katedrze Mikroelektroniki i Nanotechnologii na Wydziale Elektroniki, Fotoniki i Mikrosystemów Politechniki Wrocławskiej, daje wielkie możliwości pomiarowo-diagnostyczne, umożliwiające obrazowanie stanu powierzchni i struktury elektronowej w trakcie jednego eksperymentu pomiarowego, a więc w tym samym obszarze badanej powierzchni.

Praca ma ze swej natury charakter wielowątkowy, ale wszystkie one podjęte we właściwej chronologii zmierzały do jednego celu, efektywnej realizacji oryginalnego stanowiska zintegrowanego pomiarowo-diagnostycznego w fundamentalnym dla szeroko rozumianej inżynierii materiałowej. Dotyczy to także bardzo cienkich warstw (nanometrycznych), a więc przydatne jest np. w technologiach półprzewodnikowych, zarówno do materiałów półprzewodnikowych jak i dielektrycznych. Informacja zbierana jest z powierzchni o wymiarach nanometrycznych, tj. charakterystycznych dla obecnej generacji struktur (np. diagnostyka międzyoperacyjna), przyrządów i monolitycznych układów półprzewodnikowych.

Należy więc określić przedłożoną pracę jako wynikowo konstrukcyjną, ale poprzedzoną analizami i opracowaniami teoretycznymi dotyczącymi zarówno zjawisk fizycznych, zachodzących w poszczególnych obszarach tego złożonego systemu, wymagającego specyficznych warunków (wysoka próżnia w dużym skomplikowanym konstrukcyjnie stanowisku, separowanie torów oddziaływań i odpowiedzi w dwóch różnych strumieniach –

elektronowym oraz fotonicznym). Jest to w pełni oryginalna konstrukcja całego systemu pomiarowego, z przetwarzaniem i wizualizacją wyników pomiarów.

Zważywszy na niezbędną wielowątkowość tak ambitnego zadania, Autor, zaraz po wprowadzeniu zdefiniował obszar, a raczej obszary planowanych badań w skondensowanej formie (str. 11-14). Teza sformułowana została wyjątkowo jasno i lapidarnie, a co za tym idzie zrozumiale oraz w pełni jednoznacznie. Uzupełniająco w stosunku do tezy (jak się okazało bardzo trafnie) sformułowane zostały główne, ujęte kompleksowo, szczegółowe zadania badawcze – str. 15-16, rozdział 1. W tym samym rozdziale Autor przedstawia i uzasadnia przyjętą metodologię badań wraz z uzasadnieniem jej wyboru dla poszczególnych wątków badawczych. Słusznie sięgnął w tym zakresie do szerokiego spektrum obszarów literatury dotyczącej tematyki pracy, tj. fizyka, inżynieria oraz materiałoznawstwo. Szczegółowe obszary tematyczne, które trafnie określił w swoich badaniach wymienione są na str. 20, a wykresy liczności publikacji z tych obszarów w poprzedniej dekadzie (1990-2000) na rys. 4. Jasno z nich wynika nie tylko aktualność i trafność wyboru tematyki badawczej Autora, ale także zainteresowanie wielu ośrodków naukowych tą tematyką i potencjał rozwojowy tego obszaru badań.

Przegląd metod związanych z obrazowaniem budowy i struktury elektronowej materiałów występujących w różnej formie (materiał lity, samodzielne warstwy, warstwy na podłożu) ujął Autor w historycznym układzie, przytaczając podstawowe osiągnięcia i cytując główne pozycje literaturowe. To bardzo skondensowane i wartościowe opracowanie i dzięki temu wyraźnie pokazujące drogę rozwoju tych metod, dochodząc w efekcie do techniki DEEM (emisyjna spektromikroskopia elektronowa podwójnego obrazowania) jako podstawowej w dojściu po dołączeniu do niej techniki UPS (nadfioletowa spektroskopia emisyjna) do techniki UPS-DEEM.

Końcowa tabela zbiorcza przedstawia w formie tabelarycznej porównanie efektywności różnych metod obrazowania budowy ciał stałych sugerując, że potencjał rozwojowy metody UPS-DEEM jest bardzo duży. Badania Autora przedstawione w tej pracy, a zwłaszcza efekt w postaci nowej, oryginalnej konstrukcji o znacznie większych możliwościach i efektywności badań materiałów (udowodnienie tezy pracy!) może stać się początkiem nowej generacji metody badania materiałów, alternatywnej np. do badań synchrotronowych (str. 47-48). Nie wiemy dzisiaj czy tak się stanie, ale prace Autora i ich efekty zdają się tę możliwość potwierdzać.



Autor zwrócił także uwagę na procesy symulacji zjawisk elektrooptycznych, które to pozwoliłyby w efekcie na właściwe sterowanie elektronami przez pola elektromagnetyczne i dobór odpowiedniego oprogramowania do działań symulacyjnych. Poprawne założenia przyjęte w tym zakresie pozwoliły na konstrukcję aparatury, a w szczególności konstrukcję sferycznego analizatora odchylającego ( $\alpha$  - SDA).

Kolejnym, bardzo ważnym wątkiem i zarazem niezbędnym etapem badań Autora, umożliwiającym rozpoczęcie prac związanych z konstrukcją najważniejszych elementów stanowiska pomiarowego i w końcu jego całości jest numeryczna reprezentacja mechanizmu obrazowania w spektromikroskopie UPS-DEEM.

Opracowanie numerycznego rozwiązania ostatecznie pozwoliło na symulowanie zjawiska decydującego o możliwości obrazowania w technice DEEM. To umożliwiło modyfikację geometrii analizatora i korektę w systemie odchylenia wiązki elektronowej. Zmiany konstrukcji analizatora  $\alpha$  - SDA zrealizowano po wprowadzeniu uproszczonego modelu numerycznego opracowanego przez Autora, wydają się być krytycznym elementem w konstrukcji systemu pomiarowego, umożliwiającemu spełnienie planowanych możliwości pomiarowych. Autor włożył w ten obszar ogromną pracę zarówno koncepcyjną, opartą o analizę zjawisk fizycznych zachodzących w deflektorze i analizatorze, ale także w całym układzie obrazowania. Jest to oryginalny element pracy, świadczący o głębokim zrozumieniu zjawisk zachodzących w procesie obrazowania. Ich analiza pozwoliła na właściwą konstrukcję stanowiska jako całości (str. 61-77). Analizy numeryczne pozwoliły także zrozumieć zależności mające znacznie w uzyskaniu odpowiedniej jakości obrazowania, a symulacje pozwoliły m. in. na uwzględnienie ich w efektach dotyczących aberracji chromatycznych i geometrycznych. To bardzo wartościowa z punktu naukowego, część pracy.

Wszystkie opisane powyżej prace zmierzały do rozszerzenia możliwości pomiarowych w systemie UPS-DEEM poprzez dołączenie modułu oświetlenia próbki wysokoenergetycznymi fotonami. Stwarzało to znaczące rozszerzenie możliwości pomiarowych, a także wymagało znaczących zmian w konstrukcji aparatury, w tym adaptacji modułu wysokoenergetycznego oświetlenia próbki.

Użycie jako źródła promieniowania lampy emitującej promieniowanie ze wzbudzonej plazmy helowej, o energii fotonów 24,6 eV i 54,4 eV, wymagało jednak toru próżniowego. To stanowiło kolejne wyzwanie. Następnymi było pozycjonowanie toru i kalibracja toru oświetlenia wysokoenergetycznego, czy konieczność modyfikacji działa elektronowego



(str. 80-89), a w końcu uruchomienia całości aparatury oraz pierwszych pomiarów w celu eksperymentalnej weryfikacji obrazowania. Opis eksperymentu i jego wyniki opisane są szczegółowo w rozdziale 4.21 (str. 93-98) Wykazały one, że w zbudowanym stanowisku pomiarowym UPS-DEEM umożliwiono po raz pierwszy w świecie korelację lateralną i czasową pomiędzy obrazem rzeczywistym powierzchni oraz przypisanymi jej dwoma obrazami odwrotnymi z przestrzeni wektora falowego. Jako próbki użyto utlenionej powierzchni molibdenu. Uzyskane wyniki dotyczące orientacji krystalograficznej próbki oraz uzyskanej struktury pasm energetycznych, zgodne są z innymi pomiarami tych właściwości dostępnymi w literaturze. Te wyniki stanowią zwieńczenie całej wielowątkowej pracy doktoranta i jednoznacznie udawadniają postawioną tezę.

Stwierdzam, że przesłana mi do recenzji rozprawa doktorska mgr. inż. Gabriela Ceballosa pt. „Opracowanie metodologii charakteryzacji struktury elektronowej, gęstości stanów i morfologii powierzchni warstw techniką spektromikroskopii DEEM” spełnia z wyraźnym nadmiarem wymagania przewidziane dla rozpraw doktorskich w aktualnie obowiązującej Ustawie z dnia 20 lipca 2018 r. z późniejszymi zmianami i wnoszę o dopuszczenie jej Autora do publicznej obrony rozprawy.

\*\*\*

Na zakończenie mojej recenzji chciałbym zaznaczyć, że znane są mi warunki uznania pracy doktorskiej za wyróżniającą się. Nie byłbym jednak w zgodzie ze swoim sumieniem gdybym nie stwierdził, że praca ta zdecydowanie powinna zostać uznana za wyróżniającą się. Nowatorskie, a przede wszystkim oryginalne, wręcz o pionierskim charakterze osiągnięcie, o czym pisałem powyżej i co zostało udokumentowane i zaprezentowane w bardzo dobrze zredagowanej rozprawie w pełni to moim zdaniem uzasadniają. Należy oczekiwać komercjalizacji systemu UPS-DEEM i wprowadzenia go, jako super nowoczesnej techniki do praktyki badawczej i produkcyjnej, w zakresie nie tylko technologii półprzewodnikowych.

