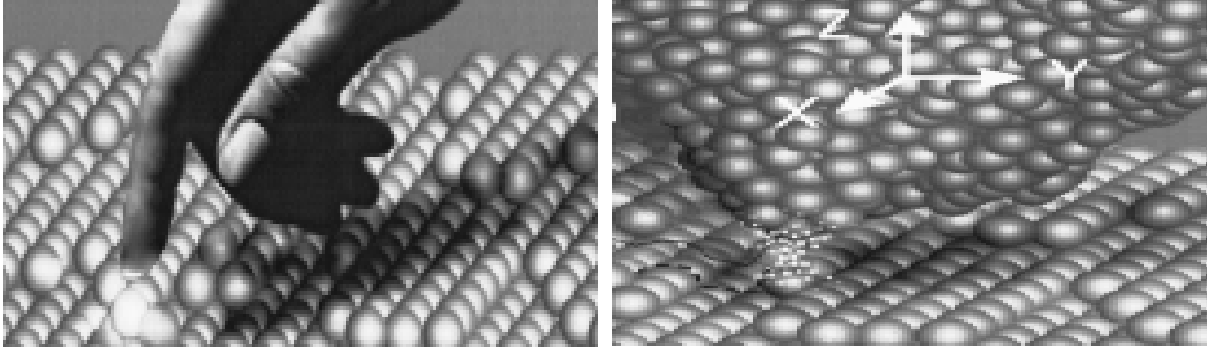


Mikroskopie skenující sondou (Scanning Probe Microscopy)



Stanovené cíle praktických cvičení:

- (1) Pochopení základních principů SPM (*teoretické základy*)
- (2) Studium funkce a základních operačních režimů systému NanoEducator (*experimentální uspořádání mikroskopu – SPM scanner, piezoelement, systém umožňující přiblížení sondy ke vzorku, feedback locking, parametry oscilační amplitudy sondy; řídicí program – sběr dat a jejich zpracování, měřící módy SPM*)
- (3) Sestavení a vlastní naměření obrazu SPM pomocí systému NanoEducator (*příprava a instalace vzorku, umístění hrotu, zadání velikosti skenované plochy, kontrola vstupních údajů, přiblížení měřícího hrotu ke vzorku, vlastní měření*)
- (4) Analýza dosažených experimentálních výsledků a jejich diskuze (*úprava naměřených obrazů, korekce artefaktů, aplikace statistiky, využití metod dalšího grafického zpracování, diskuze, závěr*)

1. Vyšetřování povrchů vzorků pomocí nekontaktního režimu SPM (Úvodní úloha)

Zadání úlohy:

1. Seznamte se s obsluhou mikroskopu se skenující sondou – NanoEducator.
2. Nastavte vhodné hodnoty pro měření v nekontaktním režimu a pro vybraný vzorek připravte NanoEducator k experimentu.
3. Proveďte vlastní měření a proveďte diskuzi získaných topografických snímků.

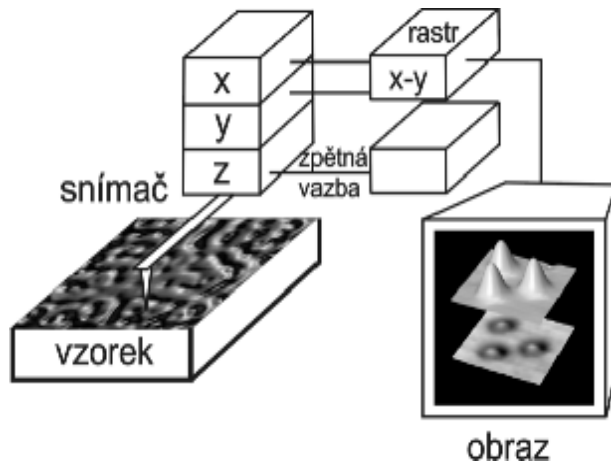
Úvod

Mikroskopie využívající skenující sondu (SPM) představuje odvětví mikroskopických technik, které umožňují zobrazit struktury s atomárním rozlišením za pomoci mechanického pohybu sondy, která skenuje povrch vzorku v tzv. „line by line“ režimu. Jde o vžitý název, vévodící velkému počtu mikroskopických technik, které se hlavně v posledních 20 letech rozrostly do nebývalých rozměrů. Jednotlivé metody se pak až na výjimky liší pouze typem interakce, ke které dochází mezi sondou a povrchem vzorku např.:

- Mikroskopie atomárních sil (**A**tomic **F**orce **M**icroscopy) – k měření se využívá meziatomárních sil.
-
- Skenovací tunelovací mikroskopie (**S**canning **T**unneling **M**icroscopy) – založena na tunelování elektronů mezi sondou a vzorkem.
-
- Mikroskopie magnetické síly (**M**agnetic **F**orce **M**icroscopy) – k měření magnetických interakcí, probíhajících mezi sondou a vzorkem.
-
- Mikroskopie elektrostatických sil (**E**lectric **F**orce **M**icroscopy) – mapování distribuce elektrostatických nábojů na povrchu vzorku.

Princip a schéma SPM

Raménko zakončené ostrým hrotem je senzorem působící síly. Jakmile je sonda v dostatečné vzdálenosti od povrchu vzorku, obvykle jde o desítky až stovky nanometrů, vlivem silových interakcí mezi hrotem a vzorkem dochází ke změnám polohy raménka, které bývají většinou detekovány optickou cestou.

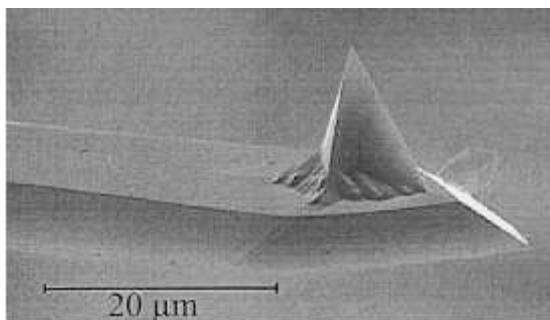


Obr. 1 Obecné schéma mikroskopie skenující sondou

SPM sestává z těchto částí: **raménko s hrotem**, **skener** (polohovací zařízení – nejčastěji piezoelektrický element, který umožňuje pohyb sondy ve směru x , y , z), **zpětná vazba** a řídicí a vyhodnocovací technika – **počítač**.

Raménko s hrotem (měřící sonda)

Součástí mikroskopu vykonávající vlastní skenování vzorku. Měřící sonda sestává z pružného raménka obdélníkového (rectangular) nebo trojúhelníkového (triangular) tvaru na jehož konci je připevněn hrot nejčastěji ve tvaru kónickém nebo pyramidálním. Raménka by se měla vyznačovat optimalizovanou tuhostí (pružností), která by měla být nižší než je vazebná síla mezi atomy v pevných látkách. Hroty se ve většině případů připravují fotolitograficky jako monovrstva křemíku nebo nitridu křemíku.



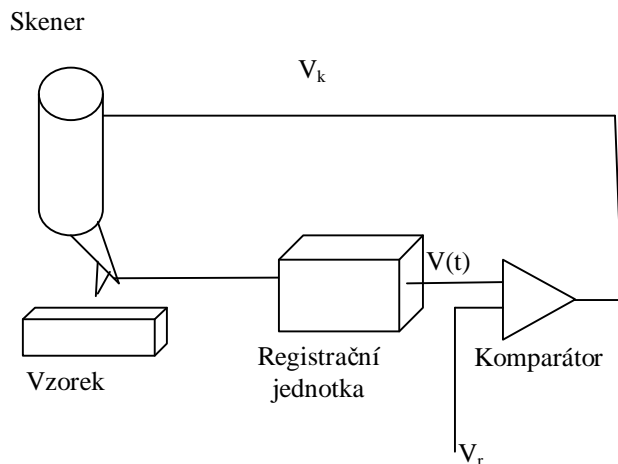
Obr. 2 Příklad běžně používaného hrotu s raménkem.

Polohovací zařízení – skener

Část mikroskopu zodpovědná za přesnou pozici hrotu nad povrchem vzorku a jeho pohyb vzhledem k povrchu vzorku. Nejvhodnějším materiálem k zajištění výše zmíněných nároků je piezokeramika nejčastěji na bázi PbZrO_3 nebo PbTiO_3 . Tyto piezokeramické válečky jsou schopny se prodloužit v závislosti na přivedeném napětí. Skenery jsou nejčastěji sestavovány ve dvou variantách a to v podobě trojnožky (tripod) nebo válce (tube).

Zpětná vazba

Během skenování povrchu vzorku se hrot pohybuje v oblastech s různou topografií, což se projeví nejen ve změnách vzdálenosti mezi hrotem a vzorkem (tzv. tip-sample distance Δz), ale také ve změnách hodnot interakčních sil. Pro zajištění konstantní vzdálenosti skenujícího hrotu od povrchu vzorku se používá tzv. zpětné vazby (smyčky).



Obr. 3 Zpětná vazba (viz. text)

Při přiblížení hrotu k povrchu vzorku vzrostou hodnoty interakčních sil. Tím se zvýší i napěťový signál odrážející tuto změnu, který detekuje registrační jednotka. Komparátor porovná hodnoty referenčního signálu V_r (signál registrační jednotky pro předem nastavenou vzdálenost Δz) a napěťového signálu $V(t)$, na jehož základě vygeneruje opravný (korigující) signál V_k . Skener pak díky korekci zareaguje oddálením (přiblížením) hrotu od (ku) povrchu vzorku.

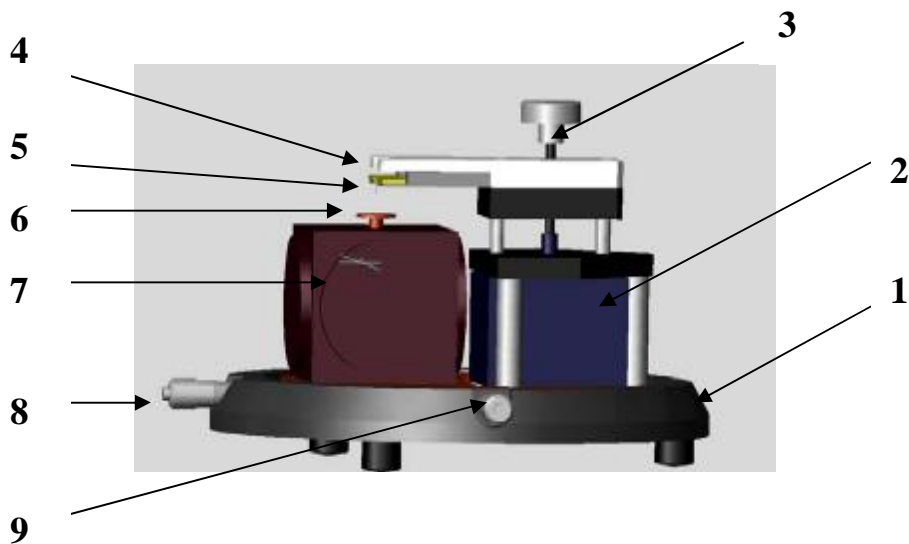
Vyhodnocení obrazu

Naměřené obrazy jsou uchovávány ve formě čtvercové matice Z_{ij} , tj., dvojrozměrné sady celých čísel. Každá dvojice indexů ij odpovídá jednomu bodu skenovaného povrchu. Souřadnice takovýchto bodů vznikají prostým vynásobením odpovídajícího indexu s tzv. hodnotou Δ (vzdáleností dvou bodů mezi nimiž bylo měření uskutečněno). Použití počítačové grafiky umožňuje nasbírané hodnoty převést do formy 2-D nebo 3-D obrazu.

Uspořádání měřicího systému SPM NanoEducator



- 1) Základna systému NanoEducator
- 2) Držák vzorku
- 3) Měřicí sonda (měřicí hrot)
- 4) Šroub k uchycení sondy
- 5) Šroub umožňující přiblížení sondy ke vzorku
- 6) Šrouby umožňující vodorovný pohyb sondy vůči vzorku
- 7) Kryt s videokamerou

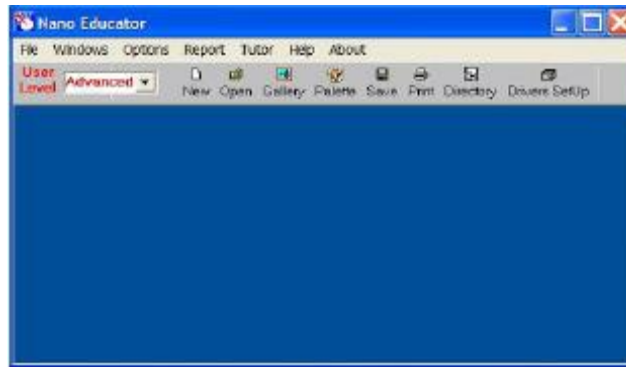


Obr. 4 Podrobnější schéma systému SPM NanoEducator

Skener (7) spolu s držákem vzorku (6) a systémem sloužícím k přiblížení sondy k povrchu vzorku (2) jsou upevněny k základně (1). Hrot (5) je přichycen k raménku (4). Vlastní výběr skenované plochy je umožněn s pomocí šroubů (8, 9).

Postup měření :

- 1) Po spuštění programu Nanoeducator se na obrazovce objeví úvodní okno nabídky:
Z nabídky zvolíme ikonu **Open** nebo **New** ve výběru nástrojové lišty **File** (tlačítko New nám na obrazovce vytvoří zcela nové okno pro počínající experiment, tlačítko Open nám pak umožní pokračovat v již dříve uloženém měření).



Během měření se všechna získaná data ukládají do souborů s příponou **.spm** (**ScanData+i.spm**), kde index **i** nabývá na počátku měření hodnoty 0. Další v pořadí pak označují příslušné číslo měření. Defaultně se všechna měření ukládají do vybraného pracovního adresáře, ale v případě potřeby je možno si data uložit libovolně. Nanoeducator také umožňuje získaná data exportovat pro další analýzy (v nástrojové liště **File** nutno vybrat příkaz **Export** → **ASCII**).

- 2) Po uzavření dialogového okna se na obrazovce objeví kontrolní panel:



Na levé straně je možno vybrat jaká konfigurace měření bude uskutečněna (SFM – Scanning force microscope, STM – Scanning tunnelling microscope).

- 3) Instalace vzorku – připevnění vzorku je možno realizovat dvojím způsobem
 - na magnetický držák (v tomto případě musí být vzorek umístěn na magnetický substrát),
 - pomocí oboustranné samolepící pásky

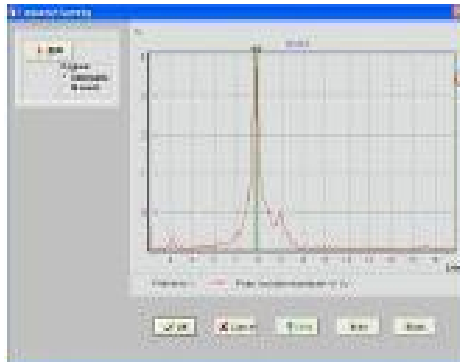
Pozor: Před instalací vzorku je nutné předem odejmout raménko s hrotem (sondu)

- 4) Instalace sondy – začít bychom měli vytažením držáku sondy do horní polohy pomocí šroubu (viz. uspořádání měřicího systému 3, 5) po směru hodinových ručiček. Sondu vložíme do držáku a zajistíme kovovými obroučkami (viz. obr. 5).



Obr. 5 Instalace sondy (1 – manuální šroub k vytažení sondy do držáku do horní polohy, 2 – šroub sloužící k zafixování sondy).

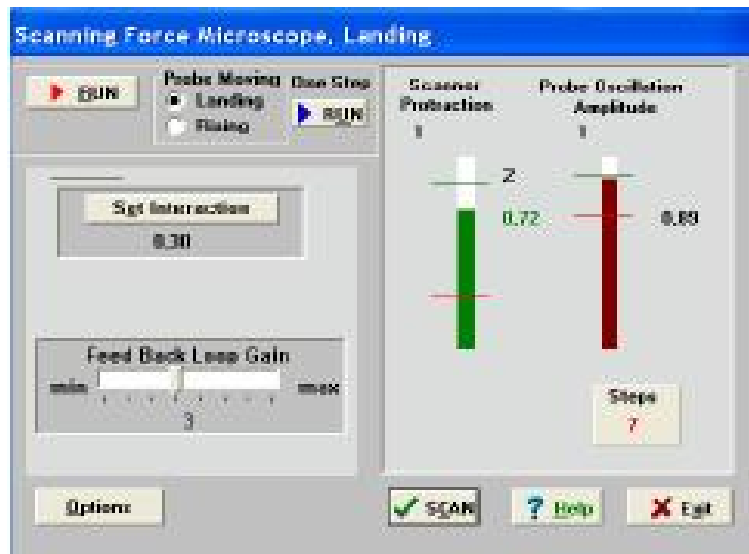
- 5) Rezonanční křivka a nastavení operační frekvence – tento proces musí být uskutečněn pro každý typ měření. V případě ztráty kontaktu v průběhu měření je nutno tento proces zopakovat. Tlačítkem **Resonance** na kontrolním panelu se na obrazovce objeví okno pro nastavení parametrů oscilační frekvence hrotu danou generátorem. Pro vykreslení křivky je nutno stisknout tlačítko **Run**. Tzv. automatický režim (**Automatic mode**) nastaví frekvenci generátoru rovnu frekvenci, při které byla zaznamenána nejvyšší amplituda oscilací hrotu. Vynesená křivka demonstruje změny amplitudy hrotu v rámci vybraného rozmezí frekvencí viz. následující obrázek:



Manuální režim (**Manual mode**) umožňuje ruční nastavení vybrané frekvence (pohyb zeleného kurzoru po vynesené křivce).

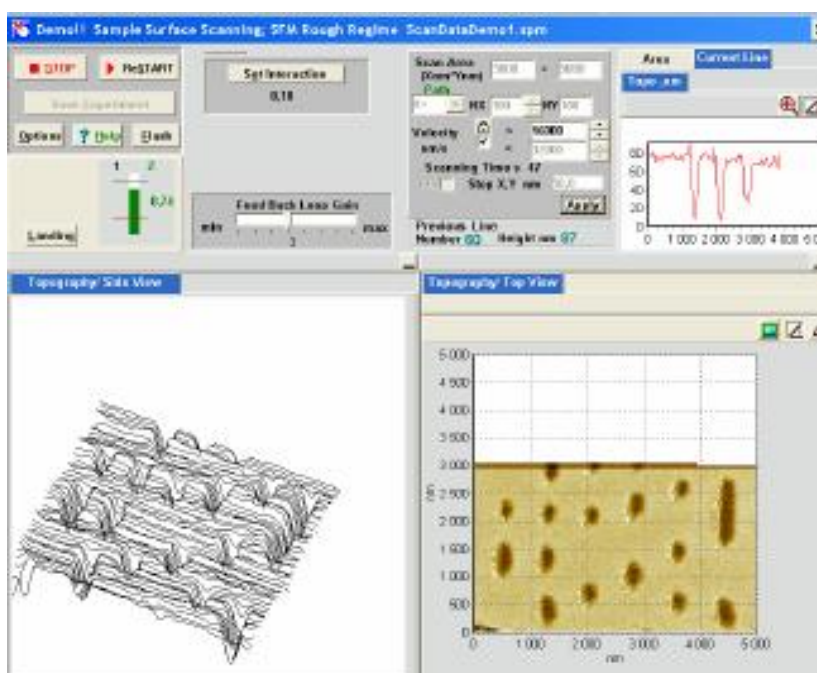
- 6) Interakce – je realizována pomocí kontrolovaného přiblížení hrotu k povrchu vzorku (tzv. tip-sample mechanism). Tento postup vyžaduje spuštění kontrolního okna tlačítkem **Landing** viz. následující obrázek:

Praktická cvičení – NanoEducator
Nanotechnologie I., II.



Detailnější nastavení je pak přímo odvislé od typu a nároků měření. Bude diskutováno pro každou úlohu zvlášť. Po nastavení všech parametrů je nutno zmáčknout tlačítko **Run**. Po dosažení vzdálenosti mezi hrotem a vzorkem, ve které se vlastní měření bude realizovat, se objeví zpráva „**landing done**“ .

- 7) Skenování – jakmile je proces „landing“ ukončen, je možno pokračovat ve vlastním skenování (zpřístupní se tlačítko **Scan** na kontrolním panelu). Jakmile jsou všechny vstupní parametry v pořádku (plocha skenu, rychlost skenu a další) je možno pokračovat stiskem tlačítka **Apply** a následně **Run**.



Obr. 6 Okno SPM měření

2. Litografie

Zadání úlohy:

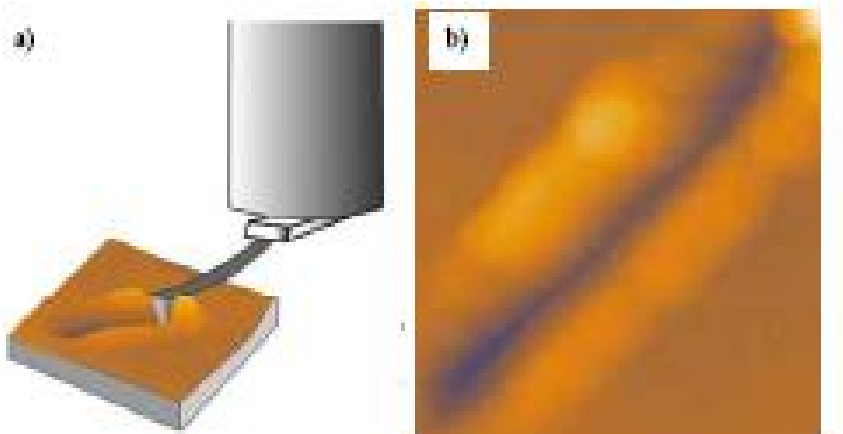
4. Prostudujte základní typy litografických technik prováděných pomocí SPM
5. Vyzkoušejte si litografii v dynamickém režimu (DFL) – vlastní obrázek
6. Diskutujte získané obrázky

Úvod

Technika SPM umožňuje pomocí hrotu modifikovat povrchy vybraných vzorků. V dnešní době existuje mnoho typů litografií využívající skenující sondu např. STM litografie, „AFM anodic-oxidizing“ litografie, „AFM force“ litografie¹ a další. V tomto praktickém cvičení si vyzkoušíme litografickou techniku, která využívá silového působení hrotu na povrch vzorku. Prakticky se realizují dva režimy – statický a dynamický.

Statický litografický režim

Jde o techniku formování obrazu, kdy se hrot mikroskopu pohybuje podél povrchu vzorku a tlačí na něj dostatečnou silou, což vede k vytvoření obrazu ve formě prohlubní v substrátu. V tomto případě je nutné, aby hrot byl vyroben z tvrdšího materiálu než je vzorek. Další požadavky jsou kladeny na celkovou čistotu povrchu vzorku, do kterého má být obraz litograficky vryt.



Obr. 7 Statický litografický režim se znázorněným vrypem (prohlubní)

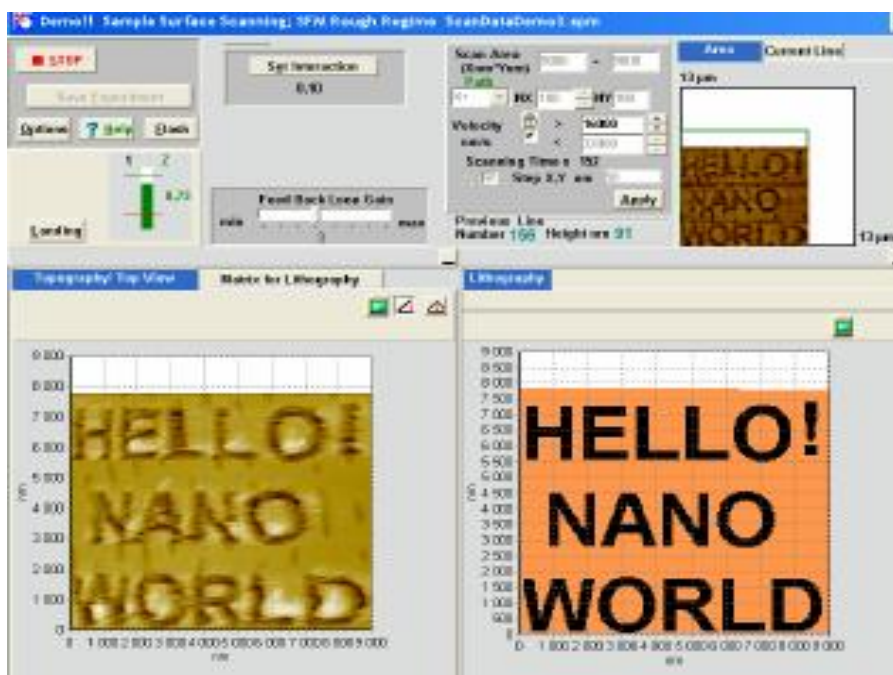
¹ Záměrně uvádím názvy technik v anglickém jazyce jak se s nimi můžete setkat v odborné literatuře.

Dynamický litografický režim

Modifikace povrchu vzorku pro tento režim využívá semi-kontaktního skenování, kdy kmitající hrot vytváří strukturu obrázku opakovaným „promáčknutím“ povrchové vrstvy vzorku. Dynamická litografie se realizuje pomocí tzv. vektoru nebo rastru. Obě modifikace využívají předem zvoleného obrazu. U vektorové litografie však v průběhu litografického procesu nelze měnit parametry přitlačné síly.

Postup měření:

- 1) Stiskněte záložku Litography v pravé části okna Scanning, čímž se dostaneme do litografického režimu. Objeví se kontrolní panel.
- 2) Nahrajte do počítače obrázek (předlohu), který pak bude litograficky vryt do povrchu vzorku. Obrázek by měl být připraven v grafickém formátu **.bmp**. Stiskněte **Load Image** pro vlastní nahrání obrázku.
- 3) Nastavte předpokládanou hodnotu přitlačné síly **Action** v **nm**. Berte v úvahu i nerovnost povrchu a další aspekty, které mohou výsledný obraz ovlivnit.
- 4) Nastavte hodnotu délky trvání přitlačné síly **Action Time** v **μs**. Defaultní hodnota je nastavena na 22 μ s.
- 5) Nastavte tzv. „litography step“ tj., vzdálenost mezi body obrazu na povrchu vzorku **Step X, Y** v **nm**.



Obr. 8 Kontrolní panel litografického režimu

- 6) Stiskněte tlačítko **Projection** k vykreslení předlohy do pole připraveného ke skenování. K potvrzení všech nastavených hodnot stiskněte tlačítko **Apply**.
- 7) Vlastní litografický proces je možno začít stisknutím tlačítka **Run**.

**Pozor: Při používání NanoEducatoru pro litografii je doporučeno následující:
rychlost skenu 2000 nm/s, hodnota Action value 50-100 nm a lithography step 100 nm**

3. Spektroskopie

Zadání úlohy:

7. Seznamte se s režimem spektroskopického měření v rámci SPM
8. Nastavte vhodné hodnoty pro měření v nekontaktním režimu a pro vybraný vzorek připravte NanoEducator k experimentu
9. Pro vlastní měření využijte spektroskopický režim
10. Diskutujte získané spektroskopické křivky

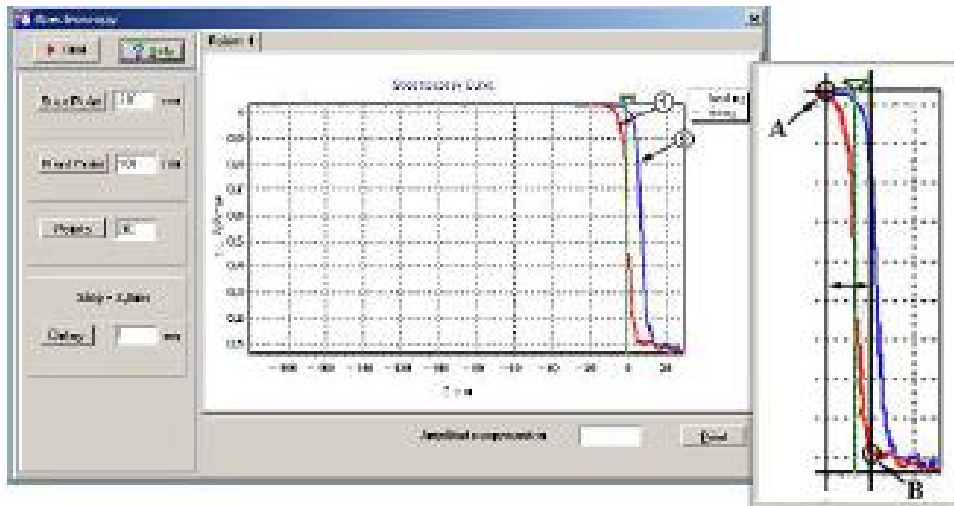
Spektroskopický měřicí režim umožňuje získat závislost mezi oscilační amplitudou hrotu a vzdáleností mezi hrotem a vzorkem. Měření lze provádět pro konkrétní umístění hrotu nad vzorkem a nebo pro více vybraných pozic na skenované ploše vzorku. Spektroskopie také umožňuje předem nastavit tzv. „potlačující“ parametr amplitudy (**Amplitude Suppression**) a hodnotu oscilační amplitudy bez předchozí interakce hrotu a vzorku.

Výsledný graf je tvořen dvěma křivkami

- první (červená) zaznamenává sondu, která se přibližuje k povrchu vzorku
- druhá (modrá) křivka zaznamenává oddalování sondy od povrchu vzorku

Na vodorovné ose Z je zobrazen posuv vzorku vzhledem k zafixované pozici hrotu, kde hodnota 0 odpovídá předem nastavené pozici. Záporné hodnoty na ose Z souvisejí se

změnami vzdálenosti mezi hrotem a vzorkem při tom, když se sonda oddaluje od povrchu vzorku. Kladné hodnoty pak souvisejí se změnami vzdálenosti hrotu a vzorku, když se sonda pohybuje směrem k povrchu vzorku. Na vertikální ose je znázorněna amplituda oscilací sondy. Část křivky, probíhající vodorovně (vlevo od bodu A), souvisí s oscilacemi sondy, která ovšem neinteraguje s povrchem vzorku. V bodě A dochází k interakci mezi hrotem a vzorkem. Při přibližování sondy ke vzorku se oscilační amplituda začíná zmenšovat. Při dalším přibližování hrotu ke vzorku dochází ke tlumení oscilací (bod B). Další oblast křivky napravo od bodu B souvisí s plným mechanickým kontaktem mezi hrotem a vzorkem. Vzdálenost mezi hrotem a vzorkem se měří pomocí vzdálenosti právě mezi body A a B podél osy Z (viz. obr. 9).



Obr. 9 Okno spektroskopického režimu

Postup měření:

- 1) Proveďte měření v klasickém režimu měření topografie.
- 2) Vyberte tlačítko **Spectroscopy** v levé horní části okna **Scanning**.
- 3) Vyberte si pozici na obrázku topografie vzorku a stiskněte levé tlačítko myši; v této pozici budou shromažďovány spektroskopická data. Změnu vybraného místa provedete tlačítkem **Clear**.
- 4) Stiskněte tlačítko **Run**. Otevře se okno spektroskopického měření, ve kterém můžete nastavit dané parametry (**Start Point**, **Final Point**, **Delay**)
- 5) Pro vlastní měření pak v tomto okně opět stiskněte tlačítko **Run**.
- 6) Diskutujte získané spektroskopické údaje.

Doporučená literatura:

- 1) Dror S., **Scanning Force Microscopy: With application to electric, magnetic and atomic forces**, Oxford University Press; Revised Edition edition, 1994.
- 2) Bonell D., **Scanning Probe Microscopy and Spectroscopy: Theory, Techniques, and Applications**, Wiley-VCH; 2 edition, 2000.
- 3) Binnig G., Quate C. F., Gerber Ch., **Atomic force microscope**, Physical Review Letters, **56**, 930-933, 1986.
- 4) Martin Y., Wickramasinghe H. K., **Magnetic imaging by „force microscopy“ with 1000 Å resolution**, Appl. Phys. Lett., **50**, 1455-1457, 1987.
- 5) Kubínek R., Vůjtek M., Mašláň M., **Mikroskopie skenující sondou**, Vydavatelství UP, Olomouc, 2003.