

## 1.5 Další SPM techniky

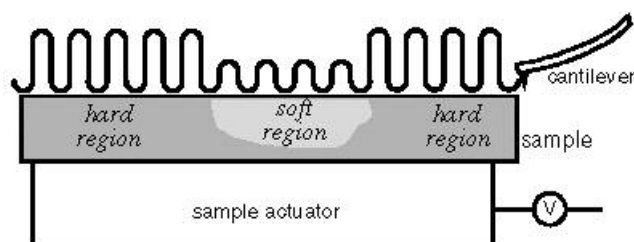
Přístroje STM, AFM v kontaktním, nekontaktním (NK) a periodickém režimu (P-K), MFM a LFM přístroje, patří v současné době mezi nejčastější režimy SPM. Nejprodávanější komerční přístroje jsou konstruovány jako základní jednotka s možností volby různých technik jednoduchou modifikací „hardweru“. Zpravidla je třeba při přechodu z jednoho režimu do druhého použít i jiný software. Tato část textu popisuje základní principy následujících technik:

- 1.5.1 Mikroskopie modulace síly
- 1.5.2 Mikroskopie detekce fáze
- 1.5.3 Mikroskopie elektrostatické síly
- 1.5.4 Rastrovací kapacitní mikroskopie
- 1.5.5 Rastrovací teplotní mikroskopie
- 1.5.6 Rastrovací optická mikroskopie blízkého pole
- 1.5.7 Nanolitografie
- 1.5.8 Režim pulzní síly
- 1.5.9 Mikroteplotní analýza
- 1.5.10 Vodivý AFM

### 1.5.1 Mikroskopie modulace síly (FMM – Force Modulation Microscopy)

Mikroskopie modulace síly (FMM) rozšiřuje AFM zobrazení tím, že umožňuje charakterizovat povrch vzorku z hlediska jeho mechanických vlastností. Stejně jako LFM a MFM, tak i FMM umožňuje současně pořizovat data vyplývající ze změny topografie i složení vzorku.

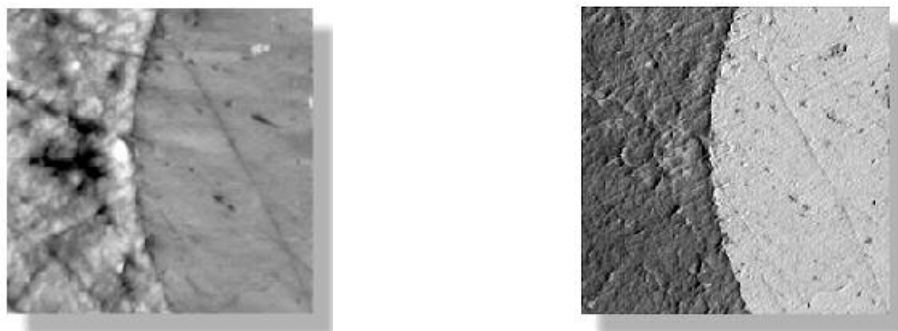
V FMM režimu, hrot rastruje povrch v kontaktu s povrchem a zpětnou vazbou se zajišťuje konstantní ohyb raménka (podobně jako v režimu konstantní síly u AFM). Kromě toho se na hrot nebo na vzorek přivádí střídavý signál. Amplituda modulace raménka, která vychází z těchto přídavných signálů, se mění podle elastických vlastností vzorku, jak ukazuje obr. 1-10.



Obr. 1-10 Amplituda oscilací raménka, měnící se podle mechanických vlastností povrchu vzorku.

Systém generuje silou modulovaný signál, korespondující s elastickými vlastnostmi povrchu vzorku a související se změnou modulace amplitudy raménka. Frekvence použitého střídavého signálu se pohybuje v řádu stovek kHz. Tato frekvence je vyšší než frekvence zpětné vazby nastavené v dráze hrotu. Díky tomu lze separovat informaci o topografii od lokálních změn elasticity, a tak mohou být oba signály snímány současně.

Obr. 1-11 znázorňuje topografický kontaktní AFM režim a FMM obraz povrchu kompozitního materiálu tvořeného polymerem a uhlíkovými vlákny.

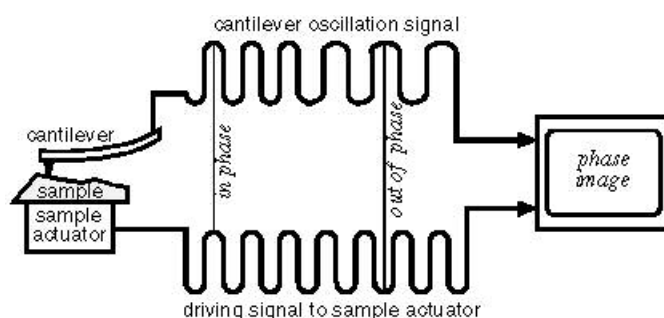


Obr. 1-11 Kontaktní AFM (vlevo) a FFM (vpravo) obraz kompozitu uhlík/polymer (5x5  $\mu\text{m}$ )

### 1.5.2 Mikroskopie detekce fázových posunů (PDM – Phase Detection Microscopy)

Mikroskopie detekce fáze (PDM) – také v literatuře uváděná jako fázové zobrazení, je další technikou, která se může využít pro mapování vlastností povrchu, jako jsou elasticita, adheze nebo tření. Obrazy vycházející z detekce fázových posunů, mohou být vytvářeny rovněž současně s ostatními standardními režimy (NK, P-K AFM, MFM). Změna fáze může být měřena i v průběhu režimu FFM.

Detekce fázového posunu spočívá ve sledování fázových zpoždění mezi signálem budícím oscilaci raménka a výstupním signálem oscilujícího raménka, viz. obr. 1-12. Změny fázového zpoždění reflektují změny mechanických vlastností povrchu vzorku.

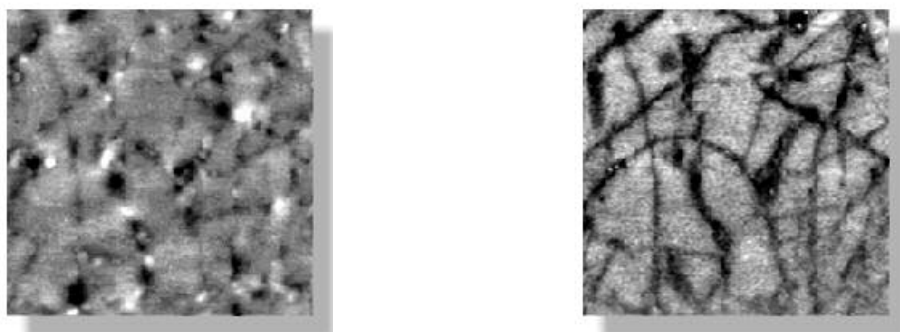


Obr. 1-12 Změna fáze u PDM mikroskopu

Zpětná vazba měřícího systému pracuje v obvyklém režimu (porovnání změn ohybu raménka nebo amplitudy vibrace), čímž se dosahuje zobrazení topografie vzorku. Při získávání topografického obrazu je registrován současně fázový posun, takže je možné topografii a materiálové změny sledovat současně.

Detekce fáze je využita při pořizování informací o materiálových vlastnostech vzorků, jejichž topografie se snadněji měří v P-K AFM než kontaktním AFM způsobem. Pro tyto vzorky je PDM alternativou FMM, který užívá kontaktní AFM pro stanovení topografie povrchu.

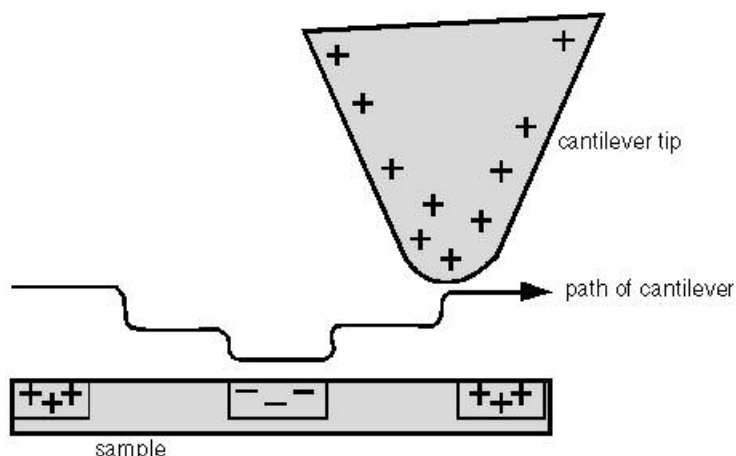
Obr. 1-13 ukazuje porovnání topografický obrazu adhézního povrchu s obrazem získaným způsobem PDM (PDM poskytuje doplňkovou informaci k topografii povrchu).



Obr. 1-13 Porovnání NK AFM s PDM (vpravo). Obrazové pole 17 x 17  $\mu\text{m}$ .

### 1.5.3 Mikroskopie elektrostatických sil (EFM – Electrostatic Force Microscopy)

Mikroskopie elektrostatické síly (EFM) vychází z pohybu nabitého hrotu nad povrchem vzorku tvořeným oblastmi s různým nábojem. K reakci raménka dojde, když se pohybuje nad místem s kladným nebo záporným plošným nábojem, jak je patrné z obr. 1-14.



Obr. 1-14 Schematické znázornění principu EFM

EFM mapuje lokální změny nabitých oblastí (domén) na povrchu vzorku, podobně jako je tomu u MFM (zde se však detekují magnetické domény v magnetických materiálech). Velikost výchylky raménka s hrotem je úměrná hustotě náboje a může být měřena standardním detekčním systémem užívajícím laserový svazek.

EFM se používá především ke studiu prostorových změn hustoty povrchového náboje. Tímto způsobem může být mapováno např. elektrostatické pole elektronických obvodů při zapnutí a vypnutí přístrojů. Tato technika, známá jako „napětíová sonda“ je cenným nástrojem pro testování aktivních mikroprocesorových čipů v submikronových mezích.

#### **1.5.4 Rastrovací kapacitní mikroskopie (SCM – Scanning Capacitance Microscopy)**

Rastrovací kapacitní mikroskopie (SCM) zobrazuje prostorové změny kapacity. Stejně jako EFM, SCM měří napětí mezi hrotem a vzorkem. Raménko s hrotem pracuje v NK režimu (režim konstantní výšky). Speciální obvod sleduje elektrickou kapacitu mezi hrotem a vzorkem. Protože kapacita závisí mimo jiné na permitivitě prostředí mezi hrotem a vzorkem, SCM může studovat změny obrazu v závislosti na tloušťce dielektrického materiálu na polovodičových substrátech. SCM může být rovněž použit při vizualizaci podpovrchových nosičů náboje, jako je například mapování příměsí (legovacích látek) v iontově implantovaných polovodičích.

#### **1.5.5 Rastrovací teplotní mikroskopie (SThM – Scanning Thermal Microscopy)**

Rastrovací teplotní mikroskopie měří tepelnou vodivost na povrchu vzorku. Podobně jako MFM, LFM a EFM, i SThM umožňuje současné snímání tepelné vodivosti na povrchu vzorku a topografických dat. Rastrovací teplotní mikroskop může být použit ve dvou základních režimech, umožňujících zobrazení povrchové teploty vzorku a tepelné vodivosti. „Srdcem“ STM přístroje je tepelná sonda s odporovým prvkem. Řídící jednotka provádí mapování teploty a řídí vytváření map teploty nebo tepelné vodivosti.

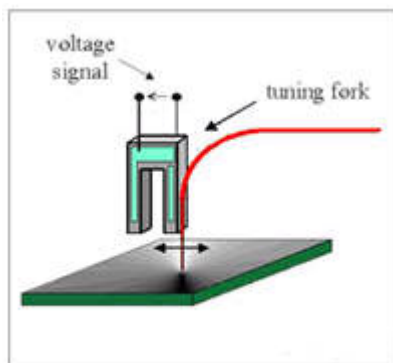
Pro SThM se používají různé typy ramének. Ke konstrukci raménka se používá například slitiny dvou různých kovů (nebo se používají dva dráty z různých materiálů). Materiály ramének reagují na změny tepelné vodivosti různě a způsobují ohyb raménka. Zobrazovací systém vytváří SThM obraz, který je tepelnou mapou, reprezentující místa s různou teplotou nebo tepelnou vodivostí. Topografický kontrast přitom může být oddělen od obrazu lokálních teplotních změn, a oba signály mohou být snímány současně.

Druhý typ raménka jako teplotního čidla využívá Wollastonova drátu. Raménko je vyrobeno ze stříbrného drátu a představuje tepelně závislý odporový prvek. Vlastním odporovým teplotním čidlem je na konci umístěný prvek z platiny (příp. ze slitiny platiny s 10% obsahem rhodia). Výhoda této konstrukce je, že může být použita pro oba módy tepelného zobrazení (teplota a tepelná vodivost).

#### **1.5.6 Rastrovací optická mikroskopie v blízkém poli (NSOM – Near Field Scanning Optical Microscopy)**

NSOM je rastrovací optická mikroskopická technika, umožňující uživatelům pracovat se standardními optickými nástroji pod difrakčním limitem, který normálně omezuje rozlišovací mez podobných optických metod ( $\lambda$  okolo 300 nm). Metoda je založena na tom, že vzorek je excitován světlem procházejícím přes submikronovou clonku tvarovanou na konci jednomódového taženého optického vlákna. Její apertura je obvykle několik desítek nm v průměru. Z důvodu zabránění světelných ztrát je vlákno pokoveno hliníkem.

V běžných NSOM experimentech, je sonda udržována ve fixované poloze, zatímco vzorek je rastrován s využitím piezoelektrických technologií, podobně jako ve většině komerčních rastrovacích sondových mikroskopů. V moderních systémech může být vzdálenost hrotu od povrchu regulována speciálně nastavenou zpětnou vazbou v podobě jakési „ladičky“. Použití této zpětné vazby nevyžaduje dalšího zpětnovazebního laseru, jak tomu bylo dříve.



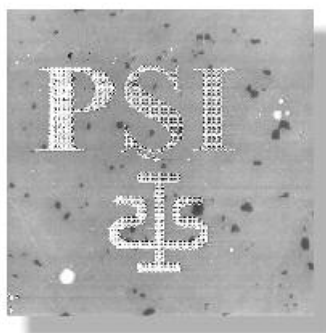
Obr. 1-15 Schematické znázornění ladičky

Technologie s využitím „ladičky“ zvyšuje citlivost detekce síly a usnadňuje nastavení hrotu. Pro měření se používá široká škála vlnových délek. To umožňuje současné pořízení a nezávislý vznik topografického a optického obrazu vzorku. Důležité je, že jen velmi malá část vzorku je osvětlená. To signifikantně redukuje tzv. „odbarvení“ (photobleaching).

Nejběžnější technologie volí pro tvorbu obrazu fluorescenci, ale je možné uvést další příklady jako UV-viditelné, IR a Ramanovy techniky. Za povšimnutí stojí možnost získání informací chemického charakteru užitím rastrovací světelné mikroskopie v blízkém poli s rozlišením lepším než 100 nm.

### 1.5.7 Nanolitografie

Obvykle je SPM užito ke zobrazování struktury povrchu bez jeho poškození. Na druhé straně, jak AFM, tak i STM metody mohou být použity k úpravě povrchu. U AFM metody je aplikována nadměrná síla, u STM silnější pole. Zkuste porovnat klasickou přípravu tiskovin s technikou, kdy povrchy jsou modifikovány atom po atomu. Tato unikátní technologie je známa jako nanolitografie. Obrázek 1-16 ukazuje povrch fotorezistivního materiálu, který je „potištěn“ nanolitografickým způsobem.



Obr. 1-16 Obraz vytvořený nanolitografickou technikou. Pole 40x40  $\mu\text{m}$

### 1.5.8 Režim pulsní síly (PFM – Pulsed Force Mode)

Režim pulsní síly používá k sondování povrchu vzorku oscilující raménko a vytváří současně, ale odděleně topografické mapy povrchu vzorku a mapuje adhezi a tvrdost povrchu. U PFM sonda rastruje povrch v kontaktu s ním. Je zde využita zpětná vazba se sinusoidními oscilacemi pod rezonanční frekvencí raménka (prostřednictvím piezoelektrické technologie). Tyto oscilace způsobují v průběhu rastrování střídavý kontakt hrotu s povrchem. Tento způsob rastrování minimalizuje poškození povrchu, ke kterému by došlo ve standardních kontaktních režimech v důsledku laterálních (třecích) sil. Z tohoto důvodu je PFM vhodný pro analýzy především měkkých povrchů.

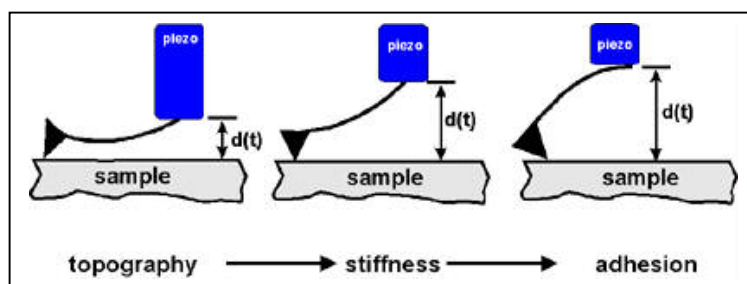
Během každé oscilace systém kontroluje posunutí sondy, aby se mohl porovnat vztah síla–vzdálenost mezi hrotem a povrchem. Tento posun koresponduje se silou působící na hrot vyvolanou tuhostí raménka. Z důvodu redukce zpracovávaných dat, PFM měří pouze charakteristické spouštěcí body na křivce posunutí. Z těchto dat jsou odvozeny současně mapy topografie, adheze a tvrdosti povrchu. Každý kontakt znamená v budoucím obrazu jeden pixel.

Topografie povrchu vzorku se vytváří mapováním napěťových změn použitých k piezo-posuvu v ose  $Z$  pro zajištění pozice sondy ve stavu konstantní, maximální síly (maximální ohyb sondy) na konci každé oscilace do vzorku.

Tvrdost povrchu je základní mechanickou charakteristikou každého materiálu a svědčí o míře deformace pod vlivem působící síly. PFM měří tvrdost stanovením průměru poměrů výchylek sondy při oscilaci v kontaktu s povrchem k narůstající síle.

Maximální tahová síla, která je sledována v průběhu fáze kontrakce raménka (snižování oscilací sondy), je použita ke stanovení adheze mezi hrotem a vzorkem. Vzorek s velkou adhezí bude držet hrot v kontaktu s povrchem, i když bude mít tendenci odtáhnout se z povrchu. K odskočení (odlepení) hrotu od povrchu bude zapotřebí velká síla. Elektronika PFM zajišťuje relativní měření, vycházející z maximálního ohybu raménka, který nastane před odtažením uvolněného hrotu z povrchu vzorku.

PFM je ideální technika pro analýzu vícesložkových vzorků. Takovými jsou právě vzorky směsí polymerů a kompozitních materiálů, u kterých PFM může stanovit parametry tvrdosti a adheze, při současném mapování povrchu vzorku, viz. obr. 1-17

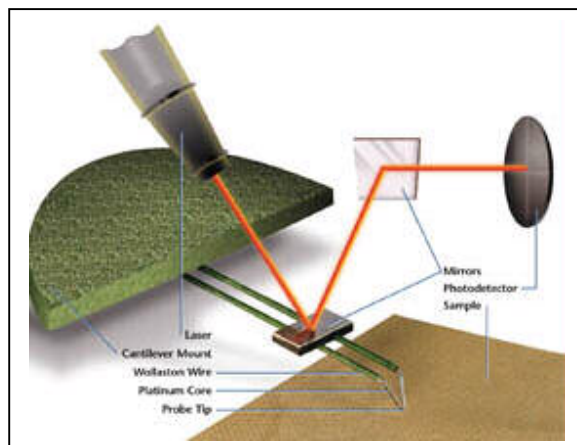


Obr. 1-17 Chování hrotu u metody PFM v případě topografie, tvrdosti a adheze

### 1.5.9 Mikrotermální analýza ( $\mu$ TA – Micro–Thermal Analysis)

Vizualizace povrchu a jeho teplotní charakteristika je spojena v mikrotermální analýze ( $\mu$ TA). Ta sdružuje submikronové mapování teploty povrchu a lokální kalorimetrická měření. Pro tato studia je sonda upravena do podoby Wollastonova drátku a působí jako aktivní tepelný zdroj. Odpor sondy je úměrný její teplotě. Změny proudu vyžadované k udržení sondy na konstantní teplotě vedou ke vzniku teplotních map. A

obráceně, změny elektrického odporu sondy při konstantním proudu vedou rovněž ke generaci teplotních map. Navíc se může u sondy měnit teplota. Změna frekvence je nepřímo úměrná průniku tepelných vln pod povrch. Z tohoto důvodu je současně generován obraz zahrnující informaci o teplotní difuzivitě a zároveň je možná vizualizace pod – povrchových změn v materiálovém složení.



Obr. 1-18 Schematické znázornění  $\mu TA$  uspořádání

Sonda může být umístěna do různých bodů, ve kterých se provádí termální analýza. Teplota narůstá lineárně a současně se přidává střídavá teplotní modulace. Zdroj přizpůsobený ke sledování tohoto teplotního režimu poskytuje možnosti některých kalorimetrických měření, jako je např. mikro-diferenciální termální analýza ( $\mu DTA$ ). Současně jsou měřeny ohyb sondy a křivka změny teploty. Je možné sledovat roztažnost, tloušťku vrstvy, teplotu fázových přechodů, změny tvrdosti, včetně popisu procesů tání, tuhnutí, měknutí apod.

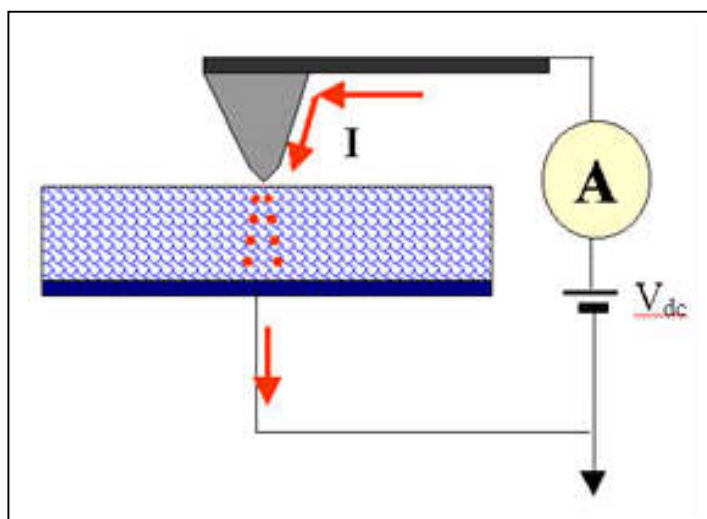
Tato technologie může být použita u vzorků nejrůznějšího charakteru. Přispívá k lepšímu pochopení vlastností polymerů na úrovni doménových struktur a jejich rozhraní. Mikrotermální analýza má aplikace při studiu přípravy léčiv (polymorfismus a míchání), kosmických materiálů (kompozity–matrix/vlákno defekty) apod.

### 1.5.10 Vodivý AFM (Conductive AFM)

Vodivý AFM je užit k současnému zobrazení topografie a změn vodivosti povrchu vzorku. Standardní vodivý AFM pracuje v kontaktním režimu. V tomto režimu mohou být rozlišeny změny vodivosti povrchu.

Za tímto účelem musí být použit hrot z vodivého materiálu. Vodivý hrot snímá (rastruje) povrch vzorku. K zajištění konstantní síly mezi raménkem a vzorkem se stejně jako u kontaktního AFM používá zpětnovazební smyčka (Z-souřadnice) se stejnosměrným vychylovacím. Současně je stejnosměrné napětí přivedeno na hrot a vzorek je uzemněn. Proud procházející hrotem na vzorek měří vestavěný předzesilovač ve skeneru.





Obr. 1-19 princip vodivého AFM