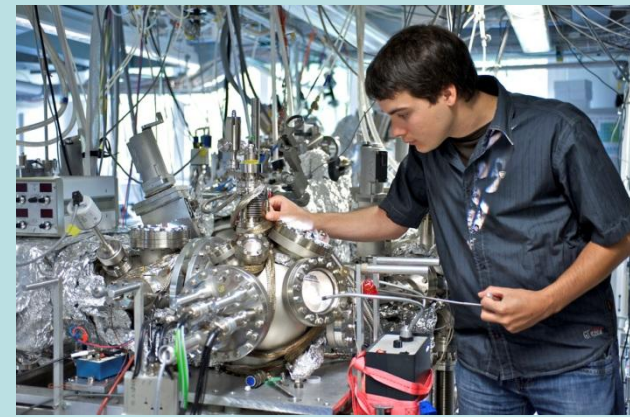
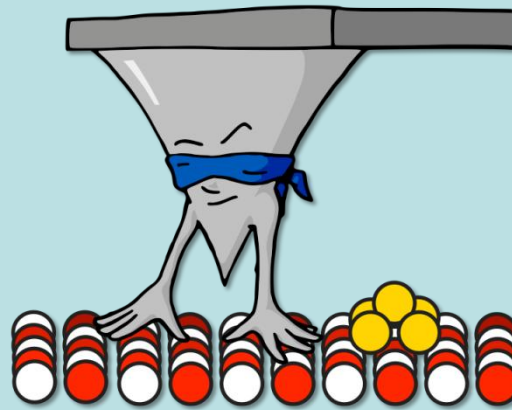
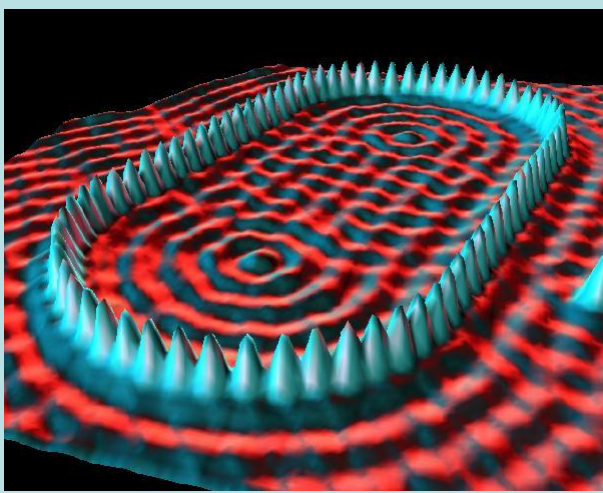
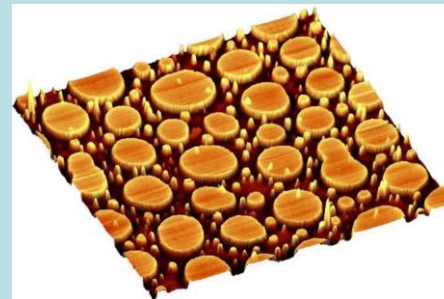
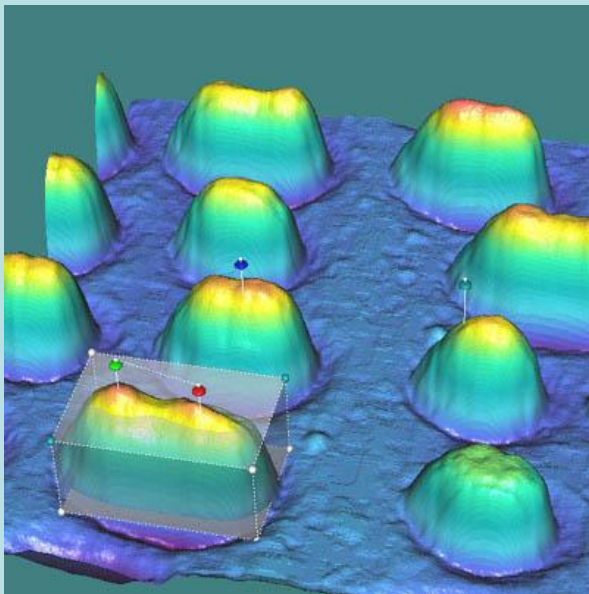




Mikroskopie skenující sondou: teorie a aplikace



Úvod

- **SPM** – scanning probe microscopy – mikroskopie skenující sondou
- Soubor experimentálních metod určených ke studiu struktury povrchu s atomárním rozlišením a možností stanovení 3D obrazů
- Posledních 10-15 let – od exotické a málo dostupné techniky k hojně užívané povrchové metodě
- Techniky SPM udávají nové směry v nanotechnologiích
- Počátek: objevení skenovací tunelovací mikroskopie v laboratořích IBM (1981, Rohrer, Binnig, 1986 – Nobelova cena) – „atomární rozlišení“

SPM: nejdůležitější techniky

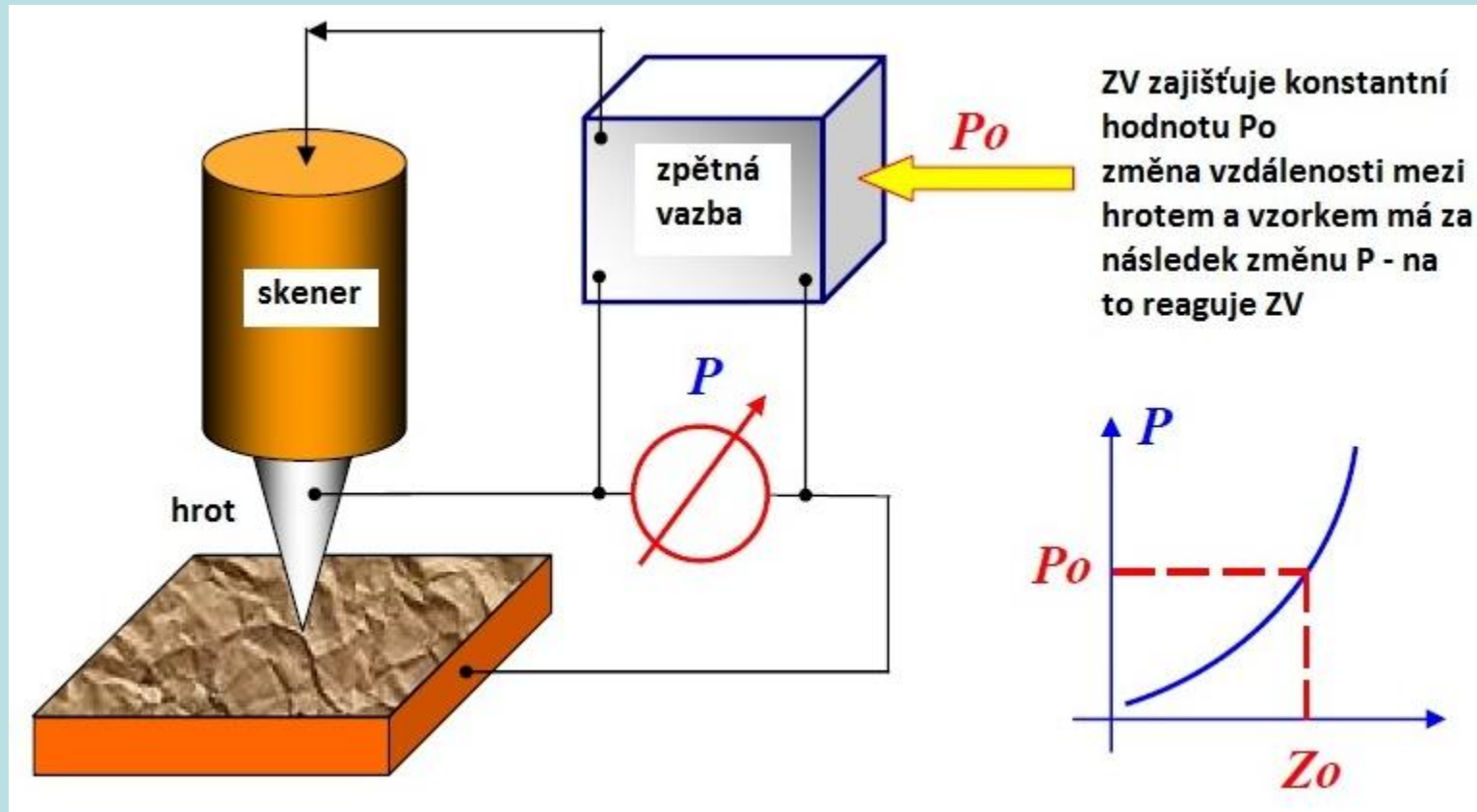
- STM – scanning tunneling microscopy – skenovací tunelovací mikroskopie
- AFM – atomic force microscopy – mikroskopie atomárních sil
- EFM – electric force microscopy – mikroskopie elektrostatických sil
- MFM – magnetic force microscopy – mikroskopie magnetické síly
- SNOM – scanning near-field optical microscopy – mikroskopie v blízkém optickém poli

SPM: obecné vlastnosti metod

- Rozlišení – hodnota měřené veličiny je nezávislá na vlnové délce objektu ale pouze na parametrech sondy
- Trojrozměrný obraz v (téměř) reálném čase – studium dynamických procesů
- Aplikace v různých prostředích – vzduch, vakuum, voda, elektrolyty
- Bez nutnosti úpravy vzorku
- Pouze lokální interakce
- Obraz neobsahuje informaci o zbytku povrchu
- Vyšší citlivost k vibracím a teplotním driftům
- Velké množství artefaktů: záměna hrotu se vzorkem, vliv adsorbované vody na povrchu
- Obtížnost opětovného zobrazení téhož místa na vzorku

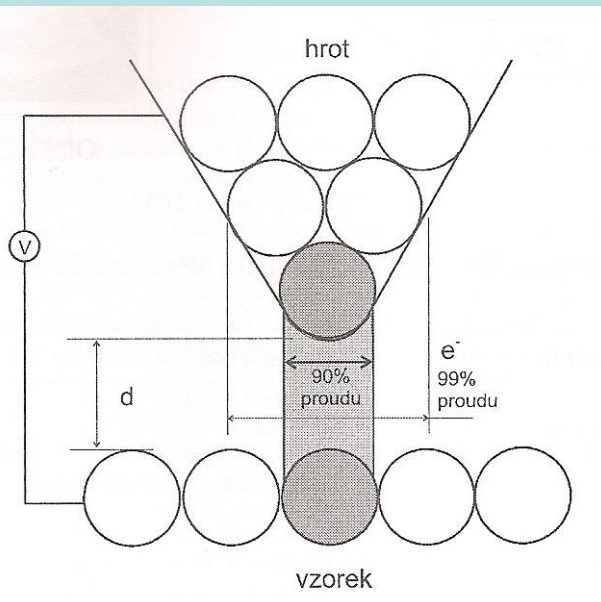
SPM: obecný princip

- Zajištění snímku povrchu prostřednictvím interakce sondy s hrotem a povrchu
- Interakce je závislá na parametru P , jenž je funkcí vzdálenosti hrotu od povrchu



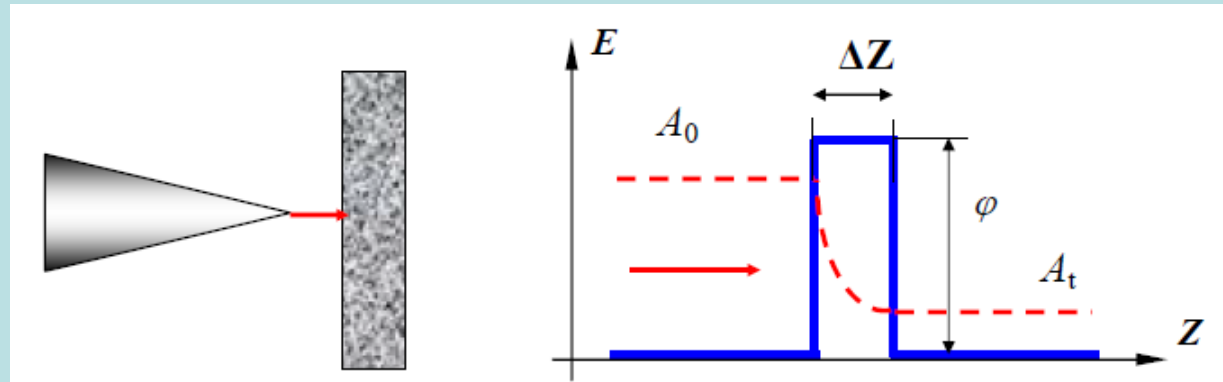
STM: tunelový jev

- Spád napětí mezi ostrým vodivým hrotem a povrchem vzorku
- Při vzdálenosti ~ 1 nm se projevuje tunelový jev
- Tunelový proud je nositelem signálu a podílí se na vzniku STM obrazu
- K tunelování dochází jen v případě, že hrot i vzorek jsou z vodivých materiálů.



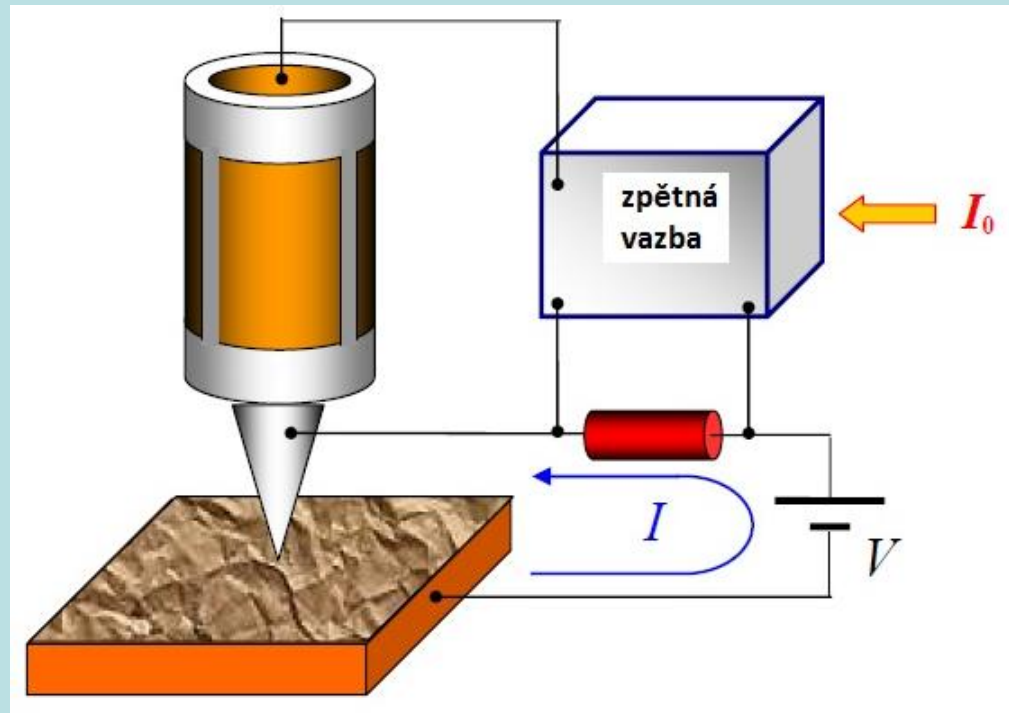
$$P \approx \exp\left[-2/\hbar \int_0^d \sqrt{2m[E - V(x)]} dx\right]$$

$V(x)$ je pot. Energie, E energie částice a d šířka bariéry



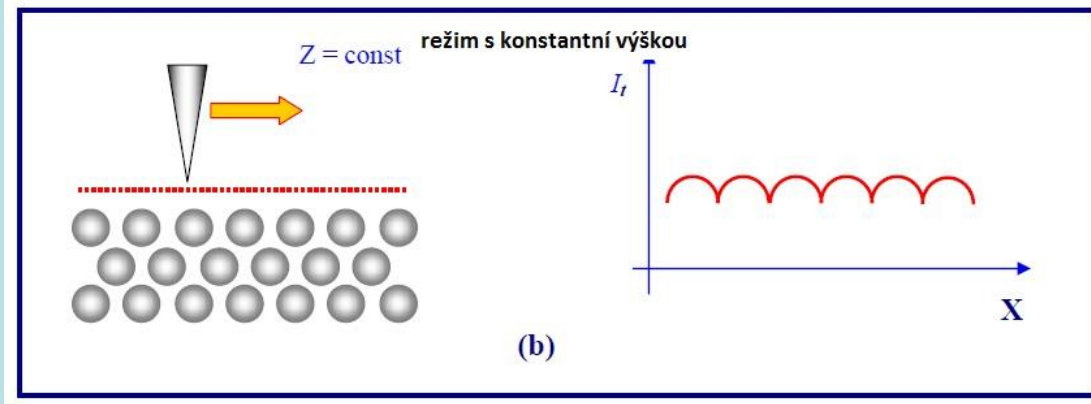
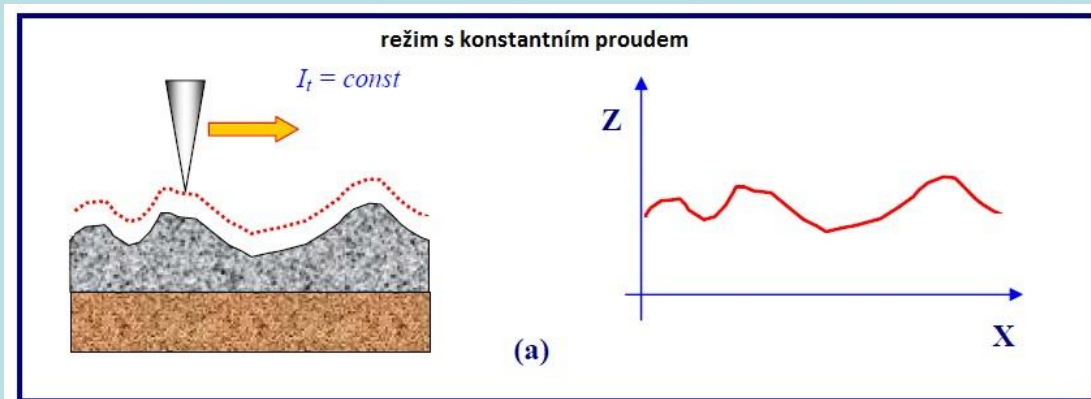
STM: vzájemné interakce

- $d > 10 \text{ nm} \Rightarrow$ zanedbatelný vliv, jen při silném poli dochází k autoemisi
- $1 < d < 10 \text{ nm} \Rightarrow$ uplatňují se velmi slabé VdW síly, při nízkých napětích (do 5 V) nedochází k tunelování
- $0,3 < d < 1 \text{ nm} \Rightarrow$ výměna procházejících elektronů vede ke vzniku přitažlivých sil, pod napětím dochází k tunelování – **pracovní režim STM**
- $d < 0,3 \text{ nm} \Rightarrow$ převládá odpuzivá interakce



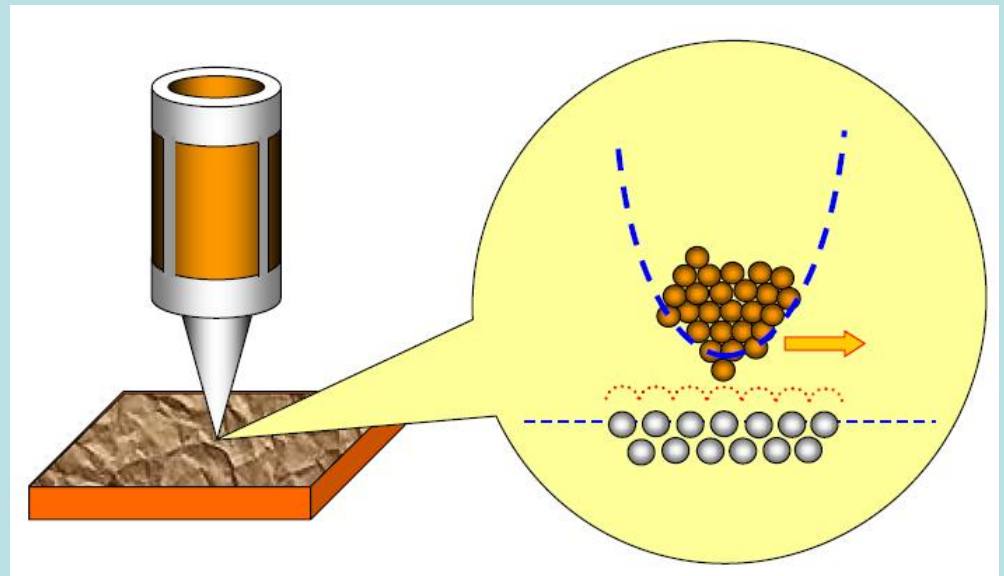
STM: pracovní režimy

- **s konstantním proudem** $\Rightarrow$ pomocí zpětné vazby se udržuje proud,
- měronosnou veličinou je napětí na pohybových prvcích
- pomalejší režim, možnost sledování větších změn profilu
- nebezpečí poškození vzorku
- **s konstantní výškou** $\Rightarrow$ udržuje se konstantní výška,
- rychlé snímání vzorku, protože není nutno pohybovat vzorkem,
- méně přesný, při velké vzdálenosti je proud pod dobře měřitelnou hodnotou,
- hrot se pohybuje v horizontální rovině nad vzorkem, mění se tunelovací proud



STM: rozlišení a vlastnosti vzorků

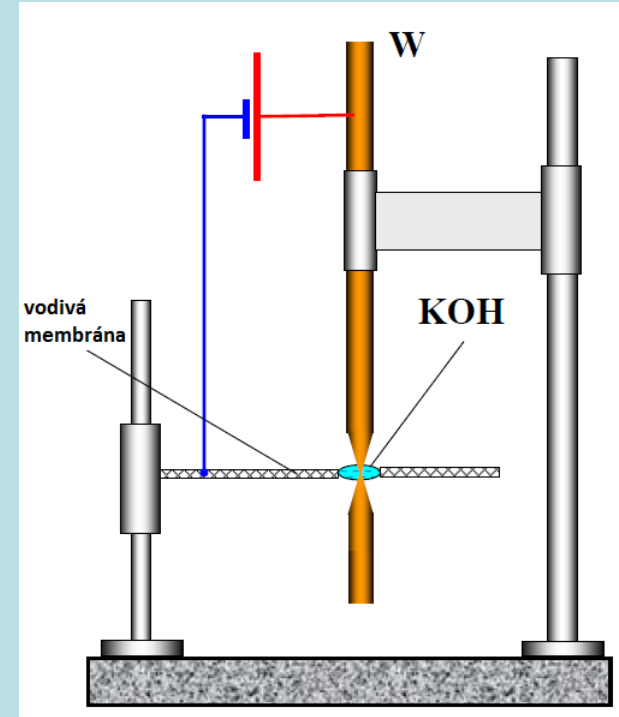
- Konstantní výška: rychlejší, výhodnější pro hladké povrchy
- Konstantní proud: pomalejší, užitečný pro členité povrchy
- Vysoké rozlišení – exponenciální závislost tunelového proudu na vzdálenosti hrot-vzorek
- Rozlišení ve směru normály k povrchu je v **řádu jednotek Å**
- Prostorové rozlišení závisí na kvalitě hrotu a je omezeno jeho atomovou strukturou
- Kvalitní hrot: na špičce je izolovaný atom nebo klastr několika atomů
- Vzdálenost od povrchu je srovnatelná s rozměry krystalové mřížky



STM: příprava hrotů

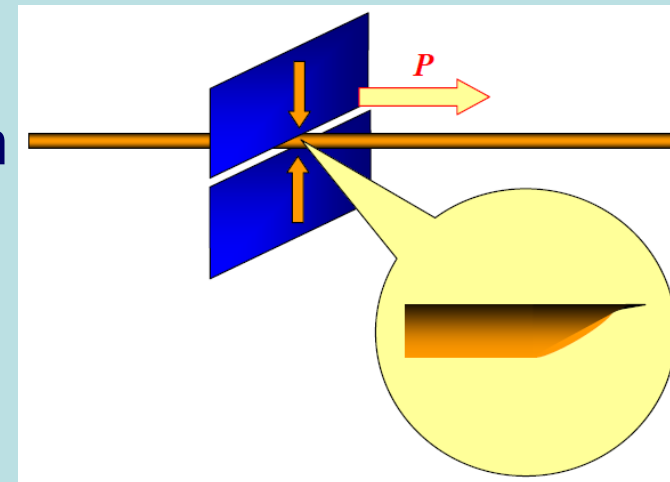
Metoda elektrochemického leptání

- W drátek prochází skrz vodivou membránu s kapkou vodného roztoku KOH
- Mezi membránu a drátek je vloženo napětí, čímž dochází k leptání/rozpouštění
- Tloušťka drátku se zmenšuje až dojde k odpadnutí spodní části, tím se přeruší obvod a proces se ukončí



Řez tenkého drátku ze slitiny Pt-Ir

- Řez se provede v úhlu 45° s neustálým roztažením obou konců
- Dojde k deformaci místa řezu a vytvořením špičky hrotu

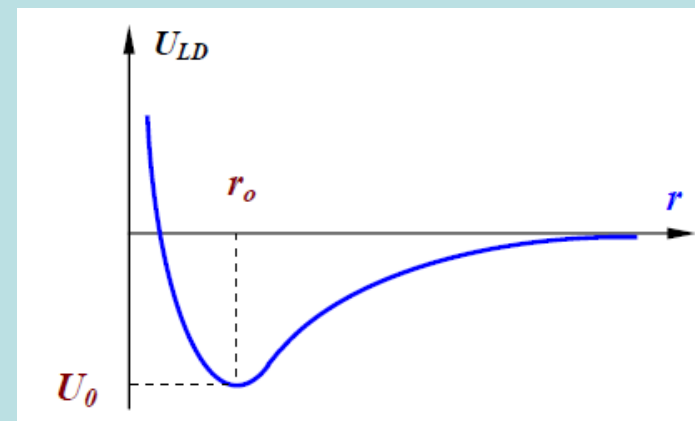
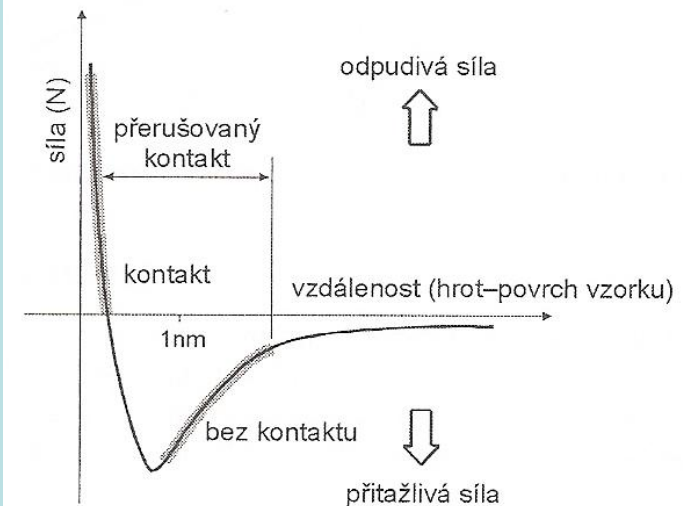
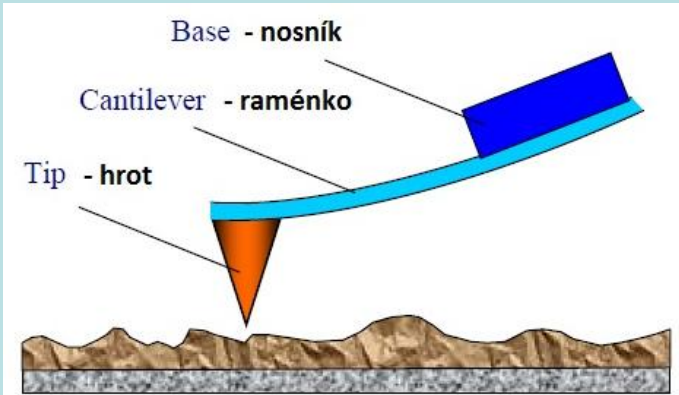


AFM: úvod

- AFM je založena na mapování atomárních sil na povrchu vzorku
- Vyvinuta v laboratořích IBM pracovníky Binnigem, Quatem a Gerberem
- Ve srovnání s STM umožňuje zkoumat i nevodivé vzorky (např. biologické)
- Nevyžaduje vakuum, není nutná příprava vzorku, možnost měření za fyziologických podmínek
- Nedestruktivní metoda, možnost opakovaného měření
- Negativa: nutnost používání velmi rovných substrátů k imobilizaci objektů, nesnadné uchycení k povrchu
- Velmi široké aplikace: studium jednotlivých molekul (proteiny, DNA), virů, buněčných organel, celých buněk, uplatnění v materiálovém inženýrství, polovodičové technice, nanotechnologiích...

AFM: obecný princip

- Princip spočívá ve skenování povrchu vzorku ostrým hrotem upevněným na volném konci raménka
- Povrchové síly jsou mapovány přiblížením hrotu k povrchu, přitažlivé nebo odpuzivé síly ohýbají raménko
- Především se uplatňuje van der Waalsova přitažlivá síla mezi dvěma atomy (dipól-dipólová interakce) a odpuzivá síla (plynoucí z Pauliho principu)
- Síly krátkého dosahu: fyzikální sorpce a chemisorpce, kovová adheze, tření atd.
- Modelování celkové síly – Lennard-Jonesův potenciál „6-12“
- $U_{LD}(r) = U_0 \left[\left(\frac{r_0}{r} \right)^{12} - 2 \left(\frac{r_0}{r} \right)^6 \right]$, ε je konstanta a r_0 je konečná vzdálenost, při níž má potenciál nulovou hodnotu



AFM: schéma mikroskopu

Raménko s ostrým hrotem

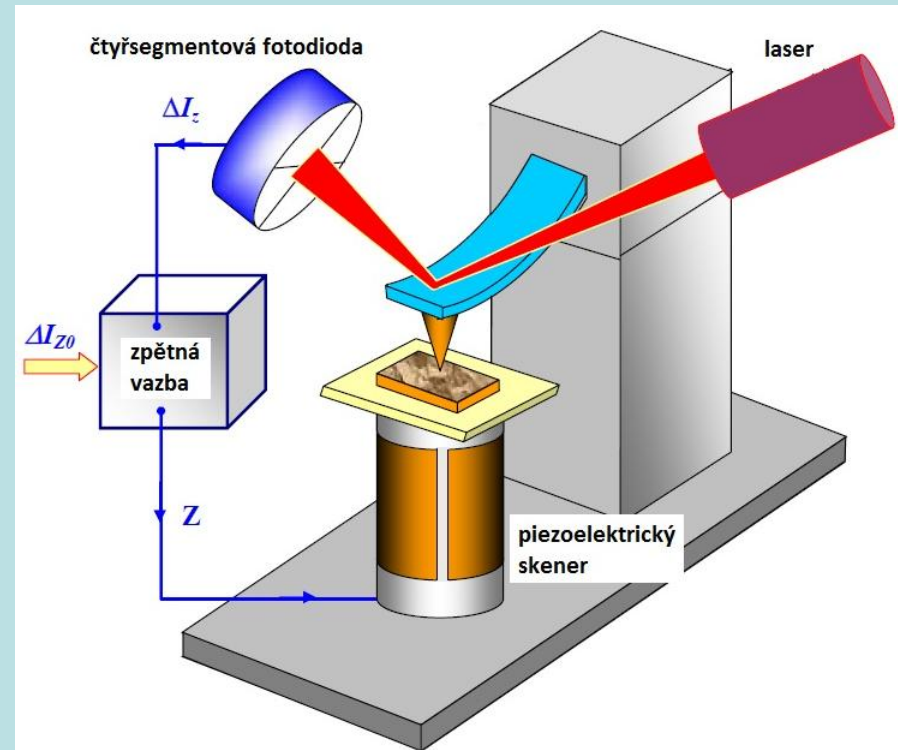
- Bývá upevněno na kratší stranu kvádrového čipu (1,6 x 3,6 mm), délka ca 100 μm , šířka ca 0,5 μm , důležité parametry: konstanta tuhosti a rezonanční frekvence
- Na konci je umístěn hrot, jeho poloměr zakřivení má vliv na rozlišení (obvykle 5-10 nm), materiál: křemík, oxid křemíku, nitrid křemíku

Skener

- Piezoelektrický skener je schopen realizace pohybu menší než desetina nanometru!!
- Rozsah bývá v osách x-y řádově do 100 μm a v ose z do 5 μm

Zpětnovazební systém

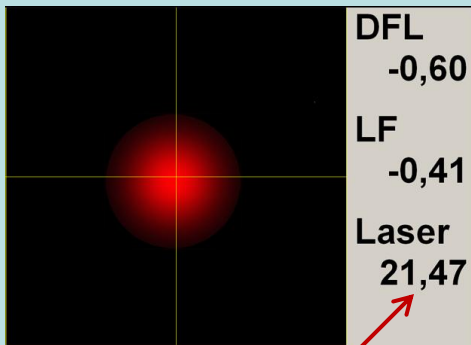
- Je udržována konstantní hodnota P_0 (set point) nastavena operátorem
- Změna vzdálenosti hrotu od povrchu $\Rightarrow$ změna parametru P
- ZV systém řídí piezoelektroniku tak, aby diferenční signál P a P_0 byl nulový
- P : konstantní ohnutí raménka nebo konstantní amplituda



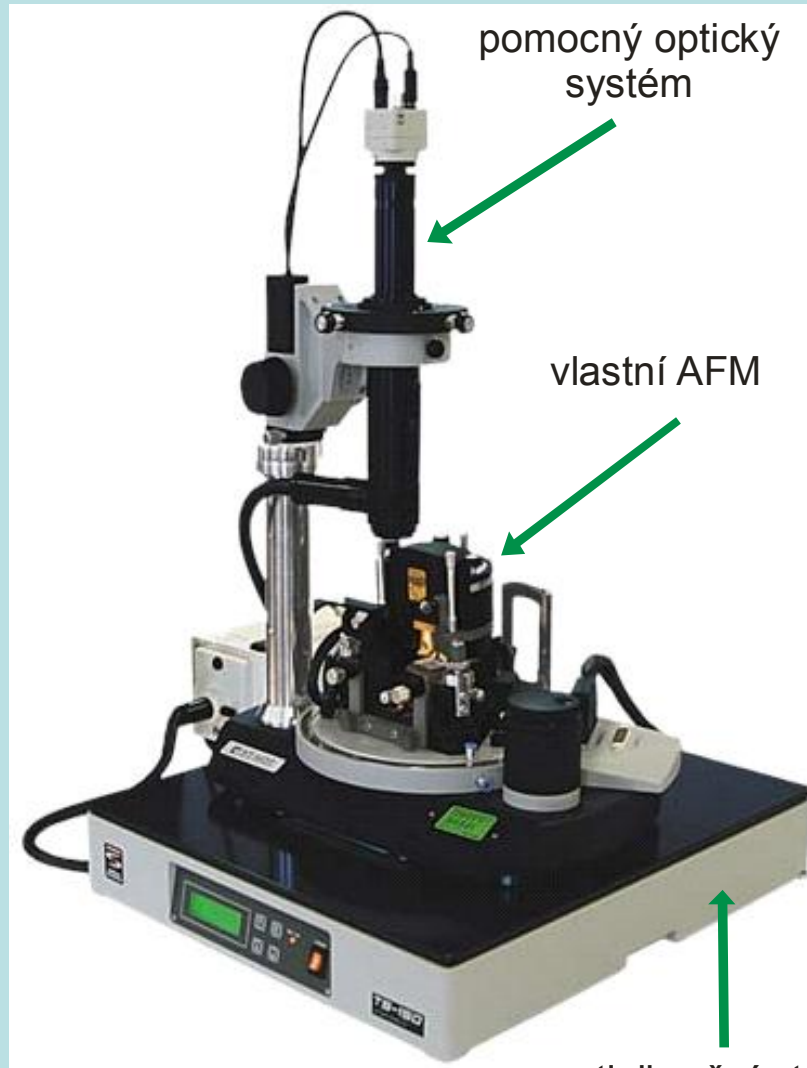
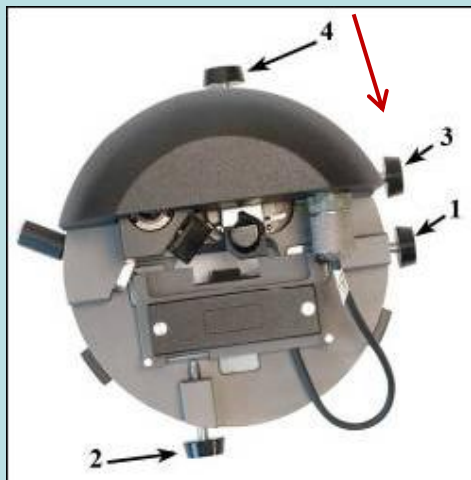
AFM: schéma mikroskopu



sašírová podložka se
vzorkem na skeneru



ladění laseru



pomocný optický
systém

vlastní AFM

antivibrační stůl

NASAZOVACÍ KRYT



MĚŘÍCÍ HLAVA

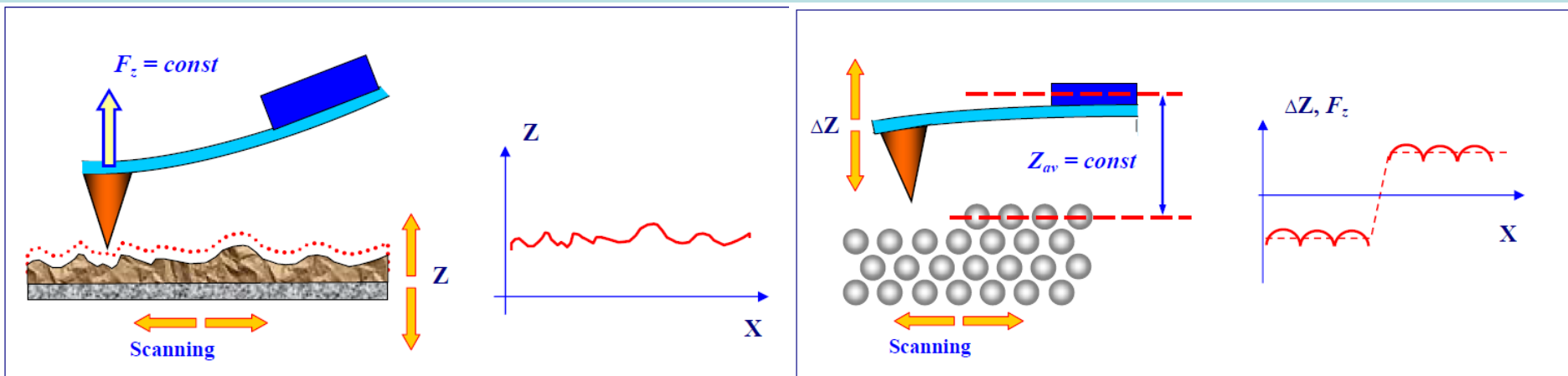


SKENER



AFM: kontaktní režim

- Udržuje se jemný „mechanický“ kontakt se vzorkem
- Kontaktní síly způsobují ohyb a výchylky raménka v korespondenci se změnou topografie povrchu
- Měření s konstantní výškou: je udržována určená hodnota výšky Z_0 a měří se ohnutí raménka
- Měření s konstantní silou: udržuje se konstantní ohnutí raménka při posunu podél osy z , tento mód je pomalejší
- Kontaktní režim je vhodný především pro tvrdé vzorky, měkké vzorky se mohou pohybem vzorku poškodit
- Při dotykovém režimu se obvykle projevuje hystereze – jedna z vad zobrazení



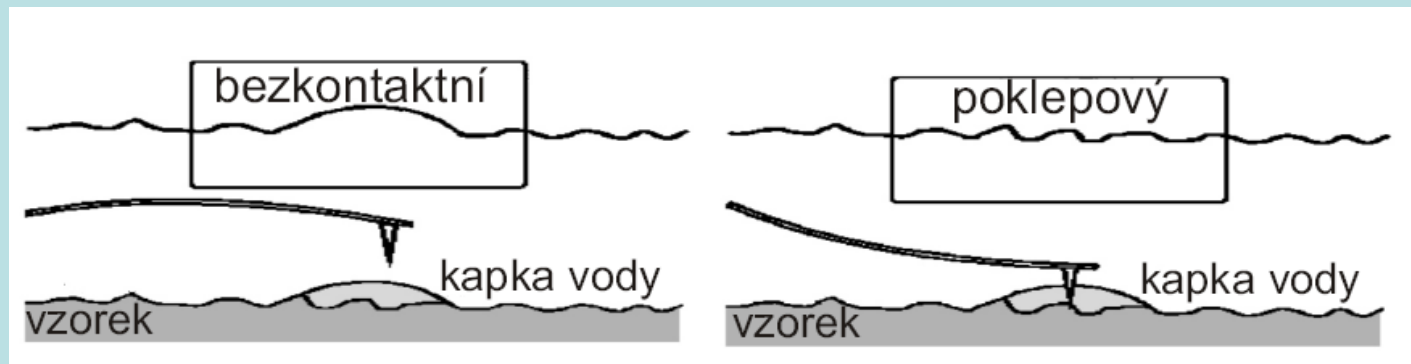
AFM: nekontaktní a pokleповý režim

Nekontaktní režim

- Raménko s hrotem vibruje v blízkosti povrchu vzorku
- Rozestup mezi hrotem a vzorkem je v řádu jednotek až desítek nm
- Měření je obtížnější, protože je síla mezi hrotem a vzorkem malá
- Hrot je ke vzorku přitahován, raménko musí být tuhé, aby nedošlo k poškození vzorku
- Ohnutí raménka je velmi malé – nízká hodnota měřicího signálu
- Metoda je velmi citlivá, poskytuje subnanometrové vertikální rozlišení
- Vhodný režim pro měření drsných povrchů a biologických vzorků

Pokleповý režim

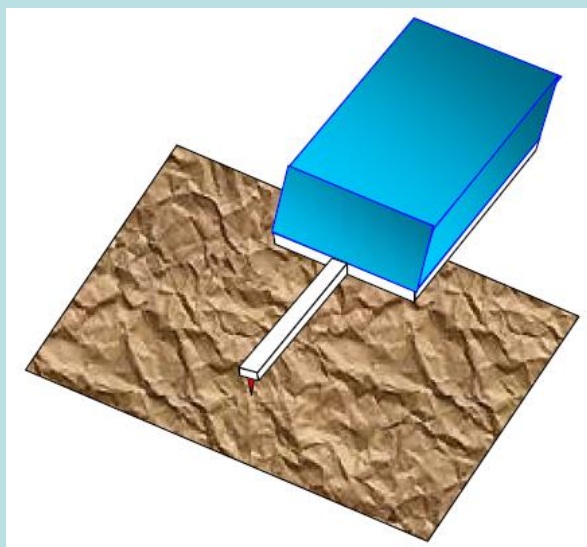
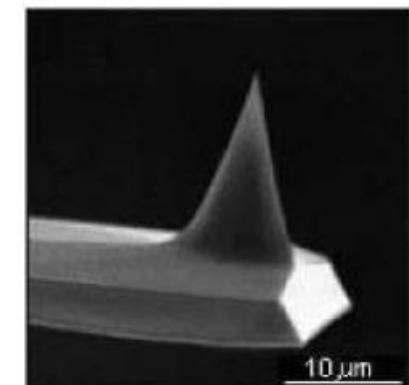
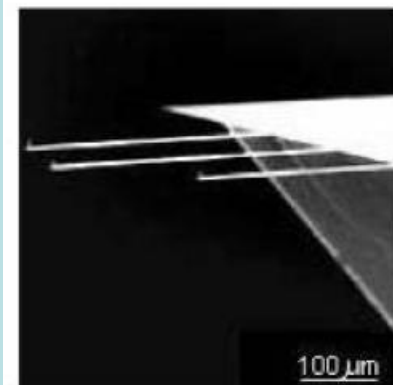
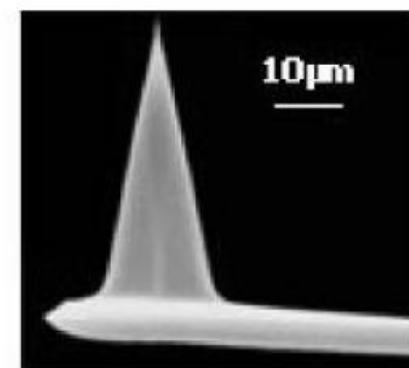
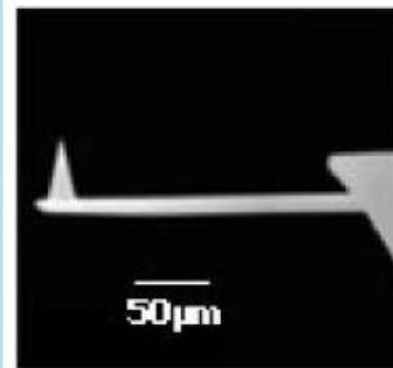
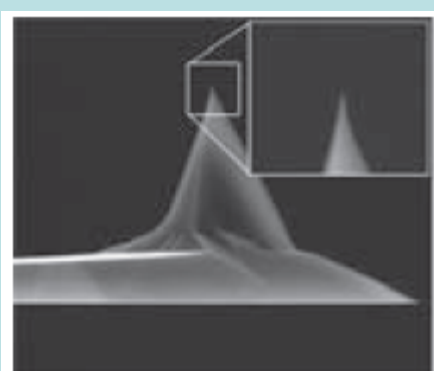
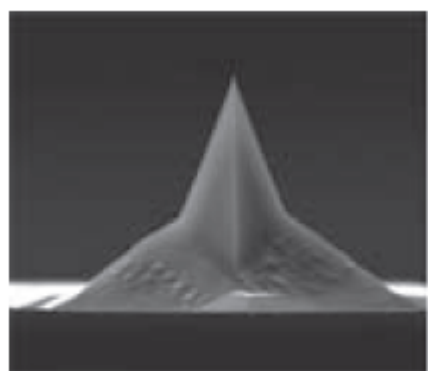
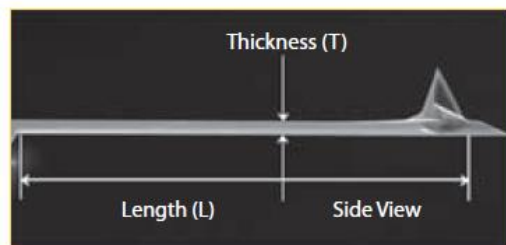
- Podobný předchozímu jen je rozkmit tak velký, že dochází k občasnému dotyku hrotu s povrchem
- Je vhodnější než dotykový (když hrozí poškození povrchu třením nebo tažením a vhodnější než bezdotykový, je-li nutno snímat větší plochy s velkým rozpětím v ose z



AFM: porovnání pracovních režimů

	Contact	Tapping	Non-contact
contact with sample surface	yes	periodically	no
manipulation of sample	yes	yes	no
contamination of AFM tip	yes	yes	no
advantages	high scan speeds, "atomic resolution" is possible, easier scanning of rough samples with extreme changes in vertical topography	higher lateral resolution (1-5 nm), lower forces and less damage to soft samples in air, almost no lateral forces	low force is exerted on the sample surface and no damage is caused to soft samples
disadvantages	lateral forces can distort the image, capillary forces from a fluid layer can cause large forces normal to the tip-sample interaction, combination of these forces reduces spatial resolution and can cause damage to soft samples	slower scan speed than in contact mode	lower lateral resolution limited by tip-sample separation, slower scan speed to avoid contact with fluid layer, usually only applicable in extremely hydrophobic samples with a minimal fluid layer

AFM: typy hrotů



Material	Single Crystal Silicon, N-type, 0.01- 0.025 $\Omega\text{-cm}$, Antimony doped
Chip size	3.4×1.6×0.3 mm
Reflective side	Au
Cantilever number	1 rectangular
Available coatings	Conductive PtIr, TiN, Au
Available probes	Bare, with Al reflective coating

Cantilever specification

Cantilever length, $L \pm 10 \mu\text{m}$	Cantilever width, $W \pm 5 \mu\text{m}$	Cantilever thickness, $T \pm 0.5 \mu\text{m}$	Resonant frequency, kHz			Force constant, N/m		
			min	typical	max	min	typical	max
135	30	1.5	47	90	150	0.35	1.74	6.1

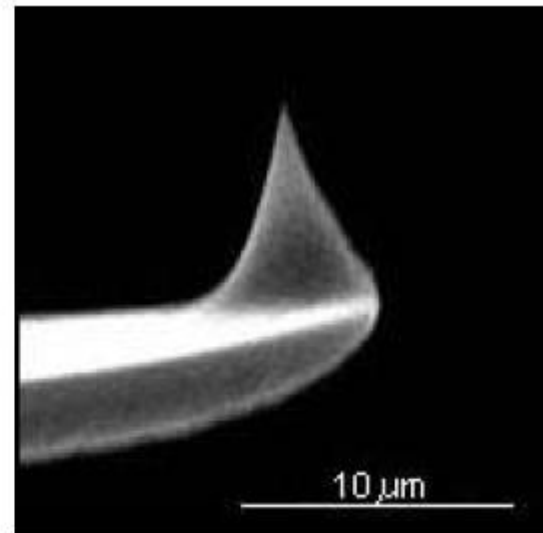
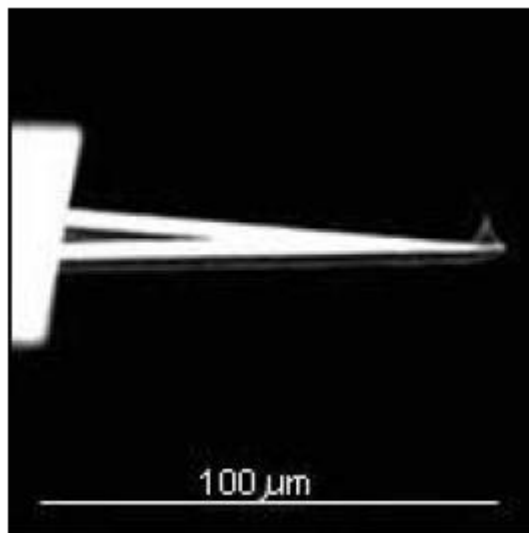
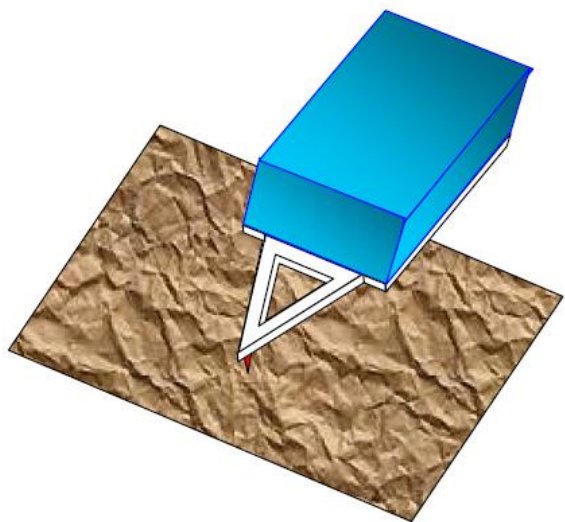
AFM: typy hrotů



Chip size	3.6×1.6×0.4 mm
Reflective side	Au
Cantilever number	1 triangular
Coating	Diamond doped with nitrogen for conductivity
Thickness of diamond coating	~100 nm

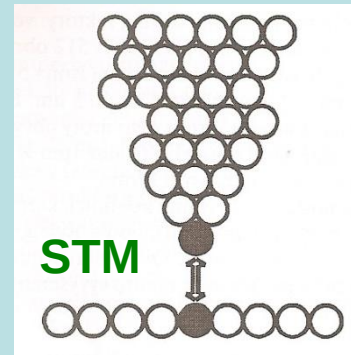
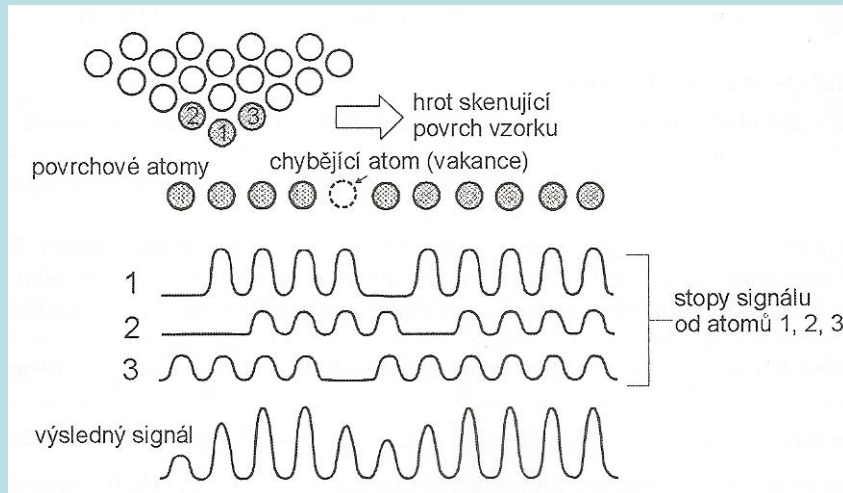
Substrate specification

Cantilever length, $L \pm 5 \mu\text{m}$	Cantilever width, $W \pm 3 \mu\text{m}$	Cantilever thickness, μm			Resonant frequency, kHz			Force constant, N/m		
		min	typical	max	min	typical	max	min	typical	max
90	60	1.7	2.0	2.3	260	420	630	28	48	91



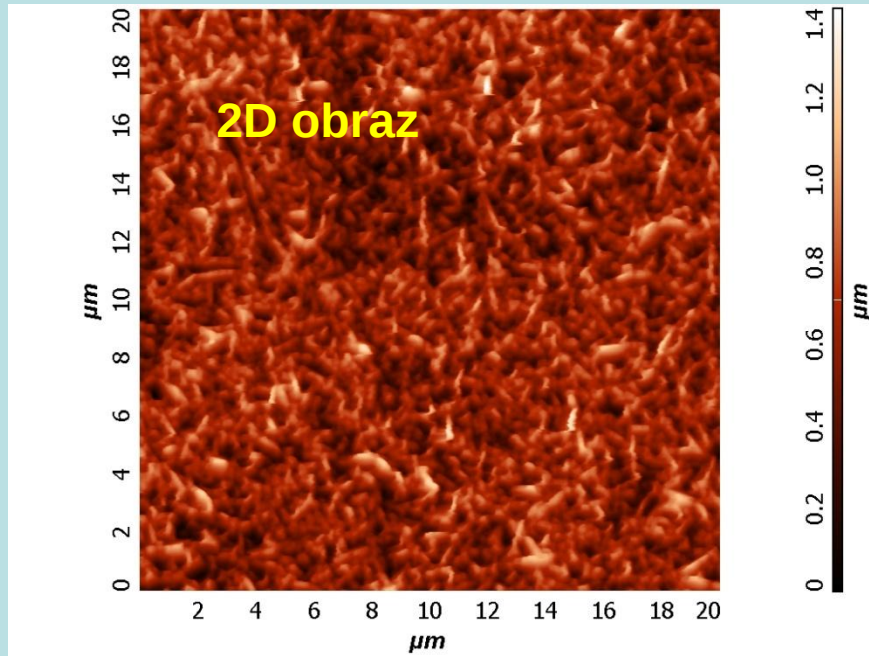
AFM: Ize docílit atomárního rozlišení?

- STM dává věrné atomové rozlišení $\Rightarrow$ tunelový proud exponenciálně závisí na vzdálenosti mezi povrchem a hrotem
- U kvalitních hrotů pouze nejbližší atomy interagují s nejtěsnějšími atomy povrchu
- AFM: některé atomy na špičce hrotu interagují zároveň s více atomy na povrchu

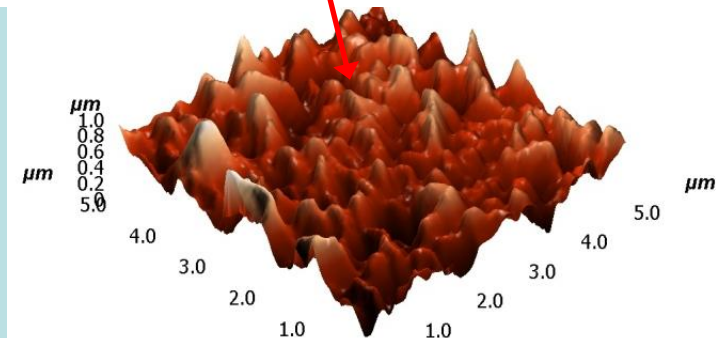
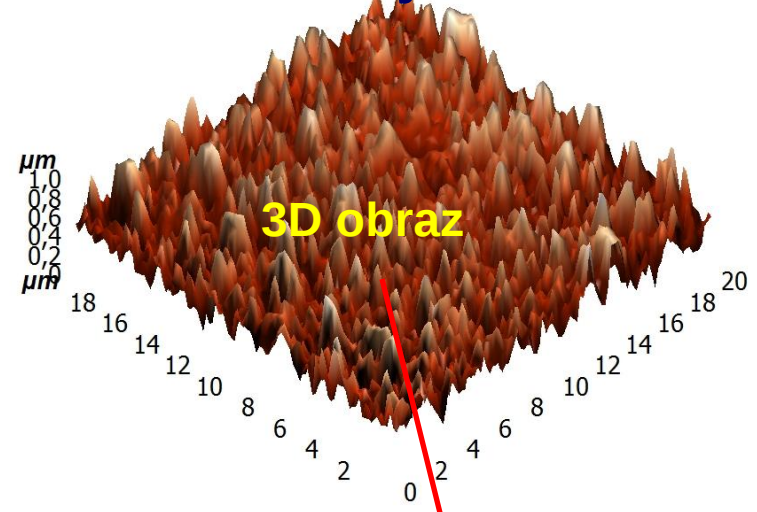


- Atom 1 na konci hrotu interaguje s povrchem $\Rightarrow$ stopa signálu přináší zřetelný obraz
- K dosažení atomárního rozlišení je nutná správná detekce místa vakance
- Zahrneme-li všechny tři atomy, není obraz věrný $\Rightarrow$ vakance vykazuje jinou polohu pro každou stopu signálu
- Při speciálním nastavení v poklepovém režimu lze docílit skutečného atomárního rozlišení
- Pravidlo: hrot by měl být ostřejší než je nejmenší detail vzorku!

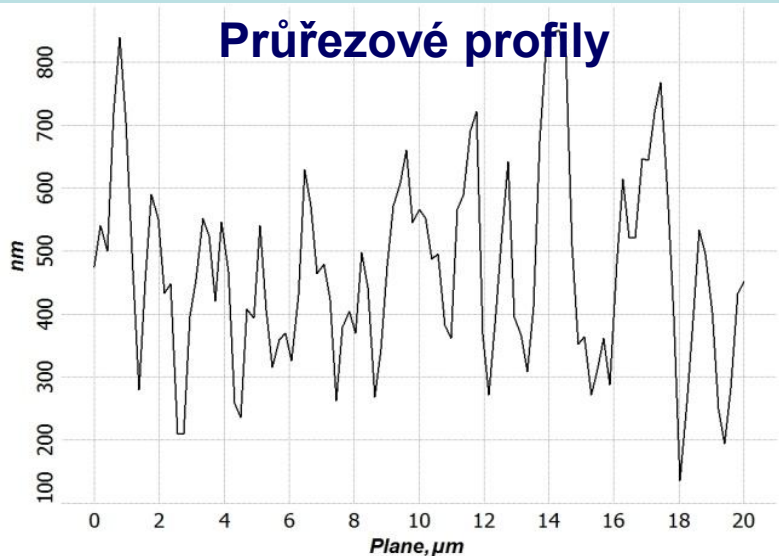
AFM aplikace: analýza povrchů



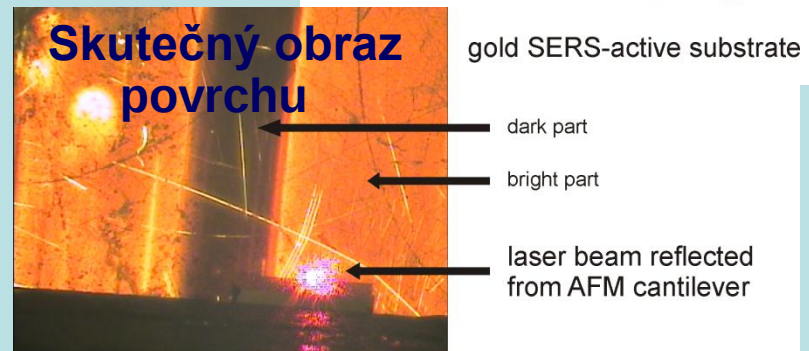
Au SERS substráty



Průřezové profily

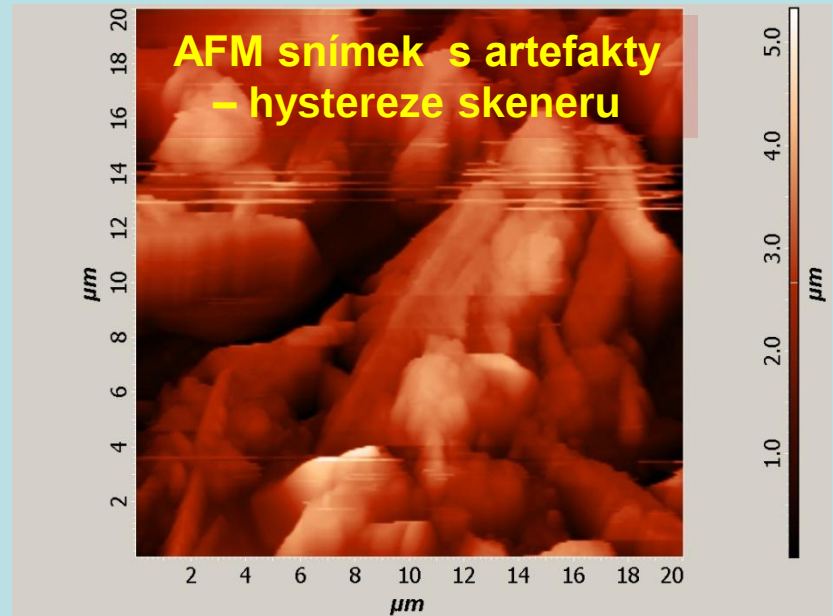
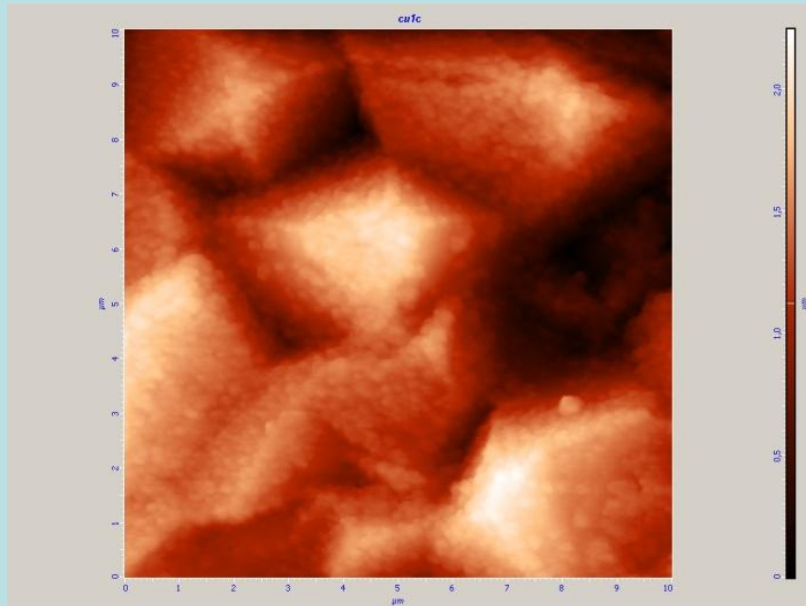
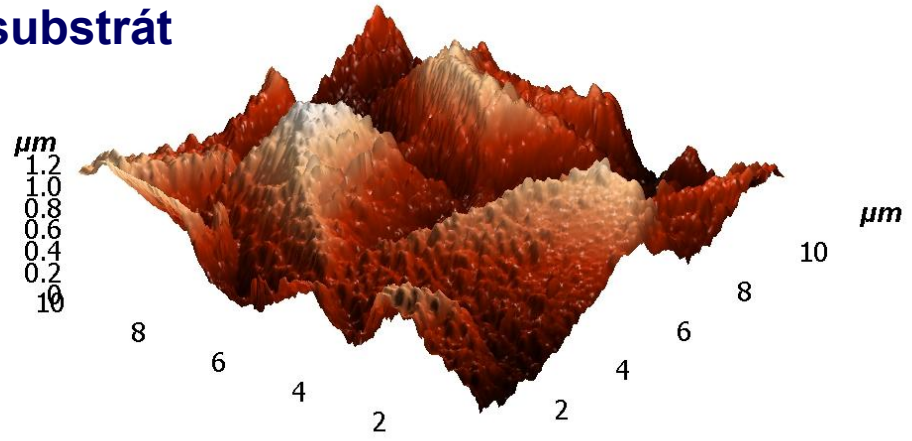
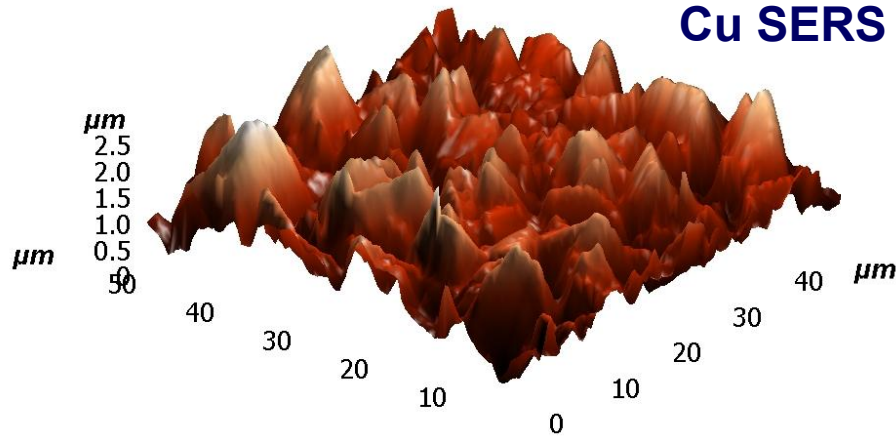


Skutečný obraz povrchu

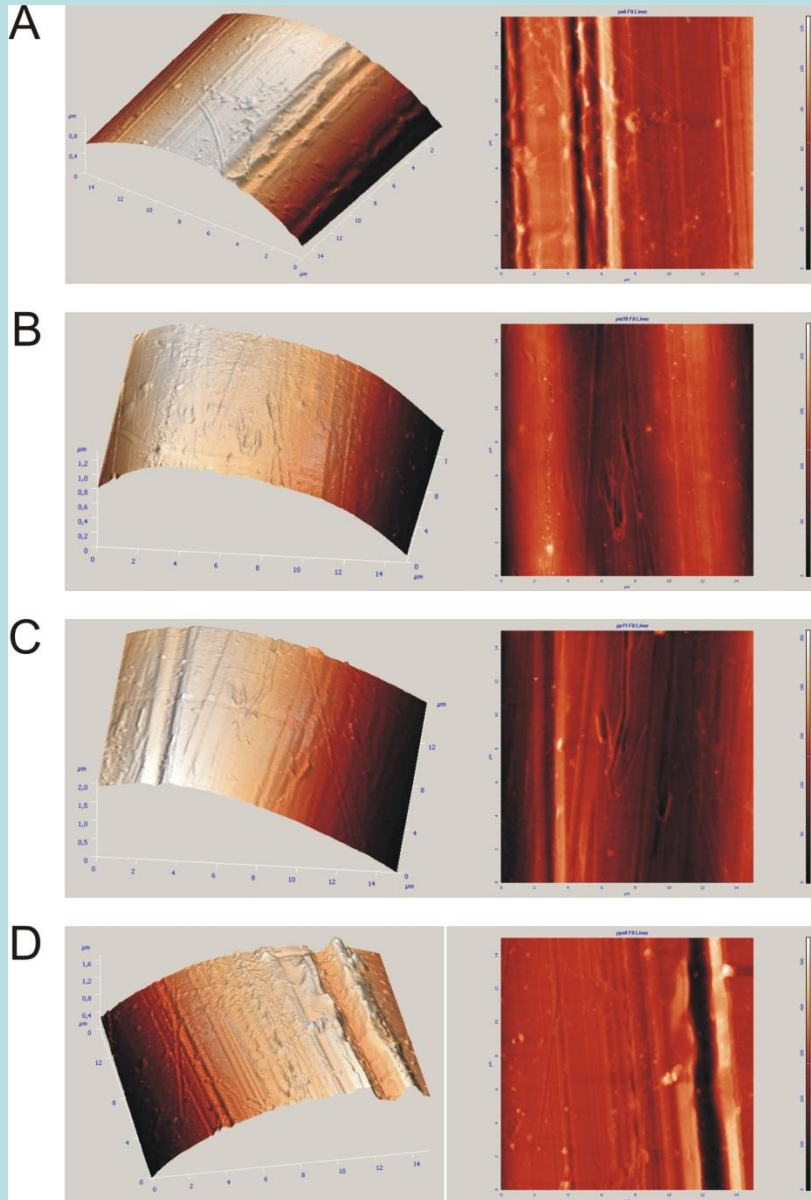


AFM aplikace: analýza povrchů

Cu SERS substrát



AFM aplikace: analýza povrchů



AFM images of polymer fibers.

(A) polyamide, (B) polyethylen, (C) polypropylene, and (D) polyphenylsulfide.

Left: 3D reproduction of AFM images, right: AFM images fitted by lines. Image sizes $15 \times 15 \mu\text{m}$.

The following results of root mean squares roughness for ten samples of each fiber were obtained:

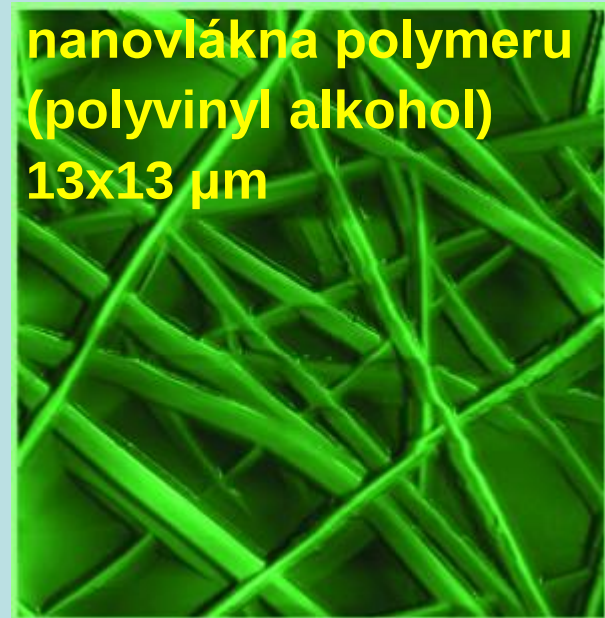
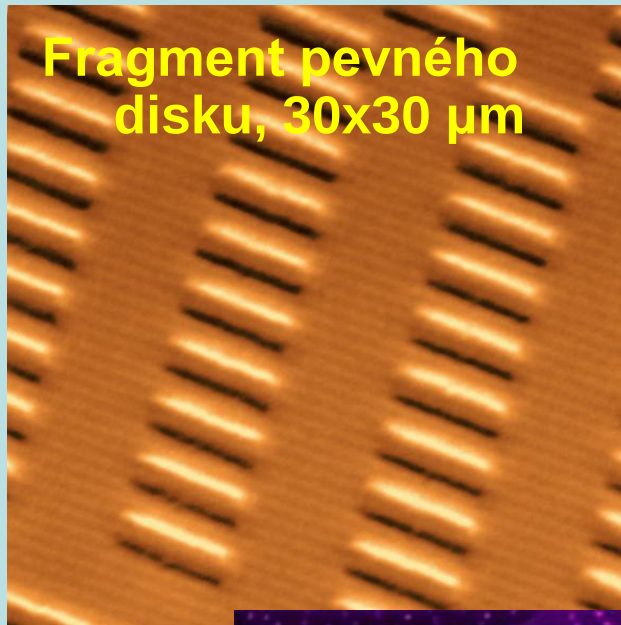
PA fiber - $20.3 \pm 13.4 \text{ nm}$,

PET fiber - $18.2 \pm 9.7 \text{ nm}$,

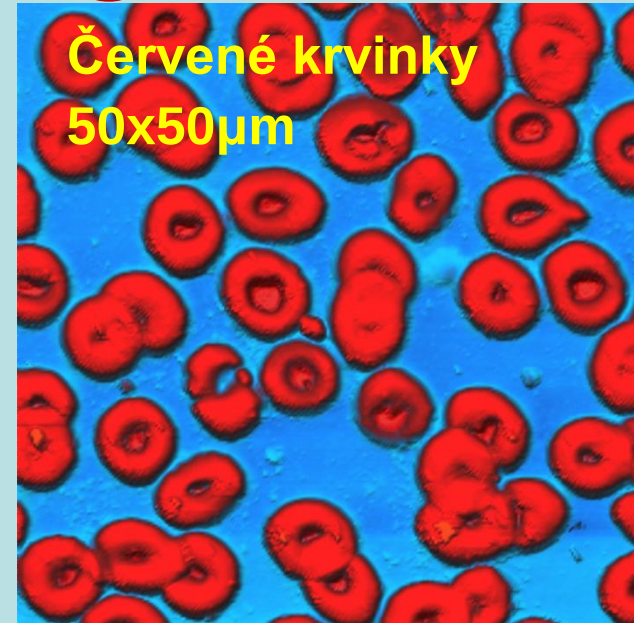
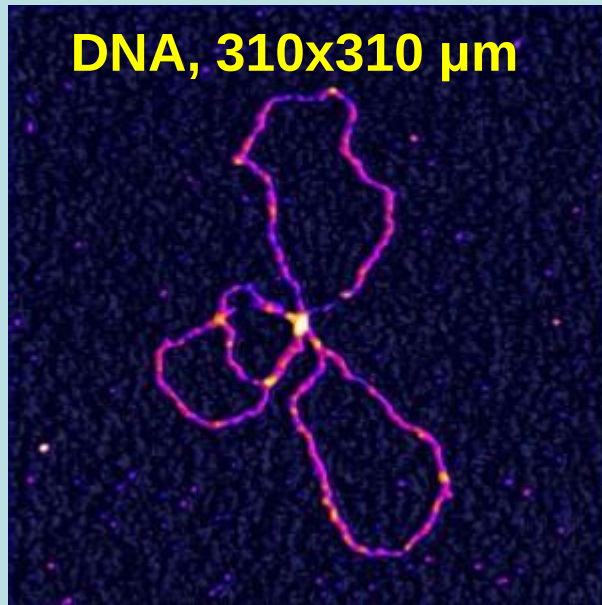
PP fiber - $32.3 \pm 10.8 \text{ nm}$, and

PPS fiber - $45.3 \pm 24.7 \text{ nm}$.

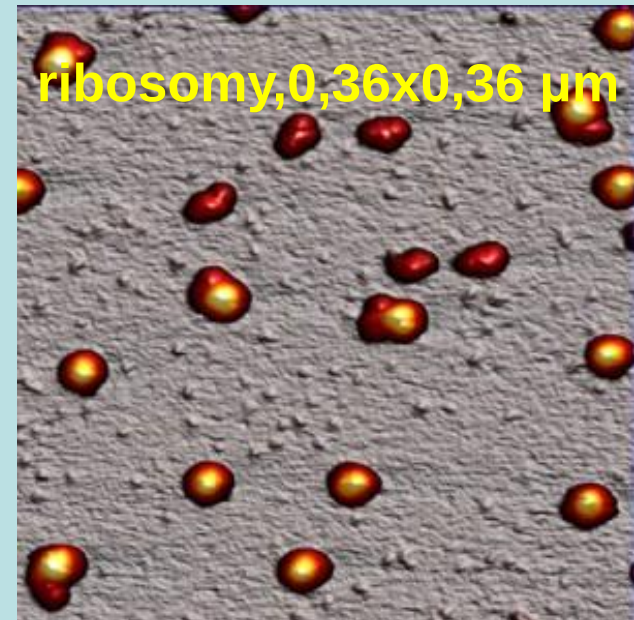
AFM aplikace: analýza povrchů



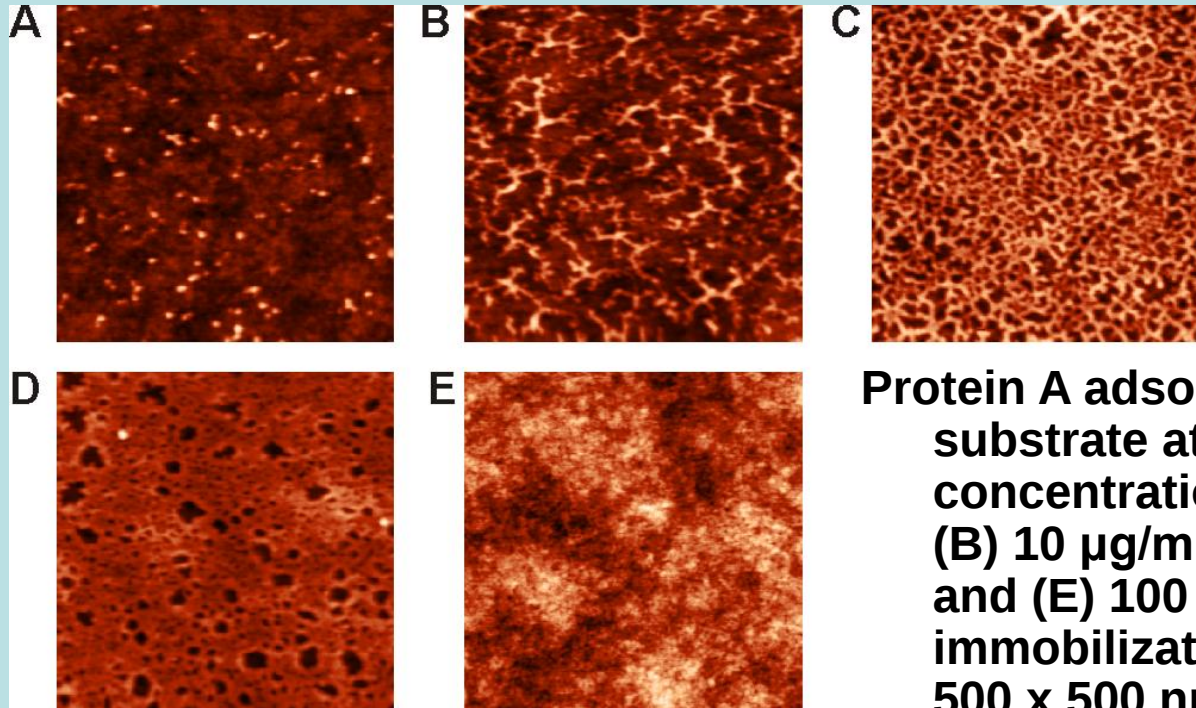
AFM aplikace: biologické vzorky



Supercoiled circular plasmide DNA on mica. To bind molecules to mica substrate buffer solution contains 5 mM HEPES, 10 mM MgCl_2 was used. The image was obtained in semicontact mode in ethanol. Triangular silicon nitride probe with spring constant 0.5 N/m was used.

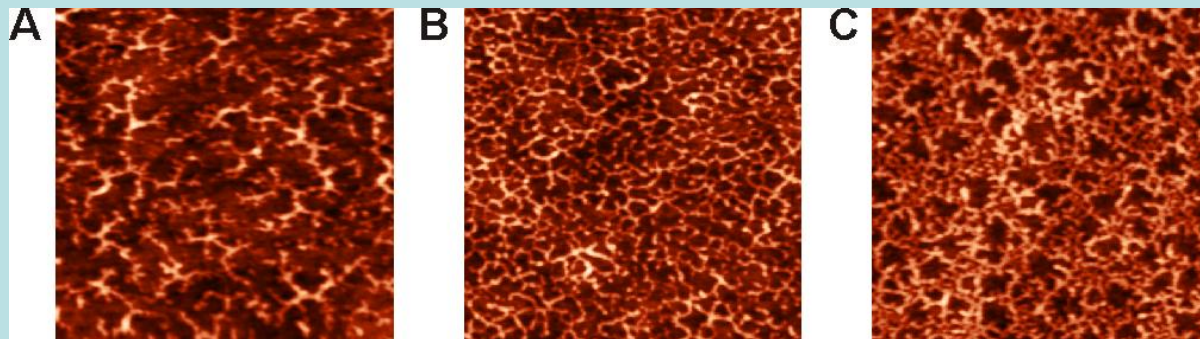


AFM aplikace: biologické vzorky



Ing. Jitka Čejková, Ph.D.,
Laboratoř chemické
robotiky

Protein A adsorption on polystyrene substrate at increasing protein concentration. (A) 1 $\mu\text{g/ml}$, (B) 10 $\mu\text{g/ml}$, (C) 25 $\mu\text{g/ml}$, (D) 50 $\mu\text{g/ml}$ and (E) 100 $\mu\text{g/ml}$. The time of immobilization 30 s. The image size 500 x 500 nm.

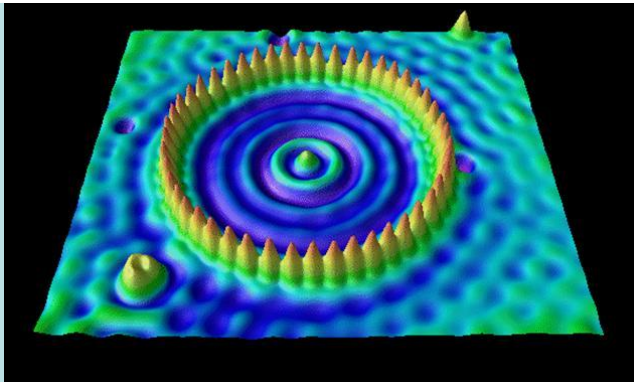


Protein A adsorption on polystyrene substrate for increasing time of immobilization. (A) 30 s, (B) 60 s and (C) 5 min. Protein A concentration 10 $\mu\text{g/ml}$.

AFM aplikace: nanolitografie



kvantová ohrádka ze 48 atomů Fe

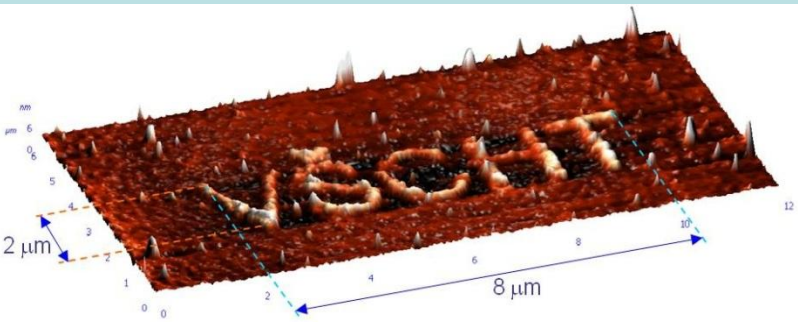


Základní operace nanolitografie

- elektronová expozice vrstvy rezistu (obvykle polymery)
- chemické leptání ve vrstvě leptadla na povrchu
- depozice hrotem (disociace organokovových molekul)

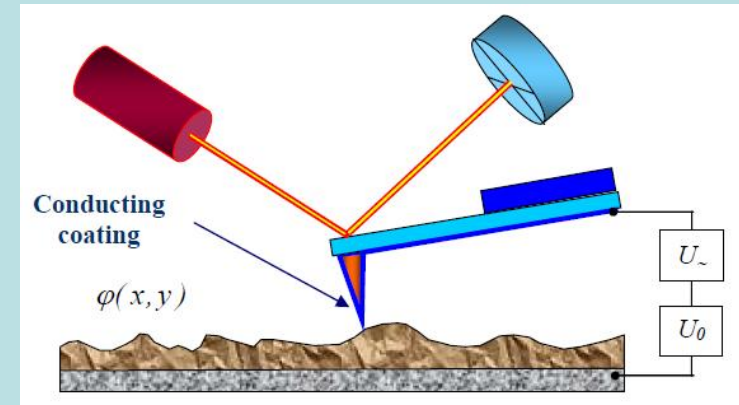
Manipulace s jednotlivými atomy

- Hrot se přiblíží k atomu natolik, aby došlo k bezprostřední interakci
- Přemístění atomu hrotem a snížení interakce, atom zůstane na povrchu
- Využívá se vazebné energie atomu k povrchu, atom se od povrchu neodtrhuje ale táhne se po něm
- Je potřeba mít čistý povrch $\Rightarrow$ práce v ultravakuu
- Potlačení tepelných kmitů atomů a difuze $\Rightarrow$ velmi nízké teploty (jednotky K)

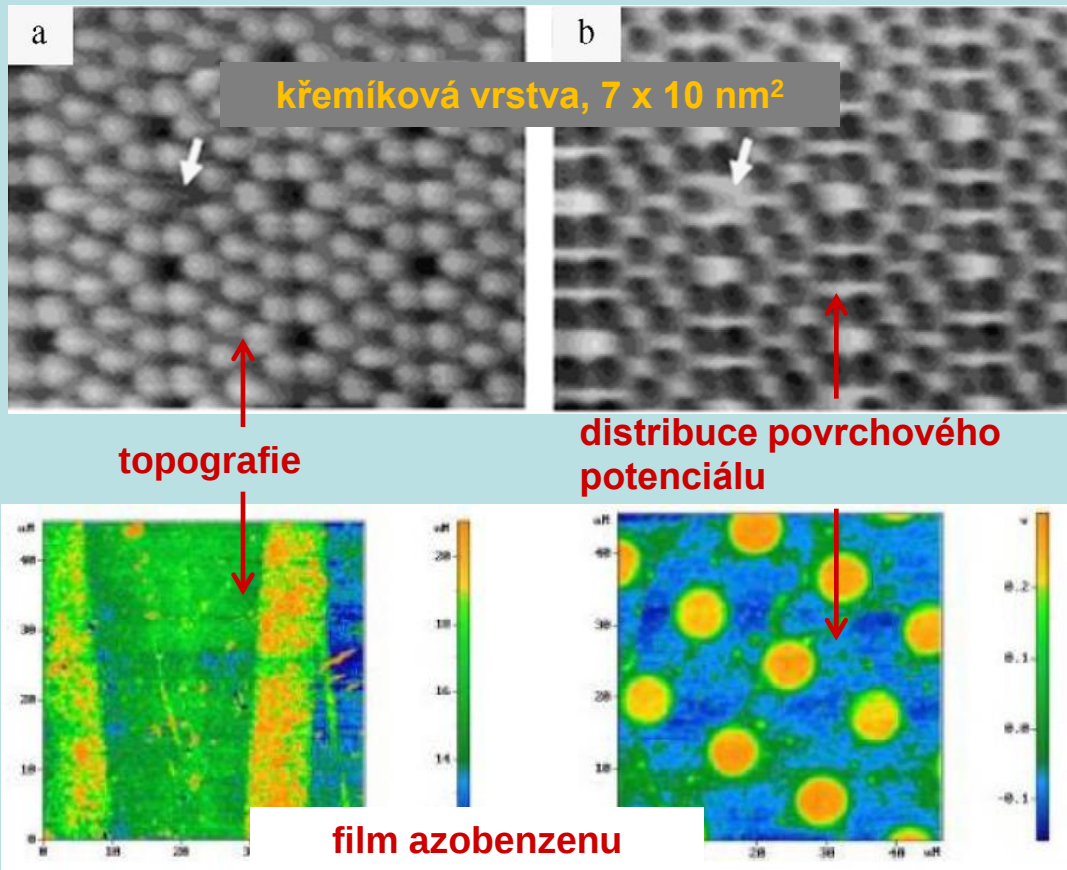


EFM – mikroskopie elektrostatických sil

- Princip je založen na pohybu nabitého hrotu nad povrchem vzorku tvořeného oblastmi s různým nábojem
- EFM mapuje lokální změny nabitých domén, velikost výchylky raménka je úměrná hustotě náboje

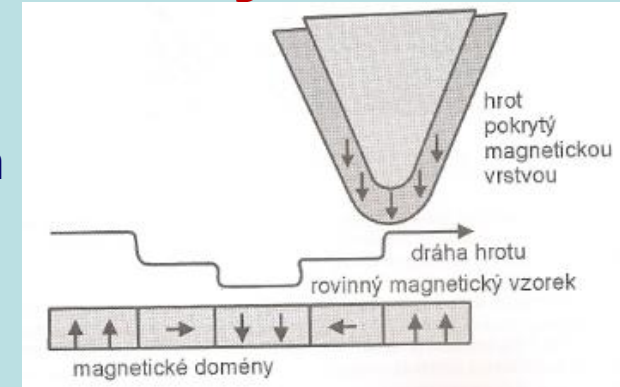


- studium prostorových změn hustoty povrchového náboje, např. mapování elektrostatického pole elektronických obvodů při zapnutí a vypnutí přístrojů
- Testování aktivních mikroprocesorových čipů v submikronových mezích
- Možnost měření distribuce povrchového potenciálu (tzv. Kelvin probe force microscopy) – správná identifikace vakancí v krystalové mřížce



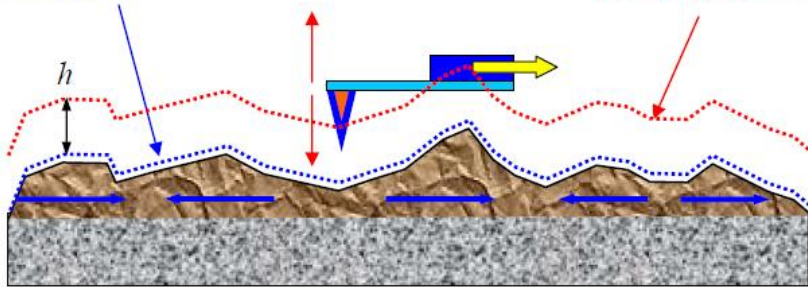
MFM – mikroskopie magnetických sil

- Prostorové zobrazení změny magnetické (Lorenzovy) síly ve vzorcích z magnetických materiálů
- Hrot musí být potažen feromagnetickou vrstvou, systém pracuje v nekontaktním režimu a deteguje změny rezonanční frekvence raménka způsobené magnetickým polem

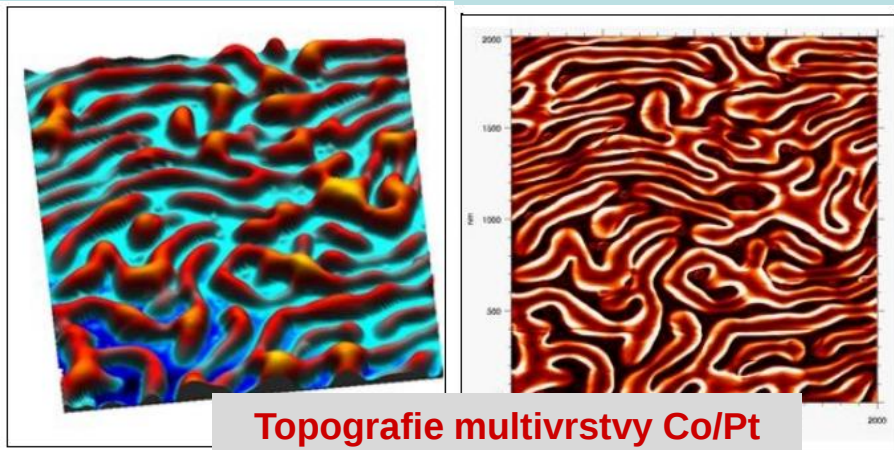


Trajectory of a tip during the first pass

Trajectory of the tip during the second pass

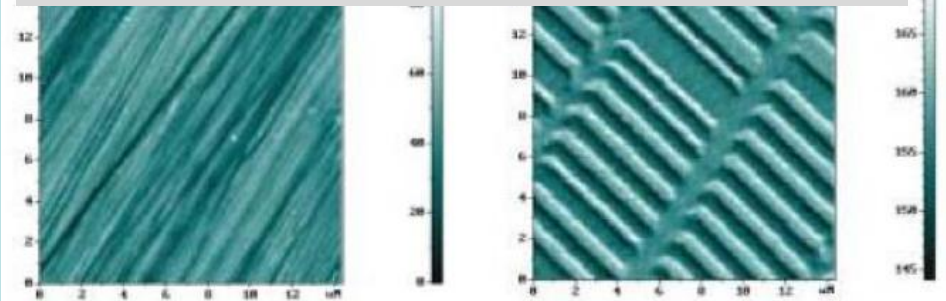


- Měření se obvykle provádí obousměrně ve dvou krocích: nejprve v kontaktním nebo pojklepovém režimu, pak v bezkontaktním s konst. výškou
- Vzdálenost od povrchu musí být dost velká aby magnetická interakce byla silnější než VdW přitažlivé síly



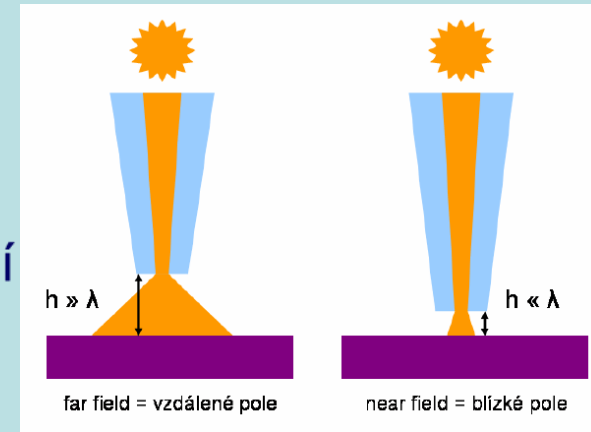
Topografie multivrstvy Co/Pt

Povrch magnetického disku: AFM a MFM obraz

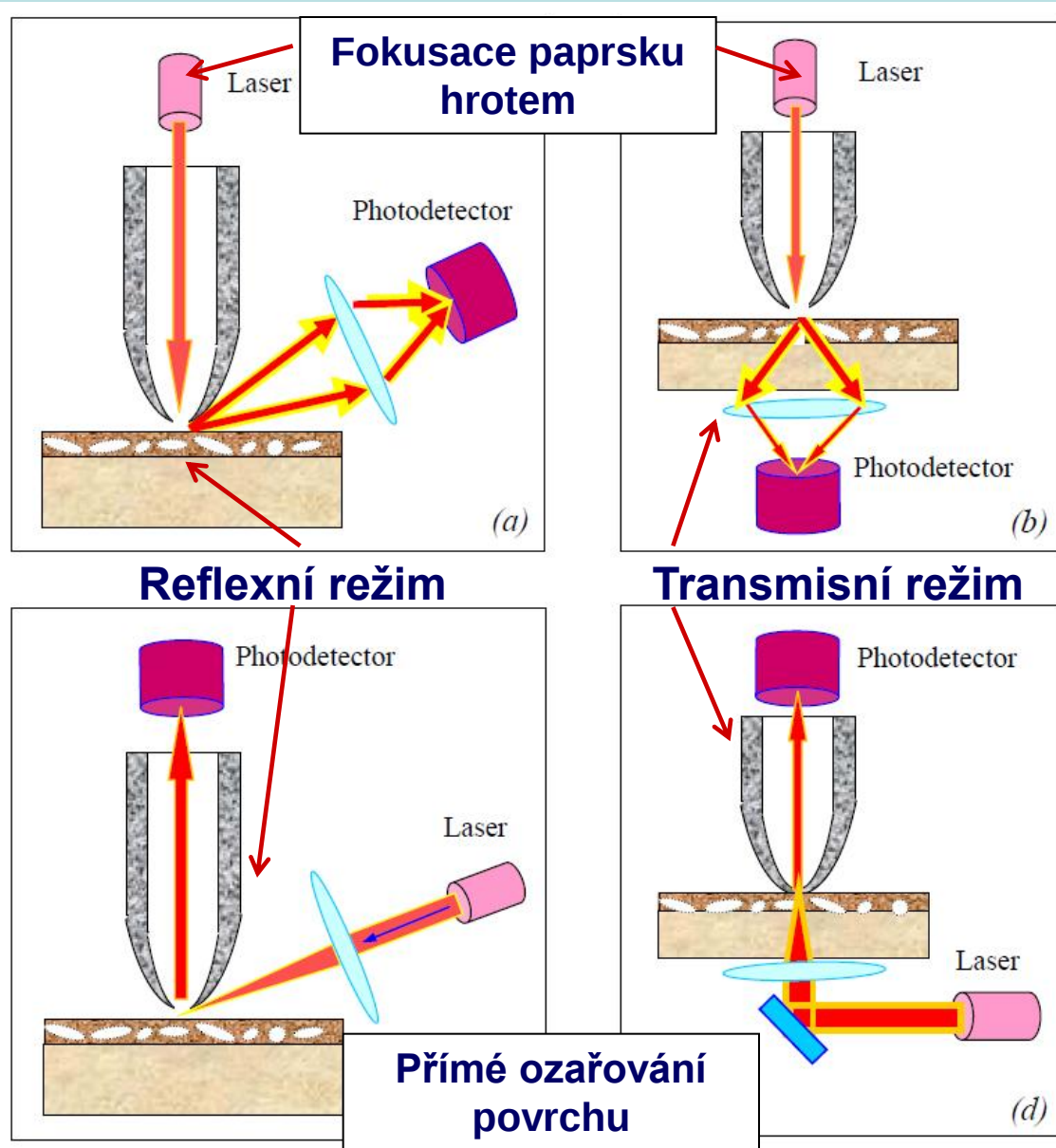


SNOM: úvod

- Interakce světla s objektem: blízké a daleké pole
- Blízké pole (evanescentní) je nešířící, existuje ve vzdálenosti menší než vlnová délka záření
- Rozlišení klasických mikroskopu je omezeno difrakčním limitem (Rayleighovo kritérium: $d = \lambda/2$)
- E. H. Synge navrhl mikroskop s vysokým rozlišením už v roce 1928 – vytvoření apertury o průměru 10 nm na neprůhledném stínítku.
- Ověření předpokladu Ash a Nicholls (1972) – skenovací mikroskop s aperturou 1,5 nm, vlnová délka 3 cm, rozlišení $\lambda/60!!!$
- Zlepšit rozlišení v dalekém poli lze zvýšením indexu lomu prostředí (např. olej) nebo použitím záření s mnohem kratší vlnovou délkou (UV) – nelze však dosáhnout rozlišení blízkého pole
- Rozlišení v blízkém poli je teoreticky neomezené, ve skutečnosti je limitováno aperturou sondy (ca 50 nm)
- SNOM detegují záření selektivně z malého zdroje, lze efektivně odstínit jiné zdroje v okolí
- Lze získat spektroskopická data přinášející chemické informace



SNOM: režimy měření

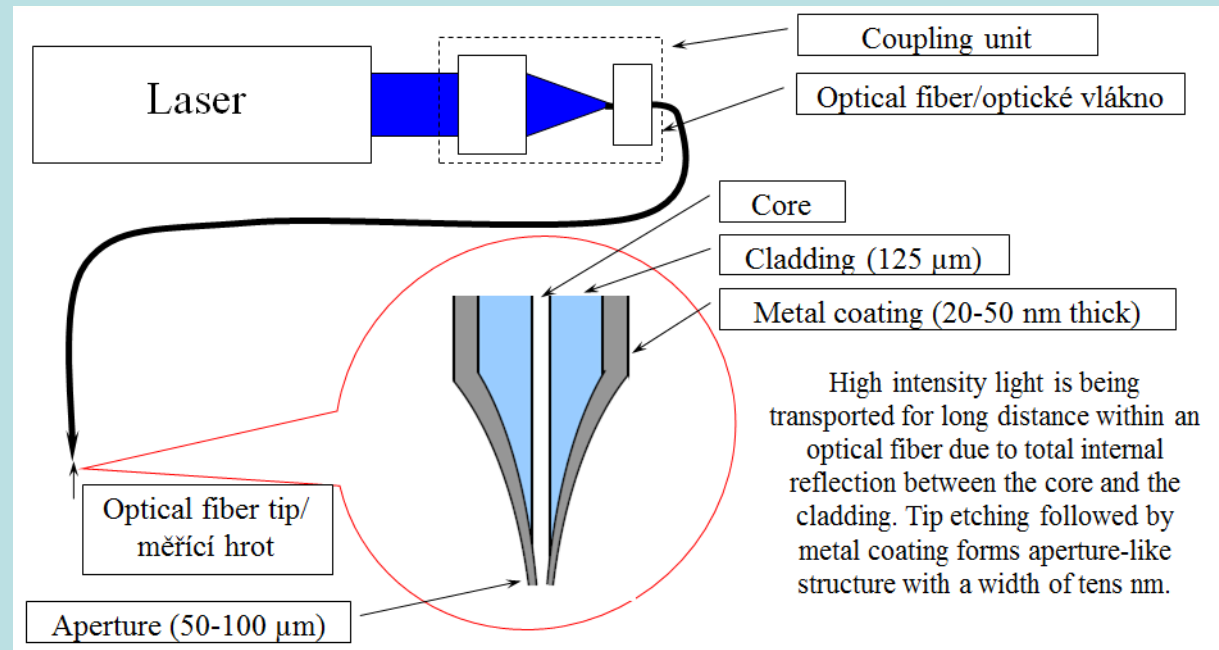


- **Transmisní režim** lze použít jen pro studium transparentních látek
- Záření prošlé vzorkem je sbíráno pomocí inverzního mikroskopu
- V **reflexním módu** je měřena intenzita světla odraženého od povrchu



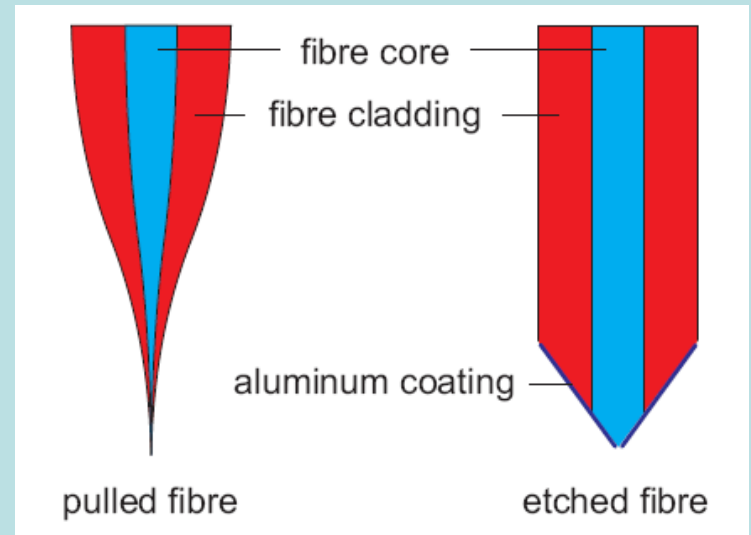
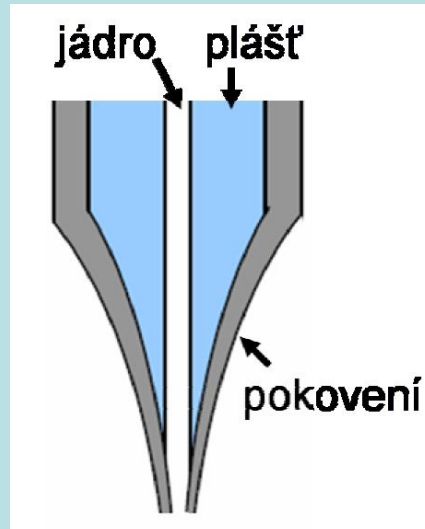
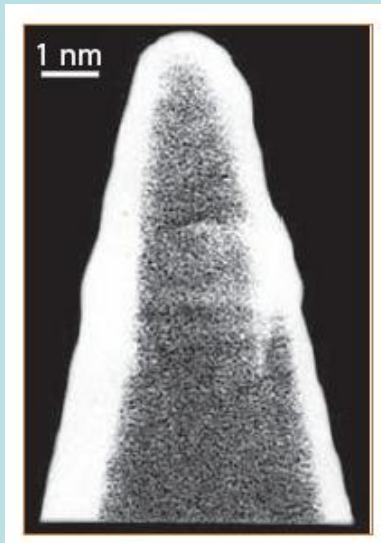
SNOM: sondy/probes

- SNOM sonda umožňuje sledování optických vlastností vzorku $\Rightarrow$ je odlišná od AFM
- Hrot je tvořen optickým vláknem a může sloužit jako zdroj záření nebo detektor
- SNOM pracuje pouze v bezkontaktním režimu (jinak by došlo k poškození sondy)
- Sonda osciluje souběžně s povrchem aby nedocházelo k rušení optického signálu
- Oscilace jsou sledovány pomocí piezokrystalu a regulovány pomocí zpětné vazby

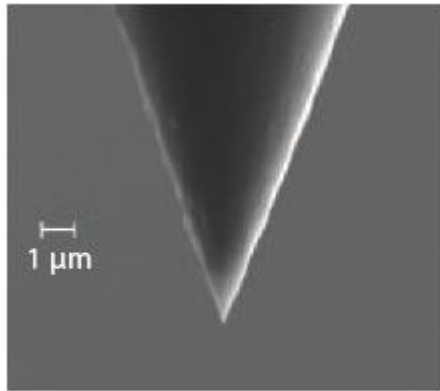
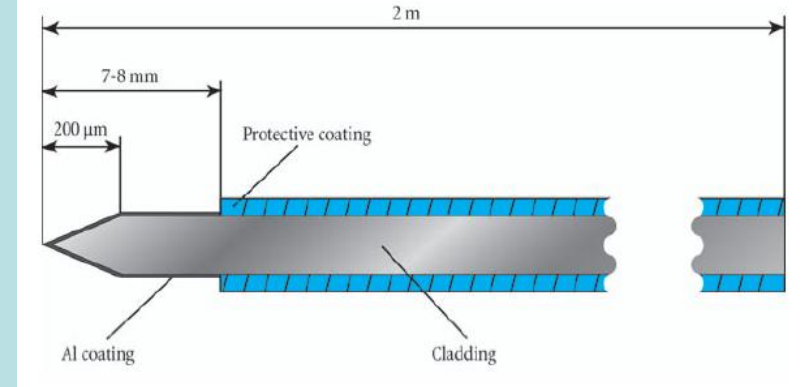
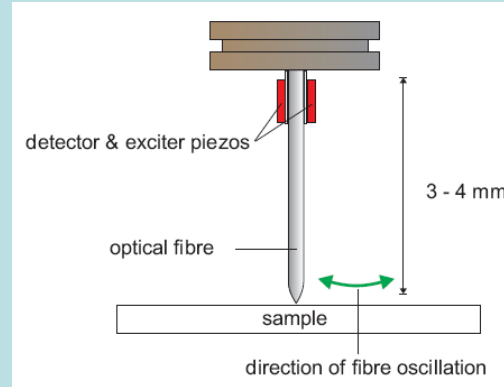


SNOM: sondy/probes

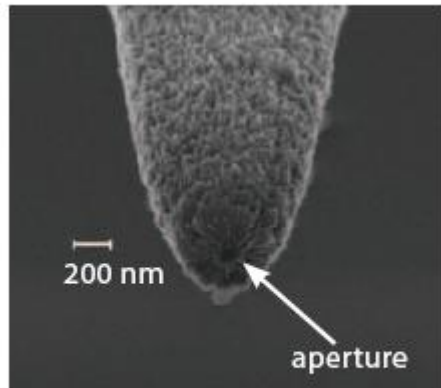
- Příprava optických vláken: chemické leptání nebo zahřátí vlákna a natažení
- Tažená vlákna: zužuje se nejen vlákno ale i jádro, není nutné pokovení, výhodou je hladký povrch, nevýhodou je malý světelný výkon a snadná poškoditelnost
- Leptaná vlákna: jádro se nezužuje, je nezbytné pokovení hliníkem. Apertura se vytvoří jemným přitlačením hrotu k povrchu vzorku. Výhodou je lepší světelný výkon, lepší potlačení ztrát v dalekém poli, větší odolnost
- Snadnost poškození a obtížnost výroby jsou hlavními důvody finanční náročnost práce v oblasti SNOM



SNOM: sondy/probes



Uncoated SNOM probe tip

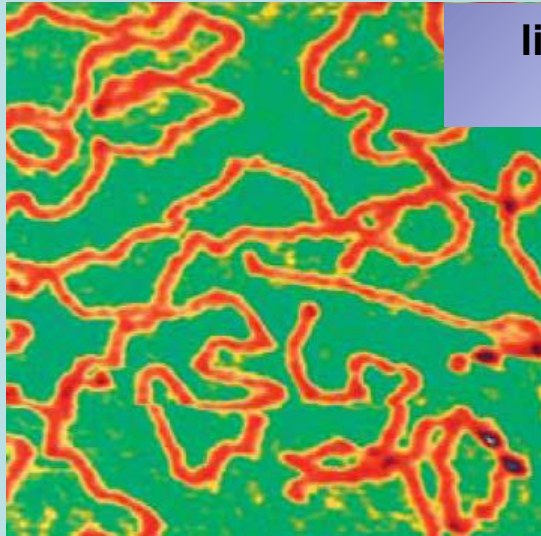


Probe tip with Al coating.
Aperture is about 70 nm.

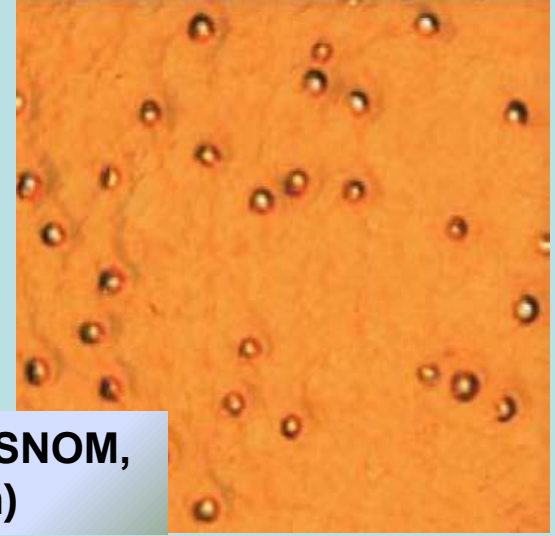
Material	Single mode optical fiber Nufern
Tip coating	Vanadium (20 nm) / aluminum (70 nm).
Tip aperture	50/100 nm
Diameter uncoated by Al	~100 nm
Tip curvature radius	25-30 degrees
Tip angler	400 microwatt
Maximum optical input power	Chemical etching*
Sharpening method	

Clad Diameter	125.0 ± 1.5 µm	1200 €
Coating Diameter	245 ± 15 µm	
Core-Clad Concentricity	<0.5 µm	
Coating/Clad Offset	≤5 µm	
Coating Material	UV Cured, Dual Acrylate	
Operating Temperature	-55 to +85 °C	
Short-Term Bend Radius	≥ 6 mm	
Long-Term Bend Radius	≥ 13 mm	
Proof Test Level	≥ 200 kpsi (1.4 GN/m ²)	

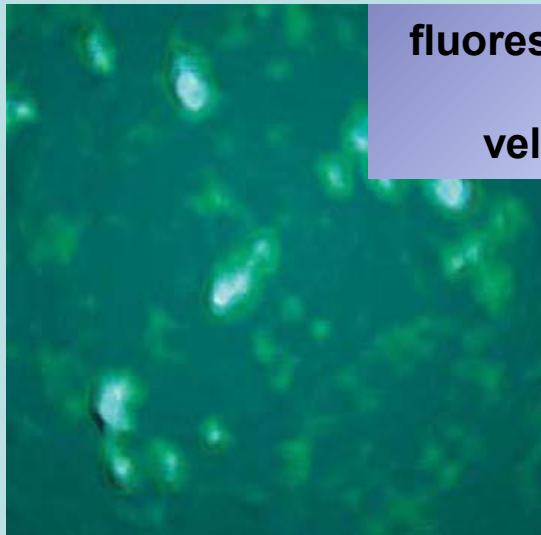
SNOM: možnosti využití/applications



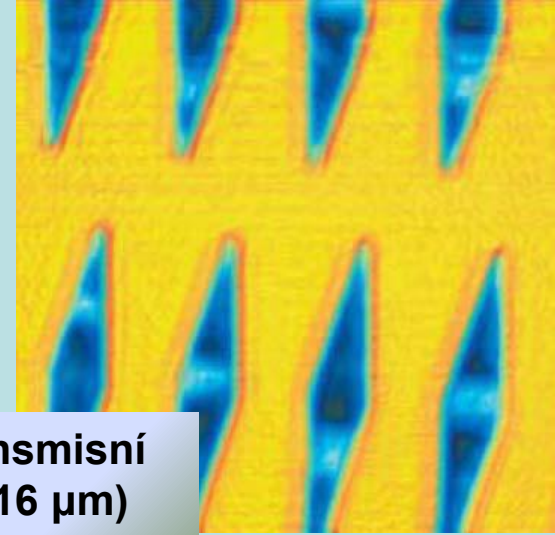
linearizovaná DNA na slídě
(1250 x 1250 x 1,2 nm)



GaAs kvantové tečky (reflexní SNOM,
velikost obrázku 7 x 7 μm)



fluorescenčně značené mitochondrie
(luminiscenční SNOM,
velikost obrázku 3,5 x 3,5 μm)



kalibrační SNOM mřížka (transmisní
mód, velikost obrázku 16 x 16 μm)