

UNIVERZITA PALACKÉHO V OLOMOUCI

PŘÍRODOVĚDĚCKÁ FAKULTA

KATEDRA EXPERIMENTÁLNÍ FYZIKY

Aplikace nanomanipulačních
SPM technik při tvorbě
magnetických nanostruktur

DISERTAČNÍ PRÁCE

Autor	Mgr. Pravdová Lenka
Vedoucí práce	doc. RNDr. Roman Kubínek, CSc.
Studijní obor	Aplikovaná fyzika
Forma studia	prezenční
Rok	2017

Bibliografická identifikace

Autor	Lenka Pravdová
Název práce:	Aplikace nanomanipulačních technik při tvorbě magnetických nanostruktur
Typ práce:	disertační
Pracoviště:	Katedra experimentální fyziky
Vedoucí práce:	doc. RNDr. Roman Kubínek, CSc.
Rok obhajoby práce:	2017
Počet stran:	100
Počet příloh:	0
Jazyk:	český

Abstrakt: Hlavní náplní této disertační práce bylo určit možnosti litografie pomocí technik mikroskopie skenující sondou s důrazem na změnu magnetických vlastností substrátu. Práce zahrnuje přípravu vlastních substrátů pro tyto aplikace. Vrstvy byly připraveny metodou dip-coating. Bylo experimentálně ověřeno, že tloušťka nanosené vrstvy odpovídá přímo úměrně rychlosti tažení substrátu z koloidu. Morfologie nanosených vrstev se lišila v závislosti na použitém koloidu a tloušťce vrstvy. Substráty byly charakterizovány mikroskopií skenujících elektronů a mikroskopií atomárních sil. Metodou magnetronového naprašování byly připraveny jak jednoduché vrstvy, tak multivrstvy z materiálů Fe, Co, Cu, Al. Tyto multivrstvy byly charakterizovány mikroskopií atomárních sil a magnetooptickým Kerrovým jevem. Studium naprašování materiálu přes šablony různého materiálového složení ukázalo, že nejvhodnějším typem šablony jsou kovové mřížky, které se kontaktem s naprašovaným materiálem dále nedeformují. Na naprašované substráty byla aplikována silová a oxidační litografie zprostředkovaná přístrojem Ntegra Aura v příslušných pracovních režimech, který umožňuje i okamžitou kontrolu výsledků aplikace. Během provádění oxidační litografie byly pozorovány i různé artefakty zobrazení a tvorby struktur. Studium substrátů (tenké vrstvy Co, Fe, 5 nm Co/5 nm Fe/5 nm Co aj.) bylo zjištěno, že je lokální oxidace opakovaně účinná pouze na materiálové kombinaci Co/Fe/Co. Následná magnetická měření mikroskopií magnetických sil však prokázala změnu fázové odezvy závislou pouze na změně topografie, nikoliv na změně magnetických vlastností zoxidovaného materiálu. Měření heterostrukturních materiálů pomocí magnetooptického Kerrova jevu potvrdilo, že vložení nemagnetického materiálu do

struktury Fe/[Co/Cu]₅ Co/Fe vede ke změně magnetické odezvy. Byla experimentálně ověřena příprava vlastních hrotů pro využití v mikroskopech skenující sondou, konkrétně příprava chemickým leptáním wolframových a platino-iridiových drátů.

Klíčová slova: lokální anodická oxidace, magnetronové naprašování, dip-coating, litografie přes šablonu, leptání wolframových hrotů

Bibliographic identification

Author: Lenka Pravdová
Title: Application of nanomanipulation techniques in magnetic nanostructures formation
Type of thesis: dissertation
Department: Department of Experimental Physics
Supervisor: doc. RNDr. Roman Kubínek, CSc.
Year of presentation: 2017
Number of pages: 100
Number of appendixes: 0
Language: Czech

Abstract: The main aim of this thesis was to determine the possibilities of lithography using scanning probe microscopy techniques with the emphasis on the changes of the substrate magnetic properties. The work includes preparation of our substrates for these applications. The layers were prepared by dip-coating method. It was experimentally verified that the deposited layer thickness is directly proportional to the drawing speed of the substrate out of the colloid. The morphology of the deposited films varied depending on the colloid and the layer thickness. The substrates were characterized by scanning electron microscopy and by atomic force microscopy. Single layer and multilayer coatings of Fe, Co, Cu, Al were prepared using magnetron sputtering method. These multilayers were characterized by atomic force microscopy and by the magneto-optical Kerr phenomenon. The study of the material sputtering through a template of various material compositions shown that the most appropriate type of the templates are metal grids, which in contact with sputtered material are not further deformed. On the sputtered substrates the force and the oxidation lithography was applied using the Ntegra Aura apparatus in the respective operating modes, which also enables instant checking of the result. During the proceeding of the oxidation lithography various imaging artifacts and structure formations were observed. It was found by studying the substrates (thin layers of Co, Fe, Co 5 nm/5 nm Fe/5 nm Co etc.) that the local oxidation lithography is repeatedly effective only on the material combination Co/Fe/Co. The subsequent magnetic forces microscopy measurements, however demonstrated that the phase response change is dependent only on the change of the topography and not on the magnetic properties

change of the oxidized material. The heterostructure material measurement using the magneto-optical Kerr effect confirmed that the insertion of the nonmagnetic material into the structure of the Fe/[Co/Cu]₅Co/Fe leads to a change of the magnetic response. Our own preparation of tips for the use in a scanning probe microscope was experimentally verified, namely the preparation by chemical etching of a tungsten and platinum-iridium wire.

Keywords: local anodic oxidation, magnetron sputtering, dip-coating, stencil lithography, tungsten tips etching

Prohlášení

Prohlašuji, že jsem disertační práci vypracovala samostatně pod vedením doc. RNDr. Romana Kubínka, CSc., za použití literatury uvedené v závěru práce.

V Olomouci dne

.....

Mgr. Lenka Pravdová

Poděkování

Děkuji vedoucímu disertační práce panu doc. RNDr. Romanovi Kubínkovi, CSc. za cenné rady, náměty a připomínky, které mi poskytl.

Děkuji panu Mgr. Milanovi Vůjtkovi, Ph.D. za trpělivost, kterou opakovaně prokazoval v průběhu celého mého studia.

Děkuji rodině za neutuchající víru, především mojí mamce, která mne podporovala jak morálně, tak materiálně celá má studia.

Děkuji přátelům za morální podporu, nezdolný optimismus a rozptýlení, když bylo nejvíce potřeba, zvláště pak Olze, Ondřejovi, Zdeňkovi a Jindřichovi.

Děkuji panu prof. Dr. Lubomírovi Špaňhelovi za laskavé vedení prací v průběhu stáže na Université Rennes 1.

Děkuji panu Mgr. Milanovi Vůjtkovi, Ph.D. a panu Francissovi Gouttefangeasovi za pořízení SEM snímků.

Obsah

Úvod.....	10
1.1 Cíle práce	13
1.2 Struktura práce	14
Část I - Tvorba tenkých vrstev a litografie	
2. Tvorba tenkých vrstev	17
2.1 Magnetronové naprašování	17
2.2 Dip-coating.....	23
3. Litografie	26
3.1 Litografie za použití šablony.....	27
3.2 Litografie využitím mikroskopie skenující sondou.....	29
3.2.1 Silová litografie.....	30
3.2.2 Lokální anodická oxidační litografie	31
4. Experimentální část I	33
4.1 Tenké vrstvy magnetronovým naprašováním	33
4.2 Tenké vrstvy dip-coatingem.....	35
4.2.1 Syntéza koloidu.....	35
4.2.2 Podmínky nanášení	46
4.3 Magnetronové naprašování přes masku	49
4.4 Strukturování substrátu SPM	49
5. Výsledky I.....	52
5.1 Substráty – magnetronové naprašování	52
5.2 Substráty – dip-coating	56
5.3 Struktury – litografie přes šablonu	60
5.4 Struktury – LAO	62
6. Diskuze I.....	69
Část II - Výroba hrotů pro SPM	
7. Výroba wolframových a platino-iridiových hrotů	74
8. Experimentální část II.....	77
8.1 Leptání wolframových hrotů.....	77
8.2 Leptání platino-iridiových hrotů	79
9. Výsledky II	81
9.1 Charakterizace wolframových hrotů	81

9.2	Charakterizace platino-iridiových hrotů	83
10.	Diskuze II.....	85
	Závěr	87
	Seznam použitých zdrojů.....	90
	Seznam použitých symbolů a zkratk.....	97
	Seznam autorových publikovaných výsledků.....	100

Úvod

Se zmenšováním rozměrů vytvářených struktur stoupá možnost komprimace rozměrů koncových produktů. K nejzákladnějšímu způsobu pozorování povrchu materiálu a jeho vlastností na úrovni nanorozměrů patří mikroskopie. Jelikož však klasická optická mikroskopie nestačí, prostor dostávají mikroskopie, jejichž rozlišení dosahuje desítek, až jednotek nanometrů. K takovým mikroskopím patří skenovací elektronová mikroskopie (SEM), transmisní elektronová mikroskopie (TEM) a v neposlední řadě pak mikroskopie skenující sondou (SPM). Zmenšování rozměrů struktur je umožněno díky rychlému vývoji různých technologií výroby tenkých pokryvů, nebo struktur samotných.

Tenké vrstvy

Tenké vrstvy jsou připravovány různými metodami fyzikálními (fyzikální depozice z plynné fáze – PVD), chemickými (chemická depozice z plynné fáze – CVD, depozice ze sol-gelové fáze) i hybridními (plasmou vybuzená CVD, selektivní CVD ovlivněná aktivací oblastí pomocí svazku elektronů/ iontů/ laseru) [1, 2]. Tenké vrstvy jsou často využívány v optice při výrobě odrazných či filtračních prvků, v elektronice, ve fotovoltaice apod. [3–6]. Multivrstvy složené z magnetických a nemagnetických kovů byly předmětem studia již v 90. letech minulého století. Kombinace tenkých magnetických vrstev prokládaných tenkými nemagnetickými vrstvami vykazuje dnes v průmyslu hojně využívaný jev obří magnetorezistence (GMR), který tvoří základ integrovaných GMR senzorů, ať už to jsou magnetometry, diferenční senzory, nebo senzory směru magnetického pole (angle GMR), např. magnetické senzory pro automobilový průmysl [7, 8]. Výroba GMR prvků spočívá především ve vakuovém nanášení materiálů na křemíkový podklad a následnou úpravu plochy za specifických teplotních a magnetických podmínek. Magnetické tenké vrstvy jsou zpravidla tvořeny Fe, Co, Ni, nebo jejich slitinami. Tenké nemagnetické vrstvy jsou pak např. Cu, nebo Cr, kdy příprava kombinovaných vrstev s Cr probíhá při teplotě 125 °C, aby bylo dosaženo vysoké hodnoty GMR, zatímco při přípravě vrstev při pokojové teplotě je dosahován nejvyšší efekt GMR pro Co v kombinaci s Cu [9]. Prvky jako Co a Cu mají potenciál využití i v odvětví magnetooptiky, konkrétně při konstrukci fotonických krystalů [10–13].

Relativně snadnou přípravu tenkých kovových vrstev umožňuje technologie magnetronového naprašování. Kombinací s použitím litografické masky lze navíc touto metodou připravit struktury o rozměrech klesajících až k několika nm šířky [14, 15].

Za alternativu k fyzikální depozici tenkých vrstev lze považovat depozici ze sol-gelové fáze. Touto metodou lze docílit srovnatelných tloušťek filmů jako v případě magnetronového naprašování. Materiál je možno ze sol-gelové fáze nanášet na substrát opakovaně, ovšem výsledný povrch je tvořen zpravidla oxidy. Častým materiálem nanášeným ze sol-gelové fáze jsou nanočástice Zn_4O [16–18]. Kombinací povrchu Zn_4O s naprášenou vrstvou Ag vznikla vrstva s dobrou vodivostí a zároveň vysokou optickou transmitancí.

Litografie

V současné době jsou mikro-elektro-mechanické systémy (MEMS), fotonické okruhy využívající kombinaci mikro-komponent a digitální úložiště [19, 20] nejvýznamnější odvětví využívající litografické metody umožňující tvorbu struktur v rozměrech menších než $10^3 \mu\text{m}$. Výroba takovýchto komponent využívá litografické metody, jako je fotolitografie, nanoimprint litografie [21, 22] apod., které se skládají většinou z více kroků. Používanými substráty jsou zpravidla sloučeniny Ga, Si, In a další. Příkladem spojení technik tvorby tenkých vrstev s následnou strukturalizací jsou již zmíněné GMR aplikace. Povrch připravených vrstev je pomocí fotolitografie upraven tak, aby měl snímač co největší odpor a pro jeho měření tak stačil malý elektrický proud. Odpor o velikosti $10 \text{ k}\Omega$ mohou být vytvořeny jako $2 \mu\text{m}$ stopy pokrývající „serpents like“ méně než $100 \mu\text{m}^2$ [23]. Odporové plošky jsou pak zapojené do Wheatstonova můstku, čímž je změna magnetického pole převáděna na elektrické napětí.

SPM nalézá své uplatnění převážně jako prostředek charakterizace rozmanitých vlastností povrchů zkoumaných substrátů. SPM je souhrnný název pro techniky, jež k získání informace o povrchu vzorku využívají tzv. sondu, a výsledný obraz povrchu vzorku je tvořen skládáním informací bod po bodu. Podle druhu interakce, která probíhá mezi hrotem a vzorkem, je pak rozlišován druh mikroskopie např. mikroskopie atomárních sil (AFM), rastrovací tunelová mikroskopie (STM), mikroskopie Van der Waalových sil (VDW), magnetických sil (MFM), blízkého pole (SNOM), atd. [24]. Potenciál použití SPM jako prostředku pro litografii byl rozpoznán záhy po vynálezu STM [25]. Současně je litografie skenující sondou (SPL) jedinou litografií umožňující přímé nano-rozměrové strukturování povrchu bez potřeby použití rezistu, na různých

typech materiálů od kovů po polovodiče, od samouspořádaných vrstev po biomolekuly. Povrch může být upravován řadou fyzikálních a chemických interakcí. Z již aplikovaných to jsou např. termální interakce, napětím indukované procesy nebo reakce, elektrochemické reakce, teplotně asistované katalytické reakce, mechanické síly, nebo kontrolovaná depozice molekul z roztoku hrotem. Nejvýznamnější z nich jsou lokální anodická oxidační litografie (LAO), termální litografie a dip-pen litografie (DPN). Renezanci pak zažívá silová litografie (SFL), která je vhodná k mechanickému odstranění např. fotorezistů [26]. Konkrétně LAO kombinuje nano-rozměrové strukturování povrchu a výrobu zařízení (kov-oxid tranzistory, jednoelektronové tranzistory, grafenová a optická zařízení) [27]. Metoda má vysoký stupeň opakovatelnosti strukturování povrchu < 50nm vzory a využití na poměrně širokém spektru materiálů (Si, Ga, Ti, kovy a grafit) [28–33].

SPL nabízí možnost úpravy jak kovových (LAO), tak ZnO (SFL) vrstev s potenciálem zajímavých výsledků díky možnostem vzniku nanostruktur. Možnosti použití litografických metod mikroskopie skenující sondou na substrátech vlastní výroby byly předmětem zkoumání.

Leptání hrotů

V současné době jsou na trhu dvě základní varianty mikroskopů skenující sondou. První z nich (např. AFM režim přístroje Ntegra Aura firmy NT-MDT Spectrum Instruments, přístroj NaioAFM firmy Nanosurf Inc.) využívá na měření komerční hroty, které není možné připravit vlastními silami. Druhý systém (např. přístroj Mad City Labs AFM s Mad PLL kontrolérem firmy Mad City Labs Inc., režim rastrovací tunelovací mikroskopie přístroje Ntegra Aura firmy NT-MDT IS, přístroj AFM Explorer firmy ThermoMicroscopes) využívá jako sondu ostrý drát ve speciálním úchytu. Tento úchyt umožňuje přenos měřené informace do software přístroje a zpracování dat. Tento systém měřicí sondy umožňuje jak komerční zakoupení připravených hrotů, tak přípravu vlastní sondy úpravou drátu z W, Cr, Ag či PtIr [34–37]. Výroba vlastních hrotů je předmětem vývoje i nadále a hranice dosažitelných poloměrů křivosti klesají až k 10 nm ± 5 nm [38].

1.1 Cíle práce

Dizertační práce je zaměřena na hledání optimální metody pro tvorbu a následnou charakterizaci nových magnetických struktur. Toto metodologicky a technologicky orientované téma je však mimořádně široké a proto je zadání práce soustředěno na dva hlavní klíčové cíle následované dílčími okruhy výzkumných témat.

Prvním cílem je zjištění rozsahu možností tvorby nanostrukturovaných povrchů především využitím mikroskopie atomárních sil v režimu LAO, které je primárně zaměřeno na křemíkový substrát. Účelem následných pilotních experimentů je nalezení vhodné kombinace parametrů nastavení přístroje, úprav substrátu před procesem oxidace a podmínek prostředí, za kterých oxidace probíhá.

Druhým cílem je tvorba nanostrukturovaných povrchů vytvořených technikou naprašování materiálu přes litografickou šablonu a následné porovnání struktur vytvořených touto technikou a struktur vytvořených technikou LAO.

V návaznosti na problematiku tvorby magnetických struktur je dílčím cílem teoretický návrh a následná příprava vlastních materiálových substrátů s jednoduchými vrstvami nebo multivrstvami vytvořenými metodou magnetronového naprašování materiálů Fe, Co, Cu, Al.

Dalším dílčím cílem souvisejícím s tvorbou vrstev pomocí naprašování je také hledání vhodného materiálu krycí vrstvy a její vhodné tloušťky pro eliminaci oxidačního vlivu okolního prostředí tak, aby samovolně nedocházelo k povrchové oxidaci substrátu a současně byla umožněna oxidace za použití lokální oxidační litografie LAO. Účelem je i průzkum nasazení metody dip-coating pro tvorbu tenkých vrstev a následné srovnání efektivity tvorby vrstev a jejich topografie.

Důležitým dílčím cílem je i charakterizace vytvořených vrstev pomocí SEM a AFM. V případě kovových multivrstev je navíc využit magnetooptický Kerrův jev (MOKE).

Významným cílem je též průzkum technologie přípravy vlastních hrotů leptáním. Důvodem je fakt, že systém integrace pracovní sondy v přístroji Ntegra Aura, na kterém bude prováděn výzkum podmínek litografie a charakterizace substrátů, využívá komerčních hrotů, ale pro jiné typy přístrojů je možné využití hrotů vlastní výroby připravených úpravou wolframového či platino-iridiového drátu.

1.2 *Struktura práce*

Práce je rozdělena na 2 tematické celky. Tematický celek *Tvorba tenkých vrstev a litografie* zahrnuje tvorbu tenkých vrstev metodami magnetronové naprašování a dip-coating, čehož je následně využito pro tvorbu nanostrukturovaných povrchů technologiemi LAO a naprašování struktur přes šablonu.

Kapitola **Úvod** pojednává o současném stavu problematiky strukturování povrchů různými litografickými metodami a zdůvodňuje výběr metod přípravy substrátů, použitých litografických metod a použitých materiálů.

Teoretický úvod do tematiky tvorby tenkých vrstev tvoří kapitola **2. Tvorba tenkých vrstev** s podkapitolami **2.1. Magnetronové naprašování** a **2.2. Dip-coating**, ve kterých jsou uvedeny základní principy obou metod přípravy substrátů.

Kapitola **3. Litografie** uvádí do problematiky litografických metod a jejich možného dělení podle různých kritérií. Bližší pohled na konkrétní litografické metody poskytují pak podkapitoly **3.1. Litografie za použití šablony** a **3.2. Litografie využitím SPM**.

V kapitole **4. Experimentální část I** jsou uvedeny v podkapitolách **4.1. Tenké vrstvy magnetronovým naprašováním** a **4.2. Tenké vrstvy dip-coatingem** postupy prací na přípravě substrátů. Podkapitoly s názvem **4.3. Magnetronové naprašování přes šablonu** a **4.4. Strukturování substrátu SPM** popisují postupy prací na tvorbě struktur jednotlivými vybranými metodami.

Kapitola **5. Výsledky I** poskytuje přehled naměřených výsledků SEM a AFM povrchů vytvořených (podkapitoly **5.1. Substráty – magnetronové naprašování** a **5.2. Substráty – dip-coating**) a přehled výsledků litografií (podkapitoly **5.3. Struktury – litografie přes šablonu** a **5.4. Struktury – LAO**).

V kapitole **6. Diskuze I** jsou porovnány obě metody tvorby substrátu a komentované dílčí výsledky. Následuje porovnání zkoumaných litografických metod a komentář příslušných dílčích výsledků.

Druhý tematický celek je věnován studii výroby hrotů pro SPM. Všechny režimy SPM jsou založeny na interakcích mezi zkoumaným nebo upravovaným substrátem a hrotem sondy, který je klíčovou součástí aparatury. Ačkoliv hroty použité v měřeních a litografii jsou komerční, byla zvažována možnost využití přístroje AFM Explorer firmy ThermoMicroscopes, který se nachází na pracovišti KEF UPOL,

v systému využívá jiné uchycení sondy, a tak umožňuje vlastní výrobu hrotů. Byl proto zařazen tematický celek *Výroba hrotů pro SPM*, který pojednává o možnostech vlastní výroby W a PtIr hrotů.

V kapitole **7. Výroba wolframových a platino-iridiových hrotů** je popsán úvod do problematiky a teoretický rozbor postupů výroby hrotů chemickým leptáním.

Praktická část v kapitole **8. Experimentální část II**, popisuje zkoušené geometrie sestavy a parametry konkrétní techniky v podkapitolách **8.1. Leptání wolframových hrotů** a **8.2. Leptání platino-iridiových hrotů**.

Ukázky vybraných výsledků vyrobených hrotů jsou prezentovány v kapitole **9. Výsledky II** (podkapitoly **9.1 Charakterizace wolframových hrotů** a **9.2 Charakterizace platino-iridiových hrotů**)

Vyhodnocení praktických výsledků je uvedeno v kapitole **10. Diskuze II**. Celek tak přispívá celkovému porozumění vlivu geometrie hrotu na rozlišení naměřených dat a kompletuje informace pro případné využití přístrojů SPM bez možnosti implementace komerčních hrotů.

Kapitola **Závěr** shrnuje dosažené výsledky obou tematických celků, a to jak z oblasti litografie a tenkých vrstev, tak i z oblasti výroby hrotů.

- Část I -

Tvorba tenkých vrstev a litografie

2. Tvorba tenkých vrstev

Příprava vlastního substrátu pro další využití je častým řešením v případech, kdy komerčně dostupné materiály jsou neúměrně finančně nákladné, nebo nevyhovující například svým složením či rozměry.

2.1 Magnetronové naprašování

Jednou z možností přípravy tenkých vrstev je magnetronové naprašování. Touto cestou lze připravit jak vodivé tenké vrstvy přímým naprašováním z kovových materiálů v inertní atmosféře, tak nevodivé vrstvy, ať už opět rozprašováním samotného materiálu, či reakcí rozprášeného materiálu v reaktivní atmosféře [39]. Zdrojem nanášeného materiálu je pevná látka, tzv. terč, která interaguje za určitých podmínek s ionty. Při přiblížení iontu k povrchu terče, mohou nastat následující jevy:

- Ionť může být odražen, pravděpodobně neutralizován v průběhu procesu, což je základ analytické techniky Spektroskopie iontovým rozptylem.
- Náráz iontu může způsobit vyražení elektronu z terče, tzv. sekundární elektron.
- Ionť se může zarazit do terče, tzv. implementace iontu. Tento jev je využíván v technologiích integrovaných obvodů pro selektivní dopování křemíkových waferů s přesně kontrolovaným množstvím a hloubkou profilů specifických nečistot, nebo např. při ošetrování povrchu oceli.
- Dopad iontu může vyvolat i některé strukturální změny v materiálu terče, které mohou být od bodových poruch (vakance, intersticiály, substituce aj.) po masivní defekty krystalické mřížky jako změny ve stechiometrii (např. změna relativních proporcí) nebo změny v elektrickém náboji a distribuce hladin.
- Ionť může odstartovat sérii kolizí mezi atomy terče vedoucími k vyražení jednoho z těchto atomů. Tento proces je nazýván jako *rozprašování*.

Mechanismus rozprašování

Interakce mezi zasahujícím iontem a atomem terče a následné interakce v rámci mřížky lze uvažovat jako sérii binárních kolizí. Interakce v terči jsou dostatečně krátkého dosahu, takže lze uvažovat interakce pouze mezi přímými sousedy (včetně dopadajícího iontu).

Binární kolize je charakterizována funkcí přenosu energie:

$$\frac{4m_i m_t}{(m_i + m_t)^2}, \quad (1)$$

kde m_i a m_t jsou hmotnosti sražených atomů. Naprašovací proces je výsledkem série takovýchto kolizí a binární model dobře reprezentuje interakce, které probíhají za podmínek běžných naprašování. Série kolizí v terči generované primární kolizí na povrchu je označována jako kolizní kaskáda. Obvyklá efektivita přeměny dopadající energie na energii vyražených atomů je kolem 1 %.

Interagujícími částicemi mohou být ionty, nebo neutrální atomy. Ionty jsou běžně používány z důvodu snadné akcelerace elektrickým polem pro dosažení energií požadovaných pro proces naprašování. Ionizovat atomy lze snáze, pokud se při pokojové teplotě nacházejí v plynné fázi. Doutnavý výboj je pak efektivní způsob jak dosáhnout významného množství iontů v plynu. Navíc jsou ionty často neutralizovány díky Augerově emisi elektronu z terče při přiblížení iontu, takže dopadající částice jsou ve skutečnosti většinou elektricky neutrální. Jako zdroj iontů jsou zpravidla voleny vzácné plyny. Tím, že jsou chemicky inertní, jsou tyto plyny s výhodou používány, protože nereagují s materiálem terče, ani pokud je jejich atom uvězněn ve struktuře vytvořeného tenkého filmu. Výnos rozprašování, který udává počet atomů vyražených z terče na jeden dopadající iont Ar je téměř poloviční ve srovnání s Xe. Ačkoliv se nejedná o nejtěžší neradioaktivní vzácný plyn, je Ar nejčastěji používaným plynem, a to z primárních důvodů – je dostupný a levný. Atom vyražený z materiálu může být určitých podmínek atom směřovat a kondenzovat nad povrchem substrátu. Opakováním procesu lze vybudovat povrch o několika či mnoha atomárních či molekulárních vrstvách materiálu terče na substrátu.

Konvenční DC naprašování

Materiál terče je v systému zapojen jako katoda elektrického obvodu a je na něj přivedeno vysoké záporné stejnosměrné napětí. Terč je téměř bezvýhradně z pevného materiálu, ačkoliv lze použít jak práškové terče, tak kapalné [40]. Substrát určený k pokrytí je elektricky uzemněnou anodou vzdálenou od katody několik centimetrů. Elektrody jsou umístěny v komoře s kontrolovaným přístupem plynu. Vhodné hodnoty tlaku pro depozici jsou ohraničeny z jedné strany požadavky pro plynulý průběh doutnavého výboje a z druhé strany nároky samotné depozice filmu. Pro doutnavý

výboj je potřeba ionizujících kolizí v plynu. Se snižujícím se tlakem klesá i počet ionizujících kolizí. Na druhou stranu, materiál rozprášený z terče se může na své cestě k substrátu srazit s atomem plynu. Výsledkem takové srážky může být odklon atomu materiálu, a tím snížení rychlosti depozice. Z těchto důvodů může pracovní tlak nabývat hodnot v rozmezí 4–16 Pa. Za takto specifikovaných podmínek tlaku je do komory vpouštěn Ar. Elektrické pole pak urychluje elektrony, které narážejí do atomů Ar. Takto ionizovány, atomy Ar poskytují další elektrony potřebné pro doutnavý výboj. Nabitě částice urychlené elektrickým polem se pohybují v příslušných směrech – elektrony směrem k anodě a ionty ke katodě. Při zásahu katody iontem může být vyražen některý z atomů terče, stejně tak může být uvolněn sekundární elektron odpovědný za udržování elektronového toku, a tím buzení doutnavého výboje. Atomy z materiálového terče jsou rozprašovány všemi směry a některé z nich dopadnou na substrát, kde formují tenký film. Rychlost růstu tenkého filmu závisí na množství rozprášeného terče, které závisí na toku iontů a tedy lineárně na velikosti proudu. Množství rozprášeného materiálu také závisí na výnosu rozprašování a tedy na energii iontů, resp. na přiloženém napětí na terči. Napětí pro udržitelnost doutnavého výboje s proudovou hustotou v rozsahu 0,1–2,0 mA/cm² je obvykle v rozpětí 500–5 000 V.

Pro naprašování elektricky nevodivých materiálů je možno využít takové zapojení elektrod, kdy dochází k vysokofrekvenční změně polarit elektrod (tzv. RF naprašování) [41], případně lze elektricky nevodivý film vytvořit reaktivním naprašováním prvku v chemicky reaktivní atmosféře (kyslíku, dusíku apod.) [42–45].

Magneticky posílené naprašovací systémy

Velmi častým rozšířením naprašovací aparatury je magnetické pole, které zvyšuje rychlost naprašování a rozšiřuje rozsah pracovních hodnot. Navíc snižuje bombardování substrátu elektrony. Základní síla působící na částice s nábojem q a rychlostí \vec{v} v magnetickém poli \vec{B} je vyjádřena vztahem:

$$\vec{F} = q\vec{v} \times \vec{B}. \quad (2)$$

Tato síla poskytuje urychlení nepřímo úměrné hmotnosti nabitě částice. Pro magnetická pole využívaná při naprašování jsou ovlivňovány pouze elektrony, ionty jsou příliš velké. Efekt použití magnetického pole spočívá ve zvýšení efektivity použitých elektronů, díky čemuž produkují více ionizace. V konvenčním doutnavém výboji jsou

elektrony rychle rekombinovány. Pro minimalizaci takovýchto ztrát je použito buďto axiální magnetické pole, nebo magnetron.

Axiální magnetická pole jsou využívána v planárních doutnavých výbojích a vláknových doutnavých výbojích pro účely prodloužení cesty elektronů před nárazem do anody a udržení elektronů mimo stěny vakuové komory, a tím zamezení jejich rekombinace. Elektron putující pod úhlem Θ vzhledem k působícímu magnetickému poli bude vystaven působící síle $\vec{B}e\vec{v} \sin \Theta$ kolmé na magnetické pole. Za předpokladu, že elektron nebude účasten srážky s jinou částicí, bude opisovat kruhovou trajektorii kolem \vec{B} o poloměru r daném následujícím vztahem:

$$r = \frac{m_e \vec{v} \sin \Theta}{\vec{B}e} . \quad (3)$$

V kombinaci s počáteční rychlostí $v \cos \Theta$ paralelní s \vec{B} je výslednou trajektorií elektronu spirála. Při každém oběhu spirály se elektron vrátí na stejnou radiální pozici kolem osy toku. Efekt magnetického pole tak množství elektronů směřujících ke stěnám komory snižuje k nule.

Systém využívající magnetrony se také pokouší držet elektrony v blízkosti terče, a tak zvýšit jejich ionizující efekt. To je umožněno především elektrickým a magnetickým polem, vzájemně kolmými. Předpokládejme elektron emitovaný s rychlostí \vec{v} z povrchu do oblasti magnetického pole \vec{B} . Elektron bude opisovat polokruh o poloměru r podle vztahu (3) pro $\sin 90^\circ$, a tak se navrátí k povrchu rychlostí v . Efekt magnetického pole tedy spočívá v chycení elektronu blízko povrchu, ze kterého byl emitován. Pokud bude elektrické pole E lineárně klesat se vzdáleností L od vzorku, pro y ve směru od terče, kde $y = 0$ je povrch terče, platí:

$$E = E_0 \left(1 - \frac{y}{L}\right) , \quad (4)$$

kde E_0 je elektrické pole při terči. Ve výsledku tedy bude elektron uvězněn v blízkosti terče, v důsledku čehož není účasten nežádoucích kolizí, takže proces, kdy je rychlý elektron ztracen na anodě, či ve stěnách komory, je eliminován. Naproti tomu elektrony mají dostatečný prostor ke kolizím s atomy pracovního plynu a tedy jeho ionizaci. Pro praktické aplikace je použito několika typů magnetronů. Například válcová geometrie a axiální magnetické pole, nebo kruhový magnetron, kde je materiál rozprašován ve směru kolmém na anodu a substrát je v této konfiguraci umístěn na otočném podstavci

pro zajištění dobré uniformity tloušťky filmu. Třetím typem v naprašovací aparatuře používaných magnetronů jsou planární magnetrony. Stejně jako v případě kruhových magnetronů, i v tomto případě jde o využití „smyčkových“ magnetických polí. Geometrie obdélníkové verze planárního magnetronu je vhodná jako přímý zdroj s pohyblivým substrátem pro vyšší uniformitu tenké vrstvy. Stejně tak může být použita kruhová konfigurace. Rychlosti depozice filmu jsou měřeny *in situ* monitorováním změny frekvenční charakteristiky křemenného oscilátoru v závislosti na změnách hmotnosti naneseného filmu s dosažitelným rozlišením přibližně 1 Å. Jiné detekční techniky zahrnují sledování intenzity optického svazku odraženého od rostoucího dielektrického filmu. Detekce infračerveného záření pocházející z filmu může být využita ke kontrole teploty tohoto filmu.

Oxidace vybraných materiálů

Při kombinaci více materiálů na jeden vzorek v případě, že naprašovací aparatura disponuje pouze jedním materiálovým terčem, je nutné vždy komoru se vzorkem otevřít a materiálový terčik vyměnit. Při každé takové výměně terče však dochází k vystavení již naprášeného materiálu vlivu okolního prostředí (oxidační prostředí). U většiny materiálů dochází k tvorbě tzv. nativní vrstvy oxidu a vrstvy se tak stávají špatně materiálově definovatelné. Proto je potřebná analýza rychlosti oxidace jednotlivých materiálů pro zpřesnění charakterizace deponovaných vrstev. Následující tabulka 1 vypovídá o tendenci námi vybraných materiálů k reakci s kyslíkem. Je-li energie oxidace kladná, materiál je stabilní. V případě záporné hodnoty energie dochází k samovolné oxidaci. Rychlost oxidace je vázána i na míru relativní vzdušné vlhkosti. Hodnoty rychlosti oxidace jsou proměřeny pro pokojovou teplotu a běžné hodnoty relativní vzdušné vlhkosti, tzn. 30–50 %. Průběh rychlosti oxidace je logaritmického charakteru, kdy po první minutě expozice materiálu dochází jen k nepatrnému růstu oxidační vrstvy [46]. Oxidy kobaltu vznikají za zvýšené teploty (od cca 100 °C). Za pokojové teploty se na povrchu čistého materiálu kobaltu tvoří tenká vrstva hydroxidu kobaltnatého [47].

Tab. 1: Vybrané materiály a jejich oxidační energie a rychlosti vzniku oxidové, resp. hydroxidové vrstvy.

Materiál	Oxid (hydroxid)	E [kJ.mol ⁻¹ kyslíku]	P [nm/30 s]
Al	Al ₂ O ₃	-1045	cca 0,6 [46]
Fe	Fe ₃ O ₄	-508	2,0 [48]
Co	Co(OH) ₂	-422	0,8 [47]
Cu	CuO	-254	1,0 [48]

pozn.: Hodnoty tloušťek vrstev jednotlivých prvků jsou převzaty ze zdrojů [46–48].

Magnetismus a obří magnetorezistence

Vybrané materiály Co a Cu jsou typicky využívanou kombinací pro GMR vrstvy čtecích hlav pevných disků. GMR je v principu efekt zhoršení snadnosti průchodu elektronu vodivým materiálem. Elektron se spinem orientovaným shodně s magnetickou doménou, kterou prochází, má umožněný průchod, na rozdíl od elektronu s opačným spinem, který je doménou „zbrzděn“. Při antiferomagnetickém uspořádání magnetických domén v kobaltových vrstvách jsou tak všechny elektrony brzděny. Jestli jsou jednotlivé magnetické vrstvy kombinovaného materiálu vůči sobě orientovány feromagneticky, nebo antiferomagneticky závisí na tloušťce nemagnetické vrstvy, stejně jako míra magnetorezistivity.

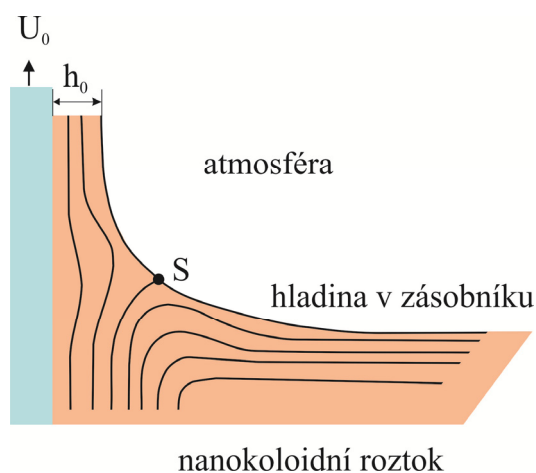
Zvýšení GMR efektu lze dosáhnout zvýšením počtu dvojic vrstev Co/Cu, přidáním vyrovnávacích vrstev (tzv. buffer layers) Fe, nebo přidání Al, resp. Al₂O₃ do mezivrstev.

Substráty, u kterých bylo hlavním cílem zjistit změnu magnetické odezvy na základě změny jedné, nebo více vrstev, byly zkoumány Kerrovým jevem: při dopadu lineárně polarizovaného světelného svazku na magnetickou látku se obecně změní polarizace odraženého nebo prošlého světla na eliptickou. Parametry výsledné eliptické polarizace jsou přímo dány magnetizací vzorku. Princip měření magnetooptického Kerrova jevu tedy spočívá v magnetování vzorku proměnným magnetickým polem pomocí cívky. Odražený paprsek je rozložen Wollastonovým hranolem a obě složky polarizace jsou snímány fotodiodami. Z poměru rozdílu naměřených intenzit a jejich

součtu lze spočítat Kerrovu rotaci, neboli stočení hlavní poloosy elipsy odraženého světla vůči rovině polarizace dopadajícího světla.

2.2 Dip-coating

Jinou možností tvorby tenkých vrstev je metoda depozice ze sol-gelové fáze, tzv. dip-coating. Metoda spadá do kategorie mokrých chemických metod přípravy tenkých vrstev a představuje nejdéle komerčně využívaný pokrývací proces. Základem metody je roztok, do kterého je konstantní rychlostí ponořen substrát, který je v roztoku ponechán určitý čas pro lepší uchycení částic roztoku na substrátu [49]. Následným vytahováním substrátu z roztoku za konstantní rychlosti ulpívá na substrátu tenká vrstva materiálu, tedy dochází k depozici filmu. Na rozhraní roztoku, okolního prostředí a substrátu dochází k odparu přebytečného rozpouštědla, čímž dochází k samouspořádání částic a tvorbě filmu, který může být dále ošetřen žíháním při vysoké teplotě. Tím je získán zpravidla oxidický materiál vysoké čistoty. Základní roztok je možno dopovat různými látkami [50–52], což umožňuje přípravu materiálů s různými vlastnostmi. Rychlost, s jakou je substrát z roztoku vytahován, je přímo úměrná tloušťce vrstvy, která takto vznikne. Dalšími parametry přímo ovlivňujícími sílu vzniklé vrstvy jsou relativní vlhkost vzduchu a molární hustota roztoku.



Obr. 1.: Mechanika tažení substrátu z nanokoloidního roztoku.

Při standardním postupu je substrát vertikálně vytahován ze zásobníku roztoku za konstantní rychlosti U_0 (Obr. 1). Podle proudnic vyobrazených na obrázku 1 pohybující se substrát odnáší část kapaliny povrchové vrstvy, která je tak rozdělena na dvě části nad povrchem roztokové lázně, a vrací vzdálenější vrstvy zpět do lázně. Nad bodem stagnace S , kde vzhůru se pohybující vrstva zůstává homogenní díky vypařování, pozice

a tvar profilu filmu zůstává stabilní vůči povrchu pokryvové lázně. Protože se roztok odpařuje a vysychá, vznikající pevný film získává tvar podobný klínu, který končí přesně na úrovni hranice vysychání. Nad touto třífázovou hranicí (roztok-pára-pevný materiál) neodpařitelná část roztoku tvoří nanesenou vrstvu, která může být dále ošetřena. Tloušťka vznikající vrstvy a pozice rozhraní S je určeno výsledkem působení různých sil v oblasti depozice filmu.

Pro případ, že viskozita η a rychlost vytahování U_0 jsou dostatečně vysoké, aby se snížilo zakřivení gravitačního menisku, tloušťka nanášeného filmu h_0 je určena rovnováhou mezi viskózním tažením (ηU_0) a gravitační silou (ρg) podle následujícího vztahu:

$$h_0 = c_1 \sqrt{\frac{\eta U_0}{\rho g}}, \quad (5)$$

kde ρ je hustota roztoku, g je gravitační zrychlení a konstanta c_1 nabývá hodnot kolem 0,8 pro newtonovské kapaliny.

V případě, že rychlost vytahování substrátu a viskozita kapaliny je nízká, což je častý případ depozice filmů ze sol-gelové fáze, je rovnost (5) modulována poměrem viskózního tažení vzhledem k povrchovému napětí kapalina-pára γ_{LV} , v souladu se vztahem odvozeným Landauem a Levichem pro newtonovské a nevypařující se kapaliny [53]:

$$h_0 = 0,9458 \frac{(\eta U_0)^{2/3}}{\gamma_{LV}^{1/6} (\rho g)^{1/2}}. \quad (6)$$

Za obvykle používaných vytahovacích rychlostí v rozmezí 1–10 mm/s tento vztah popisuje vývoj tloušťky filmu naneseného metodou dip-coating relativně přesně. Přesto nezanedbatelnou roli hraje i míra relativní vzdušné vlhkosti či vlastnosti samotného koloidu použitého pro pokryv, např. vysoká reaktivita roztoku apod. Za takových podmínek je výpočet tloušťky nanesené vrstvy pouze orientační.

Pro případy použití koloidu typu sol-gel na bázi nanočástic oxidu zinku se typické hodnoty tažení substrátu z koloidu pohybují v rozsahu 2–28 cm/min. [54]. Za přidání mezikroku ošetření již nanesené vrstvy pečením po dobu několika minut za teploty 100 °C lze vrstvení opakovat. Tím dojde ke zpevnění nanesené vrstvy a současně je umožněna chemická vazba s následující vrstvou. Celý proces výroby vrstvy z koloidu nanočástic oxidu zinku je zakončen pečením substrátu při teplotách

dosahujících 300 °C po dobu cca 15 min. [55], během čehož dochází k uvolnění organických molekul koloidu a k formování pevné oxidické struktury tenké vrstvy.

3. Litografie

Metody, které umožňují tvorbu struktur, případně deformaci povrchu, jsou označovány jako litografické [56, 57]. Proces litografie ve smyslu tvorby nanostrukturovaných materiálů lze primárně dělit na:

- fyzikální techniky,
- chemické techniky,
- kombinované metody, využívající oba dva přístupy.

Metody spadající do skupiny „top-down metod“ jsou takové, kde struktura vzniká postupným odebráním vrstev materiálu, dokud není dosaženo požadovaného výsledku. K takovým metodám patří např. litografie elektronovým svazkem (EBL), litografie fokusovaným iontovým svazkem (FIBL), či SFL [58, 59]. Subtraktivní techniky jsou vhodné především pro tvorbu strukturovaných povrchů. Metody zpravidla využívají vazbu mezi modifikovaným substrátem a sondou, která zprostředkovává samotnou modifikaci. Tím je do jisté míry získána kontrola nad procesem vznikající struktury, jejími rozměry a topografií.

V případě „bottom-up metod“, nebo též „aditivních metod“, je struktura tvořena od spodních vrstev postupným přidáváním materiálu a princip je vesměs založen na samouspořádání materiálu. Metody jsou odlišné ve způsobu, jakým je deponovaný materiál přiveden do blízkosti substrátu, ať už se jedná o metodu samouspořádání materiálu (self assembly), elektro-depozici či napařování. Bez dalšího zásahu do podmínek depozice tímto způsobem mohou vznikat tenké spojitě vrstvy. Materiálové složení vrstev záleží na složení deponovaného materiálu a fyzikálně-chemických vlastnostech rozptýlených částic. Do této kategorie patří i některé litografické metody např. využívající SPM, jako je LAO, či DPN.

Kombinovanou metodou pak může být depozice materiálu přes masku, kdy je na substrát před započítím (nebo i během) samotné depozice umístěna strukturovaná maska. Odstraněním masky ze substrátu po depozici alespoň jedné vrstvy materiálu tak vzniká na substrátu struktura, jejíž topografie a případně i materiálové složení jsou ovlivněny přítomností masky na substrátu během depozice.

Jinou možností dělení technik je takové, kde je rozhodujícím faktorem původce přenosu vzoru:

- částicová litografie: fotolitografie, x-rays litografie (X-RL), EBL, či FIBL,
- otisková litografie: mikro kontaktní tisk, hot embossing = „horká ražba“, UV ošetřený otisk = UV curing imprinting,
- hrotová litografie: lokální anodická oxidace mikroskopii tunelového proudu (LAO-STM), či LAO-AFM, SFL, DPN.

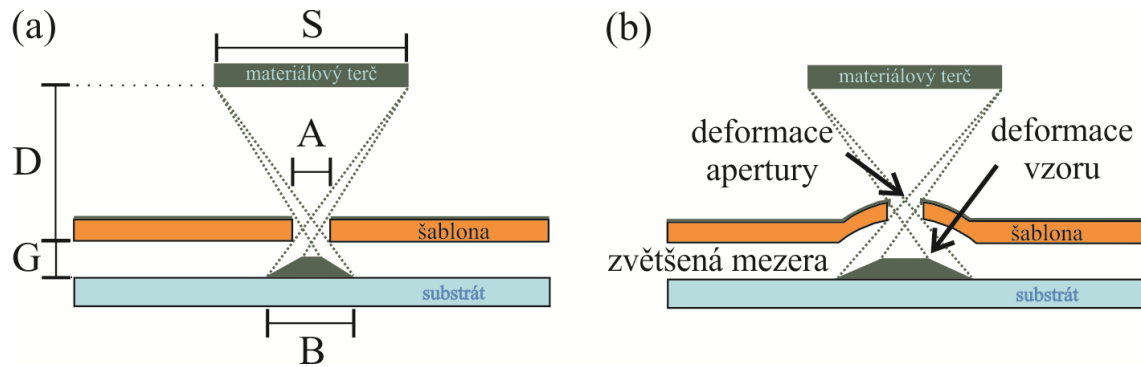
Je také možné litografie dělit podle toho, zda je vzor replikován (optická litografie, X-RL, otisk, litografie přes masku), nebo zda je cílem samotná výroba vzoru (EBL, FIBL, SPL). Případně zda se jedná o litografii povrchu substrátu (optická/ UV litografie, EBL, FIBL, X-RL, SPL, otisk, litografie přes masku), nebo zda jde o litografii v objemu substrátu (dvoufotonová litografie, stereo litografie) [60, 61].

Vzhledem k vysokému počtu litografických metod i s ohledem na technické možnosti byla zkoumána příprava tenkých vrstev za použití metody magnetronového naprašování. Konkrétní struktury pak byly vytvářeny jednak magnetronovým naprašováním materiálu přes masku a jednak silovou a elektrochemickou litografií založenou na mikroskopii atomárních sil, které byly prováděny tenkých vrstvách připravených v laboratořích UPOL.

3.1 Litografie za použití šablony

Litografie za použití šablony je aditivní metoda, která nevyžaduje cyklické opakování litografických kroků [62], na rozdíl od metod jako je fotolitografie či subtraktivní techniky. Její princip je založen na stínění proudu atomů, molekul nebo částic, čímž je lokálně změněn povrch substrátu, ať už je použita metoda leptání, depozice, nebo implementace iontu [63]. Šablony jsou mechanicky stabilní a mohou tak být umístěny v nenulové vzdálenosti od substrátu, přemísťovány v průběhu litografie a použity opakovaně. Šablony pro mikro- a nanovzorování jsou zpravidla tvořeny pevnou membránou z Si, případně Si_3N_4 , nicméně pro mikrovzorování existují i pružné šablony z polymerů. Pro materiálovou depozici je šablona umístěna mezi substrát a zdroj tak, aby dopadající materiál byl strukturován bez nutnosti dalšího zpracování. Přesnost přenosu vzoru je silně omezena mechanickými vlastnostmi šablony. Šablona ve většině aplikací není v přímém kontaktu se substrátem z důvodu minimalizace vlivů mechanického pnutí, zakřivení a jiných topografických jevů. Výsledkem mechanického

namáhání, například z důvodu zatížení šablony i nanášeným materiálem, je zvětšení mezery mezi substrátem a šablonou, což způsobuje významnou deformaci přenášeného vzoru - „rozmazání“ (Obr. 2). Nicméně jsou známy postupy v litografii přes šablonu, které s výhodou využívají dvou největších nevýhod této litografie, a to je právě rozmazání vzoru a uzavírání otvorů šablony deponovaným materiálem [64].



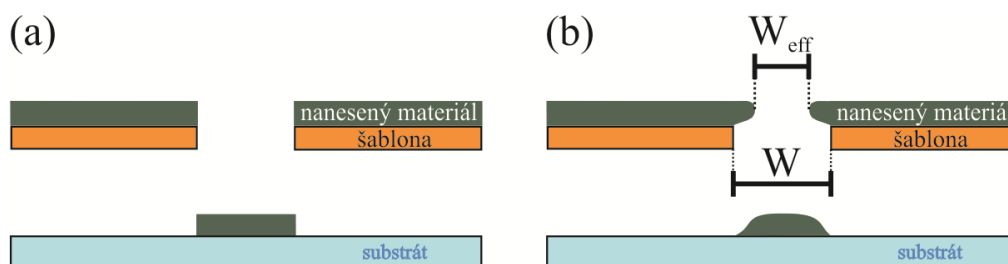
Obr. 2.: Zobrazení ideálního přenosu vzoru (a), kde D je konečná vzdálenost od zdroje velikosti S , G je nenulová vzdálenost substrátu a šablony, A značí šířku apertury, B označuje šířku nanášeného vzoru. Zobrazení reálného přenosu „rozmazaného“ vzoru pro mechanicky namáhanou šablonu (b).

Na obrázku 2 je schematický náčrt přenosu vzoru šablony na substrát. Laterální rozměry B přenesené struktury a její topografický profil jsou v první řadě ovlivněny konečnou vzdáleností D od zdroje velikosti S , nenulovou vzdáleností G substrátu a šablony, stejně jako aperturou šířky A . Platí, že

$$B - W = \frac{(G + \delta)S}{D}, \quad (7)$$

kde $B - W$ značí míru rozmazání přenášeného vzoru, W označuje šířku apertury odpovídající ideální šířce vzoru, δ je vertikální deformace šablony.

Se zmenšováním přenášených vzorů roste míra projevu deformace vzoru zanášením otvoru šablony. Dosáhne-li množství materiálu na okrajích otvorů kritické hodnoty, může dojít např. k úplnému uzavření otvoru šablony. Fakticky tak v průběhu každého nanášení materiálu dochází ke zmenšování apertury šablony. Současně také dochází ke svažování okrajů nanesené struktury, výsledkem čehož je vznik neuniformní tloušťky nanesené vrstvy (Obr. 3).



Obr. 3.: Ilustrace depozice kovů skrz šablonu: ideální případ bez uzavírání apertury (a) a realistický případ s uzavíráním apertury (b), kde W je původní šířka otvoru a W_{ef} je efektivní šířka (b).

Uzavírání apertury v průběhu depozice omezuje množství materiálu, které může být nanášeno v jediném kroku použitím šablony. Pro redukci aperturní šířky ΔW_a z důvodu přímé materiálové depozice na okrajích lze použít následující vztah:

$$\Delta W_a = \frac{t_{dep} S}{2D}, \quad (8)$$

kde t_{dep} je tloušťka materiálu nanášená na rovinu kolmo na spojnici mezi zdrojem materiálu a šablonou.

Výroba šablon s nanorozměry vzoru vyžaduje redukci tloušťky membrány z důvodu omezených možností velikostí struktur dosažitelných „suchým“ leptáním. Tím se membrány stávají křehčími a řešení spočívá ve zmenšení laterálních rozměrů a tedy zmenšení vzorovatelné oblasti. Tloušťka membrány je tak dána jako kompromis mezi velikostí otvoru, lokální membránovou stabilitou a celkovou velikostí membrány.

Ačkoliv laterální rozměry nanášených struktur jsou často diskutovány a bylo dosaženo velikosti 20 nm nanoteček z Er na hrotu AFM [65, 66] a metalických nanoteček Au a Al o velikostech od 25 do 200 nm [67, 68], výšky jednotlivých struktur nejsou zmiňovány.

3.2 Litografie využitím mikroskopie skenující sondou

Mikroskopie skenující sondou zahrnují mikroskopické techniky využívající pro získání informací o substrátu sondu – tj. hrot pracující v tzv. blízkém poli. Informace jsou snímány bod po bodu, řádek po řádku, tedy skenovány. Získaná data z každého bodu jsou převedena na měřitelný elektrický signál a graficky zpracována do 3D matice hodnot. Zobrazená matice pak vypovídá o topografii, rozložení elektrického či

magnetického náboje, materiálového složení apod., v závislosti na jevu, který byl měřen. Mezi nejznámější techniky patří STM, AFM, MFM, či SNOM.

AFM je metoda umožňující zobrazit struktury s vysokým rozlišením za využití mechanického pohybu sondy, která skenuje povrch vzorku v režimu tzv. „line by line“. Sonda je tvořena raménkem s ostrým hrotem. Poloměr ostroty komerčních hrotů může dosáhnout až 5 nm. Běžně dostupné hroty mají poloměry ostroty v řádech desítek nm, hroty z W leptané za běžných laboratorních podmínek bez větších nároků na experimentální sestavu mívají poloměr ostroty kolem 100 nm (kap. 10. Diskuze II). Informace o vzorku získaná ze síly interakcí mezi atomy hrotu a atomy vzorku je převedena na výškovou výchylku a zapsána do matice hodnot. Výsledkem je tedy znázornění topografie vzorku. Kromě zkoumání topografie vzorku s rozlišením až na atomární úroveň, AFM umožňuje jeho deformaci neboli litografii. Litografické metody jsou založené na interakcích mezi hrotem sondy a zkoumaným resp. deformovaným vzorkem. Mohou být realizovány buďto silovým, anebo elektrickým resp. chemickým působením.

3.2.1 Silová litografie

Interakce mezi hrotem a substrátem, během níž dochází k mechanické deformaci substrátu, je známá jako silová litografie. Rozlišení struktur vzniklých tímto způsobem je závislé na charakteristice zápisového hrotu, na působící síle a v neposlední řadě i na materiálové charakteristice substrátu. Síla působící na atom i vyplývající z interakce všech ostatních atomů je dána vztahem (9):

$$F_i = - \sum_{j=1}^N \nabla_i \phi(r_{ij}) = m_i \frac{d^2 r_i(t)}{dt^2}, \quad (9)$$

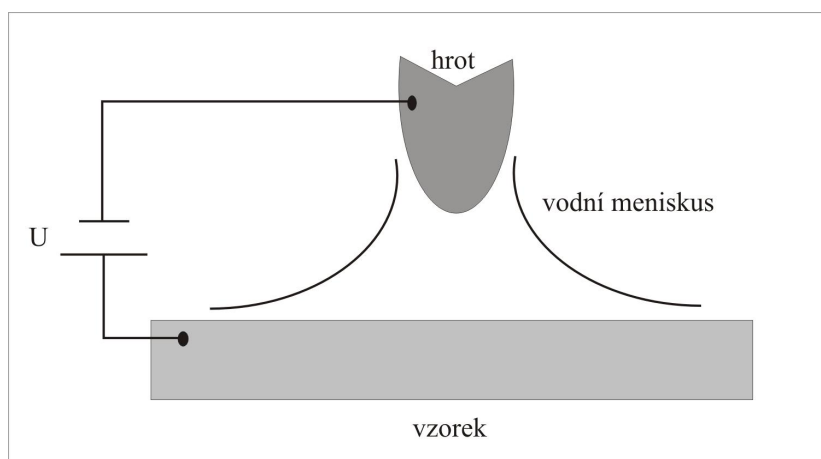
kde F_i je výsledná síla působící na atom i , m_i je hmotnost atomu i , r_i je pozice atomu i a N je celkový počet atomů [69].

Silová litografie našla své uplatnění např. v tzv. lift-off litografii. Na substrát je nanesen polymer, využitím silové litografie je definovaným způsobem polymer odstraněn, povrch je dále ošetřen a dochází ke zpravidla chemické reakci reaktantu se substrátem. Po odstranění ostatního polymeru na substrátu zůstává reaktant pouze v místě silovou litografií odstraněného polymeru [70, 71]. Protože opticky pozorovatelné výsledky silové litografie lze dosáhnout během krátkého časového úseku,

byla silová litografie použita pouze k signalizaci segmentů substrátu pro snazší orientaci při tvorbě oxidační litografie a následné charakterizaci.

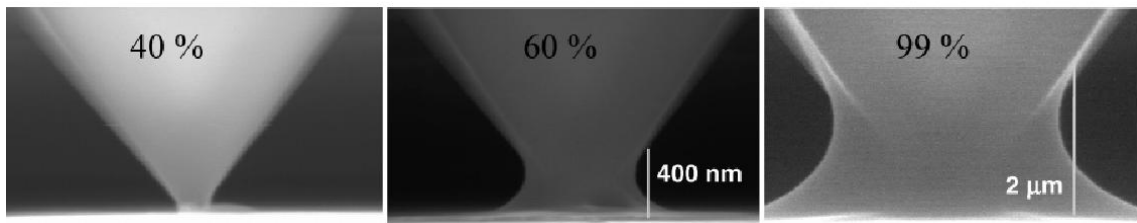
3.2.2 Lokální anodická oxidační litografie

Lokální oxidace nebo také nano-oxidační litografie je metoda výroby struktur v nanometrovém měřítku využitím technologie AFM. Princip je následující: hrot AFM je přiblížen ke vzorku. V okolních podmínkách, za určité relativní vzdušné vlhkosti, se mezi hrotem a substrátem vytvoří vodní meniskus (Obr. 4) [72]. AFM hrot je zapojen jako katoda a vodní meniskus představuje elektrolyt. Přiložením vhodného napětí U na hrot a substrát dochází k oxidačně-redukční reakci. Výsledkem je stopa oxidu na substrátu, ideálně kopírující předlohu litografie. Šířka stopy závisí na tvaru hrotu a na míře relativní vzdušné vlhkosti. Výška oxidační stopy roste úměrně s časem působení a s absolutní hodnotou přiloženého napětí.



Obr. 4.: Formace vodního menisku ve vzájemné blízkosti hrotu a vzorku.

Výsledky oxidační litografie jsou ovlivněny jak velikostí přiloženého napětí, tak vodivostí samotného vzorku [73]. Požadavky na velikost přiloženého napětí jsou stejně důležité jako dokonalost hrotu a míra okolní vlhkosti prostředí. Celý systém by měl být uzavřený, aby bylo možno kontrolovat míru relativní vlhkosti prostředí. Vhodný interval relativní vzdušné vlhkosti je 50 % - 70 % [74]. Nezbytným prostředkem pro oxidační litografii je pak speciální program, který ovládá posuv hrotu po podkladu podle zadaného rastru. Litografie může probíhat v kontaktním módu, nebo v řadě dynamických módů, které umožňují vznik oxidované cesty bez mechanického kontaktu hrotu se vzorkem. Ve vlhkém vzduchu mechanický kontakt submikrometrových oblastí vede ke spontánní formaci vodního menisku mezi hrotem a vzorkem (Obr. 5).



Obr. 5.: Snímek eSEM – formace vodního menisku pro různé hodnoty relativní vzdušné vlhkosti. Převzato z [75].

Meniskus představuje zdroj oxyaniontů nezbytných pro oxidaci povrchu vzorku. V kontaktním modu AFM (c-AFM) je hrot v přímém kontaktu s oxidovaným substrátem. Velikost vodního menisku je v tomto případě přímo určena velikostí hrotu, hydrofilním charakterem povrchu a tlakem vodních par. V nekontaktním AFM (nc-AFM) se vodní meniskus formuje až po přiložení napětí. Pro průběh lokální oxidace v nekontaktním režimu je vhodné, aby byl celý vzorek pokryt monovrstvou tenkého vodního filmu. Aplikovaný napěťový puls mezi hrotem a substrátem dá vzniknout tzv. kapalnému mostu. Aplikací dalšího napěťového pulsu je indukována oxidace. Velikost oxidační stopy je v tomto případě regulovatelná oddálením, resp. přiblížením hrotu a substrátu.

4. Experimentální část I

V následujících kapitolách jsou popsány použité materiály a pracovní postupy při přípravě substrátů pro litografické techniky a následně i pracovní postupy při tvorbě litografických struktur. Magnetronovým naprašováním magnetických a nemagnetických kovů byly připraveny tenké spojitě vrstvy, na které byla aplikována silová a oxidační litografie. Metoda naprašování byla využita i při tvorbě litografie za použití šablony. Na planární spojitě vrstvy připravené dip-coatingem byla aplikována silová litografie.

4.1 Tenké vrstvy magnetronovým naprašováním

Metoda magnetronového naprašování je jednou z mnoha metod přípravy tenkých vrstev pro průmyslové aplikace. Pro depozici tenkých vrstev metodou magnetronového naprašování byla použita laboratorní skříňka firmy Thermo Scientific – Menzel-Gläser, extra-white soda-lime glass. Skla byla ošetřena v ultrazvukové lázni nejprve v detergentu (TFD4, pH 13,5) a následně omyta množstvím destilované vody. Následovaly ultrazvukové lázně s acetonem a metanolem (Fisher Scientific), obě po 10 min. Skla byla sušena stlačeným dusíkem.

Byly připraveny variace multivrstev pro aplikaci lokální anodické oxidace:

- 20 nm Fe/ 5 nm Co, kde kobalt tvoří ochrannou vrstvu před oxidačními vlivy prostředí, takže vrstva Fe je chráněna a tudíž schopna kontrolované oxidace,
- 5 nm Co/ 5 nm Fe/ 5 nm Co, na které byla měřena navíc změna magnetické odezvy zapříčiněná působením oxidační litografie,

a pro zkoumání změny magnetické odezvy na základě změn jedné nebo více mezivrstev složitěho kompozitního materiálu:

- Fe/Co/[Cu/Co]₅/Fe,
- Fe/Co/[Cu/Co]₂/Al/[CuCo]₃/Fe,
- Fe/Co/[Cu/Co]₂/Al/Co/[CuCo]₂/Fe,

kde tloušťka mezivrstev Cu/Co byla volena s ohledem na antiferomagnetické uspořádání magnetických domén kobaltu, jak uvádí Parkin [9] a pro [Cu/Co]_K platí, že *K* je počet opakování dvouvrstvy Cu/Co.

Použitými materiály byly terčíky Quorum Technologies, konkrétně:

- TK8900. Cobalt (Co) 0.3 mm thick.,

- TK8897. Iron (Fe) 0.1 mm thick.,
- TK8875. Aluminium (Al) 1 mm thick.,
- SC502-314H. Copper (Cu) 0.1 mm thick.

Čisté substráty byly vloženy do depoziční komory naprašovací aparatury Q150T ES nacházející se na pracovišti UPOL. Komora byla naplněna Ar, pracovní vakuum se pohybuje mezi 5×10^{-3} a 5×10^{-1} Pa.

Čas výměny materiálového terče byl minimalizován na 30 sekund, kdy u Fe dochází k oxidaci prvních cca 2 nm (Tab. 1). U Co a Cu v tomto čase dochází k oxidaci vrchních cca 0,8 nm. Během naprašování byla zohledněna síla vrstvy a naprašovací, resp. pracovní proud byl nastaven na 25 mA pro Cu, 30 mA pro Co a 50 mA pro Fe a Al. Vrstvení probíhalo podle následující tabulky 2, kde sloupce označené I - IV udávají vrstvy materiálu lišící se mezi sebou v kombinaci. Číslování vrstev souhlasí s pořadím naprašování, tedy přímo na substrát byla naprášena vrstva č. 1, byl vyměněn materiálový terč, naprášena vrstva č. 2 atd.

Tab. 2: Variace jednotlivých kombinovaných vrstev.

Vrstva č.	Materiál	I [nm]	II [nm]	III [nm]	Maska IV [nm]	Maska V [nm]
1	Fe	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0
2	Co	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2
3	Cu	2,0	2,0	2,0	2,1	2,0
4	Co	1,1	1,1	1,1	1,1	1,1
5	Cu	2,0	2,0	2,0	1,2	2,0
6	Co	1,1	1,1	1,1	1,1	1,1
7	Al	x	5,6	5,6	x	x
8	Cu	2,0	2,0	x	2,1	2,0
9	Co	1,2	1,2	1,2	1,1	1,1
10	Cu	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0
11	Co	1,1	1,1	1,1	1,0	1,1
12	Cu	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0
13	Co	1,1	1,1	1,1	1,0	1,1
14	Fe	5,0	5,0	5,0	20,0	5,0

4.2 Tenké vrstvy dip-coatingem

Depozici tenkých vrstev metodou dip-coating předcházela příprava koloidních roztoků nanočástic oxidu zinku. Práce probíhaly na pracovišti Universitě Rennes 1 pod vedením pana prof. Lubomíra Špaňhela, který syntézy sestavil.

4.2.1 Syntéza koloidu

Aparatura Rotavapor (Obr. 6) je rotační odpařovací stanice používaná nejen k destilaci, ale taktéž k přípravám nanokoloidních roztoků. Připraven byl prekurzor $(\text{Zn}_4\text{O})\text{Ac}_6$, nanokoloid oxidu zinku kondenzovaný v přítomnosti Li, nanokoloid oxidu zinku kondenzovaný v přítomnosti K, nanokoloid oxidu zinku kondenzovaný v přítomnosti $\text{N}(\text{CH}_3)_4^+\text{OH}$ (TMA-OH), koloid nanočástic oxidu zinku dopovaných Co a koloid nanočástic oxidu zinku dopovaných Ni. Uváděné molarity jsou vždy ve vztahu k Zn.



Obr. 6.: Aparatura Rotavapor k přípravě a koncentraci nanokoloidních roztoků.

Všechny uvedené syntézy probíhají ve dvou krocích. Nejprve je na Rotavaporu připraven prekurzor – etanolický roztok $(\text{Zn}_4\text{O})\text{Ac}_6$, který se v dalším kroku kondenzuje vhodným hydroxidem. V případě dopování nanočástic oxidu zinku je prekurzor připravován s přídavkem odpovídající látky obsahující žádaný dopant. Použité chemikálie byly zpravidla od firmy Sigma-Aldrich, případně Fluka, pořízené v nejvyšší dosažitelné chemické čistotě.

Syntéza prekurzoru 0,1 M (Zn₄O)Ac₆

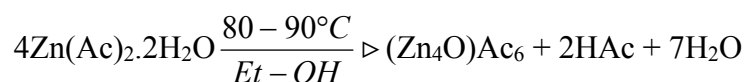
(6. 5. 2013, 21,1 °C, 43,2 %, 983 mbar)

Etanolický roztok (Zn₄O)Ac₆ byl připraven pro pozdější kondenzaci Li, K, či TMA-OH za vzniku koloidu nanočástic oxidu zinku.

V syntéze bylo použito:

- 100 ml Et-OH¹,
- 2,195 g Zn(Ac²)₂·2H₂O.

Navážka acetátu zinku byla vsypána do hruškovité baňky o objemu 250 ml. Následně byl do baňky vlit etanol. Směs byla umístěna do ultrazvukové lázně na dobu nutnou k rozbití velkých hrudek acetátu zinku. Takto připravená směs byla v baňce umístěna na Rotavapor, ponořena do teplotní lázně 80 °C. Promíchávání směsi bylo zajištěno rotací systému, přibližně 60 ot/min. Směs téměř okamžitě získala mléčnou barvu, která se postupem času vyčeřila. Tehdy bylo možno pozorovat ještě drobné hrudky, či částičky dosud nerozpuštěného acetátu zinku. V okamžiku rozpuštění poslední hrudky ve směsi byl spuštěn odpočet času nastavený na 3 hod 10 min. Po uběhnutí tohoto času byla směs z Rotavaporu sundána. Odpařené množství 18 ml bylo nahrazeno dolitím stejného množství etanolu do prekurzoru. Chemická rovnice vzniku produktů je uvedena níže:



Po zchladnutí lze prekurzor uchovávat v nezměněném stavu po několik týdnů.

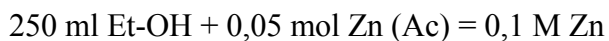
¹ etanol

² acetát

Syntéza 0,1 M Zn₄O (LiOH)

(4. 6. 2013, 19,5 °C, 52,4 %, 974 mbar)

Prekurzor (Zn₄O)Ac₆ je zkondenzován za přítomnosti LiOH ve stechiometrickém poměru Zn:Li 1:1.



V syntéze bylo použito:

- 200 ml Et-OH,
- 4,390 g Zn(Ac)₂·2H₂O,
- 0,8392 g LiOH.

Navážka acetátu zinku a příslušné množství etanolu bylo smícháno v hruškovité baňce. Po rozpuštění hrudek v ultrazvuku byla směs umístěna na Rotavapor, baňka byla ponořena do teplotní lázně 85 °C. Rotace probíhala rychlostí přibližně 60 ot/min. Po vyčechení roztoku a rozpuštění veškerého acetátu zinku reakce probíhala 3 hod. 5 min., bylo oddestilováno 30 ml. Ihned po sundání baňky s prekurzorem z aparatury Rotavapor byla směs ochlazena pod tekoucí vodou na pokojovou teplotu. Odpařených 30 ml bylo nahrazeno 30 ml etanolu a směs byla doplněna na původní objem. Baňka byla umístěna do korkového stojanu na magnetické míchadlo a za prudkého míchání byl do prekurzoru vsypán LiOH. Sledováním systému pod UV lampou lze pozorovat fluorescenční záření, které indikuje vznik nanočástic oxidu zinku. Posuv zabarvení fluorescence od tyrkysově modré k zelenožluté pak vypovídá o změně velikosti částic – o jejich růstu od cca 2 nm do cca 4 nm.

Rychlá syntéza 0,25 M Zn₄O (KOH)

(13. 5. 2013, 20,7 °C, 47,2 %, 979 mbar)

Rychlá syntéza, která probíhá za zvýšené teploty. Prekurzor je kondenzován za přítomnosti hydroxidu draslíku, který je předem rozpuštěn v metanolu pro zvýšení stability koloidu.

V syntéze bylo použito:

- 80 ml Et-OH,
- 5,5 g Zn(Ac)₂·2H₂O,
- 50 ml M-OH³,
- 1,403 g KOH.

Navážka acetátu zinku a etanol byly smíchány v kulovité baňce o objemu 100 ml. Baňka byla spojena se záchytnou baňkou a spoj byl zajištěn plastovou pojistkou (Obr. 7). Sestava byla umístěna na Rotavapor, kde probíhala reakce v teplotní lázni 120 °C za prudkého odpařování po dobu nutnou k odpaření 30 ml, tedy v rozmezí 10–15 min. Za těchto podmínek nepřejde veškerý acetát zinku do roztoku, na stěnách baňky jsou okem viditelné krystalky acetátu, které však zreagují během kondenzace. Ihned po odstavení z aparatury Rotavaporu (bez předchozího ochlazování) je za stálého magnetického míchání do prekurzoru vlit v metanolu rozpuštěný KOH.



Obr. 7.: Sestava baněk použitých při rychlé syntéze.

Vytvoření nanočástic oxidu zinku lze ověřit pozorováním fluorescence v UV světle.

³ metanol

Rychlá syntéza 0,5 M Zn₄O (TMA-OH)

(5. 4. 2013, 17,1 °C, 36,6 %, 947 mbar)

Rychlá syntéza, která probíhá za zvýšené teploty. Prekurzor je kondenzován za přítomnosti TMA-OH.

80 ml 1-propanol + 10,975 g Zn (Ac) = 0,5 M Zn

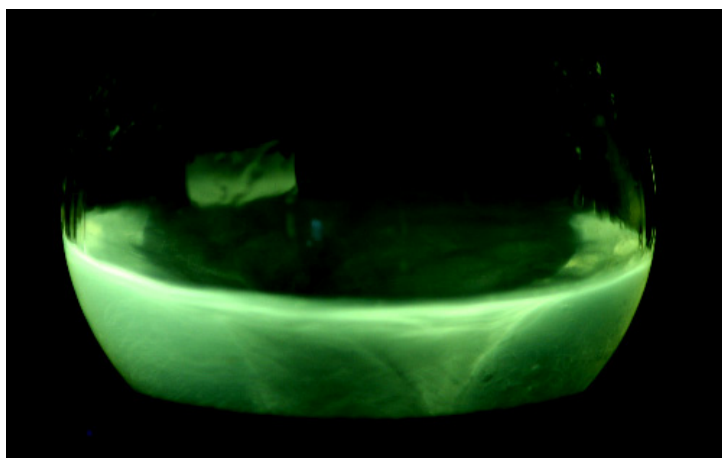
V syntéze bylo použito:

- 1-propanol = 80 ml,
- Zn(Ac)₂·2H₂O = 10,975 g,
- TMA-OH = 22,5 ml; 2,2 M.

Do baňky s kulatým dnem byla vsypána navážka acetátu zinku. Do baňky bylo přidáno příslušné množství 1-propanolu a baňka byla uzavřena „jímací“ baňkou. Spoj byl zajištěn odpovídající svorkou. Sestava baněk byla připojena na Rotavapor, baňka se směsí byla ponořena do teplotní lázně, předehřáté na 130 °C (možno pracovat i při 120 °C). Při mírném až středně rychlém otáčení probíhala reakce 10 min. (možno až 15 min.) při běžném tlaku.

Po zastavení otáčení a očištění baňky od silikonové lázně byla baňka s roztokem umístěna na magnetický míchač a za rychlého míchání bylo do roztoku přidáno 22,5 ml TMA-OH.

Na obrázku 8 je výsledný roztok v UV záření, který vykazuje fluorescenci způsobenou kavitami v morfologii nanostruktur Zn₄O.



Obr. 8.: Zeleně fluoreskující nanokoloid Zn₄O fotoexcitovaný UV zářením v zatměném prostoru.

Syntéza 0,1 M Zn₄O + 5% Fe³⁺

(21. 3. 2013, 17,6 °C, 36,2 %, 975 mbar)

250 ml Et-OH + 0,05 mol Zn(Ac) + 0,0025 mol Fe^{II} (Lac) = 0,1 M Zn + 0,005 M Fe

V syntéze bylo použito:

- Et-OH = 250 ml,
- Zn(Ac)₂·2H₂O = 5,4875 g,
- Fe^{II}(Lac⁴)₂·2H₂O = 0,03375 g,
- LiOH = 1,049 g.

Příslušné množství acetátu zinku bylo vsypáno do hruškovité baňky celkového objemu 500 ml. Následně byla vsypána navážka laktátu železa a přidáno odpovídající množství etanolu (mléčná barva). Směs může být umístěna do ultrazvukové lázně, v případě výskytu větších hrudek. Dále byla baňka se směsí upevněna na Rotavapor a ponořena do lázně teploty 90 °C, kde byla míchána po dobu 3 hod. za běžného tlaku při nízkých až středních otáčkách regulovaných tak, aby celkové množství odpařeného etanolu bylo v rozmezí 20–30 ml maximálně. Proces reakce je doprovázen změnou barvy roztoku. Během několika okamžiků v lázni roztok ztrácí mléčné zabarvení a mění se v čirý. Následně se roztok získává v důsledku změny oxidačního stavu železa (II – III) mírně oranžový odstín (Obr. 9), který postupem reakce získává na intenzitě. Po uplynutí doby míchání byla baňka sundána z Rotavaporu a do směsi (bez chlazení) byla přisypána navážka LiOH. Po rozpuštění veškerého hydroxidu (cca 30 min.) byl roztok filtrován použitím celulózových filtrů (průměr póru = 0,2 μm).



Obr. 9.: Probíhající syntéza nanokoloidu oxidu zinku dopovaného 5% Fe³⁺.

⁴ laktát

Syntéza 0,1 M Zn₄O + 5 % Co

(28. 5. 2013, 18,8 °C, 56,0 %, 975 mbar)

250 ml Et-OH + 0,05 mol Zn (Ac) + 0,0025 mol Co^{II} (Ac) = 0,1 M Zn + 0,005 M Co

V syntéze bylo použito:

- 250 ml Et-OH,
- 5,488 g Zn(Ac)₂·2H₂O,
- 0,3113 g Co(Ac)₂·4H₂O,
- 5,2 ml AcAH⁵,
- 1,0174 g LiOH.

Navážka acetátu zinku a kobaltu byla vsypána do hruškovité baňky o objemu 500 ml. Směs byla zalita etanolem, pak byl přilít anhydrid kyseliny octové. Směs byla růžové barvy (Obr. 10 vlevo). Baňka byla na Rotavaporu ponořena do lázně 60 °C na 2 hod. 6 min. za stálého míchání. Poté dobře byl tlak snížen na 102 mbar, odpařování probíhalo 46 min., bylo odpařeno 160 ml. Směs nepřešla plně do roztoku. Byla sundána z Rotavaporu a odpařených 160 ml bylo nahrazeno stejným množstvím etanolu. Na 3 min. byl použit ultrazvuk. Po sednutí velkých částic bylo možno odlišit krystaly acetátu zinku a modré krystaly kobaltové sloučeniny. Baňka byla umístěna na aparaturu a při rotaci cca 60 ot/min. ponořena do teplotní lázně 90 °C na 30 min. Během procesu zreagovala většina pevné fáze, prekursor měl barvu čiré mangenty (Obr. 10 vpravo).



Obr. 10.: Syntéza oxidu zinku dopovaného 5% Co²⁺ na začátku procesu (vlevo) a před kondenzací LiOH (vpravo).

⁵ anhydrid kyseliny octové

Po sundání z Rotavaporu byla do prekursoru za magnetického míchání vsypána navážka LiOH. 20 min. poté byl roztok filtrován ($d = 0,2 \mu\text{m}$). Výsledkem byl růžový čirý koloid stabilní cca 3 dny, kdy se na stěnách nádoby vysrážely krystalky nezreagované soli.

Syntéza 0,1 M Zn₄O + 5 % Co

(18. 6. 2013, 20,8 °C, 60,7 %, 985 mbar)

250 ml Et-OH + 0,05 mol Zn (Ac) + 0,0025 mol Co^{II} (Ac) = 0,1 M Zn + 0,005 M Co

V syntéze bylo použito:

- 250 ml Et-OH,
- 5,488 g Zn(Ac)₂·2H₂O,
- 0,3113 g Co(Ac)₂·4H₂O,
- 2,5 ml AcAH,
- 1,0174 g LiOH.

Navážka acetátu zinku a kobaltu byla vsypána do hruškovité baňky o objemu 500 ml. Směs byla zalita nejprve etanolem a pak byl přilít anhydrid kyseliny octové. Směs byla umístěna na Rotavapor a za středně rychlého otáčení v lázni o teplotě 85 °C probíhala reakce 2 hod. 40 min. Ihned po sundání z Rotavaporu byla do prekurzoru přidána navážka hydroxidu lithia. Veškeré pevné části zreagovaly a vznikl čirý růžovo-fialový roztok.

Zkoncentrování roztoku však neproběhlo dobře. Po překročení jisté hranice koncentrace z roztoku vypadla pevná část a roztok změnil barvu na mléčně růžovou. Takový stav je nevratný.

Syntéza 0,1 M Zn₄O + 20 % Co

(12. 6. 2013, 20,1 °C, 70,0 %, 973 mbar)

250 ml Et-OH + 0,05 mol Zn (Ac) + 0,01 mol Co^{II} (Ac) = 0,1 M Zn + 0,02 M Co

V syntéze bylo použito:

- 210 ml Et-OH,
- 5,488 g Zn(Ac)₂·2H₂O,
- 1,2454 g Co(Ac)₂·4H₂O,
- 41,6 ml AcAH,
- 1,5174 g LiOH.

Navážka acetátu zinku a kobaltu byla vsypána do hruškovité baňky o objemu 500 ml. Směs byla zalita nejprve etanolem a pak byl přilít anhydrid kyseliny octové. Směs byla umístěna na Rotavapor a za středně rychlého otáčení v lázni o teplotě 90 °C. Směs získala téměř okamžitě barvu tmavé mangenty. Reakce probíhala 3 hod 10 min. Na stěnách se usadil tmavý prášek v množství nerozpuštěného acetátu. Ihned po sundání z Rotavaporu byla do prekursoru přidána navážka lithia (Zn : Li = 2 : 3). Veškeré pevné části zreagovaly, filtrace 0,4 μm průměr póru.

Zakoncentrování roztoku nevyšlo, při určité míře koncentrace docházelo k vypadávání pevné fáze. Tento krok je nevratný.

Syntéza 0,1 M Zn₄O + 20 % Co

(17. 6. 2013, 22,5 °C, 71,6 %, 975 mbar)

250 ml EtOH + 0,05 mol Zn (Ac) + 0,01 mol Co^{II} (Ac) = 0,1 M Zn + 0,02 M Co

V syntéze bylo použito:

- 250 ml Et-OH,
- 5,488 g Zn(Ac)₂·2H₂O,
- 1,2454 g Co(Ac)₂·4H₂O,
- 2,5 ml AcAH,
- 1,0174 g LiOH.

Do hruškovité baňky o objemu 500 ml byl nalit anhydrid kyseliny octové. Následně byla přisypána navážka acetátu kobaltu a zinku. Směs byla zalita etanolem a umístěna do ultrazvukové lázně, kde získala mléčně růžovou barvu srovnatelnou s obrázkem 10 vlevo. Směs byla umístěna na Rotavapor a za středně rychlého otáčení v lázni o teplotě 80 °C. Během reakce probíhající 3 hod. 10 min. byla pevná fáze v jednom okamžiku téměř celá v roztoku, nicméně nepřešla do roztoku zcela a naopak se část směsi do pevné fáze vrátila. Ihned po sundání z Rotavaporu byla do prekurzoru přidána navážka lithia. 40 ml bylo oddestilováno, ale nenahrazeno novým etanolem. Reagování LiOH bylo velmi pomalé – ponecháno do druhého dne, kdy se však na stěnách uchytila hnědá fáze neznámého charakteru. Tato fáze obsahovala i nezreagované LiOH – koloid byl nestabilní a došlo k vysrážení Zn₄O na stěnách baňky.

4.2.2 Podmínky nanášení

Pro povrch sol-gelovou metodou byla zvolena borosilikátová skla firmy Pyrex. Skla byla předána do skleněného zásobníku, zalita detergentem (ředěný 1 : 10) a 1 hod. ponechána v lázni. Následně byla skla čištěna v ultrazvukové lázni po dobu 15 min., stále ponořená v detergentu. V dalším kroku byl detergent slit, skla několikanásobně propláchnuta deionizovanou vodou a etanolem. Po slití etanolu byla skla zalita acetonem a znovu umístěna do ultrazvukové lázně. Po vyjmutí z lázně byl aceton slit a skla byla zalita spektroskopickým metanolem. Z metanolové lázně byla skla postupně vyjímána a ihned sušena proudem stlačeného vzduchu. Takto očištěná skla byla připravena k povrchu.

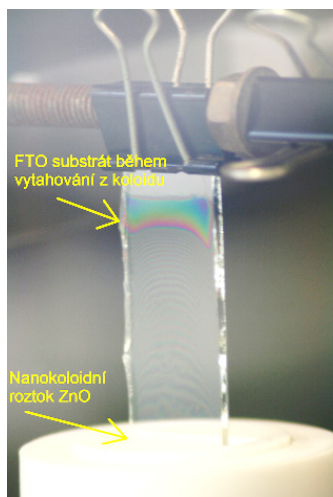
Druhým typem substrátu pro Zn_4O povrchy byla zvolena FTO skla (Fluorine doped Tin Oxide Glass, Sigma - Aldrich). Skla byla dělena diamantovou řezačkou a následným zlomením. Dále byla skla čištěna 3 hod. ponorem v detergentu (neředěném), několikanásobně propláchnuta deionizovanou vodou a nakonec zalita metanolem na 1 hod. Posledním krokem čištění bylo sušení substrátů proudem stlačeného vzduchu.

Samotné pokrývání substrátů proběhlo pomocí aparatury *dip-coater* (Obr. 11 vlevo). Umístěním v plexisklovém boxu je zajištěna bezprašnost prostředí a současně je umožněna kontrola vzdušné vlhkosti (Obr. 11 uprostřed). Ovládací panel (Obr. 11 vpravo) umožňuje přesné nastavení rychlosti vytahování substrátu z nanokoloidního roztoku. Rychlost vytahování substrátu z koloidu a míra okolní vlhkosti určuje tloušťku a kvalitu nanosené vrstvy.



Obr. 11.: Dip-coater, kontrola vlhkosti a teploty, ovládací panel rychlosti a směru pohybu ramene dip-coateru.

Skleněná deska je před ponorem k *dip-coateru* připevněna tak, aby její podélná osa byla kolmá na hladinu zvoleného nanokoloidu (Obr. 12). Nanokoloid je před nanášením vlit do speciální teflonové nádoby, hladina koloidu má obdélníkový profil z důvodu sjednocení vlivů povrchového napětí působícího na plochu skleněného substrátu.



Obr. 12.: Detail uchycení skla při procesu pokrývání nanočásticemi Zn_4O .

Na pyrexové substráty byla nanesena vrstva pokryvu Zn_4O (Li), resp. Zn_4O (K) (Tab. 3). Skla byla pokryta jednou vrstvou, žíhána v peci při teplotě 200 °C po dobu 30 min. a spékána při teplotě 450 °C po dobu 30 min.

Tab. 3: Podmínky tažení vybraných substrátů z koloidu 0,1 a 0,2 M Zn_4O (K) a koloidu 0,1 a 0,2 M Zn_4O (Li).

Název	Typ koloidu; C [M]	Rychlost [cm/min]	H [%]	Název	Typ koloidu; C [M]	Rychlost [cm/min]	H [%]
Zn3	0,1 Zn_4O (K)	12	34,2	Zn7	0,1 Zn_4O (Li)	12	35,4
Zn4	0,1 Zn_4O (K)	24	32,9	Zn8	0,1 Zn_4O (Li)	24	36,2
Zn5	0,2 Zn_4O (K)	12	35,8	Zn9	0,2 Zn_4O (Li)	12	36,2
Zn6	0,2 Zn_4O (K)	24	37,3	Zn10	0,2 Zn_4O (Li)	24	36,8

Pro nanášení vícenásobných vrstev (Tab. 4) byl použit koloid 0,1 M Zn_4O (Li), 0,1 M Zn_4O + 5 % Co. Mezi jednotlivými vrstvami byla skla žíhána v peci při teplotě 250 °C po dobu 10 min. Konečné spékání proběhlo v kombinaci 30 min. žíhání na 250 °C a 30 min. na 450 °C. Skla Zn11 a Zn16 byla pokryta v 0,5 M Zn_4O (Li).

Tab. 4: Podmínky tažení vybraných substrátů z koloidu 0,1 M Zn₄O, 0,1 M Zn₄O + 5 % Co a 0,5 M Zn₄O (Zn11 a Zn16).

Název	<i>H</i> [%]; Rychlost [cm/min]	<i>H</i> [%]; Rychlost [cm/min]	<i>H</i> [%]; Rychlost [cm/min]	<i>H</i> [%]; Rychlost [cm/min]	typ poslední vrstvy
Zn11	31,1 %; 24				
Zn12	33,5 %; 24	24,6 %; 24	27,2 %; 24	28,9 %; 24	ZnO + 5 % Co
Zn13	32,8 %; 24	24,7 %; 24	33,8 %; 24	32,8 %; 30	ZnO + 5 % Co
Zn14	31,3 %; 24	26,3 %; 24	35,1 %; 24	34,9 %; 18	ZnO + 5 % Co
Zn15	33,5 %; 24	28,2 %; 24	39,7 %; 12		
Zn16	24,4 %; 20				

Na FTO substráty (Tab. 5) byla nanášena jedna, případně tři vrstvy pokryvu Zn₄O (Li), mezi jednotlivými vrstvami byla skla žíhána 30 min. při teplotě 250 °C, konečné spékání proběhlo při teplotě 450 °C po dobu taktéž 30 min.

Dopování skel kobaltem, resp. niklem probíhalo následovně: Skla se třemi vrstvami 0,1 M Zn₄O (Li) byla uchycena na aparaturu *dip-coater* a ponořena do prekurzoru

30 ml 0,1 M Zn₄O + (0,149 g Co(Ac).4H₂O + 2 ml M-OH),

resp.

30 ml 0,1 M Zn₄O + (0,149 g Ni(Ac).4H₂O + 2 ml M-OH).

V prekurzoru byla skla ponechána 180 s, kdy docházelo k infiltraci pórů Zn₄O vrstvy prekurzorem. Dalším krokem bylo zapnutí magnetického míchání a do prekurzoru bylo přilito 0,1258 g LiOH rozpuštěného ve 2 ml M-OH. Po dobu dalších 180 s probíhala kondenzace nanočástic v prekurzoru a v pórech Zn₄O vrstvy. Rychlost vytahování substrátu z koloidu byla 3 cm/min. Takto dopované substráty byly opět umístěny do pece a žíhány 15 min. na 350 °C s následným spékáním 15 min. na 450 °C.

Tab. 5: Podmínky tažení vybraných substrátů z koloidu 0,1 M Zn₄O (Li) a dopování 20 % Co resp. 20 % Ni.

Název	<i>H</i> [%]; Rychlost [cm/min]	<i>H</i> [%]; Rychlost [cm/min]	<i>H</i> [%]; Rychlost [cm/min]	typ dopování	<i>H</i> [%]; Rychlost [cm/min]
FTO1	32,4 %; 20	28,7 %; 20	26,7 %; 20	Zn ₄ O + 20 % Co	28,9 %; 3
FTO2	32,5 %; 20	29,7 %; 20	26,4 %; 20	Zn ₄ O + 20 % Ni	28,9 %; 3
FTO3	33,1 %; 20	30,6 %; 20	27,4 %; 20	Zn ₄ O + 20 % Ni	32,8 %; 3
FTO4	34,2 %; 20	31,0 %; 20	26,4 %; 20	Zn ₄ O + 20 % Co	34,9 %; 3
FTO5	28,8 %; 10				
FTO6	30,9 %; 15				
FTO7	31,9 %; 20				

4.3 Magnetronové naprašování přes masku

Příprava substrátů a samotné naprašování materiálu probíhalo za stejných podmínek jako tvorba planárních vrstev. Na očištěný substrát byla před vložením do komory navíc přichycena litografická maska tak, aby její povrch dobře přiléhal k očištěnému substrátu. Takto připravený podklad byl vložen do komory naprašovací aparatury a byl zahájen proces naprašování materiálu podle výše zmíněných podmínek a pořadí uvedeného v Tab. 2, ve sloupcích IV a V. Použity byly kovové mřížky pod vzorky pro TEM, konkrétně G200 Gilder Grids, 200 mesh, 3.05 mm O. D., Center and Rim-Mark, Copper, se základní mřížkovou konstantou 200 μm, a kovová mřížka s tenkou uhlíkovou membránou Quantifoil R 3,5/1 Cu-200QC3/1, Cu grid, 200 mesh, mřížka se základní mřížkovou konstantou 200 μm a uhlíkovou membránou o mřížkové konstantě přibližně 5 μm a kruhovými otvory o průměru cca 3,5 μm.

4.4 Strukturování substrátu SPM

Hlavní metodou pro tvorbu nanostruktur využitím SPM byla zvolena LAO-AFM. Substrát byl upevněn na planární podklad a umístěn do držáku vzorku přístroje Ntegra Aura. Při provádění oxidační litografie byly použity hroty NSG10/Au a DCP20. Míra relativní vzdušné vlhkosti pro optimální průběh oxidační litografie byla udržována

v intervalu 54–78 %. Samotné vložení hrotu a nastavení v ovládacím programu systému probíhá identicky jako v případě měření pomocí AFM. Po přiblížení hrotu k povrchu byl tento povrch skenován v semikontaktním režimu. Byla vybrána oblast vhodná pro litografii a přístroj byl přepnut do kontaktního režimu AFM. V okně ovládacího programu byla vybrána záložka „Litografie“. Prováděna byla litografie vektorového typu. Linie obrazců jsou tedy široké jeden bod, což odpovídá stopě zanechané hrotem při oxidaci na jednom místě po zvolenou dobu. Po ukončení procesu litografie byl povrch skenován v kontaktním režimu AFM.

Silová litografie byla testována na všech substrátech. Studium této metody nebylo komplexní, jednalo se vždy o označení upravované oblasti, které je pozorovatelné zabudovaným objektivem v přístroji Ntegra. Účelem byla lokace oxidační litografie prováděné v této oblasti na substrátu, například po výměně pracovního hrotu mezi LAO a MFM.

Substrát – křemíkový wafer

Pro použití LAO na materiálech, na kterých proces oxidace neprobíhá zcela snadno a přirozeně, bylo zkoumáno chování procesu oxidační litografie pro materiál, který je možno oxidovat v běžných laboratorních podmínkách. Pro tyto účely byl zvolen křemíkový substrátový disk. Povrch křemíku reaguje se vzdušnou vlhkostí za vzniku tzv. nativní vrstvy oxidu křemíku stejně jako materiály zkoumané v kapitole 2.1. Tato vrstva je silná přibližně 2 nm a pro provádění oxidační litografie byla odstraněna leptáním substrátu v kyselině fluorovodíkové. Pro přípravu povrchu křemíkového disku byl tento vystaven působení 20 % HF po dobu 2 min. Po neutralizaci povrchu z chemické lázně byl ošetřený substrát upevněn na planární podklad a na křemíkovém povrchu byla provedena studie výšky oxidační stopy pro dobu trvání (100 μ s–2000 μ s) působení přiloženého napětí a pro různou velikost tohoto napětí (-6– -10 V) za podmínek vzdušné vlhkosti v intervalu 54–60 %.

Substrát - tenké kovové vrstvy:

Vektorová LAO v semikontaktním režimu byla prováděna pro různou dobu působení 500–2000 μ s a přiloženého napětí -2–8 V, při uměle zvýšené vlhkosti v rozmezí 65–78 %. LAO byla prováděna na vrstvách následujícího složení:

- 110 nm Co,
- 20 nm Fe,

- 20 nm Fe/5 nm Co, kde Co tvoří ochrannou vrstvu před oxidačními vlivy prostředí, takže vrstva Fe je chráněna a tudíž schopna kontrolované oxidace,
- 5 nm Co/5 nm Fe/5 nm Co, na kterém byla měřena navíc změna magnetické odezvy zapříčiněná působením oxidační litografie.

Pro měření magnetických změn povrchu SPM v režimu MFM byl pak použit hrot NSG01/Co.

Substrát – Zn₄O

Byla prováděna silová litografie na povrchu Zn₄O kondenzovaným za přítomnosti LiOH a Zn₄O dopovaném Co a Zn₄O dopovaném Ni (Tab. 5) při použití hrotu DCP20 a nastavení působící síly až 35 nA v čase po dobu až 2 000 ms.

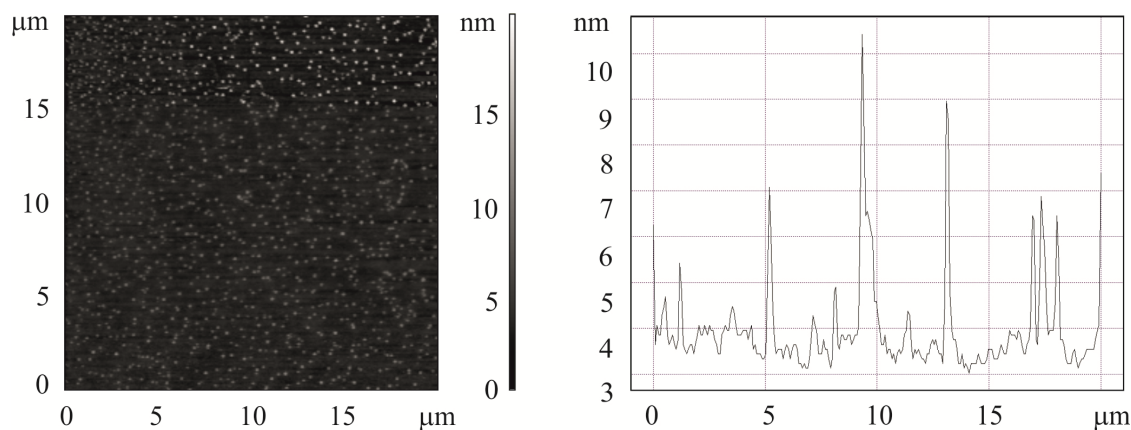
5. Výsledky I

K morfologické a topografické charakterizaci jednotlivých vzorků byl využit SEM VEGA 3 LMU firmy Tescan, umožňující i spektrografická měření materiálového složení vzorku a mikroskop skenující sondou Ntegra Aura firmy NT-MDT v režimu mikroskopie atomárních sil (AFM). Charakterizace magnetických vlastností vzorků byla provedena měřením magnetického gradientu mikroskopii magnetických sil v režimu dvojího skenování, kdy je topografie vzorku snímána v poklepovém režimu AFM. Magnetický kontrast je získán přeskenováním řádku již zaznamenaného měření topografie pomocí fázového posunu nebo frekvence raménka v jisté, předem stanovené výšce nad povrchem vzorku. V našich měřeních tato výška byla nastavena na 80 nm. Změny magnetické odezvy způsobené změnou ve složení vzorku byly zobrazeny proměřením hysterezních křivek využitím MOKE

Tenké vrstvy připravené magnetronovým naprašováním byly charakterizovány SEM, AFM, jejich magnetická odezva pak byla studována pomocí Kerrova jevu.

5.1 Substráty – magnetronové naprašování

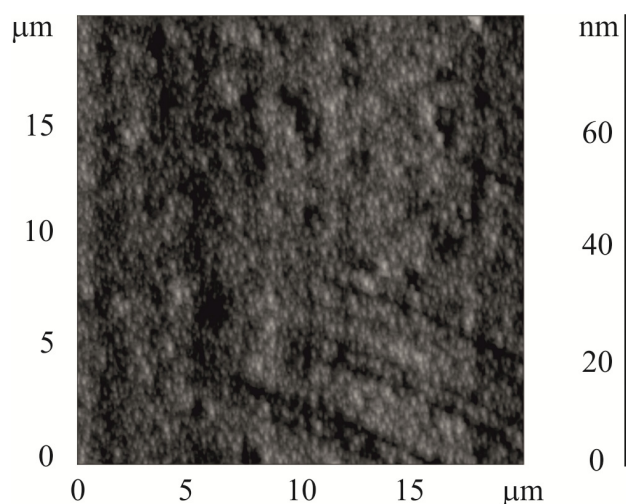
Pro využití LAO byly magnetronovým naprašováním připraveny povrchy čistého Fe (Obr. 13) a čistého Co (Obr. 14).



Obr. 13.: AFM záznam 20 nm naprašného Fe na laboratorním skle (vlevo) a příklad průběhu topografie v jednom řádku (vpravo).

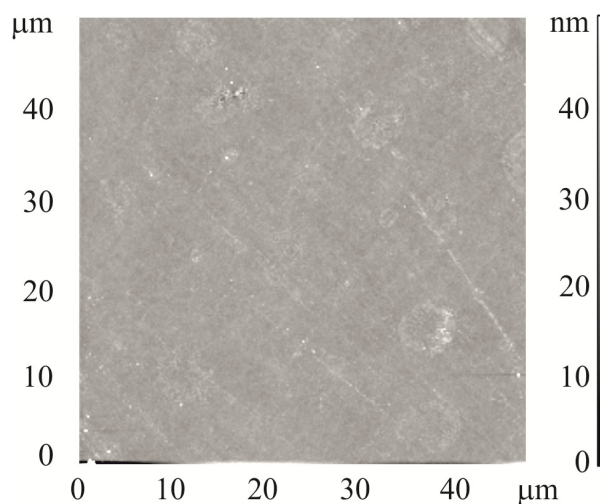
Substrát s naneseným Fe byl vystaven oxidačním vlivům okolního prostředí po dobu tří dnů. Povrch je hladký, vyskytují se na něm výstupky výšky cca 4–8 nm. Obdobný povrch byl naměřen i v případě samostatně nanesené vrstvy Cu.

Samostatně nanesený čistý Co je zobrazen na Obr. 14. Jde o vrstvu nanesenou na laboratorním skle, silnou 5 nm. Struktura povrchu je obdobná i pro vrstvy samostatně naneseného Co vyšších než 100 nm.



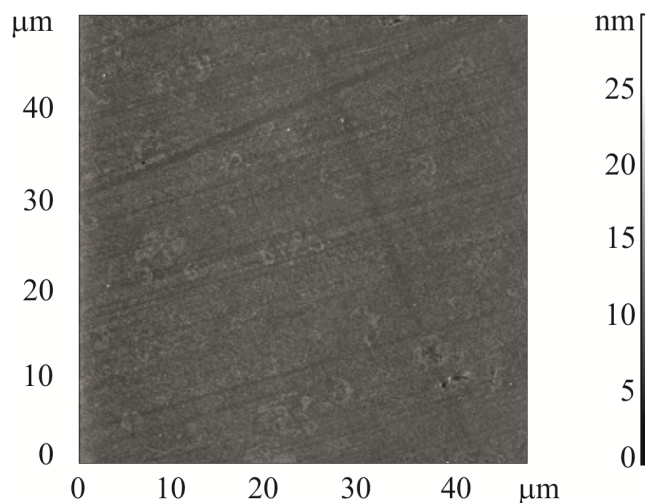
Obr. 14.: AFM záznam 5 nm naprášeného Co na laboratorním skle.

Naprašovaný Co má tendence k seskupování do kupolovitých útvarů. V kombinaci s jiným naprášeným podkladem, konkrétně 20 nm Fe převrstvenými 5 nm Co (Obr. 15) je vrstva hladká, tendence Co k seskupování nebyly pozorovány.



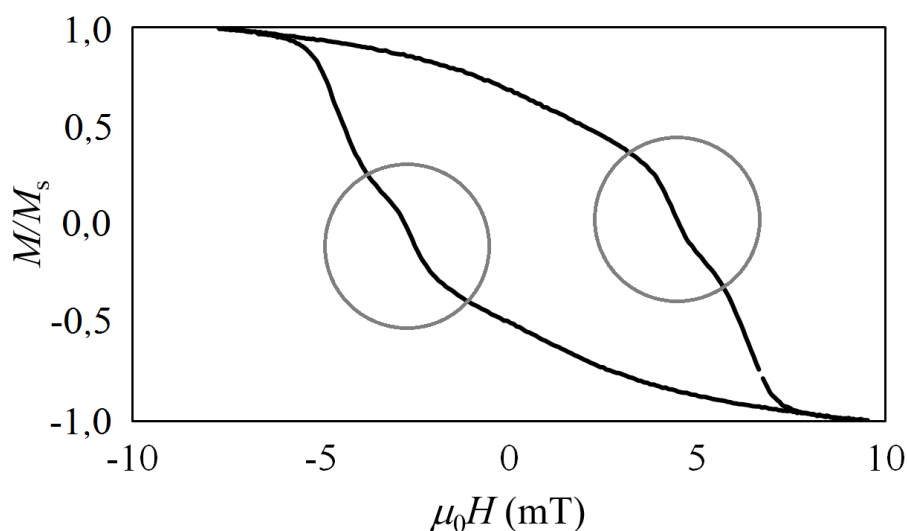
Obr. 15.: AFM záznam 20 nm Fe naprášených na laboratorním skle a převrstvených 5 nm Co.

Další variací na vrstvený materiál byla kombinace 5 nm Co s 5 nm Fe a 5 nm Co (Obr. 16). Povrch v tomto případě více kopíruje základní substrát, artefakty na povrchu pozorovatelné na obrázku jako světlé kruhové struktury jsou častější, ale menší než v předchozím případě.



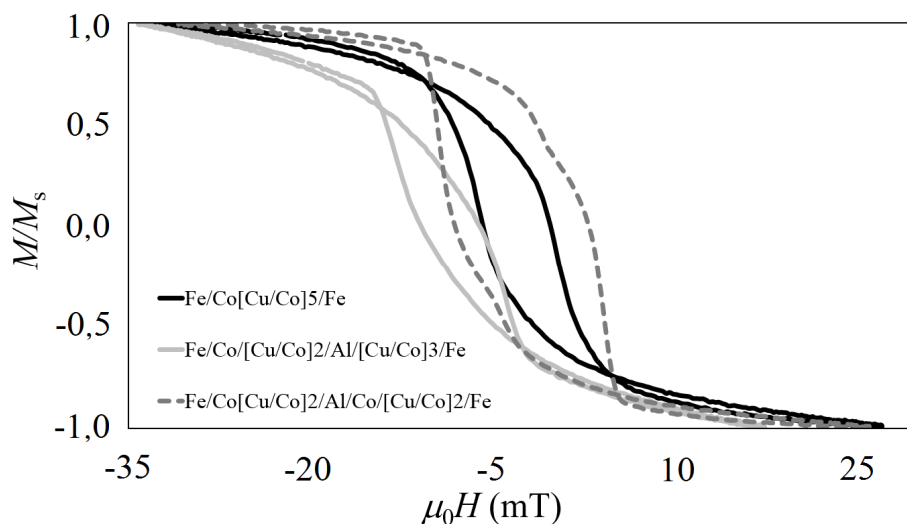
Obr. 16.: AFM záznam navrstvených 5 nm Co/5 Fe/5 Co na laboratorním skle.

Za účelem zjištění změny magnetické odezvy způsobené změnou kombinovaných materiálů byly naprašováním připravené substráty podle Tab. 2, sloupce I–III. Na Obr. 17 je záznam hysterezní křivky měřené pro naprašovanou kombinaci Fe/Co/[Cu/Co]₅/Fe, která byla pro účely této práce brána jako výchozí kombinovaný vícevrstevný materiál.



Obr. 17.: Výchozí kombinovaný materiál Fe/Co/[Cu/Co]₅/Fe, „schody“ jsou způsobeny různou koercivitou Fe a Co.

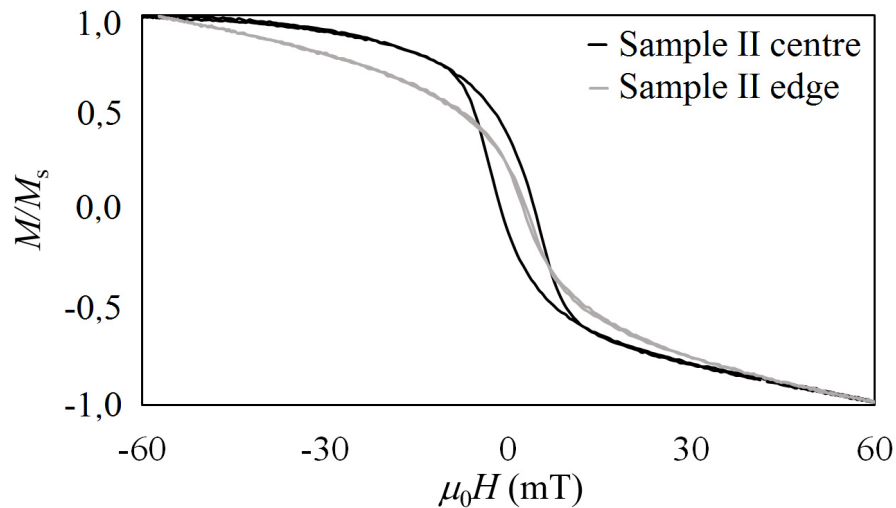
Pro extrémně malá pole lze pozorovat na hysterezní křivce „schod“, který odpovídá různým koercivitám kobaltu a železa. Na Obr. 18 jsou záznamy hysterezních křivek pro materiály $\text{Fe/Co/[Cu/Co]}_5\text{/Fe}$, $\text{Fe/Co/[Cu/Co]}_2\text{/Al/[Cu/Co]}_3\text{/Fe}$ a $\text{Fe/Co/[Cu/Co]}_2\text{/Al/Co/[Cu/Co]}_2\text{/Fe}$.



Obr. 18.: Hysterezní křivky Kerrova jevu pro vzorky $\text{Fe/Co/[Cu/Co]}_5\text{/Fe}$ (plná černá), $\text{Fe/Co/[Cu/Co]}_2\text{/Al/[Cu/Co]}_3\text{/Fe}$ (plná šedá) a $\text{Fe/Co/[Cu/Co]}_2\text{/Al/Co/[Cu/Co]}_2\text{/Fe}$ (přerušovaná šedá).

Ze záznamu je patrný posuv hysterezní křivky materiálu $\text{Fe/Co/[Cu/Co]}_2\text{/Al/[Cu/Co]}_3\text{/Fe}$ směrem k zápornému pólu externího magnetického pole. Vzorek $\text{Fe/Co/[Cu/Co]}_2\text{/Al/Co/[Cu/Co]}_2\text{/Fe}$ ve srovnání se vzorkem $\text{Fe/Co/[Cu/Co]}_5\text{/Fe}$ však vykazuje nárůst koercivního pole, což je dáno nahrazením tenké vrstvy Cu více jak dvojnásobně silnou vrstvou Al, resp. Al_2O_3 .

Na následujícím obrázku (Obr. 19) jsou hysterezní křivky změřené pro $\text{Fe/Co/[Cu/Co]}_2\text{/Al/[Cu/Co]}_3\text{/Fe}$ (Sample II) naneseném na laboratorním skle. Substrát byl po vyjmutí z naprašovací komory změřen v pozici blízké středu držáku vzorku a také v pozici kraje držáku vzorku.

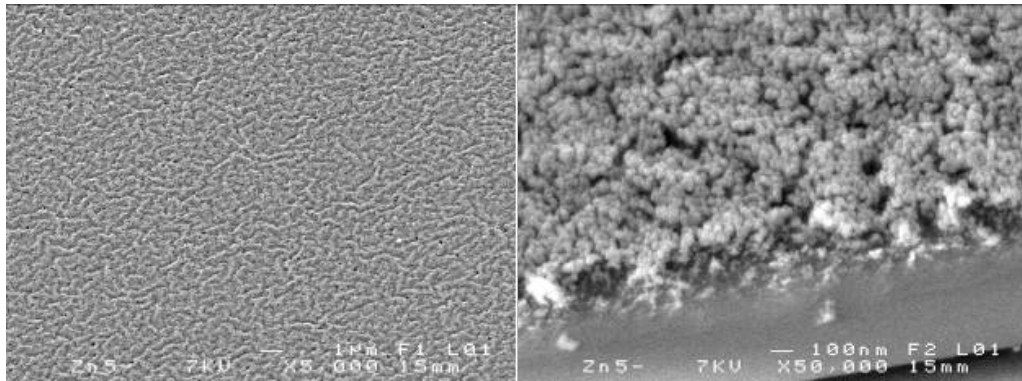


Obr. 19.: $Fe/Co/[Cu/Co]_2/Al/Co/[Cu/Co]_2/Fe$, černá křivka charakterizuje vzorek blíže středu naprašovacího terče, šedá křivka charakterizuje vzorek stejného složení, ale umístěný na okraji naprašovacího stolku.

Rozdíl mezi těmito dvěma křivkami spočívá v nesymetrii naprašovacího procesu – hodnoty tloušťek jednotlivých vrstev pro šedou křivku jsou menší a vrstvy jsou pravděpodobně nehomogenní.

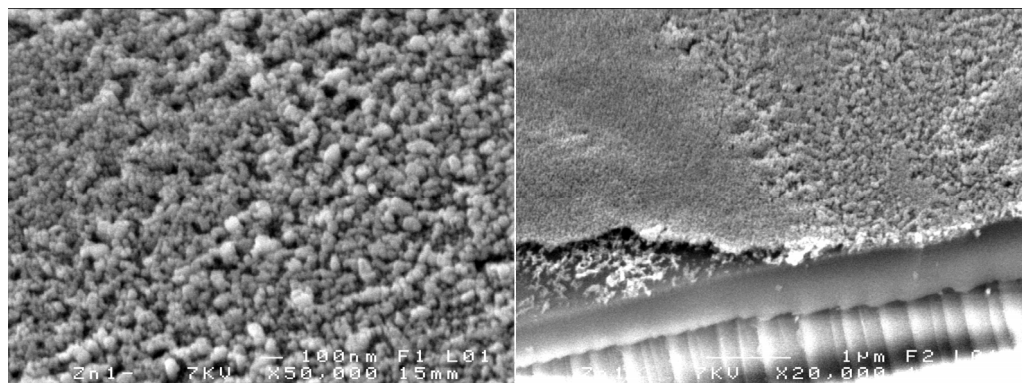
5.2 Substráty – dip-coating

Výsledné povrchy se liší pro různé rychlosti tažení substrátu z koloidu, pro různé molarity i pro různé dopanty. Pro ilustraci těchto rozdílů jsou na obrázcích 20–22 uvedeny záznamy SEM. Na Obr. 20 je zobrazena vrstva 0,5 M Zn_4O koloidu kondenzovaného LiOH, na pyrexovém substrátu taženém z koloidu rychlostí 20 cm/min. žíhaném při 250° C po dobu 30 min. a spékaném při 450 °C po dobu 30 min.



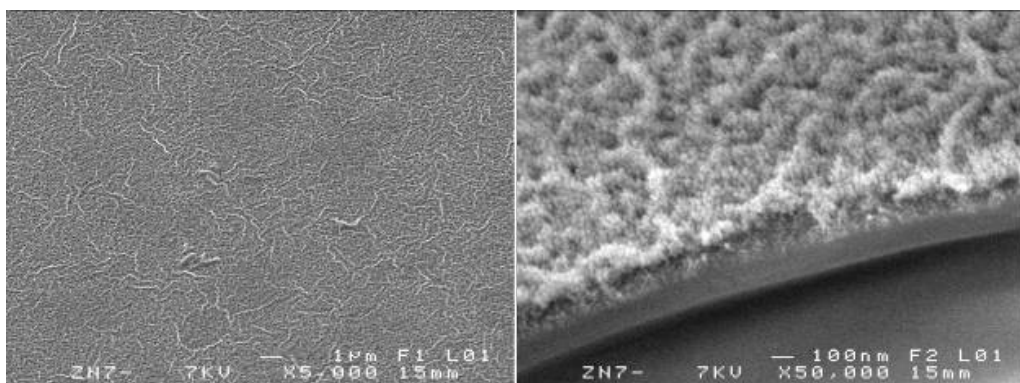
Obr. 20.: Pokryv 0,5 M Zn_4O (LiOH), 20 cm/min., jedna vrstva; 250 °C/30 min. + 450 °C/30 min.

Výsledná vrstva je pórovitá, ale stejnorodá, výška vrstvy je proměnná, přibližně 150 nm. Na Obr. 21 je záznam 0,2 M Zn_4O koloidu kondenzovaného za přítomnosti KOH, na pyrexovém substrátu taženém z koloidu rychlostí 24 cm/min., žíhaném při 200 °C po dobu 30 min. a spékaném při 450 °C po dobu 30 min.



Obr. 21.: Pokryv 0,2 M Zn_4O (K), 24 cm/min., jedna vrstva; 200 °C/30 min. + 450 °C/30 min.

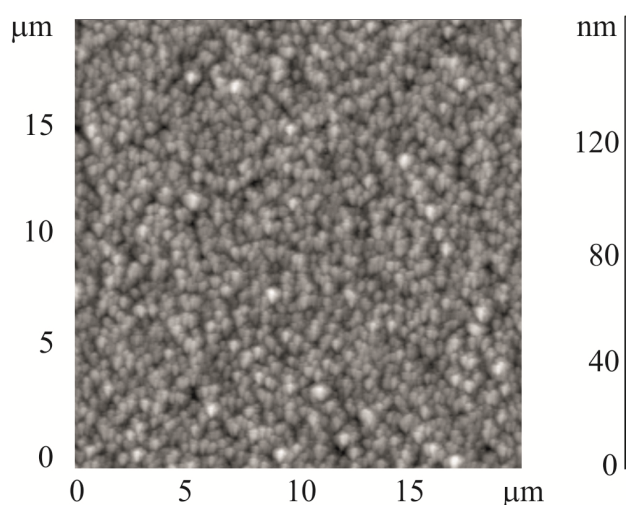
Výsledkem je nestejnorodá vrstva o výšce přibližně 100 nm. Samotné struktury jsou hrubší než v případě Zn_4O (Li). Na Obr. 22 je patrný vliv dopantu Co na jemnost struktury. Na záznamu jsou 3 vrstvy 0,1 M Zn_4O (Li) na pyrexovém substrátu taženém rychlostí 24 cm/min. a žíhané při 250 °C po dobu 30 min. Čtvrtá vrstva je tvořena při rychlosti tažení 30 cm/min. z 0,1 M Zn_4O + 5 % Co koloidem kondenzovaným LiOH, spékaná při teplotě 450 °C po dobu 30 min.



Obr. 22.: Pokryv 0,1 M Zn₄O (LiOH), 3x24 cm/min., 0,1 M Zn₄O + 5 % Co (LiOH) 1x30 cm/min.; žihání 250 °C/30 min., spékání 450 °C/30 min.

Výška vrstvy je přibližně 120 nm. Povrch je makroskopicky podobný povrchu samostatně naneseného 0,5 M Zn₄O (Li), samotná jeho struktura je však jemnější.

Pro účely SFL jsou dále uvedeny AFM snímky konkrétních povrchů Zn₄O, na kterých byla silová litografie prováděna. Na Obr. 23 je substrát FTO pokrytý jednou vrstvou 0,1 M Zn₄O (LiOH), při rychlosti tažení 20 cm/min., žihanou při 250 °C po dobu 30 min., spékanou při 450 °C 30 min.

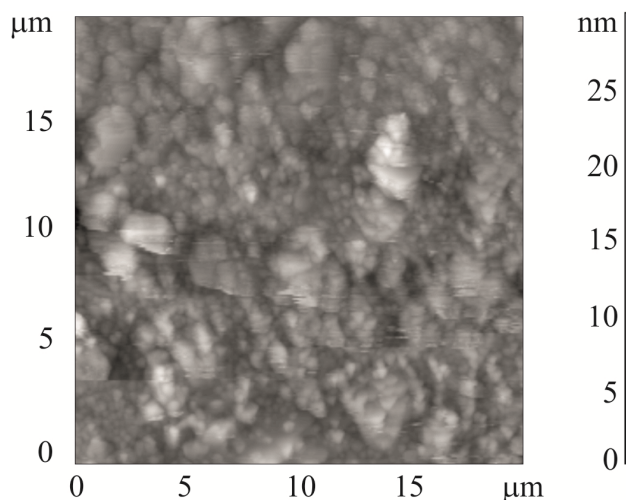


Obr. 23.: AFM záznam pokryvu 0.1 M Zn₄O (LiOH), 20 cm/min., jedna vrstva; 250 °C/30 min. + 450 °C/30 min.

Měření AFM vrstvy dává velmi přesnou představu o topografickém profilu povrchu, především v ose z. V případě povrchu na Obr. 23 byl topografický rozdíl výšek struktur cca 100 nm.

Na Obr. 24 je AFM záznam povrchu 3 vrstev Zn₄O (LiOH) žihaných při 250 °C 30 min. dále dopovaný 20 % Co a spékaný nejprve 15 min. při 350 °C a následně

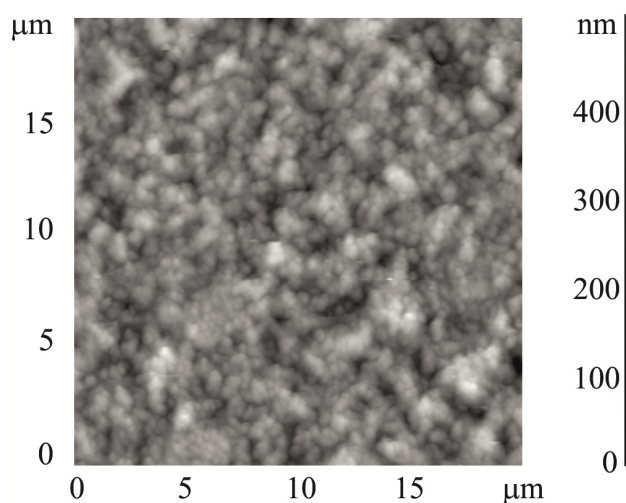
15 min. při 450 °C. Pro měření byla vybrána oblast s největším podílem malých struktur.



Obr. 24.: AFM záznam povrchu 0,1 M Zn₄O (LiOH), 3x24 cm/min., 0,1 M Zn₄O + 20 % Co (LiOH) 1x30 cm/min.; žihání 250 °C/30 min., spékání 350 °C/15 min. + 450 °C/15 min.

Topografický rozdíl výšek je až cca 400 nm, povrch je značně různorodý, jemnost struktury pozorovaná v případě, kdy 5 % Co bylo zakomponováno přímo v již kondenzovaném koloidu, se zde projevuje taktěž.

Na Obr. 25 je AFM záznam povrchu 3 vrstev Zn₄O (Li) žiháných při 250 °C 30 min. Vrstvy jsou dopovány 20 % Ni a spékány nejprve 15 min. při 350 °C a následně 15 min. při 450 °C.



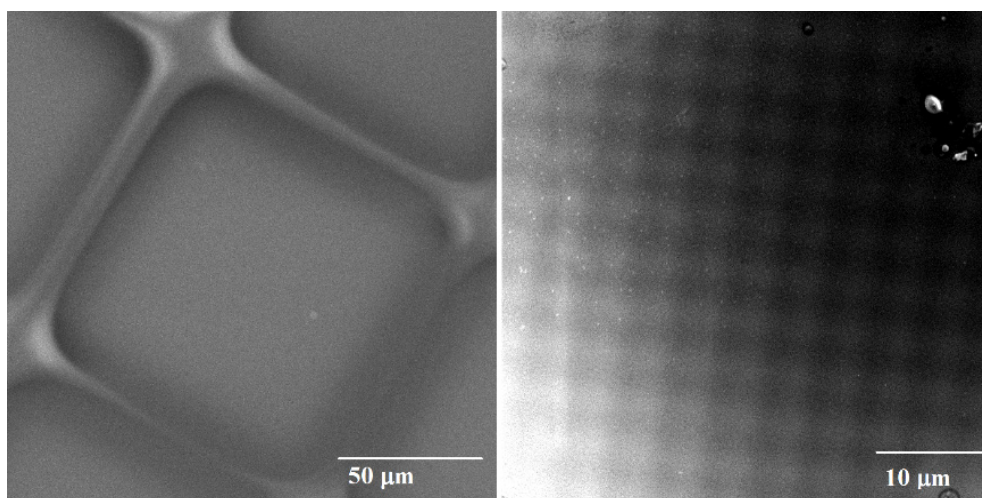
Obr. 25.: AFM záznam 0,1 M Zn₄O (Li) 3x24 cm/min., 0,1 M Zn₄O + 20 % Ni (Li) 1 x 30 cm/min.; žihání 250 °C/30 min., spékání 350 °C/15 min. + 450 °C/15 min.

Výška struktur dosahuje až cca 400 nm, tvar struktur vychází ze samotného Zn₄O, není zde pozorovaná deformace a makroskopické shluky jako v případě dopování Co.

5.3 Struktury – litografie přes šablonu

Byly vytvořeny struktury jednak naprašováním kompozitního materiálu přes masku a jednak působením LAO na připravených substrátech.

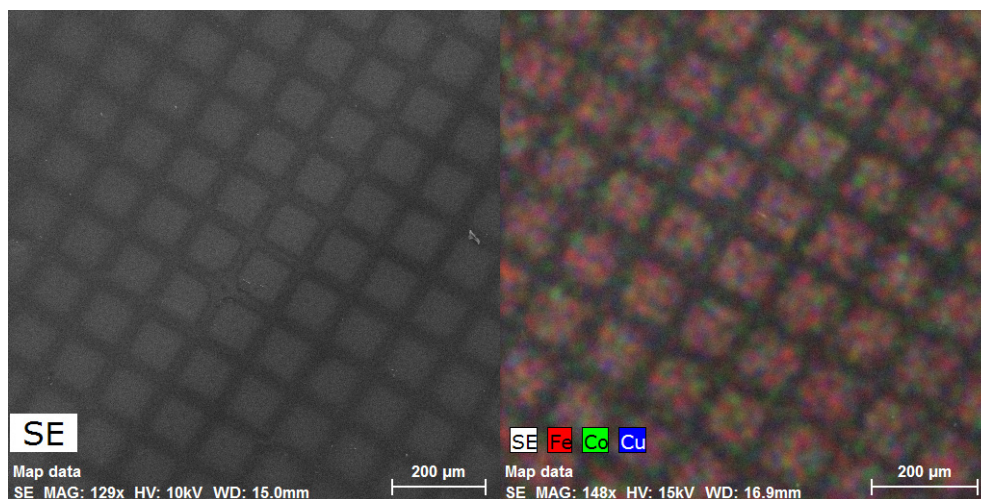
Na spodních obrázcích můžete vidět snímky ze SEM naprašované struktury přes masku G200 (Obr. 26 vlevo – Tab. 2, "Maska IV") a přes masku Quantifoil R 3.5 / 1 (Obr. 26 vpravo – Tab. 2, "Maska V").



Obr. 26.: SEM snímek naprašované struktury přes masku G200 (vlevo – "Maska IV") a přes masku Quantifoil R 3.5 / 1 (vpravo – "Maska V").

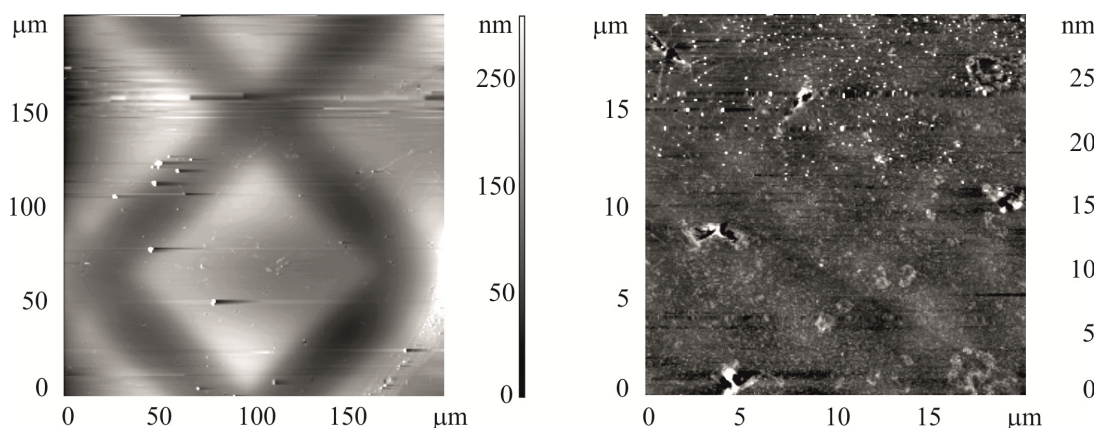
Rozměry struktury vlevo a v závorce rozměry masky G200 udávané výrobcem jsou následující: Pitch 120 µm (125 µm), Hole width 92 µm (90 µm), Bar width 34 µm (35 µm). Ze záznamu a měření je patrné, že naprašovaná struktura nemá dobrou integritu – zborcené kraje. Během měření vzorku „Maska V“ v SEM byly pozorovány fragmenty blány typu Quantifoil, která se zhroutila ještě před dokončením naprašování.

Na Obr. 27 jsou snímky ze SEM pro „Maska IV“. Materiálová analýza probíhala současně s měřením povrchu naprašované struktury.



Obr. 27.: SEM mřížky naprášené přes G200 (vlevo) a materiálové složení potvrzené analýzou EDX (vpravo).

Prvková analýza potvrdila rozložení materiálů do mřížky, měření vzdáleností odpovídá parametrům masky.

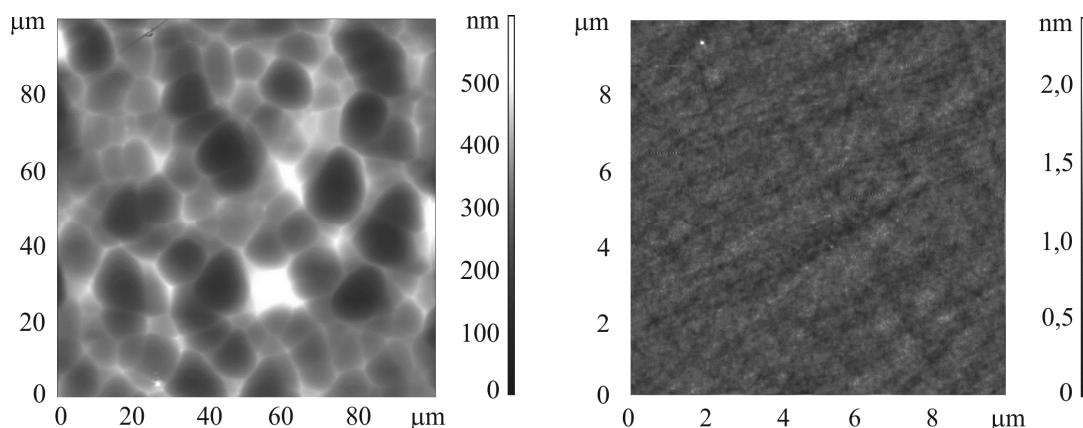


Obr. 28.: AFM snímky struktury naprášené přes masku G200 (vlevo – "Maska IV") a Quantifoil R 3.5 / 1 (vpravo – "Maska V").

Z měření mikroskopii atomárních sil (Obr. 28 vlevo) byl stanoven výškový rozdíl naprášené struktury čtverce a místem zakrytým mřížkou na 40 nm, což odpovídá součtu naprášeného množství materiálu v jednotlivých vrstvách podle Tab. 2. Výška kulové struktury vzorku vpravo je 2–4 nm na místo předpokládaných 50 nm, z čehož lze soudit, že ke zborcení membrány masky došlo záhy po započetí naprašování.

5.4 Struktury – LAO

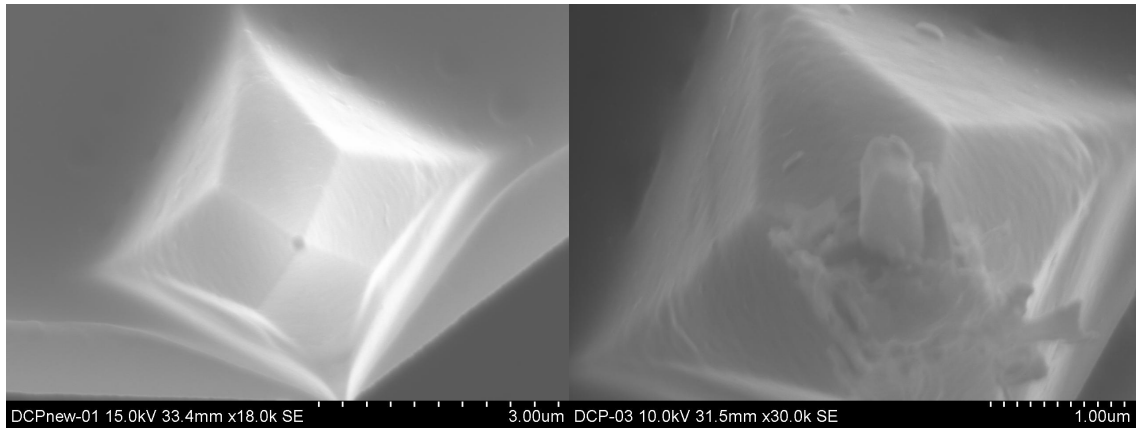
LAO byla testována na křemíkovém substrátu. Při čištění takového substrátu bylo použito 40% HF po dobu 5 min. Výsledkem bylo významné zdrsnění povrchu (Obr. 29 vlevo).



Obr. 29.: Si wafer po leptání 40% HF (vlevo), po leptání 20% HF.

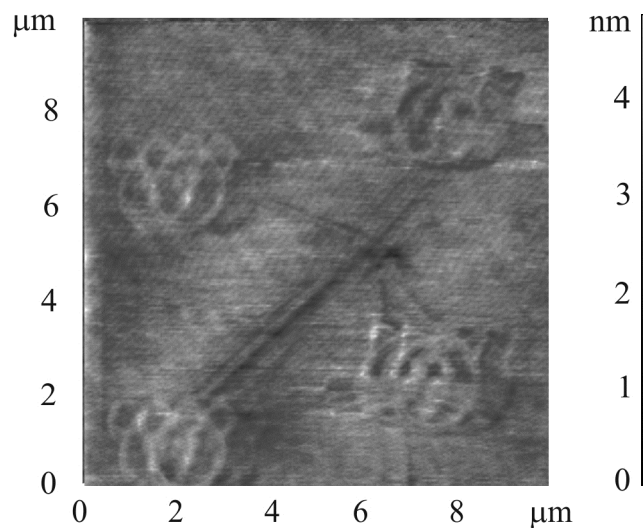
Vysoká drsnost ztěžuje pohyb sondy AFM. Dochází k přerušení kontaktu sondy s povrchem. Při koncentraci 20% HF a leptacího času 2 min. byl povrch křemíkového waferu zbaven nativní vrstvy SiO₂. Současně dosahovaly nerovnosti povrchu výšky cca 0,5 nm (Obr. 29 vpravo). Litografie pomocí oxidace na takovém povrchu probíhala bez problémů. Při pokusech provádět oxidační litografii se dále ukázalo, že hroty NSG10/Au nejsou vhodné pro tuto aplikaci. K oxidaci docházelo spíše náhodně a nepodařilo se nalézt takové nastavení sestavy, aby litografie s jistotou proběhla. Proto byla dále litografie prováděna s hrotem DCP20, který se ukázal jako spolehlivý. Během testů na křemíkovém podkladu byly pozorovány i různé artefakty zobrazení a tvorby struktur.

Pomocí SEM byly pořízeny snímky hrotu DCP20 před a po provedení litografie (Obr. 30).



Obr. 30.: SEM snímek nového hrotu DCP20 a snímek poškozeného hrotu DCP20.

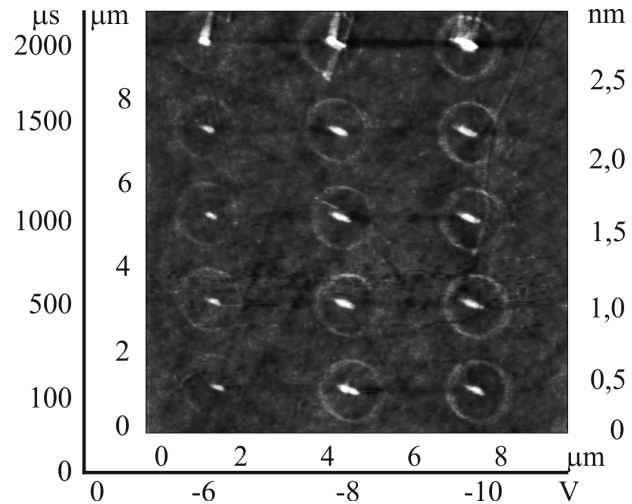
Na Obr. 30 vpravo je patrná deformace vzniklá pravděpodobně v průběhu oxidační litografie, a to v důsledku opotřebení hrotu prací v kontaktním režimu. Možný vliv má i přiložené napětí a proces oxidace/redukce, který v systému probíhá. Na snímku je také patrné „ztrojení“ hrotu. Tato deformace měla vliv na vznik „násobné“ litografie (Obr. 31), avšak vliv na pořízení skenu takto upraveného povrchu nebyl pozorován. Důvodem může být menší citlivost AFM v kontaktním režimu na kvalitu hrotu pro dané rozlišení obrazu.



Obr. 31.: AFM kontrolní snímek litografie s patrným zdvojením až ztrojením původního motivu.

Pro získání představy o vhodném nastavení parametrů byl pořízen záznam vektorové litografie motivů kolečka při různých velikostech přiloženého napětí a doby působení (Obr. 32). Jako předloha pro litografii byla zvolena série postupně litografovaných kruhů, takže pro každé napětí a čas byla vytvářena litografie pouze

jednoho z nich. Jejich pozici určovala mřížka bodů, která byla naopak neměnná po dobu provádění všech 15 oxidací substrátu. Litografie byly provedeny za vzdušné vlhkosti 54,0 % při teplotě 24,9 °C. Na vodorovné ose je vyneseno napětí, při kterém byly litografie jednotlivých kruhů prováděny.



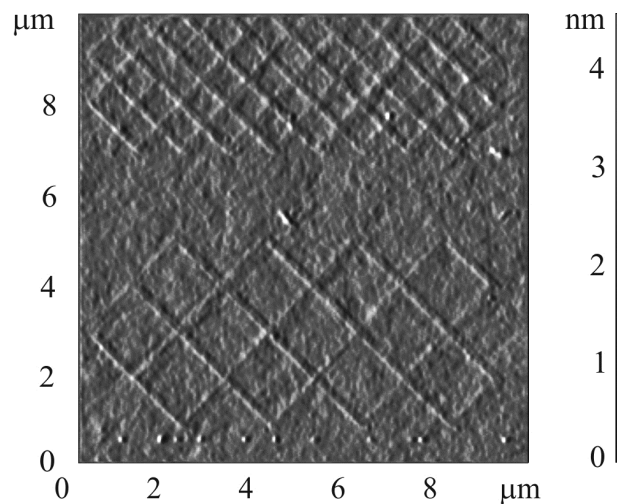
Obr. 32.: Kontrolní snímek série litografovaných motivů kruhu za různých nastavení parametrů přiloženého napětí a délky jeho působení na jeden bod.

Svislá osa vypovídá o době, po jakou bylo dané napětí přiloženo na jeden bod motivu. Z Obr. 32 je patrné, že nejméně výrazná oxidační stopa byla vytvořena při napětí -6 V v čase 100 μ s, zatímco při napětí -8 V bylo dosaženo dobrých výsledků s drobnými chybami a při napětí -10 V byly stopy oxidace spojitě po celém obvodu kruhů. Výšky jednotlivých oxidačních stop [nm] v závislosti na přiloženém napětí [V] a délce působení [μ s] jsou uvedeny v následující tabulce.

Tab. 6: Výšky jednotlivých oxidačních stop [nm] v závislosti na přiloženém napětí [V] a délce jeho působení [μ s] na jeden bod litografie.

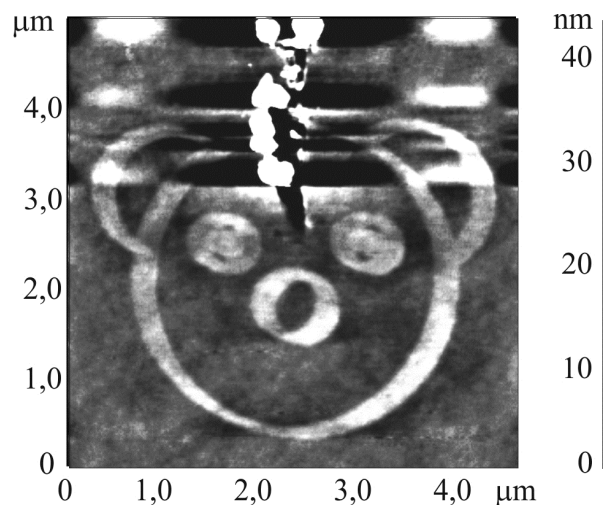
U [V] \ Čas [μ s]	-6	-8	-10
2000	0,43	0,54	0,64
1500	0,42	0,51	0,62
1000	0,41	0,48	0,59
500	0,36	0,45	0,58
100	0,35	0,44	0,57

Dvě zobrazené mřížky (Obr. 33) mají rozteče 0,7 μm a 1,4 μm . Obě mřížky byly vytvořeny při napětí -8 V v čase 1000 μs na jeden bod motivu, při relativní vzdušné vlhkosti 56,0 % a teplotě 25,2 $^{\circ}\text{C}$.



Obr. 33.: AFM kontrolní snímek litografie dvou mřížek s rozdílnou roztečí.

Litografie „medvěda“ (Obr. 34) vznikala za vzdušné vlhkosti 58,9 % a teplotě 25,7 $^{\circ}\text{C}$, při napětí -10 V a čase 1000 μs na jeden bod motivu.

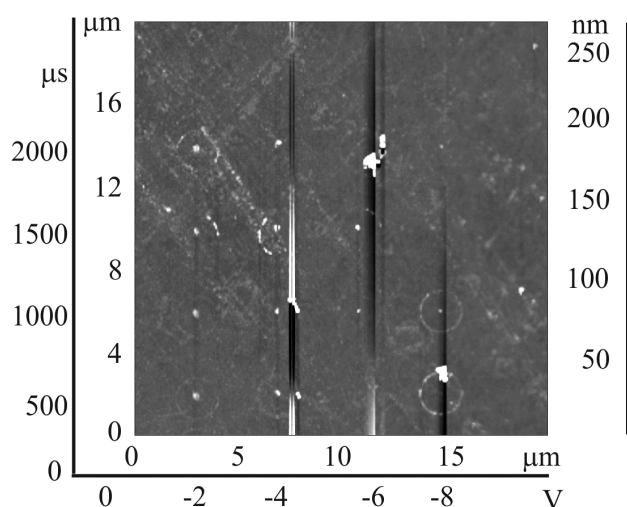


Obr. 34.: AFM kontrolní snímek litografie motivu medvěda.

V horní části snímku Obr. 34 je patrná deformace vzniklá pravděpodobně během procesu oxidační litografie. Nelze však určit, ve kterém konkrétním místě k poškození došlo.

Studiem dalších substrátů jako čisté Fe, tenké vrstvy Co, či materiálové kombinace Fe/Co a Co/Fe/Co bylo zjištěno, že je lokální oxidace opakovaně účinná

pouze na materiálové kombinaci železa překrytého tenkou vrstvou Co. Následná magnetická měření však prokázala změnu magnetické odezvy závislou pouze na změně topografie, nikoliv na změně magnetických vlastností zoxidovaného materiálu.

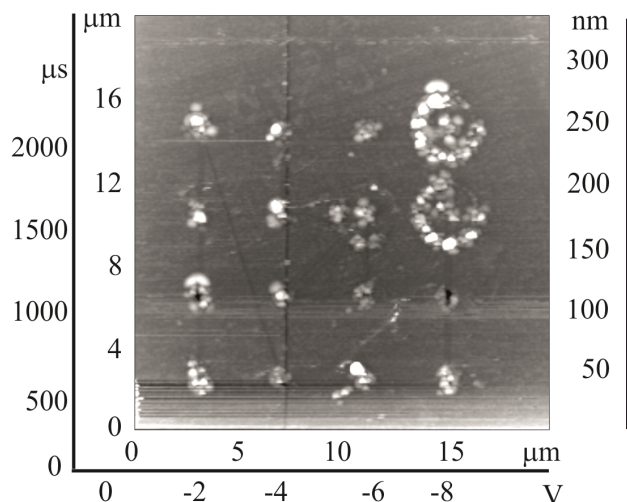


Obr. 35.: 20 nm Fe/5 nm Co AFM kontrolní snímek litografického testu podmínek parametrů přiloženého napětí a délky jeho působení na jeden bod.

Na Obr. 35 je kontrolní záznam AFM LAO prováděné na 20 nm tenké vrstvě Fe překryté 5 nm Co za různých přiložených napětí (sloupce) pro různé doby působení napětí v jednom bodě křivky (řádky). Stejně jako v případě studie na křemíku, i zde byla jako předloha pro litografii zvolena série postupně litografovaných kruhů, takže pro každé napětí a čas byla vytvářena litografie pouze jednoho z nich. Jejich pozici také určovala mřížka bodů, která byla naopak neměnná po dobu provádění všech 16 oxidací substrátu. Ačkoliv je patrná oxidační stopa pro nastavení nejmenšího přiloženého napětí -2 V a nejkratšího oxidačního času 500 μ s, pro nastavení největšího záporného přiloženého napětí -8 V působícího v nejdelším čase 2000 μ s oxidační stopa patrná není, stejně jako pro některé střední hodnoty času a napětí. Výška oxidační stopy v rámci jednoho útvaru se pohybuje od jednotek nanometrů po několik desítek nanometrů (např. pro napětí -8 V a čas působení napětí na bod 1000 μ s byla výška stopy v rámci jednoho litografovaného kruhu v rozmezí 3,05–70,8 nm). Litografie byla prováděna v semikontaktním režimu za vzdušné vlhkosti 59,7 % při teplotě 24,4 °C.

Na materiálové kombinaci 5 nm Co s 5 nm Fe převrstvenými dalšími 5 nm Co byl proveden stejný test (Obr. 36). Semikontaktní režim LAO však v tomto případě byl nevyhovující. Výsledky topografické změny byly dosaženy až po přepnutí přístroje do

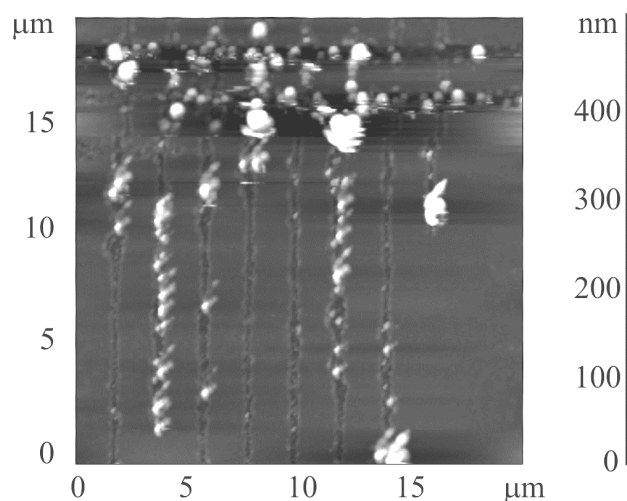
kontaktního režimu LAO. Litografie byla prováděna za vzdušné vlhkosti 67,9 % při teplotě 24,8 °C.



Obr. 36.: 5 nm Co/5 nm Fe/5 nm Co AFM kontrolní snímek litografického testu podmínek parametrů přiloženého napětí a délky jeho působení na jeden bod.

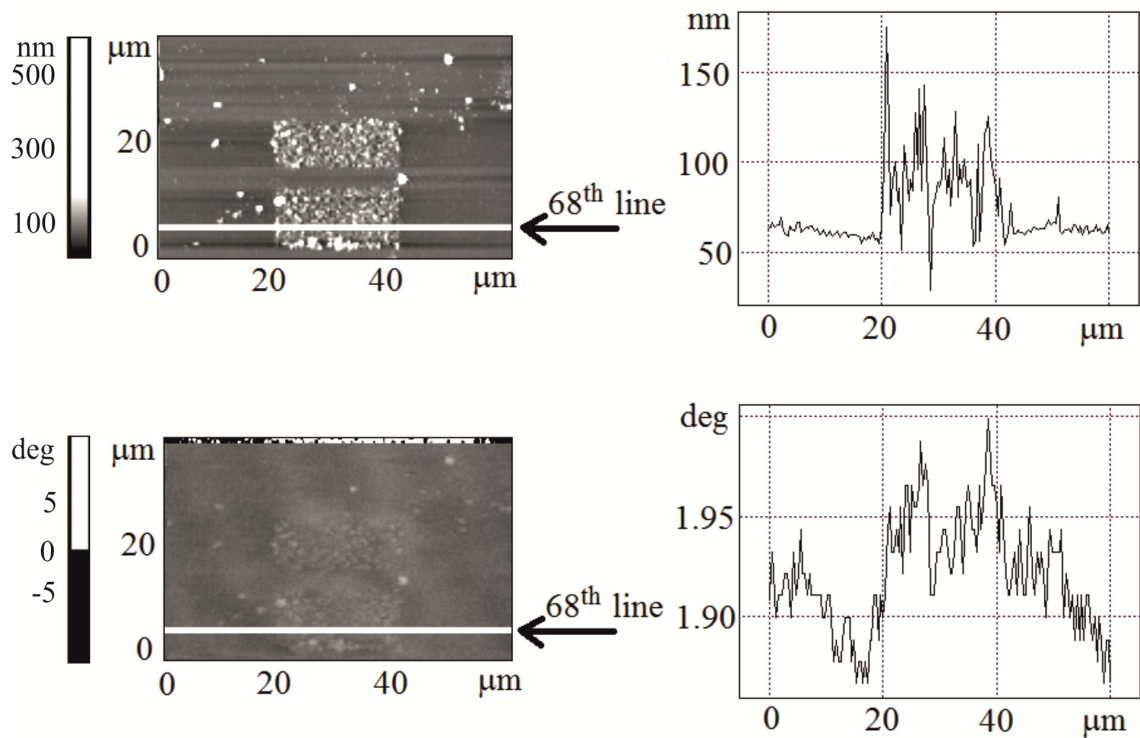
Výsledky LAO jsou patrné pro hodnotu napětí -8 V a časy 1500 μs a 2000 μs a pro kombinaci -6 V a 1500 μs. Při jiných hodnotách lze část litografie nalézt právě díky „záměrným“ středovým bodům, výsledek je však spíše náhodný. Tam, kde oxidace proběhla, je výška stopy extrémně vysoká a současně stopa není kontinuální.

Na stejném substrátu byla provedena kontaktní oxidační litografie mřížky za podmínek -8 V a 1000 μs, za vzdušné vlhkosti 69,5 % a při teplotě 24,8 °C (Obr. 37). Předlohou byly přímky srovnané do mřížky o rozměrech 20 x 20 μm, s mřížkovou konstantou cca 2 μm.



Obr. 37.: 5 nm Co/5 nm Fe/5 nm Co AFM kontrolní snímek litografie mřížky.

Ačkoliv byla prováděna lokální anodická oxidace, je na kontrolním snímku patrná i silová deformace substrátu. Oxidace materiálu probíhala spíše náhodně, přestože podmínky byly po celou dobu průběhu litografie konstantní. V horizontálním směru jsou patrné pouze horní tři řady mřížky, přestože oxidace druhé vertikální řady zleva proběhla ve spodních dvou třetinách řady. Lze soudit, že mohlo dojít k selhání procesu oxidační litografie chybou přístroje.



Obr. 38.: AFM LAO (horní vlevo) a MFM (dolní vlevo) 5nmCo/5nmFe/5nmCo a průřez stejným řádkem topografie (vpravo).

Obr. 38 znázorňuje topografické měření podkladu 5 nm Co/5 nm Fe/5 nm Co s oblastí plošné oxidace (vlevo nahoře) a průřez 68. řádkem (vpravo nahoře). Dole je identická oblast proměřená MFM a průřez také 68. řádkem.

6. Diskuze I

Studium možností tvorby nanostrukturovaných povrchů bylo primárně zaměřeno na křemíkový substrát. Výšky oxidačních stop na křemíku odpovídají předpokladu [23, 24], že s narůstajícím časem a napětím bude narůstat i výška oxidační stopy (Obr. 32). Při menší rozteči mřížky jsou velmi dobře čitelné oba směry přímek tvořících mřížku a dobře čitelná je i šířka jednotlivých přímek, zatímco při větší rozteči přímky nejsou tak dobře ohraničeny (Obr. 33). Důvodem může být rozdílná hustota přímek, která mohla mít vliv na pohyb hrotu při kontrolním skenování. Výsledkem litografie „medvěda“ (Obr. 34) je výška oxidační stopy (1,13 nm) téměř dvojnásobná ve srovnání s výškou stopy pro stejné parametry v případě kruhů. Jelikož obě litografie byly provedeny na identickém vzorku, lze předpokládat, že je tento nárůst způsoben zvýšenou relativní vlhkostí vzduchu. Šířka oxidační stopy se v rámci této konkrétní litografie určitým způsobem mění. Kontrola provedené litografie probíhala v kontaktním režimu AFM stejně jako proces litografie samotné, je tedy pravděpodobné, že došlo k deformaci hrotu. Oxidační stopa jednoho bodu by pak nebyla kruhová, ale například oválná. Vykreslováním takových oválů v každém bodě zadané vektorové předlohy by mohla vzniknout litografie s tvarem oxidační stopy pozorovatelné u litografie „medvěda“. Z důvodu zobrazení defektu v horní části obrázku je pravděpodobná nevratná deformace hrotu, ke které zde mohlo dojít. Další litografie již byla zobrazována se „stíny“ (Obr. 31).

Vrstva samostatně naprášeného železa vystavená vlivům okolního oxidačního prostředí po dobu tří dnů je rovinná s výstupky o výšce 4–8 nm (Obr. 13). Meziatomární vazby naprášeného železa jsou slabé, z toho důvodu je silová litografie na tomto povrchu bezproblémová. Oxidační litografie je naproti tomu na již zoxidovaném železe neúčinná.

Vrstva 5 nm samostatně naprášeného kobaltu (Obr. 14) je tvořená shluky materiálu, přičemž výškový rozdíl mezi dvěma body topografického profilu je až 50 nm. Formované shluky jsou obdobné jako pozorované na AFM záznamu vrstvy nanočástic oxidu zinku dopované kobaltem (Obr. 24). Formované shluky a neúčinnost silové litografie mají pravděpodobně původ v magnetických silách atomů kobaltu. Oxidační litografie byla na čistém kobaltu neúčinná, nicméně Watanabe a kol. [76] uvádí, že pomocí LAO za použití Au pokrývaných hrotů oxidovali kobaltové tečky a

podářilo se jim tam rozdělit magnetickou doménu Co. Neúspěšnost naší oxidace tak mohla spočívat v nevhodné volbě pracovního hrotu, velikosti upravované plochy apod.

Podle zdroje [9] je depozice magnetického materiálu (Co) silně ovlivněná typem podložní vrstvy a její tloušťkou. Domény magnetického materiálu se řadí do feromagnetického, nebo antiferomagnetického uspořádání během procesu naprašování. Z porovnání s topografií Obr. 15 a Obr. 16 plyne, že navrstvení kobaltu na kov vede také k eliminaci shluků kobaltového materiálu, jaké lze pozorovat na Obr. 14.

Při materiálové kombinaci železa a 5 nm kobaltu nedochází k samovolné povrchové oxidaci železa a současně je umožněna oxidace za použití lokální oxidační litografie. Povrch této kombinace materiálu je rovinný jako v případě samostatně naneseného železa, ale nevykazuje známky oxidace, ani shluky charakteristické pro samostatně nanesený kobalt. Lokální anodická oxidace na takových površích probíhá, ale výsledky jsou nespolehlivé (Obr. 35, 36 a 37). Narůstající výška oxidačních stop s nárůstem oxidačního času a zvyšováním záporného přiloženého napětí odpovídá naměřeným poznatkům na křemíku (Obr. 32). Chybějící oxidační stopy na litografiích na naprašených substrátech a velké výškové změny v rámci jedné oxidační stopy mohou odpovídat nesymetrii v naprašené krycí vrstvě kobaltu, takže v některých oblastech byla umožněna oxidace železa. Důvodem může být fakt, že u takto tenkých vrstev je homogenita vrstvy silně závislá na pozici substrátu v naprašovací komoře (Obr. 19) a možností je i selhání procesu litografie způsobenou přístrojem Ntegra. Magnetická odezva pro zoxidované části vzorku je výraznější než v části vzorku, která nebyla vystavena oxidační litografii (Obr. 38). Pozorovaná změna však spíše odpovídá topografické změně způsobené litografií, než změně samotných magnetických vlastností.

Podle zdroje [8] má vložení vrstvy Al vliv na zvýšení magnetorezistivity. Záměna jedné mezivrstvy elektricky vodivého materiálu mědi za hliník resp. oxidu hliníku vedla ke zvýšení magnetické tvrdosti materiálu (Obr. 18).

Naproti tomu přidání vrstvy Al_2O_3 resp. Al k mezivrstvě Cu však vedlo k posuvu hysterezní křivky směrem ke kladnému magnetickému poli (Obr. 18). To znamenalo potřebu menší změny magnetického pole pro orientaci všech domén Co do nového směru magnetizace. Přidáním hliníkové vrstvy k již naprašené měděné vrstvě pravděpodobně došlo k feromagnetickému uspořádání magnetických domén následující kobaltové vrstvy, což se projevilo jako posuv hysterezní křivky.

Homogenita naprašované vrstvy byla silně závislá na pozici substrátu v rámci naprašovací komory. Tuto závislost potvrdily i výsledky měření hysterezních křivek pro vzorek zkoumaný jak v místě, které bylo během naprašovacího procesu blíže středu držáku substrátu (Obr. 19), tak v místě, které bylo vůči držáku na jeho okraji.

Z výsledků litografie naprašováním vyplynulo, že polymerové a tenké blány byly pro naprašování tenkých kovových vrstev nevhodné. Během naprašování došlo k rozpadu tenké blány typu Quantifoil. Důvodem mohlo být zatížení naprašovaným materiálem, nebo i změna tlaku v komoře, ke které došlo během výměny materiálového terčíku, případně kombinací obou faktorů. Měděná mřížka byla pro tuto techniku vhodnější, její nevýhoda spočívala ve velikosti struktur, které jejím využitím bylo možno naprášit. Struktury měly laterální rozměry 125x125 μm . Struktury neměly ostré hrany, což je dáno samotným procesem litografie [14] a během odstraňování masky i mohlo dojít k sesuvu části materiálu naprášeného na masce. Kovové masky s dostatečným rozlišením nejsou běžně komerčně dostupné.

Metodou dip-coating byly připraveny tenké vrstvy nanášením materiálu ze sol-gelové fáze, kdy se jednalo o nanočástice Zn_4O případně dopované Co či Ni. Makro i mikro struktura jednotlivých povrchů je odlišná v závislosti na rychlosti tažení substrátu z koloidu, na molaritě koloidu, na typu dopantu i způsobu implementace dopantu do struktury nanočástic koloidu.

Použití 0,5 M koloidních roztoků bylo výhodnější z hlediska časové úspory, nicméně poréznost takto vytvořených povrchů byla vyšší (Obr. 20) ve srovnání s opakovaným nanášením 0,1 M koloidu. Koloid kondenzovaný za přítomnosti LiOH dával vzniknout pórovitým, ale stejnorodým vrstvám, zatímco vrstvy vzniklé z koloidu kondenzovaným za přítomnosti KOH byly různorodé a pravděpodobně k povrchu pyrexového substrátu nepřilnuly rovnoměrně. Vrstva jednoho potahu 0,2 M koloidem při rychlosti 24 cm/min. byla po spečení o výšce přibližně 100 nm.

Nanesení vrstvy z koloidu již obsahujícího kobalt vytvořilo na povrchu základní vrstvy nanočástic další vrstvu s jemnější strukturou (Obr. 22), výška vrstvy je přibližně 120 nm. Povrch je makroskopicky podobný povrchu samostatně naneseného 0,5 M oxidu zinku kondenzovaného za přítomnosti LiOH, vlastní struktura je však jemnější. Dopování vrstvy nanočástic oxidu zinku z prekurzoru naopak vedlo ke zvýšení hrubosti povrchu a vzniku parazitních struktur zformovaných na základní vrstvě nanočástic (Obr. 22 vs. Obr. 24).

Měření AFM byl v případě povrchu na Obr. 23 topografický rozdíl výšek struktur určen na cca 100 nm. Topografický rozdíl výšek na Obr. 24 a 25 byl až cca 400 nm, povrch byl značně různorodý, jemnost struktury pozorovaná v případě, kdy 5 % Co bylo zakomponováno přímo v již kondenzovaném koloidu, se zde projevil také. Tvar struktur vycházel ze samotného Zn₄O, v případě dopování niklem z prekursoru nebyla pozorovaná deformace a makroskopické shluky jako v případě dopování kobaltem z prekursoru.

Koloidy s obsahem prvků Co a Ni nebyly dlouhodobě stabilní a vývoj stabilizace těchto koloidů přesahuje rámec této práce. Poréznost, kterou vykazovaly všechny povrchy připravené z nanočástic Zn₄O, komplikovala průběh měření AFM. Pro SFL se tyto povrchy ukázaly jako naprosto nevhodné z důvodu vysoké tvrdosti materiálu. Strukturování těchto povrchů pomocí silové litografie AFM by mohlo být úspěšné v případě aplikace litografie před procesem spékání, resp. pečení vrstvy. K této studii však na Université Rennes 1 nebyly vhodné podmínky.

- Část II -

Výroba hrotů pro SPM

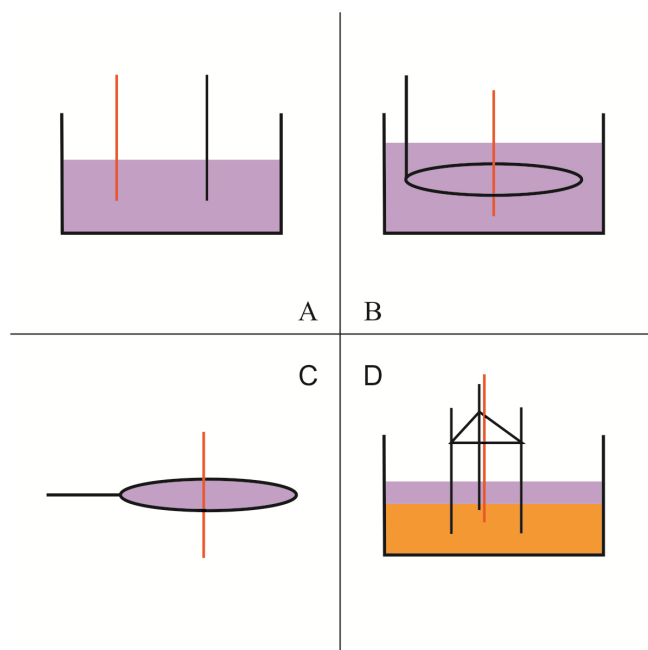
7. Výroba wolframových a platino-iridiových hrotů

Přístroj Ntegra Aura firmy NT-MDT IS, který se nachází na pracovišti UPOL v Holici, využívá jako sondu ostrý drát ve speciálním úchytu pouze pro práci v režimu STM. Avšak přístroj AFM Explorer firmy ThermoMicroscopes, který se nachází na pracovišti KEF UPOL, využívá upravený ostrý drát pro práci v režimu AFM a po úpravě umožňuje tvorbu struktur pomocí LAO [77]. Tento systém měřicí sondy umožňuje přípravu vlastní sondy úpravou wolframového, či platino-iridiového drátu. Byla tedy studována výroba hrotů pro použití v STM a LAO, především z materiálu PtIr a W. Zatímco příprava hrotů z W leptáním stejnosměrným proudem v hydroxidu je relativně snadná a výsledky leptání jsou dobře opakovatelné, samotný materiál je náchylný na oxidaci. To znamená, že tyto hroty je lépe připravovat těsně před samotným měřením, nebo alespoň chemicky ošetřit před měřením tak, aby byla vrstva oxidu z hrotu odstraněna. Pro tyto účely běžně používaným hydroxidem je KOH. Na výslednou charakteristiku hrotu má vliv jak molarita roztoku, tak výše přiloženého napětí, ale i okolní podmínky jako je např. fluktuace okolního tlaku [78, 79]. Vysoká molarita leptacího roztoku vede jednak ke zrychlení leptacího procesu a jednak ke stabilizaci menisku na rozhraní vzduch – elektrolyt. Nestabilní meniskus na rozhraní elektrolytu a okolního vzduchu má za následek schodovitý profil hrotu, čímž je zvýšena konicita hrotu, a tím zhoršeno rozlišení měření. Rychlost leptání je ovlivněna také velikostí přiloženého napětí. Kombinace nízkého napětí s vysokou molaritou roztoku vede k nesymetrickému leptu materiálu hrotu a povrch takového hrotu je hrubý. Pro leptání za vysokého napětí ve vysoce molárním elektrolytu je dosaženo vhodného profilu i povrchu hrotu. Při rychlosti, jakou je hrot leptán, však hrozí jeho přeleptání, a tím opětovné ztupení. Řešení zpravidla spočívá v hledání kompromisu mezi vyšší molaritou elektrolytu a velikostí přiloženého napětí. Pro získání větší kontroly nad výsledným profilem je proces případně doplněn kontrolovaným přerušováním napětí v závěrečné fázi leptání. Kvalitu profilu hrotu je možné ovlivnit také například kontrolovaným rozkmitem hladiny elektrolytu a tzv. dynamickým leptáním.

Problém nativní oxidační vrstvy částečně odpadá u platino-iridiových hrotů, které jsou chemicky více stabilní. Jejich chemická stabilita ovšem komplikuje samotnou přípravu hrotů. Jednou z možností jak připravit platino-iridiový hrot je mechanická cesta tzv. stříhu v tahu. Výsledkem je nepravidelný útvar na konci drátu, na kterém

s jistou pravděpodobností je i výstupek, kterým bude vzorek měřen a který poskytne dostatečné rozlišení. Tato metoda má velmi malou opakovatelnost dobrých výsledků, které závisí spíše na náhodě, je však rychlá a k její aplikaci stačí kancelářské nůžky. Příprava PtIr hrotů chemickou cestou je zpravidla více stupňová [80, 81]. Leptání probíhá za přítomnosti CaCl_2 . Elektrolyt je více agresivní po přidání HCl , saturování roztoku acetonem ($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$) zmenšuje velikost bublin, které během leptání vznikají. Bublíny stoupají podél leptaného hrotu, a čím jsou větší, tím méně elektrolytu je v přímém kontaktu s leptaným drátem. Dochází ke změně dynamiky procesu a zpomalení leptání vede k většímu poloměru křivosti výsledného hrotu [82]. Drátek je zpravidla ponořen do elektrolytu 1–2 mm a leptán při napětí 20–25 V AC, 40–50 Hz. Druhá elektroda je obvykle uhlíková. Poloměr křivosti takto leptaného hrotu je přibližně 1 μm . Proto je dále takto upravený hrot ošetřen leptáním v H_2SO_4 při 10–15 V DC, kdy je stav hrotu sledován mikroskopem a napětí je přikládáno v pulzech trvajících cca 15 μs . Tímto postupem lze dosáhnout poloměru křivosti výsledného hrotu cca 10 nm i méně. Proces je zpravidla doplněn o vypékání hrotu v plameni, kdy dochází ke snížení počtu dislokací vzniklých leptáním a k uhlazení povrchu hrotu.

Tvorba těchto hrotů byla studována různými metodami elektrochemického leptání, a to ve čtyřech různých aparaturách schematicky zobrazených na Obr. 39.



Obr. 39.: Schéma jednotlivých sestav pro elektrochemické leptání: (A) přímá elektroda, (B) kruhová ponořená elektroda, (C) kruhová neponořená elektroda, (D) třibodová elektroda.

Nejjednodušší zapojení je zobrazeno v části A, kde je elektrolyt v kádince a elektrody tvoří leptaný drát a materiál odolný leptání. Toto postavení však způsobuje nesymetrii v leptání – část drátu vzdálenější od druhé elektrody se leptá pomaleji. Tento problém řeší kruhová elektroda použitá v sestavě B, je však velmi důležité umístit leptaný drát do přesného geometrického středu smyčky. Výsledky obou těchto metod jsou silně závislé na odpojení napětí, a tím přerušení leptání. Moment odpojení napětí lze v obou případech určit pozorováním odpadnutí „kapky“ leptaného drátu, která se vytvoří během leptání. Velikost této kapky je závislá na hloubce ponoření leptaného drátu a v jistých případech je příliš malá na pozorování, takže hrozí přeleptání drátu. Sestava označená jako C je tvořena elektrodou stočenou do kruhu a elektrolyt je ve smyčce uchycen díky kapilárním silám. Leptaný drát je opět umístěn v geometrickém středu smyčky a leptání probíhá pouze na ploše kontaktu drátu a roztoku. Metoda má výhodu v určení okamžiku odpojení napětí, jelikož odpadnutí spodní části drátu je snadno pozorovatelné. Sestava je však nevhodná pro leptání drátů větších průměrů vzhledem k malému objemu elektrolytu, a tím nedostatku volných iontů umožňujících leptání drátu. V aparatuře označené jako D jsou do kapalné fáze ponořeny 3 grafitové elektrody s koncentricky situovaným drátkem k leptání [83]. Elektrody jsou připojené na stejný potenciál napětí kovovou deskou. Drátek je izolován použitím plastové hadičky. Tento systém umožňuje určitou variabilitu tloušťky leptací zóny, jakožto i sledování okamžiku pádu spodní části odleptaného drátku. Toto uspořádání umožňuje použití obou částí drátu (pád spodního hrotu je zmírněn a jeho poškození není pravidlem) a současně umožňuje leptání drátů s vyšším průměrem.

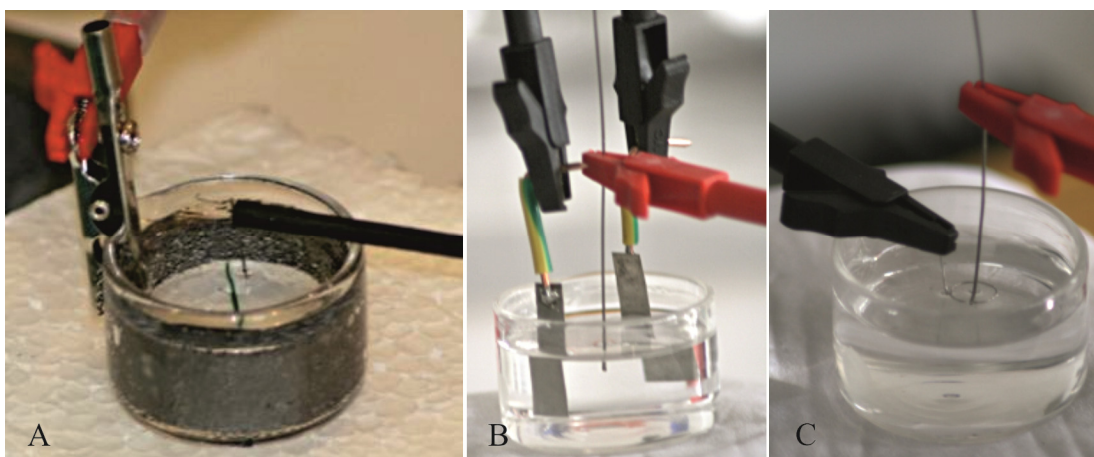
Při leptání hrotů bylo uvažováno i použití zátěže na spodní části hrotu. Zátěž na leptaném drátu způsobuje jednak tažení leptaného materiálu a jednak urychlení odpadnutí spodní části drátu.

8. Experimentální část II

Pro leptací aparaturu byly použity různé druhy elektrod. Jako zátěž spodní části hrotu tam, kde to umožňovala geometrie aparatury, byla použita rybářská olůvka o hmotnostech v rozsahu 10^{-3} – 10^{-1} g.

8.1 Leptání wolframových hrotů

Na Obr. 40 jsou vyfoceny varianty sestav použitých pro leptání W drátů.



Obr. 40.: Variace použitých elektrod: grafitová kruhová, 2 protilehlé elektrody, smyčka z PtIr.

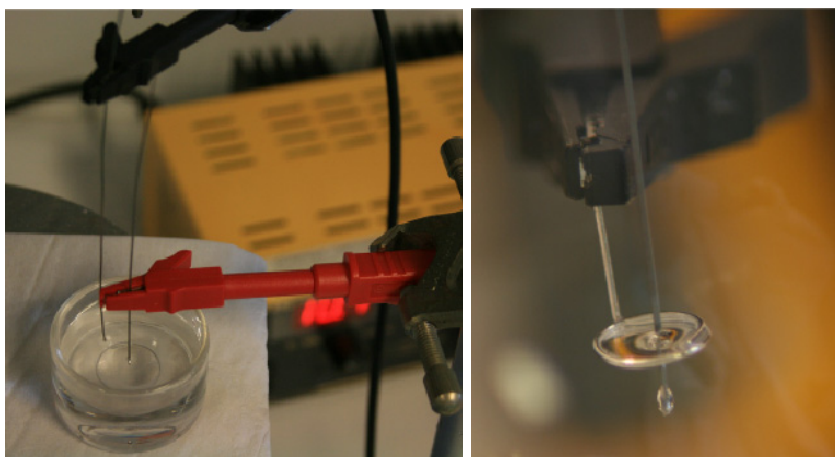
V aparatuře na Obr. 40 (A) byla jako katoda použita grafitová lepená páska. Její výhodou je možnost stočení do kruhu, čímž je možné provádět leptání drátu stejnoměrně ze všech směrů. Kruhovou elektrodu lze částečně nahradit dvěma protilehlými elektrodami (Obr. 40 (B)). Postupně byly použity elektrody z mědi, zinku a niklu. Na Obr. 40 (C) snímek poukazuje na jinou možnost integrace kruhové katody formou drátové smyčky ponořené v elektrolytu. Leptaná část hrotu se nachází v centru této PtIr elektrody.

Následující tabulka udává vybrané kombinace velikosti zátěže a napětí pro metody leptání pomocí grafitové kruhové elektrody (A), 2 protilehlých elektrod (B) a ponořené kruhové elektrody z PtIr (C).

Tab. 7: Tabulka vybraných kombinací zátěže, voleného napětí, času leptání a použitého roztoku pro W hroty leptané pomocí grafitové kruhové elektrody (A), 2 protilehlých elektrod (B) a ponořené kruhové elektrody z PtIr (C) pro W dráty o průměru 0,5 mm.

Materiál	Těžítka [g]	Napětí	Celkový čas	Použitý roztok	Metoda
W	-	2,4	37 min. 38 s	2 M NaOH	A
W	0,0713	2,4	39 min. 13 s	2 M NaOH	B
W	0,0730	2,4	31 min. 31 s	2 M NaOH	B
W	0,0699	2,4	31 min. 55 s	2 M NaOH	B
W	0,0704	2,4	32 min. 24 s	2 M NaOH	B
W	0,0672	2,4	34 min. 26 s	2 M NaOH	B
W	0,0745	2,4	42 min. 06 s	2 M NaOH	B
W	0,0762	2,4	35 min. 51 s	2 M NaOH	B
W	0,1120	2,4	43 min. 02 s	2 M NaOH	B
W	-	2,4	46 min. 03 s	2 M NaOH	B
W	-	2,1	1 hod. 20 min.	2 M NaOH	B
W	-	1,5	1 hod. 24 min.	2 M NaOH	B
W	-	3,0	39 min. 58 s	2 M NaOH	B
W	-	3,4	40 min. 02 s	2 M NaOH	B
W	-	2,0	55 min. 01 s	2 M NaOH	B
W	-	2,0	55 min. 59 s	2 M NaOH	B
W	-	2,5	47 min. 57 s	2 M NaOH	B
W	0,0680	2,5	41 min. 58 s	2 M NaOH	B
W	0,1128	2,5	29 min. 32 s	2 M NaOH	B
W	0,1258	2,5	27 min. 04 s	2 M NaOH	B
W	0,1286	2,5	36 min. 00 s	2 M KOH	C
W	0,0728	2,5	42 min. 36 s	2 M KOH	C
W	-	2,5	32 min. 11 s	2 M KOH	C
W	-	2,5	42 min. 00 s	2 M KOH	C
W	0,1220	1,5	1 hod. 15 min.	2 M KOH	C
W	0,1286	2,0	39 min. 25 s	2 M KOH	C
W	0,1209	2,5	37 min. 53 s	2 M KOH	C
W	0,1234	3,0	37 min. 00 s	2 M KOH	C
W	0,1248	3,5	37 min. 45 s	2 M KOH	C

Pro leptání W drátu byla nakonec vybrána kombinace metody ponořené a neponořené smyčky zobrazená na Obr. 41, a to v přítomnosti 2 M vodných roztoků hydroxidů (KOH, NaOH).



Obr. 41.: Předleptání drátu v lázni 2 M KOH při 10 V (vlevo) a doleptání hrotu v elektrolytu uchyceném v kruhové smyčce díky působení povrchového napětí (2 M KOH, 4 V) (vpravo).

Použitím stejnosměrného napětí 10 V po dobu nutnou k zúžení poloměru drátu na přibližně 1/3 (cca 15 min.) bylo dosaženo vytvoření vhodného profilu konce drátu předleptáním v lázni hydroxidu. Profil horní části leptu byl dobře rozeznatelný pouhým okem a nastavení smyčky s elektrolytem do správné výšky nebylo komplikované. Pro lepší kontrolu okamžiku odpadnutí spodní části hrotu bylo sníženo napětí na 4 V a přerušováno v intervalech kratších než 0,5 s. Po odleptání spodní části (cca 7 min.) byl hrot omyt od leptací směsi pod proudem deionizované vody. Hrot byl dále čištěn po dobu 30 s v H₂SO₄ (1:10) a kyselina byla krátce opláchnuta deionizovanou H₂O.

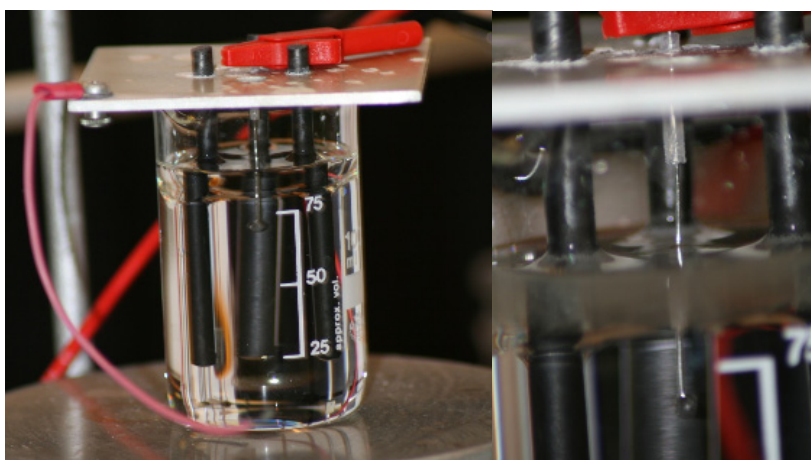
8.2 Leptání platino-iridiových hrotů

Pro leptání materiálu PtIr se osvědčila kádinka (Obr. 42) s trichloretylenem (C₂HCl₃) převrstveným leptací směsí (CaCl₂/HCl/C₃H₆O, v poměru 10ml/10ml/1ml). Drát byl v sestavě uchycen tak, aby ponořená část drátu sahala přibližně 1,5 cm pod spodní hladinu elektrolytu. Leptání probíhalo za střídavého napětí 5 V o frekvenci 60 Hz. Výška hladiny leptací směsi určuje délku materiálu, která je leptána. Vlivem kinetiky proudění iontů v leptací směsi je PtIr drát leptán nesymetricky podle vertikální osy. Tím dochází k markantnímu zúžení drátu v jednom bodě, kde při dostatečném trvání leptacího procesu dojde k rozdělení drátu. K procesu rozdělení v kombinaci s tažením drátu přispívá i zatížení spodního konce olůvkem. Příklady leptání PtIr hrotů touto metodou pro různé zátěže jsou uvedeny v Tab. 8.

Tab. 8: Vybrané případy leptání PtIr hrotu při zátěži olůvkem, pro střídavé napětí 5 V při frekvenci 60 Hz.

Materiál	Těžítka [g]	Diametr [mm]	Celkový čas	Použitý roztok
PtIr	0,116	0,25	1 hod. 38 min.	CaCl ₂ +HCl+ C ₃ H ₆ O
PtIr	0,684	0,25	1 hod. 30 min.	CaCl ₂ +HCl+ C ₃ H ₆ O
PtIr	0,073	0,50	2 hod. 18 min.	CaCl ₂ +HCl+ C ₃ H ₆ O
PtIr	0,070	0,50	2 hod. 33 min.	CaCl ₂ +HCl+ C ₃ H ₆ O
PtIr	0,125	0,50	2 hod. 17 min.	CaCl ₂ +HCl+ C ₃ H ₆ O

Pro použití v mikroskopii STM jsou použitelné oba leptané konce, ačkoliv u spodní části může dojít k ohnutí hrotu pádem.



Obr. 42.: Aparatura pro leptání PtIr drátu (vlevo) a zvětšená část leptací zóny (vpravo).

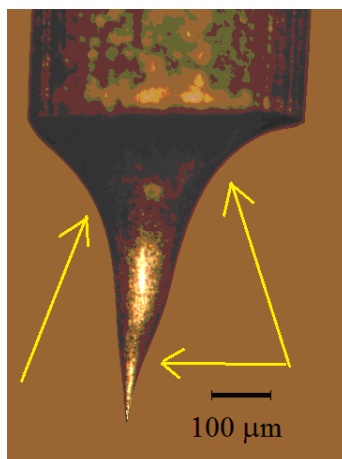
Zabarvení leptacího roztoku pozorovatelné na Obr. 42 vpravo je způsobeno chemickou reakcí Pt a Cl za vzniku PtCl. Testovaná aparatura je optimalizována pro leptání drátů o průměru 0,25 mm.

9. Výsledky II

Při leptání wolframových hrotů byla jako nejvhodnější zvolena kombinace dvou metod, přičemž obě metody využívají jako druhou elektrodu kruhovou smyčku tvořenou drátem z PtIr. Nevýhodou uhlíkové kruhové elektrody se ukázala její poréznost – v důsledku přetlaku vodíku vzniklého během procesu elektrochemického leptání dochází k rozkladu grafitového materiálu. Pro metodu dvou protilehlých elektrod z Cu, Zn a Ni nebyl pozorován žádný významný vliv materiálu elektrody na výslednou povrchovou morfologii hrotu. Tento systém elektrod úspěšně nahrazuje kruhovou elektrodu co do symetrie leptání, avšak volné upevnění elektrod neumožňuje snadnou reprodukci elektrochemického procesu.

9.1 Charakterizace wolframových hrotů

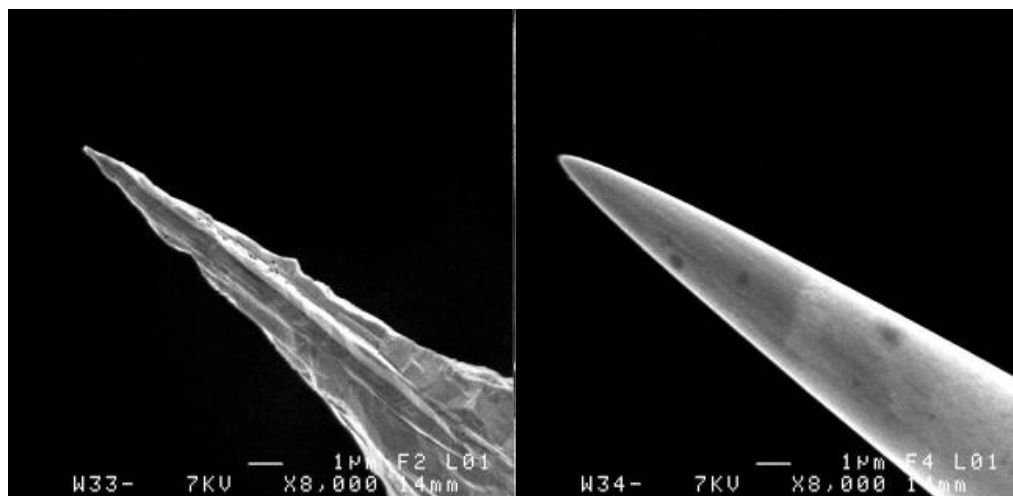
K prvotní vizuální diagnostice hrotu byla použita optická mikroskopie. Tato charakterizace umožnila optimalizaci podmínek leptání. Zároveň byla získána první informace o kvalitě hrotu. Na Obr. 43 je ukázán reprezentativní příklad snímků s rozlišením do maximálně 1 μm .



Obr. 43.: Patrná nesouměrnost hrotu zapříčiněná nepřesnou polohou hrotu v leptací lázni.

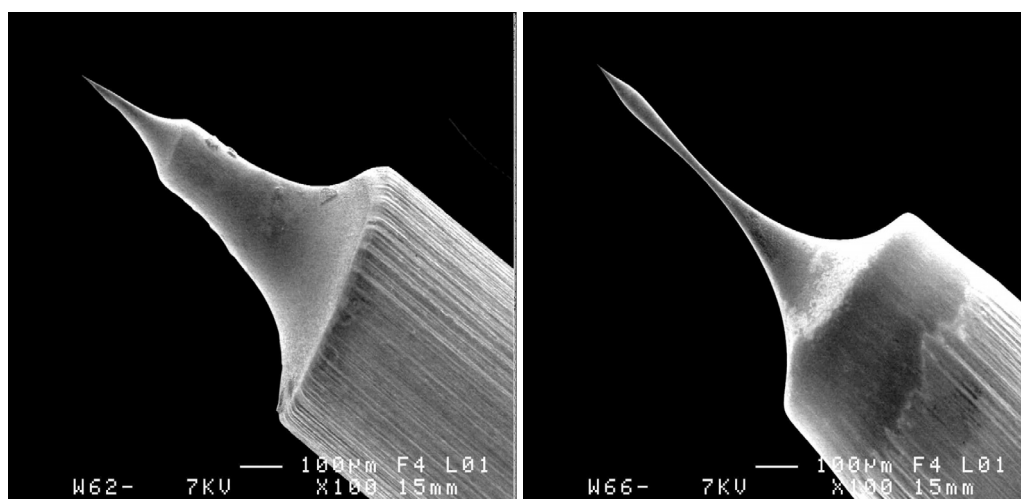
Dalším krokem diagnostiky byla detekce povrchové morfologie SEM. Na Obr. 44 jsou vidět snímky vybraných wolframových hrotů, které byly leptány kombinací metod z Obr. 39. Wolframový drát byl nejprve zúžen v leptací lázni 2 M KOH při napětí 10 V. Následně byl drát umístěn do kruhové smyčky s elektrolytem tak, aby nejužší část drátu procházela středem elektrolytové blanky a hladina elektrolytu vzlínala

po drátu k rozhraní již leptaného a neleptaného. Hrot byl doleptán při napětí 1,5 V (Obr. 44 vlevo) a při napětí 4 V (Obr. 44 vpravo).



Obr. 44.: Výsledné hroty W 33 a W34 leptané ve 2 fázích: I. etapa v lázni, II. etapa ve smyčce.

Na obrázku 44 je patrné, že leptání při nízkém napětí má vliv na symetrii hrotu. Povrch hrotu je značně hrubý a struktura rýh je dána krystalickou strukturou wolframového drátu. Při doleptávacím napětí od 3,5 V je povrch hrotu hladký, proto bylo při dalších pracích používáno napětí 4 V pro dokončení procesu. Oba hroty mají poloměr křivosti < 65 nm.

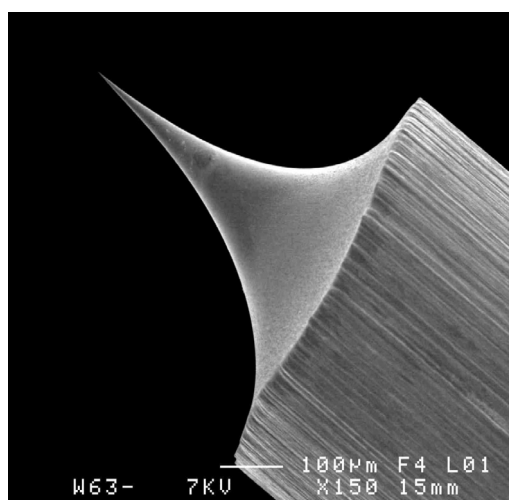


Obr. 45.: Výsledné W hroty W62 a W66, ukázka nežádoucích výsledků procesu.

Na Obr. 45 vlevo je dvoufázově leptaný hrot označený jako W62. Na hrotu je patrný „schod“ zúžení způsobený různým poloměrem křivosti při vztlínání leptacího roztoku.

Příčinou jsou otřesy konstrukce budovy, resp. pracovní desky, na které byla sestava umístěna. V ideálním případě hydroxid vzlíná po drátu a během odleptávání roztok drží celou dobu na „stejném místě“. Pokud ale dojde k otřesu nádoby s leptadlem, slabé kapilární síly kapalinu neudrží na hranici leptaného a neleptaného drátu a hladina nepatrně klesne. Leptací proces pokračuje, ale výchozí poloměr leptaného drátu není 0,5 mm, ale méně (cca 100 μm). Příkladem špatně umístěné smyčky druhé fáze leptání je Obr. 45 vpravo. Je patrné zúžení drátu vlivem první fáze leptání, ale ve druhé fázi spodní část hrotu odpadla dříve právě následkem umístění leptací smyčky příliš nízko.

Na následujícím obrázku je SEM snímek ideálně leptaného hrotu. Při takto leptaném hrotu je úhel špice minimalizován, čímž je snížen počet atomů vstupujících do měřicí soustavy substrát-hrot, a tím je zlepšeno rozlišení daného měření.

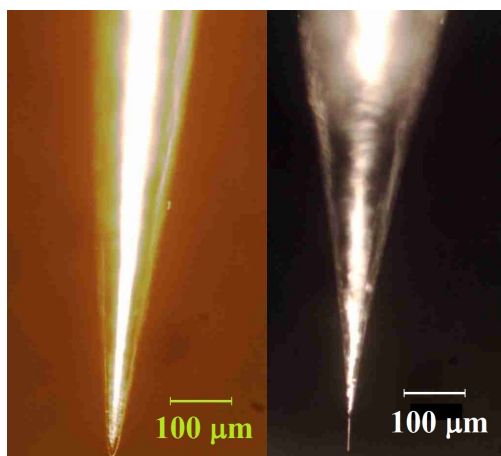


Obr. 46.: Výsledný hrot W 63 leptaný ve 2 fázích: I. etapa v lázni, II. etapa ve smyčce. Ideální profil hrotu.

Poloměr křivosti tohoto hrotu je cca 125 nm.

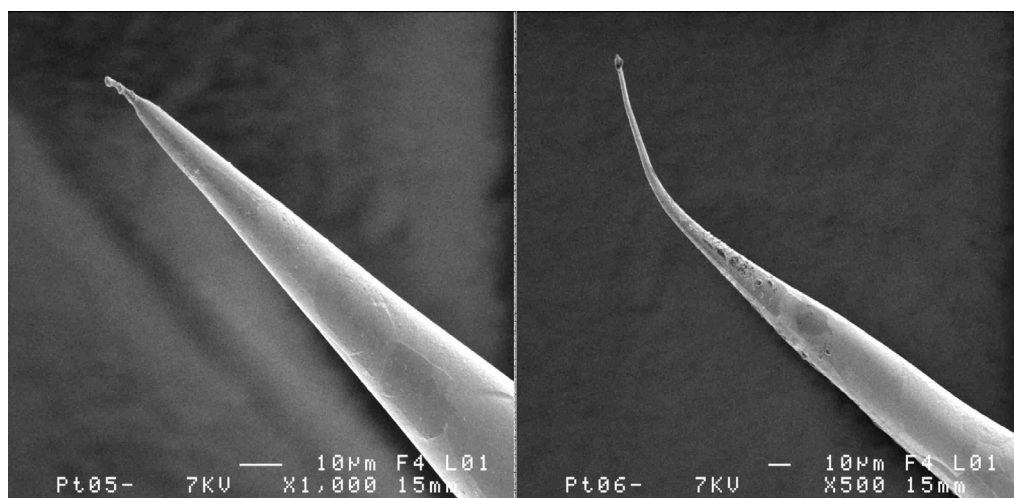
9.2 Charakterizace platino-iridiových hrotů

Výsledky z optické mikroskopie přiblížily dynamiku procesu leptání hrotů z PtIr. Na obrázku 47 jsou vedle sebe horní díl leptaného hrotu z PtIr a jeho spodní část, v době leptání zatížená olůvkem o váze 0,070 g. Leptání probíhalo za střídavého napětí 5 V.



Obr. 47.: Leptaný PtIr drát, 5 V AC, horní část drátu (vlevo), dolní část téhož drátu (vpravo) byla zatížena olůvkem $m = 0,070$ g.

Z porovnání snímků plyne, že horní hrot (Obr. 47 vlevo) je méně ostrý než spodní (Obr. 47 vpravo). Spodní část leptaného drátu je tažena olůvkem a často deformovaná pádem na dno nádoby. Přítomnost olůvka v některých případech zamezí deformaci spodní části hrotu, tato situace je však spíše výjimečná.



Obr. 48.: Výsledný hrot PtIr o průměru 0,25 mm leptaný při 5 V AC, horní hrot (vlevo), dolní část (vpravo) při zátěži 0,684 g.

Na obrázku 48 je zobrazen PtIr drát o průměru 0,25 mm, který byl leptán v aparatuře se 3 uhlíkovými elektrodami. Poloměry křivosti těchto hrotů jsou přibližně 500 µm. Velký poloměr křivosti je způsoben nevhodně zvolenou zátěží. Na obou vrcholcích hrotů je navíc přilnutá nečistota, která pochází pravděpodobně z promíchání C_2HCl_3 s leptací směsí $CaCl_2/HCl/C_3H_6O$ a uhlíkem z elektrod. Dolní konec drátu je deformován, pravděpodobně pádem na dno kádinky.

10. Diskuze II

Leptání drátu v sestavách, kde leptaný drát je nesymetricky umístěný vůči druhé elektrodě, vede k nesymetrii leptacího procesu, a tím i k nesymetrickému výsledku leptání (Obr. 43). V případě leptání stejnosměrným napětím materiál katody neovlivňuje konečný výsledek. Kruhová elektroda kolem leptaného drátu se jeví jako nejlépe opakovatelná geometrie leptací sestavy s nejlépe symetrickými výsledky i pro případy, kdy je k dispozici jen základní vybavení chemické laboratoře. Kombinace leptání pomocí kruhové metody ponořené v objemu elektrolytu s následným doleptáváním drátu v elektrolytu chyceném kapilárními silami v téže smyčce je možným kompromisem mezi zvýšením rychlosti leptání drátu a zastavením procesu leptání než dojde k přeleptání hrotu. Ke zvýšení pravděpodobnosti, že k přeleptání drátu nedojde, přispívá i přerušování přiloženého napětí v druhém kroku procesu [78].

Leptání wolframového drátu o průměru 0,5 mm v NaOH metodou třibodové elektrody vykazuje nejlepší výsledek pro maximální zátěž spodní části drátu, tj. 0,1258 g a přiložené napětí 2,5 V. Spodní hroty jsou ve většině případů ostřejší než horní, ale také ve většině případů dochází k jejich deformaci pádem a následným kontaktem se stěnou kádinky.

Leptání wolframového drátu v KOH vede k patrné hrubosti povrchu hrotu pro napětí 1,5 V. Se zvyšujícím se napětím klesá hrubost povrchu [78]. Při napětí 2,5 V a 2 M KOH je zdrsnění málo patrné, při leptání při napětí nad 3,5 V patrné není. Nejostřejší hroty vznikly právě při nejnižších napětích, což je způsobeno malou rychlostí procesu leptání, takže od okamžiku odpadnutí spodní části hrotu do okamžiku vypnutí napájení nedojde k přeleptání daného hrotu. Takto markantní vliv napětí na výsledný povrch hrotu nebyl u použití NaOH pozorován. Leptání v KOH vykazuje lepší opakovatelnost výsledků při použití sestavy hydroxidové lázně a smyčky jako druhé elektrody. Systém využívající vrstvu elektrolytu na C_2HCl_3 se neukázal jako spolehlivý pro účely leptání wolframových hrotů.

Nejlépeších výsledků bylo dosaženo při leptání wolframového drátu v lázni, při počátečním napětí 10 V a ve druhé fázi leptání při napětí 1 V a 4 V. Je možné hledat kompromis mezi ostrostí výsledku pro 1,5 V a hladkostí povrchu hrotu pro 4 V. Ostrost vyleptaných wolframových hrotů se pohybovala kolem 100 nm. Zlepšení výsledků leptání wolframových hrotů je možné např. za použití elektronické kontroly intervalů pro přiložení napětí.

Leptání platino-iridiových hrotů probíhalo pouze v aparatuře se třemi uhlíkovými elektrodami, kdy na vrstvu C_2HCl_3 byl vpraven elektrolyt $CaCl_2/HCl/C_3H_6O$. Vzhledem k nesnadnému procesu leptání odolného materiálu PtIr je větší objem elektrolytu u této metody výhodou. Stejně tak dynamika procesu leptání platino-iridiových drátů probíhá rozdílně ve srovnání s wolframovými dráty a tudíž ostatní metody zmiňované ve studii nejsou pro leptání PtIr tak vhodné bez doplnění o další kroky úpravy hrotu [80, 81].

Výsledné dolní hroty jsou zpravidla ostřejší, než hroty horní, avšak často dochází k jejich deformaci o stěnu či dno kádinky, ve které proces probíhá. Součástí procesu je volba vhodné zátěže spodního hrotu. Pro materiál PtIr je volba vhodné zátěže kritická. Pro průměr drátu 0,25 mm je vhodná volba závaží v hmotnostech blízkých 0,68 g, zatímco pro platino-iridiové dráty o průměru 0,5 mm je vhodnou volbou závaží o hmotnostech blízkých 0,07 g.

Závěr

Práce byla zaměřena na hledání optimální metody pro tvorbu a následnou charakterizaci nových magnetických struktur.

Studium naprašování materiálu přes litografické masky různého materiálového složení ukázalo, že nejvhodnějším typem šablony jsou kovové mřížky, které se kontaktem s naprašovaným materiálem dále nedeformují. Tvorba nanostruktur naprašováním přes masku byla úspěšná při použití měděných vzorkovnic pro transmisní elektronovou mikroskopii. Při použití kovové mřížky doplněné uhlíkovou membránou s menší mřížkovou konstantou, byly vytvořeny struktury o velikosti cca 4 μm . Došlo však ke zhroucení nekovové membrány po nanesení prvních cca 5 nm materiálu. Princip naprašování je pro tento druh tvorby struktur bottom-up málo využívaný. Naprašovaný materiál má slabé meziatomární vazby, takže může dojít k jeho snadné mechanické nežádoucí deformaci např. při snímání šablony. Mechanismus naprašování vede ke vzniku specifických profilů okrajů naprášených struktur. Komerčně dostupné mřížky navíc nemají vhodné parametry, ať už se jedná o materiál, pravidelnost strukturování či velikost struktur pro výslednou naprášenou mřížku, takže je nutné mít přístup k tvorbě vlastních šablon.

Výhodou metody naprašování materiálů je možnost vrstvení a kombinace materiálů tak, aby měl výsledný materiál změnou vnitřního složení jinou magnetickou odezvu, než materiál původní. Metodou magnetronového naprašování byly připraveny multivrstvy $\text{Fe/Co}/[\text{Cu/Co}]_5/\text{Fe}$, $\text{Fe/Co}/[\text{Cu/Co}]_2/\text{Al}/[\text{Cu/Co}]_3/\text{Fe}$, $\text{Fe/Co}/[\text{Cu/Co}]_2/\text{Al}/\text{Co}/[\text{Cu/Co}]_2/\text{Fe}$, Fe/Co a Co/Fe/Co . Prvotní výsledky ukazují možnosti a rezervy litografických metod, stejně jako rezervy v přípravě vzorků. Použitá naprašovací aparatura má pouze jeden držák materiálového terčíku, takže během výměny terčíku byla již nanesená vrstva vystavena oxidačním vlivům okolního prostředí. Oxidace naprášené vrstvy byla omezena pouze zkrácením času výměny, proto nejsou vrstvy materiálově přesně definovatelné.

Vrstvy naprášené magnetronovým naprašováním vykázaly jistý potenciál v použití SPM litografie. Byly připraveny jednoduché kombinace vrstev Fe/Co a Co/Fe/Co , na kterých byla aplikována LAO. Vrchní vrstva 5 nm Co zajišťovala odolnost vrstvy Fe před oxidačními vlivy prostředí a současně umožňovala průběh řízené oxidační litografie.

Na křemíkovém substrátu byly experimentálně určeny parametry pro zdárný průběh LAO: rozsah relativní vzdušné vlhkosti byl určen na 54–78 %, oxidace křemíku proběhla úspěšně pro všechny kombinace použitých napětí a dob působení přiloženého napětí na jeden bod litografie při použití komerčního hrotu DCP20. Studie podmínek, za kterých litografie probíhá na naprášených kovových vrstvách, omezuje rozsah relativní vzdušné vlhkosti na 59–70 %. Přestože litografie proběhla pro nejmenší přiložené záporné napětí po nejkratší zvolený čas působení, v některých případech většího záporného napětí a při delším časovém působení neproběhla, což naznačuje spíše komplikace s homogenitou nanesené krycí vrstvy, která v těchto případech mohla být vyšší, a tím zabránila v průběhu oxidace spodní vrstvy železa.

Tvorba struktury přes šablonu má hlavní omezení v dynamických změnách vzoru šablony, kterou je potřeba vždy vyrobit „na míru“, na rozdíl od LAO, kde změna vzoru spočívá v jednoduché změně obrazové předlohy. Výhodou litografie přes šablonu pak spočívá ve velikosti strukturovatelné oblasti. Použití LAO na plochu několika mm² by vyžadovalo mechanický posun substrátu, přičemž následné navázání jedné strukturované oblasti na druhou je komplikované. Nicméně při tvorbě více vrstevnatého materiálu (např. Fe/Co/Fe) použitím šablony pouze pro vybranou vrstvu (např. Co) by vznikly struktury s odlišnými magnetickými vlastnostmi. Hlavním problémem zůstává způsob přiložení, resp. odebrání šablony bez narušení substrátu ať už mechanicky, či vystavením vlivu okolního prostředí.

Ve srovnání s metodou magnetronového naprašování tenké vrstvy tvořené metodou dip-coating jsou hrubé, velikost struktur vzniklých tepelným ošetřením koloidních roztoků dosahovala 100–400 nm v závislosti na použitém dopantu. Po teplotním ošetření je vrstva i příliš mechanicky odolná pro silovou litografii SPM.

Byla provedena studie podmínek leptání wolframových a platino-iridiových drátů. Vrcholový úhel spodních hrotů je ve většině případů menší než horních, ale také ve většině případů dochází k jejich deformaci pádem a následným kontaktem se stěnou kádinky.

Nejlepších výsledků pro wolframový drát (poloměry křivosti < 65 nm) bylo dosaženo při dvoufázovém leptání drátu v lázni 2 M KOH, při počátečním napětí 10 V a ve druhé fázi leptání při napětí 1 V a 4 V. Je možné hledat kompromis mezi ostrostí

výsledku pro 1,5 V a hladkostí povrchu hrotu pro 4 V. Poloměr křivosti vyleptaných wolframových hrotů se většinou pohyboval kolem 100 nm.

Leptání platino-iridiových hrotů probíhalo pouze v aparatuře se třemi uhlíkovými elektrodami s trichlorethylenem (C_2HCl_3) převrstveným leptací směsí ($CaCl_2/HCl/C_3H_6O$) se zátěží na spodní části drátu. Velikost zátěže pro výrobu platino-iridiových hrotů se zdá být zásadní. Poloměr křivosti horních leptaných platino-iridiových hrotů byl zpravidla kolem 400 nm, zatímco poloměr křivosti spodních hrotů se standardně pohyboval kolem 130 nm. Testovaná aparatura je optimalizována pro leptání drátů o průměru 0,25 mm. Pro leptání drátů 0,5 mm jsou nutné další vývojové práce.

Obě metody mají potenciál zlepšení výsledných poloměrů křivosti v zabudování automatizovaného odpojení přiloženého leptacího napětí.

Seznam použitých zdrojů

- [1] VOSSEN, John L. a Werner KERN. *Thin film processes II*. Boston: Academic Press, ISBN 0-12-728251-3, 1991.
- [2] SESHAN, Krishna. *Handbook of thin film deposition: techniques, processes, and technologies*. 3rd ed. Waltham: William Andrew, ISBN 978-1-4377-7873-1, 2012.
- [3] Fu, Yong Qing, Luo, Jack, Nguyen, Nam-Trung, Walton, Anthony, Flewitt, Andrew, Zu, Xiao-Tao, Li, Yifan, McHale, Glen, Matthews, Allan, Iborra, Enrique, Du, Hejun and Milne, William *Advances in piezoelectric thin films for acoustic biosensors, acoustofluidics and lab-on-chip applications*. Progress in Materials Science. 2017.
- [4] N. Ali, A. Hussain, R. Ahmed, M.K. Wang, C. Zhao, B. Ul Haq, Y.Q. Fu: *Advances in nanostructured thin film materials for solar cell applications*. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 59, 726–737, 2016.
- [5] KONG, Desheng, Raphael PFATTNER, Alex CHORTOS, et al. *Capacitance Characterization of Elastomeric Dielectrics for Applications in Intrinsically Stretchable Thin Film Transistors*. Advanced Functional Materials, 26 (26), 2016.
- [6] ERDEM, Derya, Nicholas S. BINGHAM, Florian J. HEILIGTAG, Nicolas PILET, Peter WARNICKE, Laura J. HEYDERMAN a Markus NIEDERBERGER. *CoFe₂O₄ and CoFe₂O₄-SiO₂ Nanoparticle Thin Films with Perpendicular Magnetic Anisotropy for Magnetic and Magneto-Optical Applications*. Advanced Functional Materials, 26 (12), 1954-1963, 2016.
- [7] C. Giebeler, D.J. Adelerhof, A.E.T. Kuiper, J.B.A. van Zon, D. Oelgeschläger, G. Schulz: *Sensors and Actuators A: Physical*, 91(1-2) 16-20, 2001.
- [8] N. Nishimura: *Magnetic thin film memory element utilizing GMR effect, and recording/reproduction method using such memory element*. U.S. Patent No 6,111,784, 2000.
- [9] S. S. P. Parkin: *Giant magnetoresistance in magnetic nanostructures*; Annual Reviews Material Science 25, 357 – 88, 1995.
- [10] D. R. Lloyd; C. M. Quinn; N. V. Richardson: *The photon angle dependence of photoemission from a Cu (100) crystal*. Solid State Communications, 22(11), 721-723, 1977.

- [11] I. El-Kady, M.M. Sigalas, R. Biswas, K.M.Ho, C.M. Soukolulis: *Metallic photonic crystals at optical wavelengths*. Phys. Rev. B 62(23), 15299-15302, 2000.
- [12] S-Ch. Wu, Y.L. Yang, W.H. Huang, Y.T. Huang: *Thermal emission at near-infrared wavelengths from three-dimensional copper photonic crystals*. J. Appl. Phys. 110(4) 1-6, 2011.
- [13] R. Kekesi, F. Royer, D. Jamon, M. F Blanc Mignon, E. Abou-Diwan, J. P. Chatelon, S. Neveu, E. Tombacz: *3D magneto-photonic crystal made with cobalt ferrite nanoparticles silica composite structured as inverse opal*. Optical Materials Express 3(7) 935-947, 2013.
- [14] Maryna Lishchynska, Victor Bourenkov, Marc A. F. van den Boogaart, Lianne Doeswijk, Juergen Brugger, James C. Greer: *Predicting mask distortion, clogging and pattern transfer for stencil lithography*. Microelectronic Engineering 84 (1), 42–53, 2007.
- [15] YESILKOY, F., V. FLAURAUD, M. RÜEGG, B. J. KIM a J. BRUGGER. *3D nanostructures fabricated by advanced stencil lithography*. Nanoscale, 8(9), 2016.
- [16] WANG, Zhong Lin.: *Zinc oxide nanostructures: growth, properties and applications*. Journal of Physics: Condensed Matter, 16(25), R829-R858 ISSN 0953-8984. 2004.
- [17] D. R. Sahu, Shin-Yuan Lin, Jow-Lay Huang: *ZnO/Ag/ZnO multilayer films for the application of a very low resistance transparent electrode*. Applied Surface Science, 252 (20), 7509–7514, 2006.
- [18] Varsha Srivastava, Deepak Gusain, Yogesh Chandra Sharma: *Synthesis, characterization and application of zinc oxide nanoparticles (n-ZnO)*. Ceramics International 39 (8), 9803 – 9808, 2013.
- [19] Katherine Bourzac: *A giant bid to etch tiny circuits*. Nature 487, 419, 2012.
- [20] Shin-Won Kang: *Application of Soft Lithography for Nano Functional Devices, Lithography*, Michael Wang (Ed.), InTech, DOI: 10.5772/8186, 2010.
- [21] EVANS, Rachel C., Peter DOUGLAS a Hugh BURROWS. *Applied photochemistry*. ISBN 978-90-481-3829-6.
- [22] MADOU, Marc J. *Fundamentals of microfabrication and nanotechnology*. 3rd ed. Boca Raton, FL: CRC Press, ISBN 978-14-200-5516-0, 2012.
- [23] C. H. Smith; R. W. Schneider: *Low-field magnetic sensing with GMR sensors*. In: Sensors EXPO 1-13, 1999.

- [24] WIESENDANGER, R. *Scanning probe microscopy and spectroscopy: methods and applications*. New York: Cambridge University Press, ISBN 0-521-41810-0, 1994.
- [25] RYU, Yu K a Ricardo GARCIA. *Advanced oxidation scanning probe lithography*. *Nanotechnology*. 28 (14), 142003, 2017.
- [26] K. Nemciauskas, G. Seniūnas, V. Snitka: *Scratching the polymethyl methacrylate and photo resist samples using atomic force microscopy*. *Mechanics* 57 (1), 2006.
- [27] HYONGSOK T. SOH, KATHRYN WILDER GUARINI a CALVIN F. QUATE. *Scanning probe lithography*. New York: Springer, ISBN 9781441948946, 2011.
- [28] COLANGELO, Francesco, Vincenzo PIAZZA, Camilla COLETTI, Stefano RODDARO, Fabio BELTRAM a Pasqualantonio PINGUE. *Local anodic oxidation on hydrogen-intercalated graphene layers: oxide composition analysis and role of the silicon carbide substrate*. *Nanotechnology*. **28**(10), 105709, 2017.
- [29] MASUBUCHI, S., M. ONO, K. YOSHIDA, K. HIRAKAWA a T. MACHIDA. Fabrication of graphene nanoribbon by local anodic oxidation lithography using atomic force microscope. *Applied Physics Letters* [online]. 94 (8), 082107, 2009.
- [30] GEWIRTH, Andrew A. a Brian K. NIECE: *Electrochemical Applications of in Situ Scanning Probe Microscopy*. *Chemical Reviews*, 97(4), 1129-1162, 1997.
- [31] HELD, R, T HEINZEL, P STUDERUS a K ENSSLIN. *Nanolithography by local anodic oxidation of metal films using an atomic force microscope*. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, 2 (1-4), 748-752, 1998.
- [32] ČERVENKA, Jiří, Radek KALOUSEK, Miroslav BARTOŠÍK, David ŠKODA, Ondřej TOMANEC a Tomáš ŠIKOLA. *Fabrication of nanostructures on Si(100) and GaAs(100) by local anodic oxidation*. *Applied Surface Science*. 253 (5), 2373-2378, 2006.
- [33] Ricardo Garcia, Armin W. Knoll, Elisa Riedo: *Advanced scanning probe lithography*. *Nature Nanotechnology* 9, 577–587, 2014.
- [34] Maohua Li, Ruiqi Lv, Shengchao Huang, Yinzhen Dai, Zhicong Zeng, Lei Wang and Bin Ren: *Electrochemical fabrication of silver tips for tip-enhanced Raman spectroscopy assisted by a machine vision system.*, *J. Raman Spectrosc.* 47, 808–812, 2016.
- [35] ZHANG, Min a Xiangwei LIAN: *Rapid Fabrication of High-Aspect-Ratio Platinum Microprobes by Electrochemical Discharge Etching*. *Materials*, 9(4), 233, 2016.

- [36] Dennis Huang, Stephen Liu, Ilija Zeljkovic, J. F. Mitchell, and Jennifer E. Hoffman: *Etching of Cr tips for scanning tunneling microscopy of cleavable oxides*. Review of Scientific Instruments 88, 023705 2017.
- [37] HAN, Guebum a Hyo-Sok AHN. *Fabrication of tungsten probe for hard tapping operation in atomic force microscopy*. Ultramicroscopy., 161(4), 66-73, 2016.
- [38] T. K. Yamada, T. Abe, N. M. K. Nazriq, and T. Irisawa: *Electron-bombarded <110>-oriented tungsten tips for stable tunneling electron emission*. Review of Scientific Instruments 87, 033703, 2016.
- [39] CHAPMAN, Brian N. *Glow discharge processes: sputtering and plasma etching*. New York: Wiley, ISBN 0-471-07828-x, 1980.
- [40] Junaid M., Hsiao C.-L., Justinas Palisaitis J., Jensen J., Persson P., Hultman L. Birch J.: *Electronic-grade GaN(0001)/Al₂O₃(0001) grown by reactive DC magnetron sputter epitaxy using a liquid Ga target*, Applied Physics Letters, (98), 14, 141915, 2013.
- [41] Sasai K., Hagigara T., Noda T., Suzuki H., Toyoda H.: *Magnet-free Uniform sputtering of dielectric film by RF and microwave superposition*, Japanese Journal of Applied Physics (55), 8, 2016.
- [42] Berg S., Nyberg T.: *Fundamental understanding and modeling of reactive sputtering processes*, Thin solid films 476 (2), 215-230, 2005.
- [43] Karasawa T.: *Electrical and optical properties of indium tin oxide thin films deposited on unheated substrates by d. c. reactive sputtering*, Thin Solid Films, 223 (1), 135 – 139, 1993.
- [44] Sundgren J.-E., Johansson B.-O., Karlsson S.-E, Hentzell H.T.G.: *Mechanisms of reactive sputtering of titanium nitride and titanium carbide II: Morphology and structure*, Thin Solid Films 105 (4), 367 – 384, 1983.
- [45] Iwahori K., Furuta M., Taki Y., Yamamura T., Tanaka A.: *Optical properties of fluoride thin films deposited by RF magnetron sputtering*, Applied Optics (45), 19, 2006.
- [46] Shigeng Song and Frank Placido: *Investigation on initial oxidation kinetics of Al, Ni, and Hf metal film surfaces*; Chinese Optics Letters, 8(1) 87-90, 2010.
- [47] H. G. Tompkins, J. A. Augis: *The oxidation of cobalt in air from room temperature to 467 C*. Oxidation of Metals, 16(5-6) 355-369, 1981.

- [48] S. Suzuki et al.: *Native oxide layers formed on the surface of ultra high-purity iron and copper investigated by angle resolved XPS*. Materials Transactions, JIM, 38(11) 1004-1009, 1997.
- [49] T. Schneller et al. (eds.): *Chemical Solution Deposition of Functional Oxide Thin Films*, chap. 10, 233 – 261, Springer-Verlag Wien 2013.
- [50] Keh-moh Lin, Paijay Tsai: *Parametric study on preparation and characterisation of ZnO:Al films by sol-gel method for solar cells*, Mat. Sc. and Eng. B, 139 81 – 87, 2007.
- [51] Djaja, N. F., Montja, D., A., Saleh, R.: *The Effect of Co Incorporation into ZnO Nanoparticles*, Adv. in Mat. Phys. and Chem. 3, 33 – 41, 2013.
- [52] Starukh, G., Toscani, S., Boursicot, S., Spanhel, L.: *Photoactivity of Sol-Gel Derived Nitridated $Zn_xTi_yO_z$ -Films* Z. Phys. Chem. 221 349 – 360, 2007.
- [53] H. N. Dixit, G. M. Homsy: *The elastic Landau-Levich problem*, J. Fluid Mech. (732) 5-28, 2013.
- [54] M. Hilgendorff, L. Spanhel, Ch. Rothenhäusler, G. Müller: *From ZnO Colloids to Nanocrystalline Highly Conductive Films*, J. Electrochem. Soc. 145 (10), 1998.
- [55] P. Hoyer, R. Eichberger, H. Weller: *Spectroelectrochemical Investigations of Nanocrystalline ZnO Films*, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 97 (4), 1993.
- [56] MADOU, Marc J.: *Fundamentals of microfabrication and nanotechnology*. 3rd ed. Boca Raton, FL: CRC Press, ISBN 978-1-4200-5519-1, 2012.
- [57] NALWA, Hari Singh: *Handbook of thin film materials*. San Diego: Academic Press, ISBN 0-12-512913-0, 2002.
- [58] EDITED BY CLIVIA M. SOTOMAYOR TORRES: *Alternative lithography: unleashing the potentials of. S.l.*, Springer, ISBN 9781461348368, 2012.
- [59] LEVINSON, Harry J.: *Principles of lithography*. 2nd ed. Bellingham, WA: SPIE Press, ISBN 0-8194-5660-8, 2005.
- [60] BÁRTOLO, Paulo: *Stereolithography: materials, processes and applications*. New York: Springer, ISBN 978-0-387-92903-3, 2011.
- [61] TORMEN, M.: *3D patterning by means of nanoimprinting, X-ray and two-photon lithography*. Microelectronic Engineering, 73-74, 535-541, 2004.
- [62] LISHCHYNSKA, Maryna, Victor BOURENKOV, Marc A.F. VAN DEN BOOGAART, Lianne DOESWIJK, Juergen BRUGGER a James C. GREER. *Predicting*

- mask distortion, clogging and pattern transfer for stencil lithography*. Microelectronic Engineering, 84 (1), 42-53, 2007.
- [63] VAZQUEZ-MENA, O, L G VILLANUEVA, V SAVU, K SIDLER, P LANGLET a J BRUGGER. *Analysis of the blurring in stencil lithography*. Nanotechnology, 20 (41), 415303, 2009.
- [64] Mandar M. Deshmukh, D. C. Ralph, M. Thomas, and J. Silcox: *Nanofabrication using a stencil mask*. Appl. Phys. Lett. 75, Issue 11, 1631, 1999.
- [65] YESILKOY, F., V. FLAURAUD, M. RÜEGG, B. J. KIM a J. BRUGGER. *3D nanostructures fabricated by advanced stencil lithography*. Nanoscale. 8 (9), 4945-4950, 2016.
- [66] R. Champagne, A. J. Couture, F. Kuemmeth, and D. C. Ralph: *Nanometer-scale scanning sensors fabricated using stencil lithography*. Appl. Phys. Lett. 82, Issue 7, 1111, 2003.
- [67] J. N. Randall, D. C. Flanders, N. P. Economou, J. P. Donnelly, and E. I. Bromley: *High resolution ion beam lithography at large gaps using stencil masks*. Appl. Phys. Lett. 42, Issue 5, 457, 1983.
- [68] O. Vazquez-Mena*, G. Villanueva, V. Savu, K. Sidler, M. A. F. van den Boogaart and J. Brugger: *Metallic Nanowires by Full Wafer Stencil Lithography*. Nano Lett., 8 (11), pp 3675–3682, 2008.
- [69] Te-Hua Fanga, Cheng-I Weng, Jee-Gong Chang: *Molecular dynamics simulation of nano-lithography process using atomic force microscopy*. Surface Science, 501 (1-2), 138–147, 2002.
- [70] V. Bouchiat and D. Esteve: *Lift-off lithography using an atomic force microscope*. Appl. Phys. Lett. 69, 3098, 1996.
- [71] S. Hu, A. Hamidi, S. Altmeyer, T. Köster, B. Spangenberg, and H. Kurz: *Fabrication of silicon and metal nanowires and dots using mechanical atomic force lithography*. Journal of Vacuum Science & Technology B, Nanotechnology and Microelectronics: Materials, Processing, Measurement, and Phenomena 16, 2822, 1998.
- [72] Pravdová L, Vůjtek M., Kubínek R.: *Lokální oxidační litografie na křemíkovém waferu; Jemná mechanika a Optika; 7-8; s. 202 – 205, 2012.*
- [73] P. SAMORI, *Microscopies beyond imaging. Manipulation of molecules and nanostructures*, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, pp. 114-119, 2006.

- [74] S. TORRES, *Alternative Lithography. Unleashing the Potentials of Nanotechnology*, Kluwer Academic/Plenum Publishers, pp. 213-234, 2003.
- [75] Brandon L. Weeks, Mark W. Vaughn, James J. DeYoreo: *Direct Imaging of Meniscus Formation in Atomic Force Microscopy Using Environmental Scanning Electron Microscopy*. *Langmuir*, 21 (18), pp 8096–8098, 2005.
- [76] K. Watanabe et al.: *Magnetic nanostructures fabricated by the atomic force microscopy nano-lithography technique*. *Nanotechnology* (15) 566-569, 2004.
- [77] Ingr T.: *Metody tvorby základních struktur pro nanoelektroniku*. Diplomová práce, KEF Univerzita Palackého v Olomouci, 2014.
- [78] Wei-Tse Chang, Ing-Shouh Hwang, Mu-Tung Chang, Chung-Yueh Lin, Wei-Hao Hsu et al.: *Method of electrochemical etching of tungsten tips with controllable profiles*. *Rev. Sci. Instrum.* 83, 083704, 2012.
- [79] Yasser Khan, Hisham Al-Falih, Yaping Zhang, Tien Khee Ng, and Boon S. Ooi: *Two-step controllable electrochemical etching of tungsten scanning probe microscopy tips*. *Rev. Sci. Instrum.* 83, 063708, 2012.
- [80] J. Lindahl, T. Takanen, and L. Montelius: *Easy and reproducible method for making sharp tips of PtIr*, *J. Vac. Sci. Technol. B* 16(6), 1998.
- [81] L. Libioulle, Y. Houbion, and J.M. Gilles: *Very sharp platinum tips for scanning tunneling microscopy*. *Rev. Sci. Instrum.* 66, 97, 1995.
- [82] Surojit Chattopadhyay, Li-Chyong Chen, Kuei-Hsien Chen: *Nanotips: Growth, Model, and Applications*. *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*, 31:15–53, 2006.
- [83] Jean-Pierre Guin, *Ústní sdělení*, Le site de l'Institut de Physique de Rennes Université Rennes 1, Rennes, France 2013.

Obrázky bez uvedení zdroje jsou díla autorky, případně M. Vůjtky, PhD., případně F. Gouttefangease.

Seznam použitých symbolů a zkratek

AC	střídavé (napětí)
Ac	acetát
AcAH	anhydrid kyseliny octové
AFM	mikroskopie atomárních sil
c-AFM	kontaktní mód AFM
CVD	chemická depozice z plynné fáze
DC	stejnoseměrné (napětí)
DPN	dip-pen litografie
EBL	litografie elektronovým svazkem
Et-OH	etanol
FIBL	litografie fokusovaným iontovým svazkem
FTO	Fluorine doped Tin Oxide Glass
GMR	obří magnetorezistence
Lac	laktát
LAO	lokální anodická oxidační litografie
LAO-AFM	oxidační litografie prováděná mikroskopií atomárních sil
LAO-STM	oxidační litografie prováděná rastrovací tunelovou mikroskopií
MEMS	mikro-elektro-mechanické systémy
MFM	mikroskopie magnetických sil
M-OH	metanol
MOKE	magnetooptický Kerrův jev
nc-AFM	nekontaktní mód AFM
PVD	fyzikální depozice z plynné fáze
RF	vysokofrekvenční
SEM	skenovací elektronová mikroskopie
SFL	silová litografie skenující sondou
SNOM	mikroskope blízkého pole
SPL	litografie skenující sondou
SPM	mikroskopie skenující sondou
STM	rastrovací tunelovací mikroskopie

TEM	transmisní elektronová mikroskopie
TMA-OH	tetramethylamonium hydroxid
UV	ultra fialová (oblast záření)
VDW	mikroskopie Van der Waalsových sil
X-RL	x-rays litografie
A	šířka apertury
\vec{B}	magnetické pole
B	šířka přenášeného vzoru
c_1	konstanta
D	konečná vzdálenost šablony od zdroje
δ	deformace šablony
ΔW_a	redukce aperturní šířky
\vec{E}	elektrické pole
η	viskozita
\vec{F}	základní síla působící na částice
F_i	výsledná síla působící na atom i
g	gravitační zrychlení
G	nenulová vzdálenost substrátu a šablony
γ_V	povrchové napětí kapalina-pára
h_0	tloušťka nanášeného filmu
K	počet opakování dvouvrstvy Cu/Co
L	vzdálenost od vzorku
m_e	hmotnost elektronu
m_i	hmotnost atomu i
m_t	hmotnost atomu terče
N	celkový počet atomů
q	elektrický náboj
r	poloměr kruhové trajektorie
R	bod stagnace
r_i	pozice atomu i
ρ	hustota roztoku

S	zdroj materiálu
t_{dep}	tloušťka materiálu nanesená na rovinu kolmou na spojnici mezi zdrojem materiálu a šablonou
θ	úhel vzhledem k působícímu magnetickému poli
U	napětí
U_0	konstantní rychlost vytahování substrátu z roztoku
\vec{v}	rychlost částice
W	šířka apertury odpovídající ideální šířce vzoru
W_{ef}	efektivní šířka apertury

Seznam autorových publikovaných výsledků

2017

Vojtech J., Slapak M., Skoda P., Radil J., Havlis O., Altmann M., Munster P., Velc R., Kundrat J., Altmannova L., Vohnout R., Horvath T., Hula M., Smotlacha V., Cizek M., **Pravdova L.**, Rerucha S., Hrabina J., Cip O.: Joint accurate time and stable frequency distribution infrastructure sharing fiber footprint with research network. *Optical Engineering* 2017 (IF 0.984), 56(2) (027101)

2016

Šmíd R., Hansel A., **Pravdová L.**, Sobota J., Číp O., Bhattacharya N.: Comb mode filtering silver mirror cavity for spectroscopic distance measurement. *Review of scientific instruments*, 2016 (IF 1.336), 87(9) (093107)

Číp O., Čížek M., **Pravdová L.**, Hucl V., Řeřucha Š., Hrabina J., Mikel B., Lazar J., Vojtěch J., Smotlacha V.: Fázově koherentní přenos stabilní optické frekvence Brno-Praha po optickém vlákně délky 306 km. *Jemná mechanika a Optika*; 2016; 4-5; s. 91 – 99

Pravdová L., Vůjtek M., Kubínek R.: Magnetic nanostructures formation via local anodic oxidation and magnetron sputtering through lithographic mask. *Materials Engineering – Materiálové inženýrstvo*, 2016 ((GIF 2013): 0.765, (SJIF 2013): 5.059); 23; s. 121 – 131, ISSN 1335-0803

2012

Pravdová L., Vůjtek M., Kubínek R.: Preparation of PtIr Tips by Etching Techniques. *Sborník anglických textů z konference Nanocon 2012*, Ostrava TANGER 2013, s. 847-851, ISBN 978-80-87294-35-2

Pravdová L., Vůjtek M., Kubínek R.: Lokální oxidační litografie na křemíkovém waferu; *Jemná mechanika a Optika*; 2012; 7-8; s. 202 – 205

2011

Pravdová L., Vůjtek M., Kubínek R.: Local anodic oxidation of nanostructures. *Sborník anglických textů z konference Nanocon 2011*, Ostrava TANGER 2011, s. 384-386, ISBN 978-80-87294-27-7

UNIVERZITA PALACKÉHO V OLOMOUCI

KATEDRA EXPERIMENTÁLNÍ FYZIKY

Autoreferát disertační práce

**APLIKACE NANOMANIPULAČNÍCH SPM TECHNIK
PŘI TVORBĚ MAGNETICKÝCH NANOSTRUKTUR**

**APPLICATION OF NANOMANIPULATION
TECHNIQUES IN MAGNETIC NANOSTRUCTURES
FORMATION**

Olomouc 2017

Autor	Mgr. Pravdová Lenka
Studijní program	P1703 Fyzika
Studijní obor	Aplikovaná fyzika
Školitel	doc. RNDr. Roman Kubínek, CSc.

Uchazeč: **Mgr. Lenka Pravdová**
Katedra experimentální fyziky
Přírodovědecká fakulta, Univerzita Palackého v Olomouci

Školitel: **doc. RNDr. Roman Kubínek, CSc.**
Katedra experimentální fyziky
Přírodovědecká fakulta, Univerzita Palackého v Olomouci

Oponenti: **doc. Mgr. Jiří Tuček, Ph.D.**
Magnetické struktury
Regionální centrum pokročilých studií a materiálů

prof. RNDr. Radim Chmelík, Ph.D.
Experimentální biofotonika
Středoevropský technologický institut VUT

Disertační práce je k nahlédnutí na studijním oddělení Přírodovědecké fakulty Univerzity Palackého v Olomouci, případně na místě, které toto oddělení uvede jako místo trvalého úložiště práce.

Místo a termín obhajoby: Obhajoba se koná dne před komisí pro obhajobu disertační práce vědního oboru Fyzika, studijního oboru Aplikovaná fyzika v

Přehled autorových prací, v nichž jsou obsaženy výsledky předložené disertační práce:

1. **Pravdová L.**, Vůjtek M., Kubínek R.: Magnetic nanostructures formation via local anodic oxidation and magnetron sputtering through lithographic mask. *Materials Engineering – Materiálové inžinierstvo*, 2016 ((GIF 2013): 0.765, (SJIF 2013): 5.059); 23; s. 121 – 131, ISSN 1335-0803
2. **Pravdová L.**, Vůjtek M., Kubínek R.: Preparation of PtIr Tips by Etching Techniques. *Sborník anglických textů z konference Nanocon 2012*, Ostrava TANGER 2013, s. 847-851, ISBN 978-80-87294-35-2
3. **Pravdová L.**, Vůjtek M., Kubínek R.: Lokální oxidační litografie na křemíkovém waferu; *Jemná mechanika a Optika*; 2012; 7-8; s. 202 – 205
4. **Pravdová L.**, Vůjtek M., Kubínek R.: Local anodic oxidation of nanostructures. *Sborník anglických textů z konference Nanocon 2011*, Ostrava TANGER 2011, s. 384-386, ISBN 978-80-87294-27-7

Klíčová slova: lokální anodická oxidace, magnetronové naprašování, dip-coating, litografie přes šablonu, leptání wolframových hrotů

Keywords: local anodic oxidation, magnetron sputtering, dip-coating, stencil lithography, tungsten tips etching

Obsah

Úvod a teorie	5
1.1 Cíle práce	6
1.2 Struktura práce.....	6
1.3 Tenké vrstvy	8
1.3.1 Magnetronové naprašování	8
1.3.2 Dip-coating.....	10
1.4 Litografie	10
1.4.1 Litografie za použití šablony.....	11
1.4.2 Silová litografie skenující sondou.....	12
1.4.3 Lokální anodická oxidační litografie skenující sondou.....	13
1.5 Výroba hrotů pro SPM	14
2. Experiment, výsledky a diskuze.....	15
2.1 Tenké vrstvy magnetronovým naprašováním.....	15
2.2 Tenké vrstvy dip-coatingem	16
2.2.1 Syntéza koloidu	16
2.2.2 Podmínky nanášení	17
2.3 Magnetronové naprašování přes masku	18
2.4 Strukturování substrátu LAO.....	18
2.5 Výsledky naprašovaných vrstev	19
2.6 Výsledky dip-coating.....	20
2.7 Výsledky – litografie přes šablonu	22
2.8 Výsledky – LAO.....	23
2.9 Výsledky leptání hrotů.....	25
2.10 Diskuze	29
Závěr.....	31
Seznam použitých zdrojů	33
Summary	38

Úvod a teorie

Tenké vrstvy

Při přípravě vrstev při pokojové teplotě je dosahován nejvyšší efekt obří magnetorezistence (GMR) pro Co v kombinaci s Cu [1]. Prvky jako Co a Cu mají potenciál využití i v odvětví magnetooptiky, konkrétně při konstrukci fotonických krystalů [2–5]. Přípravu tenkých kovových vrstev umožňuje technologie magnetronového naprašování. Kombinací s použitím litografické masky lze navíc touto metodou připravit struktury o rozměrech klesajících až k několika nm šířky [6, 7].

Za alternativu k fyzikální depozici tenkých vrstev lze považovat depozici ze sol-gelové fáze. Touto metodou lze docílit srovnatelných tloušťek filmů jako v případě magnetronového naprašování. Častým materiálem nanášeným ze sol-gelové fáze jsou nanočástice Zn₄O [8–10]. Kombinací povrchu Zn₄O s naprašovanou vrstvou Ag vznikla vrstva s dobrou vodivostí a zároveň vysokou optickou transmitancí.

Litografie

SPM nalézá své uplatnění jako prostředek charakterizace rozmanitých vlastností povrchů zkoumaných substrátů [11]. Potenciál použití SPM jako prostředku pro litografii (SPL) byl rozpoznán záhy po vynálezu rastrovací tunelovací mikroskopie (STM) [12]. Povrch může být upravován řadou fyzikálních a chemických interakcí. Silová litografie (SFL) je vhodná k mechanickému odstranění např. fotorezistů [13], lokální anodická oxidace (LAO) kombinuje nano-rozměrové strukturování povrchu a výrobu zařízení [14]. LAO má vysoký stupeň opakovatelnosti strukturování povrchu < 50nm vzory a využití na poměrně širokém spektru materiálů [15–20]. SPL nabízí možnost úpravy jak kovových, tak Zn₄O vrstev s potenciálem zajímavých výsledků díky možnostem vzniku nanostruktur. Možnosti použití SPL na substrátech vlastní výroby byly předmětem zkoumání.

Leptání hrotů

V současné době jsou na trhu dvě základní varianty mikroskopů skenující sondou. První z nich (např. AFM režim přístroje Ntegra Aura firmy NT-MDT Spectrum Instruments) využívá na měření komerční hroty, které není možné připravit vlastními silami. Druhý systém (přístroj AFM Explorer firmy ThermoMicroscopes) využívá jako sondu ostrý drát ve speciálním úchytu. Tento systém měřicí sondy umožňuje přípravu vlastní sondy úpravou drátu z W, Cr, Ag či PtIr [21–24]. Výroba vlastních hrotů je předmětem vývoje i nadále a hranice dosažitelných poloměrů křivosti klesají až k 10 nm ±5 nm [25].

1.1 Cíle práce

Dizertační práce je zaměřena na hledání optimální metody pro tvorbu a následnou charakterizaci nových magnetických struktur. Toto metodologicky a technologicky orientované téma je však mimořádně široké a proto je zadání práce soustředěno na dva hlavní klíčové cíle následované dílčími okruhy výzkumných témat.

Prvním cílem je zjištění rozsahu možností tvorby nanostrukturovaných povrchů především využitím mikroskopie atomárních sil v režimu LAO, které je primárně zaměřeno na křemíkový substrát. Účelem následných pilotních experimentů je nalezení vhodné kombinace parametrů nastavení přístroje, úprav substrátu před procesem oxidace a podmínek prostředí, za kterých oxidace probíhá.

Druhým cílem je tvorba nanostrukturovaných povrchů vytvořených technikou naprašování materiálu přes litografickou šablonu a následné porovnání struktur vytvořených touto technikou a struktur vytvořených technikou LAO.

V návaznosti na problematiku tvorby magnetických struktur je dílčím cílem teoretický návrh a následná příprava vlastních materiálových substrátů s jednoduchými vrstvami nebo multivrstvami vytvořenými metodou magnetronového naprašování materiálů Fe, Co, Cu, Al.

Dalším dílčím cílem souvisejícím s tvorbou vrstev pomocí naprašování je také hledání vhodného materiálu krycí vrstvy a její vhodné tloušťky pro eliminaci oxidačního vlivu okolního prostředí tak, aby samovolně nedocházelo k povrchové oxidaci substrátu a současně byla umožněna oxidace za použití lokální oxidační litografie LAO. Účelem je i průzkum nasazení metody dip-coating pro tvorbu tenkých vrstev a následné srovnání efektivity tvorby vrstev a jejich topografie.

Důležitým dílčím cílem je i charakterizace vytvořených vrstev pomocí SEM a AFM. V případě kovových multivrstev je navíc využít magnetooptický Kerrův jev (MOKE).

Významným cílem je též průzkum technologie přípravy vlastních hrotů leptáním. Důvodem je fakt, že systém integrace pracovní sondy v přístroji Ntegra Aura, na kterém bude prováděn výzkum podmínek litografie a charakterizace substrátů, využívá komerčních hrotů, ale pro jiné typy přístrojů je možné využití hrotů vlastní výroby připravených úpravou wolframového či platino-iridiového drátu.

1.2 Struktura práce

Práce je rozdělena na 2 tematické celky. Tematický celek **Tvorba tenkých vrstev a litografie** zahrnuje tvorbu tenkých vrstev metodami magnetronové naprašování a dip-coating,

čehož je následně využito pro tvorbu nanostrukturovaných povrchů technologiemi LAO a naprašování struktur přes šablonu, a to od teoretického úvodu k jednotlivým tématům, přes popis postupu prací na přípravě substrátů magnetronovým naprašováním a dip-coatingem, následované popisem postupu prací na tvorbě struktur vybranými metodami magnetronovým naprašováním přes šablonu a strukturováním substrátu LAO až po výsledkovou část, která poskytuje přehled naměřených výsledků SEM a AFM vytvořených povrchů a přehled výsledků provedených litografií. Porovnání obou metod tvorby substrátu a porovnání zkoumaných litografických metod s komentářem příslušných výsledků uzavírá první celek práce.

Druhý tematický celek je věnován studii výroby hrotů pro SPM. Všechny režimy SPM jsou založeny na interakcích mezi zkoumaným nebo upravovaným substrátem a hrotem sondy, který je klíčovou součástí aparatury. Ačkoliv hroty použité v měřeních a litografii jsou komerční, byla zvažována možnost využití přístroje AFM Explorer firmy ThermoMicroscopes, který se nachází na pracovišti KEF UPOL, v systému využívá jiné uchycení sondy, a tak umožňuje vlastní výrobu hrotů. Byl proto zařazen tematický celek *Výroba hrotů pro SPM*, který pojednává o možnostech vlastní výroby W a PtIr hrotů od teoretického rozboru postupů výroby hrotů chemickým leptáním, přes popis zkoušených geometrií sestav a parametrů konkrétních technik po ukázky vybraných výsledků vyrobených hrotů a vyhodnocení praktických výsledků. Celek tak přispívá celkovému porozumění vlivu geometrie hrotu na rozlišení naměřených dat a kompletuje informace pro případné využití přístrojů SPM bez možnosti implementace komerčních hrotů.

1.3 Tenké vrstvy

Příprava vlastního substrátu pro další využití je častým řešením v případech, kdy komerčně dostupné materiály jsou neúměrně finančně nákladné, nebo nevyhovující například svým složením či rozměry.

1.3.1 Magnetronové naprašování

Touto cestou lze připravit jak vodivé tenké vrstvy přímým naprašováním z kovových materiálů v inertní atmosféře, tak nevodivé vrstvy, ať už opět rozprašováním samotného materiálu, či reakcí rozprašeného materiálu v reaktivní atmosféře [26]. Zdrojem nanášeného materiálu je pevná látka, tzv. terč.

Magneticky posílené naprašovací systémy

Velmi častým rozšířením naprašovací aparatury je magnetické pole, které zvyšuje rychlost naprašování a rozšiřuje rozsah pracovních hodnot. Navíc snižuje bombardování substrátu elektrony. Základní síla působící na částice s nábojem q a rychlostí \vec{v} v magnetickém poli \vec{B} je vyjádřena vztahem:

$$\vec{F} = q\vec{v} \times \vec{B}. \quad (1)$$

Tato síla poskytuje urychlení nepřímo úměrné hmotnosti nabitě částice. Pro magnetická pole využívaná při naprašování jsou ovlivňovány pouze elektrony, ionty jsou příliš velké. Efekt použití magnetického pole spočívá ve zvýšení efektivity použitých elektronů, díky čemuž produkují více ionizace. V konvenčním doutnavém výboji jsou elektrony rychle rekombinovány. Pro minimalizaci takovýchto ztrát je použito buďto axiální magnetické pole, nebo magnetron.

Systém využívající magnetrony se, stejně jako systémy využívající axiální magnetické pole, pokouší držet elektrony v blízkosti terče, a tak zvýšit jejich ionizující efekt. To je umožněno především elektrickým a magnetickým polem, vzájemně kolmými. Efekt magnetického pole spočívá v chycení elektronu blízko povrchu, ze kterého byl emitován. Pokud bude elektrické pole E lineárně klesat se vzdáleností L od vzorku, pro y ve směru od terče, kde $y = 0$ je povrch terče, platí:

$$E = E_0 \left(1 - \frac{y}{L}\right), \quad (2)$$

kde E_0 je elektrické pole při terči. Ve výsledku tedy bude elektron uvězněn v blízkosti terče, v důsledku čehož není účasten nežádoucích kolizí, takže proces, kdy je rychlý elektron ztracen na anodě, či ve stěnách komory, je eliminován. Naproti tomu elektrony mají dostatečný prostor ke kolizím s atomy pracovního plynu a tedy jeho ionizaci. Pro praktické aplikace je použito několika typů magnetronů. Například válcová geometrie a axiální magnetické pole, nebo kruhový magnetron, kde je materiál rozprašován ve směru kolmém na anodu a substrát je v této konfiguraci umístěn na otočném podstavci pro zajištění dobré uniformity tloušťky filmu. Třetím typem v naprašovací aparatuře používaných magnetronů jsou planární magnetrony. Stejně jako v případě kruhových magnetronů, i v tomto případě jde o využití „smyčkových“ magnetických polí. Geometrie obdélníkové verze planárního magnetronu je vhodná jako přímý zdroj s pohyblivým substrátem pro vyšší uniformitu tenké vrstvy. Stejně tak může být použita kruhová konfigurace. Rychlosti depozice filmu jsou měřeny *in situ* monitorováním změny frekvenční charakteristiky křemenného oscilátoru v závislosti na změnách hmotnosti naneseného filmu s dosažitelným rozlišením přibližně 1 Å. Jiné detekční techniky zahrnují sledování intenzity optického svazku odraženého od rostoucího dielektrického filmu. Detekce infračerveného záření pocházející z filmu může být využita ke kontrole teploty tohoto filmu.

Při kombinaci více materiálů na jeden vzorek v případě, že naprašovací aparatura disponuje pouze jedním materiálovým terčem, je nutné vždy komoru se vzorkem otevřít a materiálový terčik vyměnit. Při každé takové výměně terče však dochází k vystavení již naprašovaného materiálu vlivu okolního prostředí (oxidační prostředí). U většiny materiálů dochází k tvorbě tzv. nativní vrstvy oxidu a vrstvy se tak stávají špatně materiálově definovatelné. Rychlost oxidace je vázána i na míru relativní vzdušné vlhkosti. Hodnoty rychlosti oxidace pro Al (0,6 nm/30 s) [27], Fe (2,0 nm/30 s) a Cu (1,0 nm/30 s) [28] jsou proměřené pro pokojovou teplotu a běžné hodnoty relativní vzdušné vlhkosti, tzn. 30–50 %. Průběh rychlosti oxidace je logaritmického charakteru, kdy po první minutě expozice materiálu dochází jen k nepatrnému růstu oxidační vrstvy. Oxidy kobaltu vznikají za zvýšené teploty (od cca 100 °C). Za pokojové teploty se na povrchu čistého materiálu kobaltu tvoří tenká vrstva hydroxidu kobaltnatého (0,8 nm/30 s) [29].

Substráty, u kterých bylo hlavním cílem zjistit změnu magnetické odezvy na základě změny jedné, nebo více vrstev, byly zkoumány Kerrovým jevem: při dopadu lineárně polarizovaného světelného svazku na magnetickou látku se obecně změní polarizace odraženého nebo prošlého světla na eliptickou. Parametry výsledné eliptické polarizace jsou

přímo dány magnetizací vzorku. Princip měření magnetooptického Kerrova jevu tedy spočívá v magnetování vzorku proměnným magnetickým polem pomocí cívky. Odražený paprsek je rozložen Wollastonovým hranolem a obě složky polarizace jsou snímány fotodiodami. Z poměru rozdílu naměřených intenzit a jejich součtu lze spočítat Kerrovu rotaci, neboli stočení hlavní poloosy elipsy odraženého světla vůči rovině polarizace dopadajícího světla.

1.3.2 Dip-coating

Jinou možností tvorby tenkých vrstev je metoda depozice ze sol-gelové fáze, tzv. dip-coating. Základem metody je roztok, do kterého je konstantní rychlostí ponořen substrát, který je v roztoku ponechán určitý čas pro lepší uchycení částic roztoku na substrátu [30]. Následným vytahováním substrátu z roztoku za konstantní rychlosti ulpívá na substrátu tenká vrstva materiálu, tedy dochází k depozici filmu. Na rozhraní roztoku, okolního prostředí a substrátu dochází k odparu přebytečného rozpouštědla, čímž dochází k samouspořádání částic a tvorbě filmu, který může být dále ošetřen žíháním při vysoké teplotě. Tím je získán zpravidla oxidický materiál vysoké čistoty. Základní roztok je možno dopovat různými látkami [31–33]. Pro případ, že viskozita η a rychlost vytahování U_0 jsou dostatečně vysoké, aby se snížilo zakřivení gravitačního menisku, tloušťka nanášeného filmu h_0 je určena rovnováhou mezi viskózním tažením (ηU_0) a gravitační silou (ρg) podle následujícího vztahu:

$$h_0 = c_1 \sqrt{\frac{\eta U_0}{\rho g}}, \quad (3)$$

kde ρ je hustota roztoku, g je gravitační zrychlení a konstanta c_1 nabývá hodnot kolem 0,8 pro newtonovské kapaliny. Pro případy použití koloidu typu sol-gel na bázi nanočástic oxidu zinku se typické hodnoty tažení substrátu z koloidu pohybují v rozsahu 2–28 cm/min. [34]. Za přidání mezikroku ošetření již nanášené vrstvy pečením po dobu několika minut za teploty 100 °C lze vrstvení opakovat. Celý proces výroby vrstvy z koloidu nanočástic oxidu zinku je zakončen pečením substrátu při teplotách dosahujících 300 °C po dobu cca 15 min. [35], během čehož dochází k uvolnění organických molekul koloidu a k formování pevné oxidické struktury tenké vrstvy.

1.4 Litografie

Metody, které umožňují tvorbu struktur, případně deformaci povrchu, jsou označovány jako litografické [36, 37]. Metody spadající do skupiny „top-down metod“ jsou takové, kde struktura vzniká postupným odebráním vrstev materiálu, dokud není dosaženo požadovaného

výsledku. K takovým metodám patří např. litografie elektronovým svazkem (EBL), litografie fokusovaným iontovým svazkem (FIBL), či SFL [38, 39]. Subtraktivní techniky jsou vhodné především pro tvorbu strukturovaných povrchů. Metody zpravidla využívají vazbu mezi modifikovaným substrátem a sondou, která zprostředkovává samotnou modifikaci. Tím je do jisté míry získána kontrola nad procesem vznikající struktury, jejími rozměry a topografií.

V případě „bottom-up metod“, nebo též „aditivních metod“, je struktura tvořena od spodních vrstev postupným přidáváním materiálu a princip je vesměs založen na samouspořádání materiálu. Metody jsou odlišné ve způsobu, jakým je deponovaný materiál přiveden do blízkosti substrátu, ať už se jedná o metodu samouspořádání materiálu (self assembly), elektro-depozici či napařování. Bez dalšího zásahu do podmínek depozice tímto způsobem mohou vznikat tenké spojitě vrstvy. Materiálové složení vrstev záleží na složení deponovaného materiálu a fyzikálně-chemických vlastnostech rozptýlených částic. Do této kategorie patří i některé litografické metody např. využívající SPM, jako je LAO, či DPN.

Kombinovanou metodou pak může být depozice materiálu přes masku, kdy je na substrát před započítím (nebo i během) samotné depozice umístěna strukturovaná maska. Odstraněním masky ze substrátu po depozici alespoň jedné vrstvy materiálu tak vzniká na substrátu struktura, jejíž topografie a případně i materiálové složení jsou ovlivněny přítomností masky na substrátu během depozice.

Vzhledem k vysokému počtu litografických metod i s ohledem na technické možnosti byla zkoumána příprava tenkých vrstev za použití metody magnetronového napařování. Konkrétní struktury pak byly vytvářeny jednak magnetronovým napařováním materiálu přes masku a jednak silovou a elektrochemickou litografií založenou na mikroskopii atomárních sil, které byly prováděny tenkých vrstvách připravených v laboratořích UPOL.

1.4.1 Litografie za použití šablony

Litografie za použití šablony je aditivní metoda, která nevyžaduje cyklické opakování litografických kroků [40], na rozdíl od metod jako je fotolitografie či subtraktivní techniky. Její princip je založen na stínění proudu atomů, molekul nebo částic, čímž je lokálně změněn povrch substrátu, ať už je použita metoda leptání, depozice, nebo implementace iontu [41]. Šablony jsou mechanicky stabilní a mohou tak být umístěny v nenulové vzdálenosti od substrátu, přemisťovány v průběhu litografie a použity opakovaně. Šablony pro mikro- a nanovzorování jsou zpravidla tvořeny pevnou membránou z Si, případně Si_3N_4 , nicméně pro mikrovzorování existují i pružné šablony z polymerů. Pro materiálovou depozici je šablona umístěna mezi substrát a zdroj tak, aby dopadající materiál byl strukturován bez nutnosti

dalšího zpracování. Přesnost přenosu vzoru je silně omezena mechanickými vlastnostmi šablony. Šablona ve většině aplikací není v přímém kontaktu se substrátem z důvodu minimalizace vlivů mechanického pnutí, zakřivení a jiných topografických jevů. Výsledkem mechanického namáhání, například z důvodu zatížení šablony i nanášeným materiálem, je zvětšení mezery mezi substrátem a šablonou, což způsobuje významnou deformaci přenášeného vzoru - „rozmazání“. Nicméně jsou známy postupy v litografii přes šablonu, které s výhodou využívají dvou největších nevýhod této litografie, a to je právě rozmazání vzoru a uzavírání otvorů šablony deponovaným materiálem [42].

Laterální rozměry B přenesené struktury a její topografický profil jsou v první řadě ovlivněny konečnou vzdáleností D od zdroje velikosti S , nenulovou vzdáleností G substrátu a šablony, stejně jako aperturou šířky A . Platí, že

$$B - W = \frac{(G + \delta)S}{D}, \quad (4)$$

kde $B-W$ značí míru rozmazání přenášeného vzoru, W označuje šířku apertury odpovídající ideální šířce vzoru, δ je vertikální deformace šablony.

Se zmenšováním přenášených vzorů roste míra projevu deformace vzoru zanášením otvoru šablony. Dosáhne-li množství materiálu na okrajích otvorů kritické hodnoty, může dojít např. k úplnému uzavření otvoru šablony. Fakticky tak v průběhu každého nanášení materiálu dochází ke zmenšování apertury šablony. Současně také dochází ke svažování okrajů nanesené struktury, výsledkem čehož je vznik neuniformní tloušťky nanesené vrstvy.

Výroba šablon s nanorozměry vzoru vyžaduje redukci tloušťky membrány z důvodu omezených možností velikostí struktur dosažitelných „suchým“ leptáním. Tím se membrány stávají křehčími a řešení spočívá ve zmenšení laterálních rozměrů a tedy zmenšení vzorovatelné oblasti. Tloušťka membrány je tak dána jako kompromis mezi velikostí otvoru, lokální membránovou stabilitou a celkovou velikostí membrány.

Ačkoliv laterální rozměry nanesených struktur jsou často diskutovány a bylo dosaženo velikosti 20 nm nanoteček z Er na hrotu AFM [43, 44] a metalických nanoteček Au a Al o velikostech od 25 do 200 nm [45, 46], výšky jednotlivých struktur nejsou zmiňovány.

1.4.2 Silová litografie skenující sondou

Interakce mezi hrotem a substrátem, během níž dochází k mechanické deformaci substrátu, je známá jako silová litografie. Rozlišení struktur vzniklých tímto způsobem je závislé na charakteristice zápisového hrotu, na působící síle a v neposlední řadě i na materiálové

charakteristice substrátu. Síla působící na atom i vyplývající z interakce všech ostatních atomů je dána vztahem (5):

$$F_i = - \sum_{j=1}^N \nabla_i \phi(r_{ij}) = m_i \frac{d^2 r_i(t)}{dt^2}, \quad (5)$$

kde F_i je výsledná síla působící na atom i , m_i je hmotnost atomu i , r_i je pozice atomu i a N je celkový počet atomů [47].

Silová litografie našla své uplatnění např. v tzv. lift-off litografii. Na substrát je nanesen polymer, využitím silové litografie je definovaným způsobem polymer odstraněn, povrch je dále ošetřen a dochází ke zpravidla chemické reakci reaktantu se substrátem. Po odstranění ostatního polymeru na substrátu zůstává reaktant pouze v místě silovou litografií odstraněného polymeru [48, 49]. Protože opticky pozorovatelné výsledky silové litografie lze dosáhnout během krátkého časového úseku, byla silová litografie použita pouze k signalizaci segmentů substrátu pro snazší orientaci při tvorbě oxidační litografie a následné charakterizaci.

1.4.3 Lokální anodická oxidační litografie skenující sondou

Lokální anodická oxidační litografie je metoda výroby struktur v nanometrovém měřítku využitím technologie AFM. Za určité relativní vzdušné vlhkosti, se mezi hrotem a substrátem vytvoří vodní meniskus [50]. AFM hrot je zapojen jako katoda a vodní meniskus představuje elektrolyt. Přiložením vhodného napětí U na hrot a substrát dochází k oxidačně-redukční reakci. Výsledkem je stopa oxidu na substrátu, ideálně kopírující předlohu litografie. Šířka stopy závisí na tvaru hrotu a na míře relativní vzdušné vlhkosti. Výška oxidační stopy roste úměrně s časem působení a s absolutní hodnotou přiloženého napětí.

Výsledky oxidační litografie jsou ovlivněny jak velikostí přiloženého napětí, tak vodivostí samotného vzorku [51]. Požadavky na velikost přiloženého napětí jsou stejně důležité jako dokonalost hrotu a míra okolní vlhkosti prostředí. Celý systém by měl být uzavřený, aby bylo možno kontrolovat míru relativní vlhkosti prostředí. Vhodný interval relativní vzdušné vlhkosti je 50 % - 70 % [52]. Nezbytným prostředkem pro oxidační litografii je pak speciální program, který ovládá posuv hrotu po podkladu podle zadaného rastru. Litografie může probíhat v kontaktním módu, nebo v řadě dynamických módů, které umožňují vznik oxidované cesty bez mechanického kontaktu hrotu se vzorkem. Ve vlhkém vzduchu mechanický kontakt submikrometrových oblastí vede ke spontánní formaci vodního

menisku mezi hrotem a vzorkem. Meniskus představuje zdroj oxyaniontů nezbytných pro oxidaci povrchu vzorku.

V kontaktním modu AFM (c-AFM) je hrot v přímém kontaktu s oxidovaným substrátem. Velikost vodního menisku je v tomto případě přímo určena velikostí hrotu, hydrofilním charakterem povrchu a tlakem vodních par. V nekontaktním AFM (nc-AFM) se vodní meniskus formuje až po přiložení napětí. Pro průběh lokální oxidace v nekontaktním režimu je vhodné, aby byl celý vzorek pokryt monovrstvou tenkého vodního filmu. Aplikovaný napěťový puls mezi hrotem a substrátem dá vzniknout tzv. kapalnému mostu. Aplikací dalšího napěťového pulsu je indukována oxidace. Velikost oxidační stopy je v tomto případě regulovatelná oddálením, resp. přiblížením hrotu a substrátu.

1.5 Výroba hrotů pro SPM

Přístroj AFM Explorer firmy ThermoMicroscopes, který se nachází na pracovišti KEF UPOL, využívá upravený ostrý drát pro práci v režimu AFM a po úpravě umožňuje tvorbu struktur pomocí LAO [53]. Tento systém umožňuje přípravu vlastní sondy úpravou wolframového, či platino-iridiového drátu. Byla studována výroba hrotů pro použití v STM a LAO, především z materiálu PtIr a W.

Zatímco příprava hrotů z W leptáním stejnosměrným proudem v hydroxidu je relativně snadná a výsledky leptání jsou dobře opakovatelné, samotný materiál je náchylný na oxidaci. Problém nativní oxidační vrstvy částečně odpadá u platino-iridiových hrotů, které jsou chemicky stabilní. Příprava PtIr hrotů chemickou cestou je zpravidla více stupňová [54, 55]. Leptání probíhá za přítomnosti CaCl_2 . Elektrolyt je více agresivní po přidání HCl, saturování roztoku acetonem ($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$) zmenšuje velikost bublin, které během leptání vznikají. Drátek je zpravidla ponořen do elektrolytu 1–2 mm a leptán při napětí 20–25 V AC, 40–50 Hz. Druhá elektroda je obvykle uhlíková. Poloměr křivosti takto leptaného hrotu je přibližně 1 μm . Proto je dále takto upravený hrot ošetřen leptáním v H_2SO_4 při 10–15 V DC, kdy je stav hrotu sledován mikroskopem a napětí je přikládáno v pulzech trvajících cca 15 μs . Tímto postupem lze dosáhnout poloměru křivosti výsledného hrotu cca 10 nm i méně. Proces je zpravidla doplněn o vypékání hrotu v plameni, kdy dochází ke snížení počtu dislokací vzniklých leptáním a k uhlazení povrchu hrotu.

2. Experiment, výsledky a diskuze

2.1 Tenké vrstvy magnetronovým naprašováním

Byla použita laboratorní skříčka firmy Thermo Scientific – Menzel-Gläser, extra-white soda-lime glass. Byly připraveny variace multivrstev pro aplikaci lokální anodické oxidace: 20 nm Fe/ 5 nm Co, kde kobalt tvoří ochrannou vrstvu před oxidačními vlivy prostředí, takže vrstva Fe je chráněna a tudíž schopna kontrolované oxidace, a 5 nm Co/ 5 nm Fe/ 5 nm Co, na které byla měřena navíc změna magnetické odezvy zapříčiněná působením oxidační litografie. Pro zkoumání změny magnetické odezvy na základě změn jedné nebo více mezivrstev složitěho kompozitního materiálu: Fe/Co/[Cu/Co]₅/Fe, Fe/Co/[Cu/Co]₂/Al/[CuCo]₃/Fe, Fe/Co/[Cu/Co]₂/Al/Co/[CuCo]₂/Fe. Tloušťka mezivrstev Cu/Co byla volena s ohledem na antiferomagnetické uspořádání magnetických domén kobaltu, jak uvádí Parkin [9] a pro [Cu/Co]_K platí, že *K* je počet opakování dvouvrstvy Cu/Co. Vrstvení probíhalo podle tabulky 1. Sloupce označené I - IV udávají vrstvy materiálu lišící se mezi sebou v kombinaci. Číslování vrstev souhlasí s pořadím naprašování.

Tab. 1: Variace jednotlivých kombinovaných vrstev.

Vrstva č.	Materiál	I [nm]	II [nm]	III [nm]	Maska IV [nm]	Maska V [nm]
1	Fe	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0
2	Co	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2
3	Cu	2,0	2,0	2,0	2,1	2,0
4	Co	1,1	1,1	1,1	1,1	1,1
5	Cu	2,0	2,0	2,0	1,2	2,0
6	Co	1,1	1,1	1,1	1,1	1,1
7	Al	x	5,6	5,6	x	x
8	Cu	2,0	2,0	x	2,1	2,0
9	Co	1,2	1,2	1,2	1,1	1,1
10	Cu	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0
11	Co	1,1	1,1	1,1	1,0	1,1
12	Cu	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0
13	Co	1,1	1,1	1,1	1,0	1,1
14	Fe	5,0	5,0	5,0	20,0	5,0

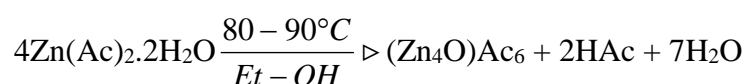
2.2 Tenké vrstvy dip-coatingem

Depozici tenkých vrstev metodou dip-coating předcházela příprava koloidních roztoků nanočástic oxidu zinku.

2.2.1 Syntéza koloidu

Připraven byl prekurzor $(\text{Zn}_4\text{O})\text{Ac}_6$, nanokoloid oxidu zinku kondenzovaný v přítomnosti Li, nanokoloid oxidu zinku kondenzovaný v přítomnosti K, nanokoloid oxidu zinku kondenzovaný v přítomnosti $\text{N}(\text{CH}_3)_4^+\text{OH}$ (TMA-OH), koloid nanočástic oxidu zinku dopovaných Co a koloid nanočástic oxidu zinku dopovaných Ni. Uváděné molarity jsou vždy ve vztahu k Zn. Všechny uvedené syntézy probíhají ve dvou krocích. Nejprve je připraven prekurzor – etanolický roztok $(\text{Zn}_4\text{O})\text{Ac}_6$:

V syntéze je použito 100 ml Et-OH¹ na 2,195 g $\text{Zn}(\text{Ac}^2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Navážka acetátu zinku je vsypána do hruškovité baňky o objemu 250 ml. Následně je do baňky vlit etanol. Směs je umístěna do ultrazvukové lázně na dobu nutnou k rozbití velkých hrudek acetátu zinku. Takto připravená směs je v baňce umístěna na rotační aparaturu a ponořena do teplotní lázně 80 °C. Promíchávání směsi je zajištěno rotací systému, přibližně 60 ot/min. Směs téměř okamžitě získá mléčnou barvu, která se postupem času vyčeří. Tehdy je možno pozorovat ještě drobné hrudky, či částičky dosud nerozpuštěného acetátu zinku. V okamžiku rozpuštění poslední hrudky ve směsi je spuštěn odpočet času nastavený na 3 hod 10 min. Po uběhnutí tohoto času byla směs z aparatury sundána. Odpařené množství 18 ml je nahrazeno dolitím stejného množství etanolu do prekurzoru. Chemická rovnice vzniku produktů je uvedena níže:



Po zchladnutí lze prekurzor uchovávat v nezměněném stavu po několik týdnů. V případě dopování nanočástic Zn_4O je prekurzor připravován s přidavkem odpovídající látky obsahující žádaný dopant (např. $\text{Co}(\text{Ac})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{Lac}^3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni}(\text{Ac}) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$). Prekurzor $(\text{Zn}_4\text{O})\text{Ac}_6$ je zkondenzován za přítomnosti LiOH, resp KOH, resp. TMA(OH) ve stechiometrickém poměru Zn:Li, resp. Zn:K, resp. Zn:N 1:1. Použité chemikálie byly zpravidla od firmy Sigma-Aldrich, případně Fluka, pořízené v nejvyšší dosažitelné chemické čistotě.

¹ etanol

² acetát

³ laktát

2.2.2 Podmínky nanášení

Jako substrát pro Zn₄O pokryvy byla zvolena FTO skla (Fluorine doped Tin Oxide Glass, Sigma - Aldrich). Samotné pokrývání substrátů proběhlo pomocí aparatury *dip-coater*. Umístěním v plexisklovém boxu je zajištěna bezprašnost prostředí a současně je umožněna kontrola vzdušné vlhkosti. Ovládací panel umožňuje přesné nastavení rychlosti vytahování substrátu z nanokoloidního roztoku. Rychlost vytahování substrátu z koloidu a míra okolní vlhkosti určuje tloušťku a kvalitu nanosené vrstvy. Skleněná deska je před ponorem k *dip-coateru* připevněna tak, aby její podélná osa byla kolmá na hladinu zvoleného nanokoloidu. Nanokoloid je před nanášením vlit do speciální teflonové nádoby, hladina koloidu má obdélníkový profil z důvodu sjednocení vlivů povrchového napětí působícího na plochu skleněného substrátu.

Na FTO substráty (Tab. 2) byla nanesena jedna, případně tři vrstvy pokryvu Zn₄O (Li), mezi jednotlivými vrstvami byla skla žihána 30 min. při teplotě 250 °C, konečné spékání proběhlo při teplotě 450 °C po dobu taktéž 30 min. Dopování skel kobaltem, resp. niklem probíhalo následovně: Skla se třemi vrstvami 0,1 M Zn₄O (Li) byla uchycena na aparaturu *dip-coater* a ponořena do prekurzoru. V prekurzoru byla skla ponechána 180 s, kdy docházelo k infiltraci pórů Zn₄O vrstvy prekurzorem. Za magnetického míchání bylo do prekurzoru přilito 0,1258 g LiOH rozpuštěného ve 2 ml M-OH. Rychlost vytahování substrátu z koloidu byla 3 cm/min. Takto dopované substráty byly opět umístěny do pece a žihány 15 min. na 350 °C s následným spékáním 15 min. na 450 °C.

Tab. 2: Podmínky tažení vybraných substrátů z koloidu 0,1 M Zn₄O (Li) a dopování 20 % Co resp. 20 % Ni.

Název	H [%]; Rychlost [cm/min]	H [%]; Rychlost [cm/min]	H [%]; Rychlost [cm/min]	typ dopování	H [%]; Rychlost [cm/min]
FTO1	32,4 %; 20	28,7 %; 20	26,7 %; 20	Zn ₄ O + 20 % Co	28,9 %; 3
FTO2	32,5 %; 20	29,7 %; 20	26,4 %; 20	Zn ₄ O + 20 % Ni	28,9 %; 3
FTO3	33,1 %; 20	30,6 %; 20	27,4 %; 20	Zn ₄ O + 20 % Ni	32,8 %; 3
FTO4	34,2 %; 20	31,0 %; 20	26,4 %; 20	Zn ₄ O + 20 % Co	34,9 %; 3
FTO5	28,8 %; 10				
FTO6	30,9 %; 15				
FTO7	31,9 %; 20				

2.3 Magnetronové naprašování přes masku

Příprava substrátů a samotné naprašování materiálu probíhalo za stejných podmínek jako tvorba planárních vrstev. Na očištěný substrát byla před vložením do komory navíc přichycena litografická maska tak, aby její povrch dobře přiléhal k očištěnému substrátu. Takto připravený podklad byl vložen do komory naprašovací aparatury a byl zahájen proces naprašování materiálu podle výše zmíněných podmínek a pořadí uvedeného v Tab. 1, ve sloupcích IV a V. Použity byly kovové mřížky pod vzorky pro TEM, konkrétně G200 Gilder Grids, 200 mesh, 3.05 mm O. D., Center and Rim-Mark, Copper, se základní mřížkovou konstantou 200 μm , a kovová mřížka s tenkou uhlíkovou membránou Quantifoil R 3,5/1 Cu-200QC3/1, Cu grid, 200 mesh, mřížka se základní mřížkovou konstantou 200 μm a uhlíkovou membránou o mřížkové konstantě přibližně 5 μm a kruhovými otvory o průměru cca 3,5 μm .

2.4 Strukturování substrátu LAO

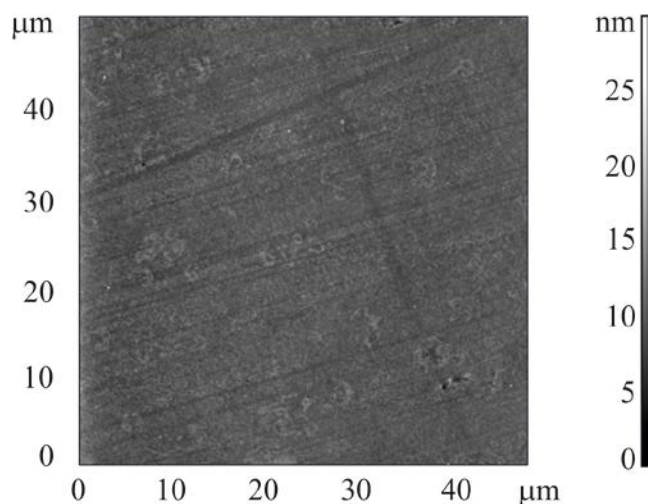
Při provádění oxidační litografie byly použity hroty NSG10/Au a DCP20. Míra relativní vzdušné vlhkosti pro optimální průběh oxidační litografie byla udržována v intervalu 54–78 %. Po přiblížení hrotu k povrchu byl tento povrch skenován v semikontaktním režimu. Byla vybrána oblast vhodná pro litografii a přístroj byl přepnut do kontaktního režimu AFM. V okně ovládacího programu byla vybrána záložka „Litografie“. Prováděna byla litografie vektorového typu. Linie obrazců jsou tedy široké jeden bod, což odpovídá stopě zanechané hrotem při oxidaci na jednom místě po zvolenou dobu. Po ukončení procesu litografie byl povrch skenován v kontaktním režimu AFM. Pro měření magnetických změn povrchu SPM v režimu MFM byl pak použit hrot NSG01/Co.

Na křemíkovém substrátu byla provedena studie výšky oxidační stopy pro dobu trvání (100 μs –2000 μs) působení přiloženého napětí a pro různou velikost tohoto napětí (-6– -10 V) za podmínek vzdušné vlhkosti v intervalu 54–60 %.

Byla prováděna vektorová LAO v semikontaktním režimu pro různou dobu působení 500–2000 μs a přiloženého napětí -2–8 V, při uměle zvýšené vlhkosti v rozmezí 65–78 % na vrstvách následujícího složení: 110 nm Co, 20 nm Fe, dále 20 nm Fe/5 nm Co, kde Co tvoří ochrannou vrstvu před oxidačními vlivy prostředí, takže vrstva Fe je chráněna a tudíž schopna kontrolované oxidace, a 5 nm Co/5 nm Fe/5 nm Co, na kterém byla měřena navíc změna magnetické odezvy zapříčiněná působením oxidační litografie.

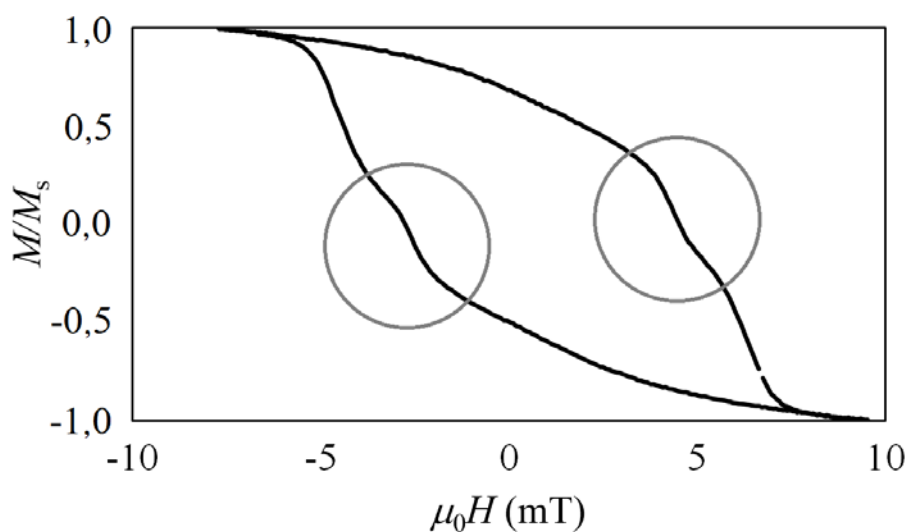
2.5 Výsledky naprášených vrstev

Z naprášených vrstev je pro ilustraci zobrazena kombinace materiálů 5 nm Co s 5 nm Fe a 5 nm Co (Obr. 1). Povrch v tomto případě více kopíruje základní substrát, artefakty na povrchu pozorovatelné na obrázku jako světlé kruhové struktury jsou častější, ale menší než v případě 20 nm Fe/5 nm Co.



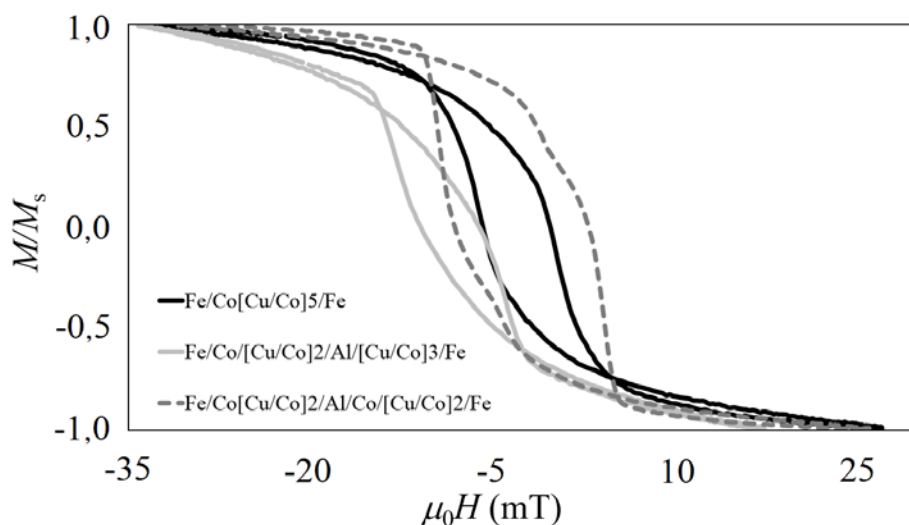
Obr. 1.: AFM záznam navrstvených 5 nm Co/5 Fe/5 Co na laboratorním skle.

Za účelem zjištění změny magnetické odezvy způsobené změnou kombinovaných materiálů byly naprašováním připravené substráty podle Tab. 1, sloupce I–III. Na Obr. 2 je záznam hysterezní křivky měřené pro naprašovanou kombinaci Fe/Co/[Cu/Co]₅/Fe, která byla pro účely této práce brána jako výchozí kombinovaný vícevrstevný materiál.



Obr. 2.: Výchozí kombinovaný materiál Fe/Co/[Cu/Co]₅/Fe, „schody“ jsou způsobeny různou koercivitou Fe a Co.

Pro extrémně malá pole lze pozorovat na hysterezní křivce „schod“, který odpovídá různým koercivitám kobaltu a železa. Na Obr. 3 jsou záznamy hysterezních křivek pro materiály Fe/Co/[Cu/Co]₅/Fe, Fe/Co/[Cu/Co]₂/Al/[Cu/Co]₃/Fe a Fe/Co/[Cu/Co]₂/Al/Co/[Cu/Co]₂/Fe.

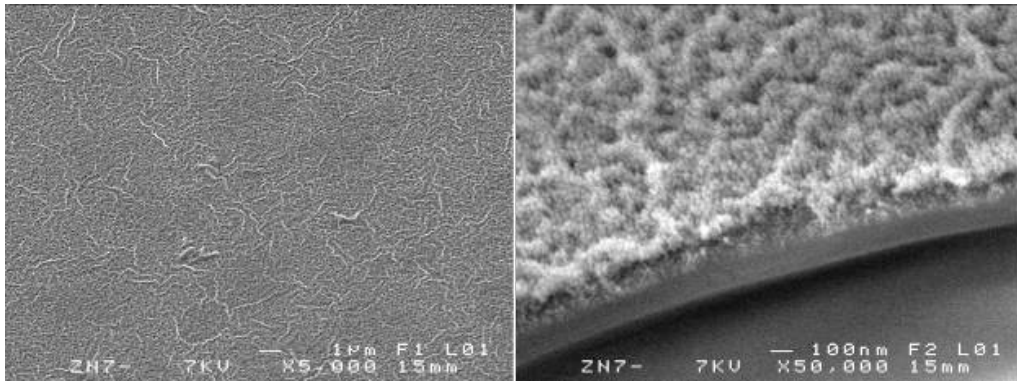


Obr. 3.: Hysterezní křivky Kerrova jevu pro vzorky Fe/Co/[Cu/Co]₅/Fe (plná černá), Fe/Co/[Cu/Co]₂/Al/[Cu/Co]₃/Fe (plná šedá) a Fe/Co/[Cu/Co]₂/Al/Co/[Cu/Co]₂/Fe (přerušovaná šedá).

Ze záznamu je patrný posuv hysterezní křivky materiálu Fe/Co/[Cu/Co]₂/Al/[Cu/Co]₃/Fe směrem k zápornému pólu externího magnetického pole. Vzorek Fe/Co/[Cu/Co]₂/Al/Co/[Cu/Co]₂/Fe ve srovnání se vzorkem Fe/Co/[Cu/Co]₅/Fe však vykazuje nárůst koercivního pole, což je dáno nahrazením tenké vrstvy Cu více jak dvojnásobně silnou vrstvou Al, resp. Al₂O₃.

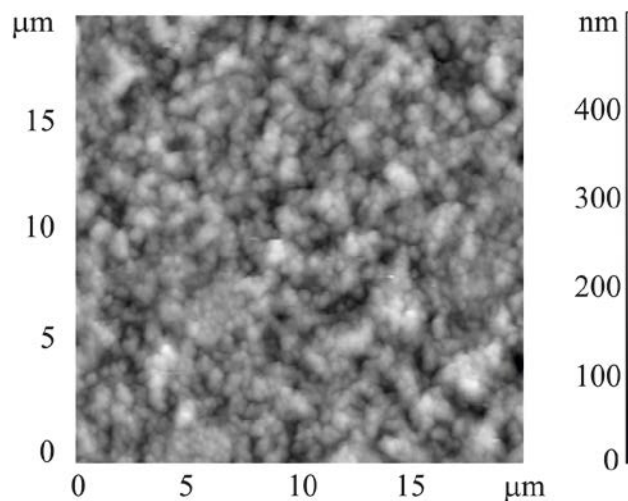
2.6 Výsledky dip-coating

Pro ilustraci (Obr. 4) je zobrazen vícevrstevný povrch Zn₄O. První tři vrstvy jsou 0,1 M Zn₄O (Li) na pyrexovém substrátu taženém rychlostí 24 cm/min. a žíhané při 250 °C po dobu 30 min. Čtvrtá vrstva je tvořena při rychlosti tažení 30 cm/min. z 0,1 M Zn₄O + 5 % Co koloidem kondenzovaným LiOH, spěkaná při teplotě 450 °C po dobu 30 min.



Obr. 4.: Pokryv 0,1 M Zn₄O (LiOH), 3x24 cm/min., 0,1 M Zn₄O + 5 % Co (LiOH) 1x30 cm/min.; žíhání 250 °C/30 min., spékání 450 °C/30 min.

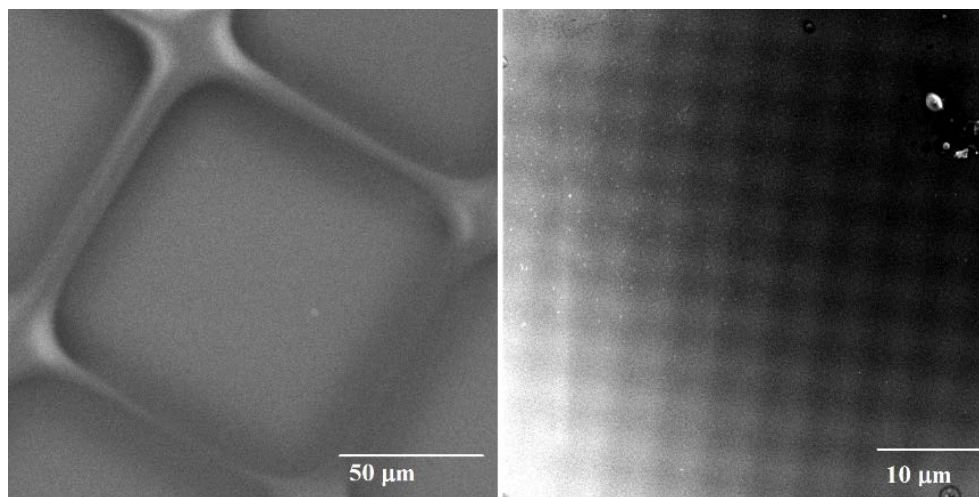
Výška vrstvy je přibližně 120 nm. Výsledná vrstva je pórovitá, ale stejnorodá. Povrch je makroskopicky podobný povrchu samostatně naneseného 0,5 M Zn₄O (Li), samotná jeho struktura je však jemnější. Pro účely SFL je dále uveden (Obr. 5) zástupný AFM záznam povrchu 3 vrstev Zn₄O (Li) žíhaných při 250 °C 30 min. Vrstvy jsou dopovány 20 % Ni a spékány nejprve 15 min. při 350 °C a následně 15 min. při 450 °C. Měření AFM vrstvy dává velmi přesnou představu o topografickém profilu povrchu, především v ose z. Výška struktur dosahuje až cca 400 nm, tvar struktur vychází ze samotného Zn₄O, není zde pozorovaná deformace a makroskopické shluky jako v případě dopování Co.



Obr. 5.: AFM záznam 0,1 M Zn₄O (Li) 3x24 cm/min., 0,1 M Zn₄O + 20 % Ni (Li) 1 x 30 cm/min.; žíhání 250 °C/30 min., spékání 350 °C/15 min. + 450 °C/15 min.

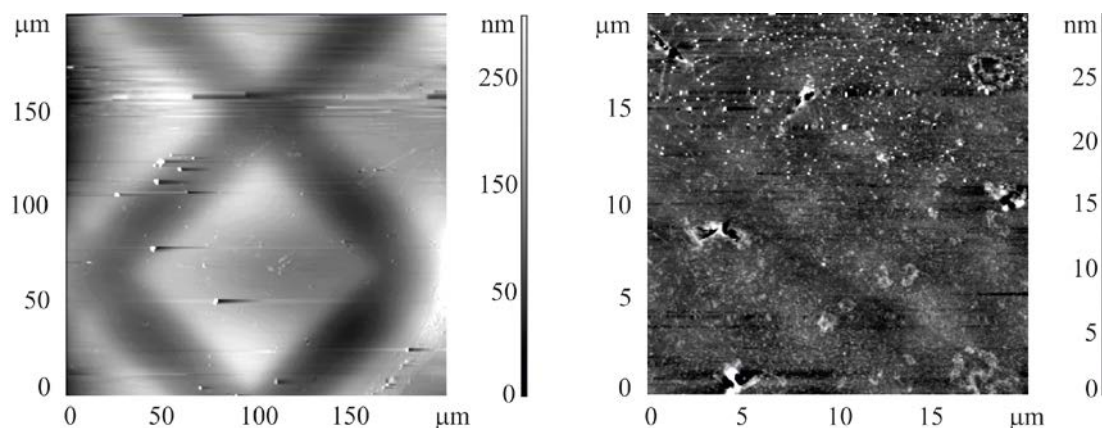
2.7 Výsledky – litografie přes šablonu

Na Obr. 6 můžete vidět snímky ze SEM naprášené struktury přes masku G200 (Obr. 6 vlevo – Tab. 1, "Maska IV") a Quantifoil R 3.5 / 1 (Obr. 6 vpravo – Tab. 1, "Maska V").



Obr. 6.: SEM snímek naprášené struktury přes masku G200 (vlevo – "Maska IV") a přes masku Quantifoil R 3.5 / 1 (vpravo – "Maska V").

Ze záznamu a měření je patrné, že naprášená struktura (Obr. 6 vlevo) nemá dobrou integritu – zborčené kraje. Během měření vzorku „Maska V“ v SEM byly pozorovány fragmenty blány typu Quantifoil, která se zhroutila ještě před dokončením naprašování. Na Obr. 7 jsou snímky ze SEM pro „Maska IV“. Materiálová analýza probíhala současně s měřením povrchu naprášené struktury.



Obr. 7.: AFM snímky struktury naprášené přes masku G200 (vlevo – "Maska IV") a Quantifoil R 3.5 / 1 (vpravo – "Maska V").

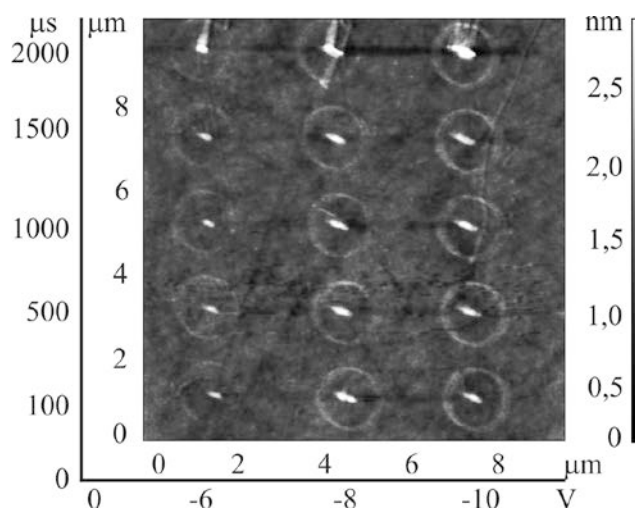
Z měření mikroskopii atomárních sil (Obr. 7 vlevo) byl stanoven výškový rozdíl naprášené struktury čtverce a místem zakrytým mřížkou na 40 nm, což odpovídá součtu naprášeného

množství materiálu v jednotlivých vrstvách podle Tab. 1. Výška kulové struktury vzorku vpravo je 2–4 nm na místo předpokládaných 50 nm, z čehož lze soudit, že ke zborcení membrány masky došlo záhy po započetí naprašování.

2.8 Výsledky – LAO

Při provádění oxidační litografie byly použity hroty NSG10/Au a DCP20. Míra relativní vzdušné vlhkosti pro optimální průběh oxidační litografie byla udržována v intervalu 54–78 %. Prováděna byla litografie vektorového typu.

LAO byla primárně testována na křemíkovém substrátu. Pro získání představy o vhodném nastavení parametrů byl pořízen záznam vektorové litografie motivů kruhu při různých velikostech přiloženého napětí a doby působení (Obr. 8). Jako předloha pro litografii byla zvolena série postupně litografovaných kruhů, takže pro každé napětí a čas byla vytvářena litografie pouze jednoho z nich. Jejich pozici určovala mřížka bodů, která byla naopak neměnná po dobu provádění všech 15 oxidací substrátu.



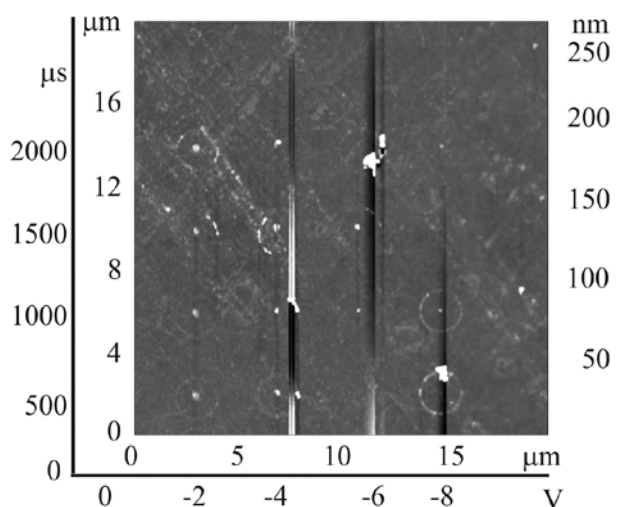
Obr. 8.: Kontrolní snímek série litografovaných motivů kruhu za různých nastavení parametrů přiloženého napětí a délky jeho působení na jeden bod.

Na vodorovné ose je vyneseno napětí, při kterém byly litografie prováděny. Svislá osa vypovídá o době, po jakou bylo dané napětí přiloženo na jeden bod motivu. Nejméně výrazná oxidační stopa byla vytvořena při napětí -6 V v čase 100 μs, zatímco při napětí -8 V bylo dosaženo dobrých výsledků s drobnými chybami a při napětí -10 V byly stopy oxidace spojitě po celém obvodu kruhů. Výšky jednotlivých oxidačních stop [nm] v závislosti na přiloženém napětí [V] a délce působení [μs] jsou uvedeny v následující tabulce.

Tab. 3: Výšky jednotlivých oxidačních stop [nm] v závislosti na přiloženém napětí [V] a délce jeho působení [μs] na jeden bod litografie.

U [V] \ Čas [μs]	-6	-8	-10
2000	0,43	0,54	0,64
1500	0,42	0,51	0,62
1000	0,41	0,48	0,59
500	0,36	0,45	0,58
100	0,35	0,44	0,57

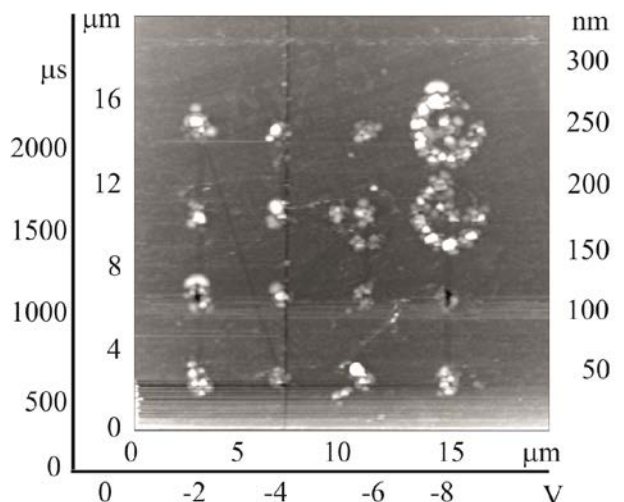
Studiem dalších substrátů jako čisté Fe, tenké vrstvy Co, či materiálové kombinace Fe/Co a Co/Fe/Co bylo zjištěno, že je lokální oxidace opakovaně účinná pouze na materiálové kombinaci železa překrytého tenkou vrstvou kobaltu. Na Obr. 9 je kontrolní záznam AFM LAO prováděné na 20 nm tenké vrstvě Fe překryté 5 nm Co za různých přiložených napětí (sloupce) pro různé doby působení napětí v jednom bodě křivky (řádky).



Obr. 9.: 20 nm Fe/5 nm Co AFM kontrolní snímek litografického testu podmínek parametrů přiloženého napětí a délky jeho působení na jeden bod.

Předloha byla obdobná jako v případě křemíkového substrátu. Pozici kruhů také určovala mřížka bodů, která byla neměnná po dobu provádění všech 16 oxidací substrátu. Ačkoliv je patrná oxidační stopa pro nastavení nejmenšího přiloženého napětí -2 V a nejkratšího oxidačního času 500 μs , pro nastavení největšího záporného přiloženého napětí -8 V působícího v nejdelším čase 2000 μs oxidační stopa patrná není, stejně jako pro některé střední hodnoty času a napětí.

Na materiálové kombinaci 5 nm Co s 5 nm Fe převrstvenými dalšími 5 nm Co byl proveden stejný test (Obr. 10).



Obr. 10.: 5 nm Co/5 nm Fe/5 nm Co AFM kontrolní snímek litografického testu podmínek parametrů přiloženého napětí a délky jeho působení na jeden bod.

Výsledky LAO jsou patrné pro hodnotu napětí -8 V a časy 1500 μ s a 2000 μ s a pro kombinaci -6 V a 1500 μ s. Při jiných hodnotách lze část litografie nalézt právě díky „záměrným“ středovým bodům, výsledek je však spíše náhodný. Tam, kde oxidace proběhla, je výška stopy extrémně vysoká a současně stopa není kontinuální.

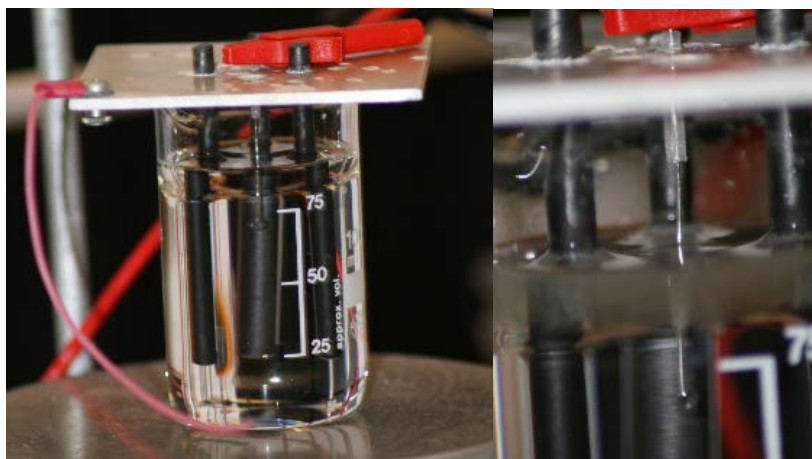
Ačkoliv by samotné měření změny fázové odezvy mělo být kompenzované o topografii měřeného substrátu, magnetická měření prokázala změnu magnetické odezvy závislou pouze právě na změně topografie, nikoliv na změně magnetických vlastností zoxidovaného materiálu.

2.9 Výsledky leptání hrotů

Pro leptání W drátu byla vybrána kombinace metody ponořené a neponořené smyčky, a to v přítomnosti 2 M vodných roztoků hydroxidů (KOH, NaOH). Použitím stejnosměrného napětí 10 V po dobu nutnou k zúžení poloměru drátu na přibližně 1/3 (cca 15 min.) bylo dosaženo vytvoření vhodného profilu konce drátu předleptáním v lázni hydroxidu. Profil horní části leptu byl dobře rozeznatelný pouhým okem a nastavení smyčky s elektrolytem do správné výšky nebylo komplikované. Pro lepší kontrolu okamžiku odpadnutí spodní části hrotu bylo sníženo napětí na 4 V a přerušováno v intervalech kratších než 0,5 s. Po odleptání spodní části (cca 7 min.) byl hrot omyt od leptací směsi pod proudem deionizované vody.

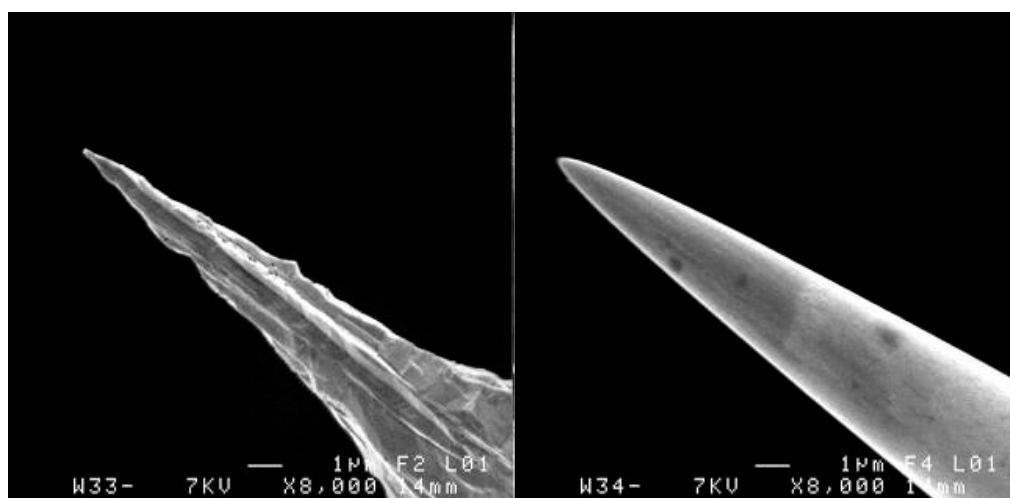
Hrot byl dále čištěn po dobu 30 s v H_2SO_4 (1:10) a kyselina byla krátce opláchnuta deionizovanou H_2O .

Pro leptání materiálu PtIr se osvědčila kádinka (Obr. 11) s trichlorethylenem (C_2HCl_3) převrstveným leptací směsí ($\text{CaCl}_2/\text{HCl}/\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$, v poměru 10ml/10ml/1ml). Drát byl uchycen tak, aby ponořená část drátu sahala přibližně 1,5 cm pod spodní hladinu elektrolytu. Leptání probíhalo za střídavého napětí 5 V o frekvenci 60 Hz. K procesu rozdělení v kombinaci s tažením drátu přispívá i zatížení spodního konce olůvkem.



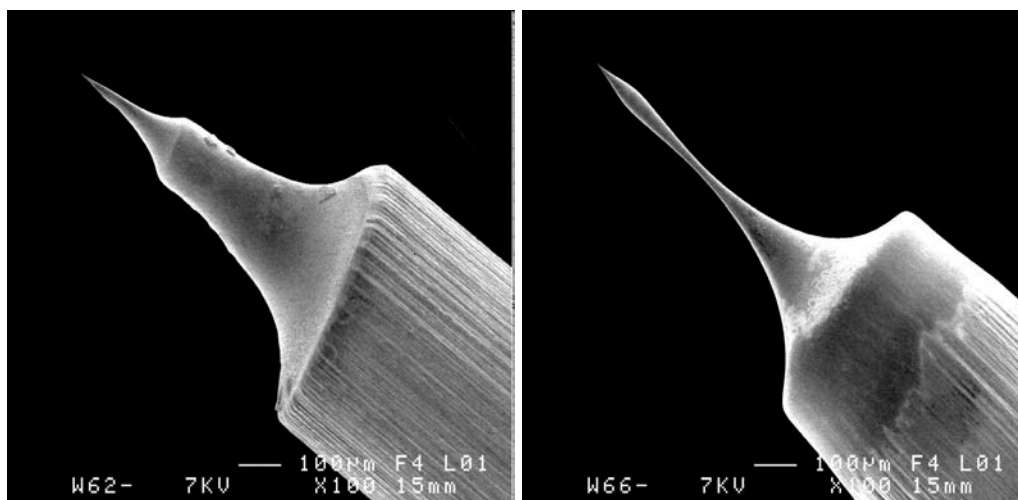
Obr. 11.: Aparatura pro leptání PtIr drátu (vlevo) a zvětšená část leptací zóny (vpravo).

Na Obr. 12 jsou vidět snímky vybraných wolframových hrotů. Wolframový drát byl nejprve zúžen v leptací lázni 2 M KOH při napětí 10 V. Následně byl drát umístěn do kruhové smyčky s elektrolytem tak, aby nejužší část drátu procházela středem elektrolytové blanky a hladina elektrolytu vzlínala po drátu k rozhraní již leptaného a neleptaného. Hrot byl doleptán při napětí 1,5 V (Obr. 12 vlevo) a při napětí 4 V (Obr. 12 vpravo).



Obr. 12.: Výsledné hroty W 33 a W34 leptané ve 2 fázích: I. etapa v lázni, II. etapa ve smyčce.

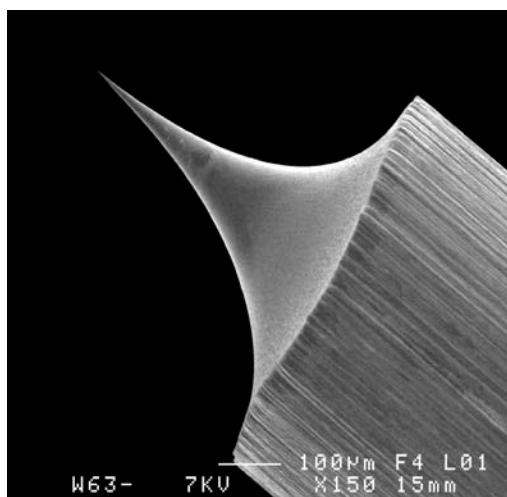
Na obrázku 13 je patrné, že leptání při nízkém napětí má vliv na symetrii hrotu. Povrch hrotu je značně hrubý a struktura rýh je dána krystalickou strukturou wolframového drátu. Při doleptávacím napětí od 3,5 V je povrch hrotu hladký, proto bylo při dalších pracích používáno napětí 4 V pro dokončení procesu. Oba hroty mají poloměr křivosti < 65 nm.



Obr. 13.: Výsledné W hroty W62 a W66, ukázka nežádoucích výsledků procesu.

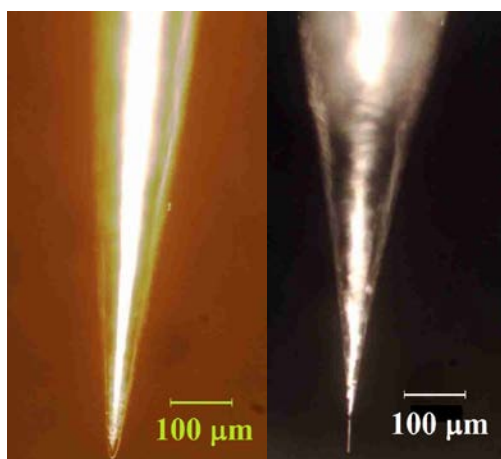
Na Obr. 13 vlevo je dvoufázově leptaný hrot označený jako W62. Na hrotu je patrný „schod“ zúžení způsobený různým poloměrem křivosti při vztlínání leptacího roztoku. Příčinou jsou otřesy konstrukce budovy, resp. pracovní desky, na které byla sestava umístěna. Příkladem špatně umístěné smyčky druhé fáze leptání je Obr. 13 vpravo. Je patrné zúžení drátu vlivem první fáze leptání, ale ve druhé fázi spodní část hrotu odpadla dříve právě následkem umístění leptací smyčky příliš nízko.

Na obrázku 14 je SEM snímek ideálně leptaného hrotu. Při takto leptaném hrotu je úhel špice minimalizován, čímž je snížen počet atomů vstupujících do měřicí soustavy substrát-hrot, a tím je zlepšeno rozlišení daného měření. Poloměr křivosti tohoto hrotu je cca 125 nm.



Obr. 14.: Výsledný hrot W 63 leptaný ve 2 fázích: I. etapa v lázni, II. etapa ve smyčce. Ideální profil hrotu.

Na Obr. 15 jsou vedle sebe horní díl leptaného hrotu z PtIr a jeho spodní část, v době leptání zatížená olůvkem o váze 0,070 g. Leptání probíhalo za střídavého napětí 5 V.



Obr. 15.: Leptaný PtIr drát, 5 V AC, horní část drátu (vlevo), dolní část téhož drátu (vpravo) byla zatížena olůvkem $m = 0,070$ g.

Horní hrot (Obr. 15 vlevo) je méně ostrý než spodní (Obr. 13 vpravo). Spodní část leptaného drátu je tažena olůvkem a často deformovaná pádem na dno nádoby.

2.10 Diskuze

Tenké vrstvy a litografie

Záměna jedné mezivrstvy elektricky vodivého materiálu mědi za hliník resp. oxidu hliníku vedla ke zvýšení magnetické tvrdosti materiálu (Obr. 2). Naproti tomu přidání vrstvy Al_2O_3 resp. Al k mezivrstvě Cu však vedlo k posuvu hysterezní křivky směrem ke kladnému magnetickému poli. To znamenalo potřebu menší změny magnetického pole pro orientaci všech domén Co do nového směru magnetizace. Přidáním hliníkové vrstvy k již naprášené měděné vrstvě pravděpodobně došlo k feromagnetickému uspořádání magnetických domén následující kobaltové vrstvy, což se projevilo jako posuv hysterezní křivky.

Metodou dip-coating byly připraveny tenké vrstvy nanášením materiálu ze sol-gelové fáze, kdy se jednalo o nanočástice Zn_4O případně dopované Co. Makro i mikro struktura jednotlivých povrchů je odlišná v závislosti na rychlosti tažení substrátu z koloidu, na molaritě koloidu, na typu dopantu i způsobu implementace dopantu do struktury nanočástic koloidu. Dopování vrstvy nanočástic oxidu zinku z prekursoru vedlo ke zvýšení hrubosti povrchu a vzniku parazitních struktur zformovaných na základní vrstvě nanočástic. Měření AFM byl v případě povrchu čistého Zn_4O (Li) topografický rozdíl výšek struktur určen na cca 100 nm. Topografický rozdíl výšek pro Zn_4O (Li) dopovaný 20 % Ni (Obr. 5) byl až cca 400 nm, povrch byl značně různorodý, jemnost struktury pozorovaná v případě, kdy 5 % Co bylo zakomponováno přímo v již kondenzovaném koloidu (Obr. 4), se zde projevila také. Poréznost, kterou vykazovaly všechny povrchy připravené z nanočástic Zn_4O , komplikovala průběh měření AFM. Pro SFL se tyto povrchy ukázaly jako naprosto nevhodné z důvodu vysoké tvrdosti materiálu. Strukturování těchto povrchů pomocí silové litografie AFM by mohlo být úspěšné v případě aplikace litografie před procesem spékání, resp. pečení vrstvy.

Z výsledků litografie naprašováním vyplynulo, že polymerové a tenké blány byly pro naprašování tenkých kovových vrstev nevhodné. Během naprašování došlo k rozpadu tenké blány typu Quantifoil. Důvodem mohlo být zatížení naprašovaným materiálem, nebo i změna tlaku v komoře, ke které došlo během výměny materiálového terčíku, případně kombinací obou faktorů. Měděná mřížka byla pro tuto techniku vhodnější, její nevýhoda spočívala ve velikosti struktur, které jejím využitím bylo možno naprášit. Struktury měly laterální rozměry $125 \times 125 \mu\text{m}$. Struktury neměly ostré hrany, což je dáno samotným procesem litografie [6] a

během odstraňování masky i mohlo dojít k sesuvu části materiálu naprášeného na masce. Kovové masky s dostatečným rozlišením nejsou běžně komerčně dostupné.

Při materiálové kombinaci železa a 5 nm kobaltu nedochází k samovolné povrchové oxidaci železa a současně je umožněna oxidace za použití lokální oxidační litografie. Povrch této kombinace materiálu je rovinný, nevykazuje známky oxidace, ani shluky charakteristické pro samostatně nanesený kobalt. Lokální anodická oxidace na takových površích probíhá, ale výsledky jsou nespolehlivé (Obr. 9, 10). Narůstající výška oxidačních stop s nárůstem oxidačního času a zvyšováním záporného přiloženého napětí odpovídá naměřeným poznatkům na křemíku (Obr. 8). Chybějící oxidační stopy na litografiích na naprášených substrátech a velké výškové změny v rámci jedné oxidační stopy mohou odpovídat nesymetrii v naprášené krycí vrstvě kobaltu, takže v některých oblastech byla umožněna oxidace železa. Důvodem může být fakt, že u takto tenkých vrstev je homogenita vrstvy silně závislá na pozici substrátu v naprašovací komoře a možností je i selhání procesu litografie způsobenou přístrojem Ntegra.

Leptání hrotů

Nejllepších výsledků leptání wolframových hrotů bylo dosaženo při leptání wolframového drátu v lázni, při počátečním napětí 10 V a ve druhé fázi leptání při napětí 1 V a 4 V. Je možné hledat kompromis mezi ostrostití výsledku pro 1,5 V a hladkostí povrchu hrotu pro 4 V. Ostrost vyleptaných wolframových hrotů se pohybovala kolem 100 nm. Zlepšení výsledků leptání wolframových hrotů je možné např. za použití elektronické kontroly intervalů pro přiložení napětí.

Leptání platino-iridiových hrotů probíhalo pouze v aparatuře se třemi uhlíkovými elektrodami, kdy na vrstvu C_2HCl_3 byl vpraven elektrolyt $CaCl_2/HCl/C_3H_6O$. Větší objem elektrolytu u této metody je výhodou. Ostatní metody zmiňované ve studii nejsou pro leptání PtIr vhodné bez doplnění o další kroky úpravy hrotu [56, 57]. Výsledné dolní hroty jsou zpravidla ostřejší, než hroty horní, avšak často dochází k jejich deformaci o stěnu či dno kádinky, ve které proces probíhá. Součástí procesu je volba vhodné zátěže spodního hrotu. Pro materiál PtIr je volba vhodné zátěže kritická. Pro průměr drátu 0,25 mm je vhodná volba závaží v hmotnostech blízkých 0,68 g

Závěr

Práce byla zaměřena na hledání optimální metody pro tvorbu a následnou charakterizaci nových magnetických struktur.

Studium naprašování materiálu přes litografické masky různého materiálového složení ukázalo, že nejvhodnějším typem šablony jsou kovové mřížky, které se kontaktem s naprašovaným materiálem dále nedeformují. Tvorba nanostruktur naprašováním přes masku byla úspěšná při použití měděných vzorkovnic pro transmisní elektronovou mikroskopii. Při použití kovové mřížky doplněné uhlíkovou membránou s menší mřížkovou konstantou, byly vytvořeny struktury o velikosti cca 4 μm . Došlo však ke zhroucení nekovové membrány po nanesení prvních cca 5 nm materiálu.

Výhodou metody naprašování materiálů je možnost vrstvení a kombinace materiálů tak, aby měl výsledný materiál změnou vnitřního složení jinou magnetickou odezvu, než materiál původní. Metodou magnetronového naprašování byly připraveny multivrstvy Fe/Co/[Cu/Co]₅/Fe, Fe/Co/[Cu/Co]₂/Al/[Cu/Co]₃/Fe, Fe/Co/[Cu/Co]₂/Al/Co/[Cu/Co]₂/Fe, Fe/Co a Co/Fe/Co. Prvotní výsledky ukazují možnosti a rezervy litografických metod, stejně jako rezervy v přípravě vzorků.

Vrstvy naprášené magnetronovým naprašováním vykazaly jistý potenciál v použití SPM litografie. Byly připraveny jednoduché kombinace vrstev Fe/Co a Co/Fe/Co, na kterých byla aplikována LAO. Vrchní vrstva 5 nm Co zajišťovala odolnost vrstvy Fe před oxidačními vlivy prostředí a současně umožňovala průběh řízené oxidační litografie.

Na křemíkovém substrátu byly experimentálně určeny parametry pro zdárný průběh LAO: rozsah relativní vzdušné vlhkosti byl určen na 54–78 %, oxidace křemíku proběhla úspěšně pro všechny kombinace použitých napětí a dob působení přiloženého napětí na jeden bod litografie při použití komerčního hrotu DCP20. Studie podmínek, za kterých litografie probíhá na naprášených kovových vrstvách, omezuje rozsah relativní vzdušné vlhkosti na 59–70 %. Přestože litografie proběhla pro nejmenší přiložené záporné napětí po nejkratší zvolený čas působení, v některých případech většího záporného napětí a při delším časovém působení neproběhla, což naznačuje spíše komplikace s homogenitou nanesené krycí vrstvy, která v těchto případech mohla být vyšší, a tím zabránila v průběhu oxidace spodní vrstvy železa.

Tvorba struktury přes šablonu má hlavní omezení v dynamických změnách vzoru šablony, kterou je potřeba vždy vyrobit „na míru“, na rozdíl od LAO, kde změna vzoru spočívá v jednoduché změně obrazové předlohy. Výhodou litografie přes šablonu pak spočívá

ve velikosti strukturovatelné oblasti. Použití LAO na plochu několika mm² by vyžadovalo mechanický posun substrátu, přičemž následné navázání jedné strukturované oblasti na druhou je komplikované. Nicméně při tvorbě více vrstevnatého materiálu (např. Fe/Co/Fe) použitím šablony pouze pro vybranou vrstvu (např. Co) by vznikly struktury s odlišnými magnetickými vlastnostmi. Hlavním problémem zůstává způsob přiložení, resp. odebrání šablony bez narušení substrátu ať už mechanicky, či vystavením vlivu okolního prostředí.

Ve srovnání s metodou magnetronového naprašování tenké vrstvy tvořené metodou dip-coating jsou hrubé, velikost struktur vzniklých tepelným ošetřením koloidních roztoků dosahovala 100–400 nm v závislosti na použitém dopantu. Po teplotním ošetření je vrstva i příliš mechanicky odolná pro silovou litografii SPM.

Byla provedena studie podmínek leptání wolframových a platino-iridiových drátů.

Nejllepších výsledků pro wolframový drát (poloměry křivosti < 65 nm) bylo dosaženo při dvoufázovém leptání drátu v lázni 2 M KOH, při počátečním napětí 10 V a ve druhé fázi leptání při napětí 1 V a 4 V. Je možné hledat kompromis mezi ostrotí výsledku pro 1,5 V a hladkostí povrchu hrotu pro 4 V. Poloměr křivosti vyleptaných wolframových hrotů se většinou pohyboval kolem 100 nm.

Leptání platino-iridiových hrotů probíhalo pouze v aparatuře se třemi uhlíkovými elektrodami s trichlorethylenem (C₂HCl₃) převrstveným leptací směsí (CaCl₂/HCl/C₃H₆O) se zátěží na spodní části drátu. Velikost zátěže pro výrobu platino-iridiových hrotů se zdá být zásadní. Poloměr křivosti horních leptaných platino-iridiových hrotů byl zpravidla kolem 400 nm, zatímco poloměr křivosti spodních hrotů se standardně pohyboval kolem 130 nm. Testovaná aparatura je optimalizována pro leptání drátů o průměru 0,25 mm. Pro leptání drátů 0,5 mm jsou nutné další vývojové práce.

Obě metody mají potenciál zlepšení výsledných poloměrů křivosti v zabudování automatizovaného odpojení přiloženého leptacího napětí.

Seznam použitých zdrojů

- [1] S. S. P. Parkin: *Giant magnetoresistance in magnetic nanostructures*; Annual Reviews Material Science 25, 357 – 88, 1995.
- [2] D. R. Lloyd; C. M. Quinn; N. V. Richardson: *The photon angle dependence of photoemission from a Cu (100) crystal*. Solid State Communications, 22(11), 721-723, 1977.
- [3] I. El-Kady, M.M. Sigalas, R. Biswas, K.M.Ho, C.M. Soukolulis: *Metallic photonic crystals at optical wavelengths*. Phys. Rev. B 62(23), 15299-15302, 2000.
- [4] S-Ch. Wu, Y.L. Yang, W.H. Huang, Y.T. Huang: *Thermal emission at near-infrared wavelengths from three-dimensional copper photonic crystals*. J. Appl. Phys. 110(4) 1-6, 2011.
- [5] R. Kekesi, F. Royer, D. Jamon, M. F Blanc Mignon, E. Abou-Diwan, J. P. Chatelon, S. Neveu, E. Tombacz: *3D magneto-photonic crystal made with cobalt ferrite nanoparticles silica composite structured as inverse opal*. Optical Materials Express 3(7) 935-947, 2013.
- [6] Maryna Lishchynska, Victor Bourenkov, Marc A. F. van den Boogaart, Lianne Doeswijk, Juergen Brugger, James C. Greer: *Predicting mask distortion, clogging and pattern transfer for stencil lithography*. Microelectronic Engineering 84 (1), 42–53, 2007.
- [7] YESILKOY, F., V. FLAURAUD, M. RÜEGG, B. J. KIM a J. BRUGGER. *3D nanostructures fabricated by advanced stencil lithography*. Nanoscale, 8(9), 2016.
- [8] WANG, Zhong Lin.: *Zinc oxide nanostructures: growth, properties and applications*. Journal of Physics: Condensed Matter, 16(25), R829-R858 ISSN 0953-8984. 2004.
- [9] D. R. Sahu, Shin-Yuan Lin, Jow-Lay Huang: *ZnO/Ag/ZnO multilayer films for the application of a very low resistance transparent electrode*. Applied Surface Science, 252 (20), 7509–7514, 2006.
- [10] Varsha Srivastava, Deepak Gusain, Yogesh Chandra Sharma: *Synthesis, characterization and application of zinc oxide nanoparticles (n-ZnO)*. Ceramics International 39 (8), 9803 – 9808, 2013.
- [11] WIESENDANGER, R. *Scanning probe microscopy and spectroscopy: methods and applications*. New York: Cambridge University Press, ISBN 0-521-41810-0, 1994.

- [12] RYU, Yu K a Ricardo GARCIA. *Advanced oxidation scanning probe lithography*. Nanotechnology. 28 (14), 142003, 2017.
- [13] K. Nemciauskas, G. Seniūnas, V. Snitka: *Scratching the polymethyl methacrylate and photo resist samples using atomic force microscopy*. Mechanics 57 (1), 2006.
- [14] HYONGSOK T. SOH, KATHRYN WILDER GUARINI a CALVIN F. QUATE. *Scanning probe lithography*. New York: Springer, ISBN 9781441948946, 2011.
- [15] COLANGELO, Francesco, Vincenzo PIAZZA, Camilla COLETTI, Stefano RODDARO, Fabio BELTRAM a Pasqualantonio PINGUE. *Local anodic oxidation on hydrogen-intercalated graphene layers: oxide composition analysis and role of the silicon carbide substrate*. Nanotechnology. **28**(10), 105709, 2017.
- [16] MASUBUCHI, S., M. ONO, K. YOSHIDA, K. HIRAKAWA a T. MACHIDA. Fabrication of graphene nanoribbon by local anodic oxidation lithography using atomic force microscope. *Applied Physics Letters* [online]. 94 (8), 082107, 2009.
- [17] GEWIRTH, Andrew A. a Brian K. NIECE: *Electrochemical Applications of in Situ Scanning Probe Microscopy*. Chemical Reviews, 97(4), 1129-1162, 1997.
- [18] HELD, R, T HEINZEL, P STUDERUS a K ENSSLIN. *Nanolithography by local anodic oxidation of metal films using an atomic force microscope*. Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures, 2 (1-4), 748-752, 1998.
- [19] ČERVENKA, Jiří, Radek KALOUSEK, Miroslav BARTOŠÍK, David ŠKODA, Ondřej TOMANEC a Tomáš ŠIKOLA. *Fabrication of nanostructures on Si(100) and GaAs(100) by local anodic oxidation*. Applied Surface Science. 253 (5), 2373-2378, 2006.
- [20] Ricardo Garcia, Armin W. Knoll, Elisa Riedo: *Advanced scanning probe lithography*. Nature Nanotechnology 9, 577–587, 2014.
- [21] Maohua Li, Ruiqi Lv, Shengchao Huang, Yinzhen Dai, Zhicong Zeng, Lei Wang and Bin Ren: *Electrochemical fabrication of silver tips for tip-enhanced Raman spectroscopy assisted by a machine vision system.*, J. Raman Spectrosc. 47, 808–812, 2016.
- [22] ZHANG, Min a Xiangwei LIAN: *Rapid Fabrication of High-Aspect-Ratio Platinum Microprobes by Electrochemical Discharge Etching*. Materials, 9(4), 233, 2016.
- [23] Dennis Huang, Stephen Liu, Ilija Zeljkovic, J. F. Mitchell, and Jennifer E. Hoffman: *Etching of Cr tips for scanning tunneling microscopy of cleavable oxides*. Review of Scientific Instruments 88, 023705 2017.

- [24] HAN, Guebum a Hyo-Sok AHN. *Fabrication of tungsten probe for hard tapping operation in atomic force microscopy*. Ultramicroscopy., 161(4), 66-73, 2016.
- [25] T. K. Yamada, T. Abe, N. M. K. Nazriq, and T. Irisawa: *Electron-bombarded $\langle 110 \rangle$ -oriented tungsten tips for stable tunneling electron emission*. Review of Scientific Instruments 87, 033703, 2016. 38
- [26] CHAPMAN, Brian N. *Glow discharge processes: sputtering and plasma etching*. New York: Wiley, ISBN 0-471-07828-x, 1980.
- [27] Shigeng Song and Frank Placido: *Investigation on initial oxidation kinetics of Al, Ni, and Hf metal film surfaces*; Chinese Optics Letters, 8(1) 87-90, 2010.
- [28] S. Suzuki et al.: *Native oxide layers formed on the surface of ultra high-purity iron and copper investigated by angle resolved XPS*. Materials Transactions, JIM, 38(11) 1004-1009, 1997.
- [29] H. G. Tompkins, J. A. Augis: *The oxidation of cobalt in air from room temperature to 467 C*. Oxidation of Metals, 16(5-6) 355-369, 1981.
- [30] T. Schneller et al. (eds.): *Chemical Solution Deposition of Functional Oxide Thin Films*, chap. 10, 233 – 261, Springer-Verlag Wien 2013.
- [31] Keh-moh Lin, Paijay Tsai: *Parametric study on preparation and characterisation of ZnO:Al films by sol-gel method for solar cells*, Mat. Sc. and Eng. B, 139 81 – 87, 2007.
- [32] Djaja, N. F., Montja, D., A., Saleh, R.: *The Effect of Co Incorporation into ZnO Nanoparticles*, Adv. in Mat. Phys. and Chem. 3, 33 – 41, 2013.
- [33] Starukh, G., Toscani, S., Boursicot, S., Spanhel, L.: *Photoactivity of Sol-Gel Derived Nitridated $Zn_xTi_yO_z$ -Films* Z. Phys. Chem. 221 349 – 360, 2007.
- [34] 54
- [35] P. Hoyer, R. Eichberger, H. Weller: *Spectroelectrochemical Investigations of Nanocrystalline ZnO Films*, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 97 (4), 1993. 47
- [36] MADOU, Marc J.: *Fundamentals of microfabrication and nanotechnology*. 3rd ed. Boca Raton, FL: CRC Press, ISBN 978-1-4200-5519-1, 2012.
- [37] NALWA, Hari Singh: *Handbook of thin film materials*. San Diego: Academic Press, ISBN 0-12-512913-0, 2002.
- [38] EDITED BY CLIVIA M. SOTOMAYOR TORRES: *Alternative lithography: unleashing the potentials of. S.I.*, Springer, ISBN 9781461348368, 2012.

- [39] LEVINSON, Harry J.: *Principles of lithography*. 2nd ed. Bellingham, WA: SPIE Press, ISBN 0-8194-5660-8, 2005.
- [40] LISHCHYNSKA, Maryna, Victor BOURENKOV, Marc A.F. VAN DEN BOOGAART, Lianne DOESWIJK, Juergen BRUGGER a James C. GREER. *Predicting mask distortion, clogging and pattern transfer for stencil lithography*. *Microelectronic Engineering*, 84 (1), 42-53, 2007.
- [41] VAZQUEZ-MENA, O, L G VILLANUEVA, V SAVU, K SIDLER, P LANGLET a J BRUGGER. *Analysis of the blurring in stencil lithography*. *Nanotechnology*, 20 (41), 415303, 2009.
- [42] Mandar M. Deshmukh, D. C. Ralph, M. Thomas, and J. Silcox: *Nanofabrication using a stencil mask*. *Appl. Phys. Lett.* 75, Issue 11, 1631, 1999.
- [43] YESILKOY, F., V. FLAURAUD, M. RÜEGG, B. J. KIM a J. BRUGGER. *3D nanostructures fabricated by advanced stencil lithography*. *Nanoscale*. 8 (9), 4945-4950, 2016.
- [44] R. Champagne, A. J. Couture, F. Kuemmeth, and D. C. Ralph: *Nanometer-scale scanning sensors fabricated using stencil lithography*. *Appl. Phys. Lett.* 82, Issue 7, 1111, 2003.
- [45] J. N. Randall, D. C. Flanders, N. P. Economou, J. P. Donnelly, and E. I. Bromley: *High resolution ion beam lithography at large gaps using stencil masks*. *Appl. Phys. Lett.* 42, Issue 5, 457, 1983.
- [46] O. Vazquez-Mena*, G. Villanueva, V. Savu, K. Sidler, M. A. F. van den Boogaart and J. Brugger: *Metallic Nanowires by Full Wafer Stencil Lithography*. *Nano Lett.*, 8 (11), pp 3675–3682, 2008.
- [47] Te-Hua Fanga, Cheng-I Weng, Jee-Gong Chang: *Molecular dynamics simulation of nano-lithography process using atomic force microscopy*. *Surface Science*, 501 (1-2), 138–147, 2002.
- [48] V. Bouchiat and D. Esteve: *Lift-off lithography using an atomic force microscope*. *Appl. Phys. Lett.* 69, 3098, 1996.
- [49] S. Hu, A. Hamidi, S. Altmeyer, T. Köster, B. Spangenberg, and H. Kurz: *Fabrication of silicon and metal nanowires and dots using mechanical atomic force lithography*. *Journal of Vacuum Science & Technology B, Nanotechnology and Microelectronics: Materials, Processing, Measurement, and Phenomena* 16, 2822, 1998.

- [50] Pravdová L, Vůjtek M., Kubínek R.: Lokální oxidační litografie na křemíkovém waferu; *Jemná mechanika a Optika*; 7-8; s. 202 – 205, 2012.
- [51] P. SAMORI, *Microscopies beyond imaging. Manipulation of molecules and nanostructures*, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, pp. 114-119, 2006.
- [52] S. TORRES, *Alternative Lithography. Unleashing the Potentials of Nanotechnology*, Kluwer Academic/Plenum Publishers, pp. 213-234, 2003.
- [53] Ingr T.: *Metody tvorby základních struktur pro nanoelektroniku*. Diplomová práce, KEF Univerzita Palackého v Olomouci, 2014. (77)
- [54] Wei-Tse Chang, Ing-Shouh Hwang, Mu-Tung Chang, Chung-Yueh Lin, Wei-Hao Hsu et al.: *Method of electrochemical etching of tungsten tips with controllable profiles*. Rev. Sci. Instrum. 83, 083704, 2012. (78)
- [55] J. Lindahl, T. Takanen, and L. Montelius: *Easy and reproducible method for making sharp tips of PtIr*, J. Vac. Sci. Technol. B 16(6), 1998.
- [56] L. Libioulle, Y. Houbion, and J.M. Gilles: *Very sharp platinum tips for scanning tunneling microscopy*. Rev. Sci. Instrum. 66, 97, 1995.
- [57] Surojit Chattopadhyay, Li-Chyong Chen, Kuei-Hsien Chen: *Nanotips: Growth, Model, and Applications*. Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences, 31:15–53, 2006.

Obrázky bez uvedení zdroje jsou díla autorky, případně M. Vůjtky, PhD., případně F. Gouttefangease.

Summary

The main aim of this thesis was to determine the possibilities of lithography using scanning probe microscopy techniques with the emphasis on the changes of the substrate magnetic properties. The work includes preparation of our substrates for these applications. The layers were prepared by dip-coating method. It was experimentally verified that the deposited layer thickness is directly proportional to the drawing speed of the substrate out of the colloid. The morphology of the deposited films varied depending on the colloid and the layer thickness. The substrates were characterized by scanning electron microscopy and by atomic force microscopy. Single layer and multilayer coatings of Fe, Co, Cu, Al were prepared using magnetron sputtering method. These multilayers were characterized by atomic force microscopy and by the magneto-optical Kerr phenomenon. The study of the material sputtering through a template of various material compositions shown that the most appropriate type of the templates are metal grids, which in contact with sputtered material are not further deformed. On the sputtered substrates the force and the oxidation lithography was applied using the Ntegra Aura apparatus in the respective operating modes, which also enables instant checking of the result. During the proceeding of the oxidation lithography various imaging artifacts and structure formations were observed. It was found by studying the substrates (thin layers of Co, Fe, Co 5 nm/5 nm Fe/5 nm Co etc.) that the local oxidation lithography is repeatedly effective only on the material combination Co/Fe/Co. The subsequent magnetic forces microscopy measurements, however demonstrated that the phase response change is dependent only on the change of the topography and not on the magnetic properties change of the oxidized material. The heterostructure material measurement using the magneto-optical Kerr effect confirmed that the insertion of the nonmagnetic material into the structure of the Fe/[Co/Cu]₅Co/Fe leads to a change of the magnetic response. Our own preparation of tips for the use in a scanning probe microscope was experimentally verified, namely the preparation by chemical etching of a tungsten and platinum-iridium wire.