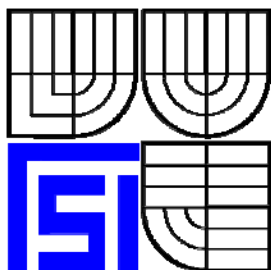




VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ
BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA STROJNÍHO INŽENÝRSTVÍ
ÚSTAV FYZIKÁLNÍHO INŽENÝRSTVÍ

FACULTY OF MECHANICAL ENGINEERING
INSTITUTE OF PHYSICAL ENGINEERING

PŘÍPRAVA HROTŮ PRO RASTROVACÍ TUNELOVÝ MIKROSKOP STM – STATICKÁ A DYNAMICKÁ LEPTACÍ METODA

FABRICATION OF THE STM TIPS – STATIC AND DYNAMIC ETCHING METHOD

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE
BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE
AUTHOR

JAKUB JONNER

VEDOUCÍ PRÁCE
SUPERVISOR

ING. PETR KOSTELNÍK

BRNO 2008

Abstrakt

Tato bakalářská práce se zabývá konvenční statickou a dynamickou metodou elektrochemického leptání hrotů pro rastrovací tunelový mikroskop STM. Popisuje základní principy těchto dvou leptacích metod a konstrukční řešení zařízení pro leptání hrotů. V rámci této práce bylo provedeno rozsáhlé měření s cílem určit vliv leptacích parametrů na průběh a výsledek leptání. U konvenční statické metody byl testován vliv různé koncentrace roztoku KOH, hloubky ponoření konce wolframového drátu do leptacího roztoku a změny napětí. U dynamické metody byl testován vliv různé koncentrace roztoku KOH, velikosti průtoku a změny napětí. V závěru této práce jsou uvedeny ideální nastavení těchto parametrů a porovnány výsledky leptání pomocí statické a dynamické metody.

Klíčová slova

Rastrovací sondová mikroskopie, rastrovací tunelový mikroskop – STM, výroba hrotů pro STM, elektrochemické leptání, statická a dynamická leptací metoda.

Abstract

This bachelor thesis deals with the static and dynamic method of electrochemical etching way of fabrication tips for Scanning Tunneling Microscope (STM). This thesis describes basic principles of the mentioned methods and the construction solutions of the etching apparatuses. An extensive set of measurements was performed in order to obtain the main goal of the thesis – to determine the influence of various etching parameters on the process and final product. In case of static method, we used various concentrations of KOH solution, depths of plunge of the wolfram wire in to the etching solution and setpoints of the etching voltage. In case of dynamic method, we used also various concentrations of KOH solution and different settings of the etching solution flow rate and setpoints of the etching voltage. The ideal configuration of the etching parameters is presented at the end of the thesis as well with the comparison of the etching results from both of the etching methods.

Key words

Scanning Probe Microscopy, Scanning Tunneling Microscope – STM, Fabrication of the STM Tips, Electrochemical Etching Method, Static and Dynamic Etching Setup.

Bibliografická citace

Jonner, J.: *Příprava hrotů pro rastrovací tunelový mikroskop STM - statická a dynamická leptací metoda*. [Bakalářská práce] Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2008. 42 s.

Prohlášení

Prohlašuji, že jsem bakalářskou práci vypracoval samostatně, pouze za odborného vedení Ing. Petra Kostelníka a veškeré podklady, ze kterých jsem čerpal, jsou uvedeny v seznamu použité literatury.

V Brně dne 20. května 2008.

Poděkování

Chtěl bych poděkovat Ing. Petru Kostelníkovi za jeho vedení při vypracování bakalářské práce a za jeho cenné rady.

V neposlední řadě patří velké díky mé rodině, která mi během celého studia poskytovala často nedoceňované zázemí.

Obsah

Úvod	8
1 Rastrovací tunelovací mikroskopie STM	9
1.1 Tunelový jev	9
1.2 Konstrukce a zobrazovací režimy mikroskopu STM	11
2 Příprava hrotů pro STM	14
2.1 Mechanická příprava hrotu	17
2.2 Chemické leptání	17
2.3 Elektrochemické leptání	17
2.4 Iontové obrábění	18
3 Konvenční statická metoda	19
3.1 Princip konvenční statické metody	19
3.2 Konstrukce zařízení	20
3.3 Testování	21
3.4 Experimentální výsledky	22
3.5 Shrnutí	30
4 Dynamická metoda	31
4.1 Princip dynamické metody	31
4.2 Konstrukce zařízení	31
4.3 Testování	32
4.4 Experimentální výsledky	33
4.5 Shrnutí	39
Závěr	40
Literatura	42

Úvod

Rastrovací tunelovací mikroskop (z angl. Scanning Tunneling Microscope – STM) je používán při mnoha experimentech v oboru fyziky, chemie i strojírenství. Tento mikroskop vyniká především svou citlivostí vůči povrchové struktuře a vysokou rozlišovací schopností. Navíc je tato technika díky svému principu schopna získávat úplné třírozměrné informace o topografii povrchu. Maximální rozlišení STM je dáno vzájemně zpřaženými fyzikálními a konstrukčními předpoklady. Tvar samotného konce rastrovacího hrotu je jedním z klíčových parametrů celého systému, který společně s externími mechanickými vibracemi a elektronickým šumem řídicí elektroniky limituje konečné rozlišení mikroskopu [1]. Z tohoto důvodu je nutné věnovat přípravě rastrovacího hrotu značnou pozornost. Cílem je připravit hrot s co nejmenším poloměrem křivosti a exponenciálním profilem. Existuje několik různých metod přípravy takovýchto hrotů, mezi které patří i metoda elektrochemického leptání. Tato metoda splňuje nároky kladené na tvar a ostrost hrotu. V rámci této bakalářské práce byla na Ústavu fyzikálního inženýrství studována konvenční statická metoda a dynamická metoda elektrochemického leptání rastrovacích hrotů pro STM. Úkolem bylo určit vliv leptacích parametrů na průběh a výsledek leptání a porovnat výsledky leptání pomocí statické a dynamické metody.

Kapitola 1

Rastrovací tunelovací mikroskopie

STM

Roku 1981 byla Gerdem Binnigem a Heinrichem Röhrerem v laboratořích IBM v Zurichu poprvé představena rastrovací metoda STM, schopná dosáhnout atomárního rozlišení [2]. Základní myšlenkou mikroskopu STM bylo měření relativní vzdálenosti mezi povrchem vodivého vzorku a sondou (hrotem) prostřednictvím snímání tunelového proudu (tunelový jev, viz kapitola 1.1). Za objev STM byla v roce 1986 udělena Binnigovi a Röhrerovi Nobelova cena za fyziku.

1.1 Tunelový jev

Klasická mechanika říká, že se částice o energii E , blížící se k potenciálové bariéře o energii $U > E$ (obr. 1.1a) musí od bariéry odrazit a pohybovat se proti původnímu směru pohybu. Částice tedy nemůže proniknout potenciálovou bariérou do oblasti za ní. Pro kvantově-mechanickou částici (např. elektron) a potenciálovou bariéru konečné výšky ($U < \infty$) a šířky ($L < \infty$) ale takový jev nastat může. Říkáme mu tunelový jev nebo prostě jen tunelování. Tedy existuje jistá nenulová pravděpodobnost, že částice pronikne potenciálovou bariérou do oblasti za ní. To znamená, že se částice ocitne na druhé straně bariéry a bude pokračovat v původním směru pohybu.

V kvantové mechanice lze volnou částici o energii E a hybnosti \vec{p} popsat de Broglieho vlnou. Frekvence ω této vlny souvisí s energií částice vztahem

$$E = \hbar\omega \quad (1.1)$$

a de Broglieho vlnová délka s hybností částice:

$$\lambda = \frac{h}{p}, \quad (1.2)$$

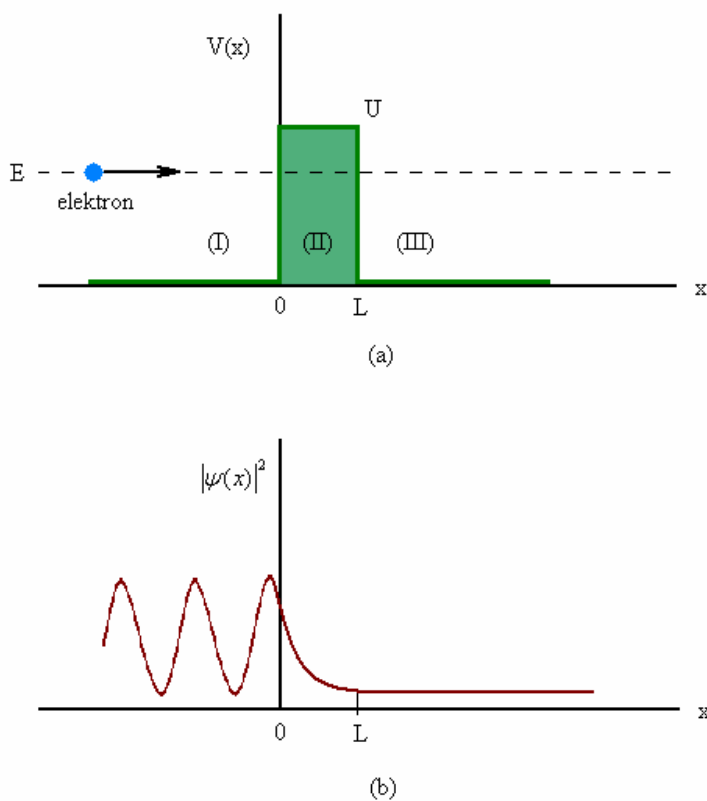
kde \hbar je Planckova konstanta $h = 6,62620 \text{ Js}$ podělená 2π .

Uvažujme nyní potenciálovou bariéru $V(x)$, která je rovna konstantní hodnotě U uvnitř intervalu $0 < x < L$ a jinak nulová (obr. 1.1a) a částici s hmotností m a energií E pohybující se ve směru osy x . Vlnová funkce $\psi(x)$ popisující částici, se najde řešením stacionární Schrödingerovy rovnice (energie systému nezávisí explicitně na čase), která má v jednorozměrném případě tvar [3]:

$$\frac{\partial^2 \psi(x)}{\partial x^2} + \frac{2m}{\hbar^2} (E - V(x)) \psi(x) = 0. \quad (1.3)$$

Schrödingerovu rovnici řešíme samostatně pro tři oblasti znázorněné na obrázku 1.1a : (I) vlevo od bariéry, (II) uvnitř bariéry a (III) vpravo od bariéry. Vlnová funkce $\psi(x)$ nemá fyzikálně žádný význam. Teprve čtverec absolutní hodnoty $\psi(x)$ udává hustotu pravděpodobnosti výskytu částice v daném místě x .

Obrázek 1.1b ukazuje výsledky graficky. Oscilující křivka vlevo od bariéry (pro $x < 0$) vzniká interferencí dopadající a odražené de Broglieho vlny. Vytváří se stojatá vlna. Uvnitř bariéry (pro $0 < x < L$) klesá hustota pravděpodobnosti exponenciálně na x . Vpravo od bariéry (pro $x > L$) je hustota pravděpodobnosti konstantní. To znamená, že pokud se podaří částici protunelovat bariérou, může se v této oblasti nacházet kdekoli se stejnou relativně malou pravděpodobností.



Obrázek 1.1: (a) Potenciálová bariéra konečné výšky, (b) hustota pravděpodobnosti $|\psi(x)|^2$.

Pro tunelovací mikroskop platí, že částice která tuneluje je elektron. Energie elektronu E v kovu odpovídá Fermiho energii. Výška potenciálové bariéry U je dána rozdílem potenciální energie elektronu v kovu a potenciální energie elektronu ve vakuu. Délka potenciálové bariéry L je dána vzdáleností hrotu od vzorku. Pokud mezi vzorek a hrot přivedeme napětí U_t , dochází k tunelování elektronů přes bariéru a vzniká tunelový proud I_t . Velikost tunelového proudu lze vyjádřit vztahem [4]:

$$I_t \propto \frac{U}{d} \exp\left(-Kd\sqrt{\bar{\Phi}}\right), \quad (1.4)$$

kde d je vzdálenost hrotu od vzorku, $\bar{\Phi}$ je průměrná výstupní práce ($\bar{\Phi} \gg eU$) a K je konstanta, která je pro vakuum přibližně rovna $1,025 \text{ \AA}^{-1}\text{eV}^{-1}$. Je tedy zřejmé, že vzhledem k exponenciální závislosti na d je tunelový proud I_t velice citlivý na změnu vzdálenosti.

1.2 Konstrukce a zobrazovací režimy mikroskopu STM

Základní schéma mikroskopu STM je poměrně jednoduché (obr. 1.2). Mikroskop STM se skládá z piezoelektrického manipulátoru, hrotu, držáku vzorku, snímače tunelového proudu, tlumičů vibrací a samozřejmě i řídicí elektroniky s obvodem zpětné vazby. Součástí mikroskopu bývá také optický systém pro základní orientaci na vzorku.

Piezoelektrický manipulátor (například piezotrubička z oxidu baria a titanu) je spojen s hrotem nebo se vzorkem (na obr. 1.2 je to hrot). Zajišťuje velmi přesný vzájemný posuv hrotu a vzorku v závislosti na přiloženém napětí. Citlivost na napětí je asi 10^{-10} mV^{-1} . Hrubý posuv hrotu (vzorku) je obvykle zajištěn pomocí piezokeramického lineárního motoru nazývaného *inchworm*.

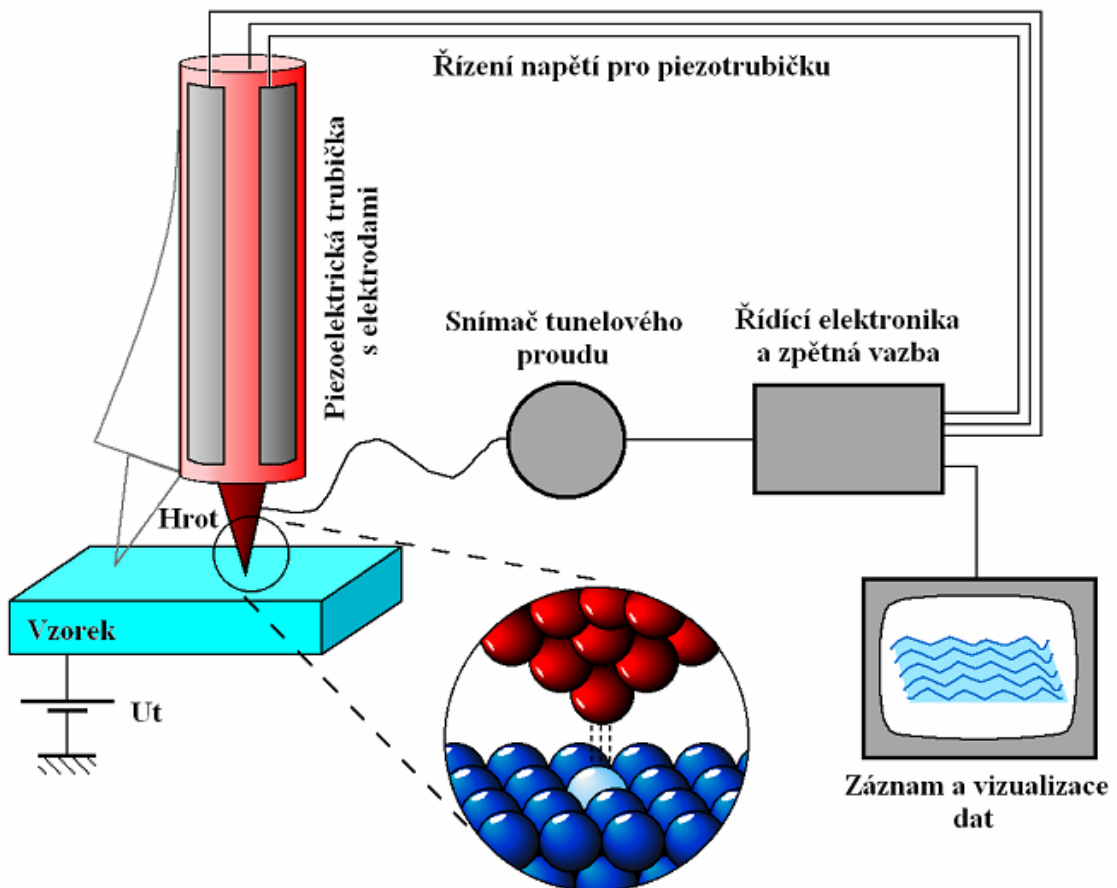
Hrot je další klíčovou částí mikroskopu STM. Chceme-li dosáhnout při studiu povrchu vzorku atomárního rozlišení, potřebujeme velmi ostrý hrot. V ideálním případě je špička hrotu zakončena jediným atomem. Existuje řada metod, které se o to více či méně úspěšně pokouší (viz kapitola 2). Jednou z nejpoužívanějších metod je elektrochemické leptání wolframového drátu v roztoku hydroxidu draselného (KOH) (viz kapitola 3 a 4). Takto připravený hrot má exponenciální tvar a poloměr špičky hrotu je přibližně 100 nm.

Tlumiče vibrací omezují přenos externích rušivých vibrací do mikroskopu, které by způsobovaly změnu vzájemné polohy hrotu a vzorku. U mikroskopu pracujícího v podmínkách ultravakua bývají často realizovány pomocí pružinového zavěšení mikroskopu spojeného s magnetickým tlumícím systémem.

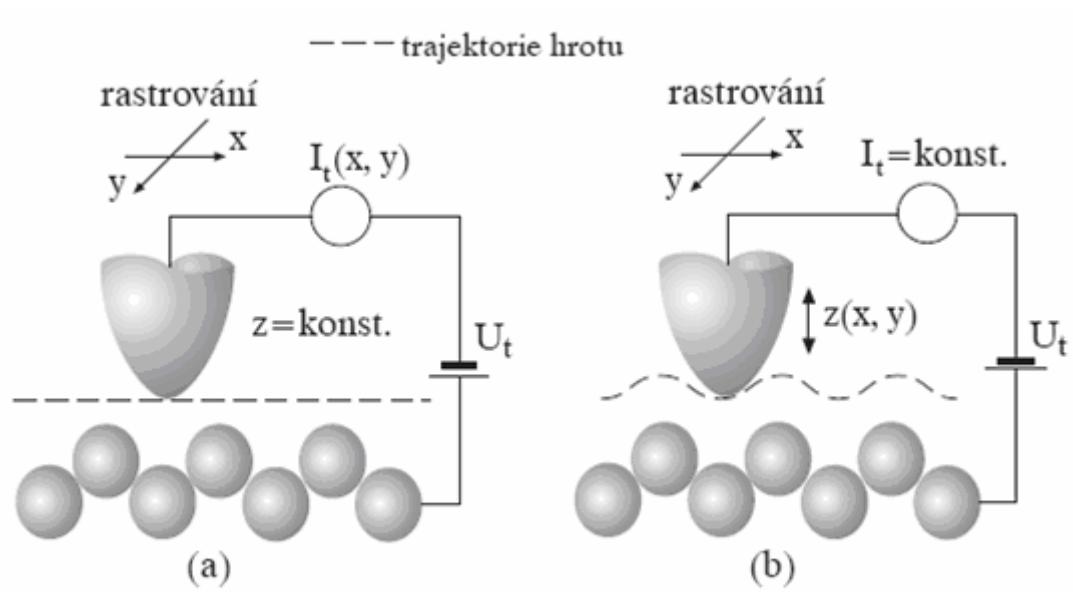
Mikroskop STM může pracovat ve dvou režimech snímání povrchu :

Režim konstantní výšky : v tomto režimu najedeme s hrotem ke vzorku do takové vzdálenosti, abychom mohli měřit tunelový proud. Následně je poloha hrotu fixována a obvod zpětné vazby vypnut. Během rastrování měříme tunelový proud v závislosti na poloze hrotu nad vzorkem $I_t = f(x, y)$. Z těchto dat pak rekonstruujeme topografii povrchu zkoumaného vzorku. Výhodou tohoto režimu je poměrně vysoká rychlost rastrování, která je dána odpojením zpětné vazby. Tato metoda se tedy může využít pro snímání dynamických dějů, například povrchové migrace atomů. Tento režim je vhodný pouze pro velmi rovné povrchy, neboť při přítomnosti větších nerovností může dojít ke zničení hrotu. Schéma zapojení je na obr. 1.3a.

Režim konstantního proudu : v tomto režimu obvod zpětné vazby pohybuje hrotem, tak aby byla udržena podmínka konstantního proudu I_t . Obraz povrchu se získává z měření napěťových signálů, které vysílá obvod zpětné vazby do piezoelektrických manipulatorů. Tento režim je vlivem zpětné vazby pomalejší, ale nehrozí zničení hrotu. Proto jej lze použít i pro měření “zvrásněných” povrchů. Schéma zapojení je na obr. 1.3b.



Obrázek 1.2: Uspořádání mikroskopu STM, převzato a upraveno z [5].



Obrázek 1.3: a) Režim konstantní výšky, b) režim konstantního proudu, převzato z [6].

Kapitola 2

Příprava hrotů pro STM

Jak již bylo zmíněno v předešlé kapitole, hrot je klíčovou částí mikroskopu STM. Abychom dosáhli maximálního možného rozlišení mikroskopu STM, potřebujeme velmi ostrý hrot. V ideálním případě by takový hrot měl jen jeden vrcholový atom na špičce kužele, aby nedocházelo k superpozici jednotlivých interakcí. Takový hrot je ale velmi náročné vyrobit. Ukazuje se ale, že tento ideální tvar není nutný. Je-li jeden atom vyčnívající, postačuje i hrot s makroskopickým zaoblením (obr. 2.1a) [7]. Přes tento vyčnívající atom pak teče téměř veškerý proud. Takový výčnělek vznikne na hrotu téměř vždy a je snadněji vyrobitelný než vrchol kužele.

Špičku reálného hrotu můžeme aproximovat parabolou s poloměrem křivosti R (obr. 2.1b). Při vzdálenosti x od středu hrotu je výška $h(x)$ příslušného bodu od vzorku dána vztahem

$$h(x) = d + \frac{x^2}{2R}, \quad (2.1)$$

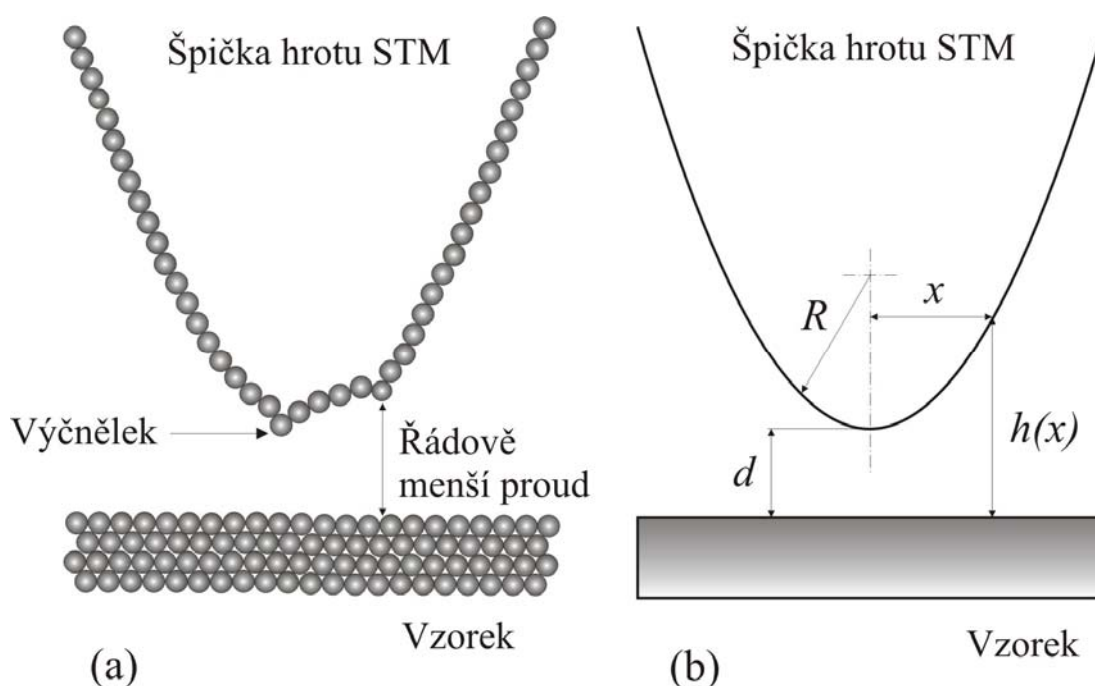
kde d je vzdálenost hrotu od vzorku. Dosazením rovnice (2.1) do vztahu (1.4), získáme vztah pro závislost tunelového proudu na x

$$I_t \propto \frac{2UR}{2R + x^2} \exp\left(-Kd\sqrt{\Phi}\right) \exp\left(-K\frac{x^2}{2R}\sqrt{\Phi}\right). \quad (2.2)$$

Ze vztahu (2.2) lze provést jednoduchou simulaci závislosti velikosti tunelovacího proudu na poloze x . Představme si parabolický hrot snímající povrch zlata (parametry výpočtu: $\Phi = 5,1$ eV, $K = 1,025$ Å⁻¹eV⁻¹, $d = 0,5$ nm, $R = 100$ nm, $U = 0,5$ V), pokud tyto hodnoty dosadíme do vztahu (2.2) a vypočítáme přibližný profil proudu pro hodnoty ($0 < x < 10$ nm), dostaneme závislost zobrazenou na obr. 2.2. Již v prvním přiblížení je zřejmé, že má proud Gaussovský profil. Dále je patrné, že k řádovému poklesu proudu dochází již pro $x \sim 4$ nm, což odpovídá pouze několika atomům v laterálním směru. Situaci ve směru kolmém k povrchu lze popsat pomocí závislosti útlumu tunelovacího proudu na změně $h(x)$. Z obr. 2.2 je patrné, že řádový útlum ($x \sim 4$ nm) odpovídá změně h přibližně o 0,1 nm, což je hodnota menší než vzdálenost mezi atomy v krystalické mřížce pevné látky. Z toho je tedy zřejmé, že na interakci mezi

hrotem a vzorkem se podílí pouze první vrstva atomů hrotu a to jen v úzké oblasti od vrcholu.

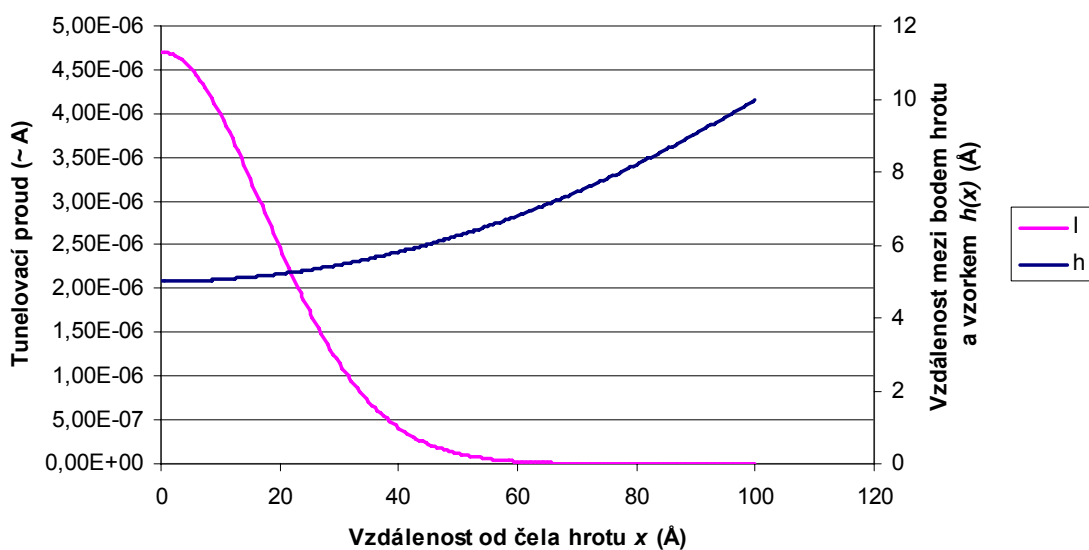
Špička hrotu není jediným důležitým parametrem hrotu STM. Celkový profil hrotu hraje také svou podstatnou roli ve výsledné kvalitě změřeného obrazu povrchu. Při měření povrchu vzorku s hlubokými zářezy dává úzký hrot méně zkreslený obraz povrchu díky hlubšímu průniku (obr. 2.3). Exponenciální profil hrotu se díky svému tvaru, i z hlediska mechanické stability vůči nežádoucím oscilacím, jeví jako nejvýhodnější.



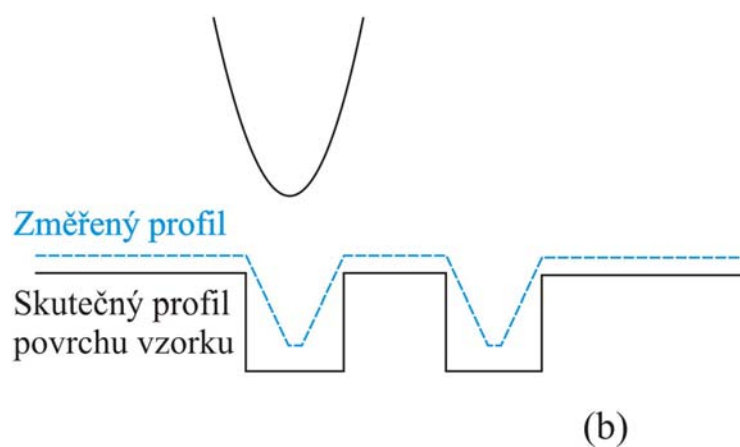
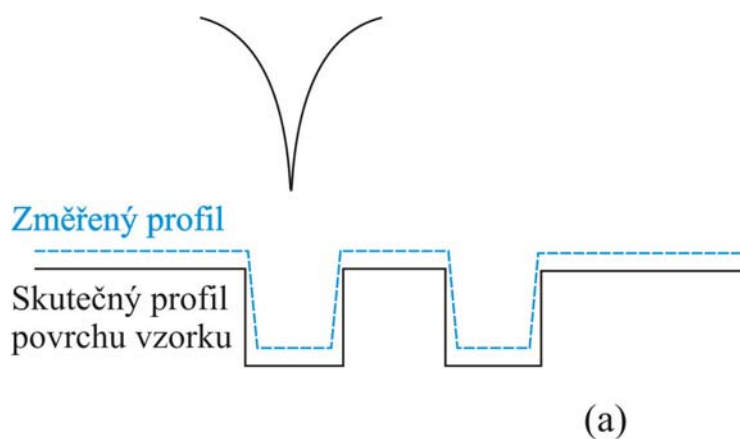
Obrázek 2.1: a) Reálný konec hrotu , b) aproximace konce hrotu parabolou.

Ideální materiál hrotu by měl být dobře elektricky vodivý, chemicky netečný, pro zabránění oxidací na povrchu hrotu, a tvrdý, pro snížení rizika destrukce hrotu při případném kontaktu se vzorkem. Nejčastěji používaným kovem je wolfram (W). Nepříjemnou vlastností tohoto kovu je, že se na vzduchu pokrývá tenkou vrstvou oxidu wolframičitého (WO_2). Tato vrstva se odstraňuje v ultravakuové aparatuře pomocí svazku elektronů. Stále více se však také prosazuje slitina platiny a iridia (Pt / Ir) a to především díky tomu, že u ní na vzduchu nedochází ke kontaminaci povrchu oxidem. Hroty z této slitiny se tedy dají použít i při práci v atmosférických podmínkách.

Závislost tunelovacího proudu na vzdálenosti od čela hrotu



Obrázek 2.2: Simulace závislosti tunelovacího proudu (I) a vzdálenosti bodu hrotu a vzorku ($h(x)$) na vzdálenosti od čela hrotu.



Obrázek 2.3: Profil vzorku a jeho obraz vytvořený za použití (a) ostrého a (b) tupého hrotu.

2.1 Mechanická příprava hrotu

Mechanická příprava hrotu je nejjednodušší metodou schopnou vytvořit hrot s kterým můžeme dosáhnout atomárního rozlišení. Tato metoda spočívá v odstřížení wolframového (platinum-iridiového) drátu pod určitým úhlem (obvykle 45°) a to za současného tahu (jako bychom se snažili nastříhnutý hrot utrhnout). Pokud provedeme odstříhnutí správně, vzniknou na konci hrotu nedefinované mikroskopické ořepky (útržky). Nejdelší ořepka potom interaguje z povrchem vzorku a přináší informace o povrchu.

Příprava těchto hrotů je velmi rychlá a nenáročná, ale dokud hrot nevyzkoušíme přímo v mikroskopu STM, nejsme schopni odhadnout, zda jsme byly s přípravou úspěšnější a jestli bude hrot pracovat správně nebo ne.

2.2 Chemické leptání

Princip této metody spočívá v odleptání drátu v chemickém roztoku, obvykle silném hydroxidu. Vlastní reakce začíná v okamžiku ponoření kolmo seříznutého drátu do leptacího roztoku a končí okamžikem vyjmutí hrotu z roztoku. Během této doby nemáme nad průběhem leptání žádnou kontrolu. Hroty vyrobené tímto způsobem mívají větší poloměry křivosti.

Nevýhodou této metody je nízká rychlost leptání a to, že procento neúspěšných leptání značně převyšuje úspěšné [8].

2.3 Elektrochemické leptání

Elektrochemické leptání je nejpoužívanější metodou výroby hrotů pro STM. Základní myšlenkou této metody je odleptávání materiálu v chemickém roztoku (nejčastěji KCN, NaCl, CaCl_2 , NaOH a KOH). Celý proces je, na rozdíl od chemického leptání, iniciován a řízen elektrickým napětím, přivedeným na hrot a anodu ponořenou v chemickém roztoku. Hrot má po leptání exponenciální tvar a poloměr křivosti špičky hrotu je přibližně 100 nm.

Podle toho, zda v průběhu leptání dochází k výměně roztoku, rozlišujeme tyto dvě metody elektrochemického leptání :

- *Konvenční statická metoda* : u této metody nedochází k výměně roztoku, což vede ke snížení koncentrace roztoku v oblasti leptání hrotu – snížení leptací rychlosti (viz kapitola 3).

- *Dynamická metoda* : tato metoda spočívá v plynulém průtoku roztoku, což zabraňuje poklesu koncentrace roztoku v oblasti leptání hrotu – zvýšení leptací rychlosti oproti statické metodě (viz kapitola 4).

2.4 Iontové obrábění

Iontové obrábění se používá pro přeostření hrotů připravených metodou chemického či elektrochemického leptání. Hrot rotující kolem své vlastní osy obvodovou rychlostí 2 otáčky za sekundu bombardujeme iontovým svazkem pod úhlem 0 až 40°. Ionty o energii 5 keV dopadají na špici hrotu a odprašují tak přebytečný materiál postupně po celém obvodu. Poloměr křivosti špičky hrotu připraveného tímto způsobem je přibližně 4 nm.

Nevýhodou této metody jsou vysoké nároky kladené na vybavení a podmínky ultravysokého vakua.

Kapitola 3

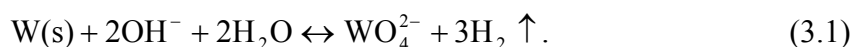
Konvenční statická metoda

Konvenční statická metoda elektrochemického leptání patří k nejužívanějšímu způsobu přípravy hrotů pro STM a to především díky velmi dobrým výsledkům, které opakovaně dává a také nenáročností na laboratorní vybavení. I přes relativní jednoduchost této metody však existuje řada parametrů (např. koncentrace leptacího roztoku, napětí, ...), které významně ovlivňují průběh a výsledek leptání. Následující text bude věnován určení vlivu těchto parametrů na přípravu hrotu leptáním wolframového drátu v roztoku KOH.

3.1 Princip konvenční statické metody

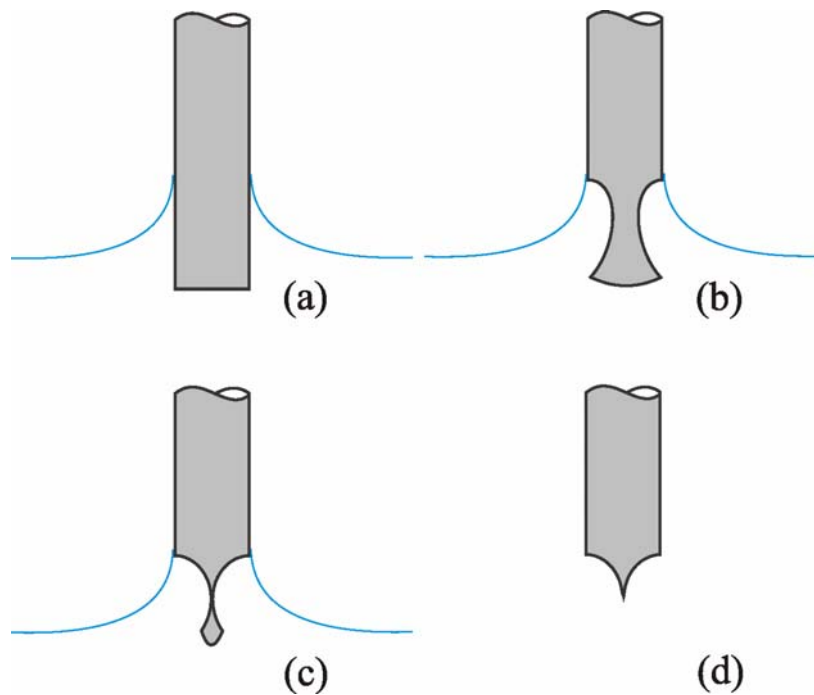
Wolframový drát kolmo seřízneme na délku zhruba 1 cm a očistíme v isopropylalkoholu. Konec takto připraveného drátu svisle ponoříme do roztoku KOH. Vlivem povrchového napětí kapaliny vznikne kolem drátu, na rozhraní s roztokem, meniskus (obr. 3.1a).

Proces leptání je iniciován zavedením stejnosměrného napětí mezi drát (anodu) a katodu ponořenou v roztoku. Nejdříve dochází k odleptání vrstvičky oxidu wolframičitého (WO_2), která pokrývá drát. Poté následuje začátek vlastního leptání. Elektrochemická reakce je popsána rovnicí [9]



Aniont WO_4^{2-} se ve vodném roztoku rozpouští a je odplaven. V menisku, kde je největší koncentrace anionů OH^- , dochází k počátečnímu zaříznutí drátu (obr. 3.1b). Během leptání se toto zaříznutí zvětšuje, až dojde ke vzniku kapičky (obr. 3.1c). Na konci leptání se tato kapička v nejužším místě vlivem tíhové síly utrhne a smykem atomových rovin po sobě vznikne velmi ostrý hrot (obr. 3.1d).

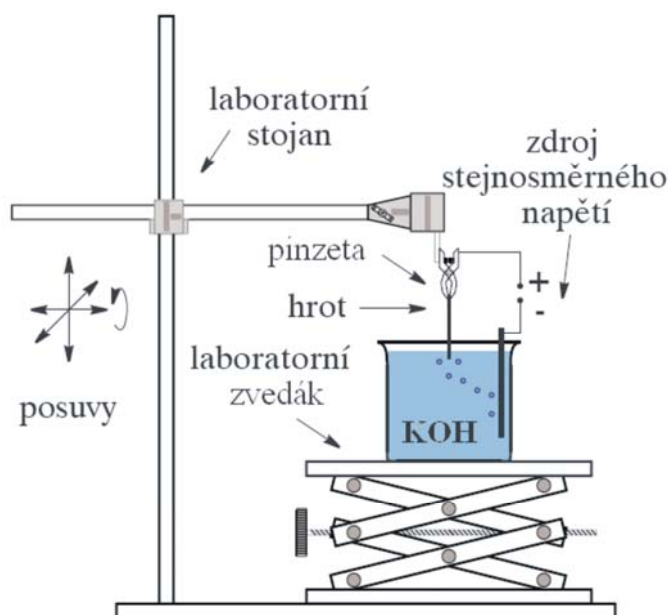
Ihned po utržení kapičky odpojíme napětí, aby nedošlo ke ztupení hrotu dalším leptáním a vzniklý hrot vytáhneme z roztoku. Hrot opláchneme proudem destilované vody. Pokud proběhlo leptání správně, má tento hrot poloměr křivosti menší než 100 nm.



Obrázek 3.1: Průběh leptání (a) drát s meniskem, (b) počáteční zářez, (c) kapka na konci, (d) vyleptaný hrot.

3.2 Konstrukce zařízení pro statickou metodu leptání

Zařízení pro statickou metodu leptání je velmi jednoduché. Skládá se z laboratorního stojanu, na kterém je připevněna pinzeta držící hrot, laboratorního zvedáku, na kterém je položena nádobka s leptacím roztokem (obr. 3.2) a ze zdroje stejnosměrného napětí. Laboratorní zvedák zajišťuje svislý pohyb, takže umožňuje jemný posuv nádoby s roztokem vůči hrotu. Tento pohyb je využit jednak pro ponoření konce hrotu do roztoku před začátkem leptání a jednak pro jeho vytažení na konci leptání. Poslední důležitou částí zařízení je optika, s níž pozorujeme “naskočení“ roztoku na drát (vznik menisku), průběh leptání, tvorbu kapičky a její utrnutí na konci leptání.



Obrázek 3.2: Laboratorní uspořádání pro statické leptání, převzato z [6].

3.3 Testování

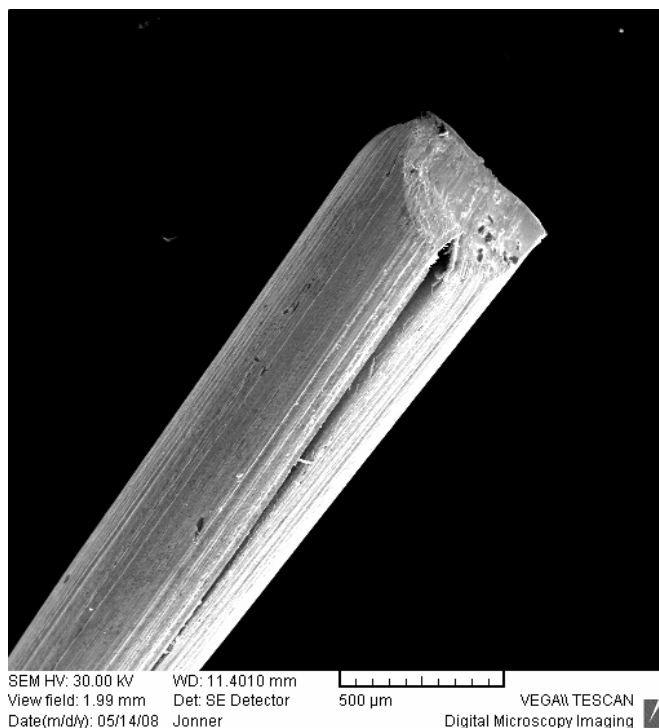
Každý hrot pro STM byl vyráběn z wolframového drátu o průměru 0,5 mm, seříznutého na délku zhruba 1 cm. Konec drátu určený k leptání byl zbrúšen vysokofrekvenční bruskou tak, aby byl kolmý na osu drátu. Takto připravený konec byl vždy pod lupou zkontrolován na přítomnost mikrotrhlin, které vznikaly při řezání a broušení (obr. 3.3). V průběhu leptání by tyto mikrotrhliny vedly k rozštěpení drátu, který by se stal pro měření nepoužitelným. Před začátkem leptání byl drát opláchnut v isopropylalkoholu.

Hroty byly leptány v roztoku KOH o koncentraci 1 mol, 2 mol a 4 mol, přičemž na výrobu 0,5 litru roztoku bylo potřeba v pořadí 28, 56 a 112 g KOH.

Testování bylo zaměřeno na sledování vlivu různých koncentrací roztoku KOH, hloubky ponoření konce drátu do roztoku a změny napětí na průběh leptání a výsledný tvar hrotu. Měření bylo rozděleno na tři série, které se od sebe lišily koncentrací leptacího roztoku KOH (1 mol, 2 mol, 4 mol). V každé sérii bylo vyrobeno několik hrotů, vždy pro různé hodnoty napětí a hloubky ponoření konce drátu do roztoku.

Jako zdroj napětí byl použit TESLA SPS-BS 525. Během leptání byla zaznamenávána multimetrem Metex M-3850 změna proudu protékajícího mezi hrotem a katodou ponořenou v roztoku v intervalech po 30 sekundách. Tvar a morfologie vyleptaných hrotů byly pozorovány na optickém mikroskopu Nikon Eclipse s možností záznamu obrazu na CCD kameru ve světlém i tmavém poli a pro opakovaná leptání vybraných hrotů na rastrovacím elektronovém mikroskopu (SEM) Tescan Vega s maximálním rozlišením 3 nm na pixel, urychlovacím napětím 30 kV a pracovním

tlakem v komoře $< 1 \times 10^{-2}$ Pa, kterého je dosaženo pomocí turbomolekulární a rotační vývěvy.



Obrázek 3.3: Detail konce drátu s mikrotrhlinou (SEM mikroskop).

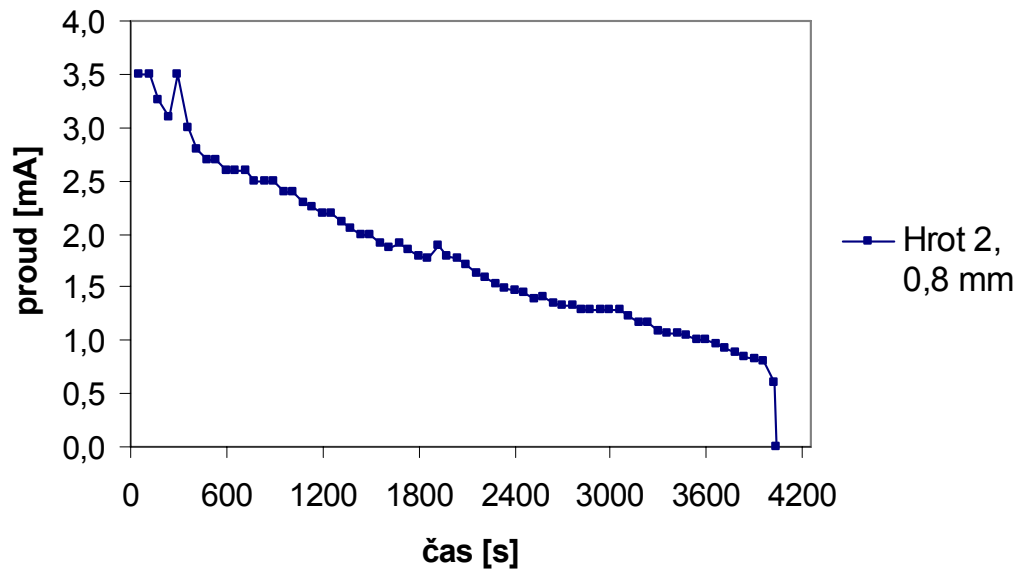
3.4 Experimentální výsledky

- ***Hroty leptané v 1 mol roztoku KOH***

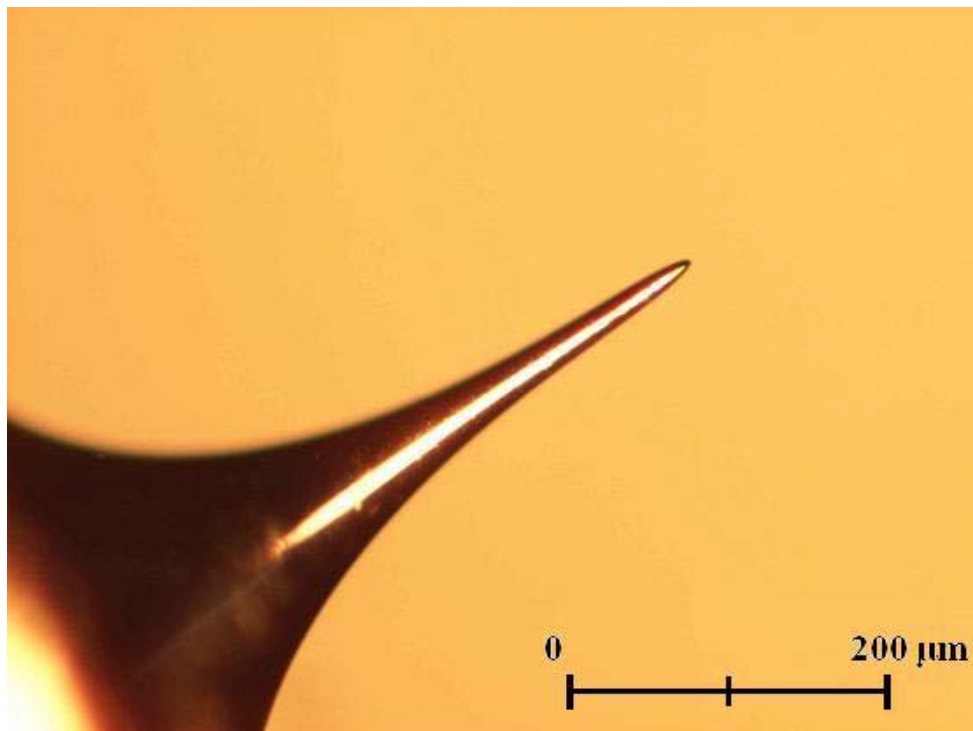
Hroty byly leptány při maximálním možném napětí zdroje 30 V a pro hloubky ponoření konce drátu do roztoku 0,5 a 0,8 mm. Napětí nebylo v průběhu leptání měněno.

Počáteční leptací proudy byly velmi nízké (cca 3,5 mA) a v průběhu leptání se jejich hodnota vlivem snížené koncentrace roztoku a úbytku drátu postupně snížila až na hodnotu cca 0,6 mA. Ani u jednoho hrotu nedošlo k dostatečnému zaříznutí do drátu a tedy ani k vytvoření kapky a jejímu odtržení. Hloubka ponoření konce drátu nehrála pro tvorbu kapky roli. Výsledné hroty byly tupé. Doba leptání hrotů byla přibližně 70 minut.

Jako ukázkový byl vybrán hrot 2 s hloubkou ponoření 0,8 mm a dobou leptání 68 minut.



Obrázek 3.4: Průběh leptacího proudu během leptání hrotu 2.



Obrázek 3.5: Snímek hrotu č.2 na optickém mikroskopu Nikon (světlé pole, originální zvětšení 10x).

- ***Hroty leptané v 2 mol roztoku KOH***

Hroty byly leptány při počátečních napětích 20, 16 a 12 V. V průběhu leptání pak bylo napětí měněno (po prvních 4 minutách sníženo na polovinu, ke konci leptání sníženo na 4 V) z důvodu sledování vlivu na výsledný tvar hrotu nebo bylo ponecháno na původní, tedy počáteční hodnotě. Hroty byly opět leptány pro hloubky ponoření konce drátu do roztoku 0,5 a 0,8 mm.

Bylo zjištěno, že počáteční napětí (počáteční leptací proud) ovlivňuje velikost zaříznutí do drátu v oblasti menisku a také délku výsledného hrotu. Snížené napětí po 4 minutách leptání vede zejména k prodloužení leptací doby (přibližně o 25%), přičemž vliv na konečný tvar hrotů je minimální. Také bylo zjištěno, že snížené napětí (leptací proud) ke konci leptání pozitivně ovlivňuje poloměr křivosti špičky hrotu. Ukázalo se, že hloubka ponoření konce drátu do roztoku 0,5 mm nemusí být dostatečná pro vznik kapky. U těchto hrotů kapka nevznikla buď vůbec nebo byla příliš malá, což znesnadňovalo určení okamžiku jejího odpadnutí. Hloubka ponoření konce drátu do roztoku 0,8 mm se jeví jako ideální.

Počáteční leptací proudy u hrotů leptaných při napětí 20 V byly cca 14 mA. Vlivem takto vysokých proudů došlo u hrotů k velkému počátečnímu zaříznutí do drátu, které mělo za následek vznik velké kapky. Přílišná velikost zaříznutí do drátu se však negativně projevovala zvýšenou pravděpodobností spadnutí menisku vlivem externích rušivých vibrací. Hroty měly dobrý kratší tvar, ale poloměry křivosti špičky byly příliš velké (cca 300 nm). Poloměry křivosti se nepodařilo dostatečně zlepšit ani snížením napětí na 4 V ke konci leptání. Doba leptání hrotů byla přibližně 20 minut.

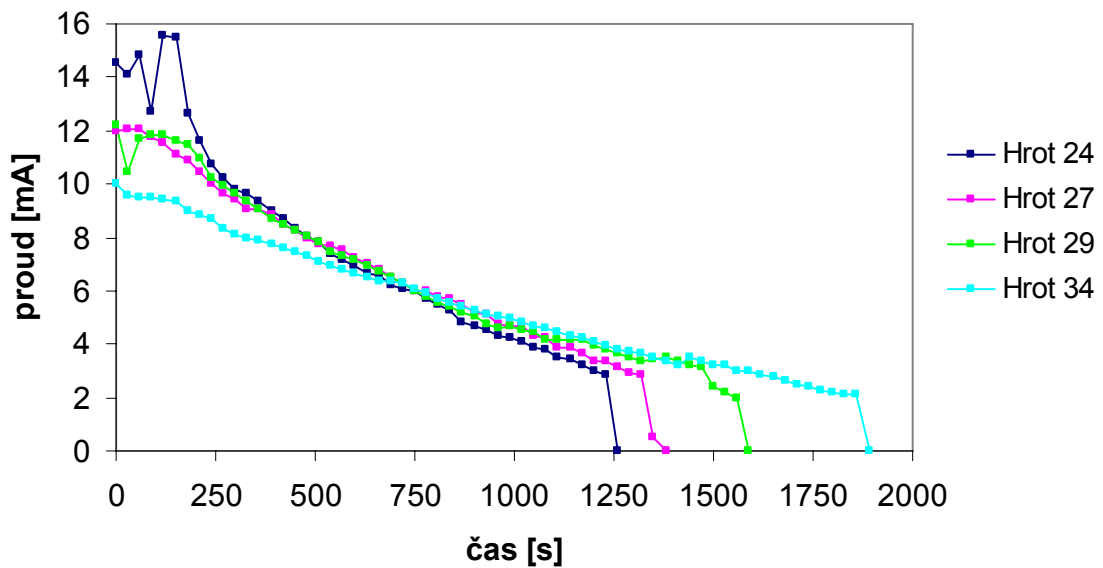
Počáteční leptací proudy u hrotů leptaných při napětí 16 V byly cca 12 mA. U hrotů docházelo k dostatečnému počátečnímu zaříznutí do drátu a tedy i ke vzniku dostatečně velké kapky. Hroty měly dobrý tvar a poloměry křivosti špičky byly cca 120 nm. Poloměry křivosti se mírně zlepšily snížením napětí na 4 V ke konci leptání. Hroty se pak doleptávaly při leptacích proudcích cca 1,6 mA. Toto nastavení se jeví jako ideální. Doba leptání hrotů byla přibližně 25 minut.

Počáteční leptací proudy u hrotů leptaných při napětí 12 V byly cca 10 mA. U hrotů docházelo k malému počátečnímu zaříznutí do drátu a tedy i ke vzniku drobné kapky. Malá velikost kapky znesnadňovala určení okamžiku odpadnutí, což občas vedlo ke vzniku tupého hrotu. Hroty měly dobrý tvar, byly mírně delší a poloměry křivosti špičky dosahovaly cca 100 nm. Doba leptání hrotů byla přibližně 30 minut.

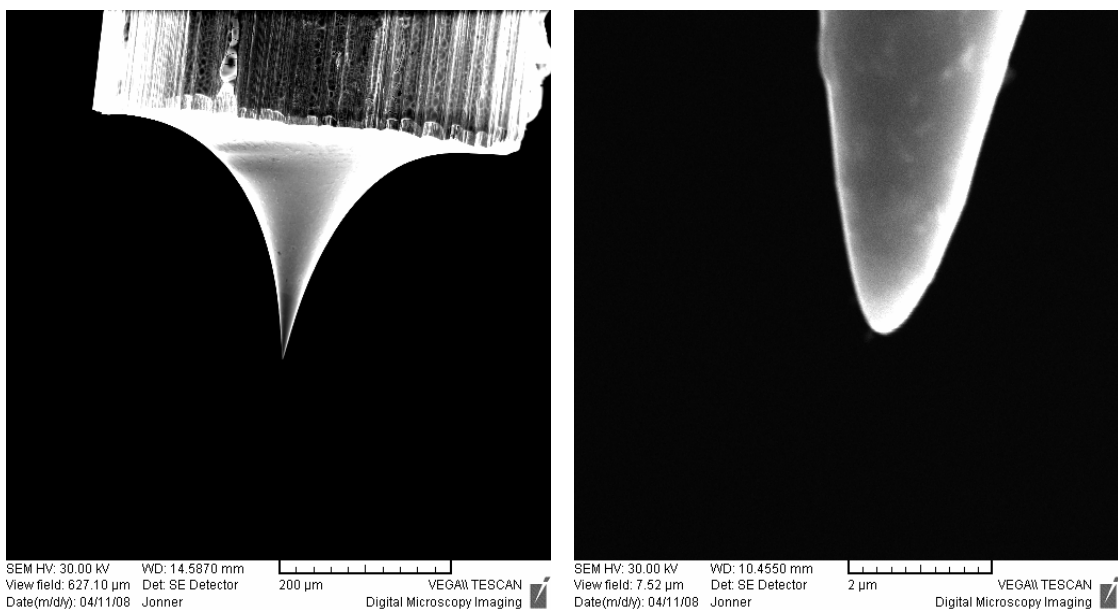
Jako ukázkové byly vybrány hroty č. 24, 27, 29 a 34, které byly leptány s hloubkou ponoření konce drátu do roztoku 0,8 mm (viz obr. 3.7-3.10).

Hrot	Průběh leptání	Povrch	Tvar	Poloměr křivosti	Doba leptání
24	20 V, po 4 min snížen na 10 V	Hladký	Dobry, kratši	< 250 nm	19:45 min
27	16 V, neměněno	Hladký	Dobry	< 125 nm	22:30 min
29	16 V, ke konci sníženo na 4 V	Hladký	Dobry	< 100 nm	25:49 min
34	12 V, ke konci sníženo na 4 V	Hladký	Dobry, delši	< 100 nm	31:28 min

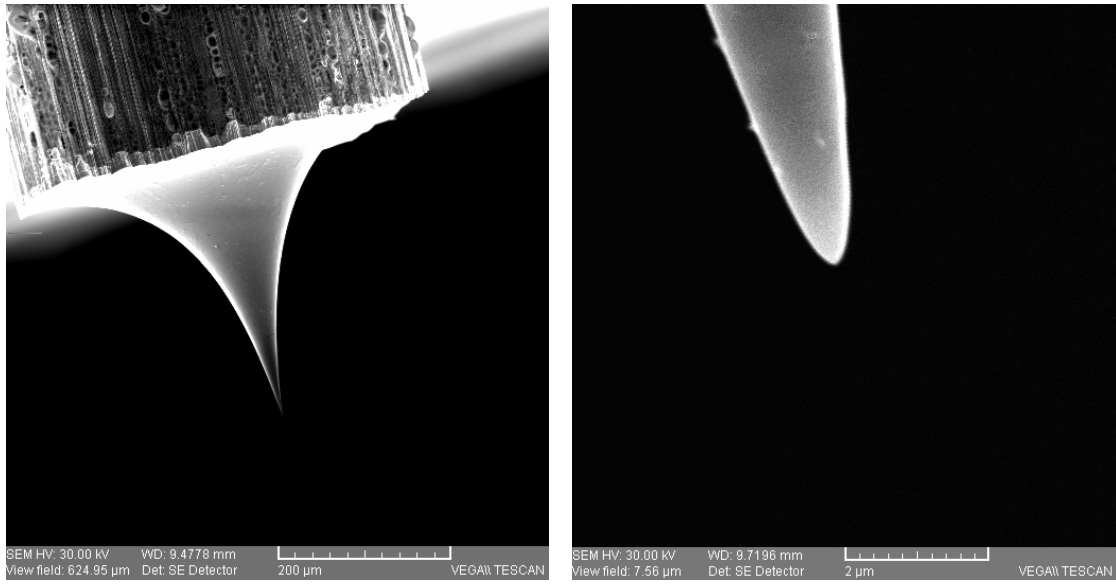
Tabulka 3.1: Vybrané hrotý.



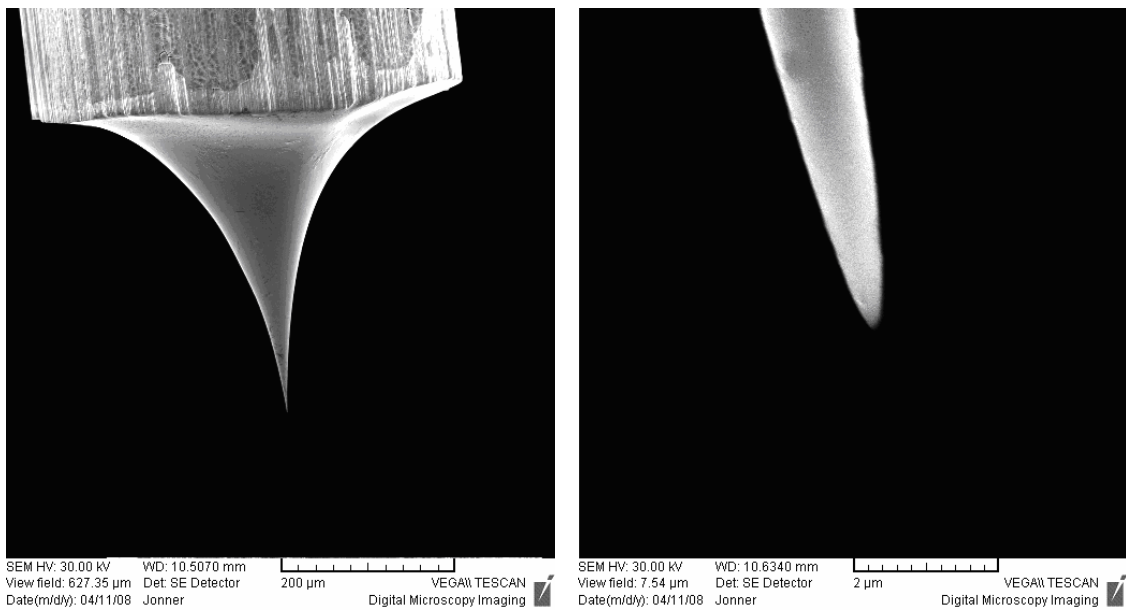
Obrázek 3.6: Průběh leptacích proudů během leptání vybraných hrotů.



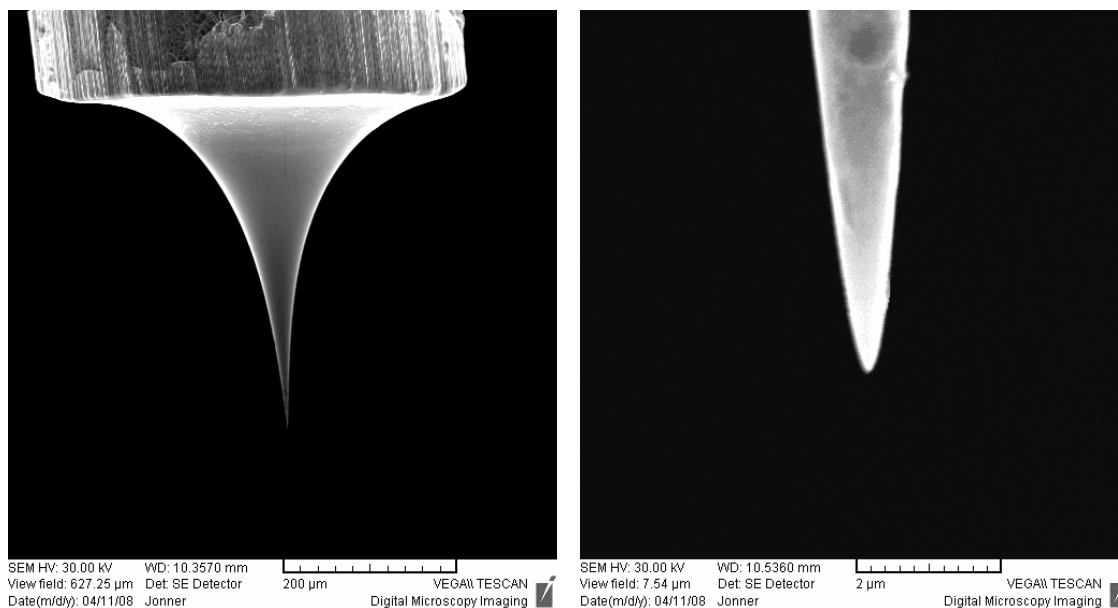
Obrázek 3.7: SEM snímky hrotu 24 (celek a detail špičky).



Obrázek 3.8: SEM snímky hrotu 27 (celek a detail špičky).



Obrázek 3.9: SEM snímky hrotu 29 (celek a detail špičky).



Obrázek 3.10: SEM snímky hrotu 34 (celek a detail špičky).

- ***Hroty leptané v 4 mol roztoku KOH***

Hroty byly leptány při počátečních napětích 6, 4 a 2 V. V průběhu leptání pak bylo napětí měněno (po prvních 4 minutách sníženo na polovinu, ke konci leptání sníženo na 2 V) nebo bylo ponecháno na původní, tedy počáteční hodnotě obdobně jako v případě hrotů leptaných v 2 mol roztoku. Hroty byly leptány pro hloubky ponoření konce drátu do roztoku 0,5 a 0,8 mm.

Vliv napětí a hloubky ponoření konce hrotu do roztoku je v podstatě stejný jako u leptání v 2 molárním roztoku KOH. Ale obecně lze říct, že vzniklá kapka je menší. Rychlost leptání je totiž téměř stejná v celé ponořené délce hrotu (počáteční zařiznutí do drátu není tak značné). Také kvalita povrchu hrotů je obecně horší. Doba leptání se výrazně snížila. Pohybuje se od 12 do 22 minut.

Počáteční leptací proudy u hrotů leptaných při napětí 6 V byly cca 20 mA. U hrotů docházelo při leptání ke vzniku malé kapky. Hroty měly dobrý tvar a poloměry křivosti špičky byly cca 120 nm. Poloměry křivosti se mírně zlepšily snížením napětí na 2 V ke konci leptání. Hroty se pak doleptávaly při leptacích proudcích cca 3 mA. Toto nastavení se jeví jako ideální. Doba leptání hrotů byla přibližně 12 minut.

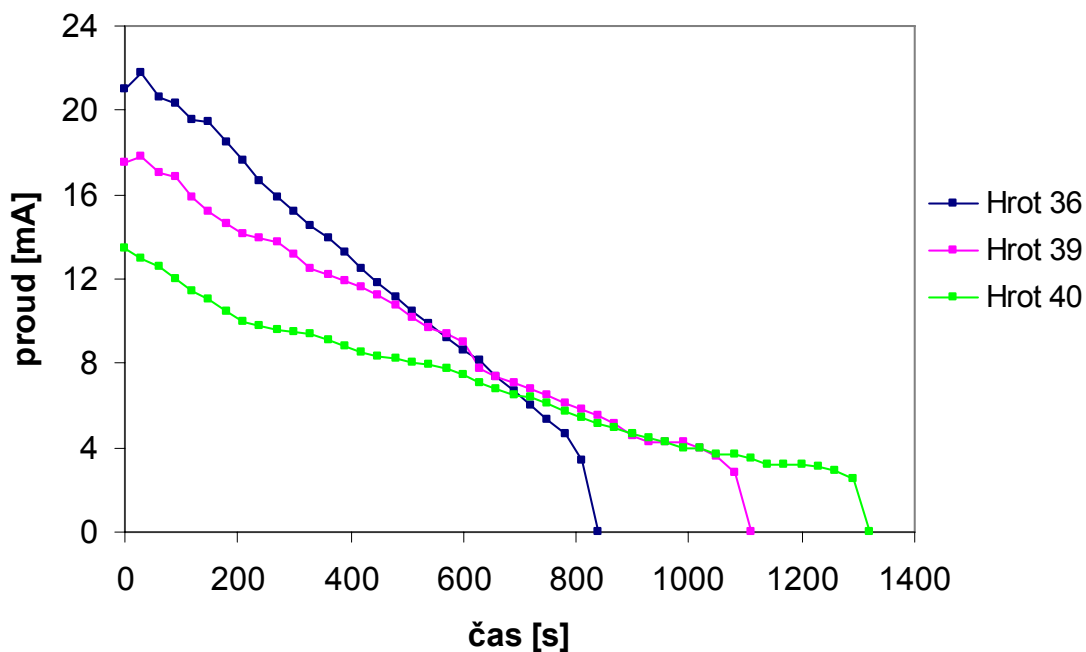
Počáteční leptací proudy u hrotů leptaných při napětí 4 V byly cca 16 mA. U hrotů docházelo při leptání ke vzniku velmi malé kapky. Hroty měly dobrý tvar a poloměry křivosti špičky dosahovaly, v případě správného vystižení okamžiku upadnutí kapky, cca 120 nm. Doba leptání hrotů byla přibližně 18 minut.

Počáteční leptací proudy u hrotů leptaných při napětí 2 V byly cca 13 mA. U hrotů pravidelně nedocházelo k dostatečnému počátečnímu zaříznutí do drátu. Výsledné hroty byly většinou tupé. Doba leptání hrotů byla přibližně 22 minut

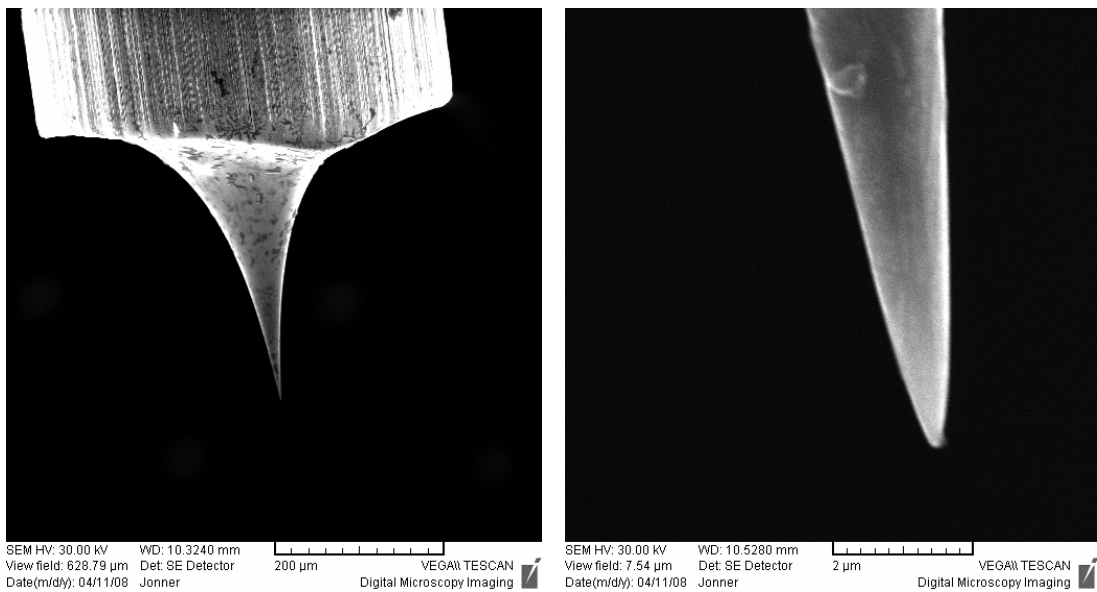
Jako ukázkové byly vybrány hroty č. 36, 39 a 40, které byly leptány s hloubkou ponoření konce drátu do roztoku 0,8 mm (viz obr. 3.12-3.14).

Hrot	Průběh leptání	Povrch	Tvar	Poloměr křivosti	Doba leptání
36	6 V, ke konci sníženo na 2 V	Drsný	Dobry	< 100 nm	13:54 min
39	4 V, ke konci sníženo na 2 V	Drsný	Dobry	< 150 nm	18:28 min
40	2 V, neměněno	Drsný	Dobry	< 400 nm	21:56 min

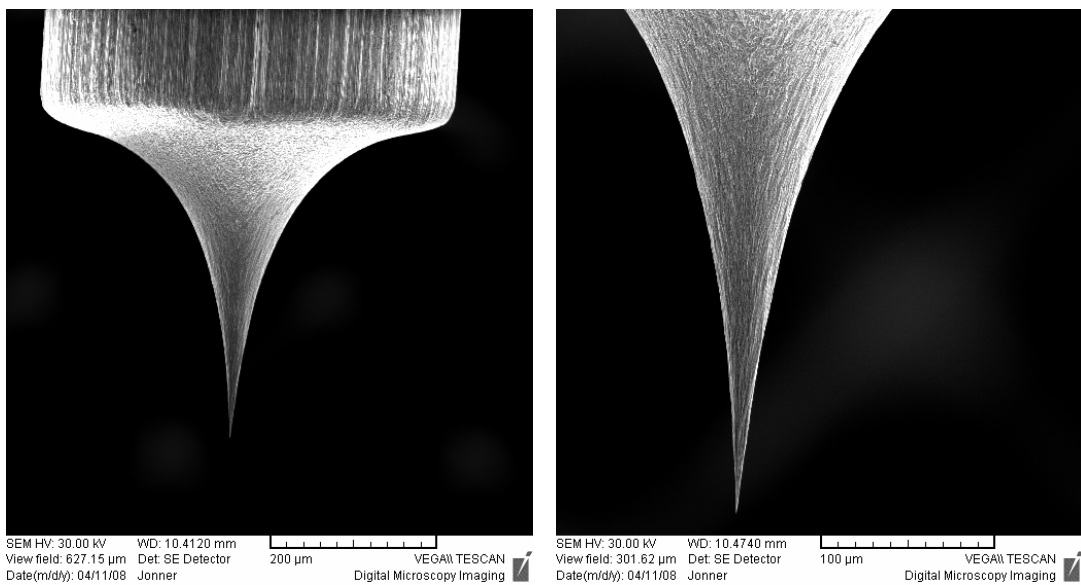
Tabulka 3.2: Vybrané hroty.



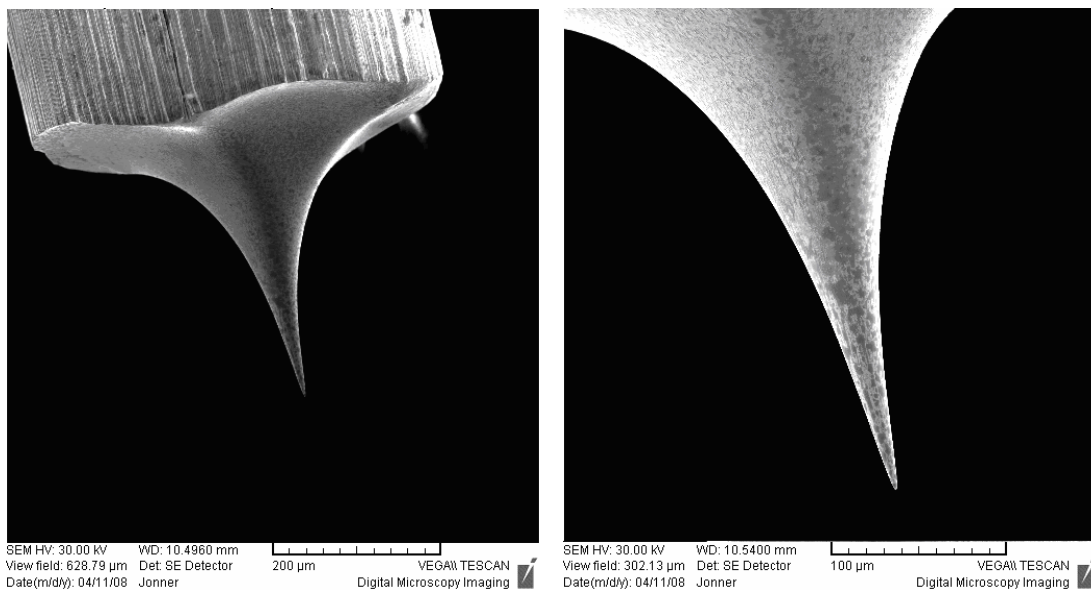
Obrázek 3.11: Průběh leptacích proudů během leptání vybraných hrotů.



Obrázek 3.12: SEM snímky hrotu 36 (celek a detail špičky).



Obrázek 3.13: SEM snímky hrotu 39 (celek a detail špičky).



Obrázek 3.14: SEM snímky hrotu 40 (celek a detail špičky).

3.5 Shrnutí

V průběhu experimentu se ukázalo, že pro získání kvalitního hrotu je nezbytný vznik kapky a včasné vytažení hrotu z leptacího roztoku po jejím upadnutí. Hroty s ideálním tvarem a dobrým poloměrem křivosti (cca 100 nm) byly získány leptáním jak v 2 mol roztoku KOH při nastavení počátečního napětí na 16 V a jeho snížení na 4 V před koncem leptání, tak i v 4 mol roztoku při nastavení počátečního napětí na 6 V a jeho snížení na 2 V před koncem leptání. Přestože je leptání v 4 mol roztoku rychlejší o cca 10 minut, jako ideální se jeví příprava v 2 mol roztoku a to především díky lepší kvalitě povrchu a vzniku větší kapky, jejíž upadnutí je snadněji pozorovatelné, což výrazně snižuje riziko ztupení hrotu.

Kapitola 4

Dynamická metoda

Statická metoda elektrochemického leptání trpí několika nedostatky. Těmi jsou především velká citlivost na vibrace (padání menisku v pozdějších fázích leptání) a klesající koncentrace roztoku v leptané oblasti drátu, která vede ke snížení leptacího proudu a tím i snížení leptací rychlosti. Dynamická metoda elektrochemického leptání tyto nedostatky úspěšně řeší. Cenou za to ale je složitější konstrukční řešení zařízení pro leptání hrotů a větší manipulace s leptacím roztokem.

4.1 Princip dynamické metody

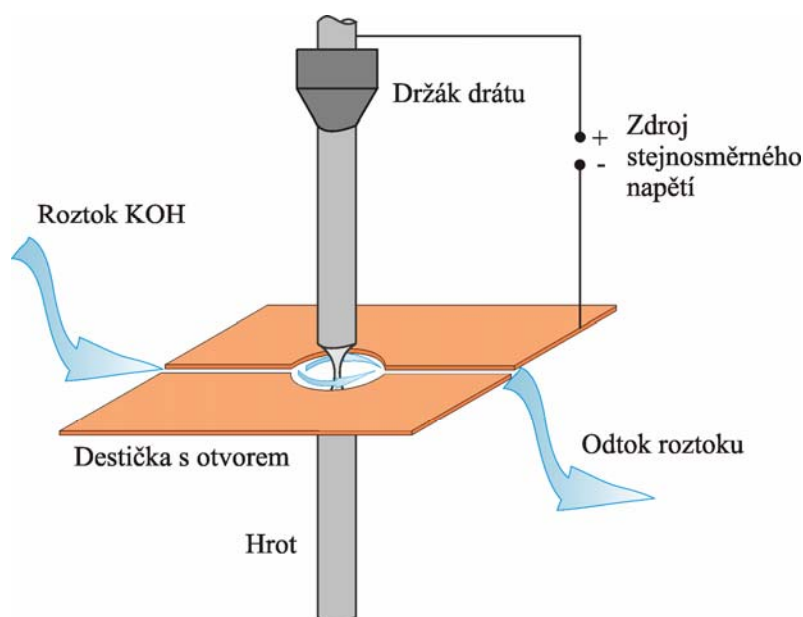
Princip dynamické metody elektrochemického leptání spočívá v plynulé výměně leptacího roztoku (např. KOH) v místě leptání drátu (např. wolframového). Tím je zabráněno poklesu koncentrace roztoku v průběhu leptání.

Na obrázku 4.1 vidíme wolframový drát uchycený v trubkovém držáku, jehož druhý konec (v délce cca 8 mm) je protažen otvorem v měděné destičce o průměru 1,5 mm. Přes otvor je veden řez (šířky 0,5 mm), kterým z jedné strany samospádem přitéká a z druhé strany odtéká leptací roztok. Kapalina protékající zářezem vytvoří v otvoru meniskus, jehož středem je drát protažen. Proces leptání, stejně jako u statické metody, iniciujeme zavedením potenciálu mezi drát (anoda) a měděnou destičku (katoda). Po přivedení napětí prochází drátem a destičkou přes roztok proud a dochází k odleptávání materiálu drátu. Jakmile tíhová síla působící na spodní konec drátu překoná vazební síly v nejužším místě leptané oblasti, konec se odtrhne a spadne do zachytného držáku. Právě v tomto okamžiku celý proces ukončíme a hrot omyjeme destilovanou vodou.

4.2 Konstrukce zařízení pro dynamickou metodu leptání

Zařízení pro dynamickou metodu leptání je konstrukčně složitější než u metody statické. Základní díl je tvořen laboratorním stojanem, na němž je připevněna nádržka s leptacím roztokem o objemu 75 ml zakončená vývodem s kohoutkem, který slouží k regulaci

průtoku roztoku. Do podstavy stojanu jsou upevněny dvě kratší duralové tyče, na nichž jsou nasazeny dva díly z tvrdého plastu. Horní díl slouží k uchycení drátu (určeného pro výrobu hrotu) do trubkového držáku. Ten umožňuje vycentrování drátu vůči otvoru v měděné destičce, pomocí šesti stavěcích šroubků. Měděná destička je přichycená ke spodnímu plastovému dílu. Leptací roztok je veden z vývodu od nádoby silikonovou hadičkou k měděné destičce, kde je napojena na jehlu, jejíž upravený tvar umožňuje výtok roztoku do drážky, která přivede tekutinu k otvoru s drátem. Roztok z otvoru s drátem odtéká druhou drážkou k silikonové hadičce, která ho svede dolů do záchytné nádržky.



Obrázek 4.1: Princip dynamické metody.

4.3 Testování

Hroty pro STM byly vyráběny z wolframového drátu o průměru 0,5 mm. Hroty byly leptány v roztoku KOH o koncentracích 1 mol, 2 mol a 4 mol, připraveném stejným způsobem jako u metody statické.

Testování bylo zaměřeno na sledování vlivu různých koncentrací roztoku KOH, změny napětí a průtoku kapaliny na průběh leptání a výsledný tvar hrotu. Měření bylo rozděleno na tři série, které se od sebe lišily koncentrací leptacího roztoku KOH. V každé sérii bylo vyrobeno několik hrotů, vždy pro různé hodnoty napětí a průtoku kapaliny.

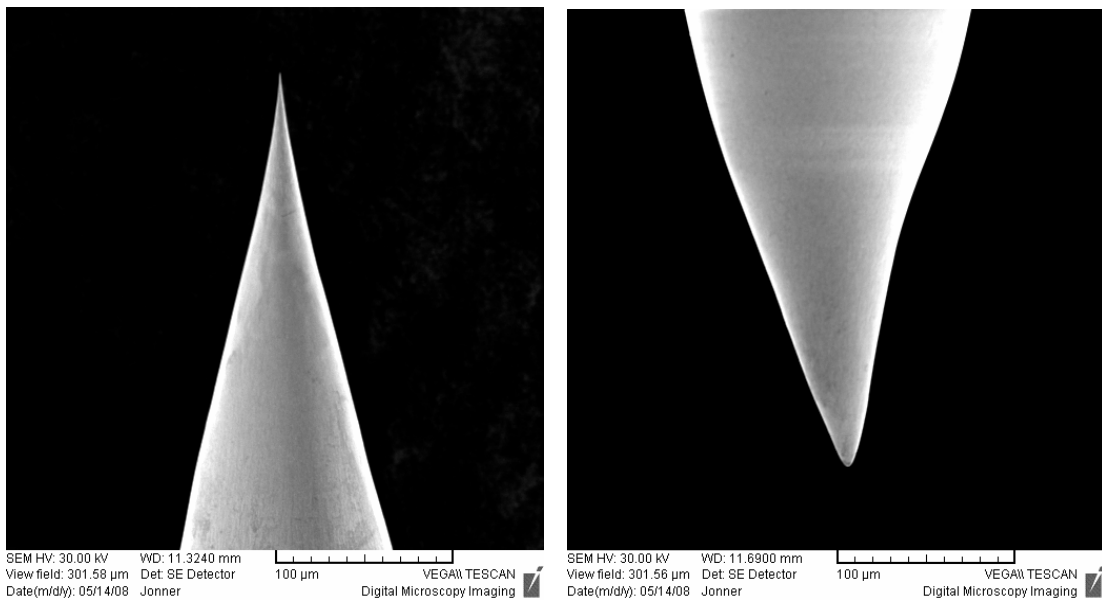
Jako zdroj stejnosměrného napětí byl použit TESLA SPS-BS 525. Během leptání byla zaznamenávána multimetrem Metex M-3850 změna proudu protékajícího mezi

hrotem a měděnou destičkou v intervalech po třiceti sekundách. Hodnota průtoku se dopočítávala po skončení procesu leptání z celkového času a množství protečené kapaliny. Průtočné množství je přepočítáno na mililitry za sekundu. Tvar a morfologie vyleptaných hrotů byly pozorovány na optickém mikroskopu Nikon Eclipse a pro opakovaná leptání vybraných hrotů na rastrovacím elektronovém mikroskopu (SEM) Tescan Vega.

4.4 Experimentální výsledky

Při procesu leptání vznikají v podstatě dva hroty současně. Jeden (spodní) po odleptání odpadne do záchytného držáku a druhý (vrchní) je stále uchycen v trubkovém držáku. Zatímco u spodního hrotu existuje větší riziko poškození při pádu do záchytného držáku, tak u vrchního hrotu hrozí ztupení díky tomu, že je jeho špička po odpadnutí spodního hrotu stále v leptacím roztoku.

Bylo zjištěno, že i přes relativně rychlé vytáhnutí vrchního hrotu z roztoku, byl poloměr křivosti špičky tohoto hrotu až 100x větší než v případě spodního hrotu, který po odleptání v pořádku odpadnul do záchytného držáku. Z tohoto důvodu byly dále používány jen spodní hroty.



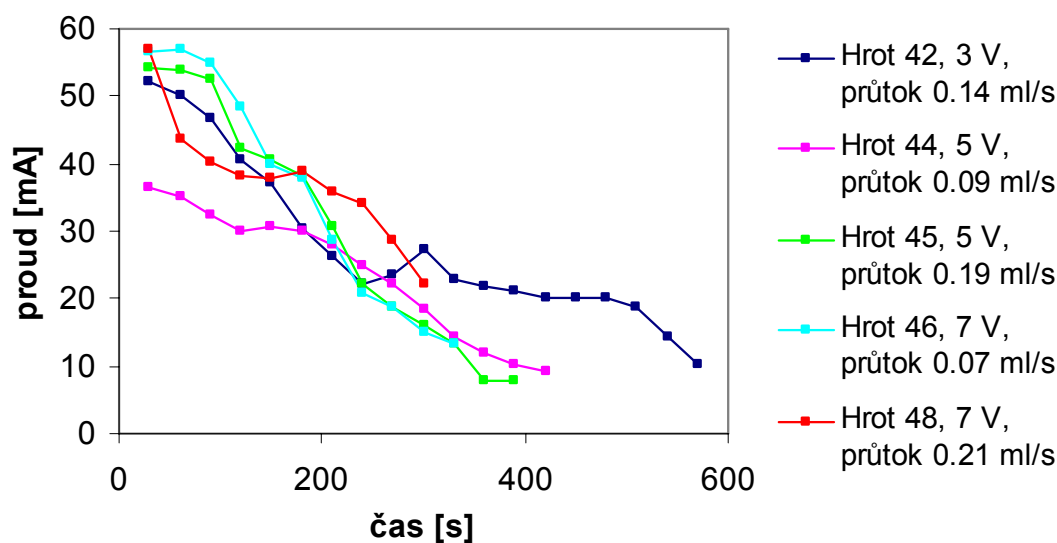
Obrázek 4.2: Spodní hrot (vlevo) s dobrou špičkou a vrchní tupý hrot (vpravo).

- **Hroty leptané v 1 mol roztoku KOH**

Hroty byly leptány při napětích 3, 5 a 7 V vždy pro různé hodnoty průtoku roztoku KOH. Časová závislost proudu pro jednotlivá měření je vynesena v grafu na obr. 4.3.

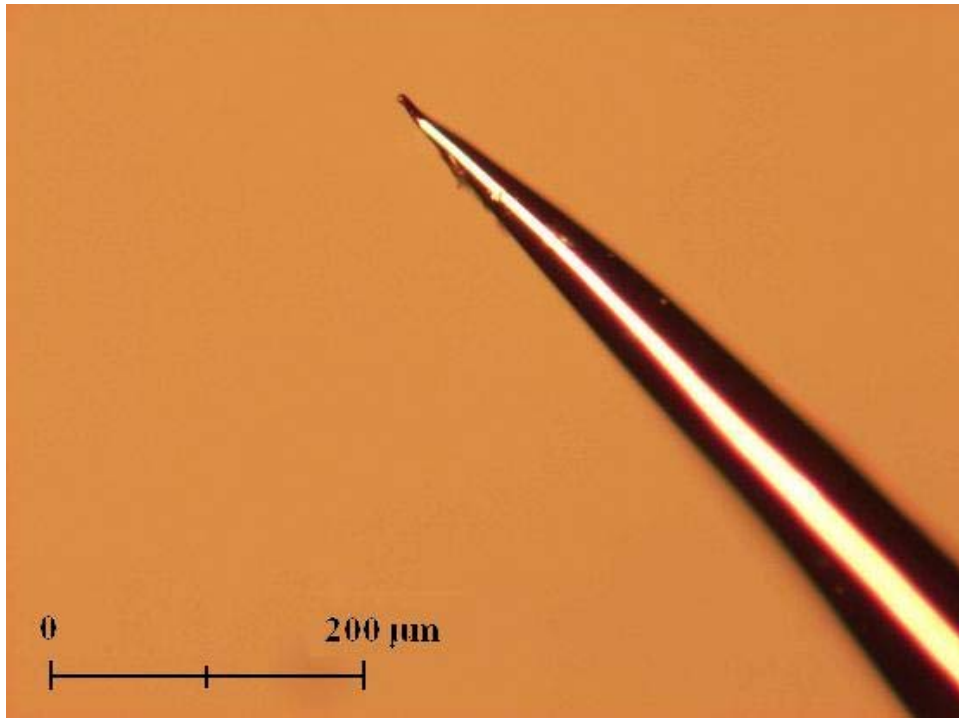
Hrot	Průběh leptání	Povrch	Tvar	Poloměr křivosti	Doba leptání
42	3 V, průtok 0,14 ml/s	Hladký	Kuželovitý	$> 5 \mu\text{m}$	9:30 min
44	5 V, průtok 0,09 ml/s	Hladký	Kuželovitý	$> 2 \mu\text{m}$	7:00 min
45	5 V, průtok 0,19 ml/s	Hladký	Kuželovitý	$> 1 \mu\text{m}$	6:45 min
46	7 V, průtok 0,07 ml/s	Hladký	Kuželovitý	$> 0,5 \mu\text{m}$	5:30 min
48	7 V, průtok 0,21 ml/s	Hladký	Kuželovitý	$> 1 \mu\text{m}$	5:00 min

Tabulka 4.1: Vybrané hroty.



Obrázek 4.3: Průběh leptacích proudů během leptání.

Hroty byly leptány při vyšších průtocích ($> 0,06 \text{ ml/s}$), protože se ukázalo, že snížením průtoku pod tuto hodnotu dochází k výraznému prodloužení leptacích časů (při 3 V a průtoku 0,03 ml/s na cca 30 minut) bez většího vlivu na výslednou kvalitu hrotu. Hroty měly obdobný protáhlý kuželovitý tvar. Kvalita povrchu byla obecně velmi dobrá, ale hroty byly tupé. Ostrý hrot se nepodařilo vyrobit při žádném z uvedených napětích a průtocích.



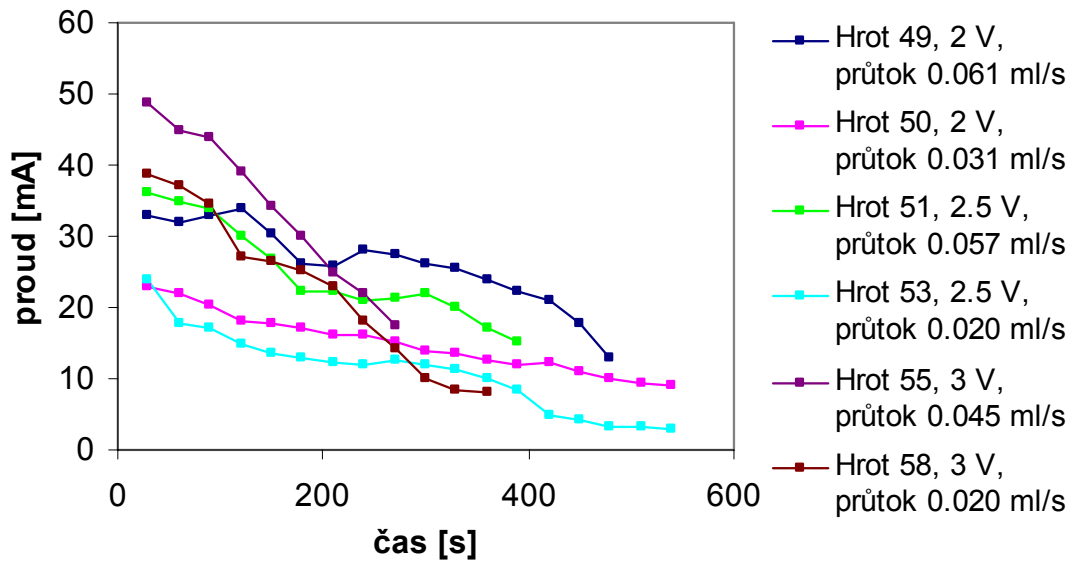
Obrázek 4.4: Snímek hrotu č.44 na optickém mikroskopu Nikon (světlé pole, originální zvětšení 10x).

- ***Hroty leptané v 2 mol roztoku KOH***

Hroty byly leptány při napětích 2, 2,5 a 3 V vždy pro různé hodnoty průtoku roztoku KOH. Časová závislost proudu pro jednotlivá měření je vynesena v grafu na obr. 4.5.

Hrot	Průběh leptání	Povrch	Tvar	Poloměr křivosti	Doba leptání
49	2 V, průtok 0,061 ml/s	Hladký	Kuželovitý	< 100 nm	8:10 min
50	2 V, průtok 0,031 ml/s	Hladký	Kuželovitý	< 100 nm	9:10 min
51	2,5 V, průtok 0,057 ml/s	Hladký	Kuželovitý	< 20 nm	6:45 min
53	2,5 V, průtok 0,020 ml/s	Hladký	Kuželovitý	< 20 nm	9:00 min
55	3 V, průtok 0,045 ml/s	Téměř hl.	Nepravidelný	< 100 nm	4:25 min
58	3 V, průtok 0,020 ml/s	Téměř hl.	Kuželovitý	< 20 nm	4:55 min

Tabulka 4.2: Vybrané hroty.



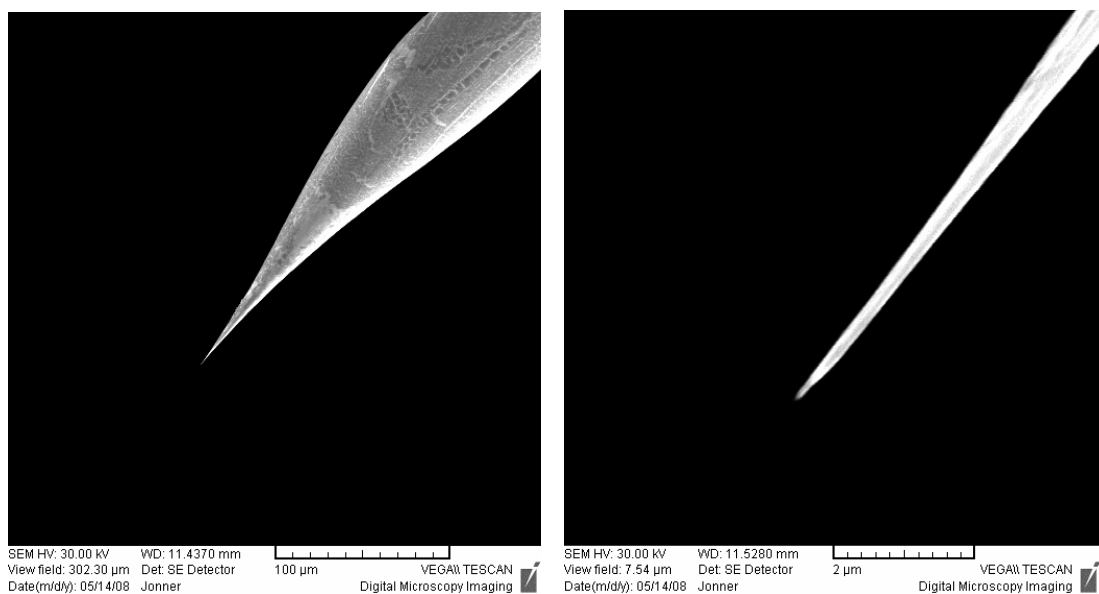
Obrázek 4.5: Průběh leptacích proudů během leptání.

Napětí společně s průtokem ovlivňovalo velikost leptacího proudu a dobu leptání hrotů. S rostoucími hodnotami napětí a průtoku docházelo ke zvyšování leptacího proudu a rychlosti odleptávání materiálu. Strmost poklesu leptacího proudu se odvíjela od rychlosti odleptávání hrotu. Průtok také ovlivňoval velikost menisku kolem drátu a tedy i výsledný tvar hrotu. Hroty leptané při průtoku přibližně 0,02 – 0,04 ml/s měly kratší špičku než hroty leptané při vyšším průtoku cca 0,04 – 0,06 ml/s, což je činilo vhodnějšími z hlediska mechanické odolnosti a citlivosti na vibrace.

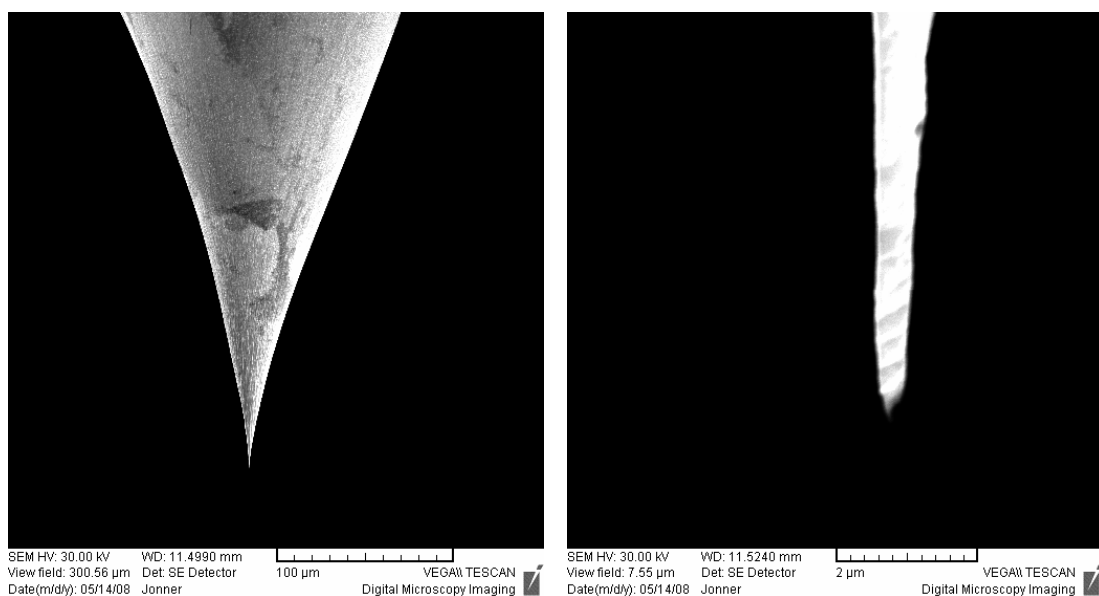
U hrotů leptaných při napětí 3 V a průtoku větším než cca 0,045 ml/s docházelo k bouřlivému průběhu leptání, což mělo za následek hrot s nepravidelným tvarem. Dobrých výsledků bylo dosaženo až po snížení průtoku na cca 0,02 ml/s.

Nejlepší výsledky byly získány u hrotů leptaných při napětí 2,5 V a průtoku 0,02 – 0,03 ml/s. Poloměry křivosti se v případě úspěšného leptání blížily 10 nm.

Obecně lze říct, že hroty měly kuželovitý tvar a dobrou kvalitu povrchu. Exponenciální profil hrotu se nepodařilo získat při žádném nastavení napětí a průtoku. Doba leptání zpravidla nepřesahovala deset minut.



Obrázek 4.6: SEM snímky hrotu 51 (celek a detail špičky).



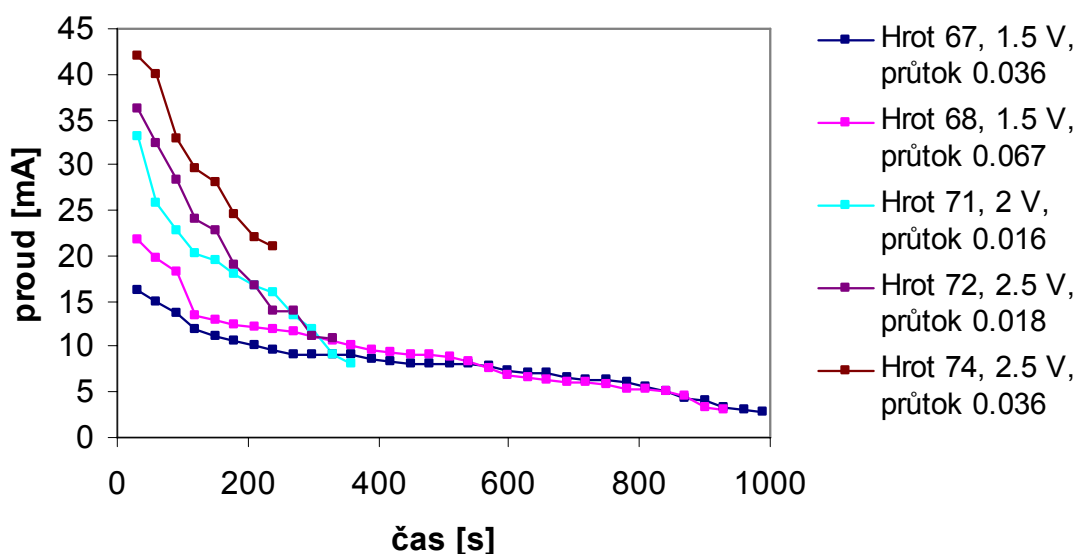
Obrázek 4.7: SEM snímky hrotu 58 (celek a detail špičky).

- ***Hroty leptané v 4 mol roztoku KOH***

Hroty byly leptány při napětích 1,5; 2 a 2,5 V vždy pro různé hodnoty průtoku roztoku KOH. Časová závislost proudu pro jednotlivá měření je vynesena v grafu na obr. 4.8.

Hrot	Průběh leptání	Povrch	Tvar	Poloměr křivosti	Doba leptání
67	1,5 V, průtok 0,036 ml/s	Drsný	Kuželovitý	< 100 nm	16:15 min
68	1,5 V, průtok 0,067 ml/s	Drsný	Kuželovitý	-	15:16 min
71	2 V, průtok 0,016 ml/s	Drsný	Kuželovitý	< 100 nm	6:05 min
72	2,5 V, průtok 0,018 ml/s	Drsný	Kuželovitý	< 100 nm	5:20 min
74	2,5 V, průtok 0,036 ml/s	Drsný	Kuželovitý	-	4:05 min

Tabulka 4.3: Vybrané hroty.



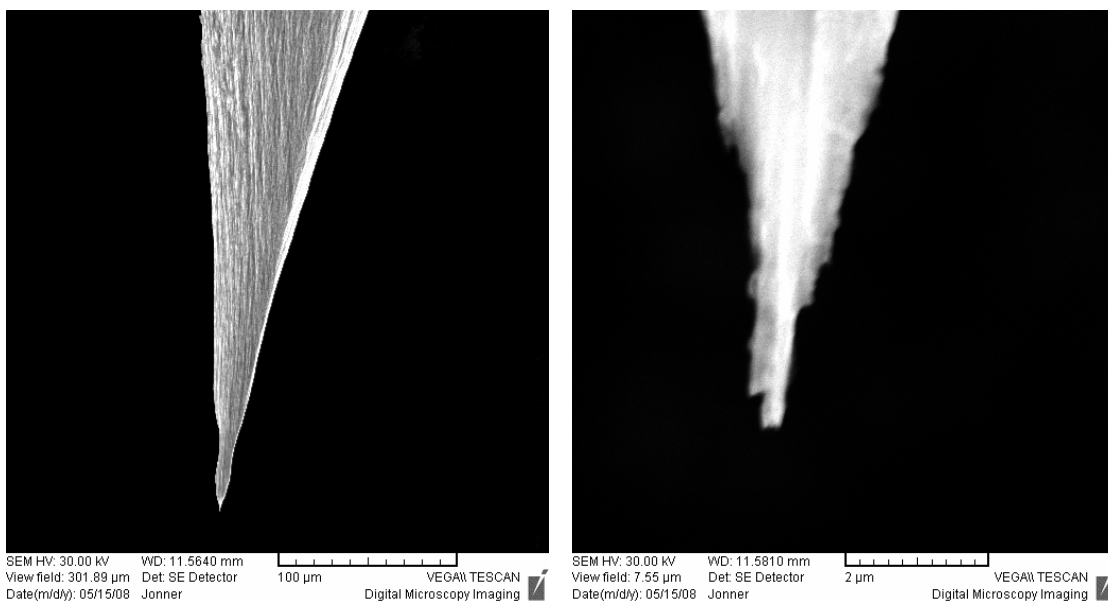
Obrázek 4.8: Průběh leptacích proudů během leptání.

Obdobně jako u 2 mol roztoku ovlivňuje napětí společně s průtokem velikost leptacího proudu a dobu leptání hrotů.

Doba leptání hrotů při napětí 1,5 V byla více než dvojnásobná oproti hrotům leptaným při napětí 2 a 2,5 V. Tuto dobu se nepodařilo zkrátit ani zvýšením průtoku nad 0,06 ml/s.

Hroty leptané při napětích 2 a 2,5 V byly velmi citlivé na velikost průtoku. Proto byly leptány při nižších průtocích (< 0,04 ml/s), jinak docházelo k bouřlivému průběhu leptání a vzniku hrotu s velmi nepravidelným tvarem.

Hroty měly obdobně jako u 2 mol roztoku kuželovitý tvar, ale kvalita povrchu hrotů byla podstatně horší, což v konečném důsledku ovlivňovalo i kvalitu špičky hrotu.



Obrázek 4.9: SEM snímky hrotu 74 (celek a detail špičky).

4.5 Shrnutí

V průběhu experimentu se také ukázalo, že pro získání kvalitního hrotu je nezbytné velmi přesné vycentrování drátu v otvoru destičky. Taprve pak je obtékání drátu rovnoměrné. Nejlepší hroty byly získány leptáním v 2 mol roztoku KOH. Správné vycentrování drátu, nastavení napětí na 2,5 – 3 V a průtoku 0,02 – 0,03 ml/s vede, při volbě této koncentrace roztoku, ve většině případů ke vzniku kvalitního hrotu s poloměrem křivosti špičky cca 10 nm.

Závěr

Tato bakalářská práce se zabývala konvenční statickou a dynamickou metodou elektrochemického leptání rastrovacích hrotů pro STM. V rámci této práce bylo provedeno rozsáhlé měření s cílem určit vliv leptacích parametrů na průběh a výsledek leptání.

U konvenční statické metody byl sledován vliv různé koncentrace roztoku KOH, hloubky ponoření konce wolframového drátu do leptacího roztoku a změny napětí. Bylo zjištěno, že koncentrace leptacího roztoku má vliv především na dobu leptání, kvalitu povrchu hrotu a také na vznik a velikost kapky. Jako ideální se jeví leptací roztok o koncentraci 2 mol. V tomto roztoku docházelo při leptání ke vzniku největší kapky a leptané hroty měly dobrou kvalitu povrchu. Velikost kapky také ovlivňuje hloubka ponoření konce drátu do roztoku. Hloubka ponoření 0,8 mm se jeví pro vznik dostatečně velké kapky jako ideální. Počáteční napětí (počáteční leptací proud) ovlivňuje velikost zařiznutí do drátu v oblasti menisku a také délku výsledného hrotu. Také bylo zjištěno, že snížené napětí (leptací proud) ke konci leptání pozitivně ovlivňuje poloměr křivosti špičky hrotu. Jako ideální nastavení se u 2 mol roztoku jeví počáteční napětí 16 V, kdy je zařiznutí do drátu dostatečné, ale zároveň ne příliš velké (to vede k častějšímu padání menisku) a jeho snížení na cca 4 V ke konci leptání. Výsledné hroty mají exponenciální tvar a poloměr křivosti špičky je menší než 100 nm.

U dynamické metody byl sledován vliv různé koncentrace roztoku KOH, velikosti průtoku a změny napětí. Bylo zjištěno, že koncentrace leptacího roztoku má vliv především na kvalitu povrchu hrotu a jeho špičky a při daném napětí a průtoku i na dobu leptání. Jako ideální se opět jeví leptací roztok o koncentraci 2 mol. Napětí společně s průtokem ovlivňuje velikost leptacího proudu a dobu leptání hrotů. Průtok také ovlivňuje velikost menisku kolem drátu a tedy i výsledný tvar hrotu. Jako ideální nastavení se u 2 mol roztoku jeví napětí 2,5 – 3 V a průtok 0,02 – 0,03 ml/s. Výsledné hroty mají kuželovitý tvar a poloměr křivosti špičky se obvykle blíží 10 nm.

Měření ukázalo, že elektrochemické leptání je vhodnou metodou přípravy hrotů pro STM a to jak při konvenčním statickém tak i dynamickém způsobu leptání. Přesto jsou výsledné hroty těchto dvou metod dost rozdílné. Zatímco statická metoda dává opakovaně hroty s vynikajícím (exponenciálním) tvarem, dynamická metoda produkuje hroty s kuželovitým tvarem a často i s více protáhlou špičkou. Naproti tomu poloměry křivosti hrotů leptaných dynamickou metodou jsou až 10x menší než u metody statické.

Žádná z metod také není úplně bez nedostatků. Konvenční statická metoda je velmi citlivá na externí vibrace, což se projevuje padáním menisku zejména v poslední třetině leptání a doba leptání hrotů je vlivem klesající koncentrace roztoku v oblasti leptání přibližně dvojnásobná oproti dynamické metodě. Mezi nedostatky dynamické

metody by se dala zařadit konstrukční složitost zařízení pro leptání hrotů, složitější manipulace s leptacím roztokem, obtížná a ne příliš přesná regulace průtoku pomocí kohoutku a nutnost přesného vycentrování drátu v otvoru destičky. Další úprava zařízení pro leptání hrotů by tedy mohla směřovat k omezení přenosu vibrací u statické metody a k zpřesnění regulace průtoku u dynamické metody.

Konečný výběr jedné nebo druhé metody bude tedy záviset především na požadavcích kladených na konkrétní hrot.

Literatura

- [1] Nekula J., Škoda D. et al.: Příprava hrotů pro STM a jejich použití při měření povrchu Si(111), obhajoba grantu FSI, Fakulta strojního inženýrství VUT Brno, Brno 2005.
- [2] Binnig, G., Rohrer, H., et al.: Surface Studies by Scanning Tunneling Microscopy. *Phys. Rev. Lett.*, 49, 1982, 57-61.
- [3] Dub, P., Spousta, J., Zlámal, J.: *Kvantová mechanika*, studijní materiál pro potřeby studentů FSI VUT.
- [4] Lüth, H.: *Surfaces and Interferences of Solid Materials*, Springer Verlag, Berlin 1995.
- [5] Wikipedia – Scanning tunneling microscope, http://en.wikipedia.org/wiki/Scanning_tunneling_microscope, květen 2008.
- [6] Škoda, D.: *Vývoj a testování UHV – kompatibilního mikroskopu AFM / STM*. [Diplomová práce] Brno: VUT, FSI, 2001. 84 s.
- [7] Kubínek, R., Vůjtek, M., Mašláň, M.: *Mikroskopie skenující sondou*, Vydavatelství UP v Olomouci, Olomouc 2003.
- [8] Vishnyakov, V.: *Preparation of thin gold films and STM tips*, University of Salford, 1995.
- [9] Ibe, J. P., Bey Jr, P. P., Brandow, S. L. et al.: *Journal of Vacuum Science Technology A*, 8 (4), 1990, 3570-3575.