



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA STROJNÍHO INŽENÝRSTVÍ

FACULTY OF MECHANICAL ENGINEERING

ÚSTAV FYZIKÁLNÍHO INŽENÝRSTVÍ

INSTITUTE OF PHYSICAL ENGINEERING

**MĚŘENÍ LOKÁLNÍ ELEKTRICKÉ VODIVOSTI V
POKLEPOVÉM REŽIMU AFM**

LOCAL ELECTRICAL CONDUCTIVITY MEASUREMENTS IN AFM TAPPING MODE

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Radek Dao

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Ing. Michal Pavera, Ph.D.

BRNO 2018

Zadání bakalářské práce

Ústav: Ústav fyzikálního inženýrství
Student: **Radek Dao**
Studijní program: Aplikované vědy v inženýrství
Studijní obor: Fyzikální inženýrství a nanotechnologie
Vedoucí práce: **Ing. Michal Pavera, Ph.D.**
Akademický rok: 2017/18

Ředitel ústavu Vám v souladu se zákonem č.111/1998 o vysokých školách a se Studijním a zkušebním řádem VUT v Brně určuje následující téma bakalářské práce:

Měření lokální elektrické vodivosti v poklepovém režimu AFM

Stručná charakteristika problematiky úkolu:

Mikroskopie rastrující sondou (SPM) je soubor experimentálních metod určených ke zkoumání povrchových vlastností materiálu s vysokým rozlišením. Na Ústavu fyzikálního inženýrství (ÚFI) se dlouhodobě zabýváme vývojem SPM mikroskopu a rozšiřování analytických metod je jedním z primárních cílů. Cílem této práce je navržení a testování sondy pro měření lokální elektrické vodivosti v poklepovém režimu mikroskopie atomárních sil (AFM). Tato metoda je založena na rastrování vzorku prostřednictvím elektricky vodivého hrotu, pomocí kterého lze měřit elektrické vlastnosti povrchu materiálu.

Cíle bakalářské práce:

1. Proveďte rešeršní studii SPM mikroskopie zaměřenou na měření lokálních elektrických vlastností.
2. Navrhněte a vyrobte sondu schopnou měření lokální elektrické vodivosti AFM.
3. Otestujte funkci navržené sondy v kontaktním a poklepovém režimu na vhodných vzorcích.

Seznam doporučené literatury:

MEYER, E., HUG, H. J., BENNEWITS, R., Scanning probe microscopy: the lab on a tip. Berlin: Springer, 2004, x, 210 s. ISBN 35-404-3180-2.

VŮJTEK, M., KUBÍNEK, R., MAŠLÁŇ, M., Nanoskopie. V Olomouci: Univerzita Palackého, 2012, 122 s. ISBN 978-80-244-3102-4.

Abstrakt

Tato bakalářská práce je zaměřena na vývoj sondy pro měření lokální elektrické vodivosti v poklepovém režimu mikroskopie atomárních sil. Teoretická část práce podává stručný přehled rastrovací sondové mikroskopie a jejích mnohých měřících technik, především pak vodivostní mikroskopie atomárních sil. Tato část také popisuje měřicí režim, v němž navržená sonda pracuje. Na závěr je zde představena křemenná ladička tvořící základ sondy. Praktická část sleduje postupný vývoj sondy jako takové a zahrnuje kapitoly věnovanou výrobě velmi ostrých vodivých hrotů potřebných pro elektrická měření. Závěr praktické části je věnován výrobě testovacích vzorků, na kterých byla prokázána funkčnost sondy, a samotnému měření lokální elektrické vodivosti.

Summary

This bachelor thesis is concerned about the development of a probe for local electrical conductivity measurements in tapping mode Atomic Force Microscopy. The theoretical part gives a short overview of Scanning Probe Microscopy techniques, with the focus being on Conductivity Atomic Force Microscopy. Furthermore, the measuring regime in which the probe operates is described here, as well as the basic component of the probe, the quartz tuning fork. The experimental part follows the iterative development process, and contains a chapter dedicated to making of very sharp tips. The final chapters describe the preparation of test samples, which were used to prove the functionality of the probe and the measurement of local electrical conductivity itself.

Klíčová slova

SPM, AFM, CAFM, hrot, křemenná ladička, leptání, vodivost

Keywords

SPM, AFM, CAFM, tip, quartz tuning fork, etching, conductivity

DAO, R. *Měření lokální elektrické vodivosti v poklepovém režimu AFM*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2018. 41 s. Vedoucí Ing. Michal Pavera, Ph.D.

Prohlašuji, že jsem tuto bakalářskou práci vypracoval sám s odborným vedením mého vedoucího, a že veškerá použitá literatura je uvedena v seznamu citací.

Radek Dao

Chtěl bych poděkovat svému vedoucímu doktoru Ing. Michalu Paverovi, Ph.D. za odborné vedení a ochotu pomoci s řešením projektu. Děkuji také Ing. Zdeňku Nováčkovi, Ph.D. za nedocenitelné rady ohledně výroby sond a pomoc s měřením na mikroskopu *LiteScope*. Dále děkuji Bc. Juraji Bobkovi a Ing. Petru Dvořákovi za významnou pomoc s výrobou testovacích vzorků, stejně jako prof. RNDr. Jiřímu Spoustovi, Ph.D. za korekturu textu této práce. Děkuji firmě NenoVision a institutu CEITEC za poskytnutí potřebného zázemí k práci. Práce byla finančně podpořena projektem Platforma pokročilých mikroskopických a spektroskopických technik pro nano a mikrotechnologie, reg. č. TE01020233. V souvislosti s tím bych chtěl poděkovat Ing. Oto Lipovskému a RNDr. Libuši Dittrichové, Dr. za pomoc s náležitostmi financování. V neposlední řadě chci poděkovat mé rodině a přátelům za veškerou podporu během studia.

Radek Dao

Obsah

| | |
|--|-----------|
| Obsah | 1 |
| Úvod | 3 |
| 1 Teoretická část | 5 |
| 1.1 Úvod do AFM | 5 |
| 1.2 Dělení AFM | 5 |
| 1.3 Vodivostní AFM (CAFM) | 9 |
| 1.4 Pokleповý režim | 10 |
| 1.5 Sondy s rezonátory | 11 |
| 2 Experimentální část | 15 |
| 2.1 Vývoj a výroba sondy | 15 |
| 2.1.1 Model č. 1 | 16 |
| 2.1.2 Model č. 2 | 18 |
| 2.1.3 Model č. 3 | 19 |
| 2.1.4 Model č. 4 | 22 |
| 2.1.5 Výroba platinových hrotů modelu č. 4 | 24 |
| 2.2 Výroba testovacích vzorků | 28 |
| 2.2.1 Testovací hroty | 28 |
| 2.2.2 Kalibrační mřížka | 29 |
| 2.3 Měření lokálních elektrických vlastností | 30 |
| Závěr | 35 |
| Bibliografie | 37 |
| Seznam zkratk | 41 |

Úvod

Optický mikroskop, který v 17. století způsobil revoluci v mnoha oborech vědeckého bádání, brzy přestal vědě dostačovat. Dokázal rozlišit pouze objekty o velikosti srovnatelné s minimální vlnovou délkou viditelného světla, která leží v řádu stovek nanometrů. Aby bylo možné posouvat hranice poznání dál, bylo nutné hledat způsoby, jak toto omezení obejít.

V průběhu let se zrodily dvě široce rozvětvené cesty, kterými se mikroskopie vydala za limity světla – Elektronová mikroskopie a Mikroskopie rastrující sondou.

Mikroskopie rastrující sondou (*Scanning Probe Microscopy* – SPM) je celá skupina měřicích technik, umožňujících zkoumání vlastností povrchu vzorku až se subatomárním rozlišením [1]. Charakteristickým znakem spojujícím většinu těchto technik je využití sondy s velmi ostrým hrotem, který lokálně interaguje s povrchem vzorku. Mikroskop při měření postupně přejíždí (rastruje) hrotem po povrchu vzorku a vytváří tak hustou dvojrozměrnou síť bodů, ve kterých je zaznamenána informace o povrchu. Situaci si lze představit přibližně jako čtení Braillova písma prstem. Měření vzniká mapa zkoumané vlastnosti vzorku. O jakou vlastnost se jedná, je dáno typem měřené interakce.

Kromě mikroskopie atomárních sil (*Atomic Force Microscopy* – AFM), která bude podrobněji popsána v teoretické části, existuje mnoho dalších odvětví SPM. Náplní této práce je vývoj sondy s elektricky vodivým hrotem pro měření lokální elektrické vodivosti současně s mapováním topografie (*Conductivity Atomic Force Microscopy* – CAFM). Sondy s elektricky vodivým hrotem lze dále použít například k měření lokálního rozložení gradientu elektrického pole (*Electrostatic Force Microscopy* – EFM), rozložení elektrického potenciálu (*Kelvin-Probe Force Microscopy* – KPFM) nebo koncentrace nosičů náboje v polovodičích (*Scanning Capacitance microscopy* – SCM).

1. Teoretická část

1.1 Úvod do AFM

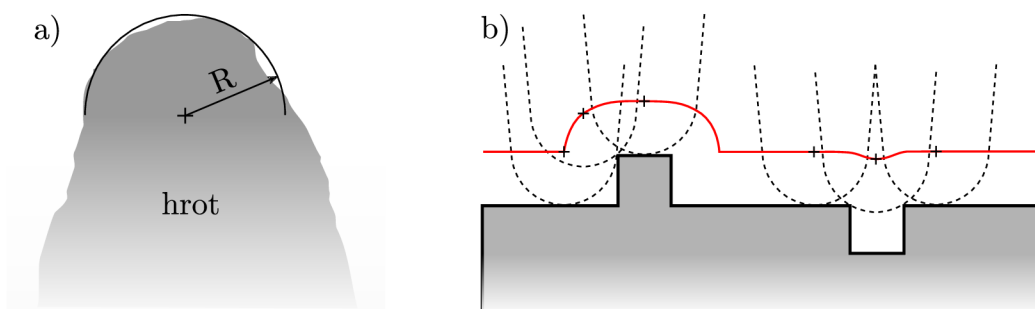
Mikroskopie atomárních sil je velmi rozšířenou odnoží rastrovací sondové mikroskopie. Výstupem AFM měření je topografická mapa povrchu vzorku. Ta vzniká, jak již z názvu vyplývá, měřením velikosti meziatomárních sil, kterými na sebe působí hrot a vzorek během rastrování. AFM využívá především van der Waalsovu přitažlivou sílu, působící na větší vzdálenosti, a krátkodosahové síly plynoucí z překrytí vlnových funkcí elektronů (kdy se uplatní Pauliho vylučovací princip) a ze vzájemného odpuzování atomových jader [2]. Na hrot pohybující se v blízkosti povrchu mohou působit i síly adhezní, vazebné, třecí, deformační a kapilární. V zásadě však platí, že pouze jedna zvolená síla poskytuje informace o povrchu a ostatní způsobují šum [3].

Rozlišení výsledného obrazu je z velké části dáno ostroťmi hrotu. Ta je popsána vrcholovým poloměrem, což je poloměr myšlené kulové plochy, kterou lze nahradit vrchol hrotu (obrázek 1.1). Velikosti zakončení hrotu přibližně odpovídá velikost rozlišitelných strukturních útvarů jako jsou strmé výběžky a prohlubně. Na atomárně rovných površích mohou být rozlišeny i detaily jemnější než zakončení hrotu, neboť na povrchu hrotu se může nacházet vhodný shluk atomů, fungující jako „hrot na hrotu“ [2].

1.2 Dělení AFM

Mikroskopie atomárních sil využívá mnoho technik a postupů, jak ze silového působení mezi hrotem a vzorkem určit topografii vzorku.

Metody měření silového působení vzorku na hrot lze rozdělit na statické a dyna-



Obrázek 1.1: a) Vrcholový poloměr hrotu, b) omezení rozlišení vlivem tvaru a velikosti hrotu (červená křivka znázorňuje změřený profil).



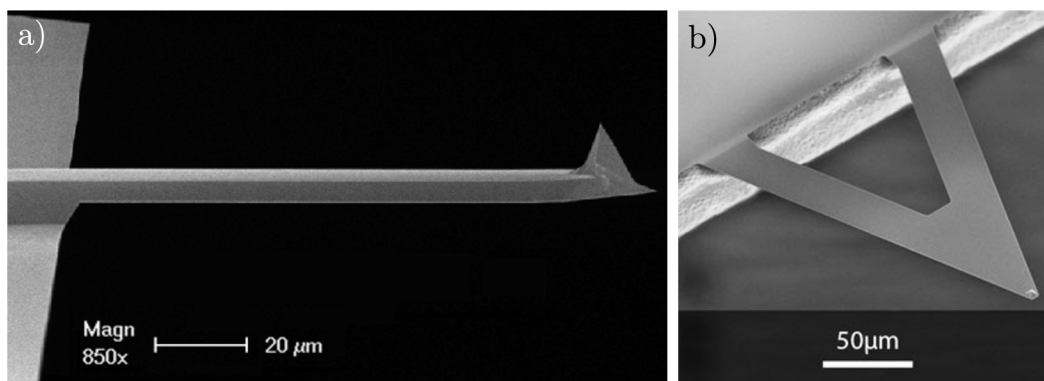
Obrázek 1.2: Trajektorie hrotu během měření: a) měření s použitím zpětné vazby, která udržuje velikost síly působící mezi hrotem a vzorkem konstantní, b) měření bez zpětné vazby, kdy se velikost síly mění dle vzdálenosti mezi hrotem a vzorkem.

mické. U obou metod tvoří sondu hrot na nosníku, který slouží k detekci působících sil. Statické metody využívají jako měřítko velikosti sil působících na hrot deformaci pružného nosníku. U dynamických metod nosník s hrotem kmitá a působící síly ovlivňují amplitudu a frekvenci jeho kmitů [2].

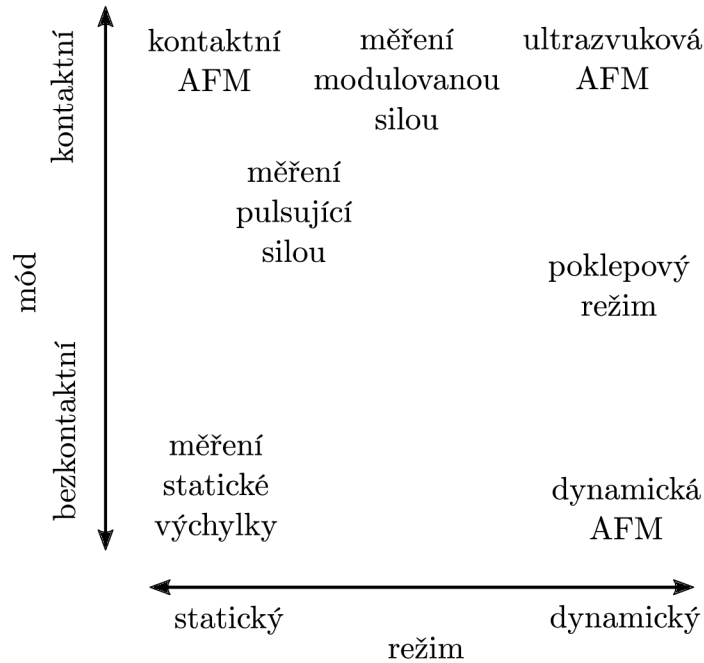
Měření lze dělit také podle trajektorie hrotu (obrázek 1.2). Hrot lze například pomocí posuvu ve směru kolmém na povrch vzorku „přítlačet“ k povrchu tak, aby velikost síly působící na hrot zůstávala konstantní. K tomu slouží okruh zpětné vazby, který na základě změn působící síly upravuje „přítlak“ hrotu. Ekvivalentem k „přítlaku“ je u dynamických metod vzdálenost mezi kmitajícím hrotem a vzorkem. Při takovémto měření (se zpětnou vazbou) hrot kopíruje topografii vzorku a obraz vzniká záznamem jeho vertikálního pohybu. Alternativou je měření bez zpětné vazby, kdy hrot rastruje pouze vodorovně, nehledě na členitost povrchu. Obraz pak vzniká záznamem změn velikosti síly působící mezi hrotem a vzorkem pomocí statických či dynamických metod.

Tvar nosníku se mění podle metody, pro kterou je určen. Typický je nosník v podobě pružného křemíkového ramene (*cantileveru*), na jehož konci je hrot. *Cantilevery* se vyrábějí v mnoha podobách (obrázek 1.3) a lze je použít pro statická i dynamická měření. Další typy senzorů budou zmíněny v následujících kapitolách.

Metody měření lze dále dělit podle polohy hrotu vzhledem k vzorku. Hrot může být v kontaktu s povrchem neustále (kontaktní režim), přerušovaně (pokleповý režim) nebo nemusí být v kontaktu s povrchem vůbec (bezkontaktní režim). Obrázek 1.4 poskytuje širší přehled rozdělení měřících technik. Kontaktní měření má vyšší vertikální rozlišení za cenu většího tření, které může mít za následek rychlé opotřebení hrotu i poškození vzorku [6]. Přestože v kontaktním režimu lze dosáhnout zobrazení krysta-



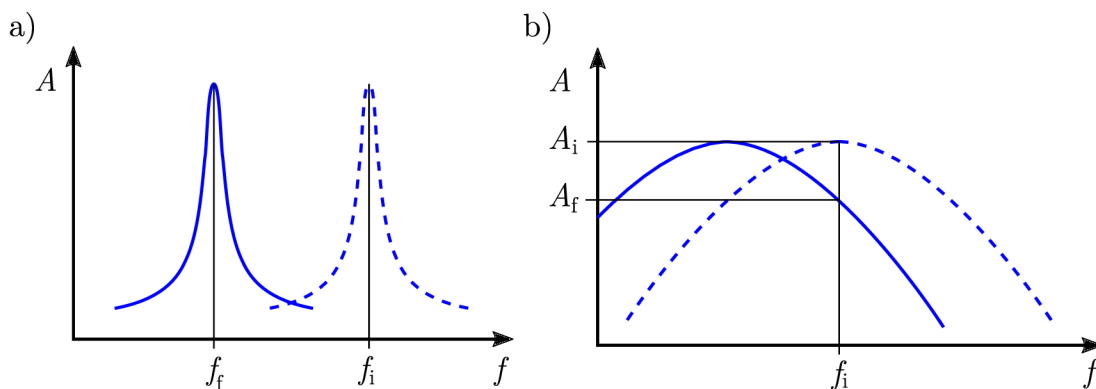
Obrázek 1.3: a) AFM *cantilever* klasického tvaru (ilustrační foto) [4] b) *cantilever* trojúhelníkovitého tvaru (ilustrační foto) [5].



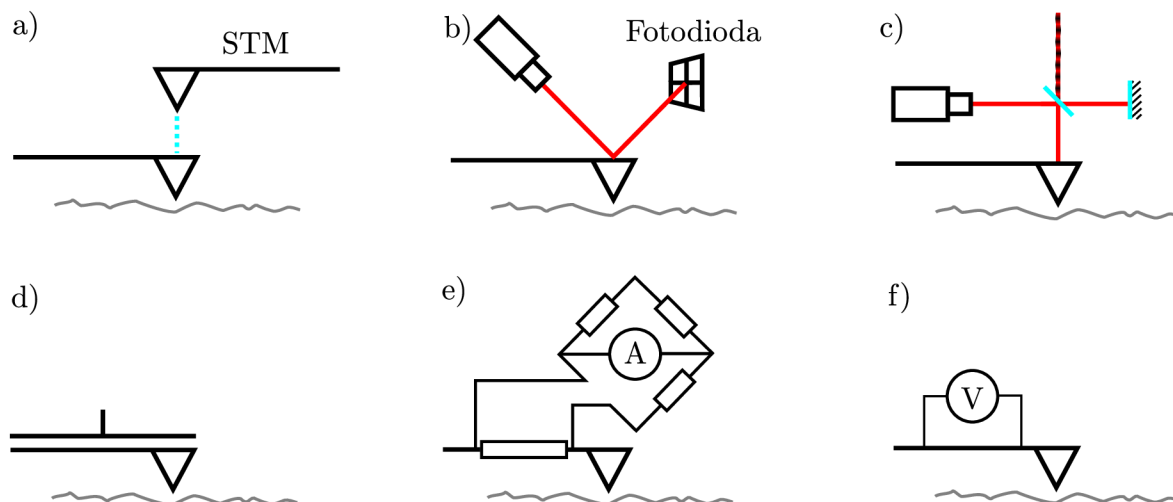
Obrázek 1.4: Rozdělení měřících technik dle použitých módů a režimů. Převzato a upraveno: [2].

lové mřížky, jednoatomové poruchy a jiné jemné detaily rozlišit nelze, neboť kontaktní plocha je vlivem deformace hrotu příliš velká [2]. Naproti tomu v dynamickém režimu lze dosáhnout skutečného atomárního rozlišení [2].

Dynamický režim se dále dělí podle charakteristiky kmitů, která je pozorována (obrázek 1.5). Síla působící mezi hrotem a vzorkem může ovlivnit amplitudu nebo rezonanční frekvenci kmitů hrotu. Měření rozdílu mezi rezonanční frekvencí volně kmitajícího hrotu a hrotu kmitajícího v blízkosti vzorku (tj. frekvenční posun) je typické spíše pro bezkontaktní režim a používá se často ve vakuu, neboť kmity nosníků jsou zde méně tlumeny. Jejich rezonanční frekvence je tak ve frekvenčním spektru ostřeji definovaná, což usnadňuje pozorování jejího posunu. Naopak měření změn amplitudy je typické pro pokleповý režim. Výhodou amplitudového režimu je možnost využití i při



Obrázek 1.5: a) frekvenční režim, f_i je rezonanční frekvence volných kmitů hrotu, f_f je rezonanční frekvence kmitů hrotu v blízkosti vzorku b) amplitudový režim, A_i je amplituda volných kmitů, A_f je amplituda kmitů v blízkosti vzorku.



Obrázek 1.6: Principy snímání deformace nosníku: a) měření tunelového proudu, b) detekce změny úhlu odrazu laserového svazku, c) interferometrie, d) změny kapacitance, e) piezorezistivní jev, f) piezoelektrický jev. Převzato a upraveno: [2].

měření v atmosférickém tlaku a dokonce i v kapalinách [7], což je vhodné například pro biologické vzorky [8].

Samotné snímání ohybu, případně změn kmitů nosníku, musí být dostatečně rychlé a citlivé k velmi malým výchylkám. Původní AFM mikroskop (1986, Binnig, Quate, Gerber) využíval k měření výchylky nosníku rastrovací tunelový mikroskop (*Scanning Tunneling Microscope – STM*) [9]. V takové konfiguraci (obrázek 1.6a) je zaznamenáván tunelový proud procházející mezi stabilně umístěným STM hrotem a prohýbaným nosníkem AFM mikroskopu. Velikost tunelového proudu vykazuje exponenciální závislost na vzdálenosti, přes kterou elektrony tunelují. V praxi to znamená, že při výchylce nosníku o desetiny nm se proud může měnit až o celé řády [10]. Exponenciální závislost tunelového proudu umožňuje detekovat průhyby nosníku o setiny nm [11].

Výchylku nosníku lze také měřit pomocí odrazu laserového svazku od zadní strany nosníku, která je reflektivně pokovena [12]. Laserový svazek je možné odrážet například pod úhlem na detektor snímající polohu svazku (obrázek 1.6b), nebo kolmo do interferometru (obrázek 1.6c). V prvním případě se s průhybem nosníku mění úhel odrazu laseru a potažmo místo dopadu na detektor, ve druhém případě se mění poloha interferenčních minim a maxim [13]. Výhodou měření šikmého odrazu na fotodetektor je možnost uplatnění i při dynamických režimech a také možnost měřit zkroucení nosníku vlivem laterálních sil, čehož využívá například mikroskopie třecí síly (*Friction Force Microscopy – FFM*) [2].

Dalším způsobem detekce průhybu nosníku je jeho zapojení jako jedné z elektrod kondenzátoru (obrázek 1.6d). Takto lze současně nosník rozkmitat pro dynamická měření a snímat jeho ohnutí. Tato metoda vyniká vysokou rychlostí měření [14]. Podobně elegantní řešení je využití piezorezistivního nosníku. Piezorezistivní materiál mění svůj měrný elektrický odpor při deformaci [15]. Změny odporu nosníku z piezorezistivního materiálu vypovídají o velikosti jeho deformace a lze je měřit například připojením nosníku k Wheatstoneovu můstku (obrázek 1.6e). Můstek může být dokonce vestaven

v čipu, z něhož nosník vybíhá.

U dynamických režimů je poměrně časté využití nosníků s piezoelektrickými vlastnostmi. Materiály vykazující piezoelektrické vlastnosti lze deformovat přiložením vnějšího elektrického napětí (tzv. elektrostrikce) a naopak, mechanickým namáháním takových materiálu v nich napětí vzniká (tzv. piezoelektrický jev) [16]. Toho lze využít jak k buzení kmitů nosníku, tak k měření změn kmitů nosníku v důsledku působení mezi hrotem a vzorkem (obrázek 1.6f) [17]. Sondy, které dokáží měřit ovlivnění svého nosníku bez použití externího zařízení, nesou často označení *self-sensing* („sebesnímající“). Přehled způsobů snímání nosníku je na obrázku 1.6.

1.3 Vodivostní AFM (CAFM)

Tato práce je zaměřena na měření lokální elektrické vodivosti ve spojení s AFM. V principu se jedná o současné měření topografie a elektrických vlastností. Výstupem jsou dvě mapy stejné oblasti vzorku, kdy jedna zachycuje členitost povrchu a druhá rozdíl ve vodivosti.

CAFM měření vyžaduje elektricky vodivý hrot na jiném elektrickém potenciálu, než je vzorek. Během měření topografie prochází hrotem proud, jehož velikost vypovídá o vodivosti (či odporu) vzorku v daném místě [18].

Protože proud procházející hrotem je většinou velmi malý (někdy až $\approx 10^{-12}$ A) [19], bývá součástí měřicí aparatury zesilovač. Od volby zesilovače se odvíjí rozsah měřitelného proudu a velikost šumu, který je vnášen do signálu. Obvyklý lineární zesilovač umožňuje měřit v rozmezí 1 pA – 100 pA, pokročilejší systémy využívající například logaritmický zesilovač mají rozsah až 1 pA – 1 mA. [20].

Dalším důležitým prvkem je samotný vodivý hrot. Původní AFM mikroskop využíval jako hrot diamantový střep [9]. Podobně prosté řešení je hrot ve formě šikmo ustřiženého vodivého drátu. Takto vyrobené hroty používají některé STM mikroskopy [21]. Velkou nevýhodou hrotů vyrobených těmito postupy je však nízká spolehlivost výroby.

Pro vodivostní měření je možné použít klasický křemíkový hrot potažený vrstvou kovu. Tato úprava má za následek zvětšení vrcholového poloměru hrotu, což má negativní vliv na rozlišení. Kovová vrstva je navíc během měření vystavena vysoké hustotě proudu (při ploše dotyku 100 nm² až 1 A/cm²) a v případě kontaktního měření rovněž namáhána třením, což má za následek její poměrně krátkou životnost [6].

Příkladem relativně drahého řešení problémů s opotřebením je křemíkový hrot s vrstvou bórem dopovaného diamantu, který je mnohem tvrdší a tudíž odolnější [22]. Někteří výrobci [23] nabízejí sondy s celokovovým hrotem, který navíc dosahuje i vyšších ostrotí (vrcholový poloměr <10 nm) v porovnání s hroty s vodivou vrstvou (vrcholový poloměr typicky 30 nm, v případě diamantové vrstvy poloměr až 100 nm) [24]. Kompromisem jsou pak hroty s vrstvou PtSi, které jsou srovnatelně vodivé a ostré jako hroty s kovovým povrchem, přičemž dosahují vyšší tvrdosti. Stále se však trvanlivostí nevyrovňají hrotům pokrytým diamantem [24].

Zajímavou možností je využití monovrstvy grafenu jako ochranného pláště na klasických křemíkových hrotech pokovených platinou a iridiem. Grafenová vrstva značně

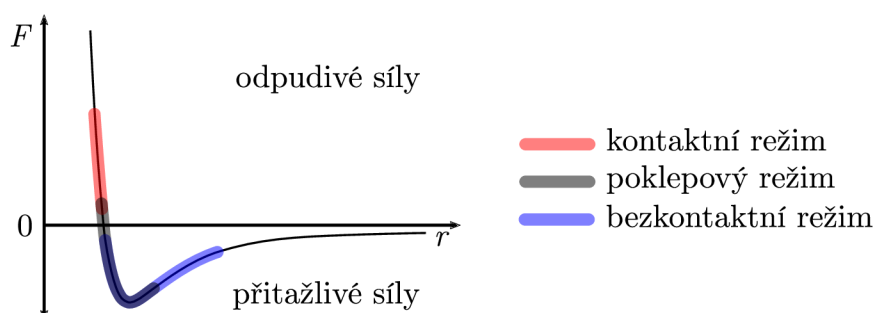
zvýší odolnost vůči silným proudům i mechanickému opotřebení, aniž by podstatně zvětšila vrcholový poloměr hrotu. Životnost hrotu se touto úpravou může prodloužit až stopadesátkrát [25]. Chemická netečnost grafenu navíc pomáhá zabránit kontaminaci hrotu cizím materiálem.

Na životnost hrotu mají vliv i jiné faktory, jako například výběr měřicího režimu.

1.4 Poklepový režim

V poklepovém režimu hrot kmitá v blízkosti své rezonanční frekvence v takové výšce nad vzorkem, aby docházelo jen ke krátkému kontaktu s povrchem v okolí dolní amplitudy kmitu. Kontakt s povrchem způsobuje změny vlastností kmitavého pohybu hrotu. Tyto změny lze využít k řízení zpětné vazby a tedy nepřímo i k vykreslení výsledného obrazu.

Na hrot při každém kmitu působí jak přitažlivé síly (van der Waalsova interakce, mimo vakuum též kapilární síly, apod.), tak odpuzivé síly (například Coulombova síla nebo síla daná Pauliho vylučovacím principem). Průběh působících sil v závislosti na vzdálenosti hrotu od vzorku zachycuje obrázek 1.7.

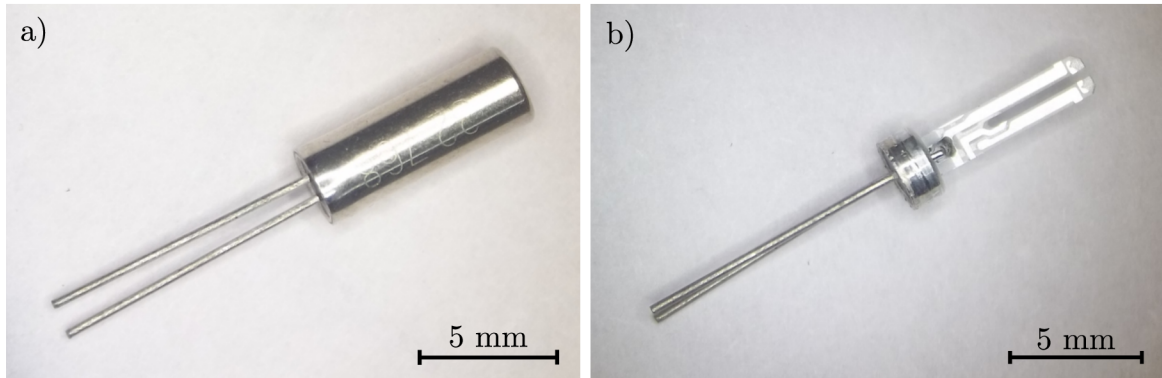


Obrázek 1.7: Znázornění pracovních vzdáleností měřicích režimů vzhledem k průběhu sil působících na hrot v blízkosti povrchu vzorku.

Zatímco odpuzivé síly působí prakticky jen v okamžiku dotyku (neboť dotyk lze definovat právě jako okamžik jejich působení), přitažlivé síly působí téměř v celém rozsahu kmitu. Energie oscilací musí stačit na překonání přitažlivých sil, aby nedošlo k trvalému přichycení hrotu ke vzorku. V důsledku toho bývá amplituda kmitů obvykle v rozmezí 20 nm – 100 nm [26].

Poklepový režim nabízí rozlišení srovnatelné s kontaktním režimem, během krátkých dotyků hrotu však nepůsobí tak výrazné laterální síly jako v kontaktním režimu, což vede k nižšímu opotřebení hrotu a menšímu riziku poškození vzorku. [27]. Šetrnost poklepového režimu umožňuje například měřit křehké biologické vzorky [7].

Nevýhodou poklepového režimu je složitý teoretický popis pohybu hrotu. Pohyb často komplikují kapilární jevy a konečná tvrdost vzorku, která může mít za následek „zarývání“ hrotu do příliš měkkého vzorku, což znesnadňuje rozpoznávání skutečného povrchu [3].



Obrázek 1.8: Křemenná ladička: a) ladička v původním pouzdře, b) ladička vyjmutá z pouzdra.

1.5 Sondy s rezonátory

Kromě klasických *cantileverů* mohou sondy nabývat i jiných podob. Mnoho typů sond využívá jako základ křemennou ladičku (obrázek 1.8). Jedná se o drobnou elektronickou součástku (rezonátor) využívanou jako zdroj elektrického signálu o přesně definované frekvenci. Své asi nejslavnější uplatnění našla křemenná ladička v hodinářském průmyslu, kde slouží jako časoměrný prvek. Standardně mívají ladičky v hodinách rezonanční frekvenci 32 768 Hz (tj. 2^{15} Hz) [28]. Použitím série děličů frekvence lze získat signál s frekvencí 1 Hz, který řídí chod hodinového strojku.

Hlavní výhoda plynoucí z geometrie ladičky je velký rozdíl mezi její rezonanční frekvencí (32 768 Hz) a první harmonickou frekvencí (191 kHz) [29], která je proto snadno „odfiltrovatelná“. Toho využívají i klasické akustické ladičky, které generují velmi „čistý“ tón pro ladění hudebních nástrojů. Křemen se pro výrobu ladiček používá pro jeho piezoelektrické vlastnosti, které umožňují deformovat ramena ladičky pouhým přiložením napětí. Ladičku tak není nutné rozkmitávat mechanicky, stačí ji připojit ke zdroji střídavého napětí. Křemen navíc ztrácí velmi málo mechanické energie přeměnou na teplo, díky čemuž má ladička vysoký koeficient jakosti (*quality factor*) [30].

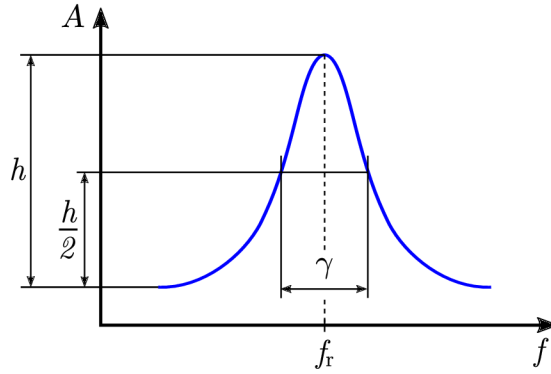
Koeficient jakosti, vyjadřující míru tlumení oscilátoru, lze definovat dvěma způsoby:

$$Q = \frac{f_r}{\gamma}, \quad (1.1)$$

kde f_r je rezonanční frekvence oscilátoru a γ je frekvenční pološířka oscilátoru, neboli šířka píku frekvenčního spektra v polovině jeho výšky (obrázek 1.9). Druhá definice zní:

$$Q = 2\pi \frac{E}{\Delta E}, \quad (1.2)$$

kde E je celková energie kmitavého pohybu a ΔE je energie, která se disipuje za jednu periodu [31]. Tyto definice nejsou zcela ekvivalentní, lze je zaměňovat jen u slabě tlumených oscilátorů. Ze vztahu 1.1 je zřejmé, že čím vyšší je koeficient jakosti oscilátoru, tím užší je jeho frekvenční pík a tudíž přesněji lokalizována jeho rezonanční frekvence. Protože ve frekvenčním režimu je zaznamenáván posun rezonanční frekvence, je zde



Obrázek 1.9: Frekvenční pološířka γ je šířka rezonanční křivky v polovině její výšky h měřená symetricky kolem rezonanční frekvence f_r

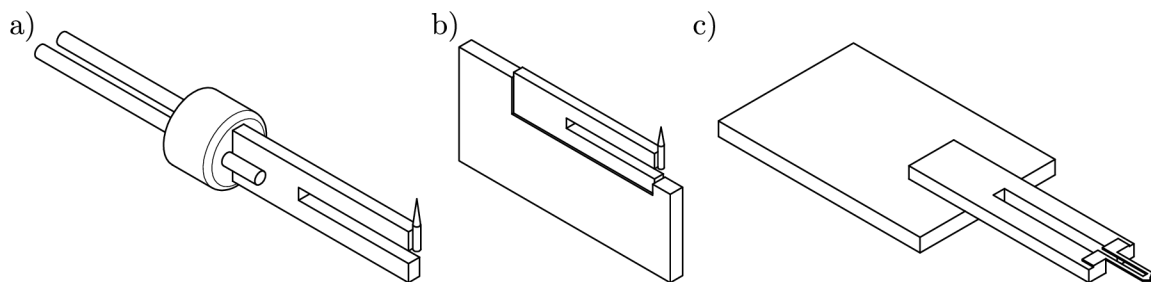
žádoucí vysoký koeficient jakosti, neboť u ostřejšího píku ve frekvenčním spektru lze pozorovat i drobné posuny. Amplitudový režim je naopak vhodný pro rezonátory s nízkým koeficientem jakosti, protože při vyšším tlumení je odezva amplitudy na změnu povrchu rychlejší [2].

Vysoká hodnota koeficientu jakosti je žádoucí také z hlediska udržení oscilací při kontaktu s povrchem. Literatura [26] uvádí, že pro odtrhnutí hrotu od povrchu vzorku je potřeba, aby nosník dosahoval koeficientu jakosti alespoň v rozmezí 100 – 1000.

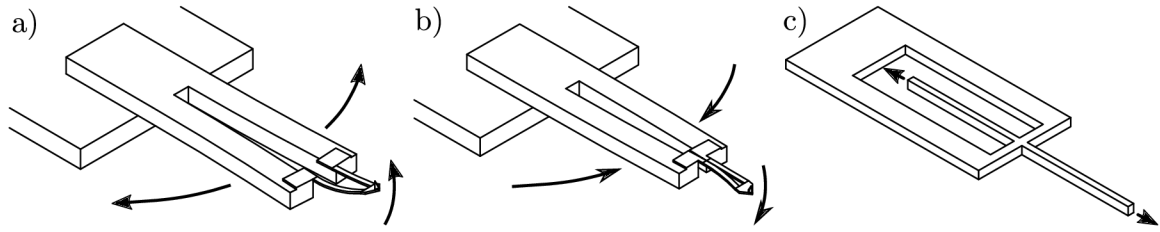
Existují různé konfigurace sond s ladičkami. Velmi přímočaré je využití standardní volně kmitající ladičky s hrotem připevněným k jednomu rameni (obrázek 1.10a). Ladička v tomto případě kmitá symetricky a dosahuje poměrně vysokých hodnot koeficientu jakosti (až 10 000 v atmosféře). V blízkosti povrchu je však symetrie oscilací narušena a prudce vzrůstá tlumení [18].

U *qPlus* senzoru [32] je celé jedno rameno ladičky fixováno k nosnému prvku, zatímco druhé rameno může volně kmitat a je opatřeno hrotem (obrázek 1.10b). Velkou výhodou oproti volně kmitající ladičce je, že *qPlus* senzor neztrácí svůj koeficient jakosti ani při použití těžkého hrotu, nebo při velmi silných interakcích s povrchem [33]. S využitím senzoru *qPlus* bylo poprvé dosaženo atomárního rozlišení povrchu křemíku (111) při měření ve frekvenčním bezkontaktním režimu ve vakuu [32].

Křemenných ladiček využívají i některé komerčně dostupné sondy, například sondy *Akiyama* (obrázek 1.10c). U sond *Akiyama* slouží ladičky pouze k rozkmitání a snímání kmitů klasického *cantileveru*, který je připevněn ke špičkám obou ramen ladičky. Při



Obrázek 1.10: Znázornění typických konfigurací sond založených na křemenné ladičce: a) volně kmitající ladička, b) *qPlus* senzor, c) sonda *Akiyama*.



Obrázek 1.11: a),b) Pohyb nosníku sondy *Akiyama* během kmitů, c) prodlužovací rezonátor.

oscilacích ladičky se ramena pohybují „od sebe“ a „k sobě“, což *cantilever* převádí na pohyb hrotu „nahoru a dolů“. Výhodou tohoto řešení je možnost optimálního nastavení parametrů, neboť frekvence a amplituda kmitů je dána ladičkou, zatímco tuhost systému určuje *cantilever*. Sondy *Akiyama* dosahují běžně v pokleповém režimu rozlišení pod jeden nanometr [34].

Kromě křemenných ladiček je možné využít i jiné piezoelektrické rezonátory, například prodlužovací rezonátory (*length-extension resonators*, obrázek 1.11c), které pracují na principu prodlužování tenkého křemenného krystalu. V porovnání se senzory *qPlus* [33] dosahují prodlužovací rezonátory vyšších rezonančních frekvencí (až 1 MHz oproti 32 768 Hz), díky kterým je možné jimi skenovat rychleji.

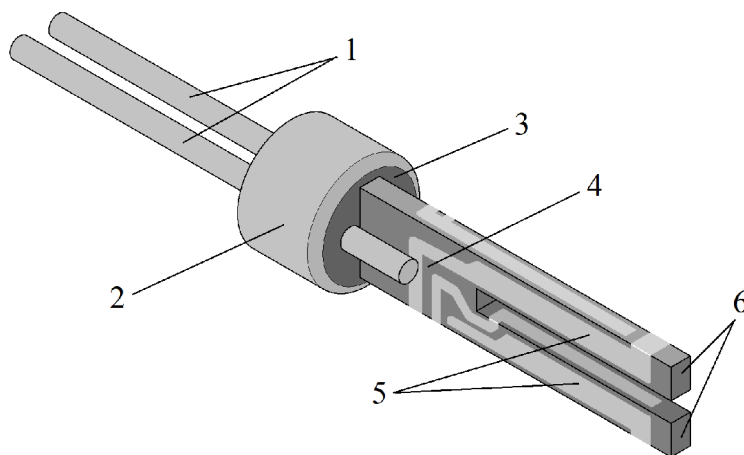
2. Experimentální část

Tato část popisuje výrobu sondy pro vodivostní AFM. Dále je zde zmíněna výroba testovacích vzorků pro měření lokální elektrické vodivosti a na závěr i měření samotné a jeho výsledky.

2.1 Vývoj a výroba sondy

Záměrem bylo vytvořit sondy kompatibilní s již existujícím mikroskopem *LiteScope* od firmy NenoVision. Tento mikroskop je navržen tak, aby mohl být umístěn v komoře rastrovacího elektronového mikroskopu (*Scanning Electron Microscope* – SEM) a pracovat v režimu korelativní mikroskopie, kdy elektronový svazek dopadá na vzorek v těsné blízkosti hrotu. Protože externí zařízení pro měření vychýlení nosníku by mohla elektronovému svazku překážet, využívá mikroskop především *self-sensing* sondy. Z tohoto důvodu byla pro konstrukci sondy zvolena křemenná ladička, popsaná v teoretické části.

Vývoj sondy probíhal v krocích, jejichž výsledky byly jednotlivé modely sondy. Základním prvkem všech sond byla křemenná ladička od firmy IQD Frequency Products (dále jen ladička) o rezonanční frekvenci 32 768 Hz. Ladička (obrázek 1.8) je dodávána uzavřená ve válcovém kovovém pouzdře o rozměrech $\varnothing 3 \times 8$ mm. Jednotlivé části ladičky jsou pojmenovány na obrázku 2.1.



Obrázek 2.1: Části ladičky: 1 – napájecí dráty, 2 – válcový základ, 3 – skleněná výplň, 4 – ladička, 5 – elektrody, 6 – ramena ladičky.

Všechny modely sondy vyžadovaly různé úpravy ladiček. V mnoha případech bylo nutné ladičku kromě jejího pouzdra zbavit i válcového základu, aniž by se oddělily její napájecí dráty. K tomu bylo nutné základ ladičky velmi opatrně sevřít do kleští nebo do čelistí svěráku a jemným tlakem rozdrtit skleněnou výplň držící drátky ladičky v jejím válcovém základu. Poté bylo možné ladičku vyjmout z pouzdra skrze její rozbitý základ.

U jiných modelů bylo naopak potřebné válcový základ zachovat, neboť byl využit jako pomocný elektrický kontakt pro připojení k mikroskopu. Ladička tedy musela vypadat přesně jako na obrázku 2.1. Pouzdro bylo v takovém případě odstraněno vyvinutím přiměřeného tlaku na spoj mezi válcovým základem ladičky a jejím pouzdrům během odvalování ladičky po podložce.

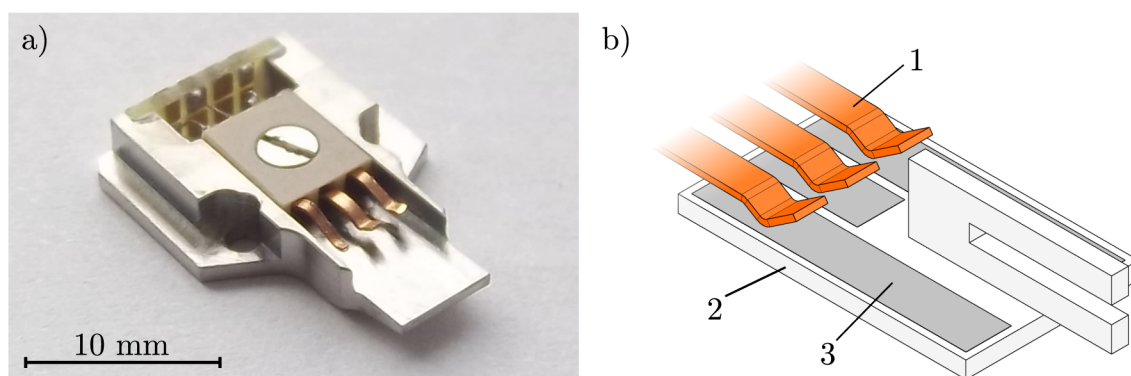
2.1.1 Model č. 1

Původním návrhem byla sonda v konfiguraci *qPlus* s elektricky vodivým hrotem, která byla zároveň kompatibilní se stávajícím držákem na sondy (obrázek 2.2a). Jako nosný prvek proto posloužila deska o rozměrech 8,5 mm × 5,1 mm × 0,6 mm se třemi elektrickými kontakty na horní ploše. K této desce byla přilepena ladička bez válcového základu za jedno rameno. Představu o tvaru sondy a jejím umístění v držáku mikroskopu poskytuje obrázek 2.2 b).

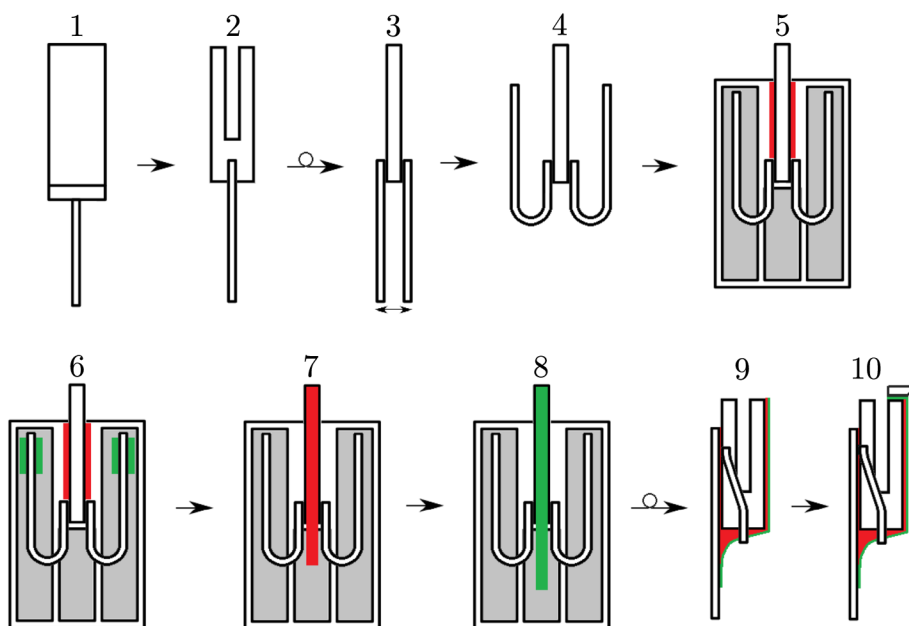
Desky použité pro model č. 1 byly vyrobeny z *Cuprexitu* (obchodní označení materiálu na výrobu tištěných spojů). Použitý *Cuprexit* tvořil laminát o tloušťce 0,6 mm pokrytý 35 μm tlustou vrstvou mědi.

Všechny výrobní kroky shrnuje obrázek 2.3. Ladička byla nejprve zbavena pouzdra a válcového základu a její dráty byly ohnuty dopředu, aby nepřekážely držáku. Po přilepení ladičky k desce byly její dráty připájeny ke krajním kontaktním plochám desky.

Pro model č. 1 byly použity hroty získané roztříštěním fosforem dotovaného křemíkového *wafery* na drobné střepy. Vhodně tvarovaný střep byl přilepen na konec volného ramene ladičky tak, aby ostrý vrcholek mířil směrem od desky. Hrot bylo dále nutné vodivě spojit s třetí (prostřední) kontaktní plochou desky. Volné rameno bylo tedy pokryto vrstvou nevodivého epoxidu a po jeho zaschnutí následovala druhá vrstva, tentokrát



Obrázek 2.2: a) Původní držák na sondy, b) schéma naznačující konfiguraci a zapojení modelu č. 1: měděné plíšky (1) přidržují desku sondy (2) a zajišťují její spojení s mikroskopem skrze kontaktní plochy (3).



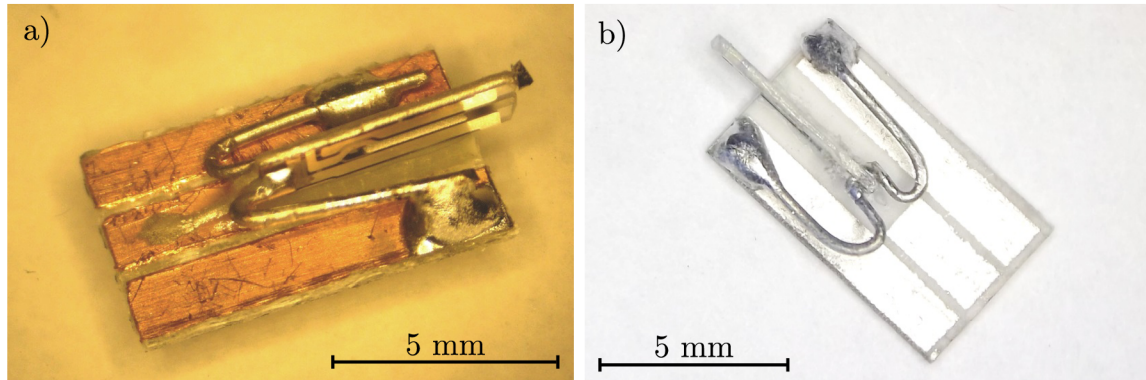
Obrázek 2.3: Schéma výrobního postupu modelu č. 1. Standardní ladička (1) byla vyjmuta z pouzdra (2) a její kontaktní dráty byly ohnuty dopředu (3 až 4). Ladička byla připevněna k desce nevodivým epoxidem (5, nevodivá spojení značena červeně) a připájena za své drátky (6, vodivá spojení značena zeleně). Následovala tvorba nevodivé dráhy (7) pro vodivé připojení (8) hrotu, který byl přilepen na konec volného ramene (9 a 10).

elektricky vodivého epoxidu Epo-Tek *H20E* (dále jen H20E). Takto bylo možné spojit hrot s deskou, aniž by budicí signál z elektrody ladičky narušil měření. Výsledná sonda je vidět na obrázku 2.4 a).

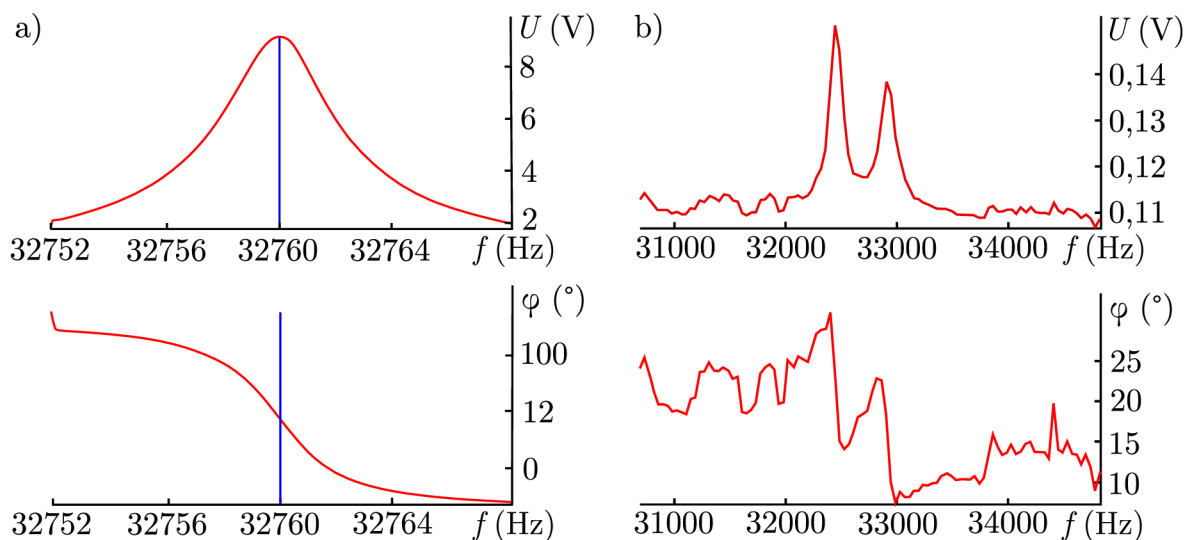
Prvním krokem po vložení sondy do mikroskopu bylo vždy vykreslení rezonanční křivky ladičky. Během této procedury budila řídicí jednotka mikroskopu ladičku sinusovým napětím o postupně se zvyšující frekvenci a snímala amplitudu proudového výstupního signálu generovaného kmitáním ladičky. Tento signál byl zesílen a převeden na napětí. Výstupem jsou grafy zobrazující závislost amplitudy výstupního napěťového signálu na budicí frekvenci a posun fáze výstupního signálu vůči fázi budicího signálu rovněž v závislosti na budicí frekvenci. Příklady obou grafů lze spatřit na obrázku 2.5.

Celkem byly vyrobeny tři sondy, z nichž ani jedna nebyla použitelná pro měření, neboť ani u jedné nebyla nalezena rezonanční křivka s dostatečně jasně definovaným píkem rezonanční frekvence. Příčinou mohla být jak konfigurace sondy, tak nevhodný materiál desky nebo příliš velká hmotnost hrotů a jejich vodivého spojení s deskou. Dalším problémem modelu č. 1 byl vysoký odpor vodivého epoxidu, zapříčiněný pravděpodobně špatným smícháním obou složek nebo nesprávně provedeným procesem vytvrzování. To znamenalo, že i kdyby sondy kmitaly správně, nebylo by možné je použít pro vodivostní měření.

Problémy modelu č. 1 vedly k výrobě série sond, zaměřené hlavně na odhalení příčiny nízké kvality kmitů. Sondy z této pokusné série byly nazvány modelem č. 2.



Obrázek 2.4: Ukázka sond typu *qPlus*: a) model č. 1 s deskou z *Cuprexitu*, b) model č. 2 s keramickou deskou.



Obrázek 2.5: Příklad výsledku hledání rezonanční křivky sondy modelu č. 1: a) výrazná rezonanční křivka neupravené ladičky, b) rezonanční křivka sondy modelu č. 1. V obou případech znázorňuje horní graf amplitudu výstupního signálu a spodní graf posun fáze, přičemž obojí je vyneseno vzhledem k frekvenci buzení.

2.1.2 Model č. 2

Model č. 2 byl značně jednodušší. Kvůli zaměření se na mechanické vlastnosti nebyly sondy opatřeny hroty, tvořily je pouze ladičky přilepené na deskách. Postup výroby byl tedy obdobný jako u modelu č. 1 (obrázek 2.3), končil však krokem 6, tj. připájením kontaktních drátů k desce. Kromě *Cuprexitových* desek byly použity i desky stejných rozměrů vyrobené z keramiky s kontaktními plochami ze stříbrného laku. K lepení ladiček byly použity dva různé epoxidy, původní Loctite *1-C Hysol* (dále jen Hysol) a Loctite *9492* (dále jen 9492). Výsledná sonda modelu č. 2 je zachycena na obrázku 2.4b.

Celkem bylo vyrobeno šest sond navzájem kombinujících epoxidy a desky z různých materiálů, aby bylo možno rozhodnout, která kombinace poskytuje nejlepší výsledky. Všechny sondy prošly měřením rezonanční křivky. Z té byla stanovena hodnota koeficientu jakosti a rezonanční frekvence každé sondy. Tyto hodnoty shrnuje tabulka 2.1.

Tabulka 2.1: Změřené koeficienty jakosti pro různé kombinace materiálů.

| destička | epoxid | koef. jakosti | f_r (Hz) |
|----------|--------|---------------|------------|
| Cuprexit | Hysol | 0,2 | 29 367 |
| Cuprexit | 9492 | 27,2 | 31 722 |
| Cuprexit | 9492 | 10,6 | 29 959 |
| keramika | Hysol | 354,4 | 32 515 |
| keramika | 9492 | 372,9 | 33 339 |
| keramika | 9492 | 130,4 | 36 551 |

Výsledky odhalily, že koeficient jakosti sond s *Cuprexitovou* deskou byl ve všech případech o řád nižší než u keramických sond. Příčinou toho mohla být poměrně nízká tuhost laminátu, který místo toho, aby ladičku fixoval, spíše jen pohlcoval její kmity. Naopak volba epoxidu, kterým byla ladička k desce přilepena, měla zanedbatelný vliv. Překvapivý byl i fakt, že u keramických sond se rezonanční frekvence buď téměř neposunula, nebo zvýšila oproti své původní hodnotě. To je v rozporu s očekávaným poklesem rezonanční frekvence, který mělo zapříčinit zvýšení hmotnosti jednoho z ramen přilepením k těžké desce.

Ani model č. 2 nepřinesl očekávané výsledky. Koeficient jakosti se v nejlepších případech pohyboval kolem 350. Literatura [35] uvádí, že po fixaci ramene ladičky dosahují sondy typu *qPlus* koeficientu jakosti nejméně 1000 [35], popř. 2900 [33].

Protože ani jeden z modelů využívajících konfigurace *qPlus* nedosáhl požadovaných výsledků, bylo od této koncepce upuštěno ve prospěch volně kmitající ladičky, jejíž základní symetrický kmitový mód poskytuje vyšší koeficient jakosti [36].

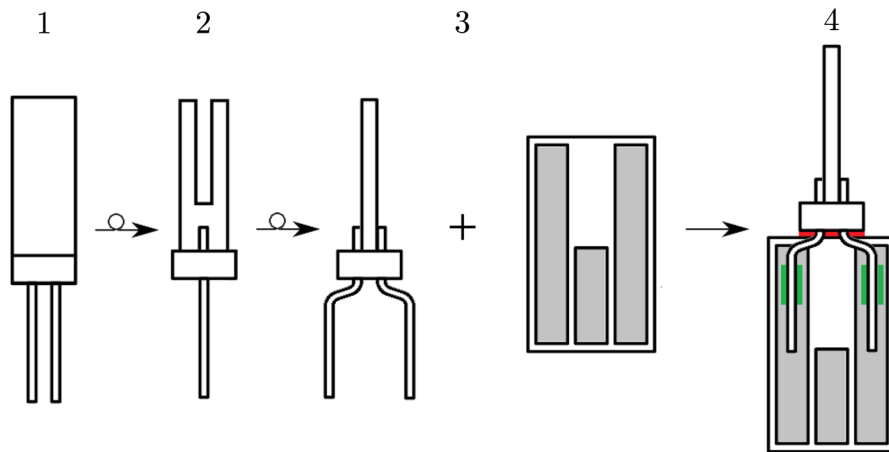
2.1.3 Model č. 3

Model č. 3 tvořila ladička připevněná na desku takovým způsobem, aby mohla volně kmitat obě její ramena. Deska byla použita kvůli snaze o kompatibilitu se stávajícím držákem sond.

Výroba tohoto modelu se v mnoha bodech lišila od předchozího postupu. Proces je znázorněn na obrázku 2.6. Ladičce byl ponechán válcový základ a její kontaktní dráty nebyly zahnuty dopředu, nýbrž jen lehce roztaženy do stran. Takto ohnuté dráty byly připájeny k bočním kontaktům keramické destičky, čímž byla sonda zároveň pevně přichycena. Pro vyztužení vazby byla přidána kapka epoxidu (9492), která zároveň vytvořila dráhu pro vodivé spojení hrotu a třetího (prostředního) kontaktu.

Protože v tomto stádiu nebyla samotná ladička kromě upevnění nijak upravena, fungoval model č. 3 z mechanického hlediska spolehlivě. Testy byly proto zaměřeny na nalezení optimálního způsobu vodivého spojení hrotu a třetího kontaktu. Tato spojení lze rozdělit na dvě kategorie: spojení vrstvami vodivých a nevodivých materiálů (obdobně jako u modelu č. 1) a spojení pomocí drátů. Rozdíly obou variant jsou znázorněny na obrázku 2.7.

Realizace spojení hrotu se základem pomocí drátu bude podrobně popsána až u modelu č. 4. Důležité je, že drát spojuje hrot a válcový základ ladičky, aniž by se dotýkal elektrod zajišťujících buzení. Spojení drátem je v porovnání se spojem tvořeným vrst-

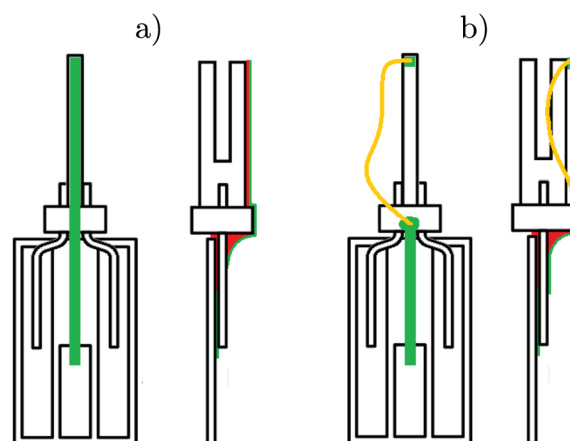


Obrázek 2.6: Schéma výrobního postupu modelu č. 3: standardní ladička (1) byla vyjmuta z pouzdra (2). Kontaktní dráty byly roztaženy do stran (3) a připájeny k destičce (4, značeno zeleně). Pro vyztužení byl přidán epoxid (4, značen červeně).

vami materiálů lehčí, a proto tolik nenarušuje symetrii oscilací, což umožňuje sondám dosáhnout vyššího koeficientu jakosti.

Výhodou spojení vrstvami je, že tvoří přímo součást ladičky, čímž se snižuje riziko poškození spoje, které je u volně visícího drátu poměrně vysoké. Samotné spojení vrstvami bylo realizováno pomocí několika různých kombinací materiálů. Jako nevodivá vrstva byl použit epoxid 9492, kaptonová páska a také elektricky izolující lak. Izolující lak bylo však obtížné nanášet v tenkých vrstvách a vlivem větší hmotnosti tlusté vrstvy silně narušoval oscilace ladičky. Tři hlavní varianty spojení hrotu s deskou jsou zachyceny na obrázku 2.8.

Na výrobu vodivé vrstvy byl použit stříbrný vodivý lak určený pro uzemňování vodivých vzorků do elektronového mikroskopu a také pero na opravování tištěných spojů s velmi podobnou náplní. V obou případech se jednalo o roztok jemných vloček stříbra v rychleschnoucím médiu. Testován byl i vodivý sprej s obsahem mědi, užívaný pro stínění elektroniky proti elektromagnetickému rušení. Při tloušťce vrstvy pod cca



Obrázek 2.7: Varianty spojení hrotu s třetím kontaktem základové desky: a) spojení vrstvami vodivého a nevodivého materiálu, b) spojení pomocí drátů.



Obrázek 2.8: Ukázka variant vodivého spojení modelu č. 3: a) spojení vrstvami epoxidů, b) spojení kaptonovou páskou a lakem, c) spojení drátem.

0,5 mm však sprej nebyl dostatečně vodivý a nanesení tlustší vrstvy mělo za následek prudký pokles koeficientu jakosti.

Všechny sondy se spojením vrstvami byly podrobeny měření rezonanční křivky bez hrotu. Sondy se spojením z drátu měly místo hrotu krátký nezaostřený kus platino-vého drátu odpovídající hmotnosti. Výsledky měření rezonanční křivky jsou hodnoty uvedené v tabulce 2.2.

Velmi nízký koeficient jakosti vyloučil řešení s kaptonovou páskou (obrázek 2.8b), které slibovalo rychlejší a spolehlivější výrobu. Epoxid musel být velmi opatrně nanášen, aby vytvořil co nejtenčí souvislou vrstvu, poté vypékán a mnohdy také ořezáván, aby byla přidána hmotnost co nejmenší. Na rozdíl od tohoto zdlouhavého postupu stačilo kaptonovou pásku jen ustříhnout a nalepit. Její další výhodou byla snadná oprava sondy, páska šla jednoduše strhnout a vyměnit za novou.

Sonda s měděným drátem o průměru 0,08 mm rovněž nedosáhla přijatelného koeficientu jakosti. Nápadný rozdíl oproti sondě se zlatým drátem o průměru 0,025 mm je nejspíš způsoben tím, že při hustotě mědi přibližně $8,96 \text{ g/cm}^3$ a hustotě zlata asi $19,3 \text{ g/cm}^3$ měl čtyřikrát tlustší měděný drát více než sedminásobnou hmotnost v porovnání se zlatým drátem stejné délky. Jistý vliv na snížení koeficientu jakosti také mohl mít fakt, že tenký zlatý drát byl v porovnání s měděným mnohonásobně měkkší. Výrazný rozdíl v koeficientu jakosti mezi sondou se zlatým drátem a ostatními sondami vedl k použití zlatého drátu pro výrobu vodivého spojení dalšího modelu.

Testy dále odhalily, že na hodnotu koeficientu jakosti měla značný vliv i tuhost uchycení sondy v držáku. V závislosti na tom, jak hluboko byla deska zasunuta, případně jak byly předem vytvarovány měděné plíšky (obrázek 2.2), které ji držely na místě, se koeficient jakosti někdy měnil až v řádu stovek. To byl jeden z hlavních důvodů návrhu nového držáku a k němu kompatibilního modelu č. 4.

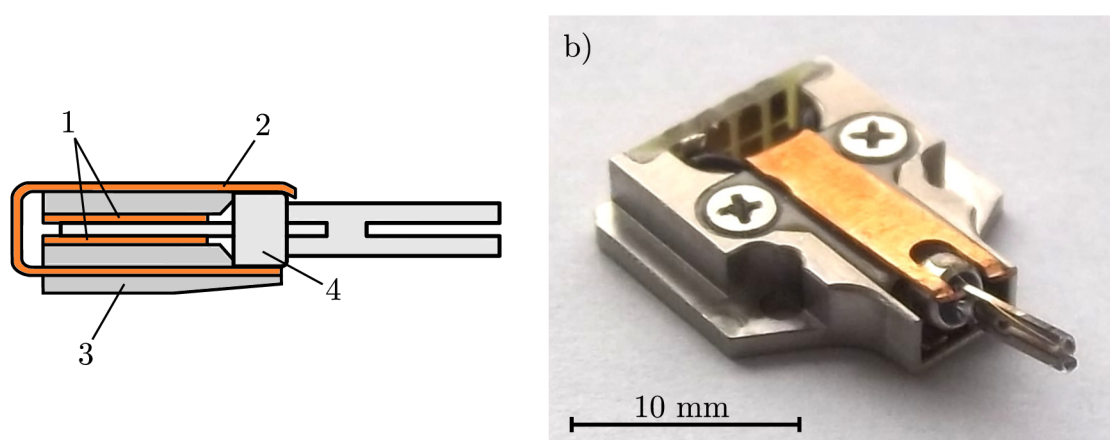
Tabulka 2.2: Koeficient jakosti sond s různými způsoby vodivého spojení hrotu s výstupním kontaktem.

| nevodivý materiál | vodivý materiál | koeficient jakosti |
|-------------------|------------------|--------------------|
| 9492 | vodivý lak | 1057,2 |
| kapton | vodivý lak | 130,4 |
| – | drát Cu 0,08 mm | 364,0 |
| – | drát Au 0,025 mm | 9863,0 |

2.1.4 Model č. 4

Model č. 4 byl jako první úspěšně použit také k měření. Bylo upuštěno od kompatibility s původním držákem, čímž odpadla nutnost použití nosných desek sond. Celou sondu tvořila ladička, které byl ponechán její válcový základ. S ním byl vodivě propojen hrot vyrobený z platino-iridiového drátu.

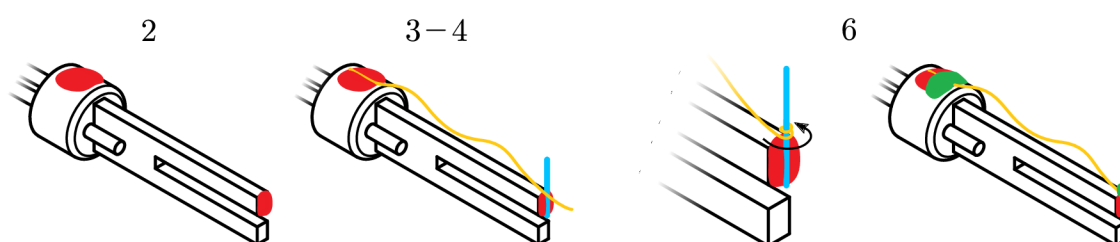
Nový držák pro model č. 4 je na obrázku 2.9. Ladička byla do držáku vždy vkládána vsunutím svých kontaktních drátků do příslušných otvorů. Vnitřní povrch otvorů sloužil jako elektrický kontakt pro buzení oscilací a snímání proudového signálu generovaného ladičkou. Současně se zasunutím sondy do držáku zapadl válcový základ do vnějšího kontaktního plechu. Tak bylo vytvořeno vodivé spojení umožňující měření proudu procházejícího hrotem.



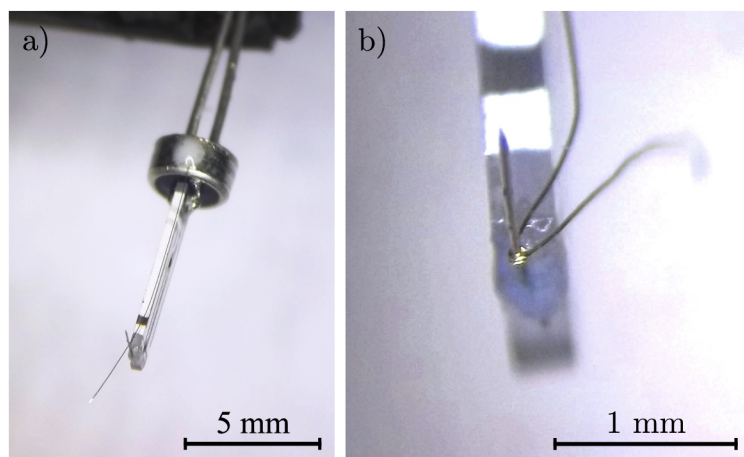
Obrázek 2.9: Držák pro model č. 4: a) průřez držákem: 1 – otvory s vodivou stěnou pro kontaktní dráty ladičky, 2 – ladička, 3 – tělo držáku, 4 – vnější kontaktní plech sloužící k odečítání proudového signálu z hrotu, b) držák s vloženou sondou.

Výrobní postup sondy byl následující:

1. Ladička byla vyjmuta z pouzdra tak, aby její válcový základ zůstal zachován.
2. Na vrchol jednoho ramene ladičky byla nanesena kapka epoxidu. Současně byla o něco větší kapka nanesena na obvod válcového základu na stejné straně.
3. Do kapky na vrcholu ramene byl ponořen konec 2 až 3 mm dlouhého platino-iridiového drátu o průměru 0,05 mm. Drát byl nasměrován tak, aby mířil směrem ven od osy ladičky.



Obrázek 2.10: Znázornění některých kroků výroby modelu č. 4. Nevodivá spojení značená červeně, vodivá zeleně, zlatý drát žlutě a platinový modře.

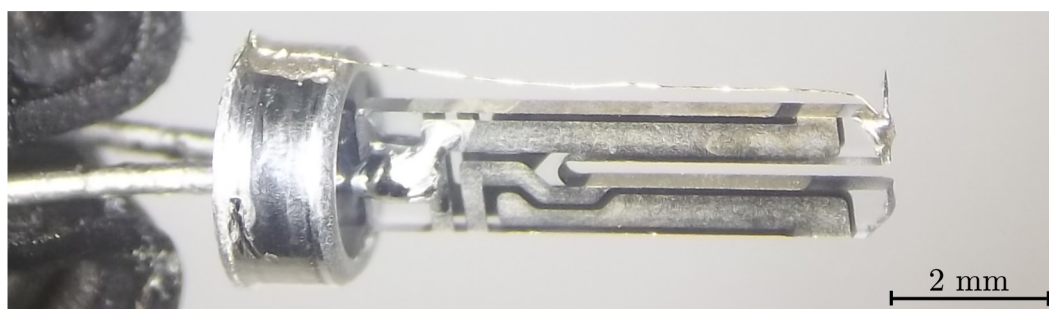


Obrázek 2.11: a) Ladička před prvním vypékáním (krok 4), b) spojení drátů (krok 6).

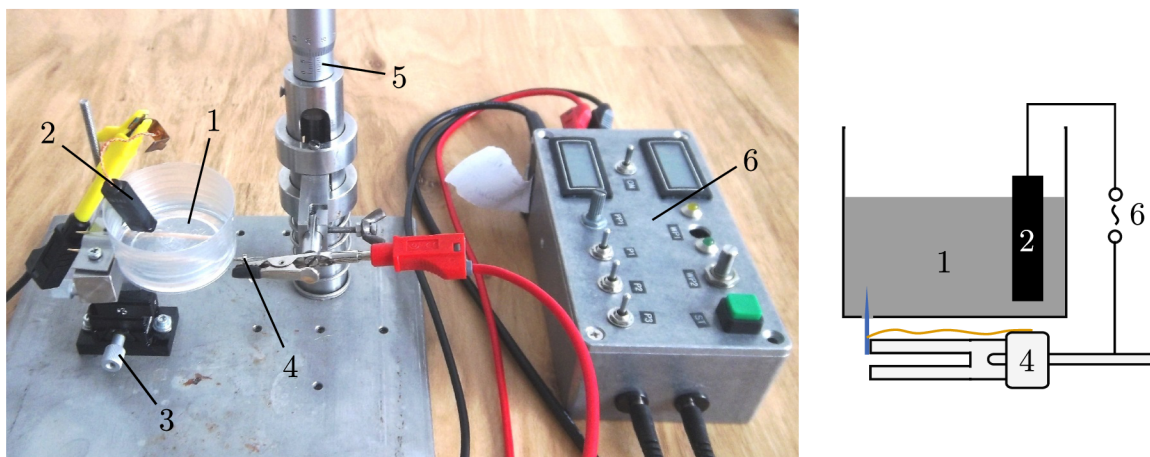
4. Do kapky na obvodu válcového základu byl ponořen konec cca 1 cm dlouhého zlatého drátu o průměru 0,025 mm. Drát byl vytvarován tak, aby vedl podél ladičky a křížil se s platinovým drátem (obrázek 2.11a).
5. Ladička byla přenesena na plotnu, kde byla ponechána 15 minut při teplotě 120 °C, aby epoxid vytvrdl.
6. Po vytvrzení byl zlatý drát ovinut kolem platinového (obrázek 2.11b) a spojení bylo zajištěno kapkou stříbrného vodivého laku. Stejným lakem byl vodivě spojen zlatý drát s válcovým základem.
7. Po odstrizení přebytečných drátů byla ladička opět ponechána na plotně, aby lak úplně ztvrdl.

Posledním krokem výroby bylo elektrochemické leptání hrotu, které bude shrnuto v následující kapitole. Toto pořadí výrobních operací bylo zvoleno po několika nezdařených pokusech o nalepení již naostřených hrotů, které je velmi snadné otupit například upuštěním na desku stolu. Dokončená sonda modelu č. 4 je na obrázku 2.12.

Celkem bylo vyrobeno přibližně 40 kusů modelu č. 4. Postup výroby byl průběžně vylepšován. Zdokonalována byla především technika leptání hrotů, o které pojednává následující kapitola. Značné zrychlení výroby přinesl vodivý epoxid H20E, který vytvářel pevnější spoje než vodivý lak. Užitím vodivého epoxidu (namísto nevodivého)



Obrázek 2.12: Hotová sonda modelu č. 4.



Obrázek 2.13: Leptací aparatura: 1 – kelímek s roztokem, 2 – grafitová elektroda, 3 – mikroposuv v ose x a y , 4 – ladička, 5 – mikroposuv v ose z , 6 – řídicí jednotka. Popis je společný pro fotografii i schéma. Rozložení aparatury na fotografii i na schématu odpovídá reverzní konfiguraci leptání.

v kroku 2. původního postupu tak bylo možné současně nalepit a vodivě spojit oba dráty. Vodivé spojení drátů bylo realizováno prostým vtlačení zlatého drátu do kapky vodivého epoxidu na vrcholu ramene. Postup se tedy zkrátil o zdlouhavé ovíjení drátu v kroku 6. Po nalepení drátů následovalo jediné vytvrzení, po kterém byla sonda rovnou připravena k leptání hrotu. S použitím vodivého epoxidu zabrala výroba jedné sondy s vyleptaným hrotem přibližně dvacet minut.

2.1.5 Výroba platinových hrotů modelu č. 4

K leptání hrotů posloužila aparatura na obrázku 2.13. Aparatura byla v minulosti sestavena na Ústavu fyzikálního inženýrství FSI VUT v Brně a byla určena mimo jiné k leptání platinových hrotů pro rastrovací tunelovou mikroskopii ve třech krocích dle [37]. Technika leptání byla také v mnohém inspirována literaturou [35, 37].

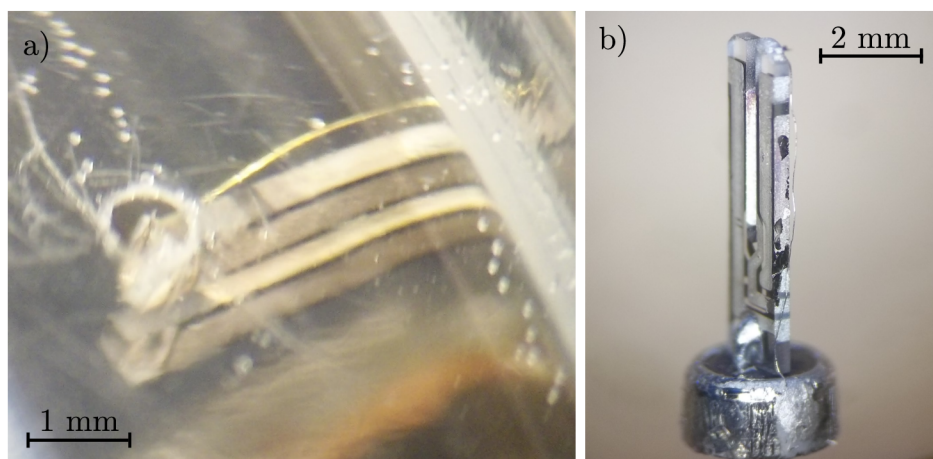
Aparatura sestávala z nádoby na leptací roztok, grafitové elektrody a soustavy tří mikrometrických šroubů (mikroposuvů) v ose x , y a nezávisle v ose z . K mikroposuvům bylo možné připevnit jak nádobu na leptací roztok, tak držák na sondy. Zdrojem napětí byla řídicí jednotka, která umožňovala použít tři přednastavené funkce napětí pro již zmíněné tři kroky leptání.

První napěťová funkce sloužila k primárnímu leptání v roztoku CaCl_2 . Funkci tvořila sinusová vlna o frekvenci 40 Hz s amplitudou nastavitelnou v rozmezí přibližně 0 V – 25 V.

Druhá napěťová funkce měla podobu kladných obdélníkových pulzů opakujících se s frekvencí 4 kHz a byla určena pro leptání v jednoprocenním roztoku H_2SO_4 .

Třetí napěťová funkce v podobě stejnosměrného záporného napětí o velikosti 1,1 V umožňovala odstranit vrstvu oxidů platiny, která vznikala na povrchu hrotu během druhého kroku leptání [37]. I tato funkce byla určena pro použití v roztoku H_2SO_4 .

První pokusné hroty prošly pouze prvním krokem leptání. Platinové dráty sond byly



Obrázek 2.14: a) Pohled na hrot v otvoru na dně kelímku během leptání. Pozorováno optickým mikroskopem. b) Sonda poškozená při leptání.

nořeny shora do roztoku v klasické kádince. Použitý roztok tvořila voda a CaCl_2 v poměru 2:1. Současně byla do nádoby s roztokem vložena grafitová elektroda. Na leptaný drát a elektrodu byla přivedena první napěťová funkce. Během leptání se z hrotu uvolňovaly bublinky a PtCl_2 ve formě jemného černého prášku [38, 39]. Pro snížení množství bublinek unikajících během leptání z hrotu bylo přidáno malé množství acetonu. Průběh leptání byl pozorován optickým mikroskopem a v okamžiku, kdy hrot vypadal dostatečně ostrý, bylo leptání ukončeno. S takto vyrobenými hroty byla provedena první úspěšná měření lokální elektrické vodivosti.

Vzhledem k úspěchu modelu č. 4 bylo nutné najít spolehlivý způsob, jak vyrábět ostřejší hroty. Po vzoru [35] byla použita reverzní konfigurace (obrázek 2.13), kdy je hrot do roztoku ponořen zespodu. V takovém případě bublinky spolu s odleptaným materiálem unikají podél hrotu a namáhají jej smykovou silou, což má pozitivní vliv na výslednou ostrost. V praxi bylo toto leptání realizováno použitím nádoby s otvorem na dně. Nejlépe se osvědčil prostý plastový kelímek na nápoje s otvorem o průměru přibližně 0,2 mm vykrouženým pomocí jehly a skalpelu (obrázek 2.14a).

Výhodou nápojového kelímku je jeho dostupnost, možnost snadné úpravy, odolnost proti acetonu a velmi tenké dno, díky kterému má otvor poměrně nízké stěny. Při použití nádob se silnějším dnem se mezi hrotem a vysokou stěnou otvoru zachytávaly bublinky a omezovaly velikost plochy, kterou tekla elektrický proud.

Otvor v kelímku byl dostatečně malý na to, aby roztok nevytekl. V některých případech ale roztok začal vlivem kapilárního jevu vzlínat na ladičku. Připojení k napětí poté vyústilo v nenávratné poškození elektrod ladičky. Příklad ladičky poškozené leptáním je na obrázku 2.14b.

Prvním krokem leptání bylo v nejlepším případě dosažení vrcholového poloměru přibližně 300 nm. Dosahovaná ostrost však nebyla konzistentní. Zlepšení měla přinést přesná koncentrace roztoku dle [37], tj. 7 mg CaCl_2 , 20 ml destilované vody a 20 ml acetonu. Takto připravený roztok byl přesycen acetonem a na jeho hladině tak plavala zbytková acetonová vrstva. Díky tomu se složení roztoku neměnilo, neboť aceton se odpařoval ze zásoby na hladině a ne z roztoku pod ní.

Tabulka 2.3: Test vlivu koncentrace roztoku na ostrost hrotů.

| koncentrace | 2:1 (původní) | 20-20-7 (nová) |
|-------------------|---------------|----------------|
| vrcholový | 6,6 | 7,6 |
| poloměr | 7,5 | 7,3 |
| (μm) | 8,1 | 7,4 |

Byl proveden rychlý test vlivu tohoto roztoku na výslednou ostrost hrotu. Současně s novým roztokem (dále nazývaným 20-20-7 dle poměru složek) byl připraven obvyklý roztok vody a CaCl_2 v objemovém poměru 2:1. V obou roztocích byly vyleptány zkušební hroty, které byly posléze pozorovány pod elektronovým mikroskopem. Vrcholové poloměry hrotů shrnuje tabulka 2.3. Rozdíl v ostrosti hrotů nebyl shledán podstatným.

Dále byl ověřován vliv okamžiku ukončení leptání. Optickým mikroskopem nebylo možné posoudit ostrost hrotu s dostatečnou přesností. Rozhodnutí o ukončení leptání bylo tedy nutné provádět na základě velikosti proudu procházejícího hrotem. Ten byl úměrný povrchu drátu v kontaktu s roztokem, a tudíž klesal během leptání hrotu. Leptání bylo ukončeno ve chvíli, kdy proud klesl pod předem stanovený mezní proud (dále jen vypínací proud). Pro pozorování signálu a měření proudu byl použit osciloskop.

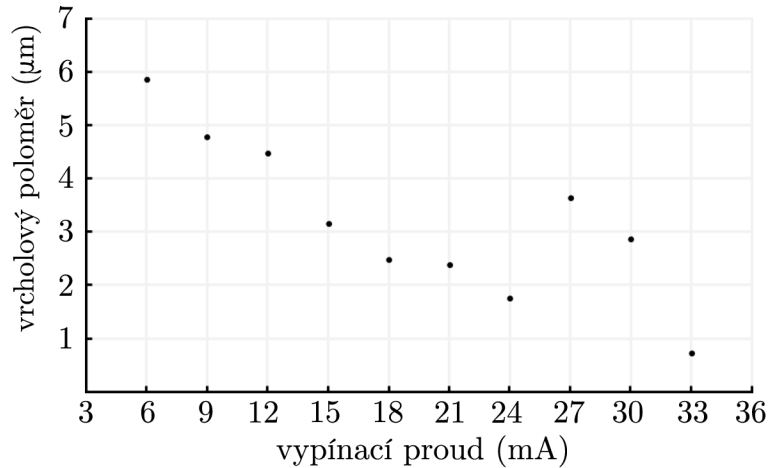
Vyrobena bylo celkem 10 testovacích hrotů, kdy dvojice hrotů byla leptána až do samovolného ukončení procesu, tři hroty byly leptány do okamžiku, kdy proud klesl na 6 mA, tři další hroty do okamžiku, kdy proud klesl na 8 mA, a u zbývajících dvou hrotů bylo leptání ukončeno na základě pozorování hrotu optickým mikroskopem. Výsledky shrnuje tabulka 2.4.

Bylo pozorováno, že velikost proudu tekoucího skrze leptaný hrot silně závisí na počtu a velikosti bublin tvořících se u hrotu. Na výslednou ostrost drátu měla kromě vypínacího proudu značný vliv také počáteční délka ponořené části drátu. Ideálního vypínacího proudu 30 mA dle [37], nebylo dosaženo ani na začátku leptání.

Po změření vrcholových poloměrů hrotů byly hroty podrobeny druhému a třetímu

Tabulka 2.4: První test vlivu vypínacího proudu na ostrost hrotů. l_0 je počáteční délka ponořené části drátu, I_{vyp} je vypínací proud. Pomlčka v druhém kroku znamená, že hrot byl v průběhu výroby poškozen

| l_0 (μm) | I_{vyp} (mA) | vrch. poloměr (μm) | |
|----------------------------|--------------------------|---------------------------------|---------|
| | | 1. krok | 2. krok |
| 25 | 0 | 8,5 | 8,8 |
| 25 | 0 | 13,5 | 11,25 |
| 25 | 6 | 6,25 | 5,8 |
| 25 | 6 | 6,1 | 7,5 |
| 50 | 6 | 15,5 | – |
| 25 | 8 | 6,2 | – |
| 25 | 8 | 6,05 | – |
| 50 | 8 | 12,6 | – |
| 50 | – | 2,2 | 2,2 |
| 50 | – | 3,8 | 3,4 |



Obrázek 2.15: Druhý test vlivu vypínacího proudu na výslednou ostrost hrotů.

kroku leptání. V druhém kroku spočíval jednaprocentní roztok H_2SO_4 v kapiláře připevněné horizontálně k mikroposuvu v ose x . Naproti ústí kapiláry byl umístěn hrot. Pomocí mikroposuvů byla kapilára situována tak, aby kyselina smáčela hrot co možná nejméně a kapilární jev způsobil vznik kuželového menisku v jeho okolí. V takovém stavu byl hrot leptán druhou napětovou funkcí¹ po dobu 20 sekund. Na závěr byla oxidová vrstva na povrchu hrotu odstraněna třetí napětovou funkcí². Druhou a třetí napětovou funkcí mělo být dosaženo finální ostrosti hrotu, která měla v ideálním případě činit méně než 10 nm. Změřené vrcholové poloměry jsou uvedeny v tabulce 2.4.

Vzhledem k neuspokojivým výsledkům byla vytvořena nová napětová funkce dle [35], která měla umožnit dosažení ostrých hrotů pomocí jediného leptacího kroku. Čtvrtá napětová funkce měla podobu pulzů sinusového střídavého napětí o frekvenci 400 Hz trvajících 100 ms. Tyto pulzy se opakovaly každou sekundu, což umožňovalo bublinkám uniknout z okolí hrotu a roztok měl čas vyrovnat lokální rozdíly v koncentraci vzniklé leptáním. Při leptání čtvrtou napětovou funkcí byl použit roztok 30 ml destilované vody, 5 mg CaCl_2 a 2 ml acetonu. Leptání bylo ukončeno, procházel-li hrotem proud 20 mA, označovaný v [35] jako ideální.

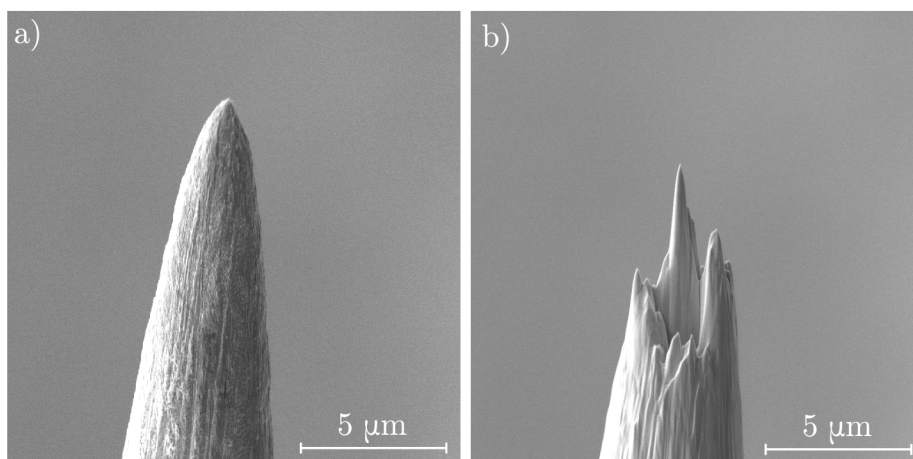
První série pěti hrotů leptaná novou napětovou funkcí dosahovala průměrně vrcholového poloměru 2 μm , přičemž touto metodou by mělo být možné dosáhnout vrcholového poloměru v řádu desítek nanometrů [35]. Byla tedy vyleptána série hrotů, jejímž účelem bylo určit optimální vypínací proud, neboť vzniklo podezření, že jeho hodnota může silně záviset na tvaru otvoru a nádoby. Výsledky shrnuje graf na obrázku 2.15. Ostrost hrotů klesala poměrně spolehlivě s poklesem vypínacího proudu.

Dosud poslední série sond byla opatřena hroty leptanými čtvrtou napětovou funkcí v roztoku příslušné koncentrace až do dosažení vypínacího proudu 33 mA. Tvar těchto hrotů byl posléze upraven pomocí fokusovaného iontového svazku (*Focused Ion Beam* – FIB) v mikroskopu *LYRA3* firmy TESCAN na Středoevropském technologickém institutu (CEITEC).

Úprava hrotu iontovým svazkem sice umožňuje dosáhnout velmi nízkých vrcholových poloměrů, zvyšuje však také riziko poškození hrotu během výroby.

¹Kladné pulzy o frekvenci 4 kHz

²Stejnoseměrné záporné napětí



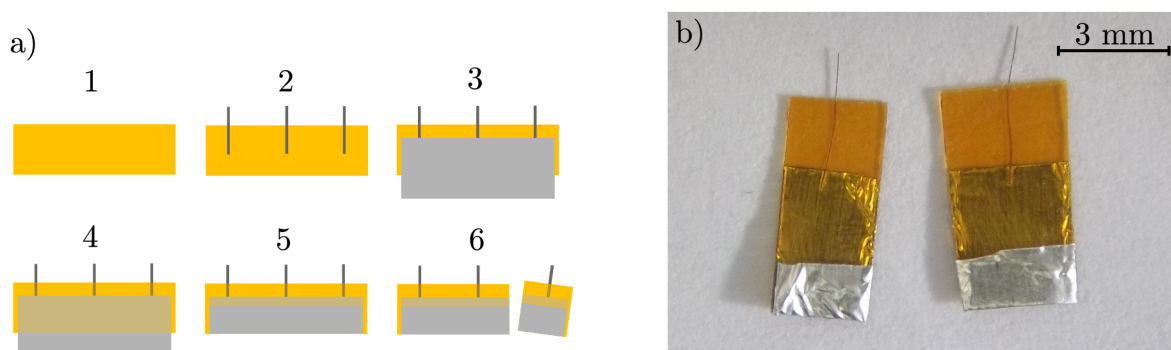
Obrázek 2.16: Úprava vrcholu hrotu (pozorováno elektronovým mikroskopem): a) vy-leptaný hrot, b) hrot obrobený fokusovaným iontovým svazkem.

2.2 Výroba testovacích vzorků

2.2.1 Testovací hroty

Pro testování technik leptání nebylo nutné používat celé sondy. Pokusné hroty však bylo potřeba nějakým způsobem upnout do leptací aparatury. K tomuto účelu posloužily kartičky (obrázek 2.17a), tvořené kaptonovou lepicí páskou a hliníkovou fólií. Postup zachycuje obrázek 2.17b. Na kaptonovou pásku byly přilepeny krátké ústřížky platino-iridiového drátu, které byly následně zčásti překryty hliníkovou fólií, jejíž spodní část přesahovala pásku. Fólie i s hroty byla přelepena druhým pruhem kaptonové pásky a přečnívající část fólie byla přeložena nahoru. Ze vzniklého pásu byly nastříhány hotové kartičky.

Hliníková fólie umožňovala vodivě spojit hroty s leptací aparaturou a také uzemnit hroty při měření v elektronovém mikroskopu.

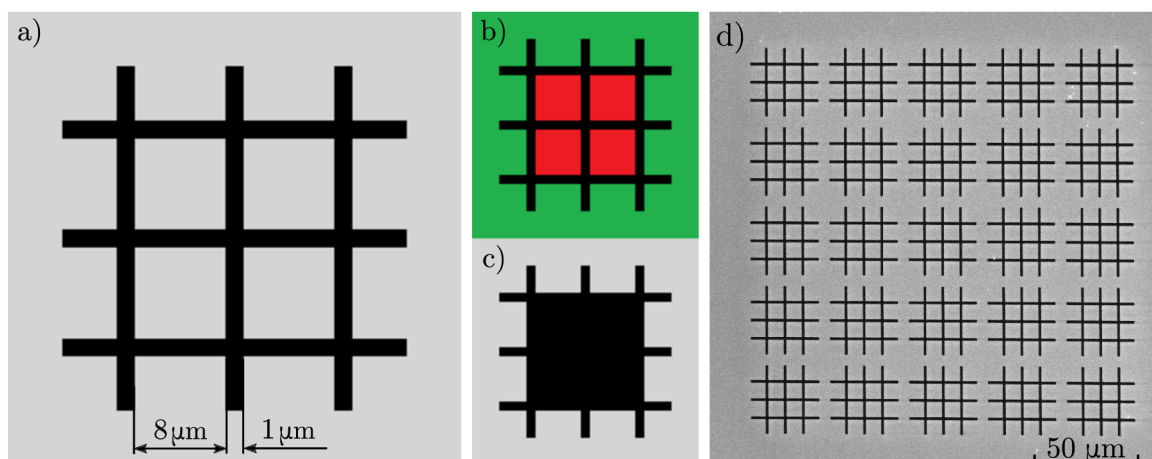


Obrázek 2.17: a) Postup výroby kartiček s hroty. Na kaptonovou pásku (1) byly přilepeny platinové dráty (2), jejichž konce byly překryty hliníkovou fólií (3). Po přelepení další kaptonovou páskou (4) byla přebytečná fólie ohnuta nahoru (5) a celý pruh byl rozstříhán na kartičky (6). b) Fotografie kartiček s hroty.

2.2.2 Kalibrační mřížka

Pro ověření funkce sond bylo potřebné vyrobit vzorek, jehož topografie se liší od lokálního rozložení elektrické vodivosti. Za tímto účelem byla vyrobena kalibrační mřížka.

Mřížka sestávala z mnoha opakujících se elementů. Jeden takový element zachycuje obrázek 2.18a-c. Tvar elementu byl navržen tak, aby sonda při měření topografie detekovala zářezy v materiálu a tím celý element mřížky přesně tak, jak byl vyřezán. Protože jsou prostřední políčka odříznuta od okolního materiálu, nejsou uzemněna a nemůže jimi protékat proud. Při měření vodivosti by se tedy tato políčka měla jevit jako nevodivá a tudíž „neviditelná“. Vzorek byl realizován následovně: Na kousek křemíkového waferu s 280 nm tlustou vrstvou SiO_2 bylo nanášeno přibližně 70 nm zlata. K nanášení byla použita³ aparatura pro depozici s asistencí iontového svazku (*Ion Beam Assisted Deposition* – IBAD) na Ústavu fyzikálního inženýrství, neformálně označovaná jako „Kaufman“ [40, 41]. Mřížky byly posléze vyřezány fokusovaným iontovým svazkem v mikroskopu *LYRA3* na CEITECu⁴. Tloušťka čáry byla zvolena 1 μm , rozstup mezi čarami 8 μm . Řezy byly vedeny dostatečně hluboko, aby pronikly až do nevodivého SiO_2 a tím oddělily zlatá políčka od zbytku vrstvy. Celkem byly vyřezány čtyři mřížky, každá o dvaceti pěti elementech. Výsledek je vidět na obrázku 2.18d.

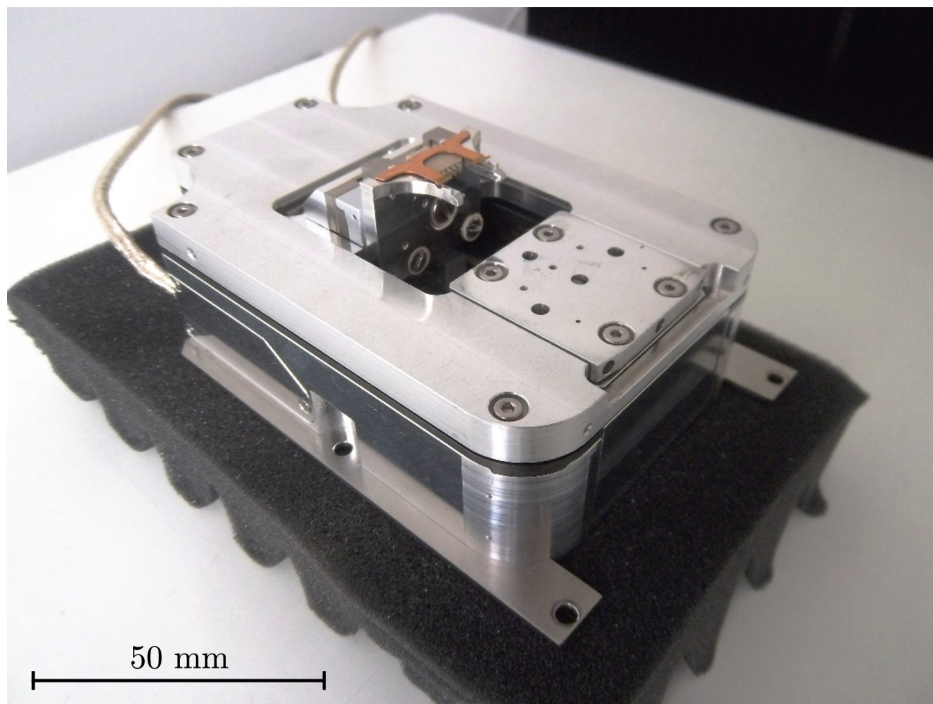


Obrázek 2.18: Základní element kalibrační mřížky: a) topografie, b) část vodivě spojená se zbytkem vzorku (zeleně), část izolovaná (červeně), c) mapa vodivosti (vodivá oblast je světlá). d) Skutečná mřížka pozorovaná elektronovým mikroskopem.

³S použitím aparatury asistoval Ing. Petr Dvořák

⁴S obsluhou mikroskopu asistoval Bc. Juraj Bobek

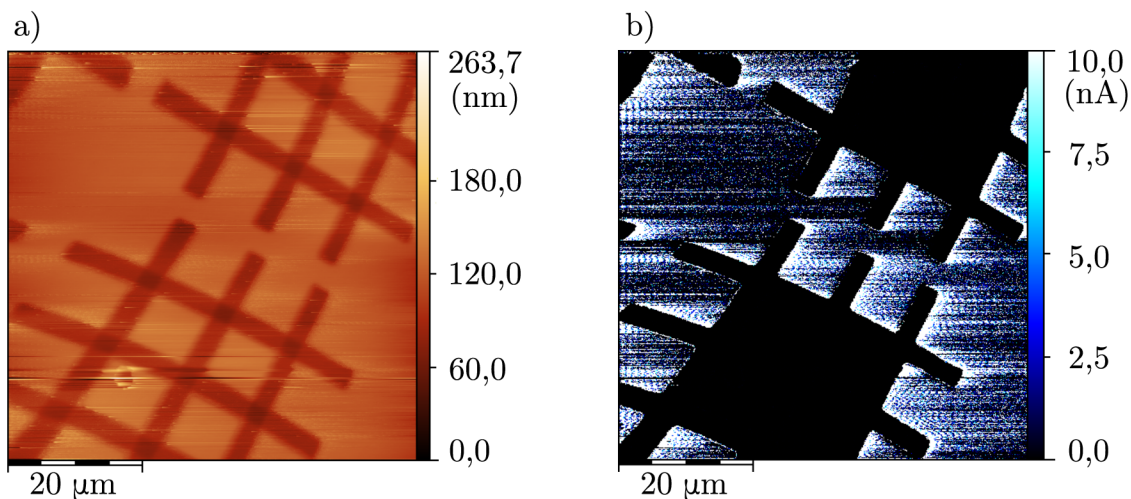
2.3 Měření lokálních elektrických vlastností



Obrázek 2.19: Použitý mikroskop od spin-off firmy NenoVision (fotografie pořízena mimo měření).

Měření byla provedena na již zmíněném mikroskopu *LiteScope* (obrázek 2.19) pracujícím v atmosféře v pokleповém režimu s frekvenční modulací [42]. Během měření na tomto mikroskopu je ladička rozkmitávána střídavým napětím. Signál jdoucí z ladičky je zesílen a je určena jeho amplituda a fáze v rezonanci. Zpětná vazba, využívající fázový závěs (*phase-locked loop* – PLL), doladuje budicí frekvenci tak, aby udržovala zjištěnou fázi konstantní. Změní-li se vlivem okolí (například při kontaktu hrotu se vzorkem) rezonanční frekvence ladičky, zpětná vazba upraví buzení tak, aby fáze kmitů opět odpovídala hodnotě v rezonanci, a tím ladičku rozkmitá na nové rezonanční frekvenci. Rychlost odezvy zpětné vazby na změny topografie lze nastavovat během měření. Podobná smyčka zpětné vazby upravuje zesílení signálu tak, aby amplituda kmitů zůstávala konstantní za všech okolností. I zde je možné nastavit rychlost odezvy zpětné vazby na změny topografie.

Pro samotné měření je podstatný rozdíl frekvence, na které ladička kmitá v kontaktu se vzorkem, od původní rezonanční frekvence volných kmitů. Proto je důležité, aby měla sonda ostrou rezonanční křivku a tudíž vysoký koeficient jakosti. Vertikálním posouváním sondy je rozdíl původní a nové rezonanční frekvence udržován na stejné, předem nastavené hodnotě, nazývané *setpoint*. Tím je zároveň sonda udržována v takové výšce nad povrchem vzorku, že síla působící na hrot je neměnná. Záznam pohybu sondy v ose z vytváří výškový profil trajektorie hrotu. Hodnotu *setpointu* lze nastavovat v průběhu měření. Nesprávné nastavení *setpointu* a rychlosti odezvy zpětné vazby může způsobovat vady obrazu, jako například zákmity na ostrých hranách způsobené příliš



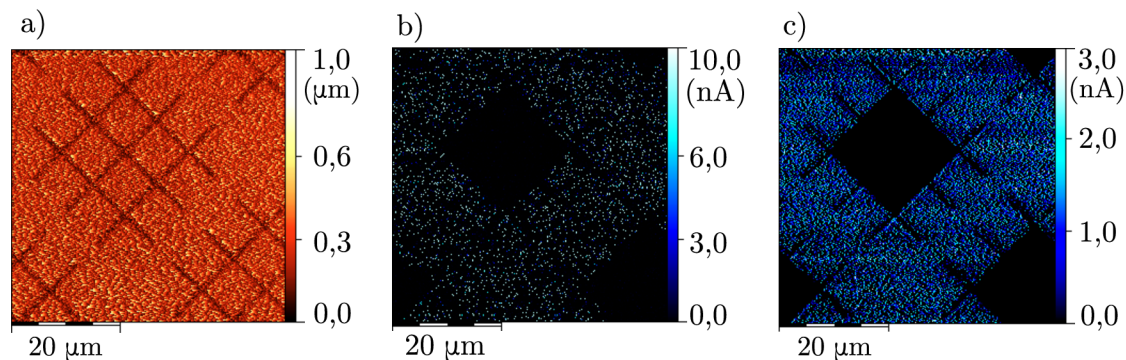
Obrázek 2.20: Vodivostní měření kalibrační mřížky: a) topografie, b) mapa vodivosti

silnou reakcí zpětné vazby, nebo naopak rozmazání ostrých hran při použití pomalé zpětné vazby.

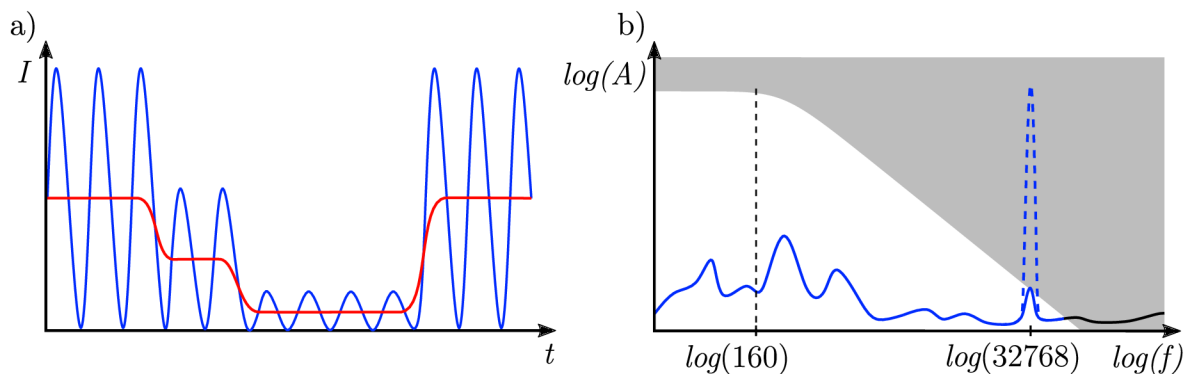
Se sondami modelu č. 4 bylo provedeno několik měření kalibrační mřížky popsané v předchozí části. Namísto elektronového mikroskopu byl pro pozorování hrotu při hledání vzorku použit mikroskop optický. Měření kalibrační mřížky prokázalo funkci sond. Obrázek 2.20 ukazuje výsledky jednoho z prvních měření se sondou modelu č. 4.

Na hladkém povrchu testovacího vzorku se silně projevila nízká kvalita hrotu. Některé méně ostré hroty, pravděpodobně ve spojení s nevhodně nastavenou zpětnou vazbou, vnášely do obrazu šum a omezovaly rozlišení na řád mikrometrů. Příklad takového měření je na obrázku 2.21.

Pro zlepšení obrazu bylo nutné eliminovat co nejvíce faktorů negativně ovlivňujících kvalitu měření. Aby se na mikroskop přenášelo co nejméně vibrační stolu a potažmo celé budovy, byl mikroskop umístěn na vrstvu pružné pěny. Takto bylo možné eliminovat alespoň vysoké frekvence vibrační, které měly na kvalitu obrazu větší vliv. Díky vysoké tuhosti konstrukce mikroskopu neznamenal pomalé pohyby stolu velký problém.



Obrázek 2.21: Kalibrační mřížka: a) topografie b) mapa vodivosti změřená přímo, c) mapa vodivosti změřená s připojenou dolní propustí. Zrnitost povrchu je šum vnesený pravděpodobně špatnou reakcí zpětné vazby na tupý hrot. Tloušťka rýhy v mřížce je 1 μm .



Obrázek 2.22: Znázornění vyhlazení signálu dolní propustí: a) časový průběh signálu. Původní signál značen modře, výstupní signál značen červeně, b) frekvenční spektrum signálu. Přenosová charakteristika je znázorněna světlou oblastí. Vysokofrekvenční pík je silně utlumen, což se projeví snížením vlivu příslušné frekvenční složky v časovém signálu.

Dalším zdrojem šumu byly akustické ruchy v okolí. Při cvičném měření se sondou *Akiyama* způsobovalo například tleskání v místnosti s mikroskopem falešné světlé body na obrazu, indikující hrbolky tam, kde se hrot nacházel vždy v okamžiku tlesknutí. Podobně obraz ovlivňoval také hlasitý hovor. Z tohoto důvodu byl mikroskop přikryt průhledným poklopem, který omezil alespoň částečně vliv zvuku a proudění vzduchu.

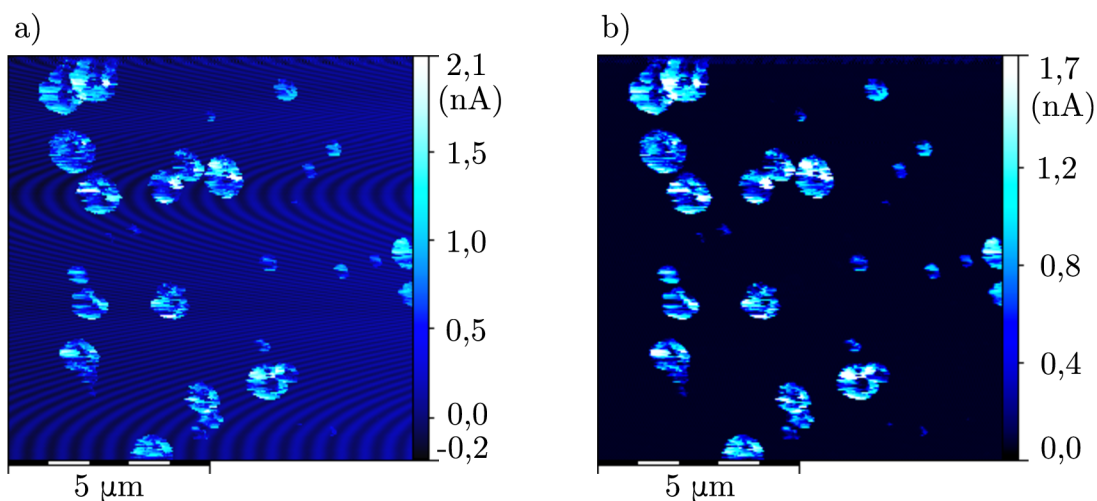
V neposlední řadě způsobovalo šum i rušení elektrickými signály pocházejícími z ostatních zařízení zapojených v okolí. Překvapivě silný vliv mělo například světlo optického mikroskopu, které se nacházelo v těsné blízkosti hrotu a vnášelo do obrazu falešný signál o frekvenci střídavého napětí rozvodné sítě (50 Hz). Po jeho odpojení kvalita obrazu pokaždé nápadně vzrostla.

Protože měření probíhalo v poklepovém režimu, proudový signál byl přerušovaný s frekvencí odpovídající kmitům ladičky. Proto byl vodivostní signál odečítán jak přímo, tak skrze dolní propust.

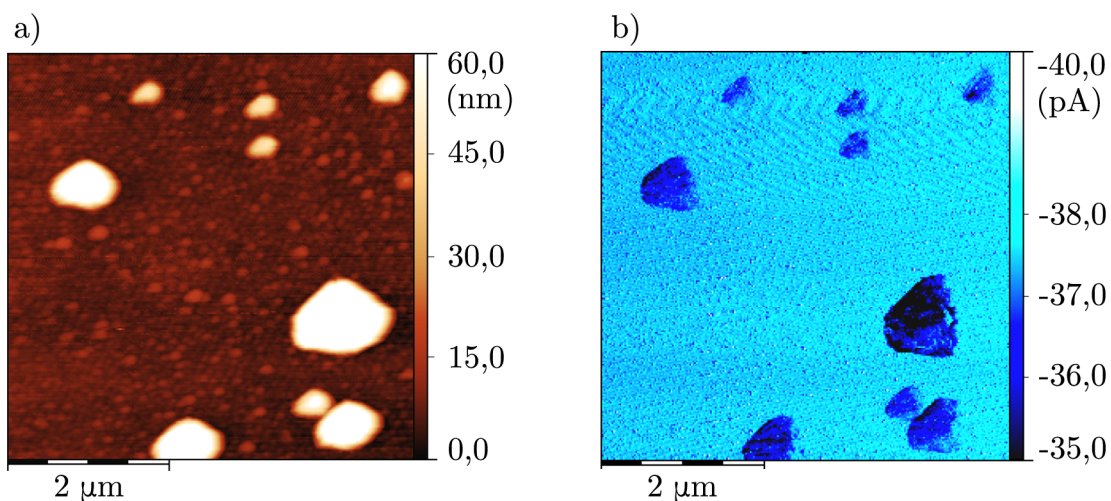
Dolní propust (obrázek 2.22) [43] je signálový filtr tvořený jednoduchým elektrickým obvodem, často integračním RC členem (vhodně zapojeným rezistorem a kondenzátorem). Dolní propust snižuje amplitudu signálů s frekvencí vyšší než její daná limitní frekvence a naopak signály o nižší frekvenci propouští víceméně beze změny. Protože signál měl podobu vysokofrekvenčních kmitů modulovaných vodivostí povrchu, použití dolní propusti mělo za následek vyhlazení signálu. Mikroskop tedy více vnímal změny, které nesouvisely s periodickým přerušováním proudu oscilacemi ladičky. Při měření s použitím dolní propusti byl očekáván hladší obraz vodivosti.

Volba limitní frekvence dolní propusti může ovlivnit ostrost obrazu, například pokud je frekvence rastrování mnohem vyšší než limitní frekvence. V tomto konkrétním případě byla limitní frekvence propusti 160 Hz. Mikroskop zaznamenával topografický i vodivostní signál v 256 bodech na jednom řádku, přičemž jeden řádek proskenoval za 2,5 s. Tomu odpovídá vzorkovací frekvence přibližně 102,4 Hz, která se nachází pod mezní frekvencí propusti. Příklad efektu dolní propusti je na obrázku 2.21.

Použití dolní propusti přineslo i další výhody. Obrázek 2.23 zachycuje vodivostní obraz z měření mikrokrystalického křemíku. Toto měření proběhlo v kontaktním režimu



Obrázek 2.23: Vodivostní obraz mikrokrystalického křemíku: a) signál odečtený přímo z hrotu, b) signál filtrovaný dolní propustí. Nápadné pravidelné proužky pravděpodobně způsobilo elektrické rušení.



Obrázek 2.24: Vodivostní měření zrn mikrokrystalického křemíku:⁵ a) topografie povrchu, b) mapa vodivosti.

za použití jiné sondy s komerčně dostupným vodivým hrotem. Nápadně pravidelné pruhy v nezpracovaném signálu pravděpodobně způsobilo elektrické rušení. Opakování světlých a tmavých oblastí na řádku odpovídá frekvenci pouhých 7,2 Hz, přesto bylo rušení odstraněno dolní propustí o limitní frekvenci 160 Hz. Frekvence tohoto rušení tedy byla nejspíše mnohem vyšší a výsledné pruhy vznikly *aliasingem* [44], tj. vhodným složením vzorkovací frekvence mikroskopu a frekvence rušícího signálu.

Obrázek 2.24 ukazuje úspěšné měření lokální vodivosti mikrokrystalického křemíku⁵ provedené sondou modelu č. 4. I v tomto případě zrna mikrokrystalického křemíku spočívala v tenké vrstvě amorfního křemíku, oproti kterému měla mírně vyšší vodivost. Výsledný vodivostní signál byl záporný, protože mezi hrot a vzorek bylo přivedeno napětí opačné polarity.

⁵Měření provedl Bc. Vít Hertl na Fyzikálním ústavu Akademie věd ČR.

Závěr

V rámci práce na bakalářském projektu byla navržena, vyrobena a úspěšně otestována sonda pro měření lokální elektrické vodivosti v poklepovém režimu AFM.

První část bakalářské práce pojednává o rozdělení měřicích technik mikroskopie atomárních sil. Podrobně se věnuje především poklepovému režimu AFM a měření lokální elektrické vodivosti. Závěr první části pojednává o sondách využívajících křemenných rezonátorů k rozkmitání hrotu pro dynamické metody měření.

Druhá část této práce sleduje postupný vývoj sondy. Jsou zde postupně popsány čtyři modely, z nichž každý přinesl určité zlepšení oproti předchozímu modelu. Samostatná sekce je věnována postupnému zdokonalování techniky elektrochemického leptání platino-iridiových hrotů pro sondy modelu č. 4 a také výrobě zkušebních vzorků pro měření lokální elektrické vodivosti v poklepovém režimu. Závěr druhé části shrnuje výsledky vodivostních měření provedených sondou modelu č. 4.

Limitujícím faktorem rozlišení, kterého sonda dosahuje, je ostrost hrotu. S použitými metodami elektrochemického leptání byl obvyklý dosažený vrcholový poloměr hrotu v řádu mikrometrů, přičemž příslušná literatura [35, 37] uvádí dosažitelný vrcholový poloměr až v řádu desítek nanometrů. V tomto směru se tedy nabízí případná další práce na projektu.

Výsledná sonda by kromě CAFM měla být použitelná i pro jiné metody vyžadující vodivý hrot připojený k měřicímu zařízení, například EFM či KPFM. Sonda umožňuje měřit topografii bez použití vnějších zařízení k detekci frekvenčního posunu díky použití křemenné ladičky. Navíc je vyrobena z materiálů umožňujících její použití v podmínkách ultravysokého vakua. Díky tomu je možné použít ji spolu s mikroskopem *LiteScope* v rastrovacím elektronovém mikroskopu.

Bibliografie

- [1] EMMRICH, Matthias et al.: Subatomic resolution force microscopy reveals internal structure and adsorption sites of small iron clusters. *Science* 348.6232, 2015, s. 308–311. ISSN: 0036-8075. DOI: [10.1126/science.aaa5329](https://doi.org/10.1126/science.aaa5329). URL: <http://science.sciencemag.org/content/348/6232/308>
- [2] MEYER, Ernst, Hans Josef HUG a Roland BENNEWITZ: *Scanning Probe Microscopy: The Lab on a Tip*. 1. vyd. Tiergartenstrasse 17: Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York, 2004. 210 s. ISBN: 978-3-662-09801-1. DOI: [10.1007/978-3-662-09801-1](https://doi.org/10.1007/978-3-662-09801-1)
- [3] VŮJTEK, Milan, Roman KUBÍNEK a Miroslav MAŠLÁŇ: *Nanoskopie*. 1. vyd. Univerzita Palackého v Olomouci, 2012. 122 s. ISBN: 978-80-244-3102-4. URL: <https://fyzika.upol.cz/cs/system/files/download/vujtek/nanoskopie.pdf>
- [4] Bruker AFM probes: *informace o produktu FMV probe*. [online]. [cit. 25. 1. 2018]. URL: <https://www.brukerafmprobes.com/p-3268-fmv.aspx>
- [5] MikroMasch USA: *informace o produktu XNC12/CR-AU BS*. [online]. [cit. 2. 2. 2018]. URL: <https://www.spmtips.com/AFM-Probe-XNC12-Cr-Au-BS>
- [6] PAN, Chengbin, Yuanyuan SHI, Fei HUI, Enric GRUSTAN-GUTIERREZ a Mario LANZA: History and Status of the CAFM. *Conductive Atomic Force Microscopy: Applications in Nanomaterials*, 2017. URL: https://application.wiley-vch.de/books/sample/3527340912_c01.pdf
- [7] PUTMAN, Constant A. J., Kees O. Van der WERF, Bart G. De GROOH, Niek F. Van HUSLT a Jan GREVE: Tapping mode atomic force microscopy in liquid. *Applied Physics Letters* 64.18, 1994, s. 2454–2456. DOI: [10.1063/1.111597](https://doi.org/10.1063/1.111597). URL: <https://doi.org/10.1063/1.111597>
- [8] SCHABERT, Frank A. a Jurgen P. RABE: Vertical dimension of hydrated biological samples in tapping mode scanning force microscopy. *Biophysical journal* 70.3, 1996, s. 1514–1520. DOI: [10.1016/S0006-3495\(96\)79713-8](https://doi.org/10.1016/S0006-3495(96)79713-8)
- [9] BINNIG, G., C. F. QUATE a Ch. GERBER: Atomic force microscope. *Physical review letters* 56, 9 břez. 1986. [online], s. 930–933. DOI: [10.1103/PhysRevLett.56.930](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.56.930). URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.56.930>
- [10] BINNIG, Gert a Heinrich ROHRER: Scanning tunneling microscopy. *Surface Science*, 126 1983. [online], s. 236–244. URL: <http://ai2-s2-pdfs.s3.amazonaws.com/7f39/0c7716f1af3c257811a417fd15acebee158f.pdf>

- [11] MIRONOV, Victor: *Fundamentals of Scanning Probe Microscopy*. Nizhniy Novgorod: The Russian Academy of Sciences, Institute for Physics of Microstructures, 2004. 97 s. URL: http://ipmras.ru/UserFiles/publications/mironov/Fundamentals_SPM.pdf
- [12] NanoAndMore: *AFM Probe Info: AFM Cantilever types*. [online]. [cit. 18. 2. 2018]. URL: <https://www.nanoandmore.com/USA/afm-cantilevers.php>
- [13] RUGAR, D., H. J. MAMIN a P. GUETHNER: Improved fiber-optic interferometer for atomic force microscopy. *Applied Physics Letters* 55.25, 1989, s. 2588–2590. DOI: [10.1063/1.101987](https://doi.org/10.1063/1.101987). URL: <https://doi.org/10.1063/1.101987>
- [14] SHIBA, Yuji, Takahito ONO, Kazuyuki MINAMI a Masayoshi ESASHI: Capacitive AFM probe for high speed imaging. *IEEE Transactions on Sensors and Micromachines* 118.12, 1998, s. 647–651
- [15] KHAN, Shahzad, Asif SABANOVIC a Ahmet OZCAN NERGIZ: Scaled bilateral teleoperation using discrete-time sliding-mode controller. *IEEE Transactions on Industrial Electronics* 56.9, 2009, s. 3609–3618
- [16] KITTEL, Charles: *Introduction To Solid State Physics*. 8th ed. John Wiley & sons Inc., 2005. 481 s. ISBN: 0-471-41526-X
- [17] ROGERS, B., L. MANNING, T. SULCHEK a J.D. ADAMS: Improving tapping mode atomic force microscopy with piezoelectric cantilevers. *Ultramicroscopy* 100.3, 2004. Proceedings of the Fifth International Conference on Scanning Probe Microscopy, Sensors and Nanostructures, s. 267–276. ISSN: 0304-3991. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ultramic.2004.01.016>. URL: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304399104000397>
- [18] PARK, Jeong Y, Sabine MAIER, Bas HENDRIKSEN a Miquel SALMERON: Sensing current and forces with SPM. *Materials today* 13.10, 2010, s. 38–45. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1369702110701851>
- [19] Park Systems: *Conductive AFM, Probing the Local Electronic Structure of a Sample's Surface*. [online] [cit. 26. 1. 2018]. URL: <http://www.parkafm.com/images/spmmodes/electrical/Conductive-AFM.pdf>
- [20] LANZA, M., I. AGUILERA, M. PORTI, M. NAFRIA a X. AYMERICH: *Improving the electrical performance of a CAFM for gate oxide reliability measurements. Electron Devices, 2009. CDE 2009. Spanish Conference on*. [online]. [cit. 25. 1. 2018]. IEEE. 2009, s. 234–237. DOI: [10.1109/SCED.2009.4800474](https://doi.org/10.1109/SCED.2009.4800474)
- [21] Nanosurf: *easyScan 2 STM operating instructions, version 2.2*. [online] [cit. 9. 4. 2018]. URL: <https://sites.ifi.unicamp.br/lamult/files/2012/03/easyScan-2-STM-Operating-Instructions.pdf>
- [22] Katalog produktů NanoWorld AG: *Sonda CDT-NCLR*. [online] [cit. 1. 2. 2018]. URL: <http://www.nanoworld.com/pointprobe-conductive-diamond-coated-tapping-mode-afm-tip-cdt-nclr>
- [23] Rocky Mountain Nanotechnology LLC. [online] [cit. 26. 1. 2018]. URL: <http://rmnano.com/index.html>

- [24] KRAUSE, Oliver: *Fabrication and Reliability of Conductive AFM Probes*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2017, s. 29–44. ISBN: 9783527699773. DOI: [10.1002/9783527699773.ch2](https://doi.org/10.1002/9783527699773.ch2). URL: <http://dx.doi.org/10.1002/9783527699773.ch2>
- [25] LANZA, M. et al.: Graphene-Coated Atomic Force Microscope Tips for Reliable Nanoscale Electrical Characterization. *Advanced Materials* 25.10, břez. 2013, s. 1440–1444. ISSN: 1521-4095. DOI: [10.1002/adma.201204380](https://doi.org/10.1002/adma.201204380). URL: <http://https://doi.org/10.1002/adma.201204380>
- [26] ZHONG, Q., D. INNISS, K. KJOLLER a V.B. ELINGS: Fractured polymer/silica fiber surface studied by tapping mode atomic force microscopy. *Surface Science* 290, 1993, s. L688–L692. ISSN: 0039-6028. URL: [https://doi.org/10.1016/0039-6028\(93\)90582-5](https://doi.org/10.1016/0039-6028(93)90582-5)
- [27] KLINOV, D. a S. MAGONOV: True molecular resolution in tapping-mode atomic force microscopy with high-resolution probes. *Applied Physics Letters* 84.14, 2004. URL: <https://doi.org/10.1063/1.1697629>
- [28] LOMBARDI, Michael: The Accuracy & Stability of Quartz Watches. *Horological journal* 150.2, 2008, s. 57–59. URL: <http://historystudent.org/omeka/files/original/824784e4354ad59574acf5e82acef2c9.pdf>
- [29] FRIEDT, J. M. a É. CARRY: Introduction to the quartz tuning fork. *American Journal of Physics* 75.5, 2007, s. 415–422. DOI: [10.1119/1.2711826](https://doi.org/10.1119/1.2711826). URL: <https://doi.org/10.1119/1.2711826>
- [30] Nanonis GmbH: *Piezoelectric Quartz Tuning Forks for Scanning Probe Microscopy*. [online] [cit. 3. 2. 2018]. 2005. URL: <http://www.specs-zurich.com/upload/cms/user/TF2.pdf>
- [31] RP Photonics Consulting GmbH a Dr. Rüdiger PASCHOTTA: *RP Photonics Encyclopedia*. [online] [cit. 1. 2. 2018]. URL: https://www.rp-photonics.com/q_factor.html
- [32] GIESSIBL, Franz J.: Atomic resolution on Si(111)-(7×7) by noncontact atomic force microscopy with a force sensor based on a quartz tuning fork. *Applied Physics Letters* 76.11, 2000, s. 1470–1472. DOI: [10.1063/1.126067](https://doi.org/10.1063/1.126067). URL: <https://doi.org/10.1063/1.126067>
- [33] GIESSIBL, Franz J., Florian PIELMEIER, Toyooki EGUCHI, Toshu AN a Yukio HASEGAWA: Comparison of force sensors for atomic force microscopy based on quartz tuning forks and length-extensional resonators. *Phys. Rev. B* 84, 12 zář. 2011, s. 125409. DOI: [10.1103/PhysRevB.84.125409](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.84.125409). URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.84.125409>
- [34] AKIYAMA, T., U. STAUFER a N. F. de ROOIJ: Self-sensing and self-actuating probe based on quartz tuning fork combined with microfabricated cantilever for dynamic mode atomic force microscopy. *Applied Surface Science* 210, 2003, s. 18–21. DOI: [10.1016/S0169-4332\(02\)01471-X](https://doi.org/10.1016/S0169-4332(02)01471-X). URL: <https://doi.org/10.1063/1.111597>

- [35] MORÁN-MEZA, José A. et al.: Reverse electrochemical etching method for fabricating ultra-sharp platinum/iridium tips for combined scanning tunneling microscope/ atomic force microscope based on a quartz tuning fork. *Current Applied Physics* 15, 2015, s. 1015–1021. ISSN: 1567-1739. URL: <https://hal-cea.archives-ouvertes.fr/cea-01273519>
- [36] HIDA, H. et al.: Fabrication of a quartz tuning-fork probe with a sharp tip for AFM systems. *Sensors and Actuators A: Physical* 148.1, 2008, s. 311–318. ISSN: 0924-4247. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.sna.2008.08.021>. URL: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0924424708004627>
- [37] LIBIOULLE, L., Y. Houbion a J. M. Gilles: Very sharp platinum tips for scanning tunneling microscopy. *Review of Scientific Instruments* 66.1, 1995, s. 97–100. DOI: [10.1063/1.1146153](https://doi.org/10.1063/1.1146153). URL: <https://doi.org/10.1063/1.1146153>
- [38] KUPPER, M.: *Very sharp platinum tips by electrochemical etching*. [bakalářská práce]. Gratz University of Technology, Institute of Solid State Physics, 2012. 21 s. 21 s. Vedoucí bakalářské práce Univ.-Prof. Ph.D. Peter Hadley
- [39] FOLEY, Dan: Finding a Safe, Efficient Method of Producing High Quality, Non-corrosive Scanning Probe Tips for Scanning Tunneling Microscopes. *Inquiry Journal* 7, 2011. [online]. URL: https://scholars.unh.edu/inquiry_2011/7
- [40] URBÁNEK, I.: *Modernizace aparatury IBAD*. [diplomová práce]. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2008. 69 s. 69 s. Vedoucí diplomové práce doc. RNDr. Jiří Spousta, Ph.D
- [41] Ústav fyzikálního inženýrství FSI VUT v Brně: *Laboratoř pro depozici vrstev s užitím iontových svazků (IBAD) a leptání iontovými svazky*. [online]. [cit. 22. 4. 2018]. URL: <http://physics.fme.vutbr.cz/ufi.php?Action=0&Id=1425>
- [42] ALBRECHT, T. R., P. GRÜTTER, D. HORNE a D. RUGAR: Frequency modulation detection using high-Q cantilevers for enhanced force microscope sensitivity. *Journal of Applied Physics* 69.2, 1991, s. 668–673. DOI: [10.1063/1.347347](https://doi.org/10.1063/1.347347). eprint: <https://doi.org/10.1063/1.347347>. URL: <https://doi.org/10.1063/1.347347>
- [43] VEVERKA, D.: *Aktivní filtry RC realizované v technologii CMOS*. [bakalářská práce]. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií., 2012. 47 s. 47 s. Vedoucí bakalářské práce doc. Ing. Jiří Háze, Ph.D.
- [44] LAVRY, Dan, Lavry Engineering: *Sampling, Oversampling, Imaging and Aliasing - a basic tutorial*. [online] [cit. 14. 4. 2018]. URL: <http://lavryengineering.com/pdfs/lavry-sampling-oversampling-imaging-aliasing.pdf>

Seznam zkratek

| | |
|---------------------|--|
| AFM | Atomic Force Microscopy – Mikroskopie atomárních sil |
| CAFM | Conductivity Magnetic Force Microscopy – Vodivostní mikroskopie atomárních sil |
| CEITEC | Central European Institute of Technology – Středoevropský technologický institut |
| EFM | Electrostatic Force Microscopy – Mikroskopie elektrostatické síly |
| FFM | Friction Force Microscopy – Mikroskopie třecí síly |
| FIB | Focused Ion Beam – Fokusovaný iontový svazek |
| FSI | Fakulta strojního inženýrství |
| IBAD | Ion Beam Assisted Deposition – Depozice s asistujícím iontovým svazkem |
| KPFM | Kelvin Probe Force Microscopy – Mikroskopie Kelvinovou sondou |
| PLL | Phase Locked Loop – Fázový závěs |
| SCM | Scanning Capacitance Microscopy – Rastrovací kapacitní mikroskopie |
| SEM | Scanning Electron Microscope – Rastrovací elektronový mikroskop |
| SPM | Scanning Probe Microscopy – Mikroskopie rastrující sondou |
| STM | Scanning Tunneling Microscopy – Rastrovací tunelová mikroskopie |
| VUT | Vysoké učení technické |