



# VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

## FAKULTA STROJNÍHO INŽENÝRSTVÍ

FACULTY OF MECHANICAL ENGINEERING

## ÚSTAV FYZIKÁLNÍHO INŽENÝRSTVÍ

INSTITUTE OF PHYSICAL ENGINEERING

## APLIKACE KORELATIVNÍ AFM/SEM MIKROSKOPIE

APPLICATION OF CORRELATIVE AFM/SEM MICROSCOPY

### DIPLOMOVÁ PRÁCE

MASTER'S THESIS

### AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Bc. Veronika Hegrová

### VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Ing. Martin Konečný

BRNO 2019



# Zadání diplomové práce

Ústav: Ústav fyzikálního inženýrství  
Studentka: **Bc. Veronika Hegrová**  
Studijní program: Aplikované vědy v inženýrství  
Studijní obor: Fyzikální inženýrství a nanotechnologie  
Vedoucí práce: **Ing. Martin Konečný**  
Akademický rok: 2018/19

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 diplomové práce:

## Aplikace korelativní AFM/SEM mikroskopie

### Stručná charakteristika problematiky úkolu:

Elektronová mikroskopie a mikroskopie atomárních sil jsou v oblasti nanověd klíčovými technikami umožňujícími zobrazení a analýzu povrchů s rozlišením v řádu nanometrů. Vzhledem k rozdílným fyzikálním principům zobrazení je pro celou řadu aplikací výhodné použití obou technik. Integrace obou mikroskopických technik v jednom zařízení pak představuje usnadnění a urychlení celého procesu analýzy. Navíc tato integrace umožňuje kombinovat další přidružené techniky jako modifikace povrchu pomocí fokusovaného iontového svazku, elektronovým/iontovým svazkem řízená depozice, materiálová analýza založená na detekci rentgenového záření či elektrostatická, vodivostní a magnetická silová mikroskopie atd. Cílem této diplomové práce je návrh a vývoj nových aplikací mikroskopu atomárních sil Litescope, který byl navržen pro simultánní měření uvnitř elektronového mikroskopu, kdy lze analýzu zkoumaného povrchu provádět oběma mikroskopy současně.

### Cíle diplomové práce:

1. Provedte literární rešerši uvedené problematiky.
2. Navrhněte a provedte vhodná aplikační měření demonstrující výhody korelativního měření pomocí mikroskopu atomárních sil a elektronového mikroskopu. Aplikace by měly být vybírány především z oblasti nanověd a materiálových věd.
3. Zvažte a vyzkoušejte i využitelnost ostatních přidružených technik při analýze vybraných vzorků (FIB, EDX).

**Seznam doporučené literatury:**

MEYER, E., et al.: Scanning Probe Microscopy – The Lab on a Tip. Berlin: Springer Verlag, 2007, p. 223. ISBN 3-540-43180-2

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

Termín odevzdání diplomové práce je stanoven časovým plánem akademického roku 2018/19

V Brně, dne

L. S.

---

prof. RNDr. Tomáš Šíkola, CSc.  
ředitel ústavu

---

doc. Ing. Jaroslav Katolický, Ph.D.  
děkan fakulty

### **Abstrakt**

Tato práce se zabývá využitím korelativní sondové a elektronové mikroskopie. Měření bylo provedeno pomocí atomárního silového mikroskopu LiteScope navrženého speciálně ke kombinaci s elektronovými mikroskopy. Výhody korelativního AFM/SEM zobrazení jsou demonstrovány na vybraných vzorcích z oblasti nanotechnologií a materiálových věd. Možné aplikační využití korelativního AFM/SEM zobrazení bylo navrženo a následně realizováno zejména v případě nízkodimenzionálních struktur a tenkých vrstev. Dále se tato práce věnuje možnosti kombinace korelativní AFM/SEM mikroskopie s dalšími integrovanými metodami elektronového mikroskopu jako technikou fokusovaného iontového svazku a rentgenovou spektroskopií.

### **Abstract**

This thesis is dealing with application of Correlative Probe and Electron Microscopy. All measurements were carried out by atomic force microscope LiteScope which is designed especially to be combined with electron microscopes. Advantages of Correlative AFM/SEM Microscopy are demonstrated on selected samples from field of nanotechnology and material science. Application of the correlative imaging was proposed and then realized particularly in case of low-dimensional structures and thin films. Further, this thesis deals with the possibility of combining Correlative AFM/SEM Microscopy with other integrated techniques of an electron microscope such as Focused Ion Beam and Energy Dispersive X-rays Spectroscopy.

### **Klíčová slova**

AFM, SEM, korelativní AFM/SEM mikroskopie, LiteScope, FIB, EDX, EBL, nanodrát, grafen, WSe<sub>2</sub>, tenké vrstvy, suchý transfer

### **Keywords**

AFM, SEM, Correlative AFM/SEM Microscopy, LiteScope, FIB, EDX, EBL, nanowire, graphene, WSe<sub>2</sub>, thin films, dry transfer

HEGROVÁ, V. *Aplikace korelativní AFM/SEM mikroskopie*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2019. 64 s. Vedoucí: Ing. Martin Konečný.



Prohlašuji, že svou diplomovou práci na téma „Aplikace korelativní AFM/SEM mikroskopie“ jsem vypracovala samostatně pod vedením vedoucího diplomové práce a s použitím odborné literatury a dalších informačních zdrojů, které jsou všechny citovány v práci a uvedeny v seznamu literatury na konci práce.

V Brně dne .....

.....

(podpis autora)





## PODĚKOVÁNÍ

Ráda bych na tomto místě poděkovala Ing. Martinu Konečnému za mnoho cenných rad během měření experimentů, za odborné vedení a korektury v průběhu psaní této práce. Děkuji Prof. Dr. Armandu Rastellimu a Dr. Javieru Martín Sánchezovi za odborné vedení přípravy vzorku během erasmového pobytu na JKU v Linci. Děkuji Ing. Vojtěchu Švarcovi a Ing. Jakubu Piastkovi za pomoc během přípravy grafenového zařízení, Ing. Zdeňku Nováčkovi, PhD. a Ing. Veronice Novotné za podporu a rychlé odpovědi v průběhu korelativního měření. Dále bych chtěla poděkovat společnosti NenoVision za umožnění měření s mikroskopem LiteScope. V neposlední řadě bych ráda poděkovala své rodině a přátelům za podporu během studia.

Část práce byla provedena za podpory výzkumné infrastruktury CEITEC Nano (ID LM2015041, MŠMT, 2016-2019), CEITEC Vysoké učení technické v Brně a projektu TAČR Vývoj aplikací SPM vhodný pro korelativní mikroskopii (ID TJ01000434).

Bc. Veronika Hegrová



# Obsah

Úvod	1
<b>1 Mikroskopie atomárních sil</b>	<b>3</b>
1.1 Princip AFM	3
1.2 Pracovní módy AFM	4
1.2.1 Kontaktní mód	4
1.2.2 Bezkontaktní mód	5
1.2.3 Pokleповý mód	6
1.3 AFM sondy	6
1.3.1 Sondy detekované laserovým svazkem	6
1.3.2 Samo-snímáací sondy	7
1.3.3 Akiyama sonda	8
<b>2 AFM v kombinaci s dalšími technikami</b>	<b>11</b>
2.1 Optická mikroskopie	11
2.2 Ramanova spektroskopie	12
2.3 Rastrovací elektronová mikroskopie	14
2.4 Přidružené techniky SEM	16
<b>3 Mikroskop LiteScope</b>	<b>19</b>
3.1 Výhody korelování AFM/SEM zobrazení	20
3.2 Instalace mikroskopu LiteScope do mikroskopu LYRA3 Tescan	20
<b>4 Aplikace mikroskopu LiteScope v nanovědách</b>	<b>23</b>
4.1 Jednorozměrné materiály – nanodráty	23
4.2 Dvourozměrné materiály	25
4.2.1 Grafen na karbidu křemíku	25
4.2.2 Grafen na měděné fólii	26
4.2.3 Selenid wolframičitý (WSe <sub>2</sub> ) na křemíkových nanopilířích	29
4.2.4 Grafenové zařízení – struktura <i>Hall bar</i>	31
4.3 Zkoumání povrchu tenkých vrstev	33
4.3.1 Nitrid galia (GaN)	34
4.3.2 Ferit bismutu (BiFeO <sub>3</sub> )	35
4.3.3 Methylamonný jodid (MAPbI <sub>3</sub> )	36
4.4 Přidružené techniky	38
4.4.1 Modifikace teluridu kademnatého (CdTe) metodou FIB	38
4.4.2 Ostření hrotu metodou FIB	40
4.4.3 Využití metody EDX k charakterizaci SMD kondenzátoru	41
<b>5 Příprava struktur pro měření korelativní mikroskopii</b>	<b>45</b>
5.1 Příprava selenidu wolframičitého na nanopilířích	45
5.2 Příprava grafenové struktury <i>Hall bar</i>	47
<b>Závěr</b>	<b>51</b>

*OBSAH*

Seznam použité literatury 53

Seznam použitých zkratk 63

# Úvod

S miniaturizací v elektrotechnickém průmyslu dochází k prudkému technologickému pokroku také v oblasti mikroskopie, pomocí níž se jednotlivé elektrické komponenty vyrábí a charakterizují. Stále vyšší nároky na mikroskopii vedou ke zlepšení dosavadních přístrojů a vývoji nových typů mikroskopů. V dnešní době je také často zkoumána možnost kombinování více technik dohromady. Tím se zvyšuje efektivita i rychlost analýzy. Některé techniky se dokonce výhodně doplňují, proto je možné zdokonalit identifikaci jednotlivých vlastností měřeného vzorku. V případě atomární silové mikroskopie (AFM) mezi takové techniky patří například optická mikroskopie [1], Ramanova spektroskopie [2] nebo rastrovací elektronová mikroskopie (SEM) [3, 4]. Pro zjednodušení a urychlení analýzy je snahou implementace více technik do jednoho zařízení. Tím totiž odpadá nutnost několikanásobného hledání zkoumané oblasti, manipulace se vzorkem při přesunu do jiného zařízení a tedy i ovlivnění vzorku vnějšími podmínkami.

Cílem této diplomové práce je demonstrovat výhody korelativní sondové a elektronové mikroskopie [4], navrhnout její možné aplikační využití v nanovědách a následně je realizovat na vhodném vzorku. Korelativní AFM/SEM mikroskopie je v této práci předvedena atomárním silovým mikroskopem LiteScope firmy NenoVision, který je navržený ke snadné a rychlé instalaci do rastrovacího elektronového mikroskopu. Metody AFM i SEM jsou rastrovací techniky, které obě měří povrchové vlastnosti zkoumaného vzorku, avšak každá jiným způsobem. To s sebou nese řadu výhod vyplývajících z principu samotného měření jednotlivých technik. Jestliže je navíc jedna metoda implementována do druhé, je možné docílit současného měření ze stejného místa a ve stejném čase. Tím je možné propojit materiálové a topografické charakteristiky vzorku. Instalací tohoto mikroskopu navíc není nijak omezena funkčnost dalších přidružených technik elektronového mikroskopu jako například mikroskopie fokusovaným iontovým svazkem nebo rentgenová spektroskopie. Proto lze tyto metody také využít ať už k přípravě, nebo k charakterizaci zkoumané struktury. Výhody a aplikace mikroskopu LiteScope jsou demonstrovány na vybraných typech vzorků z oblasti nanověd a materiálových věd.

Tato práce je rozdělena do pěti kapitol. První dvě kapitoly se zabývají principem atomární silové mikroskopie a různými technikami k ní komplementární. Třetí kapitola je speciálně věnována mikroskopu LiteScope, jeho výhodám a instalaci do elektronového mikroskopu. Čtvrtá kapitola obsahuje realizovanou aplikační měření korelativní AFM/SEM mikroskopie, která byla navržena za účelem ověření kombinovatelnosti a výhod současného měření. Poslední kapitola pak slouží jako dodatek k přípravě vzorků, které byly speciálně navrženy a připraveny pro měření korelativní AFM/SEM mikroskopii v rámci této práce.



# 1. Mikroskopie atomárních sil

Mikroskopie atomárních sil (AFM – *Atomic Force Microscopy*) se řadí do skupiny rastrovacích sondových mikroskopů (SPM – *Scanning Probe Microscopy*). Společným rysem těchto technik je způsob zobrazení vzorku mikroskopickou sondou rastrující po povrchu zkoumané oblasti. První mikroskop atomárních sil využívající sondu pro měření topografie povrchu byl zkonstruován v roce 1986 G. Binnigem a spol. [5]. Úspěch si získává díky variabilitě prostředí [6, 7], ve kterém lze měřit – na vzduchu, ve vakuu, ale také v kapalinách. Navíc je možné měřit vodivé i nevodivé vzorky [9]. Výhodou je také komerční dostupnost celé řady typů sond [8], které jsou vhodné pro rutinní měření i speciální aplikace. Sonda se skládá z ostrého hrotu umístěného na konci pružného raménka, případně na konci křemenné vidličky. Pohyb raménka zaznamenává detekční systém a převádí signál na 3D topografickou mapu vzorku, který může. Více o principu AFM a sondách pojednávají následující sekce.

## 1.1. Princip AFM

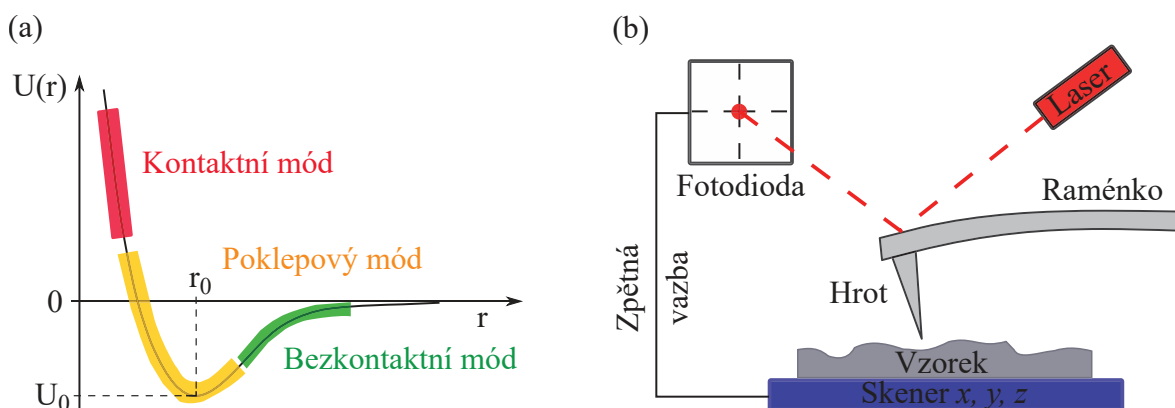
Základem pro měření topografie s nanometrovým rozlišením je měření interaktivní síly mezi speciální sondou a povrchem vzorku. Sondy jsou nejčastěji vyrobeny z elastického raménka (nosníku) s ostrým hrotem na jeho volném konci. Jestliže je hrot přiveden do blízkosti povrchu vzorku, dochází díky působení sil mezi hrotem a vzorkem k ohybu raménka [10]. Toto silové působení lze v přiblížení dobře popsat Lennard-Jonesovým potenciálem

$$U(r) = U_0 \left\{ -2 \left( \frac{r_0}{r} \right)^6 + \left( \frac{r_0}{r} \right)^{12} \right\}, \quad (1.1)$$

kde  $U_0$  představuje hloubku potenciálové bariéry a  $r_0$  vzdálenost s minimálním potenciálem. V závislosti na vzdálenosti  $r$  hrotu a povrchu vzorku je možné jejich interakci kvalitativně rozložit na dvě síly. První člen rovnice 1.1 představuje potenciál přitažlivé Van der Waalovy síly způsobené dipól-dipólovou interakcí a druhý člen odpudivé síly související s Pauliho vylučovacím principem [10]. Vzhledem k různým mocninám  $r$  jednotlivých členů rovnice převládá ve větších vzdálenostech hrotu od vzorku přitažlivá síla, v blízkých vzdálenostech naopak odpudivá. Graf Lennard-Jonesova potenciálu je znázorněn na obrázku 1.1 (a).

Mezi hrotem a vzorkem působí také kapilární, elektrické, chemické a magnetické síly [7]. Tyto síly se dají detekovat i odděleně při měření charakteristik zkoumaného materiálu pomocí elektrostatické silové mikroskopie (EFM – *Electric Force Microscopy*), vodivostní atomární silové mikroskopie (cAFM – *conductive Atomic Force Microscopy*), Kelvinovy silové mikroskopie (KPFM – *Kelvin Probe Force Microscopy*) nebo magnetické silové mikroskopie (MFM – *Magnetic Force Microscopy*) [7, 11, 12, 13].

## 1.2. PRACOVNÍ MÓDY AFM



**Obrázek 1.1:** (a) Graf Lennard-Jonesův potenciálu, který závisí na vzdálenosti hrotu od vzorku a podle ní se dělí módy AFM na kontaktní, bezkontaktní a pokleповý. (b) Schéma klasického měření AFM. Převzato a upraveno z [10].

V průběhu rastrování hrotu po povrchu vzorku je ohyb raménka nejčastěji snímán pomocí laserového svazku, který se po dopadu na nosník ze strany odvrácené od vzorku odráží na světelný detektor (viz obrázek 1.1 (b)). Jako detektor se nejčastěji používá čtyřkvadrantová fotodioda, která převádí dopadající světlo laserového svazku na fotoproud. Porovnáním hodnot generovaného proudu v jednotlivých kvadrantech lze určit vertikální průhyb a torzi raménka působením kolmých a laterálních sil. V závislosti na detekovaném signálu fotodiodou je pohybováno piezoskennerem ve směru  $z$  okruhem zpětné vazby k udržení konstantní síly mezi hrotem a vzorkem. Tento pohyb piezoskenneru je v  $z$ -souřadnici snímán v každém bodě rastru a vytváří se tak 3D obraz topografie povrchu.

## 1.2. Pracovní módy AFM

Samotné měření AFM může být provedeno různými technikami a postupy. Nejzákladnější dělení AFM je na statické a dynamické [14]. Každá metoda detekuje silové působení raménka sondy jiným způsobem. Statická metoda měří sílu působící na hrot jako deformaci pružného raménka, zatímco dynamická metoda měří působení síly jako změnu amplitudy a frekvence kmitů raménka [14]. V závislosti na poloze hrotu vzhledem k povrchu vzorku se dále rozlišuje kontaktní, bezkontaktní a pokleповý mód AFM, viz obrázek 1.1.

### 1.2.1. Kontaktní mód

V kontaktním neboli kvazi-statickém módu je hrot přiveden přímo do kontaktu s povrchem vzorku. Interakční, převážně odpudivé síly jsou kompenzovány ohybem raménka, které má obvykle malou tuhost  $k$  (desetiny N/m) [15] pro dosažení vyšší citlivosti. Velikost pružné síly raménka, tedy i síly působící mezi hrotem a vzorkem, je úměrná statickému průhybu podle vztahu

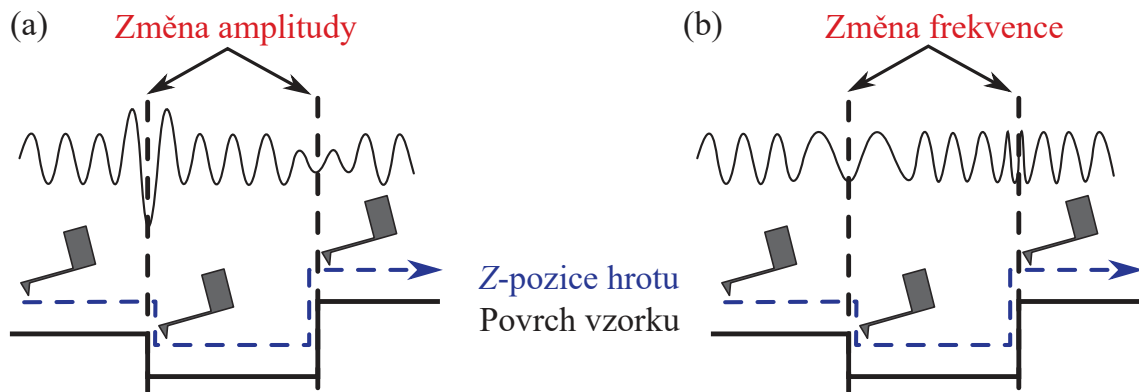
$$F = k \cdot \Delta z, \quad (1.2)$$



kde  $z$  je vertikální ohyb raménka. Tato pružná síla je relativně velká (až  $10^{-6}$  N) [11], proto se kontaktní mód využívá k rychlému měření drsných vzorků s vysokým výškovým rozlišením. Nevýhodou je však možné poškození (poškrábání) vzorku v důsledku působení laterálních sil a kontaminace hrotu při měření měkkých vzorků.

### 1.2.2. Bezkontaktní mód

V bezkontaktním módu se jako silový senzor využívá raménko s tuhostí (20 – 100) N/m kmitající na své rezonanční frekvenci v jednotkách nanometrů nad povrchem vzorku [6, 11]. Princip bezkontaktního měření je založen na působení slabých přitažlivých sil (okolo  $10^{-12}$  N) [9, 11], které ovlivňují frekvenci a amplitudu kmitů. Existují dva způsoby, jak kompenzovat působení sil měnících se vlivem členitosti povrchu – amplitudovou (AM) a frekvenční modulací (FM) [16], viz obrázek 1.2. AM režim udržuje pomocí zpětné vazby konstantní amplitudu kmitů regulováním vzdálenosti hrotu od povrchu vzorku. FM režim přímo detekuje změnu rezonanční frekvence raménka a pomocí fázového závěsu (PLL – *Phase Locked Loop*) moduluje budicí signál tak, že raménko stále kmitá na stejné rezonanční frekvenci. Protože se hrot nedotýká povrchu vzorku, je bezkontaktní mód šetrnější než kontaktní a používá se pro měření pružných a měkkých vzorků [9, 11]. Protože jsou však laterální i vertikální síly velmi slabé, raménko rastruje pomaleji, s nižším rozlišením [10] a malou stabilitou (vliv adsorbované vody na povrchu navíc může způsobit přechod do kontaktu). Tyto limity snižuje bezkontaktní měření ve vakuu [11], které lze realizovat jen ve FM režimu. V AM režimu totiž dochází ve vakuu k příliš pomalému útlumu amplitudy.



**Obrázek 1.2:** Schéma bezkontaktního módu. (a) Amplitudová modulace udržuje konstantní frekvenci a mění se amplituda kmitů raménka. (b) Frekvenční modulace udržuje konstantní amplitudu za změny rezonanční frekvence kmitů v důsledku drsnosti povrchu. Převzato a upraveno z [17].

### 1.3. AFM SONDY

#### 1.2.3. Pokleповý mód

Pro měření v pokleповém neboli semi-kontaktním módu se používá sonda s tuhostí  $(2 - 50) \text{ N/m}$ , na niž působí slabé odpudivé i přitažlivé síly ( $10^{-12} \text{ N}$ ) [11]. Hrot je udržován ve větší vzdálenosti od vzorku takové, že se během kmitání raménka s amplitudou  $(20 - 200) \text{ nm}$  [6, 11] přerušovaně dotýká povrchu. Díky nižším laterálním a kapilárním silám je tento mód stabilní, šetrný ke vzorku i hrotu a dosahuje vysokého rozlišení. V současnosti je tak nejužívanějším módem právě pokleповý mód.

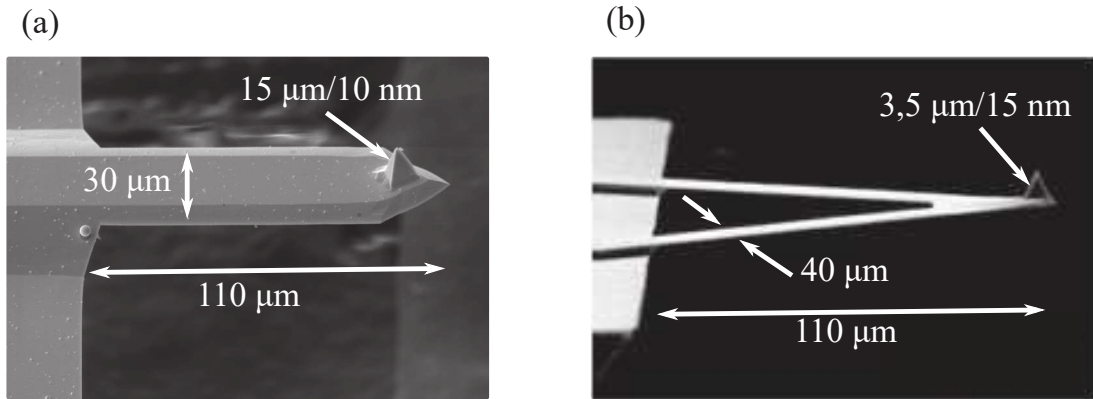
### 1.3. AFM sondy

Jedním z klíčových faktorů k detekci kvalitní 3D topografie je tvar a složení AFM sondy. Sonda se obvykle skládá z nosníku a hrotu. Nosník musí být dostatečně stabilní a citlivý na ohyb [18, 19], tzn. mající tuhost nízkou ve vertikálním a vysokou v laterálním směru, vysokou rezonanční frekvenci a být co nejmenších rozměrů. Hrot obecně nemusí být vodivý, důležitý je jeho malý průměr ( $10 \text{ nm}$  a méně) [11]. Existuje mnoho různých druhů AFM sond [8] podle typu použití a detekce. Hrot může být speciálně modifikován například pro měření interakcí molekul v biologii [6], nebo pokoven pro měření elektrických a magnetických vlastností vzorku [20, 21]. V závislosti na způsobu detekce ohybu nosníku se sondy rozlišují na detekované laserovým svazkem a „samo-snímáčí“ (*self-sensing*) sondy.

#### 1.3.1. Sondy detekované laserovým svazkem

V současnosti nejrozšířenějším typem jsou sondy detekující interakci hrotu se vzorkem s využitím laserového svazku [11, 7], viz obrázek 1.1 (b). Ohyb nosníku se měří odrazem laserového světla na čtyřkvadrantovou fotodiodu [10], viz poslední odstavec sekce 1.1. Nejjednodušším modelem sondy je obdélníkový nosník (většinou křemíkový s vrstvou  $\text{SiO}_2$ ) s hrotem na jednom z volných konců [22, 23]. Z počátku byl jako hrot používán zaostřený kousek diamantu [18, 24, 25], avšak lepšího rozlišení a stability se dosahuje při výrobě hrotu i nosníku ze stejného materiálu [26, 27]. Kvalita měření závisí zejména na tvaru a rozměrech hrotu, který je možné vyrábět z různých materiálů (například  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ,  $\text{SiO}_2$ , Si) přímo [27], nebo nepřímo [26]. V případě nepřímé metody je hrot během výroby orientován do substrátu a nelze jej efektivně tvarovat. Výhodnější je tedy použití přímé metody. Křemíkový hrot směřující ven ze substrátu může být leptán do tvaru pyramidy, kuželu, nebo čtyřstěnu [9].

Tyto nosníky jsou dnes komerčně vyráběné v obdélníkovém (obrázek 1.3 (a)) a trojúhelníkovém (obrázek 1.3 (b)) tvaru s koncovým poloměrem hrotu okolo  $10 \text{ nm}$ , je však možné dosáhnout poloměru i  $2 \text{ nm}$  [23, 28].



**Obrázek 1.3:** Různý tvar nosníků s hrotem včetně rozměrů sondy. (a) Obdélníkový nosník s průměrem hrotu maximálně 10 nm zobrazený elektronovým mikroskopem pod úhlem 45°. (b) Trojúhelníkový s průměrem hrotu maximálně 15 nm. Převzato a upraveno z [21].

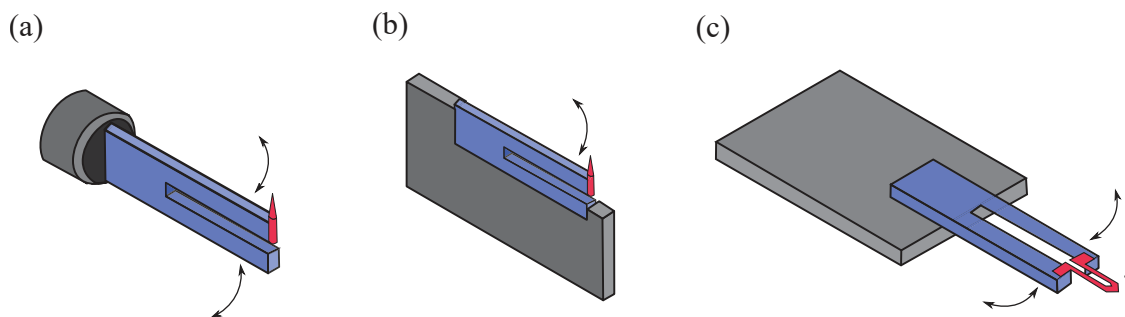
### 1.3.2. Samo-snímací sondy

Odlíšný způsob detekce využívají „samo-snímací“ (*self-sensing*) a „samo-budící“ (*self-actuating*) sondy. Tyto sondy se používají jak ve statickém, tak i v dynamickém módu a nevyužívají žádný optický, nebo mechanický detekční systém. Snímání interakce hrotu s povrchem vzorku probíhá pouze elektricky, proto jsou vhodné pro měření ve vakuu nebo za nízkých teplot [19, 29, 30]. Samo-snímací sondy se často používají pro měření s větším počtem sond najednou nebo v prostředí, kde je nemožné použít laserový svazek (nemožný průchod nebo nežádoucí účinky působením laserového paprsku) [28]. Dělí se podle principu fungování na piezorezistivní a piezoelektrické sondy [29].

Sondy s piezorezistivním elementem měří interakci mezi hrotem a vzorkem jako změnu odporu pomocí Wheatsonova můstku [19] a obvykle se používají ve FM režimu. Malá tloušťka nosníku navíc umožňuje kombinovat nízkou tuhost (okolo 0,5 N/m) a vysokou hodnotu rezonanční frekvence. Piezoelektrické sondy neboli sondy s rezonátorem se skládají z křemenné ladicí vidličky a hrotu. Ladicí vidlička je elektrickým střídavým napětím rozkmitávána na rezonanční frekvenci a zároveň funguje jako detektor [28]. Výhodou plynoucí z geometrie ladičky je velký rozdíl mezi rezonanční frekvencí a první harmonickou frekvencí, již lze proto snadno odfiltrovat.

Podle geometrie a principu kmitání hrotu lze rozlišit tři základní typy kmitající ladičky – volně kmitající ladička [30, 31], qPlus senzor [32] a sonda Akiyama [30, 33]. Volně kmitající ladička (obrázek 1.4 (a)) má hrot připevněn na jednom rameni vidličky, proto je hrot obvykle velmi lehký, nebo je nutné přidat obdobnou váhu na volné rameno. Oproti tomu qPlus senzor (obrázek 1.4 (b)) má volné rameno vnořené do nosného prvku, takže hrot může být těžší nebo silněji interagovat se vzorkem. V případě hrotu připojeného k oběma ramenům ladičky (obrázek 1.4 (c)) se jedná o konfiguraci používanou například u komerčně dostupné Akiyama sondy.

### 1.3. AFM SONDY



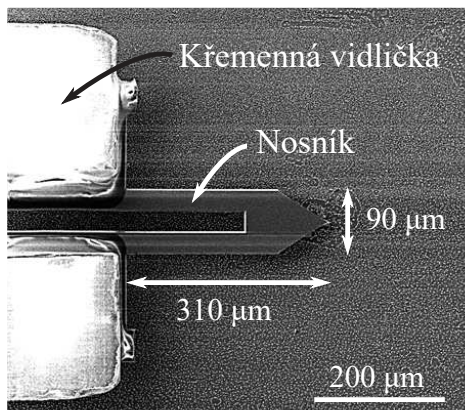
**Obrázek 1.4:** Různé typy sond s rezonátorem. Šipkami je schematicky znázorněn pohyb hrotu při měření. (a) Volně kmitající ladička s hrotem upevněným na jednom volném rameni, (b) qPlus senzor a (c) Akiyama sonda. Převzato a upraveno z [34].

#### 1.3.3. Akiyama sonda

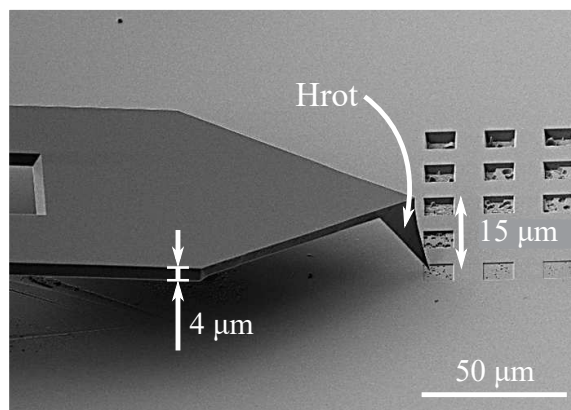
Akiyama sonda se skládá z křemenné ladicí vidličky a nosníku tvaru U s monolitickým hrotem, viz obrázek 1.5 s rozměry sondy. Ramena nosníku jsou připevněna ke špičkám obou ramen ladicí vidličky, která slouží k rozkmitání a snímání oscilací nosníku [34]. Přiložené střídavé napětí deformuje ramena vidličky „od sebe“ a „k sobě“, což rozkmitává nosník s hrotem nahoru a dolů (od a ke vzorku) na rezonanční frekvenci ladicí vidličky, viz obrázek 1.4 (c). Interakcí hrotu se vzorkem se mění rezonanční vlastnosti (rezonanční frekvence, fáze a amplituda oscilací), které jsou zaznamenávány měřením elektrické impedance vidličky. Zatímco ladicí vidlička slouží jako senzor silových oscilací, tuhost celé sondy určuje nosník [33]. Výběrem materiálu nosníku tak lze nastavit tuhost sondy od  $0,1 \text{ N/m}$  v případě  $\text{Si}_3\text{N}_4$  sondy až po  $319 \text{ N/m}$  pro křemíkové sondy [33]. Kromě geometrie sondy je výhodou pro měření různých druhů vzorků i její velikost. Akiyama sonda je přibližně  $3 \text{ mm}$  dlouhá a pětikrát užší, proto je možné měřit AFM na špatně dostupných místech vzorku, jako například uvnitř „výklenku“. Oblast možného využití Akiyama sondy je značně rozšířena díky absenci laseru a jiných optických elementů pro snímání změn rezonančních vlastností. Akiyama sondy tak lze použít v kombinaci s optickou a elektronovou mikroskopií, nebo k měření vzorků citlivých na světlo. Oproti klasickým nosníkům jsou navíc  $10\times$  jemnější, čímž se mimo jiné snižuje poškození hrotu a prodlužuje jeho životnost [35]. Pro potenciální využití v průmyslu [35] a biologických aplikacích [36] je kladen důraz zejména na uživatelskou přívětivost [35]. Proto jsou Akiyama sondy navrženy již připojené ke keramické destičce, s níž je výrazně snazší manipulace.

1. MIKROSKOPIE ATOMÁRNÍCH SIL

(a)



(b)



**Obrázek 1.5:** Tvar a parametry Akiyama sondy. Pohled v rastrovacím elektronovém mikroskopu (a) shora a (b) ze strany pod úhlem 45°.



## 2. AFM v kombinaci s dalšími technikami

Cílem každého výzkumu je získat co nejvíce informací o zkoumané oblasti. Metoda AFM a její přidružené techniky se vyznačují velmi vysokým prostorovým rozlišením a umožňují měření dalších povrchových charakteristik, jakými jsou například mechanické, elektrické a magnetické vlastnosti. Nevýhodou metody AFM je obtížná lokalizace hrotu nad zkoumanou oblast, proto je většinou kombinována s optickým mikroskopem. Jestliže je však AFM kombinováno s dalšími technikami, vzorek je možné výrazně lépe charakterizovat a nalézt mezi různými vlastnostmi vzorku více souvislostí. Častým problémem kombinace různých metod je nalezení identické struktury. Již nyní existuje několik možností, jak kombinovat (korelovat) různé techniky. Jednou z možností je využití systému orientačních značek [37]. Nevýhodou je možné nevratné poškození vzorku nebo prodloužení měření při hledání těchto značek.

Mezi časté metody, které jsou kombinovány s AFM, patří optická, fluorescenční [1], infračervená a Ramanova spektroskopie [11, 2] nebo rastrovací elektronová mikroskopie [38, 3, 4]. V posledním případě lze AFM navíc kombinovat s technikami jako mikroskopie fokusovaným iontovým svazkem (FIB – *Focused Ion Beam*), depozice řízená elektronovým/iontovým svazkem (EBID/IBID – *Electron/Ion Beam Induced Deposition*), detekce elektronovým svazkem indukovaného proudu (EBIC – *Electron Beam Induced Current*) nebo materiálová analýza pomocí detekce rentgenového záření (EDX – *Electron Dispersive X-ray*). Několik výše zmíněných metod je dále podrobněji rozebráno v následujících sekcích.

### 2.1. Optická mikroskopie

Optická neboli světelná mikroskopie je metoda, která se používá k zobrazení zvětšeného obrazu zkoumaného objektu. Podle toho, jaké vlastnosti vzorku jsou zkoumány, existuje mnoho různých typů optických mikroskopů. Viditelné světlo je v nich soustavou čoček fokusováno na vzorek, na němž se odráží nebo jím prochází. Podle toho se rozlišuje odrazivý a transmisní mód optického mikroskopu. Rozlišení je většinou limitováno difrakčním limitem použitého světla, i tak se ale optické mikroskopy využívají téměř ve všech odvětvích společnosti od školních laboratoří, výzkum, až po průmysl.

Optický mikroskop je často kombinován s metodou AFM, v níž se nejčastěji používá k bezpečné navigaci a orientaci AFM sondy po povrchu vzorku. V transmisním módu se například používá techniky odrazivé interferenční kontrastní mikroskopie (RICM – *Reflection Interference Contrast Microscopy*) [1], která umožňuje detekovat vzdálenost AFM sondy od povrchu vzorku s přesností (1–3) nm. Absolutní vzdálenost je zde měřena interferometrem, který ji určuje ze vzdálenosti interferenčních minim a maxim při destruktivní, resp. konstruktivní interferenci.

V biologii se zejména využívá kombinace AFM s konfokální laserovou rastrovací mikroskopií (CLSM – *Confocal Laser Scanning Microscopy*) [1]. Laserové záření budí fluorescenční záření z různých rovin vzorku a je detekováno optickým systémem spolu s 3D to-

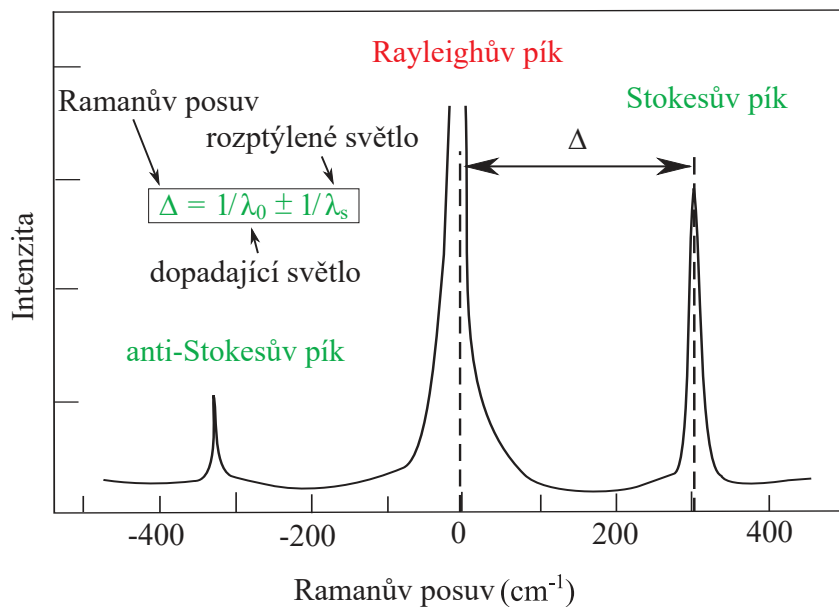
## 2.2. RAMANOVA SPEKTROSKOPIE

pografii. Optickým neboli fluorescenčním mikroskopem je tak možné měřit a lokalizovat buněčné komplexy. Výhodou je vysoká citlivost a molekulární rozlišení.

Obdobně lze zkoumat dobu života fluorescenčních materiálů nebo označených živých bakterií [1]. Díky pokovenému hrotu lze pozorovat lokalizované zhášení a zesílení fluorescence, která může způsobit změnu doby života nebo intenzity fluorescence. Další možností měření živých buněk a buněčných procesů je s využitím totálního odrazu světla [1]. Díky ozáření povrchu vzorku světlem a jeho totálnímu odrazu se na povrchu vytvoří evanescentní vlna, která umožňuje excitovat fluorofory. Pomocí AFM hrotu je tak v blízkosti povrchu měřena a korelována morfologie s fluorescenčními vlastnostmi substrátu.

## 2.2. Ramanova spektroskopie

Ramanova spektroskopie je důležitá nedestruktivní optická metoda používaná v chemii a biologii [39], medicíně [40] nebo fyzice [41]. Tato metoda je založena na nepružném rozptylu světla, který poprvé předpověděl v roce 1923 A. Smekal [42] a C. V. Raman v roce 1928 experimentálně ověřil [43]. Při dopadu fotonu na zkoumanou molekulu může dojít k intenzivnímu pružnému a slabému nepružnému rozptylu světla. Na obrázku 2.1 jsou schematicky znázorněny píky pružného Rayleighova a nepružného Ramanova rozptylu přítomné v Ramanově spektru, které vyjadřuje závislost intenzity na Ramanově posuvu v recipročných centimetrech.



**Obrázek 2.1:** Schéma Ramanova spektra excitovaného laserem o vlnové délce  $\lambda_0$  (nm). Schéma znázorňuje dominantní Rayleighův pík pružného rozptylu a po jeho stranách Ramanovy píky nepružného rozptylu. Převzato a upraveno z [44, 45].

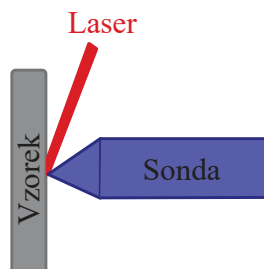


## 2. AFM V KOMBINACI S DALŠÍMI TECHNIKAMI

K nepružnému Ramanovu rozptylu dochází dvěma způsoby. Jestliže má rozptýlený foton nižší energii než dopadající foton, zkoumaná molekula přechází do excitovaného stavu a v charakteristickém spektru rozptýleného světla se objeví Stokesův pík. V případě rozptýleného fotonu s vyšší energií než dopadající foton přechází molekula do deexcitovaného stavu a v charakteristickém spektru se objeví anti-Stokesův pík. Při měření se obvykle dává přednost Stokesovu píku, protože molekula je častěji excitována ze základního do excitovaného stavu, tzn. Stokesův pík má větší signál než anti-Stokesův. Měřením nepružného rozptylu tak Ramanova spektroskopie zkoumá vibračně-rotační stavy molekul vzorku. Každá molekula má totiž reprezentativní chemický otisk v charakteristickém Ramanově spektru. Ramanova spektroskopie se používá jak pro rychlou a kvalitativní analýzu materiálů, tak pro delší mapování zkoumané oblasti. Z intenzity a pozice píků v Ramanově spektru lze vyvodit chemické složení a prostorovou strukturu, lokální mechanické napětí nebo lze také sledovat dopování materiálu [41].

Limitem Ramanovy spektroskopie bývá nízký signál, ale také laterální rozlišení (obvykle 500 nm) [46] závislé na velikosti laserové stopy. Kombinací Ramanovy spektroskopie a metody AFM se může výrazně zvýšit kvalita chemické analýzy [47]. Samotné AFM sice neposkytuje dostatečné informace o chemických vlastnostech na povrchu zkoumaného vzorku [6], ale měření Ramanovy spektroskopie s AFM topografií ostrým hrotem dosahuje vysokého laterálního rozlišení.

V dnešní době výrobci Ramanových systémů umožňují připojení AFM mikroskopů různými způsoby. Ramanova atomární silová mikroskopie (RAFM – *Raman-Atomic Force Microscopy*) [47, 48] kombinuje multimodální AFM s Ramanovou mikrosondou. Tento systém představuje multifunkční platformu poskytující kontinuální měření AFM a Ramanovy spektroskopie ze stejného místa, měření laterálních třecích sil či fázového kontrastu. Díky vhodnému rozložení je možné pomocí foto-indukované deformace sondy měřit profil intenzity laserového paprsku a optické zachycení AFM hrotem. Schéma na obrázku 2.2 zobrazuje rozložení RAFM. Vzorek je ze strany připevněn ke stolku a laserový svazek svítí ze strany v blízkosti hrotu na vzorek. Díky tomu je možné rastrováním současně snímat 3D topografii AFM a detekovat laserovým svazkem emitovaný Ramanův signál v blízkosti hrotu. Vzorek je možné pozorovat a navigovat Ramanovým objektivem ze strany nebo kolmo na vzorek díky duálnímu optickému mikroskopu. K měření 3D topografie se používá křemíkového AFM hrotu, který se s laserovým paprskem neovlivňuje a dokáže rastrovat na stejném místě jako excitační laserový svazek.



**Obrázek 2.2:** Schéma systému Ramanovy atomární silové mikroskopie. Převzato a upraveno z [47].

### 2.3. RASTROVACÍ ELEKTRONOVÁ MIKROSKOPIE

V případě, že je AFM hrot potažený zlatou nebo stříbrnou tenkou vrstvou [47], může posloužit AFM hrot k lokálnímu zesílení signálu. Hrotem zesílená Ramanova spektroskopie (TERS – *Tip-Enhanced Raman Spectroscopy*) [49] je technika kombinující chemický otisk Ramanovy spektroskopie s nanometrovým rozlišením AFM. Ostrým kovovým hrotem je v blízkosti molekuly na povrchu vzorku (okolo 1 nm) excitováno lokální Ramanovo spektrum, které je následně detekováno Ramanovou spektroskopií [6]. Překonáním difrakčního limitu je zlepšeno rozlišení chemické analýzy vzorku [6], které umožňuje kvalitnější charakterizaci struktur v nanometrovém měřítku [50]. Metoda TERS je tak vhodná pro mapování chemických a strukturních vlastností v biologických [50], elektrochemických a materiálových aplikacích, jako v případě uhlíkových nanotrubic [49].

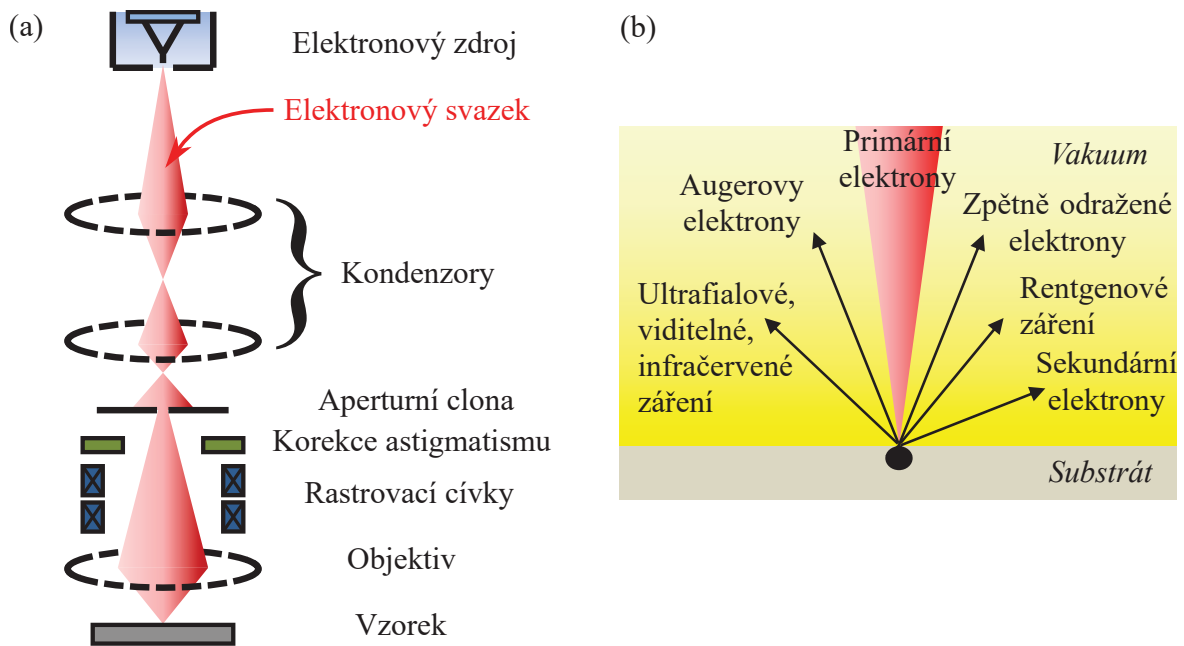
## 2.3. Rastrovací elektronová mikroskopie

Rastrovací elektronová mikroskopie (SEM – *Scanning Electron Microscopy*) [38, 51] byla původně vynalezena ke zvětšení objektů pro lidské oko neviditelných jako v případě světelné mikroskopie. Protože je vlnová délka elektronů výrazně menší než fotonů, dosahuje elektronová mikroskopie mnohem lepšího rozlišení (pod 1 nm) a zvětšení než světelná mikroskopie [38]. První teoretický koncept rastrovacího elektronového mikroskopu navrhl německý fyzik M. Knoll v roce 1935 a o dva roky později byl německým fyzikem M. von Ardennem tento mikroskop poprvé zkonstruován [52]. Komerčně začal být vyráběn v roce 1965 anglickou společností Cambridge Scientific Instruments [53].

Princip rastrovacího elektronového mikroskopu, jak již název napovídá, spočívá v rastrování elektronovým svazkem po povrchu vzorku. Svazek je průchodem elektrostatickými čočkami a clonami fokusován na vzorek (obrázek 2.3 (a)), kde interaguje s povrchovými atomy. Různé druhy elektronů a záření jsou emitovány k detektoru z různé hloubky [38], viz schéma na obrázku 2.3 (b). Z nejbližší oblasti k povrchu vzorku lze detekovat Augerovy elektrony, následně sekundární (SE – *Secondary Electrons*) a zpětně odražené elektrony (BSE – *Backscattered Electrons*). Naopak z největšího objemu pod povrchem vychází rentgenové záření. Samotný obraz vzniká detekcí emitovaného signálu z jednotlivých bodů vzorku v průběhu rastrování. Podle typu a umístění detektoru nad vzorkem je snímán různý signál poskytující informaci o rozměrech a tvaru povrchu materiálu, o defektech uvnitř materiálu, případně o jeho prvkovém složení při detekci rentgenového záření (EDX).

Rozlišení struktur od pozadí výrazně závisí na kontrastu obrazu. Kontrast je ovlivněn různými faktory [38]: interakcí svazku se vzorkem, vlastnostmi vzorku (elektrické a magnetické domény) a také pozicí, velikostí a typem použitého detektoru. Materiálový kontrast je nejvýraznější při detekci zpětně odražených elektronů za použití BSE detektoru. Oblasti skládající se z prvků o velkém atomovém čísle se zdají světlejší ve srovnání s malým atomovým číslem. Čím větší je rozdíl atomových čísel jednotlivých prvků na vzorku, tím lze dosáhnout většího kontrastu. Při snímání sekundárních elektronů SE detektorem je nejvýraznější topografický kontrast, který je způsoben velikostí úhlu mezi dopadajícím svazkem a povrchem vzorku. V každém bodě vzorku je tento úhel jiný z důvodu lokální povrchové morfologie, proto jsou elektrony emitovány pod různým úhlem a na detektor dopadají s různou intenzitou.

Typickým rysem metody SEM je zobrazení s vysokým laterálním rozlišením, nicméně informace o výšce vzorku zůstává omezená. Nabízí se možnost kombinovaného měření



**Obrázek 2.3:** (a) Schéma fokusování elektronového svazku v rastrovacím elektronovém mikroskopu. (b) Emitování signálu z povrchu vzorku interakcí elektronového svazku. Převzato a upraveno z [54].

s metodou AFM, která s vysokým rozlišením měří 3D topografii. Obě metody snímají povrchové vlastnosti vzorku, avšak každá je založená na jiných principech. Jejich kombinací a porovnáním je umožněno lépe porozumět vlastnostem vzorku (například lze snadněji rozeznat, zda se jedná o morfologickou, nebo materiálovou změnu/defekt). Typicky se obě metody využívají v materiálových vědách, nanotechnologiích [55], biologii [56] atd. Nevýhodou je však těžká lokalizace stejného místa na vzorku v případě využití 2 mikroskopů zvlášť. Volbou vhodného konstrukčního návrhu mikroskopu AFM lze dosáhnout takového tvaru a rozměrů, že je možné mikroskop AFM přímo integrovat do komory SEM, přičemž tyto techniky se téměř neovlivňují<sup>1</sup>.

V současnosti existuje několik různých systémů operujících metodami AFM a SEM současně [3, 4, 57, 58, 59]. Protože SEM poskytuje velké zorné pole (až v jednotkách mm), využívá se pro snadnou a rychlou lokalizaci AFM hrotu nad oblast zájmu, ke kontrole měření AFM (interakce hrotu se vzorkem, geometrie hrotu), nebo k současnému měření AFM/SEM ze stejného místa. Získaný korelovaný SEM obraz povrchu vzorku s 3D topografií AFM usnadňuje interpretaci zobrazení s vysokým laterálním i vertikálním rozlišením [57].

<sup>1</sup>Ozářením sondy AFM elektronovým svazkem dochází k mírné změně jejího odporu, avšak vliv na samotném měření sondou nebyl pozorován [57].

### 2.4. Přidružené techniky SEM

Implementací mikroskopu AFM do SEM lze použít nejen pro korelativní AFM/SEM zobrazení, avšak lze využít i dalších charakterizačních a výrobních metod zakomponovaných v elektronovém mikroskopu. Konkrétně se jedná například o metody FIB, EBID, IBID, EBIC, EDX a další [38]. Několik z nich je popsáno v následujícím textu.

Mikroskopie fokusovaným iontovým svazkem (FIB) [38] je technika podobná SEM a je často obsažená v elektronových mikroskopech. Místo lehkých elektronů k interakci s povrchem, tedy i ke generaci sekundárních elektronů, používá těžké ionty. Ozařování ionty má výrazné destruktivní účinky, nicméně se dá na jedné platformě zároveň vzorky flexibilně vyrábět, selektivně upravovat i měřit s vysokým rozlišením až v nanometrovém měřítku. Metodou FIB lze například postupně upravovat povrch vzorku do hloubky a pozorovat topografické a fyzikální změny vlastností. Během iontového ozáření může dojít k narušení pásové struktury, která způsobuje změnu charakteristických vlastností vzorku, například ztrátu fotoluminiscence. Jestliže je AFM zakomponováno do SEM, lze kombinovat povrchovou úpravu vzorku a modifikovanou oblast ihned charakterizovat. Díky tomu nedochází k vnějším změnám a reakcím povrchu se vzduchem při přesunu vzorku do jiného zařízení.

Hloubkového profilu zkoumaného vzorku lze docílit i jiným způsobem. Metodou FIB je možné vyrobit lamelu pro transmisní elektronovou mikroskopii [38]. Lamela je velmi tenká (obvykle do 20 nm), proto je před její výrobou potřeba selektivně deponovat materiál na její zpevnění. K depozici materiálu na substrát se nejčastěji používá metody depozice řízené elektronovým svazkem (EBID) za přítomnosti systému vstřikování plynu (GIS – *Gas Injection System*) [38]. GIS kontroluje proudění plynů (prekurzorů<sup>2</sup>) v komoře SEM a vytváří tak vhodné prostředí pro depozici materiálu. Elektronový svazek rozkládá molekulární vazby prekurzoru a deponuje cílový materiál po vrstvách na ozářenou plochu substrátu. Jako prekurzor se používá pevná, kapalná nebo plynná látka, která při ozáření elektronovým svazkem přechází do plynného stavu. Jestliže je k depozici používáno ozáření ionty, jedná se o metodu IBID, která má však nižší prostorové rozlišení [38]. Působením těžkých iontů je zvýšená rychlost depozice, nicméně i rychlost kontaminace vzorku. Obě metody (EBID/IBID) se používají k charakterizaci, analýze i přípravě nanomateriálů a elektronických zařízení, protože materiály jako zlato, amorfni uhlík, diamant, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> nebo Pt mohou být deponovány na substrát až s rozlišením 1 nm [38]. Při kombinaci AFM/SEM je tak kromě přípravy/úpravy vzorku možné v průběhu měření opravit poškozený AFM hrot nebo jej pokovit depozicí kovové vrstvy pro elektrická či magnetická měření.

Na odlišném principu funguje elektronová litografie (EBL – *Electron Beam Lithography*) [60, 61]. Na rozdíl od EBID je EBL vícekroková a pro zápis struktury na vzorek je nutné nanesení polymerní vrstvy. Tato vrstva je citlivá na osvit elektronovým zářením. Ozáření způsobuje změnu vazeb mezi substrátem a maskou. Proto po vyvolání zůstává na povrchu struktura z polymeru, která dále funguje jako šablona pro depozici materiálu. Metoda EBL může být využita v elektronice pro výrobu nanometrových polovodičových součástek. Jedna z nich bude podrobně rozebrána v sekci 5.2.

Kromě nejčastěji používaných detektorů SE a BSE pro charakterizaci zkoumaného vzorku existují i jiné nedestruktivní metody. Jednou z nich je metoda detekce elektronovým svazkem indukovaného proudu (EBIC – *Electron Beam Induced Current*) [62],

---

<sup>2</sup>Prekurzor je sloučenina účastnící se chemické reakce, v níž dochází ke vzniku jiné sloučeniny nebo prvku.

## 2. AFM V KOMBINACI S DALŠÍMI TECHNIKAMI

která slouží k charakterizaci elektrických vlastností polovodičů s vysokým prostorovým rozlišením. Interakcí elektronového svazku se vzorkem je indukován elektrický proud měřený v závislosti na pozici elektronového svazku. V praxi se tato metoda využívá například k lokalizaci defektů v integrovaných obvodech. Lze tak kvalitativně rozlišit funkční (světlé) a nefunkční (tmavé) části zařízení.

Dále je měření možné propojit s nedestruktivní metodou EDX [63], která prvkově analyzuje zkoumanou oblast. Interakcí primárního svazku elektronů se vzorkem je emitováno rentgenové (RTG) záření, jenž je snímáno EDS detektorem (*Energy Dispersive X-ray Spectrometer*), nebo WDS detektorem (*Wavelength Dispersive X-ray Spectrometer*) [38]. Takový detektor je zakomponován v SEM bez omezení funkčnosti ostatních přidružených technik a snímá energii a intenzitu, resp. vlnovou délku RTG signálu. Tím lze kvalitativně identifikovat chemické prvky a kvantitativně určit jejich vzájemný poměr v dané měřené oblasti. Jestliže jsou tyto charakterizační metody kombinovány s AFM, měření dává ucelenější informaci o struktuře a složení zkoumaného materiálu. Korelací lze například propojit morfologii vzorku s chemickou, materiálovou a vodivostní analýzou a nalézt důvod specifických fyzikálních vlastností zkoumaného vzorku.

Měření AFM v SEM tak umožňuje korelovat a využívat mnoho dalších metod obsažených v SEM bez omezení. Kombinace metod je zejména vhodná pro usnadnění optimalizace výrobních a technologických procesů, kdy je zapotřebí kontrolovat každý krok výroby bez nezbytnosti přesunu vzorku a ovlivnění vnějšími podmínkami.

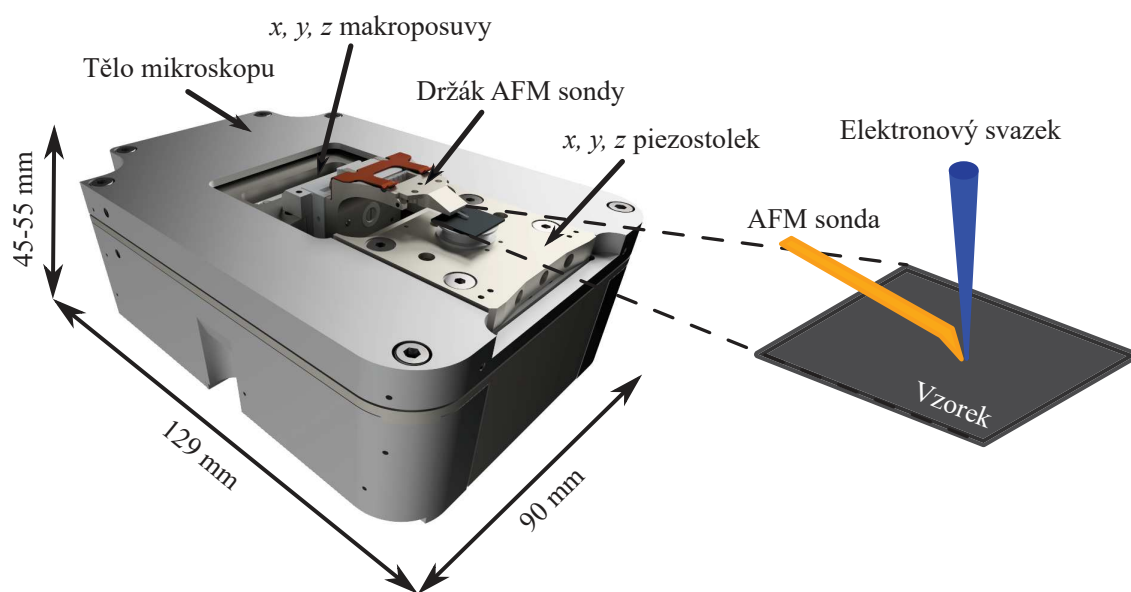


### 3. Mikroskop LiteScope

Mikroskop LiteScope firmy NenoVision je typem atomárního silového mikroskopu, který je speciálně navržený pro použití ve standardních rastrovacích elektronových mikroskopech. Tento kompaktní design (obrázek 3.1) postrádá optický detekční systém pro měření průhybu ramínka, proto celý mikroskop dosahuje menších rozměrů než klasické AFM. K měření se používají různé typy samo-snímacích sond, u nichž je měřena změna rezonančních vlastností v závislosti na interakci hrotu se vzorkem. V současnosti jsou již komerčně vyráběné [8, 4] a snadno vyměnitelné. Více o samo-snímacích sondách pojednávaly sekce 1.3.2 a 1.3.3.

Obrázek 3.1 znázorňuje tělo mikroskopu, k němuž je připojen držák sondy spolu s  $x, y, z$  makroposuvy. Ty jsou realizovány krokovými motory umožňujícími rychlou navigaci sondy k povrchu vzorku (krok  $1\ \mu\text{m}$ ). Tato konfigurace umožňuje pohybovat zvlášť hrotem a vzorkem. Rastrování během AFM měření je zajištěno  $x, y, z$  piezoskennerem, který pohybuje vzorkem umístěným v piezostolku (rozsah  $100\ \mu\text{m}$  v každém směru). V případě integrace mikroskopu LiteScope do SEM lze obě metody kombinovat do korelativního AFM/SEM zobrazení. Pro měření ze stejného místa je vypnuto rastrování elektronovým svazkem, který je nyní fokusován do jednoho bodu v nanometrové vzdálenosti od hrotu. Pohybem vzorku je ve stejném čase měřeno AFM i SEM, viz schematický detail na obrázku 3.1.

Měření je řízeno pomocí softwaru NenoView, který funguje jako online platforma. Tím je umožněn snadný přístup a ovládání z kteréhokoli počítače připojeného k internetu. V softwaru jsou jednak uložena data z obou měření zvlášť (AFM a SEM), ale také je možné data zpracovávat a překryvem obou obrazů vyrovnat nanometrový rozdíl stop jednotlivých metod.



**Obrázek 3.1:** Stolek mikroskopu LiteScope firmy NenoVision. Detail schematicky znázorňuje realizaci měření AFM a SEM ze „stejného“ místa při rastrování vzorkem.

### 3.1. VÝHODY KORELOVÁNÍ AFM/SEM ZOBRAZENÍ

## 3.1. Výhody korelování AFM/SEM zobrazení

Zakomponování AFM do SEM je výhodné z více důvodů. Díky SEM zobrazení je hrot rychle a precizně navigován po vzorku nebo je možné průběžně kontrolovat kvalitu sondy a její interakci s povrchem během měření. Metody AFM a SEM lze také použít k současnému měření, protože se tyto techniky vzájemně téměř neovlivňují (viz sekce 2.3). Při měření ve stejném čase a místě je možné synchronizovat velikost rastrované oblasti a tyto obrazy přes sebe překrýt. Tím lze zejména dosáhnout snazší interpretace topografických a materiálových charakteristik zkoumaného vzorku. Mikroskop LiteScope lze použít i v jiných měřicích módech. Podle výběru typu sondy je možné se SEM obrazem měřit a korelovat topografii, drsnost, elektrické nebo magnetické vlastnosti. Často se v rámci SEM využívá přidružených metod jako například FIB, detekce elektronovým svazkem indukovaného proudu (EBIC), rentgenová spektroskopie (EDX) nebo elektronovým/iontovým svazkem indukovaná depozice (EBID/IBID). Tyto techniky již byly popsány v sekci 2.4.

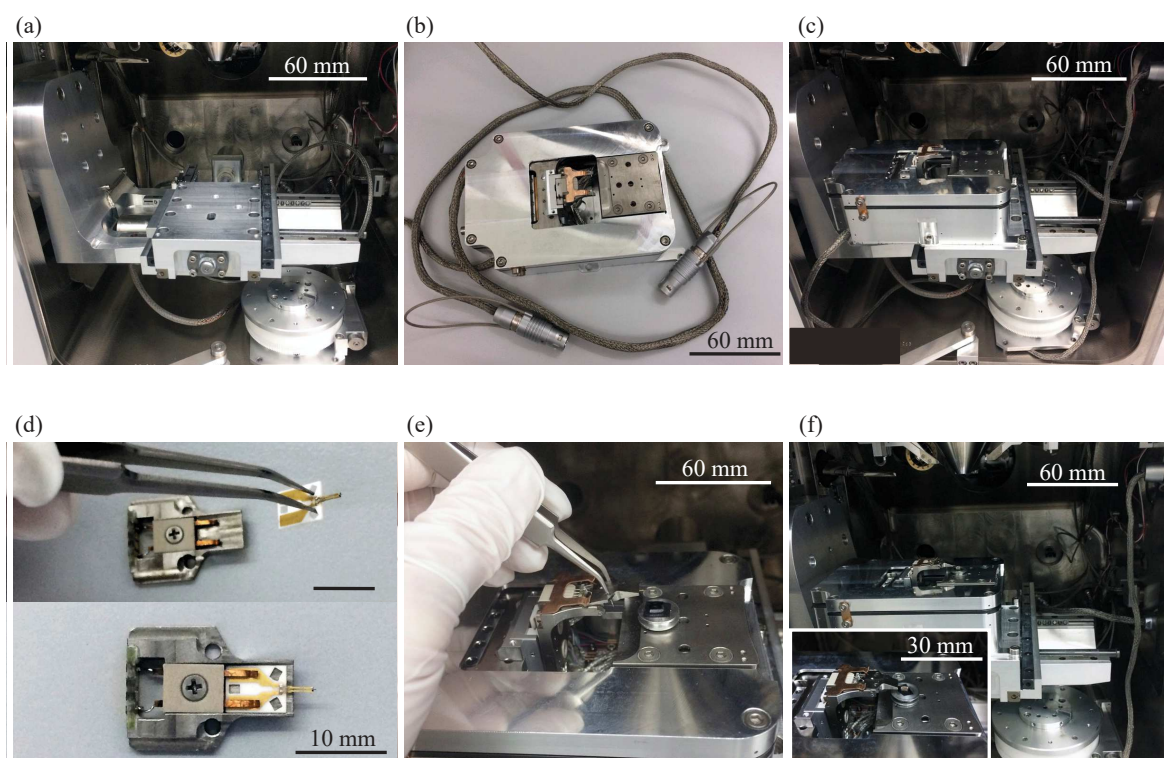
## 3.2. Instalace mikroskopu LiteScope do mikroskopu LYRA3 Tescan

Mikroskop LiteScope je uzpůsoben ke snadné a rychlé instalaci do elektronového mikroskopu. V případě mikroskopu LYRA3 Tescan je nejprve odpojen původní stolek elektronového mikroskopu, povolením tří šroubů je vymontován a umístěn na dno komory, viz obrázek 3.2 (a). S kabely je nutné manipulovat opatrně, protože jsou tenké a křehké, a mohlo by dojít k jejich přetržení. Mikroskop LiteScope (obrázek 3.2 (b)) je připojen dvěma kabely, které je potřeba umístit tak, aby se při pohybu mikroskopem nezamotaly, ani se nedotkly původního stolku. Ten je totiž připojen k proti-nárazovému alarmu. Dotykem kabelu dojde k uzavření elektrického obvodu, který simuluje náraz stolku a zastaví veškerý pohyb v komoře. Proto je jeden kabel vedený na pravou stranu zadní stranou komory a druhý přední stranou se zachycením o původní stolek k zamezení nežádoucího pohybu (obrázek 3.2 (c)). Po připevnění stolku šrouby jsou zapojeny kabely do zdírek procházejících stěnou komory vedoucích do počítačové skříně Nenobox. Nenobox je propojen s elektronovým mikroskopem, což umožňuje sběr signálu elektronů přímo do online softwaru NenoView. Tím je propojeno měření AFM a SEM, které dovoluje ovládání, ukládání dat a jejich zpracování z obou měření současně a v jednom softwaru.

Před samotným měřením je vzorek připevněn na piezostolek mikroskopu a do držáku je založena rezonátorová sonda, dále je používána Akiyama sonda [33, 64]. Keramická destička sondy je připevněna úchyty do držáku (obrázek 3.2 (d)), který je následně zapojen pomocí pinzety do pinů v těle mikroskopu (obrázek 3.2 (e)). Po spuštění softwaru NenoView je sonda přiblížena pomocí  $x, y, z$  do co nejbližší (okem viditelné) vzdálenosti nad vzorek. K ověření správného zapojení a funkčnosti sondy je vhodné ještě na vzduchu (před zavřením komory) otestovat PPL rezonanční frekvenci sondy, která by měla spadat do rozsahu uvedeného výrobcem. Pak je komora vyčerpána a montáž mikroskopu LiteScope do SEM je dokončena.



### 3. MIKROSKOP LITESCOPE



**Obrázek 3.2:** Instalace mikroskopu LiteScope do elektronového mikroskopu LYRA3 Tescan. (a) Odmontovaný stůl elektronového mikroskopu je umístěn na dno komory. (b) Mikroskop LiteScope. (c) Upevněné tělo mikroskopu LiteScope je zapojeno pomocí elektrických průchodek na pravé straně komory k počítačové skříni Nenobox. (d) Akiyama sonda je založena do držáku. (e) Držák se sondou je zasunut do těla mikroskopu a vzorek do piezostolku. (f) Komora je připravená ke korelativnímu AFM/SEM měření.



## 4. Aplikace mikroskopu LiteScope v nanovědách

Propojení metody AFM a SEM v jednom zařízení může nalézt uplatnění v široké oblasti aplikací od pozorování tvaru nanostruktur a tenkých vrstev až po testování funkčnosti elektrických zařízení. Korelativní zobrazení AFM/SEM především usnadňuje interpretaci získaných výsledků měření a vystihuje tak lépe charakteristické vlastnosti zkoumaných vzorků. Vzájemná integrace obou technik navíc představuje výraznou úsporu času a zajištění stejných podmínek v průběhu měření. Aplikací potenciál korelativního měření AFM/SEM dále navyšuje celá řada přidružených metod jako například FIB, EDX, EBID (techniky podrobněji diskutovány v sekci 2.4). Následující text se zabývá aplikacemi korelativního zobrazení v oblasti nanověd a nanomateriálů.

### 4.1. Jednorozměrné materiály – nanodráty

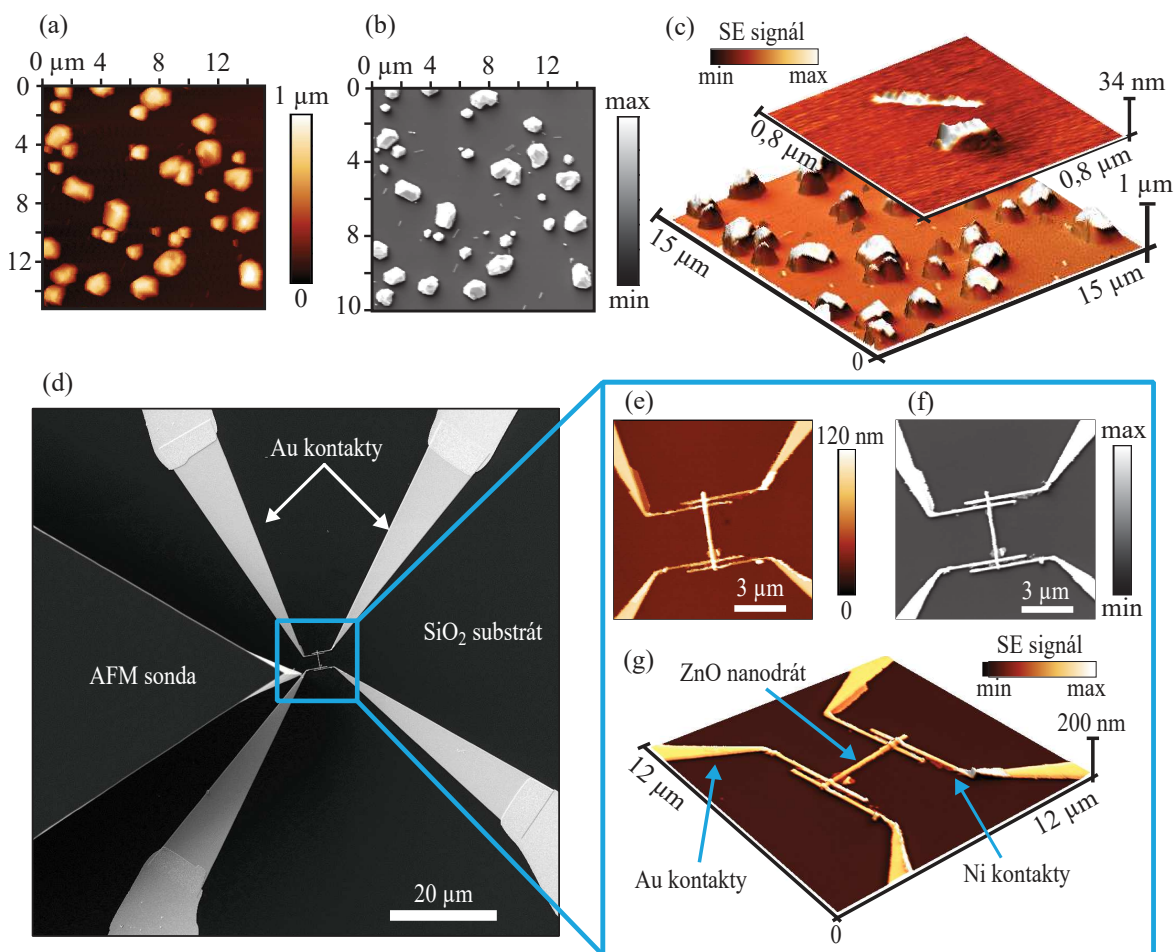
Stále větší důraz na miniaturizaci elektrických zařízení mikro a nanoelektroniky vede k výraznému technologickému rozvoji nízko-dimenzionálních struktur. Menší rozměry v řádu nanometrů (alespoň v jednom směru) mají za následek zvýraznění vlastností, které by se ve větším objemu neprojevovaly (nebo byly zanedbatelné). V závislosti na počtu omezených dimenzí se rozlišují struktury na bezrozměrné (kvantové tečky), jednorozměrné (nanodráty) a dvourozměrné (tenké vrstvy, viz sekce 4.2). Jednorozměrné nanostrukтуры (1D) mají rozměry omezeny ve dvou dimenzích a mají velký potenciál využití v nanoelektronice [65] při výrobě senzorů, optických spínačů, stabilních elektrod [66] a jiných elektrických zařízení [67, 68, 69]. Díky jejich jednodušší struktuře s orientovanými elektrickými a iontovými transportními vlastnostmi, vysoké kapacitanci a velké toleranci vůči změně mechanického napětí by mohly být využívány v systémech uchovávajících energii [66]. Mezi nejznámější 1D nanostrukтуры patří nanotrubičky, nanohroty a právě nanodráty [66, 70].

Rostoucí zájem společnosti o 1D materiály vede k intenzivnímu zkoumání jejich výroby a charakterizaci elektrických a tepelných vlastností [71, 72, 73, 74, 70]. Pro přípravu zařízení skládajícího se z nanodrátů je důležitý růst nanodrátů, jejichž tvar a orientaci je potřeba vizuálně kontrolovat. Na obrázcích 4.1 (a – c) jsou viditelné krystalky InAs, nicméně samotných nanodrátů bylo na vzorku minimálně. Na obrázku 4.1 (c) je v detailu zobrazen položený nanodrát v 3D topografii překrytý signálem sekundárních elektronů (SE signál). Jestliže jsou nanodráty požadovaného tvaru, mohou být mechanicky/odlomením v ultrazvuku přeneseny na substrát, vhodný nanodrát lokalizován a nakontaktován elektronovou litografií [75]. Malé kontakty nebo drobné úpravy poškozených elektrod lze také v průběhu měření deponovat metodou EBID za využití GIS systému. Struktura na obrázcích 4.1 (d – g) v podstatě představuje prototyp jednoduchého ZnO polem řízeného tranzistoru na křemíkovém substrátu. Zde se především jedná o zařízení k testování elektrických a tepelných vlastností nanodrátů. Ukazuje se například, že takové ZnO nanodráty vykazují silnou a rychlou odezvu na ultrafialové záření [76]. V budoucnu

#### 4.1. JEDNOROZMĚRNÉ MATERIÁLY – NANODRÁTŮY

tak mohou ZnO nanodrátůy nalézt uplatnění jako stavební bloky integrovaných obvodů, fotodetektorů, tranzistorů nebo senzorů [65, 66].

Mikroskopem LiteScope v SEM tak lze rychle a snadno lokalizovat jednotlivé nanodrátůy (SEM), nakontaktovat je (EBL, EBID), přesně navigovat AFM sondu po vzorku (obrázek 4.1 (d)) a následně je analyzovat. Překrytím AFM morfologie (obrázek 4.1 (e)) a materiálového kontrastu získaného metodou SEM (obrázek 4.1 (f)) lze vytvořit 3D obraz ZnO nanodrátůy připojeného zlatými kontakty a lépe jej charakterizovat, viz obrázek 4.1 (g). Zajímavou kombinací by bylo měření elektrických vlastností nanodrátůy metodami EBIC nebo cAFM. V druhém případě by pokovená AFM sonda byla přivedena do kontaktu s nanodrátůy a sloužila místo jedné elektrody ke snímání procházejícího proudu nanodrátůy.



**Obrázek 4.1:** Kontrola růstu, lokalizace a nakontaktování nanodrátů. (a) AFM topografie InAs krystalů měřených mikroskopem LiteScope, (b) SE signál SEM a (c) 3D korelativní AFM topografie s materiálovým kontrastem SE signálu na povrchu včetně detailu jednoho nanodrátů. (d) K nakontaktovanému ZnO nanodrátůy je přivedena AFM sonda a je měřena (e) AFM topografie, (f) SE signál a (g) tato měření jsou překrytá v rámci 3D korelativního AFM/SEM zobrazení.

## 4.2. Dvourozměrné materiály

Díky svým unikátním vlastnostem začaly být dvourozměrné (2D) materiály v posledních letech velmi často studované a používané. 2D materiály mají omezenou jednu dimenzi do řádu několika nanometrů a tedy mají velkou plochu vzhledem k celkovému objemu. Tloušťku vrstvy je možné měřit nepřímo Ramanovou spektroskopií nebo přímo měřením AFM. U obou metod je komplikací nesnadná lokalizace tenkých 2D vrstev, jelikož jsou zpravidla špatně viditelné v optickém mikroskopu. Řešením by mohla být korelativní AFM/SEM mikroskopie. V elektronovém mikroskopu je 2D vrstva často snadno lokalizovatelná díky lepšímu rozlišení a výraznému materiálovému kontrastu. Následující sekce se podrobněji věnuje jednotlivým případům 2D materiálů, konkrétně grafenu a  $WSe_2$  na různých typech substrátu.

Grafen je 2D materiál tvořený  $sp^2$  hybridizací uhlíkových atomů, které jsou uspořádány v hexagonální mřížce. Mezi jeho specifické vlastnosti patří vysoká elektrická vodivost, mechanická pevnost a chemická stabilita [77]. Dopováním, vytvářením mechanického napětí, nebo přivedením elektrického hradlového napětí lze tyto vlastnosti regulovat [78]. Výrobní procesy samotného grafenu jsou stále zkoumány a optimalizovány. Typicky se grafen vyrábí mechanickou exfoliací [79], chemickou depozicí z plynné fáze [81] nebo epitaxním růstem termální dekompozicí SiC substrátu [80].

### 4.2.1. Grafen na karbidu křemíku

Jednou z možných technik výroby grafenu je epitaxní růst<sup>1</sup> termální dekompozicí hexagonálního karbidu křemíku (SiC) [80]. SiC je izolátor, je tedy možné grafenovou vrstvou rovnou využít v elektronických aplikacích bez nutnosti přenosu na nevodivý substrát jako v případě růstu grafenu na kovech, viz sekce 4.2.2. Nevýhodou je ale relativně vysoká cena SiC substrátu.

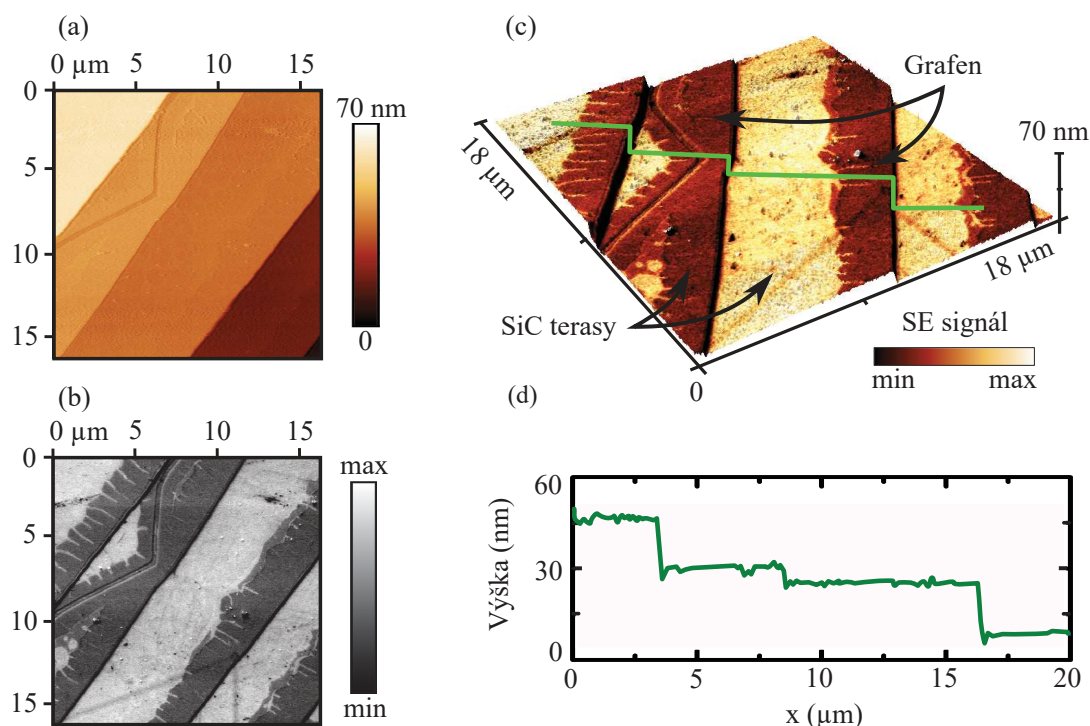
Během žíhání substrátu SiC za vysoké teploty dochází k vypařování křemíkových atomů z povrchu. V ideálním případě se Si atomy vypařují vrstva po vrstvě a zbývající uhlíkové atomy na povrchu postupně vytvoří souvislou vrstvu grafenu. Proces růstu grafenu se dělí na dvě části. V první části je SiC substrát vyčištěn a jsou odstraněny povrchové defekty žíháním za teploty 800 °C ve vodíkové atmosféře. Z povrchu je odstraněno několik vrstev SiC včetně nativního oxidu a povrch je tvořen atomárně hladkými terasami s orientací krystalografické roviny použitého SiC. V druhé části probíhá růst grafenu žíháním za vysoké teploty ve vakuu nebo v argonové atmosféře. Z důvodu nízké kvality grafenu s mnoha defekty je vhodnější růst grafenu v argonové atmosféře. Vysoký tlak argonové atmosféry (0,9 bar) způsobí snížení rychlosti vypařování křemíkových atomů. Zvýšením teploty žíhání na (1400 – 1600) °C je zvýšená i povrchová difuze, která podporuje přetváření SiC teras. Grafen roste nejdříve na rozhraní teras, které jsou díky jejich přetváření větší a hladší než v případě růstu ve vakuu [80].

Na obrázku 4.2 je epitaxně rostlý grafen na SiC měřený mikroskopem LiteScope v SEM. Obrázek (a) znázorňuje topografii vzorku. Je možné vidět pouze postupně svažující se terasy, nikoli vrstvy grafenu na jejich rozhraní. Výška terasy je totiž výrazně větší než tloušťka grafenu (přibližně 15:1). Oproti tomu na obrázku 4.2 (b) je možné vidět

<sup>1</sup>Epitaxe je proces, při němž na povrchu substrátu roste tenká, krystalická vrstva navazující bezprostředně na krystalickou mřížku substrátu.

## 4.2. DVOUROZMĚRNÉ MATERIÁLY

materiálový kontrast grafenu (tmavá plocha) a SiC (světlá plocha) měřený SE detektorem. Terasy SiC substrátu sice jsou rozpoznatelné, ale nikoli směr jejich spádu. Korelováním těchto dvou měření je získána 3D topografie s materiálovým kontrastem sekundárních elektronů na povrchu, viz obrázek 4.2 (c). Výškový profil podél zelené čáry je vyneseno do grafu na obrázku 4.2 (d). Korelativní AFM/SEM tak dává ucelenější informaci o zkoumaném vzorku a naznačuje, že k nukleaci vrstvy grafenu dochází na hraně SiC teras. AFM topografie totiž lépe zobrazuje schodovitost substrátu a obraz SEM vrstvu grafenu na jejich rozhraní.



**Obrázek 4.2:** Charakterizace růstu grafenu na rozhraní SiC teras. Měření korelativního AFM/SEM zobrazení mikroskopem LiteScope: (a) AFM topografie, (b) materiálový kontrast SEM, (c) korelativní AFM/SEM zobrazení ve 3D, kde je vyneseno podél zelené křivky (d) výškový profil povrchu vzorku.

### 4.2.2. Grafen na měděné fólii

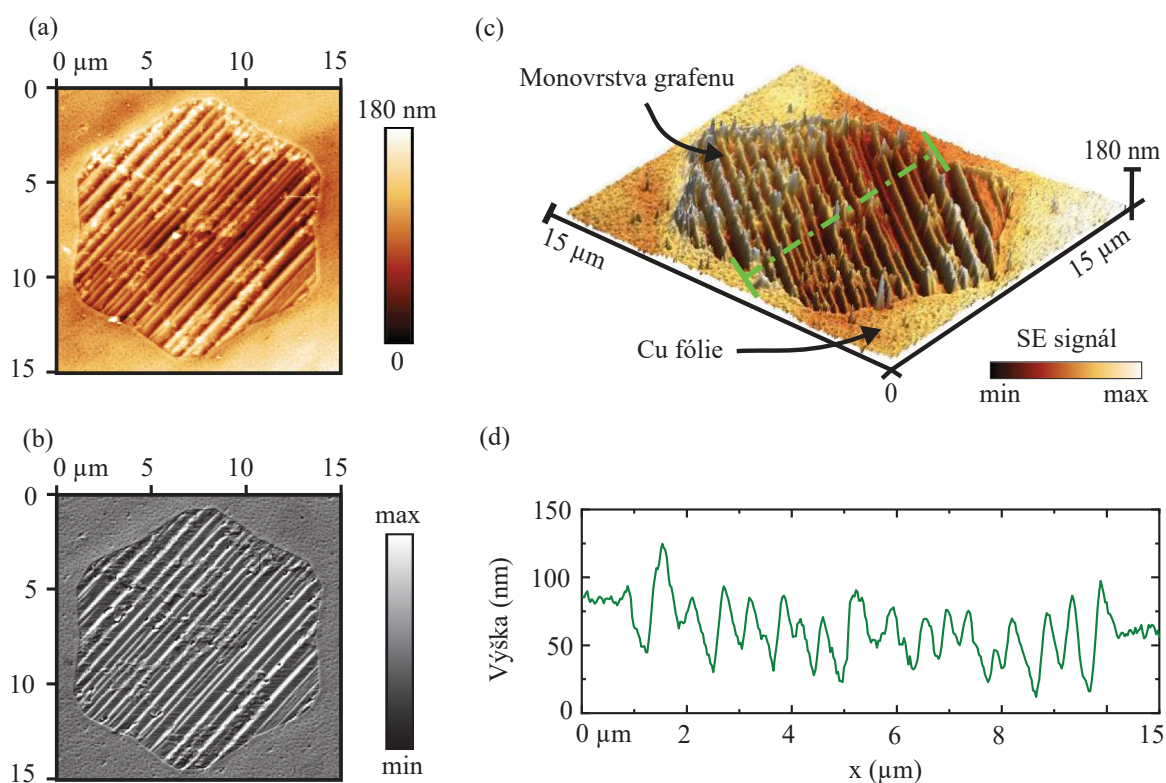
Grafen charakterizovaný v této části je vyroben chemickou depozicí z plynné fáze [82] (CVD – *Chemical Vapour Deposition*). Metoda CVD je chemický proces, při němž v CVD peci vzniká na povrchu katalyzátoru tenká vrstva za pyrolytické dekompozice přítomných prekurzorů. V případě růstu grafenu je katalyzátorem kovový substrát, nejčastěji nikl nebo měď. Jako prekurzor se používá metan ( $\text{CH}_4$ ), který se za vysoké teploty ( $1000\text{ }^\circ\text{C}$ ) rozpadá na uhlík a vodík. Uhlíkové atomy se seskupují na povrchu substrátu a vytvářejí vrstvu grafenu. Jednou z možností substrátu je použití mědi, na níž se proces růstu vysoce kvalitního grafenu [81] ukončí po vytvoření monovrstvy. Metoda CVD je tak

#### 4. APLIKACE MIKROSKOPU LITESCOPE V NANOVĚDÁCH

vhodná pro výrobu velkých, celistvých monovrstev grafenu (cca  $1\text{ cm}^2$ ) oproti například mechanické exfoliaci, kde se velikost vyrobených vloček grafenu pohybuje v řádu mikrometrů. Nevýhodou této metody je však fakt, že grafen na kovovém substrátu není použitelný v elektronických zařízeních. Před samotným použitím musí být grafen přenesen na nevodivý nebo polovodičový substrát (viz přenos v sekci 5.2).

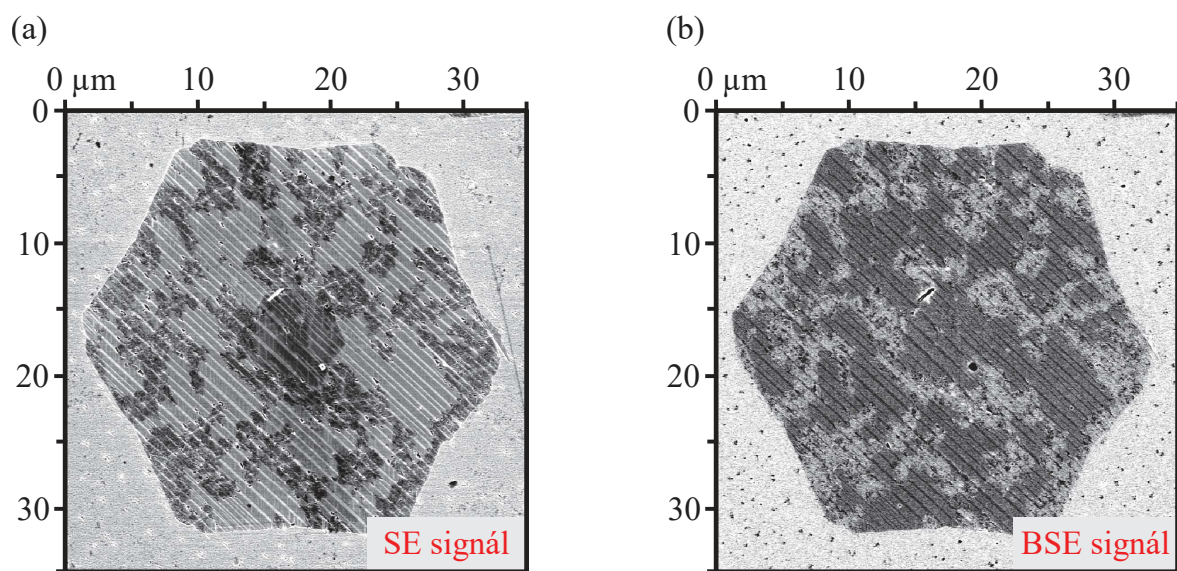
Z měření topografie vločky grafenu na Cu fólii pomocí AFM (obrázek 4.3 (a)) je patrná různá drsnost v oblasti grafenu a mimo něj. Topografický rozdíl obou oblastí je zřejmý i z měření SE signálu při použití urychlovacího napětí 5 kV (obrázek 4.3 (b)). Kombinací měření je 3D korelativní AFM/SEM zobrazení (obrázek 4.3 (c)), které znázorňuje vločku grafenu kopírující drsný povrch Cu fólie, viz výškový profil povrchu podél zelené čerchované čáry v grafu na obrázku 4.3 (d). Důvodem hladkého povrchu mimo vločku grafenu je oxidace mědi na vzduchu. Vytvořená grafenová vrstva tak chrání Cu fólii před oxidací na vzduchu.

Volbou vhodného urychlovacího napětí (v tomto případě 3 kV) a detektoru lze navíc dosáhnout materiálového kontrastu zvýrazňující různý počet grafenových vrstev, viz snímky na obrázku 4.4 z SE a BSE detektoru.



**Obrázek 4.3:** Charakterizace růstu monovrstvy grafenu na Cu fólii korelativní AFM/SEM mikroskopií při měření mikroskopem LiteScope. (a) AFM topografie, (b) SEM zobrazení, (c) korelativní AFM/SEM zobrazení ve 3D, (d) výškový profil podél zelené čerchované čáry.

#### 4.2. DVOUROZMĚRNÉ MATERIÁLY



**Obrázek 4.4:** Materiálový kontrast grafenu na Cu fólii se mění vhodnou volbou urychlovacího napětí a typu detektoru. Měření signálu (a) sekundárních elektronů (SE signál) a (b) zpětně odražených elektronů (BSE signál).



### 4.2.3. Selenid wolframičitý ( $\text{WSe}_2$ ) na křemíkových nanopilířích

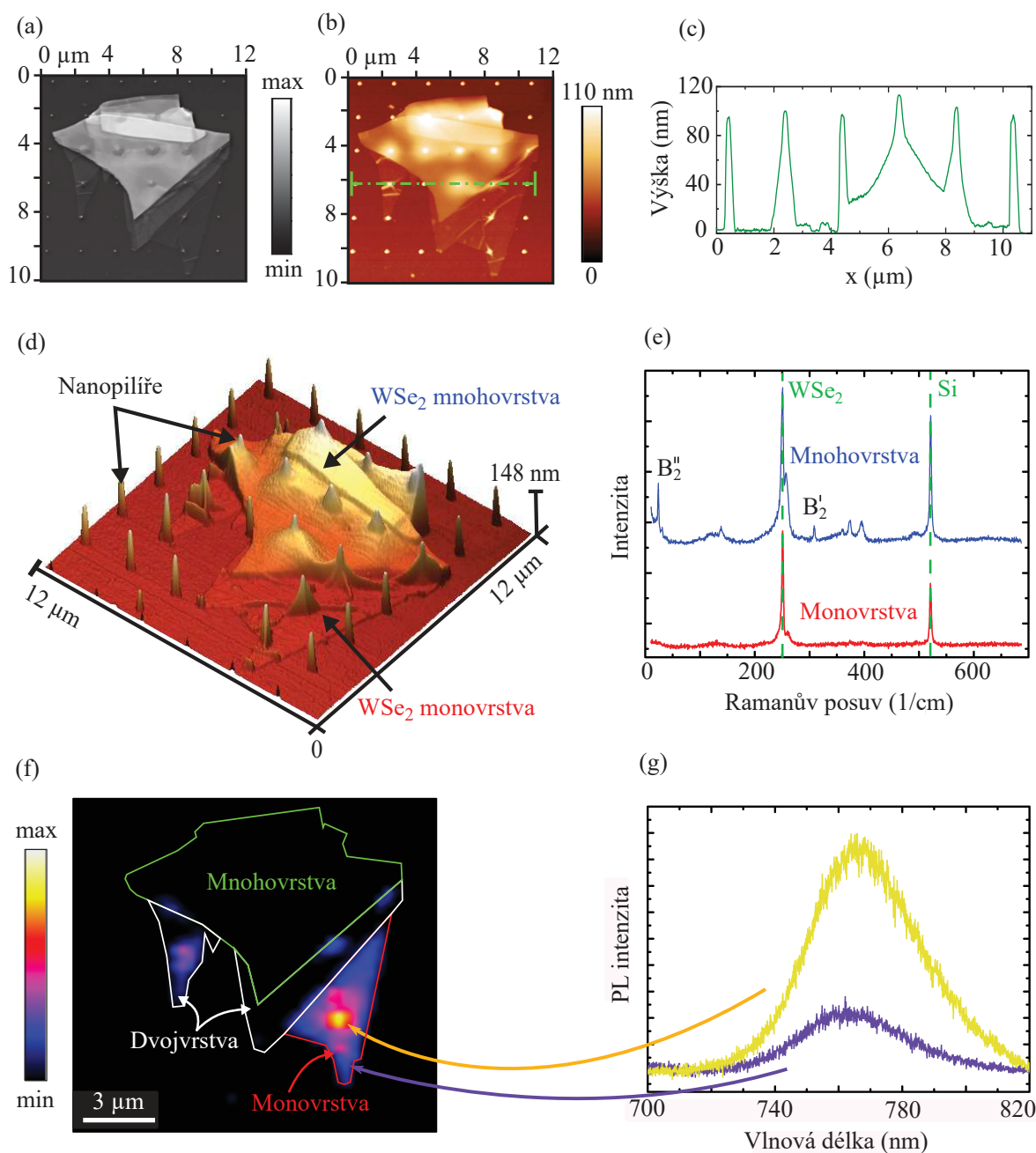
Další možností přípravy 2D vrstvy je mechanická exfoliace z krystalu pomocí adhezivní pásky. Tato vrstva může být následně přenesena na substrát/strukturu libovolného tvaru, díky čemuž lze přenášené vločky tvarovat, vytvářet v nich napětí a modifikovat tak jejich charakteristické fyzikální vlastnosti. Proces exfoliace a přenosu  $\text{WSe}_2$  vločky na křemíkové nanopilíře je podrobně popsán v sekci 5.1.

Na obrázku 4.5 je  $\text{WSe}_2$  vločka nanesená přes přibližně 100 nm vysoké křemíkové nanopilíře. Z kontrastu SE signálu a AFM topografie (obrázek 4.5 (a, b)) je patrné, že se vločka skládá z různého počtu vrstev a je různě deformovaná ohybem přes nanopilíře. Z výškového profilu (obrázek 4.5 (c)) vyneseného podél zelené čerchované čáry lze vidět, že  $\text{WSe}_2$  vločka plně nekopíruje povrch křemíku, ale je přes nanopilíře „prověšená“. Okolo nich pravděpodobně zůstává vzduchová bublina, která se v měření SEM (obrázek 4.5 (a)) vyznačuje jako tmavá kružnice okolo nanopilíře. Obrázek 4.5 (d) představuje 3D topografii AFM s materiálovým kontrastem SE signálu na povrchu z jednoho místa. V důsledku deformace  $\text{WSe}_2$  vločky vzniká ve vrstvě mechanické napětí, které může velkou měrou ovlivnit její fotoluminiscenční vlastnosti.

K přesnému určení počtu vrstev je dále využito Ramanovy spektroskopie. Na obrázku 4.5 (e) je v grafu vyznačeno charakteristické spektrum mnohvrstvy (modrá křivka) a monovrstvy  $\text{WSe}_2$  (červená křivka). Z pohledu určení tloušťky mnohvrstvy jsou zajímavé především píky  $B_2^{II}$  (okolo  $30 \text{ cm}^{-1}$ ) a  $B_2^I$  (okolo  $310 \text{ cm}^{-1}$ ), které odpovídají vibracím mezi jednotlivými vrstvami. V závislosti na Ramanově posuvu píky  $B_2^{II}$  lze určit, z kolika vrstev se dané místo vločky skládá (1 – 10 vrstev je dobře rozlišitelných). V případě monovrstvy se dá očekávat úplné vymizení těchto vibračních módů, tudíž i vymizení píků. Spektrum monovrstvy tedy obsahuje pouze křemíkový a  $\text{WSe}_2$  pík.

Další měřenou charakteristikou je fotoluminiscence (PL), viz mapa na obrázku 4.5 (f). Obvykle je PL dostatečně silná pouze v případě monovrstvy, protože má přímý zakázaný pás. Z mapy je však patrné, že v některých místech slabě emituje záření i dvojrstva, jejíž zakázaný pás je nepřímý. Obdobný jev byl již pozorován [83, 84] a je vysvětlitelný lokální přeměnou nepřímého zakázaného pásu na přímý v důsledku lokalizované deformace v materiálu. Vzhledem k literatuře [79] by se dala očekávat lokálně zesílená PL i v případě monovrstvy napjaté přes nanopilíř, nicméně zde je zesílení pozorováno pouze v oblasti mezi nanopilíři (žlutý bod na obrázku 4.5 (f)). To může být způsobeno přítomností náhodného lokálního defektu. Obrázek 4.5 (g) znázorňuje zesílenou PL (žlutá křivka) a PL intenzitu nedeformované, rovné monovrstvy (modrá křivka).

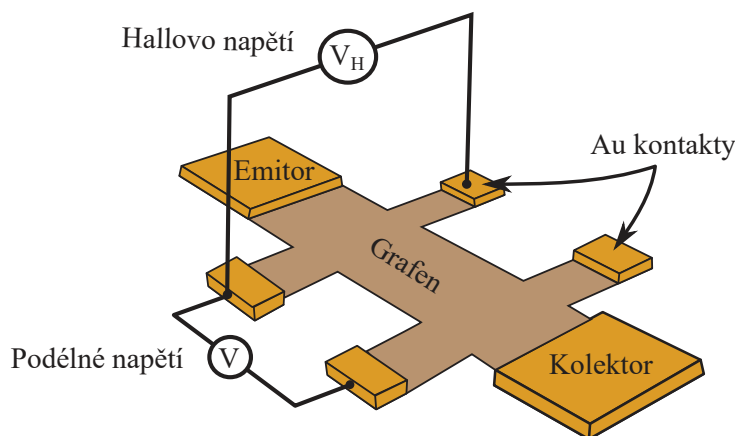
## 4.2. DVOUROZMĚRNÉ MATERIÁLY



**Obrázek 4.5:** Vložka WSe<sub>2</sub> deformovaná na křemíkových nanopilířích. (a) Měření metodou SEM, (b) AFM topografie mikroskopem LiteScope, kde zelená čerchovaná čára představuje místo (c) výškového profilu povrchu. (d) 3D korelativní AFM/SEM zobrazení ukazující ohyb WSe<sub>2</sub> vložky přes nanopilíře. (e) Měření Ramanovy spektroskopie k určení počtu vrstev vložky. Modrá křivka představuje průměrný signál v tlusté vrstvě, červená křivka průměrný signál v monovrstvě vložky. Píky B<sub>2</sub><sup>I</sup> a B<sub>2</sub><sup>I'</sup> odpovídají vibracím mezi WSe<sub>2</sub> vrstvami. (f) Mapa PL vložky a (g) graf PL emitované v nejsilnějším místě mezi pilíři (žlutá křivka) a průměrná PL v oblasti rovné monovrstvy.

#### 4.2.4. Grafenové zařízení – struktura *Hall bar*

Potenciál využití grafenu v elektronických zařízeních neustále roste díky studiu a optimalizaci jeho specifických vlastností. Prototypy elektrických zařízení založených na bázi grafenu se v dnešní době nejčastěji vyrábějí ve tvaru grafenové struktury *Hall bar*, která je podle svého názvu založena na Hallově efektu<sup>2</sup> [85]. K efektivnímu stanovení elektrických (transportní a vodivostní) a magnetických vlastností grafenu [86] může být tenká vrstva tvarována a napojena elektronovou litografií k šesti kontaktům. V této konfiguraci se odpor grafenu často měří čtyřbodovou metodou, viz zapojení na obrázku 4.6. Hlavním kanálem grafenové struktury prochází proud z emitoru do kolektoru při současném měření podélného a Hallova napětí. Podélným napětím je charakterizován odpor grafenové vrstvy, zatímco Hallovo napětí je definována pohyblivost nosičů náboje ve vrstvě. Změnou hradlového napětí lze navíc měnit koncentraci nosičů náboje v grafenu.



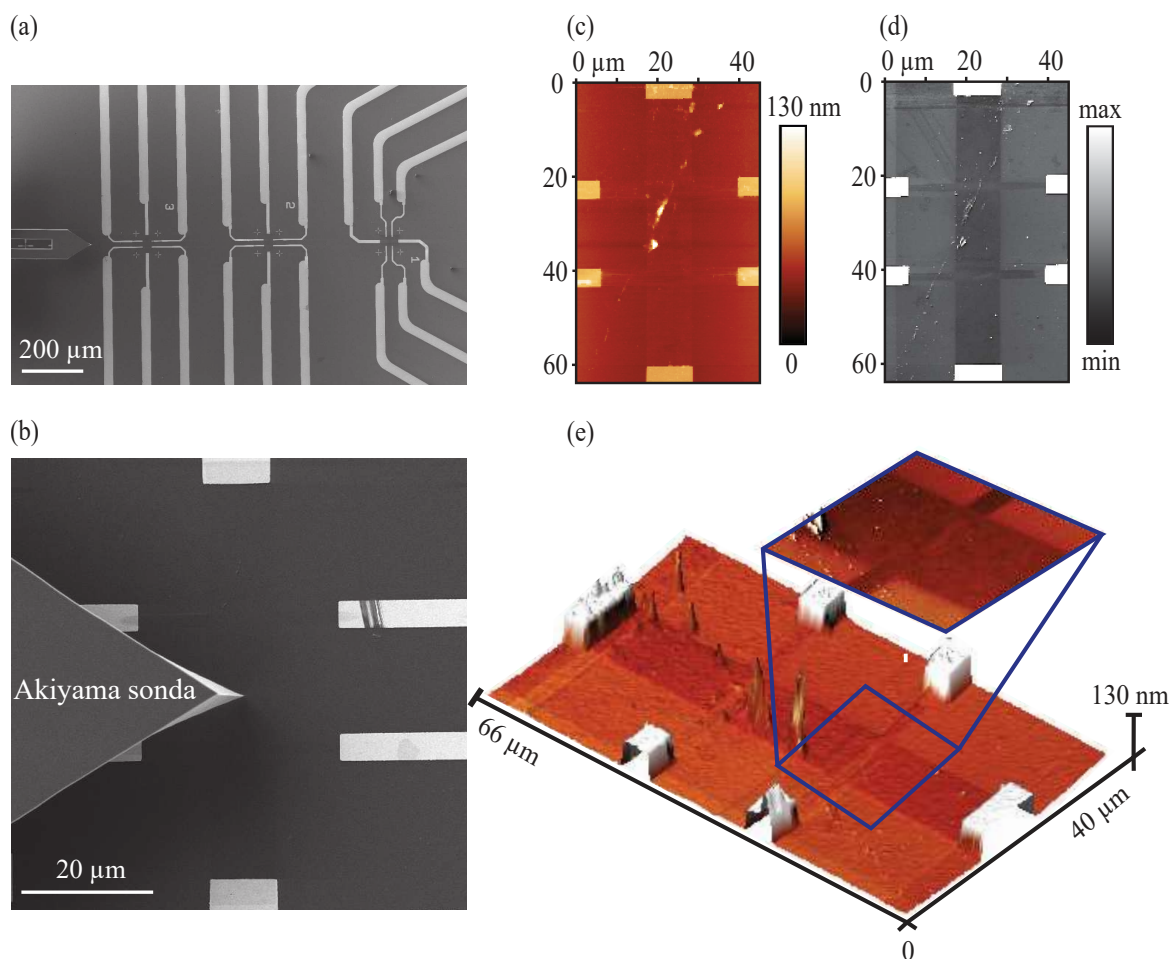
**Obrázek 4.6:** Schéma připojení grafenového *Hall baru* čtyřbodovou metodou.

Grafenové *Hall bary* by mohly mít širší využití zejména v elektronickém, automobilovém a leteckém průmyslu, medicíně či vědě [87]. Tyto struktury se díky citlivosti na adsorpci a desorpci jednotlivých molekul dají také aplikovat v plynových senzorech [88]. Pro jakékoli budoucí účely využití je však nutná okamžitá vizuální kontrola vyrobených *Hall barů*. Jednou z možností je korelativní AFM/SEM mikroskopie. Na obrázku 4.7 je vzorek grafenu vyrobeného metodou CVD a přeneseného mokřým transferem na křemíkový vzorek s tlustou vrstvou SiO<sub>2</sub>. Výroba tohoto vzorku je podrobně popsána v sekci 5.2. Druhý typ vybraného *Hall baru* je epitaxně rostlý grafen na SiC substrátu, viz obrázek 4.8.

Na obrázcích 4.7 a 4.8 (a, b) je zobrazeno rozložení *Hall barů* na vzorku a jednoduché přivedení AFM sondy ke struktuře v elektronovém mikroskopu. Zlaté kontakty jsou silně kontrastní vůči substrátu, grafen mezi nimi však není viditelný. Obrázky (c) zobrazují AFM topografii vzorku a obrázky (d) SE signál s již viditelným materiálovým kontrastem grafenového *Hall baru*. V 3D topografii překryté SE signálem (obrázek 4.7 (e)) lze pozorovat nakontaktovaný grafenový *Hall bar* na 285 nm tlustém SiO<sub>2</sub>, který je kontaminován zbytky neodplaveného rezistivního materiálu při jeho výrobě. Obrázek 4.8 (e) ukazuje korelativní

<sup>2</sup>Hallův efekt je proces vzniku příčného elektrického signálu vůči procházejícímu proudu za působení kolmého magnetického pole.

## 4.2. DVOUROZMĚRNÉ MATERIÁLY

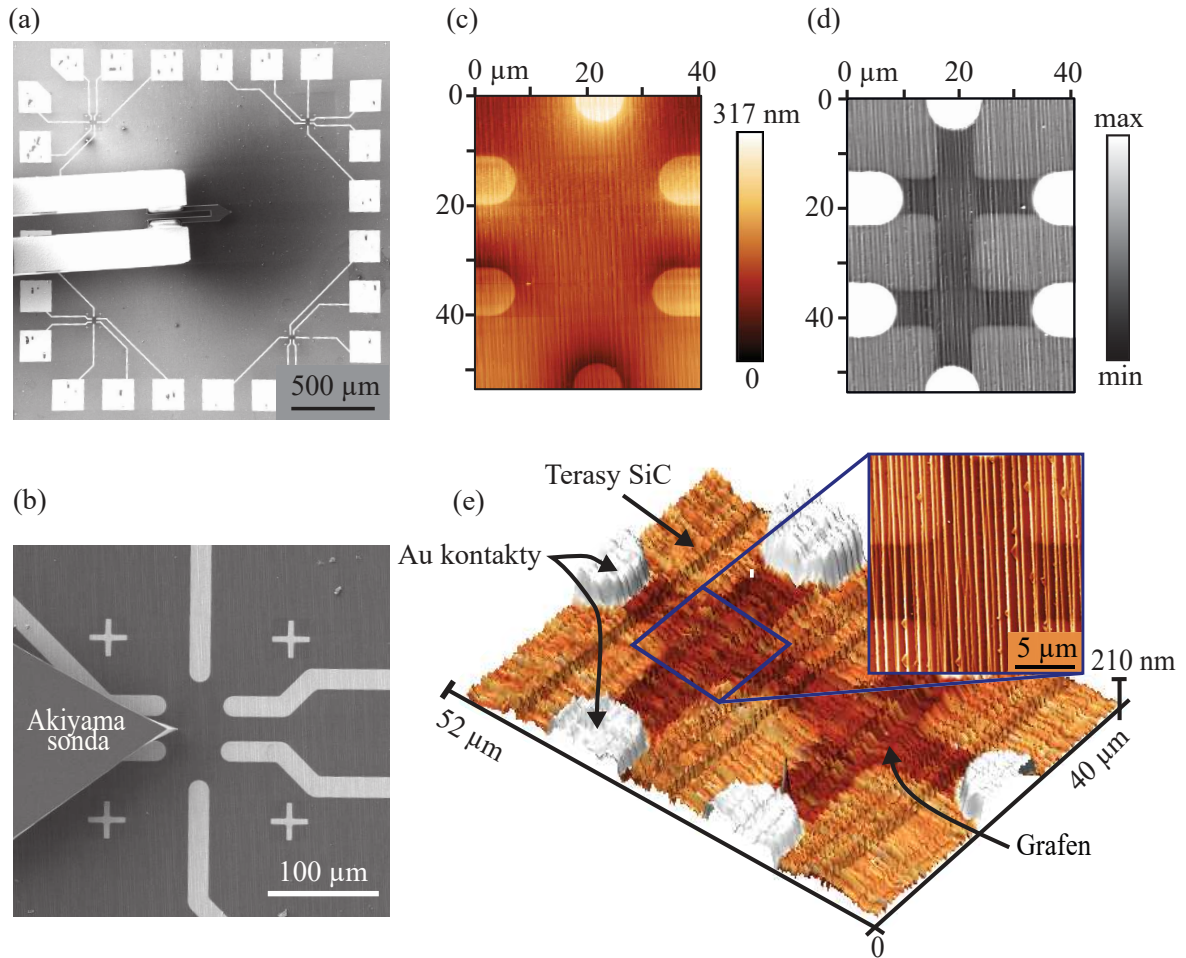


**Obrázek 4.7:** Nakontaktovaný grafenový *Hall bar* na tlusté vrstvě SiO<sub>2</sub>. (a) Rozložení struktur na vzorku při navigaci AFM sondy po vzorku a (b) přivedení Akiyama sondy k *Hall baru* znázorněné elektronovým mikroskopem. (c) AFM topografie měřená mikroskopem LiteScope, (d) SEM zobrazení, (e) korelativní AFM/SEM zobrazení včetně detailu *Hall baru*.

AFM/SEM zobrazení *Hall baru* na SiC, jehož terasy jsou v topografii dobře rozpoznatelné, avšak samotný *Hall bar* je identifikován až v kombinaci s SE signálem.

Dalším možným využitím mikroskopu LiteScope by mohlo být elektrické měření, které by usnadnilo manipulaci se vzorkem oproti klasickému dvou nebo čtyřbodovému měření.

#### 4. APLIKACE MIKROSKOPU LITESCOPE V NANOVĚDÁCH



**Obrázek 4.8:** Nakontaktovaný grafenový *Hall bar* na SiC. (a) Rozložení struktur na vzorku při navigaci AFM sondy po vzorku a (b) přivedení Akiyama sondy ke grafenovému *Hall baru* znázorněné elektronovým mikroskopem. (c) AFM topografie měřená mikroskopem LiteScope, (d) SEM zobrazení, (e) korelativní AFM/SEM zobrazení včetně detailu *Hall baru*.

### 4.3. Zkoumání povrchu tenkých vrstev

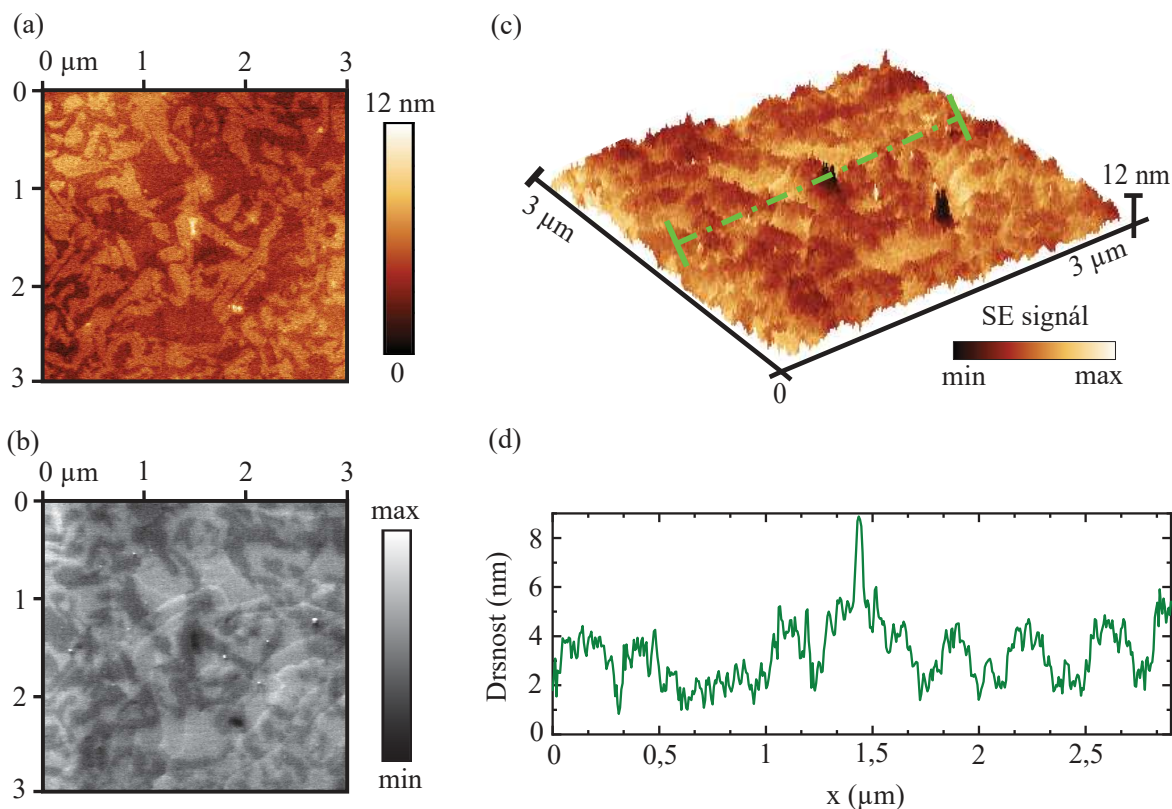
Tenké vrstvy se nejčastěji připravují depozičními technikami MBE (*Molecular Beam Epitaxy*) [89], ALD (*Atomic Layer Deposition*) [90], PVD (*Physical Vapour Deposition*) [89] a CVD [82]. Kvalita výsledných struktur může být charakterizována různými metodami [91]. Jednou z možností je korelativní AFM/SEM zobrazení, které usnadňuje interpretaci výsledků díky různým fyzikálním principům obou metod při měření povrchových vlastností vzorku. Toto zobrazení je využitelné zejména v případě, kdy přenos mezi jednotlivými zařízeními není možný.

### 4.3. ZKOUMÁNÍ POVRCHU TENKÝCH VRSTEV

#### 4.3.1. Nitrid galia (GaN)

Nitrid galia je slibný jako aktivní materiál pro využití v optických zařízeních LED (*Light-Emitting Diode*) diod, nebo při výrobě fotodetektorů v modré a ultrafialové oblasti [92]. GaN má široký zakázaný pás, vysokou elektrickou i tepelnou vodivost [92]. Pro jeho použití v elektronických zařízeních je nutný výzkum výroby a kvantové efektivity GaN tenkých vrstev. Vrstva GaN se připravuje metodou MOCVD (*Metal-organic Chemical Vapour Deposition*) [93]. Rychlost a kvalita růstu silně závisí na teplotě reakce [93, 89] a na rozdílu mřížkových konstant GaN a substrátu, na němž roste [92]. S vyšším rozdílem roste i množství dislokací a defektů, čímž jsou ovlivněny optické a elektrické vlastnosti a tedy i funkčnost vyrobených zařízení [92]. Cílem je tedy příprava GaN vrstev co nejvyšší kvality.

V této práci je charakterizovaná tenká vrstva GaN na křemíkovém substrátu korelativní AFM/SEM mikroskopií. Oběma metodami je zřetelně pozorován mozaikovitý charakter tenké vrstvy. Světlá místa v AFM (obrázek 4.9 (a)), tedy výše postavená, odpovídají tmavým místům SEM (obrázek 4.9 (b)). Materiálový kontrast SE signálu tedy odpovídá AFM topografii. Samotný povrch tenké vrstvy je velmi hladký. Drsnost povrchu v oblasti nečistoty je zhruba 12 nm. Korelativní 3D AFM/SEM zobrazení na obrázku 4.9 (c) potvrzuje, že vyvýšenina v AFM je opravdu nečistota z jiného materiálu, protože je silně kontrastní oproti zbytku povrchu vzorku. Výškový profil je znázorněn na obrázku 4.9 (d) podél zelené čerchované čáry.

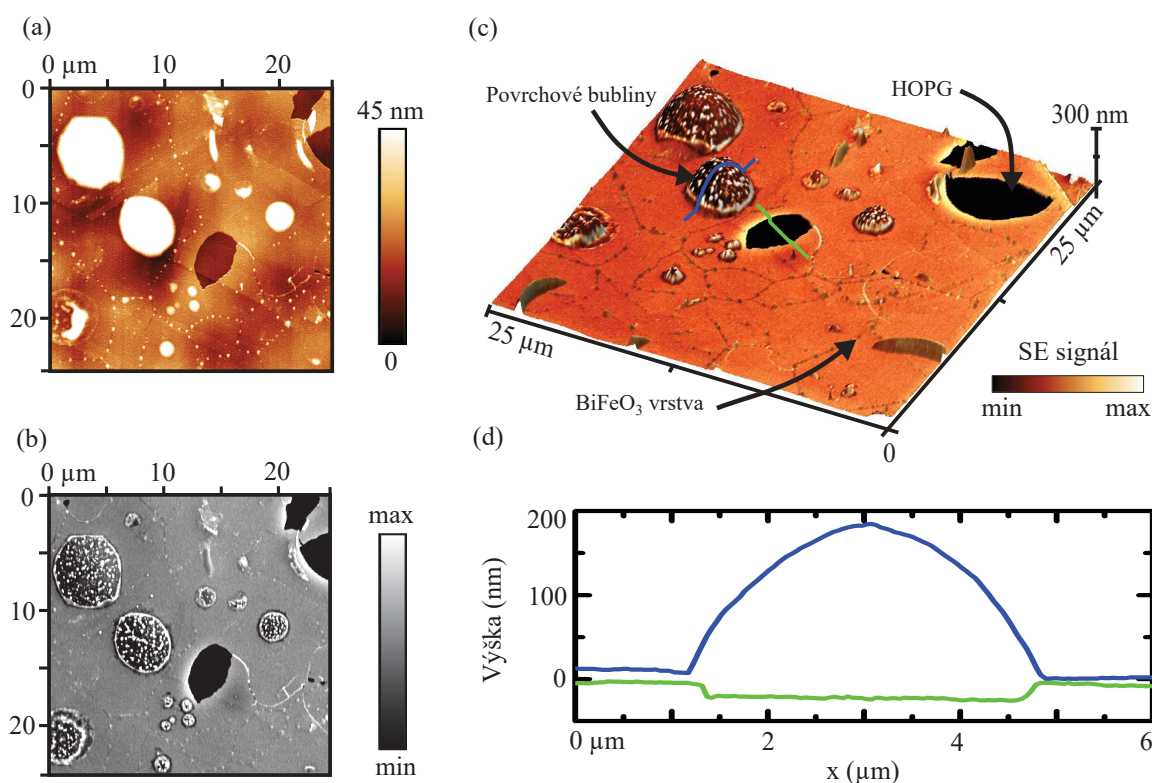


**Obrázek 4.9:** Měření tenké vrstvy GaN (a) metodou AFM použitím mikroskopu LiteScope, (b) metodou SEM, (c) korelativním AFM/SEM měřením a podél zelené čerchované čáry je do grafu vyneseno (d) výškový profil povrchu vzorku.

4.3.2. Ferit bismutu ( $\text{BiFeO}_3$ )

Ferit bismutu je multiferitický materiál řadící se do skupiny perovskitů. Obecně se perovskity zapisují vzorcem  $\text{ABX}_3$ , kde A, B jsou kationty a X je iont [94]. V případě  $\text{BiFeO}_3$  se jedná o kationty bismutu a železa s ionty kyslíku. V tomto materiálu dochází ke spontánní elektrické polarizaci [95], jíž by se mohlo využít ve spintronických zařízeních a senzorech. Díky možné přípravě tenké vrstvy  $\text{BiFeO}_3$  metodou CVD na křemíkový substrát může být tato vrstva snadno integrována v polovodičových zařízeních [96].

Na obrázku 4.10 je tenká vrstva  $\text{BiFeO}_3$  připravena metodou ALD [90] na HOPG (*Highly Oriented Pyrolytic Graphite*) substrátu charakterizovaná korelativní AFM/SEM mikroskopií. Obrázek 4.10 (a) zobrazuje AFM morfologii povrchu a 4.10 (b) materiálový kontrast SE signálu. Ukazuje se, že s využitím pouze SE signálu není možné jednoduše identifikovat povahu pozorovaných struktur. Interpretaci usnadní až sesazení AFM/SEM obrazu, viz obrázek 4.10 (c) a výškový profil unikátních struktur v grafu na obrázku 4.10 (d). Na povrchu jsou v AFM zřetelně viditelné „bubliny“ (až 200 nm vysoké) a mělké díry (asi 15 nm), které se v SEM vyznačují specifickým kontrastem. Vznik bublin lze vysvětlit jako kompenzaci napětí, které je způsobeno rozdílnou krystalickou strukturou vrstvy  $\text{BiFeO}_3$  a substrátu HOPG. Jestliže některé bubliny prasknou, dochází k jejich odchlípnutí od podložního substrátu. Tyto oblasti jsou na povrchu vzorku identifikovány jako mělké propadliny.



**Obrázek 4.10:** Tenká vrstva  $\text{BiFeO}_3$ . Kombinací měření (a) AFM topografie mikroskopem LiteScope s (b) materiálovým kontrastem SE signálu metodou SEM je získáno (c) korelativní AFM/SEM zobrazení. Podél modré a zelené čáry je proložen (d) výškový profil „bubliny“ a propadliny.

### 4.3. ZKOUMÁNÍ POVRCHU TENKÝCH VRSTEV

#### 4.3.3. Methylamonný jodid ( $\text{MAPbI}_3$ )

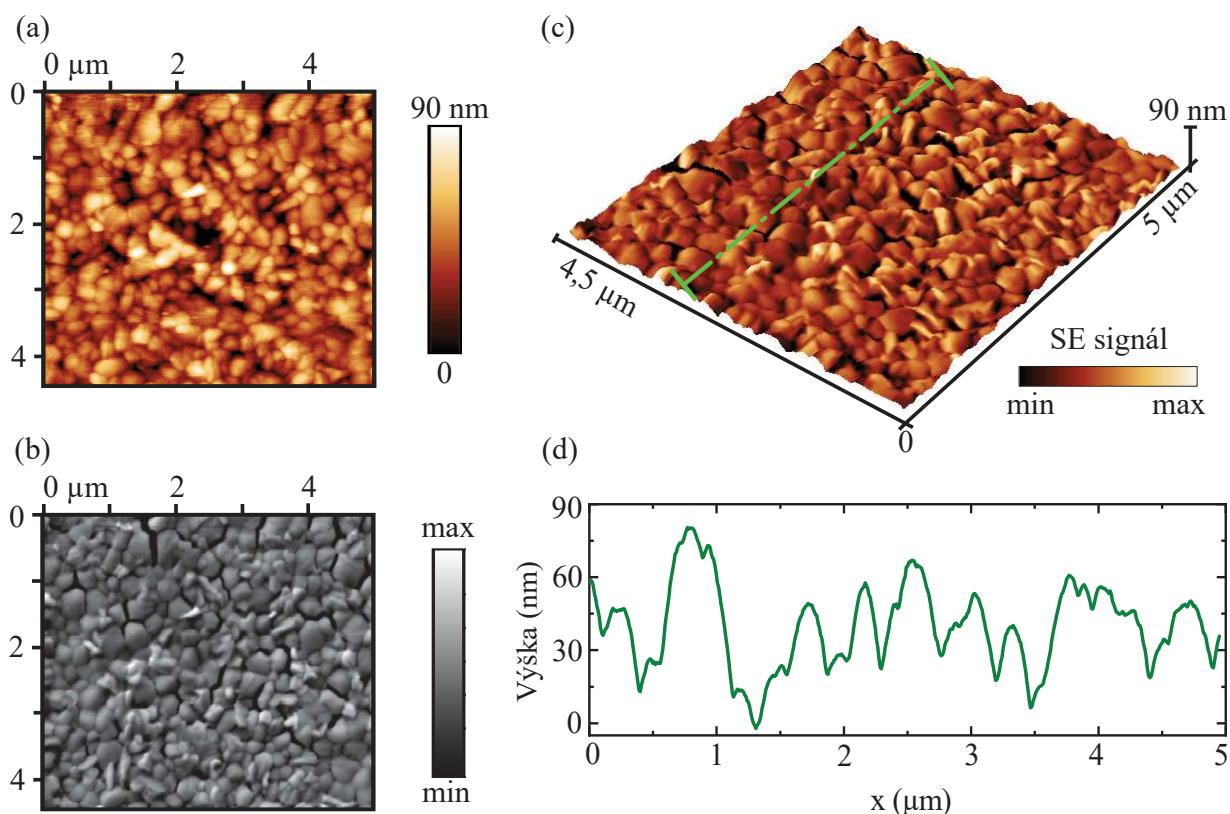
Sloučenina methylamonného jodidu je krystalický a lehký materiál, který se také řadí do skupiny perovskitů. V případě  $\text{MAPbI}_3$  se jedná o kationty methylamonia ( $\text{CH}_3\text{NH}_3$ ) a olova, iontem je jód.  $\text{MAPbI}_3$  je v atmosférických podmínkách nestabilní, nicméně vyniká excelentními optoelektrickými a fotovoltaickými vlastnostmi [94]. Jako dobrý absorber světla nachází uplatnění zejména ve fotovoltaice jako aktivní materiál v solárních článcích [94, 97]. Solární články s perovskitovou sloučeninou jsou čím dál častěji využívány pro jejich snadnou a levnou výrobu. Efektivita takových zařízení v posledních deseti letech stoupla o 20 % [94] a tím se téměř vyrovnala solárním článkům na bázi křemíku. Perovskitová vrstva v solárním článku může být velmi tenká, protože již při tloušťce 500 nm absorbuje celé viditelné spektrum. Tenká vrstva  $\text{MAPbI}_3$  se vyrábí hybridní metodou [98], která se skládá z depozice  $\text{PbI}_2$  pulzním laserem a rotačním nanosením  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ .

Na obrázku 4.11 jsou viditelná jednotlivá, různě orientovaná zrna, která jsou díky kombinaci AFM/SEM zobrazení lépe charakterizovatelná. Během současného měření bylo nejprve rastrováno AFM sondou (obrázek 4.11 (a)) a až poté elektronovým svazkem (obrázek 4.11 (b)). V AFM topografii tenká vrstva  $\text{MAPbI}_3$  není popraskaná, nicméně v zobrazení elektronovým svazkem už jsou velmi dobře viditelné tmavé trhliny podél hranic zrn. Korelativním AFM/SEM zobrazením (obrázek 4.11 (c)) tak lze vidět přesné hranice vznikajících trhlín mezi zrny. Výškový profil povrchu zrn je znázorněn na obrázku 4.11 (d).

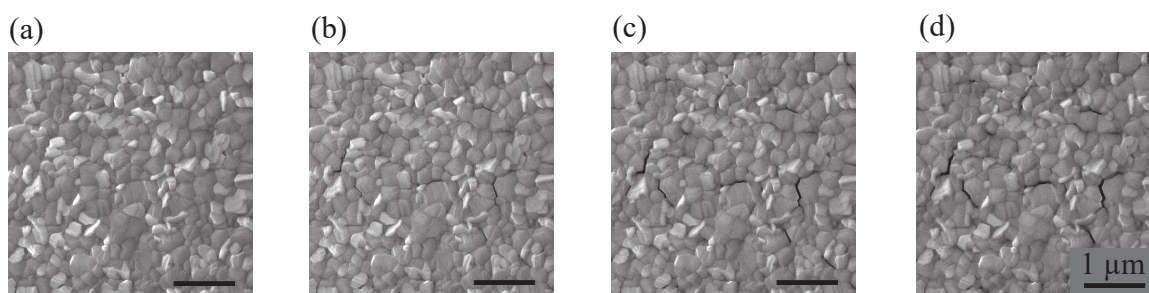
Tenká vrstva  $\text{MAPbI}_3$  je tedy velmi citlivá na ozáření elektronovým svazkem. Vliv ozáření elektronovým svazkem je dále znázorněn rastrováním stejného místa několikrát po sobě, viz obrázek 4.12. Je pozorováno postupné zviditelnění a rozevírání oblasti hranic zrn.



#### 4. APLIKACE MIKROSKOPU LITESCOPE V NANOVĚDÁCH



**Obrázek 4.11:** Měření tenké vrstvy  $\text{MAPbI}_3$  (a) metodou AFM před vznikem trhlin, (b) metodou SEM za vzniku trhlin na hranicích zrn způsobených ozářením elektronovým mikroskopem. (c) Korelativní AFM/SEM zobrazení ukazuje 3D AFM topografii překrytou materiálovým kontrastem SE signálu. Podél zelené čerchované čáry je vynesena (d) výškový profil vzorku před vznikem trhlin.



**Obrázek 4.12:** Závislost ozáření vrstvy  $\text{MAPbI}_3$  elektronovým svazkem. Povrch je na stejném místě postupně rastrován (a) jedenkrát, (b) dvakrát, (c) třikrát a (d) čtyřikrát. S dávkou ozáření elektronovým svazkem se objevují zvětšující se trhliny na hranicích zrn.

### 4.4. Přidružené techniky

Korelativní zobrazení AFM/SEM nejsou jediné techniky, které lze kombinovat při měření mikroskopem LiteScope. Tato sekce je zaměřená na využití dalších metod zakomponovaných v elektronovém mikroskopu (například metoda FIB a EDX), které byly blíže popsány v sekci 2.4.

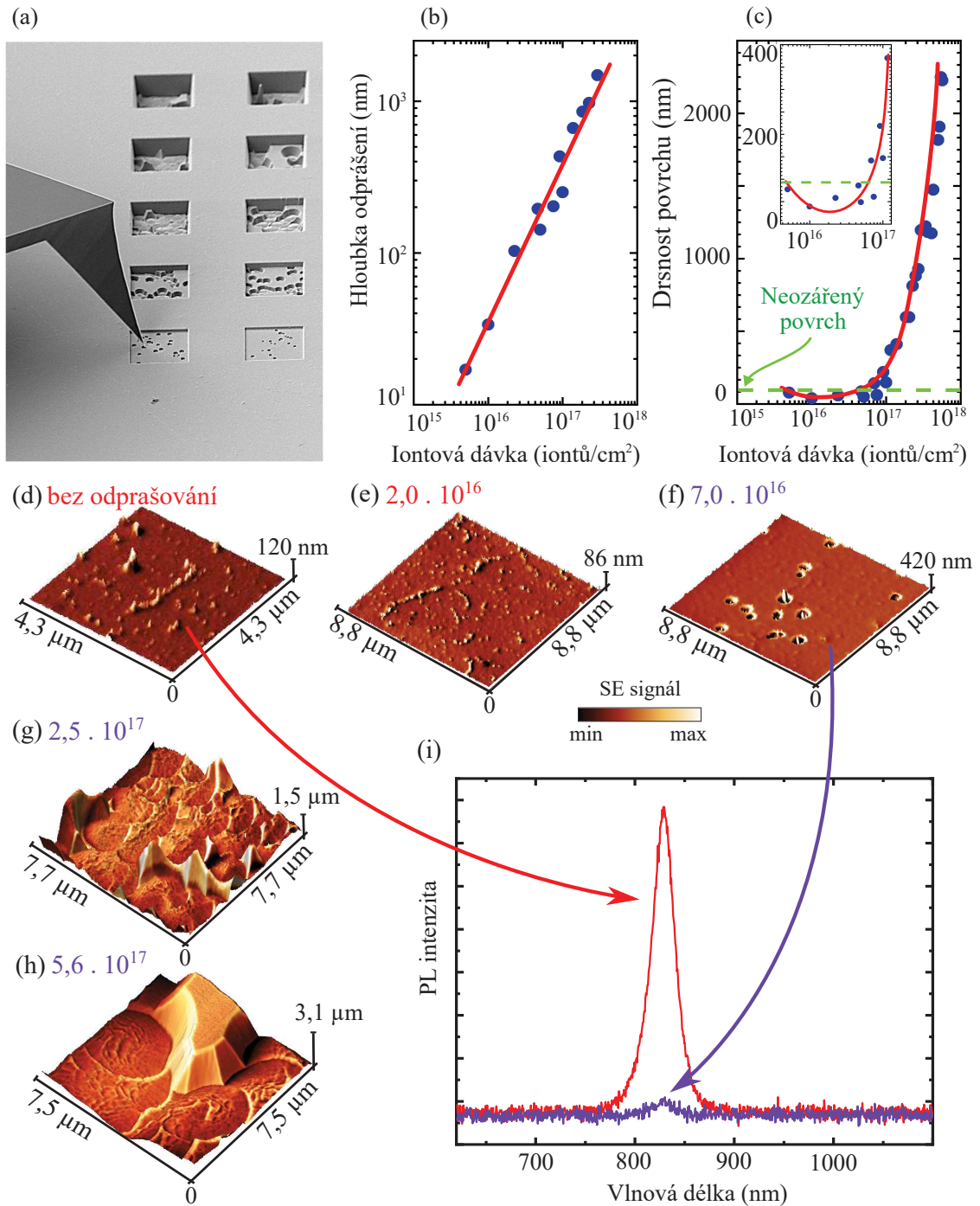
#### 4.4.1. Modifikace teluridu kademnatého (CdTe) metodou FIB

Telurid kademnatý je stabilní krystalická sloučenina teluru a kadmia. Tento polovodič se nejčastěji používá ve fotovoltaice v solárních článcích nebo v detektorech pro široké spektrum elektromagnetického záření.

Pro potřeby tohoto experimentu je povrch krystalu nejprve modifikován různými dávkami ozáření Ga ionty od  $10^{15}$  do  $10^{18}$  iontů/cm<sup>2</sup>. Toto ozáření způsobuje v závislosti na iontové dávce různou hloubku odprášení. K charakterizaci této hloubky a morfologie povrchu je použita korelativní AFM/SEM mikroskopie. AFM sonda je snadno navigována po povrchu vzorku do oblasti zájmu elektronovým mikroskopem, viz obrázek 4.13 (a) zobrazující hrot pod úhlem 45°. Závislost odprášené hloubky na iontové dávce je vynešena v grafu na obrázku 4.13 (b) a je přibližně lineární. Odprašovací rychlost CdTe je konstantní, přibližně  $2,6 \cdot 10^{14}$  iontů/(cm<sup>2</sup>·nm). Dalším předmětem zájmu je studium změn morfologie a drsnosti modifikovaného povrchu v závislosti na ozařovací dávce. Se vzrůstající iontovou dávkou dochází nejprve k vyrovnání povrchu díky odprášení povrchových nečistot (do dávky  $5 \cdot 10^{16}$  iontů/cm<sup>2</sup>). S dalším navýšením ozáření dochází k výrazné změně morfologie včetně zvýšení drsnosti povrchu. Tento trend je znázorněn v grafu na obrázku 4.13 (c). Na změnách morfologie povrchu se výraznou měrou podílí Te inkluze přítomné v materiálu CdTe. K zvrásnění povrchu dochází především z důvodu různé odprašovací rychlosti CdTe a Te inkluzí. Obrázky 4.13 (d – h) zobrazují korelativní AFM/SEM zobrazení povrchu materiálu pro různé dávky ozáření. Přítomnost inkluzí s počínajícím nerovnoměrným odprašováním je patrná na obrázku 4.13 (f). V nízkých dávkách je tedy možné využít FIB k čištění povrchu vzorku. Je však potřeba mít na paměti, že metoda FIB je destruktivní metoda, která může ovlivnit charakteristické vlastnosti materiálu. Například po dávce  $7 \cdot 10^{16}$  iontů/cm<sup>2</sup> se (pravděpodobně narušením pásové struktury) ztrácí signál fotoluminiscence, viz graf na obrázku 4.13 (i).

Kombinací FIB s korelativním AFM/SEM zobrazením je možné povrchově modifikovat a následně měřit vzorek bez potřeby otevření vakuové komory. Vzorek tak zůstává stále ve stejném mikroskopu za použití různých přidružených metod elektronového mikroskopu a není ovlivněn atmosférou. Další možností by například mohlo být také využití metody FIB k lokální přeměně krystalové struktury, která vede ke změně magnetických vlastností [13, 99] a možnému propojení s metodou MFM.

#### 4. APLIKACE MIKROSKOPU LITESCOPE V NANOVĚDÁCH

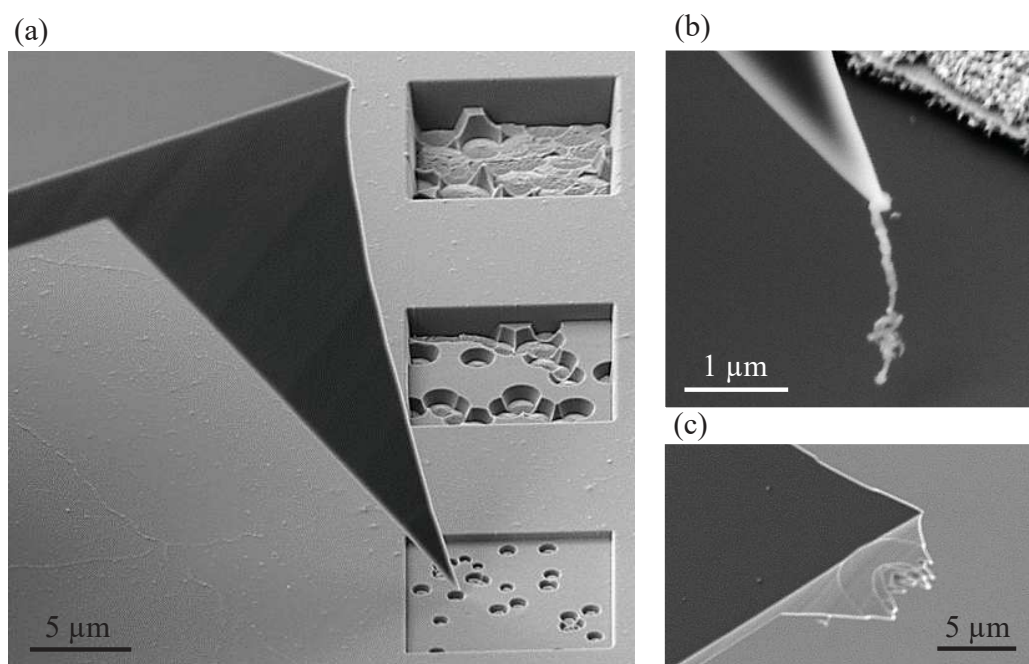


**Obrázek 4.13:** Povrchová modifikace CdTe. (a) Navigace AFM sondy zobrazená elektronovým mikroskopem pod úhlem 45°. (b) Graf závislosti hloubky odprašení a (c) drsnosti povrchu na ozáření Ga ionty. (d) Korelativní AFM/SEM zobrazení povrchu CdTe, který je modifikován iontovou dávkou (e – h) udanou v iontech na  $\text{cm}^2$ . (i) Graf fotoluminiscence pro neozářený povrch (červená křivka) a ozářený dávkou  $7,0 \cdot 10^{16}$  iontů/ $\text{cm}^2$  (modrá křivka).

#### 4.4. PŘIDRUŽENÉ TECHNIKY

##### 4.4.2. Ostření hrotu metodou FIB

Kombinace AFM v elektronovém mikroskopu umožňuje rychlou vizuální kontrolu tvaru a funkčnosti hrotu. Během měření (obrázek 4.14 (a)) je hrot často kontaminován přichycením nečistoty nebo materiálu měřeného vzorku (obrázek 4.14 (b)). Takové poškození hrotu lze jednoduše odstranit fokusovaným iontovým svazkem (FIB). Většinou stačí na pár sekund ozářit celý hrot iontovým svazkem a nečistota je odstraněna. Jestliže však nezmizí, lze hrot doostřit intenzivním ozářením ve tvaru soustředných kružnic okolo hrotu tak, aby špička hrotu zůstala neozářena. Pokud je však hrot zlomen nebo poškozen nárazem do struktury vzorku (obrázek 4.14 (c)), je potřeba jej vyměnit.



**Obrázek 4.14:** Hrot Akiyama sondy. Snímky v průběhu měření (a) čistého hrotu, (b) kontaminovaného hrotu a (c) zničeného hrotu. Snímky jsou pořízeny v SEM pod úhlem 45°.

### 4.4.3. Využití metody EDX k charakterizaci SMD<sup>3</sup> kondenzátoru

Keramické kondenzátory se typicky používají v rezonančních obvodech a filtrech, kde je vyžadována vysoká stabilita, nízké energetické ztráty a lineární závislost kapacity na teplotě [100]. SMD kondenzátor na obrázku 4.15 (a) je keramický kondenzátor skládající se z vodivých niklových elektrod, které jsou oddělené dielektrickou keramikou BaTiO<sub>3</sub>, viz průřez kondenzátoru z elektronového mikroskopu (obrázek 4.15 (b, c)). Tento kondenzátor byl pro účely této práce rozříznut nožem, jak znázorňuje červená čerchovaná křivka na obrázku 4.15 (a), a hrubě obroušen.

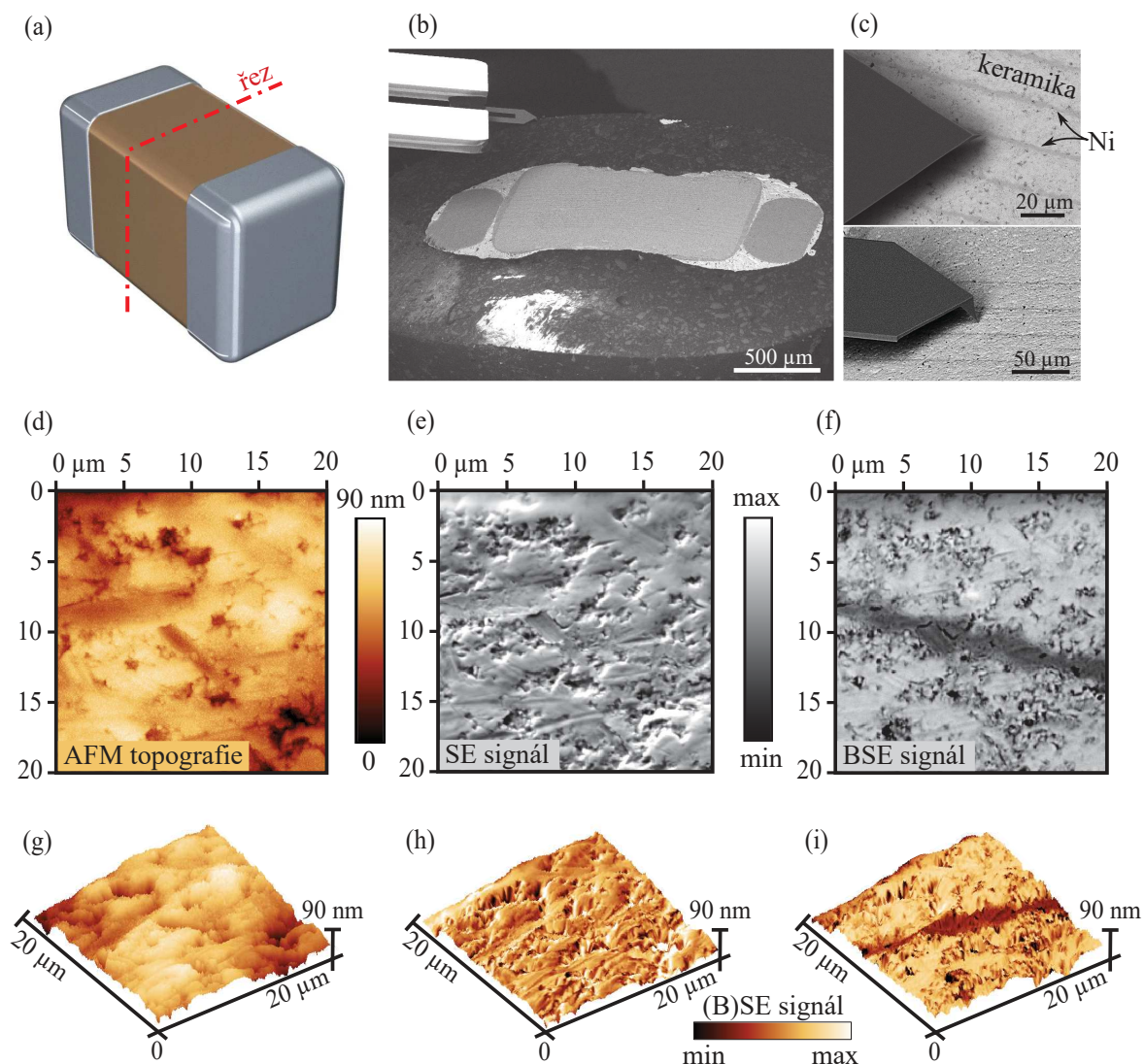
Obrázek 4.15 (d, g) znázorňuje AFM morfologii hrubě obroušeného průřezu SMD kondenzátoru v 2D, resp. v 3D. Tento vzorek poukazuje na důležitost výběru detektoru snímajícího signál vyražených elektronů. Při korelativním AFM/SEM měření je využito dvou detektorů – SE (obrázek 4.15 (e)) a BSE (obrázek 4.15 (f)) pro měření sekundárních, resp. zpětně odražených elektronů. 3D snímky (obrázky 4.15 (g – i)) porovnávají výsledky samotného měření AFM topografie a korelativního zobrazení překrytím AFM morfologie signálem SE, resp. BSE. Z obrázku 4.15 (h) je patrné, že SE signálem je měřena spíše morfologie povrchu, takže jsou přesněji vidět stopy po broušení, zatímco rozdíl mezi niklovými elektrodami a keramikou není pozorovatelný. Oproti tomu BSE signál na obrázku 4.15 (i) zobrazuje výrazný materiálový kontrast Ni elektrody oproti keramice.

Korelativní zobrazení AFM/SEM lze snadno kombinovat s rentgenovou spektroskopií EDX. Tato metoda umožňuje měřit prvkovou analýzu vzorku použitím detektoru EDS přítomného v komoře SEM. Detektor EDS snímá z hloubky několika mikrometrů pod povrchem energii RTG záření, která se liší v závislosti na atomovém čísle prvku. Obrázek 4.16 (a) znázorňuje SE signál oblasti, která je dále mapována. Obrázky 4.16 (b, c) zobrazují mapu, resp. spektrum všech přítomných prvků zkoumané oblasti. Pro lepší představu lze mapovat jednotlivé prvky zvlášť, viz obrázky 4.16 (d – g). Tato analýza potvrzuje složení kondenzátoru z keramického, dielektrického materiálu s vodivými Ni elektrodami. Další vhodnou kombinací by mohla být metoda cAFM, KPFM a EFM (sekce 1.1) pro charakterizaci elektrických vlastností zařízení.

---

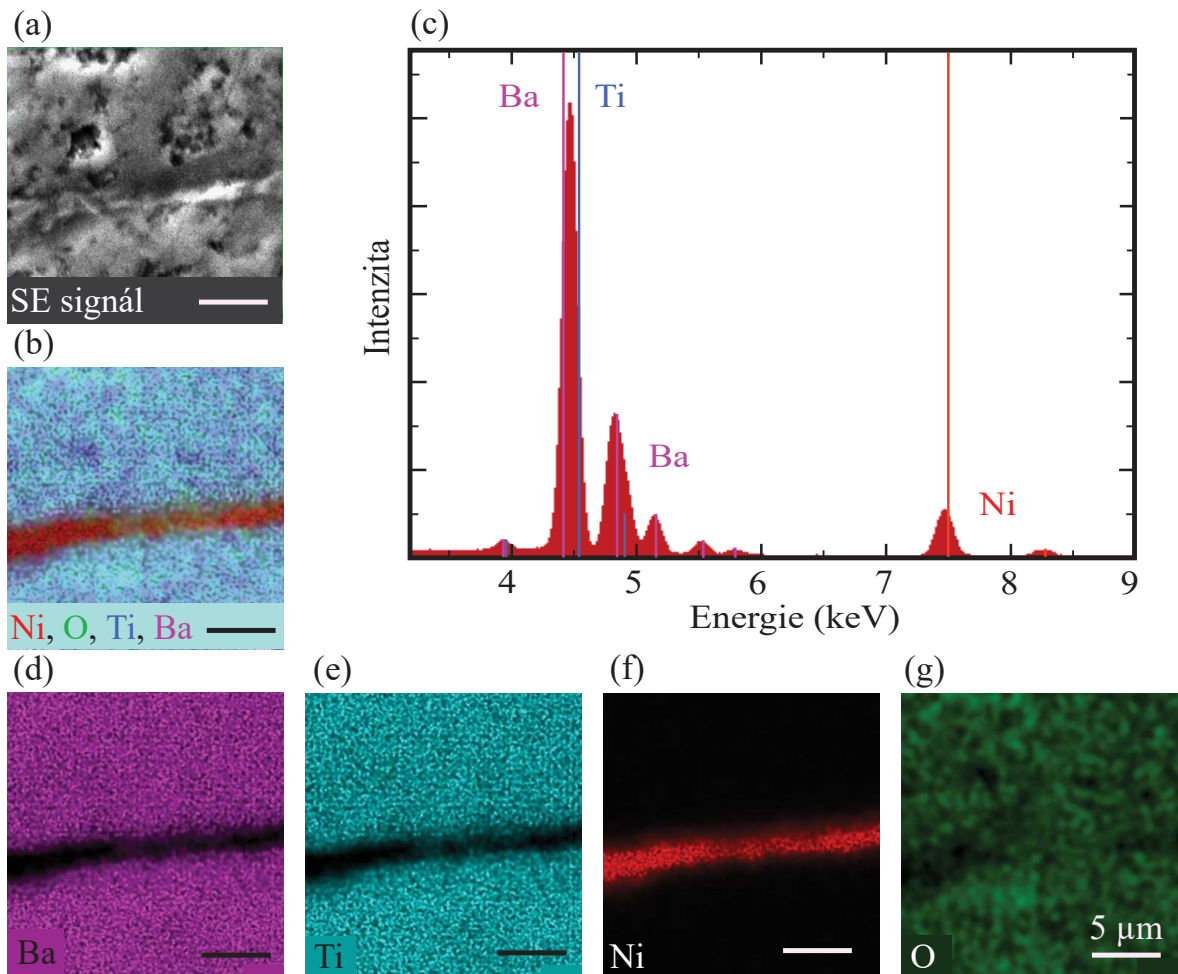
<sup>3</sup>SMD – *Surface Mount Device*

#### 4.4. PŘIDRUŽENÉ TECHNIKY



**Obrázek 4.15:** SMD kondenzátor. (a) Schematické znázornění celého kondenzátoru včetně naznačení řezu nožem červenou čerchovanou čarou. Převzato a upraveno z [101]. (b) Snímek průřezu kondenzátoru při navigaci AFM sondy v elektronovém mikroskopu. (c) Snímek přivedeného AFM hrotu Akiyama sondy k povrchu vzorku měřený kolmo (nahore) a pod úhlem 35° (dole). Materiálový kontrast zobrazuje tmavé Ni elektrody a světlou keramiku. (d) AFM topografie měřená mikroskopem LiteScope za současného měření z elektronového mikroskopu (e) SE signálu a (f) BSE signálu (lépe rozlišuje materiálový kontrast elektrody a keramiky). 3D snímky porovnávají zobrazení (g) samotné AFM topografie, (h) korelativního AFM/SEM zobrazení signálu SE a (i) korelativního AFM/SEM zobrazení signálu BSE.

#### 4. APLIKACE MIKROSKOPU LITESCOPE V NANOVĚDÁCH



**Obrázek 4.16:** Prvková analýza průřezu SMD kondenzátoru použitím metody EDX. (a) Mapa SE signálu, (b) mapa a (c) spektrum měřené oblasti všech přítomných prvků. (d – g) Mapy jednotlivých prvků zkoumané oblasti. Grafické měřítko na všech snímcích je dlouhé 5 μm.





## 5. Příprava struktur pro měření korelativní mikroskopii

Většina vzorků měřených korelativní AFM/SEM mikroskopii byla získána externě za účelem zkoumání možných aplikací korelativní mikroskopie (viz kapitola 4.). Vzorky rozebrané v následujících sekcích však byly připraveny speciálně v rámci této práce, proto je zde podrobněji popisována jejich výroba a jejich další možné využití.

### 5.1. Příprava selenidu wolframičitého na nanopilířích

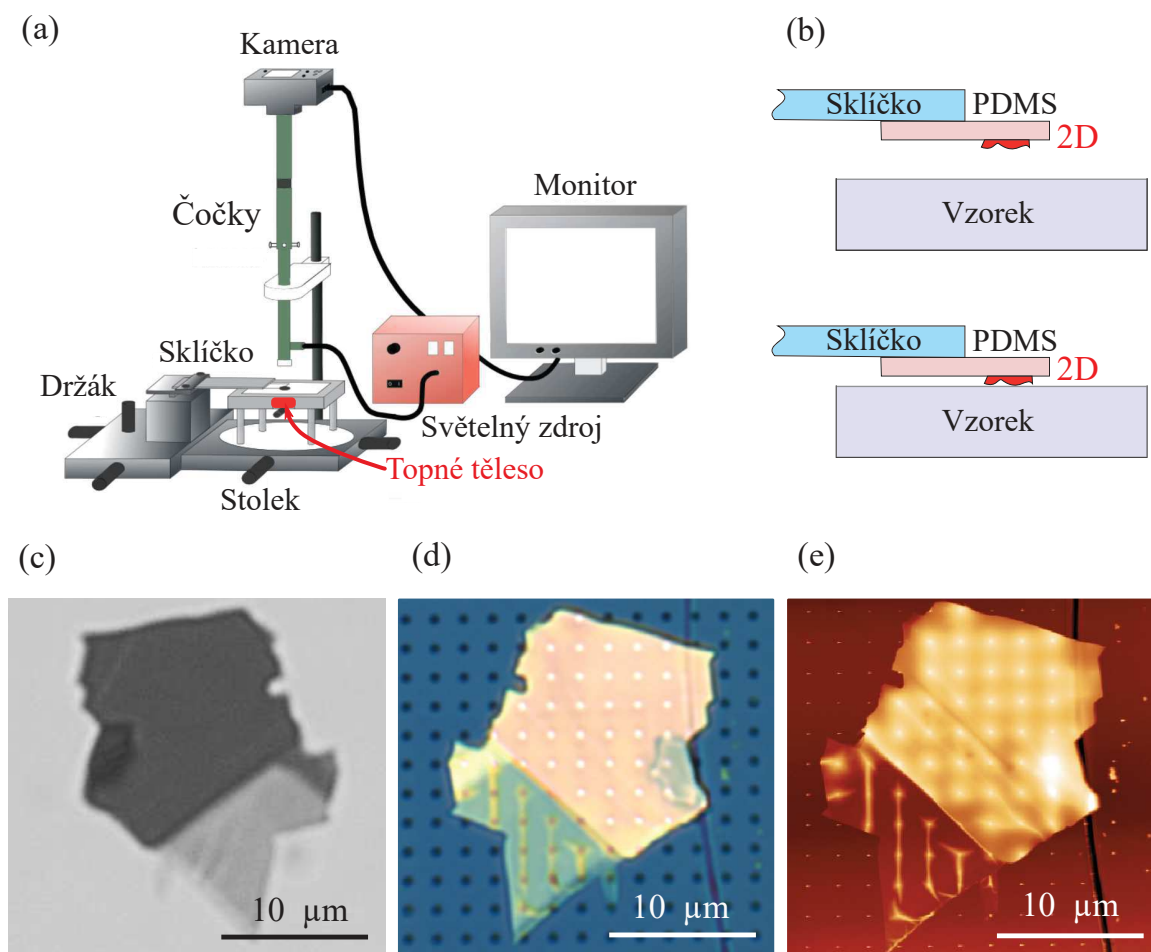
Přechodné kovové dichalkogenidy jsou opticky aktivní polovodičové materiály. Díky specifickým vlastnostem jako jejich atomárně hladkému povrchu, nedostatku nesaturovaných vazeb (*dangling bonds*) a jejich flexibilitě mohou nalézt uplatnění v různých technologických aplikacích [102]. V současnosti je hlavní překážkou pro využití tenkých vrstev (například  $\text{WSe}_2$ ,  $\text{MoS}_2$ , grafen,  $\text{WS}_2$ ) jejich komplikovaná výroba.

Vzorek tenké vrstvy  $\text{WSe}_2$  položené přes křemíkové nanopilíře je vyroben exfoliací a následným suchým transferem na litograficky připravené Si nanopilíře. Mikromechanická exfoliace je experimentální metoda k oddělení jednotlivých vrstev (až monovrstev) z krystalu [79].  $\text{WSe}_2$  monovrstva je získána mnohanásobným překládáním akrylové lepicí pásky a následným otiskem na polymer polydimethylsiloxane (PDMS). Připravená monovrstva (obrázek 5.1 (c)) je pomocí suchého transferu za zvýšené teploty (okolo  $100^\circ\text{C}$ ) [103] přenesena na vzorek. Aparatura pro suchý transfer [104] se skládá z držáku, stolku, kamery, zdroje světla a topného tělesa, viz obrázek 5.1 (a). Držák fixuje sklíčko, na kterém je zespodu pomocí průhledné oboustranně lepicí pásky nalepené PDMS s 2D vrstvou a plní funkci razítka na vzorek nalepený na stolku. Pomocí této aparatury lze  $\text{WSe}_2$  vrstvu přesně umístit na požadované místo na vzorku, protože je vybavena mikroposuvy umožňujícími manipulaci zvláště s držákem 2D vrstvy na PDMS a stolku se vzorkem. Pomocí optického mikroskopu je tedy nejprve zaměřeno požadované místo na vzorku a následně je na stejné místo seřízena a pomalu položena  $\text{WSe}_2$  monovrstva, viz obrázek 5.1 (b). Zvýšená teplota způsobí uvolnění vazeb mezi PDMS a monovrstvou a zvýšení adheze monovrstvy k substrátu. 2D vrstva je tak přesně a bez jejího poškození přenesena na vzorek, viz srovnání vrstvy před přenosem (obrázek 5.1 (c)) a po přenosu (obrázky 5.1 (d, e)) z optického mikroskopu, resp. měření AFM.

2D materiály lze díky jejich flexibilitě tvarovat a vytvářet v nich napětí. Lokalizované deformace mohou být vytvořeny například překrytím přes nanopilíře. V 2D vrstvě tak vzniká pnutí, které může ovlivnit fotoluminiscenční vlastnosti a vést ke vzniku jednofotonových emitorů [79]. Takové struktury by pak mohly mít využití ve fotonice a optoelektronice [79]. Nanopilíře jsou v této práci vyrobeny z křemíku podle postupu v článku [105]. Křemíkový substrát s tlustou vrstvou  $\text{SiO}_2$  je pokryt tenkou vrstvou  $\text{Si}_3\text{N}_4$  a následně je pomocí *spincoateru*<sup>1</sup> na povrch rotačně nanášen polymerní rezist, viz obrázek 5.2 (a).

<sup>1</sup>*Spincoater* – zařízení k rotačnímu nanášení roztoku na vzorek. Malé množství kapaliny je nanášeno na vzorek, který je roztočen na dané otáčky. Na substrát je tak nanášena rovnoměrná vrstva, jejíž tloušťka závisí na koncentraci roztoku a rychlosti otáčení vzorku.

## 5.1. PŘÍPRAVA SELENIDU WOLFRAMIČITÉHO NA NANOPILÍŘÍCH



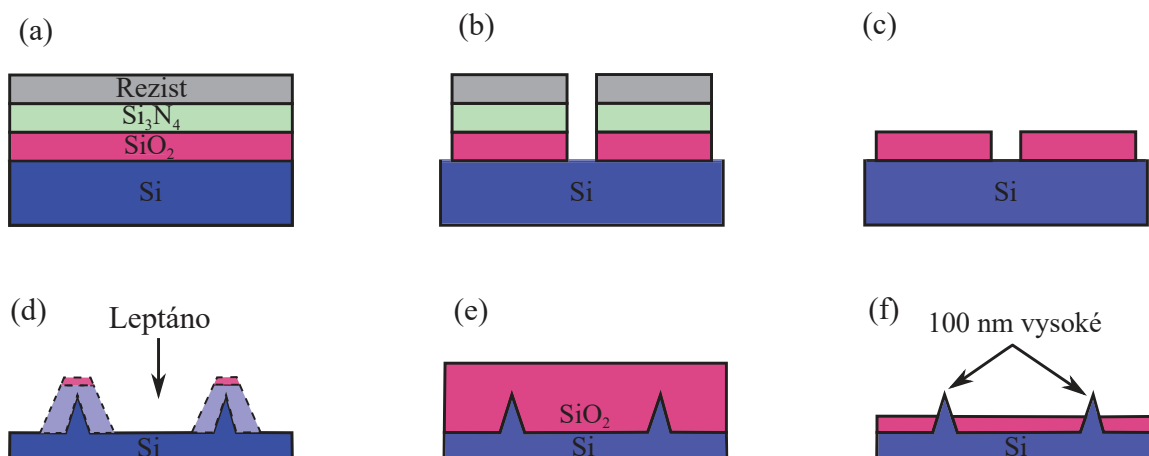
**Obrázek 5.1:** Schéma systému suchého transferu za vysoké teploty. (a) Systém se skládá z držáku s fixovaným sklíčkem, stolku na vzorek, kamery připojené k monitoru a světelného zdroje. Převzato a upraveno z [104]. Samotný stolek je při pokládání monovrstvy nahříván v místě vzorku topným tělesem. (b) Schematické znázornění transferu 2D vrstvy. (c) Fotka z optického mikroskopu exfoliované 2D vrstvy na PDMS. 2D vrstva po transferu (d) optickým mikroskopem, (e) metodou AFM.

Elektronovou litografií (EBL) je z rezistu vytvořena maska pro leptání nanopilířů a reaktivním iontovým leptáním (RIE – *Reactive Ion Etching*) je odleptáno  $\text{Si}_3\text{N}_4$  a  $\text{SiO}_2$  v místech chybějícího rezistu, viz obrázek 5.2 (b). Rezist je odstraněn a povrch i otvory vyleštěny od reziduí. Leptáním v kyselině fosforečné je odstraněna vrstva  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , viz obrázek 5.2 (c). Zbývající vrstva  $\text{SiO}_2$  představuje masku pro anizotropní RIE leptání křemíku do tvaru nanopilířů, obrázek 5.2 (d). Nakonec jsou nanopilíře pomocí metody plasmou zesílené CVD opět překryty vrstvou  $\text{SiO}_2$  (obrázek 5.2 (e)) a odleptány 5% roztokem kyseliny fluorovodíkové na požadovanou výšku nanopilířů, viz obrázek 5.2 (f).

Takto jsou připraveny křemíkové nanopilíře o přibližném průměru 50 nm a výšce 100 nm, na které je pomocí suchého transferu za zvýšené teploty přenesena exfoliovaná monovrstva  $\text{WSe}_2^2$ .

<sup>2</sup>Vzorek byl připraven v průběhu autorčina výměnného pobytu v rámci projektu ERASMUS na univerzitě Johannes Keplera v Linci.

## 5. PŘÍPRAVA STRUKTUR PRO MĚŘENÍ KORELATIVNÍ MIKROSKOPIÍ



**Obrázek 5.2:** Schéma výroby nanopilířů. (a) Nanesení  $\text{Si}_3\text{N}_4$  a rezistu na povrch  $\text{SiO}_2/\text{Si}$ . (b) Pomocí EBL je vytvořena v rezistu maska k odleptání otvorů v  $\text{Si}_3\text{N}_4$  a  $\text{SiO}_2$ . (c)  $\text{SiO}_2$  tvoří masku pro leptání Si nanopilířů. (d) Odleptané Si nanopilíře. (e) Překrytí nanopilířů tlustou vrstvou  $\text{SiO}_2$ . (f) Odleptání nanopilířů do požadované výšky. Převzato a upraveno z [105].

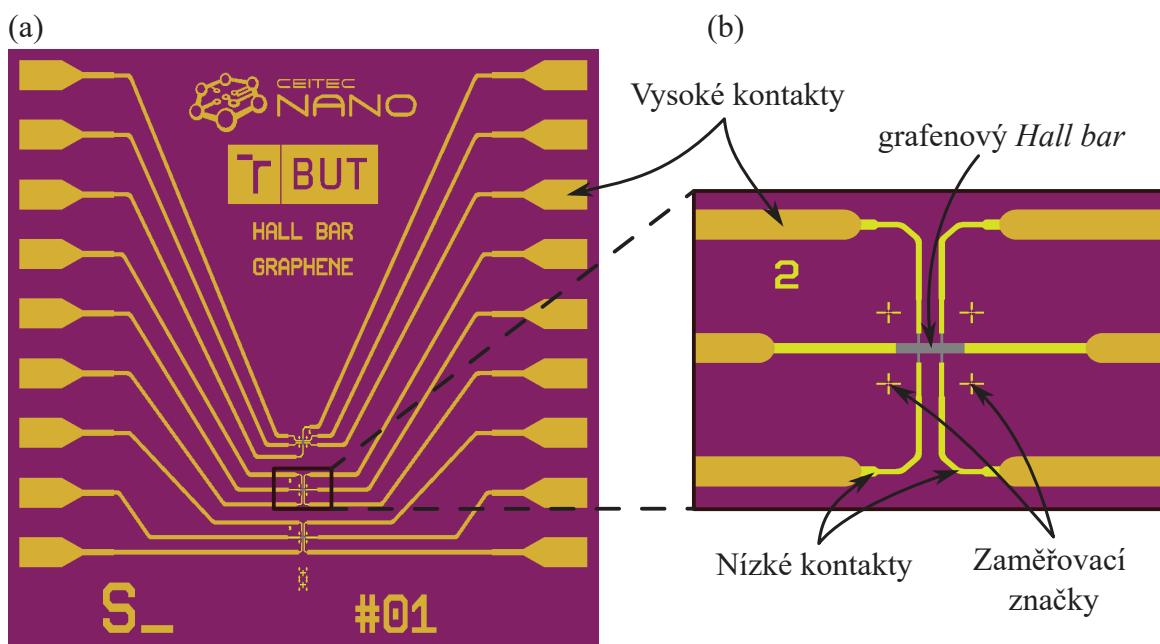
### 5.2. Příprava grafenové struktury *Hall bar*

Grafen se jeví jako slibný materiál použitelný v rozličných elektrických zařízeních zejména díky svým unikátním vlastnostem, které byly dříve diskutovány v sekci 4.2. Pro charakterizaci základních elektrických vlastností grafenu se často využívá vrstva ve tvaru *Hall bar* struktury. V následujícím textu je výroba takové grafenové struktury podrobně popsána.

Při výrobě a kontaktování grafenových struktur *Hall bar* se využívá tříkrokové elektronové litografie, viz obrázek 5.3. Nejprve jsou na vzorku vyrobeny značky a nízké kontakty v blízkosti budoucích *Hall barů*. Tyto značky jsou dále využity ve druhém a třetím kroku ke správnému „sešití“ jednotlivých litografických kroků. Ve druhém kroku jsou vytvořeny vysoké kontakty vedoucí od nízkých kontaktů ke kraji vzorku a po nanesení grafenu jsou ve třetím kroku vytvarovány finální grafenové *Hall bary*.

K výrobě je použit šestipalcový křemíkový substrát s 285 nm tlustou vrstvou nevodivého  $\text{SiO}_2$ , který je laserem nařiznutý na vzorky ( $10 \times 10$ )  $\text{mm}^2$  a rozlámáný na jednotlivé díly po 25 kusech. První dva litografické kroky lze totiž provést pro 25 vzorků současně. V prvním litografickém kroku jsou na vzorky pomocí *spincoateru* rotačně naneseny 2 pozitivní poly-methyl methakrylátové (PMMA) rezisty, nejprve AR-P 639.04 50k a následně AR-P 679.02 950k. Na substrát je pomocí pipety nanesena kapka rezistu (cca 0,8 ml), *spincoater* je během 5 s roztočen na 500 otáček za minutu (rpm – *rounds per minute*) a po dobu 60 s na 3000 rpm. Substrát s rezistem je 3 minuty vypékán na plotýnce o teplotě 150 °C. Následně je stejným způsobem nanesen i druhý rezist (výsledná tloušťka nanesených rezistů je přibližně 180 nm). Struktury (značky a nízké kontakty) jsou v prvním litografickém kroku ozařovány dávkou  $360 \mu\text{C}/\text{cm}^2$  s využitím napětí 30 kV, proudu 10,7 nA, 400  $\mu\text{m}$  velkého zorného pole a velikostí kroku 50 nm. Tyto struktury jsou následně 3 minuty vyvolávány PMMA vývojkou MR 600.56 (směs methylisobutylketonu (MIBK) a isopropylalkoholu (IPA) v poměru 1:3) a opláchnuty roztokem IPA. Vyvolané

## 5.2. PŘÍPRAVA GRAFENOVÉ STRUKTURY HALL BAR



**Obrázek 5.3:** Schéma přípravy grafenových struktur *Hall bar*. (a) Litografická šablona jednoho vzorku ( $10 \times 10$ ) mm<sup>2</sup>. (b) Detail jednoho *Hall baru*. V prvním litografickém kroku jsou vytvořeny zaměřovací značky pro správnou orientaci vzorku a nízké kontakty blízko *Hall barů*. Ve druhém litografickém kroku jsou vytvořeny vysoké kontakty a ve třetím je vytvářován grafen do tvaru *Hall barů*.

vzorky jsou 10 s leptány v RIE kyslíkovou plasmou k očištění povrchu od reziduí PMMA rezistu. Celková vrstva PMMA rezistu je snížena o přibližně 40 nm. Na vzorek je následně deponováno 5 nm Ti a 20 nm Au. Rozpuštěním dočasné polymerní masky (*lift-off*) dioxolanem zároveň dochází k odplavení zlata z oblasti neozařené elektronovým svazkem a tím jsou vytvořeny nízké kontakty a zaměřovací značky.

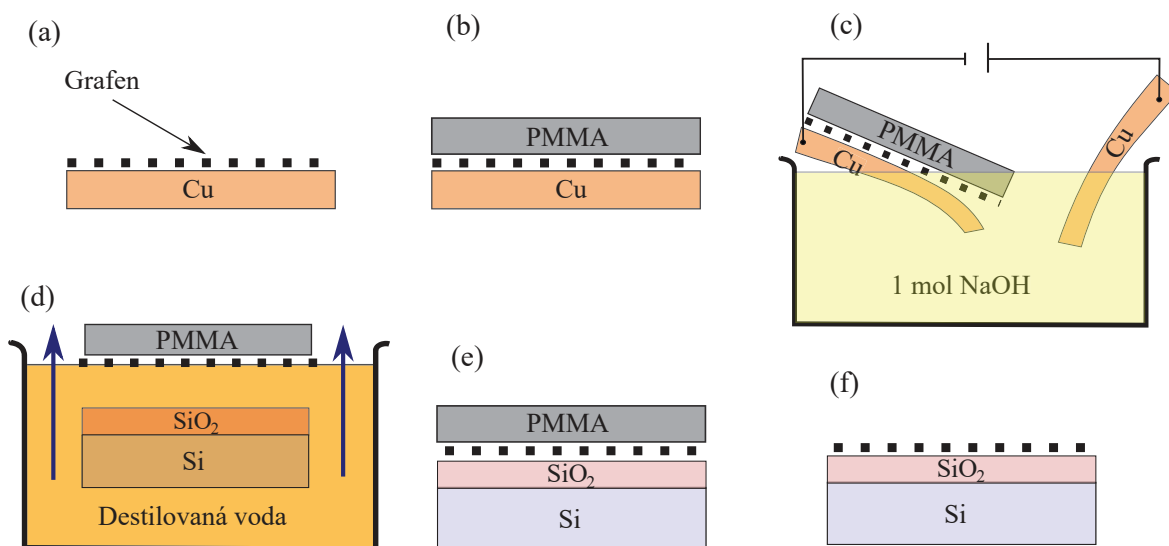
Před druhým litografickým krokem je povrch vzorku očištěn plasmovým leptáním v RIE. Ihned jsou stejným způsobem jako v prvním kroku nanесeny dva pozitivní PMMA rezisty, AR-P 669.04 600k a AR-P 679.04 950k s roztočením *spincoateru* na 4000 rpm (tloušťka rezistů je přibližně 500 nm). Druhý krok probíhá za napětí 30 kV s vysokým proudem 42,5 nA, protože zde není kladen důraz na precizní tvar kontaktů a je ozařován celý vzorek až po okraj. Tyto kontakty jsou vyšší a mohutnější. Slouží k vyvedení elektrického signálu na okraj vzorku, kde jsou později nakontaktovány pomocí ultrazvukového svařování<sup>3</sup>. Vzorek je seřizen podle zlatých značek z prvního litografického kroku a struktury jsou ozařovány 1000  $\mu\text{m}$  velkým zorným polem, dávkou 400  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ , velikostí kroku 100 nm a koeficientem přesahu 1,004. Velikost přesahu je zvolena pro správné navázání jednotlivých ozařovaných polí a plné propojení kontaktů. Následující postup je totožný s prvním litografickým krokem, pouze je na vzorek deponováno 5 nm Ti, 150 nm Cu a 25 nm Au. Po odstranění polymerní masky je povrch vzorku očištěn kyslíkovou plasmou v RIE a na vzorek je nanесena vrstva PMMA 679.04 950k s otáčkami 3000 rpm (tloušťka 340 nm), která je poté 3 minuty vypékána na 150 °C. Tato vrstva chrání povrch vzorku

<sup>3</sup>Ultrazvukové svařování se provádí klínovým kontaktovacím nástrojem, jímž je provlečený zlatý drát. Malou přitlačnou silou je drát následně za pomoci ultrazvuku přivařen ke kontaktům na vzorku.

## 5. PŘÍPRAVA STRUKTUR PRO MĚŘENÍ KORELATIVNÍ MIKROSKOPIÍ

před poškozením, protože nyní jsou lámány na jednotlivé vzorky ( $10 \times 10$ ) mm<sup>2</sup> předřezané již dříve laserem. Po rozpuštění ochranného PMMA dioxolanem jsou vzorky připravené k přenosu grafenu.

Grafen použitý k přenosu je vyroben metodou CVD na Cu fólii. Tato metoda byla blíže popsána v sekci 4.2.2. Grafen je přenesen použitím podpurného polymeru (přibližně 800 nm tlustá vrstva). Nejprve je na grafen na Cu fólii (obrázek 5.4 (a)) rotačně nanášeno po dobu 60 s PMMA AR-P 639.04 při otáčkách 2500 rpm a následně dvakrát AR-P 679.04 na 3000 rpm také po dobu 60 s (obrázek 5.4 (b)). Jestliže jsou dvě měděné fólie (s grafenem a bez grafenu) vloženy do 1 mol roztoku NaOH a připojeny ke zdroji napětí, dochází k elektrolyze – redukcí vody na molekuly vodíku a kyslíku. Čistá měděná fólie představuje kladnou elektrodu, na které se shromažďují  $O_2^-$ . Fólie s grafenem naopak funguje jako katoda (záporná elektroda), která na svém povrchu shromažďuje  $H_2^+$ . Touto reakcí dochází k odloupení grafenu s podpurným PMMA z povrchu mědi a grafen zůstává plovoucí na hladině. Následně je grafenová vrstva podebrána a položena na hladinu destilované vody. V této fázi jsou odstraněny z povrchu grafenu vodíkové „bubliny“ po elektrolyze. Nakonec je grafenová vrstva podebrána vzorkem a ponechána alespoň 1 den k usušení a přichycení grafenu.



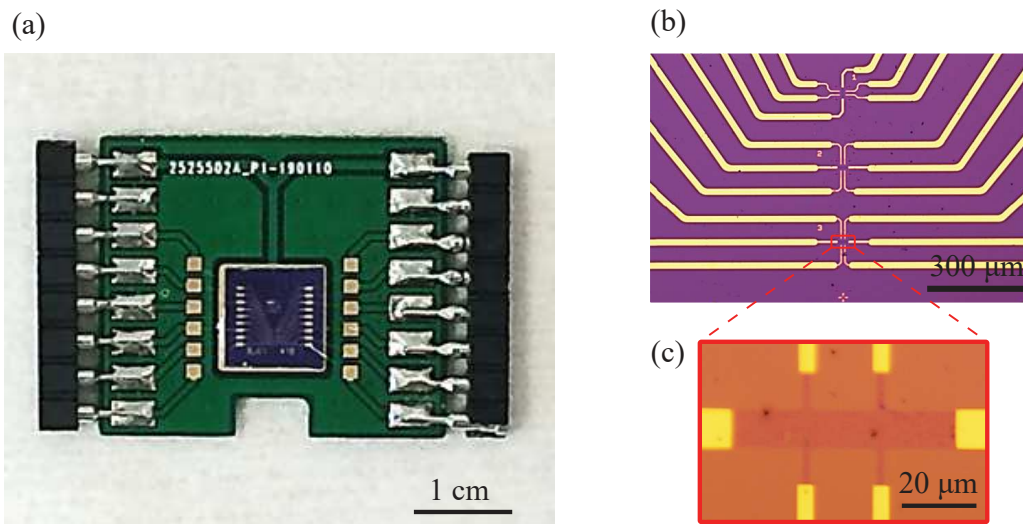
**Obrázek 5.4:** Schéma přenosu grafenu z Cu fólie za použití podpurného polymeru PMMA. (a) Grafen je připraven metodou CVD na Cu fólii. (b) Povrch grafenu je překryt vrstvou PMMA. (c) Dvě Cu fólie (s grafenem a bez grafenu) jsou připojeny ke zdroji napětí. Mezi Cu a grafenem se vytváří  $O_2^-$  způsobující odloupení grafenu od fólie. Grafen s PMMA zůstává plovoucí na hladině. (d) Grafen je vyčištěn v destilované vodě a podebrán vzorkem. (e) Grafen je po vypaření vody přichycen na vzorek. (f) PMMA vrstva je rozpuštěna v dioxolanu.

Po nanesení grafenu je vzorek pomalu vypečen na 150 °C po dobu 30 minut, vložen na 3 minuty do destilované vody a osušen dusíkem. Tento postup je zvolený pro odstranění soli z povrchu vzorku, která se vysrážela z NaOH během přenosu. Podpurný polymer je minimálně 30 minut rozpouštěn v dioxolanu a následně vložen na 10 minut do H<sub>2</sub>O a usušen. V třetím litografickém kroku jsou opět použity dva rezisty, pozitivní PMMA

## 5.2. PŘÍPRAVA GRAFENOVÉ STRUKTURY HALL BAR

AR-P 639.04 50k a negativní HSQ (hydrogen silsesquioxane). PMMA rezist je použit pro jeho snadnou rozpustitelnost a je nanesen jako v prvním litografickém kroku s otáčkami 2000 rpm (tloušťka okolo 120 nm). Oproti tomu s rezistem HSQ je potřeba pracovat opatrněji a precizněji<sup>4</sup>. HSQ je nanášeno na vzorek po dobu 60 sekund s okamžitým roztočením na 4000 rpm (tloušťka (32 – 35) nm) a následným vypečením po dobu 4 minut na plotýnce o teplotě 80 °C. Protože kvalita HSQ se na vzduchu a s časem mění (tuhne), vzorek je ihned přenesen do vakuové komory. Třetí litografický krok probíhá za napětí 30 kV, proudu 260 pA, s dávkou ozáření 400  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$  a velikostí kroku 5 nm. V tomto kroku je naprosto zásadní přesnost ozařování, protože je tvarován samotný *Hall bar*. Proto se používá nízkého proudu a malé velikosti kroku. Vzorek je vyrovnán podle zlatých zaměřovacích značek z prvního kroku a následně je ozářen tvar *Hall baru* navazující na zlaté kontakty využitím 100  $\mu\text{m}$  velkého zorného pole (obrázek 5.3 (b)). Rezist HSQ je citlivý i na proces vyvolání, který musí být vykonán ihned po ozáření. K vyvolání rezistu HSQ je použita vývojka AZ 726 MIF, v níž je vzorkem pohybováno povrchem dolů 1 minutu a vyvolávání je zastaveno dynamickým oplachem vodou po dobu 1 minuty. Dále je kyslíkovou plasmou v RIE 3 minuty leptán rezist PMMA a grafen neozářené oblasti (vše vyjma *Hall baru*). Rezist HSQ totiž plní funkci odolné leptací masky, která není leptána a chrání tak vrstvu grafenu pod ním. Následně je po dobu 6 minut v dioxolanu rozpouštěn PMMA rezist a tím je odplaven zbytek rezistu HSQ.

Tímto procesem byly připraveny grafenové struktury *Hall bar*, které jsou po nakontaktování k expandéru vhodné pro elektrická měření, viz obrázek 5.5. Reálný tvar vyrobených *Hall barů* byl charakterizován v sekci 4.2.4.



**Obrázek 5.5:** Připravené struktury *Hall bar* pro elektrická měření (a) na expandéru a (b) jejich rozložení na vzorku v optickém mikroskopu. (c) Detailní záběr *Hall baru* z optického mikroskopu.

<sup>4</sup>HSQ [106] je negativní elektronový rezist, u kterého lze dosáhnout velmi vysokého rozlišení za malé tloušťky. Na rozdíl od jiných rezistů, tloušťka ovlivňuje pouze kontrast nanostruktur. HSQ si zachovává jednodlost, nízkou hustotu defektů i rychlost leptání, ale je s ním potřeba pracovat rychle, protože se na vzduchu mění jeho vlastnosti. Pobyt v atmosférických podmínkách a zpoždění mezi nanášením rezistu a ozařováním ovlivňuje velikost vyrobených struktur (až přes 100%). Vysoká teplota vypekání také zvyšuje citlivost a drsnost nanášené vrstvy a snižuje reprodukovatelnost.

# Závěr

Tato diplomová práce se zabývala studiem vhodných aplikací korelativní AFM/SEM mikroskopie a byla rozdělena do pěti kapitol. První dvě kapitoly kvalitativně analyzují měřicí metody, které byly použity a které by byly vhodné ke kombinaci s atomární silovou mikroskopií. Zbylé tři kapitoly už se speciálně věnují kombinaci atomární silové a elektronové mikroskopie a přípravě vzorků pro účely korelativního měření.

V této práci byla nejprve představena mikroskopie atomárních sil. Stručně byly shrnuty základní principy měření AFM a podrobněji rozepsány jednotlivé pracovní módy. Pro přesné měření jsou důležitým parametrem mikroskopu kvalitní AFM sondy, kterých existuje mnoho komerčně vyráběných druhů. Několik základních typů bylo zmíněno, ale zvláštní prostor byl věnován piezoelektrické sondě Akiyama, se kterou byla provedena experimentální měření. Metodu AFM je navíc výhodné kombinovat s metodami založenými na jiných principech, protože je možné získat ucelenější informaci o vlastnostech zkoumaného vzorku. Kombinace více komplementárních metod současně navíc často vylepší i fungování celého zařízení. Tento případ byl popsán například při kombinaci AFM s optickým mikroskopem, Ramanovou spektroskopií nebo elektronovým mikroskopem. Optická mikroskopie umožňuje navigaci AFM sondy nad zkoumanou oblast, detekci vzdálenosti hrotu od vzorku nebo například fluorescenční vlastnosti živých buněk. V případě kombinace s Ramanovou spektroskopií, AFM umožňuje mnohonásobně lepší laterální rozlišení a zesílený Ramanův signál. Rastrovací elektronová mikroskopie se vyznačuje vysokým materiálovým kontrastem a velkým zorným polem, proto lze snadno a rychle navigovat AFM sondu po povrchu vzorku. V této části byly navíc popsány výhody korelativního AFM/SEM zobrazení včetně možného využití dalších přidružených metod.

Korelativní AFM/SEM zobrazení bylo provedeno atomárním silovým mikroskopem LiteScope firmy NenoVision, který byl instalován do rastrovacího elektronového mikroskopu LYRA3 Tescan. Mikroskop LiteScope je speciálně navržený ke kombinaci s elektronovými mikroskopy, proto byly studovány možné aplikace demonstrující výhody tohoto korelovaného zobrazení. Největší množství aplikací bylo zatím navrženo v oblasti nanověd a materiálových věd. Vhodné uplatnění korelativní AFM/SEM mikroskopie bylo nalezeno pro měření nízkodimenzionálních (jedno- a dvourozměrných materiálů) a tenkých vrstev. Tyto materiály představují budoucí stavební bloky nových elektronických zařízení. Před jejich možným komerčním využitím je důležitá vizuální kontrola jejich tvaru během výroby zařízení a charakterizace například mechanických, elektrických a magnetických vlastností. Kombinací AFM/SEM tak bylo demonstrováno vysoké 3D topografické rozlišení díky měření AFM a materiálovému rozlišení metody SEM. Dále byly zkoumány okrajové charakteristiky jako například měření odprášení a degradace materiálu v závislosti na ozáření iontovým nebo elektronovým svazkem. Navíc bylo možné v rámci korelativní AFM/SEM mikroskopie nejen využít přidružené metody k povrchové úpravě materiálu, ale také rentgenové spektroskopie k prvkové analýze zkoumaného vzorku.

Poslední kapitola představuje dodatek k předcházející části, která se převážně zabývala aplikacemi korelativního AFM/SEM měření mikroskopem LiteScope. Většina vzorků byla dodána externě v rámci řešerše možného aplikačního využití korelativního měření. Speciálně pro účely této diplomové práce však byly samostatně připraveny dva vzorky pro ověření možného uplatnění korelativního AFM/SEM měření. Jednalo se o monovrstvu selenidu wolframičitého deformovanou překrytím přes křemíkové nanopilíře,

pomocí níž byla mimo jiné demonstrována schopnost mikroskopu LiteScope měřit vrstvy o tloušťce v řádu jednotek nanometrů. Druhým vzorkem byla nakontaktovaná monovrstva grafenu na  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  substrátu, na němž by dále mohly být testovány možnosti mikroskopu LiteScope v oblasti elektrických měření.

Tato studie potvrdila, že korelativní AFM/SEM zobrazení je výhodné v řadě aplikacích zejména k jednodušší interpretaci zkoumaného vzorku. Cílem budoucího výzkumu je tedy další testování možného využití a propojení technik integrovaných v jednotlivých mikroskopech. Korelativní AFM/SEM mikroskopie by tak mohla usnadnit a urychlit mnohá potřebná měření v rámci přípravy a výroby komerčních elektronických zařízení.



# Seznam použité literatury

- [1] FLORES, S. M. et J. L. TOCA-HERRERA, The new future of scanning probe microscopy: Combining atomic force microscopy with other surface-sensitive techniques, optical microscopy and fluorescence techniques. *Nanoscale*, 2009, 1.1: 40-49. DOI: 10.1039/b9nr00156e.
- [2] ANDERSON, M. S. Locally enhanced Raman spectroscopy with an atomic force microscope. *Applied Physics Letters*, 2000, 76.21: 3130-3132. DOI: 10.1063/1.126546.
- [3] The Future of DME SPM equipment: BRR – A SEM-AFM integration for Zeiss scanning electron microscope. *DME Scanning Probe Microscopes*. [online]. 2015 [cit. 2019-05-05]. Dostupné z: <https://dme-spm.de/remafm.html>
- [4] LiteScope Nenovision. *NenoVision s. r. o.* [online]. 2016 [cit. 2019-05-05]. Dostupné z: <https://www.nenovision.com/litescope/litescopetm/description/>
- [5] BINNIG, G., et al. Atomic force microscope. *Physical review letters*, 1986, 56.9: 930. DOI: 10.1103/PhysRevLett.56.930.
- [6] LIU, S. et Y. WANG. Application of AFM in microbiology: a review. *Scanning*, 2010, 32.2: 61-73. DOI: 10.1002/sca.20173.
- [7] TEICHERT, Ch. et I. BEINIK. Conductive atomic-force microscopy investigation of nanostructures in microelectronics. *Scanning Probe Microscopy in Nanoscience and Nanotechnology 2*. Springer, Berlin, Heidelberg, 2011, p. 691-721. ISBN: 978-3-642-10496-1.
- [8] NANOSENSORS: Products Catalogue for AFM Tips. *Nanosensors*. [online]. [cit. 2019-05-05]. Dostupné z: <https://www.nanosensors.com/products-catalog>
- [9] HOWLAND, R. et L. BENATAR. A Practical Guide: To Scanning Probe Microscopy. *Park scientific instruments*, 2000.
- [10] MIRONOV V. L. Fundamentals of Scanning Probe Microscopy. *The Russian Academy of Sciences*, 2004, p. 97.
- [11] ZHONG, J. et J. YAN. Seeing is believing: Atomic Force Microscopy imaging for nanomaterial research. *RSC Advances*, 2016, 6.2: 1103–1121.

## SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

DOI: 10.1039/C5RA22186B.

- [12] HARTMANN, U. Magnetic Force Microscopy. *Annual review of materials science*, 1999, 29.1: 53-87. DOI: 10.1146/annurev.matsci.29.1.53.
- [13] GLOSS, J. *Magnetic transformation of metastable fcc Fe/Cu(100) films by focused ion beam*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2014. 54 s. Vedoucí Ing. Michal Urbánek, Ph.D.
- [14] SONG, Y. et B. BHUSHAN. Atomic force microscopy dynamic modes: modeling and applications. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2008, 20.22: 225012. DOI: 10.1088/0953-8984/20/22/225012.
- [15] Bruker AFM Probes: Contact Mode. *Bruker Nano Inc.* [online]. 2019, [cit. 2019-05-05]. Dostupné z: <https://www.brukerafmprobes.com/category-list.aspx?CategoryID=272>
- [16] CERRETA, A. *Frequency modulation atomic force microscopy on biomolecules: Force measurements and high resolution images of DNA*. [Doctoral Thesis.] Lausanne: EPFL, 2013, 117 p.
- [17] MELITZ, W., et al. Kelvin probe force microscopy and its application. *Surface science reports*, 2011, 66.1: 1-27. DOI: 10.1016/j.surfrep.2010.10.001.
- [18] ALBRECHT, T. R., et al. Microfabrication of cantilever styli for the atomic force microscope. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, 1990, 8.4: 3386–3396. DOI: 10.1116/1.576520.
- [19] THAYSEN, J., et al. Atomic force microscopy probe with piezoresistive read-out and a highly symmetrical Wheatstone bridge arrangement. *Sensors and actuators A: Physical*, 2000, 83.1-3: 47-53. DOI: 10.1016/S0924-4247(00)00299-5.
- [20] SON, J. Y. et J. H. CHO. Characterization of half-metallic CrO<sub>2</sub>-coated cantilevers. *Nanotechnology*, 2007, 18.16: 165503. DOI: 10.1088/0957-4484/18/16/165503.
- [21] BHUSHAN, B., et al. Nanotribology and nanomechanics of AFM probe-based data recording technology. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2008, 20.36: 365207. DOI: 10.1088/0953-8984/20/36/365207.

## SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [22] CHANG, W. J., et al. Effect of interactive damping on sensitivity of vibration modes of rectangular AFM cantilevers. *Physics Letters A*, 2003, 312.3-4: 158-165. DOI: 10.1016/S0375-9601(03)00620-0.
- [23] AFM Tips for Atomic Force Microscopy. *NanoWorld*. [online]. [cit. 2019-05-05]. Dostupné z: <https://www.nanoworld.com/>
- [24] MARTI, O., et al. Atomic force microscopy of an organic monolayer. *Science*, 1988, 239.4835: 50–52. DOI: 10.1126/science.3336773.
- [25] DRAKE, B., et al. Imaging crystals, polymers, and processes in water with the atomic force microscope. *Science*, 1989, 243.4898: 1586–1589. DOI: 10.1126/science.2928794.
- [26] BOISEN, A., et al. Indirect tip fabrication for scanning probe microscopy. *Microelectronic Engineering*, 1996, 30.1-4: 579–582. DOI: 10.1016/0167-9317(95)00314-2.
- [27] BOISEN, A., et al. AFM probes with directly fabricated tips. *Journal of Micromechanics and Microengineering*, 1996, 6.1: 58. DOI: 10.1088/0960-1317/6/1/012.
- [28] VŮJTEK, M., et al., *Nanoskopie*. V Olomouci: Univerzita Palackého, 2012, 122 s. ISBN 978-80-244-3102-4.
- [29] GIESSIBL, F. J., et al. Comparison of force sensors for atomic force microscopy based on quartz tuning forks and length-extensional resonators. *Physical Review B*, 2011, 84.12: 125409. DOI: 10.1103/PhysRevB.84.125409.
- [30] WU, Z., et al. A unique self-sensing, self-actuating AFM probe at higher eigenmodes. *Sensors*, 2015, 15.11: 28764-28771. DOI: 10.3390/s151128764.
- [31] ZHANG, X., et al. Sensing Performance Analysis on Quartz Tuning Fork-Probe at the High Order Vibration Mode for Multi-Frequency Scanning Probe Microscopy. *Sensors*, 2018, 18.2: 336. DOI: 10.3390/s18020336.
- [32] GIESSIBL, F. 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*, 2000, 76.11: 1470-1472. DOI: 10.1063/1.126067.

## SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [33] AKIYAMA, T., et al. Self-sensing and self-actuating probe based on quartz tuning fork combined with microfabricated cantilever for dynamic mode atomic force microscopy. *Applied Surface Science*, 2003, 210.1-2: 18-21. DOI: 10.1016/S0169-4332(02)01471-X.
- [34] DAO, R. *Měření lokální elektrické vodivosti v poklepovém režimu AFM*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojíního inženýrství, 2018. 41 s. Vedoucí: Ing. Michal Pavera, Ph.D.
- [35] STUCKLIN, S., et al. Atomic force microscopy for industry with the akiyama-probe sensor. In: *2008 International Conference on Nanoscience and Nanotechnology. IEEE*, 2008. p. 79-82. DOI: 10.1109/ICONN.2008.4639250.
- [36] STAUFER, U., et al. Micro-and nanosystems for biology and medicine. *Microelectronic engineering*, 2007, 84.5-8: 1681-1684. DOI: 10.1016/j.mee.2007.01.244.
- [37] FEJFAR, A., et al. Correlative microscopy of radial junction nanowire solar cells using nanoindent position markers. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2015, 135: 106–112. DOI: 10.1016/j.solmat.2014.10.027.
- [38] UL-HAMID, A. *A Beginners' Guide to Scanning Electron Microscopy*. Springer, 2018. DOI: 10.1007/978-3-319-98482-7.
- [39] LU, X., et al. Application of mid-infrared and Raman spectroscopy to the study of bacteria. *Food and Bioprocess Technology*, 2011, 4.6: 919-935. DOI: 10.1007/s11947-011-0516-8.
- [40] TU, Q. et Ch. CHANG. Diagnostic applications of Raman spectroscopy. *Nanomedicine: Nanotechnology, Biology and Medicine*, 2012, 8.5: 545-558. DOI: 10.1016/j.nano.2011.09.013.
- [41] WANG, Y., et al. Raman spectroscopy study of lattice vibration and crystallographic orientation of monolayer MoS<sub>2</sub> under uniaxial strain. *Small*, 2013, 9.17: 2857-2861. DOI 10.1002/smll.201202876.
- [42] SMEKAL, A. Zur quantentheorie der dispersion. *Naturwissenschaften*, 11(43), 1923, pp. 873-875. DOI: 10.1007/BF01576902.

## SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [43] SINGH, R. CV Raman and the Discovery of the Raman Effect. *Physics in Perspective*, 4(4), Springer, 2002, pp. 399-420. DOI: 10.1007/s000160200002.
- [44] HEGROVÁ, V. *Fabrication and application of graphene-metal heterostructures in biosensing by Surface Enhanced Raman Spectroscopy.*, Brno University of Technology, Faculty of Mechanical Engineering, 2017, p. 37, Supervisor Ing. Martin Konečný.
- [45] MADĚRÁNKOVÁ, D. *Analýza biologicky významných látek.*, Brno Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, 2008. p. 89. Vedoucí: Ing. Jiří Roleček.
- [46] DI FONZO, S., et al. Non-destructive determination of local strain with 100-nanometer spatial resolution. *Nature*, 2000, 403.6770: 638. DOI: 10.1038/35001035.
- [47] ANDERSON, M. S. et W. T. PIKE. A Raman-atomic force microscope for apertureless-near-field spectroscopy and optical trapping. *Review of Scientific Instruments*, 2002, 73.3: 1198–1203. DOI: 10.1063/1.1445864.
- [48] BALABIN, R. M., et al. Asphaltene adsorption onto an iron surface: combined near-infrared (NIR), Raman, and AFM study of the kinetics, thermodynamics, and layer structure. *Energy & Fuels*, 2010, 25.1: 189-196. DOI: 10.1021/ef100779a.
- [49] JIANG, N., et al. Tip-enhanced Raman spectroscopy: From concepts to practical applications. *Chemical Physics Letters*, 2016, 659: 16-24. DOI: 10.1016/j.cplett.2016.06.035.
- [50] ZDROJEK, M., et al. Studies of multiwall carbon nanotubes using Raman spectroscopy and atomic force microscopy. In: *Solid State Phenomena*. Trans Tech Publications, 2004, p. 265-268. DOI: 10.4028/www.scientific.net/SSP.99-100.265.
- [51] GOLDSTEIN, J. I., et al. *Scanning electron microscopy and X-ray microanalysis*. Springer, 2017. DOI: 10.1007/978-1-4939-6676-9.
- [52] OATLEY, Ch. W. The early history of the scanning electron microscope. *Journal of Applied Physics*, 1982, 53.2: R1-R13. DOI: 10.1063/1.331666.
- [53] PEASE, R. F. W. et W. C. NIXON, High resolution scanning electron microscopy. *Journal of Scientific Instruments*, 1965, 42.2: 81. DOI: 10.1088/0950-7671/42/2/305.

## SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [54] ŠAMOŘIL, T. *Aplikace fokusovaného iontového a elektronového svazku v nanotechnologiích*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2015. 126 s. Vedoucí dizertační práce prof. RNDr. Tomáš Šíkola, CSc.
- [55] REYNOLDS, G. W. et J. W. TAYLOR, Correlation of atomic force microscopy sidewall roughness measurements with scanning electron microscopy line-edge roughness measurements on chemically amplified resists exposed by x-ray lithography. *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures Processing, Measurement, and Phenomena*, 1999, 17.6: 2723-2729. DOI: 10.1116/1.591053.
- [56] WORTMANN, T. Fusion of AFM and SEM Scans. In: *2009 International Symposium on Optomechatronic Technologies*. IEEE, 2009. p. 40-45. DOI: 10.1109/ISOT.2009.5326096.
- [57] STAHL, U., et al. Atomic force microscope using piezoresistive cantilevers and combined with a scanning electron microscope. *Applied Physics Letters*, 1994, 65.22: 2878-2880. DOI: 10.1063/1.113030.
- [58] KREITH, J., et al. A versatile atomic force microscope integrated with a scanning electron microscope. *Review of Scientific Instruments*, 2017, 88.5: 053704. DOI: 10.1063/1.4983317.
- [59] JOACHIMSTHALER, I., et al. A universal scanning-probe-microscope-based hybrid system. *Measurement Science and Technology*, 2002, 14.1: 87. DOI: 10.1088/0957-0233/14/1/313.
- [60] HEYERICK, A. *Electron beam lithography and induced deposition for nanoplasmonic applications*. 2018. PhD Thesis. University of St Andrews. p. 111.
- [61] NABITY, J., et al. E-beam nanolithography integrated with scanning electron microscope. In: *Scanning Microscopy for Nanotechnology*. Springer, New York, NY, 2006, p. 120-151. DOI: 10.1007/978-0-387-39620-0.5.
- [62] TESCAN: Electron Beam Induced Current. *Tescan*. [online]. 2016. [cit. 2019-05-05]. Dostupné z: <https://www.tescan.com/en-us/technology/detectors/ebic>
- [63] MACHALETT, F., et al. Direct patterning of gold oxide thin films by focused ion-beam irradiation. *Applied Physics A*, 2000, 71.3: 331-335. DOI: 10.1007/s003390000598.

- [64] NANOSENSORS: Akiyama-Probe. *Nanosensors*. [online]. [cit. 2019-05-05]. Dostupné z: <https://www.akiyamaprobe.com>
- [65] ZHAI, T., et al. A comprehensive review of one-dimensional metal-oxide nanostructure photodetectors. *Sensors*, 2009, 9.8: 6504-6529. DOI: 10.3390/s90806504.
- [66] JIN, T., et al. 1D nanomaterials: design, synthesis, and applications in sodium-ion batteries. *Small*, 2018, 14.2: 1703086. DOI: 10.1002/sml.201703086.
- [67] VITIELLO, M. S., et al. One dimensional semiconductor nanostructures: An effective active-material for terahertz detection. *APL materials*, 2015, 3.2: 026104. DOI: 10.1063/1.4906878.
- [68] CHEN, J., et al. Highly conductive and flexible paper of 1D silver-nanowire-doped graphene. *ACS applied materials & interfaces*, 2013, 5.4: 1408-1413. DOI: 10.1021/am302825w.
- [69] COLINGE, J. P. et al. Nanowire transistors without junctions. *Nature nanotechnology*, 2010, 5.3: 225. DOI: 10.1038/nnano.2010.15.
- [70] XIA, Y., et al. One-dimensional nanostructures: synthesis, characterization, and applications. *Advanced materials*, 2003, 15.5: 353-389. DOI: 10.1002/adma.200390087.
- [71] CERRINA, F. et C. MARRIAN, A path to nanolithography. *Mrs Bulletin*, 1996, 21.12: 56-62. DOI: 10.1557/S0883769400032127.
- [72] SHI, J., et al. Fabrication of metallic nanocavities by soft UV nanoimprint lithography. *Microelectronic Engineering*, 2009, 86.4-6: 596-599. DOI: 10.1016/j.mee.2008.11.052.
- [73] HONG, S., et al. Multiple ink nanolithography: toward a multiple-pen nano-plotter. *Science*, 1999, 286.5439: 523-525. DOI: 10.1126/science.286.5439.523.
- [74] CERRINA, F. X-ray imaging: applications to patterning and lithography. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2000, 33.12: R103. DOI: 10.1088/0022-3727/33/12/201.

## SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [75] CITTERBERG, D. *Kontaktování jednorozměrných nanostruktur*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2017. 26 s. Vedoucí bakalářské práce Ing. Miroslav Kolíbal, Ph.D.
- [76] HEO, Y. W., et al. Depletion-mode ZnO nanowire field-effect transistor. *Applied Physics Letters*, 2004, 85.12: 2274-2276. DOI: 10.1063/1.1794351.
- [77] SUN, J., et al. Growth mechanism of graphene on platinum: Surface catalysis and carbon segregation. *Applied Physics Letters*, 2014, 104.15: 152107. DOI: 10.1063/1.4871978.
- [78] MOLITOR, F., et al. Local gating of a graphene Hall bar by graphene side gates. *Physical Review B*, 2007, 76.24: 245426. DOI: 10.1103/PhysRevB.76.245426.
- [79] PALACIOS-BERRAQUERO, C., et al. Large-scale quantum-emitter arrays in atomically thin semiconductors. *Nature Communications*, 2017, 8: 15093. DOI: 10.1038/ncomms15093.
- [80] REDONDO, J., et al. Simple device for the growth of micrometer-sized monocrystalline single-layer graphene on SiC (0001). *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, 2018, 36.3: 031401. DOI: 10.1116/1.5008977.
- [81] DEOKAR, G., et al. Towards high quality CVD graphene growth and transfer, *Carbon*, 2015, 89: 82-92. DOI: 10.1016/j.carbon.2015.03.017.
- [82] MATTEVI, Cecilia; KIM, Hokwon; CHHOWALLA, Manish. A review of chemical vapour deposition of graphene on copper. *Journal of Materials Chemistry*, 2011, 21.10: 3324-3334. DOI: 10.1039/c0jm02126a.
- [83] DESAI, S. B., et al. Strain-induced indirect to direct bandgap transition in multilayer WSe<sub>2</sub>. *Nano letters*, 2014, 14.8: 4592-4597. DOI: 10.1021/nl501638a.
- [84] KUMAR, S., et al. Strain-induced spatial and spectral isolation of quantum emitters in mono- and bilayer WSe<sub>2</sub>. *Nano letters*, 2015, 15.11: 7567-7573. DOI: 10.1021/acs.nanolett.5b03312.
- [85] ZHANG, Y., et al. Experimental observation of the quantum Hall effect and Berry's phase in graphene. *Nature*, 2005, 438.7065: 201. DOI: 10.1038/nature04235.



## SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [86] PETRUK, O., et al. Sensitivity and offset voltage testing in the hall-effect sensors made of graphene. In: *Recent Advances in Automation, Robotics and Measuring Techniques*. Springer, Cham, 2014. p. 631-640. DOI: 10.1007/978-3-319-05353-0\_60.
- [87] XU, H., et al. Batch-fabricated high-performance graphene Hall elements. *Scientific reports*, 2013, 3: 1207. DOI: 10.1038/srep01207.
- [88] HILL, E. W., et al. Graphene sensors. *IEEE Sensors Journal*, 2011, 11.12: 3161-3170. DOI: 10.1109/JSEN.2011.2167608.
- [89] ZHANG, K., et al. Synthesis, Properties, and Stacking of Two-Dimensional Transition Metal Dichalcogenides. In: *Semiconductors and Semimetals*. Elsevier, 2016. p. 189-219. DOI: 10.1016/bs.semsem.2016.04.005.
- [90] JOHNSON, R. W., et al. A brief review of atomic layer deposition: from fundamentals to applications. *Materials today*, 2014, 17.5: 236-246. DOI: 10.1016/j.mattod.2014.04.026.
- [91] AYERS, J. E., et al. *Heteroepitaxy of semiconductors: theory, growth, and characterization*. CRC press, 2016. 659 p. ISBN: 9781315372440.
- [92] SONG, J. C., et al. Characteristics comparison between GaN epilayers grown on patterned and unpatterned sapphire substrate (0001). In: *Advanced Materials Research*. Trans Tech Publications, 2007. p. 355-358. DOI: 10.4028/www.scientific.net/AMR.29-30.355.
- [93] YANG, F. H. Modern metal-organic chemical vapor deposition (MOCVD) reactors and growing nitride-based materials. In: *Nitride Semiconductor Light-Emitting Diodes (LEDs)*. Woodhead Publishing, 2014. p. 27-65. DOI: 10.1533/9780857099303.1.27.
- [94] JENA, A. K., et al. Halide perovskite photovoltaics: background, status, and future prospects. *Chemical reviews*, 2019. DOI: 10.1021/acs.chemrev.8b00539.
- [95] ALYABYEVA, N., et al. Back-scattered electron visualization of ferroelectric domains in a BiFeO<sub>3</sub> epitaxial film. *Applied Physics Letters*, 2017, 111.22: 222901. DOI: 10.1063/1.4994180.
- [96] ANGAPPANE, S. et Nagaiah KAMBHALA, Synthesis of BiFeO<sub>3</sub> thin films by chemical solution deposition—Structural and magnetic studies. In: *AIP Conference*

## SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

*Proceedings*. AIP, 2012. p. 94-96. DOI: 10.1063/1.4732378.

- [97] TENNYSON, E. M., et al. Imaging energy harvesting and storage systems at the nanoscale. *ACS Energy Letters*, 2017, 2.12: 2761-2777. DOI: 10.1021/acsenerylett.7b00944.
- [98] LIANG, Y., et al. Fabrication of organic-inorganic perovskite thin films for planar solar cells via pulsed laser deposition. *AIP Advances*, 2016, 6.1: 015001. DOI: 10.1063/1.4939621.
- [99] RUPP, W., et al. Ion-beam induced fcc-bcc transition in ultrathin Fe films for ferromagnetic patterning. *Applied Physics Letters*, 2008, 93.6: 063102. DOI: 10.1063/1.2969795.
- [100] PAN, M. J. et C. A. RANDALL, A brief introduction to ceramic capacitors. *IEEE electrical insulation magazine*, 2010, 26.3: 44-50. DOI: 10.1109/MEI.2010.5482787.
- [101] Ceramic Capacitors. *Digi-Key ELECTRONICS*. [online]. [cit. 2019-05-11]. Dostupné z: <https://www.digikey.be/product-detail/en/tdk-corporation/C1608C0G1H090D080AA/445-5047-1-ND/2093662>
- [102] AKINWANDE, D., et al. Two-dimensional flexible nanoelectronics. *Nature communications*, 2014, 5: 5678. DOI: 10.1038/ncomms6678.
- [103] PIZZOCCHERO, F., et al. The hot pick-up technique for batch assembly of van der Waals heterostructures. *Nature communications*, 2016, 7: 11894. DOI: 10.1038/ncomms11894.
- [104] GRUDLINGER, A.: *Optical and Electrical Investigation of Layered WSe<sub>2</sub> and MoS<sub>2</sub>*. [Master's Thesis.] JKU Linz. Institute of Semiconductor and Solid State Physics, 2018. Supervisor: Univ.-Prof. Dr. In Alberta Bonanni.
- [105] SKIBITZKI, O., et al. Structural and optical characterization of GaAs nano-crystals selectively grown on Si nano-tips by MOVPE. *Nanotechnology*, 2017, 28.13: 135301. DOI: 10.1088/1361-6528/aa5ec1.
- [106] GRIGORESCU, A. E. et C. W. HAGEN, Resists for sub-20-nm electron beam lithography with a focus on HSQ: state of the art. *Nanotechnology*, 2009, 20.29: 292001. DOI: 10.1088/0957-4484/20/29/292001.

# Seznam použitých zkratek

1D	jednorozměrný
2D	dvourozměrný
3D	trojrozměrný
AFM	mikroskopie atomárních sil
SPM	mikroskopie rastrující sondou
EFM	elektrická silová mikroskopie
cAFM	vodivostní mikroskopie atomárních sil
KPFM	Kelvinova silová mikroskopie
MFM	magnetická silová mikroskopie
AM	amplitudová modulace AFM
FM	frekvenční modulace AFM
PLL	fázový závěs
SEM	rastrovací elektronová mikroskopie
SE	sekundární elektrony
BSE	zpětně odražené elektrony
FIB	mikroskopie fokusovaným iontovým svazkem
EBID	elektronovým svazkem řízená depozice
IBID	iontovým svazkem řízená depozice
EBIC	detekce elektronovým svazkem indukovaného proudu
EBL	litografie elektronovým svazkem
GIS	systém vstřikování plynu
EDX	energiově disperzní rentgenová spektroskopie
EDS	spektrometr detekující disperzní rentgenové záření
RTG	rentgenové záření
RICM	odrazivá interferenční kontrastní mikroskopie
CLSM	konfokální laserová skenovací mikroskopie

RAFM	Ramanova atomární silová mikroskopie
TERS	hrotem zesílená Ramanova spektroskopie
CVD	chemická depozice z plynné fáze
PL	fotoluminiscence
MBE	epitaxe z molekulárních svazků
ALD	depozice atomárních vrstev
PVD	fyzikální depozice z plynné fáze
HOPG	vysoce orientovaný pyrolytický grafit
MOCVD	růst kovových organických vrstev chemickou depozicí z plynné fáze
SMD	součástka zabudovaná povrchovou úpravou
PDMS	polydimethylsiloxane
RIE	reaktivní iontové leptání
HSQ	hydrogen silsesquioxane
PMMA	poly-methyl methakrylátový rezist
IPA	isopropylalkohol