

Moderní mikroskopie

Mikroskopie skenující sondou

Doc.RNDr. Roman Kubínek, CSc.
Katedra experimentální fyziky
Přírodovědecké fakulty, Univerzita
Palackého v Olomouci



Olomoucký fyzikální kaleidoskop 21.listopadu 2008

Mikroskopie skenující sondou

SPM – Scanning Probe Microscopy

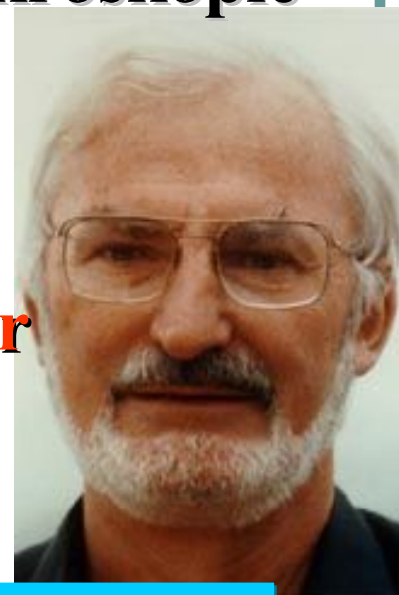
1981 – STM – Skenovací tunelovací mikroskopie



1986 Nobelova cena

Gerd Binnig Heinrich Rohrer

konstrukce STM
(Scanning Tunneling Microscope)



1986 – AFM (Atomic Force Microscopy)

Mikroskopie atomárních sil

1987 – do současnosti – další klony využívající princip přesného polohování a těsného přiblížení sondy k povrchu

Charakteristika metod SPM

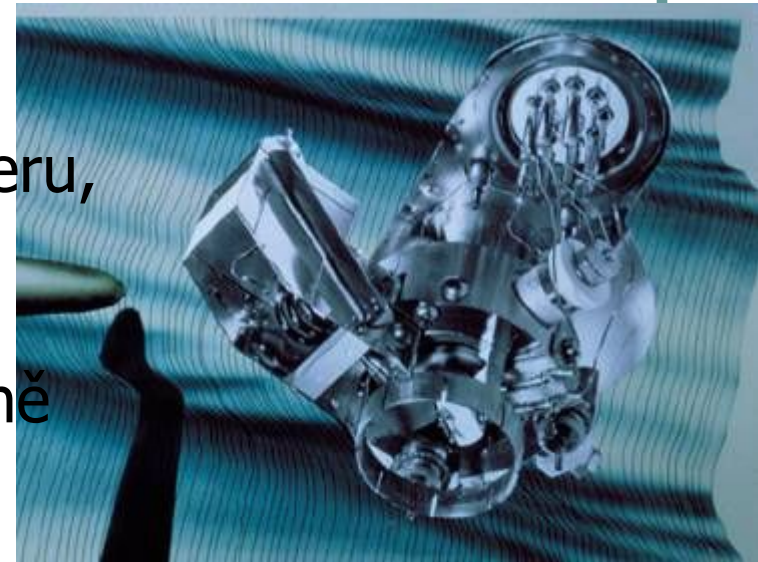
- **SPM přístroje pracují v oblasti blízkého pole** $\Rightarrow$ dosažení rozlišení pod tzv. **difrakční mezí**, (u SM srovnatelné s vlnovou délkou), ovšem za cenu získání pouze lokální informace o vzorku.
- **Postupné měření ve více bodech** – skenování sondou nad vzorkem pro charakterizaci celého povrchu vzorku.
- **Metody poskytují trojrozměrný obraz** v přímém prostoru, narozdíl např. od difrakčních technik nebo elektronové mikroskopie s vysokým rozlišením. Techniky SPM tedy vhodně překrývají rozsahy dosažitelné pomocí optické a elektronové mikroskopie $\Rightarrow$ využití k vzájemným kombinacím.
- **Technika SPM nemusí být pouze zobrazovací** - lze ji použít i k modifikaci povrchů až na atomární škále. (Lze provádět litografické zpracování, mechanické odstraňování, manipulace s molekulami i jednotlivými atomy).

Vývojové fáze metod SPM-1

1928 Synge - teoretický návrh optického zobrazení ostrým skleněným hrotem těsně nad povrchem (Znovuobjevení předchozího teoretického principu skenování O'Keefe 1956).

1972 Ash - Experimentální ověření rozlišení pod vlnovou mezí s mikrovlnami o $\lambda=3$ cm, rozlišení 150 μm .

1972 Young - Sestrojení Topografineru, přístroje, který mapuje topografii vodivých vzorků s rozlišením 3 nm vertikálně a 400 nm horizontálně



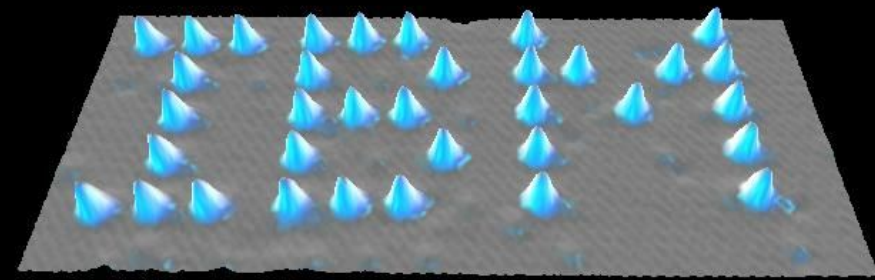
Vývojové fáze metod SPM-2

1981 První úspěšná realizace tunelování Binnigem a Rohrerem v roce v laboratořích **IBM** - přístroj pracuje ve vakuu, vibrace jsou tlumeny magnetickou levitací, použití zpětné vazby a piezokeramických pohybových členů

1982 Realizace kapacitní mikroskopie a následně rozvoj mnoha dalších „klonů“, např. **AFM 1986**

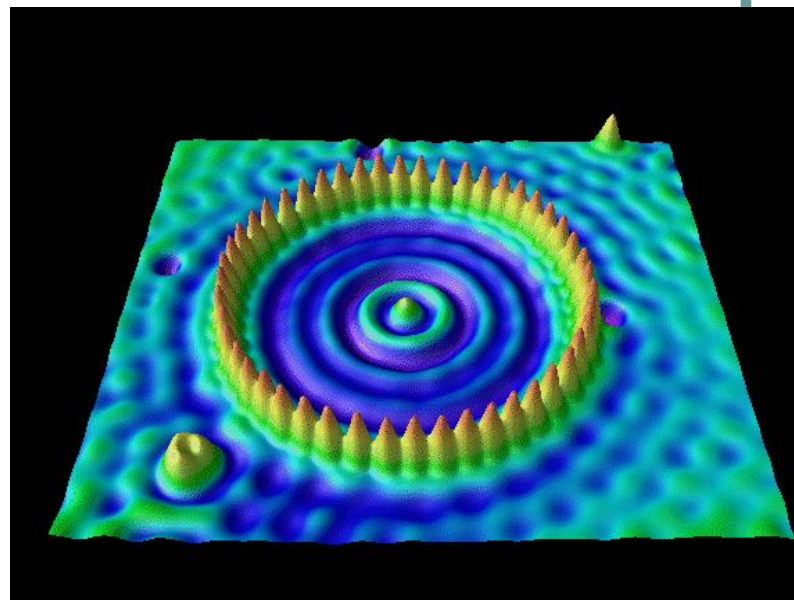
1989 První pozorování poškození vzorku vlivem interakce s hrotem a následné využití k modifikaci povrchů (nanolitografie)

**sestavení loga IBM z atomů
xenonu na niklu**



Vývojové fáze metod SPM-3

1993 Demonstrace kvantových vlastností vznikem stojatých vln v kruhové bariéře sestavené z atomů železa na mědi

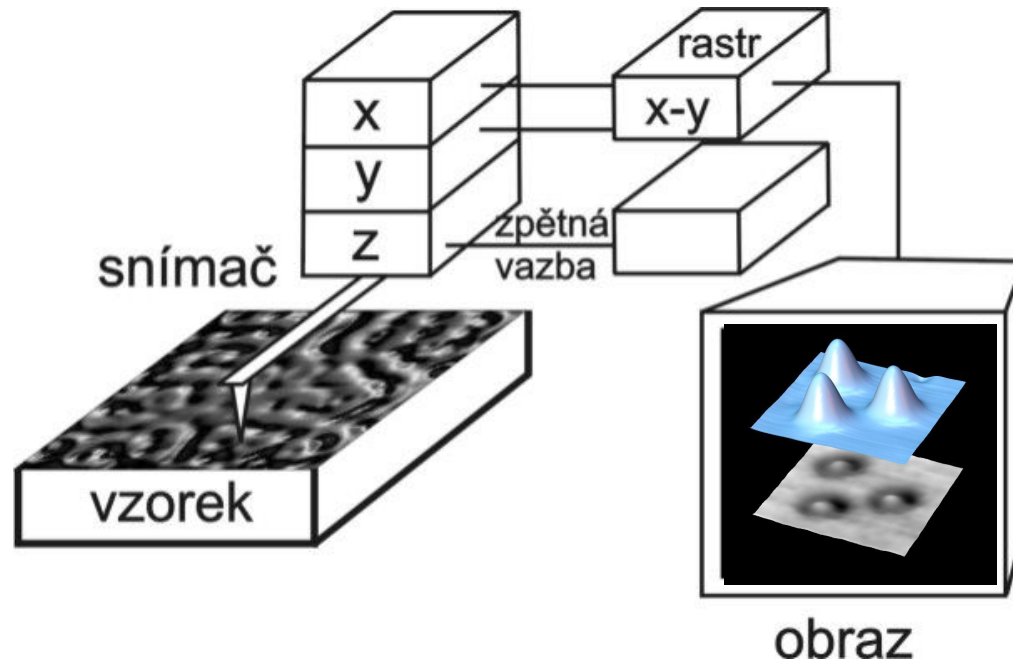


2000 Řízení chemických reakcí jednotlivých molekul, bouřlivý rozvoj aplikací nejen v oblasti základního, ale i aplikovaného výzkumu.

Rozvoj metod SPM v 1.desetiletí

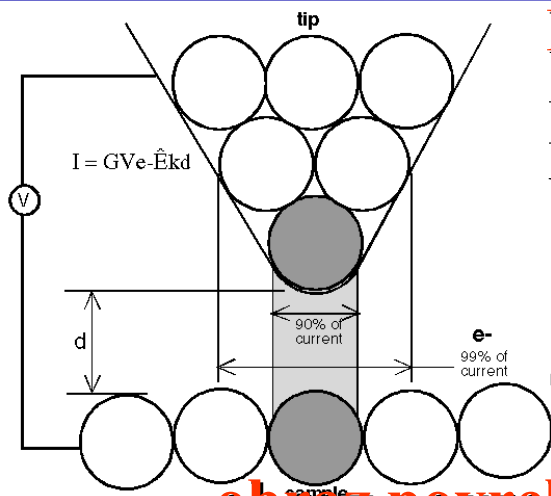
Tunelovací	1981	Binnig, Rohrer
Optická blízkého pole	1982	Pohl
Kapacitní		Matey, Blanctepelná Williams, Wickramasinghe
Atomárních sil	1986	Binnig, Rohrer
Přitažlivých sil		Martin, Williams, Wickramasinghe
Magnetických sil		Martin, Wickramasinghe
Třecích sil		Mate, McClelland, Chiang
Elektrostatických sil		Martin, Abraham, Wickramasinghene
Elastická tunelovací spektroskopie		Smith, Kirk, Quate
Laserem řízený STM		Arnold, Krieger, Walther
Emise balistických elektronů		Kaiser
Inverzní fotoemisní	1988	Coombs, Gimzewski, Reihl, Sass, Schlittler
Akustická blízkého pole	1989	Takata, Hasegawa, Hosaka, Hosoki, Komoda
Šumová		Moller, Esslinger, Koslowskispinová Manassen, Hamers,
Iontová	1989	Hansma, Drake, Marti, Gould, Prater
Elektrochemická	1989	Husser, Craston, Bard
Absorpční	1989	Weaver, Wickramasinghe
Fotonová absorpční	1989	Wickramasinghe, Weaver, Williams
Chemického potenciálu	1990	Williams, Wickramasinghe
Fotonapět'ová	1990	Hamers, Markert

Princip mikroskopických technik využívajících skenující sondu



- umístění mechanické sondy do blízkosti povrchu vzorku
- řízení pohybu ve směru $x - y$, z signálem zpětné vazby piezoelektricky (rozlišení 10^{-10} m)

Skenovací tunelovací mikroskopie - STM



Podmínka: ostrý vodivý hrot a vodivý vzorek

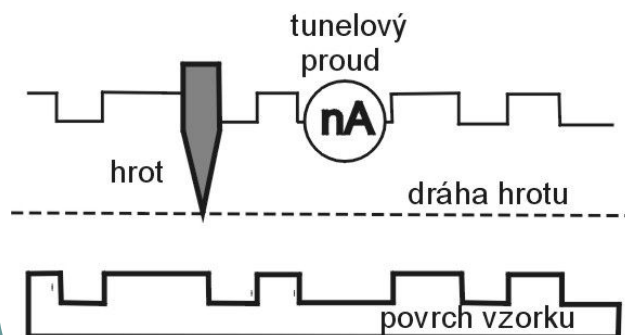
Pravděpodobnost průchodu energetickou bariérou (tunelování)

$$P \approx e^{-\frac{2}{\hbar} \int_0^d \sqrt{2m[U(x) - E]} dx}$$

Tunelovací proud

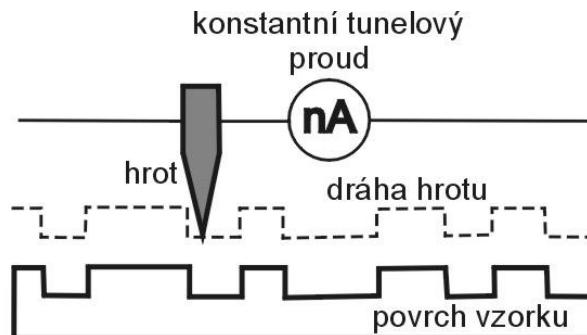
$$I = a.U.e^{-b.\phi^{\frac{1}{2}}.d}$$

obraz povrchu je dán rozložením vlnové funkce atomů



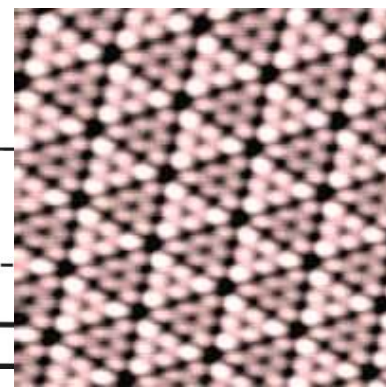
Režim konstantní výšky

- rychlejší
- vhodný pro hladké povrchy



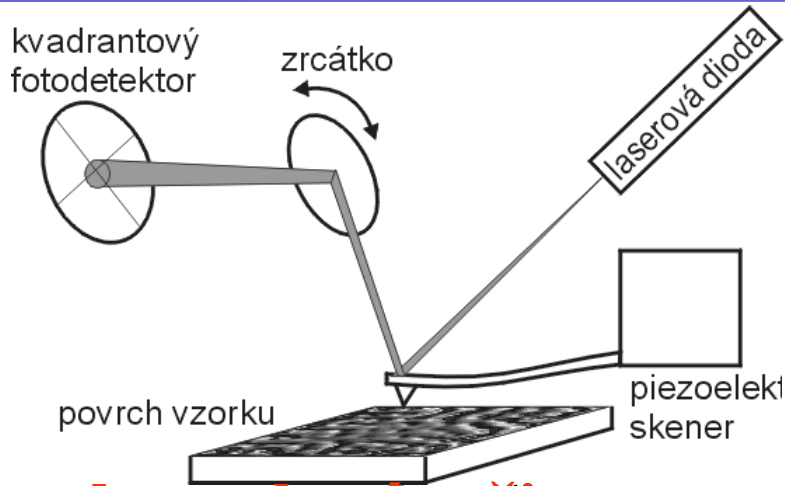
Režim konstantního proudu

- časově náročnější měření
- přesnější pro členité povrchy



Si (111), 10x10 nm

Mikroskopie atomárních sil (AFM)



- **kontaktní režim**

$F \approx 10^{-7} \text{ N}$ – režim konstantní síly

$d \approx 1 \text{ nm}$ – **tuhé vzorky**

- **nekontaktní režim**

$F_w \approx 10^{-12} \text{ N}$, $d \approx 100 \text{ nm}$,

raménko kmitá s $f_r \approx 200 \text{ kHz}$

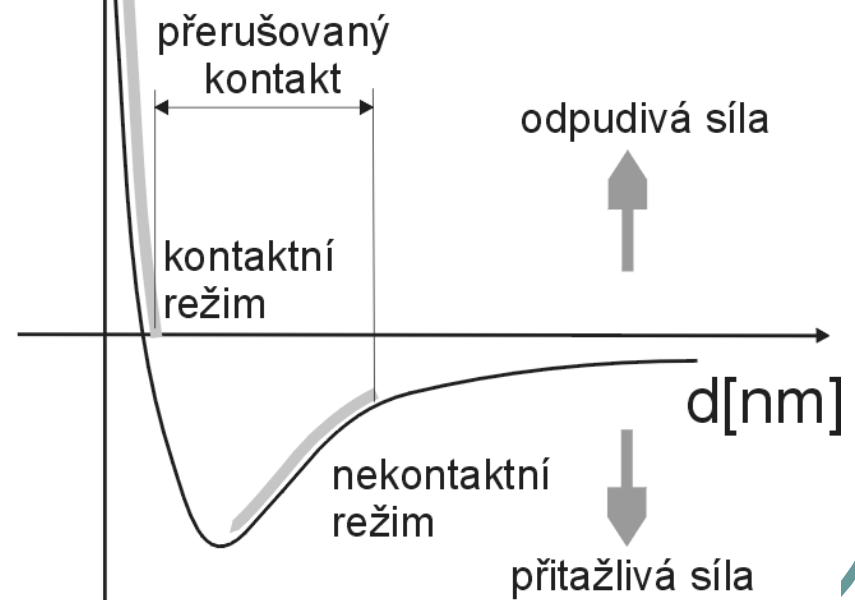
– **měkké, pružné (biologické) vzorky**

- **pokleповý režim**

mapování atomárních sil

- odpuzivé síly elektrostatické
- přitažlivé síly Van der Waalsovy

$F[\mu\text{N}]$ *graf závislosti celkové síly na hrot*

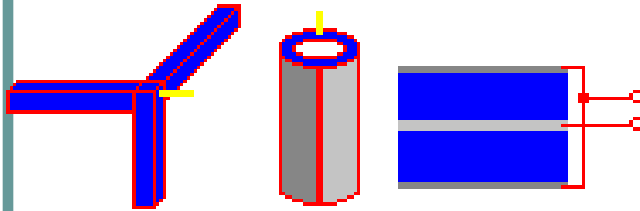


Polohovací zařízení – skener

skener – zajišťuje přesnou pozici

vzhledem k povrchu vzorku

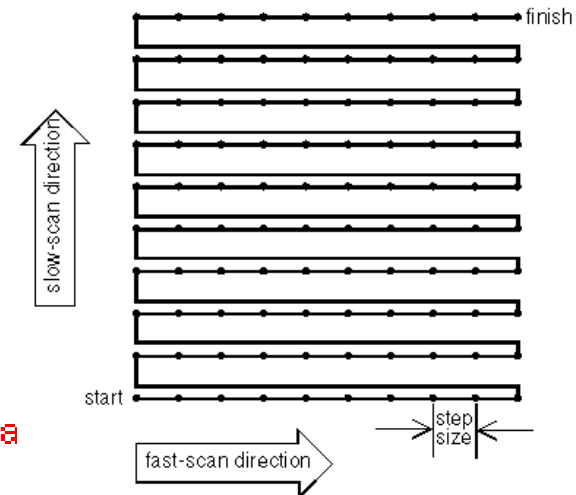
piezoelektrická keramika – PbZrO_3 , PbTiO_3



■ Piezokeramika
■ Elektroda 1
■ Elektroda 2
— Vnitřní elektroda
— Hrot

trojnožka – $100 \times 100 \mu\text{m}$, $z - 10 \mu\text{m}$

trubička – $2 \times 2 \mu\text{m}$, $z - 0,8 \mu\text{m}$



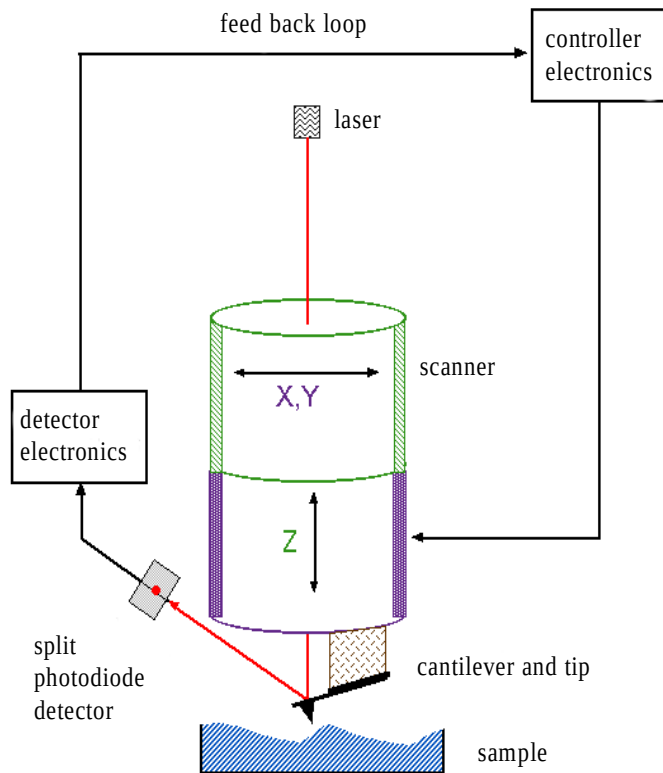
režim skenování:

- počet řádků – až 1000
- počet bodů – až 1000

zkreslení skeneru $\Rightarrow$ chyby skenování:

- **hystereze** – nejednoznačnost při rozpínání a smršťování skeneru
- **nonlinearita** – prodloužení není lineární funkcí přiloženého napětí
- **tečení (creep)** – postupné prodlužování skeneru
- **stárnutí** – změna vlastností piezoelektrické keramiky

Kontaktní režim AFM

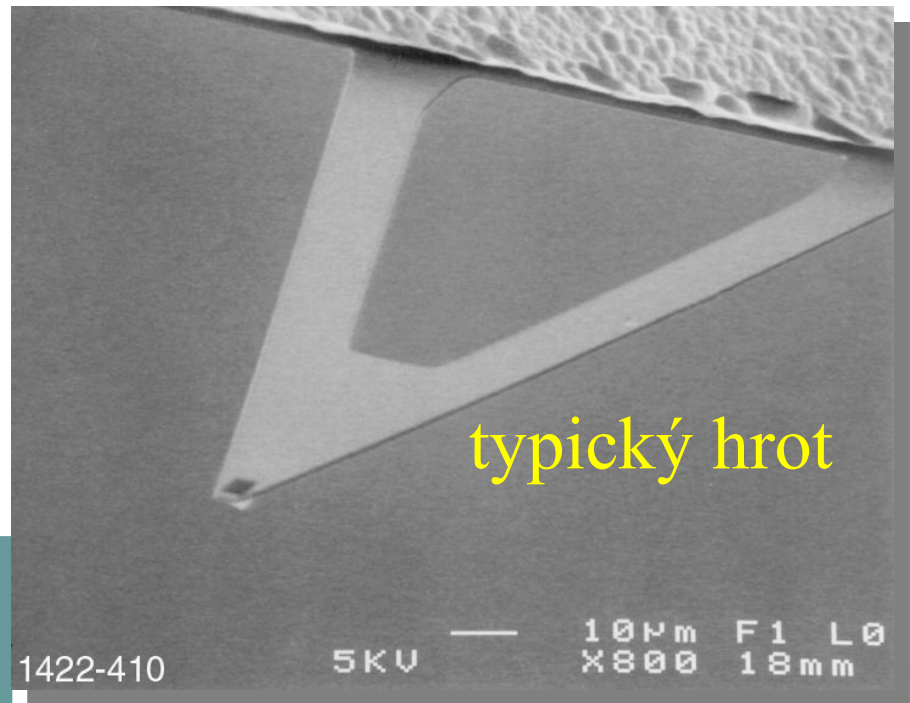


kontaktní režim

$F \approx 10^{-7} \text{ N}$ – režim konstantní síly

$d \approx 1 \text{ nm}$

zejména vhodné pro tuhé vzorky



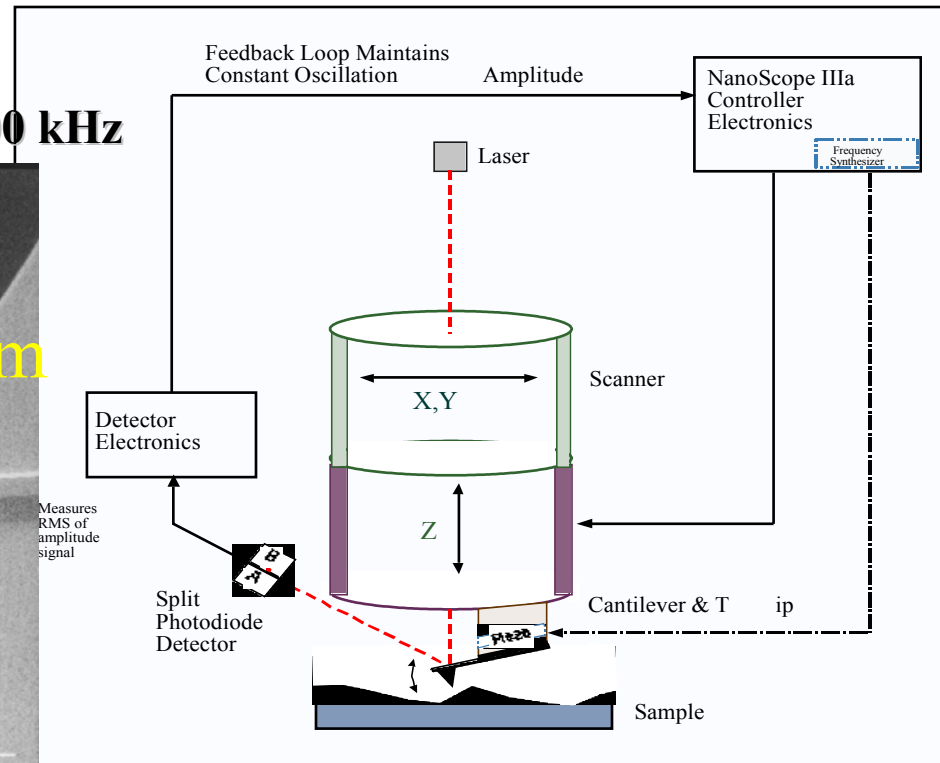
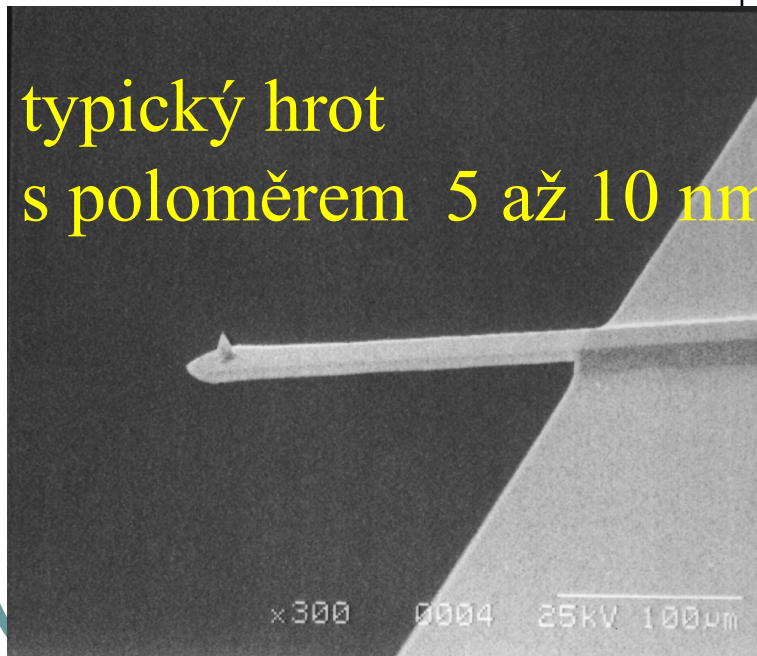
**Schéma detekce
v kontaktním režimu**

Schéma detekce v bezkontaktním a pokleповém režimu

- **nekontaktní režim** – měkké, pružné (biologické) vzorky
- **pokleповý režim**

$F_w \approx 10^{-12}$ N, $d \approx 100$ nm,
raménko kmitá s $f_r \approx 200 - 400$ kHz

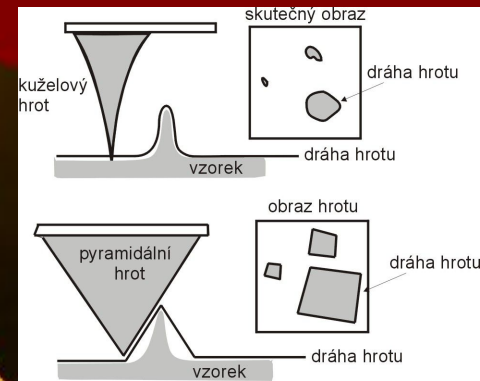
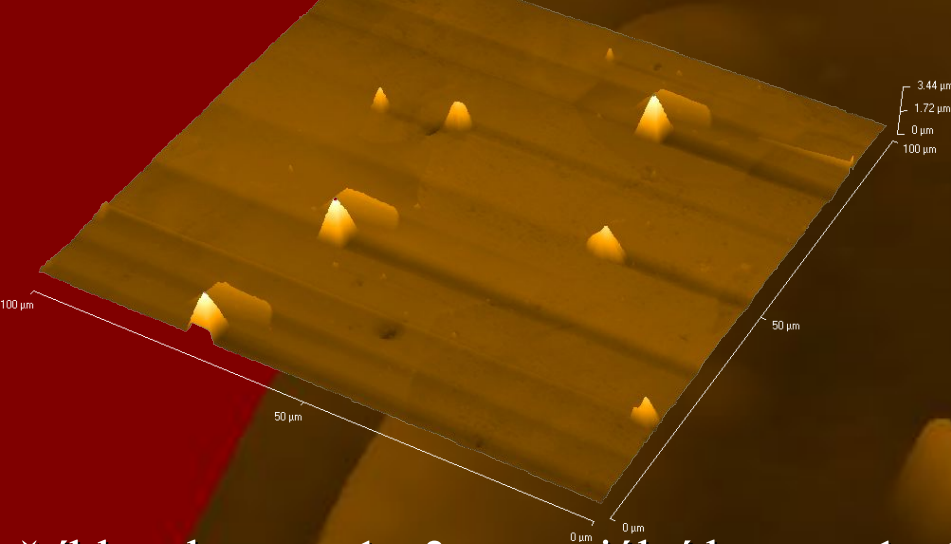
typický hrot
s poloměrem 5 až 10 nm



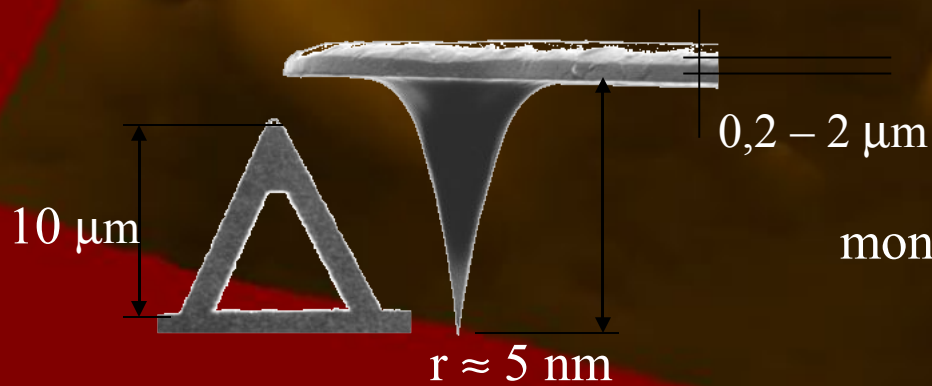
<http://www.ntmdt.com/spm-principles/view/non-contact-mode>

<http://www.ntmdt.com/spm-principles/view/semicontact-mode>

Rozlišovací mez AFM daná štíhlostí hrotu



štíhlost hrotu – 1 : 3 speciální hroty – 1 : 10
(schopnost zobrazit ostré hrany a hluboké zářezy)

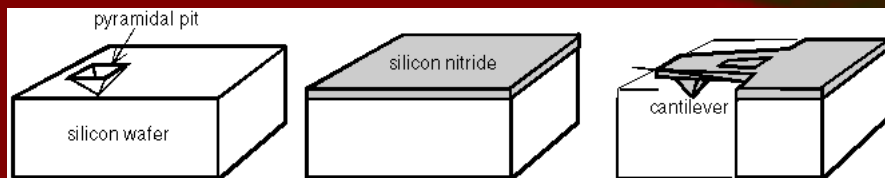
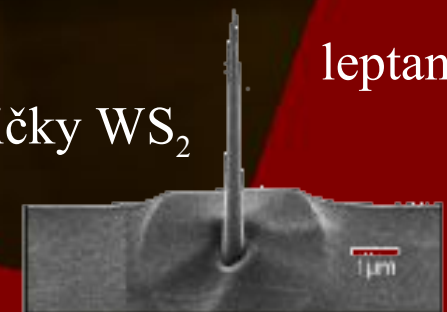


monokrystal Si hrot – Si_3N_4



leptaný hrot

nanotrubičky WS_2



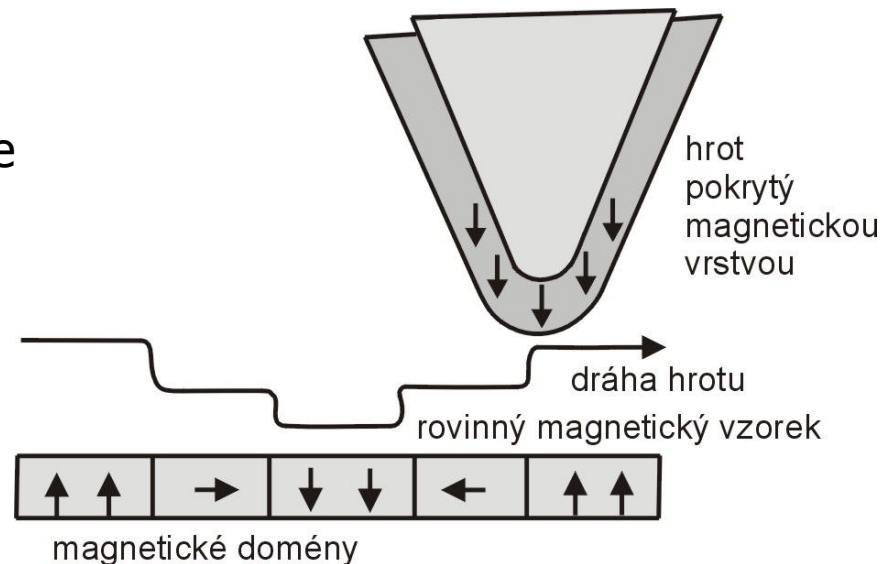
Mikroskopie magnetické síly

(MFM – Magnetic Force Microscopy)

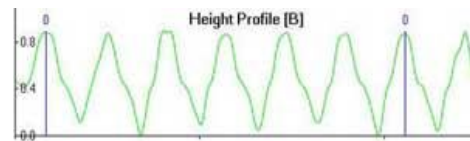
Systém pracuje v NK režimu –

rezonanční frekvenci raménka
ovlivňuje změna magnetického pole
(magnetická síla) vzorku

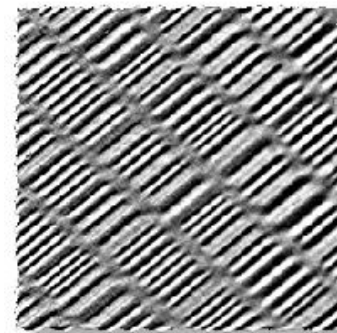
- informace o topografii
- informace o magnetických vlastnostech povrchu.



MFM mapování domén v magnetických materiálech



**změna magnetického pole
zviditelněná v MFM (magnetické
domény v oblasti 8 x 8 μm)**



MFM obraz harddisku v oblasti 30x30 μm

Skenovací kapacitní mikroskopie

(SCM – Scanning Capacitance Microscopy)

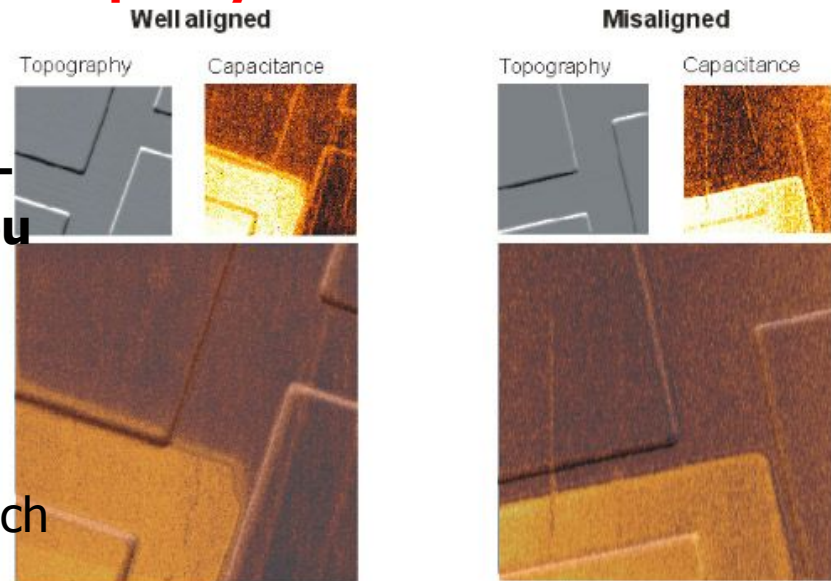
Skenovací kapacitní mikroskopie (SCM) zobrazuje prostorové změny elektrické kapacity.

Princip:

Raménko s hrotem pracuje v NK režimu (režim konstantní výšky) – speciální obvod sleduje elektrickou kapacitu mezi hrotem a vzorkem.

Použití:

- SCM může sledovat změny obrazu: v závislosti na tloušťce dielektrického materiálu na polovodičových substrátech
- SCM může být použit při vizualizaci podpovrchových nosičů náboje – mapování příměsí (legovacích látek) v iontově implantovaných polovodičích.



Topografický a kapacitní obraz správně a špatně srovnané fotomasky v průběhu procesu implantace legovací látky.

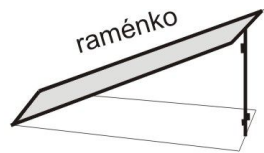
Mikroskopie bočních sil

(LFM – Lateral Force Microscopy)

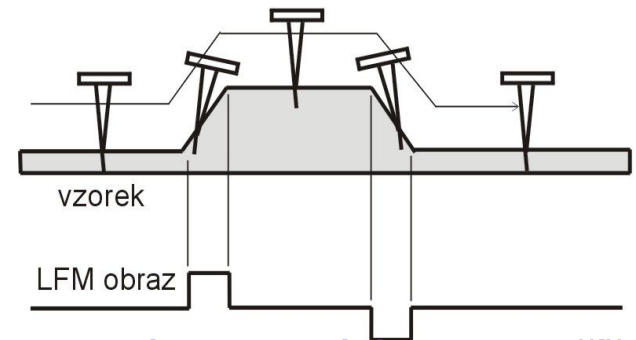
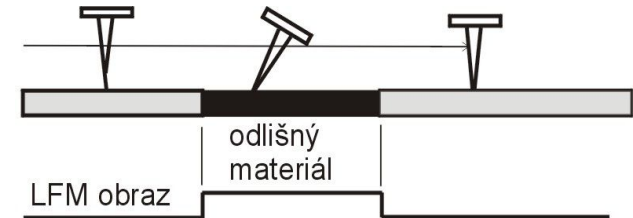
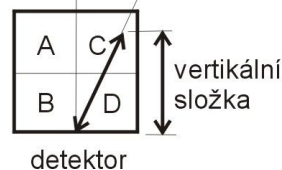
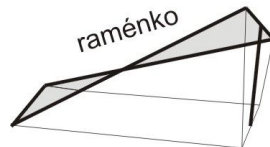
Princip LFM – vyhodnocení příčného ohybu (krutu) raménka

LFM je vhodný pro:

- zobrazení nehomogenit povrchu (změna koeficientu tření),
- získání obrazu povrchů tvořených stupňovitými nerovnostmi (hranami).



laterální složka



K laterálnímu ohybu raménka dochází ze dvou příčin:

- změnou tření
- změnou náklonu raménka.

Mikroskopie modulovaných sil

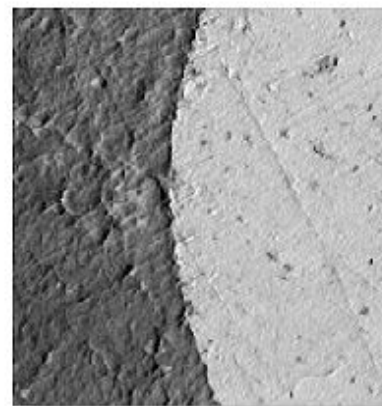
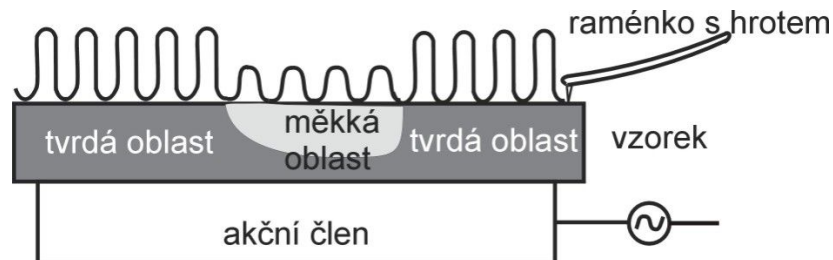
(FMM – Force Modulation Microscopy)

(FMM) používá modulační techniku v dotykovém režimu s konstantní silou.

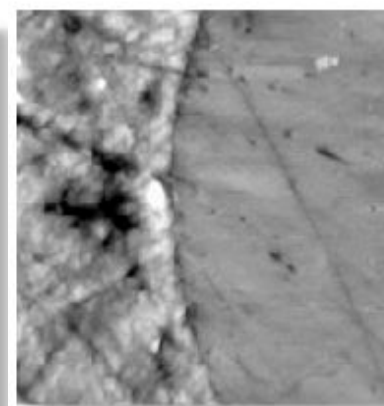
Vzorek vibruje se stálou amplitudou a frekvencí nad mezní frekvencí zpětné vazby a se stejnou frekvencí bude kmitat i hrot, který je s ním v kontaktu.

Amplituda kmitů raménka závisí na elastických vlastnostech vzorku v místě doteku.

Měření je možno provádět současně s AFM, jejíž obraz se získává z napětí na piezokeramice



Kontaktní AFM



FMM obraz

kompozit uhlík/polymer (5x5 μm)

Mikroskopie detekce fázových posunů

(PDM – Phase Detection Microscopy)

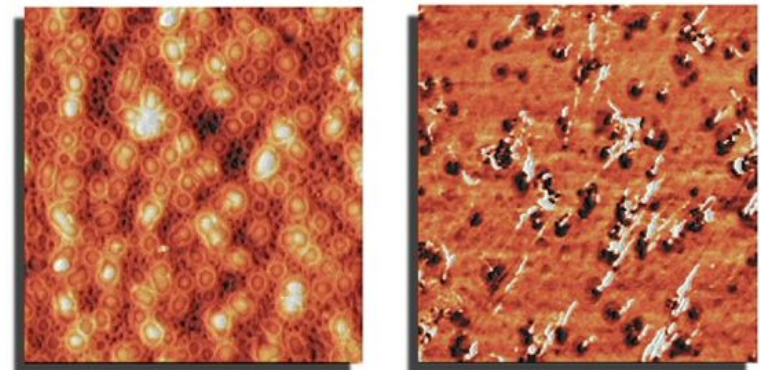
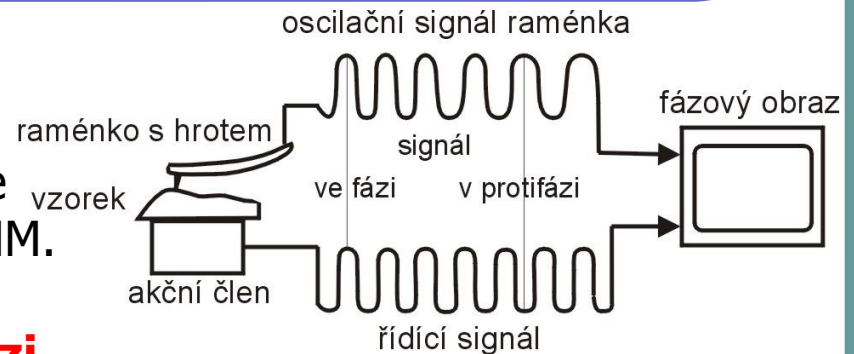
Mikroskopie detekce fáze (PDM) – fázové zobrazení ve spojení s obvyklými režimy (NK, P-K AFM, MFM). Změna fáze může být měřena i v průběhu režimu FMM.

Detekce fázového posunu –
vyhodnocení fázového zpoždění mezi signálem budícím oscilaci raménka a výstupním signálem vyvolaným ve vzorku oscilujícím raménkem

Příklad použití:

Pořizování informací o materiálových vlastnostech vzorků, jejichž topografie se snadněji měří v NK AFM než kontaktním AFM způsobem.

PDM poskytuje doplňkovou informaci k topografii povrchu).



Porovnání AFM topografie s PDM
Teflonový povrch potažený silikonovým mazadlem (Obrazové pole 9 x 9 μm)

Mikroskopie elektrostatických sil

(EFM – Electrostatic Force Microscopy)

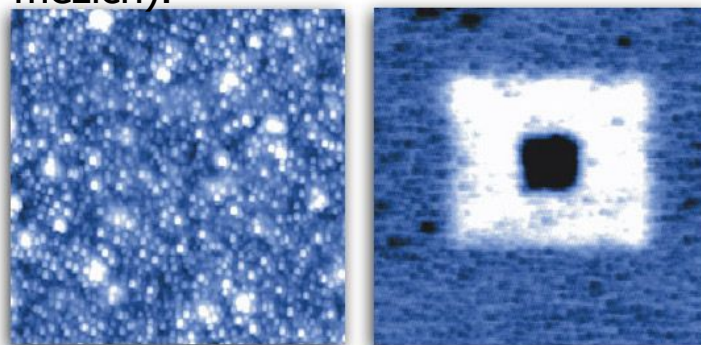
Princip:

EFM mapuje oblasti (domény) s různou polaritou a hustotou elektrického náboje na povrchu vzorku (obdoba MFM). Velikost výchylky raménka s hrotem je úměrná hustotě náboje. Může být měřena standardním detekčním systémem užívajícím laserový svazek.

Použití:

Mapování elektrostatického pole elektronických obvodů při zapnutí a vypnutí přístrojů („napěťová mikrosonda“ pro testování aktivních mikroprocesorových čipů v submikronových mezích).

Ferroelektrický materiál (topografický kontrast vlevo) s implantovaným povrchovým nábojem (+2,5 V), (EFM obraz nabité plochy vpravo)
Oblast 5 x 5 μm



Další příbuzné metody s AFM

Mikroskopie disipativních sil

(DFM) mapuje výkon, který nosník ztrácí interakcí se vzorkem. Disipace vzniká následkem hystereze v adhezi mezi vzorkem a hrotem (projevují se i jiné principy). **Výhodou metody je možnost mapovat rozložení hustoty fononů vzorku podél povrchu (v přiblížení obraz závisí jen na vlastnostech vzorku, nikoliv hrotu, což je jistá analogie k STM).**

Mikroskopie ultrazvukových sil

(UFM) využívá ultrazvukové excitace vzorku, především pro mapování materiálových vlastností. Klasická mikroskopie využívá „lineární“ režim detekce, v němž je sledována amplituda a fáze pohybu nosníku. V UFM je použit „nelineární“ režim. Při ultrazvukovém kmitání je modulována vzdálenost hrot–vzorek mezi maximální a minimální hodnotou, které jsou určeny amplitudou buzení a nastavením síly (setpoint).

Pro velké amplitudy se projeví nelinearita, středovaná síla obsahuje přídatnou sílu (vlivem ultrazvuku) a tím přídatné ohnutí nosníku → lze provádět mikroskopii.

Skenovací teplotní mikroskopie

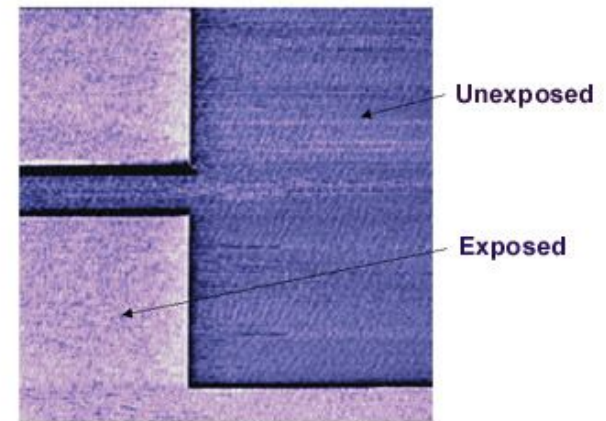
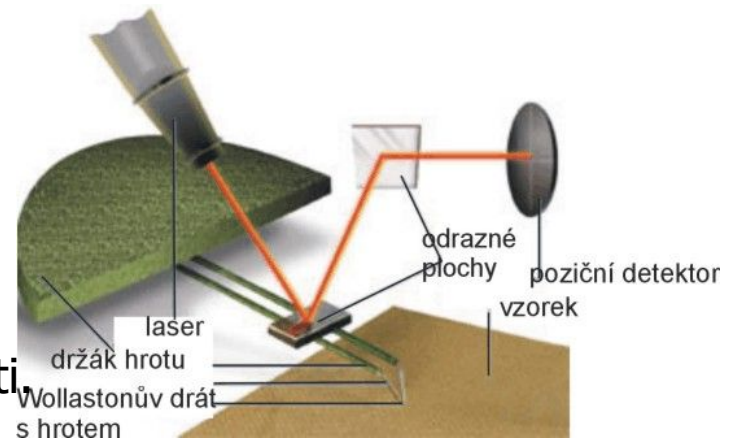
(SThM – Scanning Thermal Microscopy)

SThM umožňuje současné snímání tepelné vodivosti a topografie povrchu vzorku

Princip:

U SThM přístroje je místo hrotu sonda s odporovým prvkem. Řídící jednotka řídí vytváření map teploty nebo tepelné vodivosti. Ke konstrukci raménka SThM se používá Wollastonova drátu (slitiny dvou různých kovů), který představuje tepelně závislý odporový prvek. Vlastním odporovým teplotním čidlem je na konci umístěný prvek z platiny (příp. ze slitiny platiny s 10% obsahem rhodia).

Výhoda této konstrukce je, že může být použita pro oba módy tepelného zobrazení (teplota a tepelná vodivost).



SThM snímek fotorezistu

Mikrotermální analýza

(μ TA – Micro–Thermal Analysis)

Mikrotermální analýze (μ TA) - submikronové mapování teploty povrchu (lokální kalorimetrická měření).

Princip:

Wollastonův drát působí jako aktivní tepelný zdroj (odpor sondy je úměrný její teplotě).

Změny proudu vyžadované k udržení sondy na konstantní teplotě vedou ke vzniku teplotních map (a obráceně, změny elektrického odporu sondy při konstantním proudu vedou rovněž ke generaci teplotních map).

současně vzniká:

- obraz zahrnující informaci o tepelné difúzi
- obraz podpovrchových změn materiálového složení.

použití: pro kalorimetrické měření – mikro-diferenciální termální analýza (μ DTA).

Je možné sledovat roztažnost, tloušťku vrstvy, teplotu fázových přechodů, změny tvrdosti, procesy tání, tuhnutí, měknutí apod., vlastnosti polymerů na úrovni doménových struktur a jejich rozhraní.

Skenovací optická mikroskopie v blízkém poli

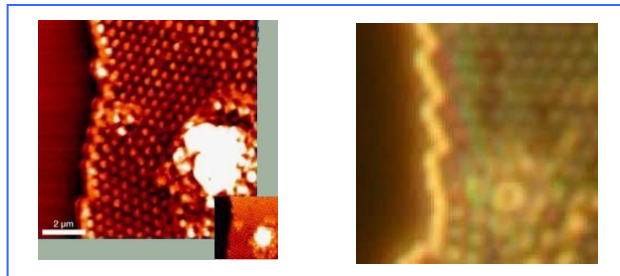
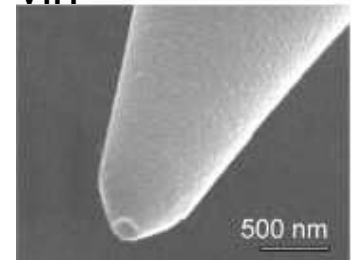
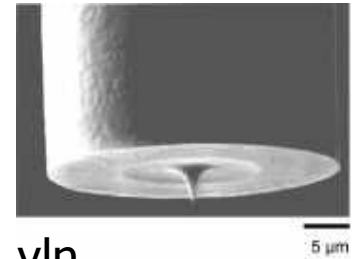
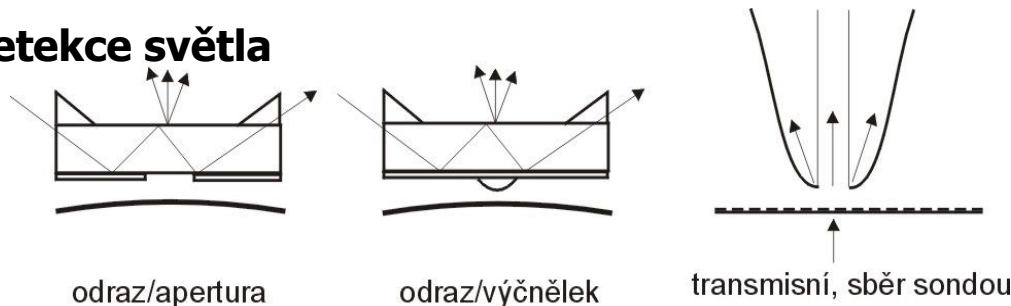
(NSOM – Near Field Scanning Optical Microscopy)

NSOM je skenovací optická mikroskopická technika, která zobrazuje pod difrakčním limitem (λ okolo 300 nm).

Princip:

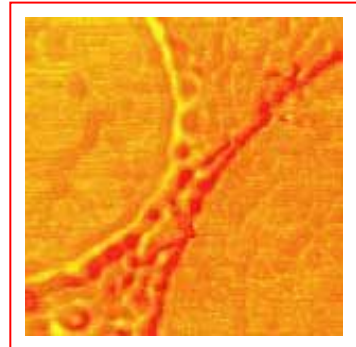
na vzorek dopadá světlo procházející přes jednomódové optické vlákno (několik desítek nm v průměru) pokovené hliníkem (zabránění světelných ztrát). Provádí se detekce evanescentních vln

Způsoby detekce světla



*Polystyrénové kuličky
500 nm*

V režimu NSOM a SM



NSOM obraz srdečního svalu (10 x 10 μm)

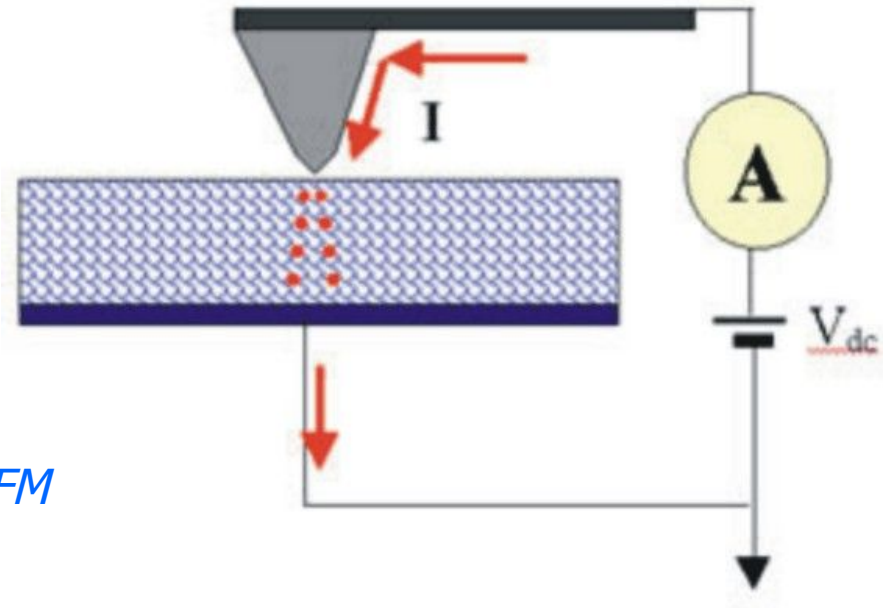
Vodivostní AFM

(Conductive AFM)

Princip : Měření změn vodivosti povrchu. Hrot musí být z vodivého materiálu.

Současně je na hrot přivedeno stejnosměrné napětí a vzorek je uzemněn.

Proud procházející hrotem na vzorek měří vestavěný předzesilovač ve skeneru.



Princip vodivostního AFM

Mikroskopie skenující sondou (SPM)

NTEGRA Aura (NT-MDT)



Scanning Probe Microscope (SPM) je univerzální přístroj pro 3D analýzy povrchu a jeho vlastností v mikro a nanometrové škále.

V závislosti na použitém režimu může mapovat topografii (AFM), tření (LFM), magnetické vlastnosti (MFM) apod.

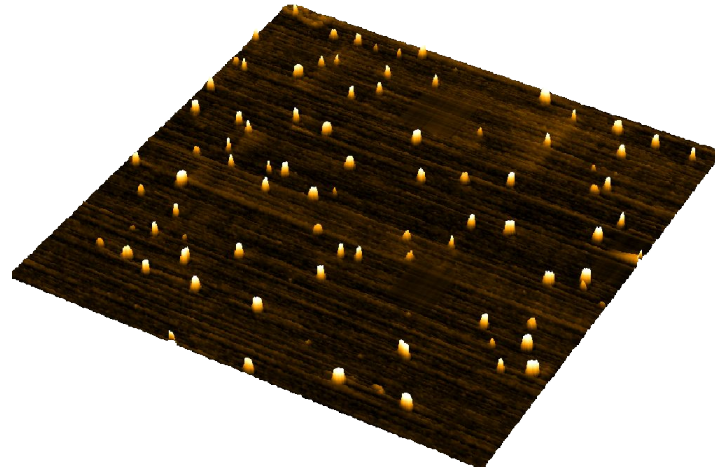
Použití pro měření distribuce částic, morfologii částic, drsnost povrchu a měření magnetických vlastností nanočástic

Režimy: kontaktní a nekontaktní AFM, MFM, LFM, PFM, EFM, SCM, F-d spektroskopie

Rozsah skenování: $100\text{ }\mu\text{m} \times 100\text{ }\mu\text{m} \times 10\text{ }\mu\text{m}$ (skenování hrotem),
 $10\text{ }\mu\text{m} \times 10\text{ }\mu\text{m} \times 4\text{ }\mu\text{m}$ (skenování vzorkem)

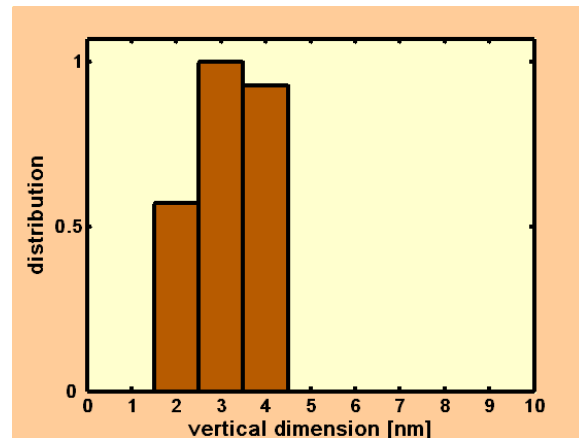
Mikroskopie atomárních sil (AFM)

Explorer AFM (ThermoMicroscopes)



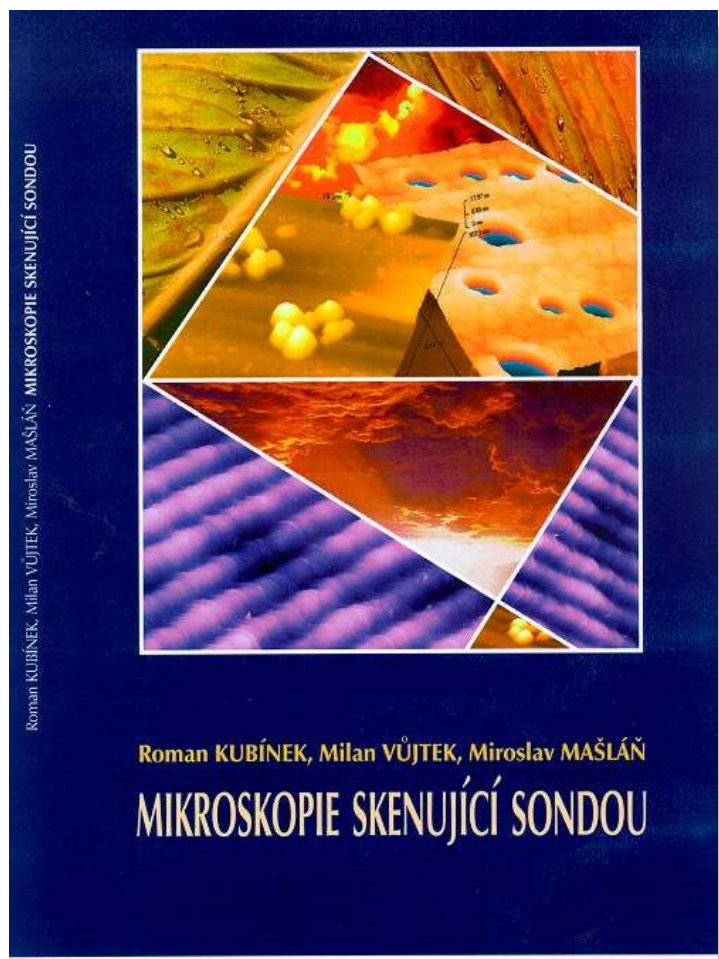
AFM

Fe_2O_3 prášek z berlínské modři



BET

Závěr



<http://atmilab.upol.cz>
<http://nanocentrum.upol.cz>