

- 1 Úvod
- 2 Mikroskopie atomárních sil
  - Režimy AFM
  - Konstrukce
  - Příprava vzorků
  - Artefakty a jejich korekce
  - Odvozené techniky
  - Obrazová analýza
- 3 Skenovací nanolitografie

# Charakteristické vlastnosti

- měření *bod po bodu* → skenování
- působení lokálních interakcí, rozlišení nezávisí na  $\lambda$
- sběr informace jednotky až stovky nm od vzorku
- **trojrozměrný** obraz až s atomárním rozlišením
- citlivost na povrch vzorků
- měření jen upevněných vzorků
- **necitlivost** na chemickou podstatu
- exaktní interpretace mnoha metod vyžaduje teoretické modely



# Princip AFM a kontaktní režim

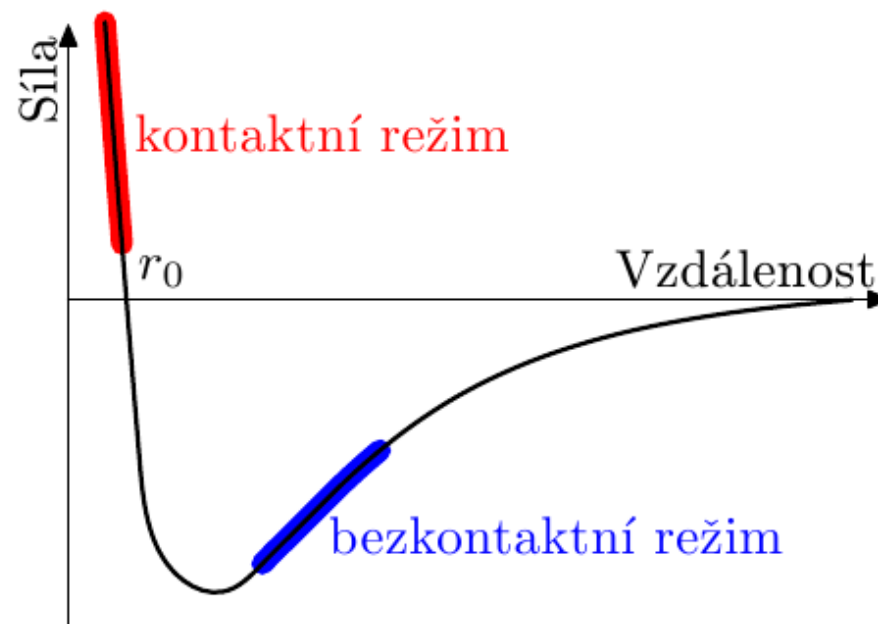
- AFM – využití van der Waalových a odpuzivých sil
- ohyb nosníku vlivem interakce
- skenování
- režim odpuzování – mechanický kontakt



- kontakt hrotu se vzorkem může vést k
    - poškození vzorku laterálním pohybem
    - uvolnění vzorku
    - deformaci vzorku přítláčnou silou
    - poškození vrcholu hrotu (otupení)
- 
- kontaminace hrotu v případě biologických vzorků
  - statická detekce může být citlivější na některé rušivé vlivy (např. interference)

# Dynamické režimy bez stálého kontaktu

- řešení problémů – měření ve větší vzdálenosti
- slabé síly → slabý signál → **dynamické režimy**



# Dynamické režimy bez stálého kontaktu

- řešení problémů – měření ve větší vzdálenosti
- slabé síly → slabý signál → **dynamické režimy**
  - nosník je *nuceně* rozkmitáván (piezokeramika)
  - volný nosník má rezonanční frekvenci

$$\omega_r = \sqrt{\frac{k}{m}}$$

(model lineárního oscilátoru)

- vlivem vzorku se **mění rezonanční frekvence** nosníku

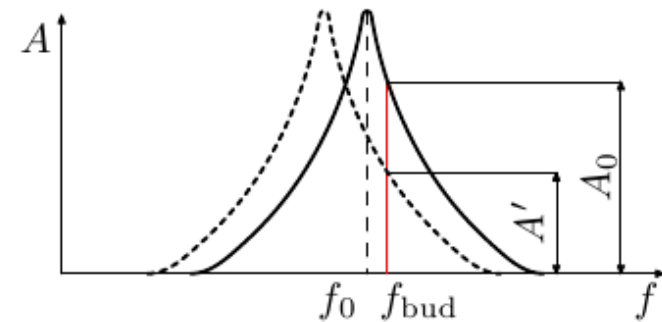
$$\omega'_r = \sqrt{\frac{k_{\text{eff}}}{m}} = \sqrt{\frac{k - F'_z(\vec{r})}{m}} \approx \omega_0 \left(1 - \frac{F'_z(\vec{r})}{2k}\right)$$

- registruje se změna stavu ( $A, f, \phi$ ) vlivem **gradientu síly**



# Dynamické režimy bez stálého kontaktu

- detekce poklesu amplitudy (AM-AFM)
- frekvence  $f_{\text{bud}}$  je konstantní
- **setpoint**  $r = \frac{A'}{A_0}$
- velikost  $r$  určuje „sílu interakce“
- robustní technika s jednoduchou konstrukcí (oscilátor, lock-in detektor)
- problém s rychlostí měření
  - reakce na jednotkový skok



$$A \sim e^{-\frac{\omega t}{2Q}}, \quad \tau = \frac{2Q}{\omega}$$

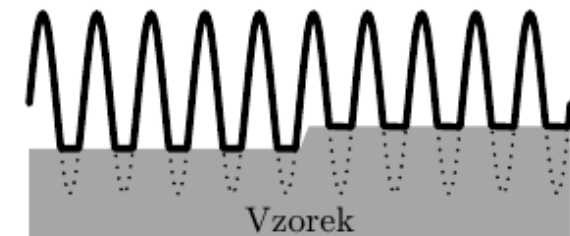
- při vysokém  $Q$  (vakuum) je doba odezvy velmi pomalá
- obtížné získání informace o  $F_z$  (mění se  $f_0$  i  $A$ )

- parametry režimu
  - vzdálenost hrotu  $\sim 10$  nm
  - využití přitažlivých sil
  - amplituda kmitů je **menší než vzdálenost hrotu** ( $\sim 1$  nm)
  - síly pN–nN
- interakci zprostředkovávají síly
  - dlouhého dosahu (van der Waalsovy, elektrostatické apod.)
  - chemické s krátkým dosahem
- v ideálním případě nedojde ke kontaktu se vzorkem
- nosník musí být hodně tuhý, aby nedošlo k zachycení ve vrstvě vody (energie  $\frac{1}{2}kA^2$ )
- při malých amplitudách problémy s nestabilitou
  - snadná linearizace teorie

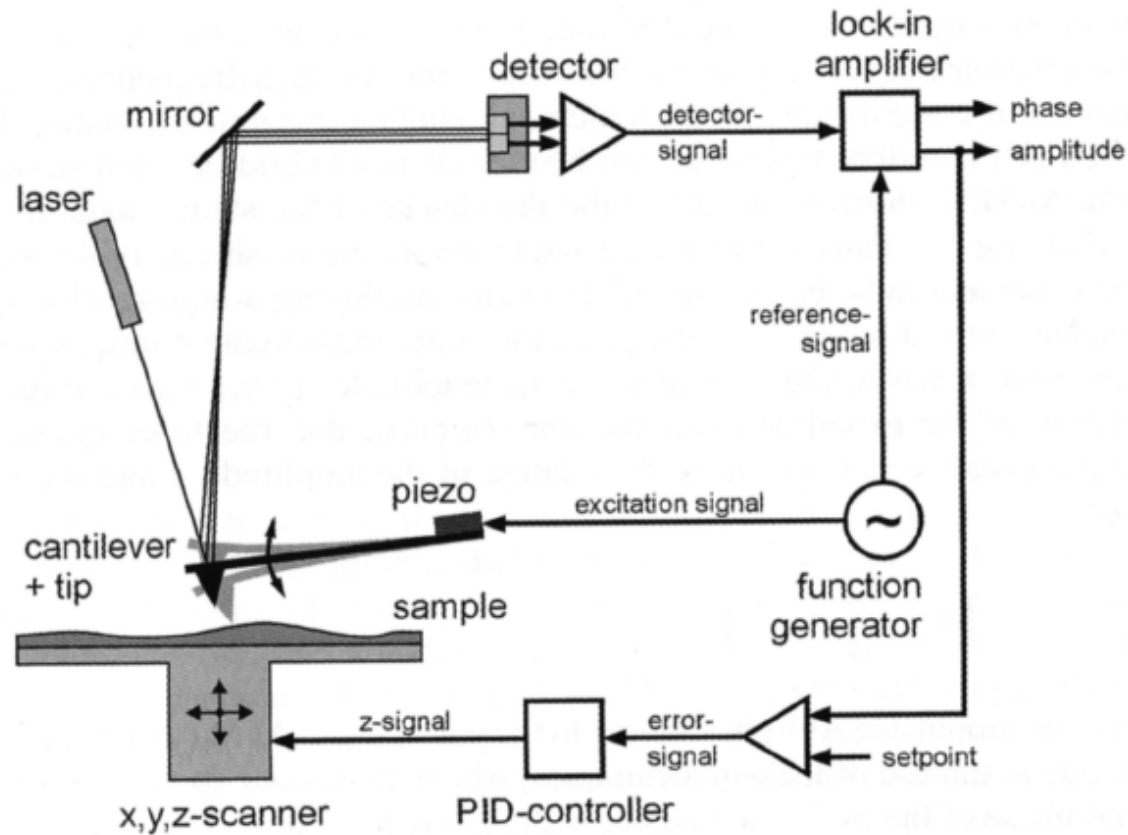


# Semikontaktní režim

- princip podobný jako u nekontaktního režimu
- kmitání na volné rezonanční frekvenci
- amplituda kmitů tak velká, že dochází k **periodickému kontaktu hrotu se vzorkem**
- velká amplituda zabraňuje zachycení hrotu
- působí i odpudivé interakce
- laterální posuv nezpůsobí poškození
- silná interakce může vést k deformaci povrchu
- složitější teorie než u bezkontaktního režimu



# Schéma zapojení AM-AFM



# Frekvenční modulace (FM-AFM)

- odstraňuje závislost rychlosti odezvy  $\tau$  na  $Q$ 
  - je vhodná pro vysoké vakuum
  - doba reakce  $\tau \approx \frac{1}{f_0}$
- nosník se budí na **okamžité** rezonanční frekvenci

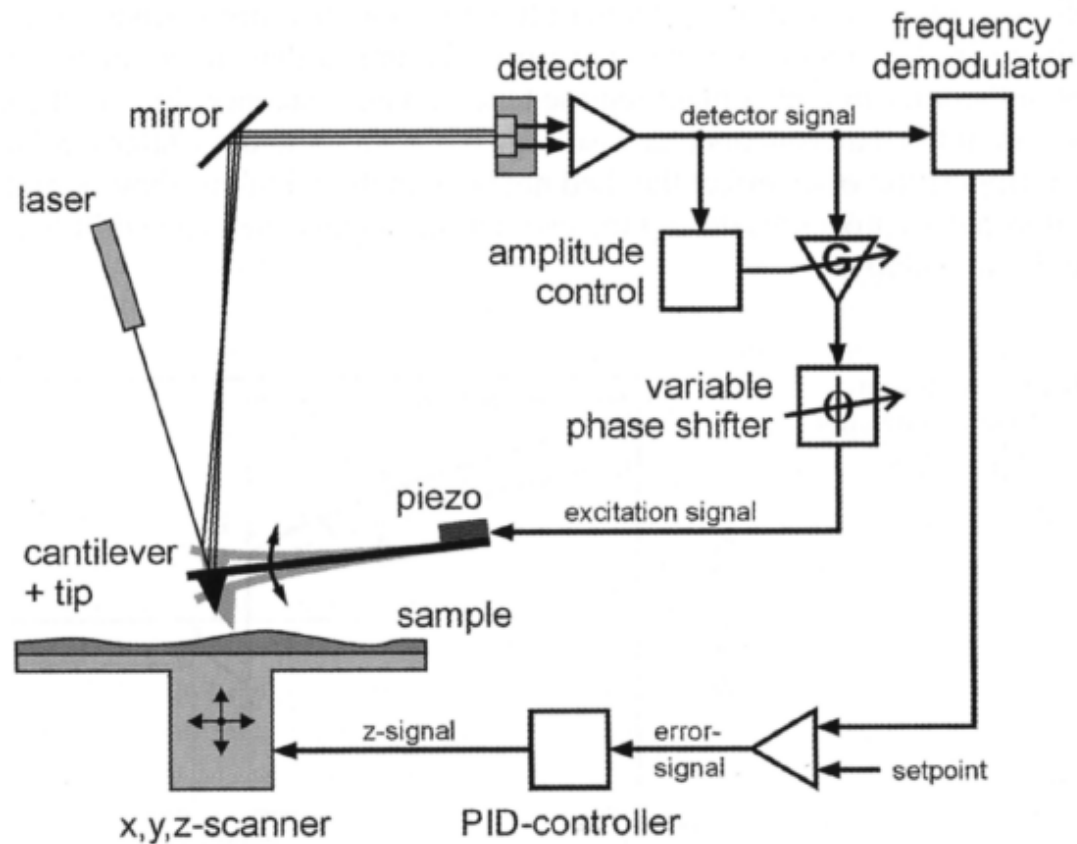
$$\Delta f = \frac{f_0}{kA^{3/2}} \gamma(z),$$

kde  $\gamma(z) = \frac{1}{2\pi} \int_z^\infty \frac{F(x)}{\sqrt{x-z}} dx$

- velké amplitudy kmitů, středně tuhé nosníky
- složitější konstrukce s laditelným oscilátorem, odstranění parazitní AM
- detekce je náchylná na nahodilý kontakt se vzorkem



# Schéma zapojení FM-AFM



- zanedbává se šum detektoru, laseru, elektroniky či vlivy prostředí
- nejvýznamnějším šumem je tepelný pohyb
- minimální gradient síly musí vyvolat změnu větší
  - FM-AFM

$$F' \Big|_{\min} = \frac{1}{A} \sqrt{\frac{4kk_B T B}{Q\omega_0}}$$

- AM-AFM asi  $3\times$  větší při stejných parametrech, ale vyžaduje nižší  $Q$

- fázový posuv  $\Delta\phi$  mezi budicím signálem a kmitáním hrotu
- bezkontaktní režim s malou amplitudou
  - přídavný posuv  $\Delta\phi \sim F'_z(\vec{r})$
  - obsahuje drobnější detaily než výškový obraz
- semikontaktní režim
  - závisí na průměrném výkonu disipovaném vlivem interakce se vzorkem

$$\sin \phi = r + \frac{2QP_{ts}}{k\omega_0 A_0 A}$$

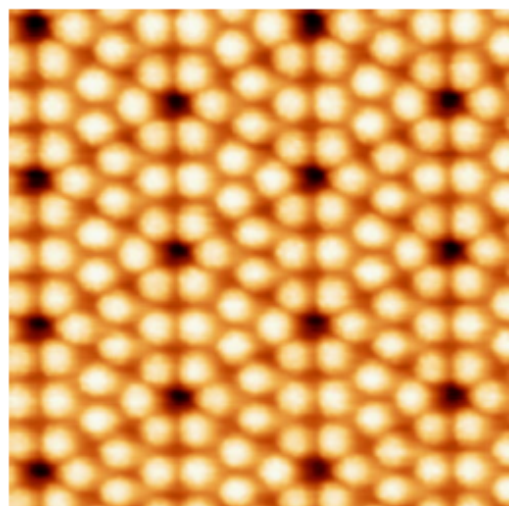
- když zpětná vazba udržuje konstantní  $A$  (tedy i  $r$ ), odpovídají změny  $\phi$  změnám v disipované energii

Obdobně jako v kontaktním režimu:

- s **konstantním signálem** – využívá zpětnou vazbu ke změně výšky hrotu, uchovává trojici  $(x, y, \Delta z \sim \Delta V_{\text{piezo}})$ 
  - možnost měření chybového signálu
  - ① konstantní amplituda (AM-AFM)
    - běžný setpoint 50 %
  - ② konstantní frekvenční posuv (FM-AFM)
    - řádově  $-100 \text{ Hz}$  při  $f_0 \sim 100 \text{ kHz}$
- s **konstantní výškou** – stálá výška hrotu, uchovává trojici typu  $(x, y, A')$

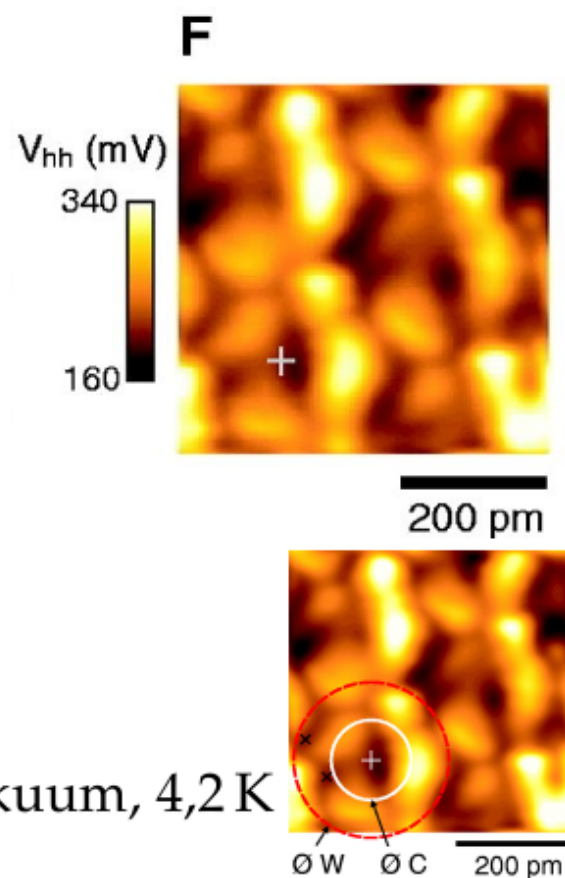


# Atomární a subatomární rozlišení



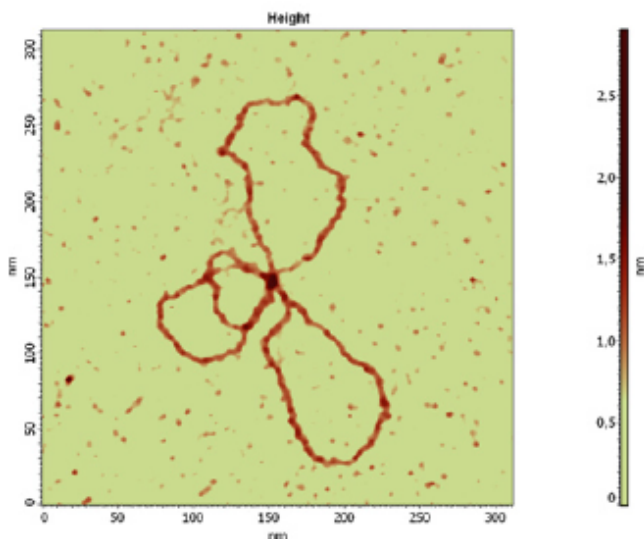
Si  $7 \times 7$ , NC-AFM

obrácené role  
vzorek HOPG, hrot W, vakuum, 4,2 K  
rozlišení 77 pm

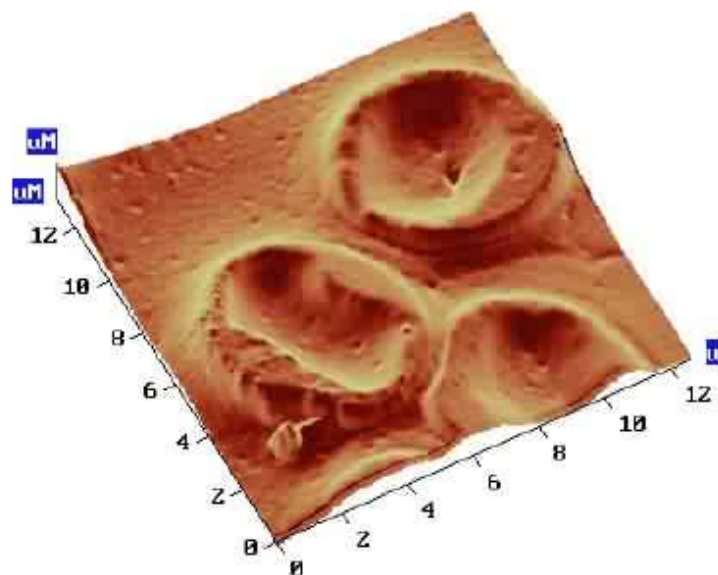




# Zobrazení biologických vzorků



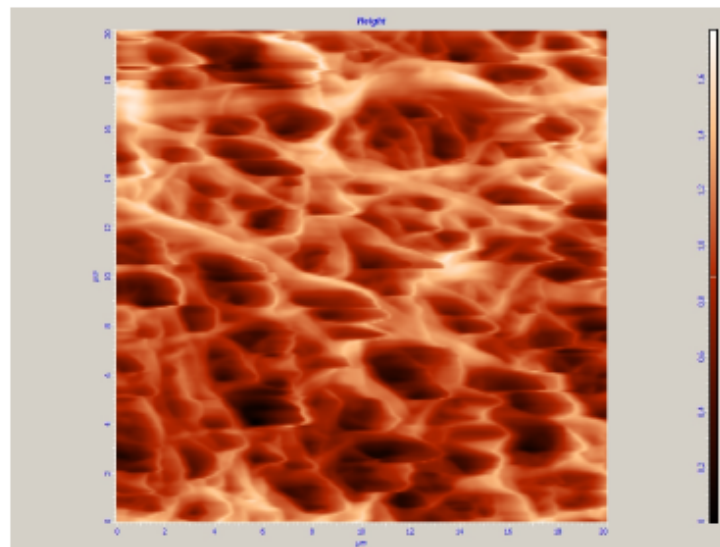
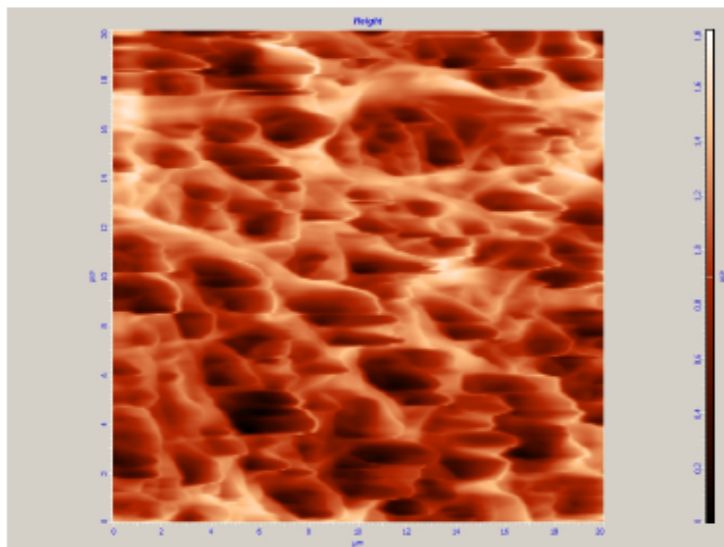
DNA pEGFP, na slídě, v etanolu  
semikontaktní režim



erythrocyty



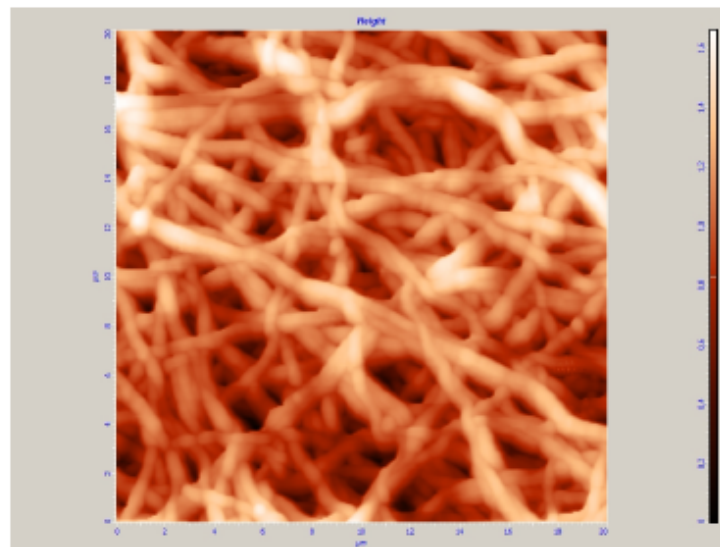
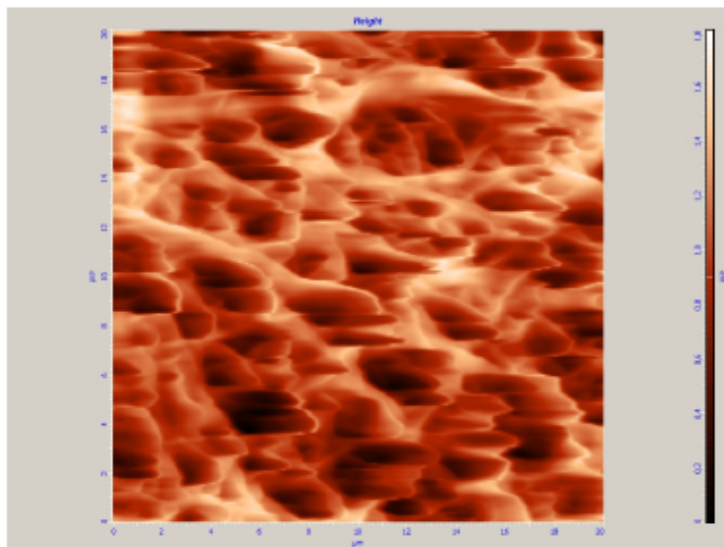
# Semikontaktní a kontaktní režim



tkanina z nanovláken



# Semikontaktní a kontaktní režim

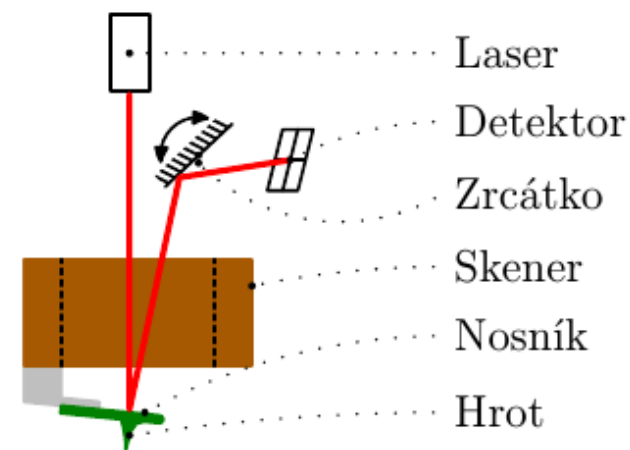
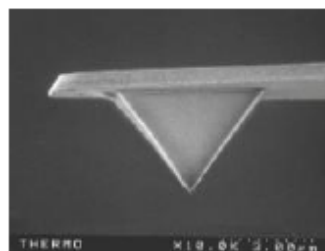
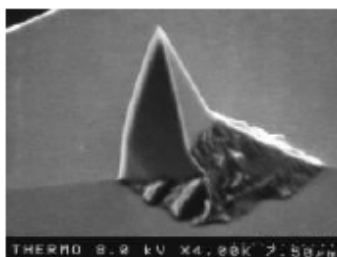


tkanina z nanovláken

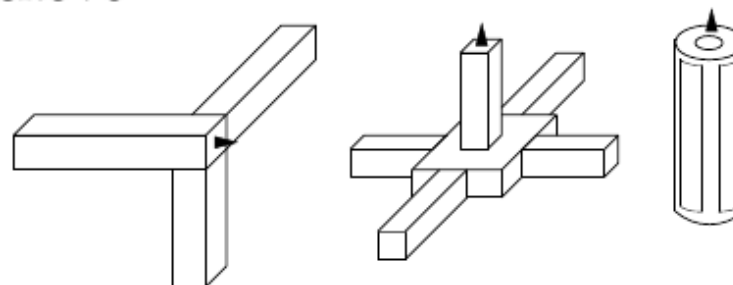


# Konstrukce AFM mikroskopu

- stavba kopíruje konstrukci STM
- hrot – nejčastěji je integrovaný s nosníkem
  - materiály Si,  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , příp. opatřené vrstvou
  - koncové poloměry 10 nm, lepší jen dalším zpracováním
  - využití nanotrubiček
- potřeba detektoru ohnutí – laserová páka, piezonosníky



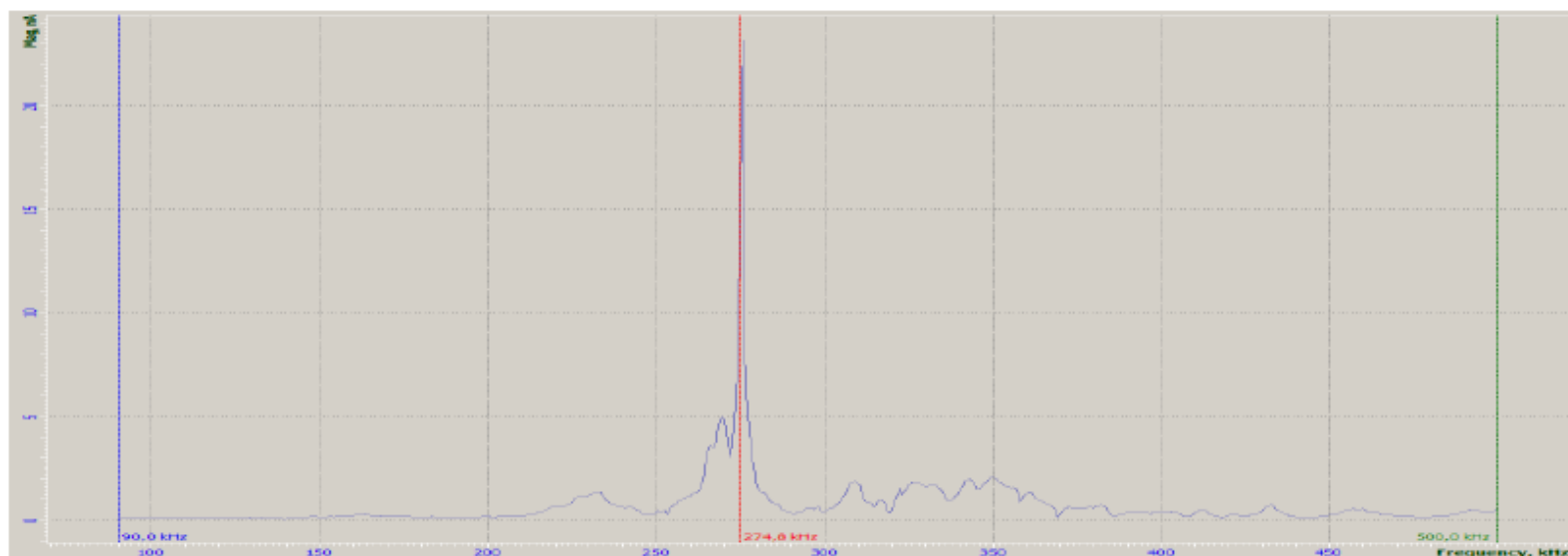
- skener – pohybové zařízení
  - musí mít dobrou přesnost – piezokeramický
  - různé konstrukční typy, často trubičkové
- velké rozlišení pohybu
  - v ose  $z$  až 0,001 nm
  - v osách  $x$  a  $y$  až 0,01 nm



- nutnost nezávislého pohybu ve všech třech osách
- rozsahy pohybu laterálně do 100  $\mu\text{m}$ , vertikálně do 20  $\mu\text{m}$
- relativně pomalé  $\sim 250 \mu\text{m/s}$
- lze také na jiných principech

# Realizace AM měření

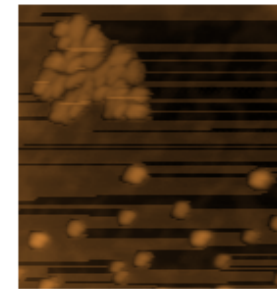
- 1 nastavení mikroskopu – shodné s kontaktním režimem
- 2 vyhledání rezonanční frekvence a zvolení budicí frekvence



- ① nastavení mikroskopu – shodné s kontaktním režimem
- ② vyhledání rezonanční frekvence a zvolení budicí frekvence
- ③ volba amplitudy kmitů a setpointu
- ④ přiblížení ke vzorku
- ⑤ otestování stability měření
  - případná korekce hodnot  $A_0$ ,  $r$  a parametrů zpětné vazby
- ⑥ vlastní měření
- ⑦ oddálení a kontrola rezonanční frekvence



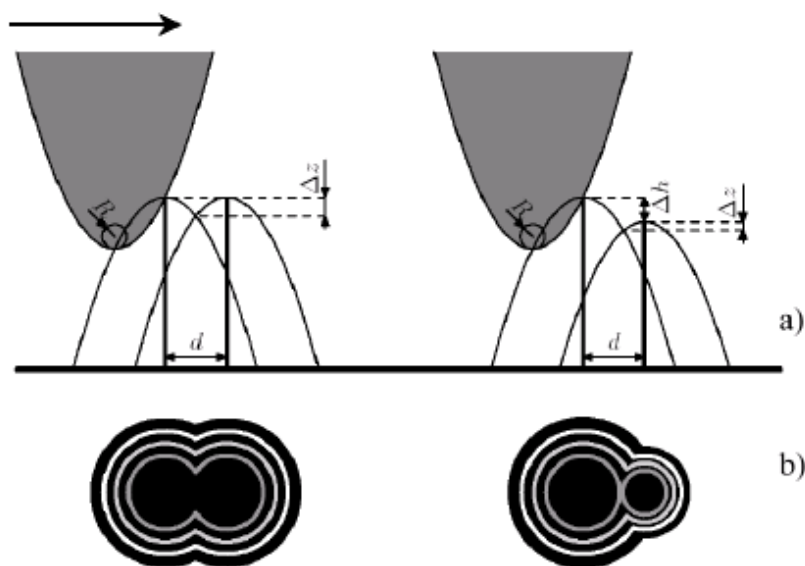
- pevné materiály – jen vhodné rozměry a vyhovující pevnost, nelepivé, očištěné
- práškové materiály
  - nutnost částice nanést na vhodný povrch – volba roztoku (nejlépe voda)
    - vliv podmínek vysoušení – teplota, doba
    - deformace částic na podložce
    - dispergace částic, použití UZ
  - selekce velikostí způsobem přípravy
  - selekce výběrem místa měření (velké shluky obtížně měřitelné)
  - možnost ovlivnění i upevněním (magnetické částice)





# Artefakty zobrazení

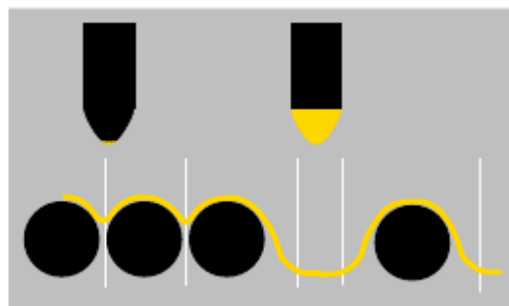
- prostorová konvoluce – zkreslení vlivem konečné tloušťky hrotu



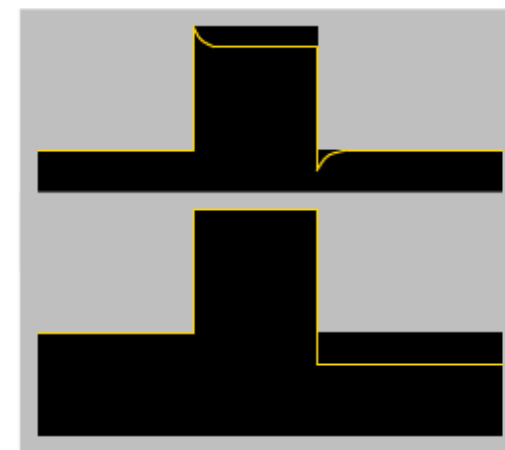
- ovlivňuje i výsledné rozlišení
- projeví se vznikem opakujících se struktur



- schopnost atomárního rozlišení – skutečné at. rozlišení
  - v současnosti v nekontaktním režimu
  - často jen atomární periodicitita
  - zřejmě i rozlišení různých atomů
- zvětšení laterálních rozměrů

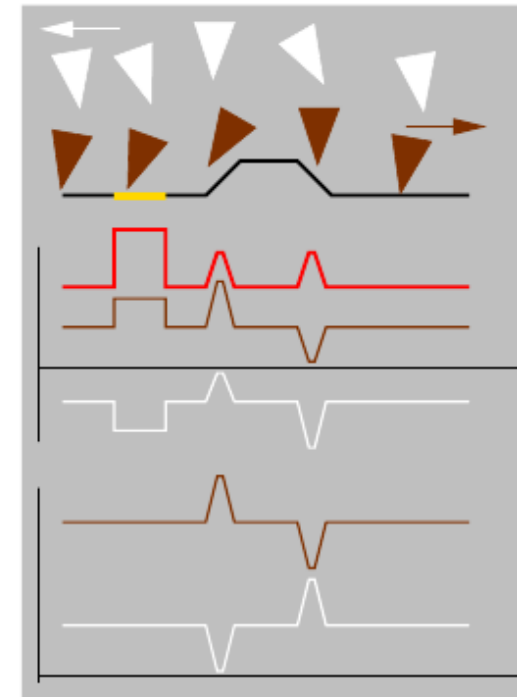


- piezokeramika:
  - creep
  - hystereze
  - nelinearita
  - stárnutí
  - využití **linearizace**
- zpětná vazba a elektronika
  - vznik interferenčních proužků
  - zákmity při silné vazbě
  - šum
- drift
  - vhodná stavba mikroskopu, stabilní prostředí



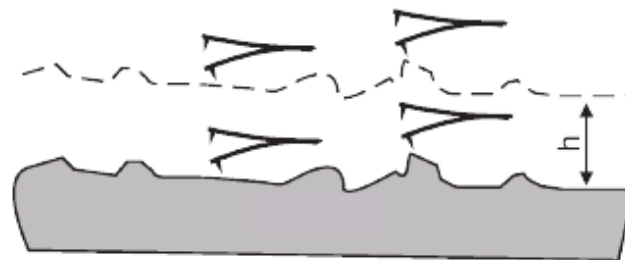
# Mikroskopie laterálních sil

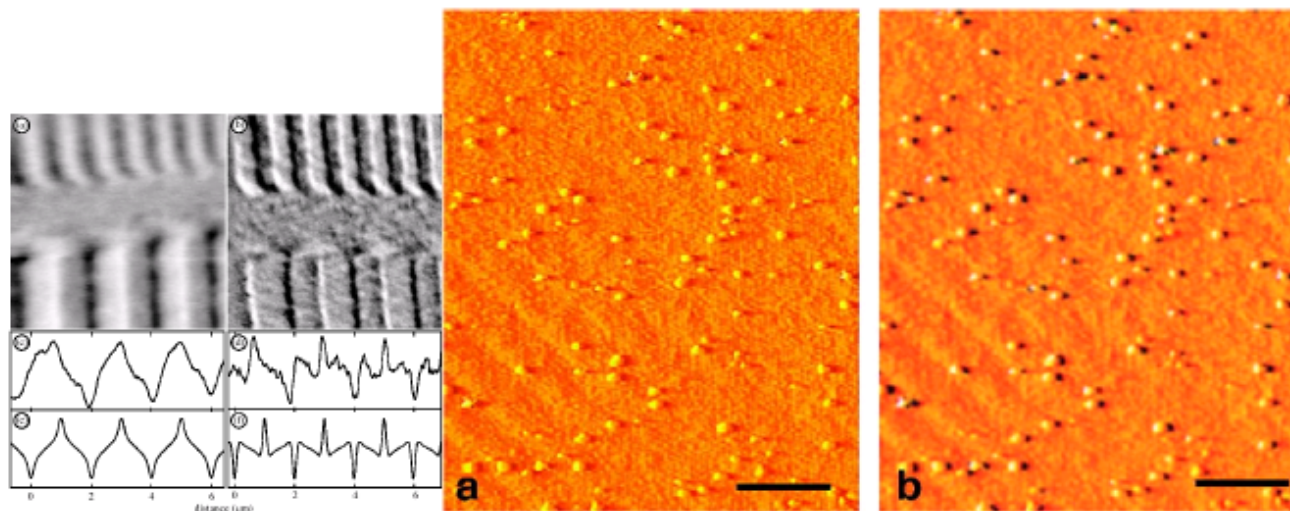
- vychází z AFM, detekuje zkrut nosníku
- je citlivá na laterální síly – tření
- umožňuje materiálový kontrast
- nežádoucí projevy topografie
- ideální rovinný vzorek



- rozšíření AFM o citlivost na magnetickou interakci
- vyšetřování magnetických vzorků i v externím mag. poli
- nelze zajistit citlivost pouze na magnetickou sílu
- existence dalších „magnetických“ SPM metod
  - spin-polarized STM
  - magnetooptická NSOM
- cílem je při znalosti  $\vec{M}$  určit  $\vec{B}$
- dlouhý dosah interakce → horší laterální rozlišení
- při neznámých parametrech hrotu nelze měřit kvantitativně

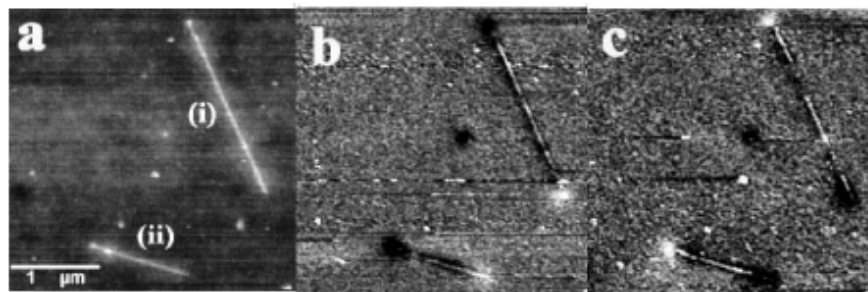
- používají se **kmity s velkou amplitudou**
  - síly krátkého dosahu (vdW) ovlivňují jen část kmitu
  - mag. interakce působí po celou dobu
- režim s předskenováním
  - dvouprůchodové měření
  - nejprve se změří topografie v AFM režimu (blízko vzorku)
  - při druhém průchodu se vertikální poloha hrotu řídí daty z prvního měření
  - během druhého průchodu se měří změna amplitudy
  - velká vzdálenost z během druhého průchodu





Harddisk

CoPt částice



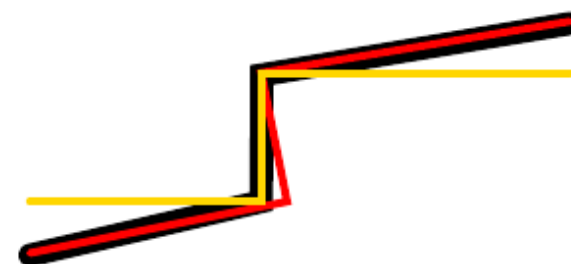
FeB<sub>3</sub> nanodrátky



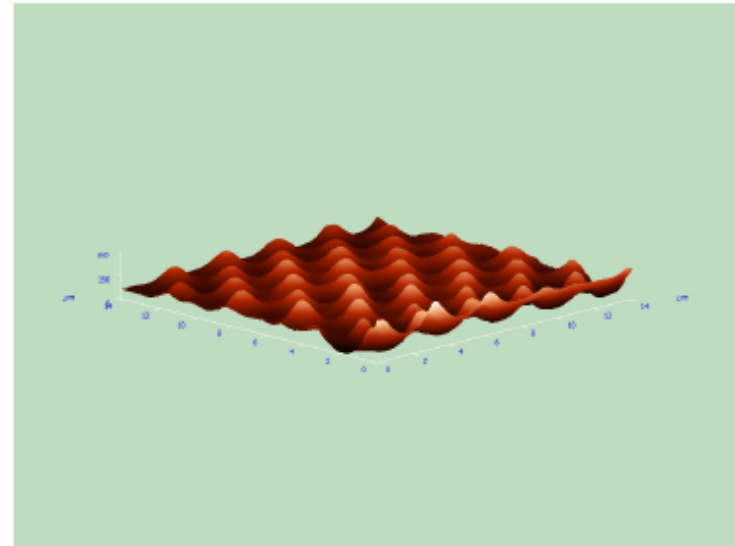
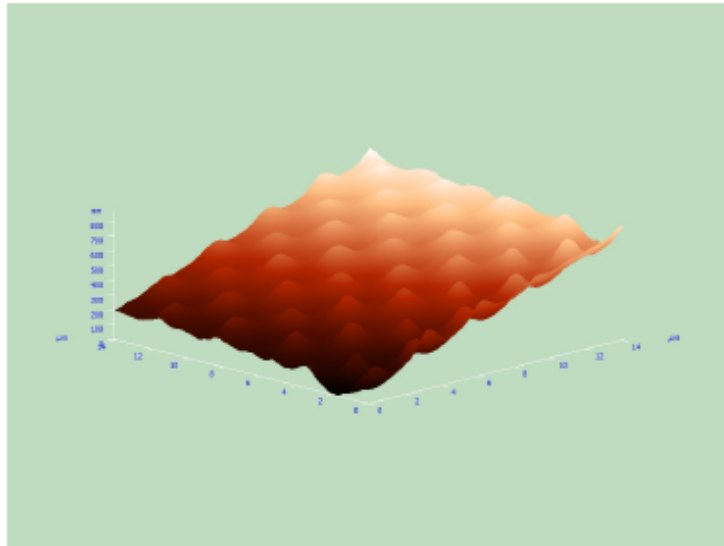
- obrázky z AFM představují trojrozměrnou mapu topografie povrchu
- zobrazují se pomocí palet pseudobarev, 2D nebo 3D
- čtyři kategorie operací
  - odstranění artefaktů
  - úprava dat s cílem zvýraznit studované jevy
  - analýza dat pro jejich vyhodnocení
  - úprava dat pro vizualizaci



- když není rovnoběžná rovina skenování s rovinou povrchu
- odečtení vhodně získané roviny obraz zvýrazní
  - odhad metodou nejmenších čtverců
  - zadání roviny 3 body
- pouhé odečtení vnáší chyby do určení výšek,  $\Delta h = h \left( \frac{1}{\cos \theta} - 1 \right)$
- chybu odstraní *rotace*

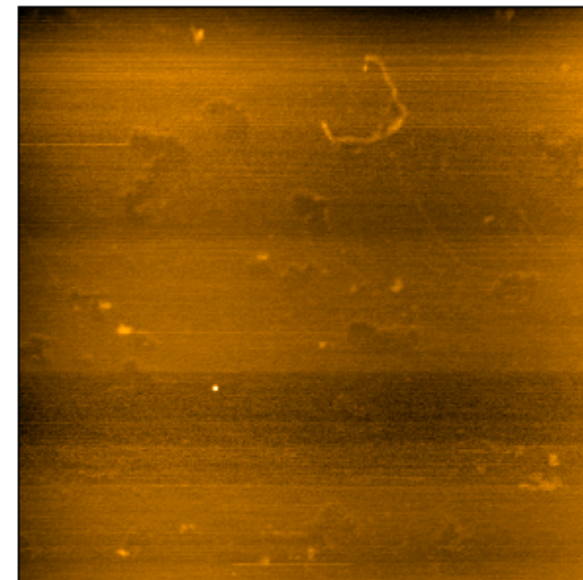
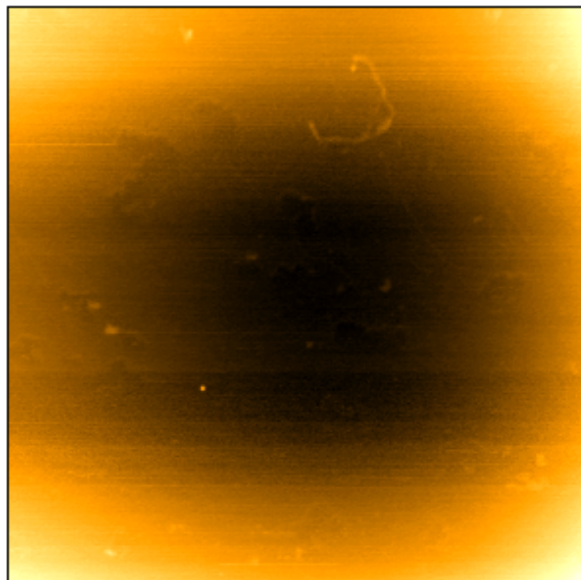


# Prokládání roviny



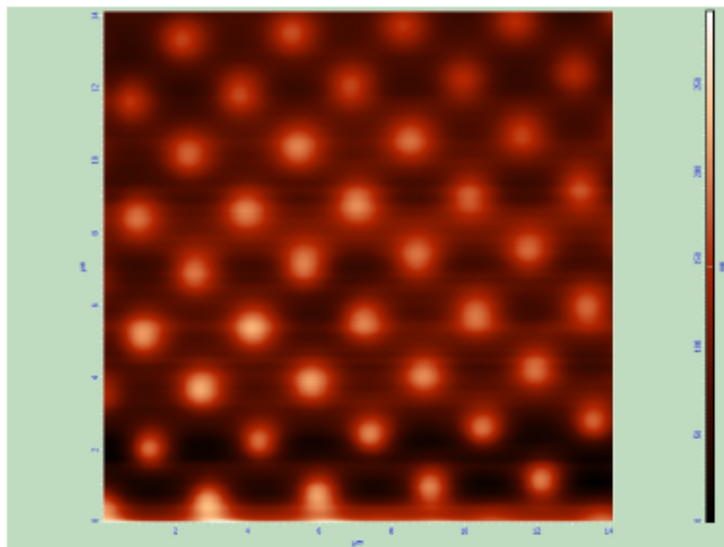
# Prokládání ploch

- obdobně lze prokládat plochy vyšších řádů
- chyby souvisí např. s nedokonalostí skenerů, chybou detekce při skenování sondou, působením parazitních sil apod.
- nejčastěji plocha druhého řádu

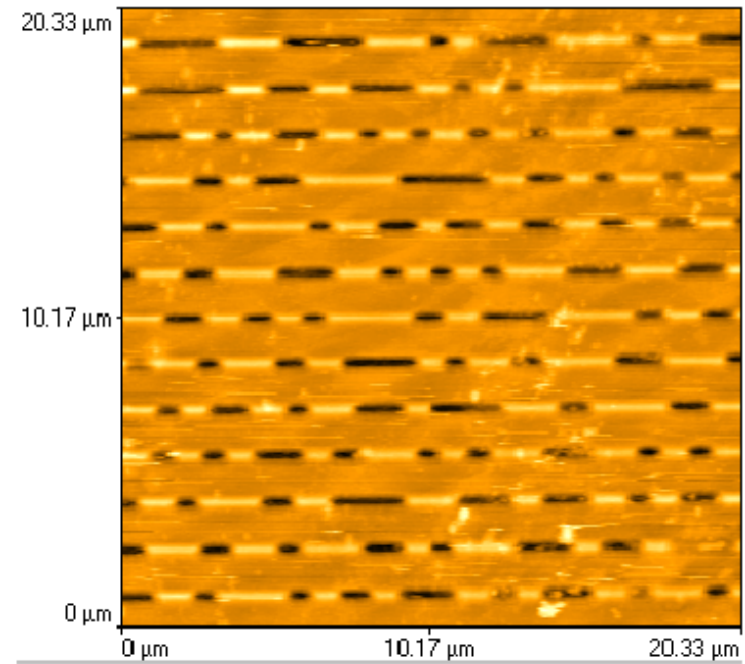
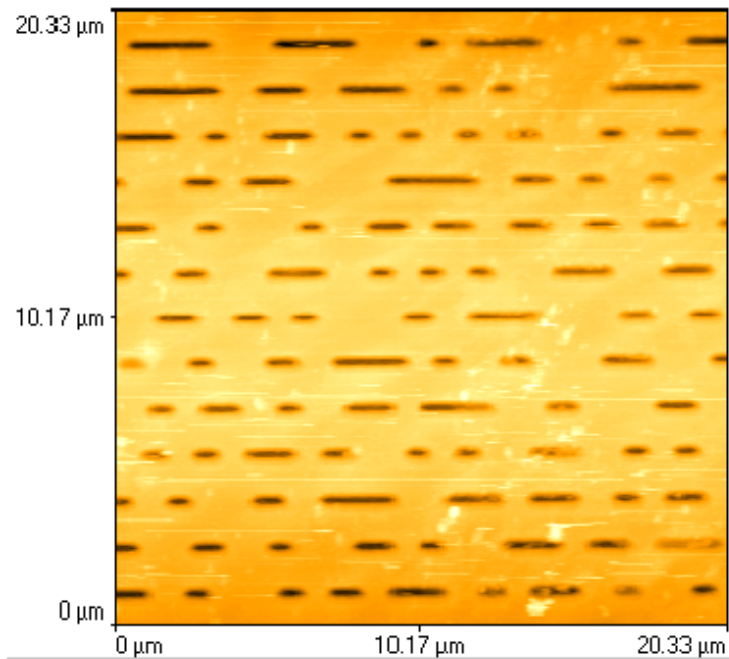


# Řádkové prokládání

- souvisí s odlišnou rychlostí v ose  $x$  a  $y$
- projevuje se proužkování, které nemá souvislost se vzorkem
- opět lze prokládat i vyšší řády
- může obraz výrazně deformovat



# Řádkové prokládání – deformace obrazu



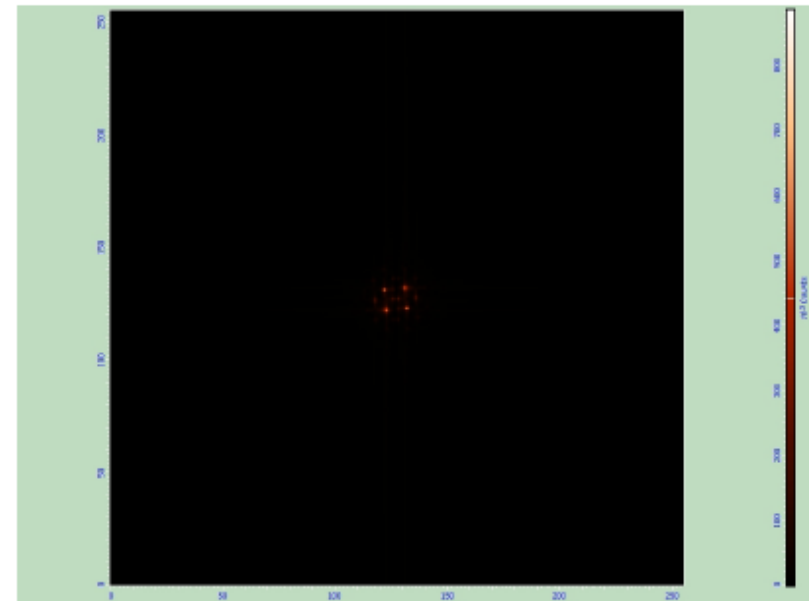
# Korekce pozadí

- lze modelovat jako „protlačování“ kuličky pod 3D modelem povrchu
- odstraní zvlnění, ponechá jen nerovnosti
- výrazně deformuje výškové poměry vzdálených objektů



# Fourierova transformace

- převádí obraz z reálného prostoru do frekvenčního
- slouží k:
  - filtrování – umožňuje např. odstranit šum s vysokou frekvencí, vyžaduje zpětnou transformaci
  - analýze – měření period





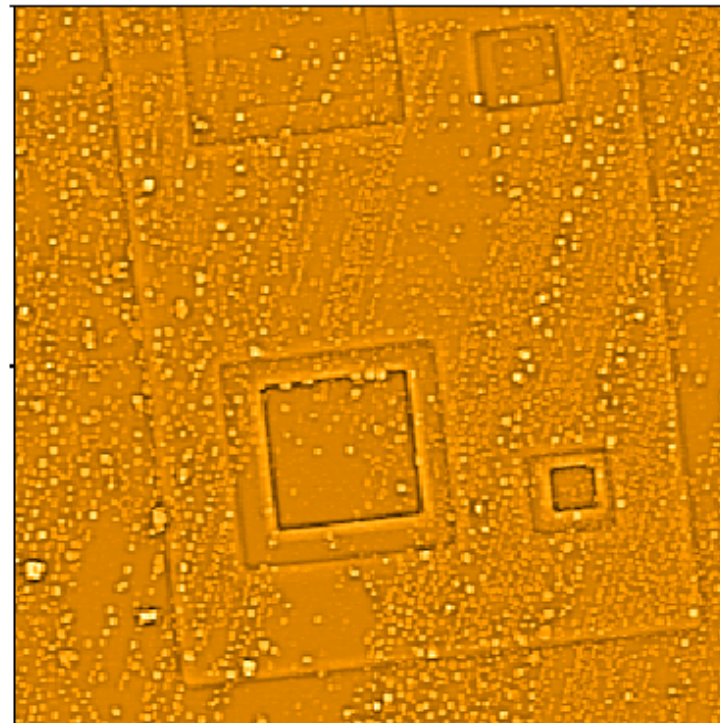
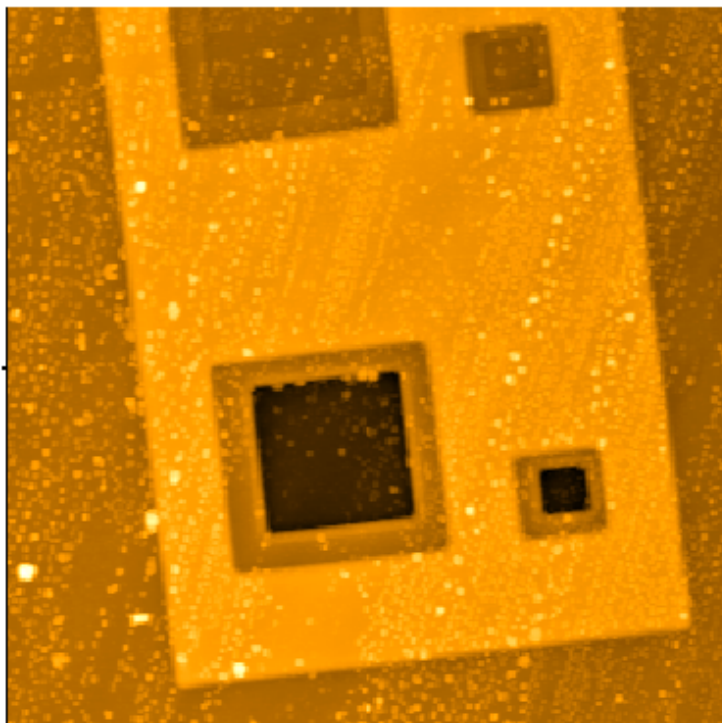
- pracují se čtvercovým okolím  $3 \times 3$ ,  $5 \times 5$ ,  $7 \times 7$
- nový pixel se určí jako vážený součet původních pixelů ve zvoleném okolí
- váhy sumace určuje **konvoluční matice**, např. pro  $3 \times 3$

$$c = \begin{pmatrix} c_{11} & c_{12} & c_{13} \\ c_{21} & c_{22} & c_{23} \\ c_{31} & c_{32} & c_{33} \end{pmatrix}$$

- konkrétní hodnoty  $c_{ij}$  určují výslednou operaci, např:
  - Gaussovo vyhlazení
  - zaostření
  - mapa křivosti



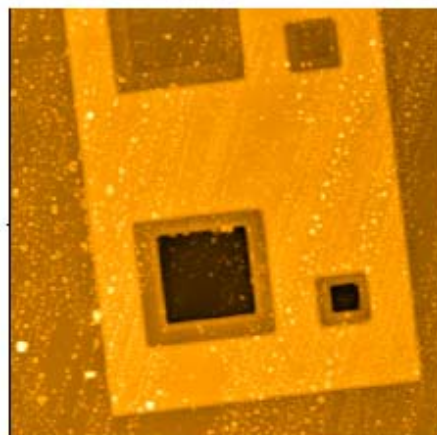
# Konvoluční filtrace – Laplace



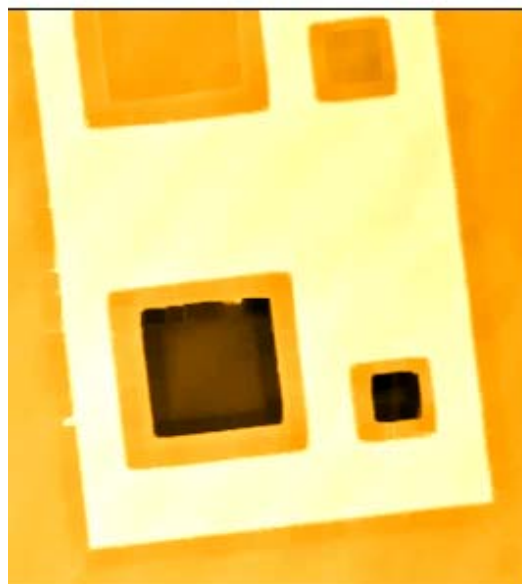
$$\begin{pmatrix} -1 & -1 & -1 & -1 & -1 \\ -1 & -1 & -1 & -1 & -1 \\ -1 & -1 & 24 & -1 & -1 \\ -1 & -1 & -1 & -1 & -1 \\ -1 & -1 & -1 & -1 & -1 \end{pmatrix}$$



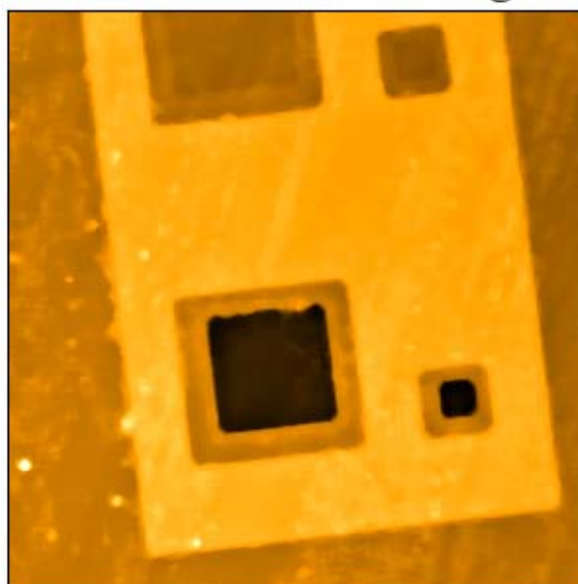
- opět pracují se čtvercovým okolím  $3 \times 3$ ,  $5 \times 5$ ,  $7 \times 7$
- výsledná hodnota pixelu závisí jen na jednom pixelu z okolí:
  - minimum
  - maximum
  - medián
- filtry mohou sloužit k zahmlení obrazu, vytvoření mapy pozadí apod.



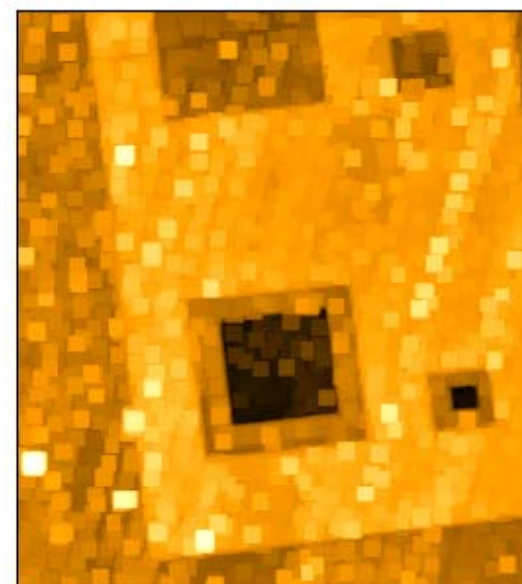
originál



minimum



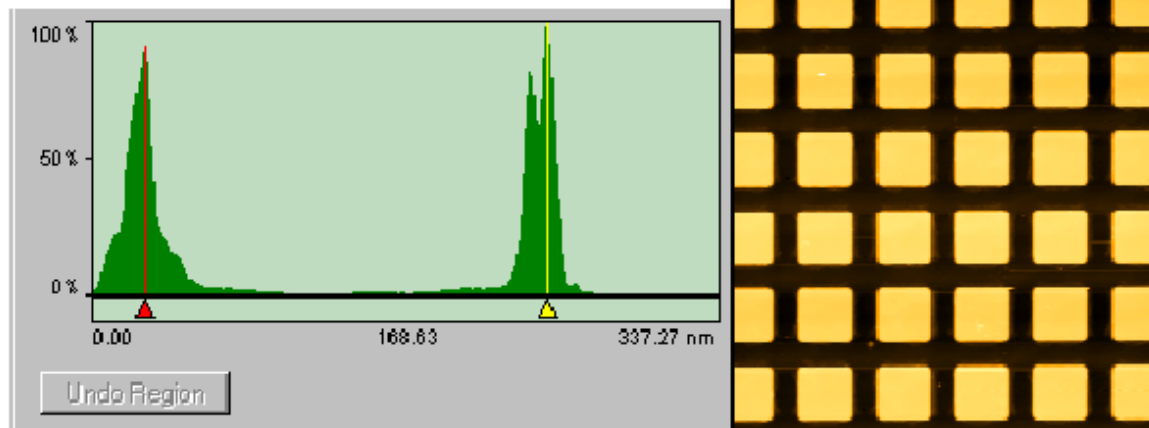
medián



maximum

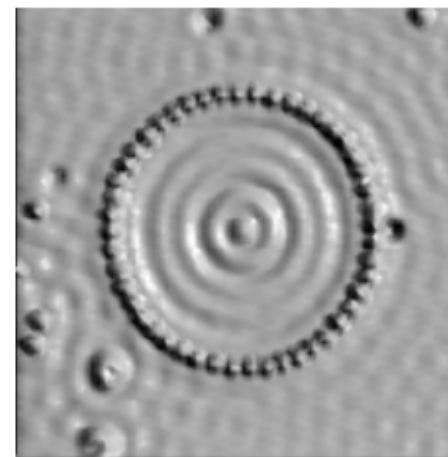
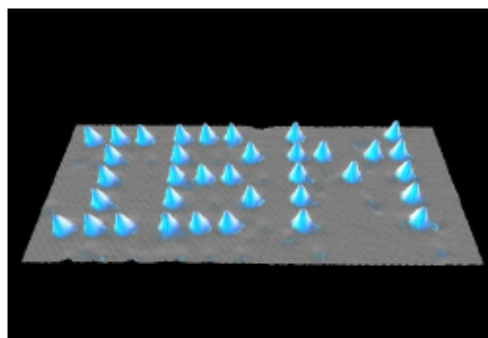


- analýzy uzpůsobené pro vyhodnocování struktur:
  - výškové přechody (např. pro výškovou kalibraci, tloušťky vrstev)
  - měření úhlů
  - měření poloměrů zakřivení
  - měření délek molekul

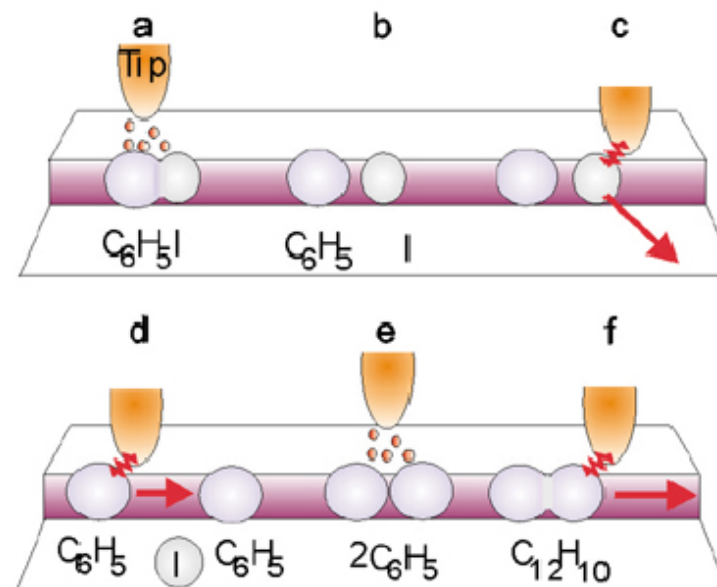
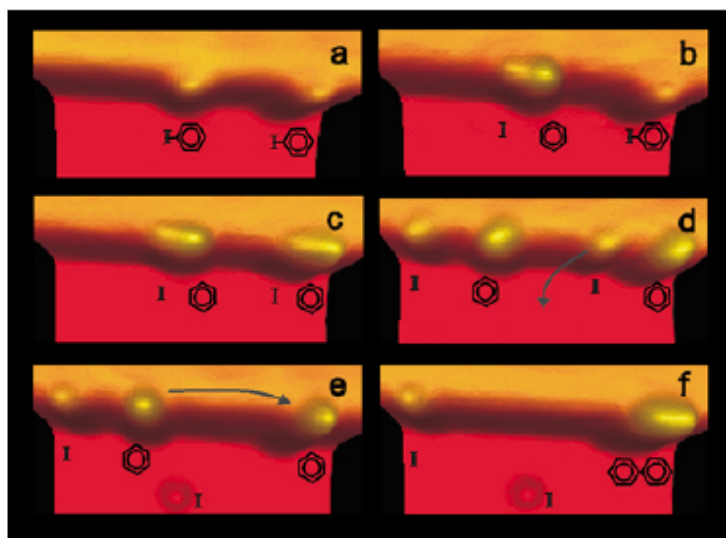


# Manipulace

- schopnost manipulace na atomární úrovni
- řada nanolitografických technik
- provádění chemických reakcí na atomární úrovni



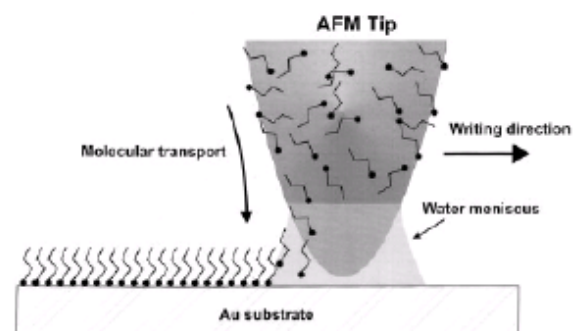
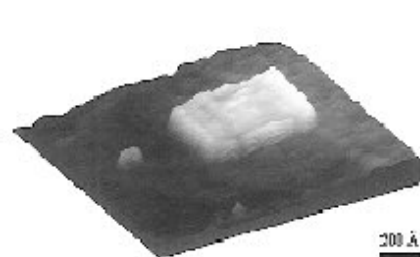
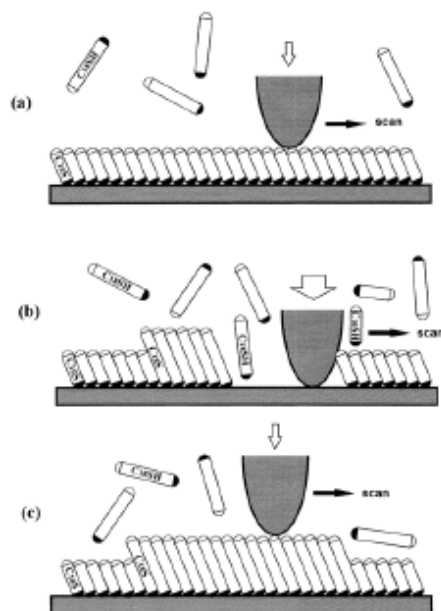
# Provádění chemických reakcí





# AFM litografie

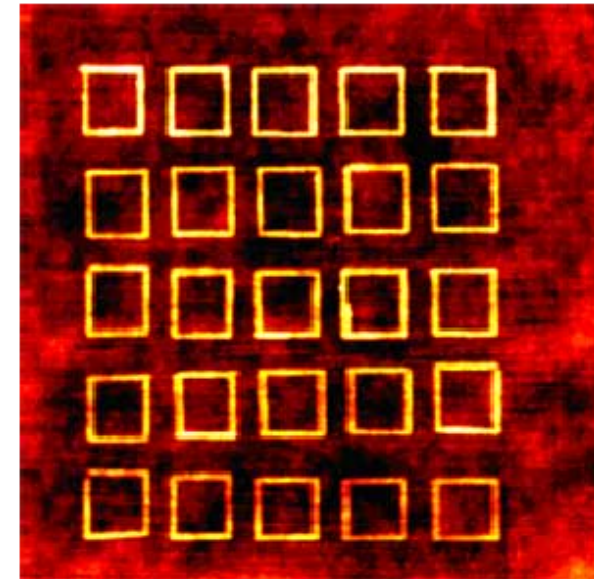
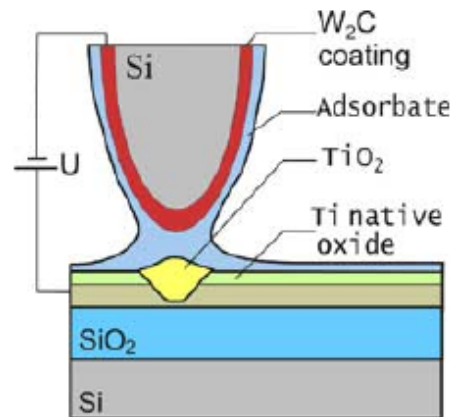
- **silová** využívá sílu hrotu, kontaktní i nekontaktní
- **nanoshaving** hrotem narušuje samouspořádanou vrstvu
- **dip pen** využívá rozpouštění, difuzi a redukci molekul





# Lokální oxidace

- vlivem elektrického pole dochází k disociaci vody
- nabité skupiny reagují s povrchem ( $\text{Si} \rightarrow \text{SiO}_2$ )
- rozdílné hustoty se projeví vystoupením motivu



- využívá lokální oxidaci
- uchycení nanotrubičky k podložce
- využití k složitým manipulacím

