

**MATEMATICKO-FYZIKÁLNÍ
FAKULTA**
Univerzita Karlova

DIPLOMOVÁ PRÁCE

Hana Faitová

Modifikace hrotu pro zobrazování nanostruktur v AFM s vysokým rozlišením

Katedra fyziky povrchů a plazmatu

Vedoucí diplomové práce: doc. Mgr. Iva Matolínová, Dr.

Studijní program: Fyzika

Studijní obor: Fyzika povrchů a ionizovaných prostředí

Praha 2017

Prohlašuji, že jsem tuto diplomovou práci vypracoval(a) samostatně a výhradně s použitím citovaných pramenů, literatury a dalších odborných zdrojů.

Beru na vědomí, že se na moji práci vztahují práva a povinnosti vyplývající ze zákona č. 121/2000 Sb., autorského zákona v platném znění, zejména skutečnost, že Univerzita Karlova má právo na uzavření licenční smlouvy o užití této práce jako školního díla podle §60 odst. 1 autorského zákona.

V dne

Podpis autora

Název práce: Modifikace hrotu pro zobrazování nanostruktur v AFM s vysokým rozlišením

Autor: Hana Faitová

Katedra: Katedra fyziky povrchů a plazmatu

Vedoucí diplomové práce: doc. Mgr. Iva Matolínová, Dr., Katedra fyziky povrchů a plazmatu

Abstrakt: Mikroskopie atomárních sil (AFM) je mladá a široce používaná metoda zobrazování povrchu, nanostruktur, biologických a dalších citlivých objektů pomocí rastrujícího hrotu na ohebném raménku. Při provozu na vzduchu dosahuje rozlišení několika nanometrů, toto rozlišení je závislé zejména na používaném hrotu. Předložená práce se zabývá modifikací použitých hrotů pomocí uhlíkových nanotrubiček (CNT) v řádkovacím elektronovém mikroskopu (SEM) za využití techniky fokusovaného iontového svazku (FIB) a soustavy vstřikování plynných prekurzorů (GIS). Je zde prezentováno několik postupů přípravy vzorků CNT a jejich připevnění na hrot pro AFM. Funkčnost hrotů byla ověřována v AFM za pomoci kalibračních vzorků složených z definovaných nanostruktur.

Klíčová slova: AFM, modifikace hrotu, uhlíkové nanotrubičky, SEM, FIB, GIS

Title: Tip modification for high-resolution AFM imaging of nanostructures

Author: Hana Faitová

Department: Department of surface and plasma science

Supervisor: doc. Mgr. Iva Matolínová, Dr., Department of surface and plasma science

Abstract: Atomic force microscopy (AFM) is a young and widely used method of imaging surface, nanostructures, biological and other sensitive objects using sharp tip on a flexible cantilever scanning the sample surface. When operating in air it reaches resolution of about several nanometers. The resolution is mainly dependent on the used tip. The thesis deals with modification of old tips by carbon nanotubes (CNT) in scanning electron microscope (SEM) using techniques including focused ion beam (FIB) and gas injection system (GIS). Several procedures of CNT sample preparation and attaching the CNT on tip are presented. The functionality of modified tips was checked in AFM using the calibration sample consisting of well-defined nanostructures.

Keywords: AFM, tip modification, carbon nanotubes, SEM, FIB, GIS

Ráda bych poděkovala všem členům KFPP, zejména pak svojí vedoucí doc. Ivě Matolínové, dále Ivanu Khalakhanovi za instruktáž k AFM a dodání použitých hrotů, Jarce Novákové za užitečné materiály a rady, Romanu Fialovi za propůjčení některých vzorků CNT a mnohým dalším za podporu.

Obsah

Úvod	3
1 Elektronová mikroskopie	4
1.1 Interakce elektronů s povrchem pevné látky	4
1.2 Elektronová a iontová optika	5
1.3 Uspořádání řádkovacího elektronového mikroskopu (SEM)	7
1.4 Důležité parametry SEM	9
2 Fokuseovaný iontový svazek (FIB)	10
2.1 Interakce iontů s pevnou látkou	10
2.2 Uspořádání FIB	11
2.3 Systém vstřikování plynných prekurzorů (GIS)	13
3 Mikroskopie atomárních sil	15
3.1 Princip AFM	15
3.2 Módy zobrazení	16
3.2.1 Kontaktní mód	16
3.2.2 Semikontaktní mód	17
3.2.3 Nekontaktní mód	17
3.3 Modifikace metody	18
3.4 Hroty pro AFM	19
3.4.1 Výroba hrotů pro AFM	19
3.4.2 Charakterizace hrotů	20
3.5 Další problémy v AFM	20
4 Současný stav poznání	21
4.1 Uhlíkové nanotrubičky	21
4.1.1 Struktura CNT	21
4.1.2 Příprava CNT	22
4.2 Nanomanipulace	23
4.3 Úpravy hrotů	24
5 Experimentální uspořádání	26
5.1 Mikroskop LYRA	26
5.2 Multimode V	31
6 Výsledky práce	33
6.1 Úprava hrotů pro AFM	33
6.1.1 Hroty používané pro AFM	33
6.1.2 Příprava vzorků s CNT	34
6.1.3 Testování parametrů	36
6.1.4 Úprava hrotu pomocí MWCNT	38
6.1.5 Úprava hrotu pomocí DWCNT	41
6.1.6 Úprava hrotu pomocí DWCNT z nanomanipulátoru	45
6.2 Charakterizace hrotů v AFM	52
6.3 Měření AFM upravenými hroty	54

Závěr	63
Seznam použité literatury	64
Seznam použitých zkratek	71

Úvod

Mikroskopie atomárních sil (AFM) je dnes hojně využívaná metoda nejen ve fyzikálních laboratořích. Využívá hrotu na ohebném raménku, který skenuje po povrchu vzorku a díky meziatomárním silám kopíruje jeho reliéf. Mezi ostatními mikroskopiemi, jako skenovací tunelová mikroskopie (STM) a řádkovací elektronová mikroskopie (SEM) zaujímá zvláštní pozici díky některým výhodám.

První nespornou výhodou je možnost provozu AFM na vzduchu. Měření tedy lze uskutečnit i na citlivých (např. biologických) vzorcích, které by nebylo možné vložit do vakuové aparatury. AFM je přizpůsobená na provoz za běžného tlaku a neomezuje ji ani přirozená vrstva vody přítomná na vzorku.

Další výhodou metody AFM je možnost zobrazovat nevodivé vzorky. Právě za tímto účelem byla vyvinuta z metody STM, která používá jako měřenou veličinu tunelovací proud mezi hrotem a vzorkem. Též v SEM je problematické zobrazovat vzorky, které se pod dopadem elektronového svazku nabíjejí. Princip AFM je ale založen čistě na silovém působení mezi materiály.

Třetí výhodou oproti SEM je možnost mapování 3D topografie povrchu. AFM rastruje v rovině vzorku a zaznamenává údaj o lokální výšce a je tak možné potom zrekonstruovat celý povrch. V zobrazovacích metodách jako SEM snímáme průmět signálu do 2D roviny.

Naopak mezi nevýhody metody patří omezená rychlost skenování (řádově minuty na snímek, na rozdíl od SEM, kde pozorujeme změnu obrazu v řádu sekund). Rozlišení mikroskopu je omezeno zejména tvarem používaného hrotu, dále schopností přesné detekce polohy hrotu, termálním driftem atd. Obvykle se pohybuje v desítkách, či jednotkách nanometrů. Výjimku tvoří nízkoteplotní vakuové aparatury s AFM, kde jsou pomocí vhodných technik (např. nabírání molekul na hrot) schopni dosáhnout atomárního rozlišení.

Úpravou hrotů pro zlepšení rozlišení mikroskopie se zabývají mnohé vědecké týmy, s úspěchem je k tomu využíván SEM, fokusovaný iontový svazek (FIB) a soustava plyných prekurzorů (GIS). Trendem je taktéž připojovat na hrot další útvary, jako např. uhlíkové nanotrubičky (CNT). Dále jsou hroty modifikovány pro využití v dalších odnožích AFM jako mikroskopie elektrických sil (EFM), či mikroskopie magnetických sil (MFM) a další.

V této práci se zabýváme úpravou použitých hrotů pro AFM v SEM a využíváme k tomu též CNT. Diskutujeme parametry úprav a postupy, které jsou z části převzaté z literatury.

1. Elektronová mikroskopie

Lidé se odpradáva snažili spatřit předměty menší, než dovoluje oko. Dobrým nástrojem pro to byl například světelný mikroskop. Po letech jeho zdokonalování však tento mikroskop narazil na svou fyzikální mez – vlnovou délku světla (zhruba 400 nm).

Dalším průlomem byla De Broglieho hypotéza, že částicím lze přiřadit určitou vlnovou délku. Urychlíme-li elektrony napětím U , je jejich vlnová délka je přibližně:

$$\lambda[\text{nm}] \doteq \frac{1,226}{\sqrt{U[\text{V}]}} \quad (1.1)$$

Při použití napětí v řádu desítek kilovoltů, dostáváme dle vztahu 2.1 vlnovou délku elektronu v řádu tisícín nanometru, což je méně než meziatomární vzdálenosti.

Roku 1931 přišel Ernst Ruska s nápadem použít v mikroskopu místo světelného paprsku svazek urychlených elektronů. Tento nápad mu vynesl Nobelovu cenu a vznikl tak první transmisní elektronový mikroskop (TEM). Později, kdy byl sestaven detektor sekundárních elektronů s fotonásobičem, vznikl taktéž řádovací elektronový mikroskop (SEM).

Ani jeden z mikroskopů zatím nemá rozlišení na úrovni vlnové délky používaných elektronů, zatímco TEM už dosáhl atomárního rozlišení, SEM se stále pohybuje na úrovni jednotek nanometrů [1].

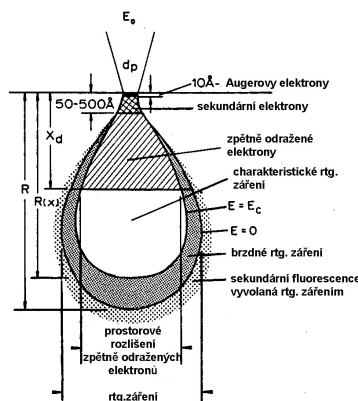
1.1 Interakce elektronů s povrchem pevné látky

Pokud svazek urychlených elektronů (tzv. primárních) dopadne na povrch pevné látky, může s ní interagovat různými způsoby. Pod pojmem interakční objem rozumíme oblast, kam pronikne svazek primárních elektronů a ze kterého následně dostaneme informaci. Oblast má typicky hruškovitý tvar (obr.1.1) a její velikost závisí na atomovém čísle prvku pevné látky, úhlu dopadu svazku a jeho primární energii.

Při dopadu svazku může dojít k elastickému rozptylu elektronů na jádrech atomů, kdy elektron ztrácí minimum energie, ale může měnit svůj směr až o 180° (díky zanedbatelné hmotnosti elektronu oproti atomům pevné látky). Takovým elektronům, které vystoupí zpět z látky, se říká zpětně odražené (BSE, z anglického Back-Scattered Electron). Pravděpodobnost této interakce roste s druhou mocninou atomárního čísla, tudíž sběrem BSE můžeme získat materiálový kontrast.

Pokud primární elektron interaguje s elektronovým obalem atomů, může předat část své energie jinému elektronu a ta může být dostatečná pro vyražení tohoto elektronu z látky. Takovýmto elektronům říkáme právě sekundární elektrony (SE). Vychází většinou pod malými úhly a mají nízkou kinetickou energii. Jejich detekce je běžně využívaná k získání morfologického kontrastu, jelikož jejich počet bývá dostatečně velký a závisí na lokálním náklonu povrchu.

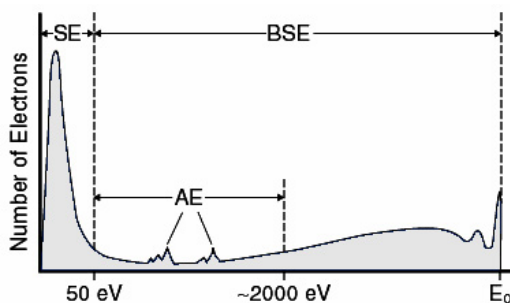
Při zpomalování elektronu vlivem elektrostatického pole jádra dochází k produkci brzdného rentgenového záření. Má-li elektron dostatečnou energii na vyra-



Obrázek 1.1: Typický tvar interakčního objemu, místa původů jednotlivých signálů [1]

žení elektronu z vnitřní vrstvy obalu, vzniká i charakteristické rentgenové záření. Díky němu je možno provádět prvkovou analýzu.

Pokud je uvolněn elektron z vnitřní hladiny, má atom snahu tuto hladinu zaplnit nějakým elektronem z vyšších hladin (deexcitovat). Přebytková energie je pak uvolněna buďto vyzářením fotonu (tzv. rentgenová fluorescence), nebo ve formě emise tzv. Augerova elektronu (AE). Ten většinou pochází z vyšší vrstvy a uvolněná energie mu umožní opustit atom. Pravděpodobnost obou popsaných mechanismů se liší pro různé prvky, pro lehčí převládá tvorba AE.



Obrázek 1.2: Energetické spektrum detekovaných elektronů [2]

Augerovy elektrony patří k nejvíce povrchovým signálům díky své nízké energii, se kterou dokáží vystoupit z látky pouze z hloubky v řádu jednotek nanometrů. Nesou charakteristickou informaci o elektronové struktuře, jejich signál však bývá malý oproti signálu SE a BSE, jak vidíme na obrázku 1.2.

Na obrázku si taktéž můžeme povšimnout vrcholů poblíž elasticky odražených elektronů, které zastupují různé charakteristické ztráty, které mohly elektrony prodělat. Patří mezi ně např. ionizační ztráty, excitace valenčních elektronů, či vibrační charakteristické ztráty.

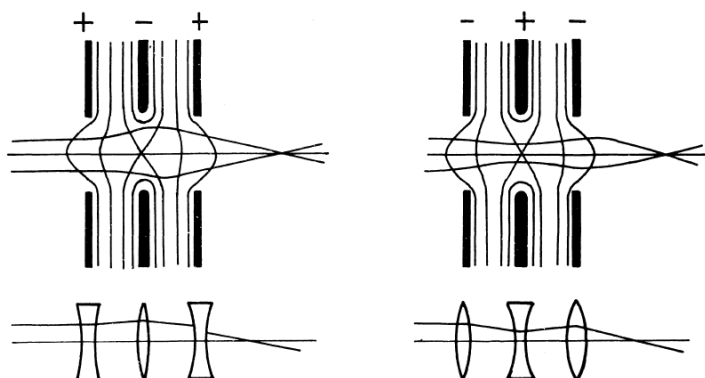
1.2 Elektronová a iontová optika

Pro kontrolu světla v klasickém mikroskopu jsou klíčové optické prvky jako čočky, stejně je tomu v případě elektronů (popř. iontů). Máme zájem zakřivovat trajektorii svazku tak, abychom mohli řídit polohu ohnisek, šíři svazku, zvětšení a

podobně. Zatímco čočky pro zakřivení dráhy světelného paprsku jsou založené na rozhraní materiálů s různým indexem lomu, u elektronů a iontů k tomuto účelu používáme nehomogenity v elektrickém a magnetickém poli (zakřivené ekvipotenciální plochy), které poskytují tzv. elektromagnetické čočky. Ty jsou většinou osově symetrické systémy a jsou řazeny do jedné soustavy se společnou osou symetrie.

Čočky podle využitého pole dělíme na elektrostatické, magnetické či obecně elektromagnetické. Dále je podle funkce můžeme dělit na spojné a rozptylné. Na rozdíl od světelné optiky se v elektronové optice jen těžko vyrábí rozptylná čočka, většina má účinek spojný. Čočky mohou být slabé či silné, podle velikosti přiloženého potenciálu a toho, zda ovlivňují energii částice. Dále čočky rozdělujeme na krátké (tenké) a dlouhé (tlusté) čočky, podle délky oblasti čočky vzhledem k její ohniskové vzdálenosti. Vidíme, že rozdělení jsou podobná jako u světelných čoček, analogicky lze definovat pojmy jako ohnisková vzdálenost (mohutnost) čočky a odvodit zobrazovací rovnice.

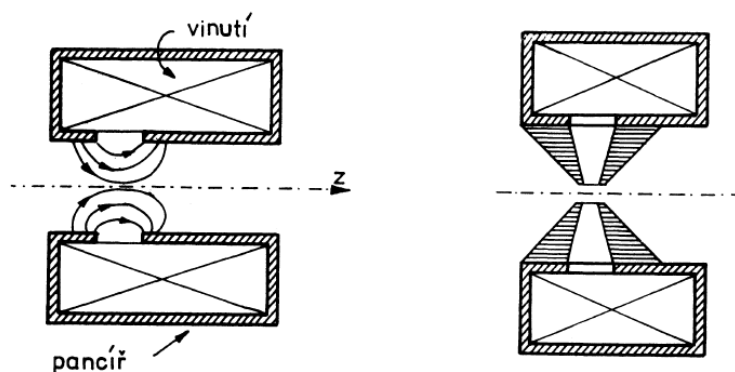
Klasickou elektrostatickou čočku vidíme na schématu 1.3. Tvoří ji tři osově symetrické elektrody s průchozím otvorem přivedené na různé potenciály. Jsou-li krajní potenciály stejné, říkáme čočce unipotenciální, v případě různých potenciálů se čočky zovou imersní. Potenciály v okolním prostředí jsou konstantní, elektrické pole je omezené pouze na oblast čočky. Na okrajích dochází k zakřivení ekvipotenciálních ploch. Takovéto čočky jsou vždy spojné. Unipotenciální čočky jsou analogií ke klasickým čočkám v homogenním prostředí.



Obrázek 1.3: Schéma řezu unipotenciální elektrostatickou čočkou, analogie se světelnou optikou [3]

Běžně používané magnetické čočky vidíme na obrázku 1.4. Jedná se o solenoidy, které jsou opancéřované a případně mají pólové nástavce, na jejichž špičce uniká magnetické pole. Takovéto čočky mají vždy fokusační účinky. Jsou dobře laditelné (měníme proud procházející solenoidem) a mají menší vady než čočky elektrostatické. Mezi jejich nevýhody patří velká prostorová náročnost pro uložení cívek.

Magnetické čočky většinou nalezneme v optickém systému pro elektrony, pro ionty naopak využíváme častěji čočky elektrostatické. Vysvětlení nám může podat náhled na nejjednodušší vzorce pro výpočet elektrické a magnetické síly a kinetické energie E_k :



Obrázek 1.4: Schéma řezu magnetickou čočkou, vpravo s pólovými nástavci [3]

$$F_e = qE \quad F_m = qv \times B \quad E_k = \frac{1}{2}mv^2 \quad (1.2)$$

Zatímco elektrická síla F_e je závislá na náboji q a na rychlosti v nikoliv, magnetická síla F_m je závislá na náboji i rychlosti. Pokud tedy elektrony i ionty urychlujeme na stejnou kinetickou energii (obvykle 30 keV), ionty jakožto těžší částice mají menší rychlost. Tak musí být pro dosažení stejných silových výsledků magnetické pole pro iontovou optiku silnější než pro elektronovou, což by vyžadovalo zvětšení cívek a celkové zdražení aparatury. Proto se používá pro ionty spíše elektrostatických čoček [4].

Všechny čočky mohou podléhat rozličným vadám. Mezi nejčastější patří např. sférická vada (ohnisková vzdálenost čočky závisí na radiální vzdálenosti elektronu od osy systému), chromatická vada (způsobena nestejnou rychlostí elektronů ve svazku, čili různou odezvou na pole čoček) a astigmatismus (rozmazání hran objektů v závislosti na jejich orientaci vzhledem k ose). Speciálně u magnetických čoček se vyskytuje tzv. spirální vada, kdy dochází ke stáčení svazku závislému na vzdálenosti od osy systému (vzdálenější místa jsou více stočena).

Kromě klasických čoček v elektronové a iontové optice narážíme na uplatnění taktéž clonky (diafragmy) či elektrostatická zrcadla. Clonky jsou většinou kruhové otvory, které oddělují místa s různým homogenním elektrickým polem (může být z jedné strany i nulové). Takovéto systémy pak umí dle volby potenciálů působit spojně i rozptylně. Elektrostatická zrcadla fungují jako unipotenciální čočka, na jejíž prostřední elektrodu je přivedeno tak velké napětí (v závislosti na urychlovacím napětí svazku), že jsou částice odkloněny do protisměru, což může být využito pro zaslepování svazku [3].

1.3 Uspořádání řádkovacího elektronového mikroskopu (SEM)

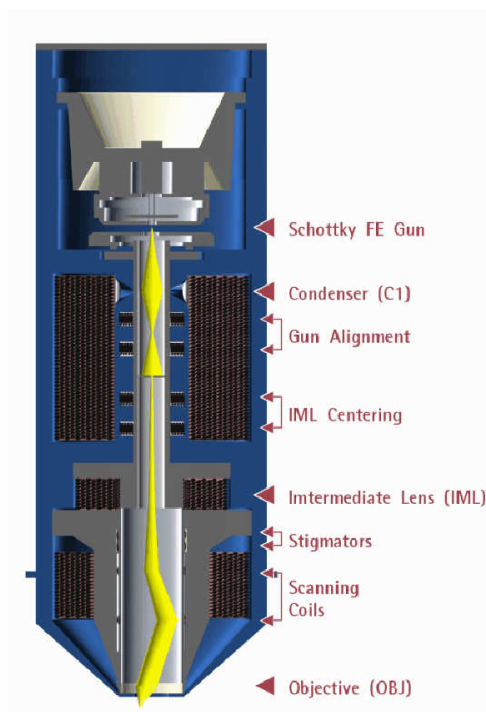
Hlavními částmi mikroskopu jsou tubus (kde najdeme zdroj elektronů a soustavu elektromagnetických čoček) a komora mikroskopu (kam umísťujeme vzorky a detektory signálů). V komoře udržujeme vysoké vakuum, pro činnost zdroje elektronů je potřeba ultravysoké vakuum. Nákres tubusu mikroskopu vidíme na obrázku 1.5.

- *Zdroj elektronů*

Existuje řada možností, jak získat z látky elektrony. Dá se využívat vysokých teplot, díky kterým dochází k termoemisi (např. wolframové katody), nízké výstupní práce materiálů (katody z LaB6), Schottkyho efektu (snížení bariéry pro výstup elektronů z látky pomocí homogenního elektrického pole) nebo tunelového jevu (tzv. studená katoda) je tvořena ostrým hrotem, na který je přivedeno pole, které má v okolí špičky hrotu takovou velikost, že elektrony dokážou snadno tunelovat výstupní bariérou z hrotu pryč). Po emisi jsou elektrony urychleny napětím mezi katodou a anodou (typicky 30 kV), projdou otvorem v anodě a dále pokračují tubusem mikroskopu.

- *Soustava elektromagnetických čoček*

Hlavním cílem soustavy elektromagnetických čoček je co nejvíce zúžit svazek elektronů vycházející ze zdroje. Najdeme zde kondenzorové čočky, které využívají magnetického pole k fokusaci svazku, následně dva stigmátory, které slouží ke korekci astigmatismu. Důležitou součástí tubusu jsou také skenovací cívky. Přivádíme na ně pilovité napětí o definované frekvenci a amplitudě, tím ohýbáme svazek elektronů a řídíme ono skenování, po kterém dostal mikroskop svůj název. Napětí na skenovacích cívkách určuje nejen rychlost skenování, ale i zvětšení mikroskopu. Poslední čočkou soustavy je objektiv, který provádí finální fokusaci svazku na vzorek. Velikost stopy, do které zvládne svazek zaostřit, určuje rozlišovací schopnost mikroskopu. Čím menší je tato stopa, tím je ovšem menší hloubka ostrosti.



Obrázek 1.5: Schéma tubusu řádkovacího elektronového mikroskopu [5]

- *Komora mikroskopu*

V komoře se nachází stolek, kam umísťujeme vzorky. Je jím možné pohybovat do stran, rotovat, či ho natáčet do úhlu vůči svazku. To vše i na úrovni velmi malých posuvů (v řádu 100 nm).

- *Detektory*

Nejčastěji sbíraným signálem jsou sekundární elektrony (SE). Ty vylétují ze vzorku s malou energií a pod malými úhly, tomu obvykle odpovídá umístění detektoru. Jejich signál je zvětšován násobičem, nejčastěji ve formě dynod či kanálku. Obvykle se daří znásobit počet elektronů řádově 10^8 .

Dále můžeme do komory zasunout detektor zpětně odražených elektronů (BSE). Ten je tvořen prstencem, který umístíme těsně pod ústí svazku. Zpětně odražené elektrony obvykle neztrácejí příliš mnoho z primární energie a odrážejí se pod vysokými úhly, proto je toto umístění žádoucí.

Pro sběr signálu charakteristického rentgenového záření je zde detektor EDX (energeticky rozlišená rentgenová spektroskopie). Pomocí této metody lze analyzovat chemické složení vzorku a taktéž vytvářet prvkovou mapu.

1.4 Důležité parametry SEM

Jedním z hlavních parametrů při zobrazování v SEM je energie primárních elektronů. Ta souvisí s urychlovacím napětím a pohybuje se většinou v řádu jednotek až desítek keV.

Dalším důležitým parametrem je velikost stopy svazku, která se zmenšuje se vzrůstající energií (menší chromatická vada čoček). Stopa svazku omezuje rozlišení mikroskopu.

Interakční objem s primární energií narůstá. To způsobuje, že tenké objekty se při zobrazování s vysokou energií mohou jevit průhledné.

Dále sledujeme proud elektronů dopadajících na vzorek. Pohybuje se obvykle v hodnotách stovek pA. Je dobré ho měnit například pro účely elektronově asistované depozice či elektronové litografie.

V elektronovém mikroskopu je možné využít několik módů zobrazení, podle toho, zda je cíleno na rozlišení (mód Resolution), hloubku ostrosti (Depth) nebo široké zorné pole (WideField). Hloubka ostrosti a rozlišení jsou parametry SEM přirozeně jdoucí proti sobě.

2. Fokusovaný iontový svazek (FIB)

Fokusovaný iontový svazek byl vyvinut v 70. letech 20. století v USA. Použití nacházel zejména v polovodičovém průmyslu, kde byly tvořeny útvary o velikosti mikrometrů. Na přelomu 80. a 90. let se začal používat pro přípravu vzorků do TEM. [6] Dnes nachází mnoho uplatnění v tvorbě nanostruktur a charakterizaci materiálů na nanoúrovni zejména díky možnostem obrábění, depozice materiálů a zobrazování (3D) průřezů.

2.1 Interakce iontů s pevnou látkou

Při dopadu iontu na povrch pevné látky (PL) pozorujeme vznik různých sekundárních signálů. Kromě analogických jevů s dopadem elektronu (kap.1) však přibývají i další jevy díky tomu, že je iont daleko hmotnější a může více ovlivnit své okolí.

Elastický odraz iontu (binární srážka s atomem PL) je jevem, na kterém jsou založeny některé metody fyziky povrchů (ISS, RBS). U iontů již nelze zanedbat hmotnost projektilu M_1 ku hmotnosti atomu terče M_2 , výsledný úhel odrazu ϑ a změnu energie iontu můžeme přiblížit vztahem z klasické fyziky:

$$\frac{E_1}{E_0} = \frac{1}{\left(1 + \frac{M_2}{M_1}\right)^2} \left[\cos\vartheta \pm \sqrt{\left(\frac{M_2}{M_1}\right)^2 - \sin^2\vartheta} \right]^2 \quad (2.1)$$

Binární srážky nastávají při nízkých energiích primárních částic či při nízkém poměru M_1 a M_2 a jsou takzvanou oblastí I iontových kaskád.

Pokud je energie iontu (či poměr M_1 a M_2) větší, dostáváme do takzvané oblasti II, **lineární kaskády**. Ta spočívá v sérii elastických interakcí primárního iontu s atomy pevné látky, při kterých je předávána kinetická energie mezi jednotlivé atomy v dané oblasti [7]. V důsledku této kaskády mohou mít některé atomy z oblasti dostatečnou energii k opuštění pevné látky. Tak nastává jev zvaný **odprašování**. Vnikají při něm sekundární částice, pokud jsou ještě ionizovány, říkáme jim sekundární ionty (SI). Poměr odprašených neutrálních a ionizovaných částic bývá přibližně 100:1, což komplikuje sběr SI jako signálu (využito např. v metodě SIMS).

FIB se svou energií obvykle pohybuje právě v oblasti lineární kaskády, kde lze jevy ještě aproximovat sérií binárních srážek. Při větší energii iontů se dostáváme do oblasti III (tzv. "spike" režim), ve které již hraje roli pohyb většiny atomů v oblasti kaskády.

V režimu II a III dochází u krystalických látek v důsledku pohybu atomů PL k **amorfizaci** vrstvy. Většinou je tento efekt nežádoucí, tloušťku amorfizované vrstvy můžeme zmenšit snížením energie iontů (a tím zmenšením interakčního objemu) nebo odprašováním pod větším úhlem dopadu.

Primární iont po prodělání srážkové kaskády často zůstává zabudován v pevné látce. Tomu jevu říkáme iontová **implantace** a je často využíván jako žádoucí.

Vhodnou volbou energie iontu pak můžeme řídit i hloubku, do které je implantován.

Také úhel dopadu svazku vůči povrchu hraje pro hloubku implantace roli. U krystalických látek se setkáváme s jevem **kanálování**, kdy se směr dopadajícího svazku shoduje s krystalickým směrem mřížky a iont se tudíž může šířit podél vrstvy hlouběji do pevné látky, a tak se v tomto směru snižuje výtěžek sekundárních částic.

Dále je při odprašování třeba vzít v úvahu, že není dobře možné vyhloubit hlubokou pravouhlou jámu. Na kolmých stěnách se znovu usazují odprašené částice, proto se takto vytváří jáma typického V tvaru. Redepozice závisí na kinetické energii atomů (a iontů) opouštějících látku a na jejich schopnosti ulpění na stěně (materiálová vlastnost). [7]

Emise **sekundárních elektronů** probíhá vždy po dopadu iontu na povrch PL a to několika mechanismy. Můžeme ji dělit na emisi kinetickou a potenciální. Kinetická emise SE souvisí se ztrátou primární energie iontu, k přímému předání energie iontu SE dochází méně často než u elektron-elektronové sekundární emise, uplatňuje se zde spíše fotoelektrický jev či jiné excitace. SE uvolněné kinetickou emisí nenesou charakteristickou informaci. Potenciální emise je zajímavá zejména proto, že k ní dochází i při velmi nízkých energiích iontů. Souvisí se změnou elektronového stavu primárního iontu (rezonanční, Augerova neutralizace...). Koeficient potenciální emise ale bývá mnohem menší, než koeficient emise kinetické.

Urychlený ion celkově produkuje několikanásobně více SE než sekundárních iontů (10-1000x), signál SE je proto běžně používán pro zobrazování ve FIB. Iontové zobrazování má i několik dalších výhod oproti SEM. Díky menší penetrační hloubce je obraz více povrchový. Na FIB navíc díky efektům, jako je kanálování, můžeme získat např. i krystalografický kontrast u polykrystalických látek [7].

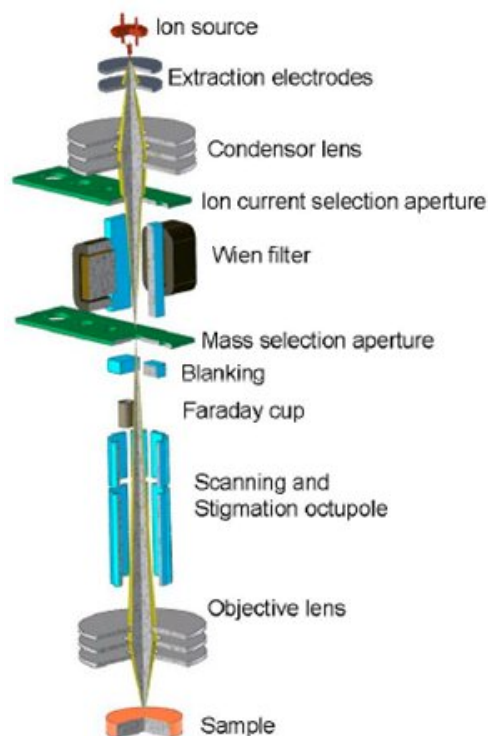
Kromě zmíněných SE, SI, a neutrálních částic mohou dopadající ionty taktéž produkovat záření (např. rentgenové), toho využívá například metoda PIXE.

2.2 Uspořádání FIB

Tubus iontového děla vidíme na obr. 2.1, najdeme zde analogické prvky, jako v tubusu elektronového mikroskopu. V horní části nalezneme zdroj iontů, následně soustavu elektromagnetických čoček. Jejím úkolem je tentokrát nejen fokusovat svazek, ale také vybrat ionty vhodné hmotnosti a energie.

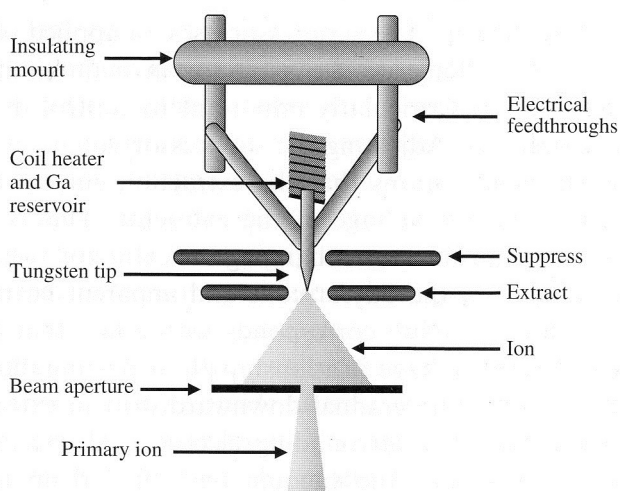
- *Zdroj iontů*

Bežně se používá tzv. tekutý zdroj kovových iontů (Liquid Metal Ion Source, LMIS). Nejčastěji používaným kovem je galium, které má velkou výhodu v nízké teplotě tání (29,8 °C), dobré viskozitě, nízké reaktivitě s používaným wolframem a dobrém chování ve vakuovém systému [7]. Dále se používá xenon (firma Tescan), který nabízí rychlejší odprašovací schopnost. Dále jako zdroj najdeme zlato a křemík (dvojitý zdroj od firmy Raith, tyto aparatury se vyznačují nižší stopou svazku a možnost volby prvku umožňuje různé podmínky pro odprašování. Výjimečně malou stopu svazku (asi 3nm) má FIB s ionty helia (Raith), který je možno používat pro vytváření malých struktur.



Obrázek 2.1: Tubus iontového děla [5]

Princip tekutých zdrojů (obr. 2.2) je následující: Kov je zahříván v rezervoáru a v kapalném skupenství stéká po wolframové jehle, jejíž špička má poloměr 2-5 μm [7]. Na jejím konci se díky rovnováze povrchových a elektrostatických sil (buzených elektrodou nazývanou supressor) tvoří z tekutého kovu tzv. Taylorův kužel, který má v průměru zhruba 5 nm a slouží jako téměř bodový zdroj. Díky jeho malým rozměrům je pole další elektrody – extraktoru dostatečné pro to, aby ionizovalo atomy kovu a vytáhlo ionty ze zdroje směrem k elektrodě a dále do tubusu (tzv. vypařování polem). Uvolněné atomy jsou doplňovány na špičku jehly stálým tokem kovu.



Obrázek 2.2: Zdroj iontů [4]

- *Kondenzorová čočka* – elektrostatická čočka formuje svazek a společně s aperturou rozhoduje o proudu iontů dopadajících na povrch vzorku
- *Vyměnitelné apertury* – různé průměry apertur umožňují efektivně měnit proud pro různá využití. Malé proudy (pA) jsou používány k zobrazování, větší proudy pak k depozici a největší proudy (10nA) k odprašování.
- *Wienův a hmotnostní filtr* – vybírají ionty se správnou energií a hmotností. To je důležité zejména u smíšených zdrojů (Au/Si), kdy až zde vybíráme, který kov použijeme.
- *Zaslepování svazku* – svazek iontů nedopadá na povrch kontinuálně, ale v určitých intervalech, aby se tak předešlo přílišnému či nechtěnému odprašování vzorku. Zaslepovací aparatura odvádí svazek do Faradayovy klece, čímž je provedeno požadované zaslepení. Vysoká frekvence zaslepování umožňuje rychlou a detailní práci při depozici a odprašování útvarů.
- *Oktupólové čočky* – elektrostatické čočky, pomocí kterých je prováděno skenování svazku po vzorku, korekce posunutí obrazu (z důvodu tepelných změn a podobně) a případná rotace obrazu. Dále jsou použity ke korekci astigmatismu.
- *Objektiv* – poslední elektrostatická čočka, fokusuje svazek na vzorek.

2.3 Systém vstřikování plynných prekurzorů (GIS)

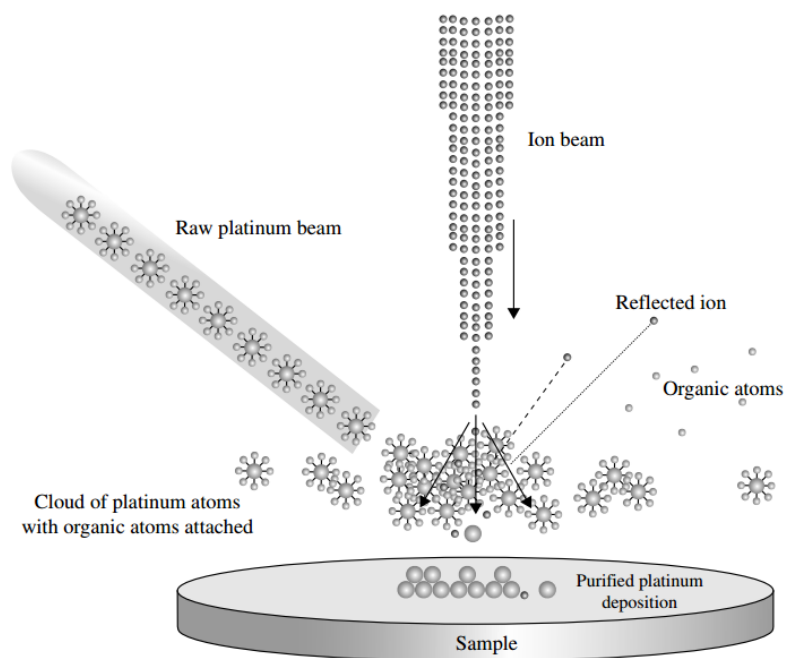
V aparatuře s elektronovým či iontovým svazkem může být zabudován systém vstřikování plynných prekurzorů (GIS, Gas Injection System). Toho je pak využito při depozici materiálů na substrát, pro zlepšení odprašovacího účinku či pro leptání uvnitř komory.

Systém se skládá ze zásobníku s plynnými prekurzory a trysek přivádějících prekurzor k povrchu vzorku. Prekurzorem bývá metal-organický plyn obsahující kov, který požadujeme pro depozici a další organické části. Dále to může být vodu obsahující plyn či leptavý fluor.

Princip depozice je naznačen na obr. 2.3. Přivedeme prekurzor nad vzorek, kde se adsorbuje se slabou vazbou. Pomocí iontového či elektronového svazku oddělíme od kovového základu lehčí organické části a atom kovu se následně usadí na substrát. Výběrem oblasti skenování svazku tedy určujeme, kde dochází k depozici materiálu.

Při použití FIB pro depozici je třeba volit vhodné parametry svazku, jelikož přílišný proud, energie iontů či častý pohyb svazku přes jednu oblast může způsobit, že deponovaný materiál je nakonec odprašen.

Jak jsem již zmínili, depozice může být asistovaná iontovým i elektronovým svazkem. Výhodou iontové depozice je zejména rychlost a účinnější odstranění organických částí prekurzorů. Depozice pomocí elektronového svazku je časově náročnější a deponovaný kov obsahuje větší podíl uhlíkových nečistot. Její výhodou je ale menší riziko poškození vzorku (využíváno např. při tvorbě ochranné vrstvy pro lamely pro TEM).



Obrázek 2.3: Princip depozice materiálu pomocí GIS [4]

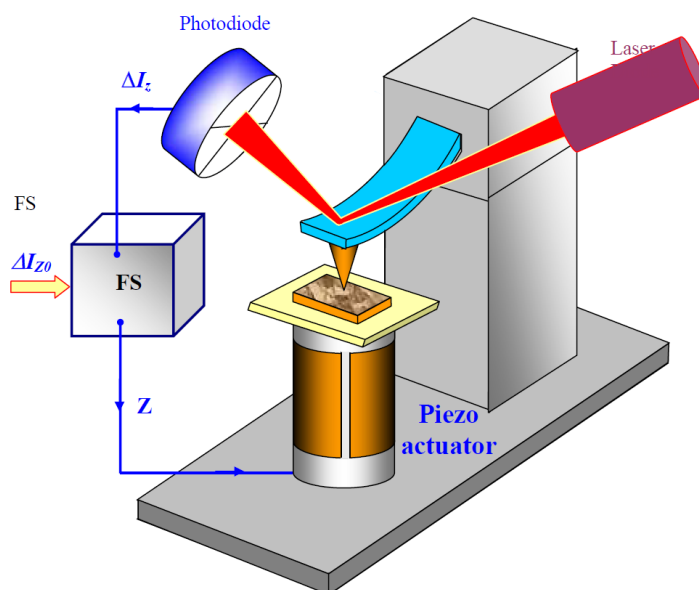
3. Mikroskopie atomárních sil

Mikroskopie atomárních sil, neboli AFM (Atomic Force Microscopy) byla poprvé prezentována v roce 1986 Binnigem a kol. [8] a byla oceněna Nobelovou cenou. Jednalo se o další přírůstek do rodiny technik SPM (Scanning Probe Microscopy), do které už tehdy patřila STM (skenovací tunelová mikroskopie).

Jednoduchá myšlenka sondy rastrující po povrchu, která by na základě působících sil kopírovala jeho povrch, je starší než tato metoda, avšak převedení do rozměrů nanoškály si žádalo možnost uskutečnění velmi malého a dobře definovaného posuvu. To se podařilo díky využití reverzního piezoelektrického efektu, tzn. aplikování vnějšího elektrického napětí působí deformaci piezomateriálu. Velikost pohybu, který jsou schopny piezoelementy uskutečnit, je v řádu setin nanometru [9].

3.1 Princip AFM

Základní uspořádání metody AFM je naznačen na obr. 3.1. Vzorek se pohybuje pod hrotem v pravidelných rastroch a hrot kopíruje díky meziatomárním silám strukturu povrchu, čímž se ohýbá raménko (angl. cantilever), na které míří laser. Odražený laser dopadá na čtyřsektorový fotodetektor, který tak může sledovat pohyb raménka. Přesnější princip závisí na zvoleném módu zobrazení.



Obrázek 3.1: Náčrt uspořádání AFM [9]

Silové působení mezi hrotem a vzorkem můžeme popsat klasickým Lennard-Jonesovým potenciálem ,závislým na vzájemné vzdálenosti r:

$$U = U_0 \left[\left(-2 \frac{r_0}{r} \right)^6 + \left(\frac{r_0}{r} \right)^{12} \right], \quad (3.1)$$

kde první člen představuje přitažlivou interakci ve větší vzdálenosti danou dipól-dipólovým působením a druhý člen krátkodosahové odpudivé síly způsobené kvantově mechanickými jevy (Pauliho vylučovací princip)[9]. Potenciál má typickým průběh s minimem ve vzdálenosti r_0 , kde je rovnovážná poloha. Dále víme, že síla se vypočítá jako $-\nabla U$, což v tomto případě při převrácení os dává pro sílu podobnou křivku, jen rovnovážnému stavu teď přísluší průsečík s nulou na vodorovné ose a v kladném směru svislé osy vystupují odpudivé síly a v záporném směru síly přitažlivé.

Účinek výše zmíněných sil se projeví prohnutím raménka, které je dáno Hookeovým zákonem:

$$F = k \cdot x, \quad (3.2)$$

kde x je výchylka a k je tuhost raménka. Tuto veličinu obvykle známe od výrobce.

3.2 Módy zobrazení

AFM umí pracovat v několika módech. V zásadě je můžeme rozlišit na ty, kdy je raménko v kontaktu s povrchem a kdy je raménko rozkmitáváno. Kontaktní mód působí v oblasti repulzivních sil, kdežto oscilační módy jsou provozovány v oblasti přitažlivých sil (v semikontaktním módu se částečně dostáváme i do odpudivých sil). Pěkné animace k průběhu měření v jednotlivých módech nalezneme ve zdroji [10].

3.2.1 Kontaktní mód

Kontaktní mód je též někdy nazýván kvazistatický, jelikož raménko v něm není rozkmitáváno a hrot má stálý kontakt se vzorkem. Tento mód je používán pro tvrdé vzorky, který takovýto kontakt snesou. Jeho nevýhodou je právě možné poškození vzorku či hrotu v důsledku působících sil. Rozlišujeme dvě základní formy kontaktního módu:

- *Kontaktní mód se stálou výškou*

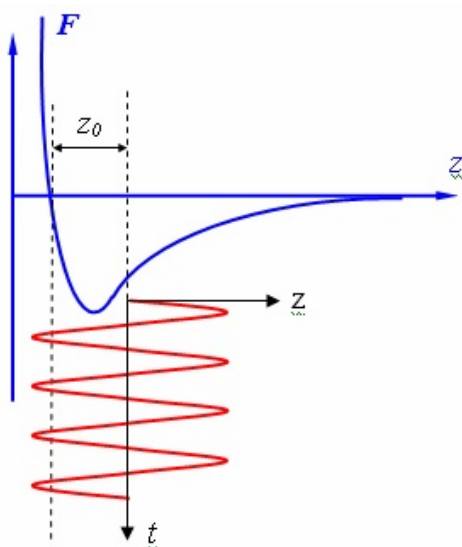
Tato forma probíhá výše popsaným intuitivním způsobem. Hrot je přiblížen ke vzorku na určitou vzdálenost a ta je udržována konstantní po celou dobu skenování. Raménko se tedy prohýbá dle reliéfu a detektor snímá toto prohnutí pomocí změny signálu od laseru v jednotlivých kvadrátech. Tato forma je rychlá, avšak nepříliš využívaná, jelikož je použitelná pouze při malých výškových změnách reliéfu - při větších je podstatné riziko ulomení raménka.

- *Kontaktní mód se stálou silou*

Tato forma využívá zpětnovazebné smyčky, která si všímá změny prohnutí raménka a kompenzuje ji pomocí přiblížení či oddálení stolku se vzorkem. Tímto způsobem je udržováno konstantní prohnutí raménka a tedy i konstantní síla působící mezi hrotem a vzorkem. Můžeme tedy měřit větší spektrum vzorků, nevýhodou je pomalejší měření, které vyžaduje použití zpětné vazby.

3.2.2 Semikontaktní mód

Nazýváme jej též Tapping mód a je velice oblíbený pro dobrý kompromis mezi rychlostí skenování a malou destrukcí vzorku. Raménko je rozkmitáváno (většinou pomocí piezovibrátoru) s amplitudou 10 – 100 nm s frekvencí blízkou rezonanční a je přiblíženo do takové vzdálosti ke vzorku, že se v průběhu kmitů dostáváme do repulzivní části silové křivky (obr. 3.2). Zaznamenaným signálem je pak změna amplitudy a fáze kmitů [9]. Většinou je zde též používána zpětná vazba, která koriguje výšku stolku tak, aby amplituda kmitů raménka byla stále stejná (beze změny budící frekvence).



Obrázek 3.2: Silová křivka a rozsah oscilací v semikontaktním módu [9].

Můžeme pracovat v modifikaci tzv. Tapping error mód. Ta má výhodu zejména existují-li v topografii vzorku prudké změny. Na ty obvykle zpětná vazba nezvládá dostatečně rychle zareagovat a obraz v tomto místě neodpovídá skutečnému reliéfu. Ke korekci tohoto problému bychom museli značně zpomalit skenování, nebýt tohoto módu, který při skenování zaznamenává chybové křivky a může je následně spojit s naměřeným obrazem a vytvořit tak obraz více odpovídající skutečnosti.

Společnost Bruker obohatila Tapping mód pomocí režimu Peak Force. Ten se vyznačuje tím, že se minimalizuje amplituda síly, která působí mezi hrotem a vzorkem při měření (z běžných jednotek nN pod 10 pN). Síla je měřena přímo z prohnutí raménka a je držena konstantní, díky zpětné vazbě [11]. Je použita menší než rezonanční frekvence kmitů raménka a piezovibrátor napájí sinusoidální, nikoliv trojúhelníkové napětí, což omezuje nechtěné rezonanční jevy [12]. Tento mód se používá pro získávání vysoce rozlišených AFM obrazů z měkkých vzorků (např. biologických).

3.2.3 Nekontaktní mód

V nekontaktním módu je raménko jen lehce rozkmitáno (amplituda zhruba 1 nm) a vzdálenost hrotu a vzorku je volena tak, že zde dominují Van der Waalsovy přitažlivé síly [9]. Principem detekce reliéfu je amplitudová modulace signálu. Tento mód je extrémně šetrný ke vzorku.

3.3 Modifikace metody

Jednoduchost metody AFM vedla k jejímu rozšíření a postupným modifikacím pro měření dalších veličin na škále nanometrů. Zde jmenujeme jen některé z nich.

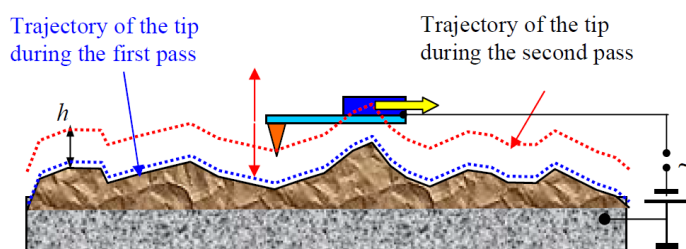
- *Měření laterálních sil*

Modifikací kontaktního módu AFM můžeme měřit laterální síly. Skenování provádíme nikoliv ve směru rovnoběžném s raménkem, ale ve směru kolmém. Tímto způsobem dochází nejen k prohybu, ale také k torzi raménka, kterou lze detekovat díky čtyřsektorovému fotodetektoru. Pomocí této modifikace metody můžeme získat informaci o koeficientu tření na lokální úrovni. Signál vypovídající o změně třecí síly na povrchu odlišíme od signálu topografického tím, že provedeme sken z obou stran. Je-li změna torze způsobena změnou třecích podmínek, má při zpětném chodu opačnou orientaci [10].

- *Mikroskopie elektrických sil (EFM)*

Metoda EFM (Electric Force Microscopy) zkoumá elektrické síly působící mezi hrotem a vzorkem. Pro tuto metodu jsou uzpůsobeny hrot, raménko i držák, které musí tvořit vodivou soustavu. Jako vzorek používáme tenkou vrstvu zkoumaného materiálu na dobře vodivé podložce. Mezi hrot a vzorek je přivedeno napětí s konstantní a střídavou složkou. Vrstva zkoumaného materiálu mění kapacitu soustavy hrot-podložka, na které závisí elektrická intenzita a tím i síla působící na hrot (metoda se též nazývá SCM - skenovací kapacitní mikroskopie).

Mapování EFM je obvykle prováděnou tzv. dvouprůchodovou technikou (obr. 3.3), kdy při prvním sběru dat je mapována pouze topografie povrchu v klasickém AFM tapping módu a při druhém průchodu je hrot veden po naměřené trajektorii tak, aby vzdálenost mezi hrotem a vzorkem byla konstantní (vyjma výchyly v důsledku kmitů). Při druhém průchodu jsou již měřeny dielektrické vlastnosti vzorku z naměřené změny amplitudy a frekvence kmitů raménka [9].



Obrázek 3.3: Dvouprůchodová technika v EFM [9].

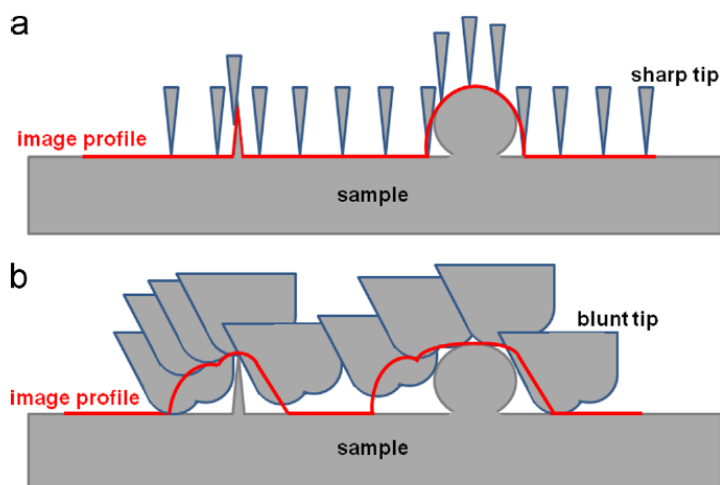
- *Mikroskopie magnetických sil (MFM)*

V neposlední řadě lze měřit lokální magnetické vlastnosti vzorku, a to metodou MFM (Magnetic Force Microscopy). Využívá hrotu pokrytého feromagnetickým materiálem se specifickou magnetizací. Hrot se v nehomogenním

magnetickém poli vzorku chová zjednodušeně jako dipól a je přitahován k místům s větší intenzitou magnetického pole. Při měření je opět použita dvouprůchodová technika, kdy první měření provádíme v kontaktním či semikontaktním módu AFM a druhé měření v konstantní vzdálenosti od vzorku takové, že magnetické síly převáží nad Van der Waalsovými. Existují dva způsoby měření MFM, a to statický a oscilační, podle toho při druhém průchodu zaznamenáváme změny v ohnutí, či změny v amplitudě a fázi kmitů raménka.

3.4 Hroty pro AFM

Mezi důležité faktory ovlivňující rozlišovací schopnost v AFM patří použitý hrot. Obraz v AFM je vždy konvolucí tvaru vzorku a tvaru hrotu. Pro zobrazení struktur malých rozměrů potřebujeme vždy hrot s ještě menšími rozměry, jinak se snadno stane, že se prohodí role hrotu a vzorku a na snímku z AFM se zobrazí hrot (obr. 3.4). To, že je hrot poškozený a tupý či rozdvojený můžeme odhalit, pokud se na vzorku objevují pravidelně se opakující stejně velké i orientované útvary.



Obrázek 3.4: Nákres konvoluce tvaru hrotu a vzorku při zobrazování v AFM a) ideálně ostrým hrotem b) tupým, rozdvojeným hrotem [13].

3.4.1 Výroba hrotů pro AFM

Běžné hroty pro AFM jsou vyráběny z křemíku, jeho oxidu či nitridu. Na držáku je obvykle umístěno několik ramének s různými rozměry, a tím různými tuhostmi a rezonančními frekvencemi (řádově 10 – 100 kHz), ze kterých na špičce každý nese svůj hrot. Používána jsou raménka dvou základních tvarů – obdélníková a trojúhelníková. Trojúhelníková raménka mají větší tuhost (a tím i rezonanční frekvenci) a jsou obvykle používána v oscilačních módech [9]. Ze zadní strany bývají raménka pozlacená pro lepší odrazivost.

Obvyklý proces výroby hrotu zahrnuje fotolitografii, iontovou implantaci, chemické a plazmové leptání i depozici vrstev. Z křemíkového plátu se vyrábí během jednoho procesu postupně držák, raménka i hrot. Detailněji popis procesu v [9].

3.4.2 Charakterizace hrotů

Chceme-li znát přesněji strukturu vzorku, je třeba dobře charakterizovat používaný hrot. Ten se obvykle popisuje poloměrem křivosti r a vrcholovým úhlem ϑ . Poloměry křivosti se obvykle pohybují mezi 1 – 100 nm, vrcholové úhly pak 10 – 20°.

Obraz v AFM můžeme zlepšit dvěma základními cestami, a to zmenšením výše jmenovaných parametrů, anebo zpětnou rekonstrukcí obrazu za pomoci výpočetní techniky. Druhá varianta využívá následujícího postupu. Nejdříve je provedeno měření AFM na kalibračním vzorku, u kterého známe s dobrou přesností jeho strukturu (vhodné jsou ostré malé útvary či naopak velmi pravidlené útvary jako koule), následně z rozdílu této struktury a naměřených údajů zrekonstruuje hrot. Pak můžeme upravit obraz naměřený na jiném vzorku dekonvolučním procesem. Návod, jak zjistit parametry hrotu užitím polystyrenových koulí je popsán v článku [14], popis hrotu pomocí algoritmické metody rekonstrukce obrazu zde [13].

3.5 Další problémy v AFM

Metoda AFM se principiálně může potýkat s různými faktory, které mohou ovlivnit kvalitu zobrazování. Některé se daří konstrukčně omezit, jiné je třeba brát v úvahu. Již jsme naznačili problém konečného tvaru hrotu a problémy jednotlivých používaných módů, nyní zmíníme pár obecnějších.

Mezi zvládané problémy patří omezení rušivých frekvencí z okolí jako je zvuk, vibrace budov, kroků a podobně. AFM je kvůli tomu umístěno na speciálním stolku. Dále najdeme v soustavě několikero pružin a samotná konstrukce hlavy je navržena tak, aby její rezonanční frekvence byla vysoká (více než 100 kHz) [9].

Dalším problémem, kterému čelíme, jsou teplotní změny. Díky roztažnosti není snadné udržet polohu hrotu a vzorku konstantní během delšího časového úseku. V běžném uspořádání je rozměr hlavy okolo 10 cm a změna o 1 °C způsobí roztažení řádově o 1 μ m, což již při zobrazování hraje roli. Problém je řešen zakomponováním termálních elementů, které jsou voleny z různých materiálů tak, aby se rozdíl roztažnosti částí hlavy a soustavy vzorek-hrot pokud možno vykompenzoval.

Problémy jsou zatíženy i používané piezokeramické elementy, jeden z nich, tzv. creep, se projevuje při náhlých změnách elektrického pole přiváděného na element (např. při rychlém přesunu na jiné místo na vzorku či při schodovitém tvaru vzorku), kdy se element se změnou vyrovnává s opožděním. Tento fakt limituje možnou rychlost skenování. Další nežádoucí vlastností je hystereze piezokeramického elementu, která způsobuje to, že změna rozměru elementu je závislá nejen na hodnotě přiloženého napětí, ale taky na jeho derivaci, je tedy rozdílná pro klesající či stoupající napětí. Možný defekt obrazu omezíme tím, že zaznamenáváme data pouze z jednoho směru skenování.

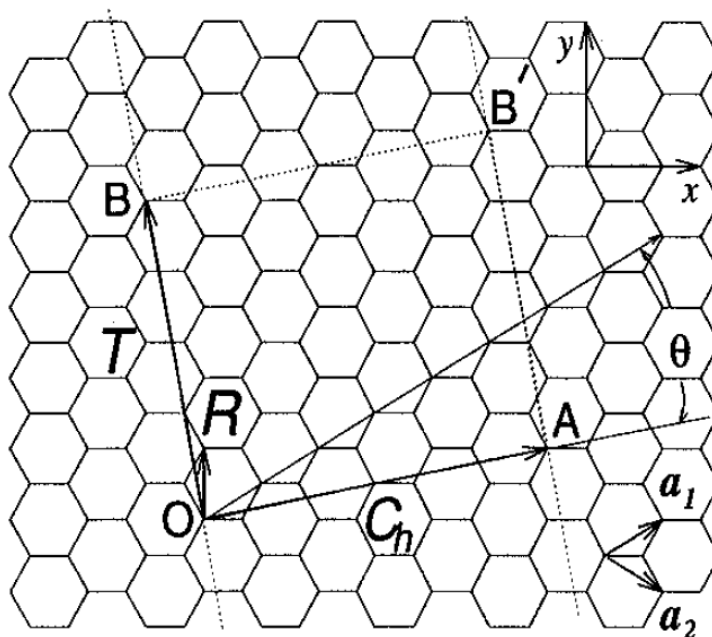
4. Současný stav poznání

4.1 Uhlíkové nanotrubičky

Uhlíkové nanotrubičky (CNT - carbon nanotubes) jsou zvláštní nanostruktury, vynikající zejména svou dobrou vodivostí, chemickou a mechanickou stabilitou. Poprvé byly připraveny v roce 1991 obloukovým výbojem na uhlíkové katodě [15]. Použití nacházejí v nanoelektronických součástkách, senzorech [16], katalýze, v autoemisních zdrojích a jako sondy (např. v SPM).

4.1.1 Struktura CNT

Jejich uspořádání můžeme vnímat jako grafenový plát stočený do trubičky. Pro vlastnosti trubiček je důležité, jak k tomuto stočení dojde vzhledem ke krystalické mřížce. To udává tzv. chirální vektor C_h (obr. 4.1), který spojuje dvě krystalograficky ekvivalentní místa O, A. Pokud vedeme kolmice na tento vektor body O a A, pak položením těchto přímk (na obr. OB a AB') na sebe dostaneme požadovanou trubičku. Při zavedení bázových vektorů krystalické buňky grafenu a_1 a_2 můžeme psát, že $C_h = n.a_1 + m.a_2$, kde n a m jsou celá čísla [15]. Trubičky bývají charakterizovány právě pomocí dvojice těchto čísel (n,m), viz obr. 4.1 konkrétně (4,2).

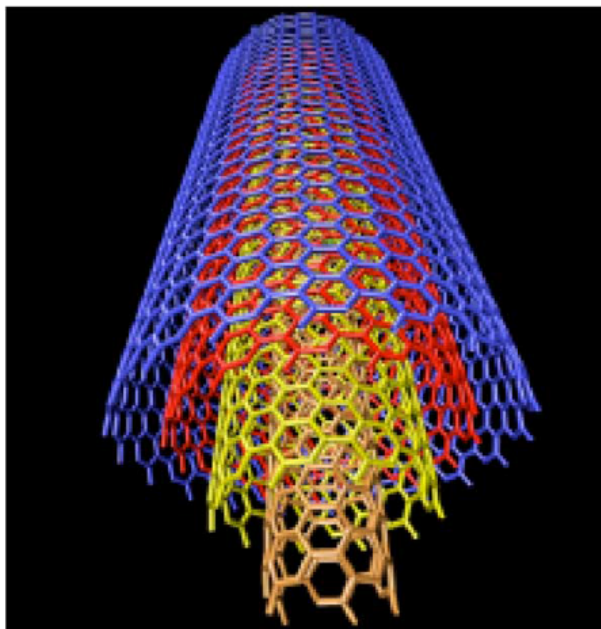


Obrázek 4.1: Nákres rozložené CNT do roviny [15]

Těž se pro popis CNT zavádí chirální úhel θ . Existují tři základní typy CNT dle chirálního úhlu, a to zigzag ($\theta = 30^\circ$), armchair ($\theta = 0^\circ$) a chirální CNT ($0 < \theta < 30^\circ$).

Zde jsme mluvili o stočení jedné grafenové roviny, takovýmto základním trubičkám říkáme single-walled (SW)CNT. Pokud je soustředně stočeno více takových rovin, mluvíme o mnohostěnných trubičkách, multi-walled (MW)CNT.

Speciální název si vysloužili ještě dvoustěnné trubičky, double-walled (DW)CNT. Nákres stočené MWCNT vidíme na obrázku 4.2. Obvyklé rozměry MWCNT jsou vnitřní poloměr 1 – 3 nm, vnější poloměr 2 – 20 nm a délka 1 – 100 μm . Sousední vrstvy jsou ve vzdálenosti 0,340 nm, což je o něco více, než mezi grafenovými rovinami v grafitu. [15]



Obrázek 4.2: Nákres stočené MW CNT [16]

Podle dvojice čísel (n,m) se mění i elektronické vlastnosti trubičky, která může být vodivá či polovodivá. Pokud je rozdíl $(n - m)$ násobkem tří, trubička bude mít formálně elektronovou strukturu jako kov, v jiných případech jako polovodič. Velikosti zakázaného pásu u CNT jsou přibližně 0,5 eV. I u vodivých CNT pozorujeme tzv. pseodogap, což je prohlubeň v oblasti Fermiho hladiny, za určitých podmínek se i u vodivých trubiček může otevřít malý zakázaný pás (na úrovni meV). [17]

4.1.2 Příprava CNT

CNT byly poprvé připraveny S. Iijimou v roce 1991 obloukovým výbojem na uhlíkové katodě [15]. Od té doby je již mnoho dalších způsobů, jak je připravit, ze kterých zde několik prezentujeme.

Nejstarší metoda využívá obloukového výboje mezi dvěma grafitovými tyčemi, vzdálenými asi 1 mm od sebe, v prostředí inertního plynu o nízkém tlaku. Po přivedení stejnosměrného proudu na elektrody se z anody vypařuje materiál (tzv. arc-discharge evaporation). V klasickém upořádání takto získáme MWCNT, pokud anodu dopujeme kovovým katalyzátorem (např. Fe či Co), získáme SWCNT [16].

Další metodou je použití laseru a pece. Laser je účinný pro vypařování uhlíku a dalších materiálů s vysokou teplotou varu. Běžně je používán CO_2 laser, který dopadá na terč z uhlíku s kovovými katalyzátory v peci s horkou argonovou atmosférou. Změnou teploty pece, katalyzátoru nebo toku můžeme ovlivnit průměr vzniklých SWCNT.

Velké uplatnění ve výrobě CNT nachází taktéž metoda CVD (chemical vapor deposition), tato metoda využívá plynného uhlovodíkového prekursoru, který je rozkládán v důsledku vysoké teploty v reaktoru za přítomnosti kovového katalyzátoru (též se metodě říká termální či katalytická CVD). Výhodou této metody oproti dvěma předchozím je, že lze kontrolovat pozici CNT (CNT se formují na katalyzátoru, který bývá na substrátu ve formě vrstvy či nanočástic [18]). Hlavními parametry CVD jsou použitý prekursor, použitý katalyzátor a teplota pece [15].

CNT mohou být modifikovány dopováním jinými prvky. Používáno je například dopování borony a nitridy, kdy z trubiček můžeme vytvořit polovodiče typu p a n [15]. Dále jsou dovnitř trubiček vpravovány atomy kovu a vytváří se tak nanodráty. Použití feromagnetického dopantu může mít využití v uchovávání dat. Struktura CNT pomáhá ke zvětšení povrchu a díky tomu často slouží jako nosič funkčních molekul v senzorických zařízeních.

4.2 Nanomanipulace

Nanomanipulace se přirozeně vyvinula s pokrokem v mikroskopii. Již nestačí objekty zobrazovat, ale je vhodné je také být schopný přemísťovat. Jenda větev nanomanipulace se vyvinula spolu s technikami SPM, kdy v mikroskopech STM vědci začali hýbat pozorovanými atomy (jako první vzniklo logo IBM z xenonových atomů [19]). Nevýhoda manipulace v STM a AFM je nedostatečná vizuální kontrola nad objekty (je nutno je zobrazit speciálním skenem). Další větev se pak zabývala robotikou a přinesla mnohá zařízení, která se integrovala do SEM. Tato zařízení jsou tradičně založená na piezoelektrických aktuátorech, které umožňují uskutečnit pohyb s přesností až 0,1 nm [19]. Přesnost nanomanipulátorů je však omezena dalšími faktory a dosahuje jen několika nanometrů. Tato zařízení jsou obvykle zakončená hrotem, někdy ale i kleštěmi či jinými útvary vhodnými pro daný účel nanomanipulace.

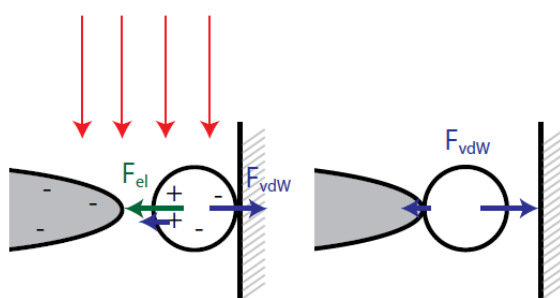
Klasický princip nanomanipulace pomocí hrotového zakončení je používán např. při výrobě lamel pro TEM [20]. Hrot nanomanipulátoru je přiblížen do těsné vzdálenosti k nabíranému objektu a pro jeho spojení s objektem je nadeponována vrstva materiálu, často platiny. Dále je objekt odříznut FIB od podložky (je-li na ni vázán) a přenesen na žádané místo, kde může být opět připevněn depozicí materiálu. Následně je spoj hrotu a objektu odprášen FIB. Tímto způsobem však dochází k postupnému zkracování a otupování hrotu nanomanipulátoru, jelikož jeho část je vždy odprášena při rozpojování.

Při manipulaci s malými objekty lze využít procesu, při kterém není objekt k hrotu připevňován depozicí. Na objekty o velikosti na úrovni jednotek až tisíců nanometrů působí dvě dominující síly. Jsou to Van der Waalovy síly (vážící objekt k substrátu) a elektrostatické síly. Gravitační síly můžeme v tomto případě zanedbat [21]. Právě díky elektrostatickým silám buzeným elektronovým svazkem můžeme nanoobjekty přichytávat na hrot nanomanipulátoru (obr. 4.3).

Pokud máme např. částice, které se nabíjí, na vodivém substrátě a kovový neuzeměný hrot, je určitá velikost částice (související s interakčním objemem SEM a sekundární emisí elektronů), která se nabije kladně. Kovový hrot se naopak bude nabíjet záporně a tak k němu bude částice přitažena ve chvíli, kdy bude v takové vzdálenosti, že elektrostatické síly převáží nad Van der Waalovými silami

vážícími částicemi k substrátu [21]. Pro odtažení takovéto částice zpět na substrát je pak nutno oblast neozářit elektronovým svazkem a tím omezit elektrostatické síly, či hrot uzemnit. Takovýmto hrotem pak můžeme manipulovat s částicemi na povrchu, ale již nenastane jejich vyzdvižení [22].

I větší částice, které se nabíjejí záporně, mohou být vyzdviženy z povrchu, a to díky jejich polarizaci v přítomnosti pole nabitého hrotu. Na hrotu částice drží jak díky tzv dielektroforetickým silám, tak díky Van der Waalovým silám. Pole, které hrot může vytvořit, je omezené kvůli efektu výboje, a to na hodnotu, kdy se proud výboje vyrovná proudu elektronového svazku dopadajícího na hrot. Dle modelu s částicemi oxidu hliníku [22] by měly větší částice být přitahovány snáze, jelikož podmínka pro přitážení souvisí s tím, kdy se hrot přiblíží do vzdálenosti srovnatelné s rozměrem částice. Experimentálně však autoři tento výsledek nepotvrdili. Částicemi je manipulováno při energii svazku 5 keV.



Obrázek 4.3: Princip přichycení částice na hrot nanomanipulátoru pomocí elektrostatických sil [21]

4.3 Úpravy hrotů

V této podkapitole zmíníme několik úprav hrotů pro techniky SPM prezentovaných v člancích. Úpravy jsou prováděny různými metodami, a pro různé modifikace AFM, ale mají jeden důležitý společný cíl – zlepšení rozlišení zobrazování.

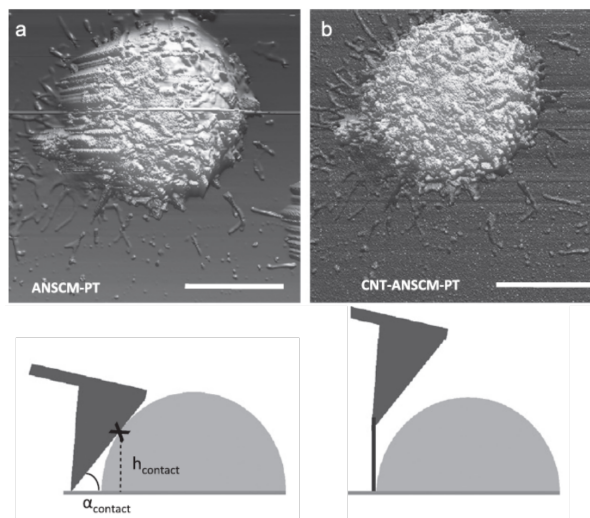
V článku o nanomanipulaci [19] je použito upevnění MWCNT. Byly využity dva nanomanipulační systémy, na jeden byl připojen hrot AFM, na druhý břitva s CNT, které vyčnívaly přes okraj. CNT byly připevněny na hrotu elektronovou depozicí uhlíku. Depozicí nanotrubička mírně zbytněla.

Podobného postupu připevnění CNT na hrot využívá ve svém článku Slattery a kol. [23]. Jako nosič CNT používá utržený kus Bucky Paperu zhotoveného z SWCNT, který je přilepen uhlíkovou páskou k nanomanipulátoru a ze kterého místy vystupují trubičky. Popisuje techniku připevnění na hrot pomocí SEM a GIS. Jako spoj je deponována vrstva platiny, ulomení trubičky z hrotu je prováděno buďto přerезáním SWCNT elektronovým svazkem za pomoci vodního prekursoru při nízké energii elektronů, nebo pouhým odtržením trubičky. Tento postup je využíván i v dalším autorově článku [24], kde modifikuje klasický Pr-Ir hrot používaný ve vodivostním měření C-AFM.

Zajímavý způsob, jak přichytit CNT na hrot, prezentuje ve svém článku Lee a kol. [25]. Využívá při tom tzv- Langmuir-Blodgettovu techniku, kdy se je připravena speciální suspenze vody a SWCNT dopovaných thiofenylovou skupinou,

CNT vytvoří Langmuirovu monovrstvu na rozhraní voda-vzduch a následně se do ní ponoří běžné hroty pro AFM. Po vytažení na špičkách hrotů ulpívají trubičky se správnou orientací a jsou stabilní při skenování v AFM. Na snímcích SEM je naměřena tloušťka zakončení hrotu 15 nm, při měření v AFM byl naměřen poloměr křivosti 3 nm.

Hroty s CNT se již vyrábějí i komerčně. Porovnání zobrazovacích vlastností hrotů od stejných výrobců s CNT a bez ní provedl Koehne a kol. [26]. Měření AFM bylo prováděno na biologických vzorcích, na buňkách bakterií. Byla zde demonstrována důležitost tzv. "aspect ratio" (poměru šířky a délky) špičky hrotu (obr 4.4).



Obrázek 4.4: Obraz buňky RBL v AFM s pomocí a) běžného hrotu, b) hrotu s CNT (měřítko odpovídá $5 \mu\text{m}$) a náčrt profilu skenování [26].

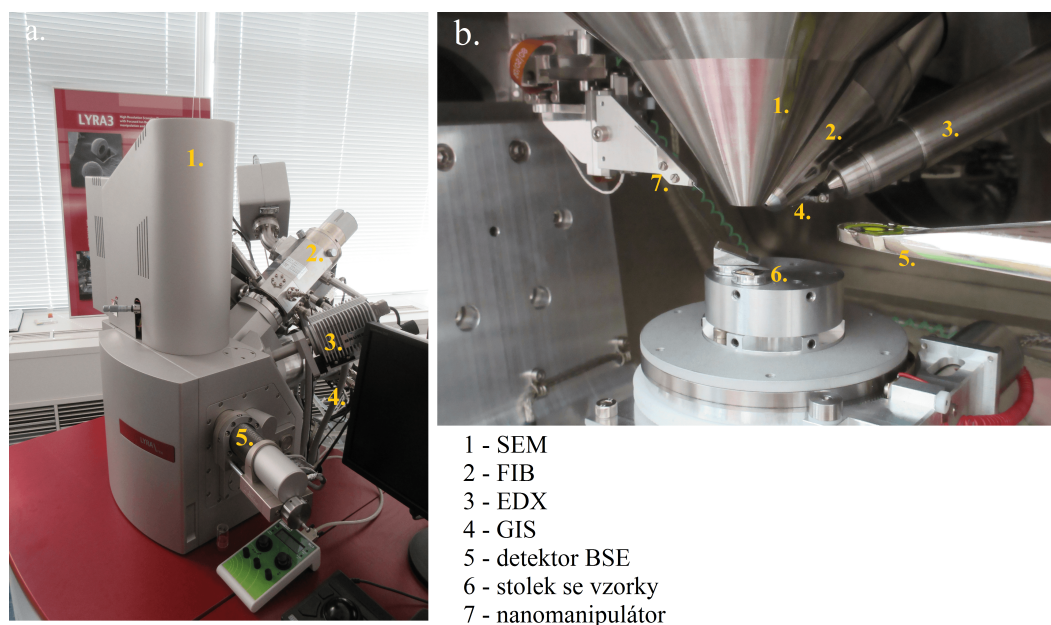
Mezi další úpravy hrotů, kdy nebyly využity CNT, patří např. úprava hrotu pro EFM pomocí FIB a depozice platiny [27]. Ta je zajímavá tím, jak řeší efekt parazitní kapacity, kterou obvykle vytváří vodivé raménko hrotu. Je použit nevodivý hrot i raménko, na špičku hrotu je deponována platina a vedena úzkým pruhem ke spodní části hrotu, kde je vyhlouben kanálek zaplněný rovněž Pt, a následně je elektrický kontakt veden po zadní straně raménka, čímž je při měření méně ovlivněna elektrická interakce hrotu se vzorkem.

5. Experimentální uspořádání

5.1 Mikroskop LYRA

Mikroskop LYRA, vyrobený českou společností Tescan, je zástupcem tzv. dual-beam systémů, jelikož kombinuje elektronový a iontový svazek. O principech těchto technik a jednotlivých částech aparatury jsme psali již v kapitolách 1 a 2, nyní se zaměříme na konkrétní uspořádání, pracovní podmínky a důležité funkce softwaru LyraTC, ve kterém řídíme chod mikroskopu.

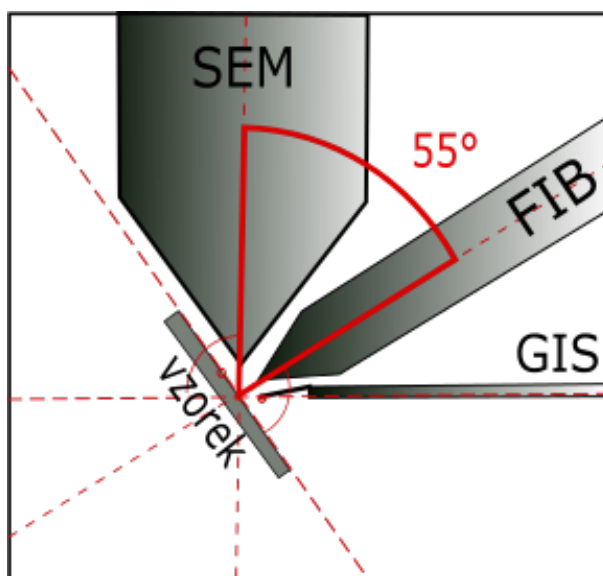
Základní uspořádání v komoře mikroskopu LYRA vidíme na obr. 5.1 Vidíme zde ústí svazků SEM a FIB do komory, trysky GIS, stůl se vzorky, různé detektory i hrot nanomanipulátoru. Geometrie mikroskopu je načtrnuta na obrázku 5.2. Svazky mezi sebou svírají úhel 55° , trubičky GIS jsou kolmé ke směru SEM. vzorek je v základní poloze kolmo k elektronovému svazku, při práci s FIB a GIS je obvykle natočen kolmo k FIB (tzn. náklon 55°).



Obrázek 5.1: Mikroskop LYRA a jeho části a) vnější pohled, b) pohled do komory mikroskopu

Mikroskop může fungovat v oblastech vysokého i nízkého vakua ($0,005\text{--}150\text{ Pa}$) [5]. Režim nízkého vakua může být užitečný při práci s nevodivými vzorky a je na něj zvláště zařízen detektor SE. My využíváme pouze režim vysokého vakua, jelikož pracujeme s vodivými vzorky. **Tlak** v komoře mikroskopu je obvykle $5 \cdot 10^{-3}\text{ Pa}$, v tubusu SEM $1,2 \cdot 10^{-3}\text{ Pa}$ a u zdroje elektronů $6 \cdot 10^{-8}\text{ Pa}$. Iontové dělo potřebuje pro provoz tlak $6,6 \cdot 10^{-6}\text{ Pa}$. Pro výměnu vzorku napouštíme komoru dusíkem až do atmosférického tlaku, pro čerpání je použita soustava rotační a turbomolekulární vývěvy. Při odpouštění mikroskopu ho přepínáme do modu Standby, kdy se tlak v komoře udržuje v řádu jednotek či desítek pascal.

Zdroj elektronů v našem mikroskopu využívá Schottkyho efekt. Nepatří tedy mezi bodové zdroje elektronů (studené autoemisní zdroje), zato díky dostateč-



Obrázek 5.2: Nákres uspořádání mikroskopu Lyra

nému emisnímu proudu ($182 \mu\text{A}$) může poskytnout signál pro analýzu EDX. Používáme urychlovací napětí 5 – 30 kV.

Stopa svazku SEM závisí jednak na zfokusování mikroskopu (minimální stopy svazku dosáhneme, pokud je povrch vzorku umístěn v ohnisku objektivové čočky), jednak na urychlovacím napětí. V případě použití největšího napětí 30 kV je udávaná minimální stopa svazku 3,2 nm, při napětí 5 kV je stopa svazku dvojnásobná (6,4 nm) (v modu Resolution). Stopa svazku limituje rozlišení mikroskopu.

Pracujeme výhradně v modu Resolution, který nabízí největší rozlišení, ale nemá dostatečnou hloubku ostrosti. Zaostření na vzorek provádíme pomocí změny **pracovní vzdálenosti** (WD, ohnisková vzdálenost objektivu, která je možná měnit přikládáním napětím). Obraz je ostrý právě tehdy, když je zobrazovaný povrch umístěný v této vzdálenosti. Pro správnou funkci dvousvazkového systému potřebujeme nastavit pracovní vzdálenost na 9 mm. Postupným přibližováním vzorku z počáteční pozice k ústí mikroskopu a změnou ohniskové vzdálenosti objektivu se snažíme dostat co nejbližší této hodnotě.

Při zaostřování používáme možnost **zvětšení** obrazu. Při podezření na možné nabíjení vzorku používáme tlačítko **degauss**, které odsává nahromaděný náboj. Obraz znovu zaostříme a mnohdy zjistíme, že byl stolek ve skutečnosti v jiné pracovní vzdálenosti, na což je třeba dbát opatrnosti v blízkosti ústí SEM. Dalším faktorem zkreslujícím obraz je astigmatismus, v našem mikroskopu korigován dvěma **stigmátory**.

Po zaostření můžeme **centrovat** svazek. Je doporučeno centrování provádět na hladkém vzorku. Automaticky se svazek centruje pomocí tlačítka AutoGun. Dále můžeme ručně vylepšit centrování pomocí tlačítka Manual ADJ, kdy sledujeme rozostřování obrazu, způsobené periodickou změnou ohniskové vzdálenosti nabuzené čočky, a jeho případný pohyb do stran, který se snažíme kompenzovat. Centrování provádíme znovu, pokud měníme energii svazku.

Během zobrazování v SEM můžeme volit **rychlost skenování** (změna frekvence napětí na skenovacích cívkách), čím menší je rychlost skenování, tím méně

šumu je na obrázku, hrozí ale tím větší poškození vzorku či efekty spojené s nabíjením. Rychlosti jsou označeny čísly, v tabulce 5.1 uvádíme jejich přehled a obvyklé použití v práci.

Tabulka 5.1: Přehled používaných skenovacích rychlostí v SEM

Číslo	Rychlost [$\mu\text{s}/\text{px}$]	doba focení [s]	Použití
1	0,2	<1	pohyb po vzorku, pohyb NM
2	0,6	<1	zaostřování, sledování procesu FIB
3	1,8	<1	detailní zobrazování
4	5,4	4	rychlé focení
5	16,2	16	běžné focení
6	48,6	32	detailní focení

V okně SEM můžeme měřit vzdálenosti. Jsou zde nástroje pro měření šikmých vzdáleností, či pro měření kolmé vzdálenosti mezi dvěma liniemi a mnoho dalších. Systém je kalibrován pomocí kalibračního vzorku.

Stolek se vzorky je pohyblivý ve všech třech osách. Kromě přibližování v ose z při fokusaci je běžné používat pohyb stolku v rovině xy pro pohyb po vzorku. V neposlední řadě je možno stolkem rotovat, v rovině xy můžeme pomocí rotace přecházet na jiné vzorky (otvory pro vzorky jsou rozmístěny po kruhu). Dále lze využít náklonu vzorku. Speciální kovové držáčky na vzorky jsou zasunuty do k tomu určených otvorů a jsou napojeny na pikoampérmetr, pomocí kterého můžeme měřit absorpční proud. Též funguje jako indikátor nechtěného kontaktu vzorku s ostatními částmi komory.

Držáky na vzorky jsou různých tloušťek a tvarů, používáme plochy kulatý na ležící vzorky a vysoký s výřezem pro upevnění vzorků ve vertikální pozici. k připevnění je používána oboustranně lepicí uhlíková páska, která je vodivá a udrží vzorek i při náklonu.

Jako **zdroj iontů** v mikroskopu LYRA slouží galium, jejich energii je možné měnit od 5 keV do 30 keV. Emisní proud iontů je obvykle $2 \mu\text{m}$, tento proud je následně omezován sedmi různě velkými, automaticky měnitelnými aperturami, podle účelu použití. V tabulce 5.2 můžeme vidět parametry pro jednotlivé apertury. V textu používané apertury dále značíme A1-A7.

Tabulka 5.2: Parametry FIB pro jednotlivé apertury

Apertura	Proud	Velikost [μm]	Kondenzor [kV]	Doporučené použití
A1	-	10	25,32	-
A2	10 pA	20	25,69	zobrazování
A3	80 pA	50	25,32	zobrazování
A4	150 pA	100	25,22	depozice malých útvarů
A5	250 pA	100	25,22	leštění, depozice
A6	800 pA	200	24,97	vrtání
A7	10 nA	400	25,62	hrubé vrtání

Při zobrazování ionty můžeme volit mezi režimy kontinuálního skenování a jednotlivého skenu, který je vhodný zejména chceme-li zamezit poškození vzorku. Též

můžeme volit rychlost skenování, z důvodů menší destruktivity volíme nejrychlejší variantu, pro focení pomalejší. Analogicky k SEM zaostřujeme FIB napětím na objektivu, ladíme dva stigmátory a používáme tzv. wobblery pro centrování svazku. Udávaná stopa svazku FIB je 50 nm.

Aby práce obou svazku byla dobře spojitelná, musíme zařídit, že se při jedné pozici stolku oba svazky zaměřují na tutéž oblast, to uskutečňujeme použitím funkce **FIB-SEM intersection**, která nás nechá vybrat význačné místo na obrazu SEM a zadáme pak, kde se toto místo nachází na obrazu FIB a svazky se seřídí. Toto seřízení obrazu se může zhoršit posunem po vzorku.

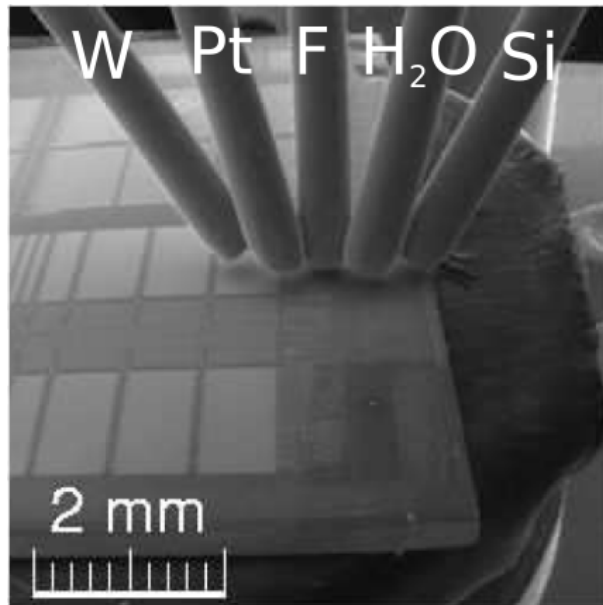
Pro přehledné nastavení parametrů depozice, odprašování či litografie je používán speciální software zvaný **DrawBeam**. Zde můžeme navolit, o jaký proces máme zájem, přidat útvar a řídit proces klasickými tlačítky start, stop, pause. Okno DrawBeam se přepíná dle volby iontového či elektronového děje. Co se útvarů týče, můžeme si zde zvolit přímku, kruh, obdélník, text, nebo přidat vlastní bitmapu, kde se bílá místa odprašují či deponují nejvíce a tmavá jsou netknutá (odstíny šedí poměrově). U klasických útvarů si navíc můžeme zvolit, zda má být útvar odprašován (deponován) z celé oblasti naráz (tzv. filled útvary) nebo postupně po liniích (tzv. polishing útvary). Dále se volíme tři rozměry útvaru. V případě více útvarů si můžeme volit, zda jsou zpracovávány sériově či paralelně.

Dále v DrawBeam volíme parametry jako overlap (překrývání stop svazků, 1=svazky těsně vedle sebe), dwell time (doba setrvání svazku na jednom místě) rychlost procesu a zobrazuje se nám exp. pitch. Tyto parametry lze vyplnit dle přednastavení, pokud vybereme odprašovaný (deponovaný) materiál a energii primárního činidla. Systém sám odhaduje časovou náročnost děje, mnohdy však proces zastavíme dříve, jelikož je už výsledek dostatečný.

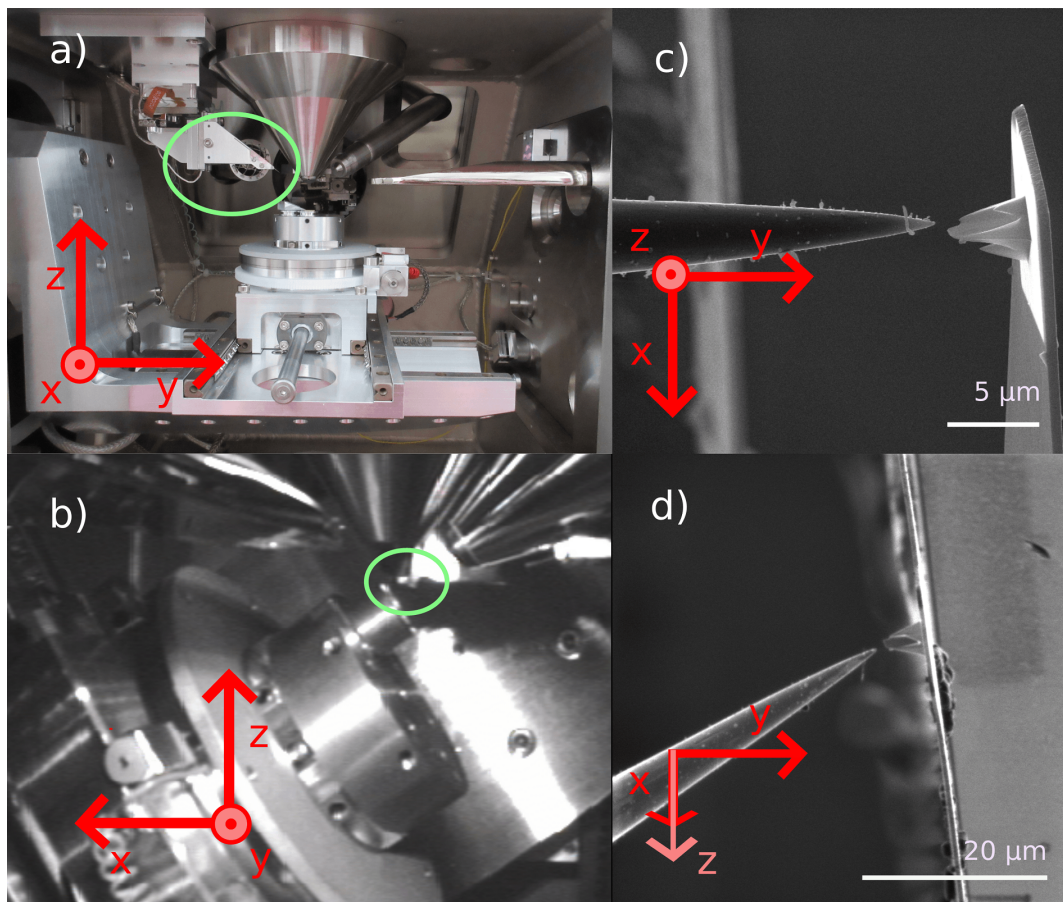
V mikroskopu Lyra je k dispozici systém vstříkávání plyných prekurzorů **GIS** s pěti prekurzory. Z kovových je to prekurzor obsahující platinu a wolfram, poté polovodivý křemík a nakonec vodní a fluorový prekurzor, které se používají pro snadnější odprašování. Před použitím se vždy musí nahřát rezervoár s prekurzorem, trubky i tryska, následně je vhodné provést odplynění systému, při kterém je nutno vypnout SEM i FIB. U wolframu je nutné odplynění provádět i při chladnutí. Trysky se následně přivádějí nad vzorek (a to vždy všechny) a díky naší volbě prekurzoru se nastaví do správné pozice, aby mohla být provedena depozice na aktuálním pozorovaném místě v SEM a FIB. V případě potřeby je možno s tryskami hýbat ve třech osách. Geometrické uspořádání trysek GIS vidíme na obr.5.3.

Mikroskop je vybavený taktéž **nanomanipulátorem**. Ten se skládá z vyměnitelného hrotu a motorizovaného zařízení od firmy SmartAct. Pohyb se ovládá snadno dvěma joysticky vně komory, z nichž pravý odpovídá posuvu v ose z a levý posuvům v rovině xy. Rychlost posuvu se dá nastavit ze 17 úrovní, kdy 1 je nejpomalejší a 17 je nejrychlejší. Používali jsme wolframový hrot od firmy Omniprobe (číslo produktu PT-0001.02.01) o poloměru křivosti špičky 100 nm.

Pohyb nanomanipulátoru lze sledovat ze čtyř pohledů: z pohledu do komory při výměně hrotu, kamerou uvnitř komory při zavádění hrotu nad vzorek, SEM a FIB. Na obr.5.4 je znázorněno, jak se z daných pohledů přetáčí souřadné osy systému, což je důležité si uvědomit pro správnou manipulaci s joysticky. Zeleně je pro přehlednost zakroužkován nanomanipulátor.



Obrázek 5.3: Trysky GIS - rozložení prekurzorů [5]



Obrázek 5.4: Nanomanipulace v mikroskopu Lyra - souřadnice v závislosti na úhlu pohledu a) pohled zředu do komory, b) pohled boční kamerou, c) pohled SEM, d) pohled FIB

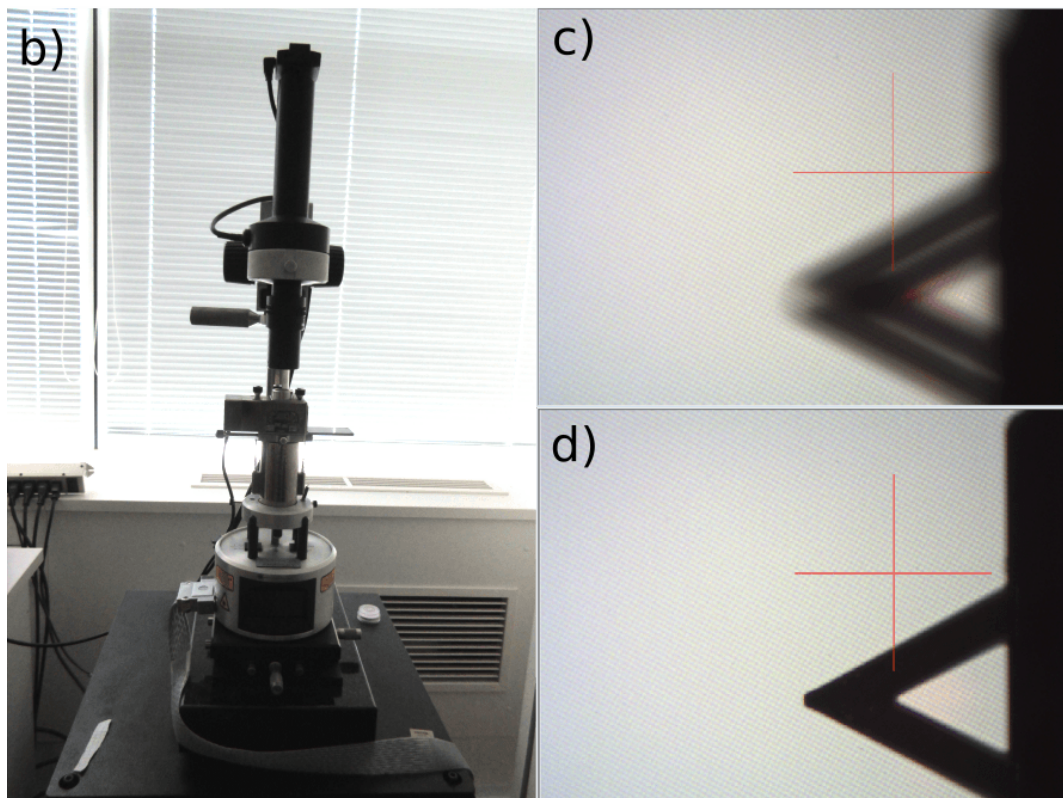
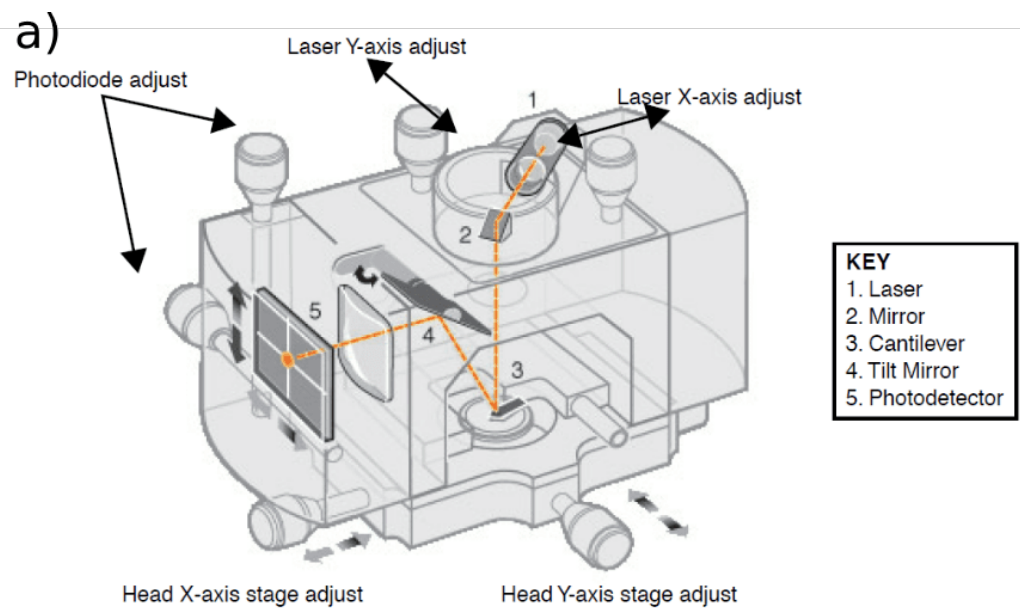
5.2 Multimode V

Pro AFM jsme používali mikroskop od firmy Veeco Multimode V, který vidíme na obr.5.5b. Jeho hlavní částí je odnímatelná hlava (obr.5.5a), kde je umístěn laser, fotodetektor a odnímatelný držák na hroty. Vzorek je připevněn na spodní část mikroskopu pomocí magnetického držáku. Ve spodní části jsou umístěny piezoelementy pro jeho pohyb.

V horní části aparatury je připevněna kamera, která pomáhá při zaměřování laseru na hrot, které provádíme ručně otočnými tlačítky. Dále zvyšujeme signál a centrujeme pozici odrazu na fotodetektoru. Přibližování hrotu ke vzorku je děláno v první části ručně, díky kameře zaostřené na vzorek (rozostřené hroty jsou dvojitě, s přibližováním k vzorku se sjednocují obr.5.5c,d), dále už automaticky.

Pracujeme v softwaru NanoScope. Nejprve si v něm vybereme z módů, které chceme pro měření použít, v nabídce je kontaktní, tapping a ScanAsyst, který používáme nejčastěji. Jedná se o PeakForce Tapping mód, který využívá systému pro automatickou optimalizaci široké škály parametrů, které v běžném tapping módu musí operátor nastavovat, tento mód je tedy vhodný i pro začátečníky. [11]

Volíme si parametry jako oblast skenování, počet pixelů (obvykle 512×512). Rychlost skenování, sílu přítlaku a hodnotu zpětné vazby a frekvenci oscilací za nás již nastaví systém ScanASyst, pokud nezapneme manuální nastavování (lze manuálně nastavit i jednotlivé parametry).



Obrázek 5.5: Mikroskop Veeco Multimode V: a) náčrtek hlavy mikroskopu [28], b) pohled na vnější části (shora: kamera, hlava a tělo mikroskopu), c) pohled kamerou na oddálený, laserem zaměřeny hrot, d) pohled kamerou na hrot v kontaktu

6. Výsledky práce

V této kapitole popíšeme postupy a parametry jednotlivých úprav hrotů, jejich charakterizaci pomocí SEM i AFM. Výsledky postupně diskutujeme.

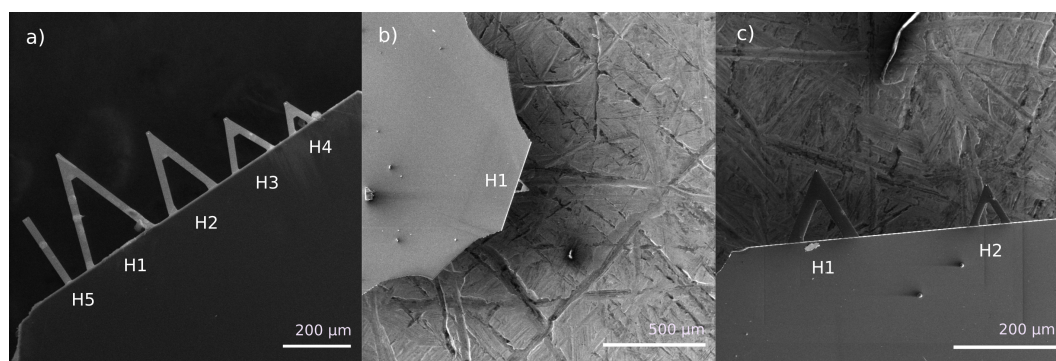
6.1 Úprava hrotů pro AFM

Jak jsme ukázali v kapitole 4, modifikace hrotů lze provádět mnohými způsoby. Některé způsoby byli již předvedeny v rámci bakalářské práce [29], která se soustředila zejména na možnost depozice materiálů a následné obrábění FIB. V rámci této práce jsme se zaměřili zejména na úpravu hrotů pomocí připojení uhlíkových nanotrubiček (CNT) na již použité hroty pro AFM.

Hroty byly vyfoceny v SEM a následně byla přeměřen průměr jejich špičky. Zejména u tenkých hrotů však chyba tohoto určení, vzhledem k rozměrům blízcím se rozlišení mikroskopu a různým zašuměním obrazu, byla značná (odhadujeme ji až na 50%). V jednotlivých případech byla určena jako statistická chyba z opětovného přeměření.

6.1.1 Hroty používané pro AFM

Používali jsme několik typů hrotů od různých výrobců, v zásadě šlo však o typy hrotů používané pro zobrazování v kapalinách, které jsou obzvláště ostré. Hroty jsou zhotoveny z křemíku a raménka jsou obvykle nitridová a ze zadní strany pozlacená. Na obr. 6.1 vidíme typická uspořádání ramének s hroty na jednom držáku. Pro přehlednost zavádíme značení hrotů pomocí čísla krabičky (K), čísla držáku (D) a čísla hrotu na držáku (H).



Obrázek 6.1: Pohled v SEM na uspořádání ramének upravovaných hrotů pro AFM na držáku, a) krabička 1, b) krabička 2, c) krabička 3.

V krabičce 1 se nacházelo původně 10 držáků s hroty od firmy Veeco, typ MSNL-10, vyrobeny 2009. Každý držák původně nesl 5 ramének s hroty, jedno obdélníkové a čtyři tvaru A. Jejich velikosti i tuhosti byly různé. Velikost hrotů se též na jednom držáku liší a to tak, že větší raménka nesou větší hrot. Pokud měříme AFM s menším hrotem, jsou již logicky všechny větší hroty v kontaktu a hrozí jejich defekt, proto je nutné postupovat s měřením systematicky.

V krabičce 2 se nacházely držáky od společnosti Veeco, které nesly vždy jen jeden hrot na svém raménku. To má výhodu v tom, že nehrozí poškození ostatních

hrotů při měření jiným hrotem. Nevýhodou v běžné praxi je, že při poškození hrotu musíme vyměnit celý držák a vše znovu sestavit.

V krabičce 3 se nacházely hroty od firmy Bruker, model SNL-10, které slouží i pro zobrazování v kapalinách. Na jednom držáku se nacházela dvě raménka s hroty, mezi raménky byla užitečná mezera. Jejich původní poloměr křivosti byl maximálně 12 nm.

Modifikování hrotů jsme prováděli pouze na použitých hrotech, které však nebyly z předchozích měření znečištěny a jejich raménka nebyla nijak poškozena.

6.1.2 Příprava vzorků s CNT

Jako zdroj uhlíkových nanotrubiček jsme používali vzorky připravené z roztoku prášku CNT na různých substrátech. K dispozici jsme měli dva druhy prášku - mnohostěnné a dvojstěnné uhlíkové nanotrubičky (MWCNT a DWCNT). Vyzkoušeli jsme několik rozpouštědel, příměsí a postupů, abychom získali pokud možno izolované trubičky, se kterými by se snadno manipulovalo.

Mnohostěnné trubičky jsme získali od firmy Aldrich, číslo produktu 659258-26. Jejich průměr se pohyboval mezi 110–170 nm, délka mezi 5–9 μm . Uváděná čistota byla $> 90\%$. Dvojstěnné trubičky od téže firmy s produktovým číslem 637351-250MG byly stejné čistoty, jejich uváděný průměr byl 1,3 – 5 nm a délka menší než 50 μm .

Jako substrát jsme použili křemík (povrch 111, typ N), a to hladkou i matnou stranu, dále tzv. Glassy Carbon. Jako příměs jsme zkusili použít uhlíkový prášek carbon black (inspirováni článkem, kde byla disperze CNT zvýšena příměsí hliníkového prášku[30]). Jako rozpouštědlo byla použita deionizovaná voda, či izopropanol. Roztok jsme připravili v poměru cca 1 mm³ prášku CNT, to je množství, které se vejde na špičku kovové lžičky, na 2 ml rozpouštědla. Roztok jsme kvůli zlepšení disperze podrobili ultrazvukové (UZ) lázni po dobu obvykle 5 min, tuto dobu jsme zkusili zvýšit i na 2 h (UZ v řádu hodin je též používán v [30]).

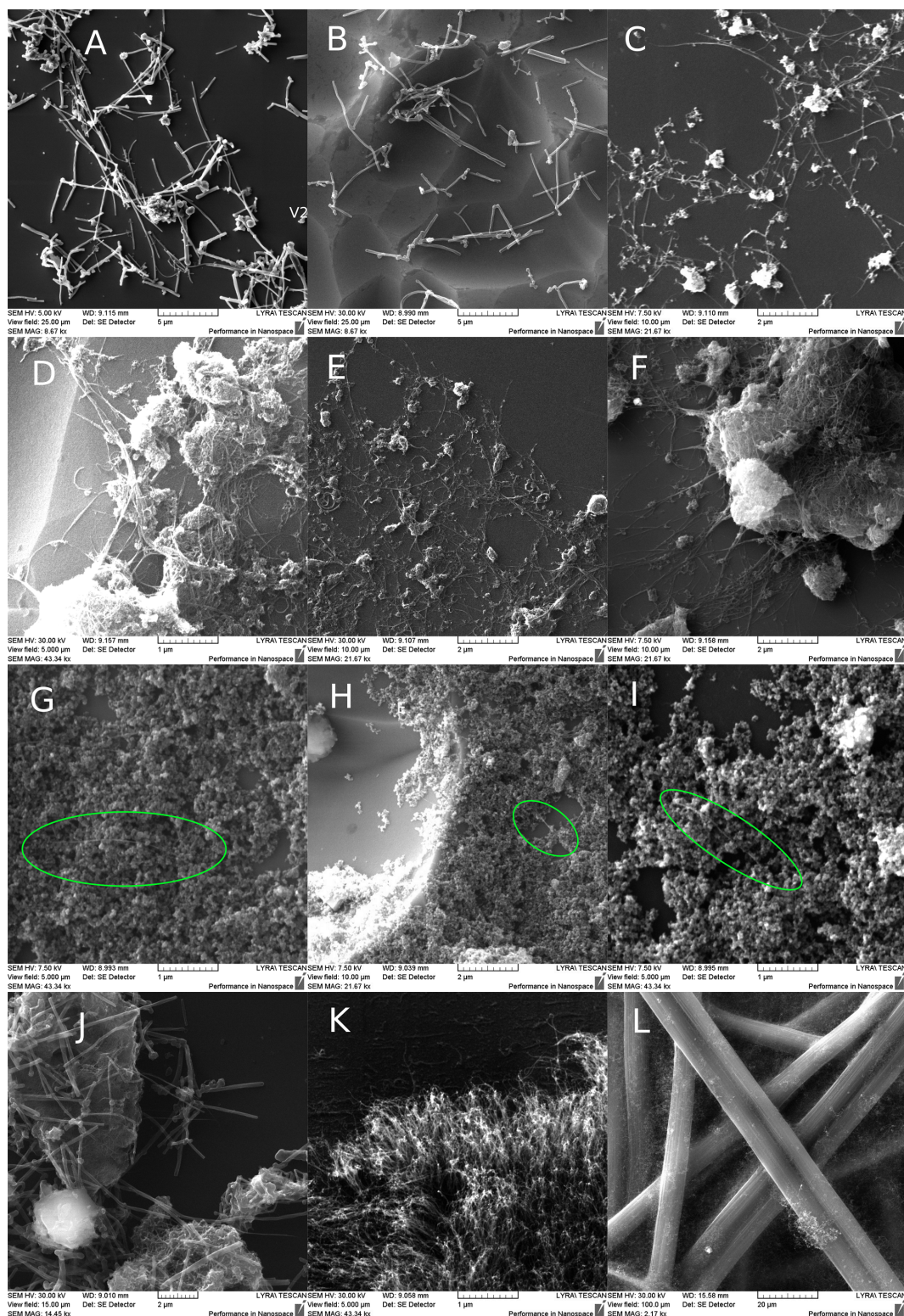
Dále jsme získali i dva již připravené vzorky. Jednalo se o hustý koberec CNT na Si a CNT na GDL (gas diffusion layer). Tyto vzorky byly připraveny metodou CVD (chemical vapor deposition) [18].

Strukturu námi připravených vzorků si můžeme prohlédnout na obr. 6.2. V tabulce 6.1 jsou vypsány konkrétní parametry přípravy jednotlivých vzorků.

K přípravě izolovaných MWCNT bohatě stačil základní postup – rozpuštění v deionizované vodě, UZ 5 min. Na vzorcích A a B (obr. 6.2) vidíme, že trubičky jsou sice místy slepené, ale také zde najdeme dostatek separovaných trubiček.

Opak platí pro vzorky DWCNT D a E, které byly připraveny stejným postupem, ale CNT byly značně zamotané. Je to dáno zejména délkou použitých DWCNT. Proto jsme zkusili obměnit některé parametry přípravy. Při použití jiného rozpouštědla se stav výrazně nezměnil, izopropanol má ale výhodu rychlejšího schnutí vzorku, proto jsme jej používali i dále.

Zkusili jsme zvýšit délku UZ lázně na řádově hodiny. Při dvouhodinové lázni se voda v ultrazvukové pračce zahřála na 46 °C, polovina izopropanolu se vypařila a v roztoku se vytvořily hrudky. Dolili jsme tedy izopropanol a míchali vzorek ručně ještě 2 min v UZ. Jak vidíme na obr.6.2 F a C, ani tento parametr příprav



Obrázek 6.2: Připravené vzorky CNT, bližší popis v tabulce

neměl zásadní vliv na disperzi trubiček. Z velkých hrudek na vzorku F však místy vystupují trubičky.

Co se substrátu týče, matný povrch křemíku svými záhyby u MWCNT způsoboval občasné vysunutí konce trubičky nad substrát, což by mohlo být žádané pro manipulaci. Bohužel u DWCNT tento jev nenastal, trubičky jsou příliš splý-

Tabulka 6.1: Parametry vzorků CNT prezentovaných na obr. 6.2

Vzorek	CNT	Substrát	Rozpouštědlo	Příměs	Doba v UZ
A	MW	Si hladký	voda	-	5 min
B	MW	Si matný	voda	-	5 min
C	DW	Glassy Carbon	izopropanol	-	2 h
D	DW	Si matný	voda	-	5 min
E	DW	Si hladký	voda	-	5 min
F	DW	Si hladký	izopropanol	-	2 h
G	DW	Si hladký	izopropanol	Carbon Black	2 h
H	DW	Si matný	izopropanol	Carbon Black	2 h
I	DW	Glassy Carbon	izopropanol	Carbon Black	2 h
J	DW+MW	Si hladký	izopropanol	-	5 min
K	neurčeno	Si hladký	-	-	-
L	neurčeno	GDL	-	-	-

vavé a kopírují zvlněný povrch. Výměna křemíku za Glassy Carbon z hlediska uspořádání CNT také nepřinesla velkou změnu.

Po přidání příměsi – prášku Carbon Black – vidíme na vzorku jen místy izolované trubičky (viz zakroužkovaná místa na obr. 6.2G-I). Otázkou je, zda se tak dobře dispergovaly, nebo je zbytek chomáče schován pod práškem. Každopádně je vcelku problém nějakou trubičku na vzorku najít, proto jsme je pro jistotu na obr. 6.2 zakroužkovali.

Dalším způsobem, jak ovlivnit disperzi DWCNT bylo jejich smíchání s MWCNT. Na vzorku J (obr. 6.2) se nachází více vláken DWCNT, která visí z různých shluků trubiček.

Na posledních dvou snímcích obr. 6.2 vidíme trubičky, které byly vytvořeny metodou CVD. Vzorek K obsahuje mnoho CNT v těsné blízkosti, které jsou rovné, dlouhé asi $2\ \mu\text{m}$ a o průměru srovnatelném s dříve použitými DWCNT. Na vzorku L vidíme dlouhé tyče GDL, na kterých jsou místy shluky zamotaných CNT o průměru $(30 \pm 5)\ \text{nm}$.

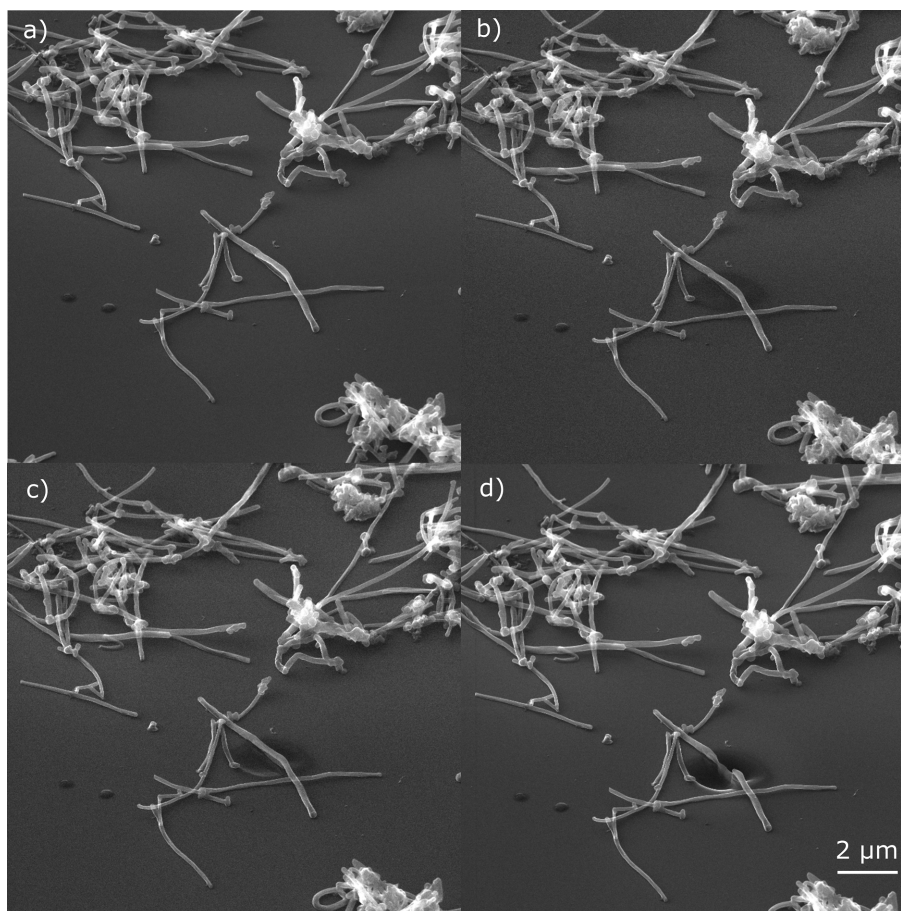
V příštích kapitolách budou popsány procesy nanomanipulace s CNT z vybraných vzorků z obr. 6.2.

6.1.3 Testování parametrů

Pro úspěšnou modifikaci hrotů v SEM-FIB bylo potřeba otestovat některé parametry obrábění a depozice. Fokuseovaný iontový svazek je dobrý nástroj pro odprašování materiálu, čehož bychom chtěli využít pro zkracování trubiček, ať už rovnou při jejich nabírání, nebo jako finální úpravu hrotu.

Na obr. 6.3 vidíme pokus o přerežání trubičky pomocí FIB za použití apertury A3 a energie iontů 30 keV. Vidíme, že se MWCNT neodprašuje zdaleka tak dobře, jako křemík z podložky. Na snímku obr. 6.3d) není jisté, že trubičku lze považovat za přerežanou, ale vidíme, že její deformace je značná, navíc nelze vyloučit přichycení některých jejích částí k podložce vlivem redepozice materiálu a depozice nečistot (tento jev hraje významnou roli u přerežávání tenkých DWCNT na podložce). Z tohoto důvodu jsme přerežávání trubičky nepoužili před jejím

přenosem na hrot. Při použití větší apertury (A5) již stačila k stejnému výsledku požadovaná hloubka $3\ \mu\text{m}$.

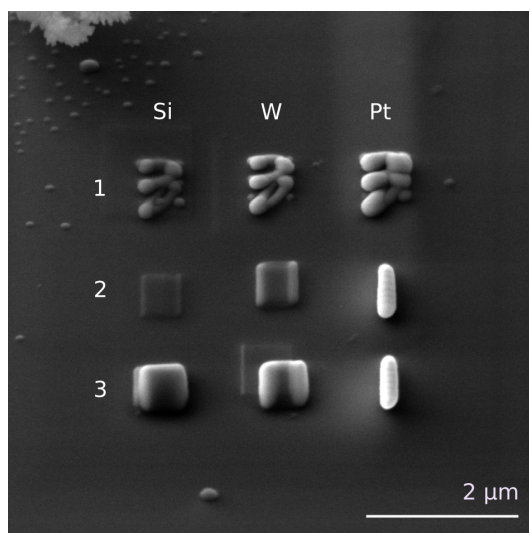


Obrázek 6.3: Řezání MWCNT pomocí FIB, a) před zásahem, b) lineární řez s hloubkou $1\ \mu\text{m}$, c) $3\ \mu\text{m}$, d) $5\ \mu\text{m}$.

Dále jsme vyšetřovali možnosti využití depozice materiálů pro přichycení CNT na hrot pro AFM. V předchozí práci [29] jsme se již věnovali mnohým parametrům pro iontovou depozici. Bylo ověřeno, že pro depozici malých útvarů (cca pod $1\ \mu\text{m}$) se nejvíce hodí používat aperturu A3 a energii iontů 20 keV, kdy útvary dosahovaly největší výšky a zmírnilo se riziko odprášení materiálu místo depozice. Pro eliminaci tohoto rizika při depozici "nálepky" jsme se v této práci zaměřili spíše na depozici elektronovou.

Na obr. 6.4 vidíme devět útvarů deponovaných při energii elektronů 5 keV s rozměry $500\ \text{nm} \times 500\ \text{nm}$ a zadávanou výškou 200 nm. Depozice byla prováděna při natočení stolku pod úhlem 55° pro lepší přístup trysek GIS. Použili jsme pro porovnání tři materiály (ve sloupcích popořadě křemík, wolfram a platina). V prvním řádku jsme nastavili parametr exp. pitch na 200 nm a nechali dopočítat ostatní, v druhém řádku jsme pak nechali všechny parametry na základním nastavení, které pro dané materiály je mikroskopu nastavené, ve třetím řádku jsme nechali parametry z druhého a depozici nechali probíhat déle. Všechny jednotlivé parametry depozice vidíme v tabulce 6.2.

Útvary na prvním řádku na obr. 6.4 jsou díky velkému overlapu nevyplněné (místo čtverce vidíme spíše trojku), Overlap 1 na dalších řádcích je vyhovující.



Obrázek 6.4: Test parametrů elektronové depozice.

Tabulka 6.2: Parametry elektronové depozice na obr. 6.4

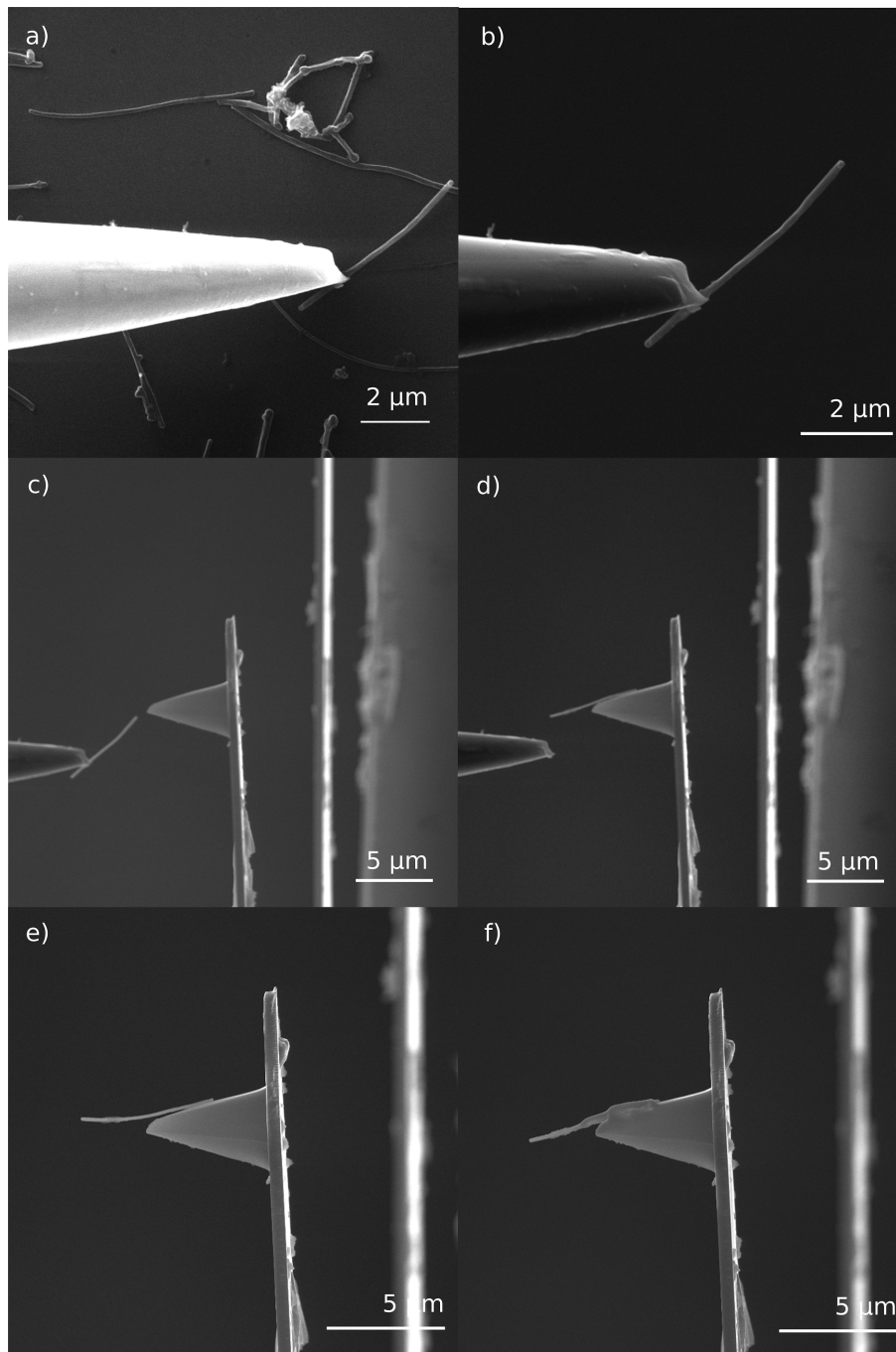
Pozice na Obr.	Dwell time [μs]	Rate [$\mu\text{m}^3/\text{nA}/\text{s}$]	Overlap -	Exp.pitch [nm]	čas [s]
1 Si	0.8	0.300	12	200	5
1 W	0.8	0.013	12	200	5
1 Pt	0.8	0.015	12	200	5
2 Si	0.2	0.3	1	16	2
2 W	0.8	0.013	1	16	5
2 Pt	0.8	0.015	1	16	5
3 Si	0.2	0.3	1	16	15
3 W	0.8	0.013	1	16	15
3 Pt	0.8	0.015	1	16	15

Křemík má výhodu, že se běžně deponuje při energii elektronů 5 kV, pro ostatní materiály jsou předvolené hodnoty ponechány z 30 kV, to je možná důvod, proč křemík vychází co do tvaru a pravidelnosti nejlépe. V člancích bývá obvykle pro "nálepku" používána platina, i když zde se zvláště deformuje do válečku, materiál přibývá a považujeme ji za vhodnou k použití zejména pro jednoduchost práce s ní. Wolframová depozice taktéž dopadla dobře, nepoužili jsme ji pro zdlouhavé odplyňování při chladnutí trysky GIS.

6.1.4 Úprava hrotu pomocí MWCNT

Jako první jsme si pro úpravu hrotu zvolili mnohostěnné uhlíkové nanotrubičky. Jejich průměr byl sice větší, než bychom potřebovali pro hrot s dobrým rozlišením, ale byly vhodné pro vyzkoušení celkového pracovního postupu, který je zdokumentován na obr. 6.5, použili jsme vzorek A (viz tab.6.1 a hrot K1D4H3).

Nejprve bylo třeba trubičku nabrat pomocí hrotu nanomanipulátoru. Využili jsme jevu přichycení CNT pomocí elektrostatických sil (bez použití depozice materiálu). Trubičky reagovaly na přítomnost hrotu v blízkém okolí změnou polohy



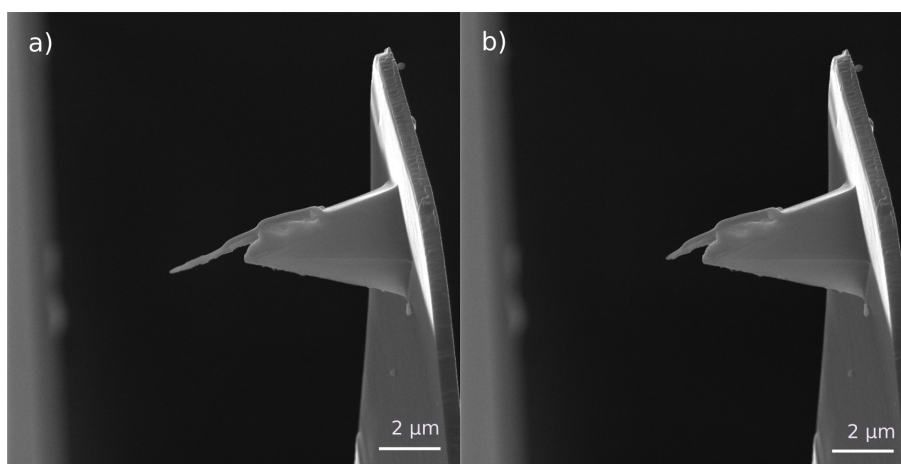
Obrázek 6.5: Postup modifikace hrotu pomocí MWCNT a) a b) nabrání CNT hrotem NM, c) a d) přeskok CNT na hrot pro AFM, e) a f) upevnění CNT depozicí platiny.

s pohybem hrotu. Po této reakci již trubička obvykle přiskočila k hrotu (obr. 6.5 b)) a zůstala na něm i při vzdálení hrotu od povrchu vzorku a svazku SEM.

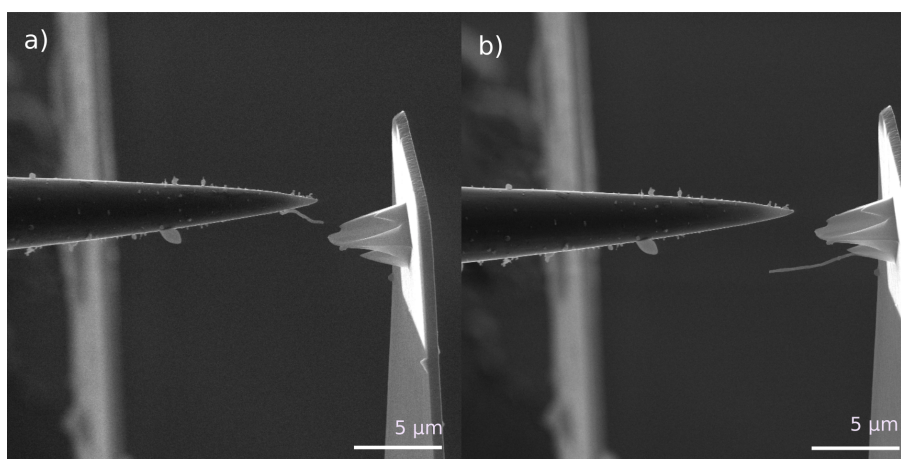
Při přiblížení nanomanipulátoru s trubičkou k hrotu pro AFM nastávaly podobné efekty. Trubička se začala hýbat a při určitém pohybu přiskočila z hrotu na hrot. Pro úspěšnou modifikaci hrotu bylo třeba, aby se trubička přichytila ve vhodné poloze k hrotu AFM a nepřeskočila zpět na hrot nanomanipulátoru při jeho oddálení. Jeden úspěšný pokus vidíme na obr.6.5 d) (hrot K1D4H3).

Dále bylo potřeba trubičku připevnit k hrotu, aby během skenování v AFM neupadla či se neměnila její poloha na hrotu. To jsme udělali pomocí iontové depozice platiny (vzhledem k dostatečné tloušťce trubičky a vhodné poloze pro FIB jsme si vybrali depozici pomocí iontů, energie 30 keV, apertura A3, doba depozice 50 s). Výsledek vidíme na obr. 6.5 f). Trubička měla dle SEM v průměru (110 ± 10) nm a délka přecházející přes hrot byla zhruba $3 \mu\text{m}$. Takto upravený hrot jsme vyzkoušeli v AFM.

Dále jsme se rozhodli trubičku na konci hrotu zkrátit. To jsme provedli pomocí FIB, 30 keV, A5. V programu DrawBeam jsme zvolili útvar Polishing rectangle, který odprašuje obdélník postupně po řádcích a nastavili jsme ho šikmo vzhledem k trubičce. Doufali jsme, že by při šikmém řezu mohlo dojít i ke ztenčení trubičky. Zkrátili jsme trubičku tak, že zbýval pouze $1 \mu\text{m}$ délky od hrotu (obr. 6.6), ale nedošlo k jejímu výraznému zúžení (nyní měla průměr (100 ± 10) nm, což je méně, ale je to pravděpodobně způsobeno tím, že tato část trubičky byla i před úpravou tenčí). Hrot K1D4H3 se zkrácenou trubičkou jsme vyzkoušeli v AFM.



Obrázek 6.6: Zkrácení MWCNT na hrotu K1D4H3.



Obrázek 6.7: Přirozená poloha MWCNT na nepravidelném hrotu K1D1H3.

Úpravu jsme se pokoušeli reprodukovat na dalších hrotech, ale často se nepodařilo trubičku uchytit ve vhodné poloze na hrotu pro AFM a při přeskokování mezi hroty upadla.

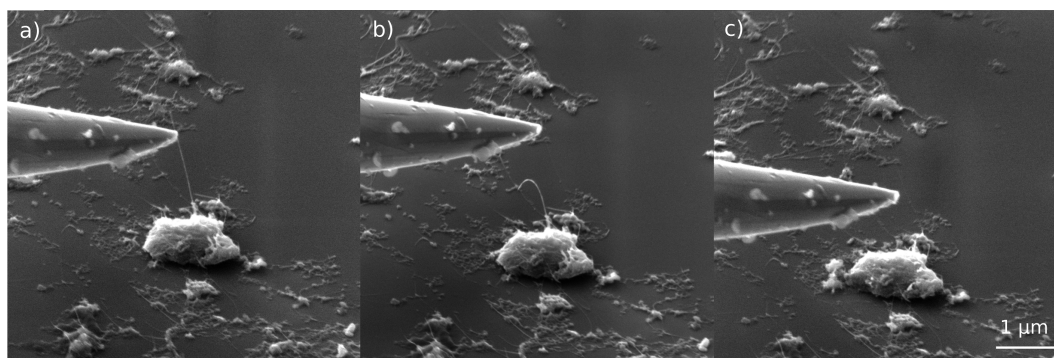
Také jsme ověřili, že je důležitý tvar hrotu, na který chceme trubičku přichytit. Na obr. 6.7 vidíme poškozený hrot K1D1H3, do kterého byl pomocí FIB vyhlouben čtvercový otvor. Vize úpravy byla taková, že podaří-li se nám trubičku přichytit ke stěně v tomto otvoru, bude vystupovat směrem kolmo k raménku, což by bylo vhodnější pro měření, než její přilepení na sešikmenou stěnu klasického hrotu. Tyčinka se ovšem lépe chytala na hranách a výběžcích poškozeného hrotu a do otvoru se nám ji nepodařilo uchytit. Vybírali jsme tedy dále poškozené hroty, které stále měly špičatý tvar.

6.1.5 Úprava hrotu pomocí DWCNT

Stejný postup jako v předchozí podkapitole jsme chtěli použít i při modifikaci hrotu pomocí DWCNT. Na problém jsme narazili již při prvním kroku, tedy vyzvednutí CNT ze substrátu. Trubičky buď nereagovaly na přítomnost hrotu vůbec, nebo naopak uskakovaly pryč.

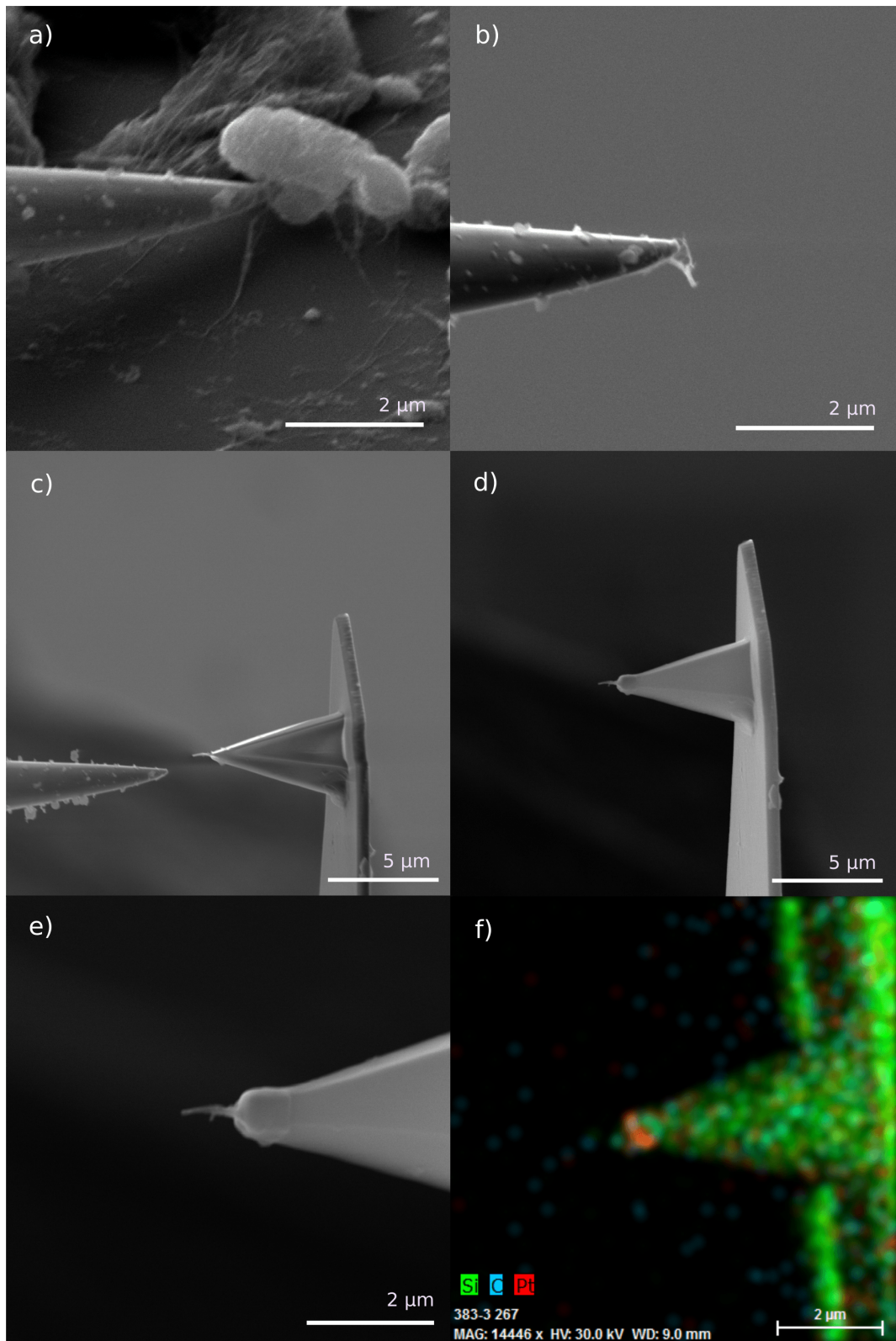
Problém s netečností trubiček mohl být způsoben tím, že se během zobrazování v SEM rozkládají uhlíkové nečistoty a uhlík se deponuje na vzorek. Pokud by se takto deponoval přes trubičku, vázalo by ji to k substrátu. Tento jev jsme zkusili zmírnit kratší dobou pozorování a snížením urychlovacího napětí SEM z 30 kV na 7,5 kV či později 5 kV. Při nižší energii elektronů by se uhlíkové nečistoty měly rozkládat méně účinně. Taktéž nižším napětím snižujeme průhlednost trubiček, což se může hodit, přejeme-li si například rozlišit, která trubička leží přes kterou. Jedinou nevýhodou je větší stopa svazku (a tím horší rozlišení).

Na obr. 6.8 vidíme pokus o nabrání trubičky ze vzorku E (viz. tab. 6.1), s již sníženým napětím na 7,5 kV. Pomocí dotyku hrotu se nám podařilo trubičku na jednom místě zlomit, ohnula se směrem vzhůru, což značí, že skutečně nebyla přideponována k podkladu a snížení napětí bylo žádoucí. Při dalším přiblížení hrotu se však trubička odtahovala až uskočila do neznáma.



Obrázek 6.8: Snaha o přichycení DWCNT ze vzorku E na hrot nanomanipulátoru.

Jelikož jsme neměli příliš štěstí s nabíráním izolovaných trubiček, rozhodli jsme se na vzorku E hrot nanomanipulátoru zabořit do některého z chuchvalců CNT (obr. 6.9 a)). Zadařilo se nám uchytit na hrot malou větvičku z CNT (obr. 6.9 b)). Přenesli jsme ji na hrot K1D4H2 a upevnili ji elektronovou depozicí platiny (filled rectangle, při 30 kV, 1 min). Shluk CNT se přichytil ve velmi výhodné orientaci, rozvětvené CNT se přichytily na hrot pro AFM a vzhůru v kolmém směru míří svazek DWCNT o průměru cca 60 nm a délce 900 nm. Modifikovaný hrot K1D4H2 jsme vyzkoušeli v AFM.

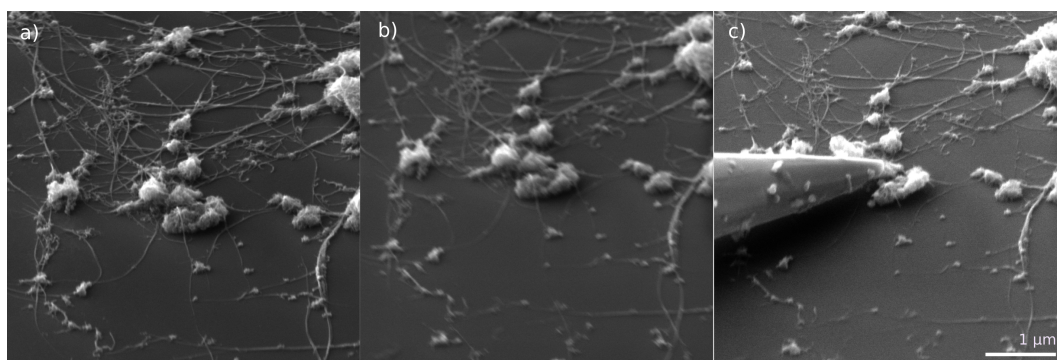


Obrázek 6.9: Modifikace hrotu K1D4H2 pomocí trsu DWCNT, a) nabrání na vzorku E, b)c) přesun na hrot pro AFM d) depozice platinového krytu, e) detail špičky, f) snímek z analýzy EDX.

Rozhodli jsme se vyzkoušet poslední postup na vzorku C (viz. tab. 6.1), který vypadá z hlediska rozložení CNT podobně jako E, ale je deponovaný na substrát

Glassy Carbon. Z hlediska nabírání CNT jsme nebyli úspěšní, neobjevili jsme žádnou odlišnost v práci s CNT na křemíku a Glassy Carbonu. Ulomení trsu trubiček z hroudy je náhodným jevem a není dobře reprodukovatelný.

Na vzorku C pozorujeme jev, který se později opakuje, a to změnu obrazu v důsledku přítomnosti hrotu nanomanipulátoru nad vzorkem (i v poměrně velké vzdálenosti). Nejedná se o ztrátu zaostření v důsledku nepřesného posunu vzorku zpět na místo (při přijíždění hrotu se vzorek vždy na chvíli oddálí a pak vrátí do pracovní vzdálenosti), což jsme ověřili uskutečněním tohoto posunu bez zavedení hrotu nanomanipulátoru nad vzorek. Jedná o změnu astigmatismu systému. Na obr. 6.10 vidíme vzorek bez přítomnosti hrotu nanomanipulátoru, s ním a po zaostření. Původní hodnoty stigmatů byly $-3,0/1,4\%$, po znovaostření $-4,1\%/3,7\%$. Tento efekt následně pozorujeme i u vzorků s křemíkovým substrátem (A, E, tab 6.1) a domníváme se, že souvisí s nízkým použitým napětím (7,5 kV, 5 kV), jelikož při používání 30 kV jsme jej na týchž vzorcích nepozorovali.

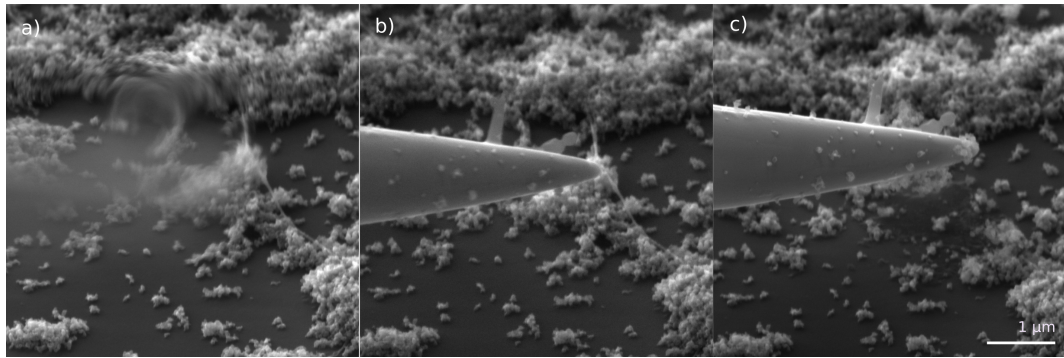


Obrázek 6.10: Změna v astigmatismu zachycená na vzorku C při 7,5 kV urychlovacího napětí SEM, a) bez přítomnosti hrotu, b) s přítomností hrotu (vysoko a mimo obraz) c) po opětovném zaostření - pokus o nabrání trubičky z trsu

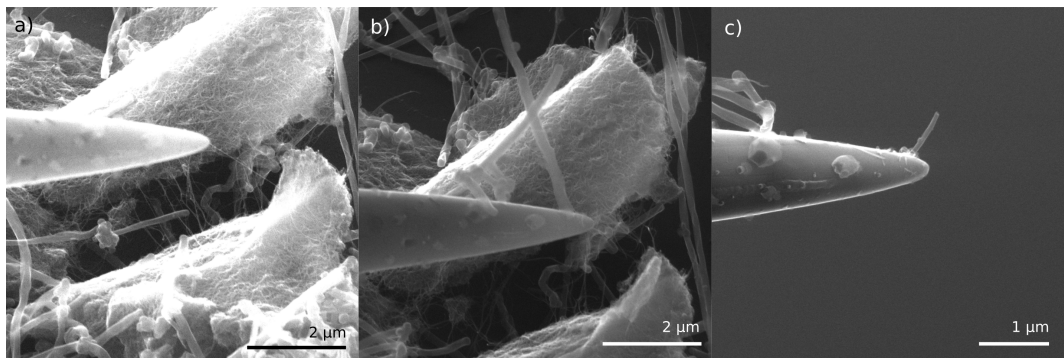
Dále jsme se rozhodli nabírat DWCNT ze vzorků s příměsí Carbon Black G,H a I. Zde jsou trubičky dobře izolované, i když trvá déle je najít. Problémem je, že se lehký vodivý prášek velmi rychle chytá na hrot nanomanipulátoru a dříve než se přiblížíme k dostatečně k CNT, změní se její okolí a trubička obvykle odletí (obr. 6.11b) a c)). Ani tento postup tedy nevede k cíli.

Těž pozorujeme velké změny v zaostření vzorku v přítomnosti hrotu (obr. 6.11 a)) způsobuje je pravděpodobně kus špíny přichycený na hrot nanomanipulátoru. Vliv může mít jeho nabíjení se (při použití tlačítka degauss se obraz rozostřuje), opět jsou těž rozhozeny stigmatory.

Dále jsme se pokoušeli nabrat trubičku ze vzorku J (viz. tab. 6.1), kde se vyskytují dvojitě i mnohostěnné trubičky. Shluky směsi těchto trubiček vytvářejí místa, kde DWCNT visí v prostoru (obr. 6.12 a)), na ty jsme se zaměřili s cílem ulomit jeden konec trubičky, přichytit ho na hrot a ulomit druhý konec. Bohužel dříve než na přítomnost hrotu nanomanipulátoru zareagovaly příslušné DWCNT, přiskakovaly již na hrot MWCNT a při dalším pohybu nanomanipulátoru se různě pohybovaly (obr. 6.12b)). Několik trubiček DWCNT se skutečně ulomilo a přichytilo na hrot, ale byly to jen krátké zlomky ve srovnání s přichycenými MWCNT. Po přiblížení nanomanipulátoru k hrotu pro AFM se na špičku opět první přichytila MWCNT a zbytek trubiček se později nachytil na stěny hrotu pro AFM jako špína, bez možnosti využít je k zobrazovací funkci.



Obrázek 6.11: Pokus o nabrání DWCNT ze vzorku G, a) zkresení obrazu v přítomnosti hrotu, b) před kontaktem c) po kontaktu s práškem.

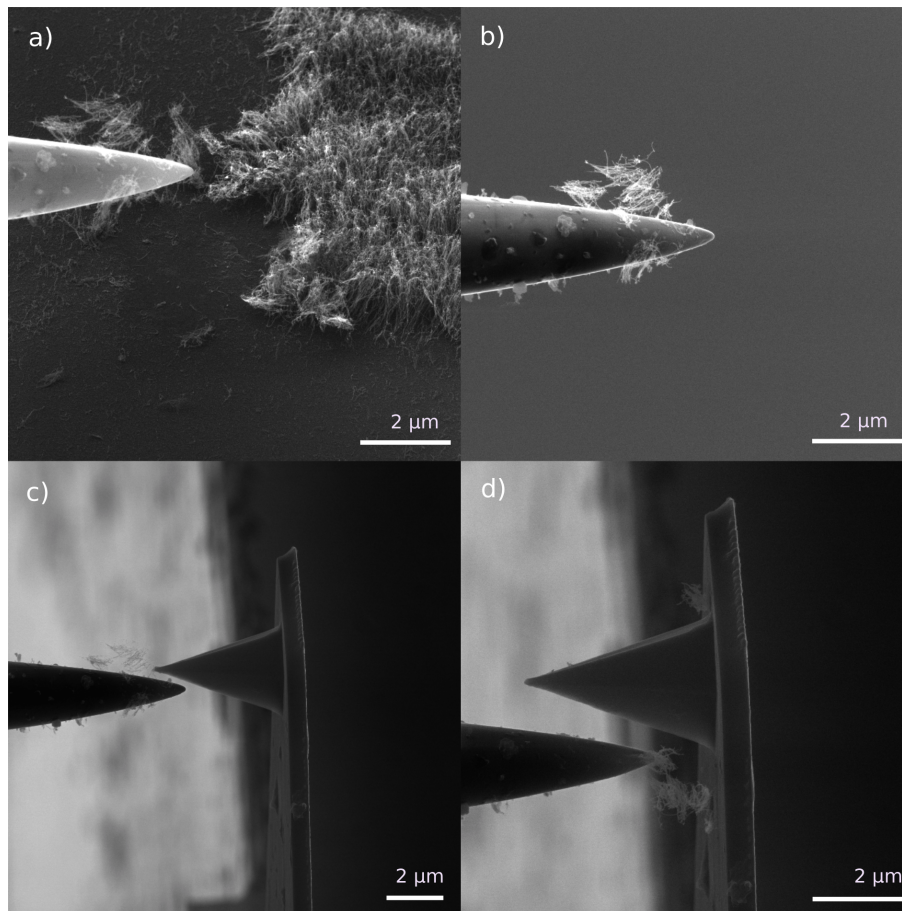


Obrázek 6.12: Pokus o nabrání DWCNT ze vzorku J, a) počáteční směs MWCNT a DWCNT, b) přiskakování MWCNT na hrot nanomanipulátoru, c) výsledný stav hrotu nanomanipulátoru.

Na povrchu vzorku K je díky depozici uhlíkových nanotrubiček metodou CVD hustý koberec CNT. Nabrali jsme z něj trs trubiček (obr. 6.13). Hrot nanomanipulátoru lámal trubičky rostoucí kolmo k povrchu některé z nich se následně přichytily. Chuchvalec trubiček jsme se pokusili předat na hrot K2D1H1. Bohužel ten se přesunul ze špičky hrotu (obr. 6.13 c)) a ani při následných pokusech o jeho přenos se nám nepodařilo chuchvalec dostat do vhodné polohy.

Na vzorku L jsme využili toho, že trubičky jsou na substrátu z dlouhých tyček GDL a místy vyčnívají do prostoru (obr. 6.14 a)). Pro jejich nabrání jsme si vždy zvolili místo tak, aby byl zleva umožněn přístup hrotu nanomanipulátoru z prázdného prostoru. Trubičku jsme pak mohli pohodlně nabrat za záhyb a vytáhnout ze spleti. Někdy byla trubička příliš dlouhá a praskla dříve, než se vymotala (obr. 6.14 b))

Pokusili jsme se modifikovat hrot K2D1H1. Zkroucenou trubičku se nám nepodařilo narovnat, tak jsme ji přichytili platinou v pozici smyčky elektronovou depozicí, 1 min, 30 kV. Oddálením nanomanipulátoru jsme jeden konec smyčky odtrhli, ten měl vhodnou pozici, délku, průměr (50 ± 10) nm, a tak jsme ho zvolili za námi chtěný na hrotu pro AFM. Druhý dlouhý konec jsme odřezávali pomocí FIB (A5, polish rectangle). V důsledku působení FIB se zvlnil nejen přerézáný konec, ale i vedlejší, námi chtěný konec (obr. 6.14 d)). Ve snaze narovnat ho působením přitažlivosti hrotu nanomanipulátoru jsme celou trubičku shodili z hrotu.



Obrázek 6.13: Pokus o modifikaci hrotu pomocí CNT ze vzorku K, a) odlomení CNT hrotem nanomanipulátoru, b) zachycený chuchvalec, c) a d) manipulace mezi hroty.

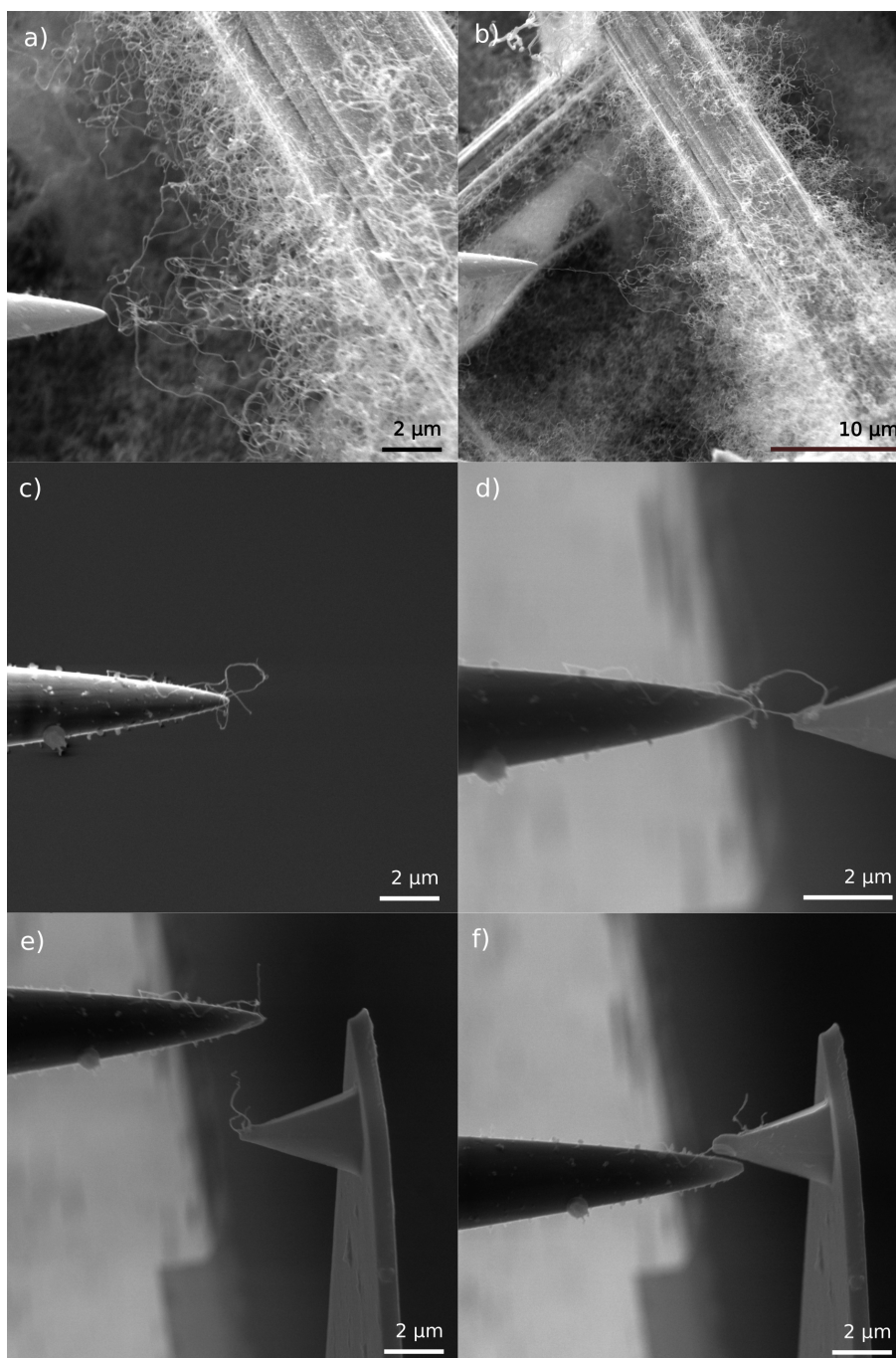
Na hrotu nanomanipulátoru zůstala ještě jedna část CNT, jejíž konec jsme přiblížili k hrotu pro AFM a pokusili se ho přichytit platinou (obr.6.14 e)). Potíž byla v tom, že hrot nanomanipulátoru byl tentokrát velmi blízko oblasti depozice a byl na něj též nadeponován materiál. Při snaze o odtržení se trubička, druhým koncem patrně přideponovaná k hrotu nanomanipulátoru, zcela odtrhla od hrotu pro AFM.

Úpravu jsme zopakovali a podařilo se nám nabrat i méně zakroucenou CNT, nejspíš by tato cesta mohla vést k úspěšnému přichycení CNT na hrot (z technických důvodů jsme úpravu nedokončili). Na vzorku L jsou však CNT velmi vlnité a pochybujeme o jejich stabilitě při skenování v AFM. Raději jsme tedy hledali cestu, jak hrot modifikovat pomocí tenčích a rovnějších DWCNT.

6.1.6 Úprava hrotu pomocí DWCNT z nanomanipulátoru

Po problémech s vyzdvihováním CNT ze substrátů jsme se rozhodli zkusit postup popsany v článku [?]. Jako zdroj CNT je zde použit speciálně upravený hrot nanomanipulátoru, na kterém je uhlíkovou páskou připevněn kus tzv. Bucky Paper – papíru z uhlíkových nanotrubiček, ze kterého trčí trubičky CNT.

Špičku hrotu nanomanipulátoru jsme oblepili uhlíkovou obojstranně lepící páskou, která se normálně využívá na přichycení vzorků na držáček pro SEM,

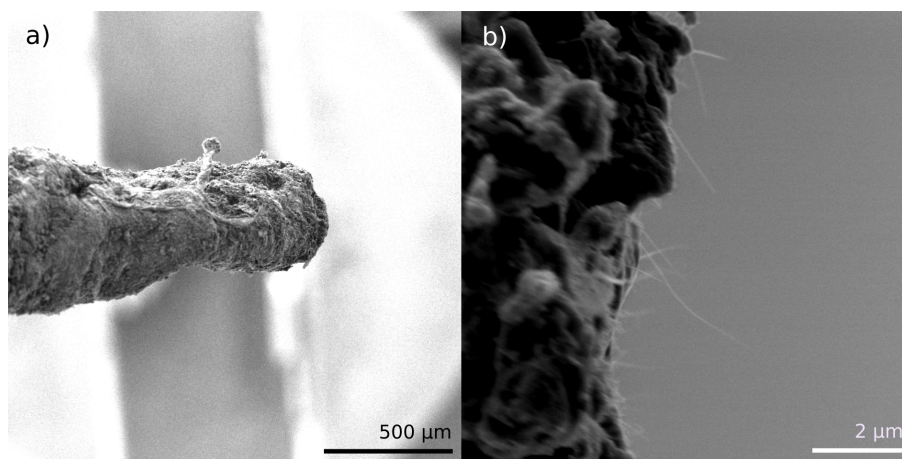


Obrázek 6.14: Pokus o modifikaci hrotu pomocí CNT ze vzorku L.

jelikož páska je dobře vodivá. Takto upravenou špičku jsme jemně vyváleli v prášku DWCNT a následně ji oklepali, aby na špičce zbylo co nejméně uchyce-
ných DWCNT.

Na obr. 6.15 vidíme námi připravený hrot zobrazený v SEM. Skutečně se na jeho špičce vyskytují místy samostané DWCNT mířící do prostoru, čehož chceme využít pro jejich přichycení na hrot pro AFM. Popíšeme zde postup úpravy několika hrotů pro AFM pomocí takto upraveného hrotu nanomanipulátoru a efekty při tom pozorované.

Při manipulaci musíme být obezřetnější než obvykle, jelikož celkový rozměr špičky hrotu nanomanipulátoru se ze 100 nm zvětšil na zhruba 400 μm, musíme



Obrázek 6.15: a) Modifikovaný hrot nanomanipulátoru oblepený uhlíkovou samo-lepicí páskou, b) detail DWCNT na špičce hrotu.

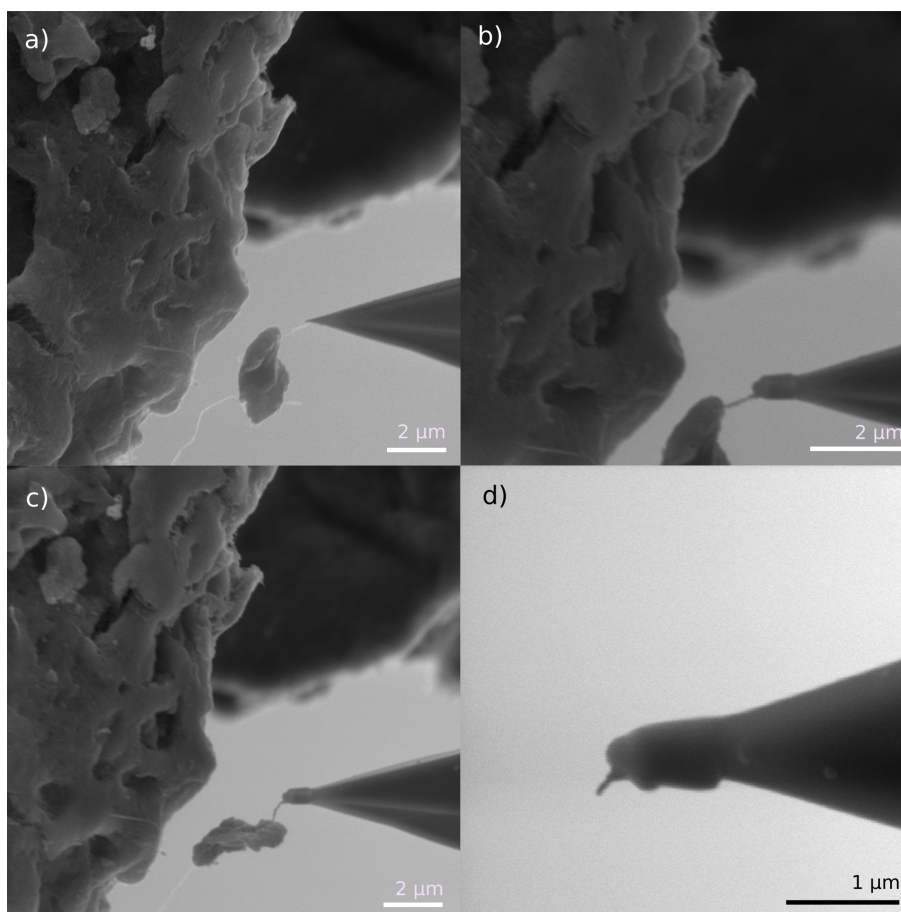
tedy dát pozor, abychom nenarazili do ramének hrotů pro AFM na držáku. V tom z výhodou využijeme hroty z krabičky 3, které jsou pouze 2 na držáku jsou ve větší vzdálenosti (obr. 6.1 c)). Dalším problémem je přiblížení trysek GIS při depozici materiálu na hrot, vždy musíme hlídat jejich pozici při přibližování k hrotu nanomanipulátoru.

Prvním pokusným hrotem pro úpravu byl obdélníkový hrot K1D10H5, úzké raménko se v tomto případě taktéž hodí pro dostupnost špičky pro CNT na nanomanipulátoru. Na hrot se nám podařilo přichytit CNT, která visela s kusem špíny v prostoru (obr. 6.16 a)). Díky tomuto kusu se dobře pozoruje pohyb CNT i při vyšší skenovací rychlosti. Trubička byla přichycena elektronovou depozicí Pt. Jak si můžeme všimnout na obr.6.16 a) a b), po depozici platinové nálepky na špičku hrotu zbytek i celá CNT. To může být žádoucí pro její stabilitu, avšak je to nežádoucí pro její poloměr křivosti, který určuje rozlišení v AFM.

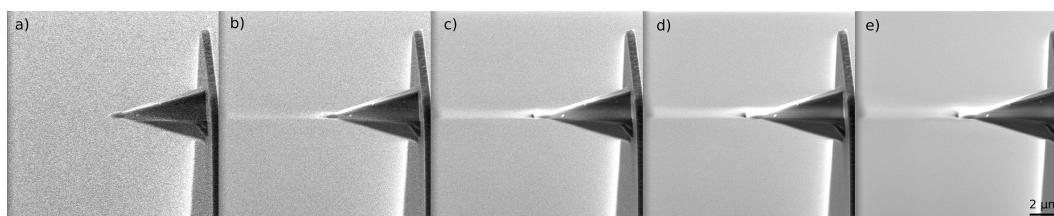
Obtížný úkol nastal ve chvíli, kdy jsme chtěli trubičku odříznout od zbytku špíny. Použili jsme k tomu FIB s aperturou A5, nejprve útvar úsečky po 2 s, ale trubička se pouze ohnula (obr. 6.16 c)). Následně jsme zkusili odprášit celý obdélník postupně ze strany špíny, ale i to vedlo pouze k překrucování špíny na provázku z CNT. Nakonec jsme tedy zkusili odtržení trubičky vzdálením hrotu nanomanipulátoru. Chvilí se trubičky napínaly, posléze praskly tak, že na hrotu zůstal pouze nepatrný zbytek CNT pod nevýhodným úhlem, měl délku (200 ± 30) nm a průměr (50 ± 10) nm.

Dále jsme upravovali vedlejší hrot K1D10H1, hrot byl ještě relativně ostrý. Pozorovali jsme na něm zajímavý efekt, který vypadá jako emise elektronů ze špičky (projevuje se zesvětlením pruhu vystupujícího ze špičky). Tento efekt se více projevuje při nižší rychlosti skenování, na obr. 6.17 vidíme závislost tohoto efektu na skenovací rychlosti.

Při přibližování hrotu k trubičkám na nanomanipulátoru pozorujeme další, možná související efekt. Hrot pro AFM se při přiblížení zvláště rozvibruje (obr. 6.18) a to až do chvíle, než získá kontakt s povrchem nanomanipulátoru či trubičkou na něj napojenou. Toto pozorujeme jak u ostrých hrotů pro AFM, tak u hrotů již otupělých depozicí Si z předchozích úprav. Nejspíš mezi hroty funguje elektrostatická přitažlivost, hrot pro AFM se v některých případech ohnul k



Obrázek 6.16: Úprava hrotu K1D10H5 pomocí modifikovaného nanomanipulátoru, a) samovolné přichycení CNT, b) depozice Pt, c) po pokusu o přerézání FIB, d) po odtržení.

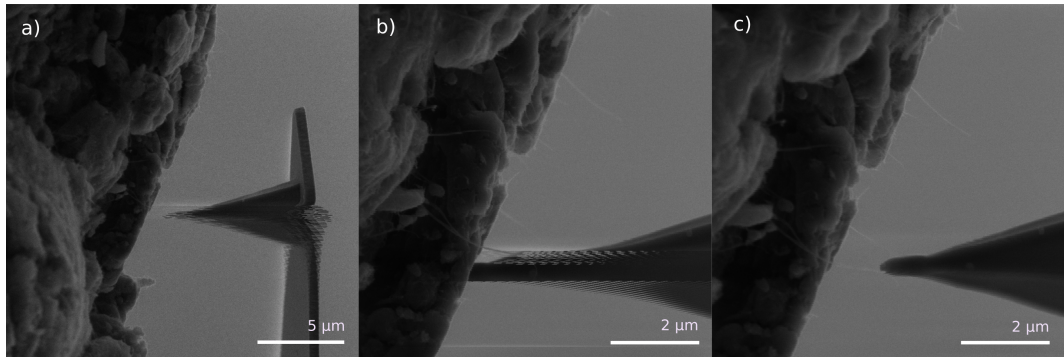


Obrázek 6.17: Závislost efektu u hrotu AFM na skenovací rychlosti, a)– e) odpovídají rychlostem 1–5.

povrch nanomanipulátoru a v kontaktu přestal obraz zrnit. Efekt přitažlivosti se projevil zejména při pomalejším skenování (rychlost 3 a více). Podobné rozřešení obrazu jsme pozorovali i na obrázcích v článku [?].

Musíme tedy při práci volit kompromis mezi potřebou rychlého skenování pro omezení efektů a výhodou pomalého skenování pro zobrazování tenkých CNT. Proto budou některé následující obrázky zrnitější a méně kontrastní. Upravili jsme je v programu Inkscape (změna jasu a kontrastu).

Na obr. 6.19 vidíme s menším přiblížením počátek úpravy hrotu K1D10H1, velikost hrotu nanomanipulátoru je srovnatelná s mezerami mezi raménky na držáku K1D10, proto musíme být obezřetní.

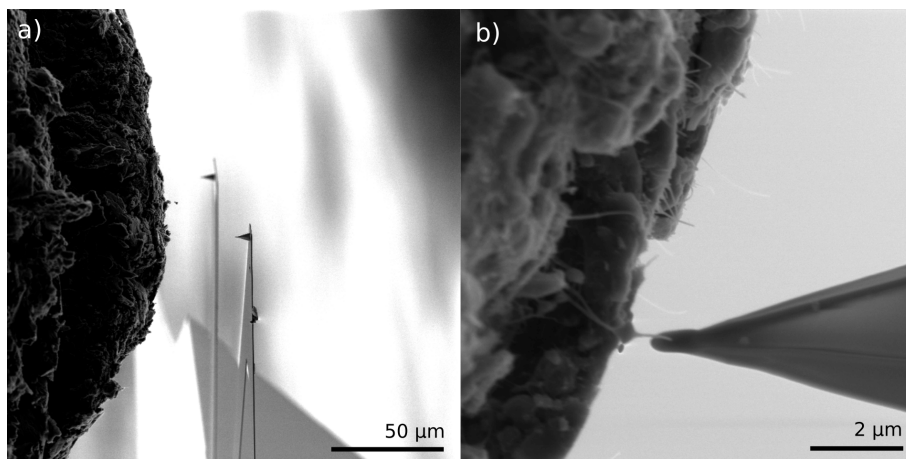


Obrázek 6.18: a) Efekt roztřesení hrotu pro AFM K1D10H1 vlivem blízkosti hrotu nanomanipulátoru, b) detail, c) po kontaktování CNT efekt mizí.

Rozhodli jsme se protentokrát použít k depozici nálepky křemík, jelikož se ve srovnání s CNT dobře odprašuje, mohli bychom tedy nadeponovat silnější vrstvu na hrot a drobně nechat obalit i trubičku a pak hrot případně očistit. Tryska křemíku je však v GIS na nevýhodné pozici, a tak je depozice pomalá a vrstva slabá.

Po první neúspěšné depozici a odtržení CNT (odtrhla se celá) jsme se rozhodli zkusit využít vodního prekursoru, jako je to popsáno v [23]. Použili jsme elektronový svazek skenující po přímce za přítomnosti vodního prekursoru, ale bez výsledku. Následně jsme zvolili obdélník a hloubku řezu $1\ \mu\text{m}$, na obr.6.19 b) je vidět výsledek. Trubička se působením elektronového svazku nepřerežala, naopak zbytněla a v místech zvoleného obdélníku se objevil plochý útvar.

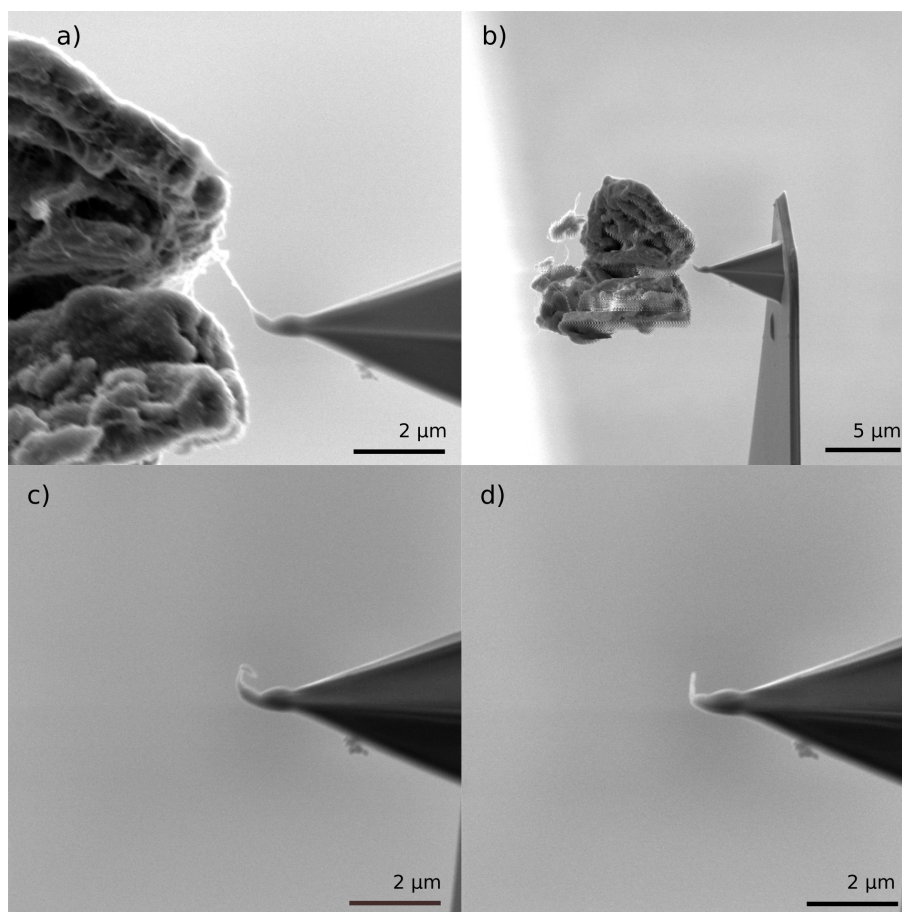
Dále jsme se snažili silněji přichytit jinou CNT křemíkem. To se nám podařilo, avšak při pokusu o odtržení CNT se na hrot přichytil velký kus špíny, trubičky byla ulomena a hrot silně znečištěn.



Obrázek 6.19: a) Pohled na modifikovaný hrot nanomanipulátoru v blízkosti hrotů pro AFM K1D10H1 a H5, b) zkouška řezání elektronovým svazkem s vodním prekuzorem.

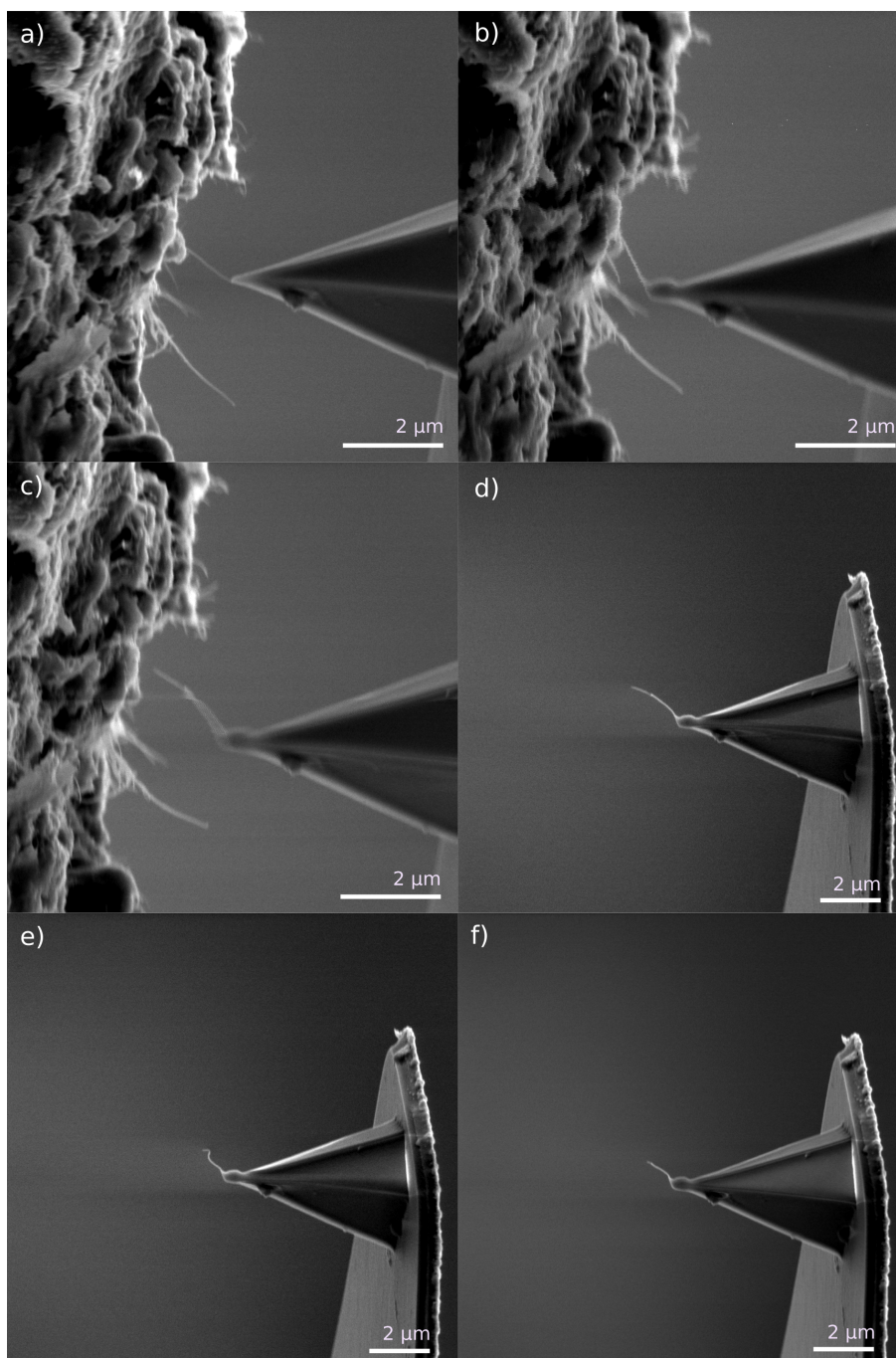
Pro úpravu hrotu K3D2H2 jsme využili stejné vize s křemíkovou depozicí, jako pro nepovedený hrot K1D10H1. Hrot i s přideponovanou CNT vidíme na obr.6.20 V tomto případě byla CNT v zákrytu pro FIB, a tak jsme zvolili opět pokus s odtržením. Bohužel, jak jsme následně zjistili, byla CNT připevněna na

velkém kusu špíny, který jsme odtrhli též. Podařilo se nám ho ale připevnit zpět na hrot nanomanipulátoru a na hrotu K3D2H2 zbyl podivný útvar (viz obr. 6.20 c)). Využili jsme toho, že depozice Si byla rozsáhlá a pod křemíkem se vyskytovala ještě část CNT. Pomocí FIB, A5, útvar polish rectangle jsme postupně odprašovali materiál směrem od špičky k hrotu. Celý proces jsme pozorovali v SEM, abychom ho mohli včas zastavit. Podařilo se nám dle plánu odstranit křemík z oblasti špičky, odprášili jsme přitom jen část CNT. Bohužel má CNT na špičce nezdařilou polohu - kolmou ke zbylému hrotu pro AFM (obr. 6.20 d)).



Obrázek 6.20: Úprava hrotu K3D2H2, a) depozice křemíku, b) pokus o odtržení, špína na hrotu, c) špička hrotu po odtržení špíny, d) špička hrotu po čištění FIB.

Za nejzdařilejší úpravu považujeme modifikaci hrotu K3D8H1 (obr. 6.21). Na hrot jsme přichytili trubičku depozicí platiny (kvůli bezpečnější poloze trysky GIS vůči hrotu nanomanipulátoru). V plánu bylo použít tentokrát k oddělení CNT od nanomanipulátoru větší aperturu – A6 a proces bedlivě pozorovat v SEM. CNT ale byla pro FIB v zákrytu. Proces odtržení se tentokrát povedl, na hrotu ulpěla trubička a nejspíš se na ni přilepila ještě jedna další, jak vidíme na obr. 6.21 c). Trubička byla příliš dlouhá pro použití v AFM, nejspíš by se brzy ulomila. Proto jsme ji zkrátali použitím FIB, A6, polishing rectangle, děj jsme sledovali v SEM. Tyčinka se při zkracování kroutila (obr. 6.21 e)), ale vždy stačil jeden zobrazovací sken FIB na celou oblast, aby se opět narovнала. Ve finálním stavu bylo na hrotu trubička délky (900 ± 50) nm a průměrem (30 ± 10) nm. Hrot jsme testovali v AFM na kalibračním vzorku 2.

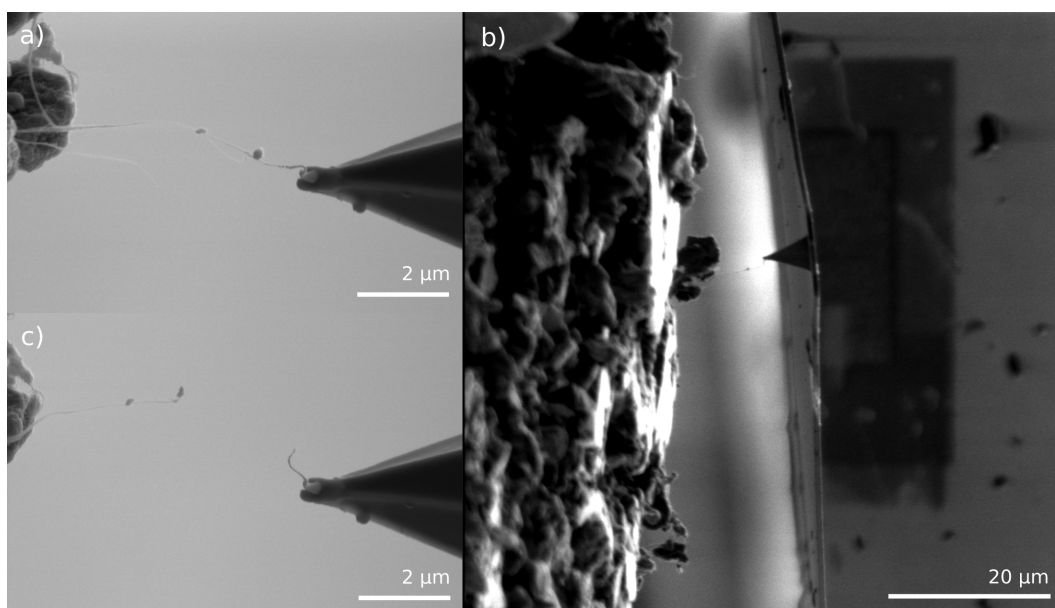


Obrázek 6.21: Úprava hrotu K3D8H1, a) samovolné přichycení CNT, b) depozice platiny, c) odtržení CNT, d) hrot s CNT e) zkracování pomocí FIB, f) finální hrot.

Během předchozí úpravy jsme zjistili, že pro lepší zobrazení pozice trubičky a hrotu pro AFM, když se k sobě přibližují, je vhodné použít skenování SEM ve čtvercovém výřezu obrazu, které nabízí dostatečně rychlý, ale méně zašuměný obraz v naší zvolené oblasti. Lépe tak vidíme, zda je trubička před či za hrotem a jakou délkou je zhruba uchycena na hrot a můžeme lépe reagovat při pohybu nanomanipulátoru.

Oddělení CNT od hrotu nanomanipulátoru pomocí FIB (A6, 30 kV) jsme si vyzkoušeli na hrotu K3D9H1. Na obr. 6.22 vidíme přichycenou CNT na hrotu

pro AFM z pohledu SEM i FIB. Obvykle používanou aperturou A5 není možné na hrotu vidět trubičku pomocí FIB. Apertura A6 je lépe zaostřitelná, ale také více destruktivní, což pozorujeme na chování trubiček v okolí, které se kroutí a zkracují při zobrazování FIB. Přerézání trubičky bylo úspěšné, avšak její pozice na hrotu je opět nevyhovující, což je dáno stočením trubičky již v průběhu depozice platinové nálepky. Stočenou trubičku je možno rovnat opět jednotlivými skeny FIB, avšak do pozice kolmé k hrotu AFM. Z této úpravy můžeme alespoň soudit, že FIB s aperturou A6 je skutečně vhodným nástrojem pro odřezávání DWCNT.



Obrázek 6.22: Odřezávání trubičky pomocí FIB s aperturou A6, a) pohled v SEM před, b) pohled ve FIB před, c) pohled v SEM po přerézání.

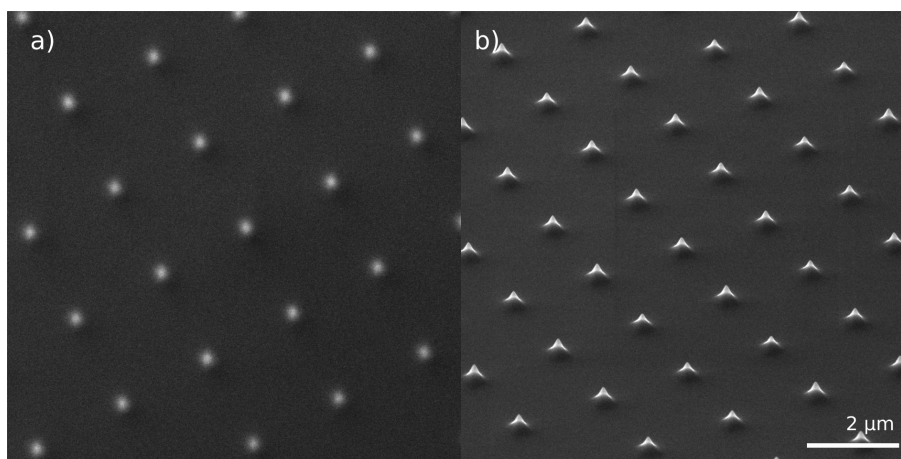
6.2 Charakterizace hrotů v AFM

Pro charakterizaci hrotů v AFM byly pořízeny dva kalibrační vzorky, jejichž snímky ze SEM vidíme na obr. 6.23 a 6.24. První z nich (od firmy NT-MDT, Test Grating TGT1) bylo periodické pole hrotů na křemíkové podložce. Hroty měly maximální poloměr křivosti 10 nm, vrcholový úhel 50° , byly 300 nm – 700 nm vysoké a tvořili čtvercovou centrovanou síť o hraně $3 \mu\text{m}$.

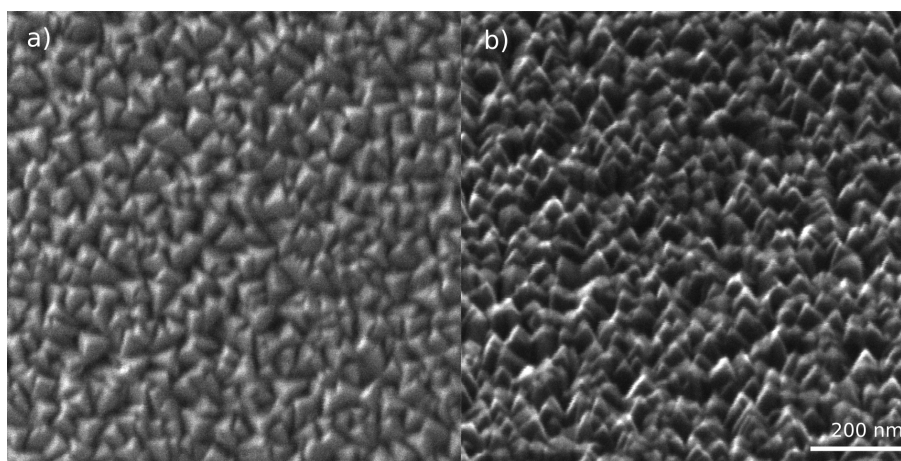
Druhý kalibrační vzorek (obr. 6.24) od firmy Mirkomash (kód produktu AGF1830-2) je složen z mnoha pyramidálních nanostruktur. Jejich výška je menší (50-150 nm), jejich rozdělení není pravidelné a jsou velice hustě uspořádány. Maximální poloměr křivosti špičky je 5 nm. Tyto struktury se hodí pro jemnější charakterizaci hrotu.

Použili jsme jednoduchý model výpočtu poloměru křivosti hrotu R pomocí měření průměru špiček D na profilu AFM obrazu, který je znázorněn na obr. 6.25. Zakládá se na znalosti poloměru křivosti hrotů na vzorku r , kterou udává výrobce. Dle geometrie tedy dostáváme vztah:

$$R = \frac{1}{2} (D - 2r) \quad (6.1)$$



Obrázek 6.23: Kalibrační vzorek č. 1, zobrazeno v SEM, 30 keV, zorné pole $10\ \mu\text{m}$, a) pohled shora, b) náklon 55° .



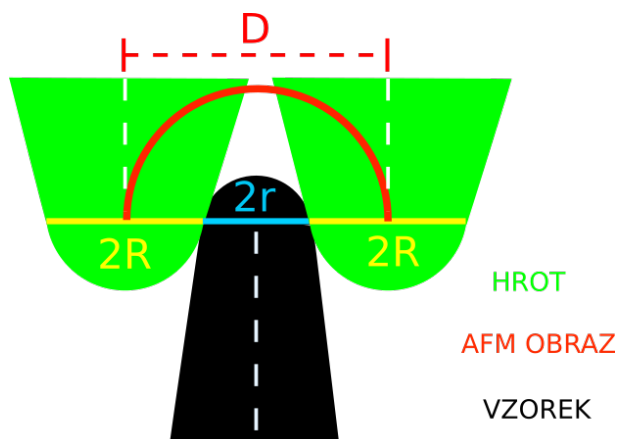
Obrázek 6.24: Kalibrační vzorek č. 2, zobrazeno v SEM, 30 keV, zorné pole $1\ \mu\text{m}$, a) pohled shora, b) náklon 55° .

Tento model je značně zjednodušený, neboť předpokládáme kulovitý tvar špiček a nulový náklon hrotu, pro přehledové účely však postačí.

Co se týče zjišťování vrcholového úhle hrotu, to je technicky možné pouze tehdy, kdy je tento úhel větší, než je vrcholový úhly námi používaného kalibračního útvaru. V případě CNT to nenastává, můžeme zjistit pouze náklon trubičky vzhledem k povrchu vzorku.

Učinili jsme měření AFM na obou kalibračních vzorcích pomocí ostrých komerčních hrotů, abychom s nimi následně mohli porovnávat námi upravené hroty (obr. 6.26, 6.27). Na první vzorek byl použit běžný křemíkový hrot od firmy Bruker, jeho nominální poloměr křivosti nebylo možné dohledat, jelikož se jednalo o starší edici. Na kalibrační vzorek 2 byl použit ostrý křemíkový hrot na nitrídovém raménku od firmy Bruker, který byl určen speciálně pro mód ScanAsyst v kapalinách a jeho udávaný poloměr křivosti je 2 nm, maximální pak 12 nm.

Z profilů kalibračních obrázků je obtížné určit poloměr křivosti jednotlivých hrotů s dobrou přesností, neboť jsou špičky velice úzké. Úváděné chyby jsou statistické z měření několika průměrů špiček D z různých profilů. Průměr z 5 měření průměru špičky byl pro první hrot (obr. 6.26) (52 ± 6) nm a pro druhý (11 ± 2) nm



Obrázek 6.25: Modelové schéma pro určení poloměru křivosti hrotů z AFM snímků

(obr. 6.27) . Pro první hrot je experimentálně zjištěný minimální poloměr křivosti (16 ± 3) nm a pro druhý hrot $(0,5 \pm 1)$ nm, což je velmi malá hodnota a je nepřesná vzhledem k odčítání blízkých čísel. Skutečná hodnota bude nejspíš větší, jelikož útvary na kalibračním vzorku mohly mít menší rozměr (deklarovaná je pouze maximální hodnota). Také je možné, že se vyskytla systematická chyba při odečítání průměrů z profilu.

6.3 Měření AFM upravenými hroty

K měření AFM jsme používali mód ScanAsyst, který nám dovoluje použít automatického nastavení parametrů. Zaznamenávali jsme obrázky velikosti 512×512 px.

Na prvním upraveném hrotu K1D4H3 s MWCNT jsme vyzkoušeli použít i Tapping mod. Bylo nutné vyhledat rezonanční frekvenci systému, která je obvykle uváděna na krabici, ale úpravou jsme ji mohli změnit. Nominální hodnota byla 38 kHz, námi zjištěna při kalibrační proceduře 26 kHz. Obraz pořízený pomocí Tapping módu byl ale velice zrnitý a přes špičky plný zákmitů, proto jsme přešli k módu ScanAsyst.

V módu ScaAsyst též zůstaly zákmity hrotu za špičkami na vzorku (záznam byl sbírán zprava doleva), to může být způsobeno přílišnou délkou a nestabilitou MWCNT na hrotu. Vyhladil se ale povrch vzorku mezi špičkami. Zákmity jsme se pokusili minimalizovat změnou některých parametrů přepnutím na jejich manuální úpravu. Obr. 6.28 byl pořízen skenovací rychlostí 0,5 Hz, silou 0,2V a zpětnovazebným ziskem 5,289.

Z profilů na obr. 6.28 jsme výše popsanou metodou (viz rovnice 6.1) dostali hodnotu poloměru křivosti konce trubičky (54 ± 5) nm, což odpovídá údaji získanému v SEM, kdy trubička měla v průměru (110 ± 10) nm.

Po zkrácení trubičky v SEM jsme učinili opětovné měření v modu ScanAsyst, obr. 6.29. Automatické parametry tentokrát vyhovovaly, rychlost 1 Hz, síla 0,3 V a zpětnovazebný zisk 25,20. Útvary jsou již bez zákmitů, považujeme tedy zkrácení trubičky za úspěšný tah. Její z profilu naměřený poloměr křivosti byl o něco menší,

než před zkrácením, a to (43 ± 4) nm. V SEM trubička měla průměr (100 ± 10) nm, pro AFM bylo tedy zúžení trubičky po zkrácení výraznější.

U profilu snímku 6.29 si můžeme všimnout, že není symetrický. Je to dáno tím, že je hrot i trubička pod náklonem, tudíž z levé strany odpovídá strmost profilu skutečnému útvaru na vzorku a z pravé strany úhlu náklonu trubičky (za předpokladu, že se sama nerozšiřuje).

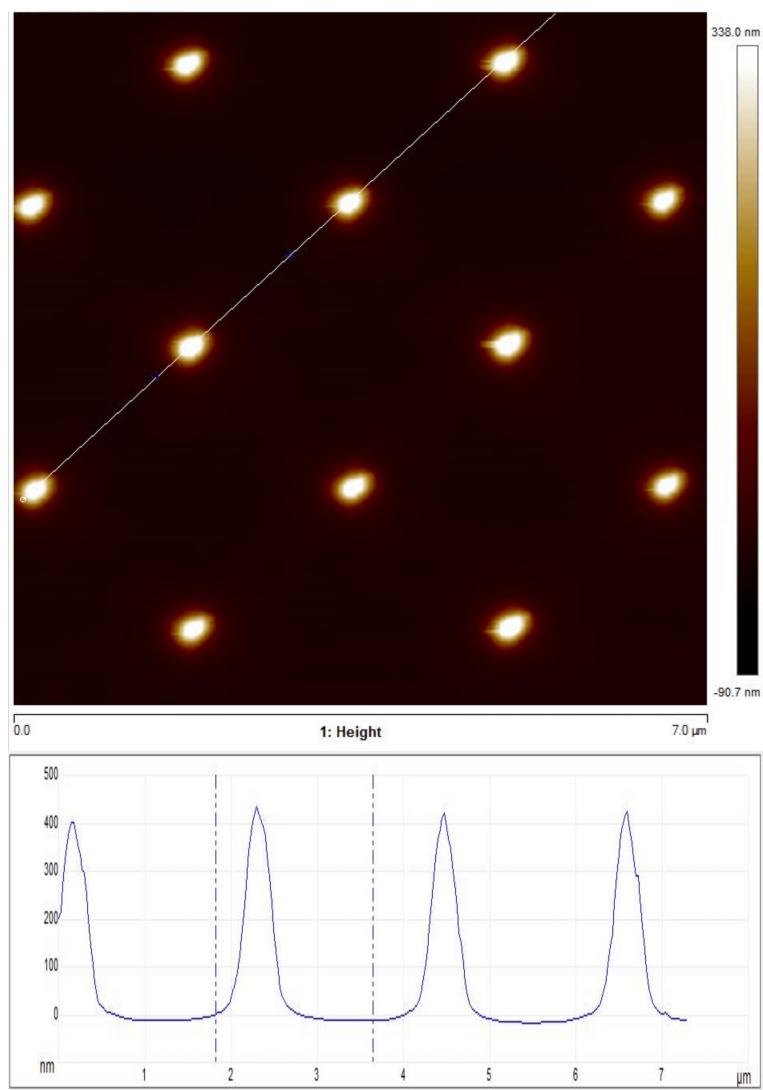
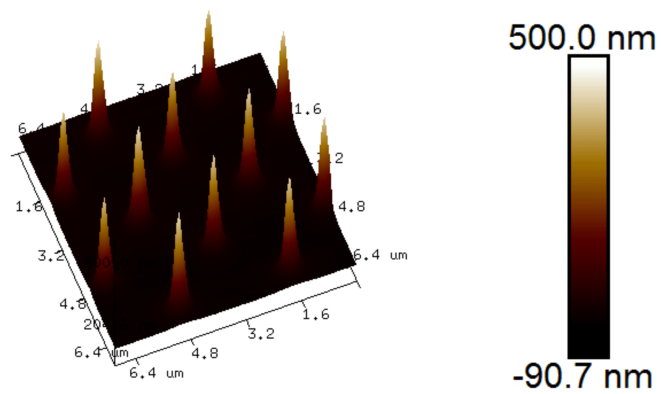
Další hrot K1D4H2 měl svazek DWCNT na špičce přichycený ve směru kolmém k raménku, takže jeho náklon byl způsoben pouze náklonem celého držáku a byl menší, než aby se to projevilo na obrazu. Nesymetrie, kterou vidíme na profilu na obr. 6.30 je s vybolením na opačné straně a vzhledem k následným zákmitům je nejspíš způsobená nestabilitou hrotu po přejezdu špičky.

Záznam měření AFM na obr. 6.30 byl pořízen s parametry: skenovací rychlost 0,5 Hz, síla 0,3 V. Naměřený poloměr křivosti byl (31 ± 5) nm, což odpovídá průměru špičky naměřené v SEM (60 ± 5) nm. Tento zatím nejtenčí hrot jsme chtěli použít i na zobrazení povrchu kalibračního vzorku č. 2, avšak v rané fázi skenování došlo k náhlé změně obrazu, ze které jsme usoudili, že se trubička ulomila, což potvrdilo následné přezkoumání v SEM.

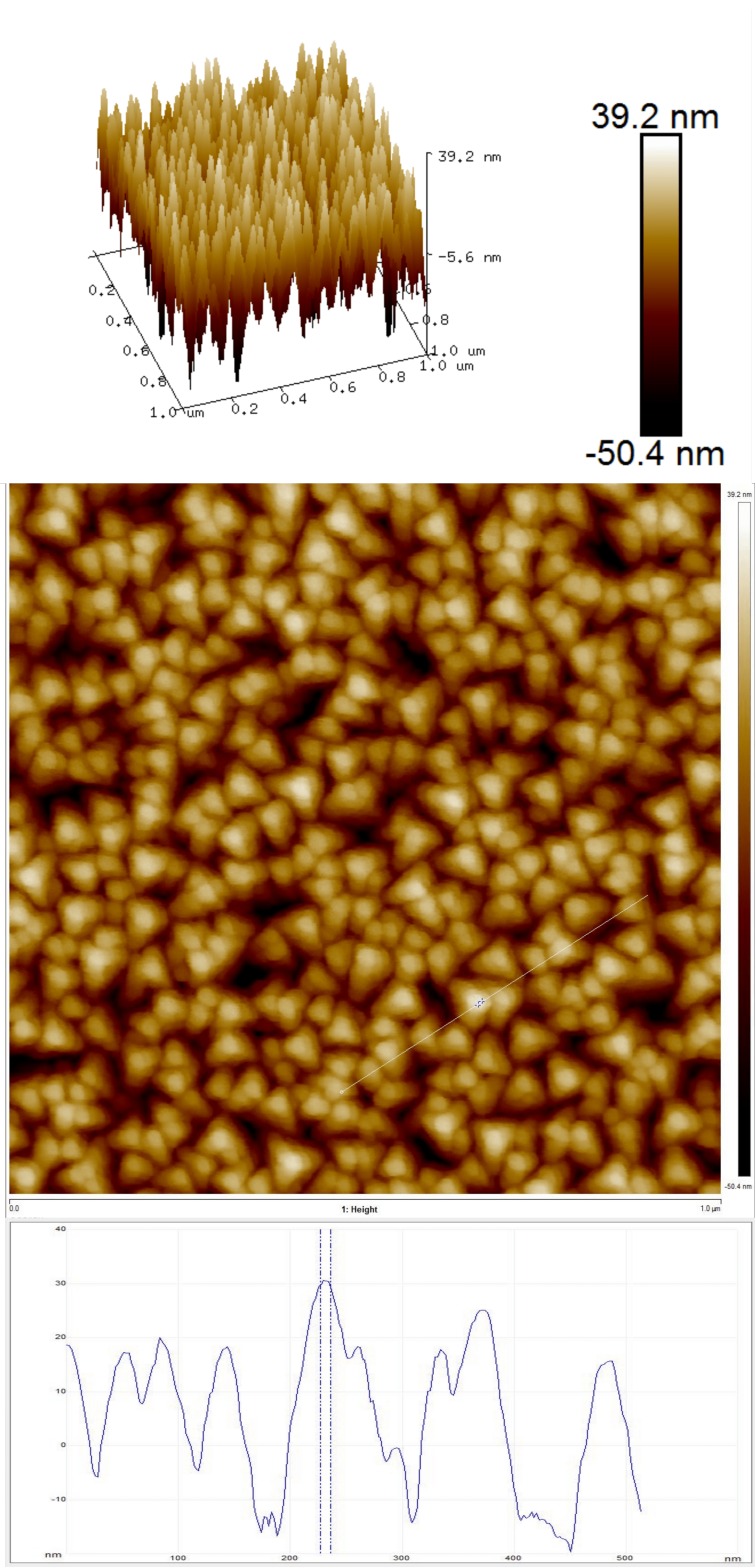
Upravený hrot K3D8H1 s DWCNT jsme vyzkoušeli rovnou na kalibračním vzorku č.2, jelikož DWCNT na jeho špičce byla tenká a mohla by být náchylná k ulomení na vysokých útvarech vzorku č. 1. Použité parametry byly rychlost skenování 1 Hz, síla 0,1 V a zpětnovazebný zisk 10-15.

Obraz při skenování hrotem K3D8H1 (obr. 6.31) nebyl tak dobrý, jako při použití komerčního hrotu. Byl zatížen zvláštním roztřesením, o kterém ale nemůžeme s jistotou říct, že se jedná o již pozorované zakmitávání, jelikož je obraz roztřesený z více stran (což může být dáno i blízkostí útvarů). Pyramidy na tomto snímku nemají trojúhelníkový vrchol, který by mít měly, což je nejspíš dáno oblým tvarem konce CNT a jejím poloměrem křivosti, který dle měření činil (8 ± 3) nm. Tato hodnota je menší než podle SEM, kde jsme průměr trubičky určili jako (30 ± 10) nm. Jak jsme již psali, nejspíš se jedná o několik spletených DWCNT (výrobce udává průměr DWCNT pod 5 nm) a je možné, že jsou zakončeny užší částí, navíc se rozměr CNT blížil k rozlišení mikroskopu SEM, což mohlo vést k určení jejího většího průměru.

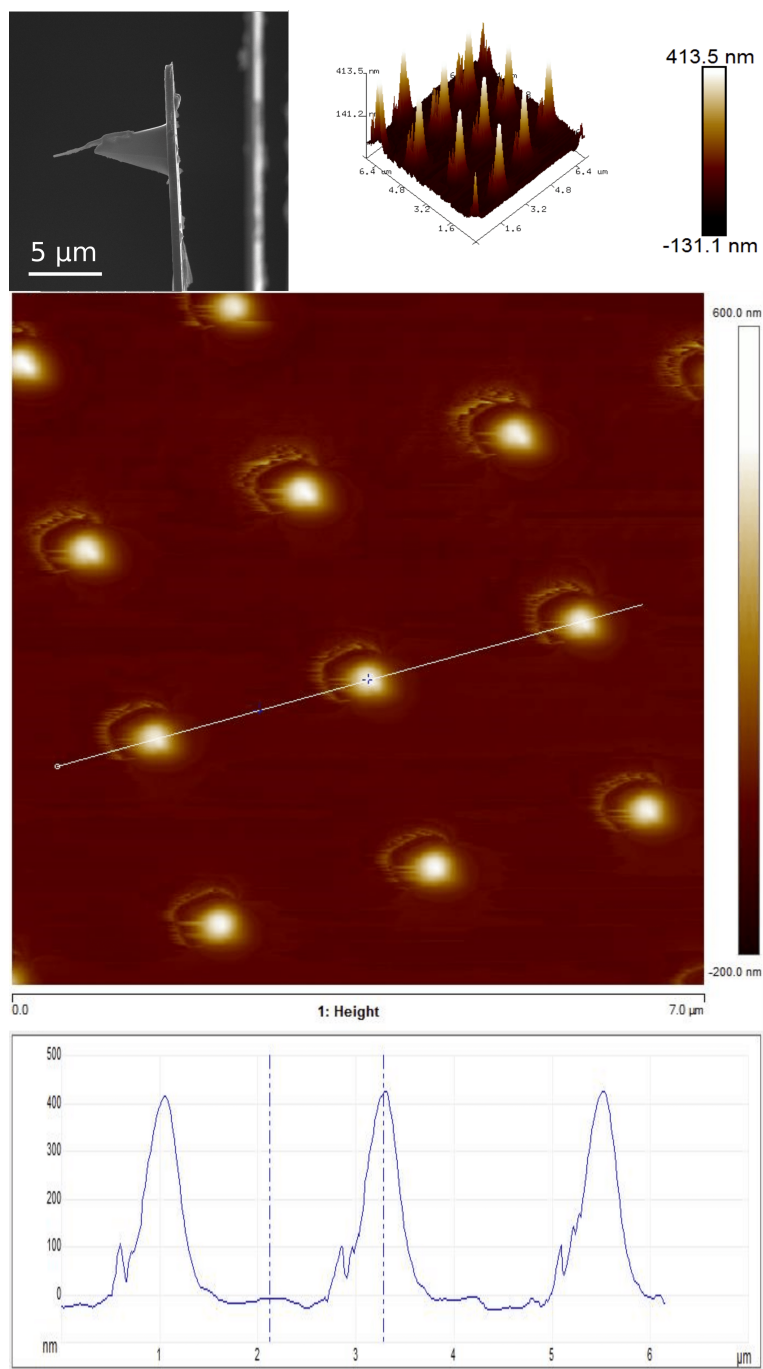
Pro zajímavost jsme provedli Měření AFM s hrotem K3D9H1, na kterém byla trubička zkroucená do kolmé polohy k hrotu. Použili jsme kalibrační vzorek č. 1 a jak jsme předpokládali, hrot se o pravidelné špičky na vzorku sám vyobrazil (obr. ??). Pokud si uvědomíme geometrii aparatury, špička raménka ve tvaru A míří doleva (v komoře mikroskopu i na obrazovce), tudíž stejně tak i trubička míří doleva. Na obrázku je tedy hrot vyobrazen zrcadlově. Změna útvarů v horní a spodní části je způsobena změnou síly přítlaku z 3 V na 4 V.



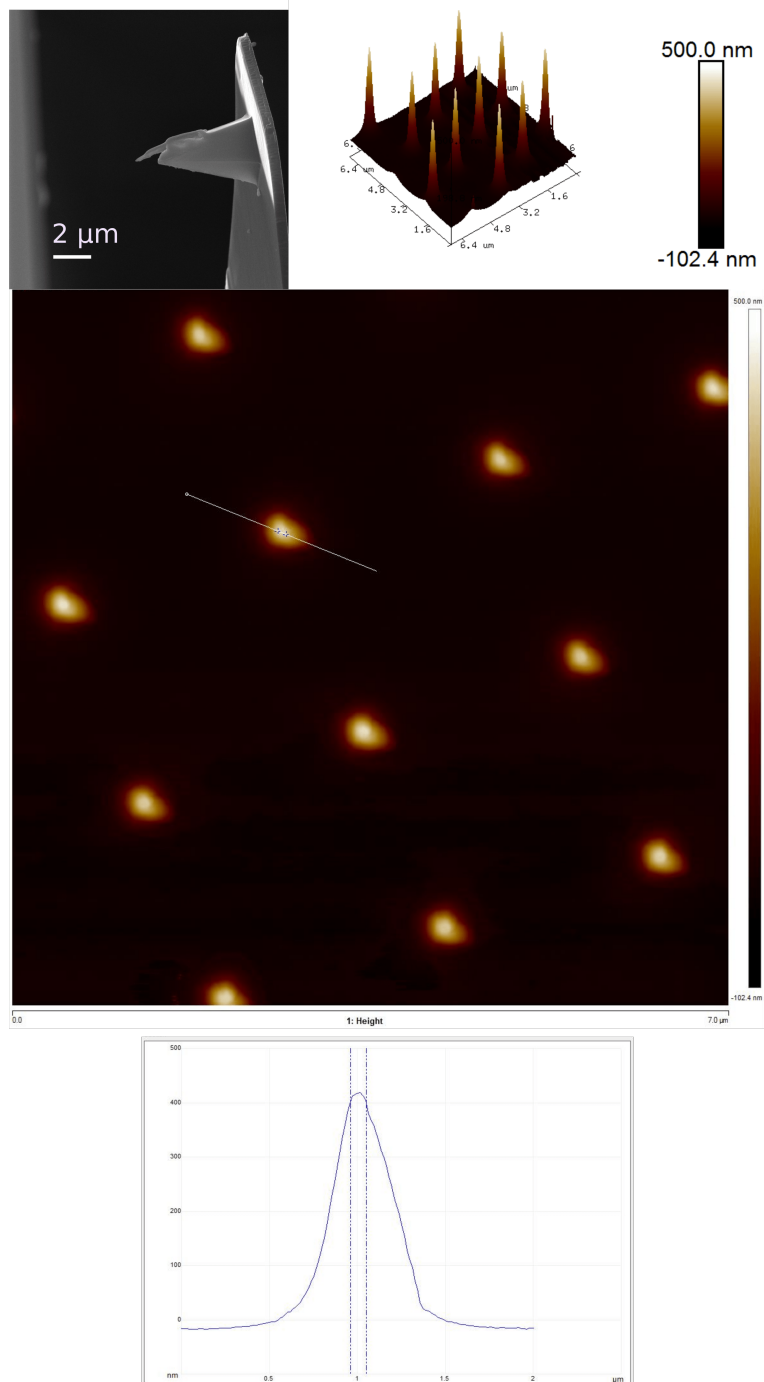
Obrázek 6.26: Měření AFM na kalibračním vzorku č. 1 komerčním hrotem, 3D a 2D topografická mapa, profil podél naznačené linie. Oblast skenování $7 \times 7 \mu\text{m}^2$.



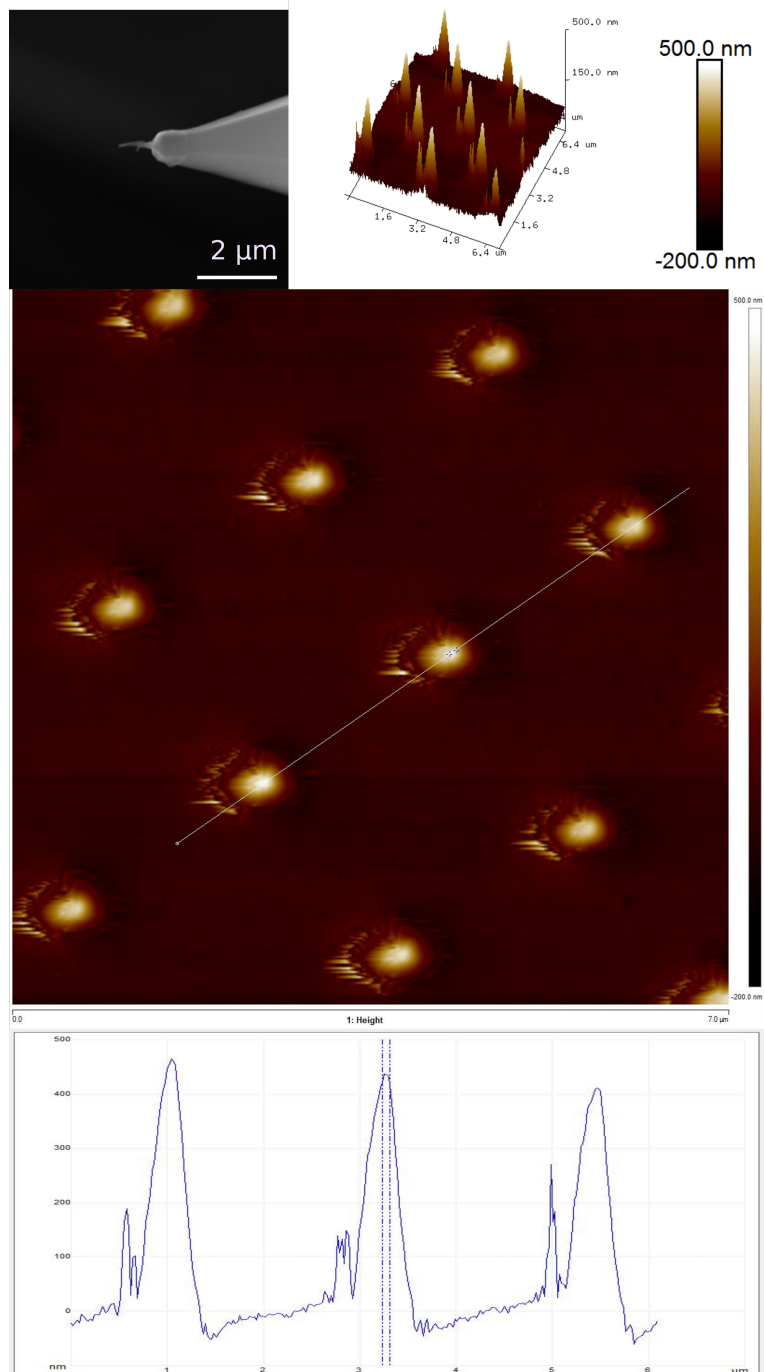
Obrázek 6.27: Měření AFM na kalibračním vzorku č. 2 komerčním hrotem, 3D a 2D topografická mapa, profil podél naznačené linie. Oblast skenování $1 \times 1 \mu\text{m}^2$.



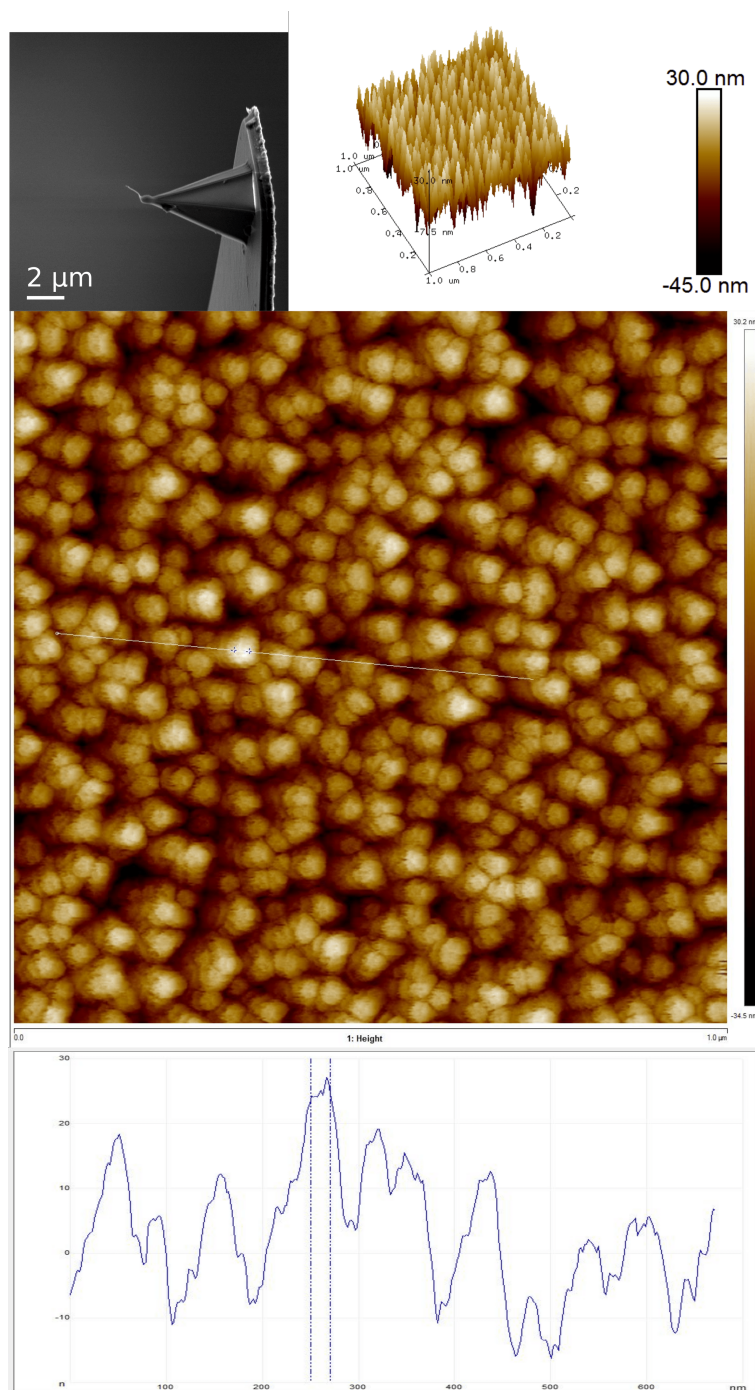
Obrázek 6.28: Měření AFM na kalibračním vzorku č. 1 hrotem K1D4H3 s MWCNT na špičce, snímek hrotu z SEM, 3D a 2D topografická mapa, profil podél naznačené linie. Oblast skenování $7 \times 7 \mu\text{m}^2$.



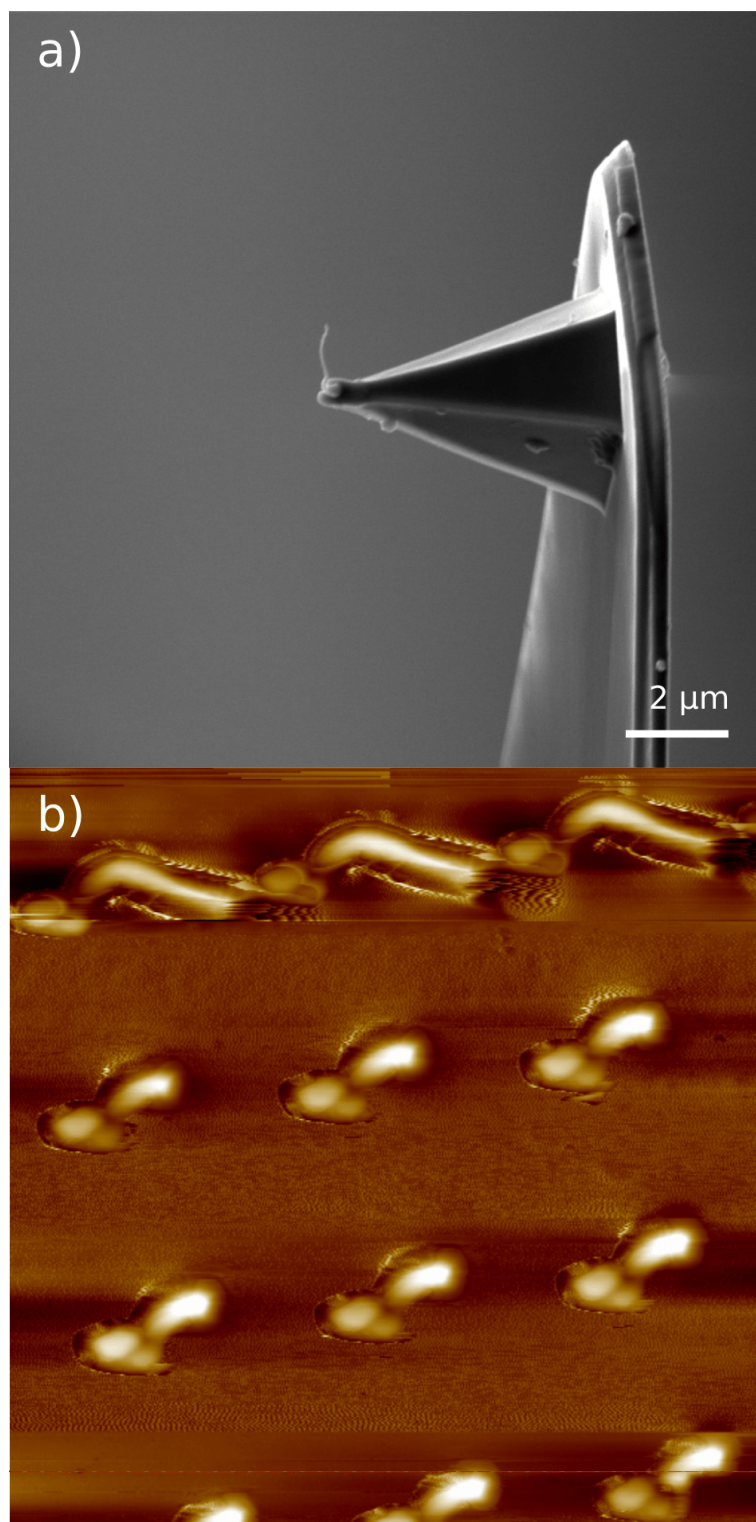
Obrázek 6.29: Měření AFM na kalibračním vzorku č. 1 hrotem K1D4H3 po zkrácení MWCNT, snímek hrotu z SEM, 3D a 2D topografická mapa, profil podél naznačené linie. Oblast skenování $7 \times 7 \mu\text{m}^2$.



Obrázek 6.30: Měření AFM na kalibračním vzorku č. 1 hrotem K1D4H2 s trsem DWCNT na špičce, snímek hrotu z SEM, 3D a 2D topografická mapa, profil podél naznačené linie. Oblast skenování $7 \times 7 \mu\text{m}^2$.



Obrázek 6.31: Měření AFM na kalibračním vzorku č. 2 hrotem K3D8H1 s DWCNT na špičce, snímek hrotu z SEM, 3D a 2D topografická mapa, profil podél naznačené linie. Oblast skenování $1 \times 1 \mu\text{m}^2$.



Obrázek 6.32: Měření AFM na kalibračním vzorku č. 1 hrotem K3D9H1 s DWCNT v nevhodné pozici, a) snímek hrotu z SEM, b) výřez z měření AFM, oblast skenování $7 \times 7 \mu\text{m}^2$.

Závěr

V práci jsme se zabývali modifikací použitých hrotů pro AFM. Využili jsme k tomu mikroskop LYRA, kde byl k dispozici SEM, FIB, GIS a nanomanipulátor. Hroty jsme testovali v mikroskopu AFM Veeco di Multimode V. Jejich charakterizace byla prováděna jak v SEM, tak rozbořením snímku AFM.

Na hroty pro AFM byly připojovány uhlíkové nanotrubičky. Byly použity mnohostěnné a dvojstěnné uhlíkové nanotrubičky, bylo použito několik postupů přípravy vzorků nesoucích CNT (příprava z roztoku s různými parametry, CVD, modifikovaný hrot nanomanipulátoru). Byly otestovány parametry elektronové depozice a iontového obrábění dále využívané v postupu modifikace hrotu.

Úspěšně jsme modifikovali hrot pomocí MWCNT, který měl tloušťku (110 ± 10) nm a po zkrácení z $3 \mu\text{m}$ na $1 \mu\text{m}$ se zúžil na (100 ± 10) nm (měřeno SEM). S takovýmto hrotem bylo možné provést stabilní měření AFM na kalibračním vzorku, ze kterého jsme následně určili poloměr křivosti špičky hrotu (43 ± 4) nm.

Pomocí DWCNT se nám podařilo modifikovat dva hroty: jeden nabráním trsu DWCNT ze substrátu, druhý pomocí připevnění CNT z modifikovaného nanomanipulátoru. Oba jsme vyzkoušeli v AFM a určili jsme jejich poloměry křivosti, které byly (31 ± 5) nm a (8 ± 3) nm. U obou se při měření v AFM vyskytovaly efekty značící nestabilitu (zákmity, roztřesení obrazu).

Naše postupy úprav byly dokumentovány převážně pomocí snímků SEM, někdy i FIB. Byly optimalizovány parametry jako energie elektronů, rychlost skenování, volba apertury FIB a další.

Nalezené postupy vedoucí k úpravám hrotů mají společný problém, a tím je nízká reproducibilita. Při jejich opakování nastávaly problémy v různých částech procesu: u modifikace pomocí MWCNT při přenosu trubičky na hrot pro AFM – často se uchytila v nevhodné poloze a při další manipulaci spadla; nabírání DWCNT ze shluků na substrátu byl čistě náhodný jev a málokdy byl zachycen vhodný útvar. Jako nejlepší postup hodnotíme přichycení trubičky z hrotu nanomanipulátoru, kdy problém nastal až při oddělování trubičky: při odtržení byla velká šance, že trubička ulpí na hrotu nanomanipulátoru, bylo-li možné použít svazek FIB, zůstala trubička na hrotu pro AFM mnohdy v nevhodné orientaci.

Možné vylepšení rozlišení AFM v důsledku modifikace hrotu CNT je limitováno průměrem použitých trubiček (v našem případě $1,3 - 5$ nm). K tomuto limitu jsme se nepříblížili, jelikož jsme v obou případech nabrali více splených trubiček a ty ještě zbytněly po depozici materiálu, kterými jsme je uchytili na hrotu pro AFM. Komerční hroty o poloměru křivosti 2 nm měly při zobrazování v AFM lepší rozlišení.

Seznam použité literatury

- [1] EGERTON, Ray F. *Physical Principles of Electron Microscopy*. Springer Science + Business Media, New York, USA, 2007. ISBN-13:978-0387-25800-0.
- [2] WITTKE, J.H. *Electron microanalysis core facility*. [online]. USA, 2016. [cit.17.7.2017] Dostupné na: http://nau.edu/CEFNS/Labs/Electron-Microprobe/GLG-510-Class-Notes/Signals/#type_of_signals
- [3] UGROŠÍK, B. *Elektronová a iontová optika*. Univerzita Karlova v Praze. Praha, 1982.
- [4] YAO, Nan. *Focused Ion Beam Systems. Basics and Applications*. Cambridge University Press, Cambridge, UK, 2007. ISBN-13:978-0-521-83199-4.
- [5] *Lyra*,. Focused Ion Beam Equipped Scanning Microscope, Instruction For Use. Tescan, Brno, Česká republika, 2009.
- [6] WIRTH, R. *Focused Ion Beam (FIB) combined with SEM and TEM: Advanced analytical tools for studies of chemical composition, microstructure and crystal structure in geomaterials on a nanometre scale*. Chemical Geology 261: 217–229, 2009.
- [7] GIANNUZZI, L.A. – STEVIE, F.A. *Introduction to Focused Ion Beams. Instrumentation, Theory, Techniques and Practise*. Springer Science + Business Media, Boston, USA, 2005. ISBN-13:0-387-23313-X.
- [8] BINNING, G. a kol. *Atomic Force Microscopy*. Physical Review Letters, 56: 930-933, 1986.
- [9] MIRONOV, V.L. *Fundamentals of Scanning probe microscopy*. The Russian Academy of Science, Nizhniy Novgorod, 2004.
- [10] *SPM Principles*. [online]. NT-MDT, Moskva, Rusko, 2009. [cit.9.7.2017] Dostupné na: <http://www.ntmdt.com/spm-principles>
- [11] *Bruker, webová dokumentace produktů*. [online]. [cit.13.7.2017] Dostupné na: <https://www.bruker.com/products/surface-and-dimensional-analysis/atomic-force-microscopes/modes/modes/imaging-modes.html>
- [12] KAEMMER, S.B. *Introduction to Bruker's ScanAsyst and PeakForce Tapping AFM Technology*. [online]. Bruker, USA, 2011. [cit.15.7.2017] Dostupné na: https://www.bruker.com/fileadmin/user_upload/8-PDF-Docs/SurfaceAnalysis/AFM/ApplicationNotes/Introduction_to_Brukers_ScanAsyst_and_PeakForce_Tapping_Atomic_Force_Microscopy_Technology_AFM_AN133.pdf
- [13] FLATER, E.E. a kol. *Towards easy and reliable AFM tip shape determination using blind tip reconstruction*. Ultramicroscopy 146: 130–143, 2014.

- [14] ZENG, Z. a kol. *A simple method for AFM tip characterization by polystyrene spheres*. Ultramicroscopy, 108: 975-980, 2008.
- [15] CAO, G. *Nanostructures and nanomaterials. Synthesis, Properties and applications*. Imperial College Press, London, UK, 2004. ISBN 1-86094-4159.
- [16] MERKOCI, A. a kol. *New materials for electrochemical sensing VI: Carbon nanotubes*. Trends in Analytical Chemistry, 24: 9, 2005
- [17] HORNKABER, D.J. *Thesis. Electronic structure of carbon nanotube systems measured with scanning tunneling microscopy*. [online] Department of Physics, University of Illinois at Urbana-Champaign, 2003. Dostupné na: <http://www.phy.princeton.edu/~yazdaniweb/dissertations/Hornbaker.pdf>
- [18] FIALA, R. *Diplomová práce. Studium nových anodových materiálů pro metanolové polymerní palivové články*. Matematicko-fyzikální fakulta, Univerzita Karlova v Praze, Praha, 2010.
- [19] FAHLBUSCH, S. a kol. *Nanomanipulation in a scanning electron microscope*. Journal of Materials Processing Technology 167: 371–382, 2005.
- [20] KRAJŇÁK, M. *Bakalářská práce. Příprava lamel pro transmisní elektronový mikroskop (TEM) pomocí fokusovaného iontového svazku (FIB)*. Matematicko-fyzikální fakulta, Univerzita Karlova v Praze, Praha, 2011.
- [21] *Application note. Nanomanipulation in the SEM: Theory and Practice*. Imina Technologies SA, Švýcarsko, 2016.
- [22] DENISYUK, A.I. a kol. *Electrostatic pick-and-place micro/nanomanipulation under the electron beam*. Nanotechnology, 24: 235705, 2013.
- [23] SLATTERY, A.D. a kol. *Efficient attachment of carbon nanotubes to conventional and high-frequency AFM probes enhanced by electron beam processes*. Nanotechnology, 24: 235705, 2013.
- [24] SLATTERY, A.D. a kol. *Carbon nanotube modified probes for stable and high sensitivity conductive atomic force microscopy*. Nanotechnology, 27: 475708, 2016.
- [25] LEE, J.H. a kol. *Fabrication of carbon nanotube AFM probes using the Langmuir–Blodgett technique*. Ultramicroscopy, 108: 1163–1167, 2008.
- [26] KOEHNE, J.E. a kol. *Using carbonnanotubeprobesforhigh-resolutionthree-dimensional imagingofcells*. Ultramicroscopy, 111: 1155–1162, 2011.
- [27] MENOZZI, C. a kol. *Focused ion beam-nanomachined probes for improved electric force microscopy*. Ultramicroscopy, 104: 220-225, 2005.
- [28] *MultiMode SPM Instruction Manual*. [online]. Veeco Instruments Inc., 2004. [cit.13.7.2017] Dostupné na: http://www.cigs.unimo.it/CigsDownloads/labs/AFM2/manuali_lettura/MultiMode_Manual_RevB.pdf

- [29] FAITOVÁ, H. *Bakalářská práce. Úprava hrotu pro AFM pomocí FIB/GIS v řádkovacím elektronovém mikroskopu.* Matematicko-fyzikální fakulta, Univerzita Karlova v Praze, Praha, 2015.
- [30] PENG, T. a kol. *Uniformly dispersion of carbon nanotube in aluminum powders by wet shake-mixing approach.* Ultramicroscopy, 284: 32-39, 2015.

Seznam obrázků

1.1	Typický tvar interakčního objemu, místa původů jednotlivých signálů [1]	5
1.2	Energetické spektrum detekovaných elektronů [2]	5
1.3	Schéma řezu unipotenciální elektrostatickou čočkou, analogie se světelnou optikou [3]	6
1.4	Schéma řezu magnetickou čočkou, vpravo s pólovými nastavci [3] .	7
1.5	Schéma tubusu řádkovacího elektronového mikroskopu [5]	8
2.1	Tubus iontového děla [5]	12
2.2	Zdroj iontů [4]	12
2.3	Princip depozice materiálu pomocí GIS [4]	14
3.1	Náčrt uspořádání AFM [9]	15
3.2	Silová křivka a rozsah oscilací v semikontaktním módu [9].	17
3.3	Dvouprůchodová technika v EFM [9].	18
3.4	Nákres konvoluce tvaru hrotu a vzorku při zobrazování v AFM a) ideálně ostrým hrotem b) tupým, rozdvojeným hrotem [13].	19
4.1	Nákres rozložené CNT do roviny [15]	21
4.2	Nákres stočené MW CNT [16]	22
4.3	Princip přichycení částice na hrot nanomanipulátoru pomocí elektrostatických sil [21]	24
4.4	Obraz buňky RBL v AFM s pomocí a) běžného hrotu, b) hrotu s CNT (měřítko odpovídá 5 μm) a náčrt profilu skenování [26]. . .	25
5.1	Mikroskop LYRA a jeho části a) vnější pohled, b)pohled do komory mikroskopu	26
5.2	Nákres uspořádání mikroskopu Lyra	27
5.3	Trysky GIS - rozložení prekurzorů [5]	30
5.4	Nanomanipulace v mikroskopu Lyra - souřadnice v závislosti na úhlu pohledu a) pohled zpředu do komory, b) pohled boční kamerou, c) pohled SEM, d) pohled FIB	30
5.5	Mikroskop Veeco Multimode V: a) nákres hlavy mikroskopu [28], b) pohled na vnější části (shora: kamera, hlava a tělo mikroskopu), c) pohled kamerou na oddálený, laserem zaměřeny hrot, d) pohled kamerou na hrot v kontaktu	32
6.1	Pohled v SEM na uspořádání ramének upravovaných hrotů pro AFM na držáku, a) krabička 1, b) krabička 2, c) krabička 3.	33
6.2	Připravené vzorky CNT, bližší popis v tabulce	35
6.3	Řezání MWCNT pomocí FIB, a) před zásahem, b)lineární řez s hloubkou 1 μm , c) 3 μm , d) 5 μm	37
6.4	Test parametrů elektronové depozice.	38
6.5	Postup modifikace hrotu pomocí MWCNT a) a b)nabráení CNT hrotem NM, c) a d)přeskok CNT na hrot pro AFM,e) a f) upevnění CNT depozicí platiny.	39
6.6	Zkrácení MWCNT na hrotu K1D4H3.	40

6.7	Přirozená poloha MWCNT na nepravidelném hrotu K1D1H3. . .	40
6.8	Snaha o přichycení DWCNT ze vzorku E na hrot nanomanipulátoru.	41
6.9	Modifikace hrotu K1D4H2 pomocí trsu DWCNT, a)nabrání na vzorku E, b)c) přesun na hrot pro AFM d) depozice platinového krytu, e) detail špičky, f) snímek z analýzy EDX.	42
6.10	Změna v astigmatismu zachycená na vzorku C při 7,5 kV urychlovacího napětí SEM, a) bez přítomnosti hrotu, b) s přítomností hrotu (vysoko a mimo obraz) c) po opětovném zaostření - pokus o nabrání trubičky z trsu	43
6.11	Pokus o nabrání DWCNT ze vzorku G, a) zkreslení obrazu v přítomnosti hrotu, b) před kontaktem c) po kontaktu s práškem. . .	44
6.12	Pokus o nabrání DWCNT ze vzorku J, a) počáteční směs MWCNT a DWCNT, b) přiskakování MWCNT na hrot nanomanipulátoru, c) výsledný stav hrotu nanomanipulátoru.	44
6.13	Pokus o modifikaci hrotu pomocí CNT ze vzorku K, a) odlomení CNT hrotem nanomanipulátoru, b) zachycený chuchvalec, c) a d) manipulace mezi hroty.	45
6.14	Pokus o modifikaci hrotu pomocí CNT ze vzorku L.	46
6.15	a) Modifikovaný hrot nanomanipulátoru oblepený uhlíkovou samolepící páskou, b) detail DWCNT na špičce hrotu.	47
6.16	Úprava hrotu K1D10H5 pomocí modifikovaného nanomanipulátoru, a) samovolné přichycení CNT, b) depozice Pt, c) po pokusu o přeřezání FIB, d) po odtržení.	48
6.17	Závislost efektu u hrotu AFM na skenovací rychlosti, a)– e) odpovídají rychlostem 1–5.	48
6.18	a) Efekt roztřesení hrotu pro AFM K1D10H1 vlivem blízkosti hrotu nanomanipulátoru, b) detail, c) po kontaktování CNT efekt mizí.	49
6.19	a) Pohled na modifikovaný hrot nanomanipulátoru v blízkosti hrotů pro AFM K1D10H1 a H5, b) zkouška řezání elektronovým svazkem s vodním prekurzorem.	49
6.20	Úprava hrotu K3D2H2, a) depozice křemíku, b) pokus o odtržení, špína na hrotu, c) špička hrotu po odtržení špíny, d) špička hrotu po čištění FIB.	50
6.21	Úprava hrotu K3D8H1, a) samovolné přichycení CNT, b) depozice platiny, c) odtržení CNT, d) hrot s CNT e) zkracování pomocí FIB, f) finální hrot.	51
6.22	Odřezávání trubičky pomocí FIB s apreturou A6, a) pohled v SEM před, b) pohled ve FIB před, c) pohled v SEM po přeřezání. . . .	52
6.23	Kalibrační vzorek č. 1, zobrazeno v SEM, 30 keV, zorné pole 10 μm , a) pohled shora, b) náklon 55°.	53
6.24	Kalibrační vzorek č. 2, zobrazeno v SEM, 30 keV, zorné pole 1 μm , a) pohled shora, b) náklon 55°.	53
6.25	Modelové schéma pro určení poloměru křivosti hrotů z AFM snímků	54
6.26	Měření AFM na kalibračním vzorku č. 1 komerčním hrotem, 3D a 2D topografická mapa, profil podél naznačené linie. Oblast skenování 7 \times 7 μm^2	56

6.27	Měření AFM na kalibračním vzorku č. 2 komerčním hrotem, 3D a 2D topografická mapa, profil podél naznačené linie. Oblast skenování $1 \times 1 \mu\text{m}^2$	57
6.28	Měření AFM na kalibračním vzorku č. 1 hrotem K1D4H3 s MWCNT na špičce, snímek hrotu z SEM, 3D a 2D topografická mapa, profil podél naznačené linie. Oblast skenování $7 \times 7 \mu\text{m}^2$	58
6.29	Měření AFM na kalibračním vzorku č. 1 hrotem K1D4H3 po zkrácení MWCNT, snímek hrotu z SEM, 3D a 2D topografická mapa, profil podél naznačené linie. Oblast skenování $7 \times 7 \mu\text{m}^2$	59
6.30	Měření AFM na kalibračním vzorku č. 1 hrotem K1D4H2 s trsem DWCNT na špičce, snímek hrotu z SEM, 3D a 2D topografická mapa, profil podél naznačené linie. Oblast skenování $7 \times 7 \mu\text{m}^2$	60
6.31	Měření AFM na kalibračním vzorku č. 2 hrotem K3D8H1 s DWCNT na špičce, snímek hrotu z SEM, 3D a 2D topografická mapa, profil podél naznačené linie. Oblast skenování $1 \times 1 \mu\text{m}^2$	61
6.32	Měření AFM na kalibračním vzorku č. 1 hrotem K3D9H1 s DWCNT v nevhodné pozici, a) snímek hrotu z SEM, b) výřez z měření AFM, oblast skenování $7 \times 7 \mu\text{m}^2$	62

Seznam tabulek

5.1	Přehled používaných skenovacích rychlostí v SEM	28
5.2	Parametry FIB pro jednotlivé apertury	28
6.1	Parametry vzorků CNT prezentovaných na obr. 6.2	36
6.2	Parametry elektronové depozice na obr. 6.4	38

Seznam použitých zkratek

AFM *atomic force microscopy* – mikroskopie atomárních sil

BSE *back scattered electrons* – zpětně odražené elektrony (elasticky odražené elektrony primárního svazku)

CNT *carbon nanotube(s)* – uhlíková nanotrubička (varianty MW – mnohostěnná, DW – dvojstěnná, SW – jednoduchá)

EDX *energy dispersive X-ray spectroscopy* – disperzní rentgenová spektroskopie

EFM *electric force microscopy* – mikroskopie elektrických sil

FIB *focused ion beam* – fokusovaný iontový svazek

GIS *gas injection system* – vstřikovací systém plynných prekurzorů

MFM *magnetic force microscopy* – mikroskopie magnetických sil

PL – pevná látka

SE *secondary electrons* – sekundární elektrony (vyražené primárními elektrony svazku z atomů vzorku)

SI *secondary ions* – sekundární ionty

SEM *scanning electron microscope* – řádkovací elektronový mikroskop

SPM *scanning probe microscopy* – řádkovací mikroskopie, používající hrot (sondu)

STM *scanning tunneling microscopy* – řádkovací tunelová mikroskopie

TEM *transmission electron microscope* – transmisní elektronový mikroskop