

VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA STROJNÍHO INŽENÝRSTVÍ
ÚSTAV FYZIKÁLNÍHO INŽENÝRSTVÍ

FACULTY OF MECHANICAL ENGINEERING
INSTITUTE OF PHYSICAL ENGINEERING

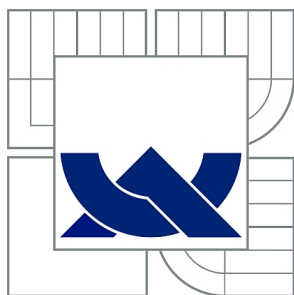
STUDIUM TVORBY VODNÍHO MENISKU MEZI HROTEM AFM A
POVRCHEM NACL

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE
BACHELOR'S THESIS

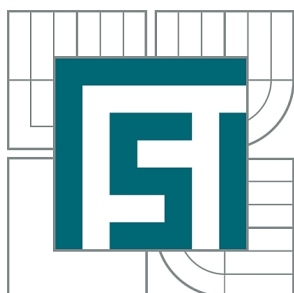
AUTOR PRÁCE
AUTHOR

VOJTĚCH ŠVARC

BRNO 2013



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ
BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA STROJNÍHO INŽENÝRSTVÍ
ÚSTAV FYZIKÁLNÍHO INŽENÝRSTVÍ
FACULTY OF MECHANICAL ENGINEERING
INSTITUTE OF PHYSICAL ENGINEERING

STUDIUM TVORBY VODNÍHO MENISKU MEZI HROTEM AFM A POVRCHEM NACL

STUDY OF WATER MENISCUS FORMATION BETWEEN THE AFM TIP AND NACL SURFACE

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE
BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE
AUTHOR

VOJTĚCH ŠVARC

VEDOUCÍ PRÁCE
SUPERVISOR

Ing. MIROSLAV BARTOŠÍK, Ph.D.

BRNO 2013

Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství

Ústav fyzikálního inženýrství

Akademický rok: 2012/2013

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

student(ka): Vojtěch Švarc

který/která studuje v **bakalářském studijním programu**

obor: **Fyzikální inženýrství a nanotechnologie (3901R043)**

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

Studium tvorby vodního menisku mezi hrotem AFM a povrchem NaCl

v anglickém jazyce:

Study of Water Meniscus Formation between the AFM Tip and NaCl Surface

Stručná charakteristika problematiky úkolu:

V nanolitografických technikách prováděných pomocí hrotu AFM při atmosférických podmínkách (DPN, LAO) hraje zásadní roli, určující finální rozměry vytvořených nanostruktur, vodní meniskus mezi hrotem AFM a vzorkem. Jednou z možností, jak získat informaci o rozměrech tohoto menisku, je využít substrát NaCl, na němž vznikají v důsledku působení vody krátery, prostřednictvím nichž lze usuzovat na rozměry původního vodního menisku. Hlavním záměrem této bakalářské práce je využít tuto skutečnost při zjišťování kontrolovatelných fyzikálních vlivů (relativní vlhkosti, času působení vody, napětí mezi hrotem a povrchem, čistoty hrotu) na rozměry vytvořených kráterů, resp. rozměry vodního menisku.

Cíle bakalářské práce:

1. Proved'te literární rešerši uvedené problematiky.
2. Proved'te experimenty zkoumající vliv:
 - a. čištění hrotu,
 - b. relativní vlhkosti,
 - c. doby přiložení hrotu k povrchu,
 - d. napětí mezi hrotem a vzorkem,na rozměry vytvořených kráterů, případně velikost sil nutných k odtržení hrotu od povrchu.
3. Diskutujte závěry.

ABSTRAKT

Tato bakalářská práce je zaměřená na studium tvorby vodního menisku mezi hrotem AFM a povrchem NaCl. Jedná se o nepřímou metodu studia menisku, a to sledováním vzniku kráterů a pahorků na povrchu NaCl v závislosti na relativní vlhkosti, čištění hrotu, době přiložení hrotu a napětí mezi vzorkem a hrotem.

KLÍČOVÁ SLOVA

AFM, vodní meniskus, relativní vlhkost, NaCl.

ABSTRACT

This bachelor's thesis deals with the study of water meniscus formation between the AFM tip and NaCl surface. This is an indirect method for the study of meniscus by observation of holes and hillocks created on the NaCl surface, in dependence on the relative humidity, cleaning the tip, time of keeping the on the surface applied voltage tip-surface.

KEYWORDS

AFM, water meniscus, relative humidity, NaCl.

ŠVARC, V. *Studium tvorby vodního menisku mezi hrotem AFM a povrchem NaCl*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2013. 40 s. Vedoucí bakalářské práce Ing. Miroslav Bartošík, Ph.D.

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že svou bakalářskou práci na téma „Studium tvorby vodního menisku mezi hrotem AFM a povrchem vzorku“ jsem vypracoval samostatně pod vedením vedoucího bakalářské práce a s použitím odborné literatury a dalších informačních zdrojů, které jsou všechny citovány v práci a uvedeny v seznamu literatury na konci práce.

Jako autor uvedené bakalářské práce dále prohlašuji, že v souvislosti s vytvořením této bakalářské práce jsem neporušil autorská práva třetích osob, zejména jsem nezasáhl nedovoleným způsobem do cizích autorských práv osobnostních a jsem si plně vědom následků porušení ustanovení § 11 a následujících autorského zákona č. 121/2000 Sb., včetně možných trestněprávních důsledků vyplývajících z ustanovení § 152 trestního zákona č. 140/1961 Sb.

Brno

.....

(podpis autora)

Poděkování

Děkuji Ing. Miroslavu Bartošíkovi, Ph.D. za trpělivost při vedení bakalářské práce a pomoc při řešení problémů s experimenty. Dále bych chtěl poděkovat kolektivu na Ústavu fyzikálního inženýrství za diskuze týkající se práce a podnětné nápady pro řešení dané problematiky. V neposlední řadě bych chtěl poděkovat své rodině a přátelům za podporu nejen při studiu.

OBSAH

Úvod	1
1 Mikroskopie atomárních sil (AFM)	3
1.1 Interakce mezi hrotem a povrchem	4
1.1.1 Chemické síly a van der Waalsova síla	4
1.1.2 Kapilární síla a vodní meniskus	5
1.1.3 Elektrostatická a magnetická síla	7
1.2 Konstrukce a základní principy mikroskopu AFM	7
1.2.1 Kontaktní mód	8
1.2.2 Bezkontaktní mód	10
1.2.3 Silová spektroskopie AFM	11
2 AFM nanolitografie využívající meniskus	13
2.1 Lokální anodická oxidace	13
2.2 Dip pen nanolitografie	14
3 Vlastnosti NaCl	15
3.1 NaCl při kontaktu AFM hrotu	15
3.1.1 Útvary na NaCl	15
3.1.2 Tření hrotu a deformace povrchu	16
4 Experimentální výsledky	19
4.1 Měřicí aparatura	19
4.1.1 Mikroskop NT-MDT NTEGRA	19
4.1.2 Aparatura regulace vlhkosti	20
4.2 Příprava vzorku pro měření	21
4.3 Krátery vytvořené na povrchu	23
4.3.1 Krátery bez přiložení napětí	25
4.3.2 Krátery s přiložením napětí na hrot	28
4.4 Pahorky vytvořené na povrchu	31
4.5 Pull-off síla a silové křivky	33
5 Závěr	37
Literatura	39

ÚVOD

Vodní meniskus je malý kapilární most vznikající kondenzací vodních par mezi dvěma povrchy. Tento vodní meniskus se vytváří v mikroskopu atomárních sil při kontaktu mezi hydrofilním hrotem AFM a hydrofilním povrchem zkoumaného vzorku [1] při relativní vlhkosti větší než nula.

Experimentální studium vodního menisku může probíhat více různými způsoby. Jedním ze způsobů je přímé pozorování menisku vytvořeného kontaktem hrotu s povrchem, v rastrovacím elektronovém mikroskopu [2]. Dalším způsobem zkoumání menisku je zkoumání změn na povrchu vzorku vlivem vodního menisku. Takto získané experimentální výsledky pak mohou být porovnávány s výpočty pomocí teoretických modelů na principu řešení Kelvinovy-Youngovy-Laplaceovy rovnice [1] s různými parametry geometrie styčných ploch [3].

Jednou z experimentálních metod pro zkoumání vodního menisku je pozorování vznikajících útvarů na povrchu krystalu NaCl při přiložení hrotu AFM. Meniskus vytvořený pod hrotem rozpouští lokálně množství povrchové soli a vytváří zde roztok NaCl. Tento roztok může být pak vytlačen a po odejmutí hrotu vzniká v místě kontaktu díra, která odpovídá velikosti menisku kolem hrotu [4].

Vodní meniskus má zásadní vliv při měření povrchu AFM mikroskopem za atmosférických podmínek. Vlivem kapilárních sil dochází k větším přitažlivým silám, které mění rozlišení mikroskopu a také dochází k většímu poškození hrotu i vzorku. Studium vodního menisku je také zásadní pro pochopení některých nanolitografických technik používaných AFM mikroskopem, jimiž jsou lokální anodická oxidace (LAO) [5] a dip pen nanolitografie (DPN) [6], [7].

Tato bakalářská práce se zabývá studiem vznikajících útvarů na povrchu krystalu NaCl, způsobených vodním meniskem mezi hrotem AFM a povrchem. V první části jsou uvedeny základní informace o mikroskopu atomárních sil a jsou zde vysvětleny základní technické a fyzikální principy mikroskopu. Další kapitola pojednává o nanolitografických technikách využívající meniskus. V následující kapitole jsou uvedeny základní informace o krystalech NaCl. Dále jsou zde rozvíjeny teorie o formování útvarů na povrchu a údaje o jiných jevech při rastrování na povrchu NaCl.

Čtvrtá část se zabývá popisem využití aparatury pro měření a samotným zkoumáním struktur vznikajících na povrchu vzorku.

1 MIKROSKOPIE ATOMÁRNÍCH SIL (AFM)

Metody mikroskopického zkoumání povrchu vzorků využívající rastrovací sondu se datují do roku 1981, kdy byla objevena metoda rastrovací tunelové mikroskopie (Scanning Tunneling Microscopy, STM) v laboratořích IBM v Curychu. Její objevitelé Gerd Binnig a Heinrich Rohrer za tento objev dostali o 5 let později Nobelovu cenu. STM byl první mikroskop využívající sondu, tyto mikroskopy se označují shrnujícím názvem rastrovací sondové mikroskopy (Scanning Probe Microscopy, SPM).

STM je metoda, kterou bylo poprvé dosaženo atomárního rozlišení zkoumaného vzorku. Součástí vývoje bylo zjednodušování konstrukce a zvyšování možnosti uplatnění STM, neboť původní přístroj byl závislý na vakuu. Dále byl nutný vývoj matematického aparátu pro zpracování obrazu a odstraňování chyb vytvořených nerovností vzorků či jiných problémů. Neméně podstatnou částí bylo hledání nových materiálů na výrobu hrotů a ramének, na nichž jsou hroty umístěny. Při měření povrchů metodou STM se zjistilo, že je zde parazitní síla mezi hrotem a povrchem vzorku, která způsobovala přitahování nebo odpuzování hrotu a měnila tak vzdálenost mezi nimi. Toto zjištění sloužilo jako základ pro novou metodu nazvanou mikroskopie atomárních sil (Atomic Force Microscopy, AFM). První mikroskop atomárních sil pracující na nevodivých površích byl sestaven roku 1986 Gerdem Binnigem, Calvinem F. Quatem a Christphem Gerberem.

Velkou výhodou AFM vůči STM je, že je možné zkoumat nevodivé vzorky. Mikroskop AFM je schopen činnosti v libovolném prostředí, kterým může být vakuum, vzduch, či kapalina. Těchto vlastností se využívá pro zkoumání povrchů biomolekul, polymerů keramických látek, skel, izolátorů, buněk v jejich přirozeném prostředí apod. AFM je částečně nedestruktivní metoda zkoumání povrchu, což znamená, že při opakovaném skenování povrchu se nenarušuje jeho struktura. K zobrazení povrchu není třeba externího zdroje částic. AFM je schopno analyzovat objekty na atomární úrovni. AFM neslouží jen ke zkoumání struktury povrchů, ale může taktéž struktury vytvářet. Tyto nanolitografické struktury mohou být vytvořeny například mechanickým rytím, lokální anodickou oxidací nebo pomocí dip-pen nanolitografie.

Dalšími metodami SPM, jejichž názvy jsou odvozeny podle vzájemné zkoumané interakce mezi povrchem vzorku a hrotem jsou:

- Mikroskopie elektrostatických sil (Electrostatic Force Microscopy, EFM),
- Mikroskopie magnetických sil (Magnetic Force Microscopy, MFM),
- Spinová rastrovací tunelová mikroskopie (Spin Polarized STM, SP-STM).
- Rastrovací mikroskopie blízkého pole (Scanning Near-field Optical Microscopy, SNOM).

1.1 Interakce mezi hrotem a povrchem

AFM je založeno na zkoumání přitažlivých a odpuzivých sil působících mezi povrchem vzorku a hrotem. Měření těchto sil probíhá v každém zkoumaném bodě tak, že hrot, umístěný na pružném raménku postupně přejíždí po řádcích ve zkoumaném poli, rastruje. Interakce působící mezi hrotem a povrchem lze rozdělit následovně:

- chemické síly,
- van der Waalova síla,
- kapilární síla,
- elektrostatická síla,
- magnetická síla.

Míra projevu sil je závislá na podmínkách, ve kterých probíhá samotné měření. V případě atmosférických podmínek má zásadní vliv síla kapilární.

1.1.1 Chemické síly a van der Waalova síla

Van der Waalova interakce, tvoří složku přitažlivé síly, jejíž vzdálenost dosahuje asi do 100 Å. Míra její přitažlivosti je úměrná $1/R^6$. Je tvořena třemi různými interakcemi. První interakce je náhodná dipól-dipól interakce, při které se dvě molekuly orientují tak, aby k sobě přitahovaly. Další interakce vzniká při dipólem indukovaném dipólu a poslední interakcí je síla vyvolaná vznikem dočasného dipólu vytvořeného při kmitání molekul.

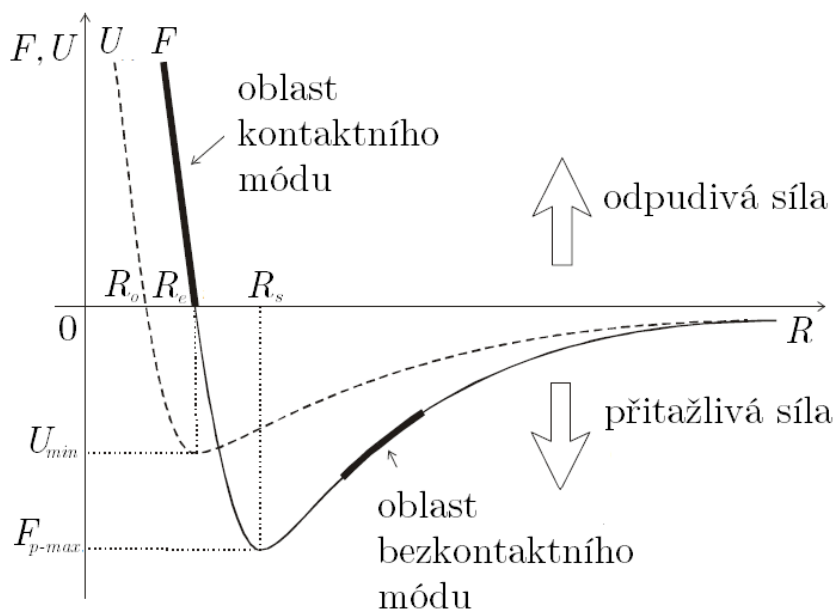
Odpuzivá složka interakce je tvořena Pauliho vylučovacím principem, díky kterému dva elektrony nemohou mít stejné sady kvantových čísel. Při přiblížení atomů hrotu a povrchu dojde k překrytí elektronových obalů, což vede k tomu, že jsou elektrony v tomto obalu nuceny přejít do hladin s vyšší energií, což má za následek odpuzování atomů na hrotu od atomů na povrchu. Míra odpuzování způsobená Pauliho vylučovacím principem je úměrná $1/R^{12}$.

Průběh celkové interakce tvořené Van der Waalsovou interakcí a Pauliho vylučovacím principem je definována pomocí Lennard-Jonesova potenciálu [8]

$$U(R) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{R} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{R} \right)^6 \right], \quad (1.1)$$

kde R je vzdálenost atomu hrotu od atomu na vzorku a σ je konstanta, pro kterou při rovnosti $\sigma = R$ platí, že Lennard-Jonesův potenciál je roven nule a hodnota $R = 1,12\sigma$ odpovídá vzdálenosti, při které je minimální potenciální energie mezi hrotem a povrchem. Velikost síly vycházející z tohoto potenciálu je rovna

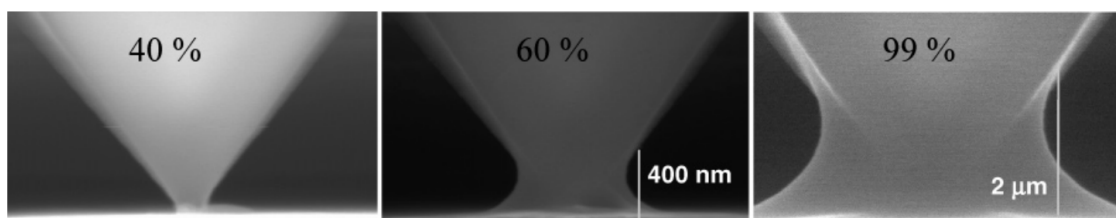
$$F(R) = -\nabla U = -\frac{\partial U}{\partial R}. \quad (1.2)$$



Obr. 1.1: Závislost Lennard-Jonesova interakčního potenciálu U a síly F v závislosti na vzdálenosti R mezi dvěma částicemi. Poloha R_0 je poloha nulového potenciálu, R_e je rovnovážná poloha a R_s je poloha největšího působení přitažlivých sil. Převzato z [5].

Tento model slouží pro silové působení dvou atomů. I když vrchol hrotu AFM není tvořen jen jedním atomem, ale shlukem několika atomů, bude zde mít silové působení a interakční potenciál podobný průběh jako při interakcích mezi dvěma částicemi.

1.1.2 Kapilární síla a vodní meniskus

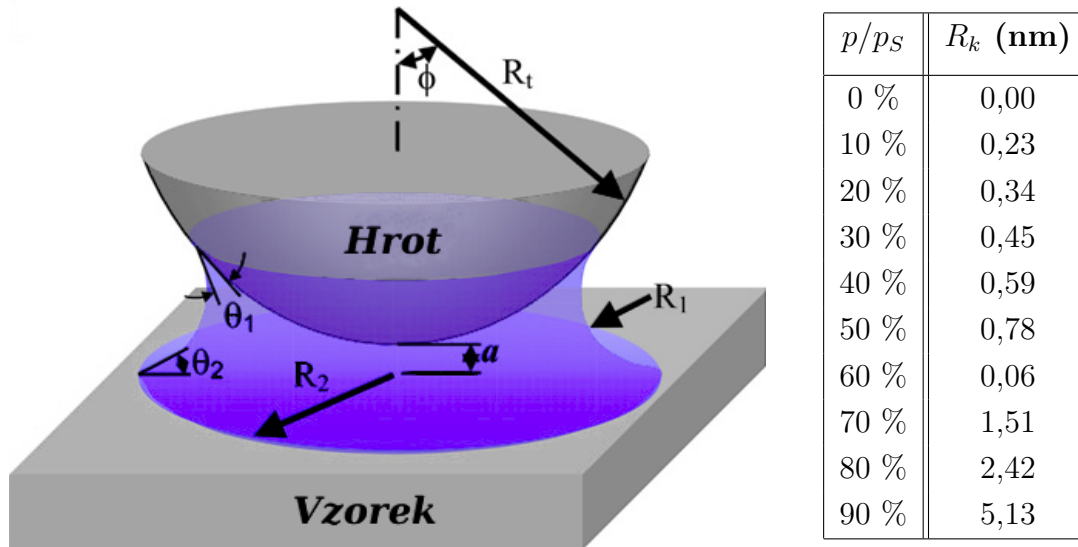


Obr. 1.2: Boční pohled na vytvořený meniskus při různých vlhkostech pomocí rastrovacího elektronového mikroskopu. Převzato z [9].

Při používání AFM za atmosférických podmínek, při relativní vlhkostech větších než nula je nutné brát ohled na vliv kapilární síly. Kapilární síla, působící mezi hrotem a povrchem vzorku, je v zásadě větší než van der Waalsovy síly a zároveň vliv van der Waalsových sil je menší ve vodném prostředí při relativních vlhkostech větších než nula. Vodní meniskus (Obr. 1.2) se vytváří při kontaktu hrotu s povrchem. Velikost vodního menisku je omezena tzv. Kelvinovým poloměrem R_k [10]

$$R_k = \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right)^{-1} = \frac{\gamma V}{RT \ln(p/p_S)}, \quad (1.3)$$

kde γ je povrchové napětí na rozhraní vody a vzduchu, V je molární objem, R molární plynová konstanta, T teplota a podíl p/p_S představuje relativní vlhkost, přičemž p_S je tlak nasycených par. Poloměry R_1 a R_2 jsou zobrazeny na obrázku 1.3. Pro vodu při teplotě $T = 20^\circ\text{C}$ je konstanta $\frac{\gamma V}{RT} = 0,54 \text{ nm}$ [3], [5]. Dále pro nasycený roztok NaCl je konstanta $\frac{\gamma V}{RT} = 0,86 \text{ nm}$. Z rovnice 1.3 plyne, že se Kelvinův poloměr zvětšuje s rostoucí vlhkostí. Hodnoty Kelvinova poloměru v závislosti na vlhkosti pro vodu jsou vyobrazena na obrázku 1.3.



Obr. 1.3: Schéma kapilárního mostu mezi hrotem AFM a vzorkem a tabulka Kelvinových poloměrů pro vybrané relativní vlhkosti. Upraveno z [10].

Při vytvoření vodního menisku začne mezi hrotem a povrchem působit kapilární síla [10]. Celková kapilární síla F_{CAP} je pak dána součtem Laplaceovy síly F_L a síly dané povrchovým napětím F_T [10], [11]

$$F_{CAP} = F_L + F_T. \quad (1.4)$$

Laplaceova síla je hlavní složkou sil působících mezi hrotem a povrchem za atmosférických podmínek. Tato síla mezi dvěma objekty je definována vztahem [10]

$$F_L = (P_W - P_0)A, \quad (1.5)$$

kde P_W je tlak vně kapilárního mostu a P_0 je tlak uvnitř menisku. Konstanta A je kontaktní plocha menisku mezi hrotem a povrchem vzorku. Rozdíl vnějšího a vnitřního tlaku ΔP lze vyjádřit v závislosti na Kelvinově poloměru jako

$$\Delta P = P_W - P_0 = \frac{\gamma}{R_k}. \quad (1.6)$$

Kapilární síla tvořená díky povrchovému napětí je dána jako [10]

$$F_T = 2\pi\gamma R_t \sin \phi \sin (\phi + \theta_1), \quad (1.7)$$

kde R_t je vrcholový poloměr křivosti hrotu, θ_1 je kontaktní úhel s meniskem a ϕ je úhel mezi osou menisku a kontaktním bodem kružnice R_1 s hrotem.

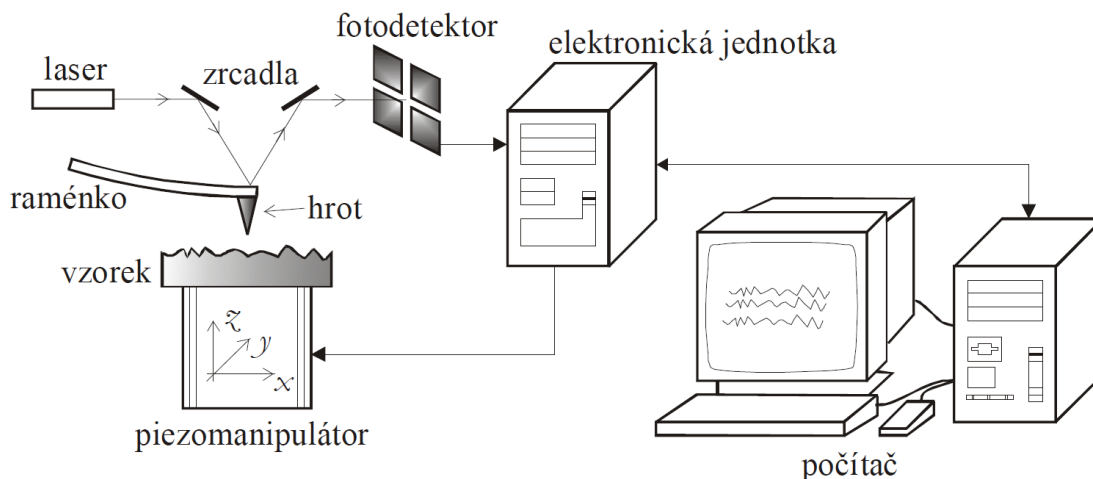
1.1.3 Elektrostatická a magnetická síla

Mezi hrotem a povrchem může působit elektrostatická síla, která má v zásadě dvě příčiny vzniku. První příčinou jsou lokálně indukované náboje na hrotu nebo na povrchu vzorku, které mohou vznikat na hrotu například pozorováním tohoto hrotu v rastrovacím elektronovém mikroskopu nebo při iontovém odprašování. Na vzorku mohou tyto indukované náboje vznikat například různým lokálním složením. Další příčinou vzniku elektrostatické síly mezi hrotem a vzorkem je přivedení různého potenciálu na hrot nebo vzorek.

Magnetické síly by se projevíly, kdyby použitý hrot a zkoumaný vzorek byly z feromagnetických materiálů nebo byly přítomny lokální elektrické proudy [5].

1.2 Konstrukce a základní principy mikroskopu AFM

Na obrázku 1.4 je zobrazeno možné uspořádání AFM mikroskopu. Vzorek je umístěn na piezomanipulátoru, který je schopen pohybovat se ve třech kolmých osách a zajišťuje mikroposuv při rastrování vzorku. Makroposuv je zajištěn mechanickými šrouby, kde každý šroub slouží k posunu v jedné ose. Při přiblížení hrotu AFM



Obr. 1.4: Schéma pracovního uspořádání mikroskopu AFM. Převzato z [5].

ke vzorku dojde k interakci mezi atomy na vrcholu hrotu a mezi atomy na povrchu vzorku. Tato interakce se projevuje prohnutím raménka (cantilever), na jehož spodní straně je umístěn hrot AFM a na jeho horní straně je odrazná vrstva. Na tuto odraznou vrstvu je směřován pomocí nastavitelného zrcátka laserový paprsek, který se odráží přes druhé nastavitelné zrcátko na fotodetektor složený ze čtyř samostatných fotodiod. Na těchto fotodiodách je měřen elektrický proud, díky kterému jsme schopni měřit jak pohyby raménka kolmo k povrchu F_Z , tak i míru zkroucení raménka v důsledku působení tzv. laterálních sil F_L .

Při torzním zkroucení nebo při průhybu raménka se mění poloha odraženého paprsku laseru ze středu fotodetektoru, tudíž je možné detekovat změny proudů na jednotlivých fotodiodách. Tyto změny proudů jsou ukládány do paměti a slouží přímo k rekonstrukci povrchu nebo slouží jako zpětná vazba při měření. Udržování konstantní vzdálenosti je umožněno piezomanipulátorem, který je schopen měnit svůj tvar při změnách přiloženého napětí. Tato data o napětí zavedených do piezomanipulátoru jsou zaznamenávána v každém bodě rastru a jsou pak ukládána do počítačové paměti a následně vyhodnocována jako topografie obrazu. V dnešní době je tento systém schopen získávat snímky na atomárním rozlišení. Podle typu interakce využívané při měření se rozlišují dva základní módy AFM: kontaktní a bezkontaktní mód.

1.2.1 Kontaktní mód

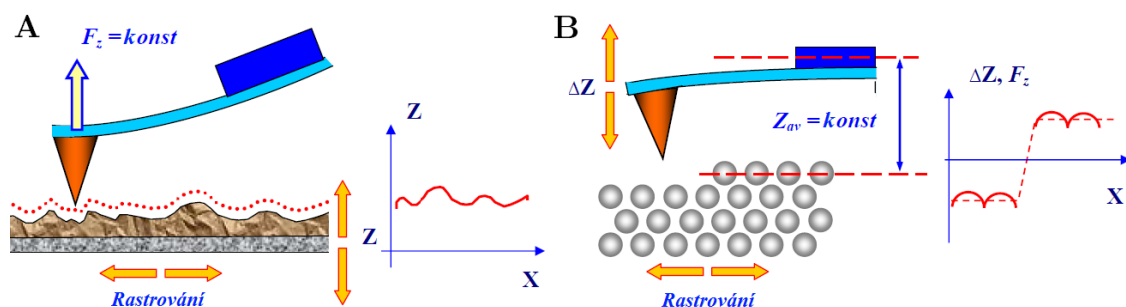
V kontaktním módu je hrot přiblížen ke vzorku až na vzdálenost působení odpuzivých sil (Obr. 1.1), které jsou v neustálé rovnováze se silou vyvolanou prohnutím raménka. Velikost těchto odpuzivých sil je v rozmezí od 10 do 1000 nN [5]. Pro

měření v kontaktním módu je vhodné zvolit raménko s malou tuhostí, jednak kvůli citlivosti na prohnutí při měření, ale také aby nebyl poškozen vzorek případným mechanickým rytím. Síla působící na hrot kolmo k povrchu souvisí s vychýlením raménka Δz podle vztahu [2]

$$F = k\Delta z, \quad (1.8)$$

kde k je tuhost raménka, která je závislá na geometrii a na použitém materiálu v rozmezí od 10^{-3} do 10 N/m [2].

Při kontaktním módu se používají dva režimy, a to režim konstantní síly a režim konstantní výšky.



Obr. 1.5: Zobrazování topografie při měření režimu konstantní síly (A) a při režimu konstantní vzdálenosti (B). Převzato z [2].

Při režimu konstantní síly (Obr. 1.5 A) jsou informace z fotodetektoru vysílány do zpětné vazby, která přivede odpovídající napětí do piezomanipulátoru, který vlivem tohoto napětí změni svou velikost tak, aby prohnutí raménka bylo stále konstantní. Obrazová data jsou tak získána z informací o napětí vysílané zpětnou vazbou. Režim konstantní síly je náročnější na provedení díky využití zpětné vazby, ale velkou výhodou je možnost měření na vzorcích o velké drsnosti. Další výhodou je možnost nastavení přitlačné síly, čímž zvyšujeme životnost hrotu a dochází k menšímu poškození vzorku.

V režimu konstantní výšky (Obr. 1.5 B) je odpojena zpětná vazba a raménko se pohybuje v konstantní výšce nad povrchem. Obrazová data jsou získávána přímo z prohnutí raménka v závislosti na topografii vzorku. Výhodou tohoto režimu je samotná absence zpětné vazby, díky níž je měření rychlejší. Nevýhodou ovšem je, že vzorek musí být hladký, takže se režim používá hlavně při zobrazování atomárně hladkých povrchů, při nichž nehrozí velké deformace hrotu nebo raménka.

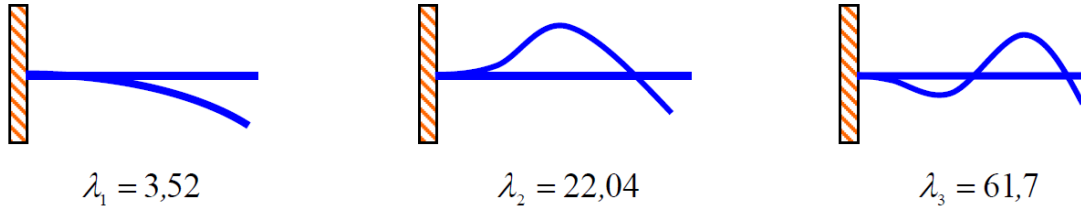
1.2.2 Bezkontaktní mód

V bezkontaktním módu je hrot přiblížen ke vzorku na vzdálenost, kde převládá přitažlivá van der Waalsova interakce (Obr. 1.1). V tomto módu je hrot držen ve větší vzdálenosti (přibližně 10 – 100 Å). Na hrot v této výšce působí jen malé síly, řádově v hodnotách 10^{-3} nN [5]. Takto malé síly by nebylo možné detekovat prohnutím raménka, takže detekce spočívá v měření změny rezonanční frekvence raménka.

Vlastní frekvence, které jsou charakteristické pro každé raménko (v rozmezí 10 – 1000 kHz), je možné získat ze vztahu [2], [5]

$$\omega_{0,rez,i} = \frac{\lambda_i}{l^2} \sqrt{\frac{EJ}{\rho S}} = \sqrt{\frac{k_z}{m}}, \quad (1.9)$$

kde l je délka raménka, E je Youngův modul pružnosti, J je moment setrvačnosti raménka, ρ je hustota, S je průřez, m je hmotnost a k_z je vlastní tuhost raménka a λ_i je numerický koeficient závislý na oscilačních módech (Obr. 1.6).



Obr. 1.6: Hlavní oscilační módy raménka AFM. Převzato z [2].

Efektivní tuhost raménka k_{ef} se mění v závislosti na změně sil působících na hrot F se vzdáleností r hrotu od vzorku podle [2]:

$$k_{ef} = k_z - \frac{\partial F}{\partial r}. \quad (1.10)$$

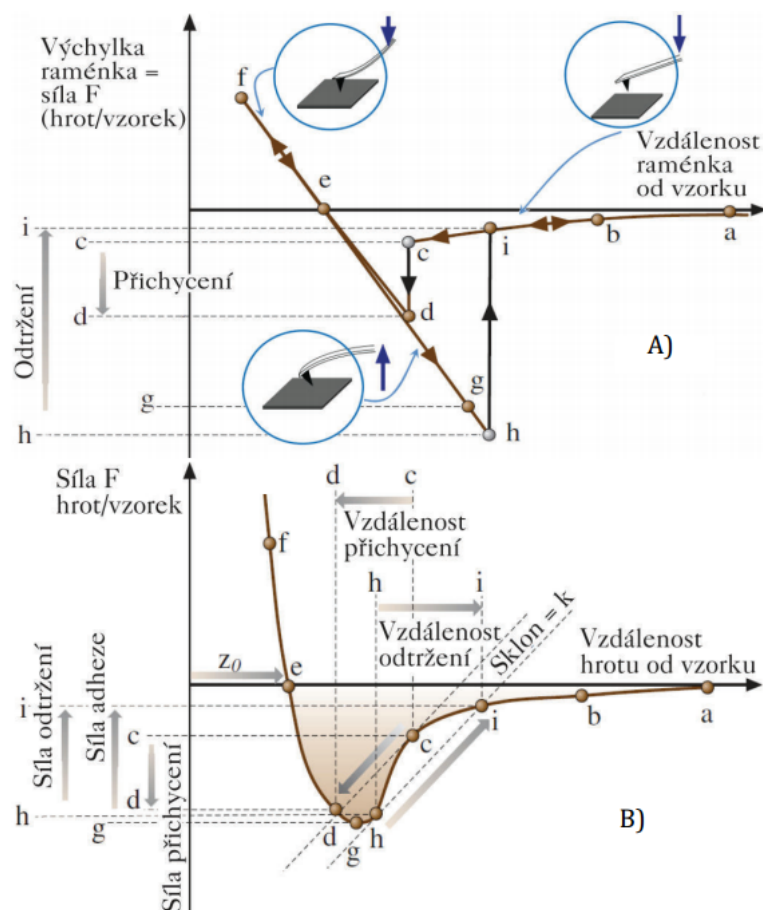
Vlivem změny rezonanční frekvence raménka dochází ke změnám velikosti amplitudy kmitů, díky kterým je možné získat topografii vzorku. Velikost amplitudy kmitání raménka je dána vztahem [5]

$$A(\omega) = \frac{F_\omega}{k_z} \frac{\omega_{rez}^2}{\sqrt{(\omega^2 - \omega_{rez}^2)^2 + \frac{\omega^2 \omega_{rez}^2}{Q^2}}}, \quad (1.11)$$

kde F_ω je budící síla a Q je tzv. faktor kvality oscilátoru určující poměr energie uchované ku energii ztracené v oscilátoru.

1.2.3 Silová spektroskopie AFM

Silová spektroskopie je další možnou metodou zkoumání vzorku pomocí AFM. Je to metoda, při které dochází k přímému měření povrchových sil. Během měření je hrot v každém bodě přiveden do kontaktu s povrchem vzorku a následně je pak oddálen.



Obr. 1.7: Silová spektroskopie (A). Interakční změny v závislosti na vzdálenosti (B). Převzato z [12].

Při přibližování k vzorku začne na hrot působit přitažlivá síla, která je dána hlavně van der Waalsovou silou (Obr. 1.7 body a - c). Při dosažení určité vzdálenosti nad povrchem dojde k přichycení hrotu k povrchu, což se projeví skokem v nárůstu přitažlivé síly (Obr. 1.7 body c - d). Hrot je neustále přibližován k povrchu a dochází k vyrovnání sil odpudivých a přitažlivých (Obr. 1.7 bod e). Další zkracování vzdálenosti hrotu od povrchu je prováděno do bodu odpudivé síly dané počátečním nastavením (Obr. 1.7 bod f). Nyní dochází k oddalování hrotu od povrchu, kdy se postupně zmenšují odpudivé síly (Obr. 1.7 body f - e) a dochází k nárůstu přitažlivých kapilárních sil (Obr. 1.7 body e-h), způsobených vytahováním menisku vytvořeného mezi hrotem a povrchem v místě kontaktu až do jeho maximální hodnoty (Obr. 1.7

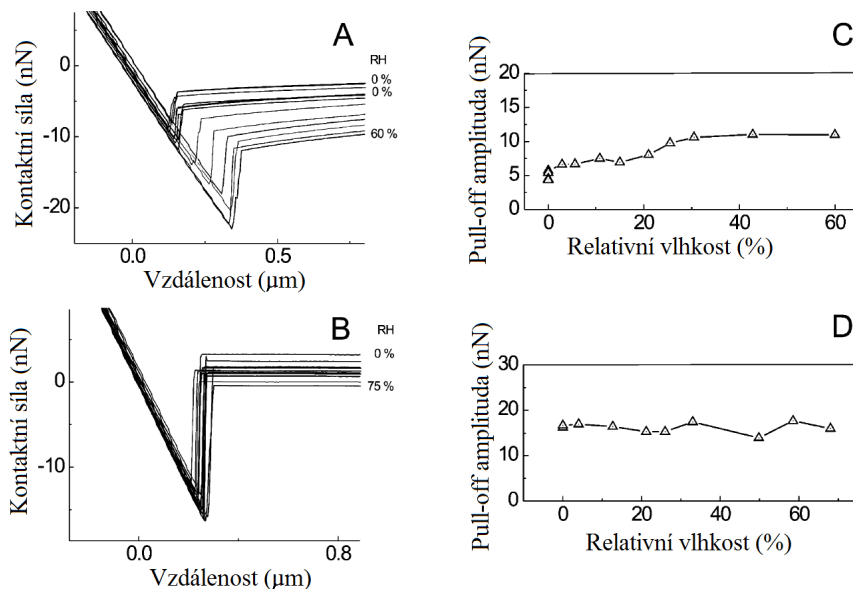
bod h) [12].

Silová spektroskopie udává informace o síle potřebné k přiblížení hrotu ke vzorku a tzv. pull-off síle nutné k odtržení hrotu od povrchu vzorku v daném místě. Celková síla potřebná k odtržení hrotu je pak dána součtem všech sil, působících mezi hrotem a povrchem, uvedených v kapitole na straně 4. Celkovou pull-off sílu lze tedy zapsat jako [10]

$$F_{pull-off} = F_{vdW} + F_B + F_{el} + F_L + F_T, \quad (1.12)$$

kde F_{vdW} je van der Waalsova síla, F_B je síla případných chemických vazeb, F_{el} prezentuje elektrostatické síly, F_L Laplaceovu sílu, a F_T udává sílu v důsledku povrchového napětí [10].

Silovou spektroskopií bylo mnohokrát sledováno působení sil mezi hrotem v závislosti na vlhkosti pro různé materiály (GaAs [5], NaCl [4],[13] a pro grafén [12]). Konkrétně pro NaCl Rozhok *et al.* [4] zjistili, že pro hydrofilní hrot roste pull-off síla spolu s relativní vlhkostí, zatímco hydrofobní hrot nevykazoval velké změny ve velikosti této síly. Zároveň byla sledována i kontaktní síla hrotu k povrchu a ta vykazovala podobné průběhy pro hydrofilní a hydrofobní hrot jako u pull-off síly (výsledky na obr. 1.8). Hydrofilnosti hrotu bylo dosaženo čištěním v roztoku piranhi a pro dosažení hydrofobnosti byl hrot po vyčištění namočen do octandecanethiolu [4].



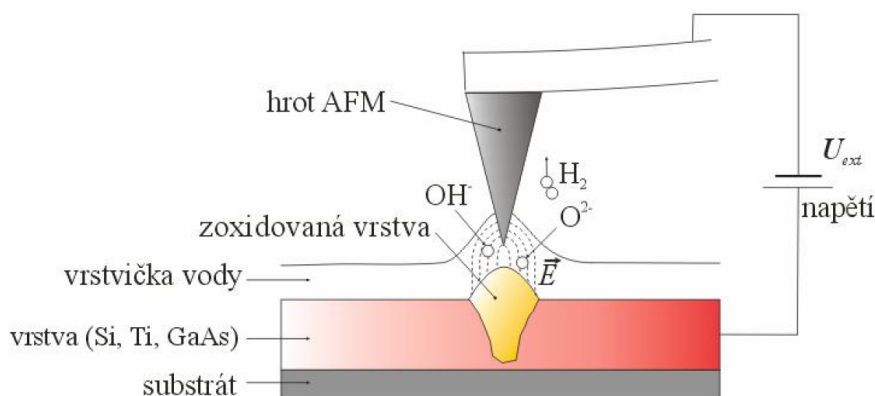
Obr. 1.8: Křivky silové spektroskopie pro hydrofilní (A) a hydrofobní (B) hrot. Panely B a D zobrazují hodnoty pull-off sil v závislosti na vlhkosti. Převzato z [4].

2 AFM NANOLITOGRAFIE VYUŽÍVAJÍCÍ MENISKUS

Vodní meniskus mezi hrotem a povrchem je zásadní pro některé nanolitografické techniky AFM. Těmito technikami jsou například lokální anodická oxidace (LAO) a dip pen nanolitografie (DPN) [6].

2.1 Lokální anodická oxidace

Lokální anodická oxidace (Schéma principu na obr. 2.1.) je metoda, kterou lze vytvářet oxidové struktury pomocí AFM hrotu v nanometrových rozměrech. Tyto struktury mohou být vytvářeny na površích kovů (Cr, Al, Ti) [7], na površích polovodičů jako například Si nebo GaAs [5], na površích izolantů nebo na grafénu, grafitu [12].



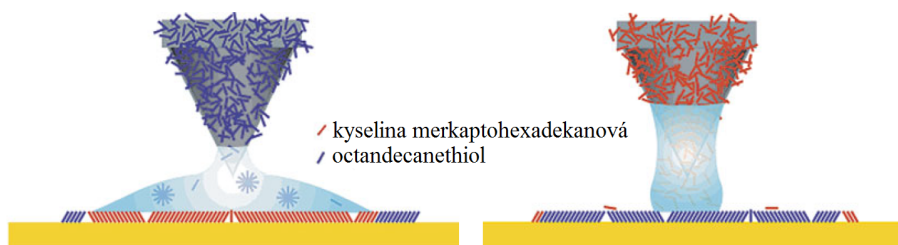
Obr. 2.1: Princip metody lokální anodické oxidace pomocí AFM. Převzato z [5].

Při lokální anodické oxidaci je mezi hrot a vzorek přivedeno napětí (řádově do 10 V), díky kterému zde vzniká elektrické pole o intenzitě větší než 10^7 V/cm. Při dostatečně malé vzdálenosti hrotu od vzorku za atmosférických podmínek, vzniká v tomto místě vodní meniskus. Vodní meniskus je pak zdrojem oxidových aniontů OH^- a O^{2-} vznikajících disociací molekul vody v menisku. Záporné ionty jsou následně přitahovány elektrickým polem směrem k povrchu vzorku, kde reagují s povrchovými atomy za vzniku oxidů. Tyto anionty jsou pak schopné difundovat přes rostoucí oxidovou vrstvu, což způsobuje, že oxidace probíhá do hloubky. Tato hloubka oxidace je závislá na velikosti napětí a její omezení při lokální anodické oxidaci je způsobeno tím, že elektrické pole musí být větší než 10^7 V/cm, jinak je proces oxidace téměř zastaven [5].

Důležitými parametry ovlivňujícími zápis struktur lokální anodickou oxidací jsou tvar hrotu, zápisová rychlost, použitý substrát, přivedené napětí, vzdálenost hrotu od povrchu a relativní vlhkost. Při změnách těchto podmínek je možné měnit jak hloubku oxidace, tak i šířku vytvořených čar a výšku do které oxid vystoupí.

2.2 Dip pen nanolitografie

Dip pen nanolitografie (DPN) začala být používána k přenosu malých organických molekul a následně se stala metodou k vytváření vzorů o rozměrech v řádu nanometrů. DPN může být použito k vytváření tří-dimenzionálních struktur tvořených jak organickým tak anorganickým materiálem [6]. První struktury vytvořené pomocí DPN byly vytvořené inkousty ODT (octadecanethiol) a MHA (kyselina merkaptohexadekanová) na polykrystalickém zlatém substrátu [7].

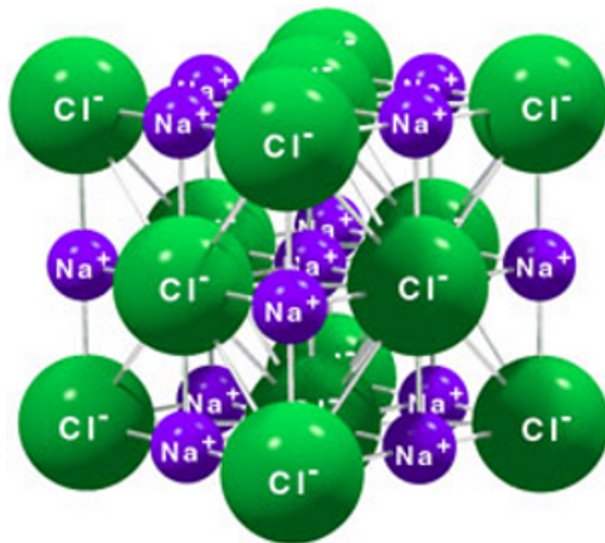


Obr. 2.2: Formace vodního menisku na hydrofilním a hydrofobním substrátu. Převzato z [6].

Princip metody spočívá v tom, že hrot mikroskopu AFM je namočen na určitou dobu do inkoustu (organické molekuly, organické polymery, biologické molekuly: proteiny a DNA, koloidní částice), který je poté přiblížen k vzorku. Po nanesení inkoustu na hrot je hrot umístěn do kontaktu se vzorkem, kde je inkoust přenášen na vzorek pomocí vodního menisku, vytvořeného mezi hrotem a vzorkem. V kontaktu je pak možné pohybovat hrotem a vytvářet tak předem určené struktury [7]. Vytváření menisku je zde zásadní pro přenos inkoustu na povrch. Jeho formace je ovlivněna hlavně tím, zda je povrch substrátu hydrofilní nebo hydrofobní, jak je vidět na obr. 2.2. Tvar menisku ovlivňuje rychlost přenosu inkoustu a to tak, že čím větší je meniskus, tím rychleji dochází k přenosu inkoustu na vzorek. Při velkém menisku však také dochází k větší delokalizaci adsorbovaného inkoustu, tudíž je nutné nalézt kompromis, mezi přesností a rychlostí [6]. Velikost menisku je možné měnit pomocí regulace relativní vlhkosti (pro hydrofilní povrchy). U hydrofobních povrchů se velikost menisku příliš neliší [7].

3 VLASTNOSTI NaCl

Chlorid sodný (NaCl), známý jako kuchyňská sůl je chemická sloučenina vyskytující se v přírodě ve formě nerostu halitu, známého jako sůl kamenná. Chlorid sodný je pevná bílá nebo průhledná krystalická látka. Krystalizuje v FCC mřížce (Obr. 3.1), kde je báze v krystalu tvořena atomem chloru a sodíku. Mřížkový parametr chloridu sodného je $a = 564$ pm. Její tvrdost je 2 podle Mohsovy stupnice tvrdosti a množství NaCl v nasyceném roztoku je 35,9 g/100 ml vody.



Obr. 3.1: Znázornění krystalu NaCl. Převzato z [14].

Možným způsobem výroby krystalů NaCl je krystalizace z nasyceného roztoku NaCl při vypařování přebytečné vody [15]. Z čistého vodného roztoku vzniká kubický krystal s orientací krystalových rovin $\{100\}$ a oktaedrická forma krystalu s orientací krystalových rovin $\{111\}$. Krystal s orientací krystalových rovin $\{110\}$ vzniká při přidání určitých nečistot podporující tuto krystalizaci.

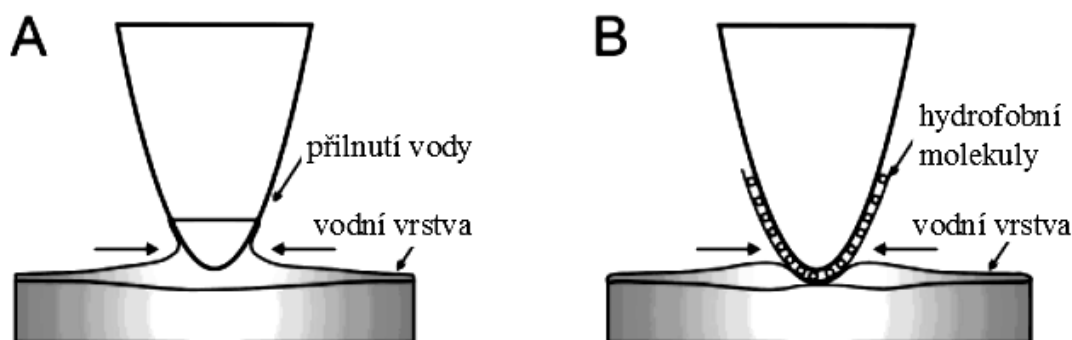
3.1 NaCl při kontaktu AFM hrotu

3.1.1 Útvary na NaCl

Krystal NaCl je ideálním pro studium menisku mezi hrotem AFM a jeho povrchem díky jeho velké rozpustnosti ve vodě. Na povrchu NaCl se v zásadě tvoří tři útvary způsobené vznikem vodního menisku.

První útvar pozorovali Garcia-Manyes *et al.* [16] a Shindo *et al.* [17] a byl jím vznikající pahorek, kde meniskus pod hrotem shromažďuje roztok NaCl z okolí a dochází tak k usazování NaCl ve formě krystalů. Tyto pahorky zkoumali při 58 %

relativní vlhkosti vzduchu. Jejich výška rostla s dobou přiložení hrotu. Pahorky mohou být taktéž tvořeny pomocí hrotů o větším poloměru křivosti. Pahorky jsou tvořeny z okolního chloridu sodného a po delším časovém úseku se vlivem vlhkosti zmenšovala jejich velikost, neboť se roztok NaCl dostával zpět do prostoru kolem pahorku.



Obr. 3.2: Znázornění bočního pohledu na meniskus pro hydrofilní (A) a hydrofobní (B) hrot. Převzato z [4].

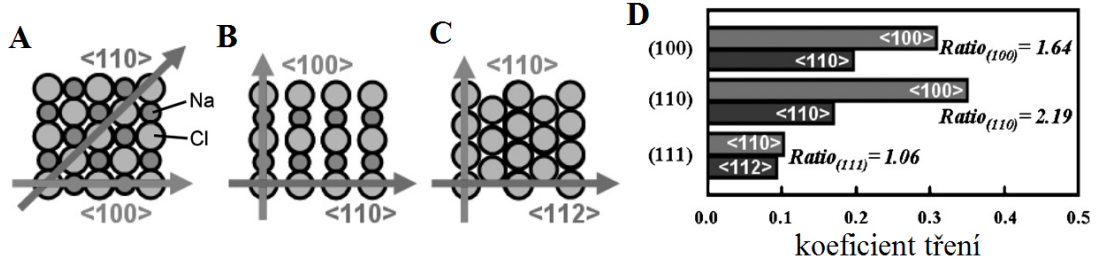
Další dva útvary pozorovali Rozhok *et al.* [4] za nižší relativní vlhkosti. Těmito útvary jsou prstence a krátery. Vznik těchto útvarů závisí na tom, zda se jedná o hydrofobní nebo hydrofilní hrot. Při kontaktu hydrofilního hrotu (Obr. 3.2 A) s povrchem NaCl vzniká vodní meniskus přímo pod hrotem, kde vzniká roztok NaCl a po odejmutí hrotu od povrchu zde zůstává díra o velikosti původního menisku. Hydrofobní hrot (Obr. 3.2 B) se chová tak, že meniskus přímo pod tímto hrotem nevzniká, nebo je jeho tloušťka menší než v okolí hrotu. Tento vzniklý meniskus rozpouští NaCl do hloubky a po odejmutí hrotu zde zůstane prstencová díra.

3.1.2 Tření hrotu a deformace povrchu

L. Xu *et al.* [13] a Karino *et al.* [18] pozorovali, že při rastrování na vzorku vzniká mezi hrotem a povrchem vzorku třecí síla. Tato třecí síla závisí na přitlačné síle k povrchu [13], na směru rastrování po krystalu NaCl [18] a na samotné struktuře krystalu. Hlavní vliv na velikost třecích sil na krystalu soli za normálních podmínek má relativní vlhkost.

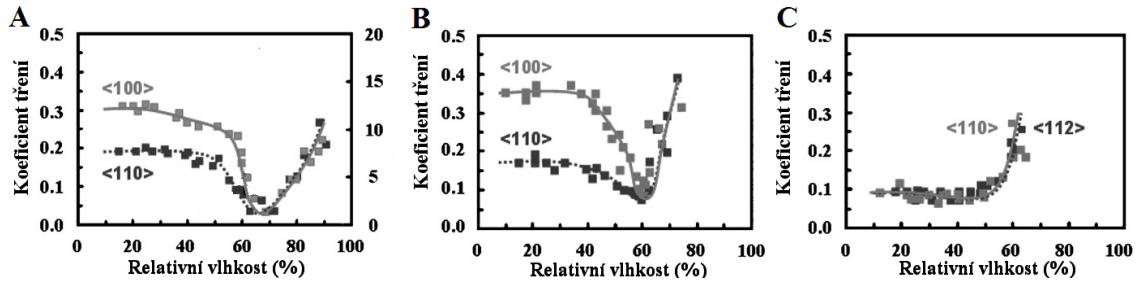
Pod 15 % relativní vlhkostí se hrot při pohybu na povrchu NaCl chová jako v dusíkové atmosféře, tedy není ovlivňovaný vodním meniskem a na velikost laterálních sil má zásadní vliv vlastní povrch zkoumaného krystalu NaCl. Na různých rovinách krystalu NaCl (100), (110), (111) bylo zjištěno, že třecí síly se mění v závislosti na samotné struktuře krystalu, ale pro roviny (100) a (110) také na směru pohybu

hrotu po této krystalové rovině [18]. Koeficienty tření pohybu hrotu na jednotlivých strukturách povrchu krystalu a možných směrech pohybu jsou vyobrazeny na obr. 3.3.



Obr. 3.3: Směr rastru na rovinách krystalu NaCl (A)(100), (B)(110), (C)(111). Koeficienty tření pro směry rastrování a poměry těchto koeficientů (D). Převzato z [18].

Při vyšších vlhkostech se zde začíná projevovat vodní meniskus. Koeficienty tření pro roviny (100) a (110) (Obr. 3.4) pozvolna klesají do 40 % vlhkosti, kdy dochází postupně k vytvoření jednolitě vodní vrstvy na povrchu NaCl a rychlému klesání tření. Lokálního minima dosáhne koeficient tření při 60 % relativní vlhkosti [18], při které hrot díky vodní vrstvě „klouže“ po povrchu. Dalším zvyšováním této vlhkosti se koeficient tření zvyšuje lineárně. Pro rovinu krystalu (111) (Obr. 3.4) je koeficient tření konstantní do 55 % vlhkosti a nad touto hodnotou začne lineárně narůstat.



Obr. 3.4: Vyobrazení koeficientů tření v různých směrech rastru na rovinách krystalu NaCl (A)(100), (B)(110), (C)(111). Převzato z [18].

Dále L. Xu *et al.* [13] provedli experiment pro zjištění tření v závislosti na přítláčné síle hrotu k povrchu. Při rastru každého řádku zvýšili přítláčnou sílu hrotu od -150 nN do 150 nN. Po dosažení hodnoty 150 nN přítláčné síly ji opět začali snižovat. Tato měření prováděli pro relativní vlhkosti v rozmezí od 7 % do 67 % relativní vlhkosti. Zjistili, že do 45 % relativní vlhkosti docházelo k lineárnímu zvyšování tření se zvyšující se přítláčnou silou. Při snižování přítláčné síly se snižovalo tření po stejné křivce jako při zvyšování přítláčné síly. Při vlhkostech větších než 45 % docházelo nejprve k rychlému lineárnímu nárůstu třecí síly v závislosti na přítláčné

síle, ale poté při snižování přitlačné síly docházelo k hysterezi měření a hodnoty tření neměli stejné hodnoty jako při zvyšování přitlačné síly.

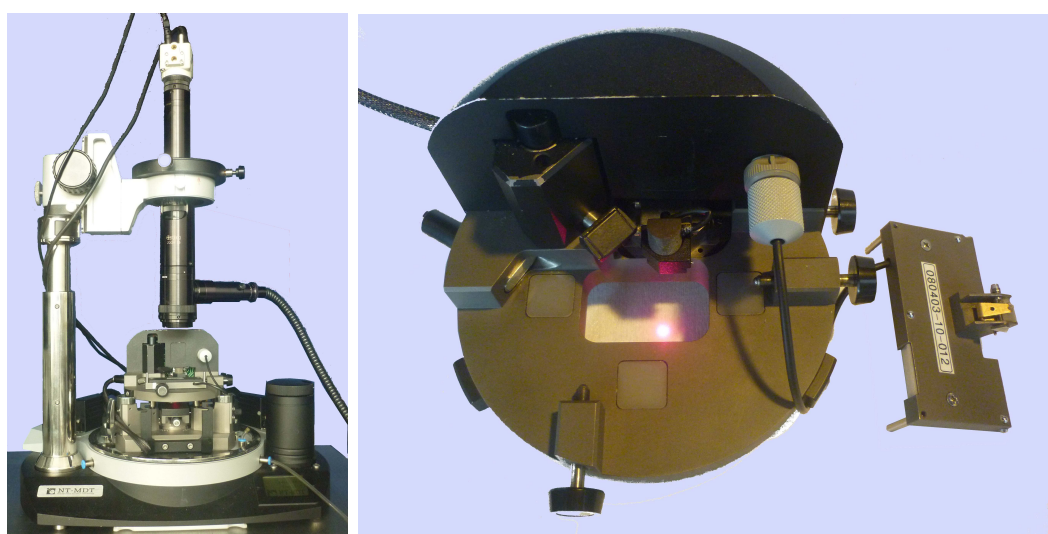
Vlivem těchto třecích sil při pohybu hrotu dochází k opotřebování krystalu [19], a tedy ke změnám velikostí útvarů na vzorku. K opotřebování dochází tak, že hrot přejíždějící přes jednotlivé terasy odlupuje materiál z hran těchto teras. Z tohoto důvodu je nutné, aby bylo rastrování prováděno při nízkých relativních vlhkostech, při kterých není deformace povrchu krystalu NaCl tak radikální. Dále při nízké relativní vlhkosti nedochází k tvorbě velkého menisku a hrot tak není tolik kontaminovaný roztokem NaCl, jak by tomu bylo při vysoké relativní vlhkosti [13].

4 EXPERIMENTÁLNÍ VÝSLEDKY

4.1 Měřicí aparatura

4.1.1 Mikroskop NT-MDT NTEGRA

Všechna měření v rámci této bakalářské práce byla prováděna na AFM mikroskopu NTEGRA Prima (Obr. 4.1) od ruské společnosti NT-MDT [20]. Sestava AFM se skládá ze snímací hlavy, piezomanipulátoru, antivibračního systému, optické jednotky a elektronické jednotky s počítačem.



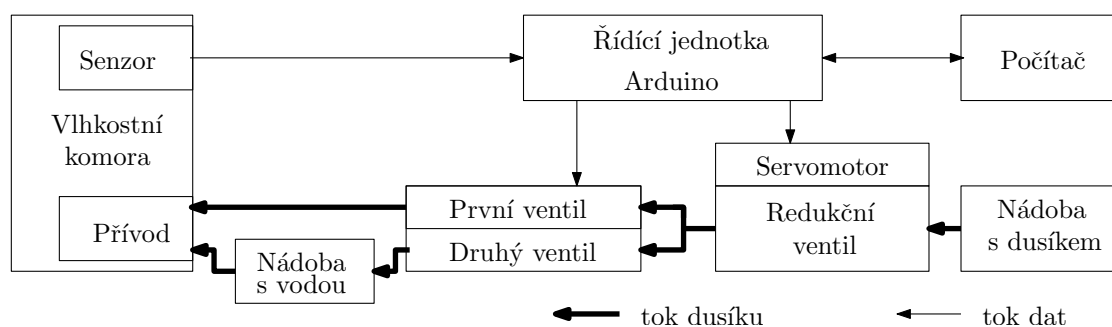
Obr. 4.1: Mikroskop NTEGRA Prima (A). Detailní pohled na snímací hlavu s nástavcem na hrot (B).

Snímací hlava obsahuje detekční systém laserového svazku. Na tento detekční systém (čtyřkvadrantová fotodioda) je pomocí nastavitelných zrcadel zacílen odražený svazek laseru z raménka. Hlava je umístěna nad posuvným stolem, který zajišťuje makroskopický posuv vzorku v osách x, y pomocí mechanických mikrometrických šroubů. Makroskopický posuv v ose z je řízen pomocí „Z-controlleru“, který může být řízen mechanicky i softwarově. Mikroskopický posuv v ose z a rastrování v osách x, y je zajišťováno piezomanipulátorem, na němž je umístěn zkoumaný vzorek. Na hrubé zacílení do zkoumaného bodu vzorku nebo na centrování svazku na povrch raménka slouží optický mikroskop, který je pevně připevněn nad hlavou mikroskopu.

Celá tato aparatura je umístěna na antivibračním magnetickém stolku umístěném na masivní žulové desce. Elektronická součást mikroskopu AFM je umístěna na stole pod žulovou deskou. Mikroskop je řízen počítačem pomocí softwaru Nova verze

1.1.0.1918 taktéž od společnosti NT-MDT. Tato verze byla speciálně upravena pro delší držení hrotu na povrchu vzorku při měření silově-vzdálenostních křivek (až do 100 sekund).

4.1.2 Aparatura regulace vlhkosti



Obr. 4.2: Schématické znázornění aparatury na regulaci vlhkosti. Inspirováno [21].

Pro regulaci a kontrolu relativní vlhkosti při měření pomocí AFM byla sestrojena aparatura skládající se ze tří základních částí, jimiž jsou komora na udržení vlhkosti, výkonná jednotka na vytváření vlhkosti a řídicí software (Schéma na obr. 4.2).

Komora na udržení vlhkosti obsahuje vstup na dvě detekční čidla vlhkosti a dále vstup pro přívodní hadice při použití komory mimo mikroskop AFM. Dále obsahuje nástavce na šrouby centrující laserový svazek do středu diody, aby nebylo nutné sundávat regulační komoru během měření. Na obrázku 4.3 je zobrazena samostatná komora na regulaci vlhkosti a její umístění na AFM mikroskopu.



Obr. 4.3: Komora na regulaci vlhkosti samostatně a umístěna na AFM mikroskopu.

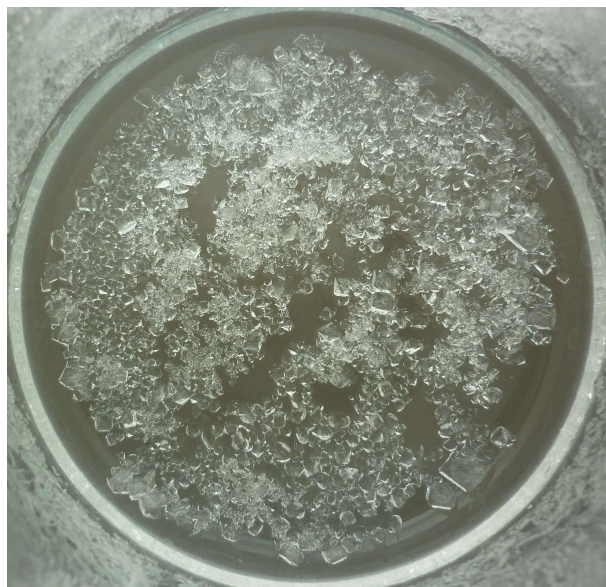
Řízení regulace relativní vlhkosti obstarává plně automatizovaná výkonná jednotka, která ovládá ventil pro regulaci toku dusíku a dva samostatné zavírací ventily.

První ventil pouští dusík přímo do regulační komory a snižuje tak relativní vlhkost vytvářením dusíkové atmosféry. Druhý ventil přivádí dusík do nádoby s destilovanou vodou. V této nádobě dochází k promíchání dusíku a vody a část vody je strhávána spolu s dusíkem do regulační cely, čímž dochází ke zvyšování relativní vlhkosti.

Řízení ventilů je prováděno pomocí elektronické jednotky spojené přes USB (Arduino). Zadávání hodnot do Arduina a výpis informací o aktuální relativní vlhkosti a teplotě zajišťuje program Humidity Controller (platforma .NET).

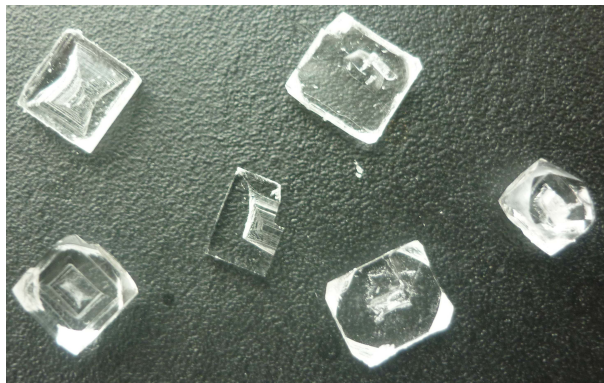
4.2 Příprava vzorku pro měření

Krystaly NaCl byly vytvářeny v čistých prostorách z nasyceného roztoku NaCl. Nejprve bylo využito kuchyňské soli pro tvorbu roztoku, ale ta obsahovala velké množství nečistot a nebylo jisté její složení, tedy zda-li neobsahuje další soli mimo NaCl. Z tohoto důvodu byla pro vytváření roztoku použita NaCl s garantovanou čistotou $\geq 99,6\%$. Z této soli byl vytvořen nasycený roztok s deionizovanou vodou a ten byl následně přefiltrován do kádinky.



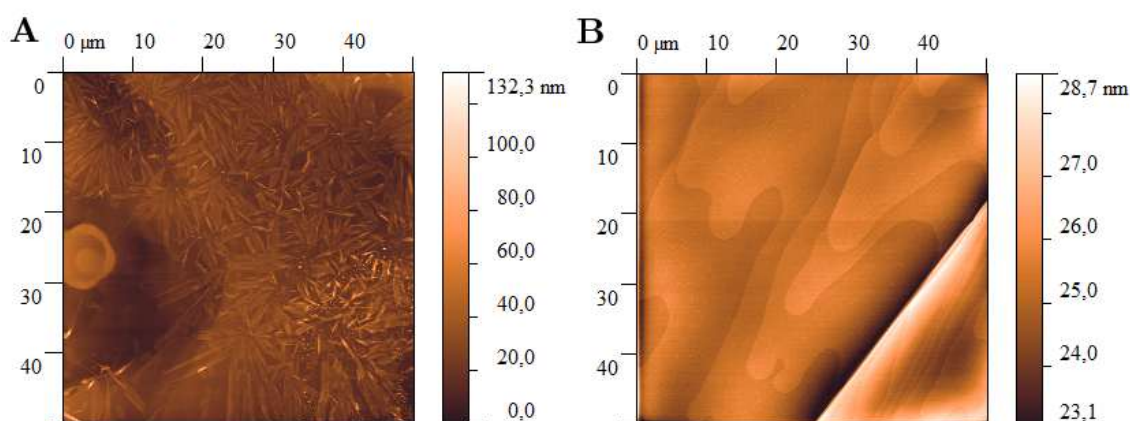
Obr. 4.4: Krystaly v roztoku NaCl.

V této kádince se pozvolným vypařováním vody vylučovala NaCl v podobě krystalků, které se staly krystalizačními centry pro velké krystaly (Obr. 4.4). Při pozvolném vypařování musela být kádinka naprosto v klidu, protože po jakékoliv manipulaci v průběhu krystalizace docházelo k nadměrnému vytvoření krystalizačních center na celém dně kádinky i na povrchu tohoto roztoku, což způsobilo vytvoření velkého množství na sebe „nalepených“ krystalů, které ale nebyly použitelné ke zkoumání.



Obr. 4.5: Používané krystaly NaCl.

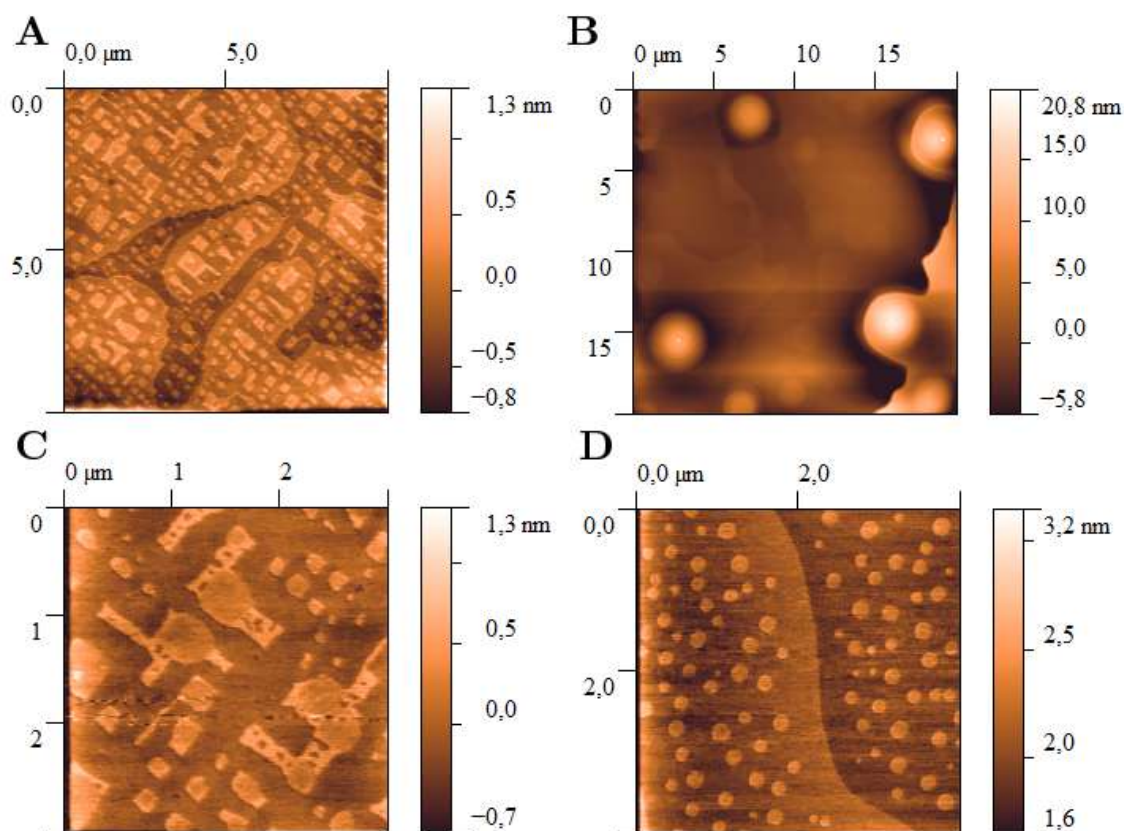
Touto metodou se vytvářely krystaly s orientací krystalových rovin $\{100\}$ a $\{111\}$ umístěných na obrázku 4.5. Z těchto krystalů byly pro měření vybírány krystaly s orientací krystalových rovin $\{100\}$. První měření probíhala přímo na površích krystalů, které byly vytahovány z ještě úplně nevyschlého roztoku. Na těchto krystalech však většinou nebyly dostatečně velké rovné terasy pro měření (Obr. 4.6 A), a proto byly krystaly dodatečně štípány pomocí skalpelu (Obr. 4.6 B).



Obr. 4.6: Povrch krystalu před štípáním krystalu (A) a po jeho štípání (B).

Na krystalech, které byly štípány docházelo rychleji k degradaci, takže bylo nutné tyto krystaly štípat vždy těsně před měřením. Byl proveden pokus závislosti této degradace na okolních podmínkách. První série vzorků byla umístěna do krabíčky se silikagelem na dva dny (Obr. 4.7 A, C), ve které byla relativní vlhkost do 15 %. Na povrchu těchto krystalů se vytvářely krystalky vysoké 0,5–1 nm. Druhá sada krystalů byla vystavena na dva dny relativní vlhkosti 30 % (Obr. 4.7 B, D). Na těchto krystalech se náhodně vytvořila krystalizační centra a na nich vyrostly pahorky vysoké desítky nanometrů. Třetí sada krystalů byla umístěna do krabíčky s relativní

vlhkostí větší než 60 %, avšak tyto vzorky byly zničeny již po jedné hodině, když na sebe navázaly velké množství vody.



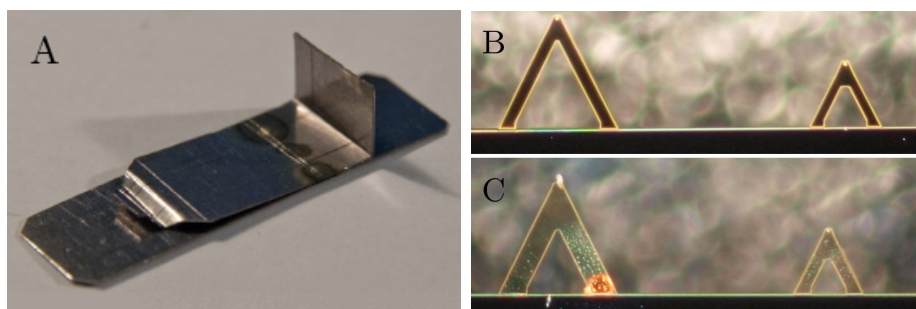
Obr. 4.7: Povrch štípaného krystalu umístěného na 2 dny: v krabici se silikagelem (A, C) a na vzduchu (B, D). Detailní pohledy na povrchy (C, D).

4.3 Krátery vytvořené na povrchu

První měření byla prováděna přikládáním nečištěného hrotu k povrchu NaCl, ale výsledky tohoto měření byly v podstatě nepoužitelné, neboť se nevytvářely téměř žádné krátery na površích. To mohlo být způsobeno tím, že nevyčištěný hrot mohl obsahovat organické nečistoty, čímž se hrot stával hydrofobním. Podle Rozhok *et al.* [4] mělo docházet k vytváření prstenců, ale k tomu při měření v této práci nedocházelo. Měření byla prováděno pro různé doby přikládání hrotu k povrchu až do sta sekund, ale ani po této době přiložení hrotu k povrchu se krátery nevytvářely.

Krátery na povrchu NaCl se vytvářely až po čištění hrotu. Hrot určený pro čištění byl umístěn do titanové paletky (Obr. 4.8), aby bylo možné s ním lépe manipulovat. Hrot byl nejdříve na dobu 10 minut umístěn do piranhe, což je směs kyseliny sírové a peroxidu vodíku míchaná v poměru 7:3. Piranha rozkládá veškerou organickou

hmotu. Od piranhe byl hrot očištěn na dvě minuty acetonem, dvě minuty isopropylalkoholem a následně deionizovanou vodou. Toto celé čištění bylo prováděno vždy třikrát. V některých případech při čištění hrotu docházelo ke zničení jeho odrazné vrstvy na povrchu raménka, díky čemuž se hrot stával nepoužitelný pro měření (Obr. 4.8).



Obr. 4.8: Paletka na uchopení hrotu pro čištění v piranhi (A). Raménka hrotu před (B) a po (C) čištění.

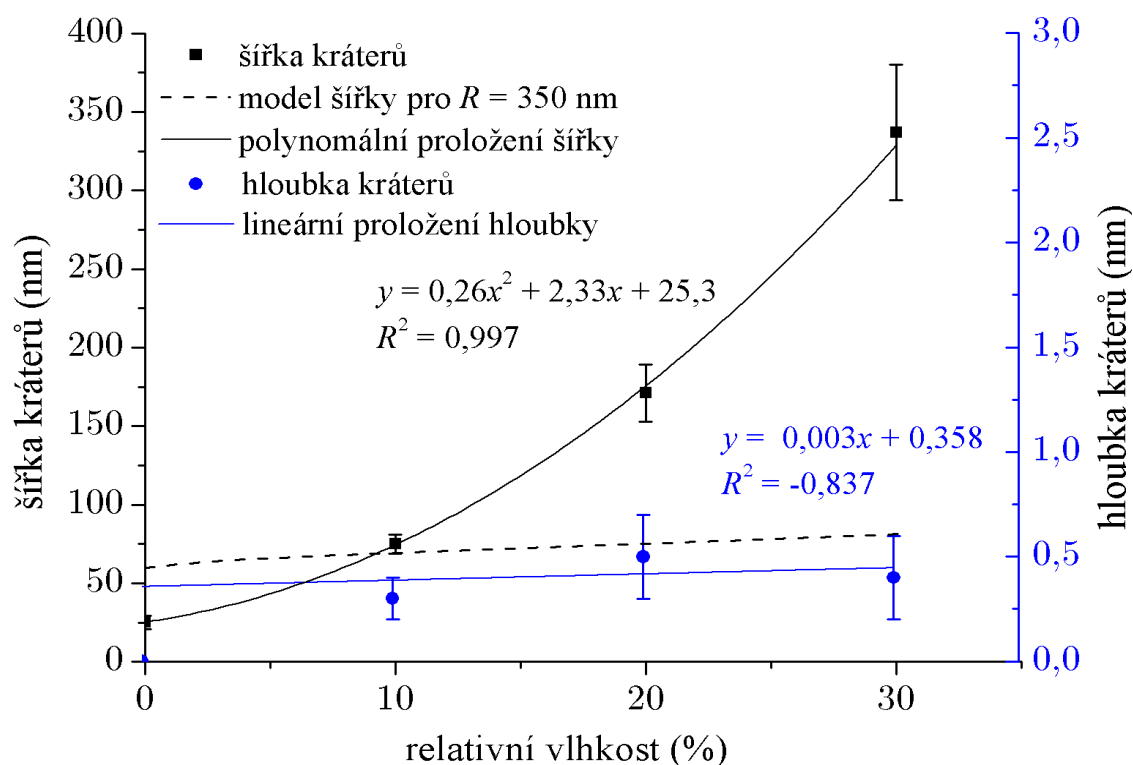
Piranha částečně naleptávala i samotný hrot, což mělo za následek, že se hrot po každém čištění částečně ztupil. Po třech až čtyřech čištěních hrotu docházelo k jeho zničení, které se projevovalo konvolucí hrotu při měření.

Před začátkem měření bylo nutné snížit relativní vlhkost v komoře AFM na 10 % protože při vyšších vlhkostech docházelo k „tahání“ menisku po povrchu NaCl, což způsobovalo částečné změny povrchu vzorku, a docházelo k rychlé kontaminaci hrotu roztokem NaCl. Dále při vyšších vlhkostech docházelo k pohybu teras a dalším změnám na povrchu. Poté byly nalezeny vhodné rovné terasy na povrchu od $2 \times 2 \mu\text{m}^2$ do $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ velké. Rastrování na této ploše ze začátku měření probíhalo minimálně dvakrát, aby byla jistota, že se vzorek nepohybuje při proudu dusíku. Poté byla vlhkost nastavena na požadovanou hodnotu pro měření. Přikládání hrotu k povrchu bylo provedeno pomocí silových křivek v bodové síti 8×8 nebo 6×6 bodů. Doba přijetí a odjetí hrotu od povrchu byla rovna jedné vteřině a doba čekání hrotu na povrchu byla deset vteřin. Hodnota přítláčné síly hrotu byla při silových křivkách vždy nastavena na „Set Point 3“, což je nastavená hodnota proudu na fotodiodě, která má být dosažena. Tato hodnota přímo koresponduje s prohnutím raménka, potažmo s velikostí přítláčné síly hrotu.

Po proběhnutí všech křivek byla opět snížena relativní vlhkost na 10 % a plocha byla přerastrována. Při změnách relativní vlhkosti se osvědčilo odejmutí zpětné vazby hrotu nebo částečné odjetí od vzorku, kvůli vibračním způsobeným proudem dusíku. Dále proud dusíku způsoboval vychýlení hrotu, kdy mohlo docházet i k narážení hrotu do vzorku nebo k rytí do povrchu krystalu NaCl, což způsobovalo ničení hrotu. Doba přiložení hrotu byla pro měření zvolena deset vteřin. Tato doba

přiložení hrotu byla kompromisem mezi množstvím vytvořených děr v bodové síti pro statistickou analýzu a dobou trvání měření. Při delších časových úsecích se hrot kontaminoval rychleji a krátery vykazovaly větší odchylku v šířkách.

4.3.1 Krátery bez přiložení napětí

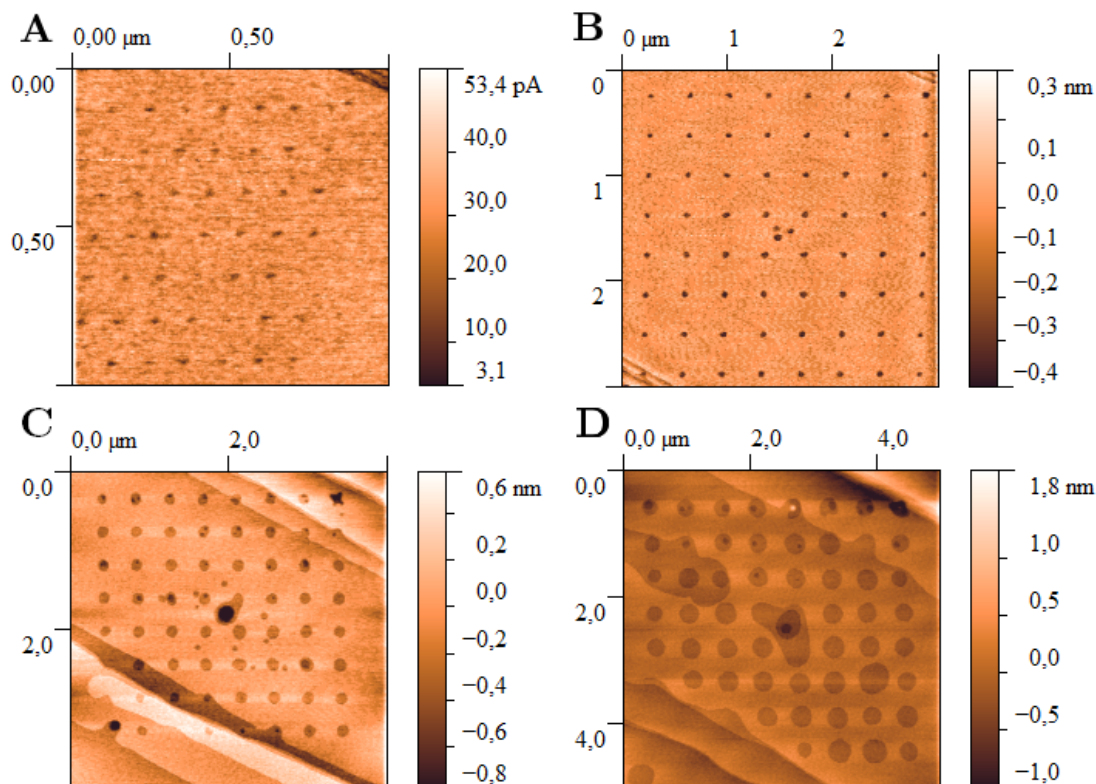


Obr. 4.9: Hodnoty šířky a hloubky kráterů v závislosti na relativní vlhkosti bez přivedeného napětí a model šířky menisku pro hrot s poloměrem $R = 350$ nm.

K tvorbě kráterů nedocházelo vždy při čištění hrotu, bylo tedy nutné čištění hrotu opakovat. Vyčištěný hrot, který vytvářel krátery vydržel čistý jen několik měření, pak se kontaminoval pravděpodobně materiálem z povrchu krystalů nebo samotným roztokem NaCl a krátery přestal vytvářet.

Při měření byly viděny otlaky na povrchu krystalu při 0 % relativní vlhkosti při měření laterálních sil (LF), jejichž průměr by mohl přímo souviset s poloměrem použitého hrotu (Obr. 4.10 A). K vytváření kráterů docházelo při 10 % (Obr. 4.10 B), 20 % (Obr. 4.10 C) a 30 % (Obr. 4.10 D) relativní vlhkosti v bodové síti 8×8 . Šířka těchto kráterů rostla s narůstající vlhkostí (Obr. 4.9), ale hloubka kráterů zůstávala stejná v rozmezí od 300 pm do 600 pm (Obr. 4.9), což odpovídá polovině mřížkového parametru NaCl nebo velikosti celého mřížkového parametru v krystalu

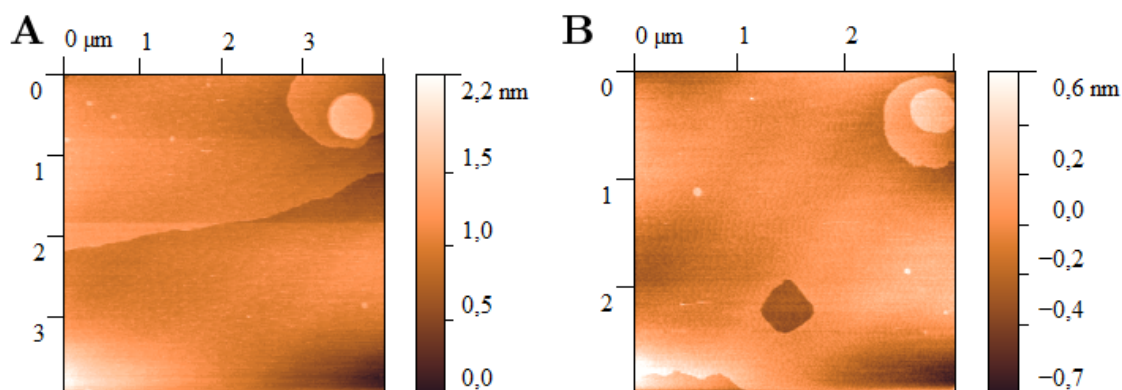
NaCl. Kráter vytvořený ve středu rastrovacích oblasti je vytvořen při přibližování hrotu do kontaktu s povrchem, kde se hrot částečně zatlačí do povrchu, a pak kousek poodjede.



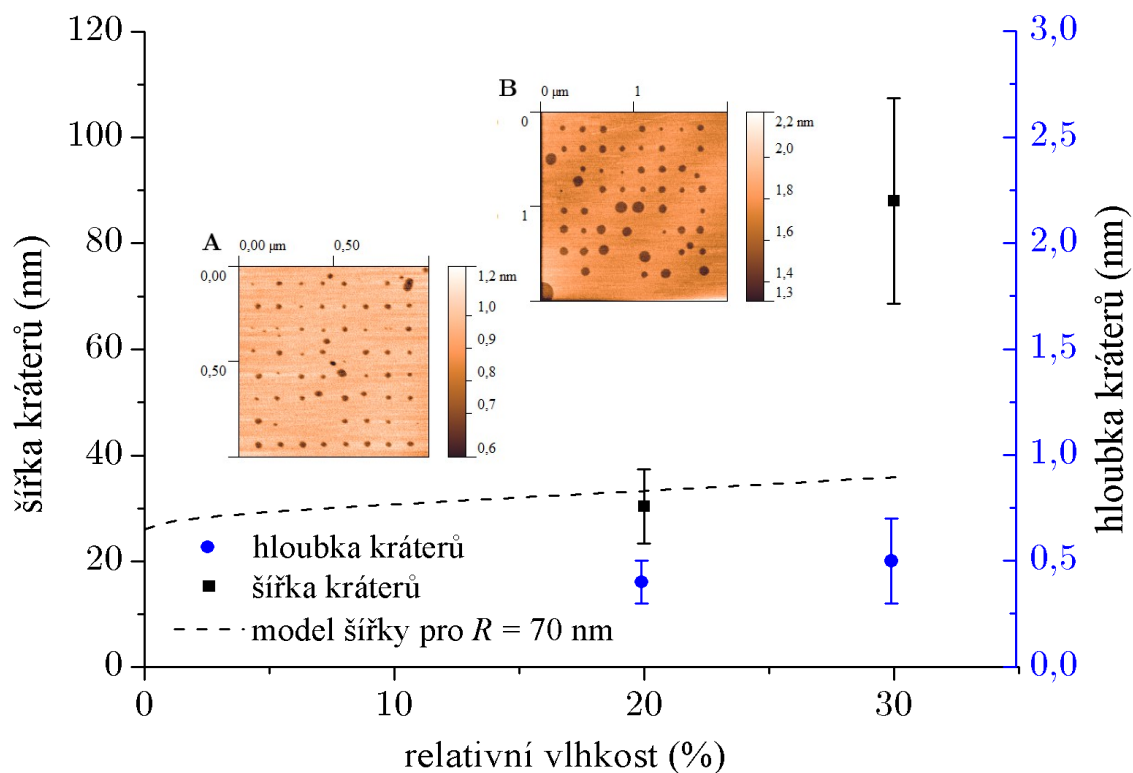
Obr. 4.10: Otlaky na LF (A). Krátery na povrchu krystalu při 10 % (B), 20 % (C) a 30 % (D) relativní vlhkosti.

Pro vlhkosti nad 40 % již nedocházelo k vytváření žádných kráterů jen se měnila struktura povrchu (Obr. 4.11 A, B), což může být spojeno s vytvořením jedolité vrstvy vody na povrchu krystalu NaCl. Do grafu 4.9 byla také vynesena vypočtená teoretická závislost šířky menisku na relativní vlhkosti s předpokladem, že se hrot zabořil 0,5 nm do povrchu vzorku a jeho poloměr křivosti byl $R = 350$ nm. Hodnota poloměru hrotu byla odhadnuta tak, aby se teoretická závislost vypočtená z Kelvinovy-Youngovy-Laplaceovy rovnice shodovala s velikostí menisku při 10 % relativní vlhkosti, i když reálný hrot měl pravděpodobně menší poloměr než 350 nm. Reálné hodnoty šířky kráterů pro vyšší vlhkosti byly i tak podstatně větší než ukazuje model šířky menisku, což mohlo být způsobeno například větším zatlačením hrotu do vzorku NaCl. Dalším možným vysvětlením je, že se voda dostávala dál po povrchu, než byla skutečná velikost menisku.

Při měření s dalším hrotem bylo zjištěno, že krátery se vytvářeli až při 20 % (Obr. 4.12 A) a 30 % (Obr. 4.12 B) relativní vlhkosti. Při menší vlhkosti nebyla patrná



Obr. 4.11: Povrchy měřené při 40 % (A) a 50 % relativní vlhkosti (B).

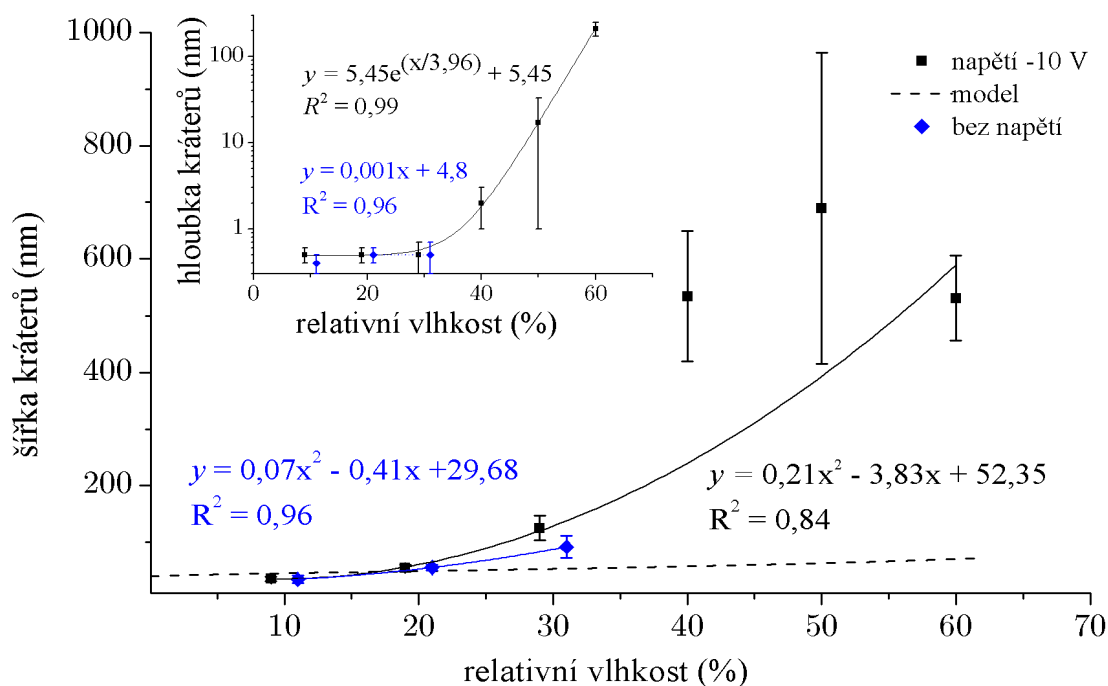


Obr. 4.12: Graf závislosti šířky a hloubky kráterů v závislosti na relativní vlhkosti. Vytvořené krátery pro 20 % (A) a 30 % (B) relativní vlhkosti bez přivedeného napětí.

žádná viditelná změna na povrchu ani při měření laterálních sil. Dále pro vyšší vlhkost nedocházelo k vytváření kráterů a měnila se jen struktura povrchu. Šířka kráterů taktéž rostla s relativní vlhkostí jako v předchozím měření, ale šířka kráterů byla menší jak v předchozím měření, z čehož se dá předpokládat, že hrot měl v tomto měření menší vrcholový poloměr. Hodnoty šířky a výšky kráterů byly vyneseny

do grafu 4.12. Do grafu byla dále vynesena teoretická závislost šířky menisku pro hrot s poloměrem $R = 70$ nm, která se shodovala s naměřenou šířkou pro 20 % relativní vlhkosti. Při 30 % vlhkosti byly krátery asi $3\times$ větší než tato modelová hodnota. Dále při této vlhkosti nevytvářel hrot krátery v celé bodové síti a vytvořené krátery měly velký rozptyl jejich šířek. Tento jev mohl být způsoben tím, že se hrot mohl kontaminovat roztokem NaCl a při dalším vytváření kráteru se kontaminace odstranila.

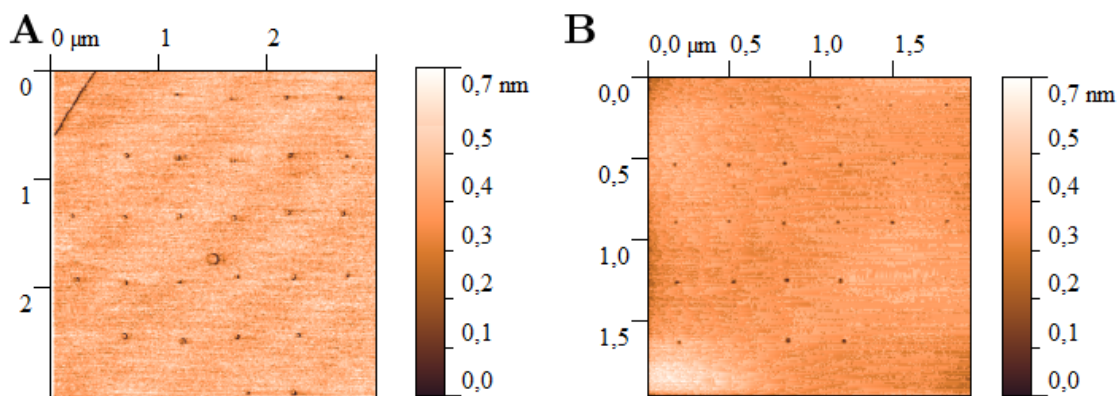
4.3.2 Krátery s přiložením napětí na hrot



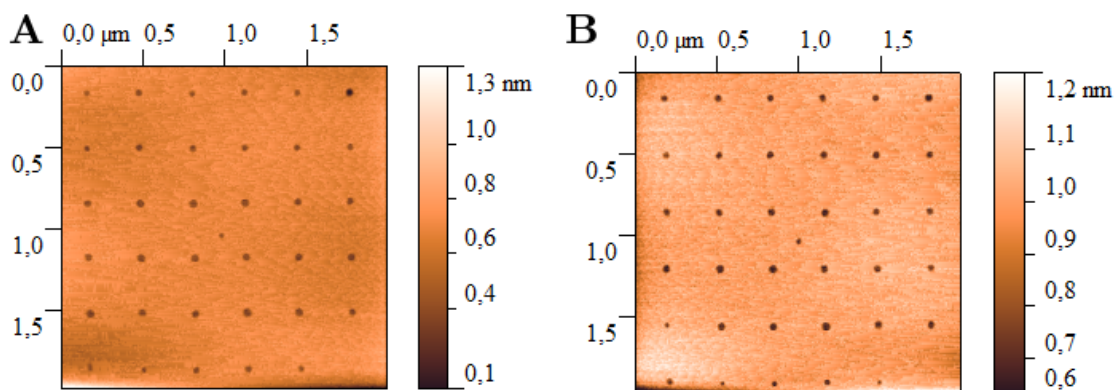
Obr. 4.13: Hodnoty šířek kráteru s přivedeným napětím (černě) a bez přivedeného napětí (modře) a teoretické hodnoty závislosti šířky menisku pro $R = 150$ nm. Na menším grafu je vynesena závislosti hloubky kráterů na relativní vlhkosti.

Jak bylo řečeno v předešlé části, tak ani po přivedení napětí se krátery nevytvářely vždy po vyčištění hrotu. Zpočátku bylo testováno přivádění různého napětí a to konstantního nebo proměnného. Nakonec ale byla všechna měření prováděna při maximálním možném konstantním napětí na hrotu, které bylo rovno $U = -10$ V. Měření s přiložením napětí probíhalo v bodové síti 6×6 . Po přivedení napětí se krátery vytvářeli od 10 % relativní vlhkosti (Obr. 4.14 A). Toto napětí nemělo

na vytváření menisku a útvarů na povrchu NaCl vliv do 30 % relativní vlhkosti a krátery měly podobný průměr i hloubku jako bez přivedení napětí (Obr. 4.14, obr. 4.15, obr. 4.16). Hodnoty šírek a hloubek kráterů byly zaznamenány do grafu 4.13. Dále zde byla vynesena teoretická závislost šířky menisku na relativní vlhkosti pro hrot o poloměru $R = 150$ nm. Tato hodnota se shodovala s experimentálními hodnotami pro 10 % a 20 % relativní vlhkosti, pro vyšší hodnoty se však neshodovala. Nad 40 % relativní vlhkosti je šířka menisku pravděpodobně větší díky tomu, že s rostoucí vlhkostí se zvyšovala hloubka kráterů, díky čemuž byl hrot hlouběji v povrchu vzorku, tedy i šířka menisku musela být větší. Dalším důvodem zvětšování šířky a hloubky menisku mohly být zvětšující se přitažlivé síly mezi hrotem a povrchem vlivem přiloženého napětí, které způsobovali větší tlak hrotu do povrchu.

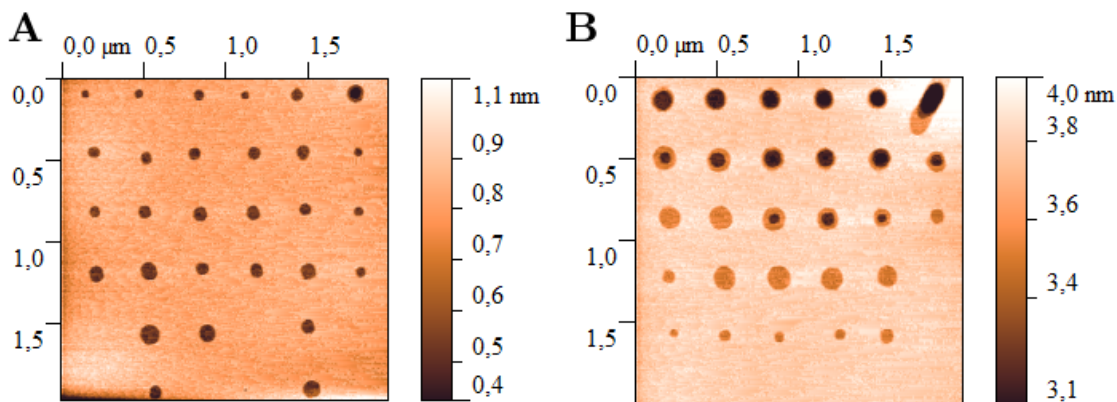


Obr. 4.14: Krátery vytvořené při 10 % relativní vlhkosti bez napětí na hrotu (A) a s napětím (B).

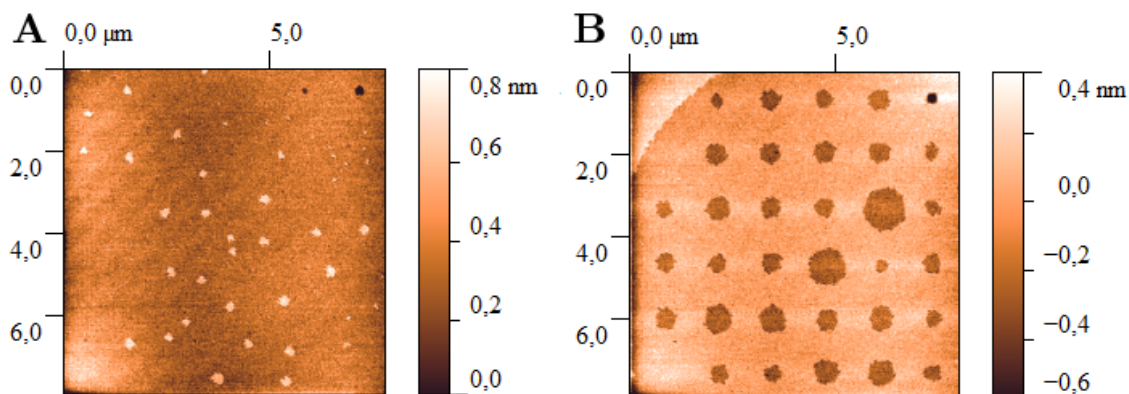


Obr. 4.15: Krátery vytvořené při 20 % relativní vlhkosti bez napětí na hrotu (A) a s napětím (B).

Po přivedení napětí docházelo k vytváření kráterů i při relativní vlhkosti větší než 30 %. Při 40 % relativní vlhkosti docházelo k vytváření mělkých širokých kráterů



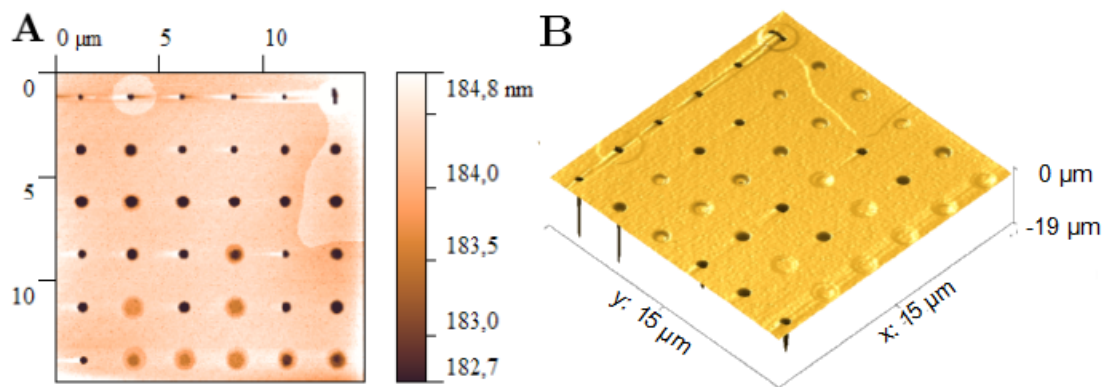
Obr. 4.16: Krátery vytvořené při 30 % relativní vlhkosti bez napětí na hrotu (A) a s napětím (B).



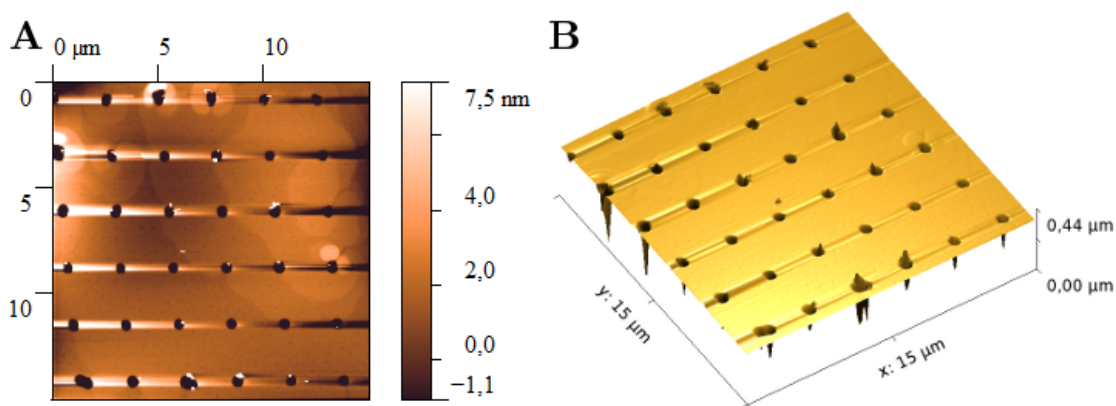
Obr. 4.17: Povrch krystalu při 40 % relativní vlhkosti bez napětí na hrotu (A) a vytvořené krátery s přivedeným napětím (B).

podobných předchozím vlhkostem (Obr. 4.17 B). Vytváření těchto kráterů mohlo být způsobeno větší stabilitou menisku při přivedení napětí, které pravděpodobně způsobovalo polarizaci molekul vody v menisku. Při 50 % relativní vlhkosti dosahovala šířka kráterů maxima, ale hodnoty vykazovaly velký rozptyl. Z tohoto důvodu byly krátery vytvořené při této vlhkosti rozděleny na dva typy. Jedním typem byly již zmiňované mělké široké krátery a druhým typem byly úzké hluboké krátery (Obr. 4.18). První typy kráterů byly (890 ± 180) nm široké a (2 ± 1) nm hluboké a druhé typy kráterů byly (440 ± 120) nm široké a (16 ± 7) nm hluboké. Při 60 % relativní vlhkosti se vytvářely už jen úzké hluboké krátery (Obr. 4.19) které měly hloubku i větší než 200 nm. Tento jev může souviset s vytvořením jednolitě vodní vrstvy na krystalu, která by zde měla vznikat právě při vlhkosti větší než 40 %. Tato vrstva by mohla způsobovat povrchovou vodivost krystalu, tudíž by se zde mohla projevovala lokální anodická oxidace a docházet tak k reakcím NaCl s s ionty O^{2-} a

OH^- .



Obr. 4.18: Krátery vytvořené při 50 % relativní vlhkosti při přivedení napětí (A) a 3D topografie kráterů (B).

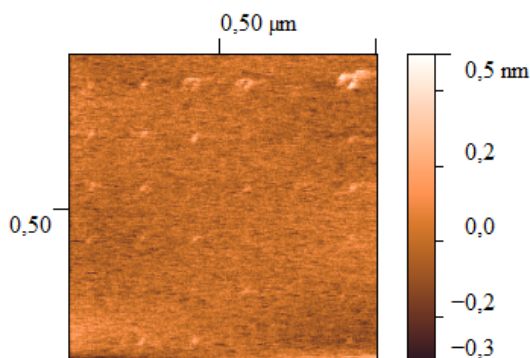


Obr. 4.19: Krátery vytvořené při 60 % relativní vlhkosti při přivedení napětí (A) a 3D topografie kráterů (B).

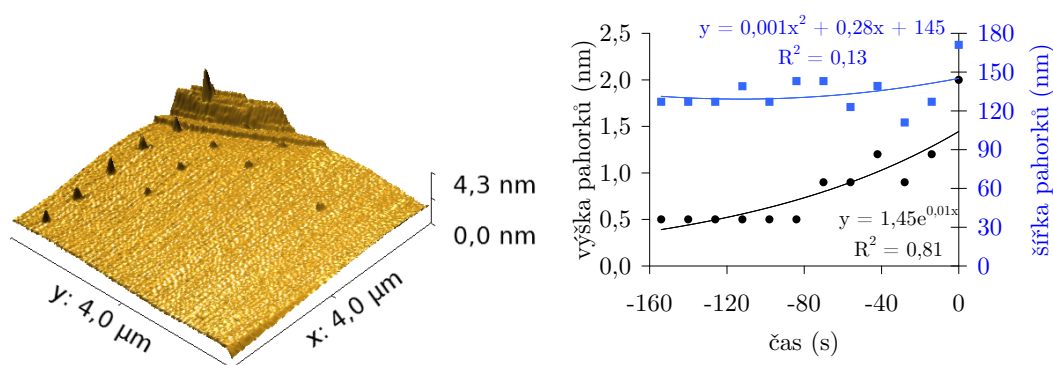
4.4 Pahorky vytvořené na povrchu

Dalšími útvary vznikajícími na povrchu krystalu NaCl vlivem menisku mezi hrotem a povrchem jsou pahorky [17], [18]. Tyto pahorky mají tu vlastnost, že se vlivem vlhkosti samovolně zpátky rozpouštějí a vytváří opět rovné plochy. Jak je ale vidět na obrázcích 4.21 a 4.22, tak pahorky nemusejí mizet vždy. Při zkoumání těchto pahorků bylo nutné okamžitě po skončení silových křivek snížit vlhkost na 10 %, jinak by zcela zmizely. Tyto pahorky vznikaly s hrotem, který prodělal již tři čištění v piranhi, tudíž je možné že se pahorky vytvářely díky možnému zdvojení hrotu. Dalším možným vysvětlením tvorby pahorků je menší přitlačná síla hrotu, která

by znamenala, že hrot nebyl přímo na povrchu, ale těsně nad ním. Přítlačná síla by mohla být menší, protože není známá přesná hodnota tuhosti ramének. To by znamenalo, že hrot by nevytlačil roztok z kráteru, ale naopak pod sebou vytvořil zásobu roztoku, z kterého by se vytvářel pahorek.



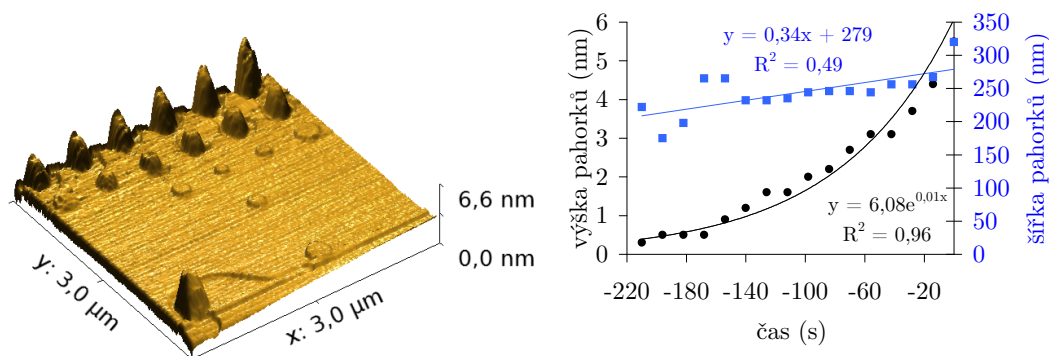
Obr. 4.20: Náznaky kontaktu hrotu s povrchem při 10 % relativní vlhkosti.



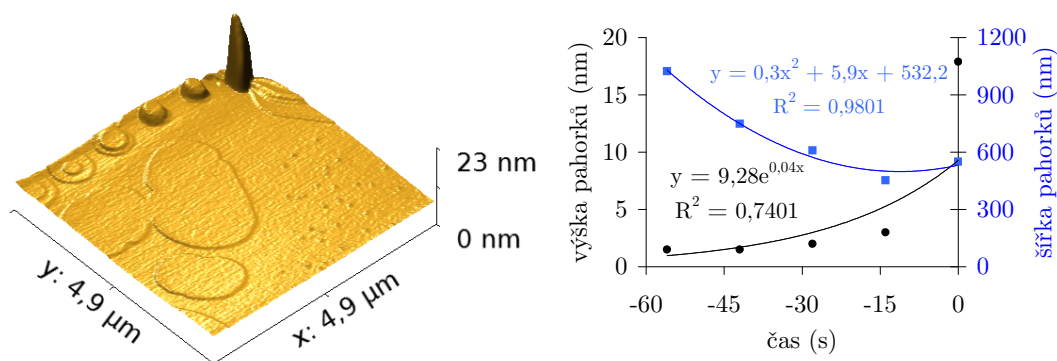
Obr. 4.21: 3D znázornění pahorků a graf závislosti šířky a výšky pahorků na čase při 20 % relativní vlhkosti.

Při 10 % relativní vlhkosti byly na povrchu vidět jen malé náznaky kontaktu s hrotem (Obr. 4.20). Výška pahorků u všech měřených vlhkostí klesala s rostoucím časem. Šířka pahorků při 20 % (Obr. 4.21) a 30 % (Obr. 4.22) relativní vlhkosti klesala z časem, při 40 % vlhkosti bylo vidět, že se zmenšujícím se pahorkem rostla jeho šířka (Obr. 4.23). Dále je patrné, že při 20 % relativní vlhkosti se vytvářejí pahorky menší, ale tyto pahorky pomaleji ztrácí svůj objem a trvá déle, než se rozpustí (Obr. 4.21). Dále pahorky vzniklé při 30 % relativní vlhkosti jsou sice větší, ale rychle se zmenšují, jak je vidět na obrázku 4.22. Závislosti výšky a šířky pahorků na čase jsou vyobrazeny v grafech (4.21 - 4.23). Záporný čas v grafech značí, že pahorek vznikl tento časový úsek před skončením silových křivek. Tento čas ale

není přesný, neboť zde není započítána doba potřebná na snížení vlhkosti, která se pokaždé trochu liší.



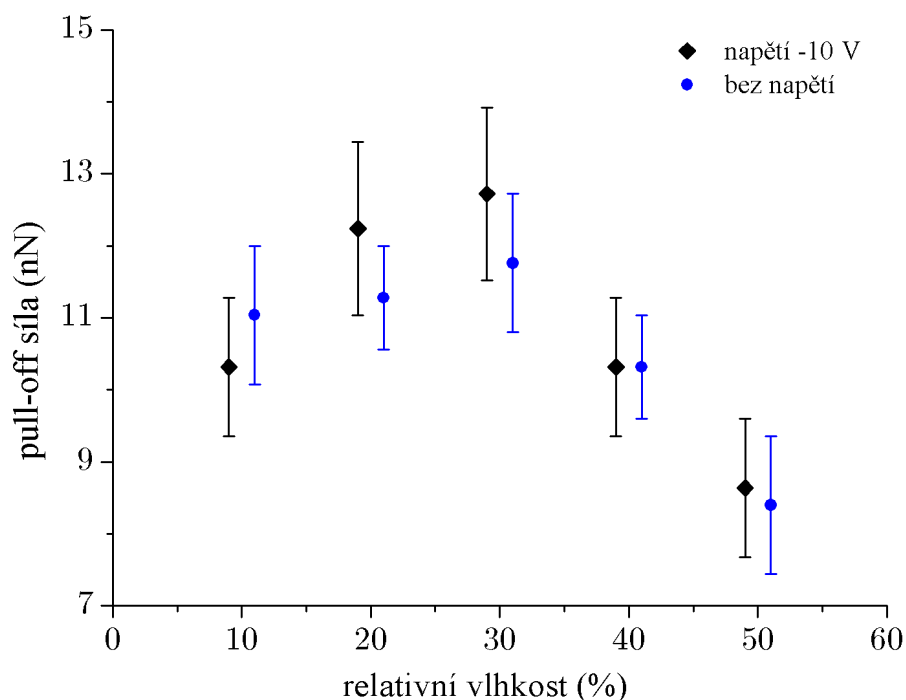
Obr. 4.22: 3D znázornění pahorků a graf závislosti šířky a výšky pahorků na čase při 30 % relativní vlhkosti. Velký pahorek vlevo dole je pozůstatek minulých měření



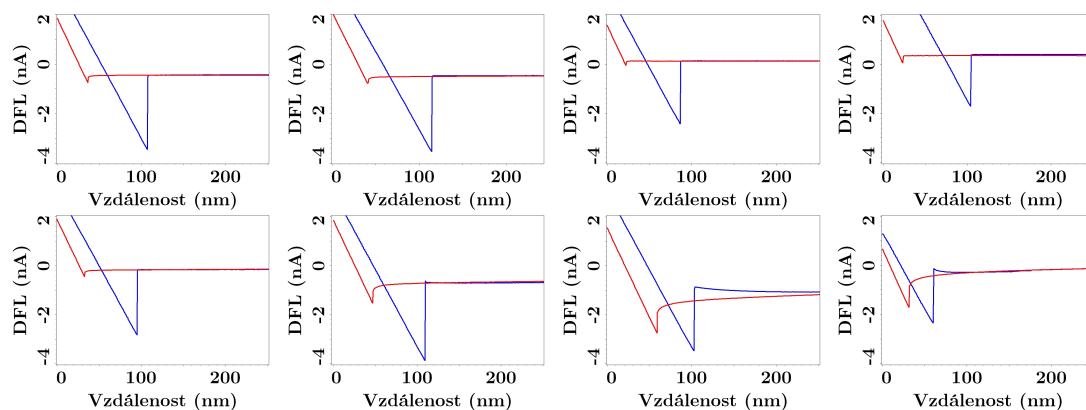
Obr. 4.23: 3D znázornění pahorků a graf závislosti šířky a výšky pahorků na čase při 40 % relativní vlhkosti.

4.5 Pull-off síla a silové křivky

Tato experimentální část se zabývá vyhodnocením silových křivek naměřených při vytváření kráterů a velikostí pull-off sil nutných k odtržení hrotu od povrchu. Velikosti těchto pull-off sil jsou vyneseny do grafu 4.24 a to pro měření s přiloženým napětím na hrot a bez přiloženého napětí. Hodnoty pull-off sil jsou v obou případech od 10 % do 50 % relativní vlhkosti. Dále jsou zde vyobrazeny zástupci grafů silových křivek pro relativní vlhkosti od 20 % do 50 % pro hrot bez přiloženého napětí (Obr. 4.25 nahoře) a zástupci silových křivek od 20 % do 50 % relativní vlhkosti pro hrot s napětím $U = -10$ V (Obr. 4.24 dole).



Obr. 4.24: Hodnoty pull-off sil pro měření bez napětí a s napětím.



Obr. 4.25: Průběhy silových křivek bez napětí (v horní části) a s napětím (ve spodní části) při relativních vlhkostech 20 % až 50 % relativní vlhkosti.

Hodnota pull-off sil měla v obou případech maximum při 30 % a minimum při 50 % relativní vlhkosti. Při minimální hodnotě pravděpodobně došlo k vytvoření jednodité vodní vrstvy vody na povrchu a na hrot tak nepůsobila tak silná kapilární síla jako u předchozích vlhkostí. Při 10 % relativní vlhkosti byla pull-off síla větší pro hrot bez napětí, ale pro ostatní hodnoty byla pull-off síla větší pro hrot s přiloženým napětím, což bylo způsobeno přídatnou elektrostatickou silou.

Grafy silových křivek na obrázku 4.25 vyobrazují velikost síly působící na hrot v závislosti na vzdálenosti hrotu od povrchu. Pro relativní vlhkosti 10 % a 20 % byly tvary křivek stejné pro hrot bez napětí i s přiloženým napětím. Nad hodnotou 30 % relativní vlhkosti se začali přitažlivé síly mezi hrotem a povrchem zvětšovat. Pro hodnotu nad 40 % relativní vlhkosti začala dosahovat velikost přitažlivých sil (4.25 červeně) téměř hodnoty pull-off sil (4.25 modře).

5 ZÁVĚR

Cílem této bakalářské práce bylo prostudovat problematiku tvorby kráterů na krystalu NaCl, což je jedna z metod, kterou lze získat informace o rozměrech menisku mezi hrotem AFM a povrchem vzorku. V části první byla popsána metoda AFM, interakce mezi hrotem a povrchem, popsáno formování vodního menisku a souvisejících sil. Dále byly uvedeny dvě nanolitografické metody (LAO, DPN) využívající meniskus. Také zde byly představeny základní informace o chloridu sodném a rešerše již publikovaných experimentů.

V úvodní části experimentální práce byla rozebrána měřicí aparatura a příprava krystalů NaCl. Tyto krystaly byly vytvořeny vykrystalizováním z nasyceného roztoku a následně byly štípány pro dosažení rovinných teras. Bylo zjištěno, že štípání krystalu musí být provedeno vždy těsně před měřením, protože povrchy těchto krystalů degradovaly vlivem relativní vlhkosti.

V dalších částech experimentální práce byla sledována tvorba kráterů v povrchu NaCl. Bylo pozorováno, že krátery se vytvářely po čištění hrotu v piranhi a před vyčištěním se krátery vytvářely jen zřídka. Toto čištění mělo ale negativní vliv na samotný hrot, který byl po několika měřeních nepoužitelný díky odstranění odrazné vrstvy z povrchu. Krátery bez přiložení napětí na hrot se vytvářely od 10 % do 30 % relativní vlhkosti. Pro vyšší relativní vlhkosti již k vytváření kráterů nedocházelo jen se měnila struktura povrchu NaCl. Po přiložení napětí na hrot se tento hrot do 30 % relativní vlhkosti choval jako bez přiložení napětí, avšak krátery vytvářel i pro vyšší relativní vlhkosti (40 %, 50 %, 60 %). Při vlhkostech nad 50 % docházelo k vytváření hlubokých úzkých kráterů, které byly pro 60 % vlhkost hluboké i přes 200 nm. Data bylo prokládána teoretickými šířkami menisku.

V poslední části experimentu byly zkoumány další útvary vznikající na povrchu NaCl, jimiž byly pahorky, u kterých bylo pozorováno klesání jejich výšky v průběhu času. Dále byly vyhodnoceny pull-off síly v závislosti na relativní vlhkosti pro hroty bez přivedeného napětí a s napětím, kde se toto napětí projevovalo nad 30 % relativní vlhkosti na tvaru silových křivek.

LITERATURA

- [1] VAN HONSCHOTEN, J. W., N. R. TAS, M. ELWENSPOEK. *The profile of a capillary liquid bridge between solid surfaces*. Am. J. Phys. **78**, **2010**.
- [2] MIRONOV, V. L. *Fundamentals of Scanning Probe Microscopy*. The Russian Academy of Sciences, Nizhniy Novgorod **2004**.
- [3] BUTT, H., M. KAPPL. *Normal capillary forces*. Advances in Colloid and Interface Science **146**, **2009**, 48-60.
- [4] ROZHOK S., P. SUN, R. PINER, M. LIEBERMAN, Ch. A. MIRKIN. *AFM Study of Water Meniscus Formation between an AFM Tip and NaCl Substrate*. J. Phys. Chem. B **108**, **2004**, 7814-7819.
- [5] BARTOŠÍK, M. *Aplikace AFM v nanotechnologiích*. Dizertační práce, FSI VUT v Brně, Ústav fyzikálního inženýrství **2008**.
- [6] TSENG, Ampere A. *Tip-Based Nanofabrication Fundamentals and Applications*. Springer New York Dordrecht Heidelberg London **2011**. ISBN 978-1-4419-9898-9.
- [7] URBÁNEK, M. *Reliéfní struktury připravené pomocí elektronové litografie*. Dizertační práce, Masarykova univerzita, Přírodovědecká fakulta, Ústav fyzikální elektroniky, Brno **2012**.
- [8] KITTEL, Ch. *Úvod do fyziky pevných látek*. Academia, Praha, **1985**.
- [9] WEEKS, B. L. a M. W. VANGHN. *Direct Imaging of Meniscus Formation in Atomic Force Microscopy Using Environmental Scanning Electron Microscopy*. Langmuir **21** **2005**, 8096-8098.
- [10] YANG, S. H., M. NOSOVSKY, H. ZHANG, K. CHUNG. *Nanoscale water capillary bridges under deeply negative pressure*. Chemical Physics Letters **451**, **2004**, 88-92.
- [11] XUDONG, X., L. QIAN. *Investigation of Humidity-Dependent Capillary Force*. Langmuir **16**, **2000**, 8153-8158.
- [12] PAGÁČOVÁ, L. *Studium síly nutné k odtržení hrotu AFM od povrchu grafitové/grafenové vrstvy s ohledem na aplikace v oblasti nanosenzorů*. Diplomová práce, FSI VUT v Brně, Ústav fyzikálního inženýrství **2012**.

- [13] XU, L., H. BLUHM, M. SALMERON. *An AFM study of the tribological properties of NaCl (100) surfaces under moist air*. Surface Science **407**, **1998**, 251-255.
- [14] Washington University in St.Louis, Department of Chemistry [online].[cit. 2013-04-20]. Dostupný z WWW:
<http://www.chemistry.wustl.edu/~coursedev/Online%20tutorials>
- [15] AQUILANO, D., L. PASTERO, M. BRUNO, M. RUBBO. *100 and 111 forms of the NaCl crystals coexisting in growth from pure aqueous solution*. Journal of Crystal Growth **311**, **2009**, 399-403.
- [16] GARCIA-MANYES, S., A. VERDAGUER, P. GOROSTIZA, F. SANZ *Alkali halide nanocrystal growth and etching studied by AFM and modeled by MD simulations*. J. Chem. Phys. **120**, **2004**. doi: 10.1063/1.1628223.
- [17] SHINDO, H., M. OHASHI, K. BABA, A. SEO. *AFM observation of monatomic step movements on NaCl(001) with the help of adsorbed water*. Surface Science **357-358**, **1996**, 111-114.
- [18] KARINO, W., H. SHINDO. *Frictional force microscopic detection of anisotropy at NaCl (1 0 0), (1 1 0) and (1 1 1) surfaces*. Tribology International **40**, **2007**, 1568-1573.
- [19] SHEEHAN, P. E. *The wear kinetics of NaCl under dry nitrogen and at low humidities*. Chemical Physics Letters **410**, **2005**, 151–155.
- [20] NT-MDT [online]. [cit. 2013-04-28]. Dostupný z WWW:
<http://www.ntmdt.com/device/prima-ii>.
- [21] NEZVAL, D. *Návrh a testování algoritmů pro regulaci relativní vlhkosti v komoře mikroskopu AFM*. Bakalářská práce práce, FSI VUT v Brně, Ústav fyzikálního inženýrství **2013**.