
STŘEDOŠKOLSKÁ ODBORNÁ ČINNOST

Obor č. 2: fyzika

Příprava a charakterizace spinově polarizovaných hrotů pro tunelovací mikroskopii.

Petr Kahan
Liberecký kraj

Jablonec nad Nisou 2021

STŘEDOŠKOLSKÁ ODBORNÁ ČINNOST

Obor č. 2: fyzika

Příprava a charakterizace spinově polarizovaných hrotů pro tunelovací mikroskopii

Preparation and characterization of spin polarized tips for tunneling microscopy

Autoři: Petr Kahan

Škola: Gymnázium Dr. Antona Randy, Dr. Randy 4096/13, 46601
Jablonec nad Nisou

Kraj: Liberecký kraj

Konzultant: Ing. Aleš Cahlík

Jablonec nad Nisou 2021

Prohlášení

Prohlašuji, že jsem svou práci SOČ vypracoval samostatně a použil jsem pouze prameny a literaturu uvedené v seznamu bibliografických záznamů.

Prohlašuji, že tištěná verze a elektronická verze soutěžní práce SOČ jsou shodné.

Nemám závažný důvod proti zpřístupnění této práce v souladu se zákonem č. 121/2000 Sb., o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon) ve znění pozdějších předpisů.

V Jablonci nad Nisou dne 22. 3. 2020 Petr Kahan

Poděkování

Na tomto místě bych chtěl poděkovat svému lektorovi Ing. Aleši Cahlíkovi za čas strávený fyzikálními experimenty a za odbornou pomoc. Dále děkuji své konzultantce Mgr. Dianě Fröhlichové, ale také svým rodičům za podporu.

Anotace

Hlavním cílem práce bylo zdokonalit novou metodu výroby hrotů ze slitiny $Mn_{88}Ni_{12}$ pro nízkoteplotní skenovací tunelovací mikroskop. Dalším cílem bylo ověřit spinovou polarizaci těchto hrotů. Zaměřili jsme se rovněž na čas přípravy těchto hrotů, aby bylo možné je jednoduše připravit v laboratoři a co nejrychleji uvést do provozu.

Písemná práce vychází z mnoha provedených experimentů ve Fyzikálním ústavu AV ČR v roce 2019 s podporou vedoucího mé práce, pana Ing. Cahlíka. Nejprve byla provedena série experimentů na přípravu hrotů, vždy s jinými parametry. Po dosažení dostatečné kvality hrotů se přešlo k STM experimentům.

Při výzkumu byly provedeny i dílčí kontrolní experimenty ve spolupráci s odděleními z FZU AV ČR, které se týkaly zjištění velikosti hrotů a jejich ostrosti za pomoci skenovacího elektronového mikroskopu.

Optimalizací parametrů jsme zdvojnásobili úspěšnost leptání hrotů a zkrátili čas jejich přípravy. Dále bylo zjištěno, že v STM i SP STM dosahují stejného rozlišení jako komerčně používané hroty ze slitiny platiny a iridia. Experimenty potvrdily, že hroty jsou spinově polarizované a že lze dosáhnout magnetického kontrastu.

Klíčová slova

skenovací tunelovací mikroskopie; elektrochemické leptání; spinová polarizace

Annotation

The main goal of this work was to improve a new method of production of tips from $\text{Mn}_{88}\text{Ni}_{12}$ alloy for a low-temperature scanning tunneling microscope. Another goal was to verify the spin polarization of these tips. We also focused on the preparation time of these tips, so that they can be easily prepared in the laboratory and put into operation as quickly as possible.

The written work is based on my experiments performed at the Institute of Physics of the ASCR in 2019 with the support of the supervisor of my work, Ing. Cahlík. First, a series of experiments on the preparation of the tips was performed, always with different parameters. After achieving sufficient quality of the tips, we carried out the STM experiments.

During the research, partial control experiments were performed in cooperation with other departments at the FZU ASCR, which consisted in the determination of the size of the tips and their sharpness using a scanning electron microscope.

By optimizing the preparation parameters, we doubled the success rate of etching the tips and shortened the time for their preparation. Furthermore, it was found that in STM and SP STM they achieve the same resolution as commercially used platinum-iridium alloy tips. Experiments have confirmed that the tips are spin-polarized and that a magnetic contrast can be achieved.

Keywords

scanning tunneling microscopy; electrochemical etching; spin polarization

Obsah

ÚVOD.....	9
TEORETICKÁ ČÁST	10
1 SPM.....	10
2 STM.....	10
2.1 Částicový dualismus.....	10
2.2 Electron tunneling 1D barrier	11
2.3 Popis STM.....	14
2.4 Skenovací módy	15
2.5 Skenování a manipulace	16
2.5.1 Rozlišení a rozměry vzorku	17
2.5.2 Chyby při měření.....	17
2.6 STS.....	17
2.6.1 dIdV ~ LDOS	19
2.7 Spin polarized tunneling.....	19
3 SEM.....	19
PRAKTICKÁ ČÁST.....	21
4 Úvod praktické části	21
5 Příprava hrotů.....	21
5.1 Techniky přípravy hrotů	21
5.1.1 Stříhání	22
5.1.2 FIB	22
5.1.3 Elektrochemické leptání	23
5.2 Srovnání metod přípravy hrotů.....	24
5.3 SP-STM hroty / materiály, proč Mn ₈₈ Ni ₁₂	25
5.4 Postup přípravy stojanu	25
5.5 Leptání	26
5.6 Kyseliny	28
5.7 Analýza kvality hrotů	30
6 STM a SP-STM mikroskopie s MnNi.....	33
6.1 Příprava vzorku a popis systému Co/Cu111	33
6.2 dIdV ~ Magnetický kontrast.....	35
Závěr.....	39
Seznam použité literatury	40
Seznam obrázků	42

SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK

STM	skenovací tunelovací mikroskop
SPM	scanning probe microscopy (mikroskopie skenovací sondou)
SP	spinově polarizovaný
SP-STM	spinově polarizovaná skenovací tunelovací mikroskopie
AFM	mikroskop atomárních sil
MnNi	slitina manganu a niklu se složením $\text{Mn}_{88}\text{Ni}_{12}$
UHV	ultra vysoké vakuum
STS	rastrovací tunelová spektroskopie
LDOS	lokální hustota stavů elektronů
DOS	hustota stavů elektronů
IPA	propan-2-ol
FIB	focused ion beam
MFM	mikroskopie magnetických sil

ÚVOD

V této práci se věnuji skenovací rastrovací mikroskopii se zaměřením na skenovací tunelovací mikroskopii.

Trend dnešní doby je vše zmenšovat, což vede k požadavkům, aby byly materiály lehčí, skladnější a maximálně funkční. Na každém kroku se napříč různými odvětvími setkáváme s nanotechnologiemi. Například v oblastech polovodičové elektroniky, kde tranzistory již dosahují hraniční velikosti a do hry začínají vstupovat kvantové jevy. Abychom mohli realizovat měření a studovat vlastnosti materiálů na této úrovni, potřebujeme být schopni pozorovat fyzikální jevy na atomární úrovni. K pozorování atomárních struktur a jejich mag. a el. vlastnosti se dají využít STM, jehož principu se věnuji v první části teoretického podcelku práce.

Představme si Schrödingerův teoretický experiment. Kočka je v uzavřené krabici, kde ji nevidíme. Společně s kočkou je v krabici jed, který se může vypustit každou chvíli. Dokud krabici neotevřeme, nevíme, zda je kočka ještě živá či již mrtvá. Tyto stavy jsou oba možné a jsou tudíž v superpozici, tzn. kočka je živá i mrtvá zároveň. To je jeden z kvantových principů popsaných kvantovou fyzikou, díky níž je možná i STM. Ta je založená na kvantovém tunelování elektronů mezi hrotem a vzorkem. Díky tomu umožňuje zkoumat strukturní, elektrické a magnetické vlastnosti materiálů na úrovni jednotlivých atomů. V praxi se běžně používají hroty z wolframu nebo slitiny platiny a iridia. Vzhledem ke svým magnetickým vlastnostem nejsou ale tyto hroty schopné dosáhnout magnetického kontrastu (Spinově polarizovaná STM). Pro pozorování magnetického kontrastu se dříve používaly chromové hroty. Jejich výroba ale není vzhledem k křehkosti chromového polotovaru snadná. To vede ke snaze hledat jiný materiál pro výrobu spinově polarizovaných (SP) hrotů. SP hroty byly nedávno použity ke zkoumání jednoatomových magnetů, které mohou v budoucnu najít uplatnění v ukládání dat.[1][2] Výroba hrotů je velmi široký pojem, a proto se problematice výroby STM i SP-STM hrotů věnuji v celé první části praktického podcelku. Forrester et al. [3] ukázali, že je možné vyrobit hroty z mnohem lépe dostupnějšího materiálu $Mn_{88}Ni_{12}$. Hroty z $Mn_{88}Ni_{12}$ mají oproti chromovým lepší magnetický kontrast, je snadnější je vyrobit elektrochemickým leptáním a také dosahují při STM podobného rozlišení jako standardní W nebo Pt/Ir hroty.

Moje práce byla zaměřena na zlepšení metody výroby a ověření magnetických vlastností těchto hrotů. Protože to zahrnuje jak leptání a přípravu hrotů, tak i samotné experimenty v STM mikroskopu, rozhodl jsem se rozdělit praktickou část na dva tematické podcelky:

1. Příprava SP-STM hrotů
2. STM a SP-STM mikroskopie s $Mn_{88}Ni_{12}$ hroty

TEORETICKÁ ČÁST

1 SPM

Mikroskopie rastrovací sondou (Scanning Probe Microscopy, STM) jsou metody mikroskopie, při kterých se pro zobrazování vzorku využívá principu rastrování povrchu ostrou sondou narušitel od optické či elektronové mikroskopie, u kterých se využívá odrazu či pohlcení částic. Pro bližší představu se dají tyto metody připodobnit ke gramofonu, kde tenká jehla “snímá” povrch desky. Tyto metody se využívají především k analýze povrchu vzorku a jeho vlastností. K realizaci se používají speciální sondy – hroty ve tvaru jehly, jejichž velikost špičky se pohybuje okolo 10 nanometrů. Během měření je vzdálenost mezi hrotem a vzorkem závislá na použité metodě, a pohybuje se v rozmezí od kontaktu do 10 nm.

Mezi dvě základní metody SPM se řadí AFM, neboli mikroskopie atomárních sil a skenovací tunelovací mikroskopie, dále už jen STM. AFM se často používá pro zkoumání nevodivých vzorků nebo k dosažení submolekulárního rozlišení na organických molekulách. Základy techniky STM jsou popsány v následujících kapitolách. Dále se k SPM řadí také odvozené techniky od AFM a STM, což jsou například spinově polarizované STM nebo mikroskopie magnetických sil (MFM).

2 STM

Skenovací tunelovací mikroskop byl vynalezen roku 1981 Gerdem Binnigem a Heinrichem Rohrerem, kteří za tento objev později získali Nobelovu cenu. STM využívá jevu kvantového tunelování, kdy po přivedení napětí mezi hrot a vzorek tunelují z kovového hrotu elektrony do vzorku. Tyto elektrony vytvářejí elektrický proud, který můžeme měřit. Elektrický proud vytvořený tunelujícími elektrony se nazývá tunelovací proud. Tento typ mikroskopie umožňuje zobrazit objekty až o velikosti samotných atomů.

2.1 Částicový dualismus

Skenovací tunelovací mikroskop má již v samotném názvu zahrnut kvantový jev tunelování elektronů. Jedním z konceptuálních východisek je korpuskulárně vlnový dualismus. Zjednodušeně říká, že se částice mohou chovat jako částice nebo vlny, výstup záleží na způsobu pozorování. Myšlenka částicového dualismu částic byla poprvé představena Albertem Einsteinem u fotoelektrického jevu. Je to jev, kdy elektromagnetické záření dopadá na kov a ovlivňuje jeho elektrický potenciál. Zvláštní bylo, že jen některé typy záření jako UV dokázaly způsobit emisi elektronu. Einstein předpokládal na základě Planckovy práce, že elektromagnetické záření předává svou energii po částech, “kvantech”. Elektromagnetická vlna se tedy chovala jako částice. Při tom definoval i samotnou dualitu částic. V celé obecnosti se korpuskulárně-vlnový dualismus týká veškeré hmoty.

Louis-Victor de Broglie vyřkl v roce 1924 hypotézu, že každou částici lze popsat pomocí vlny s vlnovou délkou,

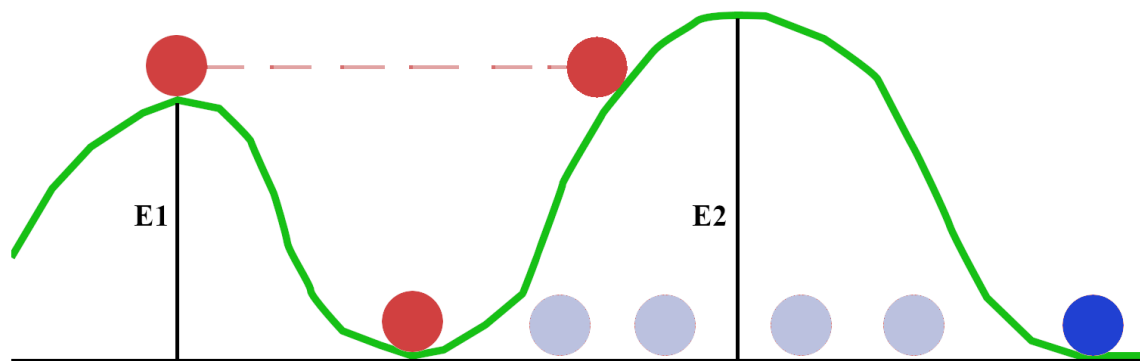
$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{mv} \quad (1)$$

kde h je Planckova konstanta a p je hybnost částice. Z toho plyne, že dvě identické částice, z nichž se jedna pohybuje rychleji, budou popsány rozdílnými vlnovými délkami. O tři roky později byla de Broglieho hypotéza potvrzena v Bellových laboratořích pomocí paprsku elektronů dopadajícího na niklový krystal.[4] Dále roku 1989 byl vlnový charakter elektronů ověřen dvouštěrbínovým experimentem.[5] Při klasickém dvouštěrbínovém experimentu se světlem dopadá paprsek na obě štěrbinu, za každou z nich se vytvoří vlna a tyto dvě vlny spolu interferují. V experimentu s elektrony byly elektrony posílány jeden za druhým postupně a stínítko, kam elektrony dopadaly, bylo modifikováno, aby zaznamenávalo jejich dopad. Po velkém počtu řádově tisíců elektronů se na stínítku překvapivě objevil interferenční obrazec. Protože byly elektrony vystřelovány jednotlivě, lze dedukovat, že každý elektron musel interferovat sám se sebou, a tudíž se choval jako de Broglieho vlna. Část Broglieho vlny tedy musela projít jednou štěrbinou a část druhou, poté spolu na druhé straně interferovaly. Nedávno byl dualismus potvrzen i u daleko větších objektů - atomu a dokonce molekul C₆₀ (fullerene)[6]. Postupně zjišťujeme vlnový charakter čím dál větších částic, u kterých velmi dobře známe jejich částicový charakter.

2.2 Electron tunneling 1D barrier

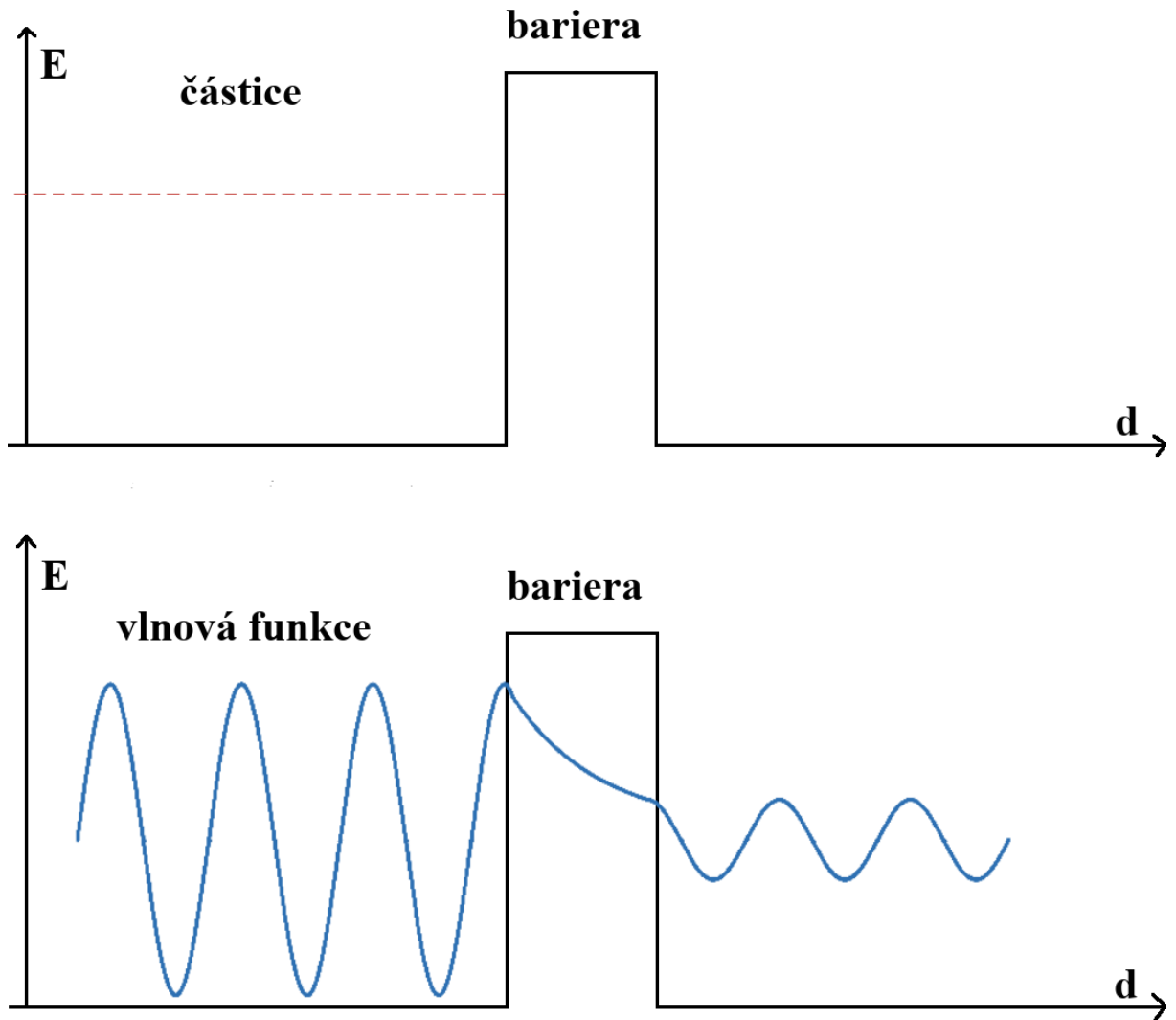
Pro pochopení STM mikroskopie musíme vysvětlit především fenomén kvantového tunelování. To lze zjednodušeně vystihnout jako jev, kdy částice překoná bariéru, na jejíž překonání by neměla podle představ klasické mechaniky mít dostatečnou energii. Tento jev je možný jen v kvantovém světě.

Představme si balvan na kopci (obr. 1). Na prvním kopci má balvan potenciální energii E_1 , pokud ho svalíme dolů, balvan nikdy nemůže překonat vedlejší kopec, větší než byl ten ze kterého jsme ho svalili. Protože platí zákon zachování energie, balvan při cestě dolů dodatečnou žádnou energii nezíská. Na překonání kopce 2 je tedy potřeba $E_2 > E_1$. V kvantovém světě však existuje pravděpodobnost, že balvan (elektron) se i přesto dostane na druhou stranu kopce (potenciálové bariéry) - existuje jistá pravděpodobnost, že skrz druhý kopec (bariéru) projde. Tento jev se nazývá kvantové tunelování.



Obr. 1: Balvan na kopci, podle klasické mechaniky červeně, kvantovou teorií modře. Po svalení se červený balvan v ideálních podmínkách dostane maximálně do stejné výšky, jako ze které byl svalen. V kvantovém světě (modrý balvan) existuje pravděpodobnost, že balvan projde skrz druhý kopec, bude tunelovat.

Tento jev velmi úzce souvisí s teorií duality částic. V roce 1926 Schrödinger postuloval teorii o vlnové funkci a jejím chování v čase a prostoru pomocí slavné Schrödingerovy rovnice. Jedním z běžně uznávaných výkladů vlnové funkce vystupující v Sch. rov. pochází od dalšího slavného fyzika Nielse Bohra. Ten říká, že druhá mocnina vlnové funkce je rovna pravděpodobnosti výskytu částice v čase. Pomocí Sch. rovnice se dá řešit i náš 2D příklad, kdy zleva přichází částice k bariéře o větší energii, než je energie blížící se částice. Z rovnice plyne, že existuje pravděpodobnost výskytu částice v bariéře, a pokud má bariéra dostatečně malou délku, tak může dojít k tunelování částice na druhou stranu bariéry.[7] Schéma této situace je na obrázku 2.



Obr. 2: Kvantové tunelování popsané pomocí vlnové funkce. Horní schéma znázorňuje situaci klasickou mechanikou, kdy částice narazí do bariéry, nikam neprojde. Druhé schéma ukazuje vlnovou funkci částice narážející do bariéry. Pravděpodobnost výskytu částice, zde amplituda klesá exponenciálně s délkou bariéry ale energie částice, zde jako osa vlny zůstává stejná.

Dá se ukázat, že pravděpodobnost tunelování částice skrz bariéru klesá exponenciálně vzhledem k délce bariéry.[7]

$$T \sim e^{-2\kappa d} \quad (2)$$

Kde T je koeficient přenosu částice a je přímo úměrný pravděpodobnosti tunelování a κ je

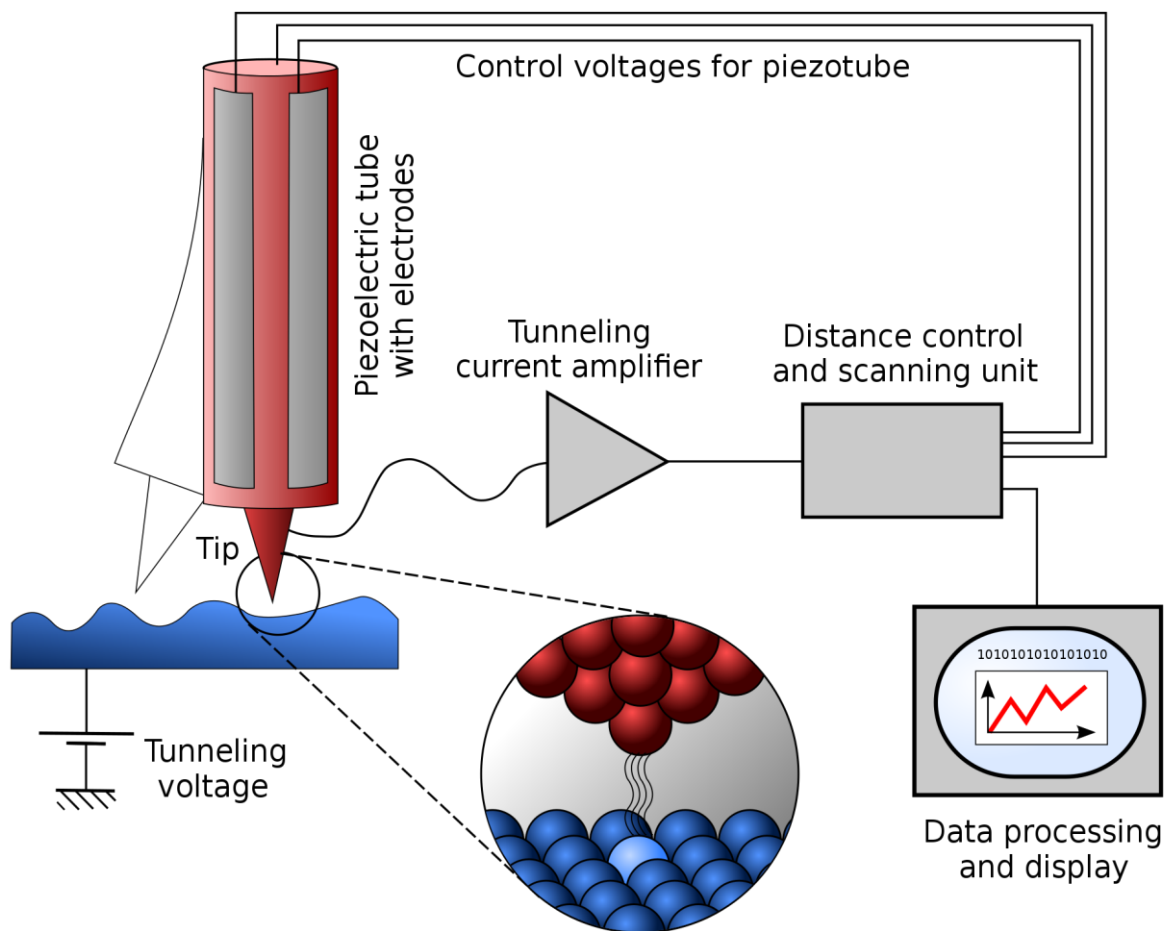
$$\kappa = \sqrt{\frac{2m\Phi}{\hbar^2}} \quad (2.1)$$

kde d je délka bariéry, m je hmotnost elektronu a \hbar je Planckova konstanta.[8] Φ je rozdíl energií mezi energií částice a výškou bariéry.[9]

2.3 Popis STM

STM mikroskop se v základu skládá z vodivého hrotu a vzorku. Mezi hrot a vzorek je přivedeno elektrické napětí. Pokud přiblížíme hrot dostatečně blízko vzorku, začnou elektrony tunelovat z hrotu do vzorku (nebo naopak dle polaritě přiloženého napětí mezi hrotem a vzorkem). Při jednosměrném tunelování elektronů vzniká pohyb elektronů, elektrický proud, který jsme schopni měřit. Tento proud je závislý na vzdálenosti hrotu od vzorku. To lze ukázat na rovnici (2) pravděpodobnosti tunelování částice skrz bariéru. V samotném STM mikroskopu je d (velikost bariéry) úměrná vzdálenosti mezi hrotem a vzorkem a Φ pracovní funkce, jejíž hodnoty jsou tabelované pro jednotlivé materiály a udává energetickou bariéru mezi hrotem a vzorkem. Pro představu, u obvyklých materiálů hrotu a vzorku se při změně vzdálenosti d z 1 Å na 3 Å tunelovací proud zmenší 1000krát. Proto, jak vyplývá z rovnice (2), elektrony mohou tunelovat i z atomů za špičkou hrotu, ale elektrický proud jimi vytvářený je zanedbatelný v porovnání s tunelovacím proudem z atomu, který je povrchu nejbližší. Proto se dá říct, že všechny elektrony tunelují z, nebo do posledního atomu hrotu.

Obecné schéma STM mikroskopu (obr. 3) se skládá z hrotu, vzorku, řídicí jednotky a manipulátoru. Vzorek je v pracovní vzdálenosti od hrotu, který zaznamenává nějaký tunelovací proud I . Na začátku pracovník nastaví hodnotu I_0 . Hrot začne přejíždět po povrchu neboli skenovat. Řídicí jednotka udržuje $I=I_0$ obvodem zpětné vazby. Jak víme, proud I je úměrný pracovní vzdálenosti hrotu a vzorku. Když se hrot přiblíží k místu s jinou výškou povrchu, dojde ke změně proudu I . Ta je zaznamenána řídicí jednotkou a vyšle signál na manipulátor, který upraví pracovní vzdálenost, aby tunelovací proud I zůstal konstantní a roven I_0 . Změna v pracovní vzdálenosti se zaznamenává a převádí do grafu. Rastrování hrotu je realizováno pomocí piezoelektrik a následně se z mnoha grafů sestaví obrázek skenované oblasti.

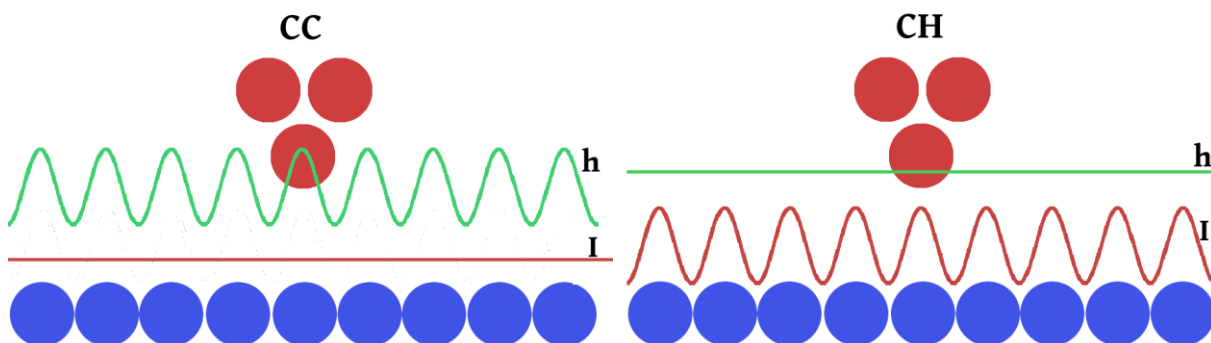


Obr. 3: Schéma STM, kde řídicí jednotka pohybuje hrotem pomocí změny napětí na piezoelektrikách. Tunelovací napětí přivedené na vzorek vůči hrotu zajišťuje tunelování elektronů a také určuje směr tunelování. Zesilovač tunelovacího proudu zesiluje hodnotu proudu na lépe měřitelnou. Datová jednotka vše zaznamenává a zobrazuje. By Michael Schmid and Grzegorz Pietrzak - Rastertunnelmikroskop-schema.svg, CC BY-SA 2.0 at, <https://commons.wikimedia.org/w/index.php?curid=89194170>

2.4 Skenovací módy

Rozlišujeme dva základní skenovací módy (obr. 4) - mód konstantního proudu a mód konstantní výšky. V prvním módu konstantního proudu (CC) je nastavena hodnota tunelovacího proudu, kterou se jednotka zpětné vazby snaží udržet posunem piezoelektrik, a tato změna výšky se zaznamenává a převádí do grafu. V druhém módu konstantní výšky (CH) je nastavena konstantní vzdálenost mezi hrotem a povrchem. V dané výšce hrot rastruje nad vzorkem, přičemž je zaznamenáván tunelovací proud. Ten se mění v závislosti na morfologii vzorku. Hodnota proudu se v závislosti na poloze zaznamenává do grafu. Je zvykem, že se ve výsledném obrázku zobrazí intenzita naměřených hodnot jako odstín barvy. Oba typy měření podávají srovnatelné výsledky. Hlavní rozdíl mezi nimi je v rychlosti, kdy měření s konstantním proudem je pomalejší než měření s konstantní výškou. Při použití měření s konstantní výškou se zvyšuje riziko poškození měřícího hrotu. Hlavní příčinou je nedostatečně hladký povrch vzorku, kdy se může stát, že hrot začne na vzorku měřit z níže položeného bodu

a při následném rastrování dojde po kontaktu s vyvýšenou částí povrchu k mechanickému poškození hrotu.



Obr. 4: Ilustrace skenování v CC a CH módu. V prvním CC módu se pomocí smyčky zpětné vazby upravuje vzdálenost hrotu a vzorku, aby byl tunelovací proud konstantní. Naopak v CH módu je výška hrotu konstantní a měří se změna tunelovacího proudu, který závisí exponenciálně na vzdálenosti hrotu a vzorku.

2.5 Skenování a manipulace

Pro správný chod mikroskopu je velmi důležité kontrolovaně manipulovat s hrotem, respektive povrchem vzorku v řádu zlomků nanometrů. Přesnost manipulace se také projeví na rozlišení mikroskopu. Bez takovéto přesnosti by nebylo možné dosáhnout atomárního rozlišení. Tento problém se řeší použitím piezoelektrických materiálů.

V mikroskopu se realizují dva typy posuvu hlavičky s hrotem. První je makroskopické přiblížení hrotu ke vzorku. Druhý je mikroskopické přiblížení hlavy s hrotem ke vzorku, do pracovní vzdálenosti, kterou nastavil operátor. Při první fázi posuvu je snaha přiblížit hrot co nejbližší vzorku, aby se v pozdější fázi šetřil čas, ale bere se i ohled na potenciální nebezpečí zničení hrotu naražením do vzorku. Makroskopický posun se provádí pomocí piezo krokových motorů, které mají obvykle vysokou přesnost. Jako referenční měřítko se bere stín hrotu na vzorku. Při mikroskopickém posuvu je cílem přiblížit hrot k povrchu na tunelovací vzdálenost bez nárazu hrotu do vzorku. Využívá se různých postupů, ale mnou používaný je postupné přibližování s návratem piezoelektrik. Hlavičky piezo skeneru se prodlužuje až na svou maximální délku. Pokud během prodloužení nedojde k zaznamenání tunelovacího proudu, hlavička se smrští a celá se posune o jeden krok blíže k měřenému povrchu. Délku kroku zajišťují krokové motory. Tato operace se cyklicky opakuje, dokud hrot nezaznamená předem nastavenou hodnotu tunelovacího proudu.

Víme, že rozměry, na kterých se pracuje v SPM mikroskopech jsou v řádu nanometrů a z toho plyne, že takovýto mikroskop bude velmi náchylný na vnější rušení, ať v podobě otřesů nebo vysoké teploty. Pro stabilizaci a větší čistotu povrchu vzorku je vhodné umístit celý mikroskop do podmínek ultra vysokého vakua. Toho se dosahuje vícestupňovým čerpáním vakuového systému. Nejprve čerpají mechanické pumpy, následně turbo pumpy, které potřebují snížený tlak, a nakonec iontové pumpy. V případě potřeby pracuje i sublimační pumpa.[10] Hlava

mikroskopu může být chlazená kapalným heliem nebo dusíkem pro teplotní stabilizaci. Pro mechanickou izolaci se mikroskop staví na nohy se vzduchovým polštářem. Jako podklad pro mikroskop se používá velký izolovaný betonový blok.

2.5.1 Rozlišení a rozměry vzorku

S STM mikroskopem se dá dosáhnout až atomárního rozlišení. Většinou je k tomu ale potřeba vysoká čistota vzorku a velmi ostrý hrot. Ostrost hrotu je velmi důležitá, protože naprostá většina tunelujících elektronů tuneluje ze vzorku do posledního atomu hrotu. S rostoucí vzdáleností klesá tunelovací proud exponenciálně. To vše za předpokladu, že hrot má ideální tvar kuželu, či jehlanu a ze stran nevyčnívají žádné další útvary. Často tomu ale tak není. Obvykle má hrot tvar rotačního paraboloidu. Tím elektrony tunelují i do atomů po straně a vznikají nepřesnosti a snižuje se rozlišení. Rovněž oblast vzorku, na které můžeme měřit má svá omezení. Je limitována maximálním posunem piezoelektrik. Když chceme měřit mimo tuto plochu, je nutno hrot oddálit přesunem pomocí piezoelektrického makro posunu a znovu přiblížit. U mikroskopu, který byl použit k měření, byla nejvyšší měřitelná plocha 2 mikrometry.

2.5.2 Chyby při měření

Při samotném měření je relativně běžné zaznamenat chybu. Při jakémkoliv fyzikálním měření se chyby rozdělují na systematické a náhodné. Náhodné chyby mohou být způsobeny mechanickou změnou na hrotu, nebo mechanickou interakcí hrotu a vzorku. Když z hrotu odpadne jeho součást, tak je obraz v tomto místě rozmazaný, přesycený. Pokud se s takovým hrotem pokračuje, obraz se většinou stabilizuje. Obdobně tomu je i při nárazu hrotu do vzorku. Zvláštní chybou je tzv. double tip, když má hrot více konců, do kterých tunelují elektrony. V tomto případě dostáváme obraz, ve kterém se některé útvary zdají být znásobené a posunuté. Druhým zdrojem chyby náhodného původu jsou projevy nechtěných vibrací, chvění a termálního posunu. S nimi se budeme setkávat po celou dobu provozu SPM mikroskopu, protože se projevují i přes značnou izolaci měřícího systému.

2.6 STS

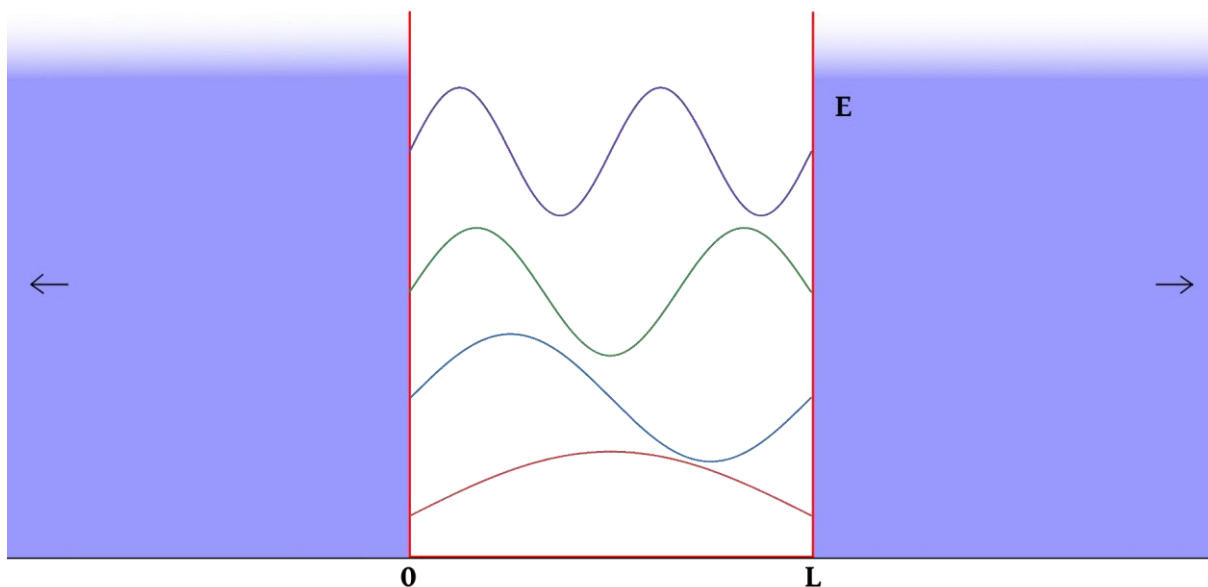
Skenovací tunelovací spektroskopie je zvláštní technika měření s STM, pomocí které je možné měřit lokální hustotu elektronových stavů vzorku.

Už víme, že elektrony mohou být popsány pomocí vlny s de Broglieho vlnovou délkou. Z klasické mechaniky známe, jak se vlnění šíří a chová ve vzduchu nebo ve struně. Představme si strunu nekonečné délky, po které se šíří vlna. Tato vlna může nabývat jakékoliv vlnové délky, protože nemá žádné restrikce. Když však tuto strunu upevníme na obou koncích, z těchto konců se stanou uzly. To jsou body, ve kterých se s časem nemění aktuální výchylka. Vzdálenost mezi těmito body nazveme L . Struna může kmitat jen s vlnovou délkou, která se vejde přesně mezi ony dva uzly. To budou všechny vlnové délky dané rovnicí:

$$L = k \frac{\lambda}{2}, \text{ kde } k = 1, 2, 3, \dots \quad (3)$$

tím zjišťujeme, že vlnové délky, jakými může daná struna kmitat, jsou omezené. Hlavními faktory jsou délka L a číslo k , které nám určuje vlnovou délku. Nyní vyvstává otázka, zda bude podobné kvantování platit i pro de Broglieho vlny. První problém je zachycení elektronu jako upevnění struny. Takovému zařízení se říká elektronová past, kterou si představíme na jednoduchém příkladu. Představme si úsek 1D prostoru s nulovým nábojem. Délku tohoto úseku označme L . Na obou koncích neutrálního úseku jsou nekonečně dlouhé oblasti s nekonečně velkým záporným nábojem.[11] Do neutrálního úseku umístíme elektron, ten je odpuzován od konců nekonečně velkou silou, tudíž uvězněn. S podobnou elektronovou pastí byla hypotéza kvantování elektronů potvrzena.

V analogii s vlnou na struně může elektron existovat pouze v energetických hladinách odpovídajících násobkům vlnové délky, která vyhovuje dané potenciálové jámě – říkáme že energie je kvantována. V kvantové analogii se k nazývá kvantové číslo. Na obrázku 5 jsou některé možné energie elektronu v potenciálové jámě délky L .



Obr. 5: Elektronová past s oblastmi nekonečného potenciálu vyznačenými modře. Uprostřed je bílá neutrální oblast, jejíž hranice je zvýrazněna červeně. Elektron uvězněný v neutrální oblasti kvantuje a může být tedy popsán jen de Broglieho vlnami o určité vlnové délce. Některé z nich jsou barevně znázorněny v neutrální oblasti.

Stejně tak elektrony v krystalu konečné velikosti, který je ohraničen vakuem, mohou existovat pouze na konečném počtu energetických hladin. Dle Pauliho vylučovacího principu nemohou ale existovat v jednom systému dva elektrony se stejnými kvantovými čísly a elektrony postupně zaplňují povolené energetické hladiny od nejnižší energie vzhůru. Velikost popisující povolené

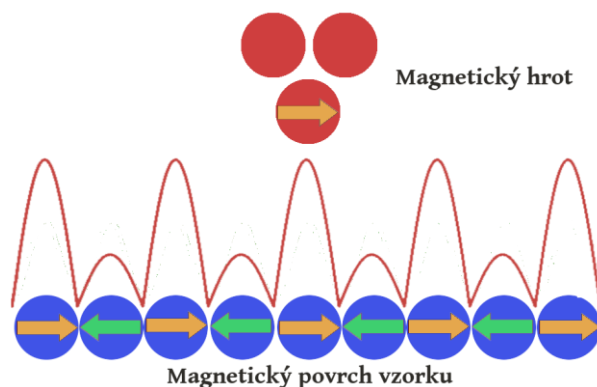
energiové hladiny se nazývá DOS[12] neboli hustota stavů. Pomocí STS se dá lokálně měřit samotná hustota stavů (LDOS) i její případná obsazenost elektrony.

2.6.1 $dI/dV \sim$ LDOS

Bylo dokázáno, že derivace tunelovacího proudu podle tunelovacího napětí je přímo úměrná lokální hustotě stavů. To umožňuje velmi elegantně LDOS měřit. Toto zjednodušení má však svá úskalí. Při měření se společně s tunelovacím proudem zachytává velké množství šumu, který se numerickou derivací přenáší i do výsledného LDOS. Dále LDOS závisí i na teplotě měřené oblasti. Tuto teplotní závislost lze zanedbat pro měření v nízkoteplotním STM.

2.7 Spin polarized tunneling

Je známo, že elektrony mají spin. V magnetických látkách jsou spiny elektronů do jisté míry uspořádány, záleží na typu látky. Tím se stane celý atom spinově polarizovaný. Tohoto efektu se dá využít v STM mikroskopii. Představme si situaci, kdy budou oblasti vzorku vykazovat spinovou polarizaci, magnetizaci. Hrot bude také ze spinově polarizovaného materiálu. Oba prvky, mezi kterými tunelují elektrony, jsou spinově polarizovány. V případě (obr. 6), kdy směry spinů budou shodné, tunelovací proud vzroste. Když budou opačné, proud klesne. To vychází z teorie lokální hustoty stavů a také se to projeví na grafu dI/dV .



Obr. 6: Znáznornění spinově polarizovaného STM. Když má hrot stejný spin jako vzorek proud stoupne. Naopak když má hrot opačný spin než vzorek, to je na obrázku kombinace oranžové a zelené šípky, tak proud klesne.

3 SEM

Skenovací elektronová mikroskopie je v prvotním principu velmi podobná klasické optické mikroskopii. Využívá částice, které lze popsat de Broglieho vlnou – elektrony. Tyto částice se poté odráží od předmětu do receptoru. V případě optické mikroskopie to jsou fotony a receptor je oko. U světla víme, že barva je způsobena tím, že předměty pohlcují jen část elektromagnetického spektra. V SEM je tomu podobně. Částice jsou elektrony a receptor je elektromagnetický detektor.

Výhoda použití elektronů vychází z de Broglieho rovnice. Viditelná část elektromagnetického spektra má vlnovou délku od 390 nm do 790 nm. S vlnovou délkou v tomto rozmezí lze rozlišit dva body o nejmenší vzdálenosti 200 nm, protože dle Rayleighova kritéria začnou difrakční obrazce těchto dvou bodů spolu interferovat a jejich maxima splynou v jedno. Výhodou elektronů je, že mohou být zrychleny, a protože mají jistou hmotnost, zvětší se i jejich hybnost a podle rovnice vlnové délky (1) klesne jejich de Broglieho vlnová délka. Tím dramaticky snížíme limit rozlišení pozorovaného vzorku.

PRAKTICKÁ ČÁST

4 Úvod praktické části

Problematikou výroby hrotů pro STM jsem se začal zabývat v rámci stáže v programu Otevřená věda. Díky tomu jsem se dostal k velmi zajímavé technologii, kterou bylo možné ověřit na půdě FZÚ AV ČR. Velmi mě zaujala možnost kombinace aplikované chemie a fyziky, jakožto přímé propojení s experimentální výrobou.

Převážnou většinu práce na přípravě spinově polarizovaných hrotů (popsanou v kapitole 5) jsem prováděl samostatně a experimenty vedoucí k optimalizaci metody přípravy byly realizovány z mé vlastní iniciativy. Navazující testování hrotů v STM mikroskopu bylo realizováno s podporou mého vedoucího Ing. Aleše Cahlíka.

5 Příprava hrotů

Hlavním cílem mé práce bylo zreprodukovat metodu výroby měřících hrotů pro SP-STM vyvinutou Forresterem et al. [3]. Dále jsem se chtěl pokusit optimalizací výrobních parametrů tuto metodu vylepšit a zefektivnit.

V následujících odstavcích se budu věnovat různým technikám přípravy hrotů pro STM a SP STM, a výběru vhodného materiálu pro jejich výrobu.

5.1 Techniky přípravy hrotů

Hroty pro STM mikroskopii se dají připravovat několika způsoby. Vždy jsou však společné zásadní body. Hrot musí být vodivý a měl by mít ideální tvar.

Pro přípravu hrotu se nejčastěji používá slabý drát z požadovaného materiálu. Je možno použít i jiné formy počátečního materiálu jako granule, ty jsou ale často velmi nevhodné pro jemnou manipulaci což přináší spoustu úskalí. V použitém mikroskopu je standardizovaný systém pro uchycení hrotu, který je přizpůsoben pro upevnění drátu. U většiny komerčně prodávaných hrotů se tedy setkáme s podobou drátu o průměru přibližně 0,25 mm. To byla jedna část důvodů, proč jsme se rozhodli pro tenké drátky. Roli v rozhodování hrálo také snadnější leptání tenkého drátu než jiných forem materiálu a možnost dosažení lepší kvality hrotu.

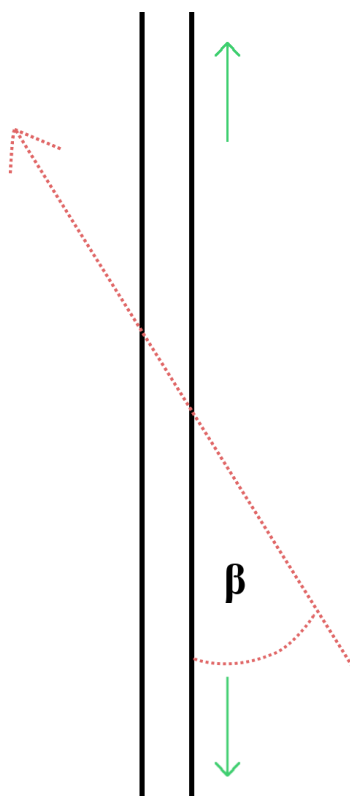
Všechny techniky přípravy hrotů jsou založené na základním principu, který vychází z podstaty použití tenkého drátku – postupné snižování průměru drátu do dosažení atomární ostrosti hrotu.

Velmi důležitá myšlenka je exponenciální závislost tunelovacího proudu na délce bariéry. Naprostá většina elektronů tuneluje z, nebo do posledního atomu hrotu. I přesto, že nemáme absolutní schopnost kontroly nad tvarem konce hrotu, tak existuje vysoká pravděpodobnost, že jeden z atomů hrotu bude dál než ostatní a poteče přes něj skoro všechen tunelovací proud.

STM hroty se dají připravit několika základními způsoby. V následujících sekcích stručně představím tři nejběžnější.

5.1.1 Stříhání

Nejjednodušší technika přípravy hrotu je stříhání drátu. Schéma této metody je na obrázku 7. Drát je zachycen za protilehlé konce a při tažení je střížen pod úhlem přibližně 45 °. Celá metoda je postavena na tom, že při tomto procesu stříhání je velmi vysoká pravděpodobnost vzniku atomárně ostrého hrotu, jak bylo výše popsáno. Tato metoda je vhodná pro měkké materiály, jako například platina nebo iridium. Nevýhodou je nízká kontrola nad celkovým tvarem a stabilitou hrotů a také nízká reprodukovatelnost dosažených výsledků.



Obr. 7: Schéma stříhání drátu. Červená šipka znázorňuje směr stříhání a zelené šipky směr tahu. β je úhel pod kterým se drát stříhá.

5.1.2 FIB

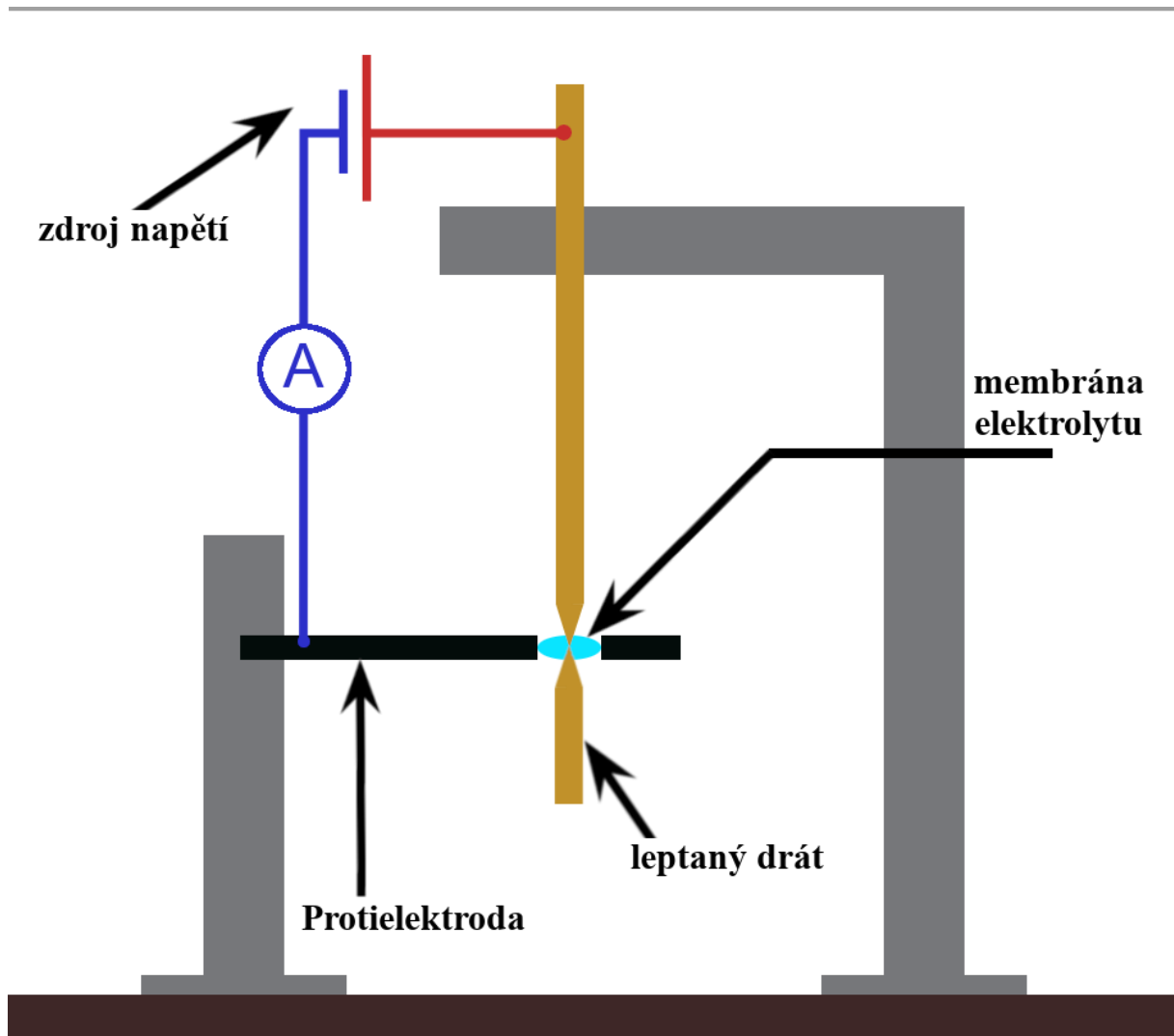
Technika FIB neboli zaostřeného iontového paprsku je metoda, kde jsou nabitě těžké částice urychleny pomocí vysokého napětí v řádech kV. Takto vzniklý iontový paprsek má takovou energii, že odebírá částice z povrchu neboli je odprašuje. Tato metoda se liší od klasických příprav v tom, že má velmi vysokou kontrolu nad výsledným tvarem připraveného hrotu. Konec drátu se tedy vytvaruje do požadovaného tvaru hrotu. Tento proces ale může zanechat v povrchové vrstvě hrotu heterogenní částice, většinou se jedná o uhlovodíky přítomné při procesu odprašování, které se připečou na povrch hrotu. Výhodou FIB metody je vysoká kontrola nad tvarem hrotu, ale existuje mírné riziko, že bude povrch hrotu kontaminován. Tato

metoda není vhodná pro přípravu hrotů na místě, protože je nutné FIB techniku provádět v specializované laboratoři.

5.1.3 Elektrochemické leptání

Jedná se velmi často používaný postup přípravy STM hrotů. Tato metoda využívá chemické a elektrochemické reakce k odleptání materiálu do tvaru hrotu. Reakce probíhá v prostředí elektrolytu, leptaný drát slouží jako elektroda a protielektroda je kroužek z ušlechtilého kovu. Tento kroužek zároveň slouží jako podpora pro membránu elektrolytu. Použití membrány zajišťuje, že drát se rozleptá na 2 hroty, a také větší kontrolu nad tvarem hrotu, než kdyby byl použit roztok elektrolytu v kádince.

Na obrázku 8 je vidět obecné schéma leptání hrotů. Drát je ponořen do membrány elektrolytu, která je držena protielektrodovým kroužkem. Mezi drát a kroužek je přivedeno elektrické napětí. Tím je zahájena chemická reakce a drát se v místě kontaktu s elektrolytem postupně odleptává, dokud spodní část neupadne vlastní vahou. Tím, jak se úzká část natahuje svou vahou a stále probíhá leptání, existuje vysoká pravděpodobnost vzniku atomárně ostrého hrotu. Hlavním úskalím této metody je problém pokračujícího odleptávání hrotu po odpadnutí spodní části a vypnutí zdroje napětí, kdy dochází k otupování ostrého hrotu. Je tomu z důvodu probíhající reakce mezi elektrolytem a hrotem. Tato reakce se rapidně zpomalí po odstranění stejnosměrného napětí, ale stále probíhá. Čas prodlevy, kdy elektrolyt reaguje s již hotovým hrotem, značně ovlivní jeho kvalitu. Je tedy nutné včas odstranit obě části a opláchnout je v řadě rozpouštědel pro odstranění elektrolytu.



Obr. 8: Schéma elektrochemického leptání STM hrotů. Leptaný drát je uchycen v držáku a zasunut do membrány elektrolytu. Ta je držena v kroužku z protielektrody. Po zapnutí zdroje napětí je drát odleptáván do odpadnutí spodní části, která vytvoří jeden hrot. Do obvodu je také zapojen ampérmetr k monitorování proudu.

5.2 Srovnání metod přípravy hrotů

V předchozích odstavcích jsem vysvětlil tři základní techniky přípravy hrotů pro STM mikroskop. Každá z těchto metod má své výhody a nevýhody, které graficky shrnuji v obr. 9. Stříhání je velmi jednoduché a nepotřebuje specializované vybavení. Stříhání hrotů vyniká i rychlostí, jakou ho lze provést. Velkou nevýhodou oproti FIB a elektrochemickému leptání je nízká kontrola nad tvarem hrotu a velmi nízká reprodukovatelnost dosažených výsledků.

FIB technika má velmi vysokou kontrolu nad tvarem hrotu narozdíl od stříhání i elektrochemického leptání. Není však vhodná pro přípravu hrotů v SPM laboratoři, na místě. K této metodě je zapotřebí velmi specializované techniky. Proto z logistických důvodů trvá obvykle v řádech dnů.

Elektrochemické leptání má dobrou kontrolu nad tvarem hrotu a vysokou reprodukovatelnost výsledků. To vše při rychlé přípravě, kontrole hrotů i uvedení do provozu v řádu hodin. Tato metoda není však vhodná pro přípravu hrotů z chemicky inertních materiálů, jako platiny nebo iridia. Elektrochemické leptání není proti FIB náročné na speciální zařízení, je tudíž vhodné i pro přípravu na místě.

Stříhání		FIB		Elektrochemické leptání	
+	-	+	-	+	-
rychlost	nízká kontrola nad tvarem hrotu	vysoká kontrola nad tvarem hrotu	dlouhá doba přípravy	rychlé	nehodné pro nereaktivní materiály
velmi jednoduché možno provést na místě	nízká reprodukovatelnost	vysoká reprodukovatelnost	nutnost specializovaného vybavení	nenáročné na vybavení	
				možno získat 2 hroty z 1 pokusu	
				možno provést na místě	
				dobrá kontrola nad tvarem hrotu	
				dobrá reprodukovatelnost	

Obr. 9: Srovnání metod přípravy hrotů. U každé metody jsou vyznačeny jejich klady a zápory. Jednotlivé metody jsou vyznačeny rozdílnou barvou. Z toho je čitelné, že elektrochemické leptání je nejvhodnější pro relativně rychlou a reprodukovatelnou přípravu hrotů.

5.3 SP-STM hroty / materiály, pro $Mn_{88}Ni_{12}$

Pro spinově polarizovanou STM jsou nutné hroty z magnetického materiálu. Jeden z nejčastěji používaných materiálů pro přípravu SP STM hrotů je chrom. Nicméně chromové hroty jsou obtížné na přípravu kvůli mechanickým a chemickým vlastnostem chromu.[13]

Skupina Forrester et. al. přišla s novou technikou výroby SP-STM hrotů ze slitiny $Mn_{88}Ni_{12}$, které mají potřebné fyzikálně-mechanické vlastnosti, a přitom se jedná o cenově dostupnou a výrobně nenáročnou technologii.

Cílem mé práce bylo ověřit, zda jsou hroty z $Mn_{88}Ni_{12}$ opravdu spinově polarizované. Dále pak zefektivnit danou metodu výroby těchto hrotů. Vzhledem k použití mnou připravených hrotů v SP-STM byla nutností vysoká čistota hrotů a co nejvyšší reprodukovatelnost výroby hrotů. Proto jsem zvolil elektrochemické leptání jako nejvhodnější metodu přípravy hrotů.

5.4 Postup přípravy stojanu

Sestava pro přípravu hrotů pomocí elektrochemického leptání se skládá z několika částí. Hlavní konstrukční součástí je stojan s mikroposuvem. Druhou částí je elektrický zdroj s možností nastavení napětí a proudovou limitací. Pro přípravu hrotů jsem získal stojan s mikroposuvem používaný k jiným účelům. Měl již v sobě rozvedené elektrické kontakty. Tento stojan nebyl však uzpůsoben pro držení tenkého drátku. Bylo tedy nutné zkonstruovat adaptér z M4 závitu

pro uchycení tenkého drátu o průměru 0,25 mm. Ten jsem zhotovil pomocí závitové tyče a krokosvorky. Stojan také nedisponoval uchycením pro protielektrodu. Bylo nutné dále zkonstruovat systém pro uchycení a vyvýšení platinového kroužku pro snadnou manipulaci. Kroužek (protielektroda) musel být vyvýšen, aby se mohl snadno namočit do petriho misky s elektrolytem k vytvoření membrány. Mnou upravený stojan k leptání hrotů je vidět na obr. 10.



Obr. 10: Stojan na leptání, u kterého byla horní část zkonstruována na držení tenkého drátu. Protielektroda byla uchycena pomocí závitové tyče s dvěma matkami. Dosudu byla umístěna petriho miska k zachycení hrotu.

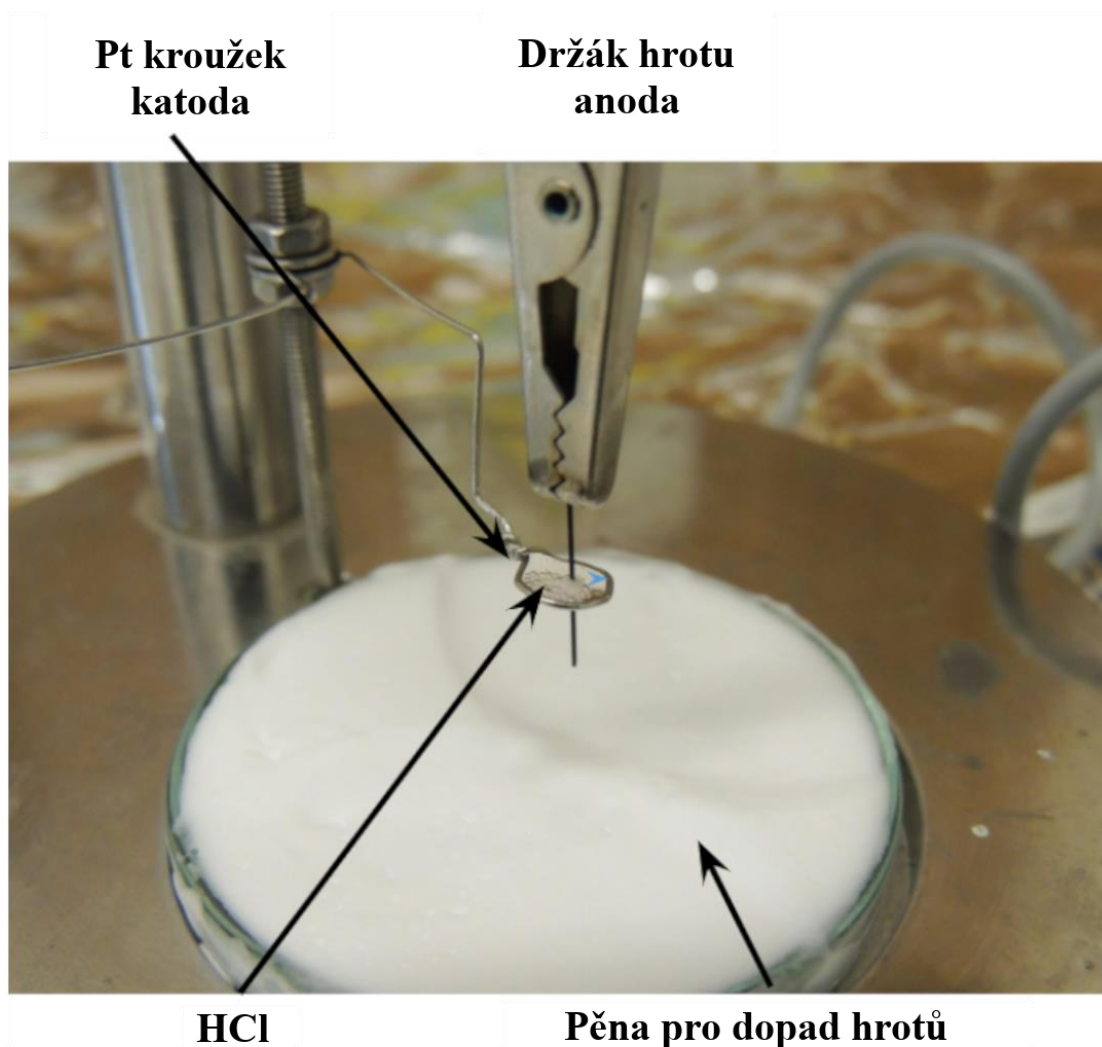
5.5 Leptání

Nejprve jsem zreprodukoval prvotní postup leptání SP STM hrotů skupiny Forrester et. al., který jsem se následně optimalizací parametrů přípravy snažil vylepšit.

V námi použité metodě byl postup elektrochemického leptání upraven. Byl použit stojan s mikroposuvem popsany v předešlých kapitolách. Protože byl materiál na přípravu hrotů pořízen ve formě tenkého plechu, bylo ho nutné nařezat na drátky s průřezem čtverce a tloušťkou strany 0,25 mm. K řezání plechu byla zvolena metoda elektroerozivního obrábění, dále jen EDM. Kontaminace hrotu nečistotami z EDM nehrozila, protože část drátku, ze které se stala špička hrotu, byla následně leptaná. Na obrázku 11 je detail leptací soupravy. Drát byl leptán v membráně 10% vodného roztoku HCl. K optimalizaci elektrolytu jsem provedl řadu

experimentů, které popisují v následujících odstavcích kapitoly 5.5 a právě 10% vodný roztok HCl vykazoval nejlepší výsledky.

Pro udržení membrány byl použit kroužek z platinového drátu, protože platina je inertní. Na Pt kroužek bylo přivedeno stejnosměrné elektrické napětí -10 V vůči hrotu. Pod drát byla umístěna petriho miska s holící pěnou pro změkčení dopadu naleptaného hrotu.



Obr. 11: Stojan s mikroposuvem připravený k leptání hrotů. Leptaný drát je zasunutý do membrány 10% HCl v Pt kroužku. Na něj je přivedeno maximálně napětí -10 V. Pod drátem je petriho miska s holící pěnou k zachycení hrotu.

Při prvotních experimentech se membrána elektrolytu často ničila. Moje teorie je, že při přivedení stejnosměrného napětí začal elektrolyt silně reagovat s leptaným drátem za vzniku plynů. To mělo za následek tvorbu bublin v membráně elektrolytu a nadměrnou tvorbou bublin se membrána rozpadla. Pro stabilizaci byla použita technika postupného zvyšování napětí. Drát byl ponořen do membrány elektrolytu tak, aby pod i nad membránou měl délku 1 cm. Následně bylo stejnosměrné napětí postupně zvyšováno pomocí potenciometru na zdroji z 0 V. Zvyšování trvalo 3-5 sekund a bylo zastaveno v momentě, kdy elektrolyt začal vykazovat silnou

formaci bublin. Maximální napětí nikdy nepřesáhlo 10 V. Hranice, kdy bylo zastaveno zvyšování napětí, se lišila případ od případu a ovlivňovalo ji stáří elektrolytu, opotřebovanost elektrolytu i čistota drátu. Proto bylo nutné tuto hranici zjišťovat vizuálně, čímž se podařilo pokaždé docílit stejné intenzity leptání. Po zastavení zvyšování napětí byl drát leptán dalších 5-10 sekund do uvolnění spodní části drátu, která vytvořila jeden hrot. Ihned byla horní část vysunuta z membrány a opláchnuta IPA. Stejně tak byla opláchnuta spodní část, která spadla do připravené holicí pěny, aby se zabránilo poškození hrotu při kontaktu s čímkoliv pevným. Oplach hrotů byl prováděn ostřikem a ne ponořením. Po oplachu pomocí IPA následovalo čištění deionizovanou vodou a acetonem v tomto pořadí. Aceton byl použit poslední pro svou nízkou hustotu par. Hotové hroty byly do následné kontroly uskladněny v pěnového držáku ke skladování citlivých elektrických součástek.

V průběhu experimentů bylo naleptáno přes 100 hrotů k dosažení co možná nejlepších podmínek. Až po ustálení metody leptání bylo přistoupeno k leptání hrotů do mikroskopu, a právě z těchto pokusů jsou vyvozovány pozdější statistické závěry.

5.6 Kyseliny

Po úspěšném replikování metody elektrochemického leptání STM hrotů vyvinuté Forresterem et al. [3] jsem se snažil metodu zdokonalit. Je známo, že na průběh a výsledek elektrochemického leptání má velký vliv volba elektrolytu. Po mé rešerši jsem rozdělil vlastnosti elektrolytu, které měly největší efekt na výslednou kvalitu hrotu a průběh leptání do těchto pěti skupin:

- reakční schopnost
- tvorba solí
- oxidační schopnosti
- disociační schopnost
- koncentrace

Zjištěné údaje o každé skupině vlastností jsem doplňoval o poznatky z řady mnou provedených experimentů s různými elektrolyty k nalezení toho nevhodnějšího.

K první skupině, elektrolyt musel být schopen chemicky reagovat s použitým materiálem leptaného drátu. Vzhledem k použití slitiny manganu a niklu jako materiálu pro výrobu hrotů bylo nutností, aby elektrolyt byl schopen reagovat s oběma kovy. Je známo, že nikl je značně stálý vůči alkáliím, a je tedy potřeba, aby byl elektrolyt kyselý. Zjednodušené grafické shrnutí několika testovaných kyselin je v obr. 12.

Druhou skupinu jsem řadil dle tvorby solí vzniklých reakcí hrotu a kyseliny v elektrolytu. Z mých experimentů bylo zjištěno, že kyselina sírová v nízké i vysoké koncentraci produkuje

reakcí velké množství solí, které se depozitují na hrotu. Tyto soli znemožňovaly použití hrotu v STM mikroskopu, a proto jsem nemohl použít kyselinu sírovou k leptání hrotů.

Třetí skupinu jsem skládal dle oxidačních schopností kyselin. Oxidy totiž vytvářely na hrotu šupinovité útvary s více vrstvami. Tím byly prakticky nepoužitelné v STM. Pro její silné oxidační vlastnosti jsem již na začátku vyřadil kyselinu dusičnou.

Čtvrtou kategorií byla schopnost kyseliny disociovat ve vodném prostředí. To bylo určováno dle disociační konstanty. Kyseliny s nízkou disociační konstantou nevytvářejí tak snadno ionty v prostředí elektrolytu. Tím pádem slabé kyseliny (s nízkou disociační konstantou) by potřebovaly větší napětí pro stejné leptání. Při vyšším stejnosměrném napětí elektrolýzy se zvyšuje formace solí na elektrodách. Je tedy snaha udržet napětí elektrolýzy co nejnižší.

Velmi důležitý faktor hrála koncentrace kyseliny v elektrolytu. V jednotlivých experimentech jsem testoval různé koncentrace zkoumaných kyselin. Kyseliny bylo nutné ředit, aby mohly snadně disociovat. K tomu byla použita deionizovaná voda. Málo zředěné kyseliny silně reagovaly s drátem ještě před přivedením stejnosměrného napětí, což mělo za následek horší kvalitu hrotů.

Experimenty jsem zjistil, že kyselina chlorovodíková působí nejefektivněji. Pro snadnou přípravu a komerční dostupnost byl použit její 10% vodný roztok. Vyzkoušel jsem i jiné koncentrace kys. chlorovodíkové, ale 10% vykazovala nejreprodukovatelnější výsledky leptání hrotu. Kyselina chlorovodíková tvořila jen zanedbatelné množství nečistot, jako solí a oxidů. Elektrolytické napětí nutné k leptání hrotu s kys. chlorovodíkovou nepřekročilo hranici 10 V.

Během experimentů jsem vyzkoušel i některé organické kyseliny. Ty však vykazovaly velmi pomalé leptání hrotů navzdory své relativně vysoké disociační konstantě. Testován byl 50% vodný roztok kyseliny octové i 85% vodný roztok kyseliny mravenčí.

Navzdory nevhodnosti organických kyselin pro leptání, jsem zjistil, že kyselina octová je vhodná k čištění drátu před jeho leptáním. Čištění jsem prováděl ponořením drátu do 50% vodného roztoku kys. octové na 2 sekundy a následným opláchnutím deionizovanou vodou, acetonem a IPA. Toto čištění však nemělo vliv na finální povrch hrotu. Zlepšovalo elektrický kontakt drátku a uchycení do leptací soustavy. Do závěrečné přípravy hrotů tedy nebylo s ohledem na časovou náročnost zahrnuto.

Dalším faktorem při leptání hrotů byly surfaktanty. Ty snižují povrchové napětí elektrolytu, tím se zmenšují nerovnosti na leptaném hrotu a také nepatrně zrychluje doba leptání.[14][15] Z důvodu nutnosti vysoké čistoty hrotu nebylo možné použít surfaktanty ve formě solí. Ty by způsobily znečištění hrotu ionty kovů, proto jsem vyzkoušel zcela organické surfaktanty. Velmi dobrým surfaktantem je propan-2-ol neboli IPA, který byl používán také na oplach hrotů. Pro jednoduchost a jeho dostupnost byl jako surfaktant při leptání použit právě IPA. Konkrétně bylo použito malé množství mezi 0,1 až 0,2 ml na 10 ml původního elektrolytu. Z časového omezení však nebylo nasbíráno a zpracováno dostatečné množství dat pro ověření reálných účinků IPA.

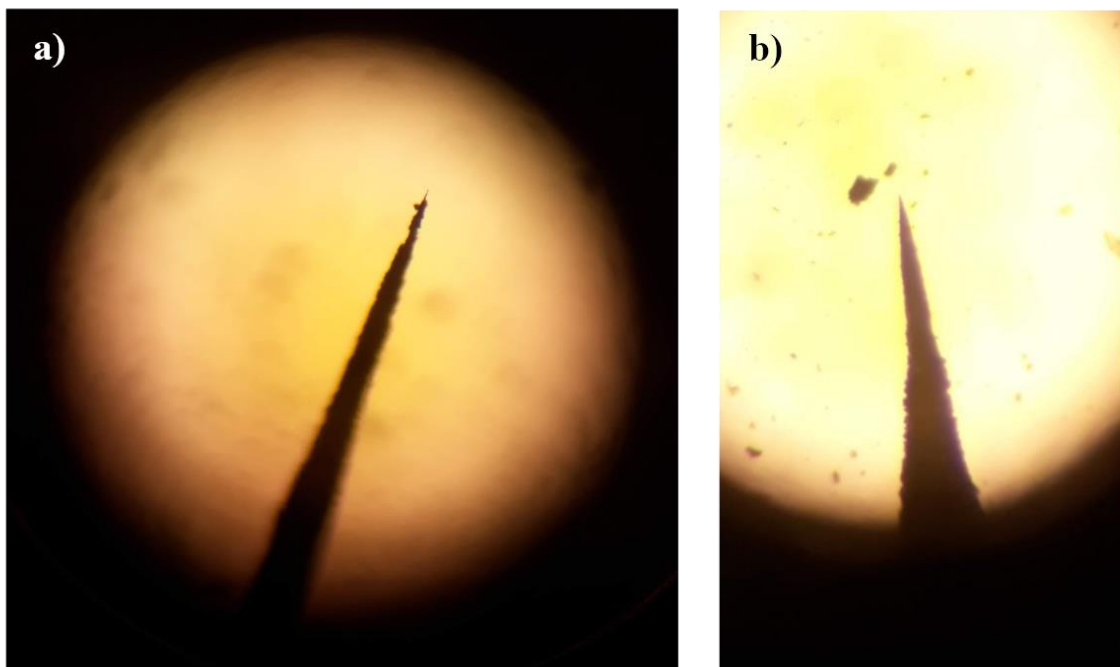
Toto téma složení elektrolytu a možných příměsí je vhodné na další výzkum. Velmi zajímavě se jeví účinky kyseliny chloristé v elektrolytu, především z hlediska její vysoké reaktivity, a to jak čistě chemické, tak elektrochemické. Dále by bylo možno studovat výsledky leptání za přítomnosti jiných surfaktantů.

Kyselina	Reaktivita	Tvorba solí	Oxidace	Disociace	Poznámka
kys. sírová	++	+	++	+	silná oxidace hrotu
kys. octová	-	-	-	-	viz čištění
kys. mravenčí	-	-	-	-	nereaktivní
kys. chloristá	++	?	?	++	nebezpečné, extrémě reaktivní
kys. chlovovodíková	+	+	-	+	ideální

Obr. 12: Grafické porovnání vlastností jednotlivých kyselin, se kterými jsem prováděl experimenty. Jsou zde uvedené pouze čisté, vodou zředěné kyseliny. Vlastnosti jejich směsí se odvíjí od vlastností jednotlivých kyselin. Znaménko + znázorňuje vysokou míru vlastnosti, znaménko ++ znázorňuje velmi vysokou míru vlastnosti, znaménko - znázorňuje velmi nízkou míru vlastnosti a znaménko ? znázorňuje nedostatek experimentálních dat. Zeleně jsou označené vlastnosti, které jsou žádané. Oranžově jsou označeny vlastnosti, které jsou nežádané.

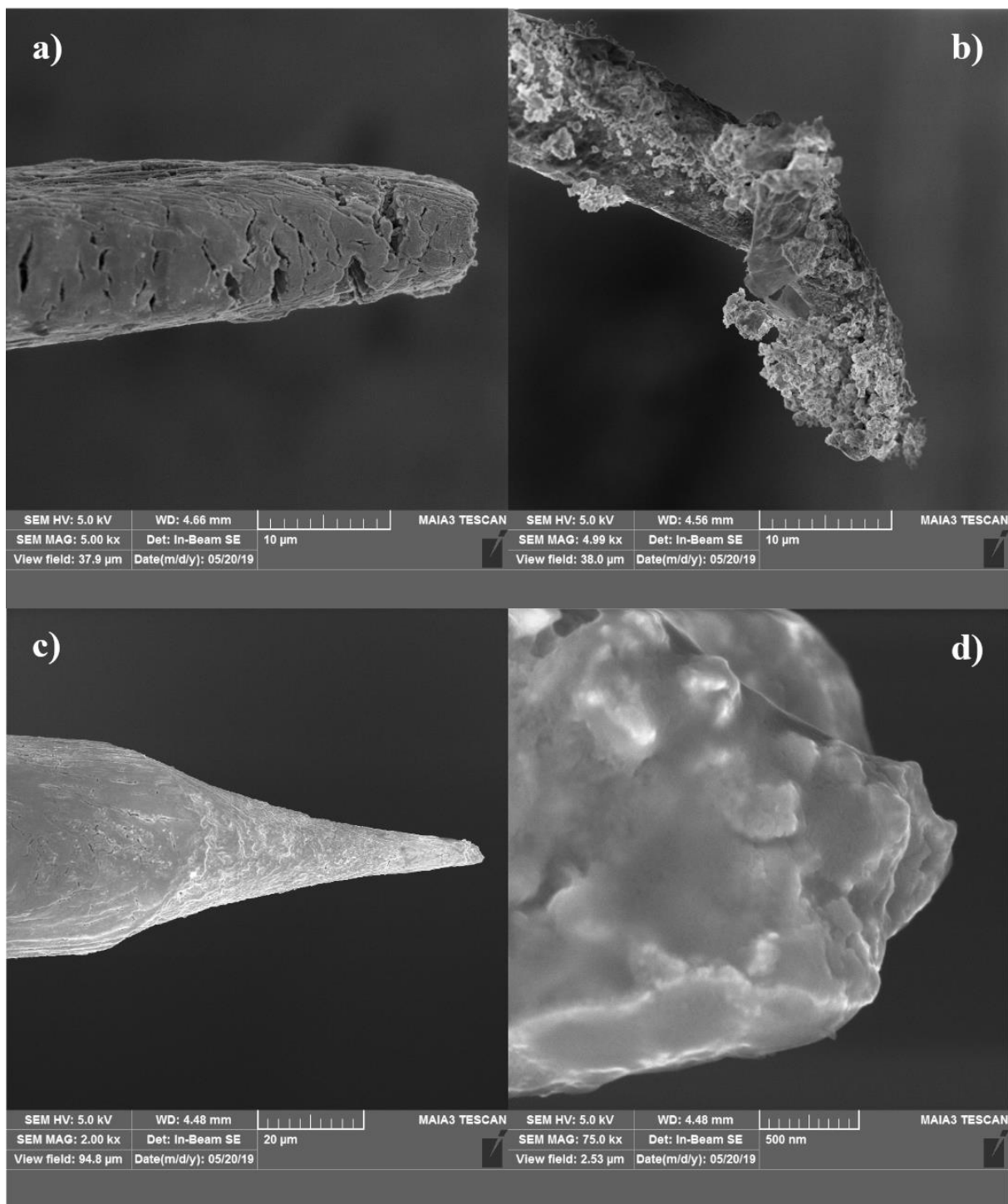
5.7 Analýza kvality hrotů

Zhodnocení kvality hrotů jsem prováděl samostatně, popřípadě ve spolupráci s pracovníky FZÚ AV ČR. Hroty byly nejprve zkoumány a vyhodnocovány pouhým okem. Hroty se zřetelně viditelným otupením byly vyřazeny ihned po připravení. Materiál z těchto vyřazených hrotů byl recyklován na další experimenty. Po optické inspekci následovala kontrola hrotů binokulární lupou. Snímky hrotů pořízené v binokulární lupě jsou vidět na obr. 13. Hroty byly řazeny dle ostrosti a špičatosti. Dobrým ukazatelem kvality hrotu byla jeho souměrnost, čím více nerovností tím byl obvykle hrot horší.



Obr. 13: Porovnání hrotů v binokulární lupě. Na obrázku a) jsou vidět útvary blízko špičky. Na obrázku b) jsou naopak vidět šupiny na široké straně hrotu. Vhodnější se jeví obrázek a) i přes možnou nestabilitu útvaru u špičky.

Část hrotů byla zkoumána ve skenovacím elektronovém mikroskopu za účelem zjištění efektivity leptacího postupu. To bylo prováděno ve spolupráci s pracovištěm SEM v rámci FZÚ AV ČR. Při analýze hrotů jsem se zaměřil na několik parametrů, které udávaly kvalitu hrotu. Hlavními parametry byly tvar hrotu, přítomnost šupinovitých útvarů a nečistot na hrotu a ostrost. Reprezentativní ukázky z pozorování metodou SEM jsou na obr. 14 podrobně popsány. Finální hroty nebyly zkoumány v SEM, protože při této technice se na ně deponovala tenká vrstva nemagnetických materiálů, tudíž byly nepoužitelné pro SP STM.



Obr. 14: Různé typy hrotů pozorované SEM mikroskopem. V obrázku a) jsou vidět mikropraskliny, které by mohly zapříčinit odpadávání materiálu z hrotu v mikroskopu, ale tvar hrotu je relativně dobrý. Na obrázku b) jsou vidět velké šupinovité útvary na hrotu, a navíc je špička hrotu zlomena, takový hrot by nikdy nemohl být použit v mikroskopu. Tyto šupiny byly zapříčiněny příliš vysokým napětím a rychlým leptáním. Na obrázku c) je vidět kvalitní hrot bez šupin a ve správném tvaru. Obrázek d) ukazuje detailní pohled na špičku hrotu z c), která se jeví jako dostatečně ostrá.

6 STM a SP-STM mikroskopie s MnNi

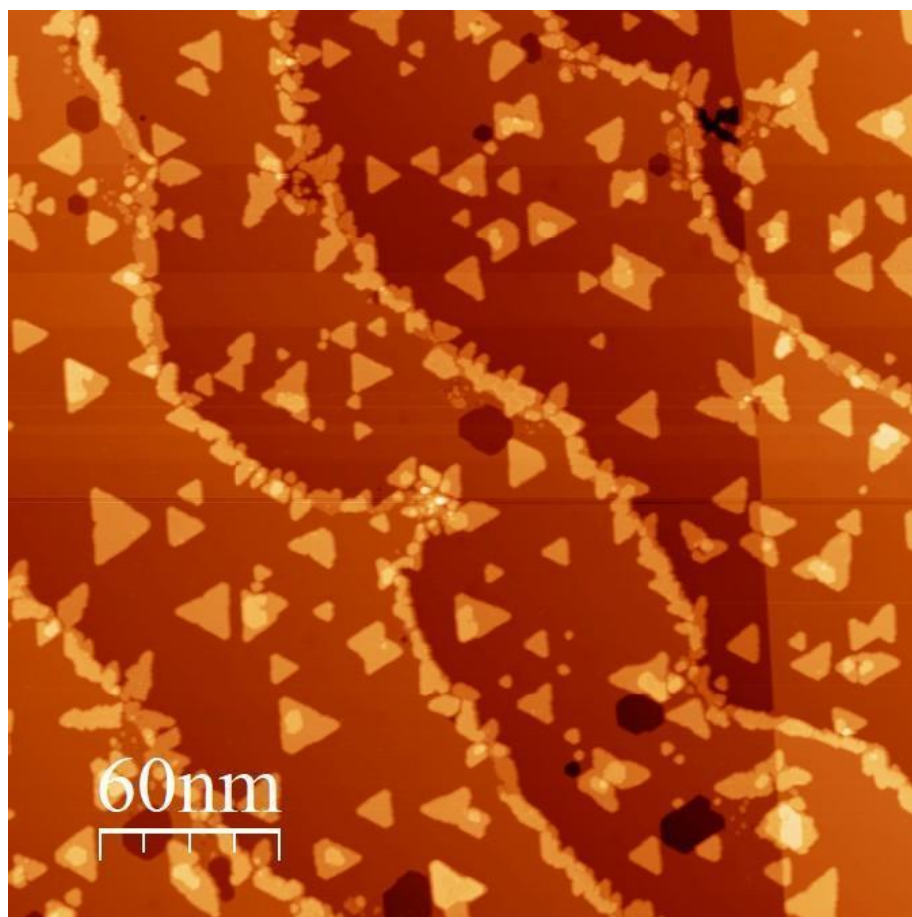
Nejprve bylo potřebné hrot uchytit v standardním držáku hrotu do STM. Následně byl hrot umístěn do přípravné komory s ultra vysokým vakuem. Nutné bylo hrot zbavit jakýchkoliv nečistot, které na něm mohly přilnout v normální atmosféře. Toho bylo docíleno pomocí cyklu sputtrování se žiháním. Pro potřeby čištění hrotu byl na sputtrování použit paprsek iontů argonu o síle 1 kV a čase 10 min. Po zchlazení byl hrot přesunut do měřicí komory a připevněn na hlavici mikroskopu. Velmi důležitým krokem bylo přiblížení hrotu ke vzorku. To bylo provedeno postupem s piezoelektriky vysvětlením dříve. Zkušebním vzorkem byl monokrystal mědi(111), protože jsme zamýšleli na něm později provádět další experimenty. Bylo nutné nenarazit s hrotem do vzorku Cu(111), protože měď není magnetická a při kontaktu mohlo dojít ke kontaminaci hrotu atomy ze vzorku. Tím by poslední atom hrotu ztratil magnetické vlastnosti i spinovou polarizaci a experiment by byl znehodnocen.

Pro získání kvalitního rozlišení musel být hrot upraven jednou z metod tvarování hrotu. Nebylo možné použít velmi jednoduchou a efektivní metodu zabodnutí hrotu do vzorku a následného vytažení, protože by tím byl ztracen možný magnetický kontrast. Namísto toho byla použita metoda napěťových pulsů. Ta spočívá v přivedení vysokého napětí v řádech několika voltů mezi hrot a vzorek. Tím se vytvoří elektrické pole, které odmrští přebytečné částice z hrotu. Po několika cyklech elektrických pulsů nebylo dosaženo požadované kvality a bylo přistoupeno k opakování čistícího procesu. Po dosažení požadované kvality hrotů bylo přistoupeno k experimentálnímu ověření jejich spinové polarizace.

6.1 Příprava vzorku a popis systému Co/Cu111

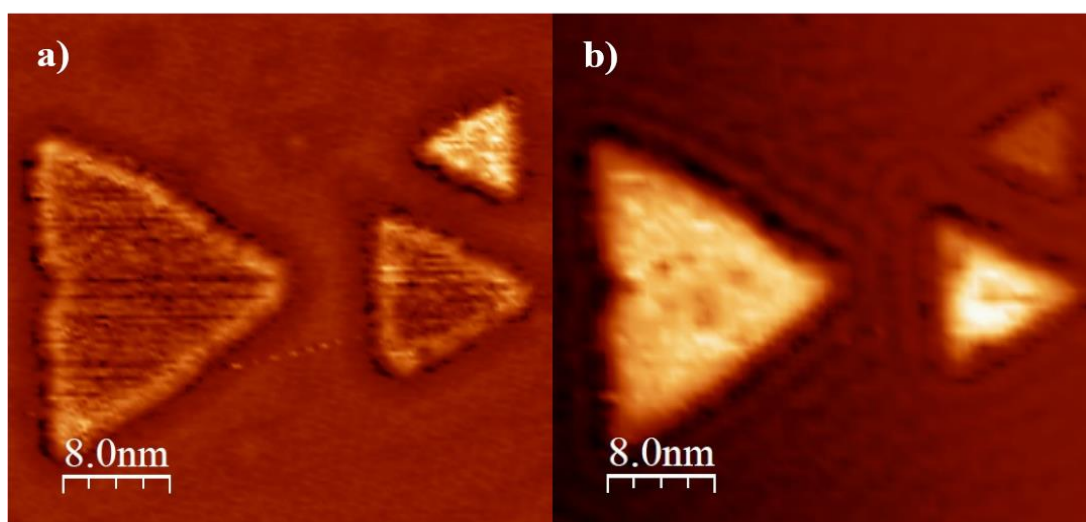
Skupina O. Pietsch et. al. zjistila, že ostrůvky kobaltu deponovaného na mědi vykazující magnetické vlastnosti.[16] Kobalt se na mědi(111) shlukuje do trojúhelníkových ostrůvků. Z důvodu rozdílného vrstvení kobaltu a podobnému atomovému průměru Co a Cu se tvoří dva typy ostrůvků, vyznačují se rozdílnou orientací.

System byl připraven podle O. Pietsch.[16]. Monokrystal Cu(111) byl vyčištěn dvěma cykly, kdy se každý skládal nejprve ze sputtrování Ar^+ 1,5 kV paprskem při tlaku $5 \cdot 10^{-6}$ mbar o délce 15 minut a následného žihání při teplotě 450 °C po 7 min. Při druhém cyklu byl čas sputtrování snížen na 10 min. Následně byl deponován kobalt pomocí metody e-beam s elektrickým proudem ve filamentu 1,7 A. Kobalt byl takto deponován 4 min na vzorek s teplotou 310 K. Poté byl vzorek za méně než 2 min přesunut přímo do hlavice mikroskopu. Na vzorku byla vyhledána oblast (obr. 15) s velkým výskytem obou orientací kobaltových ostrůvků a malými nerovnostmi v povrchu.



Obr. 15: Přehled oblasti Cu(111) s Co ostrůvky dvojí orientace o velikosti 300*300 nm. Velký obrázek pořízen k orientaci v následně měřené oblasti.

Rozdílné orientace ostrůvků mají rozdílné LDOS, což lze prokázat sérií měření při různých napětích ty ukazují na obr. 16.

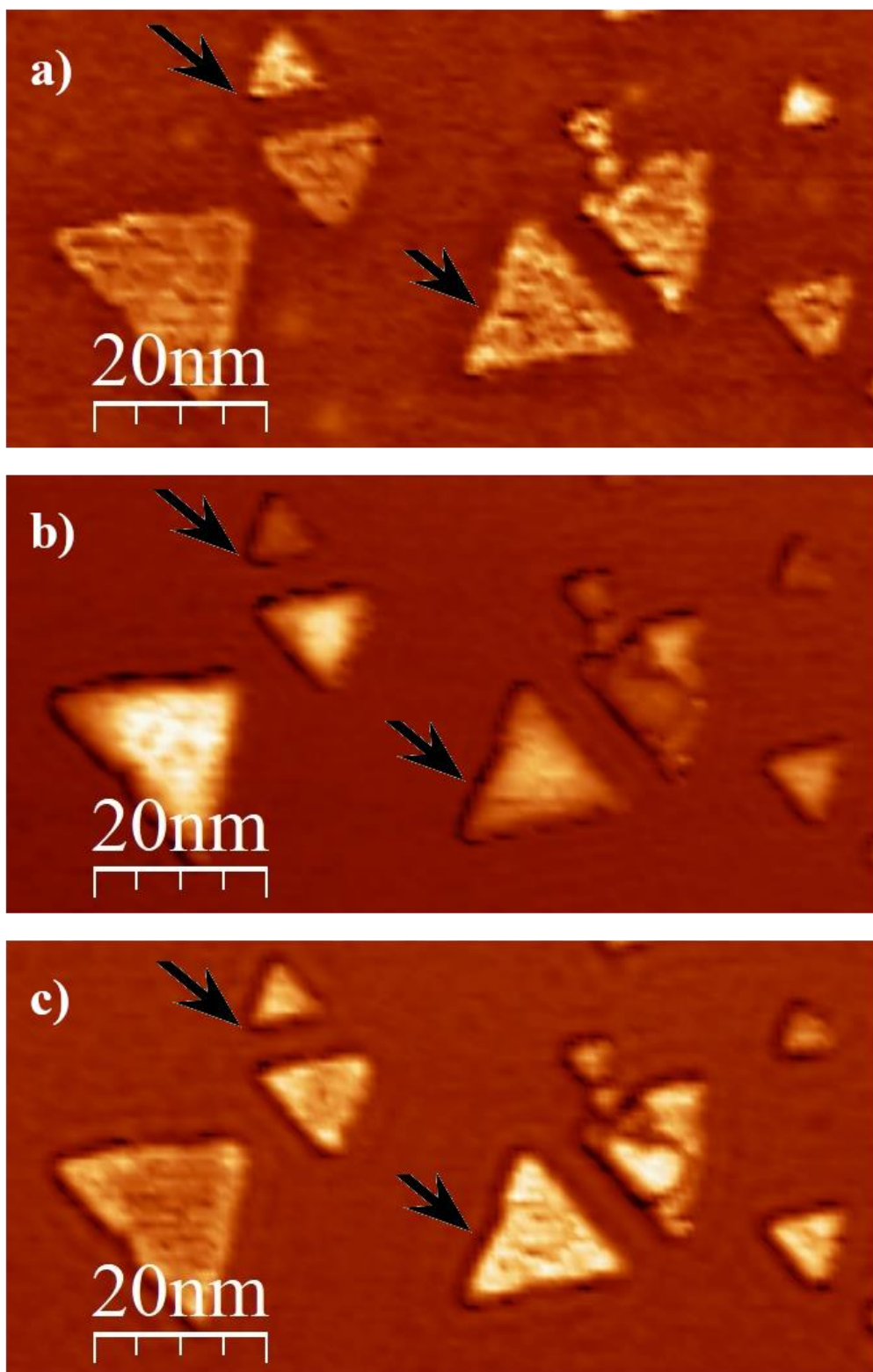


Obr. 16: Obrázek prokazující rozdílné LDOS pro ostrůvky rozdílné orientace. Obrázek a) byl měřen při -380 mV. Obrázek b) byl měřen při -270 mV.

Bylo ukázáno, že může nastat situace, kdy budou mít ostrůvky stejné orientace rozdílnou magnetizaci, tím i rozdílnou spinovou polarizaci. Pokud je tedy hrot spinově polarizovaný, měly by se ukázat odlišnosti magnetizace jako rozdíly v dIdV jednotlivých ostrůvků se stejnou orientací. To lze říct, protože bylo dokázáno, že LDOS ostrůvků se stejnou orientací je stejné.[16]

6.2 dIdV ~ Magnetický kontrast

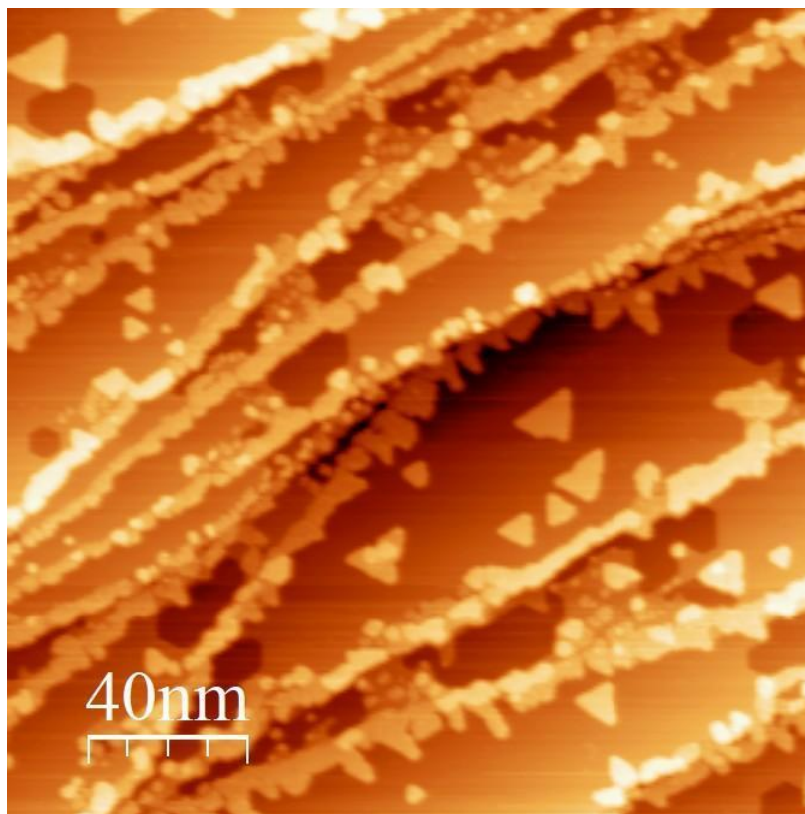
Po nalezení vhodné části vzorku bylo možno přejít k měření magnetického kontrastu stejně orientovaných ostrůvků Co na Cu(111). Z práce O. Pietsch[16] bylo zjištěno, že hodnoty LDOS stejně orientovaných ostrůvků se pro svou rozdílnou spinovou polarizaci liší při více hodnotách tunelovacího napětí. Nejvýraznější rozdíly v LDOS stejně orientovaných ostrůvků s rozdílnou magnetizací jsou při napětí -340 mV, -266 mV, -447 mV a -815 mV.[16] Pro porovnání výsledků jsme změřili dIdV mapy s tunelovacími napětími zmíněnými výše. Výsledné mapy jsou na obr. 17.



Obr. 17: Rozdílná intenzita u ostrůvků stejné orientace a stejná intenzita u opačně orientovaných ostrůvků, to společně ukazuje na spinovou polarizaci použitého MnNi hrotu. Obrázek a) byl měřen při -447 mV. Obrázek b) byl měřen při -266 mV. Obrázek c) byl měřen při -340 mV.

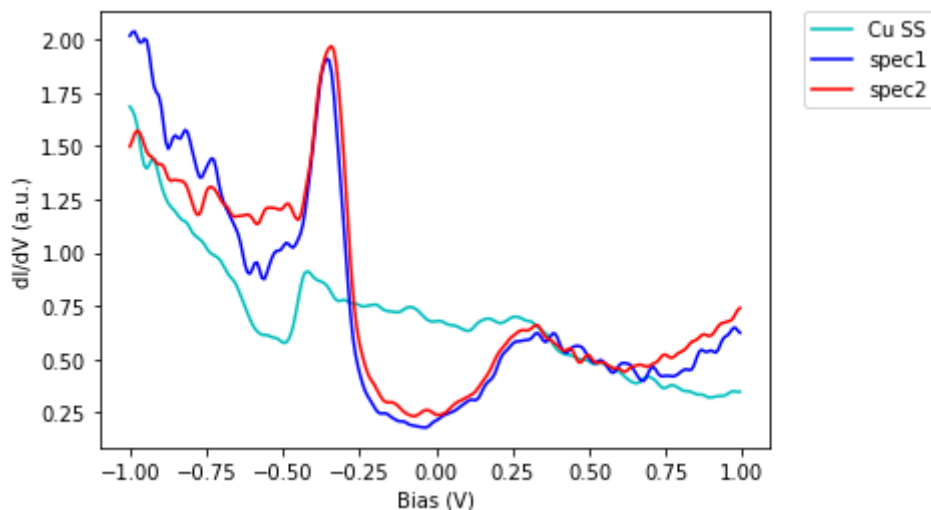
Jak je vidět výše na obr. 15, tak byla měřena rozdílná intenzita proudu na ostrůvcích stejné orientace. Největší rozdíl byl vidět při tunelovacím napětí -266 mV.

Z důvodu mechanické chyby hrotu a následné kontaminace povrchu bylo nutno přemístit se na jiné místo na vzorku. Přehled této oblasti je na obr. 18.

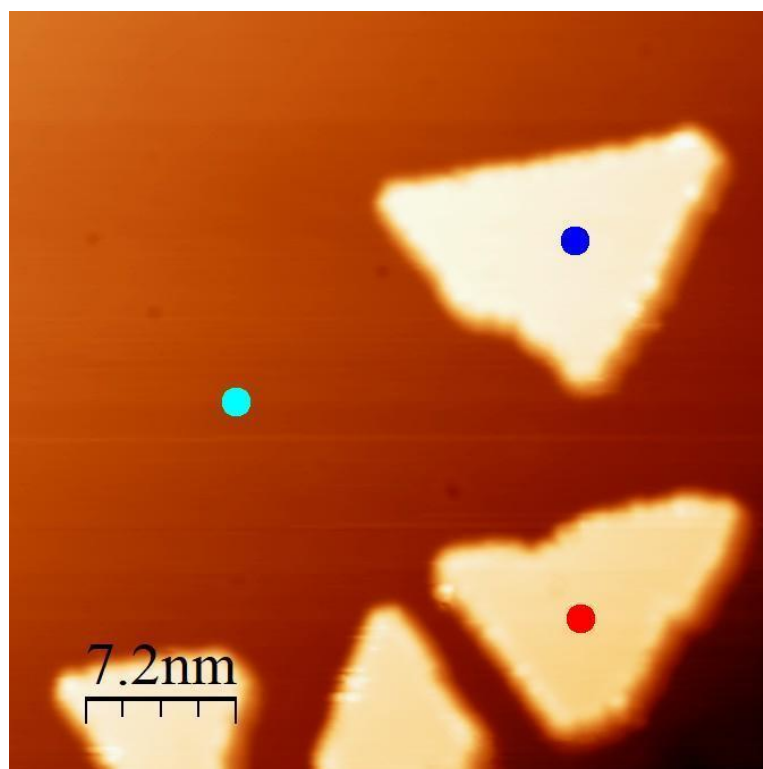


Obr. 18: Přehled oblasti Cu(111) s Co ostrůvky dvojí orientace o velikosti 200*200 nm. Velký obrázek nové lokace pořízen k orientaci v měřené oblasti.

Na tomto místě byl měřen tunelovací proud v závislosti na napětí v rozsahu od -1 V do 1 V. Poté bylo numerickou derivací vypočteno dI/dV. To bylo provedeno na dvou ostrůvcích stejné orientace. Pro zlepšení měření bylo měřeno i LDOS Cu(111) monokrystalu. Všechny tři měření byla sjednocena do grafu (obr. 19).



Obr. 19: Graf LDOS ostrůvků Co na Cu(111) numericky vypočítanou derivací tunelovacího proudu dle napětí. Tyrkysová křivka je kontrolní měření na monokrystalu Cu(111).



Obr. 20: Detailní pohled na místo měření dI/dV. Na obrázku jsou vyznačené body měření spektroskopie a barevně korespondují s křivkami LDOS v obr. 19.

Na obr. 19 jsou vidět velké rozdíly v dI/dV mezi měřeními ostrůvky okolo hodnot -500 mV a -800 mV. Přesné umístění měřených lokací je znázorněno na obr. 20. Protože tyto rozdíly mohly být v tomto případě způsobeny pouze rozdílnou spinovou polarizací jsou hroty z MnNi spinově polarizované. Z toho plyne, že se podařilo naleptat hroty z MnNi, které vykazují spinovou polarizaci.

Závěr

Zbývá zhodnotit výsledky této práce. Hlavním úkolem bylo zdokonalení nové metody výroby hrotů z MnNi pro SP STM. To se podařilo. Byla zdokonalena metoda přípravy spinově polarizovaných hrotů. Jednak byl zkrácen čas leptání jednoho hrotu na 15-20 sekund z doposud publikovaných cca. 4-5 minut. Rovněž se podařilo zvýšit efektivitu leptání a tím i výroby hrotů, kdy vhodné pro použití v STM mikroskopu byly 4 z 10 hrotů. Dosud publikované výsledky Forrester et. al.[3] uváděly 2 hroty z 10. I přesto, že tento údaj může být zatížen statistickou chybou, jsou výsledky velmi dobré. Jako další cíl jsem měl prokázání spinové polarizace těchto hrotů. I v tomto bodě byl dosažen pozitivní výsledek. Měřením dIdV na Co ostrůvcích na Cu(111) se podařilo potvrdit spinovou polarizaci hrotů ze slitiny Mn₈₈Ni₁₂. Celkově lze tedy práci hodnotit jako úspěšnou.

Jako vhodné téma na navázání a rozvoj technik leptání hrotů pro SPM vidím možnost výzkumu efektu surfaktantů na průběh leptání. Dále se nabízí otázka efektu nestandardních elektrolytů na leptání hrotů. Předmětem dalšího zkoumání a rozšíření této práce může být provedení experimentu magnetického přepólování Co ostrůvků pomocí vnějšího magnetického pole. Rozhodně toto téma nabízí širokou škálu možných experimentů.

Na úplný závěr bych chtěl říci, že mi práce přinesla spoustu nových poznatků i přátel a doufám, že případnému čtenáři bude ku prospěchu.

Seznam použité literatury

- [1] NATTERER, Fabian D., Kai YANG, William PAUL, Philip WILLKE, Taeyoung CHOI, Thomas GREBER, Andreas J. HEINRICH and Christopher P. LUTZ, 2017. Reading and writing single-atom magnets. *Nature* [online]. 543(7644), 226–228 [accessed. 2021-05-21]. ISSN 14764687. Available at: doi:10.1038/nature21371
- [2] NATTERER, Fabian Donat, Fabio DONATI, François PATTHEY and Harald BRUNE, 2018. Thermal and Magnetic-Field Stability of Holmium Single-Atom Magnets. *Physical Review Letters* [online]. 121(2), 027201 [accessed. 2021-05-21]. ISSN 10797114. Available at: doi:10.1103/PhysRevLett.121.027201
- [3] FORRESTER, P. R., T. BILGERI, F. PATTHEY, H. BRUNE a F. D. NATTERER, 2018. Antiferromagnetic MnNi tips for spin-polarized scanning probe microscopy. arXiv. ISSN 23318422.
- [4] DAVISSON, C. J. a L. H. GERMER, 1928. Reflection of Electrons by a Crystal of Nickel. *Proceedings of the National Academy of Sciences* [online]. 14(4), 317–322 [vid. 2021-03-16]. ISSN 0027-8424. Dostupné z: doi:10.1073/pnas.14.4.317
- [5] TONOMURA, A., J. ENDO, T. MATSUDA, T. KAWASAKI a H. EZAWA, 1989. Demonstration of single-electron buildup of an interference pattern. *American Journal of Physics* [online]. 57(2), 117–120 [vid. 2021-03-16]. ISSN 0002-9505. Dostupné z: doi:10.1119/1.16104
- [6] ARNDT, Markus, Olaf NAIRZ, Julian VOS-ANDREAE, Claudia KELLER, Gerbrand VAN DER ZOUW a Anton ZEILINGER, 1999. Wave–particle duality of C60 molecules. *Nature* [online]. 401(6754), 680–682. ISSN 0028-0836. Dostupné z: doi:10.1038/44348
- [7] CHEN, C. Julian, 2007. *Introduction to Scanning Tunneling Microscopy: Second Edition* [online]. B.m.: Oxford University Press. ISBN 9780191705991. Dostupné z: doi:10.1093/acprof:oso/978019211500.001.0001
- [8] ZANG, Ling, 2013. Lecture 6 Scanning Tunneling Microscopy (STM). The University of Utah [online]. 1–23 [vid. 2021-03-16]. Dostupné z: papers2://publication/uuid/A505C5AA-25DA-43B1-A6E4-547F297DE9AB
- [9] VAN DE LEEMPUT, L. E.C. a H VAN KEMPEN, 1992. Scanning tunnelling microscopy [online]. 1992. ISSN 00344885. Dostupné z: doi:10.1088/0034-4885/55/8/002
- [10] OSAKO, Nobuharu a Akira IWAMOTO, 1977. Titanium Sublimation Pump. *Shinku* [online]. 20(8), 268–277 [vid. 2021-03-16]. ISSN 05598516. Dostupné z: doi:10.3131/jvsj.20.268
- [11] HALLIDAY, David, Robert RESNICK a Jearl WALKER, DUB, Petr, ed. Fyzika. 2., přeprac. vyd. Přeložil Miroslav ČERNÝ. Brno: VUTIUM, c2013. Překlady vysokoškolských učebnic. ISBN isbn:978-80-214-4123-1.
- [12] WULFHEKEL, Wulf, Uta SCHLICKUM a Jürgen KIRSCHNER, 2006. Spin-Polarized Scanning Tunneling Microscopy. In: [online]. B.m.: Springer, Berlin, Heidelberg, s. 121–141 [vid. 2021-03-16]. ISBN 978-3-540-27453-7. Dostupné z: doi:10.1007/3-540-27453-7_4
- [13] HUANG, Dennis, Stephen LIU, Ilija ZELJKOVIC, J. F. MITCHELL a Jennifer E. HOFFMAN, 2017. Etching of Cr tips for scanning tunneling microscopy of cleavable oxides. *Review of Scientific Instruments* [online]. 88(2), 023705 [vid. 2021-03-21]. ISSN 10897623. Dostupné z: doi:10.1063/1.4976567
- [14] YANG, Chii Rong, Po Ying CHEN, Yuang Cherng CHIOU a Rong Tsong LEE, 2005. Effects of mechanical agitation and surfactant additive on silicon

-
- anisotropic etching in alkaline KOH solution. *Sensors and Actuators, A: Physical* [online]. 119(1), 263–270. ISSN 09244247. Dostupné z: doi:10.1016/j.sna.2004.07.015
- [15] TANG, Bin, Mingqiu YAO, Gang TAN, Prem PAL, Kazuo SATO a Wei SU, 2014. Smoothness control of wet etched Si{100} surfaces in TMAH+Triton. In: *Key Engineering Materials* [online]. B.m.: Trans Tech Publications Ltd, s. 536–541 [vid. 2021-03-17]. ISBN 9783038350712. Dostupné z: doi:10.4028/www.scientific.net/KEM.609-610.536
- [16] PIETZSCH, O., A. KUBETZKA, M. BODE a R. WIESENDANGER, 2004. Spin-Polarized Scanning Tunneling Spectroscopy of Nanoscale Cobalt Islands on Cu(111). *Physical Review Letters* [online]. 92(5), 4 [vid. 2021-03-16]. ISSN 10797114. Dostupné z: doi:10.1103/PhysRevLett.92.057202

Seznam obrázků

Obr. 1 Přirovnání kvantového tunelování ke klasické mechanice.....	12
Obr. 2 Schéma kvantového tunelování pomocí vlnové funkce	13
Obr. 3 Schéma STM.....	15
Obr. 4 Ilustrace skenovacích módů CC a CH.....	16
Obr. 5 Elektronová jáma s povolenými hladinami energie	18
Obr. 6 Spinově polarizované STM.....	19
Obr. 7 Schéma stříhání hrotů.....	22
Obr. 8 Schéma elektrochemického leptání STM hrotů	24
Obr. 9 Srovnání metod přípravy hrotů.....	25
Obr. 10 Stojan s mikroposuvem na leptání hrotů	26
Obr. 11 Detail leptání hrotů.....	27
Obr. 12 Porovnání vlastností jednotlivých kyselin.....	30
Obr. 13 Snímky hrotů z binokulární lupy.....	31
Obr. 14 Snímky hrotů pomocí SEM.....	32
Obr. 15 Přehled oblasti Cu(111).....	34
Obr. 16 Rozdílné orientace Co ostrůvků a jejich LDOS	34
Obr. 17 dIdV mapy Co ostrůvků	36
Obr. 18 Přehled oblasti Cu(111) s Co ostrůvky dvojí orientace.....	37
Obr. 19 Graf LDOS ostrůvků Co na Cu(111)	38
Obr. 20 Detailní pohled na místo měření dIdV	38