

NANO



MIKRO- ÉS NANOTECHNIKA II: NANOTECHNOLÓGIA

Dr. Pődör Bálint

Óbudai Egyetem KVK Mikroelektronikai és Technológia Intézet

3. A NANOTECHNOLÓGIA ESZKÖZEI II



2011/2012 1. félév

1

3. ELŐADÁS A NANOTECHNOLÓGIA ESZKÖZEI II

1. Pásztázószondás mikroszkóp
2. Pásztázó alagútmikroszkóp
3. Atomerő mikroszkóp

(H. Heinzelmann: Processing techniques and tools for nanofabrication (EuroTraining Course Nanotechnology for Electronics, Budapest 2010. június 14-15) előadása anyagának felhasználásával)

Részletesebben:

Mozes Imre és Molnár László Milán: Nanotechnológia, 5. fejezet.

2

MÉRÉS ÉS MANIPULÁCIÓ A NANOVILÁGBAN

A nanométeres mérettartományban nem elegendő már a hagyományos optikai mikroszkópok maximális felbontóképessége sem, ezért új, a fénymikroszkóptól alapelveiben is különböző eszközökre van szükség a nanostruktúrák megfigyelésére.

A nanotudomány és nanotechnológia szempontjából döntő lépésnek bizonyult az ún. pásztázószondás mikroszkópok (*Scanning Probe Microscope, SPM*) különböző válfajai elvének felismerése és a megfelelő készülékek kifejlesztése, melyek nem "átvilágításon" vagy reflexión alapulnak, hanem új elven, azaz a az alkalmazott szondának és a minta felületével illetve a minta felületén lévő atomokkal való kölcsönhatásán alapulnak. Az úttörő itt az 1981-ben magalkotott pásztázó alagútmikroszkóp (*Scanning Tunneling Microscope, STM*) volt,

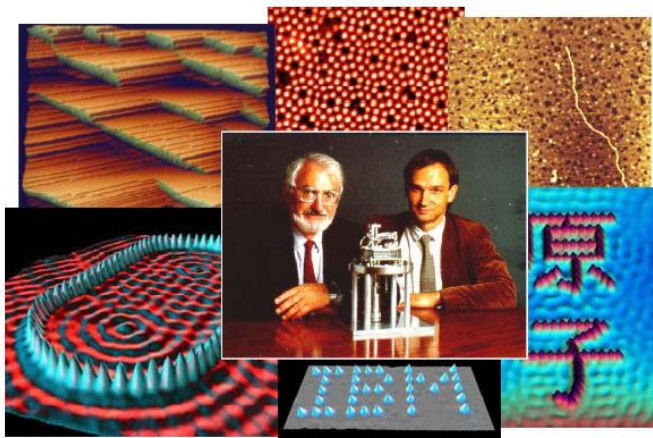
3

PÁSZTÁZÓSZONDÁS MIKROSKÓPIA

Az 1980-as és 1990-es években a nanokémia és nanofizika megkezdhetette az egyedi nanorészecskék és egyedi molekulák világának birtokba vételét, mivel újfajta mikroszkópok és eljárások egész sora jelent meg. A pásztázó alagútmikroszkópok (*Scanning Tunneling Microscope -STM*) és az atomerő mikroszkópok (*Atomic Force Microscope -AFM*) már nem csak bepillantást engednek ebbe a világba, hanem kialakulóban vannak eljárások az anyag nanométeres finomságú megmunkálására is. Évről évre új mérési eljárások és műszerek, valamint új megmunkálógépek születnek, új nanotechnológiai laboratóriumok épülnek.

4

PÁSZTÁZÓ SZONDÁS MIKROSKÓPOK



SPMs mark the beginning of nanotechnology

STM (*Scanning Tunneling Microscope*)

1981: Gerd Binnig, Heinrich Rohrer (IBM, Zürich), Nobel: 1986
(Ernst Ruska-val megosztva, aki a SEM feltalálója)

AFM (*Atomic Force Microscope*) 1986: Binnig, Rohrer, Quate

5

PÁSZTÁZÓSZONDÁS MÓDSZEREK

Név	Működési elv	Előnyök	Hátrányok
Pásztázó alagútmikroszkóp STM (<i>Scanning Tunneling Microscope</i>)	Minta és SPM hegy közötti alagútáram mérése	- Nem igényel mintaelőkészítést - Nincs szükség különleges atmoszférára	- Csak vezető (esetleg félvezető) minta vizsgálható
Atomerő-mikroszkóp AFM (<i>Atomic Force Microscope</i>)	Minta és AFM hegy közötti erőhatás mérése	- Sokrétű felhasználás - Nem igényel mintaelőkészítést - Nincs szükség különleges atmoszférára	- Atomi felbontás csak speciális körülmények között érhető el - Rezgésre fokozottan érzékeny
Közeltéri optikai Mikroszkóp (<i>Scanning Near-Field Optical Microscope</i> , SNOM)	Rendkívül kis apertúrájú fényforrást használó transzmissziós, vagy reflexiós optikai	- Spektroszkópiai alkalmazás - Diffrakciós limit nem korlátozza a felbontást	

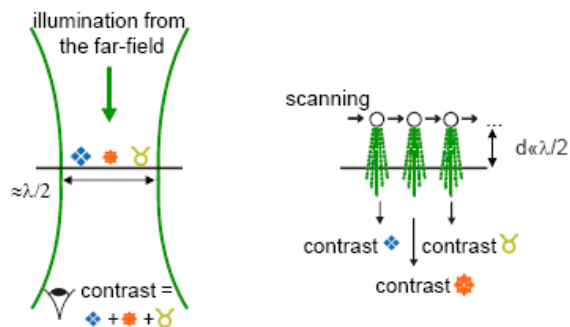
6

PÁSZTÁZÓSZONDÁS MIKROSKÓP ELVE

Scanning Probe Microscopy, SPM

NEM távolféri effektus, gerjesztés, illetve megfigyelés a közeltérben (lokális érzékelés).

Feloldás nem függ a hullámhossztól, hanem a szonda méretétől, a felülettől való távolságtól.



7

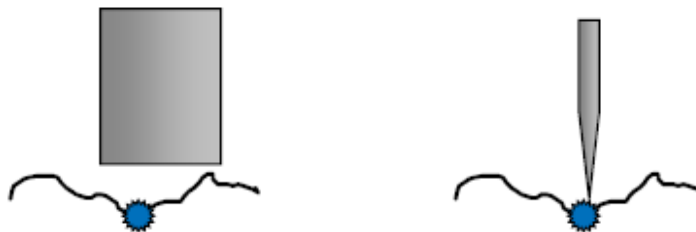
PÁSZTÁZÓSZONDÁS MIKROSKÓP (SPM)

Pásztázószondás mikroszkóp (*Scanning Probe Microscope*, SPM):

Feloldóképesség:

A szonda geometriai mérete \Rightarrow a szonda legyen kicsi

A szonda-mintafelület távolsága \Rightarrow szonda legyen hegyes (pontszerű)

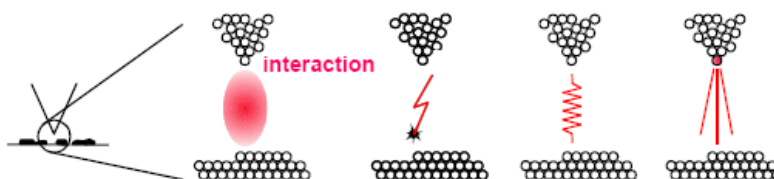


A pásztázószondás mikroszkóp a felületet érzékeli.

8

PÁSZTÁZÓSZONDÁS MIKROSZKÓPIA: KÖLCSÖNHATÁSI MECHANIZMUSOK

Különböző kölcsönhatások, különböző SPM típusok:



A kölcsönhatás jellege határozza meg, hogy a minta milyen tulajdonságát érzékeli.

A kölcsönhatás erőssége meghatározza, hogy a mintát **megfigyeljük**, vagy **módosítjuk**.

Az SPM mikroszkóp és szerszám/eszköz is egyben!

9

PÁSZTÁZÓSZONDÁS MIKROSZKÓP

SPM vagy SXM Scanning X microscopy

STM scanning tunneling microscope
SFM scanning force microscope
SNOM scanning near-field optical microscope

SCM Scanning capacitance microscope
SThM Scanning thermal microscope
SICM Scanning ion conductance microscope
SAM Scanning acoustic microscope

stb.

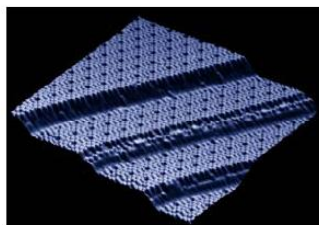
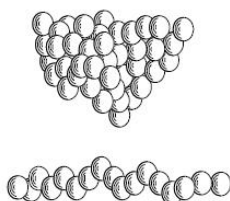
10

PÁSZTÁZÓ ALAGÚTMIKROSKÓP (STM)

Scanning Tunneling Microscope STM

Kölcsönhatás: alagútáram (pA - nA)

Felület elektromos tulajdonságai



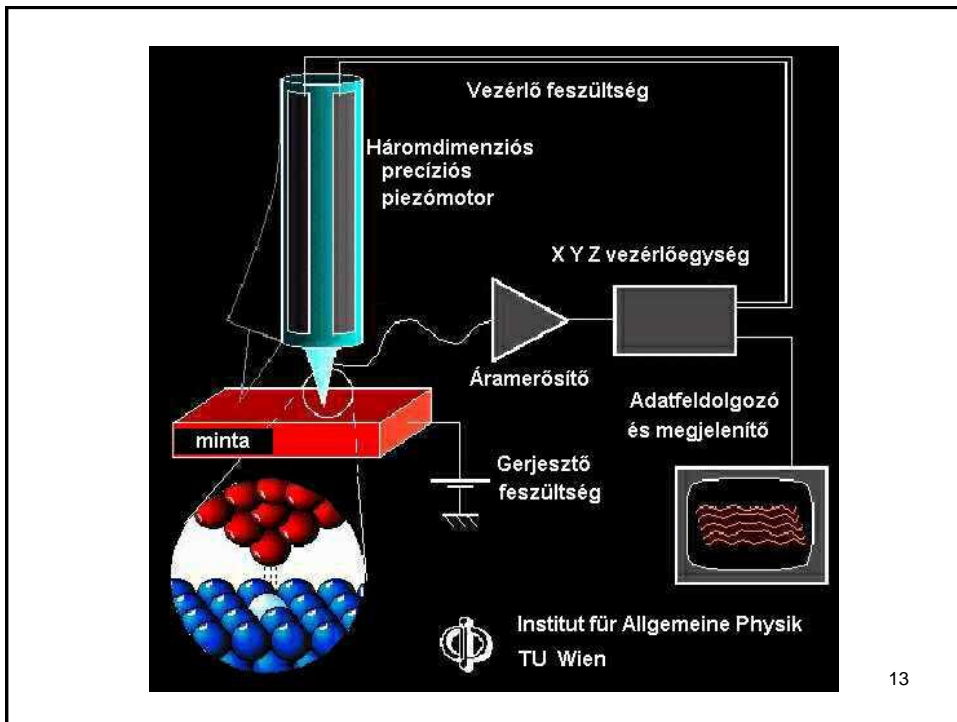
Alagútáram mérésén alapul, a minta felületéhez igen közelvitt hegyes fémtű és minta felülete között.

11

PÁSZTÁZÓ ALAGÚTMIKROSKÓP STM

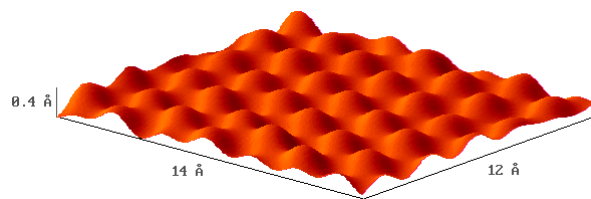
A pásztázó alagútmikroszkóp (*Scanning Tunneling Microscope, STM*) elektromosan vezető felületek atomi léptékű vizsgálatára és módosítására alkalmas eszköz. Az alagútmikroszkópban egy igen hegyes tűt mozgatunk a felülettől nanométeres távolságra, miközben a tű és a minta közé néhány volt nagyságrendű feszültséget kapcsolunk. Az STM leggyakrabban alkalmazott üzemmódjában (állandó áramú leképezés) miközben a minta síkjában a tűvel pásztázó mozgást végzünk, egy visszacsatoló hurokkal a tű felület fölötti magasságát úgy szabályozzuk, hogy a tű és a minta közötti, általában nanoamper nagyságrendű alagútáram állandó értéken maradjon. A tű így kialakuló háromdimenziós mozgása adja az STM képet. A megfelelő módon zajvédett (elektromos és mechanikai zajok szempontjából egyaránt) STM elegendően sima felületeken - pl. hasított egykristály - rutinszerűen képes elérni az atomi felbontást.

12



13

ATOMI FELBONTÁSÚ STM KÉP



Atomi felbontású STM kép HOPG (Highly Oriented Pyrolytic Graphite) felületéről

14

KVANTUMMECHANIKAI ALAGÚTHATÁS

Kvalitatív leírás:

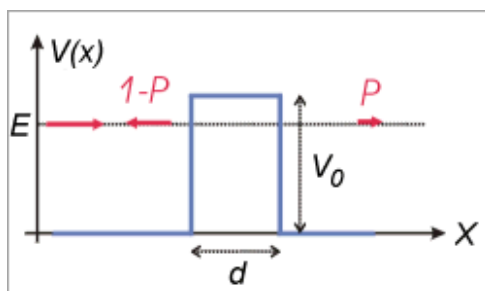
Két elektromosan vezető test (két elektróda) között akkor is folyik áram (ráadott feszültség esetén), ha nem érintkeznek, elég közel vannak egymáshoz: kvantummechanikai alagúteffektus.



Az alagútáram rendkívül erősen függ a távolságtól! A releváns méretskála a folyamatban résztvevő részecskék (elektronok) kvantummechanikai hullámhossza.

15

ALAGÚTHATÁS: FIZIKA



$$P = \frac{16E(V_0 - E)}{V_0^2} e^{-2\kappa d},$$

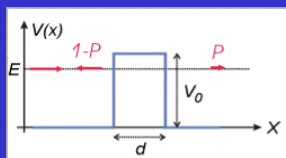
$$\kappa = \sqrt{2m/\hbar^2 (V_0 - E)}.$$

V_0 magasságú és d szélességű potenciálgát. Az E energiával érkező részecske P valószínűséggel hatol át a potenciálgáton és $(1-P)$ valószínűséggel verődik vissza.

P képlete aszimptotikusan igaz a $\kappa d \gg 1$ határesetben.

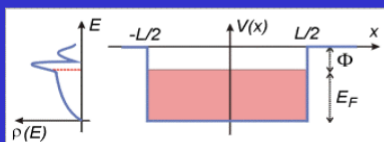
16

ALAGÚTHATÁS



alagutazás valószínűsége

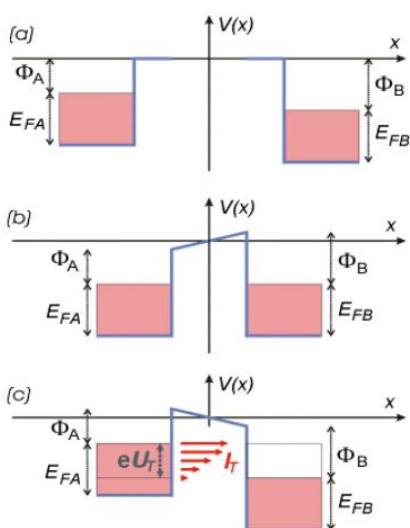
$$P = \frac{16 E (V_0 - E)}{V_0^2} e^{-2\kappa d}$$



szilárdtestek esetében
potenciálgát közelítés
alkalmazása

17

ALAGÚTÁRAM



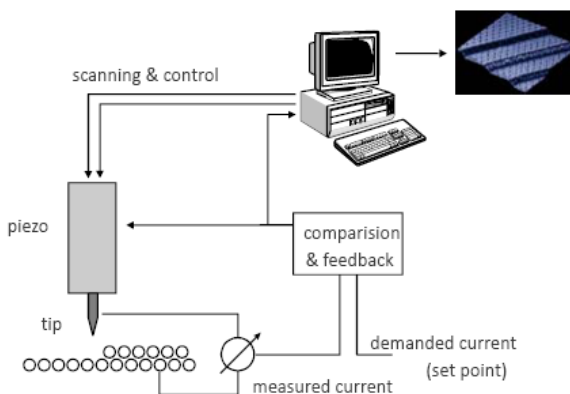
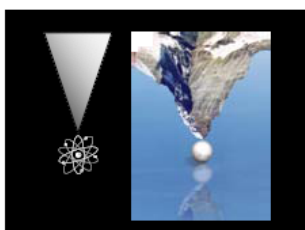
Két fém összeillesztésénél a Fermi-szintek közös értékre állnak be.

Külső elektromos potenciál eltolódást idéz elő kialakul a potenciálgát, melyen keresztül alagútáram folyhat.

18

STM FŐBB EGYSÉGEI

Elmozdulások nm és nm
alatti skálán: piezo-
elektromos aktuátorok
Visszacsatoló kör: állandó
szonda-minta távolság
Elektronikus vezérlés
Adatgyűjtés
Szonda/tű
Rezgéscsillapítás



STM: A SZONDA HEGYE

Az STM hegy természetesen vezető kell, hogy legyen, ezen kívül pedig követelmény az anyagával szemben, hogy ellenálló legyen.

Volfrám, platina-iridium ötvözet.

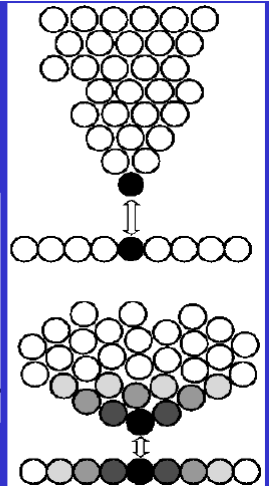
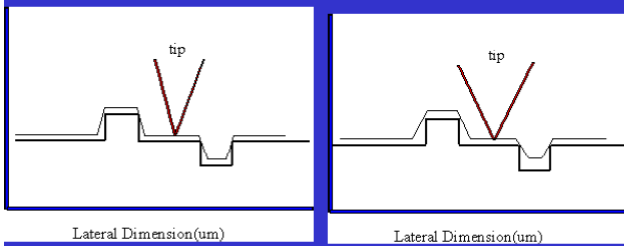
A „hegyezés” legkifinomultabb az elektrokémiai maratás: a volfrám esetében kálium-hidroxid (KOH), a platina-iridium ötvözet esetében kálium-klorid vizes oldata.

Az STM képkalkotását alig befolyásolják a mikroszkóp hegyének geometriai viszonyai.

A legegyszerűbb STM alkalmazásokban gyakran elég egy finom vágóeszközzel kis szögben elválni egy volfrám huzalt. Az ilyen módszerrel elkészített STM hegyek geometriája véletlenszerűen alakul ki, a csúcs görbületi sugara μm és $1 \mu\text{m}$ közé esik.

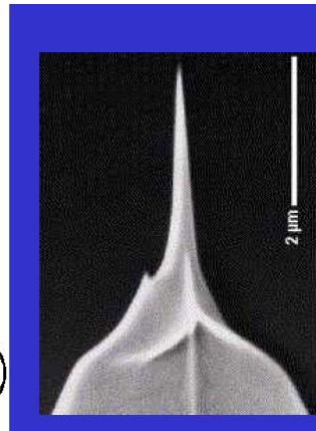
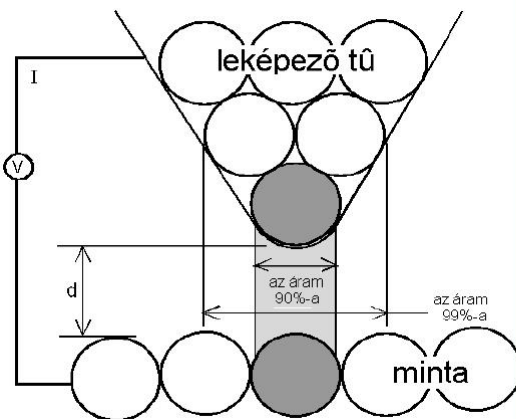
STM: A TÚ

Az alagútáram exp. távolságfüggése miatt fontos a tű geometriája. Ideális esetben egyatomos hegy van.



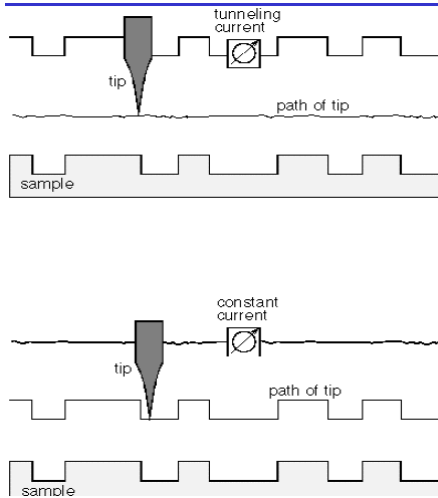
21

STM: A TÚ



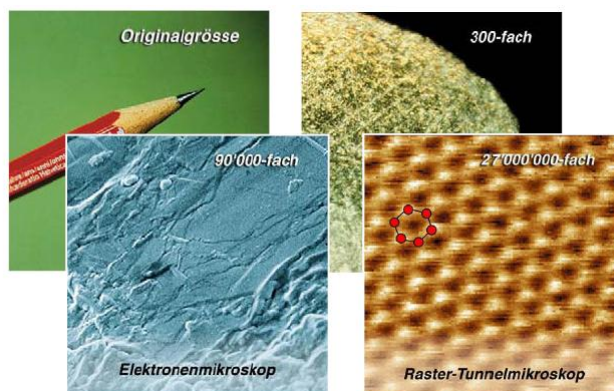
22

STM MÉRÉSI ÜZEMMÓDOK



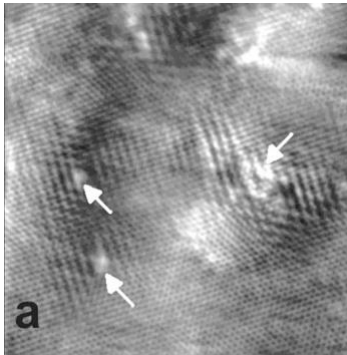
állandó áramú (lent), illetve állandó csúcstávolságú üzemmód (fent)

A SZÉN (KARBON) A MIKROSKÓP ALATT



Életnagyság (szabad szemmel) – 300x nagyítás (optikai mikroszkóp) –
90.000x nagyítás (elektronmikroszkóp) – 2.700.000x nagyítás (pászttázó
alagút mikroszkóp)

GRAFÉN STM KÉPE ATOMI FELOLDÁSSAL



Atomic resolution STM image of an Ar^+ irradiated graphene sample. White arrows denote the defect sites.

L. Tapasztó, P. L. Neumann, G. Dobrik, P. Nemes-Incze, G. Vértesy, Z. E. Horváth, G. Molnár and L. P. Biró

25

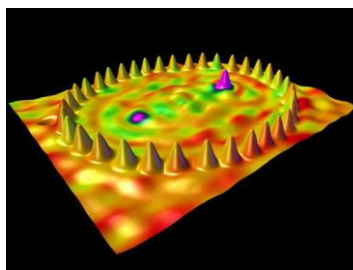
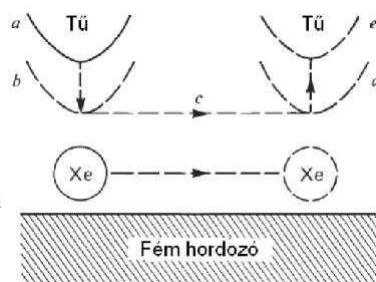
STM MANIPULÁCIÓ

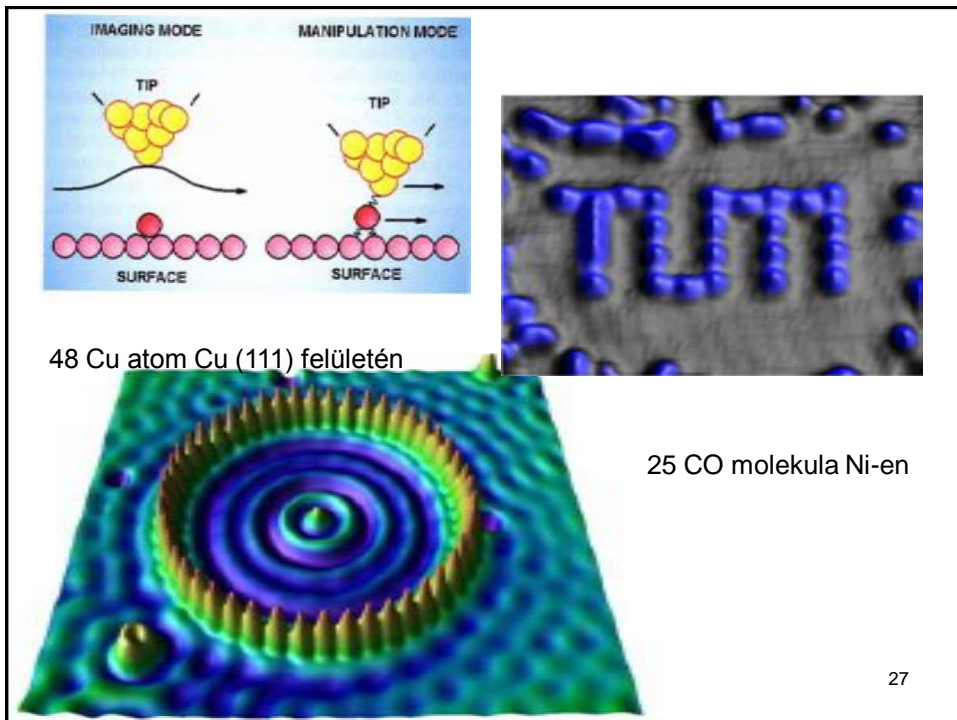
Meg kell keresni a mozgatni kívánt, felületen kötött atomot.

Az STM tűt az atom fölé pozícionálva az alagútáram növelésével csökkenthető a tű és az atom közötti távolság. Megfelelő alagútáram értéket beállítva

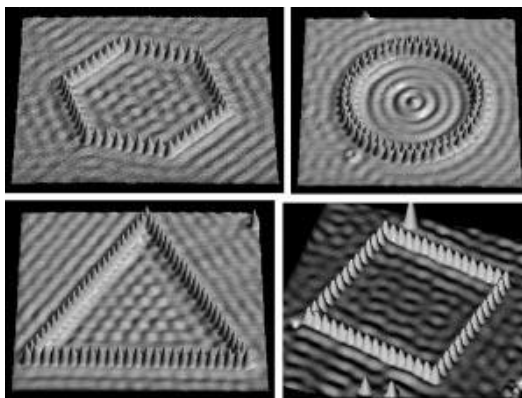
Az atom együtt fog mozogni tűvel a minta felszínén.

A tűt a kiválasztott pozícióig mozgatva és az alagútáramot lecsökkentve legyengül az atom és a tű közötti kölcsönhatás, és az atom ismét megkötődik a felszínen.



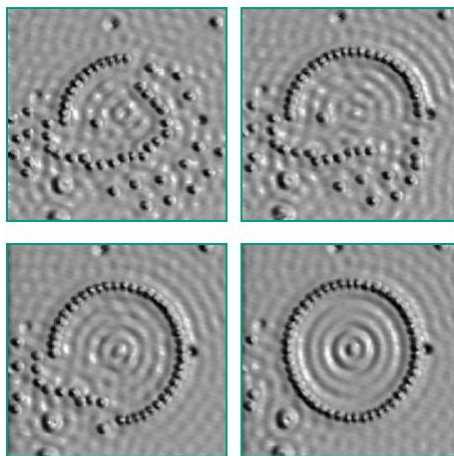


STM: MANIPULÁCIÓ



Réz (Cu) felületén vas (Fe) atomokból STM segítségével kialakított alakzatok ("kvantum karám"). A hullámos szerkezetek a réz felületén az elektronok interferenciajelenségeiből erednek, a különböző geometriákat a felületen lévő Fe atomok alakítják ki. A képek egyben az elektronok kvantummechanikai hullámtermészetét is₂₈ demonstrálják.

”KVANTUM KARÁM”



A ”kvantum karám” kialakításának négy állomása.

29

”KVANTUM KARÁM”

Four stages in the formation of a ”quantum corral”. A low density of iron atoms were deposited on the surface of a copper crystal, at a temperature of 4.2 K. The individual iron atoms are clearly resolved. The scanning tunneling microscope tip is used to drag 48 iron atoms, one by one, into a ring configuration. The ring forms a barrier (corral) in which some electrons on the copper surface are trapped. Their response as imaged by the scanning tunneling microscope shows quantum mechanics at work. The confined electrons adopt a standing wave pattern with concentric rings and a central maximum (the „bump” in the center of the iron ring is not an atom).

30

ATOMERŐ MIKROSKÓP

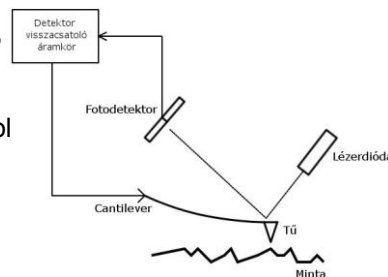
Atomic Force Microscope, AFM. Az AFM működése hasonló a mikrotűs profilmérőkéhez, azonban annál jóval kifinomultabb eszköz.

Egy hegyes tűt a minta felületén mozgatnak.

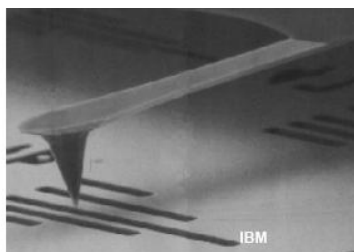
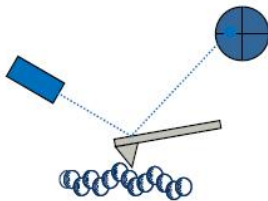
A tű egy vékony, és ezáltal könnyen hajló konzol (cantilever) végén helyezkedik el. A tű követi a minta felületén lévő kitüremkedéseket és bemélyedéseket.

Kölcsönhatás: erő (le egészen 10^{-16} N-ig).

Felületi topográfia atomi skálán és atomi felbontással.

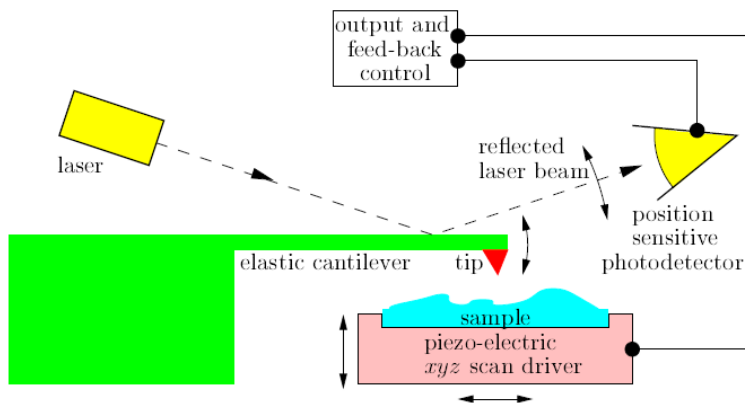


Mérőtű:



31

ATOMERŐ MIKROSKÓP



AFM elrendezési vázlata

32

ATOMERŐ MIKROSKÓP: A HEGY

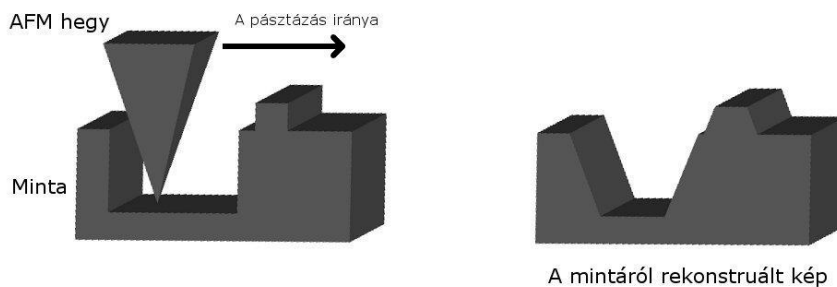
A mérőtű hegyének anyaga legtöbbször szilícium vagy szilícium-nitrid.

Előállítása: elektrokémiai maratás vagy fókuszált ionnyalábbal (*Focused Ion Beam*, FIB) történő marás.

Ez utóbbinál a mechanikai úton kialakított hegyre elektromos térben gyorsított ionokat (például argont) lőnek, és ezzel alakítják ki a kis hegygömbületet. Az eljárás előnye, hogy reprodukálható, és jó minőségű végeredményt ad, azonban speciális eszközt igényel.

33

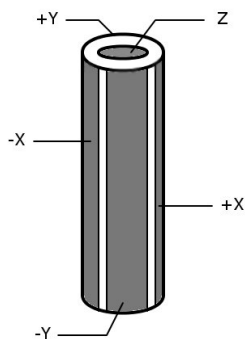
AFM: KÉPALKOTÁSI HIBÁK



34

AFM: AZ ASZTAL MOZGATÁSA

Piezelektromos elvű mozgatás.



Piezelektromos kristály (lítium-nióbát, LiNbO_3 , bárium-titanát – BaTiO_3).

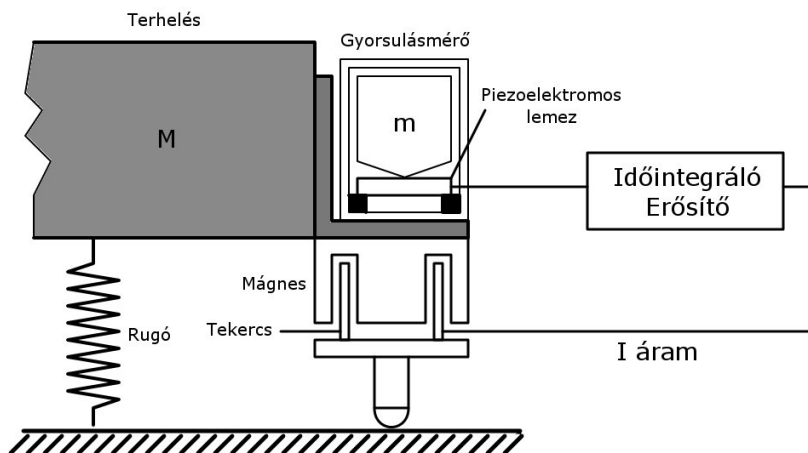
A piezelektromos együttható tipikus értéke ezeknél az anyagoknál 10^{10} - 10^{11} m/V.

Így a piezelektromos anyagokkal rendkívül pontos pozicionálás végezhető el, feltéve, hogy a maximális elmozdulás kicsi.

Az SPM módszerek esetében leggyakrabban egy speciális kerámiából, ólom-cikrónium-titanátból (PZT) szinterelt hengert használnak.

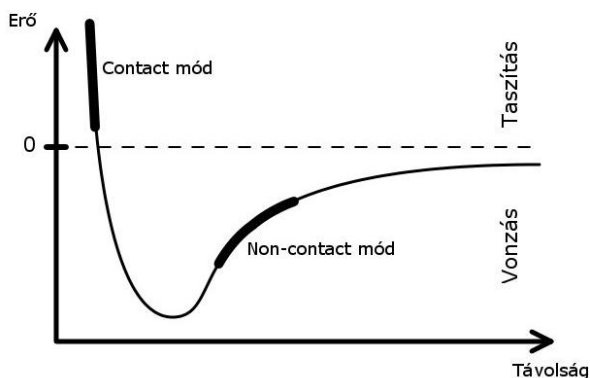
35

AFM: REZGÉCSILLAPÍTÁS ELVI VÁZLATA



36

AFM: KÉPALKOTÁSI MÓDOK



Kontakt: kis rugóállandó (<1 N/m), kis rezonanciafrekvencia
 Nemkontakt
 Tapogató: (tapping) nagy rugóállandó (~ 100 N/m), nagy
 rezonanciafrekvencia (~ 300 kHz)

37

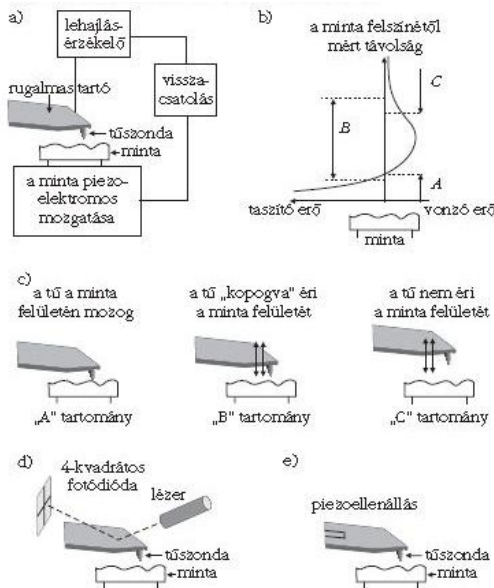
AFM MŰKÖDÉSE

A mozgató rendszert piezokristályok segítségével alakítják ki. A detektáló rendszer a mérőrugó elmozdulását letapogató, lézer fény visszaverődést érzékelő elektronikából áll. A felszínhez közelítve a tűre először vonzó erő hat, ami taszítóvá válik - kellően közel kerülve a mintához. Ha ábrázoljuk az erő változását a távolság függvényében, akkor láthatjuk, hogy először a tű és a felület között fellépő erők vonzó erők, amelyek közelítve a mintához taszítóvá válnak.

Ahol az erőgörbe a tengelyt metszi, ott éri el a tű a felületet. Ha a rugó a felszín felett haladva a változó erők hatására elhajlik, a visszacsatoló elektronika úgy módosítja a piezokristály z irányú deformációját, hogy a rugó az eredeti állapotába visszatérjen. (A visszacsatoló elektronika gyorsasága felső határt szab a pásztázási frekvenciának.) Ezáltal felvehető a z irányú piezofeszültség $U_z(x,y)$ függvénye, ami megfelel a felület topográfiájának, feltéve, hogy a tűre ható erő csak a tű és a felszín közötti távolságtól függ (az esetek nagy részében ez fennáll).

38

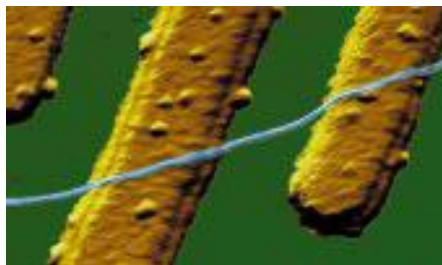
AFM MŰKÖDÉSE



- működési elv,
- a tőre ható van der Waals erők,
- működési módok,
- a lehajlás lézeres detektálása,
- lehajlás piezorezisztív detektálása.

39

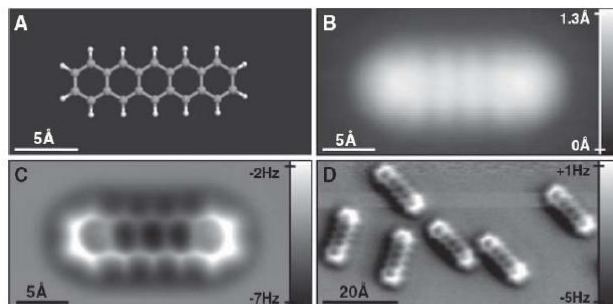
AFM ALKALMAZÁSI PÉLDA: SZÉN NANOCSSŐ (CNT)



Atomic-force image of an individual single-wall carbon nanotube about 1 nm in diameter, connected to two 15-nm-thick electrical leads for electrical measurements. The total length of the tube is 3 μm , with a section 140-nm long between the contacts.

40

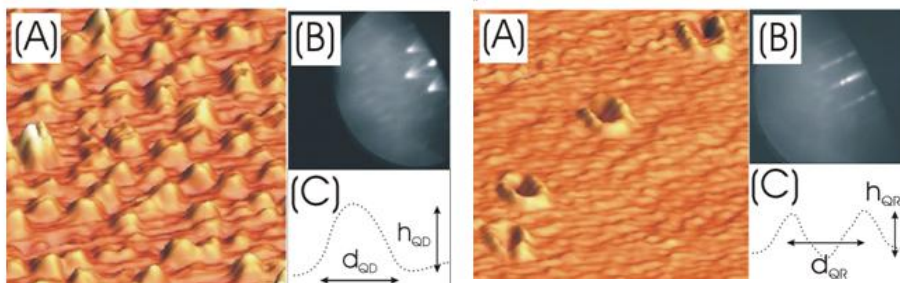
AFM ALKALAMZÁSI PÉLDA: MOLEKULA SZERKEZETE



Molekula kémiai szerkezetének leképezése atomerő mikroszkóppal

41

AFM: QUANTUM DOTS AND RINGS



AFM pictures of GaAs quantum dots and quantum rings on the surface of the top GaAlAs layer of the GaAlAs/GaAs structure. Fig. 1. (A) AFM picture of QDs, the density is $3.6 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$; (B) The RHEED pattern of the surface with QDs; (C) A typical AFM line scan across a QD, the height and base diameter are 7 and 40 nm respectively. Fig. 2. (A) AFM picture of QRs, the density is $1.5 \times 10^9 \text{ cm}^{-2}$; (B) The RHEED pattern of the surface with QDs; (C) A typical AFM line scan across a QR, the height and the mean base diameter are 2 and 60 nm respectively.

(Nemcsics Ákos és munkatársai, MTA MFA és ÓE KVK MTI.)

42

KÖZELTÉRI OPTIKAI MIKROSKÓP

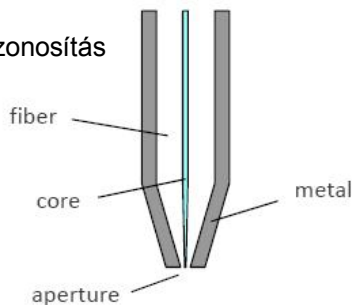
Scanning Near-Field Optical Microscope SNOM

Szonda: fény

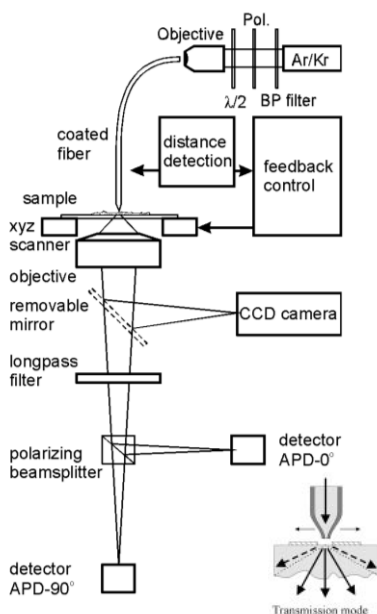
Kölcsönhatás: optikai tulajdonságok, úm. abszorpció, fluoreszcencia, kettőtörés

Felbontóképesség: tipikusan 30-100 nm

Spektroszkópia: kémiai azonosítás

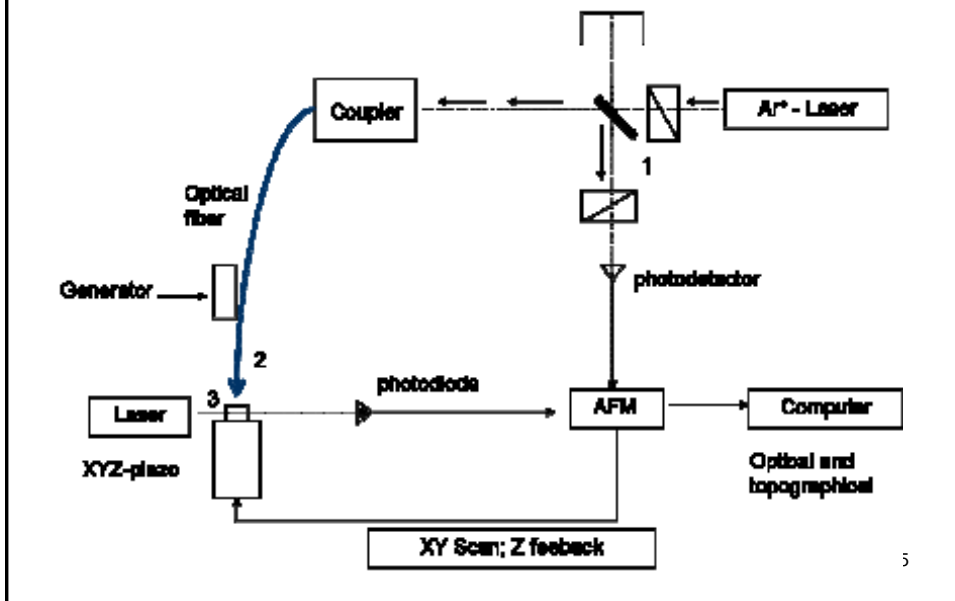


KÖZELTÉRI OPTIKAI MIKROSKÓP



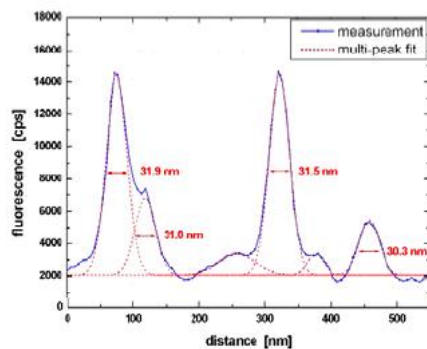
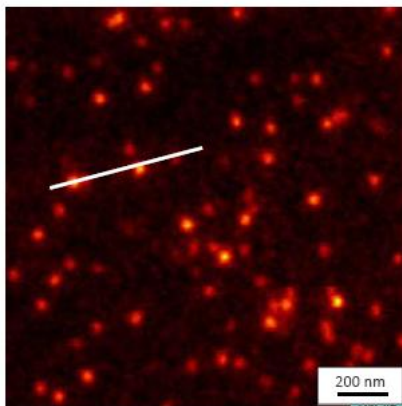
Setup of an aperture type near-field scanning optical microscope (NSOM) with a metal coated tapered fiber in the collection mode. The scanning sample stage is mounted on top of an inverted optical microscope. The distance between tip and sample is controlled using a shear-force sensor mounted to the fiber (see further). The transmitted light is collected over a large angle by a special objective. The resulting beam is led through a filter transmitting fluorescent light from the surface only. The fluorescence is divided over two detectors to obtain information on the polarization.

KÖZELTÉRI OPTIKAI MIKROSKÓP NSOM



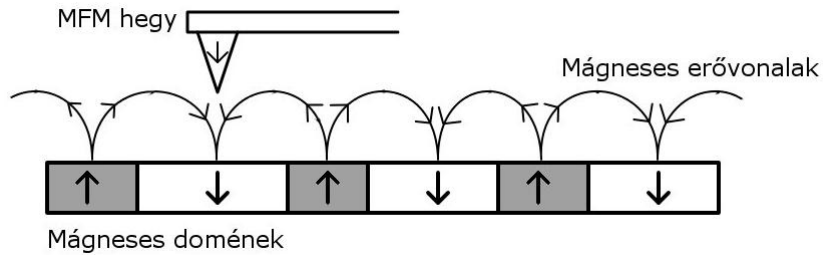
NSOM ALKALMAZÁS

Rabbit IgG/Alexa - SNOM with μ fab probes



32 nm FWHM resolution by SNOM
(47 brightest molecules: 31.7 ± 3.6 nm)

MAGNETIC FORCE MICROSCOPY MFM



Mágneses doménszerkezetek mérésére használható.

Történetileg először maratott mágneses anyagból (tipikusan nikkelt) készült a tű.

A modern tűk általában szilícium-nitridből készülnek, mágnesezhető, kb. 50 nm vastag réteggel – nikkeltől vagy kobaltból.

Megbízható mérés feltételei:

- a mágneses dipólmomentum ne változzon a mérés alatt
- ha rezonancia-módban üzemeltetjük, akkor a rezonanciafrekvencia közelében tartjuk a konzolt.

47

VÉGE

48