

3.3. POVRŠINSKE METODE

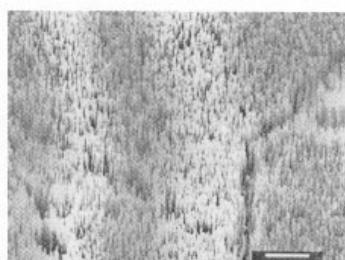
3.3a) SEM: Scanning Electron Microscopy (skenirajući/rasterski/pretražni elektronski mikroskop)

FESEM: Field emission Scanning Electron Microscopy

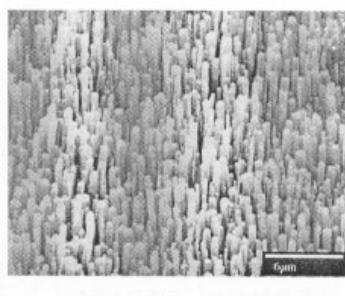
Nije posve jasno tko je prvi iznio principe pretražnog elektronskog mikroskopa, a prvi pisani opis datira iz 1935.g. (Njemački fizičar Max Kroll). Smatra se da su prvi SEM-i napravljeni između 1937. i 1942.g., a komercijalno ih je prvi počeo proizvoditi 1962. g. "Cambridge Scientific". Ovisno o namjeni, rade pod vakuumom između 10^{-2} do 10^{-8} Pa. Pomoću sistema elektromagnetskih leća elektroni se usmjeravaju prema površini uzorka, a razlučivanje i dubina prodiranja (od nekoliko nm do nekoliko μm) ovise o naponu, materijalu uzorka i veličini spota (presjek snopa na mjestu dodira s uzorkom). Tipični promjer fokusirajućeg elektronskog snopa je promjera 5 nm i struja snopa oko 10^{-11} A. Upadni elektroni se vraćaju bilo kao primarno raspršeni prema natrag ("backscattered electrons") ili kao sekundarni raspršeni koji se najviše koriste za istraživanje površina. Sekundarni elektroni su niskih energija (manje od 50 eV) tako da samo oni stvoreni nekoliko nanometara ispod površine uzorka mogu izaći i biti detektirani. Primarni elektroni mogu također pobuditi karakteristično rentgensko zračenje kojim se analizira kemijski sastav uzorka. S obzirom da postotak prema natrag raspršenih elektrona također ovisi o rednom broju atoma, podatak može dodatno poslužiti za kemijsku analizu. Granica razlučivanja već se spustila ispod 0.15 nm.

Najlakše se detektiraju sekundarni elektroni jer su vrlo brojni i malih energija. S obzirom da udarni presjek ovisi o meti, to će atomi različitog rednog broja uzrokovati različiti kontrast na detektoru omogućujući elementnu/kemijsku analizu materijala. Ako snop pretražuje površinu, podaci se mogu pretvoriti u vidljivu skenirajući/rastersku sliku i time napraviti bilo analizu reljefa površine (topografija), bilo kemijski sastav, što se modernim tehnikama jako jednostavno uočava na ekranu, ako se svakom elementu pridruži druga boja.

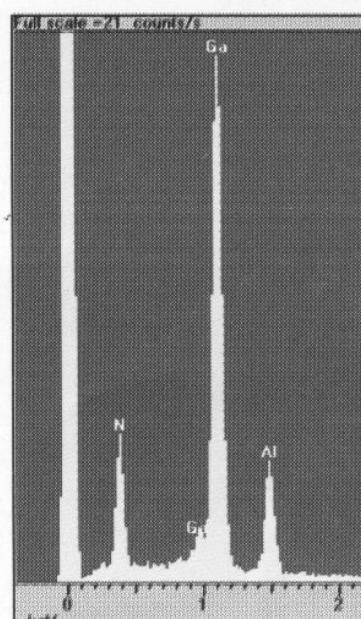
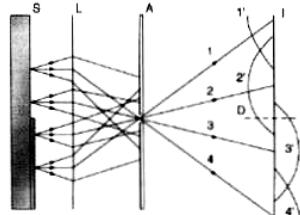
Primjer reljefne slike je prikazan na **slici 3.3-1**, gdje se vidi rast ugljičnih nanocijevčica depozicijom na polikristalnom uzorku Ni, te se uočava da cjevčice ne rastu uzduž granica kristalita. Na **slici 3.3-2** je prikazan EDS rentgenski spektar za tanki film AlGaN na podlozi SiC, pokazujući da je sloj dovoljno debeo te elektroni nisu prodrli do podloge jer se u spektru ne uočavaju linije silicija i ugljika, dok je na **slici 3.3-3** prikazana SEM slika dobivena pomoću primarnih elektrona raspršenih prema natrag s uzorka PbSn (svjetla područja pokazuju dijelove uzorka bogate olovom).



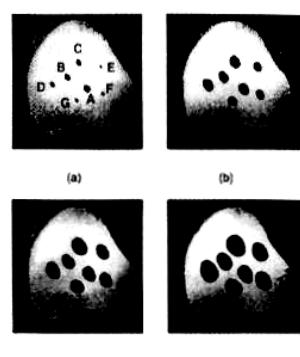
(a)



(b)

Slika 3.3-1**Slika 3.3-2**

Optics of the formation of a LEEM image

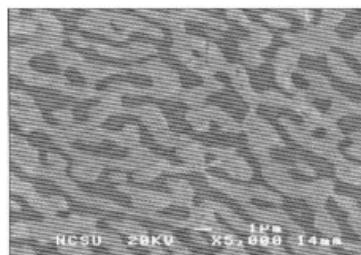
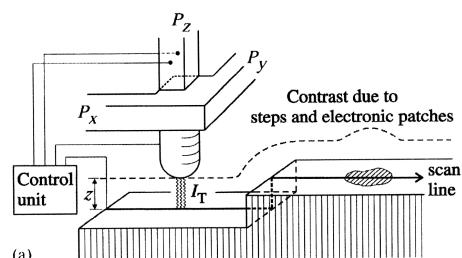


(a)

(b)

(c)

(d)

Slika 3.3-4**Slika 3.3-3****Slika 3.3-5**

FESEM je SEM ali umjesto klasične katode emisija elektrona se postiže pomoću jakih polja (FE—"field emission").

U svibnju 2006.g. je ALIS Corporation (Peabody,USA) objavila vijest da su uspjeli izraditi "**helium ion scanning microscope**", koji bi trebao imati slijedeće prednosti u usporedbi sa SEM: veće "osvjetljenje", stabilnija struje emisije iona, manja oštećenja uzorka, promjer snopa manji od 1 nm što omogućuje veća razlučivanje i povećanja preko milijun puta.

3.3b) LEEM: Low-energy electron microscopy: (nisko-energijska elektronska mikroskopija)

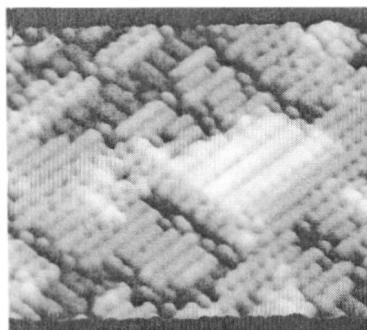
Slično kao difrakcijska metoda LEED, i niskoenergijska elektronska mikroskopija (LEEM) koristi elastično raspršene elektrone. Tom metodom se dobiva slika površine kristala. Tipične energije su 100 kV do 3 KeV, razlučivanje je oko 2 nm i tom tehnikom se mogu promatrati na površini "stepenice", dislokacije, nesavršenosti, superrešetke, kristalna zrna i ostale nehomogenosti površine. Osnovni princip je interferencija raspršenih snopova koja će u slučaju površine bez pogreške dati jednoliko raspršenje, a u slučaju nekih pogrešaka (recimo stepenica) doći će do pomaka u fazi i interferencije, destruktivne ili konstruktivne i time do promjene intenziteta na detektoru (**gornji dio slike 3.3-4**). Na insertima **slike 3.3-4 (a do d)** vidi se stvaranje praznih mesta na površini silicija uslijed jetkanja/nagrizanja površine u atmosferi kisika: a) 1 s; b) 10 s; c) 20 s; d) 30 s.

3.3c) STM: Scanning-tunneling microscope (rasterski/pretražni tunelirajući mikroskop)

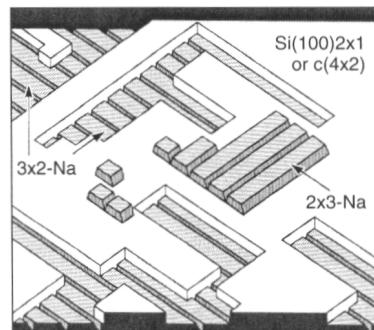
SP-STM: Spin-polarized scanning-tunneling microscope/microscopy

SICM: Scanning ion conductance microscopy

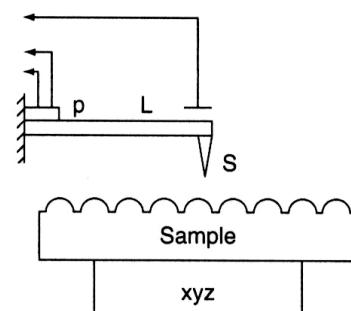
Konstruirali su ga 1981.g. Heinrich Rohrer i Gerd Karl Binnig (dobili su godinu kasnije Nobelovu nagradu). Pokretna proba/ticalo prolazi preko površine u pretražnom/skenirajućem modu (**slika 3.3-5**) i vremensko ovisni naponski signal se šalje u računalo gdje se rekonstituira slika površine. Signal je proporcionalan elektronskoj struci koja tunelira između probe i vodljive površine. U početku STM nije bio pogodan za izolatore, međutim najnovijim modelima ni to ne predstavlja problem. STM radi na principu tuneliranja elektrona iz površine uzorka prema šiljku (probi). Mjeri se dakle struja, koja naravno ovisi o iznosu tuneliranja, dakle o "reljefu" površine odnosno o udaljenosti šiljka od površine. U praksi se koriste dva moda: a) konstantna udaljenost; preko povratnog signala na piezoelektrični kristal održava se šiljak na konstantnoj udaljenosti iznad površine (šiljak slijedi topografiju), čime se sprječava udaranje šiljka o površinu i njegovo oštećenje; b) konstantna struja. Moramo imati vrlo dobar vakuum. Primjer STM slike površine monokristala Si je prikazana na **slici 3.3-6a**, gdje imamo atomsko razlučivanje površine monokristala silicija s naslagama Na atoma (**slika 3.3-6b** je rekonstruirana slika a). Za STM potreban je vrlo dobar vakuum ($\sim 10^{-8}$ Pa), a razlučivanja su bolja od 1 nm.



(a)



(b)

Slika 3.3-6**Slika 3.3-7A**

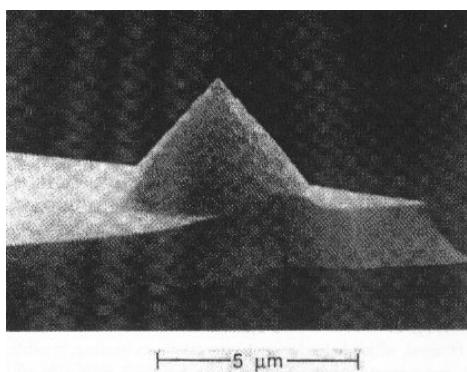
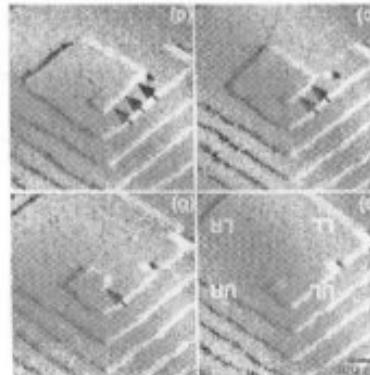
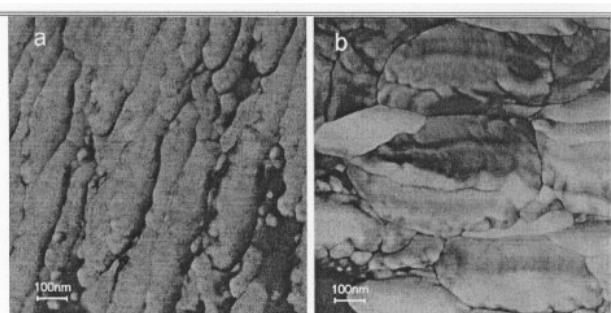
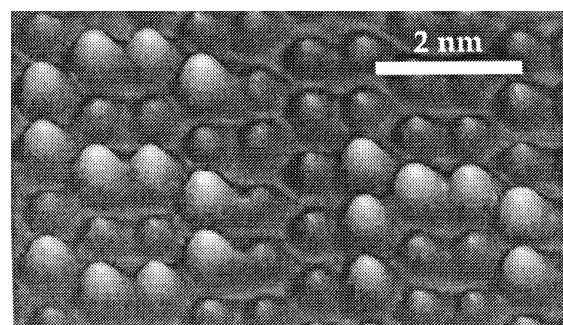
Ako se mjeri tuneliranje spinski polariziranih elektrona u modu "konstantna struja" (prvi pokušaji napravljeni 1990.g.), moguće je, između ostalog, mjeriti/otkriti vrlo male magnetske domene. Metoda se zove **SP-STM: Spin-polarized scanning-tunneling microscope/microscopy** (R. Wiesendanger: *Imaging atomic-scale spin structure*, G.I.T. Imaging&Microscopy 2(2007) 21-24).

Metoda **SICM (Scanning ion conductance microscopy)** koristi se za biološke preparata i omogućava nanometarsko razlučivanja proteina i ćelija živih organizama mjeranjem ionske vodljivosti između tanke pipete (promjera oko 100 nm) i površine uzorka (S.J.W. Wilkins, M.F. Finlan, C.S.G. Finlan: *Scanning ion conductance microscopy: zero force imaging of living cells*, Microscopy and Analysis Sanning Probe Microscopy Suppl. 3 (2008) S11-S13).

3.3d) AFM: Atomic-force microscopy ("Atomic-force" mikroskop)**CS-AFM: Current-sensing atomic force microscopy****AFAM: Atomic-force acoustic microscopy**

Osmišljen 1986.g. (G.K. Binning, Quate i Gerber) i komercijaliziran 1989.g. po "Digital Instruments" i radi slično kao STM. Kod AFM signal je proporcionalan međuatomskoj sili između šiljka probe i površine. Omogućuje atomsko razlučivanje, a svakako nanometarsko. Može raditi u vakuumu, zraku ili tekućinama i primjenljiv je praktički na sve materijale, nije kao STM ograničen na električno vodljive materijale. Također, AFM je mnogo jeftiniji i jednostavniji za primjenu nego STM, tako da je uskoro postao vrlo korišten instrument. **Slika 3.3-7A** prikazuje bitne dijelove AFM-a. Uzorak se nalazi na nosaču kojem je omogućeno gibanje u sva tri smjera. Vodljiva poluga sa šiljkom se dovede u neposrednu blizinu uzorka i rasterski se giba preko uzorka. Iznad poluge sa šiljkom nalazi se pločica koja zajedno s nosačem uzorka i uzorkom čini kondenzator. Ovisno o promjeni razmaka između šiljka i uzorka mijenja se razmak između "ploča" kondenzatora što omogućava proučavanje topografije površine uzorka. Također može raditi u dva moda: a) šiljak prati neravnine i mjeri se promjena kapaciteta koji ovisi o razmaku između šiljka i pojedinih neravnina na uzorku; b) pomoću piezoelektričnog kristala održava se šiljak na konstantnoj udaljenosti od površine. Potreban napon koji treba biti na piezolektričnom kristalu daje kao rezultat topografiju površine. Važno je da se AFM dobro izolira od utjecaja vanjskih vibracija. Na **slici 3.3-7B** prikazan je oblik šiljka/probe iz Si_3N_4 (vrlo tvrdi materijal) promjera baze stošca oko 4 μm , snimljenog pomoću SEM-a. Ovakav šiljak je očito pogodan za nanomatersko topografsko razlučivanje. Proba/šiljak može biti i iz dijamanta. Vrhovi proba su obično promjena 20 do 1 nm.

Primjer AFM slike je **slika 3.3-8** gdje se vidi u 4 sekvene spiralni rast stepenice uslijed rasta vijčane dislokacije. Na **slici 3.3-9** je AFM snimka nc-Ni (GISAXS slika tog uzorka je na **slici 3.1-30**) nakon depozicije (**a**) i nakon grijanja na 973 K (**b**). Uočavaju se izdužene čestice, što je dala i GISAXS metoda, međutim pomoću XRD utvrđena je veličina kristalita od oko 12 nm, što znači da izdužene nanočestice na AFM slici sadrže puno manjih nanokristalita.

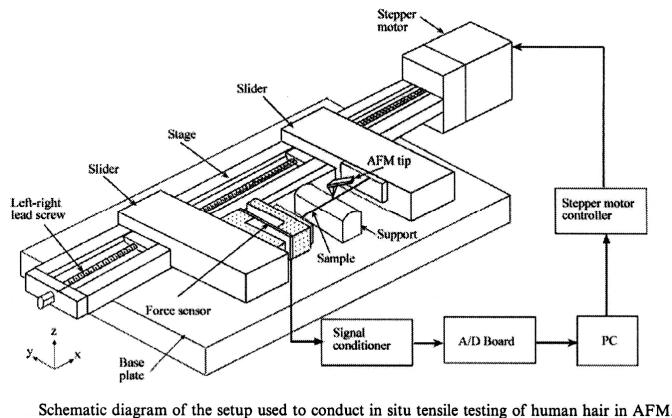
**Slika 3.3-7B****Slika 3.3-8****Slika 3.3-9****Slika 3.3-10A**

Najnoviji AFM imaju mogućnost atomskog razlučivanja i pomicanja pojedinih atoma po površini kao što je prikazano na **slici 3.3-10A** gdje su atomi kositra nanošeni na površinu (111) germanija (atomi Sn su nešto veći od atoma Ge) i kasnije su pomoću ticala pomaknuti u položaje da čine napis Sn.

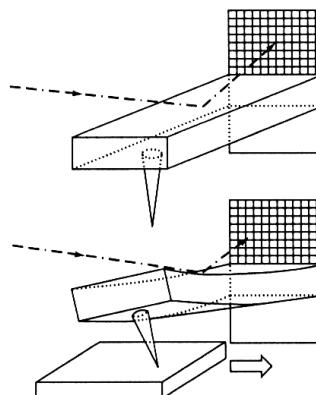
Primjenom posebne STM/AFM tehnike, Ternes sa suradnicima uspio je izmjeriti silu ($2.1 \times 10^{-10} \text{ N}$) potrebnu da sa pomakne Co atom između dva adsorpcijska položaja na Pt podlozi (160 pm). Za micanje Co atoma na Cu podlozi potrebno je primijeniti za 17 pN manju силу (Hubert et al.: *The force needed to move an atom on a surface*, Science 319 (2008) 1066-1069).

Kao zanimljivost spomenimo da s AFM, primjerice, istražuje i "utjecaj učvršćivača/laka na ljudsku kosu" (**slika 3.3-10B**; I.P. Sashardi, *In situ tensile deformation characterization of human hair with atomic force microscopy*, Acta Materialia 56 (2008) 774-781). Spomenimo zaključak u članku da učvršćivači ne utječu ni kemijski ni fizički na kosu.

Više detalja o razlučivanju AFM-a može se naći u F.J. Giessibl, *AFM's path to atomic resolution*, materialstoday 5 (2005) 32-41.



Slika 3.3-10B



Slika 3.3-11

Ako se ticalo pokrije tankim vodljivim slojem može se dodatno u AFM modu mjeriti i električnu struju dobivamo metodu **CS-AFM (Current-sensing atomic force microscopy)**.

Princip **AFAM-a (Atomic-force acoustic microscopy)** sastoji se u vibracijskom pobuđivanju poluge kada je u kontaktu sa uzorkom, te se iz vlastitih frekvencija poluge može izračunati primjerice Youngov modul uzorka.

3.3.e) LFM: Lateral force microscope ili SFA : Surface force apparatus ili FFM: Friction force microscope

Kod **LFM** šiljak/proba/ticalo se vuče-struze preko površine te se uslijed sile trenja između materijala/površine i šiljka (također obično Si_3N_4 ili dijamant) mjeri naprezanje smicanja mikroskopskog šiljka koji klizi preko površine (**slika 3.3-11**). Osjetljivost je do na 1 pN. Fleksibilna poluga povezana sa šiljkom se miče kako šiljak nailazi na prepreke i pomoću reflektirane svjetlosti mjeri se savijanje poluge i iz podataka se dobiva sila trenja podloge. Prednost prema AFM-u je ta da nije potreban vakuum.

3.3f) MFM: Magnetic force microscope

MExFM: Magnetic exchange force microscopy

Rasterski MFM mikroskop skenira površinu magnetskom sondom i mjeri lokalnu magnetsku strukturu.

MFM detektira lokalna magnetska polja koja se stvaraju na rubovima magnetskih elementa (primjerice na "bits" ili magnetskim domenskim zidovima). Magnetiziran šiljak, pričvršćen na polugu (**slika 3.3-12**) vuče se uzduž površine na visini oko 90 nm. Ovisno o magnetskoj polarizaciji šiljak biva privučen ili odbijen što se detektira pomoću lasera. Da bismo bili sigurni da signal nije uzrokovani "atomskom silom", površina se prvo topografski skenira na manjoj visini. Tipična MFM slika sastoji se od svijetlog i tamnog kontrasta koji ukazuju na iznos lokalnog magnetskog polja. MFM se koristi za mjerjenje magnetskih polja uz samu površinu, primjerice za ispitivanje magnetskog pohranjivanja podataka ("magnetic storage media").

U MFM se ne može dobiti bolje razlučivanje od 10-20 nm, tako da se za bolje razlučivanje ("atomsko") mora koristiti SP-STM metoda, koja je međutim ograničena na vodljive uzorke (magnetski metalni i poluvodički tanki filmovi). Za izolatore se primjenjuje metoda **MExFM** (Magnetic exchange force microscopy) gdje je najvažnija činjenica razmak između ticala i površine od samo nekoliko desetinki nanometra, dok je kod MFM metoda taj razmak veći od 10 nm (R. Wiesendanger: Imaging atomic-scale spin structure, G.I.T. Imaging&Microscopy 2 (2007) 21-24).

3.3g) EFM: Electrostatic/Electric force microscope

CAFM: Conducting atomic force microscopy

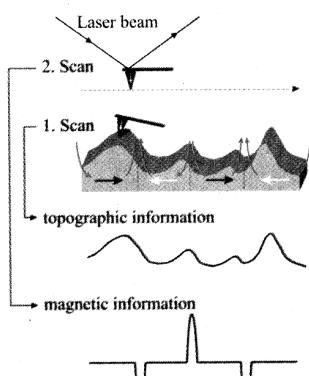
EFM je varijacija AFM koja koristi metalno presvučen šiljak i mjeri elektrostatsku interakciju između šiljka i uzorka. Koristi se za karakterizaciju elektroničkih uređaja na nanometarskoj ljestvici, primjerice za pogreške u proizvodnji. U posljednje vrijeme EFM se počeo koristiti u molekularnoj biologiji, primjerice za istraživanje DNA.

Postoje varijacije tog mikroskopa, primjerice **rasterski kapacitivni mikroskop** koristi probu i podlogu kao ploče kondenzatora te se mjeri promjena kapaciteta u ovisnosti o reljefu površine ili o dielektričnim svojstvima površine.

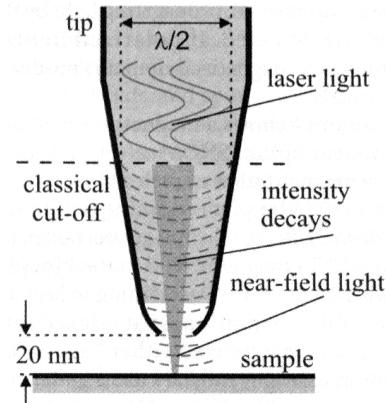
Kod **CAFM** se istovremeno gleda topografija površine i mjeri struja između ticala i površine. Moguće je primjerice mjeriti otpornost ugljikovih nanocijevčica.

3.3h) TFM: Termic force microscope

Rasterski termički mikroskop skenira površinu s termočlankom i mjeri lokalne promjene u temperaturi površine.



Slika 3.3-12

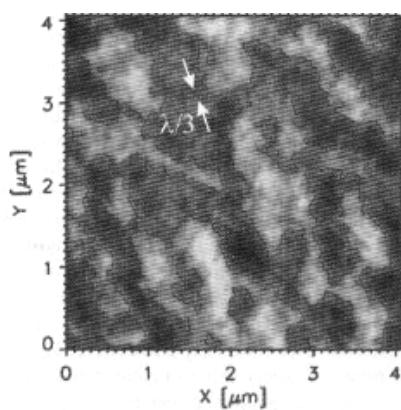


Slika 3.3-13

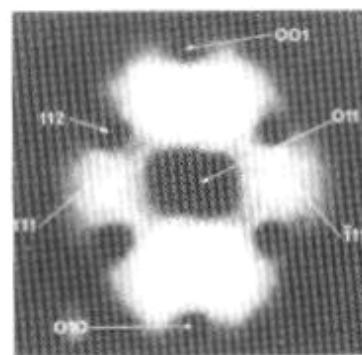
3.3i) NSOM: Near-field scanning optical microscopy (ili SNOM: Scanning near-field optical microscopy)

NSOM (ili SNOM) koristi oštra optička vlakna za prijenos svjetlosti na površinu i skuplja raspršenu svjetlost dajući na taj način podatke u refleksnim svojstvima površine. SNOM je kao MFM površinska metoda koja naročito dolazi do izražaja prilikom ispitivanja magnetskih domena u mikro i nano strukturama. Metoda je uvedena 1972. g.

SNOM se bazira na pojavi ako se magnetiziran uzorak osvijetli s polariziranim svjetlošću dolazi do rotacije ravnine polarizacije transmitirane svjetlosti (Faradayev efekt) odnosno reflektirane svjetlosti (Kerr efekt). Zakretanje ravnine polarizacije ovisi o jakosti magnetizacije, što se uočava na kontrastu, primjerice, polarizirane reflektirane svjetlosti. Kod SNOM metode nije potrebno imati ni vakuum ni čistu površinu. Problem je međutim u razlučivanju optičkog mikroskopa uslijed difrakcijskih efekata. Svaka osvijetljena točka na uzorku daje svoju difrakcijsku sliku, pa se točke uzorka ne mogu međusobno razlikovati osim ako nisu razmaknute više od razlučivanja optičkog mikroskopa. SNOM eliminira potrebu za razlučivanje difrakcijskih slika na taj način da se uzima apertura manja od λ te se osvijetljava samo jedna mala točka na uzorku (**slika 3.3-13**). Bez obzira kako se svjetlost difraktira točno se zna koje mjesto na uzorku je osvijetljeno. No postavlja se pitanje kako može svjetlost prolaziti kroz aperturu manju od $\lambda/2$. Svjetlost ustvari prolazi ali biva jako oslabljena s faktorom $1/2$ svakih 20 nm. Uslijed toga se apertura mora dovesti iznad površine uzorka manje od 20 nm ("near-field light"). Dio svjetlosti se onda konvertira natrag u normalnu svjetlost koja se jasno može detektirati i razaznati topografiju površine. Ako se pak koristi polarizirana svjetlost, različito magnetizirane domene uzrokovat će kontrastnu sliku. Na **slici 3.3-14** je magneto-optička slika višeslojnog Co/Pt uzorka. Najmanja vidljiva domena je veličine $\lambda/3$, korištena je apertura promjera 100 nm i valna duljina laserske svjetlosti je bila 488 nm.



Slika 3.3-14



Slika 3.3-15

Korištenjem vrlo finih optičkih vlakana sa šiljkom oko 10 nm i dovođenjem takvih vlakana blizu površine materijala, pri čemu dolazi do elektromagnetske interakcije, može se dobiti razlučivanje reda veličine šiljka vlakna, dakle oko 10 nm. Tehnološki najveći problem je proizvodnja dovoljno tanke rupice kroz koju prolazi laserska svjetlost.

C. König et al., *Imaging of micro- and nanomagnetic structures*, Europhysicsnews 36 (2003) 222-224.

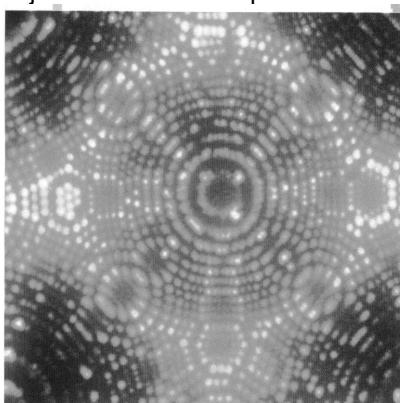
Napomena: Metode 3.3c do 3.3i nazivaju se zajedničkim imenom "**Scanning probe microscopy**" (SPM). Prednost/karakteristika SPM metoda je mogućnost atomskog razlučivanja slike površine, pa čak i manje, bez da se oštećuje uzorak. Najveći nedostatak je relativno sporo "slikanje", prosječno od 30 sekundi do nekoliko sati, ovisno o primjenjenoj metodi i vrsti uzorka. Postoji veliki broj varijacija spomenutih metoda kao primjerice **Transverse dynamic force microscopy (TDFM)**, **Photon scanning tunneling microscopy (PSTM)**, **resonant scanning microscopy (RSM)**, itd. (M. Miles set al., *Tour de force microscopy*, Materialstoday 2 (2003) 30-37) ili **Chemical force microscopy (CFM)** pomoću kojeg se mijere međumolekulske interakcije.

3.3j) FIM: Field-ion microscope; FEM: Field emission microscope

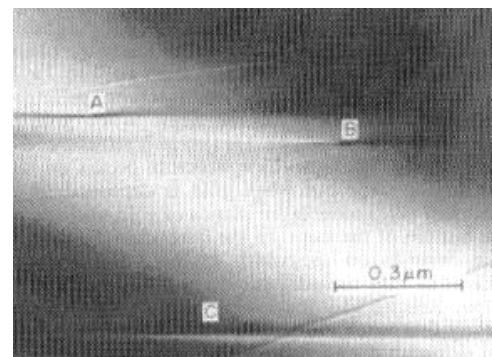
FEM se bazira na izvlačenju elektrona (iz šiljka polumjera oko 100 nm) pomoću jakog elektrostatskog polja uzrokovanim naponom nekoliko kV i promatranjem slike na fluorescentnom zastoru. Primjer slike monokristala volframa je prikazan na **slici 3.3-15**. Ne može se dobiti bolje razlučivanje od 2 nm. FEM je izumio Erwin Müler 1936.

Erwin Müler je 1951.g. izradio Field-ion microscope-FIM. U FIM-u koristi se oštar šiljak stavljen u vakuumsku komoru i usmjeren prema fluorescentnom ekranu. Koriste se pozitivno nabijeni atomi H ili He u energijskom području 100 eV do 2 MeV. Princip rada je slijedeći. Oko oštrog metalnog šiljka, koji se nalazi u dobrom vakuumu, uspostavi se jako električno polje. U komoru se stavi odgovarajući plin (H ili He) koji se u dodiru sa šiljkom ionizira i uslijed toga akcelerira prema negativno nabijenom fluorescentnom zastoru, koji se nalazi nasuprot šiljka, i stvara "atomske" slike površine šiljka. Postižu se razlučivanja od 0.2 nm.

Na **slici 3.3-16** vidi se slika ravnine (001) platine napravljene na temperaturi 30 K uz napon 7.6 kV i plinom helijem. Pojedine točke su stupci atoma okomitih na površinu uzorka. Svaki prsten je jedna atomska ravnina.



Slika 3.3-16



Slika 3.3-17

3.3k) FIB: Focused ion beam (milling)/ Focused ion beam (microscopy)

Kod metode Focused ion beam (milling) dobro fokusiran snop iona, obično galija, ubrzava se naponom 3 do 50 kV tako da udara u površinu/materijal s kojeg želimo ukloniti neki sloj ("FIB milling"). Bolji instrumenti imaju promjere snopa manje od 5 nm tako da se mogu skidati vrlo male količine materijala. Metoda se počela intenzivno koristiti za pripremanje tankih uzoraka za primjenu u TEM i SEM, pogotovo tvrdih materijala i naziva se **FIB microscopy** (ponekad i **FIB milling**).

P.R. Munroe, *The application of focused ion beam microscopy in the material science*, Materials Characterization 60 (2009) 2-13.

3.3l) REM: Reflection electron microscopy

Stvaranje slike je prikazano na **slici 3.1-b**. Razlučivanje se ne može uspoređivati sa CTEM. Međutim za promatranje određenih površinskih defekata metoda je sasvim prikladna. Primjerice na **slici 3.3-17** vide se stepenice (A, B i C) uzrokovane dislokacijama koje izlaze na površinu na tim mjestima.