



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA STROJNÍHO INŽENÝRSTVÍ

FACULTY OF MECHANICAL ENGINEERING

ÚSTAV FYZIKÁLNÍHO INŽENÝRSTVÍ

INSTITUTE OF PHYSICAL ENGINEERING

PŘÍPRAVA A CHARAKTERIZACE SNOM SOND

PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF SNOM PROBES

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Magdaléna Robešová

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Ing. Petr Dvořák, Ph.D.

BRNO 2021

Zadání bakalářské práce

Ústav: Ústav fyzikálního inženýrství
Studentka: **Magdaléna Robešová**
Studijní program: Aplikované vědy v inženýrství
Studijní obor: Fyzikální inženýrství a nanotechnologie
Vedoucí práce: **Ing. Petr Dvořák, Ph.D.**
Akademický rok: 2020/21

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

Příprava a charakterizace SNOM sond

Stručná charakteristika problematiky úkolu:

Rastrovací optická mikroskopie v blízkém poli (SNOM) je rastrovací sondovou mikroskopií (SPM), která detekuje rozložení blízkého elektromagnetického pole nad povrchem vzorku. Kvalita SNOM sond je zásadní pro správnou interpretaci rozložení blízkého pole, které například vzniká i při interferenci povrchových plazmonových polaritonů (SPP). Tyto SNOM sondy tak mohou být v závislosti na své geometrii různě citlivé na jednotlivé složky blízkého pole (kolmé k povrchu a rovnoběžné s povrchem vzorku). Vlastní výroba SNOM sond navíc zásadně zlevňuje jejich dostupnost.

Cíle bakalářské práce:

- 1) Provedte rešeršní studii na téma SNOM, SNOM sondy a jejich příprava.
- 2) Připravte a charakterizujte SNOM sondy.
- 3) Případně otestujte optickou detekci SPP interference vyrobených SNOM sond.

Seznam doporučené literatury:

NOVOTNY, Lukas a Bert HECHT. Principles of nano-optics. 2nd ed. Cambridge: Cambridge University Press, 2012. ISBN 978-1107005464.

Termín odevzdání bakalářské práce je stanoven časovým plánem akademického roku 2020/21

V Brně, dne

L. S.

prof. RNDr. Tomáš Šikola, CSc.
ředitel ústavu

doc. Ing. Jaroslav Katolický, Ph.D.
děkan fakulty

Abstrakt

Tato bakalářská práce se zabývá precizní výrobou sond pro rastrovací optickou mikroskopii blízkého pole (SNOM) a jejich charakterizací. Jelikož SNOM sonda v průběhu měření ovlivňuje blízké elektromagnetické pole, je kvalita výroby těchto sond a jejich přesná charakterizace klíčovým prvkem umožňující správnou interpretaci naměřených výsledků. Tato bakalářská práce má za cíl provést rešeršní studii na téma SNOM, SNOM sondy a jejich příprava. Dále pak připravit a charakterizovat funkční SNOM sondy, které bude možno použít k optické detekci interference povrchových plazmonových polaritonů (SPP).

Summary

This Bachelor's thesis is about the preparation of precision probes for Scanning Near-field Optical Microscopy (SNOM) and its characteristics. Since SNOM probes influence the near electromagnetic field, the quality of their construction and their exact description is a key element for the valuable interpretation of measured data. The goal of this thesis is to grant literature research about SNOM, SNOM probes and their preparation process. Secondly, to produce and characterize the functional SNOM probes, which could then be used to detect optical interferences of Surface Plasmon Polaritons (SPPs).

Klíčová slova

SNOM sonda, SNOM, blízké elektromagnetické pole, povrchový plazmonový polariton

Keywords

SNOM probe, SNOM, near electromagnetic field, surface plasmon polariton

ROBEŠOVÁ, M. *Příprava a charakterizace SNOM sond*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2021. 42 s. Vedoucí Ing. Petr Dvořák, Ph.D.

Prohlašuji, že jsem bakalářskou práci na téma “Příprava a charakterizace SNOM sond“ vypracovala samostatně pod vedením mého vedoucího a s použitím uvedené literatury a pramenů.

Magdaléna Robešová

Velmi bych chtěla poděkovat vedoucímu mé bakalářské práce Ing. Petru Dvořákovi, Ph.D. za odborné vedení, podporu a mnoho cenných rad. Mé velké díky patří také Bc. Janu Krpenskému za nesmírnou pomoc při osvojování různých technologických postupů, trpělivost, ochotu odpovídat na mé hloupé otázky a veškerý čas, který mi věnoval. Dále bych chtěla poděkovat mé rodině, příteli, kamarádům a všem, kteří mě podporovali v průběhu celého mého studia.

Magdaléna Robešová

Obsah

Úvod	3
1 Nanofotonika	5
1.1 Blízké elektromagnetické pole (N-F)	5
1.2 Povrchové plazmonové polaritony (SPP)	8
2 Zobrazovací techniky v nanofotonice	11
2.1 Rastrovací sondová mikroskopie (SPM)	11
2.2 Mikroskopie atomárních sil (AFM)	11
2.3 Rastrovací elektronová mikroskopie (SEM)	13
2.4 Rastrovací optická mikroskopie blízkého pole (SNOM)	15
3 Aplikace	18
3.1 Infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací (Nano-FTIR)	18
3.2 Hrotem zesílená Ramanova spektroskopie (TERS)	19
3.3 Hrotem zesílená fotoluminiscenční spektroskopie (TEPL)	20
3.4 Rastrovací optická mikroskopie blízkého pole se dvěma sondami (Dual-probe SNOM)	21
3.5 Heterodynní SNOM	22
4 Výroba SNOM sond	23
4.1 Leptání	23
4.2 Opracování pomocí FIB	25
4.3 Pokovení metodou IBS	28
4.4 Tvorba apertury pomocí FIB	30
5 Charakterizace SNOM sond	31
6 Optická detekce interference SPP vln	34
Závěr	36
Literatura	38

Úvod

Schopnost studovat vzorky v nanometrovém měřítku a ve vysokém rozlišení je v dnešní době nesmírně důležitá pro mnoho vědeckých oborů [1], [2]. Studium vlastností a chování elektromagnetického záření v tomto měřítku se zabývá vědní obor nanofotonika [3]. Základní zobrazovací technikou tohoto oboru je rastrovací optická mikroskopie v blízkém poli (*Scanning Near-Field Optical Microscopy* – SNOM). Tato technika optické mikroskopie překonává omezení difrakčního limitu, který již roku 1873 popsal E. K. Abbe [4]. Difrakční limit definuje maximální prostorové rozlišení, které je dosažitelné pomocí klasických metod optické mikroskopie, a to přibližně na polovinu vlnové délky použitého záření.

Jako první princip optické mikroskopie blízkého pole navrhnul v roce 1928 E. H. Synge [5]. Jeho metoda spočívala v rastrování pomocí malé apertury, s průměrem menším než je difrakční limit, umístěné v těsné blízkosti nad povrchem vzorku. Světlo procházející touto aperturou by bylo sbíráno mikroskopem a jeho intenzita měřena intenzitním detektorem. Rozlišení této soustavy by pak bylo omezeno pouze vlastními rozměry dané apertury. Experimentální realizace tohoto návrhu byla kvůli své technické náročnosti provedena až v roce 1972. Podařilo se to E. A. Ashovi a G. Nichollsovi s 5 mm aperturou osvětlenou mikrovlnami, čímž bylo dosaženo rozlišení $\lambda/60$, což znamenalo několikanásobné překonání difrakčního limitu [6].

Dalším významným krokem ve vývoji techniky SNOM byl objev rastrovací sondové mikroskopie (*Scanning Probe Microscopy* – SPM) na začátku 80. let minulého století [7]. Ten přinesl možnost piezoelektrického pohybu sondy, čímž byl vyřešen jeden z hlavních problémů Syngeho návrhu. Roku 1984 G. A. Massey navrhnul využití piezoelektrického pohybu při realizaci měření ve viditelné části optického spektra [8]. Krátce poté se výzkumné skupině D. W. Pohla, W. Denka a M. Lanze podařilo dořešit zbylé technické problémy bránící provedení experimentu tohoto typu [9]. V návaznosti na tento výzkum byla technika SNOM nadále zdokonalována až do podoby, v jaké ji známe dnes.

Jednou z možností využití metody SNOM je studium blízkého elektromagnetického pole. K tomu účelu bývá využíváno interference povrchových plazmových polaritonů (*Surface Plasmon Polariton* – SPP), které za určitých podmínek vznikají na rozhraní kovu a dielektrika. Interference proti sobě jdoucích SPP vln dokáže vytvořit stojatou vlnu navázanou na povrch vzorku, kterou je technika SNOM schopna detekovat a studovat tak rozložení blízkého elektromagnetického pole.

Vzhledem k tomu, že experimentální uspořádání SNOM využívá sondu umístěnou v blízkém elektromagnetickém poli, jsou klíčovými parametry geometrické a materiálové vlastnosti sondy. Charakter sondy totiž může blízké pole významně ovlivnit a tím

ztížit nebo znemožnit správnou interpretaci experimentálních výsledků SNOM měření. Podmínkou úspěšného experimentu je tedy přesná výroba a charakterizace SNOM sond, čemuž se věnuje i tato práce.

Hlavním cílem předložené práce je tedy výroba a následná charakterizace SNOM sond na pracovištích Ústavu fyzikálního inženýrství FSI VUT v Brně a Středoevropského technologického institutu CEITEC VUT v Brně. Kromě ekonomické úspory námi vyrobených sond je výhodou možnost úpravy geometrie sondy a modifikace detekčních vlastností na míru podle potřeb konkrétního měření. Mimo to bude studováno blízké elektromagnetické pole detekcí interference SPP vln, čímž tato práce naváže na několikaletou práci výzkumníků na Ústavu fyzikálního inženýrství FSI VUT v Brně [10].

1. Nanofotonika

V této kapitole budou představeny a vysvětleny důležité fyzikální pojmy související s nanofotonikou a teorií blízkého elektromagnetického pole. Nejprve bude popsáno toto blízké pole, které je klíčové pro pochopení principu detekce SNOM sondou. To jednak, protože nese různé informace o vzorku, ale také díky velkému faktoru zesílení optického signálu, jak bude později ukázáno v kapitole 3. Dále budou popsány povrchové plazmonové polaritony, jejichž studiem se zabývá plazmonika, podobor nanofotoniky.

1.1 Blízké elektromagnetické pole (N-F)

Pro správné pochopení SNOM metody je potřebné seznámit se s pojmem blízké elektromagnetické pole (*Near-Field* – N-F, dále jen blízké pole) a pochopit rozdíl oproti dalekému elektromagnetickému poli (*Far-Field* – F-F). Tato část byla zpracována pomocí literatury [11], případně lze nalézt více informací v dalších učebnicích [12], [13] a [14].

Pro popis elektromagnetického pole bývá využívána soustava Maxwellových rovnic v diferenciálním tvaru

$$\nabla \cdot \mathbf{D} = \rho_{\text{ext}}, \quad (1.1)$$

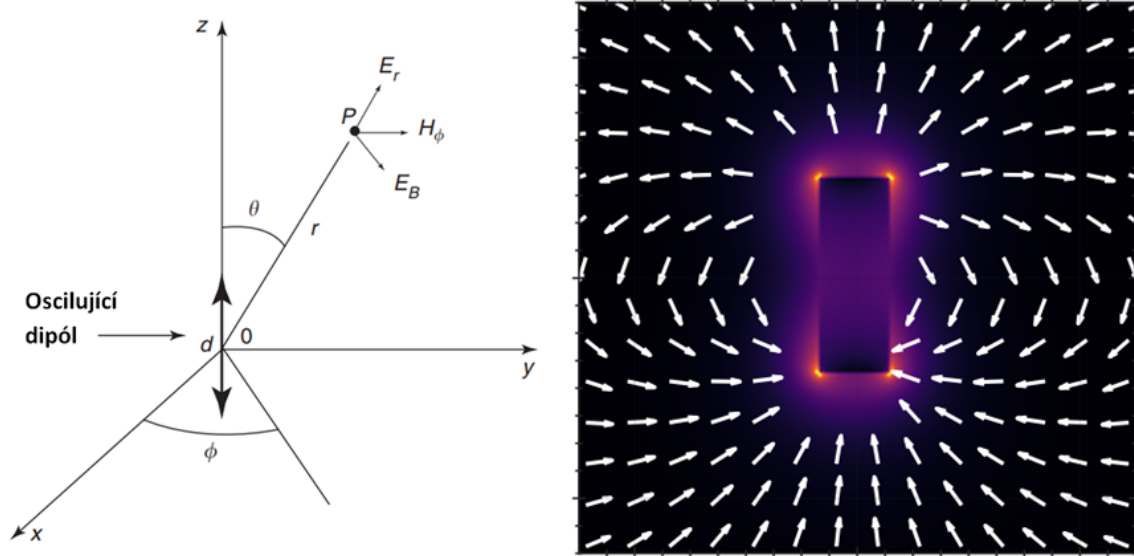
$$\nabla \cdot \mathbf{B} = 0, \quad (1.2)$$

$$\nabla \times \mathbf{E} = -\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t}, \quad (1.3)$$

$$\nabla \times \mathbf{H} = \mathbf{j}_{\text{ext}} + \frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t}, \quad (1.4)$$

kde \mathbf{D} a \mathbf{E} značí elektrickou indukci a elektrickou intenzitu, zatímco \mathbf{B} a \mathbf{H} popisuje magnetickou indukci a magnetickou intenzitu. Veličina ρ_{ext} představuje objemovou hustotu volného náboje a \mathbf{j}_{ext} určuje proudovou hustotu volných nábojů.

K popisu blízkého a dalekého pole bývá využívána aproximace pomocí elektromagnetického pole generovaného kmitajícím elektrickým dipólem \mathbf{p} . Tento dipól pro zjednodušení výpočtů umístíme do počátku souřadného systému a jeho dipólový moment bude rovnoběžný s osou z , jak je použito na obrázku 1.1(a).



Obrázek 1.1: (a) Schematický diagram pro výpočet elektromagnetického pole generovaného dipólem oscilujícím podél osy z . Převzato a upraveno z [11]. (b) Simulace elektromagnetického pole generovaného oscilujícím dipólem. Převzato a upraveno z [15].

Elektromagnetické pole generované tímto oscilujícím dipólem v bodě $P(r, \theta, \phi)$, který je ve vzdálenosti r od počátku souřadného systému, lze analyticky vyjádřit pomocí Maxwellových rovnic za podmínky, že rozměr dipólu $d \ll r$. Výpočet zahrnuje vektorový potenciál \mathbf{A} , jehož jediná nenulová složka je A_z , a skalární potenciál $\Phi(\mathbf{r}, t)$ ve tvaru

$$A_z = \frac{\mu_0 \dot{p}}{4\pi r}, \quad (1.5)$$

$$\Phi(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{\dot{p}}{rc} + \frac{p}{r^2} \right) \frac{z}{r}, \quad (1.6)$$

kde \dot{p} značí první derivaci p podle času, ϵ_0 a μ_0 jsou permitivita a permeabilita vakua a platí, že $c = 1/\sqrt{\epsilon_0\mu_0}$ je rychlost světla. Při použití sférických souřadnic se tyto rovnice změň na

$$A_r = \frac{\mu_0 \dot{p}}{4\pi r} \cos \theta, \quad (1.7)$$

$$A_\theta = -\frac{\mu_0 \dot{p}}{4\pi r} \sin \theta, \quad (1.8)$$

$$A_\phi = 0, \quad (1.9)$$

$$\Phi = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{\dot{p}}{rc} + \frac{p}{r^2} \right) \cos \theta. \quad (1.10)$$

Poté za podmínek

$$\mathbf{B} = \text{rot} \mathbf{A} \quad (1.11)$$

a

$$\mathbf{E} = -(\text{grad}\Phi + \frac{\partial \mathbf{A}}{\partial t}) \quad (1.12)$$

platí pro vektory blízkého pole

$$\begin{aligned} E_r &= \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{2 \cos \theta}{r} \right) \left(\frac{\dot{p}}{rc} + \frac{p}{r^2} \right), & B_r &= 0, \\ E_\theta &= \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{\sin \theta}{r} \right) \left(\frac{\ddot{p}}{c^2} + \frac{\dot{p}}{rc} + \frac{p}{r^2} \right), & B_\theta &= 0, \\ E_\phi &= 0, & B_\phi &= \frac{\mu_0}{4\pi} \left(\frac{\sin \theta}{r} \right) \left(\frac{\ddot{p}}{c} + \frac{\dot{p}}{r} \right), \end{aligned}$$

kde \ddot{p} označuje druhou derivaci p podle času. Za povšimnutí stojí, že vektor elektrické intenzity \mathbf{E} je kolmý na vektor magnetické indukce \mathbf{B} a že se v jednotlivých složkách vektorů vyskytují členy se závislostmi $1/r$, $1/r^2$ a $1/r^3$.

Nyní pro popis vzdáleného pole zavedeme podmínku vzdálenosti $r \gg \lambda$, pak platí

$$\begin{aligned} E_r &= 0, & B_r &= 0, \\ E_\theta &= \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{\ddot{p}}{rc^2} \right) \sin \theta, & B_\theta &= 0, \\ E_\phi &= 0, & B_\phi &= \frac{\mu_0}{4\pi} \left(\frac{\ddot{p}}{rc} \right) \sin \theta. \end{aligned}$$

Velikost Poyntingova vektoru S je poté popsána rovnicí

$$S = \frac{\mu_0}{16\pi\epsilon_0 c^3} \left(\frac{\ddot{p}}{r} \right)^2 \sin^2 \theta, \quad (1.13)$$

s jejíž pomocí lze dopočítat celkový tok energie přes povrch koule o poloměru r a se středem v počátku

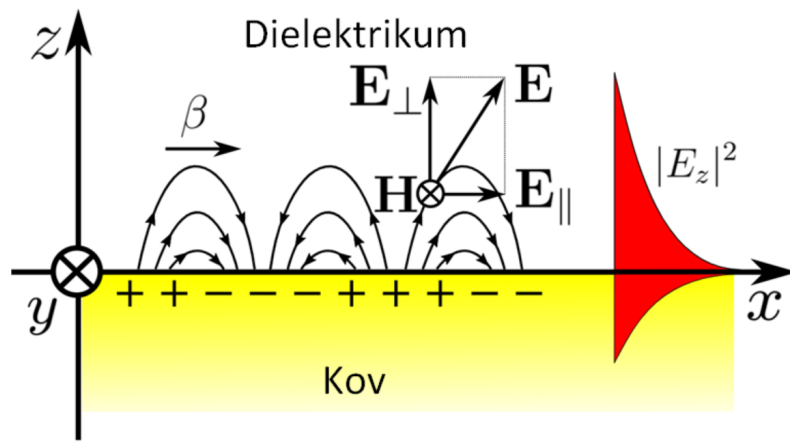
$$F(S) = \int S r^2 \sin \theta d\theta = \text{konst.} \quad (1.14)$$

Energie spojená s dalekým elektromagnetickým polem pohybující se určitým směrem rychlostí c je ovlivňována pouze členy obsahujícími závislost $1/r$. Celkový tok energie je konstantní a nezávisí na poloměru koule. Nedochozí tedy k hromadění energie v určitých částech elektromagnetického pole.

V podmínkách blízkého pole $r \ll \lambda$ musí být zohledněny i členy $1/r^2$ a $1/r^3$. Ve výpočtu Poyntingova vektoru se poté objeví členy se závislostmi vyšších řádů ($1/r^3$, $1/r^4$ a $1/r^5$). Časová střední hodnota Poyntingova vektoru $\langle S \rangle$ a celkového toku energie $\langle F(S) \rangle$ se ale pro podmínky blízkého i dalekého pole rovnají. Členy $1/r^2$ a $1/r^3$ tedy nepřispívají k šíření elektromagnetického pole oscilujícího dipólu, ale popisují blízké pole a jsou důležité pouze v oblasti $r \ll \lambda$.

1.2 Povrchové plazmonové polaritony (SPP)

Tato kapitola čerpá z literatury [14], [16] a [15]. Hlavním pojmem oboru nanofotika je kvantum elektromagnetické vlny šířící se na rozhraní kovu a dielektrika nazývané povrchový plazmonový polariton (*Surface Plasmon Polariton* – SPP). Tato povrchová vlna kolektivních kmitů volných elektronů na rozhraní vytváří silné elektromagnetické pole. Amplituda této vlny evanescentně klesá ve směru kolmém na rozhraní v obou přilehlých prostředích a vlivem materiálových vlastností (komplexní část dielektrické funkce) dochází k evanescentnímu poklesu i ve směru šíření podél osy x (viz obrázek 1.2).



Obrázek 1.2: Rozhraní kovu a dielektrika s povrchovým plazmonovým polaritonem (SPP) šířícím se podél osy x . Převzato a upraveno z [15].

K popisu vlastností a chování SPP je využíváno řešení Maxwellových rovnic (1.1, 1.2, 1.3 a 1.4) bez vnějších proudů a nábojů na hladkém rozhraní kovu a dielektrika. Optické vlastnosti dielektrika popisuje dielektrická konstanta ε_1 a v případě kovu komplexní dielektrická funkce $\varepsilon_2(\omega)$, kde ω značí úhlovou frekvenci dopadajícího záření. Tyto podmínky vedou k systému dvou lineárně nezávislých řešení. Těmito řešeními jsou transverzální magnetická vlna TM (p-polarizace) a transverzální elektrická vlna TE (s-polarizace). Požadavky plynoucí z hraničních podmínek jsou splněny pouze v případě TM polarizace. To znamená, že jedinými nenulovými komponentami budou E_x , E_z a H_y . Ty mají pro blízké pole nad povrchem kovu $z > 0$ (dielektrické prostředí) tvar

$$H_y(z) = A_1 e^{i\beta x} e^{-k_1 z}, \quad (1.15)$$

$$E_x(z) = iA_1 \frac{k_1}{\omega \varepsilon_0 \varepsilon_1} e^{i\beta x} e^{-k_1 z}, \quad (1.16)$$

$$E_z(z) = -A_1 \frac{\beta}{\omega \varepsilon_0 \varepsilon_1} e^{i\beta x} e^{-k_1 z} \quad (1.17)$$

a analogický tvar pro blízké pole v kovu $z < 0$

$$H_y(z) = A_2 e^{i\beta x} e^{k_2 z}, \quad (1.18)$$

$$E_x(z) = -iA_2 \frac{k_2}{\omega \varepsilon_0 \varepsilon_2(\omega)} e^{i\beta x} e^{k_2 z}, \quad (1.19)$$

$$E_z(z) = -A_2 \frac{\beta}{\omega \varepsilon_0 \varepsilon_2(\omega)} e^{i\beta x} e^{k_2 z}, \quad (1.20)$$

kde A_1 a A_2 jsou komplexní amplitudy, $k_0 = \omega/c$ je vlnový vektor elektromagnetické vlny ve vakuu, ε_0 značí permitivitu vakua a β představuje tzv. propagační vektor. Ten představuje průmět vlnového vektoru ve směru šíření SPP a je svázaný s vlnovými vektory ve směru z k_1 a k_2 pomocí vztahů

$$k_1^2 = \beta^2 - k_0^2 \varepsilon_1, \quad (1.21)$$

$$k_2^2 = \beta^2 - k_0^2 \varepsilon_2(\omega). \quad (1.22)$$

Z podmínek spojitosti na rozhraní plynou vztahy

$$A_1 = A_2, \quad (1.23)$$

$$\frac{k_1}{k_2} = -\frac{\varepsilon_1}{\varepsilon_2(\omega)}. \quad (1.24)$$

Kombinací vztahů 1.21, 1.22 a 1.24 lze odvodit vztah pro velikost propagačního vektoru

$$\beta = k_0 \sqrt{\frac{\varepsilon_1 \varepsilon_2(\omega)}{\varepsilon_1 + \varepsilon_2(\omega)}}. \quad (1.25)$$

Jelikož $\varepsilon_2(\omega)$ má obecně reálnou a komplexní část (pro zlato je jejich hodnota zakreslena na obrázku 1.3(a)), tak propagační vektor β lze rozdělit také na reálnou a komplexní část, s jejichž využitím lze definovat další veličiny. Pomocí reálné části propagačního vektoru je pak definována vlnová délka SPP vlny jako

$$\lambda_{\text{SPP}} = \frac{2\pi}{\text{Re}\{\beta\}}. \quad (1.26)$$

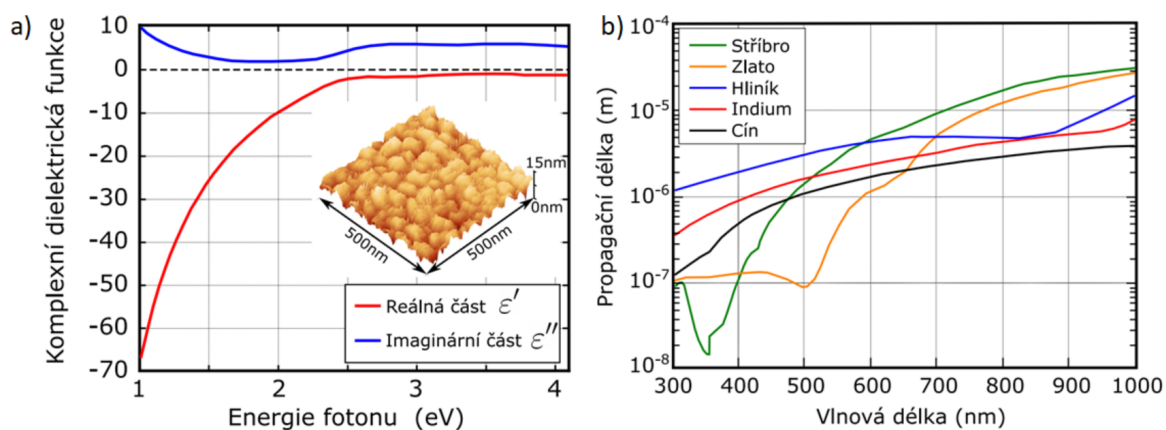
Pro případ rozhraní vzduch-zlato při použití He-Ne laseru s vlnovou délkou $\lambda = 633$ nm vychází podle vztahu 1.26 $\lambda_{\text{SPP}} = 603$ nm [17]. Jelikož λ_{SPP} je menší než vlnová délka excitačního záření, neplatí pro SPP Rayleighovo difrakční kritérium a nanofotonika je označována jako poddifrakční teorie.

Imaginární část propagačního vektoru souvisí s tzv. propagační délkou

$$L_{\text{SPP}} = \frac{1}{2\text{Im}\{\beta\}}. \quad (1.27)$$

Ta je důležitým parametrem charakterizující SPP, protože určuje vzdálenost, za kterou energie SPP klesne na $1/e$ násobek své původní hodnoty. Propagační délky různých

prvků v závislosti na vlnové délce excitačního záření jsou zobrazeny na obrázku 1.3(b).



Obrázek 1.3: (a) Komplexní dielektrická funkce zlata $\epsilon_2(\omega)$ jejíž reálná část splňuje Drudeho model [18]. (b) Graf propagační délky L_{SPP} v závislosti na vlnové délce budícího světla pro vybrané materiály. Převzato z [15].

Významným jevem SPP ovlivňujícím studium blízkého pole metodou SNOM je interference SPP vln. K tomuto jevu dochází například v případě, kdy jsou do povrchu kovu (tvořícího se vzduchem rozhraní kov-dielektrikum) vytvořeny drážky, na kterých se může rozptylovat dopadající záření a vytvářet SPP, které spolu následně interferují. Jelikož metoda SNOM měří časově středovanou hodnotu intenzity blízkého pole, je vznik interference zásadní. Vytváří totiž stojaté vlnění, které již metoda SNOM dokáže detekovat, jak bude ukázáno v kapitole 6 [10].

2. Zobrazovací techniky v nanofotonice

Účelem této kapitoly je přiblížení metod rastrovací sondové mikroskopie (*Scanning Probe Microscopy* – SPM) jako je mikroskopie atomárních sil (*Atomic Force Microscopy* – AFM) a rastrovací optická mikroskopie blízkého pole (*Scanning Near-Field Optical Microscopy* – SNOM). Kromě toho bude popsána také rastrovací elektronová mikroskopie (*Scanning Electron Microscopy* – SEM), která sice nepatří mezi SPM metody, ale je důležitá při vlastní výrobě a charakterizaci SNOM sond.

2.1 Rastrovací sondová mikroskopie (SPM)

Rastrovací sondová mikroskopie (*Scanning Probe Microscopy* – SPM) je soubor experimentálních technik užívaných k charakterizaci struktury povrchu vzorku v subatomárním rozlišení tj. topografii. Jako první z těchto technik byla v roce 1981 pod vedením G. Binniga a H. Rohrera vyvinuta rastrovací tunelová mikroskopie (*Scanning Tunneling Microscopy* – STM) [19]. Za tento objev jim byla v roce 1986 udělena Nobelova cena za fyziku, což jen zdůraznilo přínos a prominentní pozici SPM jako základní výzkumné techniky. Společným znakem všech SPM technik je využití hrotové sondy, kterou se rastruje v těsném přiblížení k povrchu vzorku. Tato vlastnost klade poměrně velké nároky na precizní ovládání pohybu a vybavení k tlumení mechanických vibrací chránící vzorek a sondu před poškozením. Během měření je nutno zajistit makroskopický pohyb stolku s upevněným vzorkem směrem k hrotu a nanoskopický pohyb zabezpečující přiblížení umožňující samotné měření, ten bývá realizován využitím piezoelektrického jevu.

Pomocí specifických sond a podmínek měření lze získat údaje o topografii, mechanických, elektrických, magnetických a optických vlastnostech zkoumaných vzorků [20]. SPM techniky se staly nesmírně populární nejen díky schopnosti zobrazovat v extrémně vysokém rozlišení s relativně nízkými náklady, ale také díky svému jedinečnému potenciálu manipulovat s jednotlivými atomy a modifikovat tak povrchy na atomární úrovni. Staly se tak jedním z nejdůležitějších nástrojů v oblasti přípravy a analýzy nanostruktur.

2.2 Mikroskopie atomárních sil (AFM)

Historicky nejstarší technika STM umožňovala studovat pouze vodivé vzorky. Kvůli potřebě měřit i nevodivé vzorky bylo navrženo pro měření využít principu měření vzá-

jemného silového působení atomů hrotu a vzorku. Již v roce 1986 tak byla G. Binnigem a C. F. Quatem představena mikroskopie atomárních sil (*Atomic Force Microscopy – AFM*) [21].

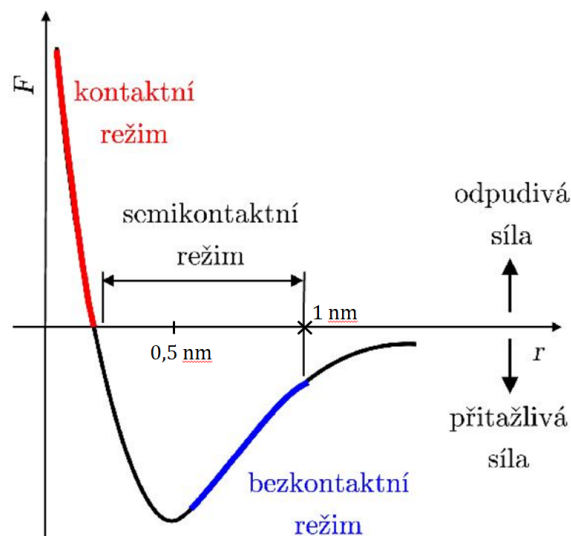
Popis sil ovlivňujících AFM hrot v těsné blízkosti nad povrchem vzorku je obecně komplikovaný, a proto bývá pro zjednodušení nahrazen aproximací pomocí Lennard-Jonnesova potenciálu $u(r)$ ve tvaru

$$u(r) = 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right], \quad (2.1)$$

kde r značí vzdálenost vrcholu sondy od povrchu zkoumaného vzorku, ε je hodnota minimální potenciální energie a σ je rovnovážná vzdálenost mezi atomy [22]. Síla působící na AFM hrot (jejíž průběh v závislosti na vzdálenosti je zachycen na obrázku 2.1) lze poté vyjádřit ve tvaru záporné derivace tohoto potenciálu

$$F(r) = -\frac{du(r)}{dr} = -24\varepsilon \left[2\frac{\sigma^{12}}{r^{13}} - \frac{\sigma^6}{r^7} \right]. \quad (2.2)$$

Silová interakce odpovídá působení dalekodosažové přitažlivé síly úměrné r^{-7} a krátkodosažové odpudivé síly popsaných členem r^{-13} [23]. Měření těchto sil umožňuje AFM hrot přiblížený ke vzorku na takovou vzdálenost, aby se projevovaly přitažlivé nebo odpudivé atomární síly, jak je zobrazeno na obrázku 2.1. Ty způsobují ohnutí nosníku, na němž je umístěn rastrující hrot, nebo změnu rezonanční frekvence v případě tzv. bezkontaktního módu. Ohnutí nosníku, klíčové pro získání informací ohledně topografie povrchu, bývá většinou snímáno pomocí laserového svazku odrážejícího se od nosníku na detektor. Výsledná působící síla se liší podle vzdálenosti hrotu od vzorku a může být přitažlivá nebo odpudivá. Podle výsledné působící síly rozdělujeme několik módu AFM, které budou dále popsány.

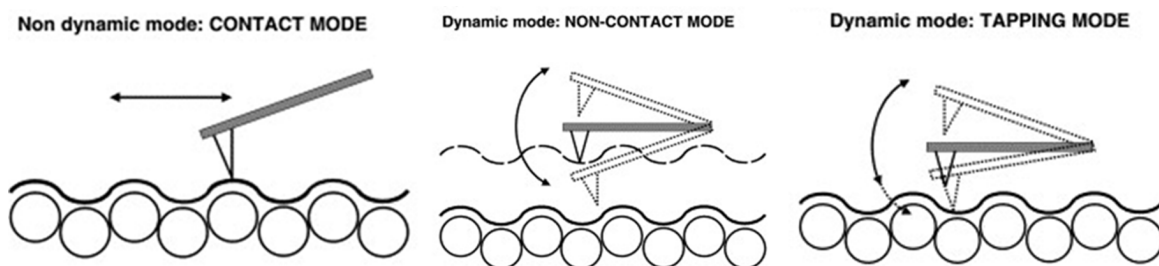


Obrázek 2.1: Průběh interakční síly mezi dvěma částicemi v závislosti na jejich vzdálenosti s vyznačenými oblastmi využívání různých módů AFM. Převzato a upraveno z [23].

Kontaktní mód (*Contact Mode AFM* – CM AFM) operuje hrot v tak těsné blízkosti vzorku, že pro studium povrchu využívá převážně odpudivé síly. Měřené prohnutí nosníku úměrné velikosti této odpudivé síly poskytuje detailní informace o topografii studovaného povrchu.

Bezkontaktní mód (*Non-Contact Mode AFM* – NCM AFM) oproti kontaktnímu módu rastruje hrotem ve větších vzdálenostech od povrchu. Výsledná přitažlivá síla působící na hrot je oproti odpudivé síle poměrně málo citlivá na změny vzdálenosti. U této metody se proto využívá kmitavého pohybu nosníku rozkmitaného na konstantní frekvenci, která je blízká jeho rezonanční frekvenci. Přitažlivé síly působící na hrot způsobí změnu fáze a amplitudy tohoto kmitání. Pozorováním těchto změn je poté možno popsat požadovanou topografii vzorku. Tento mód je využíván během měření technikou SNOM.

Pokleповý mód (*Tapping Mode AFM* – TM AFM) nebo také Semikontaktní mód (SemiContact Mode AFM) kombinuje první dva typy AFM. Pracuje s oscilujícím nosníkem o vysoké amplitudě v těsné blízkosti povrchu vzorku, kterého se tak během každého kmitu hrot vždy lehce dotkne. Hlavními přednostmi tohoto módu je, že je bezpečný a zároveň přesný.



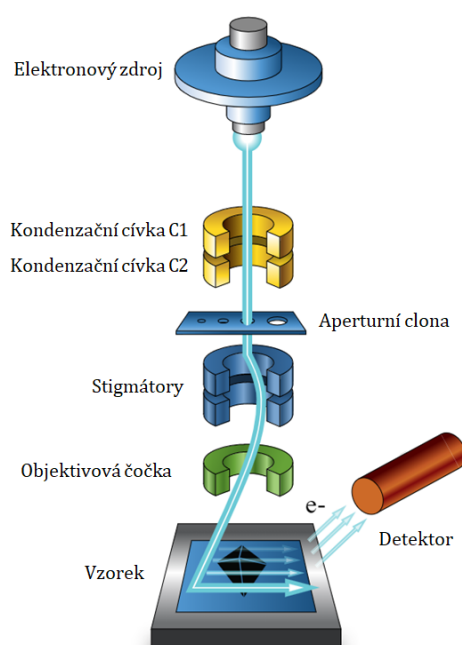
Obrázek 2.2: Typy módů využívaných v mikroskopii atomárních sil. Převzato z [24].

2.3 Rastrovací elektronová mikroskopie (SEM)

Elektronová mikroskopie je zobrazovací technika principiálně podobná světelné mikroskopii, na rozdíl od ní ale pro zobrazování využívá místo fotonů elektrony. Využití elektronové mikroskopie je pro výrobu SNOM sond i jejich charakterizaci zásadní, a proto bude tato technika popsána podrobněji. Obecně můžeme elektronové mikroskopy rozdělovat podle konfigurace na dva druhy: transmisní elektronový mikroskop (*Transmission Electron Microscope* – TEM) a rastrovací elektronový mikroskop (*Scanning Electron Microscope* – SEM). V případě TEM se obraz vytváří pomocí elektronů prošlých vzorkem, kvůli tomu ale musí být pozorované vzorky velmi tenké, což omezuje využitelnost této metody v praxi. Naproti tomu SEM používá k tvorbě obrazu sekundární (*Secondary Electrons* – SE) nebo zpětně odražené elektrony (*Backscattered Electrons* – BSE). Sekundární elektrony představují elektrony původem ze vzorku, kterým byla nepružnou srážkou dopadajících primárních elektronů dodána dostatečná

energie potřebná pro uvolnění z elektronového obalu. Naproti tomu zpětně odražené elektrony jsou primární elektrony, které byly jednou či vícekrát odraženy od atomů vzorku.

Základními částmi SEM (viz obrázek 2.3) je zdroj elektronů, fokusační soustava, kompenzátor astigmatismu a vychylovací systém. Elektrony emitované ze zdroje jsou následně urychleny elektrostatickým polem a fokusovány pomocí kondenzačních cívek C1 a C2. Za cívkou C2 se nachází aperturní clona, ořezávající svazek elektronů, čímž je omezena sférická vada mikroskopické soustavy. Další důležitou součástí tvoří stigmátory korigující astigmatismus. V koncové části soustavy jsou umístěny rastrovací cívky, které vychylují svazek elektronů a umožňují s ním rastrovat po povrchu. Jako poslední je v dolní části mikroskopu umístěna objektivová čočka zajišťující koncové zaostření svazku na povrch vzorku [25].



Obrázek 2.3: Schéma rastrovacího elektronového mikroskopu s vyznačenými hlavními částmi a zobrazeným průběhem elektronového svazku. Převzato a upraveno z [26].

V současných SEM mikroskopech se využívá velké množství různých druhů elektronových zdrojů. Ty se od sebe liší především velikostí oblasti, ze které jsou emitovány elektrony, maximálním dosažitelným proudem a jeho prostorovým rozložením (jasem), ale také životností a pořizovací cenou. Můžeme je ale rozdělit podle způsobu emise elektronů do dvou skupin: termoemisní a autoemisní.

Termoemisní zdroj bývá nejčastěji tvořen žhaveným wolframovým vláknem ohnutým do písmene V nebo zabroušeným krystalem LaB_6 , umístěným na žhaveném wolframovém vlákně. Tento typ zdroje sice patří k levnějším, nemá však moc dlouhou životnost a dosahuje slabších rozlišení.

Autoemisní zdroj využívá k tvorbě elektronů wolframové vlákno s koncem odleptaným do tvaru špičky s poloměrem křivosti v řádu $0,1 \mu\text{m}$. Mluvíme o tzv. studené emisi, pokud k vytrhávání elektronů z katody stačí pouze silné elektrostatické pole. V případě,

že je nutné emisi podpořit žhavením katody, jedná se o tzv. termoautoemisi. Termoautoemisní zdroje mívají špičku pokrytou ultratenkou vrstvou oxidu zirkonu, která slouží ke snížení výstupní práce elektronů. V současných elektronových mikroskopech bývá často využíváno termoautoemisních zdrojů elektronů s tzv. Schottkyho katodou. Tu tvoří drátek z monokrystalického wolframu, jehož konec je vyleptaný do špičky a zásobník s ZrO_2 přichycený k tělu drátku. Autoemisní zdroje bývají v porovnání s termoemisními zdroji sice výrazně dražší a pro provoz vyžadují ultra-vysoké vakuum, ale dokážou dosáhnout velmi vysokých rozlišení a nabízí vyšší jas a delší životnost [27].

2.4 Rastrovací optická mikroskopie blízkého pole (SNOM)

Rastrovací optická mikroskopie blízkého pole (*Scanning Near-Field Optical Microscopy* – SNOM) je mikroskopická technika, která důmyslně kombinuje výhody optické mikroskopie s vynikající rozlišovací schopností rastrovací sondové mikroskopie (SPM). Metoda SNOM je velice zajímavá nejen kvůli vysokému rozlišení, ale i díky schopnosti studovat chemické složení, molekulární strukturu a dynamické vlastnosti [1].

Experimentální uspořádání SNOM má mnoho podobností s dalšími metodami SPM. I v tomto případě je pro správné provedení experimentu nezbytné mít dobrou kontrolu nad vzdáleností mezi sondou a povrchem vzorku. Během měření proto bývá využíváno techniky NCM AFM. Data získaná postupným rastrováním přináší informaci o rozložení intenzity světla v jednotlivých bodech a dále také informaci o topografii. Jako u všech SPM technik závisí výsledný topografický obraz na interakci mezi hrotem a vzorkem, přesněji na geometrii hrotu a vzorku a vzájemných materiálech.

Sonda je klíčovou součástí SNOM, navíc její rozměry do značné míry určují prostorové rozlišení mikroskopu. Na rozdíl třeba od AFM nemůže být sonda prostě tak malá, jak je to technicky možné, ale musí být dostatečně velká, aby umožnila přenos světla pomocí optického vlákna. To platí alespoň pro nejvýznamnější typy sond, které fungují jako světelné zdroje osvětlující vzorek nebo sběrače světla vedoucí záření k detektoru [28].

V mikroskopii SNOM bývá využíváno několika pracovních módů a jejich vzájemných kombinací v závislosti na vlastnostech vzorku a studovaných parametrech. Nyní budou tyto pracovní módy popsány podrobněji.

Rozptylová rastrovací optická mikroskopie blízkého pole (*Scattering-type Scanning Near-Field Optical Microscopy* nebo také *Apertureless Scanning Near-Field Optical Microscopy*), tzv. **s-SNOM**. Tato metoda je založená na principu zesílení blízkého pole v přítomnosti ostrého kovového hrotu a následně separaci a detekci tohoto zesíleného pole. Využití této techniky v kombinaci s Ramanovou spektroskopií a infračervenou spektroskopií s Fourierovou transformací bude rozebráno v kapitole 3.

Aperturní rastrovací optická mikroskopie blízkého pole (*Aperture-type Scanning Near-Field Optical Microscopy*), tzv. **a-SNOM**. Tento typ pracovního módu, který se vyznačuje využíváním sond s malou aperturou na hrotu. Kvůli geometrii tohoto typu hrotu, jehož poloměr špičky je mnohonásobně větší než u s-SNOM (nebo AFM),

nelze dosáhnout stejných topografických výsledků jako v případě měření pomocí těchto metod. Mezi přednosti metody a-SNOM patří schopnost měřit fotoluminiscenci. Dalším rozdílem je, že oproti s-SNOM, který pracuje převážně infračervené oblasti, využívá a-SNOM k měření obvykle viditelnou část spektra [1]. Tento mód bývá využit v různých režimech lišících se způsobem osvětlení vzorku a sběru optického signálu [11].

(1.) *Transmisní osvitový mód (Transmission Illumination Mode)* obrázek 2.4(a) je ne-starší režim SNOM. Sonda je využívána jako bodový zdroj záření. Fotodetektor se nachází za vzorkem, kde dochází ke sběru prošlého záření. Obvyklé rozlišení se pohybuje v řádu desítek nanometrů.

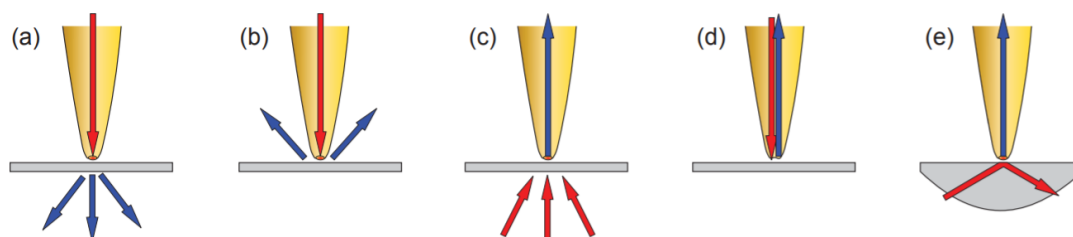
(2.) *Transmisní sběrný mód (Transmission Collection Mode)* obrázek 2.4(c) využívá oproti osvitovému módu obrácenou světelnou dráhu. Záření přichází z dalekého pole zespodu vzorku a sonda s aperturou slouží jako detektor snímající světlo prošlé vzorkem. K nedostatkům tohoto módu patří signály způsobené rozptylem a interferencí záření, které ovlivňují naměřenou intenzitu.

(3.) *Externí reflexní mód (External Reflection Mode)* obrázek 2.4(b) bývá jako jediný využíván pro neprůhledné vzorky. Sonda osvětluje vzorek v blízkém poli a záření, které se odráží od povrchu, bývá sbíráno buď detektorem v dalekém poli, nebo samotnou sondou. Naměřená intenzita bývá obvykle slabší ve srovnání s osvitovým nebo sběrným módem kvůli snížené účinnosti záchytu signálu. V provedení, během kterého záření sbírá samotná sonda, vzniká problém se zářením vzniklým vnitřním odrazem v zúžené části sondy.

(4.) *Interní reflexní sběrný mód (Internal Reflection Collection Mode)* obrázek 2.4(e) uplatňuje totální vnitřní odraz v kousku skla, který generuje evanescentní pole na povrchu vzorku. Energie z evanescentního pole se poté přenáší sondou na detektor v dalekém poli.

(5.) *Externí osvitový mód (External Illumination Mode)* obrázek 2.4(d) pracuje na principu kombinující (1.) a (2.).

(6.) *Interní reflexní osvitový mód (Internal Reflection Illumination Mode)* představuje inverzi (4.) takovou, že záření je detekováno za hranicí kritického úhlu (kde jsou splněny podmínky úplného odrazu)



Obrázek 2.4: Nejběžnější módy techniky aperturní SNOM: (a) Transmisní osvitový mód, (b) externí reflexní mód, (c) transmisní sběrný mód, (d) externí osvitový mód, (e) interní reflexní sběrný mód. Převzato z [29].

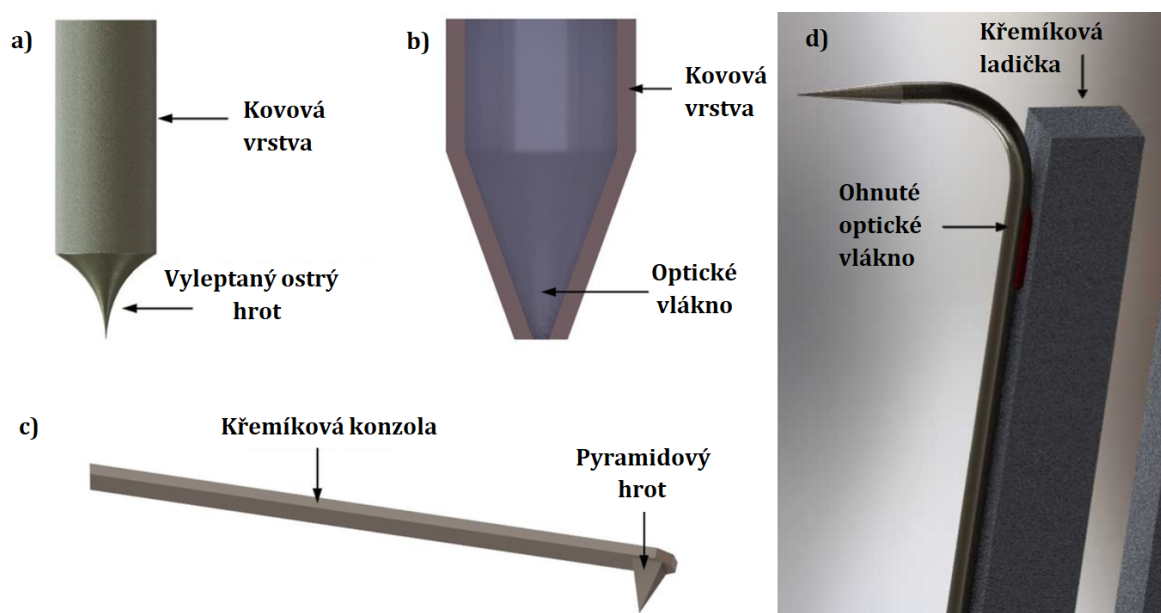
Jak již bylo zmíněno dříve, SNOM sondy lze rozdělit na dva základní druhy: aperturní a bezaperturní. Avšak tyto druhy je možné dále rozdělovat podle materiálu a způsobu výroby [2].

(1.) *Optická vlákna* obrázek 2.5(b) představují nejrozšířenější základní materiál pro výrobu aperturních i bezaperturních SNOM sond. Pomocí leptání nebo vytahování je na jednom jejich konci vytvořen hrot. Poté může být vlákno použito přímo nebo pokovené pomocí vakuové depozice. Přeměna tohoto bezaperturního hrotu v aperturní je technologicky i časově náročný proces, jehož průběhem a popisem se zabývá tato práce.

(2.) *Kovové hroty* obrázek 2.5(a) jsou velice rozšířeným typem sond v rozptylové rastrovací optické mikroskopii blízkého pole. A to hlavně díky tomu, že je možné je vyrábět snadným a kontrolovaným způsobem. Nejčastěji jsou využívány zlatem pokovené křemíkové AFM sondy.

(3.) *Konzolové hroty* obrázek 2.5(c) byly původně vyvinuty pro techniku AFM, ale jsou běžně využívány i pro SNOM. Sondu tvoří dutá kovová pyramida spojená s koncem křemíkové konzoly [30]. Hlavními výhodami je nízká cena a fakt, že mohou být vyráběny masově. Stejně jako sondy z optických vláken mohou být i konzolové hroty aperturní nebo bezaperturní, což je další důvod pro jejich široké využití.

(4.) *Ohnuté optické vlákno* obrázek 2.5(d) představuje kombinaci (1.) a (3.). Tyto sondy tvoří optické vlákno použité jako konzolový hrot. I když tento typ nabízí jisté výhody, není příliš rozšířený kvůli komplikovanému způsobu výroby a velkým optickým ztrátám způsobených prohnutím.



Obrázek 2.5: Základní typy SNOM sond: (a) Kovový hrot. (b) Pokovené optické vlákno s aperturou na špičce sondy. (c) Konzolový hrot. (d) Ohnuté optické vlákno. Převzato a upraveno z [31] a [32].

3. Aplikace

V této kapitole budou popsány metody využívající techniky s-SNOM v kombinaci s různými spektroskopickými metodami jako je infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací (Nano-FTIR), hrotem zesílená Ramaova spektroskopie (TERS) nebo fotoluminiscenční spektroskopie (TEPL). Následně budou uvedeny aplikace využívající předností metody a-SNOM v různorodém uspořádání jako je rastrovací optická mikroskopie blízkého pole se dvěma sondami (Dual-probe SNOM) a heterodynní SNOM.

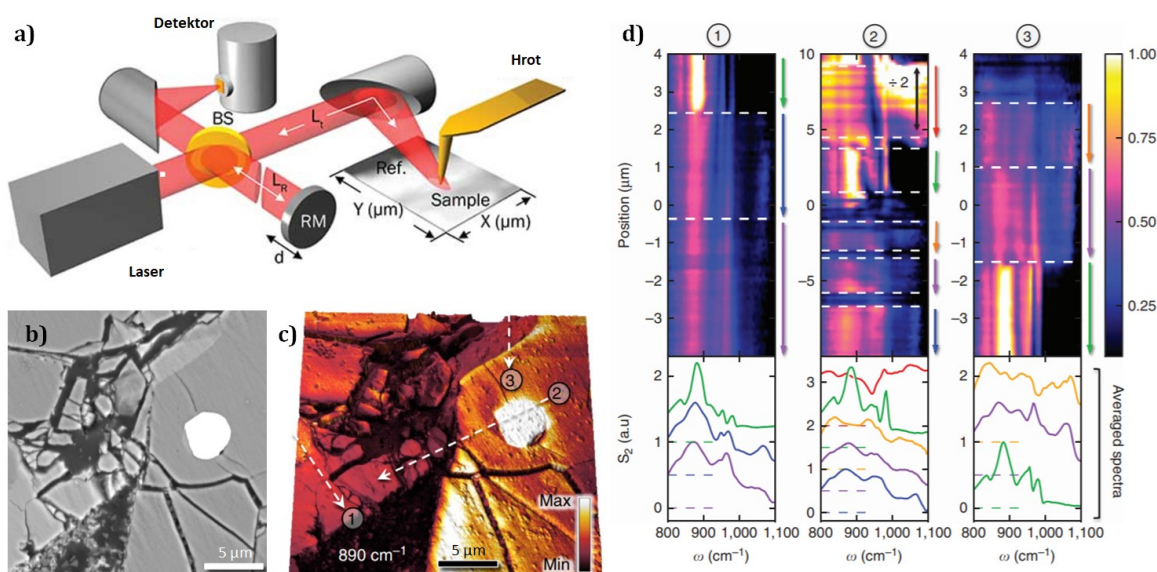
3.1 Infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací (Nano-FTIR)

Infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací (*Fourier Transform Infrared Spectroscopy* – FTIR) představuje důležitý nástroj pro studium a charakterizaci materiálů. Patří mezi nejspolehlivější a nejčastěji používané techniky v oblasti materiálové analýzy [33], [34], [35]. Bohužel klasická FTIR technika je založena na principech optické mikroskopie, a proto je její prostorové rozlišení také omezeno Abbeho difrakčním limitem na přibližně polovinu vlnové délky použitého světla. Nejlepší prostorové rozlišení FTIR pro používané vlnové délky z infračervené oblasti spektra tedy odpovídá jednotkám mikrometrů. Tento jev zabraňuje aplikaci FTIR na studium nanostruktur.

Protože rastrovací optická mikroskopie blízkého pole prokázala skvělé výsledky v oblasti optického zobrazování v nanoměřítku, obrátili se k ní vědci ve snaze překonat difrakční limit FTIR techniky. Vznikla tak metoda nano-FTIR (*Nanoscale Fourier Transform Infrared Spectroscopy*) kombinující s-SNOM a klasický FTIR. První systémy využívaly laditelné lasery, které používaly ke studiu vzorků světlo různé vlnové délky a z odezvoých signálů následně vytvářely konstrukci celého spektra. Tento přístup ale vykazoval nedostatky jako například malý rozsah spektra laditelného laseru nebo pohyb vzorku během dlouhé doby skenování [36]. Tyto problémy byly odstraněny užitím širokopásmových světelných zdrojů.

Typické uspořádání soustavy (viz obrázek 3.1(a)) nano-FTIR se skládá z infračerveného širokopásmového světelného zdroje, Michelsonova interferometru, AFM a systému zpracovávajícího signál. Záření vycházející ze zdroje je děličem svazku rozděleno na referenční a sondový paprsek, který je pomocí mimoosého parabolického zrcadla nasměrován k AFM hrotu. To způsobí, že se v oblasti hrotu, nacházejícího se v těsné blízkosti povrchu, začne silně zesilovat elektrické pole. Toto zesílení vytvoří elastický rozptylový signál, který obsahuje informace o povrchu vzorku. Signál poté projde zpět

přes mimoosé parabolické zrcadlo, dělič svazku a spolu s referenčním paprskem dopadne na detektor. Interferenční spektrum je následně zpracováno pomocí Fourierovy transformace [37].



Obrázek 3.1: (a) Typické uspořádání nano-FTIR s infračerveným širokopásmovým zdrojem. Převzato a upraveno z [38]. (b) Zobrazení vzorku Murchisonského meteoritu pomocí BSE. (c) AFM topografie stejné části vzorku meteoritu s vyznačenými třemi liniemi nano-FTIR měření. (d) Výsledky nano-FTIR měření vzorku meteoritu identifikující odlišné minerály podle jejich jedinečných spekter blízkého pole (např. zeleně vyznačený fosferit, modrá a fialová křivka augitu, oranžový pyroxen). (b)-(d) převzato a upraveno z [39].

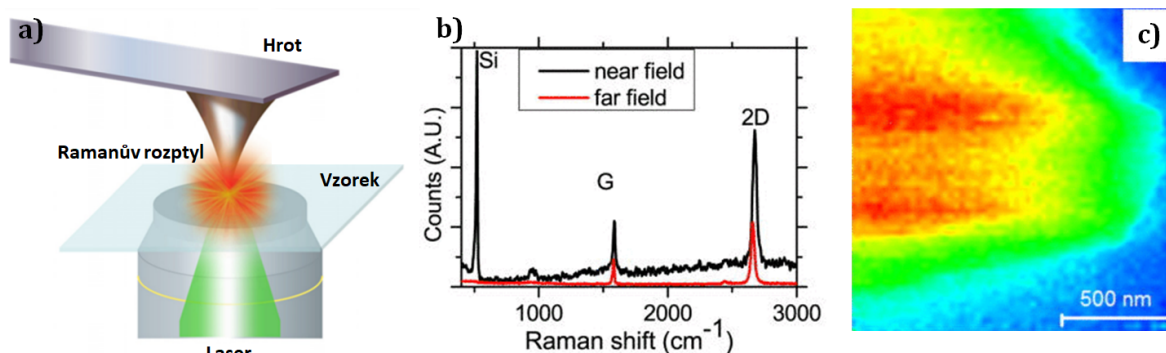
3.2 Hrotem zesílená Ramanova spektroskopie (TERS)

Hrotem zesílená Ramanova spektroskopie (*Tip-Enhanced Raman Spectroscopy* – TERS) představuje kombinaci Ramanovy spektroskopie a rozptylové rastrovací optické mikroskopie blízkého pole (s-SNOM). Kromě metody SNOM může experimentální soustava TERS využívat i jiné SPM techniky jako např. AFM nebo STM. První praktickou ukázkou této techniky předvedl roku 1985 John Wessel [40]. Využitím ostrého kovového hrotu se zlepšilo prostorové rozlišení a zesílení blízkého pole umožnilo Ramanově spektroskopii detekovat jednotlivé molekuly.

Vzdálenost mezi sondou a vzorkem v řádu nanometrů kontroluje SPM metoda zpětné vazby. Jedno z možných schematických uspořádání TERS ukazuje obrázek 3.2(a). Velmi ostrý hrot sondy způsobuje vysoce lokalizované zesílení elektrického pole, které následně zesiluje Ramanův rozptylový signál. I v případě, kdy je ozářena větší plocha vzorku, dochází k zesílení signálu pouze v těsné blízkosti hrotu. Tento fakt způsobuje vysoké prostorové rozlišení v řádu jednotek nanometrů, navíc je tato technika nedestruktivní a nevyžaduje prostředí o nízkých teplotách nebo vakuu.

Metoda TERS se stala významným nástrojem při studiu nanostrukturních materiálů a biologických vzorků jako jsou patogeny, lipidové membrány, nukleové kyseliny

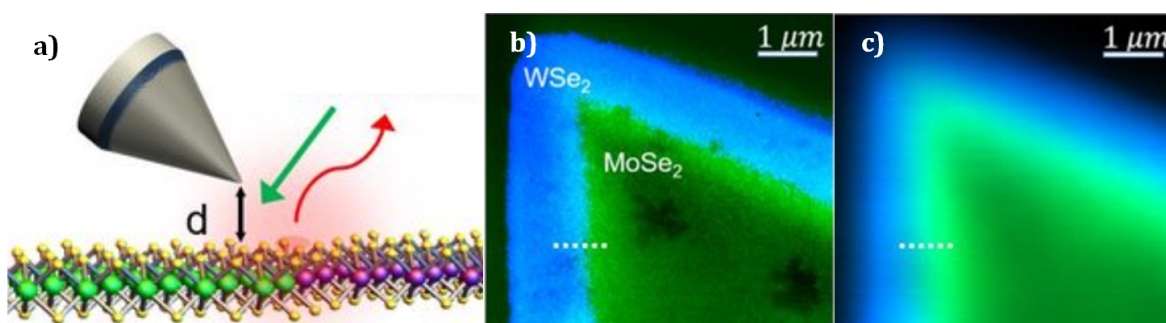
a aminokyseliny. Dalším z možných využití je studium polovodičů, 1D a 2D materiálů jako například grafenových monovrstev, jejichž analýza je zobrazena na obrázku 3.2(b) a (c) [41].



Obrázek 3.2: (a) Schematická ilustrace možného uspořádání metody TERS. Převzato a upraveno z [41]. (b) Porovnání spekter hrotem zesílené a běžné Ramanovy spektroskopie při studiu monovrstvy grafenu. (c) Výsledné zobrazení monovrstvy grafenu metodou TERS. (b) a (c) převzato z [42].

3.3 Hrotem zesílená fotoluminiscenční spektroskopie (TEPL)

Hrotem zesílená fotoluminiscenční spektroskopie (*Tip-Enhanced PhotoLuminescence spectroscopy* – TEPL) pracuje na velmi podobném principu jako TERS. Kovová nebo pokovená dielektrická sonda umístěná v těsné blízkosti nad povrchem vzorku je osvětlena laserovým svazkem, který na hrotu sondy generuje lokalizované povrchové plazmony (LSP). Pokud vlnová délka LSP začne rezonovat s vlnovou délkou excitačního laserového svazku, dochází k výraznému zesílení elektromagnetického pole v blízkém okolí hrotu. Díky tomuto zesílení blízkého pole dochází v okolí sondy také k zesílení fotoluminiscenčního signálu umožňující mapování tohoto signálu po celé ploše vzorku s nanometrovým rozlišením. Což klasické optické metody nedokáží kvůli difrakčnímu limitu.



Obrázek 3.3: (a) Schéma TEPL v reflexním módu. Zobrazení MoSe₂-WSe₂ heterostrukтуры pomocí (b) TEPL a (c) fotoluminiscence v dalekém poli. Převzato z [43].

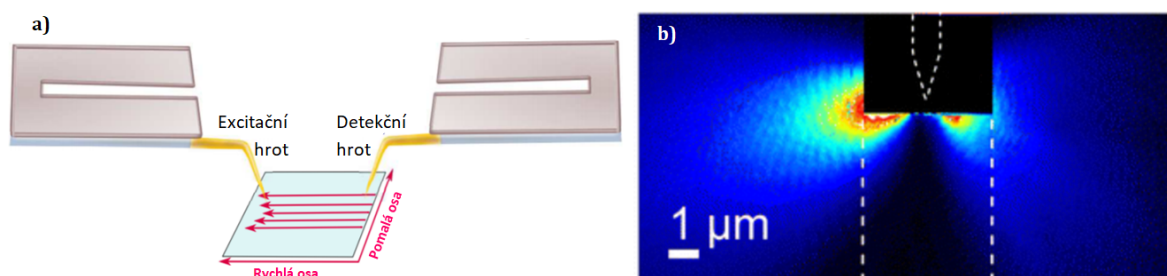
Tato metoda bývá prováděna v různých uspořádáních využívajících transmisní mód, kdy je vzorek osvětlen laserem zespodu, nebo reflexní mód, ve kterém je vzorek osvětlen shora. Technika TERS také pracuje s různými módy AFM udržujícími hrot sondy v těsné blízkosti povrchu, nejčastěji se jedná o poklepový nebo kontaktní mód [44].

3.4 Rastrovací optická mikroskopie blízkého pole se dvěma sondami (Dual-probe SNOM)

Rastrovací optická mikroskopie blízkého pole se dvěma sondami (Dual-probe SNOM) představuje další z mnoha aplikací SNOM, která v posledních letech zaznamenala velký pokrok ve vývoji. Rastrovací sondová mikroskopie se dvěma sondami (SPM) i mikroskopie atomárních sil se dvěma sondami (AFM) představují již zavedené metody pro charakterizaci a manipulaci nanomateriálů. A přestože klasický SNOM bývá používán v kombinaci s jinými mikroskopickými technikami (AFM, SEM, . . .), představoval vývoj Dual-probe SNOM techniky velkou výzvu.

V případě konvenčního uspořádání a-SNOM sonda slouží k detekci nebo excitaci blízkého pole (případně k obojímu současně). Problém s excitací pomocí sondy vznikl během detekce v dalekém poli, u které se projevuje difrakční limit omezující prostorové rozlišení. Tomu dokáže technika Dual-Probe předejít využitím dvou hrotů současně, jednoho k excitaci a druhého k detekci.

Hrot sloužící k excitaci je statický, zatímco detekční hrot rastruje okolní oblast prvního hrotu (viz obrázek 3.4(a)). Největším problémem této techniky, zamezující jejímu širšímu rozšíření, je potřeba udržet dva hroty v těsné blízkosti povrchu vzorku a přitom zabránit jejich kolizi během rastrování. K tomuto účelu byly využívány různé metody, ve většině případu však byly založené na metodě stříhových sil. Obě sondy tedy bývají přilepené ke křemenným ladičkám a rozkmitané na rezonanční frekvenci [45].



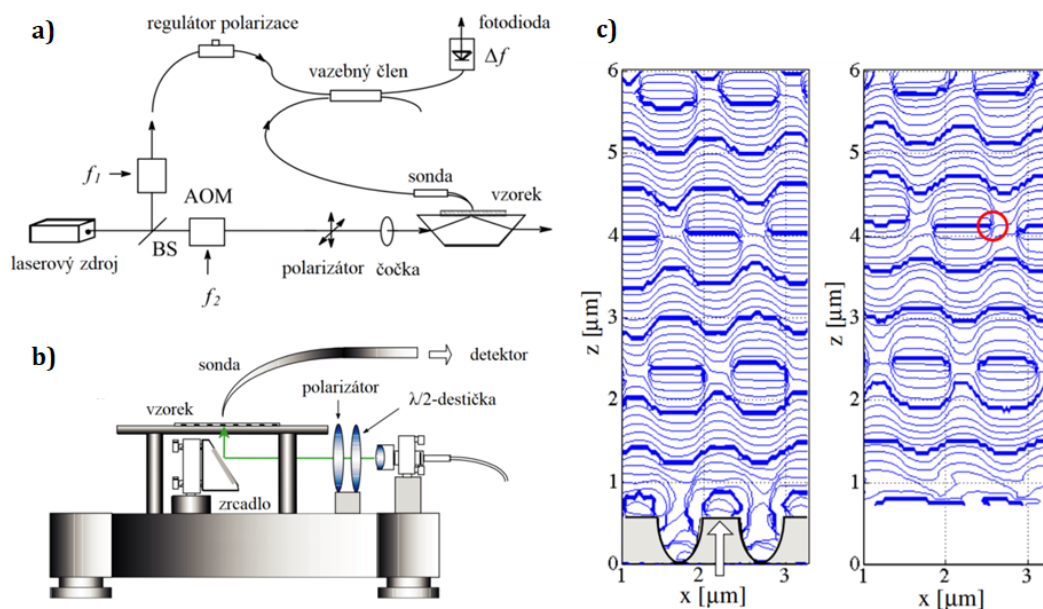
Obrázek 3.4: (a) Schéma hrotů a rastrovací konfigurace v případě automatizovaného Dual-probe SNOM. Převzato a upraveno z [45]. (b) Detekčním hrotem zobrazené SPP excitované na homogenní zlaté vrstvě pomocí aperturního hrotu. Excitační hrot se nachází v oblasti vyznačené črným obdelníkem. Obrázek je sestaven z několika menších skenů, jak ukazují bílé přerušované čáry. Převzato z [46].

3.5 Heterodynní SNOM

Optické pole charakterizuje amplituda, fáze a polarizační stav. Ke studiu fáze optického pole difraktovaného na periodických mikrostrukturách bývá využíváno heterodynní SNOM techniky (*Heterodyne Scanning Near-Field Optical Microscopy*). Koherentní záření difraktující na mikrostrukturách může vytvářet tzv. fázové singularity. Fázové singularity představují body, v nichž je amplituda nulová a fáze nedefinovaná. Měřením těchto singularit se využívá k prokázání prostorového rozlišení.

Většina SNOM měření bývá prováděna rastrováním sondou v konstantní výšce nad povrchem vzorku (v rovině rovnoběžné s povrchem). Nicméně optické pole difraktované na mikrostrukturách závisí na vzdálenosti od povrchu vzorku. Proto jsou během heterodynního SNOM měření prováděny skeny v rovině kolmé k povrchu vzorku.

Experimentální uspořádání heterodynní SNOM soustavy zobrazuje obrázek 3.5(a). Laserový svazek je děličem svazku rozdělen na dva, které následně prochází přes akusticko-optické modulátory (AOM). Tyto modulátory vytvoří malý rozdíl ve fázi obou paprsků. Jeden z nich je následně přiveden přes půlvlnnou destičku a Glan-Thompsonův polarizátor pomocí zrcadla zesponu ke vzorku, jak je zobrazeno na obrázku 3.5(b). Celá tato soustava se vzorkem je umístěna na piezoelektrickém stolku, zatímco sonda je umístěna nezávisle. Záření shromážděné touto sondou poté interferuje s druhým (referenčním) paprskem a dopadá na fotodiodu sloužící jako detektor. Studium této interference umožňuje zobrazovat fázovou distribuci pole nad povrchem vzorku (viz obrázek 3.5(c)) [47], [48].



Obrázek 3.5: Heterodynní SNOM: (a) Schematické uspořádání experimentální soustavy. (b) Soustava umožňující osvětlení vzorku zesponu pomocí půlvlnné destičky, polarizátoru a zrcadla. (c) Vlevo: Nasimulované fázové rozdělení na mřížce. Vpravo: Naměřená fázová distribuce s červeným kruhem uzavírajícím fázovou singularitu. Převzato a upraveno z [47].

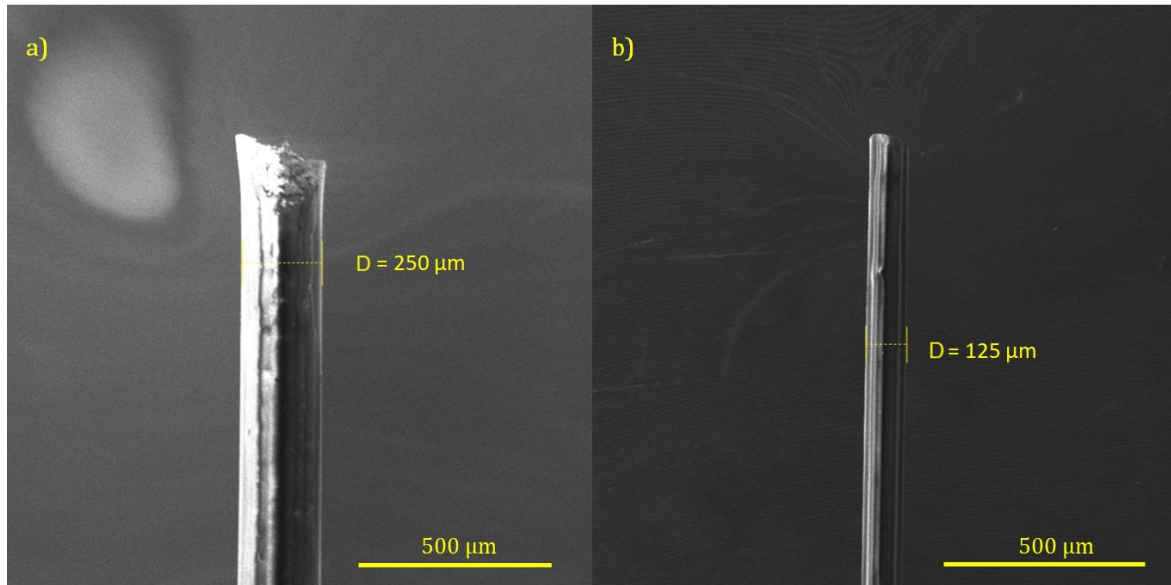
4. Výroba SNOM sond

Tato kapitola se zaměřuje na podrobný popis postupu výroby aperturních SNOM sond. Výroba těchto hrotů byla prováděna v čistých laboratořích na Ústavu fyzikálního inženýrství FSI VUT v Brně a ve Středoevropském technologickém institutu CEITEC VUT v Brně.

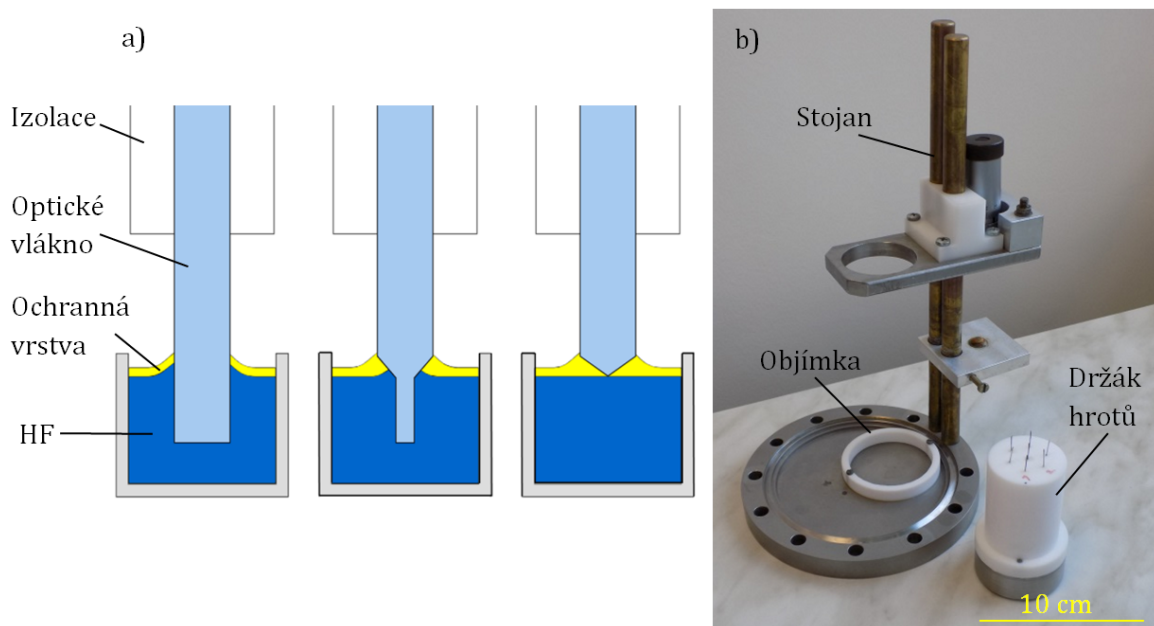
4.1 Leptání

Aperturní SNOM sondy byly vyráběny úpravou optického vlákna 630HP od firmy Thor-Labs. Postup výroby se skládá ze čtyř kroků, které budou v následujících kapitolách podrobně popsány. Prvním krokem v přípravě sondy je vytvoření špičky na konci optického vlákna, k tomu účelu bývá využíváno různých metod. Mezi nejběžnější patří laserem podporované tavení a tažení, během kterého je využíván CO₂ laser o vlnové délce 10,6 μm k lokálnímu ohřevu odizolovaného optického vlákna. Současně s ohřevem dochází k tažení jednoho konce vlákna, zatímco druhý konec je pevně uchycen. Tímto postupem dochází k rozdělení vlákna v místě ohříváním CO₂ laserem a vytvoření dvou vláken s ostrým hrotem. Hlavními faktory ovlivňujícími výsledný tvar hrotu je velikost ohřívání místa, čas ohřevu a rychlost tažení [14], [49].

Další metodou vytváření ostrého hrotu na konci optického vlákna je tzv. Turnerova metoda. Tato metoda byla použita k výrobě SNOM sond v rámci této bakalářské práce. Jedná se o techniku mokrého leptání, využívající 48% kyselinu fluorovodíkovou (HF). Před samotným leptáním je nutné jednotlivá optická vlákna, o délce přibližně 40 cm, na jednom konci zbavit ochranného polymerního obalu. Optické vlákno před a po odstranění ochranného obalu je zobrazeno na obrázku 4.1(a) a (b). Délka odizolované části se pohybuje v rozmezí 2-4 mm tak, aby bylo minimalizované riziko poškození hrotu v důsledku oslabení celé struktury a zároveň byla odizolovaná část dostatečně dlouhá pro snadné leptání. Takto odizolovaná vlákna je již možné leptat pomocí Turnerovy metody, jejíž schéma je popsáno na obrázku 4.2(a). Optická vlákna se umístí do speciálního držáku (viz obrázek 4.2(b)), díky kterému je možné leptat až sedm optických vláken současně. Následně jsou vlákna pomocí mikrometrického šroubu na stojanu ponořena do kyseliny fluorovodíkové tak, aby pod hladinou byly ponořeny pouze odizolované části vláken. Během leptání je na hladině kyseliny přítomná ochranná vrstva rozpouštědla zabraňující úniku par z kyseliny. Tyto výpary by mohly způsobovat leptání i na neponořených částech hrotu a oslabovat tak vlákno i v poměrně velké vzdálenosti od konce. V našem případě byla pro leptání s využitím Turnerovy metody použita 250 μm tlustá vrstva toluenu.



Obrázek 4.1: Optické vlákno 630HP využívané k výrobě SNOM sond. (a) Vlákno s polymerním ochranným obalem. (b) Odizolované jádro optického vlákna. Obrázky (a) i (b) byly zobrazeny pomocí SEM v mikroskopu FIB-SEM TESCAN LYRA3.



Obrázek 4.2: (a) Schéma postupu leptání optického vlákna pomocí Turnerovy metody. Převzato a upraveno z [50]. (b) Sestava využívaná k leptání optických vláken pomocí Turnerovy metody na Ústavu fyzikálního inženýrství FSI VUT v Brně.

Obvyklá doba leptání se pohybuje kolem 70 minut. Proces leptání probíhá samovolně díky smáčivosti kyseliny, která na hladině vytvoří meniskus. Postupným odleptáváním optického vlákna dochází ke zmenšování menisku až do chvíle, kdy dojde k odpadnutí zbytku ponořené části hrotu a vytvoření požadovaného kuželovitého tvaru hrotu vlákna. Výhodou této metody je kromě možnosti leptat více vláken současně i to, že je samoukončovací. Tato vlastnost je výhodná, jelikož vlákna jsou leptána různými rych-

lostmi a bylo by tedy obtížné určit ideální dobu leptání. Vyleptaná vlákna jsou vyndána z držáku a smotaná opatrně uložena do krabičky, kde jsou bezpečně uchovávána.

4.2 Opracování pomocí FIB

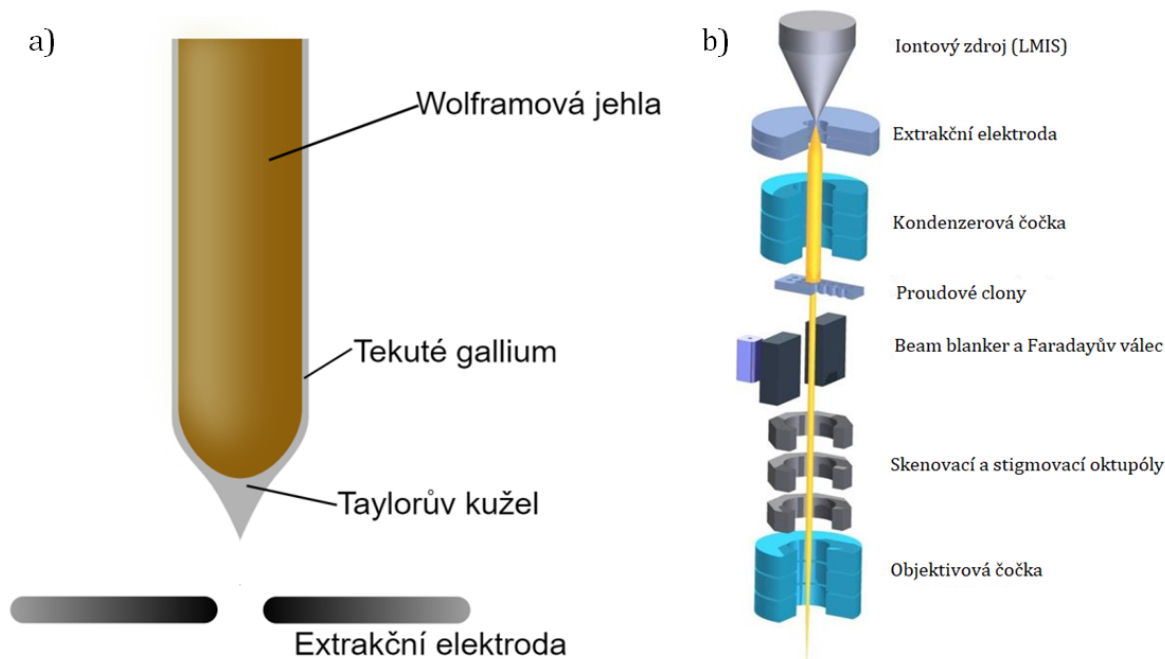
Dalším krokem ve výrobě SNOM sond je opracování vyleptaných vláken pomocí mikroskopu FIB-SEM TESCAN LYRA3, který se kromě rastrovacího elektronového mikroskopu (SEM) skládá i z fokusovaného iontového svazku (*Focused Ion Beam* - FIB). Využití metody FIB je pro další postup přípravy SNOM sond zcela zásadní, a proto bude v následující části tato technika podrobně popsána [51], [52].

Technologie FIB pracuje na podobném principu jako SEM (viz část 2.3), ale paprsek, kterým je rastrováno přes povrch vzorku, tvoří iontový svazek namísto elektronového. Kromě zobrazování s vysokým rozlišením lze iontový svazek využít také k odprašování nebo depozici materiálu v rozsahu řádu několika nanometrů až stovek mikrometrů. K tvorbě vysoce fokusovaného iontového svazku bývá nejčastěji využíván typ zdroje, který ionizuje atomy tekutého kovu (*Liquid Metal Ion Source* – LMIS). Tento zdroj využívá k ionizaci buď čistých kovů - Ga, In, Bi a Sn, nebo slitin – AuSi, AuGe. Zdroj typu LMIS s produkcí galliových iontů je nejrozšířenější typ zdrojů v zařízeních FIB, díky kombinaci výhodných vlastností jako je nízký bod tání (30 °C), nízká těkavost a nízká tenze par.

Samotný vznik iontů ve zdroji probíhá tak, že je gallium zahřáto v zásobníku a následně steče na špičku wolframového hrotu o průměru přibližně 10 μm (viz obrázek 4.3(a)). Působením velkého elektrického pole (v řádu 10^{10} V/m) a povrchového napětí vytvoří tekuté gallium na špičce wolframového hrotu tzv. Taylorův kužel o poloměru křivosti v řádu jednotek nanometrů. Odtud jsou následně emitovány galliové ionty. Silné elektrické pole nezbytné k tomuto procesu je vytvářeno velkým rozdílem potenciálů mezi wolframovým hrotem a sférickou elektrostatickou elektrodou (extraktor), která je umístěna v blízkosti hrotu. Rozdíl napětí mezi extraktorem a wolframovým hrotem se nazývá extrakční napětí a obvykle se pohybuje v rozmezí 1 kV až 30 kV.

Soustava tubusu zařízení FIB zobrazená na obrázku 4.3(b) se skládá z kondenzorové čočky a měnitelných proudových clon, které ořezávají proud iontů vzniklých ve zdroji. K vychylování a korekci astigmatismu iontového svazku slouží oktopóly a konečné zaostření svazku na povrch vzorku je prováděno pomocí objektivové čočky. K přerušení výstupu iontového svazku ze soustavy slouží tzv. Beam blanker, který odklání svazek do Faradayova válce. Jelikož aparatura FIB potřebuje ke svému provozu vysoké vakuum, je iontový tubus připojen k vakuové komoře, do které jsou umísťovány vzorky.

Stejně jako u SEM je obraz vytvářen tak, že je svazkem rastrováno přes povrch vzorku a následně jsou detekovány emitované elektrony (případně ionty nebo záření). K zobrazování pomocí FIB bývají nejčastěji využívány nízkoenergiové sekundární elektrony, generované interakcí iontového svazku s povrchem vzorku. Tyto elektrony jsou emitovány z několika svrchních atomových vrstev a jejich výtěžek velmi úzce souvisí s povrchovou oxidací a kontaminací vzorku nečistotami. Velikost bodu vytvořeného paprskem na vzorku je limitována nejvíce chromatickou aberací čoček. Prostorové roz-



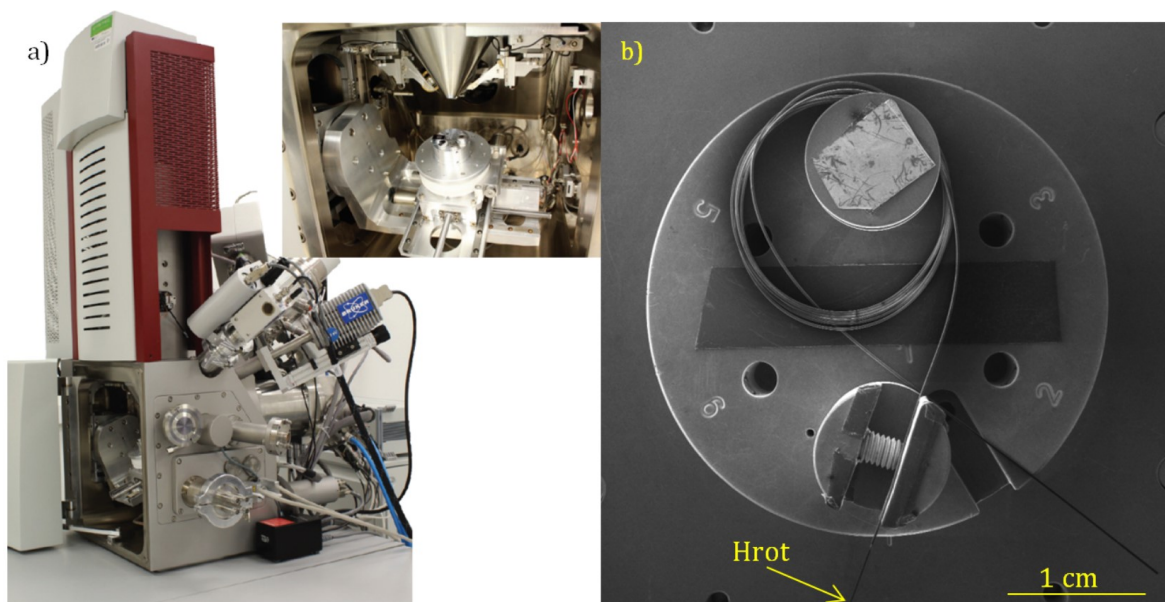
Obrázek 4.3: (a) Iontového zdroje LMIS v zařízení FIB. (b) Vnitřní schéma zařízení FIB. Převzato a upraveno z [53].

lišení zobrazování metodou FIB se obvykle kolem hodnoty 10 nm, jelikož je omezeno procesem odprašování vzorku, ke kterému v průběhu zobrazování dochází. Díky odprašovací schopnosti iontového svazku lze FIB využít k lokálnímu odstranění materiálu ze vzorku. Kvantitativní pohled na odprašování metodou FIB je komplikovaný a záleží na mnoha parametrech jako je chemické složení odprašovaného materiálu, jeho krystalová orientace, dopadový úhel iontového svazku a rozsah redepozice.

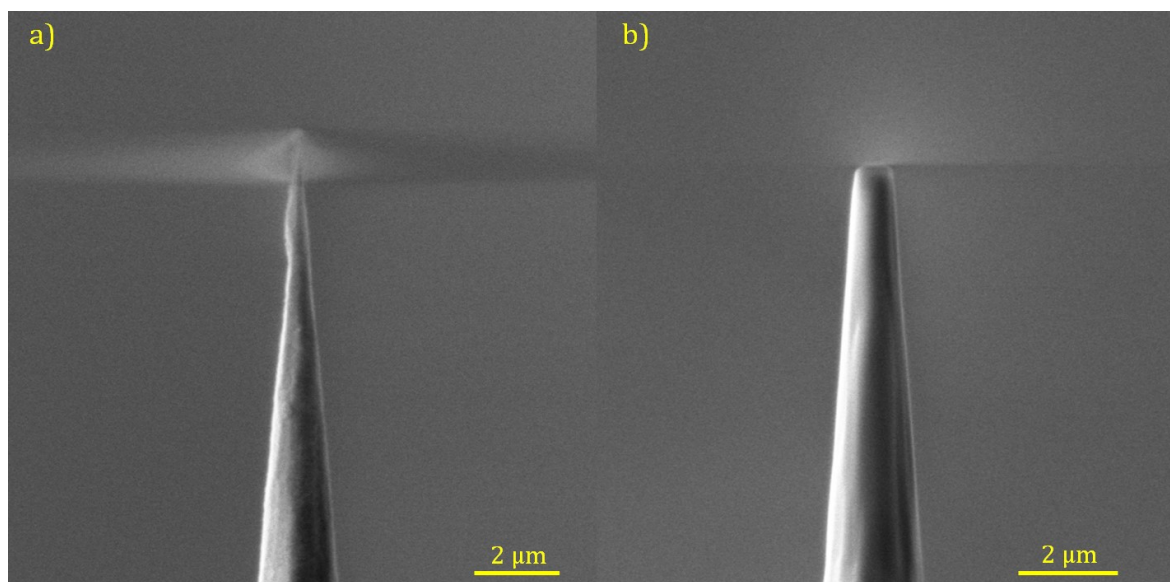
Vlastní opracování vyleptaného konce SNOM hrotu pomocí metody FIB je časově velmi náročné. Celý proces opracování hrotu závisí na správném nastavení parametrů fokusovaného iontového svazku stejně jako na opatrné manipulaci se vzorkem. Do mikroskopu FIB-SEM TESCAN LYRA3 (viz obrázek 4.4(a)) jsou optická vlákna vkládána jednotlivě, čímž se celý proces výroby zpomaluje. Optické vlákno je připevněno ke stolku spolu se zlatou referenční destičkou, která slouží k seřízení iontového svazku, jak je zobrazeno na obrázku 4.4(b). Společně se stolem je poté vlákno opatrně umístěno do vakuové komory mikroskopu. Uzemněný stůl umožňuje posuvný pohyb ve třech osách, rotaci i náklon, a je tedy možné ho nastavit takovým způsobem, aby byla vyleptaná špička hrotu v poloze vhodné pro opracování iontovým svazkem nebo pozorování pomocí SEM. Na začátku procesu opracování je hrot nastaven tak, aby byl nakloněn kolmo k ose SEM. V této poloze lze zkontrolovat, zda bylo leptání hrotu úspěšné a je-li hrot vhodný pro další úpravu. Jelikož proces leptání je časově méně náročný a umožňuje výrobu hrotů ve větším počtu, vyplatí se v případě nedokonale vyleptaných hrotů nepokračovat ve výrobě. Úprava i takových hrotů je možná, ale bývá obtížnější a nedostatky vzniklé při leptání se nemusí vždy podařit odstranit.

Zobrazování SEM je klíčové nejen k počáteční kontrole hrotu, ale během celého procesu, jelikož umožňuje kontrolu úprav provedených iontovým svazkem. Samotné

opracování se provádí svazkem galiových iontů o urychlovacím napětí 30 kV a proudu 700 pA. Klíčovým momentem procesu opracování je seříznutí vyleptané špičky hrotu, tak jak je zobrazeno na obrázku 4.5(a) a 4.5(b).



Obrázek 4.4: Mikroskop FIB-SEM TESCAN LYRA3. Převzato z [54]. (b) Vlákno umístěné na stolku spolu s referenční zlatou destičkou zobrazené pomocí SEM.

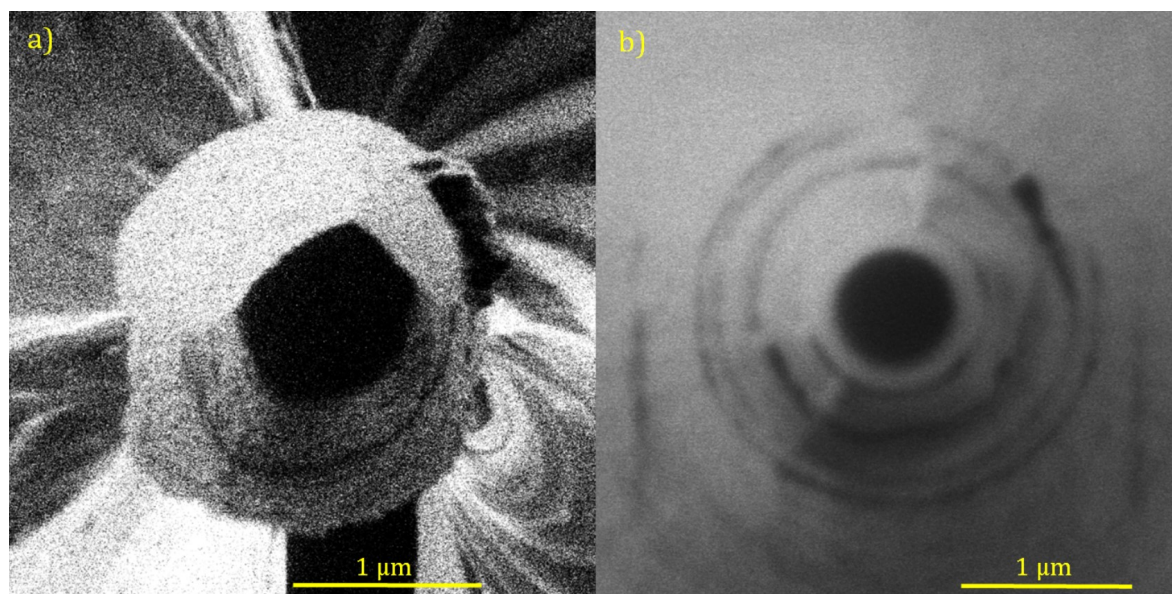


Obrázek 4.5: (a) Vyleptané vlákno před opracováním. (b) Hrot, jehož špička byla seříznuta pomocí iontového svazku.

K tomuto kroku je vlákno v komoře nastaveno tak, že míří kolmo na FIB. Seříznutí vlákna je provedeno v takové délce od špičky hrotu, aby ve výsledku byla na konci vytvořena kruhová ploška o průměru několika stovek nanometrů (500 - 700 nm). Tato

ploška je zásadní pro poslední krok výroby, během něhož je na vrcholu hrotu vytvářena apertura.

Takto upravený hrot je poté nakloněn tak, aby jeho osa splývala s osou iontového svazku. Tato poloha umožňuje odstranit z plošky na vrcholu hrotu možné nedokonalosti, případně odprášit její okraje tak, aby byla co nejvíce kruhová. Tato část postupu opracování je zobrazena na obrázku 4.6(a) a 4.6(b). Toto závěrečné opracování zajišťuje větší symetričnost hrotu, která je důležitou podmínkou pro úspěšné SNOM měření.

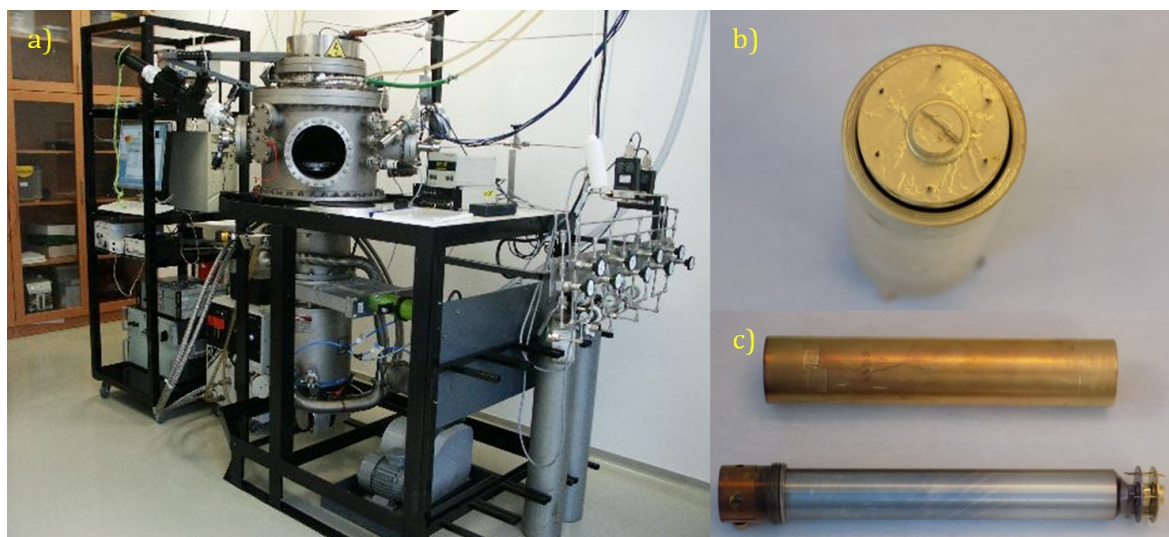


Obrázek 4.6: (a) Pohled shora na plošku vytvořenou FIBem seříznutím špičky vy-leptaného optického vlákna (zobrazená pomocí FIB). (b) FIBem opracovaná ploška na vrcholu hrotu (zobrazena pomocí SEM).

4.3 Pokovení metodou IBS

Navazujícím krokem v postupu výroby SNOM sondy je vytvoření tenké kovové vrstvy na hrotu opracovaného optického vlákna. K tomuto účelu se na Ústavu fyzikálního inženýrství FSI VUT v Brně využívá vysokovakuová depoziční aparatura Kaufman zobrazená na obrázku 4.7(a). Tato aparatura využívá širokosvazkový iontový zdroj k iontovému naprašování pomocí iontového svazku (*Ion Beam Sputtering* – IBS).

K umisťování optických vláken do aparatury slouží speciální držák, který je zobrazen na obrázcích 4.7(b) a 4.7(c). Ten sice umožňuje upevnění až šesti vláken současně, čímž se zvyšuje rychlost výroby, ale zároveň narůstá riziko poškození většího počtu hrotů během manipulace při vkládání držáku do depoziční komory. Z tohoto důvodu bývají do držáku umisťovány současně pouze tři optická vlákna. Aby bylo možné vlákna upevnit do držáku, je nutné je opatrně rozmotat, tak aby nedošlo k poškození opracovaného hrotu. Poté jsou jednotlivě nasunuta do otvorů na držáku. Delší části vláken jsou namotány na šedou část držáku, zatímco samotné konce, opracované metodou FIB, spolu s pár milimetry neodizolované části vlákna přecházejí z otvorů na konci držáku. Tenká kovová vrstva je tedy deponována pouze na špičky hrotů, zatímco delší části



Obrázek 4.7: (a) Depoziční aparatura Kaufman. Převzato z [10]. Držák na optická vlákna pokovovaná v aparatuře Kaufman. (b) Pohled na držák shora. (c) Rozložený držák s vnitřní částí, na kterou jsou namotávána vlákna a vnějším ochranným pláštěm, kryjícím vlákna během procesu pokovování.

vláken zůstávají chráněné vnějším ochranným pláštěm držáku. Takto upevněná vlákna je již možné pokovit v aparatuře Kaufman.

Jelikož se základní tlak v depoziční komoře pohybuje v řádu 10^{-6} mbar, využívá se ke vkládání vzorků zakládací komora s vlastní vývěvou. Protože tuto komoru od depoziční komory odděluje vakuový ventil, není nutné zavzdušňovat a znovu vyčerpávat celou aparaturu při každé výměně vzorku. Po zavzdušnění zakládací komory je možné komoru otevřít a připevnit držák s hroty k magnetické tyči. Ta slouží k manipulaci se vzorky po uzavření a vyčerpání zakládací komory. Vakuový ventil oddělující obě komory je otevřen, jakmile dojde k vyrovnání tlaků mezi zakládací a depoziční komorou. Pomocí magnetické tyče jsou poté hroty v držáku nasunuty do pozice vhodné k depozici.

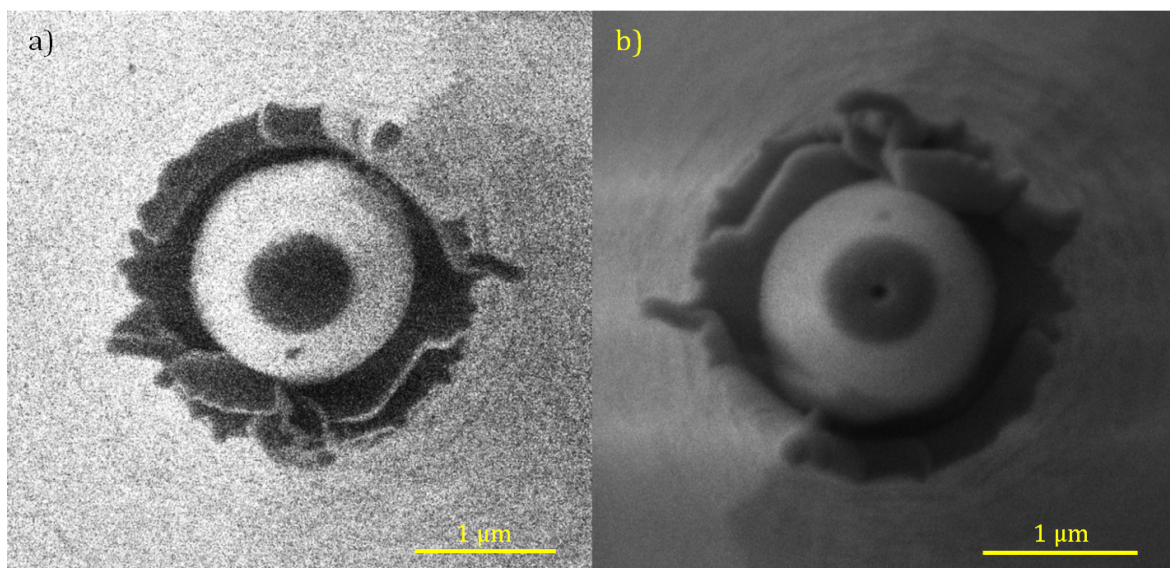
Během depozice iontový zdroj nacházející se v horní části depoziční komory tvoří svazek argonových iontů, které dopadají na terč umístěný pod zdrojem. Ionty argonu o energii 600 eV tak dopadají na terč a vyráží z něj atomy zvoleného deponovaného materiálu. Tyto atomy poté vylétají do prostoru depoziční komory a dosedají na povrch hrotů, na kterém vytvoří tenkou vrstvu. Aparatura Kaufman obsahuje terč tvaru trojbokého hranolu, na jehož stěnách jsou umístěny desky s různými materiály, které lze využít k depozici. Tento terč je možné libovolně otáčet, čímž lze jednoduše měnit druh deponovaného materiálu, bez nutnosti zasahovat do depoziční komory.

Při výrobě SNOM sond byla na optická vlákna nejdříve deponována 3 nm tlustá podkladová vrstva titanu a na ni následně nanášena 130 nm tlustá vrstva zlata. Podkladová vrstva titanu je důležitá pro zajištění lepšího přichycení zlaté vrstvy na povrch hrotu. K zabezpečení co možná nejrovnoměrnějšího nanášení kovových vrstev slouží rotační manipulátor, který v průběhu depozice otáčí s držákem vzorků. Poté, co se na hrotech vytvoří kovová vrstva požadované tloušťky, jsou pokovená vlákna vyjmuta z apertury opět přes zakládací komoru.

4.4 Tvorba apertury pomocí FIB

Posledním krokem procesu výroby SNOM sond je vytvoření apertury. K tomuto účelu bylo opět využito mikroskopu FIB-SEM TESCANA LYRA3. Pomocí svazku galliových iontů byla vytvořena malá kruhová dírka v kovové vrstvě na špičce hrotu, jak je vidět na obrázku 4.8(a) a 4.8(b). Umístění této dírky ve středu hrotu usnadňuje ploška, která byla vytvořena během druhého kroku výroby. Bez ní by bylo velice obtížné vytvořit aperturu přesně na špičce hrotu a hrozilo by, že vyčnívající část hrotu by znemožňovala úspěšné použití sondy pro SNOM měření.

Náročnost finální fáze výroby sondy spočívá v přesnosti, která je vyžadována k úspěšnému vytvoření funkční apertury na konci hrotu. Během tohoto procesu jsou, oproti opracování hrotu pomocí iontového svazku, jež bylo popsáno v podkapitole 4.2, kladeny mnohem větší nároky na kvalitu zaostření iontového svazku. Jelikož ale není třeba opracovávat velké plochy hrotu, je tvorba apertury obvykle méně časově náročná. Další výhodou je přítomnost kovové vrstvy na povrchu hrotu, která usnadňuje odvádění elektronů během zobrazování pomocí SEM. To zabraňuje hromadění náboje na povrchu hrotů, které má za následek zkreslování obrazu.

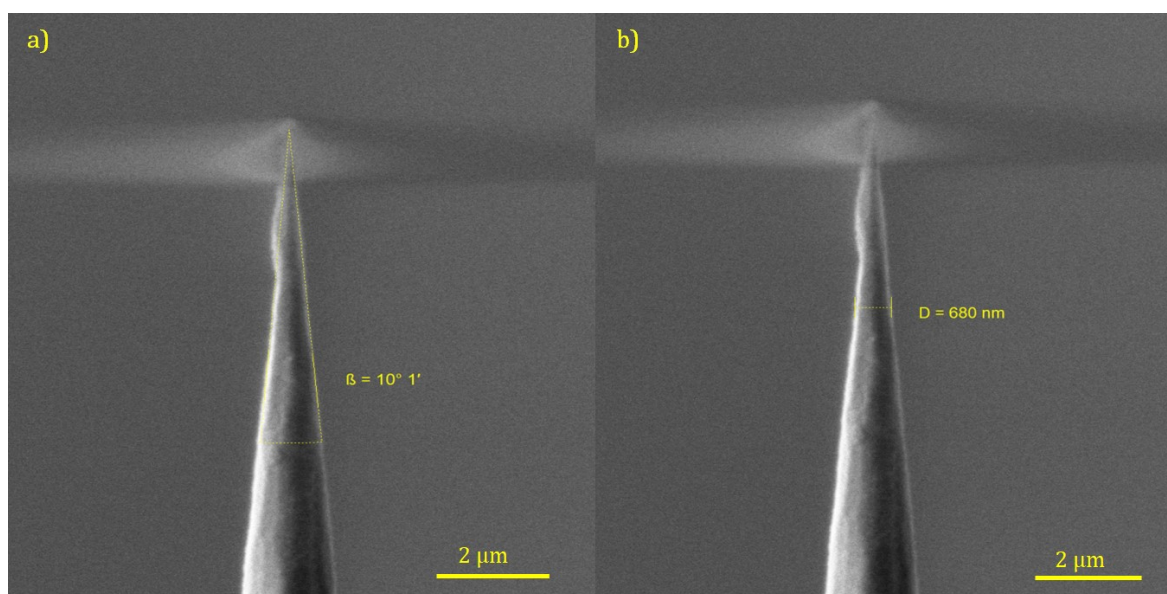


Obrázek 4.8: (a) Pohled shora na plošku na vrcholu vlákna před vytvořením apertury zobrazená metodou FIB. (b) Ploška s aperturou o průměru 80 nm na vrcholu vlákna zobrazena pomocí SEM.

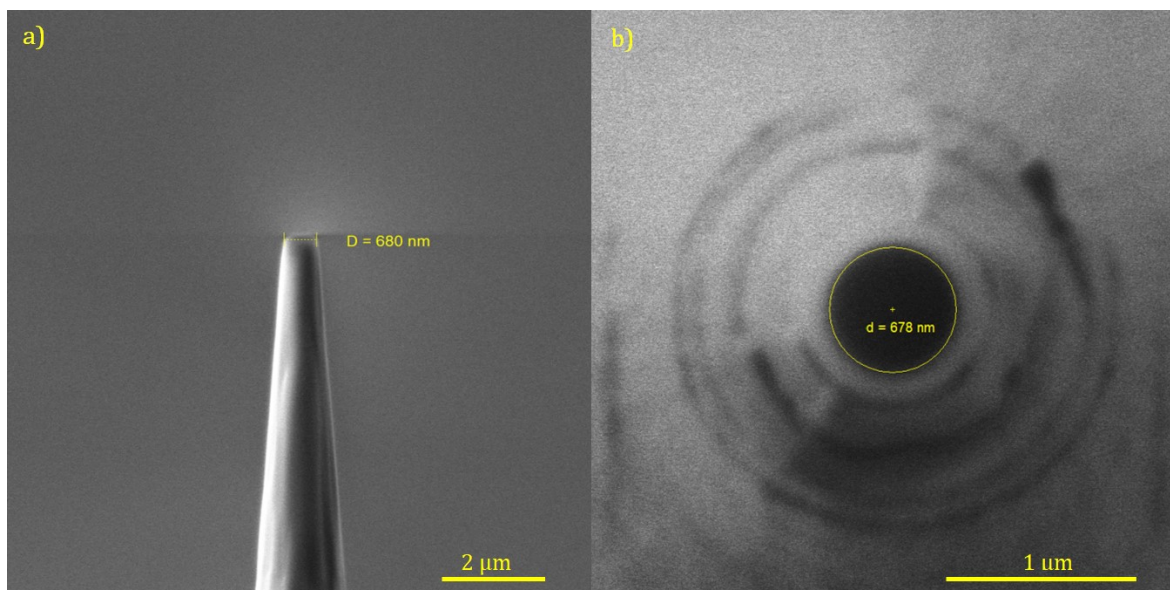
5. Charakterizace SNOM sond

V této kapitole bude provedena charakterizace SNOM sond, jež byly vyrobeny postupem popsaným v předchozích kapitolách. Mezi hlavní charakteristiky SNOM sond patří vrcholový úhel vznikající při leptání v kyselině fluorovodíkové. Vzhledem k tomu, že tento úhel ovlivňuje schopnost výsledné sondy vést záření, je snahou vytvořit vrcholový úhel co největší. Zvětšení vrcholového úhlu při použití Turnerovy metody leptání je možné dosáhnout využitím různých druhů ochranné vrstvy na povrchu kyseliny [55]. Námi dosažené výsledky za použití vrstvy toluenu se pohybovaly okolo hodnoty 10° (viz obrázek 5.1(a)).

Dalším parametrem určujícím výsledný tvar sondy je velikost plošky vytvořené na hrotu seříznutím špičky za pomoci metody FIB. Vláknem bývá opracováno v místě, kde jeho průměr dosahuje hodnot 500 - 700 nm. Na obrázku 5.1(b) je na hrotu vyznačeno místo o průměru 680 nm, ve kterém bylo vlákno opracováno pomocí iontového svazku. Vláknem po tomto opracování je pro srovnání zobrazeno na obrázku 5.2(a). Výsledný tvar plošky na vrcholu bývá ještě pomocí FIB upraven do co možná nejideálnějšího kruhového tvaru. Výsledek této úpravy zajišťující symetričnost hrotu ukazuje obrázek 5.2(b). Průměr výsledné plošky se zmenšil o opracované části okrajů na hodnotu 678 nm.

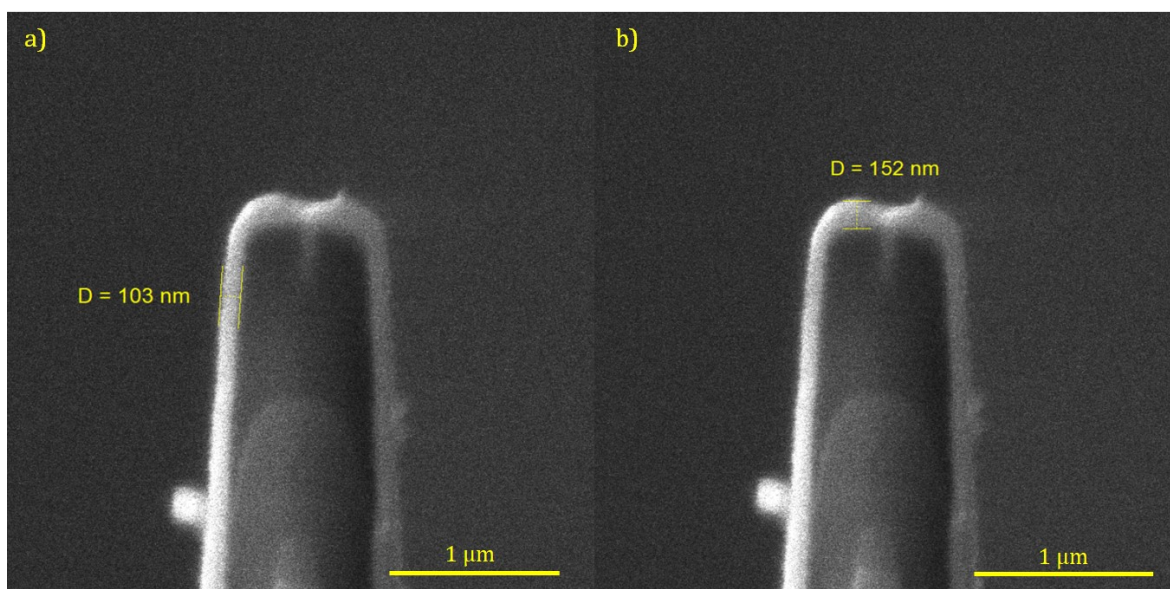


Obrázek 5.1: Vyleptané optické vlákno zobrazené pomocí SEM s vyznačeným (a) vrcholovým úhlem a (b) místem, v němž byl hrot dále opracován pomocí metody FIB.



Obrázek 5.2: (a) Optické vlákno po seříznutí a vytvoření plošky na vrcholu hrotu. (b) Pohled shora na plošku na vrcholu vlákna po opracování metodou FIB.

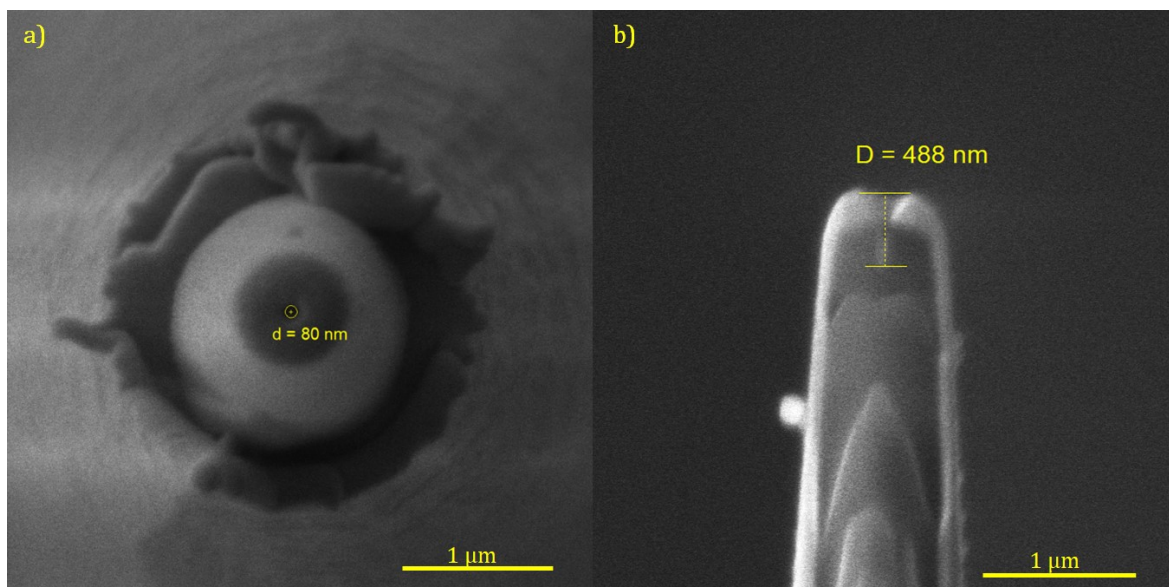
V následujícím kroku výrobního postupu je na povrch hrotu nanесena tenká vrstva titanu a zlata. Rozříznutím pomocí techniky FIB jedné z námi vyrobených sond bylo zjištěno, že tloušťka kovové vrstvy na stranách hrotu (viz obrázek 5.3(a)) odpovídá zhruba 2/3 tloušťky kovové vrstvy na vrcholku sondy (viz obrázek 5.3(b)). Tento jev byl pravděpodobně způsoben náklonem hrotu vůči dopadajícímu proudu atomů zlata během depozice kovových vrstev v aparatuře Kaufman.



Obrázek 5.3: Průřez sondou s vyznačenou kovovou vrstvou na (a) stranách sondy a (b) vrcholu sondy.

Nejvýraznější charakteristikou ovlivňující funkčnost sondy během SNOM měření je rozměr apertury. Průměr apertury vytvořené v posledním kroku výrobního procesu se obvykle pohybuje kolem hodnoty 80 nm, jak ukazuje obrázek 5.4(a). Kromě podmínky

kladené na tvar apertury, který by měl být ideálně kruhový, je pro úspěšné využití sondy k měření metodou SNOM nutné, aby byl otvor vytvořen skrz celou kovovou vrstvu. Během rozříznutí metodou FIB (zobrazené na obrázku 5.4(b)) bylo ověřeno, že apertura prochází celou kovovou vrstvou až do hloubky 488 nm pod povrch sondy. Což potvrzuje, že jsme schopni metodami popsány v dřívějších kapitolách vytvořit funkční sondy použitelné k SNOM měření.



Obrázek 5.4: (a) Apertura o průměru 80 nm na vrcholu vlákna vytvořená pomocí techniky FIB. (b) Průřez sondou s vyznačenou hloubkou apertury.

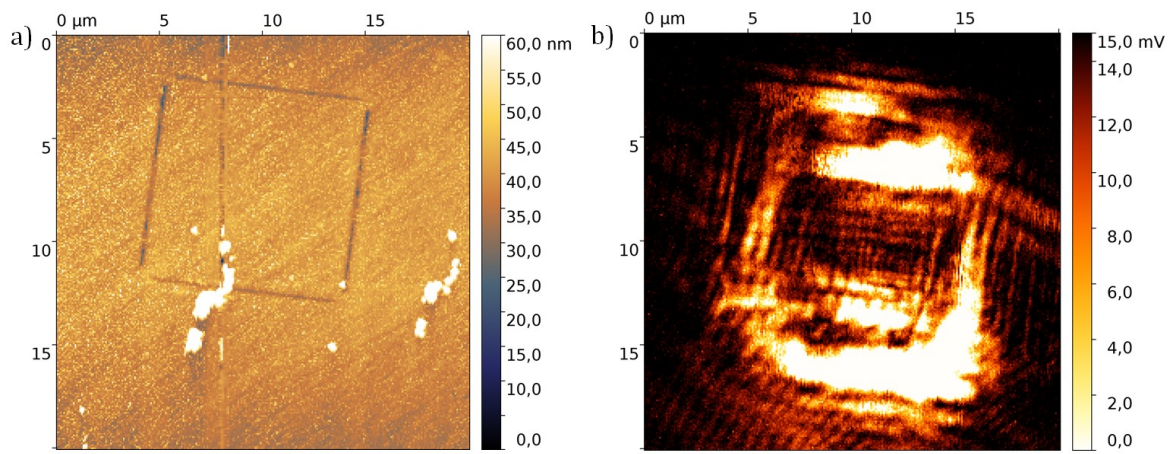
6. Optická detekce interference SPP vln

Poté co byly podle postupu výroby (viz kapitoly 4 a 5) vytvořeny funkční SNOM sondy, bylo možné přistoupit k detekci interference SPP vln metodou SNOM. Toto měření bylo provedeno ve spolupráci s Ing. Petrem Dvořákem, Ph.D., na Ústavu fyzikálního inženýrství FSI VUT v Brně.

Interferenční obrazce SPP byly generovány osvětlením interferenčních struktur ve tvaru čtverce o hraně délky 10 μm . Tyto struktury byly vytvořeny metodou FIB (popsanou v podkapitole 4.2) na povrchu vzorku pokrytého vrstvou zlata na skleněném substrátu. K vytvoření tenké zlaté vrstvy na skle bylo použito stejné metody jako v případě pokovování hrotů optických vláken během výroby SNOM sond, tedy iontového napařování (*Ion Beam Sputtering* – IBS). Depozice byla také provedena v aparatuře Kaufman a jako substrát byla použita destička oxidu křemičitého SiO_2 , na kterou byla nejprve nanášena 3 nm tlustá vrstva titanu a poté 200 nm tlustá vrstva zlata. Tenká vrstva titanu zajišťuje lepší přilnavost zlaté vrstvy na povrch substrátu.

Vlastní měření bylo provedeno na SNOM mikroskopu od firmy NT-MDT. Tento mikroskop obsahuje fokusační optiku osvětlující zespodu vzorek He-Ne laserem s vlnovou délkou $\lambda = 632,8 \text{ nm}$. Provedení samotného SNOM měření vyžaduje přilepení SNOM sondy na křemennou rezonanční ladičku, tak aby konec sondy mírně přesahoval přes okraj ladičky. Následně je sonda spolu s ladičkou usazena do SNOM hlavy a nastavena kolmo k povrchu vzorku. V této pozici je pak možné sondou rastrovat v těsné blízkosti nad povrchem vzorku. Během přibližování k povrchu je ladička s nalepenou sondou rozkmitána na rezonanční frekvenci. Interakcí mezi sondou a vzorkem dochází ke změnám amplitudy a fáze buzených kmitů. Měření těchto změn je používáno jako zpětná vazba pro kontrolu vzdálenosti mezi sondou a vzorkem.

Výsledkem provedeného SNOM měření je topografie vzorku a rozložení blízkého pole (viz obrázek 6.1(a) a (b)). Celkem výrazný posuv mezi topografií a detekovaným blízkým polem, které je detekováno aperturou na vrcholu sondy, byl způsoben geometrií použité SNOM sondy. Topografie vzorku je stejně jako v případě metody AFM detekována pomocí části sondy, která je povrchu nejbližší. Je tedy pravděpodobné, že se na vrcholu sondy vyskytoval drobný výčnělek ovlivňující měření, a to v poměrně velké vzdálenosti od apertury. Dalším problémem, který tento výčnělek vnesl do měření, je to, že aperturou bylo rastrováno ve větší vzdálenosti od povrchu, kde již blízké pole není příliš homogenní. I tak jsou ale uprostřed obrázku 6.1(b) pozorovatelné náznaky interference SPP vln.



Obrázek 6.1: SNOM měření provedené na čtvercové interferenční struktuře. (a) Topografie zlaté vrstvy na povrchu vzorku. (b) Detekované blízké pole.

Závěr

Tato bakalářská práce se zabývá přípravou a charakterizací SNOM sond, která tvoří důležité vodítko k interpretaci výsledků získaných detekcí blízkého pole metodou SNOM. Výsledné parametry vyrobených sond totiž mohou zásadním způsobem ovlivňovat rozložení blízkého pole.

V první části práce bylo matematicky popsáno blízké elektromagnetické pole, které je zásadním pojmem v teorii metody SNOM. Dále byl popsán povrchový plazmonový polariton (SPP) vznikající na rozhraní kovu a dielektrika. Buzením těchto SPP vln na různých nanostrukturách může docházet k jejich interferenci, která je zásadní pro studium blízkého pole. Při interferenci protichůdných SPP vln dochází k vytvoření stojatého vlnění, které je schopná SNOM sonda zachytit.

Další část této práce podává popis vybraných zobrazovacích technik v nanofotonice. Nejprve byly představeny metody rastrovací sondové mikroskopie (SPM) a mikroskopie atomárních sil (AFM). Dále byla popsána rastrovací elektronová mikroskopie (SEM), jež hraje významnou roli během procesu výroby SNOM sond. Jako poslední byla podrobně rozebrána metoda, na jejíž studium se tato práce zaměřuje, tedy rastrovací optické mikroskopie blízkého pole (SNOM). Byly uvedeny jednotlivé typy SNOM jako i možné módy měření a druhy různých SNOM sond.

Následující kapitola představovala některé z mnohých aplikací techniky SNOM. Mezi nimi několik příkladů spojení techniky rozptylové rastrovací optické mikroskopie blízkého pole a rozličných spektroskopických metod (Nano-FTIR, TERS a TEPL). Dále byla popsána dvojice technik využívající aperturní rastrovací optické mikroskopie blízkého pole (Dual-probe a Heterodynní SNOM). U popisu každé techniky byl uveden příklad výsledků získaných jejím použitím ukazující široké uplatnění metody SNOM v současném výzkumu.

Klíčová část této práce se zabývá postupem výroby aperturního typu SNOM sond. Jednotlivé kroky výrobního procesu byly detailně popsány a mohou tak sloužit jako návod pro přípravu těchto sond. Samotný proces se skládá z chemického leptání kyselinou fluorovodíkovou tzv. Turnerovou metodou, opracování metodou FIB s využitím mikroskopu FIB-SEM TESCAN LYRA3, pokovení metodou IBS v depoziční aparatuře Kaufman a závěrečného vytvoření apertury opět pomocí metody FIB.

Následně byla provedena charakterizace sond připravených v rámci této práce popsáním postupem. Součástí této kapitoly je mimo jiné příčný řez sondou ukazující její vnitřní strukturu. Na tomto řezu je také jasně zřetelný rozdíl v tloušťce kovové vrstvy na vrcholu a stranách sondy, který by bylo jinak velmi obtížně popsán.

Závěr této práce je věnován optické detekci interference SPP vln. Blízké pole ge-

nerované interferencí těchto SPP vln bylo měřeno pomocí techniky SNOM s využitím sond, které se podařilo připravit. Jelikož byl ale během školního roku 2020/2021 vstup do laboratoří omezen z důvodu vyhlášení nouzového stavu, nebylo možno provést více měření, která by poté bylo možné dále porovnávat.

Literatura

1. HECHT, B.; SICK, B.; WILD, U. P. et al. Scanning near-field optical microscopy with aperture probes: Fundamentals and applications. *The Journal of Chemical Physics*. 2000, **112**(18), 7761–7774. ISSN 0021-9606. Dostupné z DOI: 10.1063/1.481382.
2. LEREU, A.; PASSIAN, A.; DUMAS, P. Near field optical microscopy: a brief review. *International Journal of Nanotechnology*. 2012, **9**(3/4/5/6/7). ISSN 1475-7435. Dostupné z DOI: 10.1504/IJNT.2012.045353.
3. SATTLER, K. D. *Handbook of nanophysics*. 6. vyd. Boca Raton: CRC Press, 2011. ISBN 978-1-4200-7550-2.
4. ABBE, E. Beiträge zur Theorie des Mikroskops und der mikroskopischen Wahrnehmung. *Archiv für Mikroskopische Anatomie*. 1873, **9**(1), 413–468. ISSN 0176-7364. Dostupné z DOI: 10.1007/BF02956173.
5. SYNGE, E. A suggested method for extending microscopic resolution into the ultra-microscopic region. *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science*. 2009, **6**(35), 356–362. ISSN 1941-5982. Dostupné z DOI: 10.1080/14786440808564615.
6. ASH, E. A.; NICHOLLS, G. Super-resolution Aperture Scanning Microscope. *Nature*. 1972, **237**(5357), 510–512. ISSN 0028-0836. Dostupné z DOI: 10.1038/237510a0.
7. LOOS, J. The Art of SPM: Scanning Probe Microscopy in Materials Science. *Advanced Materials*. 2005, **17**(15), 1821–1833. ISSN 0935-9648. Dostupné z DOI: 10.1002/adma.200500701.
8. MASSEY, G. A. Microscopy and pattern generation with scanned evanescent waves. *Applied Optics*. 1984, **23**(5), 658–660. ISSN 0003-6935. Dostupné z DOI: 10.1364/AO.23.000658.
9. POHL, D. W.; DENK, W.; LANZ, M. Optical stethoscopy: Image recording with resolution $\lambda/20$. *Applied Physics Letters*. 1984, **44**(7), 651–653. ISSN 0003-6951. Dostupné z DOI: 10.1063/1.94865.
10. KRPENSKÝ, J. *Interakce mezi SNOM hrotem a blízkým elektromagnetickým polem*. Brno, 2020. Bakalářská práce. Vysoké učení technické v Brně. Fakulta strojního inženýrství.

11. BASSANI, F.; LIEDL, G. L.; WYDER, P. *Encyclopedia of Condensed Matter Physics*. 1st. Elsevier: Academic Press, 2005. ISBN 9780123694010.
12. STRATTON, J. A. The Electrostatic Field. In: *Electromagnetic Theory*. John Wiley a Sons, Ltd, 2015, kap. III, s. 160–224. ISBN 9781119134640. Dostupné z DOI: <https://doi.org/10.1002/9781119134640.ch3>.
13. GRIFFITHS, D. J. *Introduction to electrodynamics*. 3rd ed. Upper Saddle River: Prentice Hall, 1999. ISBN 0-13-919960-8.
14. NOVOTNY, L.; HECHT, B. *Principles of nano-optics*. 2nd ed. Cambridge: Cambridge University Press, 2012. ISBN 978-1-107-00546-4.
15. DVOŘÁK, P. *Nanofotonika*. Brno, 2018. Dizertační práce. Vysoké učení technické v Brně. Fakulta strojního inženýrství.
16. MAIER, S. A. *Plasmonics: Fundamentals and Applications*. První vydání. New York: Springer, 2007. ISBN 978-0-387-37825-1. Dostupné z DOI: 10.1007/0-387-37825-1.
17. DVOŘÁK, P.; NEUMAN, T.; BŘÍNEK, L. et al. Control and Near-Field Detection of Surface Plasmon Interference Patterns. *Nano Letters*. 2013, **13**(6), 2558–2563. ISSN 1530-6984. Dostupné z DOI: 10.1021/nl400644r.
18. DRUDE, P. Zur Elektronentheorie der Metalle. *Annalen der Physik*. 1900, **306**(3), 566–613. ISSN 00033804. Dostupné z DOI: 10.1002/andp.19003060312.
19. BINNIG, G.; ROHRER, H. Scanning tunneling microscopy—from birth to adolescence. *Reviews of Modern Physics*. 1987, **59**(3), 615–625. ISSN 0034-6861. Dostupné z DOI: 10.1103/RevModPhys.59.615.
20. ROHRER, H. The nanoworld: chances and challenges. *Microelectronic Engineering*. 1996, **32**(1-4), 5–14. ISSN 01679317. Dostupné z DOI: 10.1016/0167-9317(95)00173-5.
21. BINNIG, G.; QUATE, C. F.; GERBER, C. Atomic Force Microscope. *Physical Review Letters*. 1986, **56**(9), 930–933. ISSN 0031-9007. Dostupné z DOI: 10.1103/PhysRevLett.56.930.
22. SOKOLOV, I.; HENDERSON, G.; WICKS, F. Model dependence of AFM simulations in non-contact mode. *Surface Science*. 2000, **457**(1-2), 267–272. ISSN 00396028. Dostupné z DOI: 10.1016/S0039-6028(00)00384-8.
23. ŠKODA, D. *Charakterizace 1-D nanostruktur metodami SPM*. Brno, 2010. Dizertační práce. Vysoké učení technické v Brně. Fakulta strojního inženýrství.
24. JANDT, K. D. Atomic force microscopy of biomaterials surfaces and interfaces. *Surface Science*. 2001, **491**(3), 303–332. ISSN 00396028. Dostupné z DOI: 10.1016/S0039-6028(01)01296-1.
25. ZHOU, W.; APKARIAN, R.; WANG, Z. L. et al. Fundamentals of Scanning Electron Microscopy (SEM). In: *Scanning Microscopy for Nanotechnology*. New York, NY: Springer New York, 2006, s. 1–40. ISBN 978-0-387-33325-0. Dostupné z DOI: 10.1007/978-0-387-39620-0_1.

26. ABDULLAH, A.; MOHAMMED, A. Scanning Electron Microscopy (SEM): A Review. In: 2019-01. ISSN 1454 - 8003.
27. ŠAMOŘIL, T. *Aplikace fokusovaného iontového a elektronového svazku v nanotechnologiích*. Brno, 2015. Dizertační práce. Vysoké učení technické v Brně. Fakulta strojního inženýrství.
28. HEINZELMANN, H.; POHL, D. W. Scanning near-field optical microscopy. *Applied Physics A Solids and Surfaces*. 1994, **59**(2), 89–101. ISSN 0721-7250. Dostupné z DOI: 10.1007/BF00332200.
29. KLEIN, A. E. *Scanning near-field optical microscopy: from single-tip to dual-tip operation*. 2015. Dizertační práce. Friedrich-Schiller-Universität Jena.
30. OESTERSCHULZE, E.; RUDOW, O.; MIHALCEA, C. et al. Cantilever probes for SNOM applications with single and double aperture tips. *Ultramicroscopy*. 1998, **71**(1-4), 85–92. ISSN 03043991. Dostupné z DOI: 10.1016/S0304-3991(97)00089-2.
31. ULUUTKU, B. *Modeling of the NC-AFM Experiments by the Utilization of Molecular Dynamics and the Harmonic Oscillator Model*. 2017. Dizertační práce. Bilkent University.
32. SMIRNOV, A.; YASINSKII, V. M.; FILIMONENKO, D. S. et al. True Tapping Mode Scanning Near-Field Optical Microscopy with Bent Glass Fiber Probes. *Scanning*. 2018, **2018**, 1–9. ISSN 0161-0457. Dostupné z DOI: 10.1155/2018/3249189.
33. SCHMITT, J.; FLEMMING, H.-C. FTIR-spectroscopy in microbial and material analysis. 1998, **41**(1), 1–11. ISSN 09648305. Dostupné z DOI: 10.1016/S0964-8305(98)80002-4.
34. BACSIK, Z.; MINK, J.; KERESZTURY, G. FTIR Spectroscopy of the Atmosphere. I. Principles and Methods. *Applied Spectroscopy Reviews*. 2004, **39**(3), 295–363. ISSN 0570-4928. Dostupné z DOI: 10.1081/ASR-200030192.
35. KONG, J.; YU, S. Fourier Transform Infrared Spectroscopic Analysis of Protein Secondary Structures. *Acta Biochimica et Biophysica Sinica*. 2007, **39**(8), 549–559. ISSN 1672-9145. Dostupné z DOI: 10.1111/j.1745-7270.2007.00320.x.
36. AMARIE, S.; GANZ, T.; KEILMANN, F. Mid-infrared near-field spectroscopy. *Optics Express*. 2009, **17**(24). ISSN 1094-4087. Dostupné z DOI: 10.1364/OE.17.021794.
37. NAN, C.; YUE, W.; TAO, L. et al. Fourier transform infrared nano-spectroscopy: Mechanism and applications. *Applied Spectroscopy Reviews*. 2020, **55**, 1–22. ISSN 0570-4928. Dostupné z DOI: 10.1080/05704928.2020.1830789.
38. AMENABAR, I.; POLY, S.; GOIKOETXEA, M. et al. Hyperspectral infrared nanoimaging of organic samples based on Fourier transform infrared nanospectroscopy. *Nature Communications*. 2017, **8**(1). ISSN 2041-1723. Dostupné z DOI: 10.1038/ncomms14402.

39. DOMINGUEZ, G.; MCLEOD, A. S.; GAINSFORTH, Z. et al. Nanoscale infrared spectroscopy as a non-destructive probe of extraterrestrial samples. *Nature Communications*. 2014, **5**(1). ISSN 2041-1723. Dostupné z DOI: 10.1038/ncomms6445.
40. WESSEL, J. Surface-enhanced optical microscopy. *Journal of the Optical Society of America B*. 1985, **2**(9), 1538–1541. Dostupné z DOI: 10.1364/JOSAB.2.001538.
41. KUMAR, N.; MIGNUZZI, S.; SU, W. et al. Tip-enhanced Raman spectroscopy: principles and applications. *EPJ Techniques and Instrumentation*. 2015, **2**(1). ISSN 2195-7045. Dostupné z DOI: 10.1140/epjti/s40485-015-0019-5.
42. SU, W.; ROY, D. Visualizing graphene edges using tip-enhanced Raman spectroscopy. *Journal of Vacuum Science & Technology B*. 2013, **31**(4). ISSN 2166-2746. Dostupné z DOI: 10.1116/1.4813848.
43. TANG, C.; HE, Z.; CHEN, W. et al. Quantum plasmonic hot-electron injection in lateral WSe₂-MoSe₂ heterostructures. *Physical Review B*. 2018-07, **98**. Dostupné z DOI: 10.1103/PhysRevB.98.041402.
44. LEE, H.; LEE, D. Y.; KANG, M. G. et al. Tip-enhanced photoluminescence nanospectroscopy and nano-imaging. *Nanophotonics*. 2020, **9**(10), 3089–3110. ISSN 2192-8614. Dostupné z DOI: 10.1515/nanoph-2020-0079.
45. ABBASIRAD, N.; BERZINS, J.; KOLLIN, K. et al. A fully automated dual-tip scanning near-field optical microscope for localized optical excitation and detection in the visible and near-infrared. *Review of Scientific Instruments*. 2019, **90**(5). ISSN 0034-6748. Dostupné z DOI: 10.1063/1.5084946.
46. KLEIN, A. E.; JANUNTS, N.; STEINERT, M. et al. Polarization-Resolved Near-Field Mapping of Plasmonic Aperture Emission by a Dual-SNOM System. *Nano Letters*. 2014, **14**(9), 5010–5015. ISSN 1530-6984. Dostupné z DOI: 10.1021/nl501431y.
47. DÄNDLIKER, R.; MÄRKI, I.; SALT, M. et al. Measuring optical phase singularities at subwavelength resolution. *Journal of Optics A: Pure and Applied Optics*. 2004, **6**(5), S189–S196. ISSN 1464-4258. Dostupné z DOI: 10.1088/1464-4258/6/5/009.
48. NESCI, A.; DÄNDLIKER, R.; SALT, M. et al. Measuring amplitude and phase distribution of fields generated by gratings with sub-wavelength resolution. *Optics Communications*. 2002, **205**(4-6), 229–238. ISSN 00304018. Dostupné z DOI: 10.1016/S0030-4018(02)01371-8.
49. XIANG, S.-b.; ZHANG, T.-h.; XIANG, X. et al. Fabrication of high-quality fiber micro-probe for near-field optical microscope by laser-assisted melting and pulling method. *Optik*. 2004, **115**(7), 301–304. ISSN 00304026. Dostupné z DOI: 10.1078/0030-4026-00368.
50. WROBEL, P.; STEFANIUK, T.; ANTOSIEWICZ, T. et al. Fabrication of corrugated probes for scanning near-field optical microscopy. *Proceedings of SPIE - The International Society for Optical Engineering*. 2011-05, **8070**. Dostupné z DOI: 10.1117/12.886844.

51. VOLKERT, C. A.; MINOR, A. M. Focused Ion Beam Microscopy and Micromachining. *MRS Bulletin*. 2007, **32**(5), 389–399. ISSN 0883-7694. Dostupné z DOI: 10.1557/mrs2007.62.
52. ALI, M. Y.; HUNG, W.; YONGQI, F. A review of focused ion beam sputtering. *International Journal of Precision Engineering and Manufacturing*. 2010, **11**(1), 157–170. ISSN 1229-8557. Dostupné z DOI: 10.1007/s12541-010-0019-y.
53. *What is FIB - Orsay Physics*. 2016. Dostupné také z: <<https://www.orsayphysics.com/what-is-fib>>.
54. *Focused Ion Beam with Scanning Electron Microscope – Profile card*. Dostupné také z: <<https://www.ceitec.eu/document/download/38196>>.
55. HOFFMANN, P.; DUTOIT, B.; SALATHÉ, R.-P. Comparison of mechanically drawn and protection layer chemically etched optical fiber tips. *Ultramicroscopy*. 1995, **61**(1-4), 165–170. ISSN 03043991. Dostupné z DOI: 10.1016/0304-3991(95)00122-0.