Vysoké učení technické v Brně Fakulta elektrotechniky a informatiky

Doc. RNDr. Pavel Tománek, CSc.

Nanotechnologie a optická nanometrologie



Vysoké učení technické v Brně NAKLADATELSTVÍ VUTIUM BRNO 2000

Životopis Doc. RNDr. Pavla Tománka, CSc.

Pavel Tománek se narodil v roce 1942 v Brně. V letech 1961-66 studoval obor Užitá fyzika - specializace Jemná mechanika a optika na Přírodovědecké fakultě Univerzity Palackého v Olomouci. Studium zakončil obhajobou diplomové práce "Výpočet optických soustav aplanatických a achromatických, tmelených i netmelených s tenkou vzduchovou mezerou". Poté nastoupil jako vědecký pracovník do Výzkumného ústavu MV v Praze, kde se zabýval moderními metodami optického zpracováním informací. V letech 1969-71 pracoval jako konstruktér v Chiraně Brno a podílel se na vývoji systému pro biomedicínské laboratorní analýzy. V roce 1971 byl přijat na katedru fyziky FE VUT, kde pracuje dodnes. V roce 1980 obhájil na FE VUT kandidátskou disertační práci "Detekce komplikovaných geometrických tvarů pomocí optického korelátoru se zpětnou vazbou" v oboru Aplikovaná fyzika, v r. 1981 vykonal na PřF UP Olomouc rigorózní zkoušku v oboru Fyzikální elektronika a optika a byl mu přiznán titul RNDr., v r. 1984 byl jmenován docentem v oboru Aplikovaná fyzika a v roce1996 se řádně habilitoval na FS VUT v oboru Fyzika s prací "Optická tunelová skanovací mikroskopie s lokální sondou: bezkontaktní nedestruktivní metoda pro měření povrchů s nanometrickou příčnou rozlišovací schopností".

V letech 1978-79 získal šestiměsíční stipendium v Laboratoři optiky Univerzity v Besançonu, Francie a 1991-92 absolvoval tamtéž čtyřměsíční pobyt jako hostující vědecký pracovník. V letech 1983-88 pracoval jako hostující profesor v oboru optiky a optického zpracování informace na Univerzitě v Tlemcenu, Alžírsko. Kromě toho absolvoval řadu kratších studijních pobytů ve Francii, Belgii, SRN a Rusku v rámci projektů Tempus a Socrates.

Jeho výzkumná činnost je rozdělena do tří etap: postupně se zaměřoval na optické metody zpracování informace, zejména na využití optického korelátoru se zpětnou vazbou pro optické počítače, později na vývoj a využití optických vláknových senzorů v měřící technice, především na konstrukci čidla pro detekci metanu v dolech, senzoru mikrotrhlin a tlakového senzoru. Od roku 1991 se zabývá velmi aktuálními jevy využití optického blízkého pole pro nanotechnologie a nanometrologii, především teoretickou studií interakce mezi nanosondou a povrchem vzorku, konstrukcí optického řádkovacího tunelového mikroskopu s lokální sondou, vizualizací latentních obrazů ve fotorezistu s příčným rozlišením 100 nm, realizací lokálních spektroskopických a fluorescenčních měření polovodičů s velmi vysokým rozlišením.

V letech 1993 - 99 byl řešitelem nebo spoluřešitelem 13 grantů GAČR, FRVŠ, NATO, MŠMT - Barrande, či INGO, VUT majících vztah k nanometrologii. Je autorem více než 60 článků v časopisech a ve sbornících konferencí, několika oponovaných výzkumných zpráv především k realizovaným měřicím metodám a zařízením, 8 zpráv k vyřešeným grantům (z toho 5 financovaných mimo VUT) a 1 autorského osvědčení a přibližně 120 zahraničních oponentních posudků.

Je řádným členem mezinárodních společností SPIE a EOS, Club M3E. Je členem Rady ředitelů a Poradního výboru Evropské optické společnosti, výboru České a Slovenské společnosti pro fotoniku, výboru České strojnické společnosti, a v letech 1995-96 byl členem mezinárodní redakční rady časopisu "Pure and Applied Optics". Mimo to byl předsedou mezinárodních konferencí "Photonics'95" a "Photonics Prague'99", "Near Field Optics" (NFO-3) (1995), "Experiments and Measurement in Engineering Physics Education" (EMEPE'98), členem několika programových výborů mezinárodních konferencí. V současné době je také členem Vědecké rady FJFI ČVUT v Praze.

Obsah

Úvod	4
2. Mikroskopie v blízkém poli	5
2.1. Princip	5
2.2. Popis a funkce mikroskopu v blízkém poli	6
2.3. Hybridní mikroskop SFM - STOM	7
3. Slabá interakce: hrot sondy – povrch vzorku	9
3.1. Rozptylový model	9
4. Aplikace	11
4. 1. Vnitřní fotoemise rozhraní kov-polovodič v blízkém poli	11
4.2. Nanolitografie a charakteristika sond v blízkém optickém poli	12
4.3. Určení tloušťky dielektrické tenké vrstvy pomocí lokální fluorescence	13
5. Závěry a perspektivy	14
Abstract	15

Motto:

"Zákony fyziky sice neodporují myšlence vytvářet objekty atom od atomu, ale my sami jsme příliš velcí na to, abychom byli schopni něco takového uskutečnit." R.Feynman (1959)

1. Úvod

Mnozí vědci srovnávají současný stav nanotechnologie se stavem počítačového průmyslu na konci 50. let. V r.1950 předpověděli nejvýznamnější počítačoví experti, že v budoucnu budou počítače schopny zpracovat až 5000 čísel/s a budou vážit pouhé dvě tuny. Od té doby rostla jejich kapacita podle Mooreova zákona exponenciálně s letopočtem a jejich rozměry dosáhly desktopové verze. Dnešní experti věří, že pokrok v nanovědách by mohl být revolučnější než rozvoj počítačů, protože nanovědy budou použitelné v mnohem větším množství oborů lidské činnosti.

Dnešní výrobní metody na makromolekulární úrovni jsou velmi hrubé, náš svět je makroskopický, tedy i naše produkty jsou vyráběny makroskopicky. Makroskopické a dokonce i mikroskopické rozměry nám ale přestávají stačit, nastupují nano rozměry a s nimi nanotechnologie. Na konci 20. století se před námi otevírá nový svět technologie a výroby, který se nachází pod hranicemi rozlišení, dosažitelného pomocí tradičních postupů a nástrojů.

Nanotechnologie by nám tedy v budoucnu měla dovolit:

- umístit v podstatě každý atom na "správné" místo,
- vytvořit jakoukoli chemickou strukturu a to na atomární úrovni,
- snížit výrobní náklady skoro až na cenu pouhého materiálu.

Vědci se o oblast nanotechnologií zajímají od konce 50.let. Jedním z prvních zájemců o oblast nanověd byl nositel Nobelovy ceny za fyziku, Prof. Richard Feynmann. Ve své slavné přednášce z r. 1959 "There is a plenty rooms at bottom", předpověděl možnost vzrušujících nových objevů, jestliže bude možné vyrobit materiály a zařízení atomárních a molekulových rozměrů. K tomu však bude třeba vytvořit i novou třídu miniaturizovaných nástrojů a přístrojů schopných s nanostrukturami manipulovat a měřit jejich vlastnosti.

K tomu však bylo třeba počkat až do 80.let, kdy miniaturizace a počítačová emulace umožnily objev rastrovacího tunelového mikroskopu, který dal poté vzniknout dalším rastrovacím mikroskopům s lokální sondou, tj. atomárnímu mikroskopu a různým typům rastrovacích optických tunelových mikroskopů. Tyto mikroskopy využívají mikrotechnologii k dosažení nanometrického rozlišení – pracují jako "oči" a "prsty", nutné pro měření nanostruktur a jejich manipulaci. Současně probíhal rozvoj informatiky, která je nyní schopná dodávat nástroje pro simulace nanostruktur a jevů v této oblasti. Tradiční modely a teorie pro většinu materiálových vlastností a zařízení jsou omezeny "kritickými rozměry", které jsou často větší než 100 nm. Když klesnou rozměry materiálové struktury pod tuto kritickou hranici, nejsou již modely a teorie schopny popsat nové jevy. Vědci ve všech materiálových a technologických disciplinách se však usilovně snaží o výrobu a měření nanostruktur, aby viděli, kde se objeví nějaký nový zajímavý jev.

V prezentované přednášce je nejprve uveden princip optické tunelové mikroskopie v blízkém optickém poli. V další části jsou stručně popsány příspěvky k rozvoji této nové discipliny a to jak teoretické, tak i experimentální povahy. Užitečnost nového oboru je demonstrována na studiu aplikací v oblasti nanometrologie a povrchového inženýrství.

2. Mikroskopie v blízkém poli

2.1. Princip

Rastrovací optický mikroskop s lokální sondou (SNOM) je optický mikroskop s vysokým rozlišením, v němž je vzorek osvětlován pomocí malé světelné skvrnky a toto světlo je detekováno buď po odrazu na vzorku, nebo po průchodu vzorkem. Rozlišovací schopnost aperturního SNOM je definována pomocí velikosti apertury. SNOM používá sondu s malou aperturou (50 nm) v kovovém stínítku, která se nachází v malé vzdálenosti ($<<\lambda$) od povrchu vzorku tak, aby bylo možné o lokálně osvětlit vzorek (osvětlovací režim) nebo detektovat blízké optické pole (kolektorový režim) používá mikroaperturu s průměrem 50 – 100 nm, tj. menší je vlnová délka viditelného světla. Světlo nemůže takovou aperturou procházet, ale **evanescentní pole**, nebo **optické blízké pole** ano. Toto pole však klesá exponenciálně se vzdáleností a může být tedy detekováno pouze těsně u povrchu předmětu.

SNOM využívá slabé interakce mezi předmětem a sondou submikronových rozměrů, tj. tunelového jevu, který řídí přechod částic (elektronů, či fotonů) do klasicky zakázaných oblastí a nad limitované vzdálenosti. To je spojeno s kvantovou povahou vln, doprovázejících tyto částice, přičemž je nutné brát v úvahu, že četné známé základní koncepce se v nanometrické oblasti radikálně mění: střihové síly, teplotní přechody, vodivost, a pod... musejí nyní splňovat zákony, které již nejsou integrální, společné, nýbrž diferenciální, individuální, lokální.

Tab.1: Analogie vlastností elektronů a fotonů v oblasti blízkého pole

Elektron	Foton
energie $E = mc^2$	E = h.v
hybnost $p = E/c$	vlnový vektor $k = 2\pi p/h$
hmotnost $m \neq 0$	m = 0
vlnová funkce $\Psi = \Psi_o(x,y,z)$	el.pole $E = E_o(x,y,z)$
Vlnová rovnice Schrödingerova:	Helmholtzova:

 $\Delta E + k^2 E = 0$

+ hraniční podmínky

$$\Delta \Psi + \frac{2m}{h} (E - U_0) \Psi = 0$$

+ hraniční podmínky

Řešení:

$\Psi = \Psi_o \exp \left[(i2\pi/h).pr \right]$	$E = E_0 exp \ i(\omega t - kr)$
--	----------------------------------

Podmínky šíření:

Parametry spojené s prostorovým chováním vlny jsou hybnost *p* a vlnový vektor *k*.

$$p = (p_x, p_y, p_z) = p_{\parallel} p_z \qquad k = (k_x, k_y, k_z) = k_{\parallel} k_z$$
$$p_z = [2m(E-U_0) - p_{\parallel}^2]^{1/2} \qquad k_z = [(n^2 \omega^2/c^2) - k_{\parallel}^2]^{1/2}$$

jestliže

$$[2m(E-U_o) - p_{\parallel}^2] > 0$$

potom p₂ je reálné

a elektrony a fotony se šíří jako homogenní vlny.

Jestliže však

$$[2m(E-U_o) - p_{\parallel}^2] < 0 \qquad \qquad [(n^2 \omega^2/c^2) - k_{\parallel}^2] < 0$$

$$p_z \text{ je imaginární,} \qquad \qquad k_z \text{ je imaginární}$$

pak p_{z} je imaginární,

a vlnová funkce bude mít tvar

$$\Psi = \Psi_{xy} \exp(-p_z \cdot 2\pi/h) \qquad \qquad E = E_{xy} \exp(-k_z \cdot z)$$

což je klesající funkce, která se nazývá evanescentní vlnou. Detekcí této vlny získáme informace o jemných detailech předmětu.

Typická struktura nešířícího se pole je následující:

$$E(x,y,z,t) = E_0(x,y,z)\exp(-j(k_x x + k_y y))\exp(-k_z z).\exp(j(\omega t))$$
(1)

kde E_0 je amplituda pole v bodě (x,y,z), $exp-j(k_xx + k_yy)$ odpovídá členu vlny šířícímu se v rovině xy, exp ($-k_z z$) vyjadřuje pokles pole ve směru osy z. Vlnové číslo k_z závisí na vlastnostech materiálu a na jeho prostorové struktuře a je nepřímo úměrné rozměrům detailů. Konečně exp $i(\omega t)$ vyjadřuje časovou závislost pole. Fyzicky se pole šíří ve směru roviny xy a klesá ve směru osy z, přičemž kmitá s frekvencí použitého světla. Světelný svazek se tedy nemůže šířit, je omezen jen na prostor v těsné blízkosti povrchu předmětu.

2. 2. Popis a funkce mikroskopu v blízkém poli

Optický mikroskop, pracující v blízkém poli, se podobá STM. Velmi malý hrot z dielektrického materiálu řádkuje povrch osvětleného předmětu pomocí xyz piezoelektrického posuvu. Světelný svazek vzniklý excitací na špičce hrotu je detekován pomocí fotonásobiče.



$$[(n^2\omega^2/c^2) - k_{\parallel}^2] > 0$$

k_z je reálné

Obr. 1. Schéma optických mikroskopů pracujících v blízkém poli: hlavními prvky jsou sonda, řídící systém a nanokolektor nebo nanodetektor. Řádkování (v rozsahu několik nm - 100 μm) se uskutečňuje díky trojrozměrnému ohybu piezotrubičky, je-li na ni přiloženo vhodné napětí. Nanodetektorem je většinou špičaté optické vlákno, jehož druhý konec je spojen se vzdáleným detektorem (nízkošumový fotočlánek nebo fotonánásobič). Osvětlení vzorku průchodem, či odrazem světla: a) STOM konfigurace, b), c) SNOM konfigurace, d) NSOM konfigurace. Elektronické zařízení sestává z nízkošumových zesilovačů (pro zesílení velmi slabého optického signálu od fotonásobiče), s ovládání piezoposuvů pro řádkování a přibližování sondy k povrchu vzorku, nastavení např. konstantní vzdálenosti apexu sondy od povrchu vzorku.

Díky možnosti obráceného průchodu světla mikroskopem mohou tyto přístroje pracovat jako invertní, tj. s opačným směrem osvětlení. Pouze SNOM je zcela symetrický.

2.3. Hybridní mikroskop SFM - STOM

Kromě výše zmíněných typů optických mikroskopů se používají i mikroskopy kombinované, např. hybridní mikroskop SFM-STOM. Jde o kombinaci dvou typů detekce v blízkém poli: optickou detekci a detekci kontaktních meziatomových sil. První z nich nás informuje o interakci mezi hmotou a zářením v subvlnném měřítku, zatímco druhý vytváří topografický obraz, který koreluje s povrchem vzorku. Přitom optický obraz není standardním v tom smyslu, že by závisel na optických parametrech světelného svazku osvětlujícího předmět (polarizace, vlnová délka, úhel dopadu, prostorová a časová koherence, ...). Oba typy detekce pocházejí z mikroskopu s lokální sondou, který měří interakci mezi malým hrotem (o rozměrech několika nanometrů až desítek nanometrů) a povrchem předmětu. V našem případě je sonda pouze jedna a slouží současně k detekci elektromagnetického pole a gradientu sil mezi předmětem a hrotem sondy. Z důvodů slučitelnosti byly pro oba typy detekce zvoleny SFM hroty z Si₃N₄.



Obr. 2. Schéma hybridního mikroskopu SFM-STOM

Obr.2 znázorňuje jedno z možných schémat hybridního mikroskopu. Poloha konce optického vlákna vůči hrotu mikrosondy je zajišťována pomocí piezoelektrického členu, který pracuje v rovině x-y. Řádkování předmětu se uskutečňuje pomocí jiného

piezoposuvu ve směrech x-y-z. Světlo určené k detekci polohy mikroraménka (SFM signál), pochází z He-Ne laseru o vlnové délce $\lambda = 632,8$ nm. Je amplitudově modulované pomocí akustooptického modulátoru a injektované do vlákna pomocí mikroskopického objektivu. Vlákno osvětluje mikroraménko. Signál, odražený od raménka, sleduje opačnou dráhu, proto je nutné použít hranolový dělič, aby mohlo dopadnout na detektor - fotonásobič. Vlastní optický svazek vychází z jiného laseru (laserové diody o vlnové délce $\lambda = 670$ nm) a je také amplitudově modulován s frekvencí odlišnou od SFM signálu. Úplně se odráží na povrchu předmětu a vytváří evanescentní pole, které obsahuje informace o subvlnných detailech předmětu. Hrot mikroraménka, excitovaný tímto elektromagnetickým polem, znovuvyzáří světlo do celého prostoru, tzn. i do jádra vlákna, kterým potom dojde ke stejnému detektoru.

Změny obou signálů (tj. optického a SFM) jsou registrovány při přibližování hrotu k povrchu předmětu (obr.3). Na počátku se sonda nachází ve vzdálenosti několika stovek nanometrů od povrchu hranolu. Na čtyři elektrody piezoelektrické trubičky je přivedeno napětí tak, že se trubička roztáhne a posune hranol směrem k hrotu. Po dosažení kontaktu tlačí hranol dále hrot směrem k vláknu. Optický signál vykazuje exponenciální změnu (intenzita Fresnelovy evanescentní vlny) ve směru z, zatímco silový, topografický signál, který byl na počátku, před kontaktem, téměř nulový, se chová očekávaným způsobem při změnách tloušťky rezonanční dutiny.



Obr. 3. Změny optického a topografického signálu při přibližování hrotu k povrchu vzorku

3. Slabá interakce: hrot sondy – povrch vzorku

3.1. Rozptylový model

Pro vyřešení teoretických aspektů detekce optické mikroskopie v blízkém poli a zejména k interpretaci získaných obrazů bylo nezbytné objasnit chování slabé interakce mezi povrchem předmětu a špičkou sondy (tzv. apexem) submikronových rozměrů.

Abychom mohli vypočítat detekovaný signál, musíme postupně řešit Maxwellovy rovnice ve vzorku, vakuu, hrotu, vlákně, přičemž navíc musíme brát v úvahu rozmanité hraniční podmínky (obr.4), které jsou odlišné v případě malé dutiny či dielektrického hrotu.

To vše je bohužel velmi obtížný úkol, který nemůže být přesně vyřešen, vzhledem k tomu, že zkoumaný problém se vyznačuje nesymetričností:

- rozhraní má rovinnou symetrii, vlákno je válcové,
- vzorek je charakterizován svou drsností a hrot sondy je buď kulového nebo kuželového tvaru.

Z těchto důvodů jsou pro výpočet SNOM obrazů nutné aproximace.



Obr.4: Model sondy: (a) otvor pokovené mikropipety, (b) mikrokulička dielektrického hrotu

Jako ilustraci naznačeného postupu uveď me výpočet slabé interakce mezi hrotem a vzorkem pomocí rozptylového modelu. V tomto modelu se blízké pole nad vzorkem skládá ze směsice velkého počtu šířích se homogenních vln, podávajících informaci o hrubších detailech předmětu a nehomogenních nešířících se evanescentních vln, charakterizujících subvlnové detaily. Špička sondy působí jako nanokolektor, který transformuje evanescentní vlny pomocí Mieova rozptylu do šířících se vidů, které mohou být potom vedeny ke vzdálenému detektoru. Vlastní sonda je zde rozdělena na tří části: rozptylové centrum (apex), kolektorovou a vodící část. Kolektorová část pouze integruje intenzitu rozptýlenou do definovaného prostorového úhlu. Tvar a šířka apexu jsou klíčovými body pro meze rozlišovací schopnosti.

Nejjednodušší je považovat apex za malý elektricky polarizovaný systém, charakterizovaný koeficientem polarizovatelnosti α . V tomto případě generuje blízké pole o intenzitě E(x,y,z) na apexu elektrický dipól $\alpha E(x,y,z)$ a detekovaná intenzita je

$$I_{d}(x, y, z) = \frac{\omega^{4}}{96c^{3}} |\alpha|^{2} \begin{bmatrix} \left(\left| E_{x}(x, y, z) \right|^{2} + \left| E_{y}(x, y, z) \right|^{2} \right) (16 - 15\cos\delta - \cos 3\delta) \\ + \left| E_{z}(x, y, z) \right|^{2} (16 - 18\cos\delta + 2\cos 3\delta) \end{bmatrix}$$
(2)

kde δ je vrcholový úhel kužele sondy.

Pro malý dielektrický hrot je detekovaným signálem intenzita elektrického pole, ale detekce bohužel není izotropní. Dokonce i v tomto velmi jednoduchém případě vznikají v hrotu určité polarizační jevy. Tři složky E(x,y,z) pak nejsou detekovány stejným způsobem. Čím bude aperturní úhel hrotu sondy větší, tím bude detekce izotropnější:

$$\lim_{\delta \to \pi/2} I_{d}(x, y, z) = \frac{\omega^{4}}{6c^{3}} |\alpha \mathbf{E}(x, y, z)|^{2}$$
(3)

Pro dielektrické sondy, které byly vyrobeny chemickým leptáním optického vlákna, může být apex považován za malou kuličku o poloměru *R* a permitivitě prostředí ε_{tip} . V tomto případě bude koeficient polarizovatelnosti

$$\alpha = \frac{\varepsilon_{\rm tip} - 1}{\varepsilon_{\rm tip} + 2} R^3 \tag{4}$$

Tento model elektrického dipólu nanometrických rozměrů je možné použít jako první přiblížení při teoretickém výpočtu obrazů pro SNOM mikroskop a též pro určení stupně korelace experimentálních výsledků s teoretickými předpověďmi.

Teoretický výsledek modelování interakce apexu sondy s povrchem vzorku je znázorněn na obr. 5.



Obr.5. Trojrozměrný vypočtený obraz dokonale rovinného povrchu s třemi nekonečně dlouhými pásky: Pásky (1) a (3) mají výšku c = 4 nm, pásek (2) výšku c = 3 nm.
a) a = 1 nm, R = 5,5 nm, b) a = 1 nm, R = 8 nm, c) a = 1 nm, R = 10 nm,

d)
$$a = 15 \text{ nm}$$
, $R = 16 \text{ nm}$, e) $a = 30 \text{ nm}$, $R = 31 \text{ nm}$.

4. Aplikace

4. 1. Vnitřní fotoemise rozhraní kov-polovodič v blízkém poli

Znalost lokálních charakteristik v submikronové oblasti je pro polovodičovou fyziku základním požadavkem. Mikroskopie v blízkém poli je pro tuto oblast ideálním nástrojem. Např. osvětlení v blízkém poli umožnilo měřit lokální fotoproudy mezi polovodičem a polotransparentní kovovou elektrodou. Malá tloušťka této elektrody (10-50 nm) umožní lokální osvětlení rozhraní, bez zřetelné divergence svazku vyzářeného sondou, s příčným rozlišením < λ .



Obr. 6. Detekce fotoproudu na Schotkyho bariéře. Princip experimentu a struktura vzorku. Na rozdíl od topografie závisí rozlišovací schopnost na vlnové délce. Na obrázcích získaných pomocí dielektrické optické sondy je patrný defekt, jehož viditelnost závisí na použité vlnové délce.

Studie provedené na povrchu GaAs pokoveném zlatou elektrodou ve tvaru rovnoběžných proužků o šířce 5 µm prokázaly velmi lokalizované změny fotoproudu, které nekorelovaly s topografickými vadami vzorku. Tyto změny mohou být spojeny s fluktuacemi výšky Schottkyho bariéry nebo s fluktuacemi počtu rekombinací elektrondíra, způsobenými přítomností chemických nečistot. Při řádkování vzorku sondou závisí topografie elektronové emise značně na vlnové délce použitého záření.

Prezentované výsledky ukazují (obr.6) jednak topografický obraz, jednak soubor tří obrazů odpovídající třem vlnovým délkám: $\lambda = 543$ nm (He-Ne laser), 782 nm a 1,3 µm (laserové diody). Dosažené výsledky jsou ve shodě s teorií: pro vyšší vlnové délky je světelná energie slabá, elektrony mají menší energii, nemohou tedy difundovat, zůstávají v blízkosti oblasti vzniku. Naopak pro krátké vlnové délky mají elektrony větší energii, difúze elektronů z kovu a vlastní emise polovodičového materiálu vyjadřují neostrost získaného obrazu. Tento výsledek ukazuje, v oblasti dosud nedosažitelné (několik stovek nanometrů), mapu rozložení a difúze elektrických nábojů v Schottkyho bariéře.

4.2. Nanolitografie a charakteristika sond v blízkém optickém poli

Litografie v blízkém poli se dnes jeví jako konkurent magnetického záznamu, díky možnosti vysoké hustoty uchování dat. Navrhli jsme metodu záznamu bez chemického zpracování, která využívá jako fotocitlivý materiál polymer PMMA dopovaný DR1. Barvivo absorbuje modro-zelenou část spektra, což umožňuje použít zelený He-Ne laser (543 nm) o výkonu 0,5 mW. Osvětlení povrchu způsobí repolymerizaci a odstranění polymeru. Laserový svazek je směřován optickým vláknem k pokovenému hrotu, na jehož konci se nachází nanoapertura o průměru 50-100 nm, které vytváří lokální osvětlení přibližně 30 μ W/ μ m². Vjem motivu se získá díky pohybu sondy. Čtení této modifikované topografie, jejíž amplituda je v jednotkách či desítkách nanometrů, probíhá v kvazireálném čase, díky zařízení využívající tzv. střižných sil, které je integrováno do mikroskopu.



Obr. 7. Princip nanolitografického zápisu do vrstvy polymeru.

Obr.7 znázorňuje jednak jediný otvor i příklad zápisu, které byly získány pomocí pokovených sond. Dalším cílem tohoto postupu je mapovat rozložení světelné energie na konci vysílací sondy a vyjádřit je ve tvaru reliéfu. To vytváří metodu pro optickou kalibraci sond, které jsou vyrobeny pomocí tažení za tepla, a umožňuje srovnat výkonnost různých typů sond, pokovených či nepokovených a hodnotit kvalitu lokalizace světla. Litografické rozlišení, definované jako nejmenší možná vzdálenost mezi zaregistrovanými body, je < 100 nm.

4.3. Určení tloušťky dielektrické tenké vrstvy pomocí lokální fluorescence

Světlo dopadající na rozhraní podložka - vrstva pod větším úhlem než je mezní úhel ϕ_c (podložka/kapalina nebo vrstva/kapalina) vytvoří v kapalině v blízkosti rozhraní evanescentní vlnu.

Vektory elektrické a magnetické intenzity této vlny jsou fázově posunuty o 90°. Při dosažení podmínky úplného vnitřního odrazu na rozhraní se žádná vlna nemůže šířit do prostředí o indexu lomu n_3 . Elektrická složka evanescentní vlny excituje fluorofor v prostředí n_3 a fluorescence jako důsledek jejich relaxace je detekovatelná.

Kolmá složka evanescentního elektrického pole (tzv. s-polarizace) v kapalině těsně za rozhraním

$$E_{3\perp}(z) = \sqrt{\frac{2}{n_1}} \sqrt[4]{\frac{\mu_o}{\varepsilon_o}} \frac{2\gamma_1}{i\beta_3 - \gamma_1} \exp(-\beta_3 z)$$
(5)

klesá exponenciálně se vzdáleností od rozhraní, přičemž závisí na úhlu dopadu a indexu lomu prostředí podložky.

Intenzita fluorescenčního vyzařování z vrstvy dz je úměrná $|E(z)|^2 dz$. Pro rozhraní bez dielektrické vrstvy generuje celá evanescentní vlna fluorescenci. V části pokryté dielektrickou vrstvou vzniká fluorescence až za touto vrstvou. Tok fluorescence z oblasti I může být vyjádřen vztahem

$$F_{s} = \int_{0}^{\infty} \left| E_{3\perp} \left(z \right) \right|^{2} dz = \frac{1}{n_{1}} \sqrt{\frac{\mu_{o}}{\varepsilon_{o}}} \frac{4\gamma_{1}^{2}}{\beta_{3} \left(\beta_{3}^{2} + \gamma_{1}^{2}\right)}$$
(6)

Vezmeme-li za počátek bod z' na povrchu dielektrické vrstvy, bude elektrická intenzita v oblasti II

$$E'_{3\perp}(z') = \frac{2i\gamma_1\beta_2(1/n_1)^{1/2}(\mu_o/\varepsilon_0)^{1/4}}{\beta_2(\beta_3\cosh\beta_2d + \beta_2\sinh\beta_2d) + i\gamma_1(\beta_3\sinh\beta_2d + \beta_2\cosh\beta_2d)}\exp(-\beta_3z)$$
(7)

a tok fluorescence F's z této oblasti

$$F_{s}' = \int_{0}^{\infty} |E_{3\perp}'(z)|^{2} dz' =$$

$$= \frac{4\gamma_{1}^{2} \beta_{2}^{2} (\mu_{o} / \varepsilon_{o})^{1/2}}{n_{1}\beta_{3} [\beta_{2}^{2} (\beta_{3} \cosh \beta_{2} d + \beta_{2} \sinh \beta_{2} d)^{2} + \gamma_{1}^{2} (\beta_{3} \sinh \beta_{2} d + \beta_{2} \cosh \beta_{2} d)^{2}]}$$
(8)

Citlivost metody závisí na poměru F'_s/F_s , který je funkcí tloušťky *d* pro různé parametry podložky (tj. indexu lomu a úhlu dopadu).

Podobné vztahy platí i pro rovnoběžnou složku (tzv. p-polarizaci) intenzity elektrického pole evanescentní vlny.

Tok fluorescence pro nepokrytou oblast podložky v tomto případě je

$$F_{p} = \frac{4\gamma_{1}^{2}n_{1}^{2}(2n_{1}^{2}\sin^{2}\phi - n_{3}^{2})(\mu_{o} / \varepsilon_{o})^{1/2}}{\beta_{3}(n_{1}^{4}\beta_{3}^{2} + n_{3}^{4}\gamma_{1}^{2})}$$
(9)

a poměr fluorescenčních toků pro oba případy

$$\frac{F_p}{F_s} = \frac{n_1^2 (\beta_3^2 + \gamma_1^2) (2n_1^2 \sin^2 \phi - n_3^2)}{n_1^4 \beta_3^2 + n_3^4 \gamma_1^2}$$
(10)

nabývá hodnoty n_1^2/n_3^2 pro mezní úhel a $(2 - n_3^2/n_1^2)$ pro tečný dopad a je tedy vždy > 1. Z toho vyplývá, že p-polarizace dává vyšší signál, než s-polarizace.

Předložená metoda lokální fluorescence pomocí detekce evanescentních vln, vzniklých při použití úplně odraženého světla, umožňuje určit nedestruktivním způsobem tloušťky tenkých dielektrických vrstev v rozsahu 1 - 30 nm. Je možné nastavit vhodný pracovní úhel za hranicí mezního úhlu dopadu a získat tak optimální hodnotu signálu. Jestliže použijeme p-polarizaci, dostaneme vyšší citlivost než při použití s-polarizace.



Obr. 8. a) Topografie dielektrické vrstvy Mg₂F pomocí kombinovaného SFM-SNOM mikroskopu
b) Obraz zeslabené lokální fluorescence blízkého pole - pokles signálu v závislosti na tloušťce vrstvy (tloušťka 11 μm)

5. Závěry a perspektivy

Mikroskopie v blízkém poli dosáhla své zralosti, zejména díky STM a SFM, které jsou již široce komercializovány. Průnik těchto přístrojů do tak rozmanitých oblastí, jako je studium povrchů, polovodičů, organické chemie, elektrochemie, atd. ukazuje jejich skvělý podíl jak na základním výzkumu, tak i v technologickém aplikačním výzkumu.

Optická mikroskopie v blízkém poli by měla pokrýt oblast klasické optické mikroskopie, ale s daleko vyšší rozlišovací schopností. SNOM by mohla mít nejvíce společného s SFM, ať již z hlediska základního nebo z hlediska aplikací. Její současná relativně malá rozlišovací schopnost by mohla být kompenzována její kapacitou dodávat informace od jednotlivých vlnových délek. Úsilí věnované optickým metodám detekce by tedy mělo být směrováno do komplementárních oblastí (využívajících změn vlnové délky a stavu polarizace), kde mohou přinést ostatním mikroskopiím další nové informace a kde si mohou najít svou úspěšnou oblast využití.

Nanotechnologická, nebo též druhá křemíková revoluce již začala a dnes existuje řada komerčních výrobků, které obsahují mikrostroje, od hraček po důležitá zařízení pro bezpečnost automobilů, či letadel. Aby bylo možné plně realizovat potenciál této revoluce, je třeba překonat ještě mnohé vědecké překážky. V 19. století vyžadovala realizace tradičních makrostrojů hluboké pochopení mikrosvěta. Podobně dnes, k efektivnímu návrhu, stavbě a činnosti mikrostrojů, musíme mít hluboké znalosti o materiálech a vlastnostech povrchů z nanometrického hlediska. Nanotechnologie a nanovědy budou klíčovým prvkem k dosažení vize mikrostrojů a mikrosystémů. Bude to nanotechnologie, která povede k novým funkcím, lepší výkonnosti, vyšší spolehlivosti v mikrostrojích i mikrosystémech.

Praktické výsledky výzkumu v nanotechnologiích začínají být vidět. Miniaturní systémy pro dávkování léků, vývoj tranzistorů, které spotřebovávají méně energie, a mohou tak milionkrát zvýšit výkonnost počítačů, miniaturní lékařské sondy zanedbatelných rozměrů, které nemohou poškodit kůži, jsou třemi příklady praktického použití nanotechnologie.

Nanotechnologie nejsou ale omezeny jen na miniaturní nástroje a výrobky. Mohou být potencionálně použity pro výrobu větších strojů se stále vyšší účinností, se součástkami, které budou pevnější, bezpečnější a budou mít mnohem vyšší životnost.

Další příklady nanotechnologického výzkumu zahrnují geneticky modifikované zemědělské produkty, biomolekulární počítače, výzkum a výrobu tenkých vrstev, biomedicinské podpory lidí s oslabeným zdravím či úrazy, výzkum materiálů pro otěruvzdorné filmy, výroba ultralehkých struktur pro snížení nákladů na kosmický výzkum, nanolitografie, nanoelektronika, biologické samoorganizující se materiály.

Iniciativa v této oblasti se musí zaměřit na základní výzkum nových jevů, procesů a nástrojů, konstrukci nanostrukturovaných zařízení, materiály a systémy, které jsou dnes ještě velmi riskantní, které však budou mít dopad do všech oblastí života, i na výchovu a vzdělávání budoucích odborníků v nanoprůmyslu a transfer technologií.

K tomu bude nezbytné, aby s rozvojem vědy se rozvíjela i inženýrská pedagogika, aby došlo ke spojení disciplin, které se budou zabývat studiem nanostruktur, tj. fyziky, chemie, biologie, matematiky, informatiky a inženýrství. Tyto discipliny musí být současně připraveny efektivně a vstřícně k nanostrukturám přistupovat. To vše nabízí bezprecedentní příležitost k revitalizaci vztahů mezi těmito disciplinami, zejména ve výukovém procesu na technických univerzitách. Dynamika interdisciplinárního přístupu může být také základem nových, dnes ještě zcela neznámých disciplin. Tento přístup bude vyžadovat změny jednak v infrastruktuře lidských zdrojů na univerzitách, či stylu práce ve výuce i laboratořích, jednak zcela nové postoje dnešních průmyslových kádrů k celoživotnímu vzdělávání v oblasti nanotechnologií.

Abstract

Nanotechnology and Optical Nanometrology

Nanoscience - Nanoscale Science and Technology - is becoming the accepted name for a vast and diffuse field - at the interface between physics, chemistry and biology - where an important part of future science and technology may develop. It is concerned with materials and systems whose structures and components exhibit novel and significantly improved physical, chemical and biological properties, phenomena and processes because of their small nanoscale size. New behavior at the nanoscale is not necessary predictable from the observed at large size scales. Important changes in comportment are caused not by order of magnitude size reduction, but also by new phenomena such as size confinement, predominance of interfacial phenomena, quantum mechanics and Coulomb blockade. It is notable that all relevant phenomena at nanoscale are caused by the tiny size of the organized structure as compared to molecular scale, and by the interactions at their predominant and complex interface. Fortunately, we have now devices available to allow us to work directly with small features, i.e. atoms and molecules and to measure their characteristics: there are Scanning Probe Microscopes as the Scanning Tunneling Microscope (STM), Atomic Force Microscope (AFM) and Scanning Near Field Optical Microscope (SNOM).

What is the reason for developing optical near field microscopy? SNOM are based on the exploitation of the peculiar properties of evanescent waves. Evanescent waves are classically generated by total internal reflection at the boundary between two media whose refractive indexes are different. Another way to create such waves is through the interaction of light with extremely fine material structures. Evanescent waves obey Maxwell's equations and consequently can diffract, reflect, and interfere, leading to confined nonradiate diffraction or interference pattern. Because evanescent waves vanish exponentially over nanometer-sized distances, they cannot be used for transferring optical information but have to be directly detected or converted into propagating waves by optical tunneling. The result is a mixture of nonradiating evanescent fields with a radiating ones and contains some details, which the classical optical microscope can never reach.

Therefore, SNOM is a complementary instrument able to break the diffraction barrier and to lead to the resolution never attained with usual optical tools but worse than STM and AFM can suggest. The second potentiality offered by near field optics is the ease of changing the wavelength. The third one it is also very simple toggling from one polarization to another. If the capacity of changing the wavelength open the door to the local spectroscopy and fluorescence, switching polarization can offer a new way in storage data techniques. Another application of near field microscopy is simply the study of near field behavior. The performance of evanescent waves is not well known because, in essence, they cannot be detected. A consequence of the depending in our knowledge in near field microscopy is near field optics or nonradiative optics. It will be soon a new opportunity in integrated optics, since using of non-propagating waves allows one to circumvent the conditions of propagation which impose structure dimensions larger than half a wavelength.

Furthermore, the microscope can operate as a non-contact, nondestructive device to measure and handle the sample surface operations in an ambient temperature and pressure, respectively. Besides, it can carry on with transparent and opaque samples without necessity of metalization of their surfaces.

Some of SNOM applications that manifest the lateral superresolution (< $\lambda/2$) achieved at the Laboratory of optical nanometrology, Physics Department, Faculty of Electrical Engineering and Computer Science, Brno University of Technology, with the microscope running in the transmission and/or reflection mode, are presented.