

Laboratorinis darbas

**Nanoobjektų tyrimas atomo jėgos  
mikroskopu**

2008  
Vilnius

# Nanoobjektų tyrimas atomo jėgos mikroskopu

## 1. Darbo tikslas

Nustatyti mezo-tetra(n-sulfonatofenil)porfirino (TPPS<sub>n</sub>) molekulių su skirtingu SO<sub>3</sub><sup>-</sup> grupių skaičiumi formuojamų savitvarkių nanodarinių – J-agregatų struktūrą. Nustatyti šių agregatų topografijos skirtumus ant įvairių paviršių.

## 2. Darbo uždaviniai

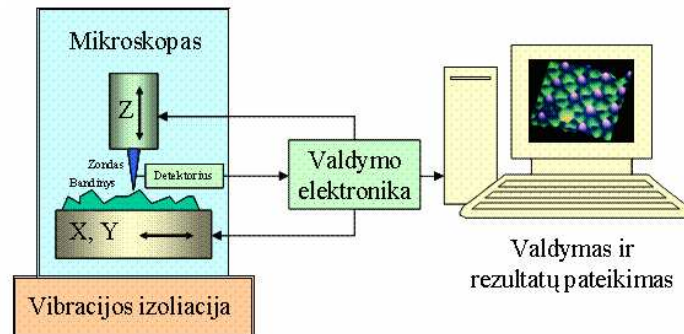
1. Išsiaiškinti AJM, jo veikimo principą ir išmokti juo atlikti nanoobjektų tyrimus.
2. Išmatuoti iš TPPS<sub>4</sub> molekulių sudarytų agregatų topografiją ant įvairių paviršių (stiklo, silicio, žėručio, aukso).
3. Išmatuoti iš TPPS<sub>n</sub> molekulių sudarytų agregatų paskleistų ant žėručio paviršiaus topografijos vaizdus.
4. Atlikti jėgos nanolitografiją.
5. Išmokti apdoroti skenuojančio zondo mikroskopais gautus rezultatus, susipažinti su pasitaikančiais artefaktais.

## 3. Teorinė dalis

### **Skenuojančiojo zondo mikroskopai**

Visų skenuojančių mikroskopų veikimo principas – paviršiaus skenavimas plonu zonu, kuris tam tikru būdu (priklausomai nuo mikroskopo tipo) sąveikauja su paviršiumi. Yra trys pagrindinės skenuojančių mikroskopų rūšys: tuneliniai (STM *angl.* – *scanning tunnelling microscope*), optiniai artimojo lauko (SNOM *angl.* *Scanning near optical field microscope*) ir Atomo jėgos mikroskopai (AFM *angl.* *atomic force microscope*). Skenuojantis tunelinis

mikroskopas buvo sukurtas 1981 m. (G. Binning, H. Rohrer, C. Gerber ir Weibel iš IBM), G. Binning ir H. Rohrer 1986 m. už STM sukūrimą gavo Nobelio premiją. Atomo jėgos mikroskopas sukurtas 1986 m. (G. Binning, C. Quate ir C. Gerber iš IBM bendradarbiaujant su Stanfordo universitetu), o skenuojantis optinis artimojo lauko mikroskopas – 1992 – 1994 m. (Betzig ir Pohl). Reali atominė skyra su STM ir AJM pasiekta apie 1995 m.

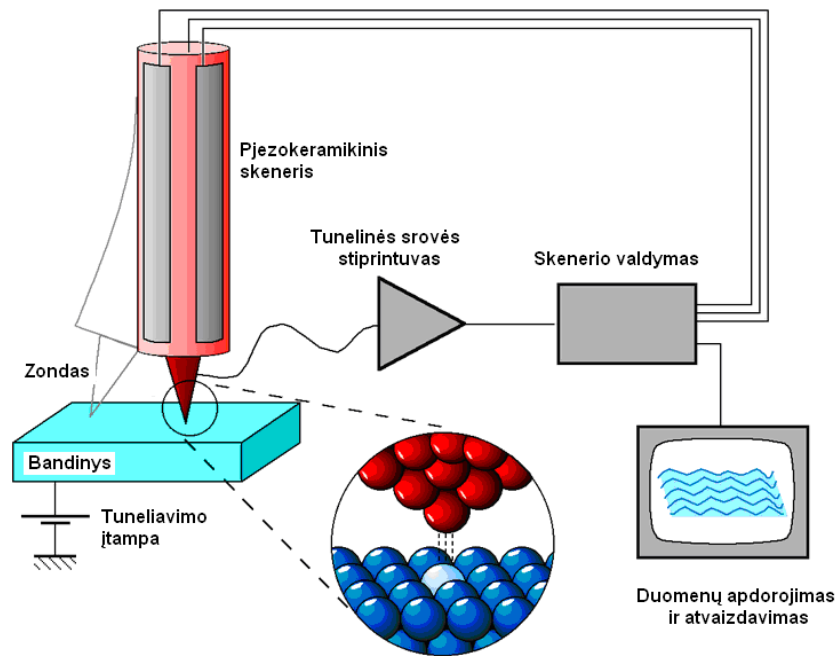


1 pav. Skenuojančio zondo mikroskopo schema

Bendra skenuojančio zondo mikroskopo schema pateikta 1 pav. Bandinys pjezomechanika yra judinamas x ir y kryptimis horizontalioje plokštumoje taip, kad mikroskopo zondas po eilutę nuskenuotų tiriamą bandinio sritį. Mikroskopo zondas sąveikauja su bandiniu (sąveikos tipas priklauso nuo mikroskopo tipo). Valdymo elektronika pagal iš detektoriaus gaunamą signalą valdo zondo z ašies postūmį (taip pat pjezomechanika), tokiu būdu palaikomas grįžtamasis ryšys. Pagal detektoriaus signalą atstumas tarp zondo ir paviršiaus keičiamas taip, kad zondas sektų bandinio paviršių. Kompiuteriu apdorotas signalas paverčiamas bandinio topografiniu ar kitų savybių vaizdu. Galimas ir darbo režimas be grįžtamojo ryšio tarp detektoriaus signalo ir zondo z postūmio mechanizmo. Tokiu atveju detektoriaus signalo priklausomybė nuo x ir y ir yra matuojamas dydis (topografija ar kita savybė). Šiuo atveju mažiau triukšmų ir vėlinimo gaunama iš valdymo elektronikos, bet dažniausiai zondas su paviršiumi sąveikauja labai mažu atstumu (iki keleto Å), todėl esant didesniems paviršiaus nelygumams šis būdas netinka.

Atliekant matavimus šio tipo mikroskopais atstumas tarp zondo ir paviršiaus paprastai būna nuo kelių iki keliasdešimt nanometrų, todėl net ir labai silpnos vibracijos trukdo atlikti matavimus, gadina mikroskopu gaunamų vaizdų kokybę. Dėl šios priežasties visiems skenuojančio zondo mikroskopams būtina gera vibracijos izoliacija. Dažniausiai tokie mikroskopai yra statomi ant stalų turinčių pneumatinę vibracijos izoliaciją.

**Skenuojantis tunelinės srovės mikroskopas.** Pirmasis skenuojančio zondo mikroskopas - skenuojantis tunelinis mikroskopas (STM) buvo sukurtas 1981 m. Jį sukūrė Gerd Binnig ir Heinrich Rohrer, kurie 1986 m. už šį išradimą gavo Nobelio premiją. STM buvo pirmasis mikroskopas, kuriuo buvo galima gauti erdvinus paviršiaus vaizdus, o skiriamoji geba buvo didesnė nei 1 nm. Principinė STM schema pavaizduota 2 pav.



2 pav. Principinė STM schema

Skenuojantis tunelinis mikroskopas naudoja nusmailintą laidžią elektros srovei adatą. Sudarant potencialų skirtumą tarp adatos ir paviršiaus bei

priartinus adatą maždaug  $10 \text{ \AA}$  atstumu nuo paviršiaus, per adatą pradeda tekėti elektros srovė, nes elektronai tuneliuoja iš adatos į paviršių ar atvirkščiai.

Šios srovės stipris eksponentiškai priklauso nuo atstumo tarp zondo ir paviršiaus:

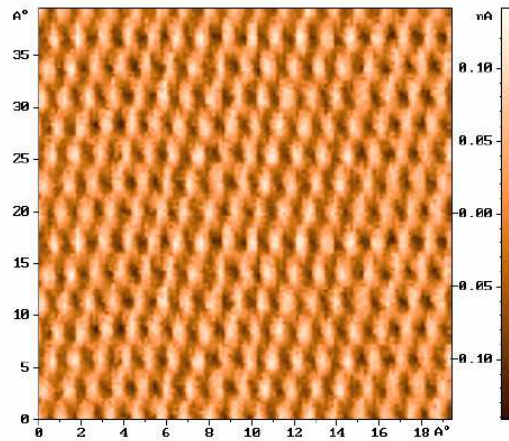
$$I = a \cdot V \cdot e^{-b \cdot \theta^2 \cdot d} \quad (1)$$

čia  $a$ ,  $b$  – konstantos,  $V$  – potencialų skirtumas,  $d$  – atstumas tarp adatos ir paviršiaus,

$\theta$  – barjero aukštis.

Iš šios formulės matosi, kad tunelinė srovė eksponentiškai priklauso nuo atstumo tarp adatos ir bandinio. Taigi didžiausia srovė teka per arčiausiai bandinio esantį adatos atomą – taigi bandinys yra zonduojamas atominė skyra.

Skenuojančiu tuneliniu mikroskopu nuskenotas grafito paviršiaus vaizdas pateiktas 3 pav.

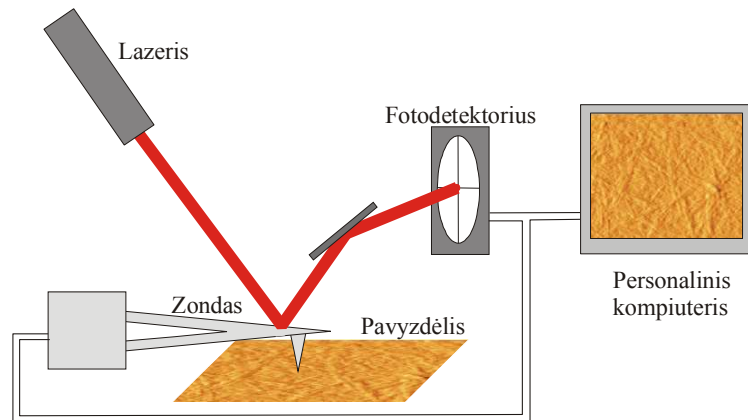


3 pav. STM gautas grafito paviršiaus vaizdas

Skenuojančio tunelinio mikroskopo zondai – tai smailios, elektros srovei laidžios vielės (dažniausiai naudojamos volframo bei platinos/iridžio vielės).

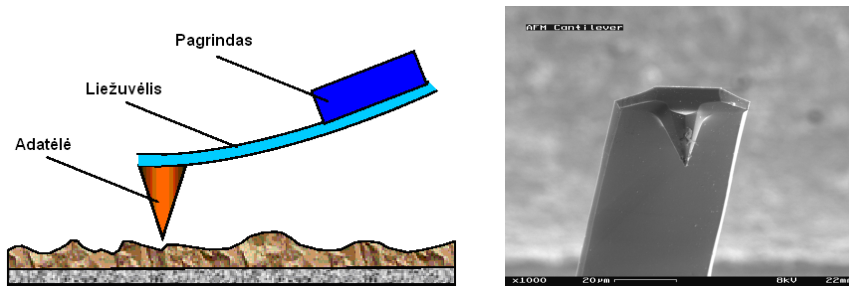
STM galima tirti laidininkų ir puslaidininkų paviršius, bet negalima tirti nelaidžių elektros srovei medžiagų. Dar viena problema yra tai, kad daugelis medžiagų atliekant STM matavimus ore oksiduojasi. Šios problemos nekyla matuojant vakuuminiais STM.

**Atomo jėgos mikroskopas.** Atomo jėgos mikroskopas (4 pav.) buvo sukurtas 1986 m. bendradarbiaujant IBM ir Stanfordo universitetui. Jį sukūrė Gerd Binnig, Calvin Quate, ir Christoph Gerber. Mokslininkai panaudojo zondą tirti izoliatoriaus paviršiui. Zondą sudarė ant zondo platformos pritvirtintas lankstus liežuvėlis, kurio gale pritvirtinta adata. Adata buvo artinama prie paviršiaus, dėl stūmos jėgų liežuvėlis, prie kurio ji pritvirtinta, atsilenkdavo. Jo atsilenkimas buvo matuojamas matuojant tunelinę srovę tarp metalizuoto liežuvėlio paviršiaus ir STM adatėlės. Vėliau liežuvėlio atsilenkimui matuoti pradėti naudoti optiniai metodai.



4 pav. principinė AJM schema

Šiuolaikiniuose Atomo jėgos mikroskopuose (AJM) paviršiui skenuoti naudojami zondai su smailiomis adatomis, kurių ilgis keletas mikrometrų, smaigalio spindulys  $<10$  nm. Ši adatėlė yra plono 100–200 nm ilgio liežuvėlio gale (5 pav.)

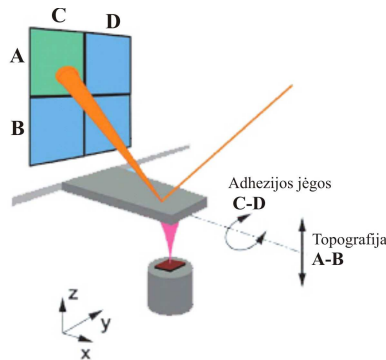


5 pav. AJM zondo schema (kairėje) ir AJM zondo vaizdas gautas elektroniniu mikroskopu (dešinėje)

Adatėlę priartinus kelių ar kelių šimtų angstromų atstumu prie paviršiaus tarp jos ir paviršiaus atsiranda sąveika. Sąveiką tarp paviršiaus ir adatėlės atomų nusako Lennard-Jones potencialas kuris aprašomas tokia lygtimi (grafikas pateiktas 7 pav.):

$$w(r) = -\frac{A}{r^6} + \frac{B}{r^{12}} \quad (2)$$

A ir B – koeficientai atitinkamai lygūs  $10^{-77} \text{ m}^6$  ir  $10^{-134} \text{ m}^{12}$ ,  $r$  – atstumas tarp atomų. Šioje formulėje pirmasis narys nusako Van der Waals'o sąveikos jėgas antrasis nusako artiveikes stūmos jėgas. Dėl šios sąveikos išlenkiamas liežuvėlis. Liežuvėlio išlinkimas dažniausiai matuojamas optiniais metodais (6 pav.), nors kartais naudojami ir kiti būdai.



6 pav. AJM zondo atsilenkimo detektavimas naudojant lazerį bei kvadrapolinį detektorių

Matuojant optiniais metodais į liežuvėlį nukreipiamas lazerio (naudojami diodiniai lazeriai) spindulys, kuris atsispindėjęs nuo plokštelės patenka į kvadrapolinį detektorių (detektorius padalintas į keturias dalis). Kai krintančios šviesos intensyvumas visose dalyse vienodas detektoriaus išėjimo srovė lygi nuliui. Liežuvėlio atsilenkimas apskaičiuojamas pagal šviesos intensyvumų sektoriuose skirtumus, ir pagal tai kompiuteris apskaičiuoja zondo išlinkimą. Topografiją (zondo atsilenkimą aukštyr/žemyn) atspindi A-B signalas, adhezijos jėgas (zondo išlinkimą į kairę/dešinę) atspindi signalas C-D.

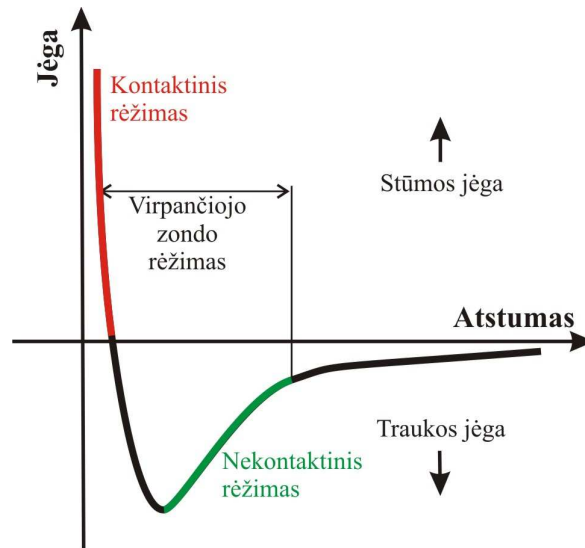
Priklausomybę tarp zondo atsilenkimo  $d$  ir jėgos veikiančios zondą nusako Huko dėsnis:

$$F = -k \times d \quad (3)$$

Šiuo metu yra gaminami zondai, kurių tamprumo modulis  $k$  yra mažiau nei 1 N/m. Kadangi galima išmatuoti zondo atsilenkimą mažesnę nei 1 Å, tai išmatuoti jėgas silpnesnes nei 0,1 nN.

Yra keletas AJM veikos režimų: kontaktinis, nekontaktinis bei virpančio zondo (*angl. tapping mode*).

**Kontaktinis AJM režimas.** Atliekant matavimus kontaktiniu režimu, atstumas tarp adatėlės ir paviršiaus parenkamas toks, kad tarpatominės jėgos stumtų adatą (7 pav.).



7 pav. Sąveikos jėgos tarp bandinio paviršiaus ir adatėlės priklausomybė nuo atstumo.

Yra du kontaktinio režimo būdai: pastovios jėgos ( $F=\text{konst.}$ ) ir pastovaus aukščio ( $Z=\text{konst.}$ ). Matuojant pastovaus aukščio režimu topografijos duomenys gaunami pagal liežuvėlio atsilenkimą. Skenuojant paviršių zondas stumdomas tik  $x$  ir  $y$  kryptimis, o  $z$  koordinatė išlieka pastovi, taigi skenerio aukštis išlaikomas pastovus. Matuojant pastovios jėgos režimu stengiamasi, kad liežuvėlio atsilenkimas, o tuo pačiu ir jėga, veikianti adatėlę, būtų pastovi. Liežuvėlio atsilenkimas yra naudojamas grįžtamajam ryšiui, kuris keičia skenerio aukštį taip, kad adatėlės atsilenkimas būtų pastovus.

Pastovios jėgos režimas yra naudojamas dažniau, tačiau dirbant šiuo režimu skanavimo greitis mažesnis (jį riboja grįžtamojo ryšio greitis). Pastovaus



aukščio režimas tinkamas tik gana plokštiems paviršiams skenuoti, tačiau jo skenavimo greitis yra didesnis.

Matuojant kontaktiniu režimu jėgos, veikiančios bandinį, būna apie kelis nN. Kai paviršius yra minkštas, adatėlė jį spausdama gali keisti jo formą, todėl minkštų bandinių topografijos matavimams geriau tinka nekontaktinis arba virpančiojo zondo režimai.

**Nekontaktinis AJM režimas.** Matuojant nekontaktiniu režimu atstumas tarp adatos ir paviršiaus paprastai būna kelios dešimtys ar keli šimtai angstromų. Tarp adatos ir paviršiaus veikia traukos jėga (7 pav.). Jos kilmė toliasiškės Van der Waalso jėgos. Šiuo atveju supaprastintai sąveikos potencialo priklausomybė :

$$w(r) = -\frac{HR}{6r^6} \quad (4)$$

čia  $H$  – Hamakerio konstanta,  $R$  – adatėlės smaigalio spindulys,  $r$  – atstumas tarp paviršiaus ir adatėlės.

Jėga, veikianti bandinį, matuojant nekontaktiniu režimu yra labai silpna – apie  $10^{-12}$  N. Tai privalumas tiriant „minkštus“ bandinius. Kad būtų lengviau registruoti jos pokyčius, zondas virpinamas dažniu artimu jo rezonansiniam dažniui (paprastai šis dažnis priklauso intervalui nuo 100 iki 400 kHz), virpesių amplitudė kelios dešimtys ar šimtai angstromų. Topografija matuojama taip pat kaip ir kontaktiniu pastovios jėgos režimu, tik grįžtamajam ryšiui naudojami rezonansinio dažnio ir amplitudės pokyčiai.

Adatėlės virpesius aprašo antros eilės diferencialinė lygtis:

$$mz'' + kz + \frac{m\omega_0}{Q} z' = F_{ts} + F_0 \cos(\omega t) \quad (5)$$

čia  $F_0$ ,  $\omega$  – moduluojančios jėgos amplitudė ir kampinis greitis,  $Q$ ,  $\omega_0$  ir  $k$  – kokybės faktorius, kampinis rezonanso dažnis ir zondo tamprumo konstanta,  $F_{ts}$  – jėgos veikiančios tarp adatėlės ir paviršiaus. Artinant zondą prie paviršiaus atsiradusi sąveika tarp adatėlės ir paviršiaus keičia zondo rezonansinį dažnį. Rezonansinio dažnio pokytį nusako lygtis:

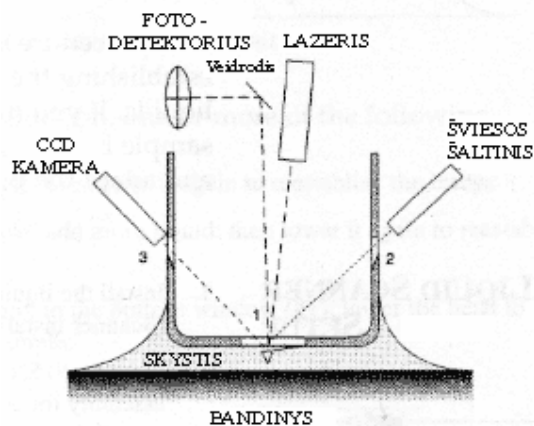
$$\omega_0' = \omega_0 \sqrt{1 - \frac{1}{k} \frac{\partial F}{\partial z}} \quad (6)$$

Čia  $\frac{\partial F}{\partial z}$  – jėgos, veikiančios tarp adatėlės ir bandinio, gradientas,  $k$  – zondo elastingumo modulis,  $\omega_0$  – laisvos adatėlės rezonansinis dažnis.

Šis zondo rezonansinio dažnio kitimas (adatėlei artėjant arba tolstant nuo paviršiaus) yra naudojamas grįžtamajam ryšiui palaikyti ir gauti informacijai apie bandinio topografiją.

**Virpančiojo zondo AJM režimas.** Virpančiojo zondo režimas yra panašus į nekontaktinį režimą, tik čia zondas priartinamas prie paviršiaus tiek, kad jis „stuksentų“ per paviršių.

**Režimų palyginimas.** Didžiausia skiriamoji geba gaunama matuojant kontaktiniu režimu. Šiuo režimu galima atlikti matavimus skystyje, tačiau paviršių veikiančios jėgos yra didžiausios, atsiranda horizontaliosios adhezijos jėgos. Matuojant nekontaktiniu režimu paviršių veikiančios jėgos yra mažiausios, tačiau ir skiriamoji geba mažesnė. Šiuo režimu negalima atlikti matavimų skystyje. Virpančiojo zondo režimas skiriamąją gebą mažai nusileidžia kontaktiniam režimui, be to jame visiškai pašalintos horizontaliosios adhezijos jėgos, galima atlikti matavimus skystyje.

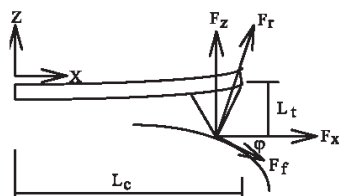


8 pav. Skanerio pritaikyto matavimams skystyje principinė schema

Atomo jėgos mikroskopu galima atlikti matavimus vakuume, ore bei skystyje. Matuojant skystyje, naudojamas specialus skysčiui pritaikytas skeneris (8 pav.). Skenavimas skystyje taikomas korozijos, elektrocheminiams, biologiniams tyrimams. Tiriant bioobjektus (ląsteles, baltymus ir t.t.) labai svarbu išsaugoti juos nepakitusius. Gyvame organizme jie būna skystoje terpėje, tad atliekant matavimus skystyje galima sudaryti panašias sąlygas. Sąveikos jėga tarp paviršiaus (padėkliuko) ir tiriamo objekto gali keisti minkštų objektų erdvinę struktūrą. Skystyje ši jėga sumažėja, taigi, sumažinama sąveikos jėgos tarp bandinio ir paviršiaus.

**Kiti SZM tipai.** Atomo jėgos mikroskopu galima gauti informacijos ne tik apie medžiagos paviršiaus topografiją, bet ir adheziją (horizontaliųjų adhezijos jėgų mikroskopija), magnetines (magnetinės jėgos mikroskopija) elektrostatines (elektrostatinės jėgos mikroskopija), šilumines savybes (termo mikroskopija).

**Horizontaliųjų adhezijos jėgų mikroskopija (HAJM)**(*angl.*Lateral force microscopy).



9 pav. Zondo ir jį veikiančių jėgų schema

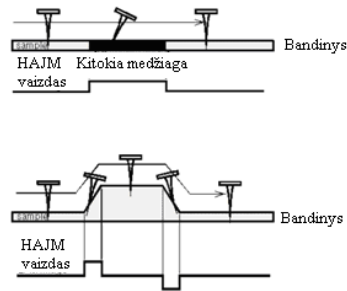
Kontaktiniu režimu skenuojant zondų paviršiu, kuris su horizontalia plokštuma (x ašimi) sudaro kampą  $\varphi$  adatėlę veikia trinties (adhezijos)  $F_f$  ir stūmos  $F_r$  jėgos (9 pav.).

$$F_f = \mu F_r \quad (7)$$

kur  $\mu$  trinties koeficientas.

Jėgos veikiančios adatėlę x ir z ašių kryptimis išlenkia liežuvelį vertikalia kryptimi (dėl topografijos) bei kryptimi lygiagrečiai zondo judėjimo kryptiai (adhezijos jėgos).

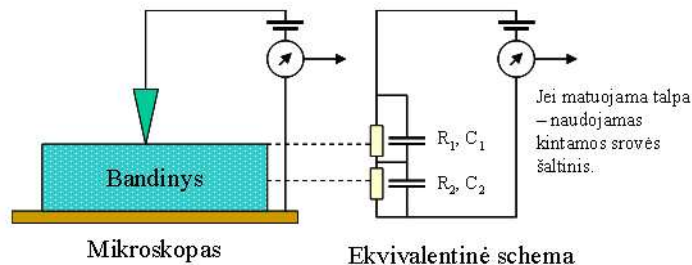
Matuojant liežuvėlio išlinkimą (zondo išlinkimą į kairę/dešinę žr.6 pav. ) atsirandantį dėl adhezijos jėgų galima rasti ribas tarp skirtingų medžiagų (jei jų trinties koeficientai yra skirtingi), kai topografijos pokyčių nėra ar jie labai maži (šį metodą 1991 m. pasiūlė H. A. Mizes). Tačiau HAJM nuskenuotame vaizde šiek tiek atsispindi ir topografija (10 pav.).



10 pav. HAJM signalas A esant skirtingoms paviršiaus savybėms (A) bei dėl paviršiaus topografijos.

Norint sumažinti topografijos įtaką vaizdas skenuojamas du kartus skirtingomis kryptimis. HAJM gali būti naudojama tiriant substrato, padengto labai plonu sluoksniu, padengimo tolygumą (pvz. kietuosiuose diskuose).

**Laidumo arba talpos mikroskopijos** pagalba, kurios plačiai taikomos elektronikos pramonėje (11 pav.) gaunamas bandinio varžos ir talpos vaizdas.

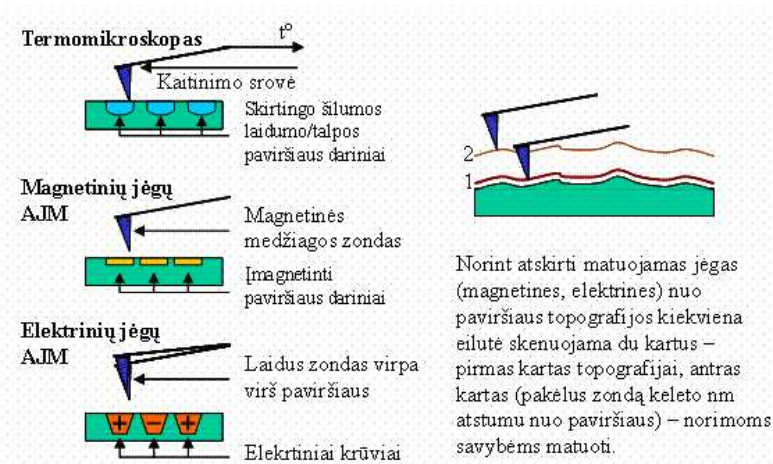


11 pav. Skenuojantis laidumo arba talpos mikroskopas

Tarp AJM bandinio ir zondo prijungiamas srovės šaltinis (matuojant talpą – kintamos srovės šaltinis). Gaunamas srovės stiprio pasiskirstymas bandinio paviršiuje. Grandinės varžą ir talpą sudaro kontaktinė (zondo ir bandinio kontakto vietoje) varža ir talpa ir bandinio tūrinė varža ir talpa. Papildomu matematinio apdorojimu galima gauti detalų bandinio paviršinės varžos ir talpos vaizdą. Šie duomenys gali būti panaudoti puslaidininkio priemaišų

koncentracijos pasiskirstymui matuoti (nuo priemaišų koncentracijos priklauso bandinio varža), dielektrinės plėvelės storiui ant laidaus paviršiaus matuoti (talpa priklauso nuo plėvelės storio), defektų dielektrinėje dangoje paieškai ir kt. Kiekviename bandinio taške keičiant bandinio – zondo įtampą galima išmatuoti voltamperinę charakteristiką.

**Magnetinių jėgų mikroskopas** turi zondą iš magnetinės medžiagos. Skenuojama virš paviršiaus, kad zondas mechaniškai nesąveikautų su bandiniu. Elektrinių jėgų mikroskopo zondas laidus; virpinant laidų zondą virš elektrinio krūvio, zonde indukuojamos elektrinės srovės. Srovės gęsta zonde, tad zondo svyravimų nuostoliai padidėja. Registruojant zondo virpėjimo fazę ir amplitudę nustatomas paviršinių krūvių pasiskirstymas bandinyje. Matuojant šiais metodais zondas turi sekėti paviršių tam tikru pastoviu atstumu, todėl dažniausiai kiekviena vaizdo eilutė skenuojama du kartus – pirmą kartą zondas kontaktiniu režimu išmatuoja paviršiaus topografiją, tada zondas pakeliamas į tam tikrą atstumą nuo paviršiaus ir išlaikant šį atstumą išmatuojamas magnetinių arba elektrinių jėgų vaizdas (12 pav.). Magnetinių ir elektrinių jėgų mikroskopijos vaizdai pateikti 15 pav.

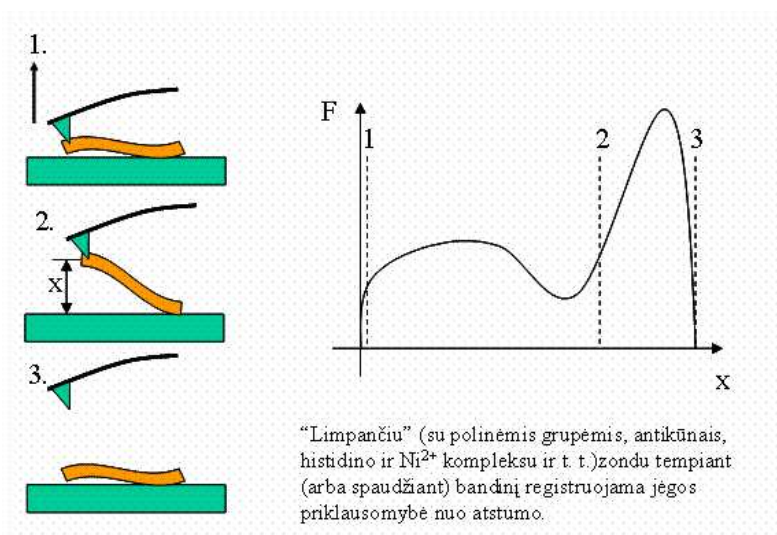


12 pav. Specialieji Skenuojančiojo zondo mikroskopo režimai

**Skenuojanti terminė mikroskopija** yra kontaktinės Atomo jėgos mikroskopijos rūšis, kuria galima matuoti paviršiaus temperatūrinės savybės dviem režimais: temperatūrinio laidumo kontrasto arba temperatūrinio kontrasto

(vietoje adatėlės naudojamas plonas sulenktas laidelis, kuriuo teka elektros srovė). Temperatūrinio laidumo kontrasto vaizdas gaunamas skenuojant paviršių „pakaitinta“ adata. Per adatėlę tekant srovei ji įkaista ir jos įkaitimas priklauso nuo per adatėlę tekančios srovės ir aplinkos ar medžiagos su kuria ji kontaktuoja temperatūros ir šiluminio laidumo. Jeigu aplinkos ir tiriamos medžiagos temperatūra nekinta ir per laidelį tekanti elektros srovė palaiko pastovią temperatūrą, tai per jį tekančios srovės stipris yra proporcingas medžiagos su kuriuo kontaktuoja įkaitęs laidelis šiluminiam laidumui. Kuo didesnis tiriamos medžiagos šiluminis laidumas, tuo didesnė srovė turi tekėti pakaitinta adata, kad būtų išlaikyta nepakitusi jos temperatūra. Taip pagal šios srovės stiprį randamas medžiagos šiluminis laidumas. Jeigu mes skenuotume tiriamos medžiagos paviršių, tai tose vietose, kur medžiagos paviršiaus šiluminis laidumas yra didesnis per „pakaitintą adatą“ tekėtų didesnė srovė, nurodydama kitą šiluminio laidumo vertę, o atidėdami kiekvieno skenuojamo taško šiluminės vertės dydį ir atvaizdavę jį trimatėje erdvėje gautume šiluminio laidumo vertės topografinį vaizdą (pav. trimatis bet kokio paviršiaus vaizdas, kur z ašyje atidėta temperatūra o xy plokštumoje koordinatė.)

Kai kurių bandinių savybėms iširti taikomas **jėgos – atstumo** priklausomybės matavimo metodas (13 pav.).



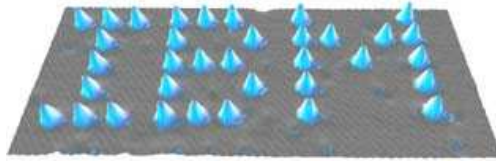
13 pav. Jėgos –atstumo priklausomybės matavimas

Chemiškai selektyviu zondų darinio galas traukiamas nuo paviršiaus. Pavyzdžiui, jei ant paviršiaus guli sudėtingi dariniai (DNR, baltymai, polimerai ir t. t.) jėgos –atstumo priklausomybėje matomos sritys, kuriose atskiros darinio dalys atsoka nuo paviršiaus, galima įvertinti bandinio mechanines savybes, struktūrą, silpnų (pavyzdžiui vandenilinių) ryšių suardymo jėgas. Šis metodas yra taikomas tiriant biomolekulių afiniškumą, baltymo domenų sąveiką, komplementarių DNR grandinių sąveikas.

### **Nanolitografija**

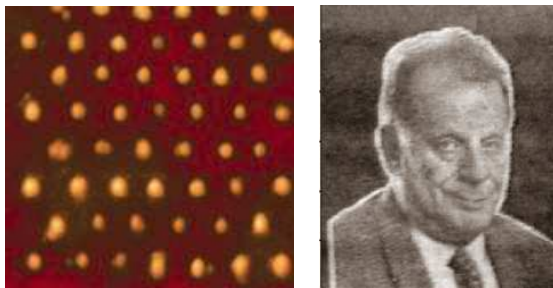
Skenuojančio zondo mikroskopai taikomi ne tik paviršiaus analizei, bet ir modifikavimui. SZM nanolitografiją galima suskirstyti į: STM litografija, AJM anodinė oksidacija, AJM jėgos litografija, kitos specifinės litografijos rūšys (skenuojančio artimo lauko ir kt.).

**STM nanolitografijai** gali būti taikoma keliais būdais. Vienas iš būdų – adatėlę priartinti labai arti paviršiaus ir leisti tarp adatėlės ir paviršiaus tekėti didelei srovei. Dėl to paviršius po adatėle labai įkaista, gali išsilydyti arba net būti išgarinamas. Tokiu būdu galima modifikuoti paviršių. Kitas būdas yra mažų darinių, molekulių ar net pavienių atomų stumdymas ant bandinio paviršiaus ir iš jų formuojant norimas struktūras. 1990 m. D. M. Eigler and E. K. Schweizer (mokslininkai iš IBM kompanijos) naudodami skenuojantį tunelinį mikroskopą, suformavo IBM logotipą iš ksenono atomų ant nikelio substrato (14 pav.). Buvo pasirinktas nikelis, nes jo sąveika su ksenonu pakankama išlaikyti ksenono atomus vietoje (didesnė už šiluminę ksenono atomų energiją kambario temperatūroje), bet pakankamai silpna ir leidžia juos stumdyti pasinaudojant STM adata. Adata priartinus prie ksenono atomo, tuneliuojanti srovė padidėja ir atsiranda trauka tarp ksenono atomo ir adatos. Judinant adatą paskui ją paviršiumi slenka ir ksenono atomas. Atitolinus adatą sumažėja tunelinė srovė ir ksenono atomas paliekamas naujoje vietoje ant nikelio paviršiaus.



14 pav. IBM logotipas ant nikelio sudarytas iš ksenono atomų

**AJM anodinė oksidacija** pakeičia ne tik bandinio topografiją bei ir bandinio chemines bei elektrines savybes. Pavyzdžiui prie laidaus AJM zondo prijungus įtampą ir jį priartinus prie laidaus bandinio paviršiaus gali pradėti vykti elektrocheminė reakcija, kurios metu bandinio paviršius yra oksiduojamas ir jame suformuojamos oksido „salelės“. Oksido srities dydis ir gylis priklauso nuo laiko, kurį adatėlė buvo virš tam tikro bandinio taško bei nuo to kaip arti buvo priartinta adatėlė. Šiuo metodu galima suformuoti 8 – 10nm diametro oksido sritis. Pritaikius šį metodą informacijos užrašymui, 1 cm<sup>2</sup> būtų galima įrašyti 250 GB informacijos. Tačiau šiuo metodu galima ne tik formuoti taškelius, bet ir linijas ar net paveiksliukus 15pav. .



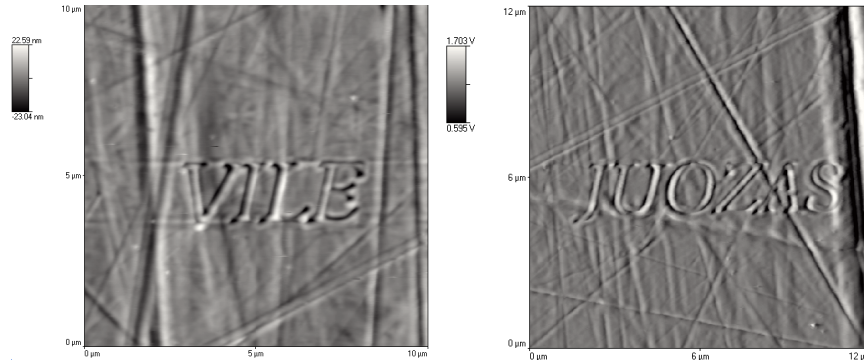
15 pav. AJM anodinės oksidacijos litografijos pavyzdžiai A – oksido salelės, B – Nobelio premijos laureato Zhoes Alferov nuotrauka (2,5 x 3 μm)

**AJM jėgos litografija** supaprastintai galima paaiškinti kaip mechaninį paviršiaus modifikavimą AJM zonu. Tai tarsi graviravimas, tik adata kuria atliekamas graviravimas yra labai smaila - jos smaigalio spindulys apie 10 nm. Atliekant šio tipo litografiją mikroskopas adatėlę prie paviršiaus prispaudžia didesne jėga nei vaizdinant bandinį ir adatėle braukiant per paviršius yra formuojami paviršiaus įbrėžimai ar įspaudimai.

Norint atlikti jėgos litografiją reikia, kad paviršius būtų „minkštesnis“ nei AJM zondo adatėlė. Šiam tikslui dažniausiai naudojamos deimantinės AJM



adatėlės, tačiau naudojant minkštus paviršius (tokius kaip polikarbonatas, polietilenas ir kt.) galima naudoti ir įprastas AJM kontaktinio režimo adatėles. Taip pat yra svarbu, kad paviršiaus medžiaga „neliptų“ prie adatėlės, nes priešingu atveju adatėlė greitai bus užteršiama ir tai trukdys tiek atlikti litografiją, tiek ir vaizdinti paviršių. Naudojant šį nanolitografijos metodą gauti užrašai yra pateikti 16 pav.



16 pav. AJM jėgos litografijos metodu padaryti užrašai ant kompaktinio disko paviršiaus.

### **SZM gautuose vaizduose pasitaikantys artefaktai**

Atliekant matavimus gaunamas rezultatas priklauso netik nuo signalo gaunamo iš bandinio bet ir nuo prietaiso tikslumo, jautrumo ir t.t. (t.y. instrumentinės funkcijos). Taigi atliekant matavimą gaunami ir artefaktai (rezultato iškraipymai). Naudojant tikslius matavimo prietaisus šie artefaktai dažnai būna labai maži (ar net nepastebimi), bet kartais nesugebėjimas pamatyti artefaktų nežinojimas gali nuvesti prie neteisingo rezultatų interpretavimo.

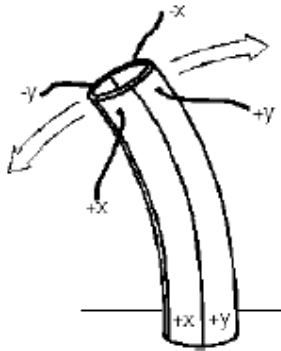
Atliekant matavimus skenuojančiojo zondo mikroskopais taip pat pasitaiko artefaktų. Pagrindinės jų priežastys yra šios:

- Pjezokeraminis skeneris;
- SZM zondas.

Kaip jau minėjome anksčiau, bandinys SZM mikroskopuose yra skenuojamas panaudojant pjezokeramikinius skenerius. Pjezoelektriniai skeneriai yra sudaryti iš pjezo efektu (kai medžiagą patalpinus į elektrinį lauką

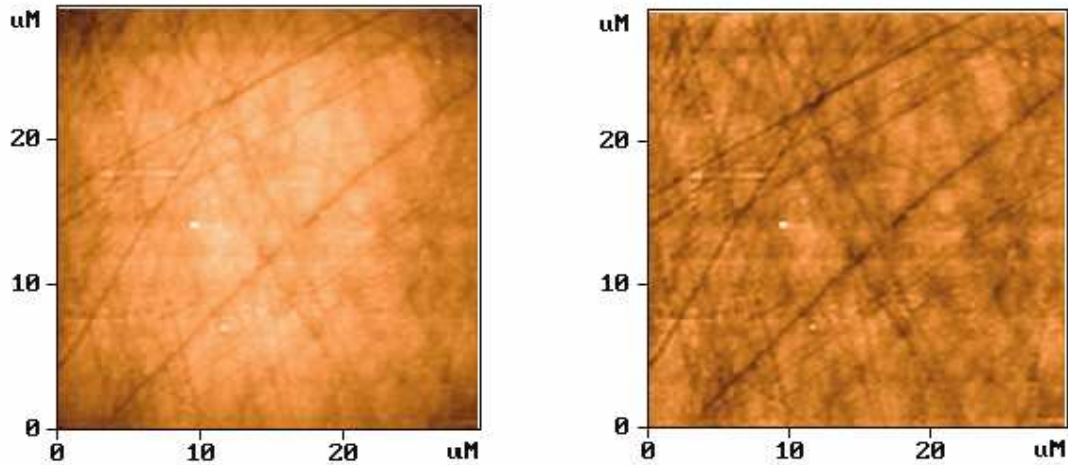
keičiasi jos ilgis t.y. ji pailgėja arba sutrumpėja) pasižyminčių medžiagų. Pjezokeraminių skenerių netobulumas yra vienas iš artefaktų šaltinių. Pjezokeraminiai kristalai pasižymi : netiesiškumu (pjezokeramikos pailgėjimo negalima aprašyti tiesine funkcija nuo prie jos galų pridėtos įtampos, dėl to negalima tiksliai įvertinti kiek „pasistūmė“ adatėlė); histereze (skenerio ilgis priklauso ne tik nuo įtampos, bet ir nuo to ar skeneris prieš tai buvo „ištemptas“ ar „suspaustas“, t.y. turi histerezės kilpą), temperatūriniu nestabilumu (keičiantis temperatūrai keičiasi ir pjezokeraminio kristalo ilgis). Dėl šių reiškinų duomenų taškai gali būti nuskaitomi ne vienodais atstumais (t.y. vaizdas, arba jo dalis gali būti šiek tiek suplojama ar ištempama).

Daugelis mikroskopų naudoja „tube“ tipo skenerį bandinio arba adatėlės judinimui. Šio skenerio vaizdas pateiktas 17 pav.



17 pav. „Tube“ tipo skeneris

Skenuojant šis skeneris lankstosi į šalis todėl šio skenerio judėjimas yra ne tiesė o lankas. Dėl to dažnai SZM gaunamas bandinio paviršius yra tarsi išlinkęs 18 pav. Šis išlinkimas yra atsiradęs dėl skenerio ir tai negali būti traktuojama kaip bandinio paviršiaus ypatumas.



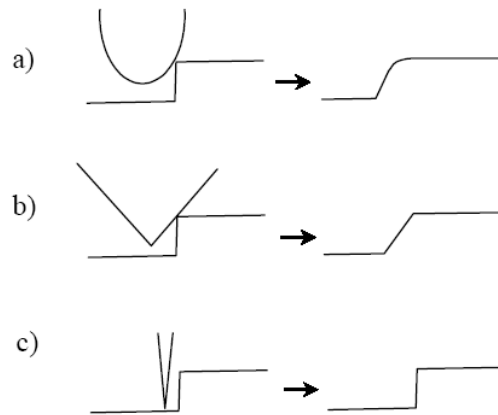
18 pav. SZM nuskenuotas vaizdas kuriame matosi artefaktas atsiradęs dėl skenerio netobulumo (kairėje) ir vaizdas pašalinus šį artefaktą (dešinėje)

Siekiant išvengti tokių artefaktų ir įvertinti pjezokeramikos netobulumą yra gaminami uždaros kilpos (closed loop) skeneriai. Juose yra montuojami davikliai kurie matuoja kiek pailgėjo/sutrumpėjo pjezokeramika. Tai padeda išvengti daugelio pjezokeramikos „bėdų“, bet pats daviklis įneša šiek tiek triukšmų, todėl į didelės skyros skenerius šie davikliai nemontuojami. Ir uždaros kilpos ir atviros kilpos skeneriai yra kalibruojami, taip įvertinant jų netiesiškumą ir jį beveik visiškai pašalinant. Tačiau bėgant laikui skeneriai sensta ir jų savybės keičiasi, todėl kalibravimą reikėtų atlikti (ar bent jau patikrinti) ne rečiau nei kas 6 mėnesius.

Kita priežastis dėl kurios SZM vaizduose stebimi artefaktai yra SZM zondas (t.y. jo forma). Nors SZM zondai turi labai smailias adatėles, bet jos kai kuriais atvejais gali atrodyti gana bukos – pvz. adatėlės smaigalio spindulys 10 nm o atomo skersmuo 0,1 nm. Taigi atliekant matavimus ne visada įmanoma teisingai išmatuoti nanodarinių topografijos. Tokie artefaktai atsirandantys dėl adatėlės formos yra vadinami adatėlės vaizdinimu (angl. tip imaging). Trumpai aptarsime šiuos artefaktus.

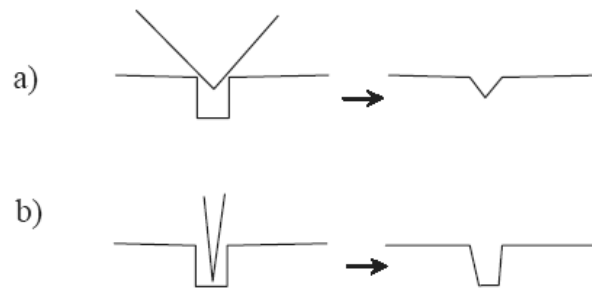
Adatėlės forma turi didelę reikšmę atliekant matavimus SZM, nuo jos smailumo priklauso skyra, o pati adatėlės forma taip pat gali turėti įtakos SZM gaunamiems vaizdams. Vaizdinant staigius topografijos pokyčius (pvz.

statmenas laiptelis) adatėlė su apvaliu smaigaliu šį laiptelį atvaizduos kaip beveik apvalų, piramidės tipo adatėlė, kurios briaunos sudaro  $90^\circ$  kampą, pavaizduos šį laiptelį kaip tolygų,  $45^\circ$  kampu perėjimą tarp dviejų skirtingo aukščio plokštumų, ir tik labai smaila adatėlė atvaizduos šį perėjimą kaip laiptelį beveik neiškraipydama tikrosios topografijos (19 pav.).



19 pav. Adatėlės formos įtaka SZM gaunamiems vaizdams.

Taigi kuo smailesnė ir plonesnė adatėlė tuo gaunamas vaizdas yra tikslesnis. Yra gaminamos itin smailos adatėlės, kurių gale yra tvirtinamas anglies nanovamzdelis ir taip gaunama labai smaila ir labai plona adatėlė, tačiau tokios adatėlės turi ir trūkumų – jos labai lengvai lūžta, be to jos kur kas brangesnės už įprastas.

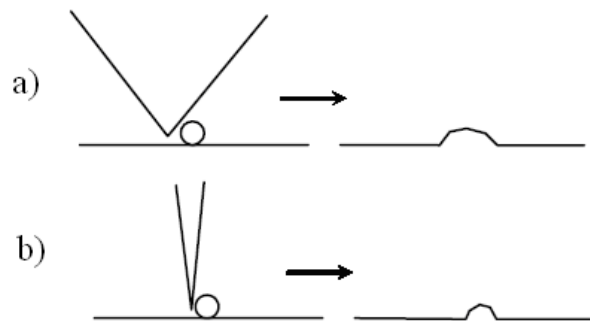


20 pav. Adatėlės formos įtaka SZM gaunamiems vaizdams.

Kitas artefaktas gali atsirasti kai ant paviršiaus esantis griovelis yra matuojamas su nepakankamai plona adatėle. Kai adatėlė yra per stora, ji gali nepasiekti griovelio dugno ir griovelio šlaitų forma bei gylis išmatuojami

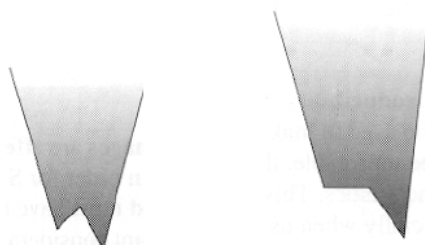
neteisingai (20 pav.). Tačiau griovelio plotis abiem atvejais išmatuojamas teisingai.

Priešingas atvejis griovelio matavimui ant paviršiaus esančio vamzdelio ar sferos vaizdinimas. Šiuo atveju taip pat gali atsirasti artefaktai. Vaizdinant vamzdelį jo plotis priklauso nuo adatėlės formos (kuo bukesnė adatėlė tuo didesnis gaunamo vamzdelio plotis) tačiau vamzdelio aukštis visais atvejais gaunamas teisingas (21 pav.).



21 pav. Adatėlės formos įtaka SZM gaunamiems vaizdams.

Kartais adatėlę artinant prie bandinio arba vaizdinant bandinį jos smaigalys nulūžta. Net ir su nulūžusią adatėlę galima atlikti matavimus, tačiau lūžtant adatėlei ji tampa bukesnė (tokiu atveju sumažėja skiriamoji geba) arba nulūžus adatėlės smaigaliui gali susiformuoti adatėlė su dviem smaigaliais (22 pav.) (tai tokiu atveju yra gaunamas „dvigubas“ topografijos vaizdas).



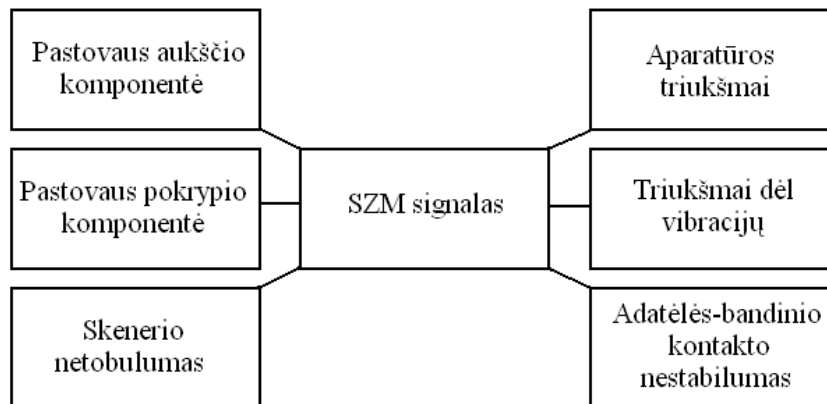
22 pav. Nulūžusios SZM adatėlės.

Adatėlės smailumas yra ne tik vienas iš SZM skiriamąją gebą ribojančių veiksnių, bet ir jos forma turi įtakos paviršiaus vaizdo atkūrimui. Dėl šių priežasčių yra labai svarbu žinoti kokios formos yra naudojamo zondo adatėlės smaigalys. Tai galima išsiaiškinti keliais būdais. Vienas iš jų - pasižiūrėti į

adatėlę pro elektroninį mikroskopą (optinių mikroskopų skiriamoji geba yra per maža). Tai yra gana sudėtinga, be to reikia turėti elektroninį mikroskopą. Kitas būdas – su ta adatėle atlikti žinomos topografijos bandinio matavimą skenuojančiojo zondo mikroskopu. Tačiau šiuo atveju reikia turėti žinomos topografijos bandinį t.y. kalibracinę gardele (joje yra daug vienodo smailumo iškilimų) skirtą šiam tikslui. Atlikus jos matavimus kompiuteriu galima apskaičiuoti kokia yra adatėlės forma.

### SZM gautų vaizdų apdorojimas

SZM gaunamą signalą įtakoja daugelis veiksnių (23 pav.), todėl norint pateikti korektišką ir informatyvų vaizdą reikia jį tinkamai apdoroti. Taip pat reikia turėti omenyje, kad kai kurie vaizdo apdorojimo veiksmai gali panaikinti ir dalį „teisingos“ informacijos. Dažniausiai naudojamos operacijos apdorojant SZM gautus vaizdus yra: pastovios aukščio komponentės atėmimas, plokštumo atstatymas (*angl. flattening*), skenerio iškraipymų pašalinimas, vidurkinimas išilgai skenavimo linijų, filtravimas. Šias operacijas aptarsime detaliau.

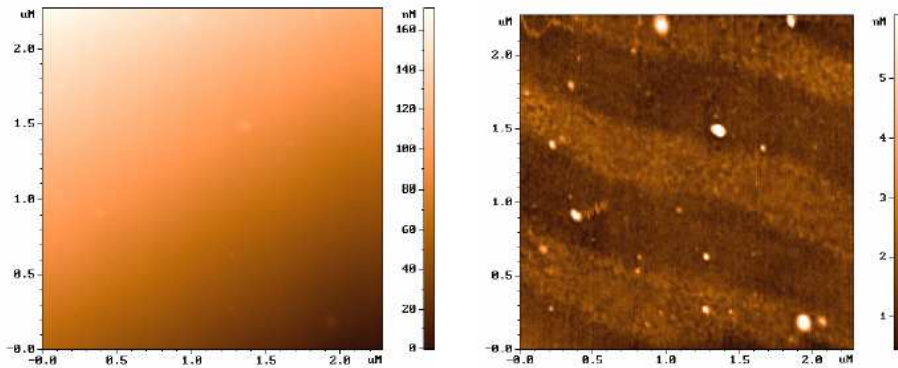


23 pav. Veiksniai įtakoiantys SZM signalą

Pastovios aukščio komponentės atėmimas yra naudojamas tam, kad paviršiaus (pvz. žėručio) plokštumos koordinatę  $z$  prilyginti nuliui. Tada yra daug patogiau ir aiškiau matomi tiriami objektai (pvz. nanovamzdeliai), lengviau įvertinti jų aukštį.

Plokštumo atstatymas (*angl. flattening*) yra reikalingas, nes beveik visada bandinys yra pakryęs tam tikru kampu (t.y. bandinys yra ne skenavimo

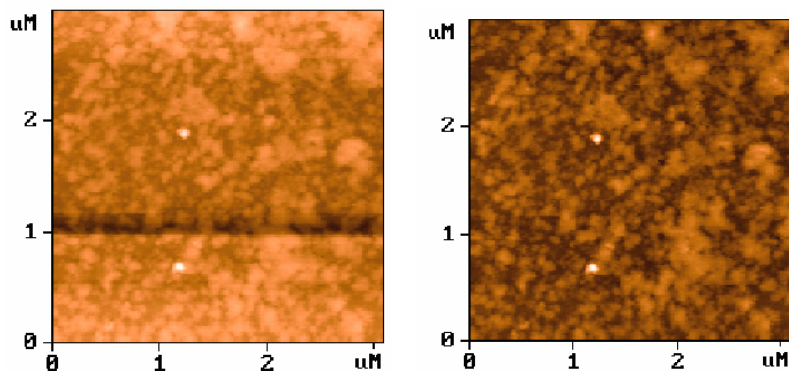
plokštumoje). Dėl šios priežasties SZM gaunamas bandinio vaizdas yra tarsi pasvirusi plokštuma, z (aukščio) skalė būna labai didelė (keli šimtai nanometrų ar keli mikronai) todėl gautame vaizde yra labai sunku (arba net neįmanoma) išžiūrėti tiriamų objektų (24 pav.)



24 pav. SZM gautas vaizdas nuskenavus bandinį (kairėje) ir vaizdas gautas atlikus plokštumo atstatymą (dešinėje).

Atlikus plokštumo atstatymo operaciją gautame vaizde aiškiai matosi tiek tiriami objektai tiek bandinio struktūra. Šio tipo operacijų būna įvairių – plokštumą galima atstatyti pasirenkant tris taškus ant bandinio ir taip nurodant kokią plokštumą turi būti horizontali, galima leisti kompiuteriui automatiškai parinkti geriausiai tinkančią plokštumą. Taip pat galima naudoti ir aukštesnės eilės paviršius (ne plokštumą o sferą) paviršiaus plokštumos atstatymui. Tai yra naudinga norint pašalinti skenerio sąlygotą paviršiaus išlinkimą (18 pav.).

Dar viena dažnai naudojama operacija yra vidurkinimas išilgai skenavimo linijų. Skenuojant bandinį informacijos registravimo dažnis vienoje skenavimo eilutėje yra 100 ar daugiau kartų didesnis nei linijų skenavimo dažnis. Todėl dažnai pasitaiko, kad dėl tam tikrų priežasčių (pvz. virpesių, kai kas nors trinkteli durimis) SZM vaizde stebimas tarsi horizontalus žingsnelis (25 pav.). Atlikus vidurkinimą išilgai linijų šis artefaktas yra pašalinamas.



25 pav. AFM vaizdai prieš (kairėje) ir po vidurkinimo išilgai skenavimo linijų (dešinėje)

SZM vaizdų apdorojimui taip pat yra taikomi ir įvairūs filtravimai (pvz. Furjė). Naudojant filtravimus galima sumažinti triukšmus bei išryškinti periodiškai pasikartojančias struktūras, nustatyti jų periodiškumą (dažnai naudojama vaizdinant įvairių kristalų paviršius).

Taigi SZM vaizdo gavimas yra tik dalis darbo, teisingas jo apdorojimas bei interpretavimas yra taip pat labai svarbus ir sunkus uždavinys, nes neteisingai apdorojant vaizdą galima gauti klaidingus rezultatus.

### **SZM taikymas**

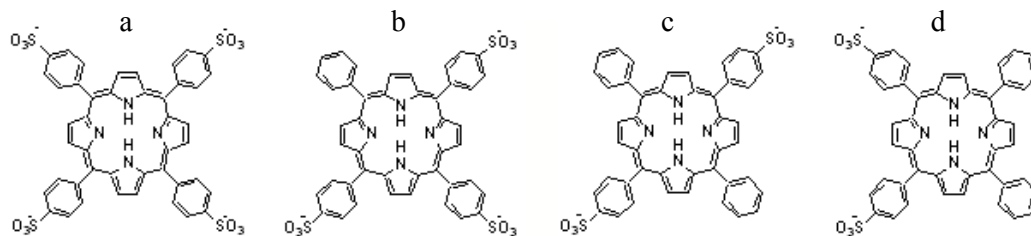
Skenuojančio zondo mikroskopai šiuo metu yra taikomi daugelyje mokslo sričių – fizikoje, chemijoje, biologijoje ir kt. Jais tiriami paviršiai (jų atominė struktūra, paviršių elektroninė struktūra, elektrinės, magnetinės, elastingumo šiluminės savybės), molekulės bei biomolekulės (jų saviorganizacija, sąveikos, kristalizacija arba kristalų tirpimas), nanodariniai (jų erdvinė struktūra, sąveika su paviršiumi), ląstelės (jų erdvinė struktūra, membraninių baltymų pasiskirstymas, membranos elastingumas ir t.t.).

Šiame laboratoriniame darbe bus atliekami iš  $TPPS_n$  molekulių su skirtingu  $SO_3^-$  grupių skaičiumi formuojamų savitvarkių nanodarinių – J-agregatų struktūros tyrimai, taigi toliau trumpai bus aprašytos šios molekulės, jų agregacijos procesas bei agregatai.



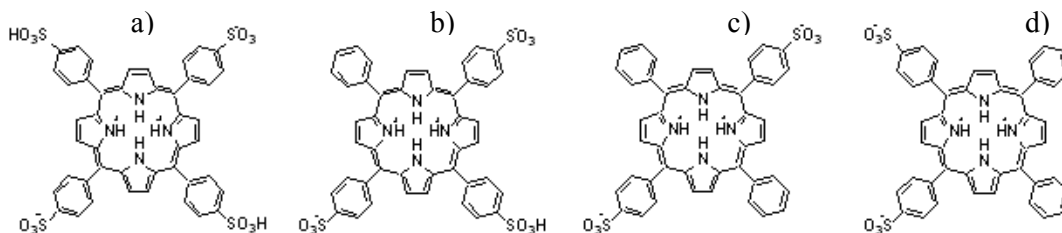
## TPPS<sub>n</sub> molekulės

Mezo-tetra(4-sulfonatofenil)porfirinas (TPPS<sub>4</sub>), mezo-tri(4-sulfonatofenil) porfirinas (TPPS<sub>3</sub>) ir mezo-di(4-sulfonatofenil)porfirinas (TPPS<sub>2</sub>) – porfirininės prigimties tirpstantys vandenyje dažikliai, plačiai taikomi kaip fotosensibilizuotos navikų terapijos (FNT) fotovaistai. Jie sudaryti iš porfino makrociklo, kurio mezo padėtyse vandenilio atomai pakeisti fenilo grupėmis. Keturiuos TPPS<sub>4</sub>, trys TPPS<sub>3</sub> ir dvi TPPS<sub>2</sub> fenilo grupės turi sulfonato (SO<sub>3</sub>) grupes para padėtyse (26 pav.). Priklausomai nuo sulfonato grupių padėties porfirino makrociklo atžvilgiu, egzistuoja dvi TPPS<sub>2</sub> formos – para-TPPS<sub>2</sub> (TPPS<sub>2op</sub>) (26 pav. c) ir orto-TPPS<sub>2</sub> (TPPS<sub>2a</sub>) (26 pav. d).



26 pav. TPPS struktūra vandeniniuose tirpaluose (pH=7). a) TPPS<sub>4</sub>; b) TPPS<sub>3</sub>;  
c) para-TPPS<sub>2</sub> (TPPS<sub>2op</sub>); d) orto-TPPS<sub>2</sub> (TPPS<sub>2a</sub>).

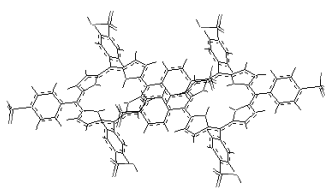
Šių porfirinų, rūgštinės-šarminės savybės daugiausia susietos su porfirinio makrociklo centre esančių azoto atomų sugebėjimu prijungti ir atiduoti protonus (du azoto atomai gali prijungti protonus ir dar du azoto atomai gali prijungti arba atiduoti protonus). Esant neutraliai tirpalo terpei (pH=7), molekulių šoninės SO<sub>3</sub> grupės yra jonizuotos. Mažinant terpės pH (didinant protonų koncentraciją) protonuojami porfirino žiedo centre esantys azoto atomai



27 pav. TPPS struktūra vandeniniuose tirpaluose (pH=1). a) TPPS<sub>4</sub>; b) TPPS<sub>3</sub>;  
c) para-TPPS<sub>2</sub> (TPPS<sub>2op</sub>); d) orto-TPPS<sub>2</sub> (TPPS<sub>2a</sub>).

(protonavimo  $pK$  ( $pH$ , kuriam esant pusė tirpale esančių molekulių yra prisijungusios protonus prie azoto) apie 4,52), tirpale, kurio  $pH=1$ , šios molekulės egzistuoja cviterjoninėje formoje (bendras molekulės krūvis lygus nuliui, tačiau tam tikros molekulės dalys turi krūvį) (27 pav.). Sąveikaujant šių cviterjoninių molekulių neigiamą krūvį turinčioms  $SO_3^-$  grupėms su teigiamą krūvį turinčiu porfirino žiedu molekulės gali sąveikauti ir sudaryti agregatus.

**TPPS<sub>n</sub> molekulių agregacija.** Rūgštinėje aplinkoje centrinė TPPS<sub>4</sub>, TPPS<sub>3</sub>, TPPS<sub>2op</sub>, TPPS<sub>2a</sub>, molekulių dalis yra diprotonuota (27 pav.) ir turi



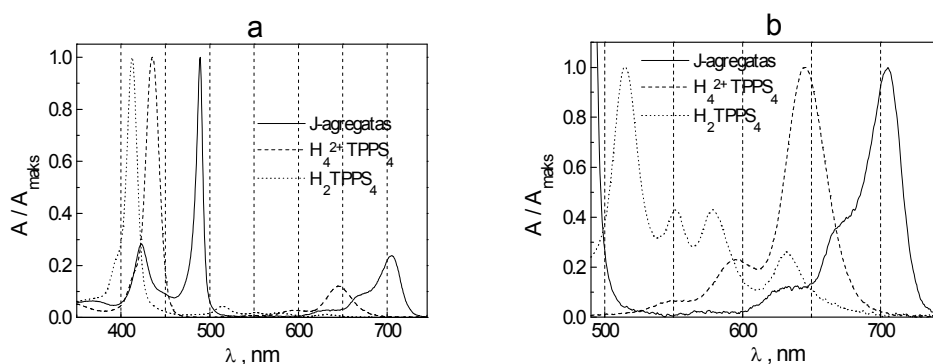
28 pav. Iš TPPS molekulių sudarytas dimeras

dalinį teigiamą krūvį, tuo tarpu, dvi šoninės  $SO_3$  grupės yra neigiamos. Dėl elektrostatinės sąveikos vieno TPPS<sub>4</sub>, TPPS<sub>3</sub>, TPPS<sub>2op</sub> ar TPPS<sub>2a</sub>, žiedo centrinė dalis pritraukia kitos molekulės  $SO_3$  grupę. Taip susidaro dimeras kuriame vienos molekulės  $SO_3$  grupė sąveikauja

su kitos molekulės porfirino žiedo centrine dalimi ir atvirkščiai (28 pav.). Ir pirma, ir antra molekulė savo centrinėje žiedo dalyje išlaiko teigiamą krūvį, todėl prie jų nesunkiai gali prisijungti sekančios molekulės. Formuojant agregatus sąveika atsiranda tarp vienos molekulės porfirino žiedo ir kitos molekulės  $SO_3$  grupės, todėl agregatų struktūra turi priklausyti nuo to, kurios  $SO_3$  grupės, esančios viena šalia kitos (orto padėtyse) ar viena priešais kitą (para padėtyse), sąveikaus su porfirino žiedu molekulėms formuojant agregatus. Rūgštinėje aplinkoje gali susidaryti stambūs sąveikaujančių TPPS<sub>4</sub>, TPPS<sub>3</sub>, TPPS<sub>2op</sub>, TPPS<sub>2a</sub>, molekulių cviterjonų agregatai, sudaryti iš šimtų ir daugiau molekulių. Pirmasis tokio tipo agregatus pastebėjo E. E. Jelly, todėl jie vadinami J-agregatais. J-agregatai susidaro atskiroms molekulėms jungiantis su pastūma viena kitos atžvilgiu („laiptelių“ tipo agregatai).

Agregatų susidarymą lengva pastebėti iš TPPS<sub>n</sub> molekulių tirpalo sugerties spektro pokyčių. Neprotonuotų TPPS<sub>n</sub> molekulių sugerties spektras

turi keturias sugerties juostas regimojoje srityje ir intensyvią sugerties juostą (Soret) regimosios ir ultravioletinės srities riboje. Regimosios srities juostos tradiciškai numeruojamos romėniškais skaičiais nuo I iki IV, pradedant nuo ilgabangės juostos, o intensyvi juosta regimosios ir ultravioletinės srities ribose vadinama Soret juosta (ji yra apie dešimt kartų intensyvesnė už regimosios srities juostas). TPPS<sub>4</sub> sugerties spektras stipriai priklauso nuo aplinkos pH. Rūgštinėje terpėje (protonavus porfirino žiede esančius azoto atomus) keičiasi ir TPPS<sub>4</sub> sugerties spektras (29 pav.), stipriai išauga I juostos intensyvumas, o kitų juostų intensyvumas mažėja (IV juosta visiškai pranyksta), Soret juosta slenka į ilgabangę pusę. Tokie pokyčiai susieti su simetrijos pakitimu iš D<sub>2h</sub> į D<sub>4h</sub>. Formuojantis agregatams atsiranda naujos sugerties juostos ties 489 ir 708 nm.



29 pav. Skirtingų TPPS<sub>4</sub> formų sugerties spektrai: a) 350-750 nm ruože; b) 500-750 nm ruože.

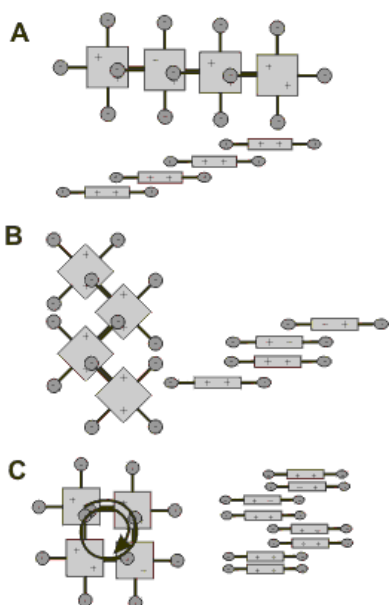
Rūgštinėje terpėje, kai tirpalų koncentracijos mažesnės nei  $5 \times 10^{-5}$  M, tirpalams galioja Bugero Lamberto Bero dėsnis, tačiau esant didesnėms koncentracijoms atsiranda nukrypimai nuo Bugero Lamberto Bero dėsnio nes iš TPPS molekulių pradeda formuotis J-agregatai. J-agregatai pradeda formuotis esant koncentracijoms didesnėms nei  $5 \times 10^{-5}$  M, H-agregatų formavimuisi reikalinga didesnė nei  $1 \times 10^{-4}$  M tirpalo koncentracija. J-agregatai susidaro atskiroms molekulėms jungiantis su pastūma viena kitos atžvilgiu (30 pav. A), H-agregatai susidaro molekulėms jungiantis vienai virš kitos be postūmio („sumuštinio“ tipo agregatai)(30 pav. B), jiems formuojantis, sugerties spektre

atsiranda nauja siaura eksitoninė juosta mėlynojoje Soret juostos pusėje. H-agregatai susidaro molekulėms jungiantis  $\pi$ - $\pi$  sąveikos dėka.



30 pav. a) *J*-agregato modelis b) *H*-agregato modelis

Yra galimi keli TPPS molekulių jungimosi į *J*-agregatą modeliai (31 pav.). Molekulės gali jungtis ir sudaryti agregatus pagal tiesinį (31 pav. A),

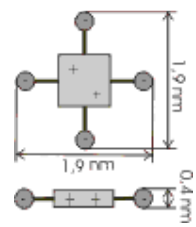


31 pav. TPPS<sub>n</sub> molekulių jungimosi į *J*-agregatus modeliai.

zigzaginį (31 pav. B) arba spiralinį (31 pav. C) modelius. Jungiantis pagal tiesinį modelį, molekulės agregatus formuoja sąveikaujant para padėtyse (viena priešais kitą) esančioms SO<sub>3</sub> grupėms su kitos molekulės porfirino žiedu. Agregatams formuojantis pagal zigzaginį arba spiralinį modelius su porfirino žiedu sąveikauja orto padėtyse (viena šalia kitos) esančios SO<sub>3</sub> grupės. TPPS<sub>4</sub> ir TPPS<sub>3</sub> gali sudaryti *J*-agregatus pagal bet kurią iš 31 pav. pateiktų modelių, TPPS<sub>2a</sub> (kurioje dvi SO<sub>3</sub> grupės yra orto padėtyse) agregatus gali formuoti tik pagal 31 pav. pateiktus zigzaginį (B) ir spiralinį (C) modelius, TPPS<sub>2op</sub>

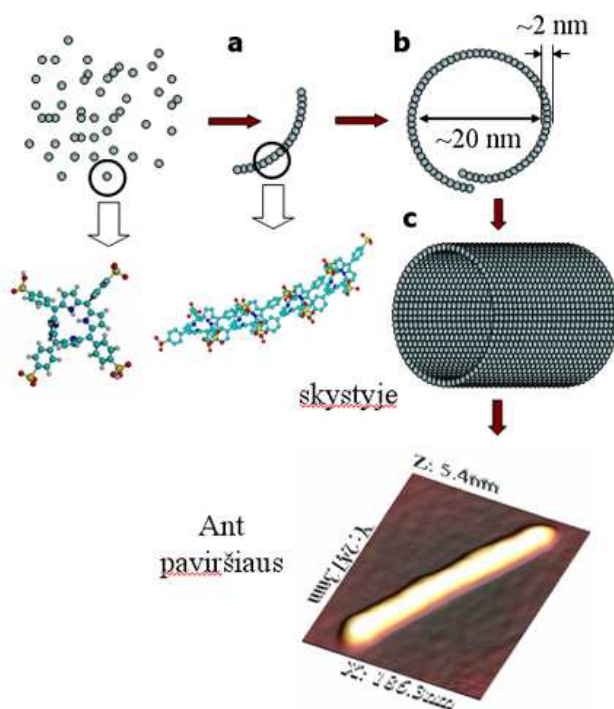
(kurioje dvi SO<sub>3</sub> grupės yra para padėtyse) tik pagal paveiksle pateiktą tiesinį (A) modelį.

TPPS<sub>n</sub> molekulės ilgis ir plotis yra apie 1,9 nm, aukštis apie 0,4 nm (32 pav.) taigi jungiantis molekulėms pagal tiesinį modelį turėtų gautis siūlelis kurio storis apie 1 nm, plotis apie 2 nm, zigzaginio modelio atveju siūlelio storis būtų taip pat apie 1 nm, plotis – apie 3 nm, jungiantis pagal spiralinį modelį siūlelio plotis ir storis būtų apie 3 nm.



32 pav. TPPS<sub>4</sub> molekulės dydis

Teoriniai modeliavimai parodė, kad jungiantis TPPS molekulėms tarp jų susidaro apie  $5^\circ$  kampas, todėl iš molekulių sudarytos grandinėlės (33 pav. a.) sudaro žiedelius (33 pav. b) (tarp dviejų susijungusių molekulių esant  $5^\circ$  kampui, 72 molekulės suformuotų uždara žiedelį), o žiedeliai jungiasi į vamzdelį (33 pav. c). Tirpale molekulės suformuoja nanovamzdelį. Šis vamzdelis, nusėdęs ant paviršiaus, dėl sąveikos su juo susiploja ir atomo jėgos mikroskopu gautuose vaizduose stebimas lazdelės pavidalo agregatas. Šį modelį patvirtina ir J-agregatų tirpalo tyrimai mažo kampo rentgeno spindulių sklaidos metodu. Taigi TPPS<sub>4</sub> agregatai yra cilindro formos, jų diametras apie 18 nm, sienelės storis apie 2 nm.



33 pav. J-agregatų susidarymo modelis.

Agregatai iš TPPS<sub>n</sub> molekulių formuojasi rūgščiuose tirpaluose. Susiformavę agregatai gali suirti jei tirpalo pH bus pasikeis ir tirpalas iš rūgštaus taps neutralus, tačiau paskleidus susiformavusius darinius ant paviršiaus jie nesuyra. Tai, kad TPPS<sub>n</sub> agregatai yra stabilūs ne tik tirpaluose, bet ir paskleisti ant įvairių paviršių, įkomponuoti į polimerų matricas, sudaro prielaidas elektroninių įrenginių, kuriuose molekuliniai elementai būtų reikiama

tvarka išdėstyti ant atitinkamų paviršių, kūrimui. Šiuos darinius galima išauginti nanoertmėse, keičiant porfirininių molekulių tipą arba kombinuojant kelių tipų molekules, suformuoti sudėtingesnius darinius, pasižyminčius reikiamomis savybėmis.

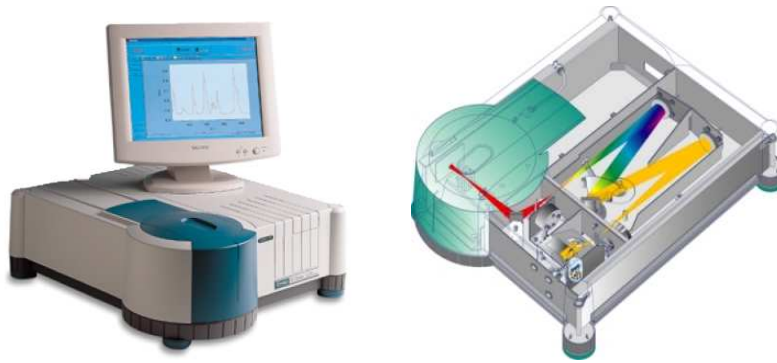
#### **4. Praktinės užduotys**

1. Zondo elastingumo modulis  $k= 0,2 \text{ N/m}$ . kokia jėga reikia veikti zondą, kad jis išlinktų 30 nm?
2. Kaip keičiasi zondo rezonansinis dažnis kai tarp jo ir bandinio veikiančios jėgos gradientas  $dF/dz > 0$  ? Apskaičiuokite šį pokytį kai  $dF/dz = 0,4 \text{ N/m}$ , laisvo zondo virpesių dažnis  $\omega_0 = 200 \text{ kHz}$ , zondo elastingumo modulis  $k = 15 \text{ N/m}$ .
3. Tunelinė srovė tekanti tarp adatos ir paviršiaus lygi  $I_1 = 10 \text{ } \mu\text{A}$ , atstumas tarp adatos ir paviršiaus 1 nm. Kokia bus srovė jei atstumą padidinsime iki 3 nm?
4. Koku didžiausiu atstumu nuo paviršiaus gali būti adatėlė matavimus atliekant kontaktiniu režimu? Kokia jėga bus veikiamas paviršius, jei adatėlės elastingumo modulis lygus  $k = 0,1 \text{ N/m}$ ?

#### **5. Aparatūra ir darbo metodika**

Šio laboratorinio darbo metu bus naudojamas Veeco inc. (JAV) gamybos atomo jėgos mikroskopas „INNOVA“ bei sugerties spektrometras Carry 50 (Varian, Australija).

Tiriamų bandinių sugerties spektrai bus registruojami Varian 50 Scan UV-Visible spektrofotometru 34 pav.



34 pav. Varian 50 Scan UV-Visible spektrofotometras

Šiame spektrometre kaip šviesos šaltinis yra naudojama ksenono lempa, juo galima atlikti matavimus 190 nm – 1100 nm bangų ilgio intervale. Prietaiso skiriamoji geba geresnė nei 1,5 nm. Spektrometras gali išmatuoti bandinių sugertį iki 3 optinių vienetų, todėl atliekant matavimui reikia stebėti kad tirpalų optinis tankis neviršytų šios reikšmės.

Skenuojančio zondo mikroskopas Innova (35 pav.) bus naudojamas gauti bandinių AJM vaizdams. Juo naudojant smailius zondus bei mažo lauko (5 mikronų) skenerį galima pasiekti ir atominę skiriamąją gebą.

Šiuo mikroskopu galima atlikti matavimus šiais režimais:

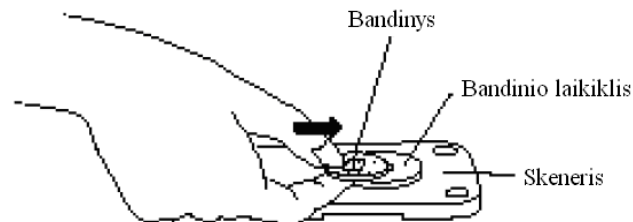
- AJM kontaktiniu režimu;
- AJM nekontaktiniu režimu;
- AJM Virpančiojo zondo (tapping) režimu;
- STM;
- Jėgos moduliacijos režimas;
- Nanolitografija
- Ir kt.



35 pav. Skenuojančio zondo mikroskopas Innova

Mikroskopo pagrindinės dalys yra mikroskopo platforma, mikroskopo galva, skeneriai (montuojami į mikroskopo platformą), optinis mikroskopas bei valdymo elektronika. Norint sumažinti vibracijas mikroskopas yra pastatytas ant stalo su pneumatine vibracijų izoliacija. Toliau trumpai aptarsime pagrindines mikroskopo dalis bei dažniausiai atliekamus veiksmus.

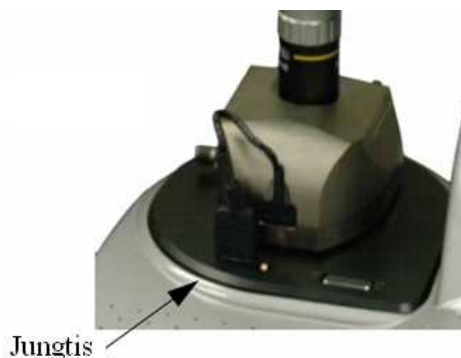
Šiame mikroskope skenavimas realizuojamas judinant bandinį, naudojamas „tube“ tipo skeneris. Į mikroskopą galima įdėti didelio lauko ( $100\ \mu\text{m} \times 100\ \mu\text{m} \times 10\ \mu\text{m}$ ) uždaros kilpos arba mažo lauko ( $5\ \mu\text{m} \times 5\ \mu\text{m} \times 0,8\ \mu\text{m}$ ) atviros kilpos skenerius. Laboratorinio darbo metu skenerių keisti nereikės. Ant skenerio yra įmontuotas magnetinis bandinių laikiklis. Bandiniai, naudojant lipnius diskus, yra tvirtinami prie geležinių diskų ir tada dedami ant magnetinio bandinių laikiklio 36 pav.



36 pav. Paruoštų bandinių tvirtinimo schema

Norint bandinį uždėti ant bandinių laikiklio prieš tai reikia mikroskopo galvą atjungti nuo mikroskopo (**prieš atjungiant mikroskopo galvą lazeris turi būti išjungtas**) platformos ir ją nuimti.





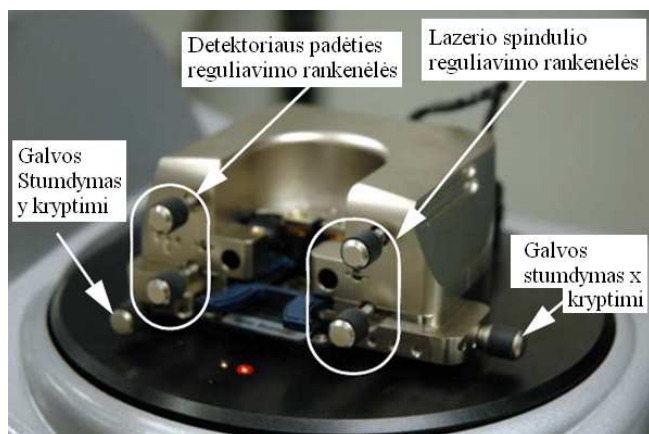
37 pav. Mikroskopo galvos prijungimas prie mikroskopo platformos

Įdėjus bandinį mikroskopo galvą reikia uždėti atgal ant mikroskopo platformos bei ją prijungti. Į mikroskopo galvą yra montuojamas zondų laikiklis 38 pav.



38 pav. Zondų laikiklio montavimas į mikroskopo galvą

Skirtingiems SZM režimams yra naudojami skirtingi zondų laikikliai (bei zondai), todėl prieš atliekant matavimus reikia įsitinkinti, kad į mikroskopo galvą yra įdėtas reikiamas zondų laikiklis bei zondas. Innova mikroskope zondo atsilenkimas yra detektuojamas optiniais metodais t.y. į zondo svirtelę nukreipiant lazerio spindulį ir atsispindėjusį spindulį registruojant kvadrapoliniu detektoriumi. Prieš atliekant matavimus kiekvieną kartą reikia sureguliuoti, kad lazerio spindulys kristų į svirtelės galą ir atsispindėjęs pataikytų į detektorių. Šis reguliavimas atliekamas sukiojant ant mikroskopo galvos esančias rankenėles reguliuojančias lazerio spindulio kryptį bei kvadrapolinio detektoriaus poziciją 39 pav.



39 pav. Lazerio spindulio bei detektoriaus reguliavimo rankenėlės

Sukiojant lazerio spindulio krypties reguliavimo rankenėles reikia nustatyti, kad lazerio spindulys pataikytų į patį svirtelės galą (į kurią vietą pataiko lazerio spindulys galima matyti optiniu mikroskopu gaunamame vaizde) ir būtų gaunamas kuo didesnis suminis signalas detektoriuje, sukiojant detektoriaus padėties reguliavimo rankenėles reikia nustatyti, kad spindulys pataikytų į detektoriaus centrą. Ši procedūra plačiau bus aprašyta skyriuje „darbo eiga“.




40 pav. SPM įmontuotas optinis mikroskopas, bei jo reguliavimo rankenėlės

Mikroskopas Innova turi įmontuotą optinį mikroskopą, per kurį galima matyti bandinį bei zondą 40 pav. Šį optinį mikroskopą, kai jis nereikalingas ir reikia patogaus priėjimo prie mikroskopo galvos (pvz. ją nuimant ar uždedant) galima nusukti į šoną. Mikroskopo reguliavimo (fokusavimo bei stumdymo x,y kryptimis) rankenėlės yra įmontuotos mikroskopo platformoje.

Detaliau apie SPM Innova galima paskaityti jo apraše.

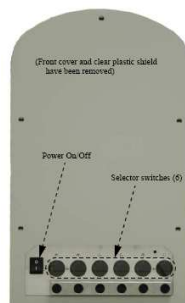
## 6. Darbo eiga

1. Paruoškite po 2 ml vandeninių HCl TPPS<sub>4</sub>, TPPS<sub>3</sub>, TPPS<sub>2a</sub>, TPPS<sub>2op</sub> tirpalų, kurių koncentracijos lygios  $c=10^{-4}$  mol/l, o pH=1.
2. Išmatuokite paruoštų TPPS<sub>4</sub>, TPPS<sub>3</sub>, TPPS<sub>2a</sub>, TPPS<sub>2op</sub> tirpalų sugerties spektrus spektrometru Carry 50. Kadangi tirpalų koncentracijos yra labai didelės tai sugertį reikia matuoti 1 mm storio kiuvetėje. Matuojant sugertį optinis tirpalo tankis neturi viršyti 3. Jeigu tirpale susiformavo J-agregatai, tirpalo sugerties spektre turi matytis agregatų sugerties juosta (siaura ir intensyvi sugerties juosta ties 490 nm). Jei šios juostos nėra, tirpalą reikia ruošti iš naujo. Apie sugerties spektrų matavimą bei darbą su spektrometru Carry 50 galite paskaityti spektrometro vartojimo instrukcijoje.
3. Nuplaukite stiklo padėkliuką (stiklo padėkliuką ultragarsinėje vonelėje 5 minutes plauti vandeniniame 3,6% NH<sub>3</sub> ir 4,0% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> tirpale, 85°C temperatūroje).
4. Prie metalinio disko (AJM bandinių laikiklio), naudojant lipnius diskus priklijuokite nuplautą stiklo padėkliuką.
5. Ant nuplauto stiklo padėkliuko užlašinkite 40μl TPPS<sub>4</sub> tirpalo ir po 30 s nupūskite TPPS<sub>4</sub> lašą panaudojant suspaustą orą.
6. Įjunkite atomo jėgos mikroskopą. Jis įjungiamas taip:
  - Įjunkite AJM valdymo kompiuterį bei abu ekranus.
  - Paleiskite AJM valdymo programą SPMLab du kartus pelespragtelint ant darbalaukyje esančios ikonos . Ekrane pasirodys AJM valdymo langas bei lentelė (41 pav.)



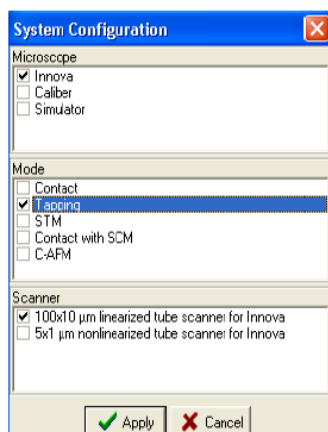
41 pav. Lentelė pasirodanti paleidus SPMLab programą

- Įjunkite AJM kontrolerį (42 pav.), įjungiant jo priekinėje dalyje esantį jungiklį.



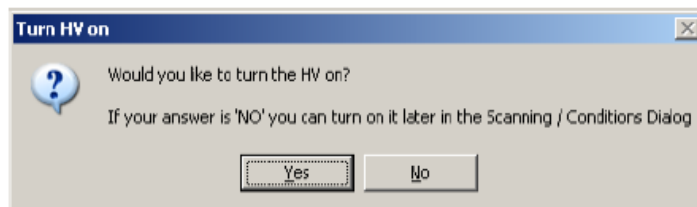
42 pav. AJM kontroleris

- Paspauskite atsivėrusioje lentelėje (41 pav.) OK mygtuką ir palaukti kol kompiuteris atsisiųs iš kontrolerio DSL kodą.
- Ekrane pasirodys sistemos konfigūracijos langas 43 pav.



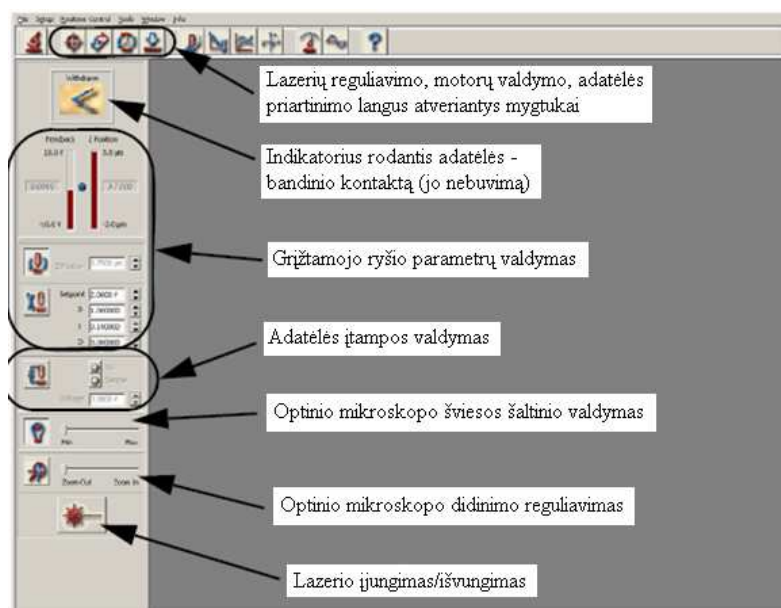
43 pav. Sistemos konfigūracijos langas

- Šiame lange pasirinkite mikroskopą Innova, skenavimo režimą-Contact ir 100μm x 100μm skenerį ir paspauskite mygtuką Apply. Ekrane pasirodys lentelė klausianti ar įjungti skeneriams aukštą įtampą (44 pav.). Paspauskite Yes.




44 pav. Aukštos įtampos įjungimo dialogas

- Ekrane bus matyti mikroskopo valdymo programa (45 pav.)




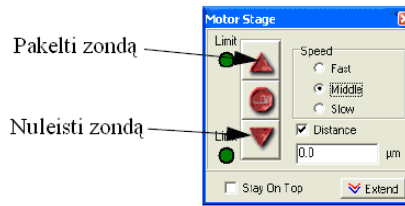
45 pav. Mikroskopo valdymo programa

- Paleiskite AJM mikroskope įmontuoto optinio mikroskopo valdymo programą WINTV2000 du kartus pele spragtelint ant darbalaukyje esančios ikonos . Ekrane pasirodys mikroskope įmontuoto optinio mikroskopo valdymo programa bei pro jį matomas vaizdas.

7. Įdėkite paruoštą bandinį ant bandinių laikiklio (tai aprašyta skyriuje „Aparatūra ir metodai“).

8. Jei reikia Įdėkite AJM zondą į zondų laikiklį. Tai atliekama taip:

- Išjunkite lazerį, išjungdami AJM valdymo lango apačioje esantį lazerio išjungimo/įjungimo mygtuką (lazeris išjungtas kai mygtukas išspaustas) (45 pav.)
- Nusukite optinio mikroskopo „ranką“ į šalį taip, kad ji netrukdytų priesti prie zondų laikiklio.
- Naudojant motorų valdymo dialogą (atidaromas paspaudus ikoną ) (46 pav.) pakelkite zondą virš bandinio bent 1 mm.



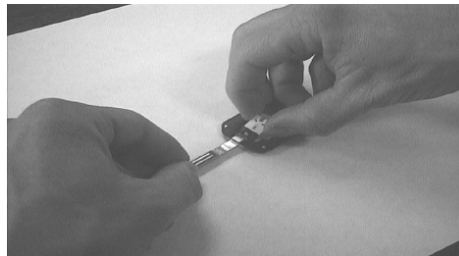
46 pav. Motorų, pakeliančių mikroskopo galvą valdymo dialogas

- Iš AJM galvos išimkite AJM zondų laikiklį (38 pav.), viena ranką laikant AJM galvą, kita ranka iš jos ištraukite AJM zondų laikiklį ir padėkite ant stalo taip. Kad zondas būtų atsuktas į viršų.
- Jei zondų laikiklyje yra įdėtas zondas jį išimkite. Zondas išimamas naudojant specialų įrankį (47 pav.).



47 pav. Įrankis AJM zondų išėmimui.

- Šis įrankis užkišamas taip, kad atpalaiduotų svirtelę laikančią zondą ir būtų galima zondą išimti/įdėti 48 pav.




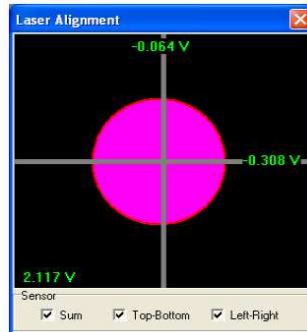
48 pav. AJM zondo išėmimas/įdėjimas

- Į zondų laikiklį įdėkite naują zondą (zondą turi paduoti laborantas).
- Įdėkite AJM zondų laikiklį į AJM galvą, viena ranką laikant AJM galvą, kita ranka į ją įstumkite AJM zondų laikiklį.
- Atsukite optinio mikroskopo ‚ranką‘ taip, kad optiniame vaizde matytųsi zondas.

- Įjunkite lazerį, įjungdami AJM valdymo lango apačioje esantį lazerio išjungimo/įjungimo mygtuką (lazeris įjungtas kai mygtukas įspaustas) (45 pav.)

9. Sureguliuokite lazerį ir detektorių. Tai atliekama taip:

- Įjunkite lazerio stebėjimo langą (49 pav.). Jis atsiveria mikroskopo valdymo programos lange paspaudžiant ikoną .




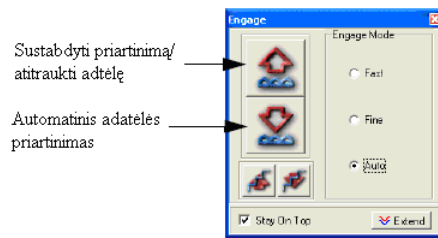
49 pav. Lazerio stebėjimo langas

- Sukiodami lazerio spindulio kryptį reguliuojančias rankenėles (39 pav.) sureguliuokite, kad lazerio spindulys pataikytų į patį svirtelės galą (į kurią vietą pataiko lazerio spindulys galima matyti optiniu mikroskopu gaunamame vaizde) ir būtų gaunamas kuo didesnis suminis signalas detektoriuje (rodomas lango kairėje pusėje apačioje).
- Sukiojant detektoriaus padėties reguliavimo rankenėles (39 pav.) reikia nustatyti, kad spindulys pataikytų į detektoriaus centrą.

10. Naudojant motorų valdymo langą (46 pav.) priartinkite adatėlę kiek galima arčiau paviršiaus, tačiau adatėlė neturi jo paliesti. Jei adatėlė palies paviršių ji gali sulūžti. Atstumą tarp adatėlės ir paviršiaus galima apytiksliai vertinti pagal svirtelės šešėlį esantį ant paviršiaus (kuo šešėlis arčiau svirtelės tuo adatėlė arčiau paviršiaus), tačiau tai padaryti gana sunku kai bandinys yra skaidrus (pvz. stiklas ar žėrutis).

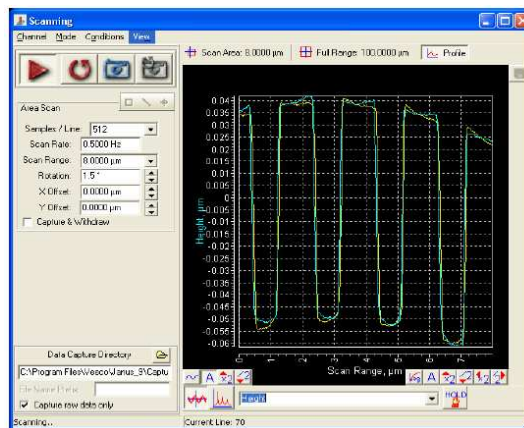
11. Mikroskopo valdymo programos lange nustatykite Set Point =1, bei tokius grįžtamojo ryšio parametrus; P=1; I=0.2; D=0.

12. Įjunkite automatinio adatėlės priartinimo langą. Jis atsiveria paspaudus  ikoną




50 pav. Automatinio adatėlės priartinimo langas

Šiame lange paspausti „Autoengage“ ikoną ir palaukti kol adatėlė priartės prie bandinio. Kai tai įvyksta kompiuteris pypteli ir atsiveria skenavimo valdymo langas 51 pav.




51 pav. Skenavimo valdymo langas



Tai reiškia, kad mikroskopas jau paruoštas darbui bei galima pradėti matavimus. Šiame lange yra nustatoma koks bus skenuojamas plotas (Scan range), kiek matavimo taškų bus vienoje linijoje (Samples/line), kokių dažniu bus skenuojamas pavyzdys (Scan ratio). Skenavimo dažnis bei grįžtamojo ryšio parametrai turi būti optimizuojami kiekvienam bandiniui, apie tai galima detaliau pasiskaityti mikroskopo apraše.

Bandinio skenavimas paleidžiamas ir stabdomas skenavimo valdymo lange paspaudžiant ikoną , nuskenuoti vaizdai saugomi Mikroskopo lange pasirenkant File>Save ir atsivėrusiame lange pasirinkus saugojimo vietą bei pavadinimą ir paspaudžiat „Save“.



13. Paruošus mikroskopą darbui nuskenauokite bandinio topografijos vaizdus. Atlikite tai įvairiais didinimais (pvz. skenavimo laukui esant  $20\mu\text{m} \times 20\mu\text{m}$ ;  $10\mu\text{m} \times 10\mu\text{m}$ ;  $5\mu\text{m} \times 5\mu\text{m}$ ;  $2\mu\text{m} \times 2\mu\text{m}$ ;  $1\mu\text{m} \times 1\mu\text{m}$ ).
14. Baigus matavimus atitraukite adatėlę nuo bandinio. Tai atliekama paspaudus automatinio adatėlės priartinimo lange paspaudžiant mygtuką  ir naudodami motorų valdymo langą (46 pav.) pakelkite zondą 1 mm virš bandinio.
15. Nuplaukite aukso padėkliuką (aukso padėkliuką ultragarsinėje vonelėje plauti 5 minutes vandeniniame 3,6%  $\text{NH}_3$  ir 4,0%  $\text{H}_2\text{O}_2$  tirpale,  $85^\circ\text{C}$  temperatūroje).
16. Prie metalinio disko (AJM bandinių laikiklio), naudojant lipnius diskus priklijuokite nuplautą aukso padėkliuką.
17. Ant nuplauto aukso padėkliuko užlašinkite  $40\mu\text{l}$   $\text{TPPS}_4$  tirpalo ir po 30 s nupūskite  $\text{TPPS}_4$  lašą panaudojant suspaustą orą.
18. Pakartokite 7 – 14 punktuose aprašytus veiksmus.
19. Nuplaukite silicio padėkliuką (silicio padėkliuką ultragarsinėje vonelėje 5 minutes plauti vandeniniame 4,6%  $\text{HCl}$  ir 3,5%  $\text{H}_2\text{O}_2$  tirpale,  $85^\circ\text{C}$  temperatūroje).
20. Prie metalinio disko (AJM bandinių laikiklio), naudojant lipnius diskus priklijuokite nuplautą silicio padėkliuką.
21. Ant nuplauto silicio padėkliuko užlašinkite  $40\mu\text{l}$   $\text{TPPS}_4$  tirpalo ir po 30 s nupūskite  $\text{TPPS}_4$  lašą panaudojant suspaustą orą.
22. Pakartokite 7 – 14 punktuose aprašytus veiksmus.
23. Prie metalinio disko (AJM bandinių laikiklio), naudojant kljus (pvz. superglue) priklijuokite žėručio padėkliuką.
24. Prie žėručio padėkliuko priklijuokite lipnią juostelę ir po to ją nulupkite. Dalis žėručio turi likti prilipęs prie lipnios juostelės (tada ant padėkliuko lieka švari, ka tik atskelta, žėručio plokštuma). Jei taip nenutiko, šiuos veiksmus reikia pakartoti.

25. Ant paruošto žėručio padėkliuko užlašinkite 40μl TPPS<sub>4</sub> tirpalo ir po 30 s nupūskite TPPS<sub>4</sub> lašą panaudojant suspaustą orą.
26. Pakartokite 7 – 14 punktuose aprašytus veiksmus.
27. Pakartokite 24 punktą.
28. Ant paruošto žėručio padėkliuko užlašinkite 40μl TPPS<sub>3</sub> tirpalo ir po 30 s nupūskite TPPS<sub>3</sub> lašą panaudojant suspaustą orą.
29. Pakartokite 7 – 14 punktuose aprašytus veiksmus.
30. Pakartokite 24 punktą.
31. Ant paruošto žėručio padėkliuko užlašinkite 40μl TPPS<sub>2a</sub> tirpalo ir po 30 s nupūskite TPPS<sub>2a</sub> lašą panaudojant suspaustą orą.
32. Pakartokite 7 – 14 punktuose aprašytus veiksmus.
33. Pakartokite 24 punktą.
34. Ant paruošto žėručio padėkliuko užlašinkite 40μl TPPS<sub>2op</sub> tirpalo ir po 30 s nupūskite TPPS<sub>2op</sub> lašą panaudojant suspaustą orą.
35. Pakartokite 7 – 14 punktuose aprašytus veiksmus.
36. Prie metalinio disko (AJM bandinių laikiklio), naudojant lipnius diskus prikljuokite kompaktinio disko gabalėlį (ant jo bus atliekama jėgos nanolitografija).
37. Įdėkite paruoštą bandinį ant bandinių laikiklį (tai aprašyta skyriuje Aparatūra ir metodai).
38. Pakeiskite AJM zondą į zondą tinkamą nanolitografijai (zondą duos laborantas), zondo keitimo procedūra aprašyta 7 punkte.
39. Atlikite veiksmus aprašytus 9-12 punktuose.
40. Nuskenaukite CD paviršiaus topografijos 50μm x 50μm vaizdą, jame išsirinkite lygiausią 10μm x 10μm sritį ir ją nuskenaukite.
41. Ant nuskenuoto vaizdo spustelkite dešinį pelės klavišą ir atsiradusioje lentelėje pasirinkite „Send to NanoPlot“.

42. Atsivėrusiame lange užrašykite savo vardą, nustatykite adatėlės prispaudimo jėgą (2V) ir adatėlės judėjimo greitį (1µm/s) ir paspauskite mygtuką „Ecth“ bei palaukite kol mikroskopas baigs raižyti paviršių.
43. Uždarykite „Nanoplot“ programą ir nuskenaukite tą pačią bandinio sritį dar kartą. Jei nesimato nanolitografijos jėgos metodu padaryto užrašo pakartokite 40-43 punktus dar kartą, tik šį kartą naudokite didesnę adatėlės prispaudimo jėgą.
44. Baigus matavimus atitraukite adatėlę nuo bandinio. Tai atliekama paspaudus automatinio adatėlės priartinimo lange paspaudžiant mygtuką  ir naudodami motorų valdymo langą (46 pav.) pakelkite zondą 1 mm virš bandinio.
45. Išjunkite AJM mikroskopą. Tai atliekama taip:
- Išjunkite lazerį, išjungdami AJM valdymo lango apačioje esantį lazerio išjungimo/ijungimo mygtuką (lazeris išjungtas kai mygtukas išspaustas) (45 pav.)
  - Išjunkite mikroskopo valdymo programą (pasirinkti File>Exit).
  - Išjunkite AJM kontrolerį (42 pav.), išjungiant jo priekinėje dalyje esantį jungiklį.
  - Išjunkite optinio mikroskopo valdymo programą WIN TV.
46. Naudodami SPMLabAnalysis programą (paleidžiama du kartu pelės kairiuoju klavišu spragtelint ant darbalaukyje esančios  ikonos) apdorokite gautus rezultatus:
- Išmatuokite iš TPPS<sub>4</sub> molekulių sudarytų agregatų aukščius, pločius bei ilgius ant įvairių paviršių.
  - Išmatuokite TPPS<sub>4</sub>, TPPS<sub>3</sub>, TPPS<sub>2a</sub>, TPPS<sub>2op</sub> agregatų aukščius, pločius bei ilgius, palyginkite juos.
  - Išmatuokite nanolitografijos metu padaryto užrašo dydį, įrėžimų gylį.

## **7. Kontroliniai klausimai**

1. Išvardinti pagrindines skenuojančio zondo mikroskopo dalis bei jų funkcijas?
2. Paaiškinti skenuojančio zondo mikroskopo veikimo principą?
3. Kokie signalai yra matuojami AJM ir STM mikroskopais, nuo ko jie priklauso?
4. Kaip palaikomas grįžtamasis ryšys AJM ir STM mikroskopuose, kokie naudojami parametrai?
5. Kokie yra AJM veikimo režimai? Kaip matuojamos sąveikos jėgos? Paaiškinkite jų privalumus ir trūkumus.
6. Nuo ko priklauso AJM skiriamoji geba?
7. Kokius žinote SZM gautų vaizdų artefaktus, dėl ko jie atsiranda?
8. Kaip galima pašalinti SZM vaizduose esančius artefaktus ?

## **8. Literatūra**

1. D. Kasai, diInnova SPM&software manual. Veeco instruments, 2007.
2. Bharat Bhushan (ed.), Springer Handbook of Nanotechnology, Springer-Verlag Berlin Heidelberg 2004.
3. V. L. Mironov, The textbook for students of the senior courses of higher educational institutions, 2004
4. A.V. Kruglov, D.O. Filatov, A.O.Golubok, The first step towards the study of nanotechnology Study Book, 2004.
5. R. Garcia, P. Perez, Dynamic atomic force microscopy methods. Surface science reports V. 47., p. 197-301, 2002.
6. T. Kobayashi, J-Aggregates, World Scientific, Singapore-New Jersey-London-Hong Kong, 1996, p. 329.
7. R. Rotomskis, R. Augulis, V. Snitka et al., Hierarchical structure of aggregates on substrate revealed by atomic force microscopy. J. Phys. Chem. 2003.
8. R. Augulis, R. Valiokas, B. Liedberg, R. Rotomskis. Atomic Force Microscopy of Self-Assembled Nanostructures of TPPS<sub>4</sub> on SAM Substrates. Solid State Phenomena. Vols. 97-98, 2004.
9. G. Binnig, C. F. Quate, Atomic force microscope. Phys. Rev. Lett. V. 56., No. 9, p. 930, 1986.
10. A.Israeshvili. Molecular interactions. Academic press limited, p. 432, 1992.
11. Thermomicroscopes Explorer<sup>TM</sup> intstrument operation manual. 2000.
12. S. Gauthier, Atomic and molecular manipulations of individual adsorbates by STM. Applied Surface Science, V. 164., p. 84, 2000.