VILNIAUS GEDIMINO TECHNIKOS UNIVERSITETAS
MECHANIKOS FAKULTETAS
MECHATRONIKOS, ROBOTIKOS IR SKAITMENINĖS GAMYBOS KATEDRA

Mikas Butrimas

SKENUOJANČIOJO ELEKTROCHEMINIO MIKROSKOPO POZICIONAVIMO TYRIMAS

RESEARCH of SCANNING ELECTROCHEMICAL MICROSCOPE POSITIONING SYSTEM

Baigiamasis magistro darbas

Mechatroninių sistemų studijų programa, valstybinis kodas 6211EX053
Gamybos inžinerijos studijų kryptis

Vilnius, 2020

VILNIAUS GEDIMINO TECHNIKOS UNIVERSITETAS
MECHANIKOS FAKULTETAS
MECHATRONIKOS, ROBOTIKOS IR SKAITMENINĖS GAMYBOS KATEDRA

TVIRTINU
Katedros vedėjas
_____ (Parašas)
Vytautas Bucinskas (Vardas, pavardė)
2020 05 25 (Data)

Mikas Butrimas

SKENUOJANČIOJO ELEKTROCHEMINIO MIKROSKOPO POZICIONAVIMO TYRIMAS

RESEARCH of SCANNING ELECTROCHEMICAL MICROSCOPE POSITIONING SYSTEM

Baigiamasis magistro darbas

Mechatroninių sistemų studijų programa, valstybinis kodas 62 11EX053
Gamybos inžinerijos studijų kryptis

Vadovė doc. dr. Inga Morkvėnaitė-Vilkončienė _____ 2020.05.25
(Pedag. vardas, vardas, pavardė) (Parašas) (Data)

Lietuvių kalbos konsultantė lekt. Angelika Petrėtienė _____ _____
(Pedag. vardas, vardas, pavardė) (Parašas) (Data)

Vilnius, 2020

Vilniaus Gedimino technikos universiteto egzaminų sesijų ir baigiamųjų darbų rengimo bei gynimo organizavimo tvarkos aprašo
2 priedas

(Baigiamojo darbo sąžiningumo deklaracijos forma)

VILNIAUS GEDIMINO TECHNIKOS UNIVERSITETAS

Mikas Butrimas, 20161067
(Studento vardas ir pavardė, studento pažymėjimo Nr.)
Mechanikos fakultetas
(Fakultetas)
Mechatroninės sistemos, MSfm-18
(Studijų programa, akademinė grupė)

BAIGIAMOJO DARBO (PROJEKTO)

SĄŽININGUMO DEKLARACIJA

2020 m. gegužės 22 d.

Patvirtinu, kad mano baigiamasis darbas tema „Skenuojančiojo elektrocheminio mikroskopo pozicionavimo tyrimas“ patvirtintas 2018 m. spalio 26 d. dekano potvarkiu Nr. 283me, yra savarankiškai parašytas. Šiame darbe pateikta medžiaga nėra plagijuota. Tiesiogiai ar netiesiogiai panaudotos kitų šaltinių citatos pažymėtos literatūros nuorodose.

Parenkant ir įvertinant medžiagą bei rengiant baigiamąjį darbą, mane konsultavo mokslininkai ir specialistai: daktaras Inga Morkvėnaitė-Vilkončienė. Mano darbo vadovas daktaras Inga Morkvėnaitė-Vilkončienė.

Kitų asmenų indėlio į parengtą baigiamąjį darbą nėra. Jokių įstatymų nenumatytų piniginių sumų už šį darbą niekam nesu mokėjęs(-usi).

(Parašas)

Mikas Butrimas
(Vardas irpavardė)

VILNIAUS GEDIMINO TECHNIKOS UNIVERSITETAS
MECHANIKOS FAKULTETAS
MECHATRONIKOS, ROBOTIKOS IR SKAITMENINĖS GAMYBOS KATEDRA

TVIRTINU
Katedros vedėjas
(Parašas)
Vytautas Bučinskas
(Vardas, pavardė)
2020 05 21
(Data)

Gamybos inžinerijos studijų kryptis

Mechatroninių sistemų studijų programa, valstybinis kodas 6211EX053

BAIGIAMOJO MAGISTRO DARBO UŽDUOTIS

2018-10-26 Nr. 09
Vilnius

Studentui (ei) Mikui Butrimui

Baigiamojo darbo tema: Skenuojančiojo elektrocheminio mikroskopo pozicionavimo tyrimas

Patvirtinta 2018 m. spalio 26 d. dekano potvarkiu Nr. 283me

Baigiamojo darbo užbaigimo terminas 2021 m. gegužės 15 d.

BAIGIAMOJO DARBO UŽDUOTIS:

1. Baigiamojo darbo tema atlikti mokslinės literatūros apžvalgą ir analizę;
2. Sudaryti teorinio tyrimo metodiką, atlikti teorinius tyrimus ir nustatyti tinkantį pozicionavimo metodą;
3. Pateikti atliktų bandymų rezultatų analizę, išvadas ir rekomendacijas.

Baigiamojo darbo rengimo konsultantai: .....
(Moksl. laipsnis/pedag. vardas, vardas, pavardė)

Vadovas ..... dr. Inga MorkvėnaitėVilkončienė
(Parašas) (Moksl. laipsnis/pedag.vardas, vardas, pavardė)

Užduotį gavau
.....
(Parašas)
.....Mikas Butrimas.....
(Vardas, pavardė)
2018-10-26
(Data)

Vilniaus Gedimino technikos universitetas
Mechanikos fakultetas
Mechatronikos, robotikos ir skaitmeninės gamybos katedra

ISBN ISSN
Egz. sk. .....
Data .....-.....-.....

Antrosios pakopos studijų **Mechatroninių sistemų** programos magistro baigiamasis darbas 4

Pavadinimas **Skenuojančiojo eletrocheminio mikroskopo pozicionavimo tyrimas**

Autorius **Mikas Butrimas**

Vadovas **Inga Morkvėnaitė-Vilkončienė**

Kalba: lietuvių

Anotacija

Baigiamajame magistro darbe tiriami skenuojančiojo elektrocheminio mikroskopo pozicionavimo metodai. Apžvelgiama esama literatūra ir parenkami priimtiniausi pozicionavimo metodai. Sudaroma teorinių tyrimų metodologija, sistemos valdymo algoritmai. Aprašoma sistema „Simulink“ aplinkoje naudojant esamą matematinį SECM neigiamojo grįžtamojo ryšio sistemos atsako modelį. Atliekami matavimai naudojant skirtingas pozicionavimo sistemas ir jų rezultatai yra palyginami. Remiantis tyrimų rezultatais formuluojamos išvados ir pasiūlymai. Nustatyta, kad abu, pastovaus aukščio ir šokinėjantis pertraukiamo kontakto arba HIC metodai yra tinkami ir gaunamas matavimo rezultatas yra tikslesnis, nei naudojant, esamą pastovaus aukščio, pozicionavimo metodą.

Prasminiai žodžiai: Skenuojantysis elektrocheminis mikroskopas, ultramikroelektrodas, priartėjimo kreivės, pastovaus atstumo metodas, pastovaus aukščio metodas, šokinėjantis pertraukiamo kontakto metodas, SECM

Vilnius Gediminas Technical University
Faculty of Mechanics
Department of Mechatronics, Robotics and Digital Manufacturing

ISBN ISSN
Copies No. .....
Date .....-.....-.....

Master Degree Studies **Mechatronics Systems** study programme Master Graduation Thesis 4

Title **Research of Scanning Electrochemical Microscopy Positioning System**

Author **Mikas Butrimas**

Academic supervisor **Inga Morkvėnaitė-Vilkončienė**

Thesis language: Lithuanian

Annotation

The final master's thesis deals with scanning electrochemical microscope ultramicroelectrode positioning method. After review and analysis of literature sources, best methods are selected for research. Control algorithms are created and the system is programed in “Simulink” using existing mathematical SECM negative feedback model. Measurements are made of known object using said model and results are compared. Based on results conclusions and recommendations are made. Results show that both, constant distance and hopping intermittent contact or HIC methods provided better results, than constant height positioning method currently in use.

Keywords: Scanning electrochemical microscope, ultramicroelectrode, approach curve, constant distance mode, constant height mode, hopping intermittent contact mode, SECM.

TURINYS

PAVEIKSLŲ SĄRAŠAS 8

LENTELIŲ SĄRAŠAS 9

SANTRUMPŲ AIŠKINAMASIS ŽODYNAS 10

ĮVADAS 11

1. LITERATŪROS APŽVALGA 13

1.1. SECM veikimo principas 13

1.2. Pastovaus atstumo pozicionavimo metodas 17

1.3. Pertraukiamojo kontakto pozicionavimas 20

2. TEORINIAI TYRIMAI 21

2.1. Teorinių tyrimų metodika 21

2.2. Valdymo algoritmas 24

2.3. Teorinių tyrimų rezultatai ir analizė 31

3. EKSPERIMENTINIAI TYRIMAI 45

3.1. Eksperimentinių tyrimų metodika 45

3.2. Eksperimentinių tyrimų stendas ir naudojama įranga 45

3.3. Eksperimentinių tyrimų rezultatai ir analizė 47

IŠVADOS 51

LITERATŪROS SĄRAŠAS 52

PAVEIKSLŲ SĄRAŠAS

1.1 pav. Tipinio SECM eksperimento schema 13
1.2 pav. Grįžtamojo ryšio režimai: A – UME toli nuo substrato; B – teigiamasis grįžtamasis ryšys, R regeneruojamas prie substrato; C – neigiamasis grįžtamasis ryšys, substratas slopina R difuziją 15
(Sun et al., 2007) 15
1.3 pav. Teigiamo grįžtamojo ryšio režimas: a) UME esant toli nuo substrato (daugiau nei keli UME galiuko spinduliai), b) UME priartėjęs per mažiau nei kelis UME galiuko spindulius 16
(Souto et al., 2010) 16
1.4 pav. Neigiamo grįžtamojo ryšio režimas: a) UME esant toli nuo substrato (daugiau nei keli UME galiuko spinduliai), b) UME priartėjęs per mažiau nei kelis UME galiuko spindulius 17
(Souto et al., 2010) 17
1.5 pav. Pastovaus aukščio UME pozicionavimo metodas 18
1.6 pav. Pastovaus atstumo UME pozicionavimo metodas, punktyru pavaizduota UME galiuko trajektorija 19
1.7 pav. HIC-SECM metodas 20
(Lazenby et al., 2013) 20
2.1 pav. „Simulink“ aplinkoje aprašyta neigiamojo grįžtamojo ryšio srovės priklausomybė nuo atstumo 22
2.3 pav. Zondo nuleidimo etapas algoritme 25
2.4 pav. Algoritmo veikimo schema: a) zondas pradinėje, namų, pozicijoje tik prasidėjus programai, b) zondas iš namų pozicijos leidžiasi žemyn, ruošiamasi matavimui, c) atliktas matavimas naudojant pastovaus atstumo režimo metodą 26
2.5 pav. 2D objektas kintamu reljefu (mėlyna linija) ir zondo judėjimo trajektorija SECM zondą pozicionuojant šokinėjimo metodu (raudona linija) 29
2.6 pav. Žingsnio p parinkimas: a) per didelis žingsnis, b) per mažas žingsnis 30
2.7 pav. Šokinėjimo HIC (angl. *Hopping*) metodu pozicionuojamo zondo judėjimas per ciklą 31
2.8 pav. Modelis, skirtas priartėjimo kreivei gauti: 1 – generuojama UME trajektorija; 2 – neigiamojo grįžtamojo ryšio modelis; 3 – gaunama normalizuota priartėjimo kreivė 32
2.9 pav. Priartėjimo kreivė (modelio) 32
2.10 pav. Priartėjimo kreivė (reali) 33
2.11 pav. REAL – realaus matavimo priartėjimo kreivė, SIM – modeliuota priartėjimo kreivė 33

2.12 pav. REAL – realaus matavimo priartėjimo kreivė (juoda), SIM – modeliuota priartėjimo kreivė (raudona), Cor – koreguota kreivė pagal parinktus koeficientus (mėlyna) 34
2.13 pav. UME trajektorija pastovaus aukščio matavimo metu (juoda) 35
2.14 pav. Pastovaus aukščio matavimo rezultatas 36
2.15 pav. Matuoto objekto ir rezultato palyginimas pastovaus aukščio matavimo režimu 37
2.16 pav. Matavimo paklaidos priklausomybė nuo matavimo aukščio 38
2.17 pav. UME trajektorija (juoda), objektas (mėlyna) pastovaus atstumo režimu 39
2.18 pav. UME trajektorija (raudona), objektas (juoda), koreguota UME trajektorija (mėlyna) pastovaus atstumo režimu 40
2.19 pav. Pastovaus atstumo režimo matavimo rezultatas 40
2.20 pav. HIC režimo matavimo rezultatas (p = 10 μm) 42
2.21 pav. X ašies paklaidos dydžio priklausomybė nuo žingsnio p 43
2.22 pav. UME judėjimo trajektorija HIC režimu 43
3.1 pav. SECM įranga 46
3.2 pav. SECM įrangos sujungimo blokinė schema 47
3.2 pav. Srovės kitimas laike: a) pirmas matavimas, b) antras matavimas 48
3.3 pav. Įtampos priklausomybės nuo srovės grafikas (etaloninis) (DropSens, 2014) 49
3.4 pav. Įtampos priklausomybės nuo srovės grafikai, gauti eksperimento metu 49

LENTELIŲ SĄRAŠAS

2.1 lentelė. Simuliacijoje naudojami bendri parametrai 23
2.2 lentelė. Viršūnių koordinatės. 37
2.3 lentelė. Pastovaus atstumo matavimo viršūnių koordinatės 41
2.4 lentelė. Pastovaus atstumo matavimo viršūnių koordinatės 42
3.1 lentelė. Eksperimento parametrai 48

SANTRUMPŲ AIŠKINAMASIS ŽODYNAS

SECM – skenuojantis elektrocheminis mikroskopas (angl. *Scanning electrochemical microscope/microscopy*);

UME – ultramikroelektrodas

WE – angl. *Working electrode*

SICM – angl. *Scanning **ion** condactance microscopy*

HIC – angl. *Hopping intermittent contact*

t.y. – tai yra.

ĮVADAS

Skenuojantis elektrocheminis mikroskopas pirmą kartą buvo parodytas 1989 metais. Tai atliko Bard ir Engstorm tyrimų grupės. Nuo to laiko buvo išleista daugiau kaip 1800 straipsnių (Polcari et al., 2016).

Iš principo SECM tai yra naudojant ultramikroelektrodą, kurio galiukas gali siekti 10 μm ir mažesnį skersmenį skenuoti virš panardinto substrato matuojant elektros srovės atsaką. Srovės atsakas priklauso nuo substrato paviršiaus topografijos ir elektrocheminio aktyvumo substrate. SECM pranašumas yra tas, kad jis gali kiekybiškai įvertinti medžiagos srautą nuo paviršiaus, turinčio didelę erdvinę ir laiko skiriamąją gebą (Polcari et al., 2016).

Vienas iš kritinių faktorių naudojant SECM yra UME pozicionavimas ir valdymo metodas. Paprasčiausias iš jų yra pastovaus aukščio metodas, kai UME yra judinamas tik x ir y ašimis, kol z ašis yra nuolatiniame aukštyje ir išlieka stacionari. Toks UME pozicionavimo metodas tinka įvertinti paviršiaus šiurkštumą (jei paviršiaus nelygumai yra didesni nei UME spindulys), bet dažnai, pozicionuojant tokiu principu, galima pažeisti bandinio paviršių arba patį UME (Morkvėnaitė-Vilkončienė et al., 2017).

Naudojamas skenuojantis elektrocheminis mikroskopas, šiuo atveju, yra vienetinis pavyzdys, gamintas vietoje ir visa programinė įranga jam yra kuriama nauja. Šiame darbe atliekamas UME pozicionavimo būdų tyrimas, su intencija juos taikyti praktiškai vietoje gamintam prietaisui atsižvelgiant į to prietaiso galimybes ir esamą įrangą.

Tyrimo objektas

Skenuojančiojo elektrocheminio mikroskopo pozicionavimo metodas siekiant išvengti bandinio sugadinimo su ultramikroelektrodu.

Darbo tikslas ir uždaviniai

Darbo tikslas yra ištirti esamus SECM pozicionavimo metodus ir taikyti specifinei įrangai. Darbo uždaviniai:

- Išanalizuoti esamą literatūrą, pasirenkant kelis tinkamiausius metodus.
- Sudaryti teorinio tyrimo metodologiją ir atlikti matavimus naudojant pasirinktus metodus. Apžvelgti teorinio tyrimo rezultatus.
- Sudaryti eksperimentinio tyrimo metodologiją ir atlikti matavimus naudojant pasirinktus metodus. Apžvelgti eksperimentinio tyrimo rezultatus tyrimo rezultatus.
- Suformuluoti išvadas ir pasiūlymus.

Temos naujumas

Nors SECM pasirodė daugiau nei prieš 30 metų, ši technologija iki šiol yra tobulinama ir tampa neatskiriama elektroanalitine priemone daugelyje mokslo šakų dėl savo išskirtinės erdvinės skiriamosios gebos.

Temos aktualumas

Šiuo metu yra kuriamas naujas SECM su esamu tik pastovaus aukščio UME pozicionavimu, todėl yra naujo UME pozicionavimo metodo poreikis.

Tyrimo metodai

Teoriniams tyrimams atlikti naudojama „MatLAB“ programinio paketo posistemė „Simulink“.

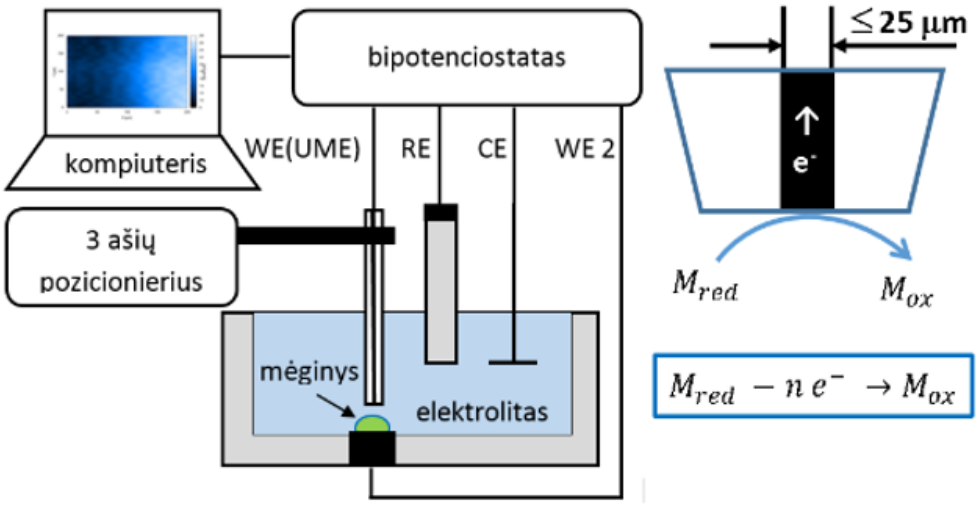
Eksperimentiniams tyrimams atlikti naudojamas jau esantis SECM prietaisas. Jam pakeitus UME pozicionavimo metodą surenkami gauti matavimo rezultatai naudojant jau žinomos topografijos kontrolinį bandinį. Gauti skirtingų pozicionavimo metodų rezultatai palyginami tarpusavyje ir vertinami pagal tokius kriterijus: UME ir bandinio išsaugojimas matavimo metu, matavimo rezultatų kokybė pagal $i_T/i_{T,\infty}$ ir *d/a* priklausomybių kreives.

1. LITERATŪROS APŽVALGA

1.1. SECM veikimo principas

SECM priklauso skenuojančiojo zondo mikroskopijos grupei. Tokios mikroskopijos principas yra labai mažo skersmens (dažnai µm diapazone) zondas skenuojantis virš bandinio ir taip renka duomenis apie jį. Zondas pozicionuojamas x, y ir z ašyse. Duomenys renkami nuosekliai skenavimo metu. Vėliau paveikslas arba grafikas yra rekonstruojamas iš gautų duomenų arba juos panaudojus atliekant skaičiavimus (Lin, 2018)

Šiuo atveju naudojamas ultramikroelektrodas (UME). Tai yra pagrindinė tokio mikroskopo dalis. Eksperimentinė SECM sistema parodyta 1.1 paveiksle.



1.1 pav. Tipinio SECM eksperimento schema

WE(UME) – dirbantis ultramikroelektrodas, RE – etaloninis elektrodas (angl. *Refence electrode*), CE – pagalbinis elektrodas (angl. *Counter electrode dar vadinamas auxiliary electrode*), WE – antrasis veikiantis elektrodas, prijungtas prie substrato (Morkvėnaitė-Vilkončienė et al., 2017)

UME valdomas trijų ašių pozicionavimo sistema. Sistemoje naudojama keturių elektrodų elektrocheminė celė. Visi elektrodai prijungti prie bipotenciostato, kuris gautus duomenis iš elektrodų

siunčia į kompiuterį. Dažniausiai tokie bipotenciostatai arba potenciostatai turi savo programinę įrangą, kuri ir interpretuoja gautus rezultatus (Morkvėnaitė-Vilkončienė et al., 2017).

Dažnai SECM prietaisas yra montuojamas ant vibracijas slopinančio stalo (tokie stalai dažnai naudojami optikos laboratorijose, ypač jei matuojama su interferometru) ir uždengiami su Faradėjaus narvu siekiant sumažinti elektromagnetinį triukšmą nuo aplinkos ar instrumento valdymo aparatūros. Tai yra ypač svarbu matuojant labai aukštos rezoliucijos (nm diapazone) ir labai žemos srovės (pA ir sub-pA) režimais. Praktiškai nekeičiant sujungimo schemos galimi keli SECM matavimo režimai – grįžtamojo ryšio, elektrodo generavimo/substrato detektavimo (angl. *Tip generation/substrate collection* (TG/SC)), substrato generavimo/ elektrodo detektavimo (angl. *Substrate generation/tip collection* (SG/TC)), skvarbos režimas (angl. *Penetration mode*) ir jonų perdavimo grįžtamojo ryšio režimas (angl. *Ion transfer feedback mode*) (Sun et al., 2007).

Grįžtamojo ryšio režimu UME panardinamas tirpale, kuriame yra redokso mediatoriaus (– elektronų pernešimo tarpininkas). Esant teigiamam potencialui zonde R oksidacija vyksta pagal tokią reakciją

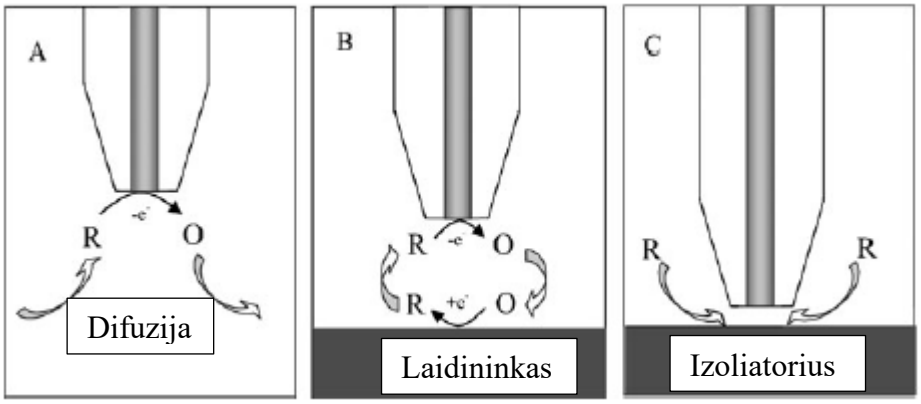
$$R - ne^{-} \rightarrow O \qquad (1)$$

Kurios sparta priklauso nuo difuzijos tarp R ir UME. Jei UME galiukas toli nuo substrato (atstumas didesnis nei keli UME galiuko skersmenys), tai nusistovėjusios būsenos srovė $i_{T,\infty}$ aprašoma tokia lygtimi:

$$i_{T,\infty} = 4nFDca \qquad (2)$$

čia: F – Faradėjaus konstanta, n – elektronų skaičius perduotas reakcijos metu, D ir c – difuzijos koeficientai ir R – koncentrato dalis, a – UME galiuko spindulys (Sun et al., 2007).

Grįžtamojo ryšio režimas toliau skirstomas į teigiamojo grįžtamojo ryšio režimą ir neigiamojo grįžtamojo ryšio režimą (1.2 pav.)

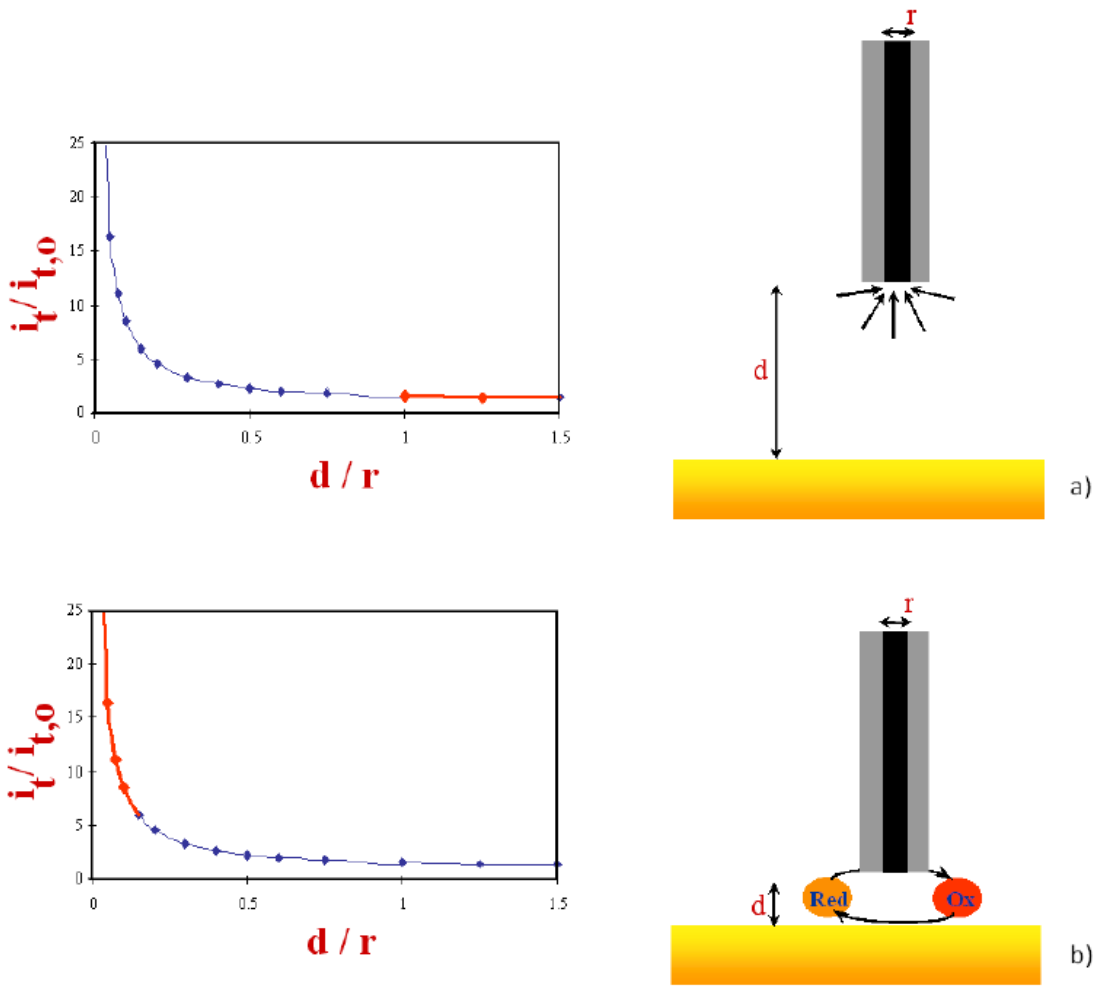


1.2 pav. Grįžtamojo ryšio režimai: A – UME toli nuo substrato; B – teigiamasis grįžtamasis ryšys, R regeneruojamas prie substrato; C – neigiamasis grįžtamasis ryšys, substratas slopina R difuziją (Sun et al., 2007)

Kai UME priartinamas prie substrato paviršiaus per mažiau nei kelis galiuko spindulius, reakcijos metu susiformavęs O sklaidosi į substrato paviršių ir redukuojasi atgal į R:

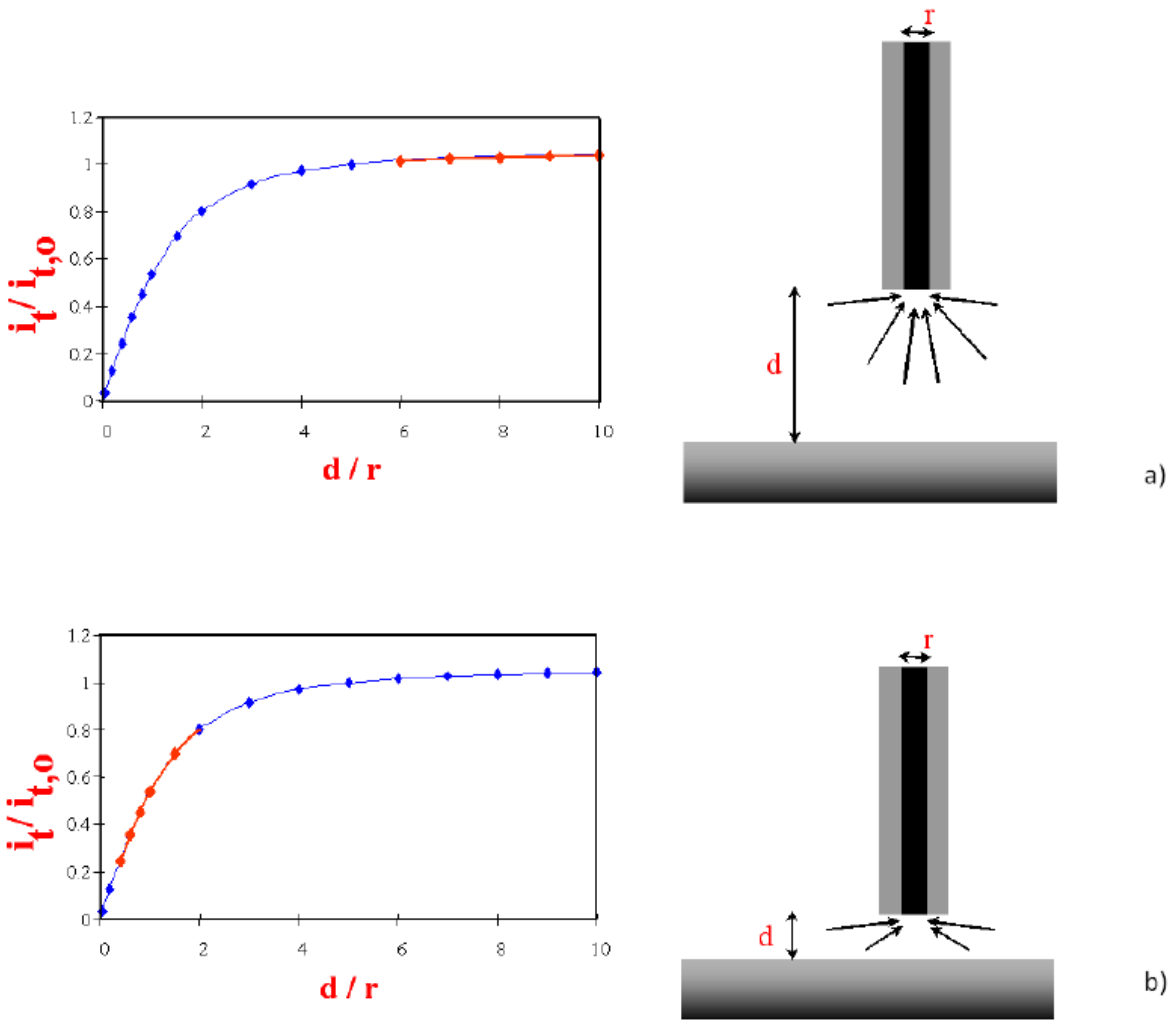
$$O + ne^- \rightarrow R \qquad (3)$$

Toks procesas sudaro papildomą R srautą į UME didindamas srovę jame, todėl pavadintas teigiamuoju grįžtamuoju ryšiu ($i_T > i_{T,\infty}$). Iš to išplaukia, kuo mažesnis atstumas (d) tarp substrato ir UME galiuko, tuo didesnė srovė išmatuojama (Polcari et al., 2016). Kai reakcija labai greita $i_T \rightarrow \infty$, kai $d \rightarrow 0$. Tokia priklausomybė pavaizduota 1.3 paveiksle.



1.3 pav. Teigiamo grįžtamojo ryšio režimas: a) UME esant toli nuo substrato (daugiau nei keli UME galiuko spinduliai), b) UME priartėjęs per mažiau nei kelis UME galiuko spindulius (Souto et al., 2010)

Jei substratas yra elektrinis izoliatorius, UME galiuke generuojamas O negali reaguoti su substrato paviršiumi. Gaunamas atvirkštinis efektas, kai d mažos vertės $i_T < i_{T,\infty}$. Substrato paviršius slopina R difuziją, todėl srovė UME galiuke mažėja, todėl vadinama neigiamo grįžtamojo ryšio režimu. Kuo UME galiukas arčiau substrato paviršiaus, tuo mažesnis i_T ir gaunama $i_T \to 0$, kai $d \to 0$, kaip parodyta 1.4 paveiksle (Sun et al., 2007).



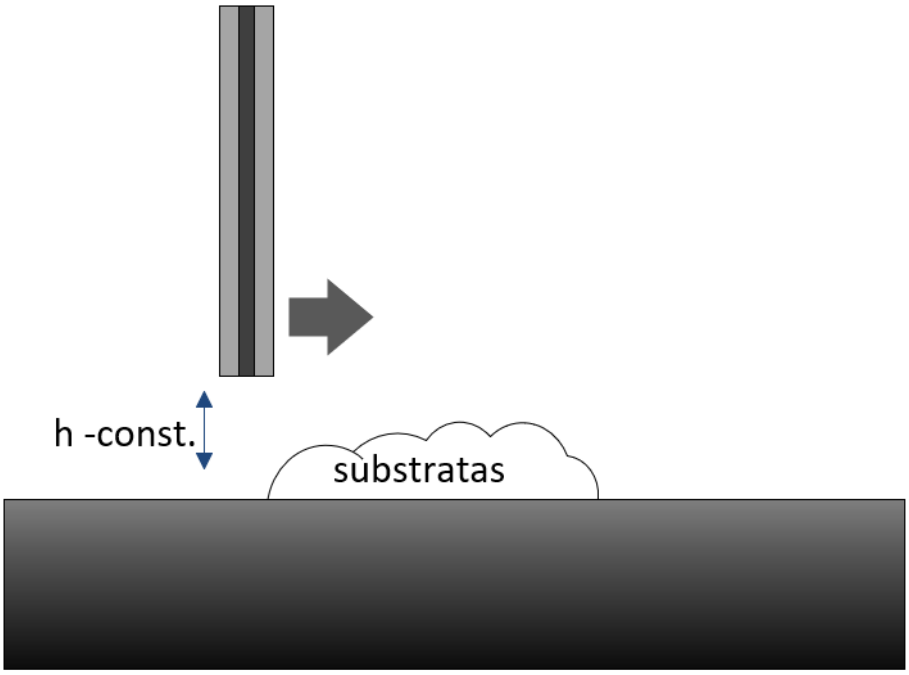
1.4 pav. Neigiamo grįžtamojo ryšio režimas: a) UME esant toli nuo substrato (daugiau nei keli UME galiuko spinduliai), b) UME priartėjęs per mažiau nei kelis UME galiuko spindulius (Souto et al., 2010)

Tokiais režimais dirba SECM prietaisas, kuriam taikomas šis UME pozicionavimo tyrimas. Matavimo metu svarbu yra žinoti kokiu režimu dirba SECM. Tas turi tiesioginę įtaką gaunamam rezultatui ir net UME pozicionavimui.

1.2. **Pastovaus atstumo pozicionavimo metodas**

Kaip jau minėta anksčiau, SECM vienas iš didžiausių privalumų yra galimybė didele raiška matuoti paviršiaus topografiją ir reaktyvumą. Dažnai naudojamas ir paprasčiausias UME pozicionavimo metodas norint atlikti tokį matavimą yra pastovaus aukščio metodas. Pastovaus aukščio vaizdai gaunami

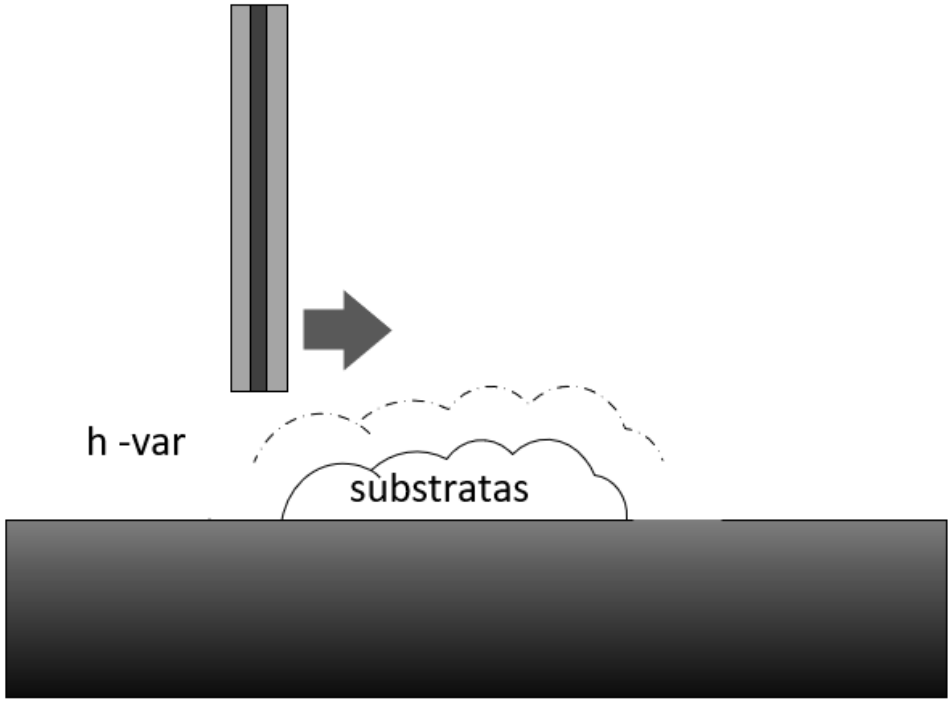
judinant UME tik x ir y ašių plokštumoje virš substrato paviršiaus ir nuskaitant srovės pasikeitimus kaip UME pozicijos pasikeitimo funkciją. Šis būdas yra labai geras kai naudojami reliatyviai didelio galiuko skersmens zondai(Whitworth et al., 2005). Tačiau, žinant, kad matuojant paviršiaus šiurkštumą, SECM nepamatuos deformacijų mažesnių nei zondo galiuko spindulys (Morkvėnaitė-Vilkončienė et al., 2017), gali būti pasirinktas mažesnio galiuko skersmens UME siekiant gauti didesnę rezoliuciją. Tokiu atveju pastovaus aukščio metodas (1.5 pav.) tampa sudėtingesnis (Sur, 2012).



1.5 pav. Pastovaus aukščio UME pozicionavimo metodas

Pagal jau atliktus tyrimus, jei UME geometrija būtų ideali, būtų gaunama ir ideali priartėjimo kreivė, kur 0 vertė priartėjimo kreivėje būtų ir 0 atstumas iki substrato, tačiau taip iš tikro nėra. UME geometrija nėra ideali ir prilietęs paviršių UME neuždaro visų esančių tarpų, todėl eksperimento metu nustatyta, kad esant nuliniam atstumui yra registruojama maža srovė. To pasekmė yra UME galiukas gali atsitrenkti į substratą, gali būtu sugadintas pats UME arba matuojamas bandinys (Morkvėnaitė-Vilkončienė et al., 2017). Toks matavimo būdas, dėl jau išvardytų priežasčių, yra tinkakmesnis plokštiems paviršiams. Pastovaus atstumo matavimas šiuo atveju tampa labai naudingas matuojant netolygią topografiją ir paviršiaus reaktyvumą (Sur, 2012).

Pastovaus atstumo pozicionavimo metodas yra, kai UME judėdamas šonu x/y ašimi, palaiko pastovų atstumą nuo po galiuku esančiu paviršiaus. Taip UME priverčiamas sekti paviršiaus kontūrą kaip parodyta 1.6 paveiksle.

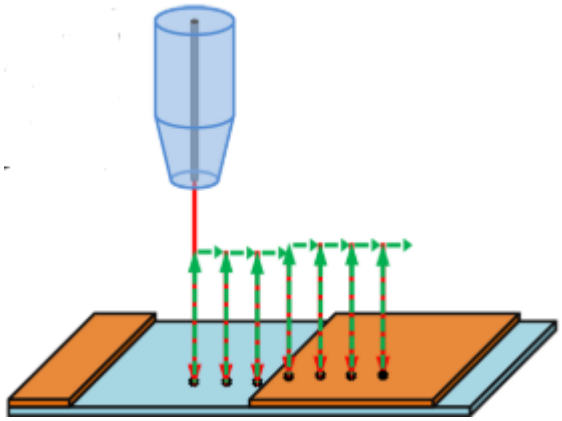


1.6 pav. Pastovaus atstumo UME pozicionavimo metodas, punktyru pavaizduota UME galiuko trajektorija

Dažniausiai naudojamas pastovaus atstumo valdymo būdas yra naudojant nuo elektrochemijos nepriklausomą, bet nuo atstumo priklausomą analitinį signalą. Tokie būdai yra galiuko pozicijos moduliacija (TPM), atominės jėgos mikroskopija (AFM-SECM), skenuojanti jonų laidumo mikroskopija (SECM-SICM), kintamos srovės (AC-SECM), šokinėjimo pozicionavimas arba pertraukiamo kontakto pozicionavimo metodas (IC-SECM/HIC-SECM) (Nebel et al., 2014). Tačiau, laikui bėgant ir atliekant vis daugiau tyrimų išryškėjo, kad vienas iš geriausių būdų taikyti pastovaus atstumo pozicionavimą yra naudojant šlyties jėga pagrįstą grįžtamojo ryšio mechanizmą. Tam reikia papildomos įrangos, bet šis metodas plačiai priimtas ir taikomas.

1.3. Pertraukiamojo kontakto pozicionavimas

Pertraukiamo kontakto metodas (IC-SECM) yra vienas iš būdų kaip sudaryti valdymo sistemą pastovaus atstumo pozicionavimui. Šis būdas leidžia naudoti matuojamą srovę kaip grįžtamąjį ryšį valdyti UME atstumui iki paviršiaus (McKelvey et al., 2010). Iš IC-SECM išplaukė HIC-SECM arba šokinėjantis pertraukiamo kontakto metodas (1.7 pav.). Aukštis kaip ir IC-SECM reguliuojamas srovės matavimu naudojant UME.



1.7 pav. HIC-SECM metodas
(Lazenby et al., 2013)

Duomenys gaunami UME priartėjant prie paviršiaus ir gali būti renkami viso nusileidimo metu. Toks metodas naudojamas tiek SECM, tiek SICM eksperimentuose. HIC-SECM yra efektyvus vaizdavimo metodas leidžiantis atvaizduoti ne tik topografiją erdvėje, bet ir daug kitų duomenų, ir yra galimybė naudotis DC ir AC signalais. Naudojant IC pozicijos grįžtamąjį ryšį UME galiukas sustabdomas prie pat paviršiaus, taip pat gaunamos z ašies praartėjimo kreivės kiekviename x-y plokštumos taške (Lazenby et al., 2013).

HIC pozicionavimo būdas sprendžia dar vieną problemą, kuri egzistuoja pastovaus atstumo pozicionavime, kai UME pozicionuojamas be pertraukimų. Esant staigiam topografijos pokyčiui į teigiamą pusę t. y. staigus paviršiaus pakilimas stačiu kampu, UME nespės sukreguoti ir bus pažeistas pats galiukas arba bandinys. HIC pozicionavimo būdu yra išvengiama tokių susidūrimų ir tiek bandinys tiek UME yra apsaugomas nepaisant, kokia paviršiaus topografija.

2. TEORINIAI TYRIMAI

Teorinis tyrimas atliekamas siekiant geriau iliustruoti esamą problemą bei patikrinti, ar sudarytos hipotezės yra svarios ir tikėtinos. Nustatyti, kuris metodas sugeneruoja tikslesnį vaizdą atlikus matavimą.

2.1. Teorinių tyrimų metodika

Teorinis tyrimas atliekamas naudojant matematinį sistemos atsako modelį, aprašant jį „Matlab“ programinės įrangos aplinkoje naudojant „Simulink“ papildinį. Matematiniam modeliui sudaromas žinomų matmenų ir topografijos objektas matavimui atlikti. Atlikus matavimą gaunamas objekto 2D vaizdas palyginamas su originaliu objekto vaizdu.

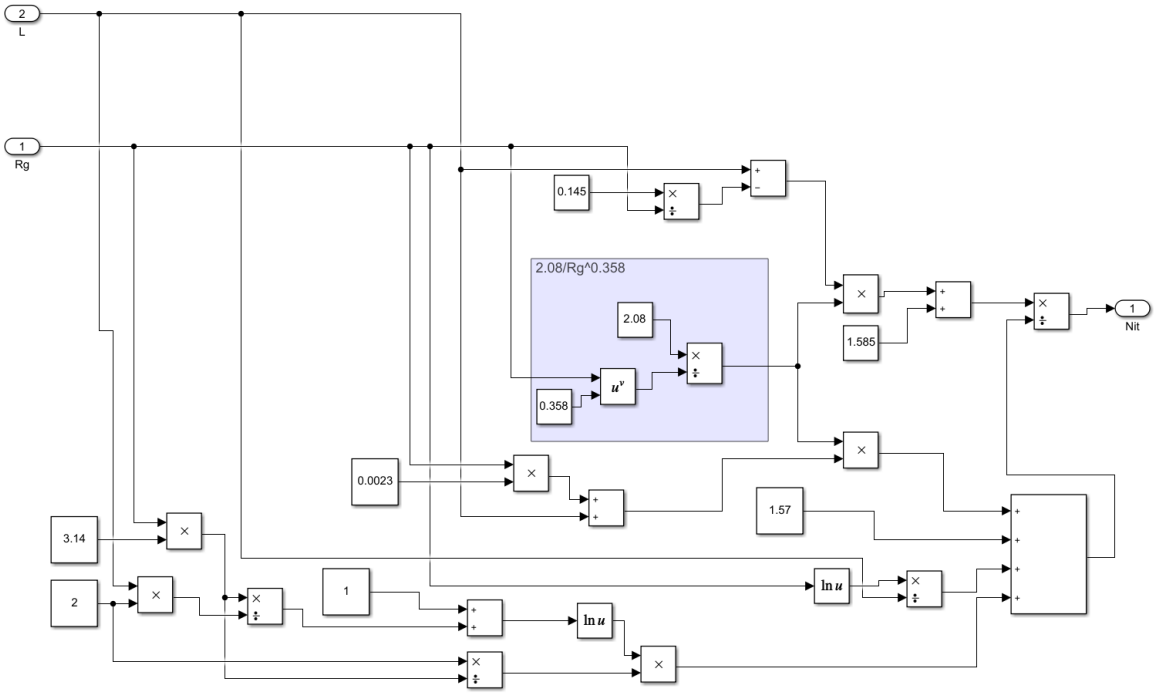
Matematinis modelis yra paimtas iš R. Cornut et al., (2010) atlikto tyrimo „Accuracy study on fitting procedure of kinetics SECM feedback experiments“. Minėtas darbas aptaria SECM kinetines charakteristikas ir tikslumą naudojant sumodeliuotą sistemą ir realių eksperimentų duomenis. Jų tyrimo tikslas buvo rasti geriausias sąlygas eksperimentui atlikti norint gauti geriausią rezultatą (Cornut et al., 2010).

Modeliuojant sistemą buvo pasirinkta naudoti tik neigiamojo grįžtamojo ryšio režimą. Tokio modelio srovės priklausomybė nuo atstumo iki matuojamo paviršiaus išreiškiama taip:

$$Ni_T^{ins}(L, R_g) = \frac{\frac{2{,}08}{R_g^{\,0{,}358}}\left(L - \frac{0{,}145}{R_g}\right) + 1{,}585}{\frac{2{,}08}{R_g^{\,0{,}358}}\left(L + 0{,}0023R_g\right) + 1{,}57 + \frac{\ln R_g}{L} + \frac{2}{\pi R_g}\ln\left(1 + \frac{\pi R_g}{2L}\right)} \quad (4)$$

čia: Ni_T^{ins} – išmatuota srovė, R_g – UME galiuko spindulys, L – atstumas iki paviršiaus. Pagal išraišką aiškiai matoma, kad išmatuota srovė Ni_T^{ins} priklauso ne tik nuo UME atstumo iki paviršiaus, bet ir nuo jo spindulio. Minėtame tyrime buvo atlikti R_g verčių palyginimai ir kaip jos veikia srovės matavimą įskaitant gaunamas paklaidas.

Priklausomybės išraiška yra aprašoma „Simulink“ aplinkoje. Taip sudaromas funkcinis blokas, tai leidžia greičiau surinkti skirtingas sistemas tyrimui atlikti. Aprašytas modelis parodytas 2.1 paveiksle.

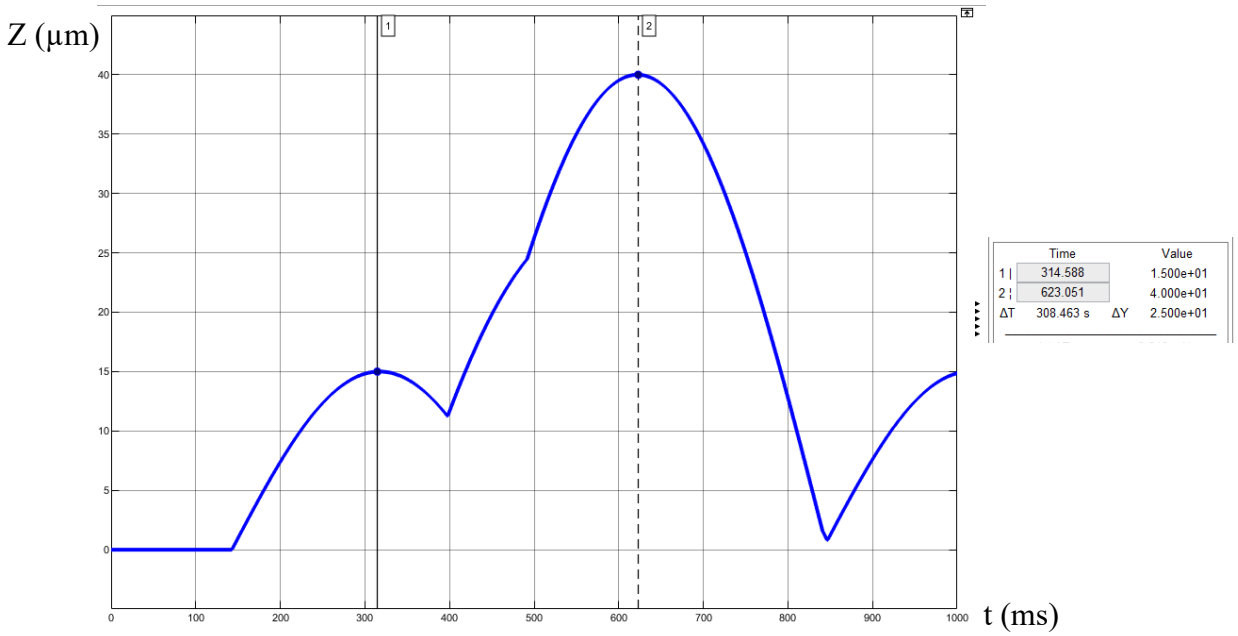


2.1 pav. „Simulink“ aplinkoje aprašyta neigiamojo grįžtamojo ryšio srovės priklausomybė nuo atstumo

Apraše suvestos visos naudojamos konstantos, kairėje pusėje dydžiai R_g (1) ir L (2) yra įvestys, dešinėje pusėje yra viena išvestis (1) – išvedamas Ni_T^{ins} išoriniams skaičiavimams.

Pirmas žingsnis yra, naudojant šį modelį gauti priartėjimo grafiką ir palyginti jį su turimu iš anksčiau atliktų eksperimentų. Taip teorinis modelis būtų prilyginamas praktiniam ir rezultatai būtų realesni. Antras žingsnis, naudojant tokį modelį ir turint priartėjimo grafiką, sudaryti pastovaus aukščio, pastovaus atstumo bei HIC valdymo modelius. Trečias žingsnis yra sudaryti matavimo objektą, naudojamą modeliuose. Matavimo objektas privalo būti žinomų parametrų. Ketvirtas žingsnis – turint matavimo objektą, jį naudoti atliekant matavimus „Simulink“ aplinkoje taikant skirtingus valdymo metodus. Penktas žingsnis yra turint visus rezultatus, palyginti juos tarpusavyje ir padaryti išvadas apie matavimo metodus(Cao et al., 2017).

Matuojamas objektas yra generuotas iš kelių kreivių ir turi daugiau nei vieną viršūnę skirtinguose aukščiuose (2.2 pav.). Toks objektas sugeneruotas siekiant sukurti daugiau variacijos, tai leistų aiškiau matyti skirtumus tarp pozicionavimo valdymo metodų, taip pat taip sukuriamos realesnės matavimo sąlygos.



2.2 pav. Sugeneruotas matuojamas objektas

Dėl „Simulink“ simuliacijų vykdymo principo, pagrįsto laiku, grafikas sudaromas kaip aukščio priklausomybė nuo laiko, tačiau žinant UME judėjimo greitį, t ašį galima perskaičiuoti į µm. Šiuo atveju numatomas skenavimo greitis yra 100 µm/s (Bard & Mirkin, 2012). Objekto viršūnė yra 15 µm ir 40 µm, jo visas ilgis – 85 µm. Skenavimo metu aktualiausia informacija yra išmatuotas objekto aukštis.

Modeliuojant naudojami parametrai, pažymėti 2.1 lentelėje.

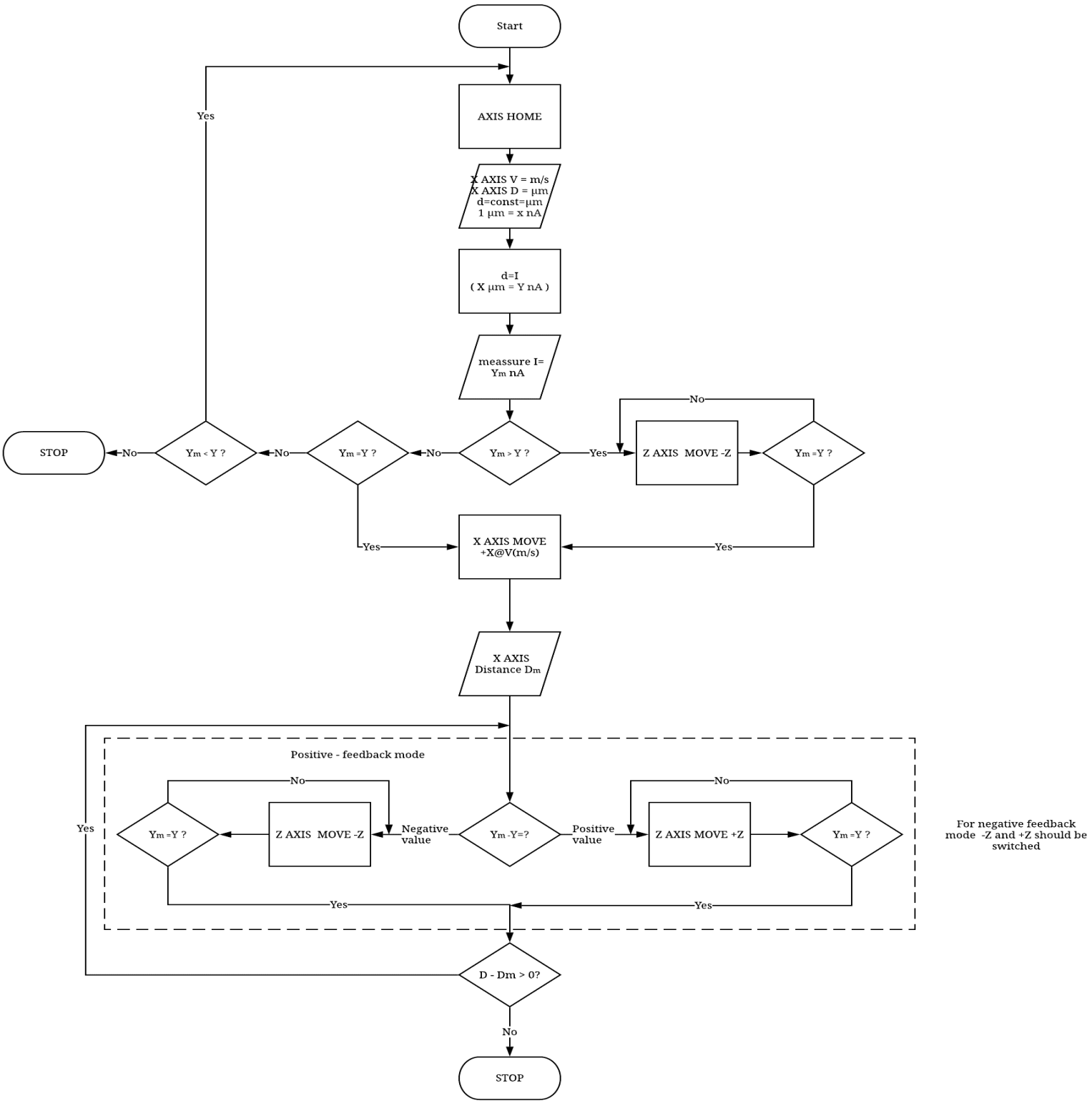
2.1 lentelė. Simuliacijoje naudojami bendri parametrai

Matavimo metodas	d (µm)	v(µm/s)	R_g(µm)	a (µm)
Pastovaus aukščio	40 (const)	100	15	10
Pastovaus atstumo	Atstumas - 2	100	15	10
HIC	Atstumas - 2	100	15	10

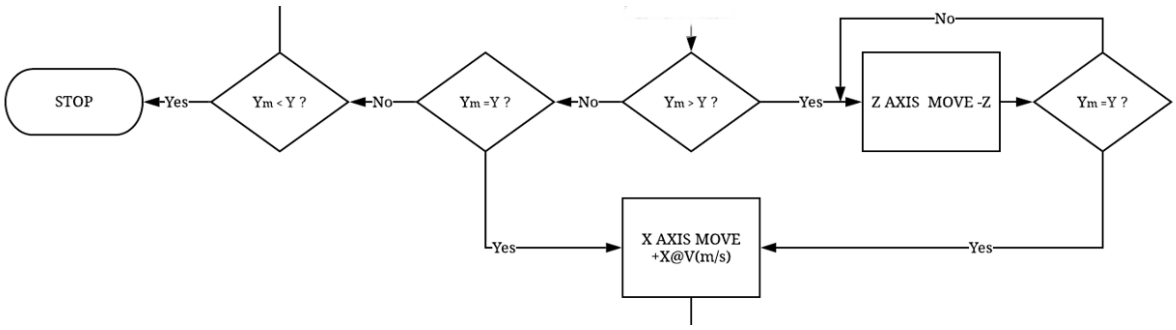
2.1 lentelėje pateikti parametrai yra bendriniai. R_g parametras yra pagal realų UME. Vertė d yra atstumas nuo UME galiuko iki paviršiaus. Pastovaus aukščio metodo atveju tai yra aukštis, kuriame

judės zondas. Pastovaus atstumo ir HIC metodų atveju tai yra palaikomas aukštis nuo paviršiaus. Be bendrųjų parametrų yra ir specifiniai, galiojantys tik tam metodui parametrai. Jie aprašyti prie teorinių tyrimų rezultatų aptariant tam tikrą metodą.

2.2. Valdymo algoritmas

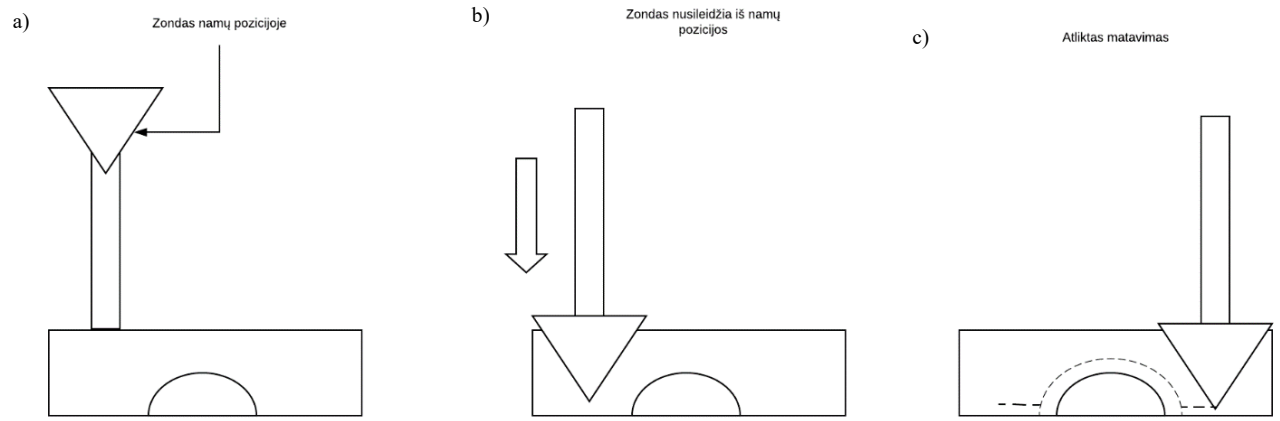


Algoritmas skirtas SECM matuojant pastovaus atstumo veikimo režimu. Pirmoji dalis yra aparato namų pozicijos nustatymas ir duomenų įvedimas ir perskaičiavimas į atitinkamus vienetus ar vertimas kitais, pagal atitinkamą atstumo ir srovės priklausomybę. Įvedami tokie duomenys: X ašies judėjimo greitis (m/s), X ašies viso judėjimo kelio atstumas D (μm), d atstumas (μm) – pastovus atstumas palaikomas nuo matuojamo paviršiaus, įvedama priklausomybė atstumo kitimo nuo matuojamo paviršiaus ir matuojamo srovės kitimo. Kadangi priklausomybė yra netiesinė tai greičiausiai duodamas kontrolinio priartėjimo matavimo gauta kreivė (Schulte & Schuhmann, 2006). Toks gali būti prietaiso kalibravimo metodas, kai atliekamas tuščias matavimas iki kol pasiekiamas I_{max} arba I_{min}, priklausomai kokiu režimu atliekamas matavimas, teigiamo grįžtamo ryšio ar neigiamo grįžtamo ryšio. Ši informacija turi būti žinoma prieš matavimą ir duodamas atitinkamas grafikas skaičiavimams. Toliau programa, naudodama etaloninę atstumo ir srovės priklausomybės kreivę, perskaičiuoja nurodytą atstumą į reikalingą srovės dydį, kurį galės sekti. Pereinama į matavimo režimą ir pradedami nuskaityti srovės matavimo duomenys, pažymėti algoritme kaip Y_m.



2.3 pav. Zondo nuleidimo etapas algoritme

Paveiksle parodyta algoritmo dalis skirta tik zondo priartėjimui nuo namų padėties (angl. *Home position*) iki elektrocheminės celės pozicijos. Tai daryta priimant prielaidą, kad SECM zondo namų pozicija yra gerokai aukščiau nei skysčio talpa, kurioje atliekamas matavimas. Supaprastintas algoritmo veikimas parodytas 2.4 pav.



2.4 pav. Algoritmo veikimo schema: a) zondas pradinėje, namų, pozicijoje tik prasidėjus programai, b) zondas iš namų pozicijos leidžiasi žemyn, ruošiamasi matavimui, c) atliktas matavimas naudojant pastovaus atstumo režimo metodą

Zondo nuleidimo etapas veikia pirma tikrindamas ar matuojama vertė yra didesnė nei nurodyta reikalinga (esant neigiamam grįžtamojo ryšio režimui, esant teigiamam grįžtamojo ryšio režimui keičiamas ženklas iš > į <), jei taip tai Z ašis leidžiama žemyn nuolat matuojant, kol pasiekiama lygybė tarp verčių. Pradedant matavimą ir zondui judant iš namų pozicijos matuojama vertė visada bus didesnė už nustatytą SECM dirbant neigiamojo grįžtamojo ryšio režimu ir visada bus mažesnė SECM dirbant teigiamojo grįžtamojo ryšio režimu. Pasiekus lygybę zondas yra nustatytame atstume nuo paviršiaus ir X ašis gali pradėti judėti pagal nustatytus kriterijus. Algoritme įvestas atvejis NE (angl. *No*) skirtas apsaugoti nuo programinių arba nenumatytų matavimo klaidų dėl žmogaus klaidos ar kitų priežasčių. Jei po matuojamos ir nustatytos vertės palyginimo neigiamojo grįžtamojo ryšio darbo režimu matuojama reikšmė yra nedidesnė nei nustatyta, tai toliau yra tikrinama ar vertės dabar yra lygios, tuo atveju, jei zondas jau būtų teisingoje pozicijoje. Jei tai tiesa, toliau gali būti judinama X ašis pagal nustatytus kriterijus. Tuo atveju, jei matuojama vertė neigiamojo grįžtamojo ryšio darbo režimu yra ne didesnė nei nustatyta ir nėra jai lygi, tikrinama, ar ji yra mažesnė. Jei vertė yra mažesnė, nustatytas atstumas nuo paviršiaus buvo prašautas ir zondas grįžta į namų poziciją, kad išvengti zondo sugadinimo. Tokiu atveju, kai lyginant matuojamą vertę su nustatyta, neigiamojo grįžtamojo ryšio darbo režimu matuojama vertė yra nei didesnė, nei mažesnė, nei lygi nustatytai – algoritmas yra iš karto stabdomas, dėl galimo gedimo sistemoje (Livinti, 2012).

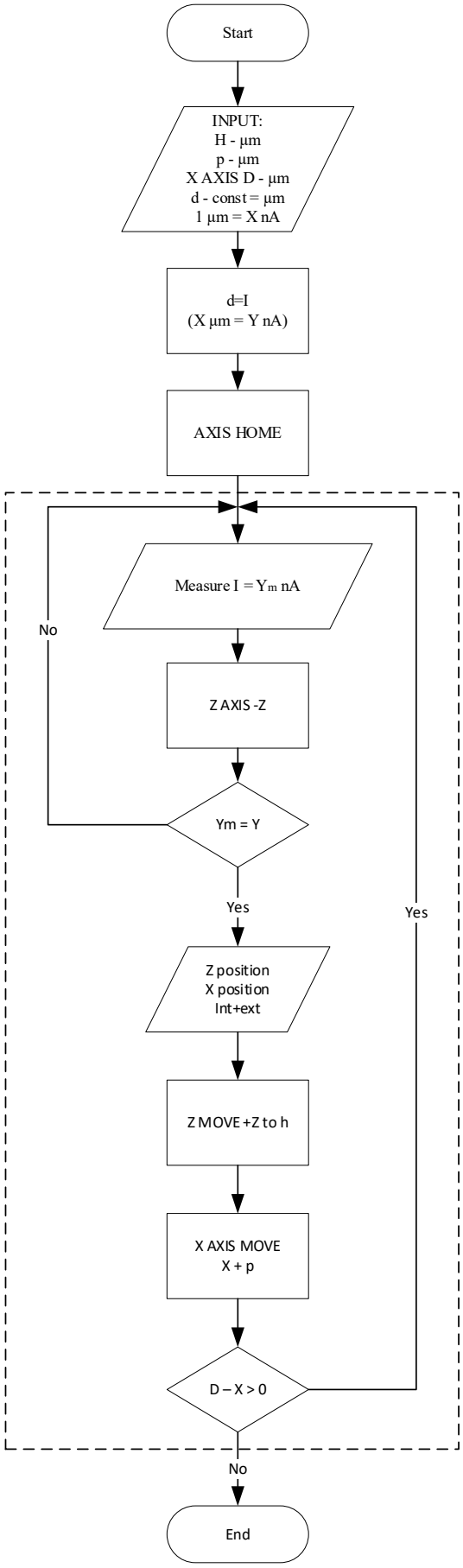
X ašis juda pagal jai nustatytą greitį ir nurodytą visą atstumą, kurį ji turi nukeliauti. X ašiai judant nustatyta kryptimi, atliekamas aritmetinis atimties veiksmas su matuojama verte ir nustatyta verte, šiuo atveju teigiamojo grįžtamojo darbo režimo metu. SECM dirbant neigiamojo grįžtamojo ryšio darbo režimu, algoritme sukeičiamos Z ašies korekcijos judėjimo kryptys. Atėmus vertes, jei atsakymas yra teigiamas, teigiamojo grįžtamojo ryšio darbo režimu Z ašis judinama +Z kryptimi kol vėl pasiekiama lygybė tarp verčių. Tai indikuoja, kad matuojamo paviršaus reljefas keičiasi į teigiamą pusę ir apeinamas iškilimas. Atėmus nustatytą vertę iš matuojamos ir gavus neigiamą rezultatą, yra aišku, kad matuojama vertė yra mažesnė nei nurodyta. SECM dirbant teigiamojo grįžtamojo ryšio darbo režimu $I_m \rightarrow 0$, $d \rightarrow max$, mažėjant matuojamai srovei atstumas iki matuojamo paviršiaus didėja. Priimama, kad reljefe yra dauba toje vietoje ir Z ašis juda -Z kryptimi (Ballesteros Katemann et al., 2004).

Paskutinis algoritmo tikrinamas dydis yra nustatytas nueitas atstumas D. Tikrinimas vyksta atliekant tokį palyginimą;

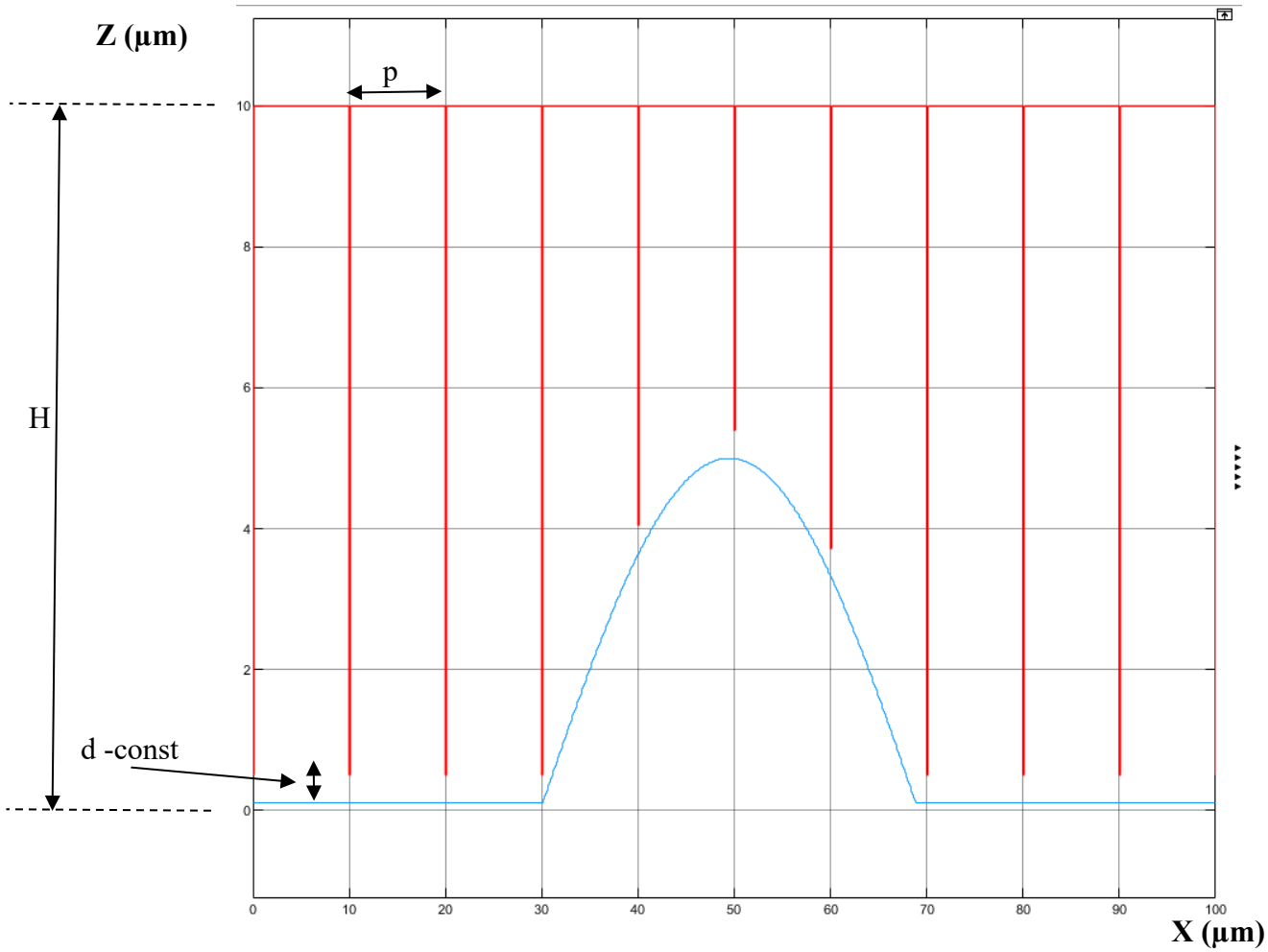
$$D - D_m > 0$$

čia: D – nustatytas atstumas (µm), D_m – išmatuotas nukeliautas atstumas (µm).

Atliekant tokį palyginimą, programa sustoja tik kai išmatuotas nueitas atstumas yra tokio pačio dydžio kaip nustatytas, taip pat programa sustos, net jei vertė taps mažesnė už 0. Toks atvejis galimas, jei X ašis prašoks sustojimo tašką dėl paklaidų ar per mažo tikslumo pavarose. Šiuo atveju priimama prielaida, kad X ašiai valdyti naudojami žingsniniai varikliai, kurie sukasi tam tikru žingsniu. Taip atsiranda galimybė nustatyti tokį atstumą, kurio sustojimo taškas nesutaptų su variklio žingsnio baigimu, ir žingsnis būtų užbaigiamas už sustojimo taško (Kiss & Nagy, 2014).


Start
INPUT:
H - µm
p - µm
X AXIS D - µm
d - const = µm
1 µm = X nA
d=I
(X µm = Y nA)
AXIS HOME
Measure I = Ym nA
No
Z AXIS -Z
Ym = Y
Yes
Yes
Z position
X position
Int+ext
Z MOVE +Z to h
X AXIS MOVE
X + p
D – X > 0
No
End

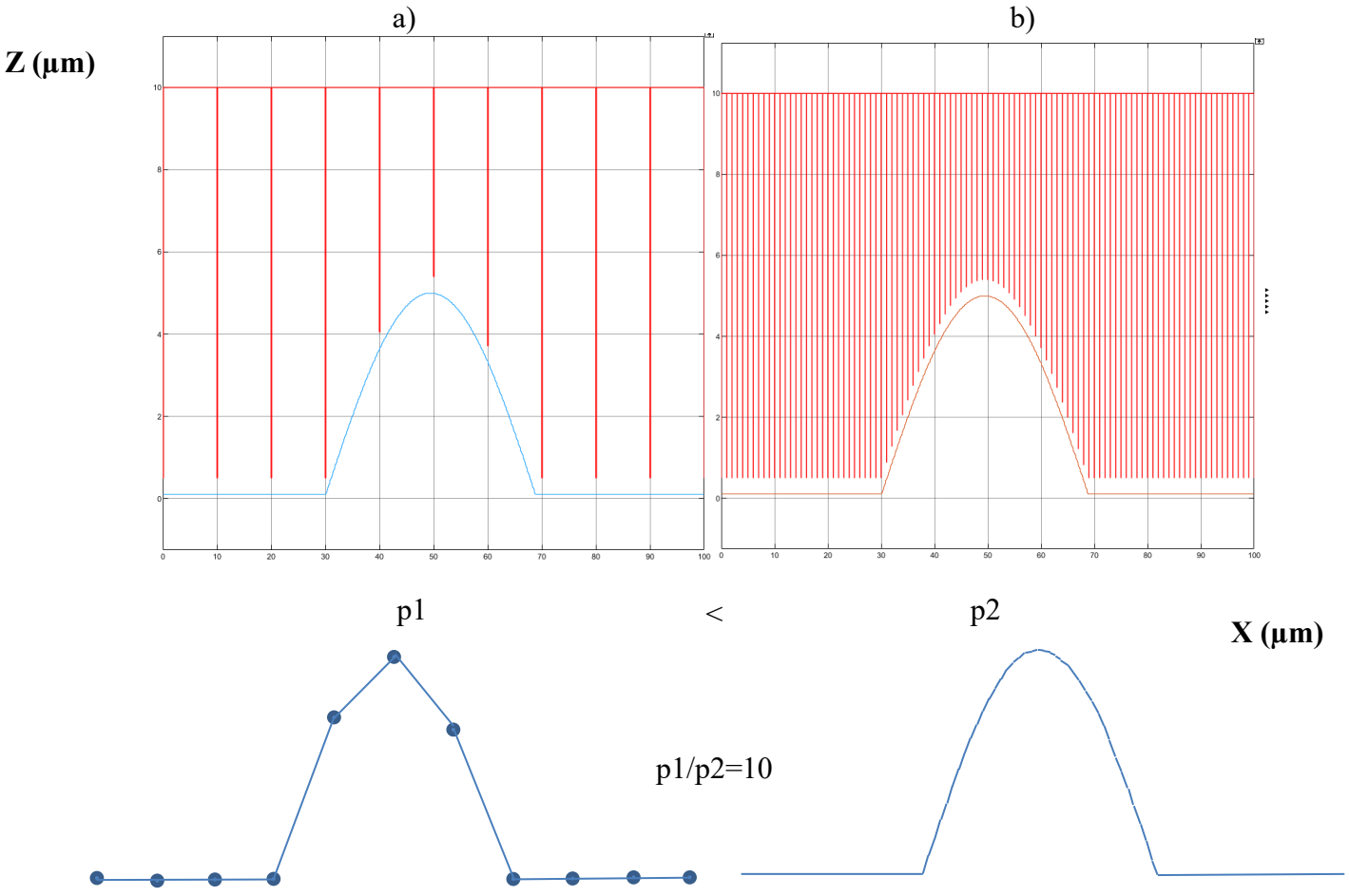
Algoritmas skirtas SECM matuoti naudojant šokinėjimo metodą. Toks metodas grafiškai pavaizduotas 2.5 paveiksle.



2.5 pav. 2D objektas kintamu reljefu (mėlyna linija) ir zondo judėjimo trajektorija SECM zondą pozicionuojant šokinėjimo metodu (raudona linija)

Vaizduojama raudona linija, rodanti zondo judėjimo trajektoriją aprašoma pagal d – const. dydį, kuris nurodo, kokiu atstumu nuo matuojamo paviršiaus turi sustoti zondas. Reikia paminėti, jog grafikas sudarytas iliustracijos tikslams ir neatspindi realaus matavimo rezultatų. Atstumas gaunamas atliekant kalibracinį priartėjimo matavimą. Gavus priartėjimo kreivę, iš jos nustatoma, kokia srovės vertė reikalinga norint palaikyti nurodytą atstumą nuo paviršiaus. Dydis p nurodo atstumą X ašyje tarp zondo nusileidimų, kitaip tariant, tai yra šokinėjimo žingsnis. Taip judant zondui, sudaromi taškai, šiuo atveju

2D erdvėje, kur žinoma taško abi koordinatės, X ir Z. Kuo daugiau taškų yra tuo tiksliau galima nustatyti reljefą, bet ilgiau užtrunka matavimas. Skirtumas tarp tankaus ir reto matavimo pagal p parodytas 2.6 paveiksle.

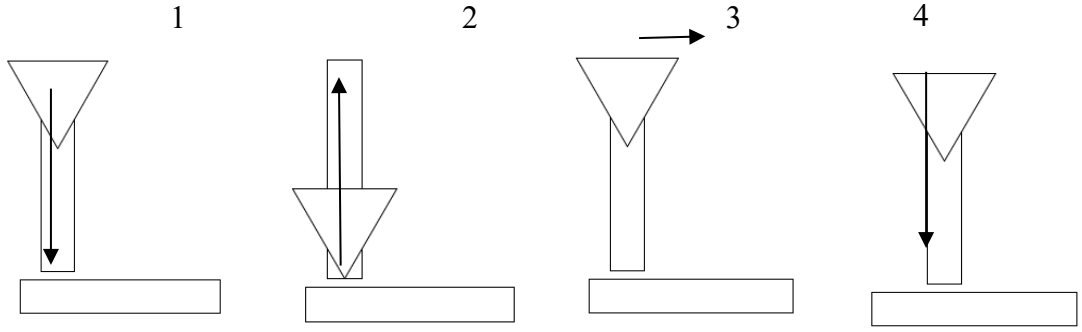


2.6 pav. Žingsnio p parinkimas: a) per didelis žingsnis, b) per mažas žingsnis

Paveiksle puikiai matosma kaip didinant žingsnį p vertę, keičiasi rezultato kokybė. Pavyzdyje parodytos p reikšmės skiriasi 10 kartų. Be p ir d reikšmių taip pat programoje yra įvedamas dydis H. Jis nurodo, į kokį aukštį turi grįžti zondas po kiekvieno nusileidimo. Taip pat nurodomas atstumas, kurį turi nukeliauti X ašis matavimo metu.

Ciklas prasideda srovės matavimu ir nuskaitymu. Kol matuojama Z ašis leidžiama žemyn, tol X ašis lieka stacionari. Kai srovės matuojama reikšmė tampa lygi su nustatyta reikšme, Z ašis yra stabdoma

ir nuskaitoma jos pozicija. Ta informacija įrašoma išorinėje atmintyje, taip pat saugoma ir programoje, kaip kito ciklo atskaitos taškas. Atlikus šiuos veiksmu, Z ašis kyla aukštyn +Z kryptimi kol pasiekiamas aukštis H. Pasiekus H aukštį, X ašis pajuda per nurodytą žingsnį nuo buvusios pozicijos. Patikrinama ar nukeliautas reikiamas atstumas X ašimi. Jei ne, ciklas kartojamas ir X pozicija prie, kurios pridedamas p žingsnis, kiekvieną kartą vykdant ciklą yra perskaičiuojamas į judėjimo kryptį, šiuo atveju tai +X, per dydį p. Tokio ciklo vykdymo metu zondo judėjimas parodytas 2.7 paveiksle.



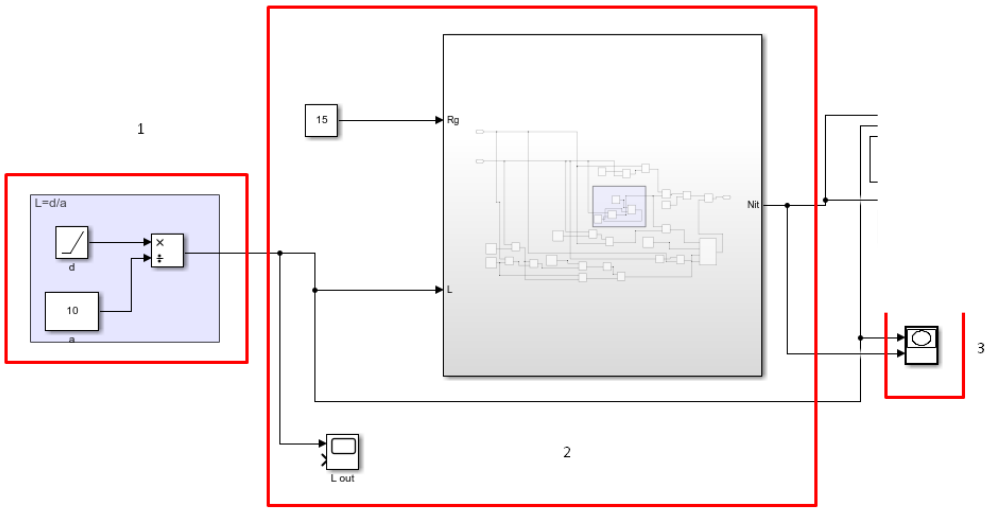
2.7 pav. Šokinėjimo HIC (angl. *Hopping*) metodu pozicionuojamo zondo judėjimas per ciklą

Atlikus patikrinimą, ar jau nukeliautas nustatytas matavimo atstumas X ašimi ir patvirtinus, jog atstumas nukeliautas, programa baigia darbą. 1 žingsnis – zondas leidžiasi žemyn, 2 žingsnis – po matavimo zondas kyla aukštyn ta pačia linija kaip 1 pozicijoje, 3 žingsnis – zondas juda X ašimi žingsniu p, 4 žingsnis – prasidedamas naujas ciklas ir zondas vėl leidžiasi iki kol bus pasiektas aprašytas atstumas iki paviršiaus.

Taikant abu pozicionavimo metodus algoritmai sudaryti taip, kad zondo matuojama įtampa naudojama kaip grįžtamasis ryšys ašims valdyti, o matavimo rezultatas sudaromas iš X ir Z ašių pozicijų nuskaitymo.

2.3. Teorinių tyrimų rezultatai ir analizė

Su turimu modeliu pirmiausia gaunama priartėjimo kreivė. Ji palyginama su jau turima kreive iš eksperimentų, atliktų anksčiau. Sudaromas modelis (2.8 pav.).

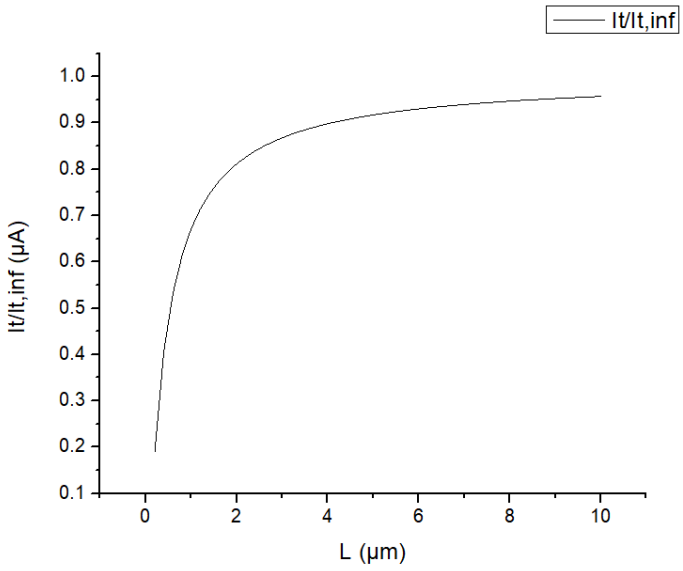


2.8 pav. Modelis, skirtas priartėjimo kreivei gauti: 1 – generuojama UME trajektorija; 2 – neigiamojo grįžtamojo ryšio modelis; 3 – gaunama normalizuota priartėjimo kreivė

2.8 paveiksle 1 pažymėta dalis generuoja L duomenis, kurie įvedami į SECM neigiamojo grįžtamojo ryšio atsako modelį. L dydis apskaičiuojamas taip:

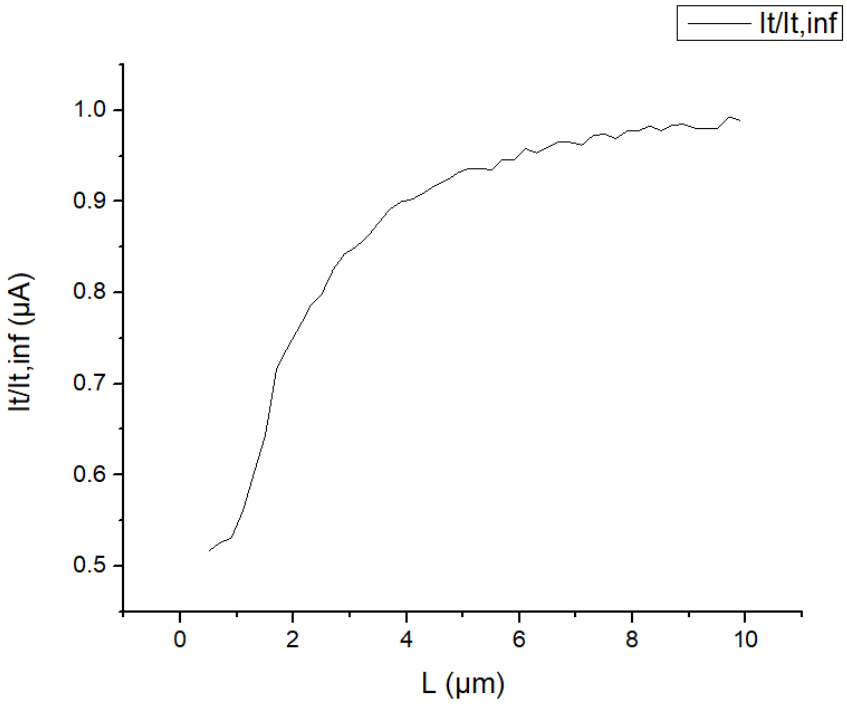
$$L = \frac{d}{a} \tag{5}$$

čia: d – atstumas nuo UME galiuko iki paviršiaus, a – UME pačio elektrodo spindulys. Gauta priartėjimo kreivė parodyta 2.9 paveiksle.



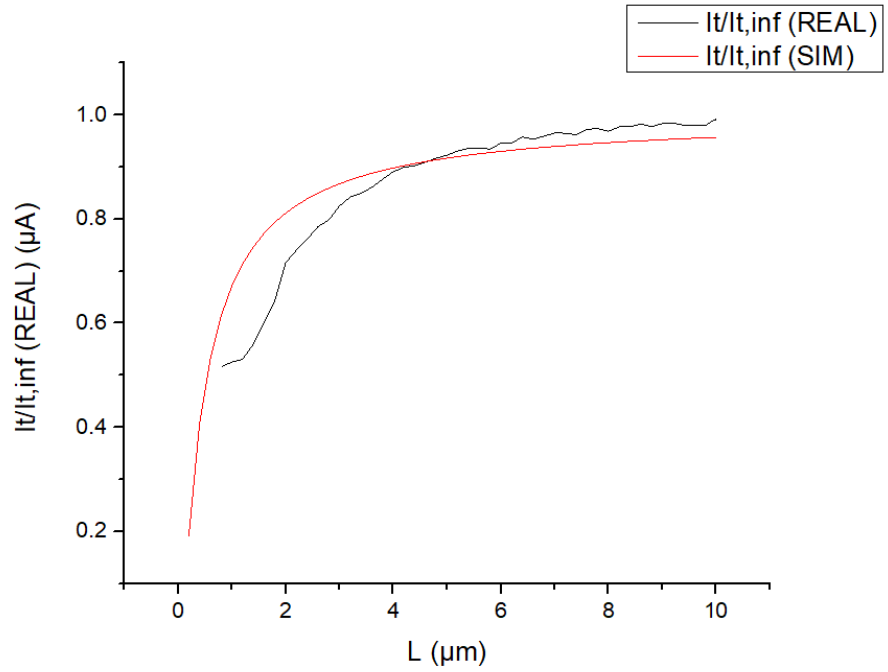
2.9 pav. Priartėjimo kreivė (modelio)

Ši kreivė palyginama su jau turima iš realaus eksperimento. Rezultatas parodytas 2.10 paveiksle.



2.10 pav. Priartėjimo kreivė (reali)

Matoma, kad realioje kreivėje yra daugiau triukšmų. Taip pat ji nepasiekia nulinių verčių. Abi kreivės, modelio ir realaus matavimo, palyginamos grafiškai 2.11 paveiksle.



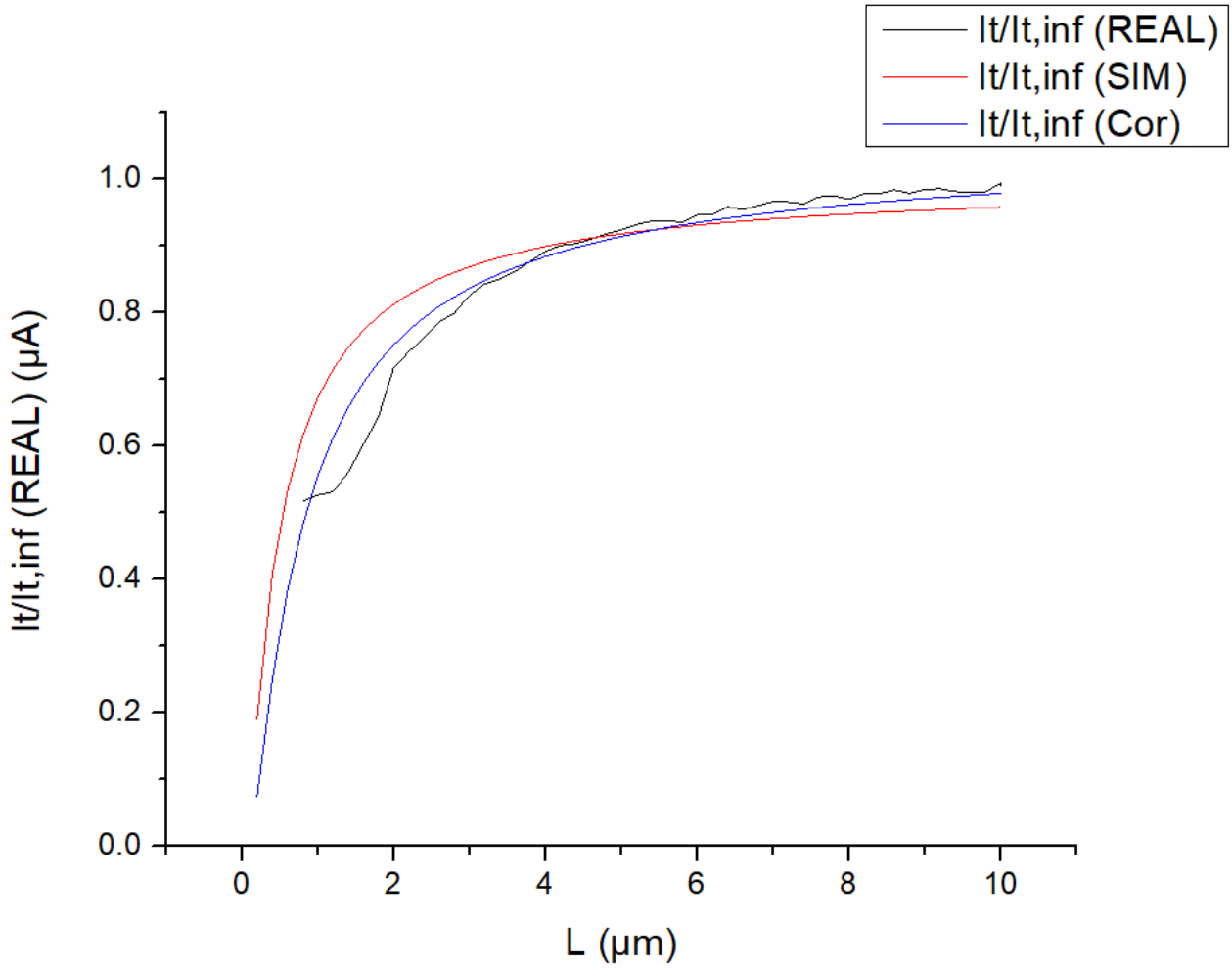
2.11 pav. REAL – realaus matavimo priartėjimo kreivė, SIM – modeliuota priartėjimo kreivė

Iš 2.6 paveikslo puikiai matoma, kaip skiriasi reali ir modeliuota priartėjimo kreivės. Pagal matematinį modelį kreivė yra ideali. Siekiant, kad matematinis modelis rodytų realesnius rezultatus, įvedami koeficientai prie idealios kreivės, kad ji būtų kuo arčiau realios. Perskaičiavimas atrodo taip:

$$I_k = (1{,}03 I_i)^{1{,}6} \tag{6}$$

čia: I_k – koreguotas srovės dydis, I_i – idealus srovės dydis pagal modelį ($Ni_T^{ins}(L, R_g)$).

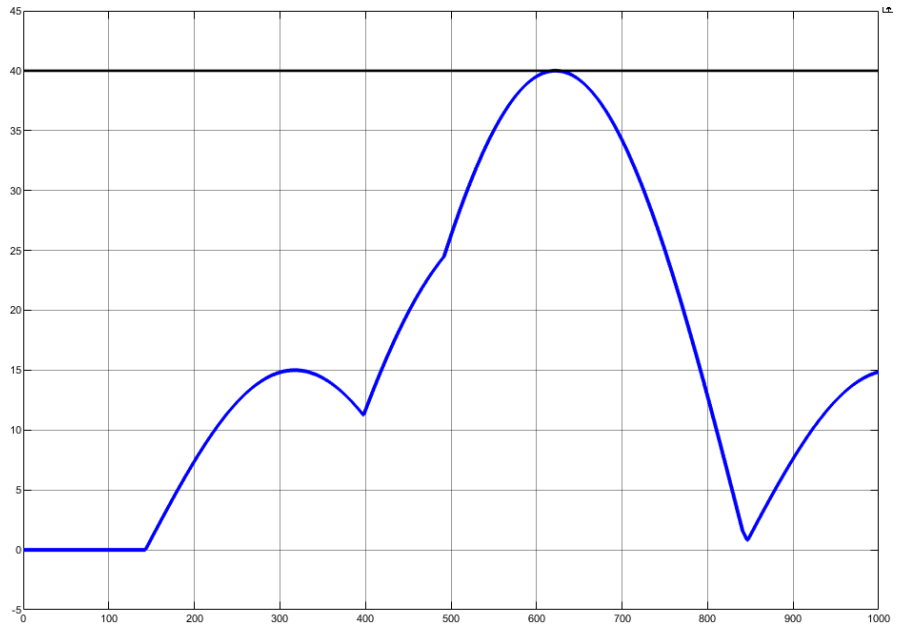
Gautas rezultatas parodytas 2.12 paveiksle.



2.12 pav. REAL – realaus matavimo priartėjimo kreivė (juoda), SIM – modeliuota priartėjimo kreivė (raudona), Cor – koreguota kreivė pagal parinktus koeficientus (mėlyna)

Pridėjus koeficientus, kreivė yra arčiau realaus matavimo pagal vertes. Toks priartėjimo grafikas bus naudojamas tolesniuose modeliuose atstumui nuo UME iki paviršiaus apskaičiuoti, pagal gautą $Ni_T^{ins}(L, R_g)$ vertę.

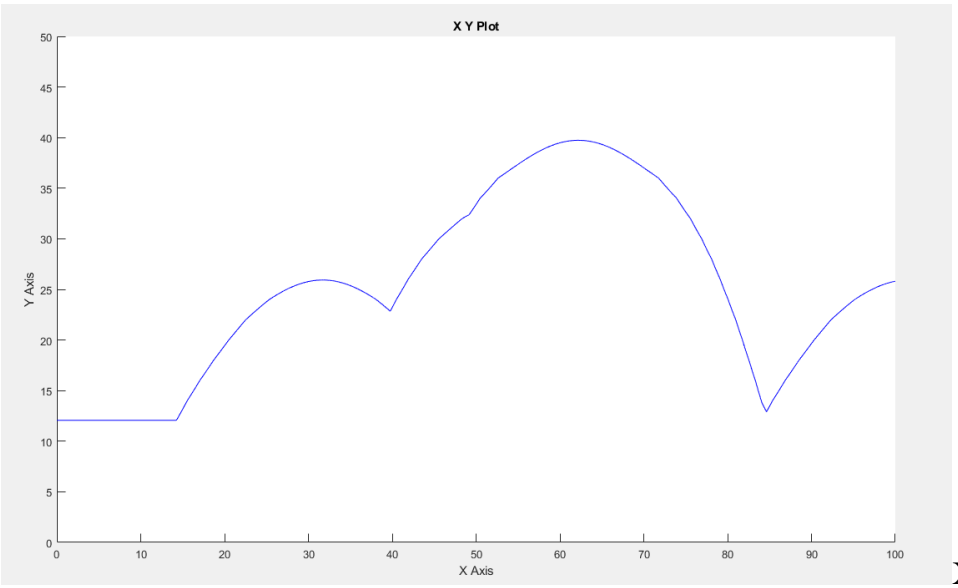
Pirma, sukuriamas pastovaus aukščio matavimo modelis. Toks matavimas turi UME judant viena ašimi (X ašimi) pastoviame aukštyje. Pasirinktas pastovus aukštis - 40 µm. Toks aukštis pasirinktas, nes žinomo matuojamo objekto aukščiausia dalis yra 40 µm aukštyje ir taip bus sudaromas vienas nulinis taškas, taip pat matoma, kaip tiksliai atkuriami taškai įvairiuose aukščiuose. UME judėjimo trajektorija matavimo metu ir matuojamas objektas parodyti 2.13 paveiksle.



2.13 pav. UME trajektorija pastovaus aukščio matavimo metu (juoda)

Gautas rezultatas.

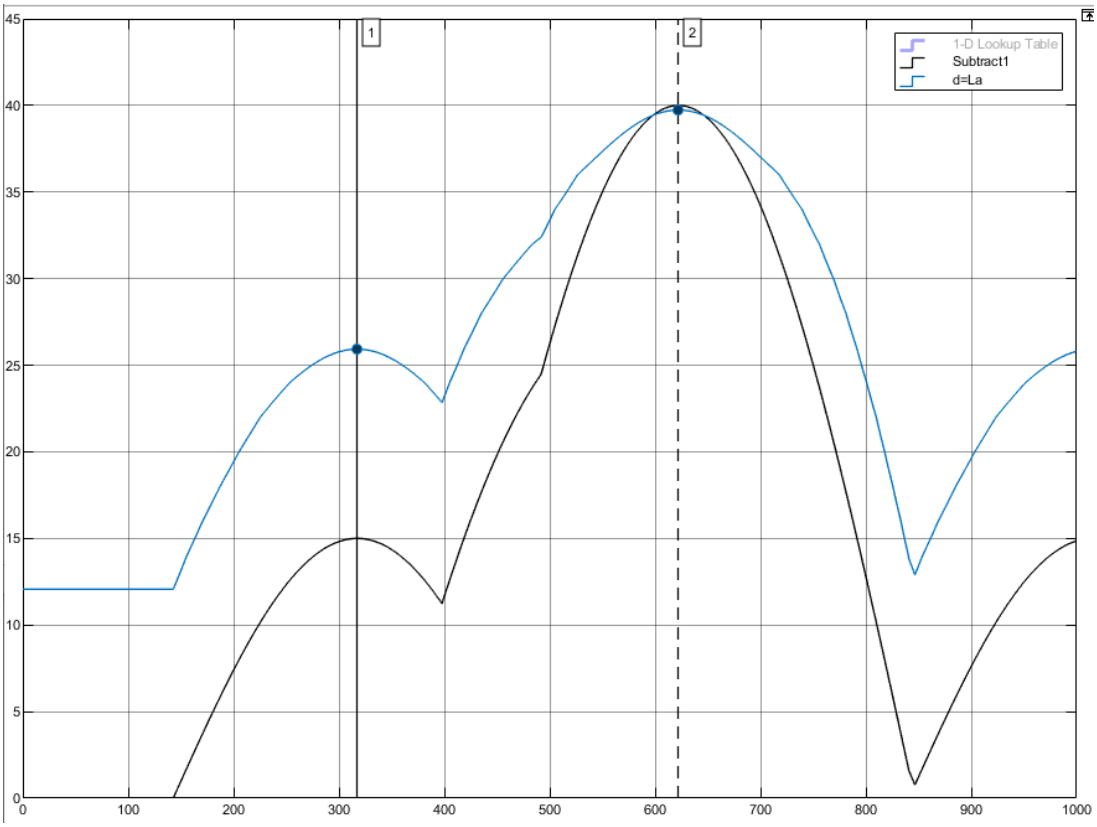
Z (µm)



X (µm)

2.14 pav. Pastovaus aukščio matavimo rezultatas

2.15 paveiksle matoma, kad gautas rezultatas gautas neblogas. Topografija atkartota, tačiau žemiausias taškas yra 12,07 µm aukštyje. Iš to galima daryti išvadą, jog sistema gali matuoti objektus, kurie neviršija 27,93 µm aukščio. Tokio rezultato ir buvo tikėtasi, nes SECM nematuoja daugiau nei 3 UME spinduliai aukščio (Schulte & Schuhmann, 2006).



2.15 pav. Matuoto objekto ir rezultato palyginimas pastovaus aukščio matavimo režimu

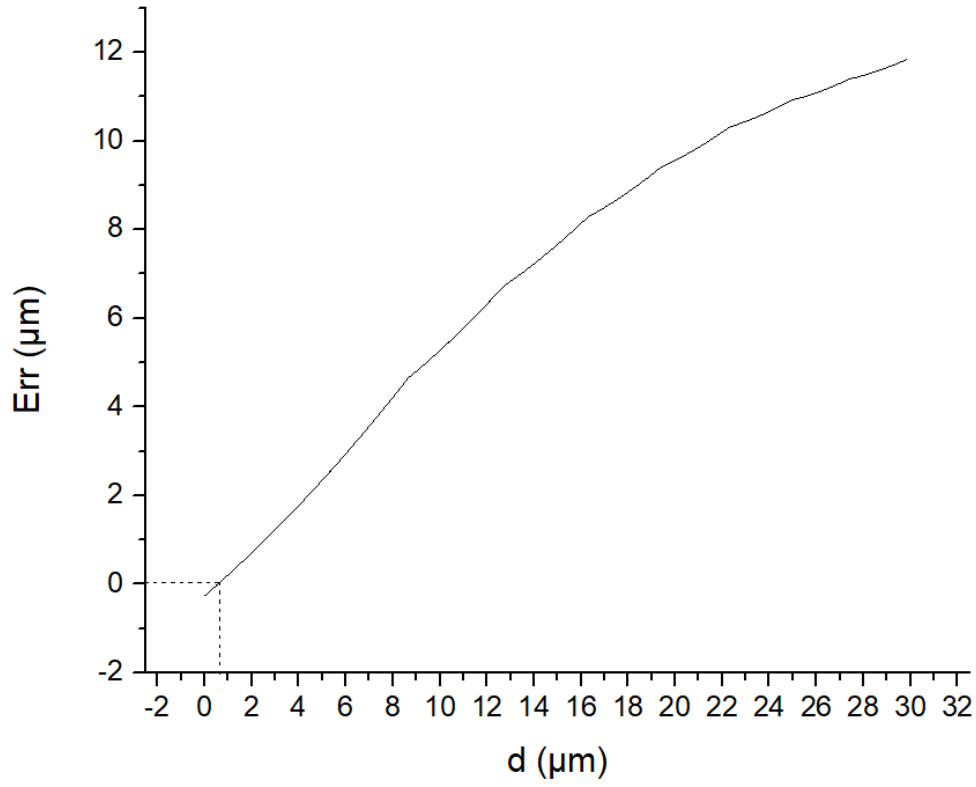
Lyginant sugeneruoto objekto ir matavimo rezultato topografinius parametrus, lyginamos viršūnių koordinatės. Jos surašytos 2.2 lentelėje.

2.2 lentelė. Viršūnių koordinatės

	Žinomas objektas		Gautas rezultatas		Skirtumas	
	X (µm)	Z (µm)	X (µm)	Z (µm)	ΔX (µm)	ΔZ (µm)
1 viršūnė	31,46	15	31,71	25,93	0,25	10,93
2 viršūnė	62,42	40	62,18	39,71	0,24	0,29

Pagal 2.2 lentelėje surašytas delta reikšmes ir 2.15 grafike matomą rezultatą, daroma išvada, kad pirminė prielaida, jog X ašyje tikslumas naudojant teorinį modelį yra aukštas ir siekia ±0,25 µm, tačiau tikslumas Z ašyje yra kintamas. Aiškiai matoma, kad kuo UME arčiau matuojamo paviršiaus tuo tiksliau galima pamatuoti. Šiuo atveju, kai atstumas buvo 0 gauta paklaida neviršija 0,3 µm Z ašyje. X ašies tikslumas lieka pastovus nepriklausomai nuo to, kaip arti UME yra paviršiaus.

Naudojant tą patį modelį sudaryta paklaidos priklausomybė nuo matavimo aukščio pavaizduota 2.16 paveiksle.



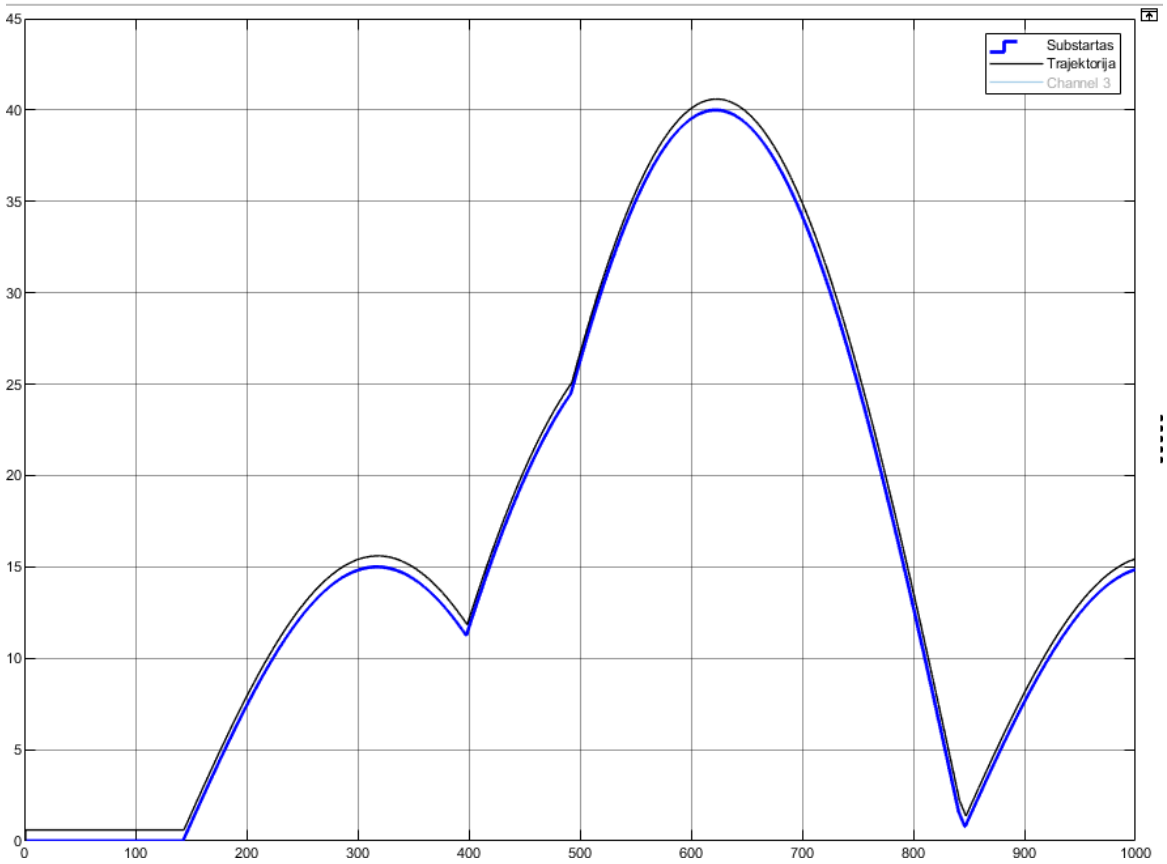
2.16 pav. Matavimo paklaidos priklausomybė nuo matavimo aukščio

Iš grafiko matoma, kad kuo didesnis matavimo atstumas, tuo didesnė paklaida. Tiksliausias matavimas su nuline paklaida gaunamas matuojant 0,6 µm atstumu. Su tokiu teoriniu matavimu puikiai iliustruojama problema naudojant pastovaus aukščio pozicionavimą.

Pastovaus atstumo metodas, leidžia UME sekti matuojamo objekto topografiją naudojant grįžtamąjį, šiuo atveju grįžtamasis ryšys gaunamas iš pačio UME, pagal kurio atsaką koreguojama Z ašis, kad būtų išlaikytas tas pats atstumas. Tokiu atveju matuojama srovė idealiu atveju turi išlikti tiesė ir bet koks jos kitimas turi būti ištaisytas naudojant Z ašies poslinkį į vieną ar į kitą pusę.

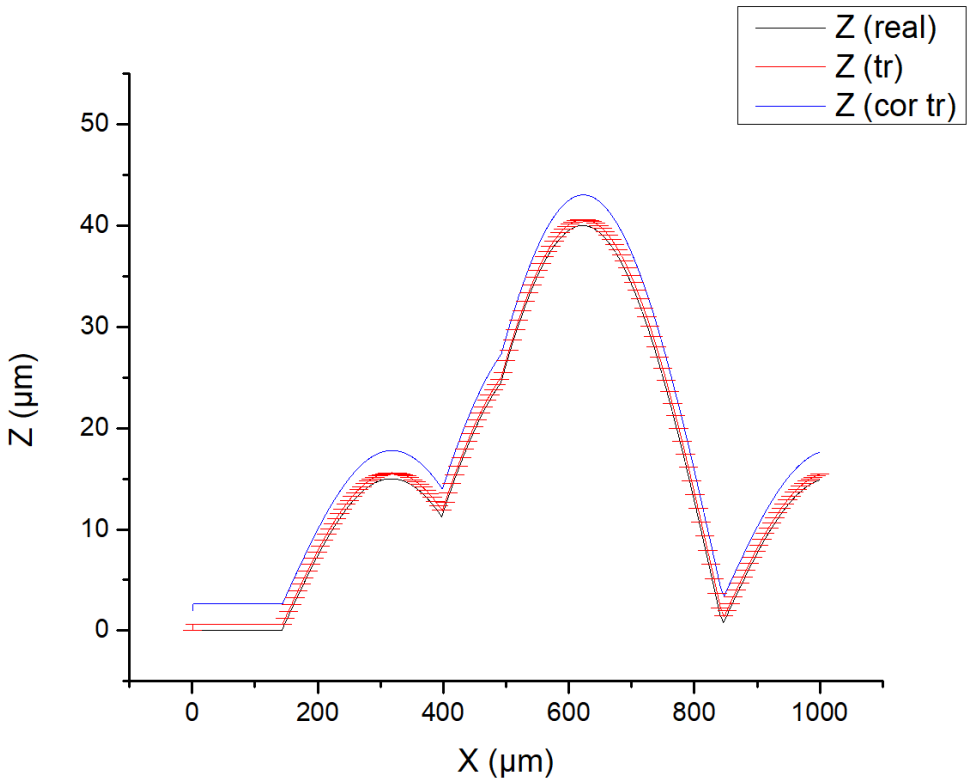
„Simulink“ aplinkoje įvedamas grįžtamasis ryšys po palyginimo su priartėjimo kreive. Taip gaunamas atstumas nuo UME iki matuojamo paviršiaus. Atstumas nustatomas kaip nekintamas dydis ir su juo visada lyginamas gautas rezultatas po palyginimo. Esant nuokrypiui nuo palaikomo atstumo, Z

ašis koreguojama, pagal pastovaus dydžio ir nuokrypio skirtumą, o ženklas parodo, kuria kryptimi turi būti vykdomas pokytis. Naudojant tokią pozicionavimo sistemą, kaip jau buvo minėta, rezultatas gaunamas ne iš srovės matavimo priklausomybės nuo atstumo, bet iš Z ašies poslinkio. Visas krypties keitimas saugomas atmintyje ir iš jo sumos sudaromas 2D vaizdas, kuris atspindi matuojamo objekto topografiją. Tokios pozicionavimo sistemos UME trajektorija idealiu atveju parodyta 2.17 paveiksle.



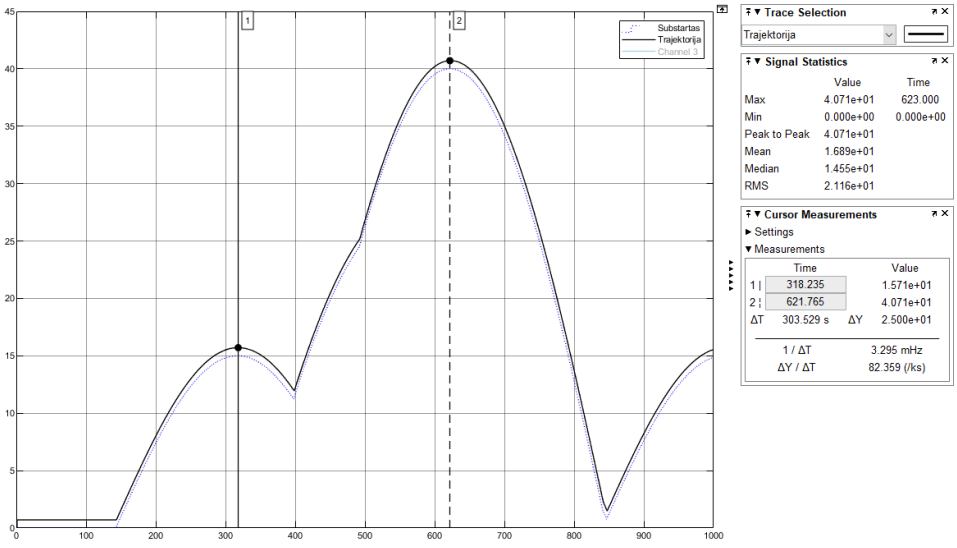
2.17 pav. UME trajektorija (juoda), objektas (mėlyna) pastovaus atstumo režimu

Grafike pavaizduota trajektorija naudojant pastovų atstumą 0,6 µm kaip optimaliausią variantą pagal paklaidos dydį, tačiau matoma, kad realiai tokios trajektorijos taikyti negalima, nes prie objekto šlaitų trajektorija praktiškai liečia objektą. Įvertinus tai, kad UME turi elektrodo, kartu su izoliatoriumi spindulį 15 µm ir UME neturi sukimo laisvės laipsnių, todėl reikalinga tokia trajektorija, kuri užtikrintų jog UME nepalies ir nesugadins bandinio. Pagal UME skersmenį reikiama trajektorija pasiekiama, pakeitus matavimo aukštį iki 2 µm , ji parodyta 2.18 paveiksle.



2.18 pav. UME trajektorija (raudona), objektas (juoda), koreguota UME trajektorija (mėlyna) pastovaus atstumo režimu

Naudojant tokį matavimo atstumą, pagal matavimo paklaidos kreivę 2.16 paveiksle, galima tikėtis, kad paklaida bus 0,71 µm atlikus simuliaciją su turimais duomenis, gautas rezultatas parodytas 2.19 paveiksle.



2.19 pav. Pastovaus atstumo režimo matavimo rezultatas

Grafike punktyru pažymėtas originalus objektas. Matoma, kad abi viršūnės šiuo atveju pasislinkusios į viršų. Matavimo rezultatai aprašomi 2.3 lentelėje.

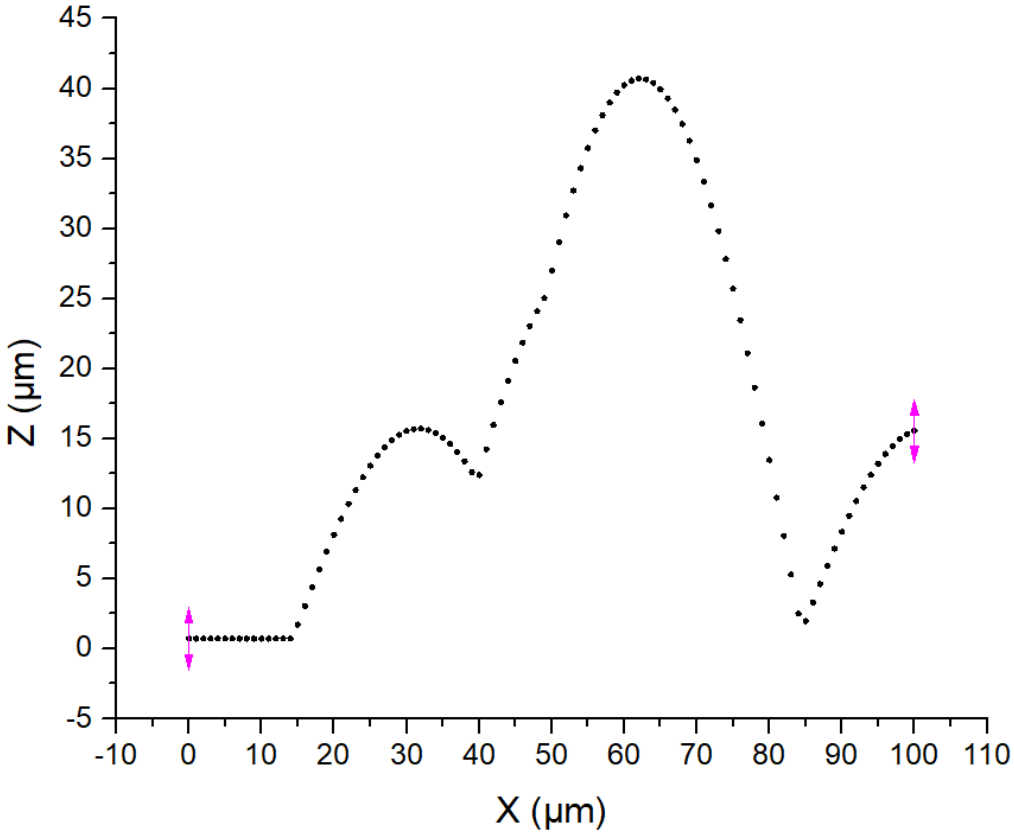
2.3 lentelė. Pastovaus atstumo matavimo viršūnių koordinatės

	Žinomas objektas		Gautas rezultatas		Skirtumas	
	X (µm)	Z (µm)	X (µm)	Z (µm)	ΔX (µm)	ΔZ (µm)
1 viršūnė	31,46	15	32,08	15,71	0,38	0,71
2 viršūnė	62,42	40	62,18	40,71	0,24	0,71

Iš 2.3 lentelėje pateiktų duomenų, matoma, kad nors minimali paklaida didesnė nei pastovaus aukščio matavimo atveju, paklaidos pastovios ir šiuo atveju nekintamos. Žinoma, naudojant realią įrangą atsiranda mechanikos paklaida, kuri turi sumuotis su esama teorine paklaida. Mechanikos paklaidos dydis priklauso nuo jos tikslumo. Pridėjus mechanikos paklaidą galimai reikia keisti ir trajektorijos bei didinti matavimo aukštį taip prarandant matavimo kokybę. Taip pat reikia įvertinti sistemos atsako laiką, kuris šiuo atveju yra 2 µm (Ruilope, 2014)

Pastovaus atstumo matavimo rezultatai yra kokybiškesni nei pastovaus aukščio ir topografija atvaizduojama daug geriau. Taip pat taikant tokį UME pozicionavimo metodą objekto aukštis gali kisti kur kas didesniame diapazone nei pastovaus aukščio, kuris riboja aukštį, šiuo atveju, iki 30 µm. Tačiau jei topografija turi labai staigų pakilimą, priklausomai nuo sistemos atsako laiko UME gali nespėti sureaguoti ir pasitraukti, priklauso nuo sistemos atsako laiko (Lazenby et al., 2013). Tokiu atveju geriau būtų taikyti HIC metodą, kai UME nuleidžiamas iki paviršiaus nurodytu atstumu ir vėl pakeliamas. Judėjimas X ašyje vyksta tose vietose, kur tikrai nėra bandinio ir yra saugu tai daryti.

HIC modeliavimo metu buvo įvesti papildomi parametrai, tai yra *p* – žingsnis. Pradėta su pradine verte 10 µm. Aukštis, kuriame UME juda X ašies kryptimi yra 50 µm. Toks atstumas šiuo atveju yra saugus, nes žinoma, kad matuojamo objekto aukščiausia viršūnė yra 40 µm aukščio. Palaikomas atstumas nuo paviršiaus naudojamas toks pat kaip matuojant pastovaus atstumo režimu, d = 2 µm. Tai reiškia, kad galima tikėtis +0,71 µm paklaidos. Gautas matavimo rezultatas parodytas 2.20 paveiksle.



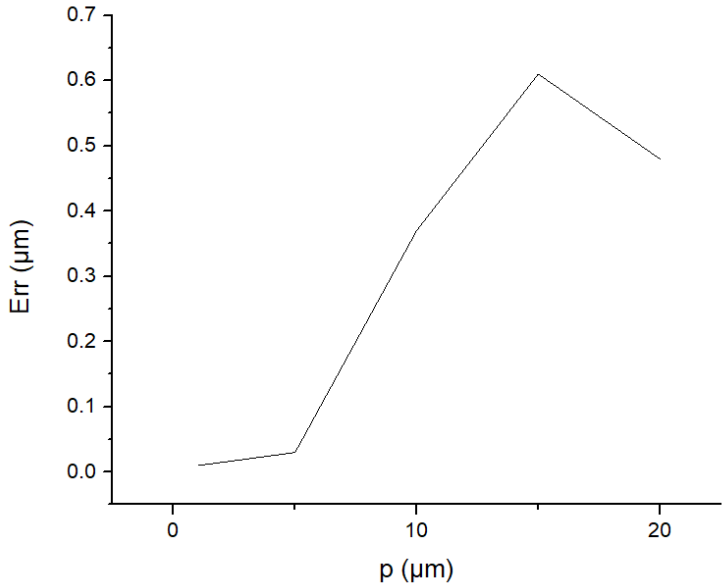
2.20 pav. HIC režimo matavimo rezultatas (p = 10 µm)

Rezultatas gautas taškais, nes tai yra UME pozicijos apatinėje padėtyje. Kaip ir buvusio matavimo atveju, jei grįžtamasis ryšys yra imamas kaip srovės pokytis artėjant prie paviršiaus, idealiu atveju atlikus matavimą, srovės vertė turi nekisti. Matavimo rezultatai aprašyti 2.4 lentelėje.

2.4 lentelė. Pastovaus atstumo matavimo viršūnių koordinatės

	Žinomas objektas		Gautas rezultatas		Skirtumas	
	X (µm)	Z (µm)	X (µm)	Z (µm)	ΔX (µm)	ΔZ (µm)
1 viršūnė	31,46	15	32	15,70	0,44	0,70
2 viršūnė	62,42	40	62,05	40,70	0,37	0,70

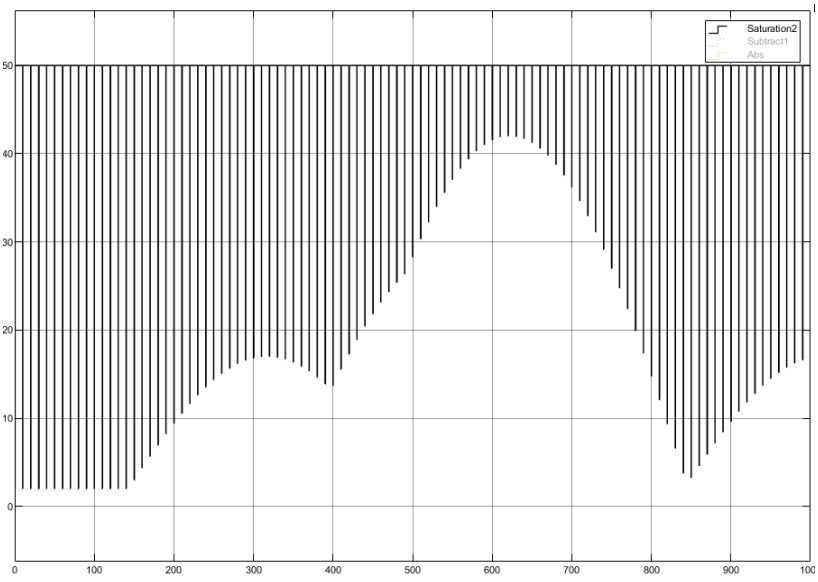
Matoma, kad paklaidos yra labai panašios Z ašyje, ir didesnės X ašyje. Paklaidos X ašyje priklauso nuo pasirinkto žingsnio. Tokia priklausomybė parodyta 2.21 paveiksle.



2.21 pav. X ašies paklaidos dydžio priklausomybė nuo žingsnio p

Kuo p yra mažesnis, tuo paklaida yra mažesnė. Matavimo metu gautas šuolis, ties p=15 µm, objekto viršūnė pasitaikė, tarp matavimo taškų ir todėl paklaida viršijo 0,61 µm.

Vienas ryškiausių skirtumų tarp pastovaus atstumo ir HIC pozicionavimo metodų yra matavimo laikas. 2.22 paveiksle parodyta UME judėjimo trajektorija.



2.22 pav. UME judėjimo trajektorija HIC režimu

Kiekviena tiesi vertikali linija parodo UME nusileidimą ir pakilimą Z ašimi. Priimant matavimo greitį kaip 10 μm/s (Kiss & Nagy, 2014), visas matavimas užtrunka apie 210 s, kur tuo pačiu greičiu judant pastovaus atstumo matavimas užtranka apie 10 s. Matavimo laiką HIC režimu galima sumažinti naudojant kintamąjį greitį nuo likusio atstumo iki paviršiaus taip, kad kuo arčiau paviršiaus juda UME, tuo mažesnis greitis, ir po matavimo maksimaliu greičiu kyla aukštyn ir maksimaliu greičiu juda X ašies kryptimi.

Remiantis teorinių tyrimų rezultatais abu pozicionavimo metodai tinka matavimams, nes abu labai pagerina matavimo rezultatą lyginant su pastovaus aukščio pozicionavimu. Abu pozicionavimo metodai turi paklaidas, kurios neviršija 1 μm. Išskirti geriausio matavimo būdo negalima, nes tai stipriai priklauso nuo matuojamo objekto topografijos, kaip ir matavimo mechanikos ir sistemos atsako laiko. Kuo tikslesnė mechanika ir kuo mažesnis sistemos atsako laikas, tuo tikslesni matavimo rezultatai. Taip pat UME galio skersmuo lemia, kokio dydžio objektas gali būti matuojamas ir kokio dydžio objekto bruožai gali būti fiksuojami. HIC metodas leidžia objektui turėti staigių iškilimų, o pastovaus atstumo metodas leidžia greičiau atlikti matavimą (Lin, 2018).

3. EKSPERIMENTINIAI TYRIMAI

Eksperimentinių tyrimų tikslas – patikrinti teorinių tyrimų rezultatus. Eksperimentiniuose tyrimuose atsiras papildomų parametrų ir kintamųjų, kuriuos teoriniuose modeliuose yra sunku aprašyti. Tai leis matyti realų sistemos veikimo vaizdą.

3.1. Eksperimentinių tyrimų metodika

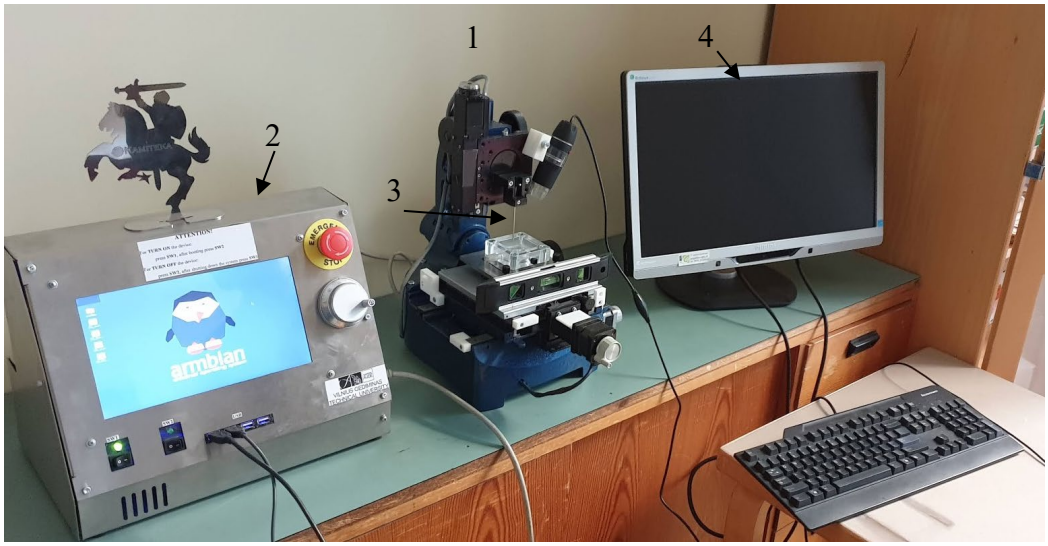
Eksperimentiniai tyrimai atliekami naudojant laboratorijoje esančią SECM įrangą. Išrenkamas matavimo objektas su žinoma realia topografija. SECM matavimai atliekami visada naudojant tą patį tirpalo mišinį.

Pirmiausia atliekamas UME priartėjimo prie paviršiaus matavimas, priartėjimo kreivei gauti. Matavimas kartojamas kelis kartus, įsitikinant, kad gaunami tie patys rezultatai, kai parametrai nėra keičiami. Gavus priartėjimo kreivę, atliekamas pirmas matavimas naudojant pastovaus aukščio pozicionavimą. Aukštis pasirenkamas pagal žinomo objekto topografiją. Matavimas kartojamas kelis kartus. Gavus pastovaus aukščio matavimo rezultatus, atliekamas pastovaus atstumo matavimas. Matavimas kartojamas kelis kartus. Gavus rezultatus atliekamas HIC matavimas. Matavimas kartojamas kelis kartus.

Gauti rezultatai palyginami su realia objekto topografija ir taip gaunami matavimo skirtumai, bei kiti neatitikimai jei jų yra. Įvertinama, kuris UME pozicionavimo metodas leido pasiekti geriausius rezultatus. Matavimai kartojami su skirtingų topografijų objektais. Suformuluojamos išvados.

3.2. Eksperimentinių tyrimų stendas ir naudojama įranga

Eksperimentiniai tyrimai atliekami laboratorijoje naudojant SECM aparatą.



3.1 pav. SECM įranga

SECM sudaro:

1. Pozicionavimo mechanika.
2. Pozicionavimo mechaniką valdantis kompiuteris.
3. UME.
4. Matavimo duomenis renkantis kompiuteris.
5. Potenciostatas.

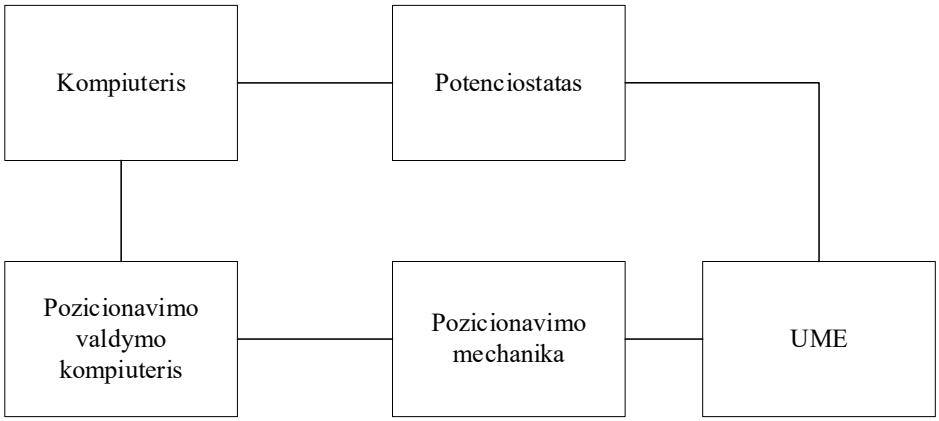
Naudojamas potenciostatas yra „Metrohm DropSense µStat-i 400“. Įrenginio pagrindiniai parametrai:

- Operavimo režimai – Bipotensiostatas, potenciostatas.
- DC- potencialo diapazonas - ± 4 V.
- Srovės diapazonas – nuo ± 1 nA iki ± 10 mA (8 rėžiai).
- Didžiausia išmatuojama srovė – 40 mA.
- Įtampos diapazonas – nuo ± 100 mV iki ± 1 V (2 rėžiai).
- Naudojamo potencialo raiška – 1 mV.
- Matuojamo srovės raiška – 0,025 % nuo naudojamo rėžio.
- Naudojamos srovės raiška – 0,1 % srovės išėjimo diapazono.
- Matuojamo potencialo raiška – 0,01 nuo naudojamo rėžio.

- Potencialo tikslumas - ± 0,2 %.

Srovės tikslumas - ≤ 0,5 % (DropSens, 2014)

Mechanikos valdymo kompiuteris yra „Raspberry Pi 3 Model B“. Jis valdo žingsninius variklius, esančius mechaninėje dalyje. Varikliai valdomi naudojant 1/8 žingsnio, kaip mažiausią galimą. Tai leidžia pasiekti 0,156 μm linijinio judėjimo rezoliuciją. Linijinio judėjimo pakartojamumas yra 1 μm. Didžiausias greitis – 6 mm/s.



3.2 pav. SECM įrangos sujungimo blokinė schema

3.2 paveiksle vaizduojama blokinė sujungimo schema. Pagrindinis įrenginys yra kompiuteris, prie kurio jungiasi pozicionavimo valdymo kompiuteris bei potenciostatas. Kompiuteris siunčia komandas pozicionavimo kompiuteriui. Taip pat kompiuteris gauna matavimo duomenis iš potenciostato, naudojant „DropView 8400“ programinę įrangą. Pozicionavimo kompiuteris siunčia kompiuteriui variklių pozicijas kaip grįžtamąjį ryšį.

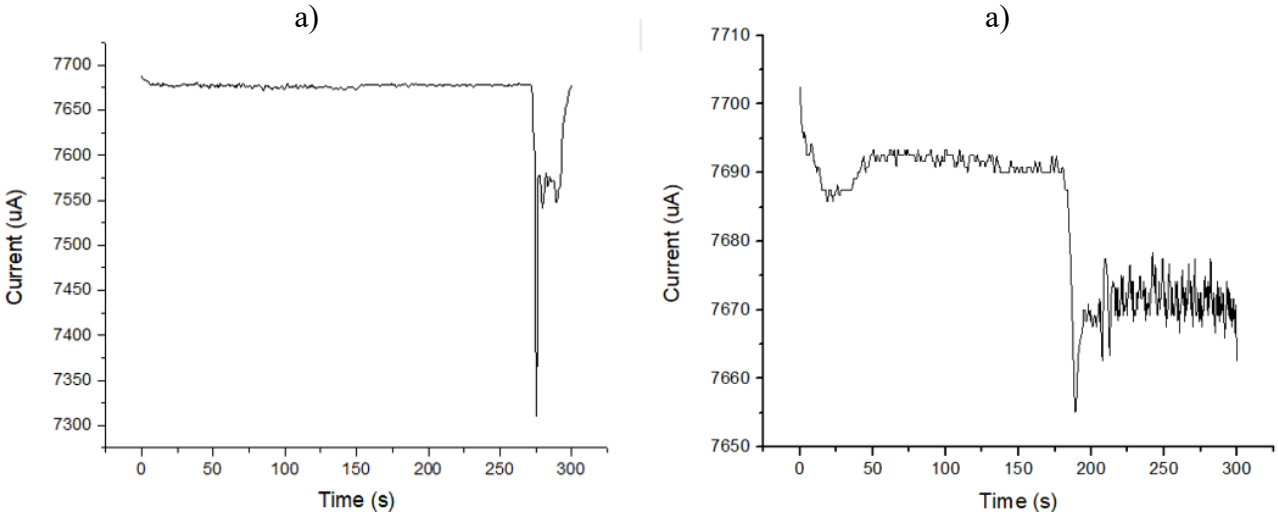
3.3. Eksperimentinių tyrimų rezultatai ir analizė

Pagal aprašytą metodologiją, eksperimentas pradedamas, bandant gauti priartėjimo kreivę. Tam yra atliekamas tuščias matavimas tirpale, nenaudojant jokio objekto. Eksperimento parametrai surašyti 3.1 lentelėje.

3.1 lentelė. Eksperimento parametrai

Matavimo greitis (µm/s)	Elektrodo spindulys (µm)	Tirpalas
10	10	200 mM ox + 200 mM red

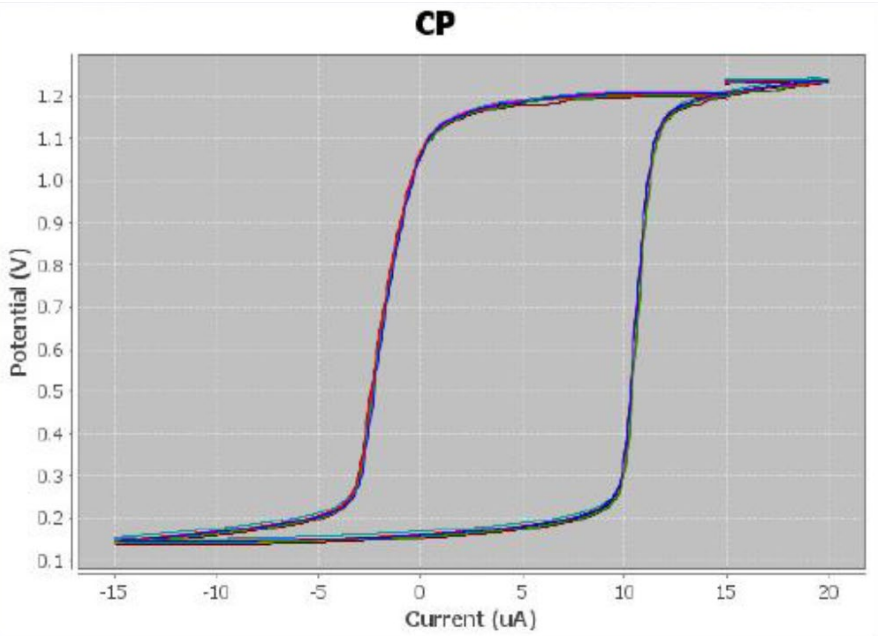
Prieš atliekant srovės priklausomybės nuo atstumo matavimą, buvo tikrinamas įrenginys, matuojant srovės kitimą laike, judinant UME Z ašimi ir buvo pastebėta, kad gaunamos vertės yra gerokai per didelės.



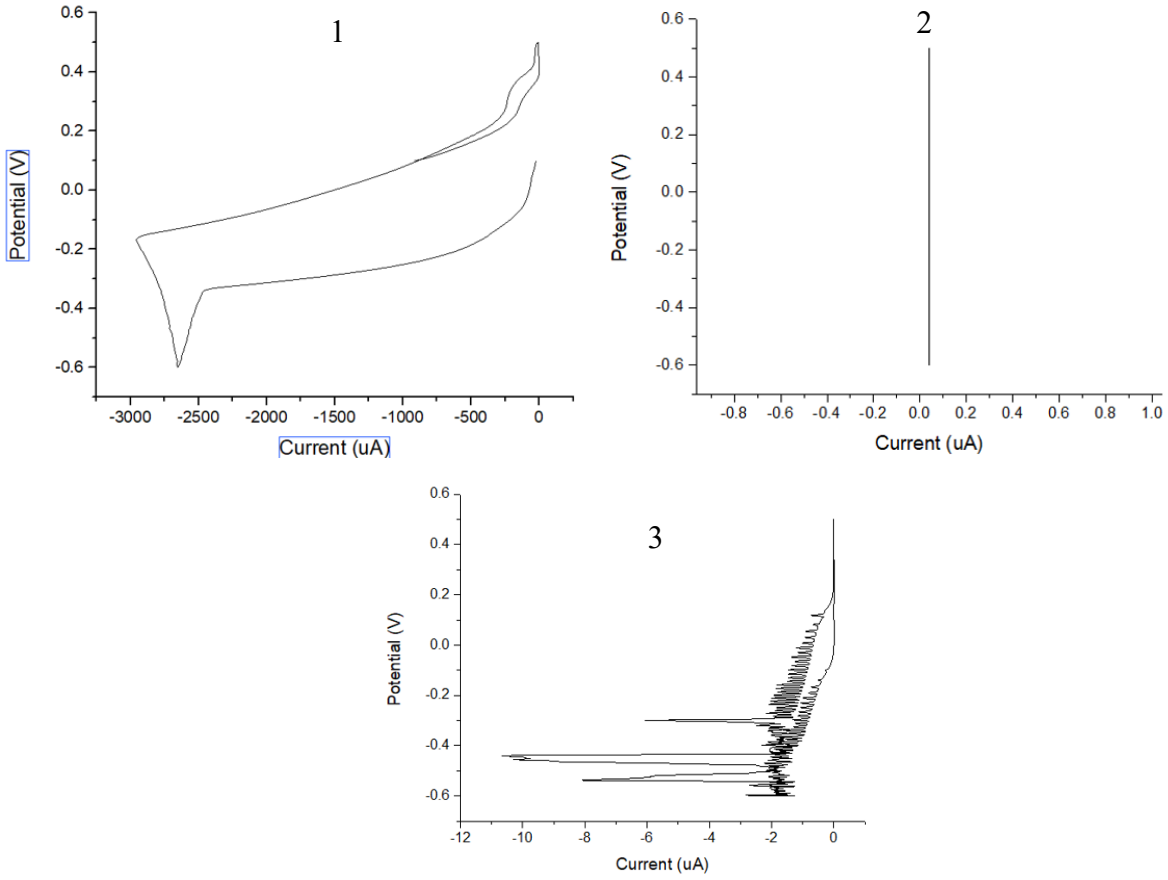
3.2 pav. Srovės kitimas laike: a) pirmas matavimas, b) antras matavimas

3.2 paveiksle vaizduojami a) ir b) matavimai buvo atlikti įjungus įrenginį ir matuojant srovę, atsitiktiniu laiku pajudinti UME Z ašies kryptimi. Tikėtasi gauti dydžius 1 - 100 µA ruože ar net nA ruože, tačiau matomi dydžiai yra apie 7 mA.

Gavus tokius netikėtus rezultatus dar nepradėjus numatytų eksperimentų, nuspręsta atlikti bandomąjį įtampos priklausomybės nuo srovės matavimą. Pagal įrangos dokumentaciją, gautas rezultatas turi atrodyti panašiai kaip pateikta 3.3 paveiksle.



3.3 pav. Įtampos priklausomybės nuo srovės grafikas (etaloninis) (DropSens, 2014)



3.4 pav. Įtampos priklausomybės nuo srovės grafikai, gauti eksperimento metu

Gauti rezultatai visiškai nesutampa su histereze, kuri turėtų būti gaunama. Atlikus kelis bandymus dėl triukšmų šalinimo ir pašalinių vibracijų, šie faktoriai buvo atmesti kaip netikslumo priežastis. Po dar kelių bandymų priimta išvada, jog pasitaikė netikėtas įrangos techninis gedimas. Todėl eksperimentinio tyrimo rezultatai nebuvo gauti.

IŠVADOS

Atlikus literatūros apžvalgą buvo išskirtos dvi pagrindinės valdymo sistemos, kurios gali pakeisti esamą pastovaus aukščio pozicionavimo metodą. Keitimas reikalingas dėl matavimo kokybės gerinimo, bei matavimo bandinio išsaugojimo eksperimento metu. Kreipiamas dėmesys į tokius parametrus, kaip matavimo tikslumas pagal paklaidos dydį, matavimo atkartojama objekto topografija, matavimo galimybės pagal objekto topografiją.

Sudarius matematinį modelį pagal jau aprašytą priklausomybę sukurtos valdymo sistemos ir jų rezultatai palyginti tarpusavyje. Buvo pastebėta, kad pastovaus aukščio metodu yra labai ribojama topografija ir ne visos objekto dalys yra atkuriamos teisingai, taip pat didelė rizika sugadinti bandinį. Pastovaus atstumo ir HIC metodai vienodai gerai sprendžia problemą dėl bandinio sugadinimo, tačiau iš teorinių tyrimų, pastebėta, kad matavimas naudojant HIC pozicionavimo metodą užtrunka keliasdešimt kartų ilgiau atliekant tą patį matavimą, bet labiau tinka matuoti bandinius kurių topografiją turi labai staigius iškilimus, pavyzdžiui vertikalių sienelių ir takelių matavimas integruotos elektronikos grandynuose. Pastovaus atstumo metodas tinka visais kitais atvejais.

Eksperimentinių tyrimų metu susidurta su nenumatytu įrangos gedimu, dėl kurio nebuvo galima gauti realių matavimo duomenų sudarytoms valdymo sistemoms. Visi duomenys, kuriais remiamasi darant išvadas, yra tik teoriniai ir gauti simuliacijos metu naudojant matematinius sistemos modelius.

Remiantis atlikta literatūros apžvalga reikia paminėti, kad efektyviausias UME pozicionavimo metodas, turintis geriausius rezultatus, yra priimtas šlyties jėgos grįžtamojo ryšio valdymas (angl. *shear force feedback*), kuris reikalauja papildomos įrangos grįžtamajam ryšiui sudaryti ir gauti. Tos įrangos neturint, remiantis šiame darbe atliktais teoriniais tyrimais, tinkami abu UME pozicionavimo metodai – pastovaus atstumo ir HIC (Lin, 2018).



LITERATŪROS SĄRAŠAS

Ballesteros Katemann, B., Schulte, A., & Schuhmann, W. (2004). Constant-Distance Mode Scanning Electrochemical Microscopy. Part II: High-Resolution SECM Imaging Employing Pt Nanoelectrodes as Miniaturized Scanning Probes. *Electroanalysis*, *16*(12), 60–65. https://doi.org/10.1002/elan.200302918

Bard, A. J., & Mirkin, M. V. (2012). Scanning electrochemical microscopy, second edition. In A. J. Bard (Ed.), *Scanning Electrochemical Microscopy, Second Edition* (Second). CRC Press. https://doi.org/10.1201/b11850

Cao, F., Liu, X., Zhu, Z., Ye, Z., Liu, P., & Zhang, J. (2017). Mumeric simulation and gap control of scanning electrochemical microscopy and its application. *Journal of the Chinese Society of Corrosion and Protection*, *37*(5), 395–401. https://doi.org/10.11902/1005.4537.2017.086

Cornut, R., Griveau, S., & Lefrou, C. (2010). Accuracy study on fitting procedure of kinetics SECM feedback experiments. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, *650*(1), 55–61. https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2010.09.007

DropSens. (2014). *DropView 8400 Software*.

Kiss, A., & Nagy, G. (2014). New SECM scanning algorithms for improved potentiometric imaging of circularly symmetric targets. *Electrochimica Acta*, *119*, 169–174. https://doi.org/10.1016/j.electacta.2013.12.041

Lazenby, R. A., McKelvey, K., & Unwin, P. R. (2013). Hopping intermittent contact-scanning electrochemical microscopy (HIC-SECM): Visualizing interfacial reactions and fluxes from surfaces to bulk solution. *Analytical Chemistry*, *85*(5), 2937–2944. https://doi.org/10.1021/ac303642p

Lin, T.-E. (2018). *SECM principle TzuEn Lin - YouTube*. Youtube. https://www.youtube.com/watch?v=SNdFNGCLGIo&list=PLSQo4Fs8v6_IIHavrlk7huG1sxP_ewpAf&index=2

Livinti, P. T. (2012). Control of a two axes positioning system equipped with two step-by-step electric motors. *23rd DAAAM International Symposium on Intelligent Manufacturing and Automation 2012*, *2*(1), 609–612.

McKelvey, K., Edwards, M. A., & Unwin, P. R. (2010). Intermittent contact-scanning electrochemical microscopy (IC-SECM): A new approach for tip positioning and simultaneous imaging of interfacial topography and activity. In *Analytical Chemistry* (Vol. 82, Issue 15, pp. 6334–6337).

https://doi.org/10.1021/ac101099e

Morkvėnaitė-Vilkončienė, I., Petkevičius, S., Keraitė, G., Šakalys, P., & Lenkutis, T. (2017). Positioning and control of scanning electrochemical microscopy / Skenuojančiojo elektrocheminio mikroskopo pozicionavimas ir valdymas. *Mokslas - Lietuvos Ateitis*, *9*(6), 602–606. https://doi.org/10.3846/mla.2017.1093

Nebel, M., Erichsen, T., & Schuhmann, W. (2014). Constant-distance mode SECM as a tool to Visualize local electrocatalytic activity of oxygen reduction catalysts. *Beilstein Journal of Nanotechnology*, *5*(1), 141–151. https://doi.org/10.3762/bjnano.5.14

Polcari, D., Dauphin-Ducharme, P., & Mauzeroll, J. (2016). Scanning Electrochemical Microscopy: A Comprehensive Review of Experimental Parameters from 1989 to 2015. *Chemical Reviews*, *116*(22), 13234–13278. https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.6b00067

Ruilope, R. P. (2014). Modelling and Control of Stepper Motors for High Accuracy Positioning Systems Used in Radioactive Environments. *PhD Thesis, Universidad Politécnica de Madrid*.

Schulte, A., & Schuhmann, W. (2006). Scanning electrochemical microscopy as a tool in neuroscience. In *Electrochemical Methods for Neuroscience* (pp. 353–372). https://doi.org/10.1201/9781420005868.ch17

Souto, R. M., Lamaka, S. V, & González, S. (2010). Uses of Scanning Electrochemical Microscopy in Corrosion Research. *Microscopy: Science, Technology, Applications and Education*, *3*(May), 1769–1780.

Sun, P., Laforge, F. O., & Mirkin, M. V. (2007). Scanning electrochemical microscopy in the 21st century. *Physical Chemistry Chemical Physics*, *9*(7), 802–823. https://doi.org/10.1039/b612259k

Sur, U. K. (2012). *Recent Trend in Electrochemical Science and Technology* (U. K. Sur (ed.)). BoD – Books on Demand, 2012. https://books.google.lt/books?id=UrqZDwAAQBAJ&dq=what+is+the+benefit+of+constant+distance+mode+in+SECM&source=gbs_navlinks_s

Whitworth, A. L., Mandler, D., & Unwin, P. R. (2005). Theory of scanning electrochemical microscopy (SECM) as a probe of surface conductivity. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 384–393. https://doi.org/10.1039/b407397e