

Содержание

Содержание	1
Как работать с этим пособием?	3
1. Возможности и общие принципы сканирующей зондовой микроскопии.....	1-1
Общие принципы и понятия в СЗМ.....	1-1
Сканирующая туннельная микроскопия	1-2
Сканирующая силовая микроскопия	1-3
Самое важное в этой главе	1-6
Источники для самостоятельного изучения	1-6
Контрольные вопросы.....	1-6
Дополнительные вопросы.....	1-7
2. Сканеры зондовых микроскопов	2-1
Устройство и работа сканера.....	2-1
Неидеальность сканера	2-3
Искажение изображения сканером	2-9
Самое важное в этой главе	2-9
Источники для самостоятельного изучения	2-10
Контрольные вопросы.....	2-10
Дополнительные вопросы.....	2-10
3. Зонды для СЗМ	3-1
Форма иглы, кривизна ее острия и разрешение	3-3
Изображение исследуемого объекта или иглы?	3-7
Кантилеверы для АСМ.....	3-8
Самое важное в этой главе	3-9
Источники для самостоятельного изучения	3-10
Контрольные вопросы.....	3-10
Дополнительные вопросы.....	3-10
4. Сканирующая туннельная микроскопия	4-1
Принципы работы СТМ	4-1
Сканирующая туннельная спектроскопия	4-4
Самое важное в этой главе	4-5
Источники для самостоятельного изучения	4-5
Контрольные вопросы.....	4-5
Дополнительные вопросы.....	4-5

5. Контактная атомно-силовая микроскопия	5-1
Силы, возникающие между зондом и образцом	5-1
Контактная атомно-силовая микроскопия	5-2
Кривые зависимости силы от расстояния	5-3
Самое важное в этой главе	5-5
Источники для самостоятельного изучения	5-5
Контрольные вопросы	5-6
Дополнительные вопросы	5-6
6. Неконтактная и полуконтактная атомно-силовая микроскопия	6-1
Колебания свободного кантилевера и колебания в поле внешних сил	6-2
Бесконтактная АСМ	6-5
Полуконтактная АСМ	6-6
Фазовая микроскопия	6-6
Самое важное в этой главе	6-7
Источники для самостоятельного изучения	6-7
Контрольные вопросы	6-7
Дополнительные вопросы	6-8
7. Исследование свойств поверхности методами СЗМ	7-1
Микроскопия латеральных сил	7-1
Силовая модуляционная микроскопия	7-3
Магнитная силовая микроскопия	7-3
Электростатическая силовая микроскопия	7-4
Сканирующая емкостная микроскопия	7-5
Силовая микроскопия пьезоотклика	7-6
Самое важное в этой главе	7-6
Источники для самостоятельного изучения	7-6
Контрольные вопросы	7-6
Дополнительные вопросы	7-7
8. Примеры использования СЗМ для решения задач в материаловедении и нанотехнологии	8-1
Самое важное в этой главе	8-6
Источники для самостоятельного изучения	8-6
Контрольные вопросы	8-6
Дополнительные вопросы	8-6

Как работать с этим пособием?

Курс «Введение в Сканирующую Зондовую Микроскопию» рассчитан на людей, которые не знакомы с СЗМ или являются новичками в этой области. Физические основы работы СЗМ объясняются в рамках курса «на пальцах» и без привлечения сложных математических моделей; основной упор сделан на те теоретические разделы, понимание которых особенно важно на практике.

Правда сразу хотелось бы оговориться: если ограничиться только прочтением глав этого курса, едва ли можно ожидать, что вы начнете хорошо ориентироваться в такой обширной области, как СЗМ. Очень большое значение придается вашей самостоятельной работе. В конце каждой главы есть ряд разделов, которые помогут вам освоить идеологию СЗМ и научиться правильно решать практические задачи методами зондовой микроскопии.

Разделы с названием «Контрольные вопросы» помогут проверить внимательность изучения материала главы. Кроме «Контрольных вопросов» каждая глава содержит еще и «Дополнительные вопросы», прямые ответы на которые не содержатся в только что прочитанной главе. Решение этих задач требует самостоятельного изучения дополнительных материалов, которые почти всегда можно найти в интернете. Некоторые рекомендации по поиску информации содержатся в подразделах «Источники для самостоятельного изучения». Не стоит, однако, думать, что, просмотрев только те источники, которые приведены в пособии, вы найдете ответы на все вопросы. Очень важным является самостоятельный поиск информации. Для поиска мы рекомендуем пользоваться, в первую очередь, системой Google (www.google.com), т.к. эта система ищет информацию не только на web-страницах, но и внутри файлов Adobe PDF, которые доступны через интернет и часто содержат важную информацию. Проведение поиска не только на русском, но и на английском языке, поможет вам найти намного больше полезных сведений.

1. Возможности и общие принципы сканирующей зондовой микроскопии

Сканирующий зондовый микроскоп представляет собой инструмент для получения изображений с большим динамическим диапазоном разрешений, выходящим за пределы возможностей оптических и электронных микроскопов. В некоторых случаях сканирующие зондовые микроскопы позволяют не только получать изображение топографии поверхности, но и измерять и картировать такие физические свойства, как проводимость поверхности, распределение статического заряда, намагниченность отдельных участков, локальное трение и упругие модули. Соответственно, сферы применения СЗМ весьма разнообразны. Поэтому **целью** данного раздела курса является ознакомление с тем набором возможностей, который дает СЗМ.

Общие принципы и понятия в СЗМ

Сканирующие зондовые микроскопы представляют собой семейство измерительных приборов, применяемых для изучения поверхности материалов на масштабах от единиц нано- до сотен микрометров. Принципиальная схема СЗМ представлена на рисунке 1-1.

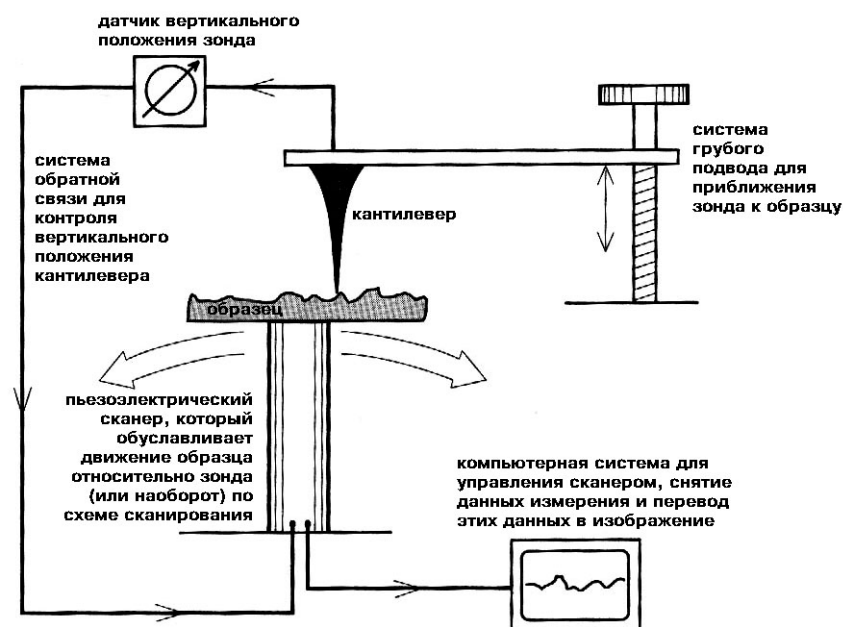


Рисунок 1-1 Схематичное изображение обобщенного варианта СЗМ.

Устройство позиционирования, называемое **сканером**, перемещает образец относительно зонда (или наоборот, зонд относительно образца), а **регистрирующая система** фиксирует данные о контрасте изображения в каждой точке поверхности, «собираемые» зондом. В зависимости от того, как устроен зонд и каким образом формируется информация о

поверхности, в СЗМ выделяют два подсемейства методов: это сканирующая туннельная микроскопия, в которой зонд – это заостренная проводящая проволока, и силовая микроскопия, где используются кантилеверы – микроскопические балки с остриями на конце.

Изображения, получаемые в СЗМ, часто называют **сканами**. Сканы всегда представляют собой графическую визуализацию матрицы данных. Номер строки и столбца в матрице определяет положение точки на поверхности, а значение элементов матрицы – контраст изображения в данной точке. Обычно программное обеспечение сразу выдает двумерную графическую репрезентацию данных – монохромное изображение, состоящее из отдельных точек (pixels), интенсивность цвета в каждой точке соответствует значениям элементов матрицы. Под «монохромным изображением» необязательно понимать черно-белое, просто имеется в виду, что цвет отражает всего один параметр – высоту рельефа поверхности, или проводимость, или намагниченность и т.п. Современное ПО может строить и трехмерные изображения поверхности (т.е. трехмерные модели, которые можно вращать на экране компьютера).

Важно понимать, что при практической работе с СЗМ нужно хранить не только красивые изображения в формате JPEG, TIFF и др., но и «сырые» цифровые данные.

Сканирующая туннельная микроскопия

Сканирующий туннельный микроскоп (СТМ) является предшественником всех сканирующих зондовых микроскопов. СТМ стал первым прибором, при помощи которого стало возможно получение изображений поверхностей с атомарным разрешением.

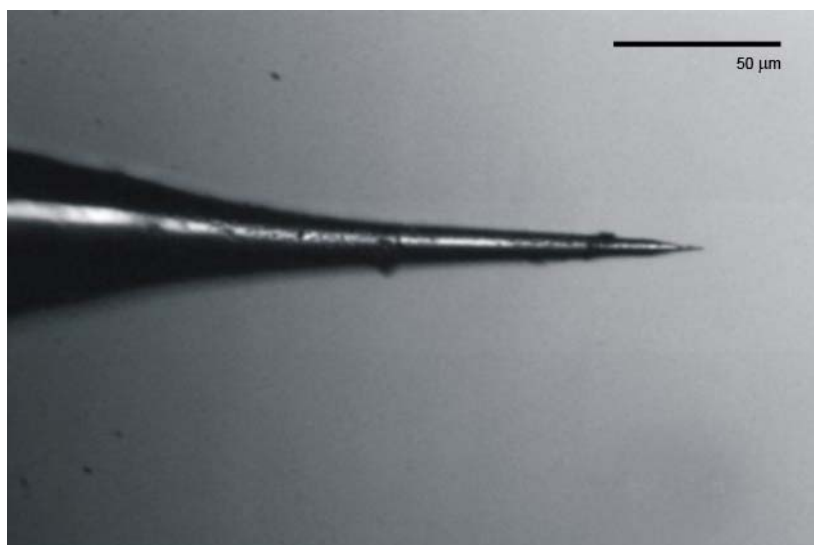


Рисунок 1-2 Микрофотография СТМ-зонда

В СТМ используется заостренная проводящая игла. Между иглой и образцом прилагается потенциал. Когда игла приближается к образцу на расстояние около 10 ангстрем,

электроны начинают туннелировать через промежуток между иглой и образцом. Результирующий туннельный ток изменяется в зависимости от расстояния между иглой и образцом, и именно этот сигнал используется для формирования контраста изображения. Зависимость туннельного тока от расстояния носит экспоненциальный характер, что делает СТМ очень чувствительным методом. В отличие от методов сканирующей силовой микроскопии (АСМ и других), которые рассматриваются в следующем разделе, СТМ не может использоваться для создания изображений непроводящих материалов.

Сканирующая силовая микроскопия

Атомный силовой микроскоп (АСМ) зондирует поверхность образца при помощи острой иглы-зонда длиной в несколько микрон и диаметром часто меньше 100 ангстрем. Игла располагается на свободном конце **кантилевера** – микроскопической балки, длина которой составляет от 100 до 200 микрон, ширина несколько десятков микрон, а толщина порядка единиц микрон.

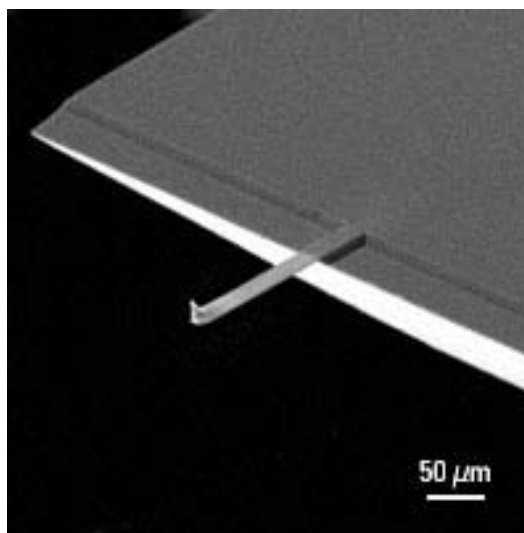


Рисунок 1-3 Микрофотография кантилевера с острием на конце

Силы, возникающие между иглой и поверхностью образца, вызывают изгиб кантилевера. Детектор измеряет степень отклонения кантилевера по мере прохождения иглы над образцом или по мере перемещения образца под иглой. На основании полученных значений отклонения кантилевера компьютер может составить карту топографии поверхности. АСМ могут использоваться для изучения диэлектриков и полупроводников, также как и проводящих материалов. Отклонение кантилевера АСМ происходит обычно под влиянием нескольких сил. В некотором приближении хорошо известная кривая межатомного взаимодействия моделирует зависимость силы от расстояния между кончиком зонда и поверхностью образца (см. рисунок 1-4).

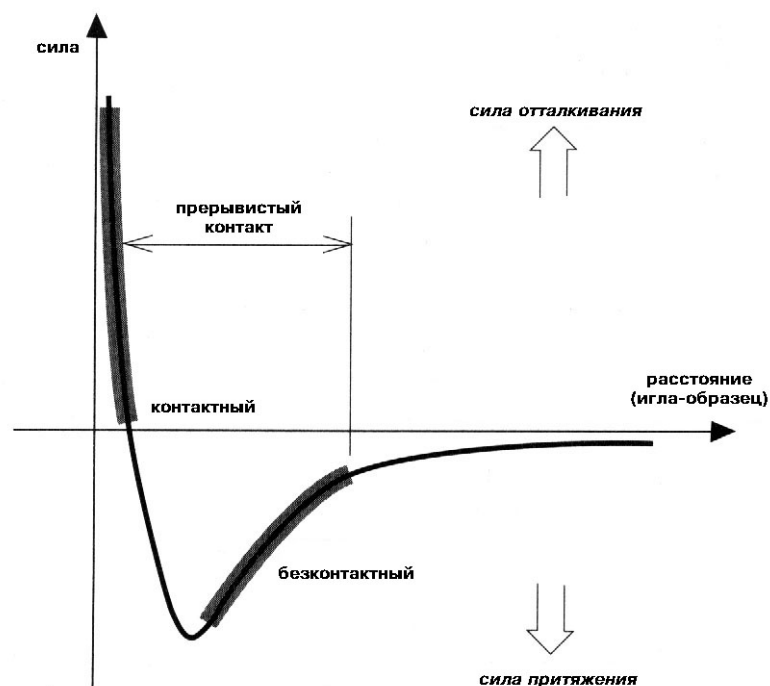


Рисунок 1-4. Кривая зависимости силы межатомного взаимодействия от расстояния.

В зависимости от расстояния от зонда до поверхности образца и, соответственно, от сил, возникающих между зондом и образцом, выделяется несколько режимов АСМ. В контактном режиме игла поддерживается на расстоянии нескольких ангстремов от поверхности образца, и сила, действующая между кантилевером и образцом, является силой отталкивания. В бесконтактном режиме кантилевер поддерживается на расстоянии порядка десятков или сотен ангстрем от поверхности образца и сила, действующая между кантилевером и образцом является силой притяжения (в основном, в результате дальних ван-дер-ваальсовых взаимодействий). Очень распространенной на сегодняшний день является **полуконтактная** АСМ (прерывистый контакт). В этом режиме возникают как силы притяжения, так и силы отталкивания между образцом и зондом, который колеблется вблизи поверхности.

Детектирование положения балки обычно происходит с помощью оптической системы, показанной на рисунке 1-5. Четырехсекционный фотодиод показывает отклонение лазерного луча, отраженного от кончика балки, на основании чего делаются выводы о изгибе кантилевера. Позиционно-чувствительный фотодиод сам по себе может измерять смещения светового луча величиной порядка нанометров, а система в целом может обнаруживать вертикальное смещение иглы кантилевера величиной менее ангстрема. В других методах определения отклонения кантилевера используется оптическая интерференция, кантилеверы из тензорезистивного материала. Наиболее интересным подходом является применение так называемых “self-actuating & self-sensing”

кантилеверов, которые в своей конструкции уже содержат пьезоэлектрический актюатор и сенсор.

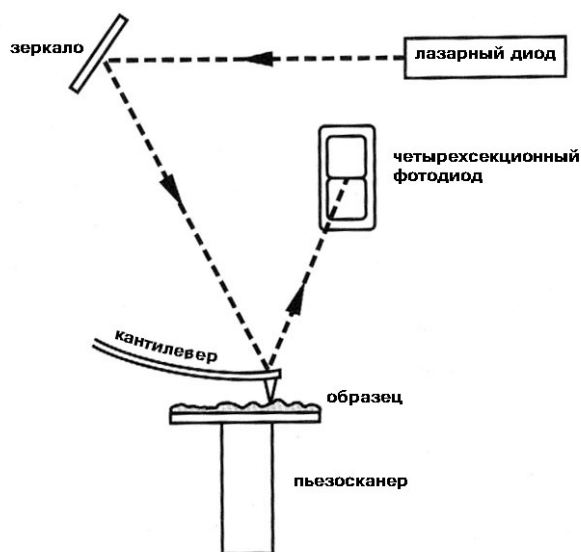


Рисунок 1-5 Схема детектирования отклонения кантилевера.

Атомно-силовой микроскоп позволяет реализовать не только измерения топографии, но и измерение ряда механических, электрофизических и магнитных свойств поверхности. При помощи зондов с ферромагнитным покрытием **магнитная силовая микроскопия (МСМ)** позволяет создать изображение пространственного изменения магнитных полей на поверхности образца. **Микроскопия латеральных сил (МЛС)** использует измерения торсионного изгиба (скручивания) кантилевера, вызванного силами, действующими в плоскости образца, для построения контраста изображения и изучения трибологических свойств поверхности. **Силовая модуляционная микроскопия (СММ)** представляет собой расширенный вариант АСМ, включающий характеристику упругих модулей материала. В **электростатической силовой микроскопии (ЭСМ)** используются зонды с проводящим покрытием, при помощи которых создается графическое изображение локально заряженных областей на поверхности образца. **Сканирующая емкостная микроскопия (СЕМ)** строит изображения пространственных изменений емкости. И это только малая часть режимов, которые можно реализовать при помощи АСМ. Такие широкие возможности делают АСМ чрезвычайно привлекательным для исследователей, но использование каждого метода силовой микроскопии требует хорошего понимания процессов происходящих между образцом и зондом. В противном случае полученные данные могут быть интерпретированы неверно, или, хуже того, оказаться лишеными какого-либо смысла.

Самое важное в этой главе

- Сканирующая зондовая микроскопия является методом изучения поверхности и подразделяется на сканирующую туннельную микроскопию и сканирующую силовую микроскопию.
- В СТМ зондом является заостренная проводящая проволока, а сигналом для формирования изображения является сила туннельного тока, протекающего между иглой и образцом и зависящего от расстояния между иглой и поверхностью, а также локальными свойствами поверхности.
- В силовой микроскопии в роли зонда выступает острое, закрепленное на конце микроскопической балки – кантилевера. Изображение формируется на основе данных об изгибе кантилевера, вызываемом силами взаимодействия между острием и поверхностью образца. Эти силы могут иметь различный характер.

Источники для самостоятельного изучения

- В качестве дополнительного источника рекомендуется использовать книгу «Основы сканирующей зондовой микроскопии» В.Миронова, которая также доступна через интернет.
- Можно ознакомиться с сайтами производителей микроскопов www.veeco.com, www.asylumresearch.com, www.ntmdt.com, www.agilent.com, www.parkafm.com, www.omicron.de, и зондов www.nanosensors.com, www.spmtips.com, www.budgetsensors.com

Контрольные вопросы

- Каковы главные преимущества и недостатки СТМ по сравнению со сканирующей силовой микроскопией?
- Какова зависимость силы туннельного тока от туннельного барьера (расстояния между иглой и образцом)?
- В каких методиках требуется использование четырехсекционного фотодиода для отслеживания изгибов кантилевера, а в каких достаточно и двухсекционного диода?
- Какие методики позволяют получить информацию о механических свойствах поверхности образца?

Дополнительные вопросы

- Какие предельные разрешения достигнуты сегодня в мире при помощи АСМ и СТМ?
- Что определяет разрешение в АСМ, а что в СТМ?
- Возможно ли достижение атомарного разрешения в АСМ и почему?
- Чем определяется соотношение сигнал-шум в СТМ?
- Как работают “self-actuating & self-sensing” кантилеверы и где они могут быть особенно полезны?
- В каких средах возможно проведение АСМ и СТМ измерений?

2. Сканеры зондовых микроскопов

Одной из главных задач в СЗМ является точное перемещение образца относительно зонда для сбора информации в разных точках поверхности. Практически во всех сканирующих зондовых микроскопах используется пьезоэлектрический сканер, представляющий собой чрезвычайно точную платформу позиционирования. Очень часто получаемые на СЗМ изображения имеют особенности, которые обусловлены спецификой работы сканера. Именно поэтому необходимо знать, как работает сканер, и правильно трактовать получаемые результаты. **Целью** данной главы является ознакомление с основами работы сканеров и вызываемыми ими искажениями результатов.

Устройство и работа сканера

Электронные системы СЗМ управляют движением сканера, как это показано на рисунке 2-1.

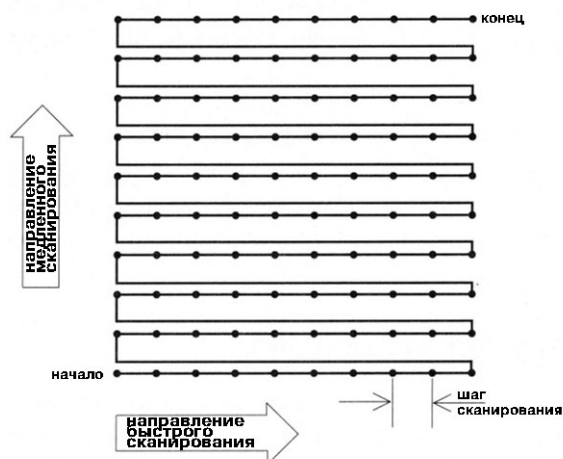


Рисунок 2-1 Траектория движение сканера в процессе получения данных.

Следует обратить внимание, что чередующиеся строки данных не снимаются в противоположных направлениях. Данные СЗМ собираются только в одном направлении, которое обычно называется **направлением быстрого сканирования**. Это позволяет свести до минимума ошибки построчного совмещения, вызываемые запаздыванием сканера. Перпендикулярное направление, в котором сканер совершает шаговое движение от линии к линии, называется **направлением медленного сканирования**.

В то время, пока сканер перемещается через строку скана, данные изображения отбираются цифровым способом через равные интервалы. Собираемые данные могут быть различны; тип собираемых данных зависит от метода СЗМ, который реализуется в конкретном случае.

Расстояние между точками данных называется **размером шага**. Размер шага определяется размером полного скана и количеством точек данных в строке. В типичном СЗМ размеры скана находятся в пределах от десятка ангстрем до более чем 100 микрон, и от 64 до 512 точек данных в строке (в некоторых системах предлагается 1024 точки данных в строке). Количество строк в наборе данных обычно равно количеству точек в строке.

Пьезоэлектрические сканеры для СЗМ обычно изготавливаются из керамики титаната-цирконата свинца с добавлением различных легирующих добавок. После спекания керамики активный элемент сканера подвергается поляризации. Поляризованный сканер может реагировать на подаваемые на него напряжения выдвигаясь и сжимаясь.

Регулярное использование сканера помогает сохранить поляризацию сканера. Напряжение, подаваемое для приведения сканера в движение, вновь вызывает ориентацию диполей, которые переходят разориентируются со временем. Если сканер не используется регулярно, значительная часть диполей начнет вновь разупорядочиваться (деполяризовываться). Деполяризация становится заметна через несколько недель простоя сканера и значительно усиливается, если сканер подвергается температурам свыше 150°C. На многих СЗМ в качестве сканера используются пьезотрубки, конструкция которых показана на рисунке 2-2.

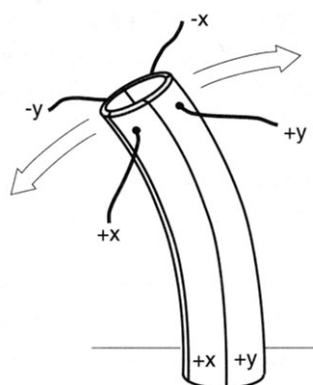


Рисунок 2-2 Сканер в виде пьезотрубки.

Четыре электрода напыляются на внешнюю часть трубки, деля ее на вертикально расположенные четверти. На внутреннюю поверхность трубки напыляется еще один электрод. При подаче напряжения на различные электроды вызванное этим механическое напряжение трубки ведет к ее изгибу по определенным осям или к удлинению/сжатию в вертикальном направлении.

Максимальный размер скана, который может быть получен при помощи данного пьезоэлектрического сканера, зависит от длины трубки сканера, диаметра трубки, толщины ее стенок и относительного удлинения керамического материала, из которого она была изготовлена. Обычно в СЗМ используются сканеры, которые могут

осуществлять горизонтальное сканирование в пределах от нескольких десятков ангстрем до более 100 микрон. В вертикальном направлении сканеры СЗМ могут различать изменения высоты от величины ниже ангстрема до 10 микрон (а иногда и больше).

Весьма упрощенно можно сказать, что степень удлинения пьезоэлектрического сканера изменяется линейно вместе с подаваемым напряжением (удлинением называется изменение относительное изменение длины $\Delta l/l_0$). На практике поведение пьезоэлектрических сканеров не такое простое – соотношение между удлинением и электрическим полем отличается от идеальной линейной характеристики.

Неидеальность сканера

Собственная нелинейность

Предположим, что подаваемое напряжение начинается с нулевого значения и постепенно повышается до определенной конечной величины. В этом случае зависимость удлинения от напряжения будет нелинейна. Реальная кривая показана на рисунке 2-3.

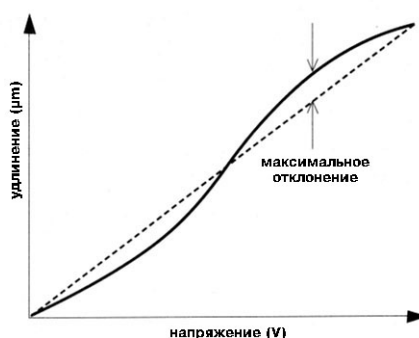


Рисунок 2-3 Собственная нелинейность сканера.

Математически собственная нелинейность пьезоэлектрического материала определяется соотношением между максимальным отклонением от линейной характеристики Δu и идеальным линейным удлинением u при этом же напряжении. Собственная нелинейность пьезоэлектрических материалов, используемых в системах СЗМ, обычно находится в пределах от 2% до 25%.

При проведении измерений собственная нелинейность сканера выражается в искажении измерительной сетки, показанной на рисунке 2-1. В связи с тем, что сканер не перемещается немедленно при подаче напряжения, точки измерения не располагаются на одинаковом расстоянии. Вследствие этого полученное на СЗМ изображение периодической структуры будет содержать неоднородные расстояния и изгибы прямых линий. На нерегулярных поверхностях искажения могут быть менее заметны; тем не менее не стоит забывать о том, что получаемая картина может не совсем соответствовать действительности.

Перпендикулярно плоскости поверхности образца (в направлении z) собственная нелинейность сканера вызывает ошибки при измерении высоты. Калибровка по высоте для СЗМ обычно производится путем сканирования образца, имеющего известную высоту ступенек на поверхности. На основе значения напряжения, подаваемого на z -секцию сканера при пересечении ступеньки в линейном приближении возможен расчет коэффициента перевода напряжения, поданного на сканер, в удлинение. Собственная нелинейность сканера будет неизбежно вести к возникновению ошибок, т.к. калибровка проводится в линейном приближении.

Гистерезис сканера

Картина становится еще сложнее из-за того, что пьезоэлектрическая керамика имеет гистерезис. Предположим, что мы начинаем с нулевого напряжения, постепенно повышая его до некоторого значения, а затем вновь снижаем напряжение до нуля. Кривая зависимости удлинения от напряжения показана на рисунке 2-4. Следует иметь в виду, что в этом разделе принято допущение о том, что значения напряжения меняются медленно. Нелинейности, вызванные зависящими от временного фактора свойствами пьезоэлектрической керамики, рассматриваются ниже.

Гистерезис пьезоэлектрического сканера представляет собой отношение максимального расхождения между двумя кривыми к максимальному удлинению сканера. В некоторых пьезоэлектрических материалах гистерезис может достигать 20%.

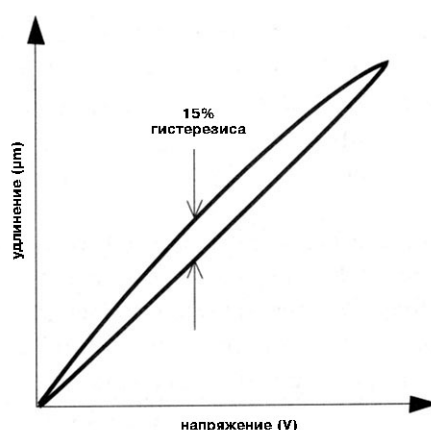


Рисунок 2-4 Гистерезис сканера.

Как уже упоминалось выше, сбор данных СЗМ обычно производится в одном направлении для сведения к минимуму числа ошибок совмещения, которые вызваны гистерезисом сканера. Поскольку большинство современных микроскопов позволяют снятие сканов в любом направлении быстрого сканирования, то можно наблюдать

гистерезис, сравнив изображения, полученные в противоположных направлениях быстрого сканирования.



Рисунок 2-5 Влияние гистерезиса на измеренный профиль ступеньки.

Гистерезис в направлении, перпендикулярном плоскости образца, ведет к появлению ошибочных профилей ступенек и других особенностей на поверхности, как показано на рисунке 2-5 пунктирной линией (рисунок 2-5 сделан с допущением о том, что коэффициент удлинения по оси z был откалиброван для сокращающегося сканера).

Ползучесть сканера

При скачкообразном изменении подаваемого напряжения пьезоэлектрический материал не меняет размеры мгновенно. На самом деле, изменения размеров происходят в два этапа: первый этап протекает менее чем за миллисекунду, второй этап существенно более медленный. На рисунке 2-6 приведена временная зависимость линейного размера сканера при подачи напряжения. Возникновение закругленных участков на кривой вызвано явлением **крипа** (или ползучести).

Количественно крип сканера принято характеризовать соотношением $\Delta x_c / \Delta x$. Крип выражается в процентах; также обычно указывается характерный временной интервал T_{cr} (см. рисунок 2-6). Обычно значения крипа сканеров находятся в пределах от 1% до 20%, а характерное время – от 10 до 100 секунд.

В результате проявления крипа два изображения, снятые при различных скоростях сканирования, имеют несколько различный масштаб. Можно быть уверенными в правильности только тех измерений, которые были сделаны при скорости сканирования, использовавшейся при калибровке СЗМ.

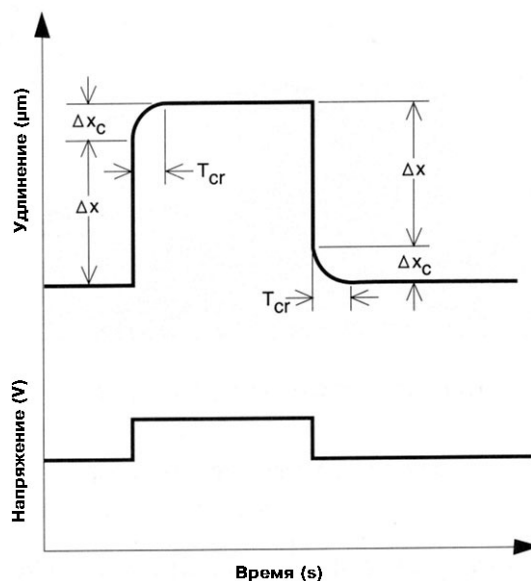


Рисунок 2-6 Графики, иллюстрирующие кривые сканера.

Искажения в плоскости сканирования, вызываемые крипом, влекут за собой еще одно неприятное следствие. Предположим, что вы хотите характеризовать какой-либо дефект на поверхности образца. Вы сначала выполняете сканирование большого участка для нахождения дефекта. Предположим, что вы увидели дефект очень малого размера в углу крупного скана. Вы, очевидно, захотите выполнить скан намного меньшей площади с высоким разрешением и с центром в районе дефекта. СЗМ подает напряжение смещения для перевода сканера к новому центру для получения второго скана. Но кривые приведут к тому, что вы пройдете мимо цели. И только через несколько минут дефект действительно окажется в центре нового скана.

Для понимания влияния кривых в направлении z следует рассмотреть профиль ступеньки, показанной на рисунке 2-7. При проходе ступеньки снизу вверх сканер сокращается немедленно под напряжением, соответствующим полной высоте ступеньки. Однако в течение нескольких следующих секунд сканер продолжает медленно сокращаться в связи с проявлением кривых. Аналогичный процесс имеет место при прохождении иглой ступеньки сверху вниз. Сканер удлиняется для выполнения шага, а затем продолжает “ползти”.

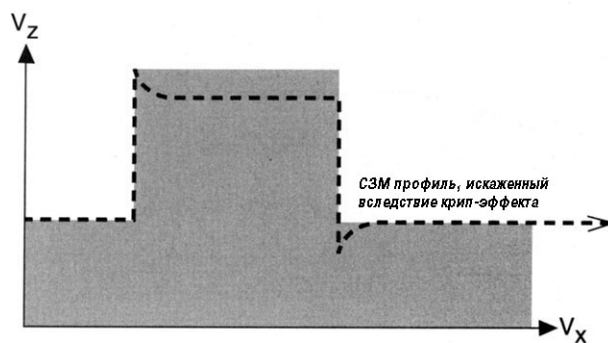


Рисунок 2-7 Влияние крива на измеренный профиль ступеньки.

Отделить искажения, вызванные кривом, от реальных складок и впадин можно за счет изменения направления сканирования и получения изображения того же участка поверхности.

Старение сканера

Коэффициент удлинения пьезоэлектрических материалов изменяется экспоненциально в зависимости от времени хранения и частоты использования. На рисунке 2-8 показан график старения для частого использующегося пьезоэлектрического сканера и для сканера, которым практически не пользуются. В тех случаях, когда сканер не используется, степень отклонения, достигаемая при определенном напряжении, постепенно снижается. Старение сканеров в СЗМ может привести к понижению коэффициентов удлинения с течением времени. При регулярном использовании сканера степень отклонения, достигаемая при определенном напряжении, снижается медленно.

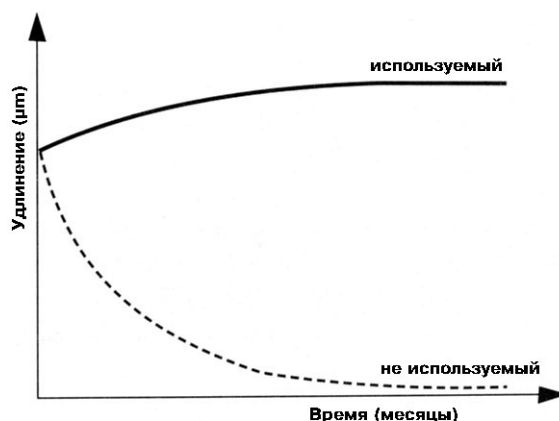


Рисунок 2-8 Старение сканера по мере использования или без эксплуатации (приведено максимальное удлинение).

Таким образом, при измерении на СЗМ следует иметь в виду, что значения горизонтальных и вертикальных размеров могут быть ошибочными, если калибровка проводилась давно.

Перекрестные помехи

Термином “перекрестные помехи” обозначается тенденция к возникновению паразитной составляющей движения по оси z при одновременном движении сканера по оси x или y (рисунок 2-9). Она возникает по разным причинам и весьма сложна. Например, электрическое поле, пересекающее сканер, неоднородно. Поля деформаций не являются простыми скалярами, а представляют собой тензорные величины. Некоторые перекрестные взаимодействия возникают вследствие утечек между электродами x , y и z . Но наиболее значительный эффект геометрический. Геометрическая паразитная составляющая определяется самой конструкцией пьезоэлектрических сканеров, которые, обычно, имеют вид трубок или триподов.

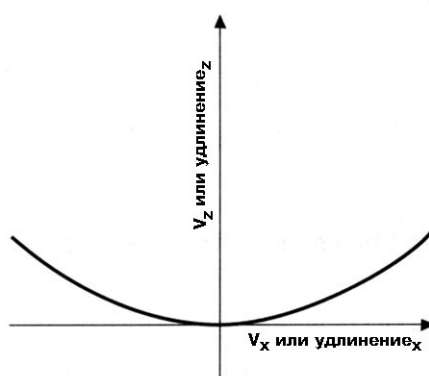


Рисунок 2-9 Перекрестные помехи при движении сканера.

Движение сканера по оси x или y происходит в том случае, когда одна сторона трубки сжимается, а другая сторона расширяется. В результате этого, пьезоэлектрическая трубка сканирует, принимая при этом дугообразную форму (см. рисунок 2-2). Перемещение пьезоэлектрической трубки по оси x или y , делает необходимым сокращение или увеличение сканера по оси z для сохранения контакта иглы с образцом.

Сканер, имеющий форму трипода, сконструирован из трех взаимно перпендикулярных стержней или трубок, склеенных на одном конце. Такая конструкция также подвержена возникновению перекрестных помех, так как три стержня из пьезоэлектрического материала соединены друг с другом. Удлинение или сокращение стержня x вызывает вращение стержней y и z .

Перекрестные помехи могут привести к тому, что на изображении, полученном на СЗМ, плоский образец будет выглядеть выгнутым. Профиль такого изображения показан на рисунке 2-10 пунктирной линией.

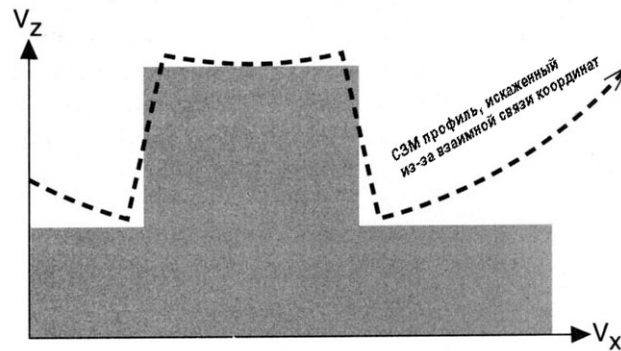


Рисунок 2-10 Влияние перекрестных помех на измеренный профиль ступеньки.

Искажение изображения сканером

Для иллюстрации гистерезиса, крипа и перекрестных помех в вертикальном направлении выше использовался пример одиночной ступеньки. В лаборатории практически невозможно получить одно изображение, на котором все эти эффекты отображались бы отдельно. На рисунке 2-11 показано совместное влияние гистерезиса, крипа и перекрестных помех на изображение одиночной ступеньки.

Обычно нелинейное поведение пьезоэлектрических сканеров пытаются не совсем успешно устранить за счет внесения коррекций на уровне программного обеспечения. В некоторых имеющихся на рынке системах используются аппаратные средства, устраняющие большинство нелинейностей, вместо того, чтобы корректировать их. Аппаратные средства подразделяются на оптические, емкостные и тензометрические. В лучших системах аппаратные и программные средства коррекции сочетаются с использованием сильных сторон каждого из них.

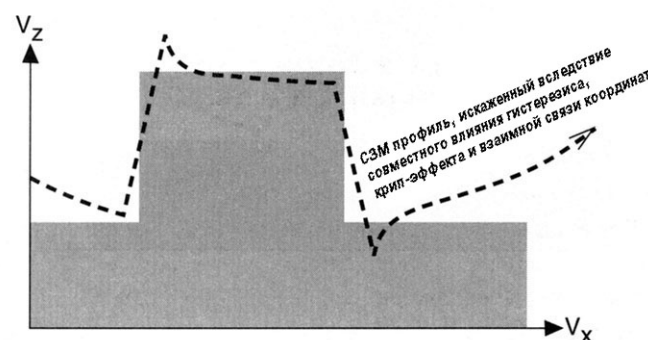


Рисунок 2-11 Влияние гистерезиса, крипа и перекрестных помех на измеренный профиль ступеньки.

Самое важное в этой главе

- Сканеры для СЗМ представляют собой точную платформу позиционирования и осуществляют перемещение образца относительно зонда по определенной траектории сканирования.

- СЗМ-сканеры изготавливаются из пьезокерамики и поэтому проявляют ряд особенностей, которые могут сказаться на изображении (собственная нелинейность, гистерезис, крип, перекрестные помехи).
- Искажения, вызываемые сканером, могут быть скорректированы своевременной калибровкой, специальными программными и аппаратными средствами (применением тензометрических, оптических или емкостных датчиков перемещения).

Источники для самостоятельного изучения

- Полезным будет изучение материалов, предлагаемых PI – одним из крупнейших производителей систем нанопозиционирования (www.physikinstrumente.com).
- Рекомендуется произвести сравнительный анализ сканеров, используемых различными производителями микроскопов – Veeco, Asylum Research, NT-MDT, Park AFM, Omicron и др.

Контрольные вопросы

- Почему необходимо собирать данные в одном направлении на каждой строке сканирования?
- Как часто следует перекалибровывать сканер микроскопа?
- Почему калибровка сканера не может полностью устранить искажения, вызванные работой сканера?

Дополнительные вопросы

- Какие конструкции сканеров применяются в СЗМ кроме трубчатых сканеров? Каковы их преимущества и недостатки?
- Как производится поляризация сканера? В чем причина старения сканера?
- Какова общая схема работы аппаратных методов компенсации искажений, вызываемых сканером? Какие аппаратные методы вам известны, в чем их преимущества и недостатки?

3. Зонды для СЗМ

Специфика сканирующей зондовой микроскопии состоит в том, что, пожалуй, одну из самых значимых ролей при изучении образца играет зонд – деталь, которую даже не относят к самому измерительному прибору. Дело в том, что в процессе работы зонды приходится достаточно часто менять, т.к. они затупляются, загрязняются и т.п. В силовой микроскопии многое определяется не только самим острием зонда, но и кантилевером. Поэтому зонд требуется подбирать под конкретную задачу исследователя, имея в виду, что правильный выбор определяет многое в качестве результата. Как правило, в СЗМ лабораториях имеются достаточные количества разных зондов для исследования различных образцов.

СТМ-зонды приготавливаются, как правило, самим исследователем. Для этого либо производится электрохимическое травление вольфрамовой проволоки в щелочи, либо платиновая или платиново-иридиевая проволока обрезается ножницами под углом приложении нагрузки на растяжение (см. подробнее в книге В.Миронова «Основы сканирующей зондовой микроскопии»).

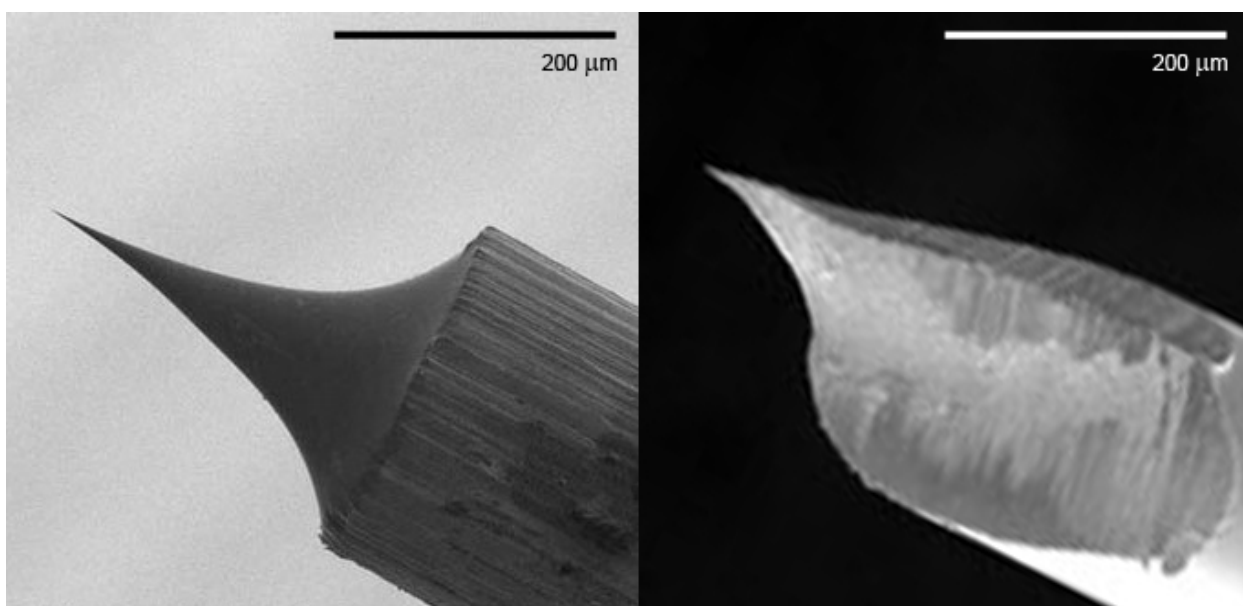


Рисунок 3-1 Микрофотографии СТМ-зондов, полученных травлением вольфрамовой проволоки (слева) и разрезанием платиново-иридиевой проволоки под нагрузкой (справа)

АСМ зонды сделать намного сложнее, и существует целый ряд компаний, предлагающих коммерчески доступные зонды. Изготовители АСМ зондов производят иглы в трех вариантах геометрии: пирамидальные, тетраэдральные и конусообразные. Конусообразные иглы могут быть сделаны острыми с высоким значением аспектного соотношения (соотношения длины к среднему диаметру). Пирамидальные иглы имеют

более низкое аспектное соотношение и номинальный радиус кривизны порядка нескольких сот ангстрем, но они отличаются большей долговечностью.

Иглы для АСМ изготавливают из кремния или нитрида кремния. Технология производства для этих двух материалов различна. Параметры игл, изготовленных из того и другого материала, зависят от технологии производства, а также от свойств самих материалов.

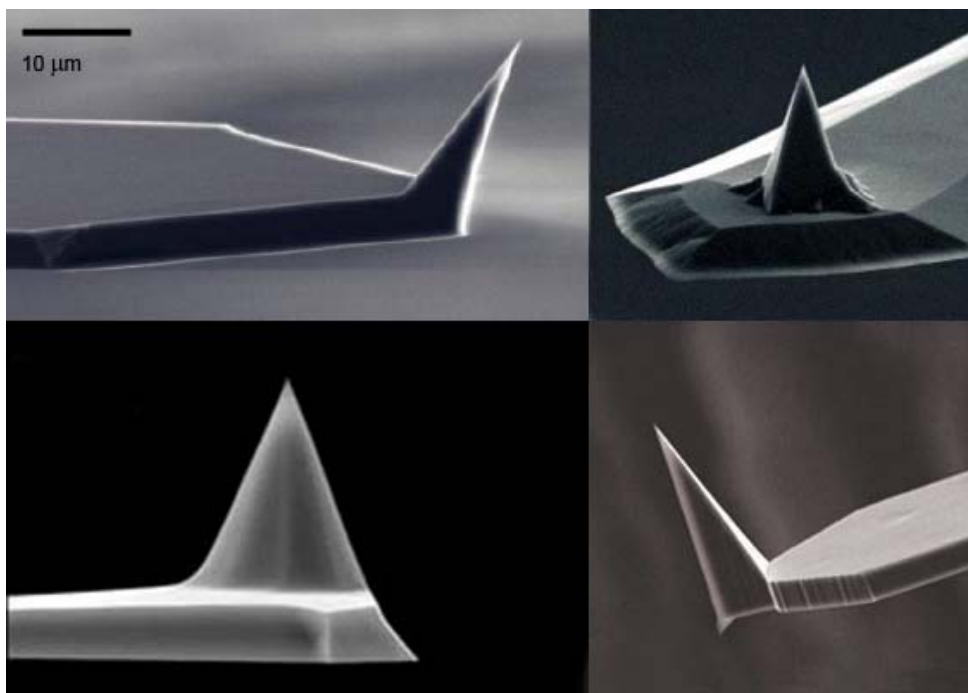


Рисунок 3-2 Микрофотографии АСМ-зондов с различными типами игл

Конусообразные кремниевые иглы изготавливают путем травления кремния вокруг маски из диоксида кремния. Высокое значение отношения длины иглы к высоте у конусообразных игл делает возможным их применение для получения изображений глубоких и узких объектов, таких как канавки и углубления, но вероятность их обламывания выше, чем у игл с пирамидальной и тетраэдральной геометрией, как указывалось выше. Кремний имеет и то преимущество, что в него можно вносить легирующие добавки, т.е. иглы можно сделать электропроводными без нанесения проводящего покрытия, увеличивающего радиус кривизны.

Иглы из нитрида кремния изготавливают путем осаждения слоя нитрида кремния в вытравленную ямку на поверхности кристалла кремния. При помощи этого метода изготавливают иглы с пирамидальной и тетраэдральной геометрией. Отношение длины иглы из нитрида кремния к его высоте, таким образом, ограничивается кристаллографической структурой материала, в котором протравливается ямка, т.е. кремния. Эти иглы шире, чем конусообразные кремниевые иглы, что делает их более прочными, но менее подходящими для получения изображений объектов с канавками и

мелкими деталями на поверхности. Нитрид кремния более твердый материал, чем кремний, что также обеспечивает большую долговечность игл из нитрида кремния по сравнению с кремниевыми иглами. Пленки из нитрида кремния имеют, однако, остаточные напряжения, которые вызывают их деформацию при повышении толщины пленки. По этой причине толщина кантилеверов из нитрида кремния, обычно, меньше одного микрона, тогда как кремниевые кантилеверы могут достигать несколько микрон в толщину.

Понимание роли зонда в процессе СЗМ измерений и умение правильно подобрать нужный зонд во многом определяет качество получаемых сканов. Поэтому в этом пособии выделена отдельная глава, посвященная зондам. **Цель** данной главы – рассказать о том, как зонд влияет на получаемое изображение.

Форма иглы, кривизна ее острия и разрешение

Латеральное разрешение изображения, полученного на АСМ, определяется двумя факторами: размером шага сканера (т.е. расстоянием между точками изображения) и **радиусом кривизны** кончика иглы. Рассмотрим изображение 512 на 512 точек размером 1 на 1 микрон. Размер шага составит при этом около 2 нм. Наиболее острые иглы, имеющиеся на рынке, могут иметь радиус кривизны менее 1 нм. Поскольку зона взаимодействия между иглой и образцом представляет собой часть радиуса кривизны иглы, такие иглы, обычно, обеспечивают горизонтальное разрешение менее 1 нм. Таким образом, разрешение полученных на АСМ изображений размером более чем 1 на 1 микрон, как правило, зависит не от остроты иглы, а размера шага изображения. Важно понимать, что не имеет никакого смысла выбирать особенно острые и дорогие иглы для получения сканов, размер одной точки в которых превышает радиус кривизны иглы. Наиболее острые иглы требуются только в том случае, когда необходимо получить максимальное разрешение. Для микроскопии боковых сил вообще предпочтительнее применение тупых игл именно потому, что они имеют большую площадь контакта между иглой и образцом. Большой участок взаимодействия может вызвать более высокое боковое отклонение кантилевера. Более низкое латеральное разрешение, обеспечиваемое тупой иглой, должно уравниваться более высоким отклонением кантилевера.

Разрешение в СЗМ часто определяется в соответствии с критерием Релея: два горба (пика) считаются различимыми на изображении, если измеренная глубина впадины между этими пиками составляет, как минимум, 19% от полной высоты пиков.

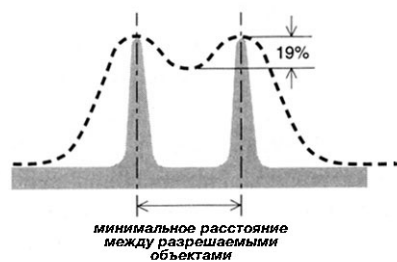


Рисунок 3-3 Определение латерального разрешения по критерию Релея.

Для определения латерального разрешения СЗМ экспериментальным образом рассматриваются образцы с особенностями поверхности, которые расположены все ближе один к другому до тех пор, пока глубина впадины между выступами не станет меньше 19% от полной высоты пиков. Минимальное расстояние между различимыми выступами определяет максимальное латеральное разрешение системы. При таком определении горизонтальное разрешение АСМ, оснащенных максимальными острыми иглами, имеющимися на рынке, достигает 1 нм.

На первый взгляд, разрешение в 1 нм плохо сочетается с изображениями атомных решеток, повсеместно встречающимися в литературе, посвященной АСМ. Необходимо дать некоторые разъяснения относительно разницы между получением изображений элементов атомарного масштаба с точными интервалами и симметрией решетки и реальным атомарным разрешением.

СТМ дает реальное атомарное разрешение. Поскольку зависимость туннельного тока от расстояния между иглой и образцом носит экспоненциальный характер, и 90% тока протекает через крайний атом иглы, только этот атом на хорошей игле СТМ взаимодействует с ближайшим атомом образца, как показано в верхней части рисунка 3-4. В АСМ зависимость отклонения кантилевера от расстояния между иглой и образцом менее значительна, несколько атомов на игле взаимодействуют одновременно с несколькими атомами на образце, как показано в нижней части рисунка 3-4.

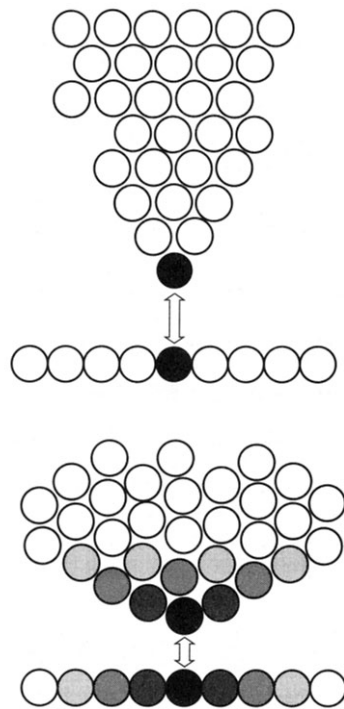


Рисунок 3-4 Взаимодействие зонда с образцом в СТМ (сверху) и АСМ (снизу).

Цвет отражает интенсивность взаимодействия.

В АСМ каждый атом иглы, участвующий в получении изображения (каждый затененный атом в нижней части рисунка 3-4) “видит” образец в форме периодической решетки. Но поскольку атомы иглы находятся в различных горизонтальных положениях, решетка, которую видит каждый атом, смещена по отношению к решетке, которую видят его соседи, как показано на рисунке 3-5.

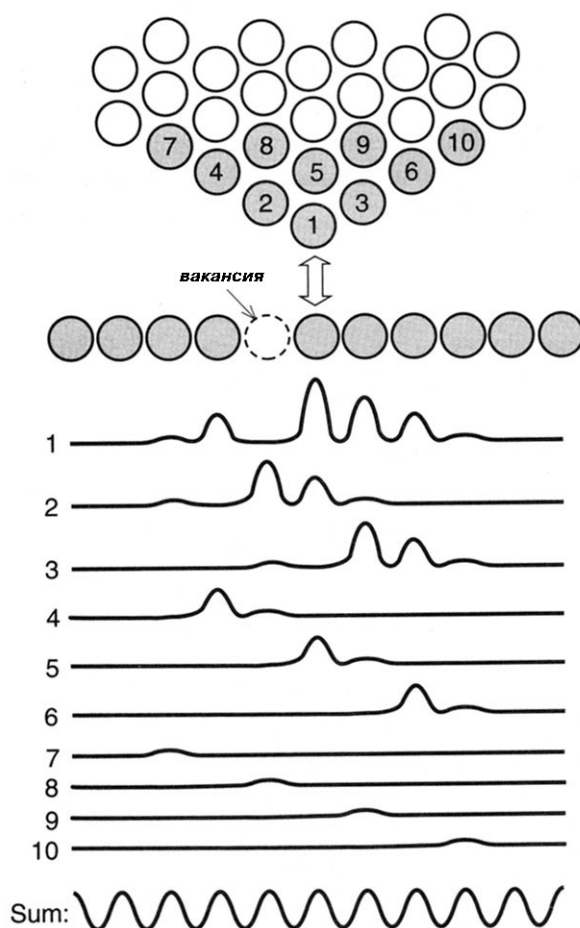


Рисунок 3-5 Сигналы, обусловленные взаимодействием различных атомов иглы АСМ с периодической атомарной решеткой, и суммарный сигнал.

Каждый атом в игле также расположен на различной высоте относительно образца. Сила сигнала, который воспринимается каждым атомом в игле, ослабляется с увеличением расстояния до образца. Когда данные, поступающие от всех участвующих в процессе взаимодействия атомов иглы, включаются в каждый снимок, выполняемый в тот или иной момент времени, а результат суммируется по мере продвижения иглы по поверхности с периодической структурой, окончательное изображение отражает периодическую структуру и имеет правильную симметрию и интервалы. Однако если один из атомов отсутствует, то вакансия, оставшаяся на его месте, не будет обнаружена, так как изображение представляет собой наложение многих изображений (см. рисунок 3-5). Для реального атомарного разрешения необходимо иметь возможность обнаружения даже одного отсутствующего атома. Соответственно, получение в атомарном масштабе изображения периодической решетки, что само по себе возможно при использовании контактной АСМ, не означает, что было обеспечено реальное атомарное разрешение.

Изображение исследуемого объекта или иглы?

Для получения изображений, как в контактном, так и в неконтактном режимах необходимо подбирать иглу с острием, размеры которого ниже самых малых элементов вашего образца. Если острие иглы больше элементов поверхности, возникает искажение, известное как “**tip imaging**”, что в переводе означает «получение изображения иглы». В англоязычной литературе “**tip imaging**” всегда противопоставляется “**true imaging**” – т.е. получению реального изображения. Каждая точка данных на изображении представляет собой пространственную свертку формы иглы и формы снимаемого объекта. Если острие иглы меньше объекта, на изображении отображается профиль края объекта. Однако, если объект меньше острия иглы, в изображении будет доминировать форма иглы. На рисунке 3-6 показано происхождение эффекта **tip imaging**, известного также как **игловая свертка**.

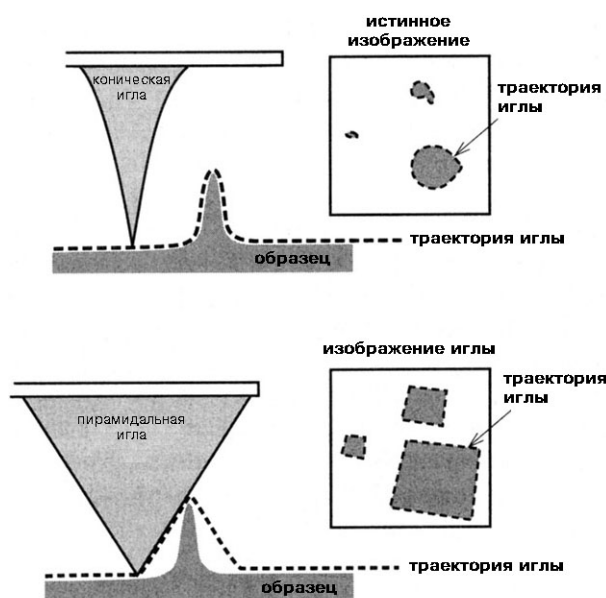


Рисунок 3-6 Сравнение реального изображения с изображением при наличии игловой свертки.

Поскольку многие образцы имеют элементы с крутыми гранями, влияние иглы на изображение встречается довольно часто. Для определения наличия игловой свертки следует искать характерный контур, который повторяется по всему изображению. Он может быть различных размеров, так как игла взаимодействует с элементами различных размеров, но он всегда будет иметь одну и ту же ориентацию. Если есть основания полагать, что имеет место игловая свертка, то хорошей проверкой будет поворот образца и получение его изображения вновь. Если изображение иглы доминирует над изображением образца, ориентация контура иглы будет аналогичной, как до, так и после разворота. Если изображение является реальным отображением поверхности, контуры на

изображении развернутся вместе с образцом. Этот тест схематически представлен на рисунке 3-7.

В СТМ часть иглы, отвечающая за получение изображения, состоит из атома или группы атомов на конце длинной проволоки. Поскольку зависимость туннельного тока от расстояния между иглой и образцом носит экспоненциальный характер, ближайший атом на игле будет давать изображение ближайшего атома на образце. Если два атома на игле находятся на одинаковом расстоянии от поверхности, все элементы изображения будут казаться раздвоенными. Это пример получения удвоенного изображения (“**double imaging**”). Лучшим способом устранения этой проблемы является подача импульса напряжения для изменения конфигурации иглы за счет эмиссии. Другим методом является слабое прижатие иглы к образцу для создания нового контура иглы и получения другого изображения. Эффект удвоения изображения часто встречается и в силовой микроскопии, когда на кремниевую иглу близко к острию прилипает частица (пыль, частица образца и т.п.) или игла повреждается. В этом случае иглу необходимо промыть и высушить или просто сменить на новую.

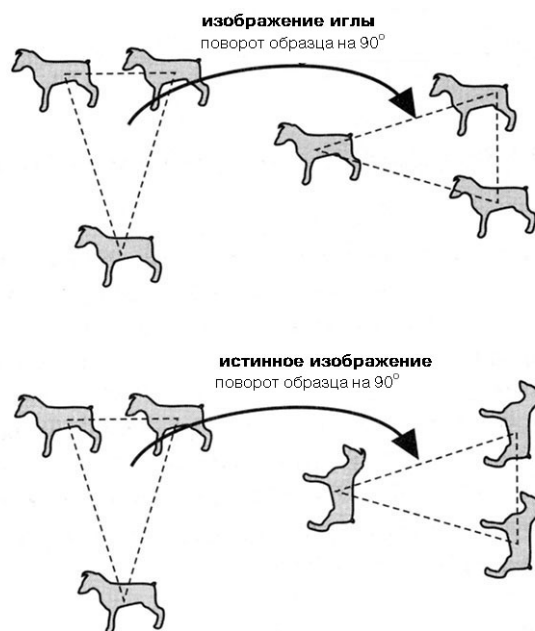


Рисунок 3-7 Схема, иллюстрирующая простой тест (поворот образца на 90°) на игловую свертку.

Кантилеверы для АСМ

Если в СТМ все ограничивается самым острием, то в силовой микроскопии важной частью зонда является еще и кантилевер, так как он определяет силу, прилагаемую к образцу.

Кантилеверы с иглами могут быть изготовлены из кремния или нитрида кремния с помощью фотолитографических методов. Из одной пластины кремния можно изготовить более 500 кантилеверов с иглками. Сегодня одинаково популярны как V-образные

кантилеверы, которые обеспечивают низкое механическое сопротивление вертикальному отклонению и высокое сопротивление торсионному изгибу, так и прямоугольные кантилеверы, механические свойства которых варьируются в широких пределах. Кантилеверы обычно имеют от 100 до 200 микрон в длину, от 10 до 40 микрон в ширину и от 0.1 до 5 микрон в толщину (см. рисунок 3-8).

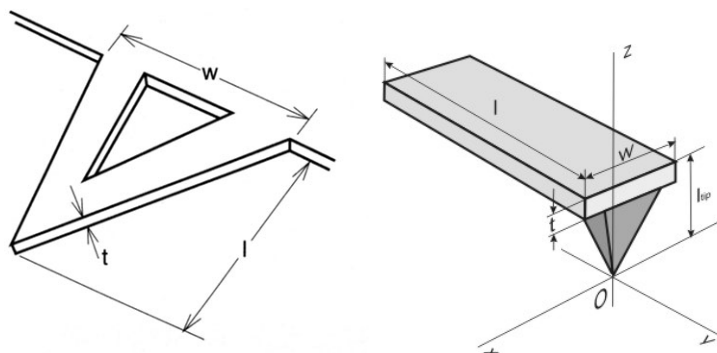


Рисунок 3-8 Разные типы кантилеверов.

Для получения хороших результатов в АСМ требуются подбор кантилеверов с оптимальными значениями жесткости – ниже пружинной константы между атомами твердого тела. Жесткость кантилевера зависит от его формы, размеров и материала, из которого он изготовлен. Утолщенные и короткие кантилеверы имеют большую жесткость и отличаются более высокими резонансными частотами. Значения жесткости кантилеверов, имеющихся в продаже, находятся в пределах четырех порядков величин: от тысячных долей Н/м, до десятков Н/м. Резонансные частоты лежат в диапазоне от нескольких кГц до нескольких сотен кГц, что обеспечивает высокую скорость отклика и дает возможность работы в режиме неконтактной АСМ.

Свойства, которыми должен обладать кантилевер, определяются режимом получения изображения и свойствами образца. Для контактного режима предпочтительнее использование мягких кантилеверов, так как они при отклонении не деформируют поверхность образца. В неконтактном режиме жесткие кантилеверы с высоким значением резонансной частоты дают оптимальные результаты.

Самое важное в этой главе

- В качестве зондов для СТМ используется заостренная металлическая проволока из платины, платиноиридиевого сплава или вольфрама. В силовой микроскопии зондами являются кантилеверы с остриями из кремния или нитрида кремния.
- СТМ дает реальное атомное разрешение на некоторых объектах (монокристаллы кремния, высокоориентированный пиролитический графит и др.), в то время как с

помощью АСМ можно достичь только «псевдоатомарного разрешения» (межатомные расстояния и симметрия будут отражены верно, но, например, дефектов поверхности видно не будет).

- Радиус кривизны иглы определяет разрешение в том случае, если размер шага сканера больше радиуса кривизны иглы. Например, для сканов 512 на 512 точек размером более чем 1 на 1 микрон не имеет никакого смысла использовать дорогостоящие иглы с радиусом кривизны менее 1 нм.
- Неправильно выбранный или поврежденный АСМ-зонд может привести к возникновению эффекта игловой свертки.
- Удвоение получаемого изображения свидетельствует о загрязнении (в случае АСМ) или выходе из строя (в случае СТМ) зонда.

Источники для самостоятельного изучения

- Сайт www.spmtips.com представляет информацию о различных типах зондов для АСМ, о проблемах игловой свертки, а также основные сведения о механике кантилеверов.
- На сайте www.ntmdt.ru также есть материалы, подробно рассматривающие механические свойства кантилеверов и их поведение в статических и динамических условиях.

Контрольные вопросы

- При каких параметрах скана (размер, количество точек) разрешение определяется иглой зонда? В каких случаях стоит использовать острые, а в каких тупые иглы?
- В чем основная разница СТМ и АСМ сканов с атомарным разрешением?

Дополнительные вопросы

- Какова технология производства кремниевых АСМ-зондов? Какое фундаментальное явление лежит в основе технологии производства кремниевых игл для АСМ-зондов?
- Как производятся АСМ зонды с особенно высоким аспектным соотношением?
- Как проводят электрохимическое травление вольфрамовой проволоки и как обрезают платиново-иридиевую проволоку для изготовления СТМ-зондов? Объясните механизм образования заостренных зондов в обоих случаях.
- Как рассчитать силу, действующую на образец, исходя из отклонения кантилевера, фиксируемого оптической системой, и параметров зонда?

- Что такое резонансная частота кантилевера и чем она определяется?
- Какие способы определения жесткости кантилеверов существуют? Что указывается производителями кантилеверов под названием «константа жесткости» или «пружинная константа»?

4. Сканирующая туннельная микроскопия

СТМ был впервые создан в 1981 году Гердом Биннингом и Хайнрихом Рором в цюрихском исследовательском центре фирмы IBM. Пять лет спустя Биннинг и Рор получили Нобелевскую премию по физике за это достижение. СТМ стал первым прибором, при помощи которого стало возможно получение изображений поверхностей с атомарным разрешением. Эта глава ставит своей **целью** описание главных принципов работы СТМ, позволяющих достигать столь высоких разрешений.

Принципы работы СТМ

Как известно из квантовой механики, электроны способны туннелировать через диэлектрические прослойки. В процессе туннелирования участвуют, в основном, электроны с энергией в окрестности уровня Ферми. Выражения для плотности одномерного туннельного тока получены в ряде работ, но они достаточно сложны и при этом все равно не дают точного описания происходящих процессов (это связано, в первую очередь, с тем, что туннельный ток неодномерен). Поэтому обычно приводят упрощенную формулу, которая хорошо работает для качественных суждений:

$$j = j_0(V) e^{-\frac{4\pi}{h} \sqrt{2m\phi^*} \Delta Z},$$

где $j_0(V)$ – величина, зависящая от напряжения между зондом и образцом, m – масса электрона, ϕ^* – работа выхода, ΔZ – ширина барьера. Ширина барьера в СТМ, т.е. зазор между зондом и поверхностью образца, составляет около 10 ангстрем. Результирующий туннельный ток изменяется в зависимости от расстояния между иглой и образцом экспоненциально, что определяет исключительную чувствительность СТМ. Например, если расстояние между иглой и образцом меняется на 10% от первоначального (порядка 1 ангстрема), туннельный ток изменяется на порядок величины.

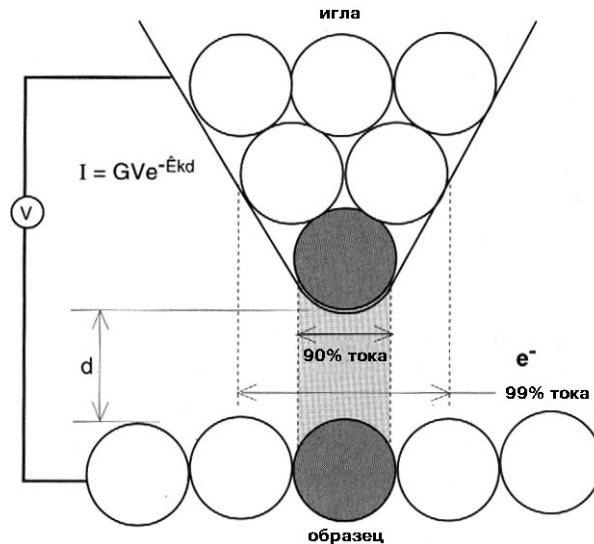


Рисунок 4-1 Схематическое изображение взаимодействия между иглой и образцом в СТМ.

Используя аппарат квантовой механики, можно показать, что 90% туннельного тока протекает через самый крайний атом иглы, а 99% – через кластер из крайних 3 – 4 атомов. Это обстоятельство дает возможность получать атомарное латеральное разрешение без применения каких-либо специальных методов заострения зонда. Таким образом, СТМ позволяет получать изображения поверхности образца с субангстремным вертикальным и атомарным латеральным разрешением. Для примера ниже приведено СТМ изображение поверхности кристалла кремния (111), ставшее классической иллюстрацией возможностей СТМ.

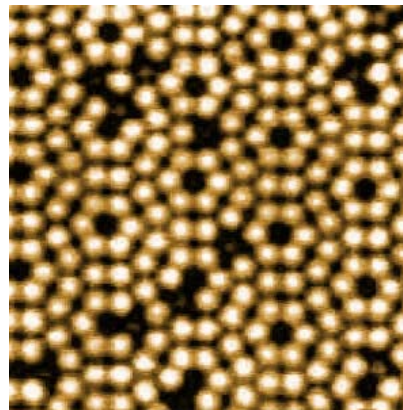


Рисунок 4-2 Реконструкция поверхности кремния (111) 7x7

В СТМ возможно сканирование образца в нескольких режимах: в режиме постоянной высоты или постоянной силы тока (см. рисунок 4-3).

В режиме постоянной высоты игла перемещается в горизонтальной плоскости над образцом. В зависимости от топографии и электронных свойств в той или иной точке поверхности образца туннельный ток изменяется. Данные о распределении силы туннельного тока в разных точках поверхности образца используются далее для построения изображения топографии поверхности.

В режиме постоянной силы тока СТМ использует обратную связь для поддержания значения туннельного тока постоянным за счет подстройки расстояния между поверхностью и зондом в каждой точке измерения. Например, когда система регистрирует увеличение туннельного тока, она подстраивает напряжение, подаваемое на пьезоэлектрический сканер для увеличения расстояния между иглой и образцом.

В режиме постоянной силы тока набор данных формируется исходя из перемещения сканера. Если система поддерживает значение туннельного тока постоянным с точностью до нескольких процентов, расстояние между иглой и образцом будет оставаться постоянным с точностью до нескольких сотых ангстрема.

Каждый из этих режимов имеет свои преимущества и недостатки. Режим постоянной высоты более быстрый, так как система не должна перемещать сканер вверх и вниз, но он дает полезную информацию только для относительно ровной поверхности. В режиме постоянной силы тока возможно измерение неоднородных поверхностей, но для проведения таких измерений требуется более продолжительное время.

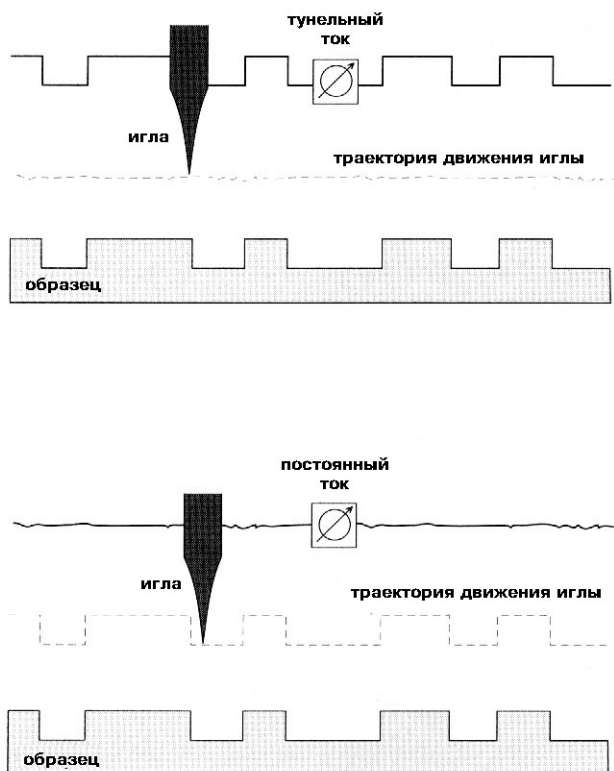


Рисунок 4-3 Сравнение режимов постоянной высоты (сверху) и постоянной силы тока (снизу) для СТМ.

Весьма упрощенно можно сказать, что контраст изображения, основанный на туннельном токе, является чисто топографическим (т.е. отображает только топографию образца). На самом деле, величина туннельного тока соответствует электронной плотности состояний

на поверхности. СТМ фактически определяют количество заполненных и незаполненных электронных состояний вблизи поверхности Ферми в пределах энергетического диапазона, задаваемого напряжением смещения (напряжением между иглой и образцом). Вместо того, чтобы измерять физическую топографию, он измеряет поверхность постоянной туннельной вероятности.

С пессимистической точки зрения, чувствительность СТМ к локальной электронной структуре может привести к ошибкам, если вы заинтересованы в получении топографии. Например, если какой-либо участок образца окислился, туннельный ток резко упадет при попадании иглы на этот участок. В результате игла может сделать углубление на поверхности.

С оптимистической точки зрения, однако, чувствительность СТМ к электронной структуре может быть огромным преимуществом. Другие методики получения информации об электронных свойствах образца предусматривают получение и усреднение данных, исходящих с относительно большого участка, шириной от нескольких микрон до нескольких миллиметров. СТМ могут использоваться в качестве приборов, зондирующих электронные свойства поверхности образца с атомарным разрешением.

Сканирующая туннельная спектроскопия

Сканирующая туннельная спектроскопия (СТС) применяется для изучения локальной электронной структуры поверхности образца. Электронная структура атома зависит не только от его атомного номера, но и от локального химического окружения (количество соседних атомов, вида этих атомов и их пространственного расположения).

СТС включает в себя несколько методов: получение “топографических” изображений (методом постоянной силы тока) путем приложения различного по величине напряжения и их сравнение; получение изображений (методом постоянной силы тока) на различной высоте; развертка напряжения смещения с регистрацией значений туннельного тока. Результатом использования последнего метода являются вольтамперные характеристики, характеризующие электронную структуру в конкретной точке поверхности. СТМ может быть настроен на получение вольтамперных характеристик в серии точек и создавать на основе полученных данных трехмерное графическое изображение электронной структуры. При помощи синхронного усилителя кривые зависимости dI/dV (проводимость) или dI/dz (работа выхода) от напряжения V могут быть получены непосредственно (без использования цифровой обработки на компьютере), что важно с точки зрения погрешностей и чувствительности.

Самое важное в этой главе

- В основе работы СТМ лежит квантовое явление туннелирования электронов через тонкую непроводящую прослойку, при котором сила туннельного тока экспоненциально зависит от толщины прослойки.
- СТМ дает реальное атомарное разрешение на некоторых объектах. Как правило, атомарное разрешение достигается при съемке в вакууме.
- Контраст СТМ-изображения, строго говоря, не чисто топографический. Контраст отображает плотность электронных состояний на поверхности.
- Развертка напряжения смещения в СТМ (сканирующая туннельная спектроскопия) дает возможность получать локальные вольтамперные характеристики и исследовать электронную структуру образцов.

Источники для самостоятельного изучения

- Иллюстрации работы СТМ содержатся на сайте www.ntmdt.ru
- Краткое изложение теории СТМ и некоторых практических аспектов можно найти на <http://lab.bmstu.ru/stm/>

Контрольные вопросы

- В каких случаях предпочтительно использовать метод постоянной высоты, а в каких – метод постоянной силы тока? Почему?
- Какие электроны вносят основной вклад в туннельный ток?
- Каким методом исследуют электронную структуру поверхности полупроводников?
- Почему в СТМ относительно просто получить реальное атомарное разрешение (в отличие от просвечивающей электронной микроскопии или АСМ)?

Дополнительные вопросы

- СТМ позволил впервые получить изображение реконструкции поверхности кремния 7x7. Что такое реконструкция поверхности кремния 7x7?
- Откуда следует, что 90% туннельного тока протекает через крайний атом СТМ зонда?
- Какой проводимостью должен обладать образец, чтобы исследовать его методом СТМ?
- Предположите, что изображено на приведенном СТМ-скане. Объясните, как сформировалось данное изображение. Как получают подобные образцы?



- Какие преимущества и недостатки у платиновых зондов по сравнению с вольфрамовыми? Почему предпочтительнее использовать зонды из платиново-иридиевого сплава, нежели зонды из чистой платины?

5. Контактная атомно-силовая микроскопия

В самом первом разделе курса уже говорилось о том, что атомно-силовая микроскопия использует микроскопические датчики силы – кантилеверы с иглами – для построения изображения поверхности изучаемого объекта. Это возможно благодаря силам, возникающим между иглой кантилевера и поверхностью. Они довольно разнообразны, а преобладание той или иной силы зависит от расстояния «игла – поверхность». В зависимости от рабочего расстояния между иглой и поверхностью образца выделяют различные режимы АСМ. Целью этой главы является ознакомление с **контактным** режимом, в котором определяющую роль играет сила упругого отталкивания.

Силы, возникающие между зондом и образцом

На малых расстояниях при деформации поверхности образца кантилевером преобладает сила упругого отталкивания. Математическая модель такого взаимодействия получается в ходе решения **задачи Герца**.

Решение задачи Герца в очень упрощенном случае взаимодействия двух сфер (острия зонда с радиусом кривизны R и плоского участка образца с бесконечным радиусом кривизны) дает формулы, вполне подходящие для оценки давления, оказываемого зондом, а также качественно верную зависимость силы взаимодействия от «глубины проникновения» зонда в образец – т.е. суммарной деформации образца и зонда.

Конечная формула для оценки давления зонда на образец выглядит следующим образом:

$$P = \frac{1}{\pi} \sqrt[3]{\frac{FK^2}{R^2}},$$

где F – прижимающая сила, а K – эффективная жесткость пары «зонд – образец», вычисляемая по формуле:

$$\frac{1}{K} = \frac{3}{4} \left(\frac{1 - \mu'^2}{E'} + \frac{1 - \mu^2}{E} \right),$$

где E и E' – модули Юнга, а μ и μ' – коэффициенты Пуассона для материалов зонда и образца. Прижимающая сила F , конечно, не может быть измерена напрямую. Тем не менее, оценить ее можно исходя из угла отклонения кантилевера и жесткости балки. В случае, если давление превышает предел прочности материала зонда или образца, произойдет разрушение иглы или поверхности. Следует правда отметить, что разрушение может и не произойти, если скорость сканирования настолько велика, что время, в течение которого зонд оказывает давление на точку поверхности меньше характеристического времени релаксации упругих деформаций. Попросту говоря, если сканирование

происходит быстро, то образец (или зонд) просто не успевает разрушаться, даже если давление превышает предел прочности.

Другим результатом решения задачи Герца является вывод о том, что глубина проникновения h пропорциональна $F^{2/3}$. При исследовании малых объектов, таких как, например, биомолекулы, измеренная высота профиля отличается от реальной, т.к. зонд и молекула деформируются.

Контактная атомно-силовая микроскопия

В режиме контактной АСМ, как вы уже знаете, зонд входит в мягкий “физический контакт” с образцом. В контактной АСМ используются кантилеверы, имеющие низкую жесткость – ниже фактической константы силы, удерживающей атомы образца вместе. По мере того, как сканер плавно ведет иглу над образцом (или образец под иглой), контактная сила вызывает изгиб кантилевера в соответствии со своей топографией.

Помимо описанной выше отталкивающей силы в процессе работы АСМ в контактном режиме обычно присутствуют и две другие силы: капиллярная сила, вызываемая тонким слоем воды, который практически всегда сорбируется из окружающей среды, и сила, производимая самим кантилевером. Капиллярная сила возникает тогда, когда вода окружает иглу, создавая значительную силу притяжения (около 10^{-9} – 10^{-8} Н), которая удерживает иглу в контакте с поверхностью. Величина капиллярной силы зависит от расстояния между иглой и образцом. Сила, производимая кантилевером, напоминает усилие сжатой пружины.

Пока игла находится в контакте с образцом, величина капиллярной силы должна быть постоянной, так как расстояние между иглой и образцом, практически, неизменно. Кроме того, предполагается, что водяной слой достаточно однороден. Результирующая сила, с которой игла действует на образец, представляет собой сумму капиллярных и прижимающей сил. Именно эта результирующая сила уравнивается отталкивающей межатомной силой. Величина результирующей силы, производимой на образец, колеблется от 10^{-8} Н до более типичных значений от 10^{-7} до 10^{-6} Н.

Контактная АСМ имеет два основных режима работы: постоянной высоты или постоянной силы.

В режиме постоянной высоты пространственное изменение отклонения кантилевера может непосредственно использоваться для создания набора топографических данных, так как положение образца по высоте в процессе сканирования фиксировано.

В режиме постоянной силы отклонение кантилевера используется в качестве входных данных для контура обратной связи, который перемещает образец вверх и вниз по оси Z,

сохраняя при этом отклонение кантилевера постоянным. В этом случае изображение формируется, исходя из перемещения сканера. При постоянном отклонении кантилевера, результирующая сила, действующая на образец, остается постоянной.

В режиме постоянной силы скорость сканирования ограничивается временем реагирования контура обратной связи, зато результирующая сила, действующая на образец, хорошо контролируется. Для большинства видов практического применения предпочтительным является, как правило, режим постоянной силы.

Режим постоянной высоты часто используется для получения изображений очень гладких поверхностей в атомарном масштабе. В подобных случаях отклонения кантилевера и, соответственно, изменения прилагаемого усилия незначительны. Режим постоянной высоты также необходим для записи в реальном времени изображений изменяющихся поверхностей, когда важно иметь высокую скорость сканирования.

Кривые зависимости силы от расстояния

Кривые зависимости силы от расстояния используются для измерения вертикальной силы, с которой игла воздействует на поверхность в режиме контактной АСМ. Этот метод может также использоваться для анализа вязкости поверхностных загрязнений, толщины слоя адсорбата и локальных изменений в эластичных свойствах поверхности.

Точнее говоря, кривая зависимости силы от расстояния представляет собой зависимость отклонения кантилевера от положения пьезоэлектрического сканера. Межатомное взаимодействия атомов образца и зонда, моделируемое известным потенциалом Ленарда-Джонса, представляет собой лишь один из факторов, влияющих на отклонение кантилевера. Локальные вариации формы кривой зависимости силы от расстояния свидетельствует о локальных изменениях эластических свойств. Наличие загрязнений и слоев адсорбата на поверхности тоже влияет на результаты измерений. Рисунок 5-1 иллюстрирует поведение кантилевера в различных ситуациях. Не стоит однако забывать, что этот рисунок представляет собой сильное упрощение, в котором формы, размеры и расстояния не должны восприниматься буквально.

Рассмотрим простейший случай АСМ в вакууме (рисунок 5-1, сверху). В левой части кривой сканер полностью сжат, кантилевер не отклоняется, игла не касается образца. По мере удлинения сканера и приближения иглы к образцу кантилевер продолжает оставаться неизогнутым до тех пор, пока он не приблизится на достаточное расстояние к поверхности образца. В точке **a** на рисунке 5-1 игла входит в контакт с поверхностью.

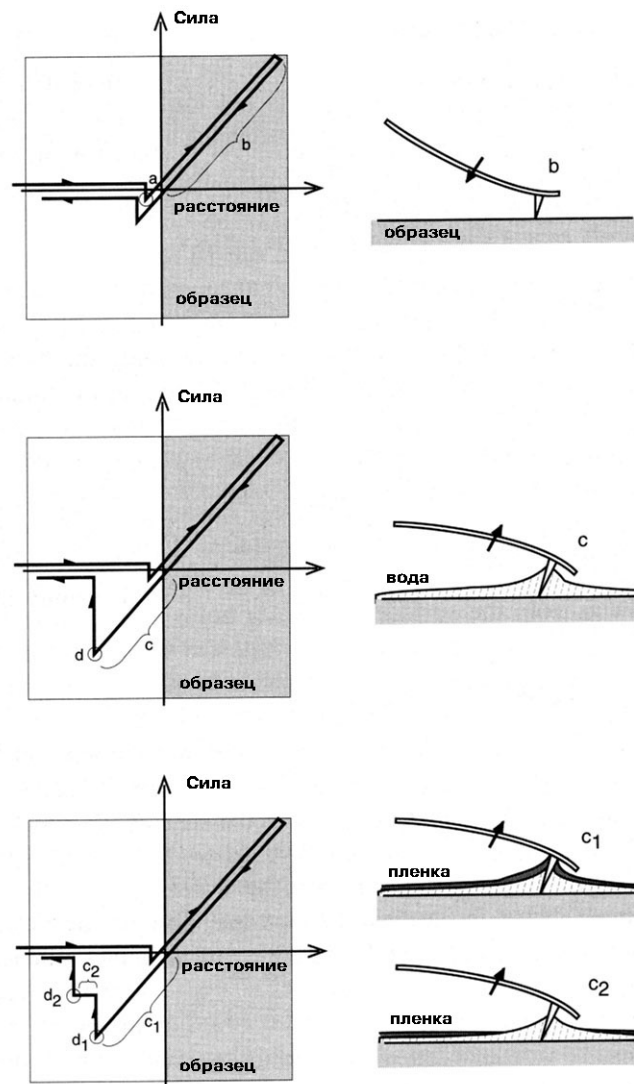


Рисунок 5-1 Кривые зависимости сил от расстояния в вакууме (сверху), на воздухе (в центре) и на воздухе с загрязняющим слоем (снизу).

По мере того, как сканер продолжает удлиняться, кантилевер отклоняется дальше от поверхности. Это отклонение почти линейное (зона **b** на рисунке 5-1 сверху). После достижения крайней точки, сканер начинает сжиматься. Отклонение кантилевера описывает ту же кривую по мере того, как сканер отводит иглу от поверхности.

В воздушной среде кривая подвода – отвода часто отличается, так как на многих поверхностях присутствует один или несколько мономолекулярных слоев воды (рисунок 5-1 в центре). Этот слой воды вызывает воздействие весьма значительной притягивающей капиллярной силы. При отводе сканера от поверхности вода удерживает иглу в контакте с поверхностью, пригибая кантилевер в направлении поверхности (зона **c** на рисунке 5-1 в центре). В определенной точке (определяется толщиной водного слоя) сканер отходит на достаточное расстояние для того, чтобы игла “оторвалась” от поверхности (точка **d** на

рисунке 5-1 в центре). Эта точка называется **точкой возврата**. По мере того, как сканер продолжает отходить дальше, кантилевер остается неподвижным.

В случае присутствия слоя загрязнения вместе со слоем воды возможно наличие нескольких точек возврата, как это показано на рисунке 5-1 внизу. Положения и амплитуды точек возврата зависят от вязкости и толщины слоев, имеющих на поверхности.

Контактная АСМ может использоваться в любой точке на линейной части кривых зависимости силы от расстояния (в зонах **b** или **c**). С мягкими образцами следует работать в зоне **c** для сведения к минимуму степени повреждения образца. Работа с кантилевером, прогнутым в сторону поверхности, существенно менее стабильна, так что скорость сканирования должны быть небольшой.

На линейном участке кривых зависимости силы от расстояния наклон связан с модулем упругости системы. В тех случаях, когда кантилевер намного мягче поверхности образца, наклон кривой в основном отражает жесткость кантилевера. Когда жесткость кантилевера намного выше жесткости поверхности образца, наклон кривой зависимости силы от расстояния дает возможность изучения упругих свойств поверхности.

Самое важное в этой главе

- В контактной АСМ зонд поддерживается на расстоянии нескольких ангстрем от поверхности. Игла находится в контакте с поверхностью и действует с силой от 10 до 1000 нН на образец.
- Контактный режим имеет модификацию, называемую режимом постоянной высоты, в которой в основу контраста ложится отклонение кантилевера. Но более распространен режим постоянной силы, в котором электроника поддерживает отклонение кантилевера постоянным, двигая образец относительно зонда вверх и вниз. Эти перемещения и формируют контраст.
- Контактная АСМ очень чувствительна к присутствию слоев адсорбатов на поверхности.

Источники для самостоятельного изучения

- Анимированные иллюстрации контактной атомно-силовой микроскопии можно найти на странице <http://ru.ntmdt.ru/SPM-Techniques/Principles/>
- Решение задачи Герца в общем случае и примеры применения формул можно найти также на сайте NT-MDT в подразделе Основы СЗМ.

Контрольные вопросы

- Почему сканирование в контактном режиме проводится обычно не очень быстро? Какой режим быстрее: постоянной силы или постоянной высоты?
- Почему исследование молекул белков, лежащих на подложке, может давать неверное представление о размере молекул?
- На какие образцы оказывается большее давление (при прочих равных): на жесткие или на мягкие?

Дополнительные вопросы

- Как зонд подводится на расстояние нескольких ангстрем к поверхности?
- Как достигаются минимальные значения силы воздействия на образец (10нН или даже меньше)?
- Какие факторы определяют величину капиллярной силы?
- Что такое адгезионное взаимодействие? К чему оно приводит в контактной АСМ?

6. Неконтактная и полуконтактная атомно-силовая микроскопия

Контактный режим АСМ, представление о котором вы получили в предыдущей главе, широко применяется в достаточно большом числе задач. Тем не менее он имеет ряд существенных недостатков, которые все же ограничивают его применимость – большую чувствительность к загрязнениям поверхности, нестабильность работы на высоких скоростях сканирования, проблематичность работы с мягкими объектами (например, в изучении биологических образцов или полимеров). В связи с этими недостатками широкое развитие получили **бесконтактная** и, в особенности, **полуконтактная** АСМ, знакомство с которыми и является **целью** этой главы.

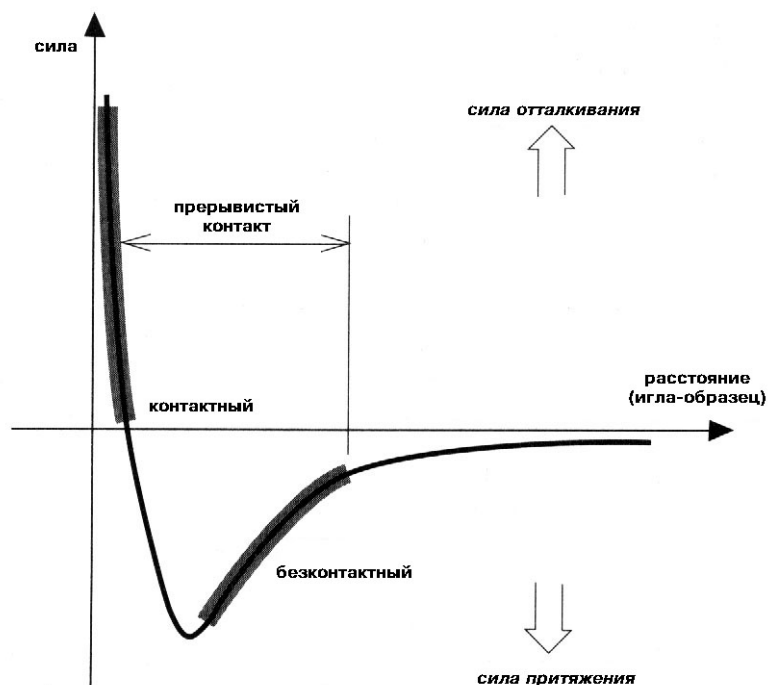


Рисунок 6-1 Вид зависимости силы от расстояния между зондом и образцом

Бесконтактная АСМ (БКАСМ) имеет ряд преимуществ перед контактной, так как она дает возможность измерения топографии образца при незначительном контакте между иглой и образцом или при полном его отсутствии. Результирующая сила взаимодействия между иглой и образцом в неконтактном режиме весьма низкая, что крайне важно при изучении мягких или эластичных образцов, которые легко повредить зондом. Дополнительным преимуществом является то, что образцы не загрязняются вследствие контакта с иглой (это важно, например, при изучении кремниевых пластин в полупроводниковой промышленности).

Т.к. сила, возникающая между иглой и образцом в бесконтактном режиме слабая, измерять ее существенно труднее, чем в контактном режиме. Кроме того, кантилеверы, используемые для бесконтактной АСМ, должны быть более жесткими, так как мягкие кантилеверы могут быть втянуты в контакт с поверхностью образца под действием капиллярной и ванн-дер-ваальсовой сил. Малые значения силы и высокая жесткость используемых балок приводят к тому, что изгиб кантилевера в БКАСМ очень мал, а его измерение затруднено. По этой причине, для работы в режиме бесконтактной АСМ используется очень чувствительная схема регистрации, которая не детектирует изгиб балки напрямую. Система вызывает вибрацию жесткого кантилевера на частоте, близкой к его резонансной частоте (обычно от 100 до 400 кГц) с амплитудой колебаний от нескольких десятков до нескольких сот ангстрем. Изменение расстояния между зондом и образцом приводит к сдвигу резонансной частоты и изменению амплитуды колебаний, которые и являются входными сигналами в БКАСМ. Чувствительность такой схемы позволяет достигать субангстремного вертикального разрешения, не уступающего разрешению в контактном режиме.

Полуконтактная атомная силовая микроскопия (ПКАСМ) аналогична БКАСМ с той лишь разницей, что в ПКАСМ кантилевер подводится к образцу ближе, так что в конечной точке его перемещения кончик иглы едва касается или “постукивает” по образцу, в связи с чем часто называется **“tapping” mode** (это название является торговой маркой компании Veeco Metrology). Для некоторых образцов ПКАСМ является предпочтительной методикой исследования. В полуконтактном режиме вероятность повреждения образца ниже, чем в контактном, так как в ПКАСМ отсутствуют поперечные силы (трение) между иглой и образцом. В целом, было установлено, что ПКАСМ более эффективна, чем БКАСМ при создании изображений больших участков поверхности, которые могут включать значительные изменения в топографии образца. ПКАСМ стала важным методом атомной силовой микроскопии, так как она позволяет преодолеть некоторые ограничения, как контактной, так неконтактной методик

Колебания свободного кантилевера и колебания в поле внешних сил

Т.к. и бесконтактный, так и полуконтактный методы являются осцилляционными методиками (кантилевер колеблется вблизи поверхности), то чрезвычайно важно понять, каким образом топография влияет на характеристики колебательной системы и что лежит в основе формирования топографического изображения.

Для начало следует сказать, что кантилевер как механическая система имеет частоту собственных колебаний ω_0 , определяемую геометрией и материалом, из которого он сделан. Для возбуждения вынужденных колебаний кантилевера микроскопы оснащаются небольшими пьезоэлементами, которые крепятся под держателем кантилевера. Этот пьезоэлемент, называемый **пьезодрайвером**, является преобразователем периодического электрического напряжения в периодическую механическую силу F заданной частоты Ω :

$$F(t) = F_0 \cos \Omega t$$

Под действием вынуждающей периодической силы уравнение линейных колебаний кантилевера можно записать так:

$$\frac{d^2 z}{dt^2} + 2\delta \frac{dz}{dt} + \omega_0^2 z = A_0 \cos \Omega t,$$

где $z(t)$ – отклонение кантилевера, A_0 – некоторая постоянная, а δ – коэффициент затухания, обусловленный неидеальностью системы. Решение этого уравнения при временах $t \gg 1/\delta$ описывает вынужденные колебания кантилевера. Амплитуда этих колебаний z_0 и фазовый сдвиг φ (между колебаниями вынуждающей силы и кантилевера) выражаются формулами

$$z_0 = \frac{A_0}{\sqrt{(\omega_0^2 - \Omega^2)^2 + 4\delta^2 \Omega^2}}$$

$$\varphi = \arctg \frac{2\delta\Omega}{\Omega^2 - \omega_0^2}$$

Анализ выражения для амплитуды колебаний кантилевера, вынужденных пьезодрайвером, показывает, что при вынуждающей частоте $\Omega_R = \omega_0 \sqrt{\omega_0^2 - 2\delta^2}$ амплитуда колебаний достигает своего максимума. Эта частота называется **резонансной частотой** кантилевера. Вместо параметра δ в АСМ часто используют **добротность** кантилевера $Q = 1/2\delta$, которая определяет ширину резонансного пика амплитуды. Добротность зависит в первую очередь о среды измерений (вакуум, воздух), а также и от качества кантилевера.

Теперь рассмотрим, что же произойдет, когда игла кантилевера приблизится к исследуемой поверхности на расстояние, на котором проявляется взаимодействие острия зонда и образца. Возникновение взаимодействия означает, что на образец со стороны зонда, и напротив, на зонд – со стороны образца начинает действовать сила $F_{\text{зонд-образец}}$, которая зависит от расстояния от острия до поверхности. Для описания колебаний теперь необходимо учитывать действие двух сил – периодической возбуждающей силы, генерируемой пьезодрайвером, и силы взаимодействия зонда с поверхностью,

описываемой в первом приближении кривой на рисунке 6-1. Решение уравнение колебаний в присутствии двух сил сложнее, чем рассмотренное выше, и требует некоторых допущений, как, например, допущения о малости колебаний. Для решения $F_{\text{зонд-образец}}$ раскладывается в ряд Тейлора в точке равновесия, членами выше первого порядка при этом пренебрегают. В результате можно показать, что появление внешней силы приводит к смещению резонансной частоты и изменению амплитуды. Изменяется и фаза колебаний.

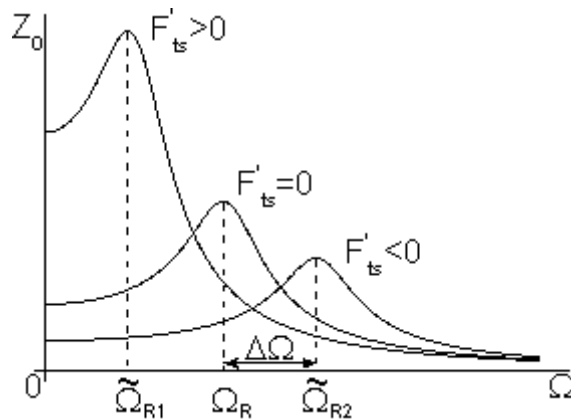


Рисунок 6-2 Смещение амплитудно-частотной характеристики (АЧХ) под действием внешней силы. Сдвиг резонансной частоты $\Delta\Omega$ при этом пропорционален $dF_{\text{зонд-образец}}/dz$, т.е. градиенту внешней силы.

$$\Delta\Omega = \Omega_R \left(\sqrt{1 - \frac{dF_{\text{зонд-образец}}}{dz} \bigg|_{z=z_0} \frac{\omega_0^2}{k\Omega_R^2} - 1} \right),$$

где k – жесткость кантилевера, а z_0 – положение равновесия. Таким образом, изменения в резонансной частоте кантилевера могут использоваться в качестве средства измерения градиента силы, отражающего изменения в расстоянии между иглой и образцом.

Если поддерживать колебания кантилевера на некоторой постоянной частоте вблизи резонанса, то смещение резонансной частоты, вызванное изменением расстояния от положения равновесия кантилевера до поверхности, приведет к изменению амплитуды колебаний кантилевера, которое может легко фиксироваться при помощи оптической системы детектирования. Причем максимальная чувствительность амплитуды к расстоянию между зондом и поверхностью достигается слева и справа от максимума резонансного пика (на линейных участках АЧХ).

Стандартная схема работы БКАСМ и ПКАСМ использует именно амплитуду колебаний как входной параметр для системы обратной связи. Это значит, что в процессе сканирования, сканер двигает образец вверх и вниз так, чтобы амплитуда сохранялась постоянной, что эквивалентно поддержанию постоянного среднего расстояния между положением равновесия зонда и образцом.

Бесконтактная АСМ

В БКАСМ расстояние между зондом и образцом поддерживается в диапазоне от десятков до сотен ангстрем. Резонансная частота кантилевера изменяется как квадратный корень его жесткости. Как и в контактной АСМ (в режиме постоянной силы) набор топографических данных создается на основе значений перемещений сканера.

Для неконтактной АСМ несвойственно разрушение поверхности, которое иногда имеет место в контактном режиме. Как говорилось выше, неконтактная АСМ предпочтительнее контактной при проведении измерений на мягких образцах. В случае измерения твердых образцов изображения, полученные в контактной и неконтактной модах, могут выглядеть одинаково. Однако если на поверхности твердого образца присутствуют, например, несколько мономолекулярных слоев конденсированной воды, изображения могут сильно отличаться. АСМ, работающий в контактном режиме, будет обеспечивать прохождение сквозь слой жидкости для получения изображения находящейся под ним поверхности, тогда как в бесконтактном режиме АСМ выдаст изображение жидкого слоя.

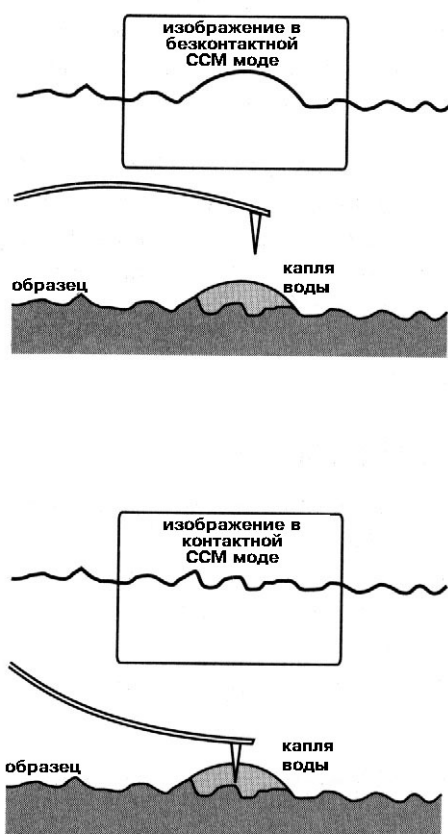


Рисунок 6-3 Изображения поверхности с каплей воды, сделанные в режиме контактной и неконтактной АСМ.

Полуконтактная АСМ

Как уже было сказано выше, ПКАСМ очень похожа на БКАСМ с той разницей, что кантилевер в крайней точке чуть касается поверхности, т.е. в крайнем положении кантилевера на него уже действует отталкивающая сила. Это обстоятельство делает теоретическое рассмотрение ПКАСМ существенно более трудным. В первую очередь это связано с тем, что некорректным становится пренебрежение членами высших порядков в ряде Тейлора для силы взаимодействия зонда с поверхностью. Тем не менее общие тенденции остаются такими же, как и в БКАСМ, т.к. только в течение короткой части периода колебаний зонд «ощущает» контактные отталкивающие силы. Амплитуда колебаний при сканировании в ПКАСМ может составлять от единиц до десятков процентов от амплитуды колебаний свободного кантилевера (т.е. колебаний вдали от поверхности). В зависимости от этого режим съемки называют **жестким** или **мягким** (**hard tapping** и **soft tapping**).

ПКАСМ позволяет работать с более мягкими и легко разрушающимися материалами, такими как полимеры и биоматериалы и достигать при этом значительного разрешения. При изучении мягких образцов, конечно же, предпочтительно использовать **soft tapping**, задавая амплитуду около 90% от амплитуды колебаний кантилевера вдали от образца. На основе прерывисто-контактного метода также реализован ряд методик картирования свойств поверхности.

Фазовая микроскопия

Как вам уже известно, при колебаниях кантилевера в поле сил взаимодействия с поверхностью образца сдвигается не только резонансная частота, но и фаза. При сканировании в ПК АСМ система обратной связи путем движения сканера в направлении **z** поддерживает постоянную амплитуду колебаний и, соответственно, расстояние между образцом и положением равновесия зонда. Градиент силы взаимодействия с поверхностью в точке равновесия при этом также поддерживается постоянным. Но фаза колебаний чувствительна не только к градиенту внешней силы. Важный вклад вносят диссипативные взаимодействия зонда с поверхностью, позволяющие добиться контраста, чувствительного к материалу поверхности.

Фазовые изображения обычно получают параллельно с топографическим изображением в полуконтактном режиме. Контур обратной связи системы функционирует обычным образом, используя изменения в отклонении амплитуды (или иногда резонансной частоты) кантилевера для измерения топографии образца. Слежение за запаздыванием по фазе производится в то же время.

Самое важное в этой главе

- БК и ПК АСМ – это осцилляционные методики, в которых расстояние между зондом и образцом находится в пределах от десятков до сотен ангстрем. В бесконтактном режиме кантилевер не касается поверхности вообще, в полуконтактном – «постукивает» поверхность.
- Градиент внешней силы влияет на колебания кантилевера и приводит к сдвигу резонансного пика на амплитудно-частотной характеристике, а также создает дополнительный сдвиг фаз. Это лежит в основе работы схемы регистрации, которая при помощи петли обратной связи, перемещающей образец вверх и вниз, поддерживает постоянную амплитуду колебаний.
- Сдвиг фаз очень чувствителен не только к топографии, но и к свойствам поверхности, что в ряде случаев делает фазовый контраст незаменимым в исследованиях.

Источники для самостоятельного изучения

- Анимированные иллюстрации можно найти на странице <http://ru.ntmdt.ru/SPM-Techniques/Principles/>
- Более подробное рассмотрение линейных и нелинейных колебаний кантилевера можно найти также на сайте www.ntmdt.ru

Контрольные вопросы

- В чем главное отличие БК и ПК АСМ от контактного режима?
- Почему в БК и ПК АСМ используют колебательную схему для регистрации топографии?
- В чем основные различия БКАСМ и ПКАСМ?
- Амплитуду какого сигнала измеряет электроника микроскопов при работе по осцилляционным методикам?
- От чего зависит добротность кантилевера?
- Что понимают по расстоянием между зондом и образцом в осцилляционных методиках?
- Оцените сдвиг резонансной частоты, наблюдаемый в БКАСМ, для кантилеверов с жесткостью 40 Н/м и резонансной частотой 325 кГц.

Дополнительные вопросы

- Какие схемы регистрации кроме описанной выше применяют для измерения топографии в осцилляционных методиках? Как они работают?
- Как добротность кантилевера связана с качеством получаемых результатов?
- Почему фаза колебаний чувствительна к механическим свойствам поверхности?
- Какие кантилеверы выбрать для проведения полуконтактных измерений в жидкости и почему?

7. Исследование свойств поверхности методами СЗМ

Исследование топографии в широком диапазоне разрешений – это только небольшая часть того потенциала, который дает сканирующая зондовая микроскопия. В рамках этого курса невозможно уместить все исследовательские СЗМ-методики, поэтому в этой главе вам предлагается ознакомиться лишь с основными и ставшими уже классическими методами, которые предоставляют возможность визуализировать свойства поверхности вместе с измерением ее топографии. **Цель** этой главы – показать, насколько гибкие и широкие возможности может дать зондовый микроскоп.

Микроскопия латеральных сил

Микроскопия латеральных сил (МЛС) – это метод, который вместе с топографической дает еще и информацию о локальных трибологических характеристиках – т.е. о трении в каждой точке исследуемой поверхности. Для этого в контактном режиме производятся измерения торсионного изгиба (скручивания) кантилевера, вызванного **латеральными силами**, действующими в плоскости образца, для построения контраста изображения.

Как это показано на рисунке 7-1, торсионный изгиб кантилевера обычно возникает по двум причинам: изменения поверхностного трения и изменения наклона. В первом случае игла может испытать более высокое трение при прохождении через некоторые участки, вызывая дополнительное скручивание кантилевера. Во втором случае кантилевер может испытать скручивающее воздействие при попадании на участок сильного наклона поверхности. Для того, чтобы отделить один эффект от другого, изображения МЛС и контактной АСМ следует получать одновременно.

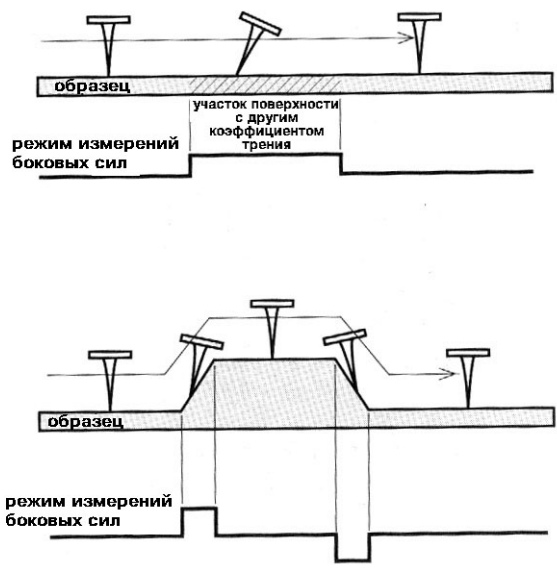


Рисунок 7-1 Торсионный изгиб (скручивание) кантилевера, вызванное изменениями поверхностного трения (сверху) и изменениями наклона (снизу).

В АСМ достаточно двухсекционного фотодиода, разделенного на две половины А и В. Для МЛС требуется четырехсекционный элемент (см. рисунок 7-2). За счет сложения сигналов из четвертей А и В и сравнения результата с суммой, полученной от четвертей С и D, четырехэлементный детектор может также определять боковую составляющую отклонения кантилевера.

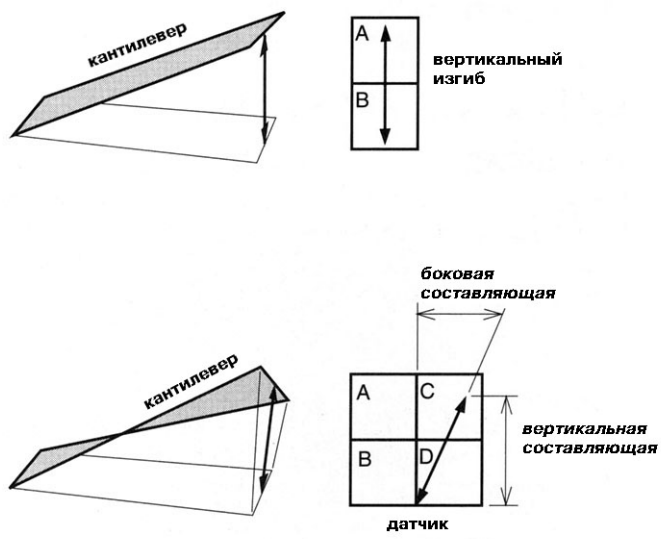


Рисунок 7-2 Двухсекционный фотодиод для АСМ (сверху) и четырехсекционный фотодиод (снизу). Практически все современные АСМ, как правило, рассчитаны на измерение как нормального, так и торсионного изгиба кантилевера одновременно.

Силовая модуляционная микроскопия

Силовая модуляционная микроскопия (СММ) представляет собой расширенный вариант АСМ, включающий характеристику механических свойств образца. В режиме СММ игла сканирует образец в контактном режиме, а контур обратной связи поддерживает постоянное отклонение кантилевера (режим постоянной силы). При этом на сканер подается периодический сигнал, который заставляет двигать образец (или кантилевер) периодически вверх и вниз. Амплитуда модуляции изгиба кантилевера, вызванная этим периодическим сигналом, изменяется в зависимости от упругих свойств образца, как это показано на рисунке 7-3.



Рисунок 7-3 Амплитуда колебаний кантилевера изменяется в зависимости от механических свойств поверхности образца.

Система генерирует изображение, представляющее собой графическое отображение упругих модулей образца, на основании изменений амплитуды модуляции кантилевера. Частота переменного сигнала обычно составляет порядка нескольких сот килогерц, что превышает скорость, которую позволяет отслеживать настройка контура обратной связи. Соответственно, топографическая информация может быть отделена от локальных изменений механических свойств образца и два типа изображений могут быть получены одновременно.

Магнитная силовая микроскопия

Магнитная силовая микроскопия (МСМ) позволяет создать изображение пространственного распределения магнитных полей на поверхности образца. В МСМ используются иглы, покрытые тонким ферромагнитным слоем. Система работает в полуконтактном или неконтактном режиме, определяя изменения в резонансной частоте или фазе колебаний кантилевера, вызванные зависимостью магнитного поля от расстояния между иглой и образцом (см. рисунок 7-4). Иногда реализуют так называемую статическую МСМ, в которой напрямую измеряется изгиб кантилевера с магнитным зондом.

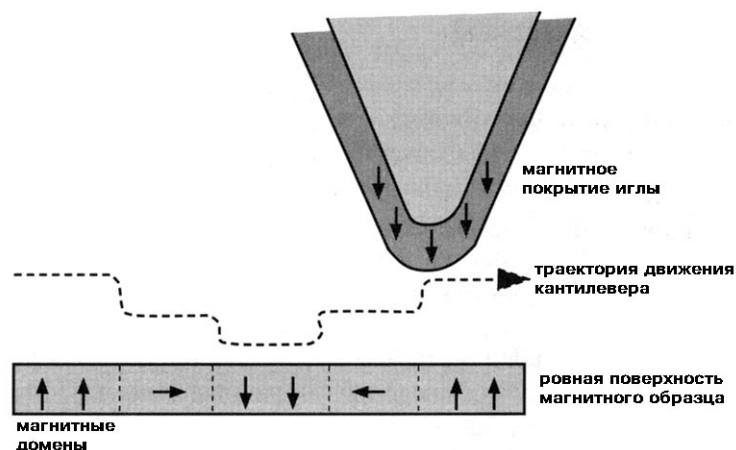


Рисунок 7-4 Траектория движения магнитной иглы над ровной поверхностью магнитного образца.

Изображение, полученное при помощи магнитной иглы, содержит информацию, как о топографии, так и о магнитных свойствах поверхности. То, какой эффект будет преобладающим, зависит от расстояния между иглой и поверхностью. По мере увеличения расстояния между иглой и образцом, магнитные эффекты становятся определяющими. Основным способом разделения магнитных и топографических эффектов на изображении является получение ряда изображений при различных расстояниях между зондом и поверхностью. После прохождения каждой строки скана в полуконтактном (или иногда контактном) режиме игла поднимается (или образец опускается) на несколько десятков нанометров и проходит ту же самую строку еще раз. При этом получается два изображения – топография, полученная на первом проходе, и МСМ-изображение, полученное на втором проходе. Из-за этого МСМ относят к так называемым **двухпроходным методикам**. Второй проход реализуют по-разному: иногда это проход колеблющегося кантилевера с регистрацией фазового сдвига или сдвига резонансной частоты, которые и отвечают в этом случае за формирование МСМ-контраста, иногда – проход неколеблющегося кантилевера, при этом контраст формируется на основе регистрации отклонения балки (статическая МСМ).

Некоторые лаборатории занимаются количественной МСМ, т.е. не просто визуализацией распределения магнитных полей на поверхности, а количественными измерениями этих полей.

Электростатическая силовая микроскопия

В электростатической силовой микроскопии (ЭСМ) используются зонды с проводящим покрытием. Система подает напряжение между иглой и образцом, в то время как кантилевер перемещается над поверхностью, не касаясь ее. Как и МСМ, ЭСМ – это

двухпроходная методика, позволяющая разделить топографию и контраст, основанный на заряде поверхности.

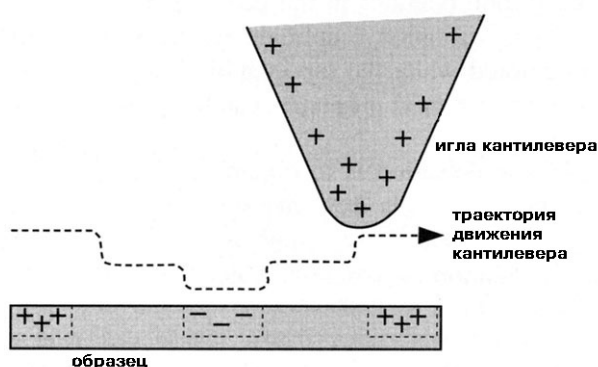


Рисунок 7-5 ЭСМ создает графическое изображение локально заряженных областей на поверхности образца.

При помощи ЭСМ создается графическое изображение локально заряженных областей на поверхности образца. Величина отклонения, пропорциональная плотности заряда, может быть измерена с использованием стандартной системы отраженного луча. Более распространена бесконтактная ЭСМ, в которой при втором проходе кантилевер осциллирует и контраст строится на основании сдвига резонансной частоты или амплитуды.

ЭСМ используется для изучения пространственного изменения плотности носителя поверхностного заряда. Например, при помощи ЭСМ можно отобразить графически электростатические поля электронной цепи при включении и выключении устройства. Этот метод известен как “зондирование напряжения” и представляет собой ценное средство для тестирования микропроцессорных микросхем под напряжением в масштабе менее микрона.

Сканирующая емкостная микроскопия

При помощи сканирующей емкостной микроскопии (СЭМ) создается графическое изображение пространственных изменений емкости. Как и в ЭСМ, в СЭМ между иглой и образцом на втором проходе включено напряжение. Кантилевер работает в неконтактном или полуконтактном режиме с постоянной высотой. Специальная схема используется для слежения за емкостью между иглой и образцом. Поскольку емкость зависит от диэлектрической проницаемости среды, находящейся между иглой и образцом, проведенные в режиме СЭМ исследования позволяют создать графическое изображение изменений в толщине диэлектрика на полупроводниковой подложке. Также СЭМ может использоваться, например, для графического изображения профилей распределения легирующих примесей в полупроводниках.

Силовая микроскопия пьезоотклика

Микроскопия пьезоотклика – это направленная на изучение пьезоэлектриков контактная методика, в которой между образцом и проводящим зондом прилагается переменное напряжение смещения. В результате проявления обратного пьезоэффекта поляризованные домены на поверхности изучаемого образца начинают осциллировать, вызывая тем самым колебания кантилевера. Амплитуда этих колебаний и используется для формирования контраста. Для достижения лучших результатов частоту переменного напряжения, подаваемого на зонд, подбирают такой, чтобы амплитуда колебаний кантилевера была максимальной (фактически, подбирают резонансную частоту электромеханической системы «пьезоэлектрик – игла – кантилевер»).

Существует и спектроскопическая модификация микроскопии пьезоотклика. В ней делается развертка напряжения смещения и регистрируется электромеханический гистерезис.

Самое важное в этой главе

- Атомно-силовой микроскоп – это прибор, который может фиксировать изгибы кантилевера и изменения параметров его колебаний, происходящие под действием внешних сил. Силы могут носить разнообразный характер, поэтому становится возможным исследовать самые разные характеристики поверхности.
- В главе даны общие представления только о нескольких распространенных методиках. Сегодня количество режимов работы зондовых микроскопов очень велико. Многие специалисты модифицируют микроскопы (некоторые даже создают их самостоятельно) и реализуют все новые измерительные подходы.

Источники для самостоятельного изучения

- Анимированные иллюстрации методов изучения свойств поверхности (как описанных в этой главе, так и многих других) можно найти на странице <http://ru.ntmdt.ru/SPM-Techniques/Principles/>
- Информацию о зондах для рассмотренных методик можно найти на сайте www.spmtips.com

Контрольные вопросы

- В чем отличие двухпроходных методик от однопроходных, и зачем они нужны?
- В чем различие статической и динамической МСМ?

- Как определяется торсионные изгибы кантилевера в МЛС? Какие кантилеверы и с какими иглами следует использовать для МЛС?
- На какой частоте должен работать генератор переменного напряжения в микроскопии пьезоотклика?

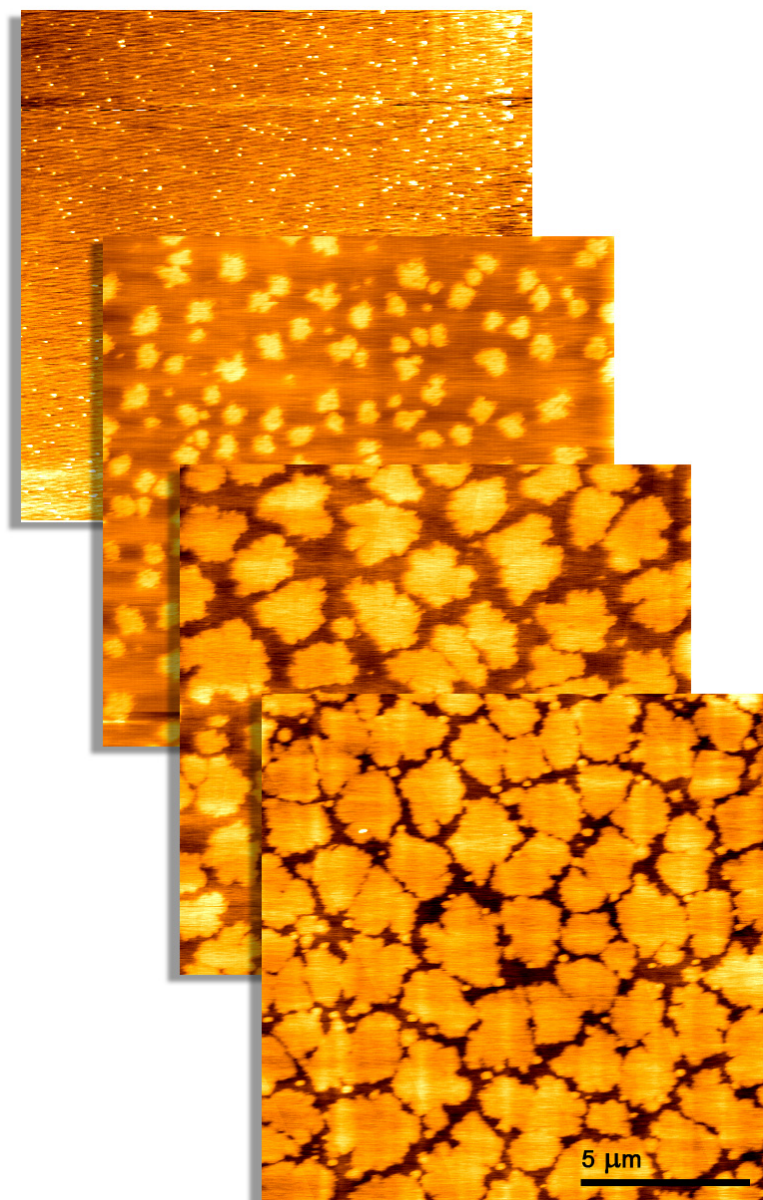
Дополнительные вопросы

- Каким образом и какие параметры измеряет количественная МСМ?
- Возможно ли получение абсолютных значений латеральных сил и коэффициентов трения в МЛС? Если да, то каким образом, если нет, то почему?
- Какие кантилеверы должны быть выбраны для проведения микроскопии пьезоотклика? Как наблюдать петлю гистерезиса пьезоэлектрика при помощи атомно-силового микроскопа (с поддержкой режима пьезоотклика) и какие кантилеверы для этого использовать?

8. Примеры использования СЗМ для решения задач в материаловедении и нанотехнологии

В этой главе приводится несколько примеров решения реальных задач методами СЗМ. Эта глава не преследует своей целью проиллюстрировать все методики, описанные в пособии. Здесь собраны некоторые интересные сканы, которые сможет получить любой читатель, овладевший основами теории СЗМ, которым посвящен этот курс, и получивший первые практические навыки работы с аппаратурой.

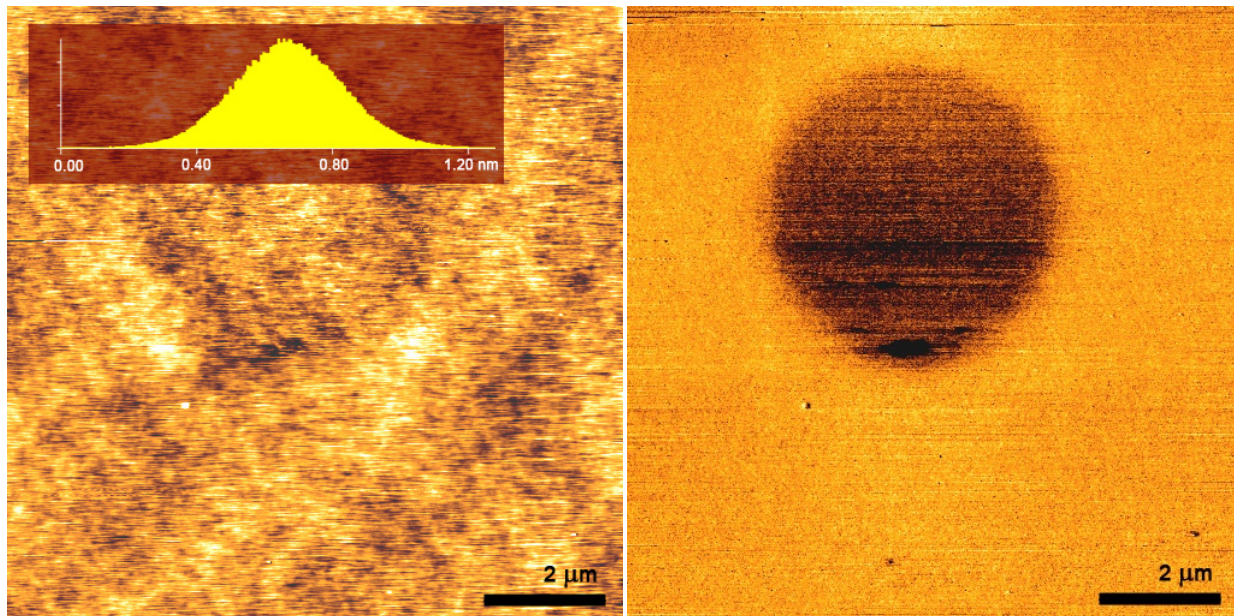
Исследование кинетики роста самоорганизованных монослоев ОТС



Самоорганизованные монослои – интересные объекты, представляющие собой один слой упорядоченных органических молекул на подложке. Один их наиболее изученных классов монослоев – монослои октадецилтрихлорсилана (ОТС) на кремниевых подложках. Молекулы ОТС образуют связи с гидроксильной поверхностью кремния и между собой. Но образование монослоя из молекул происходит не сразу – слой растет островками. Исследование кинетики этого процесса – достаточно сложная задача. СЗМ является в этом случае, пожалуй, уникальным методом. Контактная атомно-силовая микроскопия была применена для получения сканов поверхности кремниевых подложек, которые были выдержаны в ростовом растворе в течение различного времени. На сканах видно, как постепенно растут островки монослоя (их высота составляет около 1,4 нм).

Компьютерная обработка позволяет определить количество островков и площадь – параметры важные для дальнейшего построения кинетических зависимостей.

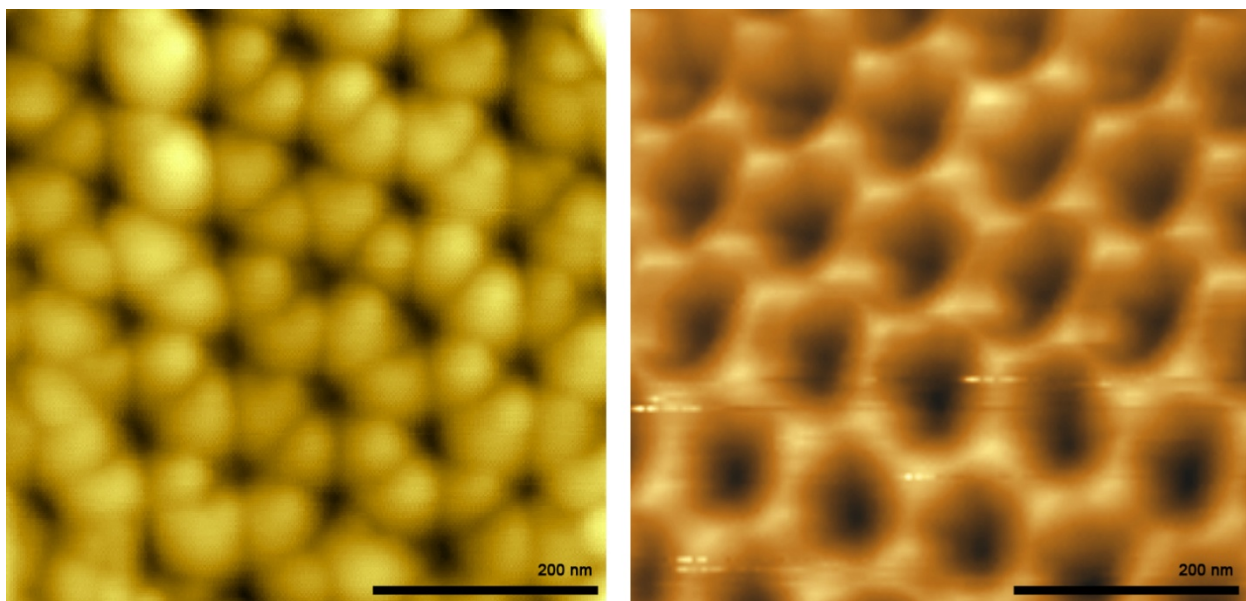
Локальное окисление тиольных самоорганизованных монослоев под действием лазерного излучения



Это другой пример исследования монослоев методами СЗМ. Только здесь речь идет о монослое, образованным тиолом на стекле, покрытом слоем платины. Монослой сформировался за счет образования связей – S – Pt. Слева показана топография поверхности, полученная методом контактной АСМ в режиме постоянной силы. На врезке приведена гистограмма распределения точек скана по высоте. Статистический анализ этой гистограммы позволяет определить среднеквадратичную шероховатость поверхности – параметр, очень часто измеряемый при помощи АСМ. Среднеквадратичная шероховатость поверхности – это фактически среднеквадратичное отклонение точек скана по высоте от среднего значения высоты.

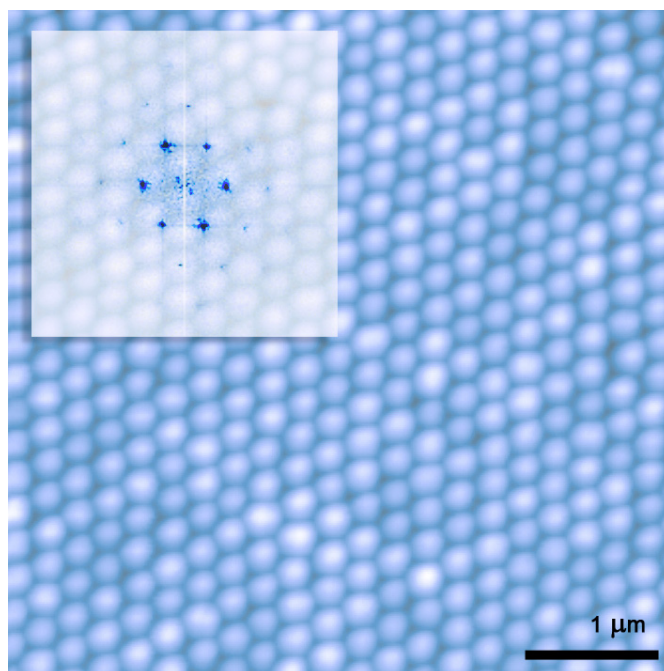
Существенно более интересно правое изображение – оно представляет собой скан того же фрагмента поверхности, выполненный методом МЛС. Темное пятно – это область никак не выделяющаяся топографически, но имеющая резко отличающийся коэффициент трения. Это пятно сформировалось при импульсе облучения монослоя аргоновым ионным лазером на воздухе. Возможно, изменение трения связано с локальным окислением монослоя под действием лазера.

Определение диаметра пор в анодированном оксиде алюминия



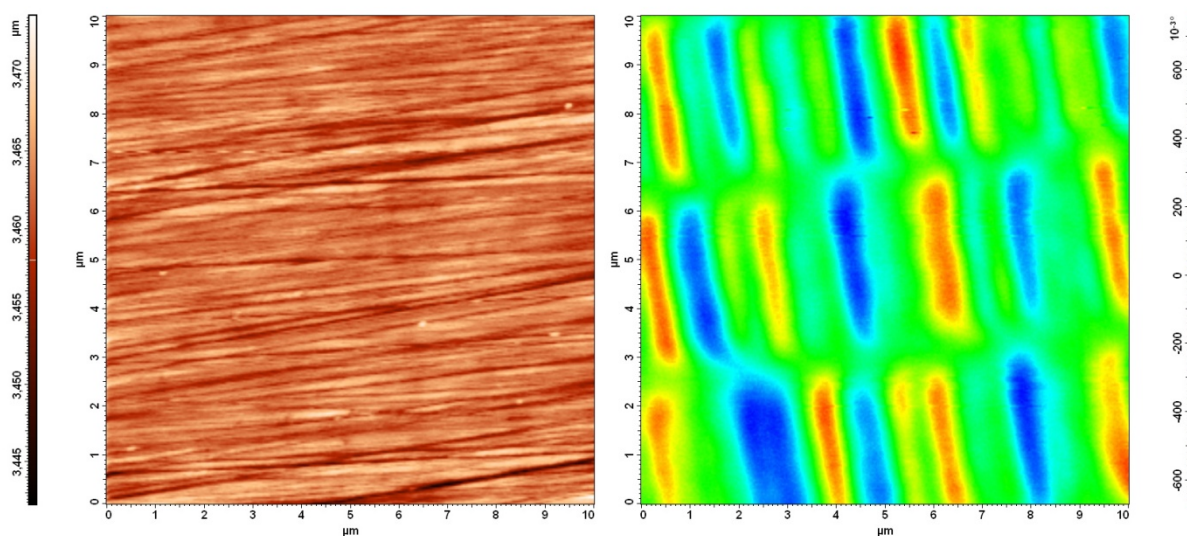
Анодированный оксид алюминия – другой пример самоорганизованных наноструктур. Он получается при электрохимическом травлении алюминия, а его параметры могут быть эффективно исследованы при помощи СЗМ. Два приведенных скана выполнены полуконтактным методом в одном и том же масштабе в одной и той же области одного образца. Тем не менее размер пор, определяемый по двум изображениям совершенно разный. Это вызвано использованием различных зондов. Правый скан выполнен иглой с высоким аспектным соотношением и радиусом кривизны острия менее 1 нм, поэтому он отображает реальную картину поверхности. Скан слева сделан существенно более тупой иглой, и на изображении присутствует эффект игольной свертки. Поэтому определение размера таких глубоких пор следует проводить по сканам, сделанным высокоаспектными острыми иглами.

Изучение поверхности фотонных кристаллов для определения периода кристалла



В этом примере при помощи полуконтактной АСМ был получен скан поверхности фотонного кристалла – объекта, состоящего из коллоидных микросфер SiO₂. На врезке приведен результат двумерного преобразования Фурье над полученным изображением. Анализ Фурье-образа скана позволяет определить симметрию и периодичность фотонного кристалла.

Распределение магнитных полей на поверхности жесткого диска



Этот пример – это стандартная тестовая задача для проверки работоспособности МСМ перед проведением реальных измерений. На сканах приведена топография (слева) и распределение намагниченности (справа) компьютерного жесткого диска. Изображение топографии было получено на первом проходе полуконтактным методом, а МСМ контраст – методом слежения за фазой колебаний на втором проходе (динамическая МСМ).

Самое важное в этой главе

- В главе приведено несколько примеров задач, которые вы смогли бы решить и сами на зондовом микроскопе. Главное в работе на СЗМ – аккуратность и критическое отношение к результатам, которые могут быть искажены за счет влияния многих эффектов.

Источники для самостоятельного изучения

- В интернете можно найти большое количество примеров решения самых различных задач на СЗМ. Сканы и их описания могут быть найдены и на web-страницах производителей зондов и микроскопов, научных групп и лабораторий.

Контрольные вопросы

- С чем могут быть связаны ошибки при проведении метрологии микро- и нанообъектов по СЗМ сканам?
- Какую обработку сканов следует применять при изучении параметров периодических структур?
- Как проводят анализ шероховатости поверхности?

Дополнительные вопросы

- Все сканы в этой главе приведены после компьютерной обработки. Какая компьютерная коррекция применяется практически ко всем изображениям, полученным на СЗМ?
- Важной и активно развивающейся областью СЗМ является исследование биообъектов с помощью сканирующих микроскопов. Какие биомолекулы и объекты на сегодня могут быть изучены с помощью СЗМ? Какая пробоподготовка требуется?