

Московский физико-технический институт

Учебное пособие

**«Приборы и методы
зондовой микроскопии»**

Е.Г. Дедкова, А.А Чуприк,
И.И. Бобринецкий, В. К. Неволин

Москва – 2011

УДК 53.086

ISBN 978-5-8493-0218-8

Учебное пособие «Приборы и методы зондовой микроскопии» содержит подробное описание зондовых микроскопов, их принципов работы и применения в изучении объектов нанотехнологий. Отдельные разделы пособия посвящены сканирующей туннельной, атомно-силовой и оптической ближнепольной микроскопии.

Особое внимание в пособии уделено метрологическому обеспечению зондовой микроскопии.

Для студентов старших курсов и аспирантов.

Данное пособие издано на средства государственного контракта №16.647.12.2016 от 25 ноября 2010 г. в рамках работ по направлению 2 Федеральной целевой программы «Развитие инфраструктуры нанопромышленности в Российской Федерации на 2008—2011 годы»

ОГЛАВЛЕНИЕ

1. ВВЕДЕНИЕ	7
2. ФИЗИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ СТМ	9
2.1. Краткая история методов СЗМ	9
2.2. Физические принципы работы СТМ	12
3. АППАРАТУРА ДЛЯ СТМ	17
3.1. Острийный зонд	18
3.2. Система управления СТМ	19
3.3. Сканер для микроперемещений зонда	21
3.4. Система грубого подвода по Z	23
3.5. Устройство защиты	23
3.6. Конструкция сканирующего туннельного микроскопа	24
4. ИЗМЕРИТЕЛЬНЫЕ МЕТОДИКИ СТМ	27
4.1. Топографический режим	27
4.2. Токовый режим	28
4.3. Спектроскопия.	30
5. ФИЗИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ АТОМНО-СИЛОВОЙ МИКРОСКОПИИ	32
5.1. Типы силовых взаимодействий	32
5.2. Упругие взаимодействия. Задача Герца	33
5.3. Капиллярные силы	38

5.4. Капиллярная сила, действующая на зонд	40
5.5. Межмолекулярная сила Ван-дер-Ваальса	43
5.6. Ориентационное взаимодействие	44
5.7. Индукционное взаимодействие	45
5.8. Дисперсионное взаимодействие	46
5.9. Ван-дер-ваальсовское притяжение зонда к образцу	47
5.10. Адгезионные силы	51
6. АППАРАТУРА ДЛЯ АСМ	58
6.1. Зонд атомно-силового микроскопа	59
6.2. Измерительная головка и оптическая система регистрации отклонений кантилевера	62
6.3. Пьезосканер	66
6.4. Сканеры с датчиками перемещений	71
6.5. Система обратной связи	73
7. ИЗМЕРИТЕЛЬНЫЕ МЕТОДИКИ АСМ	76
7.1. Контактный режим работы прибора	77
7.2. Полуконтактный режим работы прибора	83
7.3. Бесконтактный режим работы прибора	88
7.4. Магнитная микроскопия	91
7.5. Микроскопия электростатических сил	92
8. МЕТРОЛОГИЧЕСКОЕ ОБЕСПЕЧЕНИЕ АСМ	96
8.1. Хранение единицы длины.	96
8.2. Линейные меры для растровых электронных и атомно-силовых микроскопов	100

8.3. Методика поверки АСМ	104
8.4. Свойства универсальной линейной рельефной меры.	108
9. РЕЛЬЕФНАЯ ШАГОВАЯ СТРУКТУРА С ТРАПЕЦИЕВИДНЫМ ПРОФИЛЕМ И БОЛЬШИМ НАКЛОНОМ БОКОВЫХ СТенок МШПС-2.0К	111
9.1. Получение структуры с трапециевидным профилем	111
9.2. Калибровка АСМ с использованием меры МШПС-2.0К	114
9.3. Калибровка АСМ с использованием других тестовых структур	115
10. ФИЗИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ СКАНИРУЮЩЕЙ БЛИЖНЕПОЛЬНОЙ ОПТИЧЕСКОЙ МИКРОСКОПИИ	117
10.1. Аппаратура для СБОМ	118
10.2. Принцип работы СБОМ	123
10.3. Методики СБОМ	124
10.4. Конфигурации СБОМ	126
11. ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МЕТОДОВ СЗМ В ИССЛЕДОВАНИИ НАНОСТРУКТУР И ПОВЕРХНОСТИ ТВЕРДОГО ТЕЛА	129
11.1. Туннельная микроскопия 2D подложек	129
11.2. Туннельная спектроскопия для определения параметров проводимости структур	132
11.3. Изучение наноразмерных структур на поверхности трехмерных макрообъектов	134
11.4. Применение АСМ для измерения типа проводимости	140
11.5. Применение СЕМ для расчета концентрации электрически активных примесей	142

12. СОВРЕМЕННЫЕ ТЕНДЕНЦИИ ЗОНДОВОЙ НАНОТЕХНОЛОГИИ, РАЗВИТИЯ ПРИБОРОВ И МЕТОДОВ ЗОНДОВОЙ МИКРОСКОПИИ	146
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	150

1. Введение

Физика поверхностных явлений в настоящее время является одним из наиболее интенсивно развивающихся разделов науки. Именно на фундаментальных исследованиях в области физики поверхности твёрдого тела основаны успехи современной микро- и нанозлектроники. Поэтому исследование разнообразных электронных, атомных и молекулярных процессов, происходящих на поверхности твердых тел, остаётся актуальной задачей.

Наиболее распространенными методами решения таких задач являются растровая электронная микроскопия (РЭМ), просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ), атомно-силовая микроскопия (АСМ), сканирующая туннельная микроскопия (СТМ), микроскопия на основе фокусированных ионных пучков, вторичная ионная масс-спектрометрия, оже-спектроскопия и другие. С точки зрения исследования рельефа и физических свойств структур с высоким латеральным разрешением (менее 10 нм) одной из наиболее перспективных является атомно-силовая микроскопия (АСМ), важнейшее достоинство которой заключается в элементарной процедуре подготовки образцов.

Первостепенное значение для понимания свойств любого объекта имеет знание его атомной структуры. Последние 30 лет микроструктура поверхностей интенсивно изучалась методами дифракции и рассеяния электронных и ионных пучков, а также электронной спектроскопии. Однако большинство этих методов первоначально разрабатывались для исследования объёмной структуры твёрдых тел, поэтому они не всегда годятся для получения информации о структуре поверхности, тем более на атомном уровне.

В настоящее время существуют приборы, позволяющие отображать отдельные атомы: полевой ионный микроскоп и просвечивающий электронный микроскоп высокого разрешения. Однако оба они имеют существенные ограничения по применимости, связанные со специфическими требованиями к форме образцов. В первом случае образцы должны иметь форму острых игл из проводящего материала с радиусом закругления не более 100 Å, а во втором — форму тонких плёнок толщиной менее 1000 Å.

Последнее десятилетие в экспериментальной физике характеризуется интенсивным развитием принципиально новых методов изучения поверхностей с нанометровым и атомарным пространственным разрешением. В настоящее время эти методы объединены под общим

1. Введение

названием — сканирующая зондовая микроскопия (СЗМ). Этот термин относится к любым типам микроскопов, в которых изображение формируется за счёт перемещения (сканирования) острого микрозонда (иглы) над исследуемой поверхностью. Родоначальником таких приборов является сканирующий туннельный микроскоп (СТМ).

Сканирующая зондовая микроскопия охватывает в настоящее время широкий спектр методов исследования поверхности. Среди них — СТМ, АСМ, сканирующая микроскопия ближнего светового поля и ряд других методов.

Главным достоинством современных СЗМ являются: возможность получения достоверных данных о высоте микрорельефа, отсутствие дополнительных промежуточных процедур (напыление, изготовление реплик), снижающих достоверность результатов; возможность получения нанометрового, а иногда и ангстремного разрешения на воздухе. Кроме того, наряду с исследованием рельефа АСМ позволяет изучать различные локальные свойства поверхности: фрикционные, адгезионные, механические, электрофизические, магнитные и другие. Также АСМ используется для локальной модификации структуры и свойств поверхности.

СЗМ эффективно используется для исследований в различных областях науки и техники: в биологии и медицине, в материаловедении, в исследованиях различных покрытий и тонких пленок, полимерных и наноструктурированных материалов, в химии и химической промышленности, физике и т.д.

Данный учебный курс направлен на ознакомление специалистов с физическими принципами функционирования и устройством сканирующего туннельного, атомно-силового и оптического ближнепольного микроскопов, а также метрологическим обеспечением АСМ.

2. Физические основы СТМ

2.1. Краткая история методов СЗМ

Последние десятилетия в экспериментальной физике характеризуются интенсивным развитием принципиально новых методов изучения поверхностей с нанометровым и атомарным пространственным разрешением.

В основе методов СЗМ лежит идея локального зондирования структуры и свойств конденсированного вещества с помощью малого пробного тела (зонда, иглы), размер которого в части, обращенной к исследуемому образцу, составляет единицы или десятки нанометров. Родоначальником таких приборов является сканирующий туннельный микроскоп (СТМ), впервые сконструированный в 1981г. сотрудниками швейцарского отделения ИВМ Гердом Биннингом и Генрихом Рорером. С помощью своего прибора ученые получили изображение атомарной решетки на поверхности кремния. В 1986 г. их достижение было отмечено Нобелевской премией. В том же 1986 году Г. Биннинг предложил новый вариант микроскопа, названный атомно-силовым микроскопом (АСМ). Концепцию атомарного разрешения СЗМ иллюстрирует Рис. 1, взятый из статьи первооткрывателей данного метода, из него видно, что «пощупать» атомарный рельеф поверхности можно только с помощью маленького зондирующего элемента – «нанопальца», размер которого близок к размеру самих атомов или малых структурных деталей поверхности.

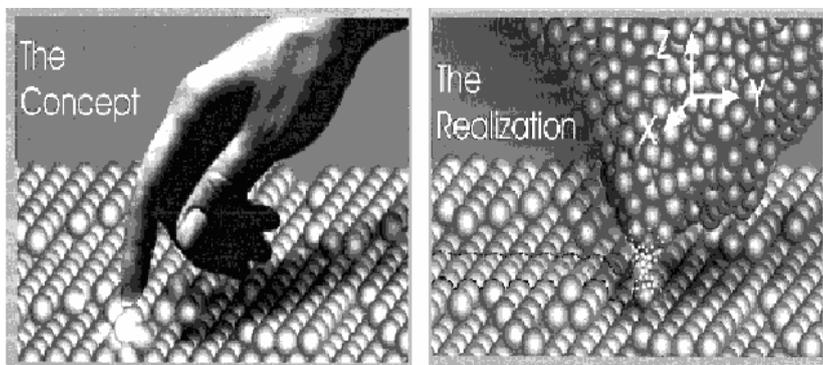


Рис. 1. Концепция локального метода зондирования поверхности

2. Физические основы СТМ

Общая структурная схема зондового микроскопа показана на Рис. 2 и включает системы сканирования, контроля положения зонда и обратной связи (ОС), а также управления, сбора, обработки и визуализации данных.

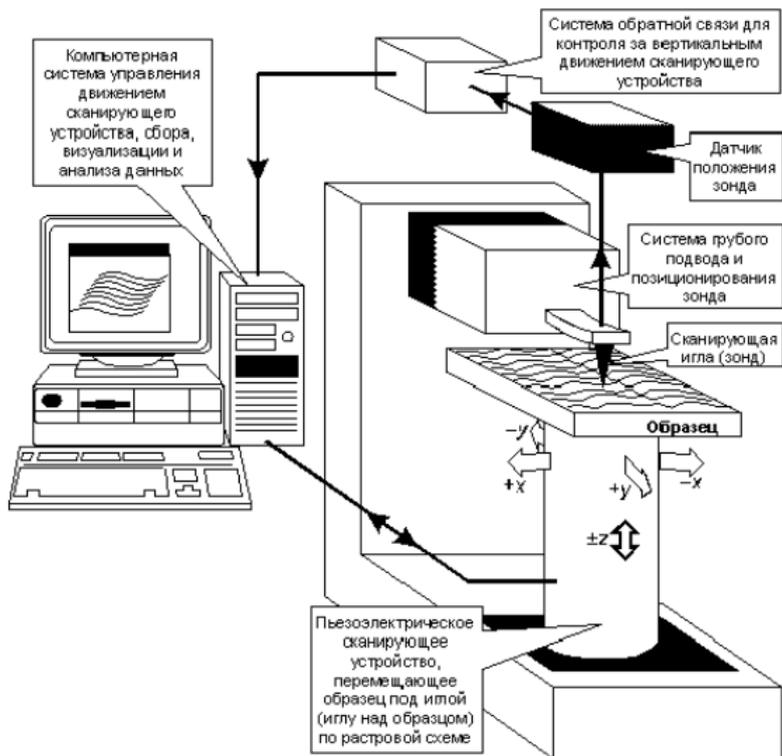


Рис. 2. Обобщенная функциональная схема сканирующего зондового микроскопа

На Рис. 3 показана схема контакта зонда (иглы) микроскопа с образцом. Зонд прикреплен к окончанию пластинки прямоугольной или V-образной формы –кантилевера (в английской терминологии «cantilever»).

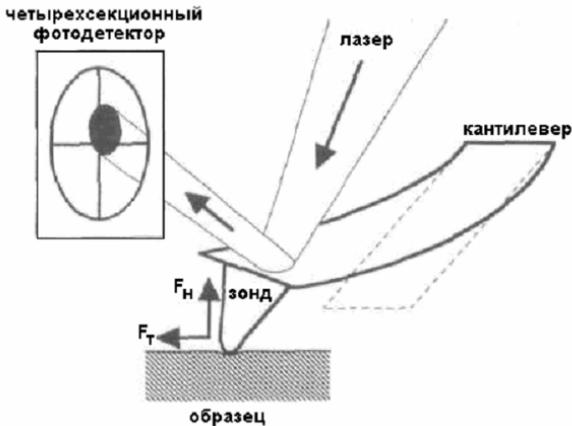


Рис. 3. Схема контакта зонда – образец с оптической системой регистрации отклонения зонда

Зонд находится в контакте с поверхностью. Нормальные силы отклоняют балку кантилевера вверх или вниз, а тангенциальные изгибают вправо или влево. Лазерный луч сфокусирован на конце балки и при отражении попадает в фотодетектор (фотодиод), ток которого контролирует деформации балки и приложенные к зонду силы.

Сканирующая зондовая микроскопия охватывает в настоящее время широкий спектр методов исследования поверхности. Среди них — сканирующая туннельная микроскопия, атомно-силовая микроскопия, сканирующая ближнепольная оптическая микроскопия, тепловая микроскопия и целый ряд других методов.



Рис. 4. Различные модели СЗМ

2. Физические основы СТМ

Главным достоинством современных СЗМ являются: возможность получения достоверных данных о высоте микрорельефа, отсутствие дополнительных промежуточных процедур (напыление, изготовление реплик), снижающих достоверность результатов; возможность получения нанометрового, а иногда и ангстремного разрешения в атмосферных условиях. Наряду с исследованием топографии появилась возможность выполнения нанолитографических операций.

СЗМ эффективно используется для исследований в различных областях науки и техники: в биологии и медицине, в материаловедении, в исследованиях различных покрытий и тонких пленок, полимерных и наноструктурированных материалов, в химии и химической промышленности и др.

В основе работы сканирующего туннельного микроскопа лежит два фундаментальных физических эффекта: обратный пьезоэлектрический эффект, возникающий при приложении электрического поля к материалу – пьезоэлектрику, и эффект туннелирования заряда через потенциальный барьер. Данные эффекты были известны давно. Благодаря развитию систем электронной и вычислительной техники, позволивших, с одной стороны, повысить скорость обработки информации, и, с другой, фильтровать и выделять полезный сигнал из общей картины взаимодействия острия зонда с поверхностью исследуемого объекта и стало возможным создание первого сканирующего туннельного микроскопа.

2.2. Физические принципы работы СТМ

Обратный пьезоэлектрический эффект

Пьезоэлектрический эффект связан с возникновением электрического поля при приложении механического смещения к некоторым видам диэлектриков. Обратный пьезоэлектрический эффект, соответственно определяет возникновение механического напряжения и деформации, а, следовательно, изменение размеров пьезоэлектрика при приложении электрического поля. Деформации S_{jk} , возникающие при этом в диэлектрике, линейно связаны с приложенным электрическим полем E_i и описываются тензором третьего ранга — тензором пьезоэлектрических модулей d_{ijk} :

$$S_{jk} = d_{ijk} \cdot E_i$$

Существует несколько физических эффектов, которые могут быть использованы для перемещения зонда. Однако в настоящее время для этой цели применяется, главным образом, обратный пьезоэлектрический эффект в поляризованной пьезокерамике на основе цирконата-титаната свинца. В отечественных конструкциях широкое распространение получила пьезокерамика на основе цирконата-титаната свинца ЦТС-19.

Пьезокерамика представляет собой стеклообразную матрицу с включенными в нее зернами пьезоэлектрического материала. В процессе спекания керамики, либо после она подвергается воздействию электрического поля (поляризуется) и становится пьезоактивной. Сразу после поляризации состояние керамики далеко от равновесного. Поэтому для обеспечения достаточной стабильности во времени требуется ее «состаривание». Данный процесс может протекать от нескольких часов при искусственном, до 1 года при естественном старении. По окончании процесса параметры пьезокерамики приходят к своим равновесным значениям, и в дальнейшем их стабильность зависит, главным образом, от режимов эксплуатации.

Туннелирование через потенциальный барьер

Туннелирование – перенос заряда через потенциальный барьер — является сугубо квантовомеханическим эффектом. В физической интерпретации он может возникать между двумя проводниками, подключенными к источнику напряжения и разделенных тонким диэлектрическим барьером.

В основе работы СТМ лежит явление туннелирования электронов через узкий потенциальный барьер между металлическим зондом и проводящим образцом во внешнем электрическом поле (Рис. 5).

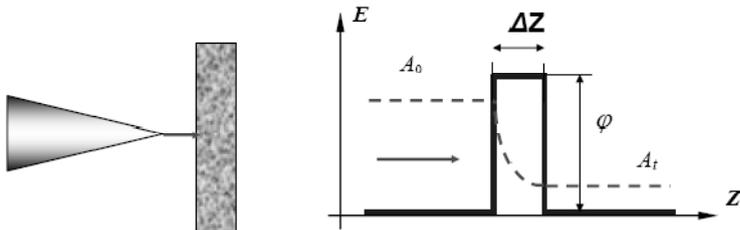


Рис. 5. Схема туннелирования электронов через потенциальный барьер в туннельном микроскопе

2. Физические основы СТМ

В СТМ зонд подводится к поверхности образца на расстояния в несколько ангстрем. При этом образуется туннельно-прозрачный потенциальный барьер, величина которого определяется, в основном, значениями работы выхода электронов из материала зонда φ_p и образца φ_s . При качественном рассмотрении барьер можно считать прямоугольным с эффективной высотой, равной средней работе выхода материалов:

$$\varphi^* = \frac{1}{2}(\varphi_p + \varphi_s) \quad (2.1)$$

Как известно из квантовой механики, вероятность туннелирования электрона (коэффициент прохождения) через одномерный барьер прямоугольной формы равна

$$W \approx \exp\{-k\Delta Z\} \quad (2.2)$$

где A_0 — амплитуда волновой функции электрона, движущегося к барьеру; A_t — амплитуда волновой функции электрона, прошедшего сквозь барьер; k — константа затухания волновой функции в области, соответствующей потенциальному барьеру; ΔZ — ширина барьера. Для туннельного контакта двух металлов константу затухания можно представить в виде

$$k = \frac{4\pi\sqrt{2m\varphi^*}}{h} \quad (2.3)$$

где m — масса электрона, φ^* — средняя работа выхода электрона, h — постоянная Планка. При приложении к туннельному контакту разности потенциалов V между зондом и образцом появляется туннельный ток.

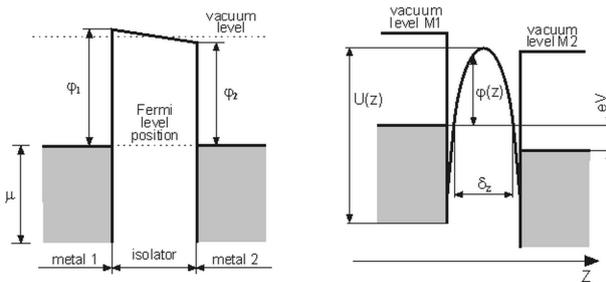


Рис. 6. Энергетическая диаграмма туннельного контакта двух металлов: слева — состояние термодинамического равновесия, справа — между металлами имеется разность потенциалов V

Энергией Ферми называется энергия, ниже которой все состояния частиц или квазичастиц для системы, подчиняющейся статистике Ферми-Дирака, заполнены, а выше — пусты (при абсолютном нуле температуры).

В процессе туннелирования участвуют, в основном, электроны с энергией в окрестности уровня Ферми E_F . В случае контакта двух металлов выражение для плотности туннельного тока (в одномерном приближении):

$$j_t = j_0 \left(\varphi^* \exp\{-A\sqrt{\varphi^*}\Delta Z\} - (\varphi^* + eV) \exp\{-A\sqrt{\varphi^* + eV}\Delta Z\} \right) \quad (2.4)$$

где параметры j_0 и A задаются следующими выражениями:

$$j_0 = \frac{e}{2\pi h(\Delta Z)^2}, \quad A = \frac{4\pi}{\hbar} \sqrt{2m} \quad (2.5)$$

При условии малости напряжения смещения ($eV < \varphi$), выражение для плотности тока можно представить в более простом виде. Линеаризуя вторую экспоненту в выражении (2.4) по параметру eV , получаем

$$j_t = j_0 \exp(-A\sqrt{\varphi^*}\Delta Z) \times \left[\varphi^* - (\varphi^* + eV) \left(1 - \frac{AeV\Delta Z}{2\sqrt{\varphi^*}} \right) \right] \quad (2.6)$$

Наконец, пренебрегая членом eV по сравнению с φ^* , выражение для плотности тока можно записать следующим образом:

$$j_t = \frac{e^2 \sqrt{2m\varphi^*}}{h^2} \frac{V}{\Delta Z} \exp\left\{-\frac{4\pi}{h} \sqrt{2m\varphi^*}\Delta Z\right\} \quad (2.7)$$

Поскольку экспоненциальная зависимость очень сильная, то для оценок и качественных рассуждений часто пользуются упрощенной формулой

$$j_t = j_0(V) \exp\left\{-\frac{4\pi}{h} \sqrt{2m\varphi^*}\Delta Z\right\} \quad (2.8)$$

в которой величина $j_0(V)$ считается не зависящей от изменения расстояния зонд-образец. Для типичных значений работы выхода ($\varphi \sim 4$ эВ)

2. Физические основы СТМ

значение константы затухания $k = 2 \text{ \AA}^{-1}$, так что при изменении ΔZ на $\sim 1 \text{ \AA}$ величина тока меняется на порядок. Реальный туннельный контакт в СТМ не является одномерным и имеет более сложную геометрию, однако основные черты тунnelирования, а именно экспоненциальная зависимость тока от расстояния зонд-образец, сохраняются также и в более сложных моделях, что подтверждается экспериментально.

Для больших напряжений смещения ($eV > \phi^*$) из выражения (2.4) получается хорошо известная формула Фаулера-Нордгейма для полевой эмиссии электронов в вакуум:

$$j = \frac{e^3 V^2}{8\pi h \phi^* (\Delta Z)^2} \exp \left\{ -\frac{8\pi\sqrt{2m} (\phi^*)^{3/2} \Delta Z}{3ehV} \right\} \quad (2.9)$$

Экспоненциальная зависимость туннельного тока от расстояния позволяет осуществлять регулирование расстояния между зондом и образцом в туннельном микроскопе с высокой точностью. СТМ представляет собой электромеханическую систему с отрицательной обратной связью. Система обратной связи поддерживает величину туннельного тока между зондом и образцом на заданном уровне (I_0), выбираемом оператором. Контроль величины туннельного тока, а следовательно и расстояния зонд-поверхность осуществляется посредством перемещения зонда вдоль оси Z с помощью пьезоэлектрического элемента (Рис. 7).

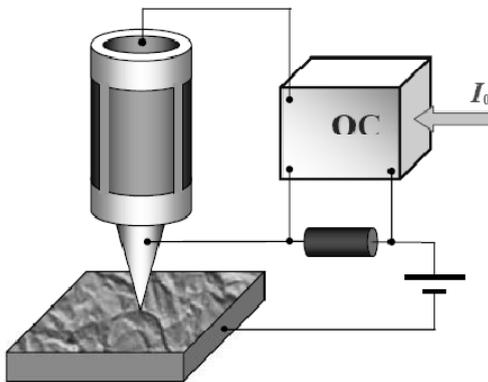


Рис. 7. Упрощенная схема организации обратной связи по туннельному току

3. Аппаратура для СТМ

Базовую конструкцию современного сканирующего туннельного микроскопа для научных исследований можно условно представить в виде следующих компонентов: зондовый датчик; сканер для перемещения зонда; система грубого подвода зонда к образцу; устройство защиты от нежелательных посторонних воздействий и создания определенных условий в области взаимодействия зонд – образец.

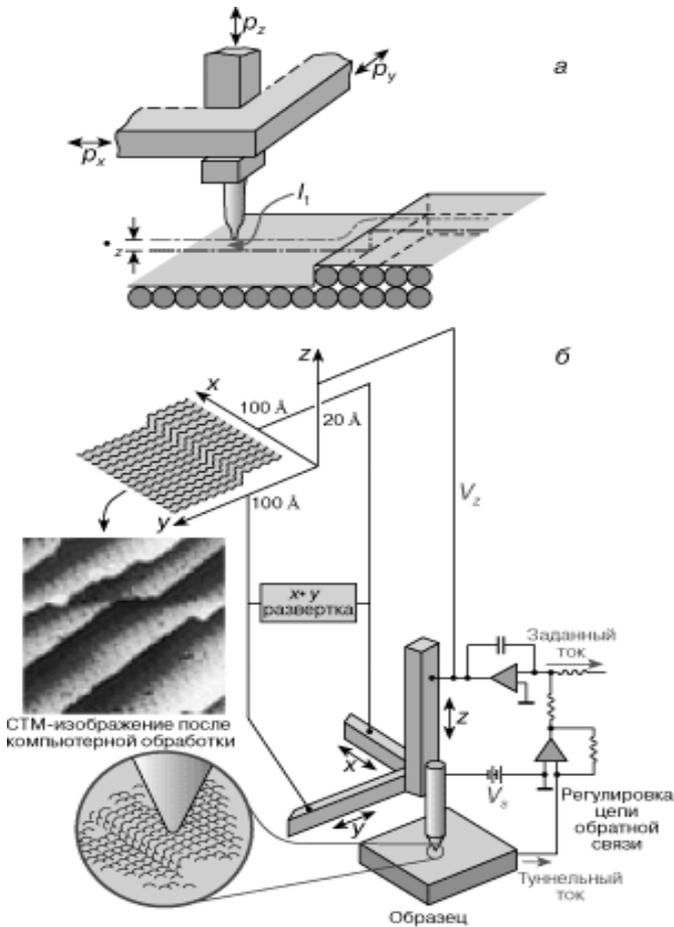


Рис. 8. Схема работы СТМ

3.1. Острийный зонд

Зонд определяет полезное увеличение микроскопа. Наиболее важная характеристика зонда — радиус закругления острия, который влияет на поперечные размеры области предельно достижимого разрешения. Обычно предпочтение отдается зондам с меньшими значениями радиуса острия, хотя иногда поперечные размеры исследуемых структур этого не требуют, а сложность изготовления зонда значительно повышается с уменьшением радиуса острия.

Следует учитывать, что радиус острия является далеко не единственной характеристикой зонда. Материал определяет устойчивость зонда к физико-химическим воздействиям. При использовании зонда в качестве инструмента нанотехнологии к нему могут предъявляться особые требования по химической стойкости, твердости, частоте собственных изгибных механических колебаний (в особенности для кантиллеров), механической прочности, повторяемости геометрической формы и т.п. Суммируя изложенное выше, можно сказать, что в каждом конкретном случае необходимо иметь зонд с приемлемым радиусом острия и с определенным набором физико-химических и геометрических параметров.

В сканирующих туннельных микроскопах используются зонды нескольких типов. В первое время широкое распространение получили зонды, приготовленные из вольфрамовой проволоки методом электрохимического травления. Данная технология была хорошо известна и использовалась для приготовления эмиттеров для автоионных микроскопов. Альтернатива вольфрамовому зонду — платиноиридиевый. Он более мягкий, но значительно более стабильный по параметрам. Стабильная поверхность зонда позволяет применять его для спектрометрических измерений (определение плотности состояний поверхности, работы выхода и т.п.). Однако применяемые для травления платины растворы цианидов являются крайне ядовитыми веществами и потому требуют специальных навыков, оборудование и разрешение на работу с ядовитыми веществами.

Другая широко применяемая методика приготовления СТМ зондов — перерезание тонкой проволоки из PtIr сплава с помощью обыкновенных ножниц. Перерезание производится под углом порядка 45 градусов с одновременным натяжением проволоки на разрыв. Процесс формирования острия в этом случае отчасти сходен с процессом изготовления острия из

вольфрама. При перерезании происходит пластическая деформация проволоки в месте резки и обрыв ее под действием растягивающего усилия. В результате в месте разреза формируется вытянутое острие с неровным (рваным) краем с многочисленными выступами, один из которых и называется рабочим элементом СТМ зонда. Данная технология изготовления СТМ зондов применяется сейчас практически во всех лабораториях и почти всегда обеспечивает гарантированное атомарное разрешение при СТМ исследованиях поверхности.

3.2. Система управления СТМ

Упрощенная схема системы управления СТМ представлена на Рис. 9. Система управления СТМ состоит из цифровой части, реализованной на базе персонального компьютера, и аналоговой части, выполняемой обычно в виде отдельного блока. Цифровая часть состоит из набора ЦАП и АЦП и выделена на схеме красной пунктирной границей. Аналоговая часть показана на схеме синей пунктирной линией. Напряжение на туннельном промежутке задается оператором с помощью ЦАП — U , а поддерживаемый системой обратной связи ток — с помощью ЦАП — I . Двухканальные цифро-аналоговые преобразователи ЦАП — X и ЦАП — Y служат для формирования строчных и кадровых разверток. Петля обратной связи состоит из предварительного усилителя ПУ, конструктивно расположенного в измерительной головке СТМ, разностного усилителя РУ, фильтра низких частот ФНЧ, усилителей U_4 и U_5 , пьезопреобразователя, регулирующего величину туннельного промежутка.

Перед началом работы оператор устанавливает рабочие параметры туннельного тока и напряжения и включает систему сближения зонда и образца. При этом управляющее напряжение подается на двигатель с ЦАП — D . В начальном состоянии ток в петле обратной связи отсутствует, и сканер максимально вытянут по направлению к образцу. При появлении туннельного тока обратная связь отодвигает сканер, и система переходит в режим точной установки образца. В этом режиме происходит совместное движение образца и отодвигание (системой ОС) зонда до тех пор, пока сканер не встанет в середину своего динамического диапазона. При этом в петле обратной связи поддерживается постоянным выбранное оператором значение туннельного тока.

3. Аппаратура для СТМ

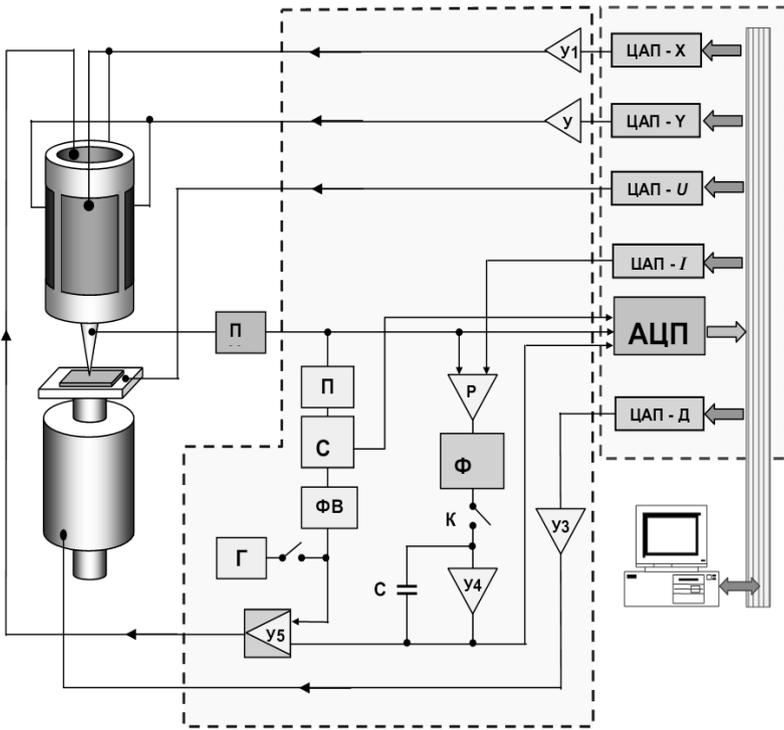


Рис. 9. Схема системы управления сканирующего туннельного микроскопа

Сканирование образца осуществляется при подаче напряжений пилообразной формы на внешние электроды трубчатого сканера с помощью двухканальных ЦАП – Х и ЦАП – У и двухканальных высоковольтных усилителей У1 и У2. При сканировании система обратной связи поддерживает постоянным туннельный ток. Это происходит следующим образом. Реальное мгновенное значение туннельного тока I_t сравнивается на разностном усилителе со значением I_0 , заданным оператором. Разностный сигнал $(I_t - I_0)$ усиливается (усилителями У4 и У5) и подается на внутренний Z-электрод сканера. Таким образом, при сканировании напряжение на Z-электроде сканера оказывается пропорциональным рельефу поверхности. Сигнал с выхода усилителя У4 записывается с помощью АЦП как информация о рельефе поверхности.

Для получения информации о распределении локальной работы выхода сигнал с генератора Г подмешивается на усилителе У5 к напряжению на Z-электроде. Соответствующая компонента туннельного тока на частоте ω выделяется полосовым фильтром ПФ и детектируется с помощью синхронного детектора СД, на который также подается опорное напряжение с задающего генератора. Фаза сигналов синхронизируется с помощью фазовращателя ФВ. Амплитуда тока на частоте ω записывается в память компьютера с помощью АЦП как сигнал, пропорциональный локальной работе выхода.

3.3. Сканер для микроперемещений зонда

Для исследования поверхности образца на определенной площади в микроскопе используется измерение ее свойств в некотором множестве точек, равномерно расположенных в интересующей области. Перемещение зонда от точки к точке осуществляется с помощью сканера, к которому предъявляются следующие требования:

1. отсутствие дрейфов, точность и повторяемость позиционирования зонда;
2. долговременная стабильность параметров;
3. термическая стабильность позиционирования;
4. требуемый диапазон перемещений по каждой из координат;
5. достаточное быстродействие.

При работе сканера необходимо выполнение требования малости деформаций, обусловленное законом Гука. Если принять в качестве максимально допустимой относительной деформации значение 10^{-5} , то можно определить максимально допустимую напряженность управляющего электрического поля. Практически во всех известных конструкциях пьезосканеров вектор напряженности управляющего электрического поля коллинеарен вектору поляризации керамики, поэтому максимальная деформация пьезоэлемента определяется значением пьезомодуля d_{33} . Для пьезокерамики ЦТС-19 ($d_{33} = 2 \cdot 10^{-12}$ м/В) получаем значение поля $E \sim 5 \cdot 10^4$ В/м. Превышение этой величины приведет к значительному росту гистерезиса и дрейфа, связанных с остаточными пластическими деформациями пьезоэлемента.

Ограничение максимальной напряженности управляющего поля имеет большое значение также для минимизации нелинейности преобразования, определяемой явлением электрострикции, при которой деформация пропорциональна E^2 .

3. Аппаратура для СТМ

Большое значение для высокой долговременной стабильности имеет полярность управляющего напряжения. Незначительные изменения параметров сканера будут наблюдаться в том случае, когда его полярность будет совпадать с полярностью напряжения, при котором осуществлялась поляризация пьезокерамики. В противном случае будет наблюдаться постепенная реполяризация материала, сопровождаемая изменением параметров сканера.

Термостабильность сканера определяет точность позиционирования зонда при изменении температуры. Пьезокерамика ЦТС-19 имеет сравнительно небольшой температурный коэффициент линейного расширения, примерно $6 \cdot 10^{-6}$ К. Однако изменение температуры на 1 К при длине пьезоэлемента 1 см приведет к его удлинению на 60 нм, что может оказаться неприемлемо большим для ряда применений микроскопов.

Кроме термостатирования всей конструкции микроскопа, существуют два способа повышения термостабильности пьезосканера. Первый из них — введение в конструкцию сканера или его держателя элементов, компенсирующих тепловой дрейф. Второй способ основан на свойствах симметрии конструкции сканера: если конструкция имеет плоскость симметрии, то при однородном нагреве элементов все ее точки будут смещаться параллельно этой плоскости.

Поддержание туннельного зазора или степени прижатия зонда осуществляется с помощью системы автоматического регулирования. Точность и быстродействие системы в значительной степени зависят от фазочастотных характеристик объекта регулирования. Наличие в этих характеристиках резонансов приводит с точки зрения устойчивости системы регулирования к выбору частоты среза ниже частоты резонанса. Таким образом, низшая резонансная частота объекта ограничивает быстродействие всей системы регулирования.

Для получения стабильных и повторяемых результатов необходимо, чтобы величина дрейфа за время сканирования исследуемого участка поверхности была меньше характерных размеров регистрируемых структурных особенностей исследуемой поверхности. Эта величина зависит от скорости дрейфа и от времени получения сканированного изображения. Таким образом, приемлемые значения дрейфа можно обеспечить как повышением общей стабильности сканера, так и уменьшением времени получения сканированного изображения за счет роста быстродействия сканера.

3.4. Система грубого подвода по Z

В процессе работы микроскопа острие зонда перемещается вдоль исследуемой поверхности образца, касаясь её или оставаясь от нее на расстоянии около 1 нм (в направлении Z) в зависимости от режима сканирования. Так как диапазон перемещений зонда в направлении нормали к поверхности образца, обеспечиваемый сканером, обычно не превышает 1-2 мкм, то становится очевидной необходимость иметь в конструкции микроскопа систему грубого подвода образца по Z. Кроме обеспечения начального приближения зонда к поверхности образца, она может быть использована для корректировки положения образца по Z в случае его нежелательного изменения, например, дрейфа.

Рассмотрим основные требования к параметрам этой системы. Ее минимальный (уверенно обеспечиваемый) шаг должен быть в несколько раз меньше диапазона перемещения сканера в направлении Z. Например, если диапазон перемещения сканера $Z = 1$ мкм, то грубый подвод должен осуществляться с шагом около 0.1 мкм.

Диапазон перемещений, который должна перекрывать система грубого подвода, определяется той точностью, с которой образец фиксируется на координатном столе. Если начальное расстояние зонд-образец регистрируется с помощью простейшего оптического устройства, например, лупы, то его можно установить на уровне 20-50 мкм, а в случае контроля невооруженным глазом – на уровне 200 — 500 мкм.

Ввиду того, что система грубого подвода включается в механическую связь зонд-образец, она не должна заметно снижать жесткость этой связи. Также недопустимо значительное увеличение механических и термических дрейфов.

3.5. Устройство защиты

Большое значение для нормальной работы микроскопа имеет устранение дестабилизирующих факторов, как внутренних, так и внешних. Например, в первых конструкциях СТМ особое внимание уделялось ослаблению влияния механических колебаний, способных вызвать неконтролируемые изменения величины туннельного промежутка. Так, плита, на которой был установлен СТМ, с помощью эффекта Мейснера подвешивалась над сверхпроводником. Другой способ борьбы с вибрациями — повышение жесткости механической связи зонд-образец.

3. Аппаратура для СТМ

Не меньшую опасность для работы микроскопа могут представлять акустические шумы. В случае работы микроскопа в атмосферных условиях они могут вызвать механические колебания отдельных элементов конструкции, минуя систему виброизоляции. Уменьшению акустических помех способствуют повышение жесткости всей конструкции микроскопа и применение экранов из звукопоглощающих материалов.

Ввиду того, что при работе зондовых микроскопов измеряются электрические сигналы, требуется его защита от электромагнитных наводок, которые могут иметь как внешнее, так и внутреннее происхождение. Например, при увеличении скорости развертки сканера в СТМ становятся существенными паразитные емкости между электродами сканера и входными цепями предусилителя туннельного тока. Для подавления электромагнитных наводок, кроме экранов, широко применяются также схемы, устойчивые к помехам.

3.6. Конструкция сканирующего туннельного микроскопа

В настоящее время в литературе описаны сотни различных конструкций сканирующих зондовых микроскопов. С одной стороны, такое количество разработанных СЗМ обусловлено практической необходимостью, поскольку для решения конкретных задач часто требуется определенная конфигурация СЗМ. С другой стороны, относительная простота механической части СЗМ стимулирует изготовление измерительных головок, максимально адаптированных к условиям конкретного эксперимента непосредственно в научных лабораториях.

Для эффективной работы конструкция измерительной головки СТМ должна удовлетворять целому ряду требований. Наиболее важными из них является требование высокой помехозащищенности. Это обусловлено большой чувствительностью туннельного промежутка к внешним вибрациям, перепадам температуры, электрическим и акустическим помехам. В настоящее время в этом направлении накоплен большой опыт, разработаны достаточно эффективные способы защиты СТМ от воздействия различных внешних факторов. В конечном итоге, выбор той или иной системы виброизоляции и термокомпенсации диктуется, в основном, целесообразностью и удобством использования. Другая, не менее важная группа требований к дизайну СТМ, связана с условиями примене-

3. Аппаратура для СТМ

ния разрабатываемого микроскопа и определяется задачами конкретного эксперимента.

Рассмотрим устройство сканирующего туннельного микроскопа как пример реализации требований, сформулированных выше. На Рис. 10 показана схема основного узла туннельного микроскопа.

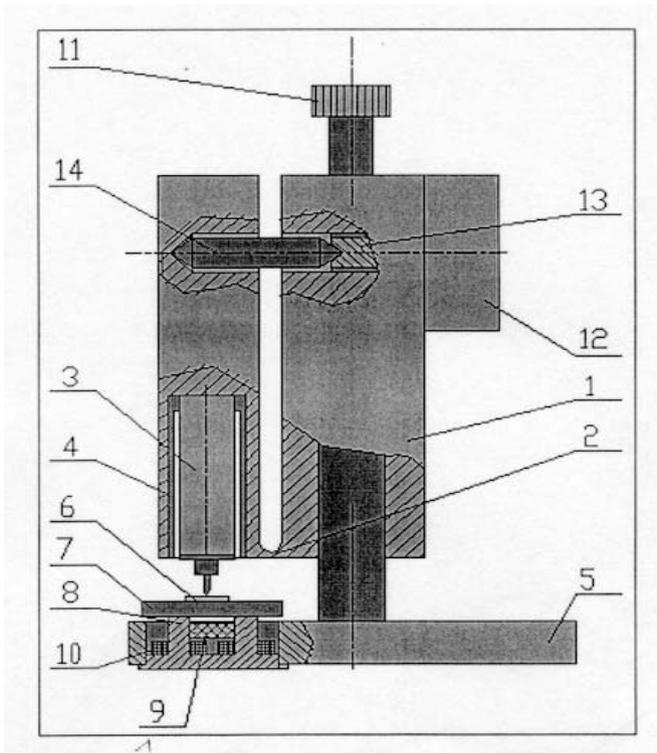


Рис. 10. Схема конструкции СТМ: 1- основание, 2- упругий элемент, 3- сканер, 4- втулка, 5- карусель, 6- образец, 7- столик образца, 8- опора, 9- пьезоэлемент, 10- катушка электромагнита, 11- винт грубого подвода по Z, 12- шаговый двигатель, 13- винт точного подвода по Z, 14- толкатель-компенсатор

Массивное основание имеет два плеча, разделенных упругой пере-мычкой. В одном плече установлен трубчатый одноэлементный пьезо-сканер. Пьезоэлемент закреплен в стакане, что позволяет не только обеспечить его быструю сменяемость, но и ввести в зазор между ними вязкоупругий демпфер, несколько ослабляющий резонансные свойства сканера. В другом плече основания закреплена ось вращения карусели, предна-

3. Аппаратура для СТМ

значенной для перемещения исследуемого образца. Исследуемый образец закрепляется на координатном столе, изготовленном из стали, который, в свою очередь, установлен на четырех стальных опорах. Взаимное положение этих опор может регулироваться системой пьезоэлементов, а фиксация стола осуществляется за счет сил магнитного притяжения, регулируемых системой электромагнитов. Для фиксации стола в состоянии покоя используется постоянный магнит. Подача определенной последовательности импульсов тока на электромагниты и импульсов напряжения на пьезоэлементы вызывает перемещение стола в выбранном направлении. При этом величина шага составляет 0,1 мкм и менее.

Установка исходного расстояния зонд-образец проводится с помощью винта, перемещающего карусель вдоль оси вращения. Полный диапазон этого перемещения составляет 8 мм, минимальный шаг — около 5 мкм. Более точная регулировка расстояния зонд-подложка осуществляется за счет изгиба упругого элемента. Шаговый двигатель, установленный на одном из плеч основания, вращает винт и через компенсатор отталкивает второе плечо. Полный диапазон второй ступени подвода по Z составляет 100 мкм. Материал компенсатора выбран таким образом, чтобы компенсировать изменение расстояния зонд-образец, происходящее за счет изменения температуры в помещении.

Оптический микроскоп выполняет также функцию установки зонда над интересующей областью поверхности образца. Для этого он юстируется таким образом, что точка, расположенная на перекрестии окуляра, после поворота карусели попадет под острие зонда. Точность попадания составляет около 1-2 мкм.

Система виброизоляции выполнена в виде пружинно-рычажной конструкции и введена в механическую часть СТМ. Она представляет собой рычаг, на одном из концов которого закреплен основной узел СТМ. Его вес уравновешен упругой силой пружины, закрепленной между базовой плитой и вторым концом рычага. Применение упругих резиновых элементов в точке опоры рычага и в точке крепления основного узла к рычагу демпфирует собственный резонанс системы виброизоляции. Такая конструкция является малогабаритной и, в то же время, обладает низкой резонансной частотой (около 1,5 Гц).

Современные микроскопы основаны на аналогичном принципе и имеют схожую конструкцию. Дополнительно к ним могут быть введены системы активной виброзащиты, модули емкостной компенсации дрейфов, видеокамеры и другие средства, обеспечивающие возможность получения лучших результатов в изображении поверхности и облегчающих работу на микроскопе.

4. Измерительные методики СТМ

4.1. Топографический режим

Изображение рельефа поверхности в СТМ формируется двумя методами. По методу постоянного туннельного тока (Рис. 11 А) – **топографический режим**, зонд перемещается вдоль поверхности в соответствии с изменением электронной плотности поверхности исследуемого образца, осуществляя растровое сканирование; при этом изменение напряжения на Z — электроде пьезоэлемента в цепи обратной связи (с большой точностью повторяющее рельеф поверхности образца) записывается в память компьютера в виде функции $Z = f(x, y)$, а затем воспроизводится средствами компьютерной графики.

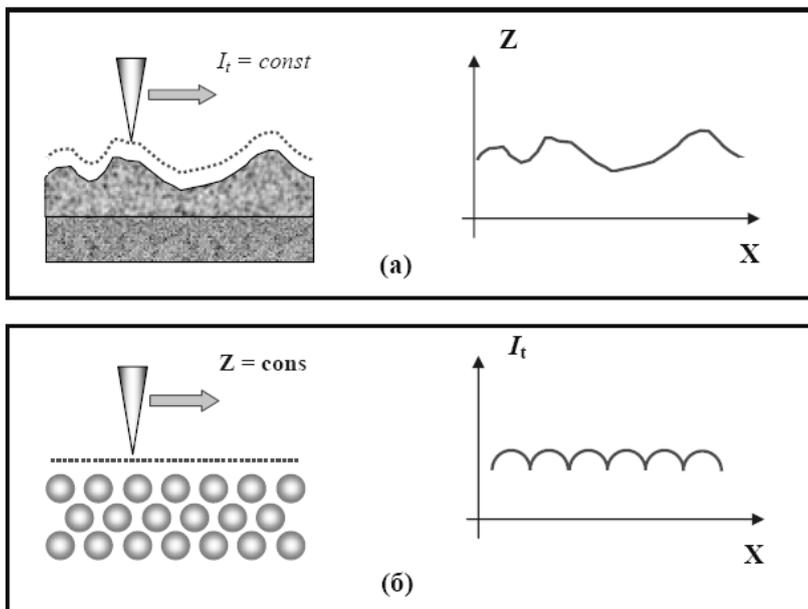


Рис. 11. Формирование СТМ изображений поверхности по методу постоянного туннельного тока (а) и постоянного среднего расстояния (б)

4.2. Токовый режим

При исследовании атомарно гладких поверхностей часто более эффективным оказывается получение СТМ изображения поверхности по методу постоянной высоты $Z = const$ (**токовый режим**). В этом случае зонд перемещается над поверхностью на расстоянии нескольких ангстрем, при этом изменения туннельного тока регистрируются в качестве СТМ изображения поверхности (Рис. 11 Б). Сканирование производится либо при отключенной ОС, либо со скоростями, превышающими скорость реакции ОС, так что ОС обрабатывает только плавные изменения рельефа поверхности. В данном способе реализуются очень высокие скорости сканирования и высокая частота получения СТМ изображений, что позволяет вести наблюдение за изменениями, происходящими на поверхности, практически в реальном времени.

Высокое пространственное разрешение СТМ определяется экспоненциальной зависимостью туннельного тока от расстояния до поверхности. Разрешение в направлении по нормали к поверхности достигает долей ангстрема. Латеральное же разрешение зависит от качества зонда и определяется, в основном, не макроскопическим радиусом кривизны кончика острия, а его атомарной структурой. При правильной подготовке зонда на его кончике с большой вероятностью находится либо одиночный выступающий атом, либо небольшой кластер атомов, который локализует его на размерах, много меньших, чем характерный радиус кривизны острия.

Действительно, туннельный ток протекает между поверхностными атомами образца и атомами зонда. Атом, выступающий над поверхностью зонда, находится ближе к поверхности на расстояние, равное величине периода кристаллической решетки. Поскольку зависимость туннельного тока от расстояния экспоненциальная, то ток в этом случае течет, в основном, между поверхностью образца и выступающим атомом на кончике зонда.

С помощью таких зондов удается получать пространственное разрешение вплоть до атомарного, что продемонстрировано многими исследовательскими группами на образцах из различных материалов.

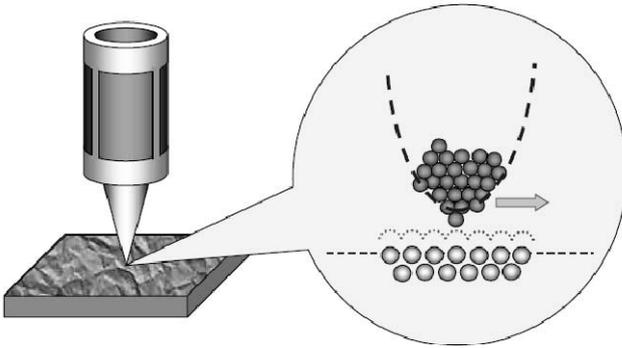


Рис. 12. Реализация атомарного разрешения в сканирующем туннельном микроскопе

При сканировании поверхности образца зондом туннельного микроскопа (т.е. перемещении зонда в плоскости поверхности образца) измеряется протекающий в электрической цепи «зонд-образец» туннельный ток. Экспоненциальная зависимость туннельного тока от расстояния между зондом и атомом поверхности позволяет использовать его в качестве величины, характеризующей это расстояние. На практике для этого используется цепь обратной связи, в которой изменение туннельного тока связывается с перемещением зонда микроскопа в направлении перпендикулярном поверхности образца: при уменьшении/увеличении туннельного тока обратная связь приближает/отводит зонд от поверхности до тех пор, пока не восстановится изначально заданное значение тока.

СТМ позволяет получать истинное атомарное разрешение даже в обычных атмосферных условиях. Характерные величины туннельных токов, регистрируемых в процессе измерений, являются достаточно малыми – вплоть до 0.03нА (а со специальными измерительными СТМ головками – до 0.01нА), что позволяет также исследовать плохо проводящие поверхности, в частности, биологические объекты.

Среди недостатков СТМ можно упомянуть сложность интерпретации результатов измерений некоторых поверхностей, поскольку СТМ изображение определяется не только рельефом поверхности, но также и плотностью состояний, величиной и знаком напряжения смещения, величиной тока.

4.3. Спектроскопия

С помощью СТМ можно снимать вольт-амперные характеристики (ВАХ) туннельного контакта в различных точках поверхности, что позволяет судить о локальной проводимости образца и изучать особенности локальной плотности состояний в энергетическом спектре электронов. Для характерных напряжений на туннельном контакте порядка $0.1 - 1\text{ В}$ и туннельных токов на уровне $0.1 - 1\text{ нА}$ сопротивление туннельного контакта по порядку величин составляет $10^8 \div 10^{10}\text{ Ом}$. Как правило, сопротивление исследуемых в СТМ образцов существенно меньше сопротивления туннельного контакта, и характер ВАХ определяется, в основном, свойствами небольшой области образца вблизи туннельного контакта.

Для регистрации вольт-амперных характеристик туннельного контакта в СТМ применяется следующая процедура. На СТМ изображении поверхности выбирается область образца, в которой предполагается произвести измерения. Зонд СТМ выводится сканером в соответствующую точку поверхности. Для получения ВАХ контакта обратная связь на короткое время разрывается, и к туннельному промежутку прикладывается линейно нарастающее напряжение. При этом синхронно с изменением напряжения регистрируется ток, протекающий через туннельный контакт. Во время снятия ВАХ на время разрыва обратной связи на электрод сканера подается потенциал, равный потенциалу непосредственно перед разрывом.

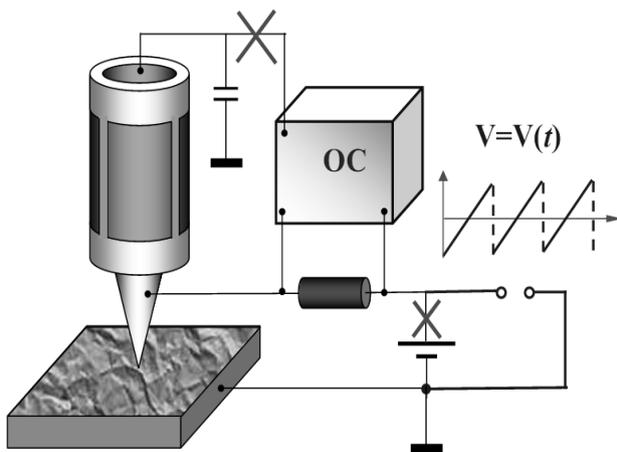


Рис. 13. Схема регистрации ВАХ туннельного промежутка СТМ

4. Измерительные методики СТМ

В каждой точке производится снятие нескольких ВАХ. Итоговая вольт-амперная характеристика получается путем усреднения набора ВАХ, снятых в одной точке. Усреднение позволяет существенно минимизировать влияние шумов туннельного промежутка.

5. Физические основы атомно-силовой микроскопии

5.1. Типы силовых взаимодействий

Как и во всякой физической системе, в случае контакта зонд – поверхность необходимо различать консервативные (упругие) и неконсервативные (диссипативные, неупругие) взаимодействия. Соответственно, для первых механическая энергия системы с течением времени остается постоянной, а для вторых происходит ее трансформация в другие формы (например, в тепло). К консервативным относятся все фундаментальные взаимодействия, существующие в природе, и, в частности, электромагнитные. Применительно к СЗМ, если иметь в виду «электростатические», «магнитостатические», «электродинамические» (Ван – дер – Ваальсовы) или межатомные силы, являющиеся электромагнитными в своей основе, при движении нанозонда в результате сканирования наряду с консервативным всегда имеет место и диссипативное взаимодействие (даже без учета диссипативных потерь в кантилере, обусловленных внутренним трением). При этом некоторая часть механической энергии кантилера с зондом передается большому числу атомов и электронов контактной зоны.

Это, в итоге, является причиной диссипации и необратимости. Аналогично, диссипативные потери энергии и диссипативные силы взаимодействия с конденсированными средами возникают и при движении отдельных заряженных и нейтральных атомных частиц. Консервативные силы элементарной природы обусловлены обменом виртуальными частицами – переносчиками взаимодействия, а диссипативные сопровождаются рождением реальных частиц и квазичастиц. Так, например, взаимодействие с металлической поверхностью электрического заряда, покоящегося вблизи нее в вакууме на расстояниях порядка нескольких нанометров, осуществляется через поле виртуальных поверхностных возбуждений (плазмонов), а диссипативное (при движении заряда) сопровождается генерацией реальных частиц и квазичастиц: плазмонов и электрон – дырочных пар на поверхности металла, и фотонов в окружающем пространстве. Последующее релаксационное затухание этих возбуждений приводит к нагреву поверхности и окружающей среды.

Далее, в зондовой микроскопии различают «контактные» и «бесконтактные», «поверхностные» и «адгезионные» силы. К бесконтактным относятся силы, не связанные с короткодействующими межатомными (притягивающими и отталкивающими), которые обычно называются хи-

мическими. При бесконтактных взаимодействиях даже наиболее близко расположенные друг к другу атомы зонда и образца находятся на расстояниях, превышающих характерные длины химических связей в конденсированных телах (0.2-0.3 нм), поэтому и между отдельными атомами зонда и образца, и между электрически нейтральными немагнитными зондом и образцом реализуется режим дальнедействующего притяжения с преобладанием флуктуационных (Ван-дер-Ваальсовых) сил. При наличии на зонде и образце локализованных пятен заряда, магнитных моментов или разности потенциалов между ними дальнедействующие взаимодействия могут также быть вызваны электростатическими и магнитными силами (как притягивающими, так и отталкивающими). Наоборот, в жестких контактах часть атомов зонда «углубляется» в поверхность, и тогда их взаимодействие с атомами образца становится существенно контактным и отталкивательным. Тем не менее для периферийных атомов зонда и образца даже при жестком контакте взаимодействие всегда является бесконтактным и притягивающим.

Под термином «поверхностные» подразумеваются все возможные типы сил, действующих в зоне контакта (притягивающие и отталкивающие), включая и капиллярные силы, появляющиеся при наличии на поверхностях жидких прослоек. Адгезионными считаются силы, возникающие при отрыве зонда от поверхности, и удерживающие его в контакте. Таким образом, адгезионные силы тоже относятся к поверхностным. Их специфической чертой является наличие гистерезисных явлений: отрыв зонда от образца часто сопровождается образованием контактной перемычки, ее вытягиванием, разупорядочением и последующим разрывом. Эти эффекты иллюстрирует рис.1, на котором показан вид системы зонд – поверхность, полученный при компьютерном моделировании стадии разрыва металлического контакта. Можно отметить аналогию с процессом разрыва жидкой капиллярной перемычки, соединяющей зонд с влажной поверхностью.

Рассмотрим более детально каждую силу.

5.2. Упругие взаимодействия. Задача Герца

При контакте зонда и образца наиболее значительными являются упругие силы. При этом возникают деформации как образца, так и зонда, которые могут влиять на получаемую при сканировании картину. Для правильной интерпретации результатов и выбора режима исследования необходимо иметь представление об упругих взаимодействиях в контактном и «полуконтактном» режимах.

5. Физические основы атомно-силовой микроскопии

Такое рассмотрение необходимо для того, чтобы:

- избежать разрушения зонда или образца при сканировании. Ведь даже при слабой прижимающей силе давление в области контакта может превысить предел прочности, т.к. контактная площадка очень мала;
- на основе полученного профиля правильно восстановить форму поверхности образца в случае, когда детали на ней по размеру сравнимы с радиусом закругления острия зонда;
- в случае «полуконтактного» режима анализировать силы в момент касания зондом поверхности, которые непосредственно влияют на колебания кантилевера и являются одной из причин затухания.

Для начала рассмотрим только силу упругости. Нахождение деформаций при локальном соприкосновении тел при воздействии нагрузки F составляет задачу Герца.

Сделаем несколько упрощающих предположений.

Допустим, что материалы, как образца, так и кантилевера, изотропны, а значит, все их упругие свойства описываются всего двумя парами параметров – модулями Юнга E , E' и коэффициентами Пуассона μ , μ' . (В анизотропном случае число таких независимых упругих характеристик может достигать 21).

Считаем, что вблизи точки соприкосновения недеформированному участку поверхности каждого из тел можно приписать два радиуса кривизны r_1 , r_2 (для зонда) и r'_1 , r'_2 (для исследуемого участка образца) во взаимно перпендикулярных плоскостях, ортогональных самой поверхности в данной точке (Рис. 14).

Деформации малы по сравнению с радиусами кривизны поверхностей.

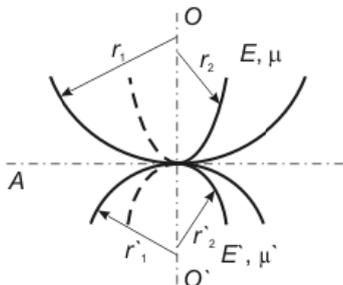


Рис. 14. Задача Герца ставится в предположении, что в точке касания до деформации поверхности описываются радиусами кривизны в двух взаимно перпендикулярных плоскостях, ортогональных касательной плоскости А

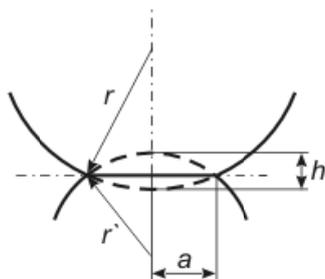


Рис. 15. Связь между радиусом контактной площадки a и глубиной проникновения h в деформированном состоянии

5. Физические основы атомно-силовой микроскопии

Решение такой задачи в общем виде известно, однако ответ записывается в неявной форме. Чтобы получить общее представление о деформациях при упругом контакте и найти характерные числовые значения, ограничимся анализом взаимодействия сферических поверхностей — острия зонда и небольшого участка образца. Это означает, что $r_1 = r_2 = r$, $r'_1 = r'_2 = r'$.

При воздействии нагрузки соприкасающиеся тела деформируются так, что вместо точки касания образуется некоторая контактная площадка. Из осевой симметрии задачи несложно понять, что эта площадка будет иметь форму круга. Его радиус обозначим a .

Введем удобные в расчетах величины: $1/R = 1/r + 1/r'$, а также эффективный модуль Юнга для заданной пары материалов:

$$\frac{1}{K} = \frac{3}{4} \left(\frac{1 - \mu^2}{E'} + \frac{1 - \mu'^2}{E} \right). \quad (5.1)$$

При малых деформациях (упрощающее предположение 3) выполняется следующее геометрическое соотношение между глубиной проникновения h и радиусом контактного круга a :

$$h = \frac{a^2}{R}, \quad (5.2)$$

которое можно понять из Рис. 15.

Решение задачи Герца дает соотношение между придавливающей силой и глубиной проникновения:

$$F = \frac{Ka^3}{R} = Kh^{\frac{3}{2}} R^{\frac{1}{2}}. \quad (5.3)$$

Соответственно, давление связано с силой следующим образом:

$$P = \frac{F}{\pi a^2} = \frac{1}{\pi} \sqrt[3]{\frac{FK^2}{R^2}}. \quad (5.4)$$

Приведенное решение для двух соприкасающихся сферических форм содержит важный частный случай: контакт плоского образца и зонда с радиусом кривизны R ($r = R$, $r' = \infty$).

Изобразим решение задачи Герца графически, отложив по горизонтали величину проникновения, а по вертикали прижимающую

5. Физические основы атомно-силовой микроскопии

силу. График, разумеется, определен при положительных h . На Рис. 16 решению задачи Герца соответствует восходящая из начала координат ветвь.

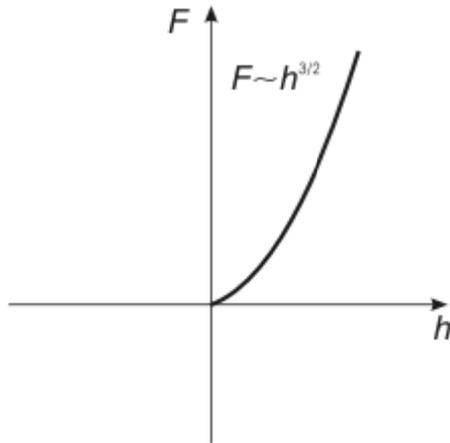


Рис. 16. Зависимость силы F от глубины проникновения h
(график решения задачи Герца)

Как уже отмечалось, в неявном виде можно получить решение для любых поверхностей (оговоренных в упрощающем предположении 2), однако для получения ответа необходимы численные расчеты. Тем не менее, результат по порядку величины будет такой же, что и в нашем крайне упрощенном случае. Поэтому приближенную оценку характерной величины давления в контакте можно провести на основе формулы (5.4).

Данные сведены в таблицы 1 и 2, в строках которой вписаны численные значения площади соприкосновения и давления в месте контакта при разных модулях Юнга (упругости) исследуемого материала. Данные приведены для кремниевого кантилевера ($E = 150 \text{ ГПа}$) с радиусом кривизны 10 нм при двух значениях прижимающей силы $F = 5 \cdot 10^{-9} \text{ Н}$ и $F = 5 \cdot 10^{-8} \text{ Н}$.

5. Физические основы атомно-силовой микроскопии

Табл.1 Сравнительный анализ контактных деформаций, возникающих при АСМ исследовании материалов с различными упругими свойствами.

Модуль упругости образца, Па	Радиус области контакта a , нм		Сближение за счет деформации h , нм	Давление в контакте P , ГПа		
10^8	7.2	16	5.2	24	0.03	0.07
10^9	3.4	7.2	1.1	5.2	0.14	0.3
10^{10}	1.6	3.4	0.25	1.1	0.63	1.4
10^{11}	0.9	1.8	0.07	0.3	2.2	4.7
10^{12}	0.7	1.4	0.04	0.2	3.7	7.9
при величине сближающей силы F , нН						
	5	50	5	50	5	50

Табл. 2. Сравнительный анализ контактных деформаций, возникающих при АСМ-исследовании различных образцов с различными модулями упругости кремниевым кантилевером ($E = 150$ ГПа) с $R = 10$ нм

Материал, его модуль упругости	Радиус области контакта a , нм		Сближение за счет деформации h , нм		Давление в контакте P , ГПа	
Стекло кварцевое, $E = 0.65$ ГПа	3.74	8.04	1.40	6.46	0.11	0.25
Капрон, $E = 1$ ГПа	3.24	6.98	1.05	4.87	0.15	0.33
Медь, $E = 120$ ГПа	0.79	1.70	0.062	0.289	2.55	5.51
Вольфрам, $E = 400$ ГПа	0.68	1.46	0.046	0.213	3.44	7.47
Алмаз, $E = 1000$ ГПа	0.64	1.38	0.041	0.19	3.88	8.36
при величине сближающей силы F , нН						
	5	50	5	50	5	50

5. Физические основы атомно-силовой микроскопии

Нетрудно заметить, что для более жестких образцов выше значение контактного давления.

Другое ограничение (условие 1) состоит в рассмотрении соприкасающихся тел в рамках модели сплошной среды с изотропными характеристиками. Понятно, что на микроуровне молекулярная структура уже играет существенную роль, поэтому подобное приближение довольно условно. В связи с этим решение задачи Герца с более точными геометрическими характеристиками соприкасающихся поверхностей (в отличие от рассмотренного случая) лишено смысла, так как условие 1 само по себе является весьма грубым приближением.

5.3. Капиллярные силы

Основные положения теории поверхностного натяжения

В большинстве случаев на поверхности исследуемого образца присутствует жидкая пленка микроскопических масштабов. Это приводит к существенным эффектам при взаимодействии кантилевера с такой поверхностью, т.к. на столь малом масштабе большое значение приобретают силы поверхностного натяжения.

Как известно, любая поверхность раздела сред обладает свободной энергией, которая пропорциональна ее площади S :

$$\mathcal{F} = \sigma S, \quad (5.5)$$

где σ — коэффициент поверхностного натяжения [дин/см]. Разумеется, подобные выражения (5.5) должны быть записаны для всех поверхностей, присутствующих в системе. В равновесном положении свободная энергия минимальна, поэтому поверхности раздела сред приобретают такую форму, чтобы уменьшить суммарное значение \mathcal{F} .

Рассмотрим два приложения этого принципа, которые, к тому же, дадут нам не только интуитивное понимание явлений, но и снабдят необходимыми формулами.



Рис. 17. Краевой угол в случае, когда одна из поверхностей твердая

5. Физические основы атомно-силовой микроскопии

Для линии раздела для трех данных сред существует так называемый краевой угол θ (Рис. 17). Если одна из поверхностей твердая, то действует соотношение Неймана:

$$\sigma_2 - \sigma_3 = \sigma_3 \cos \theta. \quad (5.6)$$

Нижние индексы показывают, какие среды разделяет поверхность с данным коэффициентом поверхностного натяжения. Формула (5.6) возникла как раз из требования минимальности свободной энергии. Можно проверить, что любое отклонение θ от соотношения (5.6) приведет к изменению площади соприкосновения сред таким образом, что \mathcal{F} увеличится.

Второе следствие состоит в появлении давления искривленной поверхности. Рассмотрим локально плоский участок жидкой поверхности. Понятно, что любая деформация приведет к увеличению его площади, а значит, и \mathcal{F} . Чтобы прийти к минимуму свободной энергии, искривления будут стремиться выровняться, а это как раз и говорит о возникновении давления искривленной поверхности. Соответствующая формула Лапласа для разности давлений внутри и снаружи жидкости довольно проста:

$$\Delta p = \sigma \left(\frac{1}{\rho_1} + \frac{1}{\rho_2} \right), \quad (5.7)$$

где ρ_1 и ρ_2 — радиусы кривизны поверхности во взаимно перпендикулярных плоскостях (Рис. 17). Причем, если соответствующий центр кривизны лежит вне жидкости, то ρ принимается отрицательным.

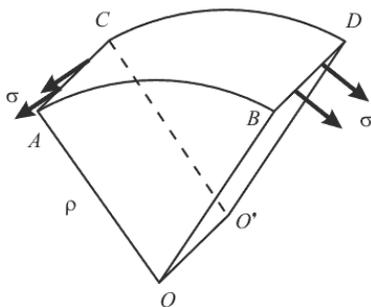


Рис. 18. Элемент поверхности жидкости

5.4. Капиллярная сила, действующая на зонд

Рассмотрим, к чему приводит существование поверхностного натяжения для АСМ. В тот момент, когда кантилевер касается жидкой пленки на плоской поверхности, происходит изменение ее формы — образуется «шейка». Вода смачивает поверхность кантилевера (Рис. 19), т.к. энергетически более выгоден контакт жидкости с материалом кантилевера (если он гидрофильный), чем с воздухом. Заметим, что всегда в таких случаях краевой угол меньше 90° .



Рис. 19. Образование «шейки»

Интуитивно ясно, что искривленная поверхность шейки будет стремиться выпрямиться, что возможно только за счет опускания кантилевера. Это означает возникновение притяжения кантилевера к образцу.

Расчет этой силы довольно прост. Пусть радиус кривизны зонда намного превосходит все остальные характерные размеры задачи. На рис. 20 введены следующие обозначения: D — расстояние зонд–образец, d — «глубина погружения», h — толщина пленки, ρ_1 — меньший радиус кривизны жидкой поверхности, ρ_2 — радиус площадки соприкосновения кантилевера с жидкостью.

5. Физические основы атомно-силовой микроскопии

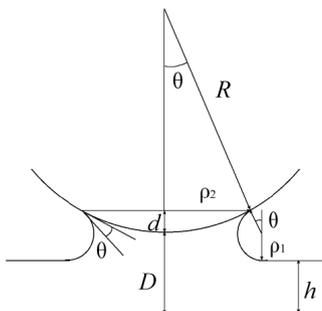


Рис. 20. К расчету капиллярной силы

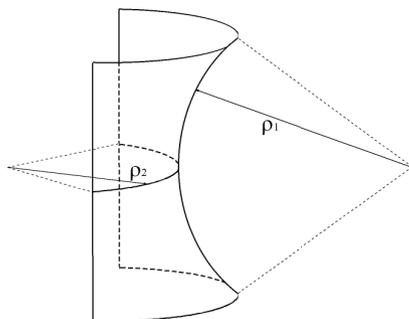


Рис. 21. Пояснение к формуле Лапласа

Согласно формуле Лапласа давление в жидкости будет меньше атмосферного на величину

$$\Delta p = \sigma \left(\frac{1}{\rho_1} - \frac{1}{\rho_2} \right) \approx \frac{\sigma}{\rho_1}, \quad \rho_1 \ll \rho_2. \quad (5.8)$$

Это давление приложено к поверхности соприкосновения зонда с жидкостью площадью $\pi \rho_2^2 \approx 2\pi R d$. Сила притяжения кантилевера к образцу, обусловленная капиллярным эффектом, составляет

$$F = P \cdot 2\pi R d = 2\pi R d \frac{\sigma}{\rho_1}. \quad (5.9)$$

Несложно заметить, что $\rho_1 \cos \theta + \rho_1 = D + d - h$ (для простоты считаем краевые углы θ для образца и зонда равными). Таким образом,

$$F_{\text{кан}} = \frac{2\pi R \sigma (1 + \cos \theta)}{1 + \frac{D - h}{d}}, \quad (5.10)$$

Если можно пренебречь толщиной жидкой пленки ($h = 0$), то справедливо равенство $2\rho_1 \cos \theta \approx D + d$, и формула (5.10) упрощается до формулы следующего вида:

$$F_{\text{кан}} = \frac{4\pi R \sigma \cos \theta}{1 + \frac{D}{d}}. \quad (5.11)$$

5. Физические основы атомно-силовой микроскопии

Не станем заострять внимание на вычислении d . Для оценок воспользуемся максимальным значением капиллярной притягивающей силы, которое достигается при $D = 0$. При этом из формулы исчезает неизвестный параметр d :

$$F_{\text{кап}} = F_{\text{макс}} = 4 \pi R \sigma \cos \theta. \quad (5.12)$$

Учитывая, что радиус зонда R равен 10 нм, поверхностное натяжение воды при 20°C равно 0.073 Н/м , а краевой угол мал, т.е. $\cos \theta$ близок к 1, получаем для оценки $F_{\text{кап}} \sim 10^{-8} - 10^{-9} \text{ Н}$. Таким образом, по порядку величины капиллярная сила совпадает с взаимодействием Ван-дер-Ваальса и электростатическими силами.

При подводе и отводе кантилевера от поверхности образца возникает гистерезис. При движении вверх перетяжка остается дольше. Поверхность кантилевера уже смочена, и жидкая шейка тянется за зондом. Когда связи прерываются, капиллярная сила притяжения перестает действовать и кантилевер резко выпрямляется.

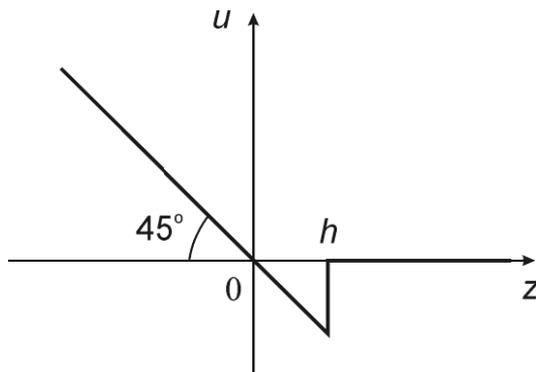


Рис. 22. График зависимости деформации кантилевера от расстояния зонд-образец при наличии капиллярной силы

На Рис. 22 по вертикальной оси отложена деформация кантилевера u , а по горизонтальной — расстояние z , на которое он подводится к образцу. На больших расстояниях деформация отсутствует, график горизонтален. В левой части зависимость линейна и имеет наклон 45° . Это означает контакт с поверхностью, т.к. острие уперлось в образец, возникающая деформация попросту равна величине прижатия зонда к поверхности.

При отведении кантилевера острие залипает: капиллярная сила удерживает его, и линейная зависимость продолжается уже ниже горизонтальной оси до тех пор, пока перетяжка не исчезнет. После чего кантилевер скачком выпрямляется до недеформированного состояния.

5.5. Межмолекулярная сила Ван-дер-Ваальса

Сила Ван-дер-Ваальса, сила межмолекулярного притяжения, имеет три составляющие. Они обладают несколько отличной физической природой, но их потенциал зависит от расстояния между молекулами одинаково — как $1/r^6$. Это счастливое обстоятельство позволяет непосредственно сравнивать константы взаимодействия, соответствующие трем составляющим силы Ван-дер-Ваальса, причем по причине их одинаковой зависимости от расстояния, пропорция между компонентами будет сохраняться при различных r . Сами же константы при множителе $1/r^6$ будут отличаться для разных веществ.

$$W = W_{\text{ориент}} + W_{\text{инд}} + W_{\text{дисп}} \sim 1/r^6. \quad (6.1)$$

В основе всех трех составляющих силы Ван-дер-Ваальса лежит взаимодействие диполей, поэтому напомним две основные формулы.

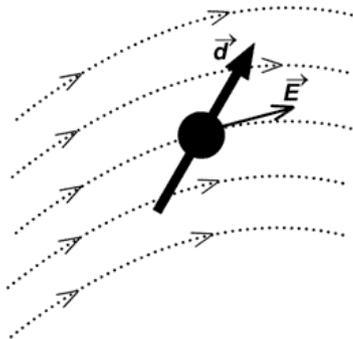


Рис. 23. Энергия диполя \mathbf{d} , помещенного в поле \mathbf{E} : $W_D = -\mathbf{dE}$

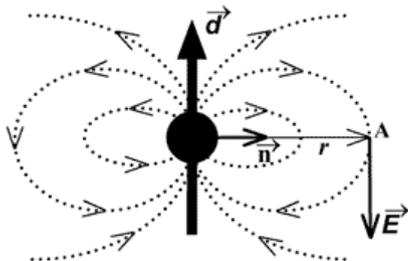


Рис. 24. Электрическое поле, создаваемое диполем: $\mathbf{E} = (3(\mathbf{nd})\mathbf{n} - \mathbf{d})/r^3$, где \mathbf{n} — единичный вектор в направлении на диполь из точки, где ищем поле

5.6. Ориентационное взаимодействие

Ориентационное взаимодействие (или сила Кизома) возникает между полярными молекулами, которые сами по себе имеют электрический дипольный момент. Энергия взаимодействия двух диполей \mathbf{d}_1 и \mathbf{d}_2 на расстоянии r друг от друга

$$W_D = \frac{\mathbf{d}_1 \mathbf{d}_2 - 3(\mathbf{d}_1 \mathbf{n})(\mathbf{d}_2 \mathbf{n})}{r^3} \sim \frac{1}{r^3} \quad (6.2)$$

существенно зависит от взаимной ориентации молекул. Здесь \mathbf{n} — единичный вектор вдоль линии, соединяющей молекулы.

Чтобы обеспечить минимум потенциала, диполи стремятся расположиться в одном направлении вдоль общей оси. Однако тепловое движение разрушает этот порядок. Для нахождения «результатирующего» ориентационного потенциала $W_{\text{ориент}}$ необходимо провести статистическое усреднение взаимодействия по различной возможной ориентации пары молекул. Заметим, что в силу распределения Гиббса $\exp(-W/kT)$, которое показывает вероятность нахождения системы в состоянии с энергией W при температуре T , энергетически выгодные положения оказываются предпочтительнее. Поэтому, несмотря на изотропию возможной взаимной ориентации, результат усреднения будет ненулевым.

Усреднение по распределению Гиббса осуществляется по формуле

$$W_{\text{ориент}} = \frac{\int W_D \exp\left(-\frac{W_D}{kT}\right) d\nu}{\int \exp\left(-\frac{W_D}{kT}\right) d\nu}, \quad (6.3)$$

где в знаменателе для нормировки стоит статистическая сумма, а ν — параметр интегрирования, который обеспечивает перебор всех возможных состояний системы (взаимных ориентаций пары диполей).

При $W_D \ll kT$ экспонента раскладывается в ряд:

$$\exp\left(-\frac{W_D}{kT}\right) \approx 1 - \frac{W_D}{kT}, \quad (6.4)$$

и энергия ориентационного взаимодействия приближенно равна:

$$W_{\text{ориент}} \sim \frac{\int W_D d v + \int \frac{W_D^2}{kT} d v}{\int d v + \int W_D d v}. \quad (6.5)$$

Проведя интегрирование, можно показать, что $\int W_D d v = 0$, и, таким образом, $W_{\text{ориент}} \sim W_D^2$. Согласно (16) можно записать, введя константу A_1 :

$$W_{\text{ориент}} = \frac{\text{const } 1}{kT} \frac{1}{r^6} = -\frac{A_1}{r^6}. \quad (6.6)$$

5.7. Индукционное взаимодействие

Индукционное взаимодействие (или сила Дебая) возникает между полярной и неполярной молекулами. Электрическое поле E , создаваемое диполем d_1 , наводит поляризацию на другую молекулу. Индуцированный момент, вычисленный в первом порядке квантовой теории возмущений, равен $d_{\text{инд}} = \chi E$, где χ обозначена поляризуемость молекулы. Тогда потенциал индукционного взаимодействия вычисляется следующим образом:

$$W_{\text{инд}} = \mathbf{d}_{\text{инд}} \mathbf{E} = \chi \mathbf{E}^2 = \chi \frac{-3(\mathbf{n} \mathbf{d}_1)^2 + d_1^2}{r^6} = -\frac{\chi d_1^2}{2r^6} \sim \frac{1}{r^6}. \quad (6.7)$$

Таким образом, взаимодействие опять-таки имеет «универсальную» зависимость r^{-6} , но уже по совершенно другой причине и с другой константой.

Следует оговориться, что в жидких и твердых телах поляризуемая молекула испытывает симметричное влияние большого количества соседних молекул, при этом результат их действия сильно компенсирует индукционное взаимодействие. Это приводит к тому, что реальное индукционное взаимодействие:

$$W_{\text{инд}} \sim \frac{1}{r^n}, \quad n = 8 \div 13. \quad (6.8)$$

5.8. Дисперсионное взаимодействие

Дисперсионное взаимодействие (или сила Лондона) является наиболее распространенным, т.к. в нем участвуют и неполярные молекулы. Этот третий член (6.1) присутствует всегда и в этом смысле является самым главным.

В системе из неполярных молекул волновая функция ψ электронов такова, что средние значения дипольных моментов в любом состоянии n равны нулю $\langle \psi_n | \mathbf{d}_{1,2} | \psi_n \rangle = 0$. Однако недиагональные матричные элементы $\langle \psi_n | \mathbf{d}_{1,2} | \psi_m \rangle$ нулю уже не равны. И оказывается, что вторая квантовомеханическая поправка к энергии взаимодействия будет уже ненулевой. Она, как известно, вычисляется по формуле:

$$W_n^{(2)} = \sum_{n,m} \frac{|\langle \psi_n | W | \psi_m \rangle|^2}{\varepsilon_n - \varepsilon_m}, \quad (6.9)$$

где в качестве возмущения W выступает (6.1), а ε_n , ε_m — энергии системы из двух молекул в каких-то состояниях n и m .

В некотором смысле, «мгновенные» значения дипольных моментов (при нулевой средней величине) отличны от нуля и взаимодействуют между собой. Причем во втором порядке малости усредненное значение такого «мгновенного» потенциала уже не исчезает, это и есть потенциал дисперсионного взаимодействия.

Поправка (6.9), как видно, пропорциональна второй степени возмущения W_D . Отсюда видно, что

$$W_{\text{дисп}} \sim W_D^2, \quad W_{\text{дисп}} = -\frac{A_3}{r^6}. \quad (6.10)$$

Постоянную $A_3 = \frac{3I_1 I_2}{2(I_1 + I_2)} \chi_1 \chi_2$ называют константой Гамакера (здесь I_1 , I_2 — потенциалы ионизации, χ_1 , χ_2 — поляризуемости молекул).

Также можно дать классическую интерпретацию. Возникший из-за флуктуаций дипольный момент одной молекулы создает поле, которое в свою очередь поляризует вторую. Ненулевое теперь уже поле второй молекулы поляризует первую. Потенциал в этой своеобразной системы с «положительной обратной связью» рассчитывается аналогично индукционному взаимодействию.

5. Физические основы атомно-силовой микроскопии

Относительная роль разных видов сил Ван-дер-Ваальса приведена в табл. 3.

Табл. 3. Значения поляризуемости, дипольного момента, потенциала ионизации и энергии различных видов слабых взаимодействий между некоторыми атомами и молекулами

Вещество	$\chi, \text{см}^3 \times 10^{24}$	$d, \text{Д}$	$I, \text{эВ}$	$A_1, \times 10^{79} \text{ Дж} \cdot \text{м}^6$	$A_2, \times 10^{79} \text{ Дж} \cdot \text{м}^6$	$A_3, \times 10^{79} \text{ Дж} \cdot \text{м}^6$
H	0.667	0	13.6	0	0	6.3
O ₂	1.57	0	13.6	0	0	41.3
N ₂	1.74	0	15.8	0	0	59.3
Ar	1.6	0	15.8	0	0	48
He	0.2	0	24.7	0	0	1.2
CO	1.99	0.12	14.3	0.0034	0.057	67.5
HCl	2.63	1.03	13.7	18.6	5.4	105
H ₂ O	1.48	1.84	18.0	197	10	48.8
NH ₃	2.24	1.5	11.7	87	10	72.6

Понятно, что сила определяется как

$$F = -\text{grad} W_D. \quad (6.11)$$

Проводя оценки для типичных условий АСМ-эксперимента в режиме контакта, получаем для величины ван-дер-ваальсовского притяжения: $F_{\text{ВДВ}} \sim 10^{-8} \div 10^{-9} \text{ Н}$.

5.9. Ван-дер-ваальсовское притяжение зонда к образцу

Как показано в разделе, посвященном силам Ван-дер-Ваальса (ВДВ), потенциал парного взаимодействия молекул носит характер r^{-6} . Соответствующая сила равна производной по расстоянию r :

$$f = \frac{6A_3}{r^7}, \quad (6.12)$$

где A_3 — константа Гамакера.

Исходя из этого микроскопического описания, можно определить силу притяжения, возникающую между зондом и образцом в целом.

5. Физические основы атомно-силовой микроскопии

Оно равно сумме всех парных взаимодействий молекул кантилевера и исследуемой поверхности:

$$F = \sum_{\substack{\text{по молекулам} \\ \text{зонда}}} \left(\sum_{\substack{\text{по молекулам} \\ \text{образца}}} f \right). \quad (6.13)$$

Понятно, что при этом результат будет существенно зависеть от пространственной геометрии задачи.

Пренебрегая дискретным распределением взаимодействующих центров (молекул), несложно от парного суммирования (6.13) перейти к двойному интегралу:

$$F = \int n_1 dV_1 \left(\int n_2 dV_2 \cdot f \right), \quad (6.14)$$

где n_1 и n_2 – концентрации молекул зонда и образца (плотности).

Рассчитаем внутренний интеграл (обозначив его F_1). Его физический смысл — сила взаимодействия одной молекулы с плоскостью. Сила притяжения (6.14) очень быстро спадает с увеличением расстояния (r^{-7}), поэтому отдаленные части системы не вносят в интеграл существенного вклада. Благодаря этому, интегрирование можно распространить на все полупространство, как если бы оно было однородным образцом.

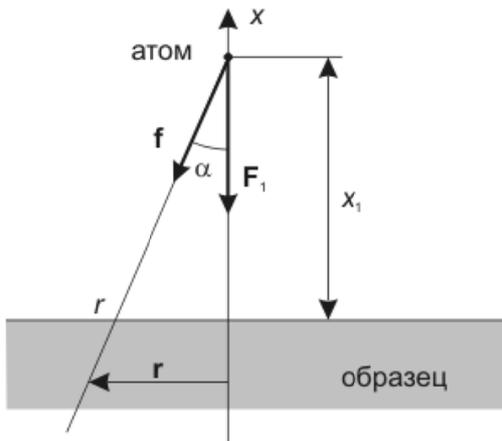


Рис. 25. Система атом – плоский образец

5. Физические основы атомно-силовой микроскопии

Для вычислений введем цилиндрическую систему координат, как показано на Рис. 25. Начало отсчета совместим с нашей молекулой. Из соображений симметрии понятно, что результирующая сила будет направлена вертикально вниз. При этом горизонтальные составляющие силы притяжения к двум молекулам, расположенным симметрично относительно оси x , компенсируются. Поэтому проще изначально учитывать лишь вертикальную компоненту силы

$$f_1 = \cos \alpha \frac{6A_3}{r^7}. \quad (6.15)$$

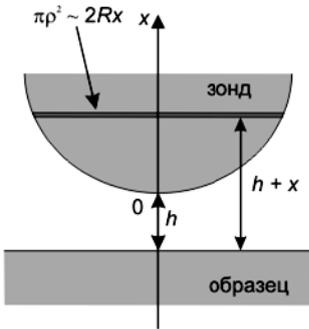
Эта сила будет одинакова для всех точек кольца с радиусом ρ , поэтому интегрирование по углу вокруг оси x сводится просто к умножению на 2π . Дальнейшие вычисления довольно просты, и мы получаем:

$$F_1 = n_2 \int_0^\infty 2\pi \rho d\rho \int_{x_0}^\infty dx \frac{z}{\sqrt{\rho^2 + x^2}} \frac{6A_3}{(\sqrt{\rho^2 + x^2})^7} = \frac{\pi A_3 n_2}{2x_0^4}. \quad (6.16)$$

Чтобы теперь взять внешний интеграл в (6.16), нужно проинтегрировать по объему зонда: $F = \int F_1 n_1 dV_1$.

Поэтому дальнейшие вычисления необходимо проводить для конкретной модели острия канитлевера.

Параболический зонд или сферический зонд

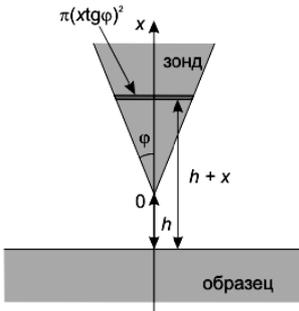


Модель применима для зондов со сферически закругленным острием при малых расстояниях до поверхности образца $R \gg h$. Такой же результат получается в общем случае для параболического зонда.

$$F = \frac{\pi^2 n_1 n_2 A_3 R}{6h^2} \quad (6.17)$$

5. Физические основы атомно-силовой микроскопии

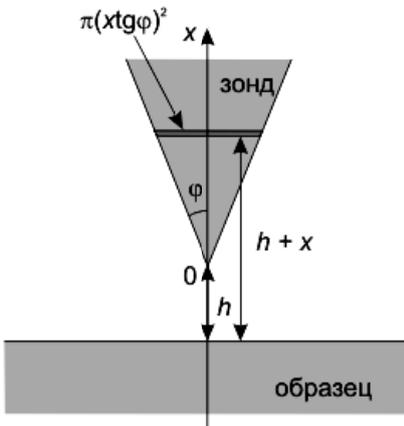
Конический зонд



Модель применима в том случае, когда масштабом закругления острия зонда по сравнению с расстоянием до образца можно пренебречь ($R \ll h$).

$$F = \frac{\pi^2 n_1 n_2 A_3 \operatorname{tg}^2 \varphi}{6 h} \quad (6.18)$$

Пирамидальный зонд



Модель применима в том случае, когда масштабом закругления острия зонда по сравнению с расстоянием до образца можно пренебречь ($R \ll h$).

$$F = \frac{2 \pi n_1 n_2 A_3 \operatorname{tg}^2 \varphi}{3 h} \quad (6.19)$$

5.10. Адгезионные силы

Природа адгезии

В введении этой главы обсуждаются два случая взаимодействия кантилевера и образца в области действия молекулярных сил: ван-дер-ваальсовское притяжение при отсутствии контакта и упругое взаимодействие при соприкосновении. В промежуточной области, когда между одними парами молекул зонда и образца действуют силы притяжения (потенциал $-1/r^6$), а между другими – отталкивания $1/r^{12}$, точное нахождение силы взаимодействия всего зонда с образцом невозможно.

Более того, в переходной области возникает качественно новое явление – адгезия. Своим происхождением оно обязано наличию короткодействующих молекулярных сил. Характер адгезии влияет на «склепку» участков графика. Функцию склейки называют адгезионным взаимодействием.

Следует различать две разновидности адгезии: зонд-жидкая пленка на поверхности и зонд-твердый образец. Если первый случай сводится к капиллярному взаимодействию, то причина адгезионных сил между зондом и твердым образцом – молекулярное электростатическое взаимодействие.

Адгезия – неконсервативный процесс. Силы при подводе кантилевера к образцу отличаются от сил при отрыве зонда от поверхности. На подобную операцию будет потрачена работа, называемая работой адгезии. Распишем эту работу по компонентам:

$$W_a = W_a^d + W_a^p + W_a^i + W_a^h + W_a^\pi + W_a^{da} + W_a^e. \quad (6.20)$$

Индексы означают: d – дисперсионное взаимодействие Лондона, p – диполь-дипольное (ориентационное) взаимодействие, i – индукционное взаимодействие, h – водородная связь, π – π -связь, da – донорно-акцепторная связь, e – электростатическое взаимодействие. Причем первые три слагаемых – работа сил Ван-дер-Ваальса.

В отличие от бесконтактного взаимодействия, при соприкосновении зонда с образцом за счет контактной разности потенциала между ними возможен переток заряда. При резком разведении зонда и образца наличие двойного поверхностного слоя разноименных зарядов в области контакта приводит к «прилипанию» – адгезии. Теоретически при очень быстром разведении может возникнуть разряд, а в вакууме – даже эмиссия.

5. Физические основы атомно-силовой микроскопии

Стоит отметить, что дрейф электронов при контактной разности потенциалов является необратимым процессом. Именно поэтому силы при сведении и разведении кантилевера и образца различаются, и процесс, тем самым, оказывается неконсервативным.

Итак, основная причина адгезии – электростатические силы, зависящие от КРП. Поэтому для металлов и кристаллов она определяется состояниями внешних электронов атомов поверхностного слоя и дефектами кристаллической решетки; для полупроводников – поверхностными состояниями и наличием примесных атомов; а для диэлектриков – дипольным моментом групп молекул на границе фаз.

Адгезия твердых тел

Выше обсуждаются два случая взаимодействия кантилевера и образца в области действия молекулярных сил: ван-дер-ваальсовское притяжение при отсутствии контакта и упругое взаимодействие при соприкосновении. В промежуточной области, когда между одними парами молекул зонда и образца действуют силы притяжения (потенциал $-1/r^6$), а между другими — отталкивания $1/r^{12}$, точное нахождение силы взаимодействия всего зонда с образцом невозможно.

Более того, в переходной области возникает качественно новое явление — адгезия. Своим происхождением оно обязано наличию короткодействующих молекулярных сил. Характер адгезии влияет на «склею» участков графика. Функцию склейки называют адгезионным взаимодействием.

Следует различать две разновидности адгезии: зонд — жидкая пленка на поверхности и зонд — твердый образец. Если первый случай сводится к капиллярному взаимодействию, то причина адгезионных сил между зондом и твердым образцом — молекулярное электростатическое взаимодействие.

Адгезия – неконсервативный процесс. Силы при подводе кантилевера к образцу отличаются от сил при отрыве зонда от поверхности. На подобную операцию будет потрачена работа, называемая *работой адгезии*.

Причина адгезии – электростатические силы на границе раздела двух тел, возникающие благодаря образующемуся в контакте двойному заряженному слою. Его происхождение различно для материалов разных типов. Для металлов она определяется контактной разностью потенциалов, состояниями внешних электронов атомов поверхностного слоя и дефектами кристаллической решетки; для

5. Физические основы атомно-силовой микроскопии

полупроводников – поверхностными состояниями и наличием примесных атомов; а для диэлектриков – дипольным моментом групп молекул на границе фаз.

Адгезия – необратимый процесс. При наличии контактной разности потенциалов, например, возникает дрейф электронов, который, как известно, ведет к увеличению энтропии. Именно поэтому силы при сведении и разведении кантилевера и образца различаются (см. ниже), и процесс, тем самым, оказывается неконсервативным.

Для количественного описания адгезии используются приближенные модели. Для твердых тел – это различные поправки к решению задачи Герца.

Модель DMT адгезии твердых тел

Модель DMT (Derjagin, Muller, Toropov, 1975) применима для зондов с малым радиусом закругления и большой жесткостью. При этом считается, что геометрия деформированных поверхностей мало отличается от той, что дает решение задачи Герца. Учет сил Ван-дер-Ваальса по периметру контактной площадки приводит к дополнительному притяжению между зондом и образцом, которое уменьшает силы упругого отталкивания.

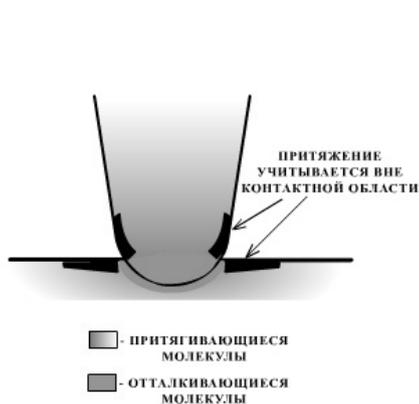


Рис. 26. Применимость модели DMT

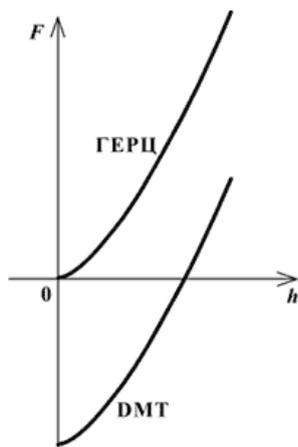


Рис. 27. Зависимость силы от глубины проникновения

5. Физические основы атомно-силовой микроскопии

Выражения для давления и глубины проникновения получают следующий вид:

$$F = \frac{K a^3}{R} - 2 \pi R \sigma$$

$$h = \frac{a^2}{R}$$
(6.21)

где R – радиус закругления зонда, a – радиус контактной площадки, $K \left(\frac{1}{K} = \frac{3}{4} \left(\frac{1 - \mu^2}{E'} + \frac{1 - \mu^2}{E} \right) \right)$ – эффективный модуль Юнга, σ – работа адгезии.

Модель JKR адгезии твердых тел

Модель JKR (Johnson, Kendall, Roberts – 1964-1971) применима для зондов с большим радиусом кривизны (даже, скорее всего, для макроскопических тел) и малым коэффициентом жесткости. Такие системы называются сильноадгезивными. Модель учитывает вклад ван-дер-ваальсовых сил в пределах контактной площадки.

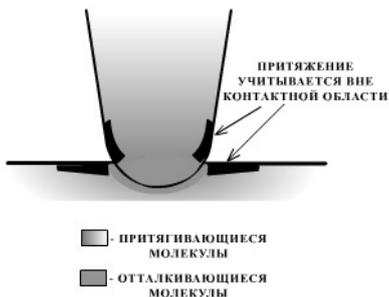


Рис. 28. Применимость модели JKR

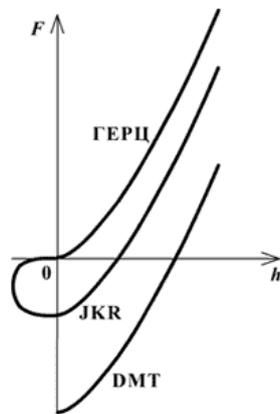


Рис. 29. Зависимость силы от глубины проникновения

5. Физические основы атомно-силовой микроскопии

За счет этого возникает притяжение, которое не только снижает силу упругого отталкивания (правая часть графика Рис. 29), но и приводит к образованию шейки ($h < 0$, левая часть графика) и отрицательной силе. График соответствует формулам:

$$F = \frac{K a^3}{R} - \sqrt{6 \pi \sigma K a^3}$$

$$h = \frac{a^2}{R} - \frac{2}{3} \sqrt{\frac{6 \pi \sigma a}{K}} \quad (6.22)$$

Примером системы, для которой применима модель, является ластик и бумага.

Модель Маугиса адгезии твердых тел

Механика **Маугиса** (1992) является наиболее сложным и точным подходом. Его можно использовать для любых систем (любых материалов): как с большой, так и с малой адгезией. Степень адгезии определяется параметром λ :

$$\lambda = \frac{2 \cdot 0.6}{\xi_0} \left(\frac{R \sigma^2}{\pi K^2} \right)^{\frac{1}{3}}, \quad (6.23)$$

где ξ_0 – межатомное расстояние.

Модели DMT и JKR являются предельными случаями механики Маугиса, отвечающие разным параметрам λ . Для жестких материалов (DMT) $\lambda \rightarrow 0$, для податливых (JKR) $\lambda \rightarrow \infty$.



Рис. 30. Применимость модели Маугиса

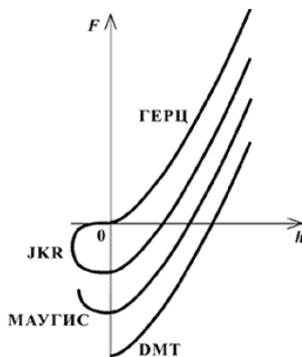


Рис. 31. Зависимость силы от глубины проникновения

5. Физические основы атомно-силовой микроскопии

В модели Маугиса считается, что молекулярная сила притяжения действует в пределах кольцевой области на границе контактной площадки. Поправка Маугиса к решению задачи Герца выражается неявно, через параметр λ :

$$1 = \frac{\lambda^2}{2} \left(\frac{K}{R^2 \sigma} \right)^{\frac{2}{3}} \left[\sqrt{m^2 - 1} + (m^2 - 2) \arctan \sqrt{m^2 - 1} \right] + \frac{4\lambda^2}{3} \left(\frac{K}{R^2 \sigma} \right)^{\frac{1}{3}} \left[1 - m + \sqrt{m^2 - 1} \arctan \sqrt{m^2 - 1} \right]$$

$$F = \frac{K a^3}{R} - \lambda a^2 \left(\frac{\pi \sigma K^2}{R} \right)^{\frac{2}{3}} \left[\sqrt{m^2 - 1} + m^2 \arctan \sqrt{m^2 - 1} \right] \quad (6.24)$$

$$h = \frac{a^2}{R} - \frac{4\lambda a}{3} \left(\frac{\pi \sigma}{R K} \right)^{\frac{1}{3}} \sqrt{m^2 - 1}$$

В модель JKR и механику Маугиса изначально заложено существование гистерезиса при подведении и отведении. Считается, что при подведении кантилевера сила притяжения возникает резко в момент касания, и система переходит от точки 0 в точку 1 (см. Рис. 32). При отведении кантилевера, система «движется» по другой траектории 1-2 до момента отрыва, который происходит скачкообразно 2-3.

Наличие на графике петли 0-1-2-3 означает затрату работы на отрыв зонда от образца, которая равна площади петли. Это и есть работа адгезии σ .

В таблице 4 приведено сравнение количественных теорий адгезии. Видно, что при малых λ модель Маугиса переходит в модель DMT, а при больших λ — в модель JKR.

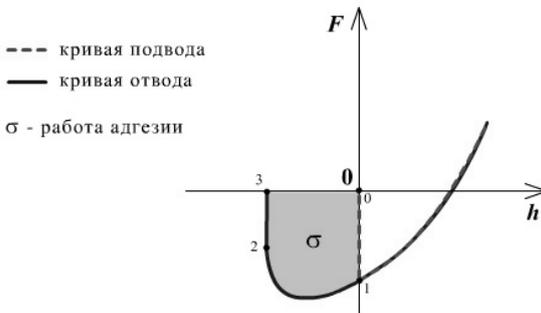


Рис. 32. Зависимость силы от глубины проникновения для моделей Герца, DMT, JKR и Маугиса при одном λ

5. Физические основы атомно-силовой микроскопии

Табл. 4. Сравнение количественных теорий адгезии

Теория	Допущение	Ограничение
Герц	Поверхностных сил нет	Не работает при малых нагрузках при наличии поверхностные силы
DMT	Дальнодействующие поверхностные силы только вне контактной области. Геометрия такая же, как в модели Герца	Может уменьшить площадь контакта из-за ограниченной геометрии. Применима только для малых λ
JKR	Короткодействующие поверхностные силы только в пределах контактной области.	Может уменьшить значение силы из-за наличия поверхностных сил. Применима только для больших λ
Маугис	Граница раздела зонд-образец моделируется как кольцо.	Решение аналитическое, но уравнения параметрические. Применима для всех значений λ

Главное преимущество АСМ по сравнению с СТМ — возможность получения с нанометровым и атомарным разрешением изображения поверхности не только проводящих, но и непроводящих материалов. Кроме того, в отличие от СТМ тонкие непроводящие плёнки оксидов и адсорбатов, покрывающие поверхность твёрдых тел на воздухе, не препятствуют работе АСМ. Это позволяет успешно проводить АСМ-измерения в атмосферных условиях.

АСМ также используют для исследования пространственного распределения приповерхностных силовых полей различной природы (магнитных, электрических), температуры, ёмкостных и адгезионных свойств поверхности. Принципиально новые возможности открываются при исследовании методом АСМ физико-химических процессов на границе жидкость–твёрдое тело.

6. Аппаратура для АСМ

Основными элементами микроскопа являются зонд, система регистрации отклонения зонда, пьезосканер, система обратной связи. Рассмотрим типичную схему взаимодействия основных элементов АСМ (Рис. 33).

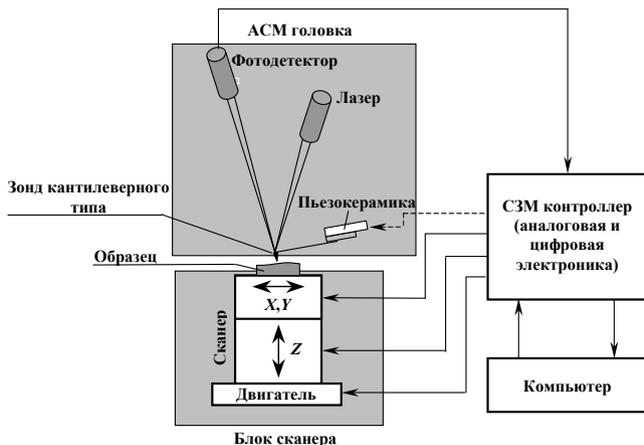


Рис. 33. Схема взаимодействия основных элементов АСМ (сканирование образцом)

Сканирование поверхности осуществляется при помощи пьезосканера, который двигает образец относительно зонда последовательно, строка за строкой (изменяются координаты X и Y). При взаимодействии с поверхностью происходит изменение механического состояния зонда, например, отклонение кантилевера. В процессе сканирования величина отклонения кантилевера (или какого-либо другого параметра взаимодействия) от начально установленного значения измеряется при помощи регистрирующей системы. Сигнал, пропорциональный отклонению, поступает в систему обратной связи, которая управляет положением пьезосканера оси Z .

Для выполнения аналого-цифрового преобразования данных участок сканирования разбивается на N строк, а каждая строка на M точек, таким образом, положение образца в плоскости XY описывается двумя координатами X_i, Y_j из множества $\{X_i, Y_j\}$ $N \times M$ точек (обычно выбирают $N = M$). Результатом работы сканирующего зондового микроскопа является установление соответствия

между каждой парой координат из множества $\{X_i, Y_j\}$ и некоторым числовым значением (или рядом значений), характеризующим анализируемый параметр поверхности (или ряд параметров). По способу движения образца над зондом можно провести следующую дифференциацию работы СЗМ.

Если образец движется над зондом при постоянной координате Z , то говорят, что сканирование осуществляется в режиме поддержания «постоянной высоты». В этом случае в каждой точке из множества $\{X_i, Y_j\}$ измеряется интенсивность рабочего взаимодействия $\Phi_{ij}|_{Z=\text{const}}$. Результатом исследования является массив $\{\Phi_{ij}|_{Z=\text{const}}, X_i, Y_j\}$, описывающий зависимость функции двух переменных $\Phi|_{Z=\text{const}}(X, Y)$.

Если же система обратной связи фиксирует в процессе сканирования на заданном уровне величину рабочего взаимодействия $F(X, Y, Z)$ вариацией вертикальной координаты образца Z , то говорят, что сканирование осуществляется в режиме поддержания постоянного взаимодействия. Результатом работы СЗМ в этом режиме будет массив $\{Z_{ij}|_{F=\text{const}}, X_i, Y_j\}$, коррелирующий с топографией исследуемой поверхности.

В режиме спектроскопии результатом является массив $S_i|_{X, Y=\text{const}}(p_i)$, где p_i — параметр взаимодействия, S_i — исследуемый сигнал, при этом обратная связь отключена.

6.1. Зонд атомно-силового микроскопа

Первые кантилеверы были изготовлены из золотой фольги с прикрепленным к ней алмазным зондом. Позднее их стали производить промышленным способом из кремния и нитрида кремния с интегрированными зондами. На рис.34 и рис.35 показаны промышленные образцы, используемые в настоящее время. Прогресс в атомно-силовой микроскопии в значительной мере определяется разработками в области конструирования и технологии изготовления кантилеверов. Рядом фирм освоено производство кантилеверов, изготовленных из Si и Si₃N₄, для контактного и колебательных режимов работы АСМ. По последним данным, собственная резонансная частота кантилеверов возросла до 0.2-0.5 МГц и даже до 10 МГц. Разработан ультратонкий монокристаллический кантилевер, способный при $T=4.8K$ в вакууме детектировать силы величиной в несколько аттоньютон (5 • 10⁻¹⁸Н) в полосе частот 1 Гц. Его малая механическая жесткость (6.5 Н/м) и значительная добротность (Q=6700) обеспечивают указанную выше чувствительность по силе.

6. Аппаратура для АСМ

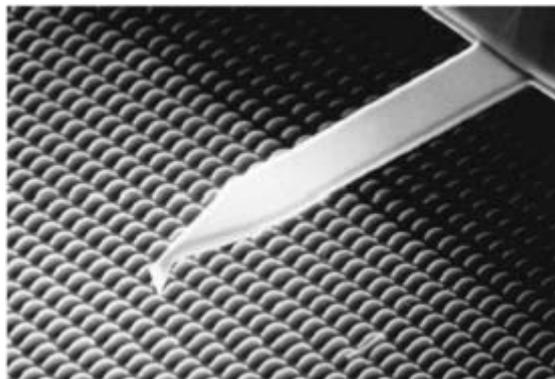


Рис. 34. Электронное изображение кремниевого кантилевера с интегрированной иглой, ориентированной в направлении [001]. Зонд вместе с балкой получен химическим травлением. Характерные масштабы: длина зонда =120 мкм, ширина =30 мкм, толщина =2.8 мкм, силовая константа 15Н/м, резонансная частота =300 кГц

Кантилевер этого типа менее чувствителен к посторонним вибрациям, поэтому разрешающая способность АСМ может составлять ~ 0.002 нм.

Для работы в АСМ применяются кантилеверы прямоугольной и треугольной формы. На конце их балки расположено острие пирамидальной формы, а другой конец жестко закрепляется на массивной основе. Такие геометрические параметры острия, как отношение диаметра основания к высоте, и радиус закругления $H/D/R$ определяют возможности микроскопа, точность воспроизведения топографии и других свойств поверхности. Кантилевер, фактически, является ключевым элементом АСМ, а его механические свойства во многом зависят от качества изготовления. Серийные кремниевые кантилеверы покрыты собственным оксидным слоем толщиной 1-2 нм. Их важнейшими параметрами являются резонансная частота и коэффициент упругости (жесткость), определяемые геометрическими размерами и свойствами материала, из которого они изготовлены. Значения жесткости обычно лежат в пределах 0.01-100 Н/м.

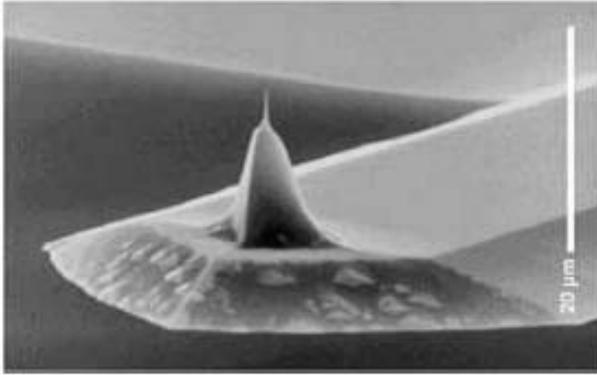


Рис. 35. Электронное изображение точечного зондового сенсора производства Nanosensors GmbH&Co

Высокие резонансные частоты важны для увеличения скорости сканирования, поскольку величина частоты ограничивает временное разрешение. Основные геометрические параметры прямоугольных балок кантилеров показаны на Рис. 36. Их константа жесткости равна

$$k_c = \frac{Ewt^3}{4l^3} \quad (7.1)$$

где E -модуль Юнга.

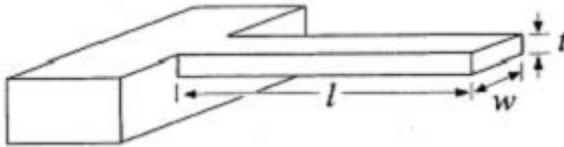


Рис. 36. Схематическое изображение прямоугольного кантилера длины l , ширины w и толщины t , закрепленного на одном конце.

6. Аппаратура для АСМ

Таблица 1. Параметры серийных зондов (NT-MDT).

№	марка зонда	жесткость $k, Н / м$	длина $L, мкм$	ширина $w, мкм$	толщина $t, мкм$	частота $f_0, кГц$	радиус зонда $R, нм$	высота зонда $мкм$
1	CSG01	0.01-0.08	350	35	0.7-1.3	7-14	10	10-20
2	NSG10	5.5-22.5	100	35	1.7-2.3	190-325	10	10-20
3	CSG11(a)	0.03-0.2	250	35	0.7-1.3	14-28	10	10-20
	(b)	0.01-0.08	350	35	0.7-1.3	7-14	10	
4	NSG20	28-91	90	60	1.7-2.3	260-630	10	10-20
5	CSG10/Pt	0.03-0.2	250	35	0.7-1.3	14-27	35	10-20
	CSG10	0.03-0.2	250	35	0.7-1.3	14-27	10	
6	DCP20	28-91	90	60	1.7-2.3	260-630	75	10-20
7	NA_NC	8-14	85	32	1.7-1.8	240-275	10	7

Основными материалами, из которых изготавливаются кантилеверы, являются кремний и нитрид кремния. Для того чтобы кантилевер изгибался под действием сверхмалых сил, необходимо, чтобы жёсткость кантилевера была минимальной. В то же время резонансная частота собственных колебаний кантилевера должна быть максимально высокой, иначе в нём легко будут возбуждаться собственные колебания за счёт возвратно-поступательных перемещений иглы относительно образца при построчном сканировании поверхности. Величина коэффициента упругости определяется геометрическими размерами и материалом кантилевера и для различных кантилеверов (см. Таблицу 1).

6.2. Измерительная головка и оптическая система регистрации отклонений кантилевера

Измерительная головка прибора выполняет функцию первичного преобразователя. Она предназначена для работы во всех известных АСМ – модах в воздухе, регулируемой газовой среде и жидкости. Измерительная головка содержит держатель зонда и оптическую систему детектирования его отклонений. Сканирование в рассматриваемой схеме осуществляется образцом, поэтому зонд закрепляется на голов-

ке жестко, в отличие от систем, в которых при сканировании перемещается зонд (кантилевер).

В настоящее время существует около десятка методов высокоточной регистрации сил взаимодействия кантилевера с поверхностью. Основными параметрами, характеризующими их чувствительность, являются минимальные значения силы или градиента силы, которые регистрируются АСМ. Довольно часто чувствительность оценивают по спектральной плотности шумов измерительного тракта в виде минимально регистрирующего отклонения кантилевера в данном частотном диапазоне.

Относительно прост и поэтому наиболее распространён метод, основанный на регистрации отклонения сфокусированного луча полупроводникового лазера, отраженного от кончика кантилевера. Регистрирующая система позволяет определять угловое отклонение кантилевера с разрешением менее 0.1 угл. сек., что обеспечивает разрешение по вертикали лучше 0.03нм (при использовании коротких кантилеверов). Регистрирующая система состоит из источника излучения, позиционно-чувствительного фотоприемника и оптической системы (Рис. 37). Источником излучения является полупроводниковый лазер (длина волны — 670 нм, мощность — 0.9 мВт). Позиционно-чувствительным фотоприемником является четырехсекционный фотодиод. Оптическая система состоит из фокусирующего объектива и зеркальной поверхности кантилевера.

Луч лазера фокусируется объективом в эллиптическое пятно размером около 50мкм на обратной стороне кантилевера в районе острия. Отраженный от кантилевера свет попадает на четырехсекционный фотодиод.

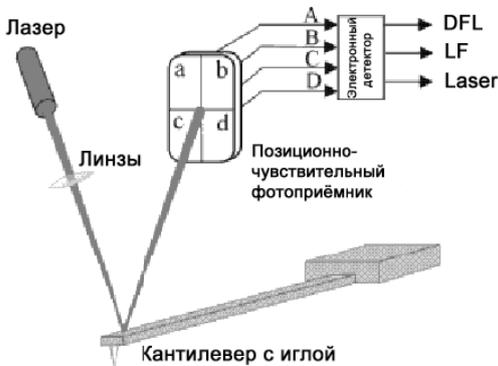


Рис. 37. Оптическая схема регистрации отклонения кантилевера

6. Аппаратура для АСМ

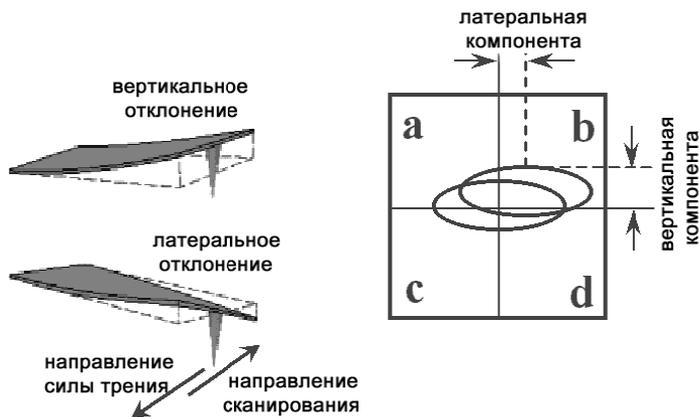


Рис. 38. Смещение лазерного пятна при отклонении кантилевера

Отклонение кантилевера вызывает перемещение лазерного пятна относительно сегментов (*a*, *b*, *c*, *d*) фотодиода (Рис. 38), что вызывает изменение электрических сигналов (*A*, *B*, *C*, *D*), поступающих с этих сегментов. Сигналы предварительно обрабатываются (усиливаются, складываются и вычитаются), и с выхода регистрирующей системы поступают три сигнала:

1) *DFL* — сигнал, пропорциональный отклонению кантилевера в вертикальном направлении. *DFL* является разностным сигналом между верхней и нижней (рис.6) половинами фотодиода: $DFL = (A + B) - (C + D)$.

2) *LF* — сигнал, пропорциональный боковому отклонению луча, который позволяет измерять крутильную деформацию кантилевера. *LF* является разностным сигналом между правой и левой (Рис. 38) половинами фотодиода: $LF = (A + C) - (B + D)$.

3) *LASER* — сигнал, пропорциональный интенсивности света, отраженного от кантилевера. *LASER* является суммарным сигналом от всех четырех сегментов фотодиода: $LASER = A + B + C + D$. Данный сигнал используется при юстировке лазера.

Наряду с использованием стандартного оптического датчика для регистрации сил взаимодействия зонд-образец, существует возможность применения тензорезистивных кантилеверов (тензолеверов) (Рис. 40).

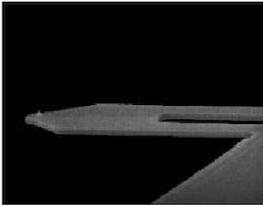


Рис. 39. Зонд кантилеверного типа

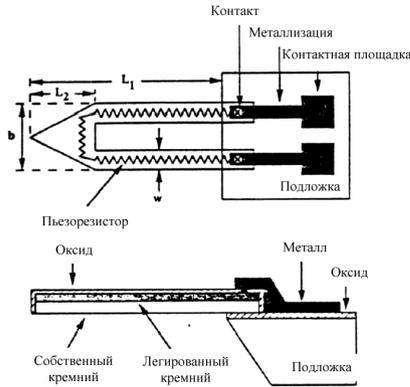


Рис. 40. Прямоугольный тензولهвер

Применение тензولهверов основано на использовании тензорезистивного эффекта, заключающегося в изменении объемного электросопротивления при приложении механического напряжения. Кремний наряду с тем, что традиционно используется для производства кантилеверов, обладает также и сильным тензорезистивным эффектом.

Принцип действия тензولهвера прост – при изгибе кантилевера возникают сильные механические напряжения, что приводит к изменению электросопротивления резистивного слоя. В качестве тензорезистивного материала используют сформированные ионной имплантацией области аморфного кремния на поверхности кантилевера.

Конструкция тензорезистивного кантилевера показана на Рис. 40. Форма кантилевера позволяет электрическому току протекать по плечам кантилевера, подвергающимся наибольшей механической деформации. Кантилевер электрически изолирован от подложки тонким слоем диоксида кремния. Очень важно, чтобы слой резистивного элемента был как можно более тонким, чтобы обеспечить протекание тока в области наибольшего изгиба кантилевера.

Важнейшее преимущество тензولهверов – это простота настройки прибора. Если настройка оптического датчика требует точного подвода лазерного луча на кончик кантилевера и балансировки фотодетектора, т.е. прецизионной юстировки, то в случае использования пьезولهверов работа прибора возможна сразу после установки тензولهвера.

6.3. Пьезосканер

Сканер обеспечивает два независимых движения образца относительно кантилевера: сканирование вдоль поверхности образца (в плоскости X,Y) и перемещение в направлении, перпендикулярном к поверхности (по оси Z). Сканер изготовлен из пьезоэлектрического материала (наиболее распространенный материал — цирконат-титанат свинца), который расширяется или сжимается в зависимости от знака приложенного к нему электрического напряжения и пропорционально величине последнего. Каждый пьезосканер имеет свой уникальный пьезоэлектрический коэффициент от 0,1 до 300 нм/В.

В атомно-силовых микроскопах используются различные модификации сканеров, имеющих некоторые отличия в конструкции и обеспечивающих различное максимальное поле сканирования от $3 \times 3 \text{ мкм}^2$ до $100 \times 100 \text{ мкм}^2$. При этом максимальная измеряемая высота — от 2 мкм до 10 мкм соответственно. При том, что сканеры с большим полем сканирования позволяют исследовать более крупные области и объекты, сканеры с небольшим полем сканирования обладают меньшим уровнем собственных шумов и более пригодны для исследований со сверхвысоким разрешением, в том числе и для атомарного разрешения.

Большинство современных сканеров состоит из двух пьезотрубок разного диаметра, вставленных одна в другую (Рис. 41). Пьезотрубка меньшего диаметра обеспечивает сканирование в плоскости образца (X,Y), большего — перемещение образца относительно кантилевера по нормали (по оси Z).

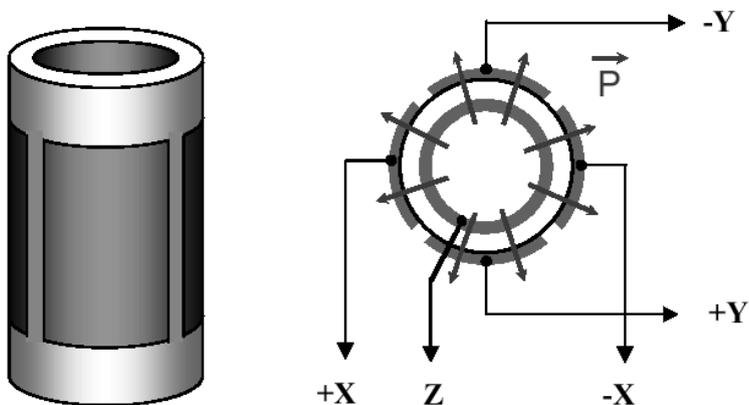


Рис. 41. Сканер на основе пьезотрубок

Способ организации микроперемещений, использующийся в приборе NanoEducator, основан на использовании зажатой по периметру металлической мембраны, к поверхности которой приклеена пьезопластинка. Изменение размеров пьезопластинки под действием управляющего напряжения будет приводить к изгибу мембраны. Расположив такие мембраны по трем перпендикулярным сторонам куба и соединив их центры металлическими направляющими, можно получить 3^x -координатный сканер (Рис. 42).

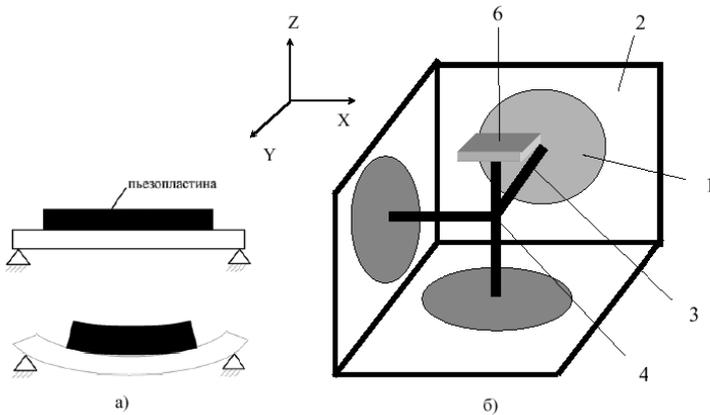


Рис. 42. Принцип действия (а) и конструкция (б) сканера прибора NanoEducator

Каждый пьезоэлемент 1, закрепленный на гранях куба 2, может передвигать прикрепленный к нему толкатель 3 в одном из взаимно перпендикулярных направлений – X, Y или Z при приложении к нему электрического напряжения. Как видно из рисунка, все три толкателя соединены в одной точке 4. С некоторым приближением можно считать, что эта точка перемещается по трем координатам X, Y, Z. К этой же точке прикрепляется стойка 5 с держателем образца 6. Таким образом, образец перемещается по трем координатам под действием трех независимых источников напряжения.

Недостатки реальных пьезосканеров

К сожалению, пьезокерамика, из которой изготовлены сканеры, обладает целым рядом недостатков, приводящих к заметным искажениям горизонтальных и вертикальных размеров объектов, наблюдае-

6. Аппаратура для АСМ

мых в СЗМ. Данные недостатки пьезосканеров необходимо учитывать в процессе сканирования.

Нелинейность

Реальная пьезокерамика деформируется нелинейно с приложенным напряжением. Нелинейность обусловлена увеличением пьезомодуля на $10\div 20\%$ с ростом приложенного напряжения.

В случае получения изображений малых участков поверхности, сравнимых с межатомными расстояниями, этот недостаток не так существен: во-первых, неидеальность поведения невелика ввиду малости диапазона развертки, а во-вторых, большинство важных геометрических параметров, например длины связей, хорошо известны заранее из результатов измерений другими методами.

Однако при получении изображений более крупных объектов, например структур, изготовленных методами микротехнологии, нелинейные эффекты могут создавать значительные искажения. Нелинейность пьезокерамики приводит к тому, что объекты одинакового размера в начале и в конце сканируемого изображения будут иметь различные размеры.

Гистерезис

Это тип нелинейного поведения, при котором имеет место неоднозначная зависимость удлинения от направления изменения электрического напряжения (Рис. 43). Кроме того, благодаря гистерезису керамика может не достигать своей начальной длины после одинакового изменения электрического напряжения в одну и в другую сторону.

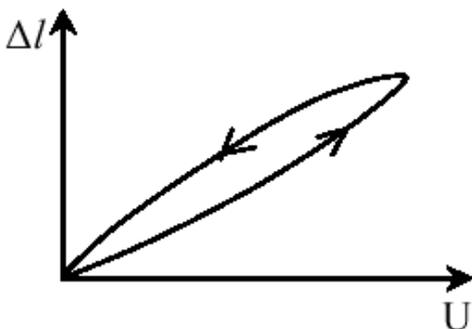


Рис. 43. Гистерезис пьезокерамики

Величина гистерезиса обычно составляет 10% и зависит от состава пьезоэлектрического материала и его структуры.

Гистерезис СЗМ сканера приводит к сдвигу областей сканирования (и, соответственно СЗМ-изображений), получаемых при прямом и обратном перемещениях. Поэтому для исключения искажений СЗМ-изображений поверхности образца, связанных с гистерезисом, следует проводить измерения только при прямом или только при обратном ходе сканера.

Ползучесть

Крип пьезокерамики (creep – ползучесть) проявляется в медленном дрейфе в направлении последних предшествующих перемещений или замедленном во времени механическом смещении после быстрого изменения напряжения. После приложения ступеньки напряжения может наблюдаться также продолжение смещения в виде, изображенном на Рис. 44 (дребезг пьезокерамики).

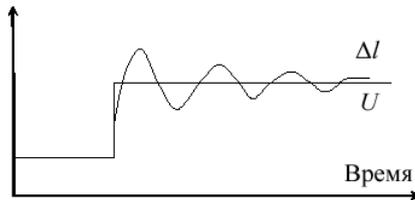


Рис. 44. Ползучесть и дребезг пьезокерамики

Ползучесть пьезокерамики проявляется в искажении начального участка скана при больших площадях и скоростях сканирования, т.е. когда напряжение, приложенное к пьезоматериалу, изменяется достаточно быстро. Ползучесть также приводит к сдвигу особенности на СЗМ-изображении в повторных сканах. Влияние ползучести уменьшается при уменьшении скорости сканирования, а также после «тренировки» сканера. На практике, заметив искажения на СЗМ-изображении, связанные с ползучестью, следует через некоторое время остановить сканирование и повторить его заново. После такой «тренировки» искажения на СЗМ-изображении, проявляющиеся, например, в виде загиба вертикальных линий, на повторном кадре, как правило, сокращаются. Понятно, что ползучесть проявляется при резком смещении сканера в требуемую начальную точку сканирования,

6. Аппаратура для АСМ

поэтому в алгоритмах управления сканером исключают резкие скачки управляющего напряжения и вводят временные задержки, учитывающие ползучесть.

Температурный дрейф

Случайные изменения температуры, всегда существующие в лаборатории, приводят к изменению длины элементов конструкции и относительному смещению зонда и образца. Например, при изменении температуры на $\Delta T = 1^\circ\text{C}$ пьезотрубка длиной $l = 20$ мм с коэффициентом линейного температурного расширения $\beta = 2 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, изменит свою длину на $\Delta l = \beta \cdot l \cdot \Delta T = 40 \text{ \AA}$.

Плавный температурный дрейф вдоль координаты Z в процессе сканирования приводит к наклону плоскости образца на СЗМ-изображении. Изменение же линейных размеров вдоль координат X и Y , приводящее к взаимному сдвигу зонда и образца в плоскости образца, вызывает изменение масштабов изображения. В целом эти искажения похожи на искажения, вызванные ползучестью керамики.

В современных микроскопах все больше применяются сканеры оснащенные емкостными датчиками контроля перемещений. После калибровки с помощью оптического интерферометра либо специальных метрологических тестовых структур данные датчики позволяют судить о перемещениях образца в процессе сканирования не по напряжениям на пьезоэлементах сканера, а по фактическому смещению самого сканера. Таким образом полностью устраняется влияние гистерезиса, ползучести и теплового дрейфа пьезокерамики на результаты сканирования. Применение данных датчиков ограничено собственными шумами датчиков и разрядностью обслуживающих их систем обратной связи, поддерживающих заданное перемещение путем непрерывного подбора напряжений на пьезоэлементах сканера. Поэтому при сканировании сверхмалых объектов, а тем более при атомарном разрешении использование емкостных датчиков нецелесообразно, в связи с чем подобными датчиками оснащаются в основном сканеры с большим полем сканирования заведомо не предназначенные для сверхвысокого разрешения.

6.4. Сканеры с датчиками перемещений

Серьезно улучшить метрологические характеристики АСМ позволяет использование датчиков перемещений сканера. Точность измерений во многих важных случаях улучшается на порядок. Существенно уменьшаются нелинейность перемещений сканера и дрейфы взаимного положения зонда и образца. Становится возможным проведение таких тонких операций, как векторная литография и наноманипуляции. Рельеф поверхности образца отображается без заметных искажений по оси Z (следует признать, однако, что при сканировании больших участков поверхности может наблюдаться некоторая неплоскостность полученного сканированного изображения). Возможность точно задавать перемещение сканера не только в плоскости XY , но и по оси Z , позволяет существенно улучшить результаты измерений в двухпроходных методах и при проведении спектроскопических измерений ($F(z)$).

В настоящее время широко используются емкостные датчики перемещений сканеров. Одна из обкладок плоского конденсатора датчика закреплена на свободном конце сканера, положение второй обкладки фиксировано (Рис. 45). При перемещениях сканера меняется зазор между обкладками конденсатора, при этом на выходе подключенной к конденсатору электронной схемы генерируется напряжение, величина которого обратно пропорциональна емкости конденсатора. Таким образом, если пренебречь краевыми эффектами и непараллельностью обкладок конденсатора, выходное напряжение можно полагать пропорциональным величине зазора, т.е. перемещению сканера по соответствующей оси.

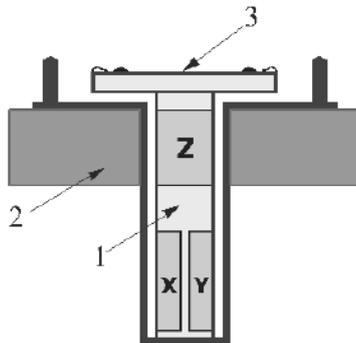


Рис. 45. Устройство сканера с емкостными датчиками: 1 – пьезокерамическая трубка сканера; 2 – каретка; 3 – предметный столик

6. Аппаратура для АСМ

Емкостной датчик сам по себе является достаточно точным устройством измерения перемещений. Заявляемые производителями датчиков характерные величины нелинейности (при определенных ограничениях на условия использования) составляют – 0,01% от номинального измеряемого диапазона. Однако при встраивании датчиков в конкретную систему позиционирования неизбежно возникает проблема неидеальности связи между точкой, где находится зонд, и положением подвижной обкладки датчика. Могут возникать паразитные вращения обкладок датчиков, малые дополнительные смещения зонда или образца (например, вследствие термодрейфа), которые датчики не регистрируют. Все это часто приводит к заметному ухудшению свойств системы по сравнению с тем, что можно было бы ожидать от использования датчиков. Поэтому величины нелинейности сканеров, заявляемые производителями СЗМ с емкостными датчиками, обычно составляют не менее 0.1%.

При использовании сканеров с датчиками перемещений следует помнить, что кроме обратной связи по Z , контролирующей расстояние между зондом и поверхностью образца, есть еще обратная связь по осям X и Y . В случае сканирования зондом параметры обратной связи по X и Y обычно не требуют подстройки. Однако при сканировании образцом масса образца вместе с держателем может меняться в широких пределах. При заданной величине коэффициента усиления в цепи обратной связи с увеличением массы образца система становится менее устойчивой, что в итоге приводит к возбуждению системы обратной связи.

Использование емкостных датчиков перемещения позволяет скомпенсировать нелинейность перемещения сканера. Емкостные датчики используются как в сканирующих измерительных головках, так и в сменных сканерах.

На Рис. 46 изображена принципиальная схема работы сканера с X , Y датчиками. Сигнал с датчика сравнивается с задаваемым программно в процессе сканирования значением. При наличии рассогласования разностный сигнал усиливается и подается на соответствующую секцию сканера, вызывая перемещение, соответствующее заданному значению. Таким образом, осуществляются перемещения сканера в плоскости XU . При этом влияние крива и гистерезиса компенсируется.

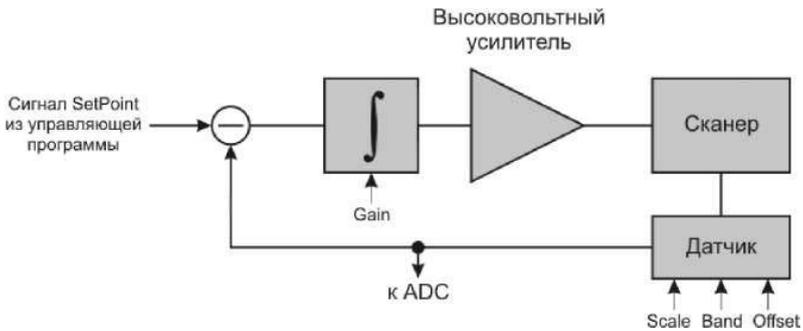


Рис. 46. Принципиальная схема работы сканера с емкостными датчиками (для X, Y датчиков)

Сигнал с Z -датчика используется при измерении рельефа и при работе с использованием методов, требующих контролируемого перемещения сканера по Z (спектроскопии, двухпроходные методы и т.д.).

Следует отметить, что использование датчиков перемещений сканера может несколько ухудшить разрешающую способность прибора. Обычно это происходит с разрешением по X, Y осям. Датчик обладает собственным электронным шумом, который по цепи обратной связи (см.Рис. 46) передается на высоковольтный усилитель, что приводит к большему (по сравнению с использованием аналогичного сканера без датчиков) «дрожанию» сканера по соответствующей оси. Z -датчик, как правило, шумит меньше, т.к. обычно диапазон сканера по Z в несколько раз меньше диапазона по X, Y , что позволяет уменьшить зазор между обкладками датчика (зависимость уровня шума от величины зазора при постоянной площади обкладок примерно квадратичная).

6.5. Система обратной связи

В АСМ существует большое количество методик, разработанных на основе принципа обратной связи (ОС). В типичном атомно-силовом микроскопе ОС состоит из усилителя, частотного фильтра, интегратора и дифференциатора. На вход ОС (*Fb input*) обычно подают сигналы, пропорциональные силе взаимодействия между образцом и зондом (сигналы с фотоприёмника). Для того чтобы зафиксировать силу взаимодействия между образцом и зондом, необходимо сравнить это взаимодействие с некоторым значением. В программе управления микроскопом сигнал *Fb input* сравнивается со значением сигнала *Set point*, задаваемым пользователем микроскопа. Затем вырабатыва-

6. Аппаратура для АСМ

ется сигнал ошибки ($error = Fb\ input - Set\ point$), который в дальнейшем усиливается, дифференцируется и интегрируется. Сигнал с выхода ОС ($Fb\ output$) обычно подается на вход системы управления положением пьезосканера оси Z . В свою очередь пьезосканер оси Z будет изменять положение образца так, чтобы сигнал $error$ равнялся нулю. Таким образом, ОС поддерживает сигнал $Fb\ input$ постоянным вблизи заданного уровня $Set\ point$ и, как следствие, фиксирует взаимодействие образца и кантилевера на определенном уровне. В дальнейшем сигналы будут обозначены следующим образом: $Fb\ input$ — FBI , $Set\ point$ — SP , $Fb\ output$ — FBO .

Из теории автоматического регулирования известно, что система ОС, предназначенная для поддержания постоянного значения какого-либо сигнала (в данном случае – это сигнал FBI), характеризуется тройкой констант: P , I , D . Их значения определяют отклик регулятора на возникновение сигнала рассогласования $FBI - SP$. Вырабатываемый сигнал коррекции (в данном случае это сигнал FBO) представляется в виде суммы трех компонент:

$$FBO = W_p + W_I + W_D,$$

Где

$$W_p = P(FBI(t) - SP)$$

— так называемая пропорциональная компонента отклика,

$$W_I = I \int_{t-\tau}^t (FBI(t') - SP) dt'$$

— интегральная компонента и

$$W_D = D \frac{\partial(FBI(t) - SP)}{\partial t}$$

— дифференциальная компонента. Константа τ имеет смысл постоянной времени интегратора.

Пропорциональная компонента W_p обеспечивает отклик системы на резкие изменения $FBI(t)$, т.е. достаточно высокое значение P является необходимым условием для достоверного изображения мелких деталей поверхности. Интегральная компонента W_I контролирует от-

клик системы в области низких частот, т.е. обеспечивает обработку крупных деталей поверхности и компенсацию наклона образца относительно оси сканера и дрейфа геометрических характеристик системы. Коэффициент D является стабилизирующим, демпфирующим параметром, увеличение которого приводит к уменьшению нежелательных осцилляций при исследовании шероховатых поверхностей и высокой скорости сканирования. Таким образом, для обеспечения достоверности и воспроизводимости топографических данных требуется тщательная подборка оптимальных значений P , I , D для каждого конкретного случая.

В целом, чем больше значения P и I , тем точнее цепь ОС обрабатывает черты сканируемой поверхности и тем достовернее данные, получаемые при сканировании. Однако при превышении некоторых критических значений I система ОС проявляет склонность к самовозбуждению. Работа вблизи порога генерации характеризуется большими колебаниями, и поэтому точность измерений падает. С другой стороны, при слишком малых коэффициентах усиления P и I обратная связь не успевает отслеживать резкие изменения рельефа, что также снижает точность измерений. Увеличение параметра D повышает стабильность ОС при сканировании шероховатых образцов. Однако при завышении параметра D происходит самовозбуждение на высоких частотах в отличие от случая самовозбуждения на низких частотах при завышении I . Таким образом, существует оптимальный набор коэффициентов усиления для каждой системы зонд–образец, который обеспечивает максимальную точность работы ОС и достоверность данных. В большинстве современных атомно-силовых микроскопах система управления ОС позволяет изменять только интегральный коэффициент усиления.

7. Измерительные методики АСМ

По способу зондирования поверхности образца основные методики АСМ можно разделить на 4 группы: спектроскопия, однопроходное сканирование, многопроходное сканирование, нанолитография. На Рис. 47 представлена классификация широко используемых методик в АСМ, основная масса которых реализуется в Solver P47.

В режиме *спектроскопии* можно получать зависимость различных сигналов от расстояния между зондом и образцом, величины SP , величины приложенного напряжения и частоты колебаний кантилевера. В частности, может быть получена зависимость сигнала FBI от расстояния между зондом и образцом, что позволяет проверить правильность выбранного значения SP для контактного и полуконтактного режима.

В обычном *однопроходном режиме* изображение топографии или какой-нибудь другой величины получают в результате построчного сканирования поверхности исследуемого образца при некоторых заданных параметрах сканирования.

В *многопроходном режиме* сканирование каждой строки производится несколько раз: в двухпроходном — два, трехпроходном — три и так далее. Причем, что важно, каждому проходу могут соответствовать различные настройки и сканирование строки может производиться при различных режимах (контактном, полуконтактном, бесконтактном). При каждом сканировании может производиться измерение различных сигналов. Данные топографии, измеренные при первом проходе, могут учитываться при последующих проходах, и движение зонда при каждом последующем проходе может производиться на требуемой высоте.

Процесс локального изменения каких-либо свойств поверхности при помощи иглы СЗМ принято называть *зондовой нанолитографией*. Следовательно, зондовой нанотехнологией следует считать совокупность способов и приемов контролируемого создания функциональных элементов нанометровых размеров на поверхности твердых тел, в том числе из отдельных молекул и атомов, с одновременной возможностью их визуализации и контроля.

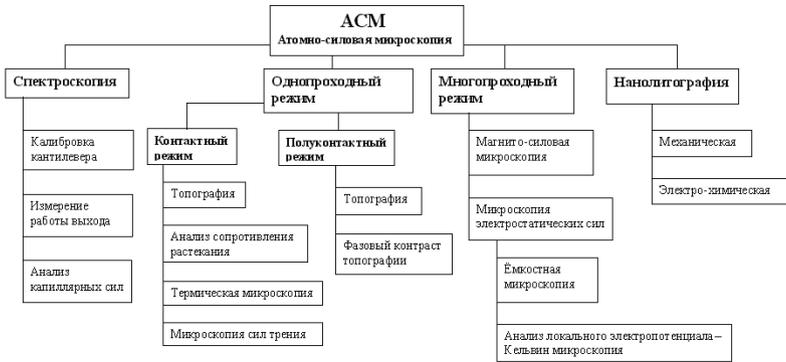


Рис. 47. Обзор основных методик АСМ

Объективно существует два основных способа воздействия на поверхность твердого тела посредством зонда СЗМ: механический — контролируемое надавливание иглой и электрический — прикладывание напряжения на проводящую иглу кантилевера в выбранных точках.

Можно выделить две схемы механической модификации: 1 — *царапание*, при котором остриё используют для механического перемещения материала с поверхности образца; 2 — *перенос*, когда слабосвязанные с поверхностью частицы сначала прилипают, а затем отлипают от острия в другой области. Механический способ воздействия применим для относительно мягких подложек. К тому же этот способ обеспечивает только локальное изменение морфологии поверхности.

Напротив, при помощи электрической зондовой нанолитографии возможно не только локально модифицировать геометрические характеристики поверхности, но и ее электрофизические свойства. Например, прикладывая напряжение на проводящий кантилевер, можно стимулировать электрохимические процессы на поверхности под зондом и тем самым переводить материал из проводника в диэлектрик.

7.1. Контактный режим работы прибора

В контактном режиме кантилевер непосредственно касается острием поверхности образца и работает на отталкивание от поверхности. Сила отталкивания F , действующая на кантилевер, связана с величиной отклонения кантилевера x законом Гука:

$$F = -kx = -k_0\theta \quad (8.1)$$

7. Измерительные методики АСМ

где k и k_0 — коэффициенты упругости, θ — угол отклонения кантилевера от положения равновесия. Величина отклонения кантилевера в вертикальном направлении измеряется при помощи оптической регистрирующей системы и преобразуется в электрический сигнал DFL . В контактном режиме сигнал DFL используется в качестве параметра, характеризующего силу взаимодействия острия с поверхностью.

Работа микроскопа в режиме поддержания постоянной силы взаимодействия острия с поверхностью образца является основой для измерения топографии поверхности, а также для измерения локальной вязкости и локальной силы трения.

В режиме «постоянной силы» сигнал DFL используется в качестве входного сигнала цепи обратной связи (Рис. 48). Перед началом сканирования оператор задаёт некоторое значение силы взаимодействия между образцом и зондом, которое будет поддерживаться в процессе сканирования постоянным (параметр SP). Тем самым он устанавливает определенную величину отклонения кантилевера в подведенном состоянии. Затем происходит подвод образца к зонду с помощью двигателя. Пьезотрубка оси Z при этом полностью выдвинута, так как цепь обратной связи обрабатывает не равный нулю сигнал ошибки $error$. Подвод будет осуществляться до тех пор, пока сигнал DFL не станет равным значению SP , то есть пока сигнал $error$ не обратится в ноль. В конечном итоге, по окончании подвода, пьезотрубка оси Z должна быть выдвинута на половину своей длины.

Поддержание заданной величины DFL , равной значению SP , происходит благодаря работе системы ОС (Рис. 48). При сканировании величина отклонения кантилевера изменяется из-за рельефа поверхности. Соответственно текущее значение сигнала DFL изменяется относительно уровня SP . В каждой точке поверхности система ОС при помощи сканера перемещает образец относительно зонда по нормали к поверхности таким образом, чтобы вернуть текущую величину DFL к значению SP , т.е. величину отклонения кантилевера к исходной величине. Одновременно сигнал, пропорциональный вертикальному перемещению сканера, через усилитель поступает на аналого-цифровой преобразователь и через интерфейсную плату записывается в память компьютера. Таким образом формируется массив $\{Z_{ij}|_{F=const}, X_i, Y_j\}$, по данным которого восстанавливается топографический образ поверхности образца.

7. Измерительные методики АСМ

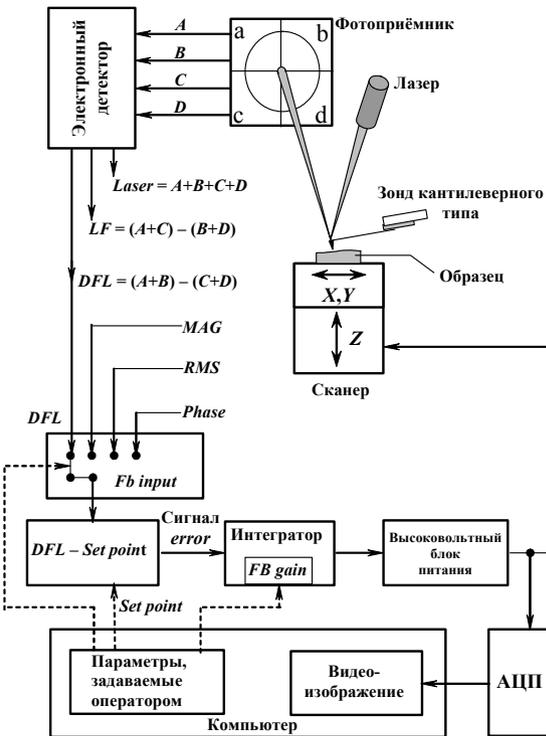


Рис. 48. Схема петли обратной связи в контактном режиме

Наряду с режимом «постоянной силы» часто используется режим «постоянной высоты», в котором обратная связь отключена (коэффициент усиления обратной связи $FB\ gain$ — около нуля), поэтому длина пьезотрубки остаётся неизменной. Регистрируется непосредственно разностный сигнал фотодиода, пропорциональный реальному отклонению кантилевера, взаимодействующего с неровностями поверхности. Разностный сигнал с фотодиода записывается в массив $\{F_{ij}|_{Z=\text{const}}, X_i, Y_j\}$, по данным которого формируется изображение сигнала, пропорционального силе, действующей между кантилевером и образцом. В случае, когда образец достаточно жёсткий, получаемое изображение хорошо отображает топографию поверхности. Если предварительно для используемого кантилевера снята зависимость прогиба кантилевера от расстояния между зондом и образцом и если известна константа упругости используемого кантилевера, то изобра-

7. Измерительные методики АСМ

жение сигнала отклонения кантилевера можно пересчитать в изображение локальной силы, действующей на кантилевер. Такой метод используется преимущественно для исследования кристаллографических атомно-плоских поверхностей при полях сканирования нанометрового масштаба. Благодаря высокой чувствительности и малоинерционности этот метод позволяет получать ангстремное разрешение.

Кроме измерения топографии, в контактном режиме также можно исследовать распределение локальной силы трения по поверхности образца. Согласно установившимся понятиям и представлениям данная методика называется *микроскопией латеральных сил*. Физическая сущность методики заключается в следующем. Во время сканирования в контактном режиме, кроме отклонения кантилевера, в направлении, нормальном к поверхности, возникает дополнительная крутильная деформация кантилевера (Рис. 49). Угол кручения для небольших отклонений пропорционален боковой (латеральной) силе. Как указывалось выше, оптическая регистрирующая система формирует электрический сигнал LF , изменение которого пропорционально изменению крутильной деформации кантилевера, поэтому его используют для получения изображения локальной силы трения (Рис. 50).

Дополнительная полезная информация может быть получена из зависимости сигнала DFL от вертикального смещения образца Z , для измерения которой используется режим спектроскопии (Рис. 51). Вид кривой, приведённой на рис.51, является типичным для наиболее часто используемых кантилеверов, например кремниевых, которые являются гидрофильными (смачиваются водой). В этом случае при измерениях на воздухе между кантилевером и поверхностью образуется тонкий слой жидкости, который приводит к появлению дополнительных капиллярных сил (участок BC). В случае гидрофобных кантилеверов кривая, изображённая на Рис. 51, будет иметь несколько другой вид.

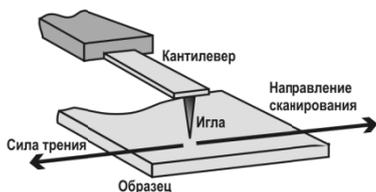


Рис. 49. Контактный режим работы

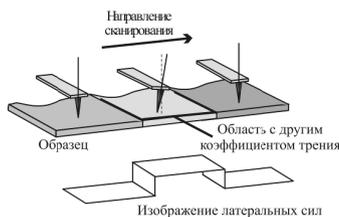


Рис. 50. Сканирование в областях с различными коэффициентами трения (сигнал LF)

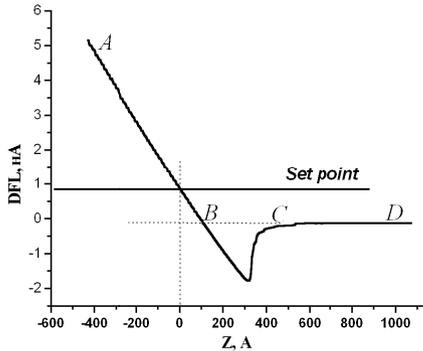


Рис. 51. Зависимость сигнала DFL от смещения вдоль оси Z . Участок AB — действие упругих сил ($F = -kx$), BC — действие капиллярных сил, CD — положение равновесия кантилевера (внешние силы отсутствуют)

При известном коэффициенте упругости кантилевера k , измерив зависимость $DFL(Z)$, можно пересчитать силу из условных единиц DFL (ток фотодетектора) в ньютоны. Сила, с которой образец действует на кантилевер, определяется выражением

$$F = \frac{k}{\beta} \cdot DFL \quad (8.2)$$

где β — коэффициент наклона прямой AB . С помощью формулы (8.2) можно также оценить величину капиллярных сил.

Разрешающая способность микроскопа в контактном режиме

Критерием разрешающей способности по нормали ΔZ может служить минимальное изменение Z -координаты при сканировании, детектируемое на уровне шумов. Разрешающая способность существенно зависит от параметров сканирования (скорости, параметров пропорционального и интегрального звеньев цепи обратной связи, размера кадра), а также от вязкоупругих свойств исследуемого образца. Обычно предел разрешения по нормали составляет несколько десятых долей ангстрема.

Однозначной процедуры определения разрешающей способности микроскопа в латеральном направлении не существует. Наиболее просто можно определить эту процедуру следующим образом.

7. Измерительные методики АСМ

Пусть зондирующее острие характеризуется радиусом кривизны R , а разрешаемые особенности поверхности — r (Рис. 52). Тогда возможность латерального разрешения поверхностных особенностей будет связана с пределом разрешения по нормали ΔZ . Критерием разрешения является условие возможности детектирования разницы в значениях вертикальной координаты иглы над объектами и между ними.

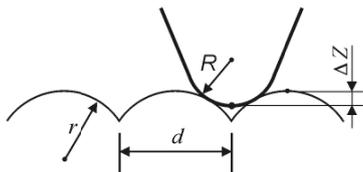


Рис. 52. К определению латеральной разрешающей способности: ΔZ — предел разрешения по нормали, d — искомый латеральный предел разрешения, R и r — радиусы кривизны зонда и разрешаемых объектов

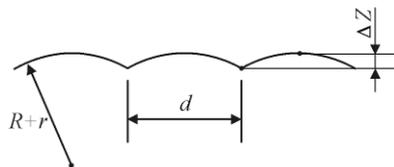


Рис. 53. Ожидаемый результат АСМ-исследования топографии поверхности, изображённой на рис. 20

Геометрический анализ (Рис. 53) позволяет получить соотношение для минимального расстояния между разрешаемыми поверхностными особенностями, при котором «провал» между ними на АСМ-изображении еще может быть детектирован (т.е. когда он равен пределу ΔZ):

$$d = \sqrt{8(R+r)\Delta Z} \quad (8.3)$$

Поскольку достижимое пространственное разрешение должно являться инвариантной характеристикой прибора (не зависящей от объекта исследования), то его следует определить, рассматривая условие детектирования двух точечных объектов ($r = 0$). Тогда соотношение (8.3) примет вид

$$d = \sqrt{8R\Delta Z} \quad (8.4)$$

связывая предел разрешения в латеральном направлении d с пределом разрешения по нормали ΔZ и радиусом кривизны зондирующего острия R .

Следует отметить, что, несмотря на возможность достижения высокого пространственного разрешения, информация, получаемая в

контактном режиме, может неадекватно отображать реальные особенности поверхности, что является следствием влияния инструмента исследования на объект и приводит к наблюдению артефактов. Эти артефакты, как правило, легко учитываются на качественном уровне при интерпретации АСМ-результатов, однако специфика ряда задач может потребовать количественных оценок и методов восстановления реальной геометрии объектов. В процессе сканирования возможно появление двух основных артефактов АСМ: эффект «уширения профиля» и эффект «занижения высот». В данном пособии анализ этих эффектов не приводится.

Достоинства контактного режима АСМ

- Высокая скорость сканирования.
- Только в контактном режиме возможно получение изображений с разрешением атомарной решетки.
- Возможность измерения локальной жесткости.
- Возможность измерения локального трения.

Недостатки контактного режима АСМ

- При исследовании мягких образцов (полимеры, биологические образцы, пленки Ленгмюра–Блоджетт и т. д.) возможно их разрушение, поскольку сканирующее острие зонда находится в прямом контакте с поверхностью.
- Возможное существование значительных капиллярных сил, обусловленных жидким адсорбционным слоем, может снизить величину разрешения.
- Возможное наличие боковых сил может исказить картину изображения.
- Эффект уширения профиля и эффект занижения высот.

7.2. Полуконтактный режим работы прибора

Значительный шаг в развитии атомно-силовой микроскопии был сделан в результате разработки различных методик, использующих вибрацию (модуляцию) зонда или образца. К числу вибрационных методов атомно-силовой микроскопии относятся режимы полуконтактной и бесконтактной микроскопии.

В режиме полуконтактной микроскопии сканирование производится кантилевером, колеблющимся около поверхности образца. Особенность состоит в том, что колеблющееся острие находится настолько

7. Измерительные методики АСМ

близко к поверхности, что оно слегка «стучит» по образцу, контактируя с ним в нижней части своего размаха. При этом большую часть периода колебаний кантилевер не касается поверхности и вообще относительно слабо взаимодействует с образцом. Только при сближении иглы с поверхностью вплоть до попадания в область отталкивающего потенциала взаимодействие резко усиливается, и при этом соударении кантилевер теряет избыток энергии, накопленный за остальную часть периода. В зависимости от характера взаимодействия может меняться сдвиг фазы основной гармонике колебаний относительно возбуждающего сигнала, а также амплитуда и фаза высших гармоник.

Кантилевер является резонансной системой с большой добротностью и достаточно высокой резонансной частотой, обычно более 100 кГц. Возбуждение его механических колебаний производится при помощи пьезодрайвера, с которым непосредственно контактирует подложка кантилевера. На пьезодрайвер от генератора подаётся переменный сигнал $U \sim \sin \omega t$. Исследуя амплитудно-частотную характеристику кантилевера (зависимость сигнала MAG от частоты раскачки ω), экспериментально определяют резонансную частоту кантилевера. В последующих измерениях раскачку производят на резонансной частоте, при этом амплитуда колебаний имеет обычно величину в интервале от 1 нм до 100 нм.

Лазерный луч регистрирующей системы отражается от колеблющегося в вертикальном направлении кантилевера и вызывает осциллирующее движение лазерного пятна относительно верхней и нижней половины фотодиода. Это приводит к появлению на выходе регистрирующей системы переменного электрического сигнала на частоте ω , амплитуда которого пропорциональна амплитуде колебаний острия кантилевера.

Таким образом, регистрирующая система преобразует колебания кантилевера в электрический сигнал DFL . На выходе из фотодетектора сигнал DFL имеет вид $f(t) = A \sin(\omega t + \varphi) + g(t)$, где φ — сдвиг фазы колебаний кантилевера относительно раскачивающего сигнала (с точностью до некоторой «аппаратной» константы), $g(t)$ — составляющая, связанная с наличием различных типов шумов и искажений. Среднее значение сигнала DFL за некоторый промежуток времени T определяется выражением $\langle f(t) \rangle = T^{-1} \int_0^T f(t) dt$ и не зависит от амплитуды колебаний.

В приборе имеется несколько возможных вариантов обработки переменной составляющей сигнала DFL , любой из которых может быть выбран по желанию оператора. Сигнал DFL может быть направлен на

вход: синхронного усилителя (Lock-In amplifier), среднеквадратичного детектора (RMS detector) или фазового детектора (Phase detector).

Синхронный усилитель формирует на выходе три электрических сигнала:

1) $MAG_{sin} = \langle f(t) \cdot \sin \omega t \rangle = A \sin \varphi / 2$ (усреднение производится за время $T \gg 2\pi/\omega$),

2) $MAG_{cos} = \langle f(t) \cdot \cos \omega t \rangle = A \cos \varphi / 2$.

3) MAG — сигнал, соответствующий амплитуде переменной составляющей сигнала DFL на частоте модуляции.

Среднеквадратичный детектор формирует на выходе сигнал RMS , пропорциональный среднеквадратичному значению переменной составляющей сигнала DFL во всей частотной полосе детектора,

$$RMS = \sqrt{\langle (f - \langle f \rangle)^2 \rangle}.$$

Фазовый детектор формирует сигнал $Phase = \varphi$, изменение которого пропорционально изменению сдвига фазы колебаний кантилевера относительно возбуждающего сигнала.

В полуконтактном режиме амплитуда колебаний острия кантилевера используется в качестве параметра, характеризующего взаимодействие острия с поверхностью. Работа микроскопа в режиме поддержания постоянной амплитуды колебаний острия кантилевера является основой для измерения топографии поверхности. Поддержание постоянной амплитуды колебаний обеспечивается системой обратной связи, на вход которой подают сигнал MAG или RMS . Оба сигнала пропорциональны амплитуде колебания. Однако использование сигнала MAG является предпочтительным, поскольку в этом случае можно достичь более низкого уровня шумов и, как следствие, увеличить разрешение.

Дальнейшая схема работы в режиме поддержания постоянной амплитуды колебаний кантилевера аналогична схеме работы прибора в контактном режиме (режим поддержания постоянной силы). На вход ОС подаётся сигнал MAG . Перед началом сканирования оператор задаёт определённый уровень взаимодействия острия и поверхности, который будет поддерживаться в процессе сканирования постоянным (параметр SP). Тем самым устанавливается определенная величина амплитуды колебаний кантилевера. Топография поверхности регистрируется путем измерения сигнала, подаваемого цепью обратной связи на пьезодрайвер оси Z . Схема петли ОС приведена на Рис. 54.

Очевидно, что не только амплитуда колебаний острия, но и фаза колебаний является параметром, который зависит от величины взаи-

7. Измерительные методики АСМ

модействия колеблющегося острия и поверхности. Согласно экспериментальному опыту фаза колебаний является более чувствительной, по сравнению с амплитудой, к резким изменениям взаимодействия зонда и поверхности. Получение изображения сигнала *Phase*, сигнала *MAGsin* или сигнала *MAGcos* параллельно с топографическим изображением поверхности позволяют получить дополнительную информацию о деталях поверхностной структуры. Данная методика получила название метод фазового контраста.

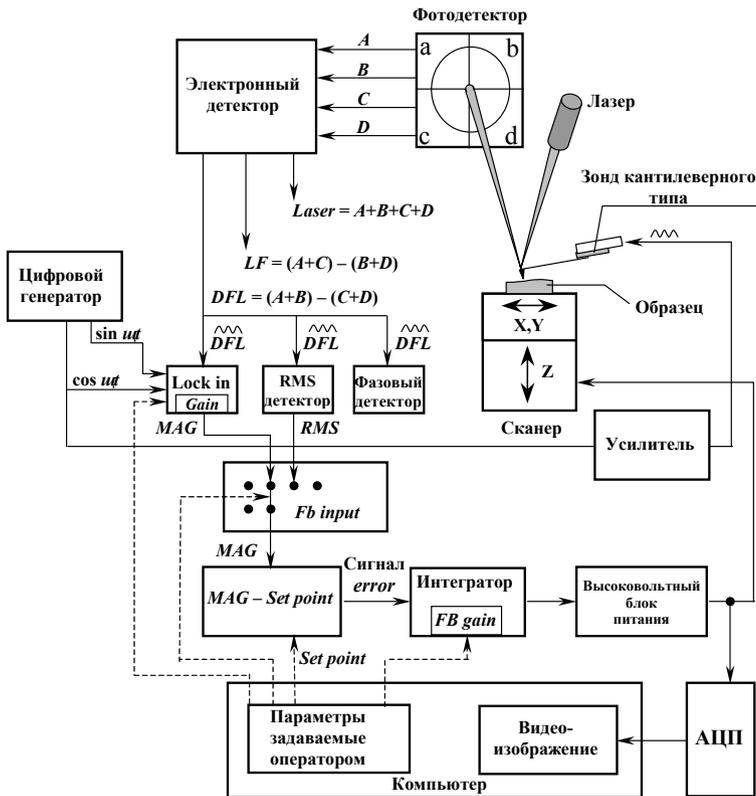


Рис. 54. Схема петли обратной связи в полуконтактном режиме

В числе общих преимуществ отдельных вибрационных методов по сравнению с контактной микроскопией можно назвать:

- 1) уменьшение сил взаимодействия, в частности боковых, между зондом и поверхностью;
- 2) использование резонансных свойств системы, что позволяет существенно повысить чувствительность по сравнению со статическим измерением;
- 3) возможность регистрировать дифференциальные характеристики, поддерживая постоянные средние значения величин;
- 4) уменьшение величины шумов с частотной зависимостью $1/f$ (где f — частота) за счет переноса спектра сигнала в область высоких частот.

Аналогично зависимости $DLF(Z)$ можно измерить зависимость сигнала MAG от смещения вдоль оси Z в полуконтактном режиме (Рис. 55).

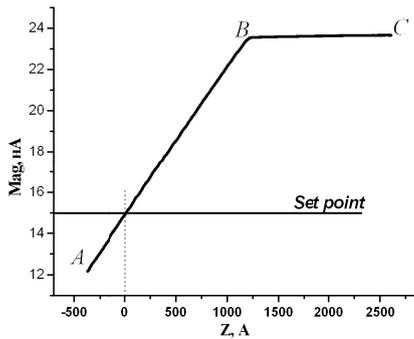


Рис. 55. Зависимость сигнала MAG от смещения вдоль оси Z . Участок AB — кантилевер касается поверхности, BC — кантилевер не соприкасается с поверхностью

Вид кривой, приведённой на рис.55, является типичным для наиболее часто используемых кантилеверов. Участок AB соответствует пропорциональному изменению амплитуды колебаний кантилевера при изменении Z . Определив коэффициент наклона прямой AB , можно пересчитать амплитуды колебаний кантилевера из относительных единиц в нанометры. Эта информация необходима при анализе изображений в режиме «постоянной высоты».

7. Измерительные методики АСМ

На основе вибрационной методики также реализуется бесконтактный режим работы прибора. В бесконтактном режиме кантилевер колеблется над поверхностью, не соприкасаясь с ней. Для работы в бесконтактном режиме необходимо предварительно определить топографию образца в контактном или полуконтактном режиме. Изменение амплитуды и (или) фазы колебания кантилевера в данном режиме может быть обусловлено действием дальнедействующих ван-дер-ваальсовских сил либо присутствием силовых полей на поверхности образца. Поэтому многопроходные методики, позволяющие измерять различные силовые поля, реализуются на основе бесконтактного режима.

7.3. Бесконтактный режим работы прибора

В этом режиме работы зонд находится достаточно далеко от поверхности образца в области действия сил притяжения. В типичных микроскопах в бесконтактном режиме используются жесткие кремниевые кантилеверы с цилиндрическими зондами.

Силы притяжения и их градиенты слабее отталкивающих контактных сил, поэтому для их детектирования обычно используется модуляционная методика. Для этого на пьезовибратор, на котором укреплен кантилевер с зондом, как и в полуконтактном режиме, прикладывается переменное напряжение, которое вызывает изменение его геометрических размеров. Частоту переменного напряжения выбирают равной собственной частоте колебаний кантилевера ω_0 :

$$\omega_0 = \sqrt{\frac{k}{m}}, \quad (8.5)$$

где m – эффективная масса колеблющегося кантилевера.

Уравнение, описывающее движение зонда при малой амплитуде колебаний имеет вид

$$\frac{d^2 z}{dt^2} + \frac{\omega_0}{Q} \frac{dz}{dt} + \omega_0^2 (z - z_0) = \Delta z \omega_0^2 \cos(\omega t), \quad (8.6)$$

где ω – частота вынуждающих колебаний пьезодрайвера, z_0 – расстояние зонд–образец при нулевой амплитуде колебаний, $z(t)$ – расстояние

зонд–образец в момент времени t , Δz – амплитуда вынуждающих колебаний (закрепленного на пьезовибраторе конца кантилевера), амплитуда возбуждения, Q – безразмерная величина – добротность, зависящая от колебательной системы и условий внешней среды (воздух, жидкость или вакуум). Величина Q связана с характерным временем затухания τ соотношением

$$2Q = \omega_0 \tau, \quad (8.7)$$

Вынужденные колебания образуются из двух различных типов колебаний переходного процесса и стационарного колебания. Переходный процесс является общим решением уравнения (8.6) при $\Delta z = 0$. Эти колебания затухают с течением времени и интереса не представляют. Стационарные колебания описываются выражением

$$z(t) = z_0 + A \cdot \cos(\omega t + \varphi) \quad (8.8)$$

Амплитуда стационарных колебаний зонда равна

$$A = \Delta z \sqrt{\frac{Q^2 \omega_0^4}{\omega_0^2 \omega^2 + Q^2 (\omega_0^2 - \omega^2)^2}}. \quad (8.9)$$

Сдвиг фазы φ колебаний свободного конца кантилевера относительно закрепленного определяется выражением

$$\operatorname{tg} \varphi = \frac{1}{Q} \frac{\omega \omega_0}{\omega_0^2 - \omega^2}. \quad (8.10)$$

Приближение зонда к поверхности образца приводит к возникновению заметного градиента силы взаимодействия между ними. Это приводит к смещению амплитудно-частотной характеристики (АЧХ) и фазочастотной характеристики (ФЧХ) колебаний кантилевера влево по сравнению с измеренными вдали от поверхности (Рис. 56).

7. Измерительные методики АСМ

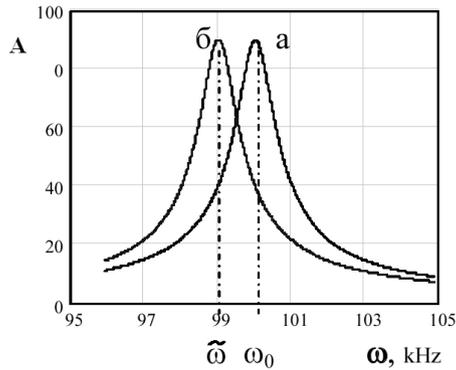


Рис. 56. Зависимость амплитуды A колебаний зонда вдали от поверхности (а) и при приближении к поверхности образца (б)

Резонансная частота колебаний кантилевера изменяется при изменении градиента силы $\partial F / \partial z$ (при приближении зонда к поверхности) по сравнению со свободно резонирующим кантилевером (вдали от поверхности) в соответствии с выражением

$$\tilde{\omega} = \omega_0 \sqrt{1 - \frac{1}{k} \frac{\partial F}{\partial z}} \quad (8.11)$$

Так как частота вынуждающих колебаний кантилевера поддерживается постоянной и равной ω_0 в свободном состоянии, то при приближении зонда к поверхности амплитуда регистрируется с помощью оптической системы и может быть определена по относительному изменению переменной освещенности верхней и нижней половинок фотодетектора. Далее с помощью синхронного детектора выделяется постоянный сигнал, согласованный с синхросигналом от генератора напряжений.

Компаратор сравнивает текущий сигнал в цепи сенсора с изначально заданным V_s (характеризует уровень силы, на котором зонд удерживается от поверхности образца) и при его отклонении вырабатывает корректирующий сигнал V_{fb} . Взаимодействие зонда с образцом поддерживается постоянным за счет приближения и отвода зонда от поверхности системой обратной связи, управляющей Z-пьезоприводом таким образом, чтобы сила взаимодействия между зондом и образцом (а как следствие, и амплитуда колебаний зонда)

была постоянной (режим постоянной силы). Сигнал о высоте z в каждой точке изображения (x, y) берется из канала Z -пьезопривода.

Поскольку в неконтактном режиме нет физического контакта с образцом, сила взаимодействия между зондом и образцом очень мала – этот режим более подходит для сканирования с высоким разрешением мягких и "липких" образцов (полимеров) или слишком твердых образцов.

7.4. Магнитная микроскопия

Режим магнитной микроскопии позволяет исследовать распределение магнитного поля по поверхности образца. Магнитно-силовая микроскопия (МСМ) реализуется с помощью бесконтактного режима сканирования, в основе которого лежит дальнедействующее взаимодействие магнитного зонда с локальным магнитным полем образца. Магнитный зонд представляет собой кремниевый кантилевер, покрытый тонкой плёнкой из ферромагнитного материала.

Одна из главных проблем магнитной микроскопии заключается в получении истинной картины распределения магнитных сил (отделение изображения магнитных сил от топографии). Решение этой проблемы осуществлено при помощи двухпроходной методики. При первом проходе определяется топография поверхности в полуконтактном режиме. Во втором проходе кантилевер колеблется и дополнительно поднимается над поверхностью на выбранную высоту ΔZ (расстояние между образцом и кантилевером). Высота ΔZ поддерживается постоянной в процессе всего сканирования за счёт данных о топографии, полученных при первом проходе. Обратная связь на втором проходе выключена. Расстояние ΔZ должно быть достаточно большим (10–500 нм), чтобы ван-дер-ваальсовыми силами можно было пренебречь и на кантилевер действовали только дальнедействующие магнитные силы.

МСМ измеряет распределение напряженности магнитного поля. Эта методика интенсивно используется для диагностики качества покрытий различных записывающих устройств и тонких магнитных плёнок. Возможность получения изображения с высоким разрешением позволяет проводить анализ плотности записи информации современных магнитных записывающих устройств, например жёстких дисков, что особенно важно при создании новых технологий и покрытий для магнитозаписывающей техники.

7.5. Микроскопия электростатических сил

Микроскопия электростатических сил (МЭС) включает в себя ёмкостную микроскопию и микроскопию электрического потенциала (Кельвин режим).

В основе МЭС лежит действие электростатических сил между кантилевером и образцом. В данных режимах кантилевер находится на некотором расстоянии ΔZ над поверхностью образца. Причём пьезодрайвер, раскачивающий кантилевер, отключен. Если образец и кантилевер изготовлены из проводящего электричество материала (поверхностная проводимость не требуется), то можно приложить между ними постоянное напряжение U_0 и переменное $U_1 \sin \omega t$ напряжение. Полное напряжение между образцом и кантилевером равно $U = U_0 - \varphi(x, y) + U_1 \sin \omega t$, где $\varphi(x, y)$ — величина поверхностного потенциала в точке измерения. При этом появится сила электростатического притяжения между образцом и зондом.

Как хорошо известно, энергия конденсатора ёмкостью C , к которому приложено напряжение U , равна $E = CU^2/2$. При этом сила, с которой кантилевер будет притягивается к поверхности, равна $F = -\partial E / \partial Z = -0.5 U^2 \partial C / \partial Z$.

В этом случае для силы F получим выражение

$$F = - \left[\frac{1}{2} \left(\Delta U^2 + \frac{U_1^2}{2} \right) + \Delta U U_1 \sin \omega t - \left(\frac{U_1^2}{4} \cos 2\omega t \right) \right] \frac{\partial C}{\partial Z}, \quad (8.12)$$

$$\Delta U = U_0 - \varphi(x, y). \quad (8.13)$$

Под действием силы F кантилевер будет колебаться и переменная составляющая сигнала DFL будет изменяться в соответствии с законом $F(t)$. С помощью синхронного детектора можно выделить компоненты сигнала F на частоте ω или 2ω .

В случае если частота изменения электрического поля ω равна резонансной частоте кантилевера, то переменная составляющая сигнала DFL (сигнал MAG), детектируемая на первой гармонике возбуждающего сигнала, есть

$$MAG \sim [U_0 - \varphi(x, y)] U_1 \frac{\partial C}{\partial Z} \quad (8.14)$$

Если частота изменения электрического поля ω равна половине резонансной частоты кантилевера, то переменная составляющая сигнала DFL (сигнал MAG), детектируемая на второй гармонике возбуждающего сигнала, определяется как

$$MAG \sim \frac{U_1^2}{4} \frac{\partial C}{\partial Z} \quad (8.15)$$

В обоих случаях добиваются резонансного возбуждения кантилевера, для того чтобы исследуемые сигналы имели возможно большую амплитуду.

МЭС реализуется в двухпроходном режиме. Во время первого прохода строки измеряется рельеф в обычном полуконтактном режиме, а при повторном сканировании строки регистрируется амплитуда резонансных колебаний кантилевера. При этом второй проход осуществляется уже по известному рельефу в бесконтактном режиме, когда игла кантилевера проходит на заданном постоянном расстоянии ΔZ от поверхности.

Ёмкостная микроскопия

Ёмкость системы кантилевер–образец складывается из двух ёмкостей, включённых последовательно, — ёмкости зазора C_z , зависящей от расстояния кантилевер–образец, и поверхностной ёмкости $C_{x,y}$. Поэтому, считая, что на поверхности отсутствует адсорбционный слой воды, ёмкость зазора:

$$C = \frac{C_z C_{x,y}}{C_z + C_{x,y}}. \quad (8.16)$$

При этом в приближении конденсатора, одной из обкладок которого является полусфера радиусом R , а другой — бесконечная плоскость, и расстояние ΔZ от кончика зонда до поверхности сравнимо с радиусом кривизны R острия, ёмкость определяется выражением

$$C_z \approx 3.4C_0 \left(1 - 0.36 \frac{\Delta Z}{R} \right), \quad (8.17)$$

где $C_0 = 4 \pi \epsilon_0 R / \sqrt{2}$.

Таким образом, из выражения для силы (8.12) следует, что амплитуда резонансных колебаний кантилевера, индуцированная перемен-

7. Измерительные методики АСМ

ным электрическим полем с частотой, равной половине резонансной, будет:

$$MAG \sim \frac{U_1^2 C_0}{R} \left[\frac{C_{x,y}}{C_z + C_{x,y}} \right]^2. \quad (8.18)$$

Полученное в процессе сканирования изображение будет определяться распределением поверхностной ёмкости $C_{x,y}$ в случае, если $\Delta Z = \text{const}$ и $C_z = \text{const} \gg C_{x,y}$.

Режим ёмкостной микроскопии применяется для изучения ёмкостных свойств поверхности образцов, в частности можно регистрировать распределение легирующей электроактивной примеси в полупроводнике, от которой напрямую зависит глубина обедненного слоя. Для эффективности работы методики средняя величина шероховатости рельефа поверхности образца должна быть меньше радиуса кривизны острия зонда.

Кельвин-микроскопия

Измерение сигнала, пропорционального выражению (8.18), позволяет получить картину распределения поверхностного потенциала $\varphi(x, y)$. В соответствии с (8.14), сигнал MAG обращается в нуль, если $U_0 = \varphi(x, y)$ при любых значениях возбуждающего потенциала U_1 и любых значениях $\partial C / \partial Z$. Таким образом, к каждой точке поверхности надо подобрать такое напряжение U_0 , чтобы значение сигнала MAG равнялось нулю. Данная идея осуществляется с помощью обратной связи, которая управляет напряжением U_0 .

Во втором проходе на вход обратной связи подаётся сигнал MAG , величина которого определяется выражением (8.14). Значение SP устанавливается равным нулю. Сигнал $error = MAG - SP$ с выхода обратной связи подаётся на вход блока управления напряжением U_0 . При работе системы обратной связи на кантилевер будет подаваться такое напряжение U_0 , чтобы сигнал $error$ равнялся нулю. Полученный таким образом массив измерений напряжения интерпретируется в соответствии с (8.13) как распределение поверхностного потенциала или работы выхода электронов.

Следует отметить, что от выбора величины ΔZ во втором проходе существенно зависит величина $\partial C / \partial Z$ и соответственно величина MAG . Поэтому необходимо подобрать такое расстояние ΔZ , чтобы величина $\partial C / \partial Z$ не существенно изменялась при колебаниях кантиле-

вера и не стремилась к нулю. Также расстояние ΔZ должно быть достаточно большим (10–500 нм), чтобы ван-дер-ваальсовыми силами можно было пренебречь.

Данная методика предназначена для исследования поверхностей материалов, имеющих области с различными поверхностными потенциалами. Используя данную методику, можно регистрировать распределение зарядов на элементах поверхности, измерять и анализировать неоднородные заряженные области, определять работу выхода электронов.

8. Метрологическое обеспечение АСМ

8.1. Хранение единицы длины

Единица величины — фиксированное значение величины, которое принято за единицу данной величины и применяется для количественного выражения однородных с ней величин.

Эталон — техническое средство, предназначенное для воспроизведения, хранения и передачи единицы величины.

Средство измерений — техническое средство, предназначенное для измерений.

Калибровка – совокупность операций, выполняемых в целях определения действительных значений метрологических характеристик средств измерений.

Проверка средств измерений — совокупность операций, выполняемых в целях подтверждения соответствия средств измерений метрологическим требованиям.

Применительно к атомно-силовому микроскопу, за передачу единицы длины отвечают масштабные (калибровочные) коэффициенты перемещения сканера. Связь с ними осуществляется через PAR-файлы (файлы параметров), в которых содержатся калибровочные коэффициенты (калибровки) и другие параметры сканера и датчиков, используемые программой управления прибором. Типичный PAR-файл представлен ниже:

```
// id = MT807cl;  
// SCANNER Parameters: — Open Loop-калибровки сканера  
Xr= 0.2384; Yr= 0.2384; Zr= 1.531; lph = 0.0015; lpr=0.0015; u=24;  
  
// NLCor Parameters: — параметры нелинейной коррекции  
Fast  
A = 42.25; B = 52.63; AA = 90.62; BB = 285.9;  
Slow  
A = 34.11; B = 39.17; AA = 113.6; BB = 321.;  
Velocity  
VA = 1.0; VB = 0.0204; VC = 0.0166; Ypr = 0.8; Yrk = 1.185;  
  
CLOSE LOOP (  
// CL_C Parameters: — Closed-Loop-калибровки сканера
```

8. Метрологическое обеспечение АСМ

```
Xr = 0.24; Yr= 0.24; 2r= 4.69; 2dac= 0.7;
// XYZ — параметры датчиков
Var.dX=185; Offset=2914; PhaseX=J0; ScaleX=UQ4; ExFr"rX=20;
3ar.dY=220; OffsetY=2906; PhaseY=61; ScaleY=107Q; ExFrY=28;
3ar.dZ=4095; OffsetZ=2962; PhaseZ=2; ScaleZ=906; ExFrZ=40;

// SenX — параметры нелинейной коррекции closed-Loop—режима
работы по оси X
C_A = -0.0295526; C_B = -0.133556; C_C = 0.18255;
C_D = -0.0772156; C_E = 0.0;

// SenY — параметры нелинейной коррекции Closed-Loop-режима
работы по оси Y
C_A = -0.0027953; C_B = -0.168134; C_C = 0.207689;
C_D = -0.086378; C_E = 0.0;

// GAIN — коэффициенты усиления цепи обратной СБЯЭИ при ра-
боте в Closed-Loop режиме
Gx= 4095; Gy = 4095; Gz = 4095;
{-----CLOSE LOOP-----}
// Approach Parameters: — параметры подвода Zmin = 12000;
ZminFir.e — 11000; Back Steps= 5; Back Rate = 20;

// Additional Parameters — дополнительные параметры SarapleS-
car.il ing — 0; SensorsConr.ected = 1; XYClosedLoopstate — 0; ZSensor-
Sigr. = 1 Equivalent = 0; InverseX = 0; Ir.verseY = 0;
//END
```

Комментарии к файлу:

```
Open Loop-калибровки сканера
Xr= 0.2384; Yr= 0.2384; 2r= 1.531;
Iph = 0.0015; Ipr=0.0015; u=24;
Xr. Yr — калибровки сканера хотя работы в режиме Open Loop.
Close-loop — калибровки сканера
Xr = 0.24; Yr= 0.24; 2r= 4.65-; 2dac= 0.7;
Xr. Yr — калибровки сканера для работы в режиме Closed-Loop. Zr
— калибровка сканера по Z для измерения рельефа по сигналу с Z-
датчика (калибровка Z-датчика)
```

8. Метрологическое обеспечение АСМ

Как правило. Close-loop — калибровки сканера для X и Y совпадают с Open Loop-калибровками сканера для X и Y (или различаются несущественно) Для Z отличие очень существенно

Параметры нелинейной коррекции сканера

Fast

$A = 42.2S$; $3 = 52.63$; $AA = 90.62$; $BB = 285.9$;

Slow

$A = 34.11$; $3 = 39.17$; $AB = 113.6$; $BB = 321.$;

Velocity

$VA = 1.0$; $VB = 0.0204$; $VC = 0.0166$; $Ypr = 0.8$; $Yrk = 1.185$;

Параметры датчиков

$BandX=185$; $OffsetX=2\&14$; $PhaacX=60$; $ScaleX=1104$; $ExFrX=20$;

$3andi=220$; $offaacY=2506$; $PhaseY=61$; $ScaleY=i073$; $ExFrY\ll28$;

$Band2=409S$; $0\&\text{£}3\ll2=2962$; $P\&aze2=2$; $Scale2=906$; $ExFr2=40$;

При работе может возникнуть необходимость менять следующие параметры.

- Scale;

- Bond.

- Scale. Offset — параметры, определяющие границы изменения выходного сигнала с датчика;

- Bond — полоса выходного сигнала с датчика

При изменении параметров Scale или Onset для какой-либо оси необходимо произвести перекалибровку системы по этой оси. Под перекалибровкой здесь понимается определение по тестовой решетке нового значения соответствующего коэффициента из Close-loop — калибровок сканера.

Параметры нелинейной коррекции Closed-Loop-режима работы по оси X

$C_A = -0.0295926$; $C_B = -0.133556$; $C_C = 0.18255$; $C_D = -0.0772156$; $C_f = 0.0$;

Параметры нелинейной коррекции Closed-Loop-режима работы по оси V

$C_A = 0,0000000$; $C_B = 0,0000000$; $C_C = 0,0000000$; $C_D = 0,0000000$; $C_E = 0,0000000$;

Коэффициенты усиления цепи обратной связи при работе с датчиками

$Gx = 4095$; $Gy = 4095$; $Gz = 4095$;

Данные коэффициенты усиления задают скорость обработки петли обратной СВЯЗИ

Параметры подвода

Zmin = 12000; ZmlnPlne = 11000; Back Steps= 5; Back Rate = 20;

Дополнительные параметры

SampleScanning =0; Sensors Connectd= 1; XYClosedLoopState = 0;
2Ser.sorSigr. = 1; Equivalent = 0; InverseX = 0; InverseY = 0;

Параметр SampleScanning — тип сканирования (зондом или образцом):

- SampleScanning=0 — сканирование зондом;
- SampleScanntng=1 — сканирование образцом.

Параметр SensorsConnected — наличие датчиков:

- SensorsConnected =0 — нет датчиков;
- SensorsConnected -1 — есть датчики.

По умолчанию значение параметра SensorsConnected-0

Параметр XYClosedLoopState – замыкание цепи обратной связи по X.Y при загрузке PAR-файла:

- XYClosedLoopState -1 — при загрузке PAR-файла замыкается цепь обратной связи по X.Y:

- XYClosedLoopState -0 — при загрузке PAR-файла цепь обратной связи по X.Y разомкнута.

Параметр ZSensorsSign вместе с параметром 2г (Closed-Loop-калибровки сканера) связывают сигнал 2-датчика с сигналом Sensor-Height. Значение параметра ZSensorSign устанавливается в компании НТ-МДТ".

Параметр Equivalent — наличие эквивалента сканера:

- Equivalent -1 — используется эквивалент сканера;
- Equivalent -0 — используется сканер со встроенными датчиками.

По умолчанию значение параметра Equivalent -0.

Параметр InverseX — направление движения зонда относительно образца при программном увеличении координаты X:

- InverseX -0 — стандартное направление движения;
- InverseY -1 — инвертированное направление движения
- По умолчанию значение параметра InverseX -0

Параметр InverseY — направление движения зонда относительно образца при программном увеличении координаты Y:

- InverseY -0 — стандартное направление движения;
- InverseY -1 — инвертированное направление движения
- По умолчанию значение параметра InverseY =0

Перед проведением любых измерений на атомно-силовом микроскопе необходимо проводить калибровку сканера прибора. Сущест-

8. Метрологическое обеспечение АСМ

вующие нормативные документы: ГОСТ Р 8.635-2007. Микроскопы сканирующие зондовые атомно-силовые измерительные. Методика калибровки; ГОСТ Р 8.630-2007 Микроскопы сканирующие зондовые атомно-силовые измерительные. Методика поверки.

8.2. Линейные меры для растровых электронных и атомно-силовых микроскопов

Для обеспечения единства измерений в реальной практике необходимо проводить калибровку атомно-силовых микроскопов – сложных измерительных устройств – по эталонным образцам – мерам малой длины. В таблице 1 приведены параметры некоторых мер, используемых для калибровки АСМ в разных странах мира, а в таблице 2 указаны параметры АСМ, которые можно определить с помощью этих мер в процессе калибровки. Из этих таблиц видно, что только одна мера МШПС-2.0К позволяет определить все параметры АСМ, являясь, тем самым, универсальной мерой, перекрывающей микрометровый и нанометровый диапазоны.

Табл. 1 Линейные меры для растровых электронных и атомно-силовых микроскопов

Мера Страна-производитель	Метод аттестации	Аттестуемый параметр	Номинальный размер, нм	Ссылка
HJ-1000 Япония	Дифракция	Период	240	
SRM-2090 США	Интерференция	Шаг	200	[28]
BCR-97A/G-7 Германия	Интерференция	Шаг	400	[29]
МШПС-2.0К	Интерференция	Шаг Ширина линии Высота рельефа	2000 10- 1500* 100- 1500*	[30]

*Номинальное значение ширины линии и высоты рельефа задается заказчиком при изготовлении конкретного образца

8. Метрологическое обеспечение АСМ

В настоящее время в мировой практике в атомно-силовой микроскопии используются два типа линейных мер: на малые (атомарные) и большие (микронные и субмикронные) размеры. В качестве линейных мер малых размеров используются периодические структуры в виде атомарно-гладких поверхностей монокристаллов (кристаллических решеток), параметры которых измерены с помощью рентгеновской дифракции. В области больших размеров используются рельефные периодические структуры.

Табл.2. Параметры АСМ, определяемые с помощью линейных мер

Мера	Калибровка АСМ
HJ-1000	Цена деления шкал X и Y
SRM-2090	Цена деления шкал X и Y
BCR-97A/G-7	Цена деления шкал X и Y
МШПС-2.0К	Цена деления шкал X, Y и Z Линейность и ортогональность шкал Радиус острия зонда

На сегодняшний день на рынке представлены различные виды калибровочных мер для АСМ, отличающиеся периодом, размером шага, геометрическими параметрами структур, но наиболее подходящими являются меры, которые представляют собой шаговые структуры с трапециевидным профилем и большим углом наклона боковых стенок. Данные структуры представляют собой совокупность повторяющихся в определенном направлении элементов рельефа в форме трапеции. Такие структуры могут быть получены с помощью анизотропного травления канавок в монокристаллическом кремнии с ориентацией поверхности (100).

Периодическая структура представляет собой структуру с большим количеством составляющих ее повторяющихся элементов (шагов). Причем, количество шагов таково, что невозможно гарантировано дважды попасть на один и тот же элемент структуры. Период представляет собой среднее значение шага и определяется по большому числу элементов структуры. Погрешность Δt определения периода t дифракционным методом связана со стандартным отклонением величины шага σ , от ее среднего значения с помощью выражения:

$$\Delta t = \sigma / \sqrt{N} \quad (9.1)$$

8. Метрологическое обеспечение АСМ

где N – число шагов структуры, участвующих в создании дифракционной картины. Обычно величина N лежит в диапазоне от нескольких сотен до десятков тысяч. Это позволяет, несмотря на достаточно большую величину σ_i составляющую порядка 10-30 нм, получать погрешность измерения периода менее чем 1 нм.

Однако в процессе калибровки АСМ измеряется величина одного шага (в редких случаях 2-3 шагов), что может приводить к ошибкам порядка σ_i . Поэтому в АСМ нужно проводить большое число измерений в разных местах структуры, что вполне возможно для фундаментальных исследований, но совершенно неприемлемо для промышленных измерений.

Периодические меры в виде атомарных поверхностей аттестуются с помощью рентгеновской дифракции, которая в настоящее время не является аттестационным методом.

Применение периодических структур в АСМ дает возможность калибровать их по X и Y координатам. Однако эти структуры не позволяют определить радиус острия зонда и неортогональность Z -сканера.

Шаговые структуры – это такие структуры, в которых количество элементов (шагов) так мало, что можно гарантировать попадание любое количество раз на один и тот же элемент. Обычно число шагов составляет не более десяти. Аттестация шаговых структур производится интерферометрическим методом, при котором возможно измерить величины каждого шага с погрешностью, близкой к дифракционной погрешности измерения периода (Δl в выражении (7.1)). Однако и в этом случае при калибровке АСМ необходимо проводить много измерений.

Калибровка АСМ по шаговым структурам аналогична калибровке по периодической структуре и обладает теми же недостатками. Вдобавок, качество шаговых структур значительно хуже, чем периодических, что только ухудшает результаты таких применений.

Одиночные структуры – это структуры, в которых аттестуется ширина линии. В настоящее время известны только рельефные прямоугольные структуры (РПС), выполненные в виде щелевидных канавок в кремнии с прямоугольным профилем. Несмотря на высокое качество РПС и возможность аттестации с их помощью ширины линии и определения диаметра электронного зонда РЭМ, в широкой практике использовать РПС в качестве линейных мер не удастся, так как аттестация ширины канавок РПС осуществляется с помощью метода эллипсометрии, который не признается метрологами в качестве аттестационного метода. В АСМ рельефные прямоугольные структуры в прин-

8. Метрологическое обеспечение АСМ

ципе не применимы в силу особенностей конструкции структуры – узкая и глубокая щелевидная канавка не позволяет современным зондам достигнуть ее дна.

Меры TGZ1, TGZ2, TGZ3 относятся к классу мер рельефных нанометрового диапазона и предназначены для передачи размера единицы длины в диапазоне $10^{-9} \div 10^{-4}$ м и поверки (калибровки) оптических ближнего поля, растровых электронных, сканирующих туннельных и атомно-силовых микроскопов и других средств измерений малой длины.

Меры представляет собой совокупность шаговых структур на поверхности квадратной кремниевой монокристаллической пластины с размерами квадрата со стороной не более 5 мм, поверхность которой ориентирована параллельно кристаллографической плоскости (100). Мера состоит из одинаковых шаговых структур с прямоугольной геометрической формой элемента рельефа шаговой структуры.

Таблица 3. Основные технические характеристики меры

Наименование	Значение
Номинальное значение шага шаговой структуры меры, мкм	3,00
Допустимое отклонение от номинального значения шага периодической структуры не более, мкм	$\pm 0,01$
Диапазоны значений высоты выступов в шаговых структурах меры, нм	20 110 520
– мера TGZ1	
– мера TGZ2	
– мера TGZ3	
Пределы допускаемых значений абсолютной погрешности определения высоты выступов в шаговых структурах не более, нм	± 2 ± 10 ± 20
– мера TGZ1	
– мера TGZ2	
– мера TGZ3	
Габаритные размеры меры, мм	5.0×5.0 $\times 0.5$
Размеры рабочей области меры, мм	3.0×3.0

8. Метрологическое обеспечение АСМ

8.3. Методика поверки АСМ

Таблица 4. Последовательность операций при поверке АСМ

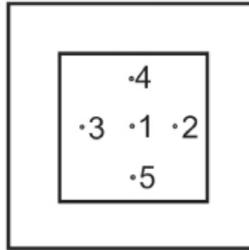
№	Наименование	Проведение операций при:	
		Первичной поверке	Периодической поверке
	Внешний осмотр	Да	Да
	Проверка соответствия массы	Да	Нет
	Проверка габаритных размеров меры	Да	Нет
	Проверка качества поверхности	Да	Да
	Определение значений шага периодической структуры	Да	Да
	Определение значений высоты выступа периодической структуры	Да	Да

Для определения значений шага периодической структуры меры используют поверенный АСМ. Условия проведения измерений должны соответствовать условиям эксплуатации меры согласно ТУ. Определение периода меры и погрешности измерения проводят в следующей последовательности в соответствии с инструкциями по эксплуатации АСМ:

Меру устанавливают на предметный стол АСМ в соответствии с требованиями руководства по эксплуатации прибора так, чтобы прямоугольный рельеф периодической структуры меры располагался вдоль направления быстрого сканирования с погрешностью не более 5 градусов.

Осуществляют автоматический подвод зонда АСМ к рабочей области меры в начальное положение для сканирования измеряемого элемента рельефа поверхности меры; параметры сканирования могут быть установлены как для контактного, так и для прерывисто-контактного метода сканирования.

Осуществляют сканирование диапазона 30×30 мкм в пяти областях рабочего участка поверяемой меры.



В каждой из 5-ти областей сканирования, при помощи программного обеспечения (как например, быстрое Фурье-преобразование (FFT)), выполняют преобразование изображения периодической структуры в ее спектр, по которому определяют период меры в каждой точке (X_i), где $i = 1 \dots 5$;

Результаты каждого измеренного значения периода X_i записывают в форму таблицы, приведенную в приложении 3; среднее значение из измерений каждой величины периода вычисляют по формуле:

$$\bar{X} = \frac{\sum_{i=1}^N X_i}{N} \quad (9.2)$$

где N – число измерений;

Рассчитывают случайную погрешность периода ΔX_α (с доверительной вероятностью α), зная значение коэффициента Стьюдента $T_\alpha(N)$ в зависимости от числа произведенных измерений N (таблица 5) и среднеквадратическую погрешность $\Delta S_{\bar{X}}$, по следующей формуле:

$$\Delta X_\alpha = T_\alpha(N) \Delta S_{\bar{X}}, \quad \Delta S_{\bar{X}} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (X_i - \bar{X})^2}{N(N-1)}}, \quad (9.3)$$

Значение относительной погрешности периода меры определяют из выражения:

$$\delta X = \frac{\Delta X}{\bar{X}} \times 100\%.$$

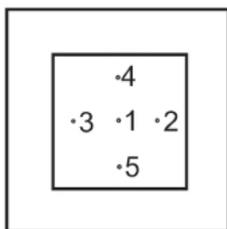
8. Метрологическое обеспечение АСМ

Для определения значения высоты выступа шаговой структуры меры используют поверенный АСМ SOLVER PRO. Условия проведения измерений должны соответствовать условиям эксплуатации меры согласно ТУ. Определение периода меры и погрешности измерения проводят в следующей последовательности в соответствии с инструкциями по эксплуатации АСМ:

Меру устанавливают на предметный стол АСМ в соответствии с требованиями руководства по эксплуатации прибора SOLVER PRO так, чтобы прямоугольный рельеф периодической структуры меры располагался вдоль направления быстрого сканирования с погрешностью не более 5 градусов;

Осуществляют автоматический подвод зонда АСМ к рабочей области меры в начальное положение для сканирования измеряемого элемента рельефа поверхности меры; параметры сканирования могут быть установлены как для контактного, так и для прерывисто-контактного метода сканирования;

Осуществляют сканирование диапазона 10×10 мкм в пяти областях рабочего участка поверяемой меры;



В каждой из 5-ти областей сканирования, при помощи программного обеспечения АСМ по спектру распределения высоты, определяют высоту выступа периодической структуры меры (Z_i), где $i = 1 \dots 5$; среднее значение из измерений на каждом их сканов вычисляют по формуле:

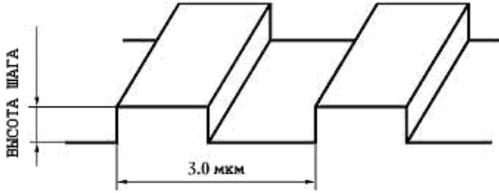
$$\bar{Z} = \frac{\sum_{i=1}^N Z_i}{N},$$

где N – число измерений;

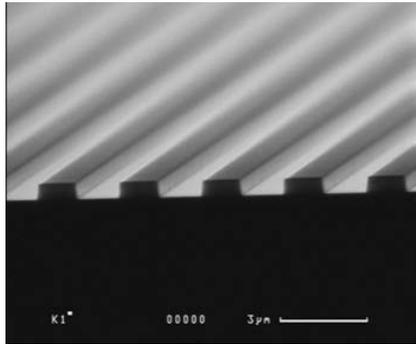
Погрешность высоты определяют аналогично пп. 6 и 7.

8. Метрологическое обеспечение АСМ

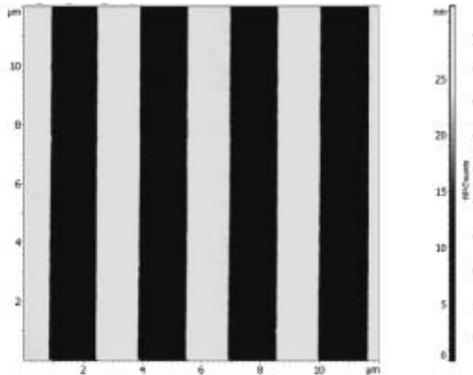
ИЗОБРАЖЕНИЯ ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ ЛИНЕЙНОЙ МЕРЫ TGZ



Схематическое изображение фрагмента меры



РЭМ – изображение фрагмента меры



АСМ – изображение фрагмента меры

8. Метрологическое обеспечение АСМ

Таблица 5 Значения коэффициентов Стьюдента в зависимости от числа произведенных измерений N и доверительной вероятности α

N	α			
	0,9	0,95	0,99	0,999
2	6,31	12,7	63,6	637,0
3	2,92	4,30	9,92	31,6
4	2,35	3,18	5,84	12,9
5	2,13	2,78	4,60	8,61
6	2,02	2,57	4,03	6,86
7	1,94	2,45	3,71	5,96
8	1,90	2,37	3,50	5,41
9	1,86	2,31	3,36	5,04
10	1,83	2,26	3,25	4,78

8.4. Свойства универсальной линейной рельефной меры.

Исходя из рассмотренных видов линейных мер, сформулируем свойства, которыми должна обладать рельефная структура для того, чтобы она могла стать универсальной линейной мерой для калибровки АСМ, работающих в микрометровом и нанометровом диапазонах.

Рельефная структура должна быть шаговой структурой, а аттестуемым элементом должен быть ее шаг.

Аттестация шага структуры должна осуществляться с помощью интерференции оптического излучения.

Аттестация шага должна проводиться на небольшой площади.

Измерение ширины линии рельефной структуры должно осуществляться на любом современном АСМ с использованием только аттестованного значения шага.

Измеряемые размеры элементов структуры должны перекрывать большой диапазон размеров микрометровой и нанометровой областях.

Структура должна использоваться для аттестации АСМ по всем трем координатам, используя только один аттестованный размер.

Структура должна давать возможность определить нелинейность сканирования АСМ, неортогональность Z-сканера и эффективный радиус острия зонда.

Структура должна использоваться для проведения сличения результатов измерений линейных размеров ее элементов на разных измерительных установках: оптически, электронных и атомно-силовых.

Конструкция структуры должна обеспечивать большой срок службы.

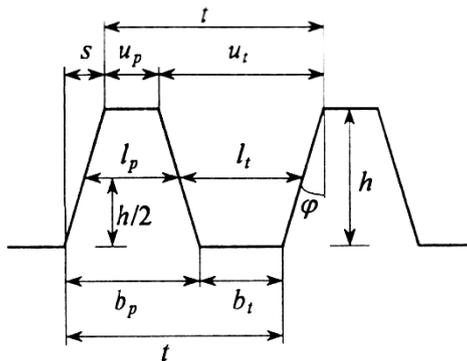


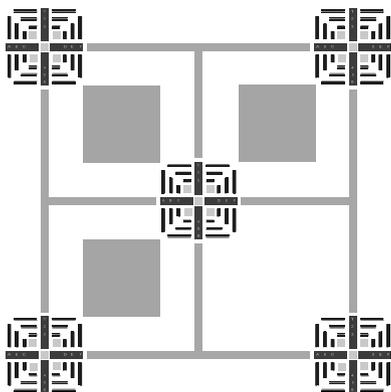
Рис. 57. Схема шаговой структуры с трапецевидным профилем

Мера **шаговая кремниевая универсальная** предназначена для передачи размера единицы длины в диапазоне 10^{-9} – 10^{-4} м и калибровки (поверки) средств измерений линейных размеров — растровых электронных (РЭМ) и атомно-силовых (АСМ) микроскопов, применяемых в микро-нанoeлектронике и нанотехнологиях.

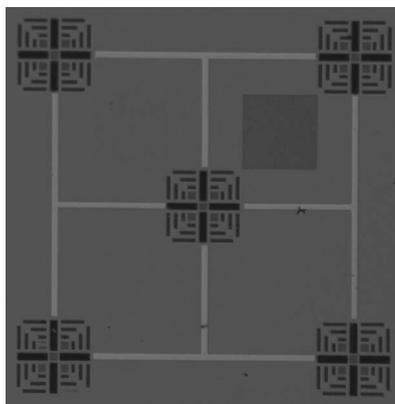
Мера представляет собой совокупность пяти групп рельефных шаговых структур на поверхности квадратной кремниевой монокристаллической пластины {100} со стороной 10 мм. Мера состоит из пяти одинако-

8. Метрологическое обеспечение АСМ

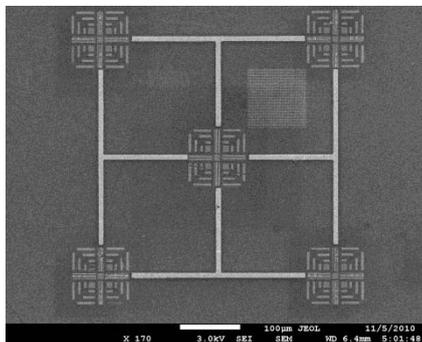
вых групп шаговых структур размером $0.1 \times 0.1 \text{ мм}^2$, содержит 4 угловых модуля, 4 шаговые структуры с шагом 1000 нм и 5 групп квадратных углублений в каждой группе, имеет маркерные линии и цифры, позволяющие однозначно находить измеряемый элемент рельефа. Профиль каждого выступа имеет форму трапеции с равными боковыми сторонами, угол наклона которых относительно плоскости нижнего основания составляет 54.7° , а плоскость боковых сторон совпадает с кристаллографическими плоскостями $\{111\}$ кремния. Направление же линий шаговых структур совпадает с кристаллографическим направлением $\{110\}$, поэтому две серии линий в рамках одного блока строго перпендикулярны друг другу.



а)



б)



в)

Рис. 58. общий вид меры: а) схема меры, б) изображение меры в оптический микроскоп Leica DM 2500 M, в) изображение меры в РЭМ JEOL JSM-7001F

9. Рельефная шаговая структура с трапециевидным профилем и большим наклоном боковых стенок МШПС-2.0К

Всеми перечисленными выше свойствами универсальной линейной меры обладает также **рельефная шаговая структура с трапециевидным профилем и большим наклоном боковых стенок**. К таким структурам относится мера МШПС-2.0К, используемая в России для проверки атомно-силовых микроскопов. На рисунке 2 приведена схема одного шага (два выступа и одна канавка) такой структуры и обозначены ее параметры: шаг t , размеры верхних u и нижних b оснований трапециевидных выступов и канавок, высота (глубина) h структуры, проекция наклонной стенки s на основание структуры и угол φ наклона боковой стенки относительно нормали к поверхности основания.

9.1. Получение структуры с трапециевидным профилем

Наиболее подходящим для создания трапециевидной структуры с большим наклоном боковых стенок (Рис. 59) является анизотропное травление канавок в монокремнии с ориентацией поверхности (100). На Рис. 60 приведена схема взаимного расположения кристаллографических плоскостей кремния (100) и (111), из которой понятно, что угол ψ между плоскостями (100) и (111) соответствует величине

$$\psi = \arctan \sqrt{2} \approx 54.74^\circ \quad (10.1)$$

Поэтому угол φ структуры будет равен

$$\varphi = \arctan \sqrt{2} \approx 35.26^\circ \quad (10.2)$$

В этом случае величина параметра $Q(\varphi)$ оказывается близкой к единице:

$$Q(\varphi) = 2 \frac{1 - \sin \varphi}{\cos \varphi} = \sqrt{6} - \sqrt{2} = 1.0353 \quad (10.3)$$

9. Рельефная шаговая структура с трапецевидным профилем и большим наклоном боковых стенок МШПС-2.0К

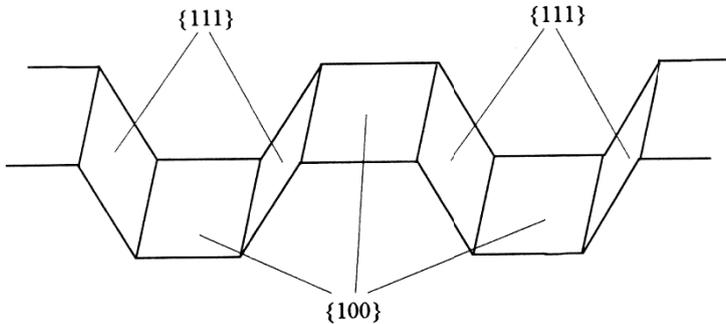


Рис. 59. Схема расположения кристаллографических плоскостей кремния в структуре, полученной анизотропным травлением пластины с ориентацией поверхности (100) сквозь окна в маске.

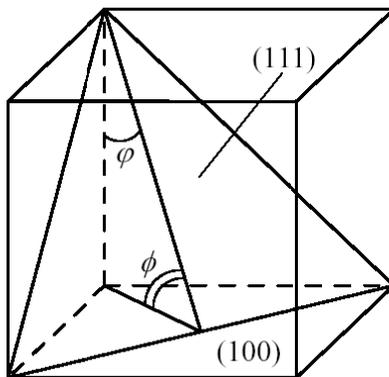


Рис. 60. Схема взаимного расположения кристаллографических плоскостей кремния

В силу особенностей анизотропного травления форма боковых стенок близка по качеству к кристаллографической плоскости, и это качество сохраняется в широком диапазоне глубин канавок.

Шаговая структура, полученная описанным способом, обладает еще одним уникальным свойством. Дело в том, что в технологии микроэлектроники большую роль играет резистовая маска, сквозь окна которой производится травление рабочей поверхности. Дефекты резистовых масок и задают разброс величин шагов структуры. На рис. 61 приведена схема шага структуры, поясняющая влияние дефектов маски. Сплошной линией показана форма структуры, получаемая при нормальной маске. Параметры структуры при этом обозначены индекс-

9. Рельефная шаговая структура с трапецевидным профилем и большим наклоном боковых стенок МШПС-2.0К

сом 1. В результате дефекта маски размеры элементы структуры изменяются. Новая форма структуры показана штриховой линией, а новые параметры структуры обозначены индексом 2. Хорошо видно, что ряд параметров изменили свое значение. Причем

$$t_2 > t_1, \quad b_2 > b_1, \quad u_2 > u_1.$$

Однако размер проекции наклонной стенки остались прежними:

$$S_2 = S_1 \quad (10.4)$$

так как размер проекции наклонной стенки структуры, выполненной по технологии анизотропного травления, определяется не размерами маски, а глубиной травления h и углом ψ между кристаллографическими плоскостями (100) и (111) кремния:

$$s = h * \tan \varphi = h * \cotan \psi \quad (10.5)$$

Конечно, размер проекции может измениться из-за различных глубин h_1 и h_2 , но глубина травления не зависит от локальных размеров маски, а определяется локальной скоростью травления. И если есть различие локальных скоростей травления, то оно будет при любых размерах маски. Таким образом, проекция наклонной стенки структуры с большими углами наклона боковых стенок, выполненной по второй технологии, обладает лучшей воспроизводимостью, чем размеры структуры и даже величина ее шага.

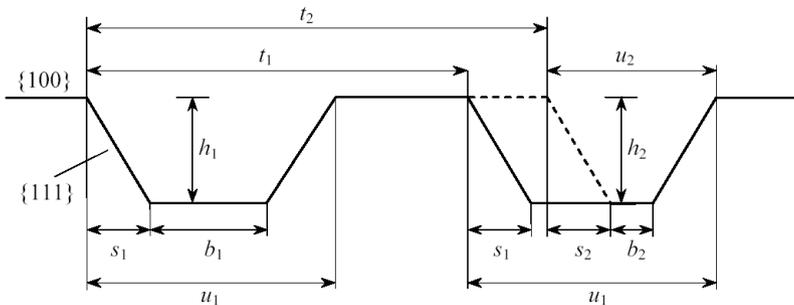


Рис. 61. Схема шага трапецевидной структуры с большим наклоном боковых стенок, выполненной по технологии анизотропного травления кремния с ориентацией поверхности (100), объясняющая влияние дефектов маски на параметры структуры

9. Рельефная шаговая структура с трапецевидным профилем и большим наклоном боковых стенок МШПС-2.0К

9.2. Калибровка АСМ с использованием меры МШПС-2.0К

Рассмотрим использование такой структуры в АСМ. На Рис. 62 изображены схемы сканирования наклонным острием зонда выступа с трапецевидным профилем (β – угол наклона оси острия зонда относительно нормали к поверхности). Острие зонда будем представлять в виде конуса с углом α наклона образующей, а конец острия – в виде сферы с радиусом r плавно состыкованной с конусом.

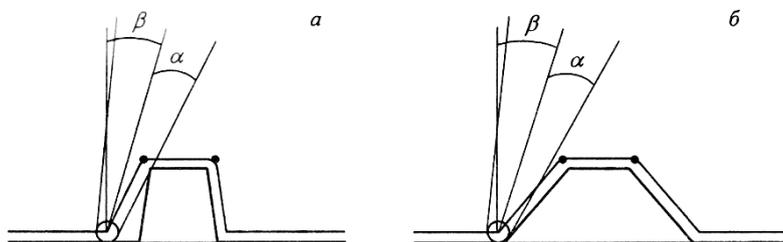


Рис. 62. Схема сканирования наклонным острием зонда выступа с трапецевидным профилем при условии, когда $\alpha + \beta > \varphi$ (а) и $\alpha + \beta \leq \varphi$ (б) и формы получаемых при этом сигналов

В случае если $\alpha + \beta > \varphi$ острие зонда касается поверхности выступа как поверхностью сферы, так и конуса. При этом форма сигнала будет несимметричной.

В случае если $\alpha + \beta \leq \varphi$ острие зонда касается поверхности выступа только поверхностью сферы. При этом форма сигнала будет симметричной.

На Рис. 63 приведена общая схема сигнала, получаемого на атомно-силовом микроскопе, и определены измеряемые параметры сигнала.

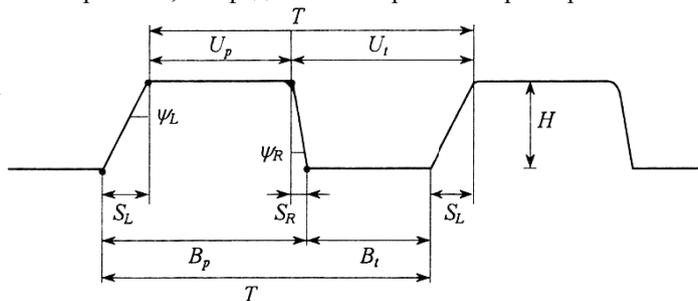


Рис. 63. Схема сигнала АСМ, получаемого при сканировании шаговой структуры с большим наклоном боковых стенок, с измеряемыми параметрами сигнала

9. Рельефная шаговая структура с трапециевидным профилем и большим наклоном боковых стенок МШПС-2.0К

Калибровка атомно-силового микроскопа (определение цены деления шкалы АСМ вдоль оси сканирования m_x и вертикальной шкалы m_z) может быть осуществлена при известном шаге структуры t

$$m_x = t/T \quad (10.6)$$

и высоты (глубины) структуры h

$$m_z = h/H \quad (10.7)$$

При наличии неортогональности Z -сканера, ее составляющую относительно оси X можно определить по формуле

$$Z_x = \frac{m_x}{m_z} \frac{S_L - S_R}{2H} \quad (10.8)$$

Отметим, что наклон острия зонда и неортогональность Z -сканера на калибровку АСМ (выражения (10.6) и (10.7)) не влияет.

Знание размеров верхних и нижних оснований выступов и канавок структуры позволяет определить эффективный радиус острия зонда

$$r = \frac{m_x U_p - u_p}{Q(\phi)} = \frac{m_x B_p - b_p}{Q(\phi)} = \frac{u_t - m_x U_t}{Q(\phi)} = \frac{b_t - m_x B_t}{Q(\phi)} \quad (10.9)$$

где

$$Q(\phi) = 2 \frac{1 - \sin \phi}{\cos \phi} \quad (10.10)$$

9.3. Калибровка АСМ с использованием других тестовых структур

Меру МШПС-2.0К предназначена для поверки АСМ и обычно ее используют институты, имеющие лицензию для поверки АСМ. Мера доступна и для обычных пользователей микроскопов Ntegra, однако традиционно в условиях научно-исследовательской лаборатории для калибровки сканеров АСМ Ntegra принято пользоваться калибровочными решетками производства NT-MDT.

9. Рельефная шаговая структура с трапециевидным профилем и большим наклоном боковых стенок МШПС-2.0К

Калибровочные решетки серии TGZ существенно хуже меры МШПС-2.0К по точности геометрических параметров.

Другим недостатком TGZ решеток является то, что они имеют вполне определенные вертикальные и латеральные геометрические размеры. Это приводит к тому, что АСМ сканеры можно откалибровать только для исследования структур аналогичных размеров. Например, точность калибровки сканера в латеральном направлении всегда составляет 50 нм. Что касается точности калибровки Z-сканера, то достаточно точные результаты можно гарантировать лишь в том случае, когда вертикальный перепад высот исследуемых структур приблизительно равен паспортным значениям высоты ступеньки решеток TGZ. Например, невозможно измерить точно диаметр одностенной углеродной нанотрубки, если Z-сканер откалиброван с помощью решетки TGZ1. В таких случаях для калибровки необходимо использовать меру МШПС-2.0К либо специальные тестовые структуры.

10. Физические основы сканирующей ближнепольной оптической микроскопии

Традиционные методы получения оптических изображений объектов имеют существенные ограничения, связанные с дифракцией света. Одним из основополагающих законов оптики является существование так называемого дифракционного предела, который устанавливает минимальный размер (R) объекта, изображение которого может быть построено оптической системой при использовании света с длиной волны λ :

$$R \approx \lambda/2n, \quad (11.1)$$

где n — показатель преломления среды. Для оптического диапазона длин волн предельный размер составляет величину порядка $200 \div 300$ нм. В ближнепольной оптической микроскопии используются другие принципы построения изображения объекта, которые позволяют преодолеть трудности, связанные с дифракцией света, и реализовать пространственное разрешение на уровне 10 нм и лучше.

Идея СБОМа была предложена в 1928 году Сингхом (Е.Н. Syngh), но она намного опередила технические возможности своего времени и осталась практически не замеченной. Ее первое подтверждение было получено Эшем (Е.А. Ash) в опытах с микроволнами в 1972 году. Сканирующий ближнепольный оптический микроскоп был изобретен Дитером Полем (лаборатория фирмы ИВМ, г. Цюрих, Швейцария) в 1982 году сразу вслед за изобретением туннельного микроскопа. В основе работы данного прибора используется явление прохождения света через субволновые диафрагмы (отверстия с диаметром много меньше длины волны падающего излучения).

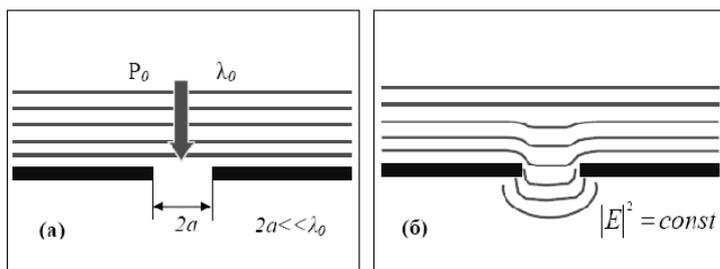


Рис. 64. (а) — Прохождение света через отверстие в экране с субволновой апертурой. (б) — Линии постоянной интенсивности оптического излучения в области субволнового отверстия

10. Физические основы сканирующей ближнепольной оптической микроскопии

При прохождении света через субволновое отверстие наблюдается ряд особенностей. Электромагнитное поле в области диафрагмы имеет сложную структуру. Непосредственно за отверстием на расстояниях $Z < 100a$ располагается так называемая ближняя зона, в которой электромагнитное поле существует, в основном, в виде эванесцентных (не распространяющихся) мод, локализованных вблизи поверхности диафрагмы. В области расстояний $Z > 100a$ располагается дальняя зона, в которой наблюдаются лишь излучательные моды. Мощность излучения за субволновой диафрагмой в дальней зоне может быть оценена по следующей формуле:

$$P = \frac{128}{27\pi} k^4 a^6 W_0 \quad (11.2)$$

где k – волновой вектор, W_0 – плотность мощности падающего излучения. Оценки показывают, что для излучения с длиной волны порядка $\lambda = 500$ нм и диафрагмы с отверстием ~ 5 нм мощность излучения в дальней зоне составляет по порядку величин 10^{-10} от мощности падающего излучения. Поэтому, на первый взгляд, кажется, что использование малых отверстий для построения растровых оптических изображений исследуемых образцов практически невозможно. Однако, если поместить исследуемый объект непосредственно за отверстием в ближней зоне, то вследствие взаимодействия эванесцентных мод с образцом часть энергии электромагнитного поля переходит в излучательные моды, интенсивность которых может быть зарегистрирована оптическим фотоприемником. Таким образом, ближнепольное изображение формируется при сканировании исследуемого образца диафрагмой с субволновым отверстием и регистрируется в виде распределения интенсивности оптического излучения в зависимости от положения диафрагмы $I(x, y)$. Контраст на СБОМ изображениях определяется процессами отражения, преломления, поглощения и рассеяния света, которые, в свою очередь, зависят от локальных оптических свойств образца.

10.1. Аппаратура для СБОМ

СБОМ позволяет решать следующие задачи:

1. Определять рельеф исследуемого образца;
2. Получать данные об оптических свойствах поверхности образца (коэффициентах отражения и пропускания, распределения люминисцентных характеристик);

10. Физические основы сканирующей ближнепольной оптической микроскопии

3. Проводить измерения локальных спектральных характеристик;
4. Выполнять нанолитографические операции.

Все ближнепольные микроскопы включают несколько базовых элементов конструкции:

1. зонд;
2. система перемещения зонда относительно поверхности образца по 2-м (X-Y) или 3-м (X-Y-Z) координатам (система развертки);
3. регистрирующая система;
4. оптическая система.

Рассмотрим строение сканирующего ближнепольного микроскопа на примере прибора «Интегра Соларис» (Рис. 65).



Рис. 65. Общий вид ЗНЛ Интегра Соларис. 1-инвертированный оптический микроскоп, 2- базовый блок Интегра, 3- сменное основание, 4- сканирующая измерительная головка, 5- система видеонаблюдения, 6-лазерный модуль

10. Физические основы сканирующей ближнепольной оптической микроскопии

Исследование оптических характеристик с разрешением ниже дифракционного предела производится с помощью СБОМ измерительной головки с оптоволоконным зондовым датчиком, ввод излучения в который осуществляется с помощью лазерного модуля. Выбор участка поверхности образца для исследований и контроль процедуры подвода зонда к образцу осуществляется с помощью системы видеонаблюдения. Конструкция сменного основания позволяет наряду со СБОМ изображением получать и оптическое изображение исследуемого образца с помощью инвертированного микроскопа. Объектив инвертированного микроскопа располагается в сменном основании, в котором встроены системы грубой и точной фокусировки, позволяющие использовать высокоразрешающие объективы, в т.ч. иммерсионные. В сменном основании помимо системы грубого ручного позиционирования образца содержится также система точного XY позиционирования, также позволяющая осуществлять XY сканирование. Получение высокого разрешения обеспечивается также использованием виброизолирующей платформы с системой активной виброизоляции.

Оптический инвертированный микроскоп позволяет получать наряду со СБОМ изображением также и оптическое, визуально следить за процессом подвода зонда, а также снимать оптический сигнал с помощью модуля ФЭУ.

Базовый блок Интегра служит для установки на него сменного основания, а также подключения через него измерительной головки и сменного основания к контроллеру.

В *базовом блоке* расположен механизм подвода, обеспечивающий подвод объектива к образцу автоматизировано, с помощью шагового двигателя, либо вручную.

Сканирующее сменное основание служит для установки исследуемого образца, измерительной головки и объектива инвертированного микроскопа.

Лазерный модуль предназначен для ввода лазерного излучения в оптическое волокно. Используется твердотельный лазер с длиной волны 488нм.

СБОМ измерительная головка предназначена для измерения рельефа поверхности образца и его приповерхностных оптических характеристик, при этом в процессе измерений могут регистрироваться амплитуда и фаза колебаний зонда.

Основной элемент любого ближнепольного микроскопа – *оптический зонд*- оптоволоконный зондовый датчик, представляющий собой

10. Физические основы сканирующей ближнепольной оптической микроскопии

аксиально-симметричный оптический волновод из материалов с отличающимися показателями преломления (Рис. 66).

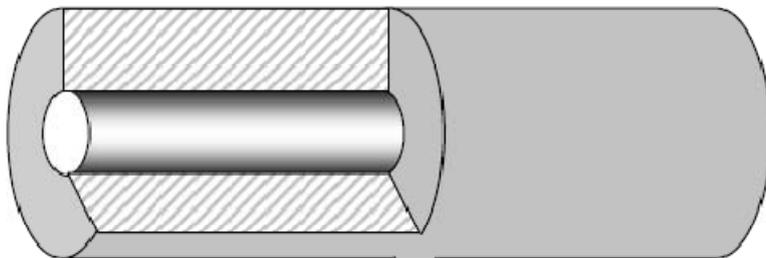


Рис. 66. Схематическое изображение строения оптического волокна

Оптическое волокно состоит из сердцевины (core) и оболочки (cladding). Снаружи волокно покрывается защитным слоем. Сердцевина и оболочка изготавливаются, как правило, из особого кварцевого стекла. При этом стекло, используемое для оболочки, имеет меньший показатель преломления, чем стекло для сердцевины. (На практике показатель преломления стекла регулируется с помощью легирующих добавок, так что коэффициенты преломления сердцевины и оболочки различаются на величины порядка 1%). Такая система, вследствие явления полного внутреннего отражения, позволяет локализовать оптическое излучение в области сердцевины и практически без потерь транспортировать его на большие расстояния.

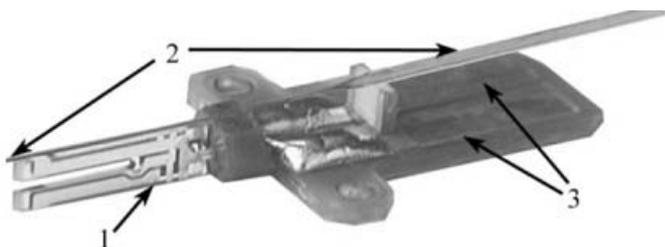


Рис. 67. Устройство зондового датчика. 1- кварцевый резонатор, 2- оптическое волокно, 3- контактные площадки

10. Физические основы сканирующей ближнепольной оптической микроскопии

Датчик (Рис. 67) состоит из следующих основных частей: кварцевого резонатора 1, приклеенного к нему одномодового оптического волокна 2 и текстолитового основания с контактными площадками 3. Конец оптического волокна, который крепится к кварцевому резонатору клеевым соединением, заострен до образования острия с радиусом закругления порядка 50-100нм. На этот конец напылен слой металла таким образом, чтобы на острие остался чистый участок с апертурой диаметром 50-100нм. Датчиком, используемым для контроля расстояния между зондом и образцом, является U-образный (камертонного типа) кварцевый резонатор, к одному из плеч которого приклеен заостренный конец оптического волокна таким образом, что он выступает на 0.5-1.0мм. Именно между этим заостренным концом и исследуемой поверхностью осуществляется силовое взаимодействие. Сигнал, вырабатываемый кварцевым резонатором, снимается через контактные площадки.

Конструкция такого зонда позволяет локализовать электромагнитное поле в области пространства с размерами меньше длины волны используемого излучения.

На сегодняшний день существует несколько схем реализации ближнепольного оптического микроскопа. Наиболее широкое применение нашли СБОМ с зондами на основе оптического волокна, такие зонды изготавливаются следующим образом. Очищенный от защитного слоя конец оптического волокна погружается в раствор, состоящий из двух несмешивающихся жидкостей – смеси HF, NH₄F, H₂O, которая является травителем для кварца, и жидкости с меньшей плотностью, например, толуола. Тoluол располагается поверх травителя и служит для формирования мениска смачивания на границе толуол-травитель-волокно (Рис. 68а). По мере травления толщина волокна уменьшается, что приводит к уменьшению высоты мениска. В результате в процессе травления на конце волокна происходит формирование конусообразного острия (Рис. 67б) с характерными размерами меньше 100 нм. Затем кончик зонда покрывается тонким слоем металла. Покрытие наносится с помощью вакуумного напыления под углом порядка 30° к оси волокна, так что на кончике острия в области тени остается незапыленный участок малой апертуры, который и является ближнепольным источником излучения. Оптимальный угол при вершине зондов составляет порядка 20°.

10. Физические основы сканирующей ближнепольной оптической микроскопии

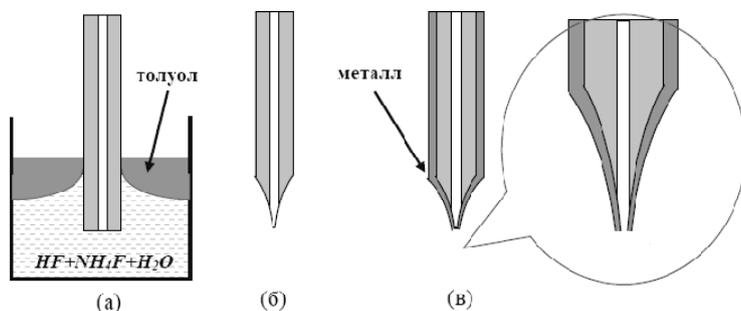


Рис. 68. Изготовление СБОМ зондов на основе оптического волокна: (а) – химическое травление волокна; (б) – вид кончика волокна после травления; (в) – напыление тонкой пленки металла

10.2. Принцип работы СБОМ

Рассмотрим СБОМ на примере Интегра Соларис. Оптоволоконный зондовый датчик устанавливается на сканере, расположенном внутри измерительной головки. В место крепления зондового датчика на сканере располагается пьезодрайвер, колеблющийся на резонансной частоте системы зонд-кварцевый резонатор-держатель зонда. С контактов кварцевого резонатора снимается сигнал, пропорциональный амплитуде колебаний. При приближении зонда к поверхности образца резонансная частота системы меняется за счет атомарного взаимодействия (поперечно-силовая микроскопия) кончика зонда с поверхностью. Происходит резкое падение амплитуды, изменение фазы колебаний кварцевого резонатора. Соответственно, изменяется величина изменяемого с него сигнала. Эти изменения отслеживаются синхронным детектором, входящим в систему обратной связи, которая управляет перемещениями пьезотрубки сканера по оси Z. Таким образом, система обратной связи поддерживает величину взаимодействия между зондом и поверхностью образца во время сканирования. Величина взаимодействия косвенно задается параметром Set-Point в программе управления сканированием. Управляющий сигнал, подаваемый на Z-секцию сканера, служит источником данных для воспроизведения рельефа поверхности образца.

Образец (обычно на подложке) устанавливается на держатель образца. На сменное основание устанавливается измерительная головка. После этого, с помощью моторизированной винтовой опоры, зонд

10. Физические основы сканирующей ближнепольной оптической микроскопии

подводится к образцу на расстояние, определяемое параметром Set-Point и, начинается сканирование в плоскости образца.

Для ввода лазерного излучения свободный конец оптического волокна очищается от полимерного покрытия и скалывается. Затем конец волокна закрепляется на юстировочном столике лазерного модуля. Лазерное излучение фокусируется объективом на конце волокна. Излучение распространяется по оптическому волокну до выходной апертуры на заостренном конце волокна, при этом поверхность исследуемого образца ввиду малого расстояния между зондом и поверхностью оказывается в ближнем поле выходящего из волокна оптического излучения. Выходящее из кончика зонда излучение рассеивается образцом, при этом часть рассеянного излучения собирается оптической системой и направляется на детектор ФЭУ. Сигнал с ФЭУ служит источником данных для воспроизведения оптического изображения образца.

10.3. Методики СБОМ

"Shear-force" метод контроля расстояния зонд-поверхность в ближнепольном оптическом микроскопе.

Для работы СБОМ необходимо удерживать зонд над поверхностью на расстояниях порядка 10 нм и менее. Существуют различные решения данной проблемы, однако наиболее широкое распространение получили СБОМ с так называемым "shear-force" методом контроля расстояния между зондом и образцом.

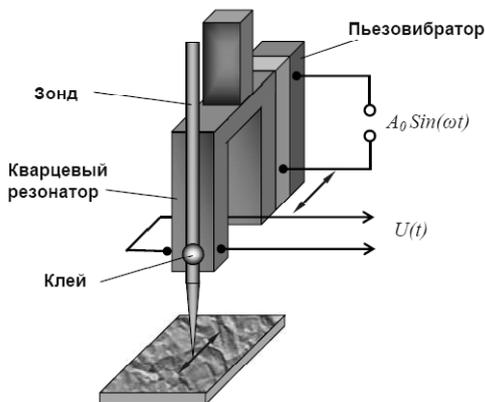


Рис. 69. Схема «shear-force» датчика расстояния зонд-поверхность на основе кварцевого резонатора камертонного типа

10. Физические основы сканирующей ближнепольной оптической микроскопии

Чаще всего применяются схемы "shear-force" контроля с использованием пьезодатчика на основе кварцевого резонатора камертонного типа (Рис. 69). Зонд СБОМ крепится к кварцевому резонатору с помощью клея. Вынужденные колебания камертона на частоте, близкой к резонансной частоте системы зонд – кварцевый резонатор, возбуждаются с помощью дополнительного пьезовибратора. При этом зонд совершает колебательное движение параллельно поверхности образца. Измерение силы взаимодействия зонда с поверхностью производится посредством регистрации изменения амплитуды и фазы изгибных колебаний кварцевого резонатора на частоте возбуждения (по переменной составляющей напряжения на электродах резонатора $U(t)$). Теория "shear-force" контроля достаточно сложна, и здесь мы ограничимся лишь качественными соображениями. При сближении зонда и образца наблюдаются несколько эффектов. Во-первых, появляется дополнительное диссипативное взаимодействие зонда с поверхностью за счет сил вязкого трения (в тонкой прослойке воздуха, прилегающего к поверхности, и в тонком слое адсорбированных молекул на поверхности образца).

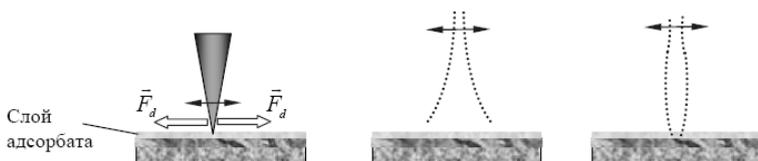


Рис. 70. Диссипативные силы, действующие на зонд, и смена моды колебаний зонда вблизи поверхности образца

Это приводит к уменьшению добротности системы, а, следовательно, к уменьшению амплитуды колебаний и уширению АЧХ И ФЧХ системы зонд-резонатор на резонансной частоте. Во-вторых, при малых расстояниях зонд-поверхность происходит изменение моды колебаний в системе зонд – резонатор. В свободном состоянии мода колебаний соответствует колебаниям стержня со свободным концом, а при сближении с образцом (в пределе при касании зонда поверхности) переходит в колебания стержня с закрепленным концом. Это приводит к увеличению резонансной частоты в системе зонд-резонатор, т.е. сдвигу АЧХ в сторону более высоких частот.

Изменения амплитуды и фазы изгибных колебаний в системе зонд-резонатор используются в качестве сигналов обратной связи для контроля расстояния зонд-поверхность в ближнепольных оптических микроскопах.

10. Физические основы сканирующей ближнепольной оптической микроскопии

10.4. Конфигурации СБОМ

На практике используются несколько конструктивных схем ближнепольного оптического микроскопа. Основные конфигурации СБОМ показаны схематично на рис. 8. Наиболее часто реализуется схема, в которой оптическое излучение лазера локализуется в пространстве с помощью волоконного зонда (безапертурный). Такая схема позволяет получить максимальную мощность излучения в области субволнового отверстия и проводить исследование образцов как на отражение (Рис. 71а) для непрозрачных образцов, так и на просвет (Рис. 71б) для прозрачных и полупрозрачных образцов. Для увеличения чувствительности излучение, отраженное от образца или прошедшее сквозь образец, собирается на фотоприемнике с помощью фокусирующего зеркала или линзы. Кроме того, данная конфигурация СБОМ широко используется в экспериментах по ближнепольной оптической литографии.

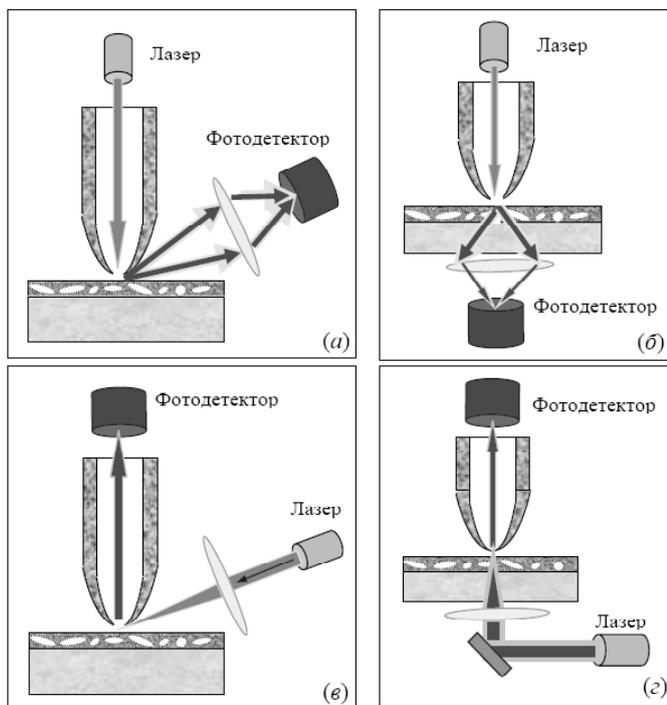


Рис. 71. Возможные конфигурации ближнепольного оптического микроскопа

10. Физические основы сканирующей ближнепольной оптической микроскопии

В экспериментах, когда требуются высокие уровни оптической накачки (как, например, при исследовании локальных нелинейных свойств образцов), реализуется схема, в которой мощное лазерное излучение направляется на исследуемую структуру, а прием осуществляется с помощью ближнепольного зонда (Рис. 71в,г).

На Рис. 72 в качестве примера приведено АСМ / БОМ изображение полупроводниковой структуры InAs/GaAs с квантовыми точками, полученное с помощью микроскопа, работающего по схеме, показанной на рис. 8 (а). В эксперименте использовался HeCd лазер ($\lambda=442$ нм). Ближнепольное оптическое изображение образца представляет собой совокупность отраженного от поверхности образца излучения и люминесцентного излучения, соответствующего переходу между уровнями размерного квантования в InAs точках.

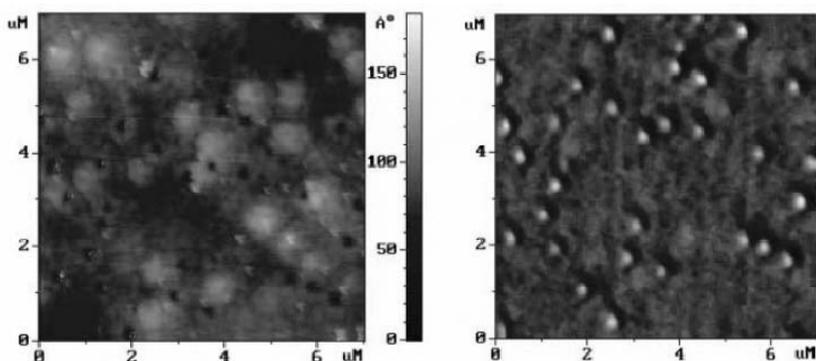


Рис. 72. «Shear force» АСМ изображение рельефа поверхности (слева) и ближнепольное оптическое изображение (справа) образца с квантовыми точками InAs

Интересная, но менее распространенная схема, в которой возбуждение структуры и прием ближнепольного излучения осуществляются через зонд микроскопа, приведена на Рис. 73.

Такое совмещение ближнепольного источника с ближнепольным приемником является весьма многообещающим методом, обеспечивающим очень высокое пространственное разрешение. Однако в данной схеме излучение дважды проходит через субволновое отверстие. Это приводит к тому, что приходящий на фотоприемник сигнал имеет очень низкую интенсивность, и требуются высокочувствительные методы его регистрации. Сопряжение СБОМ с оптическим монохроматором позволяет проводить локальные спектроскопические исследо-

10. Физические основы сканирующей ближнепольной оптической микроскопии

вания образцов. Основные области применения ближнепольных оптических микроскопов — это исследование локальных оптических и фотоэлектрических свойств полупроводниковых фоточувствительных структур, исследование биологических объектов, нанотехнология.

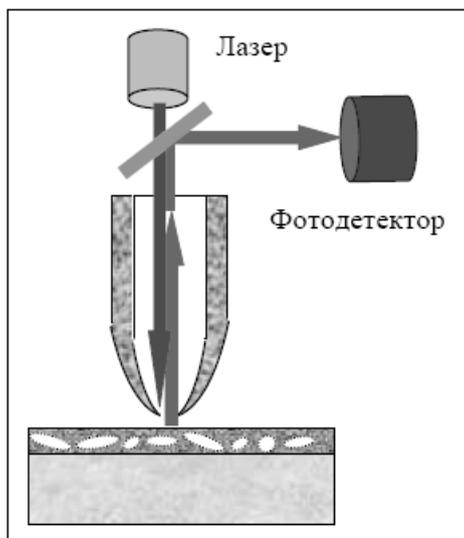


Рис. 73. Схема БОМ, в котором засветка образца и прием излучения осуществляются с помощью одного и того же зонда

11. Использование методов СЗМ в исследовании наноструктур и поверхности твердого тела

11.1. Туннельная микроскопия 2D подложек

Визуализация атомарной структуры различных поверхностей, находящихся в атмосфере воздуха ограничена рядом факторов: неплоскостность поверхности на масштабах области сканирования, связанная с низким качеством полировки; насыщение поверхностных состояний молекулами и атомами из воздуха, в частности, наличие естественного оксида у большинства полупроводников. Вследствие этого, основными поверхностями, используемыми в туннельной зондовой микроскопии в качестве подложек-носителей, являются поверхности высокоориентированного пиролитического графита (ВОПГ) и тонкие пленки атомарно гладкого золота. Тем не менее, данные поверхности также вносят вклад в результирующее изображение. В частности, у золота реконструкция поверхности может измениться с течением времени, в результате, необходим постоянный термический предварительный отжиг в атмосфере водорода. Графитовая поверхность, получаемая методом скалывания, также имеет ряд артефактов поверхности, такие как муар, края атомарных плоскостей и др.

Одним из важнейших артефактов является суперпозиция в изображении поверхности ВОПГ двух слоев: верхнего, и следующего за ним. Графит имеет структуру, в которой только каждый второй атом нижнего слоя находится под атомом верхнего, тогда как остальные атомы нижнего слоя располагаются под центрами гексагонов, образованными атомами верхнего слоя.

В результате, варьируя приложенное напряжение между зондом СТМ и подложкой важно добиться изображения как суперпозиции верхнего и следующего за ним слоя, так и исключительно верхнего. При этом наблюдается периодичность в зависимости визуализации количества слоев от приложенного напряжения. На рис.74 показана структура поверхности ВОПГ, полученная при двух значениях потенциала на зонде (подложка заземлена). Размер кадра 6x6 нм.

В случае приложенного низкого потенциала и слабого тока (сотни пикоампер) можно наблюдать традиционную для СТМ изображе-

11. Использование методов СЗМ в исследовании наноструктур и поверхности твердого тела

ний поверхность ВОПГ, когда имеет место суперпозиция атомов двух верхних слоев (Рис. 74а). При этом, следует учитывать, что атомарная структура ВОПГ имеет простую кубическую решетку, в которой каждый второй слой смещен относительно верхнего, так что только половина атомов находится под атомами верхнего слоя, тогда как вторая половина располагается под центром гексагонов, образуемых атомами верхнего слоя. Соответственно максимальная электронная плотность наблюдается только в областях, в которых расположены два атома непосредственно друг под другом. Тем не менее, в ряде случаев могут наблюдаться «инвертированные» изображения, природа которых не ясна. Однако структура электронной плотности, может свидетельствовать об изображении гексагональной решетки исключительно атомов верхнего слоя. Данные изображения наблюдаются при более высоких напряжениях и токах единицы наноампер (Рис. 74б). Таким образом, ток наблюдения поверхности верхнего графенового слоя на порядок превышает ток, используемый в традиционном режиме сканирования. Возможной причиной наблюдения данного эффекта может являться перестройка электронной структуры вблизи поверхности СТМ иглы при возникновении энергетически более выгодного перехода электронной плотности с атомов верхнего слоя, нежели объединения с атомами нижнего за счет меньшего расстояния между иглой и подложкой.

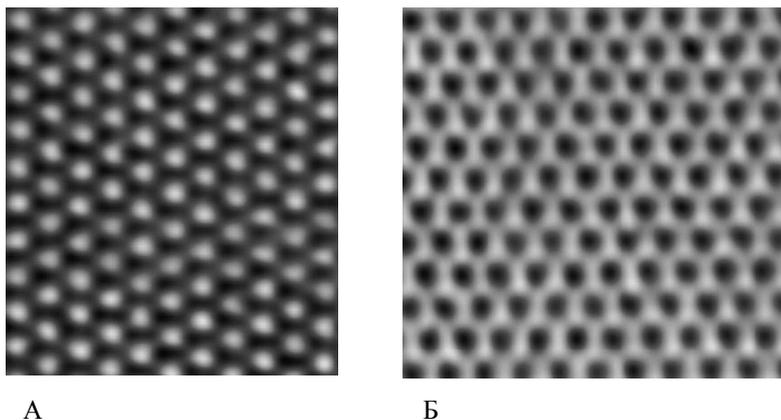


Рис. 74. СТМ-изображение поверхности ВОПГ: а – изображение суперпозиции атомов двух верхних графитовых слоев; б – изображение атомарной структуры верхнего слоя

11. Использование методов СЗМ в исследовании наноструктур и поверхности твердого тела

Однако дальнейшее повышение напряжения, и туннельного тока может привести к необратимой модификации поверхности (рис. 2). В результате действующих электростатических сил притяжения между иглой и подложкой атомы подложки могут вырываться с поверхности, и переносится на острие иглы. В атмосфере воздуха может действовать дополнительный фактор: окисление фрагментов углерода в кислороде воздуха по механизму электрохимического анодного окисления. На Рис. 75 представлено изображение модифицированной поверхности ВОПГ в точке, при напряжении 4 В.

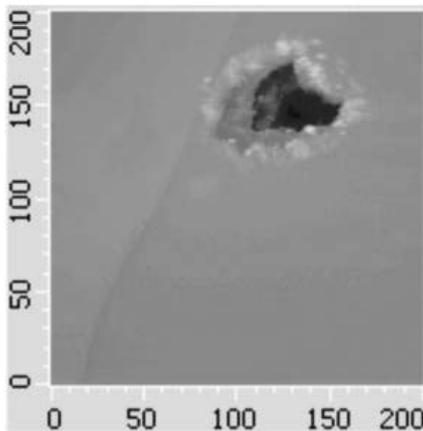


Рис. 75. СТМ-изображение ВОПГ после его модификации при воздействии потенциалом 4 В в течении 250 мсек. Размер кадра 0,2x0,2 мкм

Модификация поверхности может происходить на глубину до нескольких нанометров, что соответствует нескольким десяткам графеновых плоскостей, и по площади до сотен нанометров в зависимости от времени воздействия. При этом отсутствие следов искажения геометрии зонда может свидетельствовать о полном окислении слоев графита в атмосфере воздуха.

Отметим, что при возникновении СТМ режимы сканирования разделялись в зависимости от типа подложек и уровня желаемой глубины изображения на режимы «летающей иглы» и «постоянной высоты». В первом случае, при сканировании поверхности не поддерживалась обратная связь по высоте изображения: игла «летела» над поверхностью, что позволяло экономить вычислительные мощности и повысить скорость сканирования, однако приводило к разрушению зонда в

11. Использование методов СЗМ в исследовании наноструктур и поверхности твердого тела

случае обнаружения больших перепадов высот. Режим «постоянной высоты» — классический режим, при котором между иглой и подложкой поддерживается постоянная высота за счет регулирования при помощи обратной связи силы тока. Данный метод является более универсальным, и в настоящее время в большинстве микроскопов используется именно он. Режим «летающей иглы» может быть реализован при соответствующем уменьшении коэффициентов обратной связи, что, в случае, получения атомарного изображения позволяет уменьшить вклад в изображение вибраций зонда, однако предотвращает его разрушение в случае присутствия резких перепадов высот.

11.2. Туннельная спектроскопия для определения параметров проводимости структур

Как отмечалось выше, туннельная спектроскопия позволяет определять электрические свойства изучаемых нанообъектов по их вольт-амперным характеристикам. Рассмотрим применение сканирующей туннельной спектроскопии для определения типа проводимости нанотрубок, находящихся в одном пучке.

При производстве однослойных углеродных нанотрубок любым способом силы Ван-дер-Ваальса оказываются настолько сильны, что трубки слипаются между собой, образуя пучки или канаты и их разделение оказывается серьезной проблемой нанотехнологии. Причём, наиболее сильно данный эффект проявляется на однослойных углеродных нанотрубках малого диаметра.

Однако критерии формирования и точный состав по проводимости входящих в пучок нанотрубок не известны. Не ясна также степень влияния метода производства углеродных нанотрубок на образование пучков.

Приведенные ниже результаты были получены на воздухе при комнатной температуре. Для получения информации о размерах нанотрубок использовался режим постоянного тока ($I = \text{const}$), а для получения информации об атомном строении трубки режим «летающей иглы». Однако в случае пучков нанотрубок уменьшение коэффициента обратной связи затруднено большими перепадами высот.

На Рис. 76 представлено увеличенное изображение пучка углеродных нанотрубок. Можно видеть, что нанотрубки близки в пучке по диаметру, однако различаются по хиральности. При этом в зависимо-

11. Использование методов СЗМ в исследовании наноструктур и поверхности твердого тела

сти от хиральности, на изображении отчетливо прослеживается три – пять рядов атомов на поверхности нанотрубки.

На Рис. 77 изображен пучок нанотрубок, а также проведена санирующая туннельная спектроскопия в точке на поверхности нанотрубок 1 и 2.

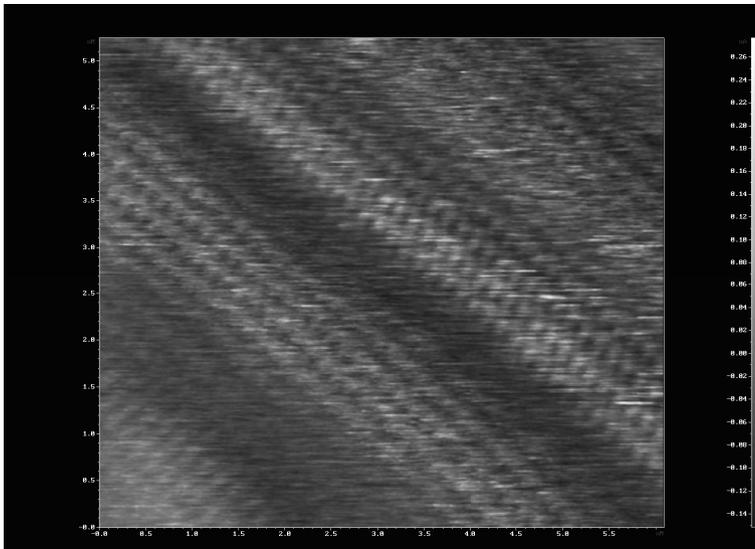


Рис. 76. СТМ изображение атомной структуры пучка углеродных нанотрубок. Размер кадра 5x5 нм

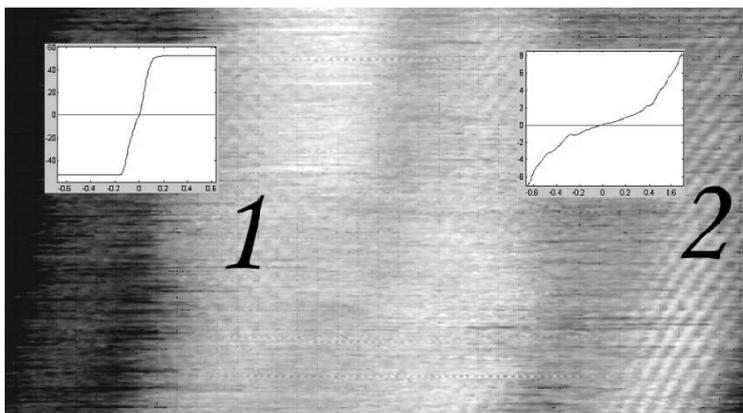


Рис. 77. СТМ изображение атомной структуры нанотрубок в пучке. На вставках: СТС зависимости соответственно нанотрубок 1 и 2

11. Использование методов СЗМ в исследовании наноструктур и поверхности твердого тела

На вставках (Рис. 77) изображены зависимости тока в точке от прикладываемого напряжения. Можно видеть, что в точке 1 зависимость почти линейна с туннельным сопротивлением 2,5 МОм. В точке 2 имеется явная щель в проводимости шириной 0.7 В. При этом, туннельное сопротивление в данной области составляет 200 МОм.

Тем не менее, данный результат может носить только качественный характер в виду того, что на транспорт в туннельной системе зонд-нанотрубка может оказывать влияние адсорбат, находящийся на поверхности как нанотрубки так и зонда. Вследствие этого спектроскопические результаты при исследовании в атмосфере воздуха электронных свойств нанотрубок на атомарном уровне могут давать дополнительную информацию к свойствам, определенным по хиральности и диаметру нанотрубки.

11.3. Изучение наноразмерных структур на поверхности трехмерных макрообъектов

Для получения достоверной информации о структуре нанобъекта и его свойствах необходимо выбирать подложку, вносящую минимальный вклад в геометрию получаемого изображения. Такими поверхностями являются атомарно гладкие подложки полированного кремния, сколы слюды и графита. Однако с развитием нанотехнологии и с разработкой новых устройств и материалов, использующих свойства нанобъектов возникает вопрос об исследовании взаимодействия макро и нанобъектов при эксплуатации свойств последних в задачах изменения качественных характеристик объектов макромира.

Основная задача, возникающая при этом — разработка методов и средств атомно-силовой микроскопии при изучении наноразмерных объектов органического и неорганического происхождения на поверхностях трехмерных объектов, превышающих на порядки размеры нанобъектов и имеющих собственную структуру на наноуровне.

Ниже рассмотрен пример использования АСМ в задачах исследования тонкой структуры волокон тканей, модифицированных различными видами наноматериалов (нанотрубками и наночастицами).

Режим сканирования подбирается с учетом особенностей взаимодействия с конкретным видом образца. В общем случае, для качественного определения взаимодействия волокна с иглой сканирующего

11. Использование методов СЗМ в исследовании наноструктур и поверхности твердого тела

зондового микроскопа в первом приближении волокно можно представить в виде цилиндра радиуса R , которое взаимодействует с острием кантилевера радиуса r . Размер острия промышленных кантилеверов составляет 10 – 30 нм, тогда как диаметр искусственных и естественных волокон может находиться в диапазоне от 5 до 100 мкм. Таким образом, диаметр волокон намного превышает диаметр острия иглы кантилевера. На возможность получения изображения поверхности волокна накладывает ограничение диапазон пьезоэлектрического сканера: в то время как по осям X и Y диапазон сканирования может составлять до 100 мкм, то по оси Z – для промышленных микроскопов данный диапазон ограничен 2 мкм (h), для специализированных микроскопов – до 10 мкм (Рис. 78). Таким образом, возникает проблема «слепой зоны», когда кантилевер способен продолжать сканирование по оси X , но сканер выдвинут на максимально возможную длину – кантилевер оказывается либо в состоянии «отсутствие контакта», либо в состоянии «максимального изгиба».



Рис. 78. Схематическое изображение процесса сканирования волокна в атомно-силовом микроскопе

В первом случае, кантилевер может взаимодействовать с цилиндром боковой поверхностью, что приводит к возникновению боковых сил, действующих на волокно и возможному перемещению волокна в процессе сканирования. Во втором случае – может быть разрушено острие самого кантилевера. Наибольшая сила сдвига возникает в случае использования контактного режима сканирования, когда острие кантилевера находится в постоянном контакте с поверхностью образца.

11. Использование методов СЗМ в исследовании наноструктур и поверхности твердого тела

Можно рассчитать размер изображения визуализируемой области волокна l :

$$l = 2\sqrt{2Rh} \quad (12.1)$$

для случая когда $r \ll h \ll R$.

Для волокна радиусом 30 мкм визуализируемая область поверхности будет равна 22мкм.

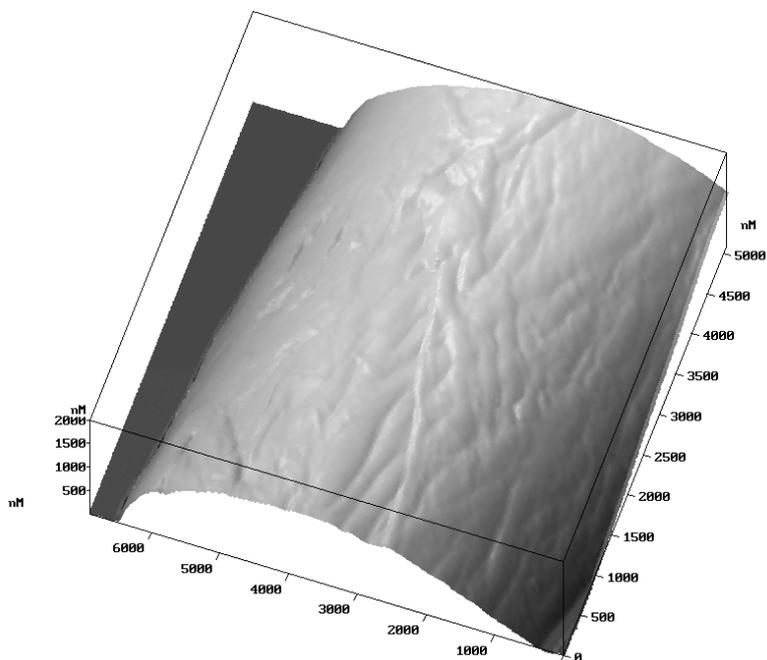
При исследованиях одновременно с режимом измерения топографии (геометрического изображения) может быть использован режим фазового контраста, при котором измеряется изменение фазы колебаний кантилевера в полуконтактном режиме сканирования.

Фазовый контраст обычно дает информацию об изменении свойств исследуемого образца (границы переходов различных структур и материалов и т.д.) и используется для наблюдения мелких деталей, которые теряются на фоне общего топографического изображения.

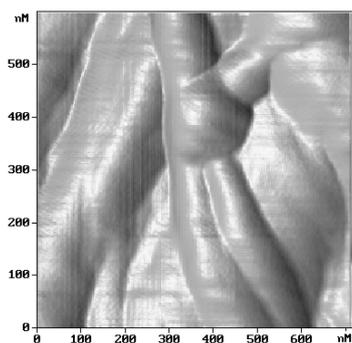
На Рис. 79 приведено изображение волокна льна – данный материал широко применяется как в текстильной промышленности, так и в медицинской практике. Как известно, лен представляет собой волокнистую структуру, каждое волокно состоит из более мелких фибрилл. На изображении можно видеть, что диаметр фибрилл составляет около 100 нм. При этом фибриллы внутри волокна хаотично перепутаны, что придает дополнительную прочность льняной ткани.

При измерении нанообъектов на поверхности подобных трехмерных макрообъектов следует учитывать влияние топографии самого объекта на изображения наночастиц, а также угол взаимодействия иглы кантилевера с поверхностью. Так, в случае сканирования нанообъекта на боковой стенке вблизи области «слепой зоны» взаимодействие частицы может происходить не только с острием иглы, но и ее боковой поверхностью. Для уменьшения вклада последнего эффекта целесообразно проводить сканирование непосредственно на участке, находящемся на топологической вершине макрообъекта. На Рис. 80 приведено АСМ- изображение отдельных частиц на поверхности волокна льна. Размер частиц колеблется в диапазоне от 4 до 90 нм, со средним значением в области 30 нм (Рис. 80В).

11. Использование методов СЗМ в исследовании наноструктур и поверхности твердого тела

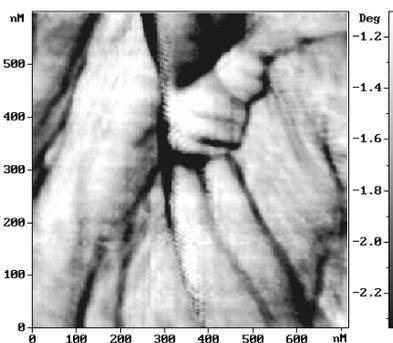


А



Б

Рис. 79. АСМ – изображение отдельного волокна льна: а – режим трехмерного изображения (кадр 7x5x2 мкм); б – увеличенный участок (режим подсветки геометрического изображения); в — режим фазового контраста (0,7x0,6 мкм)



В

11. Использование методов СЗМ в исследовании наноструктур и поверхности твердого тела

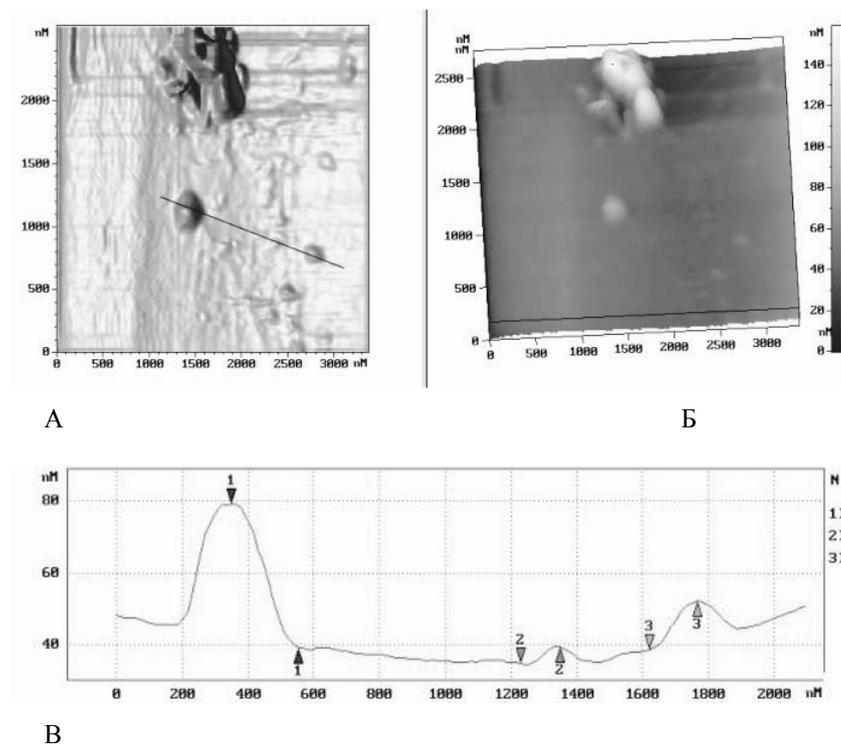


Рис. 80. АСМ – изображение поверхности модифицированного волокна. а – режим подсветки геометрического изображения; б – режим отображения трехмерной структуры; в – сечение участка изображения с наночастицами

Интересные результаты можно получать при исследовании трехмерных нанообъектов на поверхности трехмерных макрообъектов. На Рис. 81 приведено изображение углеродных нанотрубок, покрывающих волокно полиамида. По сути, нанотрубки, как в случае естественных волокон — фибриллы в нитях льна — формируют иерархически тонкую структуру у искусственного волокна, придавая ему свойства, близкие к натуральному. При этом только с использованием сканирующих зондовых методик обеспечивается возможность визуализации трехмерного профиля сформированной наносистемы.

11. Использование методов СЗМ в исследовании наноструктур и поверхности твердого тела

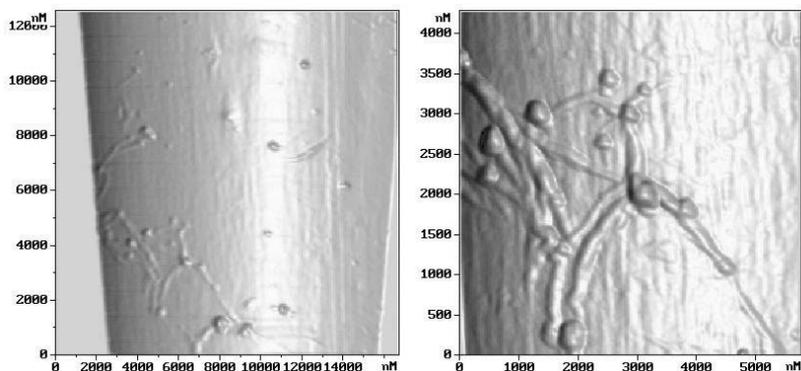


Рис. 81. АСМ – изображение поверхности полиамидного волокна, покрытого однослойными углеродными нанотрубками. а – общий вид; б – увеличенное изображение участка, покрытого нанотрубками

Применение микроскопии индуцированного электрического поля для определения проводящих объектов в диэлектрической матрице

Методика емкостной микроскопии может быть использована при исследовании объектов, содержащих в объеме фазы с различными электрическими свойствами. На Рис. 82 показано АСМ изображение поверхности полимерной пленки содержащей проводящую фазу наночастиц шунгита. Можно видеть, что в емкостном режиме обнаруживаются фрагменты более электрически активных нанобразований шунгита распределенных в приповерхностной контактной области полимерной пленки.

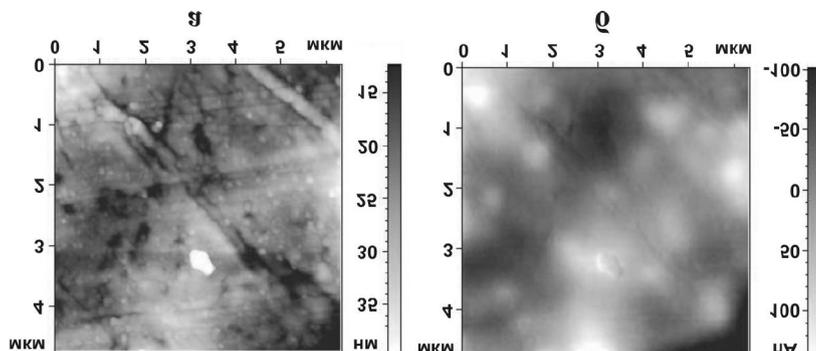


Рис. 82. АСМ изображение поверхности полимера с распределенной в объеме фазой шунгита: а — топография, б — изменение амплитуды колебаний кантилевера в емкостном режиме

11. Использование методов СЗМ в исследовании наноструктур и поверхности твердого тела

11.4. Применение АСМ для измерения типа проводимости

АСМ может являться эффективным инструментом для анализа современной элементной базы электронной техники. Ниже представлены результаты исследований ИМС, выполненной по технологии КМОП. На Рис. 83 приведено оптическое изображение фрагмента поверхности ИМС после удаления пластмассового корпуса и двух слоев металлизации вплоть до поликремниевой разводки кристалла. В оптическом микроскопе хорошо видна область n-кармана, сформированного в р-слое. В р-слое и n-кармане расположены логические элементы, выполненные в виде двух линеек МДП-транзисторов n и p-типов соответственно. Транзисторы имеют общие поликремниевые затворы. На Рис. 84 представлены АСМ — изображения этого же участка, полученные в режимах топологии и зонда Кельвина. На Рис. 84а изображение АСМ-топологии не позволяет обнаружить области с различными типами проводимости. Сопоставление потенциального контраста, полученного методом зонда Кельвина, со структурными деталями топографического изображения позволяет однозначно интерпретировать тип проводимости различных диффузионных областей ИМС (Рис. 84б). Как видно из рисунка, потенциальный контраст проявляется из-за разных значений величины работы выхода материалов n и p-типов, т.е. в областях формирования n и p-канальных транзисторов. В режиме зонда Кельвина светлые участки поверхности соответствуют областям p-типа, а темные – областям n-типа. По профилю потенциального контраста (Рис. 84в) можно судить о количественной величине разницы потенциалов между n и p областями.

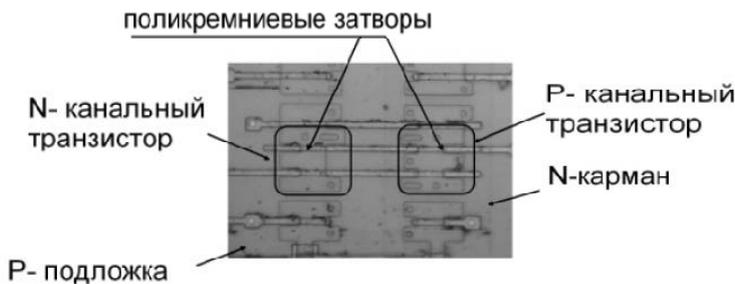
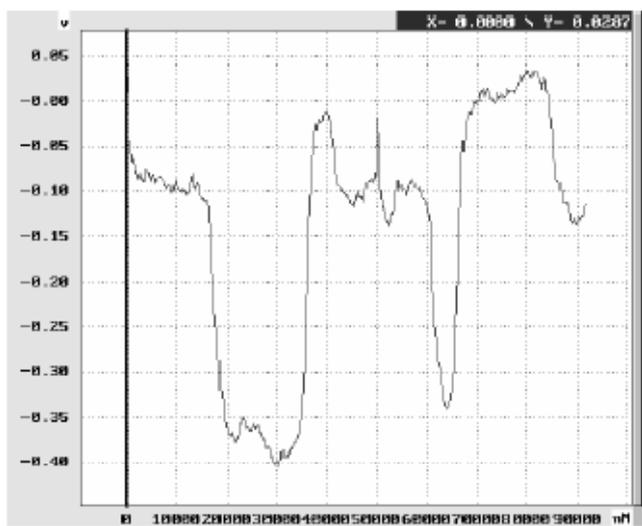
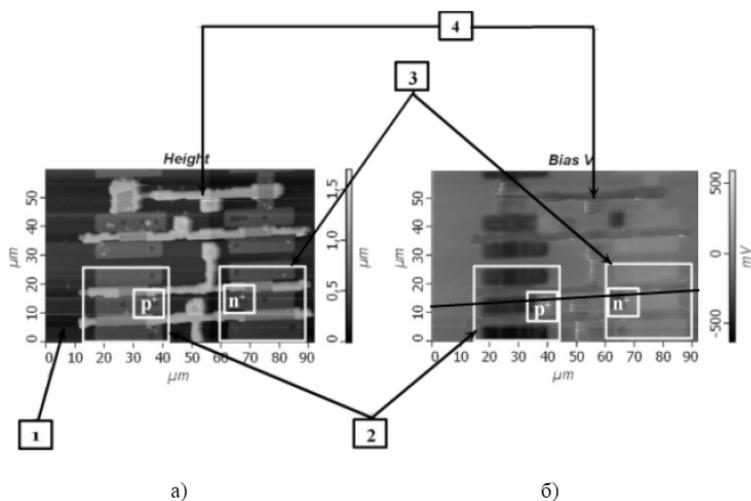


Рис. 83. Оптическое изображение фрагмента поверхности ИМС после удаления пластмассового корпуса и двух слоев металлизации

11. Использование методов СЗМ в исследовании наноструктур и поверхности твердого тела



В)

Рис. 84. АСМ (а) и МЗК (б) изображения фрагмента поверхности ИМС; размер скана 50x80 мкм; 1- кремниевая подложка р-типа; 2- диффузионная область формирования МДП транзисторов п-типа; 3- диффузионная область формирования МДП транзисторов р-типа; 4- поликремниевые затворы МДП транзисторов; (в)-распределение потенциала вдоль линии сканирования она составила $0,40 \div 0,45$ В

11. Использование методов СЗМ в исследовании наноструктур и поверхности твердого тела

Следует отметить, что величина измеренной разницы потенциалов между n и p областями меньше, чем расчетная, полученная как разность соответствующих работ выхода. Это связано с тем, что АСМ-измерения проводились на воздухе и поверхность областей могла быть модифицирована.

11.5. Применение СЕМ для расчета концентрации электрически активных примесей

Помимо определения работы выхода и типа проводимости интерес представляет количественное выражение концентрации электрически активных примесей в микро областях полупроводниковых приборов. Для этого на нескольких кристаллах микросхем, содержащих МДП-транзисторы, с помощью жидкостного-химического травления удалили защитно-изолирующие покрытия и металлические слои до поликремниевой разводки, чтобы не нарушить целостность МДП структуры. На месте МДП-транзистора с помощью ионно-лучевого препарирования был сделан срез под углом 30 градусов к горизонтали (Рис. 85). Области истока, стока и затвора также обозначены на рисунке. Методом зонда Кельвина был установлен электронный тип проводимости кремниевых областей, прилегающих к поверхности среза. При регистрации амплитуды СЕМ сигнала обнаружили слабое изменение емкостного контраста в приповерхностных областях данной структуры (Рис. 86б), что свидетельствует о распределении уровня концентрации легирующих примесей в полупроводнике.

На другой микросхеме удалось сделать пологий срез под углом 5 градусов к горизонтали.

11. Использование методов СЗМ в исследовании наноструктур и поверхности твердого тела

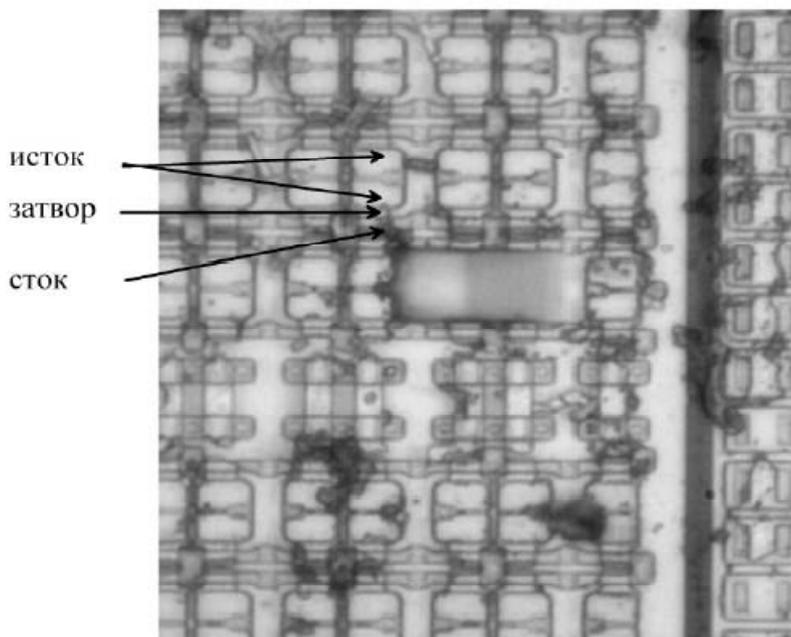
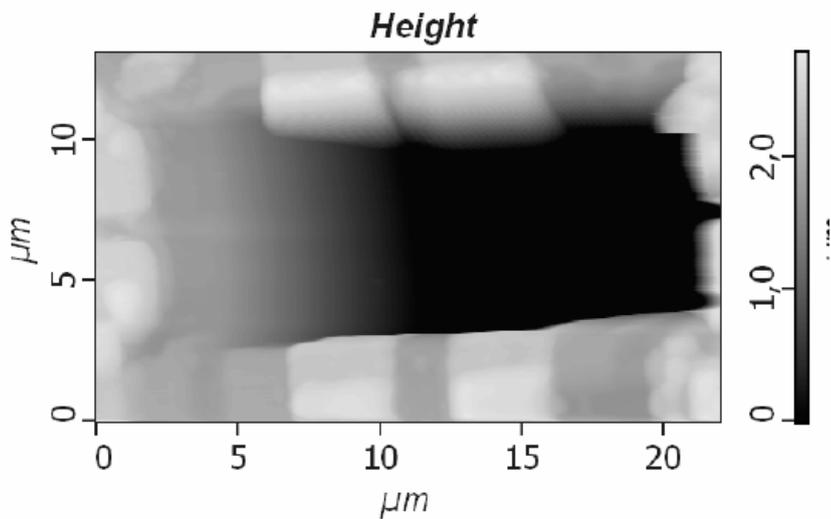
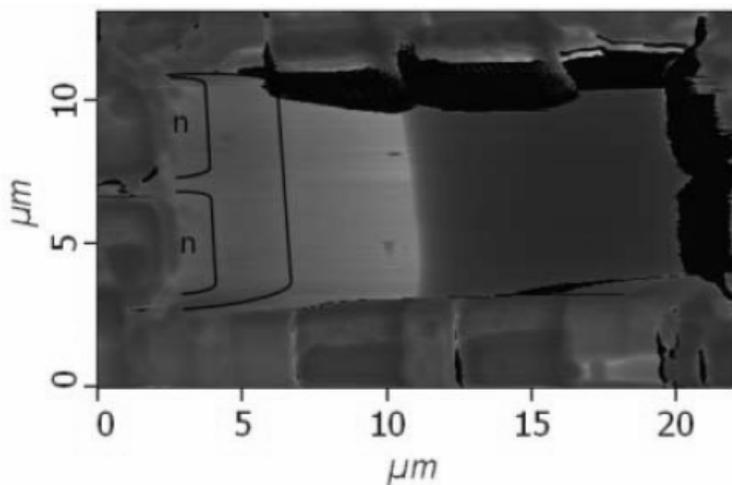


Рис. 85. Оптическое изображение фрагмента ИМС с периодической структурой из полевых транзисторов

11. Использование методов СЗМ в исследовании наноструктур и поверхности твердого тела



a)



б)

Рис. 86. АСМ изображения среза, полученные в режимах топологии (а) и сканирующей емкостной микроскопии (б). Размер сканов 20×12 мкм

11. Использование методов СЗМ в исследовании наноструктур и поверхности твердого тела

Предварительное исследование поперечных срезов данной структуры показало, что топологическая норма микросхемы составляет 2,5 мкм, толщина подзатворного окисла — 90 нм, толщина слоя поликремния над затворами — 0,5 мкм. Фазовый контраст СЕМ методики оказался более чувствительным к изменению распределения концентрации легирующих примесей, что позволило идентифицировать области стоков, истоков и затворов МДП-транзисторов (Рис. 87).

Расчет концентрации легирующих примесей областей стоков и истоков проводился в рамках модели плоского конденсатора, которая достаточно точно отражает зависимость производной емкости от расстояния.

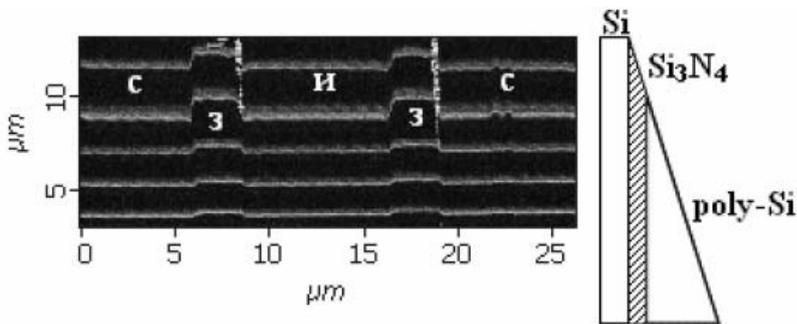


Рис. 87. СЕМ изображение областей стоков, истоков и затворов МДП транзисторов и соответствующее ему схематическое поперечное сечение

Максимально возможная амплитуда колебания зонда над поверхностью образца в неконтактном режиме, ограниченная расстоянием зонд-образец, определяет порог чувствительности системы. Диапазон измеряемых значений концентраций составил $10^{15} \div 10^{19} \text{ см}^{-3}$. Концентрация электрически активных примесей областей стоков и истоков МДП-транзисторов составила $7 \times 10^{16} \text{ см}^{-3}$.

12. Современные тенденции зондовой нанотехнологии, развития приборов и методов зондовой микроскопии

Зондовую нанотехнологию можно определить как регламентированную последовательность способов и приемов формирования, модификации и позиционирования элементов нанометровых размеров, состоящих, в том числе из отдельных молекул и атомов, на поверхности подложек с помощью острейного зонда и возможность одновременной их визуализации и контроля.

О верхней границе значений величин объектов различных нанотехнологий в мире смогли договориться, и она составляет не более 100 нм для одного из размеров объектов. В США определили и нижнюю границу величины объектов нанотехнологии — она не должна быть менее 1 нм. В связи с этим заметим, однослойные углеродные нанотрубки являются молекулами с диаметром менее 1 нм (длина их может превышать 100 нм) и, тем не менее, они успешно используются для создания функциональных элементов не только наноэлектроники.

Зондовая нанотехнология начала развиваться по двум направлениям: высоковакуумная нанотехнология и нанотехнология в газах и жидкостях при атмосферном давлении, поскольку были созданы зондовые микроскопы, работающие как в высоковакуумных, так и в атмосферных условиях.

Основное преимущество высоковакуумной ЗНТ — возможность иметь исходно чистые подложки в чистом объеме, что позволяет манипулировать с отдельными молекулами и атомами. Однако массоперенос между зондом и подложкой, накопление молекул и атомов на подложке, возможность их ухода из межэлектродного зазора и поступление примесей из вакуумного объема влияют на условия на поверхности и в объеме. Концепция ЗНТ в газах и жидкостях исходит из того, что при наличии соответствующим образом подобранных технологических носителей ультравысокой чистоты возможно получение результатов, не уступающих по многим параметрам нанотехнологии в глубоком вакууме. Объекты воздействия в этом случае уже не отдельные атомы, а наноразмерные молекулы и образования с размерами ~ 10 — 30 нм, например кластеры. Такую технологию будем называть атмосферной нанотехнологией.

Традиционные литографии высокого уровня разрешения с использованием масок и шаблонов ведут от микротехнологии к субмикро-

12. Современные тенденции зондовой нанотехнологии, развития приборов и методов зондовой микроскопии

технологии, и, в конечном счете, к нанотехнологии (в любом случае этот путь развития технологии необходим для поддержки ЗНТ). Зондовые микроскопы позволяют, используя результаты традиционных технологий, продвинуться к созданию уникальных функциональных нанообъектов, в том числе элементов наноэлектроники (полагаем, что электронные и ионные литографы и технологические устройства, использующие пучки заряженных частиц, применяются в традиционной микротехнологии). Такой путь развития нанотехнологий выгодно отличается тем, что он позволяет одновременно и контролировать, и визуализировать процессы нанотехнологии. Этот факт, на наш взгляд, существенен, поскольку возможно неконтролируемое создание нанообъектов, агрессивных для окружающей природы.

В конце девяностых годов прошлого века предсказывалось, что вакуумная и атмосферная нанотехнологии, должны привести сначала к созданию дискретных устройств наноэлектроники в виде отдельных функциональных элементов (в том числе устройств памяти со сверхплотной записью информации), а в последующем интегральных квантовых схем с нанометровыми размерами элементов. При этом в полной мере будут реализованы идеи молекулярной электроники, когда предполагается использование и модификация отдельных молекул. Более простой, но более "грубой" элементной базой наноэлектроники могут быть металлические и полупроводниковые кластеры, покрытые лигандами органических и неорганических соединений. Эти образования с характерными размерами до 30 нм сами по себе обладают уникальными свойствами. Лигандное покрытие переводит их в устойчивые состояния. В свою очередь, лигандные кластеры могут образовывать, например, квазиодномерные микропроводники, электрическая связь между которыми может возникать за счет туннельного эффекта. Элементная база на основе лигандных кластеров, по-видимому, сделает возможным создание интегральных схем, работающих, в частности, на основе эффекта дискретного одноэлектронного туннелирования, в том числе ОЗУ со сверхбольшой производительностью и емкостью на кристалле. Многие из этих предсказаний к настоящему времени подтверждаются.

Существует тенденция в совмещении различных видов сканирующих микроскопов, что позволяет увеличить количество получаемой информации об исследуемом объекте. Например, **сканирующий зондовый микроскоп + криоультрамикротом**, позволяющий проводить in-situ измерения морфологии и свойств поверхности образцов сразу после проведения сверхтонкого среза при низких температурах. Дан-

12. Современные тенденции зондовой нанотехнологии, развития приборов и методов зондовой микроскопии

ная методика позволяет получать качественно новую информацию о физических и структурных свойствах биологических и полимерных материалов на уровне индивидуальных макромолекулярных компонент и проводить исследования трехмерных наноструктур в объеме материалов. Благодаря этому исчезает необходимость переносить срез в оптический или электронный микроскоп, однако при необходимости полученные срезы возможно изучать на электронном и оптическом микроскопе для сопоставления разных методов исследования.

Большинство исследователей используют различные методы диагностики поверхности, не ограничиваясь только сканирующей зондовой микроскопией, как правило, это растровая электронная микроскопия, провечивающая микроскопия, рентгеновская интерферометрия, и даже масс-спектрометрия.

Производители сканирующих зондовых микроскопов: "Нано Скан Технология" (Россия), «НТ-МДТ» (Россия), АНО «Институт нанотехнологий МФК» (Россия), ООО «АИСТ-НТ» (Россия), «Микротест-машины» (Беларусь), «ТИСНУМ» (Россия), ООО НПП «Центр перспективных технологий» (Россия), Veeco (США), ThermoMicroscope (США), Asylum Research (США) и др.

Метод ЭСМ представляется перспективным для анализа распределений встроенных и внешних электрических полей в различных областях приборных структур, также метод ЭСМ чувствителен к обнаружению на поверхности объектов, линейные размеры которых могут быть в несколько раз меньше кончика АСМ зонда.

Методы электросиловой микроскопии и зонда Кельвина позволяют регистрировать изменение электрического потенциала на поверхности гетерогенных объектов с чувствительностью ~ 10 мВ при измерении в вакууме и ~ 100 мВ при атмосферных условиях в статическом режиме регистрации потенциала, измерять профиль потенциала на работающих приборах в неравновесных условиях, например, при протекании больших токов через структуру. В последнее время МЗК успешно используется для исследования границ раздела различных материалов и приповерхностных заряженных областей, обнаружения дефектов в логических элементах интегральных микросхем статической памяти.

Исследователями лаборатории IBM была продемонстрирована новая удивительная система (FIRAT), позволяющая за один проход кантилевера одновременно фиксировать рельеф образца, его физические и некоторые химические свойства. Принцип действия такой системы основывается на свойствах эластичности мембраны, на которой закреплен кремниевый наконечник (зонд). Новая технология окажется не-

12. Современные тенденции зондовой нанотехнологии, развития приборов и методов зондовой микроскопии

оценимой для многих типов исследований, в особенности для измерения параметров микроэлектронных устройств и наблюдения в режиме реального времени за биологическими объектами. Самое примечательное в изобретении – новая система сканирования может быть добавлена к стандартным атомно-силовым микроскопам без существенных переделок.

Таким образом, сканирующая зондовая микроскопия представляется перспективной для исследования широкого класса материалов и структур, начиная от металлов и полупроводников, заканчивая клетками и другими биологическими объектами.

Список литературы

1. Binnig G., Rohrer H. Scanning tunneling microscopy: from birth to adolescence // *Rev. Mod. Phys.* -1987. — V.6. -P. 615-625.
2. Справочное руководство «Проведение измерений (подготовка прибора, основные методы измерений)» для сканирующего зондового микроскопа NTegra производства NT-MDT.
3. Миронов В.Л. Основы сканирующей зондовой микроскопии. М., 2004.
4. Ландау Л.Д., Лившиц Е.М. Теория упругости. – М.: Наука, 1987.
5. Галлямов М.О., Яминский И.В. Сканирующая зондовая микроскопия: основные принципы, анализ искажающих эффектов.
6. Сивухин Д.В. Курс общей физики: Термодинамика и молекулярная физика. – М.: Наука, 1983.
7. Бобринецкий И.И., Неволин В. К. Зондовая микроскопия в нанотехнологии. М., 2008.
8. Israelachvili J.N. Intermolecular and Surface Forces. – Academic Press, 1998.
9. Сивухин Д.В. Курс общей физики: Электричество. – М.: Наука, 1983.
10. Ландау Л.Д. Квантовая механика: Нерелятивистская теория. – М.: Наука, 1989.
11. Адамсон А. Физическая химия поверхностей. – М.: Мир, 1979.
12. Derjaguin B.V., Muller V.M., Todorov Yu.P., *J. Colloid. Interface Sci.* 53, 314 (1975).
13. Дерягин Б.В., Чураев Н.В., Муллер В.М. Поверхностные силы. – М.: Наука, 1985.
14. Джонсон К.Л. Механика контактного взаимодействия. – М.: Мир, 1987.
15. Maugis D.J., *Colloid J. Interface Sci.* 150 (1992) p. 243.
16. Д. В. Сивухин. Механика. – М.: Наука, 1989
17. Карлов Н.В., Кириченко Н.А. Колебания, волны, структуры. – М.: ФИЗМАТЛИТ, 2003.
18. Быков В.А. Микромеханика для сканирующей зондовой микроскопии // *Микросистемная техника.* -2000. -№1. -С. 21-33.
19. Быков В.А. Приборы и методы сканирующей зондовой микроскопии для исследования модификации поверхностей. Диссертация на соискание учёной степени доктора технических наук. М., 2000.

20. Рыков С.А. Сканирующая зондовая микроскопия полупроводниковых материалов и наноструктур // СПб: -Наука. -2001.
21. Мошников В.А. Методы сканирующей зондовой микроскопии в микро-и наноэлектронике: учеб. пособие // СПб.: -Изд-во СПбГЭТУ «ЛЭТИ», 2003.
22. <http://www.ntmdt.ru>.
23. Арутюнов П.А., Толстихина А.Л. Атомно-силовая микроскопия в задачах проектирования приборов микро- и наноэлектроники // Часть 1. Микроэлектроника. -1999. -Т. 28. -№6. -С. 405-414; Часть 2. Микроэлектроника. -2000. -Т.29. -№1.
24. Нанотехнология. Физика. Процессы. Диагностика. Приборы. Под ред. В.В.Лучинина // — Москва. Физматлит. -2006.
25. Дедков Г.В. Физические аспекты взаимодействий зонд– поверхность в сканирующей зондовой микроскопии. Часть 1. //Нано- и микросистемная техника. -2006. -№8; Часть 2 // Нано- и микросистемная техника. – 2006.-№9.
26. Бухараев А.А., Овчинников Д.В., Бухараева А.А. Диагностика поверхности с помощью сканирующей силовой микроскопии (обзор) // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 1997. — Т. 63. — №5. — С. 10.
27. Новиков Ю. А., Озерин Ю. В., Плотников Ю. И., Раков А. В., Тодуа П. А. «Линейная мера микрометрового и нанометрового диапазона для растровой электронной и атомно-силовой микроскопии» // Труды Института Общей Физики им. А. М. Прохорова, 62 (2006) С. 36.
28. Postek M. T., Vldar A. E. «Critical Dimension Metrology and the Scanning Electron Microscope» // Handbook of Silicon Semiconductor Metrology. Ed. A.C. Diebold. N.Y.-Basel: Macel Dekker. P. 295-333
29. Bosse H., Mirande W., Frace C. G., Bruck H.-J., Lehnigk S. «Comparison of linewidth measurements on COG mask» // 17 Europ. Mask Conf. on Mask Technology for Integrated Circuits and Micro-Components (EMC-2000). Munich, 2000. P. 111-119.
30. Волк Ч. П., Горнев Е. С., Новиков Ю. А., Озерин Ю. В., Плотников Ю. И., Прохоров А. М., Раков А. В. «Линейная мера микрометрического, субмикронного и нанометрового диапазонов для измерений размеров элементов СБИС на растровых электронных и атомно-силовых микроскопах» // Микроэлектроника. 31 (2002), № 4. С. 243-262.
31. Эдельман В.С. Сканирующая туннельная микроскопия (обзор) // ПТЭ. 1989. — №5.
32. Бахтизин Р.З., Галлямов Р.Р. Физические основы сканирующей зондовой микроскопии. –Уфа. Изд. Баш. ГУ. -2003.

Список литературы

33. Nonnenmacher M., O'Boyle M.P., Wickramasinghe H.K. Kelvin probe microscopy // *Appl. Phys. Lett.* — 1991. — V. 58 2921.
34. Ю.А. Новиков, Ю.В. Озерин, Ю.И. Плотников, А.В. Раков, П.А. Тодуа. Линейная мера микрометрового и нанометрового диапазонов для растровой электронной и атомно-силовой микроскопии // Труды института общей физики им. Прохорова, т.62, 2006.
35. Меры рельефные нанометрового диапазона из монокристаллического кремния. Требования к геометрическим формам, линейным размерам и выбору материала для изготовления. ГОСТ Р 8.628 – 2007.
36. Меры рельефные нанометрового диапазона с трапециевидным профилем элементов. Методика поверки. ГОСТ Р 8.629 – 2007.
37. Микроскопы сканирующие зондовые атомно-силовые измерительные. Методика поверки. ГОСТ Р 8.630 – 2007.

для заметок

для заметок

для заметок

Электронная теория металлов и металлических нанокластеров

Подписано в печать 12.07.2011.
Формат 60x90 1/16
Гарнитура Times.
Бумага офсетная. Тираж 500 экз.
Заказ № 6054.

Отпечатано в ОАО «Можайский полиграфический комбинат»,
143200, г. Можайск, Московская обл., ул. Мира, д.93,
Тел.: (49638) 2-06-85, (495) 745-84-28
www.оаомпк.ru; www.оаомпк.рф