

АТОМНО-СИЛОВАЯ МИКРОСКОПИЯ



Рис.12. Фотография функционального блока первого СТМ (фотография любезно предоставлена Г. Биннигом для размещения на странице музея СЗМ Российского общества СЗМ и нанотехнологии)



Ограниченность применений сканирующей туннельной микроскопии была очевидна с момента изобретения, по этому, как только появилась твердая уверенность в реальности изготовления приборов, способных осуществлять и регистрировать субнанометровые перемещения, родилась задача расширения приложений. В 1985 году Г.Бинниг во время своей поездки в США оценил соотношение межатомных сил взаимодействия на поверхности твердого тела и давления со стороны зонда. Из этой оценки следовало, что даже если игла будет оканчиваться отдельным атомом реально сделать зонд в виде консоли с иглой на конце с такими параметрами балки, что поверхность не будет разрушаться в процессе этого контакта [воспоминания Биннига о истории открытия АСМ]. В 1986 году Г.Биннигом, Х. Гербером и Квайтом идея Биннига была реализована. Был изобретен первый вариант атомно-силового микроскопа (рис.16) [28]. В качестве зонда было предложено использовать острую иглу, прикрепленную на конец плоской пружинки, а вертикальное перемещение пружинки предлагалось измерять чувствительным датчиком, способным фиксировать малые перемещения. В [28] в качестве такого датчика предлагалось использовать туннельный датчик, состоящий из иглы, закрепленной на пьезокерамическом однокоординатном элементе.

При этом чувствительность к перемещениям у предложенного прибора равна чувствительности туннельного микроскопа. Конструкцию, состоящую из плоской пружинки с закрепленным основанием и иглой на ее свободном конце назвали кантилевером (в переводе с английского - консоль). Первые кантилеверы изготавливали из тонкой платиновой фольги, к которой приклеивали иголку из битого кристалла сапфира.

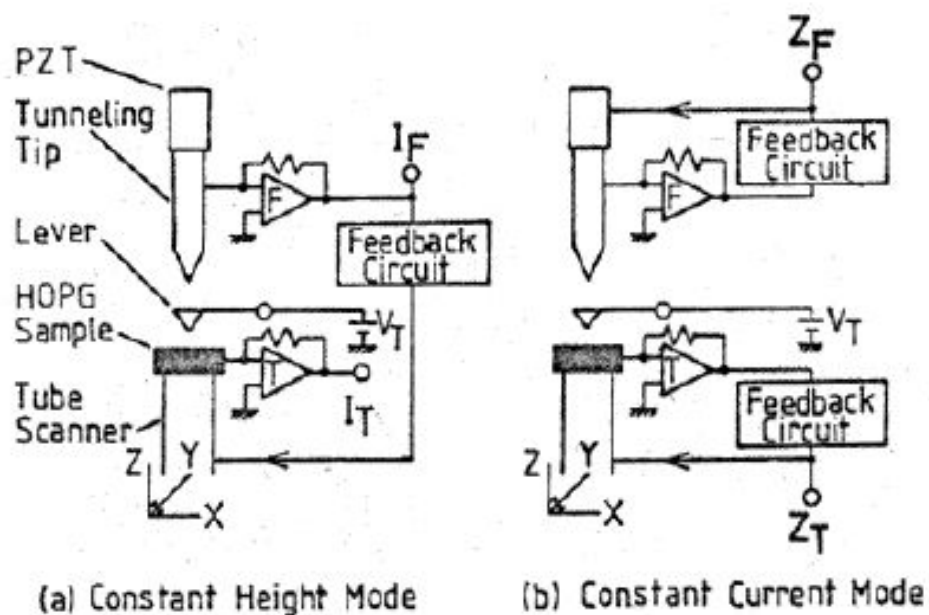
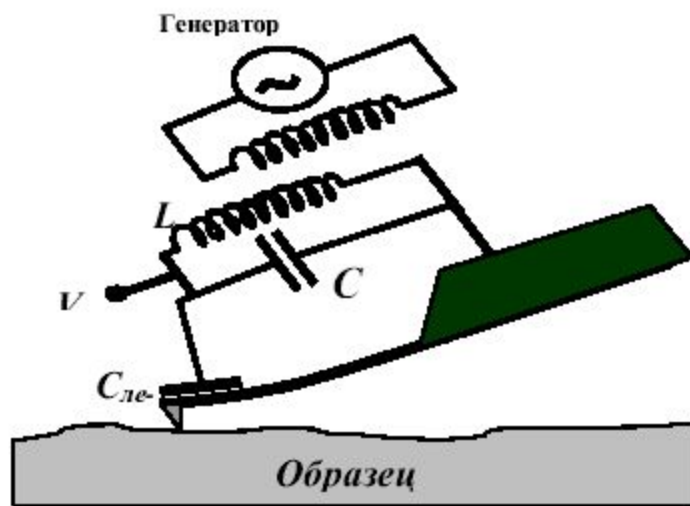


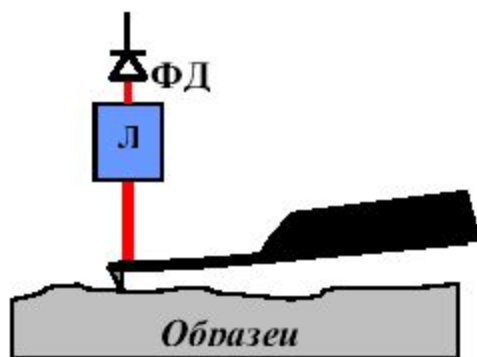
Рис.16. Схематическое изображение первого атомно-силового микроскопа [28]

При подходе к поверхности консоль сначала притягивается к ней за счет Ван-дер-Ваальсового притяжения. Затем, как только сила отталкивающего взаимодействия за счет перекрытия электронных орбиталей атомов зонда и поверхности превысит силу притяжения, консоль начнет отклоняться в обратную сторону вплоть до состояния, когда давление со стороны зонда, равное силе упругости пружинки деленной на площадь контакта, не окажется больше предела упругой деформации материала образца или иглы.

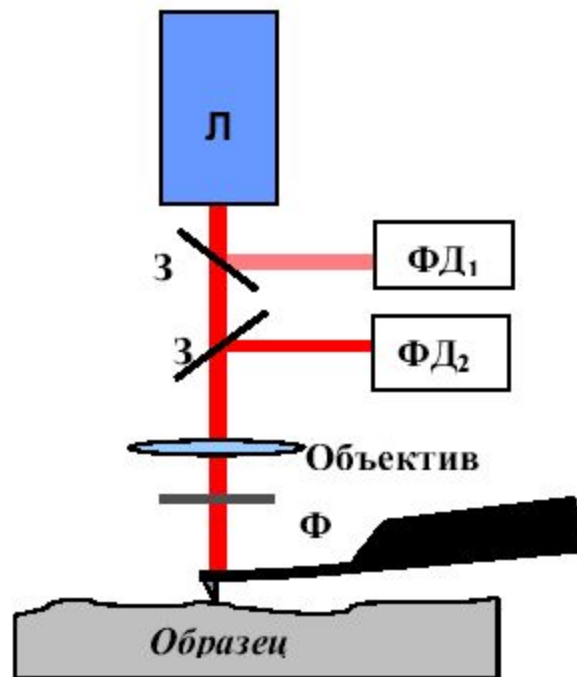
Первые схемы регистрации движения кантилевера



(а)

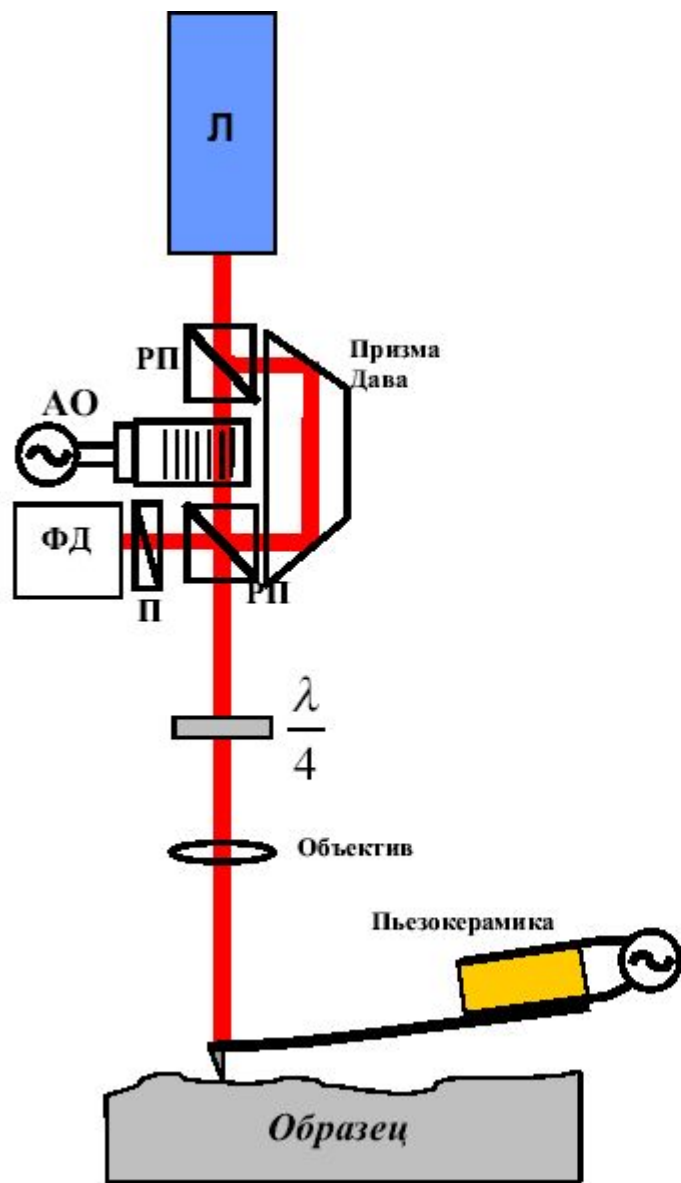


(б)

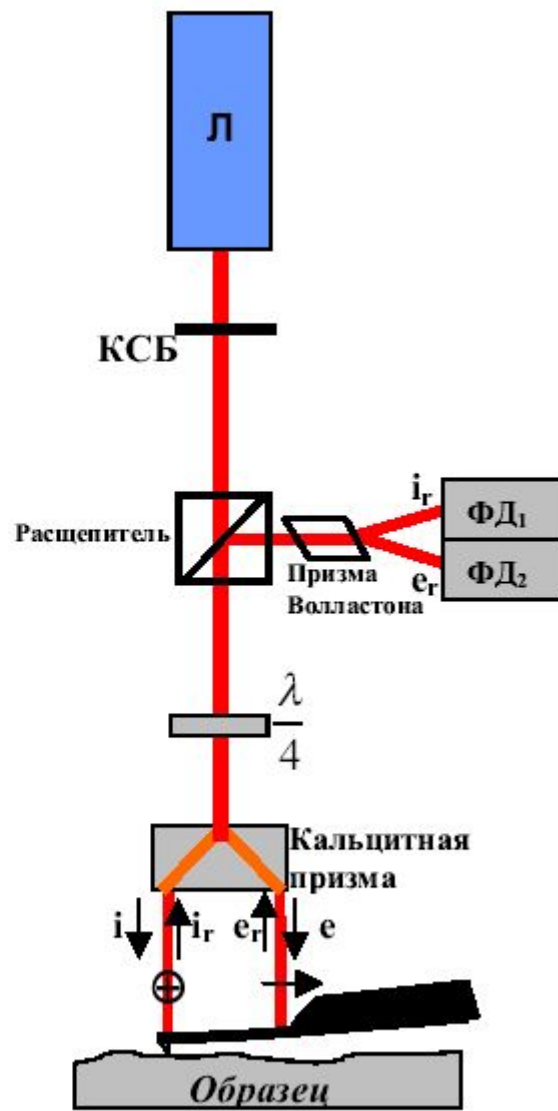


(в)

Или:

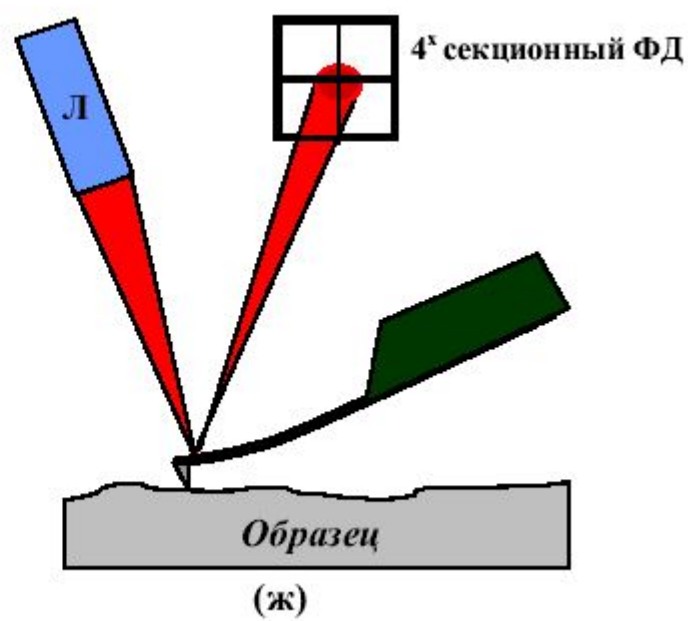
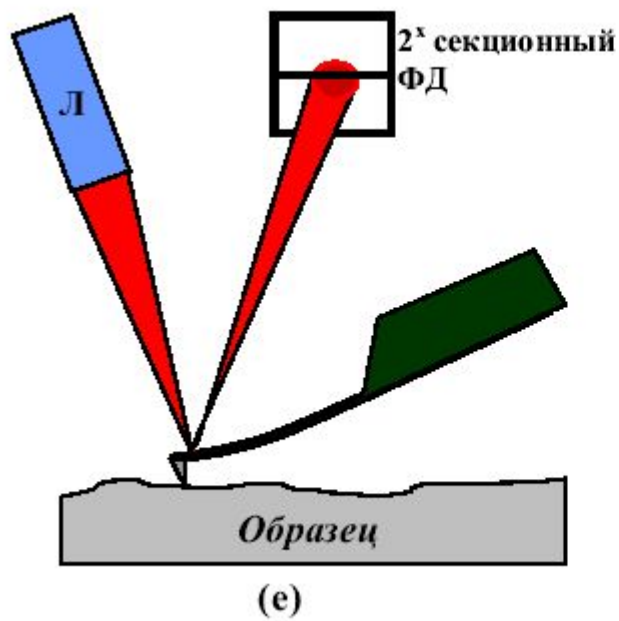


(г)



(д)

Схемы, получившие признание:



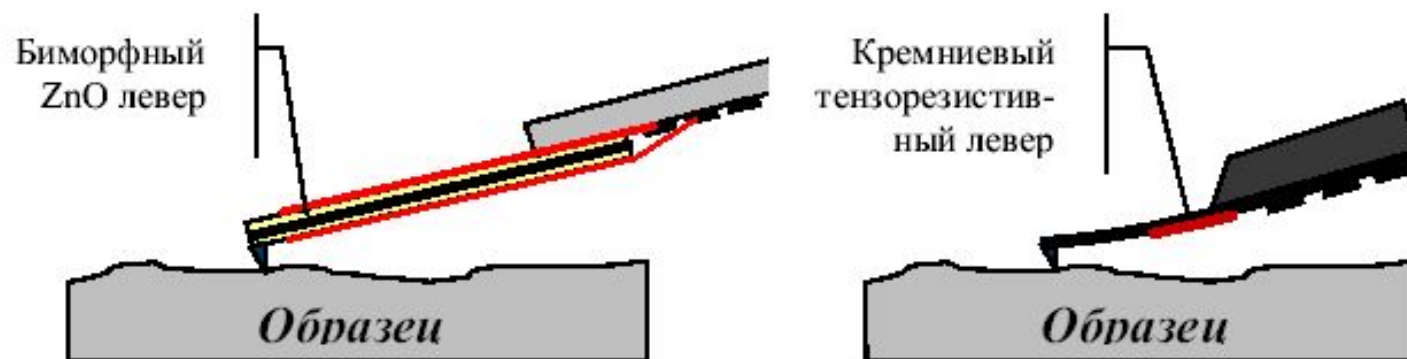


Рис.17. Схемы регистрации отклонения кантилевера.

На рис.17 схематически изображены различные схемы регистрации отклонения кантилеверов. На рисунках приняты сокращения Л – лазер, ФД – фотодиод, РП – расщепитель пучка, АО – акустооптический модулятор, КСБ – компенсатор Сольела-Бабинета, Ф – фильтр, С – емкость, L – индуктивность.

Схема регистрации движения кантилевера

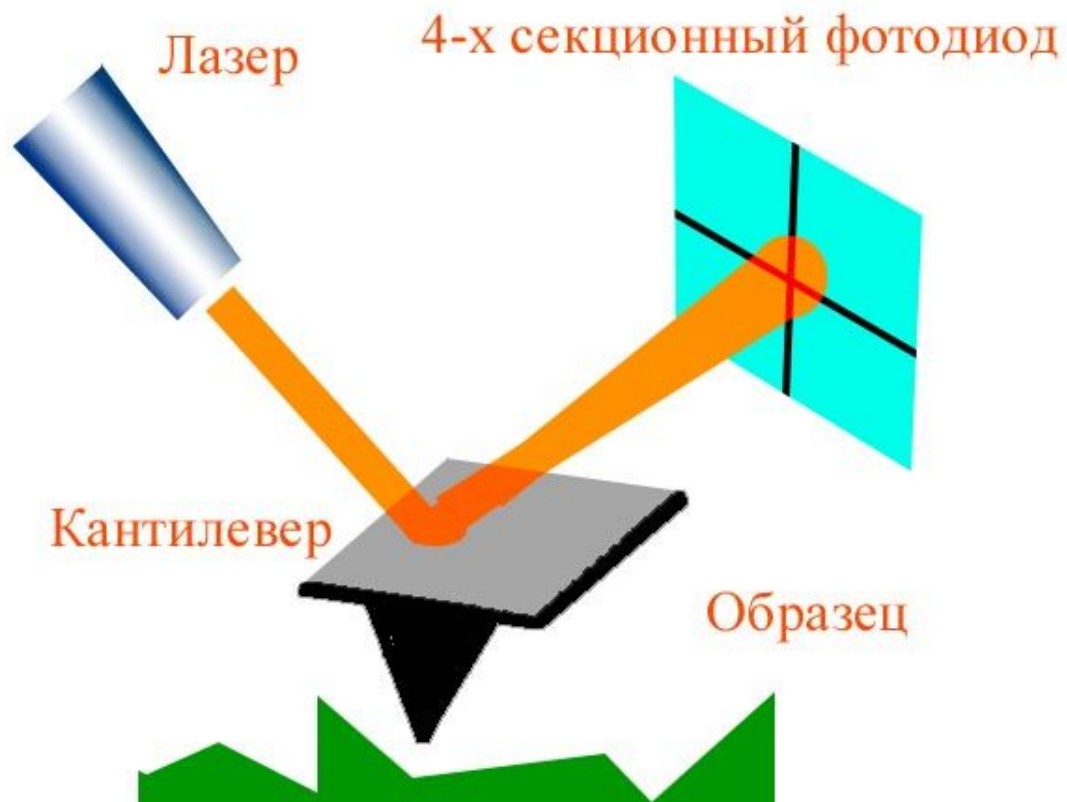
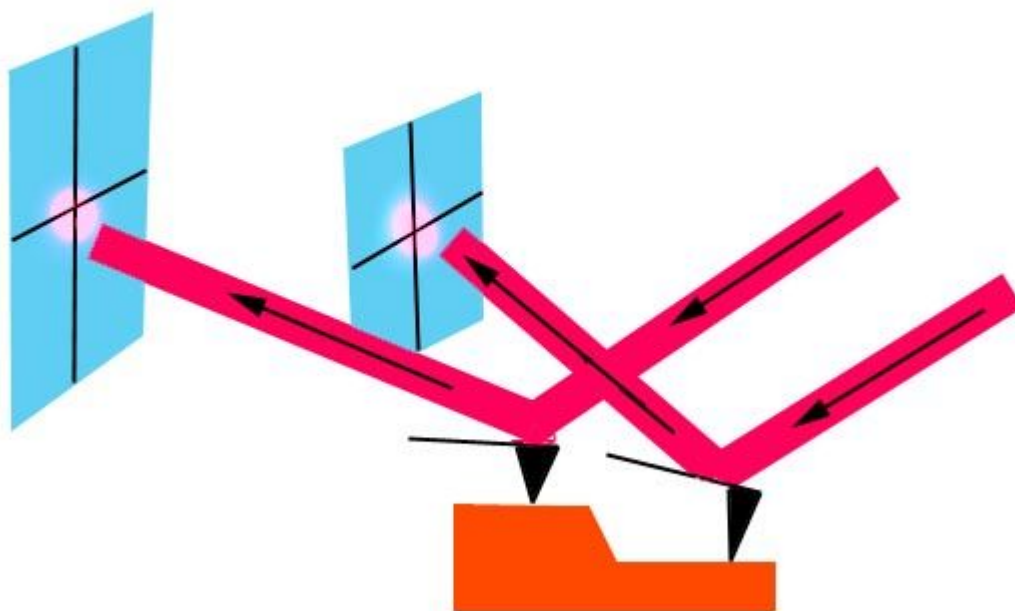


Схема регистрации движения кантилевера



Пример кантилевера

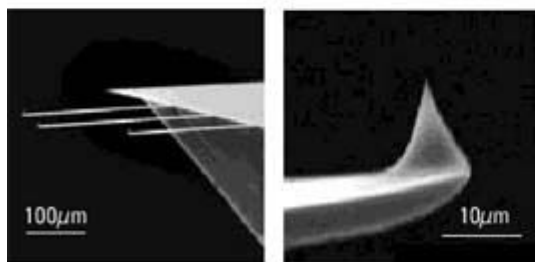


SEM image of Ultrasharp silicon tip

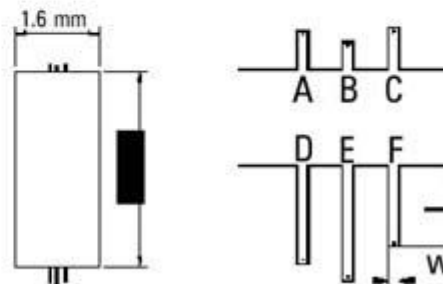
All Ultrasharp silicon cantilever tips have standard characteristics:

- high aspect ratio conical tips (cone angle is less than 20°);
- curvature radius of tip is less than 10 nm (for uncoated tips);
- tip height 10-15 μm ;
- conductive lever and tip (resistivity less than $0.002 \text{ Ohm}\cdot\text{cm}$).

SC12 series of Ultrasharp silicon cantilevers specifications

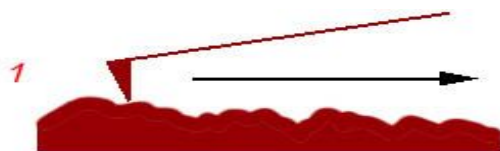


SEM images of CONTACT Ultrasharp silicon cantilever tip (SC12 series).

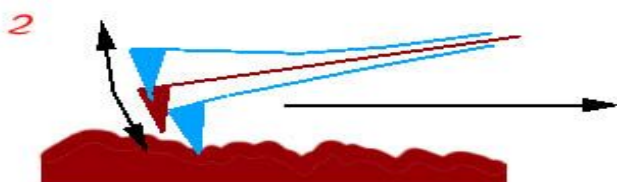


Ultrasharp silicon cantilevers chip of SC12 series includes 6 straight springs. Thickness of the chip is 0.45 mm.).

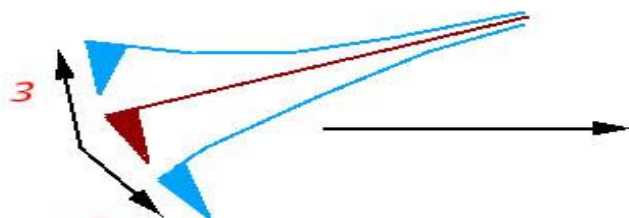
Режимы (моды) работы АСМ



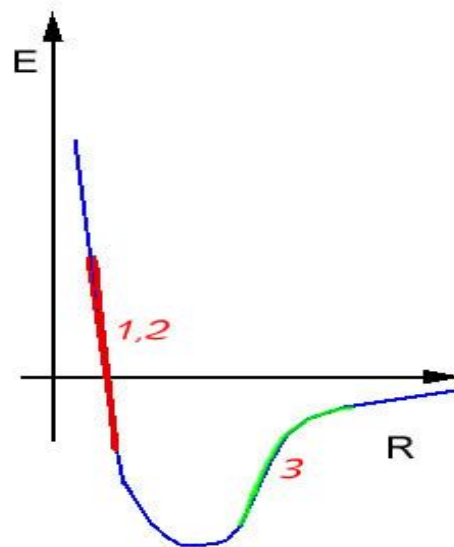
Контактный режим



Полуконтактный режим



Бесконтактный режим



Моды АСМ

Условно выделяют контактные, полуконтактные и бесконтактные моды сканирования.

К контактным модам относят режимы сканирования, в которых поверхностные атомы зонда постоянно находятся в потенциале сил отталкивания, обусловленного перекрытием электронных оболочек поверхностных атомов образца и зонда. При этом можно регистрировать:

- **контактную топографию**, в процессе измерения которой силу взаимодействия между зондом и образцом поддерживают постоянной;

Моды АСМ

- **топографию сигнала ошибки** обратной связи, которая измеряется по изменению угла наклона кантилевера в процессе сканирования, обусловленного конечным временем отработки обратной связи в процессе сканирования;
- **топографию латеральных сил**, которую регистрируют по боковому отклонению зонда при постоянной нормальной силе;
- **производную силы по расстоянию**, регистрируемую при поддержании постоянной средней силы в процессе вынужденных колебаний образца как переменный сигнал. При этом регистрируется как амплитуда, так и фаза колебания зонда относительно амплитуды и фазы возбуждающего колебания;

Моды АСМ

- **силы адгезии**, которые регистрируются по регистрации угла изгиба кантилевера в момент отрыва зонда от поверхности. Измерения проводятся поточечно, поднимая и опуская до касания кантилевер в процессе сканирования с постоянным временем контакта в каждой точке;
- **токи растекания**, которые регистрируются при постоянной силе прижима зонда к поверхности в процессе сканирования;
- **изменение электрической емкости**, которое можно производить при помощи емкостного датчика как внешнего устройства в процессе сканирования;
- **изменение теплопередачи в системе нагреваемы зонд – поверхность**, которое можно производить с использованием специального кантилевера с термопарой на конце в процессе сканирования;

Полуконтактные моды

Полуконтактные моды, в которых кантилевер, колеблющийся на частоте в полосе резонансных колебаний, лишь в «нижнем» положении входит в состояние контакта, определенного выше. Амплитуда, амплитудо-фазовые характеристики или частота колебаний поддерживаются постоянными (чаще всего амплитуда) в процессе сканирования. При этом можно регистрировать:

Полуконтактные моды

- **Полуконтактную топографию** – относительное перемещение по нормальной координате образца и зонда, необходимое для поддержания заданных параметров колебания (чаще всего амплитуды) зонда постоянными в процессе сканирования;
- **Изменение амплитудо-фазовых характеристик** в процессе сканирования при поддержании амплитуды колебаний зонда постоянной в процессе сканирования;
- **Изменение фазы колебания кантилевера** относительно фазы возбуждающего колебания сигнала;
- **Изменение сигнала ошибки обратной связи**, который регистрируется по изменению амплитуды в процессе сканирования, когда цепь обратной связи пытается поддержать эту амплитуду постоянной в процессе сканирования;
- **Измерение ангармонизма колебания кантилевера**, которое осуществляется по регистрации сигналов на кратных гармониках ($2\omega, \dots, 10\omega$) в процессе полуконтактного сканирования;

Полуконтактные моды

- **Измерение топографии в режиме регистрации боковых сил зондом, колеблющимся в плоскости образца (Shear force топография)** – измеряется топография поверхности в режиме, когда поддерживается постоянная амплитуда (как правило), фаза или амплитудофазовые характеристики колебаний зонда в плоскости образца. В настоящее время для регистрации этих колебаний используются кварцевые резонансные датчики. Возбуждаются колебания зонда на резонансной частоте прикрепленного к нему кварцевого датчика в виде камертона. Из амплитудно-частотного анализа электрического сигнала с этого датчика регистрируют и цепью обратной связи сканер- образец- зонд поддерживают постоянной одну из характеристик колебаний в процессе сканирования. **Set Point** для поддержания обратной связи устанавливают в соответствии с условиями режима полуконтактного сканирования;

Бесконтактные моды

Бесконтактные моды, в которых измеряются параметры взаимодействия зонда и образца в условиях, когда электронные оболочки поверхностных атомов образца и зонда не входят в состояние перекрытия электронных оболочек. При этом можно регистрировать как изменение углов наклона кантилевера в процессе бесконтактного сканирования, так и изменение состояний вынужденных колебаний кантилевера в полосе резонансного возбуждения (амплитуда, частота, фаза, амплитудо-частотные характеристики). Колебания кантилевера могут инициироваться как акустогенератором, так и переменным электрическим полем, которое возбуждается электрическим генератором в зазоре между зондом и образцом. В процессе бесконтактного сканирования можно измерять:

Бесконтактные моды

- **бесконтактную топографию** (режим сканирования без возбуждения колебаний кантилевера) – изменение угла наклона кантилевера по направлению к нормали к поверхности в процессе бесконтактного сканирования;
- **бесконтактную топографию латеральных сил** - регистрируется изменение угла торсионной закрутки кантилевера. Появление контраста в этой моде возможно, если в процессе сканирования будет контакт адсорбционных слоев на образце и кантилевере;

Бесконтактные моды

- **резонансную бесконтактную топографию (режим динамических сил)** - измерение профиля поверхности в режиме, когда наблюдается сдвиг полосы резонансного возбуждения кантилевера в низкочастотную область вследствие Ван-дер-Ваальсового взаимодействия зонда и поверхности. В процессе сканирования обратная связь поддерживает величину частотного сдвига полосы постоянной и заданной. Амплитуда резонансных колебаний при этом изменяется слабо. Регистрируется при этом напряжение на пьезокерамическом сканере, необходимое для поддержания сдвига частоты постоянным. Эта мода в особенности эффективна в условиях вакуума, когда добротность в полосе резонансных колебаний достигает несколько десятков тысяч. В условиях сверхвысокого вакуума в этой моде удастся наблюдать истинное атомное разрешение при специальной подготовке игл кантилеверов. Целесообразно применение этой моды для микроскопии боковых сил с использованием резонансного датчика колебаний (добротность датчика на воздухе до 3000 – 5000);

Бесконтактные моды

- **Измерение топографии в режиме регистрации боковых сил зондом, колеблющимся в плоскости образца (Shear force топография)** – измеряется топография поверхности в режиме, когда поддерживается постоянная амплитуда (как правило), фаза или амплитудофазовые характеристики колебаний зонда в плоскости образца. В настоящее время для регистрации этих колебаний используются кварцевые резонансные датчики. Возбуждаются колебания зонда на резонансной частоте прикрепленного к нему кварцевого датчика в виде камертона. Из амплитудно-частотного анализа электрического сигнала с этого датчика регистрируют и цепью обратной связи сканер- образец- зонд поддерживают постоянную одну из характеристик колебаний в процессе сканирования. **Set Point** для поддержания обратной связи устанавливают в соответствии с условиями режима бесконтактного сканирования;

Бесконтактные моды

- **бесконтактная резонансная топография** – регистрируется топография в режиме, когда возбуждается колебания кантилевера в полосе резонансных колебаний и регистрируется топография при поддержании постоянной амплитуды, фазы или амплитудофазовых характеристик.

Режим эффективен для регистрации топографии адсорбционных слоев;

- **распределение поверхностного потенциала (Кельвин мода)** – регистрируется напряжение, которое вырабатывается следящей системой во время сканирования для подавления колебаний кантилевера, которые инициируются электродинамической силой на частоте возбуждения, выбираемой для увеличения чувствительности в полосе резонансных колебаний кантилевера. Эта

сила выражается как: $F_{EDz}(\omega) = -[(U_0 - \varphi(x, y)) \times U_1 \times \sin(\omega t)] \times \frac{\partial C}{\partial Z}$ и тождественно равна нулю, ко-

гда $U_0 = \varphi(x, y)$ при любом значении переменного напряжения U_1 , приложенного в цепи проводящий кантилевер – образец;

Бесконтактные моды

- контрасты, связанные с распределением подповерхностной емкости (бесконтактная емкостная мода) – регистрируется сила, инициирующая колебания проводящего кантилевера на второй гармонике возбуждающего переменного напряжения $U_1 \cdot \cos \omega \cdot t$, приложенного в цепи кантилевер - образец. Эта сила возникает из-за конечного значения производной $\frac{\partial C}{\partial Z}$ и равна

$F_{ED_z}(2\omega) = \left[\frac{1}{4} \times U_1^2 \times \cos(2\omega t) \right] \times \frac{\partial C}{\partial Z}$. Регистрация контраста может производиться по амплитуде, фазе или амплитудофазовым характеристикам

($A(x, y) \cdot \cos(2 \cdot \omega \cdot t + \varphi(x, y) + \psi)$) с применением синхронного детектирования сигнала;

Бесконтактные моды

- **контрасты, связанные с магнитной структурой поверхности (микроскопия магнитных сил)** – с использованием кантилевера с магнитно-чувствительным покрытием на острие регистрируется контраст, связанный с силовым взаимодействием с поверхностью. Компенсация вкладов других сил производится с использованием т.н. многопроходных методов сканирования, позволяющих определять и учитывать вклад других взаимодействий. Регистрация контраста может производиться как по изменению угла отклонения кантилевера в процессе повторного сканирования каждой строки на заданном расстоянии от поверхности по траектории, измеренной во время первого сканирования строки, так и в режиме резонансного бесконтактного сканирования с регистрацией изменений амплитуды, фазы или амплитудофазовых характеристик;
- **контрасты, связанные с электростатическим взаимодействием (микроскопия электростатических сил)** - измерения производятся аналогично магнитным, но используются проводящие кантилеверы, желательно, с диэлектрическим покрытием.

Бесконтактные моды

Мода регистрации латеральных сил

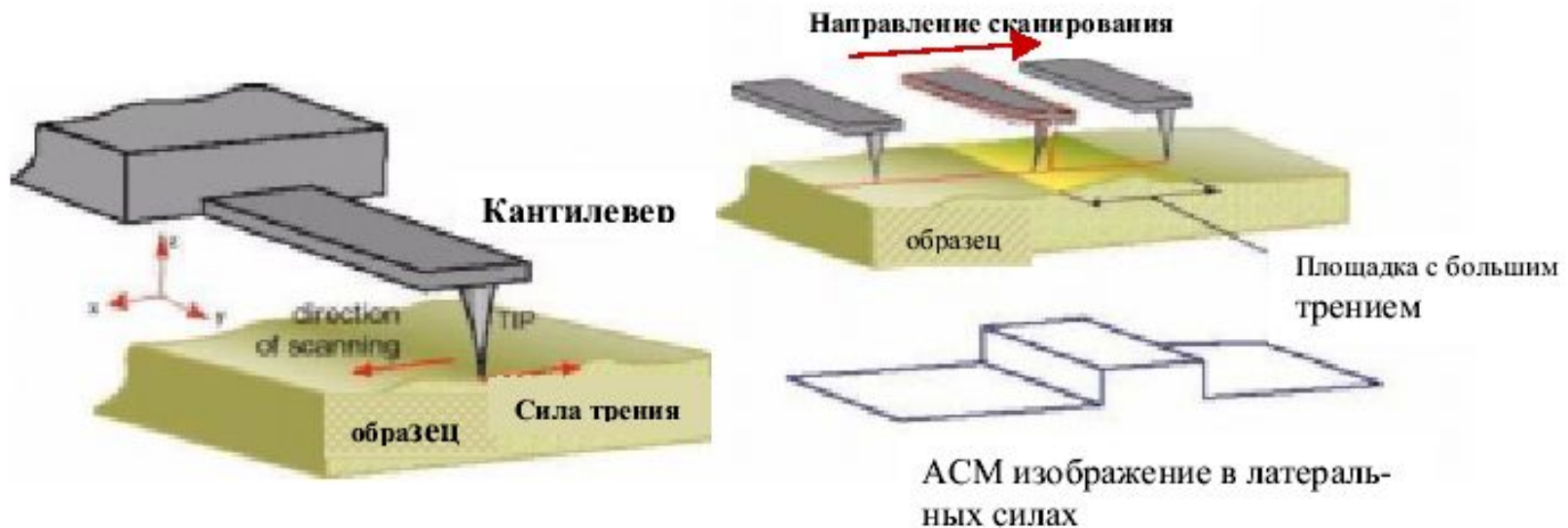


Рис.1.16. Схема работы атомно-силового микроскопа в режиме регистрации латеральных сил (силы трения)

Мода регистрации латеральных сил

торсионная жесткость кантилеверов сильно зависит от толщины, пропорциональна ширине и обратно пропорциональна динам кантилевера и иглы.

$$k_{\psi} = \frac{E \cdot t^3 \cdot w}{6 \cdot (1 + n) \cdot L \cdot h} ,$$

где t - толщина, w - ширина, L - длина кантилевера, E - модуль упругости (для кремния

$E = 1,45 \cdot 10^{11} \text{ N/m}^2$, $\rho = 2330 \text{ kg/m}^3$ - плотность материала балки.), h - длина иглы, n - отношение Пуассона (0,3).

по этому существует конструктивная возможность проводить измерения латеральных сил, действующих на кантилевер в процессе сканирования с постоянной нормальной силой, по измерению угла его торсионной закрутки. В качестве регистрирующей схемы при этом удобно применять оптическую позиционную схему, где в качестве приемника отраженного от кантилевера света используется 4-х секционный фотодиод (см. Главу 2). Секции фотодиода

Мода регистрации латеральных сил

ориентированы так, что две из них могут регистрировать радиальный изгиб кантилевера (радиус – длинная ось балки), а две другие, ориентированные под углом 90^0 относительно первых, угол его торсионной закрутки относительно длинной оси. Для облегчения интерпретации результатов ориентацию кантилевера согласовывают с направлением осей сканирования, чтобы вектор силы трения, совпадающий по направлению с ориентацией инверсированного вектора скорости перемещения зонда относительно подложки – направлением строчного сканирования (рис.1.16). Как известно, латеральная сила пропорциональна нормальной силе, прижимающей кантилевер к поверхности. В свою очередь, нормальная сила равна сумме сил адгезии и упругой силы, действующей со стороны балки.

$$F_{лат.} = k_{тр.} \cdot (F_{адг.} + F_{упр.}) \quad (1.69).$$

В процессе сканирования может изменяться как коэффициент трения $k_{тр.}$, так и величина адгезионной силы $f_{адг.}$. Так как существует возможность проводить независимые измерения адгезионной силы, в принципе, имеется возможность определить поверхностную неоднородность коэффициента трения.

Мода регистрации латеральных сил

контраст в этой моде наблюдается при использовании мягких кантилеверов (что не удивительно) и тупых игл (иглы из нитрида кремния с углом при вершине 20 – 50 нм)! Подобно езде по брусчатке, когда диаметр колеса много больше размера одного бруска, в процессе сканирования кантилевер чувствует пространственную «вибрацию» с периодами, равными величинам периодов решеток, от перемещения по периодической кристаллической решетке.

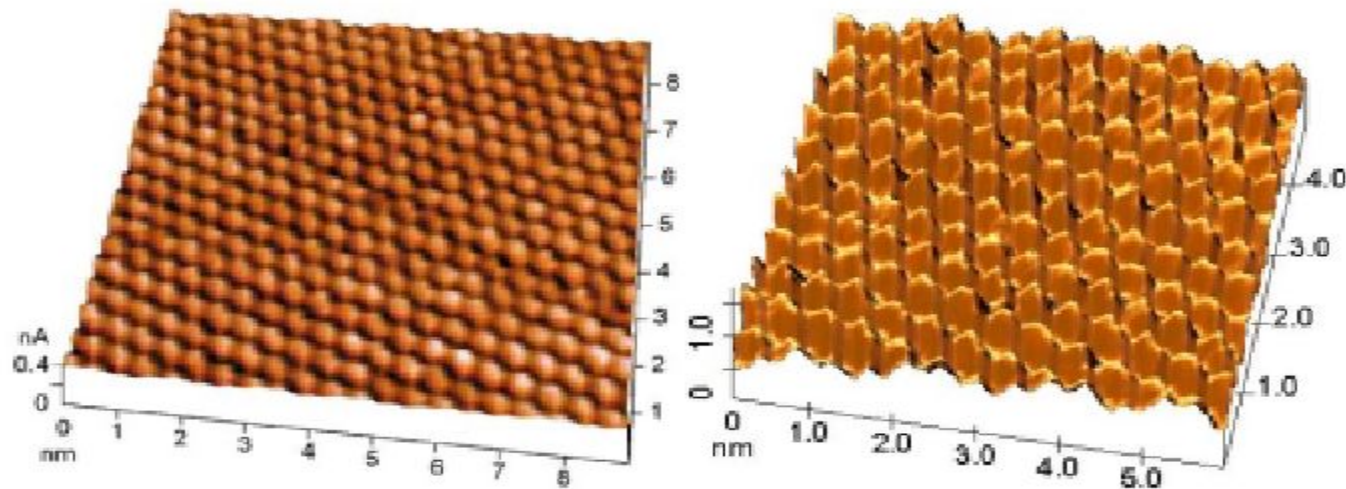


Рис. 1.17. Мода латеральных сил. Изображения поверхностных кристаллических решеток слоистого полупроводника теллурида молибдена (MoTe_2) и слюды (СОЛВЕР-Р4)

причем оказывается, что в моде регистрации латеральных сил (ЛСМ) удается получить исключительно высокое пространственное разрешение.

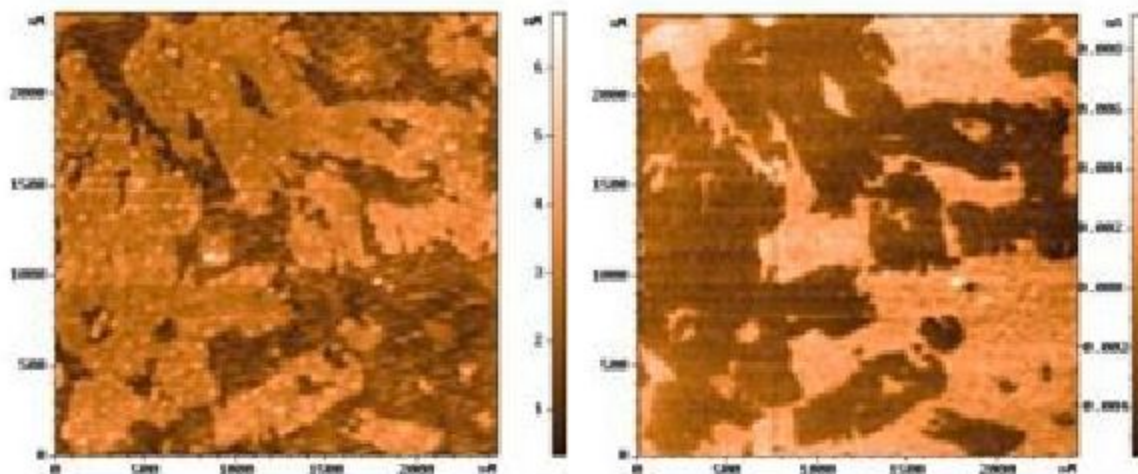


Рис. 1.19. Контактная топография (слева) и ЛСМ изображение (справа) пленки Ленгмюра-Блоджетт смеси двух соединений - полимер с концевыми группами $(-\text{CF}_2)_6-\text{CF}_3$ и азобензола с концевой группой $(-\text{CH}_2)_{17}-\text{CH}_3$.

На рис. 1.19 показана контактная топография (слева) и ЛСМ изображение (справа) пленки Ленгмюра-Блоджетт смеси двух соединений. Одно из них полимер с концевыми группами $(-\text{CF}_2)_6-\text{CF}_3$ (на левом рисунке – темное, на правом – светлое), а другое – соединение группы азобензолов с концевой группой $(-\text{CH}_2)_{17}-\text{CH}_3$. Оказалось, что трение в системе кремниевая игла – пленка больше в тех местах, которые покрыты перфторированным полимером, что исходно не очевидно. В данном случае вещества хорошо идентифицируются из-за заметно большей толщины слоя азобензола.

Мода регистрации адгезионных сил

Если кантилевер с жесткостью k приближать к поверхности и регистрировать силу взаимодействия посредством измерения угла α отклонения балки, то первоначально будут регистрироваться электростатические, магнитные, электродинамические силы. Если на поверхности имеется подвижный адсорбционный слой, то под действием сил Ван-дер-Ваальса при приближении образца и поверхности начнется его деформация и как только возникнет контакт между подвижными адсорбционными слоями (рис.1.20), вследствие капиллярного взаимодействия кантилевер притянется к поверхности и угол отклонения балки скачком уменьшится (рис. 1.21). Затем зонд упрется в поверхность и дальнейшее уменьшение расстояния между зондом и поверхностью ΔZ будет со-

провождаться пропорциональным увеличением угла отклонения балки $\Delta\alpha \approx \frac{\Delta Z}{\frac{2}{3}L}$ ($\Delta Z \ll L$),

где L - длина балки кантилевера. При отводе зонда от образца может наблюдаться гистерезис,

Мода регистрации адгезионных сил

обусловленный «залипанием». Природа этого «залипания» чаще всего обусловлена капиллярным эффектом, проявляющимся при наличии подвижных адсорбционных слоев на зонде и исследуемой поверхности и взаимной смачиваемости этих слоев. В некоторых случаях возможно химическое взаимодействие между зондом и образцом, что приводит к наблюдению гистерезиса. Различие между этими эффектами состоит в том, что первый – полностью обратим и повторяем, а второй приводит к не повторяемости и необратимому изменению геометрии зонда.

Мода регистрации адгезионных сил

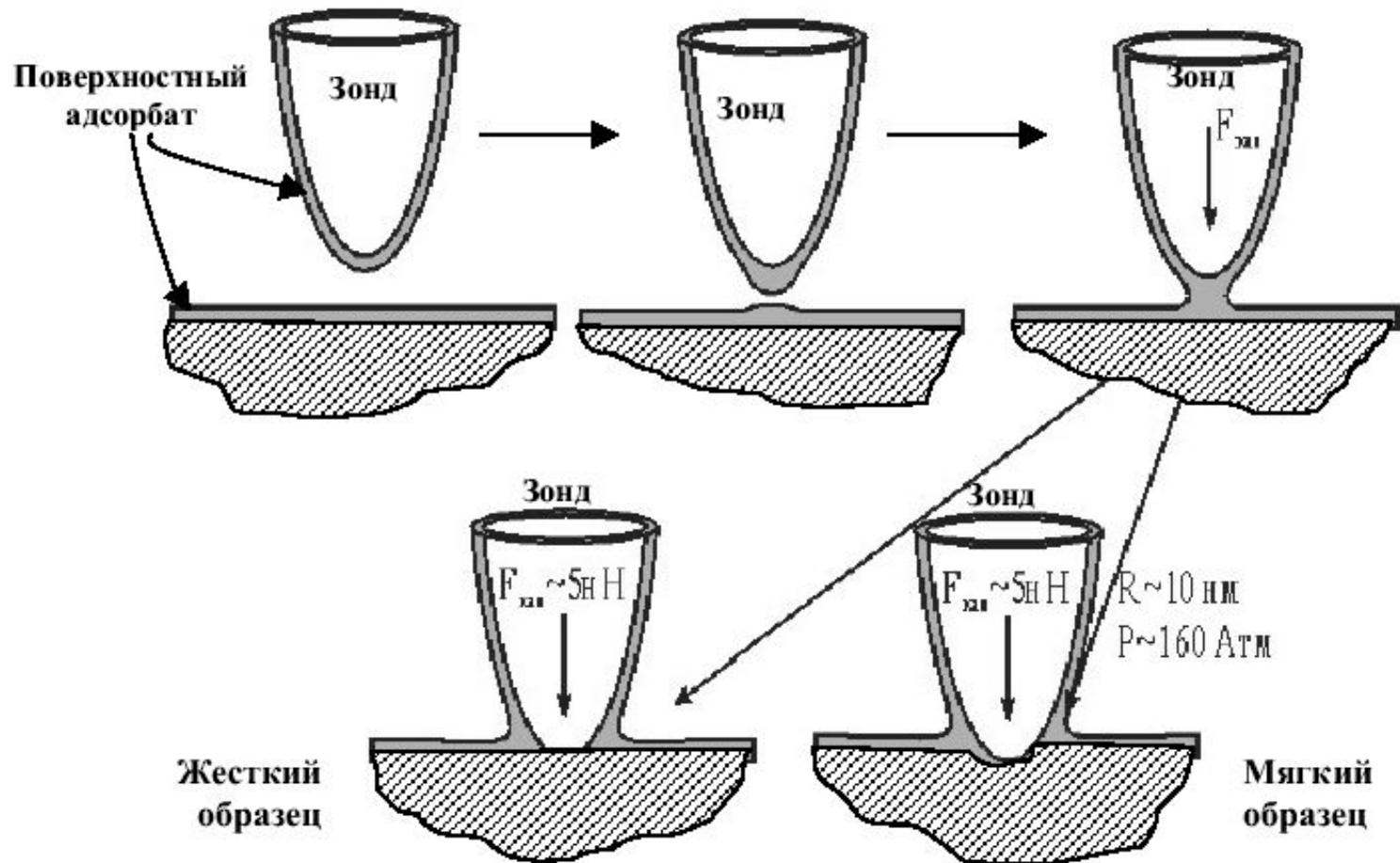


Рис.1.20. схематическое изображение процесса подвода зонда и образца в присутствии подвижного (текущего) поверхностного адсорбата

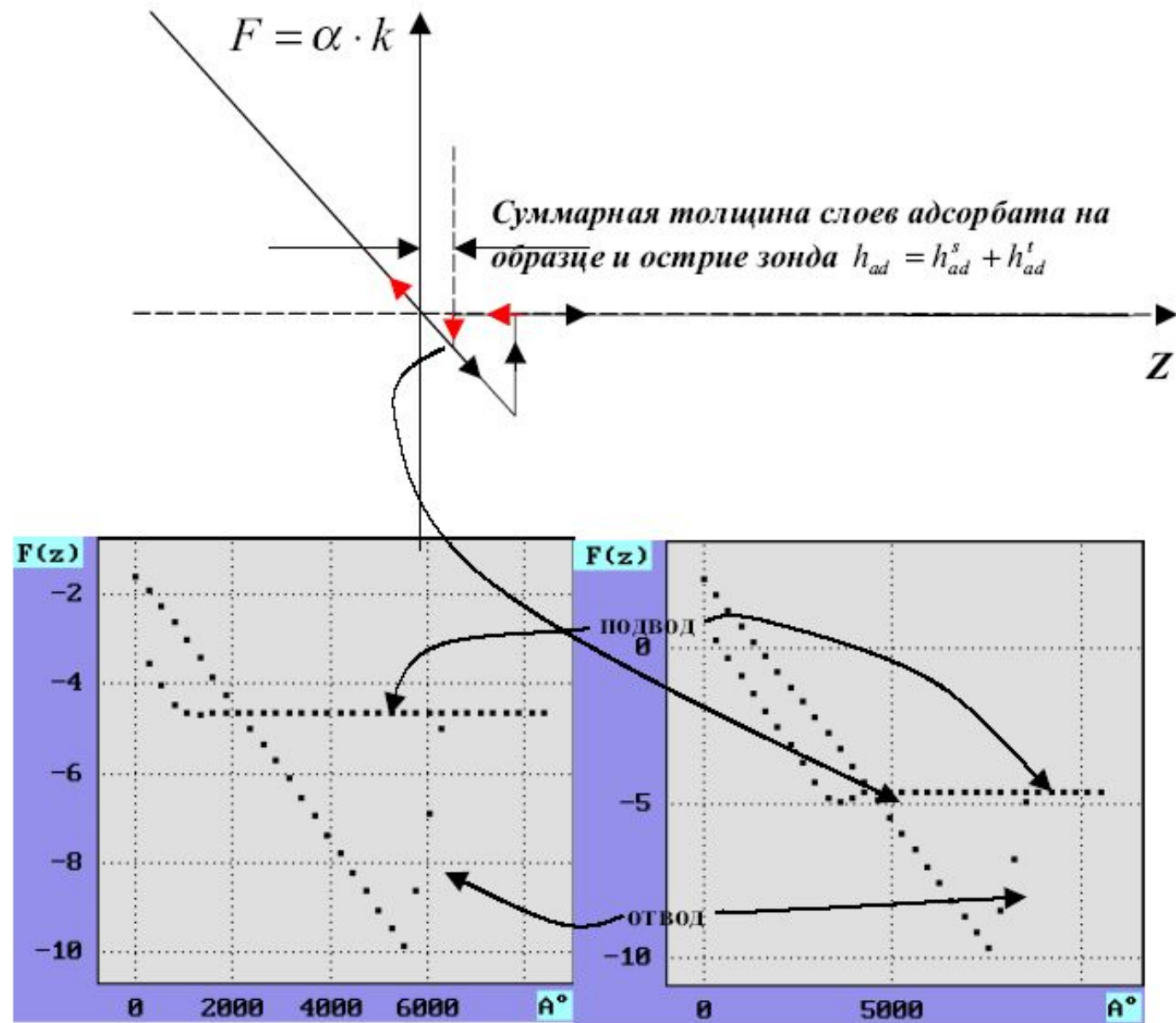


Рис.1.21. Зависимости $F(Z)$ при подводе и отводе зонда кантилевера и исследуемой поверхности на воздухе. Кантилевер – кремниевый с радиусом кривизны порядка 10 – 15 нм, исследуемая поверхность НОРГ (СОЛВЕР-Р7UHV)

Мода регистрации адгезионных сил

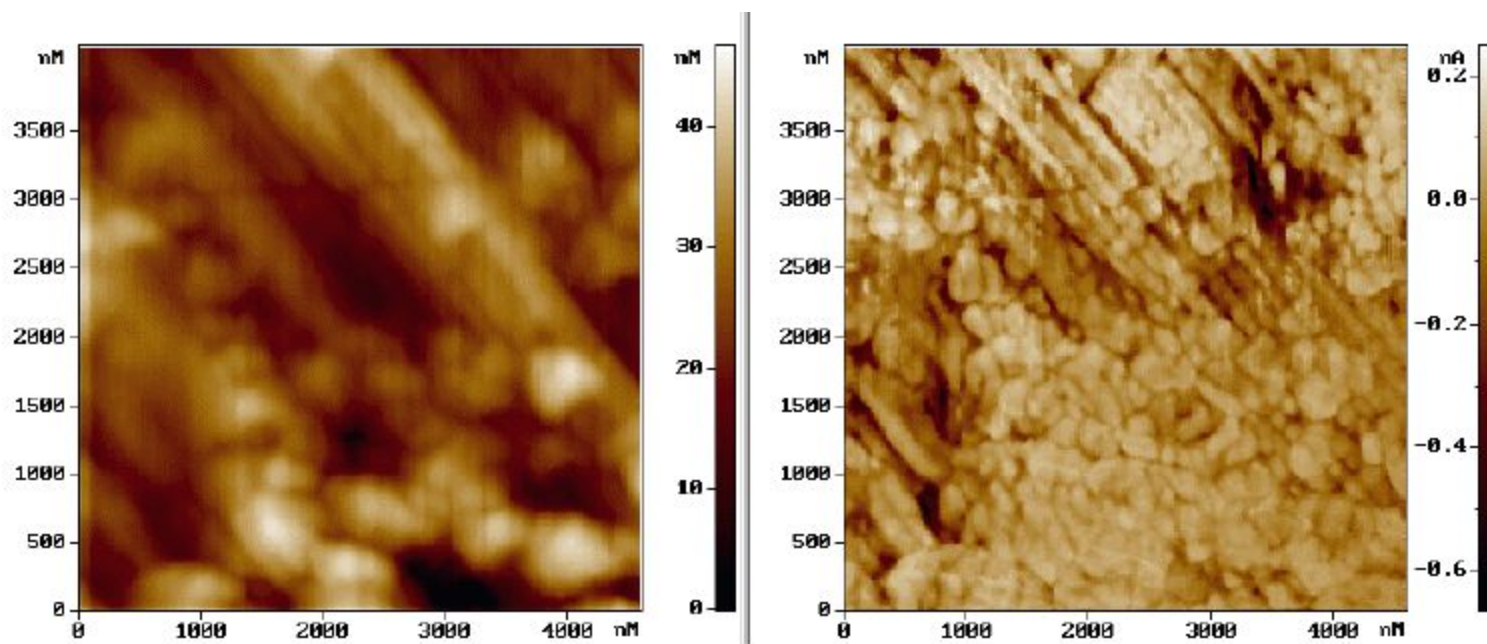


Рис. 1.24. АСМ топография и изображение той же поверхности в адгезионных силах.