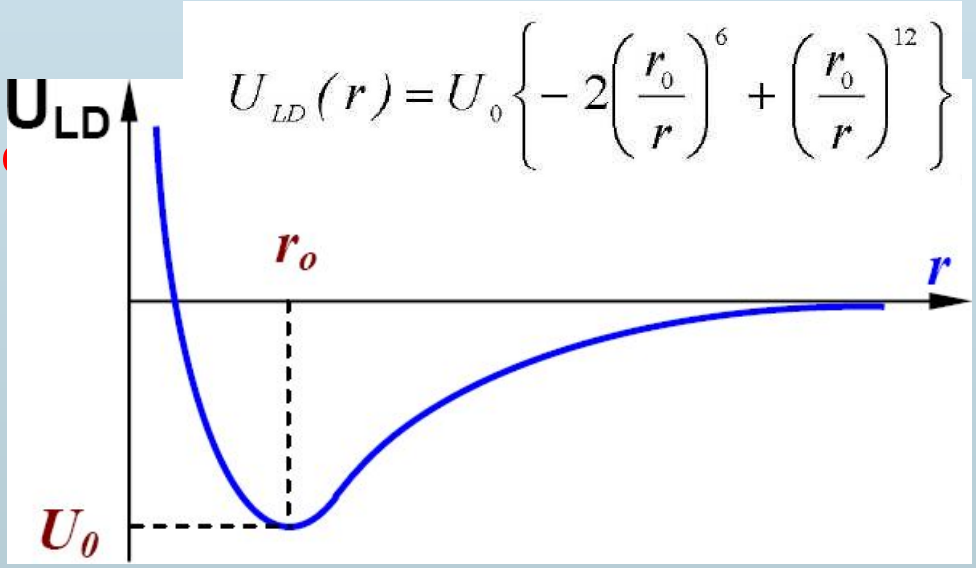
Методы атомно-силовой зондовой микроскопии

Принцип действия АСМ

Межатомное взаимодействие (силы Ван-дер-Ваальса)

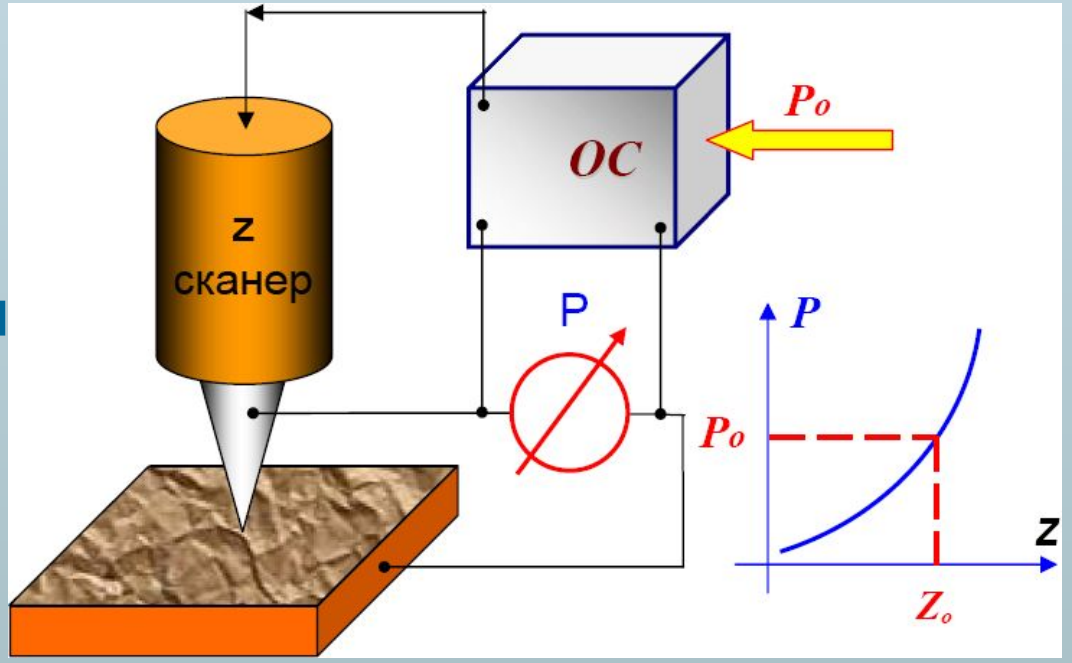
- Потенциал Леннарда Джонса
  - ⇨ на больших расстояниях зонд испытывает притяжение со стороны образца (дипольное взаимодействие) *бесконтактная АСМ*
  - ⇨ на малых расстояниях – отталкивание *контактная АСМ*



- Регистрация сил межатомного взаимодействия между концом зонда и поверхностью образца

Принципы работы СЗМ

- **Система обратной связи (ОС)**
  - ⇨ контролирует расстояние между зондом и образцом, используя параметр взаимодействия зонда и образца с взаимно однозначной зависимостью от расстояния *P(z)*
  - ⇨ ОС поддерживает *P* постоянным $P = P_0$, изменяя напряжение на z-сканере
- Сигнал на Z-сканере пропорционален рельефу поверхности
- Точность удержания расстояния зонд-поверхность ~ 0,01 Å

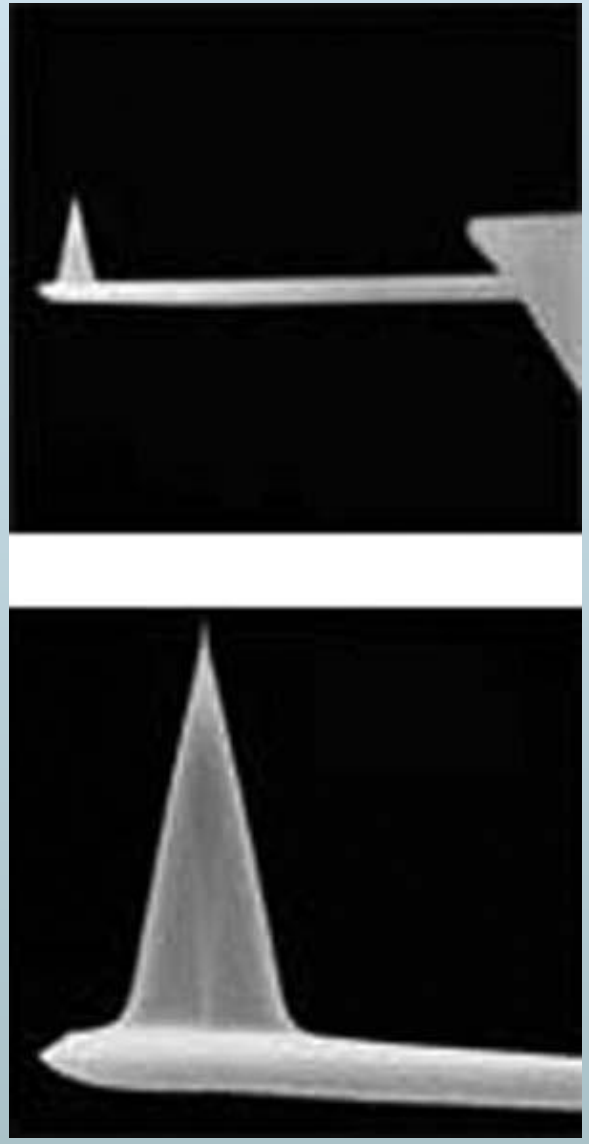


Принципы работы СЗМ

- **Формирование СЗМ изображения**
  - сканирование в плоскости X,Y позволяет получить СЗМ изображение поверхности
  - сканирующие элементы изготавливаются из пьезоэлектриков, которые изменяют свои размеры во внешнем электрическом поле
- Одновременно с рельефом можно получать распределения различных свойств поверхности
  - механических
  - электрических
  - магнитных

Принципы работы СЗМ

- Исследование рельефа поверхности и ее локальных свойств проводится с помощью специальных зондов – игл с радиусом закругления ~ 10 нм
- Характерное расстояние между зондом и поверхностью ~ 0,1 ÷ 10 нм
- Расстояние между зондом и образцом контролирует система обратной связи



Зондовые датчики АСМ

- **Зондовый датчик** - упругий кантилевер (консоль) с острым зондом на конце
  - сила, действующая на зонд со стороны поверхности, приводит к изгибу кантилевера
  - регистрация величины изгиба $D = -F/k$ закон Гука связывает изгиб кантилевера D, силу взаимодействия F и упругость кантилевера k
  - контроль силы взаимодействия зонда с поверхностью
- Зонд и кантилевер изготавливается методами фотолитографии и травления
  - кантилевер формируется из тонких слоев Si, SiO_2 или Si_3N_4
  - один конец жестко закреплен на кремниевом держателе
  - на другом конце зонд

Зондовые датчики АСМ

- Геометрические параметры зонда
  - ⇨ радиус закругления 1 ÷ 50 нм
  - ⇨ угол при вершине зонда 10 ÷ 20º
- Резонансная частота кантилеверов
  - ⇨ контактные 7÷28 кГц
  - ⇨ бесконтакные 90÷630 кГц
- Сила взаимодействия зонда с поверхностью

  $F = k \cdot \Delta Z$

  ΔZ – характеризует изгиб кантилевера

  $k = 10^{-3} \div 10$ Н/м коэффициент жесткости кантилевера
- Проводящие покрытия для электрических измерений

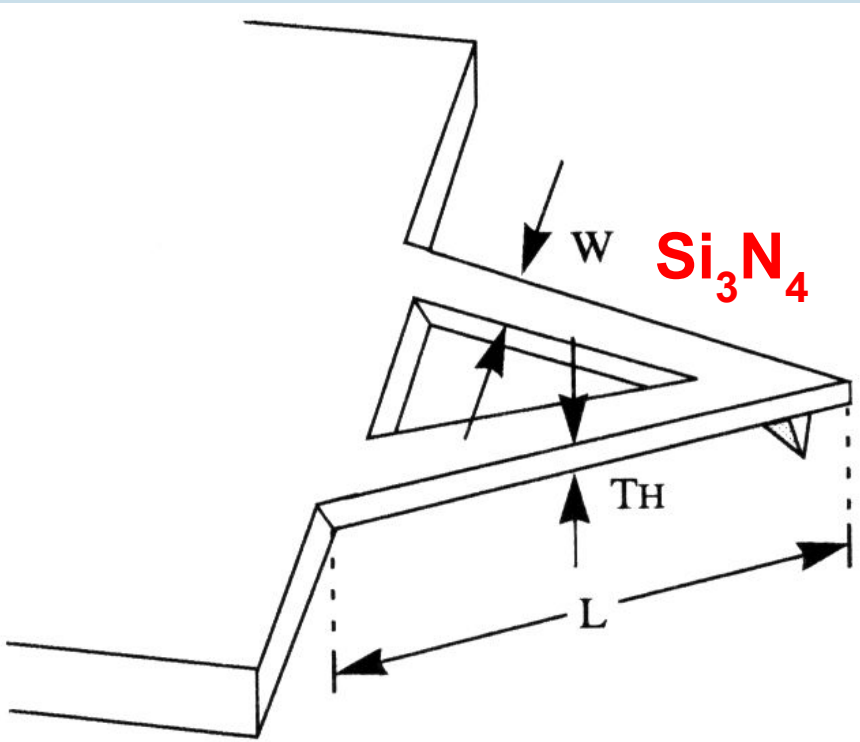
  Au, Pt, Cr, W, Mo, Ti, W_2C
- Ферромагнитные покрытия для магнитных измерений

  Co, Fe, CoCr, FeCr, CoPt

$$\omega_{ri} = \frac{\lambda_i}{l^2}\sqrt{\frac{EJ}{\rho S}},$$

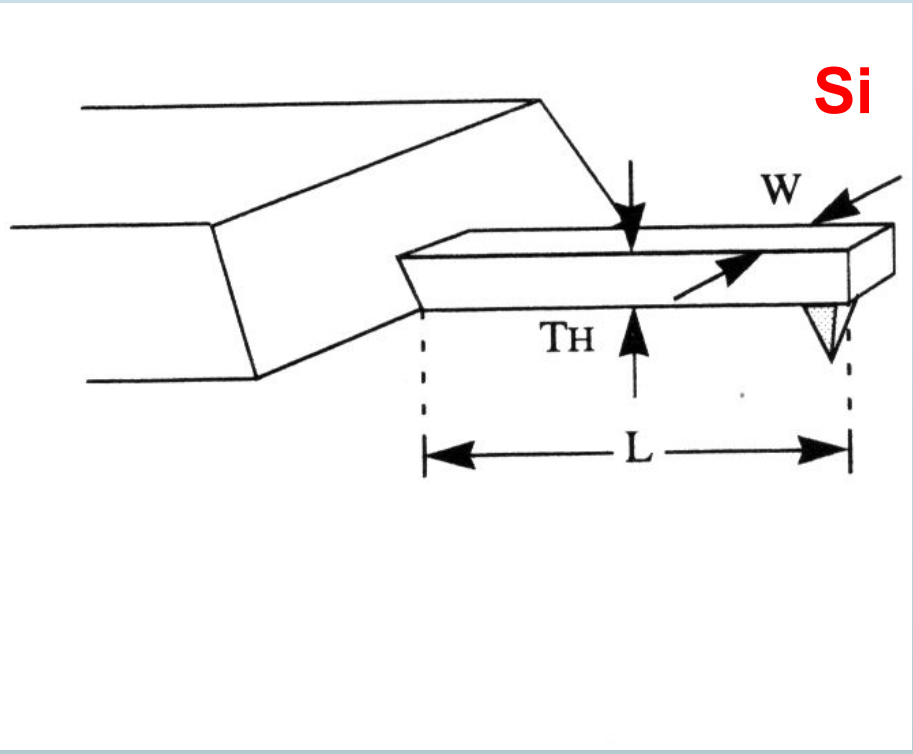
Типы АСМ кантилеверов

V-образный кантилевер (контактная АСМ мода)



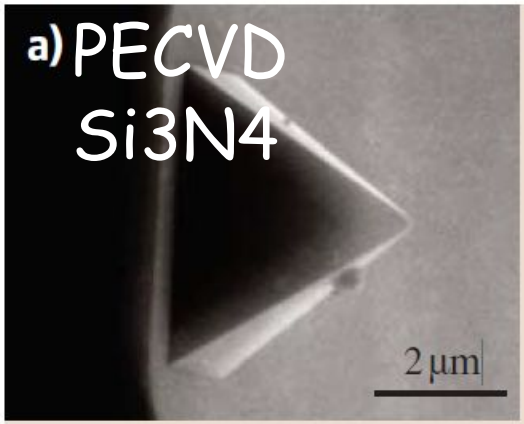
r < 50 нм
F = 5 ÷ 50 нН
k = 0.03 ÷ 0.4 Н/м
f = 15 ÷ 70 кГц

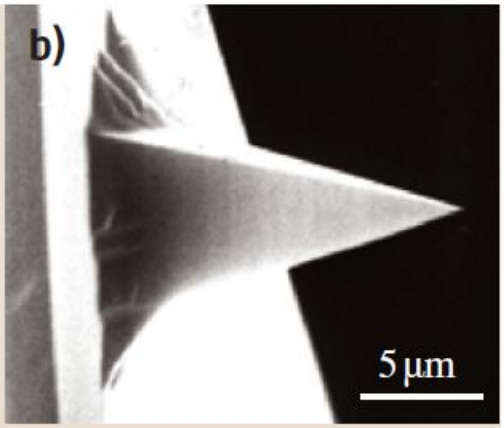
I-образный кантилевер (бесконтактная АСМ мода)

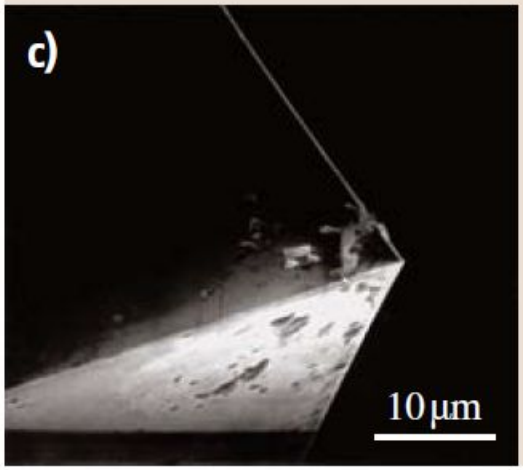


r < 20 нм
F ~ 1 пН
k = 25 ÷ 100 Н/м
f = 160 ÷ 420 кГц

Вид зонда в электронном микроскопе







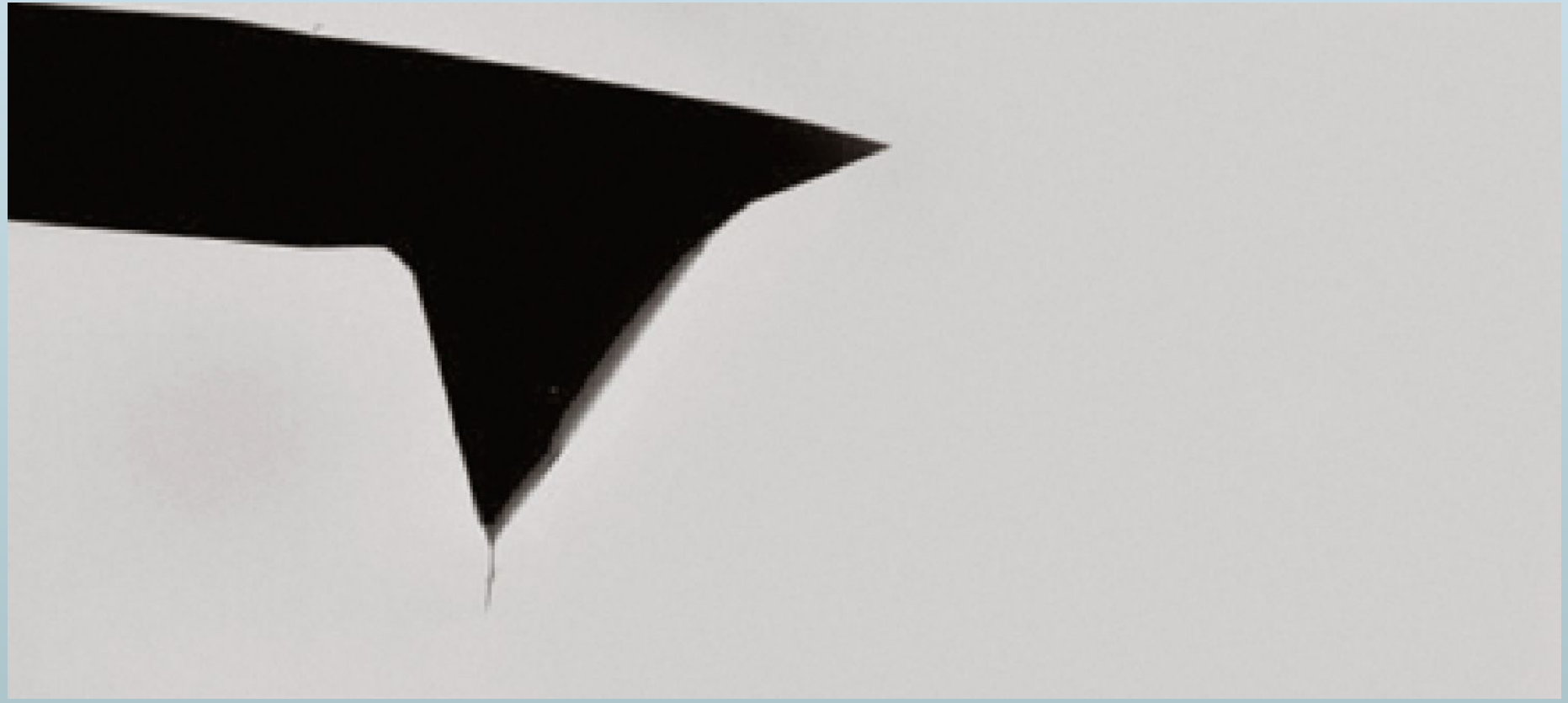
Монокристаллический Si

Параметр	Модуль Юнга (*E*) (ρ*g*)	Плотность (*E*/ρ)	Микротвердость (GPa) (kg/m3)
Diamond	900–1050	3515	78.4–102
Si3N4	310	3180	19.6
Si	130–188	2330	9–10

Натуральный алмаз

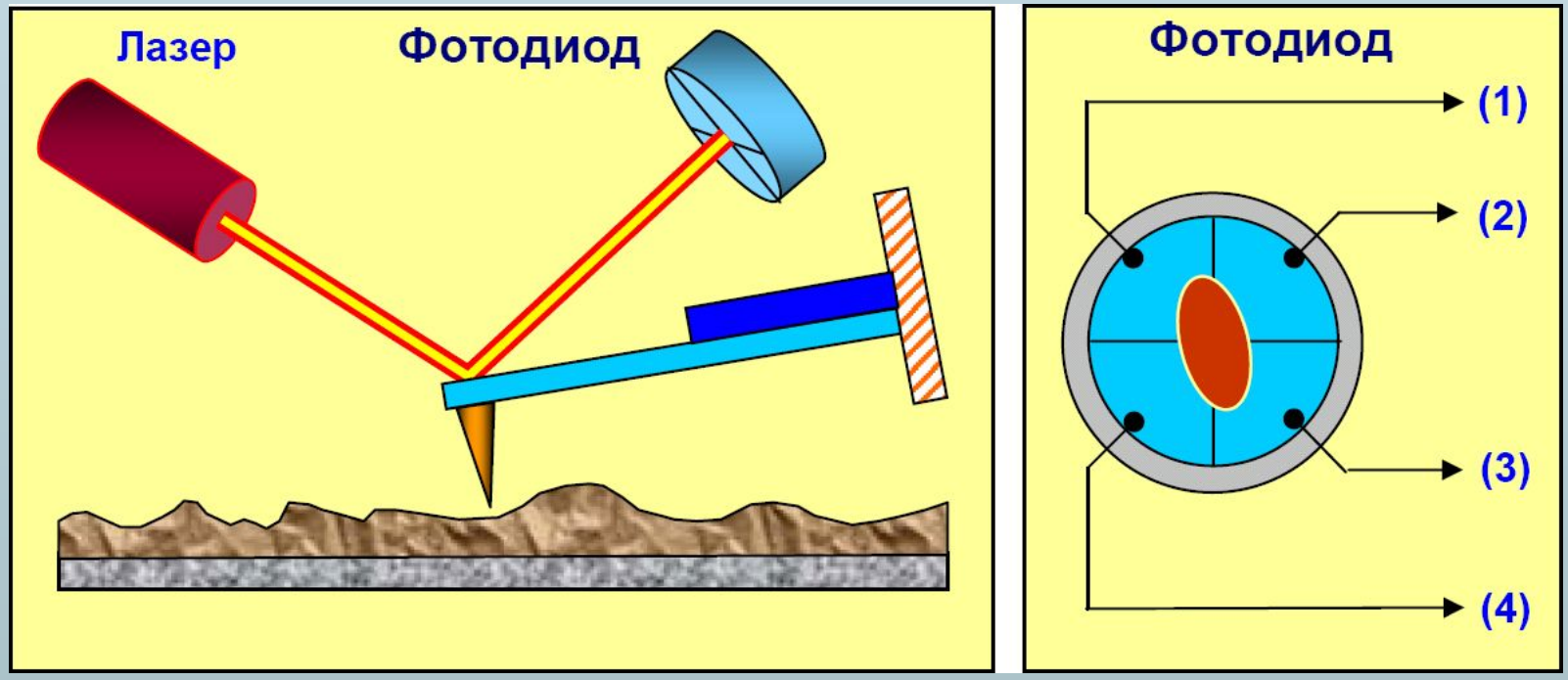
Различные типы зондов

Вторично эмиссионное изображение зонда с использованием углеродной нанотрубки



Принцип действия АСМ

- **Оптическая регистрация** изгиба кантилевера
  - ⇨ лазер фокусируется на кантилевере
  - ⇨ отраженный пучок попадает в центр четырехсекционного фотодиода



Оптический силовой сенсор АСМ

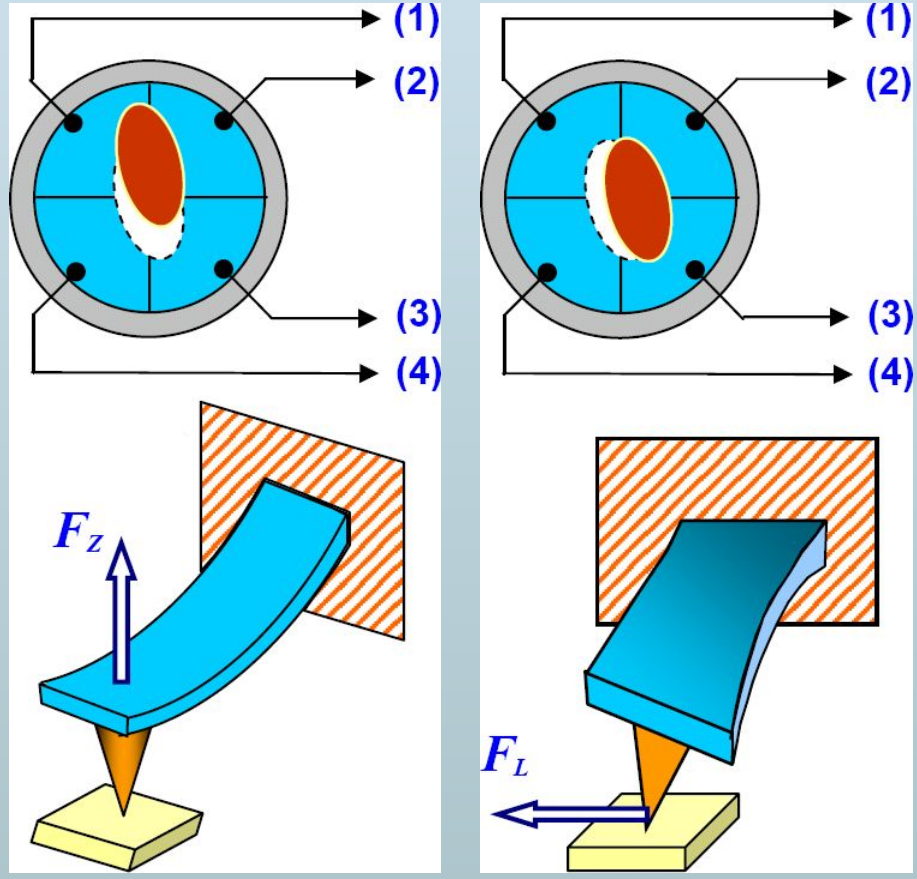
 Параметры, регистрируемые оптической системой

- изгиб кантилевера под действием Z-компонент сил притяжения или отталкивания (F_z)

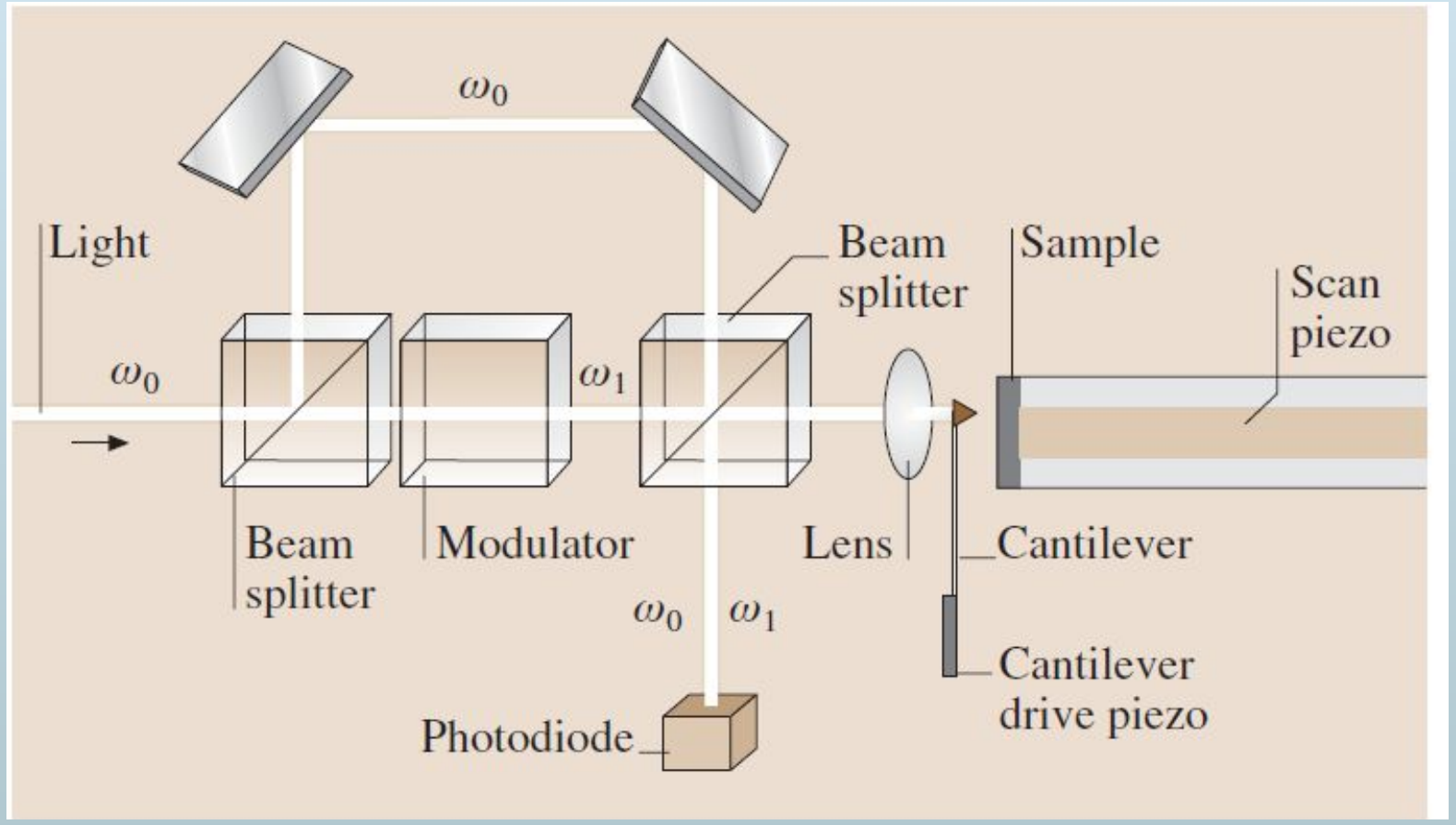
$$\Delta I_z=(\Delta I_1+\Delta I_2)-(\Delta I_3+\Delta I_4)$$

- кручение кантилевера под действием латеральных компонент сил (F_L)

$$\Delta I_L=(\Delta I_1+\Delta I_4)-(\Delta I_2+\Delta I_3)$$



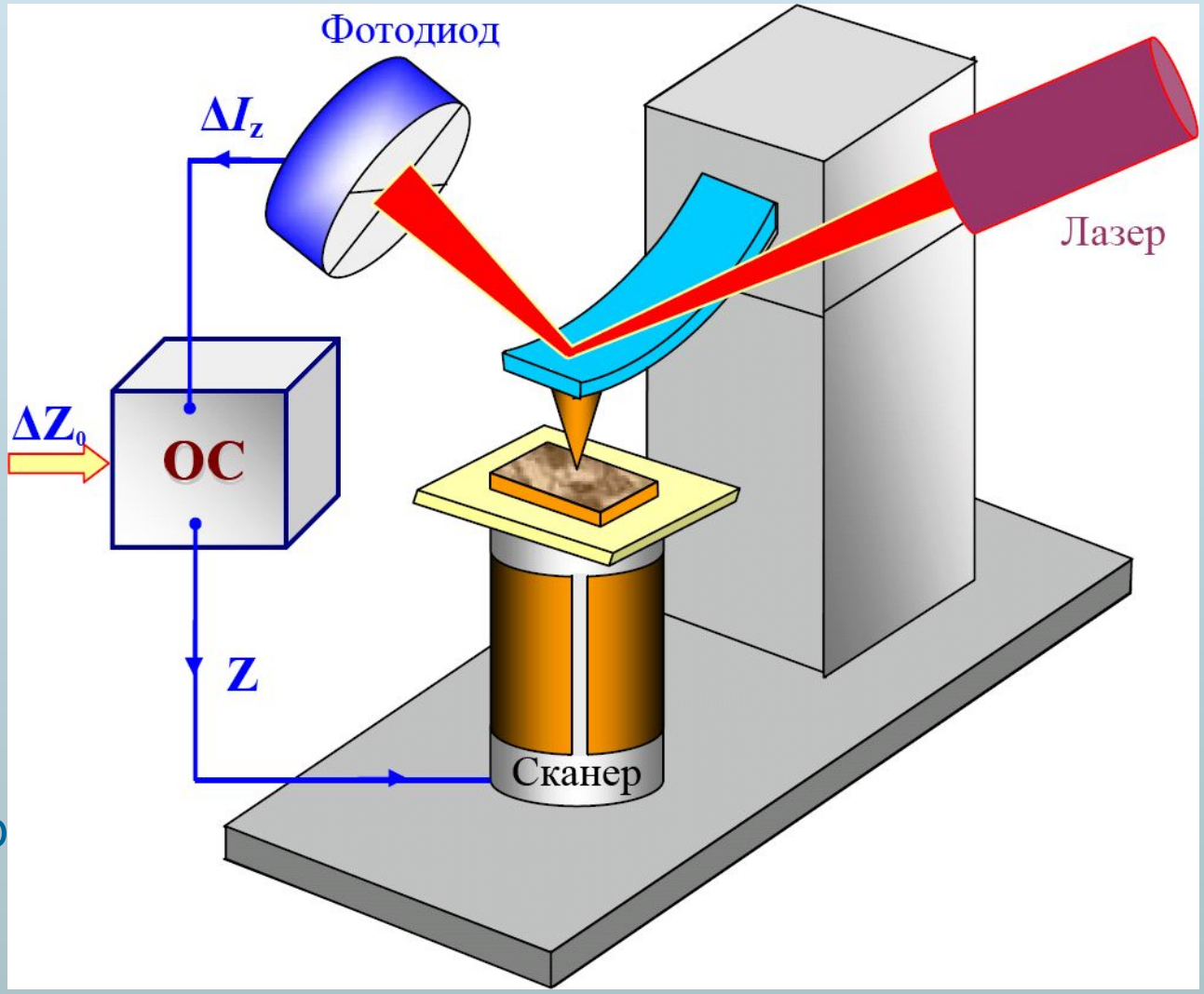
Интерферометрические схемы контроля отклонения кантилевера



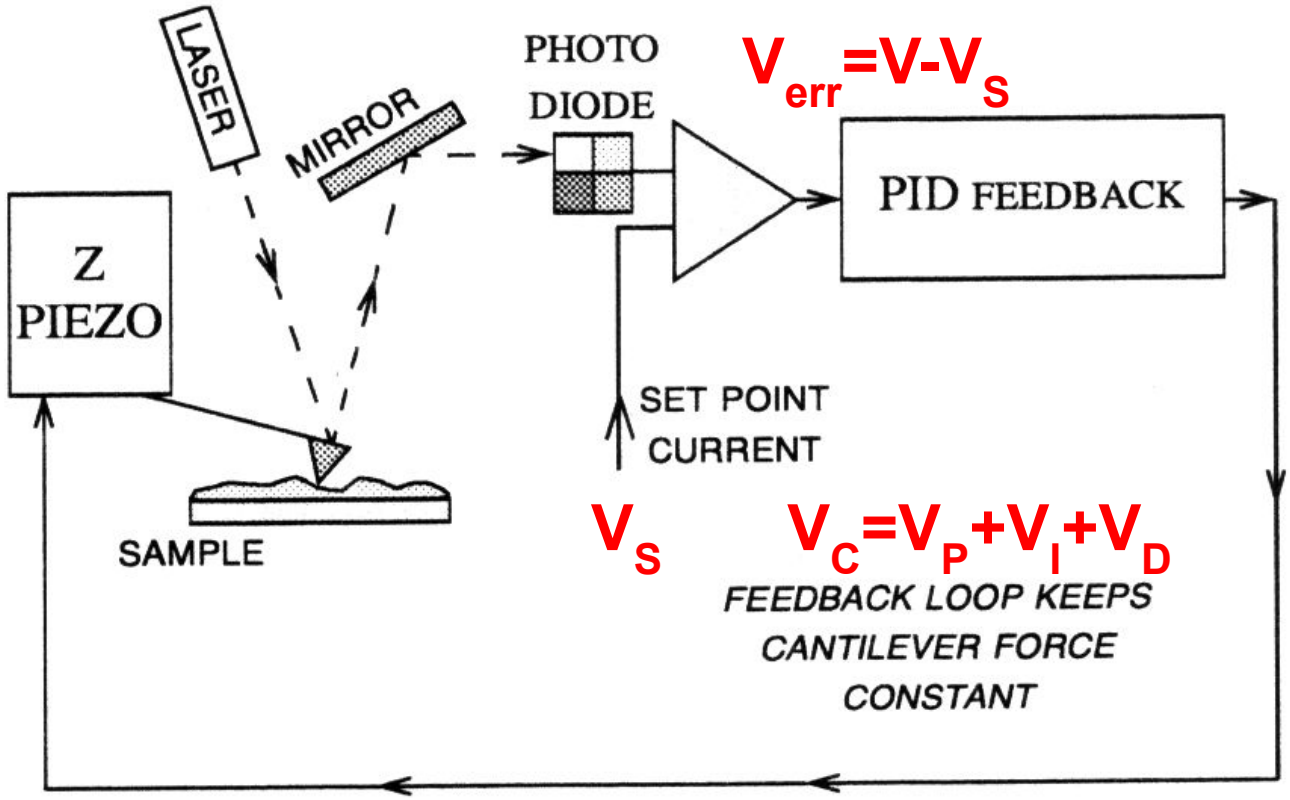
Интерференция возникает за счет разницы путей света опорного и отраженного. Использование дополнительного модулятора позволяет повысить чувствительность за счет синхронного детектирования

Система обратной связи АСМ

- Система ОС обеспечивает $\Delta L_z = const$
- Z-сканер поддерживает изгиб кантилевера $\Delta Z = \Delta Z_0$, задаваемый оператором
- Напряжение на Z-сканере пропорционально рельефу поверхно



Роль обратной связи в АСМ



$$V_P = P \cdot (V(t) - V_S)$$

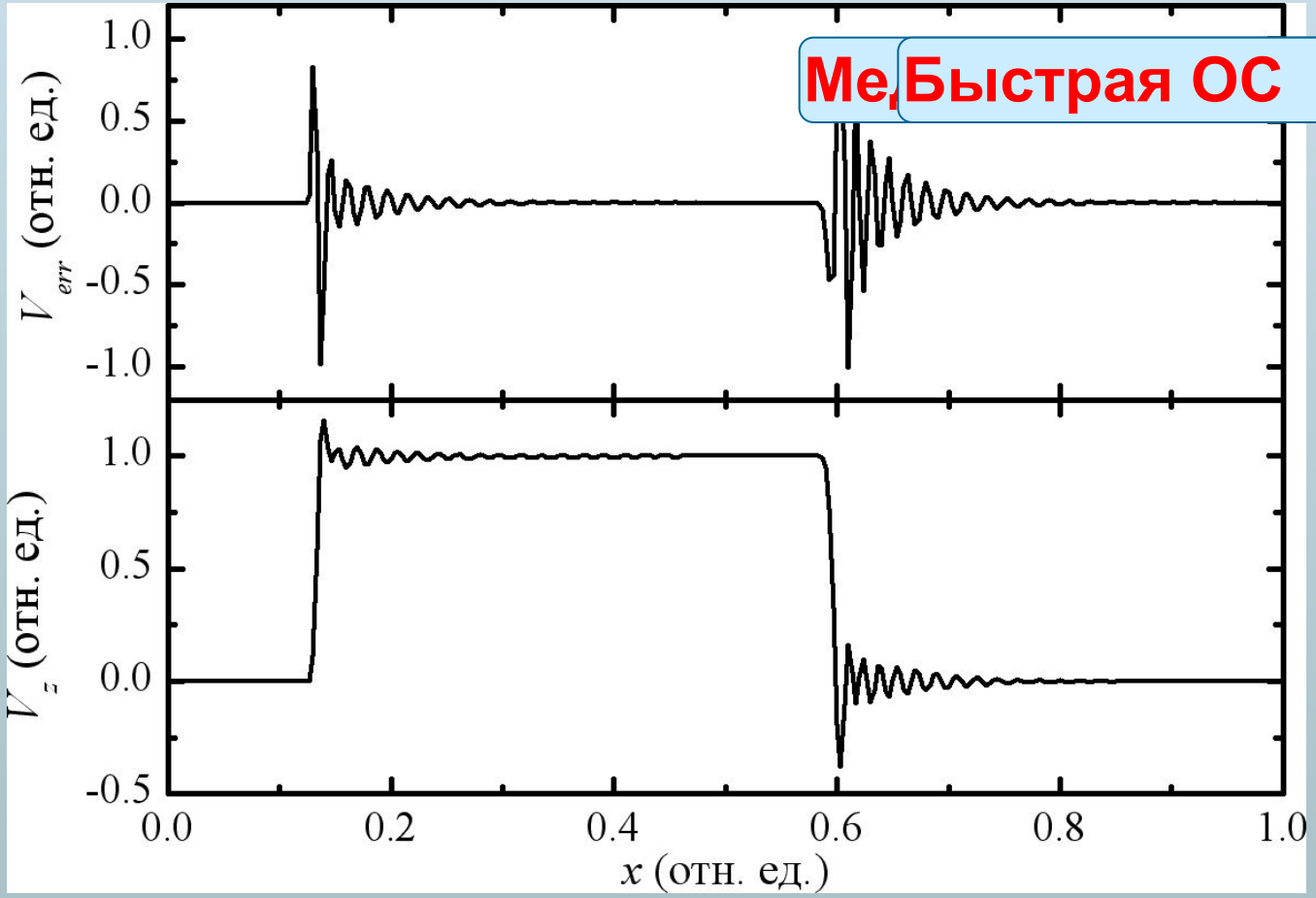
$$V_I = I \cdot \int_{t-\tau}^{t} (V(t) - V_S)dt$$

$$V_D = D \cdot \frac{d}{dt}(V(t) - V_S)$$

- ***Пропорциональная компонента*** V_P отвечает за отклик на резкие изменения сигнала ошибки V_{err}
- ***Интегральная компонента*** V_I – низкочастотный отклик: крупные детали рельефа, общий наклон
- ***Дифференциальная компонента*** V_D – стабилизация, гашение нежелательных осцилляций

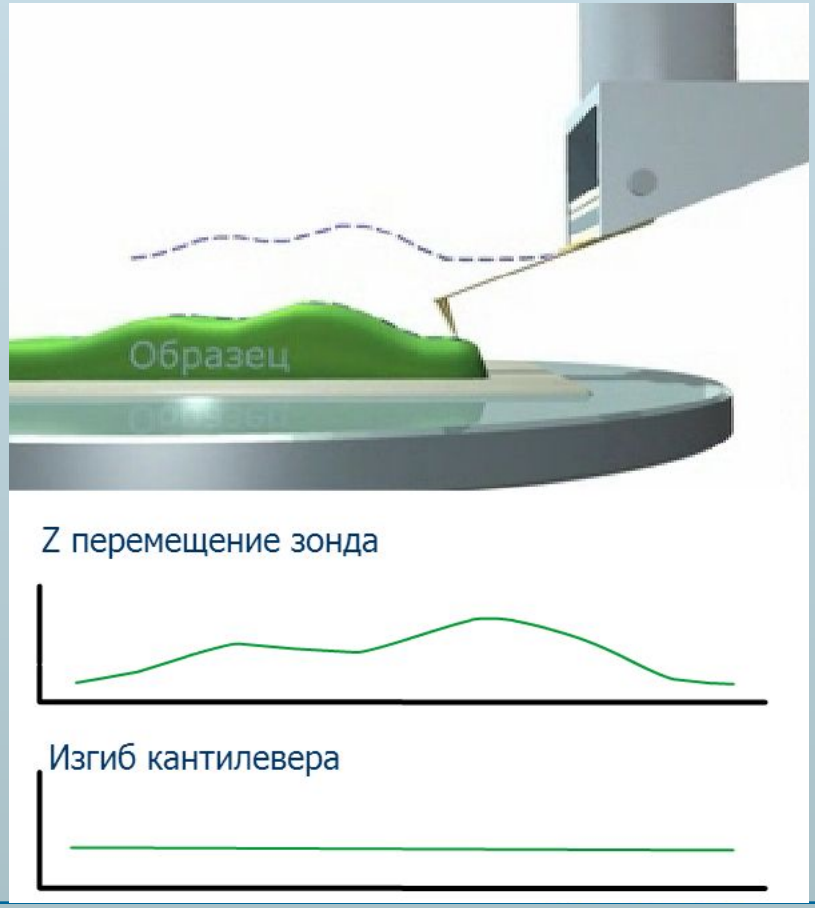
Работа обратной связи АСМ

Изменение сигнала ошибки и напряжения на Z-сканере при измерении ступеньки рельефа



Контактные АСМ методики

- Остриё зонда находится в непосредственном механическом взаимодействии с поверхностью
- Силы взаимодействия с образцом уравновешиваются силой упругости кантилевера



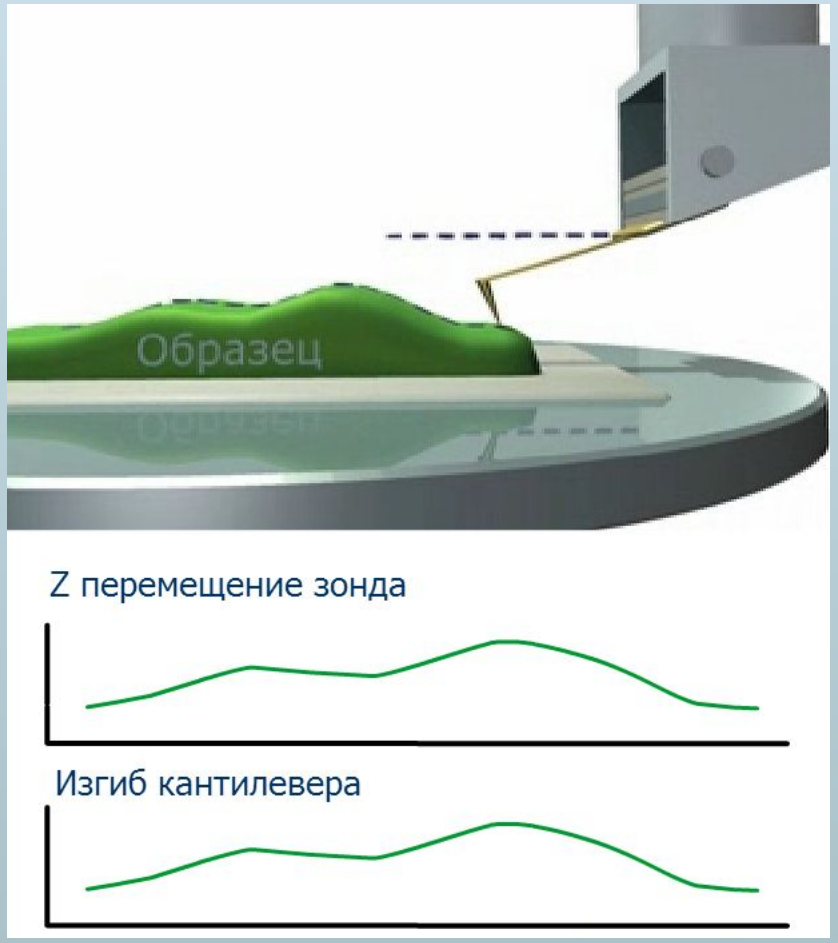
Метод постоянной силы

- Система ОС поддерживает постоянной величину изгиба кантилевера ($F_z = const$)
- Напряжение на z-сканере пропорционально рельефу поверхности

Контактные АСМ методики

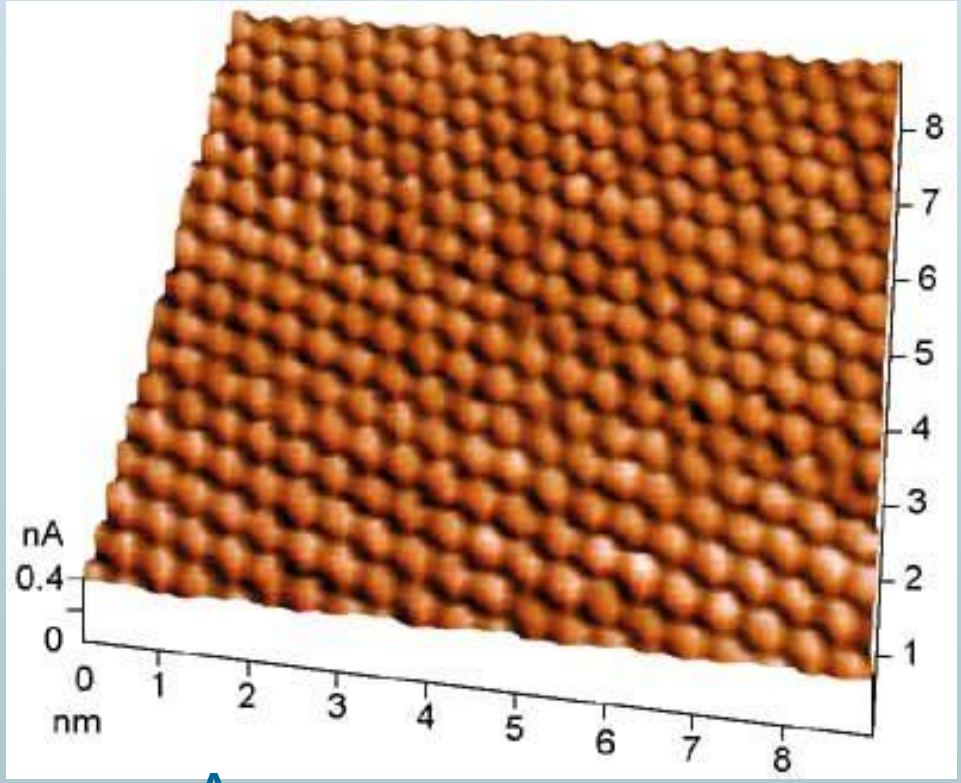
Метод постоянной высоты

- Реализуется для образцов с малыми перепадами высоты ~ несколько Å
- Отключенная ОС
- Регистрация изгиба кантилевера $\Delta Z \sim F_z$
- Полученное изображение характеризует пространственное распределение F_z



Примеры АСМ изображений

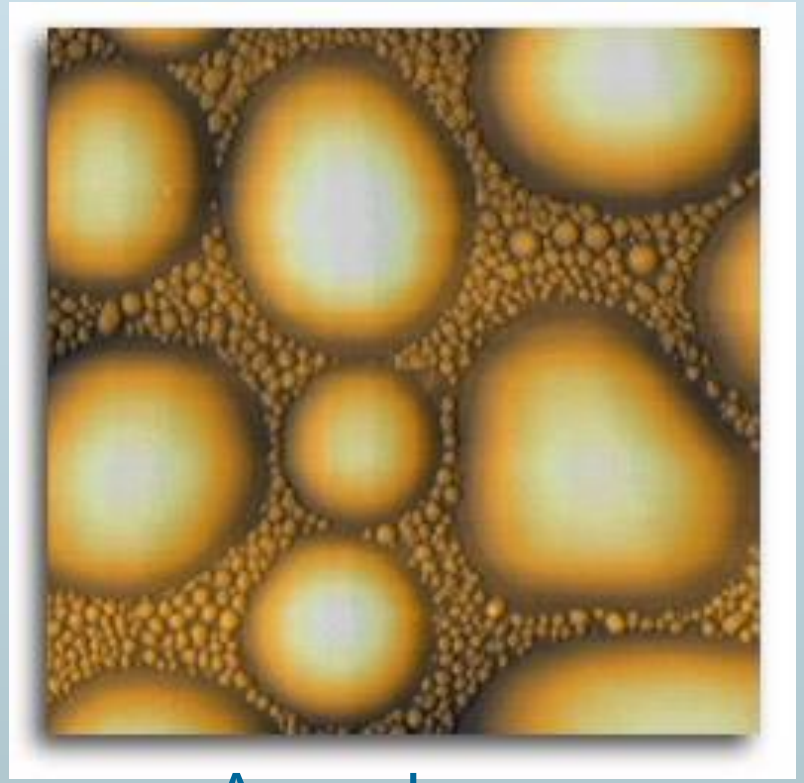
Силовое изображение (H=const контактная мода)



Атомная решетка $MoTe_2$

9 нм x 8 нм

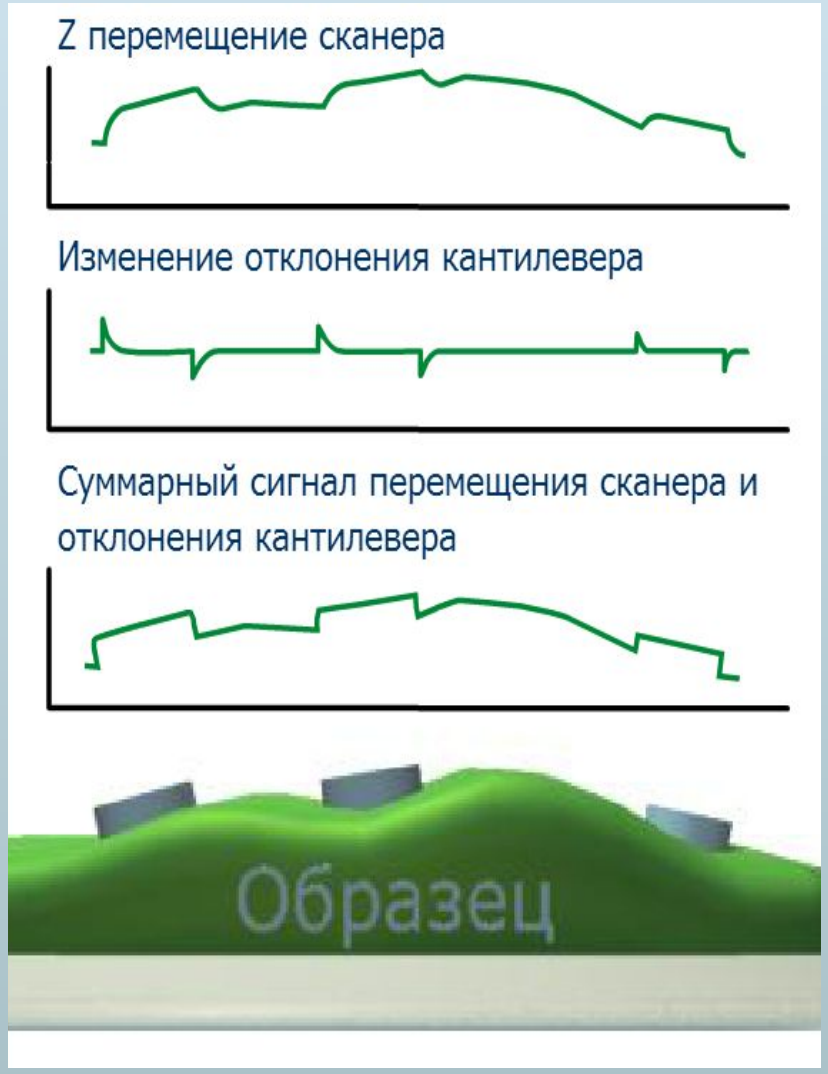
Топография (F=const контактная мода)



Аморфное металлическое стекло

30 мкм x 30 мкм

Метод постоянного рассогласования

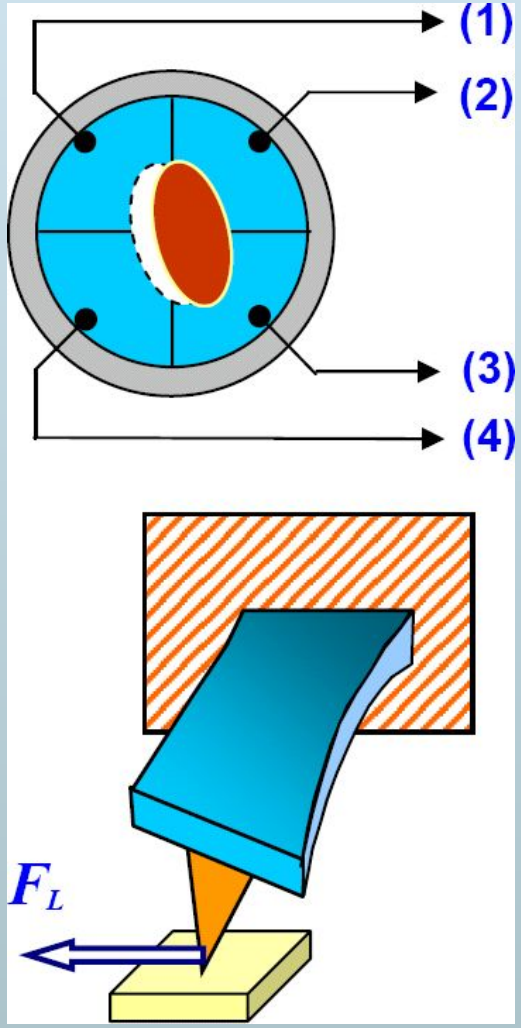


- Сигнал Рассогласования системы обратной связи, возникающий в процессе сканирования с использованием Метода Постоянной Силы содержит дополнительную информацию относительно рельефа поверхности. Он может быть использован для более полного воспроизведения рельефа.

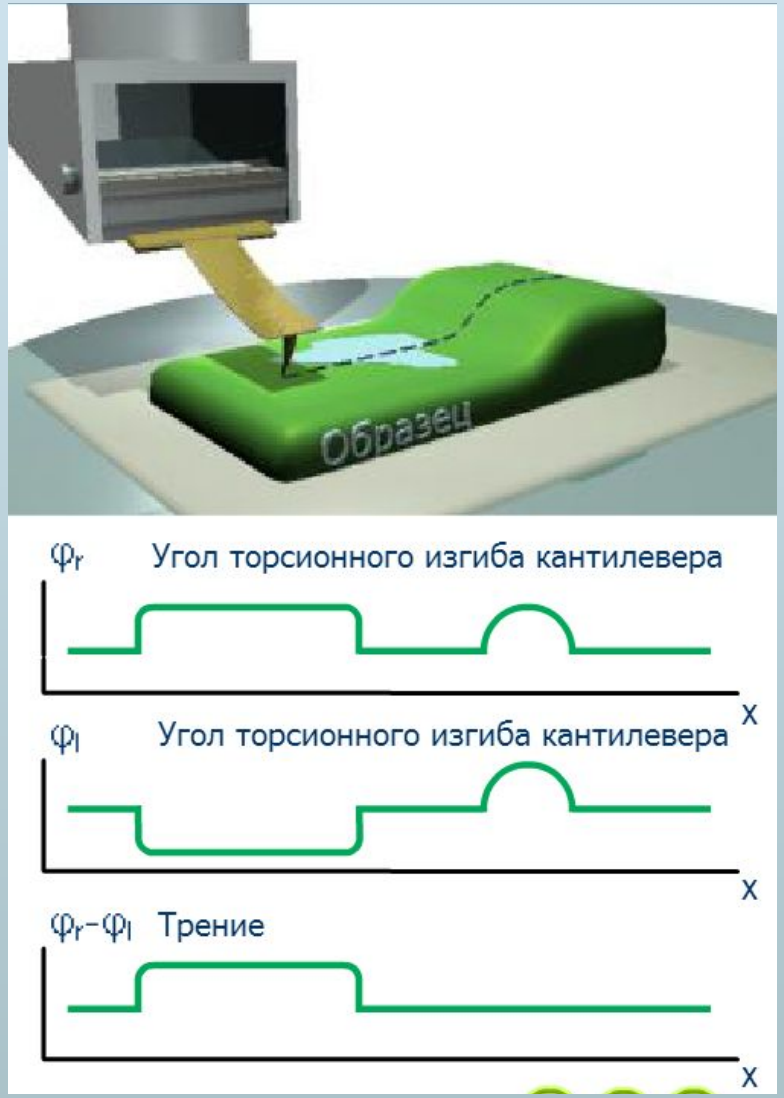
- Если скорость отработки сигнала рассогласования устанавливается такой, чтобы система была способна отрабатывать относительно гладкие особенности рельефа она не сможет отрабатывать крутые ступеньки. Сигнал рассогласования будет содержать данные о резких шероховатостях. Такой способ отображения может быть полезным для поиска небольших неоднородностей на большом относительно гладком фоне.

Микроскопия поперечных сил

- Регистрация кручения кантилевера под действием латеральных компонент сил
  - ⇨ различает области с различными коэффициентами трения
  - ⇨ подчеркивает особенности рельефа
  - ⇨ возможно использование одновременно с получением рельефа поверхности



Микроскопия поперечных сил



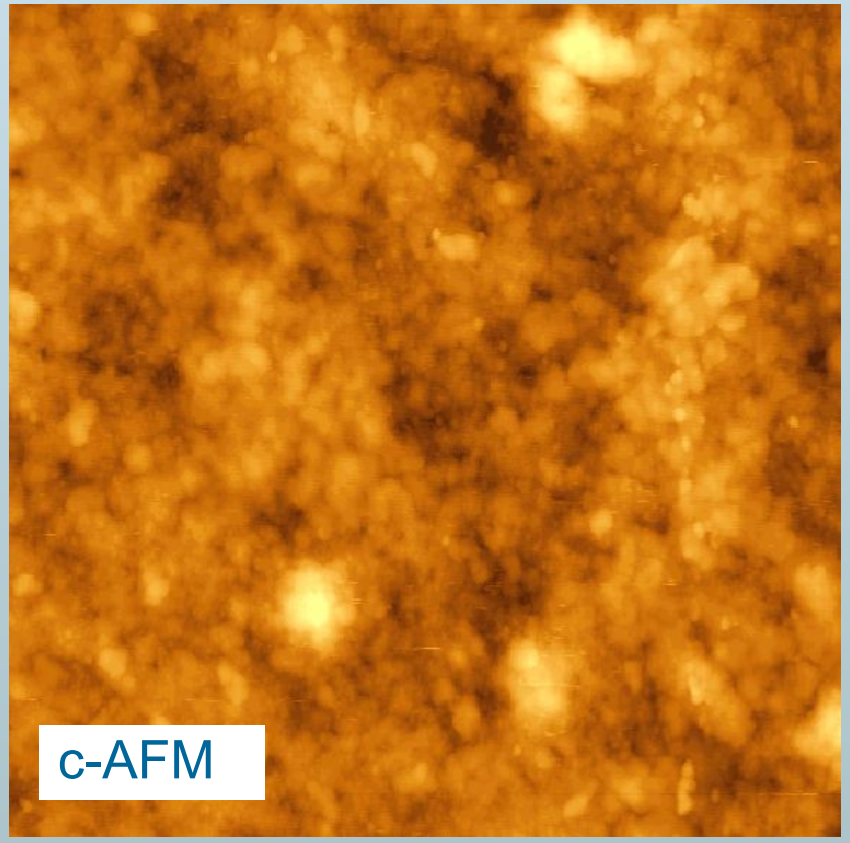
Для малых отклонений угол закручивания пропорционален поперечной (латеральной) силе. Торсионное закручивание кантилевера измеряется оптической следящей системой микроскопа.

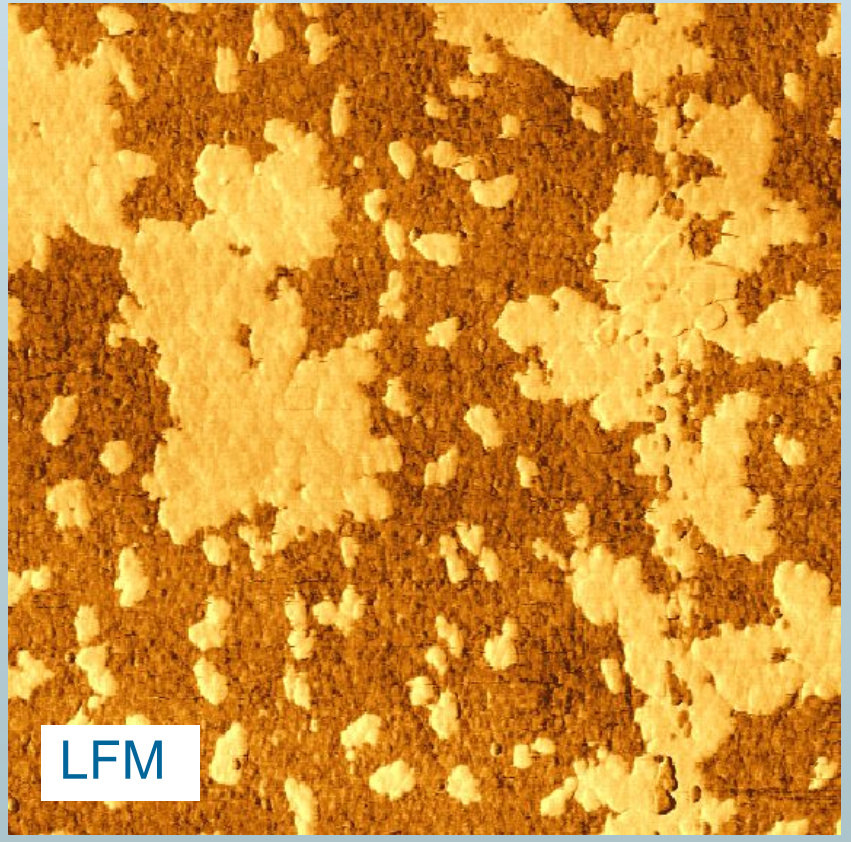
При сканировании поверхности с участками с различными коэффициентами трения угол скручивания меняется на каждом участке. Это позволяет проводить измерения локальной силы трения. Для того, чтобы различить участки с различными коэффициентами трения и неоднородности рельефа необходимо использовать второй проход в противоположном направлении.

Метод Латеральных Сил имеет важное значение при исследованиях полупроводников, полимеров, пленочных покрытий, запоминающих сред, при изучениях поверхностных загрязнений, химических особенностей и фрикционных характеристик, и т. д...

Микроскопия поперечных сил

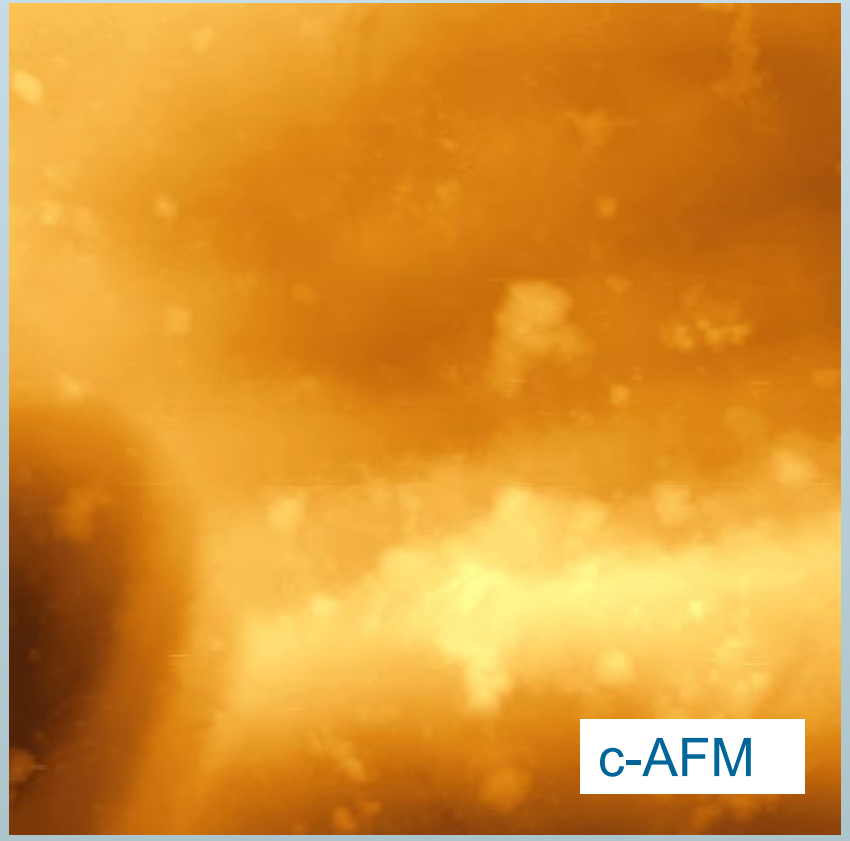
Сегнетоэлектрические пленки PZT 30/70 +10 PbO
размер скана 5x5 мкм

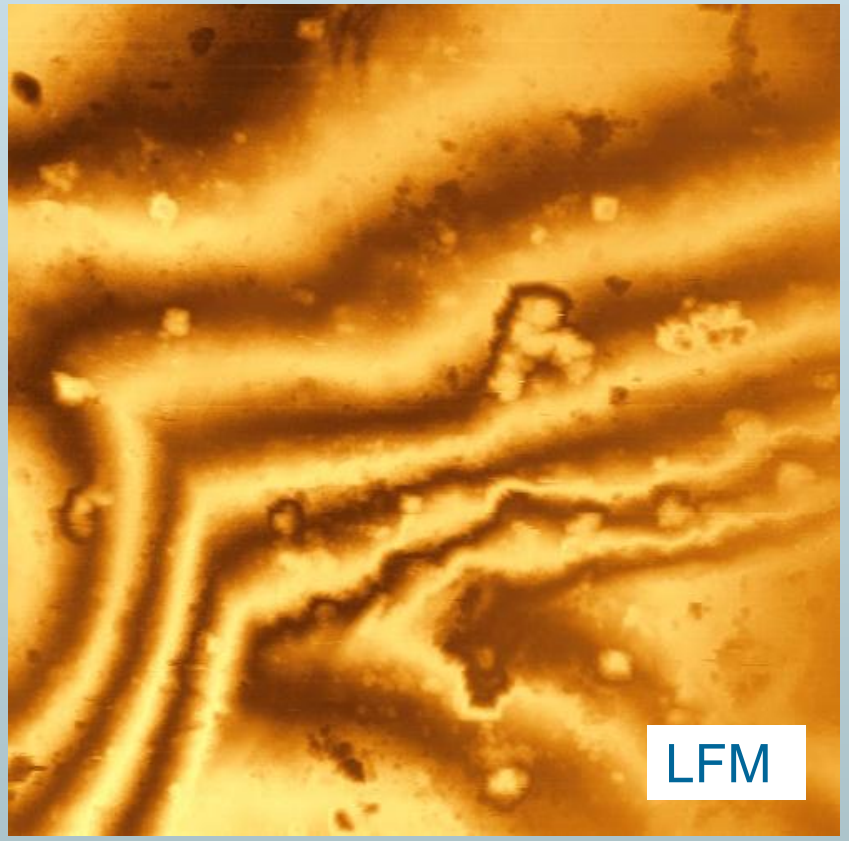




Микроскопия поперечных сил

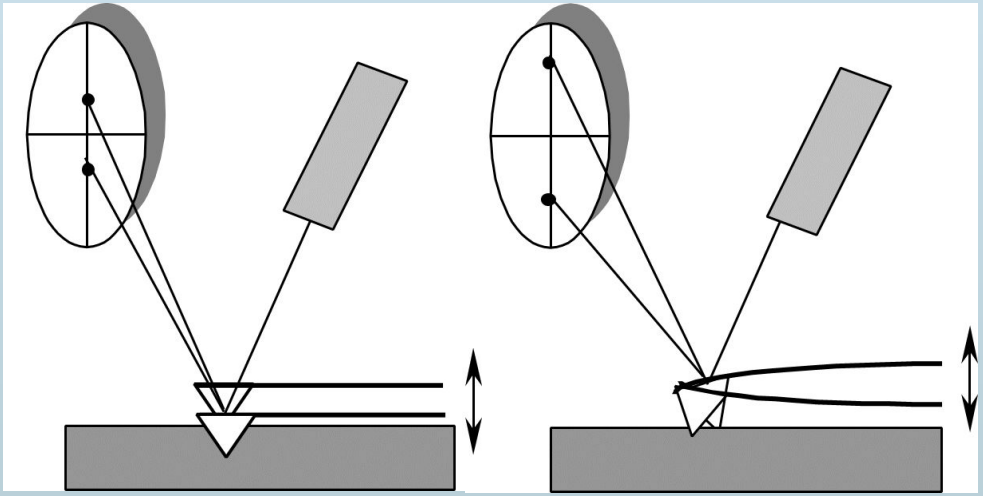
Гидратные пленки на основе Al
размер скана 8x8 мкм

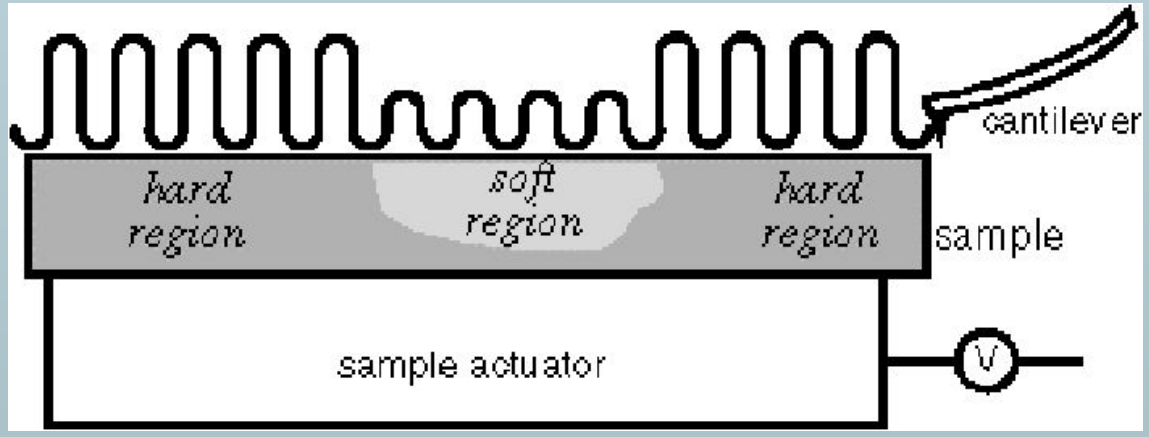




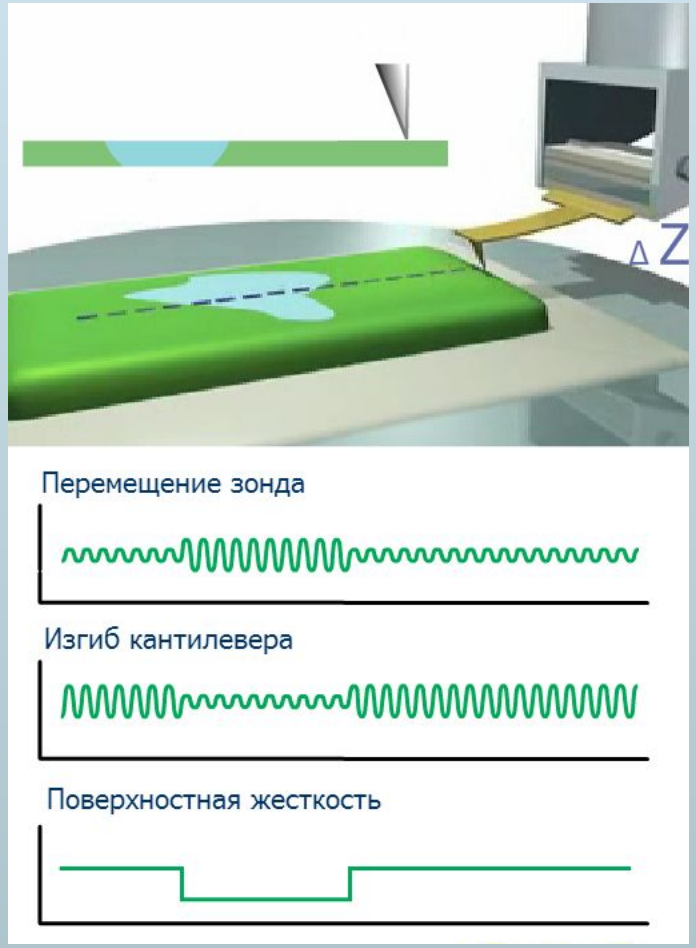
Микроскопия модуляции сил

- При сканировании на кантилевер подается переменная нагрузка
  - ⇨ частота 5 кГц
  - ⇨ амплитуда 2-20 Å
- Регистрация амплитуды изгиба кантилевера
  - ⇨ измерение пространственного распределения микротвердости





Микроскопия модуляции сил



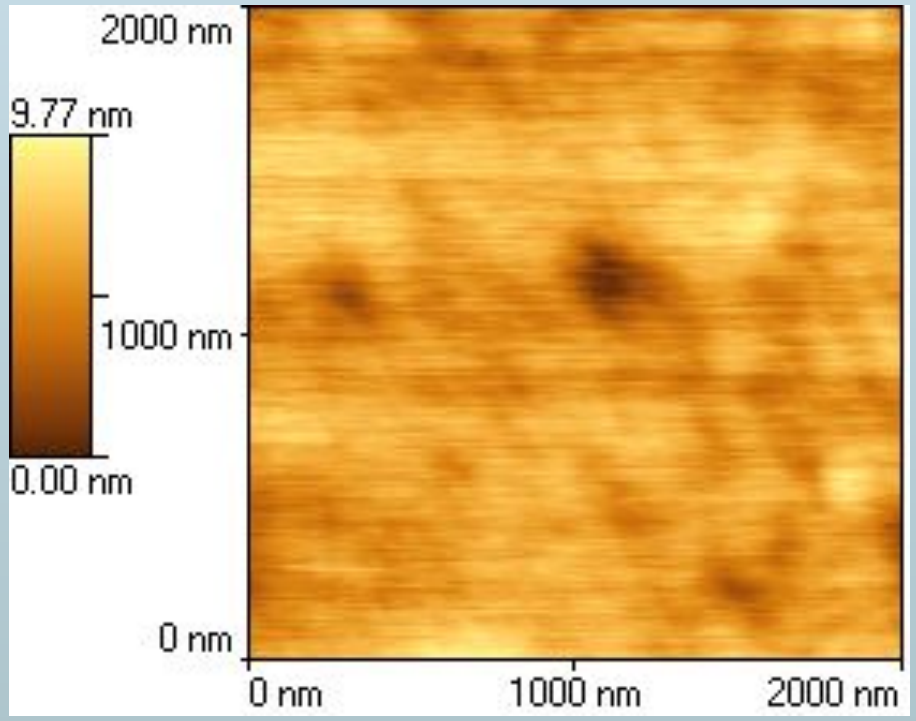
В процессе реализации Метода Модуляции Силы одновременно со сканированием образца в соответствии с Методом Постоянной Силы сканер (или образец) совершает вертикальные периодические колебания. При этом давление зонда на поверхность образца содержит периодическую (обычно синусоидальную) компоненту. В соответствии с локальной жесткостью образца амплитуда колебаний кантелевера будет изменяться в процессе сканирования. На жестких участках поверхности образца амплитуда будут меньше, а на мягких участках – больше

Отслеживание рельефа поверхности образца проводится с использованием усредненного изгиба кантилевера в системе обратной связи. При известной локальной жесткости можно определить модуль упругости образца.

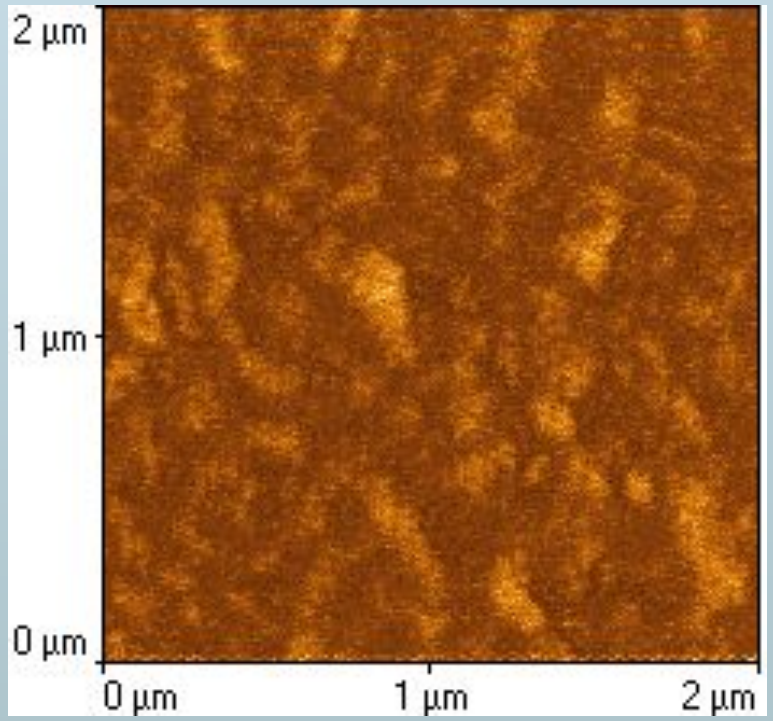
Микроскопия модуляции сил

Полимерные пленки ПВХ

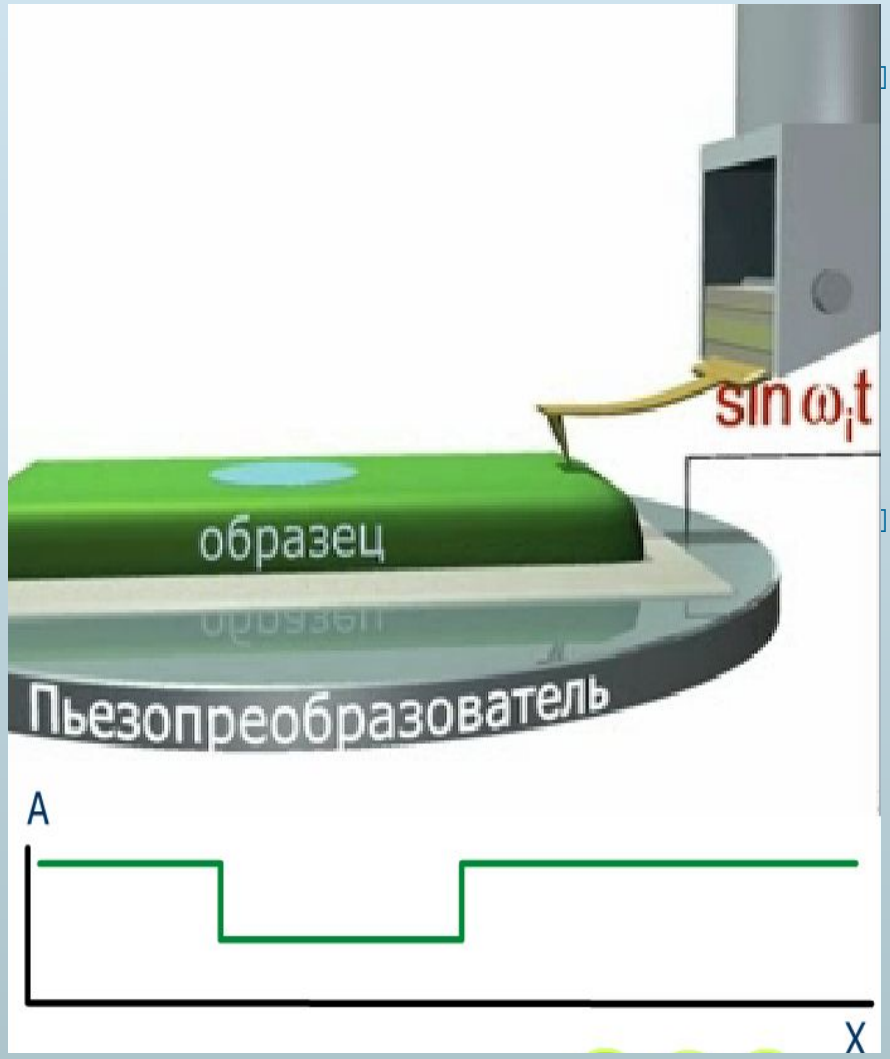
топография



микротвердость



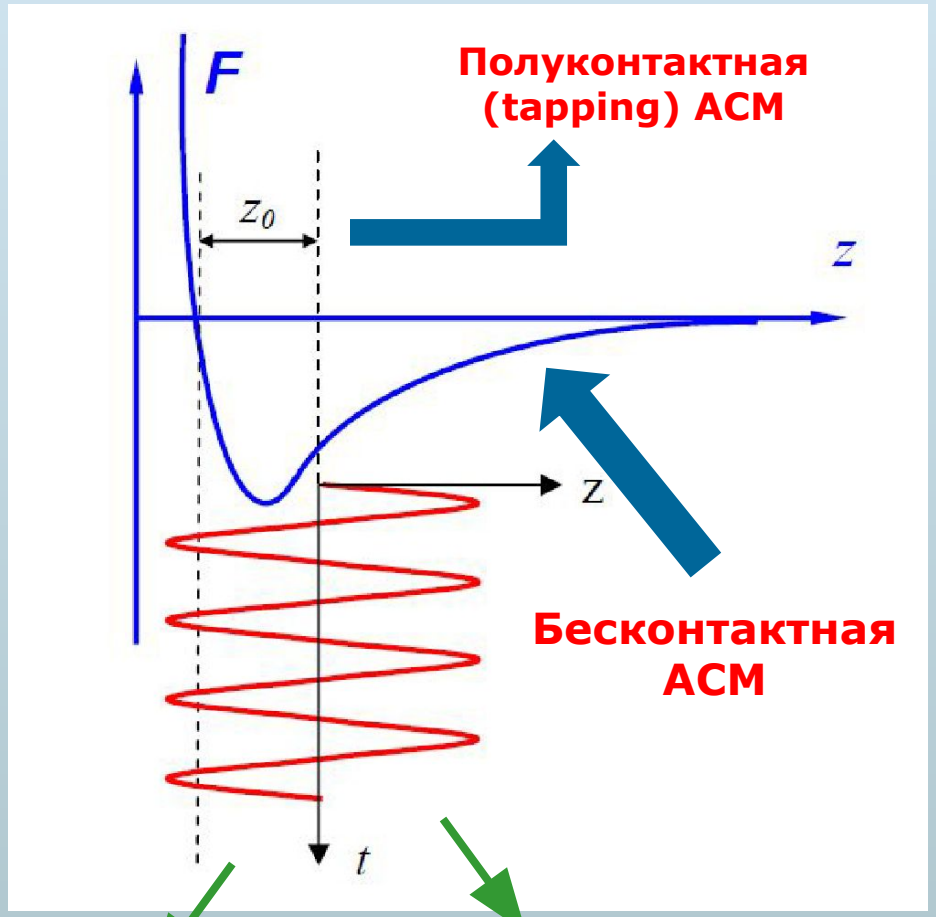
Акустическая Микроскопия



Основная идея Атомно-силовой Акустической Микроскопии (АСАМ) заключается в возбуждении колебаний находящегося в контакте с образцом атомно-силового кантилевера [1, 2]. Резонансные частоты кантилевера помимо других параметров, зависят от жесткости контакта зонд-образец и радиуса области контакта, которые в свою очередь зависят от модулей Юнга материалов образца и зонда, радиуса закругления кончика зонда, силы прижима зонда, рельефа поверхности. Этот метод позволяет определять модуль Юнга по контактной жесткости с разрешением несколько в десятков нанометров.

В процессе АСАМ измерений образец закреплен на пьезоэлектрическим преобразователе. Он возбуждает акустические колебания в образце, которые приводят к колебаниям поверхности. Колебания поверхности передаются кантилеверу через кончик зонда. Колебания кантилевера регистрируются с помощью четырехсекционного фотодетектора и подаются на синхронный усилитель. Соответствующее устройство может быть использовано для получения акустических изображений – карт распределения амплитуд колебаний кантилевера на фиксированной частоте колебаний вблизи резонанса (АСАМ отображение). АСАМ изображения отображают распределение поверхностной жесткости образца. Это устройство также может быть использовано для определения спектра колебаний кантилевера

Колебательные АСМ методики



- Слабая зависимость силы от расстояния ⇒ модуляционная техника для повышения чувствительности
- Уменьшается механическое воздействие зонда на поверхность
- Открываются новые возможности АСМ по исследованию свойств поверхности

Топография

Фазовый контраст

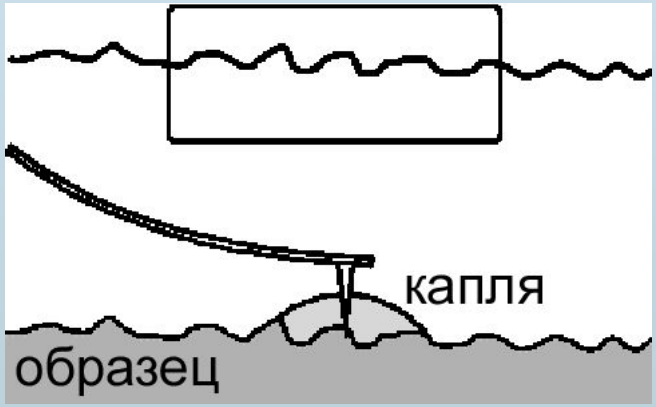
Полуконтактная АСМ

- **Вынужденные колебания кантилевера**
  вблизи резонанса с амплитудой ~ 10 ÷ 100 нм
  - ⇨ кантилевер касается поверхности в нижнем полупериоде колебаний
  - ⇨ амплитуда и фаза колебаний кантилевера зависят от степени взаимодействия зонда с поверхностью в нижней точке колебаний
- **Формирование изображения**
  - ⇨ регистрация изменений амплитуды и фазы колебаний кантилевера
  - ⇨ система ОС поддерживает постоянной амплитуду колебаний кантилевера
  - ⇨ напряжение на z-сканере пропорционально рельефу поверхности
  - ⇨ распределению фазового контраста соответствует изменение фазы колебаний кантилевера

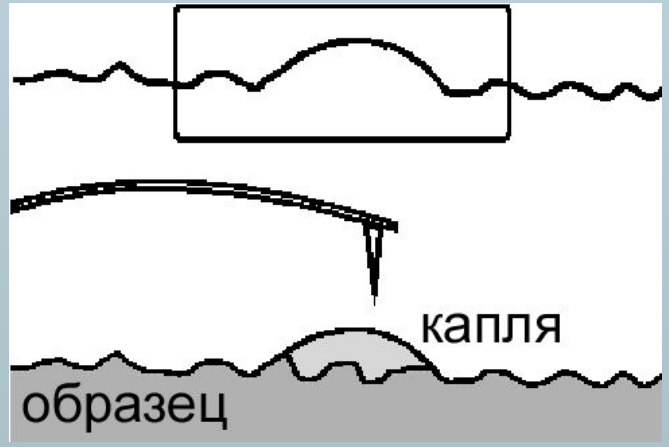
Сравнение с контактной АСМ

- Меньше риск повредить зонд
- Меньшее влияние на поверхность
  - ⇨ возможность работы с «мягкими» образцами
- Сильное влияние адсорбционного слоя
- Полуконтактная мода
  - ⇨ повышает разрешение
  - ⇨ «протыкает» адсорбционный слой

контактная АСМ

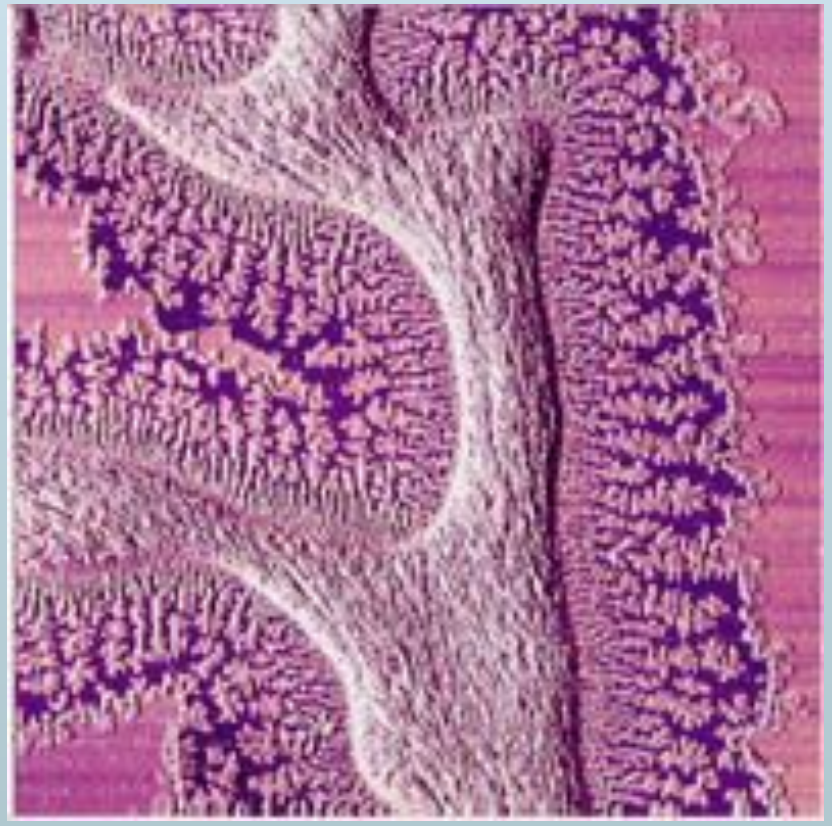


бесконтактная АСМ



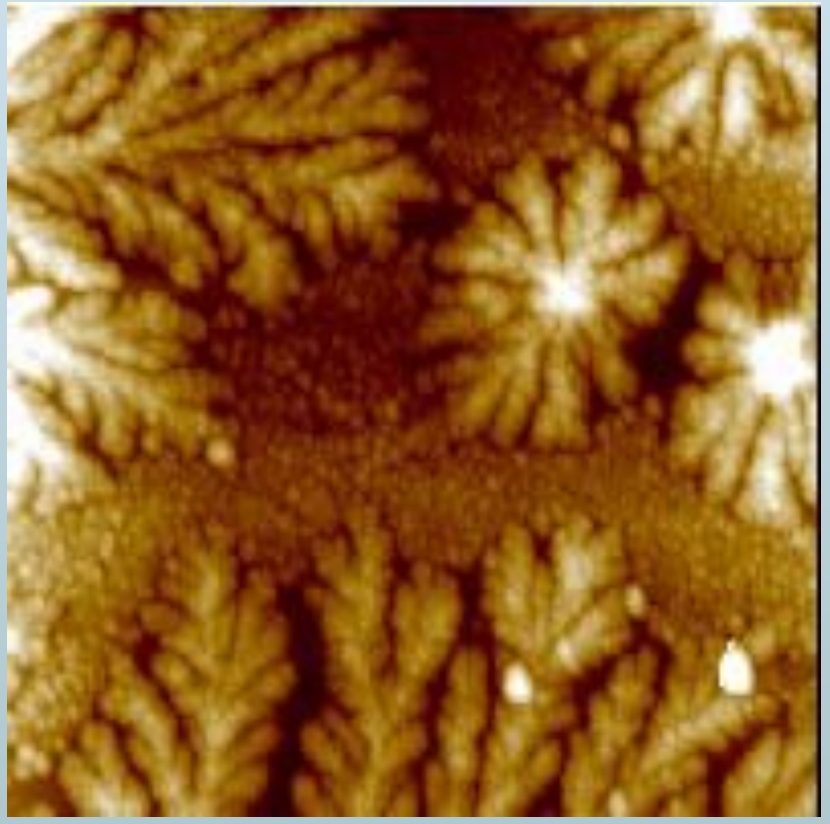
Примеры АСМ изображений

Топография
(полуконтактная АСМ)



Кристаллизация монослоя оксида полиэтилена

20 мкм x 20 мкм



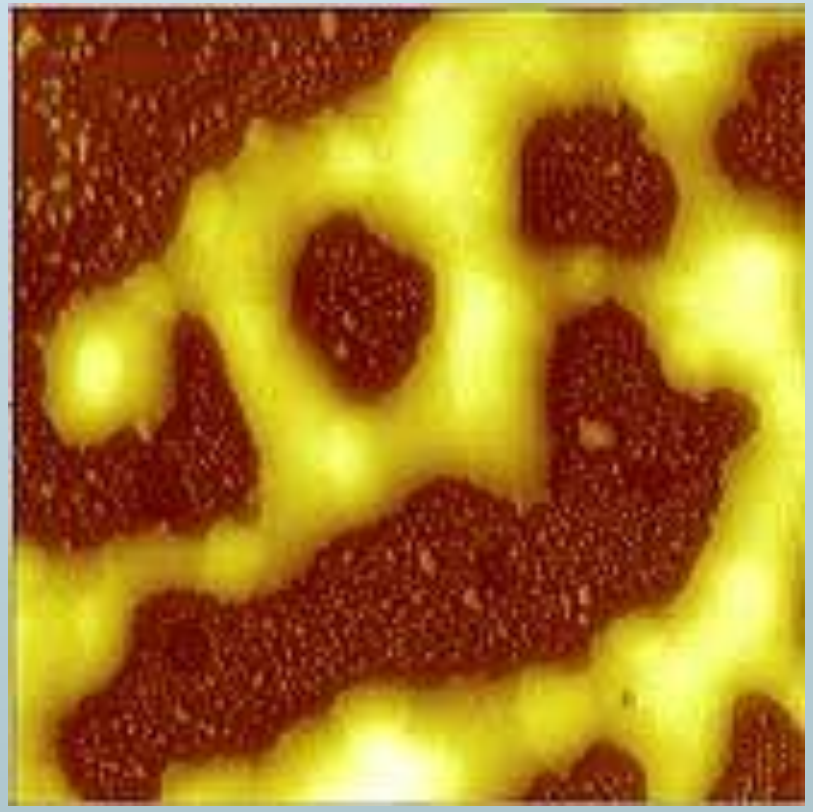
Коллоидное золото

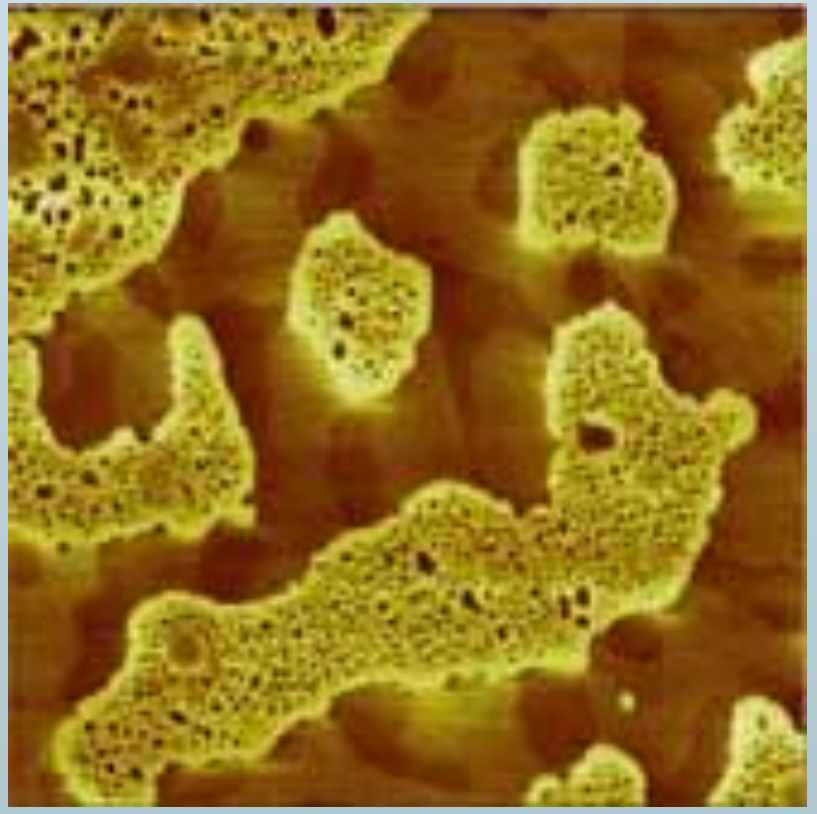
14 мкм x 14 мкм

Примеры АСМ изображений

Полуконтактная мода

Топография Фазовый контраст





Трехфазная полимерная пленка (PMMA)

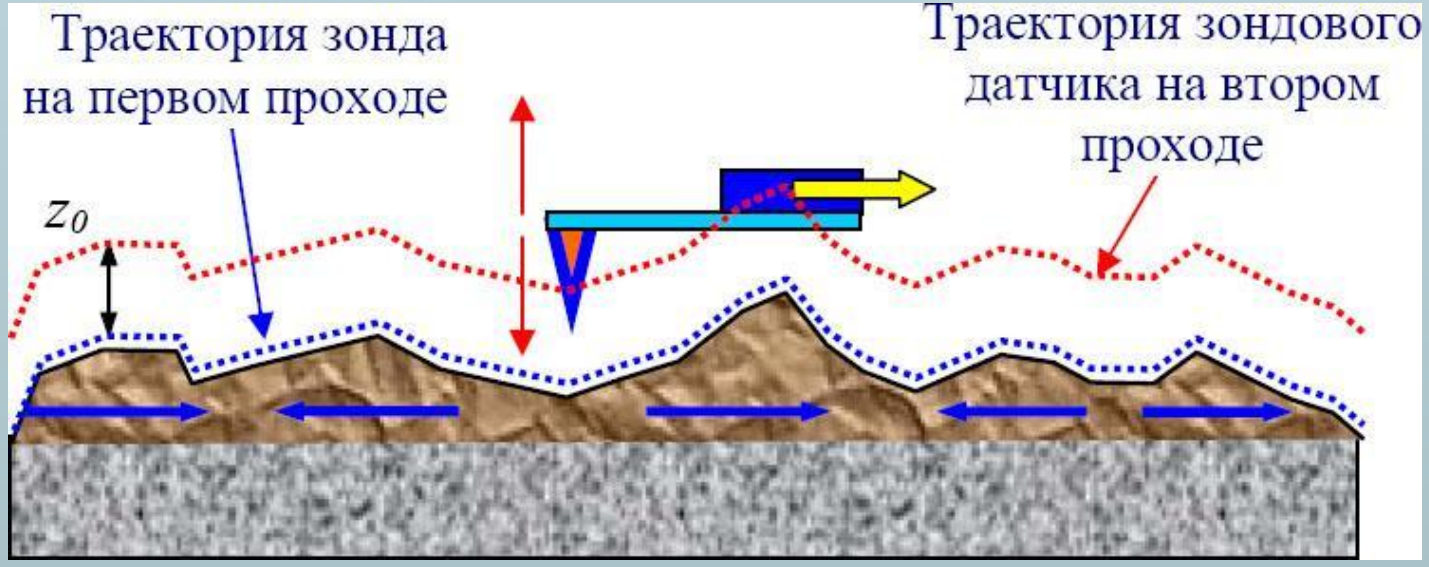
5 мкм x 5 мкм

Микроскопия магнитных сил

- Зонд с ферромагнитным покрытием (Co)
- Двухпроходная методика

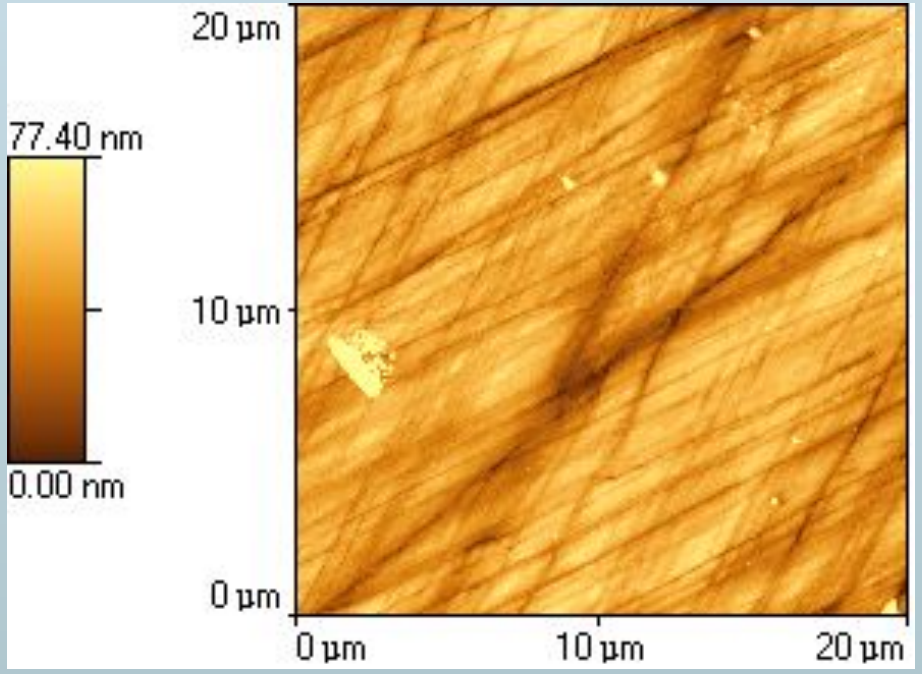
  1 проход рельеф поверхности в полуконтактном режиме

  2 проход зонд движется на высоте z_0=*const* над образцом по траектории, соответствующей рельефу
- Изменение амплитуды или фазы колебаний кантилевера на 2ом проходе ⇒ МСМ изображение

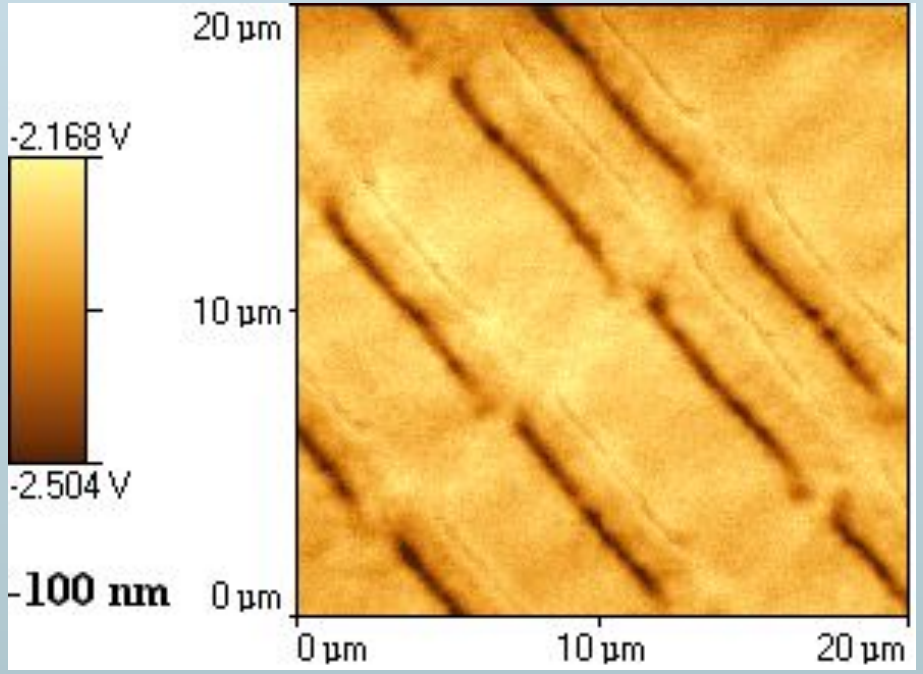


Микроскопия магнитных сил

Изменение МСМ сигнала при удалении от поверхности (тестовый образец)



nc-AFM



MFM

Качество МСМ изображения

Магнитостатическая сила зависит от
- ☐ доменной структуры на поверхности образца
- ☐ толщины ферромагнитного покрытия зонда
- ☐ ориентации доменов в зонде
- ☐ магнитных качеств зонда

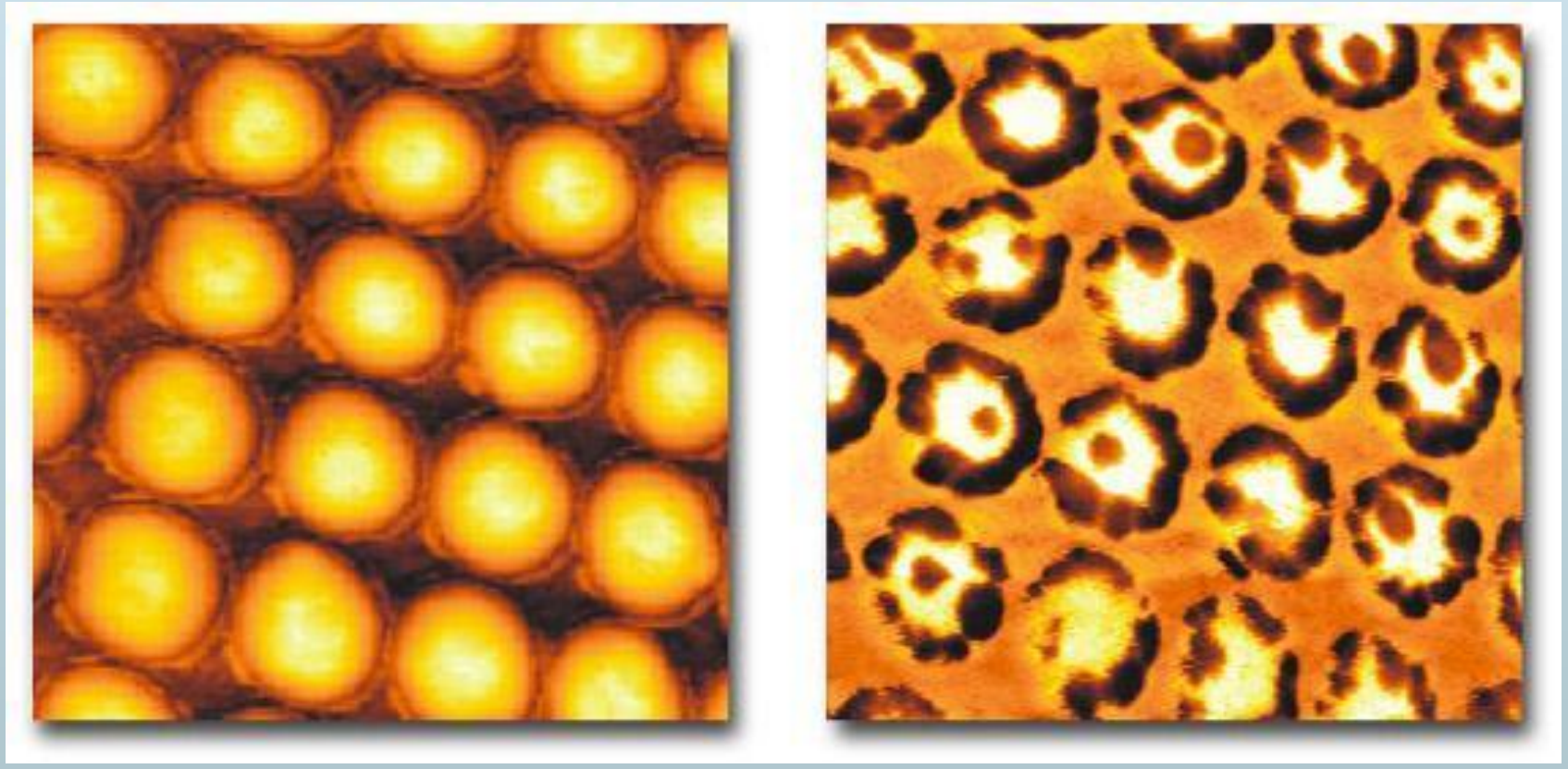
- Интерпретация результатов может усложняться в результате переориентации намагниченности
  - ☐ зонда под действием поверхности
  - ☐ поверхности под действием зонда

Условия стабильности доменной структуры

- Выбор материала зонда с высоким коэрцитивным полем и большой магнитной анизотропией
- Сканирование при достаточном расстоянии между зондом и поверхностью

Примеры МСМ изображений

Пермаллоевые капли



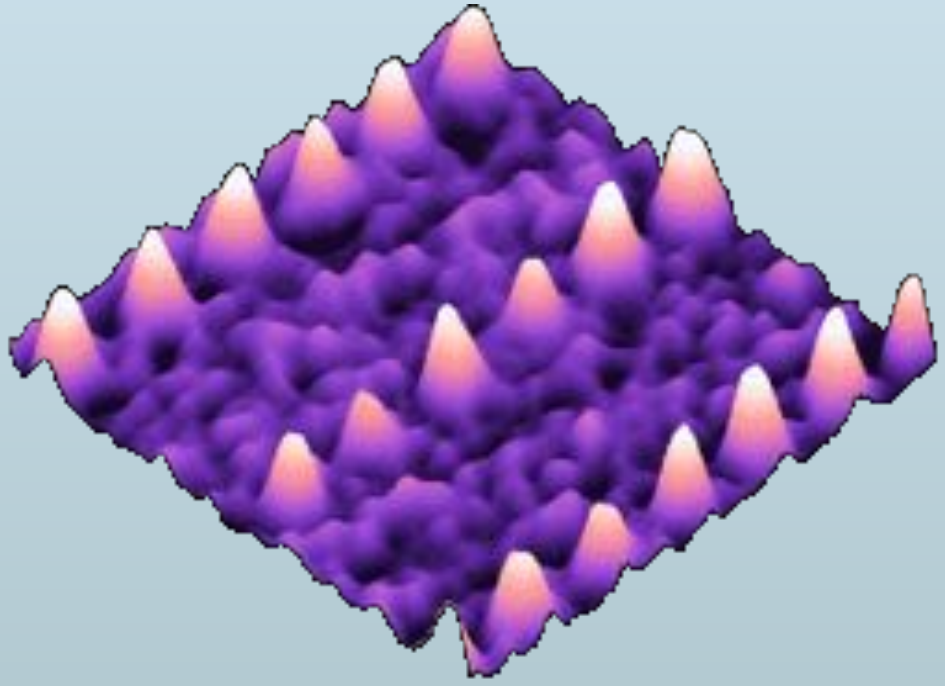
бк-АСМ

МСМ

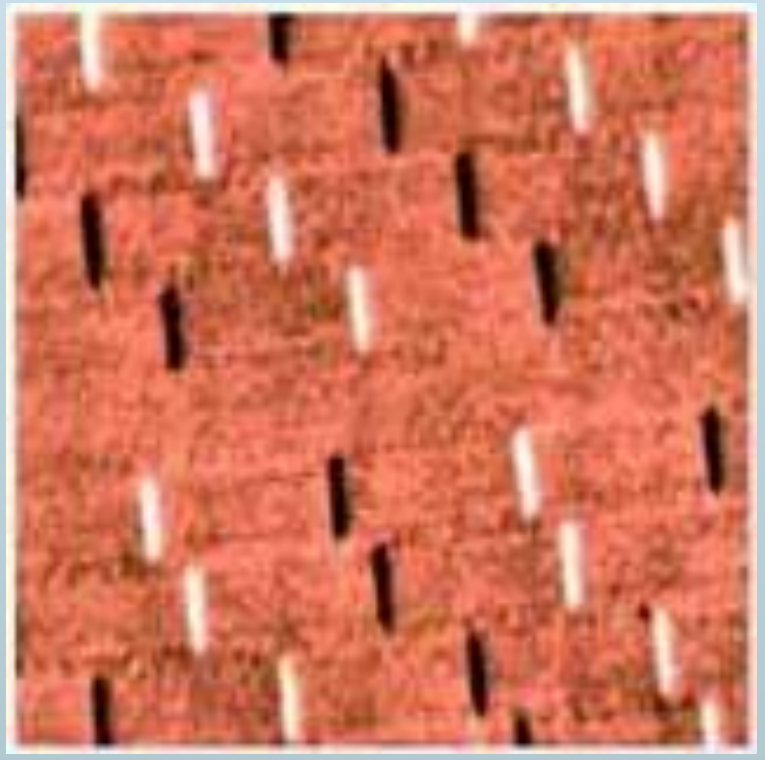
1.85 мкм x 1.85 мкм

Примеры МСМ изображений

Магнитные биты



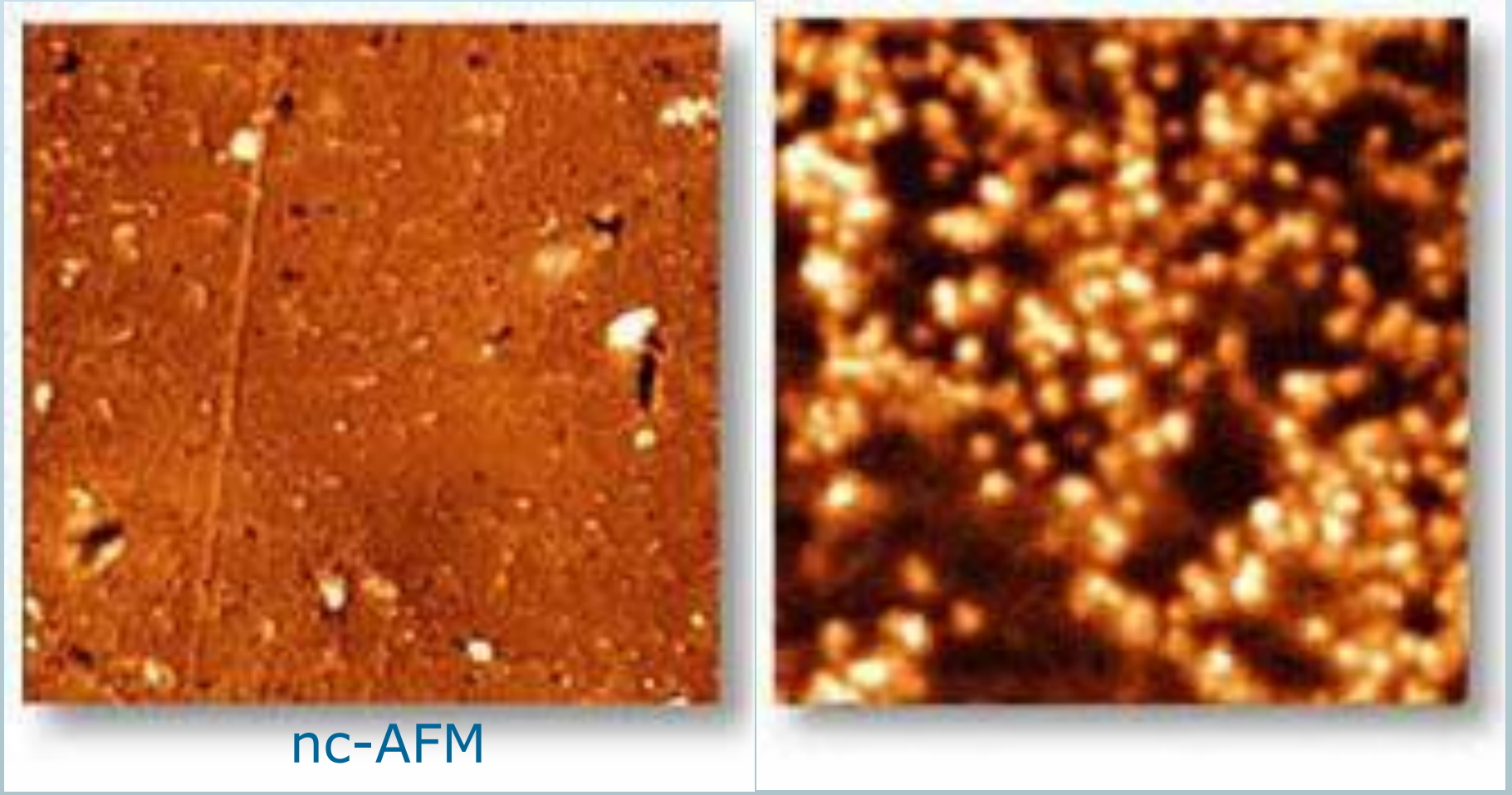
2.3 мкм x 2.3 мкм



30 мкм x 30 мкм

Примеры МСМ изображений

Магнитные частицы, покрытые тонкой пленкой



nc-AFM

9 мкм x 9 мкм

Примеры МСМ изображений

Магнитные домены в сталях

80 мкм x 80 мкм

10 мкм x 10 мкм

Электрические методики СЗМ

- **Слабое взаимодействие** – модуляционная техника для повышения чувствительности
  - ⇨ механическая модуляция – переменное напряжение на пьезоприводе – механические колебания кантилевера
  - ⇨ электрическая модуляция – переменное напряжение на проводящем зонде
  - ⇨ комбинированные методы
- **Двухпроходная методика**

  1 проход рельеф поверхности в полуконтактном режиме

  2 проход зонд движется на высоте $z_0 = const$ над образцом по траектории, соответствующей рельефу ⇒ изменение силы взаимодействия определяет электрические свойства

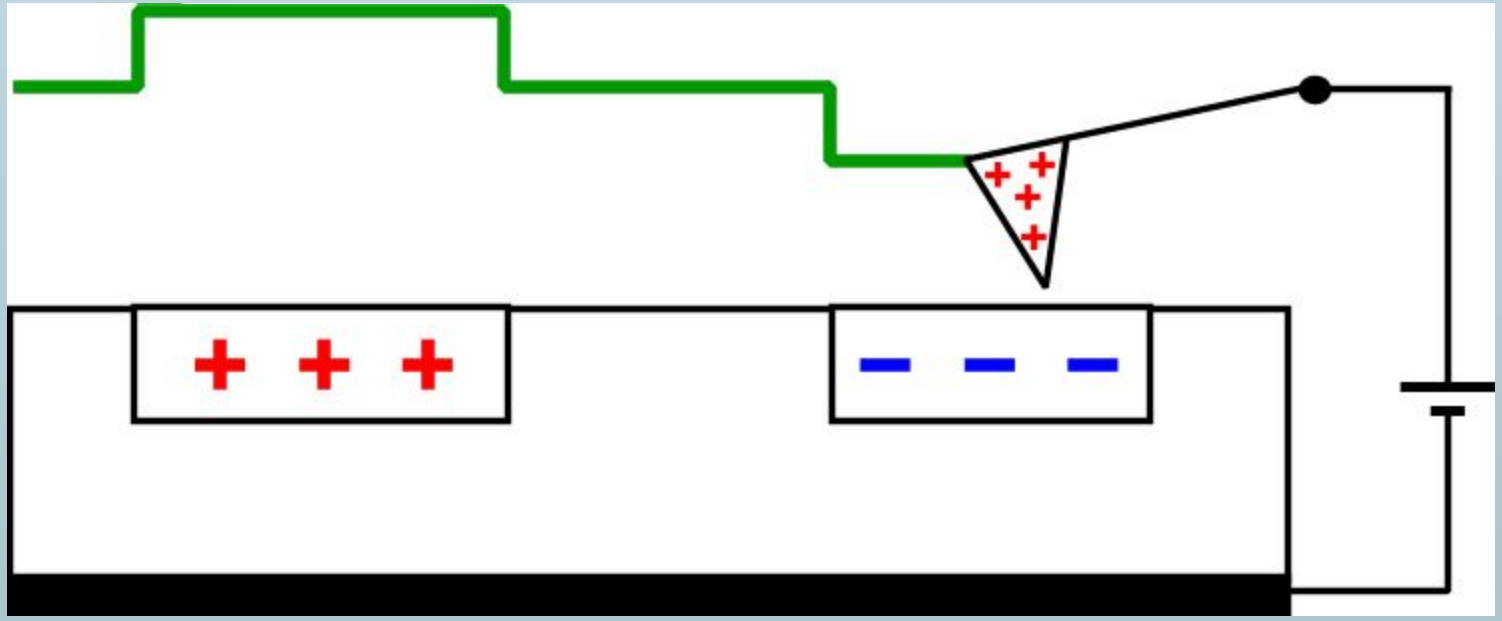
Электрические методики СЗМ

- **Контактные электрические методики**
  - сканирующая микроскопия сопротивления растекания
  - контактная сканирующая емкостная микроскопия
  - силовая микроскопия пьезоэлектрического отклика
  - сканирующая микроскопия нелинейной диэлектрической проницаемости
- **Двухпроходные электрические методики**
  - электрическая силовая микроскопия
  - микроскопия поверхностного потенциала (метод зонда Кельвина)
  - сканирующая емкостная микроскопия

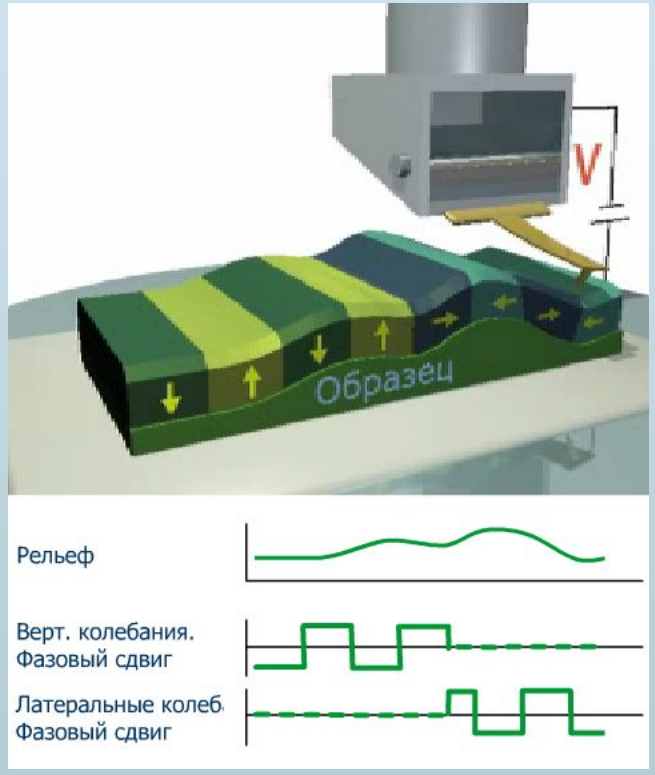
Электрические методики СЗМ

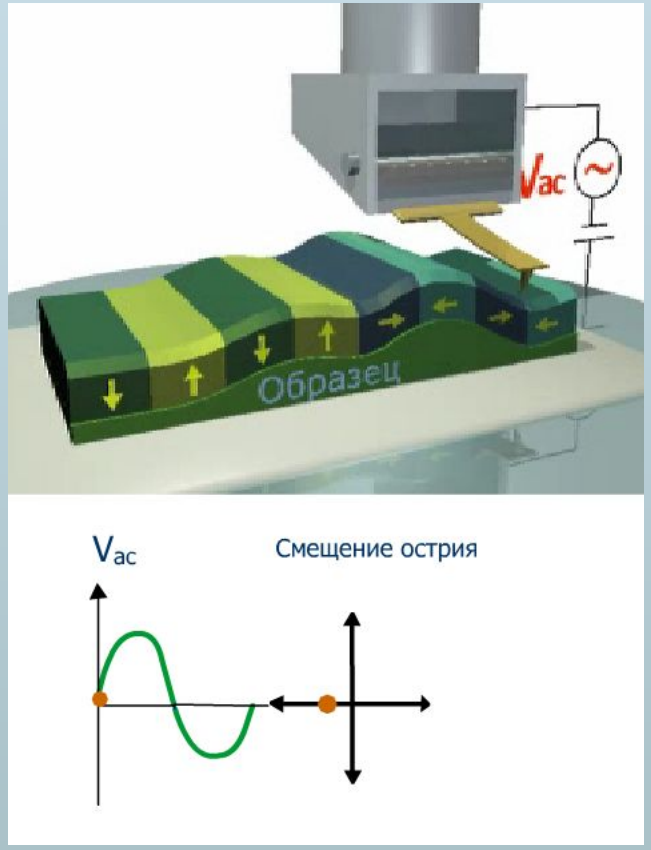
Основные принципы работы

- Электростатическое взаимодействие между проводящим зондом и заряженными областями вблизи поверхности образца



Микроскопия Пьезоотклика

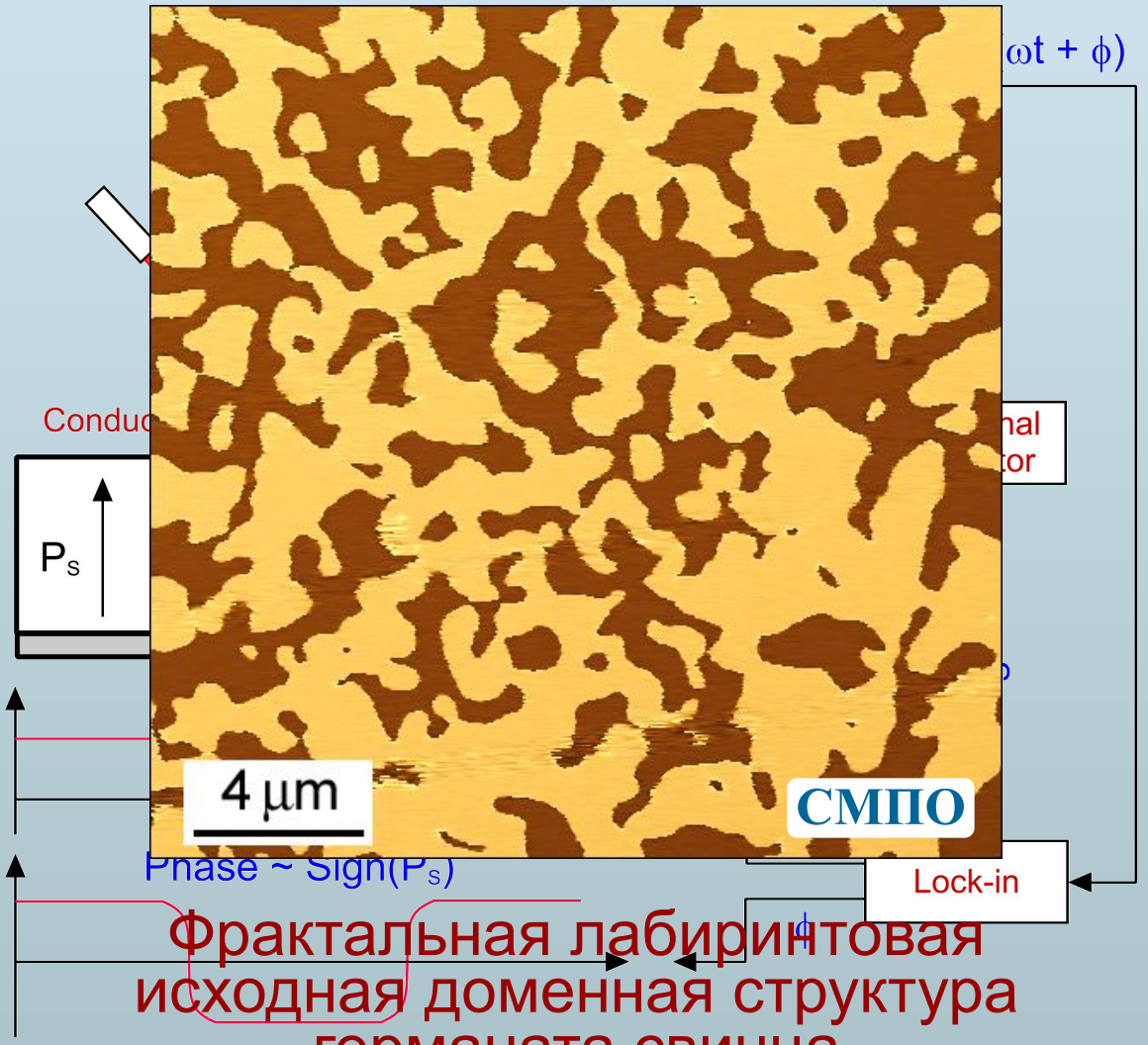




- Основная идея Силовой Микроскопии Пьезоотклика заключается в локальном воздействии на пьезоэлектрический образец переменного электрического поля и анализе результирующих колебаний его поверхности под зондом

Силовая микроскопия пьезоотклика

- Исследование доменной структуры сегнетоэлектриков
- Домены разных знаков отличаются знаком пьезо-коэффициентов
- Поверхность над доменами разного знака будет колебаться в противофазе

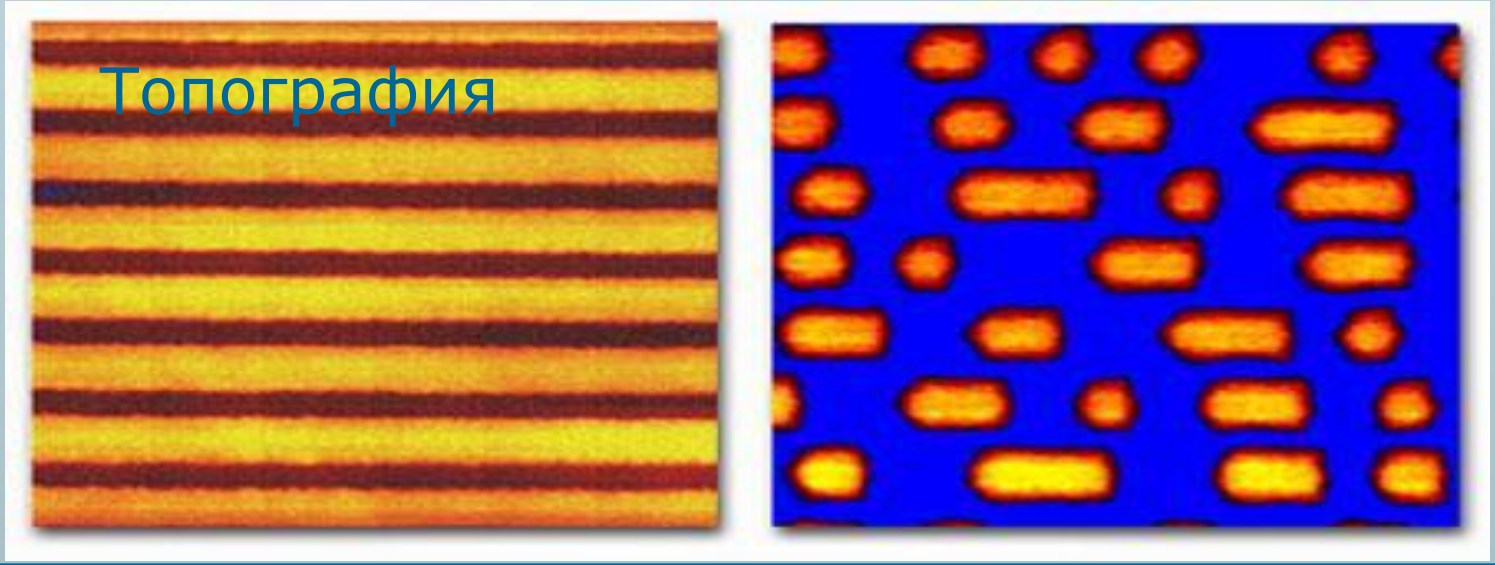


Фрактальная лабиринтовая исходная доменная структура германата свинца

Электрическая силовая микроскопия

- Независимое измерение топографии
- Механические колебания кантилевера на резонансной частоте при постоянной разности потенциалов
- Регистрация локальных изменений резонансной частоты, амплитуды или фазы колебаний за счет электростатического взаимодействия

Аморфные биты на DVD-RW диске

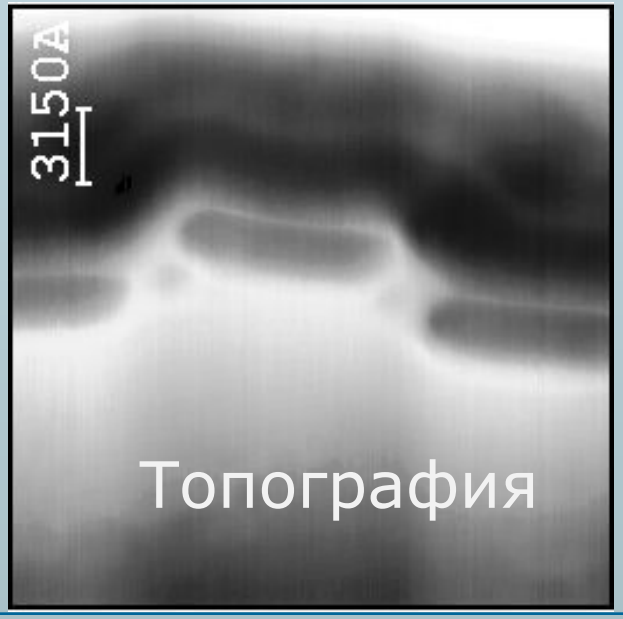


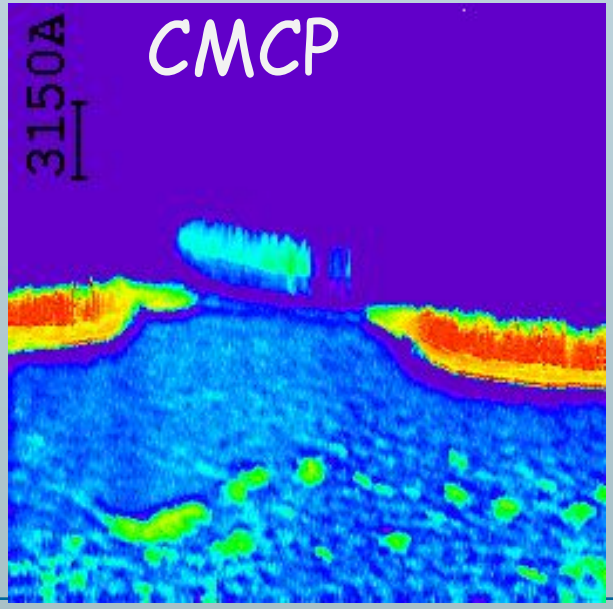
Отображение Сопротивления Растекания

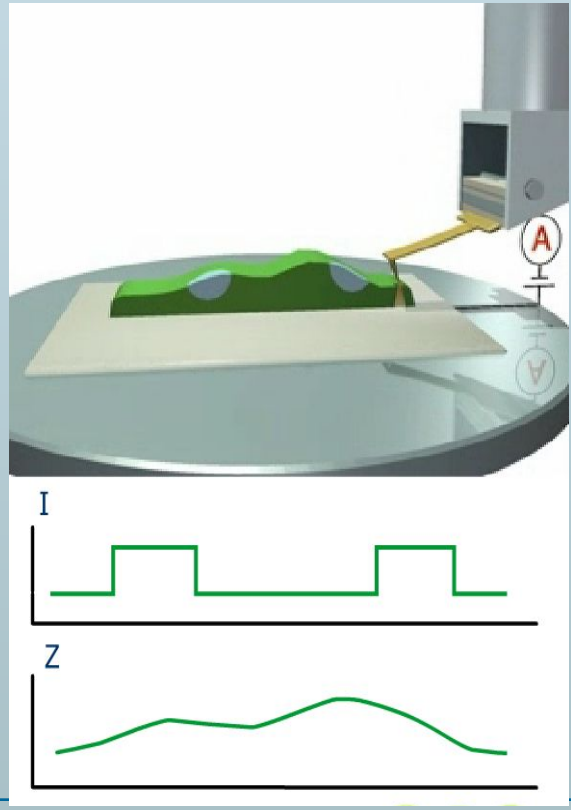
- Отображение Сопротивления Растекания возможно при использовании проводящего зонда ССМ, находящегося в контакте с поверхностью образца [1].
- К зонду прикладывается напряжение смещение и проводятся измерения результирующего тока через образец в зависимости от положения зонда одновременно с получением данных о рельефе по Методу Постоянной Силы.
- Как легко показать в предположении постоянного контактного сопротивления зонд-поверхность при заданном смещении величина измеряемого тока пропорциональна локальному сопротивлению исследуемого образца.
- Отображение Сопротивления Растекания может быть использовано и при анализе сложных структур, таких, например, как интегральные схемы.

Сканирующая микроскопия сопротивления растекания

- Контактная AFM мода
- При сканировании прикладывается разность потенциалов V_{dc} и измеряется ток в цепи $I(x,y)$
- Строится распределение электрического сопротивления $R(x,y)=V_{dc}/I(x,y)$
- “Смешаны” топография и электрические свойства

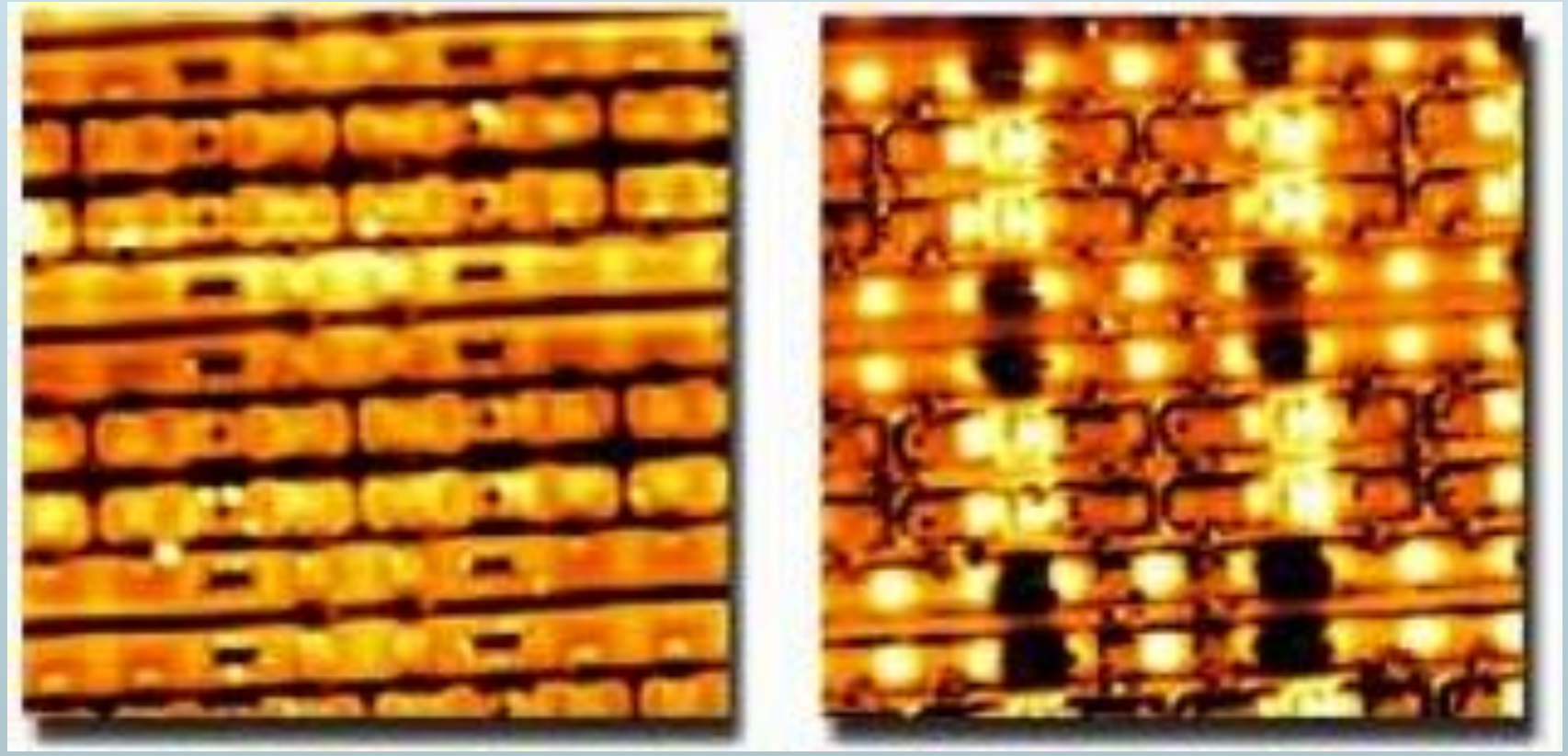






Электрическая силовая микроскопия

Тестирование интегральных схем (SRAM)



Топография ЭСМ

Метод зонда Кельвина

- Сила взаимодействия зонда с поверхностью приближенно описывается формулой:

$$F(z) = \frac{1}{2}(V_{tip} - V_{surf})^2 \frac{\partial C(z)}{\partial z}$$

где V_{tip} – потенциал, создаваемый на зонде:

$$V_{tip} = V_{dc} + V_{ac}\sin(\omega t)$$

- Отклик на первой гармонике:

$$F_{1\omega}(z) = \frac{\partial C(z)}{\partial z}(V_{dc} - V_{surf})V_{ac}\sin(\omega t)$$

- Введение обратной связи $F_{1\omega}=0$ позволяет измерять поверхностный потенциал $V_{surf}=V_{dc}$

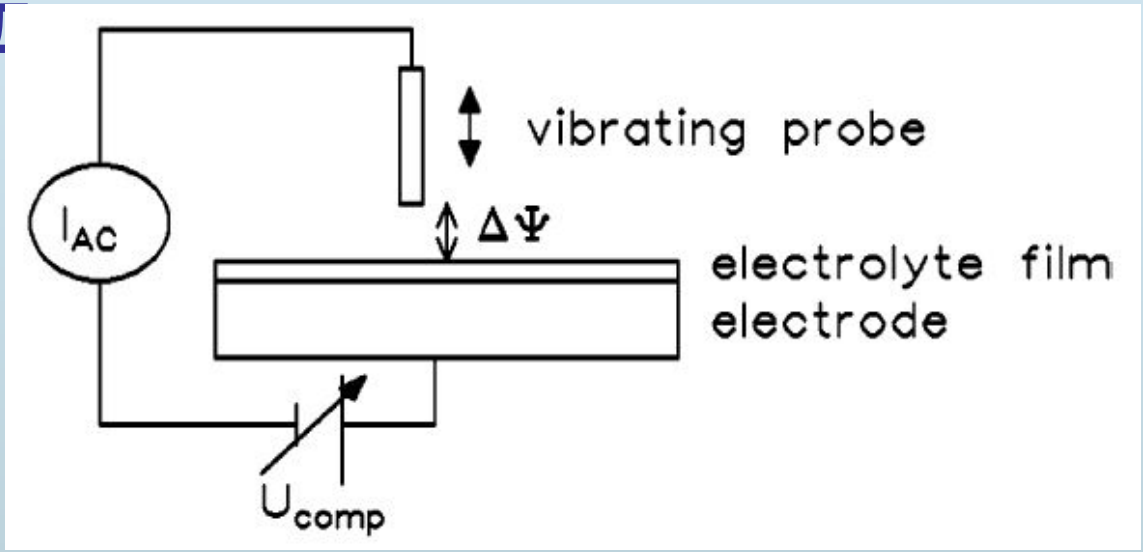
Метод зонда Кельвина

- Независимое измерение топографии
- При измерении потенциала поверхности обратная связь осуществляется за счет изменения V_{dc} при условии $F_{1\omega}=0$
- Строится изображение распределения $V_{dc}(x,y)$, соответствующее распределению поверхностного потенциала $V_{surf}(x,y)$

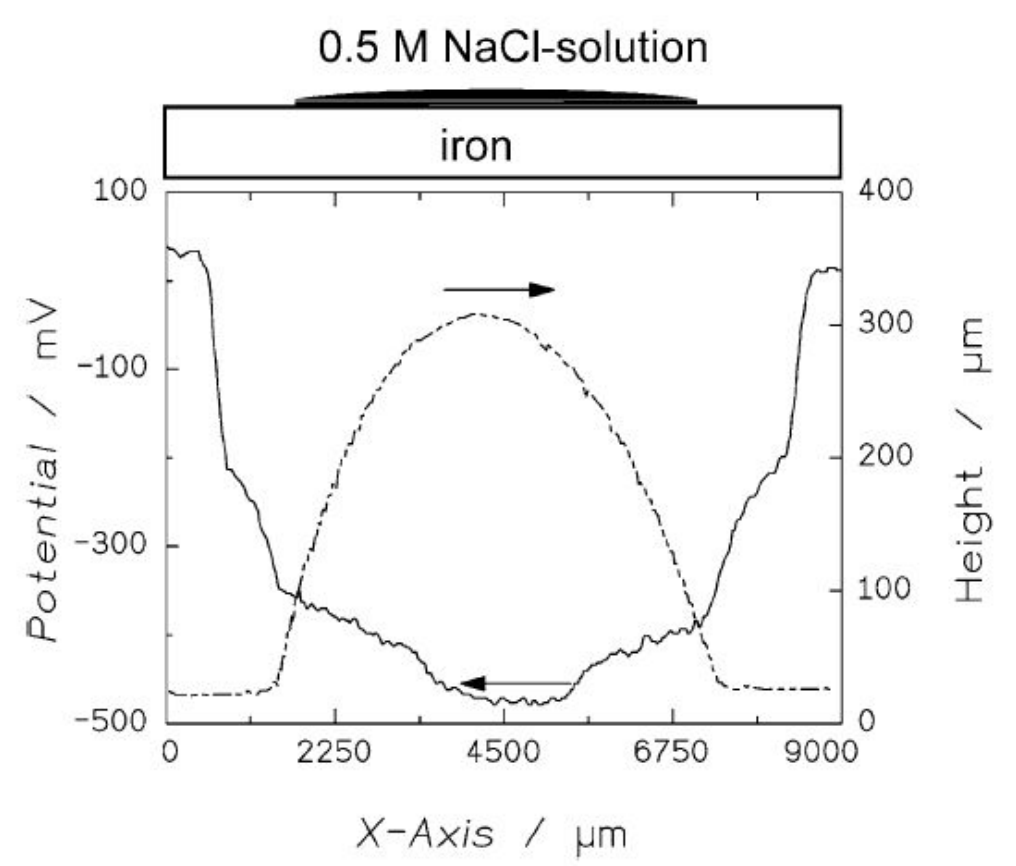
В реальности подача переменного напряжения на зонд, в случае наличия потенциала на поверхности, приводит к возникновению дипольного взаимодействия и соответственно к механическим колебаниям кантелевера. В когда *Vdc(x,y)*, **равно** *Vsurf(x,y)* **дипольное взаимодействие минимально и колебания кантелевера минимальны. То есть подборов напряжения обусловлен выбором минимума колебаний.**

Исследования распределения потенциала по поверхности может использоваться для исследования участков начального зарождения коррозии

Механическая разновидность зонда Кельвина



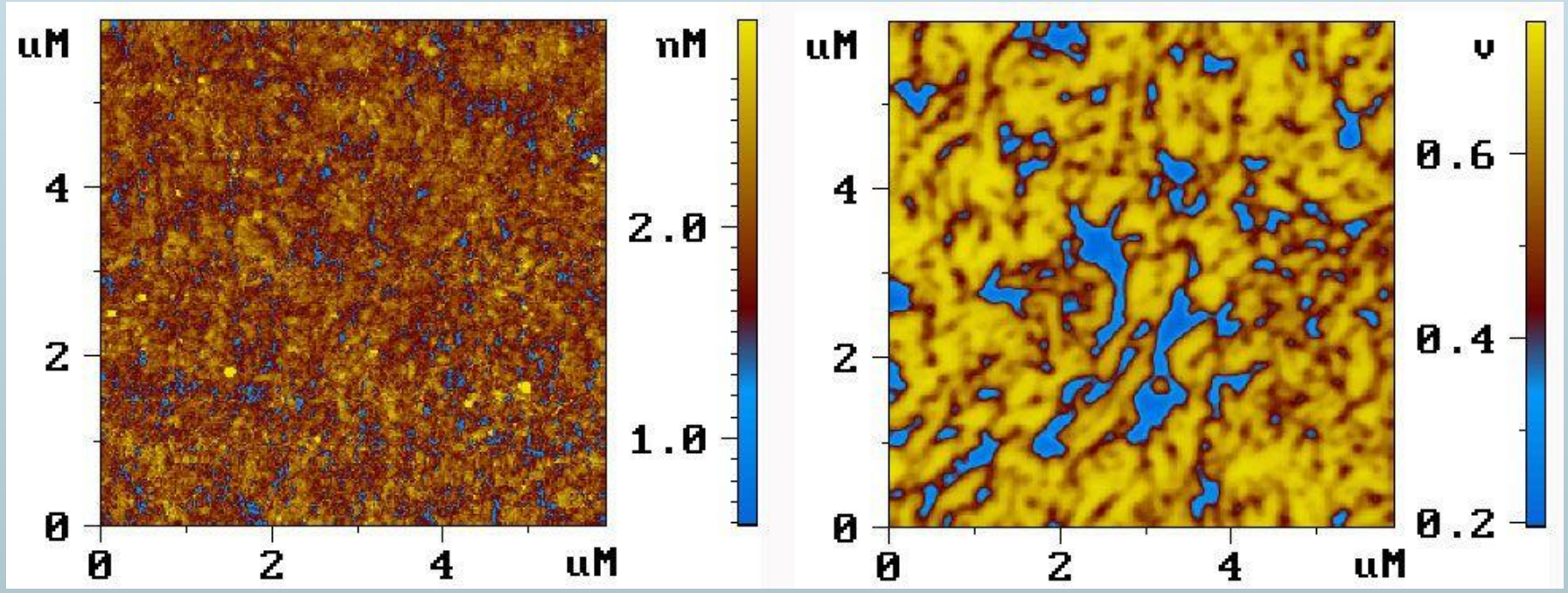
Зонд и образец образуют конденсатор. В условиях существующей разницы потенциалов механические колебания зонда приводят к изменению емкости конденсатора и протеканию тока. Величина тока зависит от разницы потенциалов. Подбирая потенциал в зонда каждой точке можно компенсировать потенциал поверхности, что приводит к исчезновению тока. Таким образом строится карта распределения потенциала по поверхности. В большинстве случав интересуются относительным изменением потенциала поверхности. Чтобы избежать нежелательного влияния поверхностного потенциала зонда используют материалы с постоянным поверхностным потенциалом, например зонд из протравленного Ni/Cr. Калибровка зонда выполняется измерением коррозионного потенциала с обычным референсным электродом который касается электролита покрывающего поверхность исследуемого образца.



Профиль высоты и потенциала измеренный с помощью зонда Кельвина на поверхности железа с каплей водного раствора NaCl

Метод зонда Кельвина

Электрический потенциал на поверхности двухкомпонентной пленки Ленгмюра-Блоджетта



Топография

Метод зонда Кельвина

6 x 6 мкм

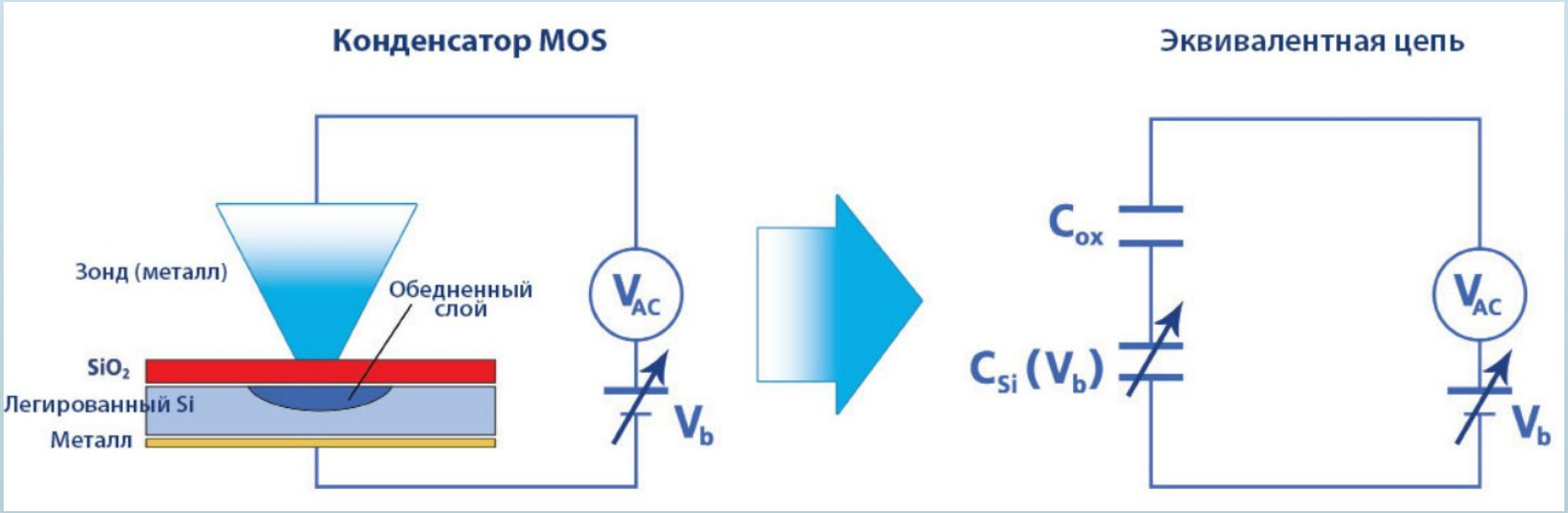
Сканирующая емкостная микроскопия

- Измерение производится аналогично методу зонда Кельвина

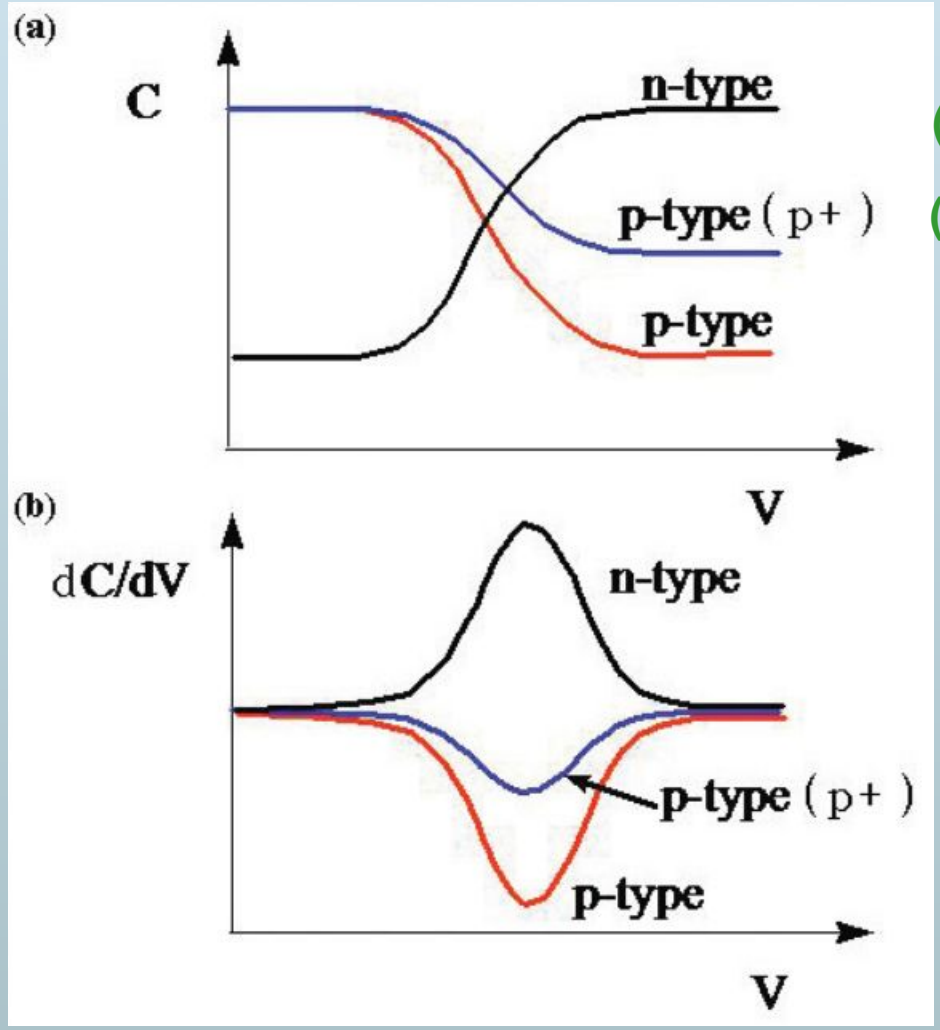
- Измеряемая величина – амплитуда сигнала второй гармоники:

$$F_{2\omega}(z) = \frac{1}{4}\frac{\partial C(z)}{\partial z} V_{ac}^{\ 2} \cos(2\omega t)$$

- Измерение емкости может проводиться непосредственно с помощью моста. При F2w=const полезным сигналом будет сигнал рассогласования моста подаваемый в систему обратной связи



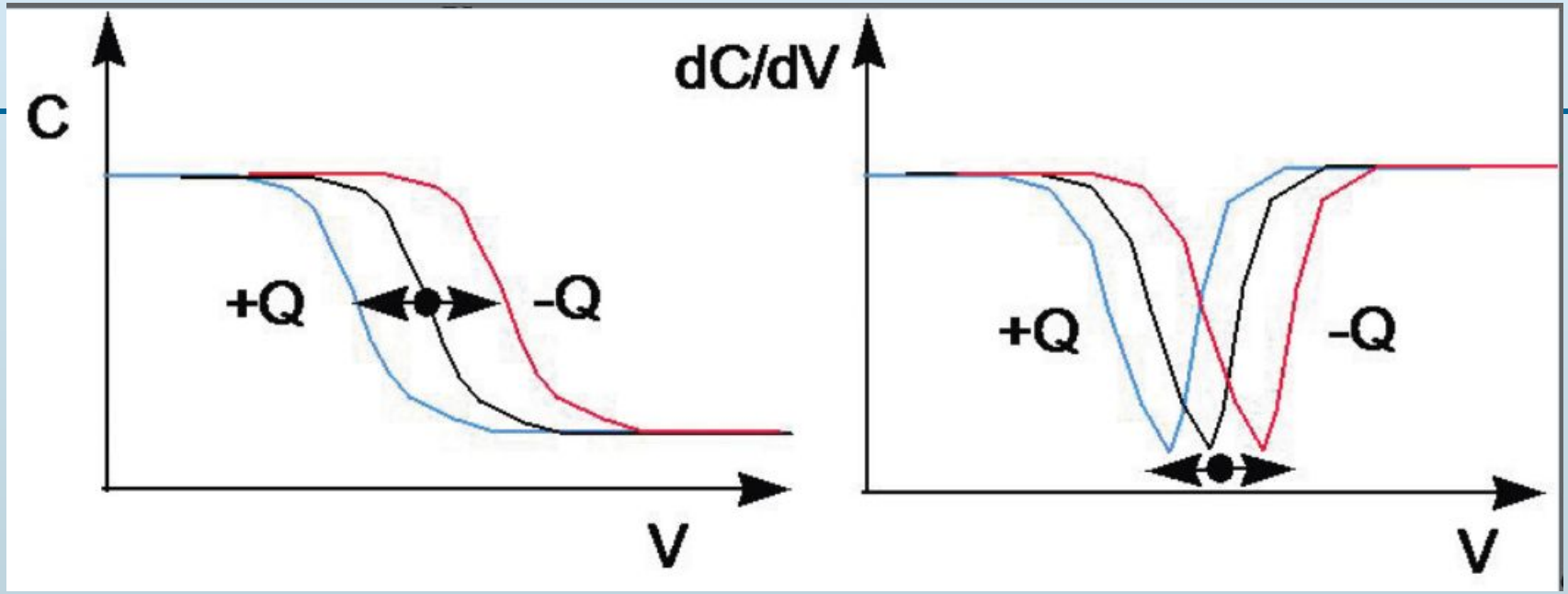
Конденсатор MOS сформирован зондом SCM и полупроводниковым образцом



Зависимость

(a) емкости и

(b) дифференциальной емкости от напряжения DC для полупроводников n-типа и p-типа.



Положительные и отрицательные заряды в изоляторе и полупроводнике вызывают параллельный сдвиг в высокочастотной кривой C-V и dC/dV вдоль оси напряжений.

На рисунке показано, что положительные и отрицательные захваченные заряды вызывают сдвиг кривых C-V и dC/dV влево и вправо соответственно.

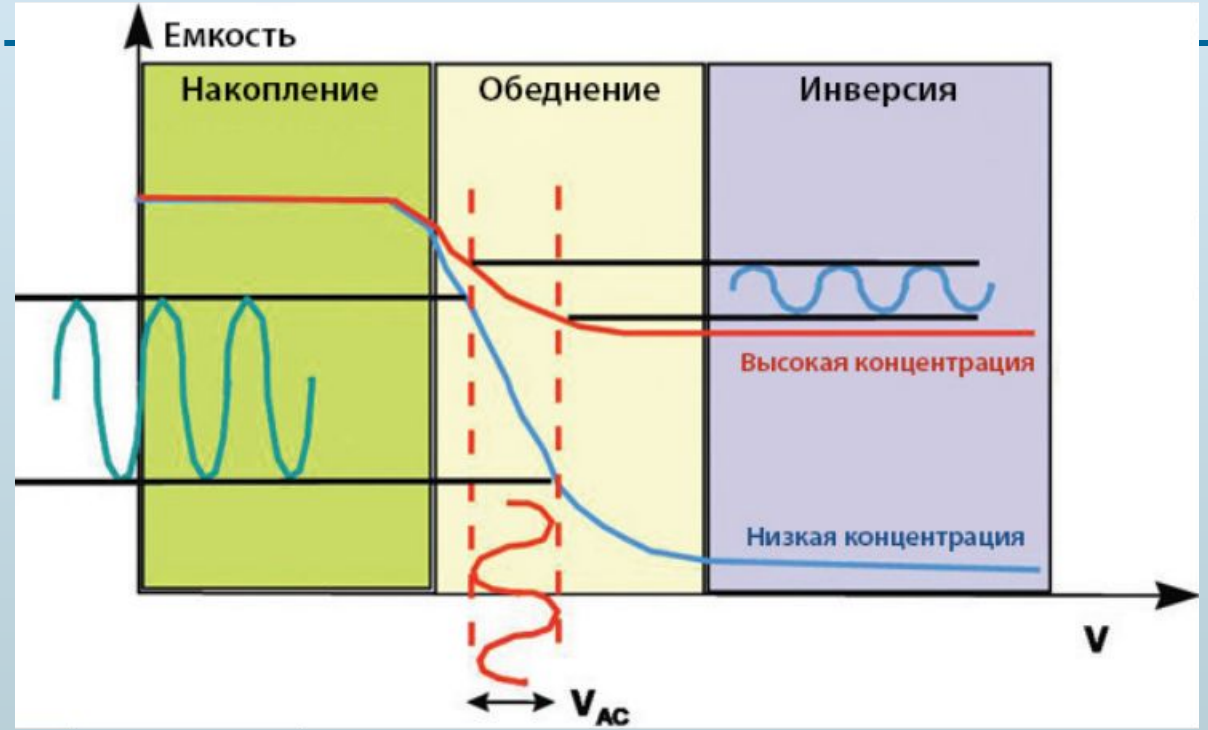


схема измерения dC/dV для полупроводникового образца p-типа. Переменное напряжение создает вариацию емкости при фиксированном постоянном напряжении. Синхронный усилитель способен обнаружить изменение амплитуды и фазы в сигнале емкости при одинаковой частоте переменного напряжения AC при заданном постоянном напряжении. Таким образом, выходной сигнал усилителя пропорционален наклону кривой C-V при заданном постоянном напряжении. Поэтому данный сигнал равен дифференциальной емкости (dC/dV). Микроскоп SCM обнаруживает дифференциальную емкость при фиксированном постоянном напряжении и переменном напряжении смещения в тот момент, когда зонд пересекает области с концентрацией носителей зарядов.

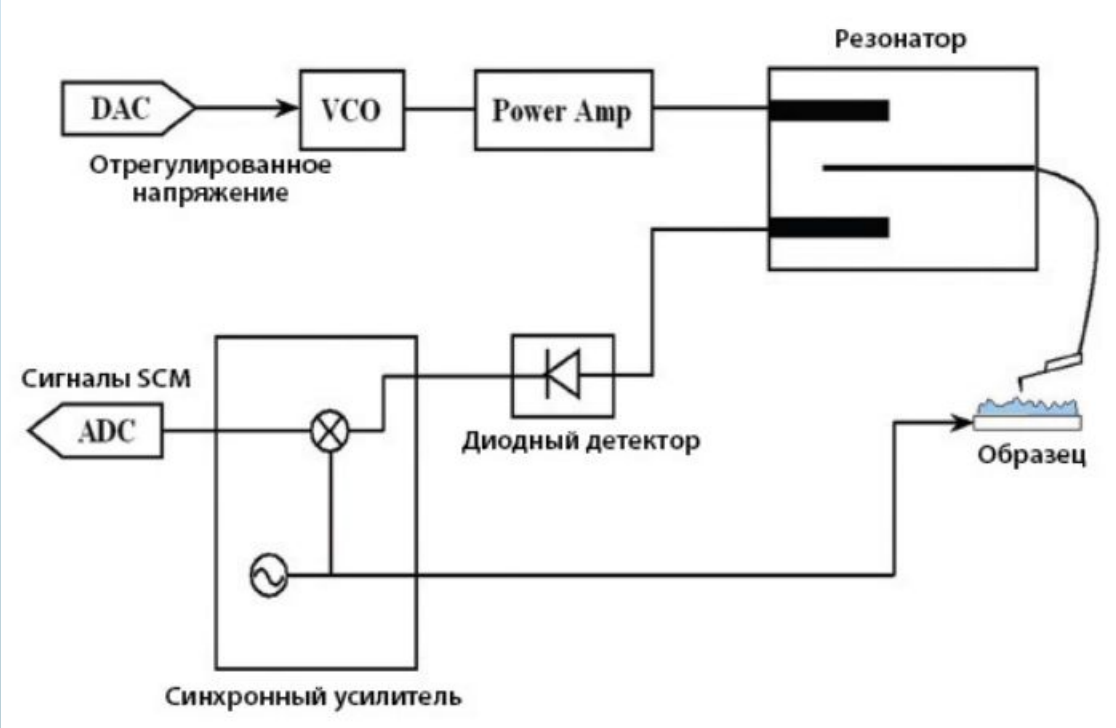
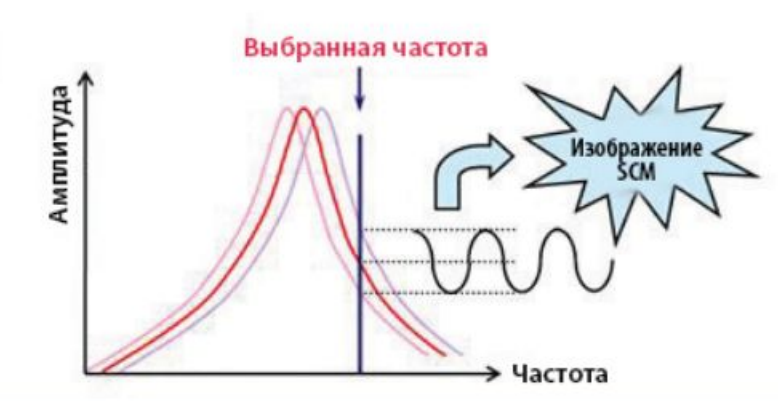
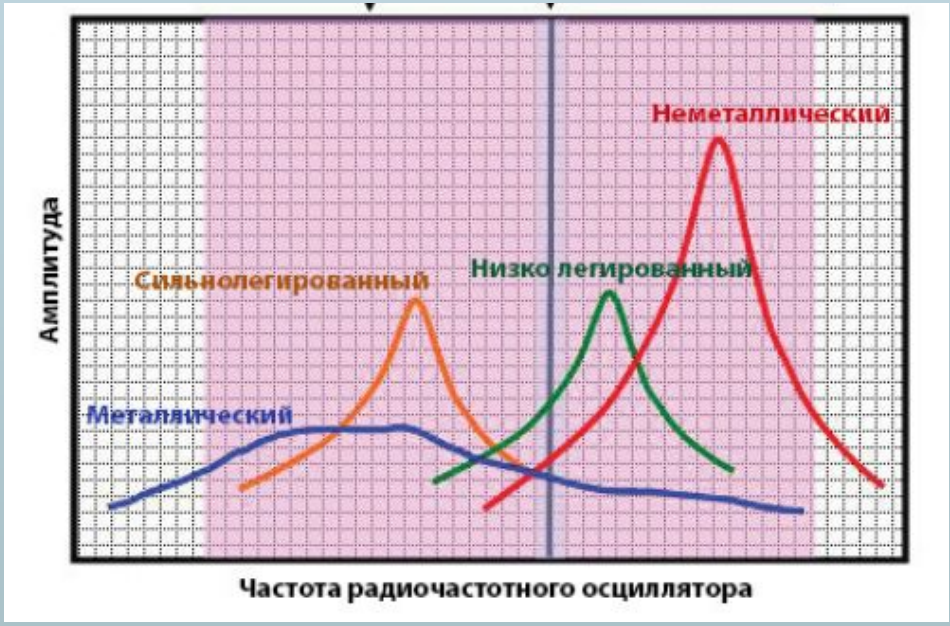


Схема зонда XE SCM с переменной рабочей частотой



Изменение емкости в паре «зонд-образец»

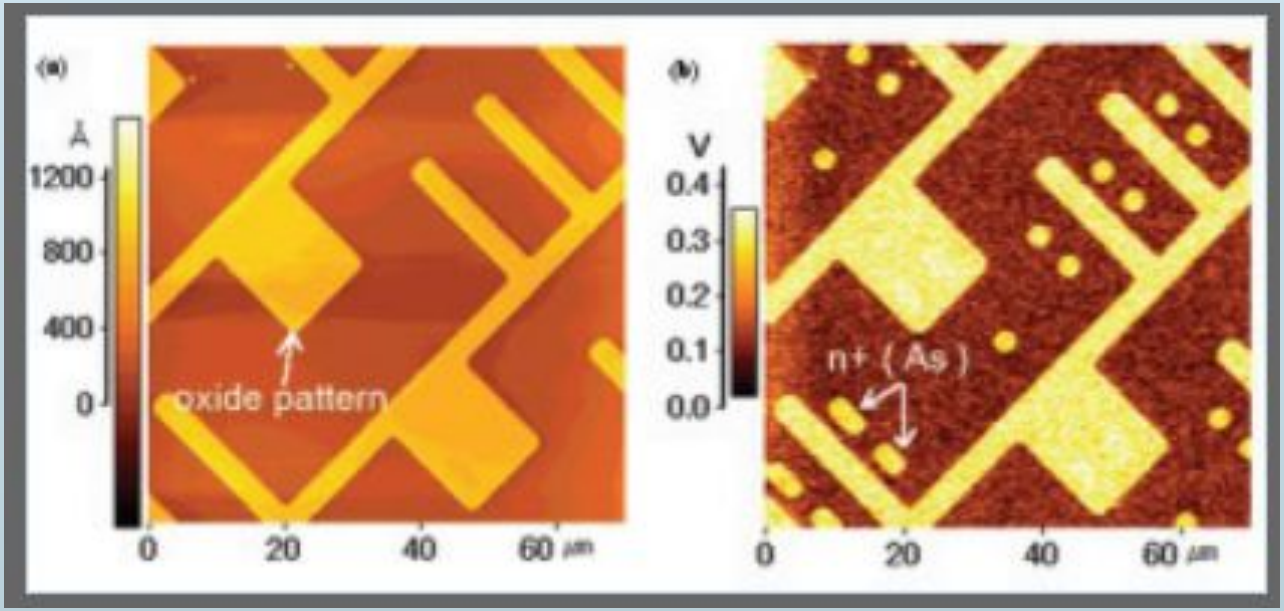
Резонансные кривые разных материалов



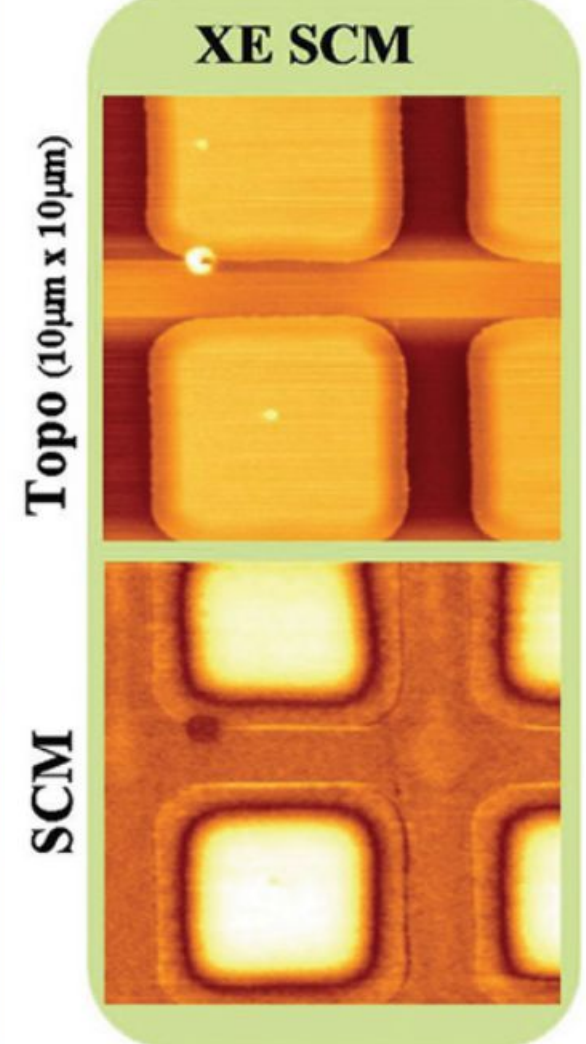
Сканирующая емкостная микроскопия

- **Измеряемая величина локальной емкости** определяется
  - ⇨ локальной диэлектрической проницаемостью
  - ⇨ пространственным распределением носителей заряда
  - ⇨ толщиной диэлектрического слоя
  - ⇨ геометрией поверхностей образца и зонда

- **Основное применение SCM**
  - ⇨ тестирование полупроводниковых устройств
  - ⇨ определение толщины оксидных поверхностных слоев
  - ⇨ распределение примеси



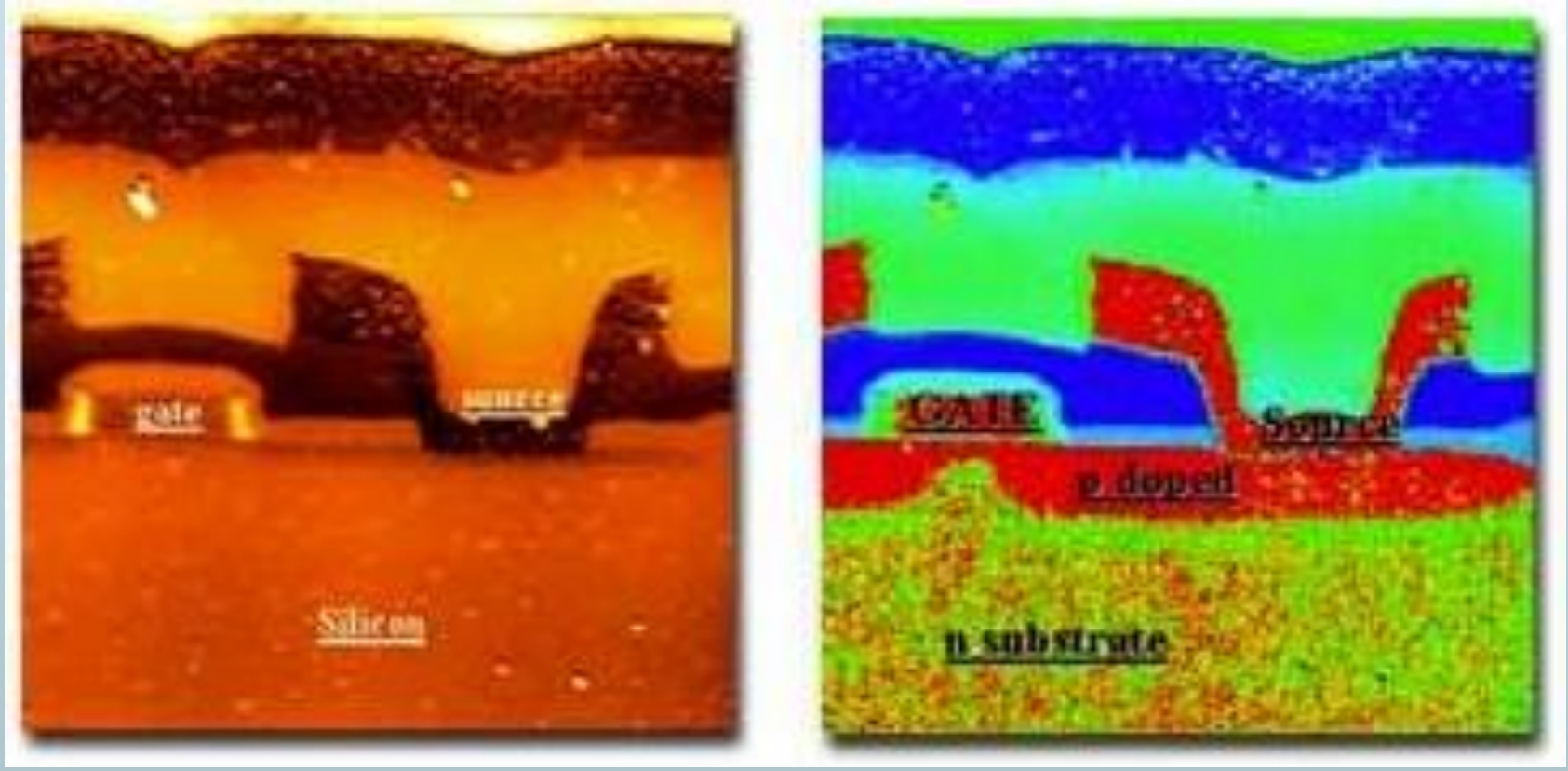
(a) Топография и (b) SCM изображение полупроводниковой поверхности. Яркая область на топографическом изображении изображает серый силиконовый диоксид – слой высотой 70 нм. Яркие круглые и округлые прямоугольные области на рисунке SCM – это зоны сильного легирования ионами As+ энергией 50 кэВ и плотностью 1014 ионов/см2



изображения образца с имплантированными ионами Si

Сканирующая емкостная микроскопия

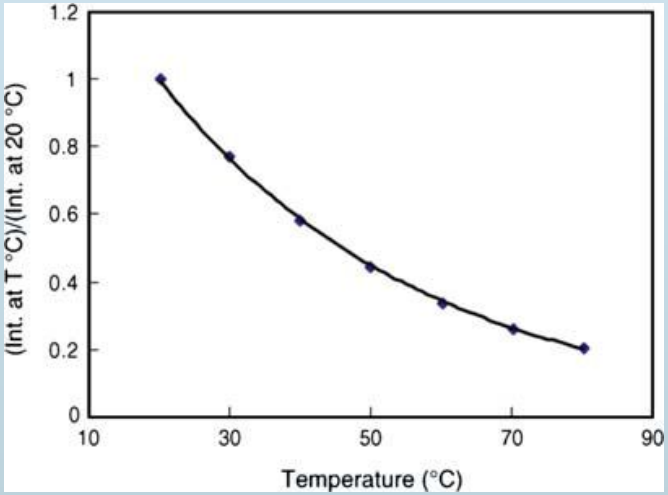
Полевой транзистор



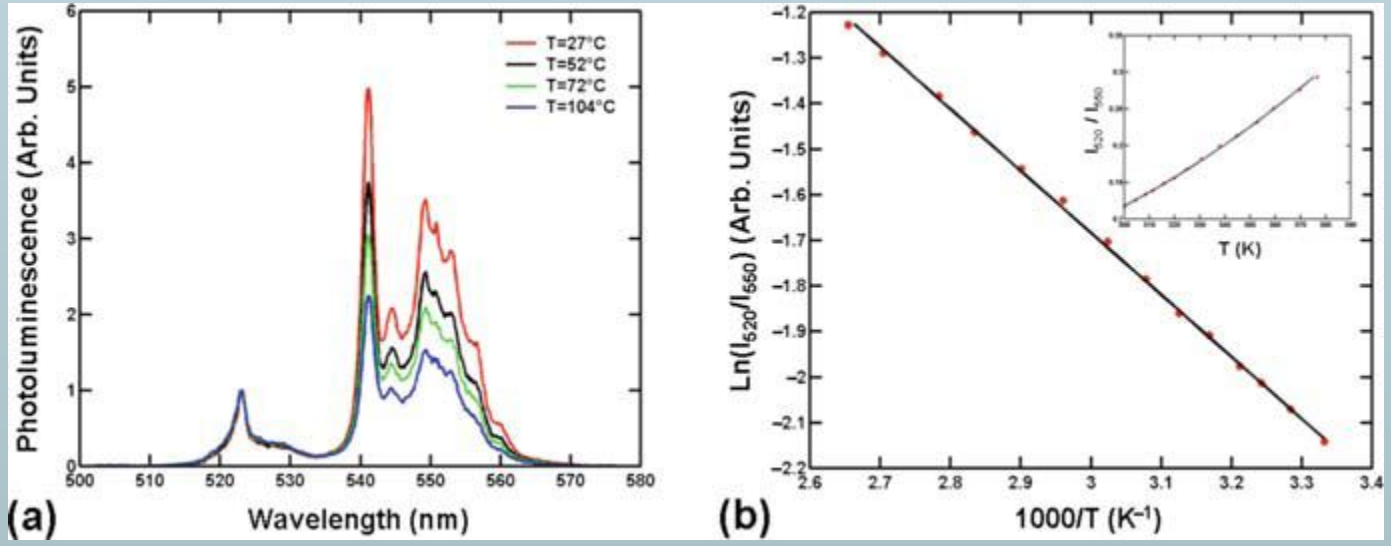
Топография СЕМ

Сканирующая тепловая спектроскопия

- Использование зависимости фотолюминисценции от температуры
- Использование редкоземельных ионов в качестве излучающих частиц Er^{3+}, Yb^{3+}, Eu^{3+}
- Использование Родамин В в качестве излучающего тела
- Зависимость интенсивности и частоты излучения CdSe/ZnS квантовых ям от температуры



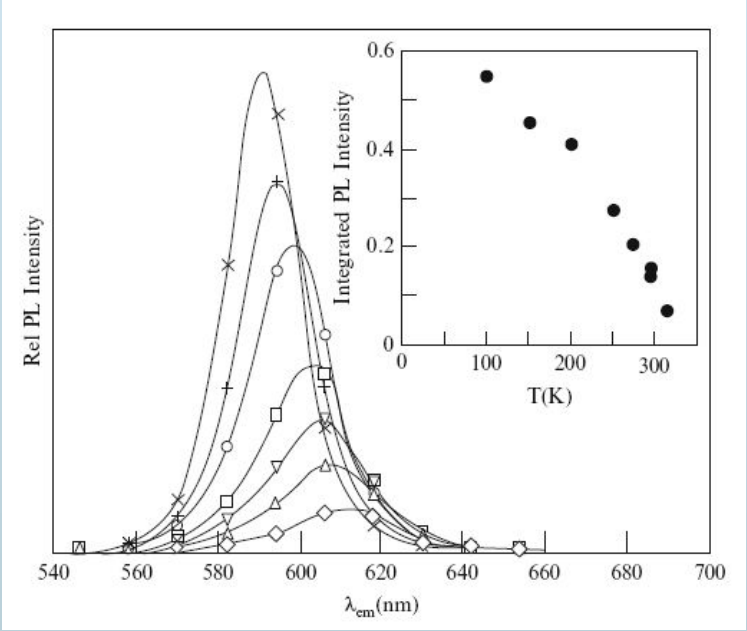
Зависимость относительной интенсивности фотолюминисценции родамина В от температуры

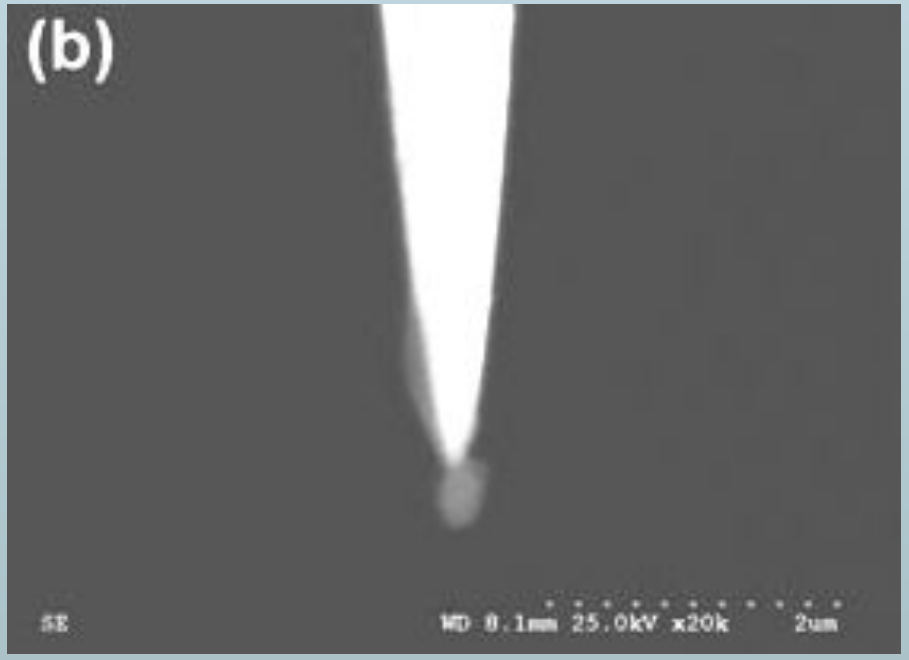


Зависимость фотолюменисценции PbF2 наночастиц допированных Er^{3+}, Yb^{3+} от температуры – А) спектры, б) отношение интенсивностей линий

Сканирующая тепловая спектроскопия

Температурная зависимость спектра излучения и интенсивности от температуры для квантовых точек в системе CdSe/ZnS





Изображение вольфрамового зонда с приклееной на конце люминисцирующей наночастицей

Сканирующая тепловая спектроскопия

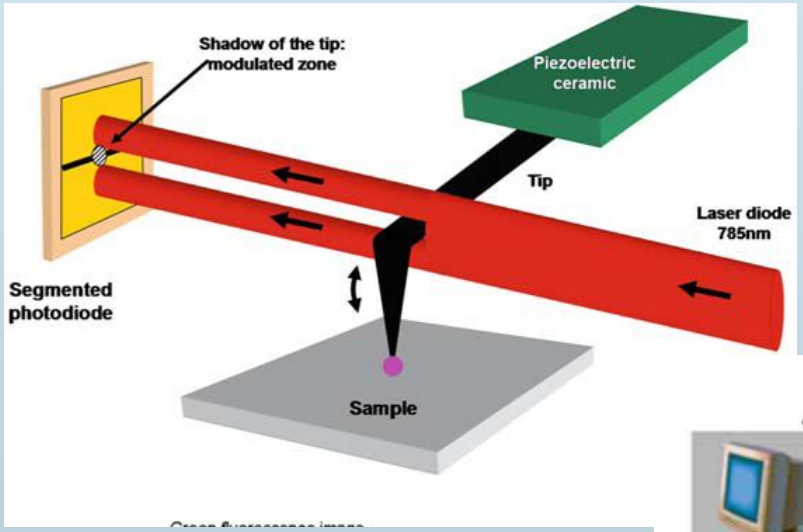
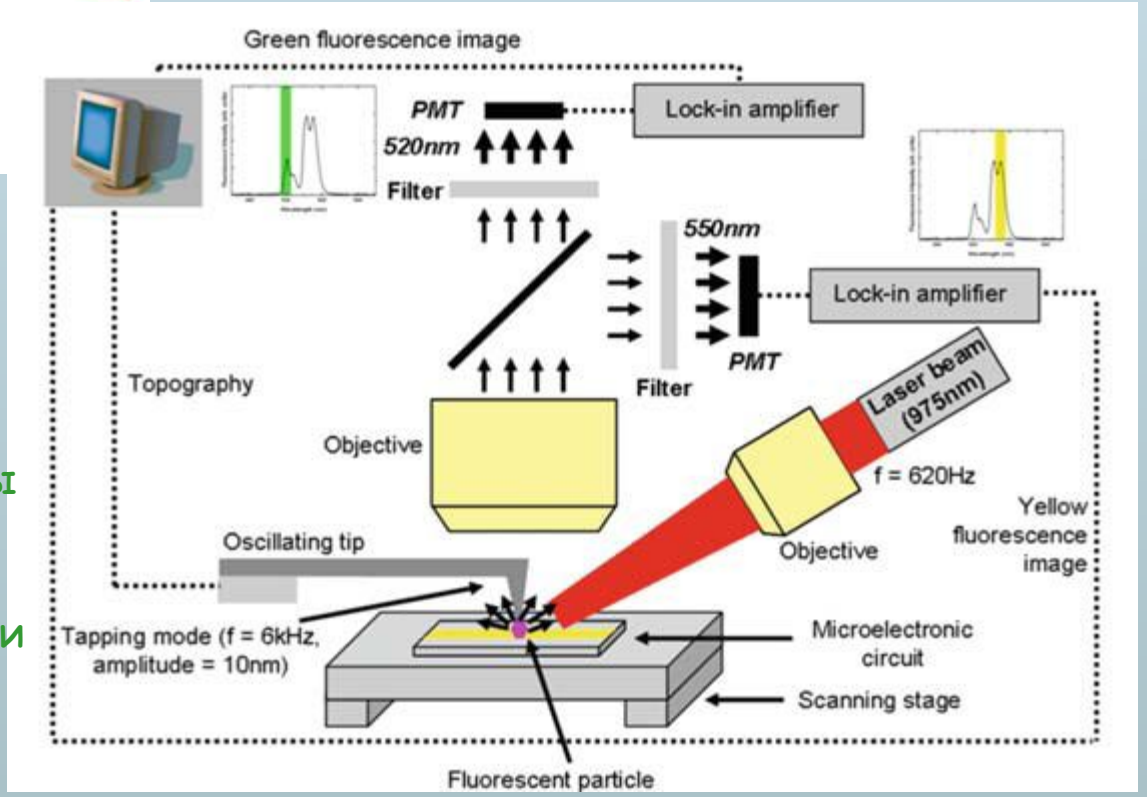
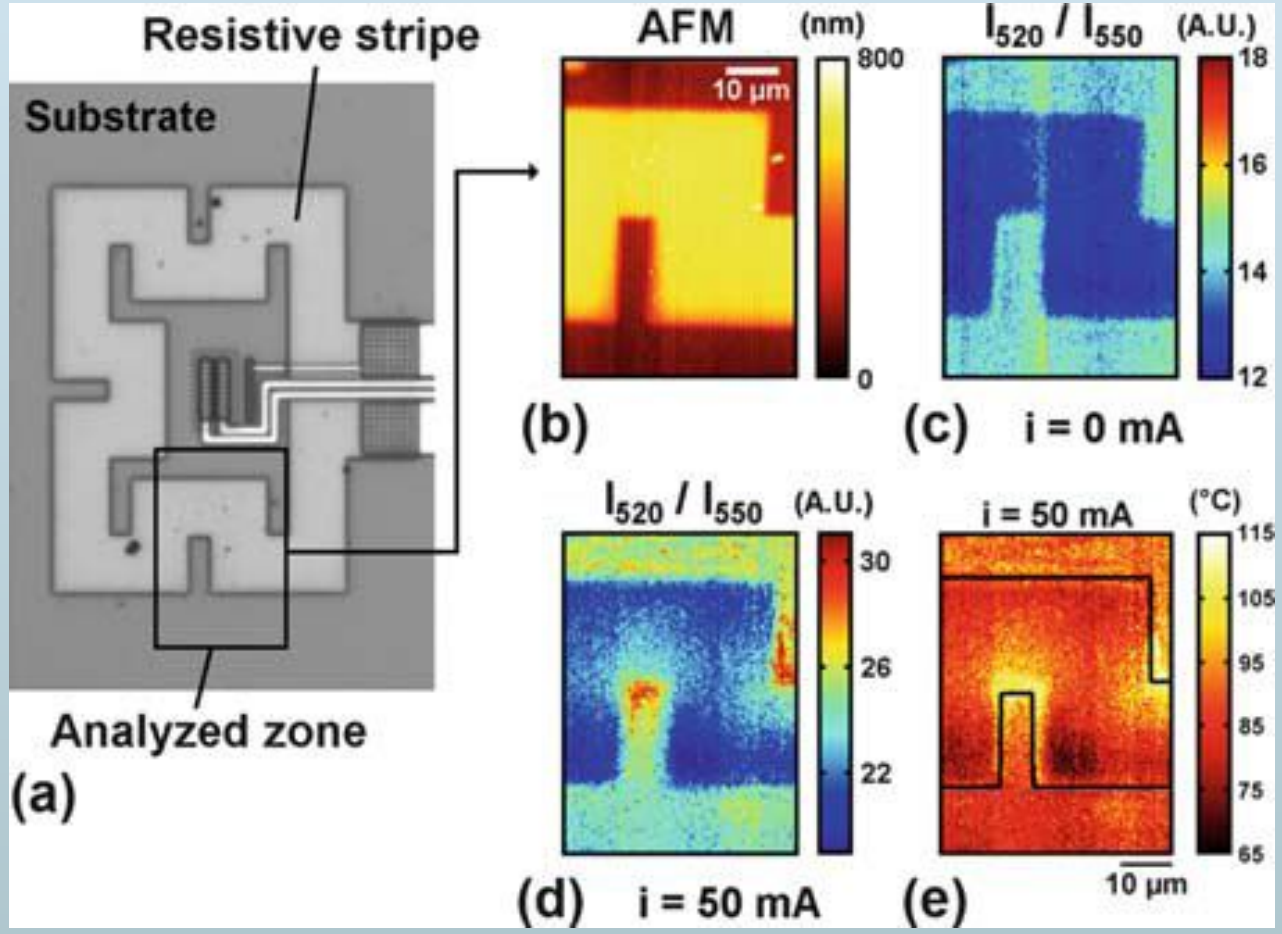


Схема узла зонда. Амплитуда колебаний регистрируется фотодиодом по прерыванию лазерного луча. ОС поддерживает частоту колебаний =const

Схема установки для СТ°М
Лазер на 975 нм –возбуждает фотолюменисценцию.
Регистрируются 2 длинны волны раздельно 520 и 550 нм.
Синхронный детектор выделяет частоту задаваемую колебаниями зонда.



Сканирующая тепловая спектроскопия



Пример получения распределения температуры в образце с полоской поликристаллического кремния при протекании тока