

ТЕХНИЧЕСКИЕ СРЕДСТВА НАНОТЕХНОЛОГИЙ

Диагностика и методы
исследования
нанообъектов и наносистем

Основные этапы развития СЗМ

- 1981** - Сканирующая туннельная микроскопия. G.Binnig и Rohrer. Атомарное разрешение на проводящих образцах.
- 1982** - Сканирующий ближнепольный оптический микроскоп. D.W.Pohl. Разрешение 50 нм в оптическом изображении поверхности.
- 1984** - Сканирующий емкостной микроскоп. J.R.Matey, J.Blanc. Реализовано разрешение 500 нм в емкостном изображении.
- 1985** - Сканирующий тепловой микроскоп. C.C.Williams, H.K.Wickramasinghe. Разрешение 50 нм в тепловом изображении поверхности.
- 1986** - Атомно-силовой микроскоп. G.Binnig, C.F.Quate, Ch.Gerber. Атомарное разрешение на непроводящих (и проводящих) образцах.
- 1987** - Магнитно-силовой микроскоп. У.Martin, H.K.Wickramasinghe. Разрешение 100 нм в магнитном изображении поверхности.
- Микроскоп на силах трения. C.M.Mate, G.M.McClelland, S.Chiang. Изображение латеральных сил на атомных масштабах.
 - Электросиловой микроскоп. У.Martin, D.W.Abraham, H.K.Wickramasinghe. Детектирование единичных зарядов на поверхности образцов.
 - Неупругая туннельная СТМ спектроскопия. D.P.E.Smith, D.Kirk, C.F.Quate. Регистрация фононных спектров молекул в СТМ.

1988 - Микроскоп на основе баллистической эмиссии электронов.
W.J.Kaiser.

Исследование барьеров Шоттки с нанометровым разрешением.

-Инвертированный фотоэмиссионный микроскоп. J.H.Coombs,
J.K.Gimzewski, B.Reihl J.K.Sass, R.R.Schlittler Регистрация спектров
люминесценции на нанометровых масштабах.

1989 - Ближнепольный акустический микроскоп. K.Takata,
T.Hasegawa, S.Hosaka, S.Hosoki. T.Komoda Низкочастотные
акустические измерения с разрешением 10 нм.

- Сканирующий шумовой микроскоп. R.Moller A.Esslinger, B.Koslowski.
Регистрация туннельного тока без приложения напряжения.

- Сканирующий микроскоп, регистрирующий прецессию спина.

У.Manassen, R.Hamers, J.Demuth, A.Castellano. Визуализация спинов в
парамагнетике с разрешением 1 нм.

- Сканирующий микроскоп на ионной проводимости. P.Hansma,
B.Drake, O.Marti, S.Gould, C.Prater. Получение изображения
поверхности в электролите с разрешением 500 нм.

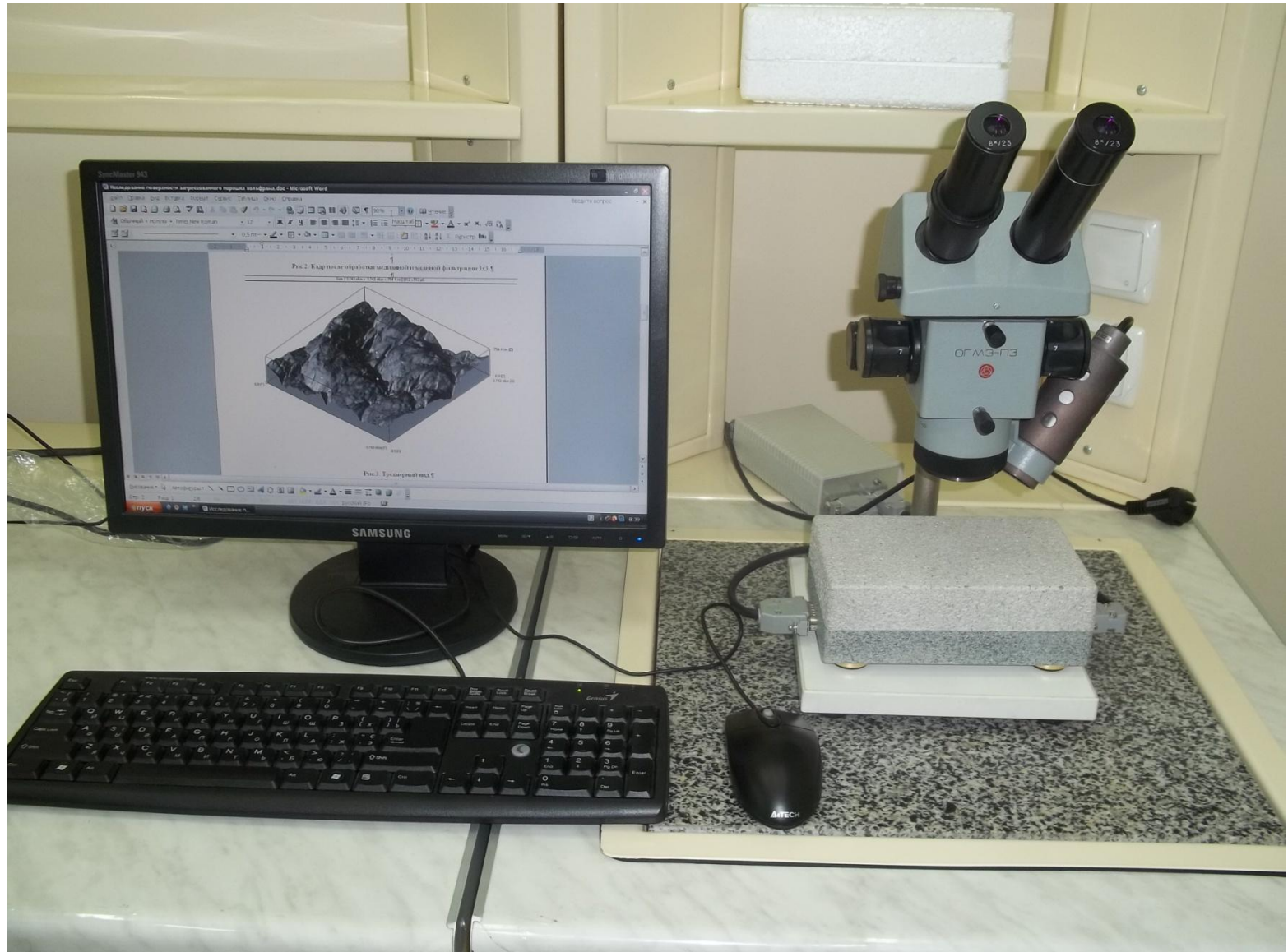
- Сканирующий электрохимический микроскоп. O.E.Husser,
D.H.Craston, A.J.Bard.

1990 - Микроскоп, регистрирующий изменения химического потенциала. C.C.Williams, H.K. Wickramasinghe
- СТМ, регистрирующий фото-э.д.с. R.J.Hamers, K.Markert.
Регистрация распределения фото-э.д.с с нанометровым разрешением.

1991 - Сканирующий зондовый микроскоп на методе Кельвина. N.Nonnenmacher, M.P.O'Boyle, H.K.Wickramasinghe.
Измерения поверхностного потенциала с разрешением 10 нм.

1994 - Безапертурный ближнепольный оптический микроскоп. F.Zenhausen, M.P.O'Boyle, H.K.Wickramasinghe.
Оптическая микроскопия с разрешением 1 нм.

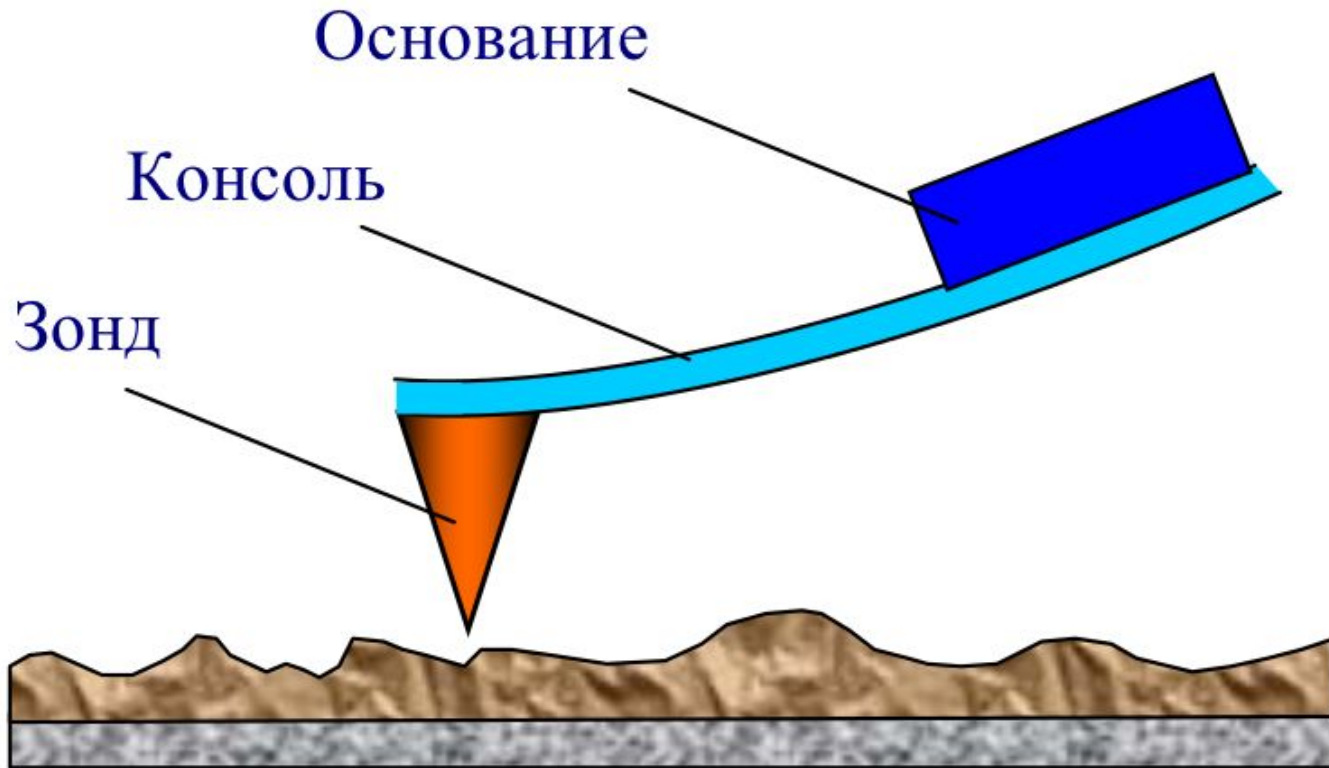
Мультимикроскоп СМС - 2000 в НИЛ ПФИНТЭ





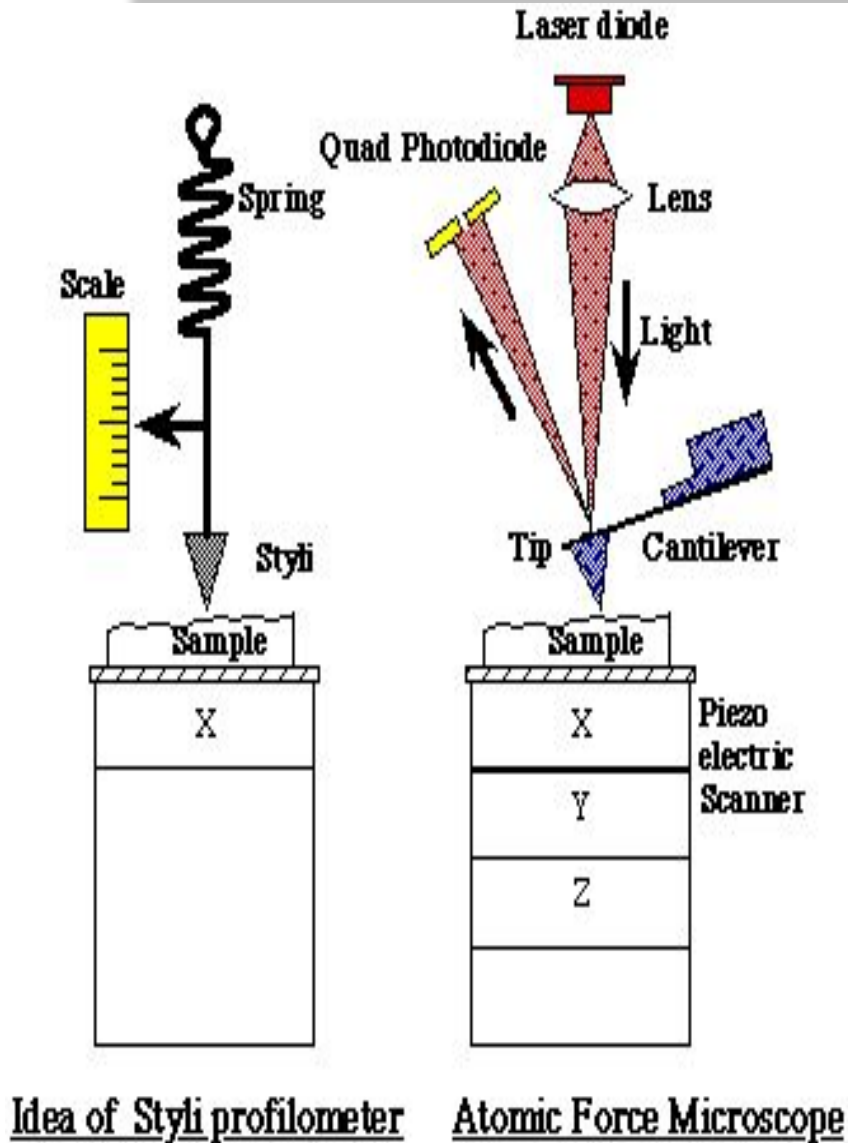
Вышло так, что высокие параметры микроскопа было достигнуто только при высочайшем качестве применяемых компонентов и материалов, а также только при предельной просчитанности, лаконичности и простоте его конструкции. Микроскоп состоит всего из 15 деталей. Это дало новое качество микроскопа, которого нет ни у одного микроскопа в мире - его, как в конструкторе ЛЕГО, может собрать любой студент и школьник, и тут же получить на нем кадры

Атомно-силовая микроскопия



Силовое взаимодействие между зондом и поверхностью

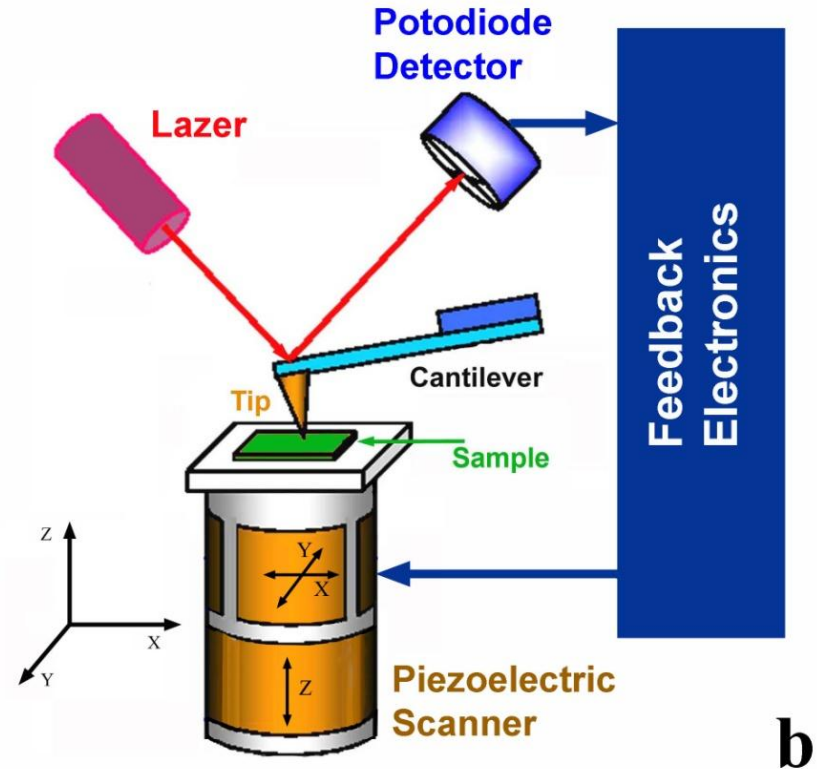
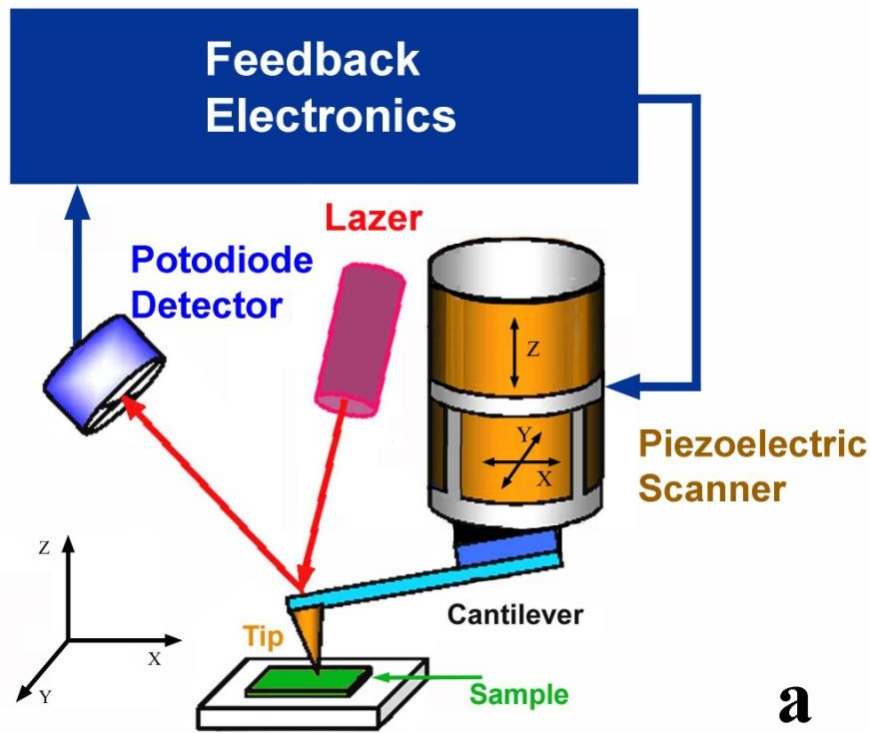
Атомно-силовой микроскоп



Сходство с
механическим
профилометром

Оптическая система
измеряет отклонения
зонда, сканирующего
поверхность

Между атомами зонда
и образца действуют
силы 10^{-11} – 10^{-6} Н (при
зазоре ≈ 1 Å).



- Кантилевер (микросонд) построчно перемещается в плоскости x - y относительно образца с помощью пьезотрубки (пьезодвигателя).
- Изгиб балки кантилевера регистрируется с помощью фотодиода по отклонению отраженного от балки кантилевера лазерного луча.
- Цепь обратной связи поддерживает заданную (минимальную) силу взаимодействия иглы кантилевера с поверхностью (в контактном режиме измерений)

Техника АСМ

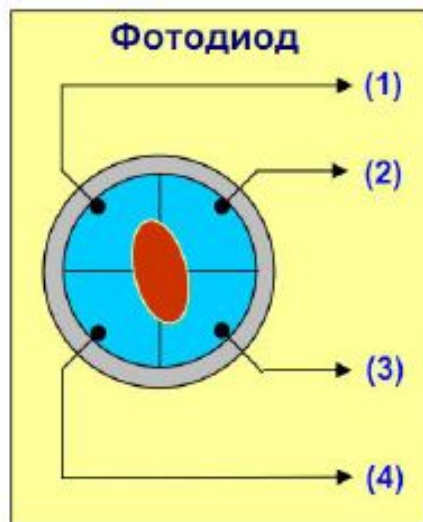
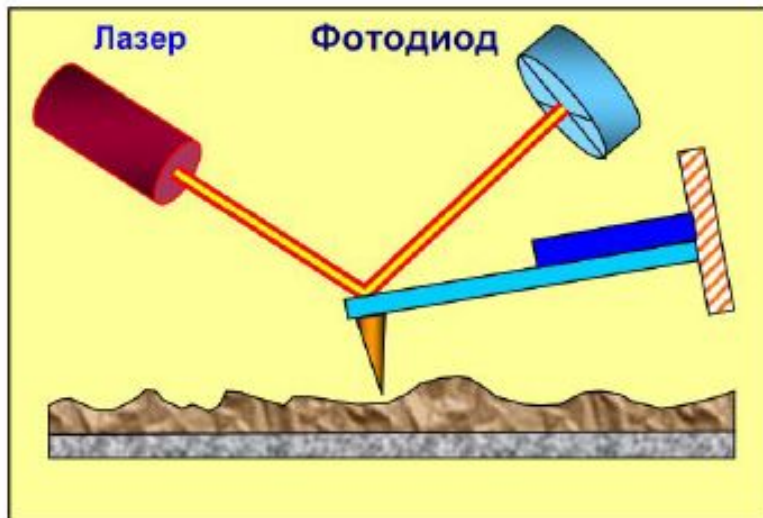
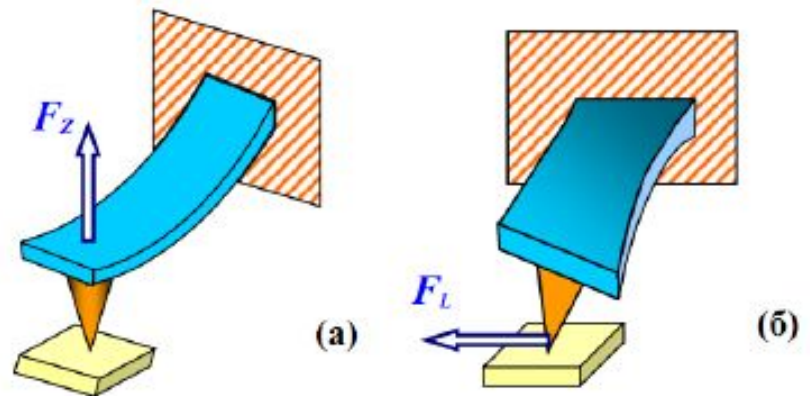
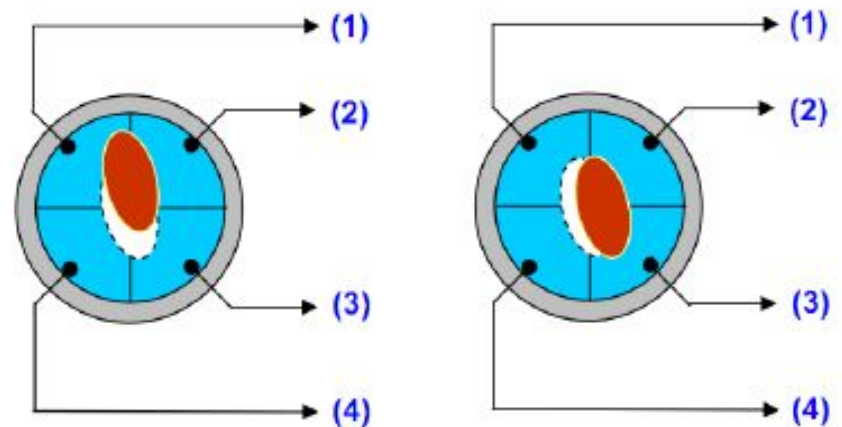


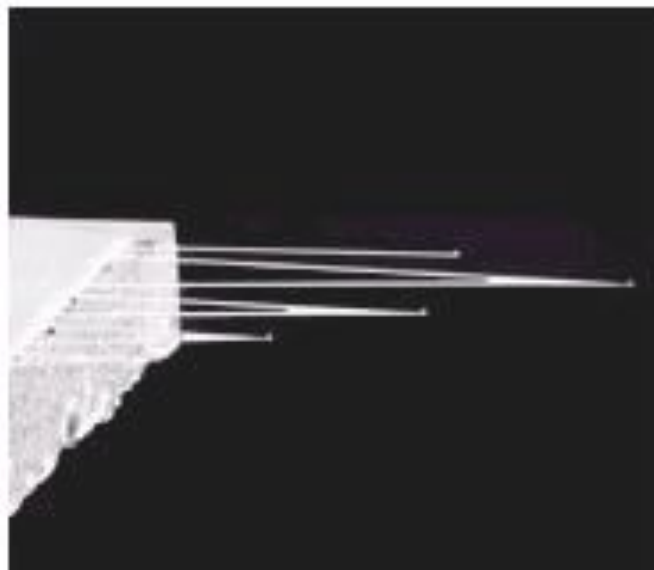
Схема оптической регистрации изгиба консоли зондового датчика АСМ



Соответствие между типом изгибных деформаций консоли зондового датчика и изменением положения пятна засветки на фотодиоде



Возможные искажения в АСМ изображениях

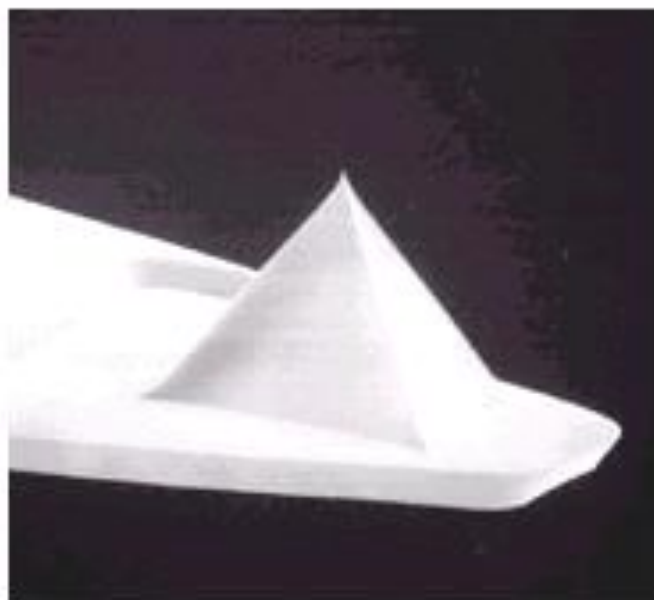


длина и жёсткость балок:

A:	180 мкм	0.05 N/m
B:	200 мкм	0.02 N/m
C:	320 мкм	0.01 N/m
D:	220 мкм	0.03 N/m
E:	140 мкм	0.1 N/m
F:	85 мкм	0.5 N/m

толщина балок: 0.6 мкм
ширина балок: 20 мкм

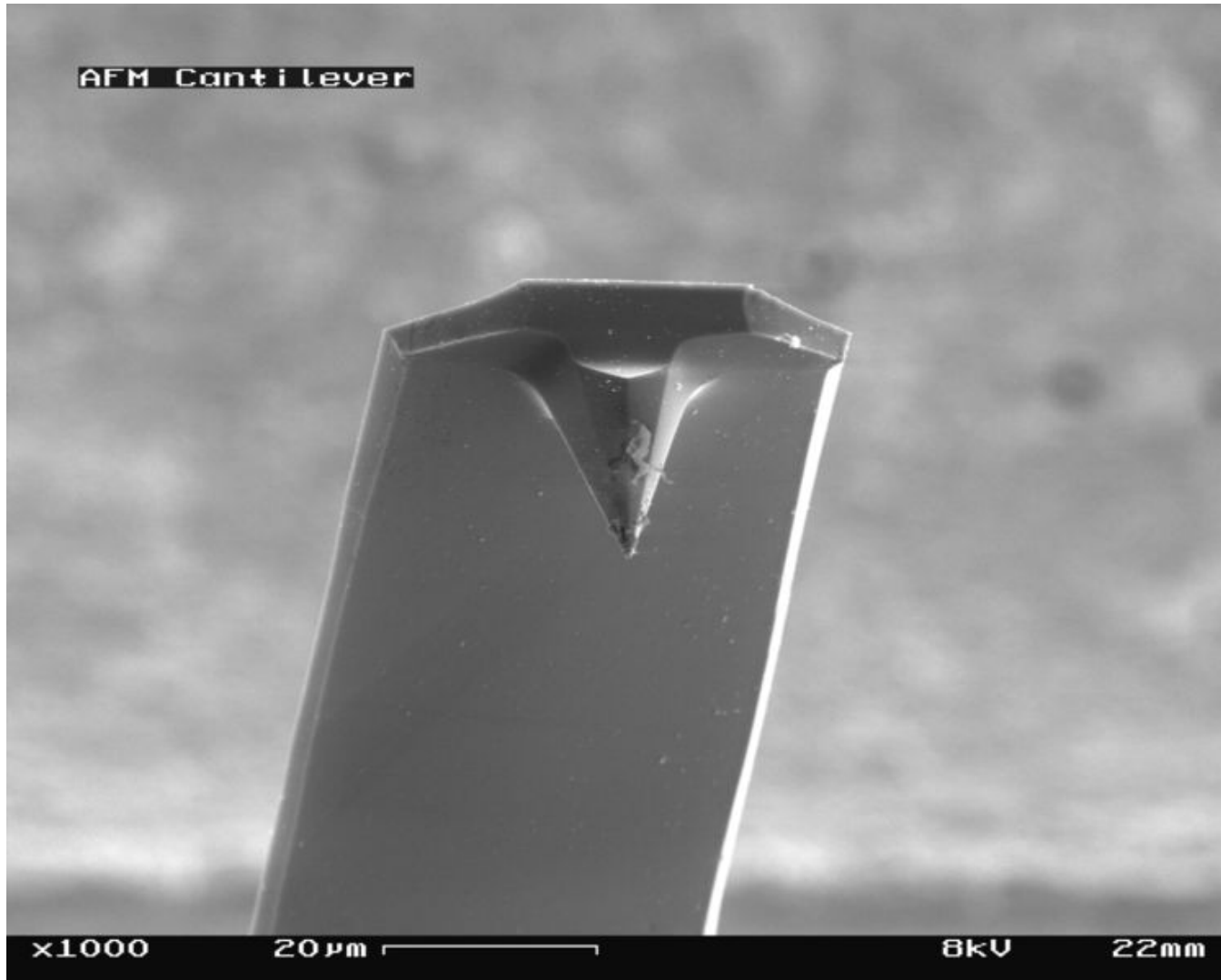
высота игл: 3 мкм
радиус острия игл: 300-600 Ангстрем



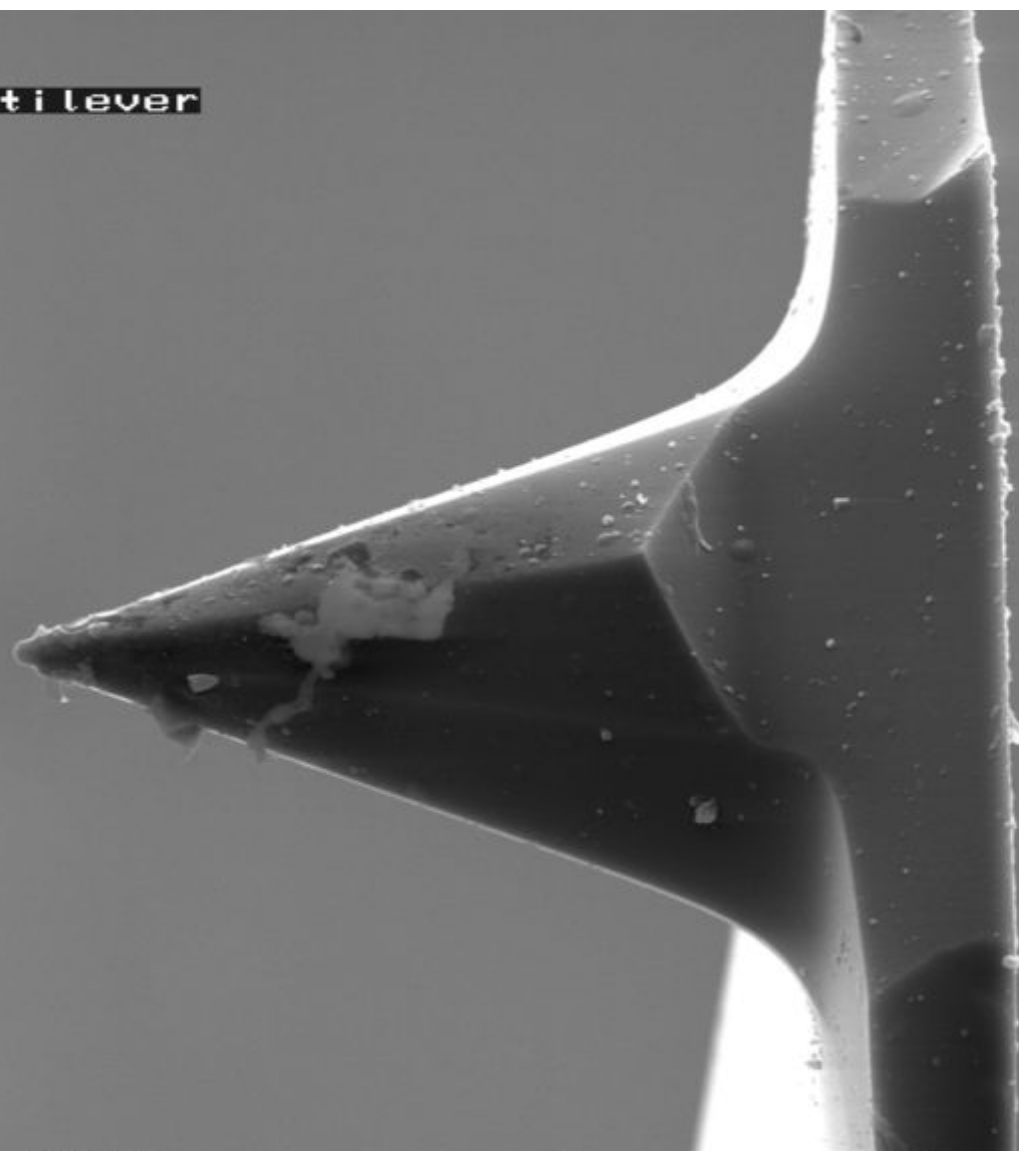
Кантилеверы MSCT-AU

Микрозонд - кантилевер АСМ.

(Фотографии получены на электронном микроскопе).



AFM Cantilever



x3000

10 μ m

8kV

22mm

AFM Cantilever

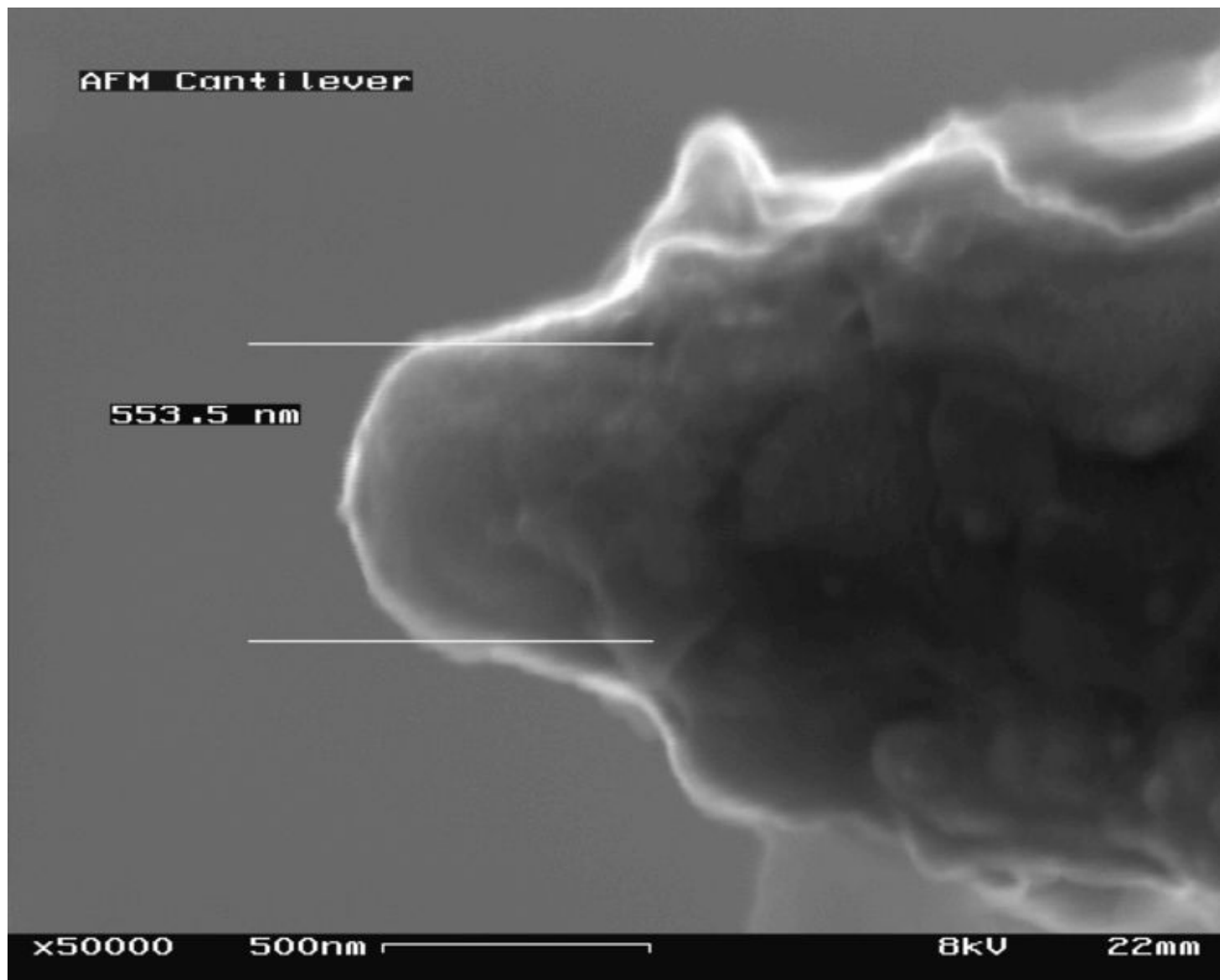
553.5 nm

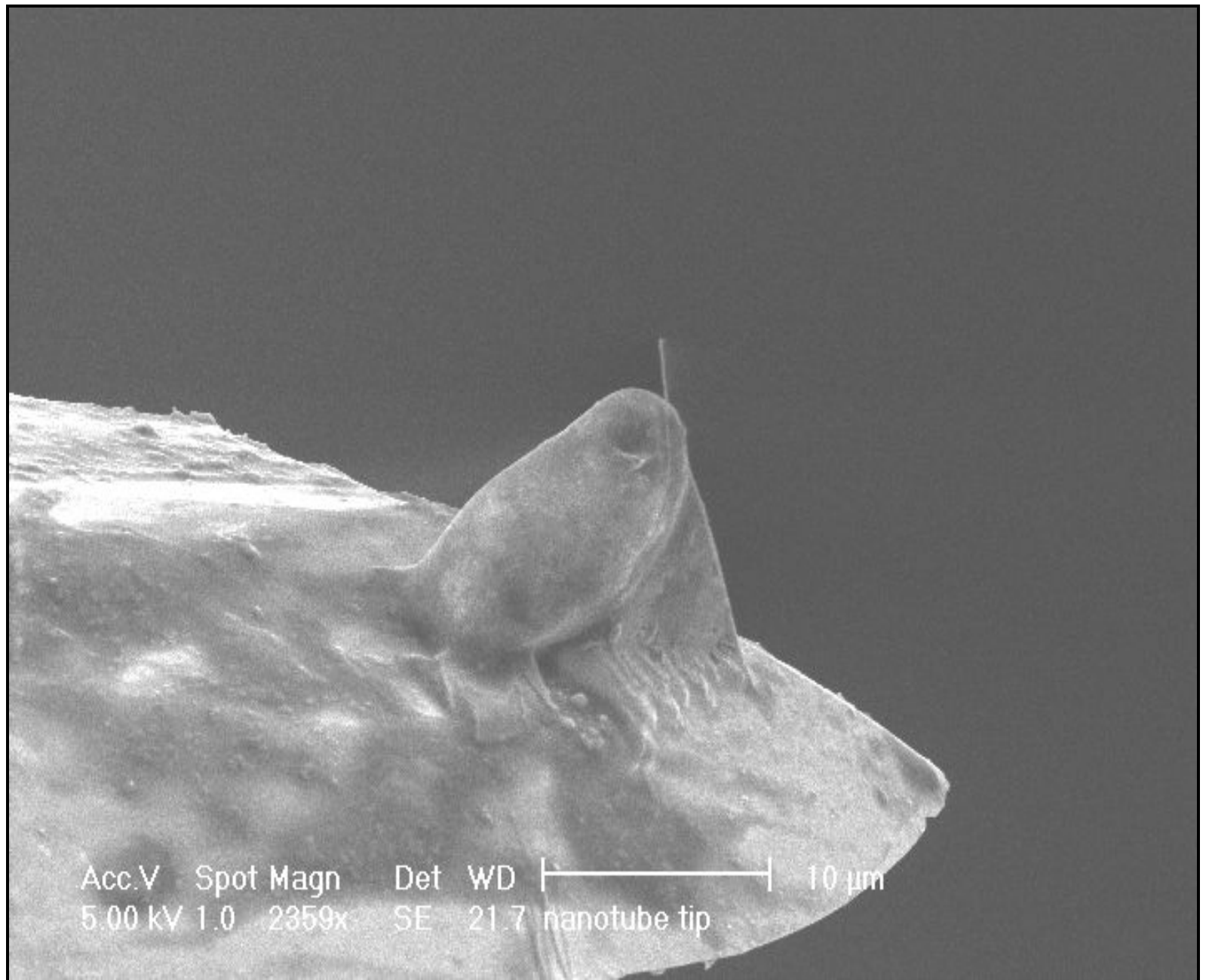
x50000

500nm

8kV

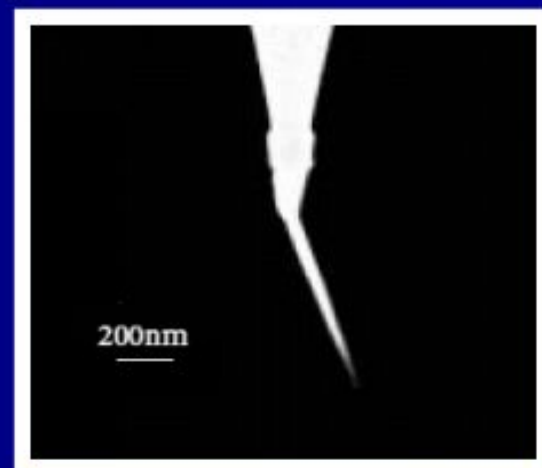
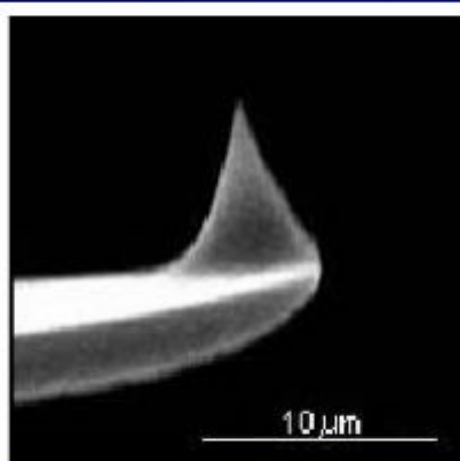
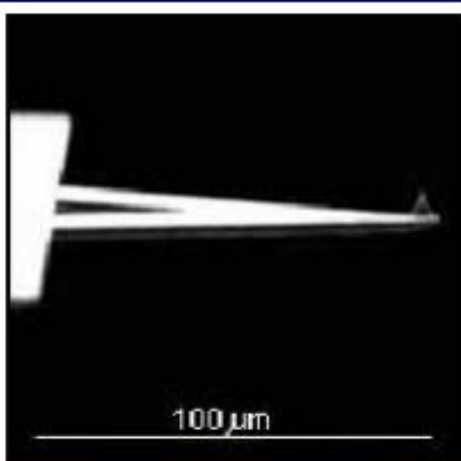
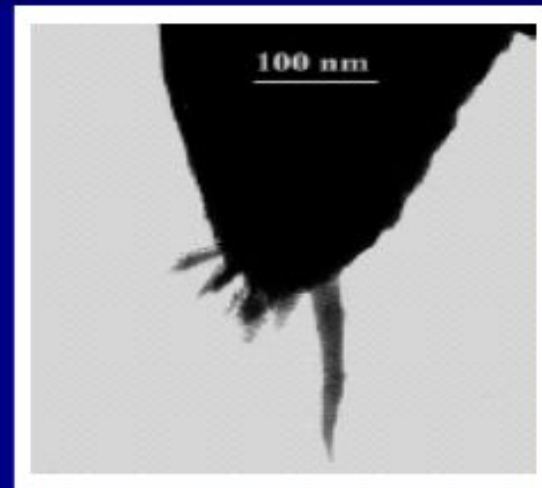
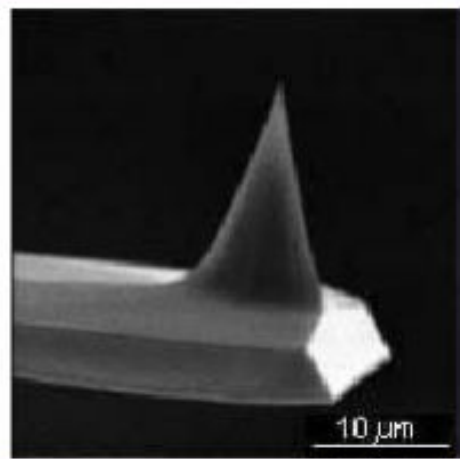
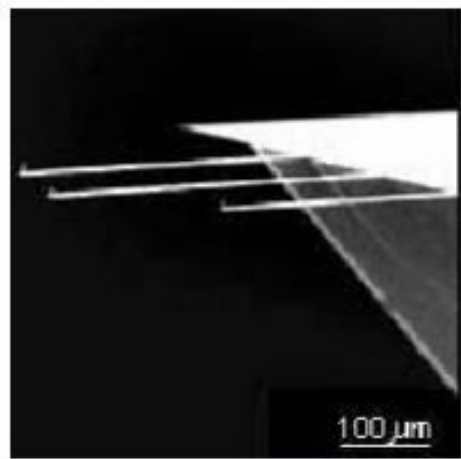
22mm

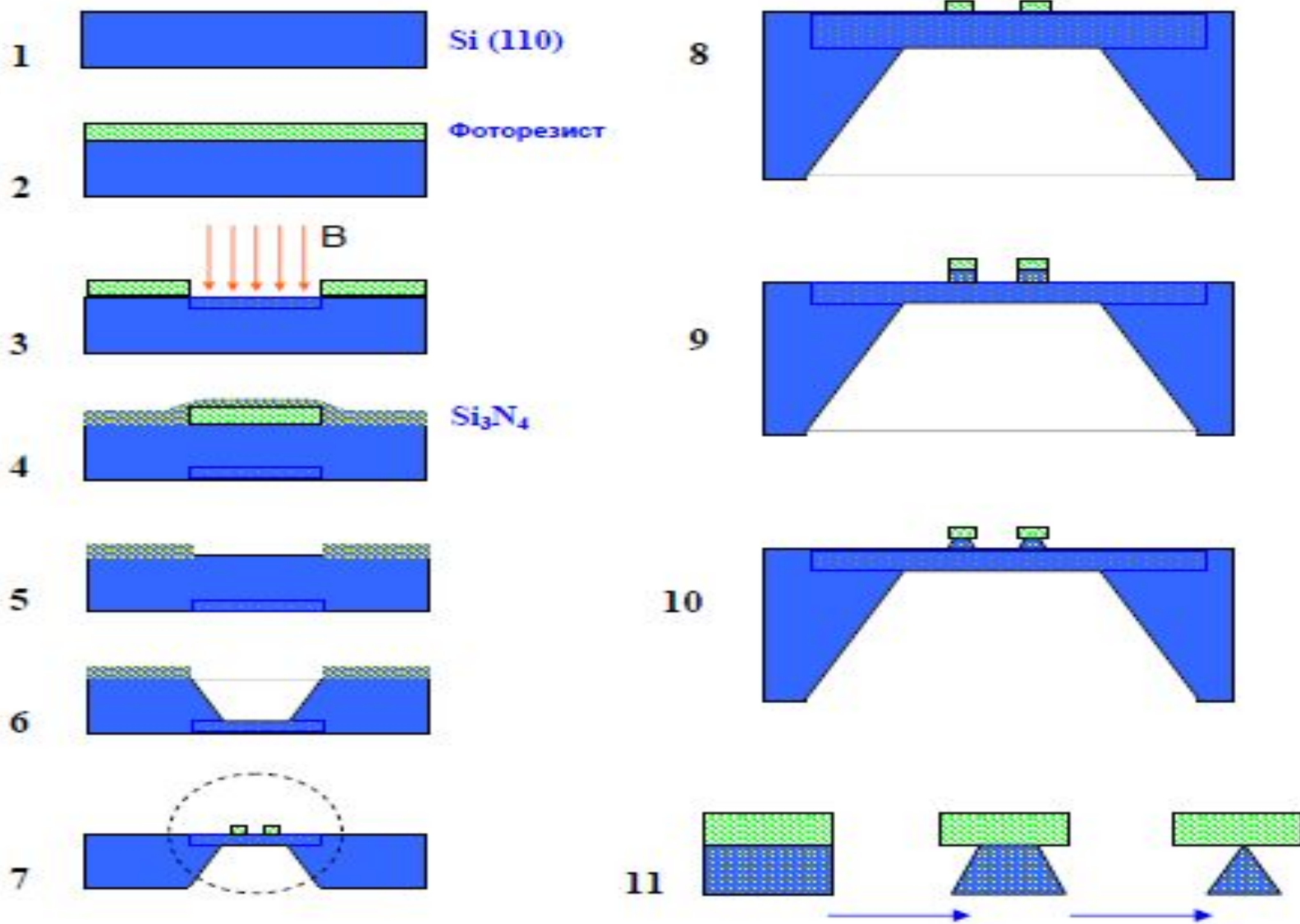




Acc.V Spot Magn Det WD |-----| 10 μ m
5.00 kV 1.0 2359x SE 21.7 nanotube tip

Конструкции зондов АСМ





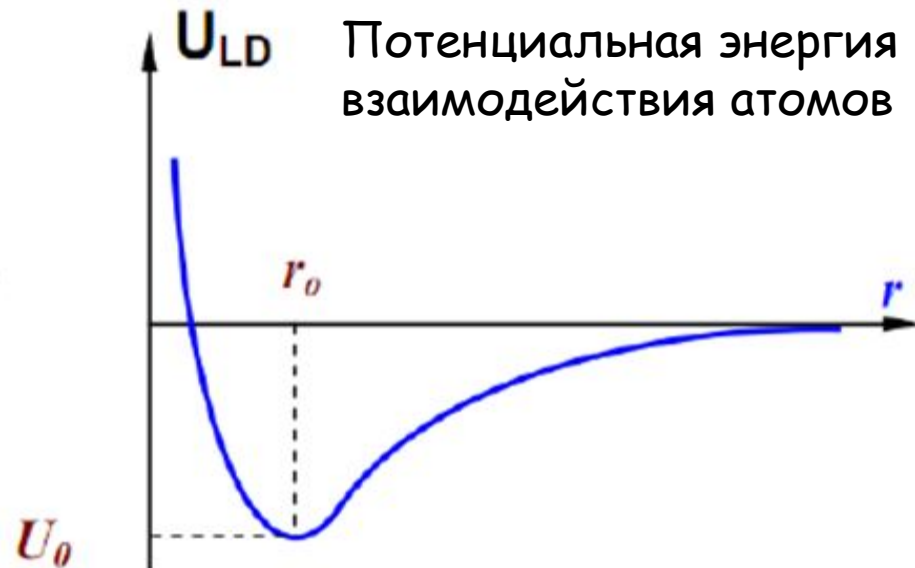
Основные этапы процесса изготовления зондовых датчиков

Для улучшения отражательных свойств кантилеверы с обратной стороны (по отношению к острию) покрываются тонким слоем металла (Al, Au) методом вакуумного осаждения. В результате данных технологических операций изготавливается целый набор зондовых датчиков на одной кремниевой пластине. Для проведения электрических измерений на зонд наносятся проводящие покрытия из различных материалов (Au, Pt, Cr, W, Mo, Ti, W₂C и др.). В магнитных АСМ датчиках зонды покрываются тонкими слоями ферромагнитных материалов, таких как Co, Fe, CoCr, FeCr, CoPt и др.

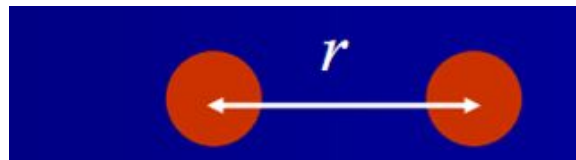
Физические основы АСМ



Потенциал Леннарда-Джонса



Потенциальная энергия взаимодействия атомов



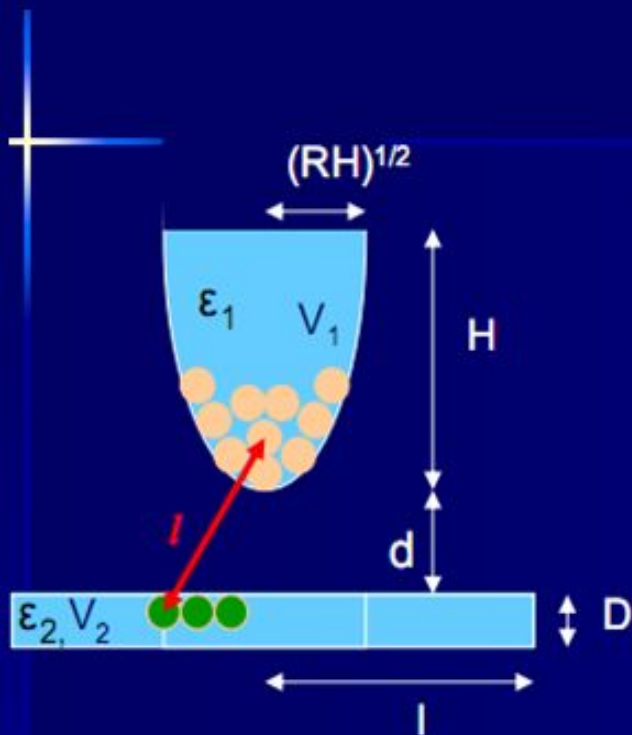
$$U(r) \sim \left(\frac{r}{r_0}\right)^{-12} - B \left(\frac{r}{r_0}\right)^{-6}$$

Отталкивание (repulsion) is associated with the $\left(\frac{r}{r_0}\right)^{-12}$ term, and Притяжение (attraction) is associated with the $-B \left(\frac{r}{r_0}\right)^{-6}$ term.

Первое слагаемое в данном выражении описывает дальнодействующее притяжение, обусловленное, в основном, диполь - дипольным взаимодействием атомов. Второе слагаемое учитывает отталкивание атомов на малых расстояниях. Параметр r_0 - равновесное расстояние между атомами, U_0 - значение энергии в минимуме.

АСМ микроскопия.

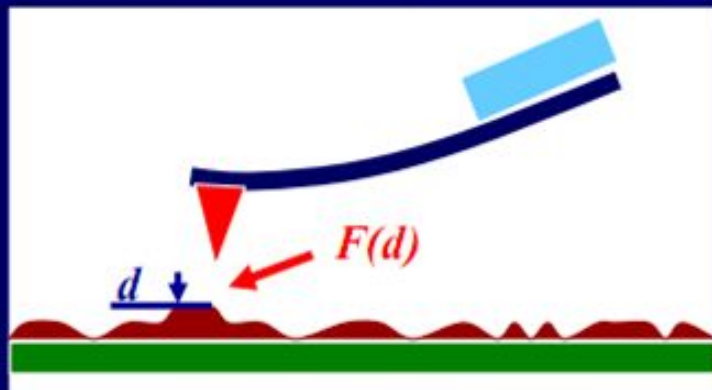
Молекулярные взаимодействия между острием и поверхностью



Полная сила взаимодействия $F(d)$ между острием и плоскостью складывается из обменных сил отталкивания (для расстояний d менее 0.1-0.3 нм) и В-д-В сил притяжения ($d > 0.3$ нм):

$$F(d) \approx \frac{\alpha N}{(\Delta + d)^{13}} - \frac{\pi C R}{(\Delta + d)^2}$$

α - константа обменного взаимодействия, N - число атомов, Δ - локальная деформация. C - В-д-В константа, R - радиус острия.



Формулы служат для определения констант межатомного взаимодействия и вычисления предельных величин латерального разрешения АСМ.

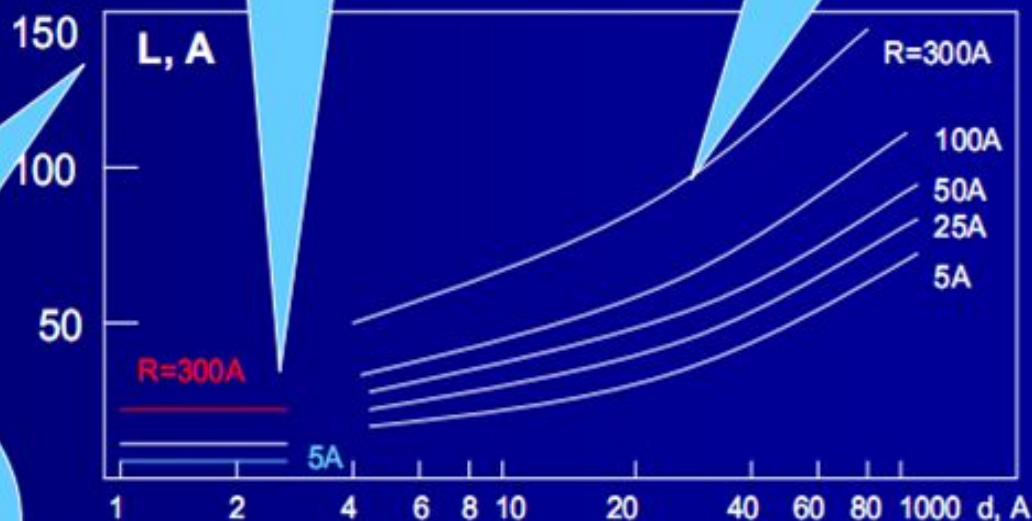
Латеральное разрешение АСМ

Латеральное (продольное) разрешение L вычисляется из формулы силы $F(d)$

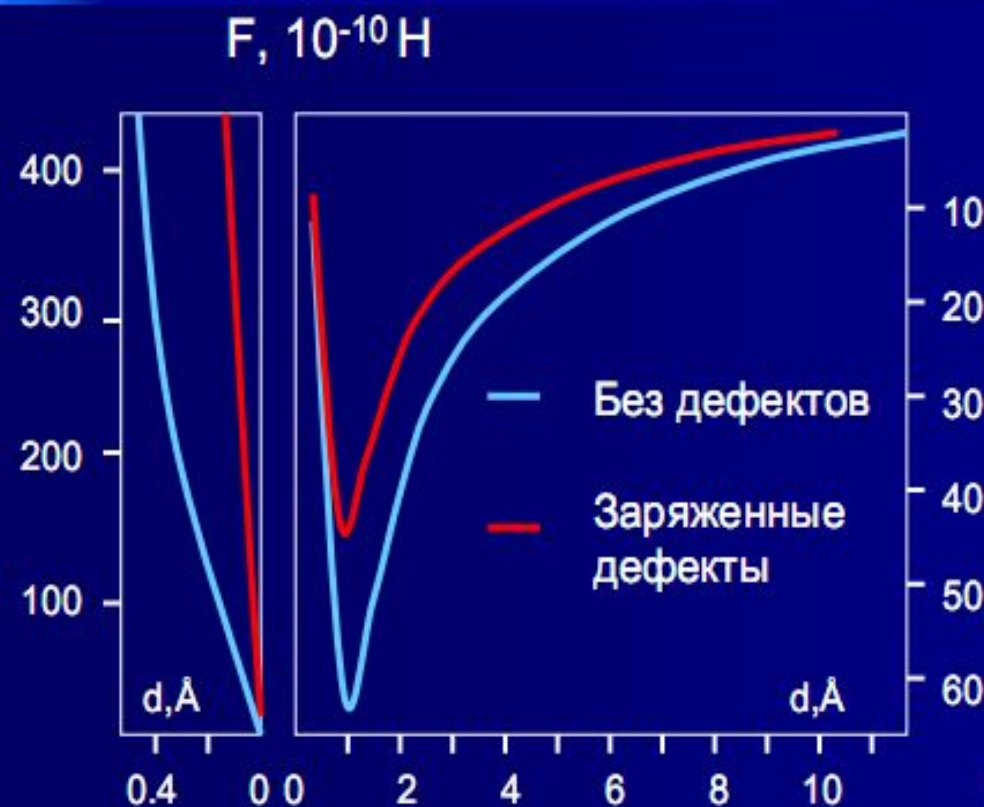
Для сил отталкивания

Для сил притяжения

Зависимость L от радиуса острия и от расстояния до поверхности. L – область пластины под острием, на которую действует 70% от полной силы $F(d)$



Спектроскопия межатомных взаимодействий в АСМ



Для Al_2O_3

$CR = 1.8 \cdot 10^{-28}$ Дж.м, $\alpha N = 7 \cdot 10^{-17}$
 Ннм^{13} , $\Delta = 0.24$ нм.

Заряд $Q = 2(1.9 \pm 0.4) \cdot 10^{-19}$ Кул.

Спектроскопия

$$F(d) \approx \frac{\alpha N}{(\Delta + d)^{13}} - \frac{\pi CR}{(\Delta + d)^2}$$

Поверхностный заряд

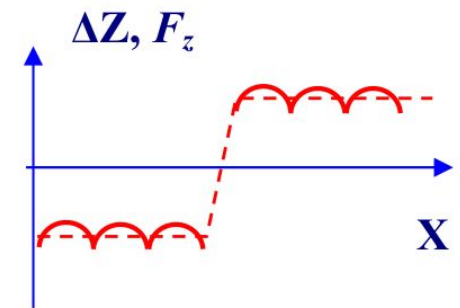
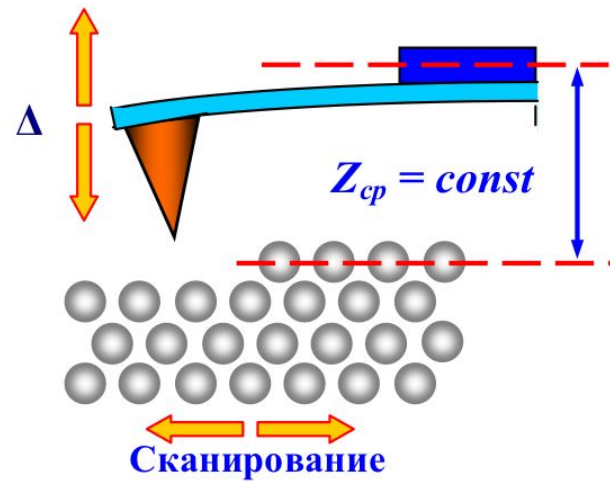
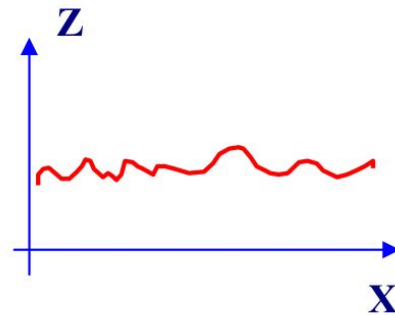
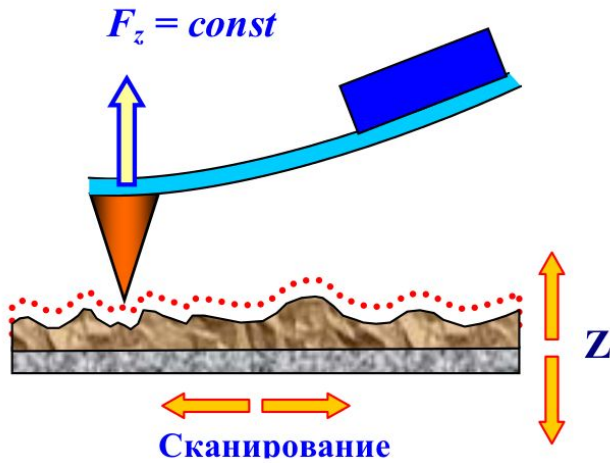
$$Q = 2 \left[\frac{\varepsilon + 1}{\varepsilon - 1} \pi R (C_0 - C_\varrho) \right]^{\frac{1}{2}}$$

После измерения $F(d)$ определяются константы материалов αN , CR , Δ – и поверхностный заряд в нанометровом масштабе

Режимы сканирования АСМ



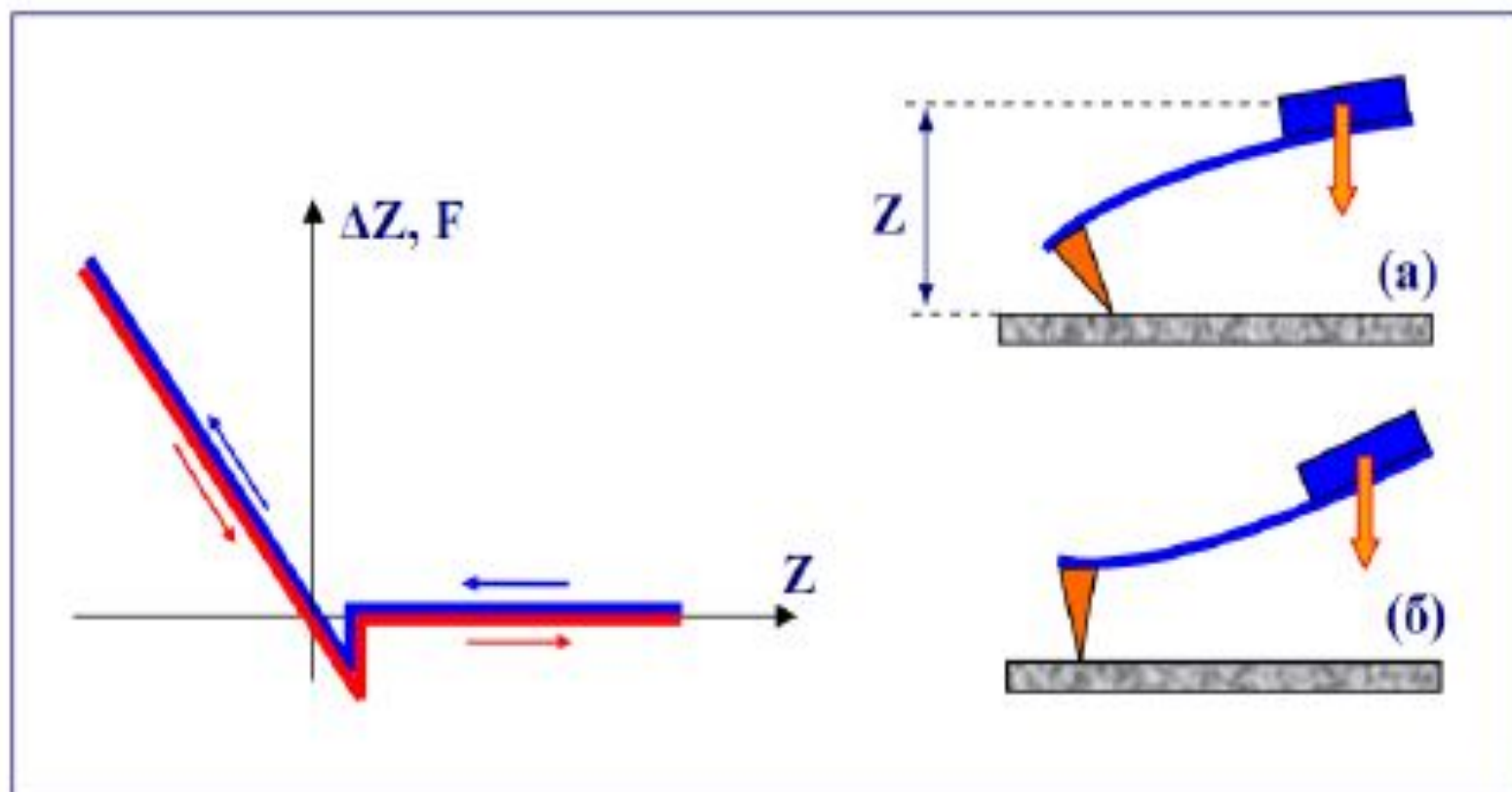
Контактная атомно-силовая микроскопия



1. Зонд находится в непосредственном соприкосновении с поверхностью
2. Используются режимы постоянной силы и постоянного расстояния

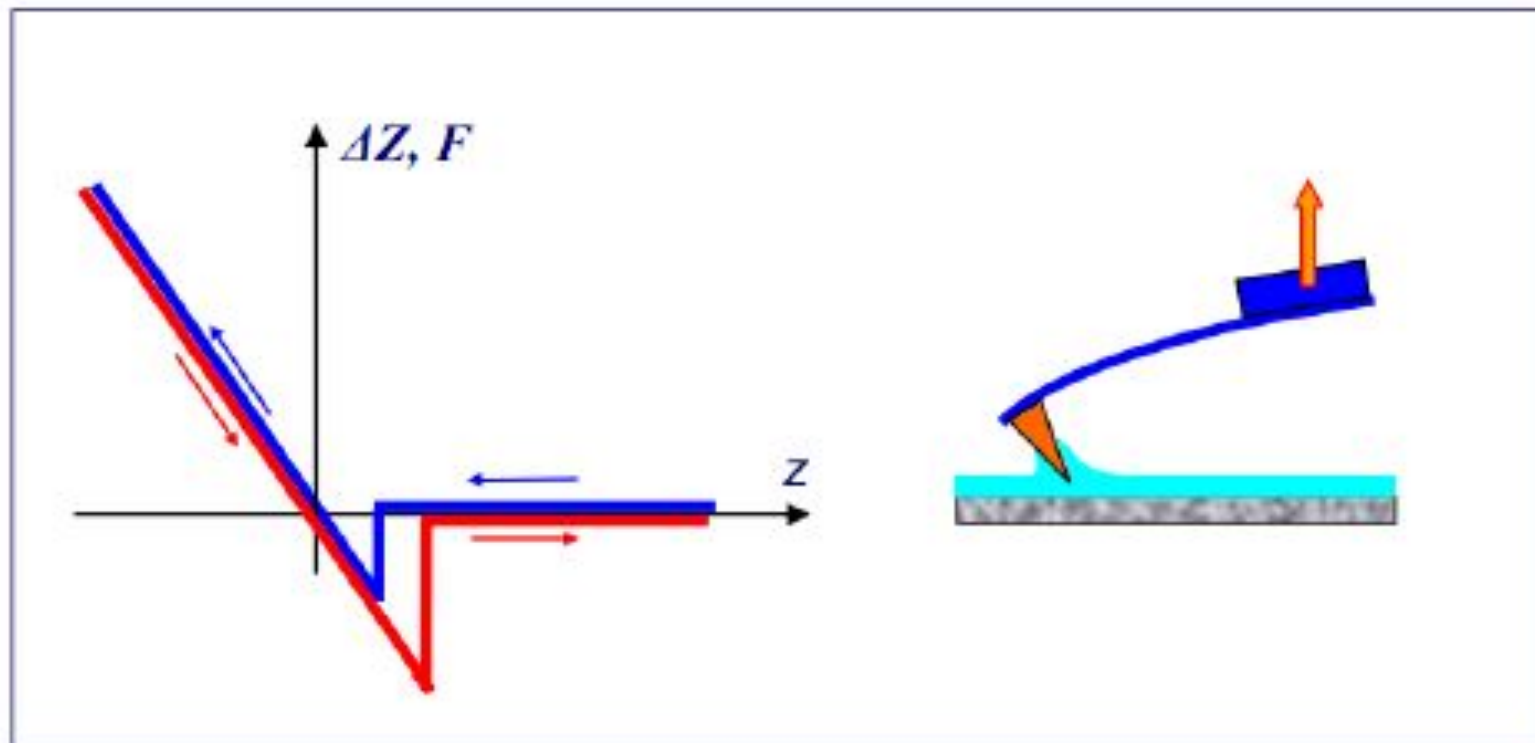
Недостаток контактных АСМ методик - непосредственное механическое взаимодействие зонда с поверхностью. Это часто приводит к поломке зондов и разрушению поверхности образцов в процессе сканирования. Кроме того, контактные методики практически не пригодны для исследования образцов, обладающих малой механической жесткостью, таких как структуры на основе органических материалов и биологические объекты.

Сигнал АСМ (в точке)



Схематическое изображение зависимости изгиба кантилевера (силы взаимодействия зонда с поверхностью) от расстояния Z между зондовым датчиком и поверхностью образца. Прямой и обратный ход показаны разным цветом

Сигнал АСМ (в точке)



Схематическое изображение зависимости изгиба кантилевера от расстояния Z между зондовым датчиком и образцом, содержащим на поверхности адсорбированный слой жидкости.

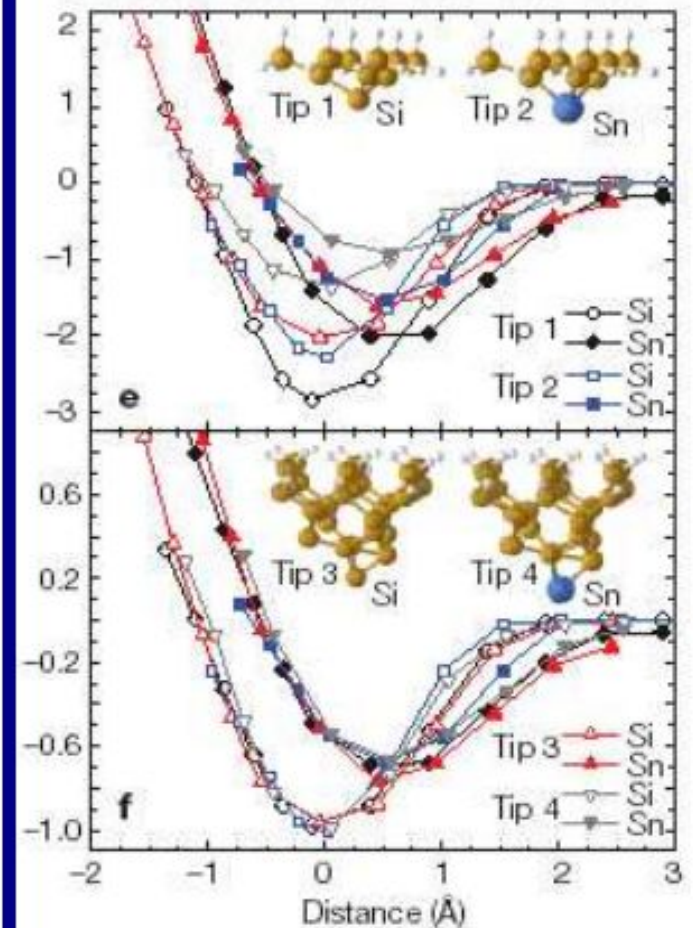
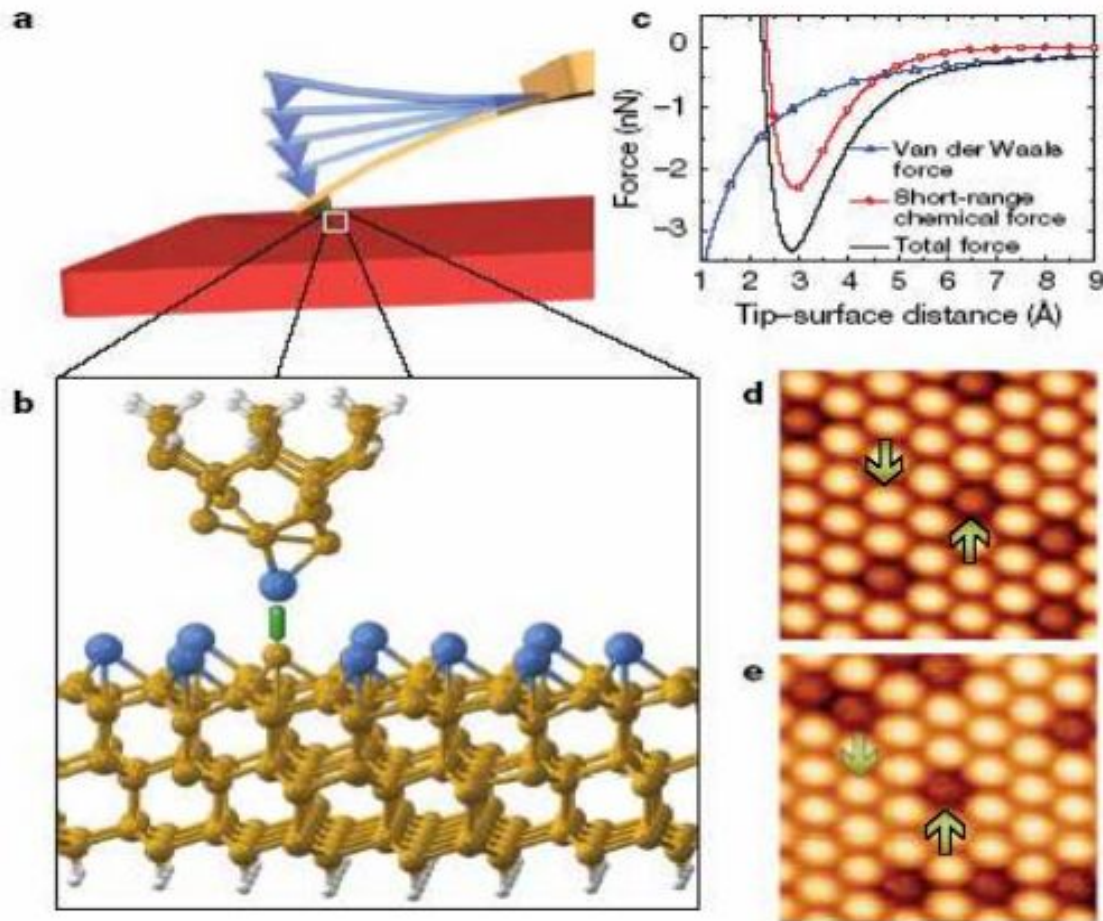
В **бесконтактном режиме** кантилевер совершает вынужденные колебания с малой амплитудой порядка 1 нм. При приближении зонда к поверхности на кантилевер начинает действовать дополнительная сила со стороны образца F_{PS} . При ван-дер-ваальсовом взаимодействии это соответствует области расстояний между зондом и образцом, где действует сила притяжения.

Регистрация изменения амплитуды и фазы колебаний кантилевера в бесконтактном режиме требует высокой чувствительности и устойчивости работы обратной связи. На практике чаще используется так называемый

«полуконтактный» режим колебаний кантилевера (иногда его называют прерывисто-контактный, а в иностранной литературе - "intermittent contact" или "tapping mode" режимы). При работе в этом режиме возбуждаются вынужденные колебания кантилевера вблизи резонанса с амплитудой порядка 10 - 100 нм. Кантилевер подводится к поверхности так, чтобы в нижнем полупериоде колебаний происходило касание поверхности образца.

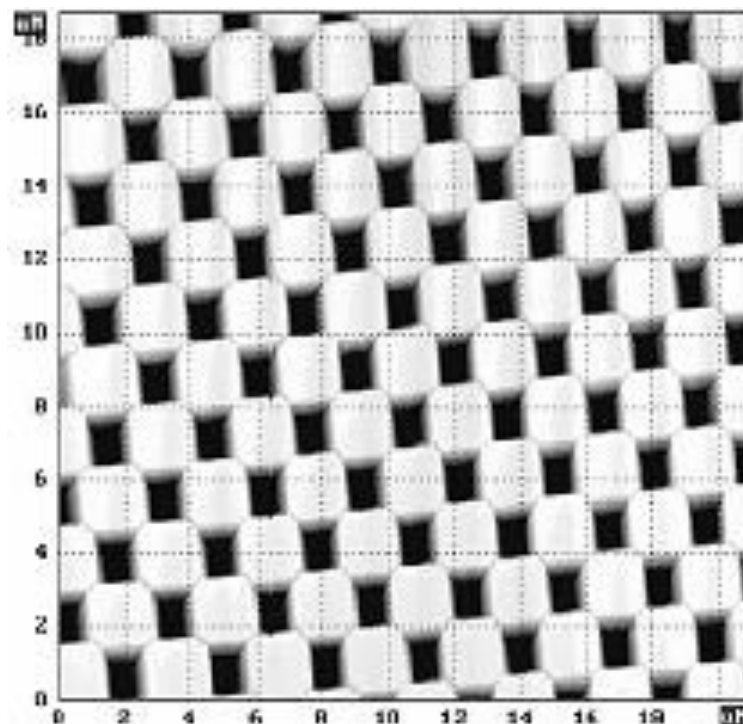
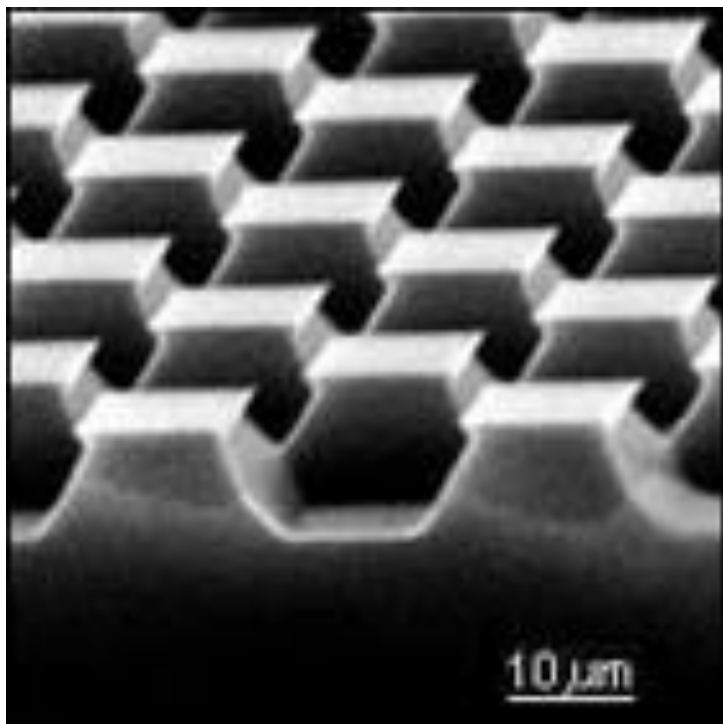
Спектроскопия межатомных взаимодействий в АСМ

(химическая идентификация индивидуальных атомов на поверхности)



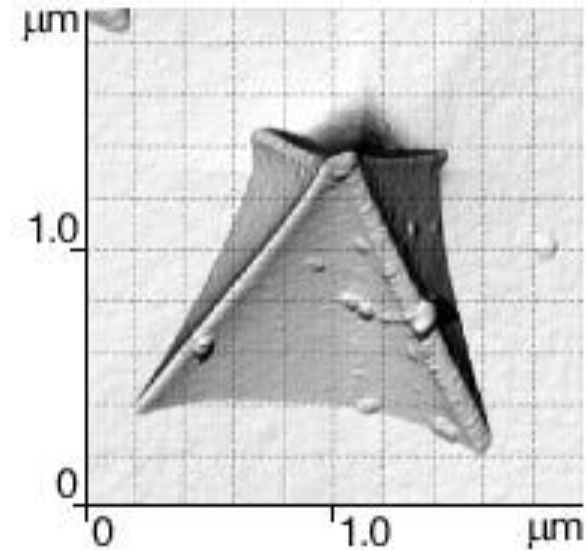
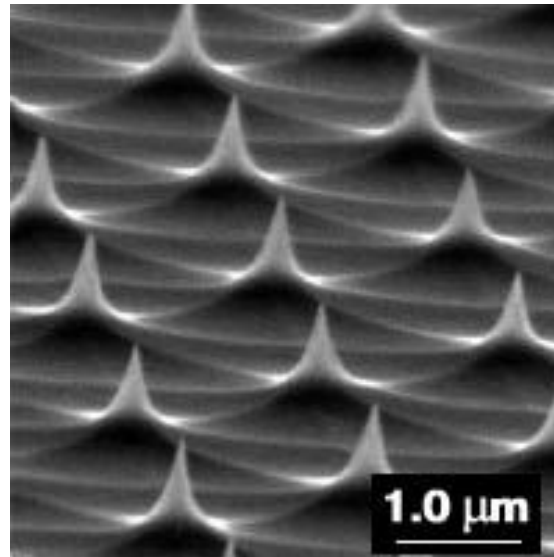
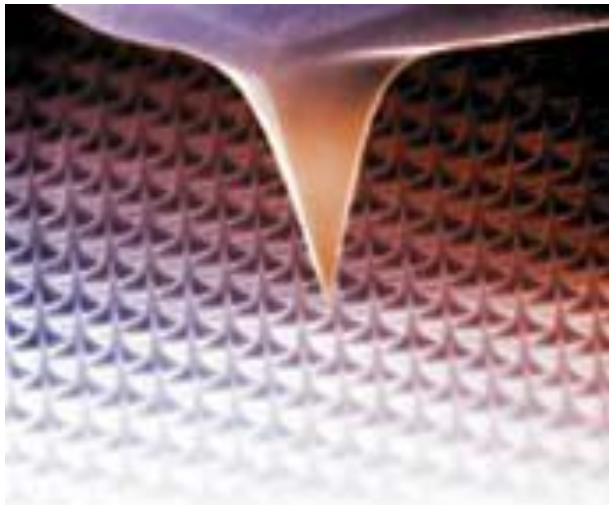
Для калибровки и определения формы рабочей части зондов используются специальные тестовые структуры с известными параметрами рельефа поверхности.

Виды наиболее распространенных тестовых структур и их характерные изображения, полученные с помощью атомно-силового микроскопа представлены на рис.



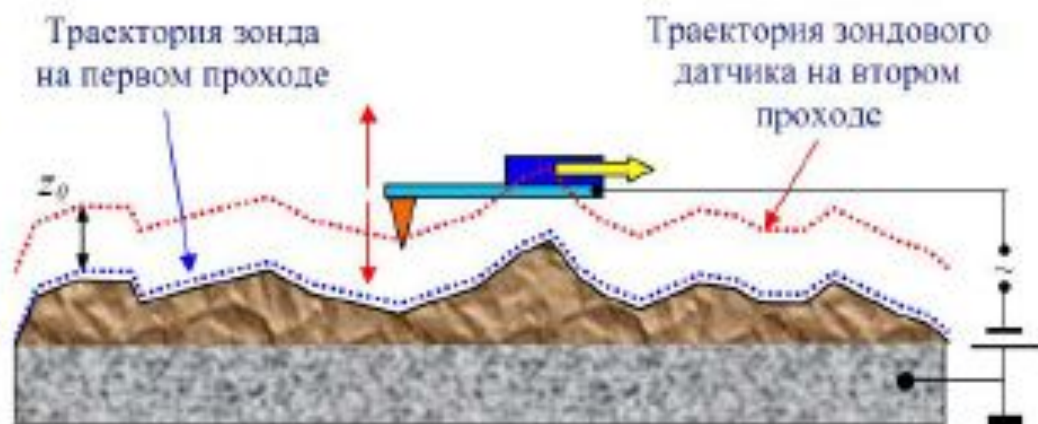
Прямоугольная калибровочная решетка и ее АСМ изображение

Калибровочная решетка в виде острых шипов позволяет хорошо прописывать кончик зонда, в то время как прямоугольная решетка помогает восстановить форму боковой поверхности. Комбинируя результаты сканирования данных решеток, можно полностью восстанавливать форму рабочей части зондов.



Калибровочная решетка в виде острых шипов и ее АСМ изображение с помощью зонда пирамидальной формы

Аналоги АСМ. Электросиловая микроскопия



Двухпроходная методика ЭСМ

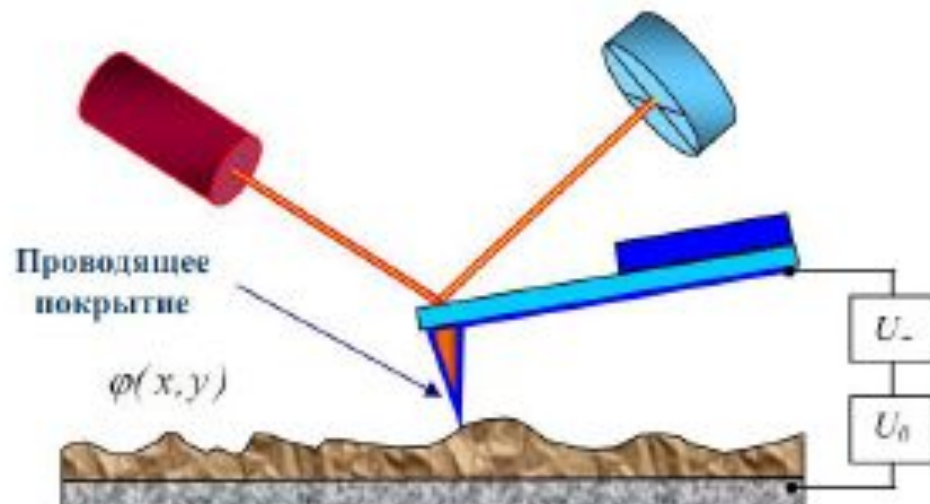
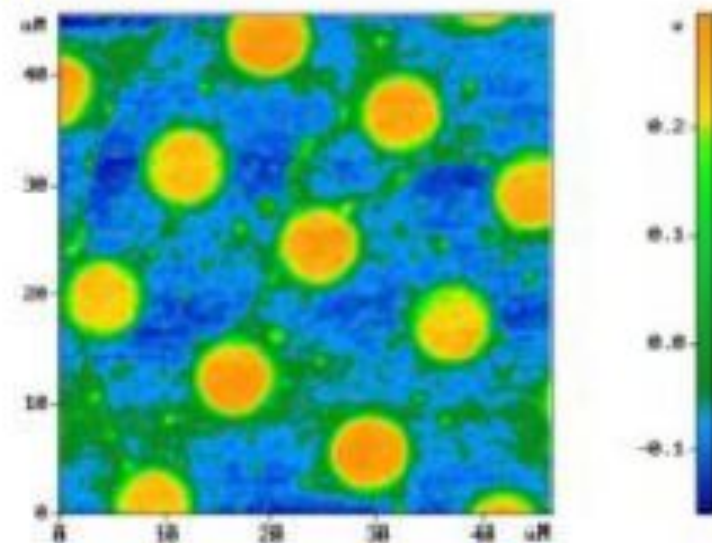


Схема измерения электрического взаимодействия зонда с образцом

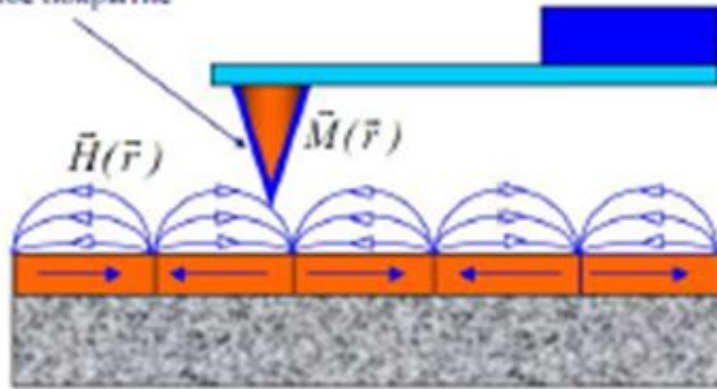
С помощью ЭСМ изучают диэлектрические свойства приповерхностных слоев (изучение приповерхностного потенциала)



Заспределение зарядов в пленке азобензола

Аналоги АСМ. Магнитно-силовая микроскопия

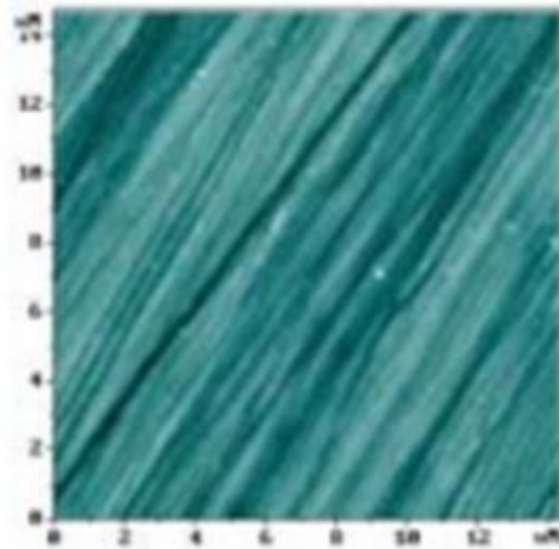
Магнитное покрытие



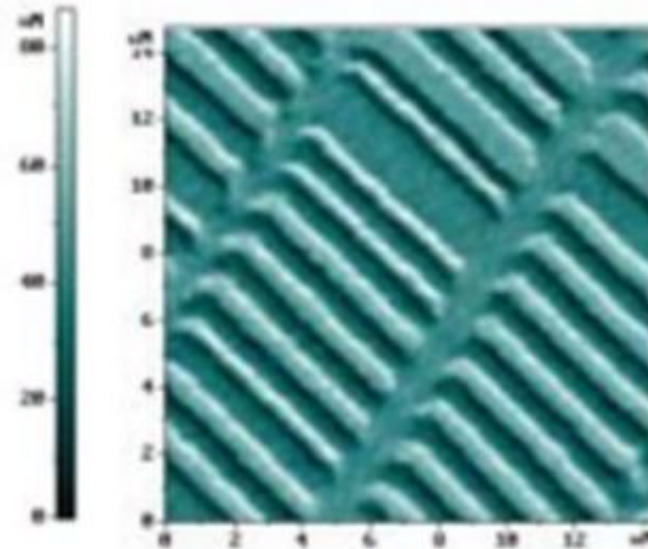
Зонд МСМ в магнитном поле образца

С помощью МСМ изучают локальные магнитные свойства образцов

Зонд покрыт слоем ферромагнитного материала с удельной намагниченностью $M(r)$



(а)



(б)

МСМ исследования поверхности магнитного диска:

(а) – АСМ изображение рельефа поверхности;

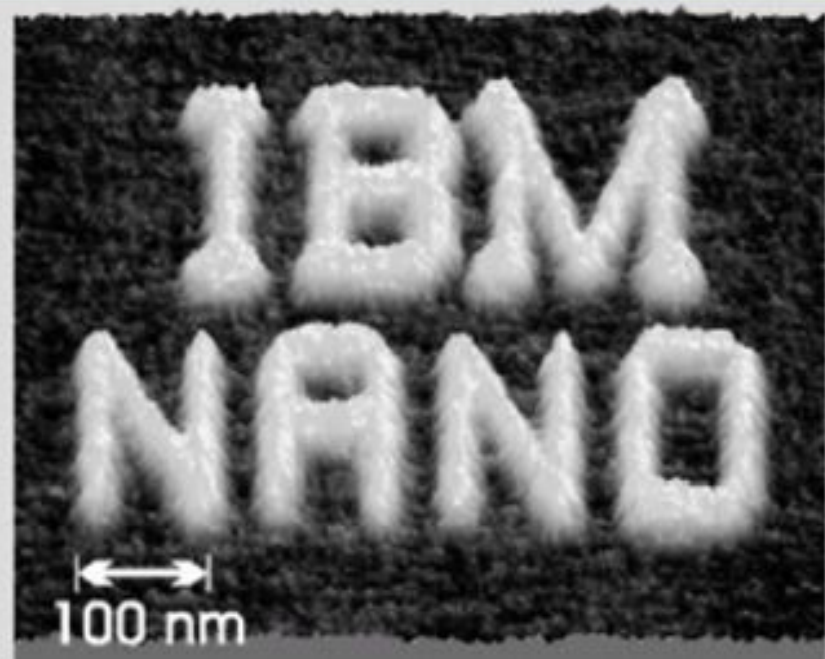
(б) – МСМ изображение



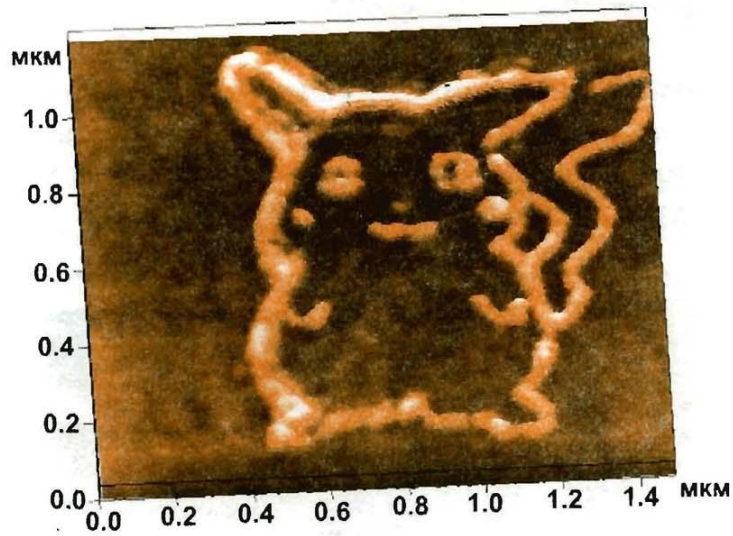
Двухпроходная методика получения МСМ изображения

На втором проходе датчик перемещается над поверхностью по траектории, повторяющей рельеф образца. Поскольку в этом случае локальное расстояние между зондовым датчиком и поверхностью в каждой точке постоянно, изменения изгиба кантилевера в процессе сканирования связаны с неоднородностью магнитных сил, действующих на зонд со стороны образца. Таким образом, итоговый МСМ кадр представляет собой двумерную функцию $F(x, y)$, характеризующую распределение силы магнитного взаимодействия зонда с образцом.

Локальное травление поверхности. АСМ нанолитография

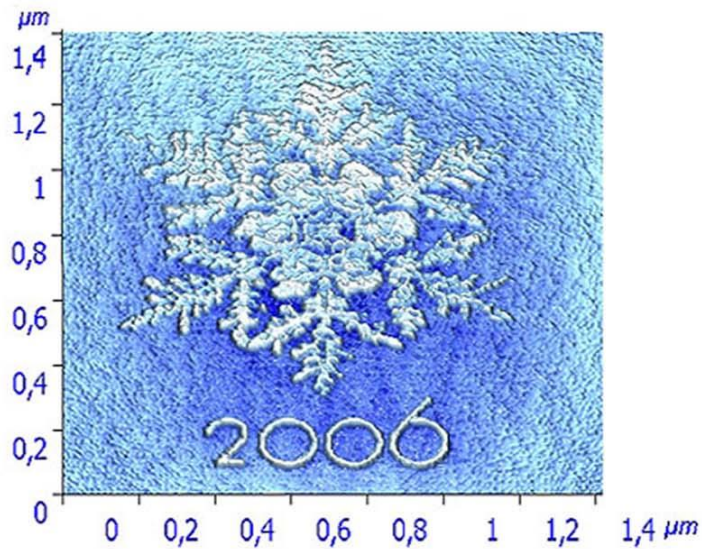


Результат локального окисления поверхности Si (100) с помощью зонда АСМ (А) и результат травления окисленной поверхности (В)



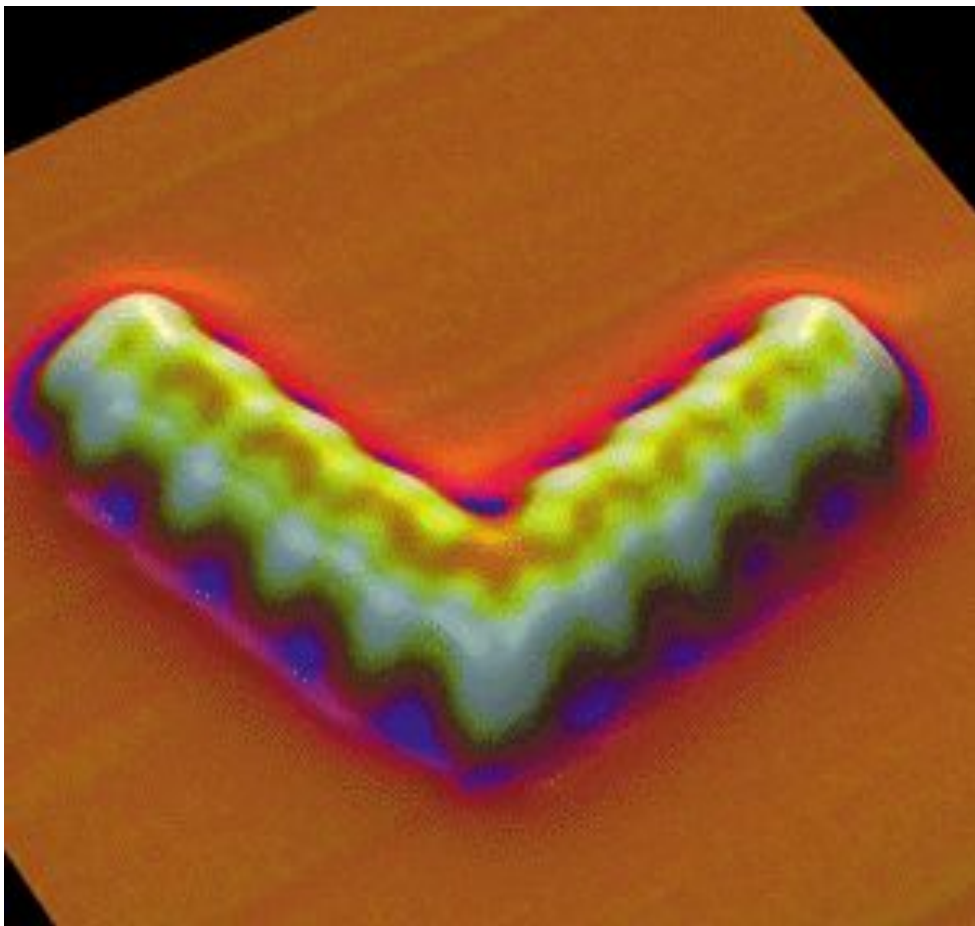
Портрет Мэрлин Монро.

Анодно окислительная литография была проведена на пленке Ti полуконтактным методом.



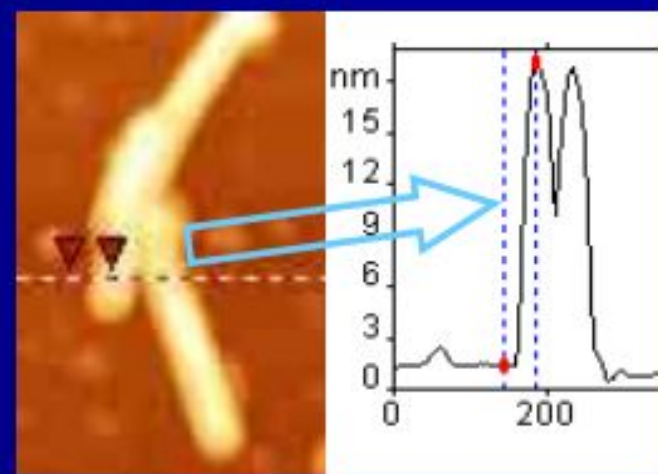
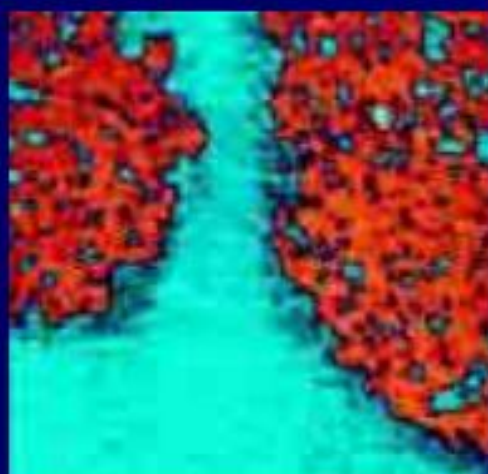
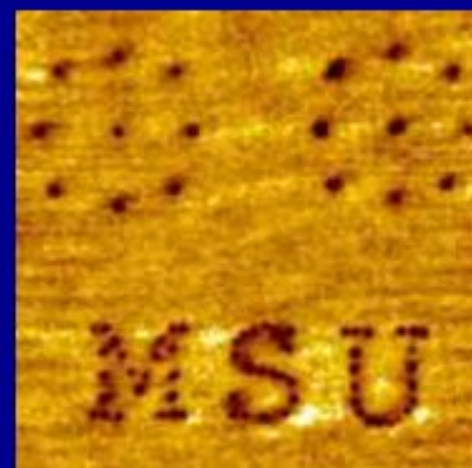
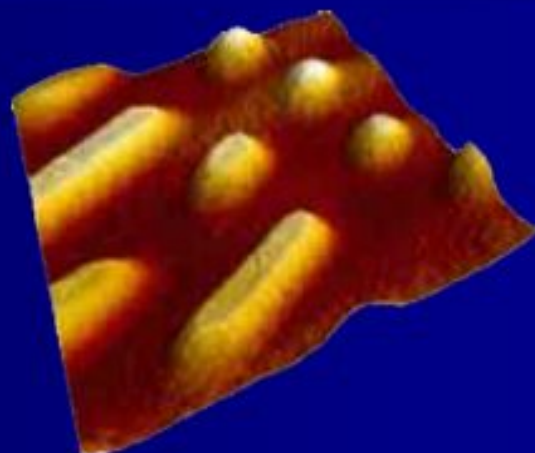
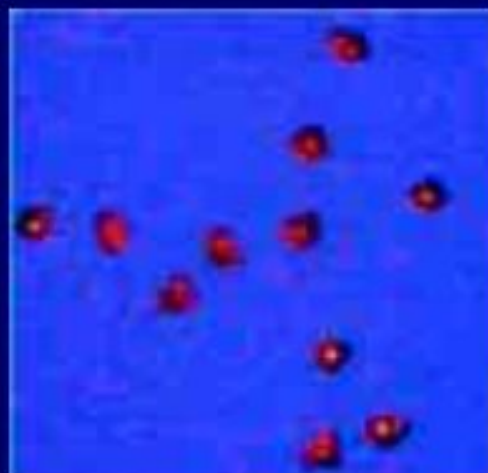
Изображения, полученные на поверхности Ti, с помощью его локального окисления

Сборка молекул из отдельных деталей

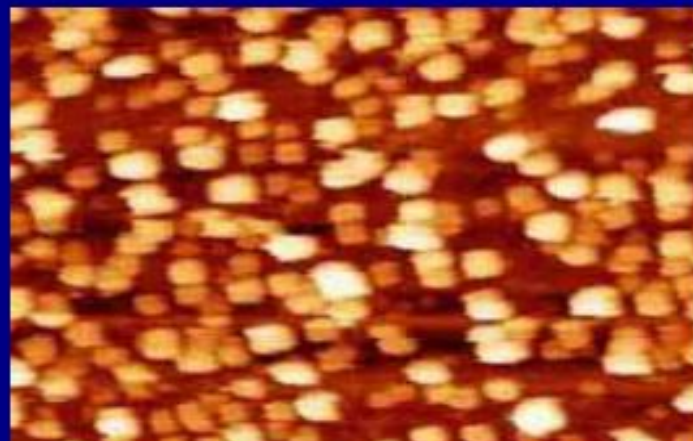


Эта молекула, из 18 атомов цезия и 18 атомов йода была собрана путем последовательного присоединения отдельных атомов в атомно-силовом микроскопе

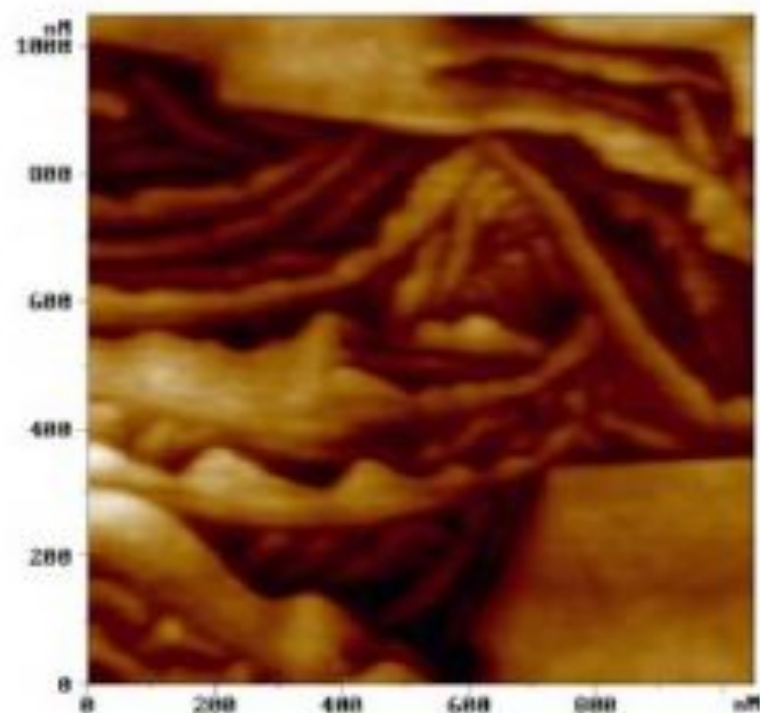
Примеры АСМ изображений объектов на поверхности



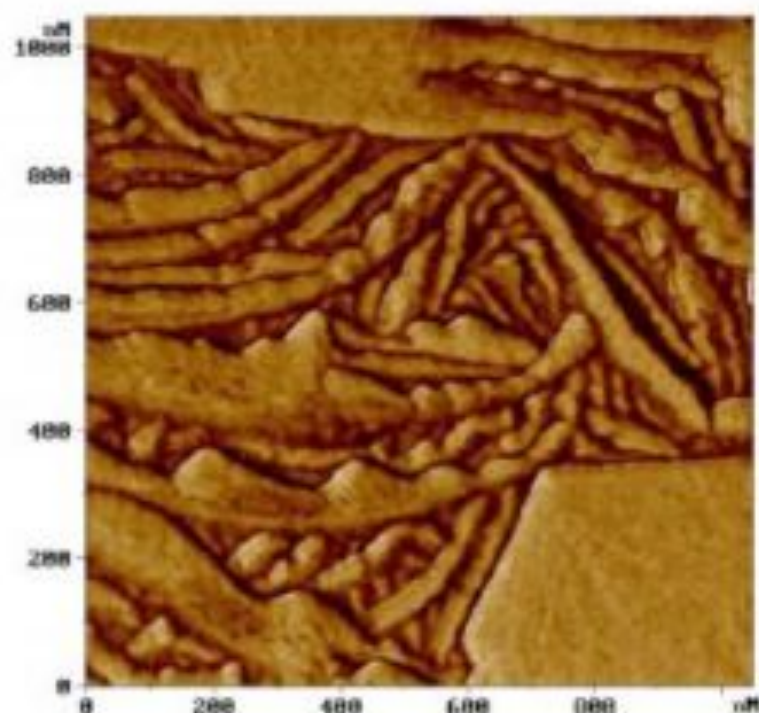
Примеры АСМ изображений объектов на поверхности



Пример изображения АСМ



(а)



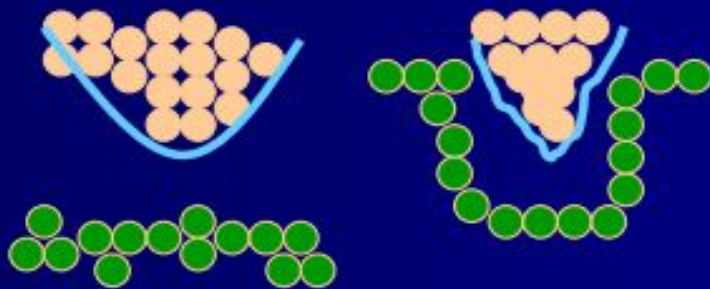
(б)

АСМ изображения участка поверхности пленки полиэтилена, полученные в "полуконтактном" ("tapping mode") режиме.

- (а) - рельеф поверхности, полученный в режиме постоянной амплитуды
- (б) - соответствующее распределение фазового контраста

Задачи измерений в АСМ, требующие решений

1. Определение геометрических параметров острия зонда при $\langle R \rangle < 10$ нм.



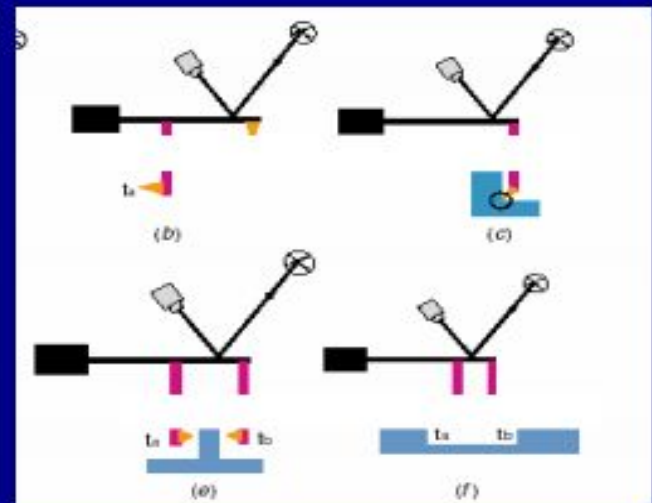
2. Локальная деформация острия и объекта измерений.



3. Локальная спектроскопия, определение химсостава.

4. Влияние окружающей среды (в отсутствие вакуума).

5. Измерение геометрических параметров и топологии сложных объектов.



Достоинства методов зондовой микроскопии:

- Неразрушающий характер измерений
- Пространственное разрешение, близкое к атомарному
- Сравнительно небольшое число подготовительных операций
- Возможность регистрации рельефа как проводящих, так и диэлектрических материалов