

Физический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова

Учебное пособие

Методы сканирующей зондовой микроскопии

**Трифонов А.С., Преснов Д.Е., Циняйкин И.И., Дорофеев А.А.,
Крупенин В.А., Снигирев О.В.**

МГУ, Физический факультет

Москва, 2023



УДК 577.3

Трифонов А.С., Преснов Д.Е., Циняйкин И.И., Дорофеев А.А., Крупенин В.А., Снигирев О.В. **Методы сканирующей зондовой микроскопии**. Москва, Физический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова, 2023. – 308 с.

ISBN

Издание посвящено 90-летнему юбилею физического факультета Московского университета.

Учебный курс "Основы сканирующей зондовой микроскопии" состоит из 36 академических часов и посвящен в основном обзору традиционных и оригинальных методик сканирующей зондовой микроскопии, а также применению этих методик в физике наноструктур, биологии и материаловедении. Рассмотрены следующие методики: сканирующая туннельная микроскопия, атомно-силовая микроскопия, метод камертона, электросиловые методики. Даны базовые понятия о конструкции конкретных реализаций приборов российских и зарубежных производителей.

В курсе также уделяется внимание оригинальным методикам, реализованными производителями (PeakForce (Bruker); bounce-mode (AIST-NT) и т.д.). Для каждой методики приводятся примеры использования и даются сведения об области ее применения.

Примерно одна треть материалов курса доступна в учебных и методических пособиях на русском языке. Остальная часть курса является оригинальной. Все понятия, подходы и приложения рассматриваются на уровне курса общей физики с тем, чтобы при дальнейшем изучении дисциплины у обучающихся уже имелось представление об этом направлении физики в целом.

Составитель и научный редактор А.С. Трифонов.

Печатается по плану издательской деятельности, утвержденному решением Ученого совета физического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова.

Рецензенты:

Кандидат технических наук, старший научный сотрудник МИСиС
А.И. Базлов

Кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник
кафедры низких температур МГУ Е.А. Овченков

ISBN

© Физический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова, 2023 г.

© Трифонов А.С., 2023

Содержание

Цели освоения дисциплины	5
Задачи дисциплины	6
Сканирующая туннельная микроскопия	7
Атомно-силовая микроскопия	12
Измерения локальных электрических характеристик. Метод Кельвина.	16
Метод камертона	21
Измерения механических свойств	28
Примеры контрольных вопросов к экзамену	33
Основная литература	34

Цели освоения дисциплины

Целью освоения дисциплины является приобретение обучающимся основных теоретических представлений и практических навыков о понятиях и подходах, используемых в различных методиках сканирующей зондовой микроскопии - измерения топографии поверхности, распределения механических, электрических, магнитных и оптических свойств по поверхности. Основное внимание будет уделено ознакомлению обучающихся с основными методами исследования сканирующей зондовой микроскопии твердотельных наноструктур.

Задачи дисциплины

Обучающийся должен понимать принципы работы основных методик сканирующей зондовой микроскопии, уметь применять теоретические методы для анализа получаемых данных и для исследования особенностей отклика образца на воздействие зонда сканирующего зондового микроскопа.

Сканирующая туннельная микроскопия

Сканирующий туннельный микроскоп (СТМ) – первый прибор из класса сканирующих зондовых микроскопов был изобретен сотрудниками лаборатории IBM Гердом Карлом Биннигом и Генрихом Рорером в 1981 году [G. Binnig, H. Rohrer, E. Weibel, Phys. Rev. Lett., **49**, 57, 1982], за что в 1986 году они были удостоены Нобелевской премии по физике.

Принцип работы СТМ основан на экспоненциальной зависимости тока туннельного барьера от его ширины.

Основной элемент измерительной части сканирующего туннельного микроскопа (СТМ) - игла, закрепленная на пьезоэлектрическом держателе. Игла СТМ “висит” на небольшом расстоянии от исследуемого образца. Принцип работы сканирующего туннельного микроскопа основан на регистрации туннельного тока между исследуемым образцом и иглой СТМ при создании между ними разности потенциалов, когда образец приближается к острию на расстояние порядка нескольких ангстрем. Метод Постоянного Тока (МПТ), используемый при измерениях на СТМ в нашей лаборатории, предполагает поддержание в процессе сканирования постоянной величины туннельного тока с помощью системы обратной связи. При этом вертикальное смещение сканера (сигнал обратной связи) отражает рельеф поверхности (рис. 1).

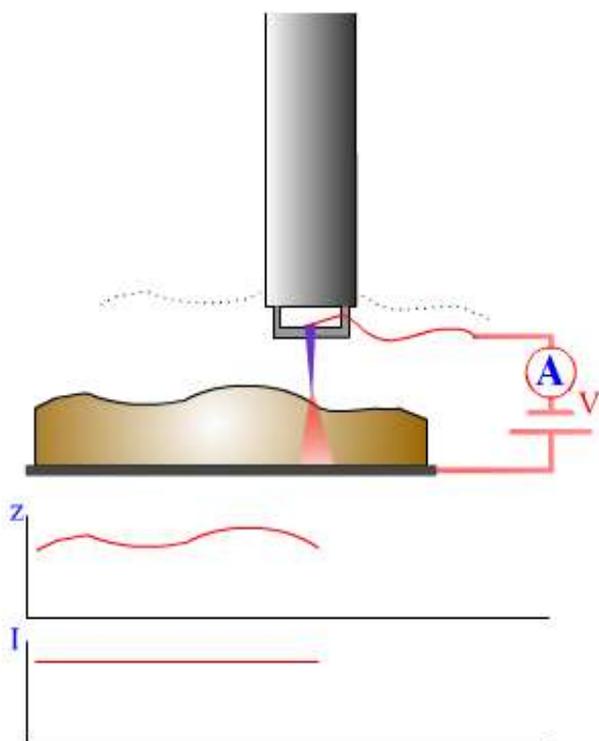


Рис. 1. Принципиальная схема сканирующего туннельного микроскопа при измерении в режиме постоянного тока

Закрепление иглы СТМ на пьезоэлектрическом держателе позволяет перемещать иглу в различные точки образца и таким образом по изменению туннельного тока получать трехмерную картину, отражающую рельеф поверхности.

Большая чувствительность СТМ основана на экспоненциальной зависимости туннельного тока I от расстояния до объекта d . даже незначительное изменение d вызывает сильное изменение туннельного тока. При выполнении некоторых условий СТМ позволяет получать отображение рельефа поверхности с атомарным разрешением, имеется возможность выбирать для исследования очень маленькие объекты.

Хотя, по существу, СТМ измеряет туннельный ток между зондом и образцом, т.е. свертку плотности электронных состояний образца и топографии поверхности, во многих случаях СТМ - изображения можно интерпретировать просто как топографию. Исключение составляют

образцы с сильно меняющейся работой выхода и кадры с атомарным разрешением.

Простейшая модель туннельного микроскопа [P.K. Hansma, J. Tersoff, Scanning Tunneling Microscopy, J. Appl. Phys. **61(2)**, 1987] - одномерный туннельный переход. При небольших напряжениях и не очень высоких температурах ($eV \ll \Phi$, $k_B T \ll \Phi$, V - напряжение, Φ - работа выхода образца или иглы, e - заряд электрона) туннельный ток I определяется как:

$$I = I_0 e^{-2kd} \quad (1)$$

где I_0 - нормировочная константа, d - длина туннельного перехода, $1/k$ - длина затухания волновой функции в туннельном барьере. Такое приближение в большинстве случаев обосновано - работа выхода у подавляющего большинства материалов больше 3 эВ, туннельное напряжение в СТМ порядка 50 - 1000 мВ.

Если туннелирование происходит в вакууме, то k определяется через эффективную локальную работу выхода ϕ :

$$k = \frac{\sqrt{2m\phi}}{\hbar} \quad (2)$$

где m - масса электрона, \hbar - постоянная Планка.

Для типичных работ выхода 4-5 эВ, $k \sim 1 \text{ \AA}^{-1}$, следовательно из (1) получаем, что туннельный ток I изменяется на порядок при изменении d на 1 \AA . Или, если удерживать ток постоянным с точностью 2 %, мы получим точность в поддержании высоты 0.01 \AA . Т.е. за исключением вышеперечисленных ограничений, интерпретация изображения СТМ в режиме постоянного тока - профиль поверхности образца.

Если измерения проводятся на воздухе, то (2) не совсем верна - эффективное значение k меньше, т.е. зависимость туннельного тока от расстояния более пологая, что, естественно, ухудшает разрешение. Общее аналитическое выражение для k в этом случае получить невозможно - оно зависит от природы адсорбата на поверхности образца. Тем не менее, в ряде случаев можно добиться атомарного разрешения СТМ и при измерениях на воздухе.

Квантовомеханическое уравнение для туннельного тока в приближении низких температур дается формулой [P.K. Hansma, J. Tersoff, Scanning Tunneling Microscopy, J. Appl. Phys. **61(2)**, 1987]:

$$I = \frac{2\pi e}{\hbar} \sum_{\mu\nu} f(E_{\mu}) [1 - f(E_{\nu} + eV)] |M_{\mu\nu}|^2 \delta(E_{\mu} - E_{\nu}) \quad (3)$$

где $M_{\mu\nu}$ - соответствующий туннельный матричный элемент перехода, $f(E)$ - функция Ферми, V - напряжение, приложенное к туннельному барьеру, E_i - энергия i -го состояния, μ и ν пробегает все состояния иглы и поверхности соответственно.

В приближении независимых электродов выражение (3) можно переписать:

$$I = \frac{2\pi e^2}{\hbar} \sum_{\mu,\eta} |M_{\mu\eta}|^2 \delta(E_{\eta} - E_F) \delta(E_{\mu} - E_F) \quad (3a)$$

$$M_{\mu\eta} = \frac{\hbar^2}{2m} \int d\mathbf{S} (\Psi_{\mu}^* \nabla \Psi_{\eta} - \Psi_{\eta} \nabla \Psi_{\mu}^*) \quad (3b)$$

где Ψ_i - волновые функции электронов в игле и в образце.

Если электроны на игле имеют полностью локализованные волновые функции, то матричный элемент $M_{\mu\nu}$ пропорционален волновой функции $\Psi_{\eta}(\mathbf{r})$ электрона в образце: $M_{\mu\nu} \sim \Psi_{\eta}(\mathbf{r})$, тогда получаем:

$$\sigma \sim \sum_{\eta} |\Psi_{\eta}(\mathbf{r})|^2 \delta(E_{\eta} - E_F) = \rho(\mathbf{r}, E_F). \quad (4)$$

где σ - туннельная проводимость, $\rho(\mathbf{r}, E_F)$ - электронная локальная плотность состояний (LDOS), т.е. в случае отсутствия поверхностных состояний производная $\frac{dI}{dV}$ пропорциональна электронной локальной плотности состояний в образце вблизи уровня Ферми.

В случае наличия локальных поверхностных состояний формулы (3) не верны. Учет модификации электронной структуры, вызванный присутствием острия дает более сложные выражения для туннельного тока (см. например [W. Sacks, C. Noguera, J. Vac. Sci. Technol. B, **9**, 488, 1991]).

Весьма важен для применений вопрос о пространственном разрешении туннельного микроскопа. В зависимости от природы исследуемого образца и конкретной реализации прибора оно может быть существенно разным. В некоторых случаях, (см. например обзор [R. Wiesendanger and D. Anselmetti, "STM on Layered Materials", in "Scanning Tunneling Microscopy I", ed. by H.-J. Güntherodt, R. Wiesendanger, Springer-Verlag, 1991] и ссылки в нем) удается получить атомарное разрешение даже при измерениях на воздухе и при комнатной температуре.

Атомно-силовая микроскопия.

Принцип работы атомно-силового микроскопа (АСМ) основан на регистрации силового взаимодействия между поверхностью исследуемого образца и зондом. В качестве зонда используется наноразмерное остриё, располагающееся на конце упругой консоли, называемой кантилевером. Сила, действующая на зонд со стороны поверхности, приводит к изгибу консоли. Появление возвышенностей или впадин под остриём приводит к изменению силы, действующей на зонд, а значит, и изменению величины изгиба кантилевера. Таким образом, регистрируя величину изгиба, можно сделать вывод о рельефе поверхности [G. Binnig, C. F. Quate, Ch Gerber. Atomic Force Microscope, PRL **56**, 9 (1986)].

Под силами, действующими между зондом и образцом, прежде всего подразумевают дальнедействующие силы Ван-дер-Ваальса, которые сначала являются силами притяжения, а при дальнейшем сближении переходят в силы отталкивания (рис. 2). Со стороны поверхности также действуют упругие силы и силы адгезии (их вклад очевиден в полуконтактном режиме, когда вследствие прилипания кантилевера к поверхности на зависимости силы от расстояния возникает гистерезис), магнитные силы и силы электростатического взаимодействия.



Рис.2. График зависимости силы Ван-дер-Ваальса от расстояния между кантилевером и поверхностью образца.

В зависимости от характера действия силы между кантилевером и поверхностью образца выделяют три режима работы атомно-силового микроскопа:

- контактный (англ. contact mode);
- «полуконтактный» (англ. semi-contact mode или tapping mode);
- бесконтактный (англ. non-contact mode).

Ноль оси абсцисс соответствует нулевому расстоянию между ядрами атома на поверхности и наиболее выступающего атома кантилевера. Поэтому ноль силы находится на конечном расстоянии, соответствующем границе электронных оболочек этих атомов (при перекрытии оболочек возникает отталкивание). Если взять за ноль границы атомов, то сила обратится в ноль в нуле расстояния.

При контактном режиме расстояние от иглы до образца составляет порядка нескольких десятых нанометра. Таким образом, игла АСМ находится в мягком физическом контакте с образцом и подвержена действию сил отталкивания. В этом случае взаимодействие между иглой и образцом заставляет кантилевер изгибаться в направлении от образца, повторяя топографию поверхности. Соотношение между силой, действующей на зонд F и отклонением кантилевера x определяется линейным законом Гука.

При работе АСМ в контактном режиме используют кантилеверы с относительно малыми коэффициентами жесткости порядка 0.01 – 2 Н/м. При использовании кантилевера с упругой константой порядка 1 Н/м под действием силы взаимодействия между двумя атомами порядка 0,1 нН величина отклонения таких кантилеверов составляет порядка 0,1 нм. При изменении силы, действующей между поверхностью и зондом, кантилевер, на котором он закреплен, отклоняется от положения равновесия, и такое отклонение регистрируется датчиком положения кантилевера (рис. 3), состоящего из полупроводникового лазера, зеркал и четырехсекционного (квадрантного) фотодиода. При отклонении кантилевера отраженный от него луч лазера смещается относительно центра квадрантного фотодетектора. Таким образом, отклонение

кантилевера может быть определено по относительному изменению освещенности половинок фотодетектора. Компаратор сравнивает текущий сигнал в цепи сенсора с изначально заданным (характеризует уровень силы, на которой зонд удерживается от поверхности образца) и, при его отклонении, вырабатывает корректирующий сигнал. При работе в режиме постоянной силы взаимодействие зонда с образцом поддерживается постоянным за счет приближения и отвода зонда от поверхности системой обратной связи. Обратная связь обрабатывает изменение положения зонда, управляя пьезоприводом таким образом, чтобы сила между зондом и образцом была постоянной. Сигнал о высоте Z в каждой точке изображения (x, y) берется из канала Z -пьезопривода. В режиме переменной силы (постоянного отклонения) сканирование происходит при постоянной высоте укрепленного на сканере конца кантилевера над поверхностью образца.

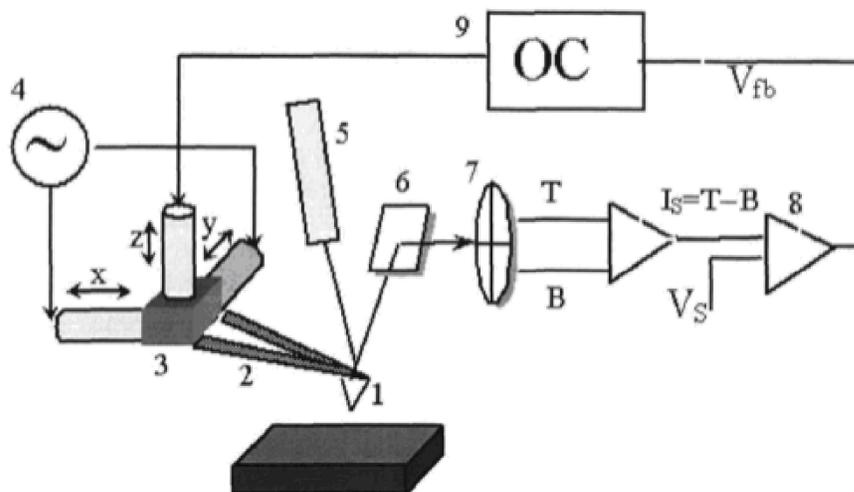


Рис. 3. Схема сканирующего атомно-силового микроскопа (контактный режим работы). Обозначения: 1 — зонд; 2 — кантилевер; 3 — пьезоэлектрические двигатели x, y, z ; 4 — генераторы развертки x, y ; 5 — лазер; 6 — зеркало; 7 — квадрантный фотодетектор; 8 — компаратор; 9 — электронная цепь обратной связи [Коровкина Н.М. диссертация «Развитие методов атомно-силовой микроскопии для контроля электрических и

электрофизических параметров объектов микроэлектроники» , Санкт-Петербург, 2006].

В бесконтактном режиме на z-пьезокерамику прикладывается переменное напряжение, которое заставляет кантилевер совершать гармонические колебания. Частоту переменного напряжения выбирают равной собственной частоте колебаний кантилевера $\sim 10^1 - 10^3$ кГц. Вследствие этого, кантилевер колеблется над образцом с резонансной частотой ω :

$$\omega = (k/m)^{1/2} \quad (5)$$

где m - масса системы зонд-кантилевер. В данной методике нет физического контакта с образцом, что позволяет существенно уменьшить механическое воздействие зонда на поверхность в процессе сканирования. Обычно в колебательных методиках используются жесткие кремниевые кантилеверы с упругой константой 10 – 100 Н/м. Силы взаимодействия между зондом и образцом очень малы, и обычно составляют 10 - 50 нН.

При работе в полуконтактном режиме рабочая точка выбирается вблизи минимума на рис. 2, так, чтобы можно было легко переходить из режима отталкивания в режим притяжения.

Измерения локальных электрических характеристик. Метод Кельвина.

Для измерения локального электрического потенциала поверхности и концентрации электрически активных примесей применяется одна из разновидностей АСМ методик - микроскопия электростатических сил. Основой ЭСМ является возможность регистрации механического отклика зонда под воздействием электростатической силы, зависящей от локальной разницы потенциалов между зондом и поверхностью, плотности поверхностных зарядов и локальной емкости.

Наиболее важной проблемой является разделение собственно ЭСМ изображения от рельефа поверхности образца. Для решения этой проблемы электростатические измерения осуществляются путем использования двухпроходной методики. Во время первого прохода определяется рельеф поверхности в контактном или полуконтактном режиме. Во время второго прохода зонд поднимается на заданную высоту и повторяет траекторию движения в соответствие с измеренным рельефом поверхности с отключенной обратной связью. Расстояние между иглой и поверхностью образца в процессе сканирования на втором проходе поддерживается постоянным и должно быть достаточно большим, чтобы исключить влияние короткодействующих Ван-дер-Ваальсовых сил на формирование ЭСМ кадра.

Одним из методов абсолютного измерения потенциала поверхности является метод зонда Кельвина (МЗК). В этом методе происходит компенсация потенциала поверхности за счет перестраиваемого внешнего источника, в результате чего происходит подавление колебаний кантилевера, вызванных силой электростатических взаимодействий между зондом и исследуемой поверхностью образца. Величина этого напряжения пропорциональна контактной разнице потенциалов (КРП) в системе «зонд-образец». Изменение КРП при сканировании поверхности гетерогенных объектов делает возможным выявление микро неоднородностей в приборных структурах, определение типа проводимости и уровней легирования. Методы электросилового 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.

Весьма существенным достоинством по сравнению с методом электронно-зондовой диагностики является неразрушающий характер контроля поверхности исследуемых объектов.

В электросиловой микроскопии для получения информации о свойствах поверхности используется электрическое взаимодействие между зондом и образцом. Рассмотрим систему, состоящую из зондового датчика, у которого зонд имеет проводящее покрытие, и образца, представляющего собой тонкий слой материала на хорошо проводящей подложке.

В общем случае электростатическая силовая микроскопия может быть использована в нескольких вариантах, в зависимости от типа исследуемого образца и вида необходимой информации.

Наиболее распространена из них бесконтактная ЭСМ, основанная на двухпроходной методике. На втором проходе кантилевер приводится в колебательное состояние на резонансной частоте, при этом кантилевер заземлен или находится при постоянном смещении V . Емкостная сила взаимодействия зонд-образец (или скорее ее производная) приводит к сдвигу резонансной частоты. Соответственно амплитуда колебаний кантилевера уменьшается и фаза его колебаний сдвигается. При этом и амплитуда и фаза колебаний могут быть измерены и использованы для отображения распределение электрического потенциала по поверхности образца.

Пусть между зондом и образцом подано постоянное напряжение V_0 и переменное напряжение $V_1 \sin(\omega t)$. На поверхности полупроводниковых или диэлектрических слоев может содержаться поверхностный заряд, который создает неоднородное распределение потенциала $\varphi(x, y)$. Разность потенциалов U между зондом и поверхностью образца можно представить в виде:

$$U = V_0 + V_1 \sin(\omega t) - \varphi(x, y) \quad (6)$$

Система зонд -образец обладает некоторой электрической емкостью C , так что энергия такой системы может быть представлена в следующем виде:

$$E = C U^2/2 \quad (7)$$

Тогда электрическая сила взаимодействия зонда и образца равна:

$$F = -grad(E) \quad (8)$$

А её Z-компонента может быть представлена в виде:

$$F_z = -\frac{\partial E}{\partial z} = -\frac{1}{2} U^2 \times \frac{\partial C}{\partial z} \quad (9)$$

Подстановка суммарного напряжения для U показывает, что результирующая сила F_z будет иметь три компоненты: одну постоянную во времени и две переменные с частотам ω и 2ω . Постоянная компонента электростатической силы равна:

$$F_z(\omega = 0) = -\frac{1}{2} \left[(V_0 - \varphi(x, y))^2 + \frac{1}{2} V_1^2 \right] \times \frac{\partial C}{\partial z} \quad (10)$$

Переменные компоненты имеют вид:

$$F_z(\omega) = -\left[(V_0 - \varphi(x, y)) \times V_1 \sin(\omega t) \right] \times \frac{\partial C}{\partial z} \quad (11)$$

$$F_z(2\omega) = -\left[\frac{1}{4} V_1^2 \cos(2\omega t) \right] \times \frac{\partial C}{\partial z} \quad (12)$$

Детектирование сигнала на частоте ω (11) позволяет изучать распределение поверхностного потенциала $\varphi(x, y)$ (метод зонда Кельвина). Для этого при работе прибора в МЗК при сканировании образца в каждой точке производится следующая процедура. С помощью перестраиваемого источника постоянного напряжения подбирается величина таким образом, чтобы амплитуда колебаний зонда на частоте ω становилась равной нулю. Это происходит в том случае, когда $V_0 = \varphi(x, y)$. Величина регистрируемого напряжения V_0 пропорциональна КРП между зондом и поверхностью образца. Различают два основных динамических режима: режим модуляции амплитуды и режим модуляции частоты. В режиме модуляции амплитуды вынужденные колебания зонда возбуждаются вблизи или на резонансной частоте зонда. Амплитуда колебаний используется для организации обратной связи. В режиме модуляции частоты система обратной связи отслеживает колебания зонда на его резонансной частоте, которая меняется в зависимости от величины внешней силы, действующей на зонд со стороны поверхности. Для визуализации задается рабочая точка или фиксированный сдвиг резонансной частоты зонда в градиенте поверхностных сил, который система обратной связи поддерживает при сканировании.

Детектирование амплитуды колебаний кантилевера на частоте 2ω (12) позволяет исследовать распределение вдоль поверхности величины $C'(x, y)$ - производной общей емкости по координате z (так называемая емкостная микроскопия [J.R. Matey, J. Blanc., Scanning Capacitance Microscopy, J. Appl. Phys. **57(5)**, 1437-1444, 1985]). С помощью этого метода можно качественно изучать локальные диэлектрические свойства приповерхностных слоев образцов и полупроводниковые структуры с различной степенью легирования.

Для получения высокого разрешения в данной методике необходимо, чтобы электрическая сила в системе зондовый датчик - образец, определялась, в основном, взаимодействием между зондом и поверхностью. Сила взаимодействия зонда с поверхностью на основе простой модели плоского конденсатора может быть представлена в виде:

$$F_{PS} = -\frac{1}{2}U^2 \times \frac{\partial C}{\partial z} = -\frac{1}{2}\alpha U^2 \frac{\pi R^2}{h^2} \quad (13)$$

где α - постоянная величина, R - характерный радиус закругления кончика зонда, h - расстояние зонд-поверхность (или толщина диэлектрика на проводящей подложке). С другой стороны сила, действующая на кантилевер со стороны образца:

$$F_{CS} = -\frac{1}{2}U^2 \frac{\partial C}{\partial z} = -\frac{1}{2}\alpha U^2 \frac{LW}{H^2} \quad (14)$$

где α - постоянная величина, L - длина кантилевера, W - ширина кантилевера, H - расстояние до поверхности (определяется размерами зонда). Из условия $F_{PS} \geq F_{CS}$ следует:

$$h \leq \sqrt{\frac{\pi R^2 H^2}{LW}} \quad (15)$$

Отсюда для типичных значений параметров зондовых датчиков ($L \sim 100\text{мкм}$, $W \sim 30\text{ мкм}$, $H \sim 30\text{ мкм}$, $R \sim 10\text{ нм}$) можно получить следующую оценку $h \leq 10\text{ нм}$.

Метод камертона.

Методикой СЗМ, позволяющей использовать в качестве зонда произвольный макроскопический объект, является схема контроля расстояния между зондом и образцом с использованием пьезодатчика на основе кварцевого резонатора камертонного типа.

У камертонов есть ряд преимуществ: высокая амплитудная и фазовая чувствительность, большая добротность, небольшая жесткость, что позволяет измерять силы порядка пиконьютонов и получать изображения атомного разрешения [R. Pawlak, S. Kawai, S. Fremy, T. Glatzel and E. Meyer “High-resolution imaging of C60 molecules using tuning-fork-based non-contact atomic force microscopy”. *Journal of physics: condensed matter*, **7**, 2012]. Также их достоинство в том, что при измерении амплитуды колебаний используется пьезоэлектрический эффект в кристалле кварца, полученный электрический сигнал коррелирует с приложенной силой (амплитуда, фаза и резонансная частота соответствует ей). Но для моей работы был интересен тот факт, что камертон – это макроскопический объект, на который можно разместить любой сенсор (в частности чип с расположенном на краю полевым транзистором с каналом-нанопроводом, регистрирующий величину заряда поверхности с большой точностью наряду с измерением её топографии). Всё это делает камертоны небольшими, надежными и простыми в работе (в сравнении с оптическими) схемами измерения силы [Vo Thanh Tung, S.A. Chizhik, Tran Xuan Hoai, Nguyen Trong Tinh and V.V. Chikunov (2012). *Tuning Fork Scanning Probe Microscopes - Applications for the Nano-Analysis of the Material Surface and Local Physico- Mechanical Properties*, Scanning Probe Microscopy-Physical Property Characterization at Nanoscale, Dr. Vijay Nalladega (Ed.), ISBN: 978-953-51-0576-3].

Зонд крепится к кварцевому резонатору. Возбуждение резонатора осуществляется механическим способом: камертон раскачивается за счет колебаний пьезоэлемента, встроенного в держатель зондового микроскопа. Раскачка осуществляется на резонансной частоте (характерный диапазон частот от 32 до 320 кГц) с амплитудой 20-50 нм. При взаимодействии с поверхностью характер колебаний камертона меняется, что приводит соответственно к изменению параметров

генерируемого напряжения (амплитуды, фазы, частоты). Эти параметры используются в качестве сигналов обратной связи.

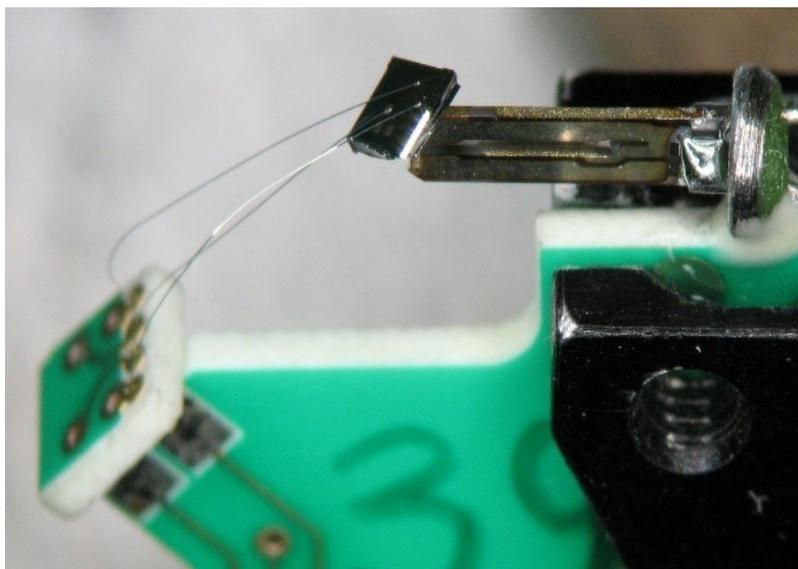
При сканировании зонд совершает колебательное движение параллельно или перпендикулярно поверхности образца. Измерение силы взаимодействия зонда с поверхностью производится посредством регистрации изменения амплитуды, фазы или частоты изгибных колебаний кварцевого резонатора на частоте возбуждения (по переменной составляющей напряжения на электродах резонатора $U(t)$). 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). Это приводит к уменьшению добротности системы, а следовательно, к уменьшению амплитуды колебаний и уширению амплитудно-частотной и амплитудно-фазовой характеристик 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.

В основном, кварцевые резонаторы используются как носители разнообразных датчиков: оптоволоконно, сверхпроводящий квантовый интерферометр (SQUID) [A. Finkler, D. Vasyukov, Y. Segev, L. Neeman, Y. Anahory, Y. Myasoedov, M. L. Rappaport, M. E. Huber, J. Martin, A. Yacoby and E. Zeldov “Nano-sized SQUID-on-tip for scanning probe microscopy”. *Journal of Physics: Conference Series* **400** (2012)], электрометр на основе полевого транзистора [A. S. Trifonov, D. E. Presnov, I. V. Bozhev, D. A. Evplov, V. Desmaris, and V. A. Krupenin. Non-contact scanning probe technique for electric field measurements based on nanowire field-effect transistor. *Ultramicroscopy*, **179**, 33–40, 2017] и др. Кроме этого, использование камертонов оправдано в экспериментах со светочувствительными образцами, поскольку в данном случае схема контроля расстояния зонд-

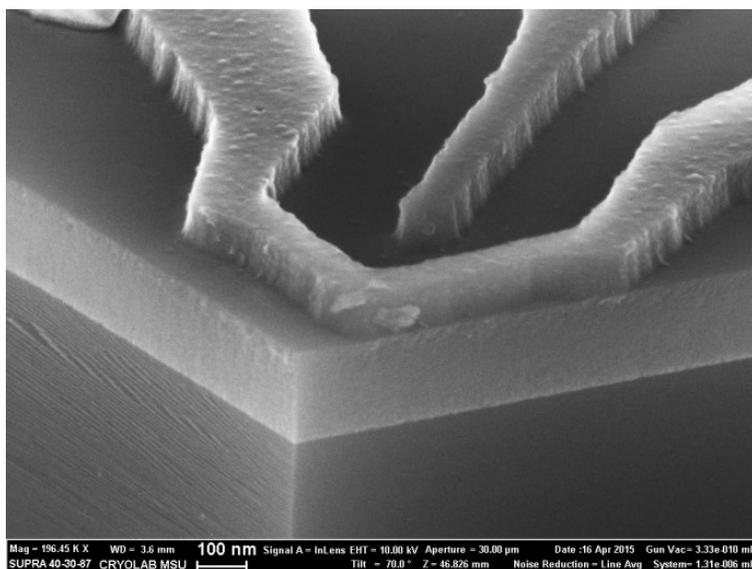
образец является неоптической (в ней, в отличие от АСМ, не используется лазер).

Пример реализации: зарядовый сенсор на основе полевого транзистора с каналом-нанопроводом.

К одной из ножек макроскопического камертона крепился кремниевый чип размером $\sim 1 \times 1$ мм, на одном из концов которого был сформирован сенсор электрического заряда. Чувствительным элементом сенсора был полевой транзистор с каналом-нанопроводом, подсоединенный к макроскопическим электродам и имеющий управляющий электрод для выбора оптимальной рабочей точки во время сканирования. Сам кончик чипа являлся аналогом зонда кантилевера, которым осуществлялось силовое взаимодействие с образцом для регистрации топографии поверхности (рис. 4).



a)



б)

Рис. 4. а) Фотография чипа с зарядовым сенсором, прикрепленным на одну из ножек камертона, б) зарядовый сенсор – полевой транзистор с каналом-нанопроводом, расположенный на самом кончике чипа.

При сканировании локального потенциального профиля образца чипом с нанопроводом на конце в качестве датчика силового взаимодействия с поверхностью образца был использован часовой кварцевый резонатор, имеющий форму камертона. Такой камертон является пьезоэлектрическим устройством: при механических колебаниях он генерирует электрическое напряжение.

Ножки камертона расположены параллельно поверхности исследуемого образца, т. е. используется режим нормальных сил (normal force tuning fork). К нижней ножке приклеивается чип с нанопроводом на конце. При этом силовое взаимодействие с поверхностью реализуется тем кончиком чипа, рядом с которым расположен нанопровод.

Для регистрации отклонения зонда может использоваться либо изменение амплитуды колебаний камертона либо его изменение резонансной частоты камертона (режим DFM - Dynamic Force Microscopy). Во втором случае для поддержания колебаний на резонансной частоте при изменениях зазора зонд - поверхность используется фазовая авто-

подстройка частоты – PLL (Phase Lock Loop). В случае высокой добротности датчика второй способ (DFM) становится единственно возможным; обычно и при невысоких добротностях камертона (>100) режим DFM более предпочтителен.

Высокая жесткость камертонов по сравнению с обычными СЗМ зондами позволяет работать с очень малыми амплитудами колебаний. Однако, из-за высокой жесткости камертона он, обычно, сильно уступает кантилеверу в качестве и скорости сканирования; повреждения зонда и образца при сканировании гораздо более вероятны.

Рабочие амплитуды, позволяющие получать разумные картинки при сканировании, малы: для камертона с частотой 32768 Гц теоретическая оценка дает уровень рабочих амплитуд менее одного нанометра (при горизонтальном расположении камертона). Таким образом, допустимый диапазон изменения зазора между иглой и образцом крайне мал. Что приводит к следующим затруднениям корректной работы Z-обратной связи:

1) Малейшие уходы резонансной частоты камертона, например, из-за переноса массы (грязи) между иглой и поверхностью, приводят к уходу рабочей точки Z-обратной связи. Уход проявляется в том, что в процессе сканирования игла начинает отходить от поверхности или, напротив, взаимодействие усиливается.

2) Невозможно проводить измерения на образцах с быстро меняющимся рельефом: при отрыве от поверхности игла слишком долго не может вернуться обратно; также велика вероятность загрязнения/повреждения иглы или поверхности при наезде на некое препятствие.

Следует учитывать, что, в отличие от кантилевера, для кварцевого резонатора, даже когда игла находится фактически в постоянном контакте с поверхностью, амплитуда не спадает до нуля. Поэтому при работе надо добиваться как можно меньших изменений амплитуды.

Требуется методика сканирования, при которой минимизируется время контакта активного сканирующего элемента и исследуемой поверхности объекта.

Чип с нанопроводом имеет массу, сравнимую, с массой самого камертона и существенно меняет добротность и резонансную частоту всей системы. Стандартные алгоритмы сканирования для работы с камертоном и макроскопическим чипом не подходят из-за того, что за короткое время взаимодействия с поверхностью рабочий угол чипа разрушался. Эта проблема была частично решена разработкой оригинального метода крепления чипа на камертон, но полностью не решена. Необходимо было кардинально уменьшить время взаимодействия чипа и поверхности во время сканирования.

Для этого был разработан и реализован алгоритм сканирования, при котором при перемещении между измеряемыми точками поверхности зонд не касается (или почти не касается) поверхности. В каждой точке происходит опускание зонда до достижения определенного уровня взаимодействия с поверхностью, после чего сразу же, либо с заданной временной задержкой выполняется отвод зонда от поверхности и перемещение к следующей точке. Сигналы сканирования регистрируются в нижней точке. Однако, реализована возможность записывать все измеряемые сигналы и во время подвода/отвода зонда к поверхности.

В случае использования кантилевера, амплитуда его вынужденных колебаний начинает меняться далеко (на расстояниях микрон и больше) от поверхности. Это происходит потому, что на амплитуду колебаний влияет не только взаимодействие самой иглы кантилевера с поверхностью, но и всей балки на которой находится игла с поверхностью. Балка, во-первых, взаимодействует с поверхностью электростатически; это взаимодействие, очевидно, зависит от величины зазора. Во-вторых, при изменении зазора меняется и воздушное демпфирование ее колебаний. Эта особенность используется в алгоритмах сканирования кантилевером, реализующих подвод/отвод зонда в каждой точке поверхности для минимизации время взаимодействия.

Для кварцевого резонатора взаимодействие наблюдается, только если игла почти касается поверхности. Это объясняется другой геометрией датчика (нет макроскопической балки с находящимся микроскопическим зондом), а также высокой жесткостью кварцевого резонатора (малые амплитуды колебаний, малые расстояния зонд — образец). Поэтому в случае кварцевого резонатора, контроль поднятия зонда из очередной

точки сканирования по амплитуде невозможен. Подъем осуществляется на фиксированную высоту (а не до достижения определенного уровня амплитуды колебаний). Между точками сканирования движение происходит фактически без обычной обратной связи. Точнее, обычная обратная связь работает только на отскок от поверхности (в случае, если игла наехала на некое препятствие).

При отводе камертона от поверхности и при передвижении между точками необходимо учитывать общий наклон поверхности образца и плоскости сканирования. Этот угол должен определяться перед каждым сканированием во время пробных подводов камертона к поверхности. Должна быть предусмотрена дополнительная проверка величины амплитуды колебаний камертона во время подвода для защиты от жесткого контакта с поверхностью. Для определения оптимальных параметров работы алгоритма должна быть возможность регистрации параметров во время подвода/отвода камертона.

Должна быть возможность использовать технику синхронного детектирования во время сканирования, в частности модуляции расстояния зонд-образец.

Разработанный алгоритм сканирования после подбора оптимальных параметров позволяет проводить полностью неразрушающие измерения поверхностей с размерами поля сканирования до 100x100 мкм и рельефом поверхности до 300 нм. Не было зарегистрировано ни одного чипа с краем, деформированным в результате сканирования. Максимальное время использования одного чипа было 40 часов сканирования.

Измерения механических свойств.

Измерение модуля Юнга образцов в атомно-силовом микроскопе реализовано по следующей методике: измеряется силовая кривая (зависимость величины изгиба зонда от величины приложенной нагрузки), из ее формы можно численно посчитать значения модуля Юнга образца. Для этого необходимо использовать модель деформации поверхности индентором. Используются две модели для расчета модуля Юнга: модель Герца (индентор имеет форму шара, [Hertz H.: Über die Berührung fester elastischer Körper, Journal für die reine und angewandte Mathematik 92:156-171, 1881]) или модель Снеддона (индентор имеет форму конуса, [Sneddon I.N.: The relation between load and penetration in the axisymmetric Boussinesq problem for a punch of arbitrary profile, International Journal of Engineering Science 3:47-57, May 1965]). В первом случае зависимость деформации поверхности от величины приложенной нагрузки определяется (16), во втором (17):

$$F = \frac{4}{3} E / ((1-\nu^2)) (R\delta^{(3/2)})^{1/2} \quad (16)$$

$$F = \frac{2}{\pi} E / ((1-\nu^2)) \tan(\alpha) \delta^2 \quad (17)$$

где F - величина приложенной силы, E - модуль Юнга, ν - коэффициент Пуассона, R - радиус индентора (для модели Герца), α - половинный угол индентора (для модели Снеддона), δ - величина изгиба зонда.

Аппроксимируя участок силовой кривой по формуле (16) или (17) можно рассчитать величину модуля Юнга E . Типичная силовая кривая показана на рис. 5. Измеряя силовые кривые в разных точках поверхности, можно построить карту распределения модуля Юнга образца.

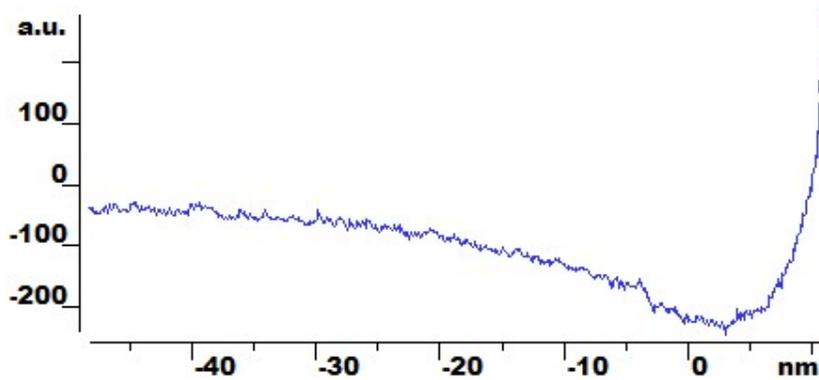


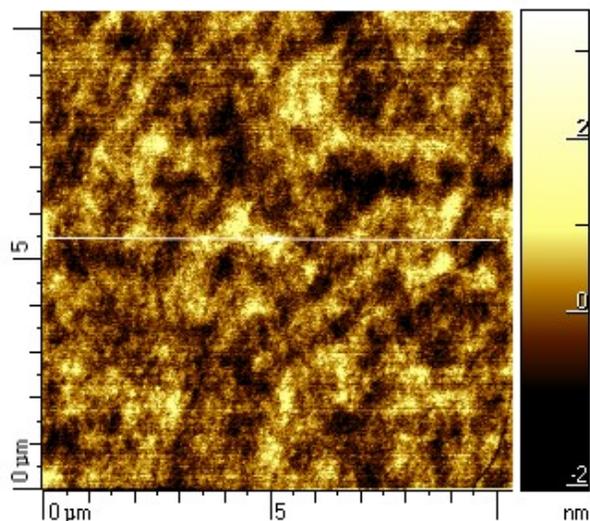
Рис. 5. Типичная силовая кривая для расчета величины модуля Юнга. Для аппроксимации брался участок от +4 до +10 нм.

Помимо модуля Юнга, из формы силовой кривой можно оценить количественно жесткость, силу адгезии, величину деформации, энергию диссипации при взаимодействии и ряд других механических характеристик материала (рис. 6) [A. Rosa-Zeiser, E. Weilandt, S. Hild, and O. Marti, "The Simultaneous, Measurement of Elastic, Electrostatic and Adhesive Properties by Scanning Force Microscopy: Pulsed-Force Mode Operation," *Measurement Science and Technology* 8 (1997): 1333-38; M. Stark, R.W. Stark, W.M. Heckl, and R. Guckenberger, "Inverting Dynamic Force Microscopy: From Signals to Time-Resolved Interaction Forces," *PNAS* 99 (2002): 8473-78; T. Mueller, "VITA: Quantitative Nanoscale Characterization and Unambiguous Material Identification for Polymes," Bruker application note AN124, Rev. B0 (2011)]. Однако, для точного измерения этих величин необходимо построить индивидуальную модель силового взаимодействия зонда АСМ и конкретного материала как, например, было сделано в [A. Caron et al., "Effect of surface oxidation on the nm-scale wear behavior of a metallic glass " *Journal of Applied Physic* 109, (2011) 083515].

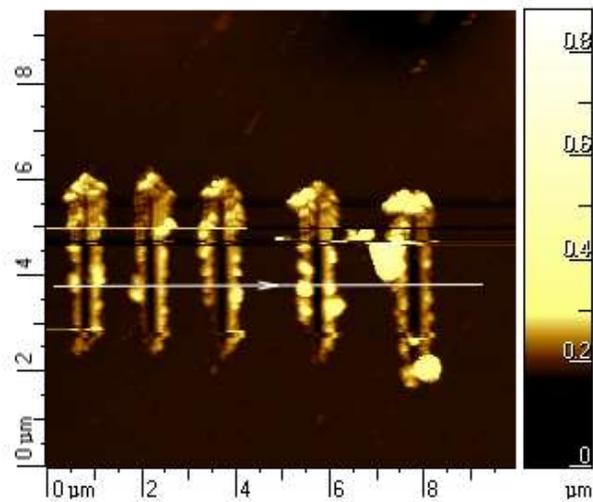


Рис. 6. Силовая кривая (i), принцип расчета физических характеристик материала (iv) по форме силовой кривой. [Application Note #128. "Quantitative Mechanical Property Mapping at the Nanoscale with PeakForce QNM". Bruker Corporation, www.bruker.com].

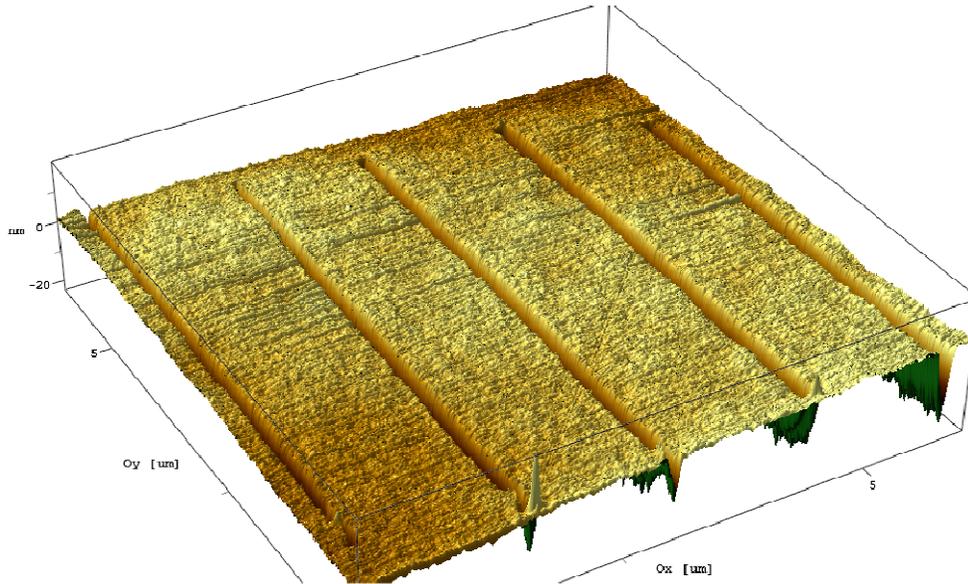
Износ образцов изучается методом царапания очень твердым индентором (например, алмазный кантилевер D300, жесткость 10-40 Н/м) атомно-силового микроскопа при нагрузках до 1000 - 2000 нН и количестве проходов от 1 до 50. Пример топографии такой поверхности до и сразу после индентирования представлены на рис. 7. Видно, что из-за наличия сколотых кусочков образца вблизи царапин, определить параметры самой царапины (глубина, ширина) не представляется возможным. Поэтому после индентирования поверхность образца очищалась от сколотых кусочков путем сканирования топографии в контактном режиме атомно-силовой микроскопии (величина нагрузки 10-15 нН). Затем измерялась топография чистого образца полуконтактным методом атомно-силовой микроскопии.



a)



б)



в)

Рис. 7. а) топография образца и сечение поверхности перед процессом индентирования, разброс высот ~ 2 нм, шероховатость поверхности меньше 1 нм. б) Топография образца после индентирования, но до чистки. Нагрузки 600, 700, 800, 900, 1000 нН, количество проходов: 30. Разброс высот ~ 180 нм. в) Топография поверхности после нагружения и чистки поверхности от продуктов износа.

Скорость износа изучается путем выполнения нескольких проходов царапин при разных нагрузках до 1000-2000 нН или при постоянной нагрузке и разном количестве циклов (n) от 10 до 50. Глубина царапины увеличивается с увеличением нагрузки.

Механизм износа может быть проанализирован исходя из карт износа [S.C. Lim and M.F. Ashby, Wear-mechanism maps, Acta Metall., 35 (1987) 1–24.]. Нормализованная скорость (v') рассчитывается по формуле:

$$v' = v r / a \quad (18),$$

где v - скорость скольжения индентора, a - температуропроводность и r - радиус круговой номинальной площади контакта (~ 100 нм).

Нормализованное давление P' можно рассчитать по формуле:

$$P = F / (A H_v) \quad (19)$$

где F - нагрузка, A - номинальная площадь контакта изнашиваемой поверхности, H_v - его твердость по Виккерсу при комнатной температуре.

Температура контактной поверхности (T_s) определяется из формулы:

$$T_s = T_0 + \frac{\mu T^* \beta}{2 + \beta(\pi v' / 8)^{1/2}} P v' \quad (20)$$

где μ коэффициент трения, β коэффициент, близкий к единице, T^* - эквивалентная температура $T^* = a H / K_m$, а K_m - теплопроводность.

Примеры контрольных вопросов к экзамену:

1. Принципы работы сканирующих зондовых микроскопов. Сканирующие элементы (сканеры) зондовых микроскопов. Устройства для прецизионных перемещений зонда и образца. Защита зондовых микроскопов от внешних воздействий.
2. Формирование и обработка изображений в сканирующем зондовом микроскопе. Типы зондов сканирующих зондовых микроскопов, типы датчиков сканирующих зондовых микроскопов, типы систем позиционирования.
3. Сканирующая туннельная микроскопия. Принципы работы, характерные параметры измерений, типы доступных для исследований образцов.
4. Атомно-силовая микроскопия, метод камертона. Принципы работы, характерные параметры измерений, типы доступных для исследований образцов.
5. Магнитная/емкостная/токовая микроскопия. Метод Кельвина и электросилового методы. Принципы работы, характерные параметры измерений, типы доступных для исследований образцов.
6. Оптические методики: ближнепольные и дальнепольные. Принципы работы, характерные параметры измерений, типы доступных для исследований образцов.
7. Методы литографии и манипулирования в сканирующей зондовой микроскопии. Принципы работы, характерные параметры измерений, типы доступных для исследований образцов.

Основная литература:

1. В.Л. Миронов. «Основы сканирующей зондовой микроскопии». Учебное пособие для студентов старших курсов высших учебных заведений. РАН, Институт физики Микроструктур, Нижний Новгород, 2004. Шик, Бакуева, Мусихин, Рыков “ Физика низкоразмерных систем”
2. Майкл Миллер, Джордж Смит, «Зондовый анализ в атомнозондовой микроскопии», Издательство: Мир, ISBN 978-5-030025-07-0, 0-931837-99-5; 2013 г.
3. Дубровин Е. В., Мешков Г. Б., Яминский И.В. «Сканирующая зондовая микроскопия: получение трехмерных изображений». Описание лабораторной работы.
4. Интернет-сайт учебно-научного центра "Бионаноскопия": <http://www.nanoscopy.org/>
5. Интернет-сайт компании "НТ-МДТ": <http://www.ntmdt.ru/>
6. D.Sarid - "Exploring scanning probe microscopy with "Mathematica"", John Wiley & Sons, Inc., New York, 1997.