

Министерство образования и науки Российской Федерации

САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ

Н. В. Андреева П. Г. Габдуллин А. М. Журкин

**ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ
МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ**

**МЕТОДИКИ ТУННЕЛЬНОЙ
И АТОМНО-СИЛОВОЙ МИКРОСКОПИИ**

Учебное пособие



Санкт-Петербург
2015

Министерство образования и науки Российской Федерации

САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ

Н. В. Андреева П. Г. Габдуллин А. М. Журкин

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

МЕТОДИКИ ТУННЕЛЬНОЙ И АТОМНО-СИЛОВОЙ МИКРОСКОПИИ

*Рекомендовано Учебно-методическим объединением
по университетскому политехническому образованию в качестве
учебного пособия для студентов высших учебных заведений,
обучающихся по направлению подготовки бакалавров
«Техническая физика»*



Санкт-Петербург
2015

УДК 531.1: 53.01: 53.02: 53.07(075.8)

А65

Рецензенты:

Доктор физико-математических наук,
профессор ФТИ им А. Ф. Иоффе РАН С. Б. Вахрушев

Кандидат физико-математических наук, доцент СПбПУ М. В. Мишин

Андреева Н. В. Экспериментальные методы исследования. Методики туннельной и атомно-силовой микроскопии : учеб. пособие / Н. В. Андреева, П. Г. Габдуллин, А. М. Журкин. – СПб. : Изд-во Политехн. ун-та, 2015. – 104 с.

Пособие соответствует содержанию государственного образовательного стандарта дисциплины “Экспериментальные методы исследования”, направлений подготовки бакалавров “Техническая физика”, “Электроника и наноэлектроника”.

Системно излагаются основы сканирующей зондовой микроскопии. Даются методики работы зондовых микроскопов. Описан инновационный подход к объективному выбору зондовых методов применительно к специфике объекта исследования. Приводятся сравнительные характеристики и тенденции развития методов исследования сложных биологических объектов.

Предназначено для студентов высших учебных заведений, обучающихся по направлениям подготовки бакалавров “Техническая физика”, “Электроника и наноэлектроника”. Пособие может быть использовано при обучении студентов направлений подготовки “Химия, физика и механика материалов”, “Материаловедение и технологии материалов”.

Ил. 72. Библиогр.: 20 назв.

Печатается по решению редакционно-издательского совета Санкт-Петербургского государственного политехнического университета.

© Андреева Н. В., Габдуллин П. Г.,
Журкин А. М., 2015

© Санкт-Петербургский государственный
политехнический университет, 2015

ISBN 978-5-7422-4647-3

Поверхность, несомненно, была изобретением дьявола.

Вольфганг Паули

1. СКАНИРУЮЩАЯ ТУННЕЛЬНАЯ МИКРОСКОПИЯ

Сканирующая туннельная микроскопия (СТМ) — это методика исследования проводящих образцов. Она позволяет полностью описывать топографию и электронную структуру поверхности. Метод для исследования поверхности был предложен и реализован инструментально Генрихом Рорером и Гердом Биннигом в 1981 г. в лаборатории ИВМ в Швейцарии. В основе методики туннельной микроскопии лежит квантово-механический эффект туннелирования электрона через вакуумный зазор. В качестве исходной идеи Рорером и Биннигом рассматривалась задача проведения спектроскопических исследований для изучения неоднородностей участков поверхностей, размеры которых не превышают 100 \AA , особенно тонких оксидных пленок, выращенных на металлических подложках. Для спектроскопических исследований предполагалось использовать туннелирование в вакууме с управляемым острием.

Позже возникла идея о создании нового типа микроскопа, который позволял бы получать сканированием спектроскопические и топографические изображения поверхности. Принцип работы такого микроскопа отдаленно напоминает профилограф, но сканирующее острие и поверхность не находятся в механическом контакте, располагаясь на расстоянии в несколько ангстрем, которое контролируется по величине протекающего между острием и поверхностью туннельного тока. Вследствие очень сильной зависимости силы тока от величины зазора, серьезной проблемой для

вакуумного туннелирования являются вибрации. Система защиты от вибраций – ключ к успешным измерениям.

Первый микроскоп СТМ был рассчитан для работы при низких температурах в вакууме, что позволяло снизить тепловые дрейфы и флуктуации ширины туннельного зазора. В 1982 г. Рорер и Бинниг получили первые результаты с атомарным разрешением, им удалось визуализировать структуру 1×2 на поверхности Au (110). Годом ранее ночью, стараясь не дышать из боязни вызвать вибрации, они получили первую четкую экспоненциальную зависимость силы туннельного тока от расстояния между образцом и острием. Настоящим триумфом при создании СТМ явилось разрешение структуры 7×7 поверхности кремния вдоль плоскости (111). Суть проблемы состояла в следующем: к моменту изобретения СТМ были получены результаты, свидетельствующие о том, что на поверхности кремния (111) существует структура, период которой в 7 раз превышает период кристаллической решетки в объеме. Однако визуализировать такую структуру тогда не удавалось. Поэтому, когда в 1982 г. были получены первые изображения рельефа поверхности кремния (111) (рис. 1), методика СТМ привлекла внимание большого количества специалистов и спровоцировала рост теоретических исследований основ СТМ.

Несмотря на возросший интерес к данной методике исследования, позволяющей визуализировать поверхность с атомарным разрешением, в научных кругах ходили слухи о том, что многие ученые были готовы поспорить на ящик шампанского, что представленные данные являются результатами компьютерного моделирования. Первая попытка опубликовать полученные результаты вызвала негативную реакцию рецензента: "...В данной работе нет серьезного обсуждения и не выдвигаются новые концепции... Я интересуюсь строением поверхности золота и других металлов, рассматриваемых в этой работе. Но в представленных результатах я не вижу повода для волнения..." [1]. И лишь когда другим научно-исследовательским группам удалось воспроизвести результаты визуализации поверхности с атомарным разрешением, методика СТМ получила признание и стала развиваться. Появилась возмож-

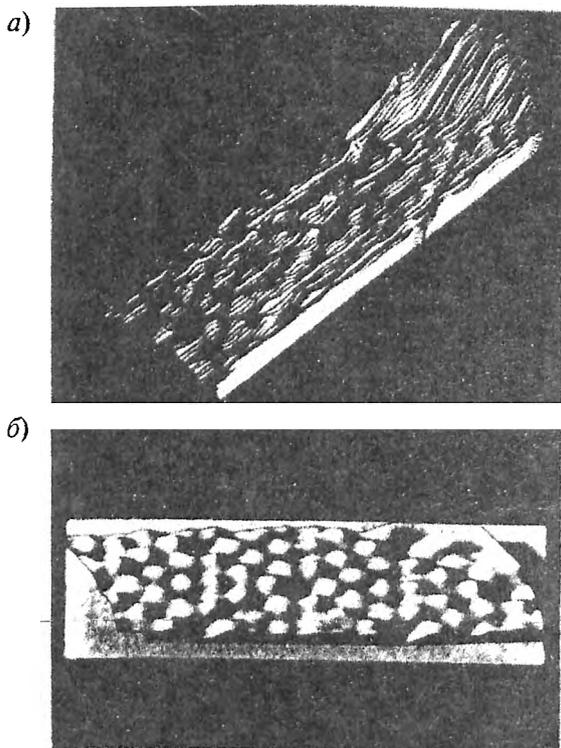


Рис. 1. Перестройка 7×7 поверхности Si (111):
a – рельеф, собранный из кривых, полученных непосредственно в эксперименте на самописце (Американское физическое общество); *б* – обработанное изображение перестройки. Угловые впадины и двенадцать максимов (аддамов) характерны для ромбоздрической элементарной ячейки на поверхности кристалла

ность получения изображений в различных средах: на воздухе при атмосферном давлении, в криогенных жидкостях, в дистиллированной воде, в солевых растворах и электролитах.

В настоящее время развитие технологии СТМ позволяет манипулировать отдельными атомами. В зависимости от типа

взаимодействий атомов с иглой СТМ выделяют параллельные и перпендикулярные процессы переноса атомов. В параллельных процессах атомы или молекулы с помощью зонда заставляют двигаться вдоль поверхности. В перпендикулярных процессах происходит перемещение атомов с подложки на острие и обратно. В обоих случаях конечной целью является перестройка поверхности на атомарном уровне. Такую перестройку можно рассматривать как серию последовательных действий, приводящих к селективному разрыву химических или физических связей между атомами и к образованию новых. С другой стороны, это идентично движению атома в некоем потенциальном поле, создаваемом системой зонд–подложка.

Усилиями специалистов из лаборатории IBM с помощью СТМ были созданы различные варианты квантовых кораллов (рис. 2). Исторически первый квантовый коралл состоял из 48 атомов железа на поверхности меди. Сейчас методами СТМ создаются

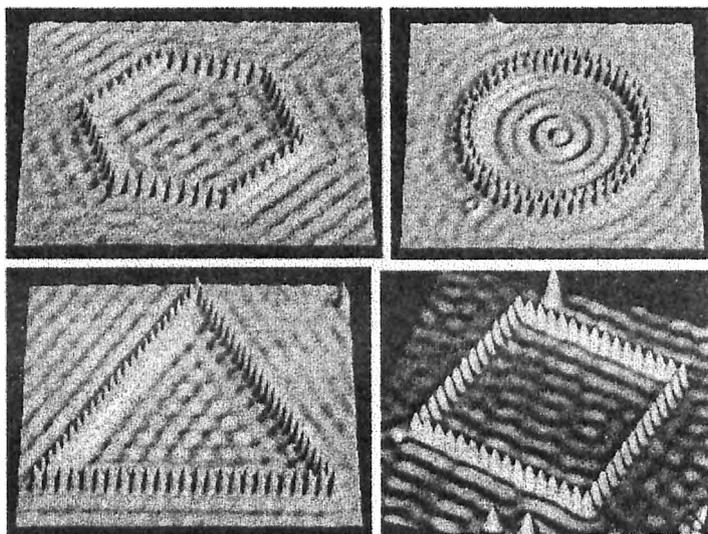


Рис. 2. Квантовые кораллы (Image originally created by IBM Corporation)

квантовые кораллы разной формы, так, в 2007 г. специалистами лаборатории ИВМ был создан коралл в форме “стадиона”. Интерес к подобным структурам обусловлен возможностью изучения электронной структуры внутри квантового коралла. С помощью квантовых кораллов стало возможным моделирование квантового хаоса — квантово-механического аналога явления хаоса в классической механике. Считается, что подобные структуры позволят приблизиться к созданию вычислительных систем нового поколения, в которых молекулярные ключи будут работать в качестве транзисторов.

С помощью СТМ возможно замещение части расположенных на поверхности атомов полупроводника магнитными атомами. Введение магнитных атомов в полупроводники направлено на создание материалов, которые могли бы применяться в компьютерах одновременно для обработки и хранения информации. Известно, что полупроводниковые структуры используются в основном как элементарные ячейки систем обработки и передачи информации, а магнитные материалы — для ее хранения. Замещение части атомов в полупроводниковых соединениях атомами переходных или редкоземельных металлов приводит к появлению ферромагнитного порядка в исходных полупроводниках. Таким образом, подобные материалы можно использовать в устройствах спинтроники для одновременного хранения и обработки информации. С помощью СТМ была продемонстрирована возможность контролируемого замещения поверхностных атомов полупроводника арсенида галлия атомами марганца (рис. 3). Важность результатов

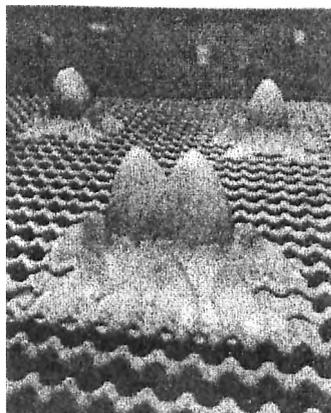


Рис. 3. Атомы марганца на поверхности арсенида галлия (A. Yazdani, Princeton University)

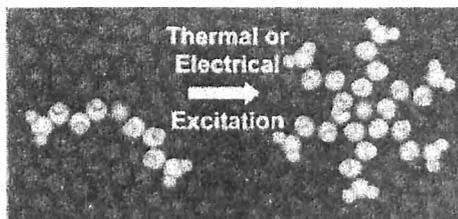


Рис. 4. Различные ориентации молекулы тиоэфира серы на поверхности золота, получаемые при изменении напряжения смещения зонд—образец в СТМ [2]

Молекула тиоэфира серы ($C_nH_{2n+1}SC_nH_{2n+1}$) [2]. Молекула связывается с поверхностью золота (111) центральным атомом серы, алкильные хвосты слабо взаимодействуют с поверхностью и являются как бы лопастями наномотора (рис. 4). Ориентация молекулы на поверхности зависит от ее энергии, изменение энергии (например, за счет возбуждения вращательных электронных уровней молекулы) позволяет изменить ее ориентацию на поверхности. Для управляемого вращения можно использовать зонд туннельного микроскопа, прикладывая между зондом и молекулой напряжение смещения, что приведет к электрическому возбуждению молекулы и ее вращению.

Этого исследования заключается в том, что замещение производится контролируемо на атомарном уровне.

В качестве примера одного из последних изобретений, демонстрирующих важный вклад методик СТМ в развитие современной науки, можно привести создание электронного наномотора из одной молекулы

2. ФИЗИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ТУННЕЛИРОВАНИЯ

2.1. Туннелирование

В основе работы СТМ лежит квантовый эффект — туннелирование. Туннелирование — это преодоление барьера частицей в условиях, запрещенных законами классической механики. Наиболее известный пример такого процесса — прохождение частицы сквозь потенциальный барьер, когда ее энергия E меньше высоты барьера U_0 . В классической физике считается, что частица не может

оказаться в области такого барьера и тем более пройти сквозь него, так как это нарушает закон сохранения энергии. Однако в квантовой физике принята принципиально другая концепция: квантовая частица не движется по какой-либо определенной траектории. Так, если приготовлены несколько идентичных копий квантово-механической системы в данном состоянии, измеренные значения координат и импульса будут подчиняться определенному распределению вероятности. Согласно соотношению неопределенностей Гейзенберга, измеренные величины среднеквадратического отклонения координаты Δx и среднеквадратического отклонения импульса Δp соотносятся как $\Delta x \Delta p \geq \hbar/2$, где \hbar – постоянная Планка. Поэтому можно лишь говорить о вероятности нахождения частицы в определенной области пространства Δx . При этом ни потенциальная, ни кинетическая энергии не имеют определенных значений в соответствии с принципом неопределенности. Допускается отклонение от классической энергии E на величину ΔE в течение интервалов времени Δt , исходя из соотношения неопределенностей $\Delta E \Delta t > \hbar$.

Для описания состояния частицы в квантовой механике вводится комплексная функция Ψ , называемая волновой функцией. Квадрат модуля волновой функции представляет собой плотность вероятности обнаружения квантово-механической частицы в одном из выделенных состояний. Возможность прохождения частицы сквозь потенциальный барьер обусловлена требованием непрерывности волновой функции на стенках потенциального барьера. Следует иметь в виду, что ширина барьера $d = x_2 - x_1$ должна быть сопоставима с длиной волны де Бройля частицы. Проникновение сквозь барьер носит вероятностный характер. Частица с энергией $E < U_0$, натолкнувшись на барьер, может либо пройти сквозь него, либо отразиться. Суммарная вероятность этих двух возможностей равна единице. Если на барьер падает поток частиц с энергией $E < U_0$, то часть этого потока будет просачиваться сквозь барьер, а часть – отражаться.

Существенный факт – то, что электрон может проходить через энергетический барьер квантово-механическим туннельным способом при условии, что он может найти по другую сторону свободное состояние с той же энергией. Таким образом, туннелирование частицы сквозь потенциальный барьер в случае, когда ее энергия E меньше высоты барьера, в квантовой механике обусловлено: 1) соотношением неопределенностей Гейзенберга; 2) непрерывностью волновой функции на стенках потенциального барьера. Оно становится возможным при сопоставимости ширины барьера с длиной волны де Бройля частицы, при наличии свободных состояний с той же энергией по другую сторону барьера.

2.2. Потенциальный барьер

Для дальнейшего описания туннелирования необходимо разобраться в том, откуда возникают потенциальные барьеры и как их описывать. Под потенциальным барьером в СТМ подразумевается изменение потенциала в узком зазоре между двумя проводящими материалами.

Если в качестве модели энергетического строения металла принять *модель Зоммерфельда*, то металл можно описать потенциальной ямой, глубина которой V_0 , уровень вакуума соответствует энергии покоящегося электрона вне металла (рис. 5). При температуре 0 К электроны, заселяющие парами дискретные энергетические уровни, заполняют яму до некоторой энергии E_F – уровня Ферми. Расстояние $E_{\text{вых}} = V_0 - E_F$ от уровня Ферми до уровня вакуума называют работой выхода металла. Эта работа равна минимальной энергии, требующейся для того, чтобы удалить электрон из металла при 0 К.

Рассмотрим более подробно, что такое *уровень Ферми* и чем обусловлено его существование.

Электроны в металле представляют собой квантово-механическую систему, поэтому распределение таких электронов по энергетическим уровням (состояниям) подчиняется квантовой статистике Ферми–Дирака. Вероятность того, что уровень с данной

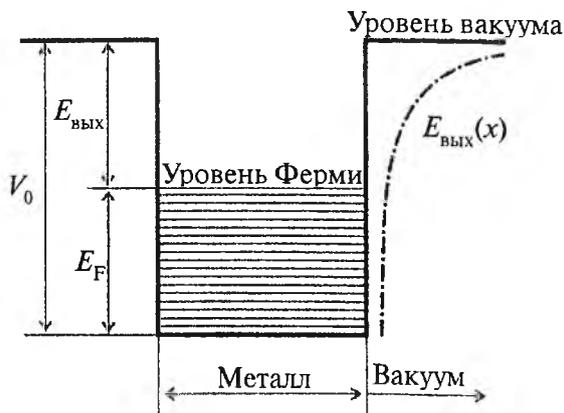


Рис. 5. Энергетическая диаграмма модели Зоммерфельда

энергией E при данной температуре T будет занят электроном, описывается функцией Ферми $F_{\text{кв}}$:

$$\frac{dN}{dZ} = F_{\text{кв}}(E) = \frac{1}{e^{\frac{E-E_F}{kT}} + 1},$$

где dN/dZ — функция плотности заполнения состояний электронами.

Рассмотрим конкретный вид функции Ферми при $T = 0$ К. Для $E > E_F$ $F_{\text{кв}}(E) = 0$; при $E < E_F$ $F_{\text{кв}}(E) = 1$, при $E = E_F$ функция Ферми не определена. При $T > 0$ и $E = E_F$ функция определена и равна $F_{\text{кв}}(E) = 1/2$. График функции Ферми представлен на рис. 6. Таким образом, из рассмотрения статистики Ферми–Дирака следует, что при температуре абсолютного нуля электроны металла занимают все энергетические уровни в интервале $0 \leq E < E_F$. Уровни, расположенные выше E_F , при $T = 0$ свободны. Уровень, соответствующий энергии электрона, равной E_F , называется уровнем Ферми. Физический смысл уровня Ферми в металле — это наибольшее значение энергии, которую может иметь электрон в металле при температуре абсолютного нуля. При повышении температуры

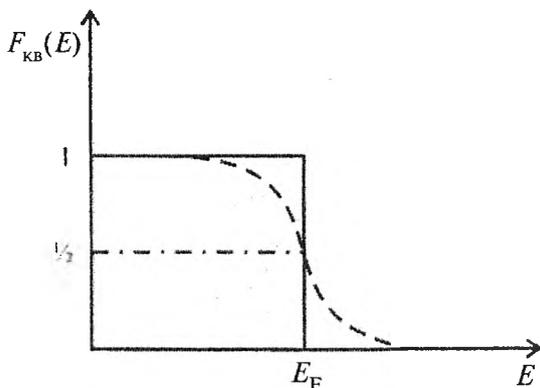


Рис. 6. Функция Ферми при $T = 0$ (сплошная кривая) и при $T > 0$ (штриховая линия)

резкая граница распределения Ферми при $E = E_F$ “размывается”: вероятность нахождения электрона на уровнях, примыкающих к E_F со стороны больших энергий, становится отличной от нуля и, соответственно, вероятность нахождения электрона на уровнях, примыкающих к E_F со стороны меньших энергий, становится меньше единицы. Поэтому часть электронов с энергиями, меньшими E_F , получив энергию порядка kT , переходят на уровни энергии, лежащие выше уровня Ферми [3].

Резкий потенциальный барьер на границе раздела металл–вакуум — идеализированная и физически нереальная модель, так как резкое изменение потенциала соответствует бесконечному полю. В действительности благодаря силам изображения потенциал в барьере изменяется плавно. Для того чтобы понять природу сил изображения, необходимо рассмотреть электрон, приближающийся к плоской поверхности металла. Электрон поляризует металлическую поверхность, которая, в свою очередь, создает действующую на электрон притягивающую силу P_i (силу изображения) порядка $(1/4\pi\epsilon_0)(e^2/4x^2)$. Для электрона, находящегося на расстоянии x от поверхности металла, измеренный относительно вакуума потенциал

$$V_i = \int_{\infty}^x P_i dx;$$

$$V_i = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{4x}.$$

Таким образом, высота потенциальной ступеньки при $x > 0$ не является более константой $E_{\text{вых}}$, а будет представлять собой функцию расстояния от поверхности металла:

$$E(x) = E_{\text{вых}} + V_i(x).$$

Потенциал сил изображения действует только для значений x , больших некоторого критического значения x_0 (равного приблизительно 1 \AA) (см. рис. 5).

Потенциальный барьер между одинаковыми проводниками. Из термодинамических соображений следует, что уровень Ферми для системы проводников в тепловом равновесии должен совпадать. Следовательно, в случае туннельного контакта двух проводников с одинаковой работой выхода их уровни вакуума тоже совпадают. Энергетическая диаграмма для двух одинаковых проводников, находящихся на расстоянии d друг от друга, приведена на рис. 7. Из диаграммы следует, что между проводниками имеется потенциальный барьер шириной d с постоянной высотой $E_{\text{вых}}$ над уровнем Ферми. Если между проводниками прикладывается напряжение смещения V (имеется в виду разность потенциалов V), то уровни Ферми на энергетической диаграмме разделены энергией eV , причем уровень Ферми проводника, на который подано отрицательное напряжение смещения, сдвинут вертикально вверх. Барьер между проводниками имеет теперь *трапециевидную форму*, так что его высота $E(x)$ над уровнем Ферми является линейной функцией координаты внутри барьера:

$$E(x) = E_{\text{вых}} - \frac{eVx}{d}.$$

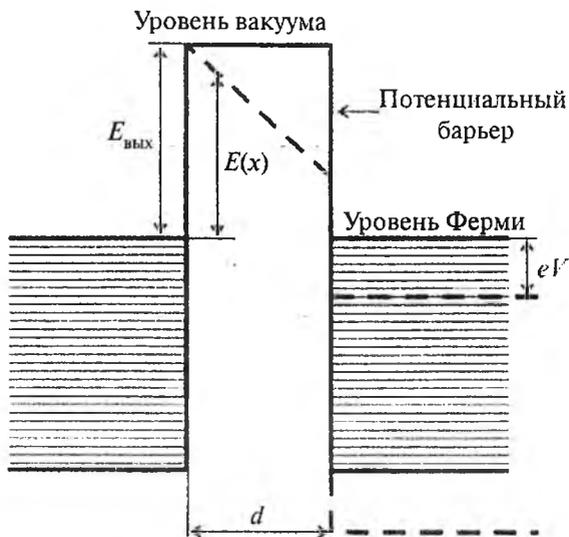


Рис. 7. Энергетическая диаграмма двух одинаковых проводников (металлов), находящихся на расстоянии d

Учет сил изображения при нулевом смещении для двух одинаковых проводников. Когда электрон находится между двумя параллельными, близко расположенными металлическими поверхностями, он поляризует обе эти поверхности. В результате оба проводника видоизменяют потенциал электрона в зазоре. Действие потенциала сил изображения сводится к уменьшению области потенциального барьера между проводниками благодаря закруглению углов и уменьшению высоты и ширины барьера. На рис. 8, *a* представлена энергетическая диаграмма для прямоугольного барьера с наложенным потенциалом сил изображения. Таким образом, высота и ширина прямоугольного барьера уменьшаются благодаря силам изображения.

Учет сил изображения для двух одинаковых проводников при разных потенциалах. Влияние приложенного поля состоит в понижении

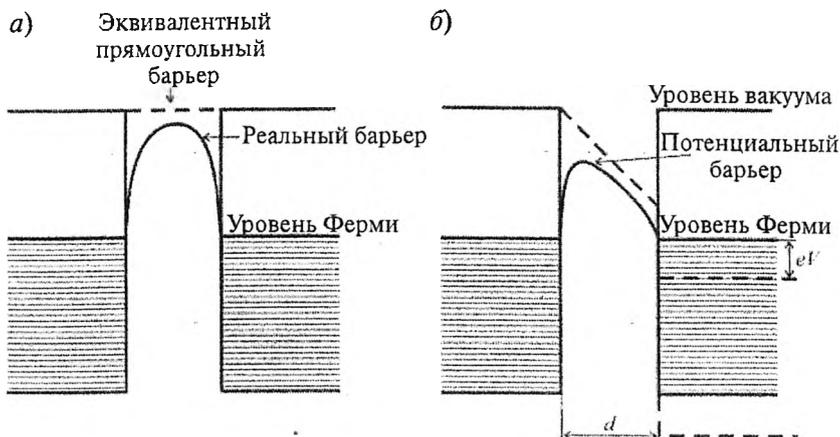


Рис. 8. Энергетическая диаграмма для прямоугольного барьера с наложенным потенциалом сил изображения: а – без смещения; б – при некотором потенциале смещения

и сдвиге максимума барьера по направлению к проводнику, на который подано отрицательное напряжение смещения, а также в уменьшении ширины барьера, как показано на рис. 8, б.

Потенциальный барьер между разными проводниками. Между двумя близко расположенными поверхностями из разных металлов имеется контактная разность потенциалов, благодаря чему в асимметричном туннельном переходе с расстоянием между проводниками меньше 100 \AA существует исключительно высокое внутреннее поле

$$F_{\text{внутр}} = \frac{E_{\text{вых2}} - E_{\text{вых1}}}{d}, \text{ В/\AA},$$

где $E_{\text{вых2}}$, $E_{\text{вых1}}$ – работы выхода металлов; d – ширина барьера.

На рис. 9 показана энергетическая схема для туннельного контакта двух разных металлов, разделенных потенциальным барьером при нулевом смещении. Высота барьера между поверхностями металлов больше не является постоянной, как на рис. 7, но линейно меняется с расстоянием от поверхности. В результате на

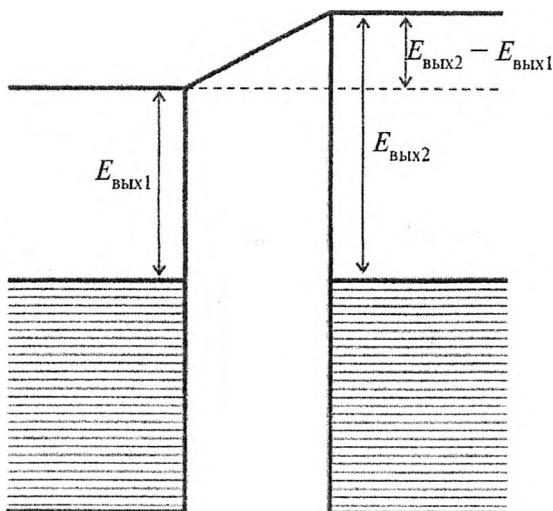


Рис. 9. Энергетическая диаграмма потенциального барьера между разными проводниками (металлами)

поверхностях раздела металл–диэлектрик (воздух) барьер будет иметь различную высоту, значения которой связаны соотношением

$$E(x) = E_{\text{ВЫХ1}} + F_{\text{ВНУТР}}x.$$

Истинная высота барьера как функция расстояния получается наложением сил изображения на такой барьер:

$$E(x) = E_{\text{ВЫХ1}} + F_{\text{ВНУТР}}x + V_i(x).$$

Если к асимметричному туннельному контакту приложено внешнее напряжение, то поле в барьере усиливается внутренним полем, когда отрицательное смещение подано на проводник с большей работой выхода, и ослабляется внутренним полем, когда отрицательным является проводник с меньшей работой выхода.

Туннельный контакт между металлом и полупроводником. Перед тем как рассматривать особенности туннельного контакта между металлом и полупроводником, необходимо прояснить свойства контакта металл–полупроводник. Такие контакты находят широкое

применение в электронике в качестве внешних выводов полупроводниковых приборов и быстродействующих диодов. Различают выпрямляющий контакт с “односторонней” проводимостью металл–полупроводник, который нередко называют барьером Шоттки, и омический контакт, ток и падение напряжения на котором приблизительно соответствуют закону Ома. Вид контакта определяется следующими факторами: типом проводимости полупроводника, соотношением работ выхода металла и полупроводника, концентрацией примеси в полупроводнике, знаком и величиной поверхностного заряда.

Зонные диаграммы идеальных выпрямляющих контактов металла с полупроводником n - и p -типов проводимости представлены на рис. 10 и 11. В левой части рисунков – диаграммы разделенных материалов, в правой – зонные диаграммы соответствующих контактов в равновесном состоянии. Общий энергетический уровень для разделенных материалов – уровень покоящегося

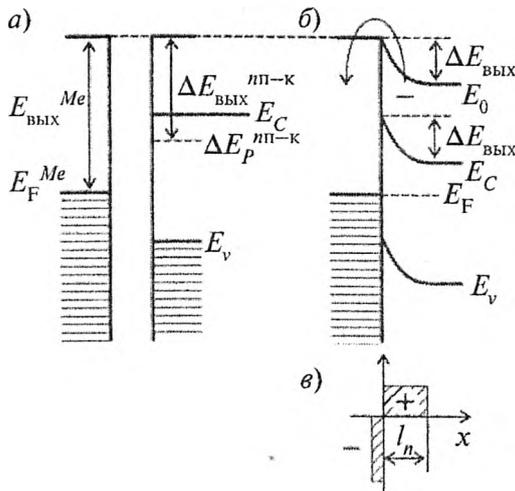


Рис. 10. Выпрямляющий контакт металл– n -полупроводник. Зонные диаграммы: a – исходных материалов; b – выпрямляющего контакта; c – заряды, формирующие ОПЗ

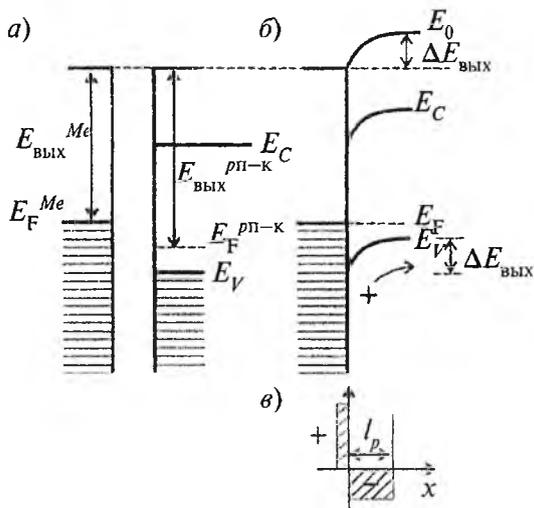


Рис. 11. Выпрямляющий контакт металл- p -полупроводник. Зонные диаграммы: a — исходных материалов; b — выпрямляющего контакта; c — заряды, формирующие ОПЗ

свободного электрона E_0 , покинувшего металл или полупроводник. При гальваническом контакте за счет обмена носителями заряда устанавливается единый для металла и полупроводника уровень Ферми:

$$E_{F_{лп-к}} = E_{F_{Me}} = E_F; \quad E_{F_{рп-к}} = E_{F_{Me}} = E_F$$

Выравнивание уровней Ферми по объему контактов сопровождается изгибом энергетических зон непосредственно в месте контакта. Уровень Ферми n -полупроводника понижается, а уровень Ферми p -полупроводника поднимается относительно уровня Ферми металла на величину, равную разности работ выхода металла и полупроводника.

Выпрямляющий контакт металл- n -полупроводник может быть реализован, когда работа выхода полупроводника меньше работы выхода металла. При этом предполагается, что заряд на поверхности полупроводника отсутствует. При таком контакте энерги-

чески выгодным оказывается переход электронов с уровней зоны проводимости полупроводника в металл. Они занимают свободные энергетические уровни в металле выше уровня Ферми и сообщают ему отрицательный заряд. Из-за ухода электронов в металл в приконтактной области полупроводника образуется слой, обедненный основными носителями, шириной l_n , в котором остается некомпенсированный положительный заряд доноров. Образующееся на контакте электрическое поле препятствует дальнейшему переходу электронов из n -полупроводника в металл и одновременно ускоряет электроны, движущиеся в противоположном направлении. В результате на переходе устанавливается равновесие, при котором встречные токи электронов уравниваются и суммарный ток равен нулю. Обедненный слой лежит целиком в приграничной области полупроводника, его удельное сопротивление намного больше, чем в объеме.

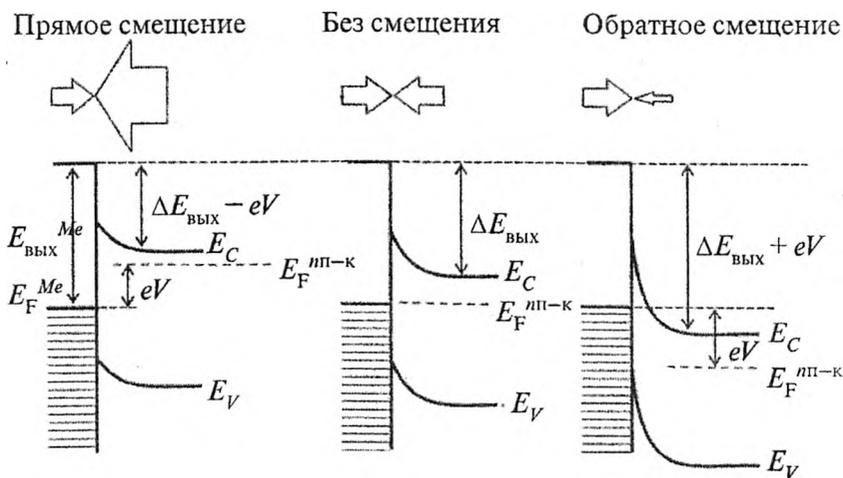


Рис. 12. Зонные диаграммы барьера металл- n -полупроводник при различных смещениях. Ширина стрелок характеризует величину потоков электронов. Поток из металла в полупроводник не зависит от напряжения смещения. Поток из полупроводника в металл управляется внешним напряжением

При подключении прямого внешнего напряжения V (плюс — на металл, минус — на полупроводник) высота потенциального барьера для электронов зоны проводимости полупроводника снижается, ширина области обеднения уменьшается и через переход течет ток основных носителей заряда (электронов проводимости полупроводника) в металл.

При подключении обратного напряжения $V_{\text{обр}}$ (плюс — на полупроводник, минус — на металл) область обеднения расширяется, потенциальный барьер для основных носителей повышается пропорционально $V_{\text{обр}}$ и прямой ток, связанный с перемещением основных носителей заряда в полупроводнике, отсутствует (рис. 12). Малый обратный ток противоположного направления образуется электронами, переходящими из металла в полупроводник. При любой полярности практически все напряжение падает на область пространственного заряда (ОПЗ) полупроводника, обедненную свободными носителями, потому обладающей большим сопротивлением.

Выпрямляющий контакт металл– p -полупроводник может быть реализован, когда работа выхода полупроводника больше работы выхода металла. При таком контакте энергетически выгоден переход электронов из металла в полупроводник. Приход дополнительных электронов в p -полупроводник нарушает термодинамическое равновесие. Поэтому усиливается рекомбинация, направленная на возвращение системы в равновесное состояние. В результате сокращается количество дырок и в приповерхностном слое увеличивается число нескомпенсированных положительными дырками “обнаженных” отрицательных ионов акцепторной примеси. Эти ионы формируют отрицательный пространственный заряд, который создает электрическое поле, направленное из металла в полупроводник. Далее в результате процессов, аналогичных механизму формирования выпрямляющего контакта металл– n -полупроводник, создается энергетический потенциальный барьер для потока из полупроводника в металл основных носителей заряда — дырок.

Действие сил изображения на потенциальный барьер металл–полупроводник. На вышедший из металла электрон действуют силы

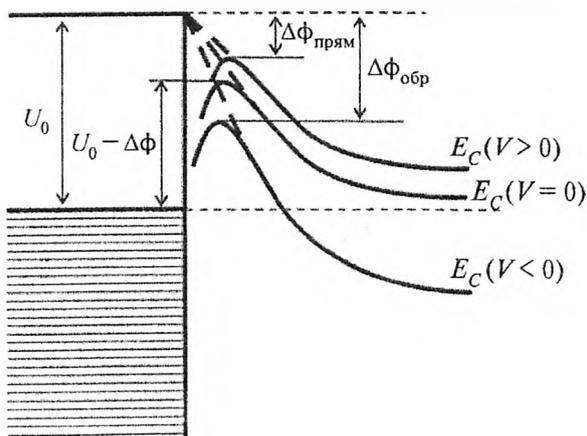


Рис. 13. Энергетические диаграммы потенциального барьера контакта металл–*n*-полупроводник при различных смещениях. Высота барьера $U_0 - \Delta\phi$ – в отсутствие поля при термодинамическом равновесии, $\Delta\phi_{\text{прям}}$ – повышение барьера при прямом смещении, $\Delta\phi_{\text{обр}}$ – понижение барьера при обратном смещении

изображения, что приводит к снижению потенциального барьера для электронов, покидающих металл под действием ускоряющего электрического поля. Снижение потенциального барьера можно обосновать возникновением электрического поля, возбуждаемого электроном и положительным зарядом его зеркального изображения (рис. 13). Это поле направлено навстречу полю барьера, потому снижает его высоту и уменьшает работу выхода.

Невыпрямляющие омические контакты металл–полупроводник могут быть реализованы, если работа выхода полупроводника больше работы выхода металла для *n*-полупроводника или меньше работы выхода металла для *p*-полупроводника. При контакте металла с полупроводником *n*-типа энергетически выгоден переход электронов металла на свободные энергетические уровни зоны проводимости полупроводника. В контакте действует электрическое

поле, направленное из металла в полупроводник. В месте контакта зоны изогнутся “вниз” вследствие наличия электрического поля $\varepsilon = \frac{1}{e} \frac{dE}{dx}$. Поле такого типа притягивает основные носители заряда (электроны полупроводника) к контакту. При этом в полупроводнике вблизи границы с металлом образуется слой с повышенной концентрацией основных носителей. В контакте металла с полупроводником p -типа действует электрическое поле, направленное из полупроводника в металл. Контакт обогащается основными носителями заряда — дырками, возникает изгиб энергетических зон вверх.

Такие контакты металла с полупроводником называются омическими, так как они обладают двухсторонней, примерно одинаковой проводимостью. При подключении напряжения той или иной полярности изменяется лишь степень обогащения основными носителями приконтактной области полупроводника. Это означает, что в отличие от выпрямляющих контактов, для которых характерно наличие обедненных слоев, полное сопротивление контакта определяется не барьером, а нейтральным слоем полупроводника и практически не зависит от значения приложенного напряжения.

Потенциальный барьер между металлом и полупроводником. При туннельном контакте между металлом и полупроводником имеется узкий зазор. Наличие такого зазора приводит к нескольким эффектам. Во-первых, под влиянием заряда на границе воздух (вакуум)—полупроводник эффективная высота барьера может возрасти или уменьшиться в зависимости от знака этого заряда. Во-вторых, перенос носителей заряда ограничен процессом их туннелирования через потенциальный барьер, вследствие чего определенному напряжению смещения соответствует меньший ток, чем при непосредственном контакте металл—полупроводник. Здесь следует иметь в виду, что при контакте металл—полупроводник без узкого зазора применяется диффузионно-термоэмиссионная теория, согласно которой плотность тока через выпрямляющий контакт с барьером Шоттки обусловлена в основном термоэмиссией основных носителей заряда над барьером. Направление, в котором

большая величина протекающего тока определяется прохождением через барьер основных носителей заряда — это “прямое” направление. Направление, соответствующее большому сопротивлению, — “обратное”.

При наличии узкого зазора между металлом и полупроводником перенос носителей ограничен их туннелированием через потенциальный барьер, который вносит в токопротекание свои особенности, связанные с изменением высоты потенциального барьера, с наличием поверхностных состояний, с искривлением формы барьера потенциалом сил зеркального изображения. Рассмотрим в качестве примера туннельный контакт между вырожденным полупроводником p -типа SnTe и металлом. На рис. 14 представлены их энергетические диаграммы при нулевом напряжении смещения, а также при напряжениях V_1 и V_2 . Туннельный ток в такой структуре растет до тех пор, пока напряжение смещения не поднимет уровень Ферми в металле до вершины валентной зоны в полупроводнике (рис. 14, б). При дальнейшем росте напряжения смещения (рис. 14, в) полное число свободных разрешенных состояний (дырок) в вырожденном полупроводнике p -типа остается неизменным. Однако высота туннельного барьера увеличится, например, с $U_0 - \Delta\phi_1$ до $U_0 - \Delta\phi_2$, что приведет к уменьшению вероятности

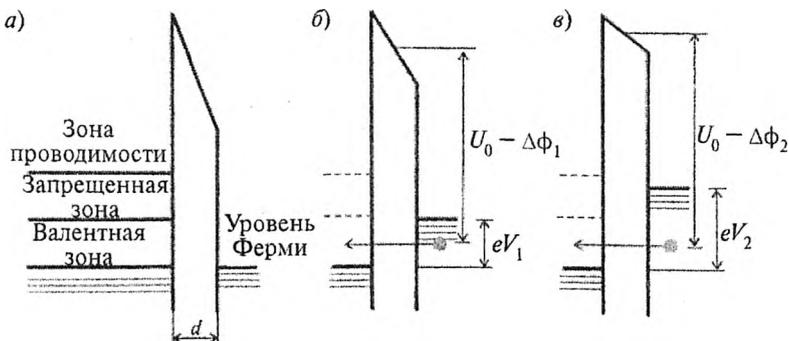


Рис. 14. Энергетические диаграммы туннельного контакта металл–полупроводник при различных напряжениях смещения

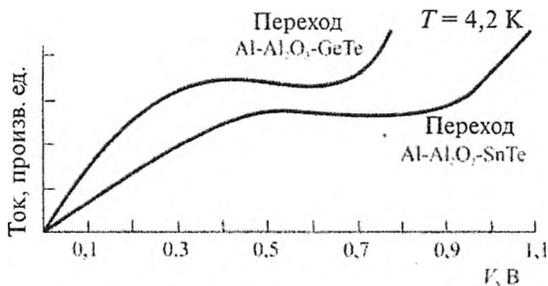


Рис. 15. Вольт-амперные характеристики в туннельных переходах SnTe и GeTe при $T = 4,2$ К

туннелирования. Если напряжение смещения станет больше, чем уровень, соответствующий дну зоны проводимости в полупроводнике, то откроется новый путь туннелирования из металла в зону проводимости и ток снова станет возрастать с ростом напряжения (рис. 15).

Также могут наблюдаться и более “тонкие” особенности вольт-амперных характеристик туннельного контакта, связанные, например, с наличием поверхностных состояний полупроводника и с влиянием, создаваемым ими поверхностным зарядом на высоту и форму энергетического барьера.

Существуют два способа описания туннельного эффекта. Первый основан на аппроксимации потенциального барьера резким скачком потенциала (прямоугольный потенциальный барьер); второй — метод Вентцеля—Крамерса—Бриллюэна (ВКБ) — применяется в тех случаях, когда изменение потенциала в барьере можно считать достаточно плавным.

В первом порядке теории возмущений ток между двумя проводниками, разделенными барьером, может быть записан в виде [4]

$$I(V) = \frac{2\pi e}{\hbar} \sum_{r,l} [f(E_r) - f(E_l)] |M_{rl}|^2 \delta(E_l + eV - E_r),$$

где e — заряд электрона; \hbar — постоянная Планка; $f(E)$ — функция распределения Ферми; V — напряжение смещения между проводниками; M_{rl} — туннельный матричный элемент между электрон-

ными состояниями левого и правого проводников с волновыми функциями ψ_r и ψ_l ; E_r и E_l — энергии этих состояний; $\delta(E_l + eV - E_r)$ — дельта-функция, выражающая закон сохранения энергии при туннелировании. Для квазинепрерывного спектра электронных состояний в рассматриваемых проводниках ВАХ туннельного контакта может быть описана феноменологическим выражением [5]:

$$I(V) = C \int_0^{\infty} g_r(E) g_l(E) D(E) [f(E) - f(E - eV)] dE,$$

где C — константа; $D(E)$ — коэффициент прозрачности туннельного барьера; $g_r(E)$ и $g_l(E)$ — плотность делокализованных электронных состояний соответственно в правом и левом электродах контакта. Эта феноменологическая формула для туннельного тока хорошо описывает большинство экспериментальных кривых.

Коэффициент прозрачности барьера $D(E)$ зависит от формы барьера. Однако при любой форме потенциального барьера (прямоугольная, трапециевидная, квазиклассически плавная и т. д.) основной является экспоненциальная зависимость D от параметров барьера — высоты и ширины. Для прямоугольного потенциального барьера высотой U_0 и шириной d коэффициент туннельной прозрачности имеет вид [5]

$$D(E) = A \exp(-2\kappa d),$$

где

$$A = \frac{16kq\kappa}{(k^2 + \kappa^2)(q^2 + \kappa^2)}; \quad \kappa^2 = \frac{2m(U_0 - E)}{\hbar^2};$$

E — энергия электронов; k и q — волновые векторы электронов в правом и левом проводниках; κ — константа затухания в барьере.

В первом порядке квазиклассического приближения для потенциального барьера, имеющего по координате x форму $U(x)$, коэффициент прозрачности может быть записан в виде

$$D(E) = \exp \left\{ -\frac{2}{\hbar} \int_{x_1}^{x_2} [2m(U(x) - E)]^{1/2} dx \right\},$$

где x_1 и x_2 — классические точки поворота.

Предэкспоненциальный множитель зависит от модели, используемой для расчета коэффициента прозрачности. Он равен единице в квазиклассическом приближении и содержит степени энергии в других модельных аппроксимациях.

Рассмотрим туннельный контакт между металлом и полупроводником. При надлежащем выборе материала для металлического электрода (зонд СТМ) можно предположить, что плотность электронных состояний в нем практически не изменяется в интервале энергий, характерных для полупроводникового материала. В этом случае можно пренебречь энергетической зависимостью плотности электронных состояний в металле и включить ее в предынтегральную константу C в формуле (1). В пределе низких температур при аппроксимации функции распределения Ферми в виде ступеньки выражение для ВАХ туннельного контакта металл–полупроводник в системе отсчета энергии, “привязанной” к полупроводниковому электроду, приобретает вид

$$I(V) = C \int_{E_F}^{E_F + eV} g(E) D(E) dE, \quad (1)$$

где $g(E)$ и E_F — плотность электронных состояний и уровень Ферми в полупроводнике.

Предэкспоненциальный множитель в выражении (1) включает в функцию $q(E)$, которая называется туннельной плотностью электронных состояний в полупроводнике. При достаточно большой средней высоте потенциального барьера \bar{U} (при туннелировании в вакууме высота барьера примерно равна работе выхода полупроводника или металла 4–5 эВ) во всем диапазоне напряжений смещения V , характерном для полупроводника, выполняется условие $eV \ll \bar{U}$. В этом случае коэффициент туннельной прозрачности $D = \exp\left[-(2/\hbar)\sqrt{2m\bar{U}d}\right]$ можно считать не зависящим или слабо зависящим от напряжения смещения V . При таких условиях выражение для туннельного тока приобретает вид

$$I(V) = CD \int_{E_F}^{E_F + eV} q(E) dE = C \exp\left(-\frac{2}{h} \sqrt{2mUd}\right) \int_{E_F}^{E_F + eV} q(E) dE. \quad (2)$$

Таким образом, туннельный ток экспоненциально зависит от расстояния между двумя проводниками. Оценки показывают, что ток изменяется на порядок при изменении расстояния между электродами на несколько ангстрем.

3. СХЕМА РАБОТЫ МИКРОСКОПА СТМ

В основе работы микроскопа СТМ лежит протекание туннельного тока между зондовым датчиком и образцом. Зондовый датчик — это металлическая игла. Геометрия иглы и ее химический состав оказывают непосредственное влияние на качество СТМ-изображений. Лучшие изображения получаются, если с поверхностью взаимодействует одиночный атом на кончике иглы. Однако качество иглы трудно проконтролировать вплоть до отдельного атома на ее конце. Сильная зависимость туннельного тока от расстояния между электродами в большинстве случаев приводит к тому, что микроскоп СТМ сам “находит” ближайший к поверхности атом на игле; 90 % туннельного тока протекает через самый крайний атом иглы, 99 % — через кластер из крайних 3-4 атомов (рис. 16).

Зонд СТМ подводится к поверхности на такое близкое расстояние, чтобы стало возможным туннелирование электронов через промежуток зонд—образец. Между зондом и поверхностью прикладывается напряжение смещения, которое приводит к протеканию туннельного тока. Туннельный ток экспоненциально зависит от расстояния зонд—образец.

Оператором задается начальный уровень туннельного тока I_0 — рабочая точка. При движении зонда по поверхности расстояние зонд—образец изменяется, при этом меняется регистрируемый туннельный ток I . Система обратной связи (ОС) СТМ поддерживает значение туннельного тока равным задаваемому оператором

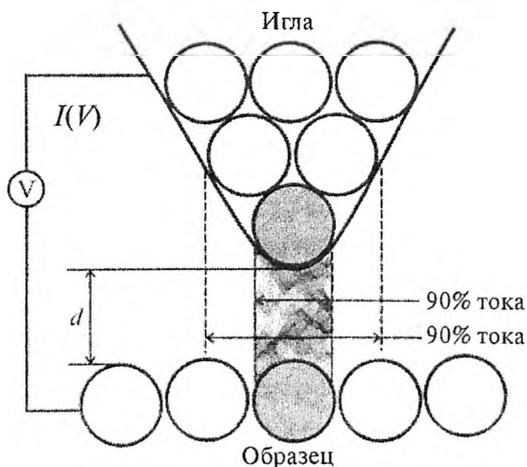


Рис. 16. Зависимость туннельного тока от расстояния между электродами микроскопа СТМ

(т. е. поддерживает заданную рабочую точку). Если расстояние зонд—поверхность меняется (например, увеличивается), то происходит изменение (уменьшение) туннельного тока, система ОС формирует управляющий сигнал напряжения, который подается на электроды пьезосканера. Сканер обрабатывает данный разностный сигнал, приближая зонд к поверхности или отодвигая его до тех пор, пока разностный сигнал ΔI не станет равным нулю, т. е. туннельный ток между зондом и образцом не станет равным заданному оператором. Таким образом можно поддерживать расстояние зонд—образец с высокой точностью. При перемещении зонда вдоль поверхности образца происходит изменение туннельного тока между зондом и образцом, обусловленное рельефом поверхности. Система ОС обрабатывает эти изменения, так что при перемещении зонда в плоскости XU сигнал на пьезосканере оказывается пропорциональным рельефу поверхности.

Для получения СТМ-изображения осуществляют специальным образом организованный процесс сканирования образца. При сканировании зонд вначале движется над образцом вдоль опреде-

ленной линии (строчная развертка), при этом величина сигнала на исполнительном элементе, пропорциональная рельефу поверхности, записывается в память компьютера. Затем зонд возвращается в исходную точку, переходит на следующую строку сканирования (кадровая развертка), и процесс повторяется вновь. Записанный таким образом сигнал обратной связи обрабатывается компьютером и преобразуется в изображение рельефа поверхности.

4. ЗОНДЫ СТМ

Существуют три основные методики подготовки зондов для туннельной микроскопии. Первая заключается в процессе электрохимического травления вольфрамовой проволоки в растворе щелочи. Стандартно используется 20–25%-ный водный раствор КОН или NaOH. Подготовленную проволоку закрепляют таким образом, чтобы ее кончик опускался в раствор щелочи на несколько миллиметров. К этой проволоке подключают один вывод источника питания переменного тока напряжением 5–20 В. Второй контакт источника помещают в емкость с раствором. Для осуществления контроля процесса электрохимического травления и возможности его регулирования желательно проводить измерения приложенного напряжения и протекающего в ходе реакции тока.

Время химической реакции травления зависит от многих факторов, таких, например, как температура раствора, его плотность, толщина используемой вольфрамовой проволоки, приложенное напряжение, и может варьироваться от единиц до десятков минут.

Качество изготовления зонда необходимо контролировать визуально и при неудачной попытке изменять подаваемое напряжение или плотность раствора. При визуальном контроле с помощью оптического микроскопа качества получаемой при травлении иглы необходимо обращать внимание на форму острия (рис. 17). Увидеть в микроскоп атомарно острый кончик зонда невозможно, но если форма острия напоминает остроконечный шпиль, то с очень

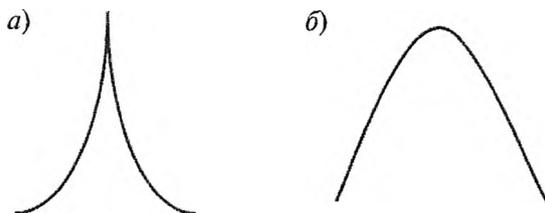


Рис. 17. Характерные формы острия, получаемые при травлении: *а* – шпильевидное острие; *б* – куполообразное

большой вероятностью можно утверждать о высоком качестве зонда, так же как и при куполовидной форме можно с высокой долей вероятности утверждать о низком качестве.

Вольфрамовый зонд весьма активно реагирует со щелочью, поэтому его достаточно легко и быстро изготовить. При должном навыке можно без особых усилий добиться высокой повторяемости результатов, что немаловажно в работе СТМ, когда от формы острия напрямую зависит получаемое разрешение. Важным фактором является также невысокая стоимость таких зондов, поскольку при работе весьма велика вероятность испортить зонд малейшим прикосновением к его кончику. С другой стороны, такой зонд быстро окисляется на воздухе, и работать с только что изготовленным зондом более суток не представляется возможным. Перед повторным использованием необходимо обновить зонд, опустив его в раствор щелочи, после чего тщательно промыть в дистиллированной воде и просушить.

Альтернатива вольфрамовому зонду — платиноиридиевый. Он значительно более стабильный по своим параметрам. Стабильная поверхность зонда позволяет применять его для спектрометрических измерений (определение плотности состояний поверхности, работы выхода и т. п.). Однако применяемые для травления платины растворы цианидов — крайне ядовитые вещества и потому требуют специальных навыков, оборудования и разрешения на работу с ядовитыми веществами.

Другой распространенный способ изготовления зондов — механическое обрезание проволоки с одновременным ее растягиванием. При обрезании платиновой иглы ножницами происходит весьма интересный процесс. Так как режущие лезвия представляют собой клинья (рис. 18), они не только рассекают материал иглы, но и пытаются растянуть иглу в месте реза. Когда остается сравнительно небольшой недорезанный участок, клинья его разрывают за счет растяга, прежде чем рассекут, после чего остается вытянутый кончик с характерной шейкой растяга. С применением методик автоэлектронной микроскопии можно обнаружить, что разорванные концы платиновой проволоки, особенно если она чистая и тянутая (структуры материала вытянуты вдоль проволоки), представляют собой много острий с радиусом закругления их концов на уровне 10 \AA .

Таким образом, вытянутый кончик разрезанной платиновой проволоки состоит из “бороды” очень острых игл. В оптический микроскоп их, разумеется, не видно, но видна шейка растяга. В этом наборе игл обязательно окажется одна, выдвинутая вперед дальше остальных, и именно с этой иглы будет протекать туннельный ток, и она в конечном итоге будет определять получаемое разрешение СТМ. Данный способ позволяет очень быстро



Рис. 18. Процесс рассекания—растяга при обрезании иглы [6]

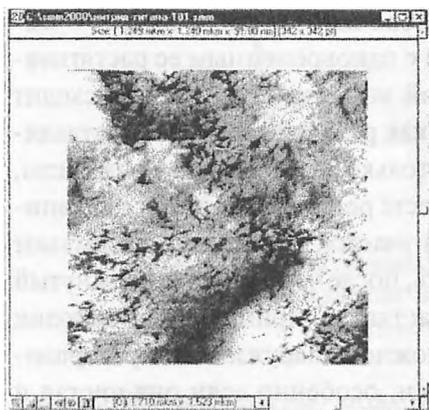


Рис. 19. Переключение не замятых игл: переключение с одной острой иглы на другую произошло примерно на четверти кадра, при этом кадр сместился на расстояние между иглами по XU . Уход кадра после переключения игл в темную или белую область незаметен, так как разброс игл по Z намного меньше разброса высот рельефа образца [6]

следующей за ней по длине иглой составляет более 2 мкм, что не только больше максимального туннельного зазора ($10\text{--}20 \text{ \AA}$), но и больше диапазона сканера микроскопа по вертикали. Поэтому переход тока на другую иглу с хорошо обрезанной и еще не замятой СТМ-иглы наблюдается исключительно редко и выглядит в таких случаях так, как изображено на рис. 19.

При задевании чем-либо и заминании “бороды” иглы свиваются наподобие усиков бабочки и приминаются так, что их концы или завитки торчат примерно на одном уровне. Завиться или прижаться может и только одна самая длинная игла. Это происходит, если при сканировании попался непроводящий участок, например, твердый окисел. Из-за необходимости поддержания величины

подготовить зонд, для многих конструкций микроскопов обновить иглу, не разбирая систему держателя зонда. С другой стороны, чтобы добиться хорошей повторяемости результатов, необходимо иметь значительную сноровку и продолжительный опыт.

Туннельный ток может протекать, если расстояние между иглой и образцом примерно $10\text{--}20 \text{ \AA}$. Поэтому при приближении “бороды” игл туннельный ток возникает только с самой длинной иглы, наиболее приближенной к поверхности образца.

В подавляющем большинстве случаев разница в длинах между самой длинной и сле-

туннельного тока игла устремляется к образцу и “въезжает” в этот участок. Поскольку завитки имеют значительно больший радиус закругления, чем кончик иглы, наблюдается ухудшение резкости кадра (рис. 20). В этих случаях обновление иглы обычно резко улучшает картинку.

При наличии оборудования или специфичных задач рекомендуется применять специально подготовленные композитные зонды. Из-за достаточной сложности изготовления такие зонды, как правило, довольно дорогостоящи и поэтому не находят широкого применения на практике.

Например, можно выращивать карбоновый “усик” на кончике травленного зонда в сканирующем электронном микроскопе (при остановке пучка электронов в одной точке и увеличении тока рост карбонового “усика” происходит из-за остаточного давления в камере и обычно является паразитным эффектом для электронного микроскопа). Выращенный карбоновый “усик”, как правило, обладает очень высокой стабильностью, жесткостью и проводимостью, и благодаря своей геометрии (длинный тонкий жесткий “усик”) способен корректно прописывать глубокий рельеф и острые грани.

Возможны и другие, специфичные составные зонды, например, на кончик зонда устанавливается углеродная нанотрубка, выращенная специально в виде дополнительного поверхностного слоя для придания кончику зонда специфической геометрии, определяемой размерами самой нанотрубки и т. п.



Рис. 20. Ухудшение резкости при замятии игл [6]

5. СТМ-ИССЛЕДОВАНИЕ ЛОКАЛЬНОЙ РАБОТЫ ВЫХОДА

С помощью СТМ можно осуществить методику измерения локальной работы выхода образца (при условии известной работы выхода зонда) параллельно с топографическими измерениями. Суть метода заключается в следующем. Расстояние между иглой и поверхностью образца модулируется в небольших пределах на заданной частоте посредством подачи управляющего переменного напряжения на z -электрод сканера, ответственный за вертикальное перемещение. Частота модуляции выбирается выше частоты полосы пропускания системы обратной связи, чтобы система обратной связи не могла обрабатывать данные колебания расстояния зонд—образец. Модуляция расстояния зонд—образец приводит к модуляции туннельного тока на заданной частоте. Если модуляция расстояния зонд—образец на частоте ω составляет

$$\Delta z = \Delta z_0(t) + z_m \sin(\omega t),$$

туннельный ток пропорционален

$$I(V) = C \exp\left(-\frac{2}{\hbar} \sqrt{2mU} (\Delta z_0(t) + z_m \sin(\omega t))\right).$$

Таким образом, полный ток, протекающий через туннельный промежуток, в данном случае равен $J = J_0 + J_+$, где J_+ — переменный туннельный ток. Значение J_0 поддерживается постоянным в процессе сканирования (рабочая точка, задаваемая оператором) для отображения топографии. Амплитуда переменного туннельного тока прямо пропорциональна квадратному корню из величины потенциального барьера.

Высота потенциального барьера выражается через аналитическую функцию $d \ln I / dz$:

$$\frac{d \ln(I)}{d(\Delta z)} = -\frac{1}{\Delta z} - \frac{2}{\hbar} \sqrt{2mU}. \quad (3)$$

Измерение величины модуляции туннельного тока на частоте ω позволяет определить модуляции локальной величины $d \ln I / dz$, что в свою очередь позволяет рассчитать локальную величину по-

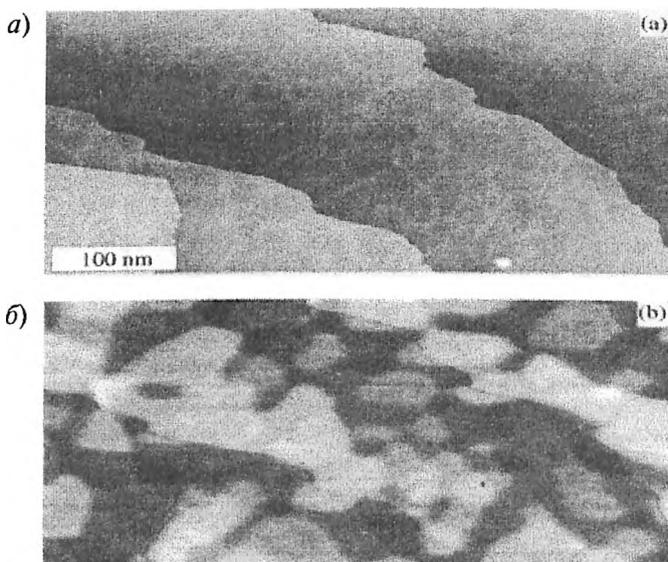


Рис. 21. Топография поверхности образца (а) и соответствующее ей распределение работы выхода (б)

тенциального барьера \bar{U} , которая напрямую определяет работу выхода образца параллельно с измерением топографии.

Таким образом, этот режим сканирования позволяет изучать распределение локальной работы выхода по поверхности образца. Такие измерения, в частности, позволяют идентифицировать артефакты топографии, обусловленные наличием участков с отличающейся работой выхода. Например, при сканировании над участком поверхности с меньшей работой выхода система обратной связи отодвинет иглу от поверхности, чтобы обеспечить заданное оператором значение туннельного тока. При этом на изображении топографии появится выпуклость, которая на самом деле на поверхности отсутствует (рис. 21).

На практике зависимости туннельный ток — расстояние зонд—образец часто используются для оценки качества острия зонда. В этом случае модуляция расстояния контакта на заданной частоте

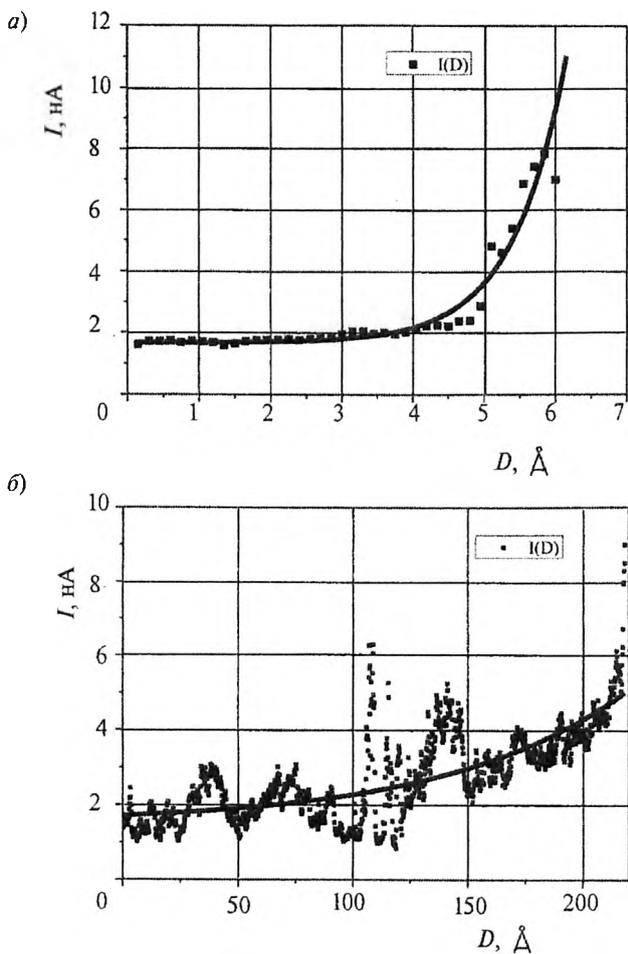


Рис. 22. Зависимости туннельный ток – расстояние для хорошо заостренной СТМ-иглы (а) и для “плохо” заостренной (б) [7]

уже не нужна. Измеряется зависимость туннельного тока от расстояния зонд–образец, далее учитывается, что игла имеет конечный радиус. Например, в предположении параболической формы иглы $z = x^2/2R$ (R – радиус кривизны кончика иглы) расстояние точки

иглы с координатой x до поверхности образца равняется $d + x^2/2R$ и туннельный ток зависит от x как $I(x) \sim \exp(-\kappa x^2/R)$. То есть распределение туннельного тока вдоль поверхности имеет профиль Гауссиана со среднеквадратичной полушириной $\sim 0,7(R/\kappa)^{1/2}$. Чем больше радиус кривизны иглы, тем больше площадь электродов в СТМ, тем медленнее спадает туннельный ток между зондом и образцом с увеличением расстояния (рис. 22).

6. СТМ-ИЗМЕРЕНИЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ПЛОТНОСТИ ЭЛЕКТРОННЫХ СОСТОЯНИЙ

Туннельный ток определяется электронной плотностью состояний вблизи уровня Ферми исследуемого участка поверхности. Изучая зависимость туннельного тока от приложенного к контакту напряжения, можно осуществить методику сканирующей туннельной спектроскопии (СТС). С помощью СТС можно анализировать распределение электронной плотности как заполненных, так и свободных состояний вдоль изучаемой поверхности. Туннельные спектры позволяют определить положения краев зоны проводимости и валентной зоны относительно уровня Ферми в полупроводниках, идентифицировать спектральные пики, связанные с примесными состояниями внутри запрещенной зоны полупроводника.

Режим СТС в туннельном микроскопе сводится к получению и исследованию вольт-амперных характеристик (ВАХ) туннельного контакта. При этом игла останавливается в определенном месте над поверхностью образца, фиксируют напряжение на z -электроде пьезосканера, с помощью которого управляют расстоянием зонд-образец, разрывается петля обратной связи, на туннельный контакт подается линейно изменяющееся во времени напряжение и записывается протекающий при этом туннельный ток, т. е. измеряется ВАХ туннельного контакта. Как следует из выражения (2), зависимость туннельного тока от напряжения смещения содержит информацию о плотности электронных состояний в образце. Дифференциальная проводимость σ туннельного контакта при

напряжении смещения V пропорциональна плотности электронных состояний в образце при энергии $E_F + eV$:

$$\sigma(V) = \frac{dI(V)}{dV} = C \exp\left(-\frac{2}{\hbar} \sqrt{2mUd}\right) \text{eg}(E_F + eV).$$

Таким образом, измерение ВАХ точечного туннельного контакта позволяет получить информацию о плотности электронных состояний в приконтактной области образца с характерным размером порядка длины свободного пробега электронов.

Для малых напряжений смещения зависимость туннельного тока от напряжения линейная и проводимость туннельного контакта определяется в основном параметрами барьера. При очень высоких напряжениях форма барьера сильно изменяется и ток описывается формулой Фаулера–Нордгейма. Типичная ВАХ, наблюдаемая для туннельного контакта металл–металл, изображена схематически на рис. 23, *а*.

Для контакта металл–полупроводник ВАХ имеет характерную несимметричную структуру из-за наличия запрещенной зоны (рис. 23, *б*). Кроме того, на спектре могут присутствовать отдельные пики, соответствующие локальным разрешенным состояниям в запрещенной зоне, локальным поверхностным состояниям, образованным атомами адсорбата и неидеальностью кристаллической решетки исследуемого образца.

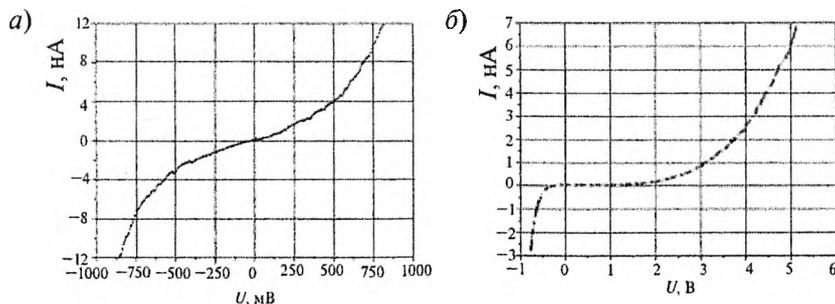


Рис. 23. Характерная ВАХ туннельного контакта: *а* – металл–металл; *б* – металл–полупроводник

Исследование распределения плотности электронных состояний можно проводить одновременно с измерением топографии образца. Для этого вместо постоянного напряжения смещения V к туннельному контакту прикладывается разность потенциалов V_{Σ} , которая содержит переменную составляющую V_{ω} с постоянной малой амплитудой $\delta V(V_{\Sigma} = V + V_{\omega} = V + \delta V \cos \omega t$, где $e\delta V \ll kT$). В результате туннельный ток содержит две составляющие. Амплитуда переменной компоненты туннельного тока $I_{\omega}(V)$ оказывается прямо пропорциональной плотности электронных состояний в образце при энергии $E_F + eV$:

$$I_{\omega}(V) = CD \int_{E_F + eV}^{E_F + eV + e\delta V \cos \omega t} g(E) dE \approx CDg(E_F + eV)e\delta V \cos \omega t.$$

Отношение амплитуды переменного тока к амплитуде модуляции напряжения смещения называют туннельной проводимостью σ контакта: $\sigma = I_{\omega}/\delta V$. Величина туннельной проводимости совпадает с дифференциальной проводимостью туннельного контакта dI/dV .

7. ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОПРОВЕРКИ

1. Что такое волна де Бройля? Чему равна длина волны де Бройля?
2. Почему уровень Ферми системы полупроводников в тепловом равновесии совпадает?
3. Почему потенциал изображения действует только для значений x , больших некоторого критического значения x_0 ?
4. Нарисуйте энергетическую диаграмму асимметричного туннельного контакта двух металлов, когда: а) отрицательное смещение подано на металл с большей работой выхода; б) отрицательное смещение подано на металл с меньшей работой выхода.
5. Нарисуйте энергетические диаграммы собственного полупроводника, полупроводника n -типа и полупроводника p -типа.
6. Нарисуйте зонные диаграммы контакта металл– p -полупроводник при различных смещениях.

7. Как должно быть направлено электрическое поле в области контакта металл—полупроводник, чтобы образовался изгиб зон вверх в полупроводнике?
8. Что такое прямое смещение туннельного контакта металл—полупроводник?
9. Что такое первый порядок теории возмущений, в приближении которого дается выражение для туннельного тока между двумя проводниками?
10. Что такое квазинепрерывный спектр электронных состояний?
11. В каких случаях потенциальный барьер туннельного контакта имеет прямоугольную форму, трапецеидальную и квазиклассическую плавную?
12. Назовите порядок величины сопротивления туннельного контакта.
13. Зачем для определения локальной работы выхода в СТМ необходимо модулировать расстояние зонд—образец на определенной частоте?
14. Почему ВАХ туннельного контакта металл—полупроводник имеет несимметричную структуру? Объясните с использованием зонных диаграмм контакта.

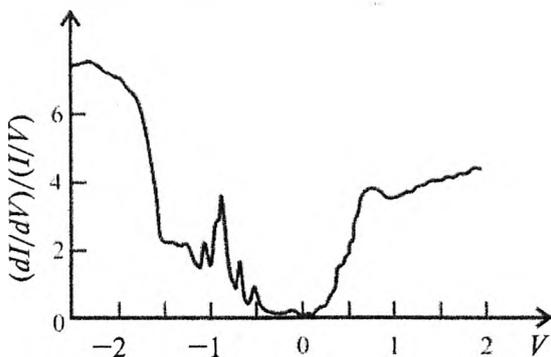


Рис. 24. СТМ-спектр поверхности полупроводникового кристалла

15. Что такое туннельная проводимость контакта металл—полупроводник?
16. На рис. 24 представлен СТМ-спектр поверхности полупроводникового кристалла. Определите ширину запрещенной зоны в кристалле, идентифицируйте пики, связанные с примесными состояниями.

8. ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА ПО СТМ

8.1. Описание установки

Работа выполняется на сканирующем туннельном микроскопе СММ-2000 (рис. 25), предназначенном для измерений геометрических и физических параметров топографии поверхности проводящих образцов с нанометровым пространственным разрешением.

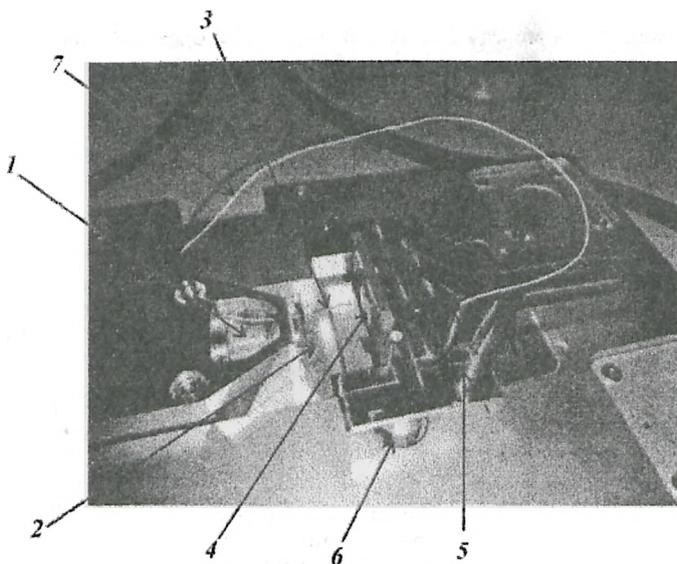


Рис. 25. Сканирующий туннельный микроскоп СММ-2000



Рис. 26. Зонд СТМ

Микроскоп СММ-2000 смонтирован на виброизолирующей подвеске. Конструкция микроскопа представлена сканером 1, на который с помощью клипс 2 крепится зонд туннельного микроскопа 3 (рис. 26). Зонд представляет собой пластинку с припаянным отрезком платиновой проволоки, отрезанной ножницами под 45 градусов. Сканер — это пьезотрубка с полем сканирования $2,5 \times 2,5 \times 0,5$ мкм.

Диапазон сканера указан в верхней строке программы управления (рис. 27), справа. Образец 4 закрепляется на держателе образца 5, который устанавливается на пьезодвигатели грубого подвода 6. Следует помнить, что в режиме СТМ необходимо обеспечить контакт образца с проводящей (позолоченной) площадкой держателя образца. Зонд туннельного микроскопа заземлен, подача напряжения смещения между зондом и образцом обеспечивается с помощью провода 7.

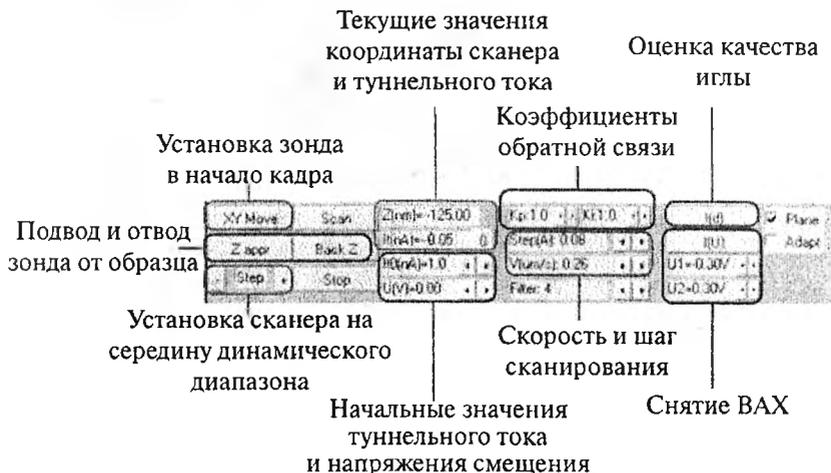


Рис. 27. Панель управления туннельным микроскопом СММ-2000

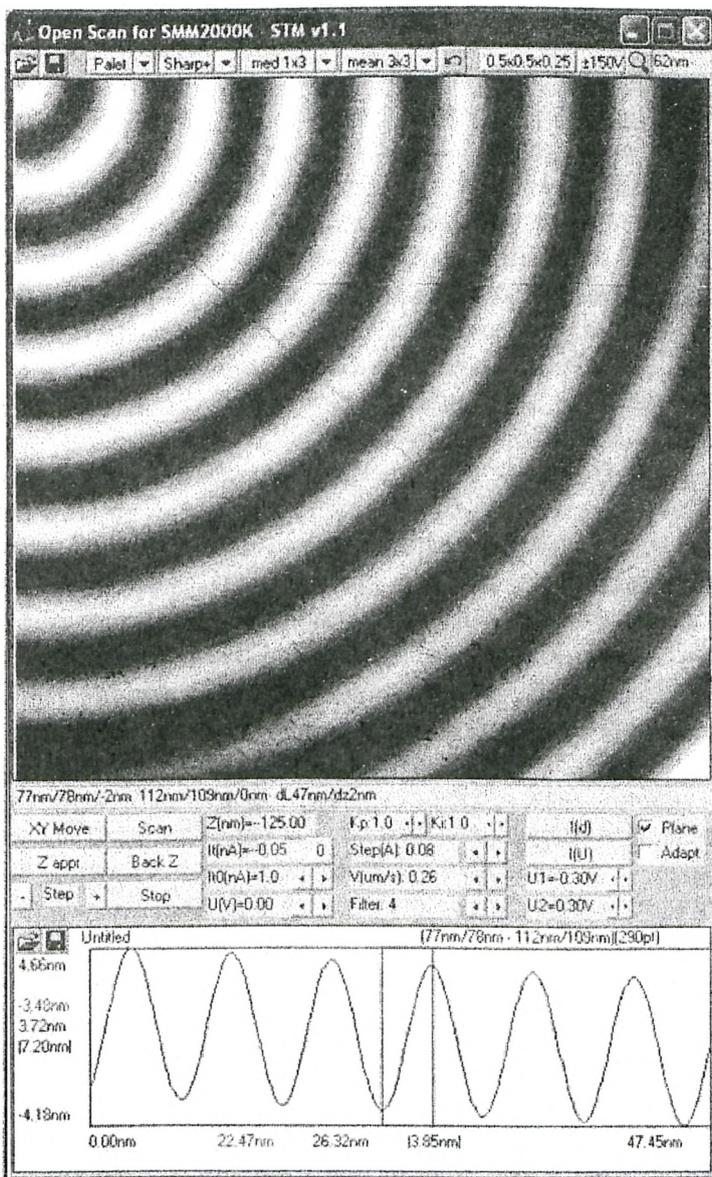


Рис. 28. Интерфейс программы управления микроскопом СММ-2000

Перед началом сканирования в окне программы задаются напряжение смещения $U(V)$ между зондом и образцом и значение туннельного тока $I_0(nA)$ (рабочая точка для системы обратной связи). Образец подводится к зонду сначала вручную, перемещением держателя с образцом к зонду до контролируемого глазами расстояния в 0,2–1 мм, затем зонд устанавливается в начало кадра (верх, слева) нажатием кнопки *XUMove* (рис. 28). Процесс автоматического подвода зонда к образцу запускается нажатием кнопки *Zappr*. При этом зонд подводится к образцу на расстояние, при котором измеряемое значение туннельного тока $I_t(nA)$ соответствует заданному оператором $I_0(nA)$. После окончания подвода сканер устанавливается на середину его динамического диапазона с помощью кнопок *Step +/-*. Сканер установлен на середину динамического диапазона, если значение $Z(nm)$ близко к нулю. Сканирование осуществляется после выбора поля сканирования с использованием лупы (верхняя строка в программе управления). Размер области сканирования отображается вверху слева в окне рабочей программы. Перед началом сканирования задаются начальные значения пропорционального K_p и интегрального K_i коэффициентов обратной связи, скорость сканирования $V(mkm/s)$, шаг (расстояние между точками) сканирования *Step*. Прекращается сканирование кнопкой *Stop*, образец отводится неоднократным нажатием кнопки *Back Z*, а затем вручную. При сканировании опция *Plane* обеспечивает устранение наклона, а опция *Adapt* – задержку в каждой точке до достижения $I_t(nA)$ с заданной точностью (10 %). Файлы с результатами сканирования сохраняются в папке *STM*.

8.2. Порядок выполнения лабораторной работы по СТМ

1. Запустите программу *STM* для микроскопа СММ-2000. Программа автоматически запустит микроскоп СММ-2000 (загорится синий индикатор на блоке управления).

Внимание! Запрещено выключать программу во время сканирования. Также запрещено запускать параллельно другую программу для СММ-2000.

2. Нажатием кнопки $\pm 150 V$ (верхняя строка в окне управления, между лупой и диапазоном сканера) переведите микроскоп сначала в низковольтный режим $\pm 5 V$, затем обратно в высоковольтный.

Переход в низковольтный режим позволяет уменьшить шаг по Z и по XU . Для этого уменьшается диапазон работы сканера в выбранном направлении (в 75 раз по XU или в 37,5 раза по Z). Однако количество шагов управления сканером сохраняется и соответствует уменьшенному диапазону. Таким образом, в низковольтном режиме возрастает точность измерения высоты рельефа и его изменения в плоскости. Диапазон сканера при этом уменьшается. Поляризация реле, управляющие переключением между низковольтным и высоковольтным режимами, имеют механическую бистабильность, т. е. переключаются импульсами тока, перебрасывающими их контакты из одного механически устойчивого состояния в другое.

При установке, перемещении микроскопа или при ударе по столу, на котором он стоит, иногда при непоследовательном угасании питающих напряжений при выключении компьютера возможен незаметный самопроизвольный перескок реле из одного состояния в другое. Оператор производит сканирование и не получает нормального кадра, так как, например, одна из координат XU находится на высоковольтном, а другая на низковольтном режиме. Поэтому рекомендуется при каждом включении компьютера с микроскопом сначала перейти в низковольтный режим, а потом снова включить высоковольтный режим.

3. Выберите образец, проверьте его электропроводность с помощью тестера. Для этого установите тестер в режим прозвона. Прикоснитесь щупами к образцу в двух точках на расстоянии 1–2 мм. Если тестер не подал сигнала, то перейдите в режим измерения сопротивления. Если электропроводность образца больше 20–50 кОм/мм, то выполнять не следует.

4. Подключите провод 7 (см. описание установки на рис. 25) к контакту на держателе образца.

5. Установите столик на пьезодвигатели грубого подвода.

Внимание! Запрещено прикладывать усилие к пьезодвигателям грубого подвода.

6. Подключите второй конец провода 7 к контакту на виброизолирующей платформе СТМ.

7. Вручную подведите столик с образцом к игле так, чтобы остался небольшой видимый зазор между иглой и образцом.

8. Для предотвращения электромагнитных помех закройте микроскоп металлической крышкой.

9. Обнулите текущее значение туннельного тока $I_t(0)$ нажатием кнопки “0”.

Внимание! Эту операцию можно проводить, только если образец отодвинут от иглы.

10. Установите начальные значения пропорционального и интегрального коэффициентов системы обратной связи. Рекомендуемые начальные значения: $K_p = 0,1$ и $K_i = 3,0$ (стрелками можно управлять левой клавишей мыши либо кнопками на клавиатуре *PageUp*, *PageDown*, *Home* и *End*).

11. Установите начальное значение напряжение смещения $U(V)$ между зондом и образцом.

12. Установите начальное значение туннельного тока $I_t(nA)$ (рабочую точку).

13. Подведите образец к игле с помощью кнопки *Zappr*. Микроскоп автоматически остановит подвод иглы, когда измеряемое значение туннельного тока $I_t(nA)$ будет соответствовать установленной рабочей точке $I_t(nA)$. На индикаторе $Z(nm)$ будет выведено текущее значение Z координаты сканера.

14. С помощью кнопок “+” и “-” (справа и слева от кнопки *Step*) установите текущее значение Z координаты сканера $Z(nm)$ близким к нулю, что будет соответствовать середине динамического диапазона сканера по оси Z . (Диапазон отрицательных значений — пьезотрубка выдвинута к поверхности образца, положительных — отодвинута.) Безопасный диапазон — отрицательный.

15. Выберите область сканирования. Нажмите на кнопку *Луна*, с помощью клавиш мыши установите область сканирования. Еще раз нажмите на кнопку *Луна*.

16. С помощью кнопки *XU Move* произведите установку иглы в начальную точку кадра.

*Будьте внимательны! Трубка не моментально переходит на нужную координату. Подождите некоторое время. Если снимаете кадры в разных областях, то лучше нажать кнопку *XU Move* и подождать.*

17. Для оценки качества иглы снимите кривую подвода, т. е. измерьте зависимость туннельного тока от расстояния. Выберите мышкой на экране точку. Нажмите на кнопку $I(d)$. Система построит график зависимости туннельного тока от расстояния в интервале значений туннельного тока от $0,2I_0$ до $2,0I_0$. Если вы не сдвигали вертикальные курсоры в нижней области окна, то модуль расстояния будет показывать качество иглы. Игла хорошая, если значение модуля меньше $3-4 \text{ \AA}$. Сделайте несколько измерений в разных точках. Убедитесь, что игла пригодна для измерений.

18. Измерьте ВАХ в разных точках области сканирования. Для этого нужно выбрать диапазон напряжений от U_1 до U_2 и выбрать точку на экране.

Внимание! Не устанавливайте большие значения напряжения, так как туннельный ток при этом может превысить допустимые значения.

Для снятия ВАХ микроскоп отключит обратную связь, следовательно, расстояние от поверхности не будет поддерживаться на уровне рабочей точки. Поэтому вибрации сильно влияют на результаты измерений ВАХ.

19. Если игла хорошая, то можете перейти к следующему пункту. В некоторых случаях некачественную иглу можно исправить, пропустив предельно допустимый ток. Это актуально при работе в вакууме. Для этого установите высокие значения напряжения U_1 и U_2 с учетом знака. Нажмите кнопку $I(U)$. Проверьте качество иглы.

20. Приступите к сканированию.

а) проверьте $Z(nm)$;

б) уберите галочки *Adapt*, *V-set*;

в) установите галочку *Plane*;

г) установите минимальный шаг сканирования с помощью индикатора *Step*;

д) установите минимальную скорость сканирования $V(\mu\text{m/s})$;

е) нажмите кнопку *Scan*.

Во время сканирования вы можете менять значения параметров K_p , K_i , *Step*, V , *Filter*.

21. После окончания сканирования нажмите 2-3 раза на кнопку *Back Z*.

22. Снимите крышку микроскопа. Вручную отодвиньте образец от зонда СТМ.

23. Отключите провод 7 от микроскопа.

24. Возьмите у преподавателя задание на обработку и анализ полученного изображения.

9. СКАНИРУЮЩАЯ АТОМНО-СИЛОВАЯ МИКРОСКОПИЯ

Сканирующий атомно-силовой микроскоп (АСМ) был создан в 1982 г. Гердом Биннигом, Кельвином Куэйттом и Кристофером Гербером. Изначально микроскоп представлял собой модификацию сканирующего туннельного микроскопа, который в отличие от туннельного позволял исследовать рельеф не только проводящих, но и непроводящих поверхностей. Для определения топографии поверхности в первой версии АСМ использовалась упругая консоль (балка или кантилевер), отклонение которой при взаимодействии с поверхностью определялось по изменению туннельного тока, как в сканирующем туннельном микроскопе. Туннельный ток измерялся между балкой и зондом туннельного микроскопа, расположенным непосредственно над балкой. Лишь двумя годами позже была предложена использующаяся и по сей день оптическая схема регистрации отклонения кантилевера. Разрешение АСМ варьируется в диапазоне от десятков ангстрем до атомарного. В основе метода лежит силовое взаимодействие зонда с поверхностью.

Атомно-силовая микроскопия получила значительное развитие благодаря возможности регистрировать различные силовые взаимодействия зонда с поверхностью, начиная от сил упругости, сил

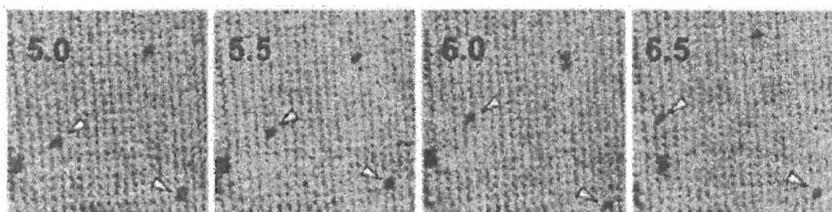


Рис. 29. Движение вакансий в двумерном кристалле стрептавидина, выращенном на липидном би-слое. Стрелками отмечены одиночные вакансии, не перемещающиеся по кристаллу. Размер скана 150 нм. Скорость сканирования 0,5 с/кадр, для каждого кадра указано начальное время сканирования

Ван-дер-Ваальса, магнитных и электрических взаимодействий. В настоящее время созданы высокоскоростные атомно-силовые микроскопы, позволяющие отслеживать *in situ* движение дефектов по поверхности (рис. 29).

В качестве одного из примеров применения АСМ для решения спорных вопросов о структуре биомолекул можно упомянуть исследование динамики дефектов двумерной решетки кристалла стрептавидина. При росте белкового кристалла иногда формируются точечные дефекты кристаллической структуры — вакансии. Когда их размеры малы, например, как у одиночных вакансий, замещение дефекта молекулами белка из раствора становится затруднительным. Фактически в сформированном белковом кристалле вакансии практически отсутствуют. Проведенные исследования кристаллической структуры стрептавидина методами высокоскоростной АСМ позволили объяснить механизм исчезновения вакансий в белковом кристалле. Было показано, что существует тенденция к формированию групп вакансий вследствие движения точечных дефектов по кристаллу. Группа вакансий легче замещается молекулами белка из раствора, что приводит к исчезновению точечных дефектов в уже готовом белковом кристалле.

Другое важное направление использования АСМ — микротрибология: исследование трения, адгезии и жесткости образцов на

микроуровне. В качестве примера можно привести применение АСМ для определения энергий связи в органических молекулах. Для этого используется “неспецифическая” адгезия, которая возникает при захвате исследуемой молекулы полимера между зондом АСМ и подложкой. С помощью зонда АСМ молекула растягивается вверх от подложки, при этом при разрыве связей в молекуле или при отрыве одиночных молекул возникают “неспецифические” адгезионные силы, величина которых регистрируется и затем пересчитывается в энергию связи. Применение трибологических методов АСМ в биофизических исследованиях позволяет диагностировать раковые клетки до появления онкомаркеров в обычных анализах. Так, было показано, что раковые клетки на 70 % “мягче” здоровых клеток, а стандартное отклонение жесткости от среднего значения для раковых клеток в пять раз меньше, чем для здоровых.

Начиная с 2007 г. АСМ активно используется для определения химической структуры молекул. Так, в 2009 г. специалистами *IBM* с помощью АСМ получено изображение химической структуры молекулы пентацена – полициклического ароматического углево-

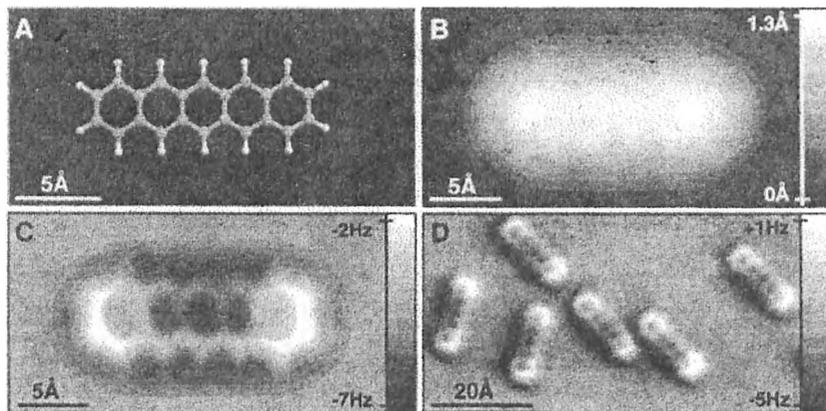


Рис. 30. Молекула пентацена: А – шаростержневая модель; В – изображение молекулы, полученное с помощью СТМ; С, D – изображения, полученные с помощью АСМ. Все измерения проводились в сверхвысоком вакууме при $T = 5 \text{ K}$ [9]

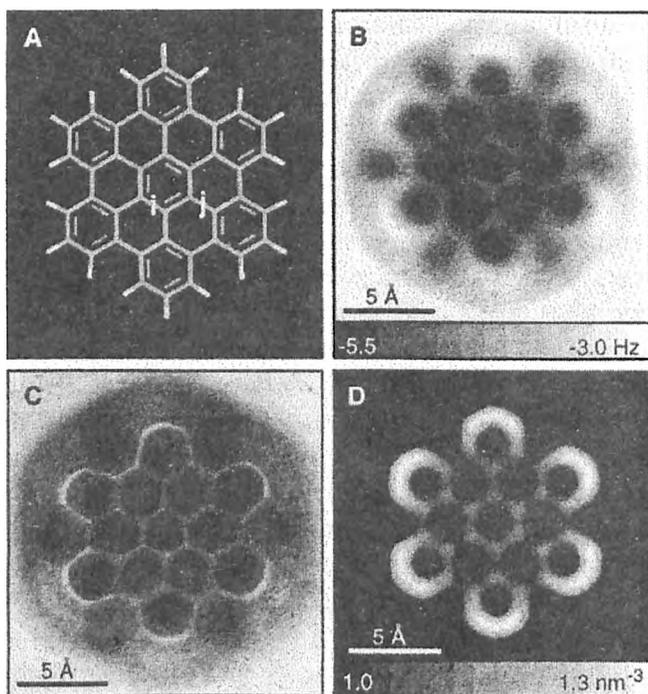


Рис. 31. Молекула бензокоронена: А – шаростержневая структура (показаны *i*- и *j*-химические связи), *i*-связи более высокого порядка и визуализируются при сканировании светлее (В) и короче (С), чем *j*-связи. Контраст АСМ можно связать с рассчитанным распределением электронной плотности D [10]

дорода, молекула которого состоит из пяти выстроенных в линию конденсированных бензольных колец (рис. 30). Пентацен используется в качестве полупроводника в пластичных микросхемах.

В 2012 г. с помощью АСМ была визуализирована химическая структура гексабензокоронена – одного из полициклических ароматических углеводородов (рис. 31, А). Интерес к подобным соединениям обусловлен их способностью структурироваться, а также интересными электронными свойствами, которые делают

возможным его использование в электронике и оптоэлектронике. Гексабензокоронен можно рассматривать более крупным по сравнению с бензолом фрагментом графена. Графен — это монослой графита, он представляет собой слой связанных в плоские шестиугольники sp^2 -гибридизированных атомов углерода. Одно из важных свойств таких слоев — p - p -взаимодействие, приводящее к объединению слоев в объемный материал. В полициклических ароматических углеводородах π - π -взаимодействия приводят к образованию стопок молекул — стеков. Так, было показано, что π -взаимодействия приводят к усилению электронной плотности на периферии молекулы (рис. 31, *B, D*). Исследование центральных связей гексабензокоронена показало, что с помощью АСМ можно определять порядок связи, так i -связи визуализируются как более яркие и короткие по сравнению с j -связями.

Не менее интересно применение методов АСМ для хранения и архивирования данных. Так, было показано, что зонд АСМ можно применять для локального разогрева специального полимерного покрытия. Методика формирования паттернов таким способом называется термолитографией. Сформированный паттерн можно использовать в качестве бита информации. Для того чтобы его сформировать, применяются полимеры с низкой предельной температурой полимеризации. Зонд АСМ разогревается до температуры порядка 700 °С и приводится в контакт с поверхностью образца на короткое время — 20 мкс. Если использовать полимер с предельной температурой полимеризации (температура, при которой в условиях реакции изменение свободной энергии перехода мономер—полимер становится равным нулю) 150 °С, удастся сформировать устойчивый паттерн глубиной до 15 нм (рис. 32). Полученная таким способом плотность записи данных составила 99 Гб/дюйм, что превышает достигнутую на сегодня плотность записи в 29,5 Гб/дюйм (2011 г.).

Данная технология может использоваться также для формирования нано-3D структур, которые потом можно “переносить” на кремний (обычный для полупроводниковой промышленности материал) по технологии реактивного ионного травления. Для

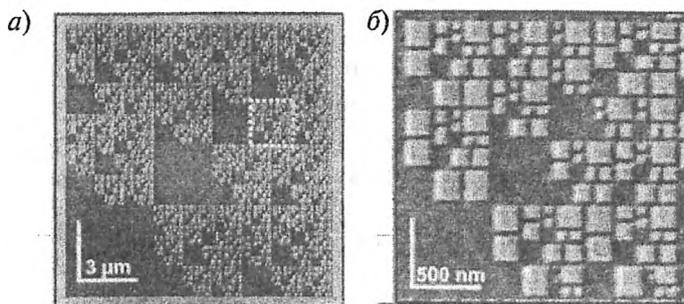


Рис. 32. Фрактальные паттерны на поверхности полифталальдегида, размер области $13,2 \times 13,2$ мкм, глубина паттерна 5 нм, латеральный размер 15 нм, изображение состоит из 880×880 пикселей [11]

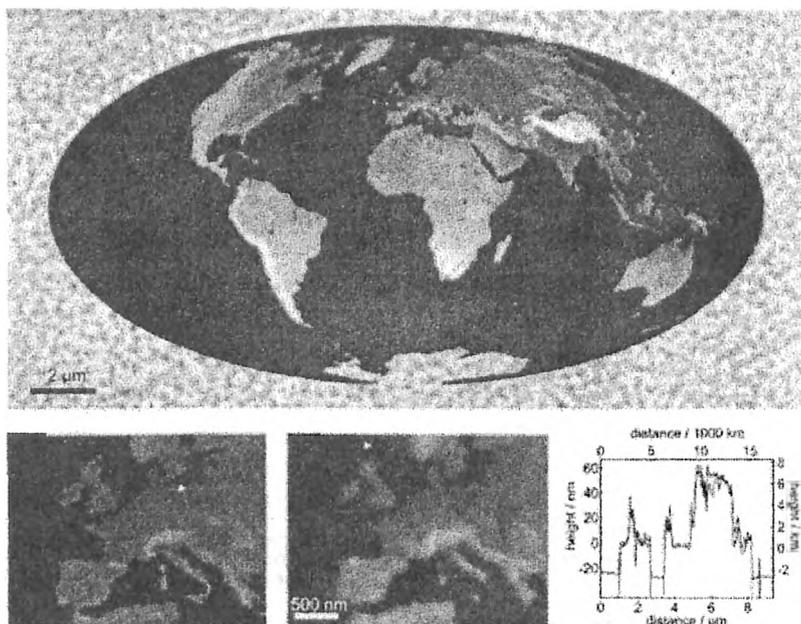


Рис. 33. Полная 3D-карта мира, размеры 22×11 мкм [12]

демонстрации возможностей этой технологии в 2010 г. специалистами *IBM* была создана полная 3D-карта мира (характерные размеры 22x11 мкм) на поверхности полимера (рис. 33). При этих размерах 1000 таких карт мира могут уместиться по периметру кристалла соли с шириной грани, равной 0,3 мм. Перепад высоты земной поверхности в 1000 метров отображался изменением высоты поверхности, равным 8 нм. Карта содержит 500 000 пикселей, каждый площадью 20 нм², она была создана за 2 минуты 23 секунды.

10. СХЕМА РАБОТЫ АСМ

В основе работы АСМ лежит непосредственное взаимодействие зондового датчика с образцом (рис. 34). Зондовый датчик (кантилевер) — это атомарно тонкая игла с радиусом закругления острия примерно 10 нм, закрепленная на балке. Острие кантилевера вза-

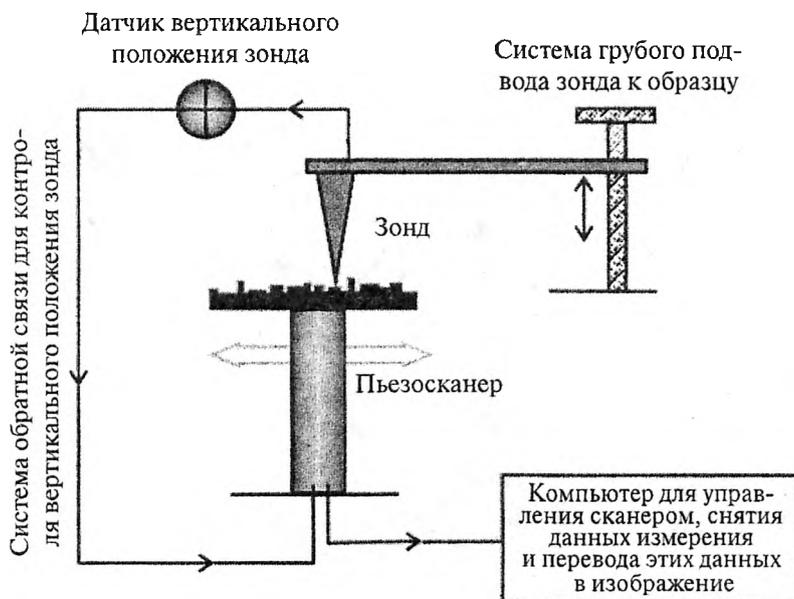


Рис. 34. Общая схема работы АСМ

имодействует с поверхностью, действие сил с поверхности приводит к изгибу балки кантилевера. Изгиб балки регистрируется оптической системой регистрации: лазерный луч фокусируется на балке кантилевера и, отражаясь от нее, попадает на фотодетектор, изменение изгиба балки приводит к движению отраженного лазерного луча по фотодетектору, меняя регистрируемое значение фототока. Таким образом, изменение силы взаимодействия зонд—поверхность приводит к изменению изгиба балки кантилевера, что в свою очередь приводит к изменению фототока в системе оптической регистрации положения кантилевера.

Оператором задается начальный уровень фототока I_0 (рабочая точка), который отражает силу взаимодействия зонд—образец. При движении кантилевера по поверхности сила взаимодействия зонд—образец изменяется, при этом меняется регистрируемое оптической системой значение фототока I . Система обратной связи АСМ поддерживает значение фототока равным задаваемому оператором (т. е. поддерживает заданную рабочую точку). Если расстояние зонд—поверхность изменяется (например, увеличивается), то происходит изменение (увеличение) фототока, система ОС формирует управляющий сигнал напряжения, который подается на электроды пьезосканера. Сканер обрабатывает данный разностный сигнал, приближая зонд к поверхности или отодвигая его до тех пор, пока разностный сигнал ΔI не станет равным нулю, т. е. силовое взаимодействие зонд—образец не станет равным заданному оператором. Таким образом можно поддерживать расстояние зонд—образец с высокой точностью. При перемещении зонда вдоль поверхности образца происходит изменение силового взаимодействия зонд—образец, обусловленное рельефом поверхности. Система ОС обрабатывает эти изменения, так что при перемещении зонда в плоскости XU сигнал на пьезосканере оказывается пропорциональным рельефу поверхности. Для получения изображения существует аналогичный описанному выше специальным образом организованный процесс сканирования, полностью соответствующий работе СТМ.

11. ЗОНД АСМ

Несмотря на то, что атомно-силовая микроскопия была изобретена в 1982 г., интенсивное развитие и широкое распространение методика получила только с 1990 г., после того как была изобретена технология группового изготовления кантилеверов АСМ. Первые кантилеверы изготавливались вручную. Материалом балки служила тонкая платиновая фольга, а иглы просто приклеивались. Материалом для игл служил бой монокристаллов сапфира. Технология была сложной и неповторяемой, а результаты измерений — только качественные.

Современные кантилеверы изготавливаются в виде чипов шириной $1,6 \pm 0,1$ мм, длиной 3,5–4 мм, толщиной 0,35–4 мм. Чувствительными элементами являются балки с заданной жесткостью и резонансной частотой с острыми иглами на свободных концах. Балки могут иметь форму прямоугольных полос, треугольников, трапеций в зависимости от их функционального назначения (рис. 35).

В основе современной технологии группового изготовления зондов лежат технологии кремниевой микромеханики, важную роль в изготовлении игл кантилеверов играют эффекты селективного анизотропного травления, которые позволяют изготавливать иглы, тождественные с точностью до единиц нанометров. В опре-

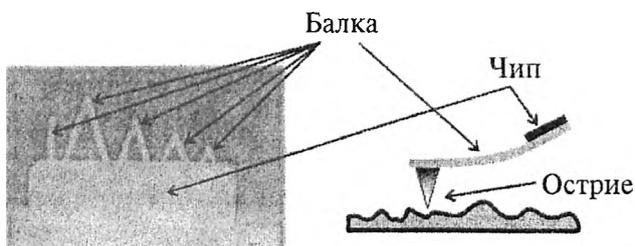


Рис. 35. Слева — вид сверху на чип с пятью балками: одной прямоугольной и четырьмя треугольными; справа — вид сбоку на кантилевер с прямоугольной балкой

деленных условиях травление монокристалла может происходить анизотропно, т. е. скорость травления вдоль граней с меньшей спаянностью существенно ниже, чем вдоль других направлений. Изготовление простейшего кремниевого кантилевера состоит из следующих этапов (подробнее – в [15]): 1) формирование кремниевых столбиков, из которых последующим заострением будут выполнены иглы; 2) формирование консоли; 3) нанесение отражающего покрытия; 4) разделение пластины на отдельные чипы. Столбики под иглы формируются анизотропным травлением кремниевой пластины, поэтому углы при вершине кремниевых кантилеверов получаются близкими углам схождения граней (111), (211), (311), (411). Углы этих граней относительно нормалей к поверхности составляют соответственно 35,26; 19,47; 13,26; 10,02°. Радиус кривизны кремниевых игл обычно находится в диапазоне 5–15 нм.

Для АСМ существенную роль играют такие параметры кантилевера, как жесткость, резонансные частоты балки, добротность, радиус кривизны иглы, форма иглы, тип ее покрытия.

Жесткость кантилевера определяется материалом, из которого он изготовлен, и геометрическими размерами его балки. Формулы для расчета жесткостей зондов различной геометрии можно найти, например, в [16]. Для зонда в форме прямоугольного параллелепипеда константы нормальной и латеральной жесткости составляют соответственно

$$k_n = \frac{Ebt^3}{4a^3} \quad \text{и} \quad k_l = \frac{Gbt^3}{3aH^2},$$

где E и G – модуль Юнга и модуль сдвига; b и t – длины сторон поперечного сечения консоли; a – ее длина от точки закрепления до точки острия зонда; H – длина острия зонда (рис. 36).

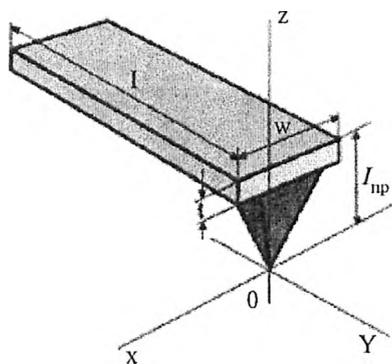


Рис. 36. Геометрия зонда для расчета нормальной и латеральной жесткости [7]

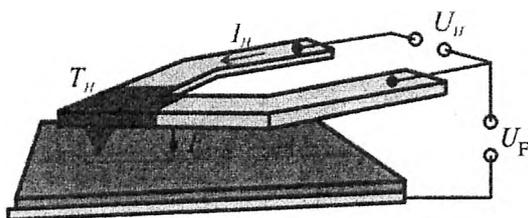


Рис. 37. Схематическое изображение зонда для термоиндуцированной модификации поверхности. Приложение напряжения U_H приводит к нагреву зонда, а приложение напряжения U_F приводит к возникновению электростатических сил, притягивающих зонд к поверхности образца, для ее термоиндуцированной модификации [12]

Модификация покрытия иглы кантилевера позволяет помимо топографии измерять множество других характеристик материалов. Так, при нанесении проводящего покрытия на острие кантилевера можно измерять относительное распределение поверхностного сопротивления, емкости, электрические характеристики поверх-

ностных структур, проводить токовую модификацию поверхности. Магнитные покрытия игл позволяют измерять распределение магнитных свойств по поверхности. Химически-модифицированные иглы дают возможность измерять и интерпретировать распределение адгезионных сил, измерять механические свойства покрытия.

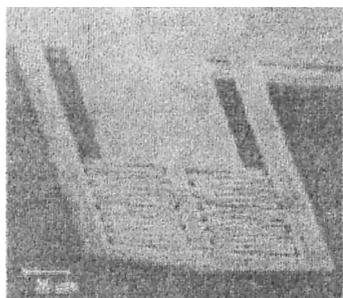


Рис. 38. Комбинированный со сканером кантилевер Квайта

Существуют специальные типы кантилеверов, разработанные для узкоспециализированных задач. Так,

например, были созданы кантилеверы с малой жесткостью 10^{-5} Н/м, с помощью которых можно регистрировать силы до 10^{-18} Н для исследований теплопроводности и термоиндуцированной модификации поверхности (рис. 37).

Особо следует упомянуть о разработке кантилеверов для высокоскоростных АСМ с малыми временами механического отклика порядка десятков нс.

Существуют зонды, интегрированные с микросканерами, для получения атомарного разрешения (рис. 38).

Развитие получили методы осаждения нанотрубок на иглах кантилеверов (рис. 39). Такие зонды позволяют значительно повысить разрешение АСМ (почти на порядок, так как диаметр одностенной нанотрубки составляет 2–3 нм), дают возможность манипуляции с единичными молекулами, открывают возможность для измерения узких пор, так как обладают большим масштабным фактором (отношением длины острия к радиусу закругления). Сверхвысокая прочность (около 3000 ГПа) позволяет использовать такие зонды в качестве инструмента для нанолитографии, наноиндентирования и царапания, а также как “режущий” инструмент.

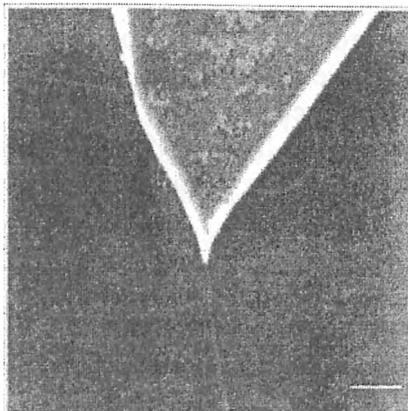


Рис. 39. Зонд с нанотрубкой на острие [14]

12. СИЛОВОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ЗОНДА С ПОВЕРХНОСТЬЮ

Силковое взаимодействие зонда АСМ с поверхностью имеет электромагнитную природу, в его основе лежит межмолекулярное взаимодействие. Ван-дер-Ваальс (1873 г.) был первым, кто принял во внимание межмолекулярное взаимодействие при описании

свойств реальных газов и жидкостей, предположив, что на малых расстояниях между молекулами действуют силы отталкивания, которые с увеличением расстояния сменяются силами притяжения. Межмолекулярное взаимодействие описывается потенциалом Леннарда–Джонса $V_{LD}(r)$ – распространенной моделью для расчета сил, действующих между молекулами,

$$V_{LD}(r) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right],$$

где r – расстояние между центрами частиц; ϵ – глубина потенциальной ямы; σ – расстояние, на котором энергия взаимодействия становится равной нулю. Параметры ϵ и σ являются характеристиками молекул соответствующего вещества. Характерный вид потенциала показан на рис. 40, его минимум лежит в точке $r_{\min} = \sigma\sqrt[6]{2}$.

При больших значениях r молекулы притягиваются, что соответствует члену $-\left(\frac{\sigma}{r}\right)^6$ в формуле. Эту зависимость можно обо-

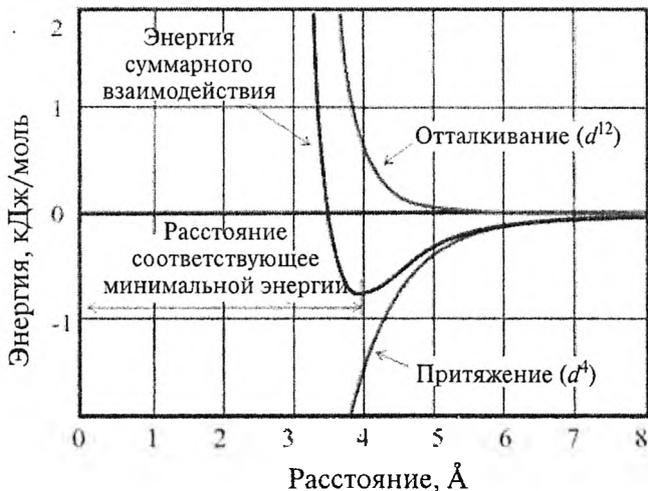


Рис. 40. Потенциал Леннарда–Джонса межмолекулярного взаимодействия

сновать теоретически, и обусловлена она силами притяжения: ориентационными, индукционными и дисперсионными. Ориентационные силы (силы Кизома¹) действуют между двумя полярными молекулами, т. е. молекулами, обладающими дипольным электрическим моментом. Ориентационное взаимодействие возникает вследствие того, что расстояние между разноименными зарядами немного меньше, чем между одноименными, в результате чего притяжение превосходит их отталкивание. Поскольку взаимодействие диполей зависит от их взаимной ориентации, силы дипольного взаимодействия называются ориентационными.

Индукционные силы (силы Дебая) действуют между полярной и неполярной молекулами. Силы возникают из-за того, что полярная молекула создает электрическое поле, которое поляризует неполярную молекулу, в результате чего у неполярной молекулы индуцируется дипольный момент. Дисперсионные силы (силы Лондона²) возникают между неполярными молекулами. Данный вид взаимодействия обусловлен возникновением мгновенных диполей у неполярных молекул. Поле мгновенного диполя поляризует соседнюю неполярную молекулу. Дисперсионные силы действуют между всеми атомами и молекулами, так как механизм их возникновения не зависит от того, есть ли у молекул дипольные моменты. Обычно дисперсионные силы превосходят по величине ориентационные и дисперсионные. Существенен тот факт, что все три типа межмолекулярных взаимодействий одинаковым образом убывают с расстоянием как r^{-6} .

¹ Кизом В. Н. (Willem Hendrik Keesom) — датский физик, разработал математический аппарат для описания диполь-дипольных взаимодействий в 1921 г. Также известен тем, что изобрел методику охлаждения жидким гелием.

² Лондон Ф. В. (Fritz Wolfgang London) — немецкий физик, ввел понятие “дисперсионного эффекта” для притяжения между атомами двух разреженных газов на больших (порядка 1 нм) расстояниях друг от друга. В 1930 г. дал объяснение взаимодействию между атомами двух инертных газов (притяжение на больших расстояниях, отталкивание — на малых). Лондоновские дисперсионные силы отвечают за существование вещества в жидком и твердом состояниях.

На малых расстояниях молекулы отталкиваются из-за обменного взаимодействия между электронными облаками соседствующих атомов (при перекрытии электронных облаков молекулы начинают сильно отталкиваться), чему соответствует член $(\sigma/r)^{12}$. Данный конкретный вид потенциала отталкивания, в отличие от вида потенциала притяжения, не имеет под собой теоретического обоснования. Кроме того, более обоснованной является экспоненциальная зависимость. Однако потенциал отталкивания Леннарда–Джонса удобней в вычислениях, так как $r^{12} = (r^6)^2$, что и оправдывает его применение.

Силу взаимодействия зонда с образцом можно получить, если просуммировать все элементарные взаимодействия для каждого атома зонда (что можно сделать, используя приближение аддитивности дисперсионного взаимодействия) (рис. 41).

Тогда энергия взаимодействия

$$W_{PS} = \iint V_{LD}(r-r') n_P(r') n_S(r) dV dV',$$

где $n_S(r)$ и $n_P(r')$ – плотности атомов в материале образца и зонда.

Соответственно сила, действующая на зонд со стороны поверхности, может быть вычислена как

$$\vec{F}_{PS} = -grad(W_{PS}).$$

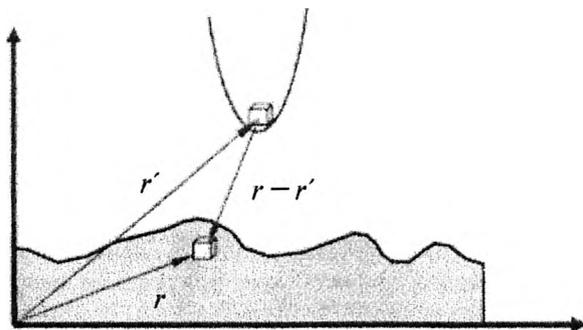


Рис. 41. К расчету энергии взаимодействия зонда и образца [15]

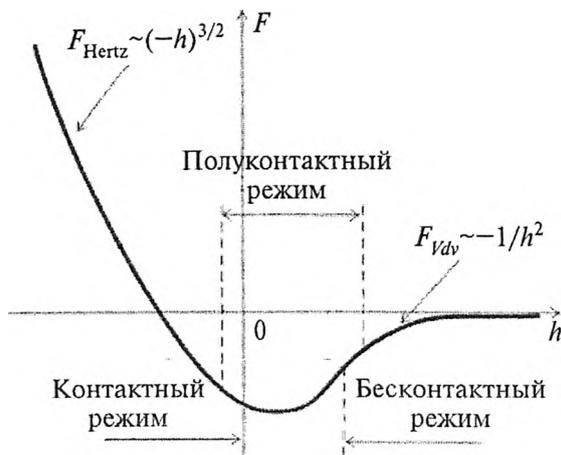


Рис. 42. Зависимость силы взаимодействия зонд—образец от расстояния

В общем случае данная сила имеет как нормальную к поверхности, так и латеральную (лежащую в плоскости поверхности образца) составляющие. Реальное взаимодействие зонда с образцом имеет более сложный характер, однако основные черты данного взаимодействия сохраняются — зонд АСМ испытывает притяжение со стороны образца на больших расстояниях и отталкивание на малых.

Зависимость силы взаимодействия F от расстояния зонд—образец h показана на рис. 42.

В зависимости от расстояния зонд—образец различают разные режимы работы АСМ: контактный (*contact mode*), бесконтактный (*non-contact mode*) и полуконтактный (*semicontact* или *tapping mode*).

В дальнейшем нас будет интересовать контактный режим работы АСМ, при котором острие кантилевера находится в непосредственном контакте с поверхностью. Под точкой контакта острия с поверхностью подразумевается точка на зависимости силы взаимодействия зонд—образец от расстояния (см. рис. 42) с абсциссой 0. Точка контакта находится левее минимума на зависимости,

в котором силы отталкивания и притяжения уравниваются. В процессе контактного сканирования между образцом и острием кантилевера с одной стороны действуют Ван-дер-Ваальсовы силы отталкивания, экспоненциально возрастающие с уменьшением расстояния, а со стороны упруго-деформированной балки кантилевера – силы упругости, и в случае измерений на воздухе – капиллярные силы. Следует обратить внимание, что слева от точки контакта высота зонд–образец h становится отрицательной. Это означает, что зонд начинает деформировать поверхность образца и в образце также возникает сила упругости, направленная противоположно его деформации. Возникновение сил упругости обусловлено тем, что при сжатии образца или деформации зонда межмолекулярное расстояние в них уменьшается и начинают преобладать силы отталкивания.

Следует иметь в виду, что величина изгиба балки зонда пропорциональна величине уравнивающей упругой силы. Зонд и поверхность можно представить в виде пары последовательно соединенных пружин (рис. 43). Если одна из пружин имеет меньшую жесткость, то она принимает на себя наибольшую деформацию. Поскольку в АСМ-эксперименте измеряется результирующее отклонение кантилевера, его жесткость должна быть соизмерима с жесткостью контакта, для того чтобы кантилевер был чувствителен к упругим свойствам образца. Если жесткость зонда будет превы-

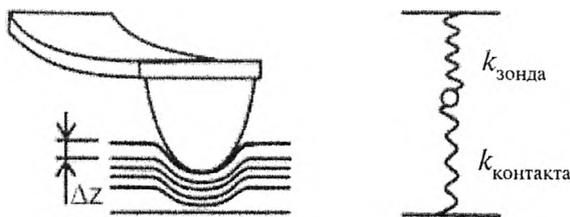


Рис. 43. Схематическое изображение нормальной жесткости в АСМ. Зонд и поверхность подвергаются нормальному сжатию на величину Δz [17]

шать жесткость контакта (образца), это приведет к развитию пластических деформаций (необратимых) в образце и к его разрушению. Диапазон сил, действующих между острием кантилевера и образцом, в процессе контактного сканирования составляет $1-5 \cdot 10^{-9}$ Н и менее.

13. СИСТЕМА ОПТИЧЕСКОЙ РЕГИСТРАЦИИ ИЗГИБА КАНТИЛЕВЕРА

Силовое взаимодействие зонда АСМ с поверхностью оценивается по регистрации изгиба консоли кантилевера. Наиболее распространены оптические методы регистрации изгиба консоли. Типичная схема оптической регистрации представлена на рис. 44 [15].

Оптическая система АСМ юстируется таким образом, чтобы излучение лазера фокусировалось на балке кантилевера, а отраженный пучок попадал в центр фоточувствительной области фотоприемника. В качестве таких позиционно-чувствительных фотоприемников, как правило, применяются четырехсекционные полупроводниковые фотодиоды. Основные регистрируемые оптической системой параметры – деформации изгиба балки под действием Z -компонент сил притяжения или отталкивания и

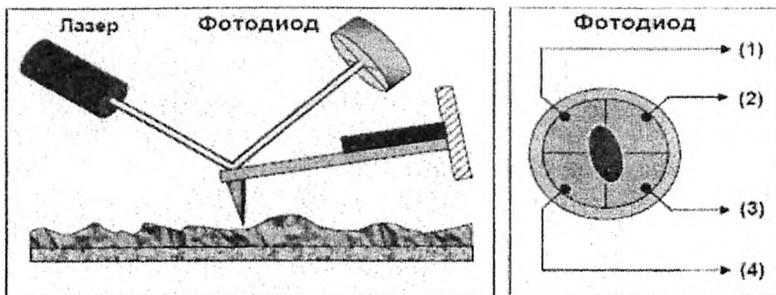


Рис. 44. Схема оптической регистрации изгиба консоли зондового датчика [15]

деформации кручения консоли под действием латеральных компонент сил взаимодействия зонда с поверхностью. Если обозначить исходные значения фототока в секциях фотодиода через $I_{01}, I_{02}, I_{03}, I_{04}$, а через I_1, I_2, I_3, I_4 — значения токов после изменения положения консоли, то разностные токи с различных секций фотодиода $\Delta I_i = I_i - I_{0i}$ будут однозначно характеризовать величину и направление изгиба консоли зондового датчика АСМ. В качестве исходных токов в секциях фотодиода $I_{01}, I_{02}, I_{03}, I_{04}$ принимаются значения фототоков, которые получаются в случае отсутствия изгиба балки зонда, т. е. когда кантилевер не взаимодействует с поверхностью.

Действительно, разность токов

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

пропорциональна изгибу консоли под действием силы, действующей по нормали к поверхности образца. Комбинация разностных токов

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

характеризует изгиб консоли в латеральном направлении.

Как правило, оптическая система юстируется таким образом, что отраженный от балки кантилевера лазерный луч при отсутствии ее изгиба попадает в центр фотоприемника. Если пятно круглой формы, то при совпадении центра пятна с центром фотоприемника площади “засвеченных” в каждой из четырех его секций областей одинаковы, поэтому как ΔI_{Z0} , так и ΔI_{L0} равны нулю.

14. СИСТЕМА ОБРАТНОЙ СВЯЗИ

Величины разностных токов с фотодетектора ΔI_Z и ΔI_L используются в качестве входного параметра в петле обратной связи АСМ. Система обратной связи (ОС) обеспечивает поддержание постоянного уровня разностного тока подачей на электроды сканера управляющего напряжения, что приводит, в свою очередь, к изменению положения зонд—образец таким образом, чтобы значение разностного тока соответствовало задаваемому оператором.

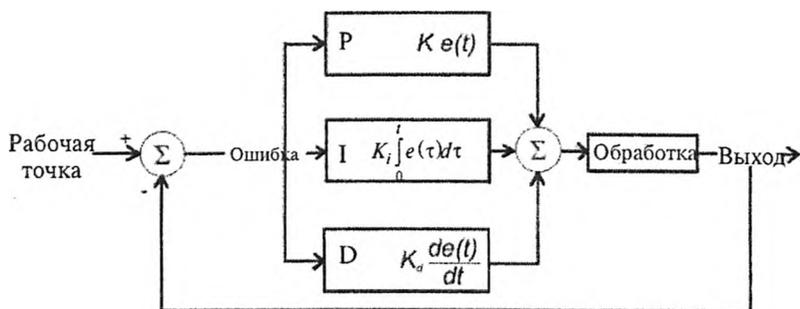


Рис. 45. Схема работы ПИД-регулятора

Насколько точно система обратной связи поддерживает заданный уровень силового взаимодействия зонд—поверхность, во многом определяет работу АСМ. Для формирования управляющего пьезосканером сигнала в системе ОС используется пропорционально-интегрально-дифференциальный ПИД-регулятор.

ПИД-регулятор формирует сигнал, составляемый суммой трех слагаемых — пропорциональной, интегральной составляющей и производной от входного сигнала (рис. 45):

$$u(t) = Ke(t) + \frac{1}{T_i} \int_0^t e(\tau) d\tau + T_d \frac{de(t)}{dt},$$

где K — пропорциональный коэффициент; T_i — постоянная интегрирования; T_d — постоянная дифференцирования.

Пропорциональная составляющая вырабатывает выходной сигнал (в случае АСМ — это подача напряжения на электроды пьезосканера), противодействующий отклонению регулируемой величины от заданного значения, наблюдаемому в данный момент времени. Он тем больше, чем больше это отклонение. Чем больше пропорциональный коэффициент между входным и выходным сигналом (коэффициент усиления), тем меньше статическая ошибка, однако при слишком большом коэффициенте усиления могут начаться автоколебания, а при дальнейшем его увеличении система может потерять устойчивость.

Для пояснения роли пропорционального коэффициента рассмотрим пример. Пусть заданное оператором значение фототока составляет 0,7 нА, при сканировании произошло изменение расстояния зонд—образец (например, уменьшение) и регистрируемое фотодетектором значение разностного фототока изменилось до 0,8 нА. Отклонение детектируемого сигнала от заданного (невязка) теперь составляет 0,1 нА. Система ОС подает на пьезосканер напряжение, пропорциональное невязке, помноженной на коэффициент усиления K , это приводит к изменению положения сканера, зонд отодвигается от образца, изгиб балки уменьшается и значение фототока становится равным 0,7 нА. Чем больше коэффициент усиления, тем меньшие отклонения текущего значения разностного фототока от заданного значения может обрабатывать система ОС.

Пропорциональный коэффициент не может свести ошибку $e(t)$ к нулю. Поэтому оставшаяся ошибка $e(t)$ уменьшается с течением

времени при помощи интегрального члена $\int_0^t e(t) dt$, т. е. посред-

ством интегральной составляющей регулятора, который нарастает тем медленнее, чем меньше значение $e(t)$. В случае использования АСМ только пропорциональной составляющей недостаточно для точного отработывания топографии. Это происходит потому, что на процесс сканирования неизбежно влияют различного рода шумы, начиная от механических вибраций и заканчивая электронными помехами. Система ОС неизбежно работает с некоторой задержкой.

Возможна ситуация, когда в один из моментов времени текущее значение фототока изменилось вследствие механической вибрации, пропорциональная составляющая в этом случае начинает обрабатывать отклонение измеряемого сигнала от заданного значения. В следующий момент времени сложится ситуация, когда система ОС отработала помеху, приведя в движение пьезосканер, что в свою очередь изменило положение зонда относительно образца и спровоцировало отклонение разностного фототока от заданного значения, пропорциональное помехе в предыдущий момент времени.

Интегральная составляющая позволяет усреднить ошибку во времени.

Если система не испытывает внешних возмущений, то через некоторое время регулируемая величина стабилизируется на заданном значении, сигнал пропорциональной составляющей будет равен нулю, а выходной сигнал будет полностью обеспечивать интегральная составляющая. Таким образом, интегральная составляющая регулирует скорость отработки сигнала ошибки. Следует отметить, что интегральный коэффициент $K_i = 1/T_i$ обратно пропорционален постоянной интегрирования T_i . Тогда значение интегральной составляющей можно интерпретировать следующим образом. При маленьких интегральных коэффициентах (больших постоянных интегрирования) регулятор всегда реагирует с некоторым запаздыванием, поскольку интегральная составляющая позволяет “запоминать” все, что произошло в предыдущие моменты времени. Это приводит к тому, что система уже длительное время получает неправильные команды, замедляет реакцию системы ОС на изменение топографии и провоцирует “сглаживание” топографии при наличии резких изменений рельефа (рис. 46, а). С другой стороны, при сканировании с большими коэффициентами интегрального усиления (маленькие постоянные интегрирования) на топографии появляются “выбросы” (см. рис. 46, б) вследствие того, что накапливаемая ошибка в этом случае усредняется

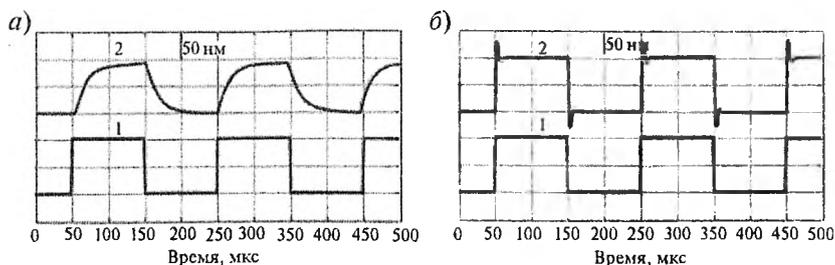


Рис. 46. Отображение топографии калибровочной решетки с прямоугольными ступеньками при слишком маленьком (а) и большом коэффициенте интегрального усиления (б)

за время, недостаточное для того, чтобы ее скомпенсировать. Слишком большие коэффициенты интегрального усиления могут провоцировать отрыв зонда в процессе сканирования и появление линий “проскальзываний” на получаемой топографии. На рис. 46 профиль 1 соответствует реальной топографии, профиль 2 – отображаемой в АСМ топографии при разных настройках ПИД-регулятора системы ОС.

Дифференциальная составляющая позволяет уменьшить “выбросы”, вносимые интегральной составляющей. Данная процедура обеспечивает устойчивость или улучшение качества регулирования системы в случаях, когда это невозможно сделать с помощью пропорциональной и интегральной составляющей регулятора. В каком-то смысле дифференциальная составляющая “предсказывает” поведение системы в следующий момент времени. Например, в какой-то момент произошло изменение расстояния зонд–образец, пропорциональная составляющая начинает отрабатывать невязку между измеренным и заданным значениями фототока в течение нескольких шагов за определенный промежуток времени. Дифференциальная составляющая на каждом шаге рассчитывает производную от сигнала невязки. В момент, когда пропорциональная составляющая приближает сигнал к заданному уровню, значение дифференциальной составляющей становится меньше, чем в предыдущий момент времени, это приводит к появлению слагаемого со знаком минус в формируемом системой ОС управляющем сигнале, что в свою очередь замедляет движение сканера (изменение отклонения фототока от заданного значения) непосредственно перед достижением заданного расстояния зонд–образец (заданного значения разностного фототока) и уменьшает выброс, вносимый интегральной составляющей (см. рис. 46, б).

15. СКАНЕР АСМ

Один из основных определяющих получаемое разрешение прибора элементов сканирующих зондовых микроскопов (СЗМ) – прецизионные двигатели перемещений. В данном разделе рассматри-

ваются основные типы таких двигателей, принципы и основные особенности работы в качестве элементов современных микроскопов.

Для контроля перемещений образца с нанометровой точностью в СЗМ используются пьезосканеры. Они изготавливаются из пьезокерамики – поляризованного поликристаллического материала, получаемого спеканием порошков из кристаллических сегнетоэлектриков. При приложении внешнего электрического поля пьезокерамика способна изменять свои размеры вследствие обратного пьезоэффекта.

Уравнение обратного пьезоэффекта для кристаллов имеет вид

$$u_{ij} = d_{ijk} E_k,$$

где u_{ij} – тензор деформации; d_{ijk} – компоненты тензора пьезоэлектрических коэффициентов; E_k – компоненты электрического поля.

Для пьезокерамики вид тензора пьезоэлектрических коэффициентов упрощается, отличными от нуля становятся три компоненты: d_{33} , d_{31} , d_{15} , характеризующие продольные, поперечные (по отношению к вектору поляризации) и сдвиговые деформации. Двойная индексация пьезоэлектрических коэффициентов показывает соотношение между электрическими и механическими параметрами. Так, например, при приложении электрического поля вдоль оси 3 (ось поляризации) индекс d_{33} означает изменение размеров вдоль этой же оси, индекс d_{31} указывает на изменение размеров вдоль оси 1. Для обозначения направлений вводятся 6 осей (рис. 47): оси 1, 2 и 3 соответствуют осям X , Y , Z правосторонней ортогональной системы координат, оси 4, 5 и 6 определяют вращение.

В настоящее время для сканирующих микроскопов наиболее распространены две конструкции пьезосканеров: пьезотрубка и “наборный блок” (*stack*) из пьезоэлементов.

Пьезотрубка представляет собой монолитную тонкостенную керамическую трубку (рис. 48), на внутреннюю и внешнюю поверхность которой нанесены серебряные электроды. Приложение напряжения между внутренним и внешним электродом приводит к аксиальному и радиальному изменению размеров трубки за счет

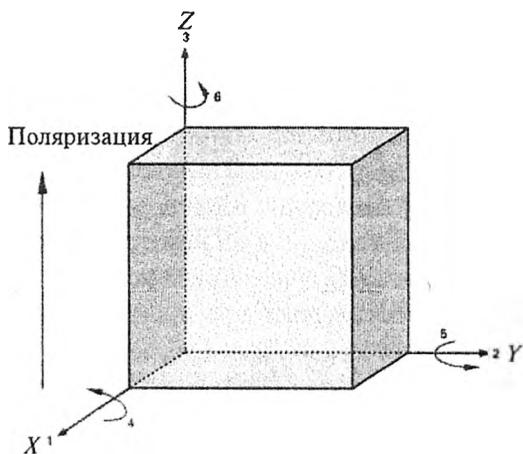


Рис. 47. Обозначение направлений для описания пьезоэлектрических свойств [18]

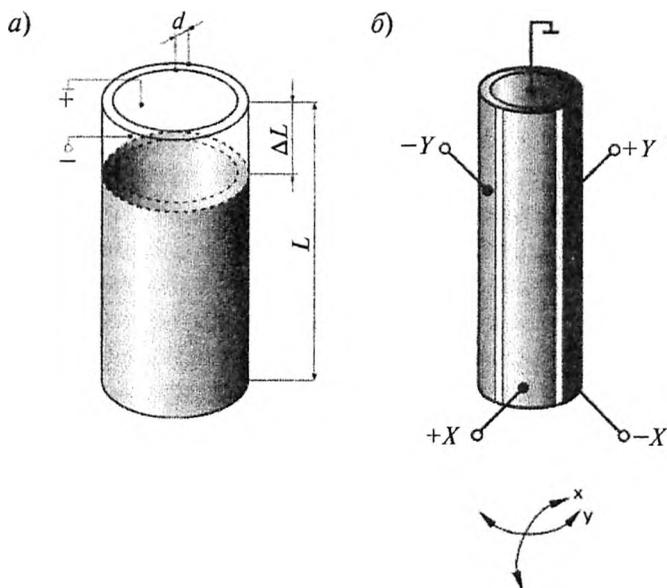


Рис. 48. Конструкция пьезотрубки (а), принцип ее работы (б) [18]

обратного пьезоэффекта. Изменение размеров можно оценить по формуле

$$\Delta L \approx d_{31} L(U/d),$$

где d_{31} — пьезоэлектрический коэффициент вдоль направления, ортогонального оси поляризации, м/В; L — длина пьезокерамической трубки, м; U — прикладываемое к трубке напряжение, В; d — толщина стенки пьезотрубки, м.

Радиальное смещение — результат суперпозиции изменения толщины стенки пьезотрубки и ее радиальных размеров:

$$\frac{\Delta r}{r} \approx d_{31} \frac{U}{d} \quad \text{и} \quad \Delta d \approx d_{33} U,$$

где r — радиус пьезотрубки; Δd — изменение толщины стенки пьезотрубки; d_{33} — пьезоэлектрический коэффициент в направлении оси поляризации трубки; d_{31} — пьезоэлектрический коэффициент вдоль направления, ортогонального оси поляризации.

Внешний электрод разделен на четыре секции по образующим цилиндра (рис. 48, б), подача противофазных напряжений на противоположные секции внешнего электрода относительно внутреннего приводит к изгибу пьезотрубки в соответствующем направлении. Изгиб происходит за счет утолщения стенки трубки на одной секции цилиндра и сужения стенки на противоположной секции. При этом утолщение стенки сопровождается укорочением длины соответствующей секции, тогда как сужение стенки приводит к ее удлинению.

Наборный блок состоит из стопки керамических дисков, разделенных металлическими электродами (рис. 49). Толщина дисков может варьироваться от 25 мкм до 1 мм.

Смещение пьезостэка (наборного блока из пьезоэлементов) можно оценить по формуле

$$\Delta L \approx d_{33} n U,$$

где d_{33} — пьезоэлектрический коэффициент вдоль направления поляризации, м/В; n — количество дисков в стопке; U — прикладываемое напряжение, В.

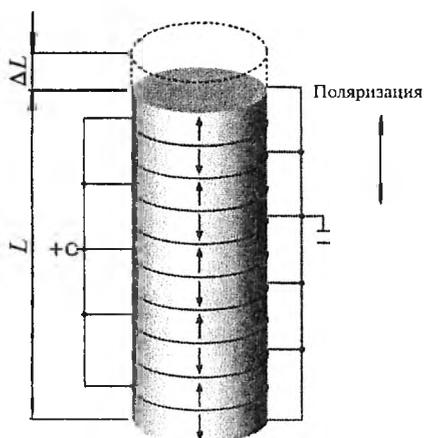


Рис. 49. Конструкция и принцип работы сканера в виде наборного блока из пьезоэлементов [18]

По сравнению с пьезотрубками огромными преимуществами пьезосканеров на основе наборного блока из пьезоэлементов являются высокая надежность стэка (выдерживают до 10^{10} рабочих циклов), обеспечение большего рабочего диапазона перемещений сканера (до 500 мкм) с нанометровой точностью.

Деформация пьезокерамики – сложная функция внешнего электрического поля:

$$u_{ij} = d_{ijk}E_k + \alpha_{ijkl}E_kE_l + \dots$$

где u_{ij} – тензор деформации; d_{ijk} – линейные модули пьезо-

эффекта; α_{ijkl} – квадратичные модули пьезоэффекта; E_k – компоненты электрического поля.

В общем случае (особенно при больших значениях управляющих полей) пьезокерамики характеризуются нелинейной зависимостью деформации от поля (или от приложенного управляющего напряжения) (рис. 50).

Типичные значения полей E^* , при которых начинают сказываться нелинейные эффекты, составляют порядка 100 В/мм. Поэтому для корректной работы сканирующих элементов обычно используются управляющие поля в той рабочей области керамики, где изменение приращения ΔZ в зависимости от приложенного электрического поля остается линейным ($E < E^*$).

Гистерезис пьезокерамики – это неоднозначность зависимости удлинения от направления изменения электрического поля. Это приводит к тому, что при одних и тех же управляющих напряжениях пьезокерамика оказывается в различных точках траектории в зависимости от направления движения (от направления приложенного электрического поля) (рис. 51).

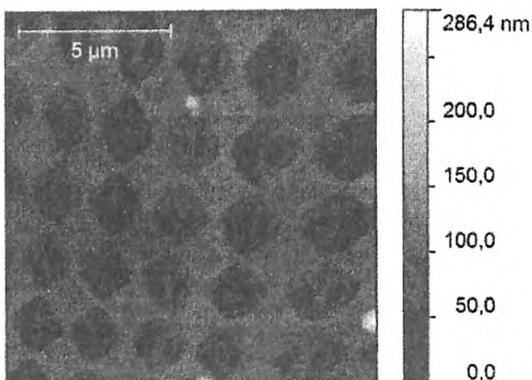


Рис. 50. Нелинейность пьезоэлектрических свойств пьезокерамики. Топография калибровочной решетки, полученная при сканировании, видна нелинейность, выраженная в изменении формы и размеров элементарных ячеек структуры, которые на самом деле одинаковы

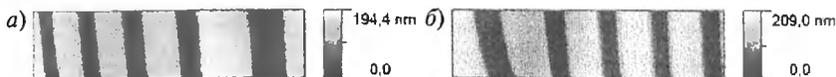


Рис. 51. Гистерезис пьезоэлектрических свойств пьезокерамики. Топография калибровочной решетки, полученная при сканировании слева направо (а) и справа налево (б). Помимо нелинейности, выраженной в изменении формы и размеров полос, в зависимости от направления сканирования изменяется их положение на скане

Гистерезис проявляется сильнее при увеличении управляющего электрического поля. Так, например, для небольших значений управляющего поля относительная нелинейность удлинения сканера, вызванная гистерезисом, составляет порядка 2 % и может увеличиваться до 10–15 % при повышении величины управляющего электрического поля.

Крип (от англ. *creep* – ползучесть) – запаздывание реакции на изменение управляющего электрического поля (рис. 52). За крип

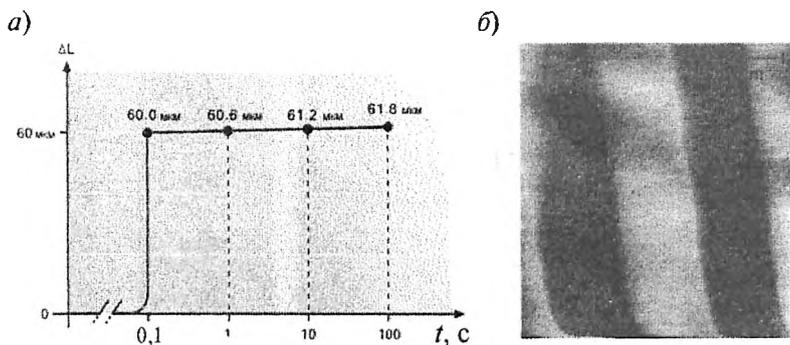


Рис. 52. Крип пьезокерамики: *a* – зависимость деформации от времени [18]; *б* – топография калибровочной решетки, демонстрирующая крип пьезосканера вначале сканирования (ступени решетки изогнуты по вертикали внизу скана)

отвечают те же свойства пьезокерамики, что и за гистерезис, а именно: остаточная поляризация. При изменении управляющего поля остаточная поляризация проявляется в медленном изменении размеров керамики. Крип можно описать уравнением

$$\Delta L(t) \approx \Delta L_{t=0,1} \left[1 + \gamma \lg \left(\frac{t}{0,1} \right) \right],$$

где t – время; $\Delta L(t)$ – смещение керамики во времени; $\Delta L_{t=0,1}$ – смещение через $0,1$ с после изменения управляющего поля; γ – крип-фактор, значение которого определяется конструкцией сканера.

На практике величина крипа составляет несколько процентов к линейному изменению размеров, задаваемому управляющим электрическим полем.

Крип приводит к тому, что в СЗМ-изображениях наблюдаются геометрические искажения, связанные с этим эффектом. Особенно сильно крип сказывается при выводе сканера в заданную точку для проведения локальных измерений и на начальных этапах процесса сканирования (см. рис. 52). Для уменьшения влияния крипа

керамики применяются временные задержки в указанных процессах, позволяющие частично скомпенсировать запаздывание сканера.

16. СИСТЕМА ГРУБОГО ПОДВОДА ЗОНДА К ОБРАЗЦУ

Система грубого подвода зонда к образцу нужна для того, чтобы привести зонд в контакт с поверхностью перед началом сканирования. В системе грубого подвода используются различные устройства для прецизионного перемещения зонда и образца (позиционеры), например, шаговые электро- или пьезодвигатели, которые позволяют перемещать образец на значительное (по сравнению со сканирующими элементами зондовых микроскопов) расстояние. Например, если диапазон перемещений сканера микроскопа чаще всего ограничен 100 мкм по латерали и 10 мкм по вертикали, то рабочий диапазон позиционеров может составлять 5–10 мм. Грубый подвод зонда к образцу, как правило, работает по следующей схеме. Z -позиционер перемещает образец на некоторый шаг, величина которого составляет несколько сотен нанометров, после чего Z -сканер микроскопа выдвигается в сторону образца на весь свой рабочий диапазон, т. е. на величину порядка 10 мкм, затем анализируется изменение разностного фототока ΔI_Z ; если изменений не произошло, Z -сканер возвращается в исходное состояние, а Z -позиционер перемещает образец еще на один шаг по направлению к зонду. Так повторяется до тех пор, пока не произойдет изменения разностного фототока ΔI_Z , свидетельствующего о том, что у балки кантилевера появился изгиб вследствие силового взаимодействия зонд–поверхность. Далее система грубого подвода осуществляет перемещение образца до тех пор, пока заданное оператором начальное значение разностного фототока не будет достигаться при выдвигании Z -сканера на середину своего рабочего диапазона. Это необходимо для того, чтобы при сканировании образца Z -сканер мог как отодвигать, так и придвигать образец к зонду на расстояние, равное половине его рабочего диапазона.

17. ОБРАБОТКА И АНАЛИЗ ИЗОБРАЖЕНИЙ ПОВЕРХНОСТИ, ПОЛУЧЕННЫХ ПО МЕТОДИКАМ СКАНИРУЮЩЕЙ ЗОНДОВОЙ МИКРОСКОПИИ

СЗМ-изображение – это двумерный массив (матрицы) целых чисел A_{ij} . Визуализация СЗМ-кадров производится средствами компьютерной графики, в основном в двумерных яркостных ($2D$) изображениях. При $2D$ -визуализации каждой точке поверхности $Z = f(x,y)$ ставится в соответствие определенный цвет. Наиболее широко используются градиентные палитры, в которых раскраска изображения производится тоном определенного цвета в соответствии с высотой точки поверхности. Изменение высоты рельефа передается градиентом палитры серого.

Как правило, перед тем как начать анализировать изображение поверхности, полученной в процессе сканирования по методикам атомно-силовой или туннельной микроскопии, необходимо провести предварительную обработку полученных кадров. Предварительная обработка данных необходима, поскольку микроскоп при сканировании выводит “сырые” данные, пересчитанные из напряжения на пьезосканере, из измерения изгиба кантилевера, из данных оптической системы регистрации изгиба кантилевера. Таким образом, полученные изображения содержат дополнительную информацию, искажающую данные о свойствах поверхности. К искажениям можно отнести: наличие постоянной составляющей, которая отражает точность подвода образца в середину динамического диапазона пьезотрубки по оси Z ; наличие наклона вследствие неточной установки образца относительно зонда, температурного дрейфа или нелинейности сканера; наличие искажений, связанных с неидеальностью пьезотрубки; наличие шумовой составляющей из-за шумов аппаратуры, нестабильности контакта зонд—образец, внешних акустических шумов и вибраций.

Следует отличать обработку данных от их редактирования и коррекции. Обработка данных направлена в основном на получение представления данных в более удобном для восприятия виде. К обработке относятся процедуры кадрирования, поворота на за-

данный угол, выравнивания данных (исправление нуля, выравнивание плоскостью, вычет полиномиального фона, обусловленного неидельностью сканера), переворота по горизонтали и вертикали. Редактирование и коррекция данных направлены на устранение особенностей изображения, которые идентифицируются оператором как “артефакты” или “шум”. Чрезмерное использование алгоритмов коррекции считается “дурным тоном”, так как в процессе коррекции происходит искажение реальных данных о поверхности.

Одна из наиболее популярных программ для обработки и анализа данных, полученных с помощью сканирующих зондовых микроскопов, – *Gwyddion (GNU license)* [19], программа бесплатная, с подробным руководством пользователя и доступная для скачивания и установки с сайта *gwyddion.net*.

18. ОСНОВЫ ОБРАБОТКИ СЗМ-ИЗОБРАЖЕНИЙ

Как правило, практически все изображения, полученные по методикам СЗМ, требуют выравнивания. Самый простой способ выравнивания – вычитание постоянного наклона. Редко удается установить образец при сканировании строго параллельно горизонтальной плоскости движения сканера. Поэтому сырые данные помимо полезной информации о структуре поверхности отображают наклон (рис. 53, *а*). Процедура “вычитания” постоянного наклона производится в 2 этапа. На первом этапе методом наименьших квадратов находится аппроксимирующая плоскость $P(X, Y)$, имеющая минимальное отклонение от рельефа поверхности. Затем производится вычитание данной плоскости из СЗМ-изображения. Результаты применения данной процедуры к СЗМ-изображению тестовой структуры показаны на рис. 53, *б*. Видно, что при устранении общего наклона поверхности на объекты, находящиеся на ней, приходится больше градаций палитры и они лучше просматриваются.

В некоторых случаях полезно использовать процедуру вычитания постоянного наклона построено, при этом наклон будет

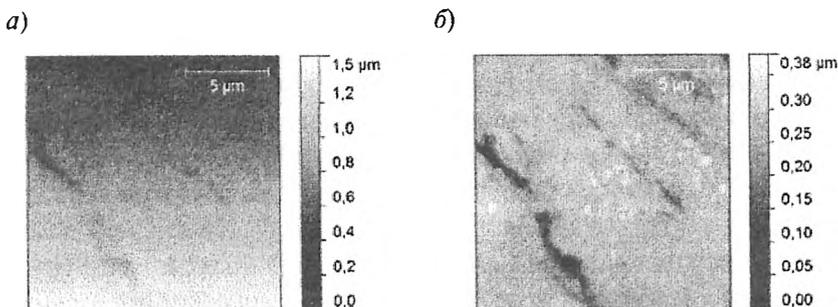


Рис. 53. Изображение поверхности мрамора до (а) и после (б) процедуры вычитания постоянного наклона

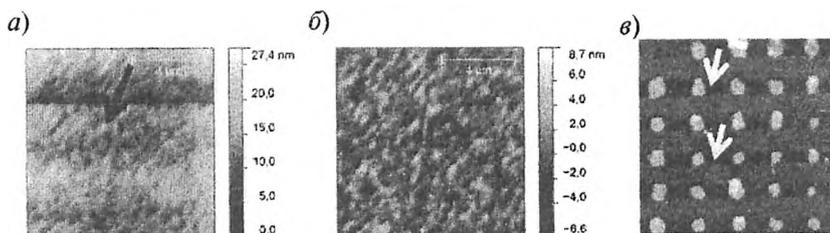


Рис. 54. Изображение поверхности пленки FeCuBSiMb до (а) и после (б) процедуры построчного вычитания постоянного наклона. Стрелкой отмечено скачкообразное изменение характеристик контакта зонд–образец. Изображение тестовой структуры с наведенными артефактами вследствие неграмотного применения процедуры построчного вычитания наклона (в). Стрелками отмечен наведенный при применении процедуры на подложке перепад высот

вычитаться для каждой строчки по отдельности. Для каждой строчки строится средняя линия и вычисляется ее угол наклона. После чего вся текущая строчка кадра поворачивается так, чтобы угол наклона ее средней линии стал равен нулю. В большинстве случаев алгоритм устранения строчного наклона работает с большой пользой, так как уменьшает разброс высот в кадре на долю, связанную с наклоном вдоль строчек сканирования, и градации па-

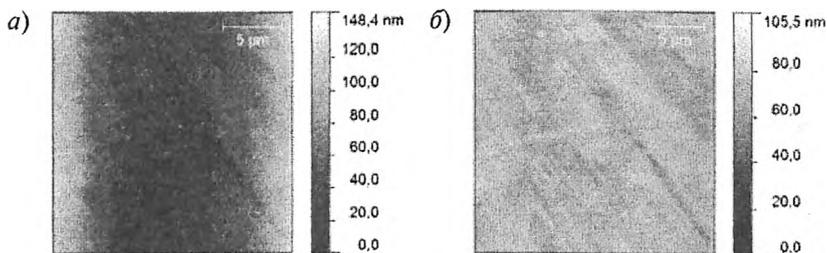


Рис. 55. Изображение поверхности монокристалла танталата калия до (а) и после (б) процедуры вычитания поверхности второго порядка

литры приходится на сами объекты (рис. 54, а, б). Часто такой алгоритм работает эффективнее, чем алгоритм устранения общего наклона поверхности, например, когда на какой-нибудь из строчек скачком происходит изменение контакта зонд—образец (см. рис. 54, а, стрелка). Однако попадание строчек, значительно отличающихся по высоте объекта, приводит к искажению изображения (см. рис. 54, в, стрелка).

Неидеальность свойств пьезосканера приводит к тому, что часто СЗМ-изображения представляют собой суперпозицию реального рельефа и некоторой поверхности второго (а часто и более высокого) порядка (рис. 55, а). Возникновение такой ситуации обусловлено гистерезисом, крипом и нелинейностью пьезосканера. На рис. 55, б представлен результат вычитания поверхности второго порядка.

19. ОСНОВЫ ФИЛЬТРАЦИИ СЗМ-ИЗОБРАЖЕНИЙ

Процедуры фильтрации изображений используются для удаления шума из массива данных. Следует помнить, что реально измеренные данные изменяются в процессе фильтрации, и требуется особая аккуратность, чтобы не удалить важные детали изображения. Программный пакет *Gwyddion* содержит наиболее полный набор фильтров, грамотное использование которых позволяет избавиться от самых распространенных шумов СЗМ-изображений. Приведем описание наиболее часто используемых фильтров.

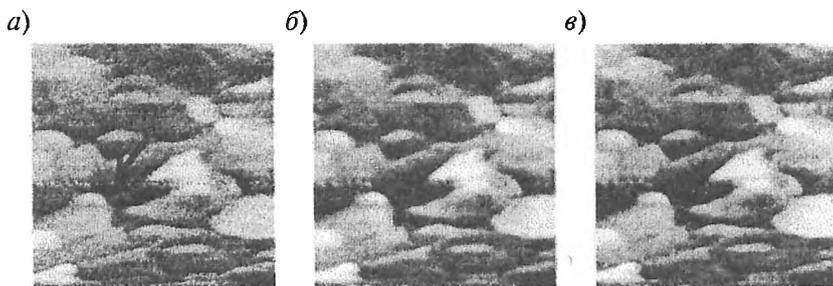


Рис. 56. Изображение пьезоотклика от поверхности пленки титаната-цирконата свинца до фильтрации (а) (стрелкой отмечена наведенная по сети помеха в несколько строк изображения и результаты применения фильтра скользящего среднего (б) и медианной фильтрации (в))

Фильтр скользящего среднего используется для сглаживания кратковременных выбросов на изображении (рис. 56). Алгоритм фильтрации предельно прост. Задается окно фильтрации — количество точек, определяющих окрестность фильтруемой точки. Затем вычисляется среднее арифметическое этих точек и подставляется как новое значение фильтруемой точки. Далее производится сдвиг на одну точку, так профильтровывается вся строка.

Фильтр медианной фильтрации. Алгоритм медианной фильтрации следующий. Задается окно фильтрации — количество точек n , определяющих окрестность фильтруемой точки. Значения регистрируемого $Z(X, Y)$ этих точек выстраиваются в порядке возрастания; и значение, находящееся в середине, подставляется в качестве значения Z первой точки в окне фильтра n , соответственно, становится первой точкой отфильтрованной строки. Далее производится сдвиг на одну точку, т. е. берутся следующие n точек, начиная со второй, выстраиваются в ряд по возрастанию, второе в этом ряду будет второй точкой отфильтрованной строки. Так профильтровывается вся строка. Медианная фильтрация хорошо устраняет случайные выбросы высот рельефа поверхности по $Z(X, Y)$ вверх и вниз, так как значение их координаты $Z(X, Y)$ всег-

да находится либо на первом, либо на последнем месте в ряду возрастания. Включать эту фильтрацию надо тогда, когда на кадре видны точечные выбросы (так называемый импульсный шум).

Использование Фурье-фильтрации позволяет избавиться от периодических шумов, а также от помех в том случае, если реальный сигнал и сигнал помехи находятся в разных областях спектра. Алгоритм Фурье-фильтрации следующий.

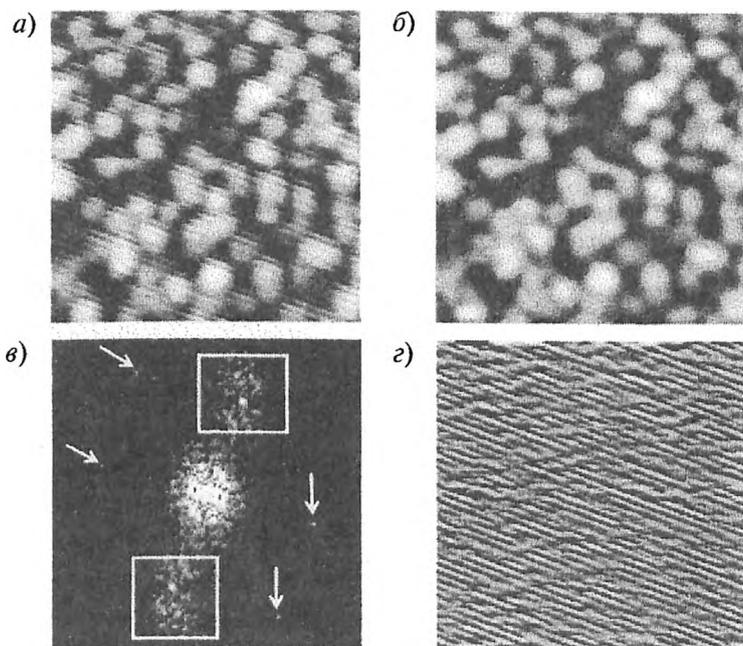


Рис. 57. Изображение поверхности пленки цирконата-титаната свинца до (а) и после (б) Фурье-фильтрации; в – Фурье-образ исходного изображения (а), стрелками и прямоугольниками показаны пространственные частоты, соответствующие периодической помехе на исходном изображении. Их удаление из Фурье-образа приводит к результату, показанному на рис. б; г – то, что было отфильтровано из исходного изображения вырезанием указанных на рис. в пространственных частот

1. Вначале проводится прямое быстрое двумерное преобразование Фурье (БПФ) исходного изображения (рис. 57, а). БПФ раскладывает изображение на гармонические составляющие (пространственные частоты). Таким образом, БПФ позволяет представить набор данных (СЗМ-изображение) в виде комбинации таких тригонометрических функций, как синус и косинус, т. е. осуществляет переход в область пространственных частот, что дает возможность выявить периодические компоненты (периодический шум) и оценить их вклад в структуру исходных данных. При этом считается, что “низким” пространственным частотам соответствует основное содержание изображения – фон и крупноразмерные объекты, а “высоким” пространственным частотам – мелкоразмерные объекты, мелкие детали крупных форм и шумовая компонента.

2. Затем проводится анализ спектра пространственных частот по Фурье-образу, выбор фильтра и его применение к Фурье-образу (см. рис. 57, в, з). На Фурье-образе определяются частоты, соответствующие шумам исходного изображения. Так, на рис. 57, в такие частоты показаны стрелками и выделены прямоугольниками. Подавление выделенных пространственных частот приводит к удалению их из исходного изображения. Под выбором фильтра подразумевается то, какие частоты будут подавлены. По общепринятой классификации различают низкочастотные и высокочастотные фильтры. НЧ-фильтры подавляют ВЧ часть спектра Фурье-образа, ВЧ-фильтры – НЧ часть спектра Фурье-образа.

3. Для получения отфильтрованного изображения (см. рис. 57, б) производится обратное БПФ.

20. ОСНОВЫ АНАЛИЗА СЗМ-ИЗОБРАЖЕНИЙ

Помимо получения СЗМ-изображения необходимо уметь грамотно его анализировать, т. е. извлекать значимую информацию о поверхности из ее изображения. Данный раздел посвящен разбору основных способов анализа СЗМ-изображения. Методика анали-

за зависит от “вида” поверхности. Понятно, что если рельеф поверхности представлен массивом сформированных наноточек, то в первую очередь при анализе определяются период, высота и размеры наноточек. Абсолютно неправильно на такой структуре определять шероховатость по профилю, снятому вдоль линии массива наноточек. Такая характеристика не несет полезной информации. С другой стороны, на таком образце можно определить шероховатость по профилю, снятому с подложки, на которой сформированы наноточки. Такая характеристика будет отражать “гладкость” подложки. Точно так же не имеет смысла пытаться определить период и размеры неперIODической структуры, например, поликристаллической пленки, на таких объектах целесообразно использовать аппарат, позволяющий получать характеристики зерен.

Анализ обработанных поверхностей и периодических структур. Методы анализа рассмотрим на примере кварцевой калибровочной меры для АСМ. Мера представляет собой периодический массив кварцевых цилиндров (рис. 58, *а*). Интуитивно понятно, для того чтобы охарактеризовать поверхность такого типа, надо найти период, высоту и латеральные размеры цилиндров. Данные величины определяются по профилю (рис. 58, *б*), взятому вдоль линии массива цилиндров.

В дополнение к описанию периодической структуры кварцевой меры можно определить одномерные параметры шероховатости подложки. Шероховатость обработанной поверхности — это один из важнейших параметров, который определяет качество обработки поверхности, а также влияет на ее эксплуатационные свойства. Измерение шероховатости выполняется по профилю шероховатости (см. рис. 58, *в* и *г*). Для вычисления параметров шероховатости профиль разбивается на волнистость (низкочастотные компоненты, определяющие общую форму) и шероховатость (высокочастотные компоненты). В простейшем случае под шероховатостью подразумевается Ra (средняя шероховатость) — среднее арифметическое отклонение профиля сечения от средней линии на длине оценки.

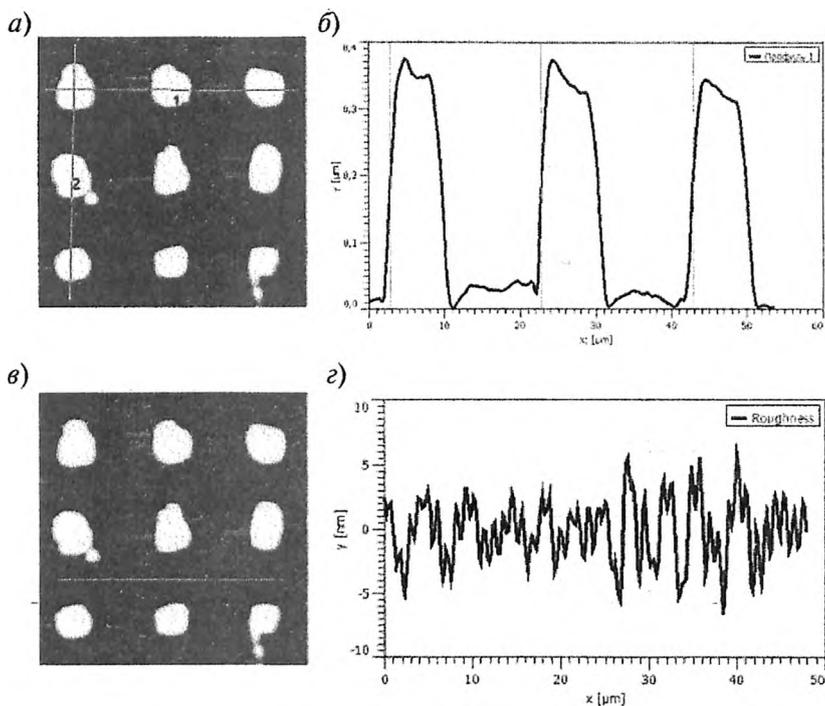


Рис. 58. Анализ массива периодической структуры наноточек: *а* и *б* – определение периода, высоты и латеральных размеров точек по профилю, взятому вдоль линии наноточек; *в* и *г* – определение шероховатости подложки по профилю, на котором сформирован массив наноточек

Другой важный параметр шероховатости – среднеквадратичная шероховатость Rq – среднее значение измеренных отклонений от средней линии, взятых на длине оценки. Определение параметров шероховатости поверхности проводится их усреднением по нескольким профилям.

Анализ зернистых и пористых структур. Анализ зернистого строения поверхности имеет широкое применение, например, в задачах металлографии, при исследовании процессов формирования тонких пленок. Известно, что металл с крупнозернистой структурой (или структурой, включающей одновременно крупные и мелкие

зерна) имеет пониженные значения характеристик пластичности и ударной вязкости по сравнению с металлом мелкозернистого строения. Поэтому для большинства конструкционных материалов крупнозернистая структура недопустима. Исследования процессов формирования тонких пленок важны для развития технологий полупроводниковых эпитаксиальных структур, применяемых в нанoeлектронике. Рост тонких пленок проходит в несколько этапов: появление адсорбированных атомов, образование субкритических кластеров разного размера, образование зародышей критического размера, рост этих зародышей до сверхкритического размера, соприкосновение и срастание зародышей с образованием нового островка, процесс вторичного образования зародышей, срастание больших островков и заполнение каналов и полостей в пленке. Для контролируемого роста тонких пленок необходимо знать их основные характеристики на разных этапах роста, среди которых поверхностная плотность островков и функция распределения островков по размерам. Охарактеризовать островки можно с помощью аппарата анализа зернистости СТМ-изображений. Рассмотрим работу методов анализа зернистости на примере островковой тонкой пленки FeCuBSiNb , состоящей из изолированных микрочастиц (рис. 59, *a*). Для определения формы, размеров, количества и общей площади зерен их сначала выделяют. Наиболее

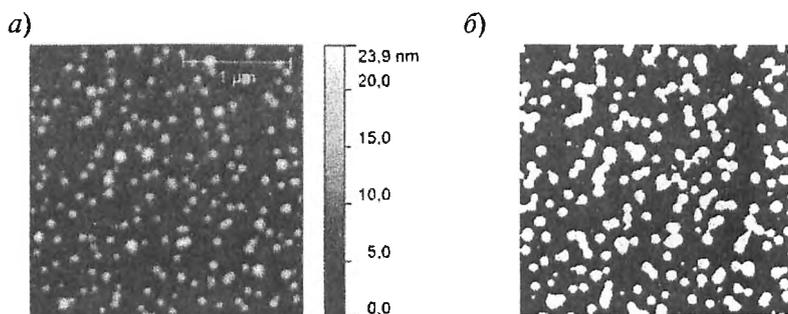


Рис. 59. Анализ зерен тонкой пленки FeCuBSiNb : *a* – топография; *б* – помеченные с помощью пороговых алгоритмов зерна

простые алгоритмы выделения зерен пороговые: по высоте, наклону и кривизне. В пороговых методах зерна выделяются отсечением их по яркости, уровень яркости задается оператором (см. рис. 59, б). Другой способ выделения зерен — определение их краев (или локальной кривизны функции высоты).

После того как зерна выделены, изучаются их свойства: рассчитываются общее число помеченных зерен, их общая площадь (площадь проекции), общий объем зерен, общая длина границ зерен, средний размер зерна, строится распределение выбранных параметров.

Для анализа пористых структур используется тот же аппарат, что и для анализа зернистых поверхностей. Следует упомянуть, что пороговые алгоритмы выделения пор работают не всегда хорошо. Это происходит из-за того, что часто в пористых структурах границы пор не всегда замкнуты, плохо различимы по яркости. Наличие разрывов границ приводит к значительным ошибкам выделения пор при использовании пороговых алгоритмов.

Избежать трудностей в этом случае можно, если для сегментации пористой структуры применять алгоритм водораздела. В геодезии водоразделом называется линия поверхности, разделяющая бассейны двух рек. Идея алгоритма заключается в том, что исходное полутоновое изображение можно представить как топографическую карту местности. Высота точки над уровнем моря будет рав-

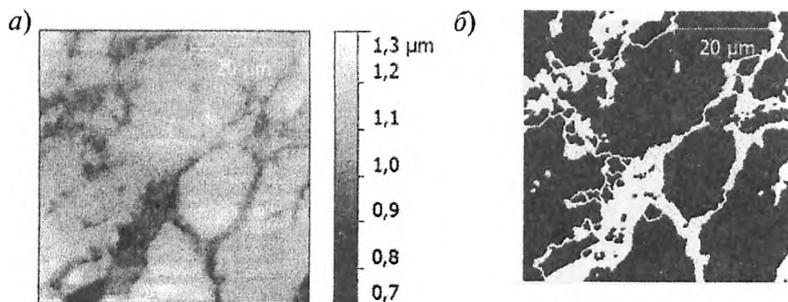


Рис. 60. Топография поверхности шлифа оливинита (горная порода) (а) и выделенной по методу водораздела пористой структуры образца (б)

на значению ее яркости. Для построения линии водораздела используется метод моделирования погружения. Если начать погружать местность в воду уровень за уровнем, на ней станут постепенно образовываться бассейны. Для того чтобы в процессе погружения два бассейна не слились, между ними строится дамба. Когда вода достигнет максимального уровня, построенные дамбы будут образовывать границы водораздела, т. е. границы пор [20]. Результаты работы алгоритма представлены на рис. 60.

Анализ нанокompозитных материалов. Нанокompозитные материалы – это многокомпонентные твердые материалы, в которых один из компонентов в одном, двух или трех измерениях имеет размеры, не превышающие 100 нм. Как правило, нанокompозитные материалы состоят из основной матрицы и наноразмерного компонента, различающихся между собой по структурным параметрам. Механические, электрические, магнитные, термические, оптические и другие свойства нанокompозитов сильно отличаются от свойств композитных материалов, состоящих из тех же базовых веществ. Применяются нанокompозиты в различных областях, начиная от производства электроники и новых материалов и заканчивая аэрокосмической промышленностью.

Характеристики наноструктуры композитных материалов оказывают существенное влияние на их эксплуатационные свойства. Так, например, было выявлено, что в строительных композитах трещиностойкость и сопротивление ударным нагрузкам повышаются, если когезионно-адгезионные показатели фаз и межфазной границы “матрица–наполнитель”, а также пространственное распределение частиц наполнителя обеспечивают ветвление и торможение зарождающихся трещин. Для исследования распределения наноразмерного компонента в основной матрице можно использовать фрактальный анализ. Применение данного метода обосновано, если предполагать, что в определенном диапазоне масштабов исследуемые поверхности демонстрируют свойства аффинного самоподобия.

Аффинно-самоподобный объект – это объект, часть которого подобна целому объекту после анизотропного масштабирования.

Самоподобие — свойство большинства детерминированных фракталов. Было показано, что многие случайно шероховатые поверхности (например, поверхности тонких пленок или нанокompозитных материалов) можно отнести к классу объектов, проявляющих свойства аффинного самоподобия. Более того, описание таких объектов в рамках фрактального анализа позволяет классифицировать поверхности и проследить связь их структуры, например, со способом их производства (в случае тонких пленок) или обработки, а также с композитным составом (в случае нанокompозитов). Таким образом, фрактальный анализ позволяет ввести количественный критерий структуры поверхностей. Этот критерий называется фрактальной размерностью. Фрактальная размерность, здесь и далее называемая размерностью Минковского, определяется как предел частного

$$D = - \lim_{\epsilon \rightarrow 0} \frac{\ln N_{\epsilon}}{\ln \epsilon},$$

где N_{ϵ} — минимальное число множеств диаметра ϵ , которым покрывается исходное множество.

Самый простой способ определения фрактальной размерности поверхности — метод подсчета кубов. Алгоритм основан на следующих шагах: кубическая решетка с постоянной решетки l накладывается на растянутую по z поверхность. Вначале l устанавливается на $X/2$ (где X — половина стороны поверхности), в результате получается решетка $2 \times 2 \times 2 = 8$ кубов. Тогда $N(l)$ — число кубов, которые содержат хотя бы один пиксель изображения. Постоянная решетки l затем последовательно на каждом шаге уменьшается вдвое, и процесс повторяется, пока l не станет равным расстоянию между двумя соседними пикселями. Наклон графика $\log N(l)$ от $\log 1/l$ дает непосредственно фрактальную размерность D . Следует помнить, что для корректного определения фрактальной размерности разрешение СЗМ-изображения должно составлять не менее 512×512 точек.

Пример использования фрактального анализа для изучения процессов выветривания горных пород приведен на рис. 61. Для

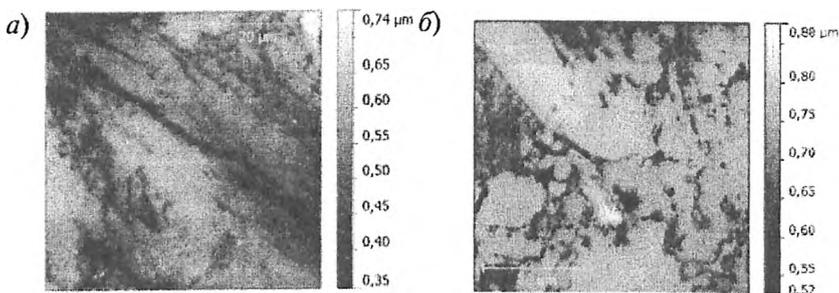


Рис. 61. Топография поверхности двух горных пород: *a* – оливинита, *б* – габбродиабаз. При одинаковой пористости их фрактальности отличаются. Фрактальная размерность габбродиабаз 2,5, оливинита 2,2

исследования были взяты шлифы оливинита и габбродиабаз. Для СЗМ-изображений топографии поверхностей горных пород были определены фрактальные размерности. Фрактальность поверхности габбродиабаз больше, чем у оливинита при том, что объемная доля пор обеих поверхностей одинакова. Различие во фрактальности коррелирует с разными механизмами выветривания этих горных пород.

21. ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОПРОВЕРКИ

1. Каковы размеры балок кантилеверов, и чем определяется их жесткость?
2. Какой кантилевер при прочих одинаковых характеристиках, будет жестче – тот, балка которого длиннее, или тот, у которого балка короче?
3. Рассмотрим ориентационные силы между двумя полярными молекулами. При какой ориентации полярных молекул друг относительно друга сила притяжения между ними будет максимальна?
4. Силы упругости и силы отталкивания Ван-дер-Ваальса имеют одну и ту же природу?
5. Как зависят межмолекулярные силы притяжения и отталкивания от расстояния?

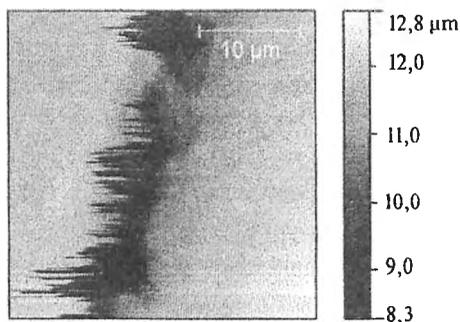


Рис. 62. Поверхность минерала оливинита

6. Покажите на потенциале Леннарда—Джонса наименьшее возможное расстояние между неподвижными молекулами.

7. Как выглядит зависимость силы от расстояния зонд—образец в контактном режиме работы АСМ для абсолютно твердого материала? Как из этой зависимости определить жесткость кантилевера? Как выглядит такая зависимость в случае, если измеряемая в контактном режиме поверхность “мягче” зонда АСМ?

8. Можно ли при юстировке системы оптической регистрации изгиба консоли кантилевера АСМ при отсутствии взаимодействия в качестве начальных значений разностных фототоков ΔI_Z и ΔI_L выставить максимально возможные их значения?

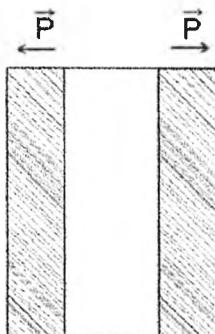


Рис. 63. Разрез пьезотрубки

9. Как скорость сканирования соотносится с интегральным и пропорциональным коэффициентами ПИ-регулятора системы ОС?

10. На рис. 62 представлены результаты сканирования минерала оливинита, поверхность которого имеет выраженный рельеф. Объясните, какой из коэффициентов ПИ-регулятора системы ОС был настроен неправильно и почему.

11. На рис. 63 представлен разрез пьезотрубки и показано направление поляризации

в стенках пьезотрубки. Как нужно приложить напряжение к электродам пьезотрубки, чтобы она “наклонилась”: вправо, сместив образец по оси X вправо; влево, сместив образец по оси X влево; подвинула образец вверх?

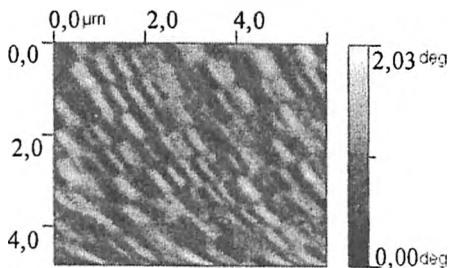


Рис. 64. Распределение магнитных доменов по поверхности HDD

12. На рис. 64 представлено распределение магнитных доменов по поверхности

HDD, полученное по магнитным методикам атомно-силовой микроскопии. Объясните, чем обусловлено искажение формы доменов, которые должны на самом деле быть прямоугольными.

13. Изучите руководство пользователя программным пакетом *Gwyddion* для обработки и анализа СЗМ-изображений. Объясните, с помощью какого инструмента была исправлена нелинейность сканера на изображении (рис. 65).

14. Почему на Фурье-образе изображения “низким” пространственным частотам соответствует основное содержание изображения — фон и крупноразмерные объекты, а “высоким” пространственным частотам — мелкоразмерные объекты?

15. Как выглядит Фурье-образ двумерной решетки?

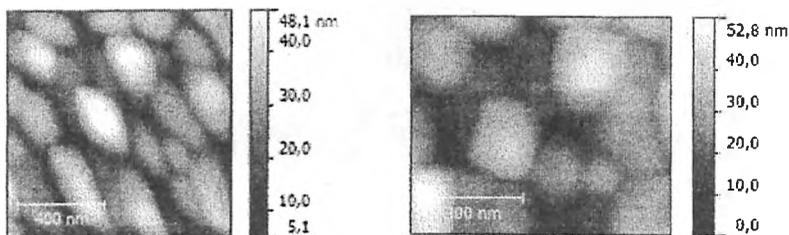


Рис. 65. Изображение поверхности ЦТС-пленки

16. Чему равны фрактальные размерности прямой, плоскости, двумерной и трехмерной салфеток Серпинского?

17. Верно ли высказывание “Чем больше пористость (объемная доля пор) поверхности, тем меньше ее фрактальная размерность” и почему?

22. ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА ПО АСМ

22.1. Описание установки

Работа выполняется на сканирующем атомно-силовом зондовом микроскопе СММ-2000 (рис. 66), предназначенном для измерений геометрических и физических параметров топографии поверхности образцов с нанометровым пространственным разрешением.

Микроскоп СММ-2000 смонтирован на виброизолирующей подвеске. Конструкция микроскопа представлена сканером 1, на которую с помощью клипс 2 крепится держатель зонда 3 атомно-

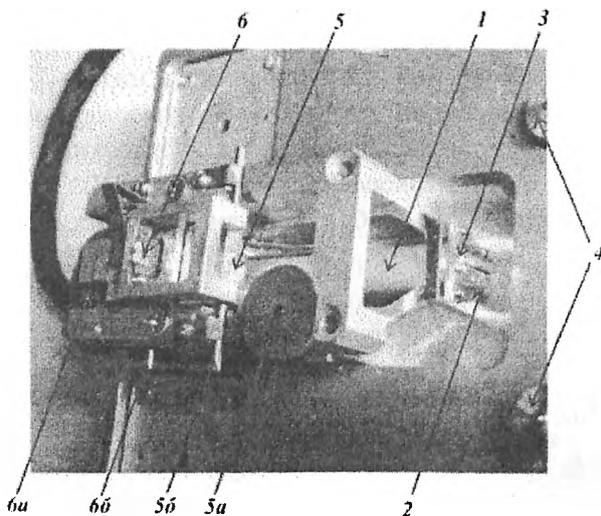


Рис. 66. Сканирующий атомно-силовой микроскоп СММ-2000

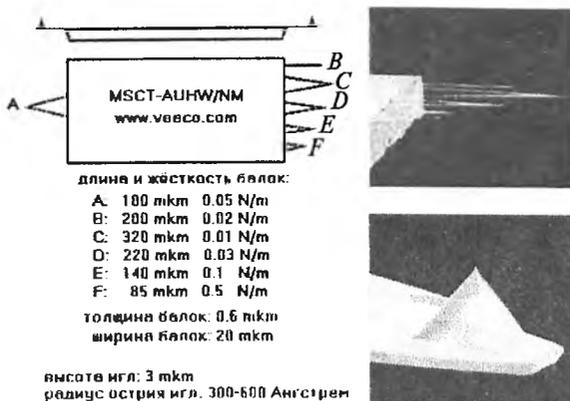


Рис. 67. Зонд MSCT атомно-силового микроскопа [6]

силового микроскопа. Зонд (рис. 67) закрепляется в держателе 3 и представляет собой прямоугольный чип. На нем с одной стороны расположен один прямоугольный кантилевер *A*, а с другой стороны один прямоугольный кантилевер *B* и четыре треугольных кантилевера *C-F*. Сканер — это пьезотрубка с полем сканирования $30 \times 30 \times 5$ мкм. Диапазон сканера указан в верхней строке программы управления (рис. 68) справа. Образец закрепляется на держателе образца, который устанавливается на пьезодвигатели грубого подвода 4. Над пьезосканером монтируется лазерный столик. На столике расположен смещаемый лазер 5, положение по вертикали которого изменяется с помощью микровинта *5a* (см. рис. 66), а по горизонтали — штырьками *5б*; смещаемый четырехсекционный фотодетектор 6 с винтом *6a*, регулирующим его положение по вертикали, и штырьками *6б*, изменяющими его положение по горизонтали.

Перед началом сканирования в окне программы задается значение разностного тока фотодетектора $F0(I)$ (рабочая точка для системы обратной связи). Подвод образца к зонду осуществляется сначала вручную перемещением держателя с образцом к зонду до контролируемого глазами расстояния в 0,2–1 мм, затем зонд

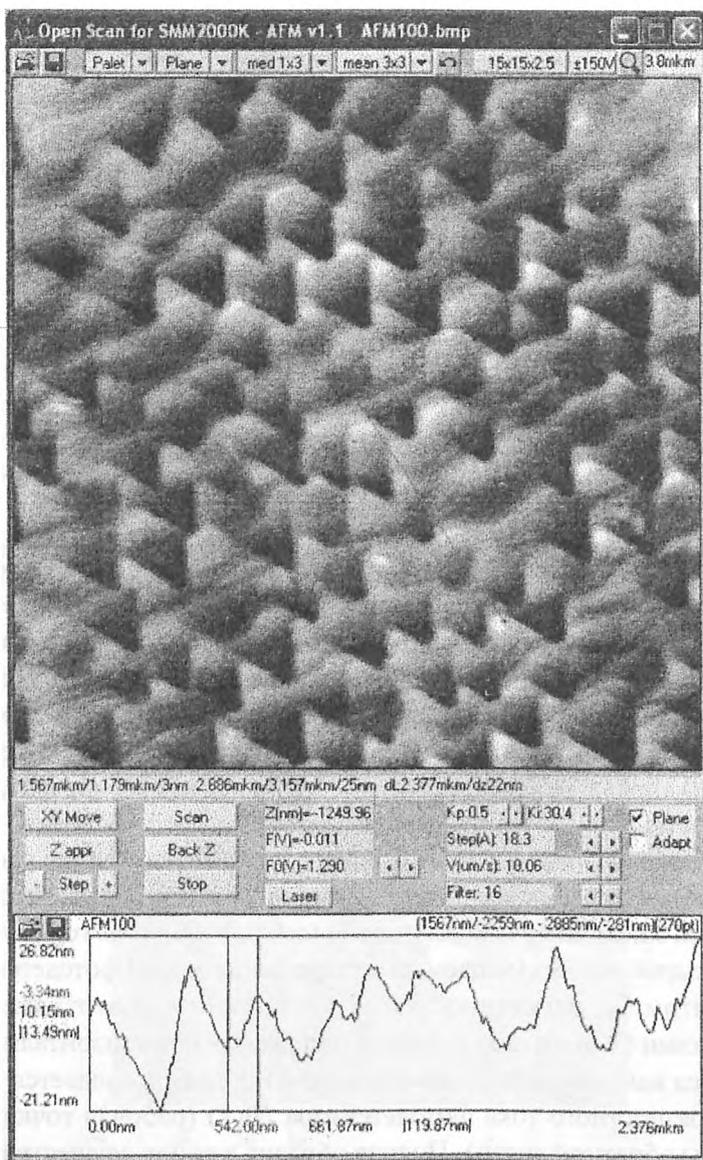


Рис. 68. Интерфейс программы управления атомно-силового микроскопа

устанавливается в начало кадра (верх, слева) нажатием кнопки *XYMove* (рис. 69). Процесс автоматического подвода зонда к образцу запускается нажатием кнопки *Zappr*. При этом зонд подводится к образцу на расстояние, при котором измеряемое фотодетектором значение разностного тока $F(V)$ соответствует заданному оператором $F0(V)$. После окончания подвода осуществляется установка сканера на середину его динамического диапазона с помощью кнопок *Step +/-*. Сканер установлен на середину динамического диапазона, если значение $Z(nm)$ близко к нулю.

Сканирование осуществляется после выбора поля сканирования с использованием лупы (верхняя строка в программе управления). Размер области сканирования отображается вверху слева в окне рабочей программы. Перед началом сканирования задаются начальные значения пропорционального K_p и интегрального K_i коэффициентов обратной связи, скорость сканирования $V(mkm/s)$, шаг (расстояние между точками) сканирования *Step*. Прекращение сканирования осуществляется кнопкой *Stop*, отвод образца — неоднократным нажатием кнопки *Back Z* и последующим отводом образца вручную. При сканировании опция *Plane* обеспечивает

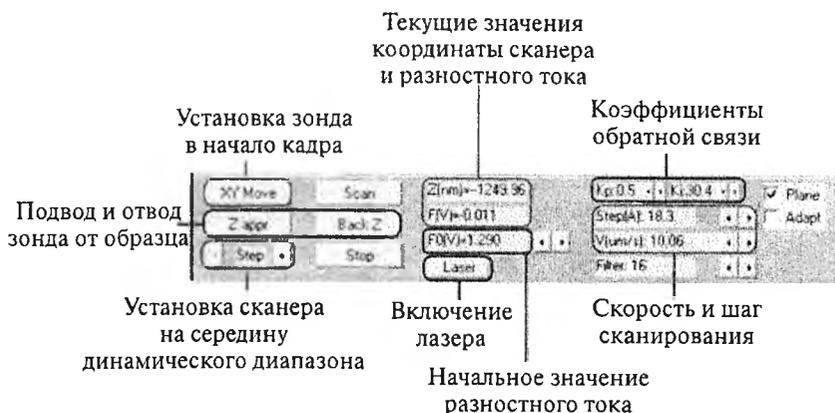


Рис. 69. Панель управления туннельным микроскопом СММ-2000

устранение наклона, а опция *Adapt* – задержку в каждой точке до достижения $F0(V)$ с заданной точностью (10 %). Файлы с результатами сканирования сохраняются в папке *AFM*.

22.2. Порядок выполнения лабораторной работы по АСМ

1. Запустите программу *AFM* для микроскопа СММ-2000. Программа автоматически запустит микроскоп СММ-2000 (загорится синий индикатор на блоке управления).

Внимание! Запрещено выключать программу во время сканирования. Также запрещено запускать параллельно другую программу для СММ-2000.

2. Нажатием кнопки $\pm 150V$ (верхняя строка в окне управления между лупой и диапазоном сканера) переведите микроскоп сначала в низковольтный режим $\pm 5V$, затем снова в высоковольтный.

Переход в низковольтный режим позволяет уменьшить шаг по Z и по XU . Для этого уменьшается диапазон работы сканера в выбранном направлении (в 75 раз по XU или в 37,5 раза по Z). Однако количество шагов управления сканером сохраняется и приходится на уменьшенный диапазон. Таким образом, в низковольтном режиме возрастает точность измерения высоты рельефа и его изменения в плоскости. Диапазон сканера при этом уменьшается. Поляризационные реле, управляющие переключением между низковольтным и высоковольтным режимами, имеют механическую бистабильность, т. е. переключаются импульсами тока, перебрасывающими их контакты из одного механически устойчивого состояния в другое. При установке, перемещении микроскопа или ударе по столу, на котором он стоит, иногда при непоследовательном угасании питающих напряжений при выключении компьютера возможен незаметный самопроизвольный перескок реле из одного состояния в другое. Оператор производит сканирование и не получает нормального кадра, так как, например, одна из координат XU находится на высоковольтном, а другая на низковольтном режиме. Поэтому рекомендуется при каждом включении компьютера с микроскопом сначала перейти в низковольтный режим, а потом снова включить высоковольтный режим.

3. Выберите образец, закрепите его на двусторонний скотч к подложке.

4. Произведите юстировку оптической системы регистрации отклонения зонда. Направьте лазерный луч на выбранный кантилевер с помощью винтов *5a* и штырьков *5б* (см. рис. 66). Для этого, используя бумажный экран и отслеживая положение лазерного пятна в проходящем свете, добейтесь того, чтобы лазерное пятно располагалось в правом верхнем углу чипа, на котором располагаются балки зондов (рис. 70). Затем, расположив бумажный экран перед фотодетектором и отслеживая положения лазерного пятна в отраженном свете, добейтесь четкой и симметричной дифракционной картины (рис. 71) от самой большой треугольной балки, аккуратно перемещая лазер винтом *5a* и штырьками *5б*.

Добейтесь совпадения центра дифракционной картины с центром фотодетектора. Для этого закройте верхнюю половину фотодетектора бумажным экраном (рис. 72) и меняйте положение фотодетектора винтом и штырьками до тех пор, пока верхняя половина дифракционной картины не окажется по центру верхней части фотодетектора. При правильной настройке оптической системы регистрации положения кантилевера измеряемое текущее значение

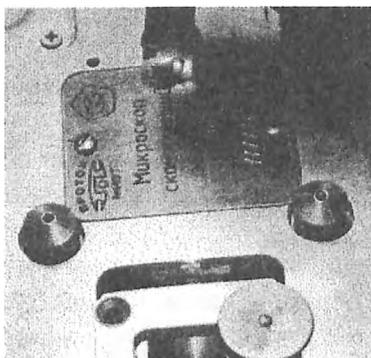


Рис. 70. Позиционирование лазерного луча на чипе зондового датчика



Рис. 71. Дифракционная картина от треугольной балки зондового датчика

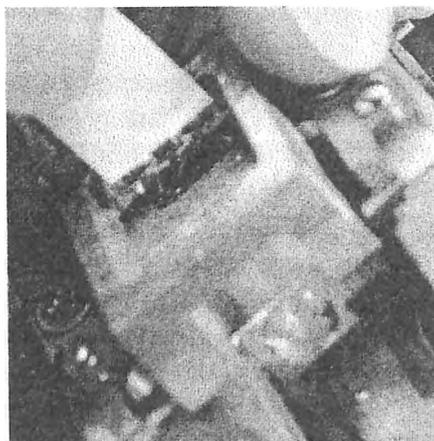


Рис. 72. Позиционирование отраженного от кантилевера лазерного луча на фотодетекторе

$F(V)$ должно быть равно -2500 , при перемещении фотодетектора по вертикали винтом $6a$ значение $F(V)$ плавно меняется от -2500 до $+2500$, переходя через ноль.

5. Установите столик на пьезодвигатели грубого подвода.

Внимание! Запрещено прикладывать усилие к пьезодвигателям грубого подвода.

6. Вручную подведите столик с образцом к игле так, чтобы остался небольшой видимый зазор между иглой и образцом.

7. Для минимизации влияния механических и акустических помех на процесс сканирования закройте микроскоп металлической крышкой.

8. Установите начальные значения пропорционального и интегрального коэффициентов системы обратной связи. Рекомендуемые начальные значения: $K_p = 0,1$ и $K_i = 3,0$ (стрелками можно управлять левой клавишей мыши либо кнопками на клавиатуре *PageUp*, *PageDown*, *Home* и *End*).

9. Установите начальное значение разностного тока с фотодетектора $F0(V)$. Рекомендуемое начальное значение $F0(V) = -700$.

10. Подведите образец к игле с помощью кнопки *Zappr*. Микроскоп автоматически остановит подвод иглы, когда измеряемое значение разностного тока $F(V)$ будет соответствовать установленной рабочей точке $F_0(V)$. На индикаторе $Z(nm)$ будет выведено текущее значение Z координаты сканера.

11. С помощью кнопок “+” и “-” (справа и слева от кнопки *Step*) установите текущее значение Z координаты сканера $Z(nm)$ близкое к нулю, что будет соответствовать середине динамического диапазона сканера по оси Z . (Диапазон отрицательных значений – пьезотрубка выдвинута к поверхности образца, положительных – отодвинута.) Безопасный диапазон – отрицательный.

12. Выберите область сканирования. Нажмите на кнопку *Луна*, с помощью клавиш мыши установите область сканирования. Еще раз нажмите на кнопку *Луна*.

13. С помощью кнопки *XU move* произведите установку иглы в начальную точку кадра.

Будьте внимательны! Трубка не моментально переходит на нужную координату. Подождите некоторое время. Если снимаете кадры в разных областях, то лучше нажать XU-move и подождать.

14. Приступите к сканированию:

а) проверьте $Z(nm)$;

б) уберите галочки *Adapt*, *V-set*;

в) установите галочку *Plane*;

г) установите минимальный шаг сканирования с помощью индикатора *Step*;

д) установите минимальную скорость сканирования $V(\mu m/s)$;

е) нажмите *Scan*.

Во время сканирования можете менять значения параметров K_p , K_i , *Step*, V , *Filter*.

15. После окончания сканирования нажмите 2-3 раза на кнопку *Back Z*.

16. Снимите крышку микроскопа. Вручную отодвиньте образец от зонда АСМ.

17. Возьмите у преподавателя задание на обработку и анализ полученного изображения.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. **Бинниг Г.** Нобелевские лекции по физике – 1986. Сканирующая туннельная микроскопия – от рождения к юности / Г. Бинниг, Г. Рорер // УФН. – 1988. – Т. 154, № 2. – С. 261–268.
2. **Jewell A. D.** Time-resolved studies of individual molecular rotors / A. D. Jewell, H. L. Tierney, A. E. Baber [et al.] // *J. Phys.: Condens. Matter.* – 2010. – Vol. 22.
3. **Гнучев Н. М.** Электроника и схемотехника. Электронные приборы. Физические основы электроники / Н. М. Гнучев. – СПб. : Изд-во Политехн. ун-та, 2013. – 95 с.
4. **Бурштейн Э.** Туннельные явления в твердых телах / Э. Бурштейн, С. Лундквист. – М. : МИР, 1973. – 421 с.
5. **Рыков С. А.** Сканирующая зондовая микроскопия полупроводниковых материалов и наноструктур / С. А. Рыков. – СПб. : Наука, 2001. – 52 с.
6. **Логинов Б. А.** Сканирующая туннельная и атомно-силовая микроскопия : учеб. пособие / Б. А. Логинов. – М. : Изд-во МИФИ, 2008. – 224 с.
7. **NT-MDT.** Приборостроение для нанотехнологии. Сканирующая силовая микроскопия (CCM). <http://www.ntmdt.ru/spm-basics/view/sfm>.
8. **Ando T.** High-speed atomic force microscopy for capturing the dynamic behavior of protein molecules at work / T. Ando, T. Uchihashi, N. Kodera [et al.] // *Surf. Sci. Nanotechnol.* – 2005. – Vol. 3. – P. 384–392.
9. **Gross L.** The chemical structure of a molecule resolved by atomic force microscopy / L. Gross, F. Mohn, N. Moll [et al.] // *Science.* – 2009. – Vol. 325. – P. 1110–1114.
10. **Gross L.** Bond-order discrimination by atomic force microscopy / L. Gross, F. Mohn, N. Moll [et al.] // *Science.* – 2012. – Vol. 337. – P. 1326–1329.
11. **Paul P.C.** Rapid turnaround scanning probe nanolithography / P. C. Paul, A.W. Knoll, F. Holzner [et al.] // *Nanotechnology.* – 2011. – Vol. 22.
12. **Knoll A. W.** Probe-based 3-D nanolithography using self-amplified depolymerization polymers / A. W. Knoll, D. Pires, O. Coulembier [et al.] // *Adv. Mater.* – 2010. – Vol. 22. – P. 3361–3365.

13. **Быков В. А.** Микромеханика для сканирующей зондовой микроскопии и нанотехнологии / В. А. Быков // Микросистемная техника. — 2000. — № 1. — С. 21–23.

14. **Hafner J. H.** Direct growth of single-walled carbon nanotube scanning probe microscopy tips / J. H. Hafner, C. Li Cheung, C. M. Lieber // J. Am. Chem. Soc. — 1999. — Vol. 121, № 41. — P. 9750–9751.

15. **Миронов В. Л.** Основы сканирующей зондовой микроскопии / В. Л. Миронов. — Нижний Новгород : РАН, 2004. — 114 с.

16. **Sader J. E.** Parallel beam approximation for V-shaped atomic force microscope cantilevers / J. E. Sader // Rev. Sci. Instrum. — 1995. — Vol. 66. — P. 4583-1–4583-5.

17. **Головин Ю. И.** Наноиндентирование и его возможности / Ю. И. Головин. — М. : Машиностроение, 2009. — 312 с.

18. **PI. Piezoelectrics in Positioning.** Tutorial on Piezotechnology in Nanopositioning Applications. http://www.physikinstrumente.com/en/pdf_extra/2009_PI_Piezo_University_Designing_with_Piezo_Actuators_Tutorial.

19. Руководство пользователя Gwyddion. <http://gwyddion.net/documentation/user-guide-ru/>

20. **Маврин Г. Н.** Автоматизация измерений размеров зерен поликристаллических материалов / Г. Н. Маврин, И. В. Сафонов // Научная сессия МИФИ-2009. — 2009. — Т. 5. — С. 50–53.

ОГЛАВЛЕНИЕ

1. Сканирующая туннельная микроскопия	3
2. Физические основы туннелирования	8
2.1. Туннелирование	8
2.2. Потенциальный барьер	10
3. Схема работы микроскопа СТМ	27
4. Зонды СТМ	29
5. СТМ-исследование локальной работы выхода	34
6. СТМ-измерение распределения плотности электронных состояний	37
7. Вопросы для самопроверки	39
8. Лабораторная работа по СТМ	41
8.1. Описание установки	41
8.2. Порядок выполнения лабораторной работы по СТМ	44
9. Сканирующая атомно-силовая микроскопия	48
10. Схема работы АСМ	54
11. Зонд АСМ	56
12. Силовое взаимодействие зонда с поверхностью	59
13. Система оптической регистрации изгиба кантилевера	65
14. Система обратной связи	66
15. Сканер АСМ	70
16. Система грубого подвода зонда к образцу	77
17. Обработка и анализ изображений поверхности, полученных по методикам сканирующей зондовой микроскопии	78
18. Основы обработки СЗМ-изображений	79
19. Основы фильтрации СЗМ-изображений	81
20. Основы анализа СЗМ-изображений	84
21. Вопросы для самопроверки	91
22. Лабораторная работа по АСМ	94
22.1. Описание установки	94
22.2. Порядок выполнения лабораторной работы по АСМ	98
Библиографический список	102

*Андреева Наталья Владимировна
Габдуллин Павел Гарифович
Журкин Алексей Михайлович*

**ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ
ИССЛЕДОВАНИЯ
МЕТОДИКИ ТУННЕЛЬНОЙ
И АТОМНО-СИЛОВОЙ МИКРОСКОПИИ**

Учебное пособие

Редактор *А. В. Явственная*
Технический редактор *А. И. Колодяжная*
Корректоры: *А. И. Рогозин, М. Л. Водлазова*
Компьютерная верстка *Г. Н. Кинзябулатовой*

Свод. темплан 2014 г.

Санитарно-эпидемиологическое заключение
№ 78.01.07.953.П001342.01.07 от 24.01.2007 г.

Налоговая льгота — Общероссийский классификатор продукции
ОК 005-93, т. 2; 95 3005 — учебная литература

Подписано в печать 24.12.2014. Формат 60×84/16.

Усл. печ. л. 6,5. Тираж 100. Заказ 4.

Отпечатано с готового оригинал-макета, предоставленного
Издательством Политехнического университета,
в Типографии Политехнического университета.
195251, Санкт-Петербург, Политехническая ул., 29.
Тел.: (812) 552-77-17; 550-40-14.

