

3. Зонды для СЗМ

Специфика сканирующей зондовой микроскопии состоит в том, что, пожалуй, одну из самых значимых ролей при изучении образца играет зонд – деталь, которую даже не относят к самому измерительному прибору. Дело в том, что в процессе работы зонды приходится достаточно часто менять, т.к. они затупляются, загрязняются и т.п. В силовой микроскопии многое определяется не только самим острием зонда, но и кантилевером. Поэтому зонд требуется подбирать под конкретную задачу исследователя, имея в виду, что правильный выбор определяет многое в качестве результата. Как правило, в СЗМ лабораториях имеются достаточные количества разных зондов для исследования различных образцов.

СТМ-зонды приготавливаются, как правило, самим исследователем. Для этого либо производится электрохимическое травление вольфрамовой проволоки в щелочи, либо платиновая или платиново-иридиевая проволока обрезается ножницами под углом приложении нагрузки на растяжение (см. подробнее в книге В.Миронова «Основы сканирующей зондовой микроскопии»).

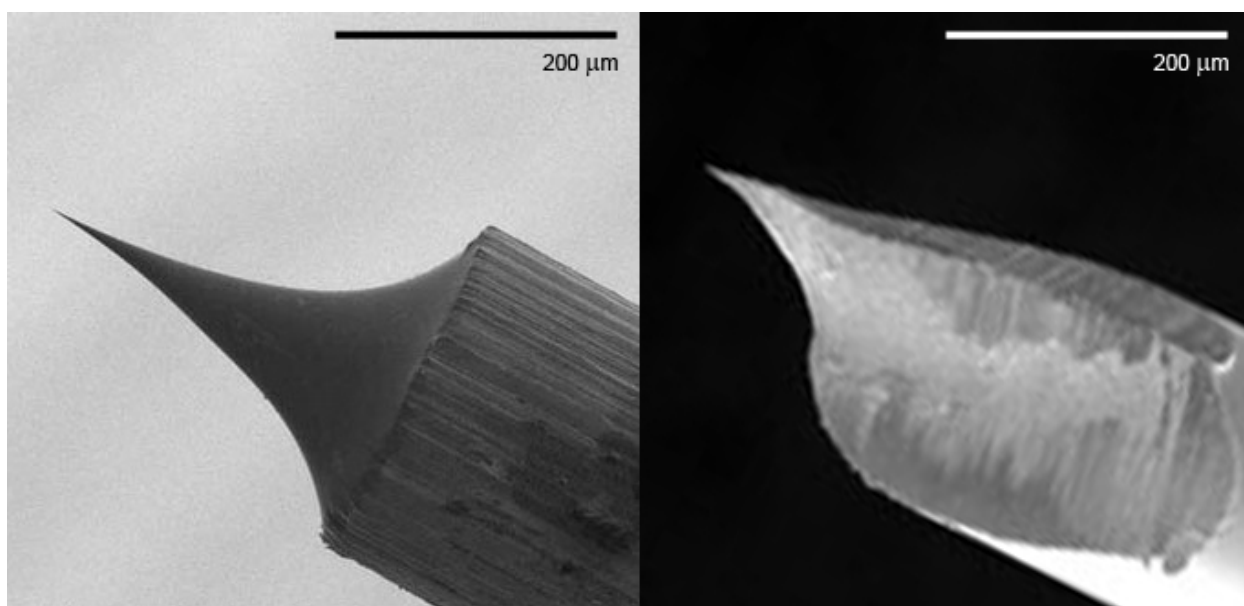


Рисунок 3-1 Микрофотографии СТМ-зондов, полученных травлением вольфрамовой проволоки (слева) и разрезанием платиново-иридиевой проволоки под нагрузкой (справа)

АСМ зонды сделать намного сложнее, и существует целый ряд компаний, предлагающих коммерчески доступные зонды. Изготовители АСМ зондов производят иглы в трех вариантах геометрии: пирамидальные, тетраэдральные и конусообразные. Конусообразные иглы могут быть сделаны острыми с высоким значением аспектного соотношения (соотношения длины к среднему диаметру). Пирамидальные иглы имеют

более низкое аспектное соотношение и номинальный радиус кривизны порядка нескольких сот ангстрем, но они отличаются большей долговечностью.

Иглы для АСМ изготавливают из кремния или нитрида кремния. Технология производства для этих двух материалов различна. Параметры игл, изготовленных из того и другого материала, зависят от технологии производства, а также от свойств самих материалов.

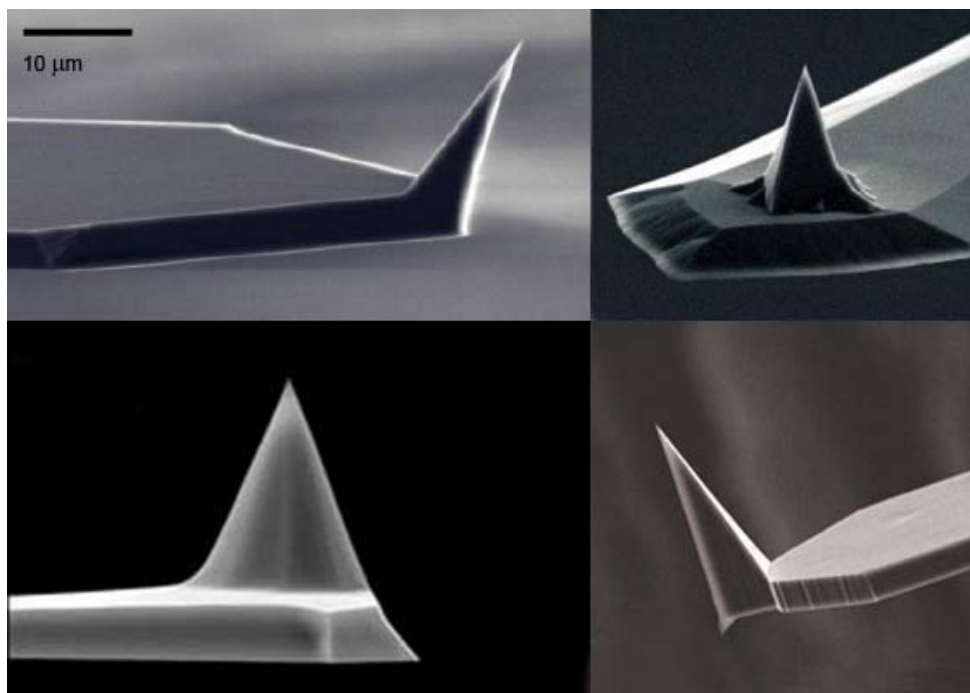


Рисунок 3-2 Микрофотографии АСМ-зондов с различными типами игл

Конусообразные кремниевые иглы изготавливают путем травления кремния вокруг маски из диоксида кремния. Высокое значение отношения длины иглы к высоте у конусообразных игл делает возможным их применение для получения изображений глубоких и узких объектов, таких как канавки и углубления, но вероятность их обламывания выше, чем у игл с пирамидальной и тетраэдральной геометрией, как указывалось выше. Кремний имеет и то преимущество, что в него можно вносить легирующие добавки, т.е. иглы можно сделать электропроводными без нанесения проводящего покрытия, увеличивающего радиус кривизны.

Иглы из нитрида кремния изготавливают путем осаждения слоя нитрида кремния в вытравленную ямку на поверхности кристалла кремния. При помощи этого метода изготавливают иглы с пирамидальной и тетраэдральной геометрией. Отношение длины иглы из нитрида кремния к его высоте, таким образом, ограничивается кристаллографической структурой материала, в котором протравливается ямка, т.е. кремния. Эти иглы шире, чем конусообразные кремниевые иглы, что делает их более прочными, но менее подходящими для получения изображений объектов с канавками и

мелкими деталями на поверхности. Нитрид кремния более твердый материал, чем кремний, что также обеспечивает большую долговечность игл из нитрида кремния по сравнению с кремниевыми иглами. Пленки из нитрида кремния имеют, однако, остаточные напряжения, которые вызывают их деформацию при повышении толщины пленки. По этой причине толщина кантилеверов из нитрида кремния, обычно, меньше одного микрона, тогда как кремниевые кантилеверы могут достигать несколько микрон в толщину.

Понимание роли зонда в процессе СЗМ измерений и умение правильно подобрать нужный зонд во многом определяет качество получаемых сканов. Поэтому в этом пособии выделена отдельная глава, посвященная зондам. **Цель** данной главы – рассказать о том, как зонд влияет на получаемое изображение.

Форма иглы, кривизна ее острия и разрешение

Латеральное разрешение изображения, полученного на АСМ, определяется двумя факторами: размером шага сканера (т.е. расстоянием между точками изображения) и **радиусом кривизны** кончика иглы. Рассмотрим изображение 512 на 512 точек размером 1 на 1 микрон. Размер шага составит при этом около 2 нм. Наиболее острые иглы, имеющиеся на рынке, могут иметь радиус кривизны менее 1 нм. Поскольку зона взаимодействия между иглой и образцом представляет собой часть радиуса кривизны иглы, такие иглы, обычно, обеспечивают горизонтальное разрешение менее 1 нм. Таким образом, разрешение полученных на АСМ изображений размером более чем 1 на 1 микрон, как правило, зависит не от остроты иглы, а размера шага изображения. Важно понимать, что не имеет никакого смысла выбирать особенно острые и дорогие иглы для получения сканов, размер одной точки в которых превышает радиус кривизны иглы. Наиболее острые иглы требуются только в том случае, когда необходимо получить максимальное разрешение. Для микроскопии боковых сил вообще предпочтительнее применение тупых игл именно потому, что они имеют большую площадь контакта между иглой и образцом. Большой участок взаимодействия может вызвать более высокое боковое отклонение кантилевера. Более низкое латеральное разрешение, обеспечиваемое тупой иглой, должно уравниваться более высоким отклонением кантилевера.

Разрешение в СЗМ часто определяется в соответствии с критерием Релея: два горба (пики) считаются различимыми на изображении, если измеренная глубина впадины между этими пиками составляет, как минимум, 19% от полной высоты пиков.

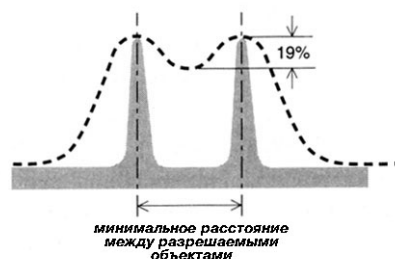


Рисунок 3-3 Определение латерального разрешения по критерию Релея.

Для определения латерального разрешения СЗМ экспериментальным образом рассматриваются образцы с особенностями поверхности, которые расположены все ближе один к другому до тех пор, пока глубина впадины между выступами не станет меньше 19% от полной высоты пиков. Минимальное расстояние между различимыми выступами определяет максимальное латеральное разрешение системы. При таком определении горизонтальное разрешение АСМ, оснащенных максимальными острыми иглами, имеющимися на рынке, достигает 1 нм.

На первый взгляд, разрешение в 1 нм плохо сочетается с изображениями атомных решеток, повсеместно встречающимися в литературе, посвященной АСМ. Необходимо дать некоторые разъяснения относительно разницы между получением изображений элементов атомарного масштаба с точными интервалами и симметрией решетки и реальным атомарным разрешением.

СТМ дает реальное атомарное разрешение. Поскольку зависимость туннельного тока от расстояния между иглой и образцом носит экспоненциальный характер, и 90% тока протекает через крайний атом иглы, только этот атом на хорошей игле СТМ взаимодействует с ближайшим атомом образца, как показано в верхней части рисунка 3-4. В АСМ зависимость отклонения кантилевера от расстояния между иглой и образцом менее значительна, несколько атомов на игле взаимодействуют одновременно с несколькими атомами на образце, как показано в нижней части рисунка 3-4.

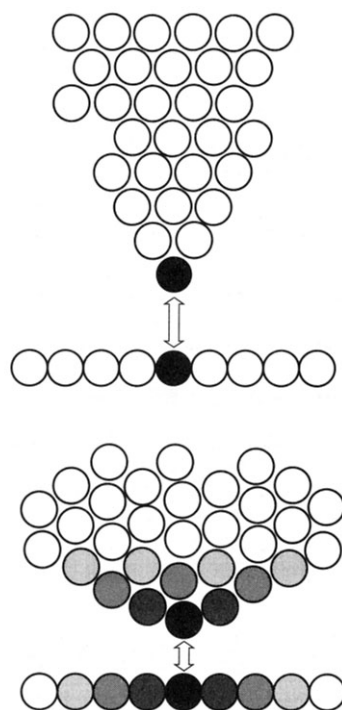


Рисунок 3-4 Взаимодействие зонда с образцом в СТМ (сверху) и АСМ (снизу).

Цвет отражает интенсивность взаимодействия.

В АСМ каждый атом иглы, участвующий в получении изображения (каждый затененный атом в нижней части рисунка 3-4) “видит” образец в форме периодической решетки. Но поскольку атомы иглы находятся в различных горизонтальных положениях, решетка, которую видит каждый атом, смещена по отношению к решетке, которую видят его соседи, как показано на рисунке 3-5.

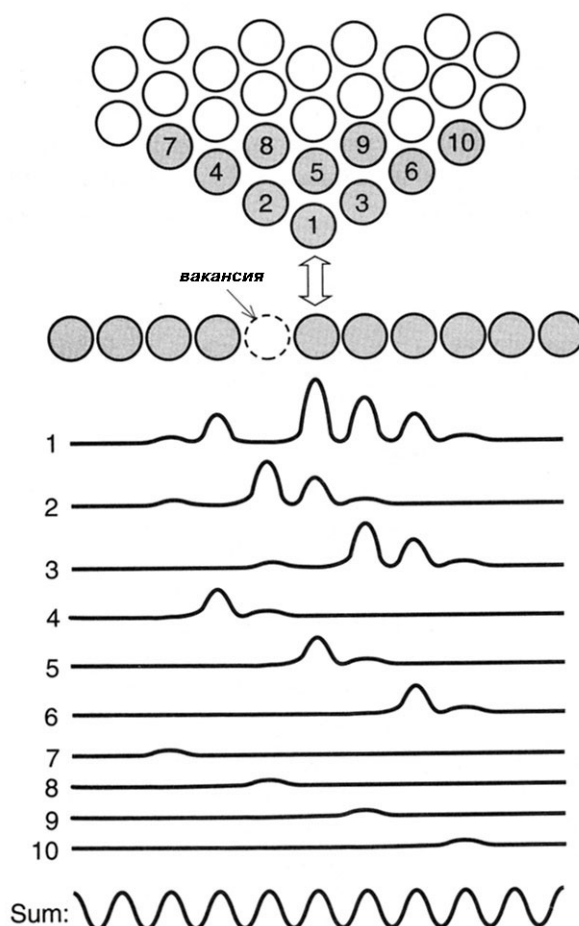


Рисунок 3-5 Сигналы, обусловленные взаимодействием различных атомов иглы АСМ с периодической атомарной решеткой, и суммарный сигнал.

Каждый атом в игле также расположен на различной высоте относительно образца. Сила сигнала, который воспринимается каждым атомом в игле, ослабляется с увеличением расстояния до образца. Когда данные, поступающие от всех участвующих в процессе взаимодействия атомов иглы, включаются в каждый снимок, выполняемый в тот или иной момент времени, а результат суммируется по мере продвижения иглы по поверхности с периодической структурой, окончательное изображение отражает периодическую структуру и имеет правильную симметрию и интервалы. Однако если один из атомов отсутствует, то вакансия, оставшаяся на его месте, не будет обнаружена, так как изображение представляет собой наложение многих изображений (см. рисунок 3-5). Для реального атомарного разрешения необходимо иметь возможность обнаружения даже одного отсутствующего атома. Соответственно, получение в атомарном масштабе изображения периодической решетки, что само по себе возможно при использовании контактной АСМ, не означает, что было обеспечено реальное атомарное разрешение.

Изображение исследуемого объекта или иглы?

Для получения изображений, как в контактном, так и в неконтактном режимах необходимо подбирать иглу с острием, размеры которого ниже самых малых элементов вашего образца. Если острие иглы больше элементов поверхности, возникает искажение, известное как **“tip imaging”**, что в переводе означает «получение изображения иглы». В англоязычной литературе **“tip imaging”** всегда противопоставляется **“true imaging”** – т.е. получению реального изображения. Каждая точка данных на изображении представляет собой пространственную свертку формы иглы и формы снимаемого объекта. Если острие иглы меньше объекта, на изображении отображается профиль края объекта. Однако, если объект меньше острия иглы, в изображении будет доминировать форма иглы. На рисунке 3-6 показано происхождение эффекта tip imaging, известного также как **игловая свертка**.

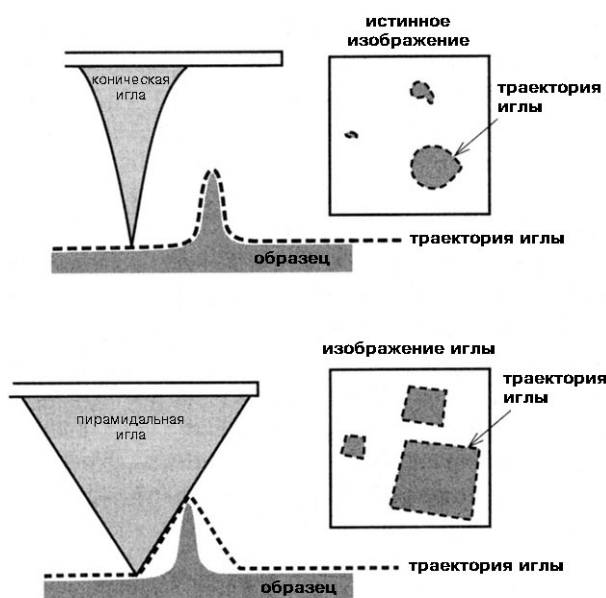


Рисунок 3-6 Сравнение реального изображения с изображением при наличии игловой свертки.

Поскольку многие образцы имеют элементы с крутыми гранями, влияние иглы на изображение встречается довольно часто. Для определения наличия игловой свертки следует искать характерный контур, который повторяется по всему изображению. Он может быть различных размеров, так как игла взаимодействует с элементами различных размеров, но он всегда будет иметь одну и ту же ориентацию. Если есть основания полагать, что имеет место игловая свертка, то хорошей проверкой будет поворот образца и получение его изображения вновь. Если изображение иглы доминирует над изображением образца, ориентация контура иглы будет аналогичной, как до, так и после разворота. Если изображение является реальным отображением поверхности, контуры на

изображении развернутся вместе с образцом. Этот тест схематически представлен на рисунке 3-7.

В СТМ часть иглы, отвечающая за получение изображения, состоит из атома или группы атомов на конце длинной проволоки. Поскольку зависимость туннельного тока от расстояния между иглой и образцом носит экспоненциальный характер, ближайший атом на игле будет давать изображение ближайшего атома на образце. Если два атома на игле находятся на одинаковом расстоянии от поверхности, все элементы изображения будут казаться раздвоенными. Это пример получения удвоенного изображения (“**double imaging**”). Лучшим способом устранения этой проблемы является подача импульса напряжения для изменения конфигурации иглы за счет эмиссии. Другим методом является слабое прижатие иглы к образцу для создания нового контура иглы и получения другого изображения. Эффект удвоения изображения часто встречается и в силовой микроскопии, когда на кремниевую иглу близко к острию прилипает частица (пыль, частица образца и т.п.) или игла повреждается. В этом случае иглу необходимо промыть и высушить или просто сменить на новую.

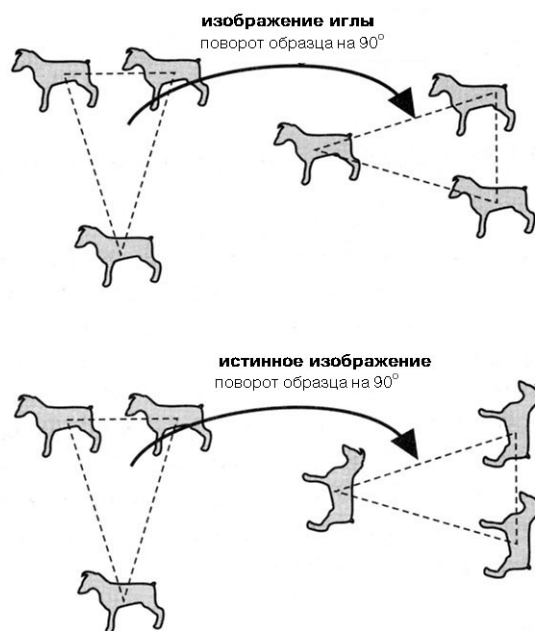


Рисунок 3-7 Схема, иллюстрирующая простой тест (поворот образца на 90°) на игловую свертку.

Кантилеверы для АСМ

Если в СТМ все ограничивается самым острием, то в силовой микроскопии важной частью зонда является еще и кантилевер, так как он определяет силу, прилагаемую к образцу.

Кантилеверы с иглами могут быть изготовлены из кремния или нитрида кремния с помощью фотолитографических методов. Из одной пластины кремния можно изготовить более 500 кантилеверов с иглками. Сегодня одинаково популярны как V-образные

кантилеверы, которые обеспечивают низкое механическое сопротивление вертикальному отклонению и высокое сопротивление торсионному изгибу, так и прямоугольные кантилеверы, механические свойства которых варьируются в широких пределах. Кантилеверы обычно имеют от 100 до 200 микрон в длину, от 10 до 40 микрон в ширину и от 0.1 до 5 микрон в толщину (см. рисунок 3-8).

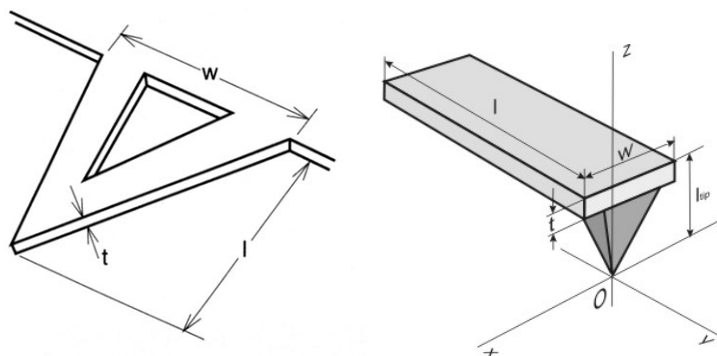


Рисунок 3-8 Разные типы кантилеверов.

Для получения хороших результатов в АСМ требуются подбор кантилеверов с оптимальными значениями жесткости — ниже пружинной константы между атомами твердого тела. Жесткость кантилевера зависит от его формы, размеров и материала, из которого он изготовлен. Утолщенные и короткие кантилеверы имеют большую жесткость и отличаются более высокими резонансными частотами. Значения жесткости кантилеверов, имеющихся в продаже, находятся в пределах четырех порядков величин: от тысячных долей Н/м, до десятков Н/м. Резонансные частоты лежат в диапазоне от нескольких кГц до нескольких сотен кГц, что обеспечивает высокую скорость отклика и дает возможность работы в режиме неконтактной АСМ.

Свойства, которыми должен обладать кантилевер, определяются режимом получения изображения и свойствами образца. Для контактного режима предпочтительнее использование мягких кантилеверов, так как они при отклонении не деформируют поверхность образца. В неконтактном режиме жесткие кантилеверы с высоким значением резонансной частоты дают оптимальные результаты.

Самое важное в этой главе

- В качестве зондов для СТМ используется заостренная металлическая проволока из платины, платиноиридиевого сплава или вольфрама. В силовой микроскопии зондами являются кантилеверы с остриями из кремния или нитрида кремния.
- СТМ дает реальное атомное разрешение на некоторых объектах (монокристаллы кремния, высокоориентированный пиролитический графит и др.), в то время как с

помощью АСМ можно достичь только «псевдоатомарного разрешения» (межатомные расстояния и симметрия будут отражены верно, но, например, дефектов поверхности видно не будет).

- Радиус кривизны иглы определяет разрешение в том случае, если размер шага сканера больше радиуса кривизны иглы. Например, для сканов 512 на 512 точек размером более чем 1 на 1 микрон не имеет никакого смысла использовать дорогостоящие иглы с радиусом кривизны менее 1 нм.
- Неправильно выбранный или поврежденный АСМ-зонд может привести к возникновению эффекта игловой свертки.
- Удвоение получаемого изображения свидетельствует о загрязнении (в случае АСМ) или выходе из строя (в случае СТМ) зонда.

Источники для самостоятельного изучения

- Сайт www.spmtips.com представляет информацию о различных типах зондов для АСМ, о проблемах игловой свертки, а также основные сведения о механике кантилеверов.
- На сайте www.ntmdt.ru также есть материалы, подробно рассматривающие механические свойства кантилеверов и их поведение в статических и динамических условиях.

Контрольные вопросы

- При каких параметрах скана (размер, количество точек) разрешение определяется иглой зонда? В каких случаях стоит использовать острые, а в каких тупые иглы?
- В чем основная разница СТМ и АСМ сканов с атомарным разрешением?

Дополнительные вопросы

- Какова технология производства кремниевых АСМ-зондов? Какое фундаментальное явление лежит в основе технологии производства кремниевых игл для АСМ-зондов?
- Как производятся АСМ зонды с особенно высоким аспектным соотношением?
- Как проводят электрохимическое травление вольфрамовой проволоки и как обрезают платиново-иридиевую проволоку для изготовления СТМ-зондов? Объясните механизм образования заостренных зондов в обоих случаях.
- Как рассчитать силу, действующую на образец, исходя из отклонения кантилевера, фиксируемого оптической системой, и параметров зонда?

- Что такое резонансная частота кантилевера и чем она определяется?
- Какие способы определения жесткости кантилеверов существуют? Что указывается производителями кантилеверов под названием «константа жесткости» или «пружинная константа»?