

Сканирующая туннельная и атомно-силовая микроскопия

Петухов Анатолий Евгеньевич

Ресурсный центр «Физические методы исследования поверхности»,
Научный парк, Санкт-Петербургский государственный университет,
Университетский пр., д. 35, лит. А,
198504 Петергоф, Санкт-Петербург, Россия.

email: anatoliy.petukhov@spbu.ru

1 Введение

Область сканирующей зондовой микроскопии (СЗМ) включает в себя несколько методик исследования поверхности посредством её сканирования зондом. Одной из главных отличительных особенностей СЗМ является возможность получения информации о топографии, механических, электрических, магнитных свойствах поверхности с пространственным разрешением вплоть до атомного. Создание СЗМ связано с изобретением сканирующего туннельного микроскопа (СТМ) сотрудниками исследовательского отдела фирмы ИВМ (Цюрихская научная лаборатория, Рюмликон, Швейцария) Гердом Биннигом и Гейни Рорером в 1981 г. [1]. За это достижение в 1986 г. им была присуждена Нобелевская премия по физике. Несмотря на то что первое изображение с атомным разрешением было получено на монокристалле золота (110) [2], наибольшее внимание научного мира привлекло изучение перестройки поверхности кремния 7x7 при помощи СТМ [3]. Следующим шагом в развитии СЗМ стало изобретение атомно-силового микроскопа (АСМ) [4], который за счёт регистрации сил межатомного взаимодействия зонда и образца позволил расширить область применения на непроводящие материалы, и впоследствии стал эффективным инструментом измерения сил электромагнитного взаимодействия. Другим направлением в СЗМ стала сканирующая ближнепольная оптическая микроскопия (СБОМ) [5], основанная на сканировании образца, помещенного в так называемое «ближнее поле», световой волной, проходящей через отверстие с размером меньше длины волны. При этом удаётся достичь разрешения, значительно превышающего разрешение обычного оптического микроскопа. За относительно короткое время семейство методик СЗМ нашло широкое применение в различных областях науки, став одним из самых распространённых для исследования физики поверхности.

2 Методология

Физические основы и техника СЗМ неоднократно рассматривались в литературе [6]. Остановимся более подробно на базовых принципах методов СТМ и АСМ, которые используются в ресурсном центре «Физические методы исследования поверхности» Научного парка СПбГУ.

2.1 Основные принципы СТМ

Принцип работы микроскопа основан на явлении туннелирования электронов через узкий потенциальный барьер между металлическим зондом и проводящим образцом во внешнем электрическом поле. При характерных для СТМ напряжениях от нескольких десятков милливольт до нескольких вольт туннельный ток составляет от нескольких наноампер до долей пикоампера в зависимости от образцов. Высокое разрешение СТМ в направлении по нормали к поверхности определяется экспоненциальной зависимостью туннельного тока от расстояния до поверхности [7, 8]:

$$J_t = \frac{3}{2} \frac{e^2 (2m\bar{\varphi})^{\frac{1}{2}} \cdot V}{h^2 \cdot \Delta S} \cdot e^{-\frac{4\pi(2m\bar{\varphi})^{\frac{1}{2}} \cdot \Delta S}{h}}, \quad (1)$$

где m - масса электрона, e - заряд электрона, $\bar{\varphi}$ - средняя работа выхода электрона из материала зонда и образца, h - постоянная Планка, ΔS - ширина потенциального барьера. Уменьшение расстояния „игла-образец“ на несколько ангстрем приводит к возрастанию туннельного тока на порядок, что позволяет достигать разрешения вплоть до 0.1 Å.

Латеральное (в плоскости образца) разрешение зависит от качества зонда и определяется, не только макроскопическим радиусом кривизны кончика острия, но и его атомарной структурой. При правильной подготовке зонда на его кончике с большой вероятностью находится либо одиночный выступающий атом, либо небольшой кластер атомов. Один из выступающих атомов находится ближе к поверхности на расстояние равное нескольким ангстремам. Поскольку зависимость туннельного тока от расстояния экспоненциальная, то ток в этом случае течет, в основном, между поверхностью образца и выступающим на кончике зонда атомом.

СТМ представляет собой электромеханическую систему с отрицательной обратной связью, которая поддерживает величину туннельного тока между зондом и образцом на заданном уровне. Контроль величины туннельного тока, а, следовательно, и расстояния зонд-поверхность осуществляется посредством перемещения зонда вдоль оси, нормальной к поверхности, с помощью пьезоэлектрического элемента (рис. 1).

Изображение рельефа поверхности в СТМ может формироваться двумя методами. По методу постоянного туннельного тока (рис. 2(a)) зонд перемещается вдоль поверхности, осуществляя

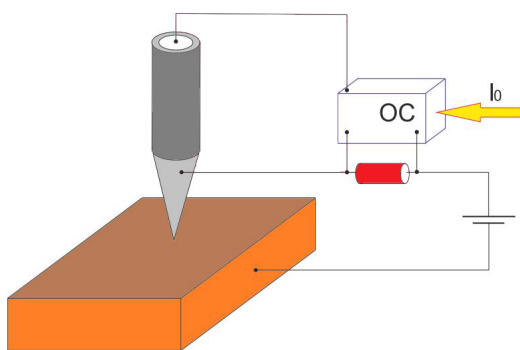


Рис. 1: Упрощенная схема организации обратной связи по туннельному току.

растровое сканирование. При этом изменение напряжения на электроде пьезоэлемента сканера, с помощью которого контролируется расстояние между зондом и образцом и поддерживается постоянный ток, отражает рельеф поверхности образца.

При исследовании атомарно гладких поверхностей оказывается возможным получение СТМ-изображения поверхности по методу постоянной средней высоты (рис. 2(б)). В этом случае зонд перемещается над поверхностью на расстоянии нескольких ангстрем, при этом изменение туннельного тока регистрируется в качестве СТМ-изображения поверхности. Сканирование производится либо при практически полностью отключенной обратной связи (ОС), либо со скоростями, превышающими скорость реакции ОС, так что ОС обрабатывает только плавные изменения рельефа поверхности. В данном способе реализуются очень высокие скорости сканирования, что позволяет вести наблюдение за изменениями, происходящими на поверхности за короткий промежуток времени.

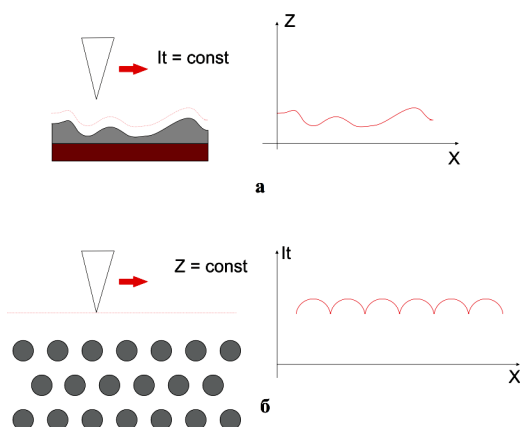


Рис. 2: Формирование СТМ изображений поверхности по методу постоянного туннельного тока (а) и постоянного среднего расстояния (б).

2.2 Основные принципы АСМ

Самым большим недостатком СТМ является то, что его применение ограничивается проводящими образцами. Как уже было сказано выше, дальнейшее развитие методики привело к созданию атомно-силового микроскопа (АСМ). Его принцип действия основан на регистрировании взаимодействия зонда, представляющего миниатюрную балку с тонким остриём на конце (кантилевера), и поверхности образца. В зависимости от режима работы сила взаимодействия образца с кантилевером складывается из нескольких составляющих. Вблизи образца на расстоянии нескольких ангстрем на остриё кантилевера действуют силы отталкивания. Несколько дальше (вплоть до нескольких десятков ангстрем) действуют силы Ван-дер-Ваальса. Ещё дальше распространяется действие электростатических и магнитных сил. При наличии на поверхности тонкой плёнки воды (что характерно для работы в воздушной среде) возникают капиллярные силы. Детальное описание сил,

возникающих при взаимодействии зонда и образца, можно найти, например, в книге [9]. Упрощённое представление результирующей силы взаимодействия приведено на рисунке 3.

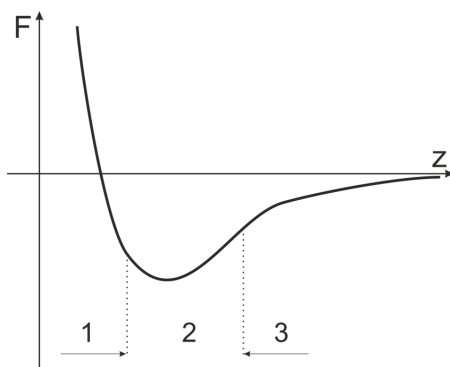


Рис. 3: Изображение кривой сил взаимодействия острия и образца с условным разделением на различные методы АСМ: 1 – режим контактной АСМ; 2 – режим полуконтактной АСМ; 3 – режим бесконтактной АСМ.

Существует несколько различных методик АСМ: контактная атомно-силовая микроскопия, бесконтактная атомно-силовая микроскопия, полуконтактная атомно-силовая микроскопия. Строго говоря, режимы работы АСМ принято разделять на две категории: контактную АСМ (статическую, рис. 3, область 1) и модуляционные методики АСМ (динамические, рис. 3, области 2 и 3). В первом случае силы взаимодействия с образцом вызывают отклонение балки кантилевера, которое регистрируется, например, при помощи отражённого лазерного луча. Полученный сигнал отображает рельеф. Здесь (аналогично режимам работы СТМ) можно выделить два режима формирования изображения поверхности: по методу постоянной силы взаимодействия и по методу постоянного среднего расстояния (рис. 4). Во втором случае кантилеверу сообщается фиксированная частота

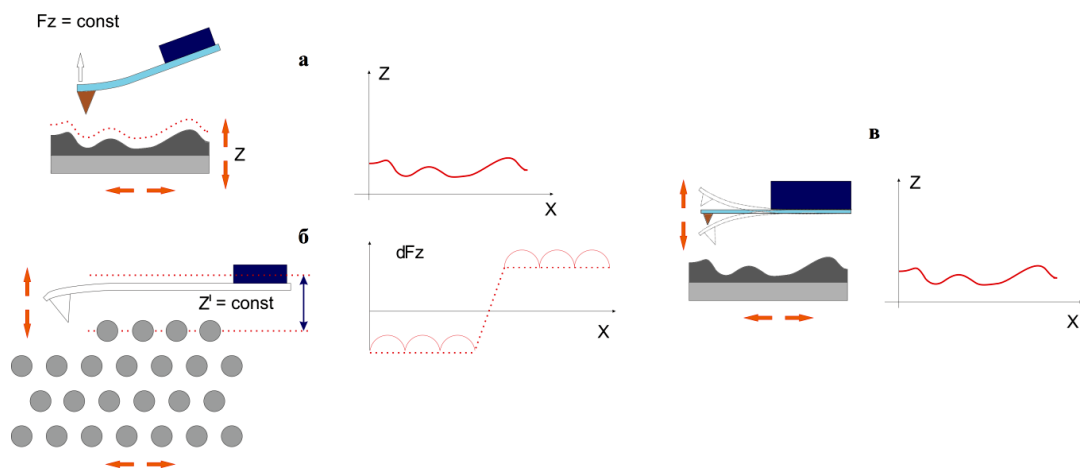


Рис. 4: Формирование АСМ изображений поверхности в контактном режиме по методу постоянной силы взаимодействия (а), постоянного среднего расстояния (б) и бесконтактном (в).

колебаний, а взаимодействие определяется при помощи регистрации изменения частоты, амплитуды и фазы колебаний кантилевера. Сам кантилевер либо находится на значительном расстоянии от поверхности, на котором преобладают силы притяжения (бесконтактная АСМ), либо в нижней точке колебания испытывает действие сил отталкивания (полуконтактная АСМ).

В настоящее время широкое применение получила конфигурация АСМ с кремниевыми кантилеверами и системой регистрации взаимодействия зонда и образца посредством отражённого от верхней части балки лазерного луча. Детектирование осуществляется четырёх секционным датчиком. Изгиб балки кантилевера приводит к перераспределению падающего лазерного луча между секциями датчика, измеряя разность сигнала между которыми, можно извлечь информацию о составляющих силы взаимодействия. Такая схема применима как для статической, так и для динамической АСМ. Разрешающая способность определяется как геометрией острия кантилевера, так и самой оптической

системой регистрации.



Рис. 5: Внешний вид „QPlus Sensor“ производства Omicron.

Существует и другая конфигурация динамической АСМ (так называемый „Qplus sensor“) [10] (рис. 5), позволяющая получать изображение с высоким разрешением. Она обладает двумя принципиальными отличиями:

- система регистрации отклонения балки кантилевера основана на пьезоэффекте (то есть его малейшая деформация – вплоть до долей ангстрема – вызывает возникновение напряжения между изгибающимися поверхностями, которое легко и с большой точностью может быть зарегистрировано);
- остриё кантилевера представляет собой иглу, изготовленную методом электрохимического травления – такая методика изготовления зонда относительно проста и хорошо отработана при изготовлении СТМ-острий, изготавливаемые иглы при этом имеют радиус вплоть до нескольких нанометров [11, 12, 13] .

В указанной конфигурации реализована методика динамической АСМ с малыми амплитудами колебаний. Как было показано в работе, такой подход обладает следующими ключевыми преимуществами:

- при амплитудах колебания кантилевера в несколько ангстрем удаётся добиться наиболее выгодного соотношения сигнал-шум [14];
- использование малых амплитуд уменьшает вклад дальнедействующих сил в смещение частоты колебания кантилевера, работа с которыми требует очень острых игл [15].

3 Оборудование и примеры практического применения

Проведение измерений методами СЗМ в ресурсном центре „Физические методы исследования поверхности“ осуществляется при помощи сверхвысоковакуумного (СВВ) модуля Omicron Multiprobe, в состав которого входят:

1. СЗМ Omicron VT XA 50/500 с возможностью охлаждения образца жидким гелием до 50 К и нагрева образцов до 500 К, режимы исследования: СТМ, статическая и динамическая АСМ, „QPlus Sensor“ АСМ (поле сканирования 10x10 мкм, перемещение зонда по образцу 10x10 мм, регистрируемый ток вплоть до 1 пА);
2. четырёхсеточный дифрактометр медленных электронов Omicron SPECTALEED со встроенным Оже-электронным спектрометром;
3. 4-осевой манипулятор VG Scienta с прогревом до 1050 К посредством теплового излучения и возможностью прогрева проводящих образцов посредством пропускания постоянного тока;
4. источники для прецизионного (вплоть до монослоя) напыления тонких плёнок: посредством термического разогрева напыляемого вещества (WEZ) и посредством электронной бомбардировки (EFM 3);
5. ионная пушка ISE 5 для травления поверхности образцов (энергия пучка: от 0.3 до 5 кэВ, ток пучка: до 80 μ А при 5 кэВ и 25 μ А при 0.5 кэВ, размер пятна: 10 мм при 5 кэВ, 15 мм при 1 кэВ).

Экспериментальная станция состоит из трёх камер, имеющих независимые системы откачки: аналитической камеры, камеры подготовки образцов и камеры загрузки образцов. Базовое давление в аналитической камере достигает $1 \cdot 10^{-10}$ мбар. Откачка осуществляется мембранным и турбомолекулярным насосами. Во время проведения измерений давление поддерживается магниторазрядными насосами. Существует возможность переноса образцов без нарушения вакуумных условий между модулем Omicron Multiprobe и модулем фотоэлектронной спектроскопии Prevac - VG Scienta. Таким образом, вышеуказанные модули образуют единую научно-исследовательскую платформу „Нанолаб“.

Исследуемые образцы размещаются на стандартные держатели Omicron. Размер образца: не более 11x11 мм вместе с элементами крепления, толщина - до 3 мм. Допускается измерение твердотельных образцов, не нарушающих сверхвысоковакуумные условия во время измерений. В зависимости от требований к температуре прогрева, образцы могут быть закреплены либо пригодным для использования в СВВ клеем (прогрев до 100°C), либо жёстко закреплены с помощью молибденовых винтов (прогрев до 2000°C).

В качестве одного из наиболее широко применяемых тестовых образцов для СТМ используется реконструированная поверхность кремния Si (111) 7x7. Явление реконструкции поверхности связано с тем, что в отличие от объёма кристалла, где каждый атом образует связи с определённым числом соседей посредством создания пар из валентных электронов, на поверхности часть этих связей разрывается. Возникают оборванные связи, наличие которых энергетически невыгодно, поэтому между частью поверхностных атомов образуются новые связи. Это приводит к тому, что такие поверхностные атомы смещаются ближе друг к другу, одновременно удаляясь от остальных. Такие пары атомов называют димерами. В результате этого образуется новая поверхностная сверхструктура с другими постоянными кристаллической решётки.

Как уже было сказано выше, СТМ позволяет получать изображения поверхности с атомным разрешением. Следует отметить, что регистрируемый СТМ туннельный ток определяется электронными состояниями, между которыми он протекает. Для разных напряжений, прикладываемых к туннельному промежутку, в туннелировании будут задействованы разные состояния, которые могут быть локализованы на поверхности различным образом. Поэтому для разных напряжений СТМ изображения тоже могут отличаться. В зависимости от полярности напряжения между образцом и иглой отображаются либо заполненные электронные состояния, либо свободные состояния. Таким образом, СТМ изображения отражают локальное распределение вдоль поверхности плотности электронных состояний вблизи уровня Ферми, а не непосредственно сами атомы. Иными словами, изображение отражает электронную структуру поверхности, которая связана с атомной структурой, а не непосредственно саму топографию поверхности. Этот факт в ряде случаев затрудняет расшифровку полученных результатов.

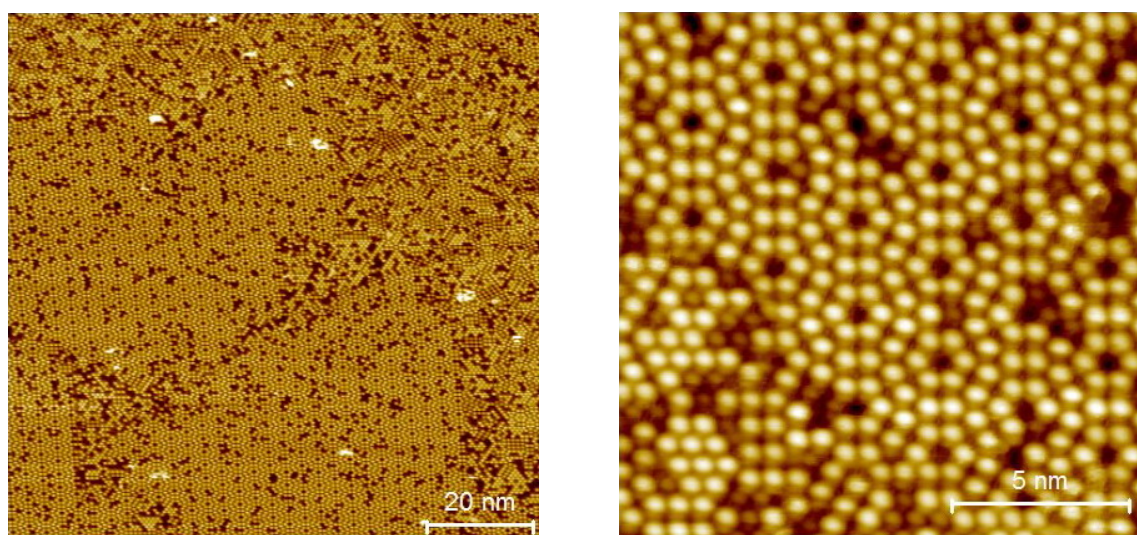


Рис. 6: СТМ изображения поверхности Si (111) 7x7: $V_s=1.2$ В (свободные состояния), $I_t=0.3$ нА, 300 К, 100x100 нм и 15x15 нм, соответственно.

На рисунке 6 приведено СТМ изображение поверхности кремния 7x7, полученное на СЗМ Omicron VT XA 50/500. На правом изображении хорошо видны дефекты поверхности и

разупорядоченная область (слева снизу).

Помимо СТМ исследований, на данной исследовательской установке возможно проведение измерений методами АСМ в статическом и динамическом режимах, в том числе, и в конфигурации „Qplus“. В последнем режиме одновременно с АСМ изображениями с атомарным разрешением могут быть получены и СТМ изображения, как это показано на рисунке 7 для поверхности кремния.

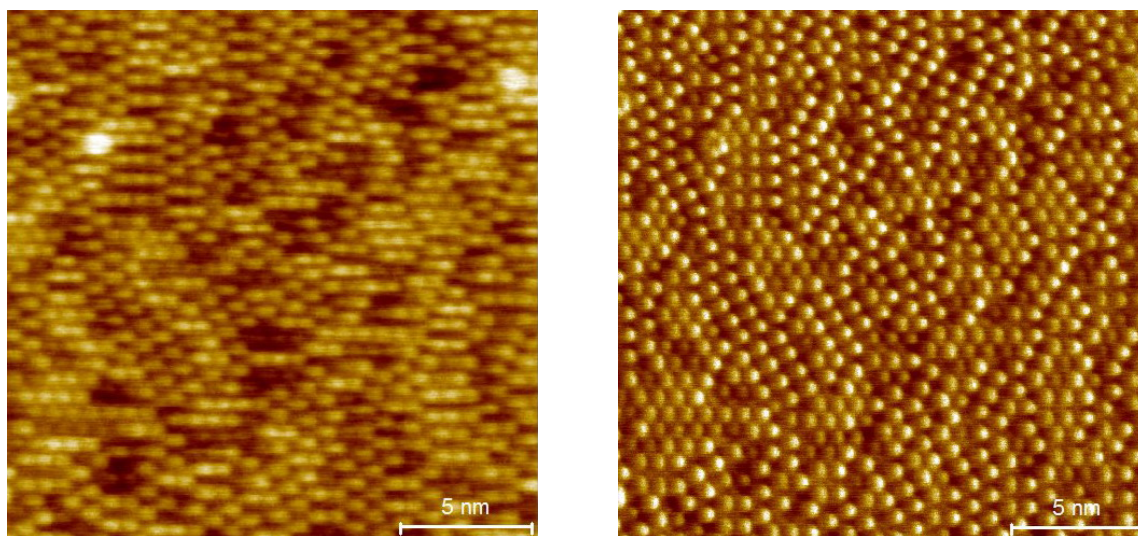


Рис. 7: АСМ (слева) и СТМ (справа) изображения поверхности Si(111), полученные одновременно: $\Delta f = -16.33$ Гц, $V_s = 1.6$ В, 300 К, 20x20 нм.

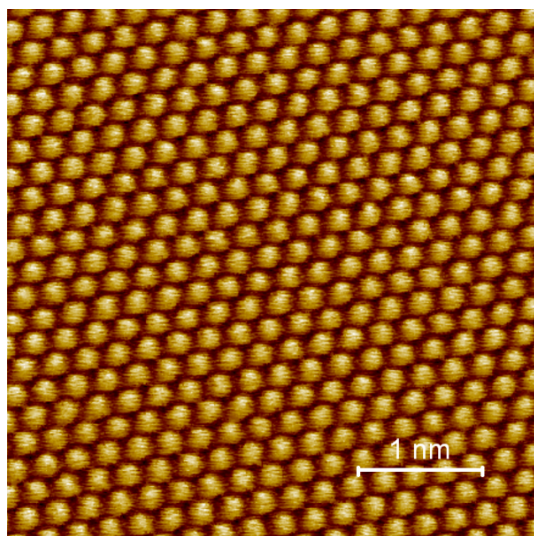


Рис. 8: СТМ-изображение поверхности ВОПГ: $I_t = 1.2$ нА, $V_s = 0.2$ В, 300 К, 4x4 нм.

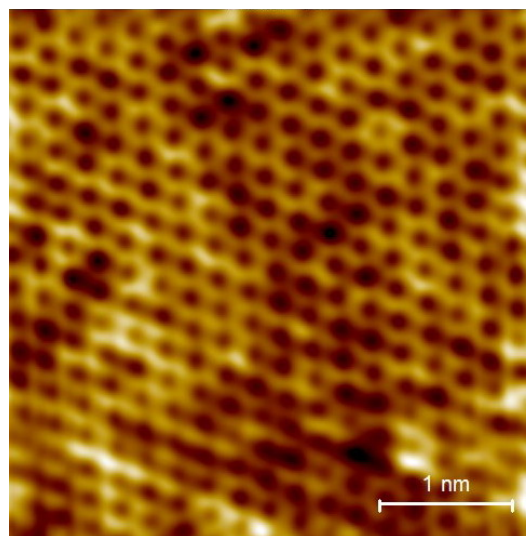


Рис. 9: СТМ-изображение поверхности графена: $I_t = 1.7$ нА, $V_s = 8$ мВ, 300 К, 4x4 нм.

Другим стандартным тестовым образцом является высокоориентированный пиролитический графит (ВОПГ, англ. HOPG - highly oriented pyrolytic graphite) - слоистый материал с гексагональной структурой. На примере СТМ изображения данного образца (см. рис. 8) можно продемонстрировать, как было отмечено выше, что отображается электронная структура образца, а не его топография. Нетрудно заметить, что просматривается треугольная структура, то есть на изображении виден только каждый второй атом. Это связано с тем, что все слои материала идентичны друг другу, но смещены в своих плоскостях так, что все атомы слоя можно разделить на две группы: атомы, под которыми есть атомы нижнего слоя, и атомы, под которыми расположен центр гексагонального кольца. Данная особенность приводит к тому, что в местах расположения различных групп атомов электронная структура отличается.

В работе [16] представлено моделирование СТМ изображений поверхности ВОПГ для различных напряжений и расстояний между зондом и образцом. Продемонстрировано, что гексагональная структура проявляется при напряжениях более 0.2 В и расстояниях менее 2 Å, то есть при значительном туннельном токе. В иных же случаях наблюдается треугольная структура.

Другая картина наблюдается для графена – одиночных слоёв графита, СТМ изображение которых имеет чётко выраженную гексагональную структуру (рис. 9).

Список литературы

- [1] *G. Binning, H. Rohrer*. Scanning tunneling microscopy // *Helv. Phys. Acta.* — 1982. — Vol. 55, no. 6. — P. 726.
- [2] *G. Binning, H. Rohrer, Ch. Gerber, E. Weibel*. (111) facets as the origin of reconstructed Au(110) surfaces // *Surface Science.* — 1983. — Vol. 131. — P. L379.
- [3] *G. Binning, H. Rohrer, Ch. Gerber, E. Weibel*. 7 x 7 Reconstruction on Si(111) Resolved in Real Space // *Phys. Rev. Lett.* — 1983. — Vol. 50, no. 2. — P. 120–123.
- [4] *G. Binning, C. F. Quate, Ch. Gerber*. Atomic force microscopy // *Phys. Rev. Lett.* — 1986. — Vol. 56, no. 9. — P. 930–933.
- [5] *U. Dürig, D. W. Pohl, F. Rohner*. Near-field optical-scanning microscopy // *J. Appl. Phys.* — 1986. — Vol. 59. — P. 3318.
- [6] *R. Wiesendanger*. Scanning Probe Microscopy and Spectroscopy: Methods and Applications. — Cambridge: Cambridge University Press, 1994.
- [7] *John G. Simmons*. Generalized Formula for the Electric Tunnel Effect between Similar Electrodes Separated by a Thin Insulating Film // *J. Appl. Phys.* — 1963. — Vol. 34. — P. 1793.
- [8] *John G. Simmons*. Low-Voltage Current-Voltage Relationship of Tunnel Junctions // *J. Appl. Phys.* — 1963. — Vol. 34. — P. 238.
- [9] *S. Morita, R. Wiesendanger, E. Meyer (Eds.)*. Noncontact Atomic Force Microscopy. — Berlin Heidelberg: Springer-Verlag, 2002.
- [10] *F. Giessibl*. High-speed force sensor for force microscopy and profilometry utilizing a quartz tuning fork // *Appl. Phys. Lett.* — 1998. — Vol. 73. — P. 3956.
- [11] *I. Ekvall, E. Wahlstrom, D. Claesson et al.* Preparation and characterization of electrochemically etched W tips for STM // *Meas. Sci. Technol.* — 1999. — Vol. 10. — P. 11–18.
- [12] *S. W. Schmucker, N. Kumar, J. R. Abelson et al.* Field-directed sputter sharpening for tailored probe materials and atomic-scale lithography // *Nature Communications.* — 2012. — Vol. 3. — Pp. 1907/1–1907/8.
- [13] *M. J. Vasile, D. Grigg, J. E. Griffith et al.* Scanning probe tip geometry optimized for metrology by focused ion beam ion milling // *J. Vac. Sci. Technol. B.* — 1991. — Vol. 9. — P. 3569–3572.
- [14] *J. Giessibl, H. Bielefeldt, S. Hembacher, J. Mannhart*. Calculation of the optimal imaging parameters for frequency modulation atomic force microscopy // *Appl. Surf. Sci.* — 1999. — Vol. 140. — P. 352.
- [15] *F.J. Giessibl*. Forces and frequency shifts in atomic-resolution dynamic-force microscopy // *Phys. Rev. B.* — 1997. — Vol. 56. — P. 16010.
- [16] *M. Flores C. A. Achete E. Cisternas, F. Stavale, P. Vargas*. First-principles calculation and scanning tunneling microscopy study of highly oriented pyrolytic graphite (0001) // *Phys. Rev. B.* — 2009. — Vol. 79. — P. 205431.

Общепринятые сокращения:

СЗМ - сканирующая зондовая микроскопия

СТМ - сканирующая туннельная микроскопия

АСМ - атомно-силовая микроскопия

ЭОС - электронная оже-спектроскопия

ДМЭ - дифракция медленных электронов

СВВ - сверхвысокий вакуум, сверхвысоковакуумный

ВОПГ - высокоориентированный пиролитический графит