

Электронная микроскопия (часть 3)

Сканирующий туннельный микроскоп (STM) атомно-силовой микроскоп (AFM)

Сканирующий туннельный микроскоп (STM или СТМ рис) представляет собой инструмент для визуализации поверхности на атомном уровне. Изобретатели STM Г.Бинниг и Г. Рорер (Швейцария) получили Нобелевскую премию по физике в 1986 г. Датой рождения сканирующего туннельного микроскопа считается 16 марта 1981 года.

Если для SEM хорошее разрешение считается 1,0-0,5 нм, то разрешение STM составляет 0,01 нм. Такое разрешение позволяет получать изображение отдельных атомов и управлять ими. STM может быть использован не только в сверхвысоком вакууме, но и в воздухе, воде, и различных других жидкостях или газах с температурой окружающей среды, и при температурах в пределах от почти 0 К до более чем 1000 °С.

Работа STM базируется на концепции квантового туннелирования. Принцип действия сканирующего туннельного микроскопа кардинально отличается от всех методик, которые до сих пор применялись в физике поверхности. Тонкое металлическое острие, смонтированное на электромеханическом приводе (X, Y, Z-позиционере), служит зондом для исследования участков поверхности образца. Когда такое острие подводится к поверхности на расстояние <10 ангстрем, то при приложении между острием и образцом небольшого (от 0,01 до 10 В) напряжения смещения через вакуумный промежуток δz начинает протекать туннельный ток порядка 10-9А. Для подвода острия-зонда к образцу на расстояние δz , равное нескольким ангстремам, и сканирования вдоль поверхности используется пьезодвигатель на основе пьезоэлектриков. Пьезоэлектрики – это такие материалы, которые изменяют свои размеры под действием управляющего напряжения. Полагая, что электронные состояния (орбитали) локализованы на каждом атомном участке, при сканировании поверхности образца в направлении X или Y с одновременным измерением выходного сигнала в цепи Z можно получить картину поверхностной структуры на атомном уровне. Эта структура может быть отображена в двух режимах:

- 1.измеряя туннельный ток и поддерживая расстояние δz от острия до поверхности образца

- 2.измеряя изменения в положении острия (то есть расстояние до поверхности образца) при постоянном туннельном токе (второй режим используется чаще).

В процессе сканирования игла движется вдоль поверхности образца, туннельный ток поддерживается стабильным за счёт действия обратной связи, и показания следящей системы меняются в зависимости от топографии поверхности. Такие изменения фиксируются, и на их основе строится карта высот. Другая методика предполагает движение иглы на фиксированной

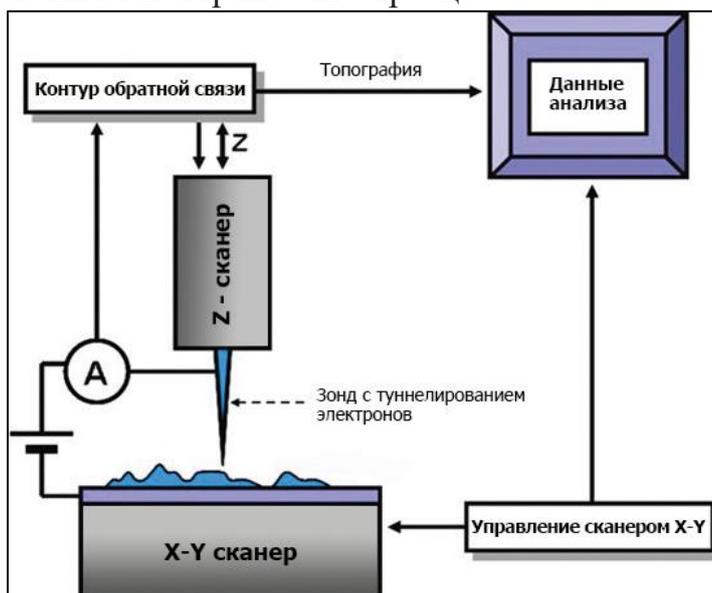
высоте над поверхностью образца. В этом случае фиксируется изменение величины туннельного тока и на основе данной информации идёт построение топографии поверхности.

В сканирующей туннельной микроскопии присутствуют три концепции: сканирования, туннелирования и локального зондирования. Преимущества STM:

-сканирующий туннельный микроскоп не содержит линз, поэтому изображение не искажается из-за аберраций.

-энергия электронов, формирующих изображение, не превышает нескольких электронвольт (то есть меньше энергии типичной химической связи), что делает возможным неразрушающий контроль объекта. В то же время в электронной микроскопии при высоком разрешении энергия достигает нескольких кЭв, что вызывает образование радиационных дефектов. Все это делает сканирующий туннельный микроскоп уникальным микроскопом.

Опишем схему работы сканирующего туннельного микроскопа. На пьезоэлемент rz подается напряжение с выхода усилителя обратной связи, определяющее величину зазора между образцом и острием, и тем самым величину туннельного тока. Туннельный ток должен быть все время пропорционален заданному току. Это условие обеспечивается благодаря управляемой компьютером цепи обратной связи. На пьезоэлементы rx и ry под управлением того же компьютера подаются пилообразные напряжения, которые формируют строчную и кадровую развертки (растр) подобно тому, как это происходит в телевидении. Осциллограммы напряжения Vz запоминаются компьютером, после чего преобразуются в зависимость $z(x, y)$, отображающую траекторию движения острия и, таким образом, являющуюся туннельным изображением поверхности образца.



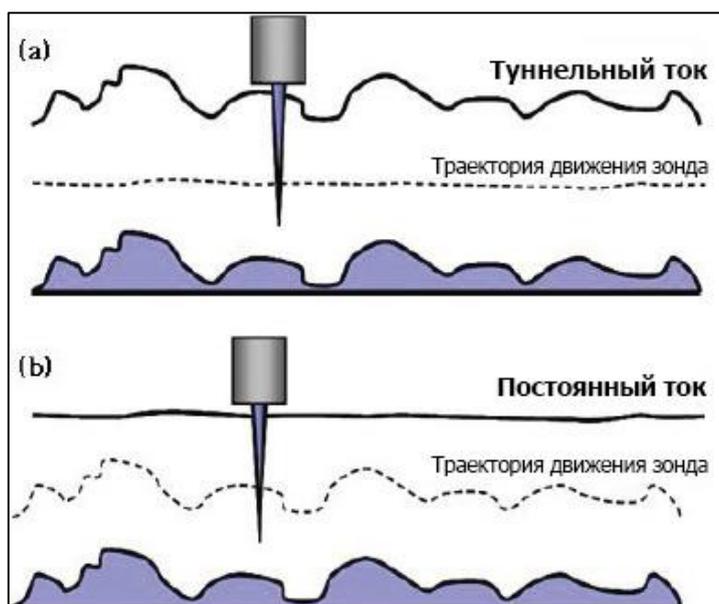


Рисунок 1 – схема работы STM

Обычно записанные сигналы подвергаются фильтрации и дополнительной компьютерной обработке, которые дают возможность представить туннельные изображения в режиме так называемой серой шкалы. В этом режиме контраст изображения коррелирует с рельефом поверхности: светлые пятна соответствуют более высоко расположенным областям и наоборот. Существует ряд технических сложностей при изготовлении микроскопа:

- ограничение на сопротивление исследуемых веществ (поверхностное сопротивление $< 20 \text{ МОм/см}^2$)
- заточка иглы (двойное лезвие может привести к одновременному измерению двух одинаковых вершин на образце)
- глубина впадин на образце должна быть меньше, чем ширина, иначе имеем туннелирование со стенок.

Сканирующий туннельный микроскоп (СТМ) включает следующие элементы:

- зонд (иглу),
- систему перемещения зонда относительно образца по двум (X-Y) или трём (X-Y-Z) координатам,
- регистрирующую систему.

Регистрирующая система фиксирует значение функции, зависящей от величины тока между иглой и образцом, либо перемещения иглы по оси Z. Обычно регистрируемое значение обрабатывается системой отрицательной обратной связи, которая управляет положением образца или зонда по одной из координат (Z). В качестве системы обратной связи чаще всего используется ПИД-регулятор. Ограничения на использование метода накладываются, во-первых, условием проводимости образца (поверхностное сопротивление должно быть не больше 20 МОм/см^2), во-вторых, условием «глубина канавки должна быть меньше её ширины», потому что в противном случае может

наблюдаться туннелирование с боковых поверхностей. Но это только основные ограничения. На самом деле их намного больше. Например, технология заточки иглы не может гарантировать одного острия на конце иглы, а это может приводить к параллельному сканированию двух разновысотных участков. Кроме ситуации глубокого вакуума, во всех остальных случаях мы имеем на поверхности осаждённые из воздуха частицы, газы и т. д. Технология грубого сближения также оказывает колоссальное влияние на действительность полученных результатов. Если при подводе иглы к образцу мы не смогли избежать удара иглы о поверхность, то

Все сканирующие туннельные микроскопы можно разделить на две основные группы: работающие на воздухе (или в другой среде) и в условиях сверхвысокого вакуума. Выделяют также низкотемпературные сканирующие туннельные микроскопы, работающие в условиях криогенных температур.

В сканирующем туннельном микроскопе в качестве зонда используется заточенное острие, приготовленное из металлической проволоки, например, вольфрамовой или из сплава благородных металлов (80% Pt, 20% Ir). Изготовление зонда осуществляют методом электрохимического травления или просто механическим срезом. В первом случае кончик проволоки, как правило, опускают в раствор щелочи и при пропускании постоянного или переменного тока формируют микроострие. Во втором случае можно даже с помощью простых ножниц сделать срез проволоки под углом 30–60°. Удивительно, но даже с помощью такого зонда можно увидеть отдельные атомы на поверхности проводника. Существует целое многообразие методов приготовления зондов. Для надежного измерения профиля шероховатой поверхности часто формируют зонды со строго определенной геометрией острия, например, выбирают угол схождения конуса острия в 20°. Для исследования биологических объектов применяют зонды небольшого диаметра (1–2 микрона) при значительной длине (10–15 мкм). При изучении поверхности в жидких средах, на поверхность иглы, за исключением самого кончика, наносят диэлектрическое покрытие – пленку полимера или иного материала. В таком случае можно наблюдать электрохимическое осаждение единичных атомов при электролизе.

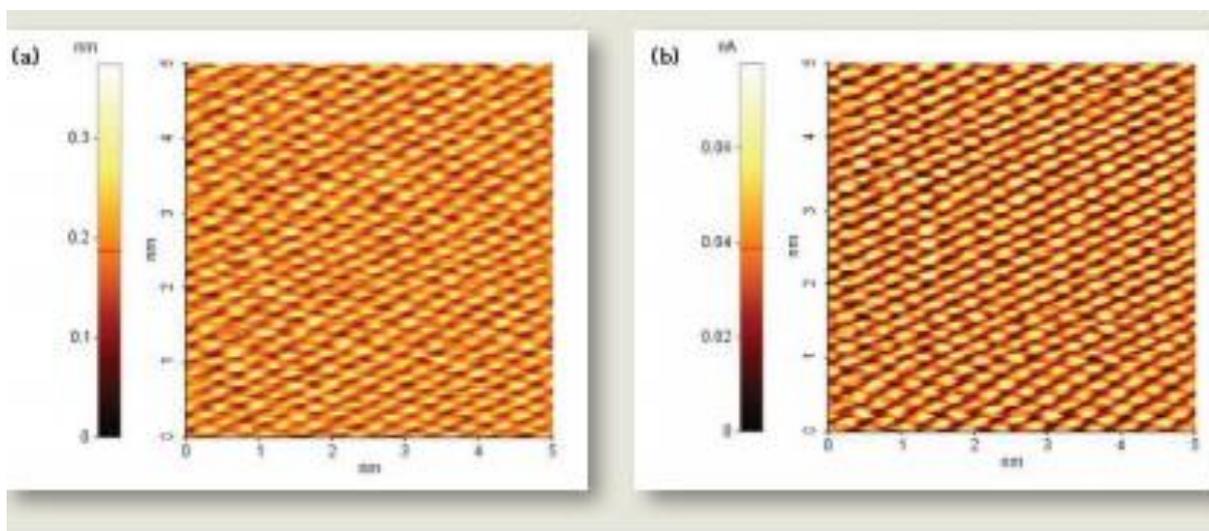
Важной деталью сканирующего туннельного микроскопа является механический манипулятор, который обеспечивает перемещение зонда над поверхностью с точностью до тысячных долей нанометра. Традиционно механический манипулятор изготавливают из пьезокерамического материала. Если из пьезоматериала вырезать балку прямоугольного сечения, нанести на противоположные стороны металлические электроды и приложить к ним разность потенциалов, то при этом произойдет изменение геометрических размеров балки. Это и есть так называемый обратный пьезоэффект. С помощью такой балки можно перемещать зонд по одной координате, с помощью комбинации из трех балок — по трем координатам. В практических конструкциях обычно используют пьезокерамические манипуляторы, выполненные в виде тонкостенной трубки с несколькими отдельными электродами. Управляющее напряжение вызывает удлинение или изгиб таких

трубчатых манипуляторов и, соответственно, перемещение зонда по всем трем пространственным координатам X, Y и Z. Конструкции современных манипуляторов обеспечивают диапазон механического перемещения зонда до 100–200 мкм в плоскости образца и до 5–12 мкм — по нормали к образцу.

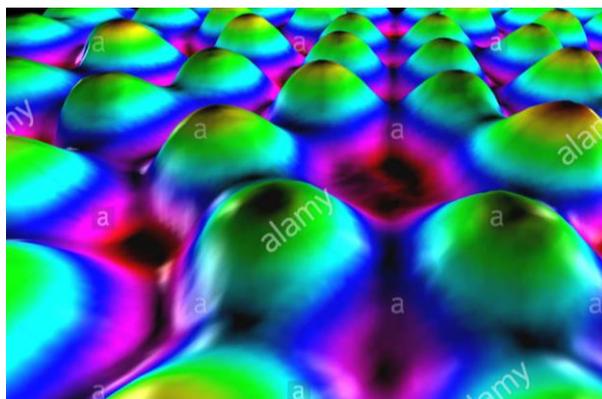
Область применения сканирующих туннельных микроскопов – это в основном физика поверхности твердых тел. При первых же экспериментах по исследованию поверхности золота Au(100), относительно которой было известно, что она испытывает реконструкцию, было выяснено, что можно наблюдать различные сверхструктуры и ступеньки моноатомной высоты. Это свидетельствовало о разрешении сканирующего туннельного микроскопа порядка нескольких ангстрем, хотя ожидаемым было геометрическое разрешение по плоскости наблюдения не более 45 Å.

Сканирующий туннельный микроскоп применяют для исследования проводящих поверхностей. Изображения, которые получают с помощью этого микроскопа дают информацию о пространственном распределении плотности электронных состояний вблизи поверхности. Образно говоря, туннельный микроскоп видит распределение электронных облаков вблизи поверхности.

Конструирование и изготовление сканирующих туннельных микроскопов по сей день остается трудной задачей. Даже в наши дни существует немного лабораторий, располагающих сканирующими туннельными микроскопами, которые работали бы с истинно атомным разрешением.



а



b

Рисунок 2 – изображения, полученные с помощью STM: a- topography; B – STM current image of HOPG (5nm scan size)

Атомный микроскоп (AFM)

AFM (атомный силовой микроскоп), был также изобретен Gerd Binnig. Атомно-силовой микроскоп (АСМ рус) — сканирующий зондовый микроскоп высокого разрешения. Нужен для определения рельефа поверхности с разрешением от десятков ангстрем вплоть до атомарного. В отличие от сканирующего туннельного микроскопа, с помощью атомно-силового микроскопа можно исследовать как проводящие, так и непроводящие поверхности.

Атомно-силовой микроскоп был создан в 1982 году Гердом Биннигом, Кельвином Куэйтом и Кристофером Гербером в Цюрихе (Швейцария), как модификация изобретённого ими ранее сканирующего туннельного микроскопа.

Для определения рельефа поверхностей непроводящих тел использовалась упругая консоль (кантилевер), отклонение которой, в свою очередь, определялось по изменению величины туннельного тока, как в сканирующем туннельном микроскопе. Однако такой метод регистрации изменения положения кантилевера оказался не самым удачным, и двумя годами позже была предложена оптическая схема: луч лазера направляется на внешнюю поверхность кантилевера, отражается и попадает на фотодетектор.

Такой метод регистрации отклонения кантилевера реализован в большинстве современных атомно-силовых микроскопов.

Изначально атомно-силовой микроскоп фактически представлял собой профилометр, только радиус закругления иглы был порядка десятков ангстрем. Стремление улучшить латеральное разрешение привело к развитию

динамических методов. Пьезовибратором возбуждаются колебания кантилевера с определённой частотой и фазой. При приближении к поверхности на кантилевер начинают действовать силы, изменяющие его частотные свойства. Таким образом, отслеживая частоту и фазу колебаний кантилевера, можно сделать вывод об изменении силы, действующей со стороны поверхности и, следовательно, о рельефе.

Дальнейшее развитие атомно-силовой микроскопии привело к возникновению таких методов, как магнитно-силовая микроскопия, силовая микроскопия пьезоотклика, электро-силовая микроскопия.

Принцип работы атомно-силового микроскопа основан на регистрации силового взаимодействия между поверхностью исследуемого образца и зондом. В качестве зонда используется наноразмерное остриё, располагающееся на конце упругой консоли, называемой кантилевером. Сила, действующая на зонд со стороны поверхности, приводит к изгибу консоли. Появление возвышенностей или впадин под остриём приводит к изменению силы, действующей на зонд, а значит, и изменению величины изгиба кантилевера. Таким образом, регистрируя величину изгиба, можно сделать вывод о рельефе поверхности.

Под силами, действующими между зондом и образцом, в первую очередь подразумевают дальнедействующие силы Ван-дер-Ваальса, которые сначала являются силами притяжения, а при дальнейшем сближении переходят в силы отталкивания.

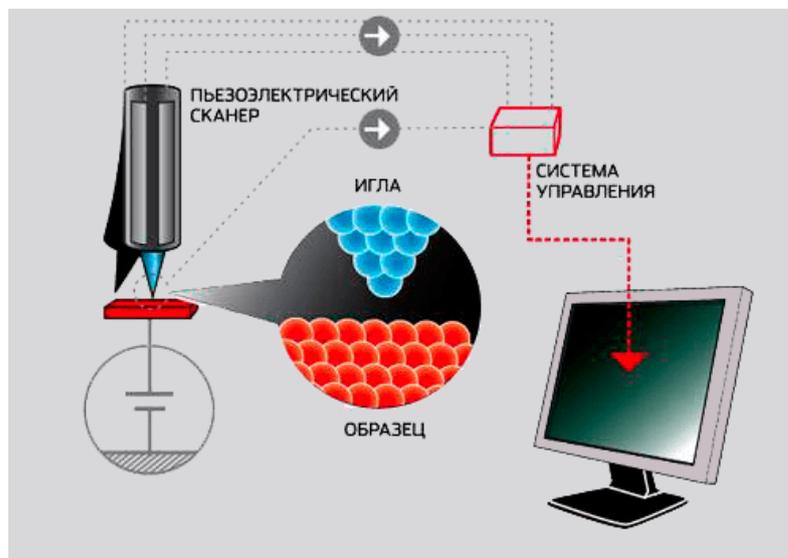


Рисунок 3- схема атомно-силового микроскопа

Несмотря на то, что при описании работы атомно-силового микроскопа очень часто упоминаются лишь силы Ван-дер-Ваальса, в реальности со стороны поверхности действует ряд взаимодействий, такие как упругие

силы, силы адгезии, капиллярные силы. Их вклад особенно очевиден при работе в полуконтактном режиме, когда вследствие «прилипания» кантилевера к поверхности возникают гистерезисы, которые могут существенно усложнять процесс получения изображения и интерпретацию результатов.

Основными конструктивными составляющими атомно-силового микроскопа являются:

- Жёсткий корпус, удерживающий систему
- Держатель образца, на котором образец впоследствии закрепляется
- Устройства манипуляции

В зависимости от конструкции микроскопа возможно движение зонда относительно неподвижного образца или движение образца, относительно закреплённого зонда. Манипуляторы делятся на две группы.

Первая группа предназначена для «грубого» регулирования расстояния между кантилевером и образцом (диапазон движения порядка сантиметров), вторая — для прецизионного перемещения в процессе сканирования (диапазон движения порядка микрон).

В качестве прецизионных манипуляторов (или сканеров) используются элементы из пьезокерамики. Они способны осуществлять перемещения на расстояния порядка ангстрем, однако им присущи такие недостатки, как термодрейф, нелинейность, гистерезис, ползучесть.

- Зонд
- Система регистрации отклонения зонда. Существует несколько возможных систем:
 - Оптическая (включает лазер и фотодиод, наиболее распространённая)
 - Пьезоэлектрическая (использует прямой и обратный пьезоэффект)
 - Интерферометрическая (состоит из лазера и оптоволокну)
 - Ёмкостная (измеряется изменение ёмкости между кантилевером и расположенной выше неподвижной пластиной)
 - Туннельная (исторически первая, регистрирует изменение туннельного тока между проводящим кантилевером и расположенной выше туннельной иглой)
- Система обратной связи
- Управляющий блок с электроникой

В сравнении с растровым электронным микроскопом (ТЕМ) атомно-силовой микроскоп обладает рядом преимуществ.

1. ТЕМ даёт псевдотрёхмерное изображение поверхности образца, АФМ позволяет получить истинно трёхмерный рельеф поверхности.

2. Непроводящая поверхность, рассматриваемая с помощью АФМ, не требует нанесения проводящего металлического покрытия, которое часто приводит к заметной деформации поверхности. Для нормальной работы ТЕМ требуется вакуум, в то время как большинство режимов АФМ могут быть реализованы на воздухе или даже в жидкости. Данное обстоятельство открывает возможность изучения биомакромолекул и живых клеток.

3. АФМ способен дать более высокое разрешение, чем ТЕМ.

К недостаткам АФМ при его сравнении с ТЕМ следует отнести небольшой размер поля сканирования. ТЕМ в состоянии просканировать область поверхности размером в несколько миллиметров в латеральной плоскости с перепадом высот в несколько миллиметров в вертикальной плоскости. У АФМ максимальный перепад высот составляет несколько микрон, а максимальное поле сканирования в лучшем случае порядка 150×150 микрон. Другая проблема заключается в том, что при высоком разрешении качество изображения определяется радиусом кривизны кончика зонда, что при неправильном выборе зонда приводит к появлению артефактов на получаемом изображении.

Обычный АФМ не в состоянии сканировать поверхность также быстро, как это делает ТЕМ. Для получения АФМ -изображения требуется от нескольких минут до нескольких часов, в то время как ТЕМ после откачки способен работать практически в реальном масштабе времени хотя и с относительно невысоким качеством. Из-за низкой скорости развёртки АФМ получаемые изображения оказываются искажёнными тепловым дрейфом, что уменьшает точность измерения элементов сканируемого рельефа.

Нелинейность, гистерезис и ползучесть пьезокерамики сканера также являются причинами сильных искажения АФМ -изображений. Кроме того, часть искажений возникает из-за взаимных паразитных связей, действующих между X, Y, Z-манипуляторами сканера. Для исправления искажений в реальном масштабе времени современные АСМ используют программное обеспечение (например, особенность-ориентированное сканирование) либо сканеры, снабжённые замкнутыми следящими системами, в состав которых входят линейные датчики положения.

Как правило, снятое на сканирующем зондовом микроскопе изображение трудно поддается расшифровке из-за присущих данному методу искажений. Практически всегда результаты первоначального сканирования подвергаются математической обработке. Обычно, для этого используется программное обеспечение, что не всегда удобно из-за того, что в таком случае программное обеспечение оказывается установленным только на компьютере, который управляет микроскопом.

В настоящее время сканирующие зондовые микроскопы нашли применение практически во всех областях науки. АФМ можно использовать для определения типа атома в кристаллической решётке.

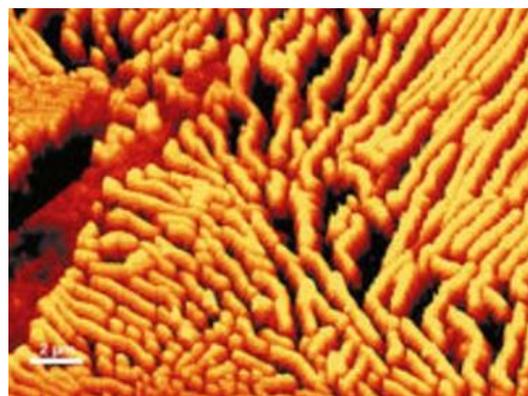
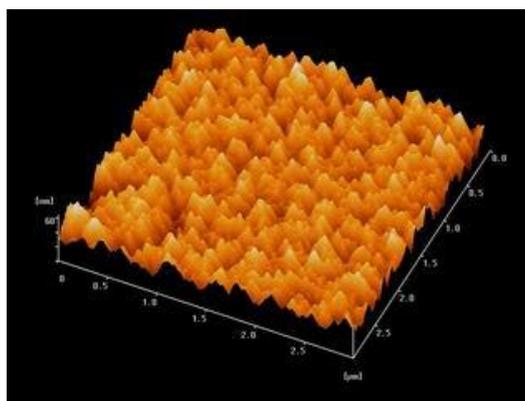


Рисунок 4 – АФМ: а- внешний вид АФМ; б- изображения, полученные АФМ