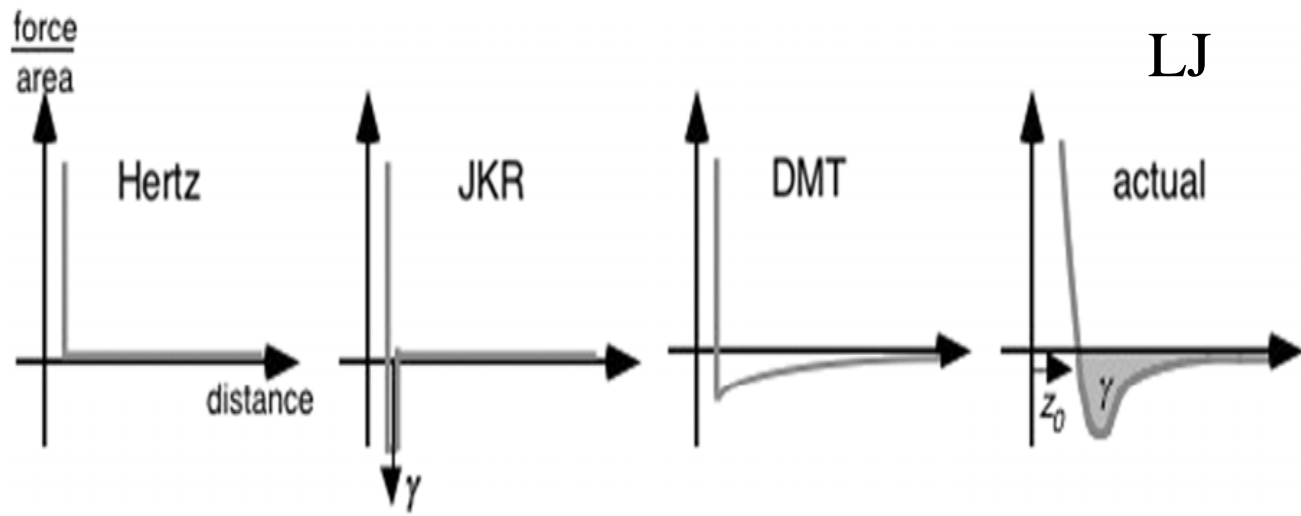


**Электросиловая
и
сканирующая резистивная
микроскопия**

К предыдущей лекции

Микроскопический подход



Взаимодействие определяется суммированием парных взаимодействий отдельных молекул

Леннард-Джонс

$$u = \frac{\alpha}{r^{12}} - \frac{\beta}{r^6}$$

Лондон

$$u = -\frac{\beta}{r^6}$$

Казимир-Польдер

$$u = -\frac{C}{r^7}$$

Макроскопический подход



Лифшиц Е.М.

$$f = \frac{B}{r^4}$$

Гамакер-Лондон, для случая сферы и плоскости

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon'(\omega) + i\varepsilon''(\omega)$$

$$\sqrt{\varepsilon} = n + i\chi$$



$$\varepsilon(i\xi) = 1 + \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{\omega \varepsilon''(\omega)}{(\omega^2 + \xi^2)} d\omega$$

$$f = \frac{kT}{\pi c^3} \sum_{N=0}^{\infty} \int_1^{\infty} x^2 \left(\frac{2\pi kTN}{\hbar} \right)^3 \left[\frac{1}{\left(\frac{\sqrt{\varepsilon_1 - 1 + x^2} + x}{\sqrt{\varepsilon_1 - 1 + x^2} - x} \right) \left(\frac{\sqrt{\varepsilon_2 - 1 + x^2} + x}{\sqrt{\varepsilon_2 - 1 + x^2} - x} \right)} e^{\frac{4\pi kTNr}{\hbar c} x} - 1} + \frac{1}{\left(\frac{\sqrt{\varepsilon_1 - 1 + x^2} + \varepsilon_1 x}{\sqrt{\varepsilon_1 - 1 + x^2} - \varepsilon_1 x} \right) \left(\frac{\sqrt{\varepsilon_2 - 1 + x^2} + \varepsilon_2 x}{\sqrt{\varepsilon_2 - 1 + x^2} - \varepsilon_2 x} \right)} e^{\frac{4\pi kTNr}{\hbar c} x} - 1} \right] dx$$

Измерение сил взаимодействия между телами

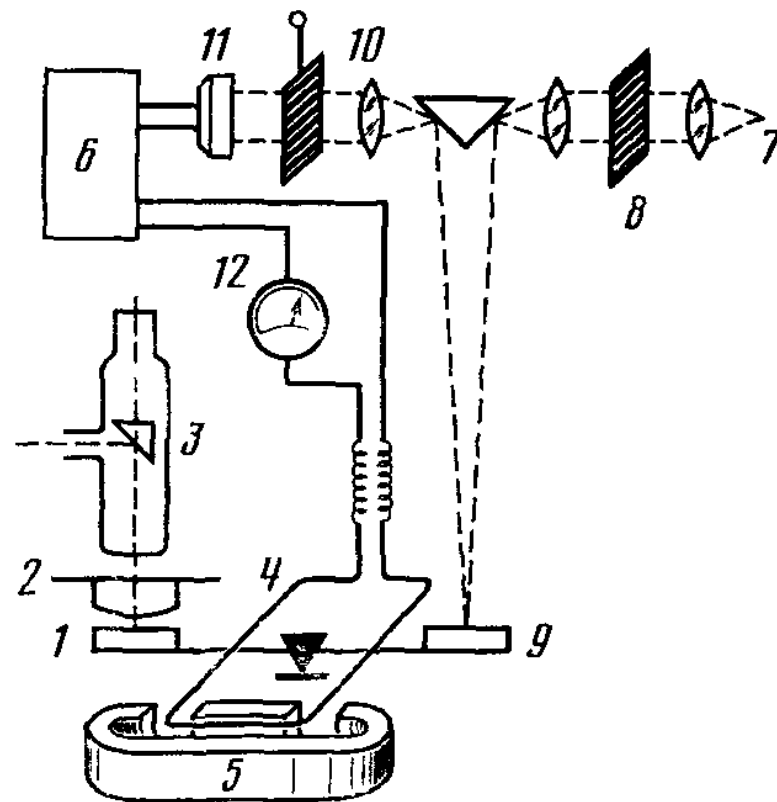


Дерягин Б.В.

Условие
равновесия

$$k + \frac{df}{dz} > 0$$

$$f \sim \frac{1}{z^m}$$

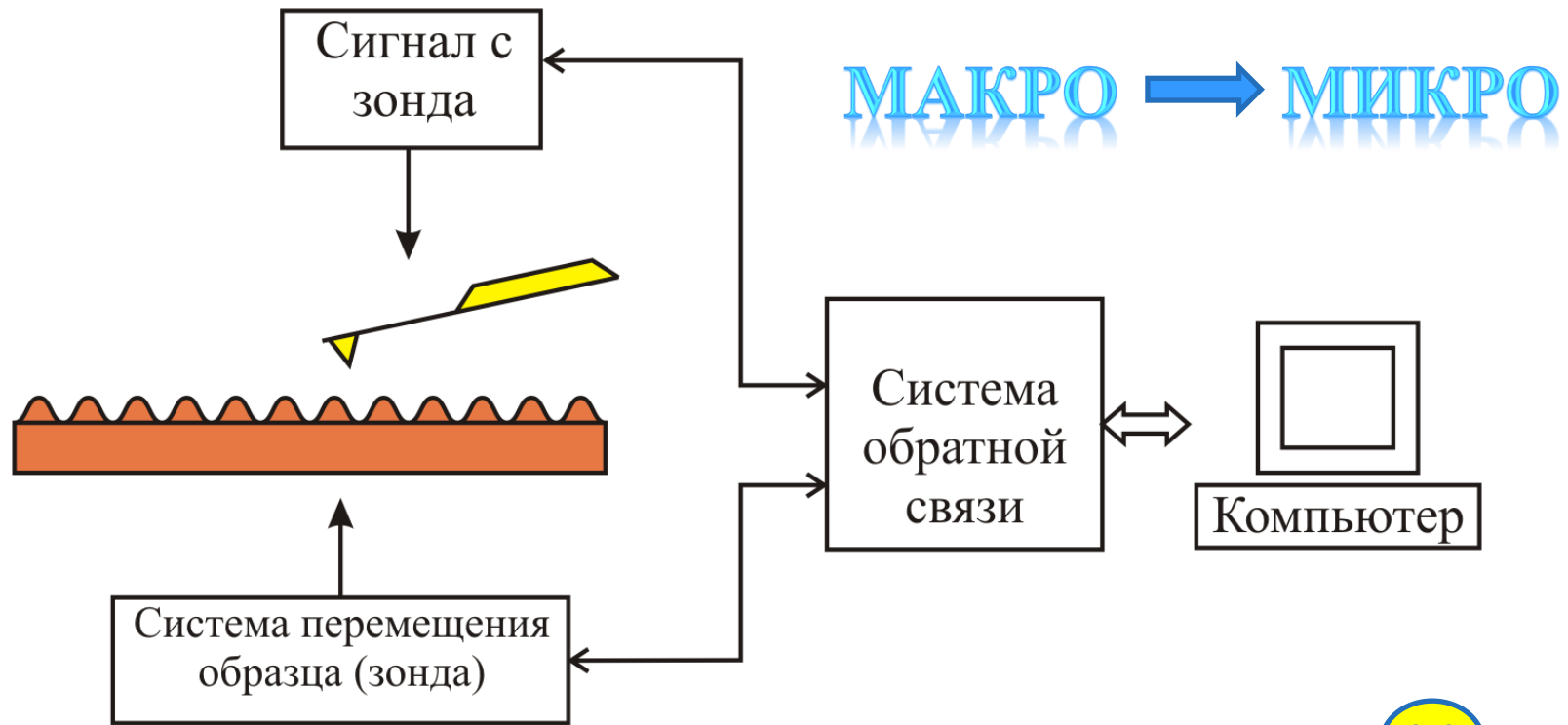


Была экспериментально получена степенная зависимость силы от расстояния. Использование системы аналоговой обратной связи для поддержания расстояния

Б.В. Дерягин, И.И. Абрикосова, Е.М. Лифшиц, Молекулярное притяжение конденсированных тел. УФН, 64 (3), 493-528 (1958)

Общий случай

Параметры сканирующего зондового микроскопа



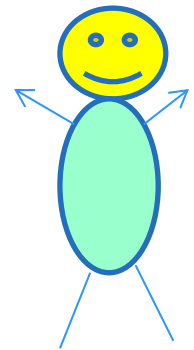
Параметры кантилевера:

Параметры образца:

$x, y, z, U, I, \omega, \varphi, t$

F, A, f, ψ

$\rho, \varepsilon, E, T, C, \gamma, R, H$



Многомерная спектроскопия поверхности

В случае электрического поля нас интересуют следующие параметры:

Положение по трем координатам X, Y, Z

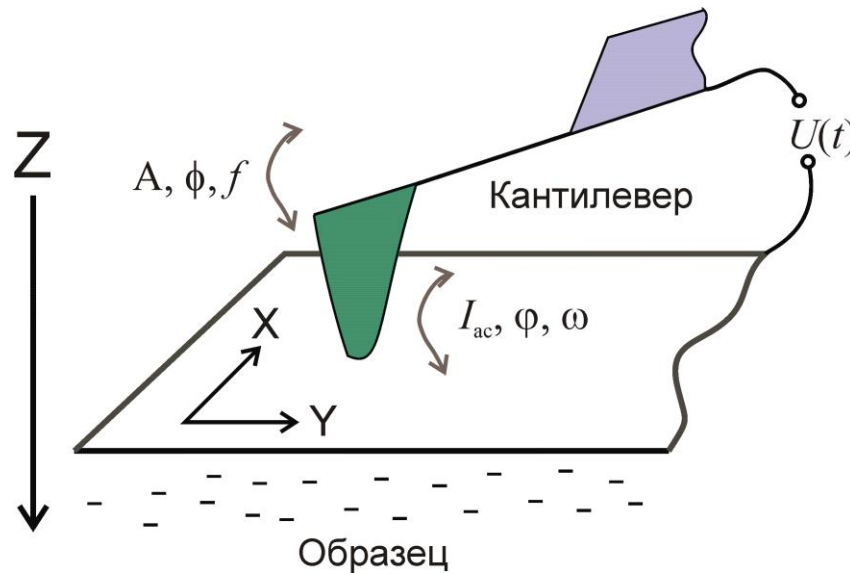
Сила взаимодействия с поверхностью F

Разность потенциалов между зондом и поверхностью U

Величина протекающего тока I

Амплитуда A , фаза ϕ и частота f механических колебаний зонда

Амплитуда I_{ac} , фаза ϕ и частота ω протекающего переменного тока $I(t)$

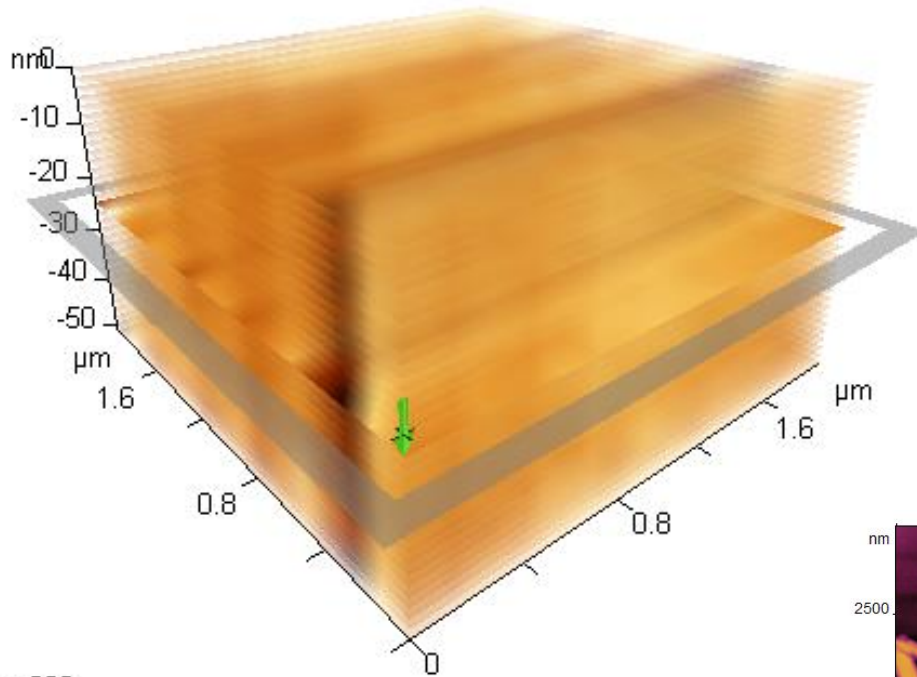


$$\begin{cases} F = F(x, y, z, U, \omega) \\ A = A(x, y, z, U, \omega) \end{cases}$$

$$\begin{cases} F = F(z, U) \\ I = I(z, U) \end{cases}$$

На практике используются и наглядно визуализируются лишь представления четырех мерные вида $F(x, y, z)$ и «трехполовиноймерные» данные $(F, I)(z, U)$ как в СРМ, основные двумерные $I(x, y)$, $Z(x, y)$ и одномерные $I(U)$, $I(z)$, $F(z)$

4D-измерения

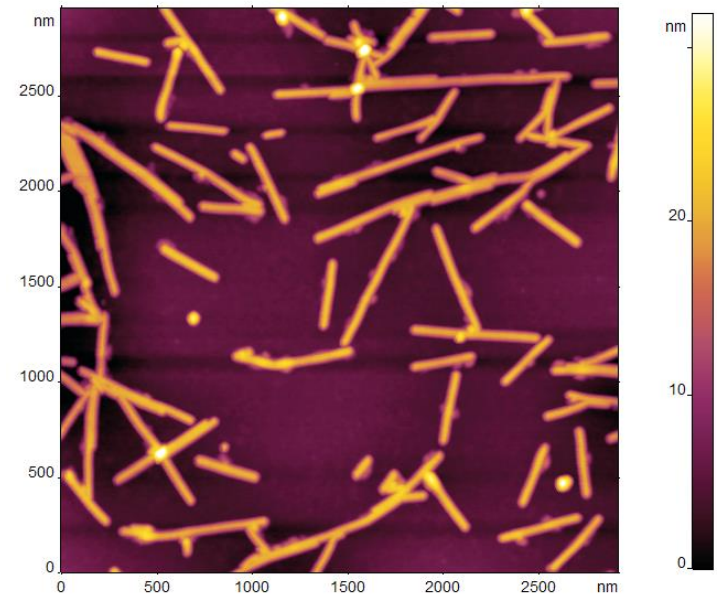


Slice: 266

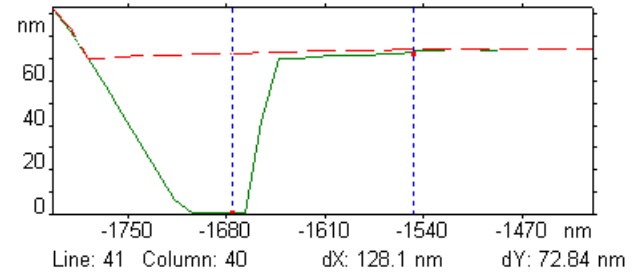
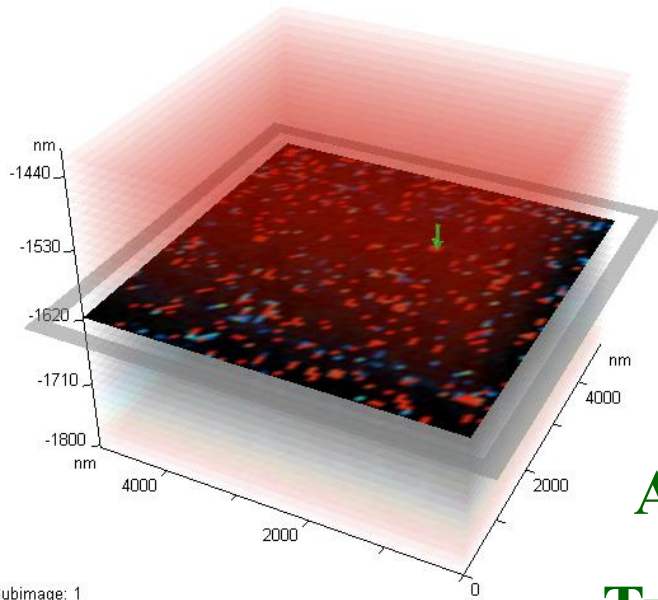
$$P = P(x, y, z)$$

$$P = P(x, y)$$

Peak-Force, Force Volume



Силовое картирование поверхности



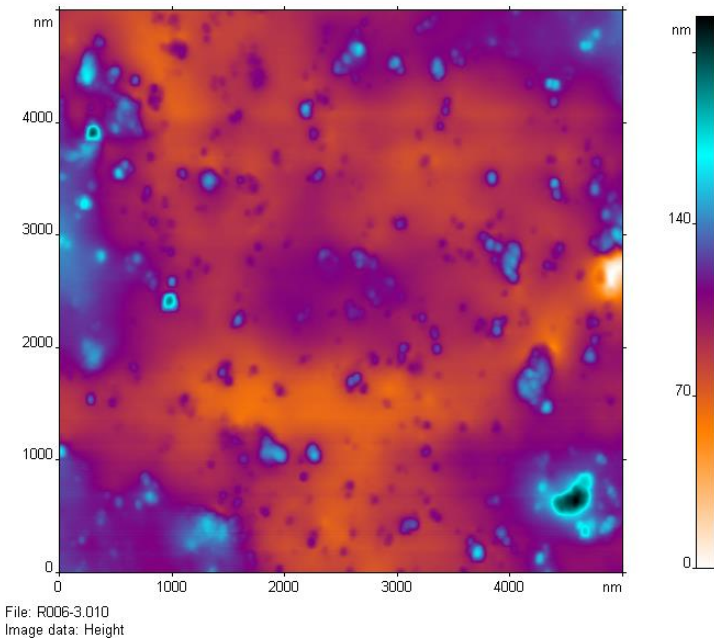
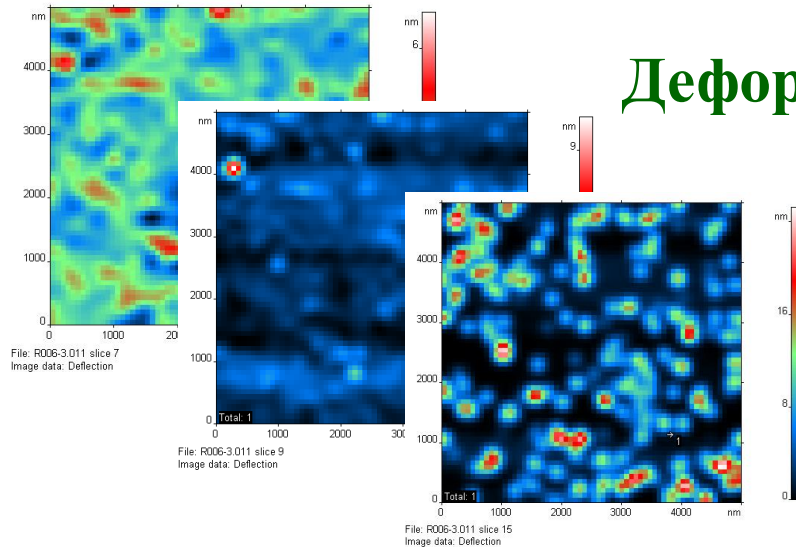
Измерение силовых кривых
 $F = F(x, y, z)$

Адгезия

Твердость

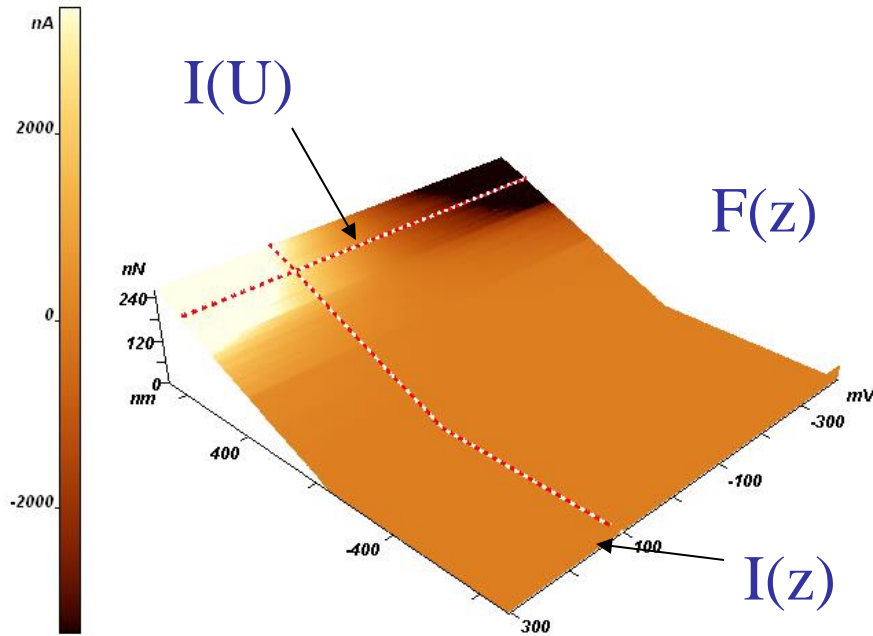
Деформация

Subimage: 1
Slice: 16

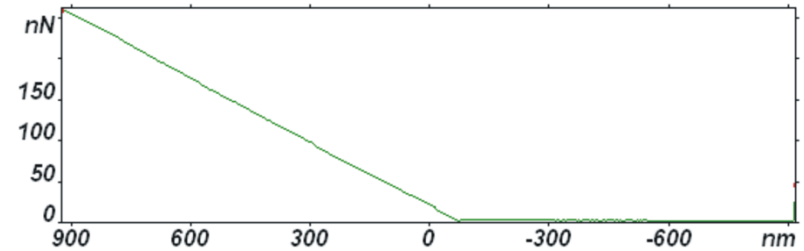


2x2D или 3.5D измерения

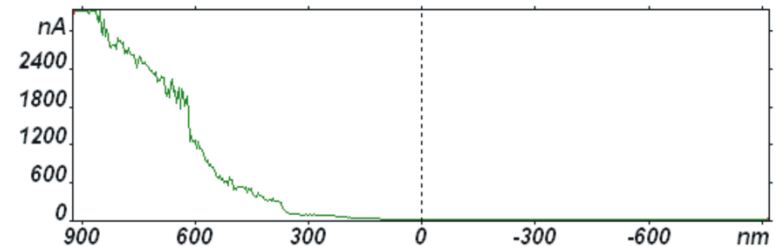
Движение кантилевера к поверхности



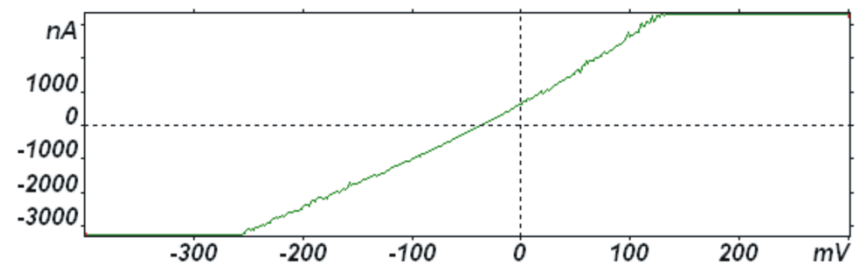
Зависимость силы от расстояния $F(z)$



Зависимость тока от расстояния $I(z)$



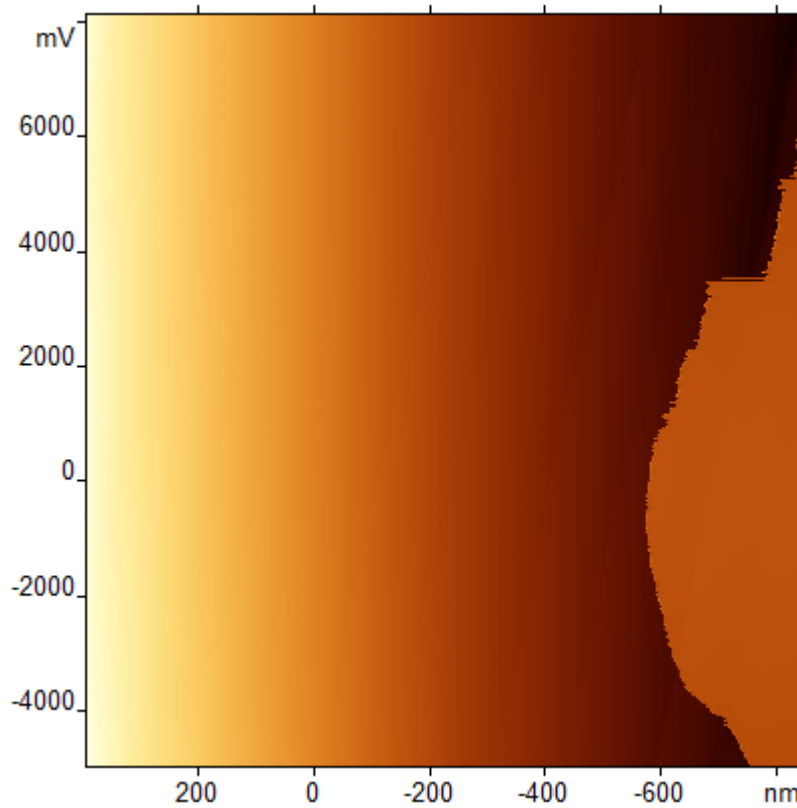
Вольтамперная характеристика $I(U)$



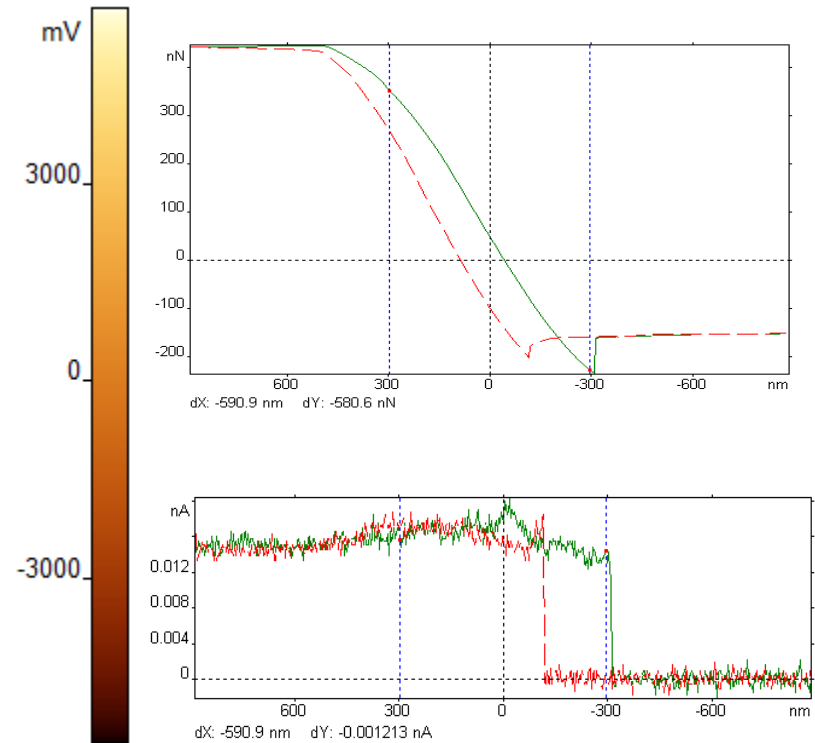
$$\begin{cases} F = F(z, U) \\ I = I(z, U) \end{cases}$$

Примеры «спектров». Контактная АСМ

Процесс подвода во внешнем электрическом поле

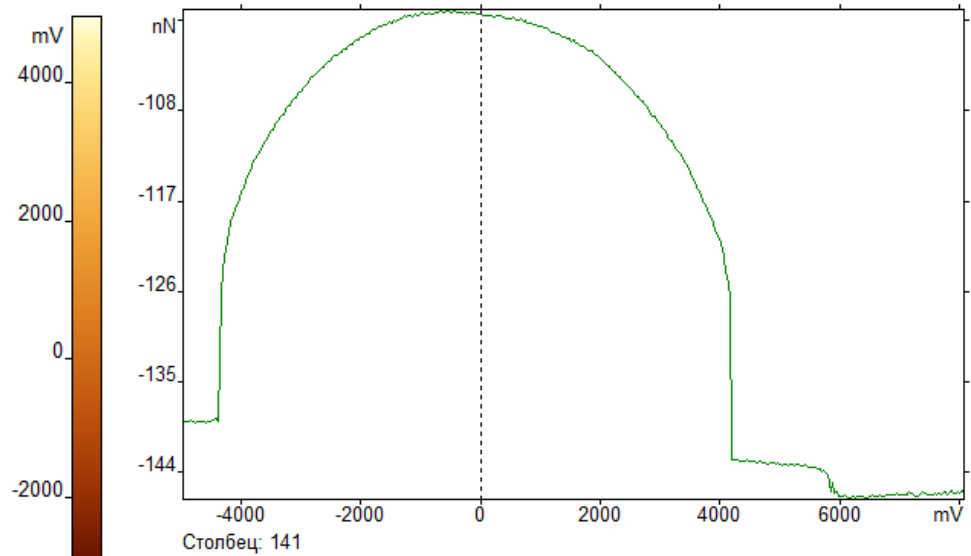
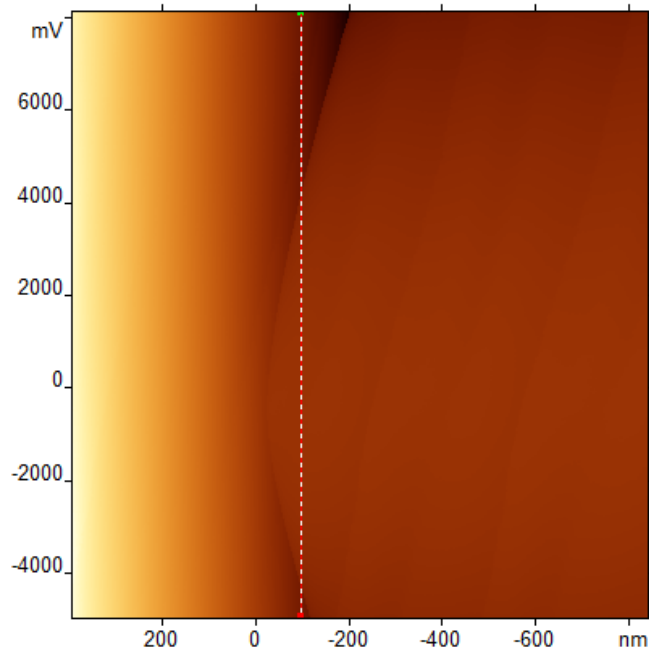


$$F = F(z, U)$$



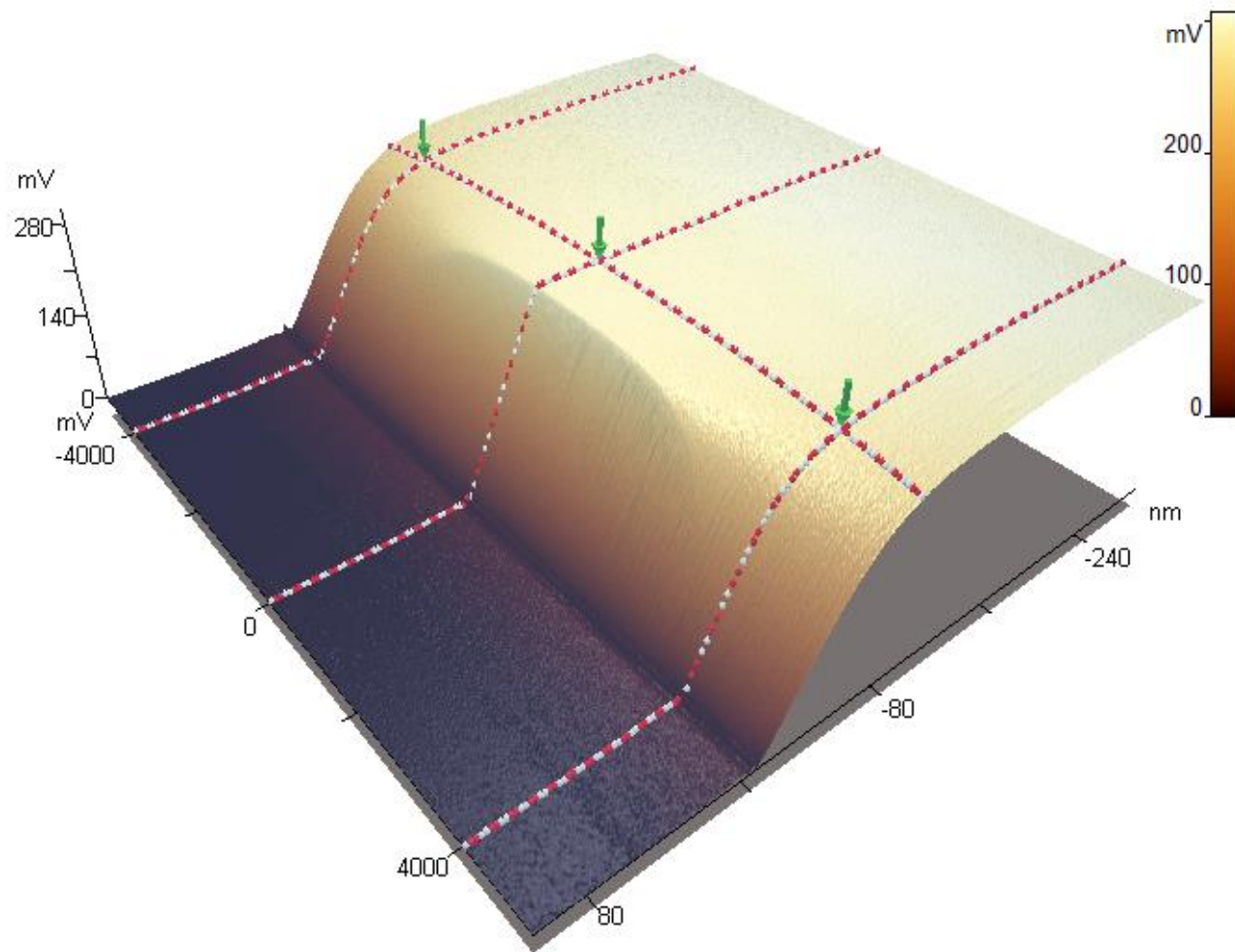
Примеры «спектров». Контактная АСМ

Процесс отвода во внешнем электрическом поле



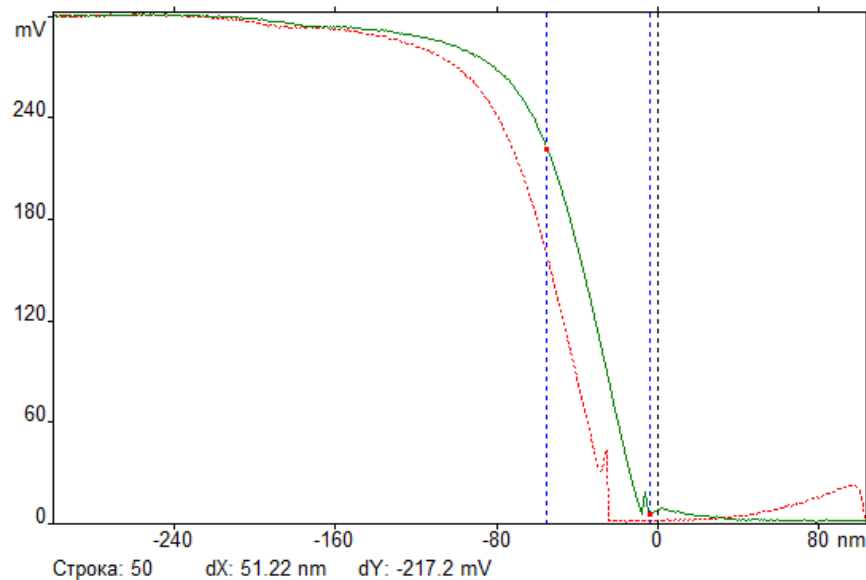
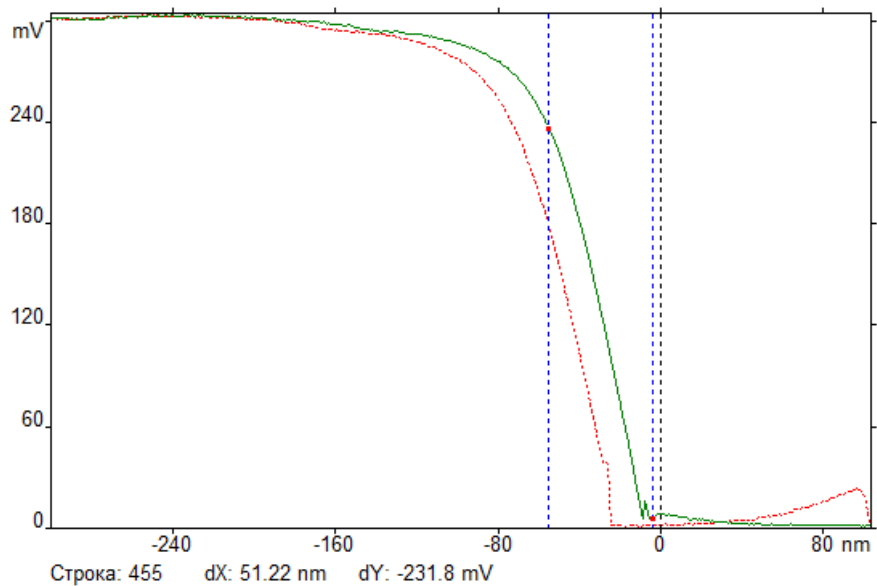
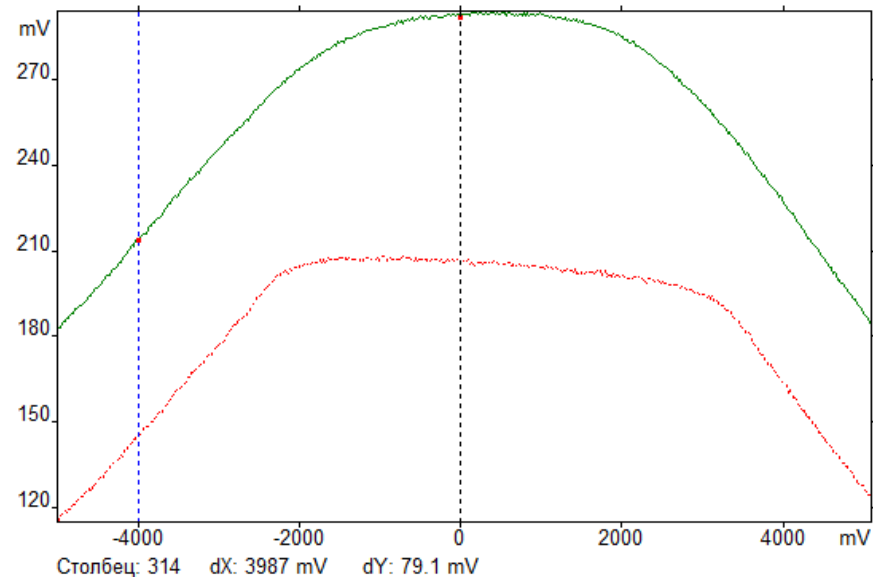
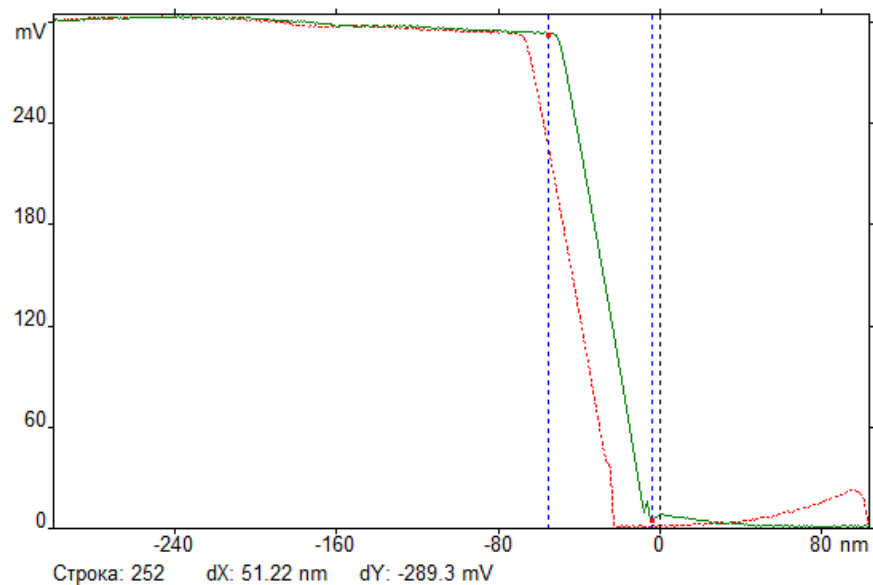
$$\mathbf{F} = \mathbf{F}(z, U)$$

Примеры «спектров». Резонансная АСМ

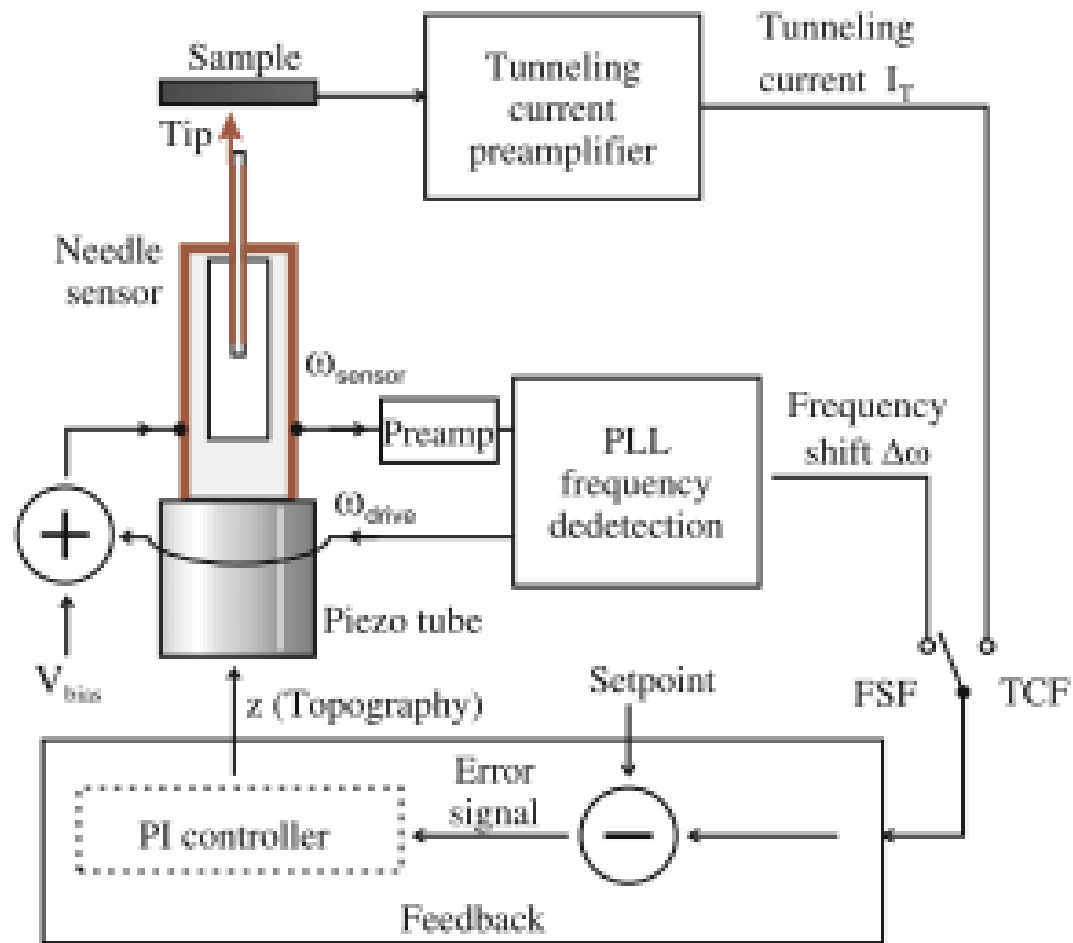


$$A = A(z, U)$$

Примеры «спектров». Резонансная АСМ



Синхронный АСМ-СТМ



Исследование электрических свойств поверхности

Электрические характеристики поверхности

Удельное
сопротивление

$$R = \rho \cdot \frac{l}{S}$$

$$\rho = R \cdot \frac{S}{l}$$

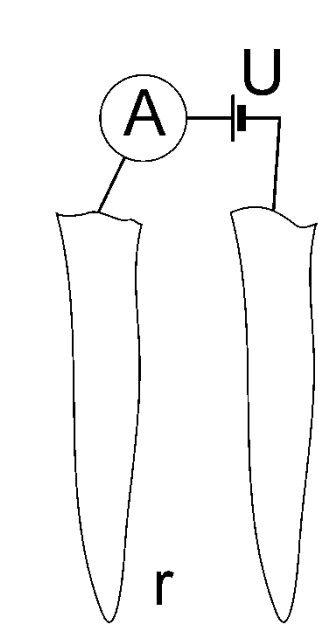
Удельная
проводимость

$$\sigma = \frac{1}{\rho} \quad \vec{j} = \sigma \vec{E}$$

$$j_i = \sum_j \sigma_{ij} E_j$$

$$\rho_{ii} = \frac{1}{\det \sigma} \left(\sigma_{i+1,i+1} \sigma_{i+1,i+1} - \sigma_{i+1,i+2} \sigma_{i+2,i+1} \right)$$

Методы измерения поверхностной электрической проводимости

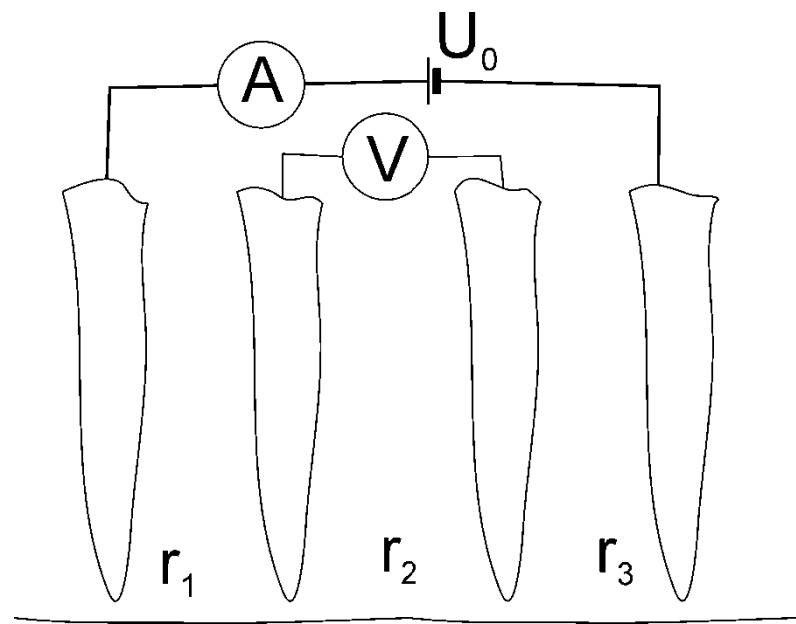


$$\Delta\varphi(r) = 0$$

$$\varphi(r) = \frac{I\rho}{2\pi r}$$

где r – расстояние до контакта

Приближение:
Площадь контакта $S \ll r$ - расстояния между ними



$$R = R_{sp} + R_{el} + R_c$$

R_{sp} – сопротивление растекания

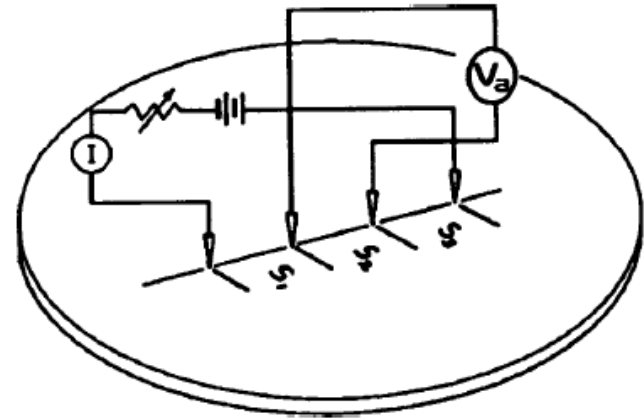
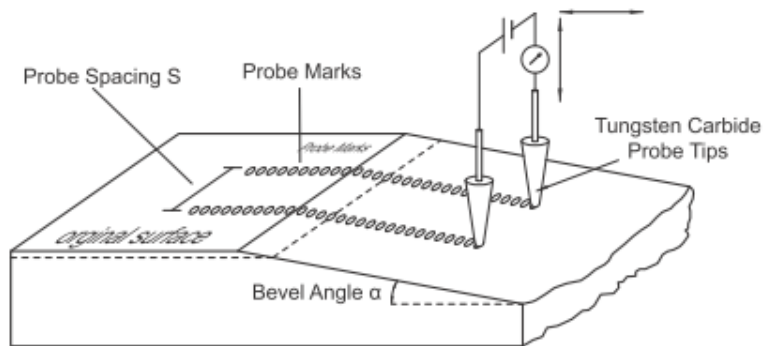
R_{el} – сопротивление подводящих электродов

R_c – сопротивление контакта

$$V = \frac{I\rho}{2\pi} \left(\left(\frac{1}{r_1} - \frac{1}{r_2 + r_3} \right) - \left(\frac{1}{r_1 + r_2} - \frac{1}{r_3} \right) \right)$$

$$\rho = 2\pi r \frac{V}{I} \quad \text{при } r_1 = r_2 = r_3 = r$$

Сопротивление растекания



Пример схем измерения карты распределения сопротивления растекания и концентрации зарядов в многослойном полупроводникеJ

Основное применение:

- исследование полупроводниковых материалов
- определение концентраций носителей заряда

Материалы зондов:

вольфрам и карбид вольфрама

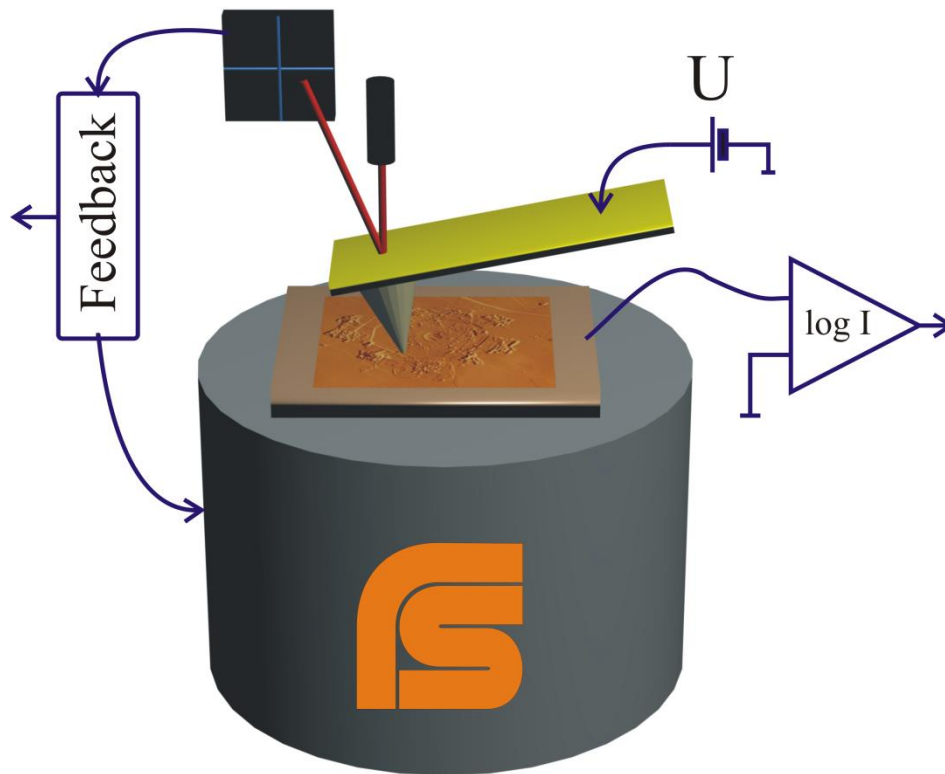
Давление в точке измерений: 1-10 Гпа

Ограничения:

Площадь контактов и расстояние между ними должны быть настолько малыми, чтобы можно было пренебречь линейным сопротивлением полупроводника находящегося между контактами

Сканирующая резистивная микроскопия

Принципиальная схема



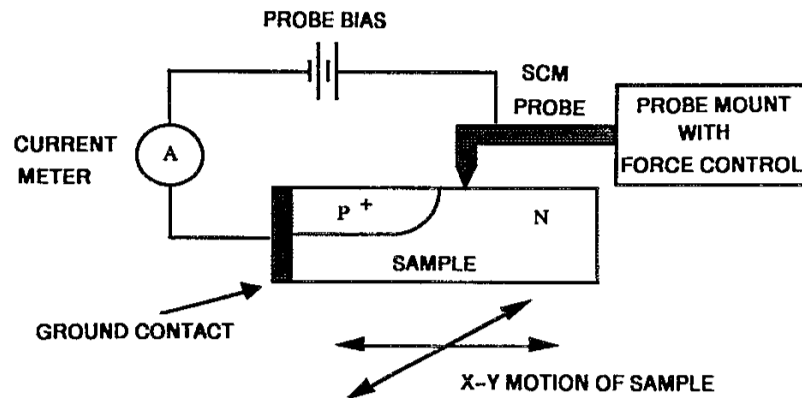
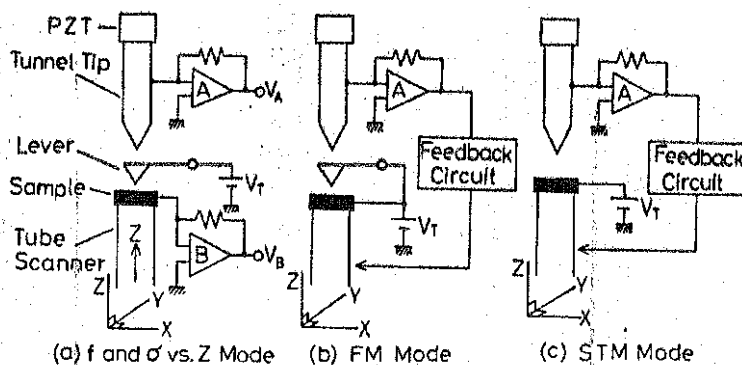
Сканирующая резистивная микроскопия позволяет измерять сопротивление контакта и контролировать протекающий ток, снимать вольт-амперные характеристики

Топография и проводимость измеряются синхронно и независимо

Измеряемое сопротивление контакта дает информацию о локальной проводимости поверхности.

Точность измерения контактного сопротивления 1 %

Сканирующая резистивная микроскопия и ее разновидности



Совмещение атомно-силового и туннельного микроскопа [1]

Первое применение для исследования полупроводников [2]

Названия принципиального способа:

Атомно-силовая/сканирующая туннельная микроскопия (АСМ/СТМ)

сканирующая резистивная микроскопия (СРМ/СРМ)

сканирующая микроскопия сопротивления растекания (ССРМ)

проводящая атомно-силовая микроскопия (С-АФМ)

туннельная атомно-силовая микроскопия (ТУНА)

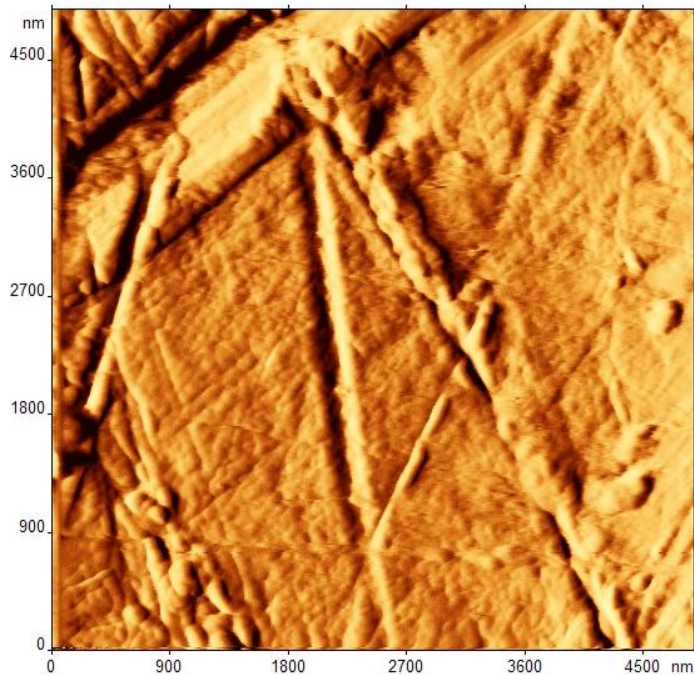
[1] Morita S., Ishizaka T., Sugawara Y., Okada T., Mishima S., Imai S., Mikoshiba N., Surface conductance of metal surfaces in air studied with a force microscope // Jpn. J. Appl. Phys., 28 (9), L1634-L1636, (1989).

[2] Shafai C., Thomson D.J., Simard-Normandin M., Mattiussi G., Scanlon P.J., Delineation of semiconductor doping by scanning resistance microscopy - Appl. Phys. Lett., 64 (3), 342-344, (1994).

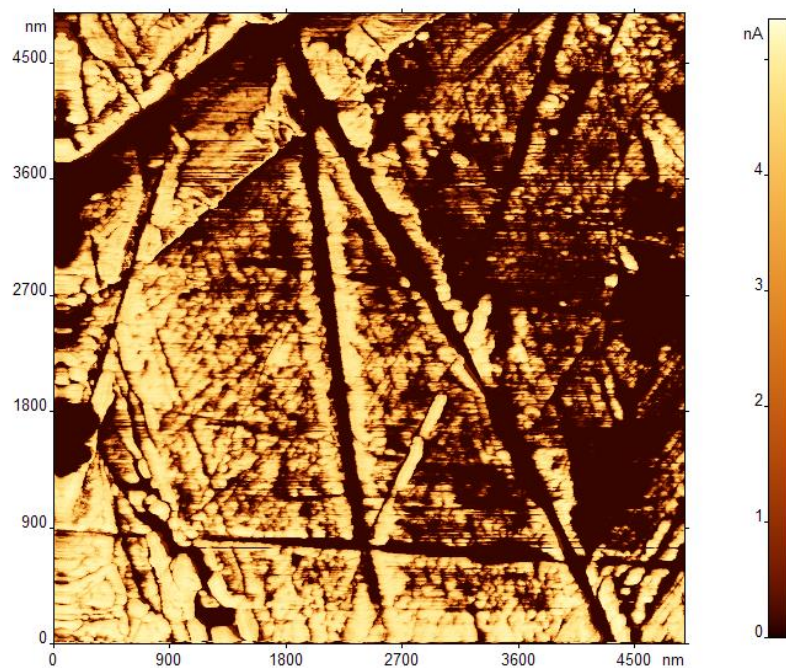
Примеры данных

Влияние поверхности на измеряемые проводящие свойства

Топография



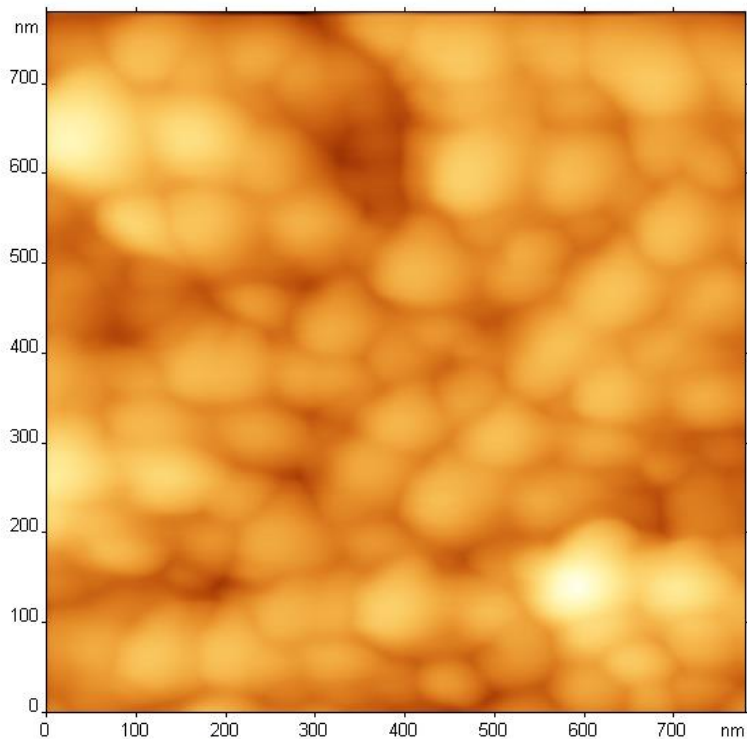
Проводимость



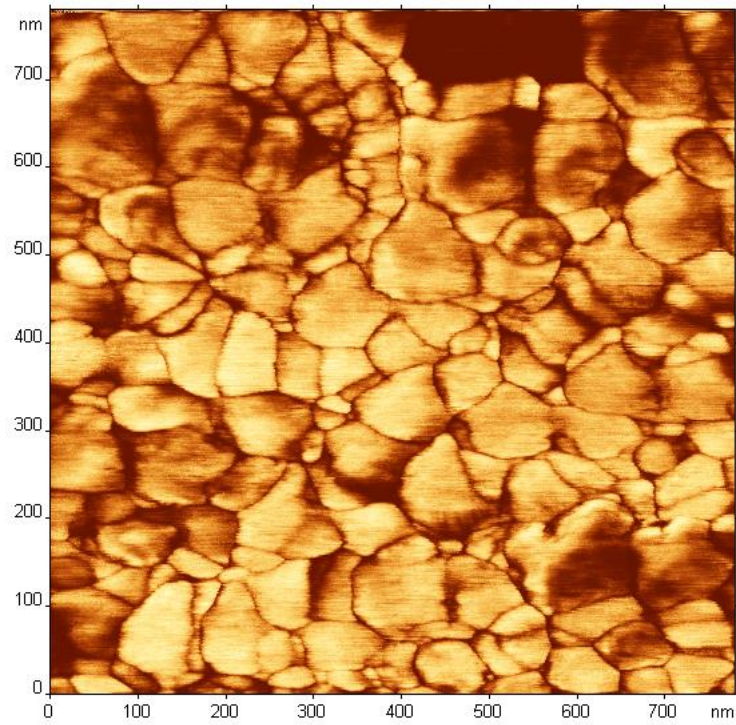
Поверхность Золотой фольги: топография (левый кадр) и проводимость (правый кадр) поверхности одного и того же участка. Светлые области соответствуют более проводящим (правый кадр) участкам. На топографии применен фильтр подсветки сбоку.

Рельеф и проводимость

Топография



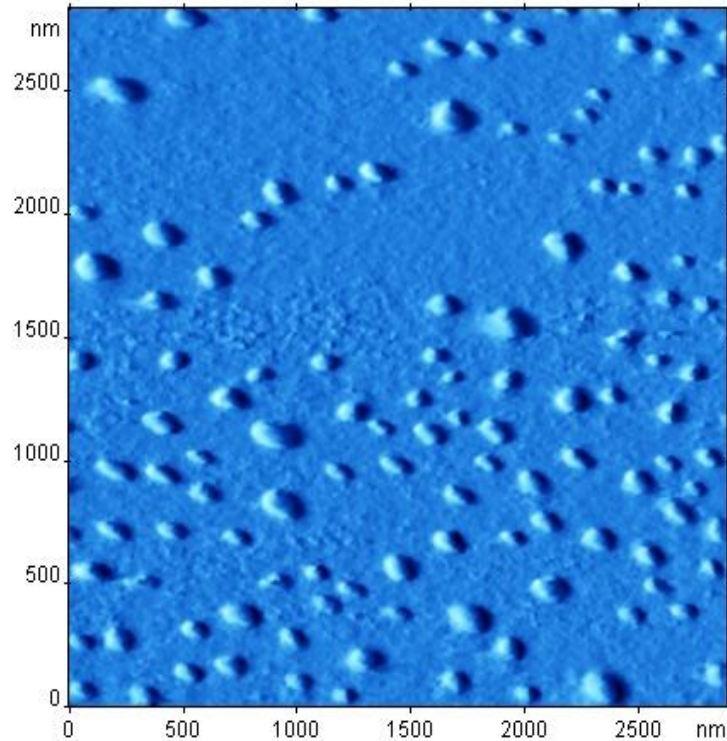
Проводимость



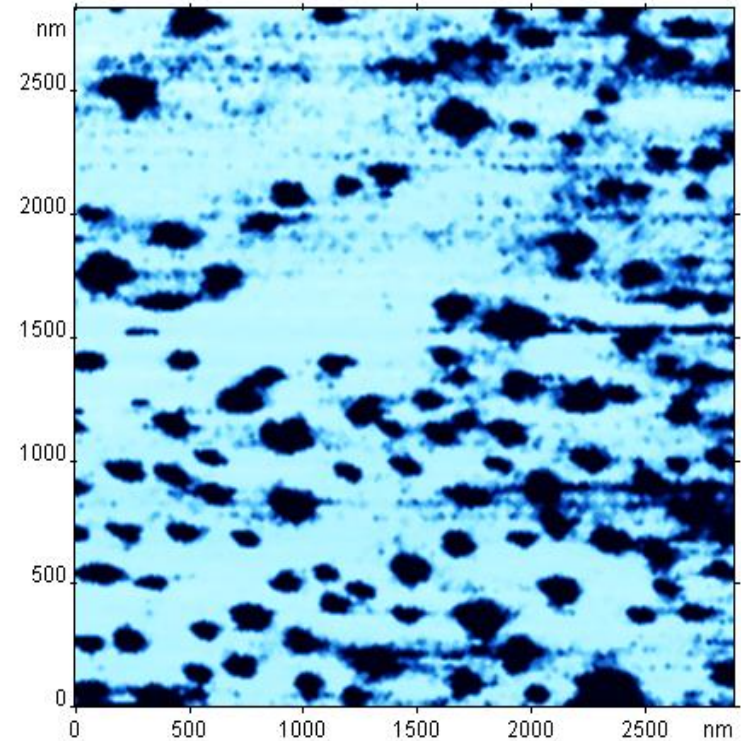
Поверхность SnO₂: топография (левый кадр) и проводимость (правый кадр) поверхности одного и того же участка. Светлые области соответствуют более высоким (левый кадр) и более проводящим (правый кадр) участкам.

Напыленные материалы

Топография

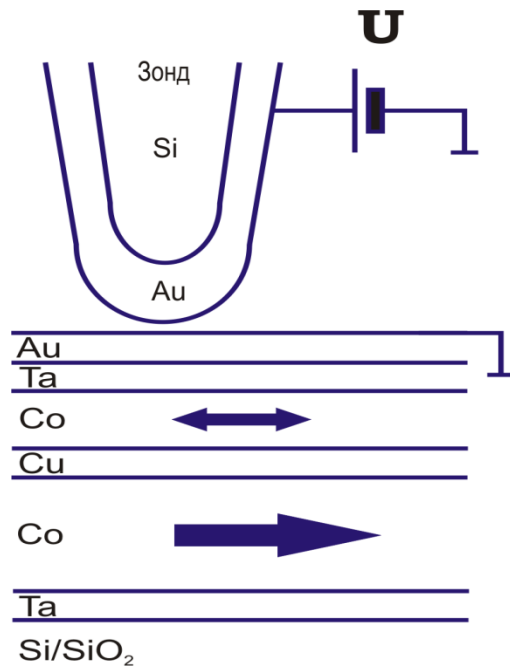


Проводимость



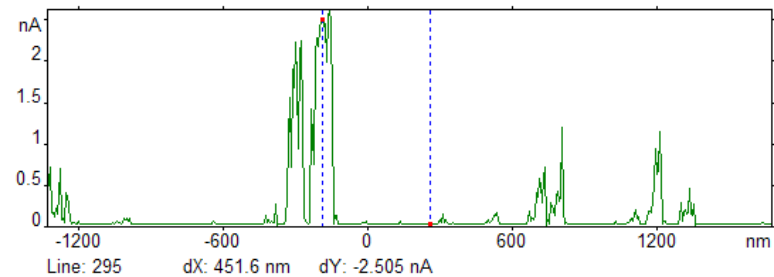
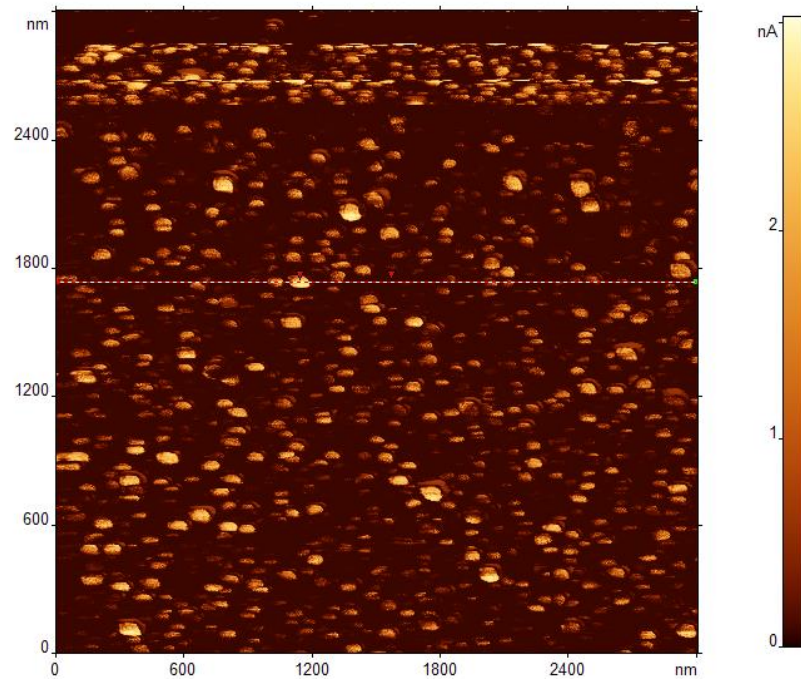
Изображения диэлектрических частиц (лак) на поверхности Pt-Pd, напыленного в вакууме на слюду.

Тонкие магнитные пленки

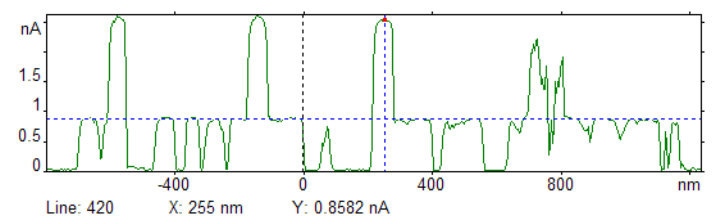
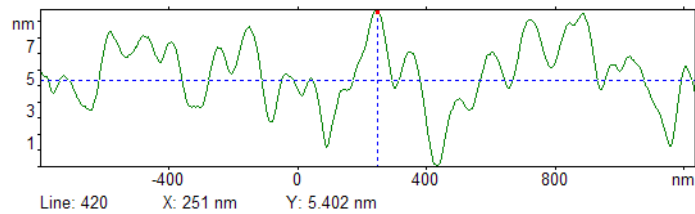
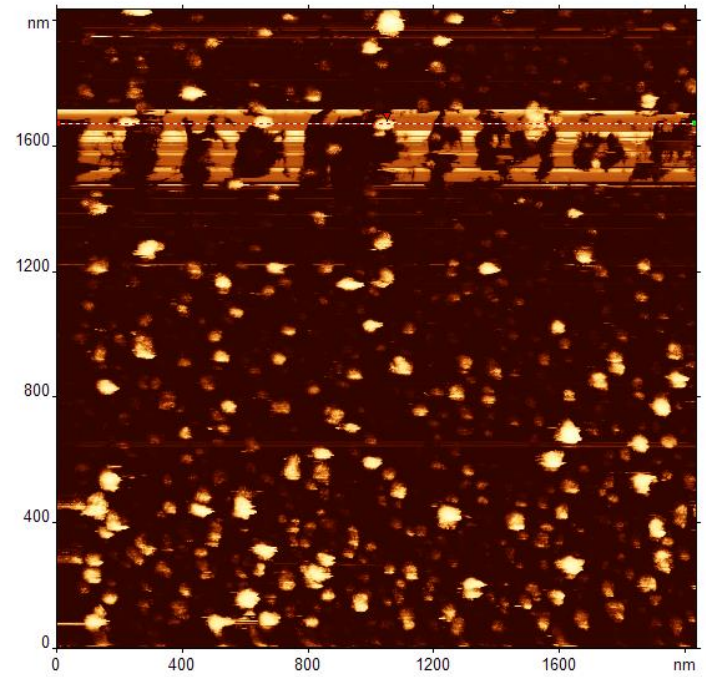
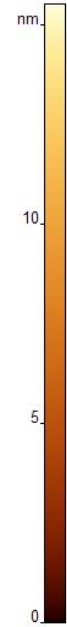
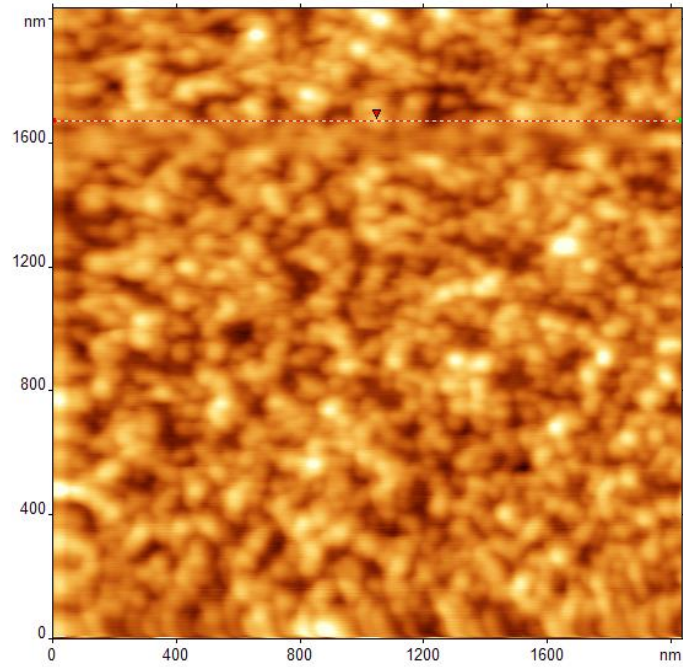


Намагниченность нижнего слоя задается при напылении. Намагниченность верхнего слоя может быть изменена протекающим через структуру ТОКОМ

Проводимость



Квантование сопротивления контакта



в картине проводимости можно наблюдать 2 уровня протекающего через контакт тока.

Проводящие полимеры в СРМ

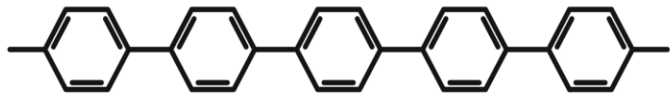
Химическая формула

Название

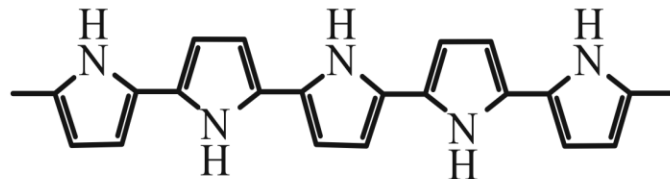
- Частичное окисление (допирование) может увеличивать проводимость до 10^9 раз



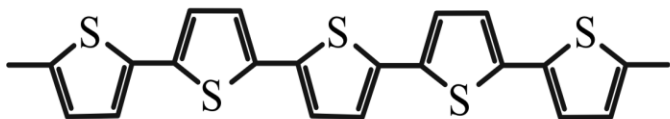
полиацетилен



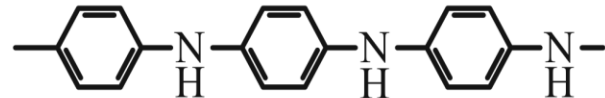
полифенилен



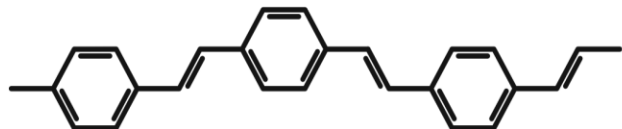
полипиррол



политиофен



полианилин

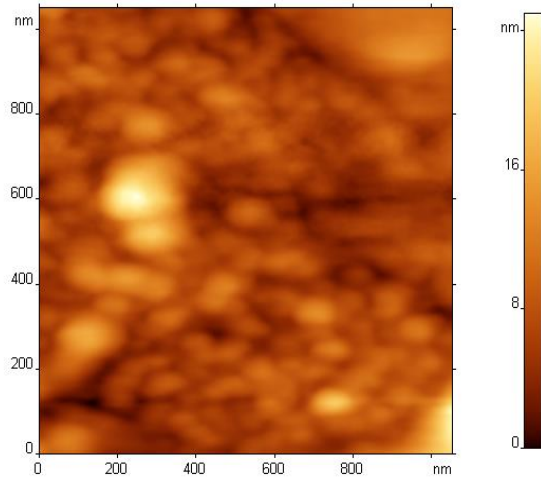


полифениленвинилен

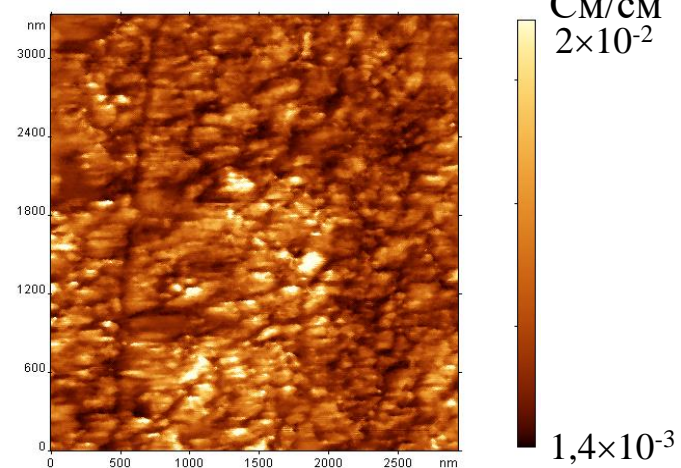
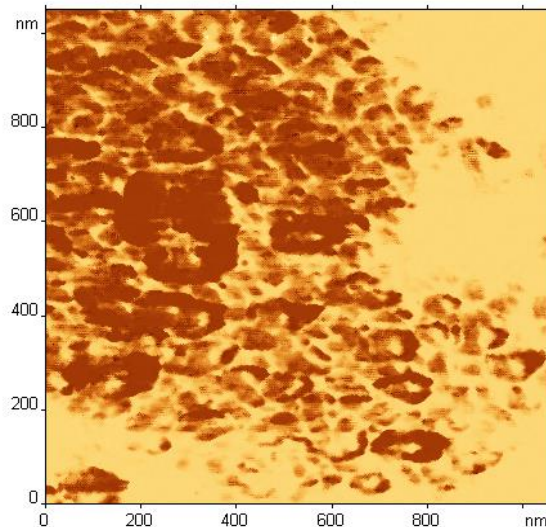
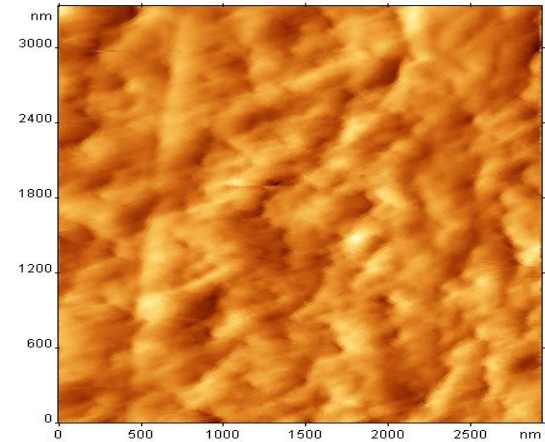
- Применение:
 - Химические источники тока
 - Электрохромные устройства
 - Ингибиторы коррозии

СРМ изображения полианилина и полианилин-найлона

Топография

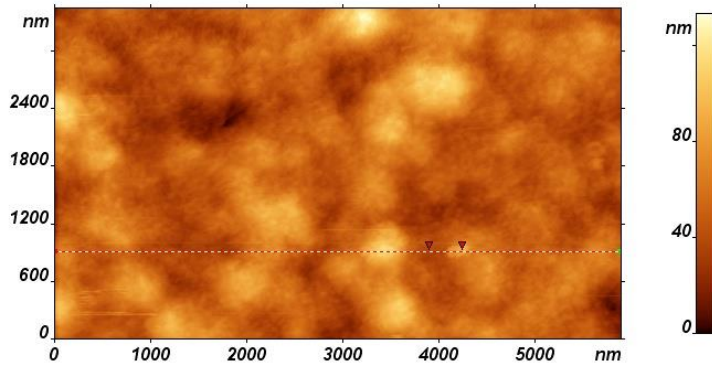


Проводимость

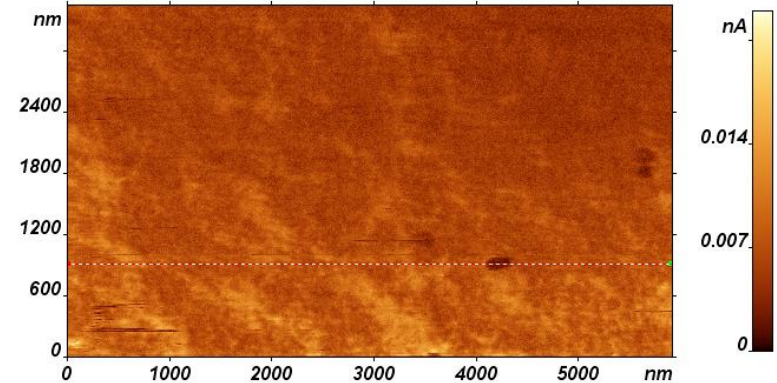


Проводимость комплексов ПАН-ПАМПС и ПАН-тери-ПАСК

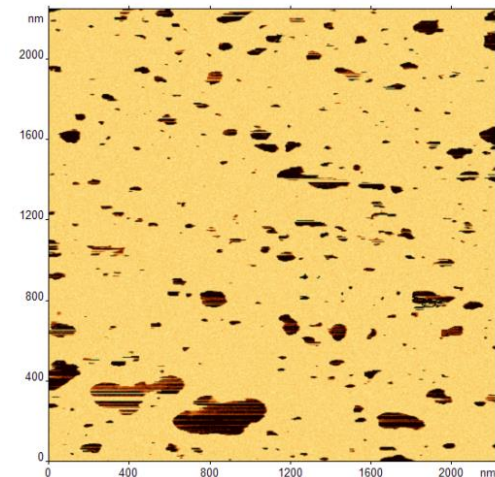
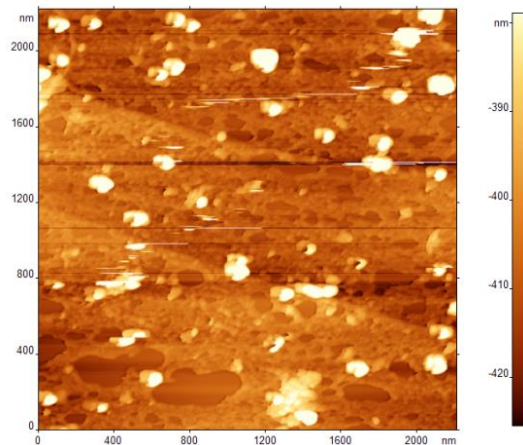
Топография



Распределение тока



Пленка комплекса ПАН-ПАМПС на графите

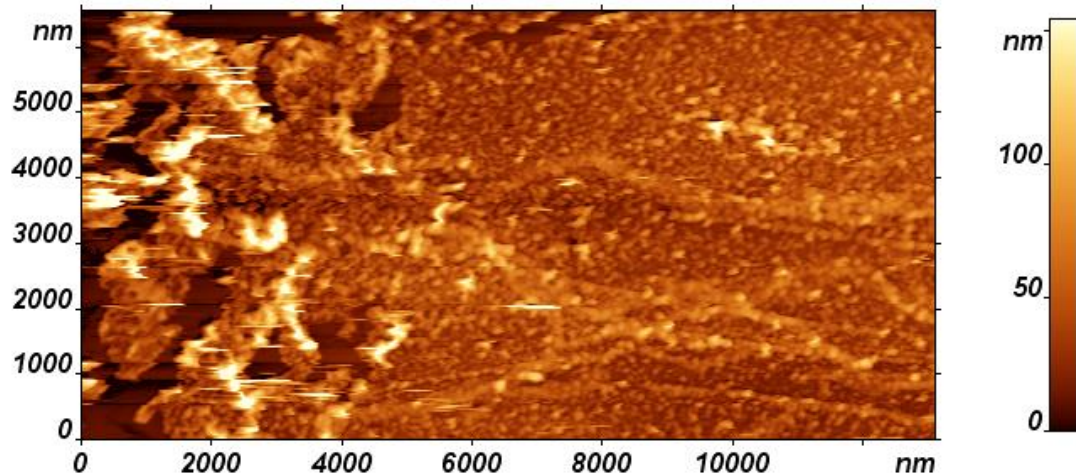


Примеры проводящих свойств белков

Белок	Ток
Цитохром С дрожжей	600 пА-10нА
RC-белок	570пА-4,5нА
Пластоцианин	2нА
Бактериородопсин	2 пА
Азурин	300пА-10нА

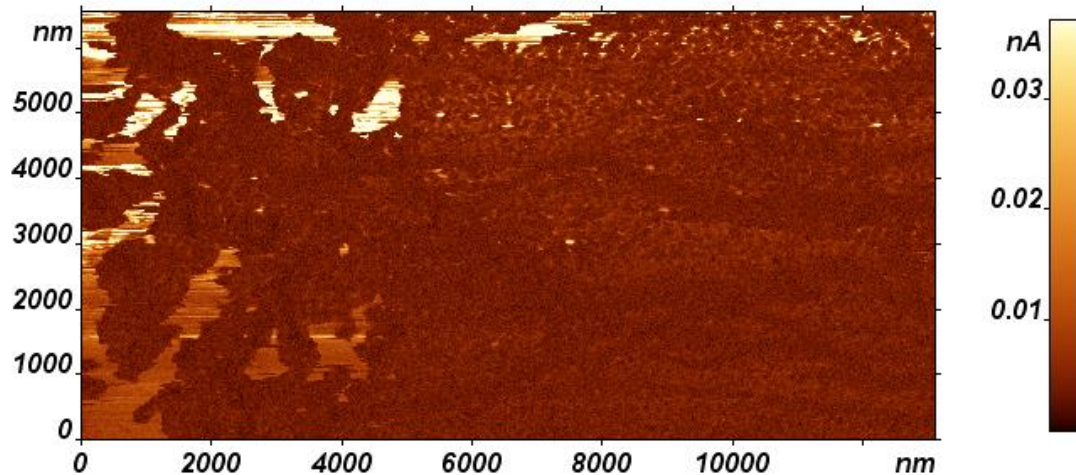
Проводимость ДНК
составляет примерно 1 МОм

РС-белок



Топография

Пленка достаточно
однородная



Высокий контраст
между поверхностью
графита и пленки

Проводимость получающейся пленки составляет 10^{-4} См/см

Процесс образования контакта

Расчет сопротивления контакта зонд-поверхность

Твердый материал

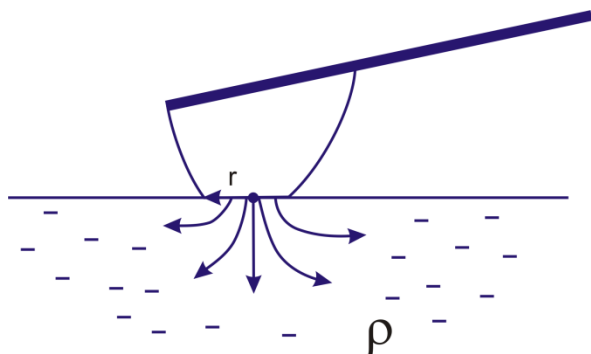
Кантилевер

Мягкий материал

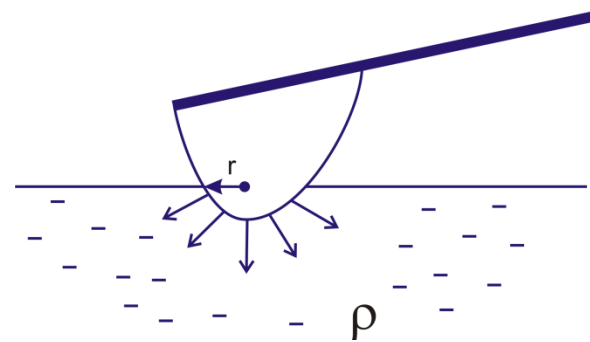
Образец

Плоский контакт

Сферический контакт



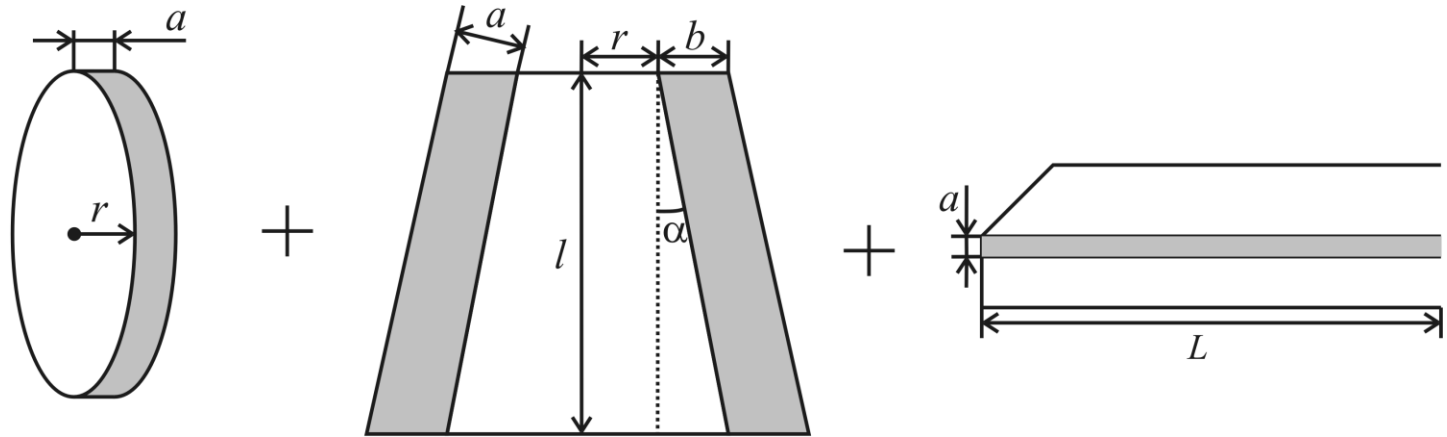
$$R = \frac{\rho}{4r}$$



$$R = \frac{\rho}{2\pi r}$$

Проводящие зонды

Для оценки сопротивления покрытия самого зонда R_3 можно рассмотреть зонд в виде трех частей:



Контактная площадка

Усеченный конус иглы

Балка

$$R_3 = R_{\text{ПЛ}} + R_{\text{КОН}} + R_{\text{Бал}}$$

- $R_{\text{ПЛ}}$ — сопротивление контактной площадки,
- $R_{\text{КОН}}$ — сопротивление усеченного конуса иглы,
- $R_{\text{Бал}}$ — сопротивление покрытия балки.

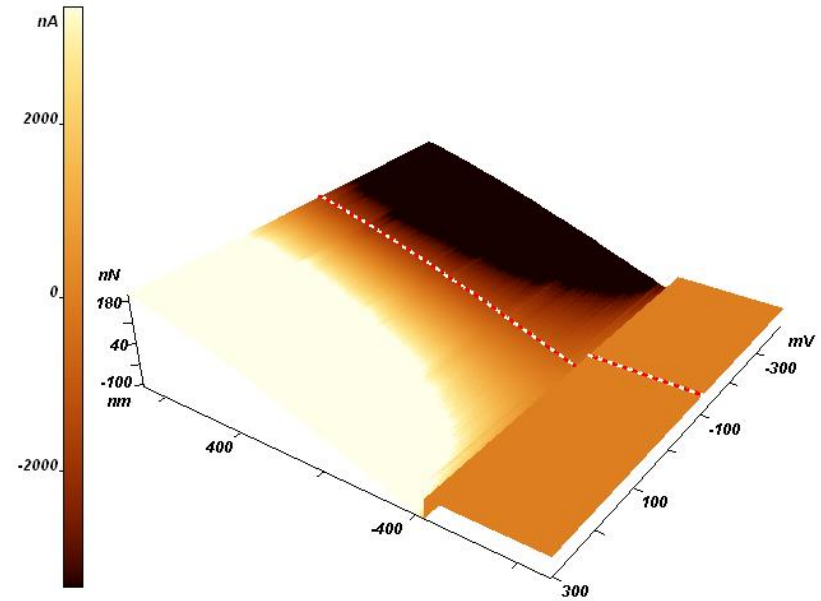
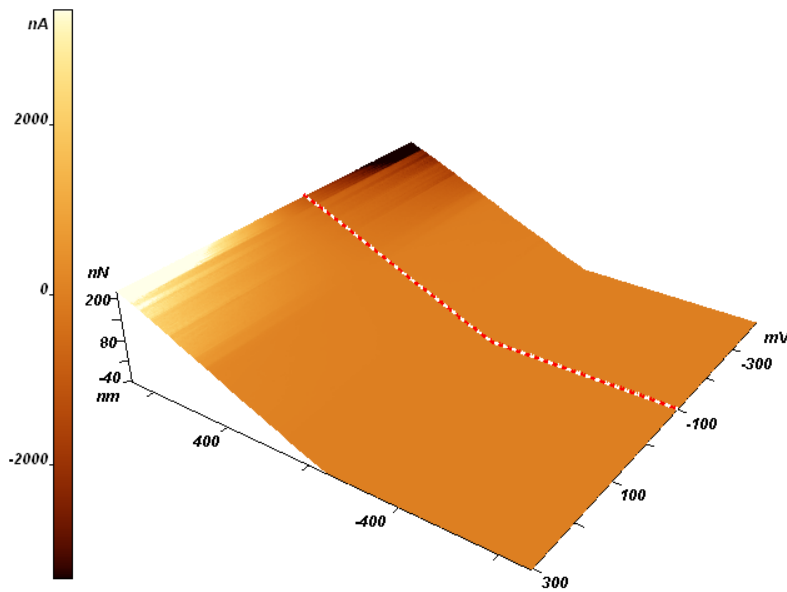
Для кантилевера frC11 с золотым покрытием $R_3 \sim 25$ Ом, а для покрытия из карбида вольфрама $R_3 \sim 100$ Ом

Возникновение контакта

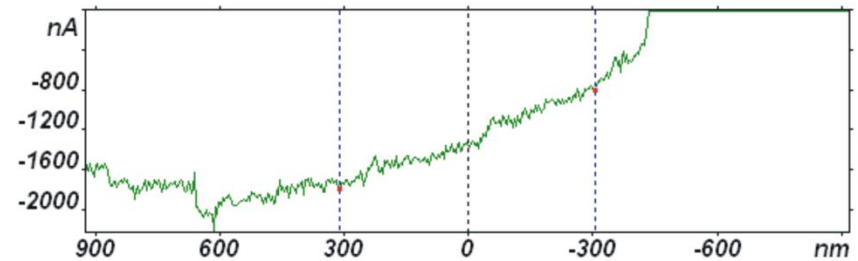
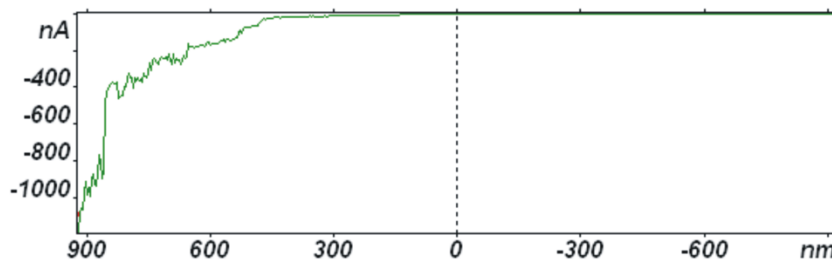
Пример кривых подвода–отвода к поверхности графита

Подвод

Отвод



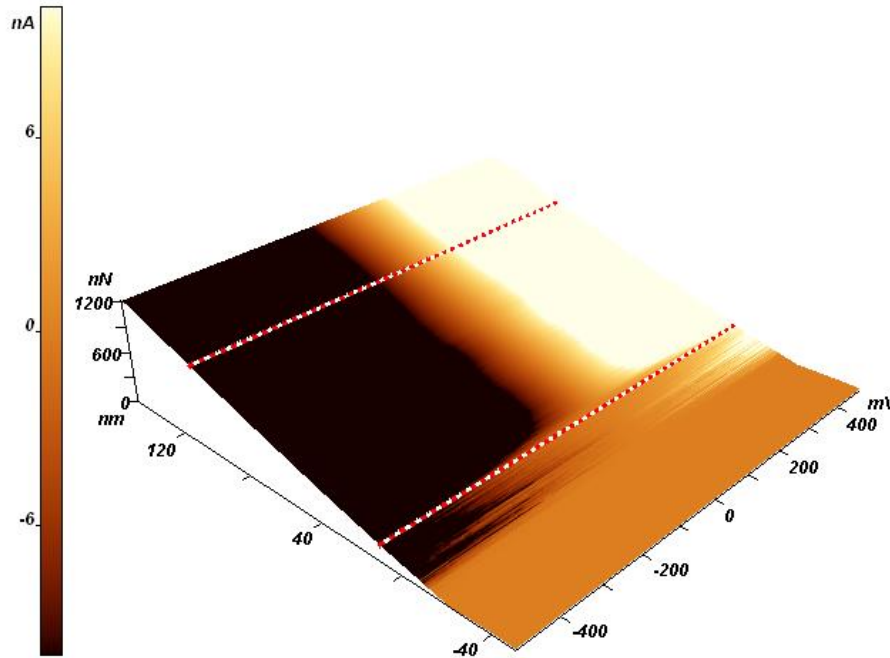
Зависимости тока от расстояния $I(z)$



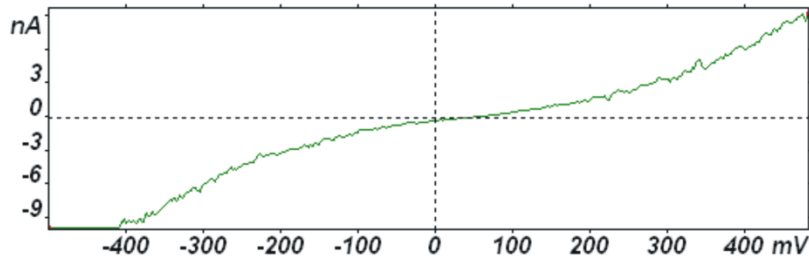
Стадии контакта

Процесс образования контакта идет через логичные стадии

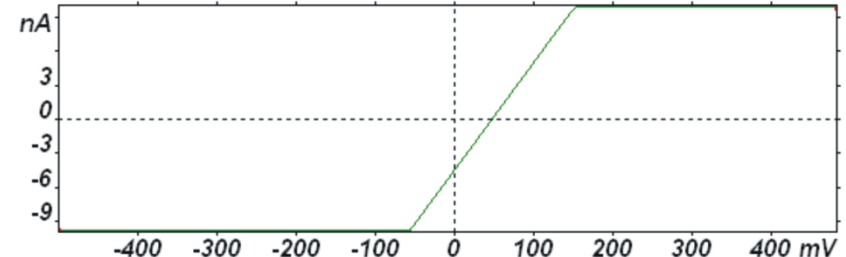
1. «Туннельный контакт»
(нелинейная вольтамперная характеристика)
2. «Омический контакт»
(линейная вольтамперная характеристика)



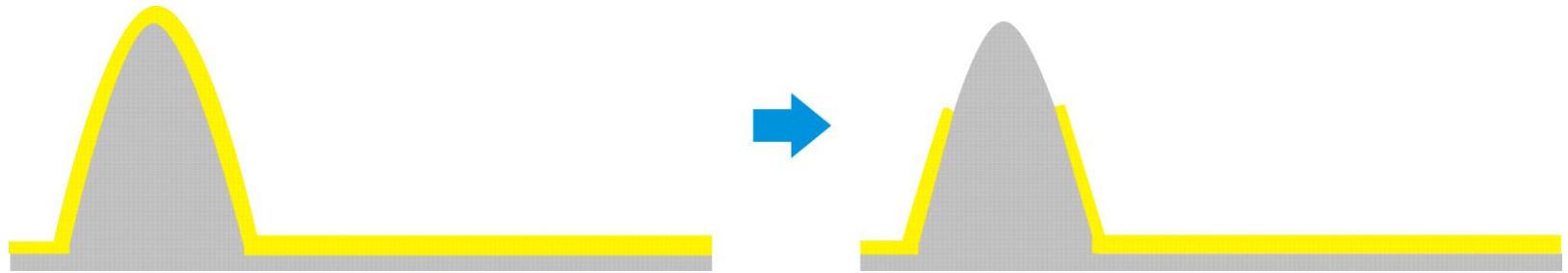
Туннельный контакт



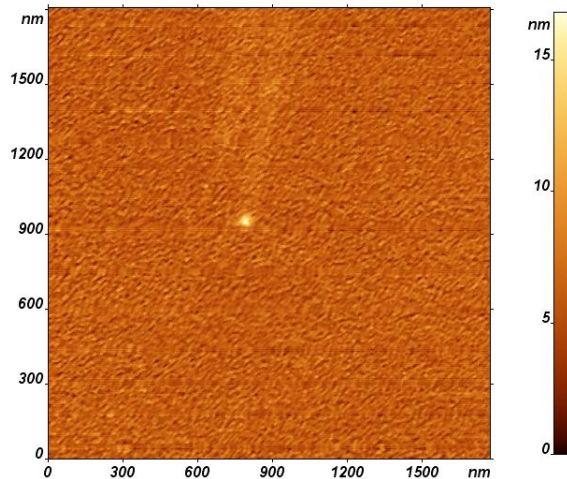
Омический контакт



Проблема проводимости



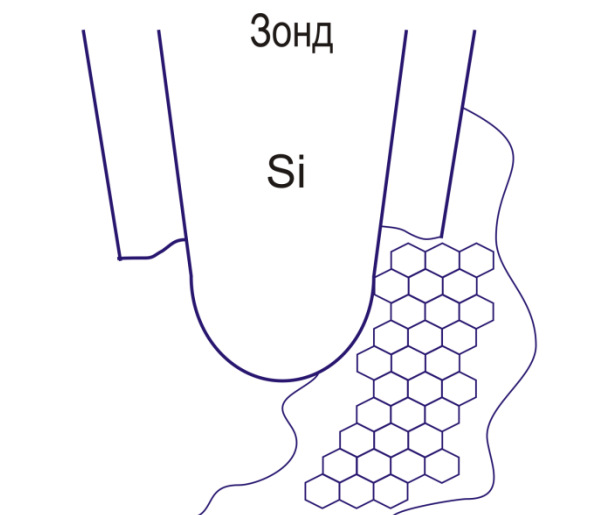
Схематичное изображение потери проводимости зонда



Срок службы проводящего покрытия зависит от комбинации от исследуемой поверхности. Может служить от одного касания поверхности до нескольких десятков кадров сканирования.

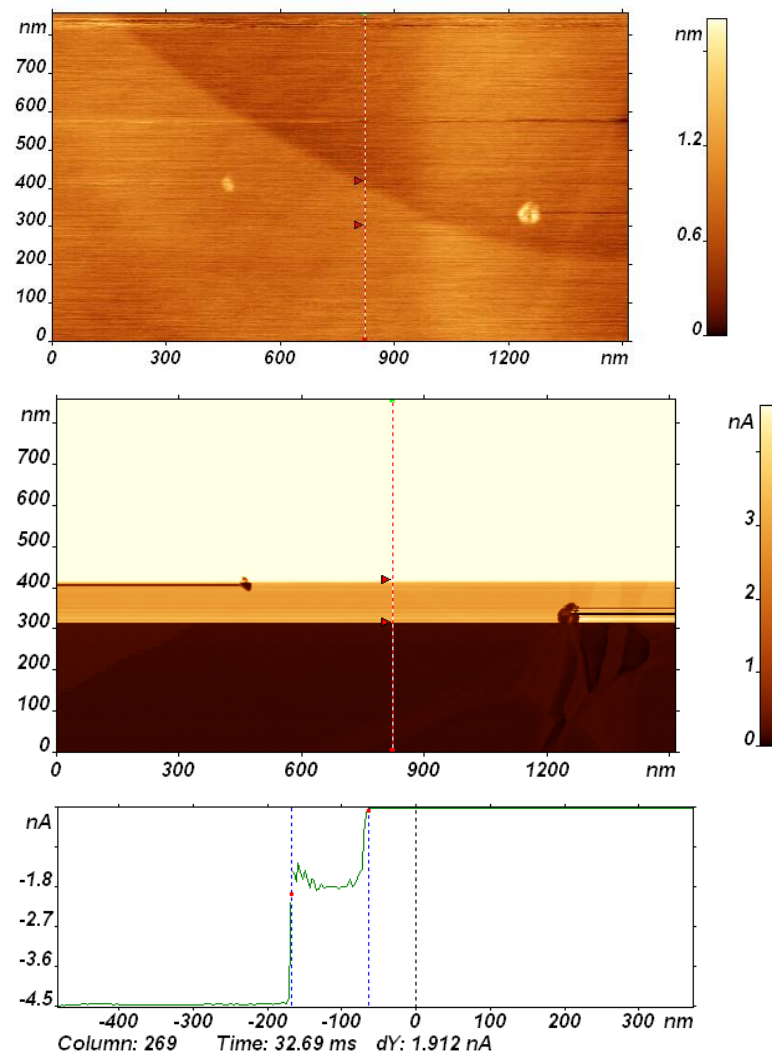
Возможен как механический износ (отрыв) покрытия, так и электрохимическое растворение

Влияние свободных частиц графита



Появление скачков тока в зависимостях $I(z)$, а также резкого изменения сопротивления в одной и той же точке. Может объясняться прилипанием частиц графита к зонду. При проходе дефектов и ступеней частица может изменять сопротивление контакта

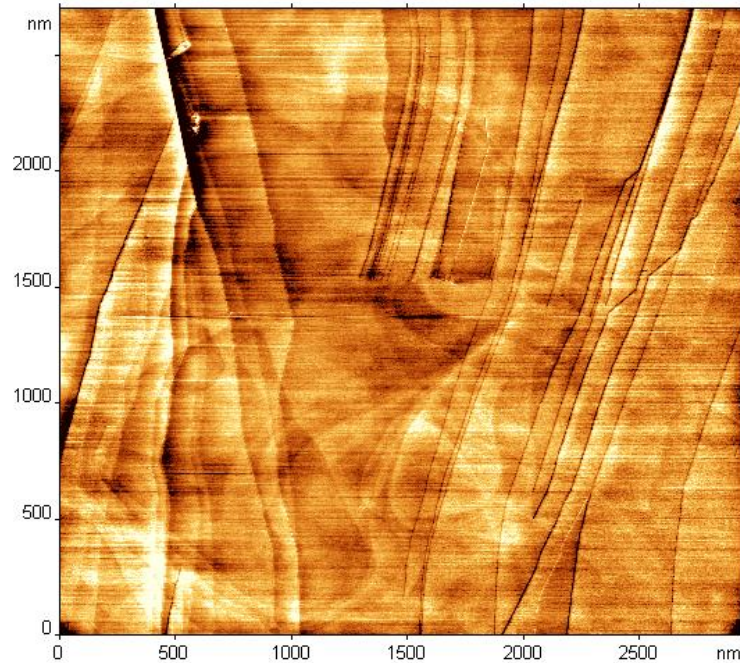
Восстановление величины тока после прохождения дефектов



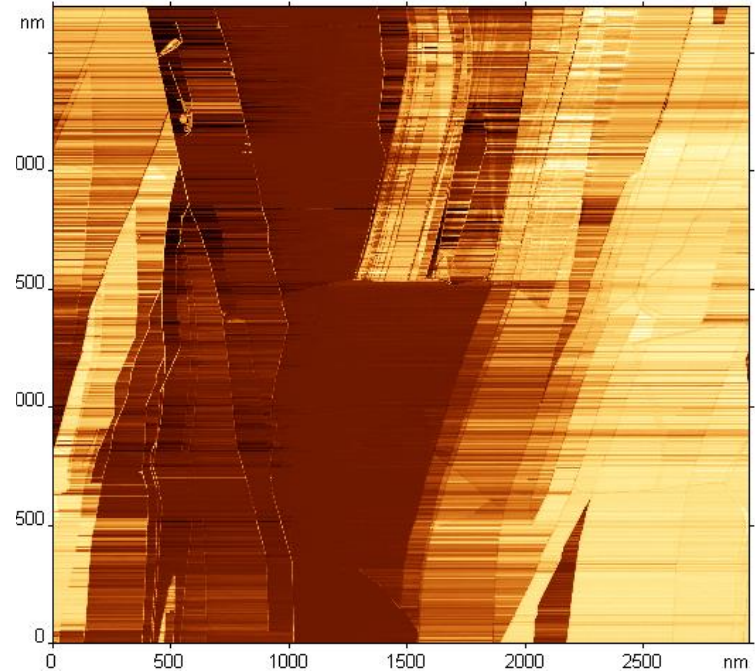
Особенности проводящих свойств поверхностей материалов

Контраст графитовых террас

Топография



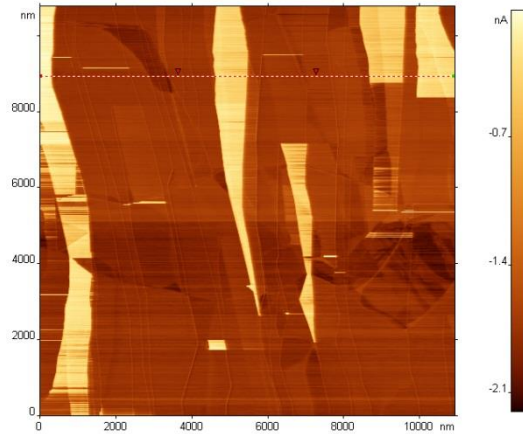
Распределение тока



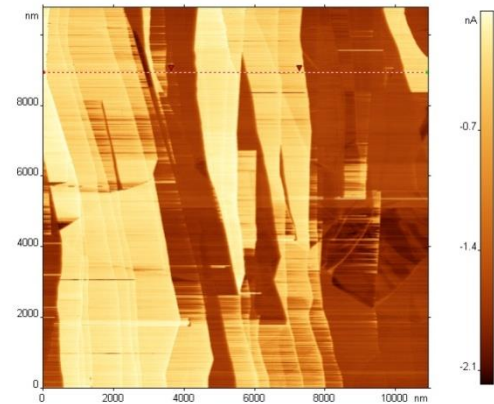
1. сопротивление контакта различается между террасами
2. сопротивления контакта различается между строками на одной и той же террасе

Зависимость от направления сканирования

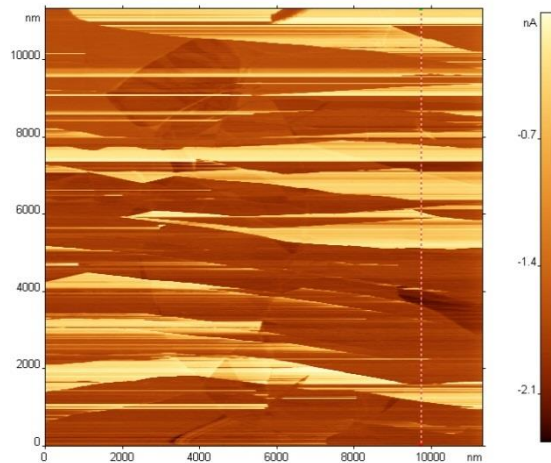
Проводимость поперек ступеней прямой проход



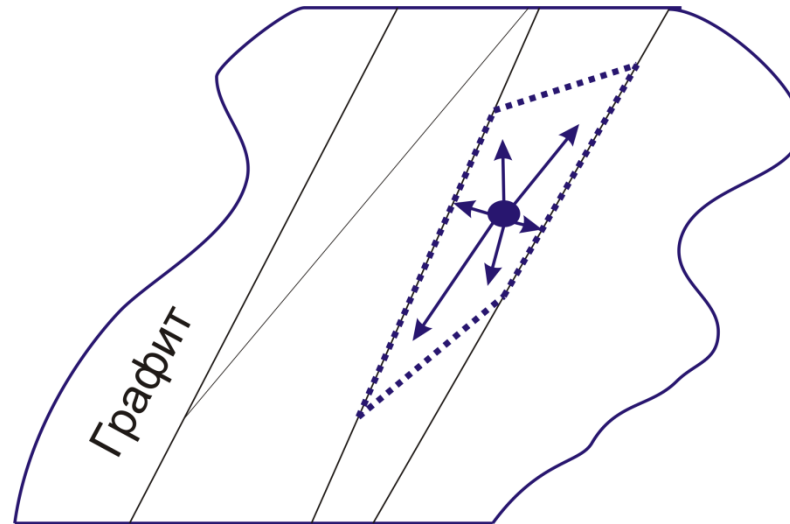
Обратный проход



Проводимость вдоль ступеней

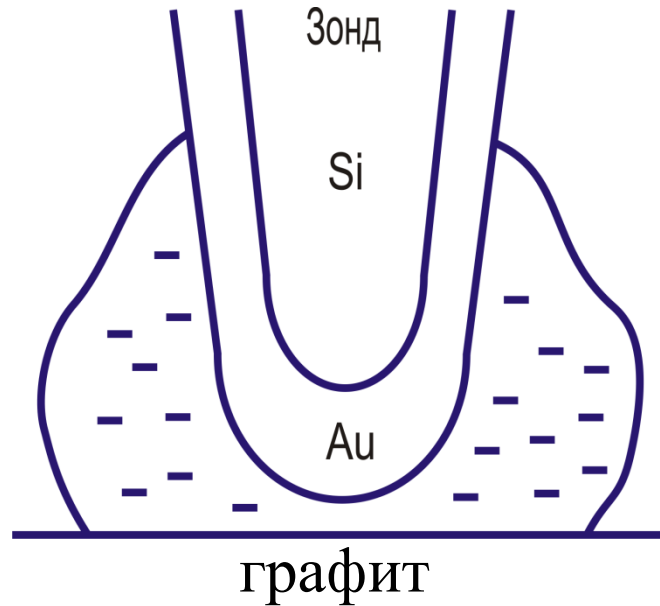


Модели проводимости графита



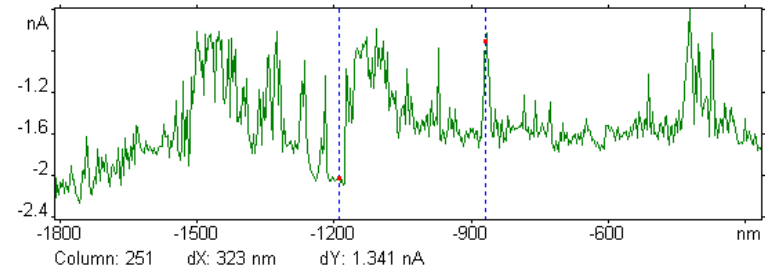
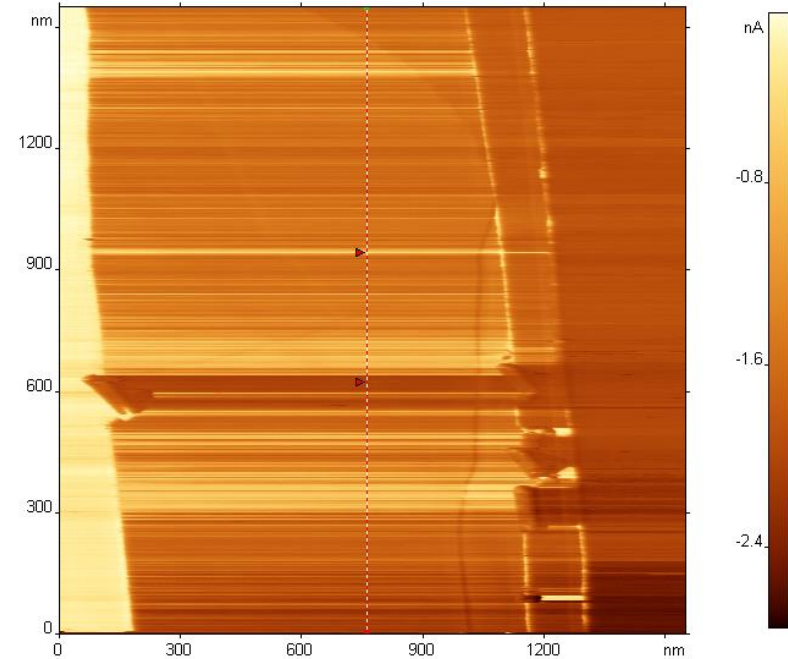
- Основной ток растекается в верхней плоскости
- Основной вклад в сопротивление вносят границы графитового листа, на которых происходит переход электронов в другие слои.

Модель адсорбционной пленки



При сканировании на дефектах поверхности происходит изменение состояния контакта системы зонд-поверхность.

Распределение тока

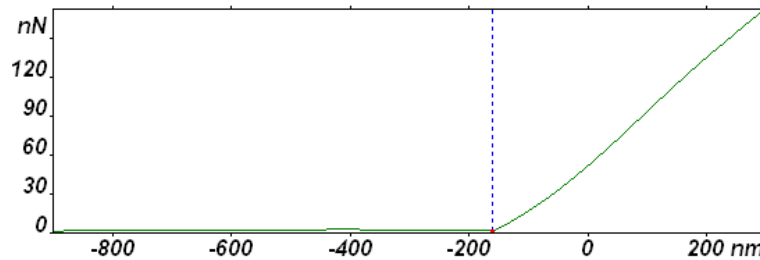


Ток текущий через разные трои разный

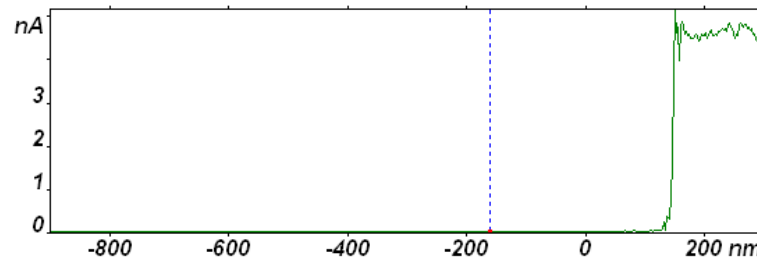
Влияние адсорбированного вещества

Подвод к поверхности

Зависимость силы от расстояния $F(z)$

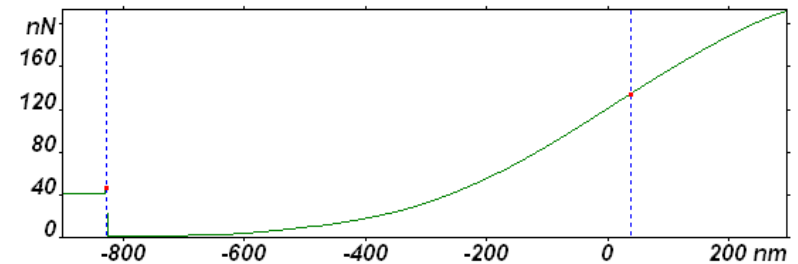


Зависимость тока от расстояния $I(z)$

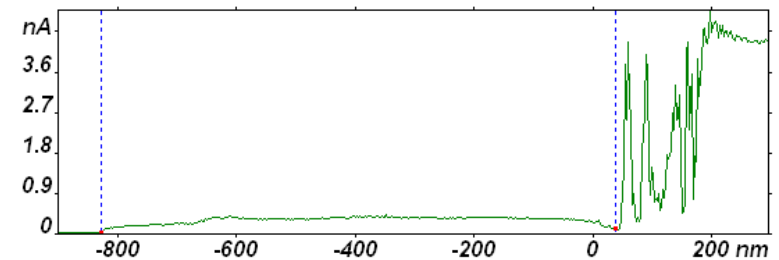


Отвод от поверхности

Зависимость силы от расстояния $F(z)$



Зависимость тока от расстояния $I(z)$

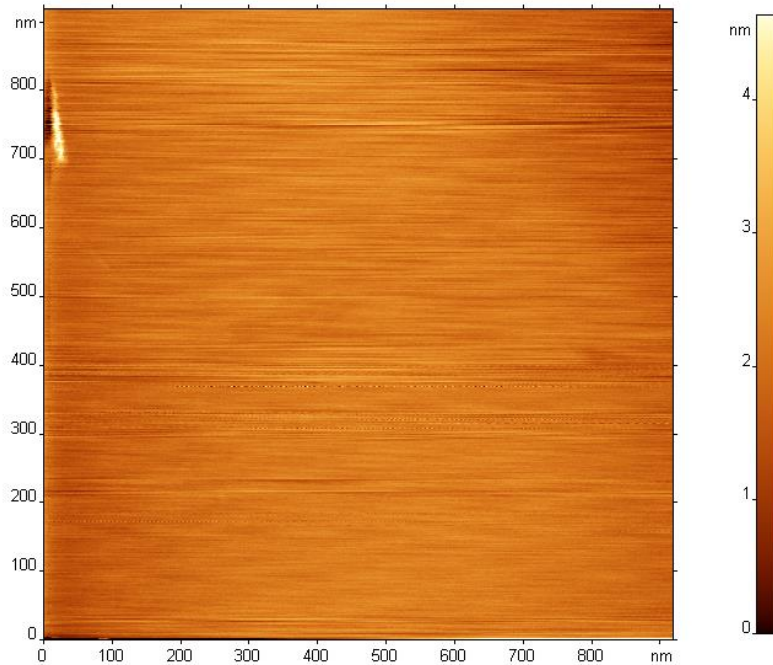


Запаздывание электрического контакта относительно механического

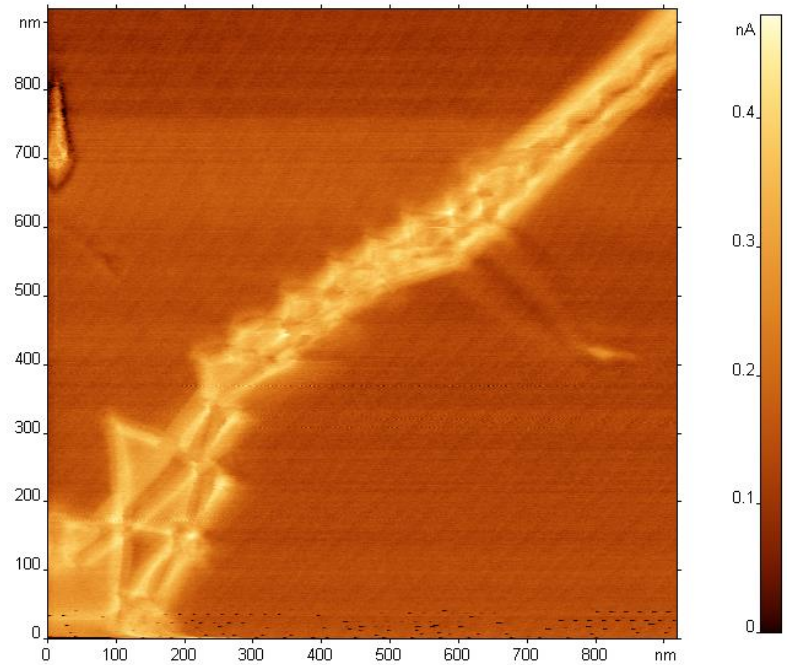
Присутствие тока при залипании кантилевера

Визуализация дислокационных дефектов

Топография



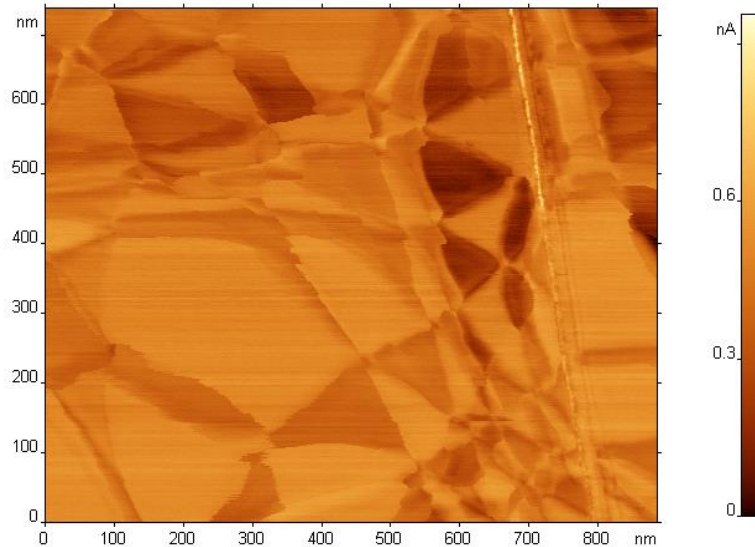
Распределение тока



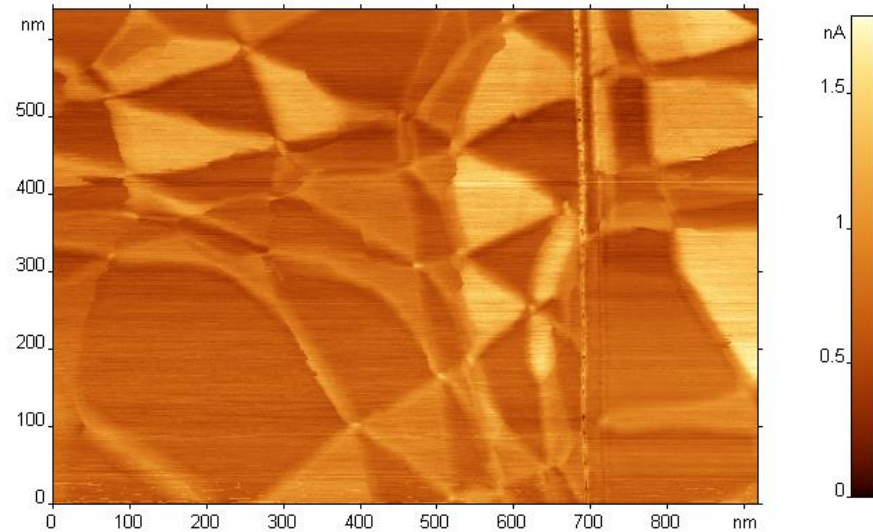
Изображение «отдельного» дислокационного дефекта на поверхности

Инверсия контраста дислокационных сетей

Положительный потенциал



Отрицательный потенциал



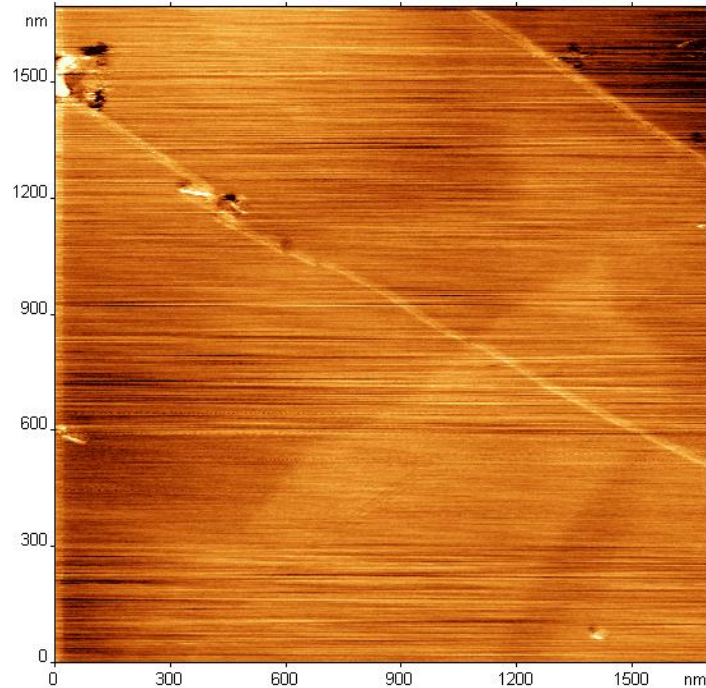
при изменении полярности напряжения симметрично происходит изменение соотношения проводимости различных регионов

Контраст распределения тока может быть объяснен вариациями строения кристаллической решетки в области дислокации присутствуют оба типа

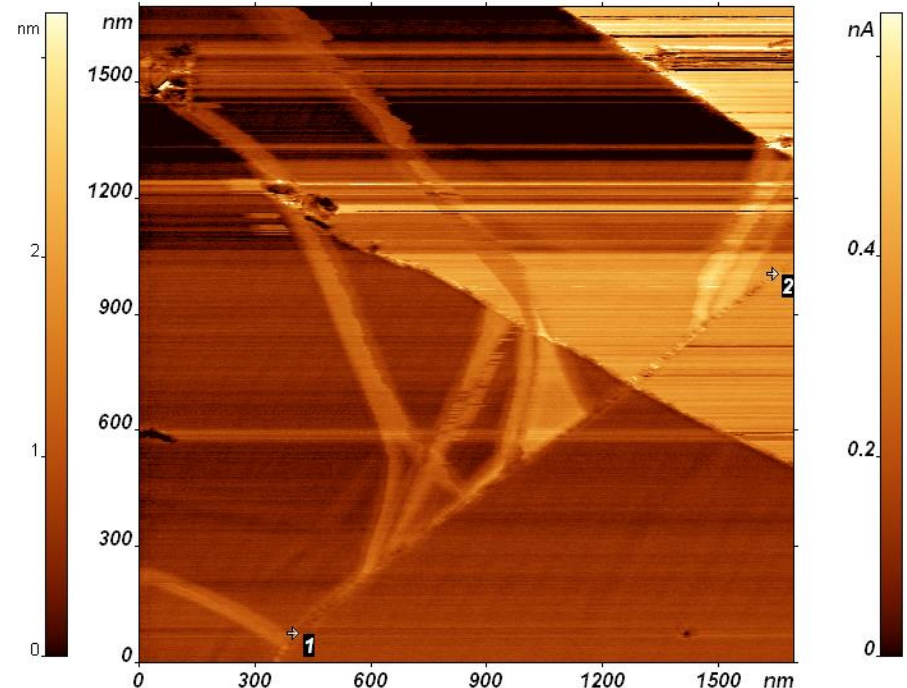
Разница между удельным сопротивлением различных фаз составляет 30%

Визуализация доменных границ

Топография

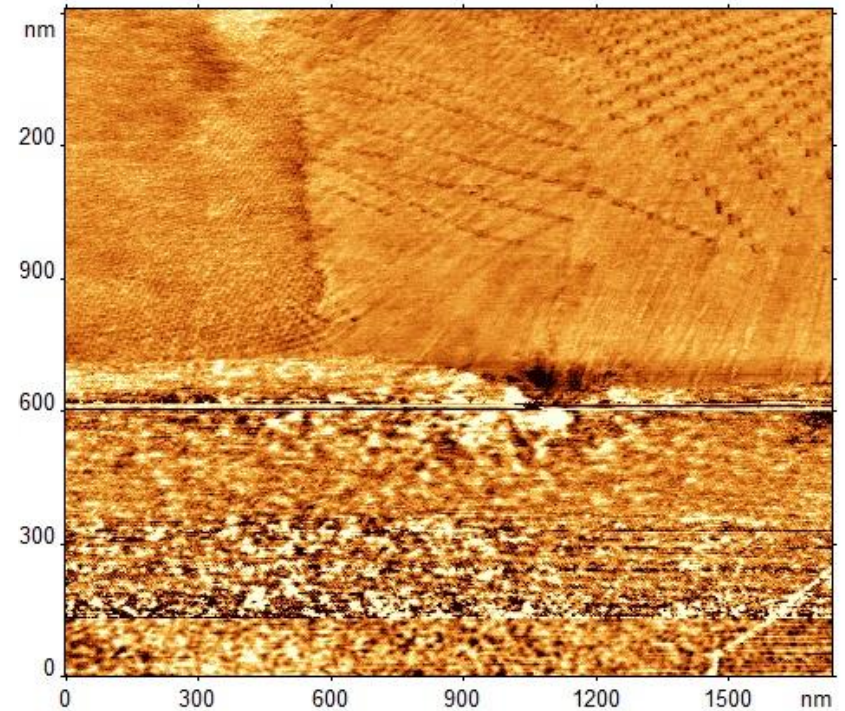
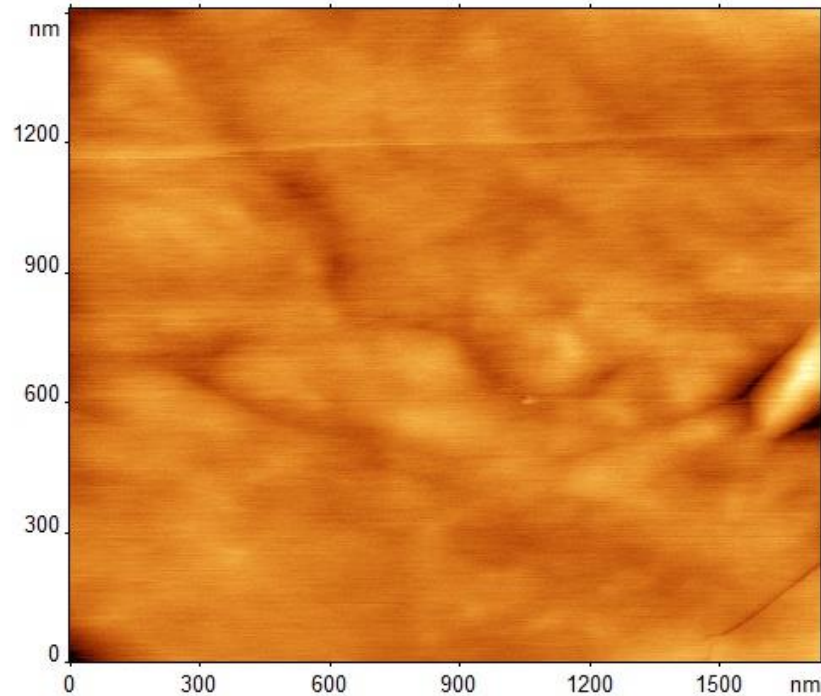


Распределение тока



Доменная границы (линия 1-2) представляет собой линию соединения кристаллитов (линия спайности зерен графита)
Обычно является место начала или окончания дислокационных дефектов

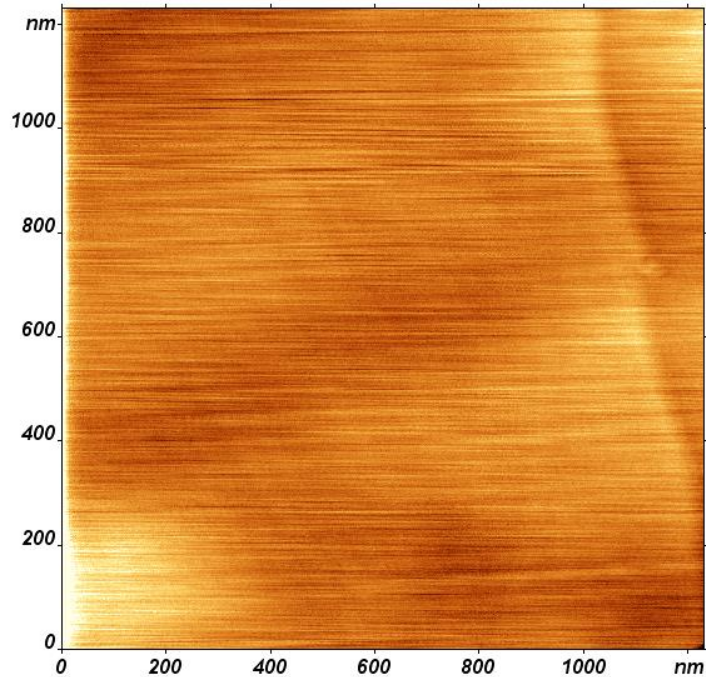
Анализ карт распределения проводимости



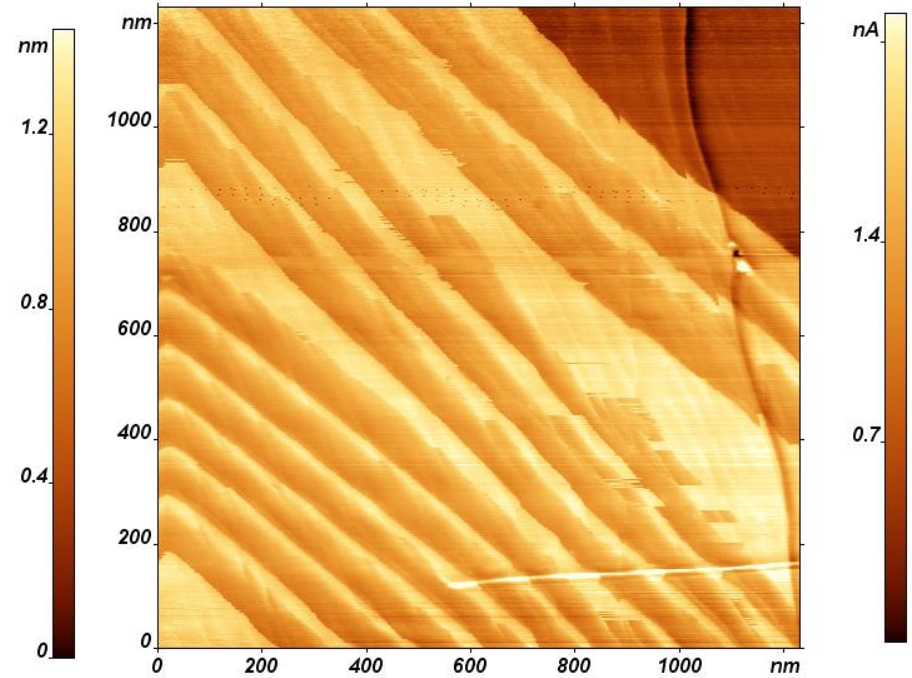
Доменные границы — места соединения кристаллитов графита, на поверхности не имеют рельефа, но обладают токовым контрастом.

Получение информации о структуре дефектов

Топография



Распределение тока



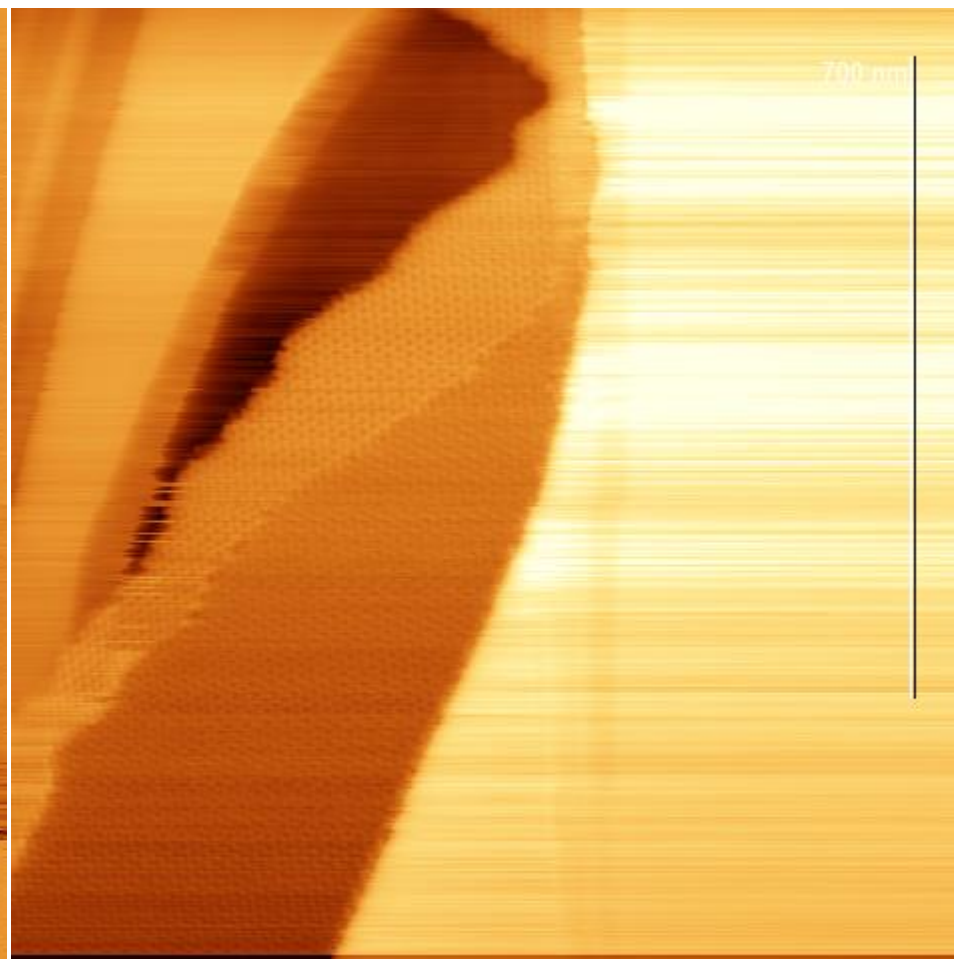
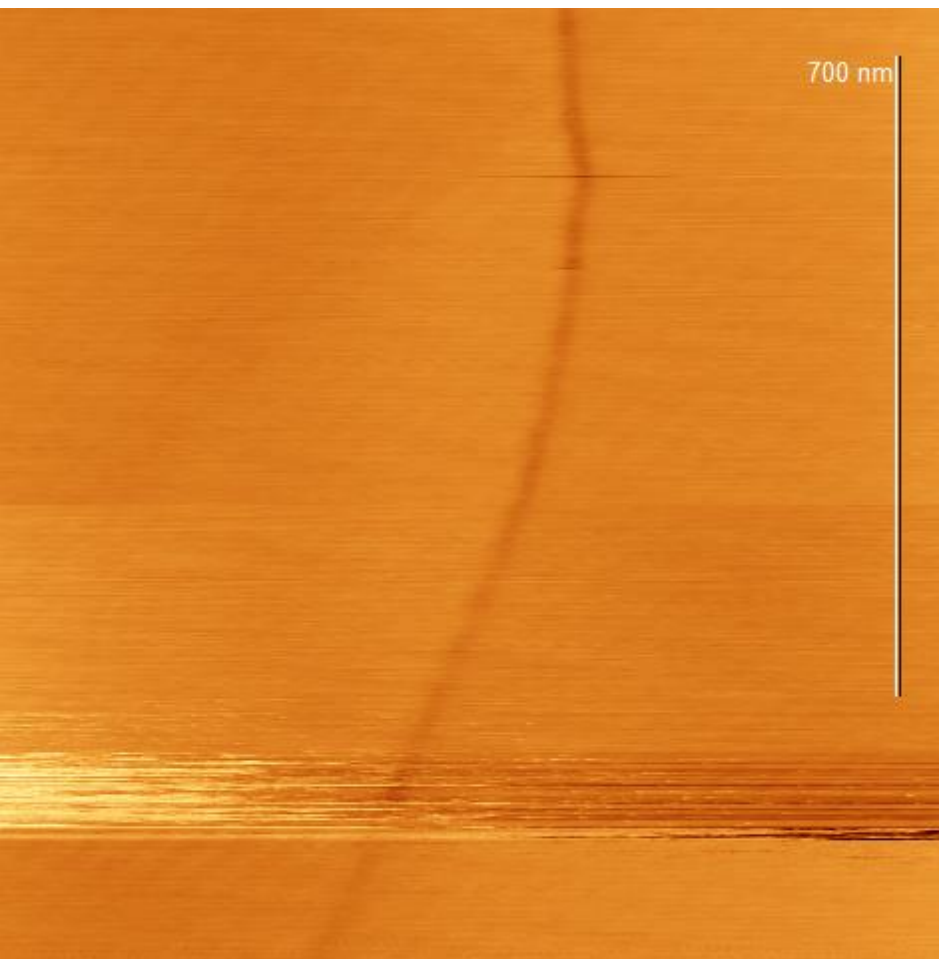
Шероховатость поверхности $1,6 \text{ \AA}$

Изображения дислокационной сети на поверхности графита.

Видна граница террасы находящаяся под слоями графита

Проводимость поверхности кристаллов, влияние дефектов.

Муаровые картины



Муаровые картины в СРМ

