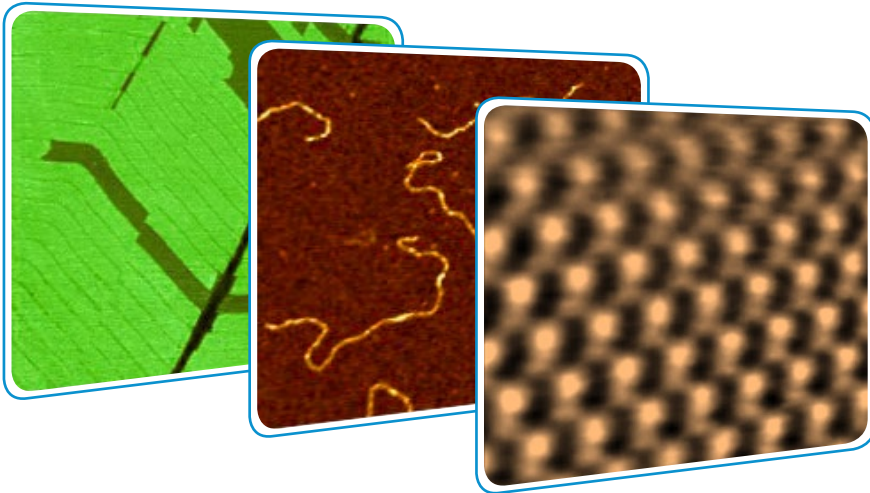


Сканирующий зондовый микроскоп НЕКСТ: Визуализация поверхностных наноструктур и морфологии материалов



- Достижение молекулярного разрешения в полуконтактном режиме
- Расширение возможностей визуализации путем управления уровнем силового воздействия
- Метрология профилей шероховатых поверхностей

Сергей Магонов, NT-MDT Development

Основное назначение атомно-силовой микроскопии - визуализация поверхностных структур с разрешением, недостижимым для других методов характеристики поверхности. Появившиеся в последнее время АСМ микроскопы позволяют достичь разрешения на уровне молекул при использовании амплитудно-модуляционной АСМ (АМ-АСМ). Высокое разрешение изображений поверхности - важное достоинство АСМ, но ее возможности не исчерпываются только этим - с помощью АСМ удается определять конформацию отдельных макромолекул, обнаруживать приповерхностные структуры мягких материалов, анализировать сложную морфологию пористых мембран, уточнять природу дефектов полупроводниковых кристаллов и много другое. Ниже рассматриваются различные аспекты визуализации поверхностных структур: оптимизация формы кончика зонда и силы воздействия на образец, обзор наиболее эффективных экспериментальных процедур и вопросы анализа изображений.

ВВЕДЕНИЕ

Методология исследований в области микроскопии изменилась революционным образом после появления сканирующей туннельной микроскопии (СТМ) [1] и атомно-силовой микроскопии (АСМ) [2], двух методов, основанных на применении зонда, расположенного в непосредственной близости от поверхности, которые позволяют достичь пространственного разрешения изображений, близкое к атомному. Эти дополняющие друг друга методы активно используются в исследованиях на протяжении более 20 лет, при этом диапазон применений АСМ шире, поскольку она позволяет работать с более широким спектром

материалов. Однако на атомном и молекулярном уровнях возможности АСМ, особенно у методик, использующих амплитудную модуляцию (АМ), оказываются меньше, чем у аналогичных методик СТМ. Впрочем, в последнее время этот разрыв сокращается вследствие появления новых аппаратных решений. Один из существенных факторов, влияющих на разрешение изображений, - чувствительность оптической схемы регистрации, используемой в АСМ микроскопе. В микроскопе НЕКСТ удалось снизить уровень шумов в оптической системе регистрации до уровня <20 фм/Гц^{1/2}.

Помимо этого, в нем используется малошумящий высоковольтный усилитель, а также реализована процедура безопасного подвода зонда, что значительно понизило риск поломки

или затупления кончика зонда при контакте с образцом. Без сочетания новых аппаратных и методических решений вряд ли удалось бы получить изображения, обсуждаемые ниже.

ОБЩИЕ ВОПРОСЫ И ВИЗУАЛИЗАЦИЯ НА МОЛЕКУЛЯРНОМ УРОВНЕ

Перед тем, как перейти к анализу экспериментальных АСМ изображений, полученных от различных материалов, необходимо ознакомит читателя с особенностями режима АМ, с помощью которого были получены все данные, представленные в нашей статье. Методы визуализации с помощью АСМ можно классифицировать по физической величине, которая характеризует взаимодействия между зондом и образцом и описывает силу этого взаимодействия и используется для организации обратной связи в ходе сканирования поверхности образца. Механическое отклонение зондового датчика прямо пропорционально силе взаимодействия между зондом и образцом. В качестве параметра управления в контактной и в колебательных методиках, использующих низкие частоты, далекие от частоты изгибного резонанса зондового датчика, можно использовать величину изгиба кантилевера.

При использовании методов амплитудной (АМ) и фазовой (ФМ) модуляции обратная связь организуется с помощью значений амплитуды и частоты колебаний зондового датчика. В этих методах, которые во многом дополняют друг друга, измерения проводятся при возбуждении колебаний зондового датчика на частоте резонанса или вблизи него. Высокая добротность колебаний на частотах вблизи резонанса обеспечивает эффективное управление уровнем силы взаимодействия между зондом и образцом.

Колебательное движение зондового датчика в условиях взаимодействия с поверхностью образца можно описать уравнением Эйлера-Бернулли. Асимптотическое решение этого уравнения для специального типа взаимодействия между зондом и образцом подчиняется системе из двух уравнений с четырьмя переменными: частотой, амплитудой и фазой колебаний зондового датчика и параметром профиля поверхности [3]. В методах, использующих АМ (ФМ), фиксируются частота (фаза) и амплитуда (частота), и поэтому путем решения этих уравнений можно вычислить профиль поверхности и фазу (частоту) колебаний

зондового датчика. В случае консервативных взаимодействий уравнения упрощаются, и их можно эффективно проинтегрировать для получения АСМ изображений.

$$\begin{cases} \sin \theta = A / A_0 \\ \cos \theta = -\frac{2Q_1}{\pi k A_0} \int_0^\pi F_z(Z_c + A \cos y) \cos y dy \end{cases}$$

Здесь k - упругая постоянная зондового датчика, Q_1 - добротность зондового датчика, θ - фаза колебаний зондового датчика, Z_c - профиль поверхности; A и A_0 - амплитуды колебаний зондового датчика в рабочей точке и вдали от образца; F_z - результирующая сила механических и электромагнитных взаимодействий между зондом и образцом.

Для визуализации чаще всего применяется амплитудная модуляция - ее можно использовать в режимах притяжения и отталкивания (бесконтактном и полуконтактном) путем измерения сил, действующих на зонд со стороны образца. Если значение амплитуды в рабочей точке задано близким к амплитуде колебаний свободных колебаний зондового датчика, воздействие со стороны зонда будет слабым, а процедура сканирования - щадящей для образца.

Сила воздействия может оказаться слабой также в случае ограничения колебаний зонда со стороны окружающей среды, даже если рабочая амплитуда задана на уровне нанометра или вблизи от него. Если сила воздействия невелика, область контакта зонд-образец также мала - ее размер составляет лишь небольшую долю диаметра кончика зонда. Поэтому сканирование с низким уровнем силы прижима способствует высокому разрешению изображений.

Следует отметить, что это положение справедливо только для экспериментов, объект которых ограничен только деталями поверхности (Рис. 1а).

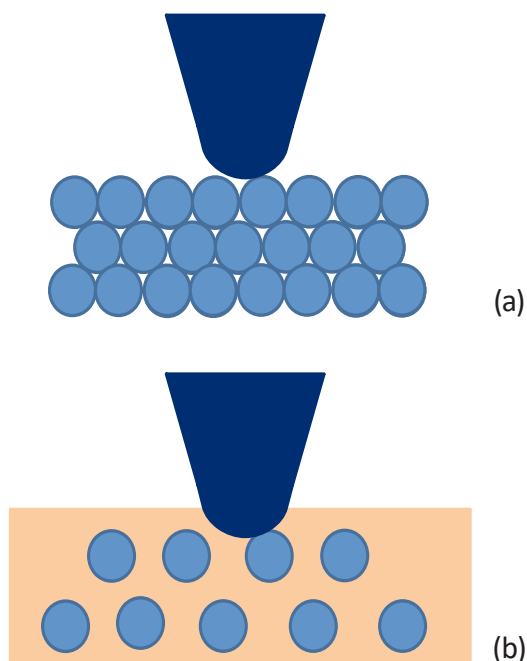


Рис. 1. Схема, демонстрирующая взаимодействие зонда с образцом в случаях твердых поверхностных структур (a) и структур, погруженных вглубь мягкого образца (b).

Однако интерес представляют и случаи, когда важные структурные элементы находятся в приповерхностных слоях, как это имеет место в случае ряда полимеров, в которых внедрения не удерживаются на аморфной поверхности, имеющей низкий коэффициент поверхностного натяжения (Рис. 1b). Для выявления

подобных деталей необходимо понизить отношение A_{sp}/A_0 . Качественное представление о влиянии на качество АСМ изображений таких параметров, как радиус кривизны кончика зонда и уровень силы взаимодействия зонда с образцом, дает Рис. 2а-с.

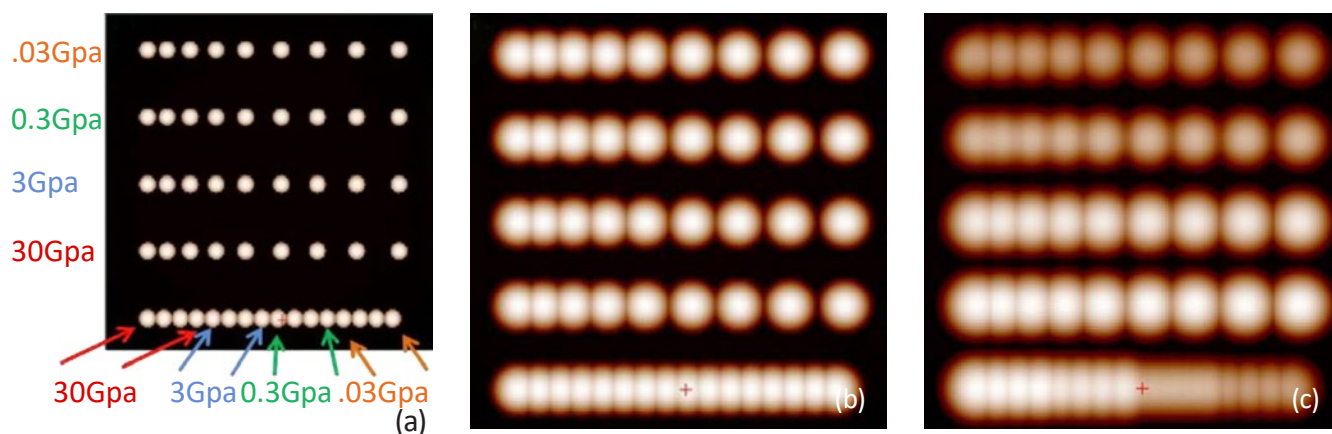


Рис. 2. Расчетные АСМ изображения неравномерно расположенных сферических частиц, имеющих различные значения модуля упругости. Изображения получены для случая амплитудной модуляции при амплитуде свободных колебаний $A_0=20$ нм и при следующих значениях заданной амплитуды A_{sp} (рабочая точка): (a) - 20 нм, (b) - 20 нм, (c) - 10 нм. Радиус кривизны острия зонда составлял: (a) - 150 пм, (b) и (c) - 5 нм. Значение упругой постоянной зондового датчика принято равным 40 Н/м

На нем показаны результаты расчетов изображений для режима АМ от модельного набора частиц, имеющих различные значения модуля упругости и расположенных на различных расстояниях от своих соседей. Неискаженное изображение получилось только при съемке с атомарно острым зондом при малой силе прижима (Рис. 2а).

По мере увеличения радиуса кривизны кончика зонда изображения сферических частиц расплываются, хотя расстояния между ними практически не изменяются, что хорошо видно по

нижнему ряду частиц на Рис. 2b. Этим объясняется высокая точность определения параметров регулярных решеток при съемке с помощью стандартного кремниевого зонда, кончик которого имеет радиус кривизны 5-10 нм. При высоких уровнях воздействия со стороны зонда мягкие сферы сильно проминаются, и размеры их изображений становятся ближе к фактическим (Рис. 2с). Рассмотренные здесь особенности формирования АМ изображений от мягких материалов, таких как полимеры и биологические объекты, следует учитывать при проведении анализа данных АСМ.

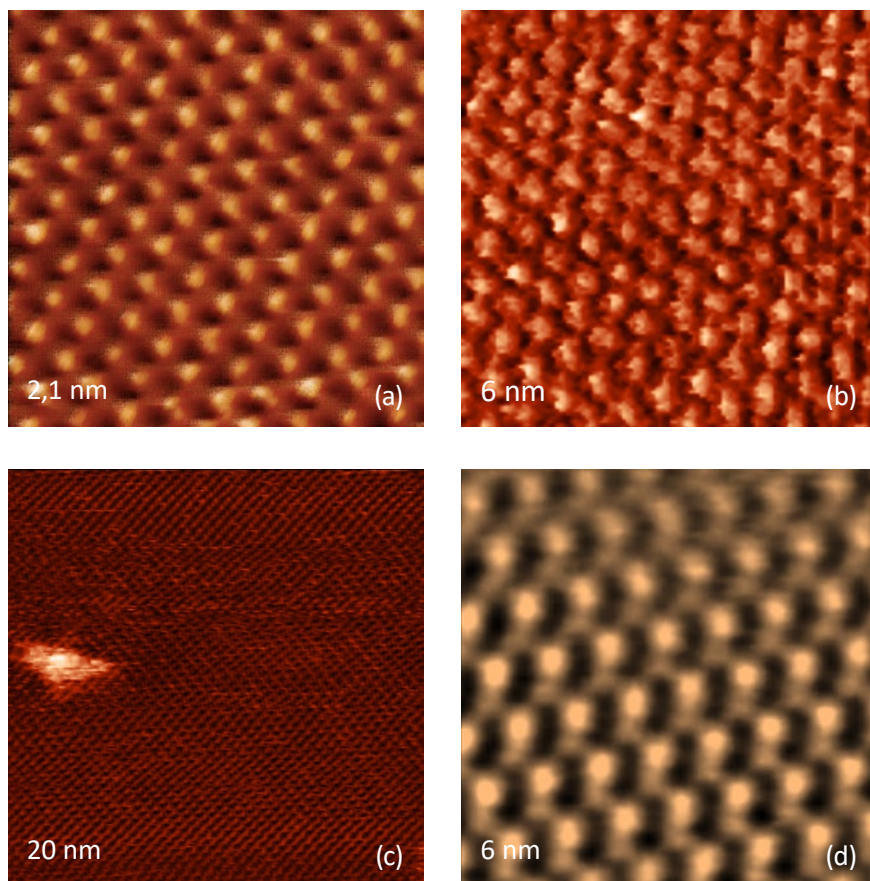


Рис. 3а-д. (а) СТМ изображение высокоориентированного пиролитического графита. (б) Латерально-силовое изображение слюды, полученное в контактной АСМ. (с-д) АМ изображения кристалла кальцита, полученные в водной среде

ВИЗУАЛИЗАЦИЯ НА АТОМНОМ И МОЛЕКУЛЯРНОМ УРОВНЯХ

Атомный и молекулярный уровни разрешения АМ и ФМ изображений обычно достигаются только для кристаллографических плоскостей и упорядоченных укладок молекул. Хотя визуализация подобных высокоупорядоченных структур и не является надежным доказательством высокого разрешения микроскопа даже в случае выявления одиночных дефектов [4], без нее трудно судить о качестве прибора. Ряд примеров изображений высокого разрешения, полученных с помощью микроскопа НЕКСТ, приведен на Рис. 3 и 4.

Кристаллические решетки высокоориентированного пиролитического графита (highly oriented pyrolytic graphite, HOPG) и слюды представлены изображениями с атомным разрешением, измеренными по методам сканирующей туннельной микроскопии и атомно-силовой микроскопии в контактном режиме. На этих изображениях (Рис. 3а-б) хорошо видны базисные плоскости кристаллов, имеющих пространственные периоды 0,25 и 0,52 нм.

Указанные выше усовершенствования конструкции микроскопа позволили также получить АМ-АСМ изображения решетки кристалла кальцита в

водной среде (Рис. 3с-д). Сканирование проводилось с помощью стандартного кремниевого зонда при рабочей амплитуде колебаний около 1 нм. Количественные характеристики изображений хорошо согласуются с известными данными о решетке кальцита: она имеет прямоугольную элементарную ячейку с параметрами 0,83 нм и 0,51 нм.

На Рис. 4а-б показаны изображения от органических кристаллов соли соединения tetrathiafulvalene (ТТФ)-tetracyanoquinodimethane (TCNQ) и ориентированного политетрафторэтилена (polytetrafluoroethylene, PTFE), которые были получены в АМ режиме в газовой среде. Поверхность кристалла соли ориентирована по кристаллографической плоскости ab, которую образуют чередующиеся укладки молекул ТТФ и TCNQ, вытянутые вдоль оси b. Эти укладки хорошо видны на АСМ изображении рельефа, а параметры периодов по перпендикулярным направлениям а и b составляют 1,23 нм и 0,38 нм, соответственно. В качестве образца для визуализации одиночных цепей хорошо подходит сверхтонкий слой политетрафторэтилена (PTFE), который подготавливается путем втирания на стеклянную подложку при высокой температуре.

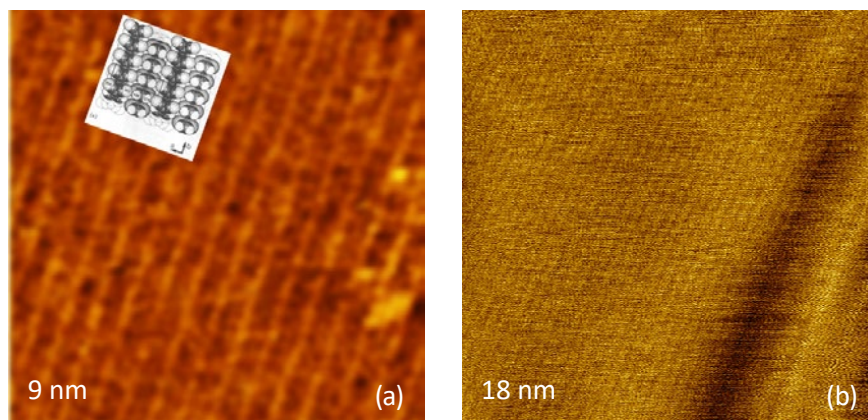


Рис. 4а-д. (а)-(б) Изображения рельефа образцов соли ТТФ-ТСНҚ и слоя РТФЕ (получен путем втирания на стеклянную подложку при температуре 300оС). Кристаллографическая структура соли показана на вставке рисунка (а). Изображения получены с применением АМ-АСМ в газовой среде с помощью серийных зондовых датчиков НА-NC и NSG30, имеющих номинальные значения жесткости 4 Н/м и 40 Н/м, соответственно. Перепад высот на поверхности: (а) - 0-0,4 нм, (б) - 0-1,2 нм

На Рис. 4б видна плотная упаковка полимерных цепей, направление которой совпадает с направлением втирания. Расстояние между цепями в этой структуре близко к значению 0,56 нм, найденному по данным ПЭМ для исходного РТФЕ [9]. Впервые плотная упаковка молекул РТФЕ была визуализирована при использовании контактной АСМ [10], а реализация амплитудной модуляции позволила увидеть ее и в режиме отталкивания АМ-АСМ. Часто в качестве главного достоинства

сканирующего микроскопа называют его способность визуализации поверхностных периодических структур с помощью СТМ или АСМ, однако в случае микроскопа НЕКСТ на первый план выходит возможность прямого наблюдения одиночных биологических и синтетических макромолекул на различных подложках. В качестве примеров на Рис. 5а-5б приведены АСМ изображения нитей ДНК и гребнеобразных молекул поли(бутил акрилат)а.

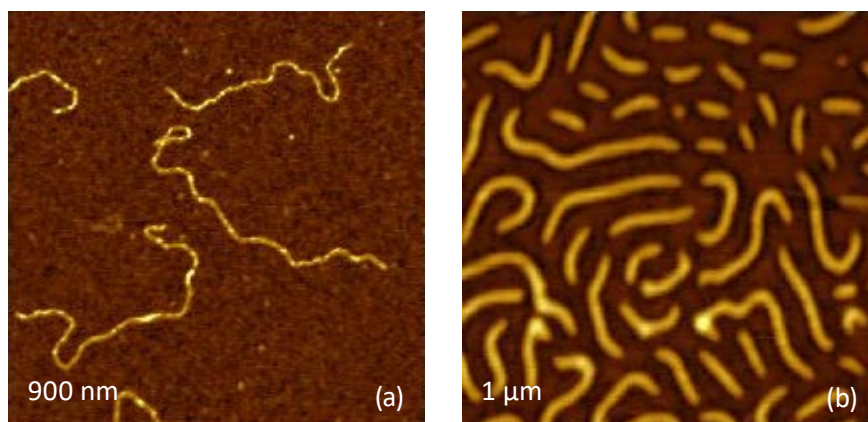


Рис. 5. (а)-(б) Изображения рельефа слоя РТФЕ, нанесенного на стеклянную подложку путем втирания при температуре 300 °С. Изображения получены в АМ-АСМ с помощью серийного зондового датчика NSG30, имеющего номинальное значение жесткости 40 Н/м. Перепад высот на поверхности: (а) - 0-20 нм, (б) - 0-1,2 нм. (с)-(д) Изображения рельефа макромолекул ДНК и гребнеобразных молекул поли(бутил акрилат)а на подложке из слюды. Изображения получены в АМ-АСМ с помощью серийного зондового датчика NSG30, имеющего номинальное значение жесткости 40 Н/м. Перепад высот на поверхности: (с) - 0-1,3 нм, (д) - 0-12 нм

Макромолекулы полимера имеют многочисленные боковые ответвления, и поэтому поперечное сечение их цепей довольно велико. С учетом влияния размеров кончика зонда и силы воздействия на образец, к структурным параметрам, наиболее точно определяемым по этим изображениям, следует отнести длину контура цепи и ее конформацию. Длина контура макромолекулы связана с ее

молекулярным весом, который можно определить по данным хроматографии. Визуализация ветвистых, звездообразных и других конформаций макромолекул, которую способна обеспечить АСМ, представляет большой интерес для исследований по созданию новых материалов в синтетической химии.

ИССЛЕДОВАНИЕ ОРГАНИЗАЦИИ НОРМАЛЬНЫХ АЛКАНОВ НА ПОВЕРХНОСТИ ПОДЛОЖКИ

Молекулярное упорядочение относительно простых молекул нормальных алканов на различных подложках привлекло заметное внимание исследователей по ряду причин. Прежде всего, эти цепные молекулы демонстрируют эпитаксиальное упорядочение при нанесении на слоистые материалы (графит, MoS_2 и др.), и поэтому изучение границы раздела алкан-графит помогает понять природу похожих эффектов, наблюдаемых в композитах полиолефина и графитовых чешуек. Другое явление, связанное с алканами и их производными, - замораживание поверхностного слоя, в котором слои жидкого материала, прилегающие к границе раздела с другой средой (воздухом или подложкой), затвердевают при температуре, при которой массивные образцы этого материала остаются жидкими. Кроме этого, адсорбаты

алканов на графите были одним из первых образцов органических материалов, от которых удалось получить изображение с помощью СТМ (эксперименты проводились с каплями насыщенных растворов алканов, помещенных на подложку). На АСМ изображении образца, представляющего собой тонкий слой нормального алкана $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$, нанесенного на графит или неорганическую подложку со слоистой структурой (MoS_2 , MoSe_2 , WS_2 , WSe_2 и др.), хорошо различимы линейные мотивы, разделенные темными границами, соответствующими алкановым ламелям. Ламели имеют двумерную структуру, состоящую из плотноупакованных цепных молекул, лежащих полого на молекулах алкана. Подобная картина наблюдается и для подложек со структурой, отличной от структуры графита.

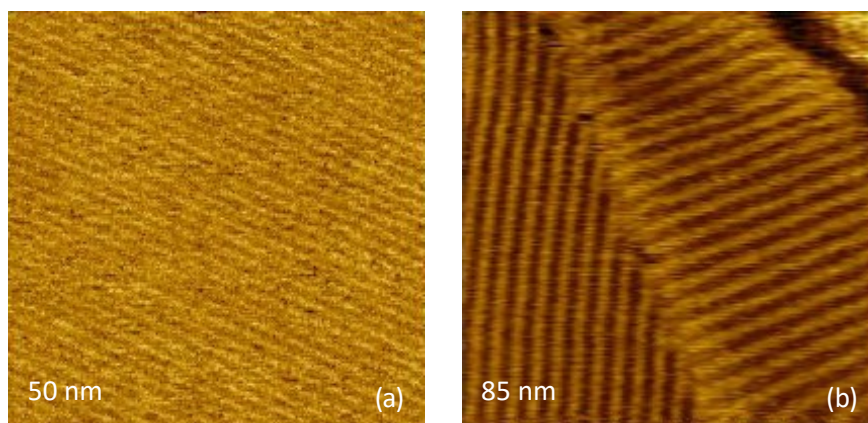


Рис. 6. Изображения фазы от ламеллярно упорядоченных алканов $\text{C}_{18}\text{H}_{38}$ и $\text{C}_{36}\text{H}_{74}$ на графитовой подложке

Молекулы алканов достаточно большой длиной можно рассматривать как аналоги полиэтилена, а сверхдлинная цепь $\text{C}_{390}\text{H}_{782}$ имеет ряд свойств, присущих полимерам. Ламели сверхдлинных алканов, нанесенных на поверхность графита, характеризуются большой шириной и рядом других свойств. На изображениях таких образцов, показанных на Рис. 7-8, видны волнистые нити, ширины которых близки к значениям длин цепей $\text{C}_{122}\text{H}_{246}$ (14 нм), $\text{C}_{242}\text{H}_{486}$ (27 нм) и $\text{C}_{390}\text{H}_{782}$ (49,7 нм). Нити соответствуют ламелям алканов, что подтверждается тем фактом, что значения глубин ступенек между поверхностями этих образований и непокрытой поверхностью кратны размеру одиночной алкановой цепи (0,5 нм). Рассмотрим сначала подложки с атомарно гладкими поверхностями. Во многих случаях ширина ламелей совпадает с длиной одиночных алкановых цепей, как это видно на изображениях адсорбатов $\text{C}_{18}\text{H}_{38}$ и

$\text{C}_{36}\text{H}_{74}$, показанных на Рис. 6а-б. Наблюдаемые периоды укладки близки к известным значениям длины молекул: 2,8 нм ($\text{C}_{18}\text{H}_{36}$) и 4,5 нм ($\text{C}_{36}\text{H}_{74}$). Алкановые ламели в случае адсорбата $\text{C}_{36}\text{H}_{74}$, лежащие на зернах графитовой подложки, имеют различную ориентацию.

В литературе встречаются предположения, что хорошая молекулярная эпитаксия для этого образца обусловлена тем, что период повторения вдоль алкановой цепи, имеющей зигзагообразную конформацию (0,25 нм), совпадает с одним из периодов повторения решетки графита. Однако это не имеет места для полого лежащих ламелей (Рис. 7а-б), и для объяснения контраста АСМ изображений и наблюдаемой формы ламелей нужны другие соображения. Понимание природы контраста изображения алкановых ламелей дает изучение образца алкана $\text{C}_{122}\text{H}_{246}$ при разных уровнях прижима зонда (Рис. 7с).

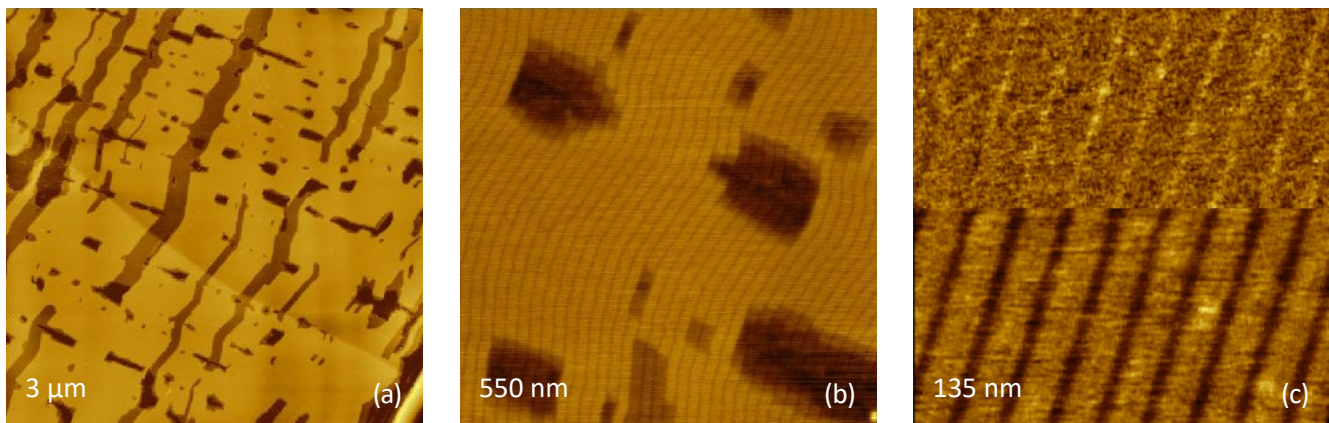


Рис. 7. (a)-(c) Изображения рельефа образца сверхдлинного алкана $C_{122}H_{246}$ на графитовой подложке. Изображения получены в АМ-АСМ с помощью серийного зондового датчика NSG30, имеющего номинальное значение жесткости 40 Н/м. Контраст по выступам на поверхности: (a) и (b) - 0-3 нм, (c) - 0-1,5 нм

Когда сила прижима невелика (верхняя половина изображения), видна одномерная решетка из невысоких линейных элементов, имеющая период повторения, значение которого близко к ширине ламели.

После увеличения силы прижима характер изображения изменяется - возвышения превращаются в углубления. Это изображение обратимо, оно, вероятно, обусловлено особенностями взаимодействия зонда с концевыми молекулярными группами на краях ламелей. Границу ламели формируют концевые группы $-CH_3$ алкановых цепей. Размер этих групп несколько больше размера групп $-CH_2-$, образующих тело цепи, и поэтому они сравнительно легко приподнимаются над плоскостью ламелей.

Помимо этого, группы $-CH_3$ слабее связаны с подложкой и легче перемещаются под воздействием зонда, что приводит к образованию на изображении силовой микроскопии небольших углублений. Следует отметить, что во многих случаях затруднительно обеспечить надежное управление при работе с малым уровнем прижима, и поэтому на изображениях границ ламелей чаще всего наблюдаются углубления.

Волнистая форма ламелей алканов $C_{122}H_{246}$ и $C_{242}H_{486}$ Рис. 6а) редко наблюдается в образцах алканов с меньшими длинами цепей. Характер плотной упаковки цепей внутри тела ламели обусловлен в некоторой степени влиянием укладки более массивных концевых групп. Упорядочение

концевых групп компенсируется небольшим смещением соседних цепей друг относительно друга, вследствие чего ламеллярные ленты $C_{122}H_{246}$ и $C_{242}H_{486}$ приобретают небольшую кривизну. В случае алкана $C_{390}H_{782}$, адсорбат которого имеет морфологию паркетной укладки (Рис. 8b), этот эффект охватывает большее количество молекул и поэтому выражен сильнее. В результате упорядочения цепи алкана внутри ламели наклонены под углом ~ 30 градусов к направлению нормали к границе ламели.

Вследствие наклона ширина ламели уменьшается. Наше описание согласуется с ранее полученными результатами, которые опирались также на переход от паркетной морфологии к морфологии отдельных нитей, в которой наклон молекул отсутствует, а ширина ламелей равна длине вытянутой цепи [14]. На изображении алкана $C_{390}H_{782}$, представленном на Рис. 6b), белыми стрелками выделен один из структурных дефектов. Это линейная дислокация, возникшая в результате смещения соседних ламелей на расстояние, равное половине периода повторения (Рис. 8d).

Выше была рассмотрена молекулярная укладка в тонких приповерхностных слоях адсорбатов, которую легко обнаружить с использованием стандартных АСМ методов. Вместе с тем, большой интерес представляет структурная организация материала в области контакта с подложкой. Для изучения этого вопроса удобно использовать образцы, полученные путем снятия эпитаксиальной пленки материала с графитовой подложки.

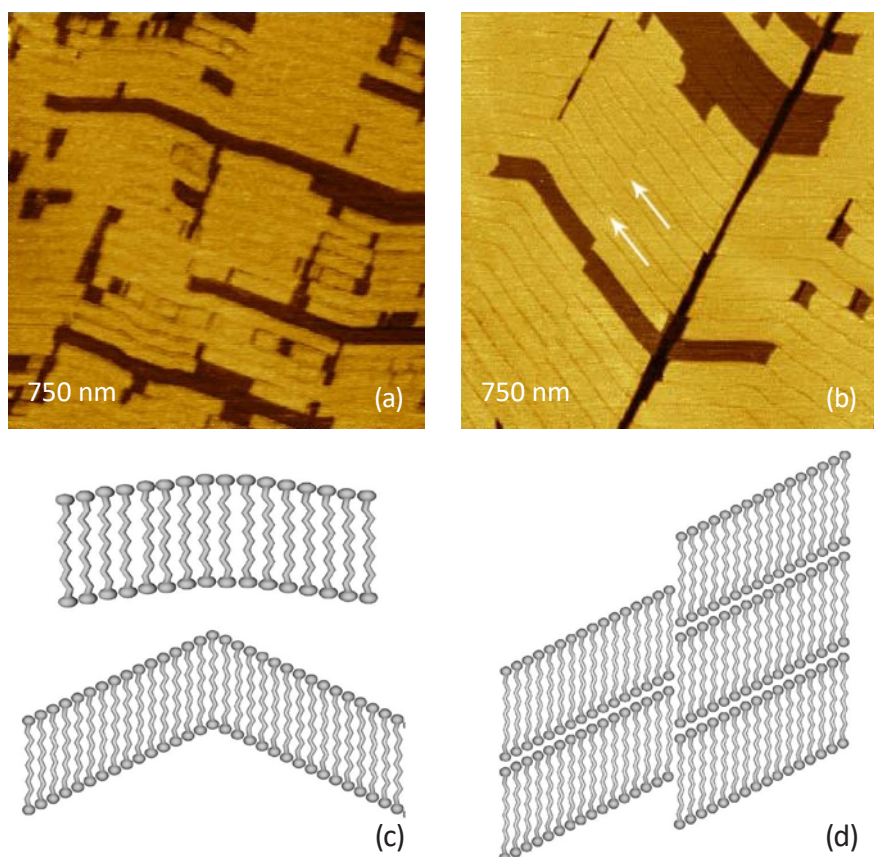


Рис. 8. (a)-(b) Изображения рельефа образцов сверхдлинных алканов $C_{242}H_{486}$ и $C_{390}H_{782}$ на графитовой подложке. Изображения получены в АМ-АСМ с помощью серийного зондового датчика NSG30, имеющего номинальное значение жесткости 40 Н/м. Контраст на изображениях (a) и (b) - 0-2 нм. Схемы (c) и (d) показывают типы укладки молекул в ламелях, соответствующие экспериментальным данным

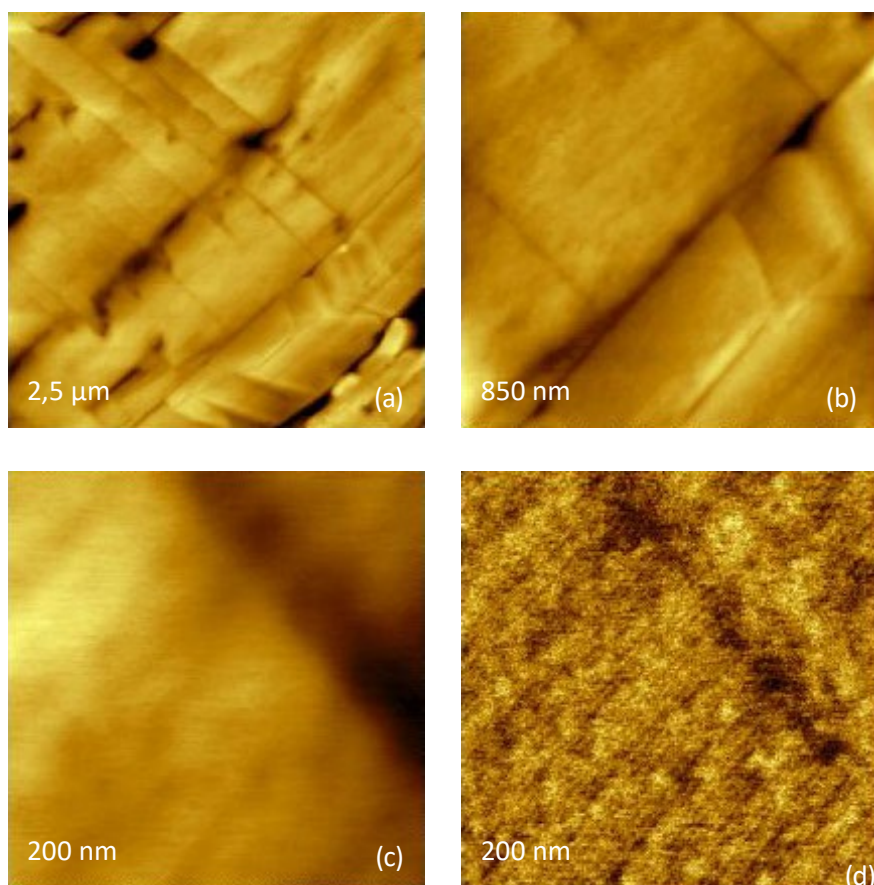


Рис. 9. (a)-(e) Изображение рельефа и фазы поверхности блочной структуры алкана $C_{36}H_{74}$, полученного путем эпитаксиальной кристаллизации на поверхности графитовой подложки. Изображения получены в АМ-АСМ с помощью серийного зондового датчика NSG30, имеющего номинальное значение жесткости 40 Н/м. Перепад высот на поверхности: (a) - 0-100 нм, (b) - 0-40 нм

Образцы алкана $C_{36}H_{74}$, подготовленные таким образом, демонстрируют как эпитаксиальную морфологию, так и ламеллярную структуру кристаллизованных алканов (Рис. 9a-d). На крупномасштабных изображениях видны многочисленные блоки материала, большинство из которых имеет прямоугольную форму. Изучение одного из таких блоков при большем увеличении и повышенной силе прижима показало, что он представляет собой ламель ширины 4,5 нм, покрытую тонким слоем неупорядоченного алкана (Рис. 9d).

Эпитаксиальное упорядочение полиэтилена и других полимеров на различных подложках является предметом активных исследований, в которых долгое время одно из лидирующих мест занимает использование АСМ. Мы проиллюстрируем эту область исследований примером изображений образца высокоплотного полиэтилена (high-density polyethylene, HDPE), представленных на Рис. 10a-b.

Поверхность полимерной пленки, которая была получена путем кристаллизации из расплава на поверхности графита, характеризуется вытянутыми нитями, имеющими ширину 50-80 нм. Изображение высокого разрешения (Рис. 8b) детализирует структуру отдельных нитей. Вытянутые полимерные цепи, длина которых достигает ~50 нм, ориентированы, вероятно, в направлении короткого измерения нитей. Этот образец очень удобен для характеристики с помощью визуализации полимерных цепей в высоком разрешении.

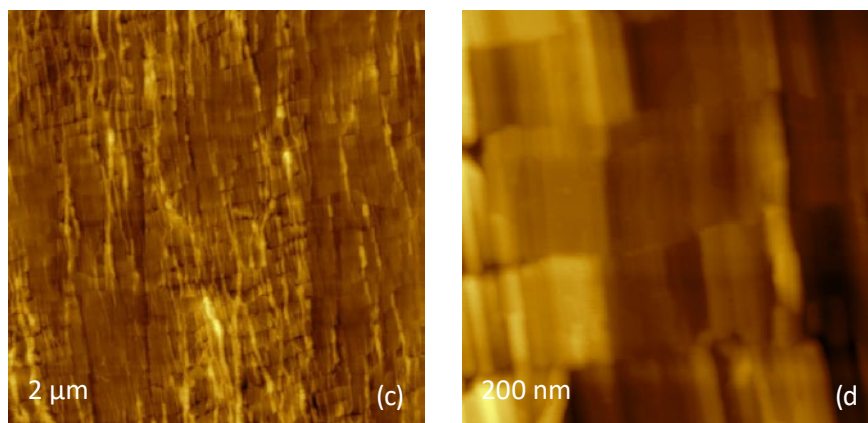


Рис. 10. Изображение рельефа и фазы от поверхности образца HDPE, полученного путем эпитаксиальной кристаллизации на поверхности графитовой подложки. Изображения получены в АМ-АСМ с помощью серийного зондового датчика NCG30, имеющего номинальное значение жесткости 40 Н/м. Перепад высот на поверхности: (а) - 0-60 нм, (b) - 0-22 нм

МОРФОЛОГИЯ И ЛАМЕЛЛЯРНАЯ СТРУКТУРА ПОЛУКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРОВ

Исследование различных полукристаллических полимеров с помощью АСМ продолжается на протяжении многих лет. Общим свойством полукристаллических полимеров является сосуществование аморфной и кристаллической фаз. Аморфная фаза обычно лишена выраженных структурных элементов, она характеризуется температурой стеклования, при которой происходит переход из эластичного в стекловидное состояние, сопровождаемый значительным изменением значения модуля упругости. Кристаллическая фаза имеет большую плотность по сравнению с аморфной фазой, она образуется ламелями, состоящими из свернутых полимерных цепей. Обычно ламели имеют форму вытянутых листов с толщинами, лежащими в диапазоне 5-40 нм.

По ряду причин (геометрические ограничения, высокая степень ветвления цепей, недостаточное количество материала и пр.) вместо ламелей могут образоваться волокна или зерна, структуры, тело которых также образовано свернутыми цепями, но их внешняя поверхность менее упорядочена. На масштабах порядка нескольких микронов эти структуры представляют собой сферолиты различной степени гладкости. Основные особенности АСМ изображений от полукристаллических полимеров видны на изображениях, приведенных на Рис. 11-12.

Первое из них получено от смеси двух полиэтиленов, которая имела относительно низкое содержание кристаллической фазы. На поверхности образца хорошо видны сферолиты, деформация поверхности которых обусловлена ограничениями во время формирования пленки вследствие влияния соседних областей. Температура стеклования аморфной фазы полиэтиленов значительно

ниже комнатной температуры, а модули упругости аморфной и кристаллической фаз заметно отличаются, и поэтому распределение механических свойств пленки по ее поверхности неоднородно. Это обстоятельство благоприятно для обнаружения различных фаз полукристаллических полимеров.

На изображении участка сферолита, полученном при малой силе прижима, видна его волнистая поверхность, на которой наблюдаются дуговые элементы. На изображениях, полученных с повышенной силой прижима, контраст выше, и дуги различимы лучше: они ярче своего окружения на изображении рельефа и темнее на изображении фазы. Дуговые структуры, видимо, соответствуют краям ламелей или полимерных фибрилл, погруженных в матрицу из более мягкой аморфной фазы. При достаточном уровне прижима зонд продавливает аморфную фазу и реагирует на расположенные внутри нее твердые включения.

Контраст фазовых изображений также весьма чувствителен к изменению локальных механических свойств. В соответствии с настройками процедуры измерений фазы, более темные участки изображений соответствуют более высокой жесткости материала. Следует отметить, что образец не повреждается в процессе измерений, поскольку материал аморфной фазы находится в эластичном состоянии и восстанавливает свою форму после снятия нагрузки со стороны зонда. Для визуализации кристаллической фазы полукристаллических полимеров с высокой температурой стеклования (например, синдиотактического полистирена, поли(этилен терфталат)а и других) с помощью АСМ измерения должны проводиться при температуре выше точки стеклования.

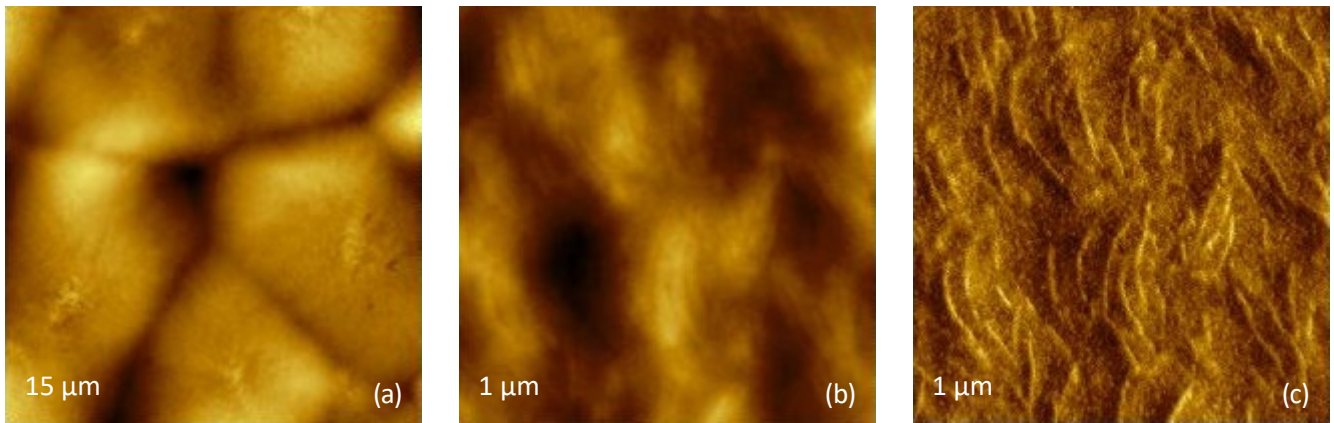
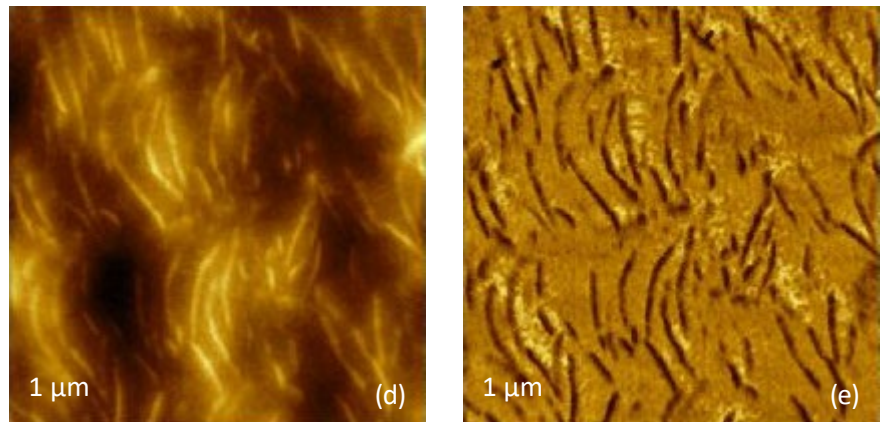
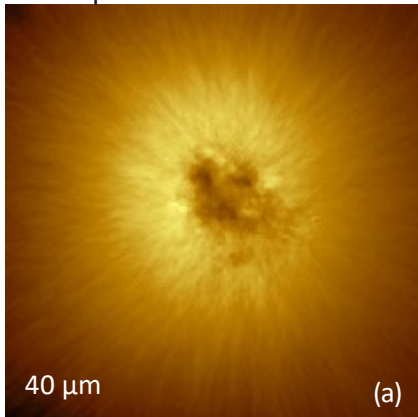


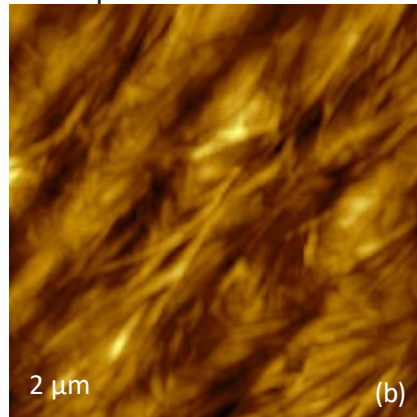
Рис. 11. Изображения рельефа и фазы от образца смеси полиэтиленов, имеющих плотности $0,92 \text{ г/см}^3$ и $0,86 \text{ г/см}^3$, полученного путем кристаллизации из расплава. Изображения получены в режиме модуляции амплитуды с помощью серийного зондового датчика NCG30, имеющего номинальное значение упругой постоянной 40 Н/м . Изображения (b)-(c) получены при малой, а изображения (d)-(e) - при высокой, силе прижима. Контраст по выступам на поверхности: (a) - $0-1 \text{ нм}$, (b) и (d) - $0-50 \text{ нм}$. Контраст изображений фазы: (c) - $0-10$ градусов, (e) - $0-50$ градусов



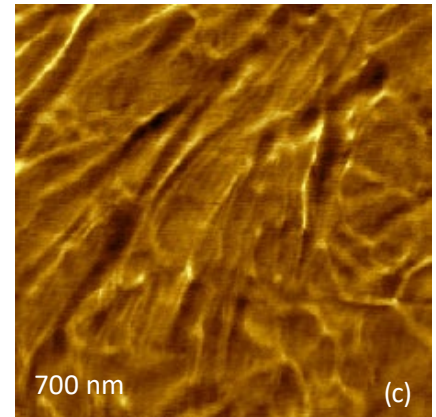
Рельеф



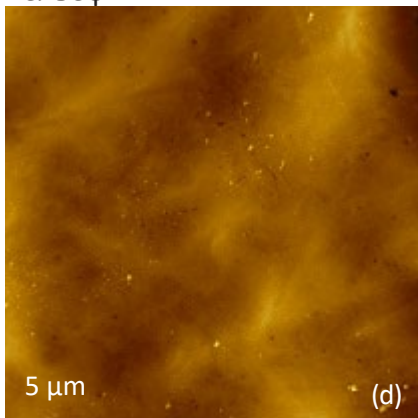
Рельеф



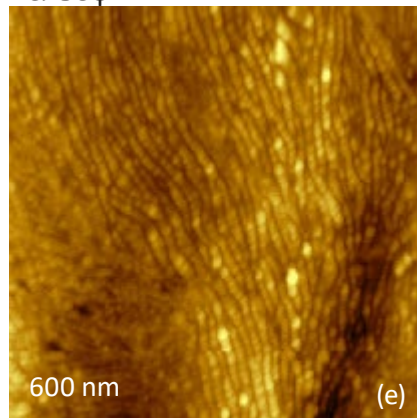
Фаза



Рельеф



Рельеф



Рельеф

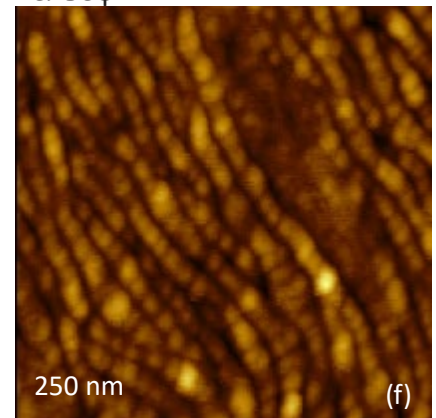


Рис. 12. Изображение рельефа и фазы поверхностей образцов PVDF, полученных путем кристаллизации из расплава на воздухе (a)-(c) и при контакте с графитовой подложкой (d)-(f). Изображения получены в AM-ACM с помощью серийного зондового датчика NCG30, имеющего номинальное значение жесткости 40 Н/м . Перепад высот на поверхности: (a) - $0-1 \text{ нм}$, (b) - $0-55 \text{ нм}$, (d) - $0-100 \text{ нм}$, (e) - $0-12 \text{ нм}$, (f) - $0-6 \text{ нм}$. Фазовый контраст на изображении (c) - $0-25$ градусов

На морфологию и наноструктуру полукристаллических полимеров существенное влияние оказывают условия кристаллизации, как это видно на примере сравнения образцов poly(vinylidene fluoride) (PVDF), полученных кристаллизацией из расплава на графитовой подложке и в воздушной среде. В полимерах, кристаллизованных на воздухе, образуются крупные сферолиты, имеющие углубления в центре (Рис. 12). Морфология материала вдоль лучей, выходящих из центра сферолита, очень неоднородна: она включает небольшие ламелярные пластинки, фибриллы и зерна (Рис. 12b). На изображении фазы, полученном

при более высоком увеличении (Рис. 12c), видны небольшие фибриллы, имеющие толщину 10 нм. Морфология поверхности и наноструктура образца PVDF, полученного путем кристаллизации на графите, во многом отличаются от рассмотренной выше (Рис. 12d-f). На крупномасштабном изображении видны сравнительно плоские пучковые образования, соответствующие верхней поверхности (Рис. 12d). Эти пучковые образования состоят из массивов фибрилл, имеющих ширину 10-15 нм (Рис. 12e). Внутренняя структура фибрилл образуется зернами (Рис. 12f) кристаллической фазы, обладающей высокой жесткостью.

СТРУКТУРНАЯ ОРГАНИЗАЦИЯ БЛОЧНЫХ СОПОЛИМЕРОВ НА НАНОУРОВНЕ

Блочные сополимеры - это макромолекулы, состоящие из двух и более химически различных цепей, соединенных между собой ковалентными связями. Во многих случаях материалы этих цепей не смешиваются, и поэтому в блочных сополимерах наблюдается разделение фаз, которые различаются по симметрии их морфологии. Характерные размеры областей одинаковой фазы в подобных морфологиях имеют значения от нескольких нанометров до десятков нанометров, что делает блочные сополимеры привлекательным материалом для создания наноразмерных шаблонов, наряду с другими перспективными применениями.

АСМ часто используется для изучения блочных сополимеров, прежде всего для визуализации и количественного анализа морфологии. Необходимо иметь надежную методологию для выявления структурных особенностей этих материалов по данным АСМ и для оптимизации измерительного процесса по визуализации характерных особенностей разделения микрофаз.

Соотнесение деталей изображений с тем или иным структурным мотивом обычно производится на основании формы и размеров этих деталей. Контраст изображений обусловлен различиями локальных механических и электрических свойств отдельных блоков. Специфика изучения блочных сополимеров с помощью АСМ хорошо иллюстрируется примером трехблочного сополимера поли(стирен)-b-поли(бутадиен)-b-поли(стирен) (poly(styrene)-b-poly(butadiene)-b-poly(styrene), SBS). При комнатной температуре полистиреновые блоки находятся в стекловидном состоянии и имеют модуль упругости 2-3 ГПа, а полибутадиеновые блоки - в эластичном состоянии с модулем упругости ~16 МПа.

Полибутадиеновые блоки имеют более низкую поверхностную энергию и положительный коэффициент смачивания поверхности образца SBS. При исследовании пленки SBS в режиме АМ была обнаружена сильная зависимость качества изображений рельефа и фазы от жесткости используемого зонда и от значений амплитуд колебаний зондового датчика A_{sp} и A_n . Если значение A близко к A_n , на изображении рельефа видна довольно однородная топография поверхности образца, а на изображении фазы практически не заметно никаких деталей (Рис. 13a-b). Уменьшение A_{sp} приводит к усилению взаимодействия между зондом и образцом, и на изображениях рельефа и фазы появляются детали, характерные для разделения микрофаз материала (Рис. 13c-d). Изменение наблюдаемой картины зависит от силы прижима, но не приводит к повреждению образца. Оно обусловлено проникновением АСМ зонда сквозь верхний слой эластичного полибутадиена до области, в которой происходит чередование блоков полибутадиена и полистирена.

Если необходимо исследовать морфологию внутренних областей массивного образца, следует использовать криогенную ультра-микротомию или травление образца с помощью химических реагентов или плазмы. В общем случае различить блоки, отличающиеся по температуре T_g , можно путем проведения измерений при повышенной силе прижима и температурах, расположенных между температурами T_g компонентов образца. Для АСМ изучения морфологии одной из стекловидных компонент можно перевести ее в эластичное состояние, допуская большую подвижность материала, путем селективного вспучивания с помощью продувки органическим реагентом.

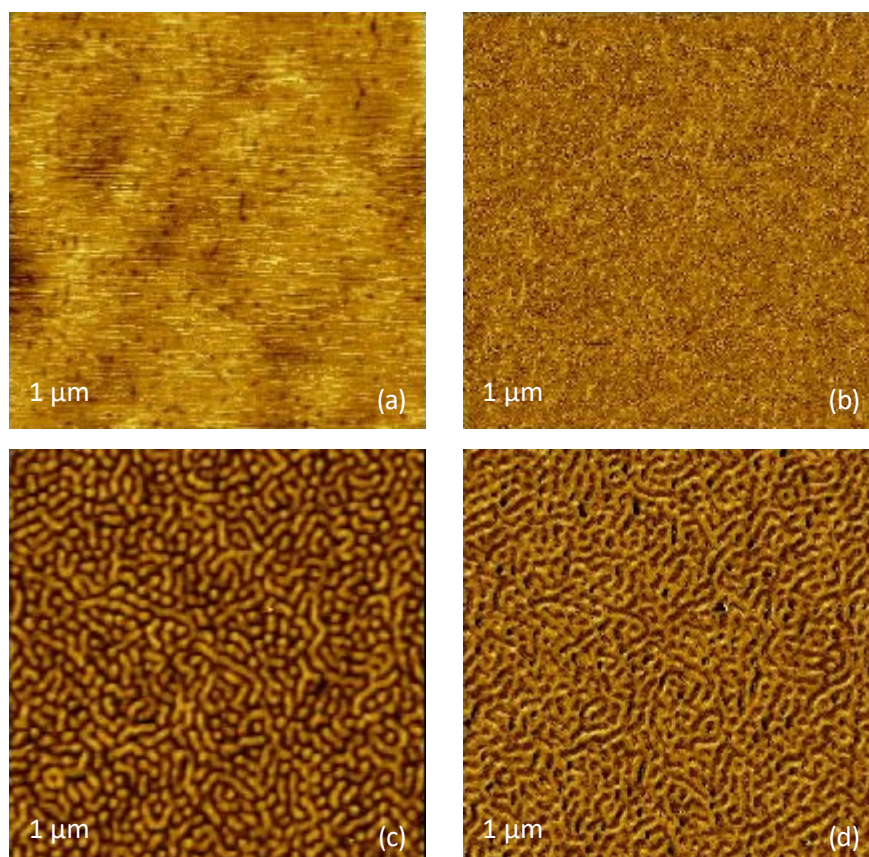


Рис. 13. Изображения рельефа и фазы образца трехблочного сополимера SBS, полученные при малой (a)-(b) и большой (c)-(d) силе прижима. Изображения получены в АМ-АСМ с помощью серийного зондового датчика NCG30, имеющего номинальное значение жесткости 40 Н/м. Перепад высот на поверхности: (a) - 0-5 нм, (c) - 0-33 нм. Фазовый контраст: (b) - 0-12 градусов, (d) - 0-70 градусов

Рассматриваемый образец SBS был получен с помощью центрифугирования раствора блок-сополимера на подложке Si. Разделение блоков полистирена и полибутадиена в образце оказалось сравнительно небольшим вследствие быстрого испарения растворителя (толуола).

Усилить разделение микрофаз, которое необходимо, например, при изготовлении наномерных шаблонов из блочных сополимеров, можно, проведя отжиг образца при температуре, превышающей температуры стеклования обеих компонент SBS, с последующим отжигом в парах общего растворителя (например, толуола). После отжига образца

SBS в атмосфере толуола на изображении хорошо видна морфология материала (Рис. 14а).

Профиль поверхности стал гораздо более четким, и зоны разделения микрофаз видны даже на изображениях, полученных при малой силе прижима, поскольку выступы рельефа теперь окружены слоем смачивающей компоненты. На изображении рельефа от другого блочного сополимера, poly(styrene)-b-poly(4-vinyl pyridine), наблюдается другая картина разделения микрофаз, в которой присутствуют немного изогнутые цилиндры (Рис. 14b).

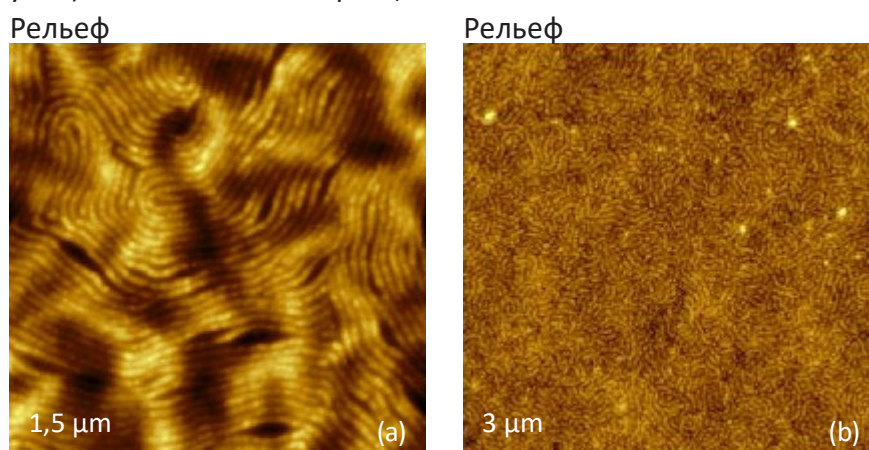


Рис. 14. Изображения рельефа и фазы от пленки трехблочного сополимера SBS. Изображения получены в АМ-АСМ с помощью серийного зондового датчика NCG30, имеющего номинальное значение жесткости 40 Н/м. Перепад высот на рисунке (a) – 0-23 нм. Фазовый контраст на изображении (b) – 0-16 градусов

Необходимо подчеркнуть, что интерпретация данных АСМ по блочным сополимерам может столкнуться с рядом трудностей. Например, полосчатые мотивы могут быть связаны как с цилиндрами, так и с краями ламелей, а точечные мотивы - со сферами и с горизонтально ориентированными

ламелями. Поэтому для разрешения подобных неопределенностей может потребоваться привлечение данных по объемному составу блок-сополимера или по микроскопии поперечного сечения образца.

РЕБРИСТЫЕ ПОВЕРХНОСТИ

Для АСМ измерений лучше всего подходят образцы с гладкими поверхностями, имеющими перепад высот не более 100 нм. Поэтому для подготовки образца к измерениям может потребоваться процедура сглаживания его поверхности. К таким процедурам относятся центрифугирование, ультрамикротомия и полировка массивных образцов, горячее прессование полимеров и металлов между атомарно гладкими поверхностями и другие. Тем не менее, методы АСМ интересны и для приложений, связанных с ребристыми поверхностями материалов, встречающимися во многих технологических и производственных процессах. Несколько примеров из этой области будет рассмотрено ниже.

Микропористые мембраны, изготовленные из различных материалов, служат важным компонентом во многих технологических устройствах различного назначения. АСМ изображения от двух полимерных мембран показаны на Рис. 15.

Микропористая мембрана, изготовленная из изотактического полипропилена Celgard™ 2400, характеризуется морфологией, в которой чередуются фибриллярные и ламеллярные области, образовавшиеся в ходе технологического процесса, состоящего в последовательности этапов механического растяжения и отжига.

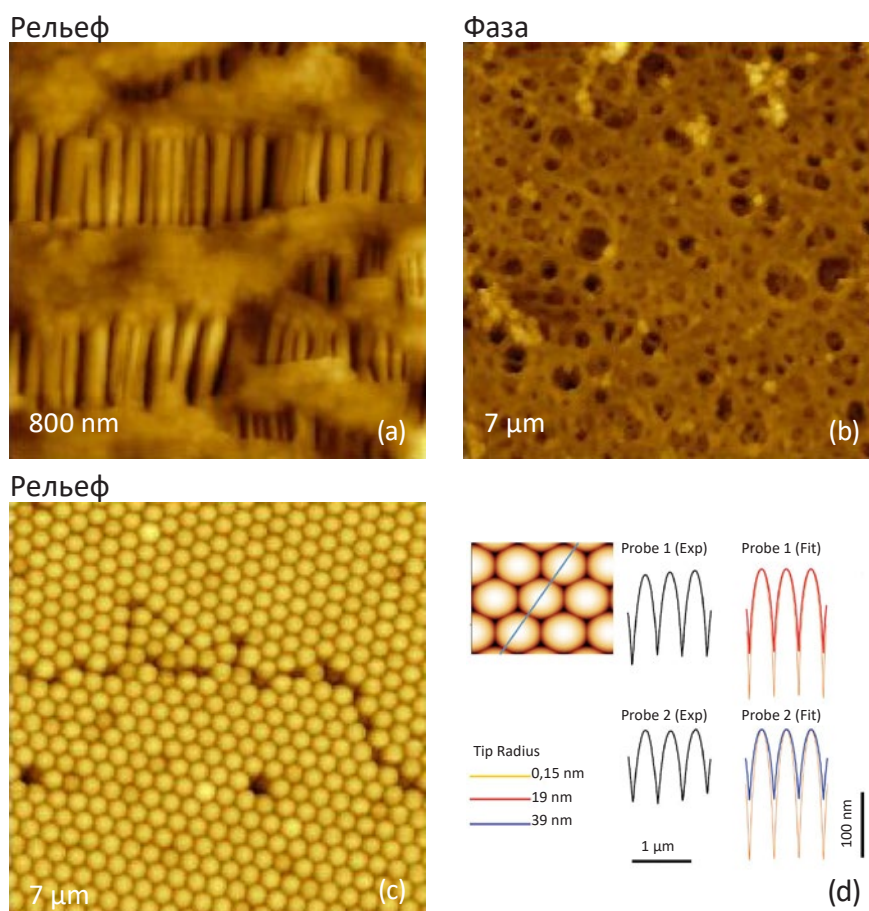


Рис. 15. Изображения рельефа: (a) - микропористая мембрана Celgard2400, (b) - мембрана из нитроцеллюлозы, (c) - одиночный слой из сфер диаметра 400 нм, изготовленных из полистиренового латекса. Изображения получены в АМ-АСМ с помощью серийного зондового датчика NCG30, имеющего номинальное значение жесткости 40 Н/м. Перепад высот рельефа: (a) - 0-65 нм, (b) - 0-750 нм, (c) - 0-450 нм. (d) - Сравнение одномерных профилей (направление показано прямой линией), полученных с помощью двух зондов с разными значениями радиуса кривизны острия, и результатов расчетов. Справа приведены графики с кривыми для атомно острого зонда и оптимального модельного зонда

Зазоры между фибриллами реализуют функцию фильтрации. Разброс высот рельефа поверхности этой мембраны составляет десятки нанометров. Во избежание нежелательных изменений ориентации фибрилл и размеров зазоров между фибриллами под действием зонда сканирование подобных образцов должно проводиться с максимальной осторожностью.

Разброс высот рельефа поверхности мембраны, изготовленной из нитроцеллюлозы, которая широко применяется в биологических и медицинских исследованиях, больше, чем у предыдущего образца, - он достигает сотен нанометров (Рис. 15b). Увеличение разброса высот рельефа поверхностей образцов усилило интерес исследователей, ведущих работы в области АСМ, к зондовым датчикам, оснащенным зондами с большим значением параметра отношения размеров. К сожалению, наиболее эффективные зондовые датчики для АСМ изготавливаются путем травления пластин кристаллического Si, что накладывает кристаллографические ограничения на форму зонда. Угол конусности наиболее распространенных кремниевых зондов составляет около 35 градусов, и, следовательно, их острота недостаточна для сканирования рельефов с перепадами высот, начиная от одного микрона.

Для этой цели были разработаны специальные конструкции датчиков с большим отношением размеров зонда. Контроль формы кончика зонда таких датчиков лучше всего проводить с помощью ПЭМ, что зачастую неудобно для большинства пользователей АСМ. Для этой цели можно использовать также тестовые структуры с острыми шипами, по результатам сканирования которых можно оценить форму кончика зонда. Однако этот метод характеризует только кончик зонда и не позволяет определить форму зонда в целом. Кроме того, в ходе сканирования происходит затупление зонда в результате его контакта с жесткими шипами.

ПЛЕНКИ ПОЛУПРОВОДНИКОВ

Эпитаксиальные пленки широкозонных полупроводников (SiGe, ZnO и др.) нашли применение в тонкопленочных транзисторах, светодиодах и фотогальванических устройствах. Нарушения кристаллического порядка влияют на ширину зоны и эффективность этих материалов, и поэтому одним из важнейших аспектов разработки устройств на их основе является надежная характеристика дефектов

Еще один известный метод характеристики зондов основан на применении плотноупакованной структуры латексных сфер, которая служит объектом визуализации.

К настоящему времени полимерные латексные системы хорошо зарекомендовали себя в АСМ исследованиях: связь между шероховатостью подложки, на которую помещается такая система, с ее оптическими свойствами используется для контроля процессов формирования красящих покрытий и аналогичных систем.

После нанесения латексной суспензии на плоскую поверхность образуется многослойная упорядоченная матрица, состоящая из латексных сфер. На изображении такой матрицы из полистиреновых латексных сфер с диаметром 400 нм хорошо видны отдельные сферы, упакованные в строгую гексагональную решетку (Рис. 15c). Одномерный профиль сечения изображения в направлении, проходящем через центры сфер (прямая линия на Рис. 15d), дает не только качественную, но и количественную информацию о форме зонда. Для извлечения количественной информации был проведен анализ экспериментальных данных по одномерным профилям, полученным с помощью двух различных зондовых датчиков: обычный кремниевый зондовый датчик и проводящий кремниевый зондовый датчик, имевший более длинный зонд за счет напыления Pt.

Идеализированный рельеф поверхности моделировался плоской решеткой, состоявшей из плотно упакованных твердых сфер диаметра 400 нм. Из результатов расчетов следует, что наблюдаемые одномерные профили лучше всего описываются, если радиуса кривизны кончиков зондов составляют 19 нм и 39 нм (расчетные кривые показаны справа на Рис. 15d). Для сравнения там же приведены результаты расчетов для атомарно острого зонда.

эпитаксиальных пленок по типу, плотности и пространственному распределению.

Эти объясняется большой интерес к характеристике дефектов эпитаксиальных полупроводниковых пленок, для чего разработаны многие методы дифрактометрии и микроскопии, включая и методы АСМ.

Визуализация локальных поверхностных дефектов с помощью АСМ изображений дополняет данные ПЭМ и помогает правильно интерпретировать дифрактометрическую информацию, которая получается путем усреднения по структуре. Получение АСМ изображений от полупроводниковых пленок, твердость которых намного превосходит твердость зонда, следует проводить при низких уровнях механического воздействия на образец со стороны зонда. Это позволяет снизить риск повреждения зонда и повысить

пространственное разрешение за счет уменьшения области контакта зонд-образец.

На Рис. 16 представлены четыре изображения рельефа, полученные от эпитаксиальных пленок SiGe на подложках из Ge и Si и от пленки ZnO на сапфире. Слой SiGe на подложке Ge (крупномасштабное изображение на Рис. 16a), которая, согласно данным рентгеновской дифрактометрии, имеет сравнительно низкую плотность дислокационных петель ($2.85 \times 10^2 \text{ cm}^{-1}$).

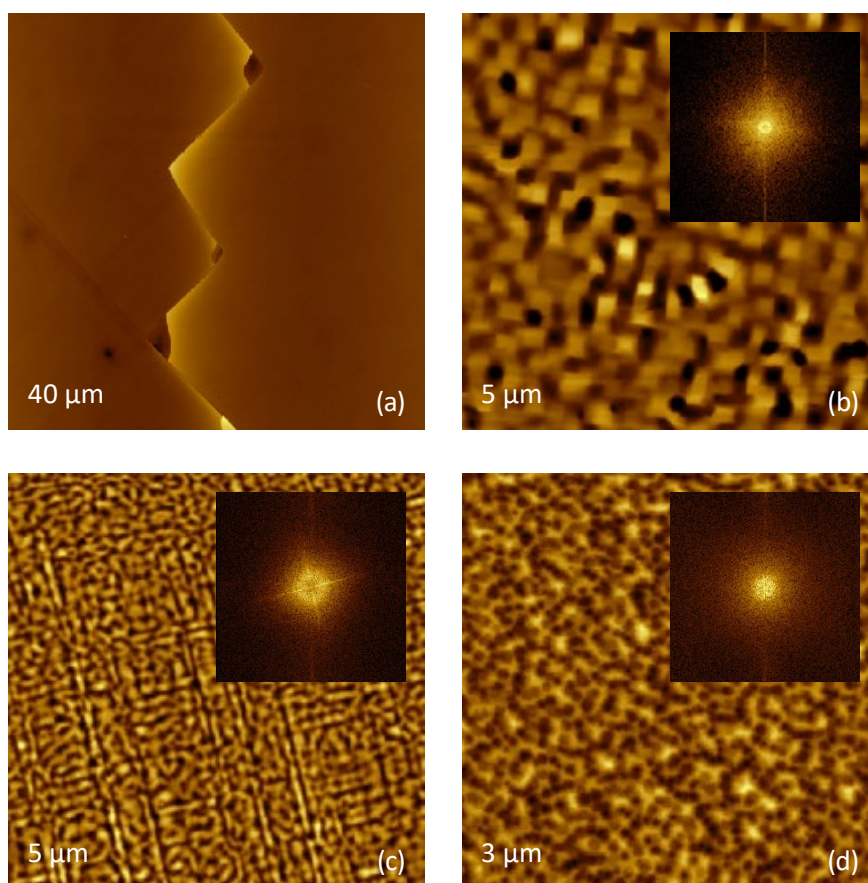


Рис. 16. Изображения рельефа: (a) и (c) - эпитаксиальные пленки SiGe на подложке Ge, (b) - пленка SiGe на подложке Si, (d) - эпитаксиальная пленка ZnO на сапфире. Изображения получены в АМ-АСМ с помощью серийного зондового датчика NCG30, имеющего номинальное значение жесткости 40 Н/м. Перепад высот рельефа: (a) - 0-23 нм, (b) - 0-100 нм, (c) - 0-40 нм, (d) - 0-50 нм. На вставках изображений (b)-(d) показаны спектры плотности мощности БПФ

Несмотря на то, что подобные образцы имеют атомарно гладкую поверхность, на изображении заметны несколько дислокаций и трещин. Ширину и длину этих дефектов можно определить с высокой точностью, однако точность измерения их глубины ограничивается значением отношения размеров для используемого зонда. Слои SiGe (Рис. 16b-с) были выращены на подложках Si и Ge, имевших высокую плотность дислокационных петель ($7.5 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$ и $2.4 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$). С этим связано существенное отличие этих изображений от предыдущего случая.

Ребристая морфология, хорошо различимая на

Рис. 16b, формируется массивами поднятых на поверхность нанокристаллов прямоугольной формы, окруженных углублениями, имеющими различные размеры и глубину. Контуры углублений также прямоугольные, что свидетельствует об их ориентации вдоль кристаллографических направлений. Изображение эпитаксиальной пленки на Рис. 16c демонстрирует другой тип ребристой морфологии.

Множественные канавки и выступы на этой поверхности ориентированы вдоль ортогональных направлений кристаллической решетки.

Как мы видим, данные АСМ позволяют выявить влияние внутренних механических напряжений, производимых дислокационными петлями, на морфологию поверхности. На изображении эпитаксиальной пленки ZnO на сапфире (Рис. 16d) на-

блюдается еще один тип поверхностных дефектов. Морфология этого типа характеризуется радиальной симметрией. Прямоугольная кристаллическая решетка на изображении по амплитуде проявляется очень слабо.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящем примере применений представлены результаты АСМ визуализации различных образцов с помощью зондового микроскопа НЕКСТ. Сканирование проводилось методом АМ-АСМ на масштабах от единиц нанометров до десятков микрон. Объектами измерений были различные структуры,

мельчайшие из которых - макромолекулы. Рассмотрен ряд существенных проблем планирования АСМ экспериментов для мягких и твердых поверхностей и показаны пути их решения. Среди других рассмотрены вопросы выбора зондового датчика и методики его характеристики.

БЛАГОДАРНОСТИ

Благодарим проф. G. Ungar (University of Sheffield, England), проф. S. Sheiko (UNC Chapel Hill, NC) и проф. N. Faleev (ASU, Tempe, AZ) за предоставление образцов, результаты исследования которых представлены в нашей статье.

ЛИТЕРАТУРА

1. G. Binnig, H. Rohrer, C. Gerber, and E. Weibel "Surface studies by scanning tunneling microscopy" *Phys. Rev. Lett.* 1982, 49, 57–61.
2. G. Binnig, C. F. Quate, and Ch. Gerber "Atomic force microscope" *Phys. Rev. Lett.* 1986, 56, 930–933.
3. Y. Martin, C. C. Williams, and H. K. Wickramasinghe "Atomic force microscope-force mapping and profiling on a sub 100-Å scale" *J. Appl. Phys.* 1987, 61, 4723–4729.
4. Q. Zhong, D. Innis, K. Kjoller, and V. Elings "Fractured polymer/silica fiber surface studied by tapping mode atomic force microscopy" *Surf. Sci. Lett.* 1993, 290, L688–L692.
5. T. Albrecht, P. Gruetter, D. Horne, and D. Rugar "Frequency modulation detection using high-Q cantilevers for enhanced force microscopy sensitivity" *J. Appl. Phys.* 1991, 61, 668–673.
6. S. Belikov, and S. Magonov "Classification of Dynamic Atomic Force Microscopy Control Modes Based on Asymptotic Nonlinear Mechanics" *Proceedings American Control Society, St. Louis*, 979–985, 2009.
7. S. N. Magonov, J. Cleveland, V. Elings, D. Denley, and M.-H. Whangbo "Tapping-mode atomic force microscopy study of the near-surface composition of a styrene-butadiene-styrene triblock copolymer film" *Surf. Sci.* 1997, 389, 201–211.
8. S. Belikov, and S. Magonov "True Molecular-Scale Imaging in Atomic Force Microscopy: Experiment and Modeling" *Jap. Jour. Appl. Phys.* 2006, 45, 2158–2165.
9. H. D. Chanzy, P. Smith, and J.-F. Revol "High-resolution electron microscopy of virgin poly(tetrafluoroethylene)" *J. Polym. Sci. Polym. Lett. Ed.* 1986, 24, 557–563.
10. S. N. Magonov, S. Kempf, M. Kimmig, and H.-J. Cantow "Atomic force microscopy on polymers and polymer related compounds. 4. Polytetrafluoroethylene and polycarbonate" *Polym. Bull.* 1991, 26, 615–722.
11. G. C. McGonigal, R. H. Bernhardt, and D. Thomson, "Imaging alkane layers at the liquid/graphite interface with the scanning tunneling microscope" *J. Appl. Phys. Lett.* 1990, 57, 28–30.
12. S. N. Magonov, and N. Yerina "High temperature atomic force microscopy of normal alkane C₆₀H₁₂₂ films on graphite" *Langmuir* 2003, 19, 500–504.
13. S. N. Magonov "AFM in Analysis of Polymers" *Encyclopedia of Analytical Chemistry*, (R. A. Meyers, Ed.), pp. 7432–7491, John Wiley & Sons Ltd, Chichester, 2000.
14. Magonov S. N., Yerina, N. A., Ungar G., Reneker D. H., and Ivanov D. A., "Visualization of Lamellae Thickening during Thermal Annealing of Single Crystals of Ultra Long Alkane (C₃₉₀H₇₈₂) and Polyethylene, *Macromolecules* 2003, 36, 5637–5649