Московский физико-технический институт (государственный университет) Факультет общей и прикладной физики Кафедра физики твердого тела

«Методы изготовления проводящих зондов

для атомно-силового микроскопа»

Диссертация на степень магистра студента 825 гр. Федорова П.Д.

> Научный руководитель с.н.с., к.ф.-м.н. Дремов В.В.

Работа выполнена в ИФТТ РАН г. Черноголовка 2014 г.

ОГЛАВЛЕНИЕ:

1. Аннотация	3
2. Теория плазменного травления	4
2.1 Генерация плазмы	4
2.2 Травление	6
3. Направленная ионная заточка	10
3.1 Ионная заточка	10
3.2 Ионная заточка в присутствии электрического поля иглы	10
4.Экспериментальная установка	13
4.1 Описание системы	13
4.2 Источник напряжения	15
4.3 Подготовка образцов	15
5. Экспериментальные результаты	17
6. Дальнейшее развитие метода	18
6.1 Экспериментальная установка	18
6.2 Экспериментальные результаты	20
7. Простой и надежный метод изготовления проводящего АСМ зонда из	
углеродных нано-трубок	23
7.1 Обзор методов изготовления кантилеверов с использованием	
углеродных нано-трубок	23
7.2 Изготовление проводящего кантилевера с использованием	
многостенной углеродной нано-трубки	26
8. Тест-объект для модификации многостенного углеродного зонда	26
8.1 Описание тест-объекта	30
8.2 Доработка кантилевера с многостенной углеродной нано-трубкой	33
Заключение	37
Литература	38

АННОТАЦИЯ

В работе рассматривается два метода изготовления проводящих кантилеверов:

Изготовление кремниевых кантилеверов, покрытых проводящей пленкой Hf2Ti (проводящая керамика), с дальнейшей ионной заточкой в присутствии электрического поля иглы;

Изготовление проводящего кантилевера с зондом из углеродных нано-трубок.

Проводящие кантилеверы изготавливают следующим образом: на острый кремниевый кантилевер (диаметр острия ~ 10 нм) напыляют тонкую пленку металла (15-20 нм), в результате получают зонд с диаметром острия ~ 30 нм. Описанный в дипломной работе метод позволяет затачивать кантилеверы покрытые пленкой из проводящего материала. В плазменной камере, ионы под действием ускоряющего напряжения начинают двигаться в сторону иглы, однако они отклоняются от него за счет положительного потенциала на острие. В силу этого плазма не травит а затачивает иглы. Нашей задачей является применение данного метода для заточки кантилеверов, покрытых тонкой пленкой проводящей керамики. В работе продемонстрирована работоспособность и эффективность метода на вольфрамовых иглах, диаметр острия значительно уменьшался, как и ее длина. После успешной реализации на вольфрамовых иглах, мы проверили работоспособность метода на кантилеверах осажденным вольфрамовым стержнем.

Во второй части работы показан метод формирования зонда, из многостенных углеродных нано-трубок (MWNT) на вершине пирамиды кремниевого кантилевера. Из суспензии MWNT методом электрофореза формируется пучок нанотрубок, который надежно прикрепляется к кантилеверу. При помощи пористого алюминия, как тест-объект, пучок нано-трубок преобразуется в зонд, пригодный для работы в атомно-силовом микроскопе.

2. ТЕОРИЯ ПЛАЗМЕННОГО ТРАВЛЕНИЯ

2.1 Генерация плазмы.

Для осуществления плазменного травления используются инертные газы. Обычно, используются: аргон, неон, ксенон. В нашем эксперименте был выбран аргон, так как свойства аргоновой плазмы известны и хорошо изучены. [2] Распространенным методом очищения поверхности материала на наномасштабе является плазменная обработка. В процессе чистки поверхности образца происходит удаление внешних слоев.

Существует два основных типа плазмы: DC и RF плазма. [2], [3] В обоих случаях, используется анод и катод, с мишенью на катоде или, в случае напыления тонкой пленки, на аноде. Тлеющий разряд это DC плазма для которой необходим источник постоянного напряжения, в то время как для RF плазма необходим источник переменного напряжения. RF плазму легче зажечь, она устойчивая и не требует металлического катода. В то время как при использовании DC плазмы, на диэлектрическом катоде накапливается заряд, который в итоге гасит плазму.

При прикладывании напряжения, между катодом и анодом, возникает электрическое поле между электродами, формируются области свечения, показанные на рис. 2.1.1 [3] В тлеющем разряде, атомы газа могут взаимодействовать друг с другом и со стенками камеры. При определенных условиях атомы газа могут ионизироваться. В результате образуются свободные электрон-ионные пары. При достаточно высоком напряжении между электродами, свободные электроны ускоряются, взаимодействуя С нейтральными атомами, образуют ионы. В некоторых случаях вместо ионизации происходит возбуждение, с последующей релаксацией, в результате чего атом испускает фотон. Для аргона минимальная энергия возбуждения составляет — 11,56 eB для ионизации — 15,76 eB. [2]

Уравнение для скорости рождения ионов в единице объема (для аргона a = 0.125, b = 1.077, eVi = 15.76, p - давление, ne – плотность плазмы):

$$2.09 \times 10^{8}(p)(a)(n_{e}) \int_{\frac{eV_{i}}{kT_{e}}}^{\infty} (E - eV_{i})^{b} (E^{\frac{1}{2}}) (\frac{E}{kT_{e}})^{\frac{1}{2}} \exp(-\frac{E}{kT_{e}}) d(\frac{E}{kT_{e}})$$
(2.1.1)

Из 2.1.1 следует, что скорость образования ионных пар зависит от давления в системе и от энергии, которая закачивается в систему. В зависимости от газа, существует минимальное напряжение при котором удается зажечь плазму. Если давление системы низкое для заданного напряжения, то скорость рождения ионов низкая, ток в системе слабый и плазма не видна. Однако, если давление в системе слишком велико скорость создания ионов растет как и плотность тока, что может привести к разрушению образцов и к выходу из строя источников питания или системы в целом.



2.2 Травление

Когда ион движется в сторону мишени, может произойти два процесса. Первый: ион взаимодействует с поверхностью и выбивает атом. Второй: ион может отразиться от объекта в силу упругого соударения и потерять существенное количество энергии. Так же возможна ситуация, когда образуется вторичный электрон как результат столкновения иона с поверхностью. Факт, что скорость травления материала зависит от угла падения ионов на поверхность образца, играет ключевую роль в данной работе (рис 2.3). Количество выбитых атомов из образца за счет столкновения с одним ионом дается уравнениями: (2.2.1),(2.2.2),(2.2.3) [2] Уравнение (2.2.1) применимо только при энергиях меньше 1 кеВ, уравнение (2.2.2) применяющемся при энергии более 1 кеВ.

S — количество выбитых атомов из образца за счет столкновения с одним ионом.

mt, mi – эффективные массы взаимодействующих атомов

Е – энергия падающего иона

α – монотонно возрастающая функция mt/mi

(2.2.1)
$$S = \frac{3\alpha}{4\pi^2} \frac{4m_i m_t}{(m_i + m_t)^2} \frac{E}{U_o}$$

(2.2.2)
$$S = 3.56\alpha \frac{Z_i Z_t}{(Z_i^{2/3} + Z_t^{2/3})} \frac{m_i}{(m_i + m_t)} \frac{s_n(E)}{U_o}$$

(2.2.3)
$$s(E) = \frac{m_i m_t}{(m_i + m_t)^2} E \times const$$

Из этих уравнений видно, что тяжелые ионы являются идеальными кандидатами для травления, поэтому и был выбран аргон. Энергия, закачиваемая в систему, имеет наибольшее влияние на процесс травления, так как энергия ионов напрямую зависит от ускоряющего электрического поля, создаваемого электродами. [2]

Плазменное травление подразумевает использование вакуумной камеры, в которой можно легко контролировать процесс заточки. Энергия иона, угол падения и давление системы - контролируемые параметры. В нашей камере

направление движения. Однако области ионы, имеют выделенное В взаимодействия с образцом векторы направления распределены хаотично. Это значит, что травление идет по всей поверхности образца, как следствие игла не только укорачивается, но и становится тоньше. В силу того, что энергия и вектор скорости иона в окрестности образца имеют большой разброс по своим значениям, скорость иглы не может быть точно предсказана. Энергия иона определяется приложенной разностью потенциалов между электродами. Параметры, которые можно реально контролировать, это давление в системе и тип газа.



Рис 2.2 Скорости выбивания атомов W в зависимости от энергии Ar.



3. НАПРАВЛЕННАЯ ИОННАЯ ЗАТОЧКА

3.1 Ионная заточка

Ионная заточка не является новой техникой и уже использовалась для чистки и заточки зондов. Однако, эффективность стандартного метода оставляет желать лучшего. Ионная пушка использовалась для разгона ионов в сторону объекта, с целью чистки поверхности зонда от оксидного слоя и органики. Эта технология требует низкого давления в камере и ионов с энергиями порядка тысяч эВ. Угол падения ионов на образец не контролируется. За последние несколько лет была создана новая технология, которая позволяет затачивать зонды до радиуса острия порядка 1 нм. Эта техника известна как ионная заточка в присутствии электрического поля иглы. [6]

3.2 Ионная заточка в присутствии электрического поля иглы.

Ионная заточка в присутствии электрического поля иглы строится на основе стандартной технологии, но добавляется третий положительный потенциал, который прикладывается на проводящий зонд. Понятно, что напряженность электрического поля выше у острия иглы. Тем самым ускоренные ионы, взаимодействуя с полем иглы, искривляют траекторию движения, и отклоняются от зонда. Таким образом, ионы не травят, а затачивают зонд. Описанный метод эффективнее традиционной ионной заточки и позволяет добиться существенного уменьшения диаметра острия иглы. Пример показан на рис. 3.2.



Рис. 3.1 Траектория ионов в потенциале иглы.







после

Рис 3.2 Пример использования ионной заточки в присутствии электрического поля иглы метода.

4. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ УСТАНОВКА

4.1 Описание системы

Система состоит из четырех основных элементов:

1. вакуумная камера;

2. турбо-вакуумный насос;

3. источник напряжения для зажигания плазмы;

4. источник напряжения для создания потенциала смещения.

Вакуум в основной камере достигается с помощью насоса (HiCUBE 80 ECO), подключенного к камере, через систему труб и кранов. Рабочее давление составляет $3*10^{-2}$ Topp. В камеру подается чистый аргон (99,99%), давление в камере регулируется при помощи натекателя и регистрируется вакууметром THYRACONT VD85, с максимальной чувствительностью $6*10^{-4}$ Topp.

Камеры представляет собой кварцевую трубку диаметром 35,5 мм. и длиной 173,5 мм. Рабочая длина составляет 53 мм. Прозрачная камера позволяет наблюдать за зажиганием плазмы, вставкой игл и их ориентацией. Она обжимается с торцов металлическими трубами чуть большего диаметра 36 мм, с использованием набора металлических, резиновых и тефлоновых колец. Электроды сделаны из нержавеющей стали и меди. Анод представляет из себя свернутую ленту с многочисленными остриями, по которым стекают электроны. Катод — медная сетка в виде круга, припаянная к дюралевому цилиндру, ускоряет ионы, которые образуются в окрестности сетки (рис. 4.1). В центре сетки находится отверстие диаметром 2 мм, для фильтрации ионов по направлению. Расстояние между сеткой и образцами задается при помощи передвижения катода. Держатель игл представляет из себя толстую медную проволоку длиной 16,5 см, к концу которой прикручен медный круг (диаметр — 1,2 см) с тефлоновой распоркой (диаметр — 2 см), для центрирования игл. выход для подачи напряжения. Для подачи напряжения на иглы, с другого конца припаен электрический вывод, который вклеен в камеру эпоксидным клеем. Держатель разработан и собран так, что бы была возможность устанавливать и затачивать одновременно несколько иголок или кантилеверов (рис. 4.2). В центр круга впаяна шайба, на которую приклеивается проводящий скотч для крепления кантилеверов.



Рис. 4.1 Медный катод



Рис. 4.2 Держатель для игл и кантиллеверов

4.2 Источник напряжения

Для создания и поддержания плазмы необходимы источники постоянного высокого напряжения. Используется источник напряжения TB 2 с максимальным выходным напряжением 1,500 В. Для подачи напряжения на иглы использовался источник напряжения И5-49 с максимальным выходным напряжением 300 В. В ходе процесса заточки зонда, образуется яркая плазменная струя, однако она не влияет на процесс. Для избежания перегорания источника напряжения, подсоединенного к игле, из-за скачков плазмы в цепь добавляется сопротивление 1 МОм.

4.3 Подготовка образцов

В работе использовались вольфрамовые иглы, диаметром 0,25 мм. Иглы были предварительно заточены электрохимическим путем в 2М растворе NaOH. Вольфрамовая игла погружается в раствор, между иглой и вторым электродом прикладывается напряжение 3-5 В, в следствие чего происходит электрохимическое травление иглы (рис. 4.4). [7], [8] Реакция описывается уравнением 4.3.1

$$\begin{split} W(s) + 8OH^{-} \rightarrow WO_{4}^{2-} + 4H_{2}O + 6e^{-} & \text{(anode)} \\ \\ 6H_{2}O + 6e^{-} \rightarrow 3H_{2}(g) + 6OH^{-} & \text{(cathode)} \\ \\ W(s) + 2H_{2}O + 2OH^{-} \rightarrow WO_{4}^{2-} + 3H_{2}(g) \end{split}$$

В пространстве между электролитом и воздухом, вольфрамовая игла окисляется до анионов $WO_4^{2^-}$, которые растворяются в воде. В области катода, молекулы воды распадаются на ОН⁻ и H⁺. В процессе травления вольфрамовой иглы, в области раздела сред, образуется тонкая шейка. В результате травления, нижняя часть зонда отваливается, разрушая шейку, образуя тем самым острую иглу. После травления зонд обрабатывается в ацетоне и промывается в дистиллированной воде. Прежде чем загрузить иглу в камеру, она проверяется в электронном микроскопе на наличие существенных дефектов, определяется стартовый диаметр острия. Диаметр острия после такой подготовки составлял 15 — 40 нм.



Рис.4.4 Динамика электро-хмического травления

5. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

Во всех эксперимента, подаваемое на электроды напряжение составляло 1,500В, давление аргона в системе составляло 4*10⁻² Торр. Потенциал смещения на иглах составлял 300В. В силу того, что сетка электрода находится перед иглами, ионы, пролетающие через секту двигаются в баллистическом режиме. Основное условие работоспособности данного метода: образующиеся ионы в районе сетки должны долетать до игл. При выше указанном давлении это выполняется, что было проверенно теоретическими расчетами. Более того, это было подтверждено экспериментально, при травлении кантилеверов покрытых золотой пленкой. После травления на них наблюдались четкие следы соразмерные ячейкам сетки медного электрода. На рис. 5.1 представлено изображение вольфрамовой иглы заточенной электрохимическим путем до 190 нм, после ионной заточки при давлении 4*10⁻² Торр в течение 150 мин, при напряжениях Vi=1,500B и Vp=100B. Диаметр острия сократился с 190 нм. до 70 нм. На рис 5.2 изображена вольфрамовая игла со слоем окисла на кончике. После травления ионами в течение 40 мин, при тех же параметрах наблюдается:

- 1. уменьшение толщины оксидной пленки
- 2. сглаживание неровностей
- 3. уменьшение диаметра острия иглы.

На рис. 5.3 изображена вольфрамовая игла, после заточки в течение 120 мин., при V_i =1,500B и V_p =300B, заметно уменьшение диаметра острия иглы.





после

Рис. 5.1 Вольфрамовая игла: Vi=1,500 B, Vp=100 B, t=150мин.

		1.0.4		mag	HFW	WD_	curr	iμmi
*	dwell	HV r	mode	100 000	1 1 1	0.1	0.42	Marra 2D



после

Рис. 5.2 Вольфрамовая игла: Vi=1,500 B, Vp=100 B, t=40мин.





после

Рис. 5.3 Вольфрамовая игла:Vi=1,500 В, Vp=150 В, t=60мин.

6. ДАЛЬНЕЙШЕЕ РАЗВИТИЕ МЕТОДА

6.1 Экспериментальная установка.

К сожалению, собранная установка обладает рядом существенных недостатков, не позволяющих нам в полной мере реализовать потенциал нового метода заточки. Основные недостатки установки:

1. нельзя получать давление ниже 5*10⁻⁴ Торр.

2. Большое время травления, из-за низкой плотности тока.

Камера позволила проверить принципиальную работоспособность метода, но не позволяла двигаться дальше. Для решения данной проблемы, мы использовали установку с аргоновой пушкой, которая позволяет варьировать все параметры в широких пределах:

- 1. давление до 1*10⁻⁷ Торр;
- 2. ускоряющее напряжение 2 10кВ;
- 2. Потенциал на образце 300 1,500В.

Специально для новой установки был разработан и собран комбинированный держатель, для игл и кантилеверов (рис.6.1), с выходом, для подачи потенциала смещения. Для крепления игл, в держателе просверлены 2 дырки, диаметром 0,25мм. Кантилеверы крепились к поверхности держателя при помощи проводящего двухстороннего скотча.



Рис. 6.1 Комбинированный держатель для игл и кантилеверов

6.2 Экспериментальные результаты

На ионной пушке мы провели серию экспериментов по заточке вольфрамовых игл. После эксперимента диаметр острия уменьшился с 234 нм до 50 нм (рис. 6.2) Видно, что ушли все неровности с поверхности иглы, резко уменьшился угол схождения.

После успешной отработки метода ионной заточки на вольфрамовых иглах, мы перешли к экспериментам по заточке кантилеверов. Предпологалось использовать кантилеверы с тонким покрытием Hf2Ti, но мы столкнулись с проблемой отсутствия материала и напыляющего оборудования. Было решено, провести испытания с кантилевером, на который осажден аморфный вольфрам электронным пучком (электронно-лучевое осаждение). В результате наблюдается существенное изменение формы вольфрамовой иглы, диаметр острия сократился с 44 нм. до 12 нм. (рис. 6.3)

Так же, проводился эксперимент по одновременной заточке нескольких кантилеверов. Были опасения, что электрическое поле соседних кантилеверов будет влиять на качество заточки. Эти опасения не подтвердились, результаты эксперимента показали, что количество образцов не влияет на качество.





после

Рис. 6.2 Вольфрамовая игла: Vi=3,000 B, Vp=500 B, t=60 мин.





после



7. ПРОСТОЙ И НАДЕЖНЫЙ МЕТОД ИЗГОТОВЛЕНИЯ

ПРОВОДЯЩЕГО АСМ ЗОНДА ИЗ УГЛЕРОДНЫХ НАНО-ТРУБОК

7.1 Обзор методов изготовления кантилеверов с использованием углеродных нано-трубок.

Конкурентный методом изготовления проводящих кантилеверов является осаждение многостенных углеродных нано-трубок (MWCNT) из суспензии на зонд при помощи электрофореза. Данный метод не является новым и описан во множестве статей [10,12,13]. Кантилеверы, изготовленные методом электрофореза без последующей обработки не готовы к использованию по причине расщепления кончика, недостаточной жесткости, большого диаметра иглы. Наша задача: создание простого метода изготовления кантилеверов с многостенными углеродными нано-трубками, готовых к измерениям.

По сравнению с наиболее распространенными кремниевыми проводящими кантилеверами (кремний покрыт тонкой пленкой металла) кантилеверы с углеродными нано-трубками обладают преимуществами:

1. долговечность; [11]

2. MWCNT зонд не является хрупким - при избыточной нагрузке нано-трубка изогнется, но не сломается; [10]

3. малая угловая апертура.

Один из первых предложенных методов изготовления кантилеверов с УНТ заключается в непосредственном механическом прикреплении, последних к пирамиде кантилевера в электронном микроскопе. [10] Обычно, УНТ прикрепляются к боковой поверхности пирамиды, и держатся за счет сил Вандер-Ваальса. (рис. 7.1)

В [12] Наfner et al показали возможность выращивания УНТ на пирамиде кантилевера, методом химического осаждения углерода из газовой фазы. Предварительно кончик пирамиды кантилевера покрывается катализатором. Данный метод вполне перспективен, но обладает недостатком — такая углеродная игла легко может открепиться от кантилевера, за счет малой площади контакта. (рис. 7.2) Вероятность полученияуглеродной нано-трубки соосной пирамиде кантилевера очень мала.

В [13] Tang et al описали метод изготовления углеродных игл с использованием электрофореза, медленно вынимая зонд кантилевера из капли с многостенными углеродными нано-трубками. При сканировании тест объекта (пористый алюминий), было обнаружено, что качество иглы не является удовлетворительным (рис. 7.3).











Рис. 7.3

7.2 Изготовление проводящего кантилевера методом электрофореза с использованием многостенной углеродной нано-трубки

Решение использовать многостенные углеродные нано-трубки обуславливалось:

1. при вытаскивании одностенных углеродных нано-трубок из капли, все трубки имеют одинаковую длину;

2. в силу того, что только одна треть одностенных углеродных нано-трубок является проводящими, их использовать невыгодно. Многостенные нано-трубки состоят как из проводящих, так и из полупроводниковых трубок, вероятность встретить хотя бы одну проводящую высока.

Основными элементами установки являются: (рис. 7.4):

1. стойка держатель для кантилеверов;

- 2. оптическая труба;
- 3. источник напряжения.

Для приготовления суспензии используется 50мг MWCNT и 5мл дистиллированной воды. Длина используемых MWCNT варьируется от 1 до 10 мкм., диаметр 15-20 нм. Капля сажается на петлю из платиновой проволоки, диаметром 2-3 мм. В работе использовались стандартные кремниевые кантилеверы, покрытые тонким слоем золота или платины. Пирамида кантилевера погружается в каплю на несколько микрон при помощи микрометрического винта, процесс контролируется через оптический микроскоп. Между проволокой и кантилевером подается переменное напряжение 5-10 В и частотой 3 Мгц. Без снятия напряжения пирамиду кантилевера медленно вытаскивают ИЗ капли. Κ кончику пирамиды прикрепляется пучок MWCNT, с характерной длиной в несколько микрон. (рис. 7.5) Угол между осью пирамиды и пучком задается ориентацией кантилевера относительно капли и имеет разброс не более 12°.

В процессе изготовления СNT кантилевера могут возникать проблемы: пучок не образуется, пучок слишком длинный, погружение кантилевера целиком в каплю. Повторением процедуры, можно добиться образования углероного пучка. При этом, предыстория кантилевера не влияет на конечный результат. Данный метод применим как для одностенных, так и для многостенных углеродных нано-трубок. Если пучок оказывается слишком длинным, происходит его укорачивание за счет электрохимического травления в КОН. [15] Подавая короткие импульсы постоянного напряжения 4В длительностью 0.01-1 мс, нам удается изменять длину СNT пучка с шагом в 1 мкм, меньше не позволяет метод контроля изменения длины — оптический микроскоп. Таким образом, мы получаем пучок углеродных нано-трубок длиной 2-5 мкм на кончике пирамиды. (рис. 7.6 — 7.7) Кантилевер готов, следующим шагом является определение качества пучка, сканируя тест-объект из пористого алюминия.



Рис. 7.4 Принципиальная схема установки



Рис. 7.5 Процесс образования пучка из углеродных нано-трубок методом электрофореза



Рис. 7.6 Изображение кантилевера с прикрепленной многостенной углеродной нано-трубкой



Рис. 7.7 Изображение кантилевера с прикрепленной многостенной углеродной нано-трубкой

8. ТЕСТ-ОБЪЕКТ ДЛЯ МОДИФИКАЦИИ МНОГОСТЕННОГО УГЛЕРОДНОГО ЗОНДА

8.1 Описание тест-объекта.

Одной из проблем сканирующей зондовой микроскопии является получение реальной формы зонда, один из вариантов достоверного изображения зонда это использование сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) или просвечивающего электронного микроскопа (ПЭМ). Зачастую удобней это делать используя атомно-силовой микроскоп, сканируя образец с известной топографией. В [9] показано, что идеальной тестовой структурой является жесткий конусовидный выступ на плоской поверхности с достаточно малым углом при вершине. Сканирование такого образца позволило бы получить данные о геометрических параметрах зонда. Наиболее оптимальным объектом являлся бы массив идентичных жестких апертурных игл. Распространенными тестовыми структурами для характеризации формы зонда кантилевера являются нано-объекты, осажденные на плоскую поверхность, такие как золотые/серебрянные шарики радиуса порядка 10нм или поверхность, преобразованная в регулярную структуру, например массив пирамид из кремния, либо гребенки с переменным шагом [9]. Последние имеют характерный радиус кривизны поверхности на вершинах менее 10нм. В [16], [17] методами атомно-силовой микроскопии исследуется оксид алюминия, полученный с помощью анодизации. Показано, что при некоторых параметрах анодизации можно получать массив пиков из оксида алюминия, имеющих радиус кривизны около 1-2 нм. В [18] предложено использовать поверхность алюминия, являющуюся отпечатком окисла алюминия при анодизации после выборочного удаления слоя оксида. В нашей работе таким объектом выступала алюминия подложка пористого (рис. 8.1). Самоорганизующаяся ОТ высокоупорядоченная структура образуется при анодизации алюминия при определенных параметрах, тест-объект образуется при снятии внешнего оксидного слоя. [19] (рис.8.2)

Период структуры варьируется в больших пределах: от 40 нм. до 230нм., характерная высота пиков порядка 25-35 нм. При сканировании тест-объекта в AFM можно сразу качественно оценить геометрические параметры и форму зонда кантилевера. В данном случае пик тест-объекта выступают в качестве острия, которым происходит сканирование зонда. Нашей задачей является показать, что алюминиевый тест объект способен заменить СЭМ, и способен предоставить реальные геометрические параметры зонда.

Наш тест-объект представляет из себя алюминиевую фольгу толщиной 0.5 мм. и диаметром 9 мм., на поверхности которой расположен массив игл, упорядоченный в гексагональную структуру. На изображении видно, что

существует однородные области, которые перекрываясь создают швы и дефекты структуры. На рис. 8.3 представлено SEM изображение используемого образца. Период выбранной структуры составляет 105±5 нм., высота игл 25±5 нм. Диаметр острия игл составляет 2-3 нм. В качестве объектов исследования выступило два зонда:

- 1. Кремниевый зонд, с заявленной остротой 15 нм. (Mikroscience)
- 2. Алмазный зонд с диаметром острия 7 нм. (ART[™] Single Crystal Diamond)

Первым шагом стало получения СЭМ изображений данных зондов (рис.8.4). После чего, проводилось сканирование тест-объекта ЭТИМИ кантилеверами. Сканирование проводилось при комнатных условиях на атомно силовом микроскопе NTEGRA (NT-MDT, Россия), площадь сканирования 1x1 микрон, частота 1ГГГц. Из полученных изображениях строились профили сечения пиков, для оценки диаметра острия зондов. (рис. 8.5) Сравнивая полученные данные, видно, что пористый алюминий является подходящим объектом для быстрой и качественной оценки геометрических параметров При наличии каких-либо дефектов кончика зонда. зонда, ЭТО сразу обнаруживается. Апертурность зонда оценивается по глубине ямок алюминия, апертурный зонд показывает глубину ямок порядка 25 — 35нм., тупые порядка 10 — 15нм.



Рис. 8.1 Математическая модель тест-объекта.







Рис. 8.3 СЭМ изображение тест-объекта



Рис. 8.4 Сравнение СЭМ изображений с данными с АСМ

8.2 Доработка кантилевера с многостенной углеродной нано-трубкой

Часто, после укорачивания трубки в КОН, остается одна тонкая, сильно выступающая СNT трубка, которую не видно в оптический микроскоп. Для проверки ее существования сканируется тест-объект — пористый алюминий.

Полученное изображение сравнивается с эталонным, из чего делается Часто оставшиеся вывод о готовности зонда. УИТ иглы обладают двойственным кончиком или очень большим диаметром. Далее происходит заточка зонда, во время сканирования образца в полу-контактном режиме. Во время сканирования подаются электрические импульсы между проводящим образцом и кантилевером постоянного напряжения 30-50 В, длительностью 10-100 мс, за счет чего происходит сжигание нижней части СNT трубки. [10], [14] При этом, всегда ограничивается ток с помощью сопротивления в 1Мом, включенного последовательно в цепь. Удается укорачивать пучок CNT как в контактном так и в полу-контактном режиме работы, наблюдая за изменением высоты кантилевера над образцом при включенной обратной связи на 5-50 нм. за один импульс в зависимости от параметра импульса. Обычно за пару процедур укорачивания зонда удается избавиться от неустойчивости и множественности зонда. На рис. 8.5 представлен кантилевер, полученный данным методом. Приведено изображение меры, полученное данным способом и профили пиков. Согласно этим данным, качественная оценка дает диаметр острия иглы ~ 8нм. Заметьте, нано-трубку, толщиной 8 нм. можно увидеть только в ПЭМ. Подготовка образца для просмотра в ПЕМ, занимает существенное количество времни.







ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Было показано, что метод ионной заточки с потенциалом смещения эффективно работает с вольфрамовыми иглами, происходит уменьшение диаметра острия иглы, удаляются поверхностные дефекты, происходит уменьшение угловой апертуры иглы. Были проведены первые эксперименты по заточке кантилеверов, показавшие работоспособность метода с новым объектом. Эксперименты по ионной заточке нескольких объектов сразу показывают, что электрические поля соседних игл не влияет на процесс. Что говорит о перспективности метода и возможности использовать его в коммерческих целях.

Показано, как с помощью электрофореза из суспензии с многостенными углеродными нано-трубками можно довольно просто сформировать углеродный пучок на вершине пирамиды кремниевого кантилевера. Также показаны преимущества работы с пористым алюминием в атомно-силовом микроскопе как с тест-объектом для определения качества зонда, а также для укорачивания сформированного пучка методом подачи коротких импульсов напряжения между пучком и тем же образцом. Таким образом удается преобразовать такой пучок в зонд с диаметром острия порядка 10 нм и жесткостью, достаточной для работы как в полу-контактном и в контактном режиме. Выход данного метода составляет около 70%. Если кантилевер предварительно покрыт металлом, то такой зонд в большинстве случаев обладает проводимостью, не деградирующей при сканировании образца по сравнению с кремниевым кантилевером, покрытым металлом.

Автор выражает благодарность научному руководителю Дрёмову В.В за всестороннюю поддержку и ценные наставления, Жукову А.А., Столярову В.С., и Мерзлякову Г.В за помощь в экспериментальной работе. Отдельно автор благодарит команду лаборатории элементарного и структурного анализа Мазилкина А.А., Комарову Ю.В., сотрудника лаборатории структурных исследований Матвеева Д.В., всех сотрудников лаборатории электронной кинетики за ценные обсуждения, а так же многих других сотрудников Института Физики Твердого Тела, способствовавших написанию данной работы.

ЛИТЕРАТУРА

[1] P. Janssen and J. P. Jones, "The sharpening of field emitter tips by ion sputtering," J. Phys. D: Appl, Phys, vol. 4, pp. 118-23, 1971.

[2] N. Chapman, Glow Discharge Processes Sputtering and Plasma Etching. New York: Wiley, 1980.

[3] M. Sugawara, Plasma Etching Fundamentals and Applications. New York: Oxford UP, 1998.

[4] R. Behrisch, Sputtering by Particle Bombardment. Berlin: Springer-Verlag, 1981.

[5] K. B. Cheney and E. T. Pitkin, "Sputtering at acute incidence," J. Appl. Phys., vol. 36, pp. 3542-3544, 1965.

[6] E. D. Lee and J. Lyding, "Parallel plasma field directed sputter sharpening of field emiters", Urbana, Illinois, 2007

[7] P.J. Bryant, H.S. Kim, Y.C. Zheng and R. Yang, "Technique for shaping tunneling microscope tips," *Rev. Sci. Instrum.*, vol. 58, p. 1115, 1987.

[8] S. Ernst "Optimisation of the preparation process for tips used in scanning tunneling microscopy", Technische Universitat Dresden, 2006

[9] D. Fujita, H. Itoh, S. Ichimura, T. Kurosawa, "Global standardization of scanning probe microscopy", Nanotechnology 18, 084 002 (2007)

[10] H. Dai, J.H. Hafner, A.G. Rinzler, D.T. Colbert, R.E. Smalley,"Nanotubes as nanoprobes in scanning probe microscopy", Nature 384(14), 147-150 (1996).

[11] C.V. Nguyen et al, "Carbon nanotube tip probes: stability and lateral resolution in scanning probe microscopy and application to surface science in semiconductors", Nanotechnology 12 363 (2001)

[12] J.H. Hafner, C.-L. Cheung, C.M. Lieber, "Growth of nanotubes for probe microscopy tips" Nature 398(29), 761-762 (1999)

[13] J. Tang, G. Yang, Q. Zhang, A. Parhat, B. Maynor, J. Liu, L.-C. Qin, O. Zhou, "Rapid and reproducible fabrication of carbon nanotube AFM probes by dielectrophoresis", Nano Lett. 5(1), 11-14 (2005).

[14] J.H. Hafner, C.L. Cheung, T.H. Oosterkamp, C.M. Lieber, "High-yield assembly of individual single-walled carbon nanotube tips for scanning probe microscopies", J. Phys. Chem. B. 105(4), 743-746 (2001).

[15] T.Ito, L.Sun, R.M.Crooks, "Electrochemical etching of individual multiwall carbon nanotubes", Electrochemical and Solid State Letters, 6 (1) C4-C7 (2003)

[16] Q. W. Sun, G.Q. Ding, Y.B. Li, M.J. Zheng, W.Z. Shen, "Tip-like anodic alumina", Nanotechnology 18, 215 304 (2007)

[17] Y.C. Sui, J.M. Saniger, "Characterization of anodic porous alumina by AFM", Mater. Lett. 48, 127-136 (2001)

[18] A. N. Belov, S. A. Gavrilov, I. V. Sagunova, A. A. Tikhomirov, Yu. A. Chaplygin, and V. I. Shevyakov, "Test structure to determine tip sharpness of micromechanical probes of scanning force microscopy" Nanotechnologies in Russia (2010)

[19] F. Li, L. Zhang, R.M. Metzger, " On the growth of highly ordered pores in anodized aluminum oxide", Chem. Mater., 10 (9), pp 2470–2480 (1998)