

05;11

Измерение Ван-дер-Ваальсовых и электростатических сил в контактах зонда атомно-силового микроскопа с металлическими поверхностями

© Г.В. Дедков, Е.Г. Дедкова, Р.И. Тегаев, Х.Б. Хоконов

Кабардино-Балкарский государственный университет, Нальчик
E-mail: gv_dedkov@mail.ru; nano@kbsu.ru

Поступило в Редакцию 10 мая 2007 г.

Методом контактной силовой спектроскопии (в атмосферных условиях) проведены измерения Ван-дер-Ваальсовых и электростатических сил в контактах проводящих кремниевых зондов с платиновым покрытием и металлическими пленками, напыленными на кремний. Показано, что результаты измерений позволяют определить геометрические характеристики зондов и константы Гамакера. Экспериментальные данные хорошо согласуются с расчетными.

PACS: 68.37.Ps, 87.64.Dz

Силовая спектроскопия поверхностей проводящих и не проводящих наноструктур с помощью атомно-силовых микроскопов (АСМ) имеет высокое фундаментальное и прикладное значение и является предметом интенсивных исследований [1,2]. Однако, несмотря на широкое распространение АСМ в физических исследованиях, количественное определение характеристик материалов с их помощью остается достаточно сложным делом. Это связано со многими факторами, касающимися условий приготовления образцов, характеристик внешней среды, типа применяемых микроскопов, интерпретации и методов обработки получаемых результатов и т.д. [3].

Измерения электростатических и Ван-дер-Ваальсовых (ВдВ) сил, а также сил Казимира, в частности, принципиально важны для разработки микроэлектромеханических систем (МЭМС) и определения условий их эксплуатации [4–6]. Целью настоящей работы являлось количественное измерение сил первых двух типов в контактах серийных зондов микроскопа Solver Pro (компания NT-MDT, г. Зеленоград) с поверхностями металлических пленок в атмосферных условиях.

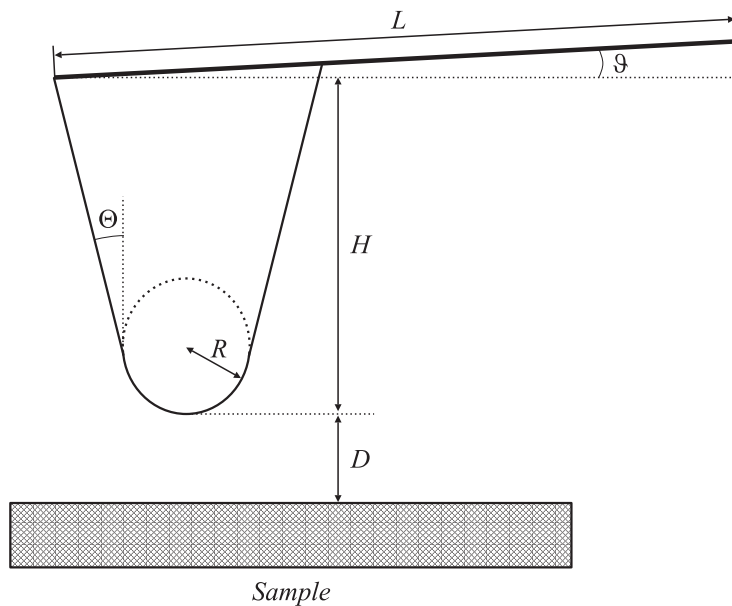


Рис. 1. Схема взаимодействия и геометрические параметры зонда и кантилевера.

Использовалась методика контактной силовой спектроскопии при отсутствии и с приложением дополнительного электрического смещения между зондом и образцом (режим электростатических сил (ЭС)). Применение режима ЭС, как показано в работе, позволяет определить важнейшие геометрические характеристики зонда микроскопа: радиус кривизны R в его апексной области, высоту H и угол раствора Θ конической части (рис. 1). Этими параметрами определяется зависимость от расстояния до поверхности электрической емкости контакта $C(z)$ и силы электрического взаимодействия зонда с образцом, пропорциональной dC/dz . Величина dC/dz непосредственно входит в амплитуду сигнала фотодетектора, измеряемого в режимах, бесконтактной электросиловой микроскопии (емкостная и электросиловая моды, мода Кельвина) [7,8], поэтому ее экспериментальное определение имеет самостоятельное значение.

В качестве образцов в данной работе использовались поверхности свежих сколов пиролитического графита и металлические пленки Pt, Ni, Ti, Cu, Al, полученные магнетронным осаждением на кремниевые пластины. Толщина пленок в среднем составляла 100–300 nm и контролировалась методом отражательной эллипсометрии. Образцы закреплялись на стандартных поликорковых подложках с возможностью подключения электрического контакта, диапазон температур и влажностей во время измерений составлял +21–23°C и 55–65%. Рельеф пленок предварительно анализировался методом полуконтактной зондовой микроскопии. Перепады высот на выбранных участках силовой спектроскопии обычно не выходили за пределы 10–30 nm (для медных пленок — 10–80 nm).

Для проведения сеансов силовой спектроскопии применялись серийные проводящие кремниевые зонды типа CSG10/Pt с платиновым покрытием. Согласно паспортным данным, они имеют следующие характеристики: $R = 35$ nm, $H = 10–20$ μm, $\theta \leq 22^\circ$, жесткость кантилевера $k_c = 0.03–0.2$ N/m, резонансная частота $f_0 = 14–27$ kHz, размеры прямоугольной балки кантилевера $L = 250$ μm, $w = 35$ μm, $t = 0.7–1.3$ μm. Поскольку диапазон паспортных значений жесткостей k_c достаточно велик, то очевидно, что точное количественное измерение сил требует индивидуальной калибровки k_c для каждого кантилевера. Для этой цели геометрические размеры балок измерялись в теновом режиме просвечивающего электронного микроскопа Tesla-250, а резонансные частоты — в штатном динамическом режиме АСМ при отсутствии контакта зонда с поверхностью. Величина жесткости k_c контролировалась согласно теоретическому соотношению [9]

$$k_c = 0.2427(Lwt\rho)(2\pi f_0)^2, \quad (1)$$

где ρ — плотность материала кантилевера. В рассматриваемом случае для кремния $\rho = 2300$ kg/m³. Выполненные измерения размеров L , w , t показали, что значения L и w близки к паспортным с погрешностью не более 1 μm, а $t = 1 \pm 0.1$ μm. Средняя величина f_0 для всех использованных зондов равнялась 26.4 kHz и в соответствии с (1) $k_c = 0.13 \pm 0.014$ N/m. Высота зонда H варьировала в пределах 10–20 μm.

Заметим, что измерение геометрических параметров кантилеверов в теновом режиме просвечивающего электронного микроскопа предполагает точное позиционирование эталонного образца рядом с измеряемым, что трудно осуществимо при изменении ориентации кантилевера

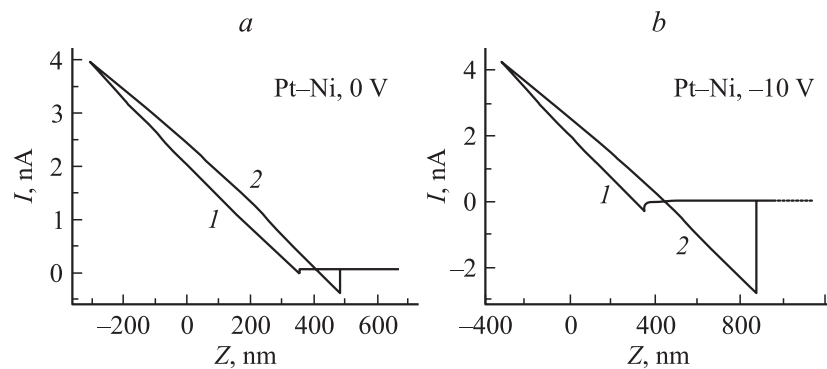


Рис. 2. Зависимости „фототок–перемещение“ („деформация–перемещение“) при взаимодействии зонда CSG10/Pt с поверхностью пленки никеля, полученные с помощью серийного зондового микроскопа Solver Pro: *a* — при нулевом напряжении на контакте; *b* — при напряжении -10 V на зонде (при заземленном образце).

по отношению к электронному пучку, поэтому в качестве реперных расстояний выбирались паспортные значения длины и ширины балки самих кантиллеров. Их отношение ($250/35 = 7.14$) служило контрольным масштабным параметром.

На рис. 2 показаны измеренные спектроскопические зависимости тока I позиционного фотодетектора от перемещения сканера Z для контакта зонда с поверхностью никеля: *a* — без смещения контакта и *b* — при подаче смещения -10 V на зонд при заземленном образце. Линии 1 и 2 соответствуют подводу и отводу образца от зонда, осуществляемых пьезосканером. Участкам ВдВ и электростатического взаимодействия отвечают линии 1 справа от точки „вхождения в контакт“ (точки минимума на кривых фототока). При отсутствии смещения этот минимум, как видно из рис. 2, *a*, очень мелкий, поскольку обусловлен слабыми ВдВ силами. При подаче смещения минимум становится глубже (рис. 2, *b*), и появляется более сильное электростатическое взаимодействие зонда с образцом, имеющее протяженный участок. Кроме того, наблюдается общее смещение линии „нулевой силы“ (горизонтальный участок линии 1). Возникают также искажения наклонных (контактных) участков линий 1, 2, вызванные протеканием тока через контакт. Мы объясняем их омическим разогревом зонда и

неравновесными пластическими эффектами, искажающими его форму в жестких контактах с поверхностью, что приводит к флуктуациям ориентации балки кантилевера по отношению к опорному лазерному лучу. В пользу этого предположения говорит тот факт, что увеличение времени накопления сигнала при измерении силовых кривых с подачей электрического смещения вызывало большие искажения контактных линий, поскольку тепловыделение в контакте возрастало.

Из рис. 2, *b* также видно, что электростатическое взаимодействие зонда с поверхностью вызывает удлинение гистерезисной части линии отвода 2 (ниже линии нулевой силы). Это объясняется образованием водной перемычки между оконечностью зонда и поверхностью и соответственно возрастанием электрической емкости контакта из-за высокой диэлектрической проницаемости воды. В приближении „плоского конденсатора“ соответствующий вклад в силу взаимодействия возрастает в $\epsilon = 81$ раз. Детальный анализ гистерезисного участка кривой 2, в принципе, дает возможность определения формы капиллярной перемычки. В данной работе, однако, такая задача не ставилась, и мы ограничивались лишь интерпретацией кривых подвода до точки вхождения в контакт.

Отметим еще, что образование капиллярной перемычки перед вхождением в контакт на кривых подвода 1 практически не отражается, поскольку толщина водного слоя на поверхности образцов (в воздухе) при влажности $r = 60\%$ не превышает 1 nm, а радиус капиллярного мениска, соединяющего зонд с поверхностью, -0.3 nm [10], т.е. обе величины близки к дискретному перемещению сканера (в нашем микроскопе около 1 nm). Потеря механической устойчивости для используемых в работе „мягких“ кантилеверов ($k_c < 0.2$ N/m) происходит в режиме ВдВ или ЭС вблизи момента касания зондом водного слоя, поэтому зонд уже на следующем шаге перемещения сканера сразу оказывается в жестком контакте с поверхностью. При отводе образца от зонда, напротив, ранее образовавшиеся боковые водные мениски между зондом и образцом существуют в течение длительного времени, поэтому происходит постепенное вытягивание водной прослойки из контактной зоны, увеличивающее силу капиллярного гистерезиса. Максимальная высота капиллярной перемычки при этом оказывается весьма значительной. В частности, на рис. 2, *a, b* она составляет соответственно 22 и 150 nm. В наших экспериментах на графите высота капиллярной перемычки достигала 245 nm даже при отсутствии электрического смещения в контакте.

При интерпретации линий I до точки вхождения в контакт (рис. 2) необходимо учитывать, что истинное расстояние D между точкой апекса зонда и поверхностью связано с перемещением сканера Z соотношением $Z = D + d_s + d_c + Z_{off}$, где $d_{s,c}$ — деформации поверхности и кантилевера, а Z_{off} — не контролируемое расстояние держателя зонда от поверхности вдали от контакта. В линейном приближении теории упругости d_c и d_s связаны соотношением $k_c d_c = k_s d_s$, где k_s — локальная жесткость поверхности. Для используемых в работе „мягких“ кантилеверов и металлических поверхностей $k_s \gg k_c$, поэтому можно считать, что $d_s \approx 0$, поэтому вся деформация приходится на балку кантилевера. При этом постоянный наклон участка линии I после вхождения в контакт определяется величиной k_c , что позволяет найти калибровочную константу B для перевода фототока в силу взаимодействия. Так, если I и Z заданы в пА и нм, то $B = k_c \operatorname{ctg} \alpha$ (нН/нА), где α — угол наклона контактной линии к линии нулевой силы (фототока). Для рис. 2, а, в частности, эта калибровка дает $B \approx 23$ нН/нА при $k_c = 0.14$ Н/м. Более точные расчеты коэффициента B можно сделать с привлечением моделей контактной механики [3], но такая необходимость возникает лишь в случае применения жестких зондов, менее чувствительных к бесконтактным силам. При силовой спектроскопии с жесткими зондами бесконтактный участок притяжения зонда к поверхности на кривых подвода почти не наблюдается [3], поэтому измерения бесконтактных сил должны выполняться с мягкими зондами.

Измеренные зависимости „деформация–перемещение“ (рис. 2) пересчитывались в зависимости „сила–расстояние“ $F_i(D_i)$, где i — номер позиции сканера, а $D_i = Z_i + BI_i/k_c - Z_{off}$ (I_i — отрицательная величина фототока, отсчитанного от линии нулевой силы). Уровень нулевой силы при $V = 0$ находился усреднением значений I_i на линии I вдали от контакта, а при $V \neq 0$ — по величине I_i в наиболее удаленной от контакта точке этой линии.

В целях увеличения статистики значения тока I_i дополнительно усреднялись по точкам спектроскопии выбранного участка поверхности (от 9 до 25 точек), для чего отдельные кривые подвода приводились к одной точке вхождения в контакт. Увеличение числа точек спектроскопии приводит к ухудшению характеристик зонда, поэтому не должно быть произвольно большим. Аналогичное усреднение данных без совмещения точек контакта вызывает полную потерю качества результатов, поскольку имеющийся перепад высот рельефа поверхности

приводит к существенному разбросу положений точек контакта на различных силовых кривых, а это катастрофически искажает характер результирующей зависимости I от Z .

Измерения проводились в следующем порядке. Для каждого образца использовался новый зонд. Сначала выполнялась силовая спектроскопия выбранного участка поверхности без подачи внешнего смещения, а затем — при смещении в диапазоне ± 10 В. Повторные измерения с теми же зондами характеризовались значительными искажениями силовых кривых. Форма кантилевера и зонда контролировалась после выполнения сеансов спектроскопии.

Теоретическая интерпретация зависимостей „сила–расстояние“ проводилась на основе выражения для суммарной ЭС [11–13] и ВдВ [12] сил взаимодействия зонда с поверхностью в геометрии, отвечающей рис. 1 (ε_0 — вакуумная постоянная):

$$F(D) = F_{\text{VdW}}(D) + \pi\varepsilon_0 V^2 g(D) = F_{\text{VdW}}(D) + \pi\varepsilon_0 V^2 (g_{\text{cone}}(D) + g_{\text{apex}}(D) + g_{\text{cant}}(D)), \quad (2)$$

$$F_{\text{VdW}}(D) = -\frac{A}{6} \left[\frac{R}{D^2} + \frac{\text{tg}^2(\theta)}{D + R(1 - \sin \theta)} - \frac{R(1 - \sin \theta)}{D(D + R(1 - \sin \theta))} \right], \quad (3)$$

$$g(D) = \frac{1}{\ln^2(\tan \theta/2)} \left[\ln \left(\frac{H}{D + R(1 - \sin \theta)} \right) - 1 + \frac{R(\cos^2 \theta / \sin \theta)}{D + R(1 - \sin \theta)} \right] + \frac{R^2(1 - \sin \theta)}{D(D + R(1 - \sin \theta))} + \frac{1}{2\pi} \frac{Lw}{(D + H)^2} \frac{1}{(1 + L \text{tg } \vartheta / (D + H))}. \quad (4)$$

В формуле (3) для силы ВдВ A — постоянная Гамакера [12], а в (4) отдельные члены соответствуют вкладам в ЭС от сферической части зонда (первое слагаемое), конической части (второе) и плоской части балки кантилевера (третье). Выражения для функций $g_{\text{apex}}(D)$, $g_{\text{cone}}(D)$ были получены в работах [11,12], а слагаемое $g_{\text{cant}}(D)$ рассматривалось в [13] и отвечает приближению плоского конденсатора. При соединении проводящих кантилевера (с зондом) и образца в электрическую цепь при нулевом внешнем смещении величина V в (2) определяется контактной разностью потенциалов материалов зонда и поверхности, а в общем случае — алгебраической суммой контактной разности и внешнего смещения.

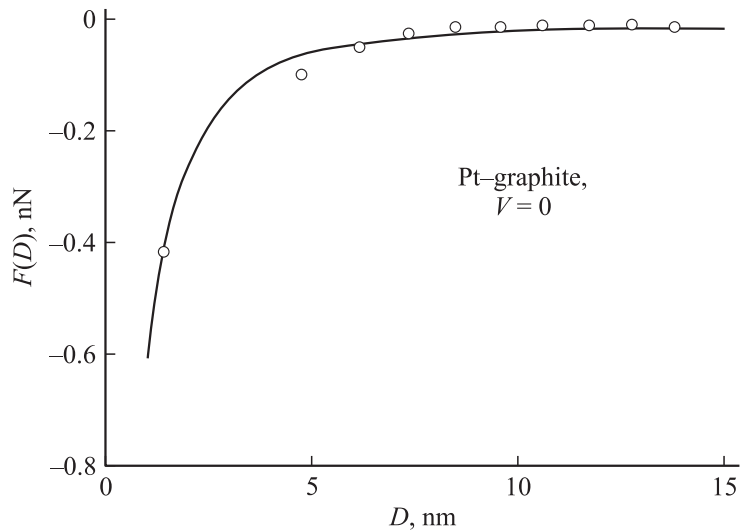


Рис. 3. Экспериментальная (точки) и теоретическая зависимости силы Ван-дер-Ваальсова взаимодействия между зондом CSG10/Pt и поверхностью пиро-литического графита. Теоретическая кривая рассчитана по формуле (3) при $AR = 12 \cdot 10^{-27} \text{ N} \cdot \text{m}^2$. Здесь и на рис. 4 начало отсчета расстояний D содержит неопределенный постоянный сдвиг.

На рис. 3 показаны измеренная (точки) и теоретическая (сплошная линия) зависимости „сила–расстояние“ для контакта Pt–графит при $V = 0$. Теоретическая зависимость соответствует уравнению (3) с $AR = 12 \cdot 10^{-27} \text{ N} \cdot \text{m}^2$, $\theta = 12^\circ$ и $R = 37 \text{ nm}$. Вклад второго и третьего слагаемого (3) в силу ВдВ взаимодействия в данном случае пренебрежимо мал, поэтому оптимизация теоретической зависимости по всем параметрам A , R , θ не имела смысла. В данном случае уверенно определяется только величина $A \cdot R$.

На рис. 4 показаны результаты измерений и расчетов ЭС в контакте Pt–Pt при подаче смещения -10 V на зонд. Теоретическая зависимость получена минимизацией по параметрам R , H , θ суммы квадратов разностей, вычисленных из (2)–(4) и экспериментальных значений ЭС. Оптимизация параметров выполнялась методом градиентного спуска. Так как вариация константы A незначительно влияет на результаты

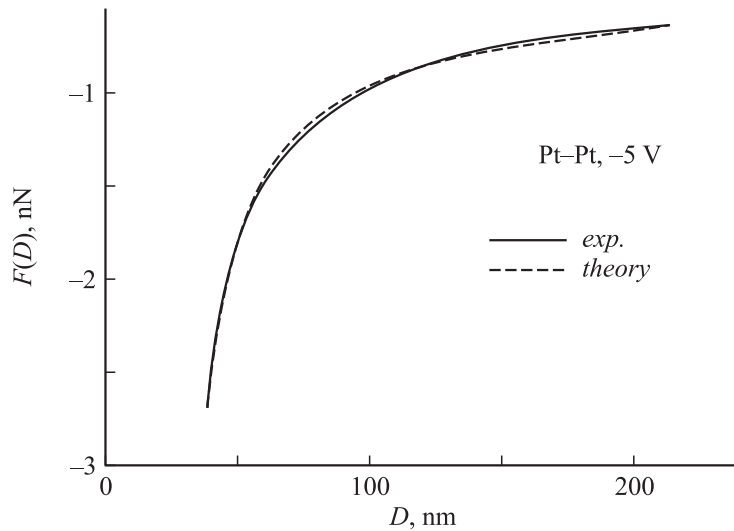


Рис. 4. Экспериментальная (сплошная линия) и теоретическая (пунктирная линия) зависимости силы электростатического взаимодействия зонда CSG10/Pt с поверхностью платиновой пленки (смещение -5 V на зонде). Теоретическая зависимость рассчитана по формулам (2)–(4) при $R = 43$ nm, $H = 14$ μ m, $\theta = 13.8^\circ$.

расчета ЭС, то экспериментальные измерения позволяют оценить геометрические характеристики самого зонда, после чего величина A находится по результатам измерений $A \cdot R$ при $V = 0$. Заметим, что учет вклада $g_{cant}(D)$ резко ухудшал согласие теоретических и опытных данных, поэтому в полной форме он в расчетах не учитывался. Его роль сводилась к некоторому изменению общего уровня фототока, однако соответствующее изменение плохо коррелировало с величиной $V^2 g_{cant}(D)$, в отличие от того, что можно было бы ожидать. В этом смысле результаты нашей работы согласуются с [11,12], но отличаются от работы [13], авторы которой пришли к выводу о заметном влиянии вклада балки кантилевера в ЭС.

Таким образом, измерения Ван-дер-Ваальсовых и электростатических сил методом контактной силовой спектроскопии позволяют достаточно точно определить геометрические параметры зонда и константу

Результаты измерений характеристик зондов и констант Гамакера

Контакт	$H, \mu\text{m}$	R, nm	θ°	$A, 10^{-19} \text{N} \cdot \text{m}^2$
Pt–Pt	14	43	13.8	1.8
Pt-graphite	14.2	37	12.2	3.2
Pt–Ni	16	33	10	5.3
Pt–Ti	12.1	35	13.2	3.9
Pt–Al	19	38	16.5	3.8
Pt–Cu	13	30	12	0.65

Гамакера. Итоговые результаты для всех исследовавшихся контактов суммированы в таблице. Заметим, что в настоящее время детальные измерения констант Гамакера для различных сочетаний металлических контактов с помощью АСМ в атмосферных условиях практически отсутствуют, а в инертной среде и в вакууме они тоже весьма немногочисленны [1,2].

Работа поддержана грантом РФФИ № (а) 06-02-17140.

Список литературы

- [1] Cappella B., Dietler G. // Surf. Sci. Rep. 1999. V. 34. P. 1–108.
- [2] Butt H.J., Cappella B., Kappl M. // Surf. Sci. Rep. 2005. V. 59. P. 1–102.
- [3] Дедков Г.В., Дедкова Е.Г., Карамурзов Б.С., Хоконев Х.Б., Тезаев Р.И., Коков З.А. // Поверхность. Рентгеновские и синхротронные исследования. 2007. № 6.
- [4] Bordag M., Mohedeen U., Mostepanenko V.M. // Phys. Rep. 2001. V. 353. P. 1.
- [5] Chan H.B., Aksyuk V.A., Kleiman R. et al. // Science. 2001. V. 291. P. 1941.
- [6] Batra R.C., Porfiri M., Spinello D. // Europhys. Lett. 2007. V. 77. P. 1.
- [7] Matey J.R., Blanc J. // J. Appl. Phys. 1985. V. 57. N 5. P. 1437.
- [8] Martin Y., Abraham D.W., Wrickramasinghe H.K. // Appl. Phys. Lett. 1988. V. 52. N 13. P. 1103.
- [9] Sader J.E. // J. Appl. Phys. 1998. V. 84. N 1. P. 64.
- [10] Israelachvili J. // Intermolecular and Surface Forces. London: Acad. Press, 1992.
- [11] Hudlet S., Saint Jean M., Guthmann C., Berger J. // Eur. Phys. J. 1998. V. 2. P. 5.
- [12] Saint Jean M., Hudlet S., Guthmann C., Berger J. // J. Appl. Phys. 1999. V. 86. N 9. P. 5245.
- [13] Law B.M., Rieutord F. // Phys. Rev. 2002. V. B. 66. P. 035 402.