

15

Монокристаллические алмазные зонды для атомно-силовой микроскопии

© Ф.Т. Туякова, Е.А. Образцова, Д.В. Клинов, Р.Р. Исмагилов

Московский государственный технический университет радиотехники, электроники и автоматики

Институт биоорганической химии им. академиков М.М. Шемякина и Ю.А. Овчинникова РАН, Москва

Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН, Москва

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова

E-mail: e.a.obraztsova@gmail.com

Поступило в Редакцию 23 декабря 2013 г.

Представлены результаты по созданию и тестированию прочных, химически инертных и высокоострых монокристаллических алмазных зондов для атомно-силовой микроскопии. Зонды изготавливались на основе алмазных пирамидальных монокристаллов, полученных с помощью селективного окисления поликристаллических пленок, выращенных методом газофазного осаждения. Разработана методика закрепления одиночных игл на балках кремниевых зондов. С помощью просвечивающего электронного микроскопа установлено, что угол при вершине алмазных пирамидальных кристаллитов составляет порядка 10° , радиус закругления вершины алмазного кристаллита — 2–10 nm. На примере двух тестовых образцов (поверхности графита и молекул ДНК) показано, что изготовленные алмазные зонды могут эффективно использоваться в атомно-силовой микроскопии и позволяют улучшить качество изображений по сравнению со стандартными кремниевыми зондами.

В настоящее время атомно-силовая микроскопия (АСМ) стала одним из стандартных методов, используемых для характеристики нано- и микроструктурированных объектов не только в лабораторных исследованиях, но и в производственных процессах. Во многих случаях дальнейшее развитие и распространение метода требует улучшения характеристик одной из важнейших частей атомно-силового микроскопа — зонда. Стандартный зонд выполняется в виде острия, выращенного или закрепленного на конце балки (кантилевера) в виде параллелепипеда. На сегодняшний день самое широкое распространение получили кремниевые зонды, в которых балка и острие формируются с помощью

стандартных технологий на монокристаллических пластинках. Однако у таких зондов имеется ряд недостатков, в том числе: форма острий с большими углами и радиусами закругления у вершины, недостаточная механическая прочность и связанный с этим короткий срок службы, высокая реакционная способность, вызывающая изменение формы острия зонда в процессе его использования и др.

Необходимость поиска новых материалов для изготовления зондов связана, в частности, с тем, что применение атомно-силового микроскопа в современной науке и производстве не ограничивается только исследованием поверхности различных структур, получением информации о рельефе образца, но используется также как средство формирования рисунка (например, наногравировка и наночеканка) [1,2]. Новые методы использования зондов требуют и совершенствования их параметров: повышения износостойкости, твердости, химической инертности, электрической проводимости иглы и многого другого. С этой точки зрения чрезвычайно привлекательным материалом для изготовления острий является алмаз, обладающий рекордной твердостью и химической инертностью [3]. В литературе описан ряд методов изготовления зондов с использованием алмазного или алмазоподобного материала [4–6].

В работе [4] описана методика изготовления зондов АСМ из ультрананокристаллического алмаза. Радиус закругления острия таких зондов составлял около 30 nm. Было показано, что они обладают высокой прочностью и износостойкостью, что делает их привлекательным инструментом для контактных методов АСМ. В работе [5] была также продемонстрирована возможность использования алмазных частиц различной формы, закрепленных на балке стандартного кантилевера, для решения таких специфических задач, как картирование мягких образцов или поверхностей с резкими перепадами высот.

Альтернативные способы создания алмазных зондов состоят в нанесении тонких алмазных пленок на острия, изготовленные из других материалов, или на поверхность ложки с углублением, имеющим необходимый профиль [6]. Однако получаемые этими и аналогичными методами алмазные зонды имеют относительно большие радиусы кривизны острий и существенно худшие, чем у монокристаллического алмаза, механические свойства [6].

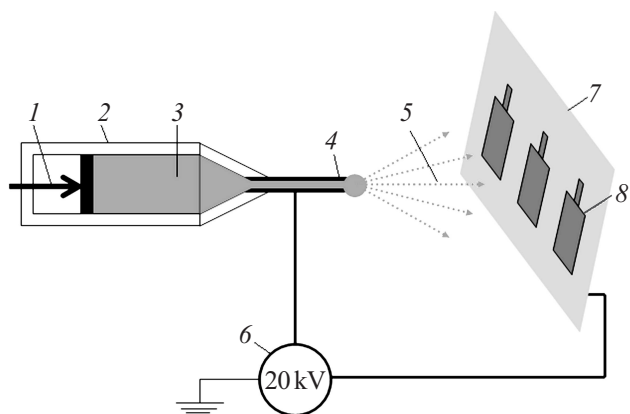
В ходе поиска возможностей для создания алмазных зондов АСМ с улучшенными характеристиками нами была разработана методика

синтеза монокристаллических алмазных пирамид с контролируемыми геометрическими параметрами [3,7,8]. Были подобраны параметры синтеза, при которых получаемые пирамиды достигают нескольких десятков микрон в длину и имеют угол при вершине не более 10° . Такие пирамидальные монокристаллы алмаза представляются идеальным материалом для использования в качестве острия зонда АСМ. В первых экспериментах по картированию образцов с помощью алмазных острий была продемонстрирована принципиальная возможность их применения и некоторые преимущества [9]. Однако предложенная ранее методика монтажа алмазных острий на кремниевых кантилеверах не обеспечивает необходимой воспроизводимости. В данной работе мы представляем новый метод создания зондов с алмазными остриями и приводим результаты, демонстрирующие их эффективную работу.

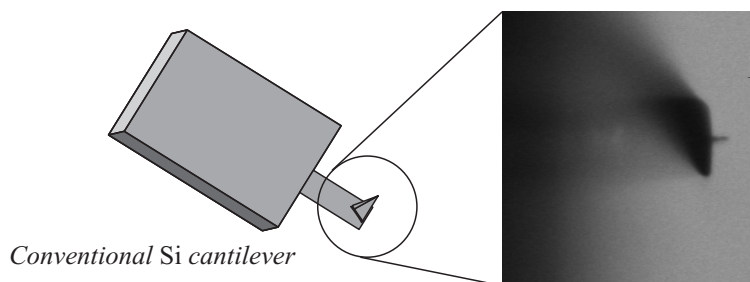
Аналогично ранее проведенным исследованиям синтез алмазных пирамидальных кристаллитов был выполнен методом газофазного химического осаждения при активации газовой среды разрядом постоянного тока [7–9]. Осаждение алмазных пленок проводилось на кремниевые подложки с последующим окислением в трубчатой печи при температуре $\sim 650^\circ\text{C}$ в атмосфере воздуха при нормальном давлении. В результате были получены алмазные кристаллиты пирамидальной формы, которые легко отделялись от подложки.

Для закрепления алмазных острий на кремниевые кантилеверы наносился тонкий адгезивный слой из эпоксидного клея ЭДП. Для создания такого покрытия был использован метод электростатического распыления. Схема установки электростатического распыления представлена на рис. 1, а. Принцип электростатического распыления жидкостей основан на свойстве заряженных частиц взаимодействовать друг с другом и электростатическим полем [10]. В разработанной нами установке распыляемая жидкость поступала в распылитель, имеющий специальную форму для обеспечения контактной зарядки. Под действием электростатического поля высокого напряжения подаваемая жидкость транспортируется к покрываемой поверхности. При движении, под действием электростатических сил, частицы жидкости многократно дробятся и расталкиваются в результате кулоновского взаимодействия, что способствует равномерному распределению частиц жидкости и обеспечивает хорошее покрытие поверхности. Преимуществом такого метода напыления является высокая равномерность наносимого покрытия. В данных экспериментах в качестве жидкости использовалась смесь

a



b



c

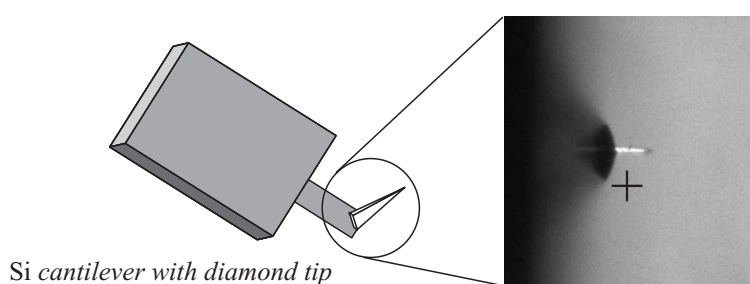


Рис. 1. *a* — схема напыления: 1 — направление движения поршня, 2 — шприц с клеем, 3 — эпоксидный клей ЭДП, 4 — игла-распылитель, 5 — распыляемый клей, 6 — высоковольтный источник питания, 7 — подложка, 8 — кантилеверы; *b* — схема и оптическое изображение кантилевера до закрепления алмазной иглы; *c* — схема и оптическое изображение кантилевера после закрепления алмазной иглы.

эпоксидного клея ЭПД с этиловым спиртом, обладающая хорошими адгезивными свойствами и достаточной текучестью.

Для манипуляций с алмазными кристаллитами и их закрепления на покрытых адгезивным слоем кантилеверах был использован оборудованный микропинцетами nanoScience Instruments микропозиционер Signatone CheckMate Probe Stations с субмикронным разрешением. Кантилевер захватывался и удерживался с помощью микропинцета, укрепленного на микропозиционере под заданным углом. С помощью микропозиционера кантилевер подводился к одному из алмазных пирамидальных кристаллитов, размещенных на неподвижной подложке, и приводился в контакт с основанием пирамиды. При правильном подборе угла подвода и степени отверждения адгезивного покрытия кантилевера после отвода микропинцета с кантилевером от поверхности пирамида оставалась закрепленной на балке.

На рис. 1, *b, c* приведены фотографии кантилеверов с закрепленными на балках алмазными острьями, полученными описанным выше способом. Изображения были получены непосредственно после приклейки алмазного острья с помощью оптического микроскопа, входящего в состав микроманипулятора.

Острия алмазных зондов были исследованы также с помощью просвечивающих электронных микроскопов JEOL 100CX (Jeol, Япония) и Libra 120 (Carl Zeiss, Германия). На рис. 2 представлены микрофотографии алмазных острий, закрепленных на балках кантилеверов. Видно, что для различных кристаллитов радиус кривизны у вершины пирамиды составляет от 2 до 10 nm, угол у вершины пирамиды составляет порядка 10° . Такие параметры острий позволяют предположить, что изготовленные зонды могут применяться как для проведения измерений нанометровых объектов с высоким пространственным разрешением, так и для картирования поверхностей с резкими и значительными перепадами высот.

Работоспособность сформированных кантилеверов была протестирована на примере 2 тестовых объектов: 1) кристалл высокоориентированного пиролитического графита; 2) образец молекул ДНК, нанесенных на поверхность слюды. Для тестирования изготовленных алмазных зондов был использован атомно-силовой микроскоп „Solver“ с головкой „Smena“ (NT-MDT, Россия). АСМ-изображения были получены в режиме прерывистого контакта при резонансной частоте кантилевера

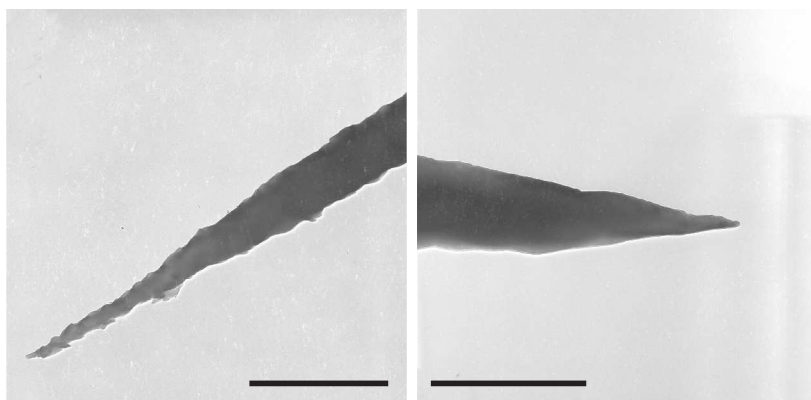


Рис. 2. ПЭМ-изображения острий алмазных игл (масштаб — $1\ \mu\text{m}$).

порядка 300 kHz. Обработку полученных изображений проводили с помощью программного обеспечения FemtoScan Online.

На рис. 3, *a* представлены полученные изображения поверхности высокоориентированного пиролиитического графита. На изображениях видно, что поверхность кристалла графита покрыта многочисленными террасами. По данным этих измерений высота ступеней между террасами варьирует в пределах от 0.35 до 3.7 nm, что соответствует толщинам от 1 до примерно 10 атомных слоев.

На рис. 3, *b* представлены изображения молекул ДНК, нанесенных на слюду. Для сравнения показаны изображения одного и того же образца, полученные с помощью стандартного кремниевого зонда (рис. 3, *b*, размер кадра $1 \times 1\ \mu\text{m}$) и изготовленного нами алмазного зонда (рис. 3, *b*, размер кадра $750 \times 750\ \text{nm}$). С помощью программного обеспечения FemtoScan Online на основе полученных данных были построены сечения изображений молекул ДНК. При анализе сечений изображений, полученных с помощью кремниевого зонда, толщина молекул составила $\sim 15\ \text{nm}$. При использовании алмазного зонда толщина молекул составила 6–10 nm. Реальная же толщина молекул ДНК составляет $\sim 2.2\text{--}2.4\ \text{nm}$ [11,12]. Такое рассогласование параметров связано с тем, что разрешение изображения в АСМ всегда ограничено размерами зонда. При использовании алмазного зонда

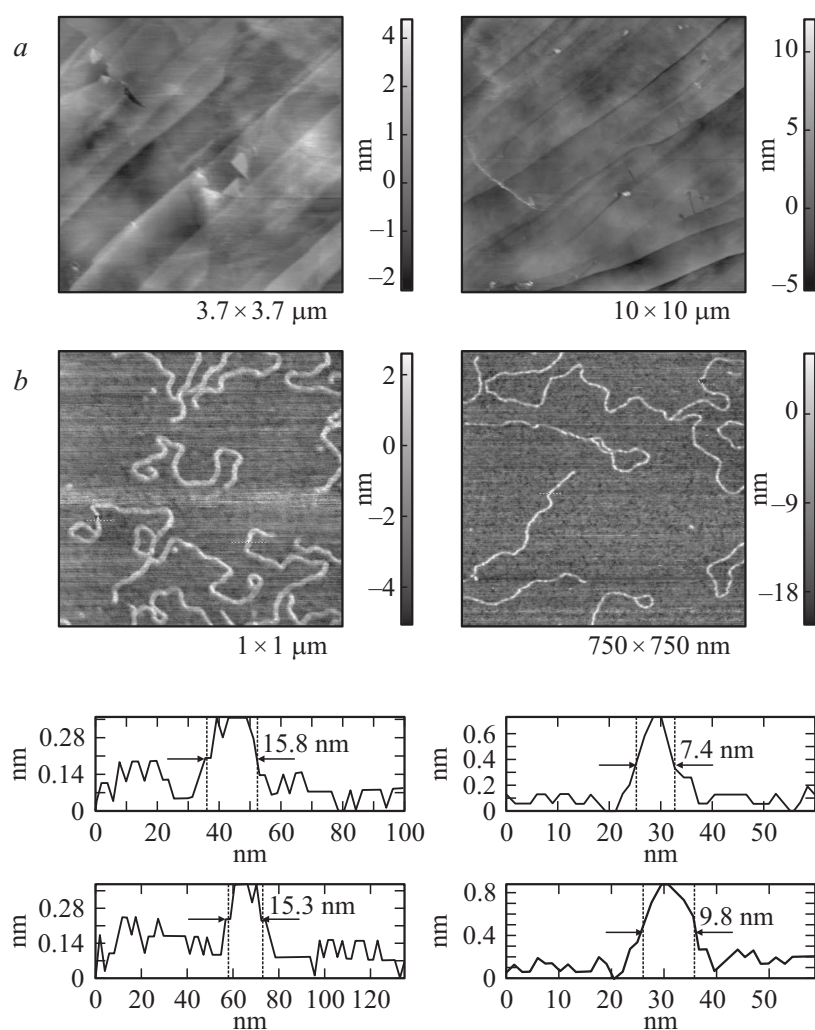


Рис. 3. *a* — примеры АСМ-изображений поверхности графита, полученные с помощью изготовленных алмазных зондов; *b* — АСМ-изображения молекул ДНК и профили поверхности по указанным линиям, полученных с помощью стандартного кремниевго кантилевера (слева) и нового алмазного зонда (справа).

удается уменьшить уширение изображения и, таким образом, увеличить разрешающую способность.

Таким образом, полученные результаты свидетельствуют, что нами была разработана новая методика формирования зондов для АСМ с алмазными остриями. Новые зонды были охарактеризованы с помощью ПЭМ: для различных кристаллитов радиус кривизны у вершины алмазного острия составил от 2 до 10 nm, угол при вершине пирамиды составил порядка 10° . Работоспособность полученных зондов протестирована на образцах графита и молекул ДНК, нанесенных на поверхность слюды. Показано, что с помощью изготовленных алмазных зондов возможно качественное картирование как кристаллических ступеней различной высоты, так и объектов с малыми пространственными размерами. Учитывая относительно простую и малозатратную технологию изготовления таких алмазных зондов, проведенные исследования свидетельствуют о том, что предложенные зонды и методы их изготовления отвечают требованиям, предъявляемым для перспективных АСМ-методик. Представленные результаты предварительных исследований свидетельствуют о перспективности дальнейшего развития технологии создания и всестороннего исследования характеристик монокристаллических алмазных зондов, предложенных в данной работе.

Работа выполнена при финансировании по программе президента РФ для поддержки молодых ученых МК-6201.2014.2 и ООО „Оптэк“ (договор N 43/2013).

Список литературы

- [1] Handbook of Micro/Nanotribology / Под ред. В. Bhushan. 2 ed. CRC Press, 1999. 880 p.
- [2] Xie X.N., Chung H.J., Sow C.H., Wee A.T.S. // Materials Science and Engineering. R: Reports. 2006. V. 54. N 1–2. P. 1–48.
- [3] Копылов П.Г., Образцов А.Н., Швец П.В. // Кристаллография. 2010. Т. 55. В. 4. С. 757–762.
- [4] Kim K.-H., Moldovan N., Ke Ch., Espinosa H.D., Xiao X., Carlisle J.A., Auciello O. // Small. 2005. V. 1. N 8–9. P. 866–874.
- [5] Mesa B., Magonov S. // J. Physics: Conference Series. 2007. V. 61. P. 770–774.
- [6] Diamond CD-AFM Probe Data Sheet / Adama Innovations Ltd., 2010.
- [7] Zolotukhin A.A., Ismagilov R.R., Dolganov M.A., Obratsov A.N. // J. Nanoelectronics and Optoelectronics. 2012. V. 7. N 1. P. 22–28.

- [8] *Obraztsov A.N., Kopylov P.G., Chuvilin A.L., Savenko N.V.* // *Diamond & Related Materials*. 2009. V. 18. N 10. P. 1289–1293.
- [9] *Копылов П.Г., Логинов Б.А., Исмагилов Р.Р., Образцов А.Н.* // *Приборы и техника эксперимента*. 2010. Т. 3. С. 1–7.
- [10] *Ширяева С.О., Григорьев А.И.* // *ЖТФ*. 1994. Т. 64. В. 3. С. 13–25.
- [11] *Klinov D.V., Neretina T.V., Prokhorov V.V., Dobrynina T.V., Aldarov K.G., Demin V.V.* // *Biochemistry (Moscow)*. 2009. V. 74. N 10. P. 1150–1154.
- [12] *Klinov D.V., Dwir B., Kapon E., Borovok N., Molotsky T., Kotlyar A.* // *Nanotechnology*. 2007. V. 18. N 22. P. 225 102.