

УДК 681.2.084

МЕТОД ИЗГОТОВЛЕНИЯ ЗОНДА ДЛЯ КОМБИНИРОВАННОГО СКАНИРУЮЩЕГО ТУННельНОГО И АТОМНО-СИЛОВОГО МИКРОСКОПА НА ОСНОВЕ КВАРЦЕВОГО КАМЕРТОНА С МЕТАЛЛИЧЕСКОЙ СУПЕРОСТРОЙ ИГЛОЙ

© 2013 г. В. В. Дрёмов*, **, I. Y. Jum'h ***, И. А. Магеррамов*, **,
Р. Н. Müller****

*Институт физики твердого тела РАН

Россия, 142432, Черноголовка Московской обл., ул. Академика Осипьяна, 2

**Московский физико-технический институт

Россия, 141700, Долгопрудный Московской обл., Институтский пер., 9

***German Jordanian University, Amman, Jordan

****Department fur Physik, Universität Erlangen-Nürnberg, Germany, Erlangen

E-mail: ikmet.magerramov@mail.ru

Поступила в редакцию 17.10.2012 г.

Описан метод изготовления зонда для комбинированного сканирующего туннельного и атомно-силового микроскопа на основе кварцевого камертона (TF – tuning fork) с металлической иглой, снабженной независимым проводником. При изготовлении зонда заготовка под иглу выполняется в виде достаточно малого (чтобы не сильно изменить частоту и добротность кварцевого камертона) металлического конуса, который приклеивается на торец балки кварцевого резонатора-камертона вместе с углеродным волокном в качестве проводника. На вершине конуса искрой формируется оплавленный шарик. Толщина конуса у самого шарика электрохимическим способом доводится до диаметра <0.5 мкм, после чего шарик механически отрывается. Основное достоинство метода состоит в том, что он позволяет изготовить высокодобротный детектор сил с одиночной суперострой и чистой иглой из платины (или платиновых сплавов) и вольфрама с выходом $\geq 80\%$.

DOI: 10.7868/S0032816213040228

ВВЕДЕНИЕ

Успех в исследовании свойств объектов и поверхностей в нанометровом диапазоне обусловлен применением двух принципиально разных методов: сканирующего туннельного микроскопа (с.т.м.) и атомно-силового микроскопа (а.с.м.). Успешно совместить эти методы удастся при использовании в а.с.м. в качестве детектора сил вместо кантилевера кварцевого камертона TF, большая масса и высокая жесткость которого позволяют прикрепить к нему микроскопическую металлическую иглу с.т.м. [1, 2]. Такой универсальный токовый и силовой зонд позволяет исследовать образцы с переменными проводящими свойствами с сохранением достоинств обоих методов. Принципиально важный элемент прибора – металлическая игла, которая должна быть достаточно жесткой, химически стойкой к окислению и иметь на конце радиус кривизны, составляющий единицы нанометров.

ТРАВЛЕНИЕ ЗАГОТОВКИ ИГЛЫ ИЗ ПЛАТИНЫ И ПЛАТИНОВЫХ СПЛАВОВ

Для изготовления заготовки иглы из платины и платиновых сплавов используется метод электрохимического травления, описанный в работе [3]. Исходная проволока платинового сплава, например Pt90-Ir10, диаметром 0.25 мм погружается на 1–2 мм в электролит на основе дихлорида кальция. (Состав электролита: 50% насыщенного водного раствора хлористого кальция (CaCl_2), 46% воды (H_2O), 4% концентрированной соляной кислоты (HCl .) Между проволокой и вторым электродом (углеродный стержень) прикладывается переменное напряжение 25 В с частотой 50 Гц. (Напряжение травления для чистой платины составляет 20 В, для PtRh – 25 В, а для PtW – 45 В.) В этих условиях при травлении образуется шейка, как показано на изображении (рис. 1), полученном сканирующим электронным микроскопом (с.э.м.). Примерно через 10 мин нижняя коническая часть проволоки отрывается и падает вниз. Для улавливания отрывающейся части проволо-

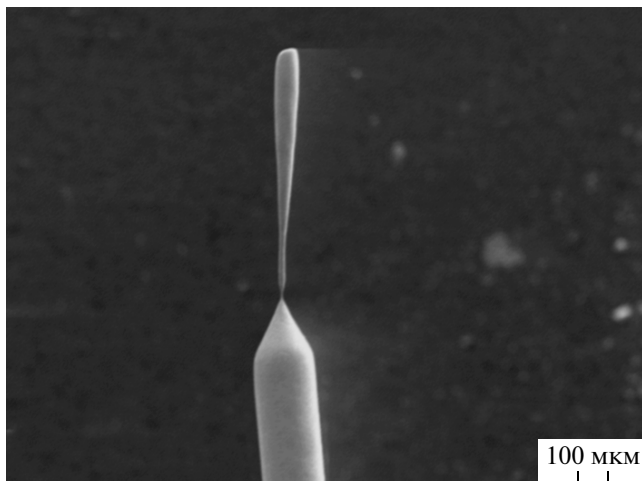


Рис. 1. Изображение заготовки на проволоке перед отрывом, полученное сканирующим электронным микроскопом.

ки в сосуд с электролитом была помещена маленькая чашка с дном из химического фильтра с ячейкой 20 мкм. Оторвавшийся маленький конический отрезок длиной 0.2–0.5 мм в дальнейшем используется в качестве заготовки иглы. После окончания травления чашка с заготовкой вынимается из электролита и опускается в сосуд с водой так, чтобы вода сквозь сито на 1–2 мм наполнила ее. Затем заготовка вынимается, кладется на гигроскопичную бумажную салфетку и в таком виде (чистая и сухая) сохраняется для последующего использования.

ПОДГОТОВКА КВАРЦЕВОГО КАМЕРТОНА

В зондовой микроскопии в качестве детектора сил используются кварцевые камертоны в основном двух типов, различающиеся размерами и, соответственно, жесткостью. К первому типу относятся камертоны, имеющие жесткость $2 \cdot 10^3$ Н/м, ко второму – камертоны с жесткостью $\sim 2 \cdot 10^4$ Н/м. В наших экспериментах использовались камертоны обоих типов с одинаковым успехом.

Однако изготовить детектор сил с проводящей иглой на основе более крупного камертона значительно проще, при этом снижение чувствительности, обусловленное большей жесткостью, практически отсутствует. Это связано с тем, что минимально детектируемая сила зависит от жесткости K , частоты f , добротности Q и амплитуды A колебаний камертона как $\delta F \sim A^{-1} \sqrt{K/fQ}$ [4, 5]. При одинаковой массе иглы частота и добротность камертона большего размера выше, что частично компенсирует проигрыш, связанный с жесткостью. К тому же электромеханическая чувствительность такого кварцевого резонатора пример-

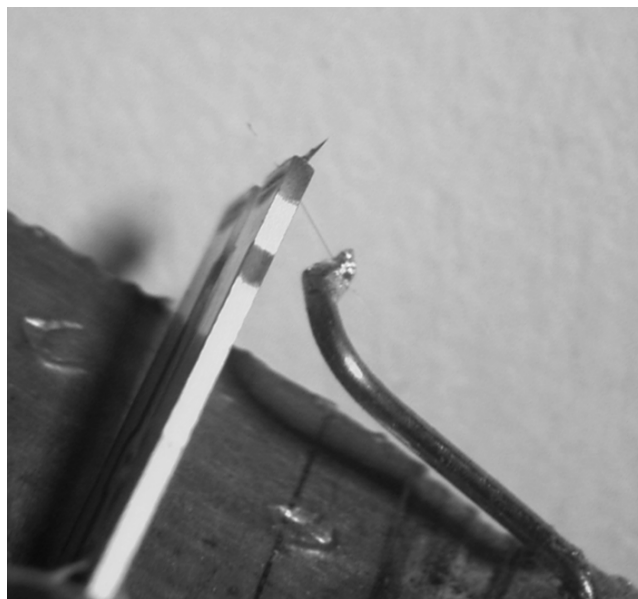


Рис. 2. Кварцевый камертон на держателе с прикрепленным к нему углеводородным волокном.

но в пять раз выше, чем у камертона меньшего размера, что позволяет надежней стабилизировать амплитуду и, следовательно, улучшить отношение сигнала/шум.

Подготовка кварцевого камертона состоит из следующих этапов.

Сначала необходимо освободить камертон от контейнера, в котором он изначально заключен. Это можно сделать с помощью надфиля, если нужно сохранить цоколь, или, обжимая цоколь в тисках, чтобы разрушить стеклообразный изолятор. В результате получаем свободный камертон с жесткими проводами в цоколе или без него. Цоколь и провода припаиваются на плоский держатель из фольгированного изолятора на заранее подготовленные медные площадки.

Следующий этап – это подготовка электрического контакта к будущей игле. Для этого на тот же держатель рядом с камертоном припаивается медная проволока диаметром 0.2–0.3 мм. Конец проволоки обрезается так, чтобы он не выступал за торец балки камертона и находился на расстоянии 1–2 мм от него (рис. 2). На конец провода и на торец балки наносится проводящая эпоксидная смола – густой проводящий однокомпонентный эпоксидный клей “ЕРО-ТЕК” Н31. Обе капли клея соединяются мостиком из тонкого ($\varnothing 5$ –7 мкм) углеводородного волокна длиной ~ 1 см. После отжига в печи при температуре 120–130°C в течение 30 мин свободные концы волокна обламываются. Такой углеродный электрический проводник слабо меняет добротность камертона. Его добротность па-

дает от 10^4 до $8.5 \cdot 10^3$, величина изменения добротности зависит от массы клея.

Далее необходимо прикрепить заготовку под иглу. Для этого поверх заполимеризованного контакта с углеродным волокном наносится эпоксидный клей, после чего достаточно коснуться этим торцом утолщенной части металлического конуса, лежащего в чашке с ситом. Капиллярные силы надежно притянут заготовку к торцу балки кварцевого камертона. Пока клей жидкий, ориентацию конуса можно легко настроить. После полимеризации клея в печи металлическая заготовка под иглу с.т.м. с независимым проводником (см. рис. 2 и рис. 3) надежно прикрепляется к камертону. Изготовленный таким образом зонд комбинированного прибора с.т.м./а.с.м. имеет добротность камертона $(3-6) \cdot 10^3$ на воздухе в зависимости от количества клея и размера приклеенной заготовки.

ИЗГОТОВЛЕНИЕ СУПЕРОСТРОЙ ИГЛЫ ИЗ ПЛАТИНЫ И ПЛАТИНОВЫХ СПЛАВОВ

Как показывает опыт, самые лучшие иглы получаются при разрезании ножницами проволоки из платины и платиновых сплавов, а также вольфрама, несмотря на низкий процент их выхода (10%) при таком способе изготовления. Избежать недостатков, связанных с ориентацией иглы и множественностью иголок, можно, уменьшив диаметр разрываемой проволоки до ≤ 0.5 мкм. Для этого на тонком конце заготовки с помощью искрового разряда создается оплавленный шарик. В качестве источника высокого напряжения можно использовать, например, разрядник пьезозажигалки. Один электрод источника подсоединяют к заготовке иглы (контактный провод уже подведен), а второй — подносят на расстояние ~ 1 мм.

Очевидно, что диаметр оплавленного шарика зависит от угла конуса заготовки и в наших экспериментах составляет 5–10 мкм. При этом диаметр шарика более чем вдвое превосходит диаметр шейки конуса в месте соединения. Шейку необходимо электрохимически протравить до диаметра < 0.5 мкм. В случае платиновых сплавов используется электрохимическая полировка однополярными импульсами в разбавленной (0.1M) серной кислоте [3]. Травление осуществляется в капле электролита, помещенной в петлю $\varnothing 3$ мм из платиновой проволоки $\varnothing 0.25$ мм. Петля ориентирована вертикально для удобства визуального контроля под оптическим микроскопом. Закрепленный на манипуляторе зонд подводится к капле так, чтобы металлический конус заготовки с шариком вошел в электролит на 50–100 мкм.

К игле прикладывается импульсное напряжение: амплитуда импульсов 10 В, длительность 20 мкс, ча-

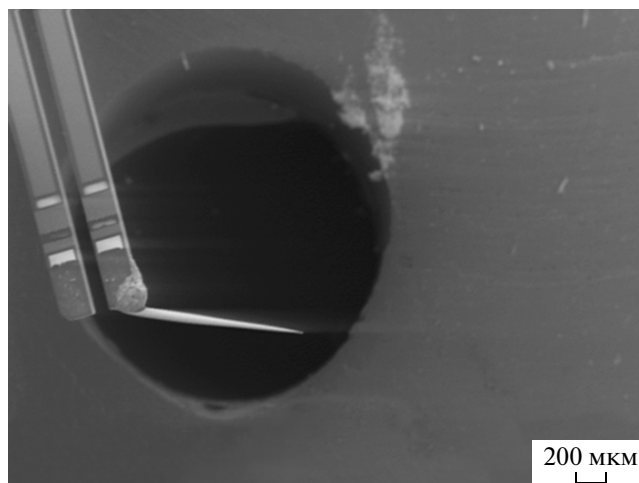


Рис. 3. Изображение камертона с прикрепленной к нему заготовкой под иглу, полученное сканирующим электронным микроскопом.

стота следования 4 кГц. Травление прекращается, когда изображение шейки становится прозрачным. При этом шарик имеет диаметр несколько микрометров и хорошо виден. Весь процесс занимает ~ 1 мин. После травления заготовка промывается водой, и с помощью механического манипулятора медленно, чтобы не согнуть шейку, шарик погружается в эпоксидный клей UHU PLUS SCHNELLFEST. Через 20 мин, когда клей полностью затвердеет, шейка разрывается при помощи того же манипулятора. В результате получают чистые иглы с радиусом на конце порядка нанометра (рис. 4а).

Если в процессе травления шарик отвалился, то можно либо приложить импульс искрового разряда еще раз и повторить процесс полировки, либо очистить оставшуюся иглу, приложив к ней напряжение -1.1 В в течение 1–2 мин. После электрохимической очистки от окисла иглу необходимо промыть водой. В этом случае получают иглы радиусом $\sim 5-10$ нм [3].

ИЗГОТОВЛЕНИЕ СУПЕРОСТРОЙ ИГЛЫ ИЗ ВОЛЬФРАМА

Вышеописанный метод применим и для вольфрамовых зондов. Разница состоит только в электрохимических процессах травления и полировки. Травление проводят в 2M растворе NaOH при постоянном положительном напряжении на проволоке 6–9 В, а полировку — в 20%-ном растворе Na_2SO_3 переменными прямоугольными импульсами ± 10 В с частотой 0.5–1 кГц [6]. Полученные после разрыва шейки иглы показаны на рис. 4б.

Если в процессе полировки оплавленный шарик потерян, к игле прикладывают дополнительно 5–10 импульсов так, чтобы каждый импульс

ПРИМЕРЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ С.Т.М./А.С.М.-ПРИБОРА С ОСТРЫМИ PtIr- И PtRh-ИГЛАМИ

Изготовленные описанным выше методом зонды мы использовали в университете Erlangen-Nurnberg для исследования различных металлорганических комплексов [7] с помощью комбинированного с.т.м./а.с.м.-прибора. Электронная часть этого прибора состоит из модуля SPM-1000 компании RHK, модуля фазовой автоподстройки частоты (ф.а.п.ч.) ОС4 фирмы Nanonis GmbH, конвертеров ток–напряжение FEMTO LCA-40K-100M и LPM-600kHz производства Лейденского университета. Измерительная головка микроскопа оригинальной конструкции позволяет работать как со стандартной иглой с.т.м., так и с кварцевым резонатором камертона [8, 9].

Качество изготовленных таким методом зондов перед исследованием реальных наноструктур проверялось в режиме с.т.м. на тестовых поверхностях графита и золота. На поверхности пиролитического графита (HOPG) атомарное разрешение получалось сразу после подвода иглы к поверхности при сопротивлении туннельного контакта вплоть до 5 ГОм. При сканировании поверхности золота, термически напыленного на кремниевую подложку, наблюдался рельеф амплитудой 5–10 нм, что свидетельствовало о высоком пространственном разрешении иглы (рис. 5). При этом вольт-амперные характеристики в диапазоне напряжений ± 0.5 В были строго линейными, что демонстрирует чистоту игл.

На рис. 6 приведено изображение поверхности графита с атомарным разрешением, полученное при использовании зонда в комбинированном режиме работы прибора.

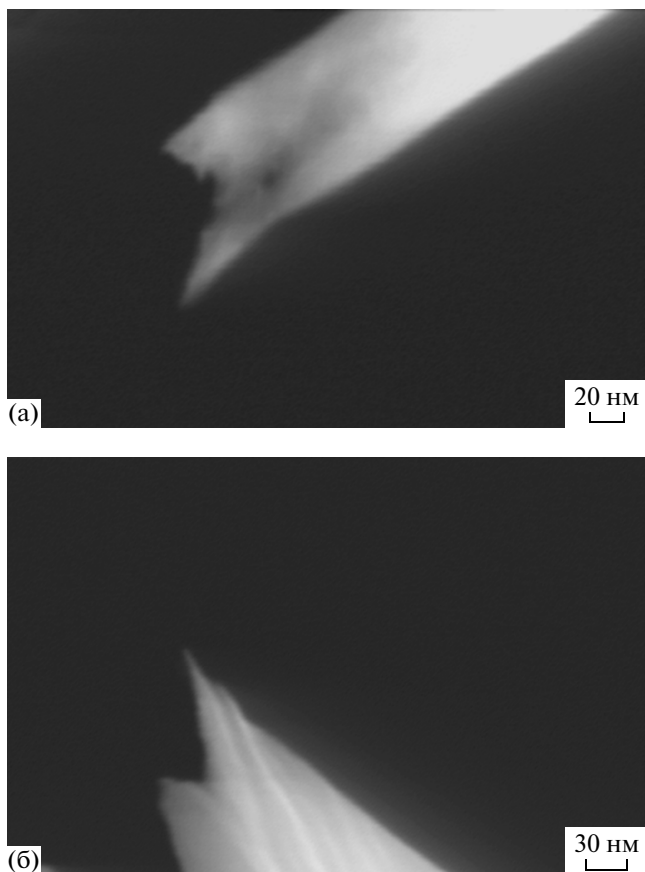


Рис. 4. Полученное сканирующим электронным микроскопом изображение суперострой иглы из платины (а) и вольфрама (б).

оканчивался положительной фазой. Затем иглу промывают в кипящей воде в течение 30 с. В результате получается чистая игла с радиусом на конце 5–10 нм.

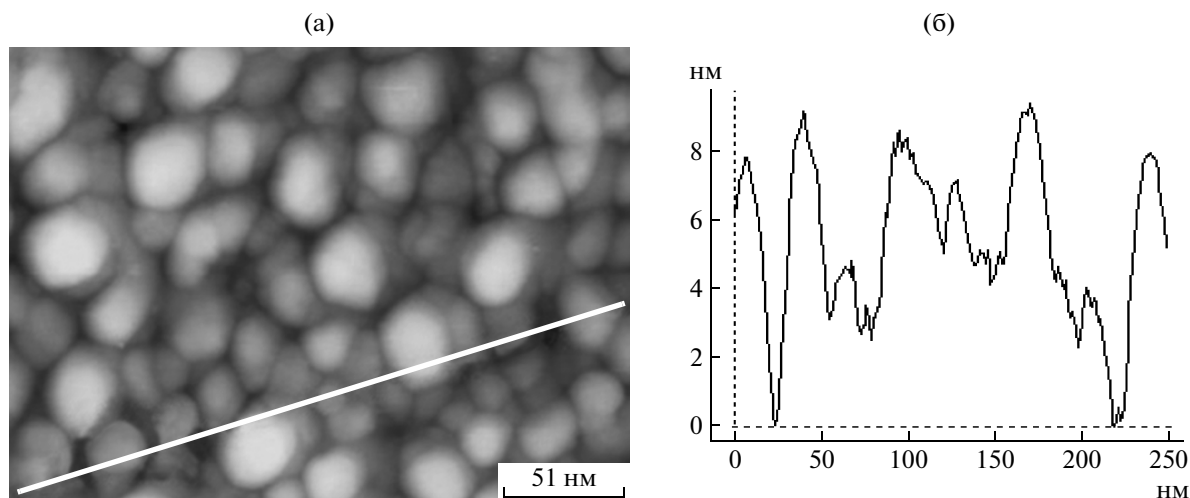


Рис. 5. Полученное сканирующим туннельным микроскопом изображение поверхности золота (а) и профиль вдоль линии на рис. 5а (б) (масштаб дан в нанометрах).

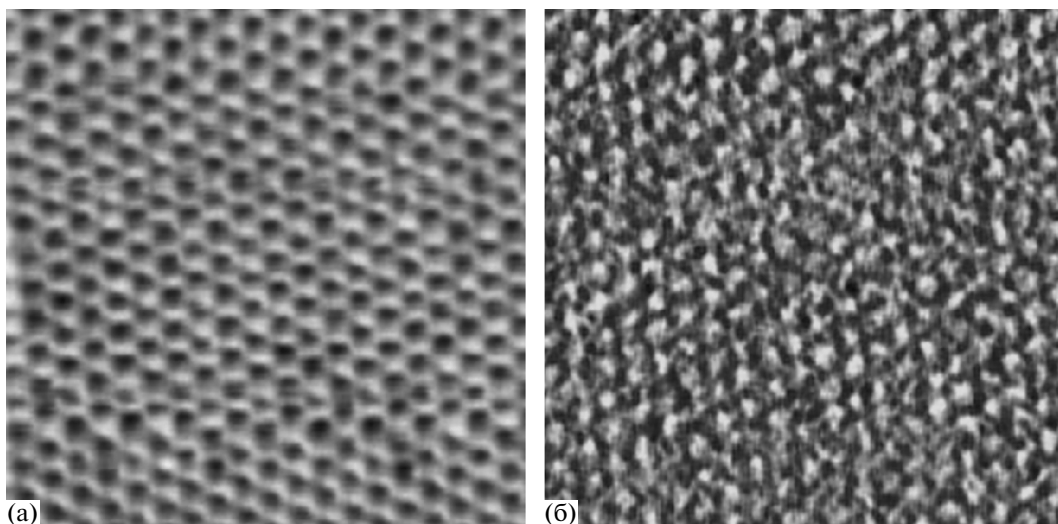


Рис. 6. С.т.м.-изображение 4.4×4.4 нм поверхности НОРГ (а) и карта сдвига частоты (б), полученная одновременно с топографией (амплитуда сигнала 0.25 Гц).

Комбинированный с.т.м./а.с.м.-прибор работал в режиме с.т.м. с постоянным усредненным туннельным током или постоянной высотой. При сканировании поверхности одновременно с измерением топографии и тока регистрировался также сдвиг частоты камертона, т.е. измерялось силовое взаимодействие зонда с образцом. Изображения топографии (рис. 6а) и сдвига частоты (рис. 6б) получены на воздухе при комнатной температуре в режиме постоянного тока 0.3 нА при напряжении на образце 100 мВ, сдвиг резонансной частоты составлял в среднем +100 Гц.

При сканировании поверхности НОРГ в режиме постоянной высоты, т.е. при практически нулевом изменении сигнала обратной связи, с.т.м.-изображения сдвига частоты камертона и тока демонстрируют атомарное разрешение, что свидетельствует об отсутствии паразитного взаимного влияния различных каналов информации.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе показано, как простыми техническими средствами можно изготовить зонд для с.т.м/а.с.м.-прибора, использующего в качестве детектора сил кварцевый камертон с прикрепленной к нему металлической сверхострой иглой. Представлен-

ная методика позволяет получать чистые сверхострые иглы из различных металлов: W, Pt, PtIr, PtRh, PtW, Ni и т.д. Такой зонд обеспечивает атомарное разрешение на высокоориентированном пиролитическом графите при использовании как в режиме туннельного, так и силового микроскопа в обычных атмосферных условиях.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Giessibl F.* // Appl. Phys. Lett. 2000. V. 76. № 11. P. 1470.
2. *Albers B.J., Liebmann M., Schwendemann T.C. et al.* // Rev. Sci. Instrum. 2008. V. 79. Issue 3. P. 033704-1.
3. *Libioulle L., Houbion Y., Gilles J.M.* // Rev. Sci. Instrum. 1995. V. 66. Issue 1. P. 97.
4. *Albrecht T.R., Grütter P., Horne D., Rugar D.* // J. Appl. Phys. V. 69. № 2. P. 668.
5. *Martin Y., Williams C.C., Wickramasinghe H.K.* // J. Appl. Phys. 1987. № 61. P. 4723.
6. *Dremov V.V., Makarenko V.A., Shapoval S.Yu. et al.* // Nanobiology. 1995. № 3. P. 83.
7. *Fisher N.V., Alam M.S., Jum'h I. et al.* // Chem. Eur. J. 2011. V. 17. № 34. P. 9293.
8. *Strömsdörfer S.* Diss. Ph.D. Erlangen: Universität Erlangen-Nürnberg, 2008.
9. *Jum'h I.* Diss. Ph.D. Erlangen: Universität Erlangen-Nürnberg, 2011.