

представляющего собой иглу с очень малым радиусом закругления острия (менее 10^{-5}

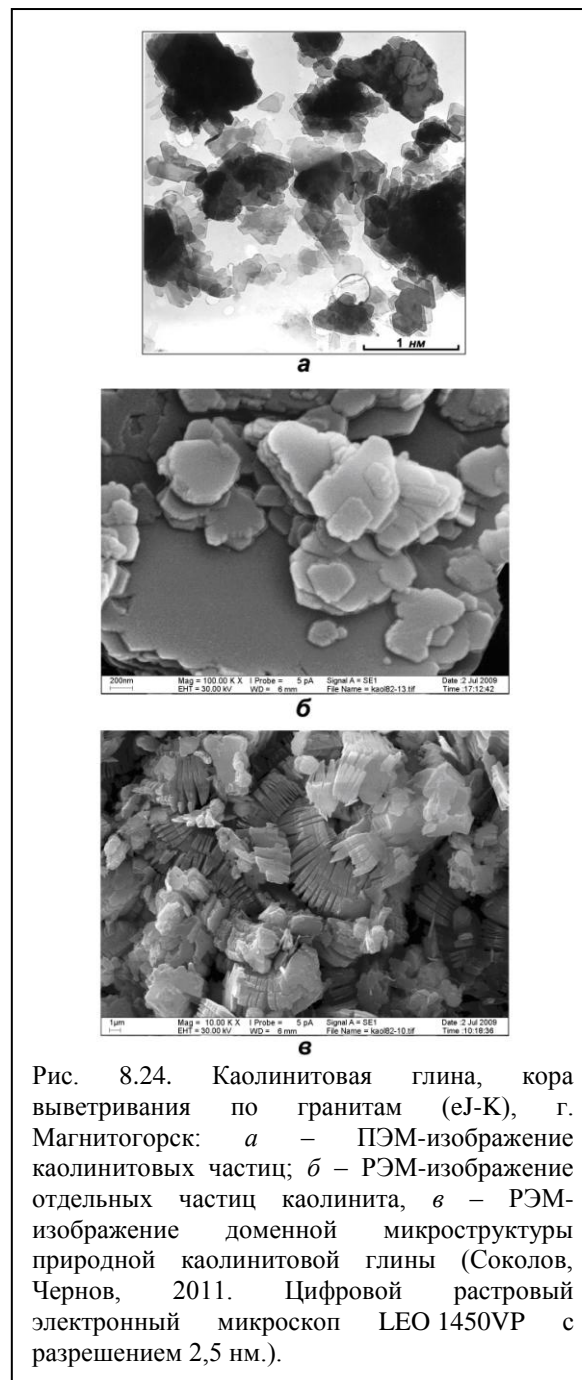
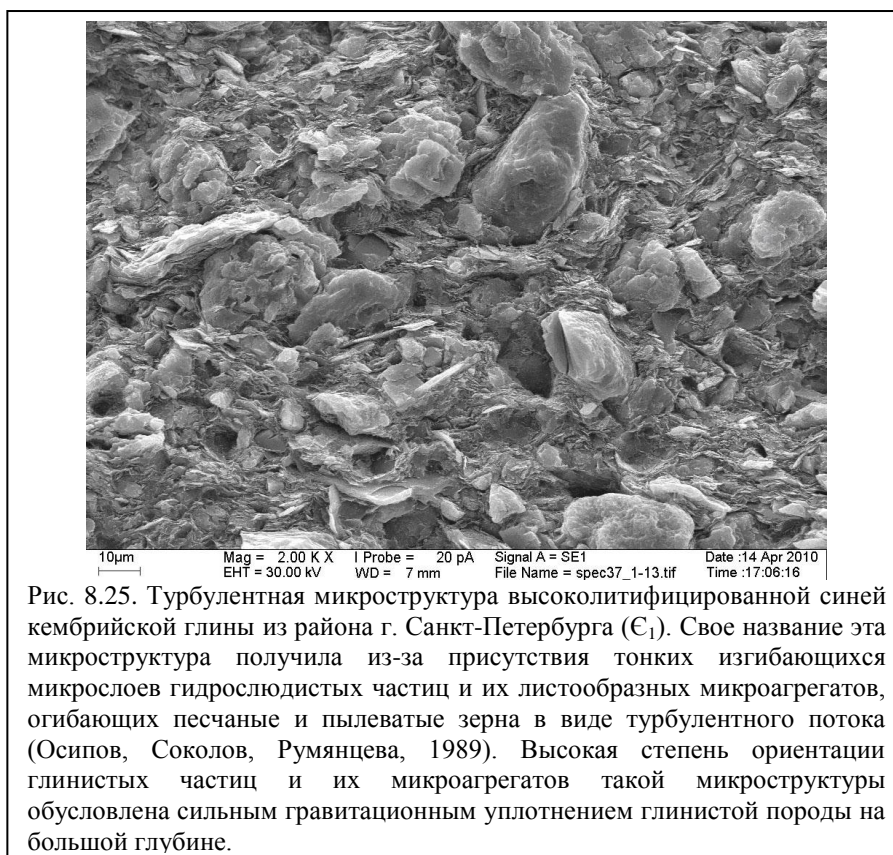


Рис. 8.24. Каолинитовая глина, кора выветривания по гранитам (еJ-К), г. Магнитогорск: *a* – ПЭМ-изображение каолининовых частиц; *б* – РЭМ-изображение отдельных частиц каолинита, *в* – РЭМ-изображение доменной микроструктуры природной каолининовой глины (Соколов, Чернов, 2011. Цифровой растровый электронный микроскоп LEO 1450VP с разрешением 2,5 нм.).

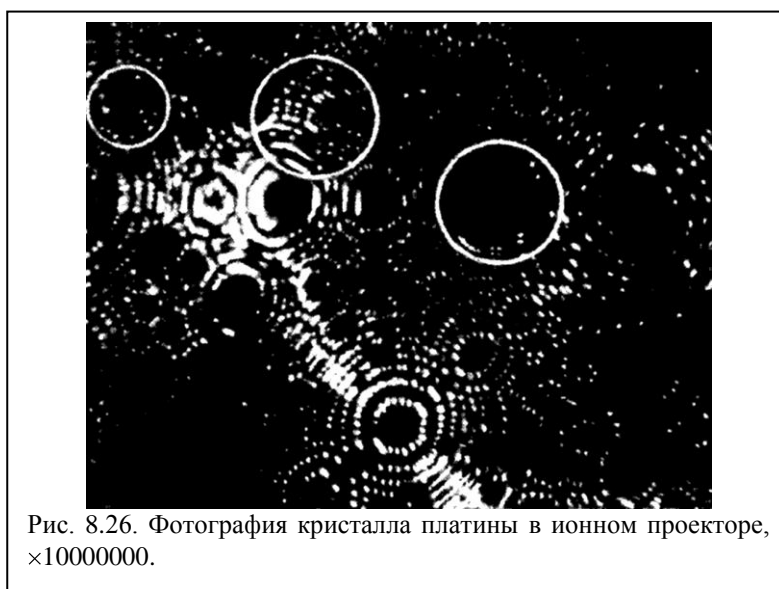
см), находящуюся под действием поля высокого напряжения, срываются электроны. За счет эффекта поляризации на игле осаждаются молекулы нейтрального газа. После соприкосновения с поверхностью металла молекулы газа диффундируют к острию иглы. Когда такая молекула попадает в область местного усиления поля высокого напряжения, происходит ее ионизация, и ион летит под действием ускоряющего высокого напряжения к флуоресцентному экрану прибора. Отдельный атом в структуре кристалла, из которого сделана игла, служит причиной локального усиления напряженности электрического поля и, следовательно, ионизации атомов газа. Этот метод, имеющий очень высокое пространственное разрешение по сравнению с известными прямыми методами исследования структуры материалов, позволяет

различать отдельные атомы в кристаллах. Увеличение прибора, определяемое



соотношением между радиусом кривизны острия и расстоянием от объекта до экрана, может достигать нескольких миллионов.

Методом ионной микроскопии были получены фотографии почти совершенного кристалла платины, ориентированного в направлении $[001]$ (рис. 8.26). Каждая точка на



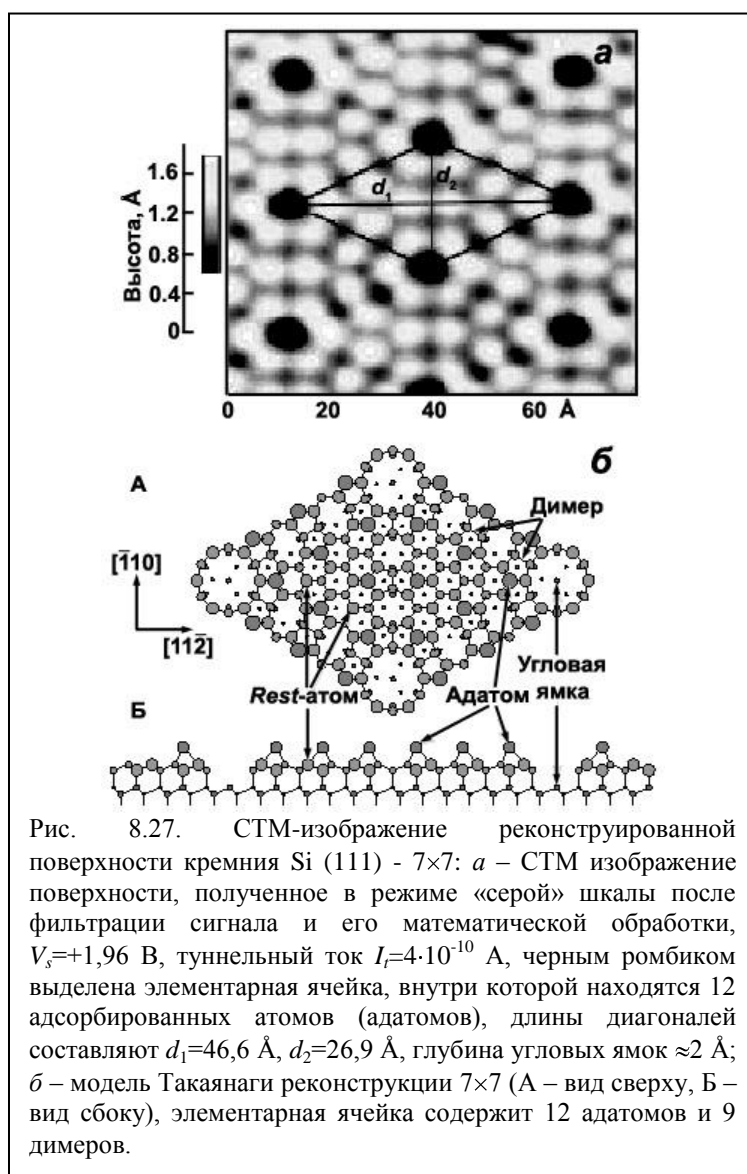
фотографии соответствует одному атому, вакансия – недостающему пятну в симметричных сериях пятен, а внедренный атом – лишнему пятну или пятну большого диаметра. С помощью последовательного испарения атомных слоев можно получить данные о концентрации и распределении дефектов. Так, в экспериментах по

исследованию платины, закаленной при температуре 1800 К, в ходе изучения 71 последовательного слоя атомов, в плоскости (102) было найдено, что на 8500 просчитанных атомов приходится пять вакансий. Таким образом, концентрация вакансий, полученная прямым счетом, составила $\frac{n}{N} = 5.9 \cdot 10^{-4}$.

Аналогичным способом можно посчитать внедренные атомы и дислокации. Ограничениями метода являются трудности получения из материала образца закругленного острия очень малого радиуса кривизны и ряд других особенностей, сводящих область применения метода почти исключительно к исследованию тугоплавких металлов (молибдена, вольфрама, платины, иридия и т.д.).

8.6. Сканирующая зондовая микроскопия

Развитие полупроводниковых технологий потребовало изучения поверхности кристаллов на атомном уровне. В 1982 г. Г.Рорер и Г.Бинниг опубликовали статью с описанием метода сканирующей туннельной микроскопии (СТМ), который положил



начало развития сканирующей зондовой микроскопии. Все сканирующие зондовые микроскопы можно разделить на две основные группы: работающие на воздухе (или в другой среде) – атомные силовые микроскопы (АСМ) и сканирующие туннельные микроскопы, работающие в условиях вакуума. Выделяют также низкотемпературные СТМ. Принцип действия сканирующего туннельного микроскопа довольно прост, но кардинально отличается от всех предшествующих методик, применявшихся в физике поверхности. Тонкое острие, смонтированное на электромеханическом приводе (X , Y , Z -позиционере), служит зондом для исследования участков поверхности образца (рис. 8.27, a^*). Когда такое острие подводится к поверхности на расстояние $\leq 10 \text{ \AA}$, то при приложении между острием и образцом небольшого (от 0.01 В до 10 В) напряжения через вакуумный промежуток dz начинает протекать туннельный ток порядка 10^{-9} А .

Туннельный ток возникает в результате перескока (туннелирования) электрона с внешних орбиталей поверхностных атомов на острие зонда. При сканировании поверхности образца в направлении X и/или Y с одновременным измерением выходного сигнала в цепи Z можно получить картину поверхностной структуры на атомном уровне. Эта структура может быть отображена в двух режимах – при измерении туннельного тока и поддержании расстояния dz от острия до поверхности образца постоянным или при измерении изменения положения острия (то есть расстояния до поверхности образца) и постоянном туннельном токе. Второй режим используется чаще.

Задача создания тонкого острия сама по себе очень сложна. Для этой цели используются нитевидные кристаллы, выращенные в специальных условиях. Идеальный зонд должен иметь массивное (диаметром, по крайней мере, несколько микрон) основание и очень острую вершину. Этого удается достичь при выращивании материала для зонда из паровой фазы. В результате термохимической обработки кремниевое острие превращается в ультраострие, у которого на вершине остается единственный атом. Изображение подобного острия, полученное с помощью просвечивающего электронного микроскопа с ускоряющим напряжением 200 кВ, приведено на рис. 8.28. На теле острия указан масштаб 0.31 нм – это расстояние между атомными плоскостями кремния в кристаллографическом направлении $[111]$.

Строго говоря, расположение атомов в поверхностном слое не такое, как в объеме кристалла. В объеме идеального кристалла все валентные связи насыщены. На поверхности кристалла связи между атомами разорваны. Создавшие их электронные пары распадаются на независимые электроны, готовые образовать новые связи. Состояние со свободными связями энергетически невыгодно, поэтому, стремясь к равновесию, поверхностные электроны будут образовывать дополнительные связи между атомами на самой поверхности с тем, чтобы число оборванных связей существенно сократилось. В частности, соседние атомы, образуя дополнительные связи между собой, объединяются в пары – димеры, вследствие чего атомы каждого димера сближаются друг с другом, удаляясь от соседних атомов. В результате на поверхности изменяется кристаллическая решетка и происходит ее реконструкция, т.е. образуется новая сверхструктура. На рис. 8.29 приведено СТМ изображение реконструированной поверхности кремния Si(111) – 7×7 . После публикации этого результата авторы метода Г.Рорер и Г.Биннинг были удостоены Нобелевской премии 1986 года.

* «Сканирующая туннельная микроскопия - новый метод изучения поверхности твердых тел» Р.З.Бахтизин. [Соросовский образовательный журнал](#) N 11, 2000 г.

В 1986 году Г. Бинниг, К. Куэйт и К. Гербер создают атомно-силовой микроскоп

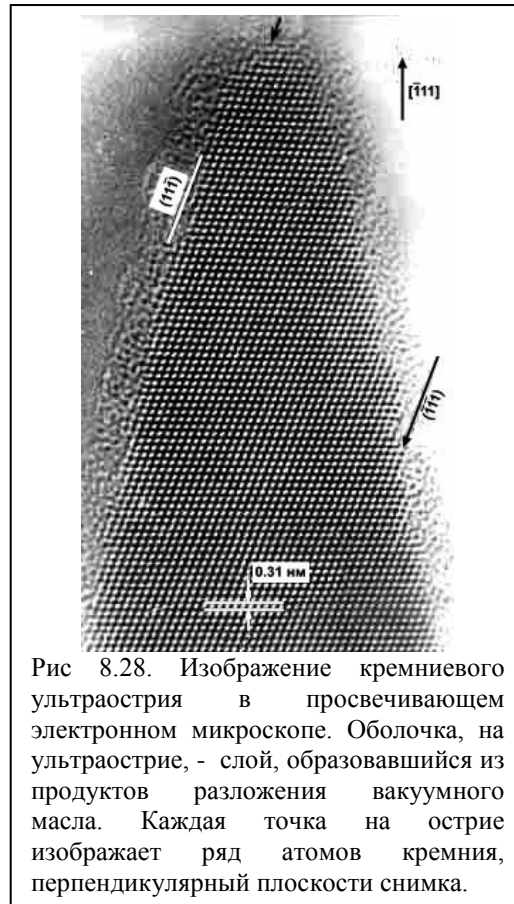


Рис 8.28. Изображение кремниевого ультраострия в просвечивающем электронном микроскопе. Оболочка, на ультраострие, - слой, образовавшийся из продуктов разложения вакуумного масла. Каждая точка на острие изображает ряд атомов кремния, перпендикулярный плоскости снимка.

(АСМ). Принцип работы АСМ заключается в измерении сил взаимодействия между зондом и поверхностью образца. В случае высокочистых поверхностей взаимодействие обусловлено силами Ван-дер-Ваальса. Как и в СТМ, основным элементом микроскопа является кантилевер с ультратонким острием (зондом) и системой его перемещения как вдоль, так и перпендикулярно поверхности образца. При приближении зонда к поверхности образца с некоторого расстояния возникает сила притяжения, обусловленная вандерваальсовым взаимодействием между поверхностным атомом и атомом на конце зонда. В результате происходит изгиб кантилевера, который может быть использован для измерения силы притяжения с помощью пьезодатчика. Величину изгиба кантилевера также можно измерить с помощью отраженного от зеркальной поверхности кантилевера луча лазера. При дальнейшем приближении зонда к поверхности сила притяжения возрастает, но на расстоянии около двух ангстрем возникают резко возрастающие силы отталкивания, которые вначале компенсируют силы притяжения, а затем приведут к изгибу кантилевера в противоположном направлении. Также как и в методе СТМ, в АСМ отклонения зонда могут быть использованы в системе управления перемещением зонда для поддержания постоянной силы взаимодействия за счет вертикального перемещения зонда, что позволит получить изображение рельефа поверхности.

Пространственное разрешение атомно-силового микроскопа зависит от размера кантилевера и кривизны его острия и в настоящее время несколько хуже, чем в методе СТМ.

Описанный режим работы АСМ называется статическим. Существует динамический режим работы АСМ. В этом режиме в кантилевере возбуждают

механические колебания, близкие к резонансным. Частота колебаний будет зависеть от

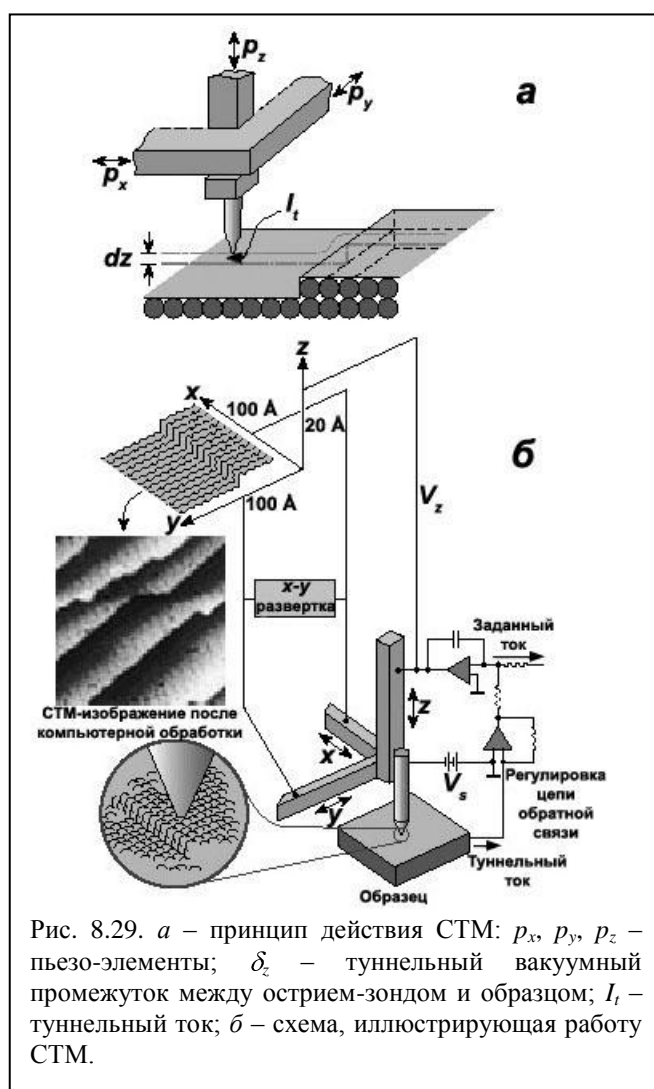


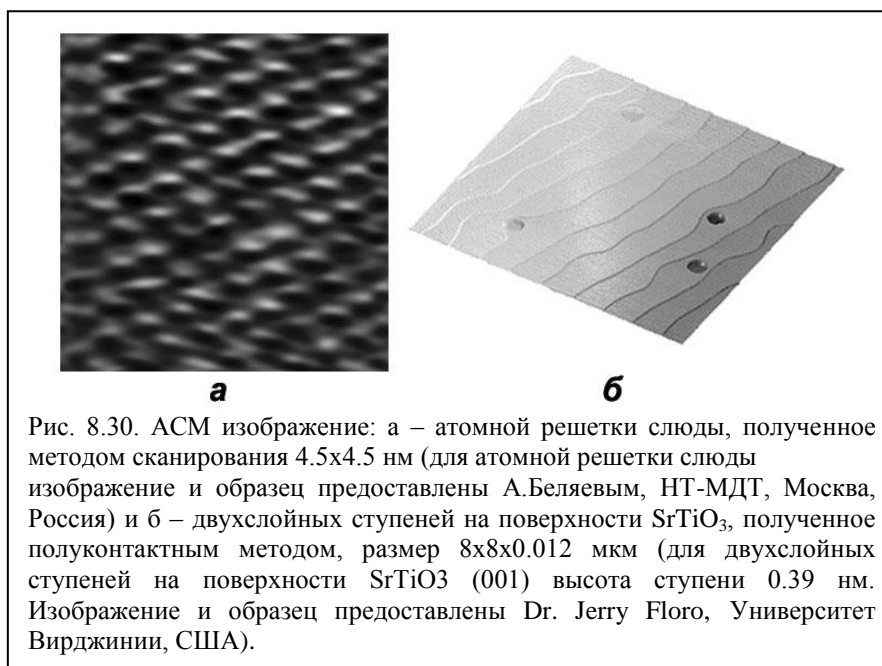
Рис. 8.29. а – принцип действия СТМ: p_x , p_y , p_z – пьезо-элементы; d_z – туннельный вакуумный промежуток между острием-зондом и образцом; I_t – туннельный ток; б – схема, иллюстрирующая работу СТМ.

силы взаимодействия зонда с образцом. Изменение частоты колебаний используется для построения изображения рельефа поверхности.

АСМ могут работать не только в вакууме, но и на воздухе, и в жидкой среде. При работе на воздухе на поверхности образца вероятно образование пленки из конденсированной влаги. В этих условиях следует учитывать возникновение дополнительных капиллярных сил взаимодействия зонда с поверхностью образца. Этот эффект является недостатком метода АСМ, если необходимо исследовать поверхность образца. Но при изучении свойств поверхностных жидких слоев данный эффект служит источником нужной информации.

При движении зонда вдоль поверхности возникает скручивание кантилевера за счет горизонтального воздействия на зонд выступов поверхности или за счет изменения сил трения. На этом эффекте основан латерально-силовой микроскоп (ЛСМ). С помощью ЛСМ возможна визуализация изменений поверхностного трения, являющихся результатом неомогенности материала поверхности. В настоящее время разработан большой набор методик, позволяющих исследовать на уровне разрешающей способности СЗМ магнитные, электрические, упругие и другие свойства веществ.

В качестве примеров высокого пространственного разрешения можно привести изображения атомной решетки слюды и двухслойных ступеней на поверхности SrTiO₃ (001) (рис. 8.30).



Атомно-силовой микроскоп можно использовать не только для исследования рельефа поверхности, но и перемещать атомы по поверхности. За счет вандерваальсовых сил отдельные свободные атомы можно укрепить на поверхности зонда и переместить на конкретные позиции на поверхности. Таким методом уже создаются новые наноматериалы.

Контрольные вопросы

1. В чем заключается сущность рентгеновских методов исследования совершенства кристаллической структуры минералов?
2. Как изменится интенсивность дифрагировавшего рентгеновского излучения при прохождении дефектных областей кристаллов?
3. Как изменится интенсивность прошедшего рентгеновского излучения при прохождении дефектных областей кристаллов?
4. В чем заключается отличие рентгеновской томографии от рентгеновской топографии?
5. Почему примесные атомы декорируют дислокации?
6. От чего зависит коэффициент увеличения изображения в методе муара?
7. Зависит ли разрешающая способность электронного микроскопа от ускоряющего напряжения?
8. Как работает туннельный микроскоп?
9. В чем заключается отличие СТМ от АСМ?
10. Влияет ли изменение температуры образца на работу СТМ и АСМ?