

Аннотация

Рассмотрены физические основы работы атомно-силовых микроскопов (АСМ) и их характеристики. Углеродное нано-покрытие на оргстекле исследовано на микроскопе Park XE15 бесконтактным методом на площади 10х6 ум, 1х1 ум и 250х250 нм. Уровень шума для микроскопа по XY < 0,05 нм, по Z < 0,05 нм. Установлено, что покрытие состоит из плотноупакованных наноблоков овальной формы без острых кромок. Размер блоков углерода на покрытии в трёх измерениях равен, примерно, 190-200 нм. Высота – до 200нм. Минимальный размер блоков, примерно, - 50нм. Морфология поверхности исследовалась на сканирующем электронном микроскопе Hitachi S-3400N. Данные о размере блоков совпадают для обоих методов. Спектроскопическое исследование на приборе SHIMADZU UV-3600 в диапазоне длин волн 190 – 3300 нм показало, что покрытия прозрачны в диапазоне видимого спектра. Максимум пропускания равен, примерно, 32%. В ИК коэффициент пропускание равен ~ 25-28%. Углеродные нано-покрытия получены с помощью магнетронной распылительной системы Ток разряда – 0,5 А, напряжение – 600 В, давление в камере 10-3 Па. Толщина покрытия ~ 500 нм, диаметр покрытия 20мм., диаметр подложек 60 мм, толщина – 5 мм.

Ключевые слова: углеродные пленки, полимер, магнетронная распылительная система, атомно-силовая микроскопия, сканирующий электронный, спектр отражения, спектр пропускания.

Работа выполнена в лаборатории Экспериментальной физики Кафедры общей физики Физического факультета НГУ, институте горного дела им. Н.А. Чинакала СО РАН, институте автоматике и электрометрии СО РАН.

Оглавление

| | |
|---|----|
| 1. Введение..... | 4 |
| 2. Теоретическая часть..... | 4 |
| 2.1. Физический основы атомного силового микроскопа..... | 4 |
| 2.2. Физические основы сканирующего электронного микроскопа..... | 6 |
| 2.3. Физические основы спектрофотометра..... | 7 |
| 2.4. Физические основы метода магнетронно-распылительной системы..... | 8 |
| 3. Экспериментальная часть | 10 |
| 3.1. Методика получения изображения АСМ..... | 10 |
| 3.2. Методика получения изображения СЭМ | 10 |
| 3.3. Методика получения спектров поглощения и отражения образца | 11 |
| 4. Результаты и обсуждение..... | 12 |
| 4.1. Результаты диагностики углеродной пленки на АСМ..... | 12 |
| 4.2. Результаты диагностики углеродной пленки на СЭМ | 13 |
| 4.3. Результаты диагностики спектров поглощения и отражения | 15 |
| 5. Вывод | 17 |
| 6. Благодарности | 17 |
| 7. Литература | 18 |

Введение.

Тонкопленочные технологии используются во многих сферах в наше время. Они необходимы для производства: фотоэлектрических преобразователей, интегральных микросхем (микроэлектроника), детекторов излучения, тонкопленочных газовых сенсоров, защитных покрытий и других устройств [1]. Также нанесения тонких углеродсодержащих пленок на полимер перспективна в области биофизики и медицины. Рассматриваемая нами связка полимер-углерод применима для создания биологически пассивных приборов. Наиболее важной характеристикой, влияющей на продолжительность эксплуатации, является изменение оптического пропускания, которое регулируется с помощью углеродсодержащих пленок. Для увеличения срока службы и надежности приборов применяют барьерные, антиадгезионные слои, разделяющие различные материалы в месте их контакта [2].

Тогда необходимо создать такую поверхность < 1 мкм, морфология которой является дисперсной, чтобы пленка была способной поглотить налетающие фотоны, газы-окислители.

В данной работе проводится анализ поверхности углеродсодержащих нанопленок на атомно-сканирующем микроскопе. Также в дополнение были приложены усилия на получение снимков со сканирующего электронного микроскопа и спектров пропускания и отражения со спектрофотометра.

Цель работы: изучить принцип работы атомно-силового микроскопа. Получить снимки с АСМ для последующего анализа.

2. Теоретическая часть

2.1 Физические основы атомно-силовой микроскоп

Атомно-силовой микроскоп (АСМ) – сканирующий зондовый микроскоп высокого разрешения. АСМ используют для определения рельефа поверхности с разрешением от десятков ангстрем вплоть до атомарного (и даже субатомарного) [3].

Принцип работы атомно-силового микроскопа основан на регистрации силового

взаимодействия между поверхностью исследуемого образца и зондом. В качестве зонда используется наноразмерное остриё, располагающееся на конце упругой консоли, называемой кантилевером. Сила, действующая на зонд со стороны поверхности, приводит к изгибу консоли. Появление возвышенностей или впадин под остриём приводит к изменению силы, действующей на зонд, а значит, и к изменению величины изгиба кантилевера. Таким образом, регистрируя величину изгиба, можно получить изображение рельефа поверхности.

Различаются три режима работы АСМ: контактный, полуконтактный и бесконтактный, и в каждом ведущей силой, благодаря которой работает АСМ, является сила Ван-дер-Ваальса.

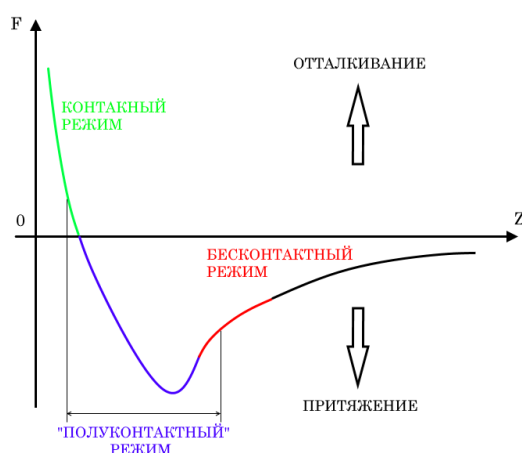
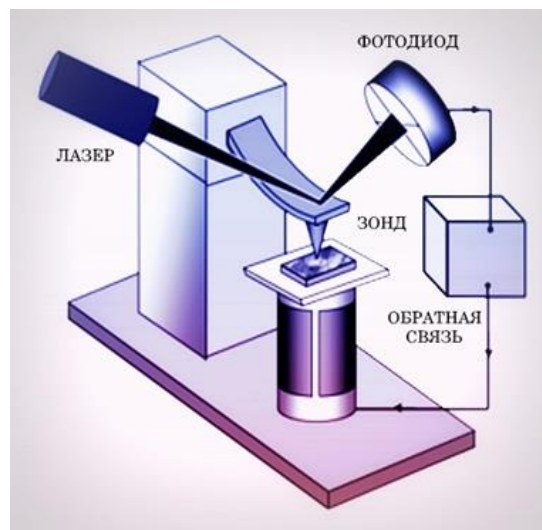
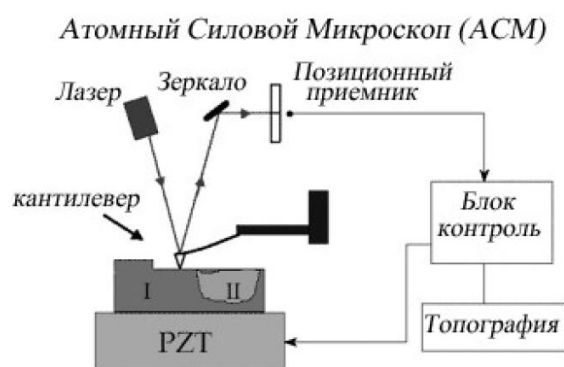


Рис. 2. Зависимость силы Ван-дер-Ваальса от расстояния и режима работы АСМ



а



б

Рис. 1. Общая схема работы атомно-силового микроскопа

На схеме (рис. 3) представлена кривая зависимости межатомной силы от расстояния между острием иглы и образцом. Правая часть кривой характеризует ситуацию, когда атомы острия и поверхности разделены большим расстоянием. По мере постепенного сближения они будут сначала слабо, а затем все сильнее притягиваться друг к

другу. Сила притяжения будет возрастать до тех пор, пока атомы не сблизятся настолько, что их электронные облака начнут отталкиваться электростатически. При дальнейшем уменьшении межатомного расстояния электростатическое отталкивание экспоненциально ослабляет силу притяжения. Когда суммарная межатомная сила становится положительной (отталкивающей), то это означает, что атомы вступили в контакт.

В бесконтактном режиме, также известном как режим притяжения, АСМ отслеживает притягивающие Ван-дер-Ваальсовы силы между острием сканирующей иглы и образцом. Зазор между острием и образцом обычно составляет 5–10 нм. В результате синхронизации орбиталей атомов кантиливера и электронных орбиталей атомов образца возникает слабое притяжение. В свободном пространстве эти атомы будут сблизаться до тех пор, пока сильное электростатическое отталкивание не станет преобладающим. Пологий наклон (рис. 3) в области бесконтактной работы АСМ означает меньшие отклонения измерительной консоли при реакции на изменения величины зазора между острием и образцом.

В эксперименте использовался АСМ Park XE15 с разрешающей способностью по $XU = 2$ нм, по $Z = 0,1$ мкм. Прибор способен выдавать шум $< 0,05$ нм при увеличении $10x$ (при дополнительных опциях – $20x$).

2.2 Физические основы сканирующего электронного микроскопа

Сканирующий электронный микроскоп (СЭМ) — это многофункциональное оборудование, которое далеко выходит за рамки устройства для получения увеличенных изображений [4].

В колонне СЭМ есть, сверху вниз: электронная пушка, где формируется пучок электронов; набор электромагнитных катушек, которые этот пучок фокусируют; камера образцов, где размещаются образцы. В наименовании СЭМ есть слово «сканирующий», потому что при построении СЭМ-изображений тонко сфокусированный пучок электронов сканирует поверхность образца, т.е. закрашивает образец точку за точкой. СЭМ-изображение формируется вслед за

движением электронного пучка последовательно во времени, пиксель за пикселем. Чем меньше диаметр электронного пучка, тем лучшего пространственного разрешения СЭМ можно добиться.

2.3. Физические основы спектрофотометра

Спектрофотометр – прибор с фотоэлектрической регистрацией спектра, предназначенный для проведения различных видов спектрального анализа.

На рис. 4 приведена электрическая схема спектрофотометра «SHIMADZU UV-3600». Данный прибор позволяет получать спектральные зависимости интенсивности света, прошедшего через исследуемый образец (наноплёнку), от длины волны этого света. Максимальный диапазон длин волн – от 190 до 3500 нм.

Для излучения света разной длины волны используются две лампы: дейтериевая (для УФ-области: 190-282(393) нм) и галогенная (для видимой и ближней ИК-областей: до 3500нм). Нужная длина волны выделяется системой 2 из нескольких монохроматоров, выделяющих из светового пучка излучение конкретной длины волны. Изменение пропускаемой длины волны осуществляется за счёт изменения угла поворота монохроматора. Из отделения монохроматоров свет выходит двумя параллельными лучами, каждый из которых затем проходит через образец или эталон. За блоком монохроматоров расположено кюветное отделение – здесь помещают образец и эталон (например, в качестве образца берётся плёнка титана на стекле, эталон - воздух). Блок

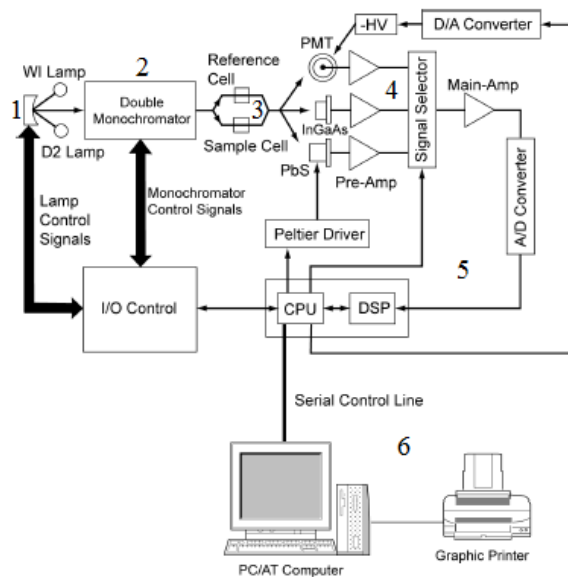


Рис.3. [5] Электрическая схема спектрофотометра «SHIMADZU UV-3600». Цифрами помечены: 1 – ламповое отделение (источники света), 2 – блок монохроматоров, 3 – кюветное отделение, 4 – блок детекторов, 5 – блок АЦП, 6 – вывод данных на экран компьютера.

детекторов интенсивности света расположен за кюветным отделением. Этот блок детекторов обеспечивает высокую чувствительность измерений от УФ до ближнего ИК [5]. Прибор автоматически выбирает подходящий детектор в зависимости от диапазона длин волн. Детекторы записывают интенсивности света, прошедшего через эталон и через образец.

2.4 Физические основы магнетронно-распылительная система

Основная функция магнетронной распылительной системы – покрыть подложку тонкой плёнкой. Ионное распыление - это процесс выбивания ионами атомов мишени. Основные элементы МРС (Рис.4): система магнитов Fe-B-Nd 9, магнитопровод 6, анод 3, катод 4 (мишень), рабочий газ 10, система охлаждения 5 и подложка 1 [6].

Процесс начинается с эмиссии электронов с катода. Далее электроны попадают в магнитную ловушку скрещенного поля, где сталкиваются с рабочим газом 40Ar и ионизируют его.

Формируется тороидальная область плазмы. Положительно заряженные массивные ионы перемещаются в область отрицательного потенциала и выбивают атомы углерода из мишени. Выбитые атомы образуют плёнку на подложке.

Для увеличения эффективности ионизации атомов рабочего газа электронами используются скрещенные электрическое и магнитное поля. Частота столкновений электронов с атомами рабочего газа возрастает за счёт создания

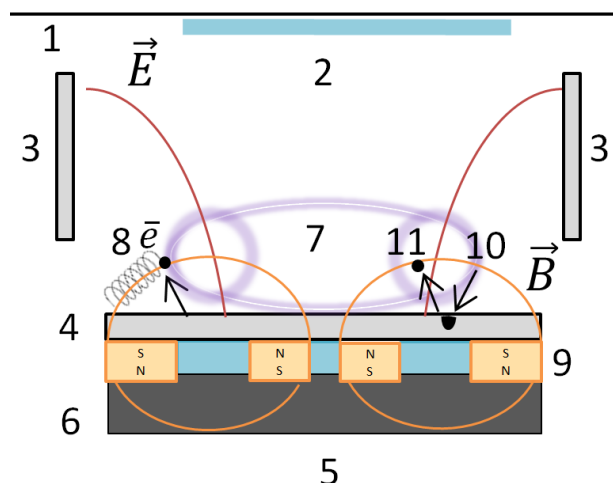


Рис. 4. Камера МРС: 1 – подложка, 2 – плёнка, 3 – анод, 4 – катод, 5 – система охлаждения катода, 6 – магнитопровод, 7 – область плазмы, 8 – электрон в скрещенных полях, 9 – система магнитов, 10 – Ag^+ , бомбардирующий мишень, 11 – выбитая частица вещества мишени

тороидальной области (рис. 5) повышенной концентрации электронов у поверхности катода. За счёт этого столкновения атома рабочего газа с электроном многократно учащаются. В результате каждого такого столкновения образуется положительный ион газа и один или несколько электронов. После этого ион участвует в бомбардировке мишени, а электроны, по-прежнему удерживаемые в области скопления, ионизируют другие атомы рабочего газа.

При бомбардировке поверхности катода ионами рабочего газа помимо распыления материала мишени (катода) происходит вторичная электронная эмиссия, которая служит для поддержания разряда. При этом электроны, эмитированные с катода под действием ионной бомбардировки, захватываются магнитным полем в тороидальную область и вновь ионизируют рабочий газ.

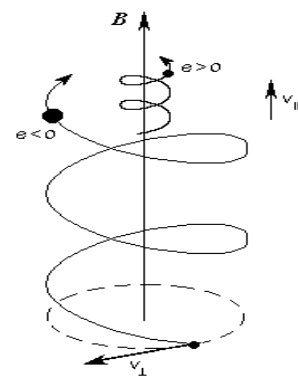


Рис. 5. Траектория вращения электронов и ионов по ларморовским спиралям.

3. Экспериментальная часть

3.1 Методика получения изображения АСМ



Рис. 6. Закрепление образца в камеру атомного силового микроскопа

Экспериментальная установка для получения изображения топографии – Park XE15. Для анализа пленок был выбран бесконтактный режим работы микроскопа. Полимерная подложка крепилась вакуумной технологией. Изображения анализировались в программе XEI [7].

1. Закрепление образца в камеру, необходима абсолютно ровная поверхность подложки для исследования, правильного подведения кантиливера к исследуемой поверхности.

2. Откачка воздуха из-под подложки, чтобы было совершенное закрепление

образца, ручное подведение зонда.

3. Настройка, автоматическое подведение зонда к поверхности проводилось в программе SmartScan for XE.

4. Выбор интересующей площади поверхности образца для исследования с последующим сканированием.

3.2 Методика получения изображения СЭМ

Экспериментальная установка для исследования топографии пленки – микроскоп Hitachi S-3400N. Исследование образца проводилось при токе 45 мкА, напряжении 20 кВ, давлении в рабочей камере 10^{-4} Па. В условиях низкого вакуума изображение не было получено: частицы гораздо меньшего размера, чем позволяют условия высокой концентрации газа.

1. Установка образца в камеру, предварительно измеряется высота подложки, интересующего объекта.

2. Откачка воздуха из рабочей камеры: сначала форвакуумным насосом до 40 Па, после – турбомолекулярным до 10^{-4} Па.

3. Происходит анализ топологии поверхности, анализ изображения.

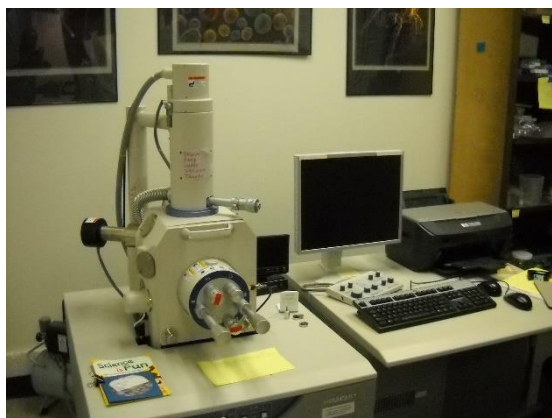


Рис. 7. Сканирующий электронный микроскоп

3.3 Методика получения спектров поглощения и отражения образца

Экспериментальная установка для исследования оптических свойств тонких пленок – спектрофотометр SHIMADZU UV-3600. Вывод спектров происходит с помощью программы UVProbe. Измерение коэффициентов поглощения и отражения наноплёнок на подложках проводилось в диапазоне длин волн 150-3300 нм. Материал подложки – полиметилметакрилат (оргстекло) с матовой поверхностью. Пленки – осажденный магнетронным распылительным способом аморфный углерод.

Порядок действий:

1. Запуск программы UVProbe. Выбор нужных параметров: какой коэффициент измеряется и в каком диапазоне длин волн.

2. Перед установкой образцов в кюветы записывается базовая линия. В нашем случае базовая линия записывалась матовая подложка – матовая подложка.

3. Для измерений в одну из кювет устанавливается эталон, в другую – измеряемый образец. В случае измерения поглощения в нашем случае эталон – матовая подложка, при измерении отражения – эталонное зеркало.

4. Происходит сравнение двух пучков монохроматического света, один из которых прошел через эталон, а другой через исследуемый образец.

4. Результаты и обсуждение

4.1. Результаты диагностики углеродной пленки на АСМ

Во время эксперимента мы столкнулись с проблемой: углерод является диэлектриком, поэтому на его поверхности индуцируются заряды, что искажает работу микроскопа. Поэтому было решено приклеить проводящий скотч к поверхности образца, соединяя её с проводником, чтобы обеспечить стекание заряда.

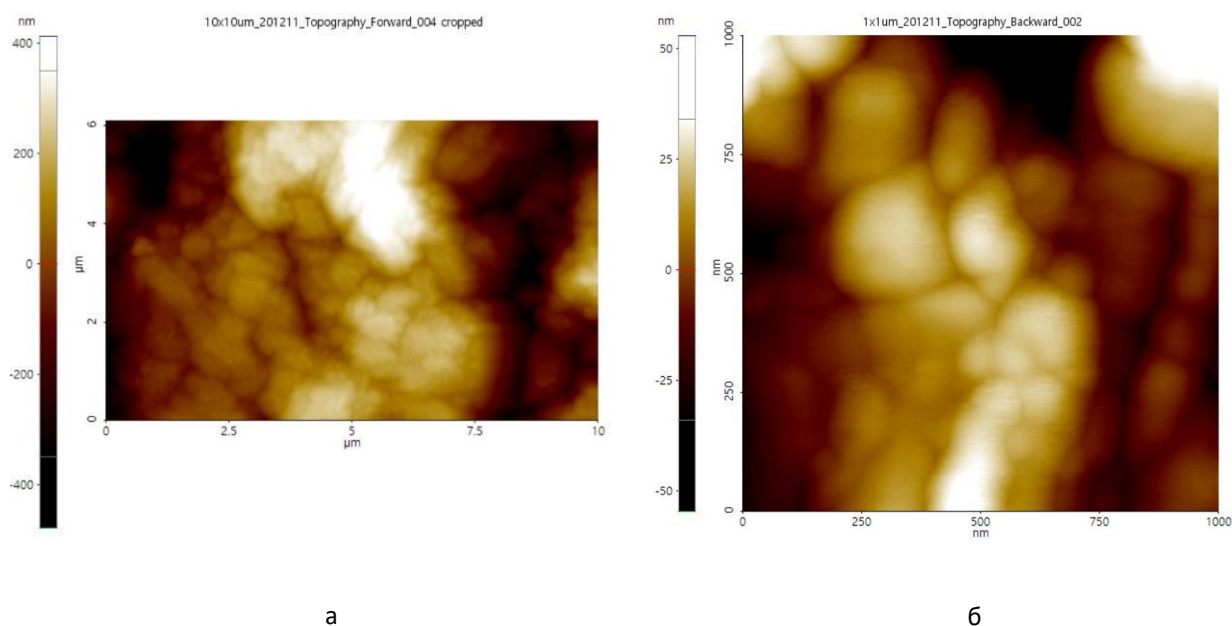


Рис. 8. Изображение исследуемого образца: а) на площади 10x6 мкм; б) на площади 1x1 мкм

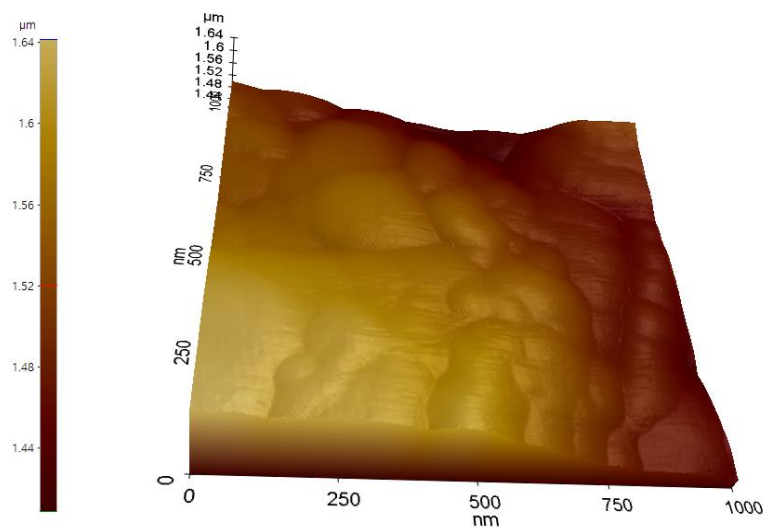


Рис. 9. 3-D изображение исследуемого образца на площади 1x1 мкм

Наблюдаем, что поверхность не является абсолютно гладкой, а состоящей из некоторых блоков углеродов, высота которых составляет от 50 нм до 200 нм. Изображения являются типичными, так как подобные мы можем наблюдать при рассмотрении любой площадки поверхности. Для определения геометрических размеров блоков требуется более детальная «фотография»

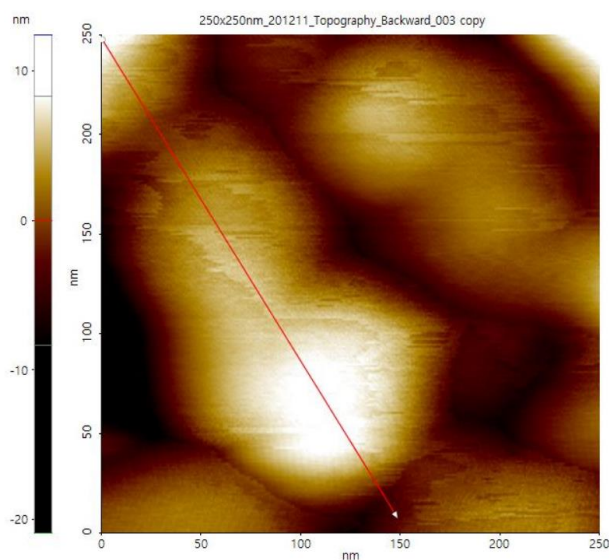


Рис. 10. Изображение исследуемого образца на площади 250x250 nm

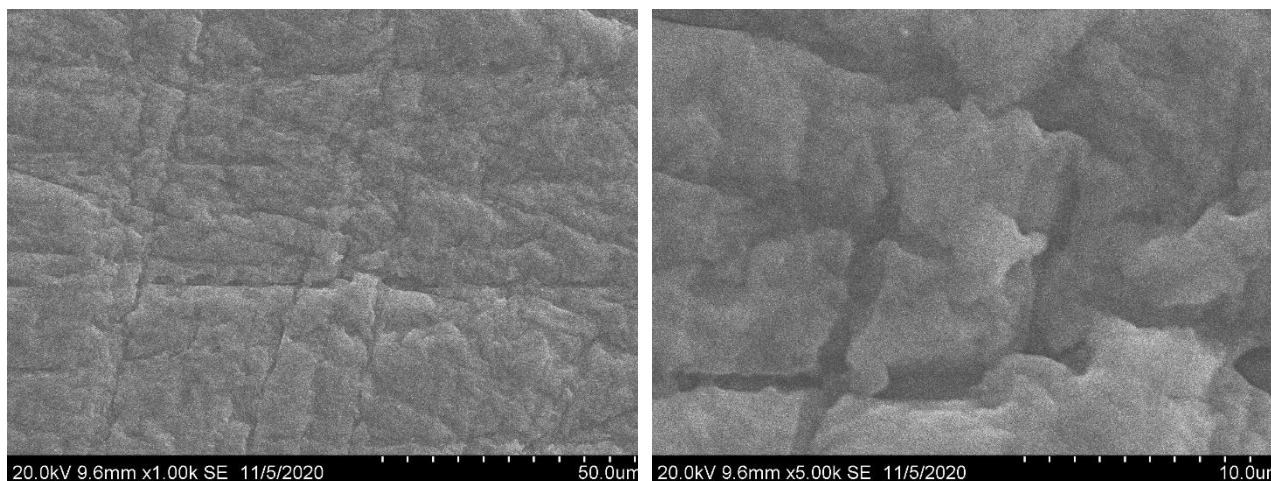
Видим, что кластер углеродных молекул составляет, примерно, 150-200 нм, некоторые блоки составляют ~50 нм, притом утверждаем, что это типично для любой исследуемой площадки нанпопленки. Поверхность является развитой, она не абсолютно гладкая, но не можем сказать, достаточно ли этого для того, чтобы углерод был способен поглотить налетающие фотоны.

4.2. Результаты диагностики углеродной пленки на СЭМ

А теперь рассмотрим сканирующую электронную микроскопию, как дополнение к атомно-силовой микроскопии

Во время эксперимента мы столкнулись с проблемой: углерод является диэлектриком, поэтому на его поверхности индуцируются заряды, что искажает работу микроскопа. Поэтому было решено приклеить проводящий скотч к поверхности образца, соединяя её с проводником, чтобы обеспечить стекание заряда.

Полученные результаты не нуждаются в дальнейшей обработке



а

б

Рис. 11. Изображение исследуемого образца при увеличении в: а)1000 раз; б) 5000 раз
Наблюдаем «царапины» на поверхности подложки, которые являются абсолютно ровными, можем заключить, что они появились не в связи эксплуатации, и они не механические. Можно предположить, что они возникли из-за термического расширения/сжатия подложки во время напыления пленки на подложке в МРС. Известно, что теплопроводность оргстекла равна 0,19 Вт/мК, что в 2000 раз хуже меди. Также, анализируя изображения, можем подтвердить теорию о том, что поверхность состоит из многочисленных углеродсодержащих блоков

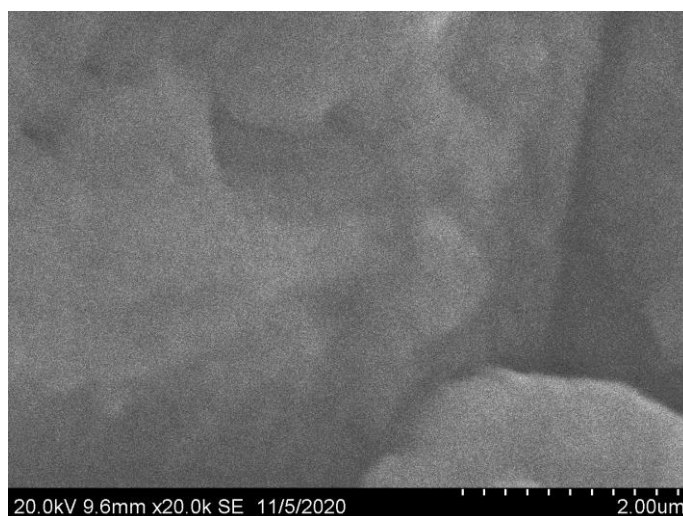


Рис. 12. Изображение исследуемого образца при увеличении в 20000 раз

При большем увеличении изображение перестает быть четким, поэтому, чтобы убедиться в строении исследуемой поверхности, проведем диагностику на АСМ.

4.3. Результаты диагностики спектров поглощения и отражения

С помощью спектрофотометра SHIMADZU UV-3600 были получены следующие спектры

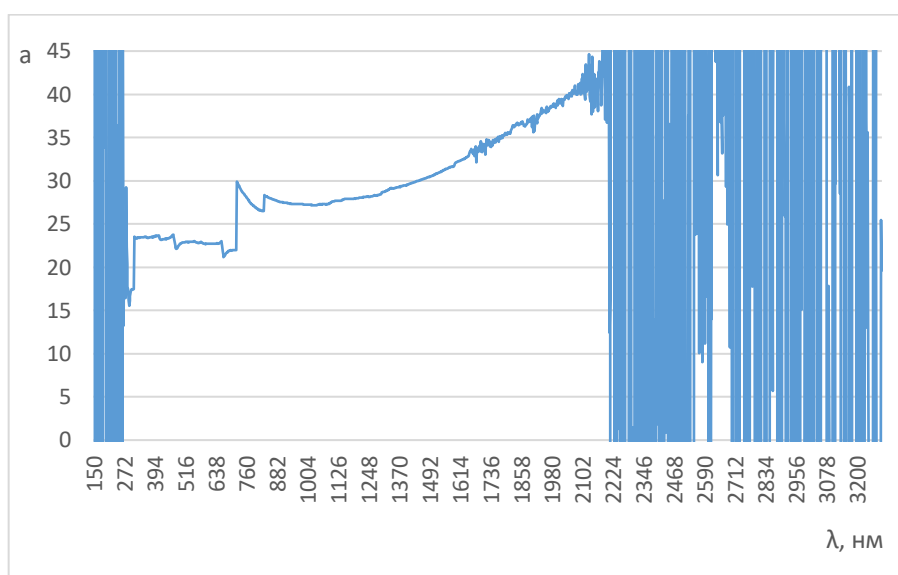


Рис. 13. Зависимость коэффициента пропускания света через поверхность (а, %) в зависимости от длины волны (λ , нм)

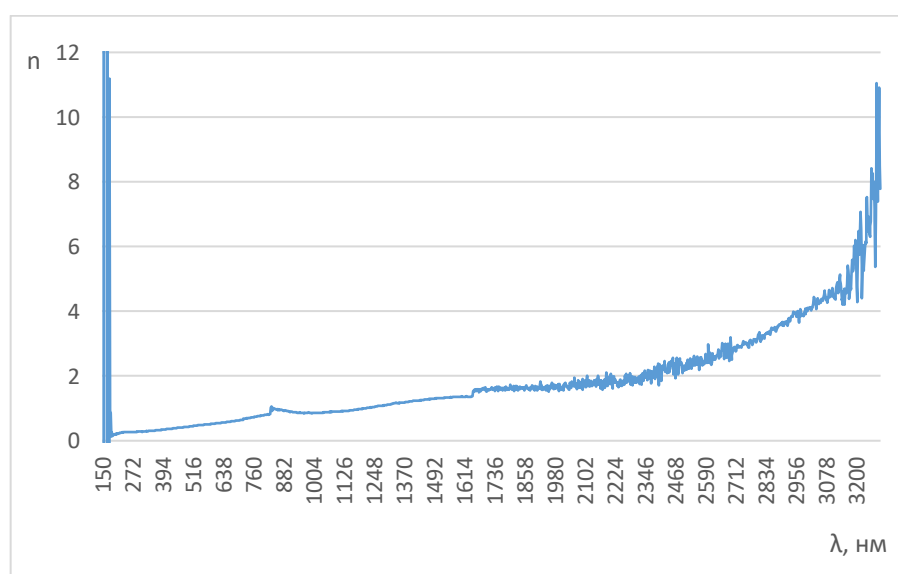


Рис. 14. Зависимость коэффициента отражения света от покрытия (n, %) в зависимости от длины волны (λ , нм)

После получения спектров необходима обработка результатов: во время изменения частоты подаваемого пучка света решетки монохроматора меняют положение, из-за чего на спектрах присутствуют «скачки», также необходимо избавиться от шумов на границах графика. Для спектра поглощения при длинах волн выше $\lambda = 1800$ нм актуально влияние теплового шума, от которого тоже необходимо избавиться. После обработки спектры выглядят следующим образом:

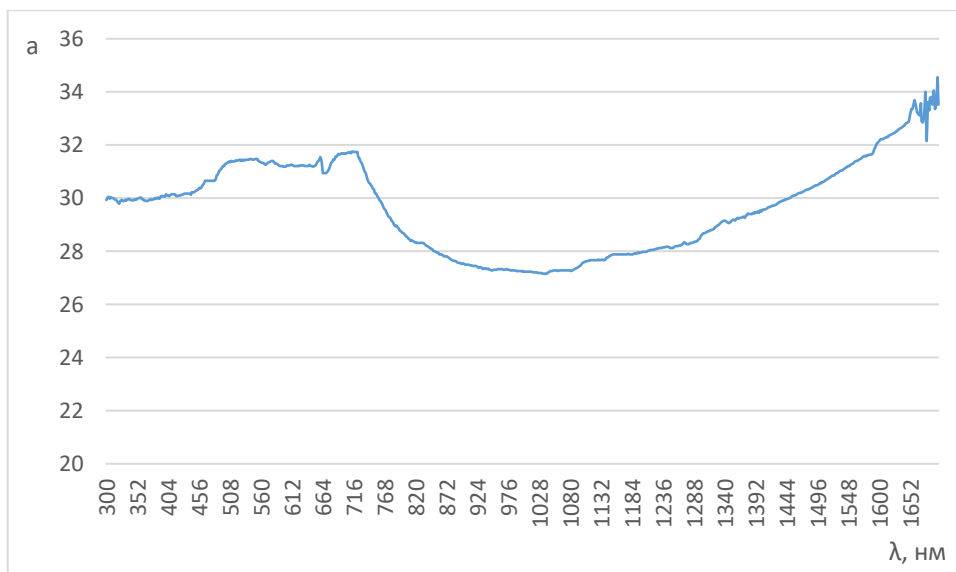


Рис. 15. Зависимость коэффициента пропускания света через поверхность (a, %) в зависимости от длины волны (λ , нм)

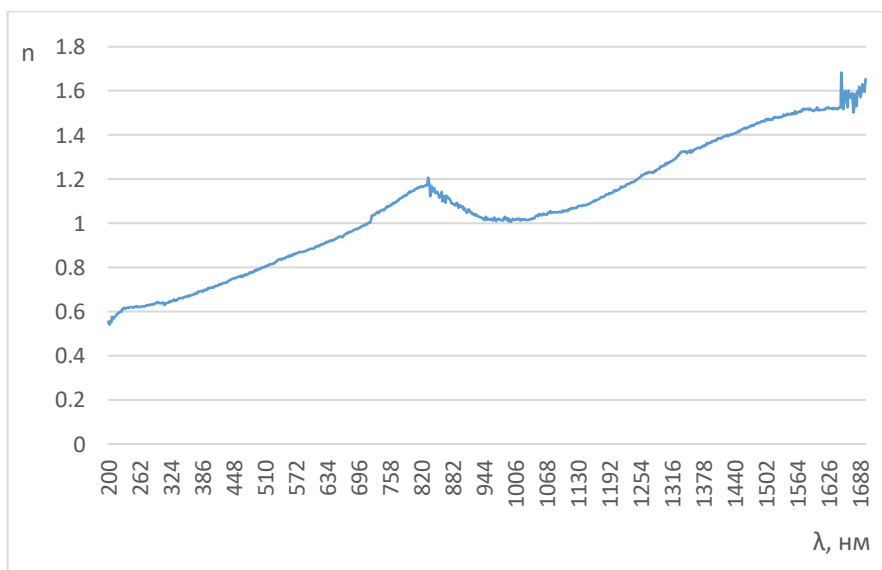


Рис. 16. Зависимость коэффициента отражения света от покрытия (n, %) в зависимости от длины волны (λ , нм)

Наиболее большой коэффициент пропускания наблюдается в диапазоне видимого спектра света. Мы получили спектры с достаточно малыми коэффициентами отражения и поглощения света. Наблюдаем, что пленки имеют низкий коэффициент отражения в видимом спектре излучения, а именно ~ 0,8-1 %. Также видим, что коэффициент пропускания в УФ спектре равен ~ 30%, в видимом спектре ~ 32%, в ИК спектре ~ 25-28%.

5. Вывод

Рассмотрены физические основы работы атомно-силовых микроскопов. Установлено, что углеродное покрытие состоит из плотноупакованных наноблоков овальной формы без острых кромок. Форма напоминает застывший расплав. Размер блоков углерода на покрытии равен, примерно, 190-200 нм. Минимальный размер блоков, примерно, - 50 нм. Наблюдали зарядку поверхности, что сильно ограничило разрешающую способность. Морфология поверхности исследовалась на сканирующем электронном микроскопе. Данные о размере блоков совпадают для обоих диагностик: АФМ и СЭМ. С целью исследования оптических свойств покрытия получены данные о пропускной способности и отражательных свойствах. Установили, что покрытия прозрачны во всем диапазоне видимого спектра света. Максимум пропускания находится в диапазоне видимого спектра излучения, а пропускает примерно 32%, в ИК коэффициент пропускание равен ~ 25-28%.

6. Благодарности

Выражаю искреннюю благодарность А.С. Золкину за организацию всех экспериментов, помощь в оформлении курсовой работы. Также благодарю С.Ю. Чепкасова (ФФ НГУ) за помощь в получении спектров поглощения и отражения углеродных пленок, Е.А. Максимовского (ИНХ РАН) – в получении данных топографии поверхности с СЭМ, А.Е. Маточкина, Р.И. Куц, С.Л. Микерена (ИАЭ РАН) – в получении данных топографии поверхности с АСМ.

Работа выполнена в лаборатории Экспериментальной физики Кафедры общей физики Физического факультета НГУ. Диагностика выполнена в институте горного дела им. Н.А. Чинакала СО РАН, институте автоматике и электрометрии СО РАН.

7. Литература

1. Научный технический центр тонкопленочных технологий // Портал Сколково. URL: <http://sk.ru/>;
2. Сильницкая О. А. Исследование и разработка многофункциональных наноконструированных барьерных слоев на основе фторуглеродных пленок // Москва. – 2017.
3. А.А. Суслов, А.С. Чижик. Методы испытаний и оборудование. Сканирующие зондовые микроскопы (обзор) // Материалы, Технологии, Инструменты – Т.2 (1997), №3;
4. Что такое СЭМ? // Портал TESCAN. URL: <https://tescan.ru/primeneniye/akademiya-teskan/korotko-o-sem/>;
5. Руководство по эксплуатации спектрофотометра УФ–видимой–ближней ИК области фирмы Шимадзу «UV-3600», Отделение аналитических и измерительных инструментов корпорация Шимадзу, Киото, Япония.
6. Золкин А.С. Плазменные нанотехнологии и молекулярная физика. Факультативный спецкурс. Часть 4. НГУ, 2011; Часть 2. НГУ, 2010;
7. Park System, XE15. URL: <https://parksystems.com/products/large-sample-afm/park-xe15/overview> .