

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе
Российской академии наук

На правах рукописи

Анкудинов Александр Витальевич

**Диагностика наноустройств методами
Сканирующей Зондовой Микроскопии**

01.04.01 – Приборы и методы экспериментальной физики

ДИССЕРТАЦИЯ
на соискание ученой степени доктора
физико-математических наук

Санкт-Петербург – 2015

СОДЕРЖАНИЕ

Введение	7
Глава 1. Аналитический обзор	27
1.1. Введение	27
1.2.1. Химический контраст в СЗМ изображениях поверхностей сколов многослойных полупроводниковых гетероструктур	28
1.2.2. СЗМ потенциометрия полупроводниковых приборных структур с высоким пространственным разрешением	30
1.2.3. Сканирующая ближнепольная оптическая микроскопия распределений света на зеркалах полупроводниковых лазеров	37
1.2.4. Воздушно-водородные топливные элементы	38
1.3. СЗМ исследования пьезоэлектрических материалов	39
1.4. СЗМ зонды со сглаженной геометрией кончика	42
Глава 2. Приборные наноструктуры	45
2.1. Химический контраст в СЗМ изображениях поверхностей сколов эпитаксиальных полупроводниковых гетероструктур	45
2.1.1. Постановка СЗМ исследований на многослойной приборной структуре	45
2.1.2. Распознавание устройства гетероструктуры по особенностям рельефа поверхности скола	49
2.1.3. Проявление механических напряжений на поверхности скола	51
2.1.4. Окисление и коррозия как факторы химического контраста в рельефе гетерослоев на сколе	56
2.1.5. Несколько примеров выявления нанометрово тонких гетерослоев	58
2.1.6. Выводы	61
2.2. Измерение падения напряжения внутри полупроводникового прибора	63
2.2.1. Краткое содержание раздела	63
2.2.2. Принципы Электростатической Силовой Микроскопии	64
2.2.3.1. ЭСМ измерения в режиме регистрации электростатической силы	68
2.2.3.2. ЭСМ измерения в режиме регистрации фазы механических колебаний	76

2.2.4. Пространственное разрешение ЭСМ метода	77
2.2.5.1. Программно-аппаратный комплекс диагностики распределений потенциалов в приборной структуре	81
2.2.5.2. Адаптация СЗМ установки к потенциометрическим исследованиям сколов образцов приборных гетероструктур	84
2.2.6.1. Определение инструментального вклада в ЭСМ измерениях	88
2.2.6.2. Исследование эталонных образцов	89
2.2.6.2.1. Эталонная структура первого типа	91
2.2.6.2.2. Эталонная структура второго типа	100
2.2.6.3. Выводы	102
2.2.7.1. Исследование распределения внешнего смещения в работающем лазере	104
2.2.7.2. Выводы	114
2.3. Наблюдение поверхностной утечки неосновных носителей из прямо смещенного pn перехода	115
2.3.1. Условия наблюдения и измеряемые сигналы	115
2.3.2. Несоответствие между локальным потенциалом на поверхности и потенциалом в объеме полупроводниковой структуры	116
2.3.3. СКЗМ измерения распределений потенциалов в лазерных диодах при высоком уровне накачки (режим постоянного и импульсного питания)	117
2.3.4. Механизмы утечки неосновных носителей из активной области инжекционного лазера	130
2.3.5. Выводы	139
2.4. Определение состава поперечных оптических мод на зеркале мощного полупроводникового лазера	141
2.4.1. Краткая характеристика методики	141
2.4.2. Постановка задачи исследования	142
2.4.3. Описание установки для СБОМ измерений	143
2.4.4.1 Аттестация субволновой апертуры на образце с InP/GaInP КТ	145
2.4.4.2. Мощный полупроводниковый лазерный диод	148
2.4.4.2.1. Анализ расходимости излучения в дальнем поле	148
2.4.4.2.2. Моделирование ближнего поля	150

2.4.4.2.3. Результаты эксперимента и сопоставление с моделированием	151
2.4.5. Выводы	154
2.5. Диагностика составных частей многокаскадных солнечных элементов, используя СКЗМ и локальное фотовозбуждение	156
2.5.1. Вводные замечания	156
2.5.2. Мотивация исследований и формулировка задачи	158
2.5.3. Экспериментальные результаты, качественное моделирование, обсуждение	159
2.5.4. Выводы	167
2.6. Диагностика воздушно-водородных топливных элементов и составляющих материалов с помощью СЗМ	168
2.6.1. Описание задач для СЗМ и особенностей измерений	168
2.6.2. Устройство каталитического слоя	170
2.6.3. Описание результатов измерений	171
2.6.4. Выводы	179
Глава 3. Экспериментальная наномеханика	181
3.1. Краткое содержание	181
3.2. Сканирующая зондовая микроскопия поляризационных доменов в сегнетоэлектрических пленках	183
3.2.1. Особенности СЗМ диагностики сегнетоэлектриков, сигнал электромеханического отклика	183
3.2.2. Полезная и паразитная компоненты сигнала ЭМО	184
3.2.3. Описание образцов и особенностей измерений	189
3.2.4. Эксперимент и обсуждение результатов	190
3.2.5. Выводы	198
3.3. Выявление условий закрепления подвешенных нанобъектов для более точных измерений модуля Юнга	199
3.3.1. Краткое содержание	199
3.3.2. Трехточечная АСМ методика измерений модуля Юнга	200
3.3.3. Теоретический анализ прогиба туго натянутой струны, балки с различными вариантами закрепления концов	202

3.3.4. Алгоритм обработки данных трехточечных АСМ измерений _____	208
3.3.5. Экспериментальные результаты и обсуждение _____	208
3.3.6. Выводы _____	214
3.4. Измерение силы удара зонда по образцу в атомно-силовом микроскопе, работающем в режиме амплитудной модуляции (тэппинг режим) _____	215
3.4.1. Мотивация _____	215
3.4.2. Количественный контроль сил взаимодействия зонд образец в различных режимах работы АСМ _____	217
3.4.3.1. Теоретический анализ АСМ режима частотной модуляции _____	218
3.4.3.2. Теоретический анализ АСМ режима амплитудной модуляции (тэппинг режим) _____	220
3.4.3.3. Численное моделирование силы удара при гармоническом потенциале взаимодействия _____	221
3.4.4. Результаты измерений и их анализ _____	223
3.4.5. Выводы _____	228
Глава 4. Особенности применения сканирующей зондовой микроскопии в исследованиях мягких объектов _____	230
4.1. Калиброванные по размерам и форме сферические зонды из субмикронных коллоидных частиц для АСМ _____	230
4.1.1. О нижней границе сил взаимодействия зонда с образцом при проведении информативных АСМ исследований в жидкости _____	230
4.1.2. Способ изготовления субмикронных коллоидных зондов калиброванного радиуса кривизны _____	234
4.1.3. Выводы _____	239
4.2. Исследование механических свойств тонких пленок полисилоксановых блок-сополимеров _____	240
4.2.1. Краткое содержание _____	240
4.2.2. Полисилоксановые блок-сополимеры как объект для АСМ исследования _____	241
4.2.3. Описание образцов, методик измерений и анализа данных _____	242
4.2.4. Исследование морфологии рельефа и механических свойств образцов с помощью стандартных зондов _____	244

4.2.5. Исследование механических свойств образцов с помощью специальных зондов с калиброванной формой и размерами; определение характерного сценария для процесса индентирования	248
4.2.6. Выводы	254
4.3. Диагностика живых клеток в атомно-силовом микроскопе, используя субмикронный сферический зонд калиброванного радиуса кривизны	256
4.3.1. Эволюция АСМ методик неинвазивных исследований живых клеток	256
4.3.2. Текущее состояние дел в области АСМ диагностики живых клеток, постановка задачи исследования	259
4.3.3. Описание образцов и методик исследования	260
4.3.4. Неинвазивное АСМ исследование живых клеток линий L41 и A549	262
4.3.5. Выводы	267
Заключение	268
Благодарности	274
Список литературы	275
Список работ автора по теме диссертации	292
Приложение А. Вычисление прогиба наномостика с варьируемыми условиями закрепления концов	298
Приложение В. Определение ошибки в измерениях контактной жесткости	300
Приложение С. Сдвиг резонансной частоты осциллятора слабым возмущением, консервативные силы	301
Приложение D. Нормализованный сдвиг частоты осциллятора для гармонического потенциала взаимодействия	302

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность, цель работы

Многие исследователи, использующие сканирующую зондовую микроскопию (СЗМ), знакомы с историей открытия сканирующей туннельной микроскопии (СТМ), предтечи этой очень популярной техники. Хорошо известно, что швейцарским сотрудникам IBM Герду Биннигу и Гейнриху Рореру за изобретение СТМ в 1986 году была присуждена Нобелевская премия. Интересно, что в 1971 году в журнале *Physical Review Letters*, а в 1972 году в журнале *Review of Scientific Instruments* американцами Расселом Янгом, Джоном Уардом и Фредриком Скайром из национального бюро стандартов были опубликованы результаты по изготовлению и применению топографайнера - прибора практически идентичного СТМ. Нобелевским лауреатам удалось добиться атомарного разрешения в СТМ, и они в своих исследованиях фокусировались на режиме туннелирования электронов, а топографайнер, в основном, эксплуатировал режим полевой эмиссии электронов и демонстрировал латеральное разрешение на уровне оптического микроскопа. Поверхностный взгляд говорит, что подход к выбору цели и объектов исследования для почти одного и того же устройства у двух групп отличался. Более объективный анализ случившегося это тема для истории физики. Как бы то не произошло, современные исследования наномира сложно представить без СЗМ, усиливающей наше тактильное восприятие. Одних методов СЗМ десятки, а количество их комбинаций степень двойки от этого числа. Это ставит исследователя в ситуацию, немного напоминающую казус с открытием СТМ: техника с уникальными и разнообразными возможностями, а вопросы эффективного применения этого разнообразия не решены. Такое состояние, однако, создает широкое поле деятельности по разработке подходов к использованию СЗМ в диагностике актуальных для современной науки объектов.

Методы СЗМ, такие как СТМ и атомно-силовая микроскопия (АСМ), позволяют изучать поверхности твердых тел с атомарным разрешением.

Достигается это за счет эффективного использования экстремальной остроты самого кончика зонда. Для получения столь высокого разрешения точная информация о сложной геометрии острия не важна, главное чтобы оно было атомарно острым. Поскольку поверхность образцов специально подготавливается атомарно гладкой, форма острия чуть выше самого кончика, действительно, может не иметь значения. Также для атомарных исследований не критично точное знание силы взаимодействия, ее просто стремятся, по возможности, минимизировать, чтобы измерения не были разрушающими.

Одновременно, существует ряд востребованных задач, не нуждающихся в атомарном разрешении. Например: исследования доменов поляризации в ферроэлектриках и намагниченности в ферромагнетиках; измерения распределений потенциалов и зарядов в приборных наноструктурах и материалах; диагностика геометрических и механических параметров нанотрубок, мягких полимеров, биологических объектов. Применение СЗМ для решения этих задач хоть и продуктивно, но обычно дает лишь качественный результат.

Неизвестные геометрия СЗМ зонда и сила взаимодействия обуславливают неточность измерений локальной поляризации, намагниченности, проводимости, поверхностного потенциала, модуля Юнга, наконец, рельефа образцов. Лишь высота редких ступеней и хорошо уединенных особенностей на плоской поверхности твердого образца, деформацией которого можно пренебречь, может быть определена с хорошей достоверностью. А планарные размеры таких особенностей в изображениях уширены вкладом формы кончика зонда, и их точно не измерить, не привлекая дополнительной информации о геометрии кончика и моделирования. Если же образец мягкий и деформируется зондом во время исследования, то падает доверие и к значениям высоты рельефа. Стоит добавить, что нанометровый бугорок умеренно твердого материала с модулем Юнга 10 GPa из-за своих небольших размеров оказывается мягким объектом, с характерной жесткостью 10 N/m . Можно констатировать, что в настоящий момент, несмотря на интенсивное развитие СЗМ методов, получение точных количественных данных о разнообразных локальных свойствах поверхности

образца, за исключением разве что геометрических, все еще остается проблематичным.

Кроме претензий к точности и недостатка количественных данных в СЗМ измерениях существуют проблемы интерпретации данных и использования их в анализе процессов и свойств, определяющих практическую ценность объекта исследования. Например, в многослойной приборной полупроводниковой структуре важно диагностировать, как внутри нее распределится электрическое напряжение, приложенное к контактам. С одной стороны, можно смоделировать объемное распределение потенциалов в конкретной структуре, решив одномерное уравнение Пуассона и уравнение непрерывности. С другой стороны, сканирующая Кельвин зонд микроскопия (СКЗМ) позволяет измерять распределение приложенного смещения, но на поверхности структуры. Возникает вопрос, насколько продуктивно сопоставление этих двух типов данных. Рассмотрим, для иллюстрации, полупроводниковый диод, технология изготовления которого отрабатывается. Допустим, анализ его вольтамперной характеристики выявил наличие дополнительного барьера, кроме *pn* перехода. Эти паразитные барьеры (один или несколько) могут возникать на контактах к диоду, либо где-то внутри структуры. Моделирование редко способно спрогнозировать, где такие барьеры локализованы, а измеренное в СКЗМ эксперименте распределение потенциала на поверхности прибора может давать искаженную картину о ходе потенциала в его объеме. Другая, в некоторой степени похожая, обратная задача может возникнуть в сканирующей ближнепольной оптической микроскопии (СБОМ) светоизлучающих приборных структур. Результат моделирования это решение волнового уравнения для выбранной структуры, т.е. распределение электромагнитного поля, а результат СБОМ эксперимента это распределение интенсивности света, т.е. среднего по времени квадрата этого поля.

Все это сильно сдерживает применение СЗМ в качестве рутинного метода контроля технологических процессов, диагностики материалов, медицинских исследований. Для более полного раскрытия потенциала техники в последнее

время активно ведется работа по интеграции с другими современными методами диагностики материальных объектов, а также совершенствование самой СЗМ, нацеленное на новые алгоритмы интерпретации данных измерений, повышение точности и количественного уровня данных. Внутри этих **актуальных**, магистральных направлений развития сканирующей зондовой микроскопии и были сфокусированы исследования представляемой диссертации, собранные под общим названием «Диагностика наноустройств методами СЗМ».

Цель работы, таким образом, заключалась в разработке новых количественных методик измерений и обработки экспериментальных результатов в СЗМ исследованиях наноустройств.

В качестве **объектов исследования**, наноустройств, были выбраны приборные структуры, активно развиваемые в ФТИ им. А.Ф. Иоффе: полупроводниковые лазерные гетероструктуры, в том числе для сверхмощных лазерных диодов; высокоэффективные многокаскадные солнечные элементы; воздушно-водородные топливные элементы и сопутствующие материалы. Кроме того, исследовались: перспективные в системах энергонезависимой памяти тонкие сегнетоэлектрические пленки; актуальные в разработках новых композиционных материалов одномерные нанобъекты и полимерные пленки; живые микроустройства - клетки эукариот.

Основные задачи работы

I. Развить новые количественные методики для СЗМ исследований электрических, оптических, структурных свойств современных наноустройств, таких как: лазерные диоды; солнечные элементы; топливные элементы.

В приборных полупроводниковых структурах изучить в распределениях электростатического потенциала природу особенностей, проявляющихся при высокой концентрации неравновесных носителей, инжектированных в результате протекания электрического тока, поглощения межзонного света.

Решить обратную задачу восстановления амплитудно-фазового состава поперечных оптических мод мощного полупроводникового лазера с широким волноводом по СБОМ измерениям на его зеркале.

Разработать основы диагностики областей протонной и электронной проводимости на каталитических слоях и мембранах топливных элементов.

II. Улучшить точность и информативность СЗМ измерений в наномеханических экспериментах.

Разработать методику контрастирования полезной компоненты сигнала локального электромеханического отклика для более достоверных исследований поляризационных нанодоменов в сегнетоэлектрических пленках.

Изучить закономерности в механических свойствах подвешенных нанообъектов, проявляющие условия их закрепления на краях углублений в подложке. Использовать результат для совершенствования трехточечной методики измерения модуля Юнга у таких объектов.

Определить теоретически и экспериментально пиковые силы взаимодействия зонда и образца в одном из наиболее востребованных режимов работы СЗМ, динамическом режиме амплитудной модуляции.

III. Развить неразрушающие СЗМ исследования рельефа и механических свойств живых клеток эукариот, а также мягких полимерных материалов (с модулем Юнга меньше 10MPa): повысить информативность данных, сохранив субмикронное пространственное разрешение.

Разработать для таких исследований специальные СЗМ зонды с калиброванной формой кончика.

Положения, выносимые на защиту

1. В лазерных гетероструктурах (система GaAlAs/GaAs, система GaAlSb/GaSb, система ZnSe и твердых растворов A_2B_6 соединений близких по параметру решетки к подложке GaAs) положение и толщины основных слоев: эмиттеров, волновода, активной области,- локализуются методами сканирующей зондовой микроскопии с нанометровой точностью.

2. Сопоставление распределений потенциалов, измеренных методом сканирующей Кельвин зонд микроскопии на поверхности, и данных моделирования в объеме полупроводника позволяет выявлять на поперечном разрезе многослойной лазерной диодной структуры нанометровые области непредусмотренного, дополнительного падения напряжения, отвечающие за омические потери в приборе при токах инжекции выше порога лазерной генерации.
3. Разработанная методика измерений и анализа сигналов поверхностного падения потенциала и поверхностного фотонапряжения позволяет проводить на зеркале работающего полупроводникового лазерного диода количественное картирование токов утечки неосновных носителей заряда, выброшенных из его активной области.
4. Разработанная методика анализа сигналов сканирующей ближнепольной оптической микроскопии дает возможность восстановить состав оптических мод в полупроводниковом лазерном диоде с плоским резонатором Фабри Перо. Может быть определена разность фаз и отношение амплитуд у двух одновременно возбужденных поперечных мод электрического поля, соответствующих трем первым собственным решениям волнового уравнения для лазерного волновода.
5. Разработанный алгоритм анализа особенностей рельефа и механического прогиба одномерных объектов, перекрывающих углубления в подложке, позволяет количественно охарактеризовать условия их закрепления на краю углублений. Применение алгоритма принципиально улучшает точность трехточечной СЗМ методики, так как снимает четырехкратное расхождение в значениях модуля Юнга, возникающее из-за неопределенности в выборе модели закрепленной либо опертой балки для обработки данных эксперимента.
6. Аналитическая модель Хартмута Билефельдта и Франца Гизибла (Hartmut Bielefeldt, Franz Giessibl) для вычисления сила удара по образцу зондом атомно-силового микроскопа, работающего в режиме амплитудной модуляции, впервые подтверждена в эксперименте.

7. Представлен надежный и воспроизводимый способ изготовления стойких к коррозии и износу специализированных сферических зондов субмикронного калиброванного радиуса кривизны. Разработанные зонды позволяют проводить неинвазивные СЗМ исследования рельефа и локального упругого модуля живых клеток эукариот с субмикронным пространственным разрешением.

Научная новизна

1. Обнаружено экранирующее действие адсорбированного слоя молекул воды, уширяющее перепад потенциала в месте выхода резкого pn перехода на поверхность полупроводника.

2. В мощных лазерных диодах обнаружен паразитный потенциальный барьер, формирующийся на стартовых, калибровочных эпитаксиальных слоях при токах инжекции выше порога лазерной генерации и приводящий к катастрофической неоптической деградации зеркала прибора.

3. Разработан оригинальный способ детектирования утечки неосновных носителей в работающих лазерных диодах. Выявлена прямая связь локальной величины тока утечки с концентрацией носителей в активной области лазера.

4. Проведены пионерские СЗМ исследования распределений фотонапряжения на сколах многокаскадных солнечных элементов из трех субэлементов (pn переходов в Ge, GaAs и GaInP₂, соединенных туннельными p^+n^+ переходами) при локальном фотовозбуждении каждого субэлемента; получено согласие моделирования с экспериментом, свидетельствующее о сохранении эффективности туннельных соединений при уровне возбуждения вплоть до нескольких GW/m^2 .

5. Разработана оригинальная методика восстановления локального фазового и амплитудного состава поперечных мод электрического поля по особенностям распределения интенсивности света на излучающих зеркалах мощных лазерных диодов.

6. Разработан алгоритм измерений и анализа данных атомно-силовой микроскопии для определения условий закрепления наномостика на краях

углубления в подложке, принципиальным образом (максимальное значение корректирующего фактора четыре) повышающий точность измерений модуля Юнга материала наномостика.

7. Предложен новый способ изготовления специализированных сферических зондов субмикронного калиброванного радиуса кривизны для СЗМ исследований. Характерное отличие от близких аналогов заключается в принципиальной возможности не привлекать оптической и электронной микроскопии на основных стадиях изготовления зонда.

Практическая значимость

1. Продемонстрированная возможность выявлять с помощью СКЗМ непредусмотренные внутри приборной структуры потенциальные барьеры и методика исследования утечки неосновных носителей на зеркалах лазеров могут быть использованы для контроля технологических процессов на разных этапах изготовления полупроводниковых приборов.

2. Методика восстановления разности фаз и отношения амплитуд у двух одновременно возбужденных в лазерном диоде поперечных мод электрического поля важна для проектирования полупроводниковых лазеров с управляемым составом мод.

3. Разработана оригинальная методика измерений и обработки СЗМ сигналов для исследований воздушно-водородных топливных элементов. С ее помощью с нанометровым пространственным разрешением выявляются детали распределения полимерной компоненты на углеродных гранулах каталитического слоя и особенности устройства активных областей в полусборках топливных элементов.

4. Достигнутое в проведенном исследовании силы удара в тэппинг режиме согласие теории с экспериментом важно для реализации точных и неразрушающих СЗМ измерений. Кроме того, значение силы удара это необходимый параметр для систематизации СЗМ изображений.

5. Специализированные сферические зонды важны не только для реализации информативных исследований мягких объектов, их также можно использовать для повышения точности измерений пьезоотклика сегнетоэлектрических образцов и измерений локальной проводимости. Предложенная техника изготовления зондов адаптирована для закрепления на острие СЗМ кантилевера отдельных наночастиц произвольной формы. Получен патент, налажен мелкосерийный выпуск продукции.

Часть материалов, изложенных в диссертации, использована для подготовки лабораторных работ и лекций для магистров и бакалавров, которые автор проводит последние пять лет в университете ИТМО.

Личный вклад автора

Автор внес определяющий вклад в постановку задач работы, проведение экспериментов, разработку теоретических моделей и анализ экспериментальных данных, в форму представления результатов для опубликования. СКЗМ исследования лазерных диодов^[A1-A8,A10,A17,A18] совместно с В.П. Евтихиевым, К.С. Ладутенко, А.Н. Титковым, ФТИ им. А.Ф. Иоффе. СБОМ исследования лазеров^[A28,A29] совместно с С.О. Слипченко и А.А. Подоскиным, ФТИ им. А.Ф. Иоффе, А.В. Шелаевым, М.Л. Янул, П.С. Дорожкиным, НТ-МДТ. Исследования многокаскадных солнечных элементов^[A26] совместно с А.В. Шелаевым и П.С. Дорожкиным. Исследования воздушно-водородных топливных элементов^[A14,A15] совместно с Е.В. Гущиной, Е.Е. Теруковой, С.А. Гуревичем, ФТИ им. А.Ф. Иоффе. Наномеханические эксперименты^[A22,A27] совместно с Б.О. Щербиным, университет ИТМО, В.В. Гусаровым и А.А. Красиным, ФТИ им. А.Ф. Иоффе, А.В. Киюц, СПбГПУ. Разработка технологии специализированных сферических зондов^[A30] совместно с И.А. Няпшаевым, ФТИ им. А.Ф. Иоффе. Исследование полимеров^[A23,A24] совместно с И.А. Няпшаевым, А.П. Возняковским, НИИСК им. С.В. Лебедева. Исследования живых клеток эукариот^[A25] совместно с И.А. Няпшаевым, М.Ю. Еропкиным, НИИ Гриппа. В совместных работах вклад равнозначный.

Апробация результатов

Результаты диссертационной работы докладывались на следующих российских и международных конференциях:

- 9, 10, 12, 14, 21 International Symposium «Nanostructures: Physics and Technology». Санкт-Петербург 2001, 2002, 2004, 2006, 2013 гг.
- International workshop SPM-2001, -2002, -2004. Н. Новгород 2001, 2002, 2004 гг.
- Всероссийская конференция по физике полупроводников. С.-Петербург 2003 г.
- Международная конференция «Микро- и нанoeлектроника», МНЭ-2003. Звенигород, Московской области 2003 г.
- 6 Seminar on Quantitative Microscopy and 2 Seminar on Nanoscale Calibrating standards and Methods. Germany, Braunschweig 2004 г.
- 6; 7 International Conference on «Mid-Infrared Optoelectronic Materials and Devices». Санкт-Петербург 2004 г.; UK, Lancaster 2005 г.
- Национальная конференция по применению Рентгеновского, Синхротронного излучений, Нейтронов и Электронов для исследования наноматериалов и наносистем, РСНЭ НАНО -2005. Москва 2005 г.
- VII; VIII Международный российско-украинский семинар «Нанофизика и Нанoeлектроника». Санкт-Петербург 2006 г.; Украина, Киев 2007 г.
- XV, XVI, XVIII Российский симпозиум по растровой электронной микроскопии и аналитическим методам исследования твердых тел. Черногловка 2007, 2009, 2013 гг.
- XI и XIII Международный симпозиум Нанофизика и Нанофотоника. Н.Новгород 2007, 2009 гг.
- 4 Российская конференция «Физические проблемы водородной энергетики». С.-Петербург 2007 г.
- VI и IX Международная конференция «Аморфные и поликристаллические полупроводники». С.-Петербург 2008, 2014 гг.
- International Conference Advanced Problems in Mechanics APM2009. С.Петербург 2009 г.

- 44 Зимняя школа ПИЯФ по Физике Конденсированного Состояния. Роцино, Ленинградская область 2010 г.
- French-Russian scientific seminar «Silicon and III-V compound semiconductor thin films for photovoltaics: new trends and perspectives». France, Gif-sur-Yvette 2011 г.
- V,VI, VII Всероссийская школа семинар студентов, аспирантов и молодых ученых «Диагностика наноматериалов и наноструктур». Рязань 2012, 2013, 2014 гг.
- 8 Advanced Research Workshop Fundamentals of Electronic Nanosystems NanoПитер. С.-Петербург 2012 г.
- Международная конференция «Проблемы негативного влияния свободных радикалов, повреждающих сердечно сосудистые и другие системы организма». С.-Петербург 2013 г.
- International Conference «Piezoresponse Force Microscopy and Nanoscale Phenomena in Polar Materials». Екатеринбург 2014 г.

Публикации

Результаты работы печатались в отечественных и зарубежных журналах, сборниках трудов и тезисах докладов на научных конференциях. Всего по материалам диссертации вышло 65 публикаций, из них 29 журнальных статей и 1 патент; полный список приведен в конце манускрипта.

Структура и объем диссертации

Диссертация содержит введение, 4 главы с 95 рисунками, заключение, благодарности, список литературы из 287 наименований, список публикаций автора по теме работы, 4 приложения. Общий объем манускрипта 297 страниц, не включая приложений на 6 страницах.

Содержание работы

Во **введении** рассмотрена степень разработки и актуальность темы, обозначены цель, задачи и объекты исследований, сформулированы основные

положения, выносимые на защиту, обсуждена практическая значимость и новизна полученных результатов, представлен список конференций, на которых они были публично апробированы, охарактеризован личный вклад автора в работу.

В **главе 1**, аналитическом обзоре, кратко обсуждены наиболее интересные результаты СЗМ исследований работающих лазерных диодов, солнечных элементов и воздушно-водородных топливных элементов. Проанализированы методические аспекты СЗМ измерений электромеханических свойств сегнетоэлектрических пленок и вопрос о СЗМ зондах со сглаженной геометрией кончика. Порядок расположения материала соответствует последовательности изложения оригинальных результатов диссертации. Состояние дел в СЗМ исследованиях полимеров, нанотрубок, живых клеток, вопросы аналитического описания работы динамических АСМ режимов и особенности СКЗМ измерений рассмотрены в главах с оригинальными результатами.

В **главе 2** представлены результаты СЗМ исследований приборных наноструктур: Гетероструктур с резкими переходами в составе и потенциальными барьерами, на которых тестировалась чувствительность различных СЗМ методик к вариациям химического состава, а также латеральное разрешение СКЗМ; Мощных лазерных диодов, на зеркалах которых анализировались особенности распределения приложенного смещения, детектировались токи утечки неосновных носителей, проводились ближнепольные оптические измерения интенсивности излучаемого света; Трехкаскадных солнечных элементов, где проверялась работоспособность каждого каскада; Воздушно-водородных топливных элементов, в которых изучались активные области, определяющие эффективность работы элемента.

В **разделе 2.1** представлены результаты исследований особенностей формирования химического контраста в СЗМ измерениях на сколах эпитаксиальных гетероструктур (система GaAlAs/GaAs, система ZnSe и близких к нему по параметру решетки твердых растворов A₂B₆ соединений на подложках GaAs). Изучены факторы, помогающие проявлять устройство гетероструктуры на ее сколе, такие как: способ раскалывания; механические напряжения в

рассогласованных с матрицей по параметру решетки слоях; окисление и коррозия слоев разного состава. Показано, что для распознавания устройства гетероструктуры наиболее продуктивен анализ особенностей рельефа скола гетероструктуры. Особенно это касается образцов, выращенных методом молекулярно пучковой эпитаксии, создающей атомарно резкие гетероинтерфейсы даже при насаивании рассогласованных по постоянной решетки материалов. Такие границы оказываются механически напряженными и создают особенность в рельефе скола параллельную краю скола. Очень часто на сколе визуализируется первый интерфейс гетероструктуры, с подложкой. Учитывая, что всегда в изображении можно привязаться краю скола, у исследователя появляется две реперные линии, между которыми расположены все основные слои структуры. Показано также, что дополнительная информация по толщинам слоев лазерных гетероструктур может быть получена в изображениях сигнала трения.

Раздел 2.2 посвящен СКЗМ измерениям падения потенциала внутри полупроводникового прибора. Вначале излагаются физические и методические основы электростатической силовой микроскопии (ЭСМ). Внимание уделено теоретическим оценкам пространственного разрешения ЭСМ и СКЗМ. Затем рассмотрены особенности реализации экспериментов, а именно программно-аппаратный комплекс для диагностики распределений потенциалов в приборной структуре и адаптация экспериментальной СЗМ установки к потенциометрическим исследованиям на поперечных разрезах, сколах образцов приборных гетероструктур.

В **разделе 2.2.6** приводятся результаты ЭСМ и СКЗМ измерений на эталонных образцах с резкими потенциальными барьерами. Рассмотрены два типа структур: полупроводниковые структуры на основе GaAs с резким *pn* переходом, а также структуры с гетерослоями InAs и GaSb, выращенные на InAs(100) подложке. Показано, что структура с резким *pn* переходом может применяться для калибровки СКЗМ измерений при подаче калиброванного смещения запирающего переход. Для вычисления инструментальной функции СКЗМ достаточно продифференцировать профиль усредненного и

нормализованного сигнала падения поверхностного потенциала. Определены инструментальные функции в СКЗМ измерениях для популярных зондов промышленного изготовления: NSG11, NSG11/Pt, и DCP11. Наилучшие параметры у NSG11/Pt. Предельное латеральное разрешение СКЗМ было определено с помощью структуры с InAs/GaSb гетеропереходами: для зонда NSG11 инструментальное уширение на расстоянии до поверхности $z = 1nm$ составляло менее $100nm$.

Исследован вклад поверхностного слоя влаги в уширение области основного падения потенциала на резком потенциальном барьере в полупроводнике. Дано качественное объяснение эффекта.

В разделе 2.2.7 представлены результаты СКЗМ исследования распределений внешнего смещения в работающем лазерном диоде, в котором удалось определить область паразитного падения напряжения, приводившего к неоптической катастрофической деградации прибора.

В разделе 2.3 рассмотрен новый подход к обнаружению и изучению утечки дырок из активной области полупроводниковых работающих лазерных диодов. Он заключается в измерениях методом СКЗМ на поверхности лазерных зеркал и последующем анализе двух сигналов: падения потенциала U_{Π} при прямом смещении pn перехода прибора; фотонапряжения U_{Φ} , вызванного внешним фотовозбуждением с известными параметрами. Показано, что экспериментальные профили сигнала U_{Π} согласуются количественно и качественно с модельным падением потенциалов в объеме структуры, U_0 , если приложенное внешнее напряжение не приводит к протеканию инжекционных токов, превышающих по плотности фототок фоновой засветки от АСМ лазера. С ростом тока инжекции значения U_{Π} и U_0 могут существенно расходиться, что наглядно выявляют положительные значения сигнала U_{Π} над заземленной хорошо проводящей n - подложкой на значительном удалении от места выхода на скол $p-i-n$ перехода. Показано, что это расхождение отражает изменения приповерхностного изгиба зон, вызванные захватом на поверхность выброшенных из активной области лазера неосновных носителей. Вклад таких

носителей в потенциал поверхности может быть учтен в измерениях сигнала U_{Φ} . Демонстрируется возможность восстановления значений U_0 по экспериментальным сигналам U_{Π} и U_{Φ} .

Проведены исследования утечки дырок из активной области мощных InGaAs/AlGaAs/GaAs лазерных диодов, работающих в импульсном и непрерывном режимах. Получены количественные оценки локальной плотности и полного тока утечки. Показано, что с увеличением тока инжекции, величина тока утечки сначала нарастает, а после достижения лазерной генерации происходит его стабилизация на достигнутом уровне. Также исследованы ИК лазеры на основе гетероструктуры GaInSbAs/GaAlSbAs/GaSb. На зеркалах лазеров утечка не стабилизировалась за порогом генерации, что удалось связать со слабым латеральным ограничением тока инжекции под меза-контактом в этих лазерах, по сравнению с мощными InGaAs/AlGaAs/GaAs лазерными диодами. К наиболее вероятной причине сильного растекания тока под меза-контактом отнесена избыточная проводимость волноводных слоев ИК лазеров.

В разделе 2.4 рассмотрена методика восстановления состава оптических мод в полупроводниковом лазерном диоде с широким контактным полоском и плоским резонатором Фабри Перо. Представлены результаты экспериментального СБОМ исследования, а также моделирования распределений излучения вблизи поверхности зеркала работающего мощного лазерного диода. На зеркале лазера СБОМ изображения дают точную картину ближнего поля. Однако, при удалении зонда от излучающего зеркала, распределение лазерного излучения возмущается. Из-за паразитной интерференции света между поверхностями зонда и зеркала появлялись пространственные осцилляции сигнала, маскирующие картину излучения на переходе в дальнюю зону. На поверхности лазерного зеркала, в ближнем поле, выявлено асимметричное распределение излучения, которое свидетельствует о подмешивании к основной четной 2-й моде нечетной 1-й моды. Получено удовлетворительное согласие моделирования с экспериментом, которое позволило установить количественный состав локального ближнего поля: отношение амплитуд электрических полей 2-й и 1-й моды и разность фаз.

Разработанный способ анализа данных сканирующей ближнепольной микроскопии позволял восстанавливать распределение амплитуд и фаз источников в области измерений на излучающем зеркале лазера. Это получалось благодаря ограниченному количеству поперечных мод (не более трех), которые могли возникнуть в изученном лазере и теоретически оправданному предположению, запрещающему возбуждение более двух мод одновременно. В итоге, удалось однозначно решить обратную задачу и определить профиль поперечного электрического поля в лазерном волноводе. Результаты полезны для технологии мощных полупроводниковых лазеров с управляемым составом поперечных мод.

В разделе 2.5 на примере исследования высокоэффективного многокаскадного солнечного элемента с тремя субэлементами на основе Ge, GaAs и GaInP₂, соединенных туннельно прозрачными p^+n^+ переходами, демонстрируются близкие к предельным возможности комплекса Интегра Спектра, позволившие контролировать функционирование каждого субэлемента. Экспериментальные профили поверхностного фотонапряжения хорошо согласовывались с результатами качественного моделирования, см. пример моделирования. Это демонстрировало эффективность туннельно прозрачных соединений при плотностях фотовозбуждения на три порядка больших, чем требуется в условиях эксплуатации солнечного элемента.

В разделе 2.6 рассмотрены особенности диагностика локальных свойств протонпроводящих мембран, а также полимерно-углеродных наноконкомпозитов, составляющих каталитические слои топливных элементов (ТЭ). Выявляются оптимальные режимы работы СЗМ для осуществления таких исследований. В частности показано, что контактный вариант детектирования локальной проводимости образцов эффективен только при изучении плохо проводящих однородных мембран. Для хорошо проводящих композитных каталитических слоев, в которых углеродные гранулы недостаточно прочно связаны полимером, следует применять тэппинг режим. Продемонстрирована возможность исследовать с нанометровым разрешением детали распределения полимерной

компоненты на углеродных гранулах каталитического слоя. На катодных каталитических слоях, осажденных на полусборки ТЭ, локализованы места с преобладанием электронной или ионной проводимости, тем самым выявлены активные области. Результаты представляются полезными для технологии изготовления каталитических слоев и оптимизации мембранных материалов воздушно-водородных ТЭ.

В главе 3, посвященной наномеханическим экспериментам, рассмотрены: подход к СЗМ исследованиям тонких сегнетоэлектрических пленок, позволяющий учесть паразитный емкостной вклад в сигнале электромеханического отклика и получать более точную информации о распределении вектора поляризации в пленке; улучшенная трехточечная АСМ методика измерения модуля Юнга нанотрубок (стержней, свитков, и т.п. одномерные нанообъекты постоянного сечения); теоретическое и экспериментальное исследование максимальной силы удара в режиме амплитудной модуляции (в тэппинге). В разделе 3.1. идут вводные замечания и краткое содержание главы.

В разделе 3.2 представлена комплексная методика исследования доменов поляризации в тонких пленках сегнетоэлектриков с помощью атомно-силового микроскопа. Разработанный подход проиллюстрирован результатами исследования монокристаллических $\text{PbZr}_{0.47}\text{Ti}_{0.53}\text{O}_3$ (001) и поликристаллических $\text{PbZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ (111) сегнетоэлектрических пленок с размером кристаллитов около 100nm . Измерены распределения вектора поляризации в естественных, а также направлено созданных поляризационных нанодоменах в этих пленках. Выделены и проанализированы основные компоненты сигнала электромеханического отклика: пьезоотклик и дополнительный паразитный емкостной вклад. На модельном и экспериментальном уровне продемонстрирована роль жесткости контакта зонд-поверхность в емкостном вкладе в сигнал электромеханического отклика. Показано, что для получения более точной информации о распределении в сегнетоэлектрических пленках вектора поляризации необходимо контролировать локальные изменения жесткости контакта зонд-поверхность.

В разделе 3.3 представлена улучшенная трехточечная АСМ методика измерений модуля Юнга подвешенного нанообъекта. Выводятся аналитические выражения для прогиба подвешенного объекта в точке нагрузки в важных модельных ситуациях: туго натянутой струны; опертой балки, защемленной балки, балки с условиями закрепления промежуточными между опертыми и защемленными концами. Рассмотрен алгоритм обработки данных трехточечных измерений, позволяющий выбрать наиболее адекватную модель описания измерений и провести, в рамках выбранной модели, точное определение модуля Юнга материала нанообъекта. Разработанный теоретический и экспериментальный подход иллюстрируется в АСМ исследовании образцов наносвитков минерального хризотила. Завершается раздел обсуждением обнаруженного у наносвитков более чем двукратного увеличения модуля Юнга по сравнению со значениями для макроскопических образцов минерала хризотила.

В разделе 3.4 рассмотрена возможность с помощью специальных образцов с наномостиками над микропорами проводить измерения максимальной силы взаимодействия в АСМ режиме амплитудной модуляции, в тэппинге. Используя теорию Хартмута Билеферльхта и Франца Гизибла, выведена формула для максимальной силы в тэппинг режиме при отталкивающем гармоническом законе взаимодействия. Выполнено численное моделирование этой силы. Получено количественное согласие теории с численным и реальным экспериментом. Проанализированы основные факторы, влияющие на разброс экспериментальных значений: роль сил адгезии, точность определения добротности кантилевера, точность измерения статической жесткости наномостика, возможное несовпадение его статической и динамической жесткости. Предложенные образцы с наномостиками представляются перспективными для калибровки АСМ режимов амплитудной и частотной модуляции, гибридных режимов картирования количественных наномеханических свойств, динамических режимов с торсионными кантилеверами.

Глава 4 рассматривает результаты по адаптации и применению АСМ в исследованиях мягких объектов. Наиболее сложный для АСМ измерений объект это мягкая живая клетка эукариот. Поэтому сначала обсуждается вопрос о минимальном пороге силы взаимодействия зонда с образцом, выше которого резко улучшается информативность АСМ исследований в жидкой среде, где для клетки обеспечиваются приемлемые условия существования. Показано также, что стандартный острый АСМ зонд будет разрушать объект с характерным модулем упругости единицы и десятки *kPa*. Для того чтобы в АСМ изучать мягкие объекты не разрушая их, надо понижать давление в области контакта. В нашей работе это предлагается делать с помощью специальных зондов.

В **разделе 4.1** рассмотрен надежный и воспроизводимый способ создания специализированных сферических зондов субмикронного калиброванного радиуса кривизны для АСМ. Способ позволяет закреплять на кончике иглы зондового датчика одиночную частицу как микронных, так и субмикронных размеров. Способ не требует обязательного изготовления специального посадочного места на кончике иглы и сохраняет исходные характеристики зондового датчика. Используется АСМ, с помощью которого на кончик иглы его собственного работоспособного зондового датчика прикрепляют коллоидную частичку. Сначала с его помощью визуализируют расположение коллоидных частиц, предварительно осажденных на гладкую подложку, и по принципу минимального числа соседей выбирают из них частицу кандидата для закрепления. Затем в АСМ закрепляют частицу на кончике иглы зондового датчика. То, что на самом кончике зонда закреплена одиночная частица, можно оперативно подтвердить также с помощью АСМ.

В **разделе 4.2** рассмотрены результаты применения изготовленных калиброванных сферических зондов субмикронного радиуса кривизны для изучения ультратонких пленок полисилоксановых блок-сополимеров. Показано, в частности, что точное знание формы сферического кончика позволяет выявить картину процесса индентирования образцов: твердый АСМ зонд погружается в

мягкий блок-сополимер и практически не деформирует его вне области контакта. Дополнительно демонстрируется что, по сравнению со стандартными, изготовленные зонды существенно упрощают проведение точных измерений модуля Юнга и других упруго-прочностных параметров блок-сополимера. Важным результатом оказалось также то, что изготовленные зонды сохраняют форму после больших нагрузок ($\sim \mu N$ и более), а значит, являются износостойкими.

В разделе 4.3 проанализированы факторы, сдерживающие развитие на базе АСМ диагностики тактильных исследований мягких, живых клеток млекопитающих с субмикронным и нанометровым разрешением. Продемонстрирован способ неразрушающего АСМ исследования живых клеток линий А549 и L41, использующий специализированные сферические зонды субмикронной кривизны. Выявлены четырехкратная разница в величине модуля Юнга и отличия в особенностях рельефа клеток. Поверхность мягких клеток А549 сильнее деформируется АСМ зондом, и в наблюдаемом рельефе сильнее проявлены внутриклеточные структуры. На порядок более жесткие клетки L41 меньше возмущались АСМ зондированием, и наблюдаемый рельеф был ближе к естественной, плавной форме поверхности клетки, контактирующей с жидкостью.

Завершают работу **заключение** с обсуждением основных результатов диссертации, а также раздел с **благодарностями**.

ГЛАВА 1. Аналитический обзор

1.1. Введение

Сканирующая зондовая микроскопия (СЗМ) это очень популярный инструмент современных научных исследований. В ее основании стоит Сканирующая туннельная микроскопия [^{1,2}], разработанная в 1981 году в Швейцарии сотрудниками IBM Биннигом и Рорером. Довольно быстро, в особенности после изобретения Биннигом, Куэйтом и Гербером Атомно-силового микроскопа (АСМ) [³], СЗМ развилась к концу прошлого столетия до современного состояния. Появился целый спектр СЗМ методов, эксплуатирующих различные виды взаимодействия между зондом и поверхностью образца. Достаточно исчерпывающую классификацию можно найти, например, в техническом докладе Фридбахера и Фукса [⁴].

Сканирующей зондовой микроскопии, ее вариациям, а также применениям в науке и технике посвящено много книг и учебников [^{5,6,7,8,9}]. Вопрос хорошо освещен в интернете, анимированное объяснение методик можно найти на сайте компании НТ-МДТ. Поэтому в обзоре мы опускаем подробное описание физических принципов и инструментальных реализаций СЗМ, подразумевая, что читатель знаком с ними либо легко сможет найти детали в других источниках.

В аналитическом обзоре, главным образом, мы сосредоточимся на особенностях использования СЗМ в исследованиях работающих микро и наноустройств. Это будут приборные наноструктуры, такие как лазерные диоды, солнечные элементы, топливные элементы. Кроме того, будут проанализированы предшествующие нашей работе методические результаты по СЗМ измерениям электромеханических свойств пьезоматериалов и вопрос о СЗМ зондах со сглаженной геометрией кончика. Состояние дел в исследованиях полимеров, нанотрубок, живых клеток, а также АСМ эксперименты из области наномеханики будут рассмотрены в следующих главах диссертации, предваряемых собственными небольшими литературными обзорами.

1.2.1. Химический контраст в СЗМ изображениях поверхностей сколов многослойных полупроводниковых гетероструктур

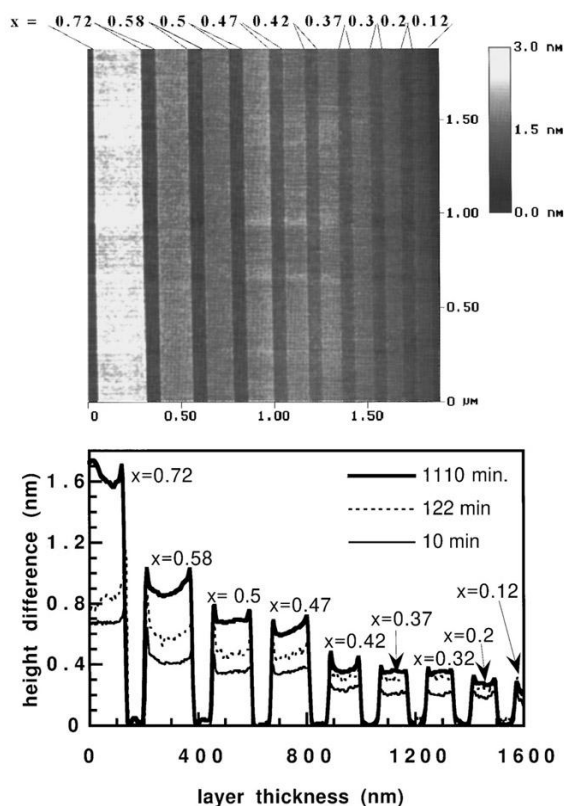


Рис.1. АСМ изображение поверхности скола GaAlAs гетероструктуры после 2 суток окисления на воздухе. Девять слоев $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ с нарастающим содержанием Al разделены вставками GaAs. Под изображением выведено три профиля окисленной поверхности, отличающиеся временем окисления. Из работы [11].

В современных полупроводниковых структурах отдельные составные элементы могут иметь нанометровые размеры. Чтобы это контролировать, надо иметь возможность изучать с высоким пространственным разрешением неоднородности состава, легирования и электрических параметров внутри структуры. Атомно-силовая микроскопия обеспечивает нанометровое пространственное разрешение в диагностике свойств поверхности даже при работе в комнатных условиях. Данные об устройстве получаются при исследовании поперечных разрезов, сколов, на которые выходят составляющие устройство слои.

На атомарно гладких сколах после окисления в комнатных условиях участки разного состава можно распознать по высоте из-за разной толщины

нарастающих окислов [10]. В работе [11] с помощью АСМ было изучено нарастание окисла на сколе GaAs/AlGaAs гетероструктур в условиях комнатной атмосферы. Измерения показали зависимость скорости окисления от содержания Al. Тоновое АСМ изображение на Рис.1 показывает рельеф окисленной поверхности скола гетероструктуры из девяти слоев с разным содержанием Al, разделенных вставками GaAs. Рассмотрены также изменения со временем экспозиции комнатной атмосфере и насыщение процесса окисления. В абсолютных значениях толщины окисла на поверхности Al содержащих слоев учитывалось окисление GaAs. Толщина окисла на нем оценивалась в 0.5nm , что было измерено с помощью GaAs/GaInP гетероструктуры, считая содержащий фосфор материал практически не подверженными окислению. Авторы считали результат важным для анализа по АСМ данным вариаций содержания Al в AlGaAs гетероструктурах

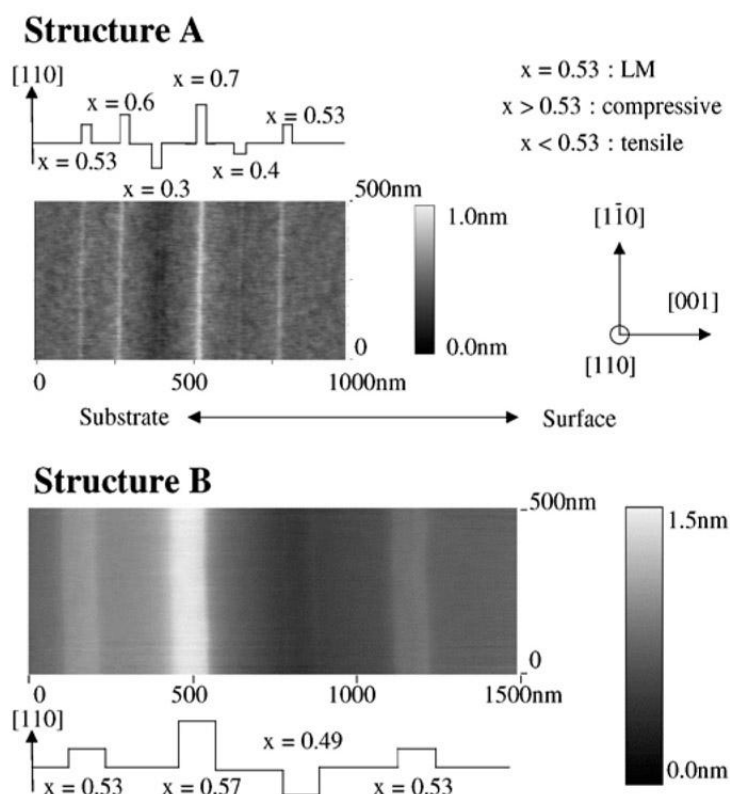


Рис.2. АСМ изображения (тэппинг режим) рельефа поверхности скола двух образцов напряженных $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{InP}$ гетероструктур. Измерения проведены приблизительно через два часа после скола. Из работы [13]

Наличие механических напряжений на границах разнородных материалов также может дать вклад в рельеф поверхности [12]. В работе [13] были исследованы сколы напряженных $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{InP}$ гетероструктур с разным составом и толщиной слоев тройного соединения. Было обнаружено, что упругая релаксация напряжений создает выпученности или проседания рельефа даже для малых рассогласований, если слой достаточно протяженный. Авторы смоделировали релаксацию механических напряжений на поверхности и добились согласия с экспериментом. Таким образом, демонстрировалась возможность визуализировать на атомарно гладком сколе профиль механических напряжений в структурах. Результаты этой работы иллюстрируются на Рис.2.

В работе [14] участки разного химического состава были проявлены по величине измеряемой в АСМ силы трения зонда о поверхность. Исследовались ZnSe/GaAs и $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{P}/\text{GaAs}$ гетероструктуры, а также структуры с сериями из квантовых ям $\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Se}/\text{ZnSe}$. Авторы демонстрировали планарное разрешение на воздухе лучше 10nm . Максимальное трение детектировалось на GaAs слоях, затем следовал $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{P}$, а минимальное трение было на $\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Se}$. В качестве причин наблюдаемого контраста в трении обсуждалась разная степень окисления и разная твердость материалов.

1.2.2. СЗМ потенциометрия полупроводниковых приборных структур с высоким пространственным разрешением

Распределение приложенного к полупроводниковому прибору смещения можно выявить на поверхности измерением потенциалов, компенсирующих локальное электрическое поле (его производную, см. вторую главу), ток растекания, либо используя особенности в зависимости от напряжения локальной емкости. Здесь уместны три СЗМ метода: сканирующая Кельвин зонд микроскопия (СКЗМ, Kelvin probe force microscopy) [15]; разновидность Сканирующей микроскопии тока растекания, Сканирующая микроскопия напряжением [16]; Сканирующая емкостная микроскопия (СЕМ) [17]. Рассмотрим результаты применения всех трех методов для исследования приборных структур.

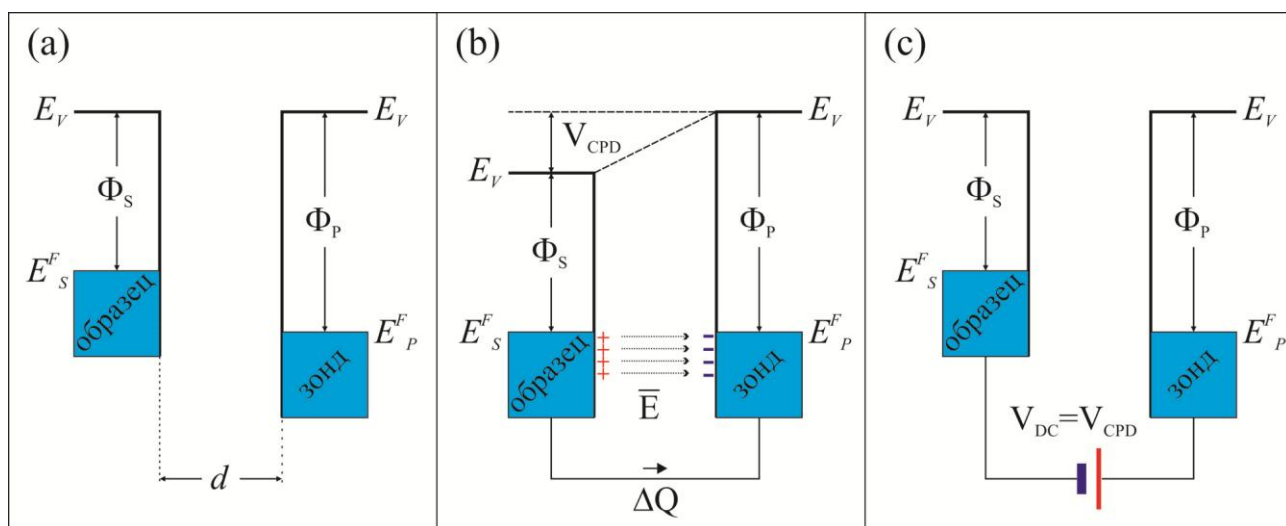


Рис.3. Электронные энергетические уровни в образце и зонде АСМ для трех случаев. (а) Зазор между зондом и образцом, d , достаточно широк, чтобы из-за обмена электронами могло установиться равновесие между телами. Из-за неравенства работ выхода электронов из образца, Φ_S , и из зонда, Φ_P , уровни Ферми, E_S^F и E_P^F , находятся на разных расстояниях относительно уровня вакуума, E_V . В зазоре между образцом и зондом нет электрического поля. (б) Зонд и образец соединены проводником. Между ними электрический контакт, установилось равновесие и уровни Ферми на одной высоте за счет кратковременного перетекания заряда ΔQ . В зазоре между образцом и зондом появилось электрическое поле, \bar{E} . В геометрии плоского конденсатора амплитуда этого поля $|\bar{E}| = V_{CPD}/d$, где контактная разность потенциалов $q_e V_{CPD} = \Phi_S - \Phi_P$. (с) Между образцом и зондом приложено внешнее смещение V_{DC} , обнуляющее V_{CPD} и, соответственно, электрическое поле. В методе СКЗМ измеряется сигнал электростатической силы, пропорциональный \bar{E} , и локальная контактная разность потенциала определяется при условии равенства нулю сигнала силы. Адаптировано из работы [18].

Метод СКЗМ бесконтактный, с его помощью измеряется контактная разность потенциала между зондом и образцом. На Рис.3 кратко поясняется принцип метода, больше подробностей о СКЗМ будет дано во второй главе.

В работе [19] СКЗМ был использован для исследования распределений потенциалов на поверхности скола инжекционного лазера на основе GaAlSb/GaSb гетероструктуры, длина волны излучения $\lambda = 2.36\mu m$. Различные слои структуры удавалось выявить в топографии благодаря активному окислению Al-содержащих эмиттеров. Над подложкой прямо-смещенной структуры был обнаружен сильный рост потенциала. Авторы предположили, что он вызван омическим падением напряжения в объеме подложке, на два порядка более протяженной, чем сама лазерная гетероструктура. Моделирование не проводилось. Альтернативные причины наблюдаемого роста, например диодный характер тыльного контакта к

подложке, инжекция неосновных носителей, и т.п. в работе не анализировались и не упоминались. На Рис.4. показан основной результат этого исследования.

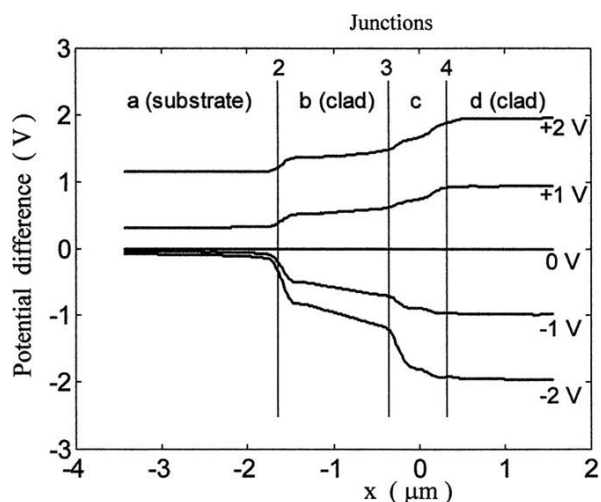


Рис.4. Профили падения потенциала на поверхности скола GaAlSbAs/GaSb лазера. Положительные, прямые смещения открывают $p-i-n$ переход. Отрицательное, обратное смещение перераспределяется, главным образом, на двух барьерах: номер 2 вблизи границы n -GaSb подложкой и n -GaAlSbAs (толщина, согласно протоколу роста, $1.4\mu m$) эмиттером, и номер 3 на границе n -эмиттера и нелегированного GaSb волновода (толщина $0.2\mu m$). Барьер под номером 2 также место падения заметной доли прямого смещения. С ростом прямого смещения с $+1$ до $+2V$ детектируется практически параллельный сдвиг профиля. Из [19].

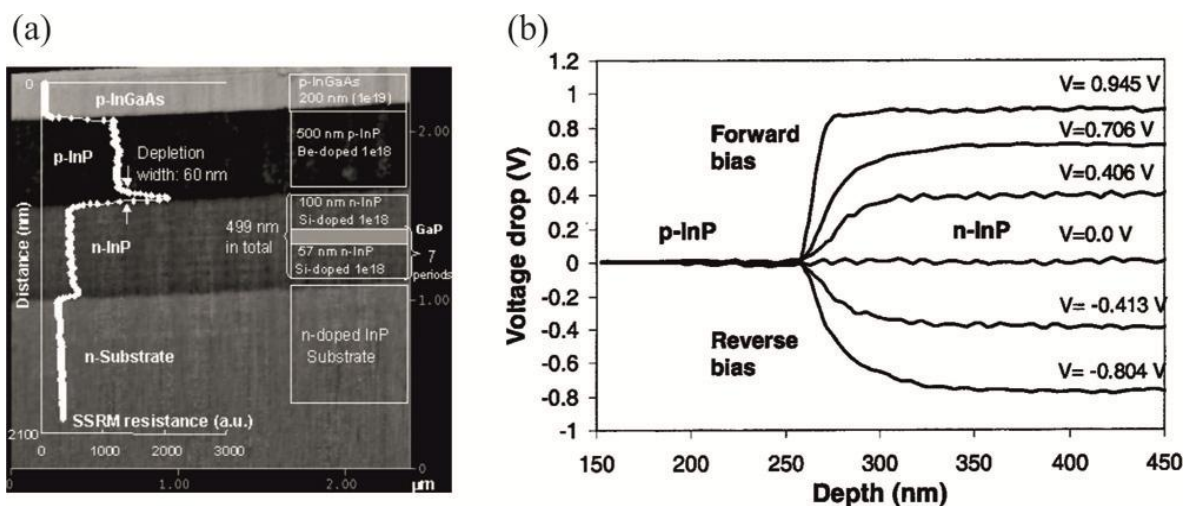


Рис.5. (a) Сканирующая микроскопия тока растекания на поверхности скола pn перехода в InP. На контактное АСМ изображение рельефа структуры наложен профиль сигнала локального сопротивления. Пик сопротивления приходится на область обеднения pn перехода. Зонд положительно смещен, $+1V$, относительно заземленного образца. Ширина области обеднения оценивается в $60nm$. (b) Сканирующая микроскопия напряжением. Профили падения потенциала через структуру при прямом и обратном смещении. Основное изменение сигнала попадает на область обеднения pn перехода. Видно, что эта область сужается с ростом прямого смещения. Из работы [21].

Метод сканирующей микроскопии напряжением контактный. Для измерения локального потенциала детектируется сигнал тока растекания и подбирается напряжение на зонде, которое этот ток обнуляет. Метод имеет глубокие исторические корни [20], его следует использовать на проводящих образцах. В работе [21] он был удачно применен для исследования области обеднения pn перехода в InP. Для умеренных прямых (ток инжекции мал) и обратных смещений было получено хорошее согласие с модельными представлениями. Исследования полностью открытого pn перехода, когда текут большие инжекционные токи, не представлялись. Результаты работы иллюстрирует Рис.5.

Развитие измерений контактной емкости между зондом и поверхностью, метода СЕМ, сделало возможным количественную характеристику двумерного профиля легирования в диапазоне от 10^{15} до 10^{20} см^{-3} с планарным разрешением порядка геометрических размеров кончика зонда, 50 nm [22].

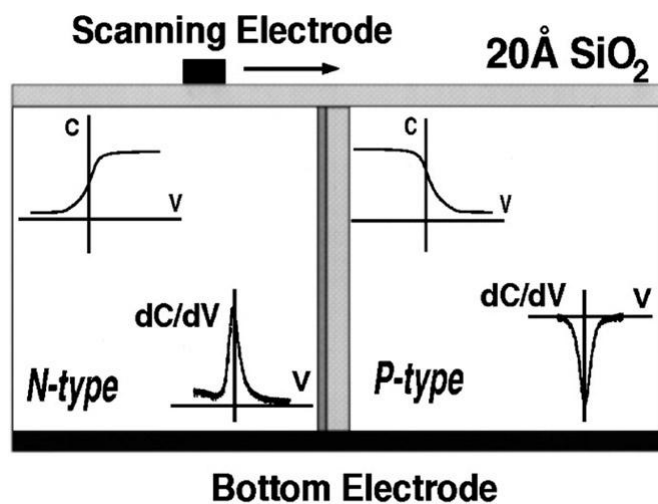


Рис.6. Схема, помогающая в анализе СЕМ сигнала при сканировании pn перехода. Показан ход $C(V)$ и dC/dV кривых на разных сторонах перехода. Из работы [23].

Локальный уровень легирования можно почувствовать по амплитуде экстремума dC/dV характеристики контакта зонд - фиксированный слой оксида - полупроводник (МДП структура). При больших прямых смещениях емкость МДП структуры максимальна и, в идеальном случае, не зависит от уровня легирования

полупроводника. При приложении обратных смещений емкость уменьшится и тем сильнее, чем слабее легирован полупроводник. Поэтому чем заметней пик в dC/dV зависимости, тем ниже легирование полупроводника. Если изменить тип легирования, то прямое и обратное направление поменяются местами, а максимум в dC/dV зависимости обратится в минимум. Рис.6 описывает ожидаемое поведение сигнала СЕМ при пересечении pn перехода. На Рис.7 приведены данные исследования полевого транзистора в пассивном состоянии с помощью СЕМ. Похожим образом проводилась визуализация методом СЕМ транзистора в рабочих состояниях [24,25]. Важно добавить, что для результативной работы СЕМ требуется покрывать поверхность нанометрово тонким и однородным слоем окисла, см. Рис.6. Если слой окисла будет толстым, то пропорционально его толщине упадет чувствительность. Это вносит некоторые ограничения в диагностику методом СЕМ приборных структур. Кроме того, для извлечения количественных данных требуется моделирование.

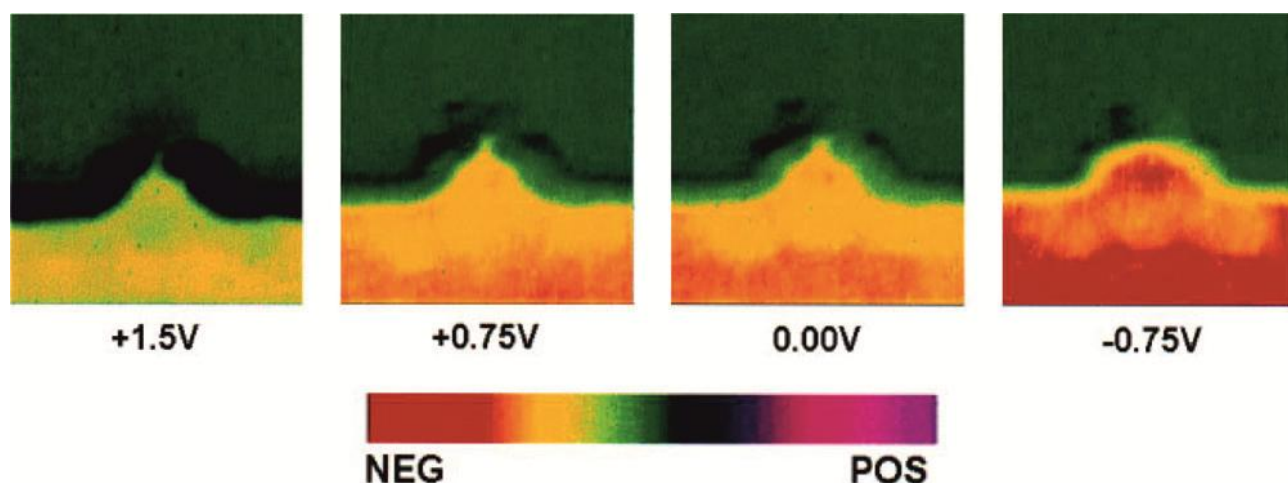


Рис.7. Серия изображений транзистора с $150nm$ затвором, полученная методом СЕМ. Размер кадров $(750nm)^2$. При смещении на зонде $+1.5V$ виден лишь небольшой участок часть канала. По мере уменьшения напряжения канал расширяется. Положительный сигнал показывает сток и исток из материала n - типа проводимости, а на канале сигнал становится отрицательным, что характерно для материала p - типа. Из работы [23].

Изучать pn переходы и другие потенциальные барьеры в полупроводнике можно не только в СЗМ, но также методом измерения тока индуцированного электронным зондом. В иностранной литературе он носит название EBIC (electron

beam induced current) [26]. В методе ЕВІС регистрируемый ток максимален вблизи середины pn перехода, истинное положение которого находится из сопоставления с модельными зависимостями. Точность сопоставления зависит от довольно большого числа параметров, таких как: диффузионная длина носителей, скорость поверхностной рекомбинации, ширина обедненной области, форма области генерации носителей и других,- и не обеспечивает нанометровую точность определения положения pn перехода.

В нашей работе мы отдали предпочтение методу СКЗМ. Метод дает планарное разрешение в $20 - 30 \text{ nm}$, определяемое размером кончика зонда. Обеспечивается прямая привязка профиля напряжений к деталям структуры полупроводникового прибора (лазерного диода, солнечного элемента), которые выявляются в топографических АСМ изображениях, получаемых одновременно с СКЗМ данными. Данные достаточно просто интерпретировать. Кроме того, хорошая проводимость образца для СКЗМ не обязательна, в отличие от сканирующей микроскопии напряжением, а процедура подготовки образца проще, чем требуется для постановки исследований методом СЕМ.

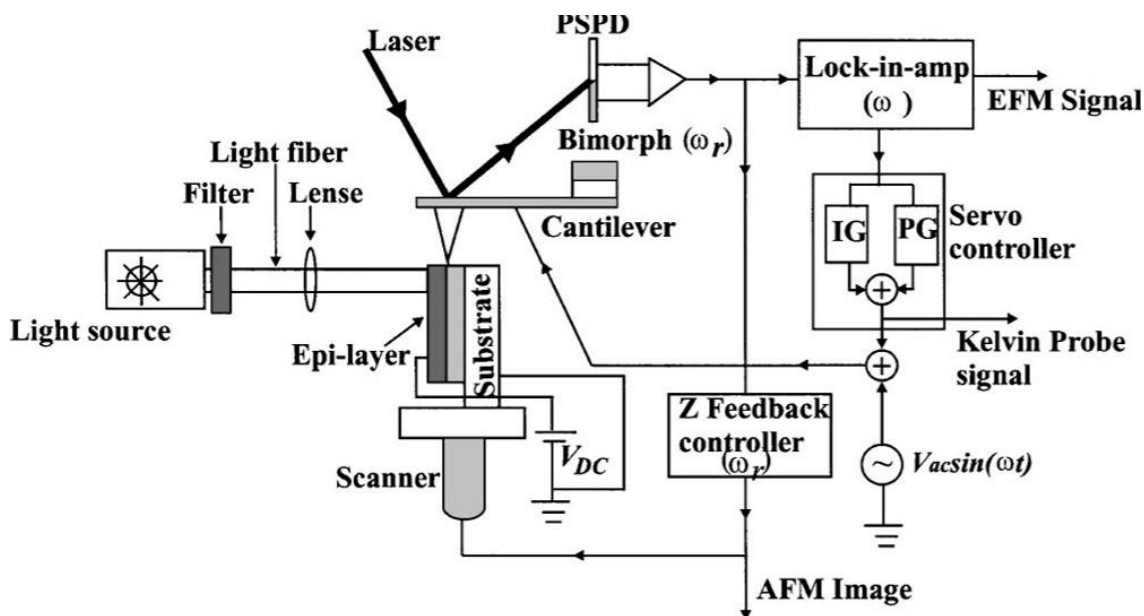


Рис.8. Схема СКЗМ измерений на поперечном сечении СЭ. Из работы [30].

В СКЗМ исследованиях распределений потенциалов на поверхности прибора дополнительную степень свободы дает внешнее фотовозбуждение. В качестве характерного примера рассмотрим результаты, полученные на полупроводниковых солнечных элементах американскими исследователями из национальной лаборатории возобновляемых источников энергии [27,28,29,30]. Из этой серии достаточно показательна последняя работа [30].

В ней изучались встроенные потенциалы в солнечных элементах (СЭ) с одним и двумя pn переходами (так называемые тандемные СЭ). Измерения велись на поперечных сколах приборов при закороченных друг на друга контактах к прибору (КЗ) и для случая холостого хода. На СЭ с одним pn переходом в GaInP_2 , было обнаружено две особенности в профиле поверхностного потенциала, отвечающие за сам pn переход и за барьер на интерфейсе с подложкой GaAs . Показано, что фотоактивен только pn переход. На тандемном СЭ, также были изучены две особенности в потенциале на верхнем pn переходе в GaInP_2 и на нижнем гетеропереходе $p\text{-GaAs}/n\text{-GaInP}_2$. При облучении этого образца светом с энергией больше ширины запрещенной зоны GaInP_2 в случае КЗ появлялся пик на границе между нижним переходом и туннельным p^+n^+ переходом, отражающий накопление заряда на нижнем переходе. Полученная информация полезна для понимания функционирования много переходных СЭ. На Рис.8 показана схема экспериментальной установки для СКЗМ исследований СЭ, а на Рис.9 результаты исследования тандемного СЭ.

В работах [27,28,29,30] полупроводниковые СЭ были исследованы при фронтальной засветке верхнего, полупрозрачного контакта к прибору. Необходимости фокусировать свет в область исследования в такой геометрии эксперимента нет, так как изучается локальный отклик на интегральное возбуждение. Интересно, в этой связи, применить засветку отдельных субэлементов СЭ, сфокусировав луч света в очень малое пятно на сколе прибора, в место с интересующими слоями. Т.е. изучать локальный отклик СКЗМ на локальное фотовозбуждение. Такого рода исследованию СЭ посвящен пятый раздел второй главы.

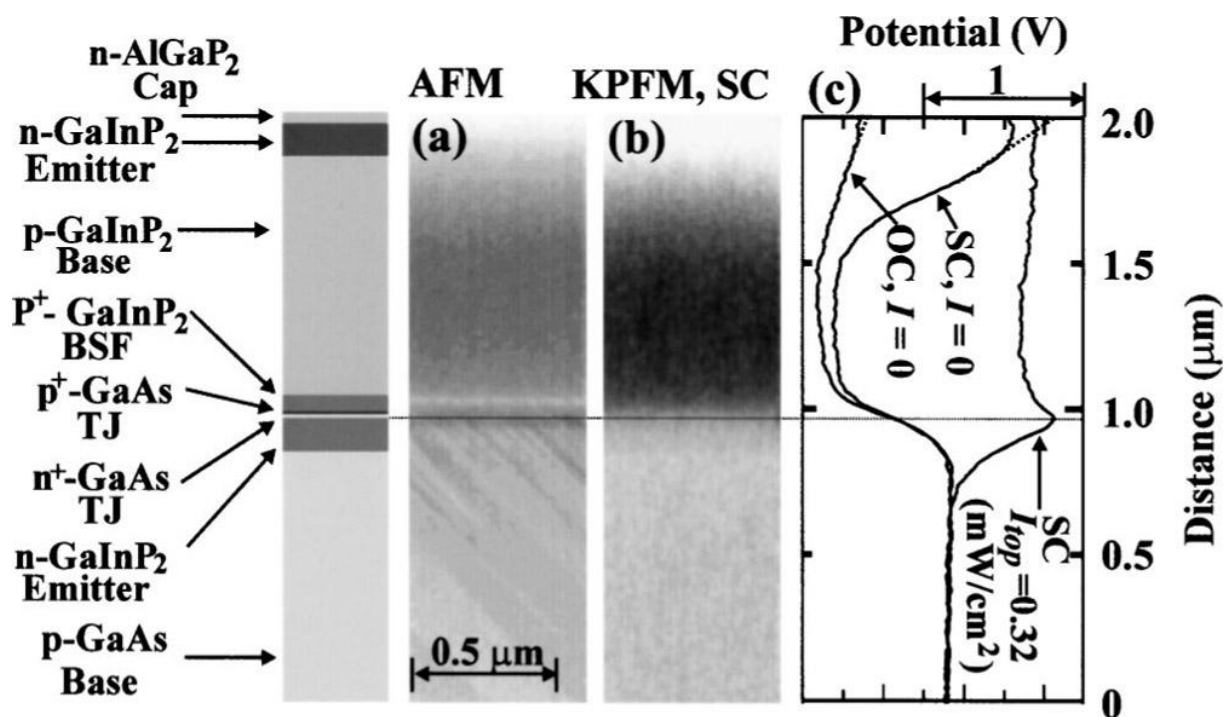


Рис.9. (a) АСМ изображение и (b) соответствующее СКЗМ изображение участка скола тандемного СЭ. Профиль потенциала через слои СЭ на холостом ходу (open circuit, OC) измерен без освещения. А для короткозамкнутого (short circuit, SC) СЭ показано два профиля: без освещения и с фотовозбуждением $0.32\text{mW}/\text{cm}^2$ в полосе энергий хорошо поглощающихся в GaInP₂. Из работы [30].

1.2.3. Сканирующая ближнепольная оптическая микроскопия распределений света на зеркалах полупроводниковых лазеров

Сканирующая ближнепольная оптическая микроскопия (СБОМ) [31] появилась через несколько лет после открытия СТМ и раньше, чем был изобретен АСМ. Есть два варианта реализации СБОМ, так называемые апертурный и безапертурный [32]. В нашей работе будет эксплуатироваться первый вариант, подробно о нем будет сказано в четвертом разделе второй главы.

СБОМ с наноапертурой в заостренном оптическом волокне был использован для исследования электролюминесценции GaN лазерных диодов [33], а также распределения излучения на зеркалах InGaP/GaAs/InGaAs лазеров с двумя активными областями [34]. В обеих работах изучались распространяющиеся моды лазерного излучения, полученные результаты носили отчасти демонстрационный характер, а разрешение в СБОМ данных не превышало заметно дифракционного предела оптического микроскопа. В работе [35] методом безапертурной СБОМ с

разрешением существенно лучше длины волны была визуализирована картина стоячих волн внутри резонатора квантово-каскадного ИК лазера. Детектировались так называемые эванесцентные, затухающие моды. Сигналом служил свет, рассеянный из области контакта острия СЗМ с поверхностью резонатора и собранный оптической системой. Было получено хорошее согласие с моделированием. Похожий по форме результат добыт и авторами из ФТИ им А.Ф. Иоффе [36], которые изучали распределение света на зеркале ИК лазера с резонатором в форме полу-диска, и работающего в режиме шепчущей галереи. Однако, был предложено более оригинальное детектирование эванесцентного света: сигналом служил сдвиг фазы резонанса СЗМ кантилевера [36]. В исследованиях [33,35,36] анализировались продольные моды лазеров (распространяющиеся [33], либо эванесцентные [35,36]). В работе [34] выявлены две различные распространяющиеся поперечные моды, нулевого и, по-видимому, первого порядка. Количественный анализ состава поперечных мод ни в одной из рассмотренных публикаций не предпринимался.

1.2.4. Воздушно-водородные топливные элементы

В СЗМ исследованиях в качестве объекта часто выступает полуфабрикат воздушно-водородного топливного элемента (ТЭ), без верхнего электрода. В этом случае зонд СЗМ может играть роль верхнего наноэлектрода. Например, в работе [37] представлялось устройство исследования нанометровой области раздела металлический электрод - твердый электролит с варьируемыми размерами. Острая Pt игла закреплялась на пьезосканере СТМ, что позволяло аккуратно внедрять ее в ионопроводящую мембрану из материала Nafion. Площадь контакта Pt/Nafion определялась по кулонометрическому анализу характерных для Pt особенностей в вольтамперограммах (зависимостях силы тока от напряжения в электролитической ячейке), используя острие как рабочий электрод и Pt контакт на тыльной стороне мембраны как электрод сравнения. Такое устройство позволяло проводить эксперименты в инертной (аргон) и реактивных (кислород, водород) атмосферах на лицевой стороне мембраны, в условиях контролируемой

влажности, изучать Фарадеевские токи, индуцированные пластической деформацией полимера, и особенности массопереноса на границе трех сред газ-реагент/Pt/Nafion.

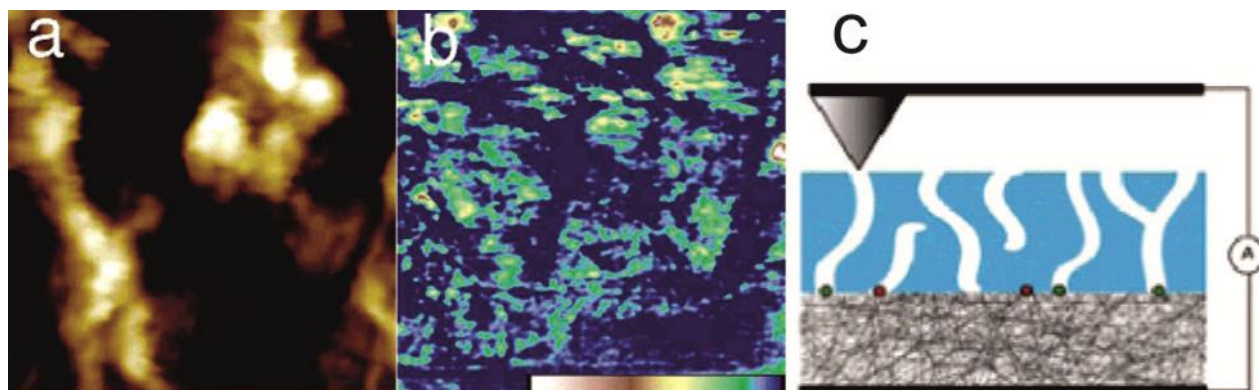


Рис.10. СЗМ исследование поверхности мембраны активного воздушно-водородного ТЭ: (а) рельеф АСМ топографии (перепад контраста 75nm); (b) токовое изображение (перепад контраста 20pA , нулевой ток на синих, непроводящих областях). Размер кадра $(1\mu\text{m})^2$. (c) Схема эксперимента, иллюстрирующая также предложенный авторами подход к анализу данных: проводящие, активные каналы в мембране заканчиваются зелеными шариками («катализатором») на поверхности тыльного электрода. Адаптированные результаты из [42].

Результаты этой работы прекрасно подходят и для СЗМ исследований полусборок ТЭ, если использовать платинированный кантилевер. Возможности и ограничения СЗМ исследований ионного импеданса мембран из Nafion в сухом и влажном атмосферном воздухе и при пропускании протонов через мембраны изучались в [38,39]. Изучались также упругие свойства тонких пленок из Nafion в атмосферных условиях и в жидкости [40,41]. В работе [42] с помощью СЗМ с платинированным кантилевером удалось обнаружить сильно неоднородное распределение проводящих областей на поверхности протонообменной мембраны полусборки ТЭ, см Рис.10. В частности, авторы показали, что до 60% каналов на работающей мембране из Nafion не активны.

1.3. СЗМ исследования пьезоэлектрических материалов

Таблица 1. Статистика публикаций на 05.2015 с ключевым словом - названием СЗМ методики.

Метод	KFM	EFM	SNOM	LFM	MFM	PFM	STM	AFM	SEM*
Число публикаций Web of Science	337	1 161	1 408	1 539	2 289	2 405	24 765	69 647	273 785

*Для сравнения в таблицу добавлен метод сканирующей электронной микроскопии, СЭМ.

Микроскопия пьезоотклика (piezoresponse force microscopy, PFM) достаточно популярна в СЗМ исследованиях, см. Таблицу 1. Мы не останавливаемся здесь на актуальных применениях, можно рекомендовать, например, обзоры [43,44], некоторые применения рассмотрены в начале третьей главы. Нас будет интересовать сама методика.

Для того чтобы с помощью СЗМ вызвать пьезоотклик сегнетоэлектрического образца, надо прижать кончик проводящего, металлизированного зонда к его лицевой поверхности и приложить напряжение между зондом и контактом на тыльной поверхности образца. В этой простой процедуре важны детали: 1) с какой силой прижаться, чтобы напряжение падало только на образце; 2) как точно измерить смещение именно самого кончика размером в несколькоединиц или десятков нанометров.

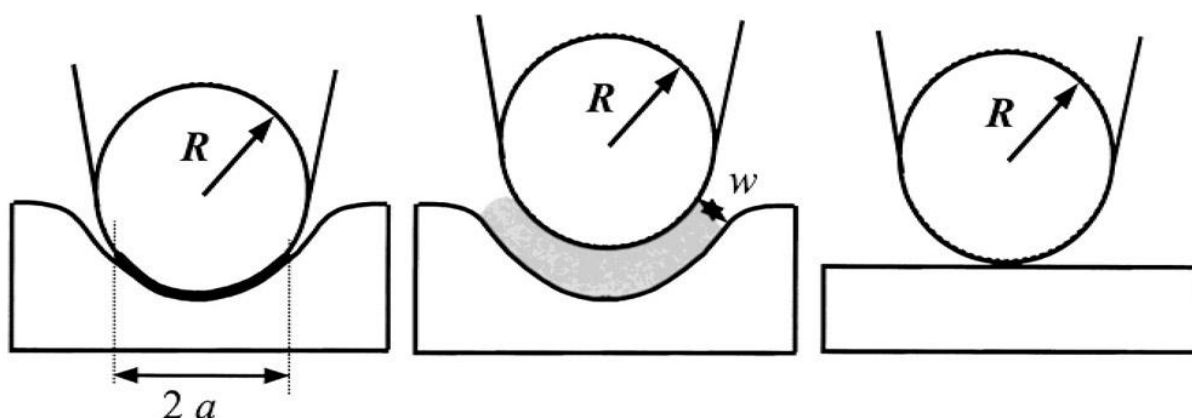


Рис.11. Крайние варианты устройства контакта СЗМ зонда с поверхностью образца, которые надо учитывать в анализе сигнала пьезоотклика. Слева, так называемый режим сильной индентации: приложенное смещение целиком падает в образце. Посередине режим сильной индентации, но через прослойку загрязнений: лишь часть приложенного напряжения падает в сегнетоэлектрическом образце. Справа режим слабой индентации: почти все приложенное напряжение падает вне образца и эффективность измерений пьезоотклика самая низкая. Из работы [45].

Между кончиком зонда и образцом может быть прослойка загрязнений (например, несколько монослоев адсорбированной на оба тела воды). Учитывая, что у сегнетоэлектрика диэлектрическая проницаемость в десятки и сотни раз выше, чем у обычного диэлектрика, основная часть напряжения может падать на прослойке, даже если она заметно тоньше сегнетоэлектрической пленки. На

Рис.11 рассмотрено три варианта контакта условно сферического кончика зонда с образцом [45]. Лишь в случае плотного контакта, самый левый вариант на Рис.11, все приложенное напряжение распределится в сегнетоэлектрическом образце, и по отклонению кончика можно достаточно точно определить локальную константу пьезоэффекта [45]. В эксперименте, однако, чаще реализуется не совсем плотный контакт и через прослойку загрязнений. Для плотного контакта нужно слишком сильно прижаться, что, как правило, обламывает кончик зонда.

Даже если реализован самый эффективный для количественных измерений пьезоотклика случай плотного контакта, важно точно измерить отклонение кончика. Этому может сильно помешать так называемый нелокальный вклад электростатической силы, действующей между образцом и составными частями зонда: консолью и пирамидальной иглой. Поскольку электростатическая сила пропорциональна производной емкости зонд образец, вклад также называют емкостным [46]. Емкостной вклад действует не только на кончик, а, в основном, на консоль, и потому проявляющий его сигнал обратно пропорционален жесткости кантилевера, находящегося в контакте с образцом. Изменения локальной кривизны рельефа при перемещении зонда по поверхности сильно влияют на величину такой жесткости. Как следствие, на образце с развитым рельефом поверхности паразитная емкостная составляющая в сигнале должна присутствовать в особенной степени. Этот паразитный эффект можно уменьшить, выбрав более жесткий кантилевер.

Стоит добавить, однако, следующее. Пусть, для сохранения острого кончика зонда целым, выбраны умеренные силы прижима жесткого кантилевера. Тогда на плоском рельефе плотного контакта с зондом не получится, и сигнал пьезоотклика окажется заниженным. Еще в большей степени пьезоотклик уменьшится на выпуклом рельефе (на бугорках). А вот на вогнутом рельефе (попав в ямку) зонд сможет войти в плотный контакт с образцом и сигнал пьезоотклика увеличится. Таким образом, в пьезоотклик наводится помеха от рельефа и связанной с ним контактной жесткости. Контактная жесткость в ямках возрастает, а на бугорках падает. Кроме того, она определяет условия закрепления

зонда на поверхности и, тем самым, влияет на жесткость кантилевера в контакте с образцом. Следовательно, контролировать емкостной вклад важно, даже если работа ведётся очень жестким кантилевером. Причем это необходимо делать во время сканирования. Таким образом поставленная задача была решена в наших исследованиях, результаты которых рассмотрены в третьей главе.

1.4. СЗМ зонды со сглаженной геометрией кончика

При исследовании мягких объектов чрезмерная, наноострота СЗМ зонда может быть недостатком. Слишком острый зонд не всегда подходит и при исследовании твердых образцов. Довольно сложно гарантировать форму такого зонда, а, что существеннее, он легко теряет остроту. Сформировавшийся после этого зонд с неизвестной формой кончика сложно применять, например, в точных измерениях локальной проводимости, при определении константы пьезоотклика, в исследованиях модуля Юнга. Можно, конечно, после измерений проконтролировать форму зонда в сканирующем электронном микроскопе (СЭМ), чтобы смоделировать проведенный эксперимент. Однако нельзя гарантировать, что в ходе СЗМ измерений форма была такой же, как после них. Например, как отмечено выше, для количественных измерений пьезоотклика требуется сильно прижать зонд к образцу, в результате чего кончик зонда, как правило, модифицируется. (Аналогичные действия приходится применять и в измерениях проводимости и, тем более, в индентационных тестах по определению модуля Юнга). Кроме того, само моделирование взаимодействия зонда с нетривиальной формой кончика с образцом не совсем простая задача

Для изучения мягких объектов можно использовать СЗМ зонды со сглаженной геометрией кончика. Например, с прикрепленной к консоли микроколлоидной сферой калиброванных размеров и формы, так называемые микроколлоидные зонды, см. Рис.12а и 12б. По сравнению с обычными, сферические зонды прекрасно подходят к простой, и популярной в индентационных измерениях, модели Герца для контакта сфера-плоскость [47]. Микроколлоидные зонды калиброванной формы имеют размер, как правило,

заметно больше микрона [^{48,49,50,51}]. Такое ограничение по диаметру снизу связано с использованием оптического микроскопа при приклеивании сфер на кантилевер. Микронный зонд, очевидно, портит пространственное разрешение СЗМ до уровня оптического микроскопа и хуже. Кроме того, большим зондом не получается тестировать механические свойства очень тонких пленок. Если размер закругления кончика заметно больше толщины мягкого покрытия на твердой подложке, то тестироваться будет подложка, а не тонкая прослойка образца между ней и зондом.

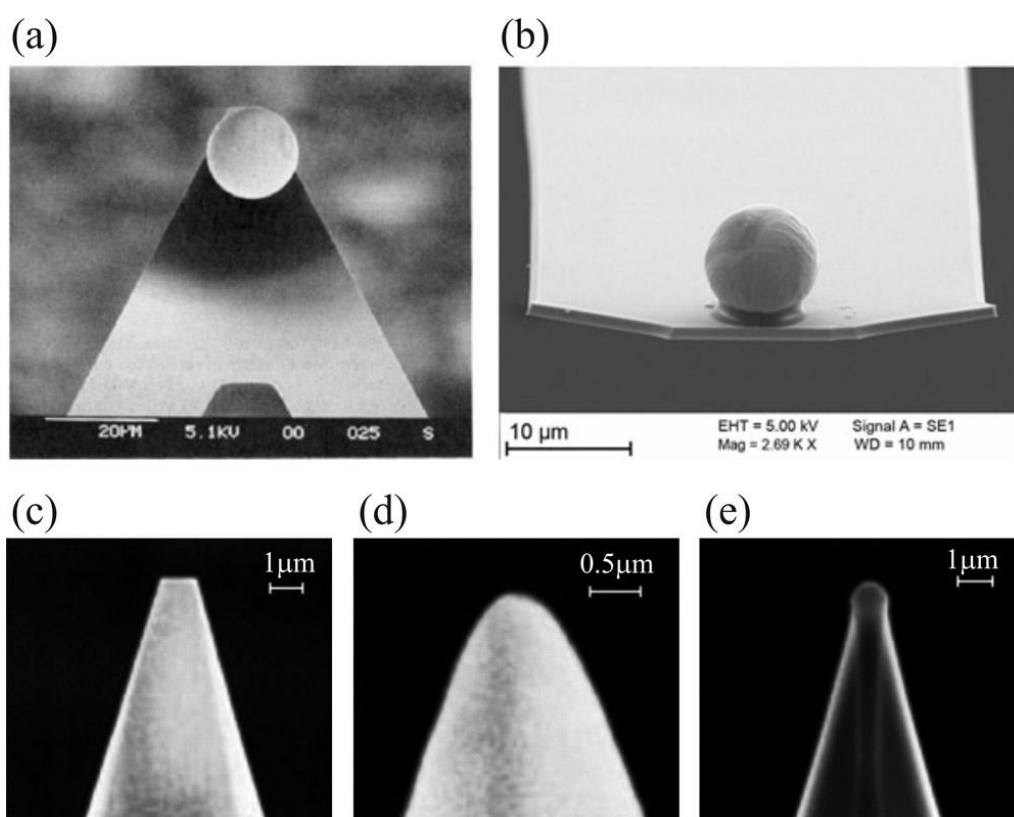


Рис.12. СЭМ изображения. (а) Кантилевер с 16-микронной сферой из полистирола на кончике консоли, [⁵²]. (б) Кантилевер с 9-микронной сферой из титана, [⁵³]. Зонды со сглаженной геометрией кончика, предлагаемые Nanoworld: (с) плоская вершина, (д) закругленный, (е) с осажженным на кончик углеродом. См. также диссертацию И.А. Няпшаева [⁵⁴].

Для изучения тонких мягких объектов подойдут специально затупленные СЗМ зонды субмикронных размеров. Кончик зонда можно срезать или сгладить, например, с помощью фокусированного ионного пучка, либо нарастить на нем квазисферическое образование, см. Рис.12с - 12е. Такая технология изготовления

не обеспечивает строгой симметричности или сферичности формы, т.е. калиброванной геометрии кончика зондов, которая гарантируется в технологии коллоидных зондов микронных размеров.

Рассмотренное состояние дел для СЗМ зондов со сглаженной геометрией кончика сильно мотивировало предпринятую в нашей работе деятельность по созданию коллоидных зондов субмикронных размеров, от идеи и до внедрения разработки в мелкое производство, см. четвертую главу.

ГЛАВА 2. Приборные наноструктуры

2.1. Химический контраст в СЗМ изображениях поверхностей сколов эпитаксиальных полупроводниковых гетероструктур

2.1.1. Постановка СЗМ исследований на многослойной приборной структуре

Удобно представлять, что сканирующая зондовая микроскопия (СЗМ) усиливает наши тактильные восприятия: рельефа, формы объекта; контактной жесткости, липкости, трения; температуры. С помощью СЗМ можно расширить эти восприятия и получить информацию, например, об электрических, магнитных свойствах объектов. Для исследования электрических свойств специально разработаны такие СЗМ методы как: сканирующая емкостная микроскопия, микроскопия тока растекания, Кельвин зонд микроскопия. По сути своей они направлены на определение значений емкости, тока (заряда), напряжения (электрического поля), которые в обычной практике измеряют с помощью вольтметра, амперметра, емкостного моста. Т.е. СЗМ, снабженный этими методами, преобразуется в нечто вроде наномультиметра. В названии популярной в России установки Интегра Аура фигурирует слово нанолаборатория, которое подразумевает, что СЗМ под силу охарактеризовать нанообъект по любому выбранному экспериментатором свойству. Естественно, речь идет о принципиальной и потенциальной возможности. Известно, что для измерения проводимости макроскопического образца однородного материала одного прибора не достаточно, необходимо также разработать и методику измерений, например четырехточечную. В таком контексте применение СЗМ методов имеет много открытых вопросов и создается поле деятельности по налаживанию методик измерений.

Эффективность оптоэлектронных приборов во многом определяется индивидуальной работой различных структурных элементов, из которых он состоит, в частности: свойствами интерфейсов между полупроводником и металлом, между полупроводниковыми слоями, между областями в

полупроводнике с разным типом и концентрацией подвижных носителей и т.п. При исследовании с помощью СЗМ приборной структуры, например распределения приложенного внешнего напряжения, или проводимости разных составных частей, сначала требуется идентифицировать эти части. Задача отличается от обычной, когда инженер, тестируя электронное устройство, визуально находит на плате различные ключевые элементы (сопротивления, емкости, диоды, транзисторы и т.п.). Элементы современной приборной гетероструктуры не всегда видны в оптическом микроскопе из-за своих размеров, как правило, меньших дифракционного предела и, кроме того, из-за отсутствия различий в оптическом контрасте. Можно, в добавок к оптическому микроскопу, укомплектовать СЗМ электронным микроскопом, который обладает необходимым нанометровым разрешением, а контраст изображений чувствителен к вариациям химического состава, а также проводимости. Другое, более доступное, решение опирается исключительно на возможности СЗМ и проиллюстрировано в этой и последующих главах.

Довольно часто приборная структура имеет многослойное устройство. Лазерный диод состоит из кусочка монокристаллической пластины (подложки, примерно $100\mu\text{m}$ толщиной) тыльная сторона которой металлизирована, а на противоположную сторону нанесены слои лазерной гетероструктуры, толщиной от нескольких nm до нескольких μm , и лицевой металлический контакт. Монокристаллические пластины, например полупроводниковые шайбы из GaAs, раскалываются по плоскостям спайности, а на образовавшихся сколах удобно исследовать места выхода гетерослоев на поверхность. Что важно, можно приготовить скол таким образом, чтобы сохранить работоспособность приборной структуры.

В первой части этой главы мы рассмотрим характерные примеры исследования монокристаллических гетероструктур на основе A_2B_5 или A_2B_6 соединений. Подложки, а также выращенные на них методом молекулярно-пучковой эпитаксии гетерослои, имели структуру цинковой обманки. Если подложка с ориентацией (001), то такие образцы легко расщепляются, см. Рис.13, с

формированием зеркальных, практически атомарно плоских поверхностей сколов. Предназначенные для исследования слои гетероструктуры находятся на самом краю сколов, куда необходимо поместить зонд СЗМ, что делается под контролем оптического микроскопа.

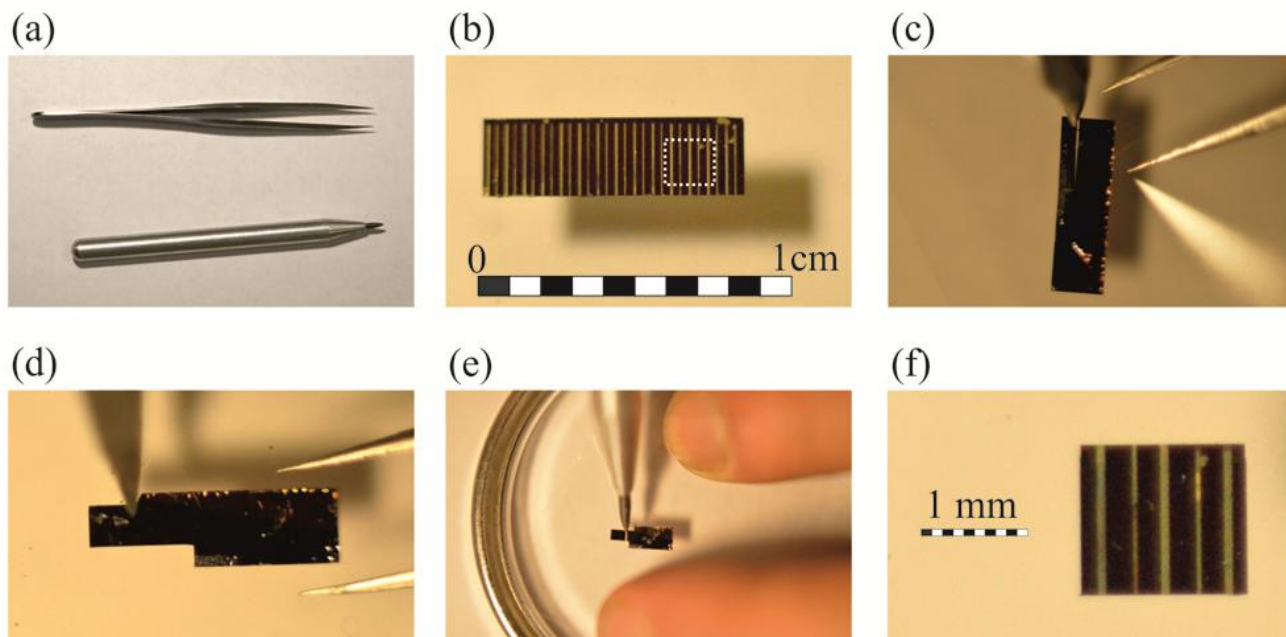


Рис.13. Приготовление чипа с инжекционными лазерами. (а) Победитовый резак и пинцет - инструменты для манипуляции и раскалывания пластины с лазерной гетероструктурой; кадр $100 \times 62 \text{ mm}^2$. (b) Прямоугольный кусочек пластины с 28 полосковыми контактами на лицевой стороне; кадр $13 \times 8 \text{ mm}^2$. (c) Формирование зеркала лазера, пластина лежит лицевой стороной на гладкой стеклянной подставке; кадр $19 \times 12 \text{ mm}^2$. (d) и (e) Выкалывание чипа с 5 контактными полосками; кадры $13 \times 8 \text{ mm}^2$ и $44 \times 27 \text{ mm}^2$. (f) Чип «смотрит» лицевой стороной вверх; кадр $3.7 \times 2.3 \text{ mm}^2$. На (c) и (d), а также (e) пластина прижата к поверхности стекла пинцетом или пальцами через прозрачную лавсановую пленку. Прямоугольная область, выделенная на изображении (b) пунктиром, соответствует чипу на изображении (f). Для фотосъемки использована камера Nikon 3200 и, при необходимости, макрокольцо 31 mm либо линза +6 диоптрий - насадка на объектив Nikkor $50 \text{ mm } f/1.8$. Освещение от светодиодной лампы.

2.1.2. Распознавание устройства гетероструктуры по особенностям рельефа поверхности скола

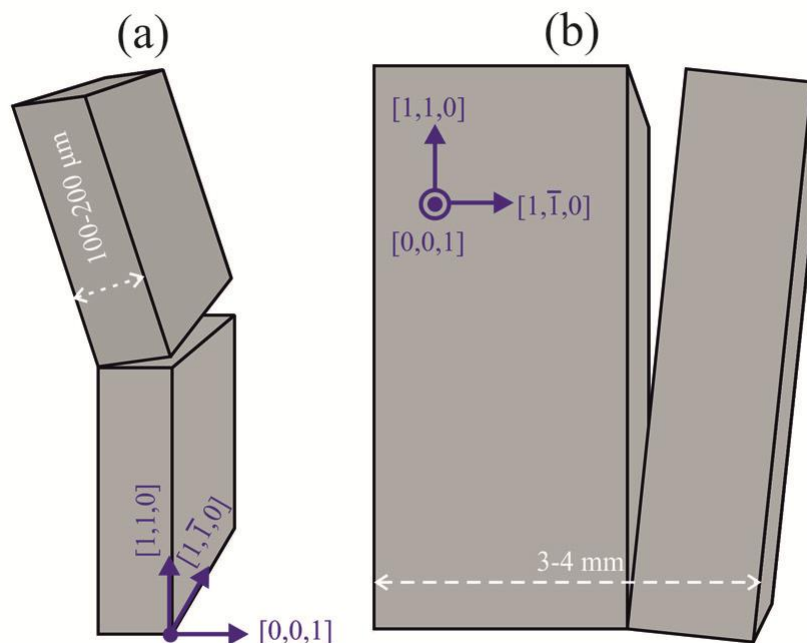


Рис.14. Два способа расколоть монокристаллическую пластинку полупроводника характерной толщины несколько сотен микрон и планарных размеров порядка сантиметра. (а) Скол производится поперек пластины; (b) скол производится в плоскости пластины, обычно, вдоль ее длинной стороны, см. также Рис.13.

Сначала остановимся на процедуре подготовки сколов. Довольно условно, можно рассматривать две возможности расколоть полупроводниковую шайбу. Первый способ, см. Рис.14а, похож на то, как мы разламываем печенье на две части; второй способ напоминает колку дров, Рис.14b. На практике первый способ реализуется следующим образом: на тыльной стороне шайбы с помощью алмазного или победитового острья (скрайбера) наносится прямая царапина параллельно кристаллографическому направлению скола; затем шайба помещается, например на предметное стекло таким образом, чтобы царапина находилась параллельно и непосредственно над краем предметного стекла; скол производится легким ударом по нависающей части шайбы. Для второго способа потребуется остро заточенный скальпель или победитовый резак: шайба помещается лицом на чистую, ровную и твердую поверхность; нажимая

скальпелем на край шайбы вдоль кристаллографического направления, производится скол, см. также Рис.13. Как правило, второй способ приводит к образованию качественного зеркально гладкого скола, а после применения первого способа образуется ступенчатая поверхность. Причина разного конечного результата, как можно думать, состоит в том, что во втором способе на создание скола тратится большее время, фронт трещины в конечном итоге распространяется спонтанно и успевает выровняться параллельно естественной плоскости спайности кристалла (110). Именно поэтому, наиболее качественная поверхность получается на дальней части скола (образовавшейся в конце). В первом же способе фронт трещины движется поперек пластины. Поскольку поперечные размеры существенно меньше продольных, время образования скола укорачивается, и фронт распространяющейся трещины скола может не успевать выравниваться вдоль плоскости спайности.

Несмотря на то, что первый способ чаще дает скол низкого качества, его использование для исследования многослойной гетероструктуры может приводить к интересным результатам. Особенность в том, что фронт трещины движется перпендикулярно интерфейсам гетероструктуры, и морфология поверхности скола соседних слоев может заметно отличаться из-за разной механической реакции на распространение трещины.

На Рис.15 показано изображение, полученное в режиме контактной атомно-силовой микроскопии (АСМ) на поверхности скола ZnSSe/GaAs лазерной гетероструктуры. Под рисунком расположена диаграмма с обозначением основных слоев лазера. Как видно, все они могут быть идентифицированы. Шесть областей разной морфологии, сформированные на поверхности, свидетельствуют об истории распространения фронта трещины по сколу. Относительно гладкая поверхность GaAs означает удовлетворительные условия для развития скола, в то время как зернистая морфология эмиттеров ZnSSe отражает скорее процесс пластического разрыва, чем скола. Это наблюдение согласуется с вязким поведением материалов на основе ZnSe относительно более мягких, чем хрупкий GaAs. Отметим, однако, что ступенчатая поверхность волновода на основе

ZnMgSSe морфологически ближе к GaAs. Т.е. волновод при сколе вел себя как твердый, но хрупкий материал. Поскольку лазерные волноводы должны выносить большую световую нагрузку, их стараются делать более прочными. В случае ZnSe/GaAs лазеров волноводные слои могут упрочняться за счет добавления магния.

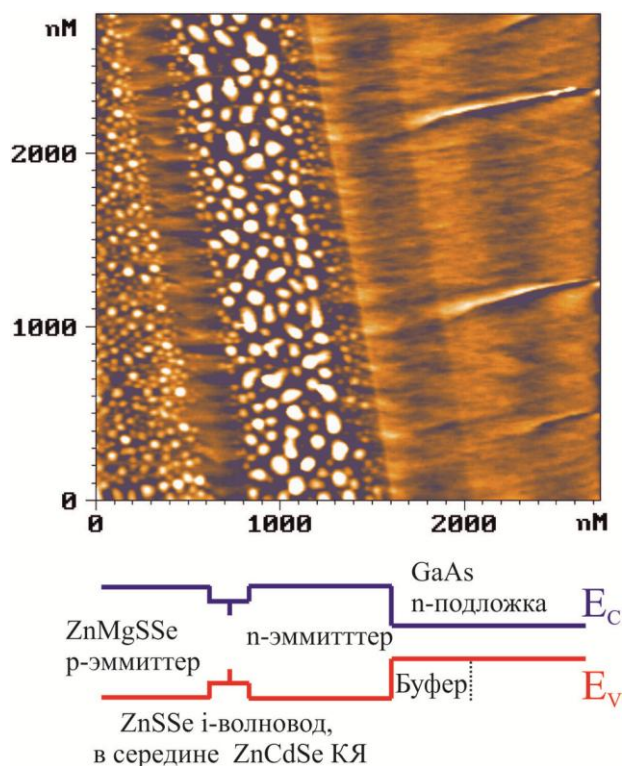


Рис.15. Контактное АСМ изображение неровностей скола лазерной гетероструктуры ZnSSe/GaAs. Разность между темным и светлым контрастом изображения соответствует 10nm .

Рассмотрим теперь два дополнительных интерфейса: один наблюдается в подложке на глубине $\sim 0.5\mu\text{m}$; другой в n -эмиттере на расстоянии $\sim 0.2\mu\text{m}$ от подложки. Первый интерфейс выявляет буферный слой GaAs. Наличие буфера связано с особенностями изготовления лазера. Его наращивали на подложку в отдельной камере, затем образец покрывался мышьяком для защиты от окисления и переносился во вторую камеру с источниками элементов А2В6. Во второй камере слой мышьяка испарялся, а на освободившийся чистый арсенид галлия осаждались основные лазерные слои. Интерфейс внутри n -ZnSSe эмиттера получился в результате незапланированной остановки роста. Итого, в морфологии

скола лазерной гетероструктуры, см. Рис.15, приготовленного первым способом, см. Рис.14а, удалось проявить не только все ее основные слои, но также скрытые особенности технологии и процесса роста.

2.1.3. Проявление механических напряжений на поверхности скола

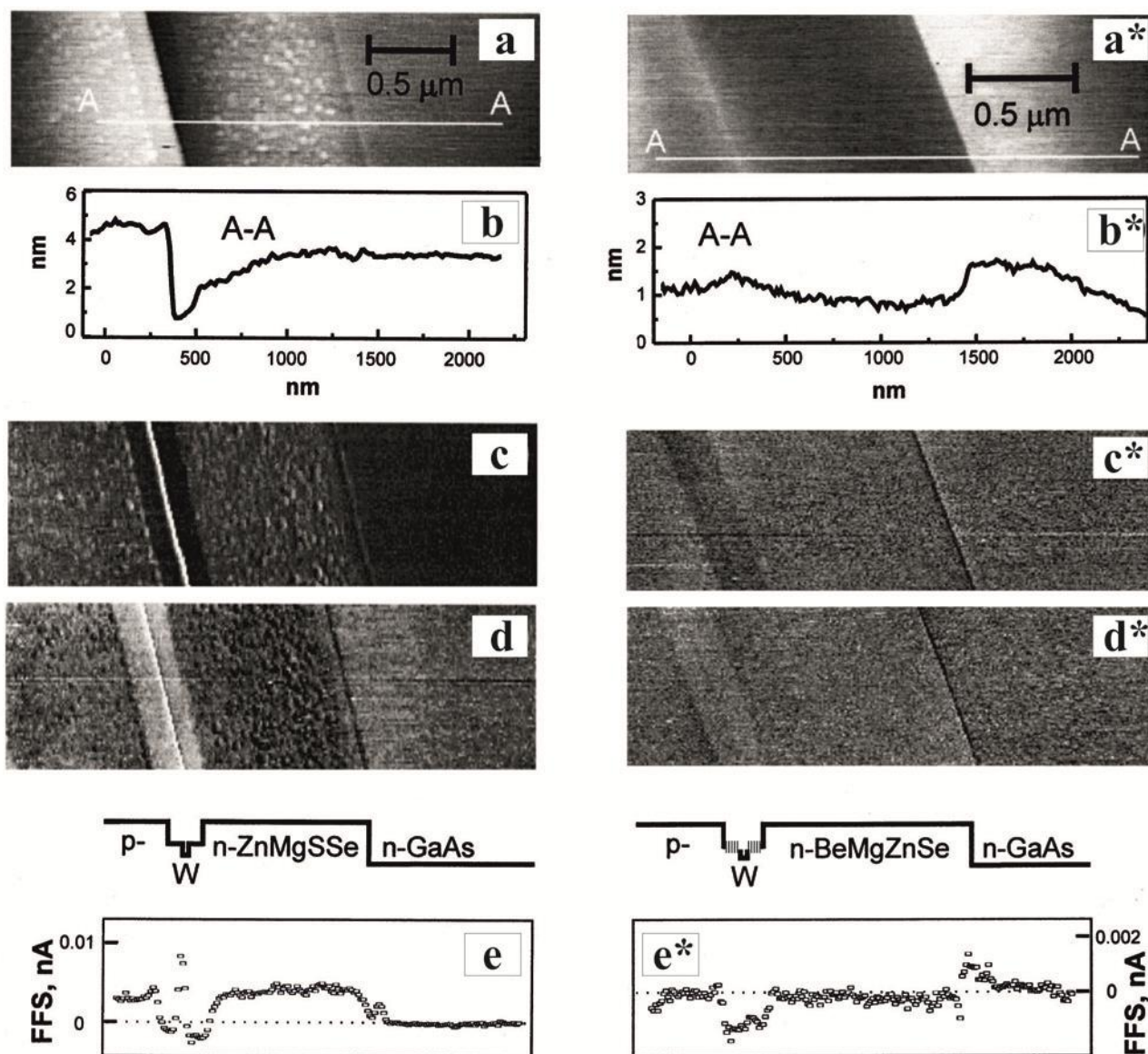


Рис.16. (а;а*) Контактное АСМ изображение поперечного сечения гетероструктуры на сколе S;Be лазера. Перепад шкалы серого $7nm$; $1.8nm$. (b;b*) Профиль вдоль белой линии А-А на изображении (а;а*). (с;с*) и (d;d*) ЛСМ изображения, измеренные в противоположных направлениях. (е;е*) Профиль силы трения, усредненный вдоль направления интерфейсов структуры. Над графиком с силой трения помещен профиль границы зоны проводимости лазера.

Если скол получается атомарно гладким (к чему стремятся и, обычно, используют для этого второй способ его приготовления, см. Рис.13с и Рис.14b), то морфологические отличия рельефа гетерослоев, как правило, исчезают. На таких гладких сколах становится, однако, легче обнаружить механически напряженные слои. Это иллюстрируют представленные ниже результаты СЗМ исследования рельефа поверхностей скола ZnSe/GaAs лазеров различной конструкции, см. также [A1]. Чтобы выявить составляющие лазер слои, дополнительно к топографическим данным анализировались вариации сил трения. На поверхности скола в области выхода квантовой ямы обнаруживались особенности, высота и форма которых зависела от того как в волноводе были распределены механические напряжения.

Исследовались лазерные гетероструктуры на основе ZnMgSSe и BeMgZnSe, называемые в дальнейшем S лазер и, соответственно, Be лазеры. Бериллий внедрялся для упрочнения слоев. Первые два S(Be) лазера были устроены из $0.2\mu m$ ZnS_{0.11}Se_{0.89} (Be_{0.03}Zn_{0.97}Se) волновода с $10nm$ Zn_{0.75}Cd_{0.25}Se ($4nm$ Zn_{0.63}Cd_{0.37}Se) квантовой ямой (КЯ) посередине, с $1\mu m$ обкладками из более широкозонных ZnMgSSe (BeMgZnSe) *n*- и *p*- эмиттеров. У двух других Be лазеров в качестве волновода была использована сверхрешетка ($1nm$ -Be_{0.05}Zn_{0.95}Se/ $1.5nm$ -ZnSe)₈₂ с обычной $4nm$ Zn_{0.63}Cd_{0.37}Se КЯ посередине, либо со сверхтонкой КЯ из $2.8ML$ CdSe.

Рис.16а - 16е показывает результаты СЗМ исследования скола S лазера. В контактной АСМ топографии, Рис.16а, есть две линейные особенности вдоль интерфейсов структуры: ступень высотой $4nm$ и канавка глубиной $0.4nm$, см. также профиль на Рис.16б. Расстояние между особенностями совпадает с расстоянием между КЯ и границей раздела А2В6/GaAs в протоколе роста. Левее канавки (А2В6/GaAs интерфейса), а также области со ступенькой (волновод с КЯ) поверхность скола покрыта маленьким бугорками высотой несколько *nm* и плотностью около $10^{11} cm^{-2}$. Это ZnMgSSe эмиттеры.

Приведенные на Рис.16с и 16d изображения сигнала бокового отклонения (латеральная силовая микроскопия, ЛСМ; Lateral Force, LF) дают дополнительные

свидетельства о положении основных слоев лазера. На верхнем изображении LF сигнал измерялся при движении зонда справа налево, а на нижнем при движении в противоположном направлении. На Рис.16с уменьшение бокового отклонения соответствует более темному, а на Рис.16d более светлому контрасту. Так как на подложке, эмиттерах и двух половинках волновода, при переключении с одной картинке на другую наблюдается инверсия контраста, можно говорить о разном трении на этих областях. Отметим, что в области КЯ, соответствующей также ступени в топографии, инверсии контраста в боковом сигнале не наблюдается. Это вполне ожидаемо, так как реакция опоры действует на ступени под наклоном и не должна зависеть от направления движения зонда. Сила трения определяется разностью сигналов LF, измеренных в противоположных направлениях. Профиль силы трения поперек структуры, усредненный вдоль интерфейсов, показан на Рис.16е. Наибольшее и наименьшее трение наблюдается на эмиттерах и в волноводе, соответственно. Этот результат просто объяснить: на более твердых слоях волновода трение должно быть меньше. При одинаковой силе надавливания трение меньше там, где меньше площадь контакта кончика зонда с образцом, т.е. на материале с большим модулем.

Для сравнения, на Рис.16а*-16е* приведен аналогичный набор СЗМ данных по Ве лазеру со свёрхрешёточным волноводом и самой тонкой КЯ. В этом лазере волновод тоже идентифицируется как область наименьшего трения, см. Рис.16с*-16е*. В топографии, Рис.16а*, $0.5nm$ ступень соответствует II–VI/GaAs интерфейсу, а $0.2nm$ гребень середине волновода. В отличие от S лазера, сколы эмиттеров атомарно гладкие. Это ожидаемо следует из предположения, что Ве упрочняет эмиттеры. Аналогичная картина в сигналах трения и высоты рельефа наблюдалась для всех трех Ве лазеров. Но у Ве лазеров с объемным волноводом КЯ идентифицировалась со ступенькой $1.7nm$ высотой, вместо субнанометрового гребня, см. также суммарную Таблицу 2.

Резюмируем и обсудим результаты. Во-первых, у S и Ве лазеров наблюдается разная морфология поверхности скола эмиттеров. Во-вторых, форма

и высота особенности рельефа в середине волновода зависит от того, как устроены активная область (квантовая яма) и сам волновод.

Поверхностная плотность бугорков на эмиттерах S лазера (в среднем один бугорок занимает площадь $(30\text{nm})^2$ слишком высока, чтобы связывать их с дефектами роста. К тому же, высота бугорков, их поверхностная плотность зависят от способа приготовления скола, см. для сравнения особенности рельефа эмиттеров S лазера на Рис.15 и Рис.16а. Как следствие, можно думать, что бугорки это следы пластического разрыва эмиттеров. На контрасте с S лазером, у Ве лазера сколы эмиттеров атомарно гладкие, что подразумевает исключительно упругую деформацию во время скола, т.е. связи Ве-содержащего материала растягивались упруго до предела прочности и рвались без пластической деформации. Возможность такого хрупкого разрыва (растрескивания) указывает на упрочнение слоев Ве лазера по сравнению с соответствующими слоями S лазера.

Таблица 2. Зависимость формы и высоты особенности рельефа, наблюдаемой на поверхности скола лазеров в центре волновода, от параметров механически напряженной области с КЯ.

параметр / образец	S лазер	Ве лазер	Ве лазер	Ве лазер
тип волновода	объемный	объемный	сверхрешётка	сверхрешётка
толщина КЯ, nm	10	4	4	1
рассогласование между постоянной решетки КЯ и GaAs подложкой, в %	1.7	2.3	2.3	7
форма особенности	ступень	ступень	гребень	гребень
средняя высота, nm	3	1.7	0.25	0.2

В области КЯ, согласно Рис.16 и Таблице 2, в лазерах с объемным волноводом резкая и высокая ступенька уступает место уширенному и невысокому гребню в лазерах с сверхрешёточным волноводом. Эта разница связывается с распределением механического напряжения в волноводе. У лазеров с объемным волноводом большие сжимающие напряжения аккумулированы в ZnCdSe КЯ с постоянной решетки примерно на 2% большей этого параметра у окружения. Неупругая релаксация деформации, проявившаяся в виде ступени на

позиции КЯ, может быть энергетически предпочтительней, если освободившаяся механическая энергия компенсирует затраты на создание дополнительной поверхности (боковой поверхности ступени). По данным Таблицы 2 высота ступени примерно пропорциональна произведению рассогласования на толщину КЯ, т.е. запасенной механической энергии. Поэтому можно думать, что такая компенсация, действительно, происходит. Как возможный вариант возникновения ступени предполагается скольжение материала КЯ в плоскости (111) во время скола. Скольжению способствует уменьшение предела текучести в механически напряженном слое КЯ. У лазеров с свехрешётчным волноводом, деформация, индуцированная вставкой КЯ, существенно лучше перераспределяется на весь волновод, так как свехрешётку легче деформировать, чем объемный материал. В результате механические напряжения в КЯ падают ниже предела текучести, и ступенька на поверхности скола не образуется. Вместо нее, в области волновода наблюдается субнанометровое вздутие в виде гребня, возникающее из-за упругой релаксации деформации на поверхности.

Рассмотрим, наконец, границу $A2B6/GaAs$, которая визуализируется на сколе как ступенька высотой немного меньше нанометра. Отметим, что для обоих, S и Be, лазеров высота ступеньки в области этой границы приблизительно одна и та же (сопоставляя профили на Рис.16b и 16b*, необходимо учитывать разные вертикальные масштабы). Из нашей предыдущей логики следует, что эта граница должна быть механически напряженной. Подложка, эмиттеры и волновод согласованы по параметру кристаллической решетки, иначе в лазерной гетероструктуре было бы много дислокаций, дефектов упаковки и т.п., чего стараются избегать (может хватить одной сквозной дислокации, чтобы инжекционный лазер не заработал). Т.е. в идеальном случае деформации на границе $A2B6/GaAs$ быть не должно. В реальной структуре деформация может возникнуть. Это первый ростовой интерфейс, формирование которого идет при настройке и корректировке параметров напыления, что может отразиться на совершенстве нескольких стартовых слоев $A2B6$.

Таким образом, расположение слоев на сколах лазерных ZnSe/GaAs гетероструктур средствами АСМ и ЛСМ выявляется достаточно эффективно. Важно также, что, по сравнению с такими техниками как СЭМ или ТЭМ, АСМ дает дополнительную возможность анализировать особенности распределения механических напряжений в структуре по субнанометровым модуляциям поверхностного рельефа на сколе.

2.1.4. Окисление и коррозия как факторы химического контраста в рельефе гетерослоев на сколе

АСМ исследования сколов приборных гетероструктур удобно вести в обычных условиях. Это обеспечивает экспрессные измерения (быстрая замена зонда или образца), а также простоту решений при необходимости модифицировать эксперимент, например, ввести дополнительно внешнее фотовозбуждение образца или пропускать сильный ток, вызывающий нежелательный разогрев образца, и т.п. В обычных условиях на поверхности материалов идут процессы окисления (взаимодействие с атмосферным кислородом) и коррозии (например, взаимодействие с атмосферной влагой, адсорбированной на поверхности). Разная скорость этих процессов на гетерослоях может привести к модификации рельефа, отражающей, декорирующей устройство структуры.

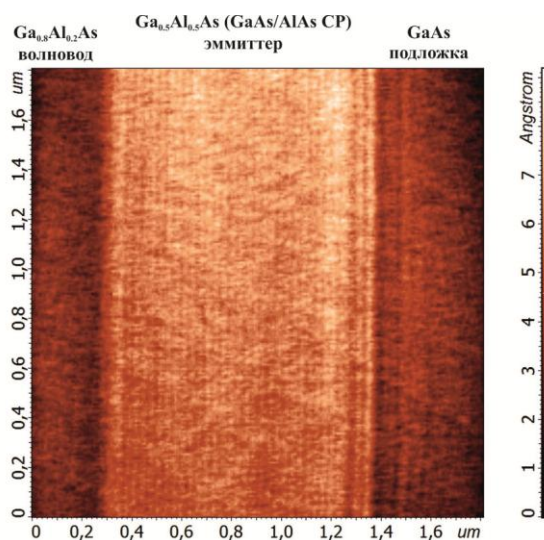


Рис.17. Контактное АСМ изображение участка скола лазерной гетероструктуры в области выхода на поверхность эмиттера, содержащего GaAlAs/GaAs сверхрешётку.

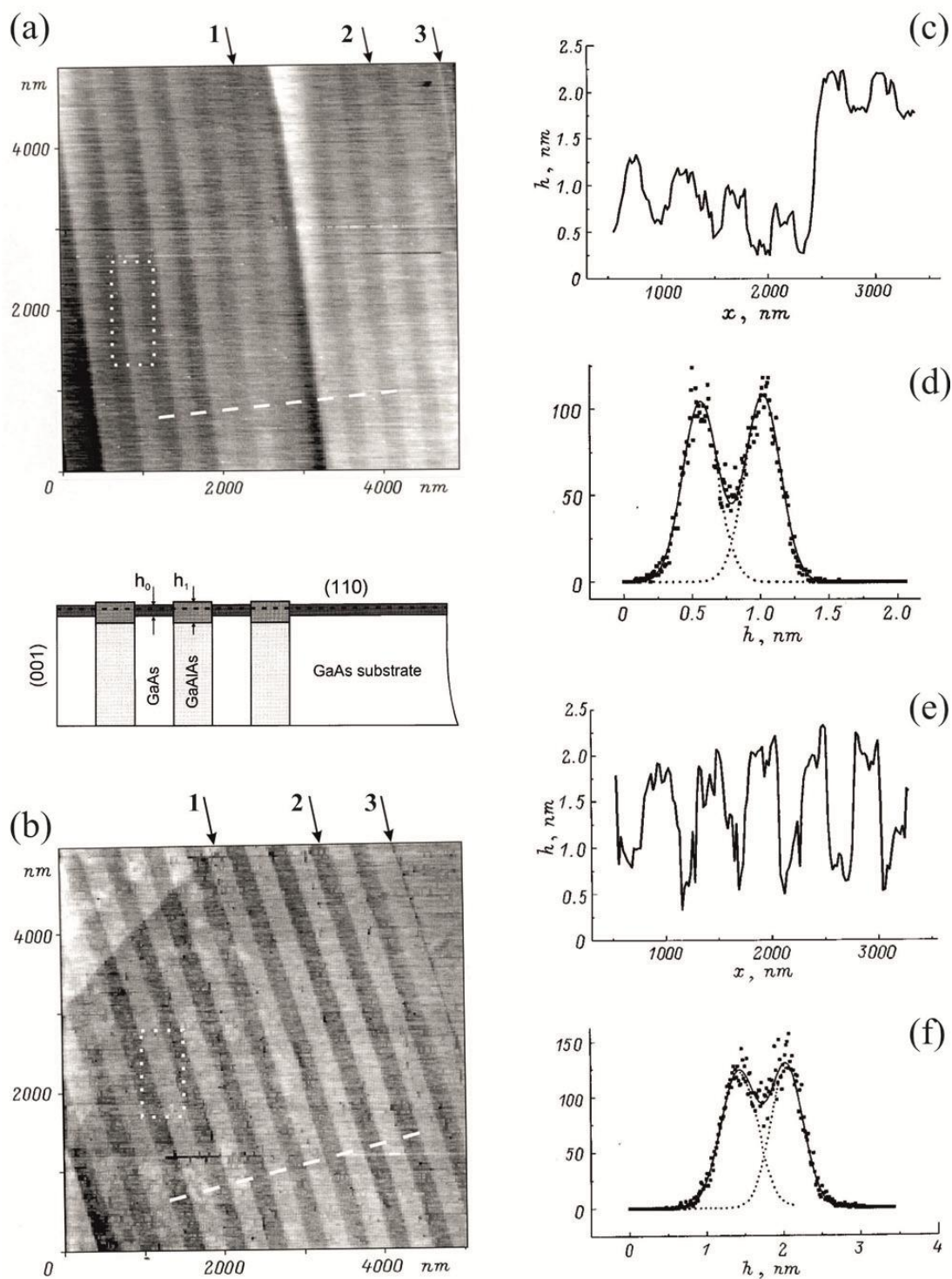


Рис.18. (a) Контактное АСМ изображение окисленной поверхности скола гетероструктуры n -Ga_{0.7}Al_{0.3}As/ n -GaAs; (b) изображение поверхности скола этой же гетероструктуры после процедуры нитридации в растворе N₂H₄+Na₂S, стравливающей окисел и защищающей поверхность от окисления. (c, e) Профиль высоты вдоль линии на (a, b). (d, f) Гистограмма высот на прямоугольном участке, отмеченном на (a, b). Для окисленной (нитридированной) поверхности расстояние между пиками гистограммы 0.46nm (0.62nm). Стрелки показывают стартовый слой GaAlAs (1) и слои решетки GaAls (2) и GaAs (3). Между двумя АСМ изображениями модель устройства пленки окисла на сколе гетероструктуры. Пунктиром дан уровень поверхности без окисла, h_1 обозначает высоту окисла над GaAs слоем, а h_2 над GaAlAs слоем. Из приведенных данных следует, что $h_2 - h_1 > 1nm$.

В работе [A3] была замечена коррозия слоев на основе ZnSe, контрастирующая со стабильной поверхностью GaAs. Коррозия материалов на базе ZnSe довольно медленный процесс при обычных условиях, и приходится ждать более месяца изменений в рельефе поверхности на уровне нескольких ангстрем [A3].

Интересно, что для материалов на базе GaAlAs окисление слоев может сформировать вполне определенный рельеф на поверхности [A2]. В первый момент после скола окисление развивается быстро, затем насыщается, оставляя стабильный во времени рельеф окисленной поверхности. Уместно добавить, что разная высота рельефа GaAlAs и GaAs слоев не может быть результатом релаксации механических напряжений, так как у GaAlAs материалов постоянная решетки практически не зависит от отношения Ga и Al.

На Рис.17 показано контактное АСМ изображение участка скола GaAlAs/GaAs лазера. GaAlAs эмиттер этого лазера был выращен как сверхрешётка (СР) с вставками GaAs слоев в GaAlAs матрицу. Поскольку Al активно окисляется в обычной атмосфере, содержащие Al слои обладают более толстым оксидом, чем слои свободные от него, и поэтому выступают над поверхностью. Этот механизм был детально изучен в работе [A2] на образце с решеткой чередующихся слоев $Ga_{0.7}Al_{0.3}As$ и GaAs. В частности докладывалось, что стравливание поверхностного окисла открывает рельеф инвертированный по отношению к рельефу окисла, т.е. прямо демонстрировалась различная глубина окисления слоев с Al и без, см. также материал на Рис.18, представляющий результаты этой работы.

2.1.5. Несколько примеров выявления нанометрово тонких гетерослоев

Как уже отмечалось выше, см. также [A1], на атомарно гладких сколах гетероструктур, без каких-либо особенностей рельефа, контраст химически отличающихся слоев может быть получен с помощью латеральной силовой микроскопии. Применение ЛСМ позволяло визуализировать волноводные слои в ZnSe/GaAs лазерных структурах, см. Рис.16.

На Рис.19 приведены результаты исследования скола структуры с пятью GaInSbAs КЯ (5nm толщиной), разделенных 25nm-барьерами из GaSb. Демонстрируется достаточно высокое разрешение, которого можно добиться в режиме ЛСМ; квантовые ямы выявляются как области пониженного трения.

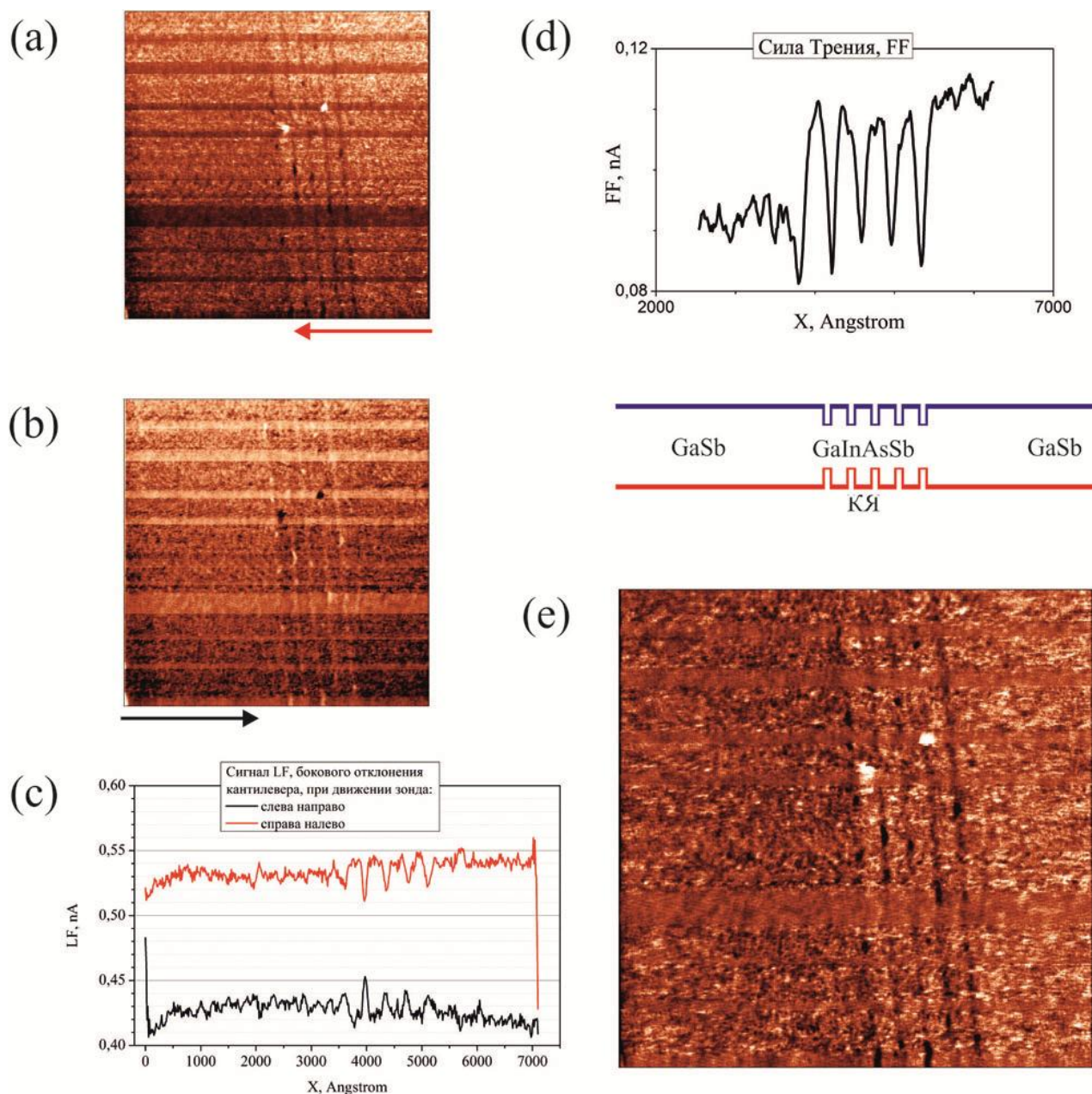


Рис.19. Исследование скола гетероструктуры из серии квантовых ям GaInSbAs/GaSb. (a) и (b) Два ЛСМ изображения, измеренные в противоположных направлениях. (c) Два профиля сигнала бокового отклонения кантилевера при движении зонда в разных направлениях, формирующие так называемую петлю трения. (c) Профиль силы трения, усредненный вдоль направления интерфейсов структуры. (d) Карта сигнала сил трения на сколе гетероструктуре полученного как разность сигналов двух ЛСМ изображений (a) и (b). Над картой сил трения приведена диаграмма запрещенной зоны гетероструктуры.

В некоторых образцах не совпадает тип кристаллической решетки слоев и подложки. Например, гетероструктуры на основе гексагонального GaN осаждаются на подложки тригонального сапфира. У таких образцов плоскости скола слоев и подложки могут быть не параллельны. В результате сколы получаются неровными с вариациями высоты десятки и сотни нанометров. Довольно эффективно изучать тонкие детали рельефа на таких неровных поверхностях можно в режиме измерения контактной жесткости (режим модуляции силы). Изображение сигнала жесткости короткопериодной сверхрешетки $\text{AlGaN}(7\text{nm})/\text{GaN}(7\text{nm})$ показано на Рис.20. Периодическая волнистость в этом изображении соответствует сверхрешётке, а там, где она заканчивается, начинается буферный слой GaN. AlGaN соответствует увеличенному сигналу жесткости (светлый контраст). При исследовании сверхрешеток AlGaN/GaN с большими периодами (20, 40 и 80nm) была выявлена корреляция между топографией и жесткостью [A32]. А именно, жесткость уменьшалась на возвышенностях рельефа (слои GaN) и увеличивалась на углублениях (слои AlGaN).

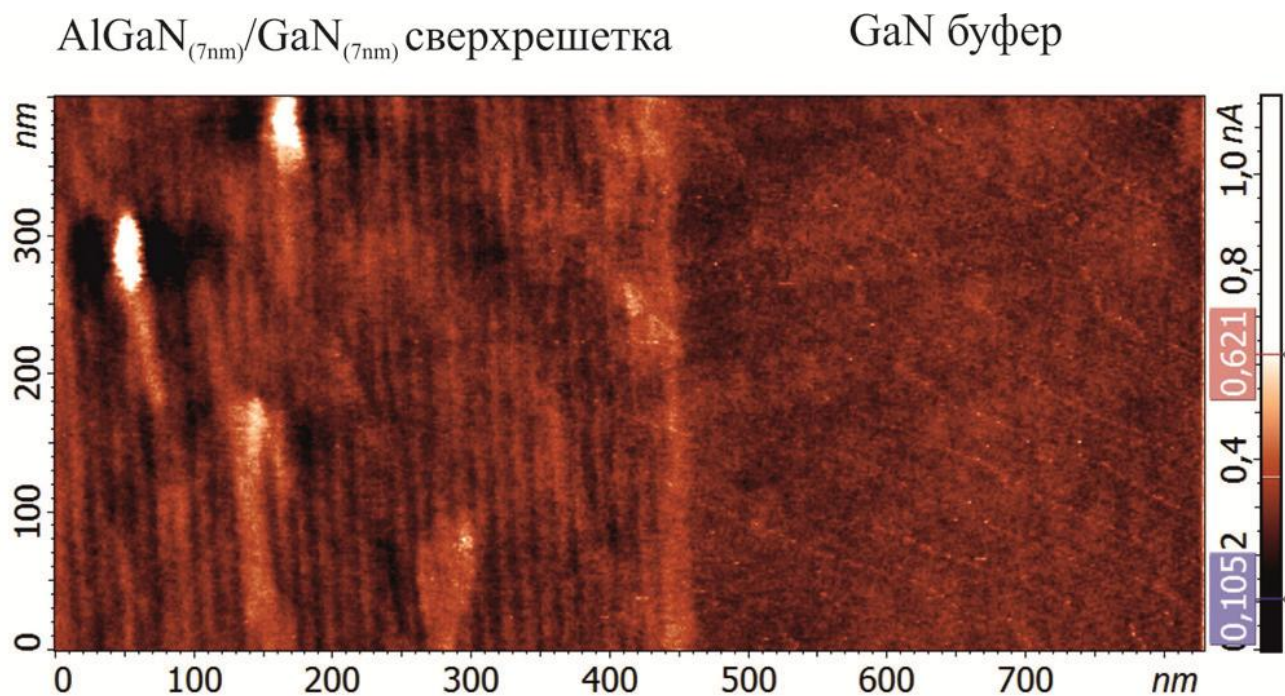


Рис.20. Карта контактной жесткости, измеренная на участке скола гетероструктуры с AlGaN/GaN короткопериодной сверхрешёткой.

Можно понять, что жесткость бугорка должна быть меньше жесткости ямки, если учесть что жесткость растет с контактной площадью контакта и, при неизменной силе прижима, эта площадь на бугорке будет меньше, чем в ямке. Поэтому, мы полагаем аналогичную связь кривизны рельефа с величиной жесткости и для короткопериодной сверхрешётки. Поскольку у Al содержащих слоев постоянная решетки меньше, чем у нитрида галлия, слои GaN сжаты, а слои AlGaIn растянуты. На свободной поверхности объемные вариации механических напряжений должны быть уравновешены Лапласовым давлением поверхностного натяжения (положительным под выпуклым, и отрицательным под вогнутым рельефом), см. также [13,55]: сжатия производят возвышения, а растяжения создают углубления в рельефе.

2.1.6. Выводы

Мы показали, что для распознавания устройства слоев на поперечном разрезе, сколе, гетероструктуры СЗМ предлагает широкий спектр возможностей.

Очень продуктивным оказывается анализ особенностей рельефа в области выхода слоев гетероструктуры на скол. Особенно это относится к образцам, выращенным методом молекулярно пучковой эпитаксии. Этот метод неравновесного роста позволяет создавать атомарно резкие гетероинтерфейсы даже при наслаивании друг на друга рассогласованных по постоянной решетки материалов. Такие границы оказываются механически напряженными и легко проявляются в особенностях рельефа скола. Очень часто на сколе гетероструктур хорошо визуализируется первый интерфейс гетероструктуры, с подложкой. Учитывая, что всегда в изображении можно привязаться краю скола, у исследователя появляется две реперные линии, между которыми расположена вся гетероструктура. Если других линий привязки обнаружить не удастся, можно воспользоваться информацией о толщинах слоев, предоставленной технологом. Эта информация не всегда точна в абсолютных значениях, но, как правило, верна в относительных размерах. Если гетероструктура выращена более равновесным

методом жидкофазной эпитаксии, то в образце будут отсутствовать встроенные механические напряжения, а поверхность скола гетероструктуры может оказаться без особенностей, привязок к интерфейсам. В частности, очень гладкие поверхности сколов получались у образцов жидкофазных InAsSbP/InAs гетероструктур [A20]. На таких образцах не удавалось идентифицировать различные слои гетероструктуры ни в одной из рассмотренных выше СЗМ методик (АСМ топография, измерения сигналов трения и контактной жесткости). В этом случае устройство гетероструктуры, однако, выявлялось [A20] методами электростатической силовой микроскопии, которым посвящен следующий раздел.

2.2. Измерение падения напряжения внутри полупроводникового прибора

2.2.1. Краткое содержание

Раздел посвящен электростатической силовой микроскопии (ЭСМ) и сканирующей Кельвин зонд микроскопии (СКЗМ). В нем подробно излагаются физические и методические основы методов. Внимание уделено теоретическим оценкам пространственного разрешения. Затем рассмотрены особенности реализации экспериментов, а именно программно-аппаратный комплекс для диагностики распределений потенциалов в приборной структуре и адаптация экспериментальной установки к потенциометрическим исследованиям на поперечных разрезах, сколах образцов приборных гетероструктур. Далее идут результаты измерений инструментального вклада в ЭСМ и СКЗМ измерениях. На примере экспериментов по определению инструментального вклада на эталонных образцах рассмотрены физические и методические факторы, мешающие созданию полупроводниковых эталонных образцов с резким рельефом поверхностного потенциала. Завершается раздел обсуждением результатов исследования распределений внешнего смещения в работающем лазерном диоде, в котором удалось определить область паразитного падения напряжения, приводившего к деградации прибора.

2.2.2. Принципы Электростатической Силовой Микроскопии

СЗМ исследования распределений потенциалов в приборных гетероструктурах базируются на методе Электростатической Силовой Микроскопии ЭСМ [56,57]. В специальных условиях, методом ЭСМ можно детектировать единичные заряды с локальностью межатомных расстояний [58,59,60]. Для понимания основ работы ЭСМ проводящие образец и зонд (пирамидка на краю плоской консоли), близко поднесенные друг к другу, трактуют как обкладки конденсатора, одна из которых подвижна. Если между обкладками приложить электрическое напряжение, или на одной из них есть заряд, то они будут притягиваться друг к другу.

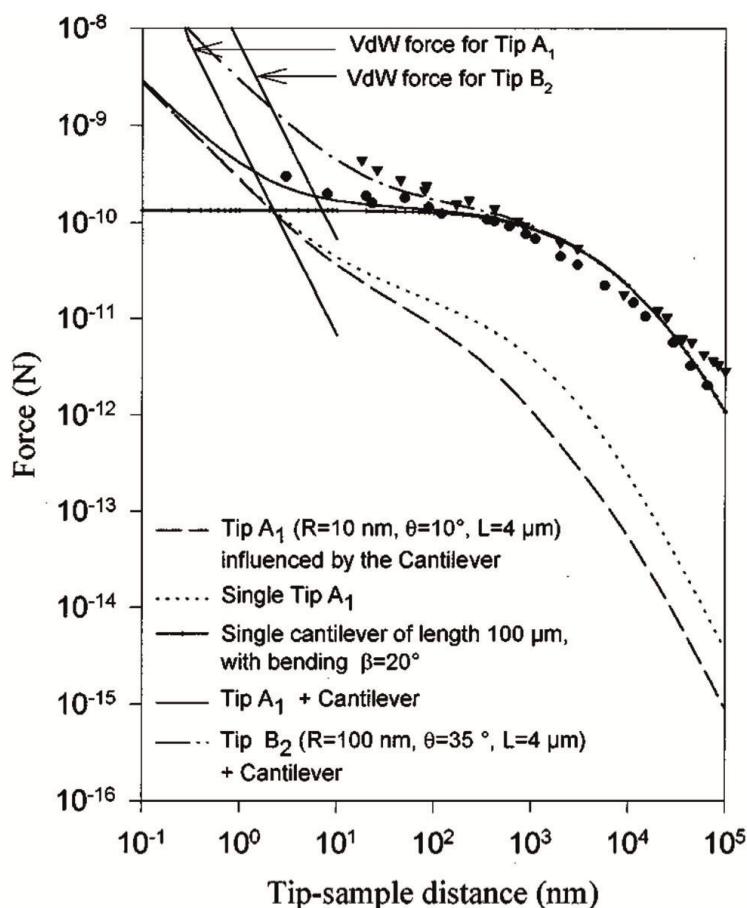


Рис.21. Расчетные зависимости из работы [63] для электростатической силы между проводящим зондом, смещенным на потенциал $U_{dc} = 1V$ по отношению к плоскому образцу, от минимального расстояния между ними для двух разных форм зонда. Зонд A₁: радиус закругления кончика $R = 10nm$, высота конического острия $L = 4\mu m$, половина угла раствора конуса $\theta = 10^\circ$. Зонд B₂: $R = 100nm$, $L = 4\mu m$, $\theta = 35^\circ$.

Сила электростатического притяжения зонда с типичной для СЗМ геометрией к плоской проводящей поверхности рассматривалась в ряде теоретических работ, например [61,62,63,64]. Взятые из работы [63] зависимости силы от расстояния для зондов двух разных геометрий приведены на Рис.21. Зонд условно разбит на три структурных элемента: кантилевер, плоская консоль, расположенная под углом 20° к поверхности образца; закрепленное на краю консоли острие, игла высотой L пирамидальной или конической формы; скругленный по радиусу R кончик острия. Вклады кулоновского взаимодействия от различных элементов зонда в суммарной электростатической силе определяются их относительными размерами и удаленностью от поверхности. Перераспределение удельных весов этих вкладов при удалении зонда от поверхности отражается на итоговом ходе зависимости. Непосредственно у поверхности, на расстояниях менее 10nm , основной вклад в силу дает взаимодействие с кончиком острия. На этом участке сила уменьшается по закону $\sim 1/z$, характерному для взаимодействия сферы с плоскостью на расстояниях много меньших радиуса сферы. Затем спад замедляется и даже стабилизируется из-за роста удельных вкладов в силу от боковой поверхности острия и поверхности консоли. На расстояниях больших высоты острия зависимость снова начинает заметно убывать, приближаясь к закону $\sim 1/z^2$, характерному для силы притяжения между обкладками конденсатора. На Рис.21 можно также анализировать соотношение между силой электростатики и силой Ван-дер-Ваальса, главенствующей на расстояниях от зонда до поверхности несколько nm и менее. Силы Ван-дер-Ваальса, однако, быстро падают ниже электростатической силы, которая на расстоянии 10nm превалирует, составляя 0.1nN для зонда с радиусом закругления пирамиды $R = 10\text{nm}$ и около 1nN в случае $R = 100\text{nm}$.

В эксперименте силовое взаимодействие замечают по величине изгиба кантилевера. Например, озвученные выше значения силы при типичной жесткости кантилевера 1N/m приблизят зонд к поверхности на $0.1 - 1\text{nm}$. Это очень маленькие расстояния, и для повышения чувствительности используют динамические режимы регистрации электростатического взаимодействия, когда

между зондом и поверхностью прикладывают переменное электрическое напряжение на частоте свободного резонанса, возбуждающее механический резонанс зонда, амплитуда колебаний которого измеряется методами синхронного детектирования. Другой вариант, возбуждать резонанс зонда механически. Разность потенциалов между зондом и поверхностью создает неоднородное электрическое поле, которое меняет жесткость системы и сдвигает частоту резонанса, которую можно измерить прямо, либо косвенно зарегистрировать по изменению амплитуды или фазы механических колебаний.

Сканирующий зондовый микроскоп может работать в трех режимах: контактном, прерывистого контакта (тэппинг режим, tapping) и бесконтактном. ЭСМ метод применяется во всех трех упомянутых режимах. В контактном режиме зонд прижат к поверхности, что обеспечивает максимально высокое планарное (латеральное) разрешение измерений [⁶⁵,A4,A5]. Однако с прижатым к поверхности зондом кантилевер становится существенно жестче, чем в отсутствие контакта с поверхностью. Поэтому с одним и тем же кантилевером ЭСМ в контактном режиме менее чувствителен, чем в бесконтактном и тэппинге. Контактный ЭСМ нашел удачное применение для исследования локального пьезоэффекта в сегнетоэлектрических пленках, из-за чего этот вариант ЭСМ получил название силовая микроскопия пьезоотклика [⁷].

В тэппинг режиме зонд совершает механические колебания на резонансной частоте и в конце каждого периода ударяет по поверхности. Сила механического удара может составлять 10 – 100 nN, и на ее фоне сложно выделить слабую, порядка 1nN, Кулоновскую силу. Чтобы разделить электростатическое и механическое взаимодействия, можно, например, приложить к зонду переменное электрическое поле на частоте, отличающейся от частоты механического резонанса [⁶⁶]. Такой подход позволяет получать ЭСМ данные одновременно с АСМ топографией поверхности, но имеет недостатки. А именно: проявление топографического сигнала в ЭСМ сигнале и наоборот (перекрестные помехи, crosstalk); низкая чувствительность из-за того что переменное электрическое поле прикладывается квазистатически, т.е. на частоте существенно ниже резонанса

(проигрыш в чувствительности пропорционален добротности). Эти проблемы не решены и в бесконтактном режиме при проведении параллельных ЭСМ и АСМ измерений [67,68].

Отмеченных выше недостатков лишены ЭСМ измерения в бесконтактном режиме в, так называемой, двухпроходной «лифт» моде [69,70]. В первом проходе в тэппинг режиме АСМ регистрируется профиль топографии поверхности вдоль некой линии на поверхности. При ЭСМ измерениях во втором проходе траектория линии повторяется, но с зондом приподнятым над поверхностью на заданную высоту (отсюда «лифт»). На втором проходе механический резонанс зонда можно остановить, а вместо не меняя частоты возбудить «электрические» колебания зонда под действием переменного и постоянного электрических напряжений. Амплитуда колебаний зонда подбирается существенно меньше высоты «лифта». Этот способ реализует ЭСМ измерения в режиме регистрации силы. Его достоинства в отсутствии помех от механического контакта зонда с поверхностью в ЭСМ измерениях, и управляемое расстояние от зонда до поверхности. Чем ближе, тем локальней электростатическое взаимодействие. С другой стороны, вблизи поверхности возрастают и доминируют силы Ван-дер-Ваальса. Поэтому оптимальными для латерального разрешения оказываются расстояния, на которых электростатические силы больше сил Ван-дер-Ваальса.

В два прохода работает еще один важный способ ЭСМ измерений. На первом измеряется топография в тэппинг режиме. На втором проходе резонанс зонда также возбуждается механически, но с амплитудой меньшей расстояния до поверхности. Одновременно, между зондом и образцом подаются переменное, на частоте существенно ниже механического резонанса, и постоянное напряжения [67]. Сдвиг фазы механических колебаний, пропорциональный жесткости электростатического взаимодействия, синхронно детектируется на частоте переменного напряжения. Это вариант ЭСМ измерений в режиме регистрации фазы, или градиента силы. Хотя употребление термина «градиент» в строгом математическом смысле не верно, оно отражает тот факт, что изменения

жесткости системы пропорциональны производной нормальной компоненты электростатической силы по вертикальной координате.

2.2.3.1. ЭСМ измерения в режиме регистрации электростатической силы

Система зонд-поверхность обладает некоторой межэлектродной емкостью, C , и, как для любого конденсатора, ее энергия, E , при приложении к ней напряжения, U , может быть представлена в виде:

$$E = CU^2/2 \quad (1).$$

Емкость зависит от взаимного расположения электродов, поэтому градиент энергии не равен нулю и задает вектор электростатической силы. В разных направлениях по отношению к кантилеверу действие силы приводит к его продольному сжатию, кручению, изгибу, либо комбинации этих движений. Легче всего изогнуть кантилевер, поэтому интересна компонента силы в направлении z , вдоль нормали к поверхности. Она имеет вид:

$$F_{el} = -\frac{dE}{dz} = -\frac{dC}{dz}U^2/2 = -C_z U^2/2 \quad (2).$$

В ЭСМ эксперименте между зондом и образцом обычно приложены постоянное, U_{dc} , и переменное, $U_{ac} \sin(\omega t)$, напряжения. Кроме того, между ними существует контактная разность потенциалов (КРП) V_{CPD} , обусловленная разными работами выхода материалов зонда и поверхности. Подстановка в (2) $U = V_{CPD} + U_{dc} + U_{ac} \sin(\omega t)$ показывает, что результирующая сила F_{el} раскладывается на три составляющих: постоянную во времени составляющую и две переменных, на частотах ω и 2ω .

$$F_{el} = F_{el}(dc) + F_{el}(\omega) + F_{el}(2\omega) \quad (3).$$

Соответствующие участники выражения (3) имеют вид:

$$F_{el}(dc) = -((V_{CPD} + U_{dc})^2 + U_{ac}^2/2) \times C_z/2 \quad (4);$$

$$F_{el}(\omega) = -U_{ac}(V_{CPD} + U_{dc}) \times C_z \quad (5);$$

$$F_{el}(2\omega) = U_{ac}^2 \times C_z/4 \quad (6).$$

Переменные составляющие силы вынудят вибрации зонда на частотах ω и 2ω . Амплитуды соответствующих колебаний $H(\omega)$ и $H(2\omega)$ линейно связаны с гармониками силы $F_{el}(\omega)$ и $F_{el}(2\omega)$ и измеряются синхронным детектором.

По сигналу $H(2\omega)$ можно изучать, как в разных точках образца меняется производная емкости зонд-поверхность. Сигнал $H(\omega)$ тоже содержит емкостной вклад, а еще отражает изменения КРП на поверхности. Существует процедура, позволяющая сократить емкостной вклад в $H(\omega)$ и непосредственно измерять величину КРП, V_{CPD} . Она состоит в подборе величины U_{dc} , уменьшающей сигнал $H(\omega)$ и, следовательно, первую гармонику силы $F_{el}(\omega)$, см. для нее соотношение (5), до нуля. В эксперименте это делает дополнительная петля обратной связи. Определение величины V_{CPD} таким способом получило название сканирующей Кельвин зонд микроскопии (СКЗМ) [15].

Полезно оценить уровень шумов V_{CPD}^{min} , т.е. минимально измеримую амплитуду сигнала КРП, чувствительность. Как уже отмечалось, максимальный отклик зонда на приложенную переменную Кулоновскую силу достигается при резонансном возбуждении, $\omega = \omega_c$. В этом случае значения $H(\omega_c)$ и $F_{el}(\omega_c)$ связаны следующим образом:

$$H(\omega_c) = Q_c \times F_{el}(\omega_c) / k_c \quad (7),$$

где Q_c - добротность механического резонанса кантилевера, k_c его жесткость зонда. Используя (5) для силы $F_{el}(\omega_c)$ и, приняв $U_{dc} = 0$, получим выражение для амплитуды колебаний, вызванных величиной V_{CPD}^{min} :

$$H(\omega_c) = V_{CPD}^{min} \times Q_c \times C_z \times U_{ac} / k_c \quad (8).$$

Сравнивая (8) с амплитудой тепловых шумов кантилевера на частоте механического резонанса, $H_{thermal\ noise} = 2\sqrt{k_B T \times Q_c B / k_c \omega_c}$ [15], получаем оценку для чувствительности S :

$$S = V_{CPD}^{min} = \frac{2}{C_z U_{ac}} \times \sqrt{\frac{k_B T \cdot B}{Q_c}} \times \sqrt{\frac{k_c}{\omega_c}} \quad (9),$$

где k_B постоянная Больцмана, T температура кантилевера, а B ширина полосы частот, в которой производятся измерения (B есть обратная величина времени, затраченного на одно измерение). (Оценка чувствительности по силе производится по аналогичному (9) выражению $F^{min} = 2\sqrt{k_B T k_C B / Q_C \omega_C}$).

Популярный в СКЗМ измерениях зонд NSG11/Pt от компании НТ-МДТ в атмосферных условиях имеет следующие характерные параметры: $Q_C = 500$, $k_C = 5 \text{ N/m}$, $\omega_C = 10^6 \text{ Hz}$, $R = 40 \text{ nm}$. Для определения значения C_Z возьмем приближение для емкости сферы над плоскостью: $C_Z = \pi \epsilon_0 R / d$, где характерное для эксперимента расстояние зонд-поверхность $d = 10 \text{ nm}$, а $\epsilon_0 = 8.85 \times 10^{-12} \text{ F/m}$ диэлектрическая проницаемость вакуума. Если амплитуда переменного сигнала $U_{ac} = 1 \text{ V}$, а полоса частот, в которой ведутся измерения $B = 300 \text{ Hz}$, то порог чувствительности $S \approx 2 \text{ mV}$, что приемлемо для решения широкого круга задач. Это оценка чувствительности ЭСМ для атмосферных условий. В вакууме ее можно улучшить более чем порядок. Во-первых, за счет роста добротности кантилевера. Кроме того, удастся ближе придвинуть кончик зонда к образцу, так как испаряются несколько монослоев влаги, адсорбированных в атмосферных условиях, и мешавших работе вблизи поверхности.

Из (9) следует, что улучшение чувствительности дают: мягкий кантилевер с высокочастотным резонансом, большой добротностью, а также узкая полоса измерений. Как отмечено выше, резонанс становится более добротным в вакуумных условиях. Сужать полосу B можно, но не всегда желательно - возрастает время измерений. Первые два требования к кантилеверу довольно сложно выполнить одновременно. Параметры обычных промышленных зондов таковы, что жесткость не падает, а растет с изменением резонансной частоты и, что существенно, быстрее последней. Например, если вместо NSG11 использовать более жесткий зонд DCP20 с характерными параметрами $Q_C = 500$, $k_C = 50 \text{ N/m}$, $\omega_C = 3 \times 10^6 \text{ Hz}$, $R = 40 \text{ nm}$, то чувствительность ухудшится приблизительно в два раза ($\sqrt{10/3}$). Для повышения же чувствительности

требуется, чтобы жесткость, по крайней мере, росла медленнее, чем резонансная частота. Возникает задача, каким образом надо менять геометрические параметры зонда, чтобы это произошло.

Для кантилевера с прямоугольной консолью известны следующие связи размеров консоли (длины l , ширины w , толщины t) с жесткостью и резонансной частотой кантилевера: $k_C \propto wt^3l^{-3}$, $\omega_C \propto tl^{-2}$. Подставляя их в (9), получим: $S^2 \propto wt^2l^{-1}$. Допустим, надо увеличить частоту в 2 раза, сохранив длину консоли. Тогда, для поддержания чувствительности на старом уровне, придется уменьшить ширину консоли минимум в 4 раза. На заднюю поверхность консоли сфокусирован лазер оптической системы регистрации отклонений консоли и обычно ширина консоли подогнана под размер лазерного пятна. В новой ситуации существенная часть ($\sim 75\%$) лазерного излучения пойдет мимо консоли, в результате чего уменьшится уровень фототока позиционного фотодетектора и, автоматически (примерно в те же 4 раза), ухудшится чувствительность. Поэтому, для повышения чувствительности остается варьировать только толщину и длину консоли.

Если ширину консоли зафиксировать, то задача сводится к поиску таких функциональных зависимостей $t(l)$, чтобы $S(\omega_C)$ убывала с ростом $\omega_C(l)$. Используя выкладки предыдущего абзаца, запишем это строго.

Дано:

$$S^2(l, t) = C_1 l^{-1} t^2, \omega_C(l, t) = C_2 l^{-2} t \quad (C_1 \text{ и } C_2 \text{ константы; } l \text{ и } t \text{ переменные})$$

Найти:

Вид функциональной зависимости $t(l)$, для которой $dS^2/d\omega_C < 0$.

Выразим $dS^2/d\omega_C$ через $t(l)$ и l :

$$dS^2/d\omega_C = \frac{dS^2}{dl} \left(\frac{d\omega_C}{dl} \right)^{-1} = \frac{C_1 \cdot t \cdot l}{C_2} \left(\frac{2 \cdot l \cdot dt/dl - t}{l \cdot dt/dl - 2 \cdot t} \right) \quad (10).$$

Рассмотрим функциональные зависимости типа $t(l) = l^\alpha$ и подставим в (10):

$$dS^2/d\omega_C \propto \left(\frac{2\alpha-1}{\alpha-2} \right) l^{\alpha+1} \quad (11).$$

Согласно (11), условие $dS^2/d\omega_c < 0$ выполняется внутри отрезка $1/2 < \alpha < 2$. На его левой границе $\alpha = 1/2$ и $S = const$, на правой $\alpha = 2$, $\omega_c = const$, а скорость улучшения (убывания) чувствительности максимальна. Заметим, что чувствительность улучшается и при $\alpha > 2$, но в этих условиях перестает расти и убывает резонансная частота. Интересна еще точка $\alpha = 1$ ($k_c = const$), когда $\omega_c \propto 1/l$, а $S \propto l$. В ней $t \propto l$ и сокращение длины сохраняет жесткость консоли постоянной, а частота растет, и чувствительность улучшается, пропорционально сокращению.

Обычно в промышленных зондах увеличение резонансной частоты достигается укорачиванием консоли, а все остальные геометрические размеры не меняются. Например, резонансный кантилевер NSG01 имеет длину $130\mu m$, а длина высокочастотного NSG10 около $100\mu m$. Поскольку толщина кантилеверов не меняется в выражение (11) надо подставить $\alpha = 0$, откуда $dS^2/d\omega_c > 0$. Это значит, что в зондах марки NSG11 выбор более высокочастотного, короткого зонда снижает чувствительность измерений (добротность при этом считается одинаковой, что, в принципе, соблюдается, если работать в вакууме). Чувствительность ухудшается также и при переходе от контактных зондов к бесконтактным. Действительно, контактные промышленные кантилеверы длиннее, но тоньше бесконтактных, т.е. $\alpha < 0$. Следовательно, $dS^2/d\omega_c > 0$. Отметим, что сравниваются чувствительности резонансных режимов (не только ЭСМ, но также, например, МСМ и фазового контраста) контактного и бесконтактного зондов.

При работе в вакууме можно получить определенное преимущество от использования более высоких гармоник колебаний консоли, а именно уменьшить время восстановления сигнала. Если зонд быстро и однократно ударить, то он успокоится после примерно Q_c колебаний. Поэтому время восстановления сигнала пропорционально периоду колебаний, умноженному на добротность. У прямоугольной балки, частота первой гармоники примерно в 6, а второй в 17 раз больше частоты основного резонанса [71]. Если измерения ведутся на этих гармониках, то, пренебрегая несовпадением добротностей разных гармоник,

время восстановления уменьшится в 6 и, соответственно, в 17 раз. Однако, выигрыш в скорости получается за счет потери чувствительности, так как чем выше гармоника, тем короче длина волны. В этом смысле, переход к высшим гармоникам означает только уменьшение длины консоли, а толщина остается постоянной. Следовательно, подставляя в выражение (11) $\alpha = 0$, получаем $dS^2/d\omega_c > 0$.

Резюмируем: чтобы одновременно выиграть в скорости и чувствительности, следует уменьшать как длину l , так и толщину t консоли, поддерживая связь $t(l) = l^\alpha$, где $1/2 < \alpha < 2$. Например, взяв за основу зонд NSG01 ($l = 130\mu m$, $w = 35\mu m$, $t = 2\mu m$), можно создать в 5 раз более быстрый и, одновременно, во столько же раз более чувствительный зонд такой же жесткости, если изменить геометрические параметры следующим образом: $l = 26\mu m$, $w = 35\mu m$, $t = 0.4\mu m$. Стоит отметить, что такие ультракороткие и тонкие кантилеверы востребованы и производятся⁷².

Вернемся к анализу ЭСМ сигналов и остановимся на физическом смысле сигнала $H(2\omega)$, пропорционального производной от емкости по вертикальной координате. Интересен случай образца полупроводника. Для упрощения рассмотрим вклад от самого кончика в приближении плоского конденсатора, см. также Рис.22. Считая контакт зонда с образцом структурой металл - диэлектрический зазор - полупроводник, запишем суммарную емкость, C , как:

$$C = \frac{C_{TS}(C_B + C_S)}{(C_{TS} + C_B + C_S)} \quad (12),$$

где C_{TS} - емкость зонд-поверхность (tip-surface, TS), C_B - емкость обедненного слоя полупроводника (bulk depletion, space charge region, B), C_S - емкость поверхностных состояний (surface states, S) [73]. Отметим, что емкость C_{TS} зависит, главным образом, от топографических особенностей, а также от неоднородностей диэлектрической проницаемости на поверхности образца. (Для металлического образца $C = C_{TS}$). Подставляя в (6) производную от (12), и считая зависящей от z только емкость C_{TS} , получаем:

$$F_{el}(2\omega) \sim \frac{dC_{TS}}{dz} [(C_B + C_S)/(C_{TS} + C_B + C_S)]^2, H(2\omega) \propto F_{el}(2\omega) \quad (13).$$

Согласно (13), на полупроводнике сигнал $H(2\omega)$ пропорционален топографическому вкладу от dC_{TS}/dz , помноженному на дополнительный фактор, зависящий, в частности, от емкости C_B . Емкость C_B прямо связана с характеристикой объема полупроводника, с глубиной приповерхностного обедненного слоя пропорциональной квадратному корню из концентрации легирующей примеси [73]. Это, в принципе, можно использовать, чтобы идентифицировать на поверхности сколов полупроводниковых гетероструктур слои, отличающиеся типом и уровнем легирования. Оценим порядок величин удельных емкостей (на единицу поверхности), входящих в (13).

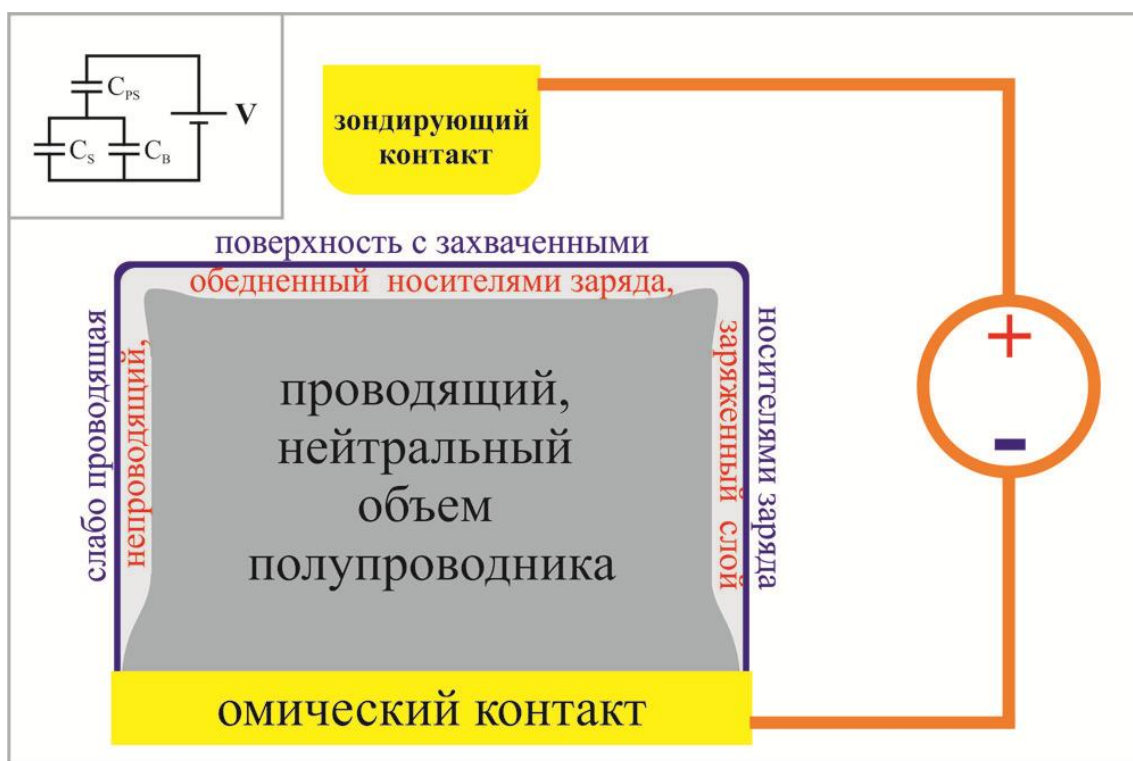


Рис.22. Умозрительная иллюстрация ЭСМ исследования полупроводникового образца. На вставке в левом верхнем углу дана емкостная схема контакта зонд-полупроводник. C_{TS} - емкость зонд-поверхность; C_B - емкость обедненного слоя; C_S - емкость поверхностных состояний.

Емкость обедненного слоя: $C_B = \epsilon\epsilon_0/w$. Например, у арсенида галлия диэлектрическая проницаемость, $\epsilon_{GaAs} = 12.9$, у кремния $\epsilon_{Si} = 11.9$. Толщина области обеднения в традиционных полупроводниковых материалах меняется

пределах $w: 1 \times 10^{-8} - 3 \times 10^{-6} m$. (Чем лучше проводимость, тем уже область обеднения). $C_B: 3 \times 10^{-5} - 10^{-2} F/m^2$.

Емкость зазора: $C_{TS} = \epsilon_0/d$, где за расстояние зонд-поверхность возьмем $d = 10^{-8} m$. $C_{TS} \approx 10^{-3} F/m^2$.

Емкость поверхностных состояний: $C_S = q_e N_{SS}$. Заряд электрона $q_e = 1.6 \times 10^{-19} C$, а плотность поверхностных состояний, N_{SS} , зависит от условий на поверхности полупроводника и находится в диапазоне $10^{15} - 10^{18} V^{-1} m^{-2}$. (Например, на поверхности окисленного арсенида галлия этих состояний может быть очень много, $\sim 10^{18}$, а на поверхности окисленного кремния их мало, $< 10^{15}$ [74]). $C_S: 10^{-4} - 10^{-1} F/m^2$.

Сопоставление полученных значений показывает, что емкость поверхностных состояний, как правило, доминирует: $C_S \gg C_B, C_{TS}$. В этом случае в выражении (13) составной множитель после производной равен единице, а сигнал второй гармоники зависит только от особенностей рельефа.

Один из способов подавить в сигнале вклад от поверхностных состояний, экранирующих объем полупроводника, заключается в измерениях емкости на очень высокой частоте, десятки и сотни мегагерц. В отличие от емкости зазора C_{TS} , емкости C_S и C_B зависят от частоты переменного сигнала. Частота среза (начиная с которой емкость уменьшается) определяется предельной скоростью перезарядки. Захваченные на поверхность носители заряда практически неподвижны. Скорость перезарядки поверхности значительно медленнее, чем в слое обеднения, где в экранировке участвуют подвижные носители. Частота измерений подбирается такой, чтобы поверхностные состояния заведомо не успевали перезарядиться, емкость C_S стала маленькой, а емкость обедненного слоя не изменилась. В связи с этим, в настоящее время, исследования поверхностных распределений емкости обеднения C_B , чувствительной к профилю легирования образца, ведутся преимущественно высокочастотным методом сканирующей емкостной микроскопии (СЕМ) [75].

Отметим, что на поверхности полупроводников (точно как на металлах) между сигналом емкости и топографическими особенностями, как правило, есть корреляция, а именно, сигнал $H(2\omega)$ падает на бугорках (выпуклостях) и растет в ямках (вогнутостях). Тем не менее, изменения емкости обеднения C_B удастся зафиксировать, например, при исследовании высоко планарных сколов биполярных AlGaAs/GaAs транзисторов [76], сколов инжекционных AlGaAs/GaAs лазеров [A4,A5] и Si диодов [A6].

2.2.3.2. ЭСМ измерения в режиме регистрации фазы механических колебаний

Рассмотрим подробней ЭСМ измерения в режиме регистрации изменений фазы колебаний. Как было отмечено выше, на втором проходе резонанс зонда возбуждается механически, но с амплитудой меньшей расстояния до поверхности. Одновременно, зонд смещается переменным, на частоте существенно ниже механического резонанса, и постоянным напряжением. Сдвиг фазы механических колебаний, пропорциональный изменению жесткости системы за счет электростатического взаимодействия, измеряется синхронным детектором.

Кантилевер можно рассматривать как линейный осциллятор с массой m и жесткостью $k = k_C$. Собственная частота (циклическая) осциллятора определяется выражением $\omega_C = \sqrt{k_C/m}$. Появление слабой, неоднородной, притягивающей электростатической силы F_{el} , действующей по направлению колебаний осциллятора, z , уменьшит его жесткость: $k = k_C - dF_{el}/dz$. Откуда следует известное [6] соотношение для сдвига резонанса, $\Delta\omega$:

$$\frac{\Delta\omega}{\omega_C} = -\frac{1}{2k_C} \times \frac{dF_{el}}{dz} \quad (14).$$

Согласно (14), неоднородная, притягивающая сила смягчает резонанс кантилевера. Сдвиг частоты можно измерять прямым образом [77]. Однако, технически проще, не меняя частоты механического возбуждения кантилевера, детектировать изменения фазы колебаний, $\Delta\varphi$, прямо связанные со сдвигом резонанса [6,77].

$$\Delta\varphi = -Q_C \frac{\Delta\omega}{\omega_C} = \frac{Q_C}{2k_C} \times \frac{dF_{el}}{dz} \quad (15).$$

По аналогии с нормальной, z- компонентой электростатической силы, см. выражения (4-6), ее производная по z раскладывается на три составляющие:

$$\frac{dF_{el}(dc)}{dz} = -((V_{CPD} + U_{dc})^2 + U_{ac}^2/2) \times C_{zz}/2 \quad (4*);$$

$$\frac{dF_{el}(\omega_{el})}{dz} = -U_{ac}(V_{CPD} + U_{dc}) \times C_{zz} \quad (5*);$$

$$\frac{dF_{el}(2\omega_{el})}{dz} = U_{ac}^2 \times C_{zz}/4 \quad (6*).$$

Правые части выражений (4*-6*) и (4-6) почти совпадают. Как следствие, анализ содержания составляющих сигнала фазы (постоянной $\Delta\varphi(dc)$, первой, $\Delta\varphi(\omega_{el})$, и второй гармоник, $\Delta\varphi(2\omega_{el})$), в главном, идентичен проведенному выше для сигналов ЭСМ, зарегистрированных по изменениям электростатической силы. Например, используя сигнал $\Delta\varphi(\omega_{el})$, можно проводить Кельвин измерения, реализуя так называемый градиентный режим СКЗМ. С помощью сигнала $\Delta\varphi(2\omega_{el})$ отслеживаются изменения емкости в разных точках поверхности [76,78,79]. Единственное отличие правых частей выражений (4*-6*) от (4-6) состоит в использовании второй производной емкости по нормальной координате, C_{zz} , вместо первой производной, C_z . Это отражается на латеральном разрешении, обостряющемся при использовании сигнала фазы, о чем подробнее ниже.

2.2.4. Пространственное разрешение ЭСМ метода

Из-за слабой степенной зависимости Кулоновских сил от расстояния взаимодействие образца происходит со всеми структурными элементами зонда: консолью, боковой поверхностью острия и ее закругленным кончиком. Эти элементы отличаются по площади и находятся на разных расстояниях от поверхности образца.

Проанализируем отдельные вклады в электростатическую силу от каждого элемента зонда, расположив его над плоской однородной проводящей поверхностью. На Рис.23 приведена схема с зондом над поверхностью с

указанием всех существенных геометрических параметров. Сила F_{el} , действующая на зонд, есть сумма вкладов от трех элементов зонда: консоли (lever), боковой поверхности иглы (tip) и ее окончания (apex). Это же верно и для производной силы по вертикальной координате, F_{el_z} :

$$F_{el} = F_{lever} + F_{tip} + F_{apex}, \quad F_{el_z} = F_{lever_z} + F_{tip_z} + F_{apex_z} \quad (16).$$

Оптимальное разрешение, определяемое радиусом кончика, может реализоваться в предельном случае: $F_{el} \cong F_{apex}$ или $F_{el_z} \cong F_{apex_z}$. В противоположном крайнем случае, $F_{el} \cong F_{lever}$ или $F_{el_z} \cong F_{lever_z}$, из-за больших размеров консоли разрешение будет, практически, потеряно.

Выражения для сил и их производных взяты из работы [63] и собраны в Таблице 3. Различные элементы зонда моделировались следующим образом: консоль как плоский электрод площади S на расстоянии $H + R + z$ от поверхности образца; боковая поверхность иглы как конус высотой H с углом раствора 2θ ; окончание пирамиды как полусфера радиуса R . Для консоли использована формула силы притяжения пластин плоского конденсатора в пренебрежении краевыми эффектами и тем, что плоскость консоли в реальных измерениях отклонена от горизонтальной поверхности образца на небольшой угол (10° или 20° , в зависимости от марки прибора). Выражение для взаимодействия с кончиком применимо на расстояниях меньше радиуса закругления. Эти приближения дают согласующиеся с практикой представления о разрешении ЭСМ. Еще более точный анализ можно найти в работах [64,78,80,81].

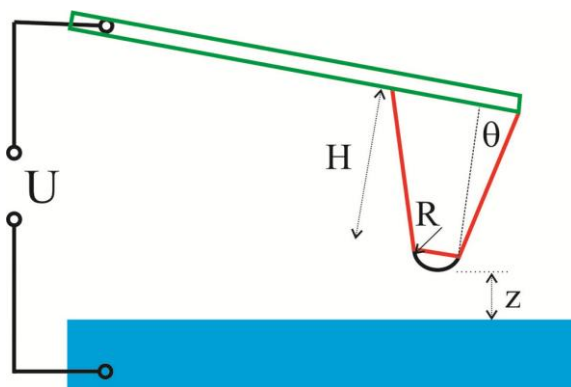


Рис.23. Схема расположения зонда над поверхностью с указанием геометрических параметров, основных элементов зонда: консоль площади S , игла высоты H , окончание радиуса R .

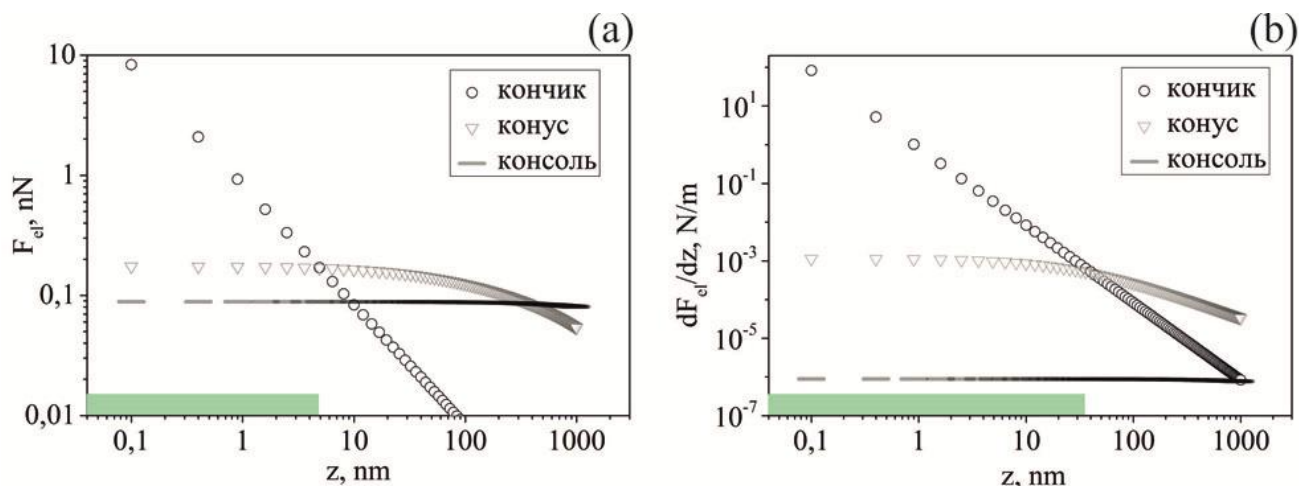


Рис.24. Зависимости электростатической силы (а) и ее производной (б) от расстояния между зондом и проводящей поверхностью. Взаимодействие с тремя элементами зонда рассчитывались с помощью Таблицы 3 для следующих параметров: радиус кончика $R = 30 \text{ nm}$; высота иглы $H = 20 \text{ }\mu\text{m}$, половина угла раствора конуса $\theta = 11^\circ$; площадь консоли $S = 4000 \text{ }\mu\text{m}^2$; $U = 1V$. Зеленым цветом на горизонтальных осях рисунков отмечены области, где доминирует взаимодействие с кончиком.

На Рис.24 приведены зависимости силы и ее производной, полученные с помощью Таблицы 3. Для расчетов брались параметры стандартных зондов для ЭСМ измерений: $R = 30 \text{ nm}$, $H = 20 \text{ }\mu\text{m}$, $S = 4000 \text{ }\mu\text{m}^2$ и $\theta = 11^\circ$. Из сравнения зависимостей для силы притяжения разных элементов зонда к поверхности на Рис.24а следует, что взаимодействие с кончиком, $F_{арех}$, может доминировать над двумя другими вкладками в суммарную силу только на самых малых расстояниях от поверхности, менее 5 nm . Более точные расчеты в работах [78,80,81] сохраняют порядок оценки. В принципе, доминированию $F_{арех}$ способствуют следующие факторы: рост радиуса R и площади кончика, уменьшение угла раствора конуса θ и площади боковой поверхности иглы, удлинение иглы для подавления вклада консоли. Заложённая в расчет форма зонда, применяемого в ЭСМ измерениях, уже оптимальна. Действительно, например, для $R = 100 \text{ nm}$ диапазон преобладания $F_{арех}$ все еще не превысит нескольких нанометров, а зонд потерял остроту, и разрешение ухудшилось с 30 до 100 nm . Нет смысла сокращать вклад от консоли, увеличивая высоту иглы, он незначителен на расстояниях до поверхности $10 - 50 \text{ nm}$, удобных для измерений в комнатных условиях. Здесь

главным оказывается вклад от боковой поверхности иглы, но дальнейшее сужение θ уменьшит жесткость иглы, что нежелательно.

Таблица 3. Формулы для анализа удельных вкладов в выражениях (16)

элемент зонда:	кончик (арех)	стороны иглы (tip)	консоль (lever)
модель:	сфера	конус	плоский электрод
выражение для $ F/U^2 $:	$\frac{\pi\epsilon\epsilon_0 R}{z}$	$4 \frac{\pi\epsilon\epsilon_0}{\beta} \ln\left(\frac{H}{4(R+z)}\right)$	$\frac{\epsilon\epsilon_0 S}{(H+R+z)^2}$
выражение для $ F_z/U^2 $:	$\frac{\pi\epsilon\epsilon_0 R}{z^2}$	$4 \frac{\pi\epsilon\epsilon_0 R}{\beta(R+z)}$	$\frac{2\epsilon\epsilon_0 S}{(H+R+z)^3}$

$$\beta = 2\ln(\operatorname{tg}(\theta))$$

Поместить зонд у поверхности так близко, чтобы попасть в область доминирования $F_{арех}$ удается не всегда. В комнатных условиях этому мешают несколько монослоев пленки влаги, как правило, присутствующие на поверхности. Пленка может смочить кончик иглы и сорвать колебания зонда. Легче приближаться к сухой поверхности в условиях вакуума.

Ситуация существенно меняется при регистрации производной от силы, см. Рис.24б. Диапазон преобладающего взаимодействия с кончиком иглы расширяется до удобных расстояний в несколько десятков нанометров. Это становится возможным благодаря ускоренному убыванию производной при удалении от поверхности, по сравнению с самой силой. В результате, не переходя в вакуум, разрешение удастся оптимизировать на уровне размеров кончика [78,79].

Недостаток разрешения влияет на точность измерений локального значения КРП, см. для более подробного ознакомления с вопросом работу [82]. Проиллюстрируем подход, предложенный в этой работе, на следующем примере. Пусть на некотором малом участке поверхности локальное значение КРП^{лок} отличается от КРП на всей остальной поверхности, КРП^{глоб}. Поместим зонд над выбранным участком, и будем считать, что только данный участок взаимодействует с кончиком, а боковая поверхность иглы и консоль взаимодействуют только с окружающей поверхностью. Соответствующие вклады

в суммарную силу (6) будут пропорциональны $C_z^{\text{кончик}}$, $C_z^{\text{конус}} + C_z^{\text{консоль}}$. С учетом этого получаем следующее выражение для силы:

$$-\frac{F_{el}}{U_{ac}} = [(КРП^{\text{лок}} + U_{dc}) \times C_z^{\text{кончик}} + (КРП^{\text{глоб}} + U_{dc}) \times (C_z^{\text{конус}} + C_z^{\text{консоль}})] \quad (17).$$

Чтобы определить значение $U_{dc}^{\text{изм}}$, измеряемое в СКЗМ, надо приравнять выражение (17) к нулю. Находим:

$$U_{dc}^{\text{изм}} = -\frac{C_z^{\text{кончик}}КРП^{\text{лок}} + (C_z^{\text{конус}} + C_z^{\text{консоль}})КРП^{\text{глоб}}}{C_z^{\text{кончик}} + C_z^{\text{конус}} + C_z^{\text{консоль}}} \quad (18).$$

Значение $U_{dc}^{\text{изм}}$ приближается к истинной величине $КРП^{\text{лок}}$, когда $C_z^{\text{кончик}} \gg C_z^{\text{конус}} + C_z^{\text{консоль}}$. Это реализуется лишь в нанометровой близости к поверхности.

Для СКЗМ измерений в режиме регистрации фазы аналогичное выражение получается заменой в (18) первой производной емкости на вторую:

$$U_{dc}^{\text{изм}} = -\frac{C_{zz}^{\text{кончик}}КРП^{\text{лок}} + (C_{zz}^{\text{конус}} + C_{zz}^{\text{консоль}})КРП^{\text{глоб}}}{C_{zz}^{\text{кончик}} + C_{zz}^{\text{конус}} + C_{zz}^{\text{консоль}}} \quad (18^*).$$

Требование $C_{zz}^{\text{кончик}} \gg C_{zz}^{\text{конус}} + C_{zz}^{\text{консоль}}$ удовлетворяется уже на десятках нанометров от поверхности, что и делает измерения КРП по условию равенства производной от силы более точными.

2.2.5.1. Программно-аппаратный комплекс диагностики распределений потенциалов в приборной структуре

Методы ЭСМ и СКЗМ имеют простую (хотя и не совсем точную) аналогию - обычный мультиметр, работающий в режиме вольтметра. Очевидно, что «планарное разрешение» мультиметра определяется размерами кончика щупа. В случае ЭСМ, если щуп-зонд максимально близко приближен к металлическому образцу, то планарное разрешение также определяется размерами кончика зонда, которые могут быть сделаны очень маленькими (несколько десятков нанометров и даже менее). В реальных измерениях, геометрические параметры зонда и, в особенности, расстояние зонд-поверхность могут варьироваться от эксперимента к эксперименту. Прогноз разрешения в разных экспериментах возможен, в частности, с помощью численного моделирования системы зонд - исследуемый

объект, реализующего методы ЭСМ и СКЗМ виртуально с помощью разработанной программы симулятора Integral3D (виртуальный СКЗМ). Особенности этой разработки описаны ниже.

Для численного моделирования СКЗМ измерений решалась 3-х мерная полевая задача для системы электродов (зонд и несколько электродов на поверхности структуры) с незамкнутыми граничными условиями. Конечными целями расчета были: электростатическая сила, действующей на зонд со стороны исследуемой структуры; контактная разность потенциалов (КРП), методика определения которой приводится в работе [82]. В обоих случаях определялись распределения поверхностных зарядов на всех электродах моделируемой системы.

Для расчетов был выбран метод, основанный на введении эквивалентных связанных зарядов [83]. При заданной форме электродов и потенциалов на них задача сводится к решению интегрального уравнения Фредгольма относительно неизвестного распределения связанных зарядов. Для численной реализации данного метода производится дискретизация системы с помощью треугольной сетки, наносимой на поверхность всех входящих в систему электродов. В пределах каждого треугольного элемента распределение поверхностной плотности заряда представляется в виде линейного сплайна относительно трех узловых значений плотности заряда в вершинах треугольника. Решение полученной при этом системы линейных уравнений осуществляется итерационным методом.

Методика определения КРП требует расчета первых и вторых производных частных межэлектродных емкостей. Производные определяются путем решения полевых задач для нескольких позиций зонда, соответствующих его колебательным смещениям. В каждой конкретной точке нахождения зонда необходимо решить 4 – 6 таких задач. Для получения аппаратной функции необходимо производить сканирование зондом исследуемого образца со ступенчатым потенциальным рельефом. Сканирование осуществляется путем дискретного смещения зонда вдоль образца в 20 – 40 точках. В итоге расчет

одной аппаратной функции требует решения до 240 полевых задач и затраты значительного машинного времени.

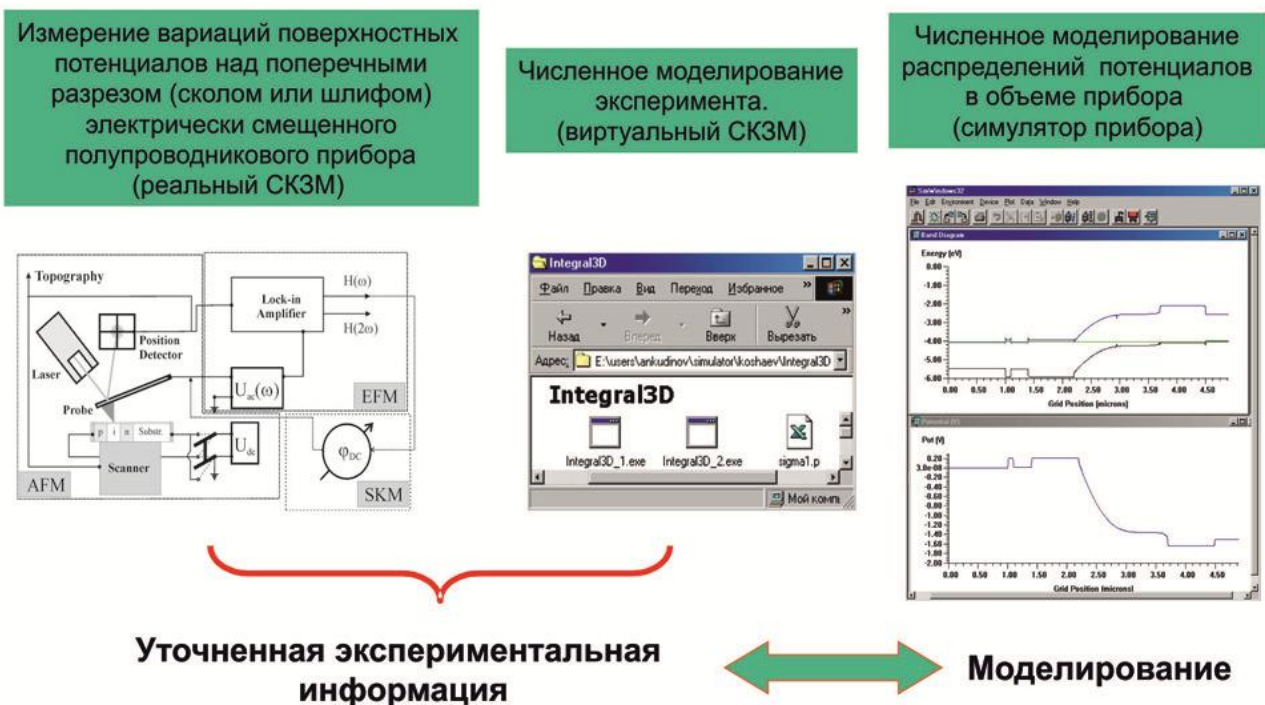


Рис.25. Парадигма СКЗМ диагностики распределения потенциалов в электрически смещенном полупроводниковом приборе.

Для получения высокой точности расчета необходимо использовать мелкую сетку с большим количеством узлов, что приводит к резкому увеличению времени счета. Практика проведения расчетов показала, что достаточную точность решения можно получить при общем количестве узлов на всех электродах порядка 2000 – 3000, при этом время расчета составляло порядка 1 часа (на процессоре Pentium 3).

На Рис.25 приведена схема СЗМ диагностики распределения потенциалов в электрически смещенном полупроводниковом приборе. Фигурная стрелка объединяет на схеме два блока, реализующих количественный подход к измерениям вариаций поверхностного потенциала с нанометровым пространственным разрешением.

Уточненная экспериментальная информация о поведении потенциала на поверхности полупроводникового прибора сравнивается с поведением потенциала в объеме прибора, определенным с помощью программы симулятора SimWindows16 [84]. Эта программа моделирует объемные распределения потенциалов в полупроводниковых структурах путем решения одномерного уравнения Пуассона и уравнения непрерывности. В наших расчетах ее параметры настраивались таким образом, чтобы учитывать: статистику Ферми-Дирака для распределения носителей в сильнолегированных слоях; три механизма рекомбинации (Шокли-Рида-Холла, межзонную, Оже) носителей; термоэмиссию и туннельный эффект. Более подробное описание физических моделей, выходящее за рамки настоящей работы, может быть найдено в публикации [85] разработчика SimWindows Давида Уинстона.

2.2.5.2. Адаптация СЗМ установки к потенциометрическим исследованиям сколов образцов приборных гетероструктур

СЗМ диагностика сколов образцов приборных гетероструктур включает в себя ряд подготовительных процедур. Необходимы также специальные приспособления, оптимизация условий и методик измерений для рутинного ведения таких исследований. Об этих особенностях и пойдет речь дальше.

Начнем с описания типичной в наших исследованиях приборной структуры. Это образец РО ДГС (двойная гетероструктура с отдельным ограничением) $p-i-n$ мощного лазерного диода InGaAs/AlGaAs/GaAs. Приборные структуры выращивались методом молекулярно пучковой эпитаксии на n - GaAs (001) подложке и состоят из широкозонного эмиттера n - типа, волновода с напряженной InGaAs квантовой ямой (КЯ) и широкозонного эмиттера p - типа с последующим p^+ - GaAs контактным слоем. Особенности конструкции, роста и работы лазерных диодов можно найти в работе [86]. Эпитаксиальные шайбы имели сплошной AuGe омический контакт к n - стороне и AuZn $80\mu m$ полосковый контакт к p - стороне. Из шайб выкалывались прямоугольные образцы размерами около $1 \times 0.3 \times 0.1 \text{ mm}^3$. Качество скола очень важный момент в приготовлении

образца, необходимо добиться, чтобы поверхность скола была зеркально гладкой, см. также предыдущий раздел и Рис.13.

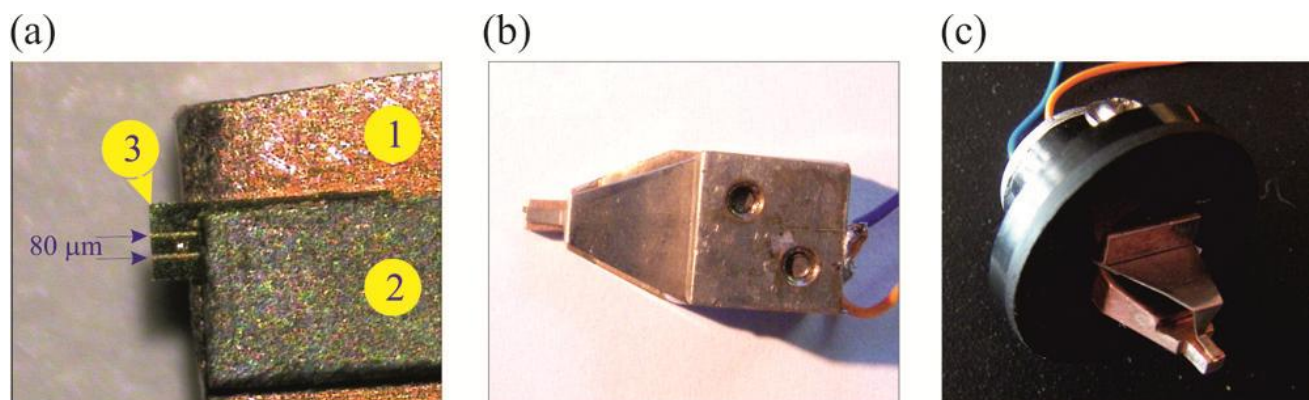


Рис.26. Клювик: устройство с прижимными контактами, держатель образцов чипов субмиллиметровых размеров для СЗМ исследований. (а) Контрольный образец прижатый контактом (1- медное основание клювика, 2- пружина из бериллиевой бронзы, 3- чип лазерного диода с $80\mu m$ контактной полоской, «полоском»). (б) Фотография клювика целиком, (продольные габариты $2cm$). (с) Фотография клювика в изолирующей втулке.

При изготовлении лазера такие чипы-образцы припаиваются *p*- стороной на медные радиаторы, покрытые индием, а на *n*- стороне с помощью индия фиксируется золотая микро-проволочка. Технология припаивания обеспечивает хороший тепловой контакт активной области лазера с радиатором и минимизирует омическое падение напряжения на лазерных контактах, возникающее при протекании через работающий лазер больших (несколько сотен миллиампер и более) прямых токов. Радиаторы для лазеров имеют размеры $20 \times 5 \times 2 \text{ mm}^3$ и их несложно закрепить на штатном держателе образца для последующего проведения СЗМ исследования.

Довольно часто нет необходимости использовать радиатор. Например, если через контрольный образец не планируется пропускать большой ток. В таких случаях его можно зафиксировать прижимными контактами, на которые можно подавать смещение от внешнего источника питания. На Рис.26 показано специальное устройство, так называемый клювик, в котором удобно крепить микроскопические образцы лазеров. С помощью пинцета (например Pro'skit® 1PK-104T), прямоугольный образец лазера устанавливается на медное основание

клювика и, одновременно, контакт к n - стороне лазерного диода. Контакт с p -стороной лазера это прижимная пружина из бериллиевой бронзы. Сам образец лазера и все детали клювика достаточно миниатюрны (габариты клювика порядка одного сантиметра), поэтому процесс установки контролируется через стандартный оптический микроскоп МБС-10. Рассматриваемое устройство давно применяется в ФТИ им. А.Ф. Иоффе для экспресс - тестирования лазерных диодов. Клювик фиксируется в изолирующей втулке, Рис.26с, и такая сборка устанавливается в посадочное место XY манипулятора базового блока установки, Рис.27, для СЗМ исследования.

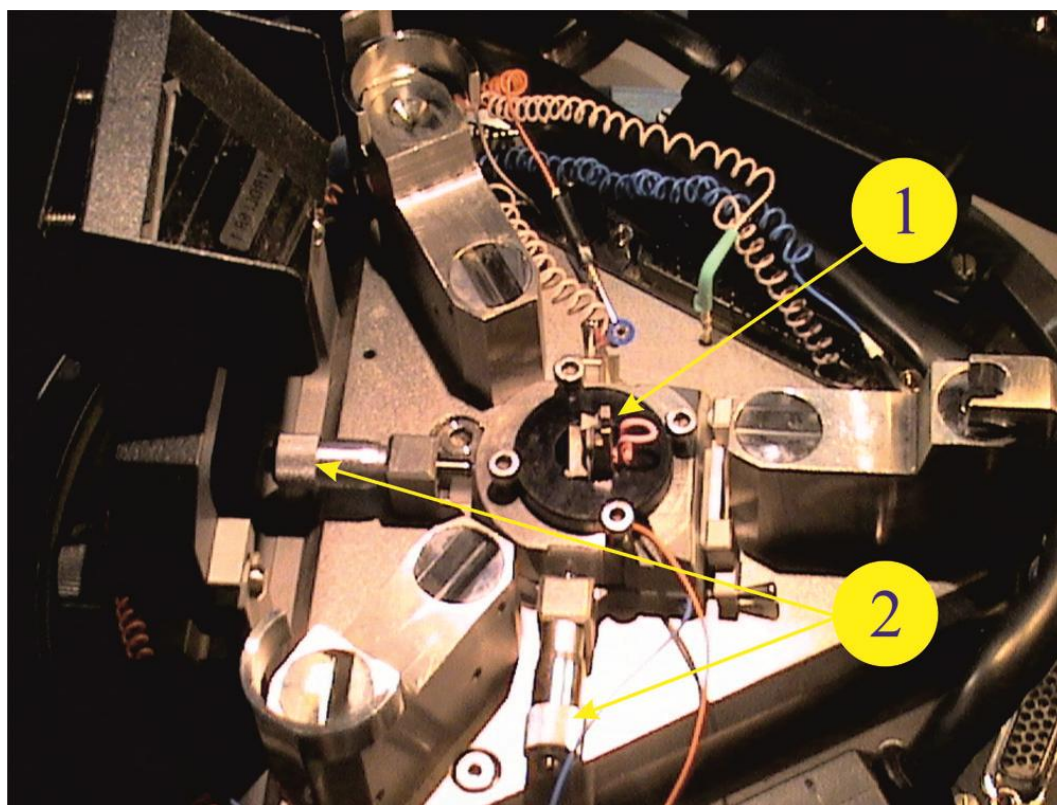


Рис.27. Подготовка контрольного образца к исследованиям. Фотография базового блока Интегра Аура. Цифрами обозначены: 1 - изолирующая втулка с клювиком, держателем образца, 2 - микрометрические винты XY манипулятора.

При работе в вакуумных условиях базовый блок микроскопа Интегра Аура закрывается тяжелым колпаком. Вакуумное уплотнение обеспечивается витоновой прокладкой, которая под весом колпака прижимается к плоской поверхности фланца базового блока. Интегра Аура укомплектована

форвакуумным насосом Varian DS 302, с помощью которого производится откачка до вакуума $1Pa$. В вакууме подача напряжения от внешнего источника питания на контакты контрольного образца осуществлялось по проводам, заведенным внутрь камеры. Можно использовать одно из двух заглушенных резервных отверстий в базовом блоке, предназначенных для напуска газа в камеру. Токовводы (два медных провода в лаковой изоляции) герметизировались через резиновую пробку-уплотнение.

В штатной оптической видеосистеме сканирующей зондовой лаборатории Интегра Аура рабочее расстояние между поверхностью объектива и образцом составляет $90mm$. Если Интегра Аура сконфигурирована для работы в вакууме с головкой «Смена» (именно эта конфигурация позволяет использование клювика-держателя контрольного образца), то оптический путь от окна наблюдения на защитном колпаке до образца составляет более $150mm$. Чтобы сделать возможным видеоконтроль, использовалась насадка на объектив в виде линзы « $\times 0.5$ », увеличивающая рабочее расстояние в два раза, до $180mm$. Если Интегра Аура работала в конфигурации P47, то бралась насадка « $\times 0.75$ ».

Обычно, при закороченных на землю контактах диода, на сколе вблизи pn перехода существует изменение поверхностного потенциала в виде ступени высотой несколько сотен милливольт и шириной, задаваемой областью обеднения pn перехода. Эти изменения легко детектируются в СКЗМ измерениях профилей КРП. Как будет показано, форма профиля КРП через pn переход (а также другие разнообразные барьеры в гетероструктурах) зависит от состояния поверхности, например от наличия пленки жидких загрязнений, от линейной плотности и характерной высоты ступеней скола и может меняться при переходе в вакуумные условия. В этой связи, более надежной характеристикой оказывается профиль падения внешнего потенциала через структуру, так называемый профиль поверхностного падения потенциала [A8]. Профиль поверхностного падения потенциала определяется как разность КРП профиля, измеренного при подаче смещения на диод и КРП профиля, измеренного при заземлении обоих контактов приборной структуры.

2.2.6.1. Определение инструментального вклада в ЭСМ измерениях

Разрешение ЭСМ и СКЗМ измерений зависит от особенностей регистрации взаимодействия, а также от конкретного зонда. Его можно определить экспериментально, по отклику на резкую ступень в потенциале на поверхности тестового образца, а также смоделировать, используя геометрические характеристики выбранного зонда.

На Рис.28 сплошной линией показан экспериментальный отклик СКЗМ в режиме регистрации силы на ступенчатый перепад напряжения в $1V$ на участке скола образца GaAs, куда выходил ростовой $p-i-n$ переход шириной $300nm$. Работа велась зондом NSG11/Pt при расстоянии до поверхности $z = 20nm$. Измеренный перепад напряжения недооценивает приложенное к переходу внешнее смещение в $1V$ примерно на 20%.

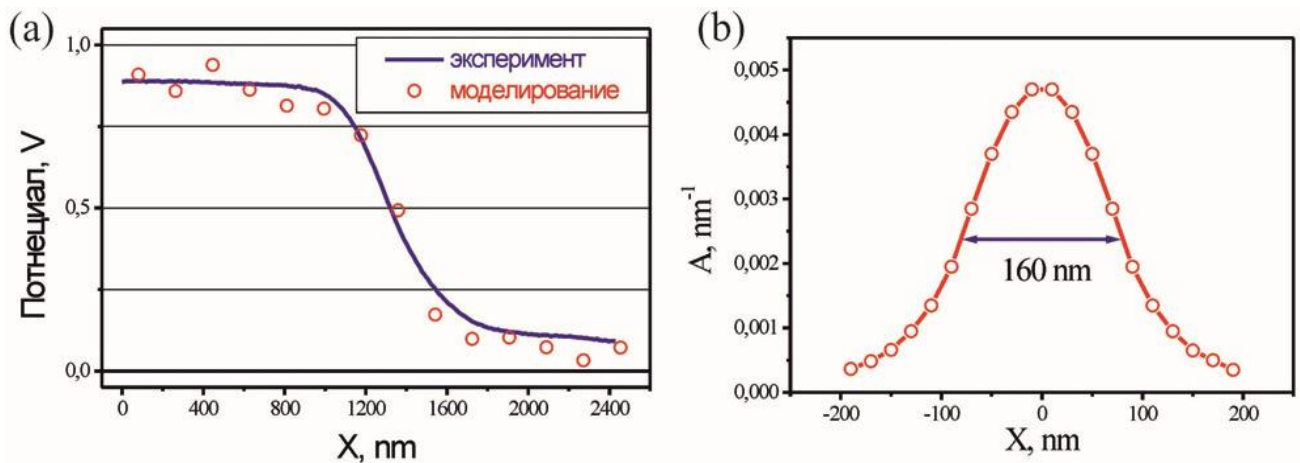


Рис.28. (а) Экспериментальный и расчетный отклики СКЗМ в режиме регистрации силы на «ступенчатый» перепад запирающего напряжения в $1V$ на участке скола образца AlGaAs/GaAs лазера с $p-i-n$ переход шириной $300nm$. (б) Найденная аппаратная функция $A(x)$ применявшегося зонда NSG11/Pt.

С помощью программы Integral3D было проведено численное моделирование СКЗМ отклика на модельный профиль перепада потенциала. Результаты расчета показаны на Рис.28а кружками. Для моделирования образец был составлен из двух бесконечных электродов с нулевым и единичным потенциалом, разделенных непроводящим зазором шириной $300nm$. Хорошее согласие между экспериментом и вычислениями было получено для модельного

зонда со следующими параметрами: высота конусообразной иглы $H = 15\mu m$, половина угла раствора конуса $\theta = 11^\circ$, радиус сопряженного с конусом сферического сегмента $R = 30nm$, близкими к паспортным параметрам применявшегося зонда, что свидетельствует о корректности моделирования. Отметим, что и эксперимент, и моделирование демонстрируют уширение (примерно в два раза) профиля потенциала на pn переходе при СКЗМ измерениях в режиме регистрации силы.

Указанные выше параметры модельного зонда были использованы для нахождения аппаратной функции зонда $A(x)$, определяемой соотношением:

$$S^\theta(x) = \int_{-\infty}^{+\infty} A(x - x^*) \theta(x^*) dx^* \quad (19),$$

где $S^\theta(x)$ – результат численного расчета СКЗМ отклика на резкую ступень потенциала единичной высоты, $\theta(x)$. Аппаратная функция вычисляется по смоделированному отклику, $A(x) = dS^\theta(x)/dx$ (как следствие, значения $A(x)$ считаются в единицах обратной длины). Результат приведен на Рис.28b. Ширина аппаратной функции на полувысоте контура составляет $160nm$, что приближенно задает разрешение СКЗМ измерений при выбранном расстоянии зонд-поверхность, $z = 20nm$.

2.2.6.2. Исследование эталонных образцов

В отличие от СЗМ измерений топографического рельефа, измерения распределений зарядов и потенциалов с помощью ЭСМ и СКЗМ калибруются пока без использования промышленных стандартов. Связано это с определенными сложностями создания стабильных эталонов для ЭСМ и СКЗМ. В идеале, такие эталоны должны иметь гладкий на нанометровом уровне рельеф поверхности и, одновременно, резкие особенности в рельефе потенциала, по амплитуде не зависящие от условий в которых ведутся измерения.

В работе [82] для калибровки СКЗМ измерений создавали на поверхности GaAs микроструктуры в виде PtC хлопьев высотой около $8nm$ и с характерным размером в плоскости около $10\mu m$. Такие образцы обладали достаточно резким

потенциальным рельефом, за счет большого контактного напряжения между проводящими PtC хлопьями и GaAs. Среди недостатков PtC образцов следует отметить, что амплитуда КРП ($PtC/GaAs$) зависит от влажности окружающей атмосферы и от параметров освещенности контакта зонд-образец. Удачный вариант образцов был применен в работах [87,88]. Для калибровки измерений локального сопротивления растекания использовался скол полупроводниковой гетероструктуры с решеткой слоев разного легирования и толщины. При калибровке СКЗМ измерений решетки разного легирования могут оказаться не очень удачными, так как амплитуда КРП на слоях разного легирования сильно экранируется поверхностными состояниями. По тем же причинам неоптимальным оказывается и эталон на основе планарной решетки легирования в кремнии, предлагаемый НТ-МДТ для метода контактной емкостной микроскопии. В целом, можно констатировать, что проблема эталонов для ЭСМ и СКЗМ измерений все еще не решена.

Эталон для градуировки ЭСМ и СКЗМ измерений может быть одномерным и двумерным. Одномерный эталон представляет собой резкую ступеньку поверхностного потенциала, периодические комбинации двух ступенек - тонкие полоски поверхностного потенциала (т.е. две близко расположенных ступеньки потенциала разного знака) и т.п.. Аналогом одномерных эталонов ЭСМ и СКЗМ измерений можно считать решетки TGZ для калибровки СЗМ измерений рельефа. Используя аналогию с TGT (двумерная периодическая решетка острых Si иглочек для определения формы кончика зонда), можно создать двумерный эталон для определения двумерной инструментальной функции в ЭСМ и СКЗМ измерениях. Как вариант интересным может быть двумерная (2D) периодическая решетка точечных зарядов, инжектированных в диэлектрик, например в окисел на кремнии. Или решетка нанодоменов поляризации в тонкой сегнетоэлектрической пленке [A9,A35]. В первом варианте барьером к созданию надежного 2D эталона является рассасывание инжектированного заряда, т.е. быстрая деградация эталона. Во втором варианте время жизни эталона может

быть очень большим, но при этом важно обеспечить хорошую планарность тонкой сегнетоэлектрической пленки.

Положительная особенность только что рассмотренного AlGaAs/GaAs лазера с $p-i-n$ переходом при тестировании СКЗМ это отсутствие перекрестных помех от топографии в ЭСМ сигнале. Достигается это благодаря возможности приготовить атомарно гладкий скол. Однако, 300nm ширина $p-i-n$ перехода, очевидно, является помехой для тестирования разрешения и калибровки СКЗМ. Более подходящими тестовыми образцами могут быть резкий pn переход либо структура с тонкими вставками, см. Рис.29.

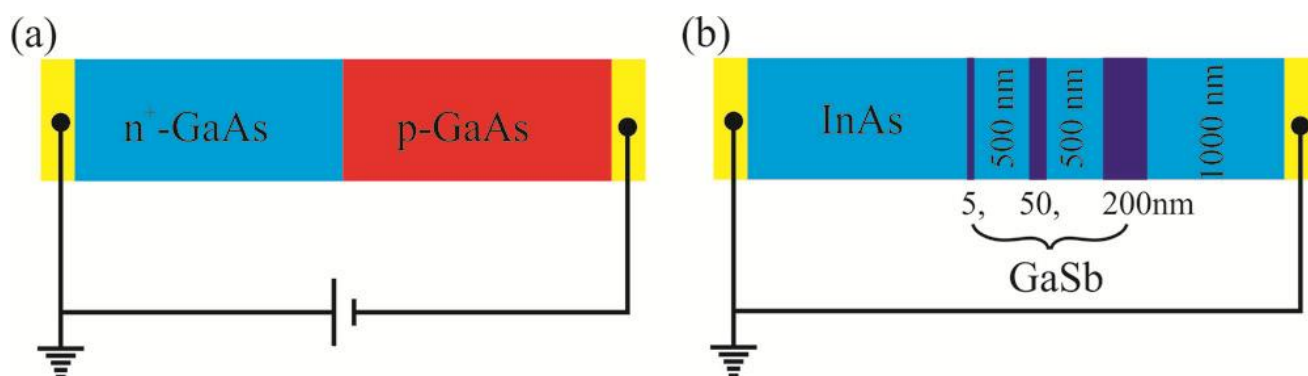


Рис.29. Устройство эталонных структур для калибровки СКЗМ. (а) Первая эталонная структура: подложка GaAs ($n = 2 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$) / $3.5\mu\text{m}$ эпитаксиального слоя GaAs ($p = 10^{18} \text{cm}^{-3}$). (б) Вторая эталонная структура: подложка InAs и эпитаксиальные слои GaSb и InAs были согласованы по уровню и n - типу легирования, $n = 10^{17} \text{cm}^{-3}$. На первую эталонную структуру подавались калиброванные напряжения, запирающие pn переход (n -контакт заземлен, а на p -контакте отрицательный потенциал), а оба контакта второй эталонной структуры заземлялись.

2.2.6.2.1. Эталонная структура первого типа

Оптическая фотография скола первого эталонного образца приведена на Рис.30. На Рис.30а видно, что поверхность в области мезы, где находится pn переход, и где, собственно, должны происходить калибровочные измерения, не имеет дефектов скола. Такого рода дефекты можно обнаружить на обзорной фотографии на Рис.30б, где запечатлен целиком весь скол эталонного образца. АСМ топография скола в области выхода pn перехода, см. Рис.31а и 31d, выявляет небольшие отклонения плоскости скола от идеального хода, сам pn переход оказывается вершиной внутреннего угла. Отклонения от горизонтали

сторон угла составляют доли градуса (уклон несколько нанометров на микрон). В изображении сигнала контактной разности потенциала (КРП), измеренного при заземленных контактах структуры, см. зеленую кривую на Рис.31e, переход в легировании виден как ступень в потенциале. Высота ступени около 100mV и зависит от условий освещенности образца, а также от расположения кантилевера по отношению к сколу (параллельно длинной или короткой стороне скола, а также от того, над n - или p - контактом нависает кантилевер), см также ниже.

Удобно анализировать изменения КРП из-за внешнего напряжения, так называемое падение потенциала на поверхности, разность КРП, U_{Π} :

$$U_{\Pi} = \text{КРП}_{\text{структура_под_напряжением}} - \text{КРП}_{\text{структура_в_равновесии}} \quad (20).$$

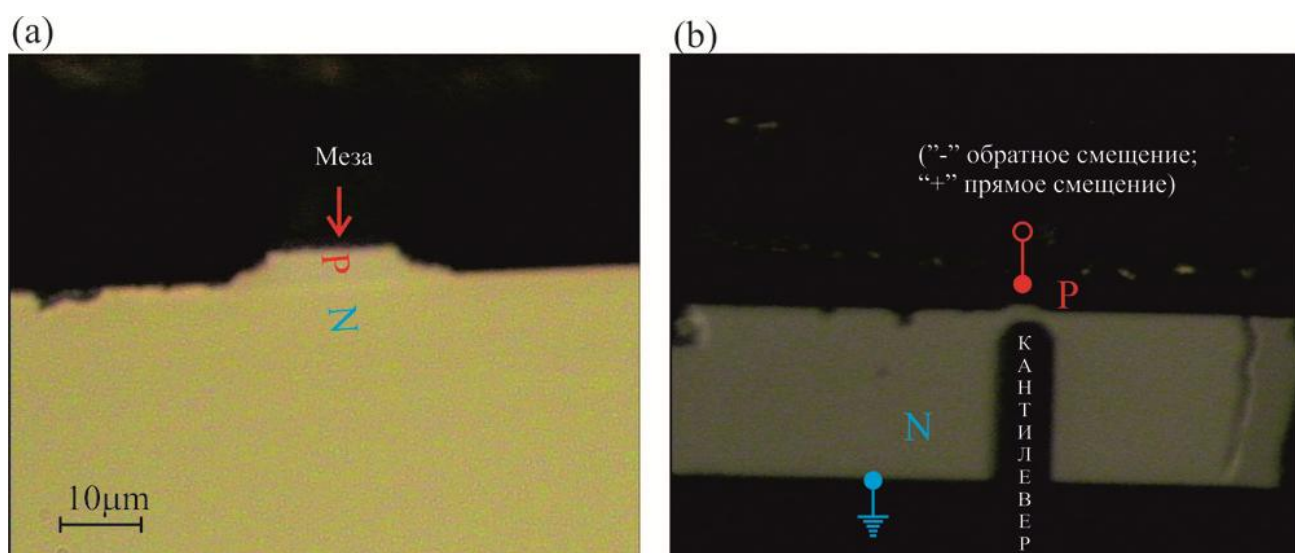


Рис.30. Оптические фотографии эталонного образца с pn переходом в GaAs. (a) Край скола на торце мезоскопического полоска (мезы), pn переход приходится примерно на середину высоты мезы. (b) Изображение скола эталонного образца во время СКЗМ измерений Ширина кантилевера DCP01 $35\mu\text{m}$. В системе оптической регистрации отклонений кантилевера использовался невидимый, $\lambda = 1.3\mu\text{m}$, ИК лазер.

На Рис.31f выведен сигнал U_{Π} . Получилась плавная кривая, которая показывает, что практически все приложенное напряжение падает в области перехода. Перепад сигнала составляет примерно 80% от прилагавшегося обратного напряжения. При прямых смещениях, открывающих переход, перепад уменьшался и появлялся дополнительный потенциал над поверхностью

заземленной подложки. Этот положительный потенциал в подложке связан с инжекцией неосновных носителей, о чем подробнее будет сказано в следующем разделе, также см. работы [A10,A14]. Для калибровки СКЗМ измерений эффект инжекции неосновных носителей является паразитным и его следует избегать.

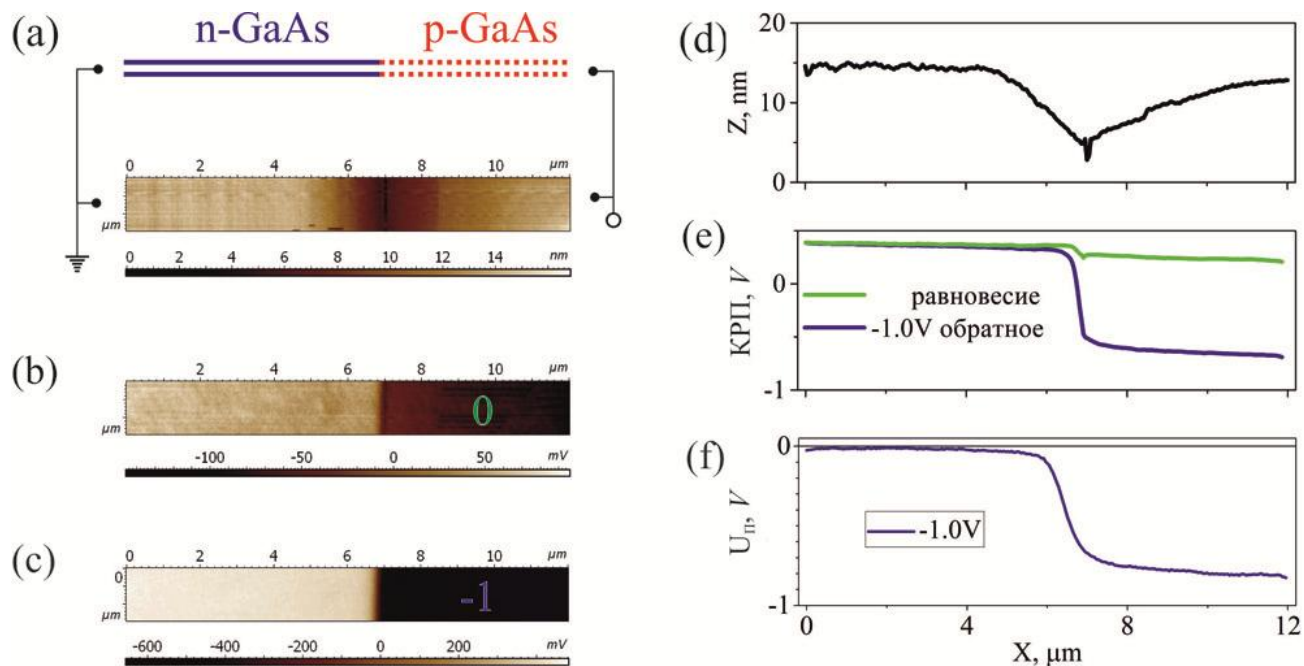


Рис.31. СКЗМ исследование в комнатных условиях первой эталонной структуры. (a) Схема *pn* перехода и топография рельефа. (b) Карта сигнала КРП при закороченных на землю контактах, в равновесии, и (c) при подаче обратного смещения. (d) Профиль высоты рельефа в области *pn* перехода. (e) Профили сигнала КРП в равновесии и при обратном смещении. (f) Профиль сигнала поверхностного падения потенциала, U_{Π} .

СКЗМ данные Рис.31 детектировались с помощью зонда DCP11 на высоте над поверхностью $z = 20\text{nm}$. На той же высоте, но с другим зондом, NSG11, получены результаты Рис.32а. Результаты приводятся как серия профилей U_{Π} для разных обратных смещений структуры. Как и прежде, измеренный перепад напряжения составляет примерно 80% от прилагавшегося к контактам внешнего смещения. Интересно, что измеряемые значения U_{Π} строго пропорциональны приложенному смещению и не уширяются с ростом обратного напряжения. Чтобы придать этому больше убедительности, на Рис.32а специально выводятся профили нормализованного оклика, $U_{\Pi}/\text{смещение}$. Профили практически совпадают друг с другом. В равновесии ширина области объемного заряда на *pn*

переходе для первой эталонной структуры оценивается приблизительно в $100nm$. При подаче $-7V$ перепад напряжения на переходе возрастает примерно в 6 раз (с $\sim 1.4V$ до $\sim 8.4V$), и ширина области объемного заряда должна увеличиться в $\sqrt{6}$ раз, до $250nm$. Хорошее совпадение профилей на Рис.32а свидетельствует, что $250nm$ все еще меньше латерального разрешения СКЗМ.

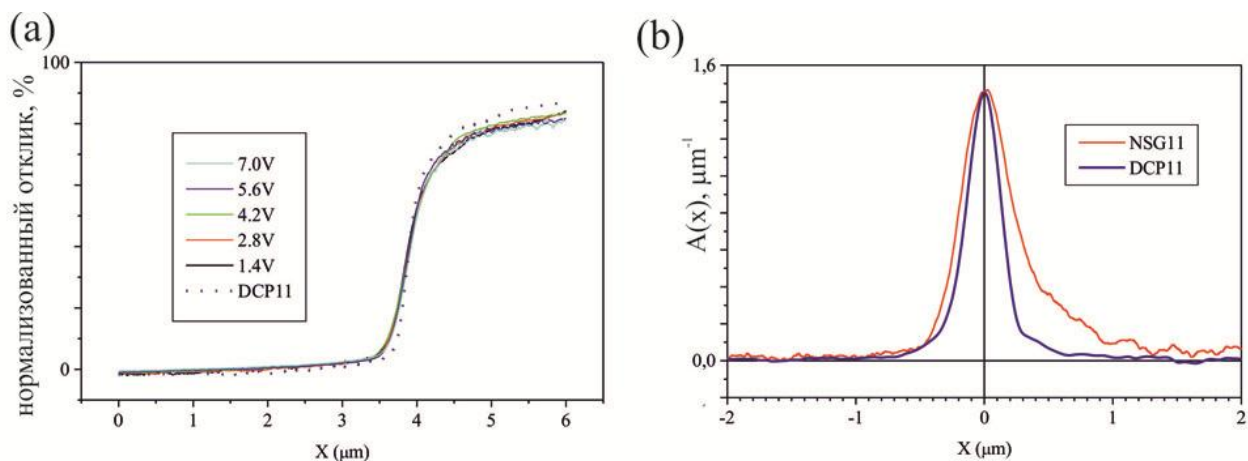


Рис.32. Исследование линейности сигнала поверхностного падения потенциала, U_{Π} , в ЭСМ режиме регистрации силы при подаче разных обратных смещений на pn переход эталонной структуры. (а) Нормализованные отклики (U_{Π} /смещение) для зонда NSG11 (возбуждение на резонансе $\nu_c = 173kHz$, свободная амплитуда $A_0 = 53nm$, рабочая $A = 30nm$, высота лифта при измерении на втором проходе сигнала КРП составляла $z = 20nm$). (б) Инструментальные функции, $A(x)$, двух зондов (NSG11 и DCP11) на одинаковой высоте над поверхностью эталонной структуры.

На Рис.32b показаны определенные инструментальные (аппаратные) функции обоих зондов. Они считались численным дифференцированием данных сглаженного усредненного нормализованного отклика (Рис.32а для зонда NSG11, Рис.31 для DCP11). Стоит заметить, что зонд DCP11, имея паспортный радиус $R = 60nm$, характеризуется шириной инструментальной функции $\approx 300nm$, а у NSG11 с $R = 10nm$ этот параметр $\approx 500nm$. Таким образом, более острый зонд, с лучшим топографическим разрешением, имеет худшую инструментальную функцию ЭСМ. Интересно, в этой связи, вернуться к результатам Рис.28b, где ширина инструментальной функции составляла $160nm$. В этом случае использовался неострый, с характерным радиусом кривизны зонда $50nm$, хорошо проводящий кантилевер NSG11/Pt, который был расположен параллельно

длинной стороне скола, т.е. вдоль слоев. Такая геометрическая конфигурация измерений приводит к тому, что профиль U_{Π} становится симметричным. Действительно, как можно видеть на Рис.31е и 32а, в области подложки при обратных смещениях сигнал довольно быстро приближается к нулевому значению, а при значительном удалении от перехода, на p -стороне, значения сигнала стабилизируются на уровне примерно 0.8 от приложенного смещения. Т.е. наблюдается асимметрия в ходе U_{Π} . С другой стороны, на Рис.28а при одинаковом расстоянии от перехода значения потенциала отличаются в n -области от нуля и в p -области от единицы практически одинаково.

Таким образом, можно добиться приемлемого разрешения и симметричной инструментальной функции в ЭСМ измерениях в режиме регистрации силы, если использовать слегка затупленные хорошо проводящие зонды и располагать кантилевер вдоль слоев структуры. Способы дальнейшего улучшения разрешения ранее подробно обсуждались. Они состоят в реализации условий работы на минимально возможной высоте, либо в проведении измерений в ЭСМ режиме регистрации фазы [58].

Обычно, для проведения СКЗМ измерений в ЭСМ режиме регистрации фазы нужна существенная модернизация серийно выпускаемой установки с использованием дополнительного синхронного усилителя и низкочастотного генератора [78,89]. Можно, однако, использовать параболическую зависимость фазы от смещения U_{dc} с экстремумом в точке КРП:

$$\Delta\varphi = -\frac{Q_C C_{ZZ}}{4k_C} \times (V_{CPD} + U_{dc})^2 \quad (4^{**}).$$

Выражение (4**) получается сочетанием (4*) и (15) и подстановкой $U_{ac} = 0$.

Опираясь на формулу (4**), были организованы поточечные измерения КРП по следующему алгоритму, [A18]. Сначала в тэппинг режиме детектировался сигнал высоты рельефа, затем среднее расстояние между зондом и поверхностью фиксировалось, а амплитуда колебаний зонда гасилась в несколько раз (микроскоп переводился в бесконтактный режим). Далее измерялась зависимость фазы механических колебаний кантилевера от величины

потенциала приложенного к зонду относительно образца, и полученная зависимость подгонялась параболой методом наименьших квадратов. Величина напряжения, соответствующая вершине параболы, считалась измеренным значением КРП. Этот программный алгоритм был реализован на АСМ Интегра Аура в управляющей программе Nova, позволяющей пользователю создавать особые режимы работы микроскопа при помощи скриптов, написанных на языке программирования Visual Basic.

Эталонный образец был исследован в двух СКЗМ режимах (регистрации силы и регистрации фазы) Использовались кремниевые зонды NSG11 без покрытия (с самой широкой аппаратной функцией, см. также выше). Параметры СКЗМ режима регистрации фазы были выбраны в следующих диапазонах: амплитуда механических колебаний от $A_0 \in [20nm, 60nm]$, «лифт» $z \in [20nm, 90nm]$, амплитуда приложенного напряжения $U_{dc} \in [0.5V, 2V]$. Характерное для выбранных параметров изменение фазы составляло $\Delta\varphi \approx 20^\circ$.

Профили поверхностного падения потенциала, измеренные в двух разных режимах СКЗМ, представлены на Рис.33, кривые 1-4. Сравнение показывает: падение сигнала на *pn* переходе, измеренное в режиме регистрации фазы, равно приложенному обратному смещению с точностью до уровня шумов; а стандартный режим регистрации силы дает перепад сигнала $\approx 80\%$ от приложенного смещения. Ширина области основного падения потенциала, измеренная между уровнями 10 и 90% от общего перепада, составляет $\approx 400nm$ при регистрации фазы, а при регистрации силы она больше $600nm$. Сигнал профилей, измеренных в стандартном режиме, не выходит на постоянный уровень вдали от перехода. В частности, в области заземленного *n*- слоя на расстоянии два микрона от перехода детектируется потенциал равный примерно 10% от приложенного смещения.

первый эталонный образец

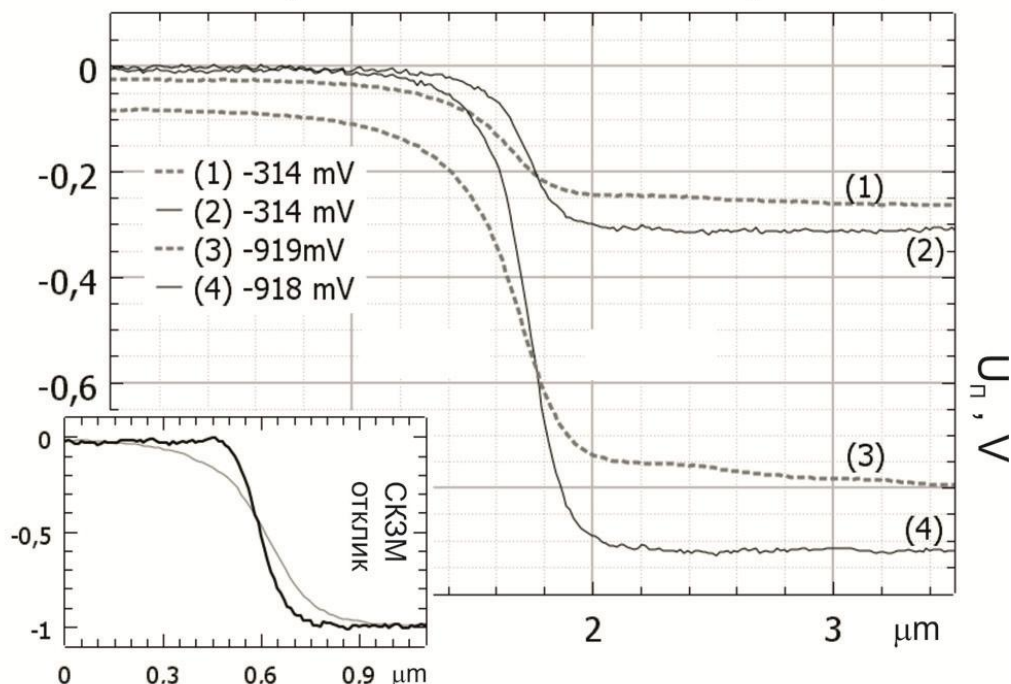


Рис.33. Профили падения потенциала, U_p , в комнатных условиях, полученные в СКЗМ режиме регистрации фазы (сплошные линии 2 и 4) и в штатном СКЗМ режиме регистрации силы (пунктирные 1 и 3). Смещение на p -стороне, n -сторона заземлена. Значения „лифта“ в обоих режимах совпадали. На вставке показаны нормализованные СКЗМ отклики (U_p /смещение), измеренные в режиме регистрации фазы в низком вакууме (жирная линия) и в комнатных условиях. Эксперимент и подготовка рисунка выполнены Константином Ладутенко.

Разный результат применения двух СКЗМ режимов объясняется тем, что производная z -компоненты силы электростатического взаимодействия спадает с ростом расстояния до образца быстрее, чем сама z -компонента. Существенный паразитный вклад в штатный СКЗМ сигнал вносят конус зонда и балка кантилевера, сглаживающие резкие перепады потенциала, а величина полезного вклада от кончика зонда сильно зависит от расстояния между зондом и поверхностью образца. Более того, измерения показывают, что паразитный вклад зависит от взаимного расположения зонда и образца: если кантилевер параллелен линии pn перехода на поверхности скола, то систематические ошибки в измерениях потенциалов на n - и p -сторонах примерно равны, в остальных случаях симметрия нарушается.

В СКЗМ режиме регистрации фазы удается эффективно использовать только самый кончик зонда и результаты измерений не зависели от геометрии

эксперимента. Тем не менее, область основного падения потенциала занимает 400nm (см. кривые 2 и 4 на Рис.33), не меняется с ростом обратного смещения и заметно шире расчетной протяженности pn перехода.

У резкого перехода с $p = n = 2 \times 10^{18}\text{cm}^{-3}$ размер области обеднения будет уже 20nm ; в нашем эталонном образце pn переход мог быть уширен за счет диффузии цинка, но не более чем до 100nm [90]. Четырехкратное отличие экспериментального результата от оценки мы объясняем несовпадением хода потенциала на поверхности и в объеме образца. Во-первых, даже на самой поверхности зонд от торца pn перехода отделяет область приповерхностного обеднения носителями (для p - и n - слоев эталонного образца глубина обеднения около 20nm). В результате измеряется уширенное распределение. Кроме того, существенное дополнительное уширение потенциала может быть вызвано адсорбированной в комнатных условиях на поверхность пленкой влаги.

Вклад адсорбированной влаги был выявлен прямым образом в эксперименте в низком вакууме, 5Pa , где поверхность высушивалась. Жирный профиль нормализованного падения потенциала на вставке в Рис.33 измерен в вакууме. Хорошо видно, что «вакуумный» профиль в два с лишним раза резче (основное изменение сигнала с 90 до 10% происходит в области шириной 170nm), чем комнатный. Наблюдать это было возможно только в режиме регистрации фазы, а «вакуумный» и «комнатный» профили, измеренные в режиме регистрации силы, практически совпадали. Одновременно, оказалось, что в режиме регистрации фазы ширина области основного падения потенциала практически не зависела от «лифта» (для $A_0 = 20\text{nm}$, вариации «лифта» в диапазоне $z \in [20\text{nm}, 90\text{nm}]$ уширяли эту область не более, чем на 25nm). Отклик СКЗМ на идеально резкую особенность в потенциале должен существенно зависеть от «лифта» [80]. Поскольку это не наблюдается, оба профиля на вставке отражают реальный ход потенциала на поверхности в вакууме и в комнатных условиях [A18].

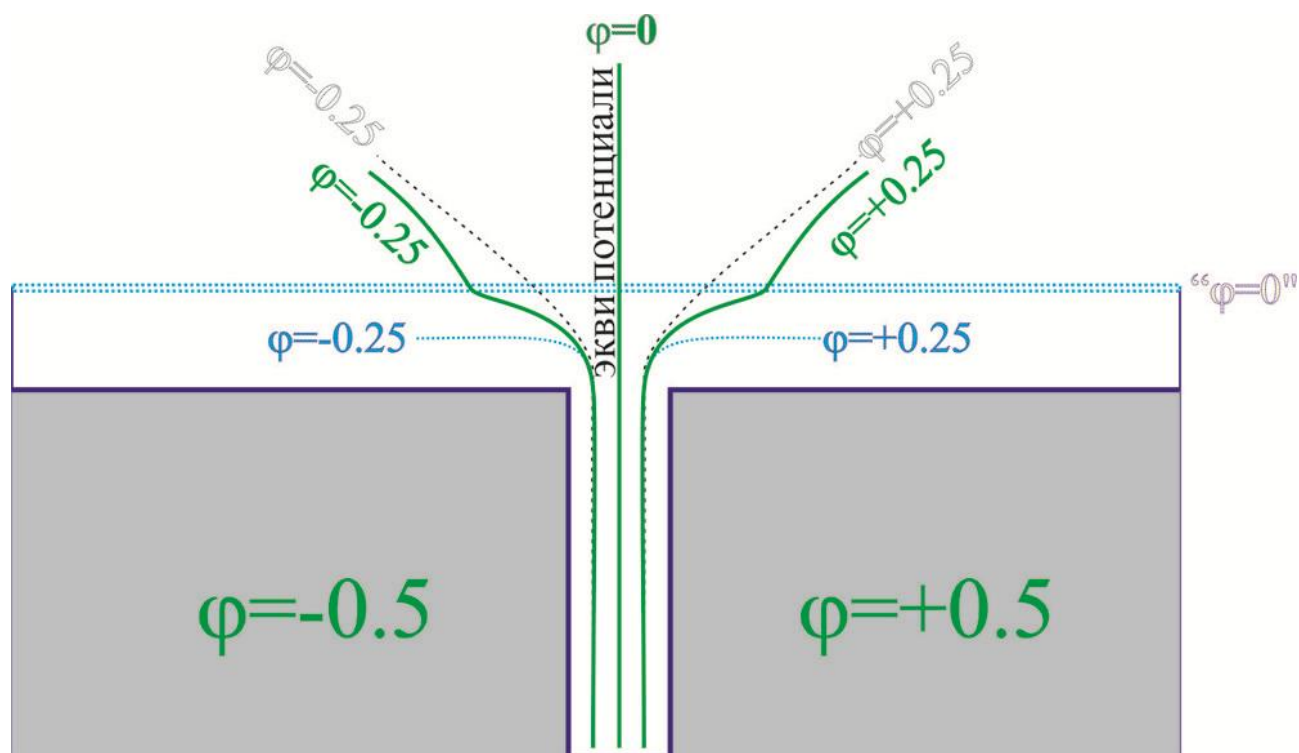


Рис.34. Расширение эквипотенциалей на краю pn перехода в полупроводнике из-за экранирующего действия слабо проводящего слоя адсорбированной на поверхность влаги. Поверхность обозначена двойной пунктирной линией. Черным одиночным пунктиром показан ход эквипотенциалей в первом крайнем случае, в вакууме. Далеко от зазора линии $\varphi = -0.25$ и $\varphi = +0.25$ отклонены от поверхности на угол в 45° .

Хорошо проводящий слой полностью экранирует межэлектродное электрическое поле, и снаружи нет скачка потенциала. В этом втором крайнем случае эквипотенциали $\varphi = -0.25$ и $\varphi = +0.25$ идут параллельно поверхности, см. синие пунктирные линии.

В промежуточном случае слабо проводящего слоя эквипотенциали, сплошные зеленые линии, располагаются между двумя крайностями. На внешней стороне поверхности, из-за наличия свободных зарядов в слое нормальная компонента вектора электрического поля, E , скачком уменьшается, а тангенциальная не меняется [91]. Пересекая поверхность, поле прижимается к ней, а перпендикулярные полю эквипотенциали отклоняются от поверхности.

При параллельном поверхности движении слева направо зеленая эквипотенциаль $\varphi = -0.25$ встречается перед черной, а противоположная черная эквипотенциаль $\varphi = +0.25$ пересекается позже, чем противоположная зеленая. Поэтому в промежуточном случае с плохо проводящим слоем область перепада потенциала шире, чем на сухой поверхности в вакууме.

На Рис.34 анализируется механизм, приводящий к расширению «комнатного» профиля относительно «вакуумного». Рассмотрены искажения хода потенциала слабо проводящим слоем адсорбированной воды. Такой слой частично экранирует электрическое поле. В результате эквипотенциальные линии, покидая pn переход, расширяются, а после пересечения слоя из-за уменьшившейся нормальной компоненты электрического поля опять собираются.

Суммарная деформация силовых линий приводит к уширению области основного падения потенциала.

Для простоты диэлектрическая проницаемость области приповерхностного обеднения не учитывалась. Внутри полупроводника она порядка десятки, а снаружи единица. По сравнению с распределением поля вблизи электродов в пустом пространстве, поле в диэлектрике соберется над зазором между электродами (над pn переходом), а эквипотенциальные линии пойдут ближе к вертикали. Покидая диэлектрик, эквипотенциали, наоборот, прижмутся к поверхности, так как скачком вырастет нормальная компонента электрического поля [91]. Учет диэлектрической проницаемости в области обеднения не меняет направления действия слабопроводящего слоя воды. Для количественного анализа необходимо будет проанализировать еще целый ряд факторов, не только физических, например, неподвижные заряды на поверхности и в объеме, но и инструментальные, например, изменения потенциала поверхности из-за межзонного поглощения света от АСМ лазера системы регистрации отклонений кантилевера.

2.2.6.2.2. Эталонная структура второго типа

На Рис.35 приведены результаты исследования второй эталонной структуры, полученные в СКЗМ в режиме регистрации силы. Скол был произведен в обычной влажной комнатной атмосфере и после этого сушился в вакууме $1.6Pa$ в течение ночи. Измерения велись при давлении $\sim 1000Pa$. В топографии рельефа, Рис.35b, и изображении КРП сигнала, Рис.35c, выявляются три слоя GaSb, разной толщины. Наиболее ярким в сигнале КРП оказывается самый толстый $200nm$ слой GaSb, а в топографии наиболее заметен самый тонкий $5nm$ слой GaSb. КРП данные на Рис.35c были измерены на экстремально малом расстоянии до поверхности $z = 1nm$. Это позволило с хорошим контрастом выявить в сигнале КРП все слои GaSb.

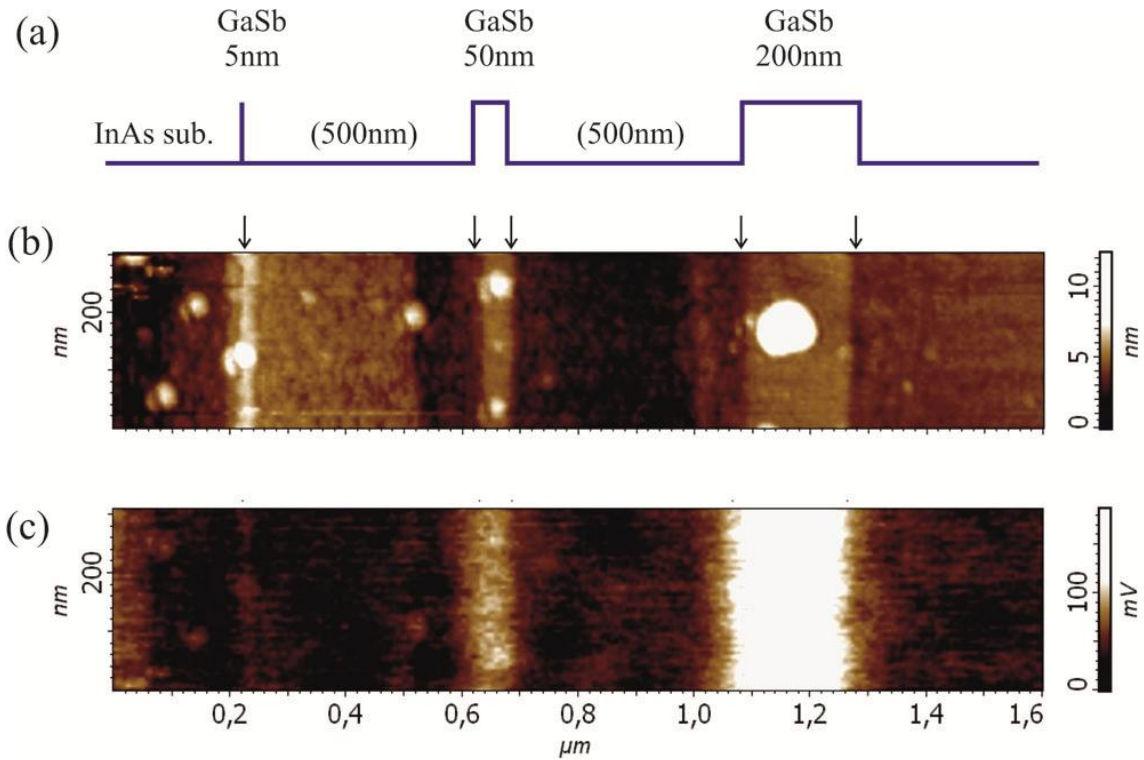


Рис.35. Исследование поверхности скола второй эталонной структуры в области выхода GaSb слоев. СКЗМ измерения велись в режиме регистрации силы. Упрощенная зонная диаграмма структуры (а). АСМ топография рельефа (b). Карта сигнала КРП, измеренная на высоте $z = 1\text{nm}$ (c).

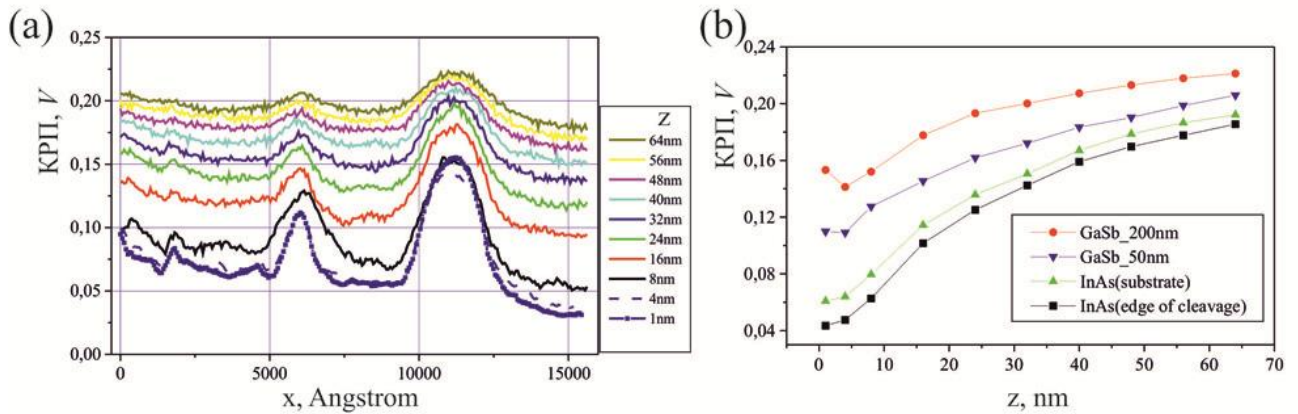


Рис.36. Исследование предельного латерального разрешения с помощью эталонного образца второго типа. (а) Зависимость формы профиля КРП от высоты z . (b) Сигнал КРП над разными участками образца как функция z .

На Рис.36а выведена серия профилей КРП в зависимости от z . Можно видеть, что при расстояниях $z > 50\text{nm}$ исчезает особенность, связанная с 5nm GaSb слоем. Приведенные данные хорошо демонстрируют, как растет контраст

КРП сигналов над GaSb слоями и как сужаются КРП особенности, соответствующие GaSb слоям разной толщины, см. также Рис.36б. Например, перепад сигнала при переходе с InAs на самый толстый $200nm$ GaSb слой с уменьшением высоты растет, но где-то на высотах $z \leq 8nm$ стабилизируется. Примерно тоже происходит с сигналом над $50nm$ GaSb слоем. При экстремально малых высотах лифта $200nm$ слой уширен до $250nm$, а $50nm$ и $5nm$ слои в сигнале КРП имеют ширину на полувысоте около $90nm$ и, соответственно, $80nm$. Последние два значения можно считать оценкой латерального разрешения, достигнутого в СКЗМ измерениях в режиме регистрации силы.

2.2.6.3. Выводы

Для калибровки СКЗМ и ЭСМ методик предложены эталонные структуры двух типов. Полупроводниковые структуры на основе GaAs с резким pn переходом, а также структуры с гетерослоями InAs и GaSb, выращенные на InAs(100) подложке.

Рассмотрен подход к СКЗМ исследованиям эталонных образцов полупроводниковых структур. Показано, что эталонная структура с pn переходом может применяться для калибровки СКЗМ измерений при подаче калиброванного смещения запирающего переход. Для вычисления инструментальной функции СКЗМ достаточно продифференцировать профиль усредненного и нормализованного сигнала падения поверхностного потенциала. Определены инструментальные функции ЭСМ для популярных зондов промышленного изготовления: NSG11, NSG11/Pt, и DCP11. Наилучшие параметры у NSG11/Pt.

С помощью данных, полученных на второй эталонной структуре (с InAs/GaSb гетеропереходами), для зонда NSG11 произведена оценка инструментального уширения, которое на расстоянии до поверхности $z = 1nm$ составляет менее $100nm$.

Исследован вклад поверхностного слоя влаги в уширение области основного падения потенциала на резком потенциальном барьере в полупроводнике. Дано качественное объяснение эффекта. Чтобы избежать его

нежелательного влияния на точность определения аппаратной функции СКЗМ с помощью эталонных структур с потенциальными переходами в полупроводниках, следует проводить калибровочные измерения в условиях низкого вакуума. Похожие результаты были получены ранее [92] в СКЗМ исследовании эффектов экранировки адсорбированной водой планарных pn переходов в кремнии. Наш результат отличается важным акцентом, который сделан не столько на экранирующем, сколько на дефокусирующем влиянии поверхностной воды на ход эквипотенциальных линий.

2.2.7.1. Исследование распределения внешнего смещения в работающем лазере

Методом СКЗМ [15] на поверхности образца детектируются пространственные вариации контактной разности потенциала [93,94,95,96,97]. В этом ряду довольно характерна работа [93], в которой измерялись равновесные профили КРП на сколе лазерного диода на базе InP/InGaAsP гетероструктуры (оба контакта к диоду были заземлены). Результат качественно не отличался от теоретически предполагаемого профиля потенциальных барьеров, встроенных в объеме структуры. Однако, количественное согласие отсутствовало: измеренный перепад сигнала был в два с половиной раза меньше высоты барьера в объеме. Такое большое расхождение, как показал анализ, не являлось результатом инструментального вклада и, для физического объяснения был привлечен вклад в сигнал от заряда поверхностных состояний.

СКЗМ исследования зарядовых состояний на поверхности полупроводника могут представлять отдельный интерес [98,99]. Однако, вариации потенциала в объеме экранируется поверхностными зарядами, и измеряемый сигнал КРП не может служить ни количественным, ни, строго говоря, даже качественным индикатором этих вариаций. Поэтому в последующем изложении, мы в основном будем фокусироваться на профилях $U_{\text{п}}$, падения поверхностного потенциала, см. формулу (20). Будут рассмотрены результаты [A8] по СКЗМ измерению распределений внешнего смещения в объеме мощного лазерного диода на основе InGaAs/AlGaAs/GaAs (лазер на двойной гетероструктуре с отдельным ограничением и квантовой ямой в качестве активной области, РО ДГС КЯ лазер). С помощью СКЗМ, в этой структуре был обнаружен дополнительный барьер, который при протекании больших токов инжекции играл паразитную роль и стал причиной деградации лазера.

InGaAs/AlGaAs/GaAs гетероструктура РО ДГС КЯ $p-i-n$ лазерного диода с длиной волны $0.96\mu\text{m}$ выращивалась методом молекулярно пучковой эпитаксии (МПЭ) на подложках n -GaAs (001). Она состояла из: калибровочных слоев (n), буферного слоя (n), первого широкозонного эмиттера (n),

изолирующего уширенного волновода с $9\mu m$ напряженной InGaAs КЯ по середине, второго широкозонного эмиттера (p), и сильно легированного контактного слоя p -GaAs [⁸⁶]. Такое устройство, оптимальное для достижения экстремальной плотности светового потока на зеркале до наступления при $0.4 TW/m^2$ катастрофической оптической деградации [⁸⁶], представлено в Таблице 4. Омический сплошной AuGe и полосковые AuZn контакты (ширина $6\mu m$, расстояние между мезами $300\mu m$) изготавливались на n - и, соответственно, p - сторонах утоненной шайбы с гетероструктурой. Из шайбы выкалывались чипы лазеров с характерными размерами $0.8 \times 0.3 mm^2$ и таким образом, чтобы $6\mu m$ -полоска контакта располагалась вдоль длинной стороны. Эти чипы припаивались на покрытые In радиаторы из Cu и демонстрировали пороговую плотность тока лазерной генерации на уровне около $400 A/cm^2$.

Таблица 4. Описание слоев лазерной гетероструктуры.

Слой	Толщина, μm	Состав	Легирование
1. Подложка	120	GaAs	$n=2 \times 10^{18}$ (Si)
2. Калибровочный	0.1	$Al_xGa_{1-x}As^a$	$n=1 \times 10^{18}$ (Si)
3. Буфер	0.4	GaAs	$n=5 \times 10^{18}$ (Si)
4. Эмиттер	1	$Al_{0.5}Ga_{0.5}As$	$n=1 \times 10^{18}$ (Si)
5. Волновод	0.4	$Al_{0.22}Ga_{0.78}As$	$p \sim 3 \times 10^{15}$ (^b)
6. Квантовая Яма	0.09	InGaAs	$p \sim 3 \times 10^{15}$ (^b)
7. Волновод	0.4	$Al_{0.22}Ga_{0.78}As$	$p \sim 3 \times 10^{15}$ (^b)
8. Эмиттер	1	$Al_{0.5}Ga_{0.5}As$	$p=2 \times 10^{18}$ (Be)
9. Контактный	0.2	GaAs	$p=7 \times 10^{18}$ (Be)

^a содержание Al в калибровочной процедуре могло варьироваться в диапазоне $x \in [0; 0.5]$

^b определяется уровнем загрязнений ростовой камеры

АСМ изображение рельефа на свежеприготовленном сколе лазерного зеркала показано на Рис.37а. В изображении идентифицируются основные слои лазерной гетероструктуры, за исключением калибровочного, контактного и буфера. Диагональные ступеньки имеют одно и двух атомную высоту, а вертикальные особенности соответствуют различным гетерограницам. Согласованная с этими особенностями энергетическая диаграмма

гетероструктуры приведена под изображением. Волноводная область (слои 5-7) оказывается на несколько ангстрем ниже обкладок из широкозонных эмиттеров (4 и 8 слои). В материале эмиттеров содержится больше алюминия, чем в волноводных слоях, что проявляется в большей высоте окисла на их поверхности, см. также [A2]. Светлая линия, возвышение, в середине волновода соответствует напряженной КЯ (слой 6).

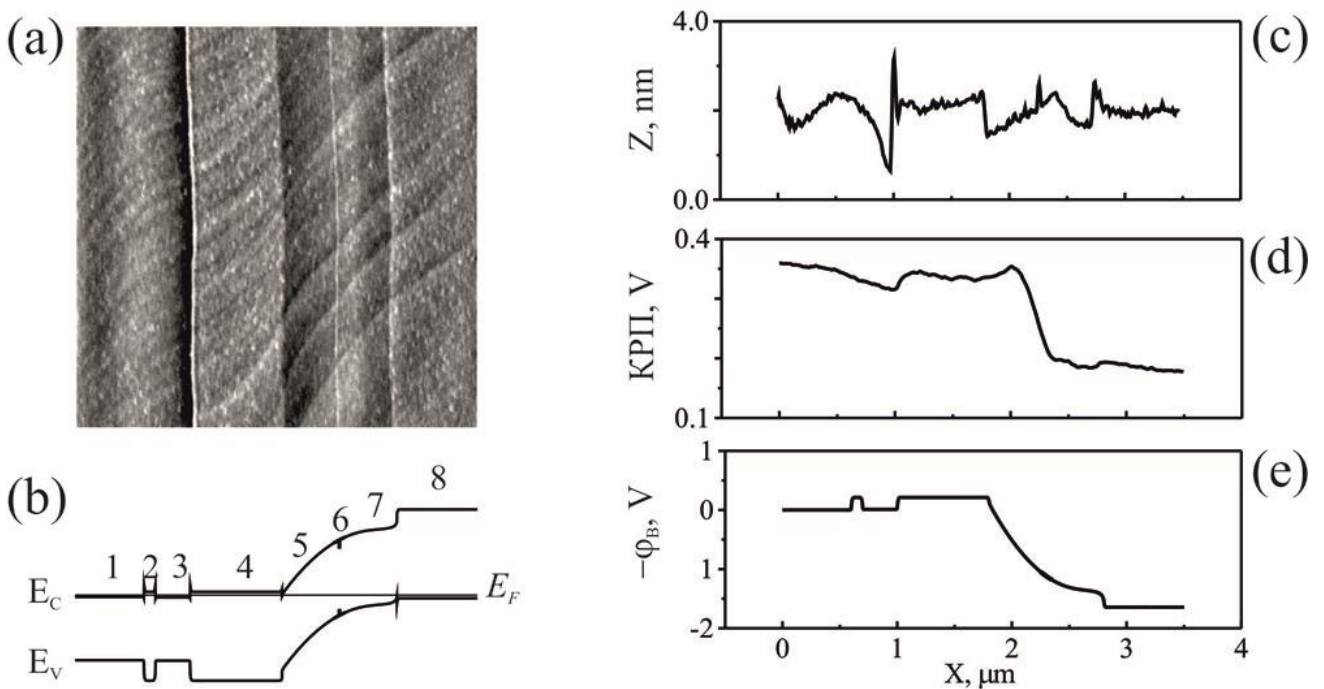


Рис.37. СКЗМ исследование скола GaAlAs/GaAs лазерного диода в равновесии: (а) тоновая топография, полученная в тэппинг режиме ($A_0 = 100nm, A = 35nm$); (б) зонная диаграмма структуры в равновесии; (с) профиль высоты, усредненный вдоль направления интерфейсов на изображении (а); (д) усредненный равновесный профиль КРП на высоте $z = 35nm$ и при значении $U_{ac} = 1V$; (е) симуляция инвертированного профиля встроенных потенциалов, φ_B , в лазерной структуре. Горизонтальный масштаб всех данных одинаков, см. ось абсцисс на (е). В системе регистрации отклонений кантилевера использован красный лазер ($\lambda = 0.65\mu m$).

Профиль КРП, измеренный на образце с заземленными контактами, см. Рис.37d, характеризуется перепадом около $200mV$. Это менее 15% амплитуды потенциального барьера $1.5V$ встроенного в структуру, см. смоделированный профиль на Рис.37е. Кроме того, не наблюдается и полного качественного согласия между формами экспериментального и смоделированного профилей. А именно: нет особенности вблизи калибровочного слоя; рост потенциала при

движении от подложки к n - эмиттеру вместо постоянного сигнала; скачок потенциала на границе волновода и p - эмиттера вместо уменьшения. Эти расхождения свидетельствуют, что объемные особенности потенциала экранируются и искажаются зарядами на поверхности.

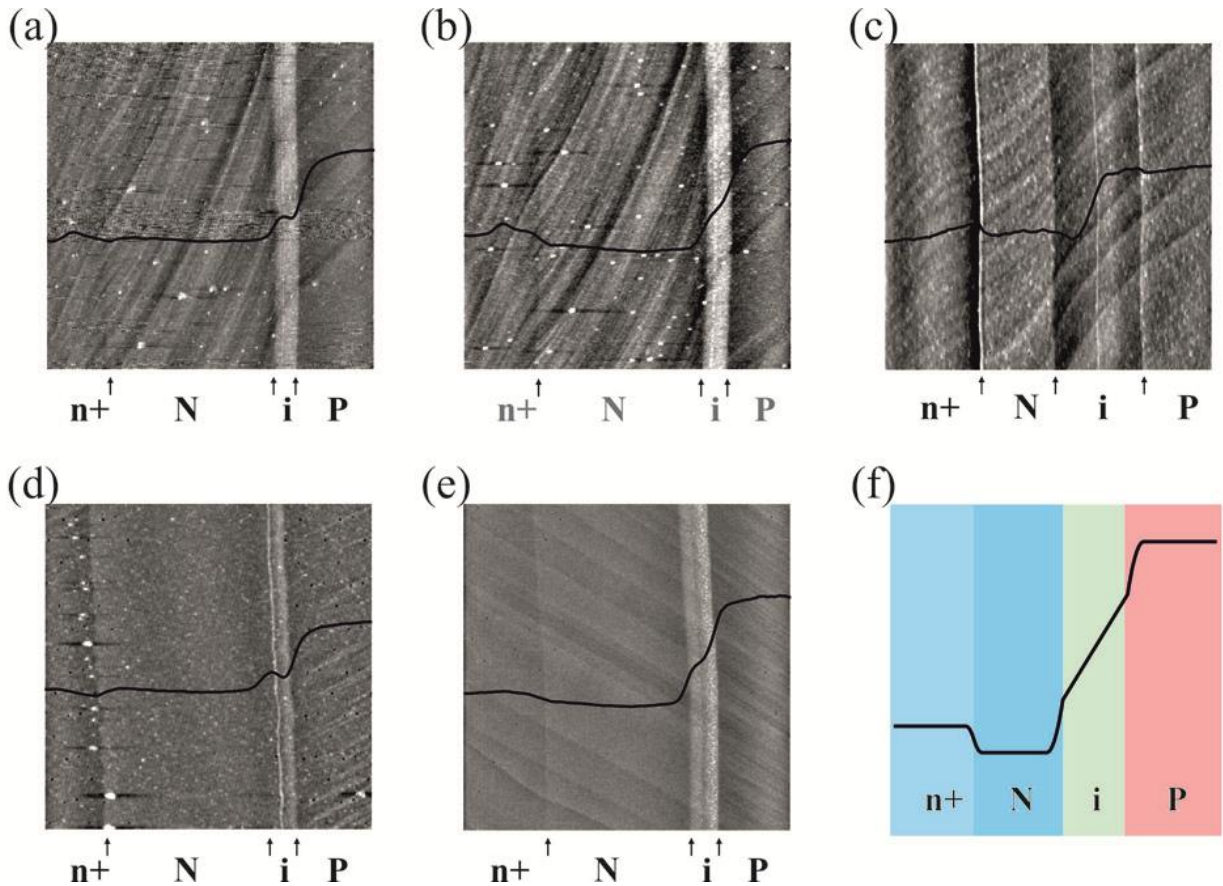


Рис.38. Вариации профиля КРП на зеркалах лазеров в разных экспериментах. Профили КРП наложены на АСМ изображения рельефа сколов различных лазерных образцов. Лазер с узким волноводом (a),(b), (d) и (e). Лазер с широким волноводом (c). Модельный профиль φ_B , встроенного потенциального барьера, (f). Только в эксперименте (e) наблюдается приемлемое качественное согласие с теорией. Шкала серого контраста на всех топографиях приблизительно одинаковая и характеризует перепад высот в несколько нанометров. Для регистрации отклонений кантилевера использован красный лазер ($\lambda = 0.65\mu m$).

Важно добавить, что вариации формы профиля и абсолютных значений КРП на зеркалах лазерных структур зависят от очень слабых изменений в рельефе скола, а также от взаимного расположения кантилевера и образца, см. Рис.38 и 39. Из пяти образцов лазеров (с оптически зеркальными сколами) представленных на Рис.38 только в эксперименте Рис.38e достигается приемлемое качественное согласие с теорией.

Наблюдаемая на Рис.39 сильная зависимость величины сигнала КРП в подложке от расположения кантилевера вызвана разным инструментальным вкладом в сигнал от консоли. Она не связана с разным уровнем засветки под зондом от АСМ лазера системы оптической регистрации кантилевера. Для получения данных специально применялся ИК лазер ($\lambda = 1.3 \mu m$), излучение которого не поглощается материалами лазерных GaAlAs гетероструктур [А46].

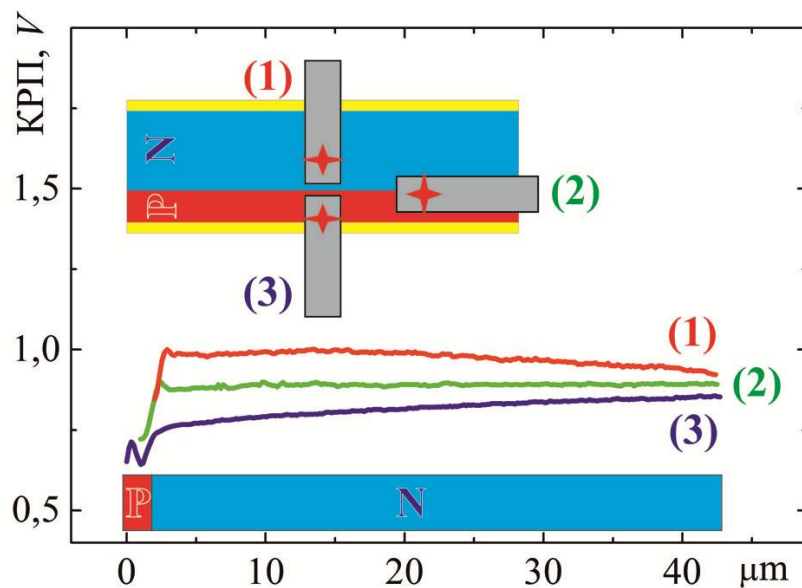


Рис.39. Профили КРП над сколом лазерного диода с заземленными контактами измеренные в ЭСМ режиме регистрации силы разных вариантах расположения консоли относительно скола. Видна зависимость не только абсолютных значений сигнала, но и формы профиля от взаимного расположения скола и кантилевера. Для регистрации отклонений кантилевера использован ИК лазер ($\lambda = 1.3 \mu m$). Эффект можно подавить, если использовать режим регистрации фазы.

Если полупроводник поглощает свет, то образуются неравновесные электрон дырочные пары и может появиться поверхностное фотонапряжение. Неравновесные носители разделятся электрическим полем области обеднения на поверхности. В полупроводнике *p*- типа электроны всплывут на поверхность, а дырки уйдут в объем. Поэтому поверхностное фотонапряжение негативное. В полупроводнике *n*- типа приповерхностное электрическое поле направлено противоположно, к поверхности притягиваются фотодырки, а фотонапряжение положительно. Вклад фотонапряжения в сигнале СКЗМ сложно подавить при диагностике приборных структур на основе узкозонных материалов InAs, GaSb,

Ge. В этих случаях решение могут обеспечить СЗМ с пьезорезистивным кантилевером [¹⁰⁰], либо с кварцевым микрорезонатором (quartz tuning fork) [^{101,102}], т.е. СЗМ с неоптическим методом регистрации взаимодействия. Пьезорезистивные кантилеверы и микрокамертоны из пьезоэлектрического кварца, применяемые в СЗМ, однако, заметно уступают широко доступным коммерческим кантилеверам в чувствительности, особенно в комфортных для СЗМ диагностики приборных структур комнатных условиях.

Для СКЗМ потенциометрии приборных структур важно то, что в полупроводниках потенциалы на поверхности и в объеме отличаются величиной приповерхностного изгиба зон, в общем случае неизвестной. Поэтому измерения КРП на поверхности не несут прямой информации о распределении встроенного потенциала в объеме изучаемой многослойной структуры. В принципе, такая информация может стать доступной, если дополнительно исследовать энергетическую структуру, плотность поверхностных состояний. Однако, это чрезмерно сложный путь. Кроме того, большой практический интерес представляют распределения приложенной поперек слоев структуры внешней разности потенциалов, т.е. вариации внутренних барьеров. Если величины приповерхностного изгиба зон не меняются при приложении к структуре внешнего напряжения, то изменение потенциала поверхности вдоль направления приложения напряжения будет прямо отражать распределение приложенной разности потенциалов в объеме структуры.

На Рис.40b кривые ii – iv показывают падение потенциала на поверхности для разных прямых смещений лазера. Эти данные получены вычитанием из КРП профиля для лазера под напряжением КРП профиля для лазера в равновесии. Падение потенциала в объеме, смоделированное для использованных в эксперименте смещений, показано на Рис.40c. Эксперимент и моделирование дают качественно близкие картины, хотя перепады сигналов отличаются примерно в три раза. Измерения показывают, что напряжение в основном падает на левой стороне волновода, см. слой 5 на зонной диаграмме Рис.40a. Это хорошо согласуется с заметной асимметрией модельных профилей, которые были

рассчитаны с учетом величины фонового p - легирования волновода, см. примечание к Таблице 4. СКЗМ не регистрирует в хорошо проводящей подложке наклона потенциала, т.е. электрическое поле там равно нулю, что тоже не противоречит моделированию. Наконец, в режиме генерации (см. кривые iv на Рис.40b и 40c), когда $p - i - n$ переход полностью открылся, измерения и теория выявляют перераспределение приложенного смещения на границе волновода с p -эмиттером и в области калибровочных слоев и буфера.

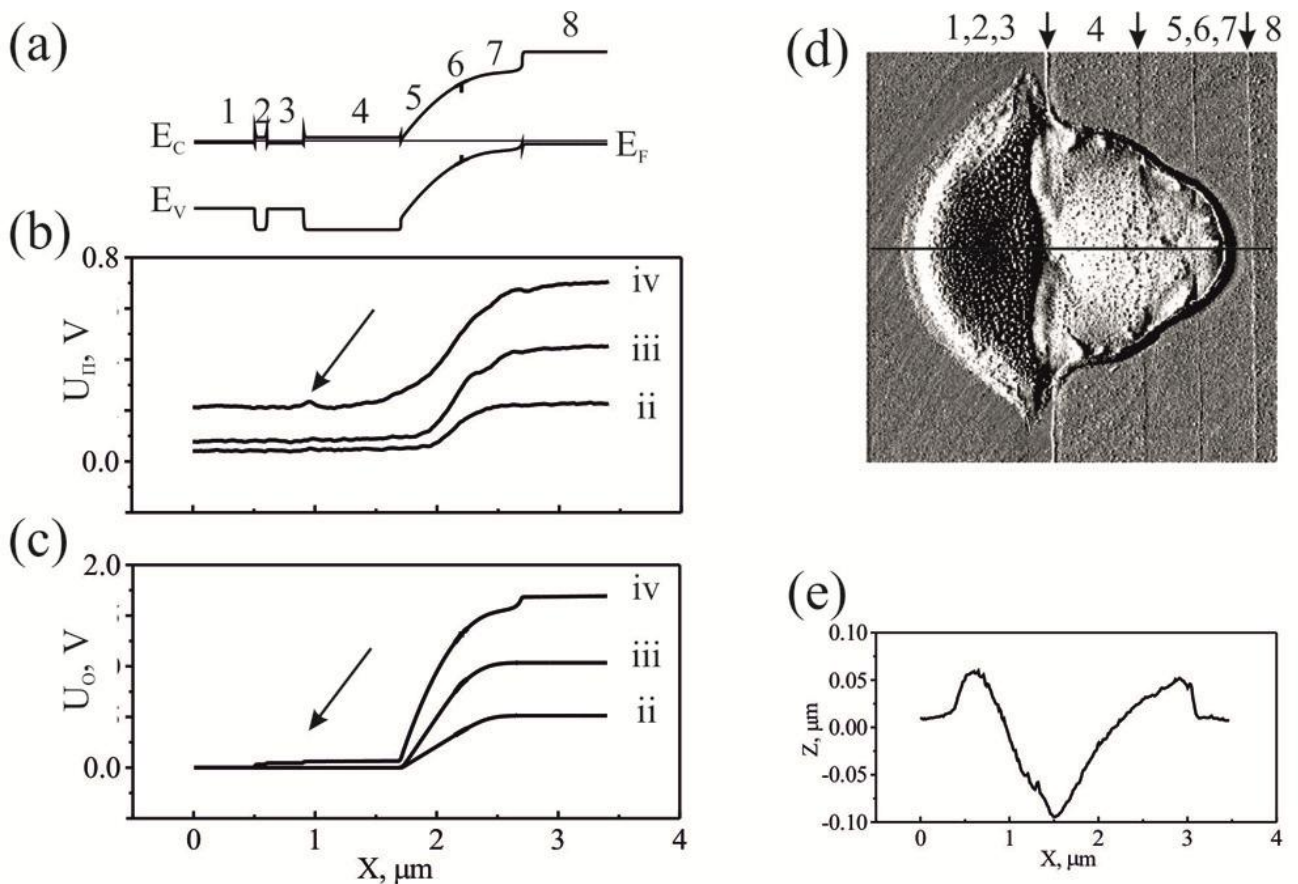


Рис.40. СКЗМ исследование падение потенциала на поверхности для разных прямых смещений на лазерной структуре: (а) зонная диаграмма структуры в равновесии; (b) измеренные профили U_{π} ; (c) смоделированные профили U_0 , падение потенциала в объеме. Горизонтальный масштаб рисунков (а-с) одинаковый и указан на оси абсцисс (с). Стрелкой отмечена особенность, связанная с паразитным барьером. Экспериментальные профили U_{π} получены в следующих условиях: потенциал на p -контакте $+513mV$, ii; $+1050mV$ (плотность тока $40A/cm^2$), iii; $+1735mV$ ($1150A/cm^2$, режим генерации), iv. Профили U_0 ii – iv на (с) моделировались при тех же смещениях на p -контакте, что и в эксперименте.

Изменение рельефа зеркала после деградации лазера в результате протекания через него непрерывного тока инжекции $\cong 7.5 kA/cm^2$ (в 19 раз выше порогового $j^{порog} \cong 400 A/cm^2$): (d) АСМ изображение, сигнал ошибки тэппинг режима, области повреждения зеркала; (e)-профиль высоты вдоль линии на (d). Стрелки отмечают положение основных интерфейсов лазерной структуры.

Маленькая особенность, отмеченная стрелкой на кривой iv Рис.40b, возникала после перехода лазера к генерации и, как оказалось, выявляла область паразитного омического разогрева лазерной структуры, увеличивавшегося с ростом тока инжекции.

Исследованный лазер деградировал при пропускании через него тока приблизительно в 19 пороговых значений. После этого на поверхности его зеркала был обнаружен кратер, глубиной около 100nm , см. Рис.40d и 40e. Этот кратер имеет размером $\sim 2.5\mu\text{m}$, а его самая глубокая часть расположена слегка левее n - эмиттера и совпадает с областью калибровочных слоев. У кратера есть ось симметрии, см. линию на Рис.40d. Интересно, что особенность, идентифицирующая квантовую яму на поверхности кратера, остается почти в том же положении, что и на не разрушенной поверхности вокруг кратера. В тоже время интерфейс буфер-эмиттер (слой 3 и 4) заметно отклоняется на кратере направо, примерно на 200nm по отношению к его положению вне кратера. Эти наблюдения предполагают, что кратер образовался в результате плавления материала калибровочных и буферных слоев. Наиболее вероятно плавление было инициировано в месте пересечения оси симметрии кратера с калибровочными слоями.

Область паразитного барьера была исследована более детально на другом образце такого же лазера, см. Рис.41. В топографии на Рис.41a с хорошим разрешением выявлен рельеф всех структурных элементов n - стороны лазера: GaAs подложка (1), AlGaAs калибровочные слои (2), GaAs буфер (3) и AlGaAs эмиттер, выращенный как сверхрешётка, (4). Профили падения потенциала на поверхности были измерены как до, так и после порога лазерной генерации, см. Рис.41b. Для удобства сравнения с результатами моделирования, экспериментальные профили выходят из одной общей точки. (В сырых данных наблюдался положительный сдвиг сигнала в подложке, возрастающий с величиной тока инжекции, подробный анализ причин его появления дан в следующем разделе). В таком виде экспериментальные данные удовлетворительно согласуются с моделированием на Рис.41c. В обоих случаях

выявляется дополнительное паразитное падение напряжения в области калибровочных слоев и буфера на уровне $\sim 50\text{mV}$. Наилучшее согласие наблюдается для токов ниже порога ($\approx 400\text{A}/\text{cm}^2$).

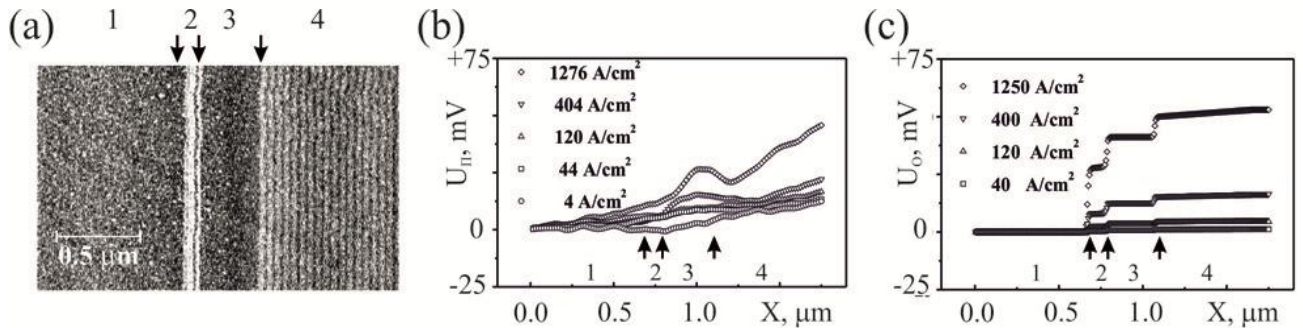


Рис.41. СКЗМ исследование паразитного падения потенциала на разных токах инжекции: (а) тоновая топография рельефа зеркала лазера вблизи области паразитного барьера; (б) измеренные профили падения потенциала на поверхности; (с) смоделированные профили падения потенциала в объеме лазерной структуры. Стрелками отмечены положения интерфейсов, см. также подробности в Таблице 4 и на Рис.37 и 40.

Стоит уделить внимание расхождениям между экспериментом и моделированием. Сравнивая вертикальные масштабы на Рис.40b и 40c, можно видеть более чем двух кратное несоответствие перепадов потенциала. Для самого большого смещения в экспериментальном сигнале (кривая iv на Рис.40b, генерация) появляется падение потенциала на хорошо проводящих эмиттерах. С ростом тока инжекции СКЗМ выявляет положительный сдвиг потенциала подложки. Частично эти эффекты можно объяснить паразитным емкостным вкладом в сигнал от сторон иглы и кантилевера [63,69,70,80,82]. Учитывая, что экспериментальный перепад потенциала составляет примерно треть от модельного, можно оценить полезный вклад как около 50% от паразитного. Этого оказывается, однако, достаточно, чтобы выявить тонкую особенность в ходе потенциала.

Опираясь на полученные выше результаты можно заключить, что предположение о параллельном изменении потенциалов на поверхности и в объеме при приложении внешнего смещения оказывается близким к истине. Локальное значение потенциала поверхности связано с потенциалом в объеме

через барьер приповерхностного изгиба зон. Отслеживание потенциалом поверхности изменений потенциала в объеме означает, что профиль приповерхностного барьера поперек слоев структуры не зависит от того как распределилось приложенное смещение. Интересны физические аргументы за и против такой независимости.

В приповерхностной области обеднения у материалов семейства GaAlAs характерная величина барьера $\Phi_B \approx 1V$ [73]. Барьер создается зарядами захваченных на поверхностные ловушки свободных носителей и экранирующим зарядом противоположного знака от ионизованных примесей в области обеднения. При концентрации примеси на уровне $1 - 5 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$, типичной для проводящих слоев лазера, глубина области обеднения (длина на которой экранируется поле поверхностного заряда) $\lambda \approx 10^{-8} \text{m}$ [73]. Электрическое поле в области $E_S \approx \Phi_B/\lambda \approx 10^8 \text{V/m}$, а соответствующая плотность поверхностного заряда $\sigma_{SS} \approx \epsilon_0 \Phi_B/\lambda \approx 10^{-2} \text{C/m}^2$. В тоже время ширина $p - i - n$ перехода в лазере порядка микрона, $\Lambda \approx 10^{-6} \text{m}$, а барьер по порядку величины не меняется, $\Phi \approx 1V$. Внешнее смещение, приложенное к лазеру, меняет поле в переходе и может навести дополнительную плотность заряда на поверхности хорошо проводящих слоев лазера, $\sigma_A/\lambda \approx \epsilon_0 \Phi/\Lambda \approx 10^{-4} \text{C/m}^2$. Согласно этим оценкам $\sigma_A \ll \sigma_{SS}$. Следовательно, можно заключить, что, по крайней мере, в сильно легированных областях лазера приповерхностный барьер остается неизменным при приложении внешнего смещения. Близость зонда к поверхности может перераспределять поле в области обеднения, но в случае GaAlAs материалов этому мешает очень большая плотность поверхностных состояний [73,74], см. также Рис.22 и его обсуждение. Барьер может меняться из-за внешнего фотоэффекта на поверхности [103]. Кроме того, аналогичный поверхностному фотонапряжению эффект может развиваться при инжекции через pn переход неосновных носителей [A10,A14,A42,A43,A46,A47].

2.2.7.2. Выводы

В заключение осталось добавить, что наблюдаемое паразитное падение имеет общий характер для целой серии исследованных лазеров. Кроме того, наш анализ результатов игнорировал вероятность оптической деградации лазерного зеркала. Это было сделано на основании оценки, что оптическая плотность мощности на границе эмиттера с подложкой не превышает 0.1% от ее значения в активной области [⁸⁶].

Представленные результаты демонстрируют хорошие возможности СКЗМ для потенциометрии полупроводниковых приборных структур. С помощью СКЗМ удалось исследовать в сверхмощном лазерном GaAlAs/GaAs диоде перераспределения приложенного смещения в широком диапазоне токов инжекции, включающих режим генерации. При высоких уровнях инжекции приложенное напряжение падает не только на *pn* переходе, но и в дополнительных областях структуры, положение которых определяется особенностями устройства лазера. Обнаруженное в области калибровочных слоев паразитное падение напряжения приводило с ростом тока инжекции к нежелательному омическому разогреву и в конечном итоге к катастрофической неоптической деградации лазера.

2.3. Наблюдение поверхностной утечки неосновных носителей из прямо смещенного pn перехода

2.3.1. Условия наблюдения и измеряемые сигналы

Ниже рассмотрена методика наблюдения утечки носителей тока из активной области работающих полупроводниковых светодиодов и лазеров. Технически, для ее реализации требуется детектировать на поверхности лазерных зеркал методом СКЗМ сигнал поверхностного падения потенциалов при импульсном и непрерывном питании прибора, а также сигнал поверхностного фотонапряжения. Применение методики демонстрируется в результатах исследования работающих мощных InGaAs/AlGaAs/GaAs лазерных диодов [A10,A14,A17]. В этих работах мы показывали, что из активной области лазера могут выбрасываться неосновные дырки и растекаться по поверхностному каналу в сторону n - эмиттера и подложки. Поверхностный канал формируется областями приповерхностного изгиба зон и может распространять дырки на десятки микрон и дальше. (Аналогичное поведение будет и у неосновных электронов, растекающихся в сторону p - эмиттера и контактного слоя, но эффект менее яркий, так как толщины контактного слоя и подложки отличаются почти на три порядка.) Обнаружено, что с подъемом тока инжекции, величина утечки плавно нарастает, а после достижения лазерной генерации ее рост насыщается. Предложено оценивать токи утечки количественно по вариациям фотонапряжения, индуцированным внешним калиброванным источником света.

Также анализируется вариант прямого детектирования среднего значения вариаций локальной контактной разности потенциалов, возникающих на зеркале действующего прибора при импульсном питании. Показано, что в этом случае уровень измеряемого сигнала определяется степенью перезарядки медленных поверхностных состояний, взаимодействующих с неравновесными носителями заряда, концентрация которых пропорциональна току утечки.

2.3.2. Несоответствие между локальным потенциалом на поверхности и потенциалом в объеме полупроводниковой структуры

В предыдущем разделе мы продемонстрировали, что прецизионные СКЗМ измерения пространственных распределений потенциала, возникающих в объеме приборных полупроводниковых наногетероструктур при приложении внешнего смещения, могут иметь большую ценность для прогнозирования рабочих характеристик приборов. Такого рода исследования [67, А8] показывали, что в приборных структурах СКЗМ позволяет находить распределения электрических полей, вызванные гетеропереходами и изменениями в легировании, определять распределение приложенных извне электрических полей, а также выявлять наличие случайных электрических барьеров, ухудшающих рабочие параметры приборов. СКЗМ можно также применять для изучения эффектов утечки носителей из активной области светоизлучающих приборных структур.

В полупроводниках потенциал поверхности отличается от потенциала в объеме на величину приповерхностного изгиба зон, которая в общем случае неизвестна. Поэтому измерения КРП на поверхности не несут прямой информации о распределении встроенного потенциала в объеме изучаемой многослойной структуры. Более благоприятная ситуация имеет место при изучении распределения внешнего напряжения, приложенной поперек слоев структуры. Если величины приповерхностного изгиба зон не зависят от внешнего напряжения, то изменение потенциала поверхности вдоль внешнего поля может прямо отражать распределение приложенной разности потенциалов в объеме структуры. В связи с этим удобно изучать $U_{\text{п}}$, падение потенциала на поверхности (SVD - surface voltage drop), которое определяется как разность профилей КРП вдоль интересующего направления, измеренных при приложенном напряжении и без него.

Приложение к приборной структуре электрического напряжения не ведет к автоматическому изменению величин приповерхностного изгиба зон. Для этого должны быть конкретные механизмы, приводящие к изменению заряда на поверхностных состояниях. Например, при поглощении света разделение

фотовозбужденных носителей приповерхностным полем приводит к выходу на поверхность неосновных носителей, что, в свою очередь уменьшает изгиб зон.

При протекании через лазерную структуру инжекционных токов приповерхностный изгиб зон тоже может меняться из-за выхода на поверхность неосновных носителей, выброшенных из активной область лазерной структуры. Это дает возможность прямого изучения механизмов утечки носителей в работающих лазерных структурах по локальным изменениям потенциала, возникающих на зеркалах структур. Ниже представлены результаты СКЗМ исследования распределений потенциалов, обнаруженных на зеркалах работающих мощных лазерных диодов на основе соединений InGaAs/AlGaAs/GaAs. Эффект выхода на поверхность неосновных носителей был дополнительно исследован по сигналу U_{ϕ} , поверхностного фотонапряжения (ПФН, SPV- surface photovoltage), возникающего в точке измерения на лазерном зеркале при освещении межзонным светом. Изменения величины U_{ϕ} , связанной с появлением неосновных фотоносителей, позволяют оценить количественно утечки неравновесных дырок из активной области. Наблюдение поверхностного тока неосновных носителей на значительном удалении от области инжекции объясняется за счет поверхностного канала утечки. Показано также, что с подъемом тока инжекции величина утечки сначала нарастает, а затем, при значениях тока выше порогового, насыщается.

2.3.3. СКЗМ измерения распределений потенциалов в лазерных диодах при высоком уровне накачки (режим постоянного и импульсного питания)

Исследовались сколы - зеркала работающих РО ДГС $p-i-n$ мощных лазерных диодов InGaAs/AlGaAs/GaAs с одиночной квантовой ямой. Приборные структуры выращивались методом МПЭ на n - GaAs (001) подложке и состоят из эмиттера n - типа, уширенного волновода с напряженной InGaAs квантовой ямой (КЯ), эмиттера p - типа и p^+ - GaAs контактного слоя. Особенности конструкции, роста и работы лазерных диодов были описаны раньше [86], см также предыдущий раздел. Эпитаксиальные шайбы имели сплошной AuGe омический контакт к n -

стороне и AuZn меза-контакт $3\mu\text{m}$ шириной или $100\mu\text{m}$ полосковый контакт к p -стороне. Из них выкалывались прямоугольные образцы размерами около $1 \times 0.3 \text{ mm}^2$, которые припаивались на медные радиаторы, покрытые индием, см. Рис.42. Характерная величина плотности порогового тока образцов диодов, приготовленных таким образом, находилась в диапазоне $100 - 1000 \text{ A/cm}^2$. Путем численного решения одномерного уравнения Пуассона и уравнения непрерывности для токов [85] было проведено моделирование профилей U_0 , падения потенциала в объеме (BVD- bulk voltage drop) лазерных структур при разных смещениях.

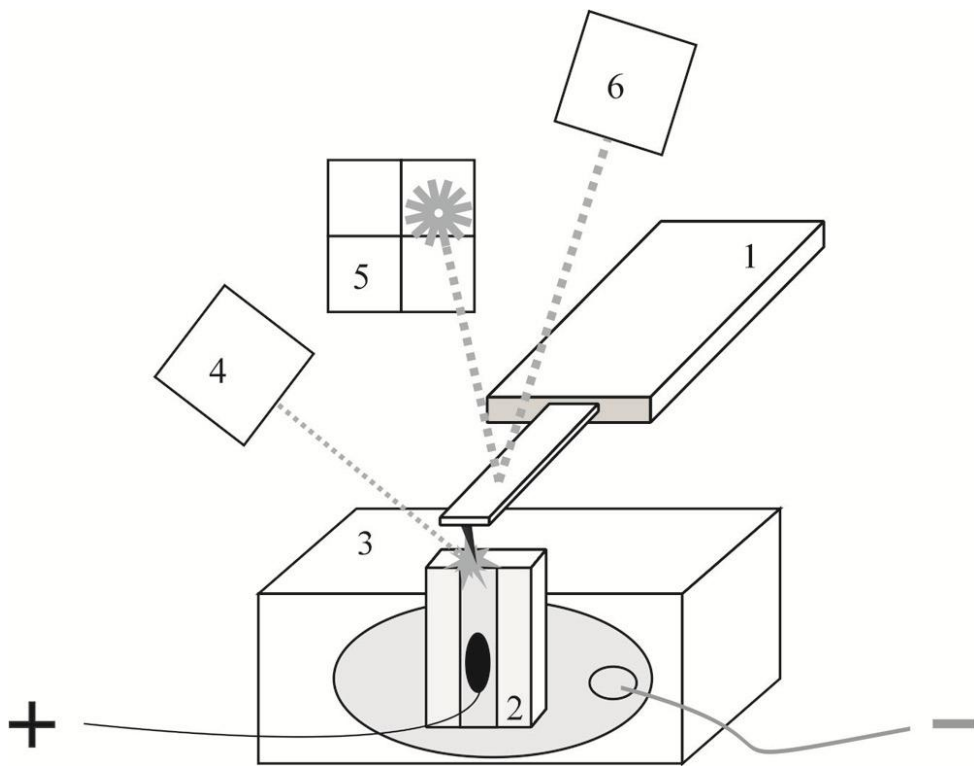


Рис.42. Схема установки для СКЗМ измерений утечки неосновных носителей в работающем лазерном диоде. Обозначены следующие части: 1- чип с зондом; 2- образец лазерного диода; 3- медный радиатор; 4- лазер внешнего фотовозбуждения; 5- АСМ лазер оптической системы регистрации отклонений зонда и 6- позиционно чувствительный фотодетектор этой системы.

СКЗМ измерения проводились в воздушной среде на АСМ приборах Solver Р47 и Р47Н производства российской фирмы NTMDT в двух проходной методике электростатической силовой микроскопии [104], см также предыдущий раздел. Поверхностное фотонапряжение, $U_{\text{ф}}$, измерялось как разница значений сигналов $KPII$ при включенном и выключенном освещении контакта зонда с образцом. Для

освещения использовался HeNe лазер, луч которого был направлен под углом 45° к поверхности, см. схему эксперимента на Рис.42. Для увеличения плотности фотовозбуждения свет HeNe лазера ($\sim 2\text{mW}$) фокусировался в пятно около $150\mu\text{m}$ в диаметре короткофокусной линзой, прикрепленной к головке АСМ. СКЗМ данные получены металлизированными платиной кремниевыми кантилеверами NSG11/Pt [104]. Эти прямоугольные хорошо проводящие кантилеверы оптимизированы для работы в режиме СКЗМ [82] и имеют: высокочастотный механический резонанс, небольшую ширину $35\mu\text{m}$ длинные ($15 - 20\mu\text{m}$) и тонкие зондирующие иглы с достаточно большим радиусом закругления кончика (40nm).

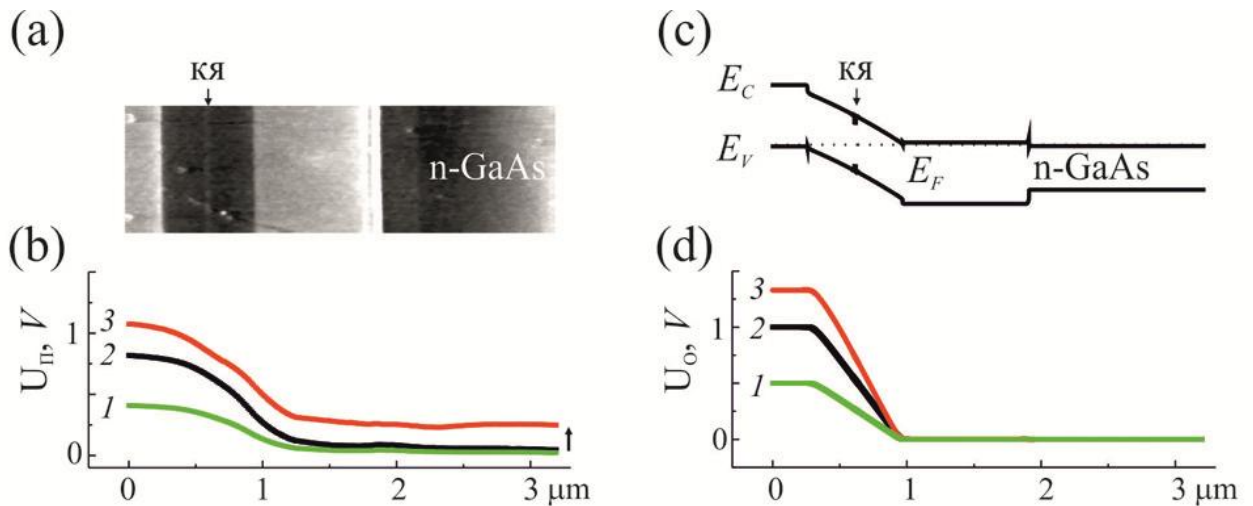


Рис.43. Результаты СКЗМ исследования распределений напряжения, приложенного к мощному РО ДГС лазерному диоду на основе InGaAs/AlGaAs/GaAs. (а) Топография рельефа скола в области выхода основных слоев структуры. (б) Профили сигнала U_{π} , измеренные на сколе при высоте лифта $z = 20\text{nm}$ и разных прямых смещениях диоде: 1) $+0.5\text{V}$, 2) $+1.0\text{V}$ и 3) $+1.3\text{V}$. (с) Зонная диаграмма лазерной структуры. (д) Модельные профили, U_0 , распределения смещения, приложенного в эксперименте. Все рисунки имеют одинаковый масштаб по горизонтали.

На Рис.43 представлены результаты СКЗМ исследования распределений внешнего потенциала на лазерной структуре. Измерения производились на сколе зеркала InGaAs/AlGaAs/GaAs $p - i - n$ лазерного диода с широким ($100\mu\text{m}$) контактным полоском. На АСМ изображении топографии поверхности скола, Рис.43а, две светлые полосы это AlGaAs эмиттеры, а между ними темный волновод. Светлая нить в середине волновода соответствует напряженной InGaAs

КЯ, она возвышается над окружением из-за релаксации на поверхности напряжений сжатия в КЯ. Отмеченные особенности морфологии, возникающие на воздухе на сколах приборов, изучались в работах [А2,А8] и подробно изложены в предыдущих разделах. Экспериментальные профили сигнала U_{Π} , обозначенные цифрами 1-3 на Рис.43b, соответствуют различным напряжениям, приложенным к структуре в прямом направлении, профиль с номером 3 характеризует условия значительного прямого тока. Сигнал U_{Π} вычислялся как разность сигналов $KPII$, измеренных при определенном смещении лазера ($\Delta\varphi \neq 0$) и в его равновесии ($\Delta\varphi = 0$), см. формулу (20). После вычитания выполнялось усреднение полученных профилей U_{Π} вдоль направления интерфейсов структуры. На Рис.43d представлены профили 1-3 модельного сигнала U_0 для тех же, что и в эксперименте смещений.

Согласно моделированию, Рис.43d, независимо от величины тока через лазер, падение приложенного напряжения происходит только в нелегированной части волновода. Разница между максимальными и минимальными значениями на всех модельных профилях U_0 точно равняется приложенному напряжению и, следовательно, моделирование не прогнозирует какого-либо дополнительного изменения потенциала на хорошо проводящих n - и p - областях лазера.

В целом есть согласие результатов эксперимента и моделирования, но интересны отличия. На экспериментальных профилях U_{Π} разность между максимальным и минимальным значением заметно меньше, чем на соответствующих профилях U_0 . Так же наблюдается некоторое размытие участка спада U_{Π} на прилегающие к волноводу участки эмиттеров. И, наконец, в области заземленной n^+ - подложки профиль 3 значительно сдвинут вверх относительно профилей 1 и 2, см. стрелку на Рис.43b, и на подложке детектируется положительный потенциал (около $250mV$).

Графики на Рис.44 показывают изменение H высот ступенек потенциала для профилей сигналов U_{Π} и U_0 , см. Рис.43c и 43d, в зависимости от приложенных к структуре напряжений $\Delta\varphi$. На малых напряжениях наблюдался линейный рост

высот ступенек для обоих профилей. Однако, на больших прямых смещениях и, следовательно, уровнях инжекции носителей в волновод и активную область, рост высоты ступеньки на профиле U_{Π} замедляется и даже наблюдается ее уменьшение, контрастирующее с продолжающимся линейным увеличением высоты ступеньки на профиле U_0 .

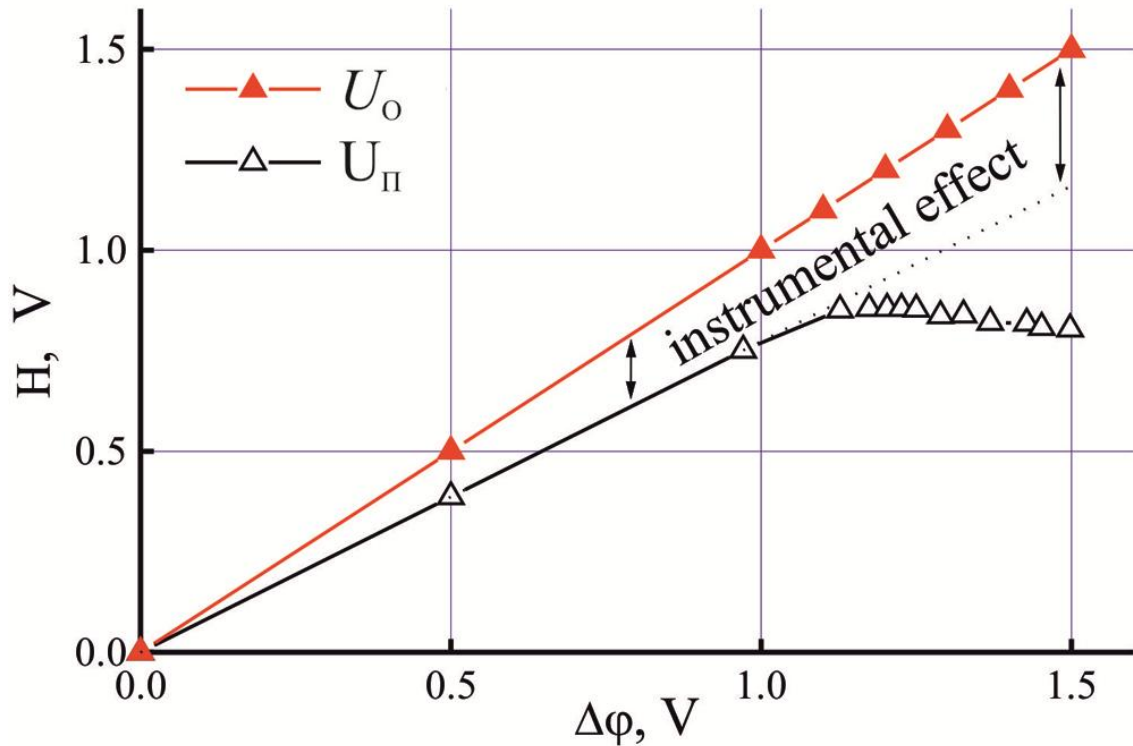


Рис.44. Зависимости перепада потенциала на pn переходе от приложенного смещения. Эксперимент и моделирование можно согласовать только на умеренных прямых смещениях (расхождение вызвано инструментальным эффектом). Отклонение эксперимента от линейной зависимости происходит при протекании больших прямых токов. Насыщение и даже уменьшение перепада потенциала отражает изменения поверхностных потенциалов по обе стороны от pn перехода из-за эффекта захвата на поверхность неосновных носителей. Эффект наблюдался не только на GaAlAs [A8,A14,A17], но также и на GaSb [A43] и Si диодах [A6].

До напряжений $1V$ высота ступеньки на профиле U_{Π} меньше расчетной приблизительно на 25%, что может быть объяснено приборным уширением экспериментального сигнала. В СКЗМ методе регистрируется дальнедействующее электростатическое взаимодействие зонда с поверхностью, и в его суммарную величину дает вклад достаточно протяженный участок поверхности образца под зондом. Если на участке есть области разного контактного потенциала ϕ_i с зондом (tip, t), то регистрируемая величина KPI

получается как средневзвешенное значение по всем потенциалам на поверхности [70,82]. При этом удельный вес вклада от каждой области определяется емкостным коэффициентом, а точнее производной емкости между каждым i -ым участком и зондом C_z^{it} :

$$\text{КРП} = \sum_i C_z^{it} \varphi_i / \sum_i C_z^{it} \quad (21)$$

Для СКЗМ исследования лазера ситуацию можно упростить: на поверхности зеркала есть фактически две проводящие области разного потенциала, разделенные узкой полоской нелегированного волновода. Пусть внешнее напряжение $\Delta\varphi$ прикладывается к p - эмиттеру относительно заземленного n - эмиттера. Тогда, из (21) и соотношения (20), см. предыдущий раздел, получается аналогичное (21) выражение для интересующего нас сигнала U_{Π} :

$$U_{\Pi} = \Delta\varphi \times C_z^{pt} / (C_z^{pt} + C_z^{nt}) \quad (22)$$

Это выражение объясняет линейность экспериментальной зависимости $H(\Delta\varphi)$ на Рис.44 на умеренных напряжениях. Так же понятна и меньшая высота ступеньки на профиле U_{Π} по сравнению с профилем U_0 – множитель перед $\Delta\varphi$ меньше единицы. Сигнал U_{Π} для поверхности с двумя полубесконечными областями разного потенциала был аналитически рассмотрен в работе [82]. Для нашего эксперимента с высотой лифта $z = 20\text{nm}$, параметров использованного зонда и симметричного $\pm 1\mu\text{m}$ относительно волновода расположения точек измерения сигнала U_{Π} , из результатов работы [82] следует, что измеренная высота ступеньки потенциала отличается от приложенной разности на 20%, что примерно и наблюдается.

Когда зонд находится над n - стороной прибора, емкостное взаимодействие C_z^{pt} между зондом и p - стороной отличается от нуля, и также не равен нулю множитель в выражении (22). Это приборный эффект, и он приводит к тому, что потенциал, измеряемый в любом месте поверхности n - подложки, будет несколько отличаться от нулевого значения для заземленной подложки. Однако, при удалении от $p - i - n$ перехода, приборный вклад в профиль сигнала быстро

спадает, и на расстояниях в несколько микрон он уже не должен превышать нескольких процентов от истинной высоты измеряемой потенциальной ступеньки. Действие приборного вклада в уширение ступеньки потенциала отражает на Рис.45 нижний профиль номер 1. Данные получены при приложении к диоду запирающего напряжения в $1V$ (ток не течет). Измерения, выполненные на участке подложки протяженностью в $45\mu m$, показывают, что на малых расстояниях от $p-i-n$ перехода приборный вклад приблизительно равен $25mV$, т.е. 2.5% от высоты ступеньки в $1V$, а на расстоянии более $10\mu m$ он уже меньше 1%. Таким образом, приборный вклад не является причиной высокого потенциала n^+ - подложки, наблюдаемого при больших токах через диод (см. профиль 3 на Рис.43b и верхний профиль, 2, на Рис.45).

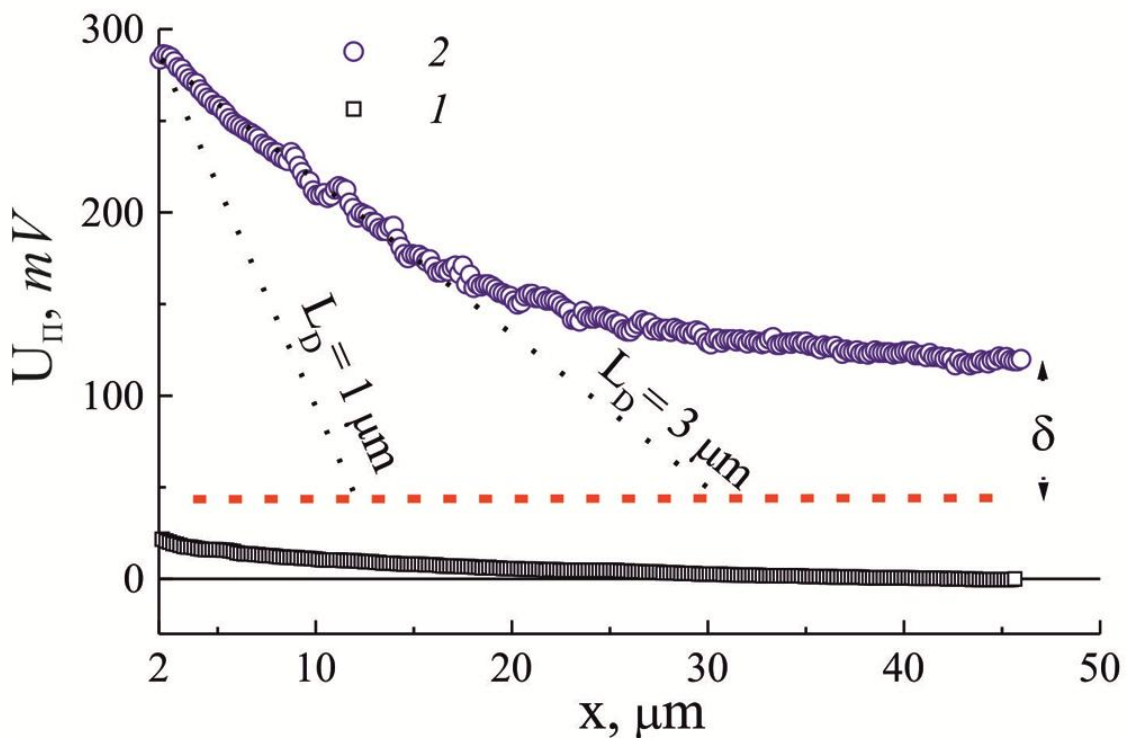


Рис.45. Профили сигнала U_p , измеренные через InGaAs/AlGaAs/GaAs лазерный диод на расстоянии до $45\mu m$ от $p-i-n$ перехода на сколе прибора. Верхний профиль измерен для прямых смещений, нижний для обратных. Горизонтальная линия соответствует потенциалу на n - контакте при протекании прямого тока. Две наклонные линии представляют собой график уравнения (29) со значениями диффузионной длины неосновных дырок $L_D = 1\mu m$ и $3\mu m$.

Приборная недооценка высоты ступеньки, линейно зависит от амплитуды смещения, и на Рис.44 проведена пунктирная линия, задающая область действия

эффекта. Насыщение и убывание экспериментальной зависимости на Рис.44 оказываются вне этой области и отражают реально появившийся потенциал на поверхности n - подложке.

Было проверено, что возникновение большого потенциала на подложке не связано с Омическим падением напряжения на контакте с подложкой. На Рис.45 горизонтальная пунктирная линия это уровень $45mV$, измеренный стандартным вольтметром на n - контакте непосредственно, при протекании тока. Значение же потенциала поверхности подложки, согласно сигналу профиля 2, составляет $280mV$ вблизи $p-i-n$ перехода и $120mV$ при удалении на $45\mu m$.

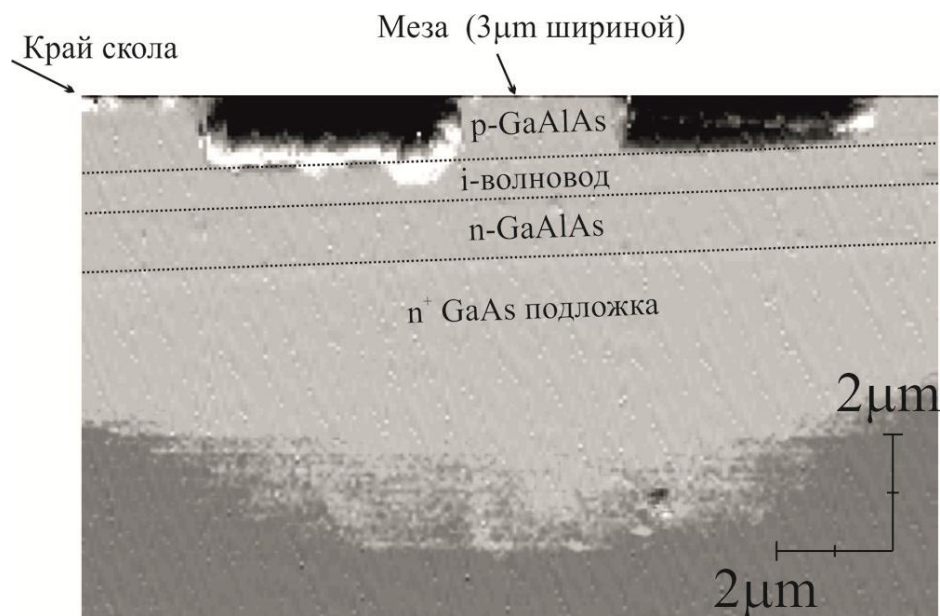


Рис.46. СТМ наблюдение растекания неравновесных дырок на сколе InGaAs/AlGaAs/GaAs лазерного диода с $3\mu m$ -меза-контактом. Композитное изображение: на карту сигнала ошибки амплитуды тэппинг режима наложена карта сигнала U_{Π} . Серая шкала контраста настроена так, чтобы в нижней части изображения выделить границу $U_{\Pi} = 200 \pm 5mV$, которая соответствует вычисленной по формуле (34) плотности поверхностного тока утечки $\approx 150 A/cm^2$.

Было интересно изучить распределение области повышенного потенциала подложки на поверхности лазерного зеркала. Для этого измерялся сигнал U_{Π} на зеркале лазера с $3\mu m$ -меза-контактом. На Рис.46 показано изображение сигнала U_{Π} , наложенное на топографию лазерного зеркала. Пунктирными линиями отмечены интерфейсы в лазерной структуре. Данные были измерены на работающем лазере, через который пропускался ток близкий к порогу генерации.

Серая шкала в изображении сигнала U_{Π} настроена так, чтобы выделить границу уровня $200 \pm 5 \text{ mV}$. Эквипотенциальная линия, приготовленная таким образом, очерчивает фронт, распространяющийся по сколу лазерного зеркала. Он оказывается выпуклым с центром расхождения в районе меза-контакта, показывая непосредственную ответственность активной области лазера за наблюдаемый высокий потенциал в n - подложке.

Для объяснения приведенных выше результатов мы предположили, что при протекании через лазерную структуру больших токов имеет место выход на поверхность неосновных носителей, дырок, уменьшающих начальный приповерхностный изгиб зон, который регистрируется как увеличение локального потенциала поверхности лазерного зеркала. Рост сигнала при приближении к активной области и волноводу указывает на место выхода дырок на поверхность. Сделанное предположение подтверждается следующими измерениями.

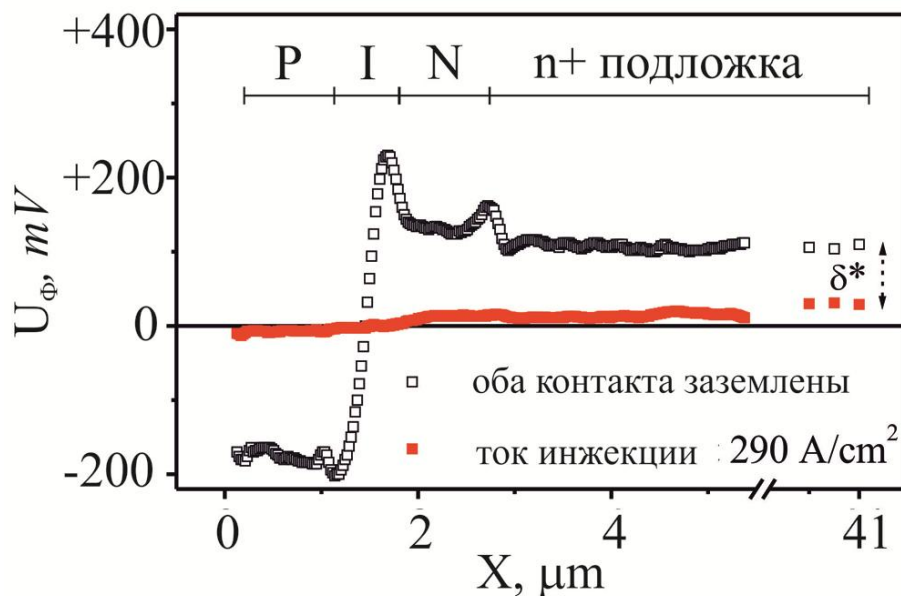


Рис.47. Микроскопия сигнала ПФН, U_{ϕ} , на зеркале InGaAs/AlGaAs/GaAs лазерного диода в условиях короткого замыкания и при протекании прямого тока. Положения основных слоев структуры на лазерном зеркале помечены отрезками с соответствующими обозначениями.

Роль неосновных дырок в поверхностном потенциале подложки была изучена непосредственно в исследованиях сигнала поверхностного

фотонапряжения U_{Φ} на сколе лазерного диода, появляющегося при освещении точки измерений HeNe лазером.

Рассмотрим измерения сигнала U_{Φ} подробнее. Свет с энергией большей ширины запрещенной зоны полупроводника поглощается с образованием электрон дырочных пар. В полупроводнике p - типа фотоэлектроны притягиваются электрическим полем области приповерхностного изгиба зон к поверхности, а фотодырки выталкиваются этим полем в объем, поэтому фотопотенциал поверхности обычно отрицательный. В полупроводнике n - типа приповерхностное электрическое поле направлено противоположно, к поверхности притягиваются фотодырки, а фотопотенциал имеет положительный знак. Как следствие, можно ожидать ступенчатую форму профиля U_{Φ} с изменением знака сигнала при пересечении $p-i-n$ перехода в области диэлектрического волновода. На Рис.47 приведены два профиля U_{Φ} через структуру, полученные в условиях короткого замыкания диода и при протекании через него прямого тока; положение основных слоев структуры обозначено отрезками. Сигнал U_{Φ} есть разность значений KPP с включенным и выключенным фотовозбуждением, т.е. $U_{\Phi} = KPP^{HeNe_вкл} - KPP^{HeNe_выкл}$. Профиль U_{Φ} , выведенный на Рис.47 открытыми квадратами, был измерен в условиях короткозамкнутого $p-i-n$ перехода (оба контакта диода заземлены). Как и ожидалось, форма профиля ступенчатая, и наблюдаются положительные значения U_{Φ} над n - областью ($\approx +110mV$) и отрицательные над p - областью структуры ($\approx -180mV$). В рассматриваемом профиле наблюдаются также дополнительные особенности в виде пиков вблизи основных интерфейсов лазера (два положительных и один отрицательный пик). Такие пики указывают на более эффективный захват неосновных фотоносителей на поверхность вблизи интерфейсов. Исследование тонких деталей поведения сигнала может быть задачей отдельной работы.

Профиль сигнала U_{Φ} (заполненные квадраты на Рис.47) измерен на прямо смещённом диоде и протекании через лазер тока близкого к пороговому

значению. Обращает на себя внимание сильное подавление сигнала U_{Φ} как над n -, так и над p - эмиттерами, а также надо всей поверхностью n^+ - подложки. В частности, на Рис.47 видно, что на расстоянии $40\mu m$ от середины $p-i-n$ перехода сигнал U_{Φ} над подложкой все еще мал, хотя и показывает уже уровень $30mV$. Зазор между этим уровнем и уровнем сигнала при короткозамкнутом $p-i-n$ переходе обозначен δ^* и составляет около $80mV$. Величина δ^* практически совпадает со значением δ на Рис.45, что не случайно и в дальнейшем будет объяснено при обсуждении природы сигналов U_{Φ} и U_{Π} над хорошо проводящими областями лазерного диода. Уменьшение сигнала U_{Φ} на зеркале прямо смещенного работающего лазера отражает конкуренцию неосновных носителей, инжектированных током, и созданных светом. Ослабление подавления сигнала U_{Φ} при удалении от $p-i-n$ перехода подтверждает и высказанное ранее предположение об ответственности активной области за появление носителей на поверхности зеркала.

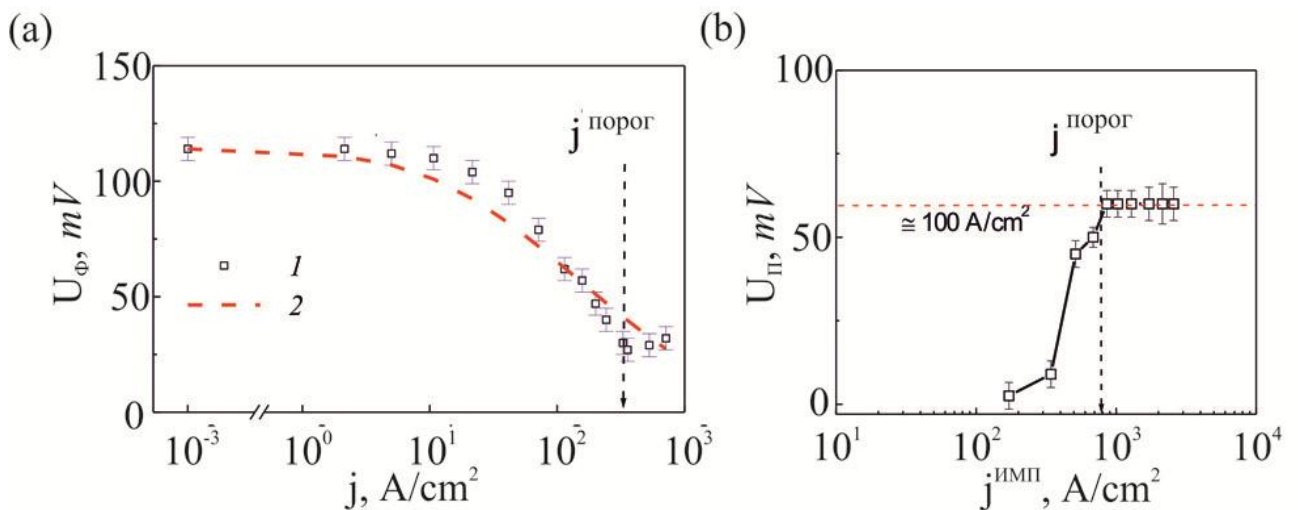


Рис.48. (а) Зависимость сигнала U_{Φ} от плотности прямого тока через прибор, 1, измеренная над n^+ - подложкой на удалении $\approx 20\mu m$ от места выхода на лазерное зеркало $p-i-n$ перехода InGaAs/AlGaAs/GaAs диода. Пунктиром показана аппроксимация, 2, рассчитанная по выражению (32). (б) Зависимость сигнала U_{Π} от плотности импульсного прямого тока через прибор, измеренная над n^+ - подложкой на удалении $\approx 10\mu m$ от места выхода на лазерное зеркало $p-i-n$ перехода в InGaAs/AlGaAs/GaAs диоде. Длительность импульсов $200ns$, период следования $40\mu s$ (скважность 200).

На Рис.48а выведена зависимость поверхностного фотонапряжения U_{ϕ} от плотности тока через лазерный диод. Данные были получены над n^+ -подложкой, в $20\mu m$ от волновода. В отсутствие тока через диод сигнал U_{ϕ} имеет уровень $115mV$, что согласуется с данными на Рис.47. Возникновение и рост тока через структуру вызывает убывание значений U_{ϕ} , но не сразу, а, начиная с токов порядка $1A/cm^2$. Это ожидаемый эффект, так как для детектируемого подавления сигнала U_{ϕ} требуется достаточно высокая концентрация выходящих на поверхность носителей, сопоставимая с фоновой концентрацией фотоносителей. Источником высокой концентрации фоновых фотоносителей служит непрерывно работающий АСМ лазер системы оптической регистрации отклонений кантилевера, что подробнее будет рассмотрено ниже при обсуждении результатов. Интересно отметить, что уменьшение сигнала U_{ϕ} с ростом тока испытывает насыщение на определенном уровне (в нашем случае $25mV$). Момент насыщения совпадает с установлением режима генерации в лазере. Это говорит о том, что концентрация дырок, выходящих на поверхность, перестает расти. Наблюдаемый эффект можно ожидать, предположив, что плотность неосновных носителей у поверхности связана с концентрацией носителей в активной области. После достижения генерации лазера положение уровня Ферми в активной области фиксируется [¹⁰⁵], т.е. концентрация носителей в активной области оказывается постоянной, следовательно, и утечка таких носителей должна стабилизироваться.

Стабилизация утечки дырок из активной области наблюдается также и в зависимостях сигнала U_{Π} от амплитуды импульсов прямого тока через лазерный диод. На Рис.48b приведены данные U_{Π} , измеренные в $10\mu m$ от i -области при импульсном питании лазера. Импульсная схема питания применялась для устранения температурных нестабильностей при измерениях, и позволила продвинуться к существенно более высоким значениям токов. Как видно из рисунка, при достижении током порогового значения, $j^{порог}$, сигнал $U_{\Pi}^{ИМП}$ стабилизируется на уровне около $60mV$ и сохраняется постоянным при дальнейшем увеличении тока до шести пороговых значений.

Были проведены более подробные СКЗМ измерения на зеркале лазера с прямым смещением pn перехода в режиме импульсного питания и в режиме постоянного питания [A17]. Одна из особенностей сигнала U_{Π} при работе лазера в импульсном режиме проявляется при пересечении pn перехода. Профиль сигнала инвертирован по отношению к тому, что наблюдается в случае непрерывного питания, также Рис.49. С одной стороны, прямое смещение это положительный потенциал на p - контакте и всей p - стороне диода. Именно это и видно при непрерывном питании диода, профиль С на Рис.49d. С другой стороны, ток инжекции приносит в p - область дополнительные неосновные электроны и, следовательно, отрицательный потенциал на поверхность. И этот эффект проявляется при импульсном питании диода, профиль В на Рис.49d.

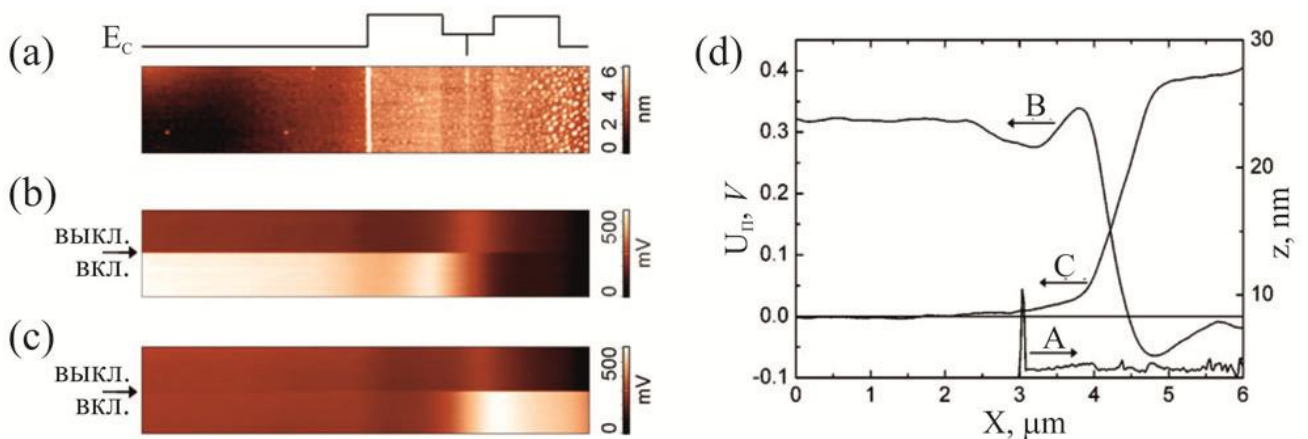


Рис.49. Сравнительное СКЗМ исследование зеркала лазера с прямым смещением pn перехода в режиме импульсного (скважность 200, амплитуда импульсов тока 560mA, лазер работает в режиме генерации) питания и в режиме постоянного (+0.5V) питания. (a) Тоновое АСМ изображение скола в области выхода основных слоев лазера. Карты сигнала КРП на прямо смещенном лазерном диоде при включении импульсного питания (b) и постоянного питания (c). Стрелки слева от (b) и (c) указывают на момент, когда питание выключалось. На рисунке (d) указаны: профиль топографии (A), усредненные профили $U_{\Pi} = KPII(вкл) - KPII(выкл)$ в случае импульсного (B) и постоянного (C) питания. Для идентификации основных слоев лазера в верхней части рисунка также приведен профиль валентной зоны лазерной гетероструктуры. Для повышения чувствительности СКЗМ измерений на лазере, работающем в импульсном режиме, использована инфракрасная система регистрации отклонений кантилевера на длине волны $\lambda = 1.3\mu m$. Эксперимент и подготовка рисунков выполнены Константином Ладутенко.

В импульсном режиме, также как и в непрерывном, значения сигнала U_{Π} есть среднее по времени от разности КРП при выключенном и выключенном

питании: $U_{\Pi} = \langle \text{КРП}(\Delta\varphi^{\text{ИМП}}) - \text{КРП}(0) \rangle$. При скважности 200 и амплитуде прямого импульса на диоде в $+2V$ максимальная величина вклада U_0 в измеряемый сигнал вблизи p - контакта не должен превышать $+10mV$, что приблизительно соответствует уровню шума измерений. При импульсной инжекции неосновных носителей среднее изменение приповерхностного изгиба зон в полупроводнике зависит от вероятности захвата носителей на поверхностные состояния. Если захвата нет (так называемый режим постоянного поверхностного заряда [10^8]), то среднее изменение потенциала на поверхности будет близким к нулю, точно также как и в объеме полупроводника. Поскольку в импульсном сигнале U_{Π} вариации более чем $300mV$ (см. профиль В на Рис.49d), мы наблюдаем обратную ситуацию, а именно свидетельство процессов медленной перезарядки поверхностных состояний с большим временем жизни в неравновесном состоянии.

2.3.4. Механизмы утечки неосновных носителей из активной области инжекционного лазера

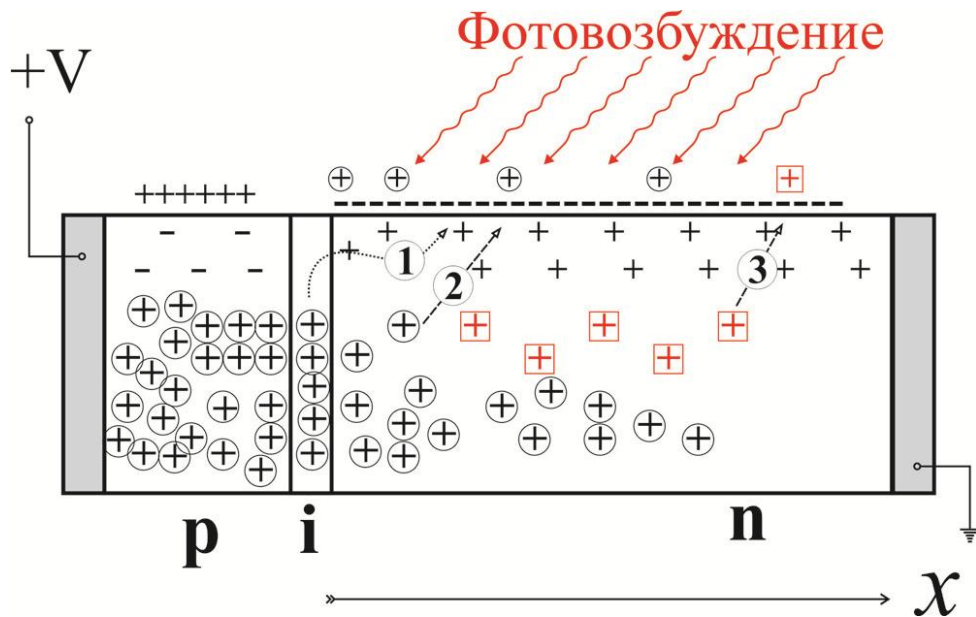


Рис.50. Схематическое представление поверхностного (1) и объемного (2) каналов выхода неравновесных дырок из i - области на поверхность лазерного зеркала в прямо смещенном и освещенном лазерном диоде; (3) - дрейф фотодырок на поверхность n - полупроводника.

Резюмируем результаты экспериментов. На поверхности зеркал работающих лазерных диодов выявлено значительное расхождение между падением потенциала на поверхности U_{Π} , измеренными над хорошо проводящей и заземленной n^+ - подложкой, и соответствующими значениями в объеме U_0 , смоделированными численно. Сопоставление распределений сигналов U_{Π} и поверхностного фотонапряжения U_{Φ} поперек слоев лазерной структуры, а также зависимостей локальных значений этих сигналов от плотности тока через лазерный диод показало, что обнаруженное расхождение объясняется вкладом неосновных дырок, уменьшающих приповерхностный изгиб зон. Дырки появляются на лазерном зеркале в i - области волновода и затем распространяются на большие расстояния от $p-i-n$ перехода. Для количественного анализа эксперимента ниже проводится моделирование сигналов U_{Π} и U_{Φ} .

В лазерных структурах в равновесном состоянии нелегированные слои волновода и активной области обеднены носителями, так как встроенное электрическое поле $p-i-n$ перехода выталкивает электроны и дырки из прилегающих проводящих слоев n - и p - эмиттеров. При открытии $p-i-n$ перехода диода, внутреннее поле компенсируется внешним, приложенным к контактам диода, возникает инжекционный ток, и в волноводе, а также активной области, состоящей из квантовой ямы, появляется большое число свободных носителей. Поведение дырок в лазерной структуре с прямо смещенным $p-i-n$ переходом изображено схематически на Рис.50. (Поведение электронов в противоположных областях относительно перехода аналогично). Как правило, знак полного заряда на поверхностных состояниях полупроводника совпадает со знаком заряда основных носителей, которые захватываются на эти состояния. Как следствие, в полупроводнике n - типа приповерхностное электрическое поле обычно направлено из объема к поверхности и притягивает неосновные дырки. Неосновные дырки могут выходить сразу на поверхность из i - волновода с активной областью (поверхностный канал) или после выброса в n - эмиттер и подложку (объемный канал). Выброс дырок в n - эмиттер, в принципе, возможен

за счет туннелирования и теплового возбуждения. С увеличением прямого тока концентрация неравновесных носителей обоих знаков в i - волноводе может достигать больших значений и практически нивелировать в нем приповерхностный изгиб зон. Данное обстоятельство существенно повышает вероятность утечки носителей по поверхностному каналу. Действительно, за счет хотя бы частичного сохранения приповерхностного изгиба зон в прилегающих к волноводу n - и p -эмиттерах, создается электрическое поле, направленное параллельно поверхности, которое вытягивает из i - области электроны в p -эмиттер, а дырки в сторону n - эмиттера и далее в подложку.

Независимо от канала, выбранного дырками для утечки, поверхностного или объёмного, их захват на поверхность уменьшает электрическое поле, направленное перпендикулярно к поверхности, и приводит к положительному сдвигу поверхностного потенциала. Обозначим в подложке расстояние x до границы i - волновода с n - эмиттером. Введем плотности дырок утечки $\Delta^{\text{утечка}}(x)$, а также фотодырок $\Delta^{\text{HeNe}}(x)$ и $\Delta^{\text{АСМ}}(x)$, созданных при поглощении фотонов от внешнего HeNe лазера и от АСМ лазера системы оптической регистрации отклонений кантилевера. Красный свет АСМ лазера частично проникает через кремниевый зонд. Он может также освещать поверхность под зондом за счет многократного рассеивания от элементов держателя зонда [106]. В результате, во время измерений поверхность образца непосредственно под зондом всегда оказывается освещенной (если, конечно, не используются неоптические варианты регистрации отклонений кантилевера). Это фоновое освещение поглощается полупроводниковыми слоями лазерного диода, что обуславливает непрерывное присутствие у поверхности фоновых фотоносителей $\Delta^{\text{АСМ}}(x)$. Простые соотношения между сигналами $U_{\text{П}}$ и $U_{\text{Ф}}$ и величинами $\Delta^{\text{утечка}}(x)$, $\Delta^{\text{HeNe}}(x)$ и $\Delta^{\text{АСМ}}(x)$ получаются в рамках теории поверхностного фотонапряжения [107,108]. Изменение изгиба зон Y (в вольтах), индуцированное внешним освещением, а также выходом неосновных носителей на поверхность за счет иных механизмов, записывается в простой форме:

$$\beta \cdot Y = \ln(\Delta/\Delta_0) \quad (23),$$

где $\beta^{-1} = k_B T / q_e = 25 mV$ при комнатной температуре $T = 290^\circ K$, Δ есть суммарное изменение плотности неосновных носителей у поверхности, Δ_0 это константа, зависящая от параметров полупроводника. В величине Δ учтены вклады всех действующих факторов. Например, пусть идет инжекция через $p-i-n$ переход и одновременно включены HeNe и АСМ лазеры. Тогда $\Delta = \Delta_{\text{утечка}} + \Delta^{HeNe} + \Delta^{АСМ}$. Соотношение (23) действует, если величина Δ мала по сравнению с концентрацией основных носителей [108]. Рассмотрим наш экспериментальный случай, когда избыточная плотность неосновных носителей, создаваемая в результате поглощения света HeNe лазера, превышает все остальные вклады. Величина Δ^{HeNe} может быть оценена через значение тока поверхностной рекомбинации фотоносителей, который уравнивает поверхностный фототок $j^{HeNe} = q_e v_{SR} \Delta^{HeNe}$, где q_e заряд электрона, а v_{SR} скорость поверхностной рекомбинации (surface recombination) [107]. В наших экспериментах плотность фотовозбуждения могла достигать $10 W/cm^2$. При энергии кванта света около $2 eV$ получаем оценку максимальной плотности фототока, $j^{HeNe} \approx 5 A/cm^2$. Воспользовавшись значением $v_{SR} \approx 10^6 cm/s$ [107], получим $\Delta^{HeNe} \leq 10^{14} cm^{-3}$. Это, по крайней мере, на четыре порядка меньше концентрации носителей в проводящих областях лазера ($\sim 10^{18} cm^{-3}$). Следовательно, в указанных условиях эксперимента, применение выражения (23) для анализа изменений изгиба зон оправдано.

Величина сигнала U_{Π} над заземленной n^+ - подложкой задается только изменением изгиба зон. Другими словами, U_{Π} выражается через разность значений Y , измеренных на зеркале лазерного диода в прямо смещенном и закороченном состояниях, при выключенном HeNe лазере:

$$U_{\Pi} = Y_{\text{диод_открыт/HeNe_выкл/АСМ_вкл}} - Y_{\text{диод_закорочен/HeNe_выкл/АСМ_вкл}} \quad (24).$$

Откуда, используя выражение (23), получаем:

$$\beta \cdot U_{\Pi} = \ln(1 + \Delta_{\text{утечка}} / \Delta^{АСМ}) \quad (25).$$

Соответственно, для сигнала U_{Φ} , измеряемого на смещенном лазерном диоде:

$$U_{\Phi} = Y_{\text{диод_открыт/HeNe_вкл/АСМ_вкл}} - Y_{\text{диод_открыт/HeNe_выкл/АСМ_вкл}} \quad (26);$$

$$\beta \cdot U_{\Phi} = \ln(1 + \Delta^{\text{HeNe}} / (\Delta^{\text{утечка}} + \Delta^{\text{АСМ}})) \quad (27).$$

Выражение (25), позволяет представить форму профиля сигнала U_{Π} , если утечки дырок из i - области идет только по объемному каналу. Пусть дырки проникают из i - области в n - эмиттер и далее диффундируют в подложку. Тогда плотность дырок $\Delta^{\text{утечка}}$ в n - части диода должна экспоненциально спадать по мере удаления от $p - i - n$ перехода [73]:

$$\Delta^{\text{утечка}}(x) = p_n(x) = p_n|_{x=0} \cdot \exp(-x/L_D) \quad (28),$$

где $p_n(x)$ описывает профиль концентрации неравновесных дырок в n^+ -подложке, $p_n|_{x=0}$ - концентрация дырок на n - границе $p - i - n$ перехода, L_D диффузионная длина дырок в n - материале. Подставляя (28) в (25), получаем, что линейное убывание U_{Π} с расстоянием x от $p - i - n$ перехода:

$$\beta[U_{\Pi}(x) - U_{\Pi}|_{x=0}] \approx -x/L_D \quad (29).$$

Линейная связь в выражении (29) верна, когда $U_{\Pi} \gg \beta^{-1} = 25mV$, что соблюдается при условии $\Delta^{\text{утечка}} \gg \Delta^{\text{АСМ}}$, позволяющем пренебречь единицей в аргументе логарифма в (25). На Рис.45 сигнал верхнего профиля действительно убывает линейно с расстоянием на отрезке $0 \leq x \leq 20\mu m$. С помощью (29) получаем оценку для диффузионной длины дырок $L_D > 3\mu m$. Это не согласуется с литературными данными по хорошо проводящему GaAs n - типа, в котором диффузионная длина дырок не превышает $1\mu m$ [109, 110]. Отсюда можно сделать вывод, что возможный уход дырок в n - эмиттер, по крайней мере, не является доминирующим каналом выброса из активной области. Это значит, что форма профиля U_{Π} , главным образом, отражает распределение дырок в поверхностном канале утечки.

Оценим, используя (27) и данные эксперимента, фоновый поверхностный фототок $j^{\text{АСМ}}$. В короткозамкнутом диоде $\Delta^{\text{утечка}} = 0$, так что можно записать:

$$j^{АСМ} / j^{HeNe} = \Delta^{АСМ} / \Delta^{HeNe} = [\exp(\beta \cdot U_{\Phi}(0)) - 1]^{-1} \quad (30).$$

Согласно данным Рис.48а, $\beta \cdot U_{\Phi}(0) \cong 115/25 = 4.6$. Используя это значение как аргумент экспоненты в (30), получаем $j^{АСМ} \cong 10^{-2} j^{HeNe}$. Как было отмечено выше, максимально возможный фототок $j^{HeNe} \cong 5 \text{ A/cm}^2$, откуда $j^{АСМ} \cong 50 \text{ mA/cm}^2$. Результат согласуется с плотностью фототока под кантилевером, измеренной нами по отклику стандартного кремниевое фото диода, покрытого диафрагмой с диаметром отверстия существенно меньшим, чем ширина кантилевера, а также с вычислениями эффекта от АСМ лазера [106].

Преобразуем выражение (27) для моделирования поведения экспериментальной зависимости U_{Φ} от плотности прямого тока, Рис.48а до пороговых инъекций. Для этого свяжем плотность тока утечки, направленного к поверхности, с полным током через диод, j , как: $j^{утечка} = k \cdot j$, где коэффициент $k(x, y)$ характеризует локальную утечку. Соотнесем также величины $\Delta^{утечка}$ и Δ^{HeNe} с полным током через диод:

$$j^{утечка} / j^{HeNe} = \Delta^{утечка} / \Delta^{HeNe} = k \cdot j / j^{HeNe} = \gamma \cdot j; \\ \gamma = k / j^{HeNe} \quad (31).$$

Используя соотношения (30) и (31), приведем выражение (7) к удобной форме с одним подгоночным параметром $\gamma = k / j^{HeNe}$:

$$\beta \cdot U_{\Phi}(j) = \ln \left[1 + \left((\exp(\beta \cdot U_{\Phi}(0)) - 1)^{-1} + \gamma \cdot j \right)^{-1} \right] \quad (32).$$

Зависимость (32) показана на Рис.48а пунктирной линией. Оптимальное согласие моделирования и эксперимента было достигнуто с $\gamma = 0.0007 \text{ cm}^2/\text{A}$. Используя это значение и по определению подгоночного параметра в (31), найдем локальную удельную поверхностную утечку: $k = \gamma \cdot j^{HeNe} = 0.0007 \cdot 5 \approx 0.4\%$. Экспериментальная зависимость на Рис.48а измерялась в области подложки на расстоянии $20 \text{ }\mu\text{m}$ от места выхода на скол активной области. Таким образом, на данном расстоянии плотность тока утечки составляет приблизительно 0.4% от

плотности полного тока. В принципе, с помощью СКЗМ можно определить пространственную карту удельной утечки $k(x, y)$, что дает путь для измерения суммарной поверхностной утечки неосновных носителей в инжекционном лазерном диоде.

Рассмотрим, можно ли восстановить значения U_0 по экспериментальным величинам U_{Π} и U_{Φ} . Будем считать, что характерная длина изменений потенциала вдоль структуры значительно превышает толщину приповерхностной области изгиба зон, что хорошо выполняется только на сильно легированных частях структуры. В этом случае, изменения в амплитуде приповерхностного барьера определяют разницу между локальными значениями U_0 и соответствующим U_{Π} . С другой стороны, сигнал U_{Φ} также содержит информацию об изменениях изгиба зон, вызванных носителями утечки. Если выполняется условие $\Delta^{HeNe} \gg \Delta_{утечка} + \Delta^{ACM}$ (высокий уровень внешнего фотовозбуждения), тогда, используя (25) и (27), можно показать что локальное значение U_0 подчиняется следующему выражению:

$$U_0(j) = U_{\Pi}(j) + U_{\Phi}(j) - U_{\Phi}(0) \quad (33).$$

В правой стороне уравнения (33) стоят измеримые величины.

Применим (33) для обработки результатов по U_{Π} и U_{Φ} на Рис.45 и 47. Для данных Рис.47 высокий уровень внешнего фотовозбуждения достигается вдалеке от $p-i-n$ перехода, где сигнал $U_{\Phi}(j)$ составляет $30mV$. Действительно, подставляя это значение в (27), получаем $\Delta^{HeNe} / (\Delta_{утечка} + \Delta^{ACM}) = e^{1.2} \cong 2.32$. На Рис.45 и 47 определены значения $\delta = U_{\Pi}(j) \cong 75mV$ и $\delta^* = U_{\Phi}(j) - U_{\Phi}(0) \cong 80mV$. Используя это в (33), находим $U_0(j) = \delta - \delta^* \cong -5mV$. То есть практически ноль и, таким образом, экспериментально демонстрируется отсутствие падения напряжения в подложке, что и должно иметь место для хорошо проводящего сильнолегированного GaAs материала. Заметим, что только что полученное тождество $U_0 \approx 0$ из экспериментальных величин не составит, если, например, на тыльном контакте к подложке паразитный потенциальный барьер. Таким образом, измерения поверхностного фотонапряжения позволяют

отделить изменения приповерхностного изгиба зон от изменений потенциала в объеме. На основе этого можно проводить экспресс диагностику омичности контактов на сколе рабочей диодной структуры.

Если прямой ток мал ($\Delta^{утечка} \ll \Delta^{АСМ}$), то (33) упрощается до $U_0 \cong U_{П}$. Сравним профили 1 и 2 на Рис.43b, с соответствующими профилями на Рис.43d. Модельные профили, с учетом приборного уширения, фактически совпадают с экспериментом. Таким образом, на малых прямых токах, а также при запираии pn перехода, сигнал $U_{П}$ отражает распределение приложенного напряжения в объеме лазерной структуры.

При диагностике приборов на основе GaAlAs фоновая засветка от стандартного красного АСМ лазера может играть положительную роль. Длина волны этого лазера, обычно, в диапазоне 620 – 690 nm , такой свет поглощается материалами прибора и создать много неравновесных дырок, с концентрацией $\Delta^{АСМ}$. За счет этого диапазон прямых токов, когда $U_0 \cong U_{П}$, расширяется. Согласно выражению (25), с учетом $\Delta^{утечка} \ll \Delta^{АСМ}$, в области n^+ - подложки должно наблюдаться $U_{П} \approx 0$. Дырки, выброшенные из активной области, при относительно более высокой концентрации фоновых дырок Δ^{AFM} не меняют приповерхностного изгиба зон в подложке.

С другой стороны, расхождение между U_0 и $U_{П}$ можно обнаружить при незначительных прямых токах через GaAlAs прибор, если проводить измерения в полной темноте, например, используя неоптические системы регистрации отклонений зонда, такие как пьезорезистивный кантилевер или систему на основе кварцевой вилки [^{100,101,102,111}]. Расхождение U_0 и $U_{П}$ при незначительных прямых токах ожидается также и при исследовании приборов на основе GaN и других материалов прозрачных для красного света АСМ лазера.

Проанализируем на Рис.47b насыщение сигнала $U_{П}$ с ростом тока. Такое насыщение согласуется с представлениями о работе лазеров с квантовой ямой, в предположении, что плотность неосновных носителей у поверхности связана с концентрацией носителей в активной области. После достижения генерации

лазера положение уровня Ферми в активной области фиксируется [105], т.е. концентрация носителей в активной области насыщается, следовательно, и утечка таких носителей должна стабилизироваться. Измерения проводились на лазере с плотностью порогового тока $j^{\text{порог}} \approx 750 \text{ A/cm}^2$. Уровень насыщения сигнала $U_{\text{П}} \approx 60 \text{ mV}$, скважность импульсного возбуждения $M = 200$, плотность фототока фоновой засветки от АСМ лазера $j^{\text{АСМ}} \cong 50 \text{ mA/cm}^2$. Используя (25) и равенство $j^{\text{утечка}}/j^{\text{АСМ}} = \Delta^{\text{утечка}}/\Delta^{\text{АСМ}}$, можно вычислить импульсную плотность тока утечки дырок на поверхность в точке измерения:

$$j^{\text{утечка}} = M \cdot \frac{\exp(\beta \cdot U_{\text{П}}) - 1}{\exp(\beta \cdot U_{\text{Ф}}(0)) - 1} \cdot j^{\text{HeNe}} = M \cdot (\exp(\beta \cdot U_{\text{П}}) - 1) \cdot j^{\text{АСМ}} \cong 100 \text{ A/cm}^2 \quad (34).$$

Исследованные чипы лазеров поперек скола были толщиной $125 \mu\text{m}$ и имели контактные полоски шириной $100 \mu\text{m}$. Под таким полоском на двух торцах, сколах чипа суммарная площадь поверхности составляет $2.5 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2$. Если через эту площадь течет ток с плотностью, рассчитанной в (34), то суммарная утечка будет на уровне 25 mA , т.е. всего несколько процентов от величины порогового тока.

Выражение (34) с $M = 1$ можно использовать для оценки поверхностной плотности тока утечки при непрерывном питании лазера, см. Рис.46 и подпись к нему. Это подразумевает логарифмическую зависимость сигнала $U_{\text{П}}$ над поверхностью заземленной подложки от скважности. А именно при уменьшении скважности в e раз сигнал $U_{\text{П}}$ должен вырастать на 25 mV .

Похожая зависимость, действительно, наблюдается, см. Рис.51. В достаточно широком диапазоне амплитуд импульсов тока (от 2 до 7 значений порогового тока, от 0.5 до 1.8A) при последовательном уменьшении скважности примерно в 3 раза (200, 60 и 20) величина $U_{\text{П}}$ растет приблизительно на 40 mV . Больше приращение сигнала, чем ожидалось в теории, можно объяснить как температурными изменениями поверхностного потенциала, так и увеличением утечки дырок из активной области, вызванным разогревом лазерного диода [A17].

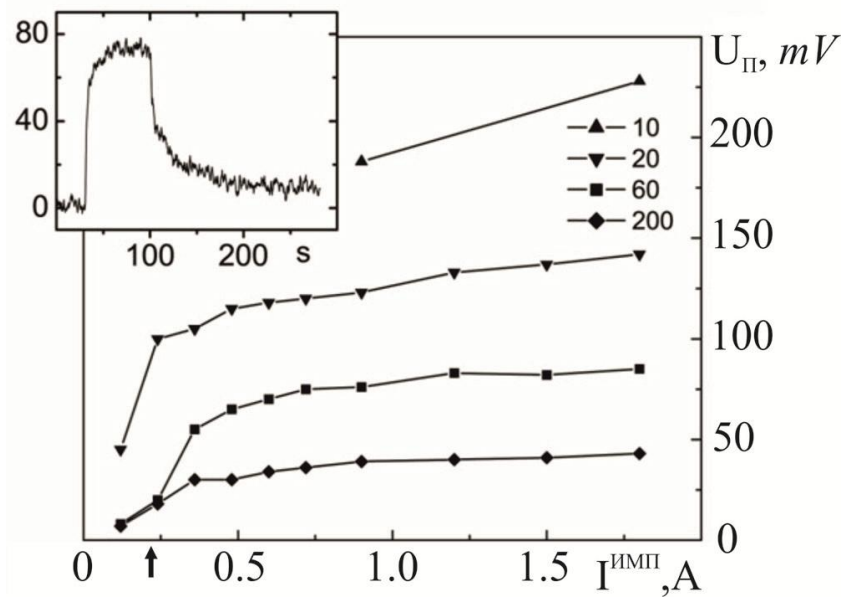


Рис.51. Сигнал $U_{\text{П}}$ на поверхности скола лазера в области заземленной n^+ - подложки, измеренный в зависимости от амплитуды и скважности импульсов прямого тока. На вставке показана кинетика сигнала, получена при подаче и выключении импульсного питания с амплитудой 1.8A и скважностью 200. Стрелка указывает на оси абсцисс пороговое значение тока лазерной генерации. Использована стандартная оптическая система регистрации отклонений кантилевера на длине волны $\lambda = 0.65\mu\text{m}$. Эксперимент и подготовка рисунка выполнены Константином Ладутенко.

2.3.5. Выводы

Предложен новый подход к изучению процессов утечки дырок из активной области работающих полупроводниковых лазерных диодов. Он заключается в измерениях на поверхности лазерных зеркал и анализе двух СКЗМ сигналов: падения потенциала $U_{\text{П}}$ при прямом смещении pn перехода прибора; и фотонапряжения $U_{\text{Ф}}$, вызванного внешним фотовозбуждением с известными параметрами.

Показано, что экспериментальные профили сигнала $U_{\text{П}}$ согласуются с модельным падением потенциалов в объеме структуры, U_0 , если приложенное внешнее напряжение не приводит к протеканию инжекционных токов, превышающих по плотности фототок фоновой засветки от АСМ лазера. С ростом тока инжекции значения $U_{\text{П}}$ и U_0 могут существенно разойтись, что наглядно выявляют положительные значения сигнала $U_{\text{П}}$ над заземленной хорошо

проводящей подложкой на значительном удалении от места $p - i - n$ перехода на сколе. Показано, что это расхождение отражает изменения приповерхностного изгиба зон, вызванные захватом на поверхность выброшенных из активной области лазера неосновных носителей. Вклад носителей в потенциал поверхности может быть учтен в измерениях сигнала U_{ϕ} . Продемонстрирована возможность восстановления значений U_0 по экспериментальным сигналам U_{Π} и U_{ϕ} .

Проведены исследования утечки дырок из активной области мощных РО ДГС InGaAs/AlGaAs/GaAs лазерных диодов, работающих в импульсном и непрерывном режимах [A10,A14,A17]. Получены количественные оценки локальной плотности и полного тока утечки. Показано, что с увеличением тока инжекции, величина тока утечки сначала нарастает, а после достижения лазерной генерации стабилизируется на достигнутом уровне.

Были также исследованы ИК лазеры на основе гетероструктуры GaInSbAs/GaAlSbAs/GaSb [19,A43]. На зеркалах этих лазеров утечка не стабилизировалась за порогом генерации, что удалось связать [A43] со слабым латеральным ограничением тока инжекции под меза-контактом в этих лазерах, по сравнению с мощными InGaAs/AlGaAs/GaAs лазерными диодами. Наиболее вероятной причиной сильного растекания тока под меза-контактом можно назвать избыточную проводимость волноводных слоев ИК лазеров.

2.4. Определение состава поперечных оптических мод на зеркале мощного полупроводникового лазера

Бросая в воду камешки, смотри на круги, ими образуемые; иначе такое бросание будет пустою забавою.

Козьма Прутков

2.4.1. Краткая характеристика методики

Рассмотрена методика восстановления состава оптических мод в полупроводниковом лазерном диоде с плоским резонатором Фабри Перо. С ее помощью можно определить разность фаз и отношение амплитуд у двух одновременно возбужденных в лазерном диоде поперечных модами электрического поля, которые имеют порядок не выше второго. Эта обратная задача решается в два стандартных шага: с пространственным разрешением лучше дифракционного предела измеряется картина ближнего поля на излучающем зеркале работающего лазера; распределение света на зеркале моделируется и сопоставляется с измерениями. Для описания физических принципов и особенностей применения методики использованы результаты исследований по сканирующей ближнепольной микроскопии светоизлучающих полупроводниковых структур с помощью апертурного кантилевера [A28,A29,A62]. Методика представляется важной для технологии мощных полупроводниковых лазеров с управляемым составом мод.

2.4.2. Постановка задачи исследования

Один из способов [32,112] преодоления дифракционного предела в оптической микроскопии состоит в использовании специального устройства с нанометровой апертурой, отверстием в непрозрачном экране. Существует две коммерчески доступные [113] возможности: сканирующая ближнепольная оптическая микроскопия (СБОМ) с оптоволоконным зондом [114] и, так называемая, кантилеверная СБОМ [115]. По сравнению с оптоволоконным вариантом, в кантилеверном варианте контролируются на порядки меньшие силы взаимодействия с образцом. Кроме того, используя кантилевер с апертурой можно избежать фоновой люминесценции, которая возбуждается при прохождении светом через кварц. Благодаря этим факторам увеличивается время работоспособной жизни наноапертуры и соотношение полезного сигнала к шумам. Тем не менее, оптоволоконный вариант тоже имеет свою собственную нишу для применений, а именно низкотемпературные исследования.

Нашим измерениям низкие температуры не требовались, и использовался вариант кантилеверной СБОМ. Сначала мы исследовали в комнатных условиях образцы самоорганизованных полупроводниковых квантовых точек (КТ) с интенсивной люминесценцией и поверхностной плотностью $\sim 10 \mu\text{m}^{-2}$. КТ применяются в современной нанофотонике для создания квантовых источников излучения в широком спектральном диапазоне от ультрафиолета (200nm) до ближней инфракрасной области включающей телекоммуникационную область ($1.3 - 1.5 \mu\text{m}$) [116]. Нужные для оптимизации технологии КТ СБОМ измерения это также удобный способ тестирования работоспособности субволновой апертуры. Мы не только собирали излучение через субволновое отверстие, но и одновременно через нее освещали образец.

Основными объектами исследования были выбраны образцы мощного полупроводникового лазерного диода со смещенной относительно центра волновода активной областью. Для производства мощных лазеров используют гетероструктуры с так называемым уширенным волноводом [117,118,119]. С ростом толщины в волноводе возникают не только фундаментальная мода нулевого

порядка, но также дополнительные поперечные моды более высокого порядка. Большинство применений используют только фундаментальную поперечную моду, а дополнительные моды требуется подавить. Однако, например, при смешивании двух близких лазерных частот от различных активных областей для генерации дальнего ИК излучения [120,121] нужны определенные поперечные моды более высокого порядка. В работах [118,122] показано, что усиливать определенные поперечные моды можно, выбирая положение активной области в волноводе. Для анализа состава мод важно определить картину ближнего поля на излучающей грани лазера с субволновым разрешением. Весьма удобным инструментом, в этой связи, оказывается СБОМ с апертурным кантилевером.

2.4.3. Описание установки для СБОМ измерений

Экспериментальная установка схематически представлена на Рис.52 и состоит из атомно-силового микроскопа (ИНТЕГРА Спектра, НТ-МДТ) и конфокального спектрометра (MS5204i, Sol Instruments). Возбуждение образца (16) через субволновую апертуру зонда (15) осуществляется лазером (2) с длиной волны $\lambda = 473nm$. Фокусировка лазерного пятна в область апертуры происходит с помощью сканирующего зеркала (4), закрепленного на пьезосканере (5), а также высокоапертурного объектива (14) Mitutoyo (например, 100x с числовой апертурой 0.7). Излучение, рассеянное образцом и субволновой апертурой, собирается этим же объективом и имеет две компоненты. Упруго рассеянное излучение отражается от краевого фильтра (10). Неупругим образом рассеянное излучение проходит через краевой фильтр и, с помощью конфокальной схемы, анализируется в спектрометре (1) с фокусным расстоянием $0.52m$. Для детектирования спектров используется ПЗС камера (3) iDus, Andor Co.

Зонды для СБОМ исследований представляли собой кантилеверы, покрытые непрозрачным слоем Al с нижней стороны полой пирамиды, см. вставку к Рис.52. На самом острие пирамиды Al был стравлен с помощью сфокусированного ионного пучка, для создания сквозного отверстия диаметром около $100nm$.

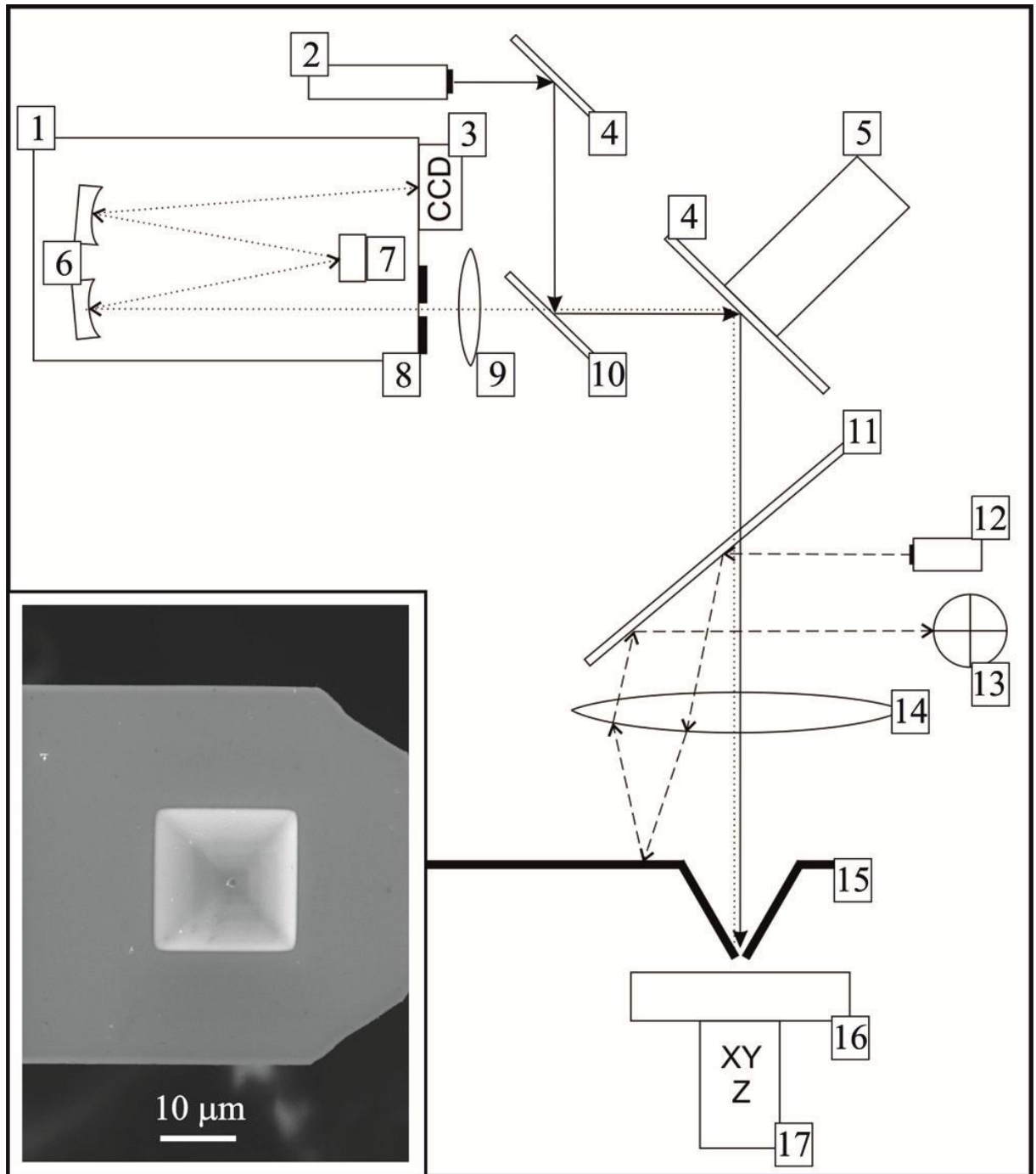


Рис.52. Схема установки: (1) спектрометр, фокальное расстояние $0.52m$, (2) лазер $473nm$, $50mW$, (3) пзс камера, (4) зеркало, (5) пьезосканер, (6) параболические зеркала, (7) дифракционная решетка, (8) регулируемая щель, (9) *хуз* настраиваемый объектив, (10) краевой фильтр, (11) дихроичное зеркало, (12) АСМ лазер, $1064nm$, (13) 4-х секционный фотодиод, (14) $100x$ объектив, (15) СБОМ зонд, (16) образец, (17) пьезосканер. На вставке СЭМ фотография использованного, но сохранившего работоспособность, СБОМ зонда - кантилевера со сквозным отверстием, субволновой апертурой, в пирамидальной игле. Рисунок подготовлен Артемом Шелавевым, НТ-МДТ.

Прошедшее сквозь апертуру такого зонда и собранное объективом не упруго рассеянное излучение содержало рассеянное внутренней поверхностью

зонда излучение и люминесценцию, возбужденную в образце и прошедшую через апертуру. Обычно, полезный вклад люминесценции на порядки меньше фонового неупругого рассеяния от зонда. Однако когда зонд приближен к поверхности, фон слабо меняется от места к месту, а вариации общего отклика начинают при сканировании отражать только изменения вклада люминесценции из-за неоднородностей образца. Дополнительно уменьшить фон от зонда помогли конфокальная схема детектирования и спектральное разложение сигнала на дифракционной решетке. Конфокальная схема производит пространственную селекцию, отсекая излучение с областей вдали от апертуры. А в спектрометре фильтруется значительная часть фона от зонда, лежащая по отношению к полезному сигналу люминесценции в коротковолновом диапазоне.

Сила взаимодействия зонда с образцом регулируется с помощью АСМ системы обратной связи. На поверхность балки СБОМ кантилевера с апертурой (SNOM_NC, НТ-МДТ) через 100х объектив (14) фокусируется свет лазера (12) системы регистрации с длиной волны 1064nm . Отраженный лазерный свет собирается тем же объективом и с помощью дихроичного зеркала (11) направляется на четырех секционный фотодиод (13).

Описанная конфигурация СБОМ позволяла измерять одновременно с рельефом карту интенсивности люминесценции структур с КТ с субдифракционным разрешением. Она также приспособлена для исследования светоизлучающих образцов, таких как полупроводниковый лазерный диод. Во втором случае для минимизации тепловых дрейфов, стабилизации спектра и картины излучения, мощный лазерный диод приводился в действие источником импульсного питания.

2.4.4.1 Аттестация субволновой апертуры на образце с InP/GaInP КТ

Полупроводниковые гетероструктуры самоорганизованных квантовых точек (КТ) InP/GaInP выращивались на подложках GaAs методом осаждения металлоорганических соединений из газовой фазы [123]. Использовались подложки (100) GaAs толщиной $500\mu\text{m}$, разориентированные на 2° в направлении [110].

Сначала на них осаждался буферный слой GaAs толщиной 50nm , затем шел слой твердого раствора $\text{Ga}_{0.52}\text{In}_{0.48}\text{P}$ (GaInP) согласованного по параметру решетки с GaAs. Квантовые точки образовывались при температуре 725°C осаждением 7 монослоев InP. Рост завершался созданием покровного слоя GaInP толщиной 80nm . В работе [124] было показано, что образовавшиеся КТ имеют двухмодовое распределение по размерам: большие точки с латеральными размерами $100 - 200\text{nm}$ и плотностью $\sim 0.5 \times 10^9\text{cm}^{-2}$ и маленькие точки с латеральными размерами $10 - 70\text{nm}$ и плотностью $\sim 1.5 \times 10^9\text{cm}^{-2}$.

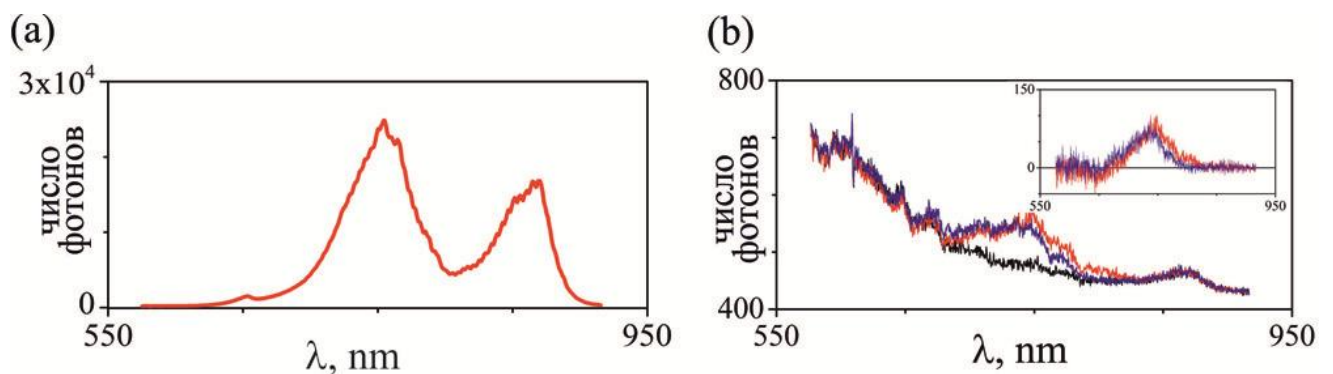


Рис.53. Спектры люминесценции образца InP/GaInP КТ, измеренные в конфокальном (а) и СБОМ режимах (b). На (b) черным цветом выведен спектр от области без КТ (фон), синим от области с маленькой КТ, красным от области с большой КТ; на вставке приведены спектры от большой и маленькой КТ с вычтенным фоном. Измерения Артема Шелаева, НТ-МДТ.

Спектр излучения ансамбля КТ, измеренный в конфокальном режиме с области несколько квадратных микрон, содержит две полосы с максимумами в районе $\sim 740\text{nm}$ и $\sim 870\text{nm}$, см. Рис.53а. Для получения в ближнепольном режиме спектров от отдельных КТ потребовалось предварительно отбирать апертурные кантилеверы с улучшенным пропусканием ($\sim 10^{-2}$). Пропускание света апертурой измерялось на длине волны возбуждения 473nm с помощью детектора, установленного вместо образца непосредственно под зондом. На Рис.53б приведены спектры неупругого рассеяния для случаев, когда зонд находился в статическом контакте с большой КТ, маленькой КТ, и когда контактировал с областью поверхности свободной от КТ. Спектры состоят из широкой структурной полосы, наблюдаемой в области $650 - 810\text{nm}$, отвечающей за

излучение КТ, а также полосы от подложки GaAs в области 870nm . В разностных спектрах люминесценции от КТ (с вычтенным фоном), см. вставку к Рис.53b, остается только полоса с максимумом в районе $\sim 740\text{nm}$. Видно также что, как и ожидается, с увеличением размеров точки спектр сдвигается в длинноволновую область.

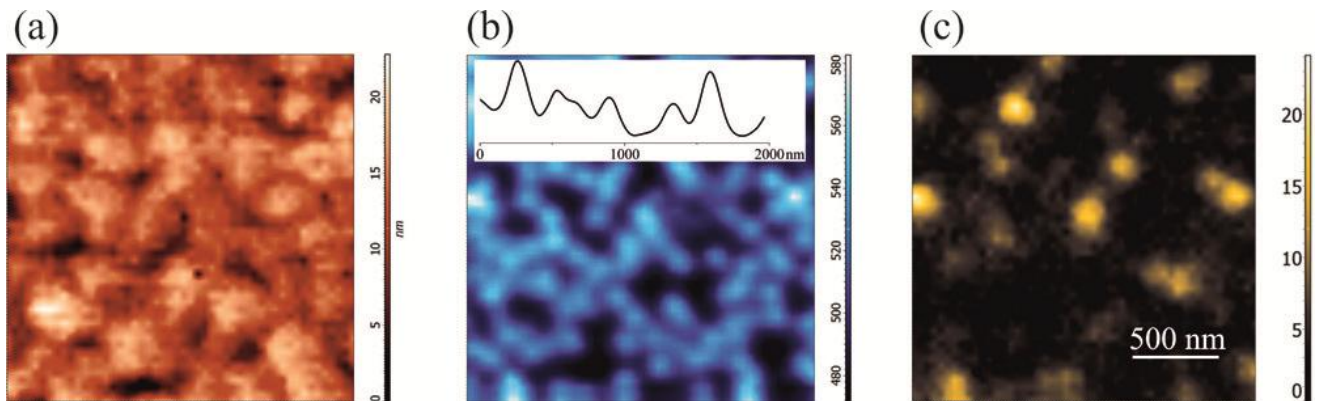


Рис.54. Тестирование работоспособности субволновой апертуры. Контактное АСМ изображение рельефа участка $(2\mu\text{m})^2$ поверхности образца с InP квантовыми точками. Измеренные одновременно с рельефом СБОМ карты интегральной интенсивности люминесценции в диапазоне спектра $730 - 740\text{ nm}$ (b) и $800 - 810\text{ nm}$ (c). Результаты получены Артемом Шелаевым, НТ-МДТ.

На Рис.54 представлены карты интегральной интенсивности люминесценции InP квантовых точек на участке $(2\mu\text{m})^2$ в диапазоне спектра $730 - 740\text{ nm}$ и $800 - 810\text{ nm}$, и одновременно измеренная АСМ топография поверхности. Можно видеть, что в картах интенсивности разрешаются отдельные КТ. Результат демонстрирует перспективность использования таких структур в качестве тестовых образцов СБОМ метода. В оптическом и АСМ изображениях практически нет корреляций, что указывает на отсутствие артефактов перепада высот рельефа образца в оптическом сигнале. Ширина на полувысоте у профиля оптического сигнала, взятого через отдельные маленькие КТ составляет примерно 100nm , см. вставку к Рис.54b. Согласно критерию Рэля и, пренебрегая реальными размерами $10 - 70\text{ nm}$ источника излучения, КТ, заметно меньшим этой ширины, для СБОМ с использованной субволновой апертурой получаем оценку разрешения на уровне 100nm .

2.4.4.2. Мощный полупроводниковый лазерный диод

2.4.4.2.1. Анализ расходимости излучения в дальнем поле

На Рис.55 рассмотрено устройство и характеристики мощного полупроводникового лазера с длиной волны $1.07\mu m$ на базе гетероструктуры с широкозонными эмиттерами $Al_{0.3}Ga_{0.7}As$, волноводом $GaAs$ толщиной $1.9\mu m$ и активной областью, $InGaAs$ квантовой ямой (КЯ, qw) толщиной $8nm$, смещенной от центра волновода в сторону p - эмиттера на $0.75\mu m$. Численное решение волнового уравнения для такой гетероструктуры в приближении диэлектрического волновода (пренебрегая поглощением света на носителях заряда и усилением) дает три стационарных модовых конфигурации [¹²⁵]. На Рис.55b показаны профили всех трех TE мод электромагнитного поля (TE обозначает поперечное электрическое поле, вектор которого перпендикулярен направлению распространения излучения и лежит в плоскости КЯ).

Одновременное выполнение пороговых условий генерации для всех трех мод маловероятно. Однако, если анализировать факторы, определяющие пороговые условия для 1-й и 2-й мод, то видно следующее. У 2-й моды правый минимум совпадает с положением КЯ (см. зонную диаграмму на Рис.55c), т.е. КЯ достаточно эффективно перекрывается электрическим полем. Это позволяет максимально усилить излучение, т.е. создает наиболее благоприятные условия для возбуждения 2-й моды по сравнению с другими модовыми структурами. На той же длине волны, вероятно одновременное возбуждение еще одной, например, 1-й моды, правый минимум которой также расположен достаточно близко к КЯ. В этом случае меньшее усиление излучения в активной области компенсируется меньшими оптическими потерями излучения в эмиттерных слоях. Как показали проведенные расчеты, при равенстве мощностей этих двух мод и средних внутренних оптических потерях $1.5cm^{-1}$, критическая длина резонатора, обеспечивающая одновременное выполнение пороговых условий генерации, составляет $2180\mu m$. Это значение близко к продольному размеру резонаторов лазерных образцов, выбранных для эксперимента.

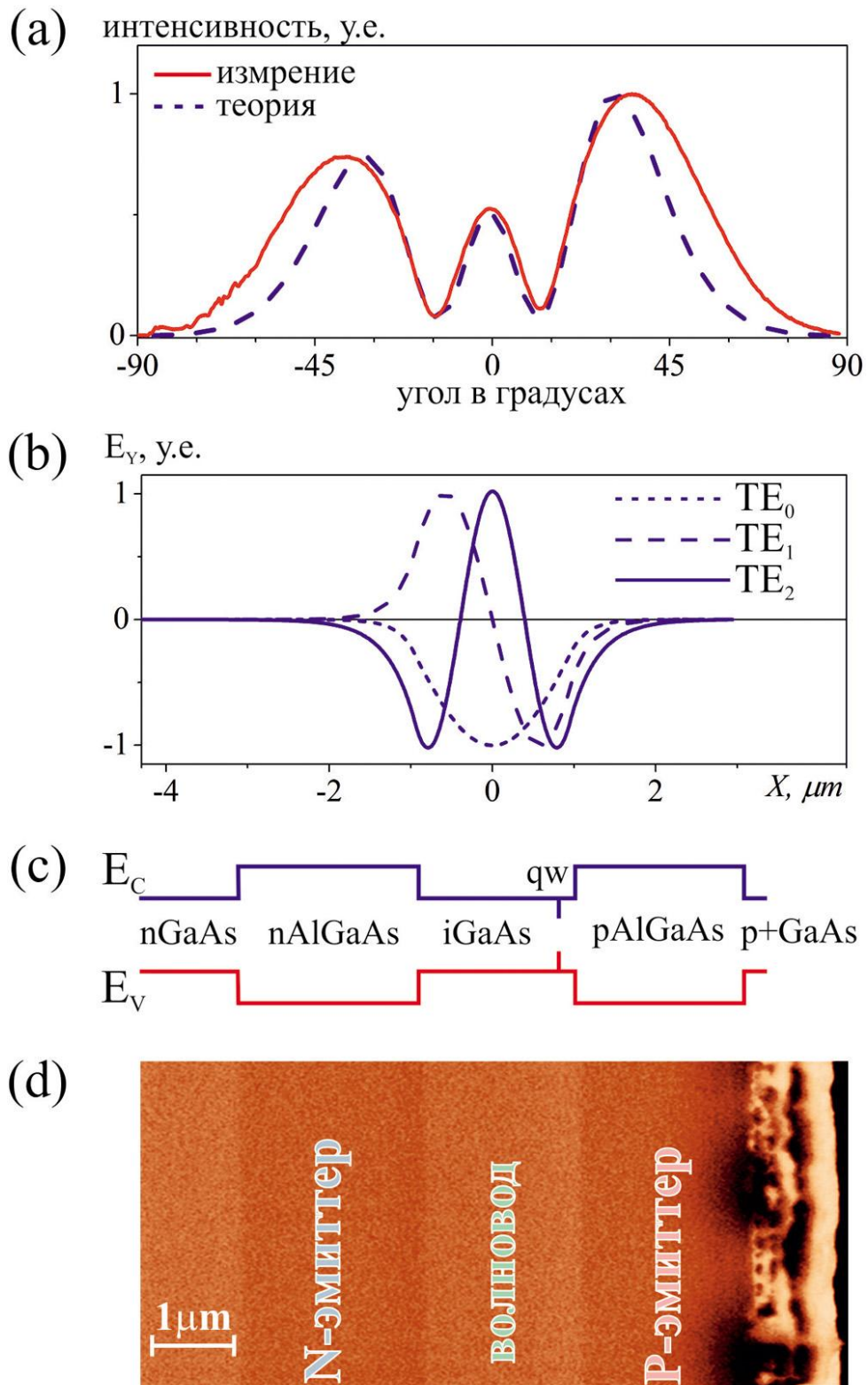


Рис.55. Характеристики и устройство лазерного диода. Диаграмма расходимости лазерного излучения (красная сплошная) и модельный профиль (синий пунктир), рассчитанный для линейной комбинации 2-й и 1-й TE мод с отношением амплитуд электрических полей 0.267 и разности фаз 16° , (а). Профили TE мод, соответствующих возможным решениям волнового уравнения для лазерной гетероструктуры, (б). Энергетическая диаграмма лазера (с). СЭМ изображение поверхности лазерного зеркала (д).

Для исследованных образцов в плоскости перпендикулярной pn переходу экспериментальная диаграмма направленности лазерного излучения (дальнее поле) имеет асимметричную форму, Рис.55а. Наблюдаемая форма не может сложиться в результате подмешивания к основной 2-й моде четной 0-й моды, а связана с одновременным возбуждением нечетной 1-ой моды. Приведенная на этом же рисунке расчетная диаграмма направленности лазерного излучения получена интегрированием, см. [126,127], ближнего поля от линейной комбинации 2-й и 1-й ТЕ мод. Согласовать расчет и эксперимент удавалось при приблизительно четырехкратном отношении амплитуд электрических полей и разности фаз 16° . Однако, возможны были и другие комбинации этих мод, также удовлетворительно описывающие эксперимент. Более точная и однозначная информация по конфигурации поперечных мод лазера была получена в СБОМ исследовании распределений излучения на зеркале лазера.

2.4.4.2.2. Моделирование ближнего поля

Двумерное волновое уравнение с одним точечным источником в центре координат имеет решение в виде функции Ганкеля нулевого порядка, которая вдали от источника ведет себя как затухающая синусоидальная волна, $\sin(\omega t - kr)/\sqrt{r}$, [128]. Модельный сигнал яркости $S(r)$ задается средней по времени интенсивностью $I(r, t)$ интерференции таких волн от трех источников:

$$I(r, t) = \sum_n \left(\frac{A_n \sin(\omega t - k|r - r_n|)}{\sqrt{|r - r_n|}} \right)^2;$$

$$S(r) = \langle I(r, t) \rangle = \sum_n \frac{A_n^2}{2|r - r_n|} + \sum_{n \neq m} \frac{A_n A_m \cos(k|r - r_n| - k|r - r_m|)}{2\sqrt{|r - r_n| \cdot |r - r_m|}};$$

$n, m := L, C, R$ (35).

Волновое число $k = 2\pi/1.07 \mu\text{m}^{-1}$; центральный (C), с координатой r_C , левый (L), r_L , и правый (R), r_R , источники располагались друг от друга на расстоянии $3\lambda/4$, в соответствии с промежутками между экстремумами у модельного профиля ближнего поля 2-ой моды на Рис.55b. Сигнал модельного изображения

2-ой моды вычисляется со следующими значениями амплитуд источников: $A_C = 1, A_L = A_R = -1$. Формула (35) качественно моделирует распределение излучения вблизи зеркала не только от 2-ой, но и от 0-й ($A_C = -1, A_L = A_R = 0$) и 1-ой мод ($A_C = 0, A_L = -A_R = 1$) и от произвольной линейной комбинации всех трех мод. В общем случае A_C, A_L и A_R суть комплексные числа.

Для простоты, в моделировании использованы только три точечных источника, и пренебрегается небольшим несовпадением экстремумов в распределениях электрического поля 1-ой и 2-ой мод. Предложенный подход, не претендуя на высокую точность, позволяет качественно оценивать картину распределения света от лазера для возможных шести модовых конфигураций (три одиночных и три парных). В частности отметим, что, согласно (35), сигналы яркости вблизи источников ($S_{L,C,R} := S|_{r=r_{L,C,R}+\varepsilon}$, где ε бесконечно малая величина) подчиняются пропорции $S_L:S_C:S_R = |A_L^2|:|A_C^2|:|A_R^2|$. Это можно использовать при анализе экспериментального сигнала интенсивности света на поверхности зеркала лазера - ближнего поля.

2.4.4.2.3. Результаты эксперимента и сопоставление с моделированием

СБОМ изображение распределения лазерного излучения на поверхности зеркала и контактное АСМ изображение рельефа, Рис.56b и 56а, были измерены одновременно. Положение основных слоев лазера отмечено на АСМ изображении и отсчитывалось от края скола, используя известные толщины слоев, см. Рис.55с и 55d. При необходимости, применяя стандартный кантилевер с острым зондом, можно провести измерения, выявляющие все основные слои лазерной гетероструктуры [А8,А14]. Согласно Рис.56с профиль ближнего поля состоит из трех пиков, расположенных в области выхода волновода на поверхность лазерного зеркала. На рисунок вместе с характерным сечением измеренного сигнала наложен также и модельный профиль ближнего поля от 2-й ТЕ моды. В отличие от модельного распределения, экспериментальный сигнал несимметричен: правый пик заметно выше левого и центрального пиков.

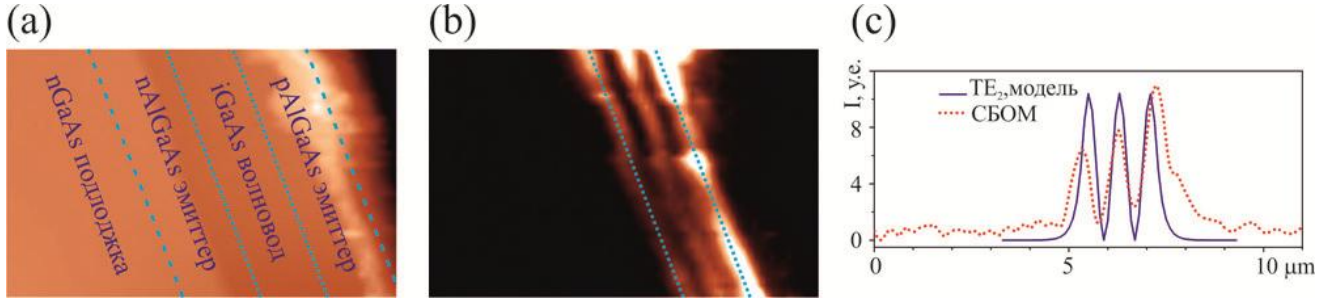


Рис.56 СБОМ распределения света на зеркале мощного лазерного диода, работающего в импульсном режиме. Контактная АСМ топография рельефа зеркала, (а). XY распределение ближнего поля лазерного излучения на зеркале, (б). Характерный профиль ближнего поля (красная пунктирная кривая) и модельный профиль (синяя сплошная кривая), соответствующий ближнему полю от 2-й ТЕ моды, (с), см. также Рис.55b. Параметры питания и работы лазера: длительность импульса $5\mu s$, скважность 200, амплитуда 2A (пороговый ток 0.35A), оптическая мощность с одного зеркала 0.6W. На (б) пунктирные линии ограничивают волновод.

Наблюдаемое локальное ближнее поле могло сформироваться в результате подмешивания 1-й ТЕ моды (нечетная мода с двумя экстремумами и нулевым значением электрического поля в середине волновода) к основной 2-й ТЕ моде. Вклад 0-й моды (единственный экстремум поля в середине волновода) в ближнее поле исключается по двум причинам: одновременное возбуждение трех мод маловероятно; любая линейная комбинация 2-й моды с 0-й даст симметричное ближнее поле.

В рамках модели с формулой (35), можно, измерив отношения высот пиков на Рис.56с, $S_L/S_C \cong 0.8, S_R/S_C \cong 1.4$, оценить вклады 1-й и 2-й мод в ближнее поле. Будем считать амплитуду электрического поля 2-й моды единицей, а у 1-й моды δ ; зададим также разность фаз между модами φ . Комбинация этих мод задается следующими значениями амплитуд:

$$A_L = -1 + \delta \cdot e^{i\varphi}; A_C = 1; A_R = -1 - \delta \cdot e^{i\varphi} \quad (36).$$

Учтя $S_L:S_C:S_R = |A_L^2|:|A_C^2|:|A_R^2|$, неизвестные переменные в (36) однозначно выражаются через измеряемые отношения высот гребней ближнего поля: $\delta = \sqrt{0.5(S_L/S_C + S_R/S_C) - 1}$; $\cos(\varphi) = (S_R/S_C - S_L/S_C)/(4\delta)$. В частности, для данных Рис.56с и 56b, получаем: $\delta \cong 0.3, \varphi \cong 60^\circ$. Таким образом, локально, в области измерения, амплитуда ближнего поля содержит примерно 75% 2-й и 25%

1-й ТЕ моды. Отметим, что полученные соотношения амплитуд и фаз не сильно отклоняются от параметров, согласующих расчетную и измеренную расходимость света в дальней зоне, Рис.55а: $\delta = 0.267, \varphi = 16^\circ$, - которые могут характеризовать ближнее поле, усредненное по всей излучающей $100\mu\text{m}$ -полоске на зеркале лазера.

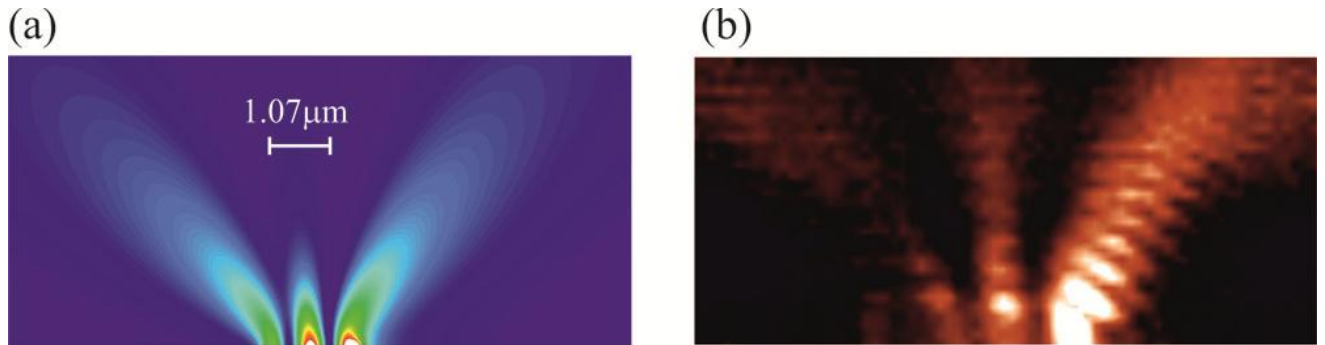


Рис.57. СБОМ распределения света вблизи зеркала работающего в импульсном режиме мощного лазерного диода. Модельное XZ изображение, (а). Экспериментальное XZ распределение сигнала лазерного излучения (интегральная интенсивность спектра в области $1068 - 1079 \text{ nm}$), (б). Модельное изображение рассчитывалось по формуле (35) со следующими значениями параметров: $A_L = -1 + 0.3 \cdot e^{i\pi/3}; A_C = 1; A_R = -1 - 0.3 \cdot e^{i\pi/3}$. В моделировании также учтено отклонение гребней, см. Рис.56б, от оси сканирования Y на угол $\alpha \cong 23^\circ$ (расстояние между точкой измерения и источником: $|r - r_i| = \sqrt{(z - z_i)^2 + (\cos \alpha)^2 \times (x - x_i)^2}; i = L, C, R$).

Определенный в эксперименте состав локального ближнего поля был применен для моделирования на Рис.57а ближнего поля в плоскости XZ (ось Z параллельна нормали зеркала, ось X лежит в плоскости зеркала и параллельна оси роста гетероструктуры). СБОМ изображение приведено на Рис.57б и выявляет распространение света по трем лепесткам-направлениям. На расстоянии в несколько длин волн от поверхности самым сильным по интенсивности оказывается правый лепесток, а самым слабым центральный лепесток. Это хорошо согласуется с диаграммой расходимости в дальней зоне на Рис.55а и с результатами моделирования на Рис.57а. Однако, заметно и расхождение эксперимента и моделирования. При удалении от поверхности измеряемая интенсивность света колеблется с периодом около половины длины волны. Несколько осцилляций сигнала есть на левом и центральном лепестках, лучше

всего они проявляются на правом лепестке. Осцилляции возникают из-за интерференции света в резонаторе, образованном излучающим зеркалом и поверхностью зонда над ним. Это аналогично эффекту просветляющих покрытий в оптических инструментах.

2.4.5. Выводы

Показано, что с помощью структур с самоорганизованными InP/GaInP КТ может быть проверена работоспособность и предельные возможности субволновой апертуры. Такой аттестованный зонд повышает надежность и достоверность дальнейшего СБОМ исследования. В частности, при исследовании КТ в режиме возбуждения и сбора через апертуру в оптическом люминесцентном сигнале достигнуто разрешение 100nm ($\sim\lambda/7$).

Представлены результаты экспериментального СБОМ исследования, а также моделирования распределений излучения вблизи поверхности зеркала работающего мощного лазерного диода. На зеркале лазера СБОМ изображения дают точную картину ближнего поля. Однако, при удалении зонда от излучающего зеркала, распределение лазерного излучения возмущается. Из-за паразитной интерференции света между поверхностями зонда и зеркала появлялись пространственные осцилляции сигнала, маскирующие картину излучения на переходе в дальнюю зону. На поверхности лазерного зеркала, в ближнем поле, выявлено асимметричное распределение излучения, которое свидетельствует о подмешивании к основной четной 2-й моде нечетной 1-й моды. Получено удовлетворительное согласие моделирования с экспериментом, которое позволило установить количественный состав локального ближнего поля: отношение амплитуд электрических полей 2-й и 1-й моды и разность фаз.

Разработанный способ анализа данных сканирующей ближнепольной микроскопии позволил восстановить распределение амплитуд и фаз источников в области измерений на излучающем зеркале лазера. Это получилось благодаря ограниченному тремя количеством поперечных мод, которые могли возникнуть в

изученном лазере и теоретически оправданному предположению, запрещающему возбуждение более двух мод одновременно. Таким образом, удалось извлечь однозначное решение для обратной задачи и определить профиль поперечного электрического поля в лазерном волноводе. Результаты полезны для технологии мощных полупроводниковых лазеров с управляемым составом мод.

2.5. Диагностика составных частей многокаскадных солнечных элементов, используя СКЗМ и локальное фотовозбуждение

Я лично не уверен в том, что вообще удастся создать энергетически надежный термоядерный источник – «Солнце на Земле». Намного проще построить на Земле преобразователи энергии Солнца.

Жорес Алферов

2.5.1. Вводные замечания

В предыдущих разделах мы рассматривали, как можно использовать сигнал поверхностного фотонапряжения, $U_{\text{ф}}$, в диагностике распределения приложенного напряжения в лазерном диоде. Было показано, что, измеряя величину $U_{\text{ф}}$ при однородной засветке поверхности, можно количественно оценивать поверхностный ток утечки неосновных носителей, выброшенных из области открытого pn перехода. Демонстрировался способ восстановления профиля падения потенциала в объеме, U_0 , по экспериментальному падению потенциала на поверхности, $U_{\text{п}}$, и сигналу $U_{\text{ф}}$. В частности, этот способ позволяет разделить вклады омического падения потенциала на контактах прибора и изменения потенциала, вызванные захватом неосновных носителей на поверхность.

В этом разделе будут проанализированы особенности измерений $U_{\text{ф}}$ при неоднородной, локальной засветке области контакта через высокоапертурный объектив. Для наглядной иллюстрации взяты результаты нашего исследования сколов солнечных элементов с помощью установки Интгера Спектра [A26]. Современные высокоэффективные фотоэлементы состоят из трех субячеек основанных на полупроводниковых наногетероструктурах и содержащих барьер для разделения носителей, pn переход. Мы использовали методы СКЗМ и конфокальную микроскопию для мониторинга работы каждого pn перехода. Сплав этих двух методов позволяет вести исследования вариаций сигнала $U_{\text{ф}}$ на поперечном сечении многопереходного солнечного элемента как функции длины

волны и положения луча лазерного источника, сфокусированного в пятно $\sim 400\text{nm}$ диаметром, и положения СЗМ зонда. Измеренные профили $U_{\text{ф}}$ хорошо согласовывались с качественным моделированием сигнала. Такое согласие оказывается важным для функционирования прибора. Несмотря на то, что в эксперименте плотность фотовозбуждения значительно превосходила рабочую концентрацию солнечного излучения на приемной поверхности прибора, внутри структуры не обнаруживалось дополнительных, паразитных барьеров, снижающих эффективность фотоэлемента.

2.5.2. Мотивация исследований и формулировка задачи

Солнце общедоступно и ставка на солнечную энергетику, возможно, станет не только беспроигрышным, но, в далеком будущем, и безальтернативным выбором человечества [129]. Наиболее перспективным преобразованием солнечной энергии считается фотоэлектрический метод, который используется в солнечных элементах (СЭ) [73]. К 2020г. энергетическая программа Евросоюза предусматривает выработку электроэнергии за счет солнечных установок в объеме не менее 3% [130]. В США программа под названием *Dolar America Initiative* предполагает уже к 2015 г. объем «фотоэлектрического» рынка на уровне 5 – 10 млрд. долларов с увеличением рынка до 20 – 30 млрд. к 2030 г. [131]. Интересно, что сдерживающим фактором более интенсивного развития рынка СЭ являются не низкий КПД фотопреобразователей, а слишком высокая цена вырабатываемого электричества.

В настоящее время максимальные КПД, более 40%, демонстрируют многопереходные (МП) СЭ на основе полупроводниковых наногетероструктур [132]. МП СЭ состоят из нескольких субэлементов с *pn* переходами и барьерными слоями различных полупроводниковых материалов. Субэлементы расположены по убыванию ширины запрещенной зоны их материала от фоточувствительной поверхности к подложке и соединяются встречновключенными туннельными диодами. Каждый субэлемент преобразует в электричество энергию коротковолновой части падающего спектра и пропускает длинноволновую часть спектра в следующий субэлемент. В итоге, собирается энергия всего солнечного спектра, что, теоретически, и позволяет достигать высокого КПД. Важно отметить, однако, что эффективность работы МП СЭ определяется самым неэффективным субэлементом. Диагностику параметров слоев такого составного устройства обычно проводят, используя не прямые, интегральные методы измерений и привлекая математическое моделирование, см. например [133]. Получаемая таким образом информация не всегда однозначна даже при анализе tandemных фотоэлементов, так как приходится использовать решения обратных задач. Для однозначного определения слабого звена может потребоваться

контроль функционирования всех составляющих устройство субэлементов по отдельности. (С точки зрения схемотехники, нужно найти наименее эффективный элемент в серии последовательно соединенных фотодиодов).

2.5.3. Экспериментальные результаты, качественное моделирование, обсуждение

		$\text{Ga}_{0.99}\text{In}_{0.01}\text{As-n}^+$	500 nm
		$\text{Al}_{0.51}\text{In}_{0.49}\text{P-n}$	30 nm
3 →		$\text{Ga}_{0.51}\text{In}_{0.49}\text{P-n}$	50 nm
		$\text{Ga}_{0.51}\text{In}_{0.49}\text{P-p}$	680 nm
		$\text{Al}_{0.25}\text{Ga}_{0.25}\text{In}_{0.5}\text{P-p}$	50 nm
		$\text{Al}_{0.4}\text{Ga}_{0.6}\text{As-p}^{++}$	15 nm
		GaAs-n^{++}	15 nm
		$\text{Al}_{0.51}\text{In}_{0.49}\text{P-n}$	30 nm
		$\text{Ga}_{0.51}\text{In}_{0.49}\text{P-n}$	100 nm
2 →		$\text{Ga}_{0.99}\text{In}_{0.01}\text{As-n}$	100 nm
		$\text{Ga}_{0.99}\text{In}_{0.01}\text{As-p}$	~ 2500 nm
		$\text{Ga}_{0.51}\text{In}_{0.49}\text{P-p}$	100 nm
		$\text{Al}_{0.25}\text{Ga}_{0.25}\text{In}_{0.5}\text{P-p}$	30 nm
		$\text{Al}_{0.4}\text{Ga}_{0.6}\text{As-p}^{++}$	30 nm
		GaAs-n^{++}	30 nm
		$\text{Al}_{0.53}\text{In}_{0.47}\text{P-n}$	50 nm
		$\text{Ga}_{0.99}\text{In}_{0.01}\text{As-n}$	1000 nm
		$\text{Ga}_{0.53}\text{In}_{0.47}\text{P-n}$	100 nm
1 →		Ge-substrate (n doped)	~ 300 nm
		Ge-substrate (p doped)	

Рис.58. Устройство МП СЭ с тремя субэлементами. Розовым цветом различного оттенка указаны слои гетероструктуры с дырочной проводимостью, голубые оттенки использованы для обозначения слоев с электронной проводимостью, желтым цветом обозначены сильно проводящие слои туннельных диодов и контактные слои. Цифрами указаны *pn* переходы в субэлементах на основе: Ge - 1, GaAs -2 и GaInP₂ - 3.

Ниже рассмотрены результаты применения зондовой нанолaborатории Интегра Спектра для исследования МП СЭ на основе GaInP₂/GaAs/Ge

гетероструктуры с тремя *pn* переходами, общим количеством слоёв более 20 и толщинами отдельных слоёв менее 20nm , см. Рис.58.

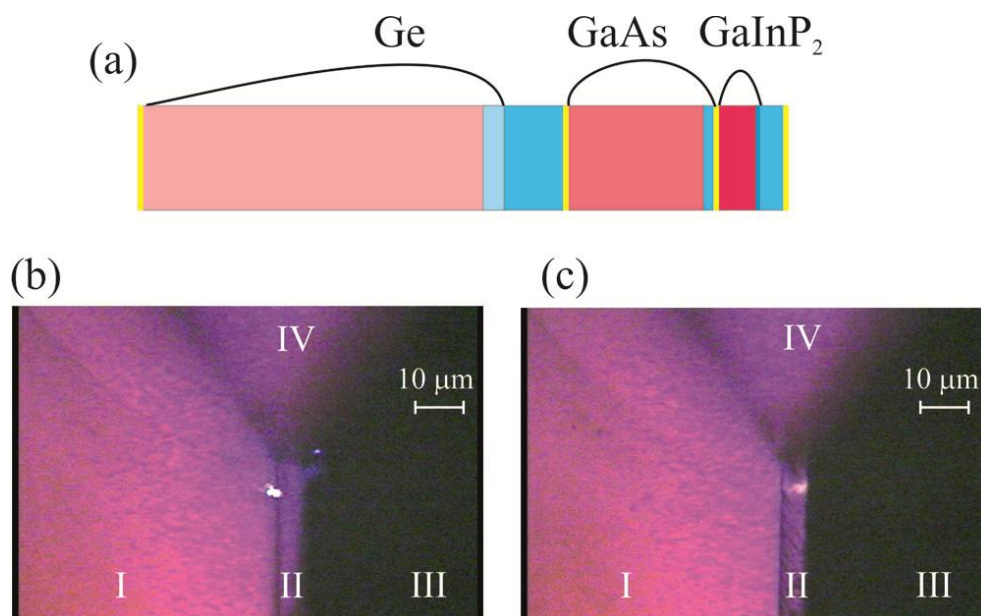


Рис.59. (а) Схема слоев МП СЭ с тремя *pn* переходами (использованы те же цветовые обозначения, что и на Рис.58). Оптические фотографии края скола СЭ во время СЗМ эксперимента при сфокусированном фотовозбуждении: синим, 473nm , лазером *pn* перехода в Ge (b); красным, 785nm , лазером *pn* перехода в GaAs (c). Римскими цифрами обозначены: I - Ge подложка, II – АЗВ5 слои (GaAs и GaInP₂), III – свободное пространство, IV - СЗМ кантилевер. (На фотографии (b) объектив оптического микроскопа сфокусирован на Ge подложке, а на фотографии (c) на АЗВ5 слоях.)

Методом сканирующей Кельвин зонд микроскопии (СКЗМ) измерялись вариации профиля поверхностного потенциала на сколе (поперечном разрезе) СЭ в зависимости от интенсивности, длины волны и положения пятна возбуждающего лазера. Согласно устройству слоев на Рис.58, между *pn* переходами соседних субэлементов на основе GaAs и GaInP₂ расстояние меньше микрона. Возможность контролировать реакцию (уровень фотонапряжения $U_{\text{ф}}$) от отдельного субэлемента реализовывалась с помощью фокусировки возбуждающего лазера в пятно субмикронного размера (в лазерном конфокальном микроскопе, интегрированном в Интегра Спектра, использовался объектив с числовой апертурой 0.7). Схема установки была рассмотрена на Рис.52, в предыдущем разделе. Единственное отличие состояло в том, что вместо

апертурного кантилевера использовался, так называемый, носатый кантилевер (кончик острия выступает за край консоли для обеспечения оптического контроля области контакта). На Рис.59b и 59c показаны оптические фотографии края скола МП СЭ во время эксперимента. В области края скола обнаруживаются пятнышки света от синего и красного лазеров, сфокусированных на pn переходы в субэлементах на основе Ge и, соответственно, GaAs.

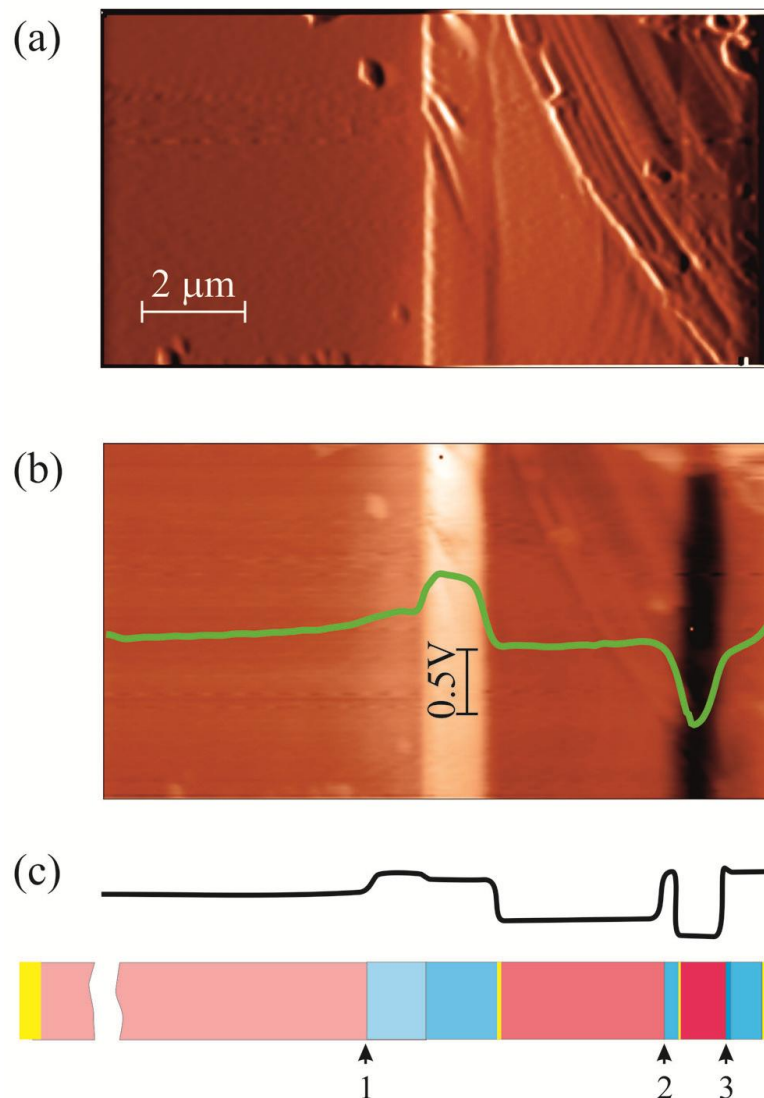


Рис.60. СКЗМ исследование скола МП СЭ в «темноте». Во время измерений оба контакта к МП СЭ были заземлены. (а) Изображение рельефа топографии скола, измеренное в тэппинг режиме (использован градиентный фильтр, соответствующий подсветке слева). (б) Карта сигнала КРП, измеренного на втором проходе при отсутствии внешнего фотовозбуждения (перепад сигнала от светлого к темному $1.05V$). (с) Сглаженный расчетный равновесный профиль встроенного потенциала; схема слоев образца. Стрелки с цифрами указывают положения pn переходов в субэлементах (см. также цветные обозначения Рис.58). Параметры измерений: бесконтактный зонд VIT_P, резонанс $257kHz$, в системе регистрации отклонений кантилевера использован лазер с длиной волны $\lambda = 650nm$.

Изображение рельефа поверхности скола и карта сигнала контактной разности потенциала в области выхода основных слоев МП СЭ представлены на Рис.60. В середине топографического изображения, Рис.60а, происходит резкое изменение наклона поверхности и морфологии рельефа. В этой области гладкий рельеф Ge подложки (она расположена слева) трансформируется в более развитый ступенчатый рельеф АЗВ5 слоев. Существенная разница в рельефе Ge и АЗВ5 слоев видна и на фотографиях оптического микроскопа на Рис.59b и 59с. Кристаллы АЗВ5 материалов легко раскалываются с образованием идеально плоских и атомарно гладких поверхностей, но только вдоль плоскостей спайности $\{110\}$. Это свойство используется, например, при изготовлении зеркал инжекционных лазеров на основе АЗВ5 соединений [¹²⁷]. Кристаллы Ge (а также Si) таким свойством не обладают. Подложка Ge на два порядка толще всех остальных слоев МП СЭ, поэтому именно в ней формируются направления распространения скола. Поверхность скола Ge скорее похожа на скол стекла, не является идеально плоской и существенно не совпадает с плоскостью спайности АЗВ5 слоев. Такое несовпадение и приводит к формированию сильно развитого ступенчатого рельефа на поверхности скола АЗВ5 слоев.

В карте контактной разности потенциала (КРП) на Рис.60b наблюдаются особенности, которые не противоречат ходу встроенного потенциала в объеме гетероструктуры в условиях полной темноты. Модельный профиль встроенного потенциала показан на Рис.60с над цветной схемой слоев гетероструктуры. Скачки потенциала на тонких туннельно прозрачных слоях не учитывались, и моделирование описывает сглаженный ход встроенного потенциала. С моделированием согласуется рост сигнала КРП на Рис.60b в Ge подложке, а также ступенчатое изменение сигнала на поверхности GaInP₂ субэлемента. Однако, вблизи *pn* перехода на поверхности GaAs субэлемента вместо ожидаемого по Рис.60с пика наблюдается лишь последующее уменьшение сигнала КРП. Не отражает ход встроенного потенциала и светлая полоса на изображении Рис.60b, соответствующая хорошо легированным переходным слоям от Ge к GaAs субэлементу. Эти расхождения вызваны тем, что потенциал поверхности

полупроводника отличается от потенциала в его объеме на величину приповерхностного изгиба зон, которая в общем случае неизвестна. Лучшее согласие между моделированием и экспериментом может быть получено при изучении распределений внешнего напряжения, приложенного к контактам структуры [16, А8], а также при исследовании распределений $U_{\text{ф}}$, поверхностного фотонапряжения [134]. Проанализируем подробнее вторую возможность.

При освещении поверхности полупроводника светом из области поглощения материала (с энергией кванта больше, чем ширина запрещенной зоны материала) разделение возбужденных светом носителей (фотоносителей) приповерхностным полем выносит на поверхность неосновные носители, которые уменьшают изгиб зон [108]. Этот механизм работает для полупроводников с обедненной основными носителями поверхностью, у которых знак поверхностного фотонапряжения оказывается противоположным знаку заряда основных носителей. В сложной структуре фотоносители могут разделяться не только в приповерхностном поле, но и в объеме, в поле встроенных барьеров. Например, спрогнозируем изменения поверхностного потенциала при освещении изолированного одиночного pn перехода. За счет разделения фотоносителей в приповерхностном поле p - сторона заряжается отрицательно, а n - сторона положительно. Процесс же объемного разделения фотоносителей в поле pn перехода, наоборот, заряжает p - сторону положительно, а n - сторону отрицательно. Если, например, в поле pn перехода разделяется больше фотоносителей, чем в приповерхностном поле, то, в итоге, при движении с p - на n - сторону поверхностное фотонапряжение будет уменьшаться. Если же замкнуть контакты к сторонам pn перехода, то вклад от объемного разделения аннулируется, а поверхностное фотонапряжение будет при перемещении с p - на n - сторону увеличиваться. На качественном уровне можно таким же образом моделировать и профиль фотонапряжения в более сложных, составных структурах, таких как исследуемый МП СЭ, см. Рис.61 и подпись к нему.

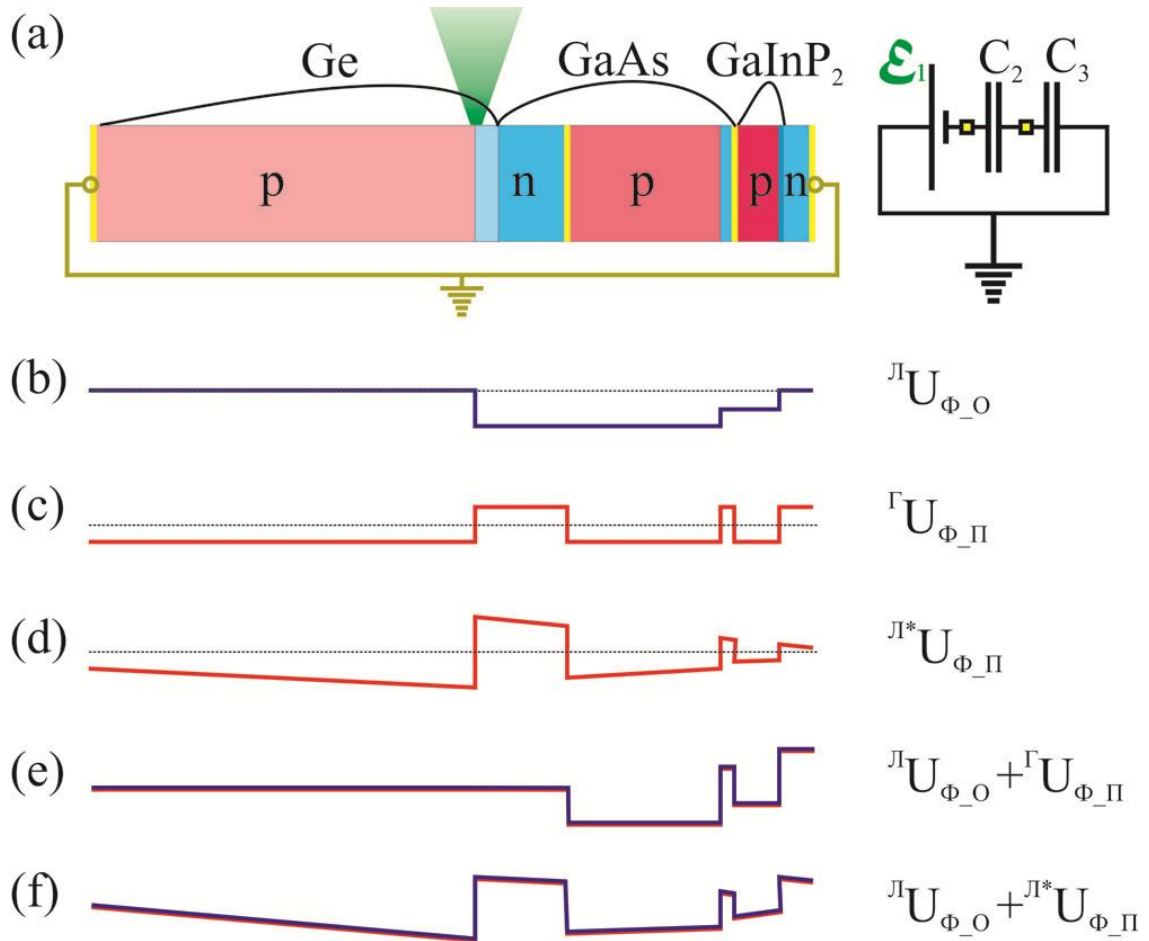


Рис.61. Качественный прогноз поведения сигнала U_{Φ} на сколе многопереходного солнечного элемента для случая, когда фотовозбуждение сфокусировано на pn переходе в Ge. (a) Цветная схема слоев образца. Справа от цветной схемы дана упрощенная электрическая схема в которой открытый pn переход в Ge обозначен как источник напряжения E_1 , а оставшиеся закрытые pn переходы GaAs и GaInP работают как пассивные элементы, емкости C_2 и C_3 . (b) Профиль фотонапряжения в объеме, без учета фотоэффекта на поверхности, и получившийся в результате деления E_1 на последовательно соединенных емкостях C_2 и C_3 . (c) Профиль фотонапряжения на поверхности, без учета фотоэффекта в объеме, отрицательного над p -областями и положительного над n -областями структуры. Фотовозбуждение однородное. (d) Профиль фотонапряжения на поверхности при преимущественном фотовозбуждении pn перехода в Ge. (e) Композиционный профиль (b) + (c). (f) Композиционный профиль (b) + (d), прогнозирующий качественно поведение измеряемого сигнала U_{Φ} . Желтым цветом внутри структуры обозначены туннельно прозрачные соединительные p^+n^+ переходы.

На Рис.62 приведены две серии профилей U_{Φ} , измеренные на поверхности скола при поочередном фотовозбуждении pn переходов в трех субэлементах МП СЭ. Первая серия, на Рис.62а - 62с, получена с помощью синего лазера, длина волны $\lambda = 473nm$, а для второй серии, на Рис.62d - 62f, использовался свет красного лазера, $\lambda = 785nm$. Плотность фотовозбуждения в обоих случаях приблизительно одинакова и составляла $2 - 3 mW/\mu m^2$. (Диаметр фокального

пятна считался по критерию Релея $D = 1.22 \cdot \lambda/NA$, где λ длина волны лазера, числовая апертура объектива $NA = 0.7$.) Профиль поверхностного фотонапряжения, U_{ϕ} , определялся как разность значений КРП, измеренных при фотовозбуждении и в темноте. Над каждым экспериментальным профилем приведен также модельный профиль. Процесс моделирования, по сути описанный в предыдущем абзаце и на Рис.61, проводился со следующими условиями. Контакты к МП СЭ закорочены. Фотонапряжение, возникающее в объеме освещенного pn перехода, распределяется на барьерах двух неосвещенных pn переходов (для простоты, емкости этих двух переходов считались равными). Свет от синего лазера поглощается всеми слоями МП СЭ, а свет от красного лазера не поглощается только широкозонными слоями GaInP₂. Интенсивность фотовозбуждения плавно убывает с удалением от области фокусировки.

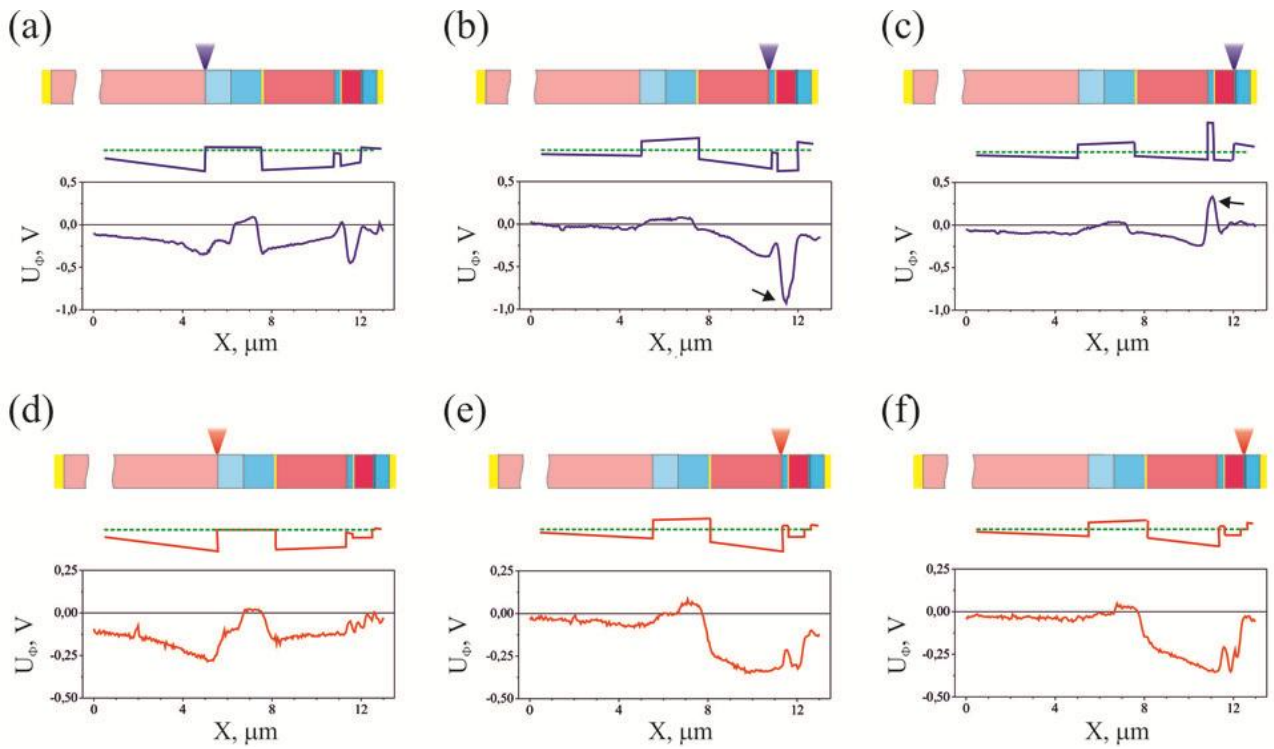


Рис.62. Сопоставление данных эксперимента и моделирования. Фовозбуждение лазерным светом $\lambda = 473nm$ сфокусировано на pn переходы: (a) в Ge, (b) в GaAs, (c) в GaInP₂. Фовозбуждение лазерным светом на длине волны $\lambda = 785nm$ сфокусировано на pn переходы: (d) в Ge, (e) в GaAs, (f) в GaInP₂. Обозначения: U_{ϕ} - сигнал поверхностного фотонапряжения. Над каждым графиком приведен также модельный профиль. Над модельными профилями расположены схемы слоев МП СЭ. Используются цветовые обозначения как на Рис.58-60.

В экспериментальных профилях фотонапряжения на Рис.62b стрелкой отмечен провал, а на Рис.62c пик. Эти особенности также предсказывает и моделирование. Рассмотрим подробнее механизм их появления. Субэлемент на основе GaAs изолирован от контактов к МП СЭ через емкости pn переходов соседних субэлементов. Если его освещать синим светом, то при разделении фотоносителей в поле pn перехода электроны будут выбрасываться в n - слои этого субэлемента. Из-за этого в объеме n - слоев, а также в p - слоях GaInP₂ субэлемента появляется отрицательный потенциал. За счет разделения фотоносителей в приповерхностном поле поверхность p - слоев заряжается по отношению к объему также отрицательно. Совместное действие обоих процессов формирует глубокий провал в профиле сигнала U_{ϕ} при движении через p - слои GaInP₂ субэлемента, Рис.62b. Если синий лазер заменить на красный, то в широкозонных GaInP₂ слоях фотоносители создаваться не будут. В результате, провал должен сгладиться, что, в действительности, и наблюдается, см. Рис.62e. При освещении синим светом GaInP₂ субэлемента в объеме его p - слоев появляется положительный потенциал, который передается n - слоям GaAs субэлемента. Фотоэффект на поверхности n - слоев также положительный, и в профиле фотонапряжения появляется соответствующий слоям пик, Рис.62c. Такого рода рассуждения помогают объяснить и форму всех остальных профилей, но только на качественном уровне. Пик и провал на Рис.62c и 62b приблизительно равны по ширине, составляющей у их основания примерно один микрон. Однако, см. Рис.58, протяженность n - слоев GaAs субэлемента, отвечающих за пик, более чем в три раза тоньше p - слоев GaInP₂ субэлемента, соответствующих провалу. Причиной этого расхождения может быть недостаточная точность использованного стандартного режима СКЗМ, в котором сигнал потенциала определяется как условие нулевой силы электрического взаимодействия [15,80]. Точность измерений можно повысить в менее традиционном режиме СКЗМ, в котором сигнал потенциала определяется по исчезновению производной от силы электрического взаимодействия вдоль нормали к поверхности, см. об этом подробнее предыдущие разделы и работы [58, А18]. В этом случае может стать

актуальным и более точное, количественное моделирование профилей фотонапряжения.

2.5.4. Выводы

На примере исследования многокаскадного солнечного элемента с тремя субэлементами на основе Ge, GaAs и GaInP₂ продемонстрированы близкие к предельным возможности комплекса Интегра Спектра, позволившие контролировать функционирование каждого субэлемента. Полученные экспериментальные профили поверхностного фотонапряжения хорошо согласуются с результатами качественного моделирования. Согласие эксперимента и моделирования свидетельствует также о том, что при выбранных плотностях фотовозбуждения $\sim 1\text{GW}/\text{m}^2$ (на три порядка выше этого параметра в условиях эксплуатации) в изученном МП СЭ отсутствуют паразитные барьеры.

Стоит добавить, что приборный комплекс Интегра Спектра предлагает значительно более широкий круг возможностей для диагностики СЭ, чем в конфигурации для реализации описанного выше эксперимента. Комплекс поддерживает следующие измерения с субмикронным и нанометровым пространственным разрешением: морфологии поверхностного рельефа, локальной проводимости, вариаций потенциалов и зарядов, встроенных и наведенных внешним смещением, либо фотовозбуждением, однородности состава, дефектности материалов, пространственных и спектральных вариаций коэффициента пропускания, отражения, других оптических свойств, локализация областей неизлучательной рекомбинации, контроль положения *pn* переходов, контроль резкости гетероинтерфейсов, картирование механических напряжений. Все это можно применить для оптимизации технологии СЭ. Сопоставляя, например, области с максимальной эффективностью фотоэлектрического преобразования с данными по вариациям химического состава, толщин слоев, рельефа, дефектности, оптических параметров и т.п., можно настраивать технологический процесс на оптимальное устройство СЭ.

2.6. Диагностика воздушно-водородных топливных элементов и составляющих материалов с помощью СЗМ

2.6.1. Описание задач для СЗМ и особенностей измерений

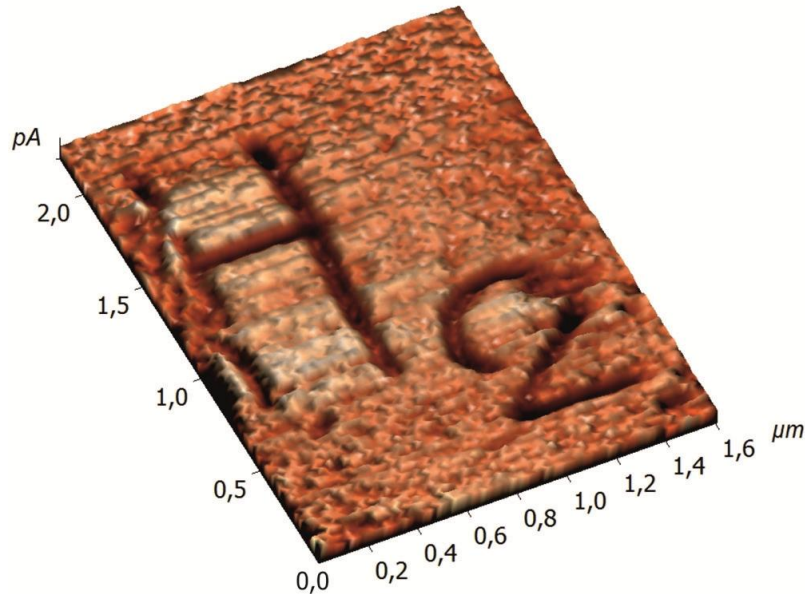


Рис.63. Карта проводимости участка поверхности протонпроводящей мембраны после векторной литографии напряжением. Ширина линии соразмерна с диаметром платинированного зонда $\sim 100nm$. Время жизни надписи - часы.

Сюжет завершающего раздела второй главы отходит в сторону от главной линии, сконцентрированной на анализе рельефа электростатического потенциала на поперечных сечениях полупроводниковых приборных структур. Здесь будут рассмотрены особенности СЗМ исследований воздушно-водородных топливных элементов (ТЭ). Речь пойдет о, так называемых, полусборках ТЭ, представляющих собой протонпроводящую мембрану с тонкими каталитическими слоями катода на лицевой стороне и анодными каталитическими и газораспределительными слоями на тыльной стороне [А15]. Внимание также уделено нескольким протонпроводящим мембранам (Nafion112, МФ-4СК, Fumion) и каталитическим слоям различного состава, напыленным аэрографом на мембраны и кремний [А16]. Наиболее информативными, с точки

зрения понимания функционирования ТЭ и диагностики его составных частей, оказались СЗМ измерения сигнала тока растекания. Как и в предыдущих разделах, наш интерес фокусировался на значениях сигнала, характеризующих включенное и выключенное рабочее состояние устройства.

Одним из основных материалов воздушно-водородного ТЭ выступают полимеры. Стандартные контактные измерения тока растекания на поверхностях мягких материалов характеризуются низкой информативностью, так как контактный АСМ режим разрушает образец. Особенность проведенных исследований состояла в том, что измерения тока велись в тэппинг режиме. Использовались проводящие платинированные кантилеверы с характерной частотой резонанса около 100kHz . В тэппинг режиме зонд периодически касается проводящей поверхности за время примерно десятую долю от периода резонанса. Если зонд электрически смещен относительно образца, то через их взаимный контакт могут потечь импульсы тока с характерной длительностью около микросекунды и скважностью порядка десяти. Штатный преобразователь сверхмалых токов в напряжение, встроенный в СЗМ установку, не позволит измерить форму такого высокочастотного сигнала, так как обычно его полоса пропускания не превышает нескольких kHz . Тем не менее, он детектирует средний сигнал на входе. Следовательно, по сравнению с чувствительностью к постоянному сигналу в контактном режиме, при измерении амплитуды импульсов тока растекания в тэппинг режиме чувствительность падает пропорционально скважности. Если скважность не высока, а образец и зонд хорошие проводники, то снижение чувствительности примерно на порядок может быть не критичным. Таким образом, тэппинг режим АСМ дает возможность исследовать, не только топографию, но и карту проводимости мягких образцов, что очень актуально для диагностики ТЭ.

2.6.2. Устройство каталитического слоя

В низкотемпературных воздушно-водородных топливных элементах (ТЭ) анодный и катодный каталитические слои наносятся на полимерную мембрану, играющую роль твердого электролита, поставляющего протоны от анода к катоду. В работающем ТЭ на аноде окисляется водород, и образующийся в результате реакции протон переносится через мембрану к катоду. На катод подается газообразный кислород, при взаимодействии которого с протоном и электроном, поступающим из внешней цепи, образуется вода. Скорость катодной и анодной реакций особенно высока в специфических местах, на границе трех фаз, где одновременно контактируют протонпроводящая фаза твердого электролита, газ и катализатор на электронном проводнике. Чтобы максимизировать протяженность границы трех фаз, каталитические слои на аноде и катоде обычно приготавливают в виде пористого композита из полимерного электролита и проводящего высокодисперсного углеродного порошка, покрытого наночастицами катализатора, например платины, см. Рис.64. В большинстве случаев, однако, нанометровые детали структуры, локальной электронной и в особенности протонной проводимости каталитических слоев и мембран не известны разработчикам, что представляется серьезным препятствием для оптимизации технологии ТЭ.

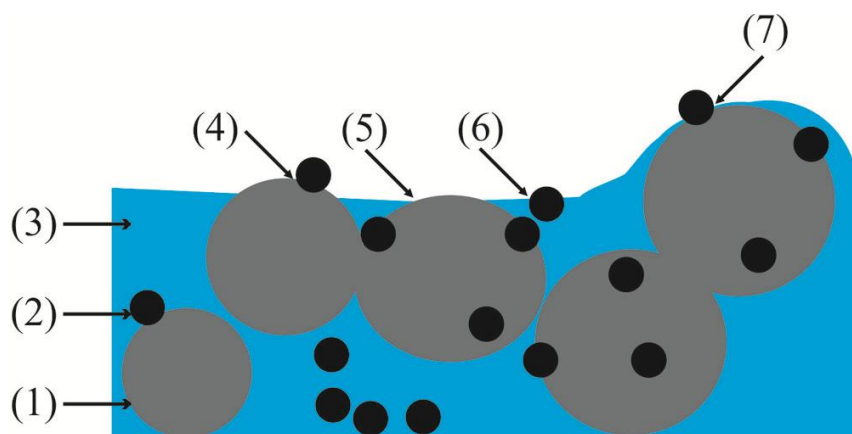


Рис.64. Устройство каталитического слоя: частицы с электронной проводимостью, 1 (мелкодисперсный углерод); катализатор, 2 (Pt наночастицы); среда с ионной проводимостью, 3 (полимер). В точке 4 отсутствует канал ионной проводимости. В точке 5 нет катализатора. В точке 6 прерван канал электронной проводимости. Точка 7 оптимальное место для электрохимической реакции. Характерные размеры в системе: катализатор 1 – 10 *nm*, проводящие углеродные частицы 10 – 100 *nm*.

Сканирующая и трансмиссионная электронная микроскопии, техники с нанометровым пространственным разрешением, не позволяют получить данные о локальной протонной проводимости каталитических слоев и мембран. Более информативной оказывается техника сканирующей зондовой микроскопии, практически, однако, не задействованная для решения задач оптимизации технологии изготовления ТЭ. В работах [38,39] изучались возможности и ограничения СЗМ исследований ионного импеданса мембран на основе Nafion в сухом и влажном атмосферном воздухе и при пропускании протонов через мембраны. Изучались также упругие свойства тонких пленок из Nafion в атмосферных условиях и в жидкости [40,41]. В нашей работе проводится дальнейшее развитие СЗМ диагностики мембран и каталитических слоев. Применен более чувствительный и скоростной, по сравнению с упомянутыми выше измерениями импеданса, СЗМ метод микроскопии локальной проводимости (метод называют также микроскопией токов растекания).

2.6.3. Описание результатов измерений

Изучались образцы протонпроводящих мембран (на основе Nafion112, МФ-4СК, Fumion), а также каталитических слоев различного состава, нанесенных аэрографом на мембраны и кремний. Кроме того, эксперименты ставились на полуфабрикатах, так называемых полусборках ТЭ. Полусборки состояли из протонпроводящей мембраны с тонкими каталитическими слоями катода на лицевой стороне и анодными каталитическими и газораспределительными слоями на тыльной стороне. Для управления плотностью подвижных протонов в мембранах через газораспределительный слой пропускался либо поток воздуха, либо поток влажного водорода от электролизера. Измерения выполнялись в атмосферных и форвакуумных условиях на установке Интегра Аура с помощью проводящих зондов CSG11/ Pt и DCP11.

На Рис.65 показана схема для СЗМ исследования компонент ТЭ. Рассмотрен вариант образца с катодным каталитическим слоем, осажденным на полусборку ТЭ. Обычно измерение локальной проводимости проводится в контактном

режиме АСМ. Константы упругости полимера, составляющего мембрану и каталитические слои, на два-три порядка меньше констант материалов зонда, и при работе в контактном режиме могут возникать необратимые деформации поверхности образца. Для минимизации механического воздействия мы также проводили измерения локальной проводимости в более щадящем для поверхности образца тэппинг режиме (прерывистого контакта). Исследования показали, что контактный вариант исследований оказывается пригоден только для изучения однородных мембран. Тэппинг режим применялся при исследовании хорошо проводящих композитных каталитических слоев, в которых углеродные гранулы недостаточно прочно связаны полимером. Среди позитивного следствия «мягкости» образцов следует отметить низкий износ проводящих покрытий зондов при исследовании компонентов ТЭ, что повышает надежность измерений.

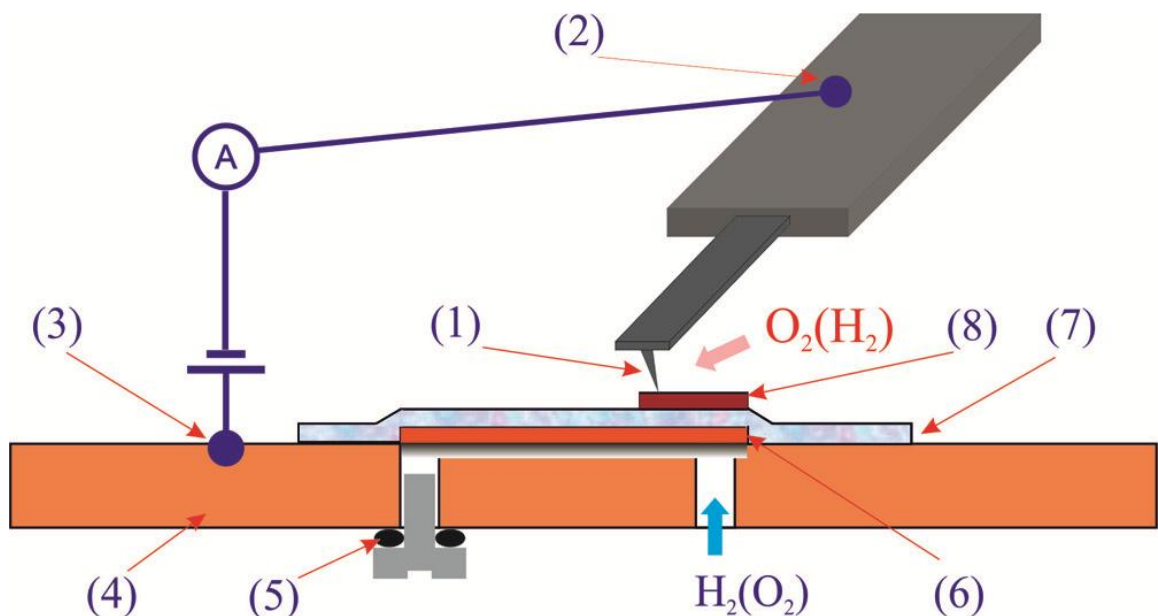


Рис.65. Схема СЗМ исследования образца с катодным каталитическим слоем, осажденным на полусборку ТЭ. На схеме обозначены: (1) платинированный зонд; (2) контакт к чипу с кантилевером; (3) контакт к проводящему держателю образца; (4) держатель образца; (5) клапан регулировки потока водорода; (6) анодный катализатор на газораспределительном слое, (7) протонпроводящая мембрана, (8) катодный каталитический слой.

Рис.66 представляет данные СЗМ исследования протон проводящей мембраны Nafion112 в атмосферных условиях. Результаты по этому образцу проявляют следующие черты, характерные также для образцов других изученных

мембран. Во-первых, локальные вольтамперные характеристики (ВАХ) имеют диодный характер, Рис.66б, причем большой «прямой» ток формируется при положительном напряжении на образце, когда к зонду притягиваются положительные носители заряда из образца. (Такая ВАХ характерна для контакта металл-полупроводник *p*-типа, т.е. когда заряд основных носителей положительный). Во-вторых, локальная проводимость мембран падает с уменьшением относительной влажности, в форвакуумных условиях мембраны становятся изоляторами. В-третьих, для всех изученных мембран протекание тока между зондом и поверхностью приводит к истощению локальной проводимости. В середине токового изображения на Рис.66с наблюдается участок пониженной проводимости, прямоугольной формы размерами $(2\mu\text{m})^2$, созданный предыдущим сканированием этого участка. Поскольку рельеф образца остался невозмущенным, Рис.66а, результат можно объяснить исключительно за счет истощения носителями заряда области мембраны, находящейся в контакте с зондом при предыдущем сканировании. Мы также наблюдали, что созданные с помощью СЗМ участки пониженной проводимости сохраняют резкость границ в течение продолжительного времени (оказывалось возможным даже создавать на мембранах паттерны с толщиной линии менее 100nm , см. Рис.63).

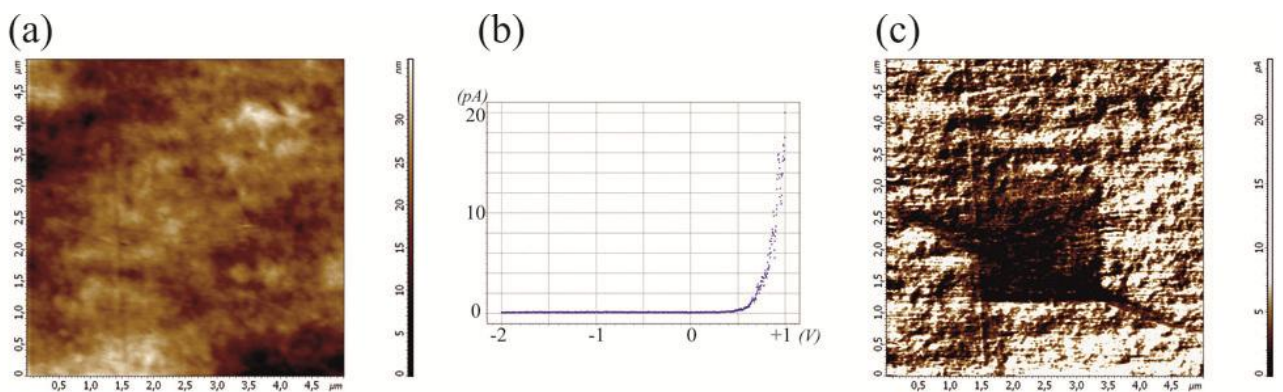


Рис.66. Атмосферное исследование локальной проводимости поверхности протонпроводящей мембраны Nafion112. Данные АСМ топографии рельефа (а), типичная вольтамперная характеристика контакта зонд-мембрана (б), токовое изображение (с). Данные (а) и (с) получены одновременно, в контактном режиме с помощью проводящего зонда CSG10/Pt, при напряжении +1V на образце, зонд заземлен. Размер обоих кадров $(5\mu\text{m})^2$, перепад от темного к светлому 0 – 37 *nm* для топографии рельефа и 0 – 25 *pA* для токового изображения.

Все это свидетельствует о преимуществе протонной компоненты в токе. Для установления прямой связи локальной проводимости с концентрацией протонов были исследованы мембраны в составе полусборок ТЭ, через газораспределительный слой которых пропусклся поток водорода. При этом проводимость мембран значительно возрастала и при включении смещения наблюдались характерные для контакта с ионными проводниками переходные процессы в токе. Также в форме локальных ВАХ наблюдался гистерезис, указывающий, вероятно, на инерцию процессов перегруппировки воды и протонов в мембране при изменении электрического поля в области контакта [А16]. Эти наблюдения, в совокупности с данными Рис.66, позволяют считать, что измеряемый в прямом направлении ток характеризует число протонов, восстанавливающихся за одну секунду в области контакта зонда с мембраной.

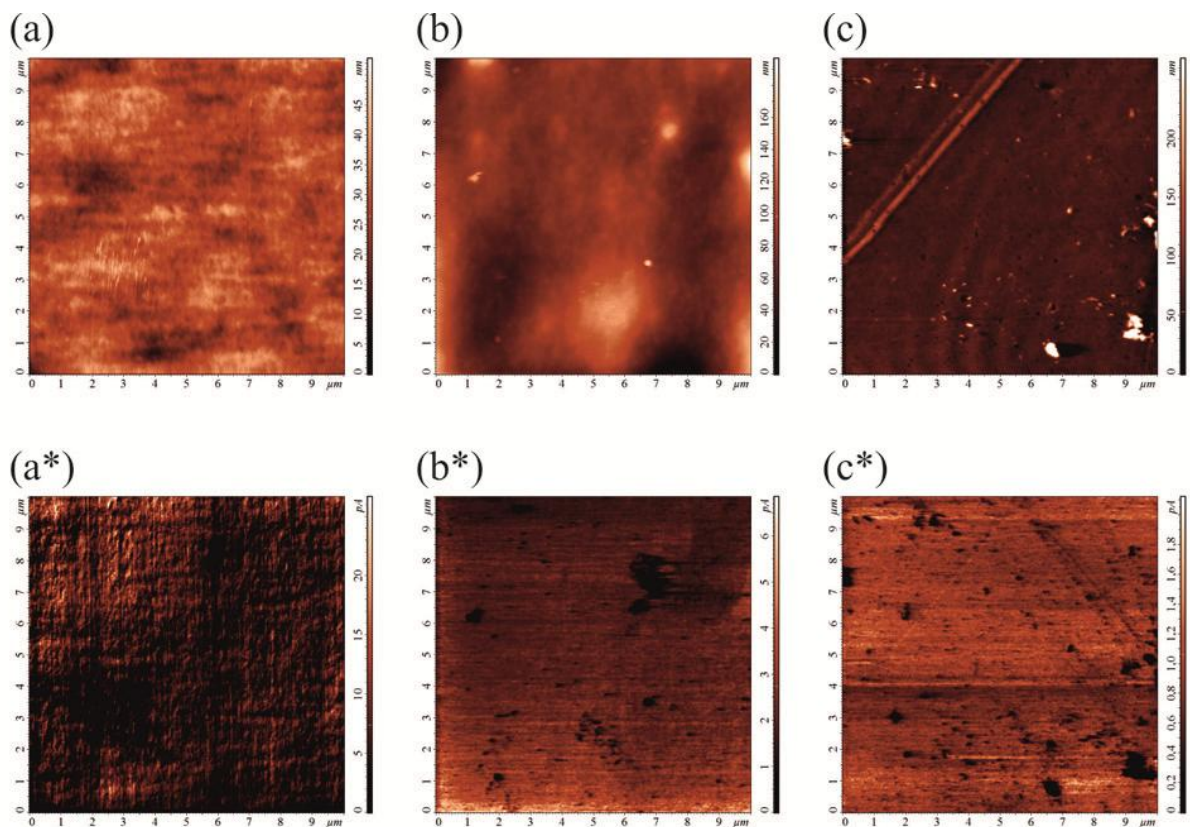


Рис.67. Атмосферное исследование рельефа и локальной проводимости протон проводящих мембран. Представлены данные, полученные на поверхности следующих образцов: Nafion112 - АСМ топография рельефа (a) и одновременно полученное токовое изображение (a*); МФ-4СК - соответствующие изображения (b) и (b*); Fumion - (c) и (c*). Все кадры $(10\mu\text{m})^2$. Перепад контраста в топографии: 0 – 53 nm (a), 0 – 195 nm (c), 0 – 267 nm (e). Перепад в токовых изображениях: 0 – 27 pA (b), 0 – 6.7 pA (d), 0 – 2.1 pA (f). На образце +1V, зонд заземлен.

На Рис.67 сопоставляются данные рельефа и локальной проводимости нескольких протонпроводящих мембран: Nafion112, МФ-4СК, Fumion. Отметим следующие явные отличия характеристик исследованных мембран, а именно: возрастание в несколько раз уровня шероховатости рельефа при переходе от Nafion112 к МФ-4СК и Fumion, сопровождаемое увеличением площади плохо проводящих мест, а также уменьшением, примерно на порядок, среднего уровня проводимости. Эти расхождения выделяют в лучшую сторону образец мембраны Nafion112 как наиболее однородный по локальной проводимости и гладкий по рельефу поверхности. Кроме того, и проводимость этого образца оказывается почти на порядок выше, чем у оставшихся двух, о чем можно судить, сравнивая амплитуды перепадов сигнала в трех токовых изображениях.

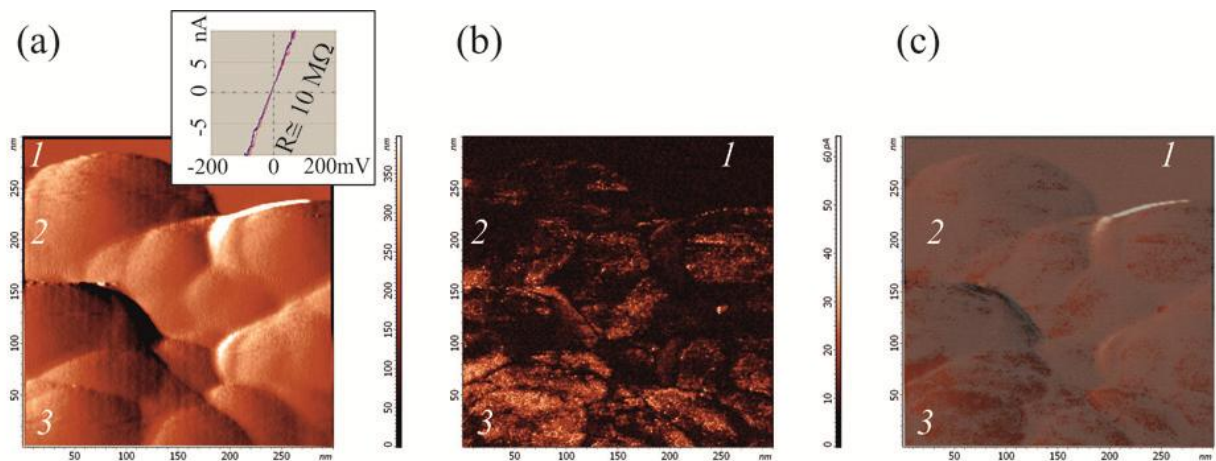


Рис.68. Форвакуумное СЗМ исследование распределения полимерной компоненты на углеродных гранулах каталитического слоя, распыленного на кремний. (а) АСМ топография рельефа в области границы капли смеси полимера с углеродными гранулами на гладкой поверхности кремния; на вставке “металлическая” ВАХ контакта зонда с областью углеродной частицы свободной от полимера. (б) Токовое изображение, полученное одновременно с топографией. (с) Композитное изображение, образованное полупрозрачным наложением (б) на (а). Все кадры $(300\text{nm})^2$. Перепад высот рельефа 0 – 395 nm , перепад значений тока 0 – 64 pA . Цифрами обозначены: 1- гладкая, непроводящая поверхность кремния; 2- плохо проводящая углеродная гранула, хорошо смоченная полимером; 3- хорошо проводящая гранула, плохо смоченная полимером. Данные рельефа (а) и значений тока (с) измерены в тэппинг режиме проводящим зондом DCP01 при напряжении +1.5V на образце. Для получения ВАХ в точке измерения СЗМ переключался в контактный режим.

Рассмотрим возможности СЗМ для определения степени покрытия полимерной компонентой на углеродных гранулах каталитического слоя. Как

было отмечено выше, в форвакуумных условиях протонпроводящая компонента каталитического слоя обезвоживается и становится изолятором. С другой стороны, у контакта зонда с хорошо проводящей углеродной частицей, не покрытой полимером, должна быть легко измеримая линейная ВАХ, «металлического» типа. Следовательно, изучая в форвакуумных условиях карту проводимости на поверхности углеродной гранулы, можно выявить на ней неравномерности распределения полимера.

На Рис.68 показаны данные форвакуумного ($10^{-1}Pa$) СЗМ исследования каталитического слоя, осажденного на кремний. Измерения велись в области границы капли материала каталитического слоя на гладкой поверхности кремния, на которой обнаруживались углеродные гранулы диаметром менее $100nm$. Данные топографии рельефа, Рис.67а, и карты значений тока, Рис.67b измерены в тэппинг режиме с использованием проводящего зонда DCP01 при напряжении $+1,5V$ на образце. В правом верхнем углу изображения на Рис.67а приведен график с ВАХ, измеренной в контактном режиме на грануле, помеченной номером 3. Линейный наклон ВАХ задает сопротивления контакта зонд образец на уровне $10M\Omega$. Практически такая же ВАХ была получена для данного зонда в предварительно проведенных калибровочных измерениях на хорошо проводящем графите. Наблюдается, таким образом, «металлическая» ВАХ, которая свидетельствует об отсутствии тоннельно непрозрачного, изолирующего слоя полимера на грануле в точке измерения.

Проанализируем на Рис.68b, карту проводимости гранул. Светлому контрасту соответствуют проводящие области, а темному изолирующие. Можно видеть, что, например, поверхность гранулы 3 почти везде проводит и, значит, плохо смочена полимером. С другой стороны, поверхность гранулы 2 почти везде оказывается непроводящей и, следовательно, покрыта однородным толстым, тоннельно непрозрачным слоем полимера. Удобно анализировать распределение полимера на углеродных частицах с помощью композитного изображения, Рис.68с. Темный контраст отвечает за практически не покрытые полимером области на поверхности гранул.

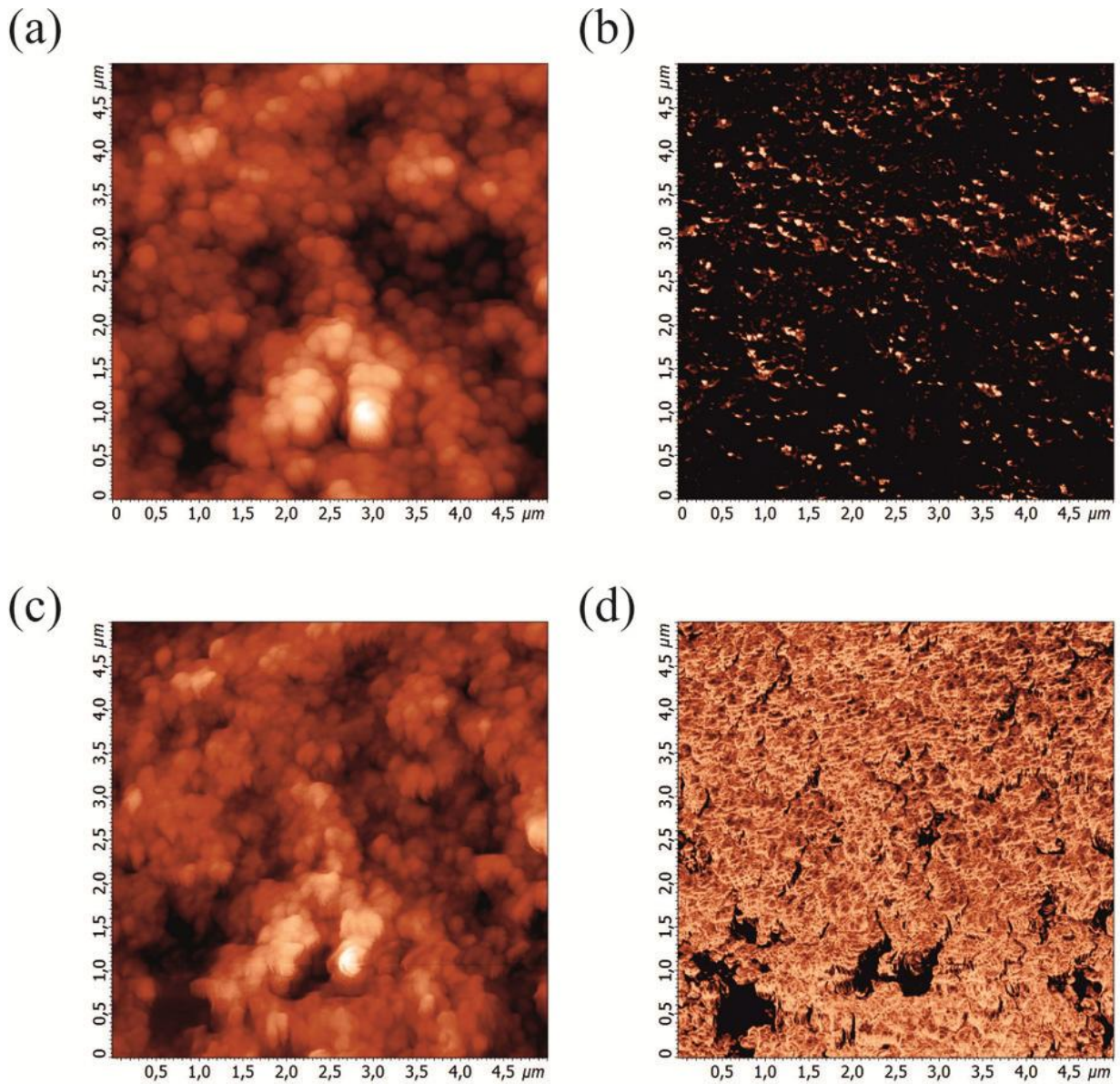


Рис.69. Атмосферное исследование активных областей на катодных каталитических слоях (32% полимерной компоненты), см. схему эксперимента на Рис.65. АСМ топографии рельефа и одновременно измеренные токовые изображения практически одного и того же участка поверхности катода, полученные при пропускании через анодный газораспределительный слой либо потока воздуха, (а) и, соответственно, (b), либо потока водорода, (с) и, соответственно, (d). Размеры всех кадров $(5\mu\text{m})^2$. Перепад высот рельефа топографии: 0 – $1.15\mu\text{m}$ (а), 0 – $1.2\mu\text{m}$ (с). Перепад значений тока: 0 – 36 nA (b), 0 – 116 nA (d). Данные получены в атмосферных условиях в тэппинг режиме с использованием проводящего зонда DCP01 при разности потенциалов анод-зонд $+1.5\text{V}$.

Перейдем к каталитическим слоям, осажденным на полусборки ТЭ. Оказалось, что СЗМ измерения позволяют локализовать на них места с преобладанием электронной и ионной проводимости и, тем самым, выявить активные области. Результаты на Рис.69 выявляют активные области на катодном каталитическом слое. Исследовался образец каталитического слоя с 32%

полимерной компоненты. Практически с одного и того же участка поверхности образца были получены два набора данных: АСМ топография рельефа и соответствующее токовое изображение. Через анодный газораспределительный слой, см. схему эксперимента на Рис.65, пропускался либо поток воздуха, Рис.68а и 68б, либо поток водорода, Рис.68с и 68д. Почти все особенности топографии рельефа на Рис.68а наблюдаются и на Рис.68с, правда, в несколько искаженном виде, что объясняется дрейфом (зависящим от времени локальным смещением образца) поверхности катода практически «ожившего» ТЭ. (При пропускании через ТЭ потока водорода, он переключается в рабочее состояние). В токовом изображении, измеренном при пропускании через образец потока воздуха, Рис.68б, светлые области маркируют хорошо проводящие места углеродных гранул, слабо покрытые полимером. Эти места отвечают за электронную проводимость каталитического слоя. Видно, что на исследованном участке лишь часть, примерно треть, поверхности проводящая. При замене потока воздуха на поток водорода практически вся поверхность катода становится активной, хорошо проводящей, Рис.68д. Одновременно в несколько раз возрастает и уровень проводимости. Следует отметить здесь, что при пропускании через полусборку потока водорода в ТЭ возникает электродвижущая сила (ЭДС), локальную амплитуду которой легко измерить в СЗМ по смещению нуля у ВАХ. В рассматриваемом случае ЭДС составляла $-0,91V$ и учитывалась в смещении анод, чтобы полная разность потенциалов зонд-анод, также как и при пропускании потока воздуха, составляла $+1,5V$. Сопоставление изображений на Рис.68б и Рис.68д позволяет сделать вывод, что активные области с ионной проводимостью занимают более половины поверхности катода.

Рис.70 суммирует результаты СЗМ экспериментов, аналогичных измерениям на Рис.69, над каталитическими слоями с разным содержанием полимерной компоненты. По оси ординат отложены нормированные отношения средних токов (например, значения токов на Рис.69д и 69б) при включенном, $I_{\text{вкл}}$, и выключенном, $I_{\text{выкл}}$, потоке водорода через ТЭ. Во всех четырех случаях при определении средних значений тока брались по данным, измеренным зондом

DCP01 в атмосферных условиях при температуре 293K и относительной влажности 35%. Использовался источник влажного водорода от электролизера. Нормированное отношение близко к единице при слабом Фарадеевском токе протонов и максимально для наилучшего эффекта от пропускания водорода. Пик в области 32% хорошо согласуется с зависимостью плотности мощности ТЭ от процента содержания Nafion в каталитическом слое [135].

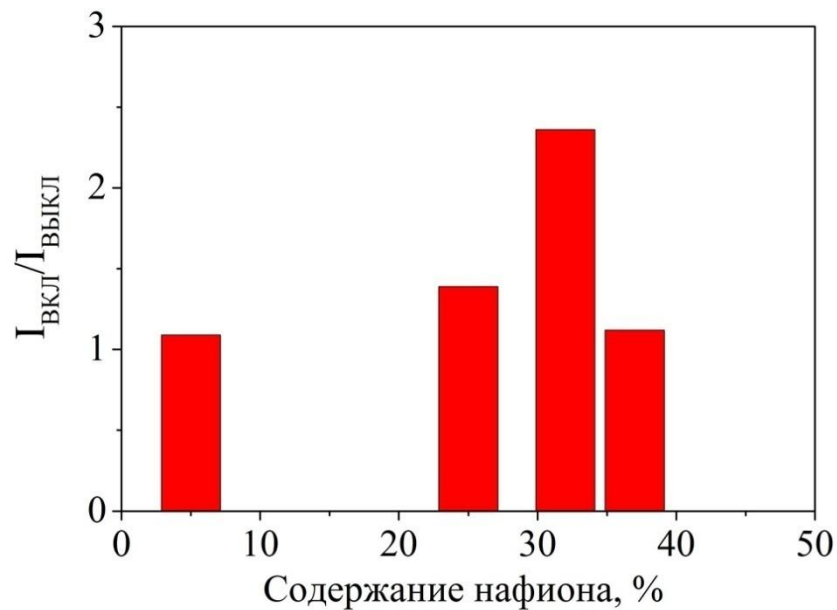


Рис.70. Отношение среднего тока для полусборки ТЭ в рабочем состоянии к среднему току в выключенном состоянии в зависимости от процентного содержания Nafion в каталитическом слое. Использовался источник влажного водорода от электролизера.

2.6.4. Выводы

Предложена диагностика локальных свойств протонпроводящих мембран, а также полимерно-углеродных нанокомпозитов, составляющих каталитические слои топливных элементов (ТЭ). Найдены оптимальные режимы работы СЗМ для осуществления таких исследований. В частности показано, что контактный вариант детектирования локальной проводимости образцов эффективен при изучении плохо проводящих однородных мембран. В измерениях на хорошо проводящих композитных каталитических слоях, в которых углеродные гранулы недостаточно прочно связаны полимером, следует применять тэппинг режим

(прерывистого контакта). Продемонстрирована возможность выявлять с нанометровым разрешением детали распределения полимерной компоненты на углеродных гранулах каталитического слоя. На катодных каталитических слоях, осажденных на полусборки ТЭ, локализованы места с преобладанием электронной или ионной проводимости, тем самым выявлены активные области. Развитый подход имеет хорошие перспективы применения в технологии изготовления каталитических слоев и оптимизации мембранных материалов воздушно-водородных ТЭ.

ГЛАВА 3. Экспериментальная наномеханика

3.1. Краткое содержание

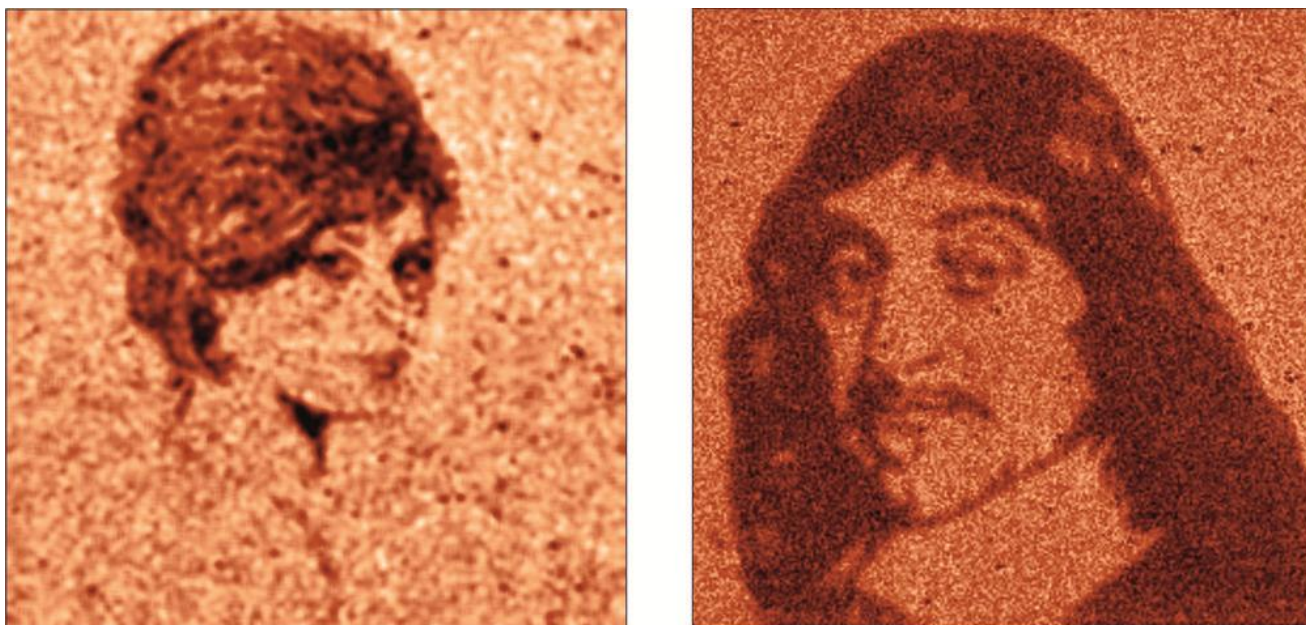


Рис.71. Искусственные домены поляризации в тонкой сегнетоэлектрической пленке $\text{Ba}(\text{TiZr})\text{O}_3$. Изображения изготовлены и визуализированы с помощью СЗМ и кантилевера NSG01/Pt. Бриджит Бордо и Рене Декарт. Оба кадра $(20\mu\text{m})^2$.

Атомно-силовая микроскопия специально сконструирована для наноэлектромеханических исследований. Мы выделим из их большого разнообразия эксперименты по измерению механических свойств нанотрубок и по изучению структур поляризационных нанодоменов в пьезоэлектрических пленках. Интерес этот можно связать с тем, что главный элемент АСМ, кантилевер это наноэлектромеханическое устройство, а сканер, вторая по значимости его часть, изготовлен из пьезоматериала. В постановке задач экспериментов на нанотрубках и пьезоэлектриках содержится вызов для АСМ и своеобразный элемент «самопознания».

Эта глава состоит из трех частей. В первой рассмотрены особенности проведения АСМ исследований тонких сегнетоэлектрических пленок для получения точной информации о распределении вектора поляризации. Во второй

части речь пойдет о трехточечной АСМ методике измерения модуля Юнга нанотрубок (наностержней, наносвитков, и т.п. одномерных объектов постоянного сечения). Суть ее заключается в измерении минимальной жесткости подвешенного нанообъекта и анализе полученного результата в рамках теории упругости. Мы предлагаем улучшенный вариант методики с универсальным экспериментальным алгоритмом установления условий закрепления нанообъекта в точках подвеса и учетом полученной информации для более точного определения модуля Юнга. В завершение рассмотрен способ прямых измерений максимальной силы удара в режиме амплитудной модуляции. Приводится также аналитический расчет и результаты численного моделирования силы удара. Обнаружено хорошее согласие теории и эксперимента.

3.2. Сканирующая зондовая микроскопия поляризационных доменов в сегнетоэлектрических пленках

3.2.1. Особенности СЗМ диагностики сегнетоэлектриков, сигнал электромеханического отклика

Исследования сегнетоэлектрических пленок методами СЗМ помогают развивать практические применения сегнетоэлектриков [136,137,138,139]. Радиус закругления острия зонда очень мал ($\sim 10\text{nm}$), и приложение к зонду совсем небольшого потенциала ($\sim 1\text{V}$) создает в зазоре между ним и сегнетоэлектрическим образцом высокую напряженность электрического поля ($E \sim 10^7 - 10^8 \text{V/m}$). Такие поля можно использовать как для зондирования локального поляризационного состояния, так и для переполяризации в пленке областей наноскопических размеров. Эти уникальные возможности СЗМ позволяют, например, вести разработку систем сегнетоэлектрической памяти со сверхвысокой плотностью записи, сотни гигабит на квадратный сантиметр [140]. Наиболее информативным СЗМ методом диагностики и модификации доменной структуры сегнетоэлектрических пленок является контактная электростатическая силовая микроскопия (ЭСМ) [65,141], с помощью которой измеряется сигнал локального электромеханического отклика (ЭМО) образца. Все сегнетоэлектрические материалы являются пьезоэлектриками, а сигнал ЭМО (в английском переводе EMR, electromechanical response) оказывается чувствителен к величине локального обратного пьезоэффекта. В силу этого, в исследованиях сегнетоэлектриков метод обычно употребляют под названием силовой микроскопии пьезотклика (piezoresponse force microscopy, PFM [142]). При исследовании тонких сегнетоэлектрических пленок сигнал ЭМО чувствителен с детальностью лучше десяти нанометров к вариациям локального коэрцитивного поля [143,144] и пьезомодуля [141,145]. Измерения этих важных параметров ЭСМ методами, однако, заметно затруднены присутствием в сигнале ЭМО дополнительного емкостного вклада, напрямую не связанного с сегнетоэлектрическими свойствами образца.

В работе [46] было показано, что емкостной вклад пропорционален разности потенциалов между зондом СЗМ и электродом, поддерживающим сегнетоэлектрическую пленку, и обратно пропорционален жесткости зонда, контактирующего с образцом. Изменения локальной кривизны рельефа при перемещении зонда по поверхности сильно влияют на величину такой жесткости. Как следствие, на образце с развитым рельефом поверхности емкостная составляющая в сигнале ЭМО должна присутствовать в особенной степени. В результате места рельефа разной кривизны будут отличаться и в контрасте ЭМО, т.е. сигнал ЭМО на отдельном поляризационном домене может быть пространственно неоднородным. Ёмкостной вклад удастся выявить при сравнении динамических и импульсных зависимостей ЭМО от напряжения [46]. Этот полезный подход, однако, довольно сложен и требует существенного времени, что сдерживает его применение при анализе пространственных вариаций емкостного вклада.

Мы предлагаем упрощенную процедуру выявления паразитного емкостного вклада: параллельно с ЭМО сигналом детектировать изменения локальной жесткости контакта зонда с поверхностью образца. Разделение компонент сигнала ЭМО при этом сводится к поиску корреляций в изображениях сигнала ЭМО и сигнала локальной жесткости. Информативность подхода иллюстрируется на примерах исследования направленно созданных и естественных структур поляризационных доменов в монокристаллической $\text{PbZr}_{0.47}\text{Ti}_{0.53}\text{O}_3$ (001) пленке и поликристаллической $\text{PbZr}_{0.47}\text{Ti}_{0.53}\text{O}_3$ пленке с ориентацией зерен (111).

3.2.2. Полезная и паразитная компоненты сигнала ЭМО

Рассмотрим контакт металлизированного зонда с сегнетоэлектрической пленкой, осажденной на проводящий электрод, Рис.72. Пусть вектор локальной спонтанной поляризации в пленке не равен нулю и направлен по нормали к поверхности. Если между зондом и проводящим электродом приложено напряжение, то толщина пленки в области контакта изменится из-за обратного

пьезоэффекта. Считая, для простоты, контакт зонда и образца как плоский конденсатор, получим выражение для отклика пьезопластинки Δh (изменение толщины) на приложенное смещение U [146]:

$$\Delta h = \pm d_{zz} U \quad (37),$$

где, d_{zz} это пьезомодуль. Перед выражением выбирается знак $- (+)$, когда направление вектора поляризации в пленке совпадает (противоположно) с направлением приложенного внешнего поля. Когда приложенное между электродами напряжение превышает пороговые значения переключения направления поляризации $U(\uparrow/\downarrow)$ или $U(\downarrow/\uparrow)$ в области пленки под зондом, то происходит скачкообразная смена знака у Δh . Переключение поляризации в пленке зависит от исходного состояния поляризации и истории изменения прикладываемого напряжения. Например, домен из исходного стабильного состояния с поляризацией \downarrow переходит в другое стабильное состояние с поляризацией \uparrow при нарастании напряжения от нуля до $U(\downarrow/\uparrow)$ и остается в состоянии \uparrow при понижении напряжения, переходя в состояние \downarrow при напряжении $U(\uparrow/\downarrow)$ отличном от $U(\downarrow/\uparrow)$, что и обуславливает гистерезис в зависимости Δh от постоянного смещения.

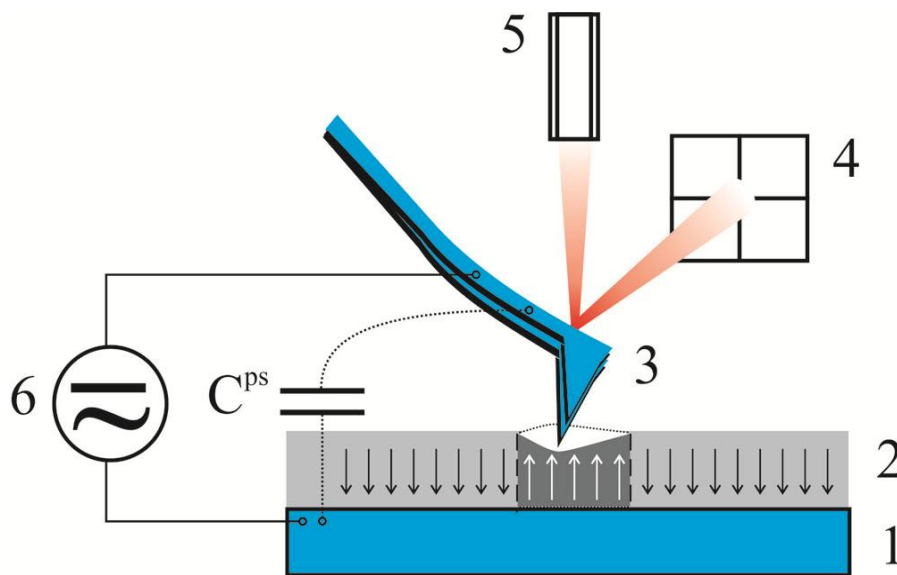


Рис.72. Схема СЗМ эксперимента по исследованию структуры поляризационных доменов в сегнетоэлектрических пленках. 1 - проводящий электрод, 2 - сегнетоэлектрическая пленка, 3 - металлизированный зонд, 4 - позиционно чувствительный фотодатчик, 5 - лазер, 6 - источник переменного и постоянного напряжения.

Для точного вычисления величины Δh под зондом СЗМ требуется решить задачу о контакте между пьезопластиной и зондом-индентором. Проведенный в работах [145,147,148] анализ показывал, что выражение (37) достаточно хорошо выполняется в СЗМ эксперименте, а коэффициент d_{zz} пропорционален локальному значению нормальной проекции вектора поляризации.

Для исследования локального пьезоотклика между зондом и электродом, несущим сегнетоэлектрическую пленку, прикладываются переменное U_{ac} и постоянное U_{dc} напряжения. Амплитуда переменного напряжения выбирается значительно меньше напряжений переключения поляризации. Возникающие на частоте переменного возбуждения локальные колебания толщины пленки (пьезоотклик) двигают кончик зонда и приводят к вариациям угла наклона консоли, которые измеряются с помощью оптической системы регистрации отклонений кантилевера, см. Рис.72. Частота переменного напряжения обычно выбирается ниже свободного резонанса, чтобы обеспечить квазистатические смещения острия. Возбуждение можно также вести и на частоте одного из собственных контактных резонансов кантилевера, прижатого к поверхности [71]. В этом случае ожидается выигрыш в чувствительности, пропорциональный добротности выбранного резонанса. На зернистой поверхности, характерной для сегнетоэлектрических пленок, контактная жесткость не постоянна, спектральное положение резонансов не достаточно стабильно, что требуется контролировать дополнительно [149].

Вибрации консоли, вызванные переменным напряжением, будут наблюдаться и в том случае, если образец не пьезоэлектрик. Вызвано это обычным электростатическим взаимодействием пропорциональным емкости зонд-образец, C^{ps} , см. Рис.72, [150]. Причем, чем мягче балка, тем интенсивней такие дополнительные, паразитные вибрации. Поскольку термин пьезоотклик не полностью описывает отклик АСМ зонда, то предпочтительней употреблять вместо него термин электромеханический отклик, ЭМО. Для рассмотрения разных вкладов в ЭМО (на практике обычно измеряется H_{ω} , амплитуда первой

гармоники ЭСМ сигнала) запишем выражение для H_ω , аналогичное предложенному в работе [46]:

$$H_\omega = (C_z^{ps} / k^* (U_{dc} + (V^\uparrow + V^\downarrow) / 2) \mp d_{zz}) \cdot U_{ac} \quad (38),$$

где k^* коэффициент жесткости кантилевера, при условии, что оба его конца закреплены: один в держателе, а другой - контактирует с поверхностью пленки; $(V^\uparrow + V^\downarrow) / 2$ среднее значение контактной разницы потенциала между зондом и поверхностью многодоменной пленки. Направления \uparrow/\downarrow поляризации в пленке соответствуют знакам $-/+$ перед параметром d_{zz} . Смена знака происходит при определенных потенциалах переключения поляризации $U(\uparrow/\downarrow)$ или $U(\downarrow/\uparrow)$.

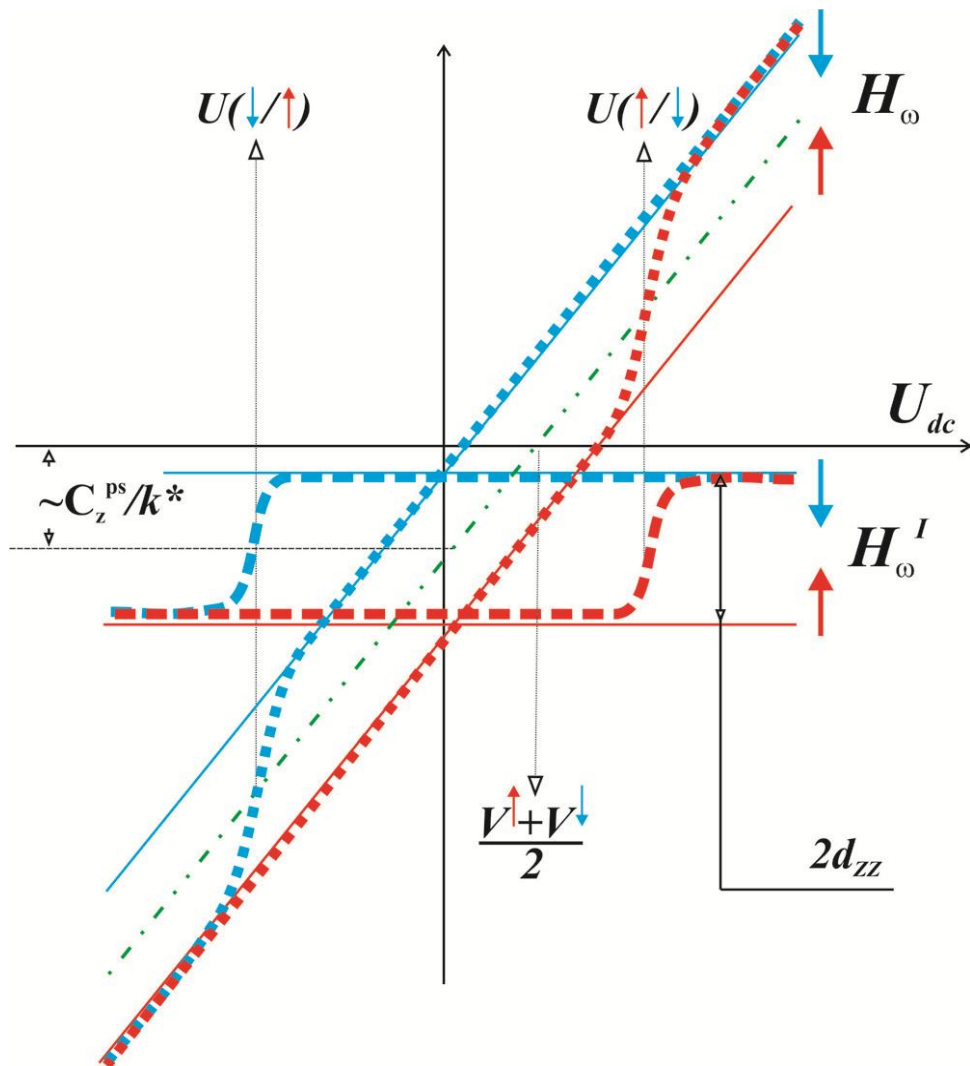


Рис.73. Графики модельных зависимостей сигналов H_ω и H_ω^I , согласно (38).

Рассмотрим на Рис.73 график $H_{\omega}(U_{dc})$ по выражению (38), положив в нем $U_{ac} = 1$. Так как при определенных значениях U_{dc} (равных $U(\uparrow/\downarrow)$ и $U(\downarrow/\uparrow)$) поляризация в пленке переключается, зависимость будет демонстрировать гистерезисный вид. Форма гистерезиса может отличаться от прямоугольной и быть заметно деформированной из-за линейного по U_{dc} емкостного вклада. Такая искаженная форма, действительно, наблюдается [46], см. также ниже. В экспериментальных зависимостях, однако, всегда присутствуют шумы, что в совокупности с искаженной формой понижает точность измерения пьезомодуля d_{zz} , а также вводит неопределенность в измерения потенциалов переключения $U(\uparrow/\downarrow)$ и $U(\downarrow/\uparrow)$. Улучшить ситуацию можно используя короткие и очень жесткие зонды с коэффициентом жесткости до 50N/m (большое значение k^* в выражении (38) уменьшает вклад емкостного электростатического взаимодействия). Чтобы не допустить ухудшения разрешения, наступающего при истирании кончика, столь жесткий зонд должен быть износостойким. Если же использовать обычные умеренно жесткие зонды ($1 - 10\text{N/m}$), то необходимо контролировать емкостной вклад.

Такой контроль возможен по виду импульсной зависимости $H_{\omega}^I(U_{dc})$, которая измеряется следующим образом [46]. К пленке прикладываются импульсы напряжения разной высоты U_{dc} , а считывание H_{ω}^I проводится в нулевом внешнем поле, непосредственно после снятия импульса. Импульсы зондируют состояние пленки: если их амплитуда превышает потенциалы $U(\uparrow/\downarrow)$ или $U(\downarrow/\uparrow)$, то направление поляризации переворачивается, и скачком меняется значение H_{ω}^I ; менее интенсивные импульсы оставляют состояние поляризации и значение H_{ω}^I неизменным. Как показано на Рис.73, сигнал H_{ω}^I имеет хорошо выраженный прямоугольный гистерезис, что позволяет более точное определение параметров $U(\uparrow/\downarrow)$, $U(\downarrow/\uparrow)$ и d_{zz} . Наклон зависимости H_{ω} пропорционален емкостному вкладу. Ему также пропорционален и сдвиг всей кривой H_{ω}^I в вертикальном направлении (направление, вверх или вниз, определяется соотношением работ выхода материалов зонда и образца, смотри также дальше). В итоге, измерение

импульсных зависимостей помогает оценить емкостной вклад и учесть его при анализе данных, полученных стандартными зондами с умеренной жесткостью.

Продуктивно применить эту процедуру при определении пространственных вариаций паразитного емкостного вклада оказывается сложно, поскольку измерения импульсных зависимостей в каждой точке области сканирования требуют значительных временных затрат. Однако, если зафиксировать U_{dc} , то вариации емкостного вклада будут задаваться в основном локальным значением коэффициента жесткости k^* для кантилевера, находящегося в контакте с поверхностью, см. выражение (38). Это открывает более простой путь. Анализ паразитного емкостного вклада можно вести по вариациям сигнала жесткости, который измеряется в режиме модуляции силы [151]. Суть такого анализа сводится к выявлению корреляций и антикорреляций в изображениях сигналов ЭМО и жесткости.

3.2.3. Описание образцов и особенностей измерений

Для исследований были выбраны два типа образцов. Монокристаллическая пленка $\text{PbZr}_{0.48}\text{Ti}_{0.52}\text{O}_3$ (001), толщиной $\approx 37\text{nm}$, осажденная плазменным распылением при высоком давлении на $\text{SrRuO}_3/\text{SrTiO}_3$ подложку. Поликристаллическая пленка $\text{PbZr}_{0.47}\text{Ti}_{0.53}\text{O}_3$, толщиной $\approx 100\text{nm}$, осажденная в золь-гель процессе на $\text{Pt}/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}$ подложку, зерна пленки имели общее кристаллографическое направление вдоль [111], нормальное к плоскости подложки. На верхнюю поверхность пленок была нанесена сетка электродов, которые можно было использовать для стандартных емкостных измерений петель гистерезиса поляризация - внешнее поле [146]. Монокристаллические пленки характеризовались величиной коэрцитивного поля $\approx 4 \times 10^7\text{V/m}$ и уровнем спонтанной поляризации $\approx 0.4\text{C/m}^2$; на поликристаллических пленках эти параметры составляли, соответственно, $\approx 10^7\text{V/m}$ и $\approx 0.45\text{C/m}^2$. Технология изготовления пленок, а также результаты исследования структуры и интегральных сегнетоэлектрических параметров образцов опубликованы в [152,153].

СЗМ измерения проводились на приборе Solver P47, снабженном режимами ЭСМ, измерений локальной жесткости и растровой литографии. Использовались кремниевые зонды NSG11/Pt или NSG11/W₂C с жесткостью $\approx 5\text{ N/m}$, резонансной частотой $\approx 150\text{ kHz}$, высотой иглы $15 - 20\ \mu\text{m}$ и радиусом закругления кончика 40 nm .

3.2.4. Эксперимент и обсуждение результатов

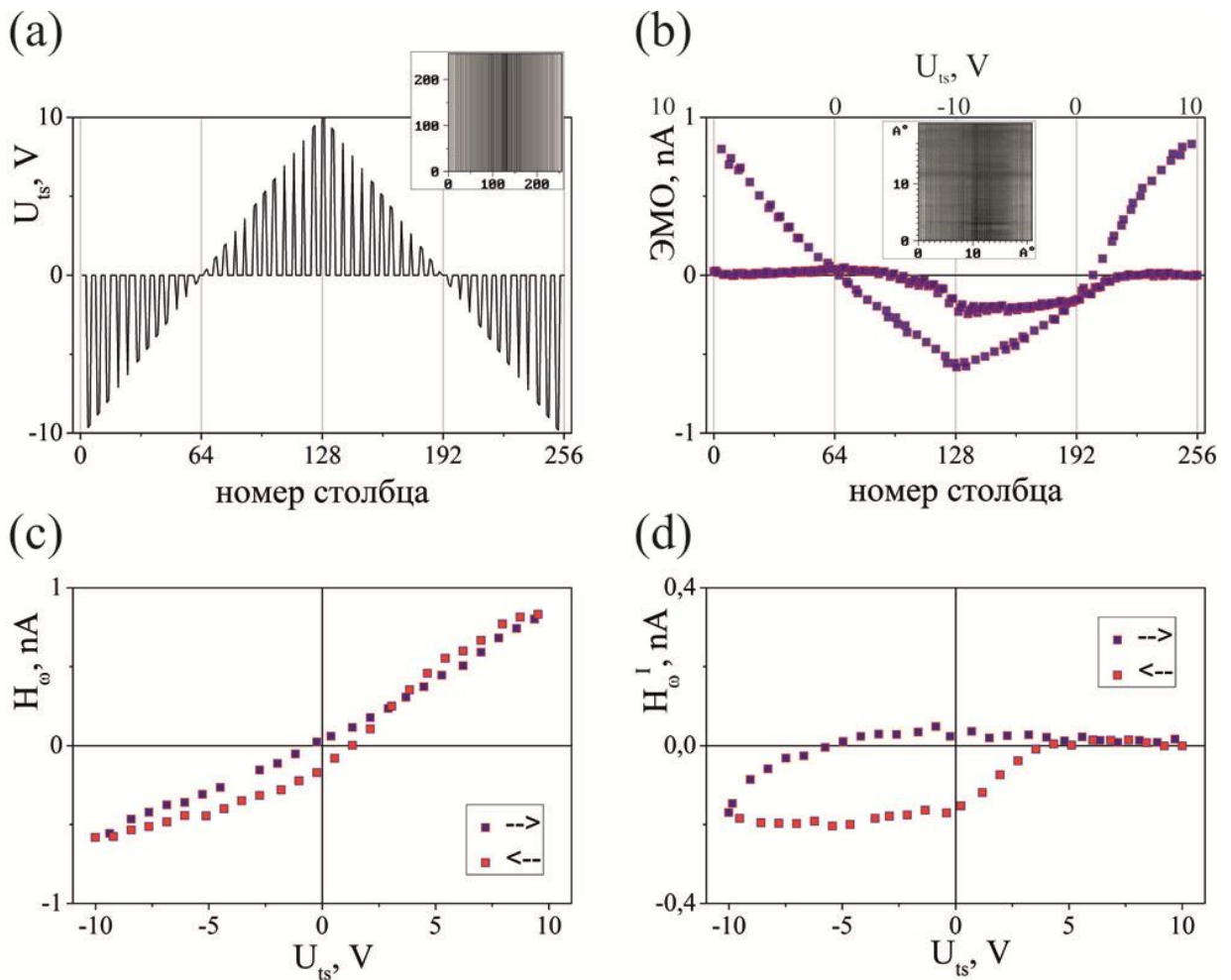


Рис.74. Способ измерения локальных импульсных и динамических зависимостей сигнала ЭМО. Образец: монокристаллическая $\text{PbZr}_{0.47}\text{Ti}_{0.53}\text{O}_3$ (001) пленка, 37 nm толщиной, выращенная плазменным распылением на подложке $\text{SrRuO}_3/\text{SrTiO}_3$. (a) Сечение шаблона для растровой литографии напряжением, шаблон показан в левом верхнем углу рисунка. (b) Профиль значений сигнала ЭМО в зависимости от номера столбца в шаблоне растровой литографии и, следовательно, соответствующего этому шаблону напряжения U_{ts} . На вставке в верхней части рисунка изображение сигнала ЭМО, измеренное во время литографии. (c) Динамическая петля гистерезиса, сигнал H_{ω} . (d) Импульсный гистерезис, сигнал H_{ω}^I . См. также Рис.73.

На Рис.74 рассмотрен способ одновременных измерений импульсных и динамических зависимостей ЭМО от напряжения (петель гистерезиса пьезоотклика). Измерения происходят следующим образом. Сканируя в точке (участок поверхности $\sim nm^2$) в режиме растровой литографии, к зонду прикладываются импульсы напряжения по определенной маске, Рис.74а. Во время литографии (сканирования) происходит непрерывное считывание сигнала ЭМО. Рис.74б показывает усредненное сечение сигнала ЭМО, которое отображает как динамические, так и импульсные зависимости от приложенного смещения. А именно, соответствующие значения сигнала во время, H_ω , и после, H_ω^I , приложения импульса. На Рис.74с отдельно выведена динамическая H_ω зависимость, а на Рис.74д импульсная H_ω^I зависимость. Экспериментальные кривые на Рис.74с и 74д демонстрируют хорошее согласие с модельным представлением на Рис.73. Динамическая зависимость имеет гистерезисную форму, сильно деформированную линейным по U_{dc} емкостным вкладом, что затрудняет определение значений пьезомодуля и напряжений переключения. Импульсная зависимость имеет более выраженный гистерезис и однозначно выявляет два состояния поляризации в пленке.

Используем данные Рис.74д для оценки коэрцитивного поля (поля переключения поляризации) и пьезомодуля в пленке. Импульсная зависимость H_ω^I при переходе из одного состояния в другое пересекает среднюю между двумя состояниями линию при значениях внешнего напряжения примерно -8 и $+1.5V$. В первом приближении приложенный потенциал распределяется равномерно по всей толщине, $37nm$, монокристаллической пленки, поэтому локальное коэрцитивное поле составляет приблизительно -2.2×10^8 и $+4.1 \times 10^7 V/m$. Для положительной полярности результат практически совпадает со средней величиной макроскопического коэрцитивного поля $4 \times 10^7 V/m$ для данного образца, а при отрицательной полярности отличается более, чем в пять раз. Асимметрия значений может быть связана с наличием электрического поля, встроенного на интерфейсе пленки с несущим электродом, а также с

механическими напряжениями в сегнетоэлектрике [154]. Следует также отметить, что не обязательно все приложенное напряжение падает на сегнетоэлектрической пленке, часть может распределиться на диэлектрическом зазоре зонд - поверхность пленки [145]. Это означает, что приведенные значения локальных коэрцитивных полей можно рассматривать как оценку сверху.

Согласно выражению (38) и Рис.73, высота гистерезиса сигнала H_{ω}^I , деленная на амплитуду переменного сигнала, задает удвоенное значение пьезомодуля d_{zz} . Для вычисления значения пьезомодуля подставим в (38): амплитуду переменного возбуждения $U_{ac} = 1V$; коэффициент перевода наноамперов в нанометры, измеренный по стандартной методике прибора P47H, $40nm/nA$; коэффициент усиления сигнала, 400. В результате получаем: $d_{zz} \cong 0.25 \cdot 40 / (1 \cdot 400 \cdot 2) [nA \cdot nm / (nA \cdot V)] = 12.5 pm/V$. Найденная величина согласуется с литературными данными для значений d_{zz} , измеренными с помощью СЗМ на тонких $PbZrTiO_3$ пленках [144].

Величина емкостного вклада в нулевом поле, $U_{dc} = 0$, как рассмотрено на Рис.73, определяется сдвигом импульсной зависимости в вертикальном направлении. Из-за асимметрии H_{ω}^I в верхнем ($+0.05nA$) и нижнем ($-0.2nA$) поляризационных состояний, см. Рис.74d, емкостной вклад в точке измерения гистерезиса составляет $-0.075nA$. Это примерно треть высоты гистерезиса. При фиксированном U_{dc} (в частности равном нулю) вариации емкостного вклада задаются в основном локальным значением жесткости k^* . Увеличение (уменьшение) жесткости, в силу зависимости (38), смещает целиком петлю гистерезиса H_{ω}^I вверх (вниз), т.е. независимо от поляризационного состояния сигнал ЭМО увеличивается (уменьшается). Если изменения k^* определять по сигналу жесткости, то на качественном уровне учет паразитного емкостного вклада можно свести к анализу корреляций в изображениях ЭМО и жесткости.

Рис.75 иллюстрирует предложенный выше подход. Исследование велось на монокристаллической $37nm$ пленке $PbZr_{0.47}Ti_{0.53}O_3$ (001) со средней шероховатостью поверхности на уровне нескольких нанометров, см. АСМ

топографию на Рис.75а. На Рис.75d показана характерная для данного участка пленки гистерезисная зависимость импульсного ЭМО, она выявляет два поляризационных состояния в пленке. Состояние поляризации \uparrow соответствует уровню сигнала $+0.35\text{nA}$, а противоположное ему состояние поляризации \downarrow наблюдается на уровне сигнала -0.45nA . Полное переключение поляризации происходит при высоте импульса больше порогового, составляющего приблизительно 5V , а дальнейшее увеличение высоты импульса практически не меняет уровня сигнала.

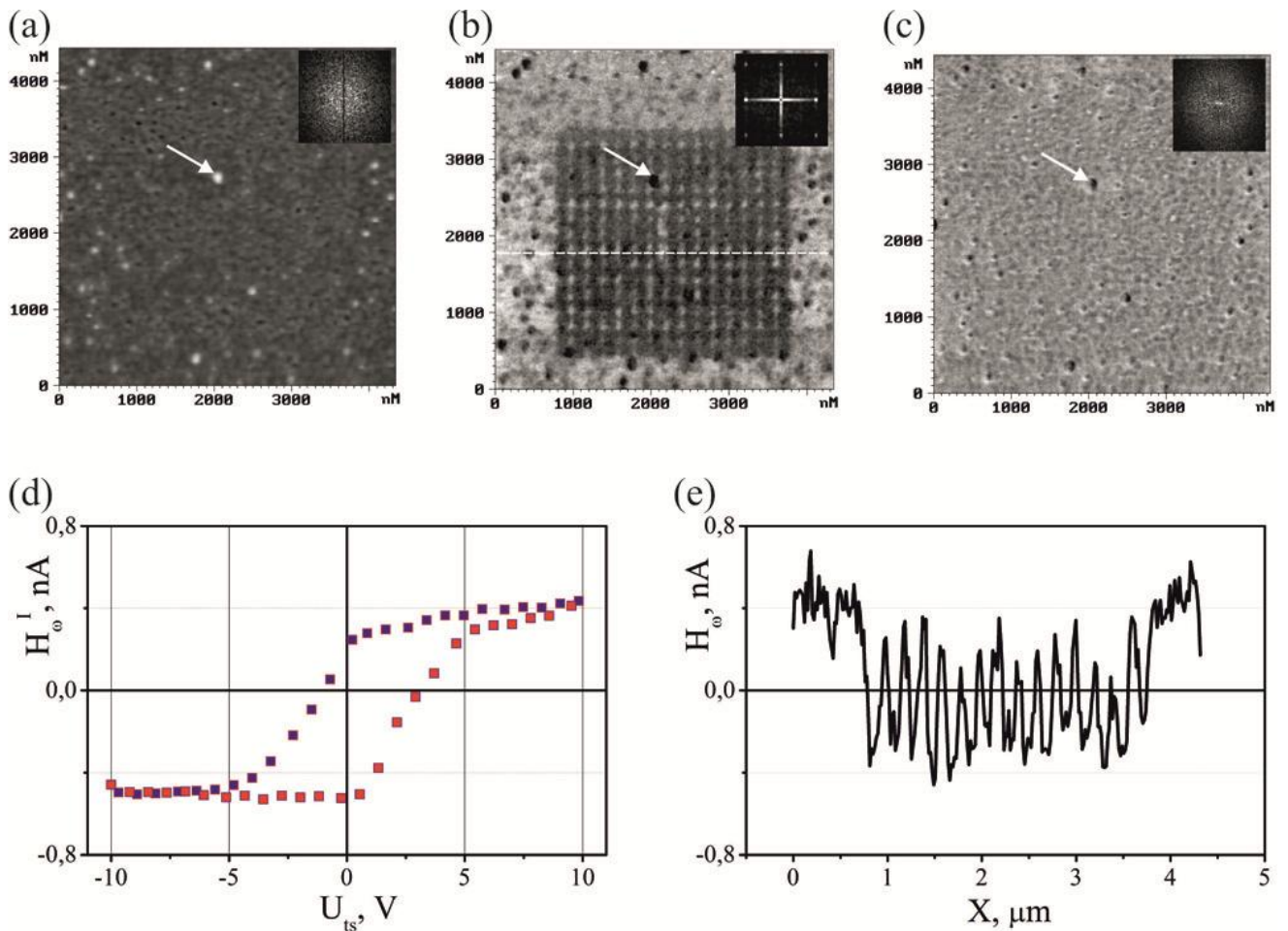


Рис.75. Контактное ЭСМ исследование участка монокристаллической $\text{PbZr}_{0.47}\text{Ti}_{0.53}\text{O}_3$ (001) пленки с массивом искусственных доменов поляризации. (а) Топографическое АСМ изображение. (б) ЭМО изображение. (с) Карта сигнала жесткости. Сигнал ЭМО (MagSin в приборе Solver P47) возбуждался переменным напряжением ($\omega = 30\text{kHz}$, $U_{ac} = 3\text{V}$, $U_{dc} = 0$). Для возбуждения сигнала жесткости (Mag) переменное напряжение $U_{ac} = 0.1\text{V}$ той же частоты подавалось на z-обкладку сканера, несущего образец. В правом верхнем углу каждого изображения приведены данные Фурье анализа. (d) Гистерезис импульсной зависимости сигнала ЭМО, H_{ω}^I . (e) Сечение сигнала ЭМО, H_{ω} , вдоль белой линии на (b).

На Рис.75b показано изображение сигнала ЭМО, измеренное на участке поверхности, на котором предварительно методом растровой литографии были сформированы искусственные поляризационные домены. Естественное состояние пленки соответствует светлым тонам изображения. На их фоне отчетливо наблюдается периодическая квадратная сетка (15×15) более темных областей, на которых осуществлялась литография - приложение импульсов напряжения с амплитудой $-9V$ и длительностью $1ms$. В верхнем правом углу изображения на Рис.75b приведен двумерный Фурье-образ изображения с четкими рефлексами, отражающими $200nm$ периодичность созданной доменной структуры. Сечение сигнала ЭМО вдоль белой линии, идущей через участок литографии, выведено на Рис.75e. На отрезке между 0.8 и $3.8\mu m$ наблюдается периодическое колебание сигнала между верхним ($+0.35nA$), естественным и нижним ($-0.45nA$), искусственным состояниями.

Следует отметить, что в топографическом изображении на Рис.75a, измеренном одновременно с данными Рис.75b, отсутствует какая-либо периодическая структура, и Фурье-образ топографического изображения имеет диффузный вид. Это подтверждает преимущественно поляризационный контраст искусственной структуры в середине изображения на Рис.75b. Однако, детальное сравнение Рис.75a и 75b позволяет обнаружить довольно большое количество коррелированных изменений сигналов ЭМО и топографии. Например, на Рис.75a стрелкой обозначено белое пятнышко - бугорок высотой около $5nm$, который на Рис.75b совпадает с темной областью. Такие темные области на Рис.75b не связаны с нижним состоянием поляризации и отражают лишь изменение дополнительной емкостной составляющей в сигнале ЭМО.

На Рис.75c приведено изображение сигнала жесткости, измеренные одновременно с топографией и сигналом ЭМО. Видно, что периодическая структура поляризационных доменов никак не проявляется в жесткости. С другой стороны, дополнительный вклад емкости в сигнале ЭМО выявляется по наличию совпадения контраста в сигналах жесткости и ЭМО. Для образцов с относительно

гладкой поверхностью данные топографии и жесткости дают практически один и тот же объем информации о дополнительном емкостном вкладе в ЭМО. Если же поверхность имеет сильно развитый рельеф, то сигнал жесткости оказывается более информативным и позволяет уточнить картину поляризационных доменов.

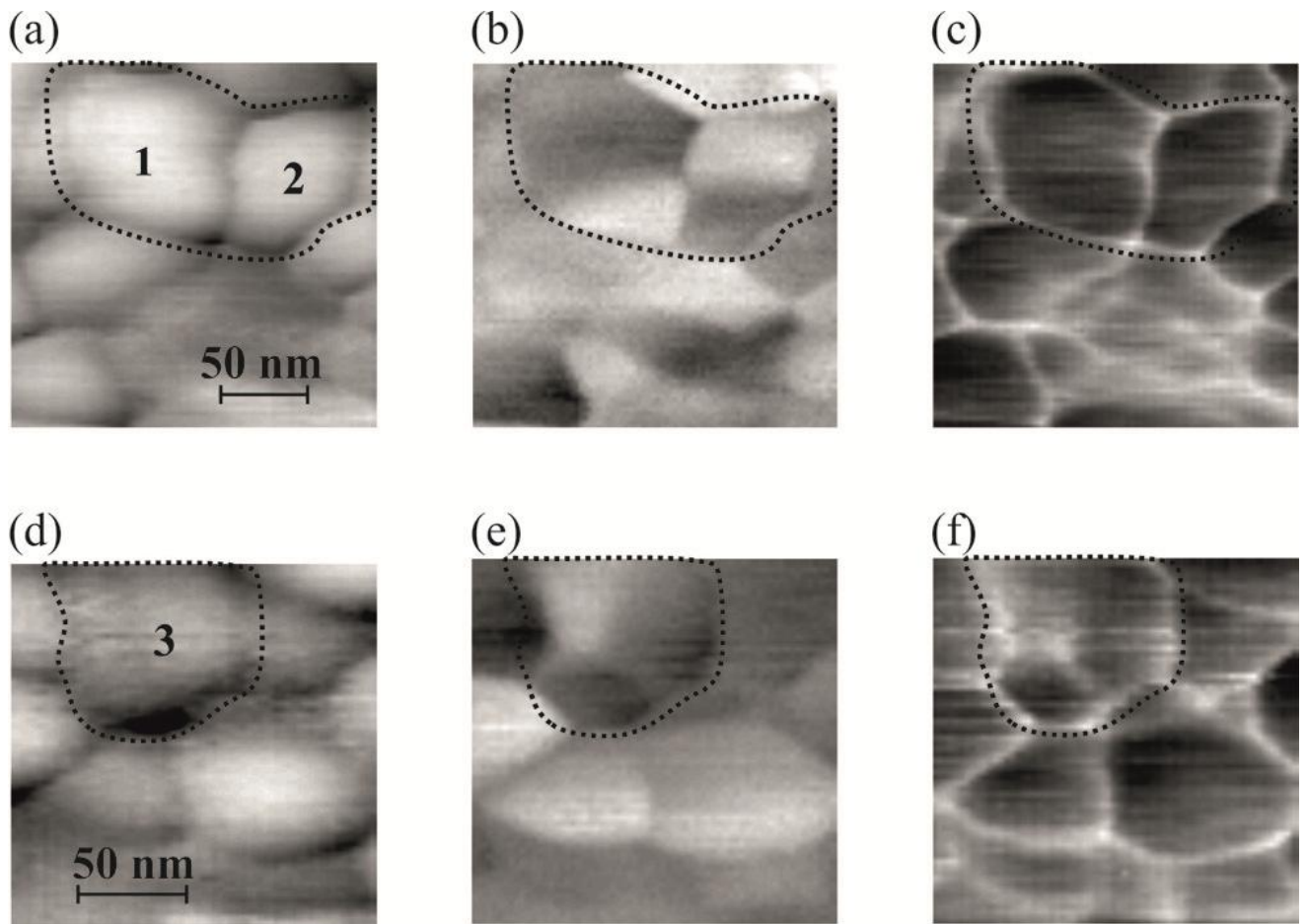


Рис.76. Контактное ЭСМ исследование естественных доменов поляризации в зернах сегнетоэлектрической пленки. Образец: поликристаллическая $\text{PbZr}_{0.47}\text{Ti}_{0.53}\text{O}_3$ (111) пленка толщиной 100nm , осажденная на $\text{Pt}/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}$ подложку в золь-гель процессе. Топографические АСМ изображения (a) и (d). ЭМО изображения (b) и (e). Карты сигнала жесткости (c) и (f). Масштабы изображений (a)-(c) и (d)-(f) заданы отрезками внутри изображений (a) и, соответственно, (d). Области изображений с зернами **1**, **2** и **3**, обсужденные в тексте, обведены контурами.

Необходимость одновременного измерения трех сигналов - ЭМО топографии, и жесткости - иллюстрируется на Рис.76. На нем приведены данные исследования поликристаллической пленки $\text{PbZr}_{0.47}\text{Ti}_{0.53}\text{O}_3(111)$ толщиной 100nm . На АСМ изображениях топографии от двух разных участков пленки,

Рис.76а и 76d, выявляется зернистая структура рельефа поверхности, с характерным перепадом по высоте 30nm . Рассмотрим два зерна **1** и **2**, обведенные контуром на Рис.76а, а также зерно **3** на Рис.76d. По мозаичному контрасту сигнала ЭМО внутри зерен **1**, **2** и **3** на Рис.76b и 76е можно предположить, что в каждом зерне находится несколько доменов разной поляризации. На зерне **3** сигнал жесткости, Рис.76f, неоднороден по контрасту, причем возрастает и убывает практически на тех же областях, что и сигнал ЭМО, Рис.76е. Таким образом, зерно **3** не мультидоменное, а поляризовано однородно. С другой стороны, на Рис.76с сигнал жесткости внутри зерен **1** и **2** однороден. Следовательно, каждое из этих зерен действительно содержит два различно поляризованных домена.

Для пояснения вернемся к выражению (38), согласно которому емкостной вклад в сигнал ЭМО или, другими словами, величина вертикального смещения петли гистерезиса H_{ω}^I на Рис.73, пропорционален $1/k^*$. Следует подчеркнуть, что при увеличении k^* смещение может происходить как вверх, так и вниз. Это зависит от угла наклона средней линии динамической петли гистерезиса и от положения точки пересечения этой средней линии с осью абсцисс, см. Рис.73. Заметим, что согласно зависимостям на Рис.74с средняя контактная разность потенциала положительна (в среднем, зависимости пересекают ось абсцисс при положительном значении потенциала). Также положительна она была и для областей образцов изученных на Рис.75 и 76. Важно, чтобы и средний наклон динамической зависимости в этих трех случаях был положительный. (Наклон зависимости ЭМО на Рис.74с может быть и отрицательным, так как он регулируется разностью фаз входных сигналов на синхронном детекторе). Именно благодаря выполнению этих двух условий при возрастании сигнала жесткости сигнал ЭМО тоже возрастает, и дополнительный вклад емкости выявляется по наличию совпадения контраста в сигналах ЭМО и жесткости. Если же у наклона динамической зависимости и средней контактной разности

потенциала знаки разные, то дополнительный вклад емкости должен выявляться по антикорреляции сигналов ЭМО и жесткости.

Наконец следует уточнить два момента. Во-первых, сигнал жесткости, измеренный в режиме модуляции силы, прямо зависит от вариаций жесткости контакта зонд-поверхность k_S [151], а не жесткости k^* . Во-вторых, жесткость k^* зонда, контактирующего с поверхностью, отличается от паспортной жесткости свободного канилевера k_C . Оценим сначала масштабы изменений в отношении k^*/k_C . Удобно рассматривать зонд в виде стержня, один конец которого заземлен, а для другого конца возможны три условия закрепления: свободный, опертый и заземленный. Чем меньше свободы у второго конца стержня, тем выше жесткость всего стержня. Отношение k^*/k_C в этих ситуациях можно оценить по известным [155] аналитическим зависимостям слабого прогиба стержня под влиянием собственного веса. Если, для простоты, считать, что коэффициент жесткости пропорционален смещению середины стержня, то при переходе от свободного конца к опертому система становится на порядок жестче и еще приблизительно в два раза жестче при переходе от опертого конца к заземленному. Похожую картину поведения отношения k^*/k_C в зависимости от условий закрепления дает и численное моделирование отклика зонда АСМ, контактирующего с поверхностью, которое было проведено в работе [71]. В ней условия закрепления второго конца зонда задавались величиной жесткости контакта k_S , которая вычислялась из аналитического решения контактной задачи Герца [47]. Для обоснования предложенного нами подхода важно, что коэффициенты k^* и k_S ведут себя одинаково при изменении локальной кривизны рельефа: оба возрастают в ямках и уменьшаются на возвышенностях. Точно такое же поведение и у измеренного в режиме модуляции силы сигнала жесткости, пропорционального k_S/k_C [151].

3.2.5. Выводы

Таким образом, представлена комплексная методика исследования доменов поляризации в сегнетоэлектрических пленок с помощью атомно-силового микроскопа. Рассмотрены результаты применения методики для изучения естественных, а также направленных созданных поляризационных нанодоменов в монокристаллических $\text{PbZr}_{0.47}\text{Ti}_{0.53}\text{O}_3$ (001) и поликристаллических $\text{PbZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ (111) сегнетоэлектрических пленок с размером кристаллитов около ста нанометров [A9,A35,A40,A44]. Проанализированы основные компоненты сигнала электромеханического отклика: пьезоотклик и дополнительный паразитный емкостной вклад. На модельном и экспериментальном уровне продемонстрирована роль жесткости контакта зонд-поверхность в емкостном вкладе в сигнал электромеханического отклика. Показано, что для получения более точной информации о распределении в сегнетоэлектрических пленках вектора поляризации необходимо одновременно с измерением сигнала электромеханического отклика контролировать механический сигнал жесткости на той же частоте возбуждения.

3.3. Выявление условий закрепления подвешенных нанообъектов для более точных измерений модуля Юнга

3.3.1. Краткое содержание

В этом разделе представлены результаты, улучшающие трехточечную методику измерений модуля Юнга подвешенного нанообъекта. Выводятся аналитические выражения для профиля отклонения подвешенного нанообъекта в точке нагрузки в важных модельных ситуациях: туго натянутой струны; опертой балки, защемленной балки, балки с условиями закрепления промежуточными между опертыми и защемленными концами. Рассмотрен алгоритм обработки данных трехточечных измерений, позволяющий выбрать наиболее адекватную модель описания измерений и провести точное определение модуля Юнга материала нанообъекта. Подход иллюстрируют результаты АСМ исследования образцов наносвитков минерального хризотила. В завершение обсуждается результат более чем двукратного увеличения модуля Юнга у наносвитков по сравнению со значениями для макроскопических образцов.

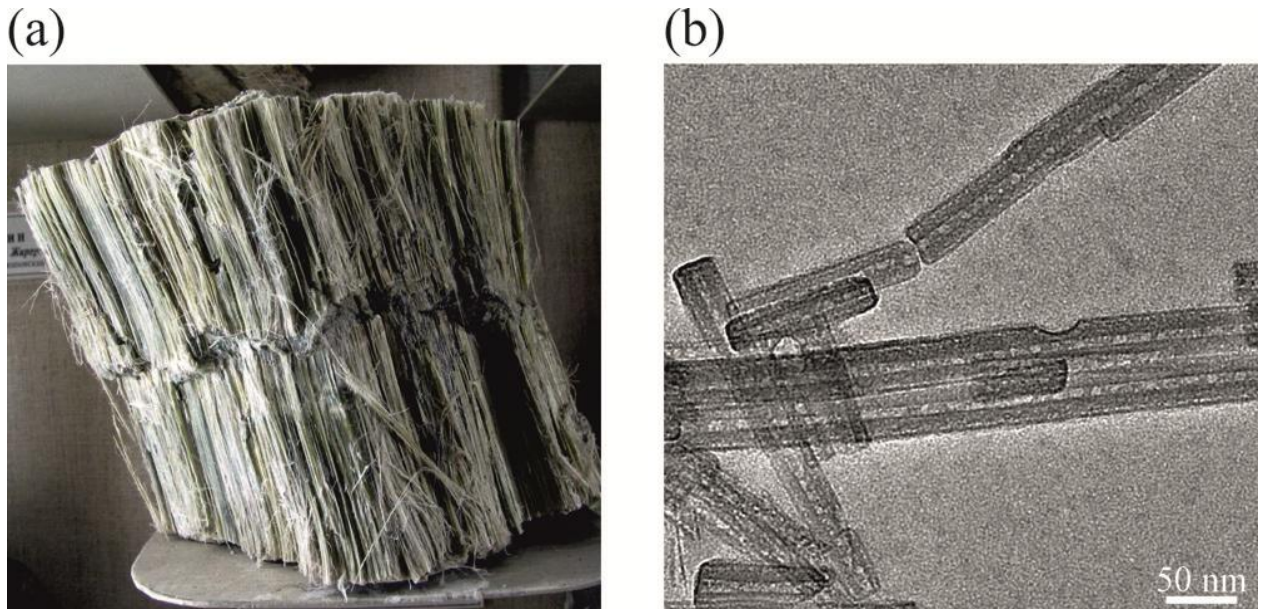


Рис.77. (а) Хризотил-асбест. Баженовское месторождение, Средний Урал. Образец: ФМ (М 24094, МГК, зап. 1950 г.). Фото: А.А. Евсеев. (б) Просвечивающая электронная микроскопия наносвитков хризотила. Фото: В.В. Неведомский, ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН.

3.3.2. Трехточечная АСМ методика измерений модуля Юнга

Наноструктуры широко представлены в природе [156] и могут определять особые свойства разнообразных биоматериалов [157,158] и минералов [159]. Также наноструктуры можно синтезировать [160,161,162] и использовать при конструировании новых композитных материалов [163], в электронике и фотонике [164], в качестве сенсоров [165], в атомно-силовой микроскопии [166], в катализе [167], других высокотехнологичных направлениях [10,168]. Это мотивирует интерес к исследованиям индивидуальных свойств нанообъектов.

Удобные возможности для изучения с нанометровым разрешением, например, механических свойств образца предлагает атомно-силовая микроскопия (АСМ) [3,8,169]. В частности, достаточно популярна так называемая трехточечная методика [170,171,172] определения модуля Юнга у одномерных нанообъектов (нанотрубок, наностержней, наносвитков). Суть ее заключается в измерении минимальной жесткости подвешенного нанообъекта и анализе полученного результата в рамках теории упругости [173,174]. Наномостики, подвешенные над микропорой, можно обнаружить на трековой мембране после высыхания капли коллоида одномерных нанообъектов [175]. Есть и другие варианты приготовления образцов, [176].

В исследовании [170], по-видимому, первом применившем трехточечную АСМ методику, отмечалось, что для получения надежного результата требуется: (1) точно определить положение точек закрепления и (2) выявить условия закрепления наномостика.

Обычно точками закрепления считают края поры, или другого углубления в рельефе, перекрытого нанообъектом. Расстояние между этими краями, длину пролета наномостика, измеряют по данным АСМ топографии [170,171,175] или сканирующего электронного микроскопа [177,178,179]. В дальнейшем это расстояние мы будем называть длиной пролета по топографии. Точки закрепления находятся под нанообъектом и, поэтому, буквально выражаясь, скрыты от наблюдения. Так как поверхность вне углубления не всегда идеально плоская, точки закрепления могут оказаться на некотором удалении от краев углубления. С другой стороны,

из-за конечной остроты зонда углубление выглядит в АСМ изображении уже, чем в действительности. В итоге, длина пролета по топографии может оказаться как больше, так и меньше истинной. Минимальная жесткость балки обратно пропорциональна кубу длины пролета. Как следствие небольшая, например 15%, неопределенность в измерении длины дает существенную, $\approx 50\%$, ошибку в модуле Юнга.

Другой источник ошибки это неизвестные условия закрепления. В большинстве исследований наномостики считаются заземленными [^{170,171,175,176}]. Такой выбор важно обосновывать, ведь если считать их опертыми, значение модуля Юнга вырастет в четыре раза [¹⁷⁴]. В работе [¹⁷⁰] «заземленными» считались наномостики, сохранявшие свое положение после контактного сканирования. Как правило, «заземленные» наномостики образовывались нанотрубками с протяженными участками вне поры. Результат применения такого подхода, однако, сильно зависит от силы прижима и скорости сканирования, с ростом которых изменить положение нанотрубки на подложке становится легче. Позднее [^{177,179,180}] был предложен более строгий подход. Измеряемый в АСМ профиль жесткости наномостика (или профиль отклонения в точке нагрузки, обратно пропорционального значениям жесткости) сопоставлялся с теоретическими профилями опертой или заземленной балки. Лучшее согласие между теорией и экспериментом служило критерием отбора. Такой алгоритм позволял выбрать между двумя крайними случаями, но не трактовал промежуточные ситуации закрепления.

Наша работа была сфокусирована на улучшении трехточечной АСМ методики. Во-первых, мы определяем длину пролета наномостика не только по данным топографии, но используем также и профиль отклонения в точке нагрузки. Пролет в этом случае проявляется как область пониженной жесткости, где детектируются отклонения наномостика. Линейный размер области задает так называемую длину по жесткости. Во-вторых, для выявления условий закрепления наномостиков, разработан двух ступенчатый алгоритм анализа данных эксперимента. Сначала нормализованный экспериментальный профиль

отклонения в точке нагрузки сравнивается с модельными профилями заземленной или опертой балки, а также туго натянутой струны. Так как модуль Юнга не входит в модель отклонений туго натянутой струны как параметр, важно доказать, что наномостик ведет себя как балка. Для получения аргументов мы анализируем величину невязки между экспериментом и различными моделями. Затем данные эксперимента сопоставляются с моделью балки, у которой условия закрепления концов варьируются от случая заземленной балки к случаю опертой балки в зависимости от значения единственного параметра подгонки. Найденное значение параметра подгонки характеризует условия закрепления и используется для корректировки модуля Юнга. Улучшенная трехточечная АСМ методика применена для исследования модуля Юнга у образцов наноситков минерального хризотила.

3.3.3. Теоретический анализ прогиба туго натянутой струны, балки с различными вариантами закрепления концов

Используя только АСМ, можно определить деформацию образца в точке контакта, т.е. в месте приложения силы. Поэтому для трехточечной АСМ методики доступно отклонения наномостика в зависимости от положения точки нагрузки на наномостике, или, другими словами, профиль отклонения наномостика в точке нагрузки. Рассмотрим, каким будет этот профиль, если смоделировать поведение наномостика случаями туго натянутой струны (TS), опертой балки (SB) или заземленной балки (CB). Пусть наномостик с длиной пролета l нагружен вертикальной силой F , сосредоточенной на расстоянии x от правой точки закрепления, см. Рис.78.

На струне, Рис.78с, натянутой с силой T , нагрузка F уравнивается суммой вертикальных компонент сил натяжения слева и справа от точки приложения силы. Если отклонение $z(x)$ в точке нагрузки мало по сравнению с x и l , то условие равновесия можно записать как:

$$F \cong T \frac{z(x)}{x} + T \frac{z(x)}{l-x} = T \cdot l \cdot z(x) \cdot (x \cdot l - x^2)^{-1} \quad (39).$$

Введем нормализованную длину $\chi = x/l$ и отклонение $\zeta(\chi) = z(\chi)/z(\chi)_{MAX}$, и преобразуем выражение (39):

$$z(\chi) = \frac{F \cdot l}{T} (\chi - \chi^2),$$

$$\zeta(\chi) = 4 \cdot (\chi - \chi^2) \quad (40).$$

Отметим, что отклонение $z(\chi)$ линейно растет с силой нагрузки, но модуль Юнга в выражение (40) не входит. Таким образом, у туго натянутой струны (а точнее, когда изменения натяжения струны за счет нагрузки малы) модуль Юнга оказывается неопределяемым параметром. Если же сила F сама создает натяжение в изначально ненатянутой и без провисания струне, то такая возможность появляется, см. например [178]. Тогда можно показать, что зависимость $\zeta(\chi) = 4^{2/3} \cdot (\chi - \chi^2) \cdot (1 - 3\chi + 3\chi^2)^{-1/3}$ описывает нормализованное отклонение. Однако, в этом случае сила пропорциональна кубу отклонения [178,181,182], и система становится нелинейной.

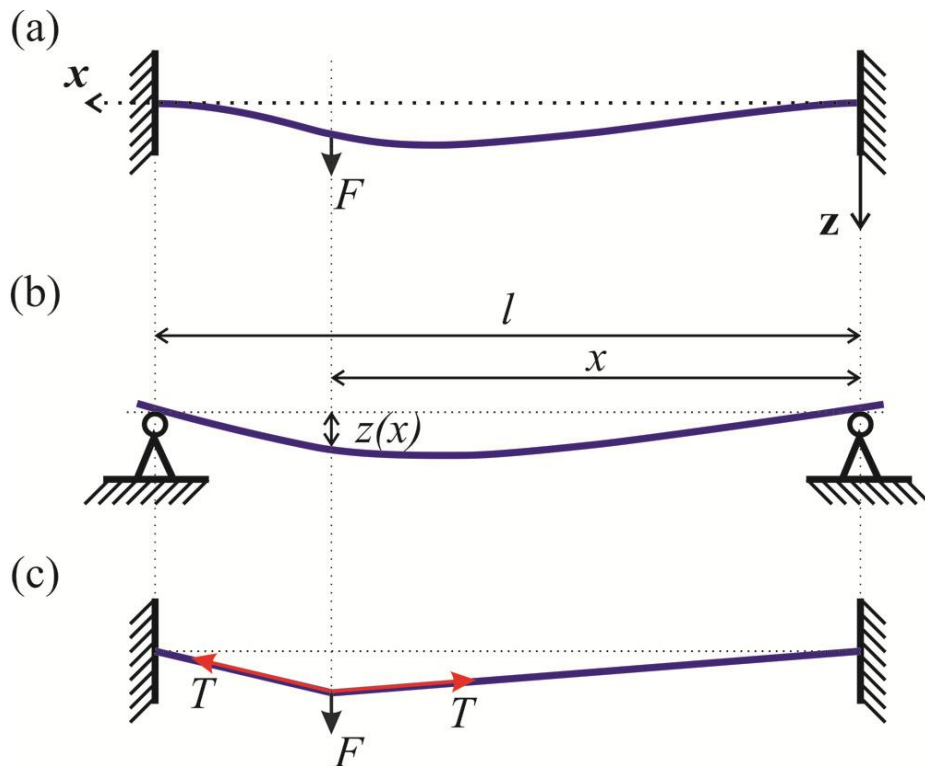


Рис.78. Три варианта модели наномостика: (а) натянутая струна, (б) опертая балка, (с) защемленная балка. На рисунке использованы следующие обозначения: F - сосредоточенная нагрузка, T - сила натяжения струны, x – координата точки приложения нагрузки, l - длина пролета наномостика, $z(x)$ - отклонение в точке приложения нагрузки.

Для опертой и заземленной балки известно, например формулы (40) и (41) в работе [177], что отклонение $z(\chi)$ в точке нагрузки пропорционально силе и подчиняется, соответственно, следующим соотношениям:

$$z(\chi) = \frac{F \cdot l^3}{3 \cdot E \cdot I} (\chi - \chi^2)^2 \quad (41),$$

$$z(\chi) = \frac{F \cdot l^3}{3 \cdot E \cdot I} (\chi - \chi^2)^3 \quad (41^*).$$

Модуль Юнга материала балки обозначен символом E , а момент инерции как I (например, у цилиндрической балки с диаметром сечения d момент инерции $I = \pi \cdot d^4 / 64$). В обоих случаях отклонения максимальны в точке $\chi = 1/2$. Из (41) и (41*) следует известное [170] в трехточечной методике соотношение для вычисления модуля Юнга:

$$z_{MAX} = \frac{F \cdot l^3}{\alpha \cdot E \cdot I}; \quad \alpha = \begin{cases} 48 & \rightarrow SB \\ 192 & \rightarrow CB \end{cases} \quad (42).$$

Из выражений (41) и (41*) для опертой и заземленной балки, а также (40) для натянутой струны, следует, что нормализованное отклонение в точке нагрузки подчиняется общей зависимости с одним параметром, n :

$$\zeta_n(\chi) = 4^n \cdot (\chi - \chi^2)^n, \quad \chi \in [0,1]$$
$$n = \begin{cases} 1 & \rightarrow TS \\ 2 & \rightarrow SB \\ 3 & \rightarrow CB \end{cases} \quad (43).$$

Все три нормализованных профиля отклонения (нормированных и по вертикали, и по горизонтали) приведены на Рис.79а. Наиболее широким оказывается профиль натянутой струны (перевернутая парабола), профили опертой и заземленной балки заключены внутри него. Сопоставляя данные измерений (аналогичным образом нормированные и по вертикали, и по горизонтали) с зависимостями (43), можно выбирать, какая модель лучше описывает эксперимент. Важно, однако, учитывать возможную неоднозначность в выборе, возникающую из-за ошибки в определении длины пролета. Чтобы проиллюстрировать такую неоднозначность, на Рис.78b на нормализованный профиль TS (1) наложены профили CB (3*) и SB (2*) балки. У профилей (2*) и

(3*) изменен горизонтальный масштаб, они уширены. Профиль *CB* (3**) тоже уширен и, как видно, практически совпадает с нормализованным профилем *SB* (2). Рассмотрим вопрос масштабирования строже.

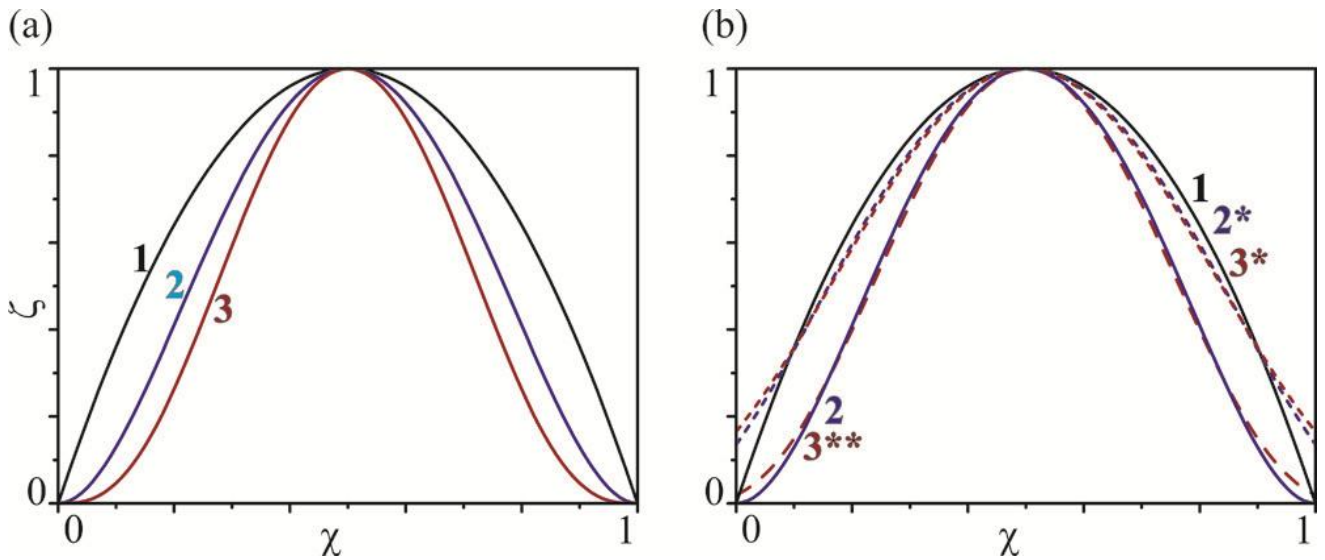


Рис.79. (а) Нормализованные профили отклонения в точке нагрузки, $\zeta_n(\chi)$, для натянутой струны (1), опертой (2) и защемленной (3) балки. (б) Нормализованный профиль струны, (1), на который наложены растянутые по горизонтали в 1.49 и в 1.26 раза профили защемленной (3*) и, соответственно, опертой (2*) балки; нормализованный профиль опертой (2) балки, на который наложен растянутый по горизонтали в 1.17 раза профиль защемленной (3**) балки.

Преобразуем выражение (43), перейдя к новой переменной по оси абсцисс:

$$\zeta_n(X) = (1 - X^2)^n; n = 1,2,3; X = (\chi + 1)/2; X \in [-1,1] \quad (43^*).$$

Введем фактор масштабирования β , который показывает, во сколько раз уширится, растягивается по горизонтали, нормализованный профиль. Найдем значения фактора, при которых минимально среднеквадратичное отклонение уширенного профиля от нормализованного профиля с меньшим значением n в зависимостях (43*). Соответствующий интеграл от квадрата разности двух профилей записывается как:

$$I_{N,n}(\beta) = \int_{-1}^1 ((1 - (X/\beta)^2)^N - (1 - X^2)^n)^2 dX, \quad (44).$$

Всего найдется три парных комбинации: защемленная балка – натянутая струна (*CB – TS*); опертая балка – натянутая струна (*SB – TS*); защемленная балка –

опертая балка ($CB - SB$). Для каждой пары интеграл (44) минимален при следующих значениях β :

$$\beta_{MIN} \cong \begin{cases} 1,488 \rightarrow CB - TS (N = 3, n = 1) \\ 1,258 \rightarrow SB - TS (N = 2, n = 1) \\ 1,167 \rightarrow CB - SB (N = 3, n = 2) \end{cases} \quad (45).$$

Значения β_{MIN} использованы при построении уширенного профиля заземленной балки, совмещенного с нормализованным профилем опертой балки, см. также два других примера на Рис.79b. Эти значения задают специфические границы для ошибки измерений длины пролета. Например, можно считать недопустимой ошибку $\geq 49\%$, так как профиль натянутой струны практически совпадает с уширенным в полтора раза профилем заземленной балки. С другой стороны, желательна ошибка $\leq 17\%$, когда масштаб возможных изменений профиля меньше любого β_{MIN} в (45).

Вернемся к зависимостям (43) и вычислим значения невязки для трех комбинаций:

$$R_{N,n} = \int_0^1 (\zeta_N(\chi) - \zeta_n(\chi))^2 d\chi = 2 \cdot I_{N,n}(\beta_{MIN}) \cong \begin{cases} 0,00966 \rightarrow CB - TS \\ 0,00616 \rightarrow SB - TS \\ 0,00106 \rightarrow CB - SB \end{cases} \quad (46).$$

Полученные значения $R_{N,n}$ можно применять для анализа результатов подгонки экспериментальных данных модельными профилями. А именно, можно потребовать, чтобы значение невязки у пары «эксперимент – подгонка» было меньше, чем $R_{3,1} = 0.00966$. Это исключает из рассмотрения модель туго натянутой струны. Обсуждая соотношения (40), а также во введении отмечалось, что в этом крайнем варианте модуль Юнга измерить нельзя. В альтернативных вариантах, описывающих наномостик как балку, это возможно, если знать условия закрепления.

Для описания условий закрепления концов наномостика, мы предлагаем использовать модель трехпролетной балки с заземленными концами и двумя опорами, симметрично расположенными относительно середины балки, см. Рис.80.

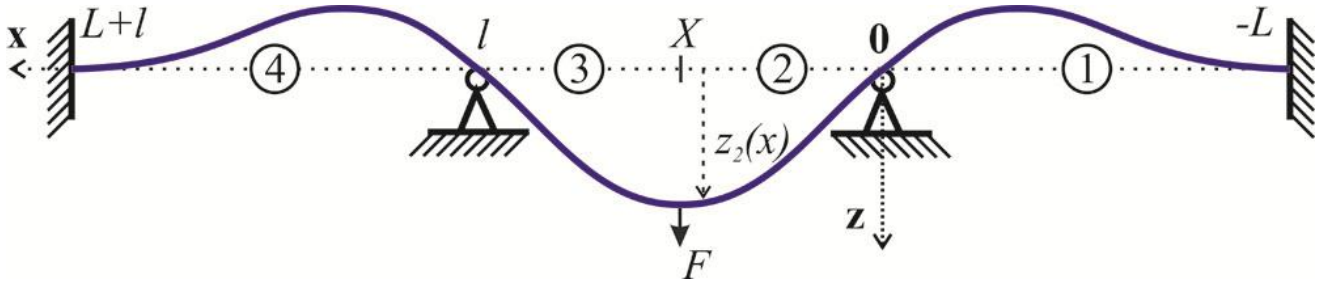


Рис.80. Трехпролетная балка с защемленными концами и двумя опорами симметрично расположенными относительно середины балки. Центральный пролет моделирует поведение наномостика с переменными условиями закрепления концов. Нагрузка F приложена к центральному пролету в точке с координатой $x = X$. Цифрами обозначены: правый (1) и левый (4) боковые пролеты балки, соответствующие областям на оси абсцисс $x \in [-L, 0]$ и $x \in [l, L + l]$; части центрального пролета балки справа (2) и слева (3) от положения нагрузки, $x \in [0, X]$ и $x \in [X, l]$. См. также Приложение А.

Если боковые пролеты имеют бесконечную длину, то центральный пролет будет вести себя как опертая балка. Если, наоборот, длину боковых пролетов свести в ноль, то центральный пролет будет вести себя как защемленная балка. Пусть длина центрального пролета l , а боковых пролетов L . Введя безразмерный фактор лямбда, $\lambda = L/l$, можно выразить, см. Приложение А, нормализованное отклонение как функцию положения точки нагрузки на центральном пролете:

$$\zeta^\lambda(\chi) = 4^3 \cdot (\chi - \chi^2)^3 \cdot \frac{(2+\lambda)}{(1+2\lambda)(2+3\lambda)} + 4^2 \cdot (\chi - \chi^2)^2 \cdot \frac{6\lambda(\lambda+1)}{(2\lambda+1)(3\lambda+2)} \quad (47).$$

В пределе бесконечного и нулевого λ , выражение (47) сходится к крайним случаям SB и, соответственно, CB : $\lim_{\lambda \rightarrow \infty} \zeta^\lambda(\chi) = \zeta_2(\chi)$; $\zeta^\lambda(\chi)|_{\lambda=0} = \zeta_3(\chi)$, - см. для проверки (43). Максимальное отклонение при нагрузке в середине наномостика принимает вид аналогичный (42), но с параметром α , непрерывно меняющимся от 48 до 192 в зависимости от значения λ :

$$z_{MAX} = \frac{F \cdot l^3}{\alpha \cdot E \cdot I}; \quad \alpha = \frac{96(2+\lambda)}{(2\lambda+1)}; \quad \lambda \in [0, +\infty) \quad (42^*).$$

На практике λ выступает в роли единственного параметра подгонки экспериментального профиля зависимостью (47). При вычислении модуля Юнга представляется удобным использовать:

$$E = \Phi(\lambda) \cdot E_{CB}; \quad E_{CB} = \frac{k_S^{MIN} \cdot l^3}{192 \cdot I}, \quad \Phi(\lambda) = \frac{4\lambda+2}{\lambda+2} \quad (48),$$

где E_{CB} это значение модуля Юнга, вычисленное в рамках модели защемленной балки, k_S^{MIN} это минимальная жесткость наномостика, и введен корректирующий фактор $\Phi(\lambda)$.

3.3.4. Алгоритм обработки данных трехточечных АСМ измерений

- 1) Проверка линейности $F(z)$ отклика наномостика.
- 2) Определение длины пролета по топографии (Т), l^T , и по жесткости (S), l^S .

Получение соответствующих нормализованных профилей:

$$\zeta^{\text{exp}}(\chi^T), \chi^T = x/l^T \text{ и } \zeta^{\text{exp}}(\chi^S), \chi^S = x/l^S.$$

- 3) Вычисление параметров n_F^i и значений невязок R^i ($i = T, S$) между нормализованным профилем и подгонкой к зависимости (43):

$$\text{MIN} \left(\sum_m^M (\zeta^{\text{exp}}(\chi_m^i) - \zeta_n(\chi_m^i))^2 \right) \rightarrow n_F^i,$$

$$R^i = \frac{1}{M-1} \cdot \sum_m^M (\zeta^{\text{exp}}(\chi_m^i) - \zeta_{n_F^i}(\chi_m^i))^2.$$

(M - количество точек измерений вдоль пролета наномостика; $m = 1, \dots, M$).

Если $R^T < R^S$, то $n_F := n_F^T$; если нет, то $n_F := n_F^S$.

- 4) Если $2 \leq n_F \leq 3$ и $\text{MIN}(R^T, R^S) < R_{3,1} = 0.00966$, то переход к анализу условий закрепления, используя подгоночную зависимость (47):

$$\text{MIN} \left(\sum_m^M (\zeta^{\text{exp}}(\chi_m) - \zeta^\lambda(\chi_m))^2 \right) \rightarrow \lambda.$$

- 5) Вычисление модуля Юнга по формуле (48).

3.3.5. Экспериментальные результаты и обсуждение

Для изготовления наномостиков мы использовали минерал хризотил, гидросиликат магния $\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$. В природе он встречается в виде спрессованных массивов наноситков миллиметровой длины и практически одинакового цилиндрического сечения, характерный внешний диаметр сечения 30nm , а внутренний около 5nm . Хризотил также умеют синтезировать из соответствующих реагентов в гидротермальных условиях [183]. Кусочек минерала на предметном стекле измельчался до порошкообразного состояния с помощью

скальпеля. Получившийся порошок добавлялся в дистиллированную воду. Для гомогенизации смесь обрабатывалась 10min ультразвуком при мощности излучателя 60W. Затем капля взвеси наносилась на образец трековой мембраны из лавсана со средним диаметром пор $0.8\mu m$ и поверхностной концентрацией $\sim 10^7 cm^{-2}$. После высыхания жидкости некоторые из наносвитков перекрывали поры и формировали наномостики, см. на Рис.81а АСМ изображения поверхности образца, полученные в тэппинг режиме.

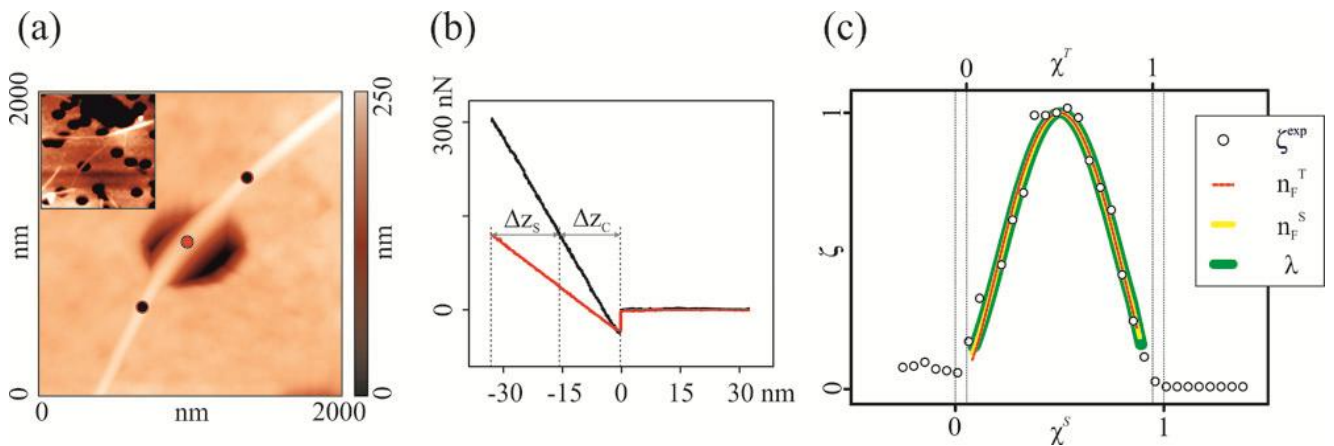


Рис.81 (а) Характерная АСМ топография участка поверхности пористой мембраны с наномостиками, полученная в тэппинг режиме; размеры кадра на вставке $(5\mu m)^2$. Параметры визуализации: зонд NSG10, $k_C = 11 N/m$, частота резонанса $199kHz$, добротность 160, амплитуда свободных колебаний $50nm$, рабочая амплитуда $35nm$; строчная частота сканирования $0.8Hz$. (б) Зависимости сила – расстояние. Верхняя калибровочная кривая измерена снаружи поры, нижняя кривая характеризует жесткость наномостика примерно в середине пролета. (в) Нормализованные профили отклонения наномостика №1 в Таблице 5: кружки - экспериментальные данные ζ^{exp} ; красный пунктир - подгоночный профиль по формуле (43) с параметрами $n_F^T = 2$, $R^T = 0,00315$; желтая сплошная тонкая линия - подгоночный профиль по формуле (43) с параметрами $n_F^S = 2.5$, $R^S = 0,0024$; зеленая сплошная толстая линия - подгоночный профиль по формуле (47) с параметрами $\lambda = 0.308$ и $\Phi(\lambda) = 1.4$.

Как показали предыдущие исследования таких образцов, характерная жесткость наномостиков составляет $1 - 10 N/m$, [A22,A27]. В этом исследовании жесткость АСМ кантилевера, k_C , выбиралась приблизительно из этого диапазона; мы использовали промышленные кантилеверы NSG01 и NSG10, [184]. Значение жесткости k_C уточнялось по стандартному алгоритму Садера [185], встроенному в

программу управления микроскопом Ntegra Aura (NT MDT), и методом тепловых шумов [186], реализованном в микроскопе Bioscope Catalyst (Bruker).

Для получения нормализованного экспериментального профиля отклонения наномостика, $\zeta^{\text{exp}}(\chi)$, сначала вдоль линии на наномостике детектировались стандартные силовые кривые $F(z)$, Рис.81b. Вычислялась крутизна $S = dF/dz$ кривых, измеренных на податливом наномостике, см. красный кружок на Рис.81a. Эта крутизна равна жесткости двух последовательно соединенных пружин, моделирующих кантилевер, k_C , и наномостик, k_S . Также определялась средняя крутизна S_0 кривых, измеренных снаружи поры на твердой подложке, см. черные кружки на Рис.81a. Эта крутизна равна жесткости кантилевера. Значения k_S , формирующие профиль жесткости вдоль наномостика, выражаются через S_0 , S и жесткость k_C :

$$k_S = k_C \frac{S}{(S_0 - S)} \quad (49).$$

В профиле $k_S(x)$ минимальное значение, k_S^{MIN} , устанавливалось как средняя жесткость в центральной области наномостика шириной 20% длины пролета. Следующим шагом рассчитывался промежуточный, нормированный по вертикали профиль отклонения $\zeta^{\text{exp}}(x) = k_S^{\text{MIN}}/k_S(x)$. Затем определялись границы пролета, как границы связанной области, где значения отклонения превышают флуктуации профиля снаружи поры. Расстояние между этими крайними точками устанавливало длину пролета l^S , с помощью которой проводилась нормировка по горизонтали: $\chi^S = x/l^S$. Получившийся в результате выполнения этих шагов профиль $\zeta^{\text{exp}}(\chi^S)$ показан на Рис.81c, нижняя ось абсцисс. Этот профиль можно трактовать также как $\zeta^{\text{exp}}(\chi^T)$, если использовать верхнюю ось абсцисс, координаты которой, $\chi^T = x/l^T$, нормированы на l^T , длину пролета по топографии.

В соответствии с алгоритмом, подытоживающим теоретическую часть, проанализируем данные эксперимента, представленные на Рис.81. На Рис.81b обе зависимости $F(z)$ левее перехода зонда в контакт с образцом характеризуется

постоянным наклоном. Для калибровочной зависимости этот факт отражает ожидаемое постоянство жесткости кантилевера. Важно также, что жесткость кантилевера существенно меньше не постоянной жесткости контакта с твердой поверхностью вне поры. Если бы это было не так, то на $F(z)$ кривой проявились бы нелинейности. Нижняя зависимость, измеренная на наномостике, также демонстрирует прекрасную линейность. Это обосновывает разрешающий дальнейший анализ вывод, что наномостик ведет себя как пружина постоянной жесткости. На рисунке приведены два отрезка, отмечающие отклонение кантилевера, $\Delta z_C \approx 15 \text{ nm}$, и наномостика, $\Delta z_S \approx 17 \text{ nm}$, на одинаковом уровне силы отталкивания, $\approx 155 \text{ nN}$ (отсчет уровня берется от минимума на силовой кривой). Как видно, жесткость наномостика сопоставима с жесткостью кантилевера и равна $155/17 \approx 9 \text{ N/m}$. Остается добавить, что наблюдаемое 17 nm отклонение наномостика заметно меньше его диаметра, $\approx 30 \text{ nm}$. В теории слабого изгиба стержней - основе трехточечной методики - пренебрегают растягивающими напряжениями. Это допустимо, если мало отношение между отклонением и поперечным размером стержня [¹⁷⁴], что соблюдается в наших экспериментах. В противном случае система становится нелинейной, а анализ усложняется [^{174,181,182}].

На Рис.81с выведены данные эксперимента для наномостика и три различные аппроксимации этих данных. Красный пунктирный и желтый сплошной профили используют для подгонки зависимость (43), считая длину пролета по топографии и, соответственно, по жесткости. На верхней горизонтальной оси Рис.81с нанесены положения границ пролета, согласно данным АСМ топографии, а на нижней горизонтальной оси отложены границы согласно профилю жесткости. Как видно, $l^T < l^S$. У красного профиля, $n_F^T = 2$, значение невязки, $R^T = 0,00315$, больше, чем у желтого профиля, $n_F^S = 2.5$, $R^S = 0,0024$. Поэтому $n_F = 2.5$, и предпочтительней оказывается длина пролета по жесткости. Следующим шагом выясняются условия закрепления, см. на Рис.81с зеленый профиль с подгоночной зависимостью (47). Минимальное отклонение от эксперимента достигалось с параметром аппроксимации $\lambda = 0.308$. Согласно

уравнению (48) получаем соответствующий корректирующий фактор $\Phi(\lambda) = 1.4$. Используя его, а также длину пролета, $l^S = 561,9 \text{ nm}$, диаметр наноситка $d = 25,2 \text{ nm}$ (средняя высота наноситка на участке поверхности вне поры), величину минимальной жесткости $k_S^{MIN} = 8.8 \text{ N/m}$ и формулу для момента инерции $I = \pi \cdot d^4 / 64$, по выражению (48) получаем значения модуля Юнга 575 GPa .

Таблица 5. Геометрические и механические характеристики исследованных наномостиков хризотила, а также результаты анализа условий закрепления по алгоритму обработки данных трехточечных АСМ измерений, см. 3.3.4.

№	k_{MIN}^S N/m	d, nm	l^T nm	l^S nm	n_F^T	n_F^S	R^T	R^S	n_F	$\Phi(\lambda)$	$E_{CB}(l^T)$ GPa	$E(l)$ GPa
1	8,8	25,2	501,4	561,9	2,0	2,5	0,00315	0,00240	2,5 S	1,4	292	575
2	4,4	28,1	548,1	534,4	2,0	2,0	0,00295	0,00494	2,0 T	4,0 SB	123	493
3	6,6	25,1	613,5	750,2	2,0	3,0	0,00138	0,00231	2,0 T	4,0 SB	407	1630
4	4,7	29,2	664,5	641,4	2,1	2	0,00248	0,00260	2,1 T	2,5	201	503
5	3,0	28,2	632,8	679,4	2,0	2,3	0,00366	0,00375	2,0 T	4,0 SB	128	510
6	2,9	25,5	614,7	876,4	3,0	3,0	0,00111	0,03337	3,0 T	1,0 CB	169	169
7	6,2	34,6	599,9	631,6	2,32	2,87	0,00434	0,00451	2,32 T	1,7	99	168
8	5,0	27,6	664,5	825,0	2,0	3,0	0,00608	0,00426	3,0 S	1,0 CB	268	513
9	3,4	33,9	1008,4	1060,4	2,7	3,0	0,00109	0,00108	3,0 S	1,0 CB	280	326
10	0,7	34,9	936,6	1106,6	2,1	3,0	0,00245	0,00530	2,1 T	2,0	41	82
11	2,8	32,8	1046,3	1047,1	2,0	2,0	0,00336	0,00510	2,0 T	4,0 SB	294	1176
12	12,0	55,4	993,6	1252,4	2,0	2,5	0,01556	0,00628	2,5 S	1,4	133	372
13	3,5	38,2	903,1	1123,1	2,0	3,0	0,00723	0,00169	3,0 S	1,0 CB	128	247
14	0,4	36,3	544,9	441	2,5	2,0	0,00088	0,00373	2,5 T	1,4	4	6
Среднее значение:											180 ± 110	480 ± 440
Среднее значение, исключая два крайних измерения:											180 ± 90	430 ± 290

T(S) - длину пролета корректней определять по топографии (жесткости).

CB(SB) - наномостик ведет себя как защемленная (опертая) балка.

Результаты обработки данных 14 наномостиков сведены в Таблицу 5. В нее включены только те наномостики, для которых обе невязки, R^T и R^S , не превышали $R_{3,1} = 0.0966$ (т.е. выполнялось четвертое условие алгоритма обработки данных). Среди них: у 4-х концы оказались опертыми, у такого же числа заземленными, у оставшихся 6-и наблюдаются промежуточные условия закрепления. Из 14-и у 5-и вместо l^T за длину пролета взята l^S . В среднем длина по жесткости на 12% больше, чем длина по топографии, если анализировать все наномостики, и на 18%, если учитывать только 5. В итоге, среднее значение уточненного модуля Юнга составило $\langle E \rangle = 430 \pm 290$, что приблизительно в два с половиной раза больше чем, $\langle E_{CB}(l^T) \rangle = 180 \pm 90$. Отметим, что только для одного мостика, шестого, уточненное значение совпало с $E_{CB}(l^T)$, вычисленным в рамках модели заземленной балки.

По литературным источникам [^{187,188,189}] модуль Юнга для макрообразцов минерала хризотила лежит в диапазоне 160–210 *GPa*. Отметим, что, например в [¹⁸⁹] модуль Юнга определялся исходя из формулы скорости звука в рамках модели сплошной среды. В минеральном макроскопическом образце наноситки могут быть все с материалом с меньшим модулем Юнга. Более того между наноситками могут быть полости. Как результат, для отдельных наноситков можно ожидать более высоких модулей Юнга, чем среднее значение для минерала хризотила. С другой стороны, представленное в Таблице 5 уточненное значение характеризуется довольно большим разбросом ($\geq 50\%$) из-за небольшой статистики. Разброс превышает инструментальную погрешность, которую мы оцениваем в 25% [A22]. Можно связывать разброс с вариациями структуры у отдельных наноситков. Например, в работе [¹⁷⁶] упрочнение многослойных углеродных нанотрубок связывалось с дефектами, образовавшимися после электронного удара. Такие сквозные дефекты мешают межслоевому скольжению и, буквально образом, действуют как гвозди, скрепляющие листы фанеры, наложенные друг на друга. Выяснение физических механизмов наблюдаемого нами упрочнения наноситков по сравнению со средним значением для минерала

хризотила, однако, выходит за рамки представленной работы. Эти вопросы требуют более репрезентативной статистики и оставлены открытыми.

3.3.6. Выводы

Проведен теоретический анализ формы профиля прогиба в точке нагрузки вдоль пролета подвешенного одномерного объекта, нацеленный на обеспечение точных измерений модуля Юнга такого объекта. Рассмотрены случаи, моделирующие одномерный объект как туго натянутую струну, как заземленную либо опертую балку, а также как балку с промежуточными условиями закрепления.

Предложен алгоритм анализа экспериментальных данных, позволяющий выявлять подвешенные объекты, ведущие себя как балки, и затем определить условия их закрепления. Результатом применения алгоритма являются: количественный параметр, характеризующий условия закрепления, и уточненное значение длины пролета подвешенного объекта, - которые используются для более корректных расчетов модуля Юнга.

Развитый подход использован в АСМ измерениях модуля Юнга у образцов наноситков минерального хризотила. Для наноситков результат получен результат в два с лишним раза выше значений модуля Юнга, характеризующих макрообразцы минерала хризотила.

3.4. Измерение силы удара зонда по образцу в атомно-силовом микроскопе, работающем в режиме амплитудной модуляции (тэппинг режим)

Вот скажи мне, американец, в чём сила?
Я вот думаю, что сила в правде.

Алексей Балабанов

3.4.1. Мотивация

В атомно-силовой микроскопии изучать с нанометровым разрешением разнообразные свойства поверхностей получается за счет контроля очень маленьких сил взаимодействия между образцом и нанометровым кончиком острия зонда. Довольно часто в АСМ исследованиях не нужно точно вычислять или измерять эту силу, достаточно иметь возможность понижать уровень взаимодействия. Для этого можно, например, перейти из атмосферных условий в вакуумные, где меньше силы адгезии зонда к поверхности и, в добавок, за счет роста добротности резонанса, улучшается чувствительность кантилевера. Также понятно, что для одного и того же расстояния зонд - образец сила взаимодействия тем меньше, чем острее зонд, а мягкий кантилевер чувствительней жесткого. У слишком мягких кантилеверов, однако, возрастает уровень тепловых шумов. Например, у кантилевера с жесткостью $k_C = 0.001 \text{ N/m}$, возбуждаются тепловые вибрации в несколько нанометров: $\sqrt{\langle z^2 \rangle} = \sqrt{k_B T / k_C} \cong \sqrt{4 \cdot 10^{-21} / 10^{-3}} = 2 \text{ nm}$. Кроме того, слишком мягкий кантилевер, как правило, имеет низкую резонансную частоту, что мешает его использованию в динамическом, тэппинг режиме, надежней сохраняющем остроту кончика, чем статический контактный режим. В результате, приходится идти на компромиссный вариант с умеренно мягким зондом, получая взамен возможность работы в динамических режимах. Поскольку в этой ситуации одна из степеней свободы для регулирования уровня взаимодействия исчезает (уменьшение жесткости), более востребованной становится формула для силы взаимодействия в тэппинге, использующая только стандартные доступные параметры этого режима.

В этом разделе приводится теоретическое и экспериментальное исследование силового взаимодействия в динамических режимах АСМ. Демонстрируются прямые измерения максимальной силы удара в режиме амплитудной модуляции, в тэппинге. Проведено численное моделирование работы тэппинг режима, представлен аналитический расчет силы удара. Получено согласие расчетов с численным и реальным экспериментом.

3.4.2. Количественный контроль сил взаимодействия зонд образец в различных режимах работы АСМ

Атомно-силовая микроскопия (АСМ) [3] хорошо приспособлена для изучения поверхности образца: его рельефа, локальных электрических, магнитных, механических, трибологических свойств [9]. Исследования возможны в обычных условиях, вакууме, жидкости, в том числе агрессивной, при контролируемых вариациях температуры, внешних магнитных, электрических, оптических полей [6]. Дальнейшее совершенствование АСМ идет в направлении уменьшения разрушающего воздействия и продолжительности измерений, повышения количественного уровня данных [190,191,192].

У АСМ есть несколько режимов работы. Статический, контактный режим [6] считается количественным и быстрым, но наиболее разрушающим из-за неполного контроля сил трения [6]. Квазистатические, поточечные спектроскопические методики, такие как «силовое пространство» (Force Volume) [193] и «картирование количественных наномеханических свойств» (peak force quantitative nanomechanical properties measurements) [194] позволяют уменьшить вклад сил трения, но за счет быстроедействия. Минимизировать трение без относительной потери времени удастся в динамических режимах амплитудной модуляции (режим прерывистого контакта, tapping mode) [195] и частотной модуляции (бесконтактный режим) [196]. Режим частотной модуляции считается количественным, для него Франц Гизибл разработал достаточно полную аналитическую теорию [197]. Режим хорошо работает в вакуумных условиях. К исследованиям на воздухе и, в особенности, в жидкости лучше приспособлен режим амплитудной модуляции (тэппинг режим). Для количественной оценки силового воздействия в режиме амплитудной модуляции используют численное моделирование, также применяют несколько приближенных аналитических подходов [77,198,199].

Ранее проводились непосредственные измерения средней силы взаимодействия в динамических режимах. Для этого использовали опорный кантилевер с известной жесткостью и дополнительную оптическую систему

детектирования его отклонений [200], либо более простую схему с опорным пьезокантилевером [201]. Для количественного контроля деформации образца в ходе получения АСМ изображения важнее не средняя за период сила, а максимальная, пиковая сила. Прямо определять максимальную силу недавно стало возможным с помощью торсионных кантилеверов [202]. Используя такой кантилевер, очень быструю схему регистрации, а также специальный алгоритм выделения полезного сигнала, можно измерять высокочастотные силовые зависимости [202,203], аналогичные стандартным статическим силовым кривым контактного режима.

Ниже мы рассмотрим простой, альтернативный способ для исследования максимальной силы взаимодействия в динамических режимах работы АСМ [A27,204]. Для его реализации были изготовлены специальные устройства с измеримой жесткостью, представляющие собой наномостики над микропорой, см. предыдущий раздел. С их помощью в режиме амплитудной модуляции измерялись изменения силы удара, вызванные приращением амплитуды. Экспериментальные результаты сопоставлялись с оценкой величины силы, полученной с помощью приближенного подхода, рассмотренного в работе Хартмута Билефельдта и Франца Гизибла [199], а также с данными численного моделирования.

3.4.3.1. Теоретический анализ АСМ режима частотной модуляции

В контактном, статическом режиме АСМ сила взаимодействия пропорциональна отслеживаемому углу отклонения кантилевера от равновесия и его коэффициенту жесткости, k_c . В динамических режимах, частотной модуляции (ЧМ) и амплитудной модуляции (АМ), определить максимальную, пиковую силу взаимодействия принципиально сложнее, так как кантилевер вибрирует вблизи поверхности и лишь малую долю периода контактирует с ней, см. Рис.82.

В режиме ЧМ кантилевер самовозбуждается на резонансной частоте f_0 , а сигналом обратной связи служит изменение этой частоты, Δf [77,196,197]. Амплитуда возникающих осцилляций поддерживается с помощью обратной связи

неизменной, а фаза внешнего возбуждения всегда отличается от фазы колебаний кантилевера ровно на $\pi/2$. Обычно, амплитуда осцилляций A_0 существенно больше диапазона действия сил зонд образец, F_{TS} , и энергия осцилляций $k_c A_0^2/2$ значительно превышает энергию взаимодействия. В этом случае сдвиг частоты Δf может быть определен [77,197] по классической теории возмущений, см. Приложение С:

$$\Delta f / f_0 = - \langle F_{TS} z \rangle / (k_c A_0^2) \quad (50),$$

где f_0 частота невозмущенного резонанса кантилевера, z расстояние от зонда до поверхности, которое принимает отрицательные значения при деформации образца, см. Рис.82.

Для вычислений пользуются более универсальным соотношением, содержащим так называемый «нормализованный сдвиг частоты в пределе больших амплитуд», $\gamma^\infty(d)$ [77,197], см. также Приложение D:

$$\Delta f / f_0 = \gamma^\infty(d) / (k_c A_0^{3/2}) \quad (51).$$

Вид $\gamma^\infty(d)$ определяется только ходом потенциала взаимодействия и минимальным расстоянием от зонда до поверхности, d . Явные зависимости $\gamma^\infty(d)$ были получены для степенного, обратного степенного и экспоненциального типа взаимодействия [77,197].

Таблица 6. Нормализованный сдвиг частоты при степенном законе взаимодействия [77].

сила	адгезии	гармоническая	модель Герца	общий вид
$F(d)$	$-F_A$	$k_S \cdot d$	$\frac{4}{3} K \sqrt{R} \cdot d \sqrt{d}$	$C \cdot d^m$
$\gamma^\infty(d)$	$-\frac{\sqrt{2}}{\pi} F_A \cdot \sqrt{d}$	$\frac{2\sqrt{2}}{3\pi} k_S \cdot d \sqrt{d}$	$\frac{\sqrt{2}}{4} K \sqrt{R} \cdot d^2$	$\frac{1}{\sqrt{2\pi}} \frac{\Gamma(m+1)}{\Gamma(m+3/2)} C \cdot d^{m+1/2}$

$\Gamma(m + 1) = m!$; $\Gamma(m + 3/2) = \sqrt{\pi}(2m + 1)!!/2^{m+1}$; $\frac{1}{K} = \frac{1-\nu_S^2}{E_S} + \frac{1-\nu_P^2}{E_P}$; $\frac{1}{R} = \frac{1}{R_S} + \frac{1}{R_P}$; E_S и E_P, ν_S и ν_P, R_S и R_P - модуль Юнга, коэффициент Пуассона, радиус кривизны образца (s) и зонда (p).

Таблица 6 помогает устанавливать связь сдвига частоты в режиме ЧМ с деформацией и силой при степенном законе взаимодействия. Например, при гармоническом взаимодействии (образец в виде пружины жесткости k_S , которая

сжимается зондом на глубину $-d$) сдвиг частоты на Δf происходит при следующей максимальной силе и деформации:

$$F_{MAX} = \left(\frac{3\pi \cdot k_C \sqrt{k_S}}{2\sqrt{2}} \cdot \frac{\Delta f}{f_0} \right)^{2/3} \cdot A_0, \quad d_{MAX} = F_{MAX} / k_S \quad (52).$$

В общем случае степенного закона с показателем m сила с амплитудой связана нелинейно: $F_{MAX} \sim A_0^{3m/(2m+1)}$. Поэтому линейность силы по амплитуде, следующая из (52), может служить в эксперименте индикатором гармонического закона взаимодействия.

3.4.3.2. Теоретический анализ АСМ режима амплитудной модуляции (тэппинг режим)

В режиме АМ (тэппинге) частота возбуждения постоянна и обычно выбирается чуть меньше или равной значению невозмущенного резонанса, f_0 , а сигналом обратной связи служат изменения амплитуды вынужденных колебаний кантилевера, $(A_0 - A)$. Чтобы использовать достижения аналитической теории режима ЧМ при описании тэппинг режима, Хартмутом Билефельдтом и Францем Гизиблом была предложена «простая интуитивная модель» [199]. В ней нормализованный сдвиг частоты зависит не от амплитуды A_0 свободного резонанса вдали от поверхности, а от рабочей амплитуды A , установившейся вблизи поверхности, которая, в свою очередь, связана со сдвигом резонанса и A_0 по формуле Лоренца:

$$\Delta f / f_0 = \gamma^\infty(d) / (k_C A^{3/2}) \quad (51^*),$$

$$A = A_0 \frac{f / f_0}{\sqrt{Q_C^2 (f / f_0 - f_0 / f)^2 + 1}} \quad (53),$$

где Q_C это добротность резонанса кантилевера. В формуле Лоренца (53) отношение частот можно выразить через добротность и параметр рассогласования, $\xi = A / A_0$:

$$(f_0 / f)^2 = 1 - 1 / (2Q_C^2) \pm \sqrt{1 / (4Q_C^4) + (\xi^{-2} - 1) / Q_C^2} \quad (54).$$

Считая добротность резонанса большой (в обычных условиях она составляет несколько сотен, в вакууме несколько тысяч), а также используя приближенное соотношение $(f_0/f)^2 = 1 - 2 \Delta f/f_0$ верное для малых Δf , упростим (54):

$$\Delta f/f_0 \approx \sqrt{\xi^{-2} - 1}/(2Q_C) \quad (55).$$

С помощью Таблицы 6, формул (51*) и (55), вычислим максимальную силу и деформацию в режиме АМ при гармоническом законе взаимодействия:

$$\begin{aligned} d_{MAX} &\cong 1.405 \sqrt[3]{(\xi - \xi^3) \cdot k_C^2 / (Q_C^2 k_S^2)} \cdot A_0 \\ F_{MAX} &\cong 1.405 \sqrt[3]{(\xi - \xi^3) \cdot k_S k_C^2 / Q_C^2} \cdot A_0 \end{aligned} \quad (56).$$

Соотношения (56) следуют также из аналитического решения, полученного в работе [198] (формулу (10а) работы надо преобразовать для случая резонансного возбуждения).

3.4.3.3. Численное моделирование силы удара при гармоническом потенциале взаимодействия

Тэппинг режим был исследован численно, используя модель работы [205]. Течение одного цикла вынужденных осцилляций раскладывалось на два промежутка: зонд не касается поверхности, и зонд в контакте с ней. Кантилевер описывался пружиной жесткости k_C с точечной массой m , а образец пружиной без массы, жесткости k_S , см. Рис.82а. Трение в системе задавалось добротностью Q_C и Q_S для кантилевера и образца, соответственно. Потенциал консервативных сил, который испытывает зонд в такой модели, записывается следующим образом:

$$V(z) = V_C(z) + V_S(z) = k_C(z - z_C(t))^2/2 + k_S z^2(1 - \theta(z))/2 \quad (57),$$

где $\theta(z)$ это ступенчатая функция Хевисайда.

Пьезоактюатор, на котором кантилевер закреплен (на схеме Рис.82а его роль выполняет линия закрепления пружины k_C), вибрирует на частоте $\omega = 2\pi f$ с амплитудой a . Его движение $z_C(t)$ имеет вид:

$$z_C(t) = z_C + a \cos \omega t \quad (58).$$

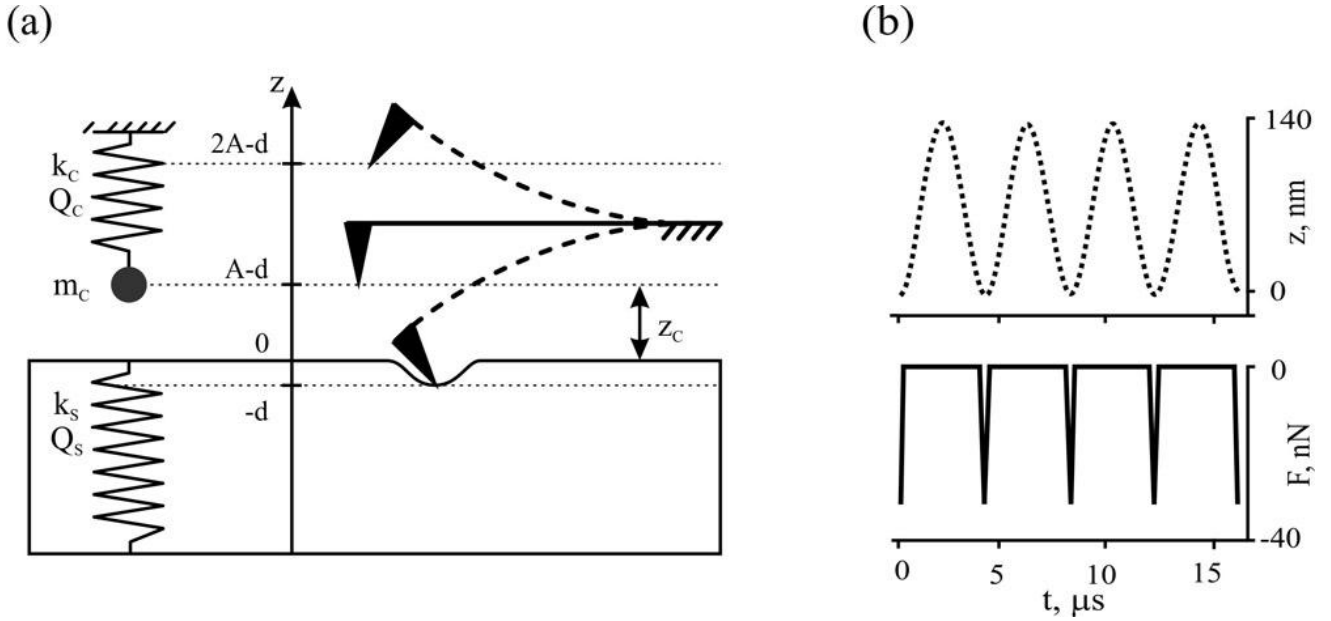


Рис.82. (а) Механическая модель для описания режима АМ (тэппинга): кантилевер (пружина с точечной массой m_C , добротностью Q_C , жесткостью k_C и положением равновесия z_C) взаимодействует с образцом (безмассовая пружина с жесткостью k_S и добротностью Q_S деформируется на глубину $-d$). (б) Пример данных численного расчета силы удара в тэппинг режиме: зависимости координаты и силы от времени. Параметры расчета взаимодействия зонда с образцом: $f = f_0 = 247 \text{ kHz}$, $A_0 = 100 \text{ nm}$, $\xi = 0.7$, $Q_C = 242$, $k_C = k_S = 12 \text{ N/m}$, $Q_S = 24$. Из работы [A27].

В общем виде вынужденное движение кантилевера $z = z(t)$ в потенциале (57) задается следующим уравнением:

$$\ddot{z} + \left(\gamma_C + \gamma_S(1 - \theta(z)) \right) \dot{z} + \omega_C^2(z - z_C) + \omega_S^2(1 - \theta(z))z = a \omega_C^2 \cos \omega t \quad (59),$$

где $\gamma_i = \omega_i/Q_i$, $\omega_i = \sqrt{k_i/m}$, $i = C, S$ (C - кантилевер, S - образец).

Для численного решения (59) использовалась программа, написанная Александром Киюцем на языке C^{++} , реализующая метод Адамса четвертого порядка. Пример набора данных, по которым определялась максимальная сила, показан на Рис.82б. Результаты численного моделирования силы удара практически не зависели от добротности образца, если она не выбиралась близкой к единице. Численные эксперименты при возбуждении точно на частоте резонанса позволили пронаблюдать зависимости $F_{MAX} \sim k_S^{1/3} k_C^{2/3}$ и $F_{MAX} \sim Q_C^{-2/3}$,

следующие из теоретического выражения (56). Более того, было получено практически 100% количественное согласие с теорией [A27].

3.4.4. Результаты измерений и их анализ

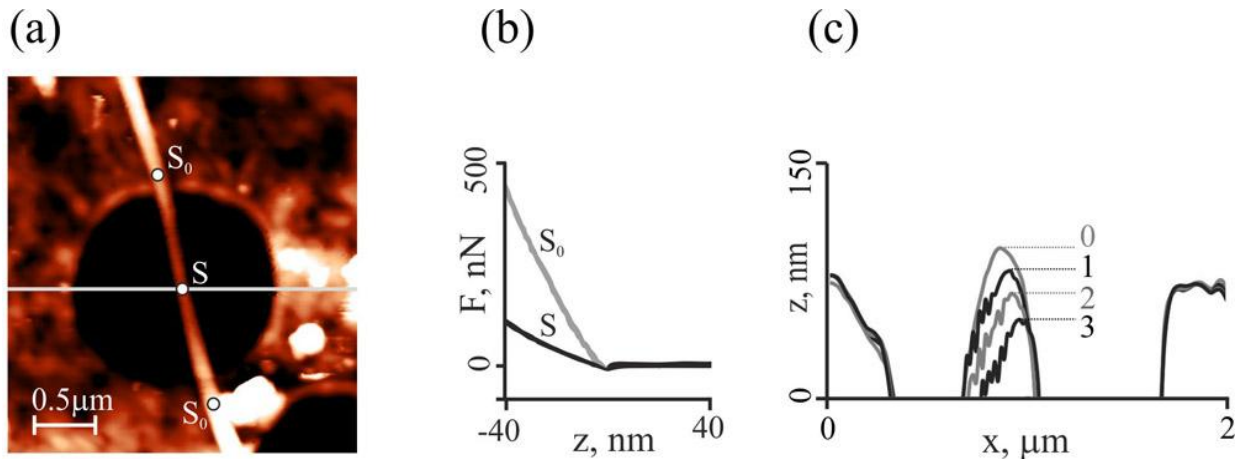


Рис.83. (a) Тоновое АСМ изображение с наномостиком из наносвитка хризотила над порой в трековой лавсановой мембране. Параметры режима АМ (тэппинга): $f = f_0 = 247\text{kHz}$, $A_0 = 50\text{nm}$, $\xi = 0.7$, $k_C = 12\text{ N/m}$. (b) Силовые зависимости в центре наномостика и на краю поры. (c) Профили высоты наномостика, измеренные в режиме АМ (тэппинге) с разными значениями A_0 : 50nm - 0; 100nm - 1; 150nm - 2; 200nm - 3.

Для экспериментальной проверки теории и моделирования были изготовлены специальные образцы с наносвитками, подвешенными над микропорами. В качестве источника таковых использовался гидросиликат магния $\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$, существующий в природе как минерал хризотил; хризотил также умеют синтезировать из соответствующих реагентов в гидротермальных условиях [183] см. также предыдущий раздел. Магниева и кремниевая подрешетки хризотила не согласованы по периоду, и для компенсации упругих напряжений кристаллам выгодно расти в форме наносвитков. Отдельные наносвитки можно выделить из дезинтегрированных образцов минерала или из синтезированного порошка. Согласно данным атомно-силовой и просвечивающей электронной микроскопии, внутренний диаметр наносвитка составляет около 5nm , а внешний около 30nm , длина может достигать нескольких μm у синтезированного и нескольких mm у минерального хризотила. Водная суспензия минерального

хризотила осаждалась на трековую мембрану из лавсана с характерным диаметром пор $0.8\mu m$. Часть наносвитков перекрывала поры, и получались мостики-пружинки, см. Рис.83а, которые использовались для определения максимальной силы взаимодействия в тэйпиг режиме АСМ.

Сначала вдоль выбранного мостика, не переходя из тэппинга в контактный режим, измерялись стандартные силовые кривые, Рис.83б. По крутизне кривой S в выбранных точках на мостике, средней крутизне S_0 кривых в точках снаружи поры и жесткости зонда k_C , откалиброванной по стандартному алгоритму [206], определялась локальная жесткость: $k_S = k_C S / (S_0 - S)$. На следующем шаге детектировалась серия АСМ изображений мостика над порой при одинаковом рассогласовании $\xi = A/A_0 = 0.7$, но четырех различных амплитудах A_0 . В каждом изображении анализировались профили высоты вдоль сечений через пору с мостиком, и выбирался профиль с максимальным прогибом мостика относительно поверхности мембраны, прилегающей к поре. Затем проверялось совпадение положения выбранного сечения с окрестностью точки минимальной жесткости мостика, k_S^{min} . Сравнивая четыре итоговых профиля, Рис.83с, в области максимального прогиба, измерялись деформации мостика при увеличении A с 50 до 100, 150 и 200nm и вычислялись пропорциональные деформации и k_S^{min} изменения максимальной силы.

Таблица 7. Пример сравнения данных эксперимента с теорией

№	Параметры эксперимента	Приращение амплитуды $\Delta A_0, nm$	Приращение силы удара $\Delta F_{MAX}, nN$	
			Измерение	Формула (56)
1	$k_C = 11 N/m$ $Q_C = 139$ $k_S^{min} = 8.7 N/m$	50	18	19
		100	34	38
		150	59	57
2	$k_C = 11 N/m$ $Q_C = 139$ $k_S^{min} = 4.4 N/m$	50	16	15
		100	31	30
		150	56	45
3	$k_C = 18 N/m$ $Q_C = 380$ $k_S^{min} = 4.2 N/m$	50	10	11
		100	20	21
		150	35	32

Подробные данные по трем мостикам содержатся в Таблице 7, а суммарные результаты по 144 измерениям выведены в виде гистограммы на Рис.84. Для расчета теоретического значений по формуле (56) в правом столбце Таблицы 7 использовались соответствующие экспериментальные параметры k_C , k_S^{min} и Q_C . Резонансные кривые измерялись на высоте A_0 над поверхностью, когда зонд ее еще не касается, добротность Q_C считалась по отношению частоты резонанса к его ширине на уровне 0.707. Резонансные кривые имели форму Лоренц контура, результирующая величина добротности практически не зависела от амплитуды для значений A_0 в диапазоне 10 – 200 nm . При выборе $A_0 > 200nm$ кривые искажались из-за появления нелинейности в оптической системе регистрации отклонений кантилевера [207]. Для значений $A_0 < 10nm$ контакт с образцом становился нестабильным. Резонансные кривые детектировались также на рабочем расстоянии A . В этом случае вершина кривой получалась отсеченной на высоте $A < A_0$, но вне сегмента отсечения ее форма слабо отличалась от контура, измеренного на расстоянии A_0 . В численном моделировании добротности образца и кантилевера полагались равными: $Q_S = Q_C$.

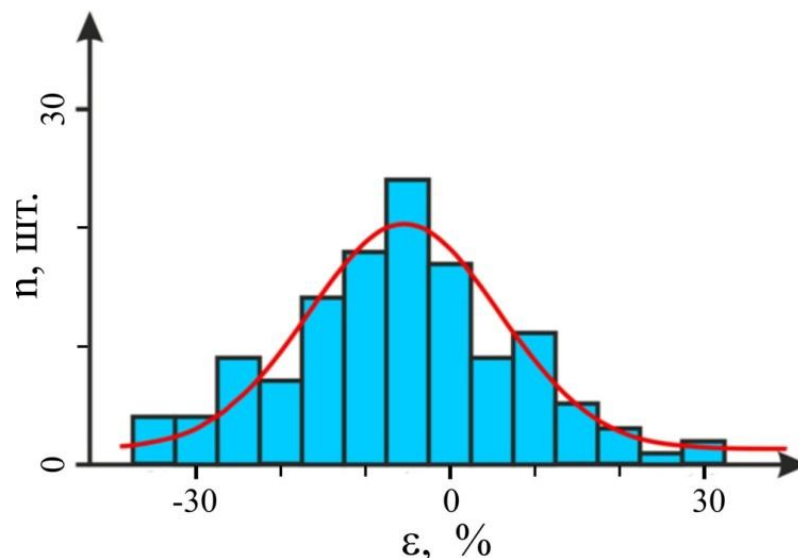


Рис.84. Гистограмма отклонения эксперимента от теории по 144 измерениям. Ось абсцисс-отклонение $\varepsilon = (F_{MAX}^{ЭКСП} / F_{MAX}^{ТЕОР} - 1) \cdot 100\%$. Ось ординат- число измерений с данным отклонением. Красной кривой показано нормальное распределение со средним значением $\mu = -5\%$ и среднеквадратичным отклонением $\sigma = 14\%$. Измерения и подготовка рисунка выполнены Б.О. Щербиным, см. также его диссертацию [204].

Согласно Таблице 7 и Рис.84, в среднем получилось весьма удовлетворительное согласие, хотя отклонения эксперимента от теории в обе стороны довольно велики. Рассмотрим ряд факторов, которые могут такие отклонения вызывать. Используя Таблицу 6 и формулы (51*) и (55), получим выражение для деформации с учетом вклада силы адгезии:

$$d^{3/2} - \frac{3}{2} \cdot \frac{F_A}{k_S} \cdot d^{1/2} - d_{MAX}^{3/2} = 0 \quad (60).$$

Это кубическое уравнение в каноническом виде, у него один действительный корень, который находится по формуле Кардано:

$$d_1 = d_{MAX} \left(\sqrt[3]{\frac{1}{2} + \frac{1}{2} \cdot \sqrt{1 - \frac{F_A^3}{2k_S^3 d_{MAX}^3}}} + \sqrt[3]{\frac{1}{2} - \frac{1}{2} \cdot \sqrt{1 - \frac{F_A^3}{2k_S^3 d_{MAX}^3}}} \right)^2 \quad (61).$$

Считая отношение $F_A/(k_S d_{MAX})$ малым, а также учитывая, что $F_{MAX} = k_S d_{MAX}$, получим приближение для $F_{MAX}^{(1)} = k_S d_1$ - максимальной силы удара с учетом адгезии:

$$F_{MAX}^{(1)} \cong F_{MAX} + F_A/2 \quad (56*).$$

У силовых кривых на Рис.83b горизонтальный участок, где нет взаимодействия, сменяется наклонным, отвечающим за отталкивание. Область минимума, соответствующая отрицательным силам притяжения, на кривых практически не заметна. Специально проведенный статистический анализ силовых кривых на различных наномостиках показал, что $\langle F_A \rangle = 6 \pm 2 \text{ nN}$. Такая сила адгезии заметно меньше вариаций максимальной силы в Таблице 7. Значит, пользоваться приближением (56*) можно. Это приведет к незначительному, на 3nN , увеличению теоретической силу удара в Таблице 7 (примерно на 5% для больших и около 10% для малых амплитуд).

Аналитическая оценка силы удара зависит от добротности кантилевера ($F_{MAX} \sim Q_C^{-2/3}$). Гипотетическое ухудшение добротности, по сравнению со значениями в Таблице 7, будет увеличивать теоретическое значение силы удара.

Обычно, уменьшение добротности связано с ростом средних за период потерь энергии осцилляций возле поверхности. На рабочем расстоянии потери из-за трения кантилевера о воздух, напротив, снижаются, так как они пропорциональны квадрату амплитуды колебаний [208]. Потери могут вырасти только при неупругом взаимодействии зонда с образцом. Известно, что при выключенном внешнем возбуждении энергия осциллятора, $E = k_c A^2 / 2$, каждый период уменьшается на величину $\Delta E = 2\pi E / Q_c$ [209]. С параметрами кантилевера в измерениях наномостика 1 из Таблицы 7 и $A_0 = 50nm$, получим: $\Delta E = \pi \cdot 11 \cdot 2.5 \cdot 10^{-15} / 139 \cong 6 \cdot 10^{-16} J$. Если взять максимальную силу $F_{MAX} \cong 20nN$, то такие же дополнительные потери энергии, $\Delta E^* \sim F \cdot S$, могут появиться при периодической пластической деформации наномостика $S \sim 30nm$. Для экспериментальной оценки потерь мы анализировали стандартные силовые кривые, которые детектировались не только в прямом (нагрузка), Рис.83b, но и в обратном направлении (разгрузка), см. также работу [210]. Наблюдался незначительный гистерезис между нагрузкой и разгрузкой, шириной не более $5nm$. Соответствующие такому гистерезису потери малы (с уровнем нагрузки $20nN$, $\Delta E^* < 10^{-16} J$), что дает основания считать значения добротности в Таблице 7 достаточно достоверными.

В работе [A22], а также в Приложении В, показано, что жесткость наномостика можно измерить с ошибкой около 25%, определяющейся, главным образом, выбранным методом калибровки жесткости кантилевера. На Рис.84 экспериментальные данные аппроксимированы нормальным распределением со среднеквадратичным отклонением 14%, меньшим, чем ошибка калибровки жесткости кантилевера. Данные Рис.84 и Таблицы 7 были получены с помощью двух кантилеверов. Поэтому ошибка калибровки жесткости не дала определяющего вклада в наблюдаемый разброс.

В Таблице 7 использованы значения статической жесткости наномостиков, определенные по силовым зависимостям, на детектирование которых затрачивалось несколько секунд. В тэппинг режиме зонд контактирует с образцом примерно десятую часть периода колебаний [77], см., в частности, импульсы силы

на Рис.82b, т.е. время взаимодействия составляет доли микросекунд. Поэтому, строго говоря, измеряемая сила удара пропорциональна динамической, высокочастотной жесткости наномостика. Согласие теории с измерениями зависит от соотношения динамической и статической жесткости наномостика. В принципе, возможно четырехкратное изменение жесткости, если, например, при динамической нагрузке концы наномостика заземлены на краях поры, а при статическом воздействии они опираются на края. (См. для подробностей предыдущий раздел, а также задачу о слабом изгибе балки в зависимости от условий закрепления ее концов в [211]). Для трехточечных АСМ измерений жесткости наномостиков контроль условий закрепления имеет отдельную ценность, поскольку методика применяется для определения модуля Юнга нанотрубок различных материалов [212]. Интересно исследовать, в этой связи, частотную зависимость жесткости наномостиков хризотила. В частности, привлекая дополнительно возможности гибридного режима НТМДТ (или peakForce QNM, Bruker), можно провести измерения жесткости в диапазоне с частот $10^{-2} - 10^3 \text{ Hz}$. Можно, кроме того, поддерживая частоту воздействия постоянной, менять условия окружения, чтобы выявить роль относительной влажности и капиллярных сил, фиксирующих наномостик на подложке.

3.4.5. Выводы

С помощью специальных образцов с наномостиками над микропорами проведены измерения максимальной силы взаимодействия в АСМ режиме амплитудной модуляции, в тэппинге. Используя упрощенную интуитивную аналитическую модель Хартмута Билефельдта и Франца Гизибла [199], а также теорию Франца Гизибла [197], выведена формула для максимальной силы в тэппинг режиме при отталкивающем гармоническом законе взаимодействия. Выполнено численное моделирование силы. Получено количественное согласие теории с численным и реальным экспериментом. Проанализированы основные факторы, влияющие на разброс экспериментальных значений: роль сил адгезии, точность определения добротности кантилевера, точность измерения статической

жесткости наномостика, возможное несовпадение его статической и динамической жесткости.

Предложенные образцы с наномостиками представляются перспективными для калибровки АСМ режимов амплитудной и частотной модуляции, гибридных режимов картирования количественных наномеханических свойств, динамических режимов с торсионными кантилеверами.

Рассмотренные результаты полезны для прогнозирования максимальной силы и деформации не только при гармоническом законе взаимодействия зонда с образцом. Для примера, найдем амплитуду осцилляций кантилевера в АСМ режиме АМ, обеспечивающую неразрушающее исследование мягких биологических нанообъектов, таких как комплексы белков и/или ДНК. Можно показать, в рамках модели Герца, что деформация ДНК будет сопоставима с ее нанометровым радиусом R_{DNA} , если амплитуда осцилляций заметно превысит $A_0 \sim R_{DNA} \cdot \sqrt[3]{Q_C^2 E_{DNA}^2 R_{DNA}^2 k_C^{-2}}$. Радиус кривизны и модуль Юнга материала зонда не влияют на результат, когда они велики по сравнению с соответствующими параметрами нанообъекта. Для оценки возьмем значение модуля Юнга ДНК $E_{DNA} = 10^8 Pa$, а параметры кантилевера из Таблицы 7 и получим: $A_0 \sim 1 nm$. В обычных условиях работа умеренно жесткого кантилевера на столь малых амплитудах затруднена из-за нестабильности колебаний вблизи поверхности образца, покрытой пленкой адсорбатов (в основном водой). Поэтому при АСМ исследовании структуры ДНК применяют не только малые амплитуды и рассогласование близкое к единице, но и более жесткие зонды [213].

ГЛАВА 4. Особенности применения сканирующей зондовой микроскопии в исследованиях мягких объектов

4.1. Калиброванные по размерам и форме сферические зонды из субмикронных коллоидных частиц для АСМ

4.1.1. О нижней границе сил взаимодействия зонда с образцом при проведении информативных АСМ исследований в жидкости

Радиус закругления стандартного АСМ зонда около 10nm . При силе взаимодействия порядка 10pN кончик зонда прижмется к поверхности с атмосферным давлением, 100kPa . Это давление безопасно для твердых тел, но может деформировать или разрушить мягкие образцы: такие материалы как гидрогели, такие объекты как пузыри воздуха на твердой подложке под водой, такие устройства как живые клетки. Для того чтобы в АСМ изучать мягкие объекты в их естественном состоянии надо понижать давление в области контакта. Это можно делать, уменьшая силу прижима и увеличивая площадь контакта. Сначала рассмотрим подробнее первую возможность.

Уменьшать силу взаимодействия позволяет кантилевер пониженной жесткости. Как отмечалось в последнем разделе предыдущей главы, из-за конечной температуры кончик кантилевера вибрирует. У очень мягкого кантилевера, $k_C = 0.001\text{ N/m}$, тепловые вибрации несколько нанометров $\sqrt{\langle z^2 \rangle} = 2\text{nm}$. Они связаны со случайной силой, среднюю флуктуацию которой тоже можно вычислить: $\sqrt{\langle f^2 \rangle} = \sqrt{k_C k_B T} = 2\text{ pN}$. Если получится установить контакт с объектом на таком уровне взаимодействия, то, по сравнению с оценкой в первом абзаце, давление уменьшится на порядок, а два нанометра вполне приемлемое разрешение для исследования объектов микронных и более размеров, как, например, живые клетки. К сожалению, на практике столь низкий уровень взаимодействия не достигается. Мешают силы притяжения зонда к образцу. В обычных условиях и зонд, и образец покрыты нанометровым слоем влаги. В

контакте между ними образуется мениск, и действуют капиллярные силы: $F_A \cong 4\pi\sigma_{H_2O}R$. Взяв коэффициент поверхностного натяжения воды $\sigma_{H_2O} \cong 0.073 N/m$, для кончика радиусом $R = 10 nm$ получим силу капиллярного притяжения около $10 pN$. Столь большого притяжения можно избежать, уменьшив время контакта, чтобы мениск не успел образоваться. Приняв во внимание вязкость воды $\eta_{H_2O} \cong 0.001 N \cdot s/m^2$, время образования водяного мениска с характерным размером порядка радиуса кончика оценивается из соображений размерности: $\tau \sim \eta_{H_2O}R/\sigma_{H_2O} \sim 1 \mu s$. Такие короткие времена контакта достигаются в тэппинг режиме, использующем резонансные кантилеверы с типичной жесткостью $k_C = 10 N/m$. Из результатов предшествующей главы следует, что силу удара в этом случае можно настроить на доли nN , если выбрать амплитуду резонанса в несколько нанометров.

От капиллярных сил притяжения можно избавиться, проводя измерения в жидкостной ячейке. Кроме того, например, для того чтобы клетка оставалась живой, это может оказаться необходимым условием. Рассмотрим, какие минимальные силы во время таких измерений действуют на окруженный жидкостью (физиологическим раствором, т.е. преимущественно соленой водой) объект исследования (живую клетку), закрепленный на подложке. Во-первых, визуализация объекта должна проводиться за конечное время. Для измерений зонд перемещается горизонтально со скоростью v_S (сканирует) и вертикально со скоростью v_T (зондирует в резонансном или поточечном импульсном режиме [214,215], или при отработке обратной связи на z-обкладке сканера). Даже если зонд не касается объекта, в системе действуют силы вязкого трения и гидродинамические силы. При исследовании микроскопических объектов скорость сканирования v_S обычно выбирают порядка $10 \mu m/s = 10^{-5} m/s$. Площадь кантилевера $S_C \cong 300 \mu m \times 30 \mu m = 10^{-8} m^2$, пусть он параллелен образцу и движется на высоте зонда $H_t = 10 \mu m = 10^{-5} m$. По формуле Ньютона для вязкого трения между двумя параллельными пластинками,двигающимися друг относительно друга можно оценить силу: $F_S \sim \eta_{H_2O} \cdot S_C \cdot v_S/H_t = 10 pN$.

Примерно того же порядка и сила гидродинамического сопротивления вибрирующего кантилевера. Характерную скорость вертикального движения зонда можно определить через циклическую частоту резонанса, ω_C , и, например амплитуду тэппинга, A_0 : $v_T = \omega_C \cdot A_0 \sim 10^5 \cdot 10^{-8} = 10^{-3} \text{ m/s}$. Рассчитаем эту силу как: $F_T = \rho_{H_2O} \cdot v_T^2 \cdot S_C \sim 10 \text{ pN}$. Кроме такого рода квазитеоретических рассуждений есть и более простые оценки характерной силы трения вибрирующего в воде кантилевера. Известно, что при работе в жидкости добротность резонанса кантилевера очень мала, всего несколько единиц. Это значит, что внешняя сила возбуждения по порядку величины сопоставима с силой трения. Для запуска тэппинг режима желательно вынудить кантилевер колебаться с амплитудой, по крайней мере, несколько нанометров. Поскольку добротность близка к единице, амплитуда возбуждения актюатора (пьезоэлемент, который передает внешнее воздействие, перемещает, трясет чип с кантилевером) те же несколько нанометров. Внешняя сила возбуждения есть произведение жесткости кантилевера на амплитуду вибраций актюатора. Практика показывает, что в жидкости у очень мягких кантилеверов возбудить резонанс с амплитудой в несколько нанометров не удастся. Это становится возможным при использовании умеренно жестких и жестких зондов, с коэффициентом 0.1 N/m и больше. Из этого следует, что характерная сила трения кантилевера в жидкости составляет несколько сотен pN .

Таким образом, в АСМ исследованиях в жидкости силы взаимодействия, по которым можно определить наличие контакта с объектом, должны быть выше некоторого уровня шумов. Этот уровень порядка сотни пиконьютонов и определяется главным образом силами вязкого трения и гидродинамического сопротивления. При использовании стандартного зонда такие силы создают контактное давление в несколько атмосфер.

Давление снижается с ростом площади контакта. Можно затупить кончик или использовать вместо острия калиброванную по размерам гранулу [⁵³]. Второй вариант, с заранее известной формой кончика, предпочтителен, так как обеспечивает возможность количественных измерений, например, модуля Юнга

по значению контактной жесткости. Микронные частички видны в оптическом микроскопе, и их можно приклеить не только к кантилеверу, но и, например, к волоконному зонду ближнепольного оптического микроскопа, используя хорошо описанную в ряде работ процедуру [49,216]. Изготовленные таким образом коллоидные зонды можно применять для диагностики вязкоупругих характеристик живых клеток [217] или в экспериментах по изучению эффекта Казимира [218,219].

Мы разработали специальный вариант субмикронных коллоидных зондов [A30,220] с калиброванной по размеру сферической гранулой, приклеенной не к консоли, а к самому кончику иглы. Диаметр гранулы может составлять несколько сотен нанометров, и при исследовании, например, живых клеток разрешение АСМ сохраняется на субмикронном уровне. Благодаря точно известной сферической форме гранулы, зонды можно также использовать в тестах по индентации мягких полимерных материалов и одновременно для последующей визуализации индентационного отпечатка. В этой главе подробно рассмотрены два примера применения [A23,A24,A25,A57,A59,A60] таких зондов и способ их создания [A30].

4.1.2. Способ изготовления субмикронных коллоидных зондов калиброванного радиуса кривизны

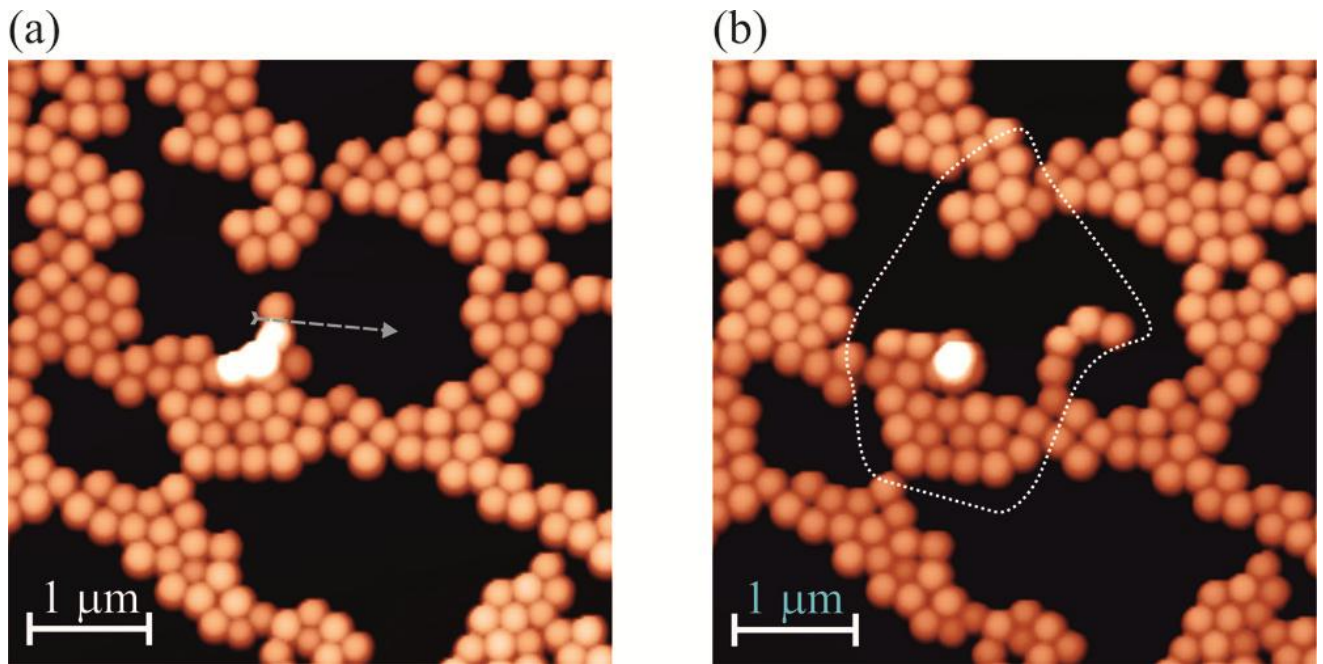


Рис.85. Манипуляция α -SiO₂ наногранулами на поверхности Si. АСМ изображения в тэппинг режиме участка поверхности с агломератами гранул до (а) и после (б) манипуляции. Траектория движения зонда во время манипуляции в контактном режиме задана стрелкой на (а). Использован кантилевер NSG01.

На Рис.85 показаны АСМ изображения агломератов монодисперсных сферических гранул из α -SiO₂, диаметром 250nm , осажденных распылением их 5% водного коллоида на Si подложку с естественным окислом. Сначала в тэппинг режиме было получено изображение на Рис.85а. Затем для перемещения зонда вдоль стрелки, наложенной на изображение, АСМ был временно переведен в контактный режим. После манипуляции было обнаружено другое расположение гранул, см. Рис.85б. Рассмотрим, что произошло с цепочкой из трех гранул второго слоя, отличающихся на Рис.85а по самому светлому контрасту. Правая гранула теперь замыкает цепочку из пяти гранул первого слоя и стала самой правой в обведенной на Рис.85б области. Левая гранула осталась во втором слое и сместилась вправо, примерно на половину диаметра. Средняя гранула перешла в первый слой. Этот пример, а также обсуждаемые ниже данные на Рис.86 демонстрируют контролируемые перемещения отдельных гранул с помощью

АСМ. Такая возможность реализуется благодаря тому, что 250nm a-SiO_2 гранулы сцеплены друг с другом и подложкой достаточно сильно, чтобы при визуализации в тэппинг режиме не нарушалось расположение гранул. Одновременно, силы сцепления достаточно низки, чтобы позволить двигать выбранную гранулу в контактном режиме. Если считать, что гранула «приклеена» к естественно окисленному кремнию капиллярными силами, то уровень сцепления можно оценить по известной формуле: $F_A \cong 4\pi\sigma_{\text{H}_2\text{O}}R$ [5,221]. Для коэффициента поверхностного натяжения воды $\sigma_{\text{H}_2\text{O}} \cong 0.073\text{ N/m}$ и радиуса гранулы $R = 125\text{nm}$ формула дает $F_A \cong 100\text{ nN}$. Полученный уровень сил сцепления существенно больше типичной силы взаимодействия в тэппинг режиме, см. предыдущую главу и, например [222]. С другой стороны, он с запасом попадает в диапазон сил взаимодействия, достижимых в контактном режиме, и, значит, может быть преодолен.

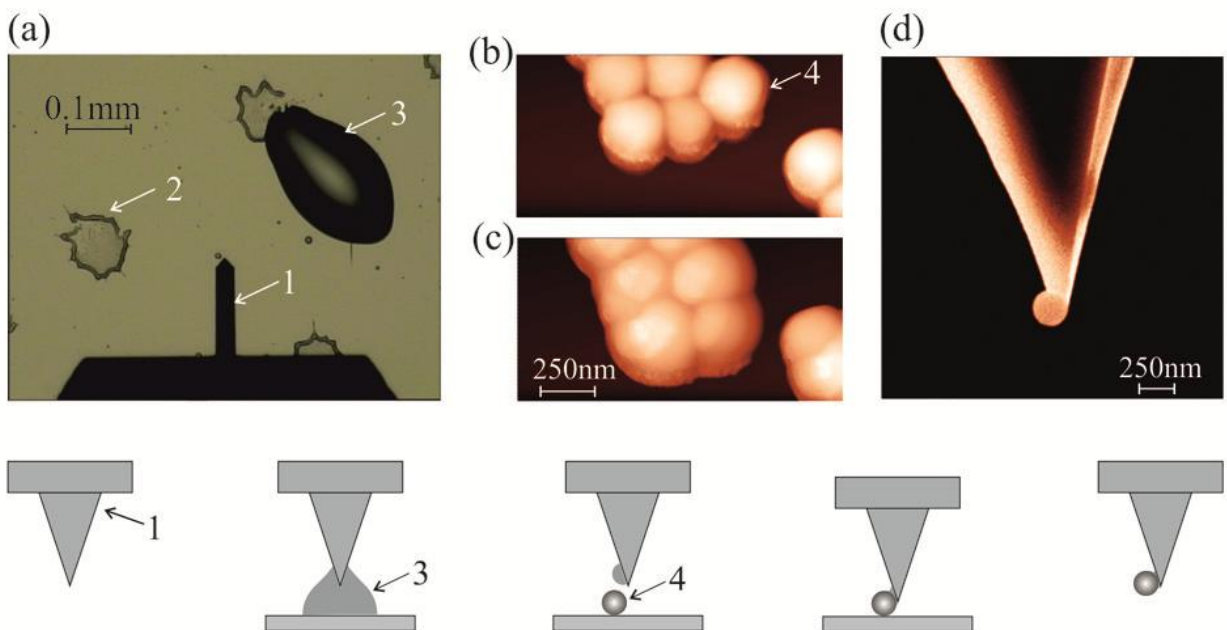


Рис.86. Способ изготовления субмикронного сферического зонда с калиброванным радиусом кривизны. Оптическая фотография рабочего места (а). Тэппинг АСМ изображения участка поверхности с агломератами гранул до (b) и после (c) манипуляции. СЭМ фотография зонда с коллоидной a-SiO_2 гранулой диаметром 250nm . Стрелками указаны: 1- кантилевер с острым зондом; 2- область с агломератами гранул; 3- жидкая капля клея; 4- гранула, выбранная для закрепления на зонде. Внизу схема основных стадий изготовления зонда. Использован кантилевер CSG30.

На Рис.86 приводятся стадии изготовления субмикронного коллоидного зонда с калиброванным радиусом кривизны: нанесение клея на кончик работоспособного АСМ зонда, визуализация с помощью этого зонда агломерата монодисперсных коллоидных гранул, захват выбранной гранулы на кончик зонда, задубливание клея и проверка наличия гранулы на кончике.

На оптической фотографии на Рис.86а стрелкой 3 отмечена жидкая капля клея UV 50, по размерам сопоставимая с длиной кантилевера, около двухсот микрон. Как показали АСМ измерения, затвердевшие на окисленной поверхности Si капли клея оказываются очень пологими, с углом смачивания менее 10° . Если, для простоты, считать каплю сферическим сегментом, то его высота, h , выражается через угол смачивания, θ , и радиус основания, r , как: $h = r \cdot \tan(\theta/2)$. Для $\theta \leq 10^\circ$ и $r \cong 100\mu m$, получаем $h < 8\mu m$. Согласно информации производителя [223], высота пирамидального зонда составляет $15 - 20\mu m$ и каплю на Рис.86а удобно использовать обработки в клее его кончика.

Тэппинг изображение рельефа участка сканирования подложки с $250nm$ гранулами на Рис.86b получено используя зонд с капельками клея вблизи кончика. В середине изображения наблюдается агломерат из пяти гранул; стрелка указывает на гранулу, выбранную для закрепления на зонде. Кончик зонда в тэппинг режиме помещался на нижнюю часть этой гранулы, а затем, на несколько секунд, АСМ переводился в контактный режим с уровнем силы прижима более $100nN$. Изображение того же участка сканирования, полученное после манипуляции, позволяет предположить, что выбранная гранула приклеилась к передней грани пирамиды зонда, см. Рис.86с. Есть, в частности, три свидетельства: во-первых, в агломерате стало на одну гранулу меньше; во-вторых, заметно увеличились размеры гранул в изображении; в-третьих, на Рис.86с агломерат гранул кажется смещенным вниз. СЭМ изображение кончика зонда на Рис.86d подтверждает, что $250nm$ гранула действительно прикрепилась к передней части пирамиды. Паспортизацию зонда не обязательно осуществлять в СЭМ. Используя калибровочную решетку TGT1 для проверки качества игл [223], можно обойтись только возможностями АСМ.

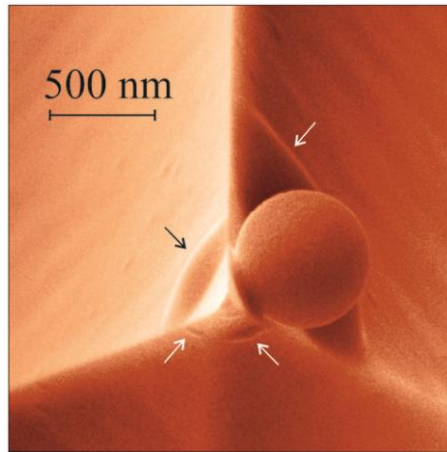


Рис.87. СЭМ фотография зонда с коллоидной α -SiO₂ гранулой диаметром 650nm . Стрелками отмечены капли клея на разных гранях пирамидального зонда. Использован кантилевер FMG01

СЭМ изображение на Рис.87 дает вид сверху на вершину пирамидального зонда, на передней правой грани которого закреплена 650nm сферическая гранула. Непосредственно за гранулой обнаруживается капля клея микронных размеров, стрелки на рисунке указывают на некоторые капли меньших размеров на оставшихся передних и задних гранях пирамиды. К одной из таких меньших капель и приклеена гранула. Если при эксплуатации зонда жидкие следы клея касаются поверхности, то процесс сканирования будет нестабильным. При изготовлении зонда, показанного на рисунке, в контакт с образцом вступала либо свободная от клея вершина острия, либо чистая сферическая поверхность гранулы. Поэтому клей не мешал процессу сканирования.

Клеевой контакт 650nm гранулы с гранью наблюдается как область темного контраста на периферии проекции гранулы слева и внизу, см. Рис.87, и простирается примерно на половину ее диаметра. Согласно информации производителя, после задубливания клей UV 50 демонстрирует прочность на разрыв $E \approx 10^7 \text{Pa}$ [²²⁴]. Исходя из этих данных, можно ожидать, что клеевое соединение выдержит нагрузку $\sim 1\mu\text{N}$. Сохранение позиции гранулы на острие после нескольких десятков индетационных тестов с таким уровнем нагрузки демонстрировалось в [A23,A24], см. также следующие разделы этой главы.

Нам удалось наладить выпуск мелких партий субмикронных коллоидных зондов калиброванного радиуса кривизны [220]. При адаптации технологии на выпуск продукции было выяснено, что субмикронная гранула закрепляется на самом кончике зонда примерно в одном случае из пяти. В оставшихся четырех случаях гранула оказывается выше кончика. Связано это с тем, что при отверждении капля клея деформируется и может переместить гранулу вверх, к основанию пирамидального зонда. Зонд на Рис.88а некондиционен, так как в рабочем положении кончик и прикрепленная гранула находятся практически на одном горизонтальном уровне. Такие зонды можно использовать как заготовки. Применяв технологию фокусированного ионного пучка [225], их можно довести до качественного состояния, см. Рис.88б.

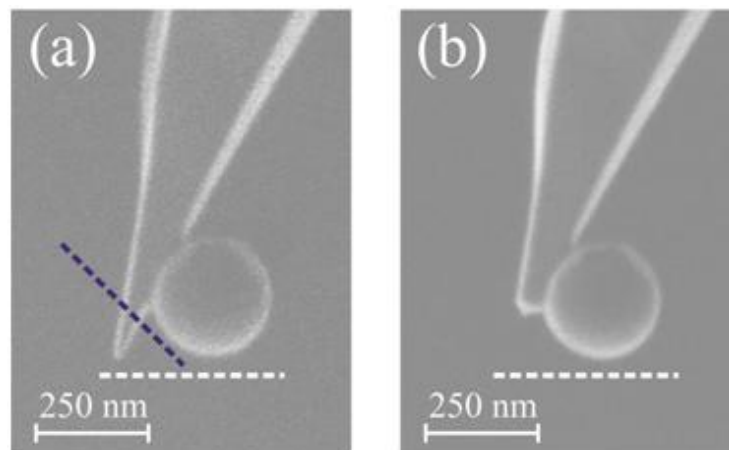


Рис.88. Особенность завершающего этапа технологии специализированных сферических зондов субмикронного калиброванного радиуса кривизны. (а) СЭМ изображение специализированного зонда NSG03 с 250nm гранулой закрепившейся выше самого кончика. (б) СЭМ изображение этого же зонда после обработки фокусированным ионным пучком, гранула выступает почти на половину своего диаметра. Направление обработки отмечено темно-фиолетовой штриховой линией. Зонд на изображениях расположен под рабочим углом, горизонтальные белые штриховые линии обозначают поверхность образца. Изображения получены Александром Стовпяга. Закрепление сферической гранулы на кончике зонда и подготовка рисунка выполнены Ильей Няпшаевым, см. также его диссертацию [54]

4.1.3. Выводы

Рассмотрен надежный и воспроизводимый способ создания специализированных сферических зондов субмикронного калиброванного радиуса кривизны для АСМ. Способ позволяет закреплять на кончике иглы зондового датчика одиночную частицу как микронных, так и субмикронных размеров. Способ не требует обязательного изготовления специального посадочного места на кончике иглы и надежно сохраняет исходные характеристики зондового датчика. Указанный технический результат достигается тем, что при изготовлении коллоидного зондового датчика используют АСМ, с помощью которого на кончик иглы его собственного работоспособного зондового датчика прикрепляют коллоидную частичку. Способ включает в себя последовательность определенных действий. Сначала с помощью АСМ визуализируют расположение коллоидных частиц, предварительно осажденных на гладкую подложку, и по принципу минимального числа соседей выбирают из них частицу кандидата для закрепления. Затем с помощью АСМ закрепляют частицу на кончике иглы зондового датчика. Наконец, завершая операции, оперативно подтверждают с помощью АСМ, что выбранная частица закреплена, см. также патент [А30]. В разделе рассмотрен вариант способа с полиуретановым клеем, твердеющем при облучении ультрафиолетовым светом.

В сотрудничестве с компаниями НТ-СПб и НТ-МДТ налажен мелкосерийный выпуск специализированных зондов [220].

4.2. Исследование механических свойств тонких пленок полисилоксановых блок-сополимеров

4.2.1. Краткое содержание

В этом разделе анализируются результаты исследований ультратонких пленок полисилоксановых блок-сополимеров и их композитов с модифицирующей добавкой фуллерена C_{60} [A23,A24]. Данные АСМ топографий дают информацию об устройстве поверхностных слоев образцов. Независимо от концентрации добавки, в поверхностном рельефе пленок выявляется упорядоченная структура периодом около $35nm$, которая связана с наличием в блок-сополимере пространственной сетки доменов жесткого блока лестничного фенилсилсеквиоксана. Уровень взаимодействия зонд-образец, выше которого тонкая структура рельефа исчезала из изображений, зависел от механических свойств образца. Проведено АСМ индентирование пленок для определения механических свойств. Достоверные количественные данные получены с помощью сферических инденторов калиброванного субмикронного радиуса кривизны. Измеренные значения модуля Юнга и твердости по Бриннелю коррелируют с результатами стандартных физико-механических испытаний толстых пленок. Обнаружено, что добавка фуллерена C_{60} на уровне 0.01% существенно повышает упругость поверхностных слоев блок-сополимера.

4.2.2. Полисилоксановые блок-сополимеры как объект для АСМ исследования

Полиблочные полисилоксановые сополимеры состава $(A_nB_m)_x$, состоящие из жестких блоков с высокой температурой стеклования (А) и гибких блоков с низкой температурой стеклования (В), вызывают интерес как материал для формирования тонких и ультратонких пленок. Такие пленки могут использоваться в качестве защитных покрытий, весьма перспективным считается их применение в мембранной технологии [226]. В общем случае супрамолекулярная организация пленок обуславливается целым рядом факторов: мольным соотношением n/m и молекулярными параметрами сомономеров; термодинамическим качеством растворителя, из которого формируются пленки; скоростью удаления растворителя; температурной предысторией пленок. Определяющим фактором является термодинамическая несовместимость жесткого и гибкого блоков, препятствующая полному разделению фаз и приводящая к образованию наногетерогенной структуры [227,228]. Поскольку основным носителем ценных для практического использования свойств блок-сополимеров является гибкий блок, синтез проводят таким образом, чтобы дисперсионная среда формировалась именно этим блоком. Образующиеся в таких условиях домены жесткого блока создают межфазные слои [229,230]. Совместное действие перечисленных выше факторов приводит к тому, что свойства полиблочных сополимеров могут существенно отличаться от простой суммы индивидуальных физико-химических и физико-механических свойств гомополимеров.

Методы АСМ оказываются источником ценной информации для понимания структуры и свойств сополимеров [231,232,233]. В особенности это относится к ультратонким пленкам с толщиной сопоставимой с размерами доменов, когда применение стандартных методик определения прочностных параметров становится практически неосуществимым. Размер доменов в сополимере существенно больше латерального разрешения АСМ и составляет десятки нанометров, что позволяет в обычных условиях изучать различные варианты

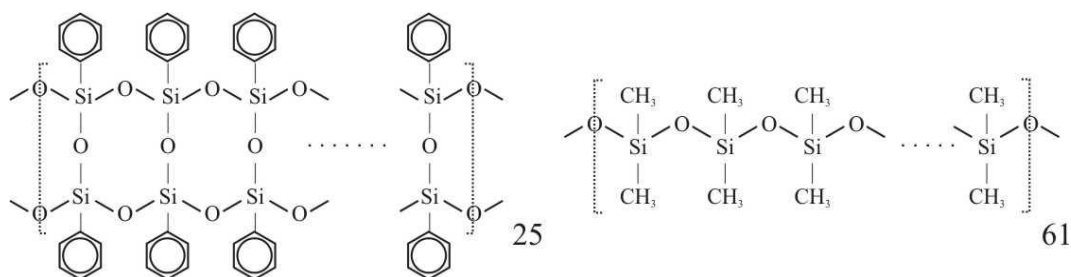
упаковки доменов на поверхности [232]. При диагностике локальных механических свойств используется метод индентирования [233]. Достоверность определяемых прочностных параметров, однако, существенным образом зависит от информации о форме самого кончика АСМ зонда, с помощью которого выполняется индентация.

Ниже АСМ применена для исследования структурных и прочностных свойств ультратонких пленок полиблочного сополимера лестничного фенилсилсеквиоксана (ЛФС) и полидиметилсилоксана (ПДМС). Следует отметить, что физико-химические и прочностные параметры ультратонких полимерных пленок могут значительно отличаться от свойств полимера в блочном состоянии. Данные по изучению сополимера ЛФС-ПДМС представлены в работах [234,237]. Теория дисперсно-упрочненных материалов предсказывает, что прочностные параметры материала можно улучшить при введении в объем полимера модифицирующих добавок наноструктурированных веществ [238].

Цель работы состояла в разработке надежного количественного подхода в АСМ исследованиях структурных и прочностных параметров ультратонких полимерных пленок, а параллельно удалось выяснить роль модифицирующих добавок C_{60} в упрочнении сополимера ЛФС-ПДМС.

4.2.3. Описание образцов, методик измерений и анализа данных

Исследовался полиблочный полисилоксановый сополимер ЛФС-ПДМС, выпускаемый НИИСК им. Лебедева, состав которого соответствовал формуле:



Используя для длины Si-O связи и угла Si-O-Si мостика параметры, например, кварца, 0.161nm и 144° , можно оценить максимальные размеры жесткого (ЛФС) и гибкого (ПДМС) блоков примерно в 7 и 18nm , соответственно. Образцы для

исследований приготавливались следующим образом: 1g ЛФС-ПДМС с разным количеством модификатора C₆₀ разбавлялся в 5.5g толуола; для химической сшивки в приготовленный раствор добавлялось 0.33g сшивающего агента (торговая марка «Винилоксим»). Раствор распылялся аэрографом на твердую очищенную от органических загрязнений кремниевую подложку. Такое приготовление образцов хорошо моделирует реальный процесс формирования пленок полимера. После высыхания растворителя характерный размер распыленных капель составлял десятки μm в плоскости при высоте несколько μm. Изучалось четыре образца, описание которых приведено в Таблице 8.

Таблица 8. Описание образцов

№ образца	1	1+	2+	3+
Весовой % C ₆₀ в ЛФС-ПДМС	0.000	0.000	0.001	0.010
Наличие «винилоксима»	Нет	Да	Да	Да

АСМ исследования проводились с помощью сканирующей зондовой лаборатории Интегра Аура. Рельеф образцов измерялся в тэппинг режиме. Использовались промышленные кантилеверы NSG03 и NSG11, которые могли существенно отличаться по коэффициенту жесткости и добротности резонанса. В качестве параметра, позволяющего систематизировать данные, бралась средняя за период сила постукивания $\langle F_{TS} \rangle$. Она вычислялась, считая время упругого контакта много меньшим периода осцилляций, по формуле из работы [77,222]: $\langle F_{TS} \rangle = k_C A_0 (2Q_C)^{-1} \sqrt{1 - \xi^2}$. Где A_0 свободная, A рабочая амплитуда осцилляций, $\xi = A/A_0$ рассогласование, Q_C добротность свободного резонанса; k_C жесткость кантилевера, значение которой уточнялось экспериментально по алгоритму Садера [206]. АСМ изображения особенностей поверхностного рельефа образцов сравнивались с данными просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), полученными на пленках с предварительным химическим контрастированием доменов жесткого блока ЛФС [239].

Индентационные тесты проводились с помощью кантилеверов NSG11, к кончику пирамидальной иглы которых по описанному в предыдущем разделе

способу [A30] приклеивались коллоидные сферические SiO_2 гранулы калиброванного радиуса кривизны. Площадь индентационных отпечатков в АСМ изображениях определялась с помощью программы SPM Image Magic [240] или в модуле Grain Analysis штатной программы Nova управления Интегры Ауры [241]. Модуль использовался в режиме измерения пор, а величина порога настраивалась на уровень невозмущенной индентацией поверхности. Нагрузочные и разгрузочные кривые сила-деформация получались стандартным путем [242,243] по данным измерений отклонения кантилевера при перемещении мягкого образца, $DFL(z)$, с учетом калибровочных зависимостей на твердой кремниевой подложке.

4.2.4. Исследование морфологии рельефа и механических свойств образцов с помощью стандартного зонда

Морфология измеряемого в АСМ рельефа поверхности образцов была чувствительна к наличию сшивающего агента в их составе. На Рис.89 показаны два АСМ изображения, зарегистрированные с помощью одного и того же зонда на поверхностях образца 1 без сшивающего агента и образца 3+, содержащего сшивающий агент. На обоих изображениях хорошо видны элементы супрамолекулярной структуры полимера с плавно меняющимся рельефом и характерным размером элемента структуры около 100nm . На изображении Рис.89b дополнительно четко проявляются также и элементы ячеистой структуры со средним периодом около 35nm .

Как известно [6], истинный рельеф меньше искажается в АСМ изображении, если зонд острее. Однако причина лучшего разрешения мелких деталей на поверхности образца 3+ не в использовании более острого зонда. Сначала исследовался образец 1, Рис.89a, а затем образец 3+, Рис.89b, и в более поздний момент зонд, скорее наоборот, мог затупиться. АСМ изображения на Рис.89 были получены при средней силе взаимодействия около 100pN , см. подпись к рисунку. Сосредоточение этой силы на кончике зонда, паспортный радиус кривизны которого составляет менее 10nm , может создать в материале напряжение более

одного MPa , что сопоставимо с макроскопическим модулем Юнга сополимера ЛФС-ПДМС [²³⁸]. При таком уровне воздействия зонд АСМ деформирует поверхность сополимера.

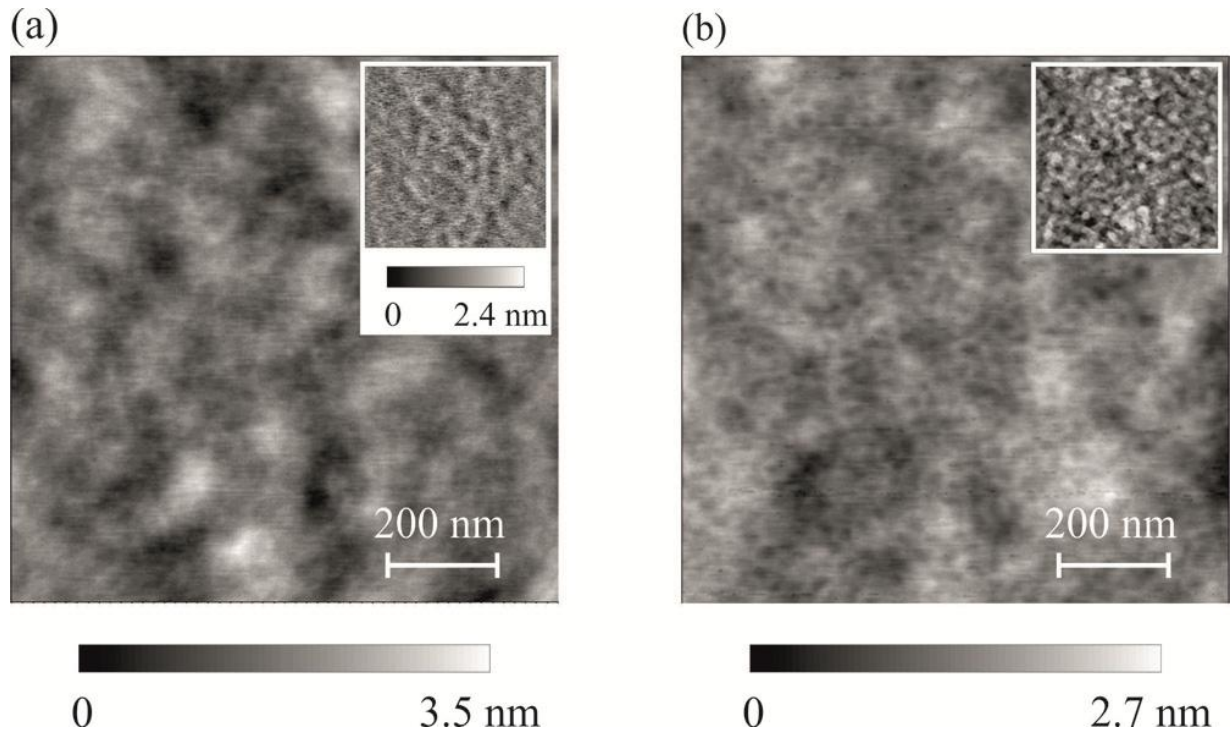


Рис.89. Тэппинг изображения рельефа поверхности полимерных пленок: (a) образец 1, (b) образец 3+. В правый верхний угол изображения (a) вставлена АСМ топография образца 1, измеренная с лучшим латеральным разрешением. В изображение (b) вставлен фрагмент ПЭМ микрофотографии образца 1. Масштабные линейки на АСМ изображениях (a) и (b) относятся также и к обеим вставкам. Параметры АСМ визуализации (a) и (b): зонд NSG03, амплитуда тэппинга $A_0 = 45nm$, рассогласование $\xi = 0.756$, добротность резонанса $Q_C = 104$, частота резонанса $f_C = 72.6kHz$, жесткость канилевера $k_C = 1.02 N/m$, - средняя сила для таких параметров $\langle F_{TS} \rangle = 147pN$. Вставка на (a): зонд NSG01, $A_0 = 64nm$, $\xi = 0.984$, $Q_C = 283$, $f_C = 126.6kHz$; $k_C = 4.58 N/m$, - $\langle F_{TS} \rangle = 91pN$. Среднеквадратичная шероховатость АСМ изображений: $0.41nm$ (a), $0.32nm$ (b).

Образец 1 (без сшивающего агента) был исследован также в ПЭМ, см. вставку на Рис.89b. Более темные места в ПЭМ изображении, согласно способу контрастирования [²³⁹], соотносятся с агрегатами жестких блоков сополимера. Среднее расстояние между доменами жестких блоков (между неоднородностями в ПЭМ изображении) согласуется с характерным периодом ячеистой структуры в АСМ изображении образца 3+. Как правило, при АСМ исследовании образца 1 хорошо выявлялись только более грубые, $100nm$ изменения в рельефе. На вставке

в Рис.89а, однако, показан удачный вариант визуализации тонких, примерно $30 - 50 \text{ nm}$ структур. Можно предположить, что в данном случае кончик зонда оказался более затупленным, чем обычно, что уменьшило возмущение поверхности сканированием. Элементы структуры приблизительно 35 nm периода уверенно детектировались также и в поверхностном рельефе образцов 1+ и 2+. Но увеличение средней силы взаимодействия выше порога примерно в 1 nN приводило к размытию зарегистрированного в АСМ изображения и исчезновению в нем тонкой ячеистой структуры. Учитывая разницу в поверхностной энергии жесткого и гибкого блоков, можно предположить, что домены жесткого блока соответствуют возвышенностям в АСМ изображениях [232,244]. Тогда сглаживание рельефа изображения при увеличении силы можно связать с внедрением жестких доменов в более мягкую дисперсионную среду, сформированную гибким блоком сополимера.

Таким образом, в тэппинг режиме АСМ исследование сополимера возмущает его, и в особенностях рельефа поверхности разных образцов проявляются также прочностные свойства сополимера. Для воспроизводимого наблюдения в АСМ элементов 35 nm структуры требовалось, чтобы средняя сила не превышала определенного порога. Уровень порога для образцов без сшивающего агента оказывался примерно на порядок ниже, чем у образцов сополимера с добавленным сшивающим агентом.

Результаты АСМ исследования рельефа сополимера можно резюмировать следующим образом. Введение сшивающего агента в объем полимера не сказывается заметным образом на супрамолекулярной организации блок-сополимера. Рост прочностных параметров пленок можно связать с синергическим взаимодействием химической сетки (межмолекулярные агрегаты), дополнительно сформированной сшивающим агентом, и физической сетки агрегатов жесткого блока.

С помощью стандартного АСМ зонда были проведены индентационные испытания образцов. Отпечатки, оставшиеся на поверхностях образцов 2+ и 3+ после индентирования на глубину $\delta^M \cong 70 \text{ nm}$, показаны на Рис.90а и 90б, см.

также профили на Рис.90с. Наблюдается существенная разница в глубине сформировавшихся отпечатков при приблизительно одинаковых размерах в плоскости. В образце 3+ с 0.01% фуллерена глубина отпечатка, характеризующая остаточную неупругую деформацию сополимера, $\delta^R \cong 0$. А в образце 2+, содержащем 0.001% фуллерена, $\delta^R \cong 10nm$. Следует отметить, что улучшение упругости поверхностных слоев образца 3+, по сравнению с образцами 1+ и 2+ уверенно регистрировалось при использовании намеренно затупленных зондов.

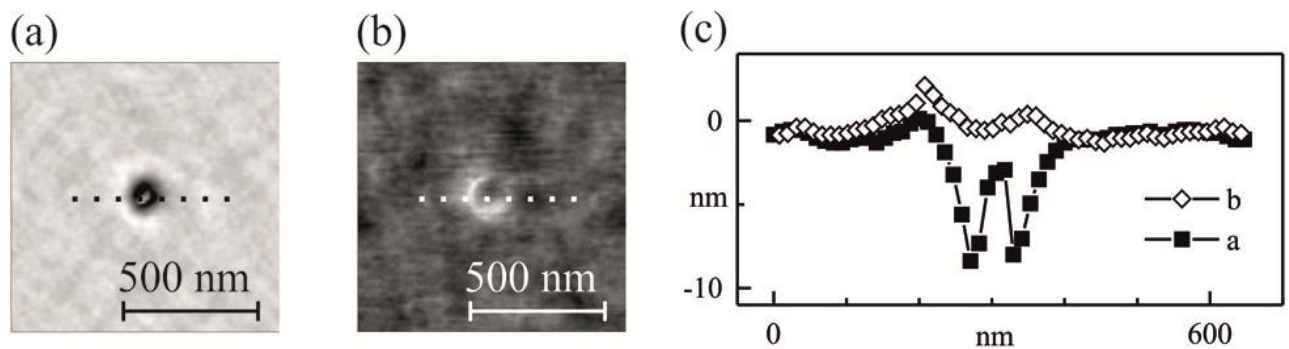


Рис.90. АСМ индентирование образцов стандартным зондом. Тэппинг изображения поверхности образцов 2+ (а), и 3+ (б) после индентирования, с максимальной силой около $150nN$ в обоих случаях. Профили рельефа в области отпечатков вдоль соответствующих линий на (а) и (б) представлены на (с). Параметры зонда использованного при визуализации и индентировании: NSG01, $k_c = 4 N/m$, радиус закругления кончика $R_0 \approx 110nm$.

В частности, результаты Рис.90. были получены с помощью зонда с радиусом закругления кончика около $110nm$. (Кривизна кончика определялась после испытаний с помощью решетки TGT1, см. описание процедуры, например, в работе [245].) Размеры отпечатков в плоскости, как уже было отмечено выше, слабо зависели от вариаций состава блок-сополимера, и в основном определялись глубиной индентации, δ^M . Профиль на Рис.90с показывает, что диаметр отпечатка на Рис.90а составляет около $200nm$. Сечением сферы радиусом $110nm$ на высоте $70nm$ будет окружность с приблизительно теми же двумястами нанометрами в диаметре. Это совпадение не случайно и указывает на простой сценарий формирования отпечатка при индентировании сополимера ЛФС-ПДМС: твердый АСМ зонд погружается в мягкий образец и практически не деформирует его вне области контакта. Такой сценарий следует также учитывать при

определении механических параметров материала по нагрузочно-разгрузочным кривым. Точная форма кончика стандартного зонда непосредственно во время выполнения индентационных тестов, однако, не известна, что затрудняет количественный анализ.

4.2.5. Исследование механических свойств образцов с помощью специальных зондов с калиброванной формой и размерами; определение характерного сценария для процесса индентирования

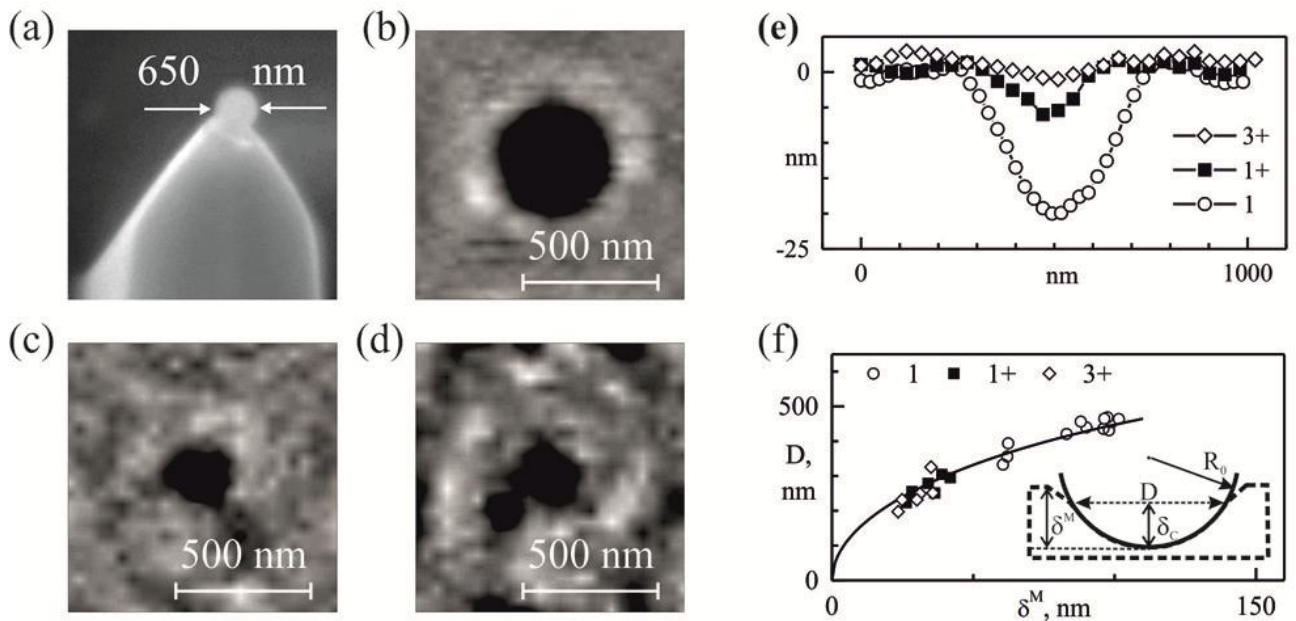


Рис.91. Наноиндентационные испытания образцов специальным зондом. СЭМ изображение зонда (а). Тэппинг АСМ изображения участков поверхности образцов 1, 1+, 3+ после индентирования с максимальной силой/деформацией: $265\text{nN}/99\text{nm}$ (b), $560\text{nN}/42\text{nm}$ (c), $570\text{nN}/32\text{nm}$ (d), соответственно. Горизонтальные сечения в области индентационных отпечатков показаны на (e). Параметры зонда для визуализации и индентирования: NSG01, $k_C = 5.9\text{ N/m}$, калиброванный радиус сферического кончика $R_0 = 325\text{nm}$. Зависимость среднего диаметра D отпечатка от полной деформации δ^M полимера для различных образцов (f); сплошной линией показана кривая $D = 2\sqrt{2R_0 \cdot (\chi\delta^M) - (\chi\delta^M)^2}$, оптимально описывающая экспериментальные данные при значении параметра аппроксимации $\chi = \delta_c/\delta^M = 0.91$, где δ_c глубина контакта, см. обозначения на вставке к (f).

Данные для количественного анализа были получены специально изготовленными зондами с калиброванным субмикронным радиусом кривизны. На Рис.91а показана фотография кончика зонда с коллоидной сферической SiO_2

гранулой, закрепленной на нем с помощью фотоотверждаемого клея. При АСМ индентации такой зонд формировал на поверхностях различных образцов отпечатки почти круглой формы диаметром несколько сотен нанометров, см. Рис.91b - 91d. Измеряемая после теста глубина отпечатков δ^R была примерно на порядок величины меньше глубины индентации δ^M , что указывает на существенную релаксацию слоев сополимера. У образца 3+ наблюдалась наименьшая δ^R , т.е. почти полная релаксация, см. профили всех трех отпечатков на Рис.91e. Глубина отпечатка на образце 3+ сравнима с амплитудой неровностей окружающей поверхности сополимера, что важно учитывать при сопоставлении изображений отпечатков, сформированных при почти одинаковых нагрузках на образцах 3+ и 1+, Рис.91d и 91c.

Рассмотрим инструментальный вклад формы зонда [⁶] в АСМ изображения. Радиус кончика специальных зондов составляет $R_0 = 325nm$, см. Рис.91a, что существенно меньше радиуса кривизны отпечатков, R_I . Например, диаметр отпечатка на Рис.91b составляет около $450nm$, а его глубина, см. Рис.91e, около $20nm$. Рельеф изображения в области отпечатка можно аппроксимировать сферой с радиусом кривизны $R_I \cong 450^2 / (8 \cdot 20) \approx 1250nm$, что в 4 раза больше R_0 . Для отпечатков меньшей глубины это соотношение еще больше. Таким образом, инструментальный вклад слаб, а размеры отпечатков в АСМ изображениях близки к достоверным.

В наших экспериментах был использован простейший вариант индентирования, не компенсирующий проскальзывание зонда в плоскости образца. Дело в том, что кантилевер с зондом устанавливается в держателе не горизонтально, а под некоторым углом, который в приборе Интегра Аура составляет около 20° . При вертикальном перемещении образца, например на $100nm$, это ведет к неконтролируемому горизонтальному движению зонда на расстояние около $30nm \cong 100 \cdot \tan 20^\circ$. Эффект может приводить к небольшой вытянутости отпечатков (эллиптичности), оставленных сферическим индентором, см. [²⁰⁴]. Отпечаток, диаметром примерно $450nm$, на Рис.91b образовался после

индентации образца на глубину $\delta^M = 100nm$. Ожидаемая из-за эффекта вытянутость отпечатка примерно $7\% \cong 100\% \cdot 30/450$. Однако, надежных оснований утверждать, что на Рис.91b такая вытянутость достоверно наблюдается, нет. Например, темная по контрасту область отпечатка на Рис.91b окружена светлым бруствером, возвышающимся примерно на $3nm$ над незатронутой индентацией поверхностью. Бруствер, а также исходные неровности рельефа блок-сополимера обуславливают ошибку в измерениях формы отпечатка. Поскольку результат эффекта мал, в дальнейших оценках мы не учитываем возможную вытянутость отпечатков.

Размеры отпечатков от специального зонда плавно зависели от глубины индентации. Предполагая погружение сферы радиуса R_0 в материал на глубину контакта δ_C , можно вычислить диаметр контакта как длину хорды, которая выражается через высоту соответствующего сегмента δ_C в окружности радиуса R_0 : $D = 2\sqrt{2R_0 \cdot \delta_C - \delta_C^2}$. В двадцати четырех индентационных тестах на трех образцах были определены средние диаметры отпечатков, D , и соответствующие им значения глубины деформации образца, δ^M . Полученные данные, см. Рис.91d, были методом наименьших квадратов аппроксимированы плавной кривой $D = 2\sqrt{2R_0 \cdot (\chi\delta^M) - (\chi\delta^M)^2}$, в которой $2R_0 = 650nm$, а параметр аппроксимации $\chi = \delta_C/\delta^M = 0.91$. Близость к единице единственного варьируемого параметра указывает на незначительность деформации снаружи индентационного контакта и подтверждает предложенный ранее при обсуждении данных Рис.90 сценарий формирования отпечатка.

При индентировании образцов специальными зондами измерения давали хорошо воспроизводимые и плавные нагрузочно-разгрузочные кривые. Для сравнения, результаты, полученные стандартным острым зондом, показаны на Рис.92а. На представленных кривых обнаруживаются изломы, появление которых можно связать с немонотонными изменениями формы острия зонда по мере его погружения в полимер. Кривые на Рис.92а демонстрируют сильный гистерезис. Ширина гистерезиса характеризует уровень остаточной неупругой деформации,

который оказывается приблизительно одинаково высоким для всех образцов. Принципиально другая картина наблюдается в поведении плавных, без изломов нагрузочно-разгрузочных кривых на Рис.92b, измеренных специальным зондом сферической формы: максимальный гистерезис у образца 1, минимальный у образца 3+. Более того, в отличие от данных на Рис.92а, крутизна зависимостей (жесткость) на Рис.92b меняется вполне закономерным образом: возрастает примерно на порядок величины при добавлении с блок-сополимер сшивающего агента.

На Рис.92с показаны зависимости жесткости от деформации, определенные по нагрузочно-разгрузочным кривым, измеренным на образце 1. Жесткость растет с увеличением нагрузки по сублинейному, близкому к корневому степенному закону, а убывает при снятии нагрузки сверхлинейным образом. Максимальная нагрузочная жесткость в несколько раз меньше максимальной разгрузочной. Такая разница в амплитуде значений и форме нагрузочной и разгрузочной кривых жесткости отражает пластичное поведение блок-сополимера в ходе индентации. Пластическая деформация постепенно накапливается с ростом нагрузки и, как минимум (если пренебречь эффектами ползучести полимера), не меняется при снятии нагрузки. Поэтому при разгрузке жесткость спадает в ноль на более коротком отрезке изменений деформации. Важно заметить здесь, что, при полностью пластической реакции на приложение нагрузки, разгрузочная жесткость, определяемая как тангенс угла наклона разгрузочных силовых кривых, будет казаться бесконечно большой, ведь сила взаимодействия моментально исчезнет. В принципе, пластичность в совокупности с ползучестью материала могут приводить даже к кажущимся отрицательным разгрузочным жесткостям [246,247,248]. В действительности же, на полностью пластичном материале разгрузочная жесткость равна нулю. Кроме пластичности, в форму кривых вносит вклад также и вязкость полимера. Например, верхняя нагрузочная кривая на Рис.92с получена на бóльшей скорости деформации и демонстрирует увеличившиеся значения жесткости на меньшем диапазоне деформаций, чем нижняя нагрузочная кривая, измеренная на меньшей скорости. Увеличение

нагрузочной жесткости с частотой воздействия можно связать с ростом вязкого трения, пропорционального скорости движения зонда в полимере. Наконец отметим, что значения силы между зондом и образцом, Рис.92а и 92б, принимают отрицательные значения, соответствующие притяжению. В связи с этим существует неоднозначность в определении точки нулевой деформации. На Рис.92 она совмещена с минимумами в нагрузочных силовых кривых или, что равнозначно, с нулем в нагрузочной жесткости. В итоге, в анализе формы идентификационных кривых следует учитывать: вязкость, пластичность и ползучесть сополимера, а также особенности адгезивного взаимодействия (капиллярного, электростатического, Ван-дер-Ваальсового и т.п.), подробное рассмотрение соответствующих эффектов и моделей можно найти в работах [5,249,250].

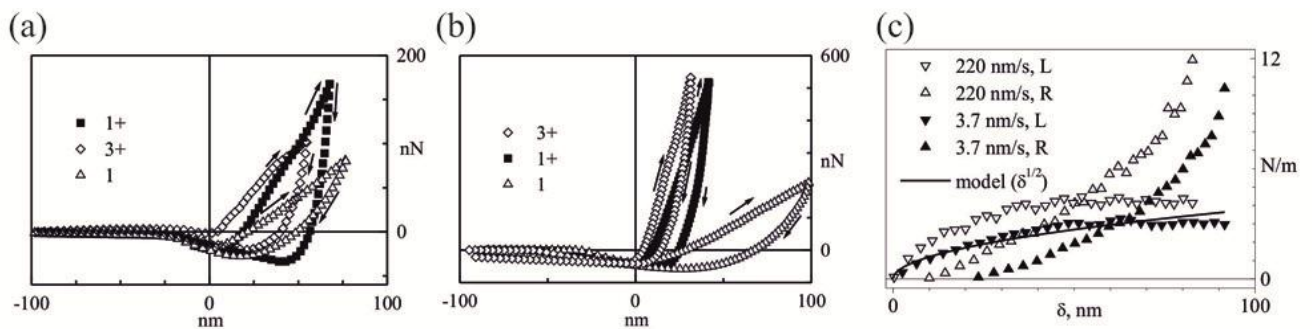


Рис.92. Нагрузочные и разгрузочные кривые. Зависимости силы от деформации, $F(\delta)$, у образцов 1, 1+ и 3+, полученные стандартным и специальным зондом, представлены на (а) и (б), соответственно. Стрелки, указывающие вверх, идут вдоль нагрузочных кривых, а направленные вниз - вдоль разгрузочных. На (с) показаны изменения нагрузочной (L) и разгрузочной (R) жесткости образца 1 для разных скоростей индентации. Значения жесткости, $dF/d\delta$, получены численным дифференцированием $F(\delta)$. Сплошная подгоночная кривая $\sim\delta^{1/2}$ аппроксимирует ход нагрузочной жесткости при более плавном индентировании. На графиках ноль оси абсцисс совпадает либо с минимумами в нагрузочных силовых кривых либо с нулем в нагрузочной жесткости.

С учетом сделанных выше замечаний, точное количественное моделирование экспериментальных кривых представляется довольно сложным. Было замечено, тем не менее, что для всех изученных образцов поведение нагрузочной жесткости удовлетворительно описывалось простой корневой зависимостью, соответствующей приближению Дерягина-Муллера-Топорова теории Герца упругого контакта двух сферических тел [5], см. подгоночную

кривую на Рис.92с. Такое согласие послужило основанием для вычисления значений E , модуля Юнга сжатия поверхностных слоев блок-сополимера, см. Таблицу 9. Количественные оценки механических свойств образцов были получены и без учета формы индентационных кривых. По измеряемой площади отпечатков, S , которая считалась равной площади контакта индентора с образцом и максимальной величине нагрузки F_{MAX} , были определены значения H , твердости по Бриннелю для сферического индентора, $H = F_{MAX}/S$ [5]. В изученных образцах твердость H находится на уровне нескольких МПа, см. данные Таблицы 9, и по величине близка к значениям прочности макроскопических пленок сополимера на разрыв [238].

Таблица 9. Прочностные параметры образцов, определенные с помощью АСМ

№ образца	1	1+	3+
E , модуль Юнга сжатия*, МПа	11 ± 2	106 ± 31	116 ± 16
H , твердость по Бриннелю**, МПа	1.4 ± 0.3	6.4 ± 1.7	9.5 ± 3.6
Δ , относительная остаточная неупругая деформация***, %	12 ± 4	17 ± 3	6 ± 6

*Для определения модуля Юнга экспериментальные значения коэффициента нагрузочной жесткости $k(\delta)^{EXP} = dF/d\delta$, см. Рис.92с, аппроксимировались модельной зависимостью $k(\delta)^{EXP} = 1.5 \cdot E / (1 - \nu^2) \sqrt{\delta \cdot R_0}$ [5]. Коэффициент Пуассона $\nu = 0.5$, $R_0 = 325nm$.

** $H = F_{MAX}/S$, где S это площадь отпечатка, а в F_{MAX} учитывалась сила адгезии, которая определялась по разгрузочным кривым.

*** $\Delta = 100\% \cdot \delta^R / \delta^M$

Согласно Таблице 9, наилучшие механические параметры у образца 3+. При сопоставимой с образцом 1+ твердости и модуле Юнга, поверхностные слои образца 3+ (блок-сополимер с добавкой 0.01% C_{60}) оказываются более упругими. Механизм улучшения упруго-деформационных свойств сополимера пока не представляется до конца ясным. Можно предположить, например, координационную роль фуллерена, приводящую к дополнительной агрегации жестких блоков.

Будем, для простоты оценки, считать 0.01% раствор C_{60} в блок-сополимере истинно молекулярным. Учитывая плотность материала $1.05g/cm^3$, вычислим концентрацию молекул C_{60} : $n = N_A \cdot m / \mu_{C60} = 6.022 \cdot 10^{23} \cdot 1.05 \cdot 10^{-4} / (1.33 \cdot 720) \cong$

$6.6 \cdot 10^{16} \text{cm}^{-3} = 66 \cdot 10^{-6} \text{nm}^{-3}$. Определим среднее межмолекулярное расстояние: $a_{0.01} = \sqrt[3]{1/n} \cong 25 \text{nm}$. Аналогично для 0.001% раствора C_{60} в блок-сополимере (образец 2+): $a_{0.001} \cong 54 \text{nm}$. Получается следующее соотношение между средним межмолекулярным расстоянием и размерами ячейки сетки доменов жестких блоков: $a_{0.01} < 35 \text{nm} < a_{0.001}$. В образце 3+ на каждую ячейку приходится примерно 3 молекулы C_{60} . А в образце 2+ обратная ситуация: одна молекула примерно на 4 ячейки. Поскольку эксперимент демонстрирует, что именно при переходе от образца 2+ к образцу 3+ наблюдается существенное изменение упруго-деформационных свойств, отмеченное соотношение может, действительно, указывать на качественное изменение роли C_{60} в упрочнении межмолекулярных связей в образце 3+.

Существуют и альтернативные трактовки супрамолекулярной организации сополимера, модифицированного наноструктурированными веществами. Например, при объяснении похожего эффекта для ЛФС-ПДМС модифицированного детонационными наноалмазами [238].

4.2.6. Выводы

Сформулируем основные результаты, представленные в этом разделе.

Для изучения ультратонких пленок полисилоксановых блок-сополимеров использован оригинальный вариант метода АСМ, в котором количественные прочностные характеристики ультратонких пленок полимеров измеряются с помощью специальных калиброванных сферических зондов субмикронного радиуса кривизны.

Применение сферических зондов позволило выявить картину процесса индентирования образцов: твердый АСМ зонд погружается в мягкий блок-сополимер и практически не деформирует его вне области контакта.

Выявлена пространственная сетка доменов жесткого блока лестничного фенилсилсеквиоксана с характерным размером ячейки около 35nm .

На расположение в пространстве агрегатов жесткого блока не влияет ни формирование сшивающим агентом дополнительной сетки химических связей, ни введение модифицирующих добавок фуллеренов.

Обнаружен существенный рост упруго-прочностных параметров блок-сополимера при введении в объем полимера дополнительно к сшивающему агенту 0.01% фуллеренов. Проведенные расчеты показали, что такая концентрация обеспечивает внедрение двух - трех молекул C_{60} в каждый агрегат жестких блоков. Дополнительный механизм усиления может быть связан с «залечиванием» дефектов структуры агрегатов жестких блоков молекулами фуллеренов.

4.3. Диагностика живых клеток в атомно-силовом микроскопе, используя субмикронный сферический зонд калиброванного радиуса кривизны

Самое главное - то, чего не увидишь глазами...

Антуан де Сент-Экзюпери

4.3.1. Эволюция АСМ методик неинвазивных исследований живых клеток

Несмотря на рост публикаций по атомно-силовой микроскопии живых клеток эукариот, универсальная рутинная АСМ методика все еще не разработана. Животная клетка один из наиболее интересных биологических объектов и, в то же время, трудных для исследования. Она очень мягка, изменчива и чувствительна к условиям окружающей среды, не говоря уже о таком опасном внешнем воздействии как чрезвычайно острый зонд АСМ. Кроме того, серьезное препятствие для невозмущающего тактильного АСМ измерения представляет эндоцитоз, естественный процесс жизнедеятельности клетки, заключающийся в захвате внешнего материала. Возможно, именно поэтому статические контактные АСМ исследования малопродуктивны при изучении живой клетки, а развитие АСМ техники для биологических применений идет по пути уменьшения не только силы, но и времени взаимодействия.

Об уменьшении предельного уровня воздействия АСМ на объект в жидкости (а для поддержания клеток живыми, как правило, необходимо исследовать их в физиологическом растворе) подробно обсуждалось в начале этой главы. Речь шла о пороге порядка сотни pN , ниже которого сложно опуститься из-за вызванных зондированием и сканированием сил вязкого трения и гидродинамического сопротивления.

Вязкая клетка может стать жестче с ростом частоты воздействия. Поэтому динамический, тэппинг режим может оказаться продуктивней, чем статический, контактный режим. Однако уменьшение времени взаимодействия идет за счет повышения скорости движения кантилевера, что, в свою очередь, увеличивает порог минимальной силы. Кроме того, кантилеверы для тэппинг режима

существенно жестче контактных кантилеверов, а резонанс в жидкости низкодобротный, что не дает выигрыша в чувствительности, который есть при работе на воздухе или в вакууме.

Новые квазистатические режимы АСМ, так называемый PeakForce QNM (Quantitative Nanomechanical property Mapping) компания Брукер [²⁵¹] или гибридный режим (HybriD Mode) компании НТ-МДТ [²⁵²], позволяют оптимально использовать преимущество мягкого контактного кантилевера. Зонд в каждой точке измерения с частотой около одного килогерца совершает цикл «подвод-отвод» по отношению к поверхности образца, а сигналом обратной связи служит пиковая сила взаимодействия. Важно, что существенно подавляются латеральные силы и обеспечивается деликатное соприкосновение зонда с образцом. Таким образом, эти режимы приспособлены для изучения мягких клеток, см. Рис.93.

Для реализации в жидкости преимуществ тэппинг режима (короткое время взаимодействия), по-видимому, перспективы имеют ультракороткие и тонкие кантилеверы [⁷²]. За счет своих суперминиатюрных размеров они сочетают в себе высокую резонансную частоту тэппинг кантилеверов и низкую жесткость контактных кантилеверов. Кроме того, из-за сокращения площади консоли, минимизируется вязкое трение и гидродинамическое сопротивление, что увеличивает добротность и может дать дополнительный выигрыш в чувствительности.

Все эти улучшения АСМ техники для биологических применений без проблем интегрируются с разработанными нами субмикронными коллоидными зондами.

В этом разделе представлены результаты применения тэппинг режима АСМ в исследованиях рельефа и модуля упругости живых клеток линий А549 и L41. Для минимизации разрушающего воздействия атомно-силового микроскопа на клетку и повышения точности измерений модуля упругости использованы специальные зонды, на кончике которых зафиксирована одиночная коллоидная наногранула аморфного SiO₂.

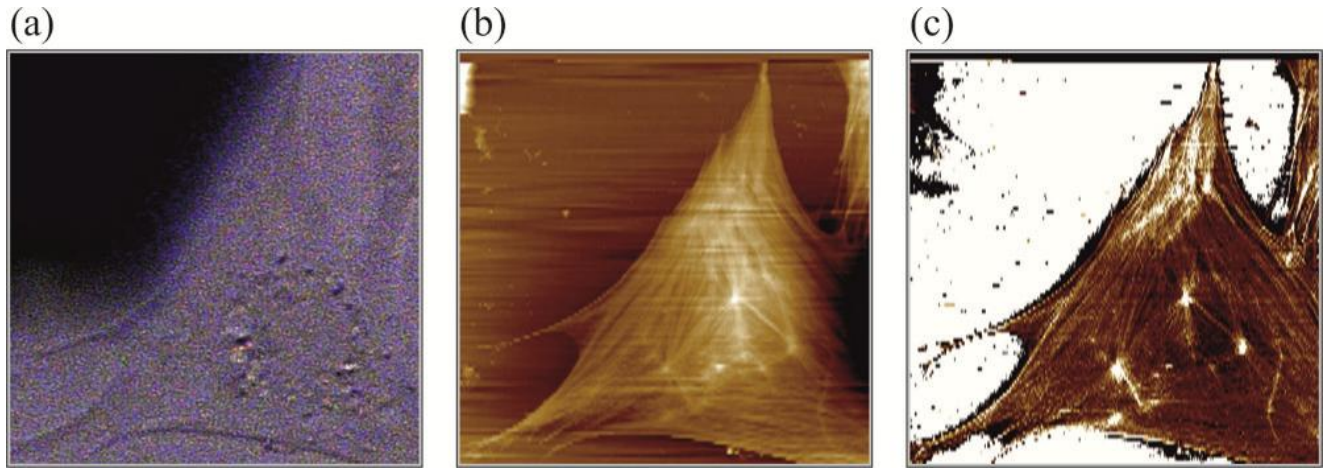


Рис.93. Живые фибробласты сердечной ткани 10 – 12 дневных куриных эмбрионов на 6-е сутки культивации. (a) Микрофотография фибробласта в дифференциальном интерференционном контрасте. (b) АСМ топография рельефа, (c) карта модуля Юнга, зарегистрированная одновременно с топографией. Размер всех трех кадров одинаковый, $(60\mu m)^2$. Перепад контраста от темного к светлому соответствует на (b) диапазону высот $[0, 1.4\mu m]$, на (c) диапазону значений модуля Юнга $[0, 500kPa]$. АСМ данные получены в режиме картирования количественных наномеханических свойств (peakForce QNM) на атомно-силовом микроскопе Bioscope Catalyst (Bruker). Клетки исследовались в жидкости при постоянной температуре $37^\circ C$. Использован нитридный кантилевер SNL с жесткостью $0.7N/m$ и острым пирамидальным зондом. Левый верхний угол изображения (a) занимает тень от кантилевера. Результаты исследований М.М. Халисова и В.А. Пеннийнен, Институт физиологии им. И.П. Павлова РАН.

4.3.2. Текущее состояние дел в области АСМ диагностики живых клеток, постановка задачи исследования

По пространственному разрешению методики АСМ сопоставимы с электронной микроскопией, но, в отличие от нее, проведение исследований в вакууме не является обязательным условием. Более того, образец может находиться даже в жидкости, в условиях, например, близких к физиологическим. Последнее обстоятельство мотивирует создание на базе АСМ инструмента для клеточной биологии, обеспечивающего исследование мягких, живых клеток эукариот с субмикронным и нанометровым разрешением. Пионерами этого направления были группы Пауля Хансмы из Калифорнийского университета в Санта-Барбаре [253] и Нобелевского лауреата Герда Биннига из ИВМ в Мюнхене [254]. В России, по-видимому, первыми начали применять АСМ для исследований живых клеток Анастас Бухараев и его сотрудники [255]. Последующее развитие исследований отражено, например, в обзорах [256,257]. Современная картина в области, однако, все еще далека от состояния рутинных методов.

Изучать в АСМ рельеф биообъекта, подвешенного в растворе, не удастся, так как требуется закрепить образец на подложке. Улучшенную адгезию клеток к поверхности дает обработка подложек полилизинном [258]. Живые клетки можно ограничить в движении, поместив в поры трековой мембраны [259,260]. Очень элегантен вариант зафиксировать индивидуальную клетку на кончике микропипетки [256]. В АСМ датчик силы взаимодействия, кантилевер, несет очень острый пирамидальный зонд, и необходимо позаботиться сохранить целостность мягкого биообъекта при зондировании. Среднеквадратичная амплитуда тепловых вибраций у кантилеверов пониженной жесткости ($0.01 - 0.03 \text{ N/m}$) [261] составляет примерно 0.5 nm [262]. Отклонение такого кантилевера от равновесия надежно регистрируется на фоне шумов, если клетка будет отталкивать зонд с силой более 10 pN . У живой клетки эукариот характерный модуль Юнга 1 kPa [263], и необходимая противодействующая сила возникает при внедрении пирамиды зонда в материал клетки на глубину порядка 100 nm [264]. АСМ измерение, таким образом, довольно сильно возмущает форму клетки. Было

показано [264], что в рельефе АСМ изображений живых клеток (кардиомиоцитов [265], глиальных клеток [266], фибробластов [267]) отображаются особенности распределений актиновых или тубулиновых полимерных сетей, которые могут играть роль своеобразного каркаса (цитоскелета) клетки, ее двигательного аппарата, или, например, системы коммуникаций между органеллами [268,269,270,271]. В работе [272] отмечалось, что глиальные клетки XR1 после АСМ исследования остаются жизнеспособными, но происходит накопление фрагментов мембраны на зондирующем острие и даже кантилевере.

Считается, что существенно меньшие возмущения клетки достигаются при измерении рельефа методом ионной сканирующей микроскопии (Scanning ion conductance microscopy) [273,274,275], в котором расстояние зонд - объект регулируется не по силовому взаимодействию, а по величине ионного тока. В АСМ значительное уменьшение деформаций клетки дает замена острия на так называемый микроколлоидный зонд, в котором микронная сферическая коллоидная частичка калиброванных размеров приклеена к кантилеверу. Микроколлоидные зонды успешно применяются в исследованиях живых клеток [50,276,277], их можно приобрести или изготовить самостоятельно по процедуре, описанной в ряде работ [49,53]. При использовании таких зондов, пространственное разрешение АСМ ухудшается до нескольких микрон.

В нашей работе использованы коллоидные зонды с одиночной сферической коллоидной частицей диаметром несколько сотен нанометров на самом кончике пирамидальной иглы АСМ кантилевера. Такие специальные зонды сохраняют разрешение АСМ на субмикронном уровне. Представлены результаты их применения для исследования рельефа и локальных механических свойств живых клеток.

4.3.3. Описание образцов и методик исследования

Исследовались живые клетки двух линий: 1) L41, лимфобластоидная клеточная линия лейкемического происхождения, 2) A549, эпителиальные клетки карциномы легкого человека. Клетки культивировались по стандартной методике

для монослойных культур, описанной в [278], в пластиковых чашках Петри диаметром 40mm. Использовалась стандартная ростовая среда, и среда, в которую добавлялся растворимый в воде комплекс C₆₀/ПВП (фуллерен/поливинилпироллидол) с целью выявить влияние фуллерена на механические свойства клеток. Ранее было показано, что в малых концентрациях C₆₀/ПВП не токсичен для клеток в культуре, и даже обладает защитным действием против вызванной УФ облучением фототоксичности клеток [279,280]. Зрелые клетки транспортировались из НИИ гриппа в ФТИ в герметичном термостатируемом контейнере. Непосредственно перед АСМ исследованиями питательный раствор из пластиковой чашки Петри с образцами клеток замещался физиологическим раствором при комнатной температуре. Все АСМ эксперименты выполнялись в течение 8 часов после замены раствора.

АСМ исследования клеток велись в установке Интегра Аура (НТМДТ) с помощью промышленных кантиллеров [261,281], на кончик зонда которых крепилась одиночная гранула аморфного SiO₂ (a-SiO₂). Водные коллоиды микро- и наносфер различных материалов коммерчески доступны [282], возможен выбор величины радиуса в диапазоне от 10nm до 5μm. Мы использовали два типа a-SiO₂ гранул, радиусом 125 и 325nm и с дисперсией размеров менее 5%, водные коллоиды которых были изготовлены в ФТИ им. А.Ф. Иоффе по методике, описанной в работах [283,284]. С помощью аэрографа Evolution коллоиды распылялись на очищенные от органических загрязнений кремниевые подложки с естественным окислом. Для закрепления гранулы на зонде использовался клей повышенной вязкости, твердеющий при УФ облучении. Наличие гранулы на самом кончике проверялось в сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) CrossBeam Neon40ESB производства Carl Zeiss.

Рельеф клеток измерялся в жидкостной ячейке в тэппинг режиме, когда осциллирующий на частоте свободного резонанса зонд периодически постукивает по поверхности. Данные систематизировались по параметру средней за период силы постукивания $\langle F_{TS} \rangle$. Она вычислялась, считая время упругого контакта много меньшим периода осцилляций, по формуле из работы [222]: $\langle F_{TS} \rangle =$

$k_C A_0 (2Q_C)^{-1} \sqrt{1 - \xi^2}$. Где A_0 свободная, A рабочая амплитуда осцилляций, $\xi = A/A_0$ рассогласование, Q_C добротность свободного резонанса; k_C жесткость кантилевера, значение которой уточнялось экспериментально по алгоритму Садера [206]. Локальные механические свойства клетки определялись по зависимостям силы F давления зонда на образец от вертикальной z координаты образца, которые измерялись, не переключаясь в контактный АСМ режим. Контактная жесткость, k_S , вычислялась по тангенсу угла наклона силовой кривой на клетке с учетом калибровочной зависимости, измеренной на твердой подложке.

Индентор был сферическим зондом известного радиуса кривизны R_C . Локальный модуль Юнга клетки E_S вычислялся по измеренным величинам локальной жесткости k_S , глубины индентации δ^M и соотношению теории Герца для упругого контакта сфера - плоскость [5] (коэффициент Пуассона $\nu = 0.5$):

$$E_S = \frac{1-\nu^2}{2} \cdot \frac{k_S}{\sqrt{R_C \delta^M}} = 0.375 \frac{k_S}{\sqrt{R_C \delta^M}} \quad (62).$$

4.3.4. Неинвазивное АСМ исследование живых клеток линий L41 и A549

При АСМ исследовании живой клетки желательно чтобы контактное давление со стороны нанометрового острия стандартного зонда поддерживалось ниже уровня прочности объекта, иначе такие измерения могут становиться разрушающими. Коллоидные зонды субмикронного радиуса кривизны дают возможность понизить уровень контактного давления и сохранить целостность клетки за счет ухудшения разрешения в плоскости до известного уровня, который определяется диаметром прикрепленной гранулы. Полученные с помощью таких зондов тэппинг АСМ изображения живых клеток двух различных линий представлены на Рис.94 и 95.

На Рис.94а и 94а* приведены АСМ изображения рельефа группы (около десяти) живых клеток L41 культивированных в стандартной ростовой среде. У клеток L41 выявляется плавный рельеф. Наиболее высокие области

сформированы ядрами, более жестким образованиям по сравнению с остальными частями клетки. Соответствующие ядрам области определяются, однако, не всегда однозначно.

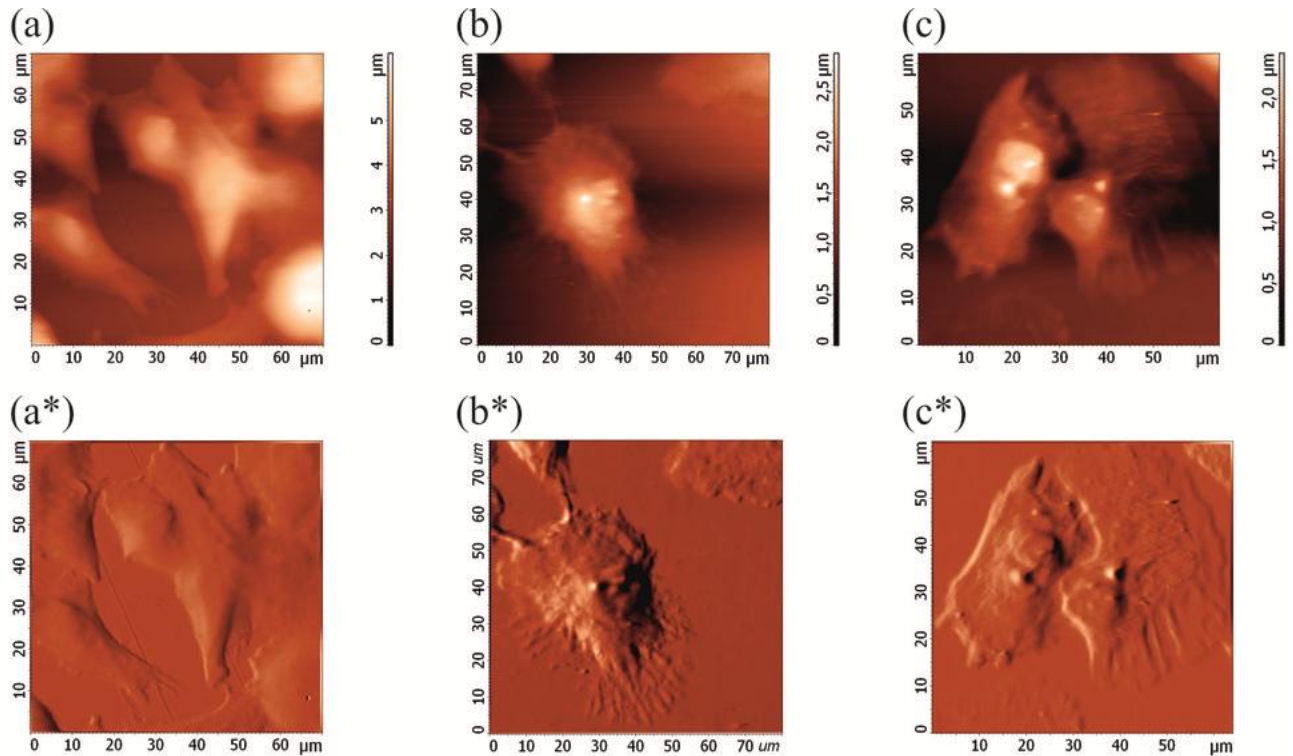


Рис.94. АСМ исследование рельефа живых клеток. Клетки L41, (a) и (a*), а также клетки A549, (b) и (b*), выращены в стандартной среде; клетки A549, (c) и (c*), выращены в среде с добавкой C_{60} /ПВП. Тоновым топографиям (a), (b) и (c) соответствуют градиентные изображения (a*), (b*) и (c*), полученные подсветкой слева. Изображения регистрировались в тэппинг режиме с помощью кантилевера CSC12_C, на кончике зонда которого была зафиксирована α - SiO_2 гранула $R_C = 325nm$, $\langle F_{TS} \rangle = 550pN$.

Использование зонда с $325nm$ гранулой также позволяло исследовать клетки линии A549. Одиночная клетка A549 выглядят в АСМ изображении на Рис.94b и 94b* распластанной, в самой высокой части ее рельефа можно выделить ядро диаметром $3 - 4 \mu m$. На ее периферии наблюдаются вытянутые особенности, соответствующие, как можно предположить, актиновым псевдоподиям [268]. Псевдоподии отвечают за движение и образуются преимущественно в направлении перемещения клетки. На Рис.94c и 94c* приведены АСМ изображения пары клеток A549 выращенных среде, содержащей C_{60} /ПВП. В рельефе обеих клеток четко выражены ядерные области. По

сравнению с одиночной клеткой, псевдоподии располагаются по периферии клеток не симметрично. Как можно видеть на Рис.94с и 94с*, клетки соприкасаются вдоль плавной границы. Выпячивание отростков псевдоподий, вызываемое полимеризацией актина под мембраной, может быть подавлено близостью к другой клетке, что известно как эффект так называемого контактного торможения [268]. Завершая анализ, стоит подчеркнуть, что в данных на Рис.94, а также в других полученных нами изображениях клеток А549, каких-либо специфических особенностей рельефа, проявляющих разные условия культивирования клеток, замечено не было.

Рассмотрим на Рис.95 результаты исследования механических свойств живых клеток L41, культивировавшихся в среде C_{60} /ПВП. Наблюдается хорошее соответствие контуров клетки в АСМ изображениях на Рис.95а и 95б с контурами клетки в области АСМ сканирования, выделенной на оптической фотографии на Рис.95с. Оптическая фотография была получена после АСМ измерений и дополнительно свидетельствует в пользу того, что АСМ воздействие использованного 325nm зонда сохраняет целостность клетки и не открепляет ее от поверхности подложки. Открепившиеся клетки легко опознать в оптическом изображении, так как в подвешенном состоянии они имеют сферическую форму, см., например, на Рис.95с два пузырька, примыкающих справа к области АСМ сканирования. При анализе механических свойств, профиль обратной жесткости (податливости, котангенса угла наклона силовых кривых) можно сопоставить с соответствующим профилем высоты рельефа клетки, см. Рис.95d1 и 95d2. При измерении силовых кривых глубина индентации задавалась меньше радиуса гранулы, 325nm . Поскольку высота клетки $\sim 2\mu\text{m}$, паразитный вклад в измеряемые значения жесткости от твердой подложки мал [285], и на воздействие откликается сравнительно тонкий поверхностный слой. Можно отметить, что максимум высоты рельефа приходится на область несколько пониженной податливости - повышенной жесткости. Это согласуется с предположением, что наиболее высокие области содержат более жесткие, по сравнению с остальными частями клетки, образования, например, ядро.

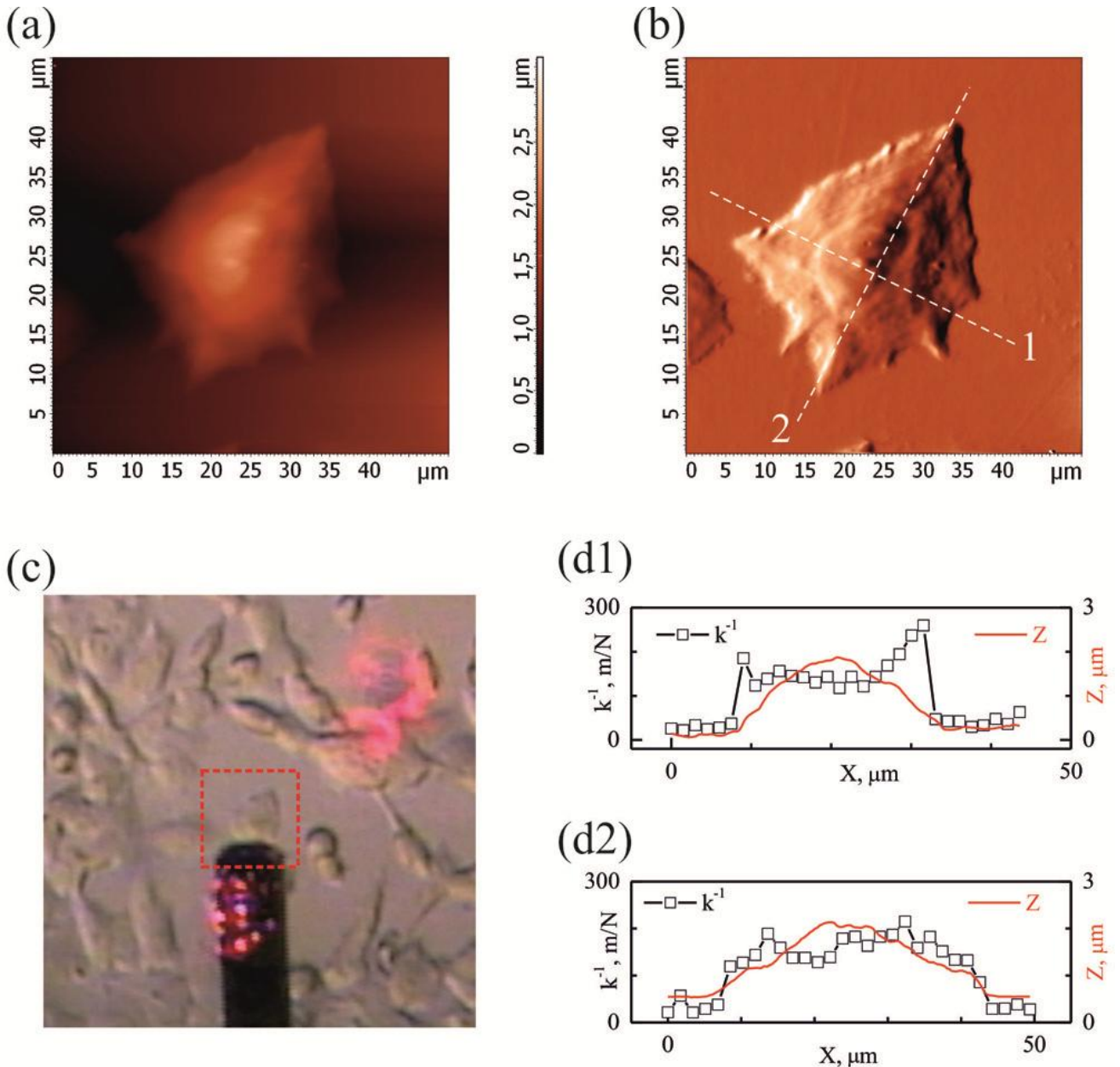


Рис.95. Исследование механических свойств живых клеток L41, выращенных в среде с добавкой C_{60} /ПВП. Тоновая АСМ топография (а) и соответствующее градиентное изображение (б), полученное подсветкой слева. Оптическая фотография АСМ кантилевера над колонией клеток (с). Профили высоты, Z , и податливости, k^{-1} , клетки, снятые вдоль линий 1 и 2 на (б), (d1) и (d2). Изображения регистрировались в тэппинг режиме с помощью кантилевера CSC12_C, на кончике зонда которого была зафиксирована α -SiO₂ гранула $R_C = 325\text{nm}$, $\langle F_{TS} \rangle = 600\text{pN}$. Область АСМ исследования соответствует на оптическом изображении пунктирному квадрату.

Такого рода измерения на других образцах были использованы для определения средних значений модуля Юнга клеток, см. Таблицу 10. Полученные данные по порядку величины согласуются с результатами других исследователей [276,286]. Данные по модулю Юнга помогают анализу изображений на Рис.94 и

Рис.95. Используя значение средней силы взаимодействия $\langle F_{TS} \rangle \approx 0.6 \text{ nN}$ (из-за плохой добротности резонанса кантилевера в жидкости, средняя сила не значительно отличается от максимальной), можно оценить среднее давление зонда на клетку во время сканирования: $\langle P_{TS} \rangle \approx \langle F_{TS} \rangle / \pi R_c^2 \approx 2 \text{ kPa}$. Среднее давление на клетку A549 и ее модуль Юнга близки по порядку величины. Это может пролить свет на причины более рельефной поверхности у мягких A549 клеток, по сравнению с жесткими L41. Действительно, чем мягче клетка, тем глубже она деформируется при сканировании. В результате, в АСМ изображении рельеф клеток A549 в значительно большей степени сформирован механическим ответом на воздействие зонда разнообразных внутриклеточных структур, чем рельеф клеток L41.

Согласно данным Таблицы 10, присутствие фуллеренов в ростовой среде действует только на клетки A549. Они упрочняются почти в два раза. Можно, предположить, например, координационную роль фуллерена, приводящую к возникновению дополнительных связей в актиновых или микротубулиновых полимерных сетях. Это подразумевает, что фуллерен проникает внутрь клетки. В силу известной гидрофобности фуллерена представляется вероятным ожидать обнаружить его следы в липидном слое межклеточной мембраны, механические свойства которой он может модифицировать. Но, с большей вероятностью, гидрофильный комплекс C_{60} /ПВП накапливался внутри клетки [287]. Поэтому вполне возможно, что изменение механических свойств клетки в присутствии C_{60} /ПВП в ростовой среде проявляет разную проницаемость межклеточных мембран у двух изученных линий. Достаточных оснований для такого вывода, однако, пока нет, так как L41 почти на порядок жестче, чем A549, и эффект упрочнения в L41 может нивелироваться на фоне ошибки измерений. Для уточнения результатов наиболее важно исключить воздействие на живые клетки условий транспортировки. Для этого, требуется провести АСМ исследования в непосредственной близости от места культивирования клеток.

Таблица 10. Данные АСМ измерений модуля Юнга живых клеток.

Образец	Проанализировано клеток	модуль Юнга, E_s
L41 контроль	4	18 ± 2 kPa
L41+C ₆₀ /ПВП	2	17 ± 1 kPa
A549 контроль	3	4 ± 2 kPa
A549+C ₆₀ /ПВП	4	8 ± 3 kPa

4.3.5. Выводы

Проанализированы факторы, сдерживающие развитие на базе АСМ диагностики тактильных исследований мягких, живых клеток млекопитающих с субмикронным и нанометровым разрешением.

Продемонстрирован способ неразрушающего АСМ исследования живых клеток линий А549 и L41, использующий специальные зонды с одиночной субмикронной сферической частицей α -SiO₂ калиброванного радиуса кривизны. Выявлены четырехкратная разница в величине модуля Юнга и отличия в особенностях рельефа клеток. Поверхность мягких клеток А549 сильнее деформируется АСМ зондом, и в наблюдаемом рельефе сильнее проявлены внутриклеточные структуры. На порядок более жесткие клетки L41 меньше возмущались АСМ зондированием, а наблюдаемый на них рельеф был ближе к плавной, как можно думать, естественной форме клетки в жидкости.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Обсудим основные достижения диссертационной работы.

Представленные во второй главе результаты развивают новые количественные подходы к СЗМ исследованиям электрических, оптических, структурных свойств современных приборных наноструктур, таких как: лазерные диоды; солнечные элементы; воздушно-водородные топливные элементы.

- Исследованы особенности формирования химического контраста в изображениях поверхностей сколов полупроводниковых гетероструктур, измеренных методами сканирующей зондовой микроскопии (СЗМ). Для гетероструктур, выращенных методом молекулярно пучковой эпитаксии, граница с подложкой, как правило, оказывается механически напряженной. Механические напряжения также возникают и вблизи тонких слоев, отличающихся от окружения по постоянной решетки. Двумерные слои напряжений внутри гетероструктуры создают на поверхности скола особенности рельефа в виде ступеней, гребней или углублений, идущие параллельно краю скола. Такое поведение напряженных границ и тонких слоев хорошо проявляется на сколах лазерных гетероструктур систем $\text{Al}_2\text{B}_6/\text{GaAs}$ и $\text{GaAlAs}/\text{GaAs}$ (в лазерах обоих типов в качестве активной области могут использоваться квантовые ямы из материала рассогласованного по параметру решетки с окружающей матрицей). Учитывая, что всегда можно привязаться к краю скола, в СЗМ изображениях появляется достаточное число опорных линий, между которыми расположены вполне определенные слои изучаемой гетероструктуры. Дополнительно на сколах $\text{GaAlAs}/\text{GaAs}$ гетероструктур мощных инжекционных лазеров слои с разного состава могут быть

выявлены по перепаду высоты рельефа, вызванному отличием скоростей окисления материалов с разным содержанием Al. А в актуальной для оптоэлектроники системе широкозонных материалов на основе ZnSe и твердых растворов элементов второй группы (Cd, Mg, Be) и шестой группы (S, Te) вариации состава идентифицируются в микроскопии сил трения. Все это может обеспечивать достоверное распознавание в СЗМ изображениях многослойного устройства гетероструктур.

- Для калибровки методик измерения падения напряжения внутри полупроводникового прибора, Сканирующей Кельвин зонд микроскопии (СКЗМ) и Электростатической силовой микроскопии (ЭСМ), исследованы эталонные полупроводниковые структуры с резкими потенциальными барьерами. Наиболее информативное тестирование СКЗМ и ЭСМ дают диодные структуры с резким *pn* переходом в GaAs. Это обеспечивается также возможностью подавать калиброванную разность потенциалов на контакты диода, которая, при обратном смещении *pn* перехода, целиком падает на области обеднения. Для вычисления инструментальной функции СКЗМ и ЭСМ достаточно продифференцировать измеренный на эталонной структуре профиль усредненного и нормализованного сигнала падения поверхностного потенциала. Определены инструментальные функции, характерные при запуске СКЗМ и ЭСМ измерений с помощью популярных зондов промышленного изготовления: NSG11, NSG11/Pt, и DCP11. Наилучшие параметры у NSG11/Pt. Применяя метод СКЗМ в режиме измерения фазы, исследован вклад поверхностного слоя влаги в уширение области основного падения потенциала на резком потенциальном барьере в полупроводнике. Дано качественное объяснение эффекта. Уменьшить его негативный вклад в результат калибровки СКЗМ и ЭСМ методик можно, проводя измерения в условиях низкого вакуума.
- В сверхмощном лазерном GaAlAs/GaAs диоде методом СКЗМ исследовано перераспределение приложенного смещения в широком диапазоне токов инжекции, включающих режим генерации. В таких условиях напряжение

падает не только на pn переходе, но и в дополнительных местах структуры, положение которых определяется особенностями устройства лазера. В области стартовых эпитаксиальных слоев обнаружено паразитное падение напряжения, которое приводило к катастрофической неоптической деградации лазера.

- Разработана методика наблюдения утечки носителей тока из активной области работающих полупроводниковых светодиодов и лазеров. Технически, требуется детектировать методом СКЗМ на лазерных зеркалах сигнал поверхностного падения потенциала при импульсном и непрерывном питании прибора, а также сигнал поверхностного фотонапряжения. Исследована утечка носителей в наиболее разработанных в настоящий момент мощных InGaAs/AlGaAs/GaAs лазерных диодах. Показано, что из активной области лазера выбрасываются неосновные дырки и растекаются по поверхностному каналу в сторону n - эмиттера и подложки на десятки микрон и дальше. Утечка растет с подъемом тока инжекции, а после достижения лазерной генерации стабилизируется, что хорошо согласуется с ожидаемым ростом и насыщением концентрации неравновесных носителей, инжектированных в активную область - источник утечки. Ток утечки оценен количественно по вариациям фотонапряжения, индуцированным внешним калиброванным источником света. Проанализирован также вариант прямого детектирования утечки по среднему значению вариаций локальной контактной разности потенциалов, возникающих на зеркале действующего прибора при импульсном питании.
- Предложен способ восстановления состава оптических мод в полупроводниковом лазерном диоде с плоским резонатором Фабри Перо. Он позволяет определить разность фаз и отношение амплитуд для двух одновременно возбужденных в лазерном диоде поперечных мод электрического поля, которые имеют порядок не выше второго. Используются профиль интенсивности света на поверхности зеркала лазера, измеренный с помощью сканирующей ближнепольной оптической

микроскопии. Используя пропорции между амплитудами пиков в этом профиле, удастся восстановить профиль поперечного электрического поля.

- Рассмотрен способ тестирования составных частей многокаскадных солнечных элементов. Используя СКЗМ и локальное фотовозбуждение, исследован высокоэффективный многокаскадный преобразователь солнечного света с тремя субэлементами на основе pn переходов в Ge, GaAs и GaInP₂, соединенными туннельными p^+n^+ переходами. Продемонстрированы близкие к предельным возможности установки Интегра Спектра, позволившие контролировать функционирование каждого субэлемента. Достигнуто согласие моделирования с экспериментом, свидетельствующее о несущественной роли паразитных барьеров в изученном устройстве и сохранении эффективности туннельных соединений при уровне фотовозбуждения вплоть до нескольких GW/m^2 , что на три порядка выше этого параметра в расчетных условиях эксплуатации солнечных элементов.
- Исследованы локальные свойства протонпроводящих мембран, а также полимерно-углеродных нанокompозитов, составляющих каталитические слои топливных элементов. Найдены оптимальные режимы работы СЗМ для осуществления таких исследований. Продемонстрирована возможность выявлять с нанометровым разрешением детали распределения полимерной компоненты на углеродных гранулах каталитического слоя. На катодных каталитических слоях, осажденных на полусборки топливных элементов, локализованы места с преобладанием электронной или протонной проводимости, тем самым выявлены активные области. Результаты исследований были использованы для улучшения технологии изготовления каталитических слоев и оптимизации мембранных материалов воздушно-водородных топливных элементов.

Результаты третьей главы улучшают точность и информативность СЗМ измерений в наномеханических экспериментах.

- На модельном и экспериментальном уровне выделены и проанализированы основные компоненты сигнала электромеханического отклика, возникающие при СЗМ исследовании сегнетоэлектрических пленок: пьезоотклик и дополнительный паразитный емкостной вклад. Показано, что для получения более точной информации о значениях вектора поляризации на поверхностях сегнетоэлектрических пленок необходимо возбуждать на одной и той же частоте и одновременно контролировать два СЗМ сигнала: сигнал электромеханического отклика и механический сигнал жесткости контакта зонд-пленка.
- Предложено более корректное определение модуля Юнга подвешенных одномерных нанообъектов (наномостиков) трехточечной АСМ методикой. Разработан экспериментальный и теоретический подход, выявляющий условия закрепления наномостиков на краю поры либо другого углубления в рельефе подложки. Он также позволяет исключать из рассмотрения наномостики, не соответствующие различным возможным модельным случаям балки, и, тем самым, повышает достоверность определяемых значений модуля Юнга. Усовершенствованная трехточечная АСМ методика применена для исследования модуля Юнга у наносвитков минерального хризотила. Полученный для наносвитков результат в два с лишним раза выше характерных значений модуля Юнга для макрообразцов минерала хризотила.
- Проведены теоретические и экспериментальные исследования силы удара зонда по образцу в атомно-силовом микроскопе, работающем в режиме амплитудной модуляции, в тэппинге. Получена формула силы удара. С помощью специальных образцов с наномостиками над микропорами проведены измерения максимальной силы при гармоническом законе взаимодействия зонда с образцом. Достигнуто согласие теории и эксперимента. Предложенные образцы с наномостиками представляются перспективными для калибровки АСМ режимов амплитудной и частотной модуляции, гибридных режимов картирования количественных

наномеханических свойств, динамических режимов с торсионными кантилеверами. Результат можно использовать для прогнозирования максимальной силы и деформации не только при гармоническом законе взаимодействия.

Результаты завершающей, четвертой главы, развивают АСМ исследования мягких объектов и материалов (с модулем Юнга меньше 10 MPa).

- Рассмотрен надежный и воспроизводимый способ изготовления специализированных сферических зондов субмикронного калиброванного радиуса кривизны для СЗМ исследований. Способ запатентован. Налажен мелкосерийный выпуск таких зондов.
- С помощью специализированных сферических зондов субмикронного калиброванного радиуса кривизны исследованы механические свойства тонких пленок полисилоксановых блок-сополимеров. Определен и обоснован сценарий процесса АСМ индентирования: твердый зонд погружается в мягкий блок-сополимер и практически не деформирует его вне области контакта. Обнаружен существенный рост упруго-прочностных параметров блок-сополимера при введении в объем полимера дополнительно к сшивающему агенту 0.01% фуллеренов.
- Используя специализированные зонды, проведены неинвазивные АСМ исследования рельефа и упругих свойств очень мягких живых клеток линий А549 и L41 (характерный модуль Юнга $\sim 10 \text{ kPa}$) с субмикронным пространственным разрешением. Выявлена четырехкратная разница в величине модуля Юнга этих клеток.

БЛАГОДАРНОСТИ

Автор благодарит А.О. Голубка, С.А. Гуревича, В.П. Евтихиева, С.В. Иванова, В.М. Кожевина, В.Е. Корсукова, Е.И. Терукова, В.П. Улина.

Автор с благодарностью вспоминает Б.Г. Кошаева и В.М. Лантратова и ценит их вклад в работу

Автор с признательностью вспоминает А.Н. Титкова за существенную поддержку, оказанную при становлении работы.

Автор благодарен В.В. Дремову, И.В. Макаренко и В.И. Сафарову за вызванный интерес к сканирующей зондовой микроскопии, В.Л. Берковицу и Т.В. Львовой за помощь и определяющий вклад в первой публикации, Н.А. Перцеву за знакомство с сегнетоэлектриками, В.В. Исаеву-Иванову и О.И. Киселеву за плодотворное и мотивирующее сотрудничество в исследованиях биообъектов, А.П. Возняковскому за помощь в постановке задачи и участие в исследованиях полимеров, В.В. Гусарову и Н.Ф. Морозову за интерес к наномеханическим экспериментам.

Автор благодарит Е.В. Гущину, М.С. Дунаевского, К.С. Ладутенко, И.А. Няпшаева, Б.О. Щербина за продуктивное сотрудничество.

Автор благодарит за помощь в работе и постановке экспериментов сотрудников НТ-МДТ П.С. Дорожкина, С.И. Леесмент, А.В. Шелаева и А.Б. Шубина.

Выражаю также огромную благодарность за помощь неупомянутым соавторам и многим своим коллегам из ФТИ им. А.Ф. Иоффе, НИУ ИТМО, СПбГПУ, РГРТУ, ИПМаш РАН, НИИ Гриппа, Института физиологии им. И.П. Павлова.

Я очень благодарен своей семье.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

-
- [¹] Binnig, G. Scanning tunneling microscopy / G. Binnig, H. Rohrer // *Helvetica Physica Acta*. –1982. -V.55. -№ 6. -P.726 – 735
- [²] Binnig, G. Tunneling through a controllable vacuum gap / G. Binnig, H. Rohrer, Ch. Gerber, E. Weibel // *Applied Physics Letters*. –1982. -V.40. -P.178-180.
- [³] Binnig, G. Atomic force microscope / G. Binnig, C.F. Quate, Ch. Gerber // *Physical Review Letters*. -1986. -V.56. -№ 9. -P. 930-933.
- [⁴] Friedbacher, G. Classification of scanning probe microscopes (Technical report) / G. Friedbacher, H. Fuchs // *Pure Appl. Chem*. -1999. -V.71, -№.7, -P.1337-1357
- [⁵] Bhushan, B. (ed.) *Handbook of Micro/Nanotribology* // Boca Raton etc.: CRC press, 859 p., 1999
- [⁶] Миронов, В.Л. Основы Сканирующей Зондовой Микроскопии // Нижний Новгород, ИФМ РАН, 110 с., 2004
- [⁷] Alexe, M. *Nanoscale Characterisation of Ferroelectric Materials. Scanning Probe Microscopy Approach* / M. Alexe, A. Gruverman (eds.) // Springer, 2004
- [⁸] Bhushan, B. (ed.). *Nanotribology and Nanomechanics - An Introduction*. // Berlin, Springer-Verlag, 1148 p., 2005
- [⁹] Bhushan, B. (ed.). *Scanning Probe Microscopy in Nanoscience and Nanotechnology*. // Heidelberg, Springer, 710 p., 2010
- [¹⁰] Moriarty, P. An Investigation of the early stages of native oxide-growth on chemically etched and sulfur-terminated GaAs(100) and InP(100) surfaces by scanning tunneling microscopy / P. Moriarty, G. Huges // *Ultramicroscopy*. -1992. -V.42,-P.956-961
- [¹¹] Reinhardt, F. Oxidation of GaAs/AlGaAs heterostructures studied by atomic force microscopy in air / F. Reinhardt, B. Dwir, E. Kapon // *Appl. Phys. Lett*. -1996. -V.68, -№22, -P.3168
- [¹²] Suemune, I. Discrimination of compound semiconductor heterointerfaces by simultaneous observations of AFM and LFM / I. Suemune, M. Hoshiyama // *Jpn. J. Appl. Phys*. -1994. -V.33, -6B, -P.3748-3751.
- [¹³] Lelarge, F. Strain relaxation at cleaved surfaces studied by atomic force / F. Lelarge, O. Dehaese, E. Kapon, C. Priester // *Appl. Phys. A*. -1999. -V.69, -P.347-351
- [¹⁴] Bratina, G. Cross-sectional lateral-force microscopy of semiconductor heterostructures and multiple quantum wells / G. Bratina, L. Vanzetti, A. Franciosi // *Phys. Rev. B*. -1995. -V.52, -P.R8625
- [¹⁵] Nonnenmacher, M. Kelvin probe force microscopy / M. Nonnenmacher, M.P. O'Boyle, H.K. Wickramasinghe // *Appl. Phys. Lett*. -1991. -V.58, -P.2921
- [¹⁶] Kuntze, S.B. *Electrical Scanning Probe Microscopy: Investigating the Inner Workings of Electronic and Optoelectronic Devices* / S. B. Kuntze, D. Ban, E. H. Sargent, St. J. Dixon-Warren, J. K. White, K. Hinzer // *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*. -2005.-V.30, -P.71-124
- [¹⁷] Matey, J.R. Scanning capacitance microscopy / J.R. Matey, J. Blanc // *J. Appl. Phys*. – 1985. -V.57, -№ 5, -P.1437-1444.
- [¹⁸] Melitz, W. Kelvin probe force microscopy and its application / W. Melitz, J. Shena, A.C. Kummel, S. Lee // *Surface Science Reports*. -2011. -V.66, -P. 1-27
- [¹⁹] Leveque, G. Measurements of electric potential in a laser diode by Kelvin Probe Force Microscopy / G. Leveque, P. Girard, E. Skouri, D. Yarekha // *Appl. Surf. Sci*. -2000. -V.157, -P.251-255

-
- [²⁰] Pearson, G.L. Probing the Space-Charge Layer in a pn Junction / G.L. Pearson, W.T. Read, W. Shockley // *Phys. Rev.* -1952. -V.85, -P.1055 - 1057
- [²¹] Ban, D. Direct imaging of the depletion region of an InP pn junction under bias using scanning voltage microscopy / D. Ban, E. H. Sargent, St. J. Dixon-Warren, I. Calder, A. J. SpringThorpe, R. Dworschak, G. Este, J. K. White // *Appl. Phys. Lett.* -2002. -V.81, -№26, -P.5027
- [²²] Zavyalov, V.V. Advances in experimental technique for quantitative two-dimensional dopant profiling by scanning capacitance microscopy / V.V. Zavyalov, J.S. McMurray, C.C. Williams // *Rev.Sci. Instr.* -1999. -V.70, -P.158-164
- [²³] O'Malley, M.L. Quantification of scanning capacitance microscopy imaging of the pn junction through electrical simulation / M.L. O'Malley, G.L. Timp, S.V. Moccio, J.P. Garno, R.N. Kleiman // *Appl. Phys. Lett.* -1999. -V.74, -№2, -P.272
- [²⁴] Kimura, K. Two-dimensional carrier profiling on operating Si metal-oxide semiconductor field-effect transistor by scanning capacitance microscopy / K. Kimura, K. Kobayashi, H. Yamada, K. Matsushige, K. Usuda // *J. Vac. Sci. Technol. B.* -2006. -V.24,-P. 1371-1376
- [²⁵] Oliver, R.A. Advances in AFM for the electrical characterization of semiconductors // *Rep. Prog. Phys.* -2008. -V.71, -P.076501
- [²⁶] Leamy, H.J. Charge collection scanning electron microscopy // *J. Appl. Phys.* -1982. -V. 53, -P.R51 – R80
- [²⁷] Ballif, C. Cross-sectional electrostatic force microscopy of thin-film solar cells / C. Ballif, H. R. Moutinho, M.M. Al-Jassim // *J. Appl. Phys.* -2001. -V.89, -P.1418-1424.
- [²⁸] Jiang, C.-S. Direct measurement of electrical potentials in GaInP solar cells / C.-S. Jiang, H.R. Moutinho, J.F. Geisz, D.J. Friedman, M.M. Al-Jassim // *Appl. Phys. Lett.* -2002. -V.81, -P.2569
- [²⁹] Jiang, C.-S. Distribution of built-in electrical potential in GaInP₂ / GaAs tandem-junction solar cells/ C.-S. Jiang, F.S. Hasoon, H.R. Moutinho, H.A. Al-Thani, M.J. Romero, M.M. Al-Jassim // *Appl. Phys. Lett.* -2003. -V.82, -P.127
- [³⁰] Jiang, C.-S. Measurement of built-in electrical potential in III–V solar cells by scanning Kelvin probe microscopy / C.-S. Jiang, H.R. Moutinho, D.J. Friedman, J.F. Geisz, M.M. Al-Jassim // *J.Appl. Phys.* -2003. -V.93, -№.12, -P.10035-10040
- [³¹] Pohl, D.W. Optical spectroscopy: image recording with resolution $\lambda/20$ / D.W.Pohl, W.Denk, M.Lanz // *Applied Physics Letters.* -1984. - V.44. -P.651-653
- [³²] Hecht, B. Scanning near-field optical microscopy with aperture probes: fundamentals and applications / B. Hecht, B. Sick, U.P. Wild , V. Deckert, R. Zenobi , O. J. F. Martin, D.W. Pohl // *J. Chem. Phys.* -2000. -V.112, -№18, -P.7761-7774
- [³³] Young, M.P. Near-field scanning optical microscopy of indium gallium nitride multiple-quantum-well laser diodes / D.K. Young, M.P. Mack, A.C. Abare, M. Hansen, L.A. Coldren, S.P. Denbaars, E.L. Hu, D.D. Awschalom // *Appl.Phys.Lett.* -1999. -V74, -№16, -P.2349
- [³⁴] Левичев, В.В. Исследование двухчастотных полупроводниковых лазеров методом ближнепольной сканирующей оптической микроскопии // Автореферат диссертации. Санкт Петербург, НИУ ИТМО, 19 с., 2009
- [³⁵] Lemoine, P.-A. Intracavity near-field optical imaging of a mid-infrared quantum cascade laser mode / P.-A. Lemoine, V. Moreau, M. Bahriz, Y. De Wilde, R. Colombelli, L.R. Wilson, A.B. Krysa // *Materials Science and Engineering B.* -2008. -V.149, -P.270-274

-
- [³⁶] Dunaevskiy, M.S. Near field imaging of a semiconductor laser by scanning probe microscopy without a photodetector / M.S. Dunaevskiy, P.A. Alekseev, A.N. Baranov, A.M. Monakhov, R. Teissier, R. Arinero, P. Girard, A. N. Titkov // *Appl.Phys.Lett.* -2013. -V.103, -P. 053120
- [³⁷] Loster, M. Assembly and Electrochemical Characterization of Nanometer Scale Electrode -Solid Electrolyte Interfaces / M. Loster, K.A. Friedrich, D.A. Scherson // *J. Phys. Chem. B.* -2006. -V.110, -P.18081-18087
- [³⁸] O'Hayre, R. Ionic and electronic impedance imaging using atomic force microscopy / R. O'Hayre, M. Lee, F.B. Prinz // *J.Appl.Phys.* -2004. -V.95, -№12, -P. 8382-8392.
- [³⁹] O'Hayre, R. Quantitative impedance measurement using atomic force microscopy / R. O'Hayre, G. Feng, W.D. Nix, F.B. Prinz // *J.Appl.Phys.* -2004. -V.96, -№6, -P. 3540-3548
- [⁴⁰] Umemura, K. Nanocharacterization and nanofabrication of a nafion thin films in liquids by atomic force microscopy / K. Umemura, T. Wang, M. Hara, R. Kuroda, O. Uchida, M. Nagai // *Langmuir.* -2006. -V.22, -P.3306-3312
- [⁴¹] Umemura, K. Nanocharacterization of a nafion thin film in air and in water by atomic force microscopy / K. Umemura, T. Wang, M. Hara, R. Kuroda, O. Uchida, M. Nagai // *J. of Physics: Conference Series.* -2007. -V.61, -P.1202-1206
- [⁴²] Bussian, D.A. Nanoscale Current Imaging of the Conducting Channels in Proton Exchange Membrane Fuel Cells / D.A. Bussian, J.R. O'Dea, H. Metiu, S.K. Buratto // *Nano Letters.* -2007. -V.7, -№2, -P.227-232
- [⁴³] Shur, V.Ya. Lithium Niobate and Lithium Tantalate-based Piezoelectric Materials // *Advanced Piezoelectric Materials: Science and technology*, Ed. by K. Uchino, Woodhead Publishing Ltd. -2010. -P.204-238.
- [⁴⁴] Bystrov, V.S. Piezoelectricity and ferroelectricity in biomaterials: Molecular modeling and piezoresponse force microscopy measurements / V.S. Bystrov, E. Seyedhosseini, S. Kopyl, I.K. Bdikin, A.L. Kholkin // *J. Appl. Phys.* -2014. -V.116, -№6, -P.066803,1-14
- [⁴⁵] Kalinin, S.V. Contrast mechanism maps for piezoresponse force microscopy / S.V. Kalinin, D.A. Bonnell // *J. Mater. Res.* -2000. -V.17, -№5, -P.936-939
- [⁴⁶] Hong, S. Principle of ferroelectric domain imaging using atomic force microscope / S. Hong, J. Woo, H. Shin, J.U. Jeon, Y.E. Pak, E.L. Colla, N. Setter, E. Kim, K. No // *J. Appl. Phys.* -2001. -V.89, -P.1377-1386
- [⁴⁷] Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц. Теория упругости // Москва, Наука. -1987. -С.46
- [⁴⁸] Ducker, W.A. Direct measurement of colloidal forces using an atomic force microscope / W.A. Ducker, T.J. Senden, R.M. Pashley // *Nature.* -1991. -V.353(6341), -P 239-241
- [⁴⁹] Gan, Y. Invited Review Article: A review of techniques for attaching micro and nanoparticles to a probe's tip for surface force and near-field optical measurements // *Rev. Sci. Instrum.* -2007. -V.78, -P. 081101, 1-8
- [⁵⁰] Лебедев, Д.В. Измерение модуля Юнга биологических объектов с помощью специального зонда атомно-силового микроскопа / Д.В. Лебедев, А.П. Чукланов, А.А. Бухараев, О.С. Дружинина. // *Письма ЖТФ.* -2009. -V.35, -№ 8, -С. 54 - 61
- [⁵¹] Kuznetsov, V. Note: Mechanically and chemically stable colloidal probes from silica particles for atomic force microscopy / V. Kuznetsov, G. Papastavrou // *Rev. Sci. Instrum.* -2012. -V.83, -P. 116103, 1-3

-
- [⁵²] Li, Y.Q. Direct Measurement of Interaction Forces between Colloidal Particles Using the Scanning Force Microscope / Y.Q. Li, N.J. Tao, J. Pan, A.A. Garcia, S.M. Lindsay // *Langmuir*. -1993. -V.9, -P. 637 - 641
- [⁵³] Mak, L.H. Reproducible attachment of micrometer sized particles to atomic force microscopy cantilevers / L.H. Mak, M. Knol, D. Weiner, A. Gorschluter, A. Schirmeisen, H. Fuchs. // *Rev. Sci. Instrum.* -2006. -V.77, -P. 046104, 1-3
- [⁵⁴] Няпшаев, И.А. Атомно-силовая микроскопия механических свойств различных наносистем // Диссертация на соискание степени к.ф.-м.н. Санкт-Петербург, ФТИ им. А.Ф. Иоффе. -2013. 155с.
- [⁵⁵] Chen, H. Strain variations in InGaAsP/InGaP superlattices studied by scanning probe microscopy / H. Chen, R.M. Feenstra, R.S. Goldman, C. Silfvenius, G. Landgren // *Appl. Phys. Lett.* -1998. -V.72, -№14, -P.1727-1729
- [⁵⁶] Martin, Y. High-resolution capacitance measurement and potentiometry by force microscopy / Y. Martin, D.W. Abraham, H.K. Wickramasinghe // *Appl. Phys. Lett.* -1988. -V.52, -P/1103
- [⁵⁷] Terris, B.D. Contact Electrification Using Force Microscopy / B.D. Terris, J.E. Stern, D. Rugar, H.J. Mamin // *Phys. Rev. Lett.* -1989. -V.63, -P.2669
- [⁵⁸] Kitamura, S. High-resolution imaging of contact potential difference with ultrahigh vacuum noncontact atomic force microscope / S. Kitamura, M. Iwatsuki // *Appl. Phys. Lett.* -1998. -V.72, -№24, -P.3154-3156
- [⁵⁹] Bocquet, F. Analytical approach to the local contact potential difference on (001) ionic surfaces: Implications for Kelvin probe force microscopy / F. Bocquet, L. Nony, Ch. Loppacher, T. Glatzel // *Phys.Rev.B* -2008. -V.78, -P.035410
- [⁶⁰] Zerweck, U. Kelvin probe force microscopy of C₆₀ on metal substrates: towards molecular resolution / U. Zerweck, Ch. Loppacher, T. Otto, S Grafström, L.M. Eng // *Nanotechnology*. -2007. -V.18, -P.084006
- [⁶¹] Yokoyama, H. Nonresonant detection of electric force gradients by dynamic force microscopy / H. Yokoyama, T. Inoue, J. Itoh. // *Appl. Phys. Lett.* -1994. -V.65, -P.3143
- [⁶²] Mesa, G. Image charge method for electrostatic calculations in field-emission diodes / G. Mesa, E. Dobado-Fuentes, J.J. Saenz // *J.Appl. Phys.* -1996. -V.79, -P.39
- [⁶³] Belaidi, S. Electrostatic forces acting on the tip in atomic force microscopy: Modelization and comparison with analytic expressions / S. Belaidi, P. Girard, G. Leveque // *J. Appl. Phys.* -1997. -V.81, -P.1023
- [⁶⁴] Patil, Sh. Study of the electrostatic force between a conducting tip in proximity with a metallic surface: Theory and experiment / Sh. Patil, A.V. Kulkarni, C.V. Dharmadhikari // *J. Appl. Phys.* -2000. -V.88, -P.6940
- [⁶⁵] Hong, J.W. Surface charge density and evolution of domain structure in triglycine sulfate determined by electrostatic force microscopy / J.W. Hong, K.H. Noh, Sang-il Park, S.I. Kwun, Z.G. Khim.// *Phys. Rev. B.* -1998. -V.58, -P.5078
- [⁶⁶] Bridger, P.M. Measurement of induced surface charges, contact potentials, and surface states in GaN by electric force microscopy / P.M. Bridger, Z.Z. Bandic, E.C. Piquette, T.C. McGill // *Appl. Phys. Lett.* -1999. -V.74, -P.3522
- [⁶⁷] Girard, P. Electrostatic force microscopy: principles and some applications to semiconductors // *Nanotechnology*. -2001. -V.12, -P.485-490

-
- [⁶⁸] Xu, Q. Electrostatic force microscopy studies of surface defects on GaAs/Ge films / Q. Xu, J.W. Hsu // *J. Appl. Phys.* -1999. -V.85, -P.2465
- [⁶⁹] Jacobs, H.O. Surface potential mapping: A qualitative material contrast in SKPM / H.O. Jacobs, H.F. Knapp, S. Muller, A. Stemmer // *Ultramicroscopy.* -1997. -V.69, -P.39-49
- [⁷⁰] Jacobs, H.O. Practical aspects of Kelvin probe force microscopy / H.O. Jacobs, H.F. Knapp, A. Stemmer // *Rev. Sci. Instrum.* -1999. -V.70, -P.1756
- [⁷¹] Rabe, U. Vibrations of free and surface-coupled atomic force microscope cantilevers: Theory and experiment / U. Rabe, K. Janser, W. Arnold // *Rev. Sci. Instrum.* -1996. -V.67, -№9, -P.3281-3293
- [⁷²] Yu, Q.K. Fabrication of short and thin silicon cantilevers for AFM with SOI wafers / Q.K. Yu, G.T. Qin, C. Darne, C.Z. Cai, W. Wosik, S.S. Pei. // *Sensors and Actuators A.* -2006. -V.126, -P.369-374
- [⁷³] Зи, С.М. Физика полупроводниковых приборов // Москва, Энергия. -1973. 654 с.
- [⁷⁴] Бедный, Б.И. Электронные ловушки на поверхности полупроводников // *Соросовский образовательный журнал.* -1998. -№7, -С.114-121
- [⁷⁵] Weaver, J.M.R. High resolution atomic force microscopy potentiometry / J.M.R. Weaver, D.W. Abraham // *J. Vac. Sci. Technol. B.* -1991. -V.9, -P.1559-1561
- [⁷⁶] Lei, C.H. Quantitative electrostatic force microscopy-phase measurements / C.H. Lei, A. Das, M. Elliott, J.E. Macdonald // *Nanotechnology.* -2004. -V.15, -P.627-634
- [⁷⁷] Garica, R. Dynamic Atomic Force Microscopy Methods / R. Garcia, R. Perez // *Surf. Sci. Rep.* -2002. -V.47, -P.197-301.
- [⁷⁸] Girard, P. Electrical contrast observations and voltage measurements by Kelvin probe force gradient microscopy / P. Girard, M. Ramonda, D. Saluel // *J. Vac. Sci. Technol. B.* -2002. -V.20, -P.1348-1355
- [⁷⁹] Girard, P. Observations of self-organized InAs nanoislands on GaAs (001) surface by electrostatic force microscopy / P. Girard, A.N. Titkov, M. Ramonda, V.P. Evtikhiev, V.P. Ulin. // *Appl. Surf. Science.* -2002. -V.201, -P.1-8
- [⁸⁰] Colchero, J. Resolution enhancement and improved data interpretation in electrostatic force microscopy / J. Colchero, A. Gil, A.M. Baro // *Phys. Rev. B.* -2001. -V.64, -P.245403
- [⁸¹] Gil, A. Electrostatic force gradient signal: resolution enhancement in electrostatic force microscopy and improved Kelvin probe microscopy / A. Gil, J. Colchero, J. Gomez-Herrero, A.M. Baro. // *Nanotechnology.* -2003. -V.14, -P.332-340
- [⁸²] Jacobs, H.O. Resolution and contrast in Kelvin probe force microscopy / H.O. Jacobs, P. Leuchtmann, O.J. Homan, A. Stemmer // *J. Appl. Phys.* -1998. -V.84, -№3, -P.1168
- [⁸³] Кошаев, Б.Г. Использование интегрального метода решения полевой задачи при моделировании трехмерных систем электронной оптики // *Материалы 58 научно-технической конференции.* С-Петербург. -2003.
- [⁸⁴] <http://ecee.colorado.edu/~ecen5355/f08/secure/simwindows.htm>
- [⁸⁵] Winston, D.W. Optoelectronic device simulation of Bragg reflectors and their influence on surface-emitting laser characteristics / D.W. Winston, R.E. Hayes // *IEEE J. Quantum Electron.* -1998. -V.34, -P.707
- [⁸⁶] Котельников, Е.Ю. Плотность мощности оптической деградации зеркал InGaAs/AlGaAs/GaAs лазерных диодов / Е.Ю. Котельников, А.А. Кацнельсон,

-
- И.В. Кудряшов, М.Г. Растегаева, В. Рихтер, В.П. Евтихийев, И.С. Тарасов, Ж.И. Алферов // ФТП. -2000. -V.34, -№11, -P.1394-1395
- [⁸⁷] Lu, R.P. Calibrated scanning spreading resistance microscopy profiling of carriers in III-V structures / R.P. Lu, K.L. Kavanagh, St.J. Dixon-Warren, A. Kuhl, A.J. SpringThorpe, E. Griswold, G. Hillier, I. Calder, R. Arès // J. Vac. Sci. Technol. B. -2001. -V.19, -P.1662
- [⁸⁸] Lu, R.P. Scanning spreading resistance microscopy current transport studies on doped III-V semiconductors / R.P. Lu, K.L. Kavanagh, St.J. Dixon-Warren, A.J. SpringThorpe, R. Streater, I. Calder // J. Vac. Sci. Technol. B. -2002. -V.20, -P.1682
- [⁸⁹] Zerweck, U. Accuracy and Resolution Limits of Kelvin Probe Force Microscopy / U. Zerweck, C. Loppacher, T. Otto, S. Grafström, L.M. Eng // Phys. Rev. B. -2005. -V.71, -№12, -P.125424
- [⁹⁰] Chase, M.P. Diffusion modeling of zinc implanted into GaAs / M.P. Chase, M.D. Deal, J.D. Plummer // J. Appl. Phys. -1997. -V.81, -№4, -P.1670-1676
- [⁹¹] Иродов, И.Е. Электромагнетизм, Основные Законы // Москва: Бином, Лаборатория знаний. -2009. 315 с.
- [⁹²] Sugimura, H. Potential shielding by the surface water layer in Kelvin probe force microscopy / H. Sugimura, Y. Ishida, K. Hayashi, O. Takai, N. Nakagiri // Appl.Phys.Lett. -2002. -V.80, -№8, -P. 1459 - 1461
- [⁹³] Robin, F. Investigation of the cleaved surface of a p-i-n laser using Kelvin probe force microscopy and two-dimensional physical simulations / F. Robin, H. Jacobs, O. Homan, A. Stemmer, W. Bachtold // Appl.Phys.Lett. -2000. -V.76, -P.2907
- [⁹⁴] Leveque, G. Measurements of electric potential in a laser diode by Kelvin Probe Force Microscopy / G. Leveque, P. Girard, E. Skouri, D. Yareka. // Appl.Surf.Sci. -2000. -V.157, -P.251-255
- [⁹⁵] Shikler, R. Potential imaging of operating light-emitting devices using Kelvin force microscopy / R. Shikler, T. Meoded, N. Fried, Y. Rosenwaks // Appl.Phys.Lett. -1999. -V.74, -P.2972
- [⁹⁶] O'Shea, J.J. Evidence for voltage drops at misaligned wafer-bonded interfaces of AlGaInP light-emitting diodes by electrostatic force microscopy / J.J. O'Shea, M.D. Camras, D. Wynne, G.E. Hofler // J. Appl. Phys. -2001. -V.90, -P.4791-4795
- [⁹⁷] Mizutani, T. Measurement of contact potential of GaAs/AlGaAs heterostructure using Kelvin probe force microscopy / T. Mizutani, T. Usunami, S. Kishimoto, K. Maezawa // Jpn. J. Appl. Phys. -1999. -V.38, -Part.2, -P.L767-L769
- [⁹⁸] Saraf, S. Local measurement of surface states energy distribution in semiconductors using Kelvin probe force microscope / S. Saraf, M. Molotskii, Y. Rosenwaks. // Appl Phys.Lett. -2005. -V.86, -P.172104
- [⁹⁹] Saraf, S. Local measurement of semiconductor band bending and surface charge using Kelvin probe force microscopy / S. Saraf, Y. Rosenwaks // Surface Science. -2005. -V.574, -P.L35-L39
- [¹⁰⁰] Tortonesi, M. Atomic resolution with an atomic force microscope using piezoresistive detection / M. Tortonesi, R.C. Barret, C.F. Quate // Appl. Phys. Lett. -1993. -V.62, -№8, -P.834-836
- [¹⁰¹] Guethner, P. Scanning near-field acoustic microscopy / P. Guethner, U. Fischer, K. Dransfeld // Appl. Phys. B. Photophys. Laser Chem. B. -1989. -V.48, -P.89-92
- [¹⁰²] Giessibl, F.J. High-speed force sensor for force microscopy and profilometry utilizing a quartz tuning fork // Appl. Phys. Lett. -1998. -V.73, -P.3956-3958
- [¹⁰³] Shikler, R. Measuring minority-carrier diffusion length using a Kelvin probe force microscope / R. Shikler, N. Fried, T. Meoded, Y. Rosenwaks // Phys. Rev. B. -2000. -V.61, -P.11041

-
- [¹⁰⁴] <http://www.ntmdt.ru>
- [¹⁰⁵] Wood, S.A. Direct monitoring of thermally activated leakage current in AlGaInP laser diodes / S.A.Wood, P.M. Smowton, C.H. Molloy, P. Blood, D.J. Somerford, C.C. Button // Appl.Phys.Lett. -1999. -V.74, -P.2540
- [¹⁰⁶] Buh, G.H. Atomic force microscope laser illumination effects on a sample and its application for transient spectroscopy / G.H. Buh, J.J. Kopanski // Appl. Phys. Lett. -2003. -V.83, -P.2486
- [¹⁰⁷] Prins, M.W.J. Photoelectrical properties of semiconductor tips in scanning tunneling microscopy / M.W.J. Prins, R. Jansen, R.H.M. Groeneveld, A.P. van Gelder, H. van Kempen // Phys.Rev. B. - 1996. -V.53, -P.8090-8104
- [¹⁰⁸] Kronik, L. Surface photovoltage techniques: theory, experiment, and applications / L. Kronik, Y. Shapira // Surf.Sci.Rep. -1999. -V.37, -P.1-206
- [¹⁰⁹] Casey Jr., H.C. Variation of minority-carrier diffusion length with carrier concentration in GaAs liquid-phase epitaxial layers / H.C. Casey Jr., B.I. Miller, E. Pinkas // J. Appl. Phys. -1973. -V.44, -P.1281-1287
- [¹¹⁰] Hwang, C.J. Doping dependence of hole lifetime in n-type GaAs // J.Appl.Phys. -1971. -V.42, -P.4408-4413
- [¹¹¹] Rensen, W.H.J. Atomic steps with tuning-fork-based noncontact atomic force microscopy / W.H.J. Rensen, N.F. van Hulst, A.G.T. Ruiter, P.E. West // Appl.Phys.Lett. -1999. -V.75, -P.1640
- [¹¹²] Webb, R.H. Confocal optical microscopy // Rep. Prog. Phys. -1996. -V.59, -P.427-471
- [¹¹³] <http://www.ntmdt.ru/afm-raman/ntegra-spectra>
- [¹¹⁴] Saiki, T. Near-field optical fiber probe optimized for illumination-collection hybrid mode operation / T. Saiki, K. Matsuda // Appl. Phys. Lett. -1999. -V.74, -№19, -P.2773
- [¹¹⁵] Hosaka, S. Scanning Near-Field Raman Spectroscopic Microscope. Advances in Solid State Circuit Technologies // Intech. -2010. 446 с.
- [¹¹⁶] Michler, P. Single semiconductor quantum dots // Berlin, Springer. -2009. 389 с.
- [¹¹⁷] Crump, P. 20W continuous wave reliable operation of 980nm broad area single emitter diode lasers with an aperture of 96μm / P. Crump, G. Blume, K. Paschke, R. Staske, A. Pietrzak, U. Zeimer, S. Einfeldt, A. Ginolas, F. Bugge, K. Häusler, P. Ressel, H. Wenzel, G. Erbert // Proc. SPIE. -2009. -V.7198, -P.719814
- [¹¹⁸] Слипченко, С.О. Сверхнизкие внутренние оптические потери в квантово размерных лазерных гетероструктурах раздельного ограничения / С.О. Слипченко, Д.А. Винокуров, Н.А. Пихтин, З.Н. Соколова, А.Л. Станкевич, И.С. Тарасов, Ж.И. Алферов // ФТП. -2004. -Т.38, -№12, -С.1477-1486
- [¹¹⁹] Слипченко, С.О. Лазерные диоды ($\lambda = 0.98\mu m$) с узкой диаграммой направленности в вертикальной плоскости и низкими внутренними оптическими потерями / С.О. Слипченко, Н.А. Пихтин, Н.В. Фетисова, М.А. Хомылев, А.А. Мармалюк, Д.Б. Никитин, А.А. Падалица, П.В. Булаев, И.Д. Залевский, И.С. Тарасов // Письма ЖТФ. -2003. -Т.29, -№23, -С.26-34
- [¹²⁰] Алешкин, В.Я. Генерация разностной моды в полупроводниковых лазерах / В.Я. Алешкин, А.А. Афоненко, Н.Б. Звонков // ФТП. -2001. -Т.35, -№10, -С.1256-1260
- [¹²¹] Zvonkov, B.N. Room temperature intracavity difference frequency generation in butt joint diode lasers / B.N. Zvonkov, A.A. Biryukov, A.V. Ershov, S. M. Nekorkin, V.Ya. Aleshkin,

-
- V.I. Gavrilenko, A.A. Dubinov, K.V. Maremyanin, S.V. Morozov, A.A. Belyanin, V.V. Kocharovskiy, VI.V. Kocharovskiy // *Appl. Phys. Lett.* -2008. -V.92, -P.021122
- [¹²²] Винокуров, Д.А. Мощные лазеры ($\lambda = 940 - 980$ нм) на основе асимметричной GaInAs / GaInAsP / AlGaAs гетероструктуры раздельного ограничения / Д.А. Винокуров, А.Л. Станкевич, В.В. Шамахов, В.А. Капитонов, А.Ю. Лешко, А.В. Лютецкий, Д.Н. Николаев, Н.А. Пихтин, Н.А. Рудова, З.Н. Соколова, С.О. Слипченко, М.А. Хомылев, И.С. Тарасов // *ФТП.* -2006. -Т.40, -№6, -С.764-767
- [¹²³] Zhang, Z. Visible submicron microdisk lasers / Z. Zhang, L. Yang, V. Liu, T. Hong, K. Vahala, A. Scherer // *Appl. Phys. Lett.* -2007. -V.90, -P.111119
- [¹²⁴] Chu, Y. Lasing of whispering-gallery modes in asymmetric waveguide GaInP micro-disks with InP quantum dots / Y. Chu, A.M. Mintairov, Y. He, J.L. Merz, N.A. Kalyuzhnyy, V.M. Lantratov, S.A. Mintairov // *Phys. Lett. A.* -2009. -V.373, -№12-13, -P.1185-1188
- [¹²⁵] Слипченко, С.О. О селекции мод в поперечных волноводах полупроводниковых лазеров на основе асимметричных гетероструктур / С.О. Слипченко, А.Д. Бондарев, Д.А. Винокуров, Д.Н. Николаев, Н.В. Фетисова, З.Н. Соколова, Н.А. Пихтин, И.С. Тарасов // *ФТП.* -2009. -Т.43, -№1, -С.119-123
- [¹²⁶] Ахманов, С.А. Физическая Оптика / С.А. Ахманов, С.Ю. Никитин // Москва, изд-во МГУ, Наука. -2004. 656 с.
- [¹²⁷] Кейси, Х. Лазеры на гетероструктурах. Том 1. Основные принципы / Х. Кейси, М. Паниш // Москва, Мир. -1971. 299 с.
- [¹²⁸] Абрамовиц, М. Справочник по специальным функциям / М. Абрамовиц, И. Стиган // Москва, Наука. -1979. 832 с.
- [¹²⁹] Алферов, Ж.И. Тенденции и перспективы развития солнечной энергетики / Ж.И. Алферов, В.М. Андреев, В.Д. Румянцев // *ФТП.* -2004. -Т.38, -№8, -С.937-948
- [¹³⁰] <http://www.eupvplatform.org/publications/strategic-research-agenda-implementation-plan.html#c2643>
- [¹³¹] http://www.eere.energy.gov/solar/solar_america
- [¹³²] King, R.R. 40% efficient metamorphic GaInP/GaInAs/Ge multijunction solar cells / R.R. King, D.C. Law, K.M. Edmondson, C.M. Fetzer, G.S. Kinsey, H. Yoon, R.A. Sherif, N.H. Karam // *Appl. Phys. Lett.* -2007. -V.90, -P.183516
- [¹³³] Минтаиров, С.А. Исследование диффузионных длин основных носителей заряда в фотоактивных слоях многопереходных солнечных элементов / С.А. Минтаиров, В.М. Андреев, В.М. Емельянов, Н.А. Калюжный, Н.К. Тимошина, М.З. Шварц, В.М. Лантратов // *ФТП.* -2010. -Т.44, -№8, -С.1118-1123
- [¹³⁴] Schroder, D.K. Surface voltage and surface photovoltage: history, theory and applications // *Meas.Sci.Technol.* -2001. -V.12, -P.R16-R31
- [¹³⁵] Lister, S. PEM fuel cell electrodes / S. Lister, G. McLean. // *Journal of Power Sources.* -2004. -V.130, -P.61-76
- [¹³⁶] Güthner, P. Local poling of ferroelectric polymers by scanning force microscopy / P. Güthner, K. Dransfeld // *Appl. Phys. Lett.* -1992. -V.61, -№ 9, -P.1137-1139
- [¹³⁷] Kolosov, O. Nanoscale visualization and control of ferroelectric domains by atomic force microscopy / O. Kolosov, A. Gruverman, J. Hatano, K. Takahashi, H. Tokumoto // *Phys. Rev. Lett.* -1995. -V.74, -P.4309

- [¹³⁸] Kalinin, S.V. Local polarization dynamics in ferroelectric materials / S.V. Kalinin, A.N. Morozovska, L.Q. Chen, B.J. Rodriguez // Rep. Progr. Phys. -2010. -V.73, -P.056502
- [¹³⁹] Сигов, А.С. Сегнетоэлектрические пленки в микроэлектронике // Соросовский образовательный журнал. -1996. -V.10, -P.83-91
- [¹⁴⁰] Cho, Y. Tbit/inch² ferroelectric data storage based on scanning nonlinear dielectric microscopy / Y. Cho, K. Fujimoto, Y. Hiranaga, Y. Wagatsuma, A. Onoe, K. Terabe, K. Kitamura // Appl. Phys. Lett. -2002. -V.81,-№23, -P.4401
- [¹⁴¹] Franke, K. How to extract spontaneous polarization information from experimental data in electric force microscopy / K. Franke, H. Huelz, M. Weihnacht // Surf.Sci. -1998. -V.415, -P.178-182
- [¹⁴²] Kalinin, S. Scanning Probe Microscopy. Electrical and electromechanical phenomena at the nanoscale / S. Kalinin, A. Gruverman // Springer. -2007. -V.1, -P.1-9.
- [¹⁴³] Gruverman, A. Nanoscale observation of photoinduced domain pinning and investigation of imprint behavior in ferroelectric thin films / A. Gruverman, B.J. Rodriguez, R.J. Nemanich, A.I. Kingon // J.Appl.Phys. -2002. -V.92, -P.2734-2739
- [¹⁴⁴] Alexe, M. Polarization imprint and size effects in mesoscopic ferroelectric structures / M. Alexe, C. Harnagea, D. Hesse, U. Gösele // Appl. Phys. Lett. -2001. -V.79, -№2, -P.242
- [¹⁴⁵] Kalinin, S.V. Imaging mechanism of piezoresponse force microscopy of ferroelectric surfaces / S.V. Kalinin, D.A. Bonnell // Phys. Rev. B. -2002. -V.65, -P.125408
- [¹⁴⁶] Лайнс, М. Сегнетоэлектрики и родственные им материалы / М. Лайнс, А. Гласс // Москва, Мир. -1981. 736 с.
- [¹⁴⁷] Sridhar, S. Electrical response during indentation of piezoelectric materials: A new method for material characterization / S. Sridhar, A.E. Giannakopoulos, S. Suresh, U. Ramamurty // J.Appl.Phys. -1999. -V.85, -P.380-387
- [¹⁴⁸] Giannakopoulos, A.E. Theory of indentation of piezoelectric materials / A.E. Giannakopoulos, S. Suresh // Acta Mater. -1999. -V.47, -P.2153-2164
- [¹⁴⁹] Jesse, S. Resonance enhancement in piezoresponse force microscopy: Mapping electromechanical activity, contact stiffness, and Q factor / S. Jesse, B. Mirman, S.V. Kalinin // Appl. Phys. Lett. -2006, -V.89, -P.022906
- [¹⁵⁰] Kalinin, S.V. Nanoscale electric phenomena at oxide surfaces and interfaces by scanning probe microscopy // PhD thesis, University of Pennsylvania. -2002. 298 с.
- [¹⁵¹] Maivald, P. Using force modulation to image surface elasticities with the atomic force microscope / P. Maivald, H.J. Butt, S.A.C. Gould, C.B. Prater, B. Drake, J.A. Gurley, V.B. Elings, P.K. Hansma // Nanotechnology -1991. -V.2, -P.103-106
- [¹⁵²] Rodriguez Contreras, J. Structural and Ferroelectric Properties of Epitaxial PbZr_{0.52}Ti_{0.48}O₃ and BaTiO₃ Thin Films Prepared on SrRuO₃/SrTiO₃(100) Substrates / J. Rodriguez Contreras, J. Schubert, U. Poppe, O. Trithaveesak, K. Szot, Ch. Buchal, H. Kohlstedt, R. Waser // Mat. Res. Soc. Symp. Proc. -2002. -V.688, -P.8.10
- [¹⁵³] Pertsev, N.A. Coercive field of ultrathin PbZr_{0.52}Ti_{0.48}O₃ epitaxial films / N.A. Pertsev, J. Rodriguez Contreras, V. G. Kukhar, B. Hermanns, H. Kohlstedt, R. Waser // Appl.Phys.Lett. -2003. -V.83, -№16, -P.3356
- [¹⁵⁴] Gruverman, A. Asymmetric nanoscale switching in ferroelectric thin films by scanning force microscopy / A. Gruverman, A. Kholkin, A. Kingon, H. Tokumoto // Appl.Phys.Lett. -2001. -V.78, -P.2751

- [¹⁵⁵] Ландау, Л.Д. Теория упругости / Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц // Москва, Наука. -1987. -С.121
- [¹⁵⁶] Barnard, A.S. Nature's Nanostructures / A.S. Barnard and H. Guo (eds) // Singapore, Pan Stanford Publishing. -2012. 554 с.
- [¹⁵⁷] Mushi, N.E. Nanostructured biocomposite films of high toughness based on native chitin nanofibers and chitosan / N.E. Mushi, S. Utsel and L.A. Berglund // Front.Chem. -2014. -V.2, -№99, -P.1-11
- [¹⁵⁸] Eichhorn, S.J. Cellulose nanowhiskers: promising materials for advanced applications // Soft Matter. -2011. -V.7, -P.303–315
- [¹⁵⁹] Bergman, C.P. Nanostructured materials for engineering applications / C.P. Bergman, M.J. de Andrade // Berlin, Springer-Verlag. -2011. 179 с.
- [¹⁶⁰] Rao, C.N.R. Science and technology of nanomaterials: current status and future prospects / C.N.R. Rao, A.K. Cheetham // J. Mater. Chem. -2001. -V.11, -P.2887–2894
- [¹⁶¹] Xia, Y. One-Dimensional Nanostructures: Synthesis, Characterization, and Applications / Y. Xia, P. Yang, Y. Sun, Y. Wu, B. Mayers, B. Gates, Y. Yin, F. Kim, H. Yan // Adv. Mater. -2003. -V.15, -№5, -P.353–389
- [¹⁶²] Agria, K. Challenges and breakthroughs in recent research on self-assembly / K. Ariga, J.P. Hill, M.V. Lee, A. Vinu, R. Charvet, S. Acharya // Sci. Technol. Adv. Mater. -2008. -V.9, -P.014109, 1-96
- [¹⁶³] Tang, Z. Nanostructured artificial nacre / Z. Tang, N. A. Kotov, S. Magonov, B. Ozturk // Nature Materials. -2003. -V.2, -P.413-416
- [¹⁶⁴] Li, Y. Nanowire electronic and optoelectronic devices / Y. Li, F. Qian, J. Xiang, C.M. Lieber // Materials Today. -2006. -V.9, -№10, -P.18-27
- [¹⁶⁵] Stewart, M.E. Nanostructured Plasmonic Sensors / M.E. Stewart, C.R. Anderton, L.B. Thompson, J. Maria, S.K. Gray, J.A. Rogers, R.G. Nuzzo // Chem. Rev. -2008. -V.108, -P.494–521
- [¹⁶⁶] <http://www.ntmdt-tips.com/products/group/wt>.
- [¹⁶⁷] Kolmakov, A. Enhanced gas sensing by individual SnO₂ nanowires and nanobelts functionalized with Pd catalyst particles / A. Kolmakov, D.O. Klenov, Y. Lilach, S. Stemmer, M. Moskovits // NanoLetters. -2005. -V.5, -№4, -P.667-673
- [¹⁶⁸] Kotov, N.A. Nanomaterials for Neural Interfaces / N.A. Kotov, J.O. Winter, I.P. Clements, E. Jan, B.P. Timko, S. Campidelli, S. Pathak, A. Mazzatenta, C.M. Lieber, M. Prato, R. V. Bellamkonda, G.A. Silva, N.W.S. Kam, F. Patolsky, L. Ballerini // Adv. Mater. -2009. -V.21, -P.3970–4004
- [¹⁶⁹] Wong, E.W. Nanobeam Mechanics: Elasticity, Strength, and Toughness of Nanorods and Nanotubes / E.W. Wong, P.E. Sheehan, C.M. Lieber // Science. -1997. -V.277, -P.1971
- [¹⁷⁰] Salvetat, J.-P. Elastic Modulus of Ordered and Disordered Multiwalled Carbon Nanotubes / J.-P. Salvetat, A.J. Kulik, J.-M. Bonard, G. A.D. Briggs, T. Stöckli, K. Méténier, S. Bonnamy, F. Béguin, N.A. Burnham, L. Forró // Adv. Mater. -1999. -V.11, -№2, -P.161-165
- [¹⁷¹] Salvetat, J.-P. Mechanical properties of carbon nanotubes / J.-P. Salvetat, J.-M. Bonard, N.H. Thomson, A.J. Kulik, L. Forró, W. Benoit, L. Zuppiroli // Appl. Phys. A. -1999. -V.69, -P.255-260
- [¹⁷²] Zheng, X.-P. Surface effects in various bending-based test methods for measuring the elastic property of nanowires / X.-P. Zheng, Y.-P. Cao, B. Li, X.-Q. Feng, G.-F. Wang // Nanotechnology. -2010. -V.21, -P.205702

- [¹⁷³] Timoshenko, S. Theory of elasticity / S. Timoshenko, J.N. Goodier // New York, McGraw-Hill. - 1970. 567с.
- [¹⁷⁴] Ландау, Л.Д. Теория упругости / Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц // Москва, Наука. -1987. 248 с.
- [¹⁷⁵] Cuenot, S. Elastic modulus of polypyrrole nanotubes / S. Cuenot, S. Demoustuer-Champagne, B. Nysten // Phys.Rev.Lett. -2000. -V.85, -№8, -P.1690-1693
- [¹⁷⁶] Kis, A. Mechanical properties of mesoscopic objects // Thesis. Ecole Polytechnique Federale de Lausanne. -2006. 166 с.
- [¹⁷⁷] Mai, W. Quantifying the elastic deformation behavior of bridged nanobelts / W. Mai, Z.L. Wang // Appl.Phys.Lett. -2006. -V.89, -P.073112
- [¹⁷⁸] Walters, D.A. Elastic strain of freely suspended single-wall carbon nanotube ropes / D.A. Walters, L.M. Ericson, M.J. Casavant, J. Liu, D.T. Colbert, K.A. Smith, R.E. Smalley // Appl. Phys. Lett. - 1999. -V.74, -№25, -P.3803-3805
- [¹⁷⁹] Chen, Y. On the importance of boundary conditions on nanomechanical bending behavior and elastic modulus determination of silver nanowires / Y. Chen, B.L. Dorgan, D.N. McIlroy, D.E. Astona // J.Appl. Phys. -2006. -V.100, -P.104301
- [¹⁸⁰] Kluge, D. Nanomechanical Properties of Supramolecular Self-Assembled Whiskers Determined by AFM Force Mapping / D. Kluge, F. Abraham, S. Schmidt, H.-W. Schmidt, A. Fery // Langmuir -2010. -V.26, -№5, -P.3020–3023
- [¹⁸¹] Wu, B. Microstructure-Hardened Silver Nanowires / B. Wu, A. Heidelberg, J.J. Boland, J.E. Sader, X.M. Sun, Y.D. Li // Nano Letters. -2006. -V.6, -№3, -P.468-472
- [¹⁸²] Heidelberg, A. A Generalized Description of the Elastic Properties of Nanowires / A. Heidelberg, L.T. Ngo, B. Wu, M.A. Phillips, S. Sharma, T.I. Kamins, J.E. Sader, J.J. Boland // Nano Letters. - 2006. -V.6, -№6, -P.1101-1106
- [¹⁸³] Корыткова, Э.Н. Формирование нанотрубок состава $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$ в гидротермальных условиях / Корыткова Э.Н., Маслов А.В., Пивоварова Л.Н., Дроздова И.А., Гусаров В.В // Физ. и хим. стекла. -2004. -Т.30, -№1, -С.72-78
- [¹⁸⁴] <http://www.ntmdt-tips.com/products/group/non>.
- [¹⁸⁵] Sader, J.E. Calibration of rectangular atomic force microscope cantilever / J.E. Sader, J.W.M. Chon, P. Mulvaney // Rev. Sci. Instrum.-1999. -V.70, -P.3967-3969
- [¹⁸⁶] Hutter, J.L. Calibration of atomic-force microscope tips / J.L. Hutter, J. Bechhoefer // Rev.Sci.Instrum. -1993. -V.64, -P.1868-1873
- [¹⁸⁷] Чемякина Н.А. Использование хризотилового волокна в пенобетонах / Н.А. Чемякина, В.В. Иванов // Экспозиция -2007. -Т.9, -№29, -С.6-7
- [¹⁸⁸] Соколов, П.Н. Производство асбестоцементных изделий. Москва, Высшая школа. -1970. 288 с.
- [¹⁸⁹] Кумзеров, Ю.А. Тепловые и акустические свойства хризотилового асбеста / Ю.А. Кумзеров, Л.С. Парфеньева, И.А. Смирнов, А.И. Кривчиков, Г.А. Звягина, В.Д. Филь, Х. Мисиорек, Я. Муха, А. Ежовский // ФТТ. -2005. -Т.47, -№2, -С.357–360
- [¹⁹⁰] Minne, S.C. Automated parallel high-speed atomic force microscopy / S.C. Minne, G. Yaralioglu, S.R. Manalis, J.D. Adams, J. Zesch, A. Atalar, C.F. Quate // Appl. Phys. Lett. -1998. -V.72, -№18, -P.2340

-
- [¹⁹¹] Sulchek, T. High-speed tapping mode imaging with active Q control for atomic force microscopy / T. Sulchek, R. Hsieh, J.D. Adams, G.G. Yaralioglu, S.C. Minne, C.F. Quate, J.P. Cleveland, A. Atalar, D.M. Adderson // *Appl. Phys. Lett.* -2000. -V.76, -№11, -P.1473
- [¹⁹²] Giessibl, F. Exploring the nanoworld with atomic force microscopy / F. Giessibl, C.F. Quate // *Physics Today.* -2006. -V.59, -№12, -P.44-50
- [¹⁹³] Radmacher, M. Mapping interaction forces with the atomic force microscope / M. Radmacher, J.P. Cleveland, M. Fritz, H.G. Hansma, P.K. Hansma // *Biophys.J.* -1994. -V.66, -P.2159-2165
- [¹⁹⁴] Pettinger, B. Quantitative. Mechanical Properties Mapping at the Nanoscale with. PeakForce QNM / B. Pittenger, N. Erina, C. Su // *Bruker Application Note #128.* -2011.
- [¹⁹⁵] Zhong, Q. Fractured polymer/silica fiber surface studied by tapping mode atomic force microscopy / Q. Zhong, D. Inniss, K. Kjoller, V.B. Elings // *Surf. Sci. Lett.*-1993. -V.290, -P.L688-L692
- [¹⁹⁶] Albrecht, T.R. Frequency modulation detection using high-Q cantilevers for enhanced force microscope sensitivity / T.R. Albrecht, P. Grütter, D. Horne, D. Rugar // *J. Appl. Phys.* -1991. -V.69, -P.668-673
- [¹⁹⁷] Giessibl, F.J. Advances in atomic force microscopy // *Rev. Mod. Phys.* -2003. -V.75, -№3, -P.949-983
- [¹⁹⁸] Nony, L. Nonlinear dynamical properties of an oscillating tip-cantilever system in the tapping mode / L. Nony, R. Boisgard, J.P. Aime // *J. Chem. Phys.* -1999. -V.111, -P.1615-1627
- [¹⁹⁹] Bielefeldt, H. A simplified but intuitive analytical model for intermittent-contact-mode force microscopy based on Hertzian mechanics / H. Bielefeldt, F.J. Giessibl // *Surface Science.* -1999. -V.440, -P.L863-L867
- [²⁰⁰] Su, C. Direct measurement of tapping force with a cantilever deflection force sensor / C. Su, L. Huang, K. Kjoller // *Ultramicroscopy.* -2004. -V.100, -P.233-239
- [²⁰¹] Fain, Jr., S.C. Measuring average tip-sample forces in intermittent-contact (tapping) force microscopy in air / S.C. Fain, Jr., K.A. Barry, M.G. Bush, B. Pittenger, R.N. Louied // *Appl. Phys. Lett.* -2000. -V.76, -№7, -P.930
- [²⁰²] Sahin, O. An atomic force microscope tip designed to measure time-varying nanomechanical forces / O. Sahin, S. Magonov, C. Su, C.F. Quate, O. Solgaard // *Nature Nanotechnology.* -2007. -V.2, -№8, -P.507-514
- [²⁰³] Sahin, O. High-resolution and large dynamic range nanomechanical mapping in tapping-mode atomic force microscopy / O. Sahin, N. Erina // *Nanotechnology.* -2008. -V.19, -P.445717, 1-9
- [²⁰⁴] Щербин, Б.О. Развитие количественных подходов исследования механических характеристик нанообъектов методами атомно-силовой микроскопии // Диссертация на соискание степени к.т.н. Санкт Петербург, НИУ ИТМО. -2014. 166 с.
- [²⁰⁵] Spatz, J.P. Forces affecting the substrate in resonant tapping force microscopy / J.P. Spatz, S. Sheiko, M. Moller, R.G. Winkler, P. Reineker, O. Marti // *Nanotechnology.* -1995. -V.6, -P.40-44
- [²⁰⁶] Sader, J.E. Frequency response of cantilever beams immersed in viscous fluids with applications to the atomic force microscope // *J.Appl.Phys.* -1998. -V.84, -P.64-76
- [²⁰⁷] Schaffer, T.E. Force spectroscopy with a large dynamic range using small cantilevers and an array detector // *J.Appl.Phys.* -2002. -V.91, -№7, -P.4739-4746
- [²⁰⁸] Cleveland, J.P. Energy dissipation in tapping-mode atomic force microscopy / J.P. Cleveland, B. Anczykowski, A.E. Schmid, V.B. Elings // *Appl. Phys. Lett.* -1998. -V.72, -№20, -P.2613

- [²⁰⁹] Фейнман, Р. Фейнмановские лекции по физике. Том 2. Пространство. Время. Движение / Р. Фейнман, Р. Лейтон, М. Сэндс // Москва, Мир. -1965. -С.144
- [²¹⁰] Tamayo, J. Relationship between phase shift and energy dissipation in tapping-mode scanning force microscopy / J. Tamayo, R. Garcia // Appl. Phys. Lett. -1998. -V.73, -№20, -P.2926
- [²¹¹] Ландау, Л.Д. Теория упругости /Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц // Москва, Наука. -1987. -С.116
- [²¹²] Wu, B. Mechanical properties of ultrahigh-strength gold nanowires / B. Wu, A. Heidelberg, J.J. Boland // Nature Materials. -2005. -V.4, -P.525-529
- [²¹³] Klinov, D. High-resolution atomic force microscopy of duplex and triplex DNA molecules / D. Klinov, B. Dwir, E. Kapon, N. Borovok, T. Molotsky, A. Kotlyar // Nanotechnology. -2007. -V.18, -P.225102, 1-8
- [²¹⁴] de Pablo, P.J. Jumping mode scanning force microscopy / P.J. de Pablo, J. Colchero, J. Gomez-Herrero, A.M. Baro // Appl.Phys.Lett. -1998. -V.73, -№22, -P.3300
- [²¹⁵] Быков, И.В. Развитие и автоматизация методов измерения рельефа и локальных свойств биологических объектов в атомно-силовой микроскопии // Диссертация на соискание ученой степени к.ф.-м.н. Москва, ИТ-МДТ. -2010. 110 с.
- [²¹⁶] Kappl, M. The colloidal probe technique and its application to adhesion force measurements / M. Kappl, H.-J. Butt // Particle&Particle Systems Characterization. -2002. -V.19, -№3, -P.129-143
- [²¹⁷] Sokolov, I. Detection of surface brush on biological cells *in vitro* with atomic force microscopy / I. Sokolov, S. Iyer, V. Subba-Rao, R.M. Gaikwad, C.D. Woodworth // Appl. Phys. Lett. -2007. -V.91, -P.023902
- [²¹⁸] de Man, S. Halving the Casimir force with Conductive Oxides / S. de Man, K. Heeck, R.J. Wijngaarden, D. Iannuzzi // Phys. Rev. Lett. -2009. -V.103, -P.040402
- [²¹⁹] Rodriguez, A.W. The Casimir effect in microstructured geometries / A.W. Rodriguez, F. Capasso, S.G. Johnson // Nature Photonics. -2011. -V.5, -P.211-221
- [²²⁰] <http://www.ntmdt-tips.com/products/group/cpnm>
- [²²¹] Рехвиашвили, С.Ш. Влияние размерной зависимости поверхностного натяжения жидкой пленки на капиллярную силу в атомно-силовом микроскопе / С.Ш. Рехвиашвили, Б.А. Розенберг, В.В. Дремов // Письма в ЖЭТФ. -2008. -Т.88, -№11, -С.887-891
- [²²²] San Paulo, A. Tip-surface forces, amplitude, and energy dissipation in amplitude-modulation (tapping mode) force microscopy / A. San Paulo, R. Garcia // Phys. Rev. B. -2001. -V.64, -P.193411,1-4
- [²²³] <http://www.ntmdt-tips.com/products/view/tgt1>
- [²²⁴] <http://www.fixme.ru/products/ritelok/uv.html>
- [²²⁵] Seliger, R.L. A high-intensity scanning ion probe with submicrometer spot size / R.L. Seliger, J.W. Ward, V. Wang, R.L. Kubena // Appl. Phys. Lett. -1979. -V.34, -P.310-312
- [²²⁶] Ямпольский, Ю.П. Сорбция и транспорт углеводородов в силоксан- и бутадиенсодержащих блок-сополимерах / Ю.П. Ямпольский, В.М. Сидоренко, В.И. Бондарь, А.В. Тарасов, И.П. Сторожук // Высокомолек. соед. А. -1996. -Т.38, -№3, -С.857-867
- [²²⁷] Роговина, Л.З. Структура и свойства блок-сополимеров и их растворов / Л.З. Роговина, Г.Л. Слонимский // Успехи химии. -1977. -Т.46, -№10, -С.1871-1903
- [²²⁸] Ношей, А. Блок-сополимеры / А. Ношей, Дж. Мак-Грат // Москва, Мир. -1980. 478 с.
- [²²⁹] Липатов, Ю.С. Коллоидная химия полимеров. Киев, Наукова думка. -1984. 344 с.

- [²³⁰] Вакула, В.Л. Физическая химия адгезии полимеров / В.Л. Вакула, Л.М. Притыкин // Москва, Химия. -1984. 224 с.
- [²³¹] Knoll, A. Phase behavior in thin films of cylinder-forming block copolymers / A. Knoll, A. Horvat, K.S. Lyakhova, G. Krausch, G.J.A. Sevink, A.V. Zvelindovsky, R. Magerle // Phys. Rev. Lett. -2002. -V.89, -P.035501
- [²³²] Меньшиков, Е.А. Анализ наноструктурированных полимерных пленок совмещенными методами атомно-силовой и интерференционной микроскопии // Диссертация на соискание степени к.ф.-м.н. Москва, МГУ. -2009. 130 с.
- [²³³] Vanlandingham, M.R. Nanoindentation of Polymers: An Overview / M.R. Vanlandingham, J.S. Villarrubia, W.F. Guthrie, G. F. Meyers // Macromol. Symp. -2001. -V.167, -P.15-43
- [²³⁴] Волчек, Б.З. Исследование структуры полифенилсилсеквиоксана методом ИК-спектроскопии / Б.З. Волчек, А.В. Пуркина, В.Н. Никитин // Высокомолек. соед. А. -1976. -Т.18, -№6, -С.1203
- [²³⁵] Годовский, Ю.К. Изучение переходов в блок-сополимерах полидиметилсилоксана и полифенилсилсеквиоксана / Ю.К. Годовский, Е.В. Конюхова, Ю.М. Малинский, В.П. Милешкивич, С.Б. Долгопоск, Т.К. Щербакова, Л.П. Дорофеев // Высокомолек. соед. Б. -1985. -Т.27, -№1, -С.73
- [²³⁶] Берштейн, В.А. Исследование релаксационных переходов в блок-сополимерах на основе полидиметилсилоксана и полифенилсилсеквиоксана методом дифференциальной сканирующей калориметрии / В.А. Берштейн, В.Ю. Левин, Л.М. Егорова, В.М. Егоров, А.А. Жданов, Г.Л. Слонимский, А.Ю. Рябкина, Б.Г. Завин, О.Т. Гриценко // Высокомолек. соед. А. -1987. -Т.29, -№11, -С.2353-2360
- [²³⁷] Эренбург, Е.Г. Исследование молекулярной структуры полифенилсилсеквиоксан-полисилоксановых блок-сополимеров / Е.Г. Эренбург, С.Б. Долгопоск, Л.М. Терентьева, В.М. Савченко, А.Н. Генкин, Н.А. Петрова // Высокомолек. соед. Б. -1991. -Т.32, -№8, -С.586
- [²³⁸] Возняковский, А.П. Самоорганизация в нанокompозитах на основе детонационного синтеза // ФТТ. -2004. -Т.46, -№4, -С.629-632
- [²³⁹] Возняковский, А.П. Способ подготовки образцов блок-сополимеров для электронно-микроскопического исследования / А.П. Возняковский, О.А. Возняковская, А.Н. Генкин // Авторское свидетельство СССР. -1988. -№1386877, 3 с.
- [²⁴⁰] <http://knol.google.com/k/spm-software>
- [²⁴¹] <http://www.ntmdt.com/software>
- [²⁴²] Domke, J. Measuring the Elastic Properties of Thin Polymer Films with the Atomic Force Microscope / J. Domke, M. Radmacher // Langmuir -1998. -V.14, -P.3320-3325
- [²⁴³] Clifford, C.A. Quantification issues in the identification of nanoscale regions of homopolymers using modulus measurement via AFM nanoindentation / C.A. Clifford, M.P. Seah // Applied Surface Science. -2005. -V.252, -P.1915
- [²⁴⁴] Puskas, J.E. The effect of hard and soft segment composition and molecular architecture on the morphology and mechanical properties of polystyrene-polyisobutylene thermoplastic elastomeric block copolymers / J.E. Puskas, P. Antony, M. El Fray, V. Altstadt // European Polymer Journal. -2003. -V.39, -P.2041
- [²⁴⁵] Bhushan, B. Nanotribology and nanomechanics of AFM probe-based recording technology / B. Bhushan, K.J. Kwak, M. Palacio // J. Phys.: Condens. Matter. -2008. -V.20, -P.365207

-
- [²⁴⁶] Ngan, A.H.W. Correcting power-law viscoelastic effects inelastic modulus measurement using depth-sensing indentation / A.H.W. Ngan, H.T. Wang, B. Tang, K.Y. Sze // *Int. J. Solids Struct.* -2005. -V.42, -P.1831
- [²⁴⁷] Tranchida, D. Mechanical Characterization of Polymers on a Nanometer Scale through Nanoindentation. A Study on Pile-up and Viscoelasticity / D. Tranchida, S. Piccarolo, J. Loos, A. Alexeev // *Macromolecules.* -2007. -V.40, -P.1259
- [²⁴⁸] Passeri, D. Indentation modulus and hardness of viscoelastic thin films by atomic force microscopy: A case study / D. Passeri, A. Bettucci, A. Biagioni, M. Rossi, A. Alippi, E. Tamburri, M. Lucci, I. Davoli, S. Berezina // *Ultramicroscopy.* -2009. -V.109, -P.1417
- [²⁴⁹] Sun, Y. Using the adhesive interaction between atomic force microscopy tips and polymer surfaces to measure the elastic modulus of compliant samples / Y. Sun, B. Akhremitchev, G.C. Walker // *Langmuir.* -2004. -V.20, -P.5837
- [²⁵⁰] Lin, D.C. Elasticity of rubber-like materials measured by AFM nanoindentation / D.C. Lin, E.K. Dimitriadis, F. Horkay // *eXPRESS Polymer Letters.* -2007. -V.1, -№9, -P.576
- [²⁵¹] <https://www.bruker.com/products/surface-analysis/atomic-force-microscopy/campaigns/bioafms-and-biological-applications/cell-mechanical-properties.html>
- [²⁵²] <http://www.ntmdt.ru/hybrid-mode-afm>
- [²⁵³] Butt, H.-J. Imaging cells with the atomic force microscope / H.-J. Butt, E.K. Wolff, S.A.C. Gould, B. Dixon Northern, C.M. Peterson, P.K. Hansma // *Journal of Structural Biology.* -1990. -V.105, -№1-3, -P.54-61
- [²⁵⁴] Häberle, W. Force microscopy on living cells / W. Häberle, J.K.H. Hörber, G. Binnig // *J. Vac. Sci. Technol. B.* -1991. -V.9, -P.1210-1213
- [²⁵⁵] Bukharaev, A.A. Measuring local elastic properties of cell surfaces and soft materials in liquid by atomic force microscopy / A.A. Bukharaev, A.A. Mozhanova, N.I. Nurgazizov, D.V. Ovchinnikov // *Phys.of Low Dim. Struct.*-2003. -№3-4, P.31-37
- [²⁵⁶] Ohnesorge, F.M. AFM review study on pox viruses and living cells / F.M. Ohnesorge, J.K.H. Horber, W. Haberle, C.-P. Czerny, D.P.E. Smith, G. Binnig // *Biophys. J.* -1997. -V.73, -№4, -P.2183-2194
- [²⁵⁷] Wang, Y.L. *Cell Mechanics Book Series: Methods in Cell Biology* / Y.L. Wang, D.E. Discher (eds.) // San Diego, Elsevier Academic Press Inc. -2007. -V.83, P.347-372
- [²⁵⁸] Mazia, D. Adhesion of cells to surfaces coated with polylysine. Applications to Electron Microscopy / D. Mazia, G. Schatten, W. Sale // *Journal of Cell Biology.* -1975. -V.66, -№9, -P.198-200
- [²⁵⁹] Kasas, S. A method for anchoring round shaped cells for atomic force microscope imaging / S. Kasas, A. Ikai // *Biophys. J.* -1995. -V.68, -P.1678-1680
- [²⁶⁰] Alsteens, D. Structure, cell wall elasticity and polysaccharide properties of living yeast cells, as probed by AFM / D. Alsteens, V. Dupres, K. McEvoy, L. Wildling, H.J. Gruber, Y.F. Dufrene // *Nanotechnology.* -2008. -V.19, -P.384005,1-9
- [²⁶¹] <http://www.ntmdt-tips.com/products/view/csg01>
- [²⁶²] Butt, H.-J. Calculation of thermal noise in atomic force microscopy / H.-J. Butt, M. Jaschke // *Nanotechnology.* -1995. -V.6, -P.1-7
- [²⁶³] Kuznetsova, T.G. Atomic force microscopy probing of cell elasticity / T.G. Kuznetsova, M.N. Starodubtseva, N.I. Yegorenkov, S.A. Chizhik, R.I. Zhdanov // *Micron.* -2007. -V.38, -P.824-833

-
- [²⁶⁴] Jena, P. Atomic Force Microscopy in Cell Biology Book Series: Methods in Cell Biology / P. Jena, J.K.H. Horber (eds.) // San Diego, Elsevier Academic Press Inc. -2002. -V.68, -P.67-90
- [²⁶⁵] Domke, J. Mapping the mechanical pulse of single cardiomyocytes with the atomic force microscope / J. Domke, W.J. Parak, M. George, H.E. Gaub, M. Radmacher // Eur. Biophys. J. - 1999. -V.28, -P.179–186
- [²⁶⁶] Henderson, E. Actin filament dynamics in living glial cells imaged by atomic force microscopy / E. Henderson, P.G. Haydon, D.S. Sakaguchi // Science. -1992. -V.257, -P. 1944–1946
- [²⁶⁷] Rotsch, C. Drug-induced changes of cytoskeletal structure and mechanics in fibroblasts - An atomic force microscopy study / C. Rotsch, M. Radmacher // Biophys. J. -2000. -V.78, -P.520–535
- [²⁶⁸] Васильев, Ю.А. Клетка как архитектурное чудо. ч1. Живые нити // Соросовский образовательный журнал. -1996. -№2, -С.36-43
- [²⁶⁹] Васильев, Ю.А. Клетка как архитектурное чудо. ч2. Цитоскелет, способный чувствовать и помнить // Соросовский образовательный журнал. -1996. -№4, -С.4-10
- [²⁷⁰] Васильев, Ю.А. Клетка как архитектурное чудо. ч3. Клетка единая, но делимая // Соросовский образовательный журнал. -1999. -№8, -С.18-23
- [²⁷¹] Васильев, Ю.А. Клетка как архитектурное чудо. ч4. Натяжения цитоскелета контролируют архитектуру клетки и тканей // Соросовский образовательный журнал. -2000. -Т.6, -№6, -С.2-7
- [²⁷²] Schaus, S. Viability and Probe-Cell Membrane Interactions of XR1 Glial Cells Imaged by Atomic Force Microscopy / S. Schaus, E. Henderson // Biophys. J. -1997. -V.73, -P. 1205-1214
- [²⁷³] Hansma, P.K. The scanning ion-conductance microscope / P.K. Hansma, B. Drake, O. Marti, S.A. Gould, C.B. Prater // Science. -1989. -V.243(4891), -P.641–643
- [²⁷⁴] Korchev, Y.E. Scanning ion conductance microscopy of living cells / Y.E. Korchev, C.L. Bashford, M. Milovanovic, I. Vodyanoy, M.J. Lab // Biophys. J. -1997. -V.73, -№2, -P.653–658
- [²⁷⁵] Rheinlaender, J. Comparison of Scanning Ion Conductance Microscopy with Atomic Force Microscopy for Cell Imaging / J. Rheinlaender, N.A. Geisse, R. Proksch, T.E. Schaffer // Langmuir. -2011. -V.27, -№2, -P.697–704
- [²⁷⁶] Sokolov, I. Atomic Force Microscopy in Cancer Cell Research // Cancer Nanotechnology, American Scientific Publishers Inc. -2007. -P.1–17
- [²⁷⁷] Spagnoli, C. Atomic force microscopy analysis of cell volume regulation / C. Spagnoli, A. Beyder, S. Besch, F.Sachs // Phys.Rev. E. -2008. -V.78, -P.031916,1-6
- [²⁷⁸] Соминина, А.А. Методические рекомендации по работе с клеточными культурами и средами // Ленинград, Изд-во ВНИИ гриппа МЗ СССР. -1975. 43 с.
- [²⁷⁹] Пиотровский, Л.Б. Механизмы биологического действия фуллеренов – зависимость от агрегатного состояния / Л.Б. Пиотровский, М.Ю. Еропкин, Е.М. Еропкина, М.А. Думпис, О.И. Киселев // Психофармакол. биол. наркол. -2007. -Т.7, -№2, -С.1548–1554
- [²⁸⁰] Еропкин, М.Ю. Влияние агрегатного состояния и природы полимера-носителя на фототоксичность фуллерена C₆₀ in vitro / М.Ю. Еропкин, Л.Б. Пиотровский, Е.М. Еропкина, М.А. Думпис, Е.В. Литасова, О.И. Киселев // Эксп. клинич. фармакол. -2011. -Т.74, -№1, -С.28-31
- [²⁸¹] <http://www.spmtips.com/main/>

-
- [²⁸²] <http://microspheres-nanospheres.com>
- [²⁸³] Stöber, W. Controlled growth of monodisperse silica spheres in the micron size range / W Stöber, A. Fink, E. Bohn // *J. Colloid Interface Sci.* -1968. -V.26, -P.62-69
- [²⁸⁴] Трофимова Е.Ю. Влияние предварительной обработки тетраэтоксисилана на синтез коллоидных частиц аморфного диоксида кремния / Е.Ю. Трофимова, А.Е. Алексенский, С.А. Грудинкин, И.В. Коркин, Д.А. Курдюков, В.Г. Голубев // *Коллоид. ж.* -2011. -Т.73, -С.535-539
- [²⁸⁵] Dimitriadis, E.K. Determination of Elastic Moduli of Thin Layers of Soft Material Using the Atomic Force Microscope / E.K. Dimitriadis, F. Horkay, J. Maresca, B. Kachar, R.S. Chadwick // *Biophys.J.* -2002. -V.82, -P.2798–2810
- [²⁸⁶] Rico, F. Probing mechanical properties of living cells by atomic force microscopy with blunted pyramidal cantilever tips / F. Rico, P. Roca-Cusachs, N. Gavara, R. Farré, M. Rotger, D. Navajas // *Phys.Rev.E.* -2005. -V.72, -P.021914,1-10
- [²⁸⁷] Chen. R. Differential uptake of carbon nanoparticles by plant and mammalian cells / R. Chen, T.A. Ratnikova, M.B. Stone, S. Lin, M. Lard, G. Huang, J.S. Hudson, P.C. Ke // *Small.* -2010. -V.6, -№5, -P.612–617

Список работ автора по теме диссертации

- A1 Ankudinov, A.V. Cross-sectional atomic force microscopy of ZnMgSSe- and BeMgSSe- based laser diodes / A.V. Ankudinov, A.N. Titkov, T.V. Shubina, S.V. Ivanov, P.S. Кор'ев, H.-J. Lugauer, G. Reuscher, M. Keim, A. Waag, G. Landwehr // Appl. Phys. Lett. -1999. - V.75, -№17, -P. 2626 - 2628.
- A2 Анкудинов, А.В. Нанорельеф окисленной поверхности скола решетки чередующихся гетерослоев Ga_{0.7}Al_{0.3}As и GaAs / А.В. Анкудинов, В.П. Евтихийев, В.Е.Токранов, В.П. Улин, А.Н. Титков // ФТП. -1999. -Т.33, -№5, -С. 594 - 597
- A3 Анкудинов, А.В. Морфология поверхностей (001) и (110) кристаллических слоев твердых растворов соединений II–VI с большим содержанием ZnSe в атмосферных условиях / А.В. Анкудинов, М.С. Дунаевский, В.А. Марущак, А.Н. Титков, С.В. Иванов, С.В. Сорокин, Т.В. Шубина, П.С. Копьев, А. Вааг, Г. Ландвер // ФТТ. -2000. -Т.42, -№10, -С. 1874 - 1881
- A4 Анкудинов, А.В. Микроскопия электростатических сил на сколах полупроводниковых лазерных диодов / А.В. Анкудинов, Е.Ю. Котельников, А.А. Кацнельсон, В.П. Евтихийев, А.Н. Титков // ФТП. -2001. -Т.35, -№7, -С. 874 - 880
- A5 Ankudinov, A. Fine structure of the inner electric field in semiconductor laser diodes studied by EFM / A. Ankudinov, V. Marushchak, A. Titkov, V. Evtikhiev, E. Kotelnikov, A. Egorov, H. Riechert, H. Huhtinen, R. Laiho // Phys. Low-Dimens. Struct. -2001. -№. 3-4. -С. 9 - 16
- A6 Анкудинов, А.В. Исследование распределений потенциала в прямо смещенном кремниевом диоде методом электростатической силовой микроскопии / А.В. Анкудинов, А.Н. Титков, Р. Лайхо, В.А. Козлов // ФТП. -2002. -Т.36, -№9, -С.1138 – 1143
- A7 Ankudinov, A. Study of high power semiconductor laser diodes operation and failure by cross-sectional electrostatic force microscopy / A. Ankudinov, A. Titkov, V. Evtikhiev, E. Kotelnikov, N.Bazhenov, G.Zegrya, H. Huhtinen, R. Laiho // Proc. of SPIE. -2003. -V.5023. -P.143 - 145
- A8 Ankudinov, A.V. Voltage distributions and nonoptical catastrophic mirror degradation in high power InGaAs/AlGaAs.GaAs lasers studied by Kelvin probe force microscopy / A.V. Ankudinov, V.P. Evtikhiev, E.Yu. Kotelnikov, A.N. Titko, R. Laiho // J.Appl. Phys. - 2003. -V.93, -№1, -P.432 - 437
- A9 Анкудинов, А.В. Атомно-силовая микроскопия поляризационных доменов в сегнетоэлектрических пленках / А.В. Анкудинов, А.Н. Титков // ФТТ. -2005. -Т.47, -№6, -С. 1110 - 1117
- A10 Анкудинов, А.В. Сканирующая Кельвин зонд микроскопия утечки дырок из активной области работающего инжекционного полупроводникового лазерного диода / А.В. Анкудинов, В.П. Евтихийев, К.С. Ладутенко, А.Н. Титков, R. Laiho // ФТП. -2006. -Т.40, -№8, -С. 1009 - 1016
- A11 Григорьева, Н.Р. Морфология стабилизированных естественных граней твердого раствора CdS_{1-x}Se_x / Н.Р. Григорьева, Р.В. Григорьев, Б.В. Новиков, А.В. Анкудинов, М.С. Дунаевский, А.Н. Титков, Д. Хирш, Й. Ленцнер, В.Ф. Агемян, Т. Комацу // ФТТ. - 2006. -Т.48,-№4, -С. 591 – 596
- A12 Dementyev, P.S. Giant oxidation related relief of Al-rich layers on cleaved mirrors of GaSb/Ga_{0.1}Al_{0.9}SbAs/ GaInAsSb laser structures/ P.A. Dementyev, M.S. Dunaevskii,

-
- A.V. Ankudinov, I.V. Makarenko, V.N. Petrov, A.N. Titkov, A.N. Baranov, D.Y. Yarekha, R. Laiho // *Appl. Phys. Lett.* -2006. -V.89, -№8, -P. 081103, 1-3
- A13 Моисеев, К.Д. Квантовые точки InSb/InAs, полученные методом жидкофазной эпитаксии / К.Д. Моисеев, Я.А. Пархоменко, А.В. Анкудинов, Е.В. Гущина, М.П. Михайлова, А.Н. Титков, Ю.П. Яковлев // *Письма в ЖТФ.* -2007. -Т.33, -№7, -С. 50 - 57
- A14 Ankudinov, A.V. Kelvin probe force and surface photovoltage microscopy observation of minority holes leaked from active region of working InGaAs/AlGaAs/GaAs laser diode / A.V. Ankudinov, V.P. Evtikhiev, K.S. Ladutenko, M.G. Rastegaeva, A.N. Titkov, R Laiho // *J. Appl. Phys.* -2007. -V.101, -P. 024504, 1-8
- A15 Анкудинов, А.В. Атомно-силовая микроскопия компонентов топливных элементов / А.В. Анкудинов, Е.В. Гущина, С.А. Гуревич, В.М. Кожевин, М.В. Горохов, О.И. Коньков, Е.Е. Терукова, А.Н. Титков // *Альтернативная энергетика и экология* - 2008. -№10, -С. 30 - 35
- A16 Анкудинов, А.В. Сканирующая электронная и атомно-силовая микроскопия поливных протонпроводящих мембран микротопливных элементов / А.В. Анкудинов, Н.В. Глебова, Е.В. Гущина, А.А. Нечитайлов, Е.Е. Терукова, Л.П. Боброва, С.В. Тимофеев // *Альтернативная энергетика и экология.* -2008. -№10, -С. 79 - 82
- A17 Ладутенко, К.С. Прямое наблюдение утечек неосновных носителей заряда в действующем лазерном диоде методом сканирующей Кельвин зонд микроскопии / К.С. Ладутенко, А.В. Анкудинов, В.П. Евтихий // *Письма в ЖТФ.* -2009. -Т.35, -№12, -С. 74 - 80
- A18 Ладутенко, К.С. К вопросу о точности количественных измерений локального поверхностного потенциала / К.С. Ладутенко, А.В. Анкудинов, В.П. Евтихий // *Письма в ЖТФ.* -2010. -Т.36, -№5, -С. 71 - 77
- A19 Maslova, O.A. Observation by conductive-probe atomic force microscopy of strongly inverted surface layers at the hydrogenated amorphous silicon / crystalline silicon heterojunctions / O.A. Maslova, J. Alvarez, E.V. Gushina, W. Favre, M.E. Gueunier-Farret, A.S. Gudovskikh, A.V. Ankudinov, E.I. Terukov, J.P. Kleider // *Appl. Phys. Lett.* -2010. -V.97, -№25, -P. 252110, 1-3
- A20 Matveev, B.A. Properties of mid-IR diodes with n-InAsSbP/n-InAs interface / B.A. Matveev, A.V. Ankudinov, N.V. Zotova, S.A. Karandashev, T.V. L'vova, M.A. Remennyu, A.Yu. Rybal'chenko, N.M. Stus' // *Proc. of SPIE.* -2010. -V.7597, -P.75970G, 1-9
- A21 Kleider, J.P. Characterization of silicon heterojunctions for Solar cells / J.P. Kleider, J. Alvarez, A.V. Ankudinov, A.S. Gudovskikh, E.V. Gushchina, M. Labrune, O.A. Maslova, W. Favre, M.E. Gueunier-Farret, P.R.I. Cabarrocas, E.I. Terukov // *Nanoscale Research Letters.* -2011. -V.6, -P. 152 - 160
- A22 Няпшаев, И.А. Механические свойства наносвитков на основе $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$ / И.А. Няпшаев, Б.О. Щербин, А.В. Анкудинов, Ю.А. Кумзеров, В.В. Неведомский, А.А. Красилин, О.В. Альмяшева, В.В. Гусаров. // *Наносистемы: физика, химия, математика.* -2011. -Т.2, -№2, -С. 48 - 59
- A23 Няпшаев, И.А. Атомно-силовая микроскопия супрамолекулярной организации и прочностных свойств ультратонких пленок полисилоксановых блок-сополимеров / И.А. Няпшаев, А.В. Анкудинов, А.П. Возняковский // *ФТТ.* -2011. -Т.53, -№9, -С. 1783 - 1790.

- A24 Ankudinov, A.V. Nanocarbons-Induced Hardening of Ultrathin Polysiloxane Block Copolymer Films / A.V. Ankudinov, I.A.Nyapshaev, A.P.Vosnyakovskii // Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures. -2012. -V.20, -№4-7, -P. 487 - 495.
- A25 Няпшаев, И.А. Диагностика живых клеток в атомно-силовом микроскопе, используя субмикронный сферический зонд калиброванного радиуса кривизны / И.А. Няпшаев, А.В. Анкудинов, А.В. Стовпяга, Е.Ю. Трофимова, М.Ю. Еропкин. // ЖТФ. -2012. -V.82, -№10, -С.109 - 116
- A26 Ankudinov, A.V. Solar Cell Diagnostics using Kelvin Force Microscopy and Local Photoexcitation // Microscopy and Analysis. -2012. SPM Issue, April, -P. 29 - 32
- A27 Щербин, Б.О. Измерение силы удара зонда атомно-силового микроскопа, работающего в режиме амплитудной модуляции / Б.О. Щербин, А.В. Анкудинов, А.В. Киюц, О.С. Лобода // ФТТ. -2014. -Т.56, -№3, -С. 516 - 521
- A28 Ankudinov, A.V. Investigation of the light field of a semiconductor diode laser / A.V Ankudinov, M.L. Yanul, S.O. Slipchenko, A.V. Shelaev, P.S. Dorozhkin, A.A. Podoskin, I.S. Tarasov // Optics Express. -2014. -V.22, -№21, -P. 26438 - 26448
- A29 Ankudinov, A.V. Scanning near-field optical microscopy of light emitting semiconductor nanostructure / A.V. Ankudinov, A.M. Mintairov, S.O. Slipchenko, A.V. Shelaev, M.L. Yanul, P.S. Dorozhkin, N.V. Vishnyakov // Ferroelectrics. -2015. -V.477, -№1, -P. 65 – 76

Патент

- A30 Анкудинов, А.В. Способ изготовления коллоидного зондового датчика для атомно-силового микроскопа / А.В. Анкудинов, В.А. Быков, И.А. Няпшаев, А.Б. Шубин, О.В. Сафронова // Патент RU 2 481 590 С2. -2013. -С. 1 - 9

Тезисы и статьи конференций

- A31 Ankudinov, A. Electrostatic force microscopy study of the electric field distribution in semiconductor laser diodes under applied biases / A. Ankudinov, A. Titkov, V. Evtikhiev, E. Kotelnikov, D. Livshiz, I. Tarasov, A. Egorov, H. Riechert, H. Huhtinen, R. Laiho // Proceedings 9th Int.Symp. “Nanostructures: Physics and Technology”. St. Petersburg, Ioffe Institute. -2001. -P. 198 – 201
- A32 Davydov, V.Yu. Raman studies of acoustical phonons in strained hexagonal GaN/AlGaN superlattices / V.Yu. Davydov, A.A. Klochikhin, I.E. Kozin, I.N. Goncharuk, A.N. Smirnov, R.N. Kyutt, M.P. Scheglov, A.V. Sakharov, V.V. Tretyakov, A.V. Ankudinov, M.S. Dunaevskii, W.V. Lundin, E.E. Zavarin, A.S. Usikov // Proceedings 9th Int.Symp. “Nanostructures: Physics and Technology”. St. Petersburg, Ioffe Institute. -2001. -P. 152 – 156
- A33 Ankudinov, A. Electrostatic force microscopy of Si- and GaAs- based device structures / A. Ankudinov, A. Titkov, V. Evtikhiev, E. Kotelnikov, V. Kozlov, N. Bazhenov, G. Zegrya, H. Huhtinen, R. Laiho // Proc. of the Int. Workshop SPM-2002. Nizhny Novgorod. -2002. -P. 19-21
- A34 Титков, А.Н. Исследование полупроводниковых наногетероструктур и приборов на их основе методом микроскопии электростатических сил / А.Н. Титков, А.В. Анкудинов, В.П. Евтихийев // Тезисы Всероссийской конференции по физике полупроводников. Санкт Петербург. -2003.

- A35 Ankudinov, A. Study of PZT thin films of different compositions by atomic force microscopy / A. Ankudinov, I. Pronin, N. Pertsev, I. Titkov, A. Titkov // Тезисы Международной конференции «Микро- и наноэлектроника (МНЭ-2003)». Звенигород. Московская область. -2003. -С. О1-23.
- A36 Titkov, A. Quantitative Scanning Kelvin Probe Microscopy of Semiconductor Device Heterostructures / A. Titkov, P. Girard, A. Ankudinov, M. Ramonda, B. Koshaev // Abstract 6th Seminar on Quantitative Microscopy (QM) and 2nd Seminar on Nanoscale Calibrating standards and Methods. Germany, Braunschweig. -2004.
- A37 Titkov, A. Scanning Kelvin probe microscopy of the mid-infrared lasers / A. Titkov, P. Girard, A. Ankudinov, M. Ramonda // Proc. of the 6th Int.Conf. on "Mid-Infrared Optoelectronic Materials and Devices". St. Petersburg. -2004
- A38 Ankudinov, A.V. Scanning force microscopy techniques for probing electrically biased device nanoheterostructures / A.V. Ankudinov, A.N. Titkov, V.P. Evtikhiev // Proc. of the 12th Int. Symp. Nanostructures: Physics and Technology. St Petersburg. -2004. -P.139.
- A39 Ankudinov, A.V. Scanning Kelvin probe microscopy observation of the minority carriers escape from the active region of injection semiconductor laser diodes / A.V. Ankudinov, V.P. Evtikhiev, B.G. Koshaev, D.K. Nelson, A.S. Shkolnik, A.N. Titkov // Proc. of the Int. Workshop SPM-2004. Nizhny Novgorod. -2004. -P. 23 - 25.
- A40 Ankudinov, A.V. Contact electrostatic force microscopy of polarization domains in thin ferroelectric films / A.V. Ankudinov, A.N. Titkov // Proc. of the Int. Workshop SPM-2004. Nizhny Novgorod. -2004. -P. 60 - 61.
- A41 Анкудинов, А.В. Сканирующая зондовая микроскопия распределения электрических смещений, приложенных к приборной структуре / А.В. Анкудинов, В.П. Евтихийев, А.Н. Титков // Тезисы V Национальной конференции по применению Рентгеновского, Синхротронного излучений, Нейтронов и Электронов для исследования наноматериалов и наносистем, РСНЭ НАНО -2005. Москва, ИК РАН. -2005. -С. 425.
- A42 Ankudinov, A.V. Study of carrier leakage in GaInSbAs/GaAlSbAs injection lasers by means of scanning probe microscopy / A.V. Ankudinov, A.N. Baranov, V.P. Evtikhiev, K.S. Ladutenko, A.N. Titkov // Abstracts booklet of Seventh international conference on Mid-infrared Optoelectronic Materials and Devices. UK, Lancaster, Lancaster University. -2005. -P.17
- A43 Ankudinov, A.V. Quantitative study of carriers leakage in operating semiconductor laser diodes by means of scanning Kelvin probe microscopy / A.V. Ankudinov, K.S. Ladutenko, A.N. Baranov, M.G. Rastegaeva, V.P. Evtikhiev, A.N. Titkov // Proceedings 14th Int. Symp. "Nanostructures: Physics and Technology". St. Petersburg, Ioffe Institute. -2006. -P. 160 – 161
- A44 Анкудинов, А.В. Применение динамических контактных методов АСМ для исследования поляризационных структур в тонких сегнетоэлектрических пленках / А.В. Анкудинов, Е.В.Гущина, А.Н. Титков // Материалы VII Международного российско-украинского семинара "Нанопизика и Наноэлектроника". Санкт-Петербург, ФТИ им. А.Ф. Иоффе. -2006. -С.7
- A45 Титков, А.Н. Электростатическая силовая микроскопия: принципы, способы реализации и основные применения / А.Н. Титков, А.В. Анкудинов, М.С. Дунаевский // Тезисы XV Российского симпозиума по растровой электронной микроскопии и аналитическим методам исследования твердых тел. Черногловка. -2007. -С.59
- A46 Анкудинов, А.В. Локальная диагностика интерфейсов полупроводниковых приборных структур / А.В. Анкудинов, Н.А. Калюжный, В.М. Лантратов, С.А. Минтаиров,

-
- А.Н. Титков, С.Ю. Ларкин, А.И. Ходоковский // Тезисы VIII международного украинско-российского семинара «Нанозфизика и Нанозлектроника». Украина, Киев. -2007. -С.7-8.
- A47 Анкудинов, А.В. Роль внутренней засветки в сканирующей Кельвин-зонд микроскопии локальных потенциалов на поверхности полупроводников / А.В. Анкудинов, А.Н. Титков, К.С. Ладутенко, В.П. Евтихийев, И.Н. Ясиевич, Д.А. Явсин, В.М. Кожевин, С.А. Гуревич // Тезисы XI Международного симпозиума Нанозфизика и Нанозфотоника. Нижний Новгород. -2007, -С. 452 – 453
- A48 Анкудинов, А.В. Применение методов сканирующей зондовой микроскопии в диагностике компонентов топливных элементов / А.В. Анкудинов, С.А. Гуревич, В.М. Кожевин, О.И. Коньков, Е.И. Теруков, А.Н. Титков // Тезисы четвертой российской конференции «Физические проблемы водородной энергетика». Санкт-Петербург, ФТИ им. А.Ф.Иоффе. -2007. -С.4.1-03у, 1-2
- A49 Анкудинов, А.В. Исследование механических и электрических характеристик полипептидных нанозбрилл / А.В.Анкудинов, В.Л. Берковиц, А.Б. Гордеева, М.И. Дюков, В.В. Егоров, А.К. Сироткин // Сборник трудов VI международной конференции «Аморфные и поликристаллические полупроводники». Санкт Петербург, ФТИ им. А.Ф.Иоффе. -2008. -С. 38 – 39
- A50 Анкудинов, А.В. Исследование механических свойств нанозбъектов различной природы методами сканирующей зондовой микроскопии // Тезисы XVI Российского симпозиума по растровой электроннй микроскопии и аналитическим методам исследования твердых тел. Чернооголка. -2009. -С.4
- A51 Анкудинов, А.В. Сканирующая зондовая микроскопия жесткости мягких нанозбъектов / А.В. Анкудинов, М.Ф. Кудояров, Ю.А. Кумзеров, В.В. Егоров, Б.Н. Семенов // Тезисы XIII международного симпозиума «Нанозфизика и нанозлектроника». Нижний Новгород. -2009. -Т.1, -С.244-245
- A52 Ankudinov, A.V. Investigations of mechanical properties of nanoobjects by means of scanning probe microscopy / A.V. Ankudinov, I.A. Nyapshaev, Yu.A. Kumzerov, G.V. Krokhaleva, O.S. Loboda // Int. Conf. Advanced Problems in Mechanics APM2009. St.Petersburg. -2009. - С.22
- A53 Анкудинов, А.В. Использование атомно-силовой микроскопии в биологических исследованиях // Тезисы 44-й школы ПИЯФ по Физике Конденсированного Состояния. Ленинградская область, Роцино. -2010. -С.16
- A54 Ankudinov, A.V. Application of the AFM and Spreading resistance measurements to the study of interfaces for solar cells // Abstracts French-Russian scientific seminar “Silicon and III-V compound semiconductor thin films for photovoltaics: new trends and perspectives”. France, Gif Sur Yvette. -2011.
- A55 Анкудинов, А.В. Сила удара в тейпинг режиме: теория, моделирование, измерения // Труды V Всероссийской школы семинара студентов, аспирантов и молодых ученых "Диагностика наноматериалов и нанозструктур". Рязань, РГРТУ. -2012. -Т.1, -С.19-31
- A56 Ankudinov, A.V. Nanomechanical experiments with hydrosilicate magnesium nanoscrolls / A.V. Ankudinov, V.V. Gusarov, A.V. Kiyuts, O.S. Loboda, I.A. Nyapshaev, B.O. Shcherbin // Abstracts 8th Advanced Research Workshop Fundamentals of Electronic Nanosystems NanoПитер. St.Petersburg. -2012.
- A57 Няпшаев, И.А. Исследования механических свойств индивидуальных биологических клеток методами атомно-силовой микроскопии / И.А. Няпшаев, А.В. Анкудинов, В.И. Чубинский-Надеждин // Тезисы докладов XVIII Российского симпозиума по

-
- растровой электронной микроскопии и аналитическим методам исследования твердых тел. Черногловка. -2013. -С. 486 – 487
- A58 Щербин Б.О. Сила удара в полуконтактном режиме АСМ / Б.О. Щербин, М.М. Халисов, И.А. Няпшаев, А.В. Анкудинов, А.В. Киюц, О.С. Лобода, А.А. Красилин, В.В. Гусаров // Тезисы докладов XVIII Российского симпозиума по растровой электронной микроскопии и аналитическим методам исследования твердых тел. Черногловка. -2013. -С. 212 – 213
- A59 Ankudinov A.V. Peculiarities of non-destructive atomic force microscopy of biological objects / A.V. Ankudinov, M.M. Khalisov, S.A. Podzorova, A.D. Vedyaykin // Тезисы докладов международной конференции «Проблемы негативного влияния свободных радикалов, повреждающих сердечно сосудистые и другие системы организма». Санкт Петербург, Институт Физиологии им. И.П. Павлова. -2013. -С. 20 – 21
- A60 Анкудинов, А.В. Максимальная сила воздействия на образец в АСМ режиме амплитудной модуляции // Труды VI Всероссийская школа семинар студентов, аспирантов и молодых ученых "Диагностика наноматериалов и наноструктур". Рязань, РГРТУ. -2013. -Т.1, -С.10-21
- A61 Ankudinov, A.V. The study of light emission from a semiconductor diode laser / A.V. Ankudinov, P.S. Dorozhkin, A.A. Podoskin, A.V. Shelaev, S.O. Slipchenko, I.S. Tarasov, M.L. Yanul // Proceedings 21st Int Symp. "Nanostructures: Physics and Technology". St.Petersburg, Academic University. -2013. -P. 212-213
- A62 Анкудинов, А.В. Ближнепольная микроскопия светоизлучающих приборных структур с помощью апертурного кантилевера / А.В. Анкудинов, А.М. Минтаиров, С.О. Слипченко, М.Л. Янул, А.В. Шелаев // Труды VII Всероссийской школы-семинара студентов, аспирантов и молодых ученых по направлению "Диагностика наноматериалов и наноструктур. Рязань, РГРТУ. -2014. -Т.1, -С.11-24
- A63 Щербин, Б.О. Наномостики из Хризотила как объект для тестирования АСМ / Б.О. Щербин, А.В. Анкудинов // Труды VII Всероссийской школы-семинара студентов, аспирантов и молодых ученых по направлению "Диагностика наноматериалов и наноструктур". Рязань, РГРТУ. -2014. -Т.3, -С. 212-216
- A64 Shcherbin, B.O. Fast Measurements of Peak Forces and Deformations in Tapping Mode AFM / B.O. Shcherbin, A.V. Ankudinov // Abstract Book, International Conference "Piezoresponse Force Microscopy and Nanoscale Phenomena in Polar Materials". Ekaterinburg, Ural Federal University. -2014. -С.89
- A65 Халисов, М.М. Исследование геометрии и упругости живых клеток в режиме атомно-силовой микроскопии PeakForce QNM / М.М. Халисов, А.В. Анкудинов, Т.Е. Тимошенко, В.А. Пенниайнен // Сборник трудов IX международной конференции "Аморфные и поликристаллические полупроводники". Санкт Петербург, ФТИ им. А.Ф. Иоффе. -2014. -С.375-376

Приложение А.

Вычисление прогиба наномостика с варьируемыми условиями закрепления концов

Исследуем изгиб трехпролетной балки с защемленными концами и двумя опорами, симметрично расположенными относительно середины балки, при приложении точечной нагрузки к центральному пролету. Пусть балка характеризуется постоянным по длине моментом инерции I и модулем Юнга материала E . Пусть длина центрального пролета l , а длина боковых пролетов одинакова и равна L . Нагрузка F сосредоточена в положении $x = X$. На каждом из четырех участков (правый и левый пролеты, и центральный пролет, разделенный точкой приложения силы, см. Рис.80) балка изгибается по закону $z(x)$, который подчиняется дифференциальному уравнению [Ландау, Л.Д. Теория упругости / Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц // Москва, Наука. -1987. 248 с.]:

$$\frac{d^4 z(x)}{dx^4} = 0 \quad (A1),$$

а также граничным условиям в двух точках защемления, на двух опорах и в точке приложения нагрузки.

Общее решение дифференциального уравнения (A1) это полином третьей степени. Ищем решения на четырех участках балки в следующем виде:

$$\begin{aligned} 1. x \in [-L, 0] : z_1(x) &= a_1(x+L)^3 + b_1(x+L)^2 + c_1(x+L) + d_1; \\ 2. x \in [0, X] : z_2(x) &= a_2x^3 + b_2x^2 + c_2x + d_2; \\ 3. x \in [X, l] : z_3(x) &= a_3(l-x)^3 + b_3(l-x)^2 + c_3(l-x) + d_3; \\ 4. x \in [l, L+l] : z_4(x) &= a_4(L+l-x)^3 + b_4(L+l-x)^2 + c_4(L+l-x) + d_4 \end{aligned} \quad (A2).$$

В (A2) 16 неизвестных коэффициентов. Граничные условия в точках защемления и на двух опорах: защемление справа- $z_1 = \dot{z}_1 = 0$; опора справа- $z_2 = z_3 = 0, \dot{z}_2 = \dot{z}_3, \ddot{z}_2 = \ddot{z}_3$; опора слева- $z_3 = z_4 = 0, \dot{z}_3 = \dot{z}_4, \ddot{z}_3 = \ddot{z}_4$; защемление слева- $z_4 = \dot{z}_4 = 0$. Применение этих условий сокращает число неизвестных коэффициентов до 4:

$$\begin{aligned} 1. x \in [-L, 0] : z_1(x) &= a_1x(x+L)^2; \\ 2. x \in [0, X] : z_2(x) &= a_2x^3 + 2a_1Lx^2 + a_1L^2x; \\ 3. x \in [X, l] : z_3(x) &= a_3(l-x)^3 + 2a_4L(l-x)^2 + a_4L^2(l-x); \\ 4. x \in [l, L+l] : z_4(x) &= a_4(l-x)(L+l-x)^2 \end{aligned} \quad (A2*).$$

Граничные условия в точке нагрузки: $0 = z_2 = z_3 = \dot{z}_2 = \dot{z}_3 = \ddot{z}_2 = \ddot{z}_3$ и условие для перерезывающей силы $\ddot{z}_2 + \ddot{z}_3 = -F/(E \cdot I)$, приводят к системе из 4-х уравнений для 4-х неизвестных коэффициентов и переменной $X \in]0, l[$:

$$\begin{cases} a_1 \cdot (2LX^2 + L^2X) + a_2 \cdot X^3 + a_3 \cdot (X-l)^3 + a_4 \cdot (L^2(X-l) - 2L(l-X)^2) = 0 \\ a_1 \cdot (4LX + L^2) + a_3 \cdot 3(l-X)^2 + a_4 \cdot (4L(l-X) + L^2) = 0 \\ a_1 \cdot 4L + a_2 \cdot 6X + a_3 \cdot 6(X-l) + a_4 \cdot (-4L) = 0 \\ a_2 \cdot 6 + a_3 \cdot 6 = -F/EI \end{cases} \quad (A2**).$$

Решение системы (A2**) было получено М.С. Дунаевским с помощью программы Wolfram Mathematica [<http://www.wolfram.com/mathematica>]:

$$\begin{cases} a_1 = \left(\frac{2l^3X + 2l^2LX - 4l^2X^2 - 3lLX^2 + 2lX^3 + LX^3}{2lL(2l+L)(2l+3L)} \right) \cdot \frac{F}{E \cdot I} \\ a_2 = \left(-\frac{1}{6} + \frac{3lLX + 6lX^2 - 4X^3}{6l^2(2l+3L)} \right) \cdot \frac{F}{E \cdot I} \\ a_3 = \left(-\frac{3lLX + 6lX^2 - 4X^3}{6l^2(2l+3L)} \right) \cdot \frac{F}{E \cdot I} \\ a_4 = \left(\frac{l^2LX + 2l^2X^2 - 2lX^3 - LX^3}{2lL(2l+L)(2l+3L)} \right) \cdot \frac{F}{E \cdot I} \end{cases} \quad (A3).$$

Подставив a_2 и a_1 из (A3) в $z_2(x)$ из (A2*), получим зависимость для прогиба балки в области (2), $x \in [0, X]$, $X \in]0, l[$:

$$z_2(x) = \left(-\frac{1}{6} + \frac{3lLx + 6lX^2 - 4x^3}{6l^2(2l+3L)}\right) \frac{F}{E \cdot I} \cdot x^3 + \left(\frac{2l^3X + 2l^2LX - 4l^2X^2 - 3lLX^2 + 2lX^3 + LX^3}{2lL(2l+L)(2l+3L)}\right) \frac{F}{E \cdot I} \cdot (2Lx^2 + L^2x) \quad (A4).$$

Вычислим отклонение в точке нагрузки, подставив $x = X$ в (A4):

$$z_2(x)|_{x=X} = \frac{(lX - X^2)^2 [(4l + 2L)(lX - X^2) + 3Ll(l + L)]}{3l^2(2l+L)(2l+3L)} \cdot \frac{F}{E \cdot I} \quad (A5).$$

Перепишем результат в безразмерных переменных, $\chi = X/l$ и $\lambda = L/l$:

$$z_2(\chi) = \frac{(\chi - \chi^2)^2 [(4 + 2\lambda)(\chi - \chi^2) + 3\lambda(\lambda + 1)]}{(2 + \lambda)(2 + 3\lambda)} \cdot \frac{F \cdot l^3}{3 \cdot E \cdot I} \quad (A5^*).$$

Максимальное отклонение достигается при приложении нагрузки к середине центрального пролета, $\chi = 1/2$:

$$z_{MAX} = \frac{(2\lambda + 1)}{32(2 + \lambda)} \cdot \frac{F \cdot l^3}{3 \cdot E \cdot I} \quad (A6).$$

Поделив (A5*) на (A6), после несложных преобразований получим выражение для нормализованного отклонения в точке нагрузки:

$$\zeta^\lambda(\chi) = \frac{z_2(\chi)}{z_{MAX}} = 4^3 \cdot (\chi - \chi^2)^3 \cdot \frac{(2 + \lambda)}{(1 + 2\lambda)(2 + 3\lambda)} + 4^2 \cdot (\chi - \chi^2)^2 \cdot \frac{6\lambda(\lambda + 1)}{(2\lambda + 1)(3\lambda + 2)} \quad (A7), (47).$$

Приложение В. Определение ошибки в измерениях контактной жесткости

Рассмотрим, какой может быть относительная точность в АСМ измерениях контактной жесткости k_S на мягком образце. Жесткость определяется по двум силовым кривым, зависимостям отклонения (deflection, DFL) зонда от перемещения образца, $DFL(z)$: по кривой в точке измерения на мягком образце и по нормировочной зависимости на твердой подложке. Крутизна, S , зависимости на мягком образце всегда меньше крутизны, S_0 , нормировочной зависимости на твердой подложке, так как в последнем случае перемещение недеформируемой подложки целиком передается зонду и приращение ΔDFL максимально. Контактная жесткость выражается через жесткость кантилевера, k_C , следующим образом:

$$k_S = k_C \frac{S}{(S_0 - S)} \quad (B1), (49)$$

В (B1) три переменных и потому ошибка измерения жесткости σk_S связана с неопределенностью значений жесткости кантилевера, σk_C , и ошибками σS и σS_0 в измерениях крутизны силовых кривых. Полагая $\sigma S_0 = \sigma S = \sigma$ (обе ошибки задаются шумами DFL сигнала), вычислим относительную ошибку значений k_S :

$$\sigma k_S / k_S = \sqrt{(\sigma k_C / k_C)^2 + \Phi(s) \cdot (\sigma / S_0)^2}$$
$$\Phi(s) = (s^2 + 1) \cdot (s^2 - s)^{-2}, s = S / S_0 \quad (B2).$$

Функция $\Phi(s)$ проходит через минимум в точке $s \cong 0.454$ ($k_S \cong 0.83k_C$): $\Phi_{\text{MIN}} \cong 19.6$. Как следствие, в этой точке минимальна также относительная ошибка $\sigma k_S / k_S$.

Согласно (B2), есть два вклада в относительную ошибку измерений: ошибка калибровки жесткости кантилевера и ошибка в определении крутизны силовых кривых. В работах [Burnham, N.A. Comparison of Calibration Methods for Atomic-Force Microscopy Cantilevers / N.A. Burnham, X. Chen, C.S. Hodges, G.A. Matei, E.J. Thoreson, C.J. Roberts, M.C. Davies, S.J.B. Tandler // Nanotechnology. -2003. -V.14, -P.1-6; Matei, G.A. Precision and accuracy of thermal calibration of atomic force microscopy cantilevers / G.A. Matei, E.J. Thoreson, J.R. Prattand, D.B. Newell, N.A. Burnham // Rev.Sci.Instr. -2006. -V.77, -P.083703,1-6] показано, что в результате применения алгоритма Садера [Sader, J.E. Calibration of rectangular atomic force microscope cantilevers / J.E. Sader, J.W.M. Chon and P. Mulvaney // Rev.Sci.Instr. -1999. -V.70, -P.3967-3969] ошибка калибровки $\sigma k_C / k_C$ может достигать 20%. Ошибка измерений крутизны σ / S_0 существенно ниже. Действительно, при шуме DFL сигнала $0.2nm$, ошибка в 2% достигается при смещении образца на $\Delta z = 10nm$. Подставляя $\sigma / S_0 = 0.02$ под корень в (B2), можно показать, что ошибка σ / S_0 не превысит 25% на отрезке $s \in [0.17, 0.78]$ (соответствующий интервал значений $k_S \in [0.2k_C, 3.5k_C]$) и, значит, в таких условиях в основном, определяется неопределенностью калибровки жесткости кантилевера.

Приложение С.

Сдвиг резонансной частоты осциллятора слабым возмущением, консервативные силы
(вывод А.М. Минарского, Лицей ФТШ, Санкт-Петербург)

Невозмущенное уравнение движения осциллятора:

$$\ddot{z} + \omega_0^2 z = 0.$$

Решение:

$$z_0(t) = A_0 \cos \omega_0 t.$$

Уравнение движения осциллятора с малым возмущением:

$$\ddot{z} + \omega_0^2 z = \varepsilon f(z), \quad \varepsilon f(z) = F(z)/m \quad (C1).$$

Ищем решение в следующем виде:

$$z(t) = A_0 \cos \omega t + \varepsilon y(t), \quad \dot{z}(t) = -\omega A_0 \sin \omega t + \varepsilon \dot{y}(t);$$

$$y(t) = \varepsilon \sum_{i=2}^{\infty} a_i \cos(i \cdot \omega t + \varphi_i), \quad \dot{y}(t) = -\varepsilon \sum_{i=2}^{\infty} i \cdot \omega a_i \sin(i \cdot \omega t + \varphi_i).$$

$$\text{Отметим, что: } \int_0^{2\pi/\omega} y(t) \cos \omega t dt = \int_0^{2\pi/\omega} \dot{y}(t) \sin \omega t dt = 0.$$

Умножим правую и левую часть (C1) на z и проинтегрируем по периоду:

$$л. ч. = \int_0^{2\pi/\omega} \ddot{z} z dt + \int_0^{2\pi/\omega} \omega_0^2 z^2 dt = \int_0^{2\pi/\omega} \varepsilon f(z) z dt = н. ч. \quad (C2).$$

Преобразуем первый интеграл в левой части (C2):

$$\int_0^{2\pi/\omega} \ddot{z} z dt = \dot{z} z \Big|_0^{2\pi/\omega} - \int_0^{2\pi/\omega} \dot{z}^2 dt = - \int_0^{2\pi/\omega} \dot{z}^2 dt.$$

В результате получим:

$$л. ч. = \int_0^{2\pi/\omega} \ddot{z} z dt + \int_0^{2\pi/\omega} \omega_0^2 z^2 dt = \int_0^{2\pi/\omega} (\omega_0^2 z^2 - \dot{z}^2) dt.$$

Вычислим значение левой части и сократим бесконечно малые члены:

$$л. ч. = \int_0^{2\pi/\omega} (\omega_0^2 z^2 - \dot{z}^2) dt = \int_0^{2\pi/\omega} A_0^2 (\omega_0^2 \cos^2 \omega t - \omega^2 \sin^2 \omega t) dt +$$

$$\varepsilon \int_0^{2\pi/\omega} 2A_0 (y(t) \cos \omega t - \dot{y}(t) \sin \omega t) dt + \int_0^{2\pi/\omega} (\omega_0^2 \cdot y(t)^2 - \dot{y}(t)^2) dt =$$

$$= \pi A_0^2 (\omega_0^2 - \omega^2) + \varepsilon \cdot 0 + \varepsilon^2 \cong 2\pi A_0^2 \Delta \omega \quad (C3)$$

Вычислим значение правой части (C2):

$$н. ч. = \int_0^{2\pi/\omega} \varepsilon f(z) z dt = 2 \langle \varepsilon f(z) z \rangle \pi / \omega \quad (C4).$$

Приравняем результаты (C3) и (C4):

$$A_0^2 \omega_0 \Delta \omega \cong - \langle \varepsilon f(z) z \rangle; \quad m \omega_0^2 A_0^2 \frac{\Delta \omega}{\omega_0} \cong - \langle F(z) z \rangle;$$

$$\Delta f / f_0 = \frac{\Delta \omega}{\omega_0} \cong - \frac{\langle F(z) z \rangle}{m \omega_0^2 A_0^2} = - \frac{\langle F(z) z \rangle}{2E} = - \langle F_{TS} z \rangle / (k_C A_0^2) \quad (C5), (50).$$

Приложение D.

Нормализованный сдвиг частоты осциллятора для гармонического потенциала взаимодействия

В динамических режимах зонд, см. Рис.82, вибрирует и его движение можно описывать уравнением для вынужденного осциллятора с трением и взаимодействием:

$$m\ddot{z}(t) + (m\omega_0/Q)\dot{z}(t) + k_C z(t) = F_{TS}(z_C + z(t)) + k_C a_{EXC} \cos(\omega t + \alpha_{EXC}) \quad (D1).$$

В режиме амплитудной модуляции (АМ) амплитуда возбуждения a_{EXC} поддерживается постоянной, а сигналом обратной связи служит амплитуда (или фаза) вынужденных колебаний кантилевера. В режиме частотной модуляции (ЧМ) кантилевер самовозбуждается на резонансной частоте, а сигналом для обратной связи служит сдвиг резонанса. Амплитуда возникающих осцилляций поддерживается с помощью обратной связи неизменной, а фаза внешнего возбуждения, α_{EXC} , всегда отличается от фазы колебаний кантилевера, α_{EXC} , ровно на $\pi/2$. В итоге, внешнее возбуждение почти точно компенсирует демпфирование. В этих условиях систему можно описывать упрощенным уравнением, содержащим только консервативные силы:

$$m\ddot{z}(t) + k_C z(t) = F_{TS}(z_C + z(t)) \quad (D1^*), (C1).$$

Обычно амплитуда осцилляций АСМ зонда существенно больше диапазона действия отталкивающих сил F_{TS} . В этом случае изменения частоты могут быть определены, используя классическую теорию возмущений в так называемом гармоническом приближении, когда энергия осцилляций $k_C A_0^2$ значительно превышает энергию взаимодействия, см. [Giessibl, F.J. Advances in atomic force microscopy // Rev. Mod. Phys. -2003. -V.75, -№3, -P.949-983; Garcia, R. Dynamic atomic force microscopy methods / R. Garcia, R. Perez // Surf. Sci. Rep. -2002. -V.47, -P.197-301] и формулу (C5):

$$\begin{aligned} \Delta\omega/\omega_0 &= -\langle F_{TS}z \rangle / (k_C A_0^2) \\ \Delta\omega(d, k_C, A_0, \omega_0) &= -\frac{\omega_0}{k_C A_0^2} \cdot \frac{1}{T_0} \int_0^{T_0} F_{TS}(d + A_0 + A_0 \cos(\omega_0 t)) \cdot A_0 \cos(\omega_0 t) dt \\ \Delta\omega(d, k_C, A_0, \omega_0) &= -\frac{\omega_0}{k_C A_0} \cdot \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} F_{TS}(d + A_0 + A_0 \cos \varphi) \cdot \cos \varphi \cdot d\varphi \end{aligned} \quad (D2).$$

Используя в (D2) подстановку

$$\tilde{z} = A_0(1 + \cos \varphi), \cos \varphi = \tilde{z}/A_0 - 1, d(\sin \varphi) = \frac{1 - \tilde{z}/A_0}{\sqrt{2\tilde{z}A_0 - \tilde{z}^2}} d\tilde{z}, d\varphi = -\frac{1}{\sqrt{2\tilde{z}A_0 - \tilde{z}^2}} d\tilde{z},$$

получаем:

$$\begin{aligned} \Delta\omega(d, k_C, A_0, \omega_0) &= -\frac{1}{2\pi} \cdot \frac{\omega_0}{k_C A_0} \cdot 2 \int_0^{2A_0} F_{TS}(d + \tilde{z}) \frac{\tilde{z}/A_0 - 1}{\sqrt{2\tilde{z}A_0 - \tilde{z}^2}} d\tilde{z} \\ \Delta\omega(d, k_C, A_0, \omega_0) &= \frac{\omega_0}{k_C A_0^{3/2}} \cdot \left[\frac{1}{\pi\sqrt{2}} \int_0^{2A_0} \frac{F_{TS}(d + \tilde{z}) \cdot (1 - \tilde{z}/A_0)}{\sqrt{\tilde{z} \cdot \sqrt{1 - \tilde{z}/(2A_0)}}} d\tilde{z} \right] \end{aligned} \quad (D2^*).$$

Двойка перед интегралом в верхней строчке (D2*) появляется из-за того что: $\oint F_{TS} \cos \varphi d\varphi = \int_{2A_0}^0 F_{TS} \cos \varphi d\varphi + \int_0^{2A_0} F_{TS} \cos \varphi d\varphi = 2 \int_0^{2A_0} F_{TS} \cos \varphi d\varphi$. Подразумевается также, что ход нагрузки и разгрузки образца описывается одной и той же функциональной зависимостью F_{TS} (другими словами, при взаимодействии нет гистерезиса). В квадратных скобках (D2*) стоит так называемый нормализованный сдвиг частоты, $\gamma(d, A_0)$:

$$\gamma(d, A_0) = \frac{k_C A_0^{3/2}}{\omega_0} \Delta\omega(d, k_C, A_0, \omega_0) = \frac{1}{\pi\sqrt{2}} \int_0^{2A_0} \frac{F_{TS}(d + \tilde{z}) \cdot (1 - \tilde{z}/A_0)}{\sqrt{\tilde{z} \cdot \sqrt{1 - \tilde{z}/(2A_0)}}} d\tilde{z} \quad (D3),$$

который зависит от амплитуды осцилляций A_0 . В эксперименте размах осцилляций, как правило, значительно превышает диапазон действия сил зонд-образец, и верхний предел в интеграле (D3) можно расширить до бесконечности. В результате получается менее громоздкое выражение для «нормализованного сдвига частоты в пределе больших амплитуд», $\gamma^\infty(d)$:

$$\gamma^\infty(d) = \frac{1}{\pi\sqrt{2}} \int_0^\infty \frac{F_{TS}(d+\tilde{z})}{\sqrt{\tilde{z}}} d\tilde{z} \quad (D3^*).$$

Вычислим $\gamma^\infty(d)$ и соответствующий сдвиг $\Delta\omega$ для гармонического потенциала взаимодействия. Возьмем в качестве образца пружину жесткости k_S , которая сжимается зондом на глубину $-d$:

$$\gamma^\infty(d) = \frac{1}{\pi\sqrt{2}} \int_0^d \frac{k_S(\tilde{z}-d)}{\sqrt{\tilde{z}}} d\tilde{z} = \frac{2\sqrt{2}}{3\pi} k_S d^{3/2}, \Delta\omega = \frac{2\sqrt{2}}{3\pi} \cdot \frac{k_S d^{3/2}}{k_C A_0^{3/2}} \cdot \omega_0 \quad (D4).$$

В (D4) явная, степенная зависимость $\Delta\omega(d)$. Это позволяет по известному сдвигу частоты узнать деформацию и силу взаимодействия:

$$d = \left(\frac{3\pi}{2\sqrt{2}} \cdot \frac{k_C}{k_S} \cdot \frac{\Delta\omega}{\omega_0} \right)^{2/3} \cdot A_0; F_{TS} = k_S d \quad (D5), (52).$$

Более сложные виды взаимодействия: с обратной степенной, степенной и экспоненциальной зависимостью от расстояния,- рассмотрены в [Giessibl, F.J. Advances in atomic force microscopy // Rev.Mod.Phys. -2003. -V.75, -№3, -P.949-983; Garcia, R. Dynamic atomic force microscopy methods / R. Garcia, R. Perez // Surf.Sci.Rep. -2002. -V.47, -P.197-301]. Существует также процедура восстановления формы потенциала взаимодействия по определенным в эксперименте зависимостям резонансной частоты кантилевера от расстояния зонд-поверхность, измеренным в режиме частотной модуляции, [Garcia, R. Dynamic atomic force microscopy methods / R. Garcia, R. Perez // Surf.Sci.Rep. -2002. -V.47, -P.197-301]. Таким образом, в условиях самовозбуждения кантилевера, которые реализуются при работе атомно-силового микроскопа в режиме частотной модуляции (бесконтактный режим), для определения силы взаимодействия с образцом разработан исчерпывающий теоретический подход.