

## **MICROSCOPUL CU FORTA ATOMICA**

Cele mai folosite metode pentru investigarea suprafetelor sunt Scanning Electron Microscopy (SEM) si Scanning Probe Microscopy (SPM).

Construit in 1938 de von Ardenne si produs comercial in 1965 de catre Cambridge Scientific Instruments, acest sistem a fost supus unor continue imbunatatiri rezolutia sa crescand de la 50 nm, in 1942 la aproximativ 0,7 nm, astazi. Deasemenea, cu ajutorul SEM-ului „contemporan” putem obtine informatii despre compozitia probei studiate prin detectia razelor X, electronilor retroimprastii, catodoiluminiscenta si electroni Auger.

Construirea SPM-ului a fost precedata de inventarea STM-ului (Scanning Tunneling Microscopy) in 1981 la IBM Zurich Research Laboratory de catre Binnig si Rohrer, acestia primind si Premiul Nobel in Fizica in 1986 pentru contributia adusa pentru dezvoltarea stiintei.

SPM este o familie de tehnici de masura ce implica scanarea unei suprafete cu un varf foarte ascutit si monitorizarea interactiei varf-suprafata pentru a creea o imagine de inalta rezolutie a materialului studiat. Multe alte tehnici SPM au fost dezvoltate pentru a da informatii despre forta de frecare, aderenta, elasticitate, duritate, camp electric, camp magnetic, concentratia de purtatori, distributia de temperatura, rezistenta si conductivitate. Accesul la caracteristicile fizice ale suprafetelor este unul rapid.

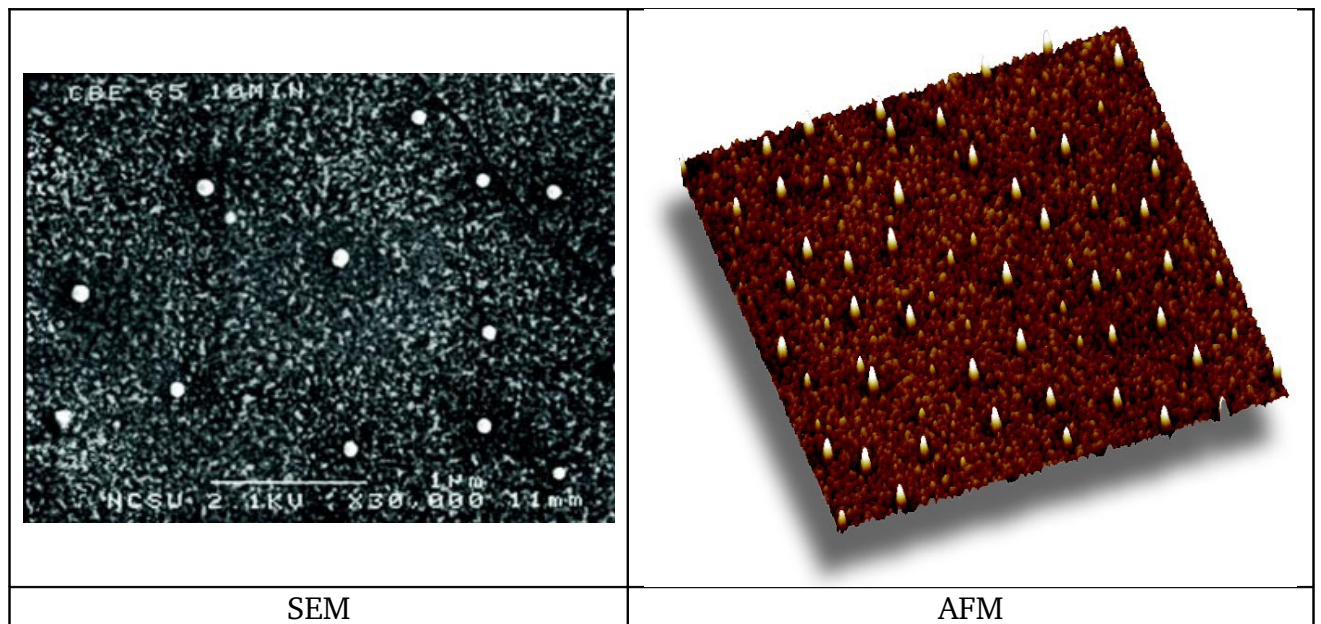
Microscopul cu Forta Atomica (AFM) a devenit cea mai folosita tehnica a SPM-ului ea servind doar pentru analiza topografica a suprafetelor. AFM-ul a fost inventat in 1986, fiind produs comercial pentru prima data in 1989 de catre Digital Instruments.

Cu ajutorul AFM-ului se pot obtine imagini tridimensionale ale suprafetelor (izolatoare sau conductoare) cu o rezolutie nano - lateral si subangstrom – vertical.

Marele avantaj al AFM-ului este ca poate opera in aer, vid si lichide la diferite temperaturi. Acest aparat este utilizat atat in cercetarea fundamentala cat si la scala mai mare, in industrie AFM-ul avand un rol deosebit de important in dezvoltarea nanotehnologiei.

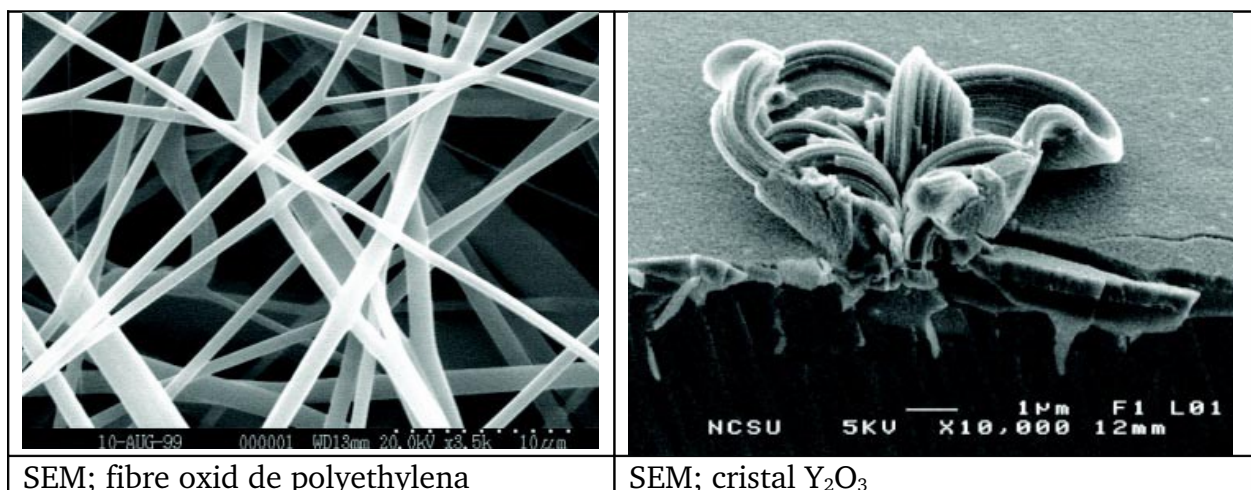
Deși SEM-ul și AFM-ul au rezoluții laterale similare, există situații în care una din aceste tehnici poate oferi o reprezentare mai detaliată a suprafeței probei. Această diferențiere este dată de felul în care cele două tehnici analizează modificările verticale în topografia probei.

- Cazul probelor foarte netede (la nivel atomic) :



În imaginile de mai sus sunt prezentate imaginile SEM, respectiv AFM ale aceleiași suprafețe (Si epitaxial). AFM-ul are o rezoluție verticală  $< 0,5\text{\AA}$ , astfel poate rezolva treptele de  $1,4\text{\AA}$  de pe suprafața studiată, putând calcula rugozitatea medie a acesteia ( $0,7\text{\AA}$ ). SEM-ul are dificultăți în a trata aceste variații subtile de înălțime.

- Cazul probelor foarte rugoase



Un avantaj cheie al SEM-ului este adancimea de patrundere a campului relativ mare. Aceasta caracteristica face posibila obtinerea unor imagini clare, cu milimetrii de informatie verticala a unor suprafete foarte rugoase.

Scanner-ul AFM poate masura inaltimei de pana la  $6\ \mu\text{m}$  insa, pentru suprafete cu variatii de inaltime mai mari decat  $5\text{-}10\ \mu\text{m}$  metoda de investigatie cea mai potrivita este SEM.

### Mod de lucru AFM

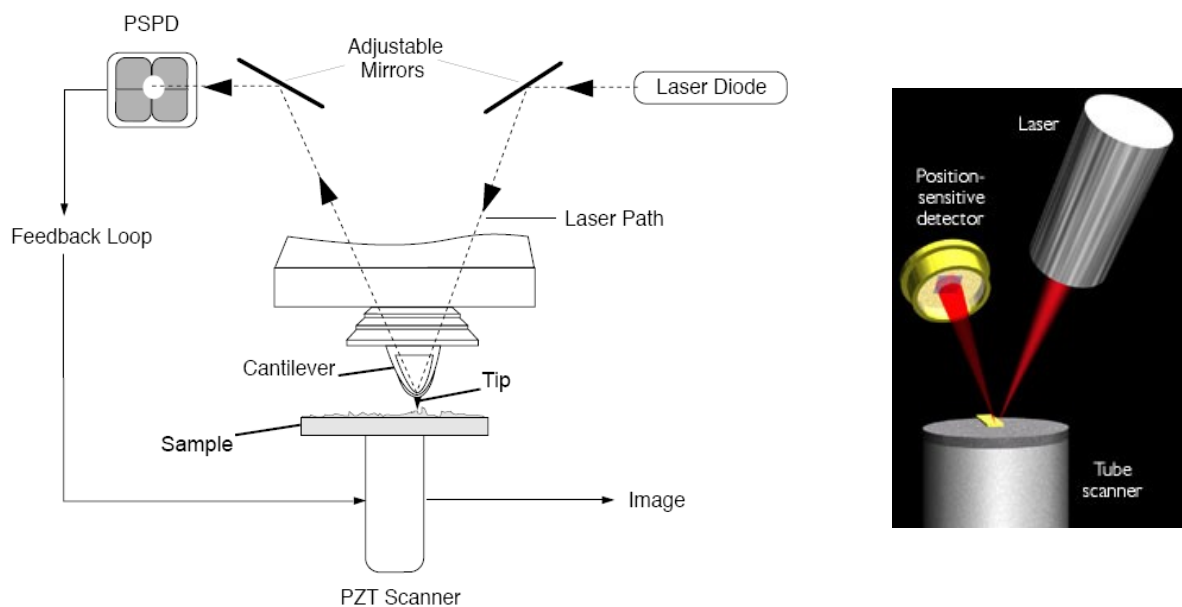


Fig.1. Schita functionala a AFM-ului

Modul de lucru al SPM-ului este ilustrat in Figura 1; acesta are ca principale componente: 1. senzorul 2. tubul piezoelectric; 3. dioda laser; 4. fotodetector; 5. circuit de feedback.

Senzorul este constituit dintr-un cantilever echipat cu un varf ascutit in plasma ce interactioneaza cu suprafata. Un fascicul laser este reflectat de cantilever iar aspectul morfologic al suprafetei este direct asociat cu schimbarea semnalului din fotodetector. Acesta din urma este divizat in patru cadrane, fiecare indicand deflexia si torsiunea cantilever-ului asa cum este indicat in figura 2.

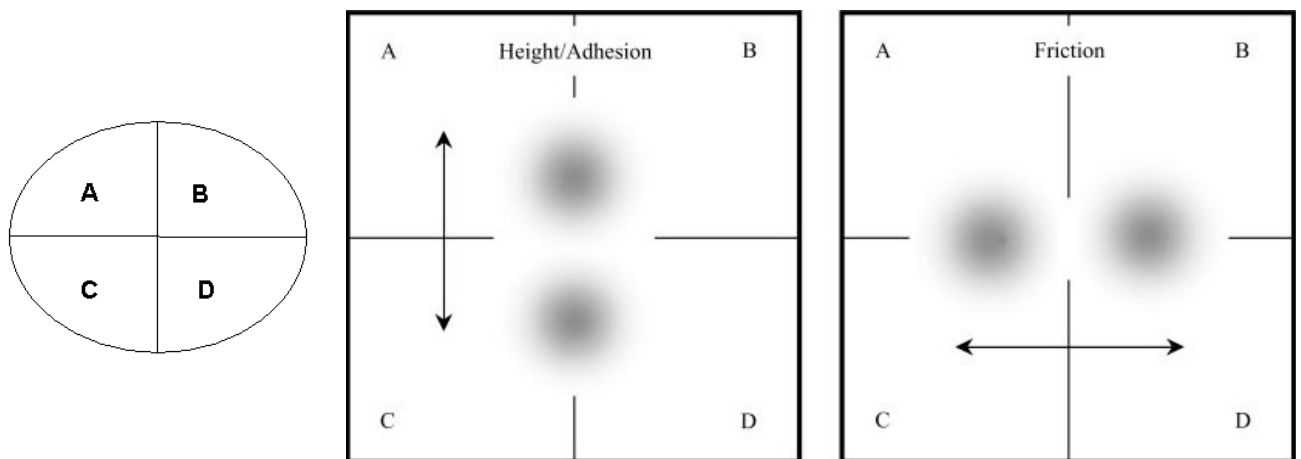
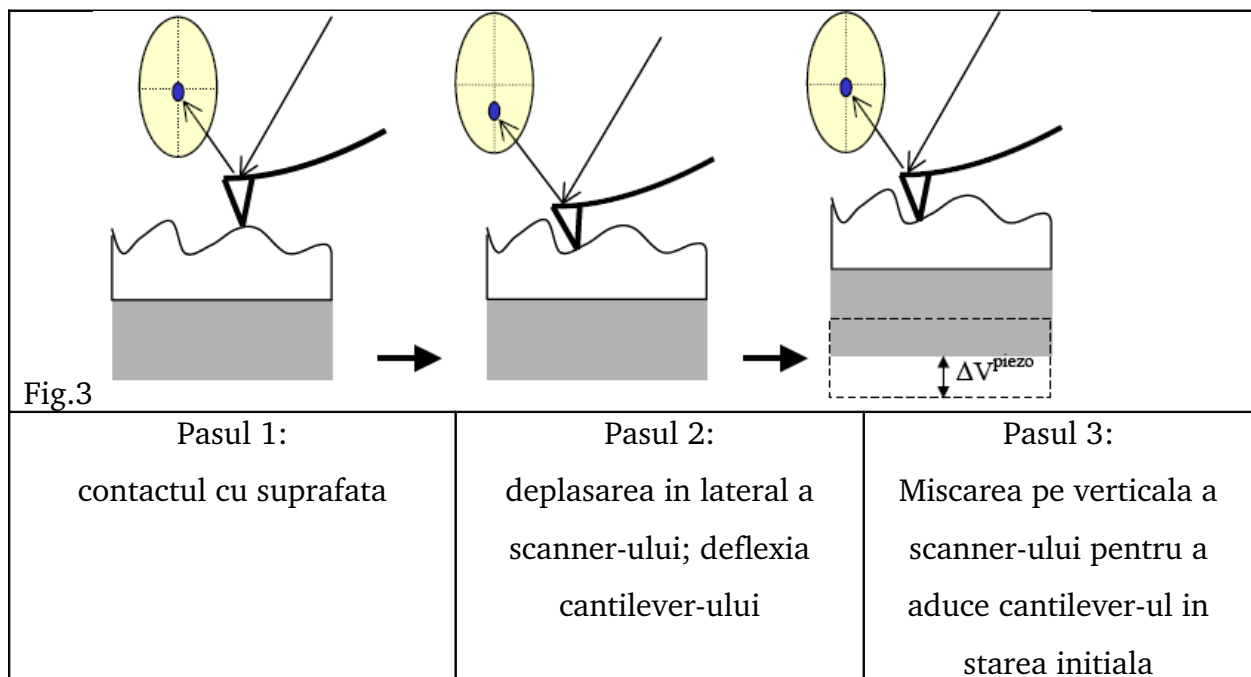


Fig.2. Fotodetector. Semnalul de deflectie =  $(A+C)-(B+D)$  , este numit si semnal de inaltime (height signal); semnalul de torsiune =  $(A+B)-(C+D)$  , semnalul de torsiune este asociat fortei de frecare (lateral force) dintre varf si suprafata.

Modificari de semnal sunt preluate apoi, prin feedback, de un tub piezoelectric cu ajutorul caruia proba studiata este deplasata pe directia Z, senzorul ramanand la o inaltime constanta (figura 3).



### Senzorul AFM

Senzorul (varful) are in general  $\sim 2 \mu\text{m}$  lungime si o raza mai mica de 10 nm iar cantilever-ul are 100-200  $\mu\text{m}$  lungime.

Rezolutia de scanare in cea mai mare masura de dimensiunile varfului. Procesele de microfabricare dezvoltate pentru microelectronica sunt folosite pentru productie

acestor varfuri cu dimensiuni nano. Senzorii sunt in general fabricati din siliciu sau nitrura de siliciu. Sunt folosite diverse tipuri de cantilevare in functie de modul de operare AFM. Acestea pot fi acoperite cu filme subtiri conductive, magnetice, reflective etc.

Varfurile si cantilevarele din SiN sunt fabricate prin procesul descris in figura de mai jos.

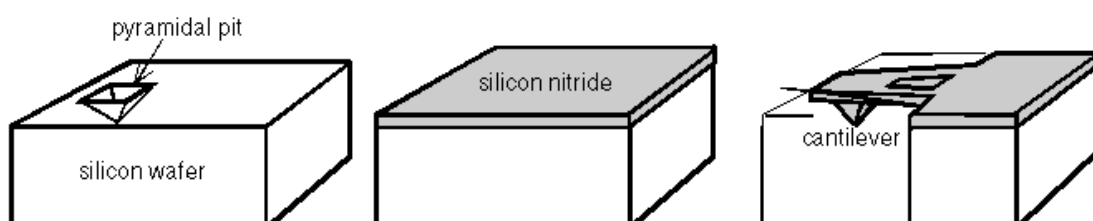
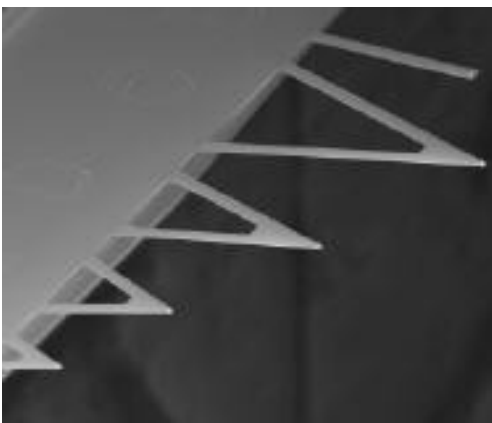
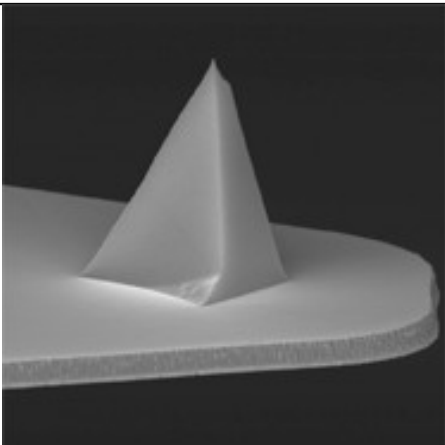


Fig.4 Fabricarea varfului si cantilever-ului din SiN

Prin metoda descrisa in figura 4 sunt fabricate varfuri cu geometrie piramidala sau tetraedrica.

|                                                                                                                                         |                                                                                                                 |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
|                                                      |                              |
| <p>6 cantilevers 0.01-0.50N/m din SiN acoperit cu un film de Au (reflectiv); grosimea lor este de <math>\sim 0.6 \mu\text{m}</math></p> | <p>varf din SiN; are lungimea de 2,5-8 <math>\mu\text{m}</math>; raza medie de <math>\sim 3\text{nm}</math></p> |

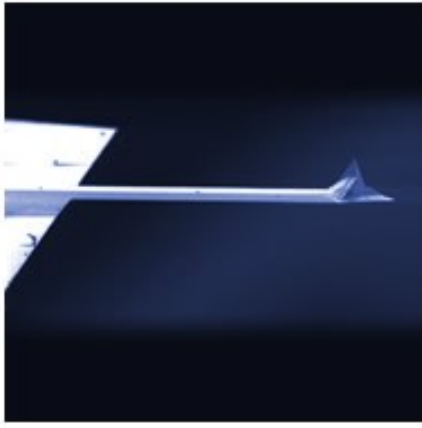
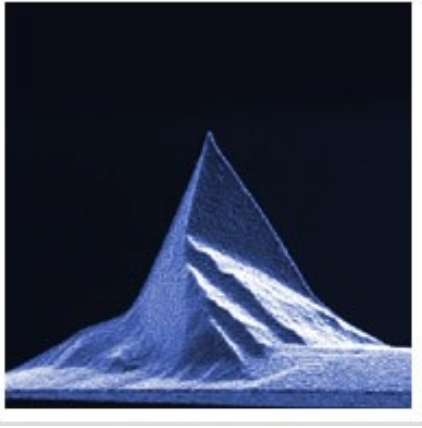
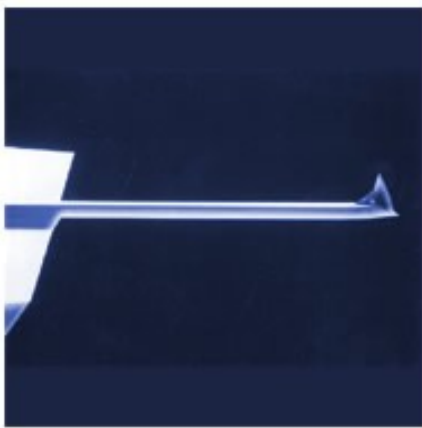
|                                                                                                                                                                                                                  |                                                                                                              |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
|                                                                                                                                 |                            |
| <p>cantilever din Si dopat n acoperit cu un film reflectiv de Al (30nm) pe partea din spate si cu un film de diamant (100nm) pe partea din fata; grosimea cantilever-ului este de 4 <math>\mu\text{m}</math></p> | <p>varf acoperit cu diamant dopat; are lungimea de 10-15 <math>\mu\text{m}</math> si raza medie de 35 nm</p> |
|                                                                                                                                |                           |
| <p>cantilever din Si dopat n; grosimea 4 <math>\mu\text{m}</math></p>                                                                                                                                            | <p>varf de lungime 10-15 <math>\mu\text{m}</math> si raza 15 nm</p>                                          |

Fig. 5 Exemple tipuri de cantilever

### Calcularea constantei de elasticitate

Pentru o precizie cat mai buna constanta de elasticitate pentru fiecare cantilever trebuie determinata cu exactitate.

De-a lungul timpului au fost dezvoltate multe tehnici pentru masurarea constantei de elasticitate a cantilever-ului. Acestea au fost impartite in trei categorii:

1. Modele dimensionale; analize teoretice sau formule semi-empirice sunt folosite pentru a calcula constanta de elasticitate a cantilever-ului bazandu-se pe dimensiunea lor si proprietatile materialelor din care sunt fabricate.
2. Masuratori statistice; constanta de elasticitate este masurata aplicand cantilever-ului o forta cunoscuta.
3. Masuratori dinamice; modul de rezonanta al cantilever-ului este asociat cu constanta de elasticitate.

## 1. Model dimensional

Acest model are ca limitate imposibilitatea de a masura cu o acuratete foarte mare grosimea cantilever-ului. Chiar si in microscopia cu electroni incertitudinea este rareori mai buna decat 5%.

Pentru un cantilever rectangular se aplica teoria Euler-Bernoulli,  $k = \frac{Ewt^3}{4L^3}$  (1) unde  $E$

este modulul elastic,  $w$  este latimea,  $t$  este grosimea si  $L$  este lungimea cantilever-ului. Cantileverul in forma de „V” este echivalat cu doua fascicule paralele cu aceasi dimensiune. Aceasta aproximare a fost pentru prima data propusa de Albrecht fiind mai tarziu luata in considerare de Butt. Sader a fost primul care a indentificat ambiguitatea in definirea parametrilor  $w$  si  $L$  pentru cantilever-ul in forma de „V” si a adus la o forma finala expresia lui  $k$ :

$$k = \frac{Ewt^3}{2L^3} \cos \theta \left[ 1 + \frac{4w^3}{b^3} (3\cos \theta - 2) \right]^{-1} \quad (2) \text{ unde } b \text{ este latimea bazei „V”-ului, } \theta \text{ este}$$

jumatatea unghiului dintre cele doua laturi.

Pentru cantilever rectangular, Cleveland a realizat ca grosimea poate fi eliminata din ecuatia (1) daca se ia in considerare frecventa de rezonanta a cantilever-ului.

$$f_0 \approx \frac{t}{2\pi L^2} \left( \frac{E}{\rho} \right)^{1/2} \quad (3) \quad \text{unde } \rho \text{ este densitatea cantilever-ului}$$

$$k \approx \frac{2\pi^3 w (f_0 L \sqrt{\rho})^3}{\sqrt{E}} \quad (4)$$

## 2. Masurarea statica

Aceasta metoda este bazata pe premisa simpla ca constanta de elasticitate poate fi calculata prin aplicarea unei forte cunoscute cantilever-ului si masurarea deflexiei acestuia. In practica, aplicarea acestei metode este complicata deoarece este dificil de aplicat cu acuratete o forta cunoscuta. Cea mai uzitata metoda ce apartine aceste

categorii este aceea in care se foloseste un cantilever de referinta.  $k=k_{ref}\left(\frac{S_{ref}}{S_{hard}}-1\right)$  (5)

unde  $k_{ref}$  este constanta de elasticitate a cantilever-ului de referinta.  $S_{ref}$  este sensibilitatea cu care s-a masurat deflexia cantilever-ului de referinta, iar  $S_{hard}$  este sensibilitatea cu care s-a masurat deflexia unei suprafete dure. Cantilever-ul a carui constanta elastica se doreste a fi masurata (in continuare il vom numi cantilever X) se aseaza peste cantilever-ul de referinta. Cantilever-ul X trebuie pozitionat peste cantilever-ul de referinta cat mai la capatul acestuia deoarece cantilever-ul de referinta devine cu atat mai rigid cu cat cantilever-ul X este mai aproape de baza sa. Cantilever-ul X este folosit pentru a masura o curba a fortei. Panta curbei in regiunea de contact este comparata cu o curba a fortei pentru o suprafata rigida. Se poate

aplica urmatoarea corectie :  $k=k_{off}\left(\frac{L}{L-\Delta L}\right)^3$  (6) unde  $k_{off}$  este constanta de elasticitate masurata la capatul cantilever-ului,  $L$  este lungimea cantilever-ului de referinta si  $\Delta L$  este distanta dintre varf si capatul cantilever-ului.

Astazi tehnologia permite un foarte bun control asupra dimensiunilor si proprietatilor materialului cantilever-ului comercial astfel incat constanta de elasticitate poate fi calculata cu ajutorul ecuatie (4). Valorile constantei de elasticitate acest tip de cantilever sunt cuprinse in domeniul 0,157-10,4 N/m.

### 3. Masurarea dinamica

Aceasta categorie include trei dintre cele mai folosite metode de calibrare: adaugarea de masa, tunare termica si metoda Sader. Principiile fizice ce stau la baza acestor trei metode sunt complet diferite dar au in comun rapiditatea masurarii semnalului deflexiei.

- Metoda adaugarii de masa, numita si metoda Cleveland este bazata pe urmatoare expresie ce leaga constanta de elasticitate de masa si frecventa de rezonanta a

cantilever-ului.  $f = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{M+m}}$  (7) unde  $m^*$  este „masa efectiva” a cantilever-ului,  $M$  este masa aditionala aplicata la capatul cantilever-ului. Aceasta masa aditionala este reprezentata de sfere de tungsten cu un diametru de 3-10 microni. Din ecuatia (7) putem observa ca adaugand o masa cantilever-ului frecventa de rezonanta acestuia scade.

$$M = \frac{k}{(2\pi f)^2} - m \quad (8)$$

Pentru  $f=f_0$  si  $M=0$  unde  $f_0$  este frecventa de rezonanta initiala a cantilever-ului.

$$m = \frac{k}{(2\pi)^2 f_0^2} \quad (9a)$$

Pentru  $f=f_1$  si  $M=M_1$  unde  $f_1$  este frecventa de rezonanta a cantilever-ului dupa adaugarea greutatii  $k = (2\pi)^2 f_1^2 (M_1 + m)$  (9b)

$$k = \frac{(2\pi)^2 M_1}{\left(\frac{1}{f_1^2} - \frac{1}{f_0^2}\right)} \quad (9c)$$

Exista doi factori ce limiteaza acesta metoda:

1. pozitia in care este aplicata greutatea este esentiala. O corectie in acest sens se

poate face astfel:  $M_{eff} = M_{meas} \left( \frac{L - \Delta L}{L} \right)^3$  (10) unde  $M_{eff}$  este masa efectiva a particulei

iar  $M_{meas}$  este masa masurata a particulei.

2. eroarea de masura a maselor de wolfram. Aceasta masura se face folosind formula volumului unei sfere  $V = (1/6)\pi D^3$  si valoarea densitatii tungstenului bulk ( $19300 \text{ kg/m}^3$ ). Insa particulele de tungsten folosite nu sunt perfect sferice deaceia este de preferat sa se masoare diametrul lor de-a lungul a doua axe si sa se faca media geometrica a acestora,  $D_{avg} = (D_1 D_2)^{1/2}$ .

In ciuda acestor limitari, este universal apreciat ca aceasta metoda ofera un bun standard pentru calibrarea cantilever-ului.

- Metoda Sader

Aceasta metoda este aplicabila doar pentru cantilever rectangular. Deasemenea aceasta teorie necesita satisfacerea urmatoarei conditii  $L \gg w \gg t$ , in practica un raport  $L/w > 3$  este acceptat.  $k = 7.5246 \rho_f w^2 L Q f_0^2 \Gamma(\text{Re})$  (11) unde

$$Re = \frac{2\pi\rho_f f_0 w^2}{4\eta_f} \quad \text{unde } \rho_f \text{ este densitatea fluidului in care este facuta masuratoarea}$$

(de obicei in aer),  $\eta_f$  este viscozitatea fluidului,  $Q$  este factorul de calitate al oscilatiilor cantileverului si  $\Gamma$  este componenta imaginara a functiei de hidrodinamica care este o functie de numarul Reynolds,  $Re$ .

$$A = A_{white} + \frac{A_0 f_0^4}{(f^2 - f_0^2)^2 + \left(\frac{f f_0}{Q}\right)^2} \quad (12) \quad \text{unde } A_{white} \text{ este zgomotul alb, } A_0 \text{ este}$$

frecventa de amplitudine zero.

Functia hidrodinamica implica calcule complexe. Sander a dat o solutie analitica ce este o functie complexa ce foloseste functiile Bessel de gradul 3.

Deși este o metoda complexa din punct de vedere matematic, metoda Sader este foarte convenabila experimental. Frecventa de rezonanta si  $Q$  pot fi masurate precis si nu depind de nici o calibrare a AFM-ului. Dimensiunile cantilever-ului pot fi masurate optic, densitatea si viscozitatea aerului in care se fac masuratorile fiind parametrii foarte importanti. Aceasta metoda nu poate fi aplicata cantilever-elor in forma „V”.

- Tunarea termica

Aceasta metoda este probabil cea mai populara si mai folosita tehnica pentru calibrarea cantilever-ului. Metoda trateaza cantilever-ul ca un oscilator armonic simplu. Hutter si Bechhoefer au afirmat ca frecvent oscilatiilor cantilever-ului se

$$\text{modifica in functie de energia lor termala conform formulei: } k = \frac{k_B T}{\langle z_c^2 \rangle} \quad (13)$$

unde  $k_B$  este constanta Boltzmann ( $1,38 \cdot 10^{-23}$  J/K),  $T$  este temperatura si  $\langle z_c^2 \rangle$  este media patratica a deplasarii cantilever-ului.

Butt si Jaschke au formulat si o corectie a metodei. in aceasta au luat in considerare ca cantilever-ul nu se comporta ideal deci energia oscilatiilor lui difera de cea a unui

$$\text{oscilator armonic simplu. } k = \frac{12 k_B T}{\alpha_i^4 \langle z_i^2 \rangle} \quad (14a)$$

Pentru  $i=1$  (modul fundamental)

$$k = 0.971 \frac{k_B T}{\langle z_1^2 \rangle} \quad (14b) \quad \text{unde } \alpha_i \text{ este o constanta egala cu } 1.8751$$

pentru  $i=1$

Pentru cantilever-ele in forma de „V” aceasta corectie este mai dificil de calculat din cauza expresie neanalitice. Stark a examinat un cantilever in forma de „V” cu lungimea de  $140\mu\text{m}$  si cu o constanata de elasticitate nominala de  $0,1 \text{ N/m}$ . In urma acestei analize, Stark a gasit o valoare similara a corectiei,  $0,965$  in loc de  $0,971$  pentru un cantilever rectangular.

Eroarea absoluta a acestor masuratori de calibrare nu poate fi definita de aceea probabil cel mai bine e sa se calculeze eroarea relativa a fiecarei metode.

In tabelele de mai jos sunt prezentate valorile incertitudinilor calculate cu ajutorul metodei Monte Carlo:

| Parametru masurat            | Eroarea medie                              |
|------------------------------|--------------------------------------------|
| Lungimea cantilever-ului     | 1%                                         |
| Latimea cantilever-ului      | 4%                                         |
| Grosimea cantilever-ului     | 5%                                         |
| Diametru particulei adaugate | 5-10%                                      |
| Modulul de elasticitate      | 5% (Si)<br>20% ( $\text{Si}_x\text{N}_y$ ) |
| Densitate (Si sau W)         | 5%                                         |
| Frecventa de rezonanta       | 0.1%                                       |
| Factorul de calitate         | 1%                                         |
| Sensibilitatea               | 3%                                         |
| Densitatea aerului           | 5%                                         |
| Vascozitatea aerului         | 2.5%                                       |
| Temperatura cantilever-ului  | 3%                                         |

| Metoda           | incertitudine |
|------------------|---------------|
| Adaugare de masa | 15-30%        |
| Sader            | $\sim 4\%$    |
| Tunare termica   | $\sim 8\%$    |

### Scanner AFM

Toate sistemele SPM folosesc traductori piezoelectrice. Majoritatea SPM-urilor folosesc tuburi piezoelectrice. Pe cele doua capete este depus un film subtire de metal (de exemplu Ni) astfel incat prin aplicarea unei tensiuni intre cei doi electrozi se obtine campul electric dorit.

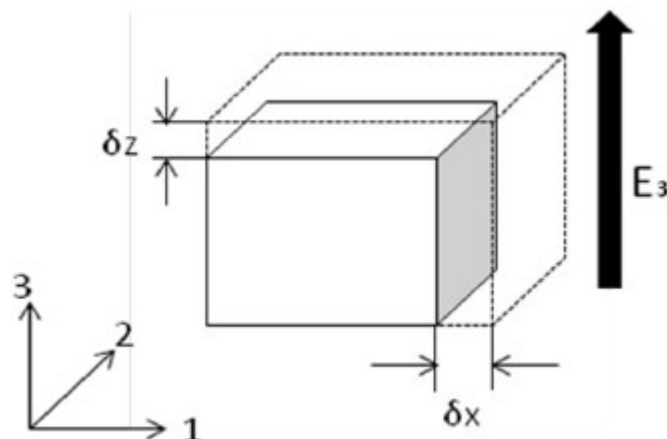


Fig.6 Deformarea in camp electric unui material piezoelectric; coeficientii caracteristici acestuia.

Presupunem ca  $S_1$  si  $S_3$  sunt componentele ce caracterizeaza dilatara de-a lungul axei x, respectiv z cand campul electric  $E_3$  este aplicat de-a lungul axei z ( $S_1 = \delta x/x$ ,  $S_3 = \delta z/z$ , unde x,z sunt lungimile initiale iar,  $\delta x$  si  $\delta z$  sunt variatiile de lungime in urma aplicarii campului electric). Doi coeficienti piezoelectric comuni sunt:  $d_{31} = S_1/E_3$  si  $d_{33} = S_3/E_3$ ; valorile tipice ale acestor coeficienti sunt date in tabelul de mai jos:

|                              | PZT-4D | PZT-5H | PZT-7D | PZT-8 |
|------------------------------|--------|--------|--------|-------|
| $D_{31}(10^{-10}\text{m/V})$ | -1.35  | -2.74  | -1.00  | -1.00 |
| $D_{33}(10^{-10}\text{m/V})$ | 3.15   | 5.93   | 2.25   | 2.25  |

Variatia lungimii tubului poate exprimata astfel:  $\Delta L = 2d_{31}VL/(b-a)$  unde  $a$  si  $b$  sunt diametrul interior ,respectiv exterior al tubului.

Capacitatea este:  $C = \frac{2\epsilon_r \epsilon_0 \pi L}{\ln\left(\frac{b}{a}\right)}$  cu o constanta dielectrica  $\epsilon_r$  are o valoare tipica de

1000 si  $(C/L) \sim 10\text{nF/cm}$ .

Cele mai comun folosit material este un amestec de  $\text{PbTiO}_3$  si  $\text{PbZrO}_3$ , cunoscuta sub numele de PZT.

Exista doua modele principale ale scanner-elor piezoelectrice:

a. Tripod. Trei tuburi piezoelectrice aliniate in directia axelor x, y, respectiv z sunt lipite avand un senzor in origine. Cele trei tuburi se contracta sau dilata putand astfel sa miste senzorului in trei directii (x, y si z).

b. Un scanner mult mai stabil este cel cu un singur tub piezoelectric. Acesta este impartit in patru regiuni egale. Senzorul este plasat la unul dintre capete. Atunci cand este aplicata tensiune pe unul din electrozii sectionali doar acea portiune din tubul piezoelectric se va dilata sau contracta. Astfel tot tubul se va inclina intr-o parte sau alta (x, y). Deflexia in directiile x sau y este data de expresia:

$$\Delta x(\text{sau } \Delta y) = \frac{\sqrt{2}d_{31}VL^2}{\pi Dh} \quad \text{unde } L \text{ este lungimea tubului, } D \text{ este diametrul tubului, } h$$

este grosimea tubului si  $V$  este tensiunea aplicata pe unul dintre cadrane. Daca tensiunea este aplicata pe electrodul interior intreg tubul se la contracta sau dilata pe directia z.

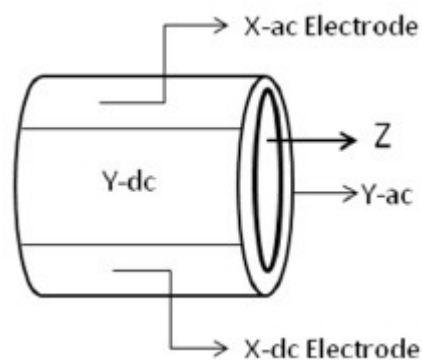


Fig. 7 Scanner-ul

### Circuitul de feedback

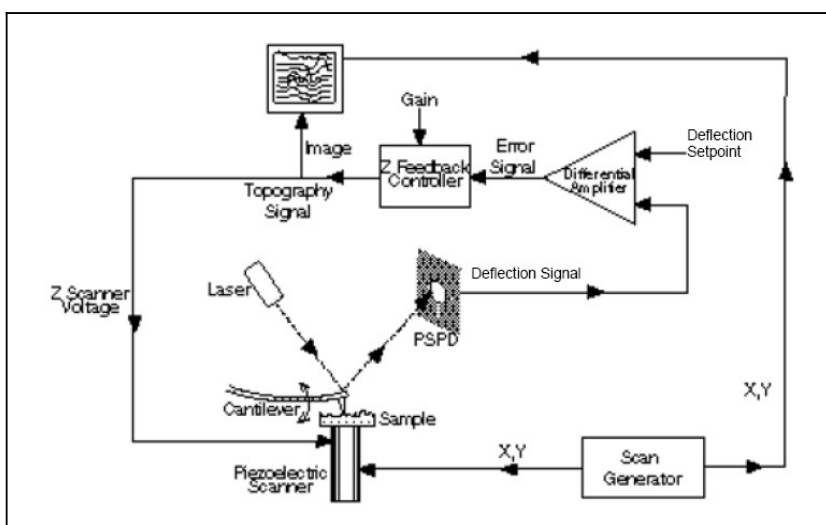


Fig. 8 Circuit feedback AFM

Circuitul de feedback mentine forta de interactie dintre varf si proba la o anumita valoare (setpoint) pentru a evita prabusirea varfului pe suprafata.

Scopul feedback-ului este de a aduce valoarea masurata, O, cat mai aproape de valoarea de referinta R.

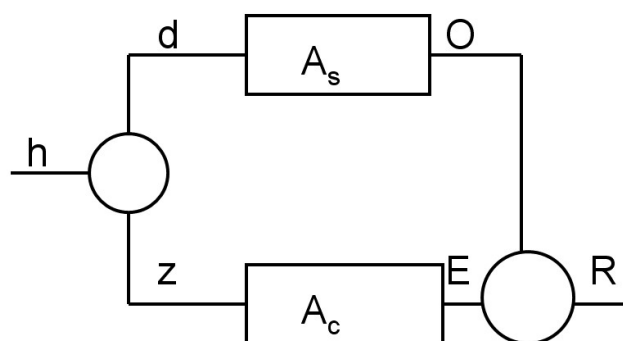


Fig.9 Schema circuitului de feedback folosit in modul curent constant STM

Diferența dintre O si R este eroarea,  $E=R-O$ . Acest semnal de eroare este amplificat si este aplicat electrodului z al scanner-ului.  $A_c$  (in Angstrom/Volt) este aplicarea cu ajutorul căreia se ajustează poziția varfului pe direcția z. De-a lungul scanării, inaltimea probei, h, se va modifica conform topografiei sale. Distanța dintre varf si suprafata este  $d= z-h$ . Acesta distanța este masurata de varf si amplificata;  $A_s$  (in Volt/Angstrom) este amplificarea, atunci

$$\delta O = A_s \delta d = A_s (\delta z - \delta h).$$

Referinta, R, a fost mentinuta constanta, astfel

$$\delta R = 0. \delta E = -\delta O = -A_s (\delta z - \delta h).$$

Pe de alta parte avem  $\delta z = A_c \delta O$

$$\text{Deci } \delta z = A_c A_s (\delta z - \delta h); \quad \delta z = A_c A_s \delta h / (A_c A_s - 1)$$

$A_c A_s$  este numit circuit de amplificare. Se dorește ca vârful sa urmărească suprafața cat mai exact, deci  $A_c A_s \gg 1$  pentru ca  $\delta z = \delta h$ .

In paragraful de mai sus teoria feedback-ului a fost mult simplificata, in realitate fiecare pas are nevoie de un timp de răspuns. In alte cuvinte, daca intr-un pas, vârful scanează o suprafața ce are o variație de inaltime  $\delta h$  atunci ajustarea,  $\delta z$  nu este instantanee. Valoarea  $\delta h$  va fi in intregime compesata intr-un timp  $\tau$ . Acest timp de întârziere duce la instabilitatea circuitului de feedback.

## Amplificarea integrala, proportionala si derivativa

Aceste setari influenteaza raspunsul in timp al circuitului de feedback. Asa cum am precizat in paragraful anterior prin circuitul de feedback se ajusteaza valoare tensiunii aplicate pe tubul piezoelectric scopul fiind minimalizarea semnalului de eroare. Traductoarele piezoelectrice au un timp de raspus caracteristic functie de tensiunea aplicata pe acestea.

Semnalul de feedback integral este bazat pe suma erorilor anterioare (aceasta metoda va corecta un set de erori continue prea mici pentru a fi corectate prin alte metode).

Semnalul de feedback derivativ este bazat pe diferenta dintre semnalul de eroare curent si semnalul de eroare precedent.

Semnalul de feedback proportional este bazat pe diferenta dintre semnalul actual si semnalul de referinta ( $A_c$  este constant). Pentru a evita oscitatiile circuitului de feedback  $A_c A_s$  trebuie sa fie mic.

Tipurile de amplificare integral, proportional si derivativ reprezinta multiplicarea fiecarui tip de semnal mentionat mai sus. De cele mai multe ori, amplificarea integrala are cel mai important rol in optimizarea comportamentului feedback-ului in SPM (scanning probe microscopy).

## Aria de scanare

In figura 9 sunt prezentate comparativ tehnici folosite pentru analiza suprafetelor.

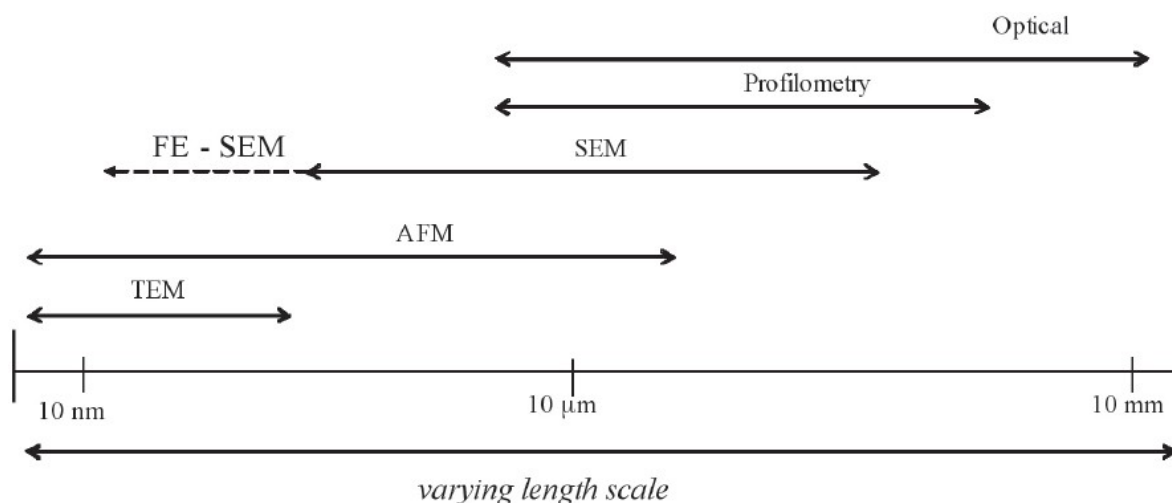


Fig.10 Domeniul de scanare

Cu ajutorul AFM-ului pot fi scanate arii cuprinse între 1nm și 100  $\mu\text{m}$ . În general AFM-ul este echipat cu 2 tipuri de scanner, unul ce poate scana până la 5  $\mu\text{m}$  și un de-al doilea ce poate scana până la 100  $\mu\text{m}$ . Viteza de scanare poate fi setată din soft, între 0.1 Hz până la 100 Hz. În alegerea vitezei de scanare trebuie știut că fiecare sistem are un timp optim de răspuns. Numărul de puncte continute de imaginea obținută în urma scanării poate fi de asemenea setat din soft (128 x 128, 256 x 256, 512 x 512, or 1024 x 1024).

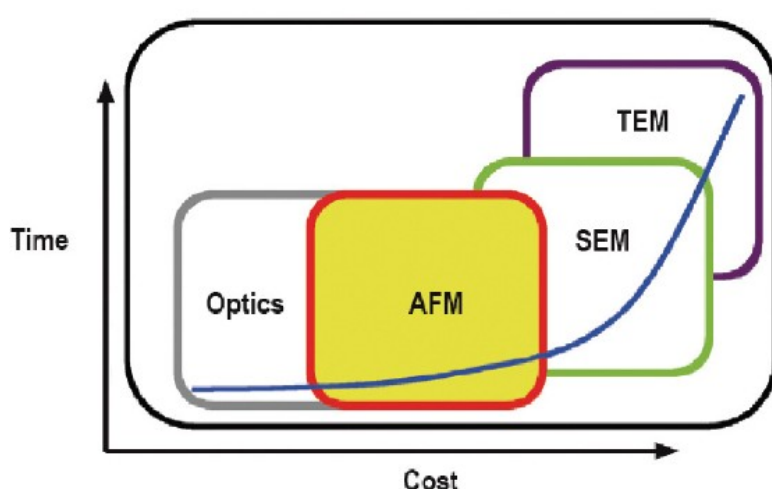


Fig.11 Diagrama comparativă pentru principalele metode de analiză a suprafețelor  
 În figura 10 sunt prezentate comparativ principalele metode de analiză a suprafețelor. Pe ordonată este reprezentat timpul mediu acordat măsurătorilor iar pe abscisă pretul aparatelor.

## Mod de lucru SPM

1. **Modul Contact;** AFM-ul măsoară topografia probelor prin baleierea unui varf pe o suprafață atât în aer cât și în lichid. Lateral Force Microscopy (LFM) măsoară forțele de frecare dintre varf și suprafața studiată.

Imaginile sunt generate cu ajutorul unui semnal DC ce vine de la fotodetector, acesta fiind asociat cu deflecțiile cantilever-ului în urma interacției acestuia cu suprafața. Setpoint-ul este valoarea de referință pentru deflexia cantilever-ului și indică forța dintre varf și suprafața.

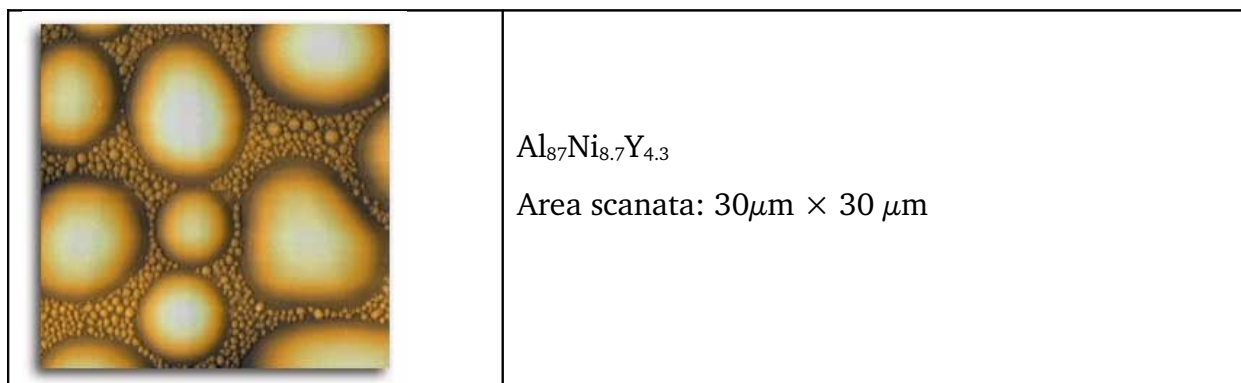


Fig. 12 Modul Contact

2. **Modul Non-Contact**; amplitudinea vibratiilor cantilever-ului au un rol crucial. Setpoint-ul este valoarea de referinta data de frecventa caracteristica cantilever-ului. In acest mod, AFM-ul masoara inaltimile cu ajutorul unui ac ce se afla la 100-200Å de suprafata si care vibreaza cu o anumita frecventa. Modul non-contact elimina fortele de frecare reducand la zero riscul de a zgaria suprafate moi si maresta rezolutia imaginilor obtinute in urma scanarii.

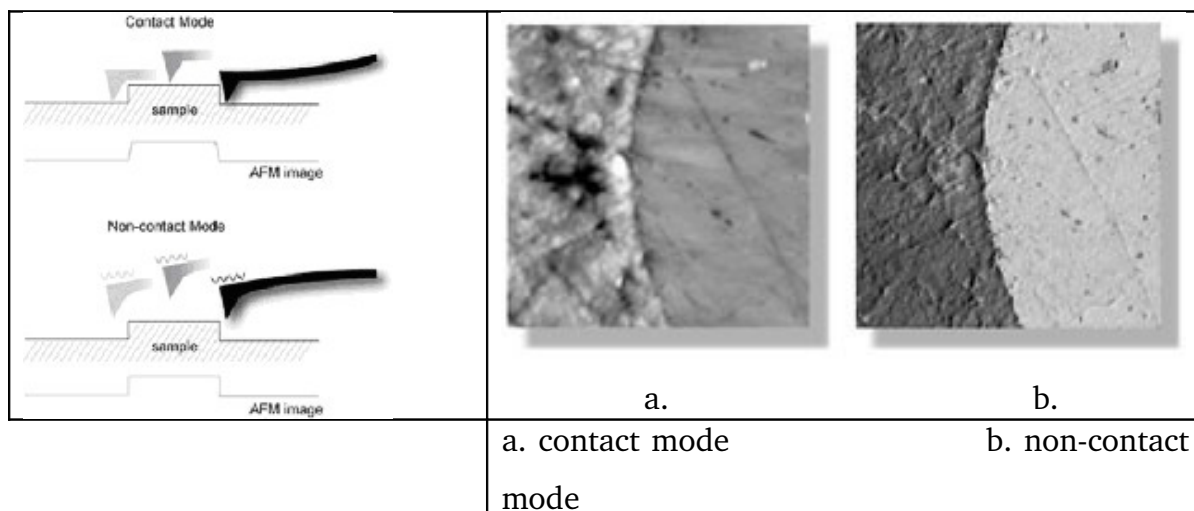


Fig.13 Modul Non-contact

3. **Microscopia cu forta magnetica (MFM)**; masoara gradientul fortei magnetice de pe suprafata probei. In prima etapa o imagine de morfologie a suprafetei este realizata apoi aceasta informatie topografica este folosita pentru a mentine varful deasupra probei la o inaltime constanta. In timpul scanarii, forta magnetica modifica frecventa de vibratie a cantilever-ului. Astfel, MFM poate fi folosit pentru a obtine imagini de morfologie a suprafetelor cat si pentru a crea harti magnetice a acestora.

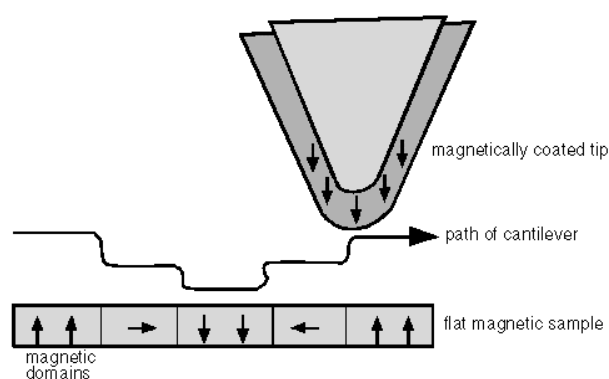


Fig. 14 MFM

Varful folosit pentru astfel de masuratori este unul acoperit cu un film subtire feromagnetic.

Imaginile MFM sunt obtinute un urma masurarii diferentei de amplitudine a oscilatiilor cantilev-ului. Aceste imagini contin informatii despre distributia domeniilor magnetice la suprafata probei. In timpul masuratorii MFM exista doua forte ce actioneaza asupra varfului: magnetica si van der Waals. Astfel, in MFM, semnalul contine atat informatie topografica cat si magnetica generate de forta van der Waals respectiv, forta magnetica. forta magnetica este dominanta pentru distante dintre varf si suprafata mai mari decat in cazul fortei van der Waals. Daca varful este apropiat de suprafata, in regim non-contact, imaginea va fi predominant topografica. Cu cat distanta dintre varf si suprafata creste forta magnetica devine predominanta.

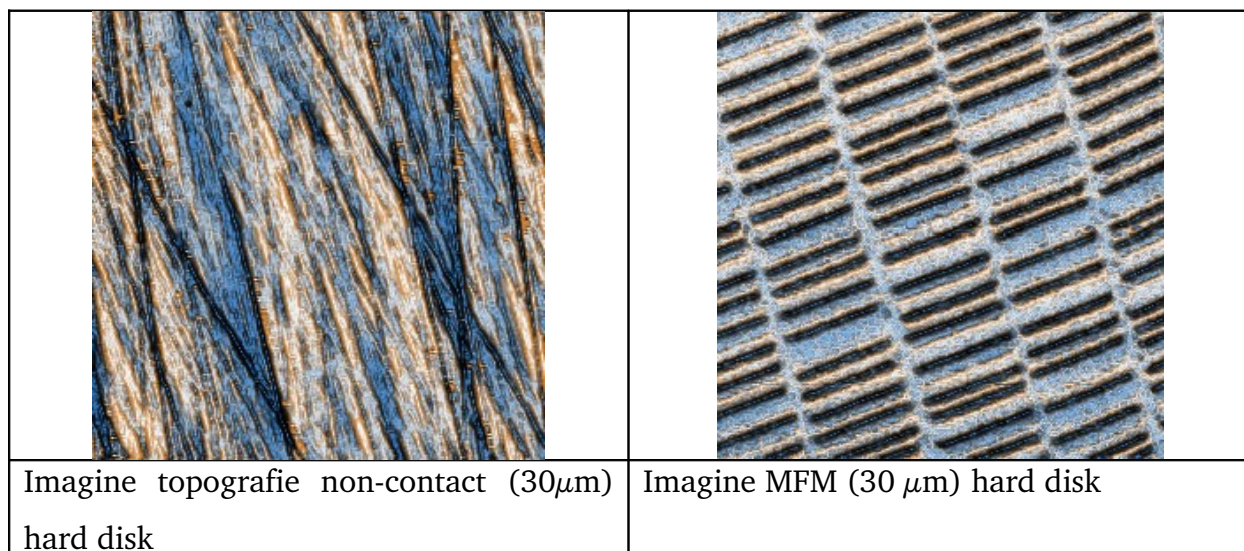


Fig. 15 MFM

4. *Microscopie cu forta electrostatica (EFM- electrostatic force microscopy)*; inregistreaza gradientul fortei electrostatice de pe suprafata probei studiate. In prima etapa o imagine topografica a suprafetei este realizata apoi aceasta

informatie este folosita pentru a mentine varful deasupra probei la o inaltime constanta si pentru a masura forta electrostatica.

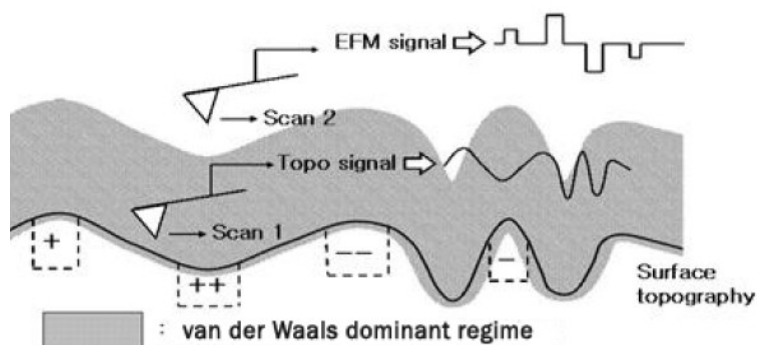


Fig. 16 EFM

Cantilever-ul este deflectat cand acesta trece peste portiuni incarcate electric. Astfel imaginile EFM contin informatii despre proprietatile electrice ale probei, precum potentialul suprafetei si distributia de sarcina de pe aceasta. Amplitudinea deflexiilor este proportionala cu densitatea de sarcina si, in consecinta acesta poate fi masurata cu un sistem clasic laser-fotodetector.

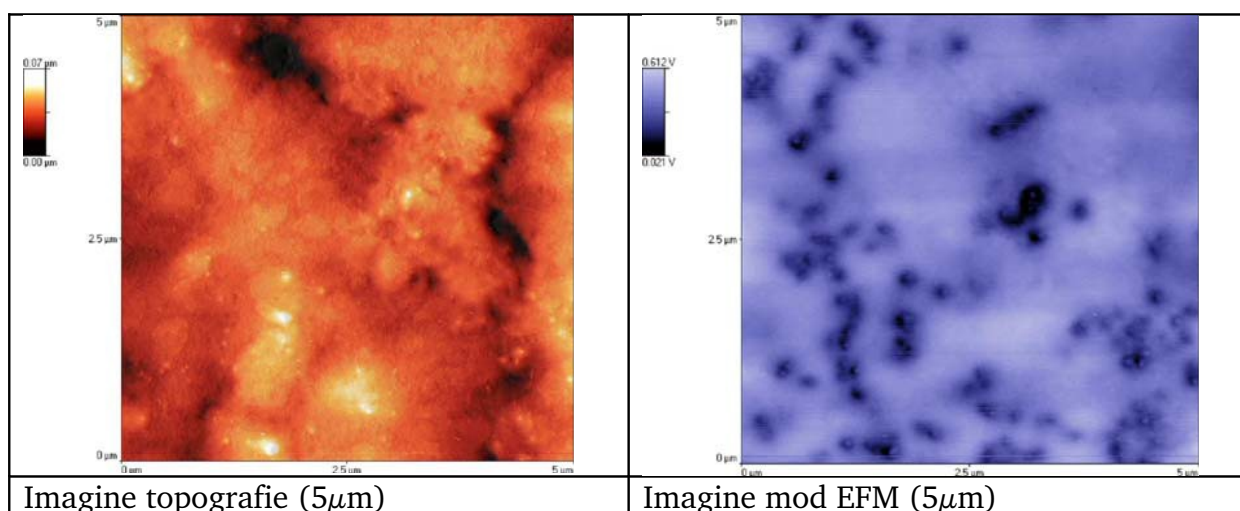
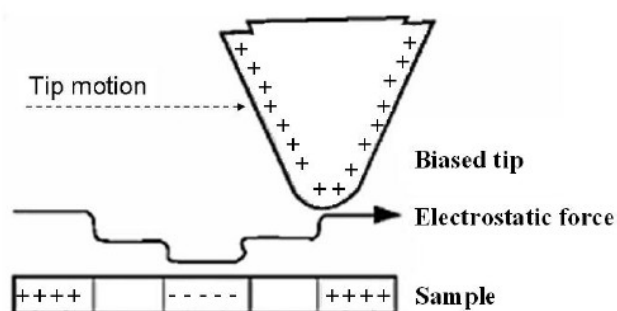


Fig. 17 EFM

EFM-ul este folosit pentru a studia variatia spatiala a purtatorilor de sarcina. Spre exemplu, EFM poate furniza o harta campului electrostatic a unui circuit electronic in timp ce aparatul este in stare „on” sau „off”. Aceasta tehnica este o modalitate pentru a testa „in situ” microprocesoare la o scala de sub-micron.

5. **Microscopie de conductivitate (C-AFM- conductive atomic force microscopy);** caracterizeaza variatia de conductivitate in semiconductori sau in materiale semiconductoare acoperite cu un film subtire de dielectric (grosime de ordinul nanometrilor). C-AFM poate masura curenti in domeniul sub pico-amperi (pA) – micro-amperi ( $\mu A$ ). De obicei, o tensiune DC este aplicata intre varf si proba. Semnalul de feedback  $z$  este folosit pentru a genera o imagine de topografie in Contact mode iar curentul dintre varf si proba este masurat pentru a genera o harta a conductivitatii a materialului analizat.

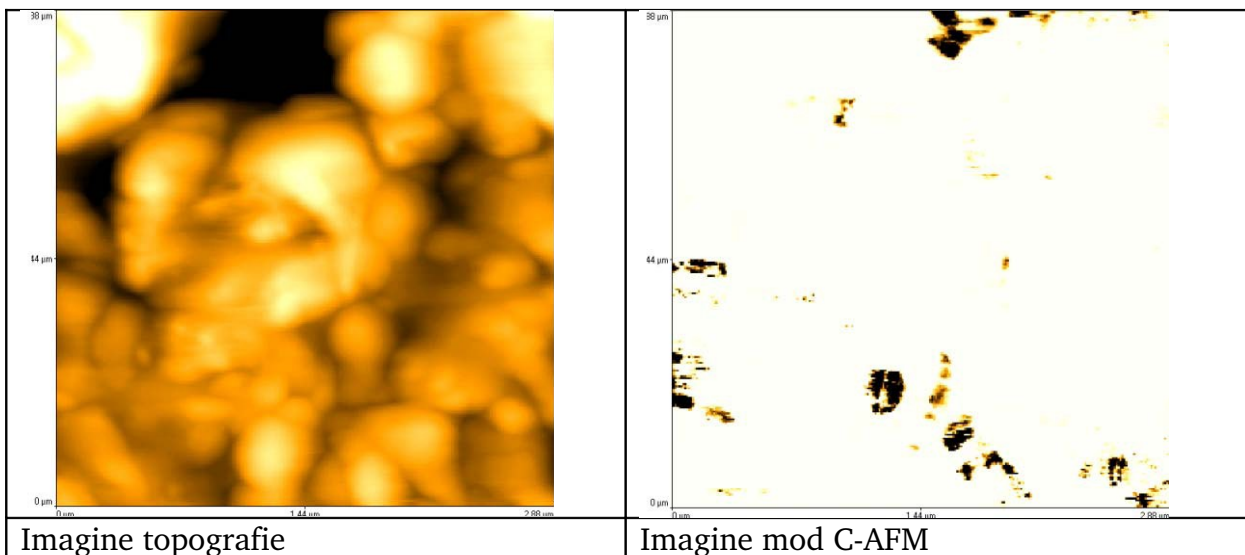


Fig. 18 C-AFM

6. **Nanolitografia;** este folosita pentru a creea desene (sabioane) prin zgariere cu un varf dur (a) sau alterare chimica/ oxidarea locala (b) a suprafetei. De asemenea este folosita pentru teste de duritate si aderenta.

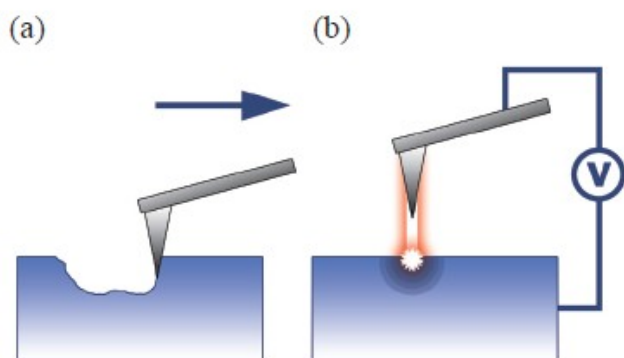


Fig. 19 Nanolitografie

### *Nanoindentare.*

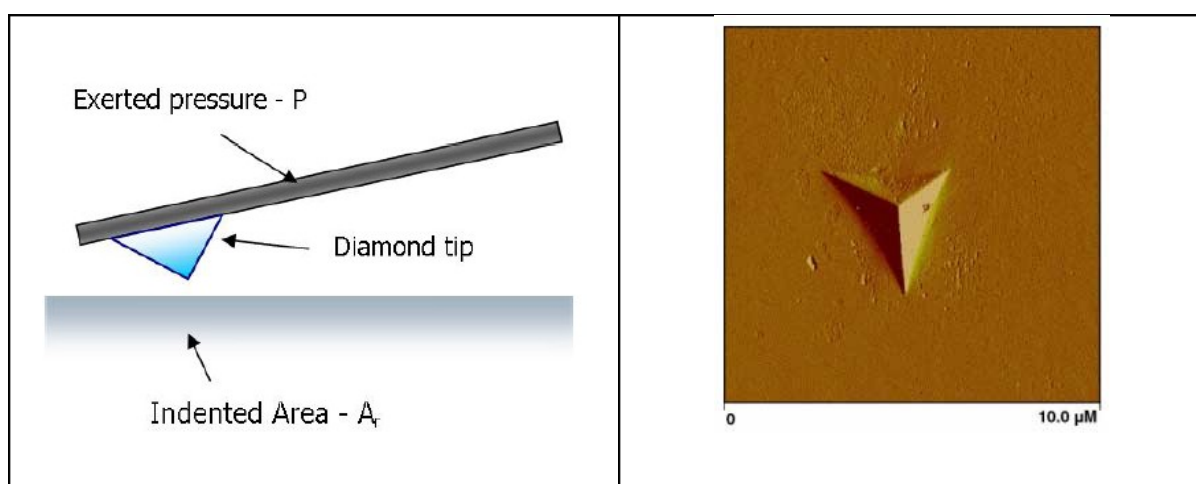


Fig. 20 Nanoindentare

Indentarea presupune apasarea unui varf in proba. Adancimea si suprafata indentarii sunt corelate cu duritatea suprafetei. Alte proprietati precum elasticitatea, viscozitatea si aderenta pot fi de asemenea calculate din datele de indentare.

Cel mai comun varf pentru indentare este cel piramidal din diamant, Berkovich indenter. Un varf mai ascutit ar fi mai eficient pentru o rezolutie si sensibilitate mare, inasa este foarte dificil de a simula si a obtine rezultate cantitative pentru un astfel de varf. Avantajul varfului Berkovich este ca rezultatele pot fi simulate si se poate face o masurare cantitativa a fortei fara a distruge varful pentru indentare.

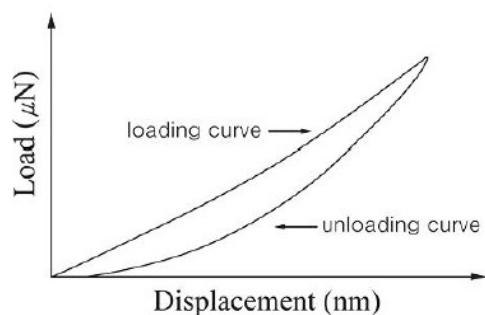


Fig. 21 Curbe nanoindentare

În figura 21 sus sunt prezentate curbele corespunzătoare apăsării și ridicării varfului în timpul nanoindentării.

Rigiditatea probei este calculată făcând raportul dintre forța aplicată și suprafața reziduală a indentării. Modulul Young de elasticitate se calculează din panta curbei corespunzătoare ridicării (retragerii) varfului. Histerizisul indică că deformarea nu este doar elastică, ci parțial plastică.

### ***Litografie anodică.***

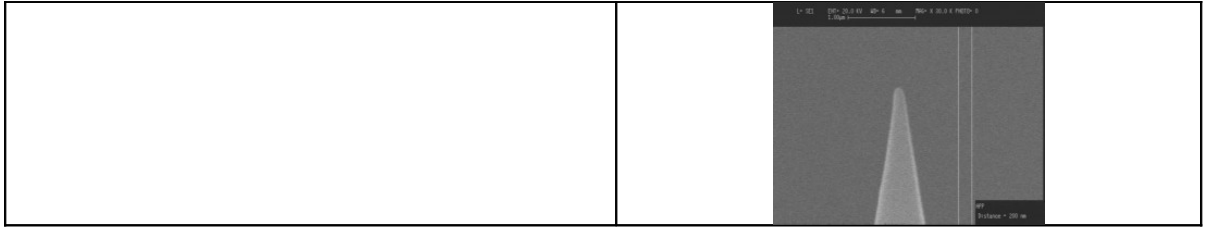
Se aplică o tensiune electrică între varful unui cantilever conductor și o suprafață metalică; procese electrochimice conduc la formarea nanostructurilor oxidice pe suprafața dorită.

Folosind electro-litografierea se pot modifica proprietățile geometrice și compoziționale locale suprafeței eșantionului.



Dimensiunea imaginii este de  $5\mu\text{m} \times 5\mu\text{m}$ .

Nanolitografie prin anodizare pe un monostrat de OTS. Varfului i s-a aplicat o tensiune la suprafața monostratului s-a produs o transformare electrochimică a  $\text{CH}_3$  în  $\text{COOH}$ . Atât litografia cât și scanarea ulterioară s-a făcut cu un varf de tipul celui de mai jos.



7. **Imagistica in lichid**; este folosita pe scala larga in biologie pentru a observa specimene vii intr-un mediul similar cu cel natural. Acest mod de lucru este de asemenea folosit si in electrochimie si aplicatii AFM speciale.

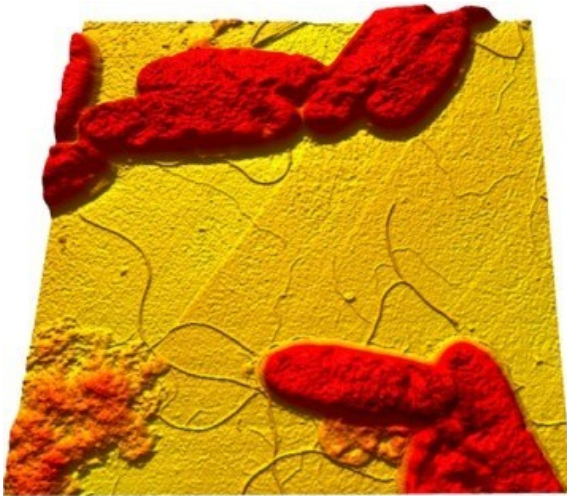


Fig. 22 Imagine contact in lichid; bacteria Shewanella care este intalnita in mediile acvatice; aceasta bacterie produce electricitate.

## Caracteristica metodelor de investigare a suprafetelor

| Metoda                                                                        | Rezolutie                                                   | Natura probelor ce pot si analizate   |
|-------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------|---------------------------------------|
| STM<br>Curentul de tunelare dintre varf si proba                              | Rezolutie verticala<br><0.1 Å<br>Rezolutie laterala<br>~1 Å | - conductori                          |
| SP<br>Profilometru de suprafata                                               | Rezolutie verticala<br><10 Å<br>Rezolutie laterala~1000 Å   | - conductori,izolatori,semiconductori |
| AFM<br>Fora dintre varf si suprafata (forte interatomice si electromagnetice) | Rezolutie verticala<br><1 Å<br>Rezolutie laterala~10 Å      | - conductori,izolatori,semiconductori |
| MFM<br>Fora magnetica                                                         | Rezolutie verticala<br><1 Å<br>Rezolutie laterala~100 Å     | - materiale magnetice                 |
| SCM<br>Capacitanta in prezenta varfului din apropierea suprafatei             | Rezolutie verticala<br><2 Å<br>Rezolutie laterala~5000 Å    | - conductori                          |

## Interactia varf-suprafata

Deflexia cantilever-ului in urma scanarii suprafetei este asociata fortei de interactie dintre varf si proba. Fora de interactie dintre varf si suprafata poate fi modelata conform modelului Lennard-Jones, ce descrie interactia dintre doi atomi neutri.

$$E_p = E_r - \frac{A}{r^6} \quad \text{unde}$$

$E_p$  este energia potentiala,  $E_r$  este potentialul fortelor de respingere ( $E_r > 0$ ) si  $A/r^6$  este distanta dintre nucleele atomilor cei mai apropiati ai moleculelor considerate. Acest ultim parametru are o valoare semnificativa atunci cand  $r$  este foarte mic. Cand doi

atomi sunt pusi unul foarte aproape unul de altul, acestia vor induce un dipol unuia celuilalt prin modificarea norului electronic atomului vecin. Forța dintre dipoli este numită van der Waals și este atractivă când potențialul are forma  $A/r^6$ . Când atomii sunt foarte apropiați unul de altul, o altă forță intervine. Aceasta este o forță repulsivă cu o rază de acțiune foarte mică. Potențialul forței repulsive are forma:  $B/r^{12}$ . Aceasta forță previne colapsarea varfului pe suprafața investigată.

Distanța de echilibru,  $r$ , între moleculele unite prin forța van der Waals (distanța de echilibru între forțele de atracție și cele de respingere) este de ordinul 3-4 Å, deci mare decât distanțele interatomice în legăturile covalente sau ionice. Energia de legătură van der Waals este, pe de altă parte, mult mai mică decât în cazul electrovalențelor, fiind de ordinul căldurii de vaporizare a substanței respective.

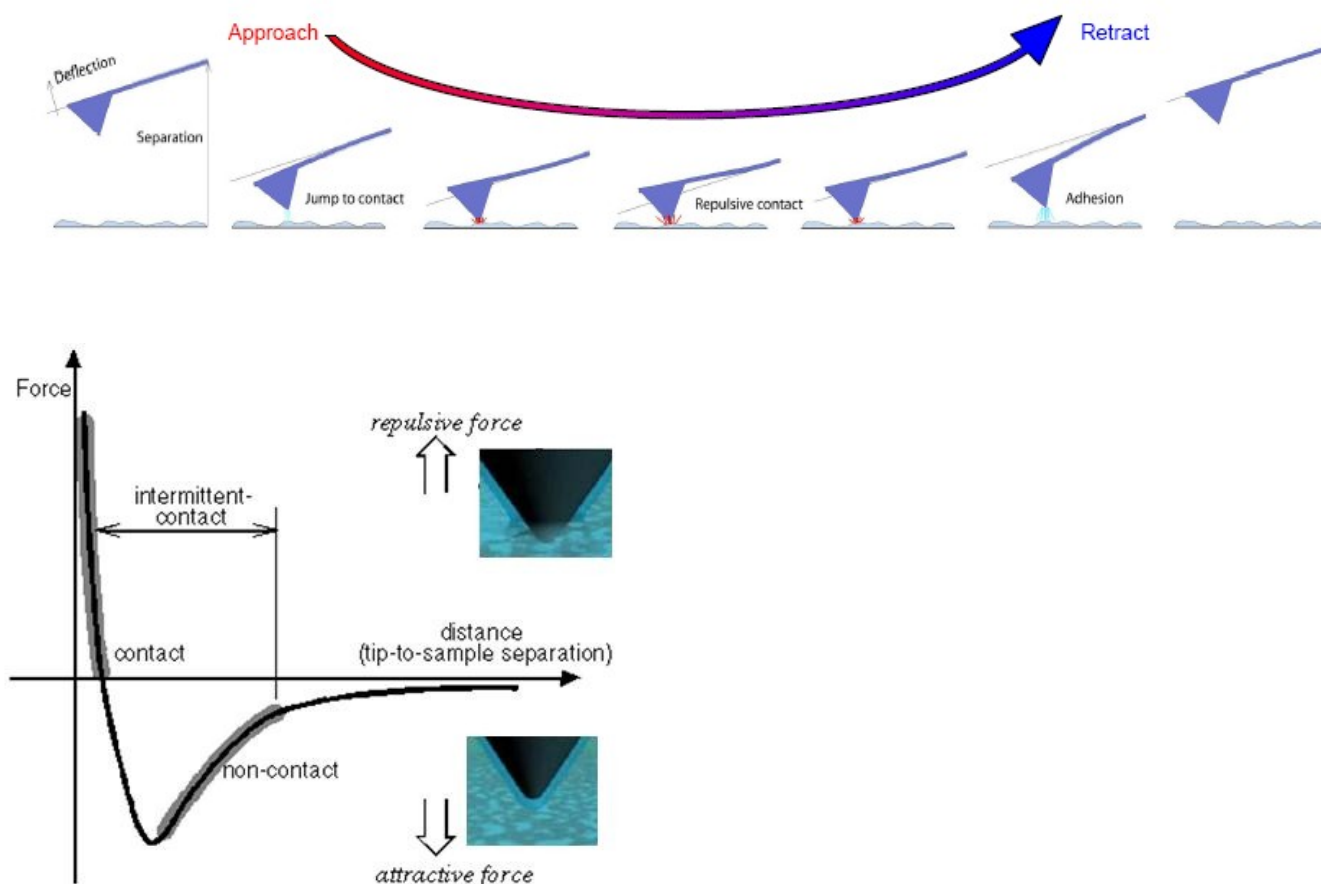


Fig.23 Interacția varf-suprafață

La o distanță mare de probă, forțele de interacție sunt foarte slabe și, în consecință, deflexia cantilever-ului este aproape nulă. Aceasta situație corespunde liniei orizontale din partea dreaptă a curbei. În vid, aer și câteodată în lichid, interacția non-contact dintre varf și probă este atractivă și duce la deflexia cantilever-ului (în jos,  $\alpha < 0$ ). În

timpul apropiierii, varful sare in starea de contact. Tranzitia de la o stare la alta (datorata instabilitatii pozitiei deflexiei) este descrisa de linia aproape verticala din partea stanga-jos a curbei. Daca proba este in continuare ridicata, pentru un material rigid, forta de interactie va creste liniar cu inaltimea probei (portiunea stanga-sus a curbei).

In modul contact, pe langa forta repulsiva van der Waals exista inca doua forte: forte de capilaritate datorate stratului foarte subtire de apa prezent pe suprafata probei si forta exercitata de cantilever-ul insusi.

Atunci cand stratul de apa inconjoara si varful, fortele de capilaritate actioneaza atractiv cu o forta in jur de  $10^{-8}$ N tinand varful in contact cu suprafata. Forta de capilaritate este proportionala cu distanta dintre varf si suprafata. De aceea, atat timp cat varful este in contact cu suprafata, datorita incompresibilitatii (distanta dintre varf si proba ramane constanta) forta de capilaritate se mentine aceasi. In timpul scanarii, forta rezultanta ce actioneaza asupra suprafetei este suma fortelor de capilaritate si fortele exercitate de cantilever (laterale). Aceasta este compensata de forta repulsiva van der Waals (pentru modul contact). Forta totala exercitata asupra suprafetei variaza intre  $10^{-8}$ N pana la  $10^{-7}$ - $10^{-6}$ N (domeniul normal de operare).

## Microscopie prin tunelare (STM- scanning tunnelig microscopy)

STM (scanning tunneling microscope) a fost inventat de G. Binning si H. Rohrer in 1982; in 1986 acestia au primit premiul Nobel.

Din punct de vedere experimental, ideea de baza a STM-ului este urmatoarea:

Un varf metalic este adus foarte aproape fata de suprafata ce se doreste a fi investigata. Este aplicat un potential intre si suprafata.

Conform fizicii clasice, daca nu exista contact intre varf si suprafata, atunci nu exista curent intre acestea. Efectul de tunelare a fost pentru prima data raportat in 1927.

Când doi conductori sunt asezati foarte aproape unul de altul fara sa se atingă, atunci curentul electric poate trece prin spațiul dintre ei. Acest fenomen este numit tunelare si este un efect cuantic. In tunelare doi factori sunt foarte importanți: distanta dintre conductori si proprietățile fizice ale electrozilor.

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} \Psi(x) + V(x) \Psi(x) = E \Psi(x) \quad \text{ec. Schroedinger}$$

Electronul este reprezentat de catre functia de unda  $\Psi(x)$ . Primul termen reprezinta energia cinetica, al doilea energia potentiala. Probabilitatea de a gasi un electron intre pozitiile  $x$  si  $x+dx$  este data de  $\Psi(x)\Psi(x)dx$ .

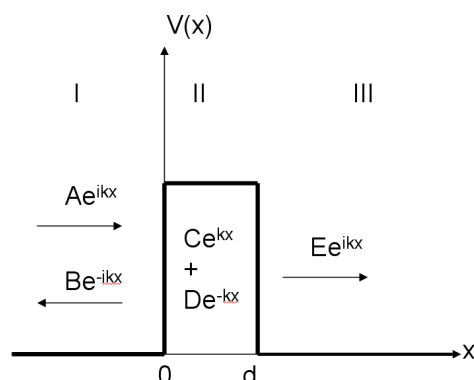


Fig. 24 Tunelarea unui electron printr-o bariera de potential dreptunghiulara.

Presupunem ca electronul se misca initial pe directia  $+x$ . Solutia functiei de unda pentru regiunea I ( $x < 0$ ) este  $\Psi(x) = Ae^{ikx} + Be^{-ikx}$  ( $k = 2\pi/\lambda$ ).  $Ae^{ikx}$  este unda incidenta iar  $B^{-ikx}$  este unda reflectata de bariera. Solutia pentru regiunea III ( $x > 0$ ) este  $\Psi(x) = Ee^{ikx}$ . In regiunea de bariera (II,  $0 \leq x \leq d$ ), solutia nu este o unda plana ci una exponentiala,  $\Psi(x) = Ce^{kx} + De^{-kx}$ .

$R^2 = \frac{|B|^2}{|A|^2}$  este componenta reflectata si  $T^2 = \frac{|E|^2}{|A|^2}$  este componenta transmisa.

$$|T|^2 \approx \exp(-2\kappa d) \text{ unde } \kappa = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}(V-E)}; \quad |T|^2 \approx \exp\left\{-2 \int \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}[V(x)-E]} dx\right\}$$

Curentul de tunelare creste exponential cu distanta:

$I \approx V \exp(-2Kd)$  unde  $K$  este vectorul de unda asociat particulelor din bariera de tunelare (in acest caz, vidul dintre varf si proba).

Densitatea de curent poate avea urmatoarea expresie:

$$j(x) = \frac{\hbar}{2mi} \left[ \Psi(x) \frac{d\Psi(x)}{dx} - \Psi(x) \frac{d\Psi(x)}{dx} \right]$$

Pentru  $x > d$ , densitatea curentului de tunelare este proportional cu  $|T|^2$ . Cum  $|T|^2$  descreste exponential cu  $d$ , curentul de tunelare va descreste tot exponential cu grosimea barierei,  $d$ . Daca spatiul dintre ac si proba se schimba cu 10% (de ordinul  $1\text{\AA}$ ), curentul de tunelare variaza cu un ordin de marime. Aceasta dependenta exponentiala confera STM-ului o rezolutie verticala extrem de buna. Curentul de tunelare este in de-ajuns de mare pentru a putea fi masurat atunci cand  $d$  este de

ordinul  $1\text{nm} \approx \lambda$ . In cazul STM-ului, energia electronului este de cele mai multe ori mai mica decat 1eV. Aceasta energie corespunde unei lungimi de unda de zeci pana la sute de Angstrom. Pentru tensiuni de ordinul 1mV-4V s-au obtinut curenti de tunelare ordinul 0.1nA-10nA.

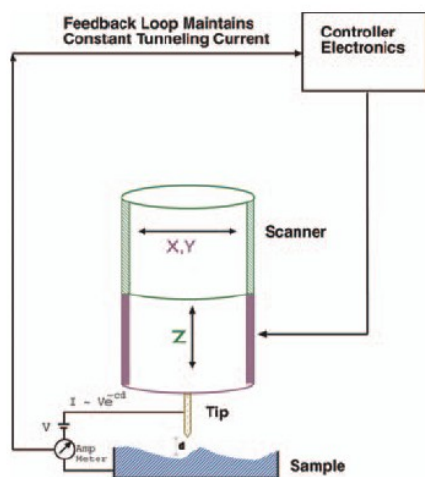


Fig. 25 Schema functionala STM

STM-ul foloseste un ac conductiv foarte ascutit fabricat din wolfram (folosit pentru imagistica in vid) sau platina (folosit pentru imagistica in aer). Este foarte important ca varful sa nu se oxideze deoarece oxidul va izola varful iar masuratorile vor deveni dificile. Intre ac si proba este aplicat un potential electric. Cand distanta dintre varf si suprafata probei este de aproximativ  $10\text{\AA}$  atunci electronii de pe proba incep procesul de tuneare in urma caruia rezulta un curent de tunelare ce variaza in functie de distanta dintre varf si proba, acest semnal este trecut printr-un proces de feedback fiind folosit apoi pentru crearea imaginilor STM. Spre deosebire de AFM, cu ajutorul STM-ului nu se pot obtine imagini ale probelor neconductive.

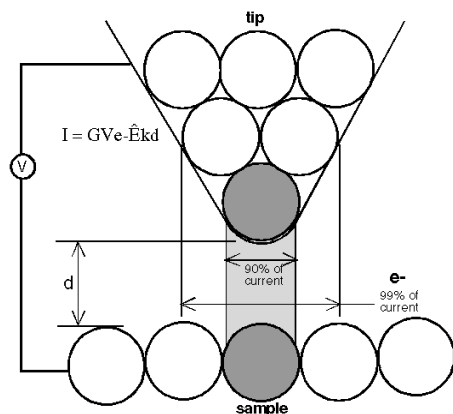


Fig. 26 Interactie ac- proba STM

STM-ul este folosit in doua moduri: inaltime constanta sau curent constant.

In modul inaltime constanta, acul scaneaza in plan orizontal la o distanta constanta fata de proba. Curentul de tunelare variaza in functie de topografia sau de proprietatile electrice ale probei.

In modul curent constant, STM-ul foloseste circuitul de feedback pentru a mentine curentul de tunelare constant prin ajustarea inaltimea scanner-ului in fiecare punct al masuratorii.

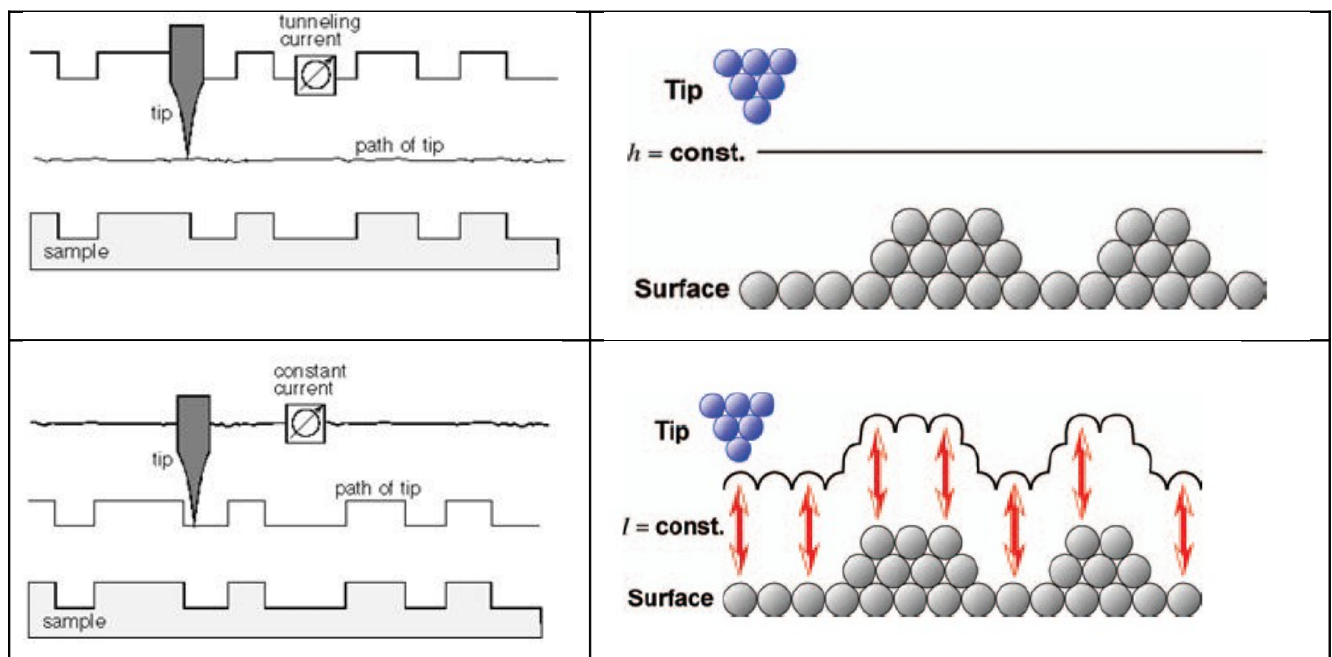


Fig. 27 Modul inaltime constant; modul curent constant

Ambele moduri au atat avantaje cat si dezavantaje. Modul inaltime constanta este mai rapid pentru ca proba nu este miscata pe directia z, insa prin aceasta metoda pot fi investigate doar probe cu suprafete foarte netede. Modul curent constant poate masura neregularitati ale suprafetelor cu mare precizie insa timpul de achizitie este mai mare.

Microscopul se bazeaza pe doi factori importanti :

- Apropierea controlata a varfului metalic, cu ajutorul unui tub piezoelectric;
- Sistem antivibratii performant.

Cu ajutorul STM-ului se pot obtine imagini cu o rezolutie laterala sub-nanometrica.

Daca este folosit modul spectroscopic, tensiunea dintre varf si suprafata este variata,



dintre varf si proba) si natura microscopica a suprafetei (caracterizata prin parametrul de retea, a).

Tersoff a obtinut urmatoarea expresie pentru contrast:

$$\Delta z \approx \frac{2}{k} \exp \left[ -2z \left( k^2 + \frac{\pi^2}{a^2} - k \right) \right]$$

Pentru  $a \gg \pi/k$ , contrastul este mare, aproape independent de distanta

Pentru  $a \ll \pi/k$ , atunci  $\Delta z \approx \exp \left( -\frac{\pi^2 z}{a^2 k} \right)$ , contrastul depinde exponential de distanta dintre varf si suprafata.

### ***Interactia varf-suprafata***

Cand varful este adus foarte aproape de proba, interactia varf-suprafata creste devenind astfel posibila smulgerea atomilor din suprafata sau manipularea atomilor adsorbiti. In continuare sunt prezentate trei modalitati de manipulare:

#### **1. Modul atractiv (Pulling Mode)**

Acest mod foloseste forta atractiva dintre varf si suprafata (adatom). Varful este adus foarte aproape de suprafata curentul de cunelare crescand. Varful este miscat pe orizontala, adatomul urmandu-l timp in care ramane prins pe suprafata.

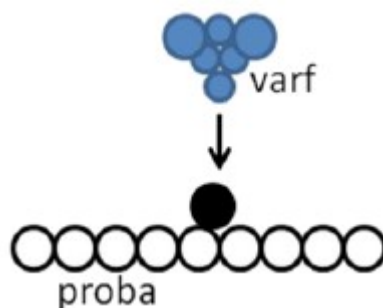
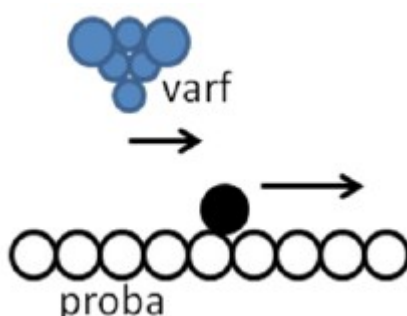


Fig. 29 Modul atractiv

#### **2. Modul repulsiv (Pushing Mode)**

Este similar modului atractiv, exceptand faptul ca acesta face uz de forte de respingere dintre varf si suprafata.



### 3. Modul glisant (Sliding Mode)

În acest mod, forțele dintre varf și atom sunt atractive, însă varful este adus atât de aproape de suprafață încât atomul „sare” pe acesta. În final varful este ridicat iar atomul cade pe suprafață.

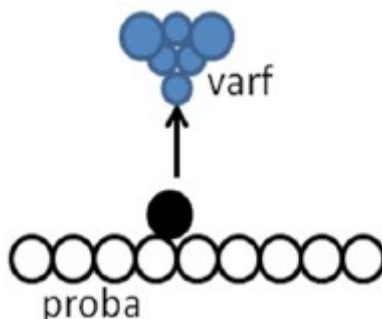


Fig. 31 Modul glisant

În modul STM, varful poate interacționa cu suprafața la curenți și tensiuni mari. În acest caz, legături chimice pot fi distruse de către câmpul electric datorită încălzirii locale (interacții inelastice) sau reacții chimice locale pot fi induse (de exemplu dehidrogenizări locale).

Imaginiile STM sunt un mixt de informații topografice și informații legate de structura electronică sau natura chimică a probei de aici și complexitatea interpretării imaginilor obținute prin această metodă.