МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ЗАПОРІЗЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ

МАТЕМАТИЧНИЙ ФАКУЛЬТЕТ
Кафедра загальної та прикладної фізики

КВАЛІФІКАЦІЙНА РОБОТА МАГІСТРА

На тему **«СКАНУЮЧА ТУНЕЛЬНА ТА АТОМНА СИЛОВА МІКРОСКОПІЯ ЯК СУЧАСНІ МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ НАНООБ'ЄКТІВ»**

Виконав студент: 2 курсу, групи 8.1053
спеціальності 105 Прикладна фізика та наноматеріали
(шифр і назва спеціальності)
освітньої програми Прикладна фізика
Є. А. Уланов
(ініціали та прізвище)

Керівник доцент кафедри загальної та прикладної фізики, доцент, кандидат фізико-математичних наук, Яновський О. С.
(посада, вчене звання, науковий ступінь, прізвище та ініціали)

Рецензент професор кафедри фізичного матеріалознавства доцент, доктор фізико-математичних наук Смоляков О. В.
(посада, вчене звання, науковий ступінь, прізвище та ініціали)

Запоріжжя – 2024

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ

ЗАПОРІЗЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ

Факультет Математичний

Кафедра загальної та прикладної фізики

Рівень вищої освіти Магістр

Спеціальність 105 Прикладна фізика та наноматеріали

Освітня програма Прикладна фізика

ЗАТВЕРДЖУЮ
Завідувач кафедри
загальної та прикладної фізики,
професор, доцент, доктор пед. н.
_____ **Андрєєв А.М.**
(підпис)

« ____ » _____ 2024р.

ЗАВДАННЯ

НА КВАЛІФІКАЦІЙНУ РОБОТУ СТУДЕНТОВІ

Уланову Євгену Анатолійовичу
(прізвище, ім'я та по батькові)

1. Тема роботи Скануюча тунельна та атомна силова мікроскопія як сучасні методи дослідження нанооб'єктів

керівник роботи Яновський Олександр Сергійович канд. фіз-мат. наук, доцент
(прізвище, ім'я та по батькові, науковий ступінь, вчене звання)

затверджені наказом ЗНУ від « 01 » Березня 2024 року № 385-С

2. Строк подання студентом роботи 01.12.2024

3. Вихідні дані до роботи 1. Постановка задачі.
2. Перелік літератури.

4. Зміст розрахунково-пояснювальної записки (перелік питань, які потрібно розробити)
1. Основні теоретичні відомості;
2. Матеріали та методи дослідження;
3. Результати та їх обговорення;
4. Висновки.

5. Перелік графічного матеріалу (з точним зазначенням обов'язкових креслень): презентація.

6. Консультанти розділів роботи

Розділ	Прізвище, ініціали та посада консультанта	Підпис, дата	
		завдання видав	завдання прийняв

7. Дата видачі завдання 30.01.2024

КАЛЕНДАРНИЙ ПЛАН

№ /п	Назва етапів кваліфікаційної роботи	Строк виконання етапів роботи	Примітка
1	Теоретичні основи та апаратурна реалізація СТМ та АСМ.	01.10.2024	
2	Порівняння СТМ та АСМ з іншими видами мікроскопії (переваги та недоліки).	15.10.2024	
3	Використання СТМ та АСМ для вивчення атомарно-чистих поверхонь кремнію, германію, вуглецевих наноматеріалів та нанооб'єктів на цих поверхнях.	01.12.2024	
4	Передзахист роботи	19.11.2024	
5	Оформлення та зшивання диплома	01.12.2024	
6	Обговорення результатів та висновки	05.12.2024	
7	Захист кваліфікаційної роботи	11.12.2024	

Студент _____ Є.А. Уланов
(підпис) (ініціали та прізвище)

Керівник роботи _____ О. С. Яновський
(підпис) (ініціали та прізвище)

Нормоконтроль пройдено

Нормоконтролер _____ О. С. Яновський
(підпис) (ініціали та прізвище)

РЕФЕРАТ

Кваліфікаційна робота магістра з теми: «Скануюча тунельна та атомна силова мікроскопія як сучасні методи дослідження нанооб'єктів»: 58 с., 11 рис., 21 джерело.

КЛЮЧОВІ СЛОВА: АТОМНА СИЛОВА МІКРОСКОПІЯ, КАНТИЛЕВЕР, НАПІВПРОВІДНИК, ПОВЕРХНЯ, ПРОВІДНИК, РЕКОНСТРУКЦІЯ, СКАНУЮЧА ЗОНДОВА МІКРОСКОПІЯ, СКАНУЮЧА ТУНЕЛЬНА МІКРОСКОПІЯ.

Мета роботи: провести порівняння різних видів скануючої мікроскопії та привести приклади застосування скануючої тунельної та атомно-силової мікроскопії до вивчення нанооб'єктів.

Об'єкт дослідження – скануюча тунельна та атомна силова мікроскопія.

Предмет дослідження – застосування методів СТМ та АСМ для вивчення атомарно-чистих поверхонь кремнію, а також вуглецевих нанооб'єктів.

Метод дослідження – аналітичний.

В даній роботі проведено аналітичне дослідження сучасних методів вивчення нанооб'єктів.

SUMMARY

Master’s qualification paper: «Scanning tunneling and atomic force microscopy as modern methods of nanoobject research»: 58 pages, 11 figures, 21 sources.

KEY WORDS: ATOMIC FORCE MICROSCOPY, CANTILEVER, SEMICONDUCTOR, SURFACE, CONDUCTOR, RECONSTRUCTION, SCANING PROBE MICROSCOPY, SCANING TUNNELING MICROSCOPY.

The object of the study is scanning tunneling microscopy and atomic force microscopy.

In this study different types of microscopy are compared and provided examples of scanning tunneling and atomic force microscopy use to study dimers on the surface.

The aim of the study is using STM and AFM to investigation of nanoobjects researching.

The method of research is analytical.

In this study an analytical study of modern methods of nanoobjects researching.

ЗМІСТ

ЗАВДАННЯ НА КВАЛІФІКАЦІЙНУ РОБОТУ СТУДЕНТОВІ 2
КАЛЕНДАРНИЙ ПЛАН 3
РЕФЕРАТ 4
SUMMARY 5
ЗМІСТ 6
СКОРОЧЕННЯ ТА УМОВНІ ПОЗНАКИ 8
ВСТУП 9
1 ТЕОРЕТИЧНІ ОСНОВИ ТА АПАРАТУРНА РЕАЛІЗАЦІЯ СКАНУЮЧОЇ ТУНЕЛЬНОЇ ТА АТОМНОЇ СИЛОВОЇ МІКРОСКОПІЇ 9
1.1 ПРИНЦИПИ РОБОТИ СКАНУЮЧИХ ЗОНДОВИХ МІКРОСКОПІВ 9
1.2 СКАНУЮЧІ ЕЛЕМЕНТИ ЗОНДОВИХ МІКРОСКОПІВ 12
1.3 ТЕОРЕТИЧНІ ОСНОВИ СКАНУЮЧОЇ ТУНЕЛЬНОЇ МІКРОСКОПІЇ ... 14
1.4 ТЕОРЕТИЧНІ ОСНОВИ АТОМНО-СИЛОВОЇ МІКРОСКОПІЇ 17
2 ПОРІВНЯННЯ СТМ ТА АСМ З ІНШИМИ МЕТОДАМИ ДОСЛІДЖЕННЯ (ПЕРЕВАГИ ТА НЕДОЛІКИ) 26
2.3 СПІЛЬНІ ПЕРЕВАГИ ТА НЕДОЛІКИ СЗМ 28
2.2 ПЕРЕВАГИ ТА НЕДОЛІКИ ОКРЕМИХ ВИДІВ СЗМ 29
3 ВИКОРИСТАННЯ СТМ ТА АСМ ДЛЯ ВИВЧЕННЯ АТОМАРНО-ЧИСТИХ ПОВЕРХОНЬ КРЕМНІЮ, ВУГЛЕЦЕВИХ НАНОМАТЕРІАЛІВ ТА НАНООБ'ЄКТІВ 31
3.1 ПРИКЛАДИ ВИВЧЕННЯ ПОВЕРХНЕВОЇ СТРУКТУРИ SI (001) ЗА ДОПОМОГОЮ СТМ 31
3.1.1 ТЕОРІЯ ЗОБРАЖЕННЯ ПОВЕРХНІ SI(001) ПОБЛИЗУ ДЕФЕКТІВ 31
3.1.2 ДОСЛІДЖЕННЯ МОДИФІКАЦІЇ ТЕРМІНОВАНИХ ВОДНЕМ ПОВЕРХОНЬ КРЕМНІЮ (001) ЗІ СТРУКТУРАМИ 2×1 І 3×1 ІЗ ЗА ДОПОМОГОЮ СКАНУЮЧОГО ТУНЕЛЬНОГО МІКРОСКОПА 33
3.1.3 ЗАСТОСУВАННЯ СТМ ТА СТС ДО ВИВЧЕННЯ РЕКОНСТРУКЦІЙ НА ПОВЕРХНІ КРЕМНІЮ SI(100) 36
3.2 ПРИКЛАДИ ЗАСТОСУВАННЯ СТМ ДО ВИВЧЕННЯ СТРУКТУРИ (111) 38
3.2.1 ДОСЛІДЖЕННЯ ПЕРЕТВОРЕННЯ ПОВЕРХНЕВИХ СТРУКТУР SI (111) 7×7 В СТРУКТУРИ 3×1 ВНАСЛІДОК АДСОРБЦІЇ NA 38

3.3.2 ВИЗНАЧЕННЯ ПОВЕРХНЕВОЇ СТРУКТУРИ SI_3N_4/SI(111)-8×8: КОМБІНОВАНЕ ДОСЛІДЖЕННЯ ЕЛЕКТРОННОЇ ГОЛОГРАФІЇ КІКУЧІ, СКАНУЮЧОЇ ТУНЕЛЬНОЇ МІКРОСКОПІЇ ТА РОЗРАХУНКІВ AB INITIO 42

3.3.3 ДОСЛІДЖЕННЯ МЕТОДОМ СКАНУЮЧОЇ ТУНЕЛЬНОЇ МІКРОСКОПІЇ СТІЙКОСТІ НАНОСТРУКТУР НА SI(111) ПРИ ПІДВИЩЕНІЙ ТЕМПЕРАТУРІ 45

3.4 ПЕРЕТВОРЕННЯ СТРУКТУР НА ПОВЕРХНІ КРЕМНІЮ ВІД (001) ДО (111)..... 46

3.5 ЕЛЕКТРОПРОВІДНІСТЬ ТОНКИХ ПЛІВОК НЕЛЕГОВАНОГО УЛЬТРАНАНОКРИСТАЛІЧНОГО АЛМАЗУ ТА ЇЇ ЗАЛЕЖНІСТЬ ВІД ХІМІЧНОГО СКЛАДУ І КРИСТАЛІЧНОЇ СТРУКТУРИ 51

3.6 ВИМІРЮВАННЯ ТОПОГРАФІЇ ТА ПОКАЗНИКА ЗАЛОМЛЕННЯ КАНАЛЬНИХ ХВИЛЕВОДІВ ЗА ДОПОМОГОЮ ГІБРИДНОГО АСМ–БОМ 52

3.7 ДОСЛІДЖЕННЯ ЗА ДОПОМОГОЮ СТМ І АСМ ВУГЛЕЦЕВИХ НАНОТРУБОК, ОТРИМАНИХ ШЛЯХОМ ВИСОКОЕНЕРГЕТИЧНОГО ІОННОГО ОПРОМІНЕННЯ ГРАФІТУ 55

РЕЗУЛЬТАТИ РОБОТИ ТА ВИСНОВКИ..... 57

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ 58

СКОРОЧЕННЯ ТА УМОВНІ ПОЗНАЧКИ

АСМ	Атомна силова мікроскопія
НВВ	Надвисокий вакуум
СЗМ	Скануюча зондова мікроскопія
СТМ	Скануюча тунельна мікроскопія

ВСТУП

Поява скануючого тунельного мікроскопа (СТМ) дозволила отримати інструмент для зображення топографії поверхні металів, напівметалів і напівпровідників у реальному просторі [1]. В останні кілька років роздільна здатність досягнула атомних розмірів [2]. Вимірювання топографії, висоти локальних тунельних бар'єрів і скануюча тунельна спектроскопія мають широке застосування [3]. Пізніше Бінніг, Квейт і Гербер [4] запропонували новий інструмент для вимірювання сил взаємодії між зразком і зондом - атомно-силовий мікроскоп (АСМ). У той час як СТМ може досліджувати лише провідники, АСМ можна застосовувати і до вивчення ізоляторів. Перші результати показали роздільну здатність 30 А, в той же час роздільна здатність атомарного рівня була досягнута при вивченні графіту [5].

Об’єкт дослідження – скануюча тунельна та атомна силова мікроскопія.

Предмет дослідження – застосування методів СТМ та АСМ для вивчення атомарно-чистих поверхонь кремнію, германію, а також вуглецевих нанооб’єктів.

Мета роботи: провести порівняння різних видів скануючої мікроскопії та привести приклади застосування скануючої тунельної та атомно-силової мікроскопії до вивчення нанооб’єктів.

Результати дослідження були апробовані на XVII університетській науково-практичній конференції студентів, аспірантів, докторантів і молодих вчених «Молода наука-2024», що проходила 17-22 квітня 2024 року, а також на науково-методичному засіданні кафедри загальної та прикладної фізики ЗНУ (протокол № 4 від 18.11.2024).

Кваліфікаційна робота магістра містить: вступ, три розділи, висновки, перелік посилань (23 джерела), 12 рисунків.

1 ТЕОРЕТИЧНІ ОСНОВИ ТА АПАРАТУРНА РЕАЛІЗАЦІЯ СКАНУЮЧОЇ ТУНЕЛЬНОЇ ТА АТОМНОЇ СИЛОВОЇ МІКРОСКОПІЇ

1.1 Принципи роботи скануючих зондових мікроскопів

Скануючий тунельний мікроскоп (СТМ) був винайдений у 1981 році, а подібний до нього прилад, атомно-силовий мікроскоп (АСМ), був винайдений у 1986 році. Обидва ці мікроскопи належать до групи інструментів та методів, які називаються скануючими зондовими мікроскопами (СЗМ). Їхньою спільною рисою є використання загостреного зонду для сканування за певною схемою для відображення певної характеристики зразка. У поєднанні зі здатністю досліджувати широкий спектр зразків і середовищ - навколишнє середовище, рідина і вакуум - АСМ став методом вибору для багатьох застосувань у галузі візуалізації поверхні з високою роздільною здатністю, в тому числі з атомарною роздільною здатністю. Методи АСМ стали основою нанонауки і нанотехнологій, надаючи можливості для структурної візуалізації і маніпуляцій на нанометровому і атомному рівнях. Окрім простої топографічної візуалізації, АСМ знайшли надзвичайно широке застосування для дослідження електричних, магнітних і механічних властивостей - часто на рівні декількох десятків нанометрів.

Майже від самого початку і одним з поточних напрямків “пошуку святого Грааля” АСМ стало композиційне моделювання, при якому відмінності в матеріалах відображають через сили, що діють між вістрям АСМ і зразком: далекодіючі ван-дер-ваальсові, електростатичні і магнітні сили, короткодіючі сили, зумовлені еластичністю вістря і зразка, а також дисипативні сили, пов'язаним з адгезією, пластичністю, генерацією фононів і вихровими струмами, і це далеко не повний перелік сил. Багато з цих взаємодій, якщо не всі, несуть композиційну інформацію про зразок. Однак

сили також залежать від конфігурації як вістря, так і зразка. Топографія зразка вступає в змову з геометрією наконечника, щоб зробити розгадку конкретних внесків у сумарні сили дуже складною. Наприклад, ситуація з нульовою сумарною силою на зонді може означати, що на нього не діють жодні сили, або що дуже велика сила адгезії (притягання) врівноважується дуже великою силою пружності (відштовхування). Значна частина теоретичних і експериментальних робіт, що проводяться в АСМ, походить від прагнення розділити і зрозуміти ці різні сили і, в підсумку, застосувати їх для ідентифікації конкретних матеріалів і властивостей матеріалів на нанорівні.[6]

У скануючих зондових мікроскопах дослідження мікрорельєфу поверхні та її локальних властивостей проводиться за допомогою виготовлених спеціальним чином зондів у вигляді голок. Робоча частина таких зондів (вістря) має розміри близько десяти нанометрів. Характерна відстань між зондом та поверхнею зразків у зондових мікроскопах у порядку величин складає 0,1-10 нм. В основі роботи зондових мікроскопів лежать різні типи взаємодії зонда із поверхнею. Робота тунельного мікроскопа заснована на явищі перебігу тунельного струму між металевою голкою та провідним зразком; різні типи силової взаємодії лежать в основі роботи атомно-силового, магнітно-силового та електросилового мікроскопів.

Нехай взаємодія зонда з поверхнею характеризується певним параметром P. Якщо є досить чітка та взаємно однозначна залежність цього параметра P від відстані зонд - зразок P = P(z), то даний параметр може бути використаний для організації системи зворотного зв'язку (ЗЗ), що контролює відстань між зондом та зразком. На рис. 1.1 схематично показано загальний принцип організації зворотного зв'язку скануючого зондового мікроскопа.

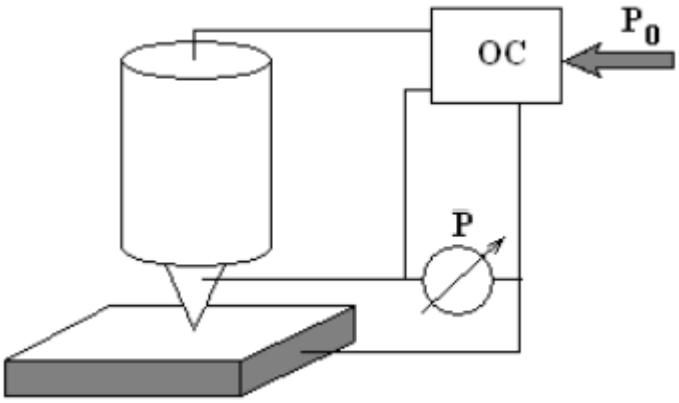


Рисунок 1.1 – Схема зворотного зв’язку зондового мікроскопа, де ОС – позначення для системи зворотного зв’язку (ЗЗ); Р та P_0– певний параметр та його постійне значення

Система ЗЗ підтримує значення параметра Р постійним, рівним величині P_0, що задається оператором. Якщо відстань зонд - зразок змінюється (наприклад, збільшується), то відбувається зміна (збільшення) параметра Р. У системі ЗЗ формується сигнал різниць, пропорційний величині $\Delta P=P–P_0$, який посилюється до потрібної величини та подається на елемент виконання. Елемент виконання обробляє даний сигнал різниць, наближаючи зонд до поверхні або віддаляючи його, доки сигнал різниць не стане рівним нулю. Таким чином можна підтримувати відстань зонд – зразок з високою точністю. В усіх зондових мікроскопах точність підтримки відстані зонд – поверхня досягає величини приблизно 0,01 А. При переміщенні зонда вздовж поверхні зразка відбувається зміна параметра взаємодії Р, обумовлене рельєфом поверхні. Система ЗЗ обробляє ці зміни, так що під час переміщення зонда в площині X, Y сигнал на елементі виконання виявляється пропорційним рельєфу поверхні. Для отримання СЗМ зображення здійснюють спеціальним чином організований процес сканування зразка. Під час сканування зонд спочатку рухається над зразком, уздовж певної лінії (рядкова розгортка), при цьому величина сигналу на елементі виконання, пропорційна рельєфу поверхні, записується в пам'ять комп'ютера. Потім зонд повертається у вихідну точку і переходить на

наступний рядок сканування (кадрова розгортка), і процес повторюється знову. Записаний таким чином під час сканування сигнал зворотного зв'язку обробляється комп'ютером, і потім СЗМ зображення рельєфу поверхні Z= f(x,y) будується за допомогою засобів комп'ютерної графіки. Поряд із дослідженням рельєфу поверхні зондові мікроскопи дають змогу вивчати різні властивості поверхні: механічні, електричні, магнітні, оптичні та багато інших.

1.2 Скануючі елементи зондових мікроскопів

Скануючі елементи (сканери) в СЗМ контролюють робочу відстань зонд – зразок спеціальними маніпуляторами, на яких встановлюються кантилевери. Скануючі елементи для зондових мікроскопів виготовляють з п’єзоелектриків - матеріалів, що мають п'єзоелектричні властивості, тобто змінюють свої розміри у зовнішньому електричному полі.

У скануючій зондовій мікроскопії широкого поширення набули трубчасті п'єзоелементи (рис.1.2). Трубчасті п'єзоелементи є порожнистими тонкостінними циліндрами, виготовленими з п'єзокерамічних. матеріалів. Електроди у вигляді тонких шарів металу наносяться на зовнішню та внутрішню поверхні трубки, а торці трубки залишаються непокритими. Під дією різниці потенціалів між внутрішнім та зовнішнім електродами трубка змінює свої поздовжні розміри.

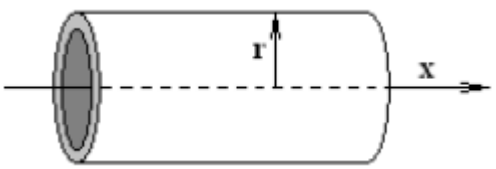


Рисунок 1.2 – Трубчастий п’єзоелемент

З'єднання трьох трубок в один вузол (див. рис. 1.3) дає змогу організувати прецизійні переміщення зонда мікроскопа в трьох взаємно перпендикулярних напрямках. Такий скануючий елемент називається триподом. Його недоліками є складність виготовлення і сильна асиметрія конструкції. На сьогодні в скануючій зондовій мікроскопії найпоширеніше використання знайшли сканери, виготовлені на основі одного трубчастого елемента. Матеріал трубки має радіальний напрямок вектора поляризації.

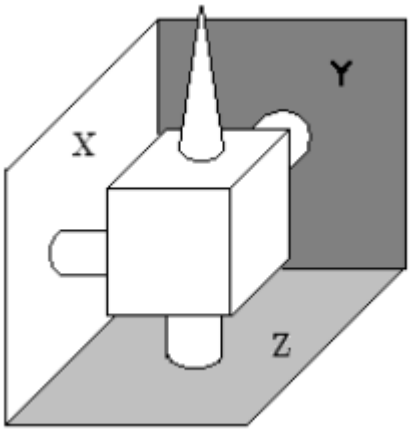


Рисунок 1.3 – Трипод

Внутрішній електрод зазвичай суцільний. Зовнішній електрод сканера розділений за твірною циліндра на чотири секції. Під час подачі протифазних напруг на протилежні секції зовнішнього електрода (відносно внутрішнього) відбувається скорочення ділянки трубки в тому місці, де напрямок поля збігається з напрямком поляризації, і подовження там, де вони спрямовані в протилежні боки. Це призводить до вигину трубки у відповідному напрямку. Таким чином, здійснюється сканування в площині XOY.

Зміна потенціалу внутрішнього електрода щодо всіх зовнішніх секцій призводить до подовження або скорочення трубки по осі Z. Таким способом можна реалізувати трьохкоординатний сканер на базі однієї п’єзотрубки. Реальні скануючі елементи часто мають складнішу конструкцію, проте принципи їхньої роботи залишаються тими ж самими. Широкого

розповсюдження набули також сканери на основі біморфних п'єзоелементів. Біморф являє собою дві пластини п’єзоелектрика, склеєні між собою так, що вектори поляризації $\overline{F}$ і $\overline{P}$ в кожній з них спрямовані в протилежні сторони (див. рис. 1.4).

Вигин біморфа під дією електричних полів покладено в основу роботи біморфних п’єзосканерів. Об’єднуючи три біморфні елементи в одній конструкції, можна реалізувати тринод на біморфних елементах.

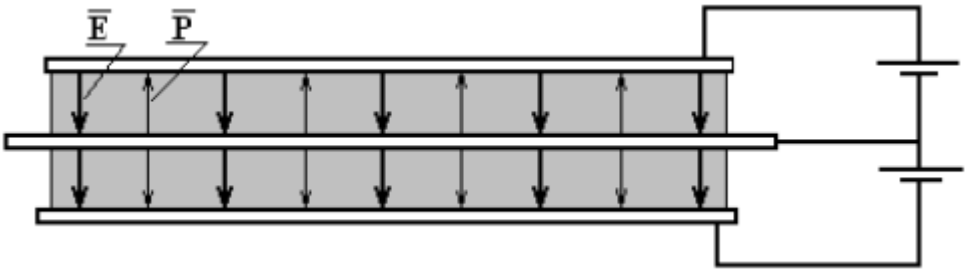


Рисунок 1.4 – будова біморфного п’єзоелемента

1.3 Теоретичні основи скануючої тунельної мікроскопії

Принцип роботи скануючих тунельних мікроскопів заснований на явищі тунелювання електронів через вузький потенційний бар'єр між металевим зондом і провідним зразком у зовнішньому електричному полі - тунельному ефекті, відноситься до принципово квантово-механічних ефектів і не має аналогів у класичній механіці, через що він становить величезний інтерес для дослідників. Цей ефект заснований на корпускулярно-хвильовому дуалізмі - двоїстій природі елементарних частинок.

З погляду класичної механіки очевидно, що жодне матеріальне тіло, що має енергію E, не може подолати потенційний бар'єр висотою V_0 , якщо V_0>E. Втім якщо за матеріальне тіло прийняти електрон, то навіть якщо висота потенційного бар’єру виявиться більше власної енергії електрона, все одно з певною ймовірністю він може опинитися з іншого боку бар’єра, лише трохи змінивши свою енергію. Явище тунелювання випливає з двоїстої

природи електрона, якому притаманні корпускулярно-хвильових властивості. Якби електрон був класичною частинкою, що володіє енергією Е, він, зустрівши на своєму шляху перешкоду, для подолання якої потрібно більше енергії, ніж він має, повинен був би відбитися від цієї перешкоди. Однак, як хвиля, він проходить через цю перешкоду, подібно до того, як рентгенівські хвилі вільно проходять крізь матеріальні об’єкти.

Тому над поверхнею будь-якого провідника або напівпровідника завжди спостерігається деяка кількість вільних електронів, що вийшли за його межі не в результаті термоелектронної емісії, а завдяки тунельному ефекту. Якщо взяти два провідники, розташувати їх на відстані одна від одної L=0,5 нм і прикласти до них порівняно малу різницю потенціалів U (0,1...1В), то між ними виникне електричний струм, зумовлений тунельним ефектом, який називається тунельним струмом I_t.

Якщо повторити той самий дослід з поверхнею досліджуваного тіла і піднести гострий предмет, наприклад, дуже тонку голку з кінчиком завтовшки в атом, то, проводячи голкою над об’єктом, який досліджують (немов би скануючи його поверхню), можна отримувати інформацію про будову матеріального об’єкта на атомному рівні.

На основі цього явища у 1981 році було побудовано перший скануючий тунельний мікроскоп (СТМ), що дав змогу дослідити атоми на поверхні золота, а потім і монокристалічного кремнію.

Робочим органом СТМ, його зондом, є металева голка (в перших варіантах матеріалом для них був вольфрам або сплав платини). Принцип роботи СТМ полягає в тому, що зонд підводиться до досліджуваної поверхні на близьку до міжатомних відстань L (≈0,5 нм) і, під час подачі на зонд постійної напруги, між ними виникає тунельний струм. Він експоненційно залежить від відстані між зондом і зразком. При збільшенні відстані лише на 0,1 нм тунельний струм I_t зменшуються приблизно в 10 разів. Це забезпечує високу роздільну здатність мікроскопа, оскільки незначні зміни за висотою рельєфу поверхні спричиняють суттєву зміну тунельного струму.

Підтримуючи струм і відстань постійними за допомогою системи стеження, зонд сканує поверхню, переміщаючись над нею по осях X і Y, то опускаючись, то піднімаючись залежно від рельєфу досліджуваної поверхні.

Інформація про це переміщення відстежується комп'ютером і програмно візуалізується таким чином, щоб дослідник зміг отримати дані про об'єкт у потрібній йому роздільній здатності.

Залежно від режиму сканування зразків існують два варіанти конструкції СТМ. В режимі постійної висоти зонд переміщується в горизонтальній площині, а тунельний струм змінюється (див рис. 1.5). В залежності від величини тунельного струму в різних точках сканування поверхні зразка вибудовуються топографії поверхні.

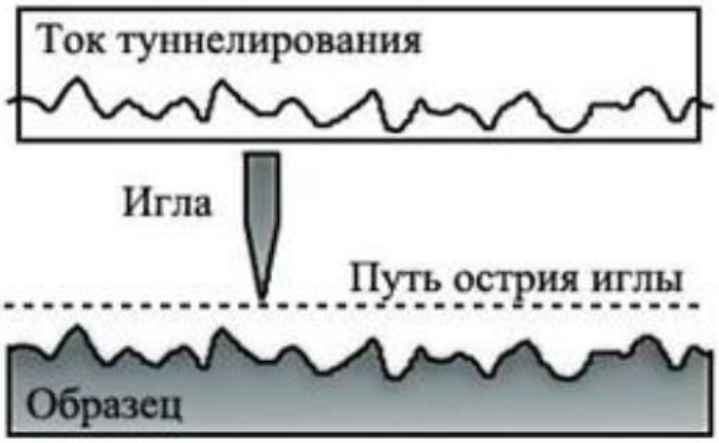


Рисунок 1.5 – Схема горизонтального переміщення зонда над зразком в режимі постійної висоти

В режимі постійного струму СТМ використовують систему зворотного зв'язку щоб підтримувати постійний струм підлаштовуючи висоту скануючого пристрою над поверхнею в кожній її точці (див. рис.1.6).

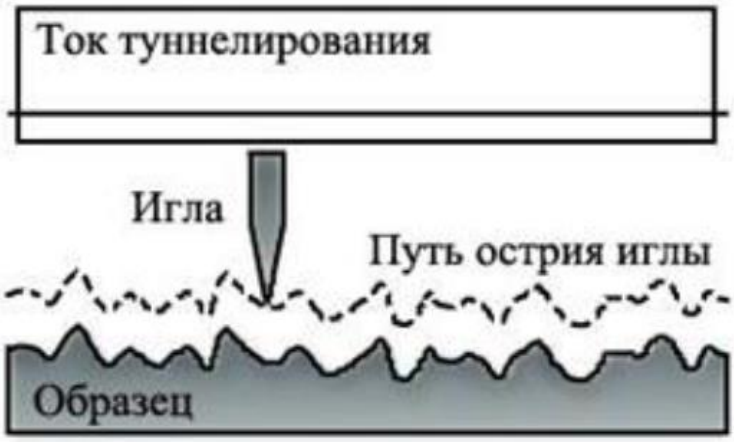


Рисунок 1.6 – Схема переміщення зонда в режимі постійного струму

Кожен з режимів має свої переваги та недоліки. Режим постійної висоти більш швидкий через те, що система не потребує переміщувати скануючий пристрій вертикально, що є доцільним для отримання інформації при дослідженні відносно рівних поверхонь. В режимі постійного струму можна виміряти нерегулярні поверхні, але такі вимірювання займають більше часу.

Тунельний мікроскоп дав ученим можливість досліджувати поверхні на атомарному рівні. Втім цей прилад має низку обмежень. Оскільки його дія заснована на тунельному ефекті, він може бути застосований лише до матеріалів з достатньою електропровідністю.

1.4 Теоретичні основи атомно-силової мікроскопії

Атомно-силовий мікроскоп (АСМ) також належить до СЗМ. Він здатен досліджувати поверхню з точністю до атома, до того ж, ця поверхня не обов’язково має проводити струм. Через це атомно-силовий мікроскоп і зараз є предметом найбільшого інтересу для дослідників.

Принцип дії атомно-силового мікроскопа практично такий же як у скануючого тунельного, але на відміну від СТМ цей мікроскоп заснований на використанні сил міжатомних зв’язків. На малій відстані (близько одного

ангстрема, 1 А = 10^{-10} м) між атомами двох тіл діють сили відштовхування, а на великих відстанях – сили тяжіння. В скануючому атомно-силовому мікроскопі такими тілами є досліджувана поверхня та вістря, яке плавно ковзає над нею. У ролі зонда в АСМ зазвичай використовують алмазну голку. Зі зміною сили F, що діє між поверхнею та вістрям, пружина, на якій кріпиться зонд, відхиляється, і її відхилення реєструється датчиками. Величина відхилення пружного елемента (пружини) надає інформацію про рельєф поверхні.

Оскільки для дослідження за допомогою АСМ зразок не мусить проводити струм, цей метод дозволяє досліджувати властивості провідників, діелектриків, молекул ДНК та інших м'яких матеріалів.

Для реєстрації силової взаємодії між зондом і поверхнею використовуються спеціальні зондові датчики, що являють собою пружну консоль із гострим зондом на кінці (див. рис. 1.7). Сила, що діє на зонд зі сторони поверхні призводить до вигину консолі. Реєструючи величину вигину, можна контролювати силу взаємодії зонда з поверхнею.

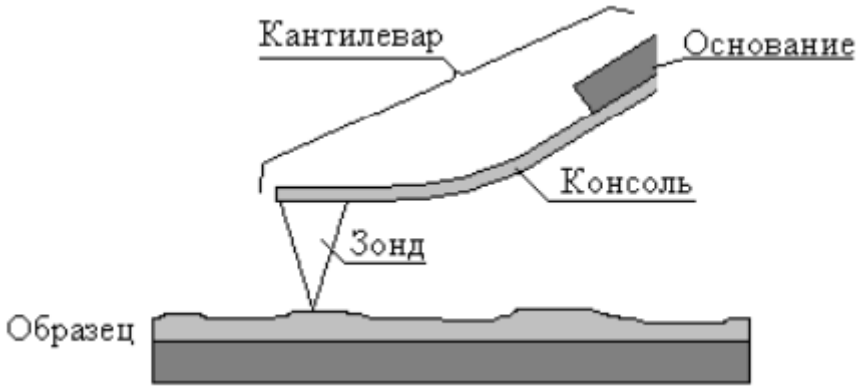


Рисунок 1.7 - Схематичне зображення зондового датчика

Якісно роботу АСМ можна пояснити на прикладі сил Ван-дер-Ваальса. Найчастіше енергію Ван-дер-Ваальсової взаємодії двох атомів, що знаходяться на відстані r один від одного, апроксимують степеневою функцією - потенціалом Леннарда-Джонса

$$U_{LD(}(r) = U_0\left\{-2\left(\frac{r_0}{r}\right)^6 + \left(\frac{r_0}{r}\right)^{12}\right\} \quad (1)$$

Перший доданок в цьому виразі описує притягання на відстані, зумовлене в основному диполь-дипольною взаємодією атомів. Другий доданок враховує відштовхування між атомами на малій відстані. Параметр r_0 – рівноважна відстань між атомами U_0 – значення енергії в мінімумі.

Потенціал Леннарда-Джонса дозволяє оцінити силу взаємодії зонда зі зразком. Загальну енергію системи можна отримати як суму елементарних взаємодій для кожного із атомів зонда та зразка. Тоді для енергії взаємодії маємо

$$W_{PS} = \iint_{V_P V_S} U_{LD}\,(r - r')\, n_P(r') n_S(r) dV dV', \quad (2)$$

де $n_S(r)$ *та* $n_P(r')$ - щільність зразка і зонда. Відповідно силу, яка діє на зонд зі сторони поверхні, можна обчислити наступним чином

$$F_{PS} = -grad\,(W_{PS}), \quad (3)$$

У загальному випадку ця сила має як нормальну до поверхні, так і латеральну складову. Реальна взаємодія зонда зі зразком має складніший характер, проте основні риси цієї взаємодії зберігаються - зонд АСМ відчуває тяжіння від зразка на великих відстанях і відштовхування на малих. Отримання зображень АСМ рельєфу поверхні пов’язане з реєстрацією малих вигинів пружної консолі зондового датчика. В атомно-силовій мікроскопії для цієї мети широко використовують оптичні методи (див рис 1.8)



Рисунок 1.8– Схема оптичної реєстрації в АСМ

Оптична система АСМ налаштовується таким чином, щоб випромінювання напівпровідникового лазера фокусувалося на консолі зондового датчика, а відбитий пучок потрапляв у центр фоточутливої області фотоприймача.

Як позиційно-чутливі фотоприймачі застосовуються чотирьохсекційні напівпровідникові фотодіоди. Основні параметри, які реєструє оптична система - це деформації вигину консолі під дією Z-компонент сил тяжіння або відштовхування (F_z) і деформації крутіння консолі під дією латеральних компонент сил (F_L) взаємодії зонда з поверхнею. Під час сканування зразка в режимі ΔZ = const зонд переміщується вздовж поверхні, при цьому напруга на Z-електроді сканера записується в пам’ять комп’ютера як рельєф поверхні Z-f(x,y).

Просторова роздільна здатність АСМ визначається радіусом заокруглення зонда і чутливістю системи, що реєструє відхилення консолі. Нині реалізовано конструкції АСМ, що дають змогу отримувати атомарну роздільну здатність при дослідженні поверхні зразків.

Методи атомно-силової мікроскопії поділяють на контактні, квазістатичні та безконтактні коливальні. У контактних квазістатичних методах вістря зонда перебуває в безпосередньому контакті з поверхнею, водночас сили тяжіння і відштовхування, що діють з боку зразка,

врівноважуються силою пружності консолі. У цьому випадку використовують кантилевери з малим коефіцієнтом жорсткості. Під час дослідження безконтактним коливальним методом підтримується або безконтактний, або напівконтактний режим коливань кантилевера. У першому випадку кантилевер здійснює вимушені коливання порядку 1 нм, а відстань до поверхні оцінюють за силою Ван-дер-Ваальсових взаємодій із нею. У другому випадку кантилевер коливається поблизу резонансу з амплітудою близько 10-100 нм. Кантилевер підводиться до поверхні таким чином, щоб у нижньому напівперіоді коливань відбувалося дотик до поверхні зразка. Під час сканування зразка реєструють зміну амплітуди і фази коливань кантилевера

Подальший розвиток зондової мікроскопії показав, що викладений вище принцип можна застосувати практично до будь-якого виду взаємодії вістря зонда з поверхнею. Так виник цілий ряд різноманітних підвидів мікроскопів, об’єднаних загальною назвою – скануючі зондові мікроскопи (СЗМ).

Втім інший зондовий мікроскоп – атомно-силовий (АСМ) також здатен досліджувати поверхню з точністю до атома, до того ж, ця поверхня не обов’язково має проводити струм. Через це атомно-силовий мікроскоп і зараз є предметом найбільшого інтересу для дослідників. Принцип дії атомно-силового мікроскопа практично такий же як у скануючого тунельного, але на відміну від СТМ цей мікроскоп заснований на використанні сил міжатомних зв’язків.

На малій відстані (близько одного ангстрема, 1 А = 10^{-10} м) між атомами двох тіл діють сили відштовхування, а на великих відстанях – сили притягування. В скануючому атомно-силовому мікроскопі такими тілами є досліджувана поверхня та вістря, яке ковзає над нею. Як зонд в АСМ зазвичай використовують алмазну голку. Зі зміною сили F, що діє між поверхнею та вістрям, пружина, на якій кріпиться вістря, відхиляється, і її відхилення реєструється датчиками. Величина відхилення пружного

елемента (пружини) надає інформацію про рельєф поверхні. Оскільки дослідження в АСМ не вимагає, щоб зразок був провідником, це уможливлює вивчення властивостей не тільки провідників, але також ізоляторів, молекул ДНК та інших м'яких матеріалів.

Подальший розвиток зондової мікроскопії показав, що викладений вище принцип можна застосувати практично до будь-якого виду взаємодії вістря зонда з поверхнею. Так виник цілий ряд різноманітних підвидів мікроскопів, об'єднаних загальною назвою – скануючі зондові мікроскопи (СЗМ). Найвідомішими на сьогодні різновидами СЗМ є:

- зонди з тунельним ефектом
- атомні силові зонди
- оптичні зонди ближньої дії
- магнітні силові мікроскопи
- електростатичні силові зонди тощо

В конструкції кожного з СЗМ містяться свої відмінності, проте загальна структура роботи в тій чи іншій мірі однакова. У складі комплексу СЗМ зазвичай є комп'ютер, який управляє роботою електромеханічної частин мікроскопа, приймає та записує зареєстровані зондом дані та вибудовує на їх основі СЗМ-зображення. Крім того, за допомогою спеціального програмного забезпечення дослідник може як завгодно маніпулювати отриманим зображенням (масштабувати, розвертати, вибудовувати перерізи тощо) для того щоб проаналізувати отриману картину поверхні.

На сьогоднішній день СЗМ є основними інструментами нанотехнологій. Завдяки значним удосконаленням, вони дозволяють вивчати не тільки топологію (геометричні властивості) досліджуваних об'єктів, а й велику кількість інших характеристик: магнітні та електричні властивості, твердість, однорідність складу поверхні та ін. Крім визначення різних параметрів, сучасні СЗМ дають змогу маніпулювати нанооб'єктами, забезпечувати захоплення окремих атомів і перенесення їх у нову позицію, виробляти атомарну збірку провідників завширшки один атом, надаючи тим

самим поверхням різних предметів нові потрібні якості. Існують два основні способи маніпуляції атомами за допомогою голки СТМ – горизонтальний та вертикальний. При вертикальній маніпуляції після захоплення потрібний атом відривають від поверхні, піднімаючи зонд кілька ангстрем. Процес відриву атома від поверхні контролюють за стрибком струму. Зрозуміло, відрив від поверхні і перетягування вимагає більших зусиль, ніж просто "перекочування" атома по поверхні, як при горизонтальній маніпуляції, зате потім процес перенесення не залежить від перешкод, що зустрічаються на поверхні зразка (сходинок, ям, адсорбованих атомів). Після переміщення в потрібне місце атом "скидають", наближаючи вістря до поверхні і змінюючи напругу на голці.[7]

Жоден інший метод не відкрив двері для прогресу в нанонауці та нанотехнологіях так, як впровадження скануючих зондів у 1980-х роках, оскільки вони пропонують спосіб візуалізації наносвіту. Однак для досягнення максимального ефекту ключовим моментом стала можливість зображати і маніпулювати окремими атомами. Спочатку скануюча тунельна мікроскопія була єдиним методом на основі скануючого зонда, який міг досягти такої роздільної здатності.

Атомно-силова мікроскопія (АСМ), з іншого боку, швидко перетворилася на універсальний інструмент з широким спектром застосувань - від визначення характеристик матеріалів у надвисокому вакуумі та нанотехнологій в умовах навколишнього середовища до біологічних досліджень в рідинах, але її роздільна здатність була обмежена нанометровою шкалою. Причина такого обмеження полягала в тому, що роздільна здатність в зондовій мікроскопії залежить від гостроти вістря. У звичайному режимі роботи АСМ наконечник, розташований на кінці пластинчастої пружини (кантилевері), або пересувається вздовж поверхні при постійному контакті, або м’яко постукує по поверхні під час вібрації, і, незалежно від того, який режим використовується, наконечники швидко тупляться через постійний або переривчастий контакт.

Для збереження атомної гостроти початково гострого наконечника потрібно, щоб він ніколи не торкався поверхні. Але вістря не може отримати жодної інформації про поверхню, якщо не зможе торкнутися її. Ця проблема була вирішена в 1990-х роках завдяки усвідомленню того, що сили притягання, які діють на вістря, коли воно знаходиться в безпосередній близькості до зразка, впливають на резонансну частоту кантилевера, навіть якщо він не перебуває в фактичному контакту з поверхнею. Безконтактна атомно-силова мікроскопія (БК-АСМ) використовує цей ефект, відстежуючи зміщення резонансної частоти кантилевера під дією силового поля поверхні без встановлення фізичного контакту між вістрям і зразком. На превеликий подив багатьох, зміни, викликані окремими атомами, виявилися достатньо великими, щоб їх можна було виявити, і, таким чином, візуалізація атомного масштабу за допомогою АСМ стала реальністю.[11]

2 ПОРІВНЯННЯ СТМ ТА АСМ З ІНШИМИ МЕТОДАМИ ДОСЛІДЖЕННЯ (ПЕРЕВАГИ ТА НЕДОЛІКИ)

2.1 Порівняння з просвічуючою електронною мікроскопією

Електронна мікроскопія є складним, проте ефективним методом вивчення структури матеріалів, їх складу, способу термообробки та одержання. Вона дозволяє у високій роздільній здатності вивчити склад і мікроструктуру для розуміння властивостей матеріалів і включає складні методи аналізу високої точності, включно з мікроскопічними, дифракційними та спектроскопічними дослідженнями.

Роздільна здатність ЕМ задається формулою Релея, яку виводять з розгляду максимального кута розсіяння електронів α, які проходять через об’єктивну лінзу. Формула має вигляд:

$$R=0,61\lambda/\alpha, \quad (4)$$

де R – розмір роздільних деталей, λ- довжина хвилі, α- ефективна діафрагма об’єктивної лінзи.

Висока роздільна здатність, досягнута за рахунок використання випромінювання з малими довжинами хвиль (світлових, рентгенівських, нейтронних) відносно інших видів випромінювання, вважається основною перевагою електронного мікроскопа.[8]

Принцип роботи трансмісійного електронного мікроскопа (ТЕМ) полягає в тому, що електронний промінь, випромінюваний електронною гарматою, проходить через конденсор уздовж оптичної осі корпусу дзеркала у вакуумному каналі та конденсується в різку, яскраву та рівномірну світлову пляму конденсором і освітлює зразок у камері для зразків. Електронний пучок після проходження через зразок несе структурну інформацію

всередині зразка, кількість електронів, що проходять через щільну частину зразка, мала, а кількість електронів, що проходять через розріджену частину, більше; після фокусування та первинного збільшення лінзи об’єктива, електронний промінь. Проміжна лінза, що входить до нижнього етапу, а також перше та друге проекційні дзеркала здійснюють комплексне збільшення зображення, і, нарешті, збільшене електронне зображення проектується на флуоресцентний екран у кімнаті для спостереження. Флуоресцентний екран перетворює електронне зображення на зображення у видимому світлі.

Принципи зображення трансмісійного електронного мікроскопа можна розділити на три випадки:

1. Зображення поглинання: коли електрони потрапляють на зразок із великою масою та щільністю, основним фазоутворюючим ефектом є розсіювання. У випадку більших маси і товщини зразка, кут розсіювання електронів більший, менше електронів проходить, а яскравість зображення слабша. Ранні трансмісійні електронні мікроскопи були засновані на цьому принципі.

2. Дифракційне зображення: після того, як електронний промінь дифрагує на зразку, розподіл амплітуди дифрагованої хвилі в різних положеннях зразка відповідає різній дифракційній силі кожної частини кристала в зразку. Розподіл амплітуди дифрагованих хвиль неоднорідний, що відображає розподіл дефектів кристала.

3. Фазове зображення: коли зразок тонший за 100 Å, електрони можуть проходити крізь зразок. Зміну амплітуди хвилі можна ігнорувати, а зображення формується завдяки зміні фази.

Оскільки електрони легко розсіюються або поглинаються об’єктами, їхнє проникнення низьке, щільність і товщина зразка впливатимуть на кінцеву якість зображення. Необхідно підготувати більш тонкі зрізи, зазвичай 50-100 нм. Тому зразок для спостереження за допомогою трансмісійного електронного мікроскопа потрібно обробити дуже тонко.

Зазвичай використовувані методи: надтонкі зрізи, заморожені ультратонкі зрізи, заморожування-травлення, заморожування-злам тощо. Для рідких зразків це зазвичай спостерігають, підвішуючи зразки на попередньо оброблену мідну сітку.[див. 9]

Попри високу якість результатів досліджень у ПЕМ цей метод у всіх аспектах програє більш сучасним методам СЗМ через складність апаратної реалізації. В першу чергу слід зазначити, що дослідження ПЕМ мають проводитися в умовах надвисокого вакууму, крім того, ці дослідження потребують попереднього нарізання зразків та закріплення на сітці аналізатора. У порівнянні з СЗМ складові частини ПЕМ потребують ретельного калібрування, попередньої обробки зразків для дослідження та створення надточних датчиків .

2.2 Порівняння з дифракційними методами

Дифракція електронів є основним класичним методом дослідження поверхні та отримання прямої інформації про її кристалічну структуру. Саме цей метод дозволив встановити невідповідність розташування атомів на поверхні та в паралельних до неї атомних площинах в об’ємі напівпровідника. Була визначена симетрія елементарних комірок вільних граней та абсорбованих структур. Втім, результати досліджень методами дифракції одержуються у вигляді зображень гратки у зворотному просторі і яка потребує подальшої розшифровки, чим безперечно програє прямим дійсним зображенням, які отримують методи СЗМ.[10]

2.3 Спільні переваги та недоліки СЗМ

Спільною рисою усіх скануючих зондових мікроскопів є використання зонда, закріпленого на рухомому кантилевері для вимірювання певних характеристик досліджуваного зразка на відстані, на якій між зондом та

зразком виникають характерні для кожного з видів мікроскопів сили взаємодії.

Мікроскопи зонд-кантилеверної конструкції включають наступні види: уже згаданий скануючий тунельний мікроскоп, атомно-силовий мікроскоп, магнітний силовий та електросиловий мікроскопи. Всі вони вирізняються тим, що не вимагають особливих умов для використання - наприклад, під час дослідження не вимагається поміщення зразка у вакуумну камеру, в якій ще треба забезпечити створення та підтримку постійного високого чи надвисокого вакууму, як цього вимагає, наприклад, просвічувальна мікроскопія.[див. 6] Більшість видів зондових мікроскопів можна застосувати для досліджень в атмосфері, а не тільки у вакуумі, що зумовлює універсальність та надзвичайну зручність досліджень за допомогою цих видів мікроскопів.

Мікроскопи зонд-кантилеверної конструкції не потребують ані особливої попередньої підготовки зразків перед дослідженням, ані створення спеціальних заряджених частинок для дослідження [див 7].

Простота конструкції робить СТМ та подібні до нього мікроскопи відносно дешевими та більш доступними для придбання, а їхня компактність сприяє легшому та швидшому транспортуванню пристрою за такої потреби.

2.2 Переваги та недоліки окремих видів СЗМ

Скануючий тунельний мікроскоп став першим винайденим скануючим зондовим мікроскопом, чим започаткував клас подібних пристроїв. Принцип дії СТМ заснований на пропусканні тунельного струму між гострим металевим зондом і досліджуваною поверхнею. Зонд переміщується над поверхню зразка в горизонтальній площині, змінюючи відстань залежно від зміни провідності ділянки таким чином, щоб підтримувати струм сталої величини. Вертикальні переміщення задаються прикладеною напругою для

кожної ділянки поверхні, що дозволяє побудувати рельєф. Товщина зразка не впливає на якість дослідження. Через експоненціальну залежність величини напруги від відстані будь які зміни мікрорельєфу поверхні реєструються з високою точністю, що забезпечує

Однак, через природу електричних сил, які лежать в основі його методу досліджень, цей мікроскоп не придатний до досліджень діелектриків та органічних структур.

СТМ з високою точністю може досліджувати поверхню, через яку здатен протікати струм. В свою чергу метод АСМ можна використовувати для дослідження поверхні більш поширених матеріалів – ізоляторів, оскільки цей прилад вимірює неелектричні сили Ван-дер-Вальса, властиві усім поверхням. В число поверхонь, які здатен досліджувати АСМ також входять матеріали з низькою провідністю, включно з органічними сполуками та поверхнями біологічних структур, розширюючи межі застосування цього мікроскопа відносно можливостей СТМ.

Електросиловий міроскоп використовує подібний до попередніх мікроскопів зонд, який відрізняється лише металевим покриттям для вимірювання дуже малих варіацій заряду або електростатичного потенціалу., Такі вимірювання необхідні для характеристики наноструктур або пристроїв з невеликою кількістю елементарних зарядів, виявлення варіацій поверхневого потенціалу в ряді матеріалів на нанометровому рівні, оцінки диполь-дипольних взаємодій, або вивчення транспортування електронів у квантових структурах.

Принципи електросилової мікроскопії подібні до принципів роботи динамічної силової мікроскопії та активно досліджується на предмет здатності ЕСМ вивчати розподіл заряду в наноструктурах. ЕСМ не потребує попередньої підготовки зразків для дослідження, так само як СТМ та АСМ.

Прямі контактні вимірювання просторового розподілу густини струму в мікро- і наносистемах можна здійснити за допомогою контактних зондових методів, та на жаль, такі методи не дозволяють дослідити об'єкти, покриті

ізоляційними або захисними шарами. Крім того ці методи потребують тривалого часу і, в деяких випадках, має відносно низьку просторову роздільну здатність.

Однак, вищезазначені проблеми можуть бути вирішити за допомогою безконтактних методів вимірювання просторового розподілу електричного струму, які базуються на вимірюванні магнітного поля та розв'язанні оберненої задачі Біо-Савара-Лапласа.

В даний час існує три основні експериментальні методи локальних магнітних вимірювань: метод магнітооптичної візуалізації, скануюча магнітометрія Холла та магнітно-силова скануюча мікроскопія (МСМ). МСМ заснована на використанні принципів атомно-силового мікроскопа. В основу методу покладено метод сканування та вимірювання магнітного поля кантилеверним зондом з нанесеним на нього феромагнітним покриттям, яке забезпечує магнітну взаємодію між кантилевером і джерелом магнітного поля.

Перевагою магнітно-силової мікроскопії як методу вимірювання просторового розподілу магнітних полів є висока просторова роздільна здатність приладу - близько декількох нанометрів.

З усього розмаїття розглянутих методів вимірювання магнітних полів магнітно-силова мікроскопія є найбільш підходящим методом вимірювання локальних магнітних полів з точки зору чутливості та просторової роздільної здатності[13].

3 ВИКОРИСТАННЯ СТМ ТА АСМ ДЛЯ ВИВЧЕННЯ АТОМАРНО-ЧИСТИХ ПОВЕРХОНЬ КРЕМНІЮ, ВУГЛЕЦЕВИХ НАНОМАТЕРІАЛІВ ТА НАНООБ'ЄКТІВ

3.1 Приклади вивчення поверхневої структури Si (001) за допомогою СТМ

3.1.1 Теорія зображення поверхні Si(001) поблизу дефектів

За допомогою розрахунків на основі моделі асиметричного димеру було проведено дослідження впливу поверхневих дефектів на структуру поверхні Si(001). Нещодавно за допомогою СТМ було виявлено вплив локальних поверхневих дефектів. Розташування зображень димерів поблизу дефекту добре відтворюється як при низькій, так і при високій температурі на розрахованому СТМ зображенні. Також стало відомо, що в певній конфігурації з кількох дефектів їхній вплив набагато ширший, ніж від простої сума ізольованих дефектів при низьких температурах. Це пояснює, чому на низькотемпературному СТМ-зображенні в області з відносно низькою густиною дефектів спостерігається широка область симетрично розташованих ділянок.

Утворення поверхневого димеру на поверхні Si(001) широко прийнято вважати основним механізмом реконструкції. Тривалий час залишалося дискусійним питання, чи є димери асиметричними або симетричними. Попередні розрахунки передбачали, що асиметричний димер більш стабільний, ніж симетричний. Структура с (4×2) спостерігалася нижче 200 К за допомогою експериментів з дифракції повільних електронів (ДПЕ). З підвищенням температури структура переходить у невпорядкований стан через фазовий перехід порядок-невпорядкованість. Було запропоновано, що структуру с(4×2) можна інтерпретувати в термінах розташування асиметричних димерів. Недавні першопринципові розрахунки чітко показали

це. На реальних зображеннях скануючого тунельного мікроскопа (СТМ) при кімнатній температурі на більшій частині поверхні видно симетричні димери. Асиметричні зображення з’являються лише поблизу дефектів. На низькотемпературних СТМ зображеннях Волкова асиметричні зображення структури c(4×2) видно в значній мірі (60-80% поверхні), але симетричні зображення все ще залишаються в широкій області. Оскільки обидва згадані вище СТМ-зображення містять багато дефектів, було важко розрізнити природу окремих дефектів [14].

Нещодавно Точіхара, Амакуса та Івацукі спостерігали за допомогою низькотемпературної СТМ широкий одиночний домен структури c(4×2) з асиметричним зображенням[15]. Через низьку густину дефектів (1-2%) чітко видно локальний вплив кожного дефекту. Так званий дефект «типу С» сильно впливає на розташування сусідніх димерів. Симетричні зображення димерів спостерігаються вздовж димерного ряду з одного боку від дефекту і поступово переходять в асиметричні. І навпаки, при кімнатній температурі дефект типу С спричиняє появу яскраво вираженого асиметричного зображення сусідніх димерів з обох боків. На певній відстані асиметричні зображення перетворюються на симетричні. Таким чином, дефект типу С має суперечливий характер, тобто він робить зображення сусідніх димерів симетричними, проявляючись як асиметрична основа при низькій температурі, і несиметричними в симетричній основі при кімнатній температурі. Коли ми розглядаємо низькотемпературні СТМ-зображення Волкова, то бачимо, що симетричні зображення з’являються в області з досить низькою густиною дефектів.

3.1.2 Дослідження модифікації термінованих воднем поверхонь кремнію (001) зі структурами 2×1 і 3×1 із за допомогою скануючого тунельного мікроскопа

Було проведено вивчення десорбції та осадження атомів водню (H) на поверхні Si(001)-(2×1)-H та Si(001)-(3×1)-H на атомарному рівні з використанням чистих та покритих H зондів скануючого тунельного мікроскопа. Представлено десорбцію атомів H з цих поверхонь при додатних і від'ємних напругах зміщення зразка з роздільною здатністю від одного до двох атомних рядів і про фазові переходи на атомному рівні від структур 3×1 до структур 2×1 і навпаки. При додатній напрузі зміщення зразка фазові переходи від структур 3×1 до 2×1 супроводжуються великою кількістю обірваних зв'язків на новоутворених структурах 2×1, оскільки десорбція H зі структури 2×1 відбувається при меншому тунельному струмі, ніж утворення фазового переходу. При від'ємній напрузі зміщення зразка < -5 В ситуація змінюється на протилежну: десорбція зі структури 2×1 відбувається за більшого тунельного струму, ніж утворення фазового переходу, і можна досягти «чистих» локальних структур 2×1 з невеликою кількістю обірваних зв'язків. Використовуючи терміновані воднем (H) зонди та підкладки поверхонь Si(001)-(2×1)-H температури, підвищеної приблизно до 400 K, також спостерігаються протилежні локальні фазові переходи від структури 2×1 до структури 3×1, але такі фазові переходи спостерігалися лише при від'ємному струмі зміщення зразка.

Через своє потенційне застосування для створення нових електронних пристроїв від атомного до нанометрового масштабу, модифікації атомів водню (H) на поверхнях кремнію (Si) термінованій воднем H за допомогою зонда скануючого тунельного мікроскопа (СТМ) останнім часом вивчаються багатьма групами дослідників. Дотепер більшість робіт була зосереджена на десорбції H з H-термінованих реконструкцій на поверхні кремнію Si(001)2×1. Механізм десорбції був пов'язаний з коливальним нагріванням за рахунок

непружного розсіювання електронів у випадку позитивного зміщення зразка, а подібний механізм, заснований на десорбції через дірковий резонанс, нещодавно був описаний для випадку негативного зміщення зразка. Використовуючи СТМ, робота, про яку тут повідомляється, зосереджується на інших аспектах маніпуляцій на атомному рівні з Н на Н-обмежених поверхнях Si(001), реконструйованих у структурах 2×1 і 3×1, тобто Si(001)-(2×1)-Н і Si(001)-(3×1)-Н поверхнях, відповідно. Показано, що Н може десорбуватися в атомному масштабі з цих поверхонь при обох полярностях напруги зміщення у зразка. У випадку поверхні Si(001)-(3×1)-Н фазові переходи на атомному масштабі від структури 3×1 до структури 2×1 можна отримати при будь-якій полярності напруги зміщення. При позитивному струмі зміщення зразка фазові переходи супроводжуються великою кількістю обірваних зв'язків на новостворених структурах 2×1, тому що десорбція зі структури 2×1 відбувається при меншому тунельному струмі, ніж при утворенні фазового переходу. Для від'ємного зміщення зразка менше -5 В, десорбція зі структур 2×1 відбувається при більшому тунельного струму, ніж утворення фазового переходу, і можна досягти локальних структур 2×1 з невеликою кількістю обірваних зв'язків. Використовуючи вольфрамові зонди покритими воднем Н при температурах підкладки Si(001)-(2×1)-Н поверхні близько 400 К, протилежні фазові переходи від структур 2×1 до структур 3×1 також були отримані при від'ємному зсуві зразка[16].

3.1.3 Дослідження наноструктурованої поверхні Si(001)-c(8×8) із застосуванням СТМ

Довгоперіодичні реконструкції напівпровідникових поверхонь є захоплюючими прикладами спонтанної наноструктуризації, яка термодинамічно спрямована на досягнення мінімуму вільної енергії поверхні. Чим більша надкомірка реконструкції, тим складніша її атомна структура, яку також важче розшифрувати.

Поверхнева реконструкція Si(001)-c(8×8) є наноструктурним станом на поверхні Si(001), який рідко вдається спостерігати. Цю реконструкцію було виявлено через забруднення зразка слідами міді, нижчими за межу виявлення електронної спектроскопії. Як показало детальне дослідження за допомогою СТМ, ця поверхня не є атомно-рівною у стані c(8×8). Натомість, основні елементи цієї реконструкції належать до двох наступних атомних шарів. Це епітаксійні Si ад-димери в першому атомному шарі та подвійні димерні вакансії в другому атомному шарі.

Метод скануючої тунельної мікроскопії (СТМ) є незамінним інструментом для розуміння складних поверхневих реконструкцій завдяки своїй унікальній атомарній роздільній здатності. Якщо поперечна періодичність поверхні перевищує 1 нм, то реконструкцію можна формально розглядати як наноструктуру. Відомі приклади, які спостерігаються за допомогою СТМ, включають Si(111)-(7×7) та Au(111)-22×√3 реконструкції з характерною періодичністю 2.7 нм та 6.3 нм відповідно.

У Київському національному університеті імені Тараса Шевченка в лабораторії електронної спектроскопії під керівництвом професора М.Г. Находкіна було створено саморобний надвисоковакуумний СТМ , одним з напрямів застосування якого стало дослідження реконструкцій поверхні кремнію та германію, зокрема детальне вивчення кутових ям на реконструкції Si(111)-(7×7).

Напівпровідникова поверхня Si(001) є надзвичайно важливою в технології промислової мікроелектроніки і інтенсивно досліджується протягом кількох останніх десятиліть. Її основним фундаментальним станом є реконструкція димерного ряду 2 × 1 з прямокутною елементарною коміркою 0,768 нм × 0,384 нм, що було остаточно і однозначно встановлено за допомогою методу СТМ. Лабораторія СТМ у науковій групі Находкіна також брала участь у дослідженні Si(001), приділяючи особливу увагу його наноструктурованим станам. У цьому напрямі виконано детальну СТМ характеристику реконструкції Si(001)-c(4×4) та встановлено уточнену

змішану ад-димерну модель цієї поверхні. Її латеральна періодичність 1.536 нм задовольняє визначенню наноструктурованої поверхні, а рушійною силою наноструктурування є досягнення локального мінімуму вільної енергії (замість глобального) для попередньо відшліфованої поверхні кремнію. Дослідження інших авторів виявили подальшу «дальнодіючу» реконструкцію Si(001)-c(8×8), але кілька запропонованих атомних моделей цієї наноструктурованої поверхні (латеральна періодичність 3,072 нм) суперечать одна одній. Можливість атомної роздільної здатності методу СТМ здавалася ідеальною передумовою для вирішення цієї суперечки. Тому детальне СТМ-дослідження наноструктури Si(001)-c(8×8) було поставлено як основну мету цієї роботи, яка була повністю виконана в лабораторії під керівництвом професора Находкіна.[17]

3.1.3 Застосування СТМ та СТС до вивчення реконструкцій на поверхні кремнію Si(100)

Після розроблення Біннінгом і Рорером скануючої тунельної мікроскопії (СТМ) в 1982 році, з її допомогою було проаналізовано багато поверхневих надструктур з отриманням великої кількості інформації. Метод моделювання скануючої тунельної мікроскопії (СТМ) і спектроскопії (СТС) запропоновано, як ефективний на відстанях між зондом та поверхнею, наближених до 5-10 А, і його застосування описано для реконструкцій на поверхонь Si(100).

Скануюча тунельна спектроскопія (СТС), яка є продуктом еволюції СТМ, використовується для характеристики локальних електронних структур і надає надзвичайно цінну інформацію про тверді поверхні. Найціннішою особливістю СТМ є його здатність зображати реальному простір, тоді як СТС добре відомий здатністю локалізації.

Дослідження за допомогою СТМ і СТС реконструкцій на поверхнях Si(100) грає важливу роль в аналізі залучених в реконструкцію структур. Для

поверхні Si (100) було запропоновано багато видів реконструкції. СТМ зробила великий внесок у розуміння цієї поверхні, про що свідчать чіткі спостереження Хамерса, Тромпа і Демута. Вони спостерігали обидві димерні структури симетрії 2×1 і випадковим чином розподілені вакансії на поверхні Si(100) при кімнатних температурах. Вони також спостерігали домени p(2×2) та c(4×2) навколо ділянок дефектів, тоді як масиви симетричних димерів 2×1 виявилися переважаючими в областях без дефектів. Таким чином, моделювання цієї поверхні в реальному просторі виявило різноманітні поверхневих реконструкції.

Симетричні димери 2×1 спостерігалися на вільних від дефектів ділянках, що суперечило попереднім експериментальним результатам, заснованим, наприклад, на дослідженнях за допомогою дифракції повільних електронів (ДПЕ), іонного розсіювання та гелієвої дифракції, які підтвердили наявність несиметричної димерної структури. Більше того, фотоемісійні дослідження виявили що поверхневі зони мають напівпровідникові властивості, але згідно з теоретичними розрахунками у симетричної моделі димерів властивості мають бути металічні, тож до появи напівпровідникових властивостей призводить саме несиметричність.

Причина, чому зображення СТМ показують симетричну димерну структуру в бездефектних областях з’ясовується. Одне з можливих пояснень, звичайно, полягає в тому, що симетричні зображення СТМ насправді відповідає симетричній димерній структурі. Також може бути вірно і протилежне, і якщо так, то відповідальними можуть бути наступні механізми: а) Зонд СТМ переміщує атоми димера, коли він розташований над ними, б) картина СТМ асиметричної димерної структури схожа на симетричний димер, і ці дві структури не можна відрізнити лише за допомогою СТМ. Несиметричні димери термічно коливаються подібно до гойдалок, і СТМ спостерігає усереднену в часі структуру димерів, що коливаються. На сьогодні, однак, немає переконливих доказів на підтримку жодного з цих пояснень. Для аналізу даних СТМ і СТС зазвичай

використовуються такі теорії. Для систем СТМ Терсов і Хамман [ ] ще в 1984 році показали, що тунельний струм пропорційний локальній густині станів (ЛГС) зразка в центрі, R, моделі сферичної вершини, якщо хвильова функція зонду є сферичною. Для систем СТС був використаний той самий підхід, щоб припустити, що диференціальна провідність майже пропорційна до локальній густині станів поверхні. Ці теорії дають традиційну інтерпретацію даних СТМ і СТС, але припущення, які використовуються для їх виведення, іноді занадто прості, щоб пояснити деякі дані СТМ і СТС. Для систем СТС використовувався той самий підхід, щоб припустити, що диференціальна провідність майже пропорційна до локальної густини станів поверхні. Ці теорії дають загальноприйняті інтерпретації даних СТМ і СТС, але припущення, використані при їх виведенні, іноді занадто прості, щоб пояснити деякі дані СТМ і СТС.

Щоб зрозуміти, що СТМ і СТС спостерігають на реконструйованих поверхнях кремнію Si(100), необхідний систематичний аналіз за допомогою теоретичного моделювання, яке є допустимим для реалістичної відстані від зонда до поверхні і не враховує вплив зонда. Таке моделювання ще не проводилося для жодної поверхні. Моделювання лише з урахуванням ефектів зонда вже проводилося, але відстань від зонду до поверхні в їхніх роботах була менша за відстань у 5-10 А. [18]

3.2 Приклади застосування СТМ до вивчення структури (111)

3.2.1 Дослідження перетворення поверхневих структур Si (111) 7×7 в структури 3×1 внаслідок адсорбції Na

Методом скануючої тунельної мікроскопії досліджено процес формування фази Si(111) 3×1-Na, спричинений адсорбцією Na на зразках Si(111)7×7 з шириною тераси 3000-6000 Å. За допомогою СТМ-моніторингу послідовних стадій перетворення 7×7 в 3×1 з’ясовано його основні

закономірності. Встановлено, що перерозподіл атомів Si у верхньому шарі Si(111) відіграє вирішальну роль у режимі росту Si(111)3×1-Na. В результаті перерозподілу Si початково плоска тераса Si(111)7×7 перетворюється на дворівневу систему острівців 3×1-Na на терасі 3×1-Na. З кількісного розгляду балансу масопереносу Si визначено, що густина приповерхневих атомів Si у фазі Si(111)3×1-Na становить 4/3 моношару.

Утворення реконструкції Si(111)3×1 внаслідок адсорбції лужних металів на поверхні Si(111) є предметом численних досліджень. Інтерес до цієї системи подвійний. З одного боку, субмоношари «лужний метал/Si» виявляють надзвичайні хімічні та електронні властивості, які є перспективними для приладових застосувань. З іншого боку, лужні метали мають просту електронну структуру і не утворюють силіцидів, а отже, є зручним прототипом для вивчення адсорбції атомів на твердих поверхнях загалом. Однак, незважаючи на уявну простоту, геометрична та електронна структура поверхні Si(111)3×1 все ще залишається суперечливою. Розуміння механізму утворення фази Si(111)3×1 також далеке від завершення. Значний масоперенос Si, виявлений при перетворенні 7×7 на 3×1, суттєво ускладнює це питання.

На основі поетапного спостереження за послідовними стадіями перетворення встановлено основні закономірності формування фази Si(111)3×1-Na. Встановлено, що процес контролюється в першу чергу перерозподілом атомів Si в поверхневому шарі Si(111). На основі отриманих даних для фази Si(111)3×1-Na визначено верхню густину атомів Si в моношарі 4/3 (1 моношар $=7{,}8 \cdot 10^{-14}$ см$^{-2}=7{,}8 \cdot 10^{-10}$м) і встановлено повний баланс масопереносу Si при перетворенні структури 7×7 в 3×1.[19]

3.3.2 Дослідження етилованої поверхні Si (111), отриманої методом хлорування/алкілування

Скануюча тунельна мікроскопія (СТМ) та комп'ютерне моделювання були використані для вивчення етиленових структур на поверхні кремнію Si(111). Етиловану поверхню отримували обробкою H-кінцевої поверхні Si(111) поверхні Si(111) PCl_5 з утворенням Cl-термінованої поверхні Si(111) і подальшою обробкою C_2H_5MgCl у тетрагідрофурані з утворенням алкільованої поверхні Si(111). Дані СТМ при 77 К виявили локальні, щільно упаковані та відносно впорядковані області з відстанню між найближчими сусідами 0,38 нм, а також невпорядковані області. Середня густина плям відповідала ≈85% густини атопів Si на нереконструйованій поверхні Si(111). Молекулярно-динамічне моделювання поверхні Si(111), випадково заселеної етиловими групами до загального покриття ≈80%, підтвердило, що етил-обмежена поверхня Si(111) теоретично може мати розумну схему пакування для забезпечення такого високого поверхневого покриття, яке може бути досягнуте екзергонічним шляхом функціоналізації поверхні, наприклад, двостадійним процесом хлорування/алкілування. Таким чином, можна послідовно інтерпретувати дані СТМ в рамках моделі, запропонованої останніми даними рентгенівської фотоелектронної спектроскопії та даними інфрачервоного поглинання, які вказують на те, що двостадійний метод галогенування/алкілування може забезпечити відносно високе покриття етиленових груп на поверхні Si(111).

Функціоналізація органічними реагентами з ковалентним зв'язком викликає інтерес як метод маніпулювання хімічними та електричними властивостями поверхонь Si. Алкільні пасивуючі поверхні Si(111), отримані двостадійним методом хлорування/алкілування, демонструють низькі швидкості поверхневої рекомбінації носіїв заряду, стійкість до окиснення на повітрі та під час проходження анодного струму в електрохімічних комірках, а також низку інших цікавих хімічних та електронних властивостей.

Перевагою методу галогенування/алкілування є те, що він пропонує простий шлях до отримання безоксидних поверхонь Si(111) термінованих метильними групами, що, як очікується, в стерихних умовах забезпечить найбільш повне покриття поверхні Si всіма насиченими нормальними алкілами. Рентгенівська фотоелектронна спектроскопія, дифракція повільних електронів, інфрачервоне поглинання та скануюча тунельна мікроскопія використовувались для досліджень, які підтвердили, що термінована CH_3 поверхня Si(111) приймає високо впорядковану нереконструйовану структуру 1×1, в якій кожний атом кремнію зв'язаний з метильною групою, орієнтованою по нормалі до площини поверхні. Відстань між атомами кремнію на нереконструйованій поверхні Si(111) 1×1 становить 3,8 А, тоді як ван-дер-ваальсовий діаметр метильної групи - 2,3 А, а ван-дер-ваальсовий діаметр метиленових груп в алканах становить 4,5-5,0 А. Отже, для алкільних груп, відмінних від метильних, стеричні взаємодії, як очікується, обмежують покриття на верхніх ділянках, зв'язаних з алкільними групами.для характеристики етильованої поверхні Si(111), отриманої двостадійним хлоруванням/алкілуванням було використано СТМ. Отримані дані узгоджуються з моделлю, в якій Si-(111) може бути алкілований у високоекзергонічній реакції з високим ступенем покриття (≈80%) етильних груп, і можуть вказувати на те, що структура отриманої поверхні має впорядковані ділянки, які відповідають етилюванню приповерхневих шарів нереконструйованої поверхні Si(111) 1 × 1, а також менш впорядковані ділянки для характеристики етильованої поверхні Si(111), отриманої двостадійним хлоруванням/алкілуванням було використано СТМ. Отримані дані узгоджуються з моделлю, в якій Si-(111) може бути алкілований у високоекзоергічній реакції з високим ступенем покриття (≈80%) етильних груп, і можуть вказувати на те, що структура отриманої поверхні має впорядковані ділянки, які відповідають етилюванню приповерхневих шарів нереконструйованої поверхні Si(111) 1 × 1, а також менш впорядковані ділянки.[20]

3.3.2 Визначення поверхневої структури Si_3N_4/Si(111)-8×8: Комбіноване дослідження електронної голографії Кікучі, скануючої тунельної мікроскопії та розрахунків ab initio

Представлено комплексну атомну модель реконструйованої поверхні тонкого шару Si_3N_4, вирощеного на поверхні Si(111). Зображення електронної голографії Кікучі чітко показують наявність адатомів на поверхні Si_3N_4(001)/Si(111)-8×8. Порівняно з розрахунками ab initio успішно ідентифіковано понад 30 нееквівалентних за симетрією атомних пар у крайніх шарах. Дані скануючої тунельної мікроскопії (СТМ) показують ромбоподібні елементарні комірки і дев'ять адатомів у кожній комірці. Зображення СТМ з високою роздільною здатністю виявляють додаткові особливості і добре узгоджуються з розподілом парціальної густини заряду, отриманим з розрахунків повної енергії.

Плівка нітриду кремнію Si_3N_4 широко використовується для високотемпературної кераміки та мікроелектроніки завдяки своїм унікальним властивостям. Останнім часом, коли масштабування надвеликих інтегральних схем продовжується в нанометровому діапазоні для досягнення високого рівня інтеграції та швидкості, ультратонкі плівки Si_3N_4 та оксинітриду кремнію SiO_xN_y стають все більш важливими для заміни діоксиду кремнію SiO_2 в якості затворного діелектричного матеріалу.

Плівки Si_3N_4 зазвичай аморфні та як виняток, може бути сформована впорядкована межа Si_3N_4(001)/Si(111) за допомогою процесу термічного нітридування, за якого підкладка Si піддається впливу різних нітрогеновмісних газів, таких як NH_3, NO і N_2, або пучків атомів чи іонів N при високих температурах підкладки. Це пов'язано з майже ідеальним збігом кристалічної ґратки: Комірка (2×2) поверхні Si(111) (a_{Si} 3,84 А) лише на 1,1% більша за елементарну комірку β-Si_3N_4(001) ($\alpha_{\beta\text{-}Si3N4}$ = 7,61 А). Дійсно, впорядкована поверхнева структура 8×8 Si_3N_4/(Si111) була вперше виявлена за допомогою дифракції повільних електронів. У пізніших дослідженнях

скануючої тунельної мікроскопії (СТМ), однак, спостерігались тільки структури ~10.2×10.2 A^2 (також відомі як структури $\frac{8}{3} \times \frac{8}{3}$). Для поверхні Si_3N_4/Si(111) – (8×8), яка представляє великий інтерес для дослідників, було запропоновано кілька суперечливих моделей структур, жодна з яких не була достатньо переконлива.

Запропоновано структурну модель на основі комбінованого дослідження електронної голографії Кікучі (ЕГК), АСМ, та ab initio розрахунків повної енергії. Спостереження адатомів з відстанню між ними 10 А у першому атомному шарі поверхні ЕГК відіграла ключову роль у вивченні структури. На СТМ зображеннях у зайнятому стані спостерігаються чіткі ромбоподібні елементарні комірки, що включають дев'ять адатомів. З адатомами азоту та шар залишку Si_3N_4 на підкладці Si(111) як вихідною моделлю, було зроблено ab initio розрахунки процесів мінімізації енергії. Розподіл парціальної густини заряду нашої кінцевої структури показує якісну відповідність зображенням СТМ. Скануючу тунельну спектроскопію (СТС) також використовують для оцінки енергетичного положення спостережуваних зайнятих станів на зображеннях СТМ. Виявлено пік на 4.2 еВ нижче Рівня Фермі, що відповідає енергетичній позиції обірваних N-2p-електронів у спектрах ультрафіолетової фотоелектронної спектроскопії (УФЕС). Це вказує на те, що спостережувані адатоми є атомами нітрогену [21].

За допомогою ДПЕ вдалося виявити чіткий і впорядкований зразок 8×8, коли чистий зразок кремнію Si(111)-(7×7) вступив у реакцію з газоподібним NH_3 при температурі близько 1100 К. Інформація тривимірної структури була реконструйована в голографічній інверсійній схемі зразків Кікучі за допомогою перетворення Фур'є. Для усунення явища, спричиненого ефектом багаторазового розсіяння, було виміряно серію зразків Кікучі при енергії пучка від 78 до 340 еВ і використали інтегрально-

енергетичний метод фазового підсумовування, розроблений Вейєм і Тонгом [22].

Нормовані тунельні спектри (dI/dV)-(I/V) були отримані одночасно з вимірюванням dI/dV-V (з використанням посилювача) та кривих вольт-амперної характеристики, при цьому тимчасово розмикаючи коло зворотного зв'язку за постійним струмом зворотного зв'язку.

На основі трьох експериментальних фактів, встановлених у дослідженнях ЕГК і СТМ, було запропоновано нову атомну модель структури поверхні 8×8. Перший факт отримано зі знімків ЕГК під кутом. На рис. 1 показано реконструйовані зображення з використанням ЕГК дослідження при z=0 A (що означає, що випромінювачі і розсіювачі знаходяться в одній атомній площині) для трьох кутів падіння (30°, 60° і 70°) вздовж напрямку 112. Найяскравіші реконструйовані ділянки зображення (3) позначені колами на рис. 3.2(б) і 1(в), з'являються при [5.0, 8.2, - 20.5] Å і [5.5, 8.7, 0.0] Å, відповідно. При менших кутах падіння в ЕГК, наприклад, 30° на рис. 3.2(а), подібна атомна пара відсутня. Тому атомні пари, виявлені при 60° і 70°, в основному походять з поверхні. Відстань від випромінювача до розсіювача плями зображення 3 становить близько 10 Å. Ця відстань дуже близька до періодичності структури $\frac{8}{3} \times \frac{8}{3}$)., що спостерігалася в багатьох попередніх дослідженнях.

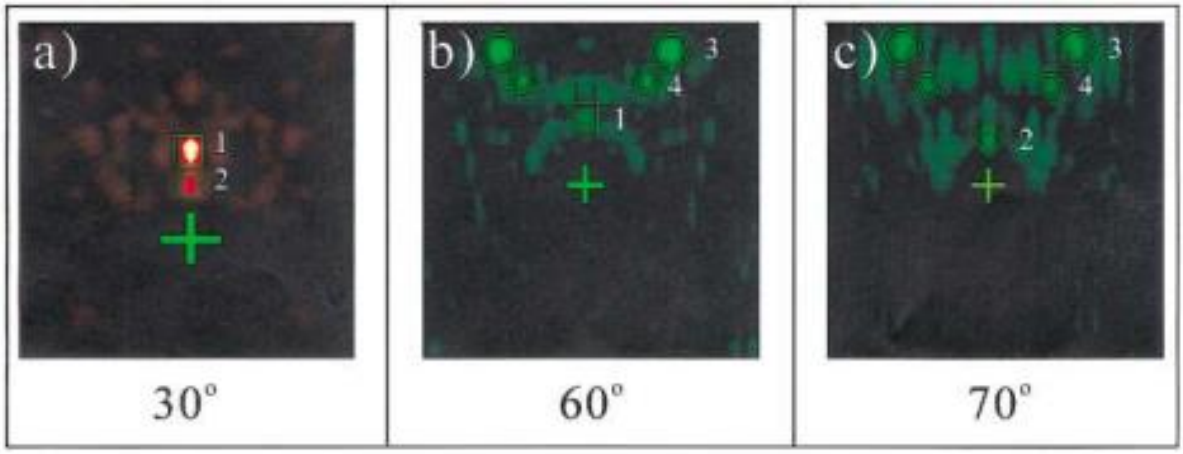


Рисунок 3.2 - Реконструйоване за допомогою моделей ЕГК зображення атома для z=0 А при відповідних кутах падіння: (a) 30°, (b) 60° і (c) 70°. Хрестиком позначене положення емітера. [21]

3.3.3 Дослідження методом скануючої тунельної мікроскопії стійкості наноструктур на Si(111) при підвищеній температурі

Описано створення та локальну реорганізацію періодично структурованих підкладок Si(111). На віцинальних поверхнях Si(111) літографічними методами створюється регулярний візерунок дірок. Після термічної обробки ця попередньо структурована поверхня Si утворює терасові та ступінчасті ділянки. Розмір тераси можна контролювати положенням ямкової структури. За допомогою скануючої тунельної мікроскопії та вторинної електронної мікроскопії досліджено ранню стадію структурних змін як функцію температури відпалу та різних розмірів візерунка дірок. Запропоновано просту модель, яка пояснює спостережувані морфологічні зміни анізотропною поверхневою дифузією на структурованій поверхні. Запропоновано, що варіювання діаметром отворів і відстанню між ними можна використовувати для систематичного контролю структури поверхні після термообробки.

Великий технологічний інтерес представляє контрольована підготовка структурних поверхонь кремнію як потенційних підкладок для вирощування періодичних наноструктур. Було описано багато різних підходів до структурування поверхонь: структурна періодичність реконструйованих поверхонь використовувалася для керування ростом адсорбатів, також було запропоновано виготовлення наноструктур із застосуванням скануючої зондової мікроскопії та формуваннння зразків сфокусованим іонним пучком [23].

3.4 Перетворення структур на поверхні кремнію від (001) до (111)

Було описано структуру кремнієвих поверхонь, орієнтованих між (001) і (111), визначену за допомогою скануючої тунельної мікроскопії (СТМ) і першопринципних розрахунків повної енергії. На додаток до огляду і відтворення структур, описаних для кількох раніше вивчених поверхонь, було також описано ряд додаткових поверхонь, щоб надати повний огляд морфології поверхонь від (001) до (111). При зміні орієнтації зразка від (001) до (111) (θ=0…54.7°) структура поверхні змінюється наступним чином:

(1) Si(001)-Si(114)=(001) - подібні поверхні, що складаються з димерів, розділених сходинками (як зв'язаних, так і не зв'язаних);

(2) Si(114)- Si(113) - зубчасті мезограні, що складаються зі стабільних площин (114) 2×1 і (113) 3×2;

(3) Si(113) - Si(5.5.12) - мезограні, що складаються з (113)-3×2 та площин подібних до (5.5.12);

(4) Si(5.5.12)-Si(223)-нанорозмірні подібні до пилок грані, що складаються з подібних до (5 5 12)- та одинично -коміркових (111) 7×7 площин;

(5) ~ Si(223) - Si(111) - (111) 7×7 терас, розділених переважно одно- та тришаровими сходинками.

Зміна морфології поверхні супроводжується зміною складу поверхневих структурних одиниць, переходячи від (001)-подібних структур (наприклад, димерів, зв'язаних сходинок і тетрамерів) до (111)-подібних структур (n-зв'язаних ланцюжків, адатомів і стінок димерних ланцюжків). Результуюча структура являє собою делікатний баланс між зменшенням щільності обірваних зв'язків, та напруженням на поверхні, що виникає як наслідок щільності зав'язків, що досягається за рахунок утворення цих структурних одиниць, і поверхневим напруженням, що на них виникає, пов'язаним з їх незвичайним зв'язком кутами та довжиною зв'язків.

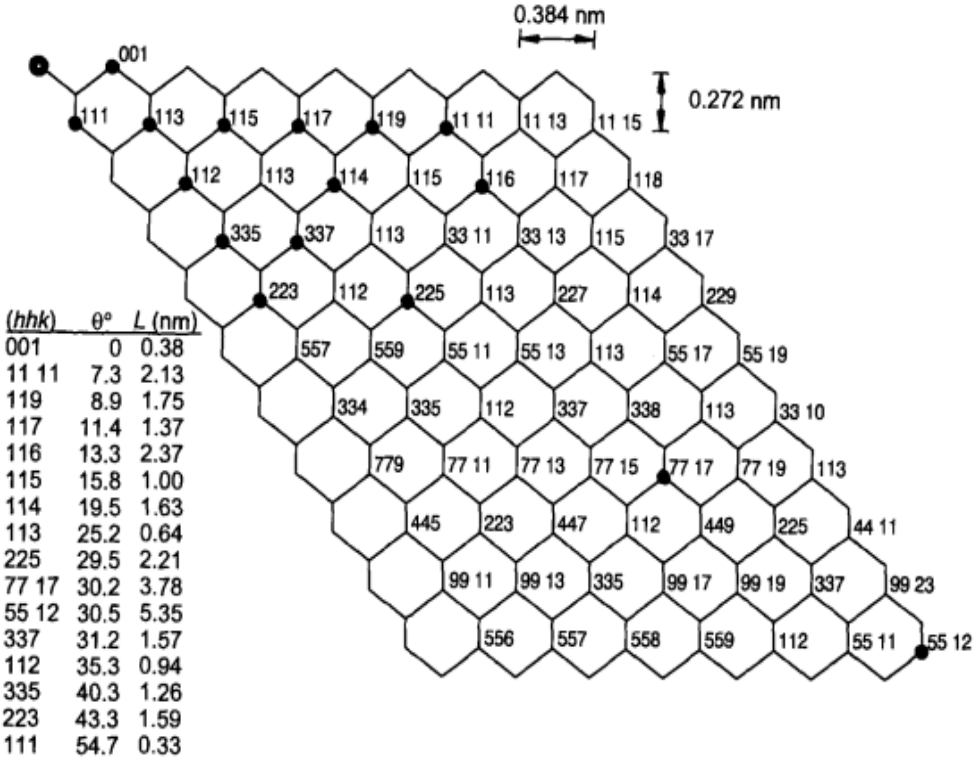
Для кремнію ще не існує повної діаграми поверхневої енергії. Як наслідок, структура поверхні зразка Si, вирізаного з довільною орієнтацією, зазвичай невідома. На додаток до фундаментальної важливості розуміння структури і стабільності поверхні Si, ці знання мають потенційну корисність при розробці залежних від поверхні технологій, таких як гетероепітаксія для електронних пристроїв та виготовлення мікроелектромеханічних систем (МЕМС). У діапазоні орієнтацій від (001) до (111) морфологію низки поверхонь було визначено за допомогою методів дифракції та мікроскопії. На основі цих методів були запропоновані атомні моделі для найбільш відомих стабільних орієнтацій (001), (111) і (113), а також для двох нещодавно відкритих стабільних плоских поверхонь Si(ll4) і Si(5.5.12) (див. рис. 3.3) [24,25].

Відомо, що окрім цих орієнтацій існує низка різних морфологій поверхні, починаючи від простого терасово-ступінчастого розподілу до більш показних пилкоподібних гранованих структур.

За допомогою скануючої тунельної мікроскопії (СТМ) було проведено всебічний огляд морфології поверхні кремнію від (001) до (111) при кімнатній температурі.

Було представлено всебічний огляд зміни структури поверхні кремнію від (001) до (111) за допомогою скануючої тунельної мікроскопії (СТМ) при кімнатній температурі. Діаграму, що узагальнює наші результати, показано на рис. 3.4. Суцільними лініями позначено орієнтації, які формують стабільні пласкі поверхні: (001), (114), (113), (5.5.12) і (111). Біля кожної стабільної орієнтації наведено результати СТМ реконструйованої поверхні з атомною роздільною здатністю з виділеною елементарною коміркою. Віцинальні поверхні Si з орієнтаціями, близькими до площин з малими індексами (001) і (111), вже широко досліджені. Як і очікувалося, поверхні Si(001), нахилені лише на кілька градусів у бік (111), складаються з реконструйованих (001) терас (2×1), розділених одношаровими сходинками. При більших кутах нахилу (θ=2-5°) двошарові сходинки зі зв’язаними краями стають

енергетично вигідними. На сьогоднішній день існує дуже мало досліджень СТМ віцинальних поверхонь Si(001) з нахилами > 6°.



(*hhk*)	θ°	*L* (nm)
001	0	0.38
11 11	7.3	2.13
119	8.9	1.75
117	11.4	1.37
116	13.3	2.37
115	15.8	1.00
114	19.5	1.63
113	25.2	0.64
225	29.5	2.21
77 17	30.2	3.78
55 12	30.5	5.35
337	31.2	1.57
112	35.3	0.94
335	40.3	1.26
223	43.3	1.59
111	54.7	0.33

Рисунок 3.3 - Вигляд збоку кристалічної решітки кремнію між площинами (001) і (111). Перетини ліній решітки являють собою проекції положень атомів на площину (110) (площину сторінки). Поодинокі елементарні комірки ряду об’ємно-термінованих орієнтацій позначені орієнтацій позначено суцільними колами, а відповідний кут θ і довжина елементарної комірки (L) наведено в таблиці ліворуч[24,25].

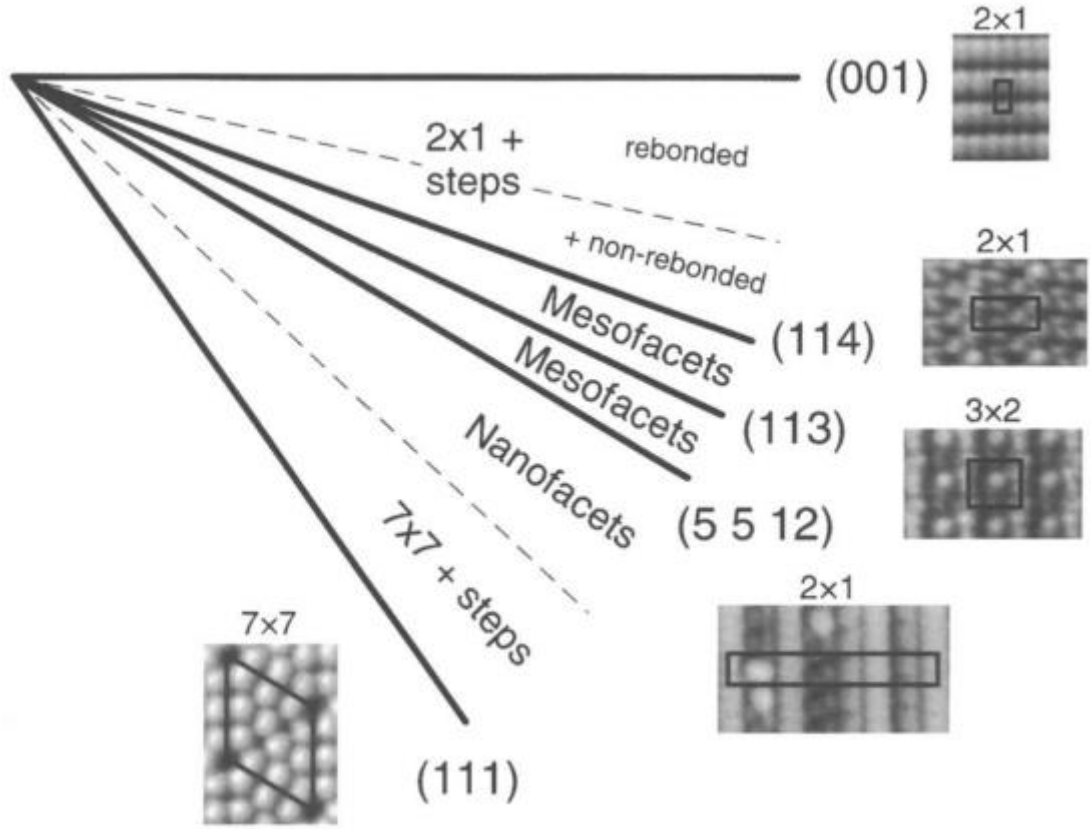


Рисунок 3.4 - Діаграма поверхневих структур, що спостерігаються на кремнієвих поверхнях, які орієнтовані між (001) та (111). Суцільними лініями позначено орієнтації зі стабільними пласкими реконструкціями. Зображення цих реконструкцій показано з відповідними елементарними комірками окресленими контурами (для заповнених станів, окрім (111)-7×7). Штрихові лінії позначають приблизні напрямки розділення зазначених структур[26,27].

Втім нещодавно були проведені дослідження підкладки Si(001) увігнутої форми з локальними орієнтаціями, нахиленими на ~12°. Спостерігалися області з локальними (119)- і (117)-орієнтаціями, що складаються з (001) терас, розділених двошаровими сходинками. За допомогою СТМ було проведено дослідження поверхні під кутом нахилу $\theta < 12°$, які складаються з (001) терас, розділених переплетеними сходинками; однак, поверхні з більшими кутами нахилу ($\theta > 12°$) включають як зв'язані, так і незв'язані сходинки. Попередні дослідження стабільної поверхні Si(ll4)-

2×l (θ=19.5°) продемонстрували, що обидва типи східчастих країв також зустрічаються на цій поверхні.

За межами (114) структура (001)-тераса-плюс-сходинка розпадається і поверхні стають нестабільними щодо гранювання. Між положеннями (114) і (5.5.12) поверхні перегруповуються, утворюючи пилкоподібні мезорівневі грані (шириною 50-100 нм), що складаються з двох найближчих стабільних орієнтацій: (114) і (113), або (113) і (5.5.12). Таку поведінку мезограней раніше спостерігали Сузукі за допомогою електронної мікроскопії на відбиття[24,25] та Сонг за допомогою розсіювання рентгенівських променів та атомно-силової мікроскопії ex-situ [26]. Описано граньовані поверхні, а також стабільну поверхню (5 5 12) 2×1, що спостерігається in situ за допомогою СТМ з атомною роздільною здатністю. При орієнтаціях між (5.5.12) і ~(223) поверхні також нестабільні і перегруповуються, утворюючи пилкоподібні грані. Як ми повідомляли в попередньому дослідженні], такі поверхні утворюють менші нанорозмірні грані (~ 10 нм завширшки), що складаються з (111) і (5 5 12) - подібно до нанотерас. Нарешті, поверхні, орієнтовані між (223) і (111), перегруповуються, утворюючи тераси (111)-7×7, розділених одно- і тришаровими сходинками. , Всі поверхні кремнію між (001) і (111) можна загалом зібрати з кількох простих структурних одиниць: димерів, відновлених сходинок, тетрамерів і перезв’язаних ланцюжків. Ці структури роблять два (взаємопов’язані) внески в поверхневу енергії: (1) вони зменшують щільність обірваних зв’язків; і (2) вони роблять внесок у тензор чистого поверхневого напруження. Тому на будь-якій поверхні розташування таких структур створює тонкий енергетичний баланс між усуненням обірваних зв’язків та мінімізацією поверхневих напружень.[26]

3.5 Електропровідність тонких плівок нелегованого ультрананокристалічного алмазу та її залежність від хімічного складу і кристалічної структури

Представлено опис властивостей електропровідності нелегованого ультрананокристалічного алмазу (УНКА) та їх залежність від температури осадження і хімічної структури.

Ці плівки вирощені методом хімічного осадження з газової фази в мікрохвильовій плазмі при температурах осадження 400 °C і 800 °C. Хімічну структуру плівок УНКА дослідили кількома методами, серед них зокрема: Аналіз виявлення пружної віддачі, інфрачервона спектроскопія з перетворенням Фур'є, спектроскопія енергетичних втрат електронів (СЕВЕ), спектроскопія комбінаційного розсіювання (раманівська спектроскопія) та скануюча електронна мікроскопія. Результати показують вищий вміст sp^2-зв'язаного вуглецю в зразках, осаджених при 800 °C, (~ 65%) порівняно зі зразками, осадженими при 400 °C, (~ 38%). В обох типах плівок вуглеводневі зв'язки мають насичену sp^3-структуру, тоді як вміст водню є нижчим у зразках, осаджених при 800 °C, на 8% нижчий, ніж у зразках, осаджених при 400 °C, на 10%. Для дослідження електропровідних властивостей проведено експерименти з використанням зондової станції та кондуктивно-атомно-силової мікроскопії. Експериментальні дані показують, що зразки, осаджені при 800 °C, мають на кілька порядків вищу провідність, ніж зразки, осаджені при 400 °C. Для обох типів зразків провідність відбувається переважно вздовж границі зерен. Провідність обох типів плівок також демонструє залежну від поля нелінійну поведінку. Як моделі Пула-Френкеля, так і моделі одиночного і перекритого кулонівського потенціалу показують, що провідність прямо корелює з густиною вуглецевого зв'язків sp^2, а роль вуглеводневих зв'язків способу провідності формується мережею вуглецевих зв'язків sp^2.

Ультрананокристалічний алмаз (УНКА) - це тонкоплівкова форма алмазу, розроблена дослідниками Аргонської національної лабораторії. Плівка УНКА вирощується за допомогою запатентованого методу, підсиленого мікрохвильовою плазмою хімічного осадження з парової фази (МПХОПФ) з використанням суміші CH_4 (~ 1%) з інертними газами, наприклад, Ar, Kr або Xe.

На відміну від звичайних мікрокристалічних алмазних плівок осадження з парової фази (ОПФ), які були отримані у мікрохвильовій плазмі, збагаченій атомарним воднем, плівки цих алмазів вирощуються в газових сумішах з вмістом молекулярного водню менше 5% і складаються з рівноосьових нанозерен діаметром менше 10 нм діаметром і видовжених здвоєних дендритних зерен довжиною близько 100 нм в довжину. Подібно до мікрокристалічного алмазу ОПФ, провідність обох типи плівок УНКА показують залежну від поля нелінійну поведінку моделі Пула–Френкеля з одинарним і перекритим кулоновським потенціалом показують, що провідність прямо корелює з густиною вуглецю sp^2-зв'язку та роллю вуглеводневих зв'язків у шляху провідності, утвореному вуглецем, зв'язаним sp^2, як з яких діють на утворення розширеної мережі зв'язків.[18]

3.6 Вимірювання топографії та показника заломлення канальних хвилеводів за допомогою гібридного АСМ–БОМ

Гібридний атомний силовий скануючий ближньопольний оптичний мікроскоп (АСМ-БОМ) був створений на основі саморобного АСМ. Цей прилад використовує тетраедричний зонд SiN для силового та ближнього сканування і призначений для забезпечення окрім простого візуалізації, повного тривимірного (3-D) зображення сил, тертя та інтенсивності світла на зразку. Оптичні зображення діелектричних зразків представлені у високій роздільній здатності разом з кривими, що описують поведінку зібраної оптичної інтенсивності як функцію відстані між зондом і об'єктом. Також

наведено АСМ-зображення і криві залежності сили від відстані, які порівнюються з даними, отриманими з оптичного каналу. Субхвильові особливості зразків можна легко визначити на обох типах зображень, а показник заломлення об’єкта можна обчислити за константою ослаблення тунельного світла, що реєструється зондом, а крива АСМ забезпечує зручний спосіб визначення точки контакту. Просторова роздільна здатність такого роду вимірювань набагато краща, ніж у будь-якого іншого вимірювального приладу. У наших експериментах були проаналізовані однорідні зразки скла, а також мономодальні канальні хвилеводи. Показник заломлення кількох різних призм, виготовлених зі скла BK7 (n = 1:519 при = 532 нм) або зі скла SF58 (n = 1:932), можна було виміряти за допомогою нашої техніки ближнього поля. Що стосується канальних хвилеводів, то точність наших вимірювань дозволяє виявити їхню наявність і бічне розширення в підкладці, але поки що недостатня для реконструкції їхнього показника контурі.

Комбіноване зображення АСМ-БОМ є потужним інструментом в мікроскопії високої роздільної здатністі. Особливо проста конструкція, вперше запропонована ван Хульстом і пізніше прийнята іншими дослідниками, використовує звичайний мікрофабрикований зонд SiN в АСМ як датчик сили і як оптичний тунельний елемент в конфігурації, яка дуже нагадує конфігурацію фотонного скануючого тунельного мікроскопа (ФСТМ), за винятком того, що для передачі світла до детектора не передбачено жодної направляючої структури зібраного зондом. Зразок занурюється в змінне поле, що створюється повністю відбитим лазерним променем; SiN-зонд, який сканує в безпосередній близькості до поверхні об’єкта, локально розсіює компоненти поля, що не поширюються, подібно до того, як це робить загострене оптичне волокно в більш традиційних ФСТМ. Мікроскоп з великою робочою відстанню дозволяє отримати зображення задньої поверхні зонда таким чином, щоб можна було оцінити наявність і ступінь оптичної фрустрації. Зібране таким чином світло надсилається на фотопомножувач або інший відповідний фотодетектор. Зонд зазвичай

працює в контакті з поверхнею зразка, і нормальна складова сили залишається постійною під час сканування; завдяки малій пружності кантилеверів АСМ проблема руйнування зонда, яка серйозно впливає на більшість конструкцій БОМ, майже повністю подолана. Крім того, кантилевери з нітриду кремнію дешеві, відносно прості у використанні і легко доступні в різних формах, які відповідають більшості експериментальних потреб, і тому є чудовим вибором в якості ближньопольних зондів.

Новітній АСМ-БОМ має деякі досить унікальні характеристики, які роблять його надзвичайно гнучким і здатним пристосуватися до майбутніх модернізацій. Мікроскоп працює під повним цифровим управлінням, тобто алгоритми сканування і зворотного зв'язку закодовані в асемблерній програмі, яка подається на процесор цифрової обробки сигналів (процесор ЦОС), що відповідає за весь процес вимірювання. Завдяки потужним можливостям збору та обробки даних сучасних цифрових електронних компонентів ми маємо можливість реєструвати криві сила-відстань та тунельні криві інтенсивність світла-відстань у всіх точках сітки сканування, що дозволяє, окрім роботи в топографічному режимі ближнього поля (тобто сканування в контакті з поверхнею і запису варіацій оптичного тунельного сигналу для реконструкції зображення), ми можемо картографувати силу оптичного тунельного сигналу в трьох вимірах з дуже високою просторовою роздільною здатністю. Якщо ми виміряємо константу затухання поля, що зникає, та інвертуємо формулу, яка дає у випадку однієї плоскої границі розділу, нехтуючи в першому наближенні виникненням оптичної фрустрації, то оптичної фрустрації, ми можемо обчислити показник заломлення досліджуваного об'єкта в субхвильовому масштабі. Одночасна наявність кривої наближення АСМ вирішує проблему пошуку точки контакту на оптичному сигналу, забезпечуючи надійний нуль для вертикальних зміщень. Локальне вимірювання показника заломлення представляє великий інтерес для кількох цілей, починаючи від характеристики інтегрованих оптичних

пристроїв, таких як канальні хвилеводи, які ми досліджували, до виявлення локалізованих дефектів у критичних компонентах та індукованих напруженням або тиском дислокацій у кристалічних матеріалах. [20]

3.7 Дослідження за допомогою СТМ і АСМ вуглецевих нанотрубок, отриманих шляхом високоенергетичного іонного опромінення графіту

Вуглецеві нанотрубки (ВНТ) отримують шляхом опромінення графіту важкими високоенергетичними іонами (215 МеВ – з неону, 246 МеВ – з криптону, 156 МеВ – з ксенону). На зразках, які піддавалися опроміненню іонами криптону (Kr) і ксенону (Xe), за допомогою атомно-силової мікроскопії були виявлені великі виїмки, що, ймовірно, утворилися внаслідок розпилення. Часто у цих виїмках формуються одна або кілька ВНТ. Деякі з спостережуваних ВНТ демонстрували правильну коливальну модель. Інші вуглецеві матеріали, такі як аморфний вуглець або фулерени, виявлені не були. Для порівняння ВНТ з поверхневими складками на графіті були використані зрізи, отримані за допомогою фокусованого іонного пучка.

Дослідження вуглецевих нанотрубок походить від галузі досліджень фулеренів, започаткованих роботою Смоллі, Крото та Керла в 1985 році. У 1991 році Ідзіма вперше спостерігав вуглецеві нанотрубки, використовуючи трансмісійний електронний мікроскоп з високою роздільною здатністю. Нещодавно було узагальнено експериментальні та теоретичні роботи, що демонструють чудові електронні, механічні та квантові властивості цих нанооб’єктів. Одностінна вуглецева нанотрубка - це один лист атомів вуглецю, розташованих, подібно до графіту, і бездоганно згорнутих у циліндр. Типові діаметри одностінних нанотрубок знаходяться в межах 1 нм, тоді як багатостінні, побудовані шляхом «інкапсуляції» однієї в іншу декількох одностінних трубок більшого діаметру таким чином, що відстань між концентричними стінками становить 3,3 А (тобто стільки ж, скільки між с-площинами графіту) - можуть мати зовнішній діаметр до 100 нм.

Існують три методи отримання великої кількості вуглецевих нанотрубок: метод електричної дуги, метод лазерної абляції та каталітичний метод. Перші два засновані на генерації парів вуглецю при температурі зазвичай 2000±3000°C, тоді як у каталітичному методі матеріал для росту нанотрубок отримують шляхом дегідрування вуглеводнів при температурі 700°C. Ці методи дають змогу отримувати разом із заплутаними, одно- або багатостінними вуглецевими нанотрубками інші форми вуглецю: фулерени, аморфний вуглець, графітовий матеріал тощо. Розділення вуглецевих нанотрубок досягається за допомогою виснажливих хімічних процедур. У цій статті ми описуємо новий метод виробництва вуглецевих нанотрубок, який базується на опроміненні мішеней з високоорієнтованого піролітичного графіту (ВОПГ) важкими іонами з високою енергією (E>100 МеВ). Цей метод дозволяє отримувати окремі вуглецеві нанотрубки довжиною в кілька мікрометрів без утворення аморфного вуглецю або інших небажаних утворень на основі вуглецю.

Вуглецеві нанотрубки, які були виявлені на ВОПГ, опроміненому високоенергетичними, важкими іонами у малих дозах. У випадку важких іонів, таких як Kr і Xe, були виявлені великі за площею, неглибокі поверхневі виїмки, з яких часто з’являються одна або кілька нанотрубок. Деякі зі спостережуваних нанотрубок вібрують під час сканування за допомогою АСМ-зонда. Зроблено припущення про утворення вуглецевих нанотрубок з атомів С, розпилених з неглибоких виїмок. Поперечне дослідження вуглецевих нанотрубок і поверхневих складок ВОПГ чітко показало відмінність структури за цими двома типами ознак. Аморфних відкладень не виявлено, що свідчить про те, що використаний метод може виявитися корисним для виробництва вуглецевих нанотрубок без утворення інших, небажаних матеріалів, таких як аморфний вуглець.[21]

ВИСНОВКИ

За результатами проведеної роботи можна сформулювати такі **висновки**:

1. Проаналізовано теоретичні та експериментальні основи скануючої зондової мікроскопії, яка включає в себе тунельну мікроскопію, атомну силову мікроскопію, та подібні до них види дослідження може бути застосована для дослідження поверхонь провідників, напівпровідників, діелектриків та наноструктур на цих поверхнях.
2. Виявлено, що методи скануючої зондової мікроскопії в загальному випадку не вимагають попередньої обробки зразків чи створення додаткових умов при дослідженні, таких, наприклад, як створення вакууму чи іншого специфічного середовища. Матеріали наноскопічних зондів також не відрізняються високою вартістю. Пряме і безпосереднє вивчення результатів сканування дозволяють заощадити час та уникнути складних методів побудови зображення результатів дослідження.
3. Встановлено, що найбільш ефективними методи СЗМ виявились при дослідженні атомарно-чистих поверхонь напівпровідників, вуглецевих двомірних наноматеріалів та металокомпозитних наноструктур.

Список використаної літератури

[1] G. Binnig, H. Rohrer, Ch. Gerber and E. Weibel, Phys. Rev. Letters 49 (1982) 57.
[2] G. Birmig, H. Rohrer, Ch. Gerber and E. Weibel, Phys. Rev. Letters 50 (1983) 120.
[3] G. Binnig and H. Rohrer, IBM J. Res. Develop. 30 (1986) 355.
[4] G. Binnig, C.F. Quate and Ch. Gerber, Phys. Rev. Letters 56 (1986) 930. H. Heinzelmann et al. / Design of an atomic force microscope 35
[5] G. Binnig, Ch. Gerber, E. StoU, T. Albrecht and C.F. Quate, Europhys. Letters 3 (1987) 1281.
[6] Тунельна та силова скануюча мікроскопія. URL: https://moodle.znu.edu.ua/pluginfile.php/285379/mod_resource/content/1/CTM_ACM.pdf
[7] М. Рибалкіна. Введення в нанотехнології, глава 1. 86 с.
[8] Roger Proksch Scanning probe microscopy of functional materials: nanoscale imaging and spectroscopy. Springer Science+Business Media. 2010. Chapt.5. P.125 [9] Г.Томас, М. Дж. Гориндж Просвечивающая электронная микроскопия материалов: Пер. с англ./Под ред. Вайнштейна Б.К. – М.: Наука. Главная редакция физико-математической литературы, 1983. – 320 с.
[10] Як працює трансмісійна електронна мікроскопія та її застосування UPL:https://ua.gvda-instrument.com/info/how-transmission-electron-microscopy-works-and-77634252.html
- 151
[11] Udo D. Schwarz Noncontact atomic force microscopy Beilstein J. Nanotechnol. 2012, 3, 172–173
[12] Дифракція електронів та атомна структура поверхні. UPL: https://moodle.znu.edu.ua/pluginfile.php/285351/mod_resource/content/1/ДПЕ_ДВШЕ.pdf
[13] Igor Rudnev, Maxim Osipov, Alexey Podlivaev, Sergey Pokrovskiy, Alexey Menushenkov Visualization of Electric Current Flow by Use of Magnetic Force Microscopy. J Supercond Nov Magn (2015) 28: P 1081–1085.
[14] Yoshimichi Nakamura, Hiroshi Kawai, and Masatoshi Nakayama Theory on STM images of Si(001) surface near defects. PHYSICAL REVIEW B Vol 52, No 11. P 8231-8238.
[15] H. Tochihara, T. Amakusa, and M. Iwatsuki, PHYSICAL REVIEW B 50, 12 262 (1994).
[16] C. Thirstrup, M. Sakurai, T. Nakayama, M. Aono Atomic scale modifications of hydrogen-terminated silicon 2×1 and 3×1 (001) surfaces by scanning tunneling microscope. Surface Science 411 (1998) P. 203–214.
[17] Goriachko, A., Kulyk, S. P., Melnik, P. V., Nakhodkin, M. G. (2019). Scanning Tunneling Microscopy Investigation of the Si(001)-c(8×8) Nanostructured Surface. Ukrainian Journal of Physics, P 148

[18] H. Kageshima, M. Tsukada Theory of scanning tunneling microscopy and spectroscopy on Si(100) reconstructed surfaces. Physical review B. 1992. Vol 46, No 11, P.6928 – 6937.
[19] A. A. Saranin, A. V. Zotov S. V. Ryzhkov, D. A. Tsukanov, V. G. Lifshits Scanning tunneling microscopy of the 7x7 to 3x1 transformation induced on the Si (111) surface by Na adsorption. Physical review B 1998 Vol 58, No 11, P.7059 – 7063.
[20] Hongbin Yu, Lauren J. Webb, Santiago D. Solares, Peigen Cao, William A. Goddard III, James R. Heath, Nathan S. Lewis Scanning Tunneling Microscopy of Ethylated Si(111) Surfaces Prepared by a Chlorination/ Alkylation Process. J. Phys. Chem. B 2006, 110, P 23898-23903
[21] H. Ahn, C.-L. Wu, S. Gwo, C. M. Wei, Y. C. Chou Structure Determination of the Si_3N_4/Si (111) -(8x8) Surface: A Combined Study of Kikuchi Electron Holography, Scanning Tunneling Microscopy, and ab initio calculations. Physical review letters. Vol 86, No 13 (2001). P 2818 – 2821.
[22] C. M. Wei and S. Y. Tong, Surf. Sci. 274, L577 (1992)
[23] Pierre-David Szkutnik, Dirk Sander, Frederic Dulot, Alexander Kraus, Christel Jeckstiess, Francois Arnaud d'Avitaya, Henning Neddermeyer, Margrit Hanbucken Scanning tunneling microscopy study of the stability of nanostructures on Si(111) at elevated temperature. Surface Science P 507–510 (2002) P 615–618.
[24] T. Suzuki. Y. Tanishiro, H. Minoda, K. Yagi, M. Suzuki, Surf. Sci, 298 (1993) 473.
[25] T. Suzuki, H. Minoda, Y. Tanishiro, K, Yagi, Surf. Sci. 348 (19961 335A.A. Baski, S.C. Erwin, L.J. Whitman. Science 269 (19951 1556.
[26] S. Song, M. Yoon, S.G.J. Mochrie, Surf. Sci. 334 (1995) 153
.J.E. Griffith, G.P. Kochanski, Solid State Mater. Sci. 16 (19901 255.
[27]J.E. Griffith, G.P. Kochanski, J.A. Kubby, P.E. Wierenga, J. Vac. Sci. Technol. A 7 (19891 1914.
. [16]