

CZUŁOŚĆ CHEMICZNA W MIKROSKOPII SIŁ ATOMOWYCH

Marek Szymoński

*Centrum Badań Układów Nanoskopowych
i Zaawansowanych Materiałów (NANOSAM)*

*Wydział Fizyki, Astronomii i Informatyki
Stosowanej*

Uniwersytet Jagielloński



Plan:

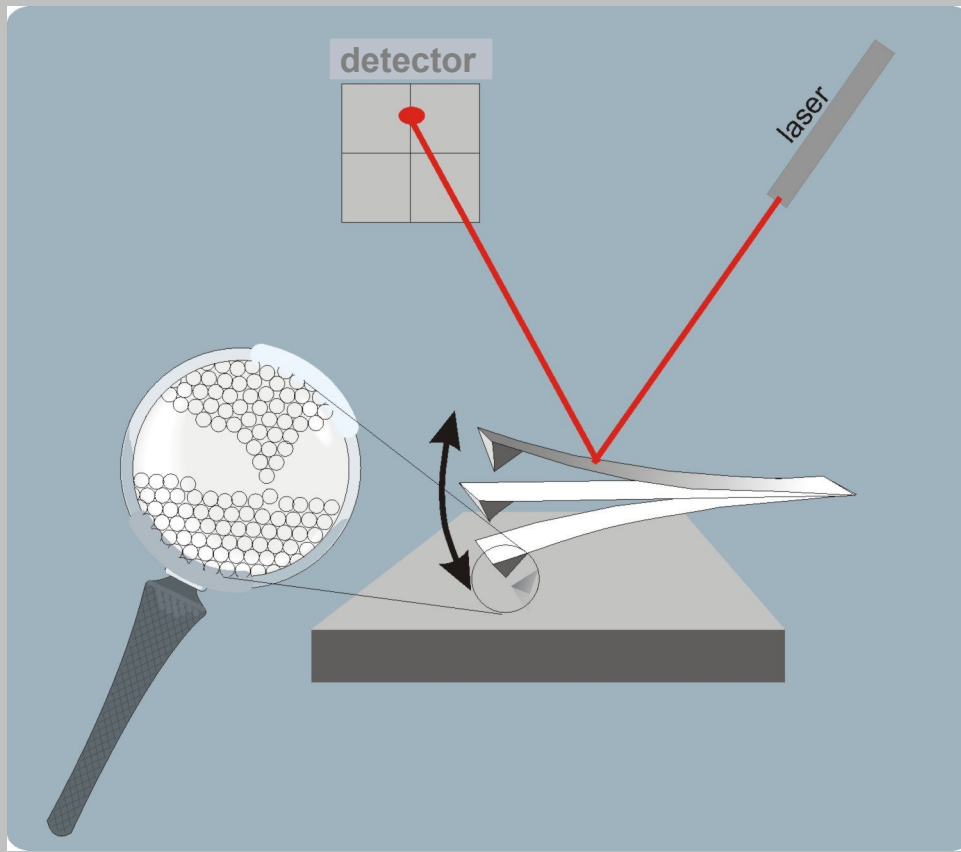
- 1) Pomiar sił atomowych w dynamicznej wersji AFM (DFM)
- 2) Podstawy spektroskopii i mikroskopii sił przy pomocy sondy Kelvina (KPFS/KPFM)
- 3) Układ pomiarowy
- 4) Przykłady zastosowań mikroskopii sił:
 - epitaksja KBr na InSb(001)
 - nanostruktury Au na InSb(001) oraz KBr na Au/InSb(001)
 - nanostruktury Ag na Ge(111).
- 7) Podsumowanie

Motywacja badań:

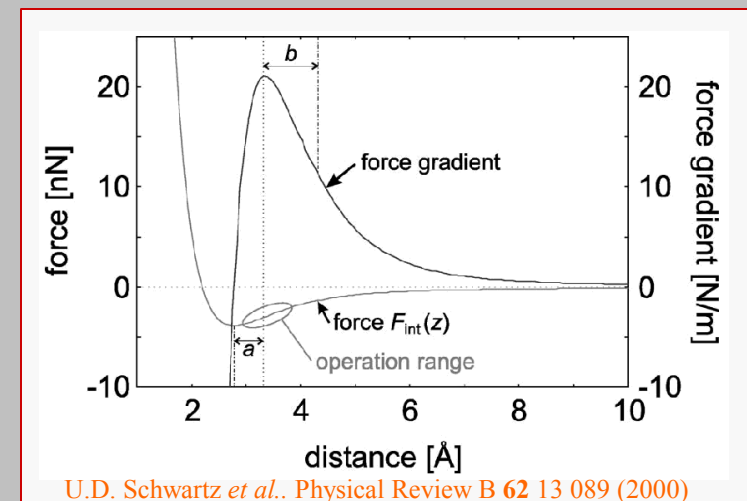
- Nanotechnologia potrzebuje bezinwazyjnej metody diagnostycznej do badania topografii powierzchni oraz jej właściwości elektronowych i chemicznych z nanometrową (atomową/molekularną) zdolnością rozdzielczą. Powierzchnia stanowi dominujący element składowy nanostruktur!!

Inny sposób pomiaru sił atomowych:

Dynamiczny (bezkontaktowy) NC-AFM (DFM)

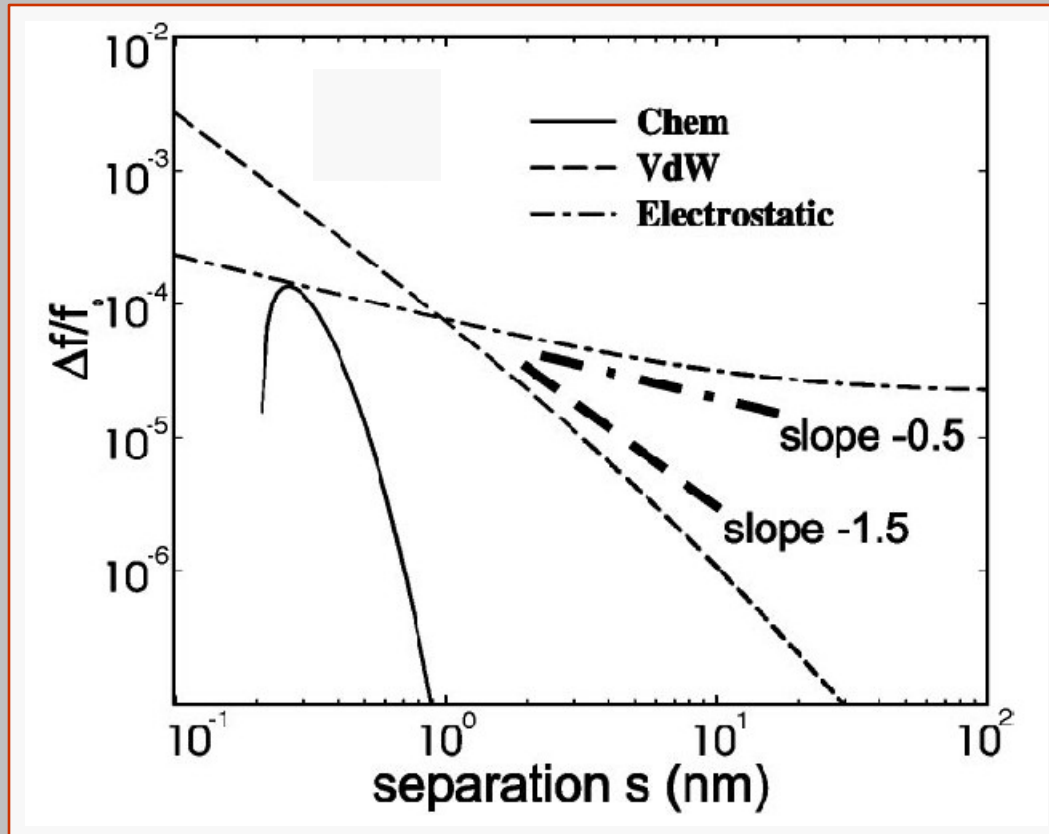


Drgająca dźwignia z ostrzem w pobliżu powierzchni



$$\Delta f(D, A) \approx \frac{f_0}{kA^{3/2}} \frac{\sqrt{2}}{\pi} \frac{V_{\text{int}}(D)}{\sqrt{\lambda'(D)}}$$

Oddziaływania ostrza z powierzchnią badane przez DFM



M. Guggisberg et al. PRB 61, (2000) 11151.

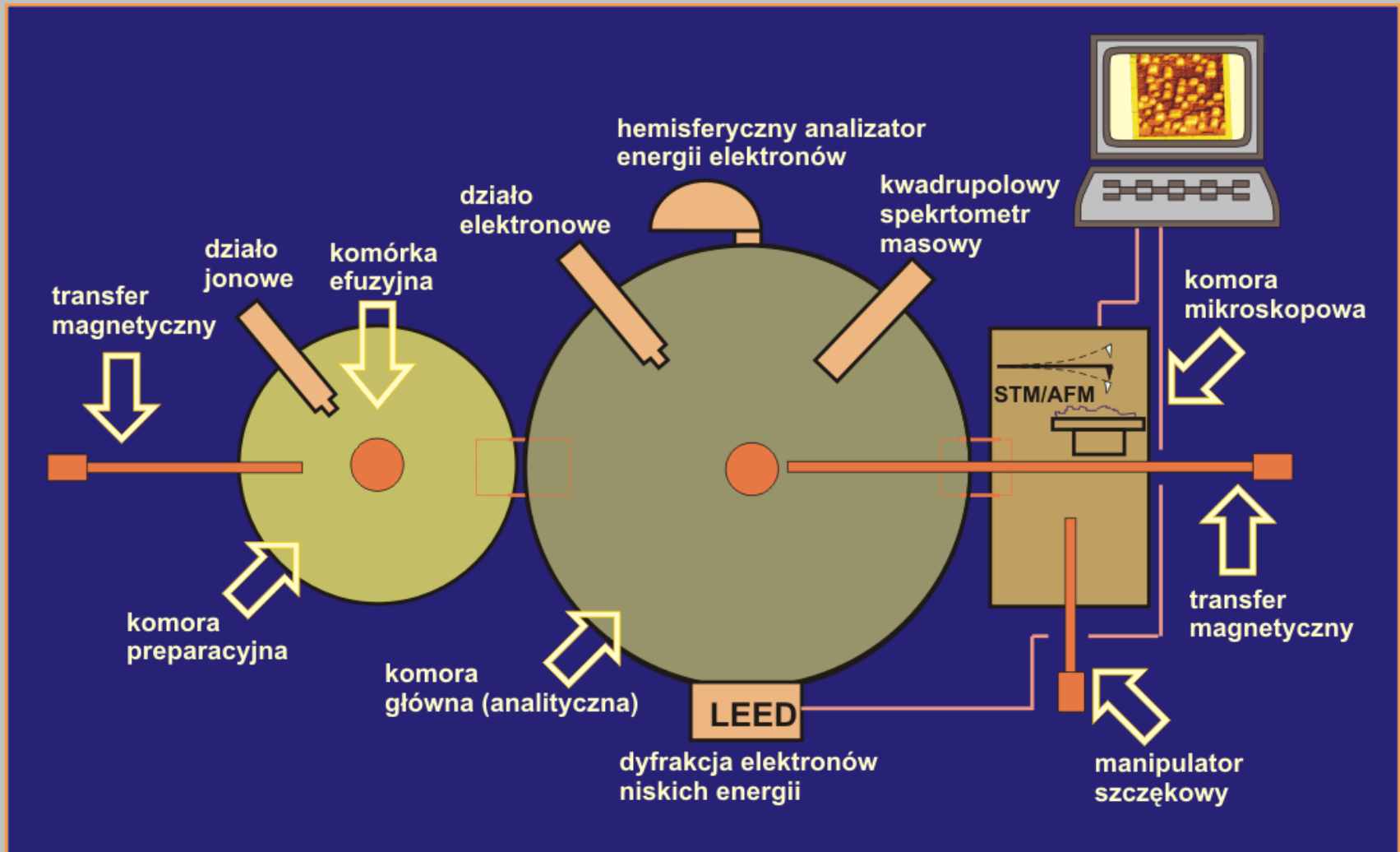
- 3 rodzaje oddziaływań ma wpływ na częstotliwość drgań dźwigni DFM – siły van der Waals’a, siły elektrostatyczne i siły „chemiczne”; wszystkie 3 mają różne zasięgi

- Długozasięgowe oddziaływania elektrostatyczne mogą być zminimalizowane poprzez dobór napięcia pomiędzy ostrzem a próbką

- Długozasięgowe siły van der Waals’a mogą być zminimalizowane przez użycie ostrych ostrzy

- Kontrast atomowy można uzyskać wyłącznie dzięki krótkozasięgowym siłom typu „chemicznego” – interpretacja obrazów z rozdzielczością atomową jest jednak dość skomplikowana

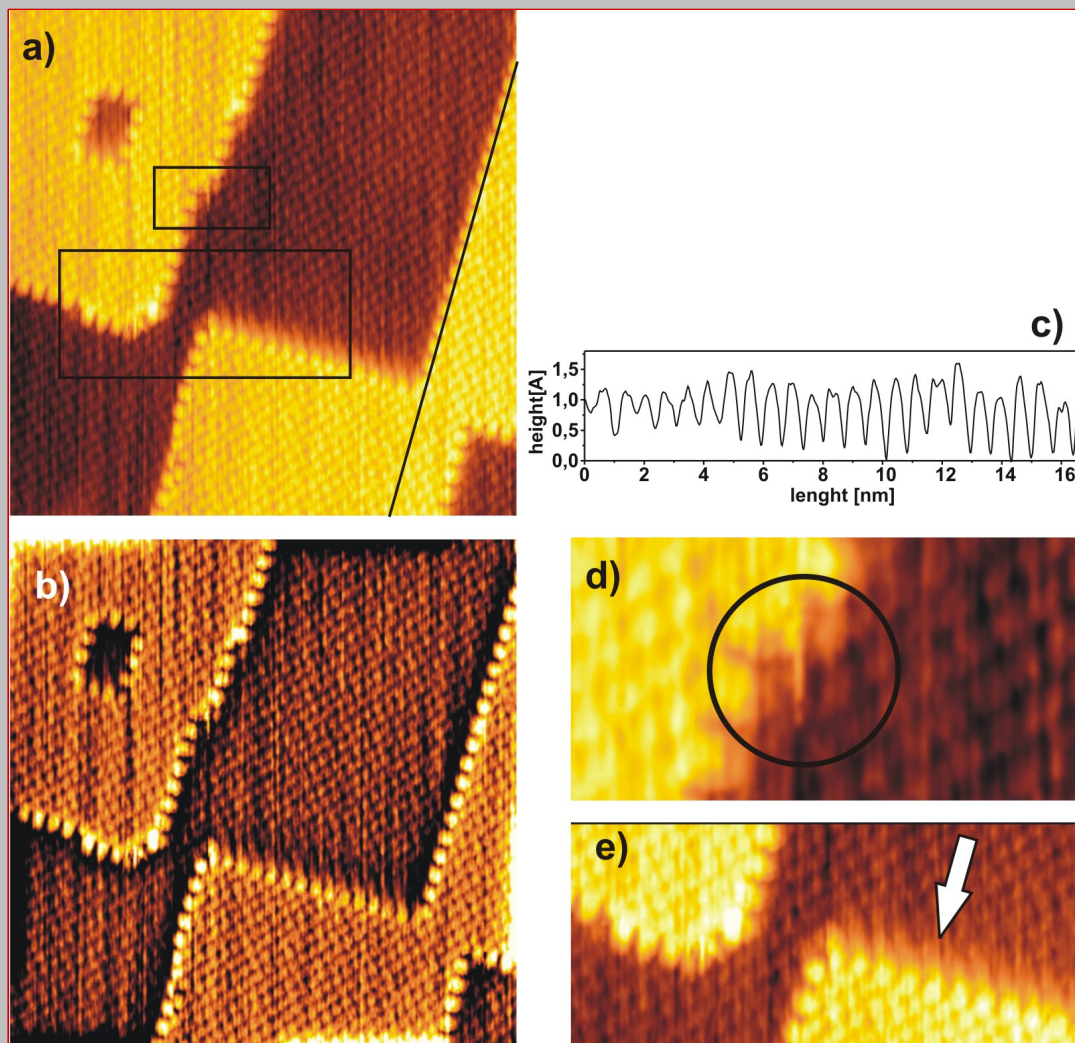
Układ eksperymentalny do badań w UHV





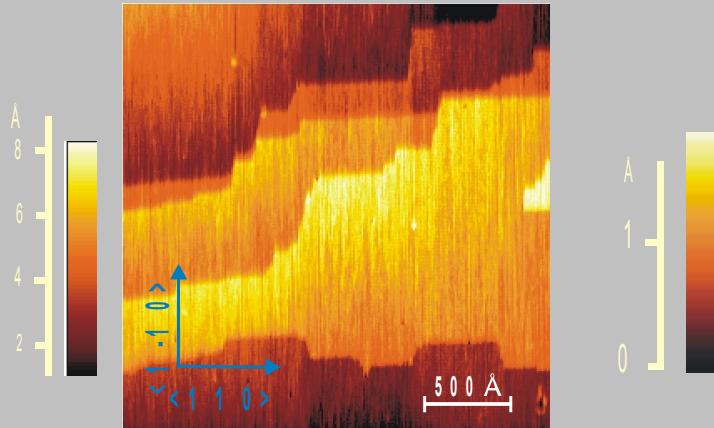


Demonstracja atomowej zdolności rozdzielczej w obrazowaniu DFM dla powierzchni KBr (100) poddanej desorpcji wiązką elektronów

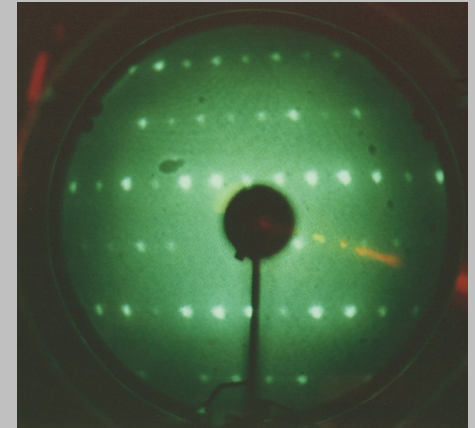


Obrazowanie powierzchni (001) półprzewodnika AIII-BV

DFM



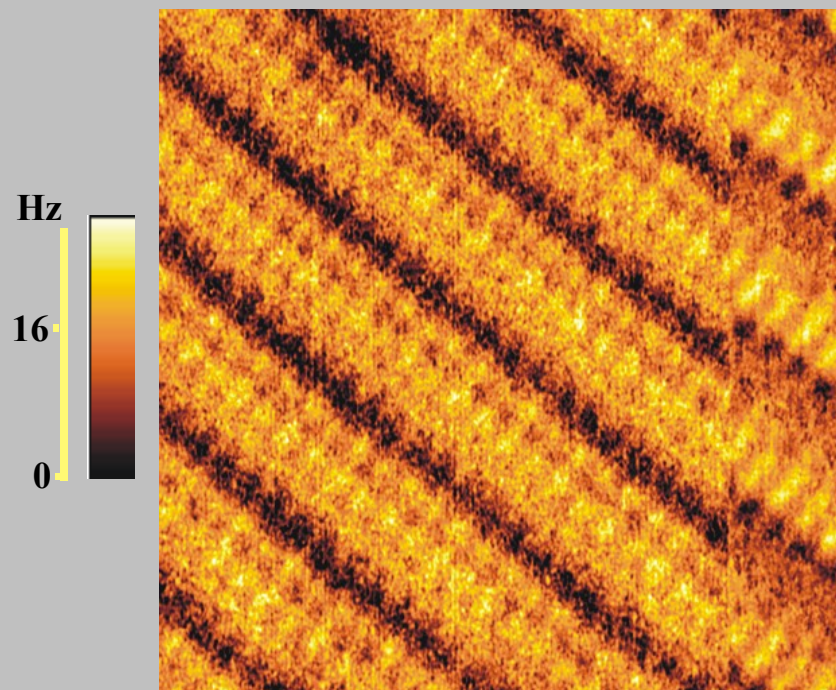
LEED c(8x2)



Czysta powierzchnia InSb(001) jest przygotowana poprzez rozpylanie jonowe powierzchni wiązką niskoenergetycznych jonów Ar^+ o energii 700 eV w temperaturze 700K, a następnie wygrzewana w tej temperaturze przez 10h. Powierzchnia musi mieć duże płaskie tarasy z małą ilością defektów. Jakość powierzchni kontrolowana jest za pomocą metody dyfrakcji niskoenergetycznych elektronów (LEED) i dynamicznej mikroskopii sił atomowych (DFM).

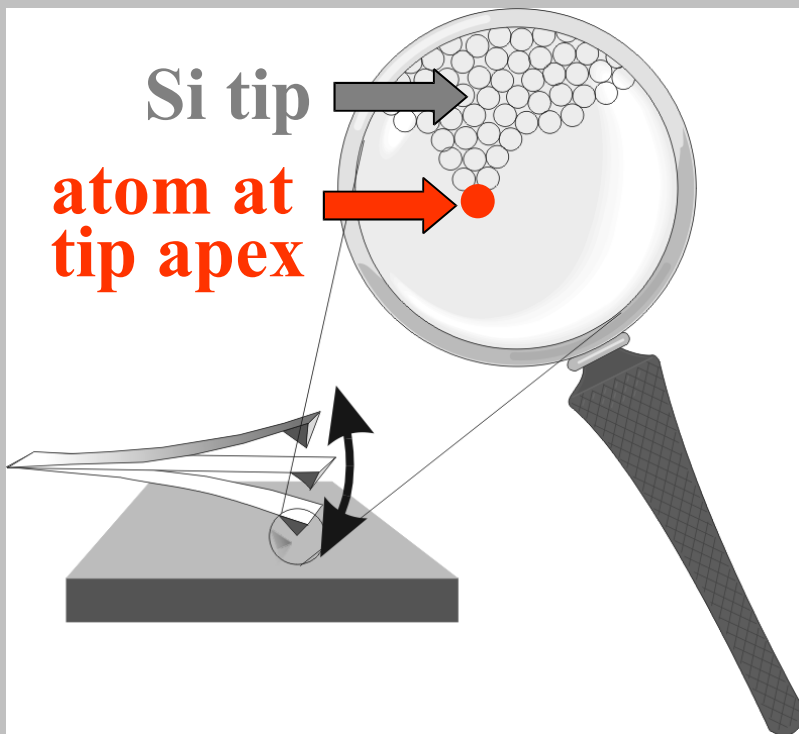
Skokowe zmiany obrazu podczas skanowania:

1 | 2

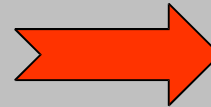


Takie zjawisko było przewidziane teoretycznie dla powierzchni GaAs (110) (S.H. Ke et al. PRB 60 11631 (1999), PRB 63 245323 (2001))

Zgodnie z tymi przewidywaniami:



atom Sb
na końcu
ostrza



obrazowane są atomy
In

atom In
na końcu
ostrza



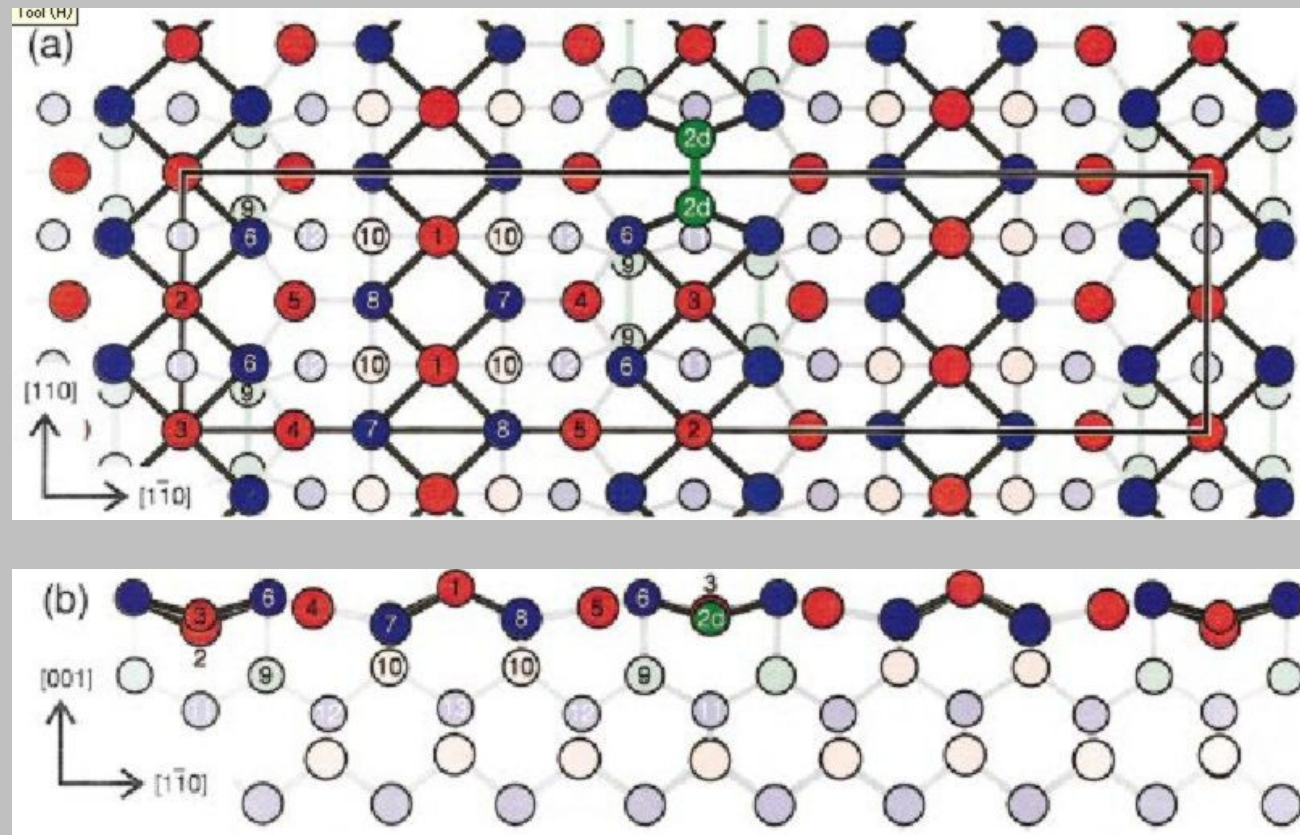
obrazowane są atomy
Sb

atom Si
na końcu
ostrza



obrazowane są atomy
In and Sb

Model struktury powierzchni $c(8 \times 2)$ InSb(001)

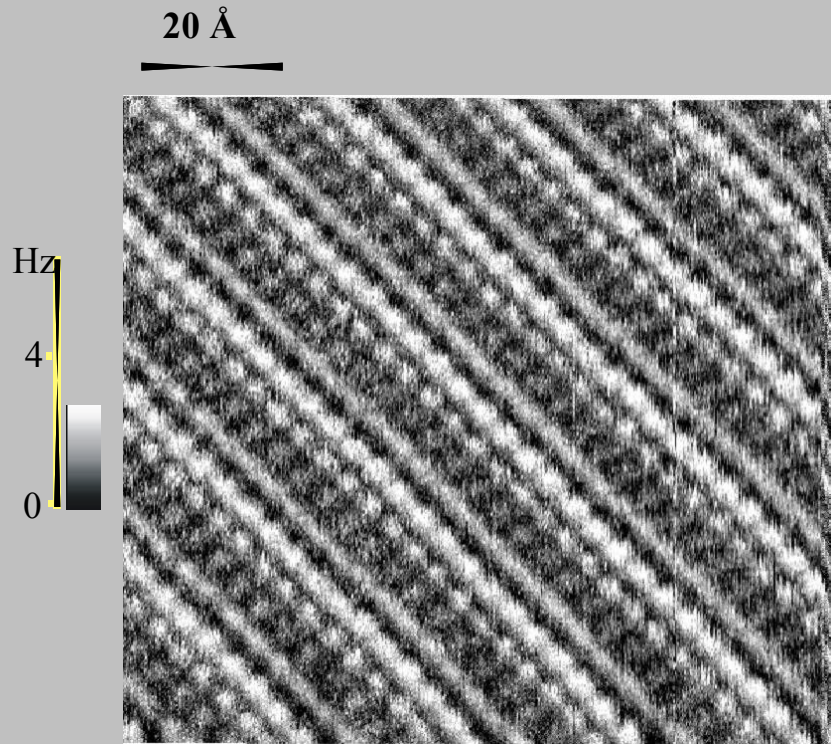


C. Kumpf, et al. Phys. Rev. Lett. 86 (2001) 3586.

$f_0 = 111$ kHz, amplituda 20 – 30 nm,
Rozmiar obrazu 100x100Å

wzór 1

→ atomy In
zobrazowane
jako jasne



[110] [1-10]

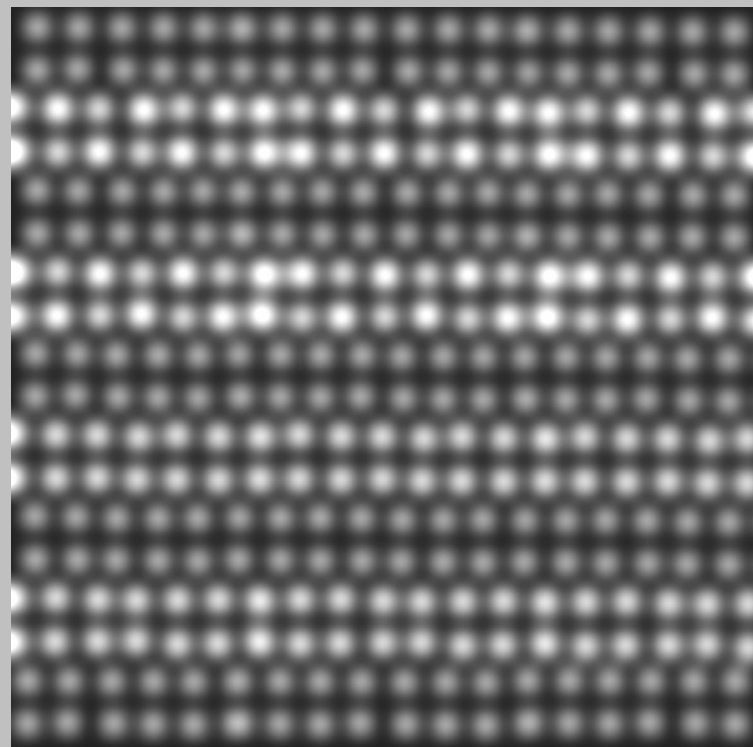
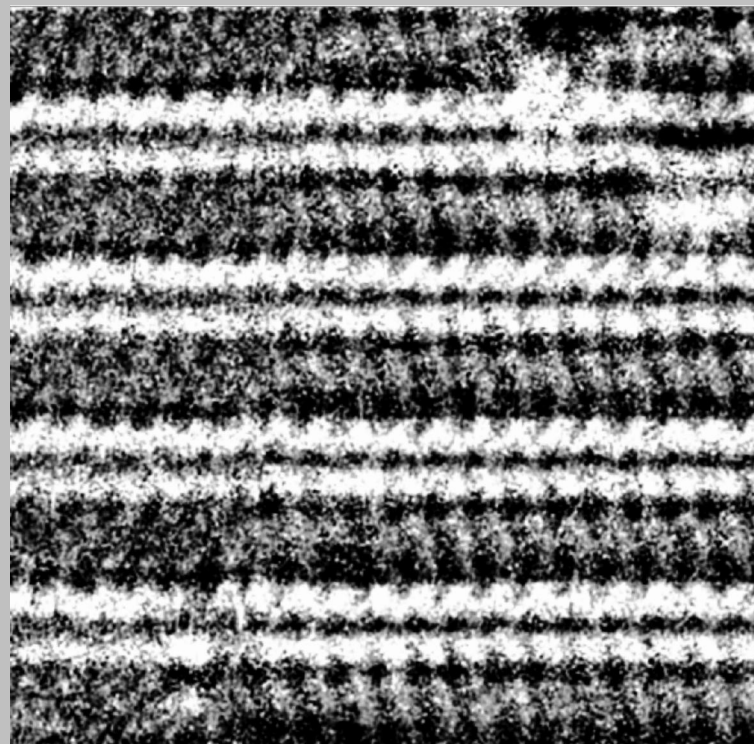
$\Delta f = -110$ Hz

obraz 2



Atomy Sb
obrazowane jako
jasne

20 Å

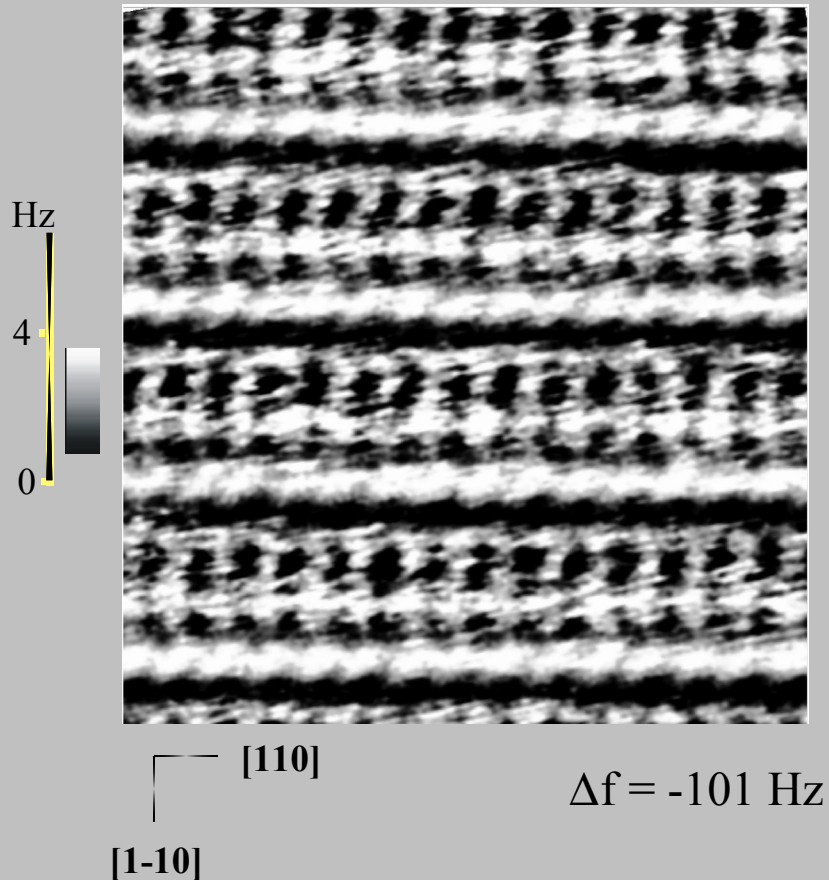


[110]
[1-10]

$\Delta f = -111 \text{ Hz}$

możliwa rozdzielczość chemiczna!

20 Å



Inna możliwość uzyskania informacji chemicznej:

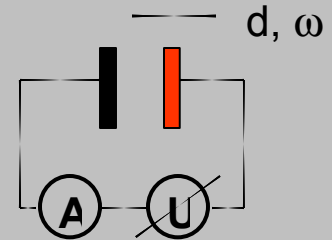
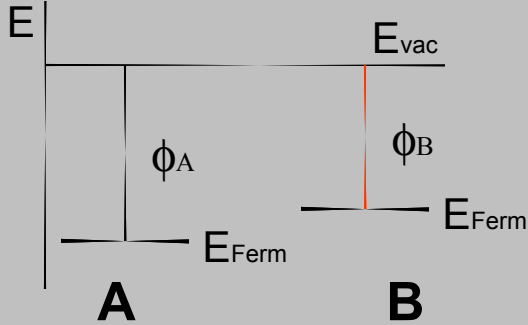
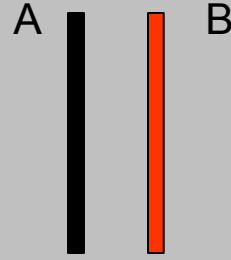
- mikroskopia sił z użyciem sondy Kelvina (KPFM)

- mikroskopię KPFM, w oparciu o zasadę działania techniki DFM, wynaleziono w roku 1991

[M. Nonnenmacher, et al., Appl. Phys. Lett. 58 (1991) 2921.]

- przy pomocy tej techniki możemy obrazować lokalny potencjał elektrostatyczny w skali nanometrowej i z rozdzielczością kilku mV.

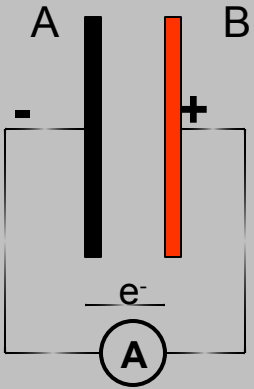
Pomiar kontaktowej różnicy potencjałów (CPD) – wdl. Propozycji Lorda Kelvina (1898)



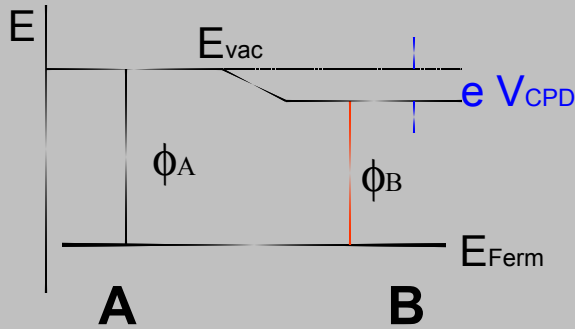
$$q = C (U + V_{CPD}) \quad i \frac{\partial}{\partial t}$$

$$i(t) = \frac{\partial C}{\partial z}(U + V_{CPD})\omega d \cos \omega t$$

$$U = -V_{CPD} \Rightarrow i(t) = 0$$

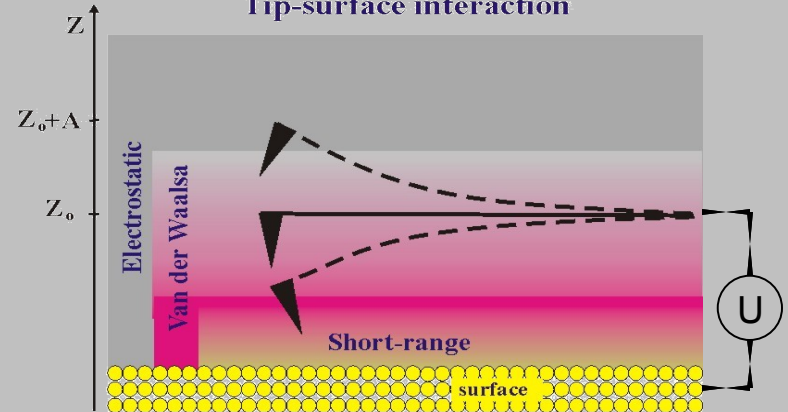


$$q = C V_{CPD}$$



DFM

Tip-surface interaction



$$F_{el} = \frac{1}{2} (U + V_{CPD})^2 \frac{\partial C}{\partial z}$$

Zasada działania KPFM

KPFM mierzy równoległe topografię i potencjał powierzchniowy (obraz „CPD”) skanowanej próbki.

Podczas pomiaru topografii
próbka jest spolaryzowana
napięciem:

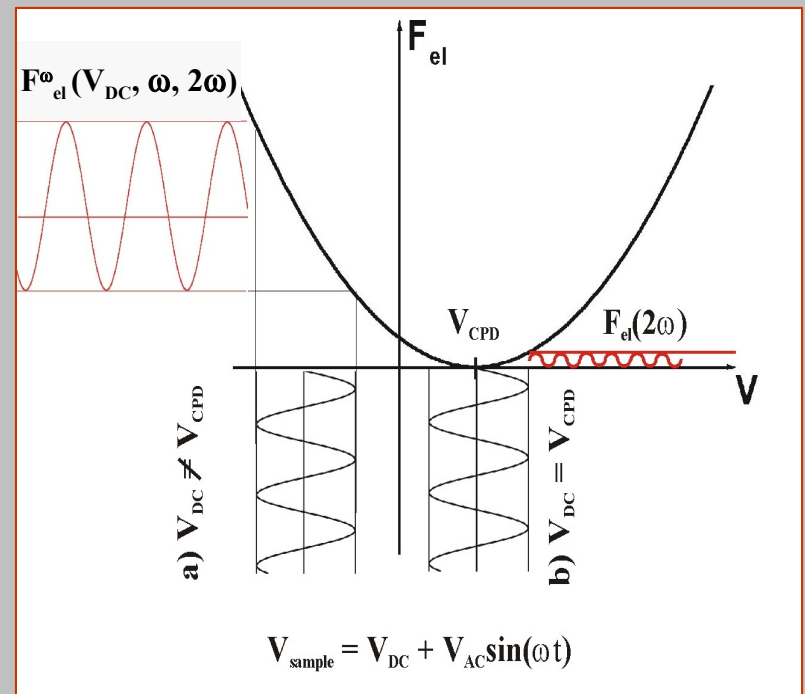
$$V_{sample} = V_{DC} + V_{AC} \sin \omega t$$

Wzmacniacz „lock-in” dokonuje
pomiaru składowej - ω sygnału
 $F_{el}(t)$ mierzonego jako sygnał
odstrojenia Δf kantilewera

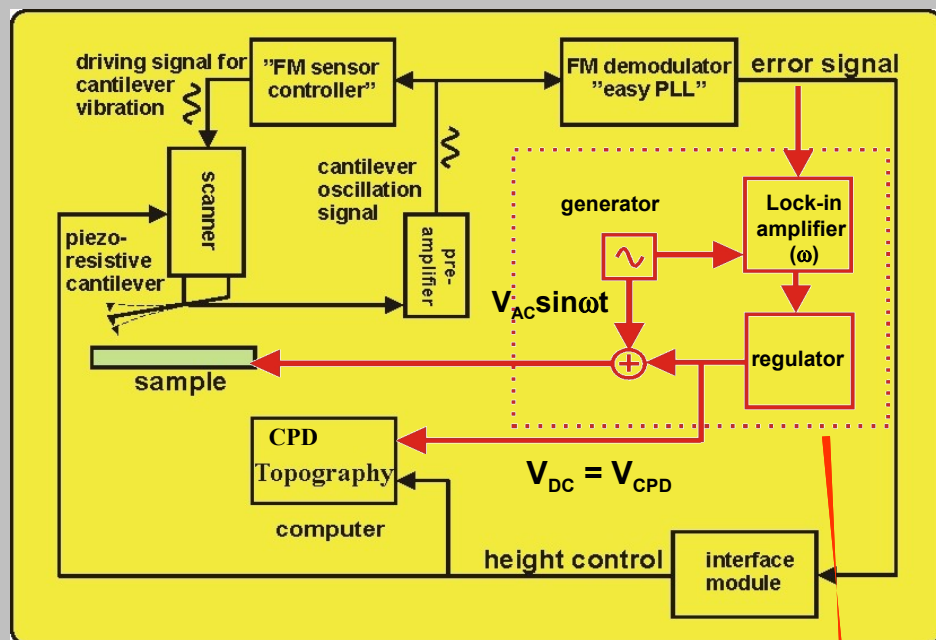
$$F_{el}^{\omega}(t) = \frac{1}{2} ((V_{DC} + V_{AC} \sin \omega t) - V_{CPD})^2 \frac{\partial C}{\partial z}$$

Różnica potencjałów
kontaktowych V_{CPD} jest
wyznaczana dla:

$$V_{DC} = V_{CPD} \rightarrow F_{el}^{\omega}(t) = 0$$



Zatem dla obrazowania sił przy pomocy sondy Kelvina
musimy zmodyfikować nasz mikroskop DFM



W niniejszej pracy:

$$\omega = 500 \text{ Hz}$$

$$V_{AC} = 600 \text{ mV}$$

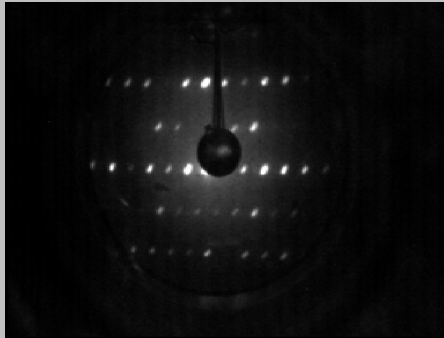
Część KPFM

PRZYKŁADY zastosowania spektroskopii KPF do charakteryzacji wysp KBr na InSb(001)

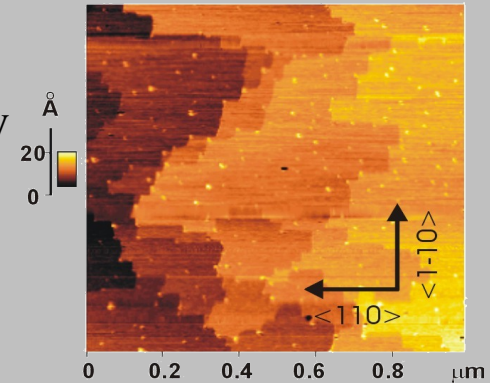
Cleaning procedure of InSb(001)

- cycles of low energy (700 eV) off normal (60°) Ar⁺ bombardment of InSb(001) at temperature of 700 K and annealing to 750 K for few hours

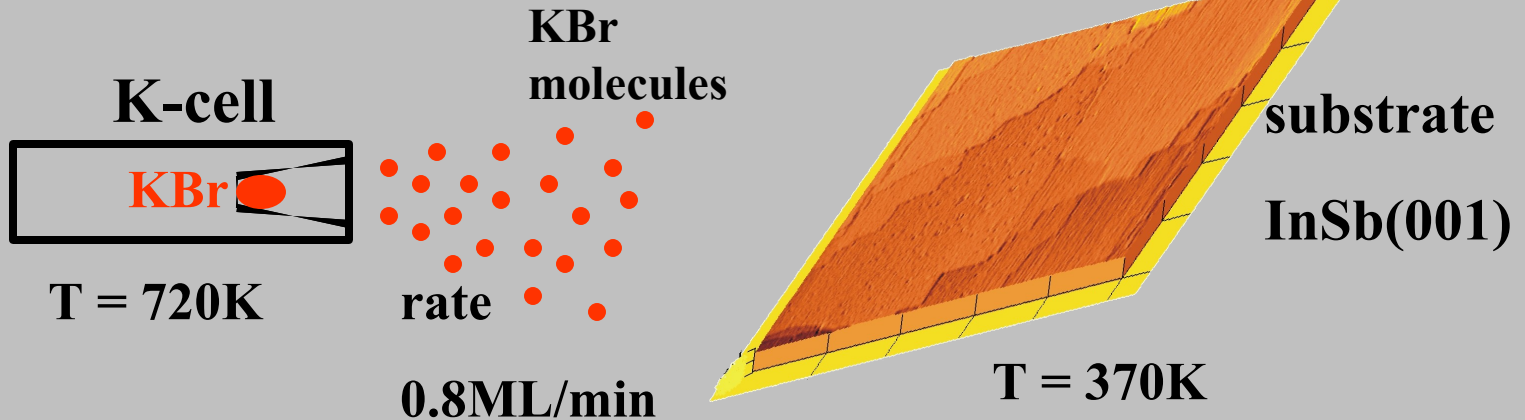
LEED - c(8x2)



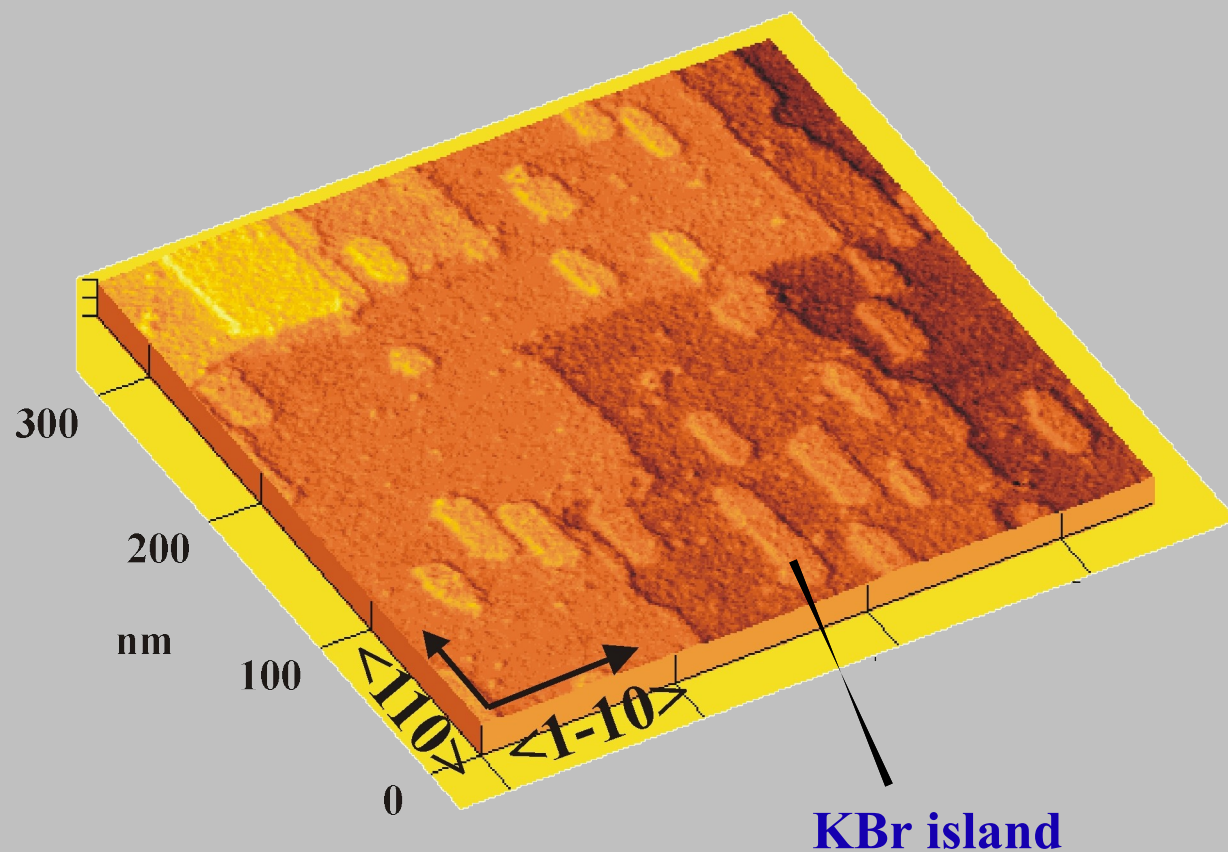
Topography
(DFM)



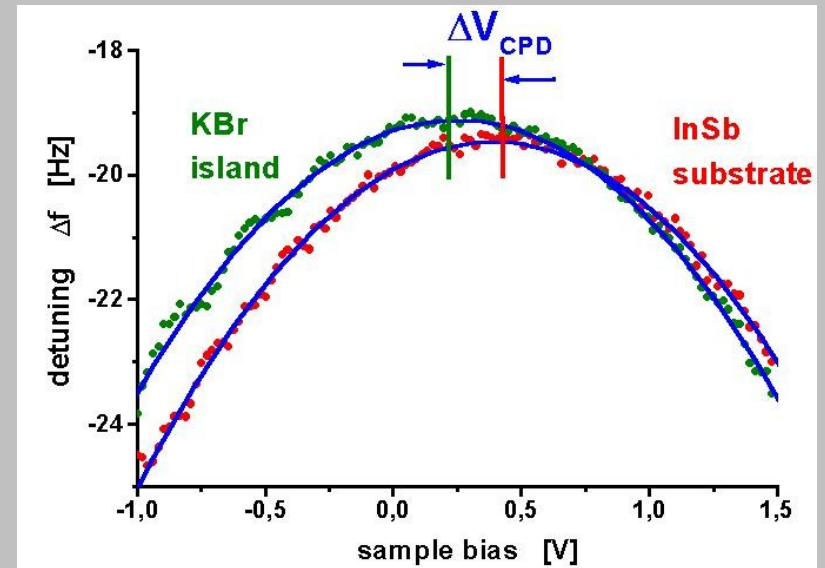
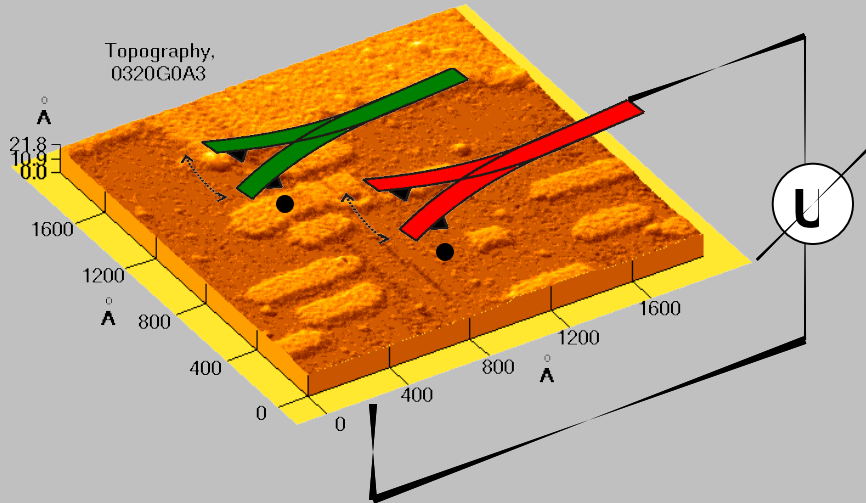
Epitaxial growth of KBr



OBRAZ TOPOGRAFICZNY (DFM) wysp KBr na InSb(001)

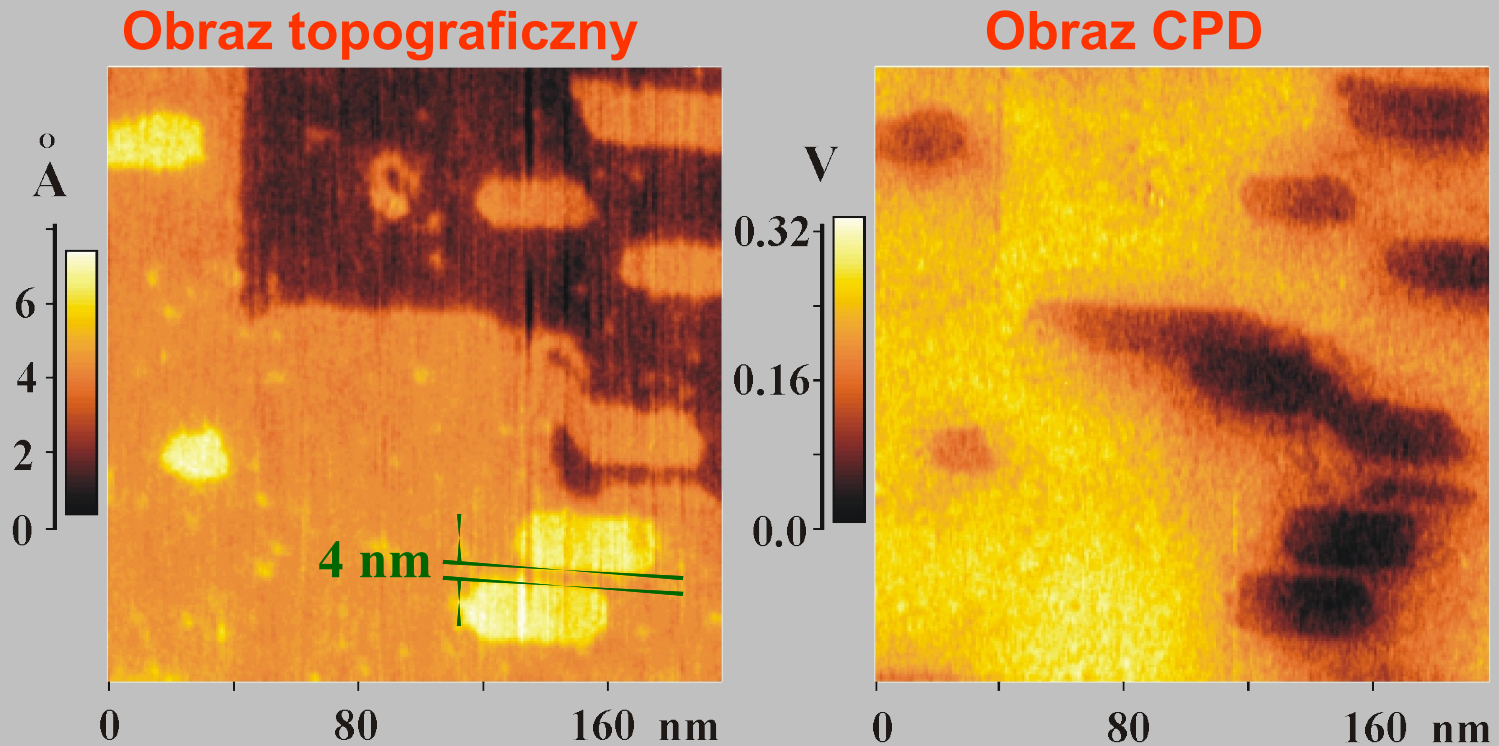


Spektroskopia KPF dla KBr/InSb(001)



The surface potential of **KBr/InSb** system is lower by about **210 mV** with respect to the surface potential of **InSb** substrate surface

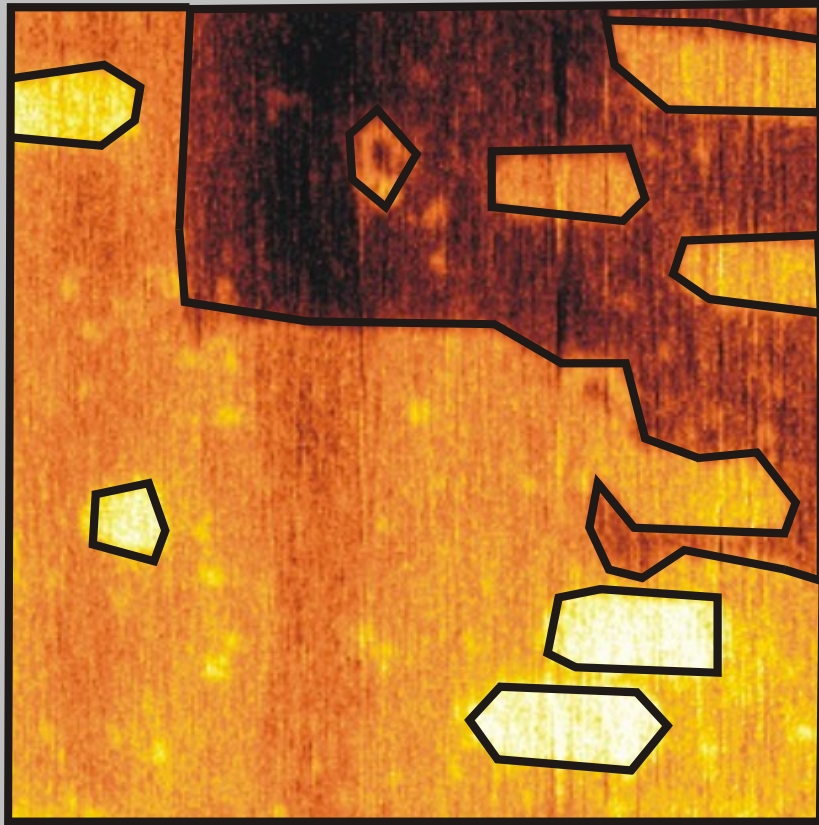
Mikroskopia KPFM dla KBr/InSb(001)



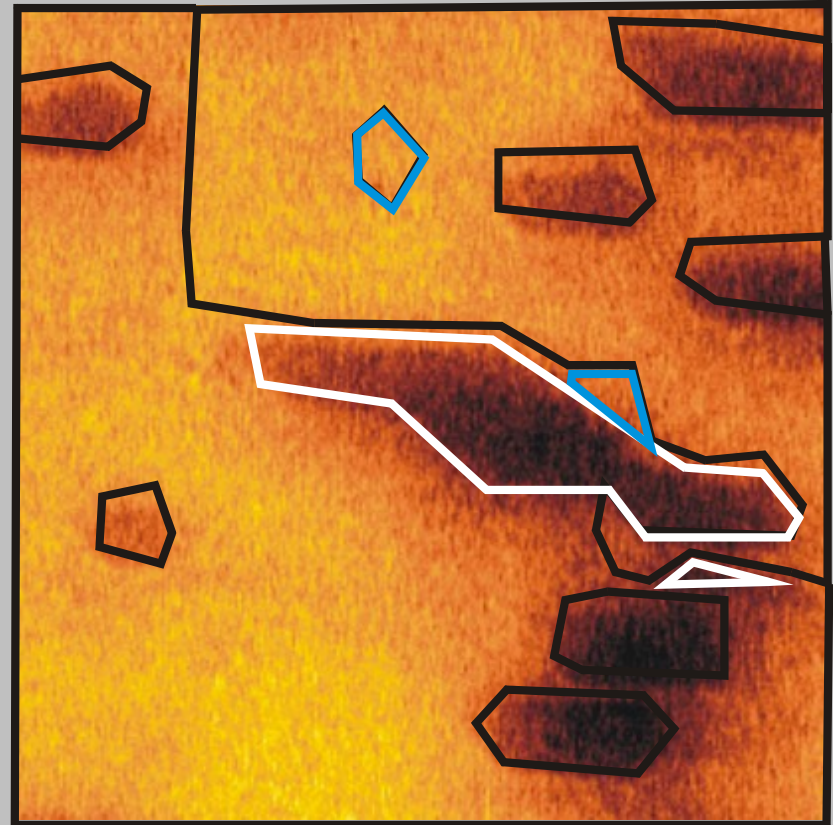
Zdolność rozdzielcza:

For the KBr/InSb system, the KPFM technique was able to distinguish two KBr islands which are separated 4 nm from each other.

Kelvin Probe Force Microscopy on KBr/InSb(001)

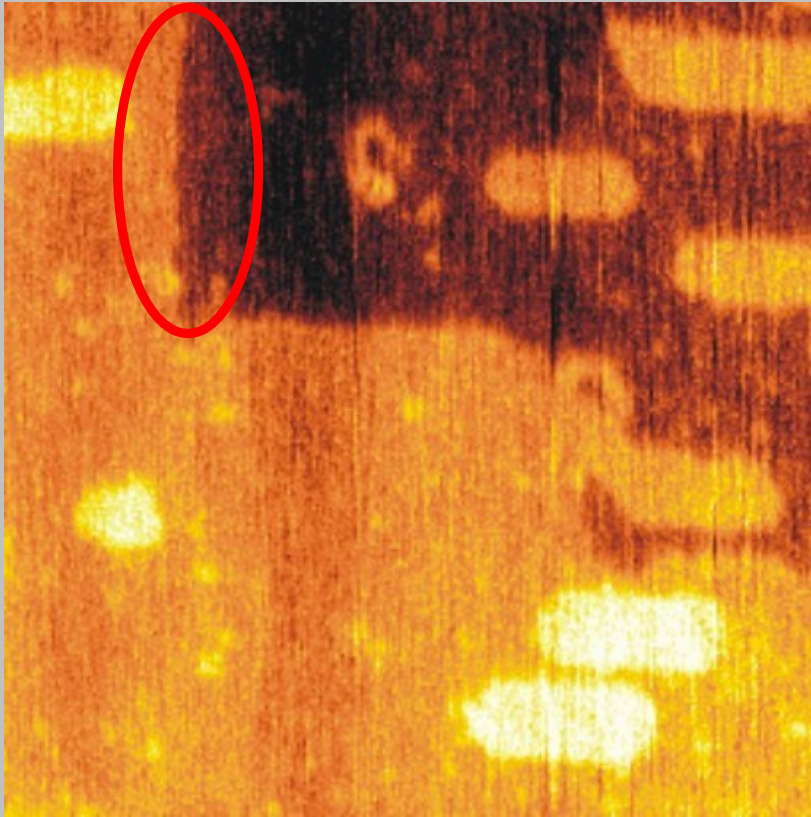


DFM image

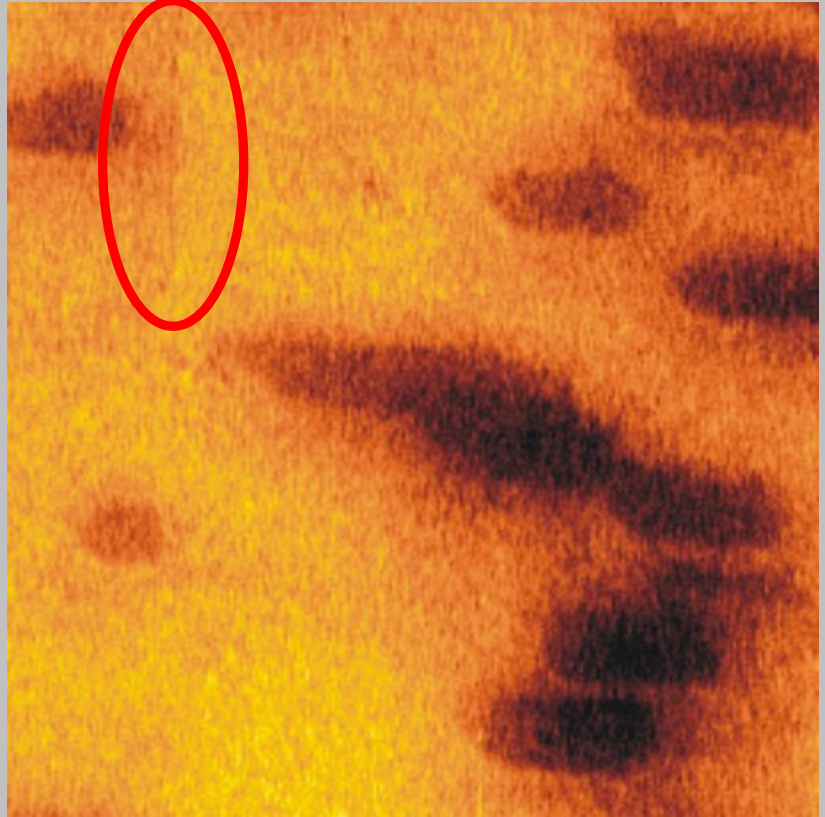


KPFM image

KBr/InSb(001) – potencjał elektrostatyczny na krawędzi stopnia atomowego



DFM image

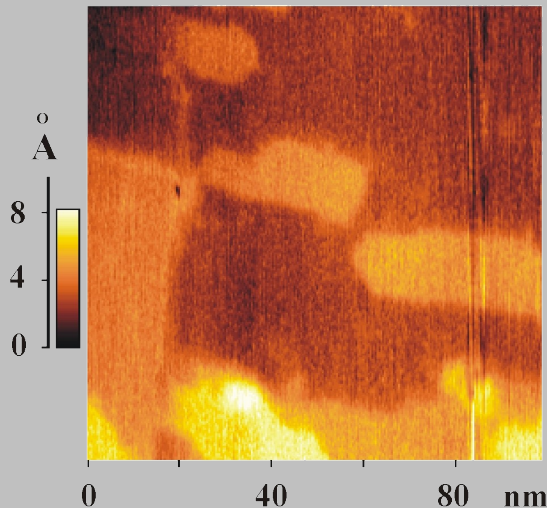


KPFM image

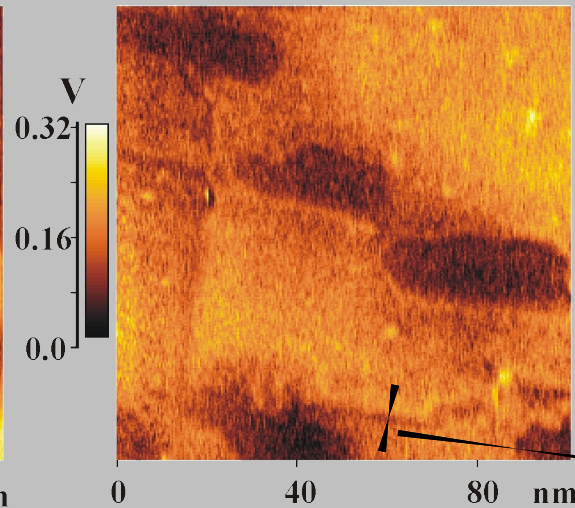
Kelvin Probe Force Microscopy on KBr/InSb(001)

KPFM technique, despite its limited spatial resolution due to detection of long-range electrostatic interaction, is capable of imaging variations of the electrostatic potential associated with monatomic steps

Topography

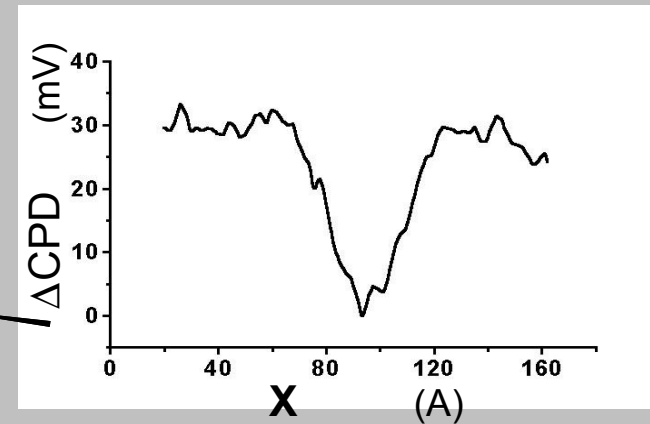


CPD



monatomic
substrate step

$$\Delta V_{\text{CPD}} \cong 30 \text{ mV}$$

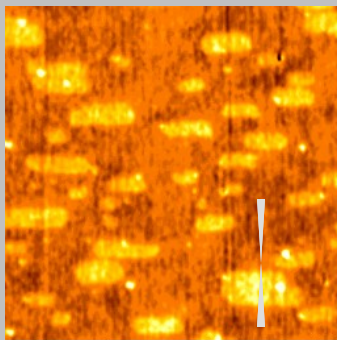


Topographic height in DFM and KPFM

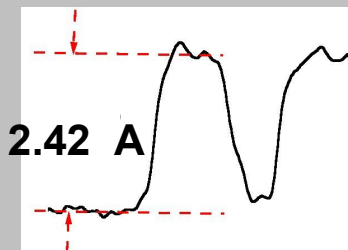
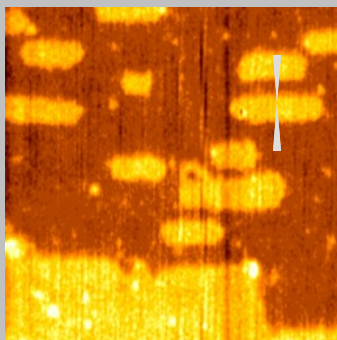
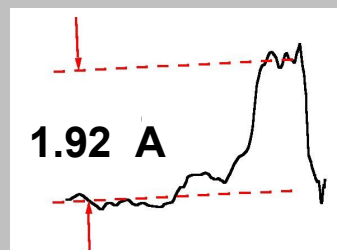
DFM imaging: total interaction between the probe and the surface = constant

In the case of imaging of heterogeneous structures the visible “topography” is highly influenced by the changes of the electrostatic interaction between the probe and the imaged surface areas of different composition.

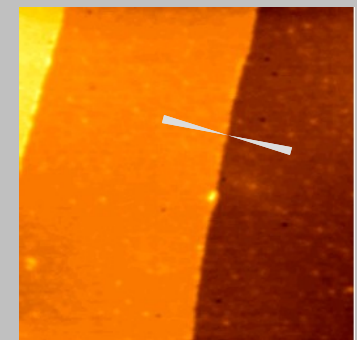
Topography of KBr/InSb



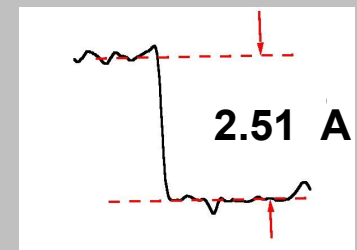
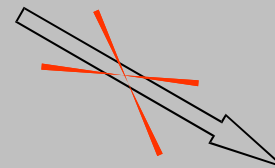
DFM image ($V_{\text{sample}} = \text{const.}$)



Topography of KBr(001)



DFM image ($V_{\text{sample}} = \text{const.}$)

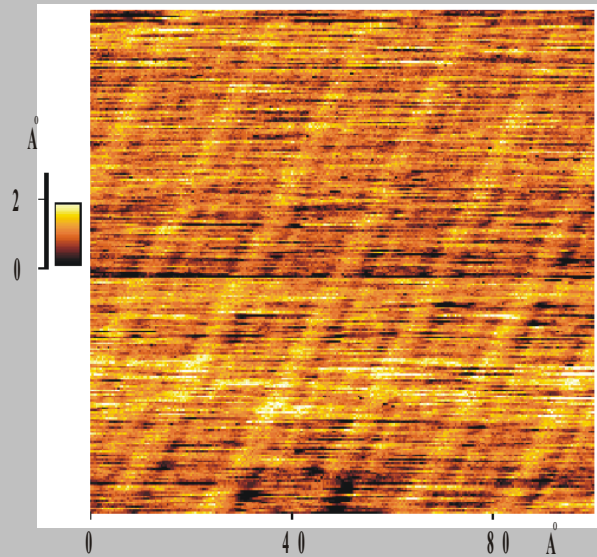


Kelvin Probe Force Microscopy - limits of lateral resolution

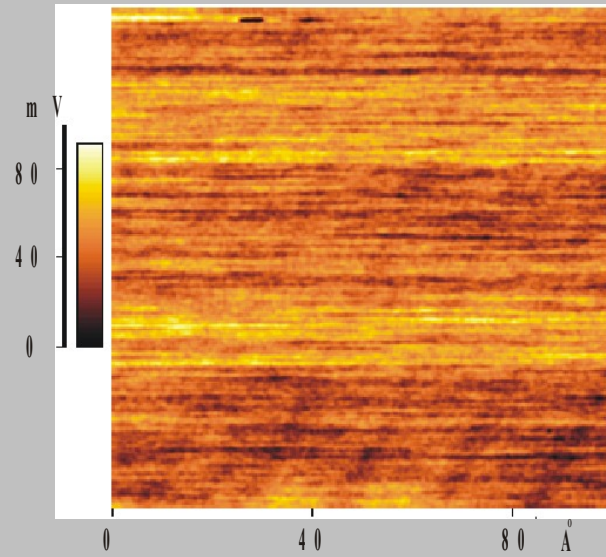
Kelvin Probe Force Microscopy – imaging with an atomic resolution?

InSb(001)

Topography –
indium sublattice

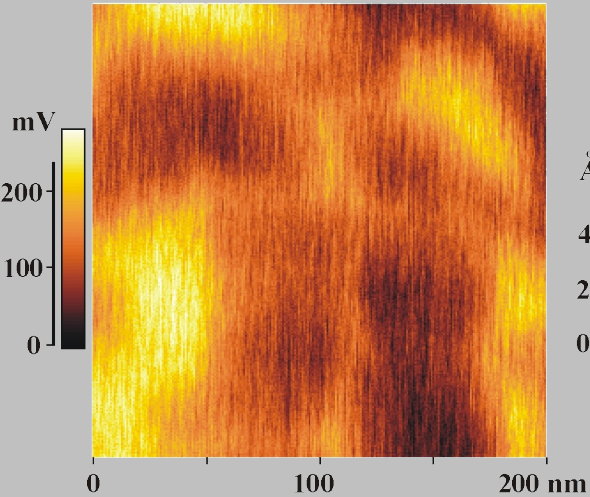


CPD

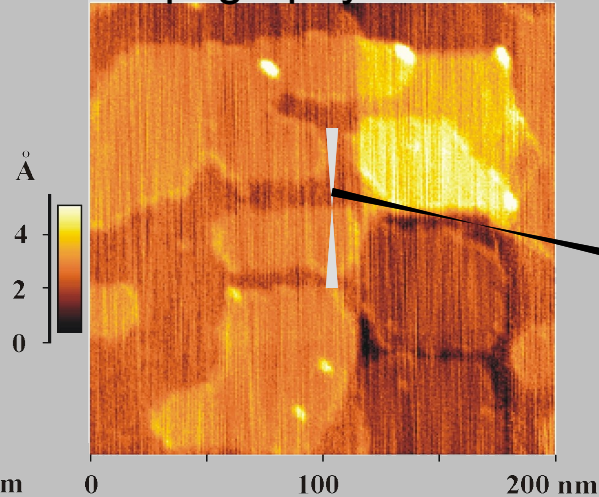


Kelvin Probe Force Microscopy on KBr/InSb(001)

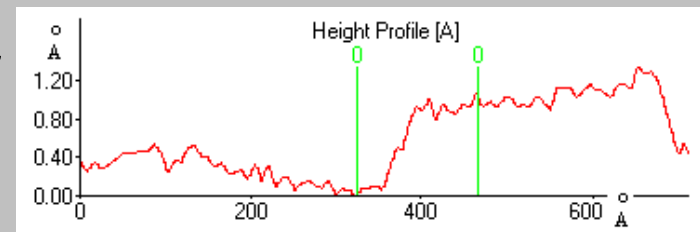
CPD



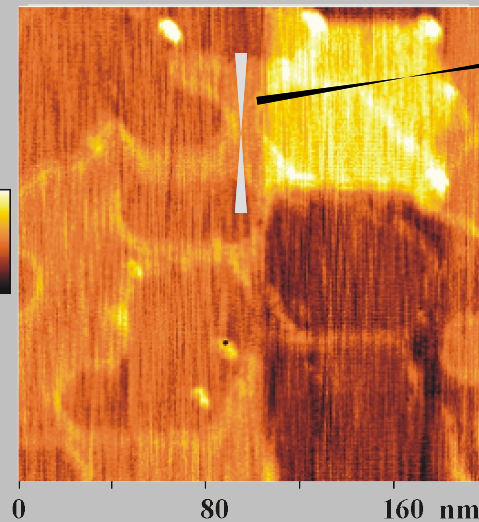
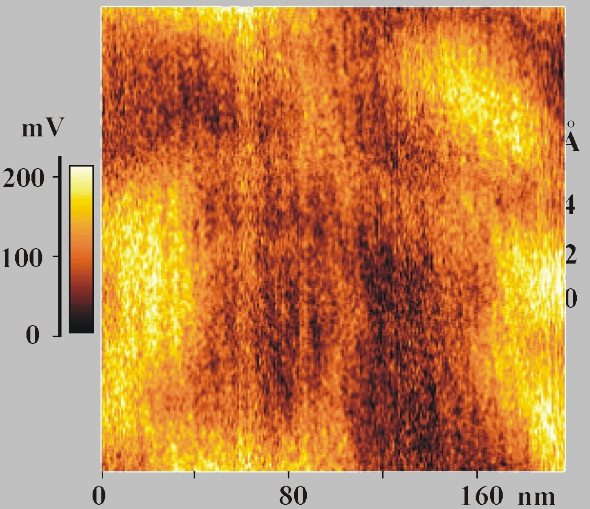
topography



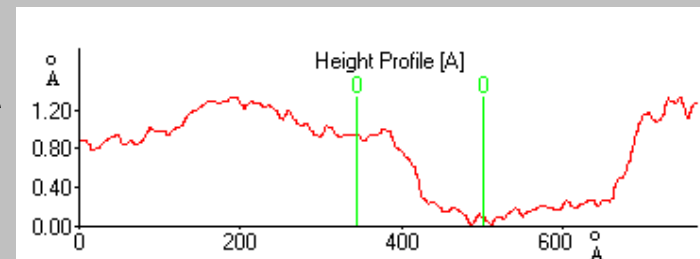
$$\Delta h \cong 0.8 \text{ \AA}$$



after tip crash

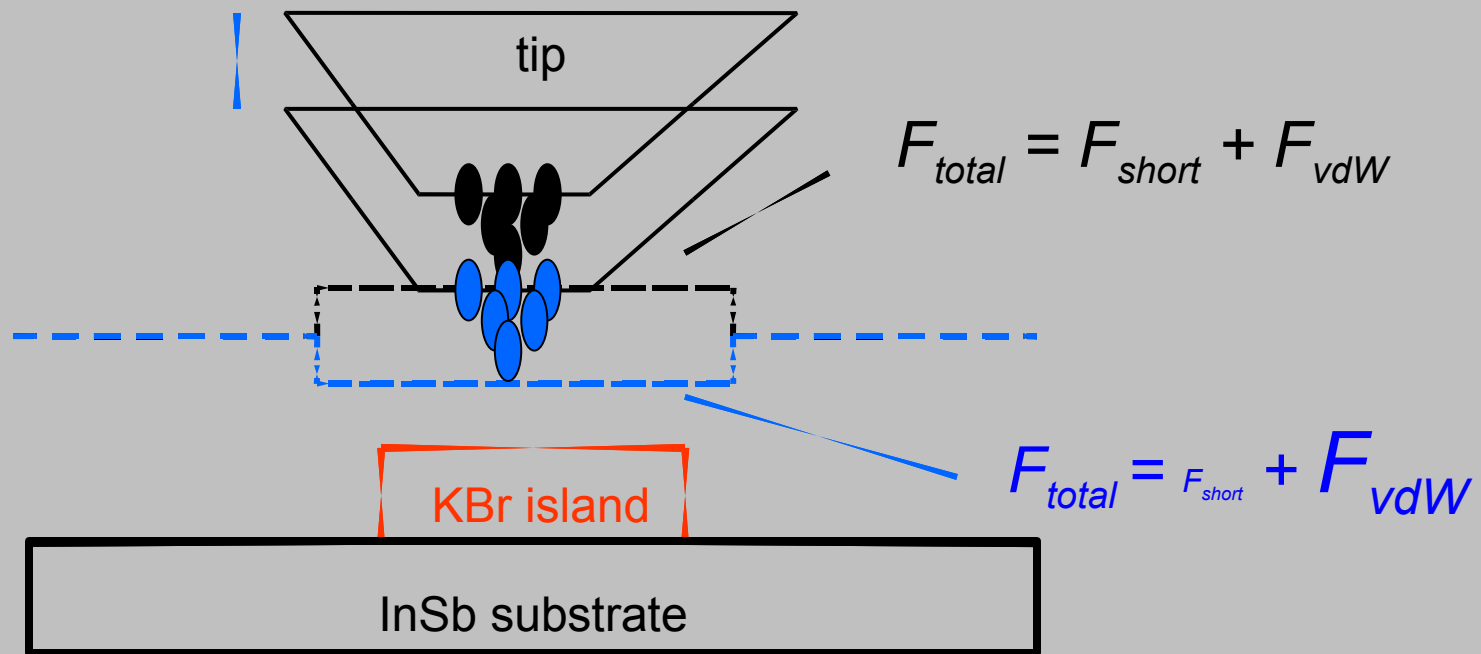


$$\Delta h \cong -0.8 \text{ \AA}$$



Kelvin Probe Force Microscopy on KBr/InSb(001)

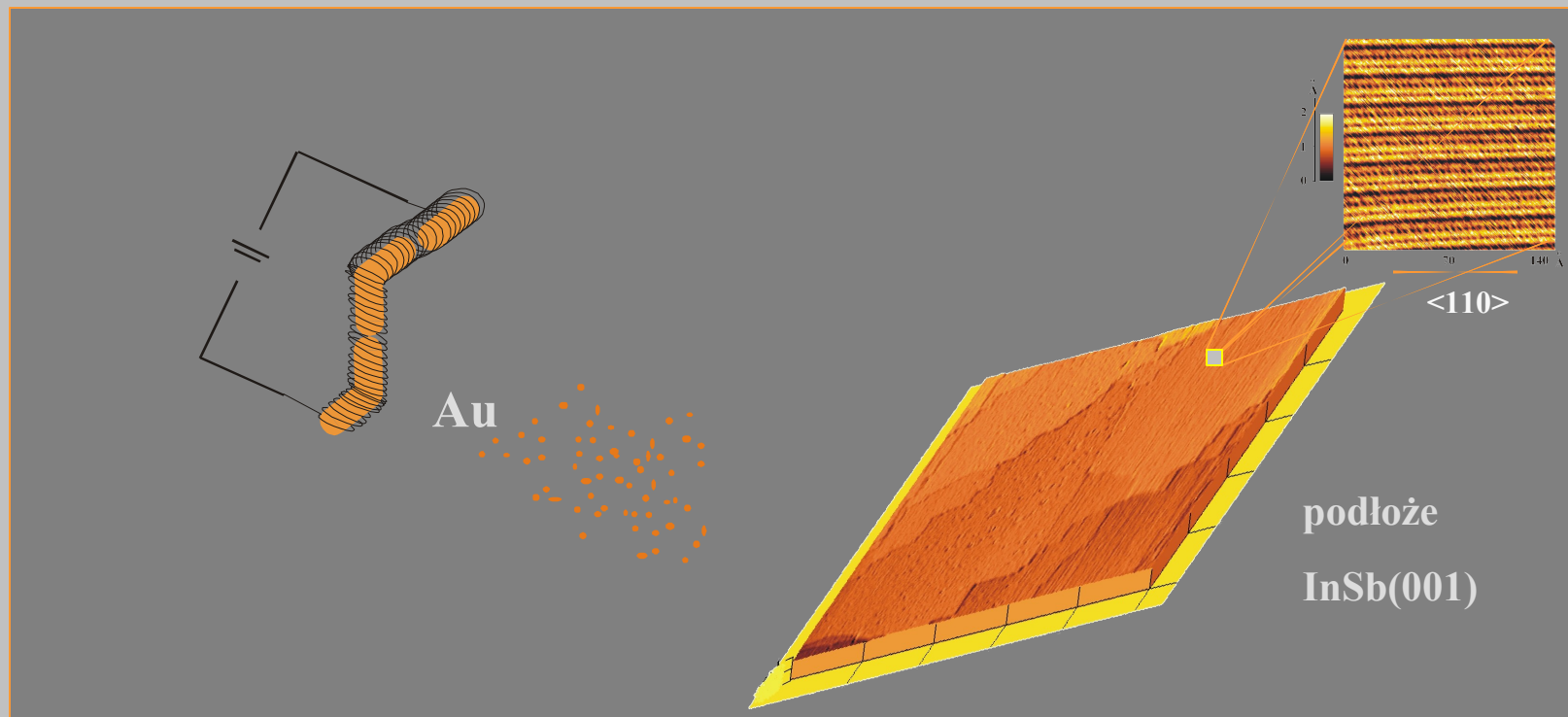
$$F_{total} = F_{short} + F_{vdW}, \quad (F_{electr.} \simeq 0)$$



$$\Delta f_{vdW} = - \frac{A_H R}{6 \sqrt{2\pi} z^3 A_0} \frac{f_0}{k A_0} \approx - \frac{1}{\sqrt{z^3}}$$

Kelvin Probe Force Microscopy on Au/InSb(001)

Kompleksowa analiza nanostruktur Au na InSb(001)



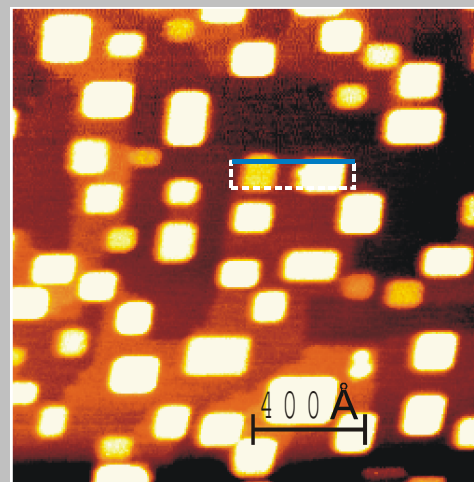
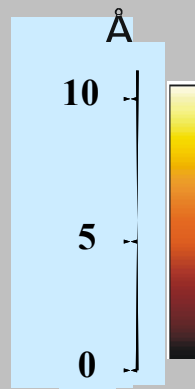
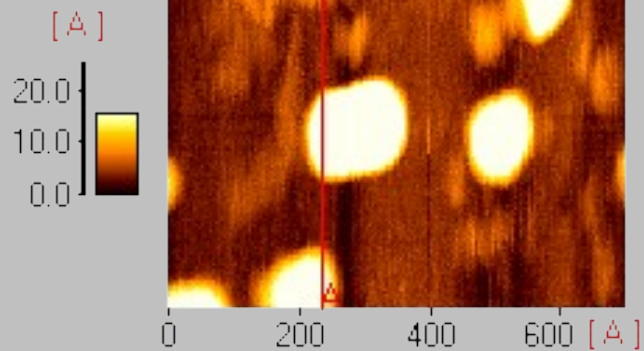
- Ilość naparowywanego złota kontrolowana jest za pomocą wagi kwarcowej;
- Szybkość naparowywania złota odpowiada 0,4 ML/min.

0,2 ML Au/InSb(001)

as deposited @ 100 °C

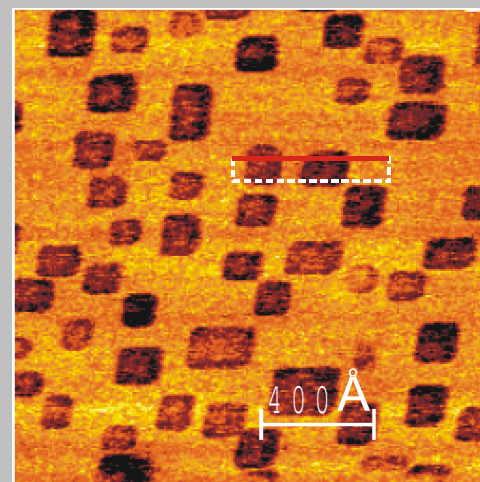
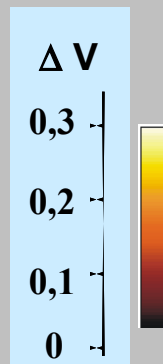
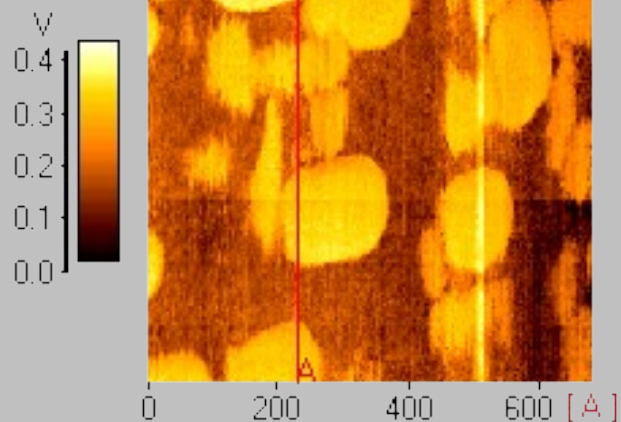
after annealing @ 300 °C

Topography



Topography

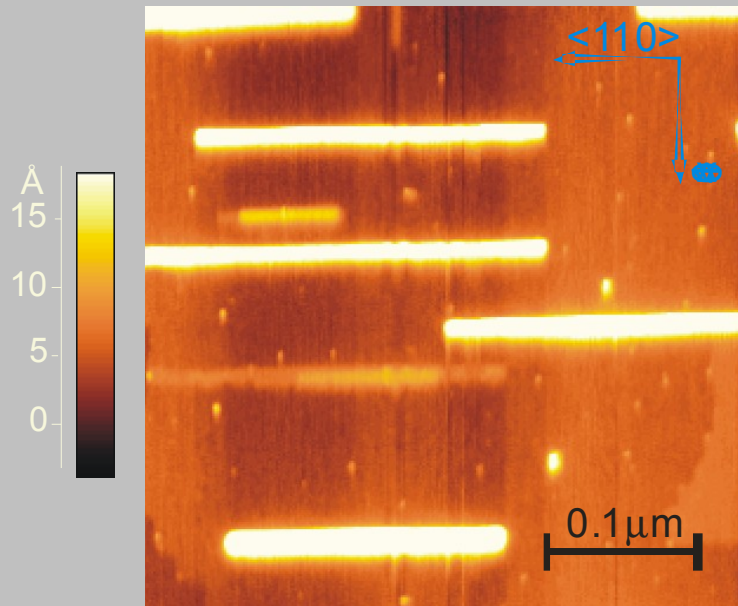
CPD



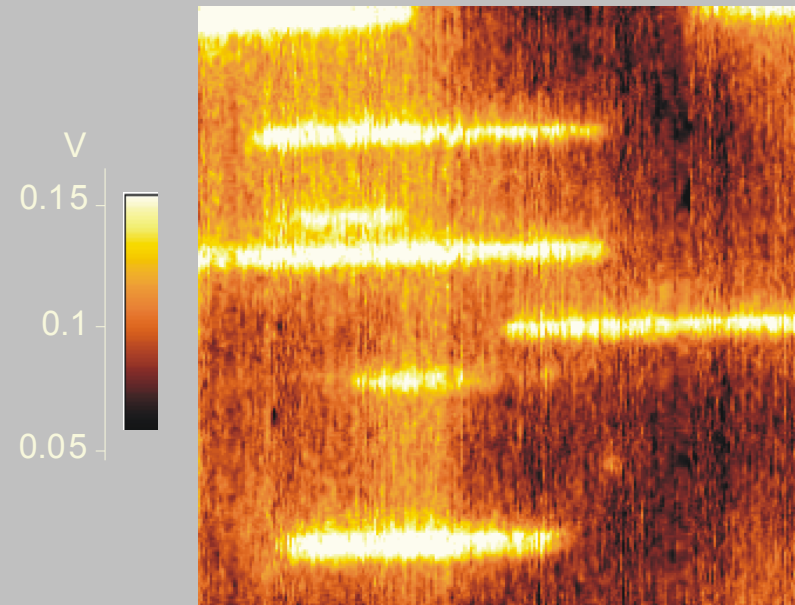
CPD

Nanostruktury drutowe powstające w układzie Au/InSb(001) w temperaturze 600K

DFM



CPD- mapa

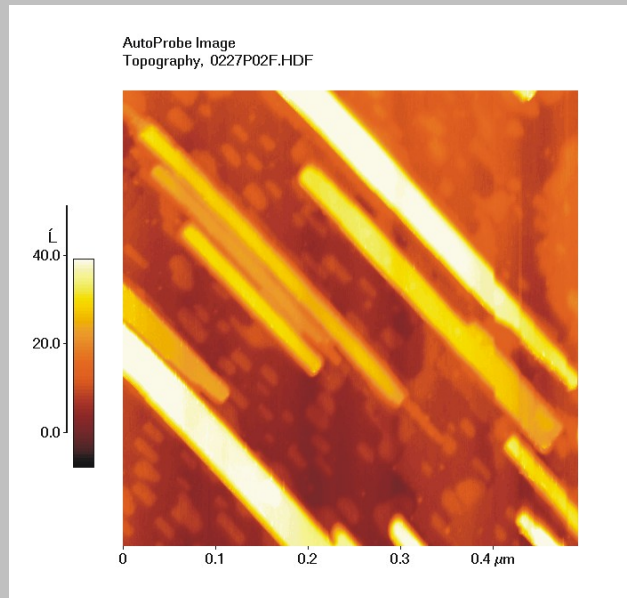


Obrazowanie lokalnej różnicy potencjału kontaktowego pozwala na stwierdzenie, że druty bardzo niskie (1-2 warstwy) mają charakter chemiczny podłoża! Druty wyższe mają wyraźną różnicę CPD odpowiadającą dużym wyspom Au.

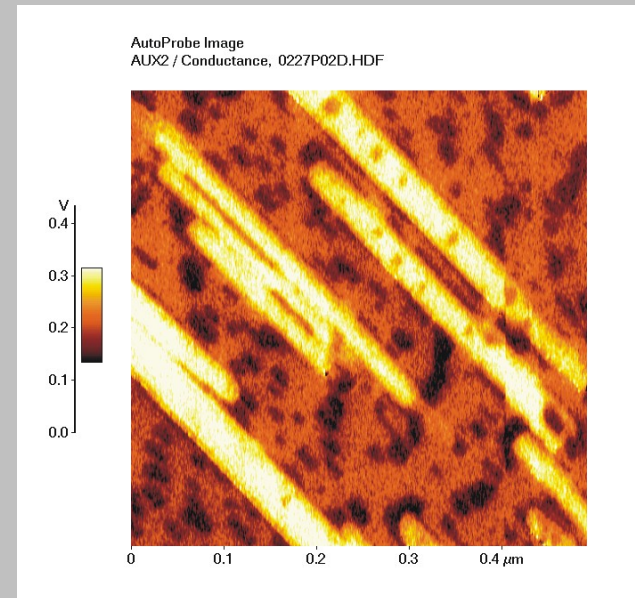
Kelvin Probe Force Microscopy
w układzie 3 materiałów: KBr / Au / InSb(001)

0,3 ML KBr ($T=110\text{ C}$) + 0,2 ML Au ($T=300\text{ C}$) na InSb (001) $c(8\times 2)$

DFM- topografia

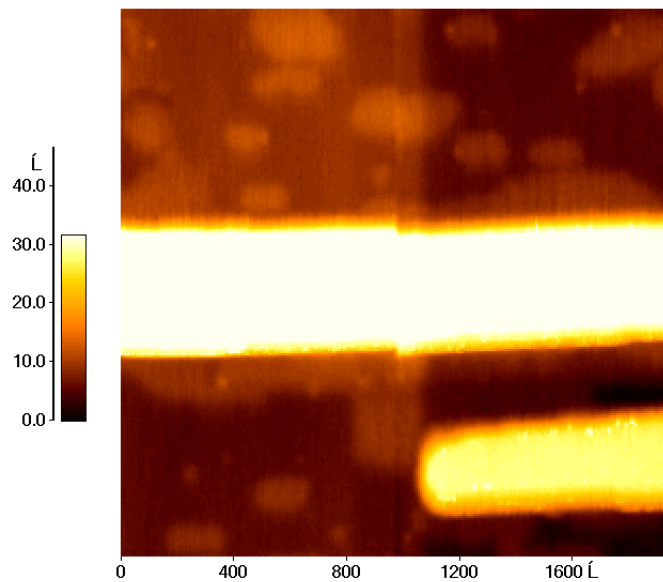


CPD

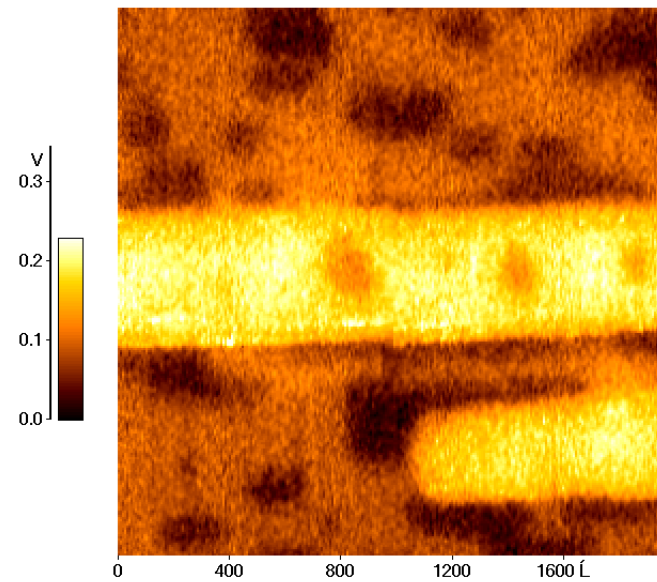


0,3 ML KBr + 0,2 ML Au on InSb(001)

AutoProbe Image
Topography, 0227P041.HDF

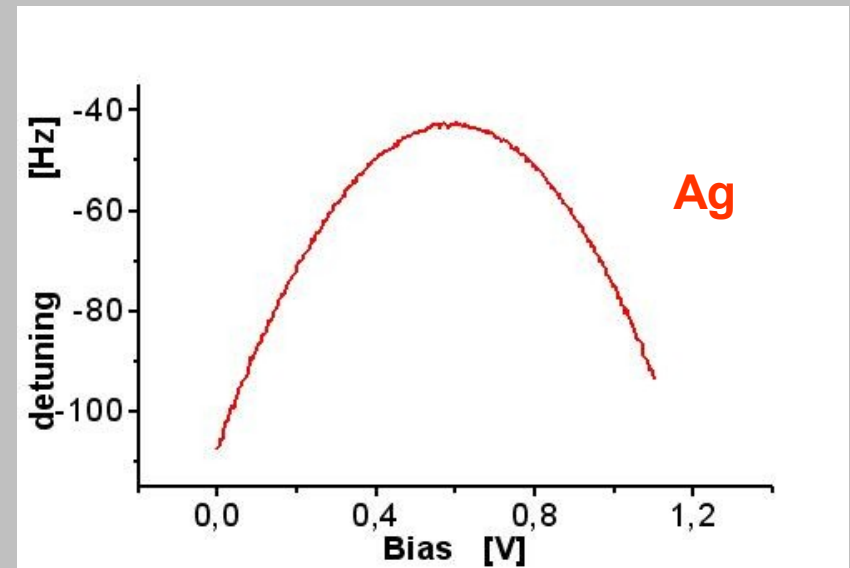
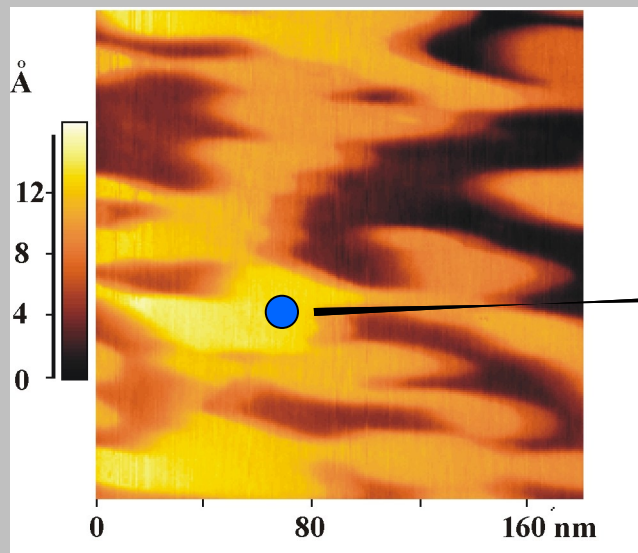


AutoProbe Image
AUX2 / Conductance, 0227P03F.HDF



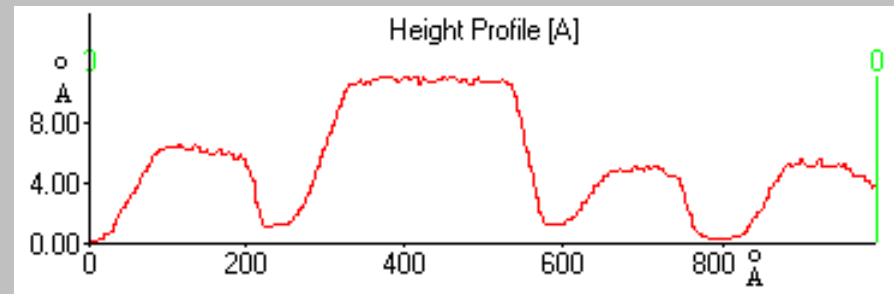
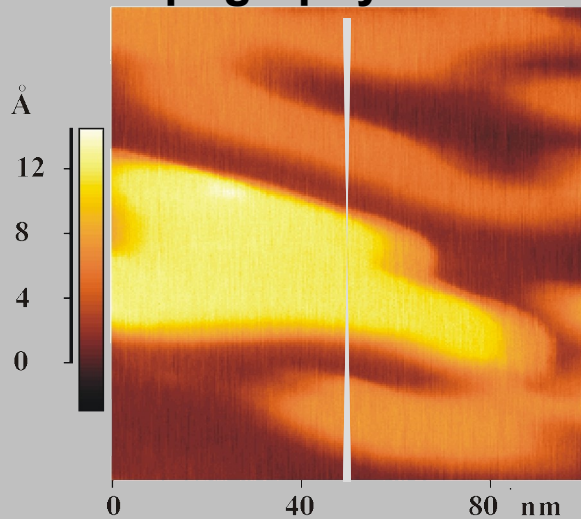
Kelvin Probe Force Spectroscopy on Ag/Ge(111)

Topography of 4 ML Ag
film deposited on Ge(111)

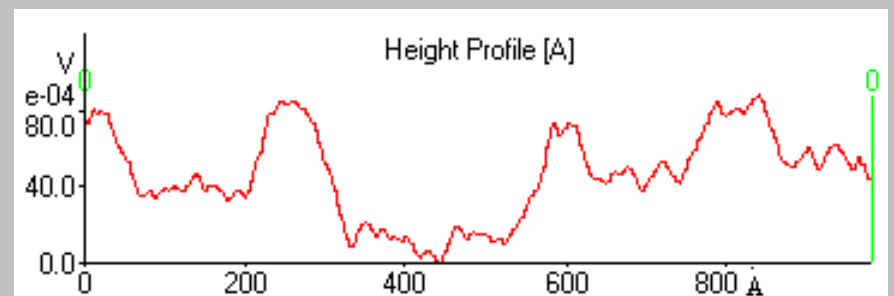
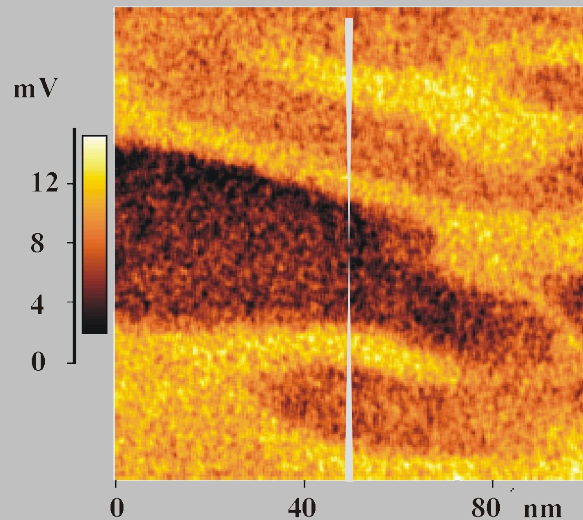


Kelvin Probe Force Microscopy on Ag/Ge(111)

topography



CPD



parameters:

$$\omega = 630 \text{ Hz} \quad V_{AC} = 200 \text{ mV}_{\text{peak-to-peak}}$$

Podsumowanie:

- dokładna analiza oddziaływań pomiędzy ostrzem a powierzchnią (natura chemiczna atomów na końcu ostrza) pozwala na uzyskanie w technice DFM atomowej zdolności rozdzielczej dla metali, półprzewodników i izolatorów, często z czułością chemiczną;
- mikroskopia KPFM daje unikalne możliwości obrazowania chemicznego powierzchni z nanometrową zdolnością rozdzielczą (nawet przy braku kontrastu topograficznego);
- dla heterostruktur KPFM daje możliwość uzyskania „prawdziwej” skali wysokości w sensie topograficznym;
- KPFM pozwala na rejestrowanie zmian potencjału elektrostatycznego na krawędzi nawet monoatomowych stopni;
- kontrast w KPFM w skali atomowej odzwierciedla zależność krótkozasięgowego oddziaływania od napięcia pomiędzy ostrzem a próbką.

Współpracownicy

- ✓ P. Cyganik
- ✓ P. Czuba
- ✓ P. Goryl
- ✓ J. Konior
- ✓ J. Kołodziej
- ✓ P. Korecki
- ✓ F. Krok
- ✓ P. Piątkowski
- ✓ M. Szymoński
- ✓ **Doktorantki:**
- ✓ M. Goryl
- ✓ A. Siegel
- ✓ K. Szelaągowska
- ✓ M. Targosz



**Centrum Badań Układów Nanoskopowych
i Zaawansowanych Materiałów (NANOSAM),
Instytut Fizyki im. Mariana Smoluchowskiego,
Uniwersytet Jagielloński, Kraków**