

Российская Академия наук
Уральское отделение
Физико-технический институт

На правах рукописи

Жихарев Александр Владимирович

УДК 578.086

**РАЗРАБОТКА УСТРОЙСТВ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ЛОКАЛЬНОЙ ХИМИЧЕСКОЙ
СТРУКТУРЫ ПОВЕРХНОСТИ МАТЕРИАЛОВ МЕТОДОМ ХИМИЧЕСКОЙ СИЛО-
ВОЙ МИКРОСКОПИИ**

Специальность 01.04.01 – Приборы и методы экспериментальной физики

Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук

Научный руководитель:
кандидат химических наук,
доцент Быстров С.Г.

Ижевск 2004

СОДЕРЖАНИЕ

Перечень основных сокращений и обозначений.....	4
Введение.....	5
Глава 1. Современное состояние вопросов исследования локальной химической структуры поверхности материалов.....	12
1.1. РФЭС, ЭОС и ВИМС.....	12
1.2. Сканирующая зондовая микроскопия.....	16
1.3. Химическая силовая микроскопия.....	23
1.4. Основные направления развития ХСМ.....	26
1.4.1. Картографирование химической структуры поверхности в латеральном режиме.....	27
1.4.2. Различные способы усиления химического контраста на АСМ-изображениях.....	30
1.4.3. Построение “карт” химической структуры поверхности по силам адгезии зонда к поверхности.....	38
1.5. Оборудование зондовых микроскопов устройствами, позволяющими проводить физико-химические исследования.....	40
1.5.1. Газожидкостные и электрохимические ячейки.....	40
1.5.2. Устройства позиционирования зонда.....	50
Глава 2. Объекты и методы исследования.....	57
2.1. Объекты исследования.....	57
2.2. Методы исследования.....	61
2.2.1. Сканирующая зондовая микроскопия.....	61
2.2.2. Метод качественной оценки остроты игл зондов.....	66
2.2.3. Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия.....	68

2.2.4. Метод селективных химических реакций.....	68
2.2.5. Методика определения толщины и прочности органического покрытия....	69
2.2.6. Метод измерения краевого угла смачивания.....	70
2.2.7. Методика плазменной обработки кремниевых зондов и моделирующих их кремниевых пластинок.....	72
Глава 3. Устройство позиционирования зонда.....	74
3.1. Первоначальная конструкция устройства позиционирования зонда микроскопа.....	75
3.2. Конструкция модернизированного устройства позиционирования зонда микроскопа.....	77
3.3. Основные принципы настройки и работы с устройством.....	79
3.4. Тестовые испытания разработанного устройства позиционирования зонда.....	81
Глава 4. Модификация поверхности кремниевых зондов в низкотемпературной плазме.....	94
Глава 5. Газожидкостная ячейка закрытого типа.....	106
5.1. Конструкция ячейки.....	107
5.2. Основные принципы работы с ячейкой.....	115
5.3. Тестовые испытания разработанной ячейки.....	122
5.4. Исследование в ячейке экспериментального объекта.....	128
Выводы.....	136
Список используемой литературы.....	138

ПЕРЕЧЕНЬ ОСНОВНЫХ СОКРАЩЕНИЙ И ОБОЗНАЧЕНИЙ

АСМ – атомная силовая микроскопия;

ВИМС – вторично-ионная масс спектрометрия;

КЭ – контрольный электрод;

МСМ – магнитно-силовая микроскопия;

НТП – низкотемпературная плазма;

ПММА – полиметилметакрилат;

ПС – полистирол;

ПП – полипропилен;

ПЭ – противоэлектрод;

ПЭТ – полиэтилентерефталат;

РФЭС – рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия;

РЭ – рабочий электрод;

СЗМ – сканирующая зондовая микроскопия;

СТМ – сканирующая туннельная микроскопия;

СХР – селективные химические реакции;

ТФУА – трифторуксусный ангидрид;

ФГ – функциональные группы;

ХСМ – химическая силовая микроскопия;

ЭОС – электронная оже спектроскопия;

ЭСМ – электростатическая силовая микроскопия

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы диссертации

Химическое строение (химический состав, относительное содержание атомов в веществе, виды химических связей и наличие определенных функциональных групп (ФГ)), является одной из фундаментальных характеристик поверхностного слоя материала и определяет такие явления как адсорбцию, адгезию, смачивание, катализ, трение, рост пленок, коррозию и т.п. Изучение этих явлений на молекулярном уровне без знаний о химическом строении поверхности и распределении на ней областей с различной химической природой невозможно.

Применяемые в настоящее время такие методы химического анализа поверхности материалов, как рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС), электронная оже спектроскопия (ЭОС) и вторично-ионная масс спектрометрия (ВИМС) имеют ряд существенных ограничений при исследовании локальной химической структуры поверхности материалов. При этом метод РФЭС позволяет картографировать поверхность материалов только в случае применения самых последних моделей современных приборов, оснащенных специальным оборудованием. В методах ЭОС и ВИМС пространственное разрешение, достигаемое при картографировании поверхности на стандартных приборах, не превышает десятых долей микрометров. К тому же использование РФЭС, ЭОС и ВИМС требует наличие сверхвысокого вакуума, что делает невозможным химический анализ поверхности при исследовании процессов, протекающих в газовых и жидких средах. Кроме того, при исследовании материалов методами ЭОС и ВИМС происходит разрушение их поверхности.

Появившийся в начале 80-х годов метод сканирующей зондовой микроскопии (СЗМ), основывающийся на различных видах взаимодействия зонда с поверхностью исследуемых материалов, позволил в отличие от РФЭС, ЭОС и ВИМС картографировать

поверхность и изучать ее различные характеристики с высоким пространственным разрешением вплоть до атомного.

В последние годы в рамках СЗМ развивается новый метод получения информации о локальной химической структуре и свойствах поверхности материалов – химическая силовая микроскопия (ХСМ). Реализация метода ХСМ на сканирующих зондовых микроскопах осуществляется за счет дополнительных устройств и использования модифицированных зондов с известным химическим строением поверхности иглы. В качестве дополнительных устройств используются устройства позиционирования зонда, позволяющие решать задачи по позиционированию зонда над требуемым участком поверхности, и газожидкостные ячейки, позволяющие проводить физико-химические исследования в различных средах. Однако те устройства, которые существуют в настоящее время, имеют либо низкую точность позиционирования зонда, либо ряд ограничений на размеры или вид исследуемых материалов, либо нестабильность сигнала оптической системы лазер-зонд-фотодиод при исследованиях в жидких средах, либо узкую специфику в проводимых исследованиях (например, только химических или только электрохимических), либо требуют для их установки дополнительной переделки микроскопов. Модификация зондов путем осаждения на иглы самоорганизующихся слоев поверхностно-активных веществ приводит к снижению остроты зонда. Это проявляется в увеличении площади контакта иглы с поверхностью исследуемых материалов и как следствие к увеличению погрешностей в измерении сил адгезии и к ухудшению пространственного разрешения получаемых изображений. Кроме того, для подобной модификации требуются реагенты высокой чистоты.

Цель и задачи работы

Целью настоящей работы являлось расширение возможностей метода химической силовой микроскопии при получении информации о локальной химической структуре поверхности исследуемых материалов с высоким пространственным разрешением.

В соответствии с этой целью в работе были поставлены следующие задачи:

1. Разработать, изготовить и испытать устройство позиционирования зонда относительно образца с улучшенными характеристиками юстировки зонда.
2. Разработать методику модификации поверхности игл кремниевых зондов для целенаправленного изменения селективности зонда по силам адгезии к образцам с различной химической структурой.
3. Разработать, изготовить и испытать газожидкостную ячейку закрытого типа с улучшенными техническими характеристиками и возможностью “адаптации” под среду и вид проводимых исследований.
4. С помощью разработанных устройств провести исследование локальной химической структуры поверхности экспериментальных образцов методом ХСМ.

На защиту выносятся следующие положения

1. Конструкция, технические характеристики и результаты тестовых испытаний разработанных устройств, показывающие их пригодность для проведения исследований методом ХСМ.
2. Методика модификации поверхности игл зондов в низкотемпературной плазме (НТП) и результаты тестовых экспериментов.
3. Результаты исследования локальной химической структуры поверхности органической плазмополимеризованной пленки пентана методом ХСМ с помощью разработанных устройств и селективных химических реакций (СХР).

Научная новизна работы

Для сканирующих зондовых микроскопов разработано оригинальное перенастраиваемое устройство позиционирования зонда, позволяющее при юстировке зонда выбирать и регулировать положение его перемещения по поверхности исследуемых образцов за

счет поворота микрометрических винтов и толкателей вокруг оси Z. При этом в отличие от известных аналогов разработанное устройство обладает лучшими характеристиками позиционирования зонда.

Впервые применительно к СЗМ предложена методика модификации поверхности игл кремниевых зондов в НТП, позволяющая целенаправленно регулировать селективность зондов по силам адгезии к образцам с различной химической структурой за счет обработки зондов в плазме различных газов и осаждения на них плазмополимеризованных покрытий.

Для сканирующих зондовых микроскопов впервые разработана многофункциональная газожидкостная ячейка закрытого типа, позволяющая в зависимости от задач исследования трансформироваться и проводить как химические исследования в различных средах, так и электрохимические исследования. Кроме того, в отличие от известных аналогов разработанная ячейка обеспечивает стабильность сигнала оптической системы лазер-зонд-фотодиод и возможность исследования образцов с более широким диапазоном размеров. При этом установка разработанной ячейки в зондовый микроскоп значительно упрощена и не требует переделки прибора.

При исследовании ультратонких защитных органических пленок на металлах методом ХСМ с помощью разработанных устройств впервые была проведена СХР непосредственно под иглой зондового микроскопа. С помощью специальной программы, написанной в лаборатории ультрадисперсных систем ФТИ УрО РАН, были построены “карты” адгезии зонда к одному и тому же участку поверхности как до, так и после модификации поверхности образца селективным реагентом-маркером, позволившие установить на исследуемой поверхности расположение областей с различными ФГ.

Практическая ценность работы

Разработанное устройство позиционирования зонда может быть использовано на сканирующих зондовых микроскопах, имеющих конструкцию, подобную микроскопам Solver P4-SPM-MDT и Solver P47 (NT-MDT, Зеленоград, Россия) с целью расширения их исследовательских возможностей при решении задач, связанных с точным позиционированием зонда над поверхностью исследуемых материалов. При этом обеспечивается возможность получения изображений областей поверхности образца с размерами, превышающими максимальную область сканирования микроскопа, за счет монтажа отдельных фрагментов изображений, полученных при перемещении зонда по поверхности образца в пределах 1000×1000 мкм с помощью разработанного устройства позиционирования.

Предложенная методика модификации игл кремниевых зондов в НТП позволяет изменить химическое строение их поверхности с целью регулирования селективности зондов по силам адгезии к образцам с различной химической природой. При этом не ухудшается острота зондов и не увеличивается площадь контакта иглы зонда с поверхность образца при измерении сил адгезии методом ХСМ.

Разработанная газожидкостная ячейка позволяет проводить на сканирующих зондовых микроскопах, имеющих конструкцию, подобную микроскопам Solver P4-SPM-MDT и Solver P47 (NT-MDT) локальные физико-химические исследования поверхности материалов методом ХСМ в различных средах. Также конструкция разработанной ячейки предоставляет возможность трансформации для осуществления различных видов исследований (например, химических или электрохимических).

Личный вклад автора

Диссертация является самостоятельной работой, обобщающей результаты, полученные лично автором и в соавторстве. Автор представленной диссертационной работы спроектировал конструкции устройств позиционирования зонда и газожидкостной ячейки

и принимал непосредственное участие в их изготовлении и доработке. Автор работы принимал участие в сборке плазменного реактора для модификации игл зондов в НТП, в подготовке образцов для их исследования, провел аттестационные работы разработанных устройств. Совместно с научным руководителем участвовал в аттестации модифицированных зондов, в проведении экспериментов, обработке полученных изображений, в построении “карт” сил адгезии зонда к поверхности образцов и математической обработке данных по силам адгезии. Цели и задачи диссертационной работы сформулированы научным руководителем работы. Обсуждение полученных экспериментальных результатов проводилось совместно с научным руководителем и с соавторами публикаций. Основные выводы по проведенной работе сформулированы автором работы.

Апробация результатов работы

Основные результаты, полученные при работе над диссертацией, докладывались на следующих Российских и международных конференциях:

- 5-ая Российская университетско-академическая научно-практическая конференция (г. Ижевск, 19-20 апреля, 2001 г.);
- Конференция молодых ученых Физико-технического института УрО РАН (г. Ижевск, 4-7 сентября, 2001 г.);
- 1-ая Российская конференция молодых ученых по физическому материаловедению (г. Калуга, 4-7 октября, 2001 г.);
- Международная конференция “Сканирующая зондовая микроскопия – 2002” (г. Нижний Новгород, 3-6 марта, 2002 г.);
- Конференция молодых ученых Физико-технического института УрО РАН (г. Ижевск, 10-12 сентября 2002 г.);
- Международная конференция “Сканирующая зондовая микроскопия – 2003” (г. Нижний Новгород, 2-5 марта, 2003 г.).

Основные результаты, полученные при работе над диссертацией, опубликованы в 4 статьях, в 3 сборниках трудов и 3 тезисах.

Структура диссертационной работы

Диссертация состоит из введения, 5 глав (литературный обзор, объекты и методы исследования, три конструкторские и экспериментальные главы), заключения и списка используемой литературы. Содержание диссертации изложено на 150 страницах, включая 43 рисунка, 8 таблиц. Список литературы содержит 123 наименований.

Глава 1. СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ ВОПРОСОВ ИССЛЕДОВАНИЯ ЛОКАЛЬНОЙ ХИМИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ ПОВЕРХНОСТИ МАТЕРИАЛОВ

1.1. РФЭС, ЭОС и ВИМС

К началу 80-х годов было несколько широко используемых методов химического анализа поверхности исследуемых материалов – это РФЭС, ЭОС и ВИМС. Возможностям этих методов при исследовании поверхности материалов посвящено множество работ различных авторов, в частности таких известных, как К. Зигбан, Т. Карлсон, Д. Бригс, М.П. Сиха, Д. Вудраф [1-14]. Поэтому в таблице 1.1 по методам РФЭС, ЭОС и ВИМС сведена только основная информация и представлена ее краткая характеристика. В этой таблице отражается физическая основа метода, виды исследуемых материалов, тип получаемой информации и достоинства и недостатки каждого метода. Один из выводов, который можно сделать при рассмотрении этих данных, заключается в том, что при извлечении методами РФЭС, ЭОС и ВИМС информации о локальном химическом строении поверхности исследуемых материалов и ее графического отображения (“карт” поверхности) существуют ряд ограничений [15].

Так метод РФЭС позволяет получать данные о локальном химическом строении поверхности, распределении на ней областей с различной химической природой и обеспечивает возможность картографирования этих областей только в случае применения самых последних моделей современных приборов, оснащенных дополнительным оборудованием [16-18]. Предельное пространственное разрешение в таких приборах достигает всего несколько десятков микрон (например, это “локальные” спектрометры AXIS ULTRA фирмы “Кратос”), а уникальные рентгеновские фотоэмиссионные микроскопы с использованием синхротронного излучения позволяют в пределе достичь пространственного разрешения только порядка 2.5 мкм^2 [19], но вследствие плохого энергетического разрешения на них возможно проведение лишь элементного анализа [20].

Таблица 1.1

Основная характеристика методов химического анализа поверхности

Метод	Физическая основа метода	Исследуемые объекты	Тип получаемой информации	Особенности метода	
				Достоинства	Недостатки
РФЭС	<ul style="list-style-type: none"> Регистрация энергии электронов, испускаемых с поверхности исследуемых материалов под воздействием рентгеновского излучения. Диаметр пучка от 1 см^2 до 50 мкм^2 [19]. 	<ul style="list-style-type: none"> Неорганические и органические материалы. 	<ul style="list-style-type: none"> Спектры энергии фотоэлектронов. Химический состав поверхности материала. Глубина анализируемого слоя не более 10 нм [10]. Относительное содержание атомов в веществе. Валентное состояние иона. Виды химических связей между атомами вещества, степень окисления, потенциалы ионизации молекул. Двухмерное изображение распределения химических элементов по поверхности материала в случае локального анализа. Достижимое разрешение порядка 2.5 мкм^2 [19]. 	<ul style="list-style-type: none"> Неразрушающий метод анализа поверхности. Высокая чувствительность ко всем химическим элементам (кроме H и He). Возможность получения одновременной информации о большом числе химических элементов. Большое соотношение полезный сигнал-фон. 	<ul style="list-style-type: none"> Необходим сверхвысокий вакуум. Локальный анализ поверхности возможен при использовании синхротронного излучения. Для картографирования поверхности материала требуется применение специальных дополнительных устройств. Наложение линий спектра и существование в нем спутанных линий усложняет процесс обработки спектров.

Основная характеристика методов химического анализа поверхности

Метод	Физическая основа метода	Исследуемые объекты	Тип получаемой информации	Особенности метода	
				Достоинства	Недостатки
ЭОС	<ul style="list-style-type: none"> Регистрация энергии оже-электронов, испускаемых с поверхности исследуемых материалов под воздействием электронного пучка. Диаметр пучка от 100 мкм² до 200 мкм² [3]. 	<ul style="list-style-type: none"> Газы. Неорганические проводящие материалы. 	<ul style="list-style-type: none"> Спектры энергии оже-электронов. Профиль распределения химических элементов в объеме материала. Глубина анализируемого слоя при минимальной скорости травления от ≈ 0.1 нм/ч [3]. Химический состав поверхности материала. Глубина анализируемого слоя не более 10 нм [10]. Относительное содержание атомов в веществе. Двухмерное изображение распределения химических элементов по поверхности материала в случае локального анализа. Достижимое предельное пространственное разрешение порядка 15 нм² [10]. 	<ul style="list-style-type: none"> Простота фокусировки электронного пучка и сканирования им по поверхности. Высокая чувствительность ко всем химическим элементам (кроме Н и He). Возможность получения информации о непроводящих материалах. Нельзя исследовать органические материалы. Сложность расширения многолинейчатых Оже-спектров. Плохое соотношение полезный сигнал-фон. 	<ul style="list-style-type: none"> Существует вероятность разрушения поверхности под действием пучка электронов. Необходим сверхвысокий вакуум. Сложность получения информации о непроводящих материалах. Нельзя исследовать органические материалы. Сложность расширения многолинейчатых Оже-спектров. Плохое соотношение полезный сигнал-фон.

Продолжение таблицы 1.1

Основная характеристика методов химического анализа поверхности

Метод	Физическая основа метода	Исследуемые объекты	Тип получаемой информации	Особенности метода	
				Достоинства	Недостатки
ВИМС	<ul style="list-style-type: none"> Регистрация массы заряженных частиц вещества, распыленных с поверхности исследуемых материалов под воздействием ионного пучка. Диаметр пучка от 1 мм² до 1 мкм² [3]. 	<ul style="list-style-type: none"> Неорганические и органические материалы. 	<ul style="list-style-type: none"> Спектры масс-вторичных ионов различных фрагментов материала в результате распада вещества. Профиль распределения химических элементов в объеме при скорости травления 10 мкм/ч [3] и на поверхности исследуемого материала при глубине анализируемого слоя порядка 1 нм [21]. Относительное содержание атомов в веществе. Двухмерное изображение распределения химических элементов по поверхности материала в случае локального анализа. Достижимое предельное пространственное разрешение порядка 10 нм² [21]. 	<ul style="list-style-type: none"> Простота фокусировки ионного пучка и сканирования им поверхности. Возможность осуществления анализа. Высокая чувствительность ко всем химическим элементам. 	<ul style="list-style-type: none"> Разрушающий метод анализа поверхности. Необходим высокий вакуум. Невозможность получения информации о видах химической связи между атомами вещества.

Метод ЭОС обеспечивает предельное пространственное разрешение порядка 15 нм^2 [10]. Что касается получения “карты” распределения ФГ при исследовании органических или непроводящих неорганических соединений, то данным методом получить ее невозможно [15].

Метод ВИМС позволяет на стандартных приборах исследовать поверхности материалов с пространственным разрешением порядка долей микрометра [3], а при наличии дорогого современного оборудования всего около 10 нм^2 [21]. К тому же в данном методе при проведении экспериментов происходит разрушение поверхности исследуемых материалов [15].

Кроме того, использование вышеперечисленных методов требует сверхвысокого вакуума, что делает невозможным локальный анализ поверхности материалов при исследовании явлений (адсорбции, десорбции, адгезии, смачивания и т.д.), протекающих в газовых и жидких средах [22].

1.2. Санирующая зондовая микроскопия

Благодаря ученым Г.Рореру, Г.Биннигу, К.Гвэйту и К.Герберу появившийся в начале 80-х годов метод СЗМ привлек к себе внимание своими возможностями локального неразрушающего анализа поверхности исследуемых материалов в различных средах [3, 23-27]. К тому же метод СЗМ позволяет изучать топографию и различные характеристики поверхности с высоким пространственным разрешением вплоть до атомного [28]. При этом в СЗМ можно разными методами и способами [29-30] получать информацию о морфологии поверхности (например, микрошероховатость, перепад высот и т.п. [31]), о ее физических свойствах (электрических, магнитных и т.п. [29]) и физико-механических свойствах поверхности исследуемых материалов (трение, упругость, прочность и т.п. [30, 32]). Исследования могут проводиться, как в газообразных, так и в жидких средах [33, 34]. Сканирующие зондовые микроскопы дают возможность получать компьютерное трех-

мерное изображение поверхности материалов и производить видеосъемки процесса сканирования [33, 35].

В СЗМ существуют такие основные методы исследования поверхности материалов как СТМ и АСМ [36].

На рис.1.1 представлен принцип действия СТМ метода. Метод основывается на эффекте квантового туннелирования электронов из образца через туннельный промежуток (порядка 10 \AA) в иглу зонда или наоборот. При этом используется заостренная проводящая игла с приложенным напряжением смещения между ней и образцом. Построчное перемещение (сканирование) иглы вдоль поверхности исследуемого материала осуществляется с помощью пьезосканера микроскопа. Получаемое в результате сканирования поверхности СТМ-изображение определяется как рельефом исследуемой поверхности, так и ее локальными электронными свойствами [36-41].

На рис.1.2 представлен принцип действия АСМ метода. Метод основывается на использовании Ван-дер-Ваальсовых взаимодействий между атомами иглы зонда и атомами поверхности материала. Реализация АСМ метода осуществляется в контактном, полуконтактном и бесконтактном режиме. При этом в работе АСМ используется микрозонд в виде пластины с упругой балкой, на конце которой находится острая игла. Полупроводниковый лазер ($P=0.9 \text{ мВт}$) является источником излучения, луч которого фокусируется на зеркальной поверхности зонда в районе острия. Отраженный от иглы луч попадает на фотодиод, от которого сигнал через усилитель и аналого-цифровой преобразователь записывается в память компьютера и интерпретируется как рельеф исследуемого материала. Сканирование вдоль поверхности исследуемого материала осуществляется с помощью пьезосканера [36, 42-45].

Кроме того, в контактном режиме АСМ метода производят регистрацию возникающих при сканировании крутильных деформаций иглы зонда. При движении зонда по плоской поверхности, на которой присутствуют участки с разным коэффициентом трения,

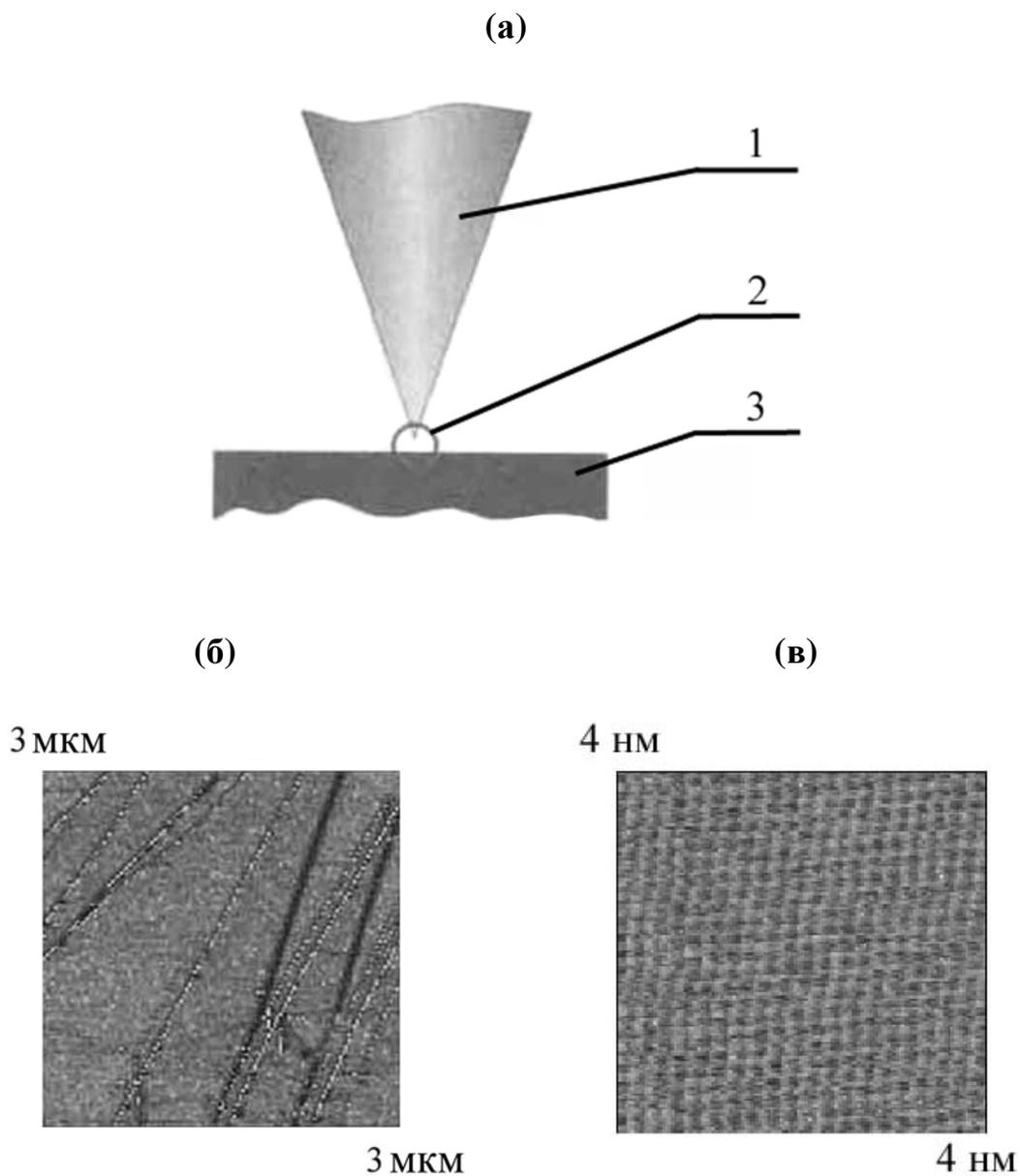


Рис.1.1. Изображение исследования поверхности материалов в СТМ методе:

- а) Схема взаимодействия иглы зонда с поверхностью;
- б) СТМ-изображение поверхности графита (НОРГ);
- в) СТМ-изображение поверхности графита с атомным разрешением (свертка изображения по двум атомам).

1 – игла зонда; 2 – туннельный ток; 3 – образец

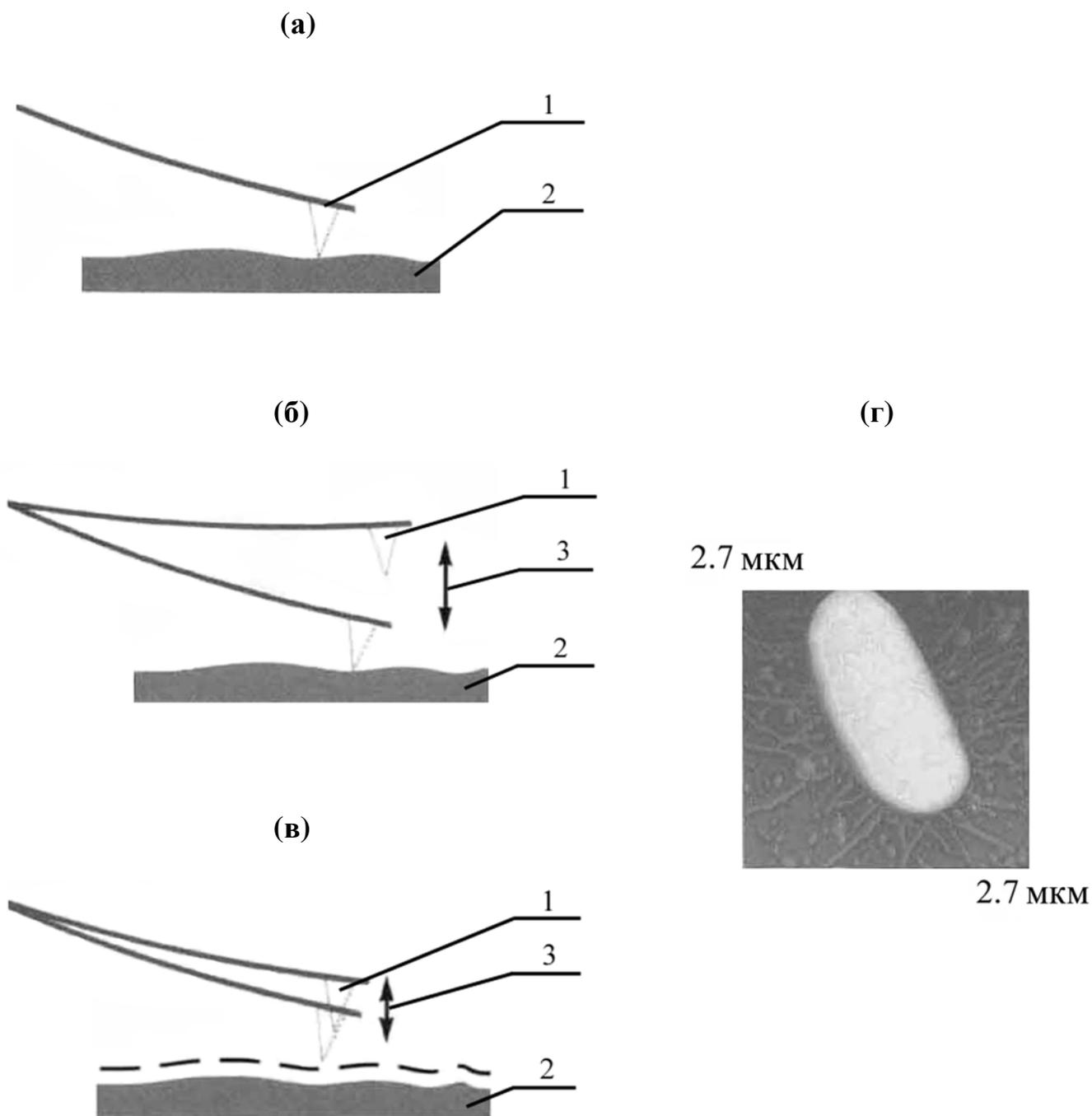


Рис.1.2. Изображение исследования поверхности материалов в АСМ методе:

- а) Схема взаимодействия иглы зонда с поверхностью в контактном режиме;
- б) Схема взаимодействия иглы зонда с поверхностью в полуконтактном режиме;
- в) Схема взаимодействия иглы зонда с поверхностью в бесконтактном режиме;
- г) АСМ-изображение (топография) поверхности бактерии.

1 – игла зонда; 2 – образец; 3 – вертикальная траектория колебания иглы зонда

угол кручения будет изменяться от участка к участку (рис.1.3.а). Предполагается, что ионные или ковалентные связи между атомами иглы и поверхности материала могут давать вклад в латеральное силовое воздействие на иглу при сканировании [42, 46]. Формируя поверхность игл из соответствующих материалов можно различать участки исследуемого материала с различными химическими свойствами. Если же поверхность материала имеет переменный профиль (рис.1.3.б), то такая интерпретация невозможна. Тем не менее, этот вид измерения на таких образцах позволяет получать изображения, на которых хорошо видны мелкие особенности рельефа (рис.1.3.г). Этот способ исследования получил название “измерение в силах трения” или в латеральных силах [30,36, 42, 47].

Последовавшее в последующие годы активное применение СЗМ метода для локального анализа и модификации поверхности исследуемых материалов в различных областях науки (например, в метрологии, материаловедении, биотехнологии, электрохимии, оптике и т.д.), привело к появлению абсолютно новых приборов и методов исследования. Так только на базе АСМ метода появилось около десятка новых методов исследования, основывающихся на различных видах силового взаимодействия иглы зонда с поверхностью исследуемых материалов [29, 36, 42, 48-60]. Одни из них стали полноценным исследовательским инструментом (например, магнитная силовая микроскопия – МСМ [42, 50-53], электростатическая силовая микроскопия – ЭСМ [36, 54-56]), другие еще только появились и развиваются (например, химическая силовая микроскопия – ХСМ [36, 61-63], акустическая силовая микроскопия – АкСМ [33, 49, 57-58]).

На рис.1.4.а представлен принцип действия метода МСМ, в котором для визуализации магнитных характеристик поверхности материала на иглу зонда наносится тонкий слой ферромагнитного металла (Fe, Ni, Co) или ферромагнитных сплавов (CoPtCr, Ni₈₀Fe₂₀).

На рис.1.4.г представлен ЭСМ метод, в котором для изучения электрических характеристик поверхности используется проводящая игла зонда из низкоомного кремния.

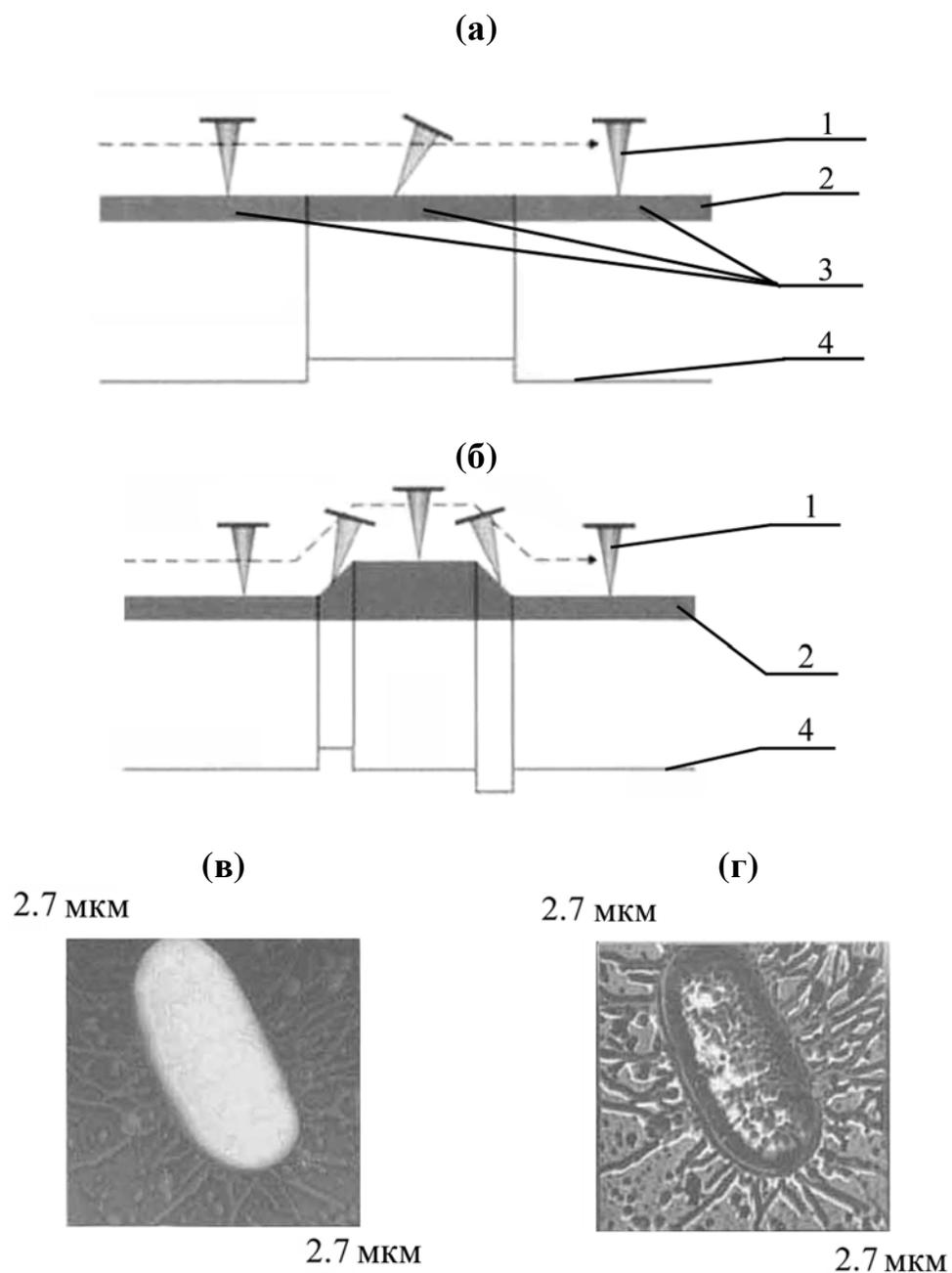


Рис.1.3. Изображение исследования поверхности материалов

в латеральном режиме АСМ метода:

- а) Схема взаимодействия иглы зонда с участками поверхности с разными ФГ;
- б) Схема взаимодействия иглы зонда с поверхностью при ее переменном профиле;
- в) АСМ-изображение (топография) поверхности бактерии;
- г) АСМ-изображение бактерии в латеральном режиме.

1 – игла зонда; 2 – образец; 3 – ФГ; 4 – профиль латеральных сил

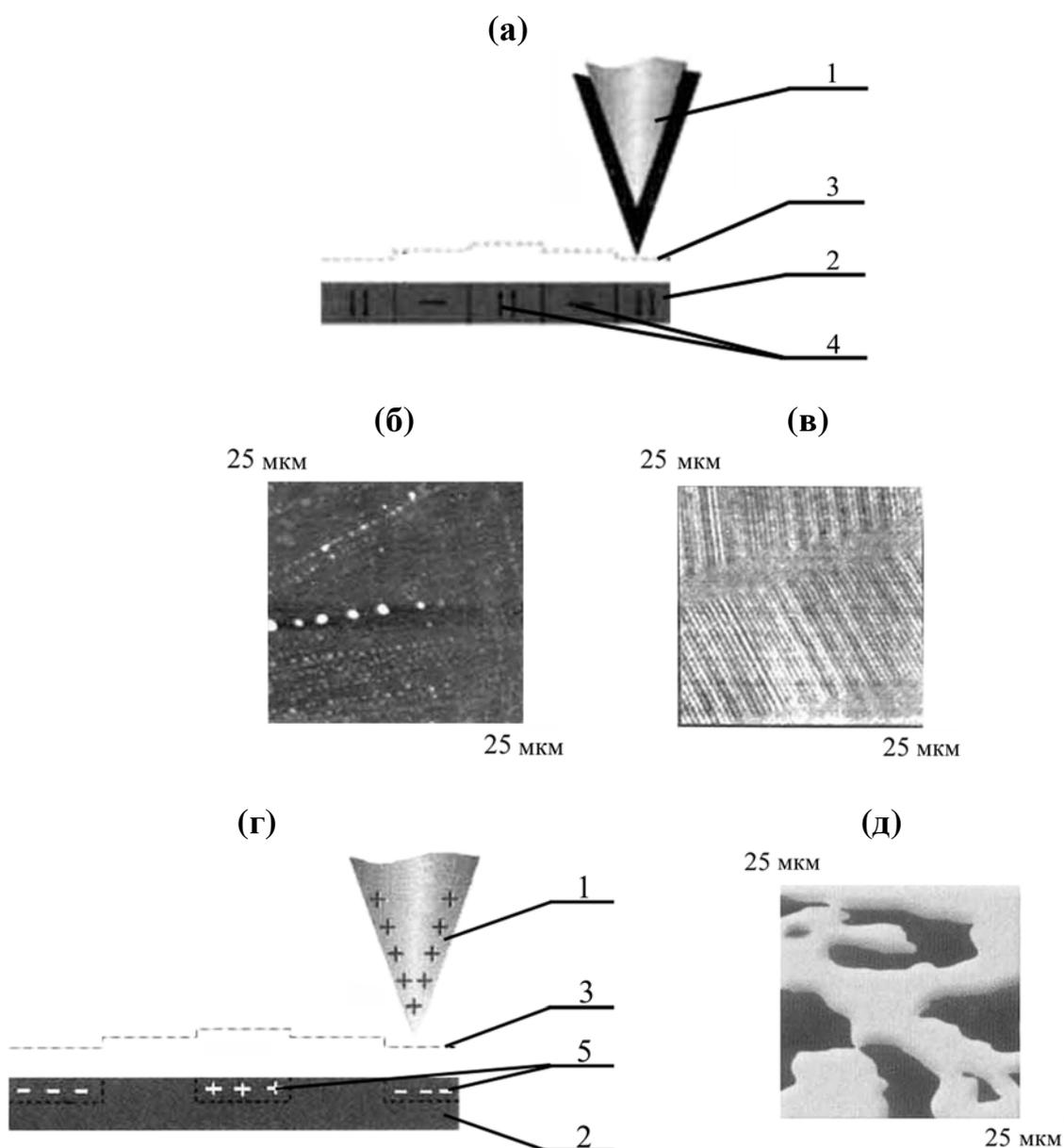


Рис.1.4. Изображение исследования магнитной и электростатической поверхности материалов в АСМ методе:

- а) Схема взаимодействия магнитной иглы зонда с магнитной поверхностью;
- б) Топография поверхности магнитного материала;
- в) МСМ-изображение поверхности магнитного материала;
- г) Схема взаимодействия проводящей иглы зонда с электростатической поверхностью;
- д) ЭСМ-изображение поверхности двух компонентной LB пленки.

1 – игла зонда; 2 образец; 3 – траектория движения зонда; 4 – магнитные домены;

5 – электрический заряд

1.3. Химическая силовая микроскопия

Для того чтобы в СЗМ можно было извлекать информацию о локальной химической структуре и свойствах поверхности в последние 15 лет на базе АСМ развивается уникально новый метод исследования материалов – ХСМ [36, 61-63]. Одними из первых разработчиков этого метода были С.Д. Frisbie, L.F. Rozsnyai, А. Noy, D.V. Vezenov, J.-B.D. Green, M.T. McDermott, M.D. Porter. Своими работами в начале 90-х годов они показали возможность использования метода АСМ в качестве перспективного инструмента в исследовании проблем физикохимии поверхности.

Методика ХСМ основана на том, что в получаемое АСМ-изображение вносят вклад не только топография поверхности, но и эффекты химического силового взаимодействия иглы зонда с поверхностью материала. Исследуя взаимодействия между иглой и атомами, молекулами или их группировками, находящимися на поверхности материала, можно получать информацию о локальном распределении ФГ на молекулярном уровне с высоким пространственным разрешением. Количественные характеристики о таких силовых взаимодействиях получают в режиме спектроскопии [64] путем измерения сил адгезии, действующих между иглой зонда и молекулами в монослое поверхности материала, на основе кривых зависимости “сила-расстояние”. Такие кривые описывают отклонение зонда по мере его сближения с поверхностью образца и последующего их расхождения. Из измеренного значения отклонения иглы с учетом константы жесткости балки зонда рассчитывается сила адгезии (формула 1.1).

На рис.1.5 показано как происходят эти измерения. Сначала в зависимости от исследуемого образца по паспортным данным выбирается зонд с требуемой силовой константой. Этим зондом получают изображение поверхности образца. На полученном изображении выбирается область исследования и задается режим измерения сил адгезии (в точке, по линии, по сетке или сразу по всей поверхности образца). После этого в режиме спектроскопии зонд приводится в контакт с образцом. При отводе зонда от образца за счет

действия сил адгезии зонд следует за ним вниз (рис.1.5.а). Отрыв происходит тогда, когда сила упругости балки зонда превысит силу его взаимодействия с поверхностью образца. В зависимости от выбранного режима измерения этот процесс регистрируется либо в виде одного графика зависимости “сила-расстояние” (рис.1.5.б), либо в виде файла, содержащего сразу нескольких таких графиков. Наблюдаемая на графике ступенька ΔD будет пропорциональна силе взаимодействия зонда с образцом. По величине ΔD , используя значение силовой константы балки зонда, рассчитывается искомая величина силы адгезии (F):

$$F = k \times \Delta D \text{ [нН]}; \quad (1.1)$$

где k – силовая константа используемого зонда, Н/м;

ΔD – величина прогиба балки зонда [нм]

На начальном этапе зарождения ХСМ картографирование областей с различной химической природой на поверхности исследуемых в основном производилось в режиме латеральных сил [65-71]. Однако как сообщалось выше в режиме латеральных сил из-за влияния морфологии и механических свойств поверхности не возможно достоверно исследовать химическое строение поверхности материалов (рис.1.3). Поэтому в последние годы построение “карт” химической структуры не только плоских поверхностей, но и поверхностей переменного профиля производится с помощью специальных программ [72-74]. Эти программы обрабатывают измеренные в режиме спектроскопии (рис.1.5) кривые силы адгезии зонда к каждой точке исследуемой области материала и переводят их в графическое изображение – “карту”. На этом изображении каждому значению силы адгезии ставится в соответствие один пиксель и свой цвет. Кроме того, для выделения и усиления химического контраста при получении таких “карт” производят целенаправленное

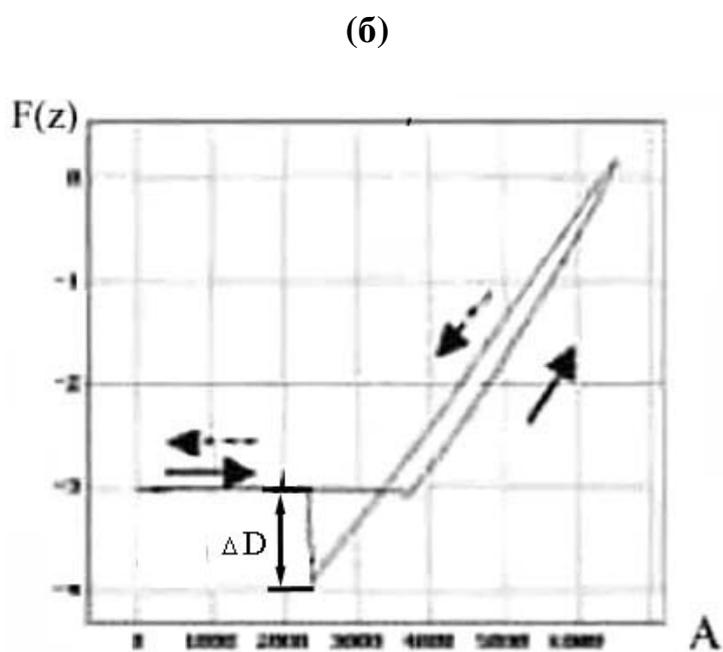
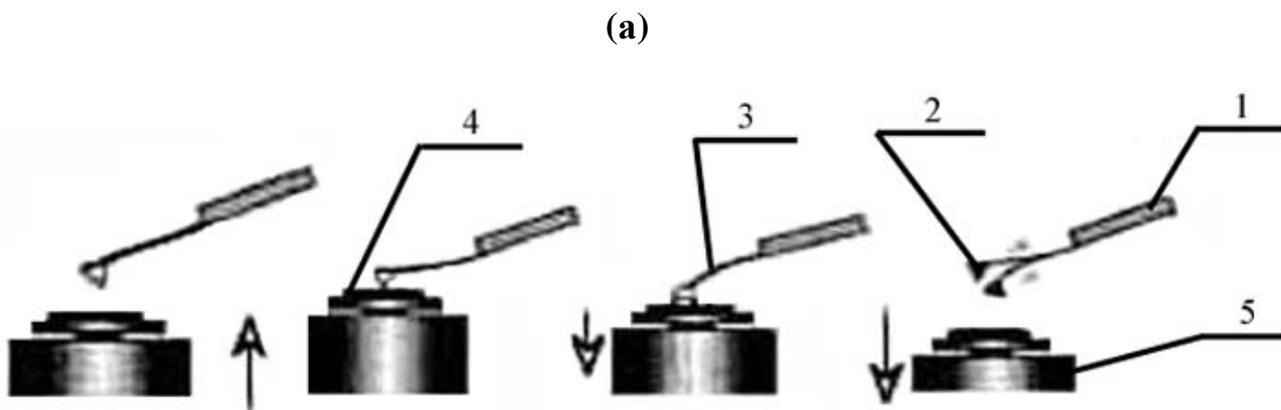


Рис.1.5. Изображение измерений сил адгезии в режиме спектроскопии АСМ метода:

а) Схема подвода зонда к образцу и отвода зонда от образца;

б) График зависимости “сила расстояние”:

—Ä – линия подвода зонда к образцу;

ЛÄ – линия отвода зонда от образца;

ΔD – прогиб балки зонда.

1 – зонд; 2 – игла зонда; 3 – гибкая балка зонда; 4 – образец; 5 – пьезосканер

изменение силы взаимодействия зонда с поверхностными ФГ. Это происходит за счет использования метода химической модификации поверхности игл зондов монослоями специфических ФГ, за счет химической модификации поверхности исследуемых материалов, а также подбором режимов и параметров измерений [75-84]. Поскольку исследования методом ХСМ происходят в различных средах и на локальных участках поверхности, поэтому сканирующие зондовые микроскопы оборудуются специальными устройствами. В качестве таких устройств используются устройства позиционирования зонда, позволяющие решать задачи позиционирования зонда над требуемым участком поверхности, и жидкостные ячейки открытого или газожидкостные и электрохимические ячейки закрытого типа, позволяющие проводить химические исследования в различных средах [85-91].

1.4. Основные направления развития ХСМ

Развитие ХСМ с момента ее возникновения можно разделить на три основных направления в подходах к исследованию химической структуры поверхности материалов и одного технического направления, которые определили этапы развития метода ХСМ.

Первый подход связан с применением в АСМ режима латеральных сил для картографирования химической структуры поверхности. При этом используются как исходные зонды, так и зонды с химически модифицированной поверхностью иглы [65-71].

Второй подход связан с поиском различных способов усиления химического контраста на АСМ-изображениях поверхности. В частности это разработка различных методов модификации зондов, либо это подбор и изменение среды, в которой проводятся измерения и рН используемых растворов, или это подбор режимов и параметров проводимых измерений [75-84].

Третий подход связан с созданием дополнительных программ, позволяющих по измеренным в режиме спектроскопии силам адгезии строить “карты” распределения на поверхности исследуемых материалов областей с различными ФГ [72-74].

Развитие технического направления связано с разработкой новых и модернизацией старых конструкций устройств позиционирования зонда и газожидкостных ячеек различных типов, обеспечивающих наилучшие условия проведения исследований методом ХСМ.

1.4.1. Картографирование химической структуры поверхности в латеральном режиме

На рис.1.6 представлена одна из работ первого направления развития ХСМ авторов С.Д.Фрисби, Л.Ф.Розсныай, А.Ной, М.С.Врайтон, С.М. Лиебер [65]. В данной работе с помощью латерального режима АСМ метода и химически модифицированных игл зондов показана возможность различать на получаемых изображениях участки с разным химическим строением.

Авторами для проведения эксперимента были приготовлены с помощью литографии специальные модельные образцы (рис.1.6.а, г), на плоской поверхности которых они сформировали области с различными ФГ ($-\text{CH}_3$ и $-\text{COOH}$). Для усиления химического контраста на получаемых АСМ-изображениях проводилась химическая модификация зондов самоорганизующимися слоями, содержащих гидрофобные ($-\text{CH}_3$) или гидрофильные ($-\text{COOH}$) молекулы (рис.1.6.б). Картографирование химической структуры поверхности С.Д.Фрисби и др. провели в режиме латеральных сил (рис.1.3). Измерение сил адгезии провели в режиме спектроскопии (рис.1.5). Все исследования проходили в жидкостной ячейке в среде этанола.

В зависимости от типа используемой модифицированной иглы зонда авторы наблюдали появление контраста в областях с разными ФГ (рис.1.6.д), связанного с различным взаимодействием ФГ игл и ФГ поверхности. Полученный результат они подтвердили измерением в этих областях поверхности теми же модифицированными зондами сил адгезии (рис.1.6.в). В таблице 1.2 приводятся их числовые данные.

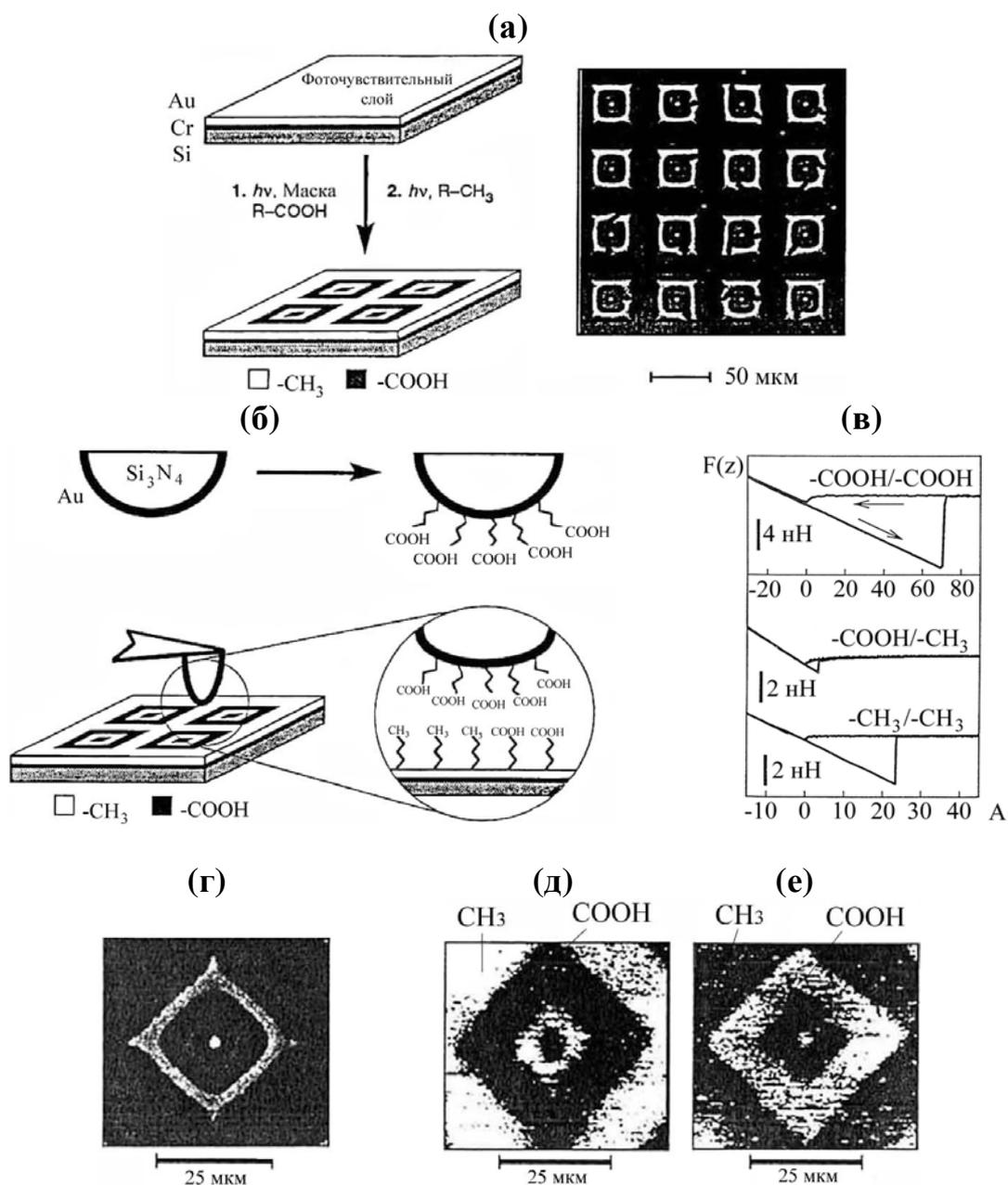


Рис.1.6. Картографирование поверхности образца с разными ФГ в латеральном режиме:

- а) Схема приготовления модельного образца;
- б) Схема модификации иглы зонда и ее взаимодействия с поверхностными ФГ образца;
- в) Графики зависимости “сила расстояние” модифицированных зондов к образцу;
- г) Оптическое изображение поверхности модельного образца;
- д) “Карта” химической структуры поверхности модельного образца, полученная в латеральном режиме иглой с CH_3 -группами;
- е) “Карта” химической структуры поверхности модельного образца, полученная в латеральном режиме иглой с COOH -группами.

Таким образом, проведенным экспериментом авторами продемонстрирована пригодность метода ХСМ для изучения физико-химических свойств поверхности исследуемых материалов. При этом впервые показана возможность получать в латеральном режиме “карту” распределения различных поверхностных ФГ с высоким пространственным разрешением, что является ценной информацией при изучении процессов протекающих на границе жидкость/газ-твердое тело.

Таблица 1.2

Сила адгезии иглы зонда к поверхности исследуемого образца [нН]

Образец	Игла зонда	
	COOH	CH ₃
COOH	8.7 ± 3.2	0.8 ± 0.49
CH ₃	0.71 ± 0.35	2.7 ± 0.92

Однако основной недостаток первого направления развития ХСМ заключается в том, что картографирование химической структуры поверхности в латеральном режиме возможно только в случае достаточно плоских поверхностях (рис.1.3). На поверхностях другого типа вклад в получаемое АСМ-изображение будет дополнительно вносить шероховатость, морфология и механические свойства поверхности. Это снижает вероятность правильной интерпретации получаемых результатов. Кроме того, при химической модификации зонда происходит снижение остроты иглы зонда за счет дополнительно наносимых слоев (например, сначала на иглу зонда наносится адгезионный слой Ti толщиной 20 Å, потом осаждается Au толщиной 1000 Å и только потом самоорганизующийся слой). Это влечет к погрешностям в измерениях сил адгезии иглы к поверхности образца вследствие увеличения площади их контакта и к ухудшению пространственного разрешения получаемых АСМ-изображений. К тому же такие слои недостаточно стойки и быстро за-

грязнятся адсорбирующимися на них фрагментами вещества с поверхности исследуемых материалов.

1.4.2. Различные способы усиления химического контраста на АСМ-изображениях

Второе направление исследований методом ХСМ посвящено поискам различных способов усиления химического контраста на получаемых АСМ-изображениях.

На рис.1.7 представлена работа авторов J.E.Hudson, H.D.Abruna [75], предлагающих иной метод модификации зондов, чем в работах авторов C.D.Frisbie, L.F.Rozsnyai, A.Noy, M.S.Wrighton, C.M. Lieber и др. [65]. Эта модификация основывается не на химическом методе модификации поверхности иглы зонда, а на электрохимическом осаждении на поверхность иглы электроактивной полимерной пленки толщиной 35 нм (рис.1.7.а). J.E.Hudson, H.D.Abruna в своей работе использовали поливинилферроценатовую пленку (ПВФ). Пленка способна обратимо окисляться и восстанавливаться в растворе электролита (в работе использовался 0.10 М раствор $KClO_4$) при приложении к зонду потенциала (меняется заряд пленки) (рис.1.7.б). При этом за счет уменьшения гидрофобности пленки при ее окислении происходит изменение силы адгезии иглы к поверхности образца (рис.1.7.в, г). В качестве тестового образца, на котором проходил анализ сил адгезии зондов, авторами использовалась золотая фольга, также покрытая ПВФ пленкой. Во время эксперимента пленка на образце поддерживалась сначала в нейтральном состоянии, а потом в окисленном. Исследования велись в жидкостной ячейке с серебряным калибровочным электродом и платиновой катушкой.

Достоинство такого метода модификации зонда заключается в том, что, используя в ходе эксперимента один и тот же зонд, можно изменять силу адгезии иглы зонда к поверхности образца только за счет изменения свойств покрывающей иглу пленки вследствие ее избирательного электрохимического окисления или восстановления.

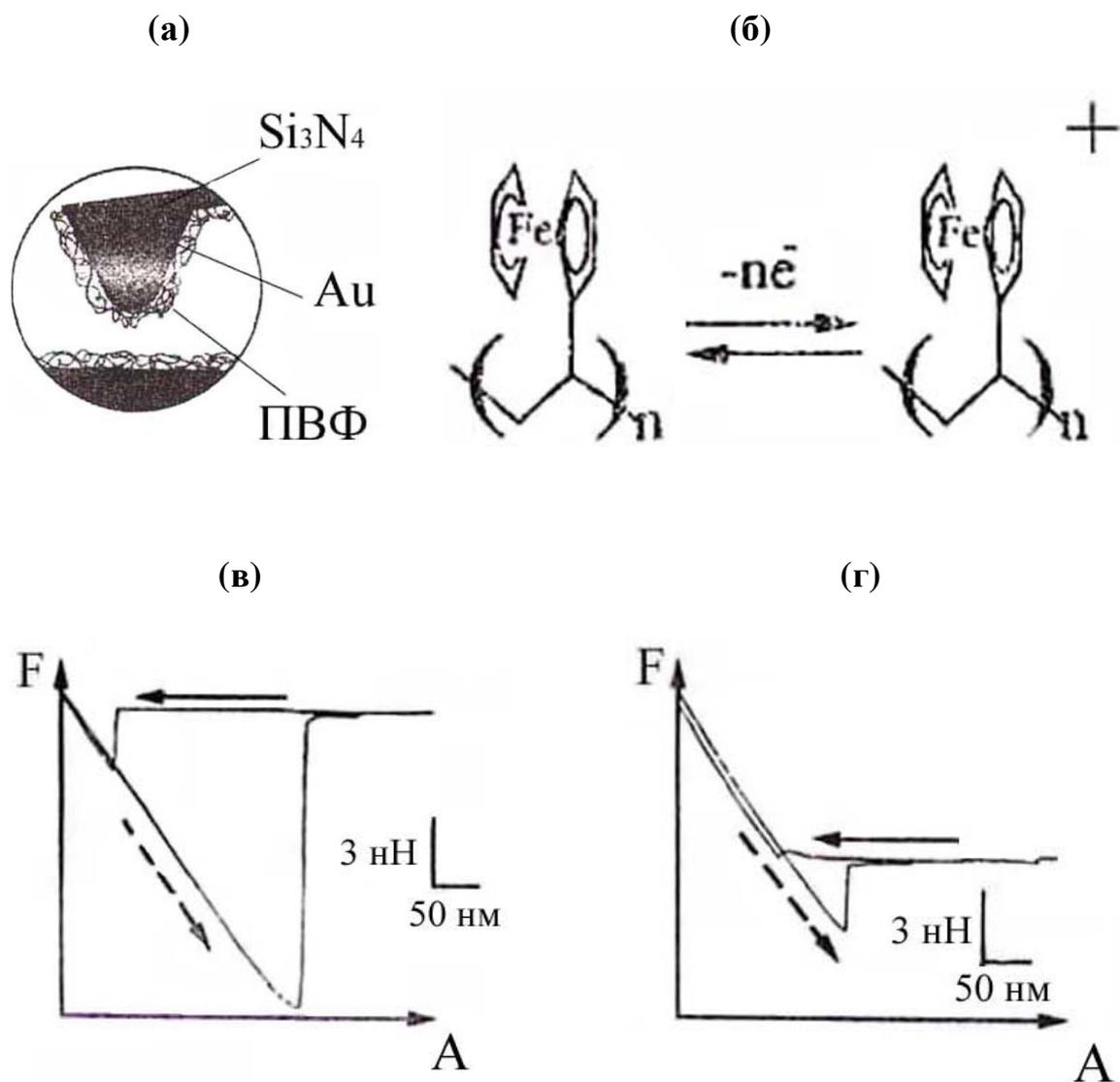


Рис.1.7. Электрохимическая модификация поверхности иглы зонда:

- а) Структурная схема иглы зонда, модифицированной пленкой ПВФ;
- б) Схема реакции окисления ПВФ;
- в) График зависимости “сила-расстояние” (пленка нейтральна, $E = -0.25 \text{ В}$);
- г) График зависимости “сила-расстояние” (пленка окислена, $E = +0.30 \text{ В}$).

Недостаток этого метода модификации иглы зонда связан с его спецификой применения, так как исследования должны проводиться только в растворах электролита.

Следующие работы посвящены усилению химического контраста на АСМ-изображениях при химическом картографировании поверхности материалов в латеральном режиме АСМ за счет изменения среды, в которой проводится измерение, и изменению рН раствора в [76-79].

На рис.1.8 представлены результаты работы авторов D.V.Vezenov, A.Noу, L.F.Rozsnyai, C.M.Lieber [76] по влиянию среды и рН раствора на химический контраст АСМ-изображений. Свой анализ они проводили на модельных образцах, полученных с помощью литографии, как и в работе C.D.Frisbie и др. [65] (рис.1.6.а). Модельные образцы представляли собой плоские поверхности с областями различных ФГ (-CH₃, -OH, -COOH). Для измерения сил адгезии применялись химически модифицированные самоорганизующимися слоями иглы зондов, содержащих гидрофобные (-CH₃) или гидрофильные (-COOH) молекулы (рис.1.6.б). Картографирование химической структуры поверхности авторы провели в режиме латеральных сил (рис.1.3). Исследования проходили в жидкостной ячейке на воздухе и в дистиллированной воде.

В результате проведенного эксперимента авторами установлено, что изменение рН среды ведет как к изменению силы адгезии иглы зонда к поверхности образца (рис.1.8.а), так и к изменению силы трения во время сканирования иглой поверхности образца (рис.1.8.б). Изменение силы трения приводит к изменению контраста на получаемых в латеральном режиме АСМ-изображениях (рис.1.8.в). График зависимости коэффициентов трения от рН (рис.1.8.б) показывает, что, используя один и тот же модифицированный зонд, можно, меняя кислую среду на щелочную и наоборот, различать на АСМ-изображениях области с различными ФГ (рис.1.8.в). Это согласуется с их рН-

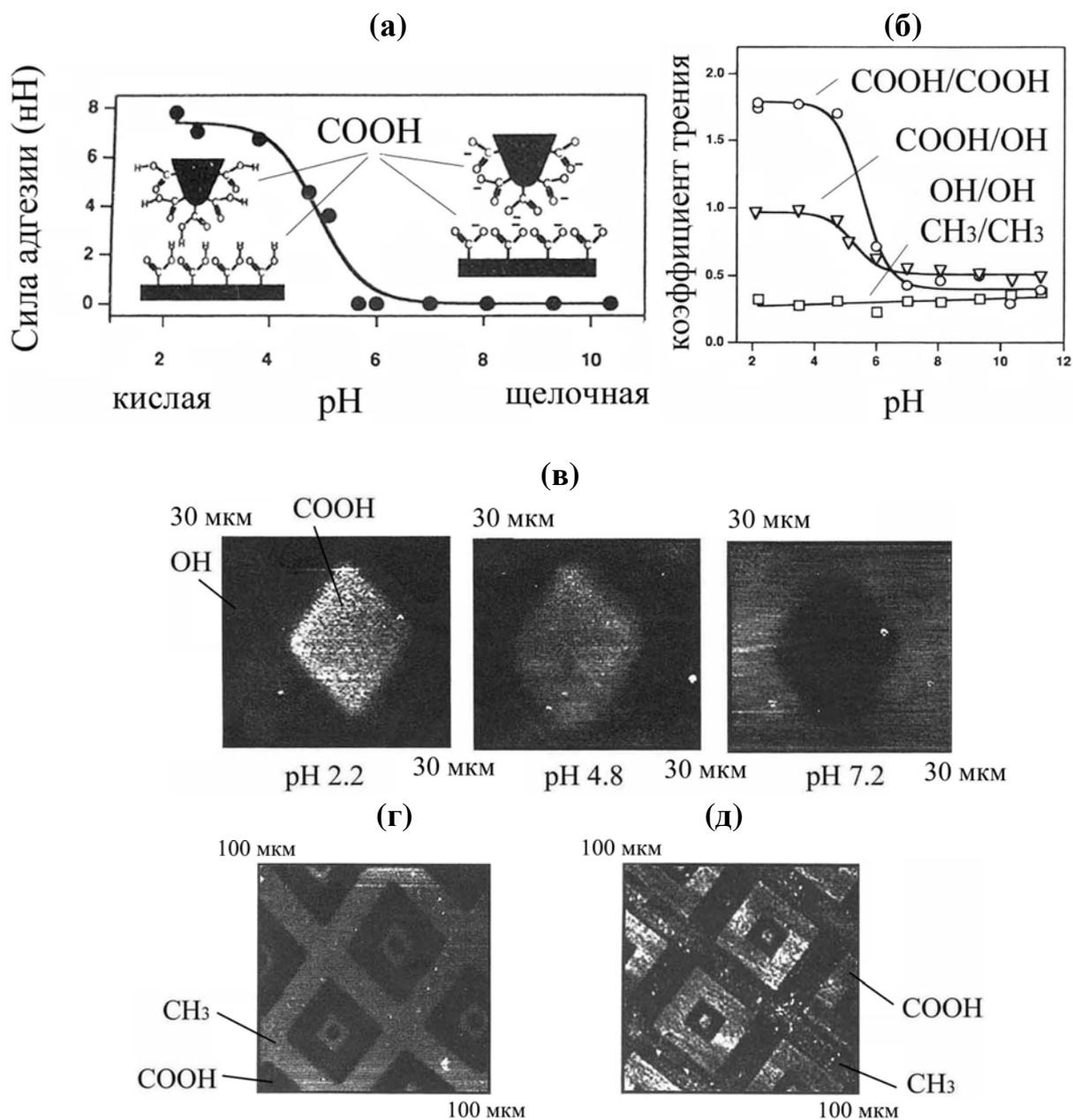


Рис.1.8. Влияние среды и pH раствора на химический контраст АСМ-изображений:

- а) График зависимости “сила-расстояние” от pH среды;
- б) График зависимости сил трения зонда о поверхность образца от pH среды;
- в) “Карты” химической структуры поверхности модельного образца, полученные в латеральном режиме иглой с COOH-группами в зависимости от pH среды;
- г) “Карта” химической структуры поверхности модельного образца, полученная в дистиллированной воде в латеральном режиме иглой с CH₃-группами;
- д) “Карта” химической структуры поверхности модельного образца, полученная на воздухе в латеральном режиме иглой с CH₃-группами.

независимыми измерениями сил адгезии для этих же ФГ. График силового титрования для иглы и образца с СООН-группами на поверхности (рис.1.8.а) демонстрирует резкий переход от положительного значения силы адгезии (при низкой рН) к нулю при высокой рН – от притяжения до отталкивания. Это происходит за счет изменения степени диссоциации поверхностных ФГ на образце и игле зонда, что влечет за собой изменение силы адгезии иглы к поверхности образца. Также авторами показано изменение контраста по силам трения на АСМ-изображениях при замене воздушной среды на водную среду (рис.1.8.г, д). Такое обращение контраста происходит за счет исключения влияния капиллярных сил при проведении измерений в дистиллированной воде и соответственно изменением межмолекулярных сил взаимодействия между иглой зонда и поверхностью образца.

Достоинство этого способа усиления химического контраста связано, как и в работе J.E.Hudson, H.D.Abruna [75] с возможностью использования одной и той же модифицированной иглы для изменения ее взаимодействия с присутствующими на поверхности исследуемого материала ФГ. Только в данном случае проводимые исследования реализуются проще, так как не зависят от электрохимических процессов окисления и восстановления пленки и применения специальных растворов электролита.

Недостаток такого способа заключается, как и в работе C.D.Frisbie и др. [65], в сложности применения этого подхода для точной интерпретации контраста на АСМ-изображениях поверхности образцов с переменным рельефом поверхности, так как для картографирования поверхности применяется латеральный режим АСМ метода.

Следующие рассматриваемые работы посвящены усилению химического контраста на АСМ-изображениях при химическом картографировании поверхности материалов за счет подбора режимов и параметров измерений метода АСМ [80-84].

На рис.1.9 представлены результаты работы авторов В.Д.Беке, Г.Д.Леггетт, Р.Н.Шипуэй [80], в которой в качестве инструмента для картографирования химической структуры поверхности исследуемого образца использовался полуконтактный режим АСМ метода с фазовым контрастом (рис.1.2.б) [80-84].

Согласно S.N. Magonov, М.-Н. Whangbo [36], Г.Д. Дедков [30] и ранним работам В.Д.Беке, Г.Д.Леггетт, Р.Н.Шипуэй [92] получаемые фазовые изображения в полуконтактном режиме на достаточно плоской поверхности отражают различия в рассеянии энергии и, как предполагается в работах I. Schmitz, M. Schreiner, M. Grasserbauer и S.N. Magonov, V.B. Elings, J.P. Cleveland, D. Denley, М.-Н. Whangbo [93-94], позволяют отслеживать изменения в адгезионных и механических свойствах поверхности с различной химической структурой в зависимости от силы взаимодействия иглы с поверхностью образца. При этом на очень низких силах взаимодействия преобладают капиллярные и адгезионные взаимодействия, а с увеличением силы взаимодействия будут зондироваться только механические свойства поверхности. Таким образом, получаемые в этом случае фазовые изображения представляют собой “карту” относительных разностей (между задаваемой частотой колебания иглы и частотой, полученной от ее взаимодействия с поверхностью) в фазовом сдвиге на сканируемой области и являются мерой рассеяния энергии при контакте иглы с поверхностью во время колебательного цикла иглы. Области поверхности материала, которые рассеивают меньше энергии при контакте с иглой, на изображениях проявляются светлее и наоборот.

Для усиления получаемого контраста на АСМ-изображениях авторы рассматриваемой работы подбирали силу взаимодействия зонда с образцом. В качестве модельных образцов в работе использовались полиэтилентерефталатные пленки (ПЭТ), в полимерную поверхность которых при изготовлении на равных расстояниях друг от друга внедрялась дисперсная силикатная добавка. Сканирование поверхности проводилось на воздухе не модифицированными кремниевыми зондами. Величина силы взаимодействия иглы

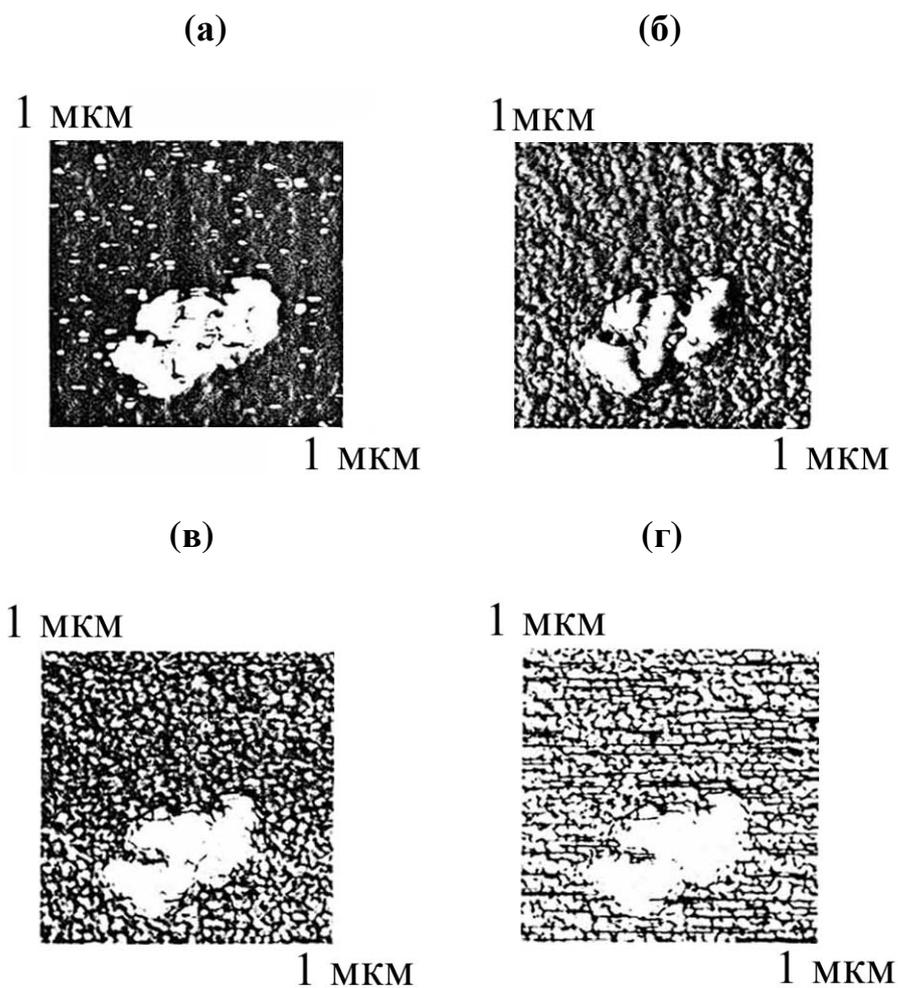


Рис.1.9. АСМ-изображения ПЭТ пленок, полученные в полуконтактным методом (режим фазового контраста):

- а) Фазовый контраст ПЭТ пленки при $A_0 = 1.2-2$ В (что $\approx 22-36$ нм) и $r_{sp} = 0.95$;
- б) Фазовый контраст ПЭТ пленки при $A_0 = 1.2-2$ В (что $\approx 22-36$ нм) и $r_{sp} = 0.71$;
- в) Фазовый контраст ПЭТ пленки при $A_0 = 1.2-2$ В (что $\approx 22-36$ нм) и $r_{sp} = 0.29$;
- г) Фазовый контраст ПЭТ пленки при $A_0 = 1.2-2$ В (что $\approx 22-36$ нм) и $r_{sp} = 0.24$.

A_0 – амплитуды свободной частоты колебания балки зонда;

r_{sp} – отношение амплитуды заданной частоты колебания к свободной частоте колебания балки зонда.

зонда с поверхностью образца подбиралась регулированием амплитуды свободной частоты колебания балки зонда (A_0) и отношением амплитуды заданной частоты колебания к свободной частоте колебания балки (r_{sp}).

В результате проведенного эксперимента авторы установили, что в зависимости от величины силы взаимодействия зонда можно увеличить или снизить разрешение в области сканирования (рис.1.9.а и рис.1.9.г). Своими экспериментальными данными авторы показали, что при небольших значениях силы взаимодействия (r_{sp}) изменение фазового контраста обуславливается большим влиянием сил адгезии. На полученных изображениях участки низкоэнергетического рассеяния частоты колебания иглы проявляются ярким контрастом и относятся к силикатам, а участки высокоэнергетического рассеяния дают темный контраст и относятся к полимеру. В дополнении к этому авторы подтверждают свой результат полученными раньше на этих же образцах данными по силам адгезии и АСМ-изображениям в латеральном режиме [92].

Достоинство этого способа картографирования химической структуры поверхности в отличие от использования латерального режима в работах авторов С.Д.Фрисбиэ и др. [65] и D.V.Vezenov и др. [76] заключается в получении “карт” фазового контраста, напрямую отражающих влияние сил адгезии зонда к поверхности исследуемого материала. Кроме того, данным способом можно исследовать мягкие материалы (например, биологические) или тонкие полимерные пленки без разрушения их поверхности (зонд находится в прерывистом контакте с поверхностью).

Однако главный недостаток этого способа картографирования химической структуры поверхности заключается в сложности определения необходимой силы взаимодействия иглы зонда с поверхностью, позволяющей получить истинную “карту” фазового контраста. При этом поверхность исследуемого образца должна быть без резкого перепада высот. К тому же данным способом невозможно проводить спектроскопические измерения сил адгезии иглы зонда к поверхности.

1.4.3. Построение “карт” химической структуры поверхности по силам адгезии зонда к поверхности материала

Третий направление исследований в ХСМ относится к началу 2002 года и посвящен принципиально новому подходу в химическом картографировании поверхности исследуемых материалов. Этот подход основывается на измерении в режиме спектроскопии (рис.1.5) в каждой точке выбранной области поверхности образца сил адгезии зонда и построении по ним с помощью специальных программ “карт” химической структуры поверхности. Это, в отличие от выше изложенных работ, позволяет получать на образцах с различным рельефом поверхности достоверную информацию о соответствии химического контраста на АСМ-изображениях определенному типу поверхностных ФГ и правильно интерпретировать получаемые результаты [72-74].

На рис.1.10 представлены результаты работы авторов A.-S.Duwez, C.Poleunis, P.Bertrand, B.Nysten [72], в которой по измеренным силам адгезии зонда к поверхности образца получена “карта” распределения ФГ на его поверхности. В качестве объекта исследования авторами использовался полипропилен (ПП), в который вводились модифицирующие добавки трех разных типов (Tinuvin 770, Irgafos 168, Irganox 1010) (рис.1.10.а-в). При этом, как и в работах авторов C.D.Frisbie, L.F.Rozsnyai, A.Noy, M.S.Wrighton, C.M.Lieber [65], поверхность игл зондов химически модифицировалась самоорганизующимися слоями, содержащих гидрофобные (-CH₃) или гидрофильные (-OH) молекулы. Исследования проводились в жидкостной ячейке в атмосфере осушенного азота и в водной среде.

При выполнении эксперимента авторы сначала получали в атмосфере осушенного азота и в воде так называемые “отпечатки пальцев” (данные по силам адгезии) к ПП и каждому модификатору в отдельности (рис.1.10.г). Это позволило им идентифицировать на “картах” области с разным контрастом и соотнести их к ПП или к модифицирующим добавкам. После подготовительного этапа авторы на ПП с внесенными в него

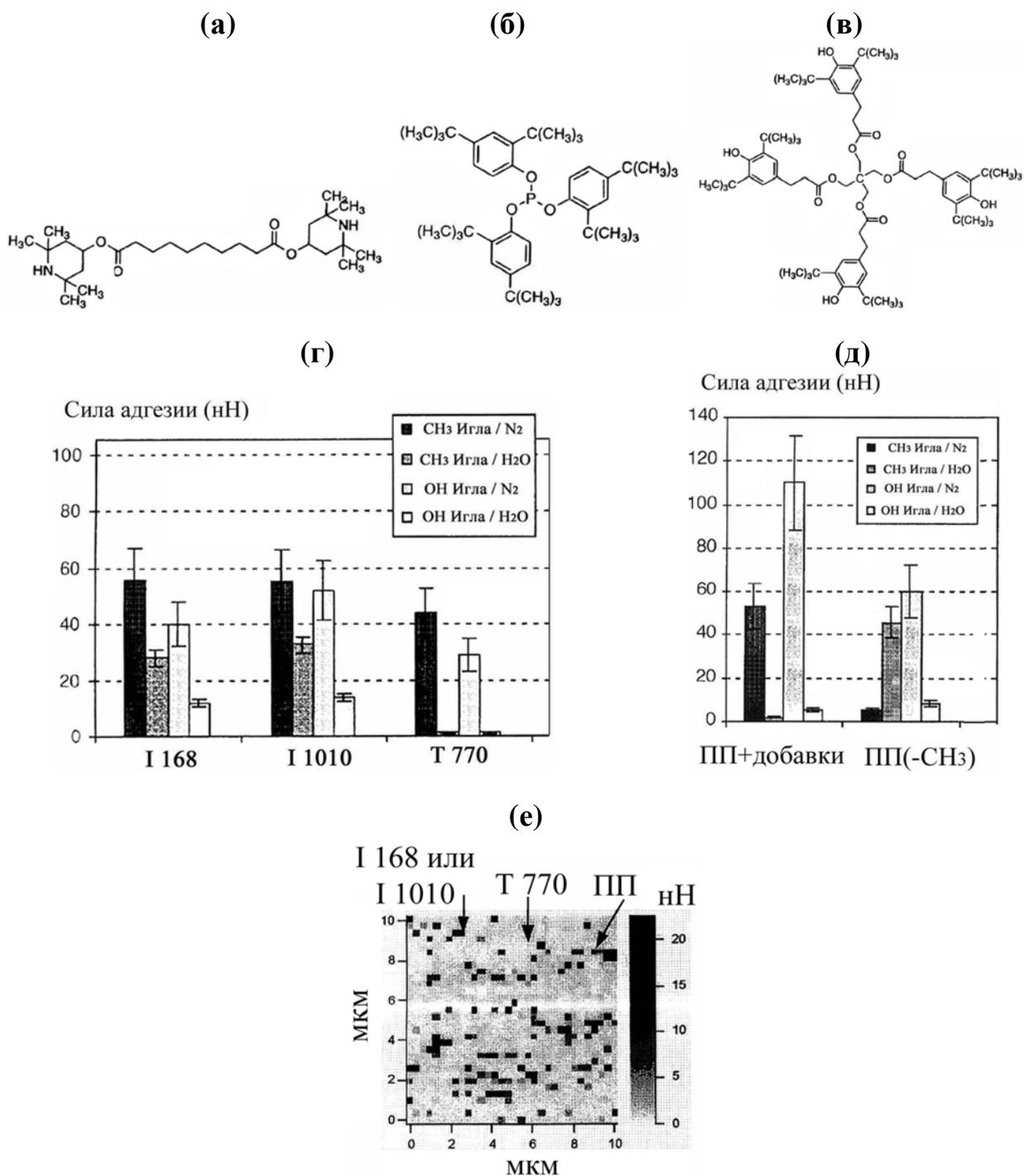


Рис.1.10. Картографирование поверхности образца с разными ФГ по силам адгезии:

- Структурная формула модифицирующей добавки Tinuvin 770;
- Структурная формула модифицирующей добавки Irgafos 168;
- Структурная формула модифицирующей добавки Irganox 1010;
- График сил адгезии модифицированных зондов к каждой добавке в отдельности;
- График сил адгезии модифицированных зондов к поверхности ПП с добавками;
- “Карта” химической структуры поверхности ПП, полученная иглой с СН₃-группами.

добавками измерили силы адгезии (рис.1.10.д) и с помощью специальной программы построили “карты” химического строения поверхности исследуемого образца размерами 10×10 мкм. На рис.1.10.е показана одна из таких “карт” построенная авторами в водной среде, на которой авторы по значениям сил адгезии определили расположение ПП и модифицирующих добавок.

Достоинство такого способа картографирования химической структуры поверхности в отличие от всех выше изложенных работ заключается в том, что картографирование происходит по результатам прямых измерений сил адгезии зонда к поверхности, что позволяет правильно оценивать и интерпретировать к какой ФГ относится наблюдаемый на построенной “карте” контраст. При этом могут исследоваться материалы не только с достаточно плоской поверхностью, но и с переменным рельефом поверхности.

Однако недостатком направления развития ХСМ, предложенного в этой работе, как и в выше изложенных работах, является необходимость использования сложной методики химической модифицировании поверхности игл зондов с целью усиления химического контраста на получаемых “картах”.

1.5. Оборудование зондовых микроскопов устройствами, позволяющими проводить физико-химические исследования

1.5.1. Газожидкостные и электрохимические ячейки

Методика проведения исследований по методу ХСМ в различных средах в рассмотренных работах осуществлялась от простого нанесения капли раствора на поверхность исследуемого материала [85] (рис.1.11) до создания специальных устройств – жидкостных ячеек открытого или полуоткрытого типа и газожидкостных или электрохимических ячеек закрытого типа [33, 86-88].

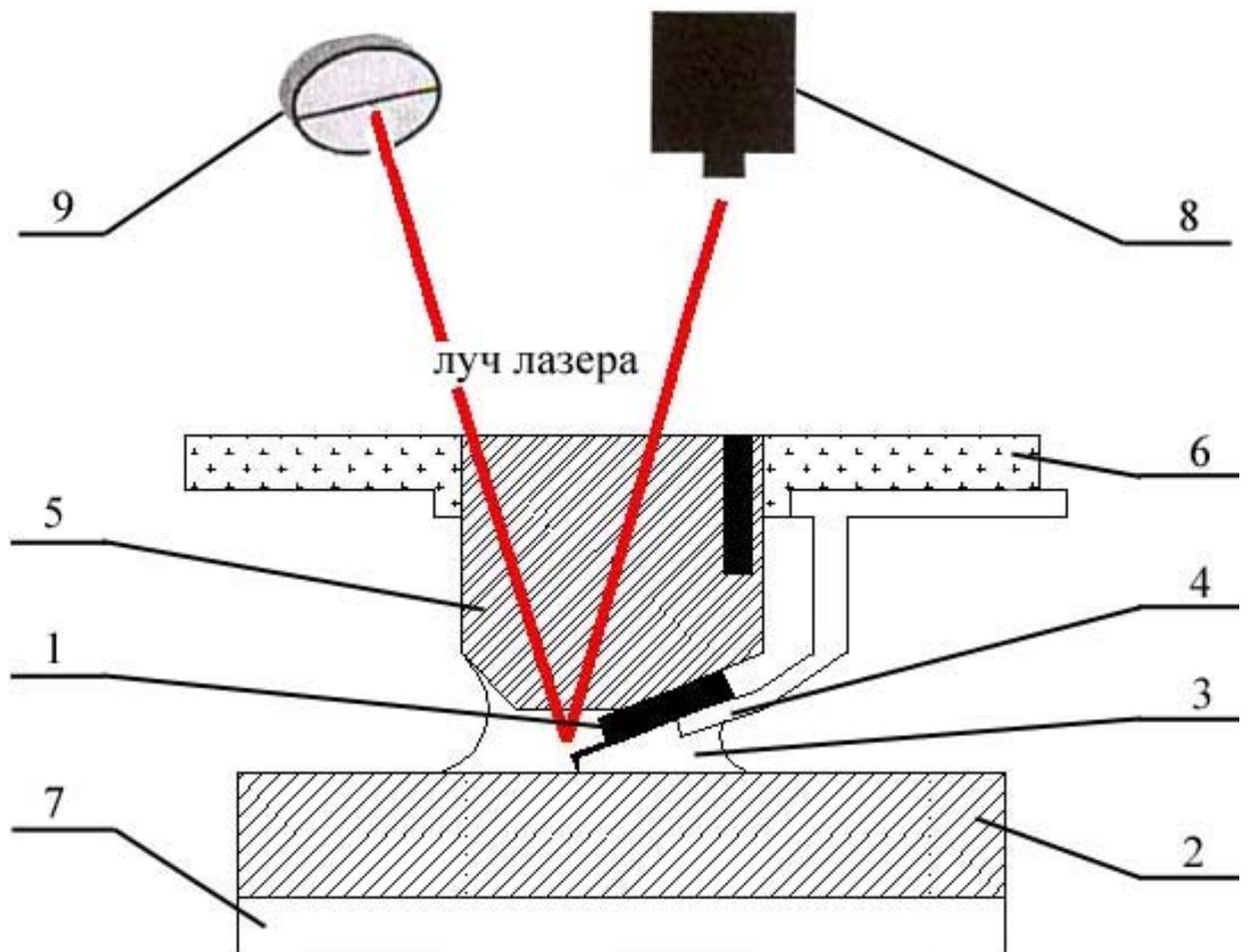


Рис.1.11. Схема исследований методом ХСМ в капле раствора:

- 1 – зонд; 2 – образец; 3 – среда; 4 – держатель зонда; 5 – кварцевое стекло;
 6 –сканирующая головка микроскопа; 7 – пьезосканер; 8 – лазер; 9 – фотодиод

На рис.1.12 представлены типичные схемы химических ячеек открытого и полуоткрытого типа российских авторов А.А. Бухараева, Р.И. Нургазизова, А.А. Можанова, Д.В. Овчинникова [86], разработанных для зондовых микроскопов типа Solver P4-SPM-MDT, Solver P4-SPM18RM и Solver P47 (NT-MDT). Ячейки изготовлены из фторопласта объемом около 1.5 мл (15×13×6 мм). Размеры исследуемых образцов ограничиваются внутренними размерами ячеек. Ячейки позволяют проводить исследования образцов методом АСМ в контактном, полуконтактном, латеральном режиме, в режиме фазового контраста, спектроскопии сил адгезии и модуляции силы.

В микроскопах ячейки устанавливаются на пьезосканер, обеспечивающий сканирование поверхности исследуемого материала зондом. Зонд крепится к кварцевому стеклу, пропускающего луч лазера в ячейку, за счет специальной смолы (плавится при 40-60 °С, обладает достаточной жесткостью при комнатной температуре и устойчива в агрессивных средах). Образец фиксируется в дне ячейки также с помощью специальной смолы. Заливаемый в ячейку раствор держится между кварцевым стеклом и образцом за счет сил поверхностного натяжения. При этом зонд и образец находятся в растворе в течение всего эксперимента. Для предотвращения случайного попадания раствора на пьезосканер в таких ячейках предусмотрено специальное защитное кольцо.

Таким образом, разработанные авторами статьи конструкции ячеек открытого и полуоткрытого типа позволяют проводить химические исследования поверхности материалов в агрессивных средах (например, в водных растворах с объемной концентрацией HF до 5 %).

Достоинство ячеек открытого и полуоткрытого типа в простоте их конструкции и применения.

Основной недостаток связан с отсутствием в них герметичности. Это приводит к испарению заливаемого в ячейку раствора (например, спиртовых растворов кислот) и к изменению его концентрации, что сказывается на результатах исследований. Также в

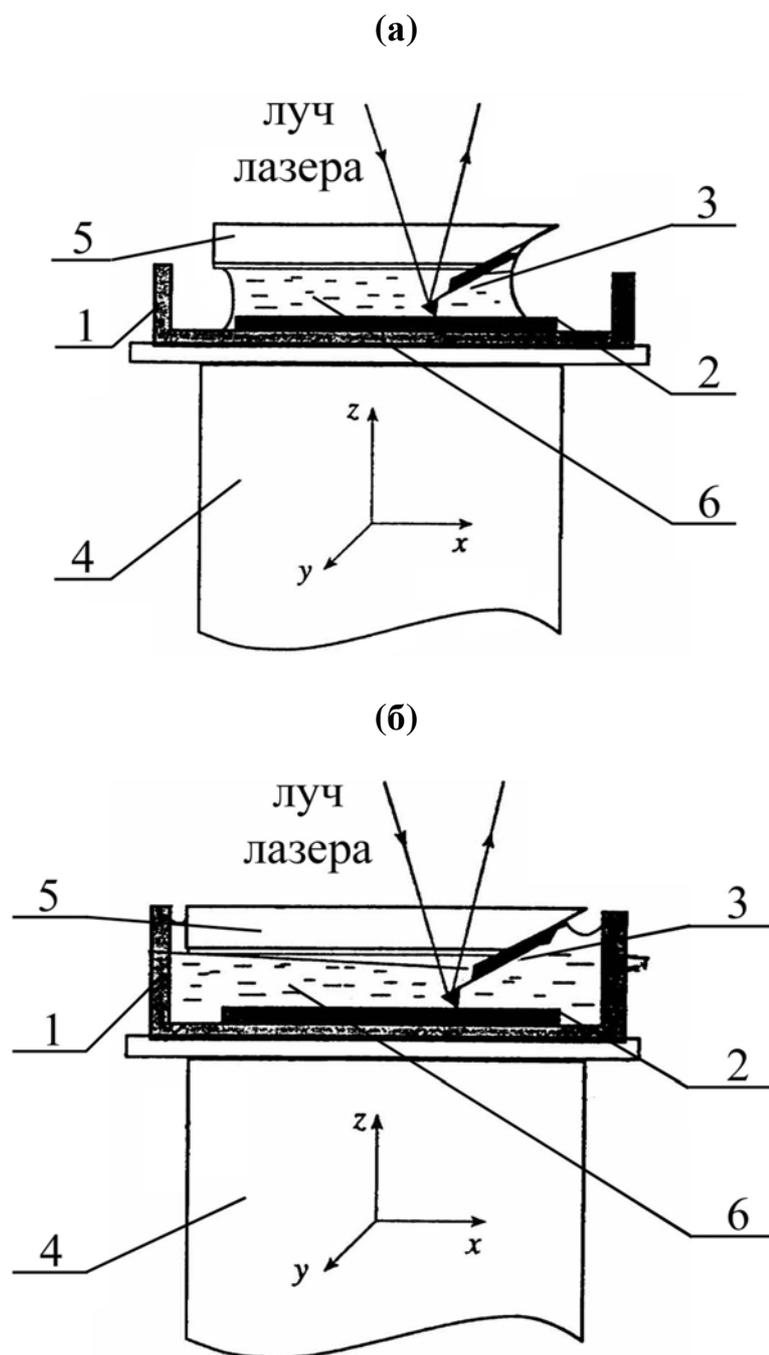


Рис.1.12. Конструкция жидкостных ячеек открытого и полуоткрытого типа:

- а) Схема конструкции ячейки открытого типа;
- б) Схема конструкции ячейки полуоткрытого типа.

1 – ячейка; 2 – образец; 3 – зонд; 4 – пьезосканер; 5 – кварцевое стекло; 6 – раствор

таких ячейках существует вероятность попадания раствора на пьезосканер микроскопа. Это может привести к его поломке или сбоям при работе. Кроме того, в открытых и полуоткрытых ячейках невозможно проводить эксперименты в атмосферах различных газов. Попытки свести к минимуму долю открытого пространства в ячейках полуоткрытого типа (например, в представленной ячейке полуоткрытого типа зазор между стенкой и кварцевым стеклом был менее 1 мм) приводят к ограничениям в перемещении зонда по поверхности образца.

На рис.1.13 и рис.1.14 представлены газожидкостные ячейки закрытого типа для сканирующих зондовых микроскопов типа Solver P47 и Solver P47H (NT-MDT) [33, 95-96]. Эти ячейки предназначены для проведения долговременных химических исследований в газообразных и жидких средах. С этой целью детали ячейки изготовлены из титана, фторопласта (внутренняя часть ячеек), кварцевого стекла и силиконовой резины (герметизирующие прокладки). Объем ячейки представленной на рис.1.13 около 2 мл ($16 \times 5 \text{ мм}^3$), а на рис.1.14 около 5 мл ($33 \times 6.5 \text{ мм}^3$). Максимальный размер исследуемых образцов $10 \times 6.5 \times 0.5 \text{ мм}$ и $25 \times 20 \times 2 \text{ мм}$. Диапазон позиционирования образца с ячейкой $\leq 1 \times 1 \text{ мм}$. Ячейки позволяют проводить исследования образцов методом АСМ в контактном, полуконтактном, латеральном режиме, в режиме фазового контраста, спектроскопии сил адгезии, литографии и модуляции силы.

Ячейки состоят из двух основных частей – верхней и нижней части. В ячейке, представленной на рис.1.13, верхняя часть устанавливается и фиксируется в юстировочном столике сканирующей головки микроскопа, обеспечивая доступ к настройке юстировочными винтами луча лазера на зонд через кварцевое стекло. Нижняя часть устанавливается на пьезосканере микроскопа с помощью магнитного фиксатора и магнитной мембраны, обеспечивая доступ системы перемещения образца относительно зонда при сканировании его поверхности. Соединение двух частей происходит с помощью крепежных

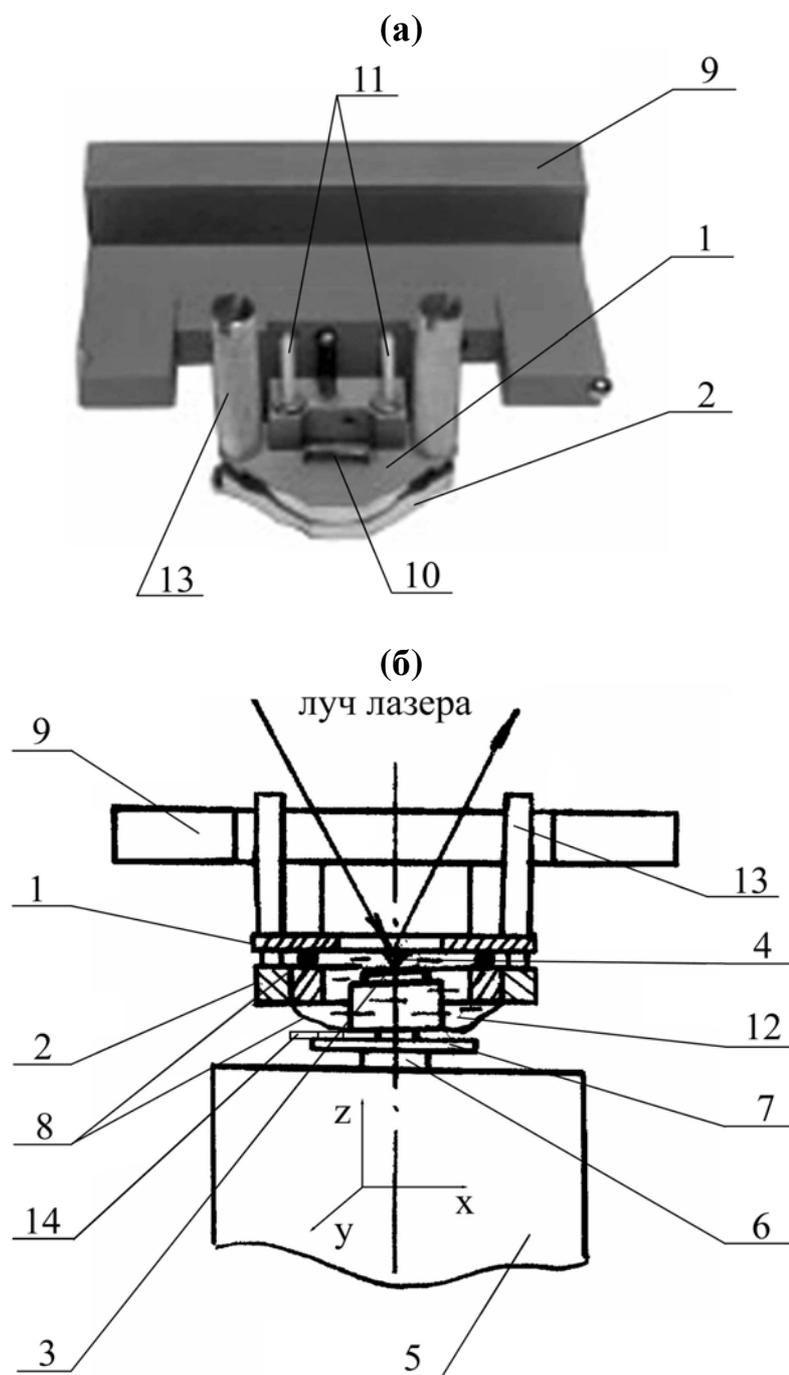


Рис.1.13. Конструкция газожидкостной ячейки закрытого типа (Solver P47, NT-MDT):

а) Изображение конструкции ячейки закрытого типа;

б) Схема конструкции ячейки закрытого типа.

1 – верхняя часть ячейки; 2 – нижняя часть ячейки; 3 – образец; 4 – зонд; 5 – пьезосканер;

6 – магнитный держатель; 7 – магнитная пластинка; 8 – герметизирующая прокладка и пленка; 9 – столик сканирующей головки; 10 – кварцевое стекло; 11 – трубки для подачи и откачки раствора; 12 – раствор; 13 – крепежный винт; 14 – крючок-фиксатор

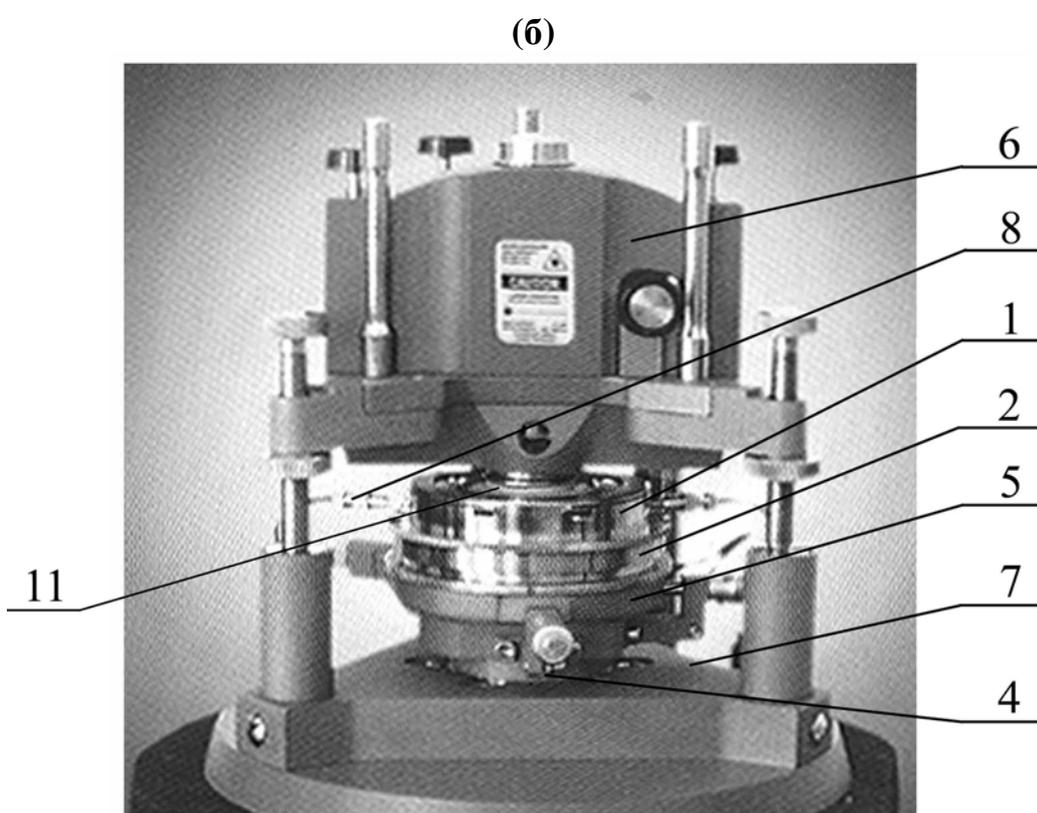
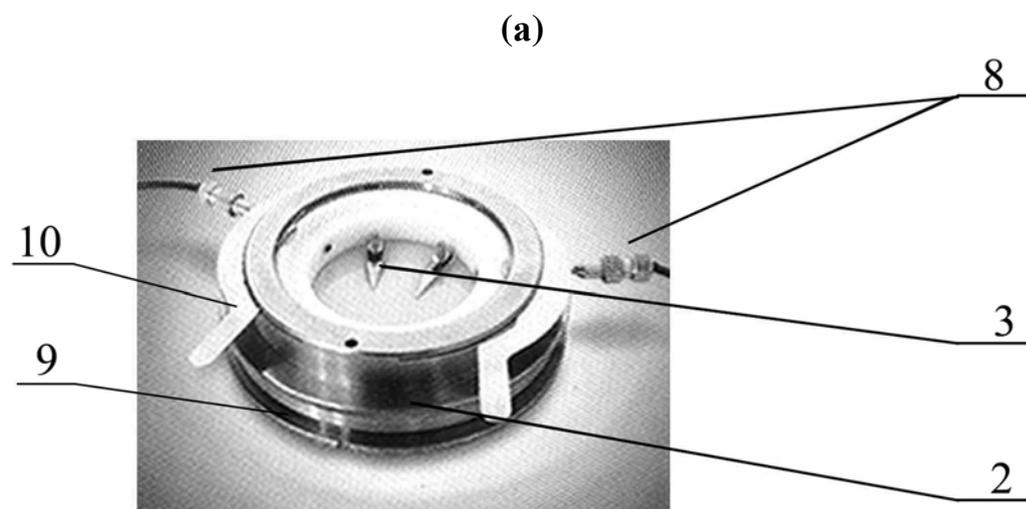


Рис.1.14. Конструкция газожидкостной ячейки закрытого типа (Solver P47H, NT-MDT):

а) Изображение конструкции ячейки закрытого типа;

б) Изображение конструкции ячейки закрытого типа в сборе с микроскопом.

1 – верхняя часть ячейки; 2 – нижняя часть ячейки; 3 – держатель образца;

4 – пьезосканер; 5 – устройство позиционирования зонда; 6 – сканирующая головка;

7 – микроскоп; 8 – штуперы для подачи и откачки среды; 9 – основание ячейки под пере-

ходную платформу; 10 – кольцо-фиксатор с фланцем и прижимом; 11 – мембрана

винтов. Герметизация ячейки осуществляется силиконовой пленкой (соединяет нижнюю часть ячейки со столиком для образцов) и силиконовой кольцеобразной герметизирующей прокладкой (уплотняет место соединения верхней части ячейки с нижней частью). В конструкции ячейки, представленной на рис.1.14 верхняя часть крепится к сканирующей головке микроскопа с помощью магнитного крепления, а нижняя часть устанавливается на пьезосканере с помощью переходной платформы. Соединение верхней и нижней части осуществляется кольцом-фиксатором и фланцем с прижимами. Герметизация ячейки происходит силиконовой мембраной в месте соединения верхней и нижней части ячейки.

Крепление зонда происходит прижимной лапкой в верхней части ячейки. Образец фиксируется специальными лапками в нижней части ячейки. Заливка в ячейки раствора или подача газообразной среды осуществляется через штуцеры. При заполнении ячеек раствором его избыток вытекает по штуцеру в специально подведенную к ячейке кювету.

Достоинства газожидкостных ячеек закрытого типа в отличие от жидкостных ячеек открытых или полукрытых типа в том, что в них можно проводить много часовые химические исследования в различных средах.

Недостатки рассматриваемых закрытых газожидкостных ячеек проявляются в жестких ограничениях на габаритные размеры исследуемых образцов. Причем толщина должна выдерживаться строго (в одном случае толщина не более 0.5 мм, а в другом не более 2 мм). При заливке раствора в ячейку существует вероятность возникновения внутри нее пузырей остаточного воздуха, которые могут попасть под кварцевое стекло и исказить направление луча лазера не на иглу зонда, а в сторону, что делает невозможным настройку оптической системы микроскопа или приводит к получению неправильных результатов вследствие нестабильности рабочего сигнала. Кроме того, крепление нижней части ячейки за счет магнитной системы на пьезосканере микроскопа не удобно (рис.1.13.б). Связано это как со сложностью фиксации магнитной мембраны на магните, вследствие ограниченного рабочего пространства между сканирующей головкой и пьезосканером микроскопа,

так и с возникающими искажениями в АСМ-изображениях поверхности при смещении центра держателя образца относительно центра магнитного держателя. При этом неосторожное обращение или хранение ячейки может привести к повреждениям или поломке магнитной мембраны.

На рис.1.15 представлена схема закрытой электрохимической ячейки авторов E.J. Wanless, T.J. Senden, A.M. Hude, T.J. Sawkins, G.A. Heath [87]. Объем ячейки около 1 мл. Ячейка состоит из двух частей – верхней и нижней. Верхняя часть устанавливается в сканирующей головке микроскопа Nanoscope серии АСМ и содержит в себе узел крепления зонда под углом 10° к поверхности образца и противоэлектрод (ПЭ). Нижняя часть ячейки устанавливается на пьезосканер, содержит рабочий электрод (РЭ), контрольный электрод (КЭ) и обеспечивает в ячейке крепление образца. Расстояние между КЭ и РЭ в ячейке составляло 1 мм, а между ПЭ и РЭ 5.6 ± 0.1 мм. Все электроды изготовлены из платины. Защита нерабочих частей электродов осуществлялась с помощью тефлона. Сама ячейка изготовлена из пластика kel-F (3М) – этот материал химически нейтрален и не имеет поверхностно-активных реагентов. Герметизация ячейки осуществлялась силиконовой прокладкой, располагающейся в О-образной кольцевой канавке в нижней части ячейки. Проникновение луча лазера внутрь ячейки осуществляется через тонкую пластинку кварца. Подача и откачка раствора происходит через подведенные в ячейку штуцеры.

Достоинство электрохимических ячеек заключается в возможности исследования в них процессов электрохимического осаждения металлов и полимерных пленок, а также образования поверхностных оксидов на молекулярном уровне. Что касается рассматриваемой конструкции электрохимической ячейки, то ее достоинство заключается в решении задачи по обеспечению однородного электрического поля во всем внутреннем объеме ячейки, которое осуществляется за счет осе симметричного расположения ПЭ большой площади относительно РЭ и близкого расположению в ячейке КЭ и РЭ.

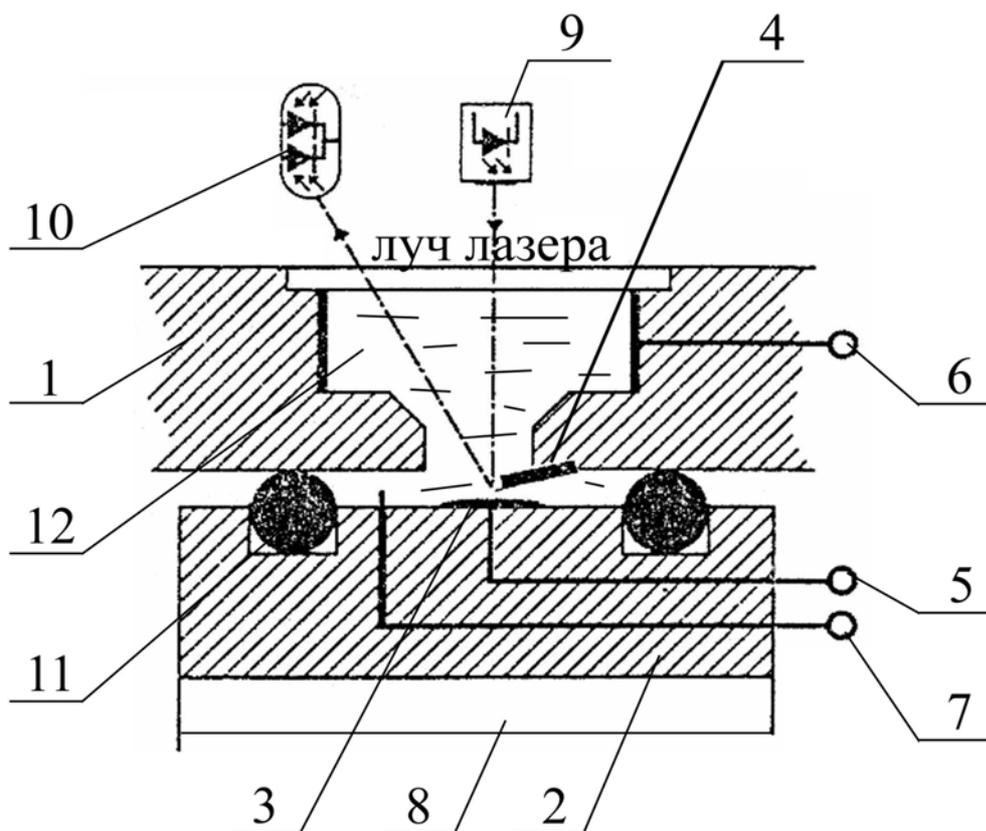


Рис.1.15. Конструкция закрытой электрохимической ячейки:

1 – верхняя часть ячейки; 2 – нижняя часть ячейки; 3 – образец; 4 – зонд; 5 – рабочий электрод; 6 – противозлектрод; 7 – контрольный электрод; 8 – пьезосканер; 9 – лазер; 10 – фотодиод; 11 – прокладка; 12 – раствор электролита

Недостатки такой конструкции электрохимической ячейки в том, что при соединенной вместе верхней и нижней ее части перемещение зонда по поверхности исследуемого образца ограничено жесткостью O-образной силиконовой прокладки. Кроме того, при перекосах или неосторожном смещении верхней части относительно нижней существует вероятность попадания раствора на рабочие части микроскопа, так как способов фиксации верхней части с нижней на детализировках ячейки нет. Также в этой ячейке при заливке раствора существует плохой способ удаления пузырьков остаточного воздуха (через отверстия впуска и выпуска раствора), которые могут скопиться под стеклом в верхней части ячейки и исказить направление луча лазера.

1.5.2. Устройства позиционирования зонда

При проведении исследований методом ХСМ часто возникает необходимость извлечь исследуемый образец из сканирующего зондового микроскопа для модификации его поверхности или дополнительного исследования другим методом, а затем обратно вернуть в микроскоп. Причем дальнейшие исследования и измерения должны проводиться в той же области сканирования. Для этого необходимо точно спозиционировать зонд микроскопа на эту область. Кроме этого, такие же задачи возникают, когда существует необходимость замены одного модифицированного зонда на другой, или при исследовании образцов с сильно развитым рельефом поверхности, когда нужно выбрать для исследования участок с относительно ровным рельефом поверхностью. Поэтому для этих целей существуют специальные устройства позиционирования зонда, которые позволяют проводить юстировку либо зонда относительно поверхности образца по двум координатам X и Y, либо образца относительно зонда микроскопа по двум координатам X и Y. Это осуществляется в зависимости от реализованного типа сканирования поверхности исследуемого материала (зондом или образцом).

На рис.1.16 представлена одна из конструкций предлагаемых устройств позиционирования образца относительно зонда по двум координатам X и Y российских авторов В.Б. Байбурина, Ю.П. Волкова [89]. Устройство устанавливается на пьезосканере микроскопа. Габаритные размеры устройства позиционирования – $30 \times 27 \text{ мм}^3$. Устройство обеспечивает максимальный диапазон перемещения $1000 \times 1000 \text{ мкм}$. Точность позиционирования 1 мкм. Обеспечивается это винтами с шагом резьбы 0.35 мм и клиньями с клиновидностью 1:10. Юстировка образца относительно зонда осуществляется с помощью перпендикулярно расположенных клиньев. Клинья, вследствие низкой шероховатости поверхности ($R_a=0.63 \text{ мкм}$), обеспечивают плавность перемещения образца без поворотов вокруг своей оси. Возврат столика с образцом при откручивании винтов осуществляется упругим элементом из вакуумной резины.

Основное достоинство этого устройства в отличие от предлагаемых другими авторами устройств подобного типа [90-91] это решение проблем с тепловым дрейфом и люфтом за счет симметричности конструкции.

Недостаток рассматриваемой конструкции устройства позиционирования образца связан с его большим габаритным размером по высоте, что ограничивает использование такого устройства в других зондовых микроскопах из-за разницы допустимого в них перемещения пьезосканера по оси Z.

На рис.1.17 представлено устройство позиционирования зонда относительно образца по двум координатам X и Y [33]. Эта устройство, встраиваемое в тумбу микроскопа, предлагает фирма NT-MDT для своих моделей сканирующих зондовых микроскопов. При этом сканирующая головка микроскопа с установленным в нее зондом ставится сверху на столик устройства позиционирования в специальные углубления. Юстировка зонда относительно образца производится с помощью двух встроенных в микроскоп микрометрических винтов и одного подпружиненного толкателя, которые обеспечивают

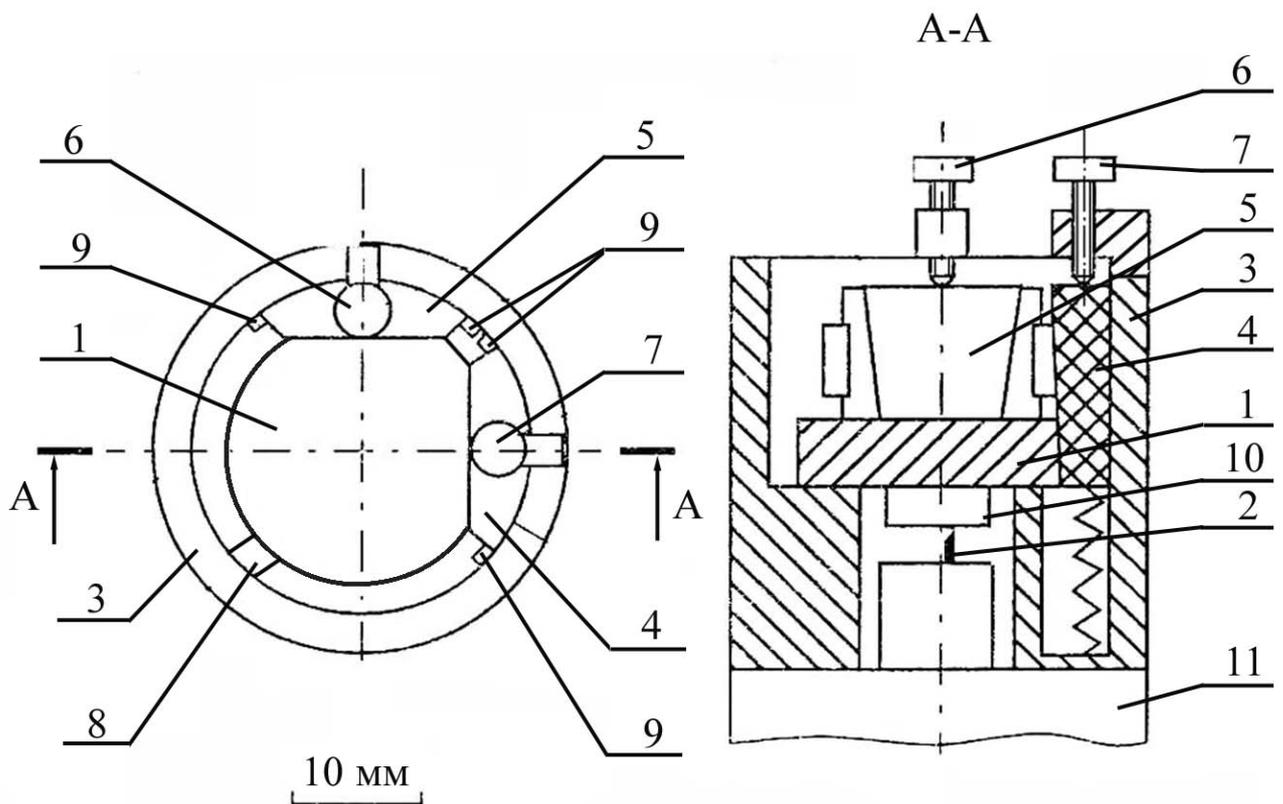


Рис.1.16. Конструкция устройства позиционирования образца относительно зонда по двум координатам X и Y:

- 1 – столик для образцов; 2 – зонд; 3 – основание корпуса; 4,5 – клинья; 6,7 – винты;
 8 – вакуумная резина; 9 – направляющие; 10 – образец; 11 – пьезосканер

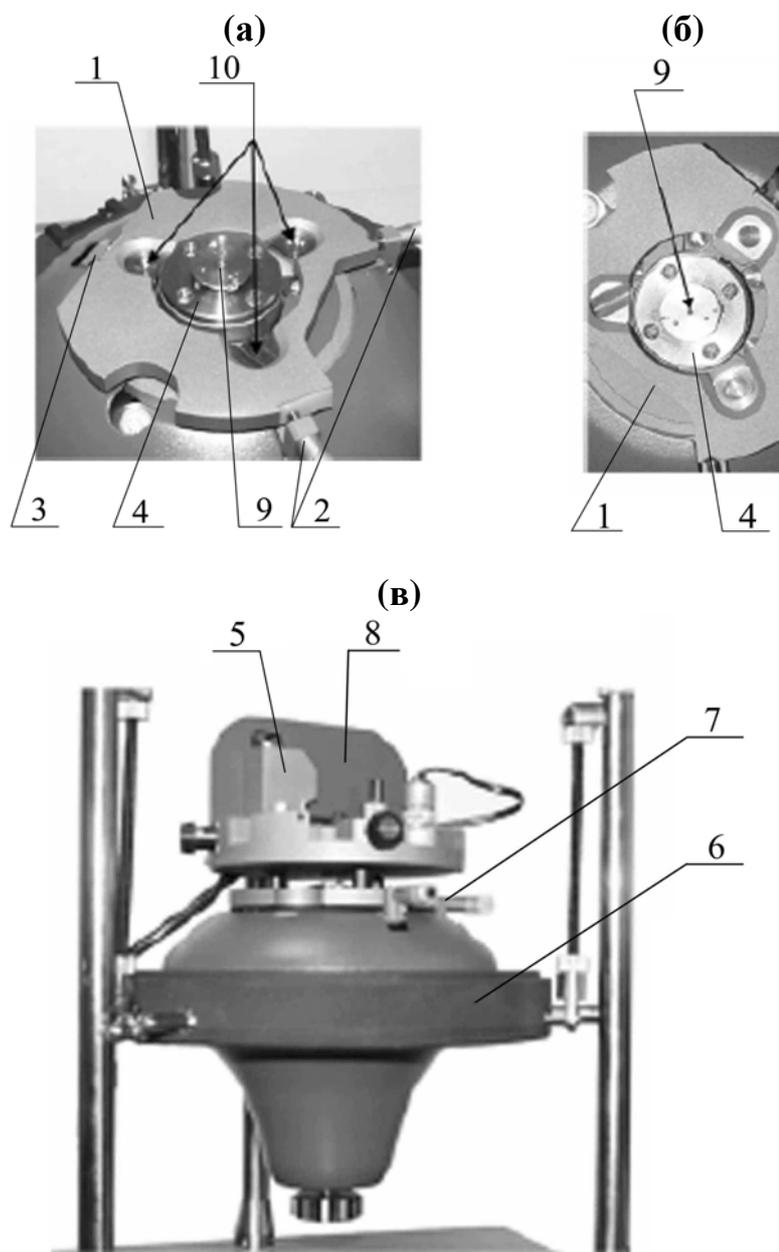


Рис.1.17. Конструкция устройства позиционирования зонда относительно образца по двум координатам X и Y (NT-MDT):

а) Изображение установочных мест для ножек сканирующей головки;

б) Изображение места установки образца;

в) Изображение конструкции устройства позиционирования зонда в сборе с микроскопом

1 – столик перемещения сканирующей головки; 2 – микрометрические винты; 3 – пружинный толкатель; 4 – пьезосканер; 5 – лазер; 6 – тумба микроскопа; 7 – устройство позиционирования зонда; 8 – сканирующая головка; 9 – место установки образцов; 10 – место установки ножек сканирующей головки

максимальный диапазон перемещения зонда относительно образца в пределах 5000×5000 мкм. Точность позиционирования 5 мкм.

Достоинство этого устройства позиционирования зонда в простоте, удобстве в работе и обеспечении большого диапазона перемещения зонда.

Основной недостаток такого устройства в том, что при юстировке зонда относительно образца перемещение сканирующей головки с зондом происходит не прямолинейно, а по сложной траектории вследствие фиксации столика двумя микрометрическими винтами и одним толкателем. Кроме того, рассматриваемое устройство обладает низкой точностью позиционирования из-за люфта при перемещении зонда вперед или назад, а затем при возвращении его в исходное положение.

Таким образом, анализ литературных данных показал, что применяемые в настоящее время методы исследования поверхности, такие как РФЭС, ЭОС и ВИМС, имеют ряд существенных ограничений при исследовании локальной химической структуры поверхности материалов и картографирование этой структуры.

Поэтому появление метода СЗМ и его разновидности – ХСМ, открывает новые перспективы в изучении химической структуры поверхности и явлений, происходящих на границе газ/жидкость-твердое тело, на нанометровом размерном уровне.

В методе ХСМ в настоящее время наиболее интенсивно развивается направление, связанное с картографированием химической структуры поверхности на основе данных по силам адгезии иглы зонда к материалу.

Для усиления химического контраста на строящихся “картах” производится химическая модификация зондов монослоями специфических ФГ, изменение среды используемых растворов и подбор режимов или параметров проводимых измерений. При этом сканирующие зондовые микроскопы оборудуются жидкостными, газожидкостными, элек-

трохимическими ячейками открытого или закрытого типа и устройствами позиционирования зонда относительно поверхности исследуемого материала.

Однако в ХСМ существует ряд нерешенных проблем. Так при химической модификации зондов происходит утолщение радиуса иглы, приводящее к снижению достигаемого предельного пространственного разрешения и к ошибкам в измерениях сил адгезии. В управляющих программах для отечественных зондовых микроскопов отсутствует возможность картографирования химической структуры поверхности материалов на основе измеренных сил адгезии. Предлагаемые устройства позиционирования и газожидкостные/электрохимические ячейки имеют недостатки в конструкциях ограничивающих возможности проведения исследований, связанных с химическим картографированием поверхности.

В частности основные проблемы рассмотренных вариантов ячеек связаны:

1. С узкой спецификой проводимых в них исследований (либо только химических, либо только электрохимических);
2. С жестким ограничением размеров исследуемых образцов;
3. В ячейках открытого и полуоткрытого типа происходит испарение растворов, приводящее к изменению его концентрации;
4. В ячейках закрытого типа высока вероятность перекрытия рабочего пространства лазер-зонд пузырьками остаточного воздуха;
5. С неудобством установки и крепления ячеек закрытого типа на пьезосканер микроскопов.

Для рассмотренных вариантов устройств позиционирования основные недостатки связаны:

1. С большими габаритными размерами устройств по высоте, что ограничивает перемещение пьезосканера вверх и вниз;
2. С низкой точностью позиционирования зонда;

3. С люфтами при перемещении зонда по поверхности образца.
4. В непредсказуемости направления перемещения зонда в плоскости сканирования при реализации схемы фиксации столика двумя микрометрическими винтами и одним толкателем.

Следовательно, поставленные в работе задачи являются актуальными, и их решение позволит устранить существующие на данный момент времени технические проблемы в реализации метода ХСМ на сканирующих зондовых микроскопах и наилучшим образом обеспечить процесс исследования локальной химической структуры поверхности материалов с высоким пространственным разрешением.

Глава 2. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

2.1. Объекты исследования

Используемые в диссертационной работе объекты были двух типов (таблица 2.1). Первый – это тестовые или модельные объекты, а второй – это экспериментальные объекты.

Тестовые и модельные объекты использовались для аттестации работоспособности разработанных устройств позиционирования зонда и закрытой газожидкостной ячейки по проектируемым и ожидаемым от них возможностям в исследовании поверхностных свойств материалов, а также по требуемым и выдаваемым ими техническим параметрам. Кроме того, эти образцы использовались для аттестации свойств исходных и модифицированных в НТП игл кремниевых зондов. В качестве тестовых и модельных объектов брались хорошо аттестованные образцы. Одни из них были с определенной структурой поверхности – это нанокристаллический германий, напыленный на полиимидную пленку и тестовые решетки. Другие с известным химическим строением – это пластинки из монокристаллического кремния и полимеры фирмы Aldrich (Chemical Company Incorporations – США).

На экспериментальных объектах с помощью разработанных устройств позиционирования зонда и закрытой газожидкостной ячейки продемонстрирована возможность получения информации о морфологии поверхности и ее физико-химических свойствах. Выбор экспериментальных объектов проводился главным образом из образцов, свойства которых непосредственно исследуются как в лаборатории ультрадисперсных систем ФТИ.

В каждом случае конкретный вид образца выбирался исходя из поставленных в диссертационной работе задач.

Таблица 2.1

Объекты исследования

Обозначение	Вид образца	Тип образца	Получение образца	Применение
Образец №1	Пленка полистирола (ПС).	Тестовый объект.	Пленка ПС, нанеслась из 2 мас. % раствора в этилацетате на поликоричную подложку размерами $15 \times 20 \text{ мм}^2$ и толщиной 1 мм, с последующей сушкой в вакууме.	Проверка работоспособности устройства позиционирования зонда. Оценка точности позиционирования зонда сканирующей головки микроскопа.
Образец №2	Скол нанокерамики $\text{Al}_2\text{O}_3 + 1.5 \% \text{MgO}$.	Экспериментальный объект.	Нанокерамика диаметром 15 мм и толщиной 3 мм была получена из наноразмерного порошка методом магнитно-импульсного прессования и последующего спекания [97]. Скол нанокерамики получили на воздухе непосредственно перед проведением исследований.	Оценка возможности с помощью разработанного устройства позиционирования настраивать зонд на область с относительно ровным рельефом поверхности при исследовании образцов с высокой неоднородностью поверхности. Получение на таких образцах АСМ-изображений с максимальной областью сканирования микроскопа. Получение на этих изображениях информации о рельефе поверхности.
Образец №3	Пластина из титанового сплава OT4, имплантированная с одной стороны ионами Si^+ .	Экспериментальный объект.	Пластина длиной 20 мм и сечением $9 \times 2 \text{ мм}$ была получена из пластины титанового сплава OT4 размерами $55 \times 9 \times 2 \text{ мм}$ после испытаний на установочную прочность [98].	Оценка возможности с помощью разработанного устройства позиционирования исследовать на образцах с большой площадью поверхности объекты (в данном случае трещины) размерами превышающих максимальную область сканирования микроскопа. Получение полномасштабного изображения трещин, позволяющее изучать их распространение.

Продолжение таблицы 2.1

Объекты исследования

Обозначение	Вид образца	Тип образца	Получение образца	Применение
Образец №4 Образец №5 Образец №6 Образец №7	Пластинки из монокристалла кремния.	Модельные объекты.	Пластинки размерами 10 × 10 мм и толщиной 0.25 мм были вырезаны из листа монокристаллического кремния.	Моделирование поверхности исходной иглы зонда и поверхности модифицированных игл в плазме остаточного воздуха, азота и октана). Определение оптимальных режимов модификации зондов. Изучение свойств зондов, получаемых в результате их модификации.
Образец №8 Образец №9	Пластинки полипропилена (ПП).	Тестовый объект.	Пластинки размерами 10 × 10 × 2 мм были вырезаны из листа ПП размерами 70 × 70 × 2 мм. Для придания поверхности ПП высокой поверхностной энергии ПП обрабатывали ультрафиолетовым облучением.	Измерение сил адгезии исходных и модифицированных игл зондов.
Образец №10	Полиимидная пленка с напыленным на нее нанокристаллическим германием, имеющего размеры объектов 10-150 нм [99].	Тестовый объект.	Образец получен напылением германия на полиимидную пленку по методу магнетронного распыления [100]. Кусочек пленки с германием размерами 10 × 10 × 0.1 мм вырезали из листа и 100 × 100 × 0.1 мм и фиксировали с помощью двухстороннего скотча на поликарбонатной подложке.	Качественная оценка остроты исходных и модифицированных игл зондов.

Продолжение таблицы 2.1

Объекты исследования

Обозначение	Вид образца	Тип образца	Получение образца	Применение
Образец №11 Образец №12	Пленка ПС и полиметилметакрилата (ПММА).	Тестовые объекты.	Пленки ПС (низкая поверхностная энергия) и ПММА (высокая поверхностная энергия), наносились из 2 мас. % раствора в этилацетате на танталовые подложки размерами 7 × 10 мм и толщиной 1 мм, с последующей сушкой в вакууме.	Аттестация газожидкостной ячейки по оценке возможности проведения измерений сил адгезии зонда к поверхностям исследуемых материалов в различных средах.
Образец №13	Полиимидная пленка с напыленным на нее нанокристаллическим германием, имеющего размеры объектов 10-150 нм [99].	Тестовый объект.	Образец получен напылением германия на полиимидную пленку по методу магнетронного распыления [1100]. Кусочек пленки с германием размерами 10 × 10 × 0.1 мм вырезали из листа и 100 × 100 × 0.1 мм и зафиксировали с помощью двухстороннего	Оценка получаемого в ячейке предельного пространственного разрешения АСМ-изображений поверхности образцов в различных средах.
Образец №14	Плазмополимеризованная пленка пентана.	Экспериментальный объект.	Пленка была осаждена в НПП на подложку диаметром 8 мм и высотой 2 мм из низкоуглеродистой стали [1101-1102].	Изучение локальной химической структуры поверхности пленки пентана. Получение “карты” сил адгезии кремниевых зонда к этой поверхности методом ХСМ в сочетании с СХР.
Образец №15	Кремниевая калибровочная решетка.	Тестовый объект.	Решетка получена от фирмы NT-MDT [1103].	Оценка нелинейности и достоверности результатов измерений точности перемещения зонда по поверхности образца с помощью разработанного устройства позиционирования зонда.

2.2. Методы исследования

2.2.1. Сканирующая зондовая микроскопия

Сканирующая зондовая микроскопия была основным методом исследования морфологии и физико-химических свойств поверхности выбранных образцов с высоким пространственным разрешением.

В диссертационной работе использовались сканирующие зондовые микроскопы Solver P4-SPM-MDT и Solver P47 (NT-MDT, Зеленоград, Россия). Все измерения проводились методом АСМ и ХСМ. Сканирование поверхности образцов проводилось в контактном режиме. Измерение сил адгезии иглы зонда к поверхности образцов проводилось в режиме спектроскопии (глава 1, пункт 1.3). При этом использовались контактные кремниевые зонды фирмы NT-MDT серии CSG11, CSG12 и бесконтактные кремниевые зонды серии NSG11 (таблица 2.2). Балки зондов оканчивались острой иглой радиусом 10 нм, высотой 10-20 мкм и с углом конуса иглы $\leq 22^\circ$. Для повышения отражающей способности лазера зонды покрыты тонким слоем Au.

Таблица 2.2

Паспортные данные зондов

Параметры балок	Серия зонда и тип балки		
	CSG11, балка "А"	CSG12, балка "Е"	NSG11, балка "В"
Длина, [мкм]	250.0	350.0	130.0
Ширина, [мкм]	30.0	35.0	35.0
Толщина, [мкм]	1.0	1.0	2.0
Резонансная частота, [кГц]	20	11	150.0
Силовая константа, [Н/м]	0.1	0.04	5.5

Серия зонда и его характеристики выбирались в зависимости от типа образцов и поставленных задач исследования.

Для исследования рельефа поверхности скола нанокерамики (образец №2, таблица 2.1) и изучения распространения трещин по поверхности титанового сплава после испытаний на усталостную прочность (образец №3, таблица 2.1) применялись контактные зонды серии CSG12. Выбор этих зондов связан с высокой упругостью их балок, поскольку в данном случае образцы имеют большой поверхностный перепад высот и трещины, которые могут привести к разрушению зонда в процессе сканирования его поверхности. Кроме того, зонд серии CSG12 позволит обеспечить описание более полного и четкого рельефа выступов, впадин и трещин образца.

Бесконтактные зонды серии NSG11 применялись для измерения сил адгезии исходных и модифицированных зондов в НТП и получения рабочих резонансных частот исходных и модифицированных зондов при оценке происходящих с ними изменений после обработки в НТП. Оценка рабочих резонансных частот исходных зондов необходима из-за того, что приведенные паспортные данные зондов отражают среднее значение резонансной частоты балки зонда, а рабочие частоты могут изменяться (согласно тем же паспортным данным) в пределах 115-190 кГц [104]. Выбор в данном случае не контактных, а бесконтактных зондов серии NSG11 связан с наличием у них самых высоких резонансных частот балок, позволяющих отражать малейшие изменения, происходящие с зондами после их обработки в НТП. Измерение резонансных частот осуществлялось по калибровочному графику в управляющей микроскопом программе. Получение калибровочного графика и числового значения резонансной частоты проходило при настройке зонда на работу в полуконтактном или бесконтактном режиме. Кроме того, при измерениях в режиме спектроскопии сил адгезии иглы зонда к поверхности образца необходимо было выбрать зонд с оптимальной силовой константой. Поскольку при небольшом значении силовой константы (зонд мягкий) зонд может “залипнуть” и не оторваться от поверхности образца.

При большом значении силовой константы (зонд жесткий) зонд может не почувствовать изменения в силах адгезии к различным материалам. Как правило, в этом случае кривые “сила-расстояния” (рис.1.5) прорисовываются без экстремумов. Поэтому среди бесконтактных зондов был выбран зонд серии NSG11 с оптимальной силовой константой 5.5 Н/м (из диапазона 5.5-48 Н/м [104]), которая необходима для получения в режиме спектроскопии графиков зависимости “сила-расстояние”.

Контактные зонды серии CSG11 применялись для исследований объектов (образцы №11-14, таблица 2.1) в разработанной газожидкостной ячейке закрытого типа. Выбор этих зондов был связан с проведением в ячейке исследований по измерениям сил адгезии игл зондов к поверхности образцов. Кроме того, среди всех рассматриваемых зондов контактные зонды серии CSG11 обладают оптимальной для измерений сил адгезии силовой константой балки 0.1 Н/м (из диапазона 0.01-48 Н/м). Также в этих экспериментах сканирование поверхности образцов проводили в контактном режиме не модифицированными зондами (использовали стандартные кремниевые зонды), что способствовало выбору именно этих зондов.

Обработка полученной в результате исследований информации велась как с помощью программного обеспечения зондовых микроскопов фирмы NT-MDT, так и с помощью написанной в лаборатории ультрадисперсных систем ФТИ программы по постройке “карт” распределения сил адгезии зонда к участку исследуемого образца.

Получаемые с помощью сканирующей зондовой микроскопии трехмерные изображения поверхности исследуемых материалов представляются в компьютере с использованием цифровых методов хранения информации и цветовой палитры. Причем каждому диапазону целых чисел ставятся в соответствие определенные цвета. Полученные в результате сканирования поверхности изображения подвергаются дальше дополнительной обработке. Такая обработка вызвана необходимостью убрать с изображения шумовые составляющие полезного сигнала, а также необходимостью более четкого выявления по-

верхностной структуры анализируемого объекта. Кроме того, в управляющей программе микроскопа существуют ряд дополнительных возможностей для получения статистических данных об исследуемой поверхности (например, анализ шероховатости и микрорельефа поверхности и т.п.) [64].

Для устранения шумовых составляющих полезного сигнала с полученных изображений в зависимости от уровня шума в диссертационной работе использовались следующие дополнительные возможности управляющей работой зондового микроскопа программы.

1. Удаление резких выбросов (“Cut peaks”) – с изображений вырезаются резкие выбросы, при этом соседние строки соединяются вместе;
2. Усреднение по строкам (“Fit x-lines, Fit y-lines”) – данная функция обеспечивает удаление с изображения горизонтальных ступенек, которых нет на реальных объектах. Такие ступеньки обычно появляются в результате резкого сдвига одних строк относительно других в результате какого-либо сбоя при сканировании поверхности;
3. Усреднение значений в каждой точке средним арифметическим значением всех точек в некоторой ближайшей ее окрестности – “Filter: Average 3×3”;
4. Вычитание плоскости 1-го и 2-го порядка (“Subtract Surface”) – вычитает из строк наклоны 1-го и/или 2-го порядка, возникающие при сканировании в результате дрейфов и не перпендикулярности зонда и поверхности. Данная процедура важна, так как для статистической обработки, выделение объектов производится в программе сечением горизонтальных плоскостей, а для того, чтобы объект не выпал из области выделения необходимо привести его к горизонтальному положению.

Для того чтобы выявить более четко поверхностную структуру объекта использовался также режим дополнительной подсветки изображения – “2L, 3L”. Поскольку на изображении высота передается цветом, то мелкие детали могут быть не заметны на фоне

крупных объектов. Благодаря игре света и тени различать контрастные предметы становится легче.

Для анализа шероховатости и микрорельефа поверхности использовались заложенные в программу дополнительные режимы – “Stat, -X-, -Y-, XY”.

1. Режим “Stat” позволяет проводить цифровую обработку полученных данных и выдавать значения перепада высот (peak to peak, R_{max}), значения среднего перепада высот (mean, R_{mean}), средней арифметической шероховатости (roughness, R_a), средней квадратической шероховатости (root-mean- S_q , R_q), асимметрии распределения профиля (skewness, R_{sk}), эксцесс или протяженность распределения профиля (kurtosis, R_{ku}).
2. Режим “-X-“ и “-Y-“ – позволяет проводить сечения по оси X или Y в выбранном месте поверхности исследуемого объекта. При этом на АСМ-изображении по выбранной оси показывается профиль поперечного сечения рассматриваемого участка.
3. Режим “XY” – позволяет проводить сечения поверхности по любому отрезку. После нажатия клавиши “Enter” сечение переводится в график поперечного сечения XY.

Кроме того, написанная в лаборатории ультрадисперсных систем ФТИ программа позволяет строить “карты” распределения сил адгезии зонда к выбранному участку исследуемой поверхности образца. Для этого полученная в управляющей программе зондового микроскопа и записанная в файл база данных по силам адгезии переносится в написанную программу. В программе перед построением “карт” также задаются числовые значения размера скана [нм], количество пикселей полученного скана, значение силовой константы используемого зонда [Н/м] и диапазон сил адгезии, которые будут отображены на строящихся “картах” [нН]. Значение размера скана берется с размера участка, на котором были получены данные по силам адгезии. Количество пикселей берется из установок в управляющей зондовым микроскопом программе, выставленных перед сканированием поверхности в опциях “Operation/Scanning/Scan”. Значение силовой константы зонда берется из паспортных данных на зонд. После того как все установки заданы и переведен файл с

данными, программа строит “карту” распределения измеренных сил адгезии выбранного участка поверхности. На построенной “карте” каждому значению силы адгезии ставится в соответствие цвет из компьютерной цветовой палитры и пиксель изображения поверхности.

2.2.2. Метод качественной оценки остроты игл зондов

Главным рабочим инструментом в АСМ для получения изображений поверхности сканируемых объектов является зонд. Поэтому его геометрия (форма и размеры иглы зонда) будет определяющим фактором для получения истинных изображений исследуемого объекта. Как правило, получаемое АСМ-изображение, фактически является сверткой геометрической формы иглы зонда и рельефа поверхности. Связано это с тем, что в процессе сканирования выступа или впадины поверхности зонд способен “ощупать” только часть их формы (рис.2.1). В тех местах, где зонд не смог “ощупать” рельеф поверхности зонд начинает изображать сам себя. Это приводит к искажениям при отображении рельефа поверхности и затрудняет получение достоверных данных о реальных размерах поверхностных структур. Для восстановления истинного АСМ-изображения рельефа поверхности используются специальные программы деконволюции, устраняющие искажения, внесенные иглой. При этом форма и размеры иглы зонда должны быть заранее определены.

Определение формы и размеров иглы, как правило, происходит с помощью просвечивающей электронной микроскопии и с помощью тестовых объектов. В большинстве случаев в качестве тестовых объектов используют кремниевые калибровочные решетки или образцы на поверхности, которых специально создают структуры известной формы, строгой геометрией, малым углом сходимостью граней и определенной периодичностью их расположения. По получаемым в результате сканирования изображениям этих структур проводят оценку геометрии иглы исходя из получаемых размеров структур и/или искажений вносимых иглой в их изображение.

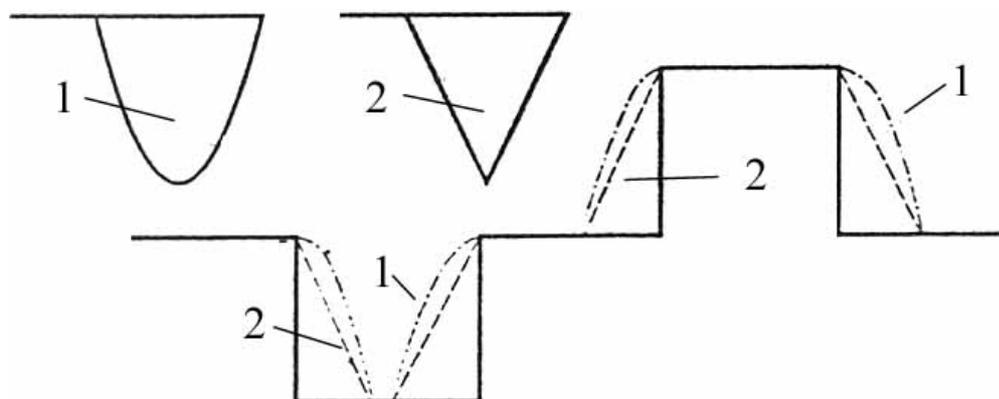


Рис. 2.1. Схема отображения прямоугольного выступа и впадины иглами зондов

разной формы:

1 – игла зонда с радиусом при вершине и соответствующий ей профиль рисуемого рельефа поверхности;

2 – треугольная игла зонда и соответствующий ей профиль рисуемого рельефа поверхности.

В диссертационной работе для качественной оценки остроты исходных и модифицированных в НТП игл кремниевых зондов использовался тестовый образец с известной структурой поверхности. Это был нанокристаллический германий, напыленный на полиимдную пленку и имеющий объекты размерами от 10 нм до 150 нм (образец №10, таблица 2.1). Размеры объектов были оценены методами просвечивающей электронной микроскопии и рентгеновской дифракции [99].

Качественная оценка остроты игл проходила путем сравнения полученного исходной и модифицированной иглой предельного пространственного разрешения на АСМ-изображениях. Для этого сначала получали АСМ-изображения поверхности образца с максимальной областью сканирования. Затем постепенно уменьшали эту область скани-

рования до минимального размера АСМ-изображения при котором еще возможно извлечение информации о поверхности тестового объекта. Далее провели оценку полученного в итоге предельного пространственного разрешения по профилям поперечного сечения визуально видимых на изображении самых маленьких объектов. Для этого в управляющей программе использовался режим анализа микрорельефа поверхности “XY”. Сравнивая произошедшие изменения в предельном пространственном разрешении АСМ-изображений, полученных исходным зондом и после его модификации, сделали вывод о произошедшем изменении с остротой иглы зонда.

2.2.3. Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия

С помощью РФЭС-анализа исследовался химический состав поверхности образцов №4-7, №14 (таблица 2.1). Анализ проводился на спектрометре ЭС-2401 с Mg анодом. Мощность рентгеновской трубки – 200 Вт (при напряжении на рентгеновской трубке 10 кВ и токе 20 мА). Вакуум в камере анализатора составлял 10^{-5} - 10^{-6} Па. Калибровка спектрометра осуществлялась по линии Au4f_{7/2} – 84.0 эВ. Спектры снимались с шагом 0.1 эВ, время стояния в точке составляло 0.1 секунда. Калибровка спектров производилась по C1s линии углерода. При этом линия C1s углерода в составе алифатических группировок приписывалась энергии связи 285 эВ. Точность определения положения линии – 0.1-0.2 эВ. Математическая обработка спектров проводилась в соответствии с методом быстрого дискретного преобразования Фурье (БДПФ) с применением алгоритма регуляризации по Тихонову [105].

2.2.4. Метод селективных химических реакций

С помощью метода СХР проводили маркирование присутствующих на поверхности исследуемого образца №14 (таблица 2.1) ФГ. Маркирование ФГ проводилось с целью разделения и идентификации их линий в РФЭС-спектре (методами математического раз-

ложения такие линии разделить невозможно) и определения их пространственного расположения на АСМ-изображениях, получаемых в сочетании с методом ХСМ.

Принцип метода СХР заключается в следующем [107-108]. Образец, содержащий различные типы ФГ, например, “А”, “В”, “С”, обрабатывают реагентом-маркером “хУ”. Этот реагент способен реагировать лишь с одной из имеющихся на поверхности ФГ, например, “С” (рис.2.2). При этом образуется новая ФГ (“С-х”), которая содержит атомы элемента-метки, не присутствовавшего ранее в образце. После такого маркирования определение идентифицируемой ФГ в РФЭС спектрах упрощается. Кроме того, поскольку содержание элемента-метки в маркированном образце пропорционально количеству определяемых ФГ, то их количество также можно вычислить.

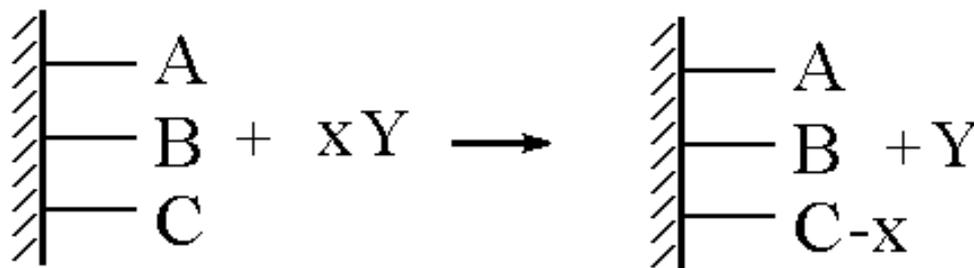


Рис.2.2. Схема протекания СХР:

“А”, “В”, “С” – функциональные группы;

“хУ” – реагент-маркер.

2.2.5. Методика определения толщины и прочности органического покрытия

Для определения прочности органического покрытия, образовавшегося на поверхности образца №7 (таблица 2.1) в результате осаждения из НТП, оценивали минимальную

удельную силу прижима иглы к образцу, при которой на АСМ-изображении остается квадратный след (выемка) от сканов. Для этого получили первоначально АСМ-изображение с максимальной областью сканирования зондового микроскопа. На полученном изображении выделили небольшой участок порядка 0.5×0.5 мкм и сканировали его. При этом сканирование начинали с небольшой величины нагрузки и одного скана. После этого снова без нагрузки получили АСМ-изображение поверхности образца с максимальной областью сканирования и посмотрели наличие на нем следа от скана. Если следа не было, то опять выделяли тот же небольшой участок и сканировали его, постепенно увеличивая число сканов до разрушения пленки. При этом максимальное число сканов бралось 5. В случае сохранения целостности пленки сканирование производили на новом участке с увеличенной нагрузкой. Эти действия выполняли до тех пор, пока органическая пленка не разрушалась.

Для определения толщины органической пленки проводили ее сканирование участка с размерами порядка 0.5×0.5 мкм до полного разрушения пленки (пока не показывалась подложка). Затем на АСМ-изображении этого участка, полученном с максимальной областью сканирования, строили профиль поперечного сечения края образовавшейся выемки. Для этого использовался режим анализа микрорельефа поверхности “XY”. На полученном графике измеряли толщину пленки получившейся в результате осаждения в НТП.

2.2.6. Метод измерения краевого угла смачивания

Поверхностная энергия полимерных образцов №8-9, №11-12 (таблица 2.1) и кремневых пластинок (образцы №4-7, таблица 2.1) оценивалась измерением краевого угла смачивания (θ) при нанесении небольшого количества жидкости (дистиллированной воды) на исследуемую поверхность (рис. 2.3) [109].

Поверхностная энергия твердого тела, стремясь уменьшиться, вызывает растяжение капли по поверхности. Эта энергия равна поверхностному натяжению твердого тела

на границе с воздухом $\sigma_{3,1}$. Межфазная энергия на границе твердого тела с жидкостью $\sigma_{2,3}$ стремится, наоборот, сжать каплю, т.е. поверхностная энергия жидкости уменьшается за счет снижения площади контакта с поверхностью. Растеканию препятствуют когезионные силы, действующие внутри капли. Действие когезионных сил направлено от границы между твердой, жидкой и газообразной фазами по касательной к сферической поверхности капли и равно $\sigma_{2,1}$ (силы гравитации не учитываются). Угол, который образован касательными к межфазным поверхностям, ограничивающим смачивающую жидкость и имеющий вершину на линии раздела трех фаз, называется краевым углом смачивания (θ). Чем меньше угол θ , тем лучше смачиваемость поверхности – высокая поверхностная энергия. Если угол тупой, то по отношению к данной жидкости поверхность смачивается плохо – низкая поверхностная энергия.

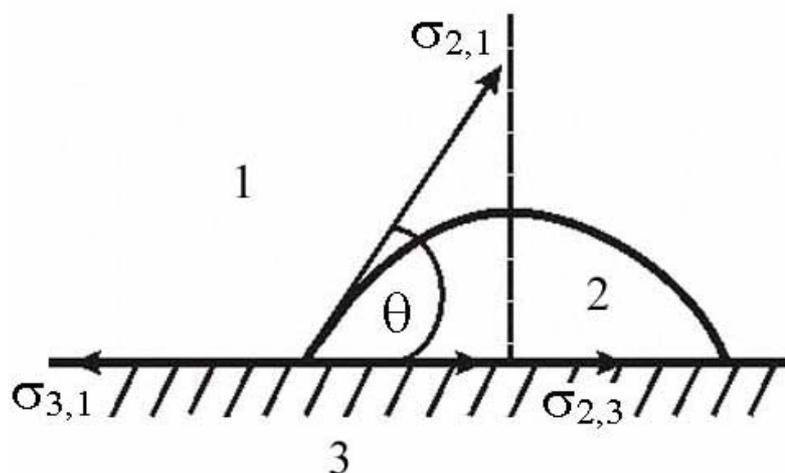


Рис.2.3. Состояние капли жидкости на поверхности твердого тела в условиях равновесия:

1 – газ; 2 – жидкость; 3 – твердое тело

После нанесения капли на образец капля проецировалась проектором на экран. На полученной проекции с помощью транспортира провели измерение краевого угла смачивания. Нами было установлено, что при увеличении объема капли от 2 до 5 мкл значения

краевого угла смачивания не изменяются. Поэтому в диссертационной работе взяты средние значения краевого угла смачивания при объеме капли 2 мкл, измеренные на трех участках поверхности.

2.2.7. Методика плазменной обработки кремниевых зондов и моделирующих их кремниевых пластинок

Плазменная обработка кремниевых зондов и кремниевых пластинок (образцы №4-7, таблица 2.1) проходила одновременно в динамическом режиме в реакторе (рис.2.4) трубчатого типа с рабочим объемом 20 см³ и с наружным расположением электродов, расстояние между которыми составляло 90 мм. Низкотемпературная плазма возбуждалась источником переменного электромагнитного поля с частотой 40,68 МГц. Мощность разряда составляла 70 Вт. В качестве плазмообразующего газа использовался остаточный воздух, азот и октан. Расход плазмообразующего газа до и после возбуждения плазмой тлеющего разряда контролировался игольчатым натекателем.

Перед началом плазменной обработки пластинки и зонды, прикрепленные на специальной подложке, размещались на равном расстоянии от электродов. С помощью адсорбционного насоса 1, работающего при температуре жидкого азота, воздух в системе откачивался до 10⁻³ мм рт.ст. Затем через натекатель 6 в реактор подавался плазмообразующий газ. При установившемся потоке плазмообразующего газа производили его возбуждение плазмой тлеющего заряда ВЧ поля. Длительность обработки зондов и образцов в плазме ($\tau_{пл}$) составляла 30 секунд.

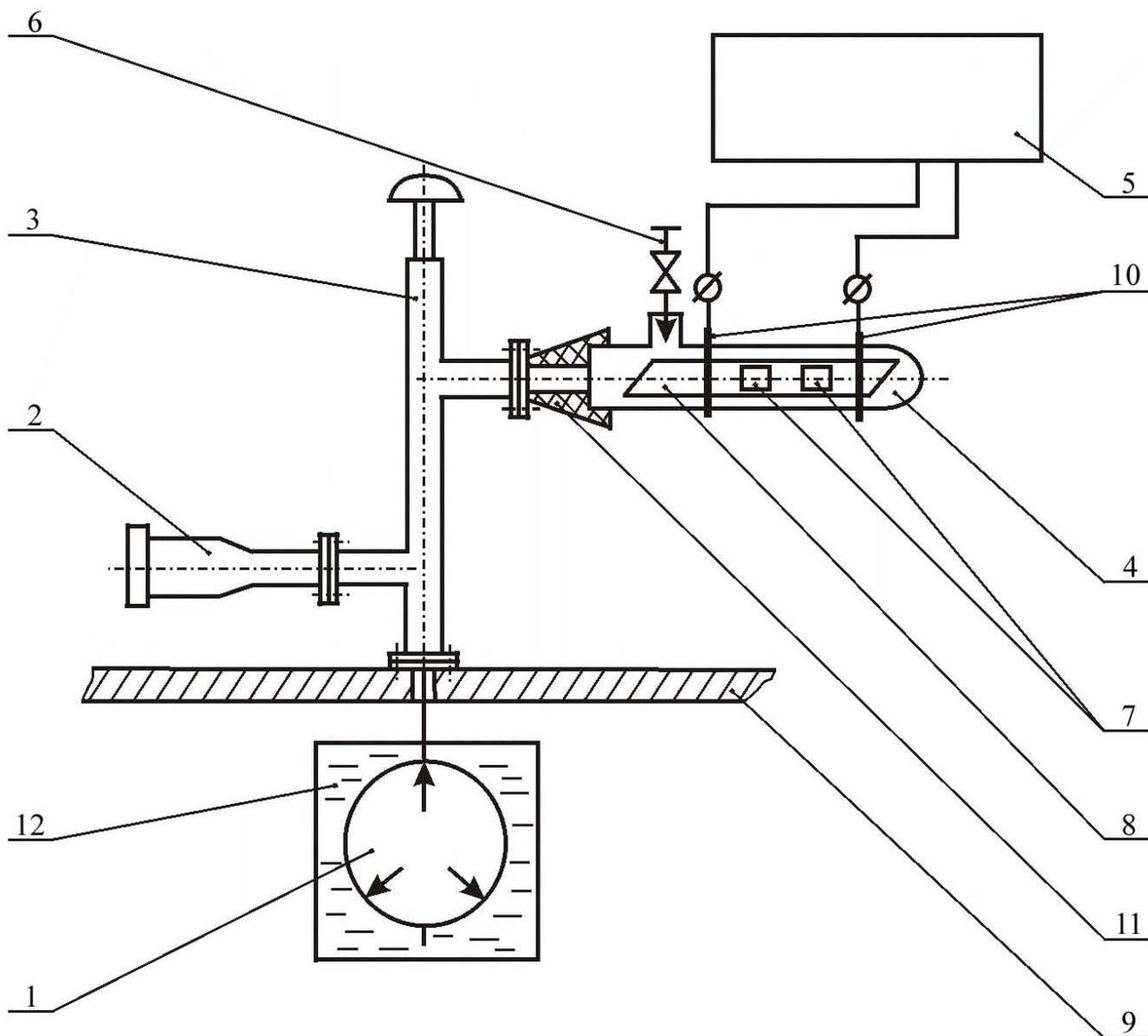


Рис.2.4. Схема плазменной установки:

1 – адсорбционный насос; 2 – вакуумметр; 3 – клапан; 4 – реактор трубчатого типа;
 5 – генератор ВЧ излучения; 6 – натекатель для напуска газов; 7 – образцы; 8 – пластина
 для крепления образцов и зондов; 9 – стол; 10 – кольцевые электроды; 11 – вакуумная
 резина; 12 – жидкий азот

Глава 3. УСТРОЙСТВО ПОЗИЦИОНИРОВАНИЯ ЗОНДА

Ограниченный размер максимальной области сканирования поверхности исследуемого образца (порядка десятка единиц микрометров) в сканирующих зондовых микроскопах приводит к снижению доступного для исследования участка поверхности. При этом решение ряда задач, связанных с проведением исследований методом ХСМ (глава 1, пункт 1.5.2) становится невозможным. Поэтому для того, чтобы разрешить существующие ограничения и расширить исследовательские возможности зондовых микроскопов применяются специальные устройства перемещения зонда или образца (в зависимости от реализованной в них схемы сканирования). Основные требования, которые предъявляются к таким устройствам состоят в следующем: диапазон перемещения образца относительно зонда или наоборот должен составлять по обеим координатам X и Y не менее 1 мм; точность позиционирования должна быть в пределах нескольких единиц микрометров, а перемещения должны происходить плавно, без рывков как в прямом, так и в обратном направлении.

В литературе предлагаются различные варианты конструкций устройств позиционирования. Однако в работе основное внимание уделялось тем устройствам позиционирования, конструкции которых предназначались для сканирующих зондовых микроскопов Solver P4-SPM-MDT, Solver P47 фирмы NT-MDT, поскольку исследования нами проводились именно на этих микроскопах.

Оценка конструкции и принципа работы фирменных устройств позиционирования показала не только их достоинства, но и ряд недостатков, которые главным образом проявляются в низкой точности позиционирования зонда, в люфтах при перемещении зонда по поверхности образца и в непредсказуемости направления перемещения зонда в плоскости сканирования при реализации схемы фиксации столика двумя микрометрическими винтами и одним толкателем.

В связи с этим возникла задача разработать собственное устройство перемещения зонда, но с лучшими характеристиками его юстировки. При этом необходимо было спроектировать устройство так, чтобы оно не требовало переделки сканирующего зондового микроскопа, а могло легко устанавливаться и сниматься с него, не ухудшая эксплуатационных характеристик прибора.

3.1. Первоначальная конструкция устройства позиционирования зонда микроскопа

На рис.3.1 представлена первоначальная схема конструкции разработанного и изготовленного устройства позиционирования зонда [110]. Устройство состоит из опорного кольца 1, которое устанавливается сверху на тумбу 9 микроскопа. Четырех стоек 3, с помощью которых к стойке 1 крепится платформа 2. В платформе размещаются два микрометрических винта 5 и два подпружиненных толкателя 6. Винты и толкатели обеспечивают взаимную перпендикулярность возвратно-поступательного движения направляющего элемента 4 по координатам X и Y. В отверстия направляющего элемента устанавливаются и фиксируются винтами ножки сканирующей головки микроскопа. Сканирующая головка с зондом устанавливается на поликоровые пластинки микроскопа. С помощью пьезосканера 8 на небольшое расстояние от зонда подводится образец 7. Микрометрические винты и толкатели подводятся к направляющему элементу, и производится юстировка зонда относительно образца.

Однако при тестовых испытаниях разработанного устройства такой конструкции были выявлены недочеты, требующие их дальнейшего устранения. В частности из-за ограничения рабочего пространства внутренним диаметром направляющего элемента 4, оказалось невозможно исследовать образцы с большой площадью поверхности. В конструкции не учли возможность изменения расположения осей сканирования микроскопа относительно осей образца в плоскости XY. Было неудобно переворачивать

Сканирующая головка
условно снята

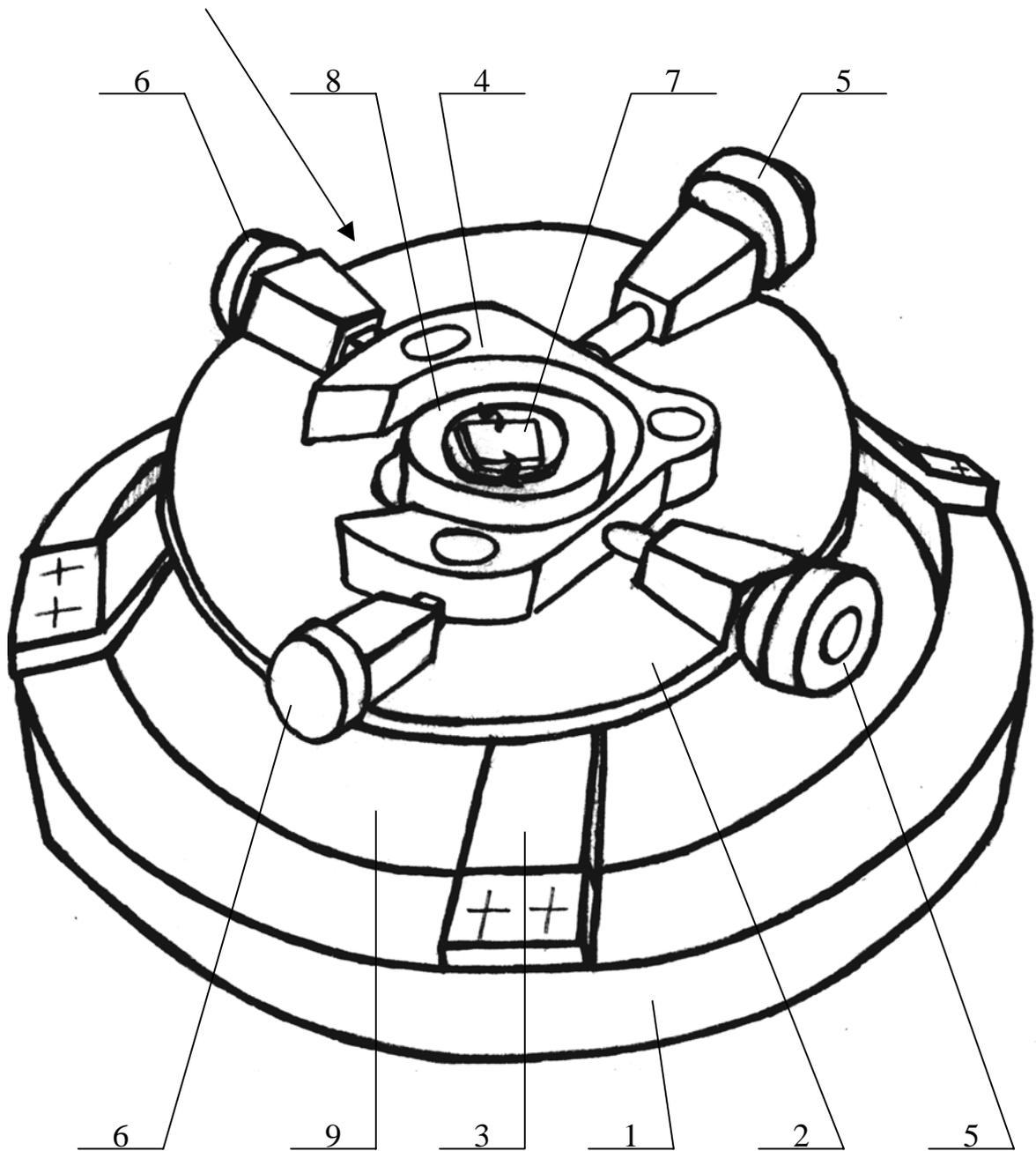


Рис.3.1. Схема устройства позиционирования зонда:

1 – опорное кольцо; 2 – платформа; 3 – стойка; 4 – направляющий элемент; 5 – микрометрический винт; 6. – подпружиненный толкатель; 7 – образец; 8 – пьезосканер; 9 – тумба микроскопа

сканирующую головку, надевать на ее ножки направляющий элемент 4 и фиксировать его там. В целом конструкция оказалась слишком массивной, что сказывалось на виброустойчивость микроскопа при работе на растяжках. Поэтому была предложена модернизированная схема устройства позиционирования.

3.2. Конструкция модернизированного устройства позиционирования зонда микроскопа

На рис.3.2 приведено схематическое изображение модернизированного устройства позиционирования зонда [111]. Устройство состоит из кольца 5, которое устанавливается на тумбу 16 сканирующего зондового микроскопа. Четыре стойки 3, обеспечивают соединение с кольцом 5 направляющих элементов 4. При этом направляющие элементы вставляются в паз основания 2 и, перемещаясь по нему, обеспечивают вращение кольца со стойками вокруг оси Z. Такое вращение позволяет выбрать направление перемещения зонда сканирующей головки либо по осям сканирования пьезосканера, либо иным образом. Винт 8 служит фиксирующим элементом, который предохраняет от смещения выбранного положения осей микрометрических винтов 6 и подпружиненных толкателей 7. Микрометрические винты и подпружиненные толкатели обеспечивают взаимную перпендикулярность возвратно-поступательного движения столика 1 по двум координатам X и Y.

Основные технические характеристики разработанного устройства:

1. Перемещение зонда по поверхности образца возможно в пределах 1000×1000 мкм;
2. Перемещение происходит с шагом 0.5 мкм как в прямом, так и обратном направлении;
3. Точность позиционирования 1.5 мкм;
4. Поворот осей микрометрических винтов и толкателей вокруг оси Z обеспечивается в пределах $\pm 25^\circ$.

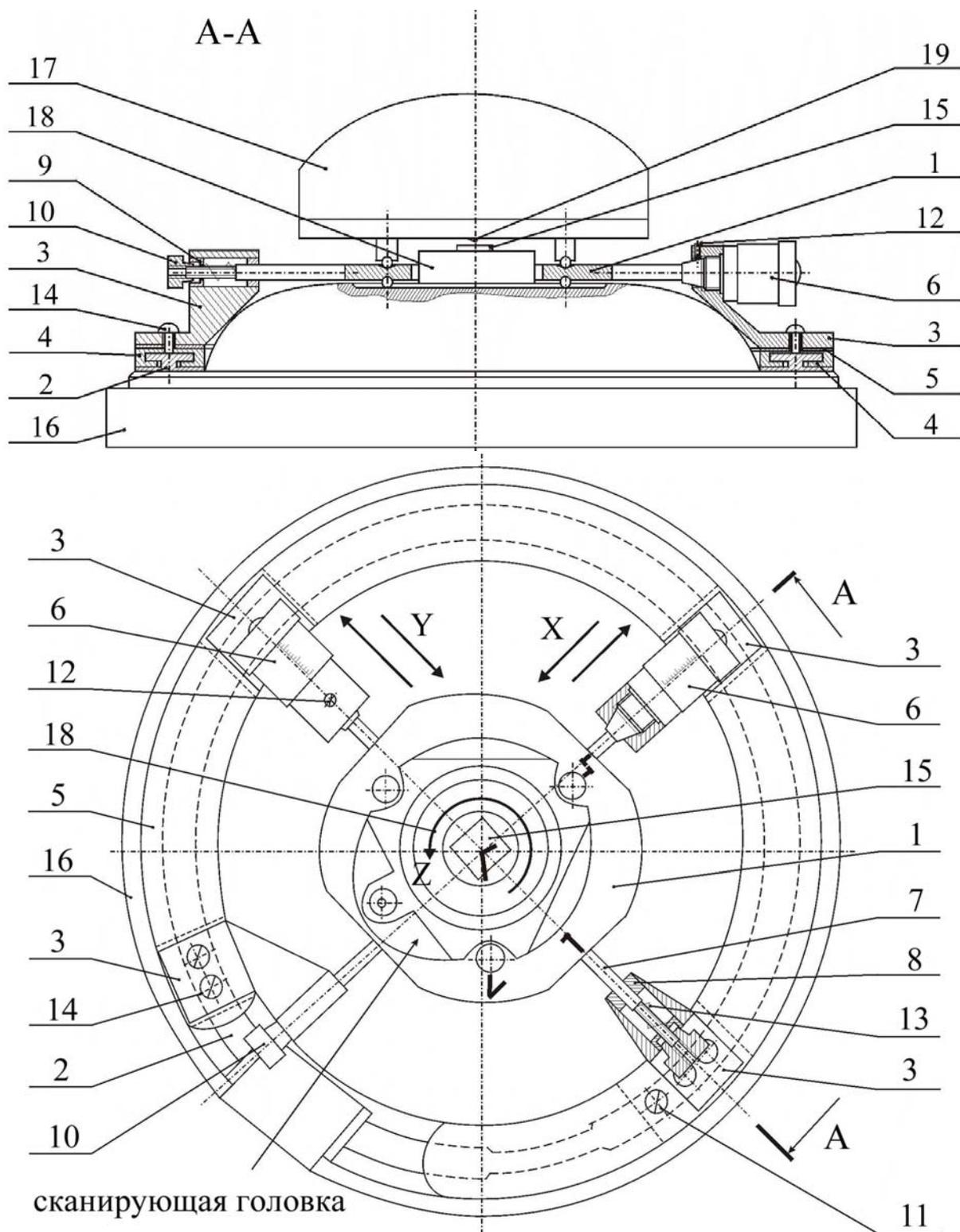


Рис.3.2. Модернизированная схема устройства позиционирования зонда:

- 1 – столик; 2 – основание; 3 – стойка; 4 – полوزه; 5 – кольцо; 6 – микрометрический винт;
 7 – толкатель; 8,9 – втулка; 10 – регулировочный винт; 11 – зажимной винт; 12 – штифт;
 13 – пружина; 14 – винт; 15 – образец; 16 – тумба микроскопа; 17 – сканирующая головка;
 18 – пьезосканер; 19 – зонд

3.3. Основные принципы настройки и работы с устройством

Установка модернизированного устройства позиционирования зонда осуществляется следующим образом (рис.3.3). Сначала сверху на тумбу сканирующего зондового микроскопа устанавливается основание 2 со вставленными в него стойками 3, микрометрическими винтами 6 и подпружиненными толкателями 7. На пьезосканер 10 сканирующего зондового микроскопа помещается объект исследования 8. Далее столик 1 шариковыми опорами точно устанавливается на поликоровые пластинки, встроенные в микроскоп. Это обеспечит при юстировке зонда 9 плавное скольжение столика вместе со сканирующей головкой 11. После этого микрометрические винты и подпружиненные толкатели подводятся к столику, фиксируя его положение. Затем сверху на столик в специальные углубления устанавливается сканирующая головка с зондом. Устройство готово к работе.

Юстировка зонда относительно поверхности исследуемого образца происходит так. Образец на пьезосканере подводится на небольшое расстояние к зонду. С помощью микрометрических винтов разработанного устройства и наблюдая в микроскоп поверхность образца, происходит предварительная настройка зонда по осям X и Y над выбранным участком поверхности образца. Если при этом существует необходимость в изменении расположения осей сканирования микроскопа относительно осей образца, то отвинчивается зажимной винт 11 (рис.3.2). На полозьях 4 поворачивается кольцо 5 вместе с поджатым микрометрическими винтами 6 и толкателями 7 столиком 1 и установленной на него сканирующей головкой 17. Затем выбранное положение осей фиксируется зажимным винтом 11. Далее образец приводится в контакт с зондом, и делается первоначальный скан его поверхности. По полученному изображению микрометрическими винтами производят перемещение зонда на интересующую исследователя область или объект образца и производят его сканирование и необходимые исследования. При этом желательно перед каждым перемещением зонда по поверхности образца в избежание поломки иглы зонда отводить зонд на небольшое расстояние от поверхности образца, а затем опять приводить в контакт.

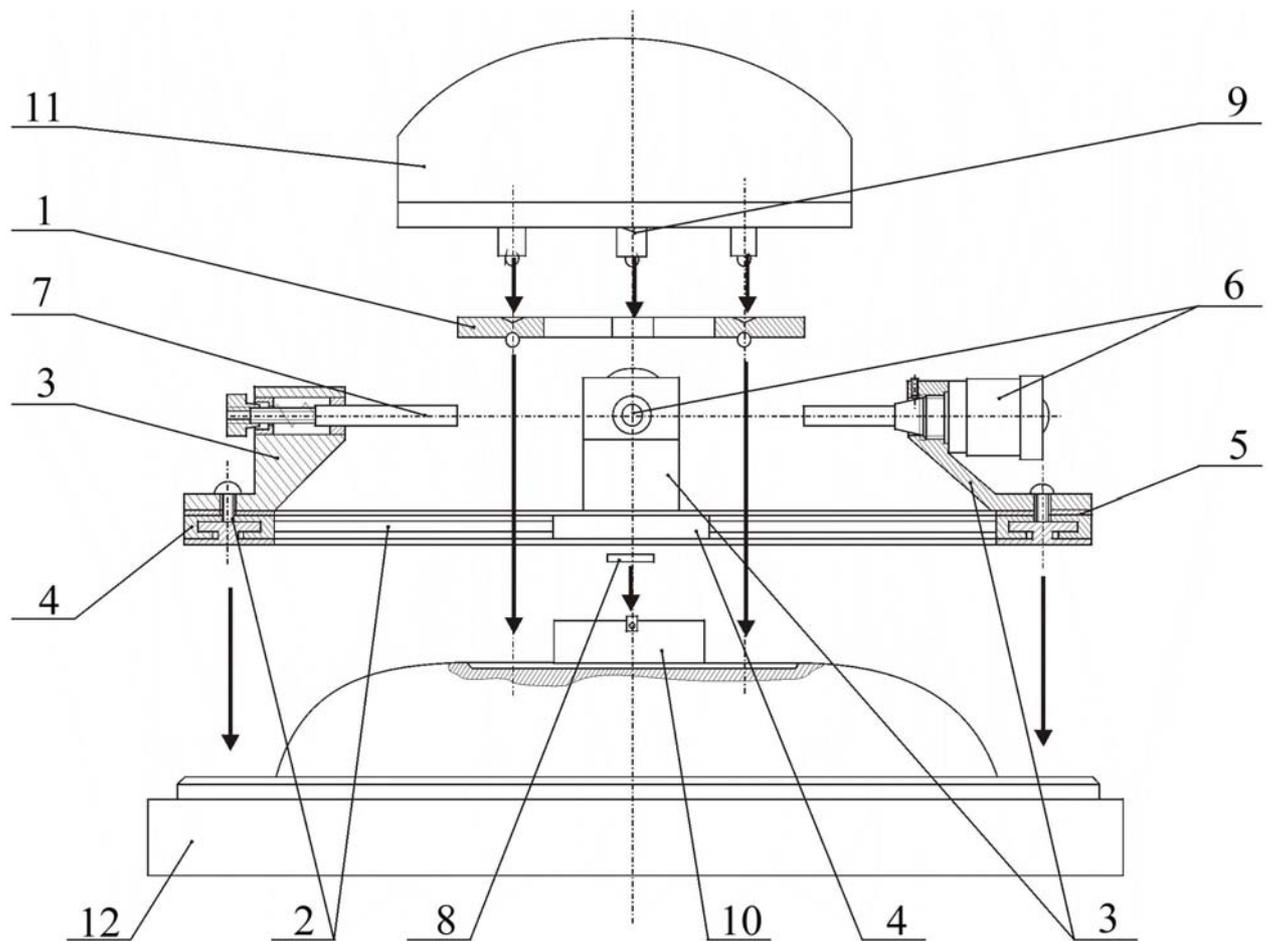


Рис.3.3. Схема установки устройства позиционирования зонда на микроскоп:

- 1 – столик; 2 – основание; 3 – стойка; 4 – полوزه; 5 – кольцо; 6 – микрометрический винт;
 7 – подпружиненный толкатель; 8 – образец; 9 – зонд; 10 – пьезосканер; 11 – сканирующая
 головка; 12 – тумба микроскопа

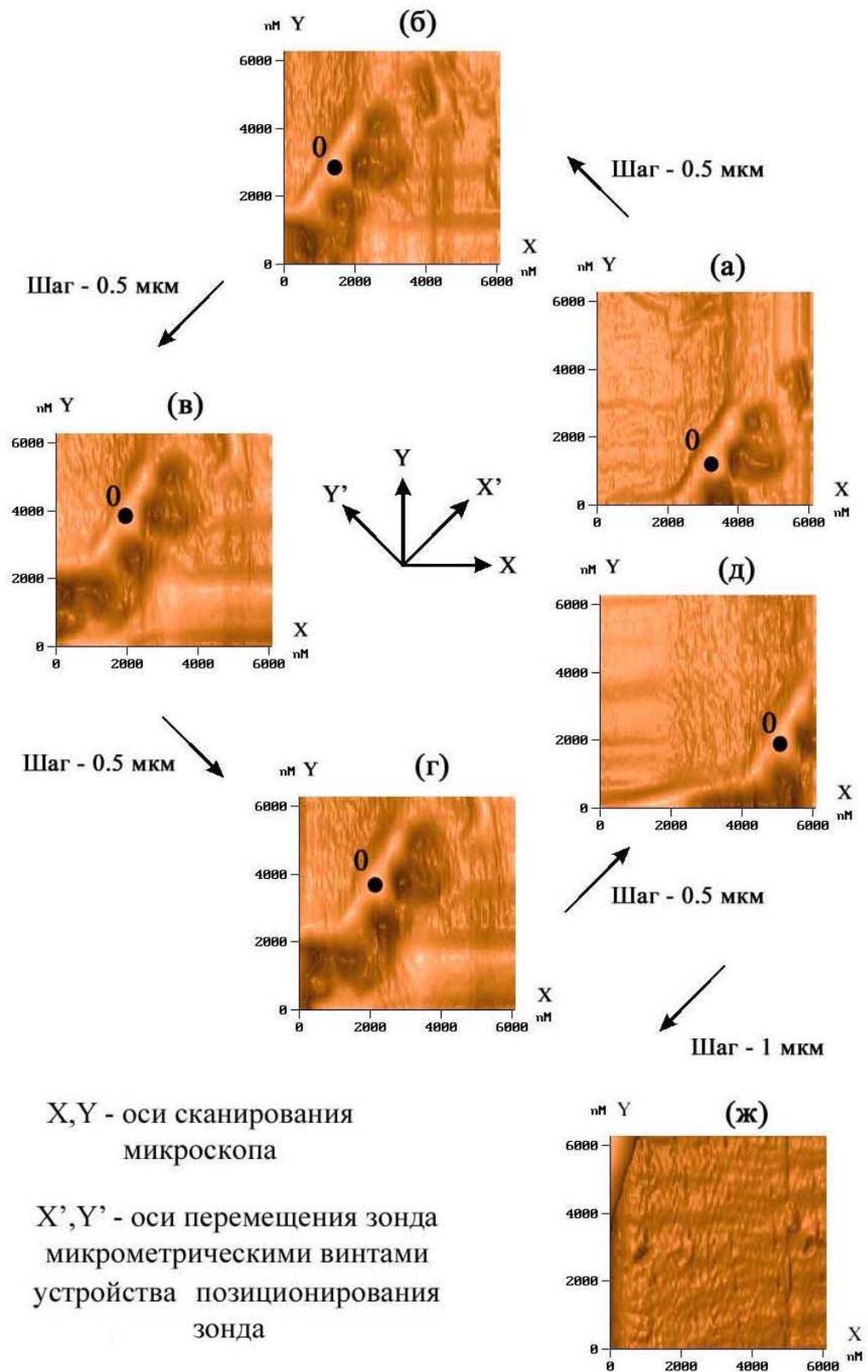
3.4. Тестовые испытания разработанного устройства позиционирования

зонда

Работоспособность разработанного и изготовленного устройства позиционирования зонда оценивалась несколькими экспериментами.

Сначала провели проверку работоспособности разработанного устройства и оценку точности позиционирования зонда микроскопа с помощью тестового объекта, на поверхности которого имелся рельеф с малым перепадом высот. В качестве первого тестового объекта брался образец №1 (таблица 2.1). Сканирование поверхности образца и измерение основных характеристик разработанного устройства позиционирования проводилось на сканирующем зондовом микроскопе Solver P4-SPM-MDT в контактном режиме. При этом использовался контактный кремниевый зонд серии CSG12 (таблица 2.2). Расположение осей микрометрических винтов и подпружиненных толкателей ($X'Y'$) разработанного устройства позиционирования взяли по отношению к осям сканирования микроскопа (XY) произвольно. Испытание проводилось на воздухе при комнатной температуре.

При первоначальном сканировании образа получили исходное изображение его поверхности (рис.3.4.а). Наблюдаемые на изображении образования позволили проследить перемещение зонда вокруг выбранного участка рельефа и оценить точность перемещения зонда. Для этого на наблюдаемом рельефе взяли нулевую точку – “0”. Далее с помощью микрометрических винтов разработанного устройства позиционирования произвели очередные перемещения сканирующей головки микроскопа с зондом по осям X' и Y' . Перемещения выполняли с шагом 0.5 мкм. При этом во избежание случайной поломки зонда о поверхность образца перед каждым его перемещением в плоскости $X'Y'$ проводили отвод-подвод зонда к образцу и только потом сканирование поверхности образца. Таким образом, были получены дополнительные изображения его поверхности (рис.3.4.б-д). Требуемые измерения точности позиционирования зонда провели, сравнивая конечное



X, Y - оси сканирования
микроскопа

X', Y' - оси перемещения зонда
микрометрическими винтами
устройства позиционирования
зонда

Рис.3.4. Схема перемещения зонда по поверхности ПС при оценке точности позиционирования зонда с помощью разработанного устройства:

а) Исходное АСМ-изображение исследуемой поверхности образца;

б-ж) АСМ-изображения поверхности образца, полученные при перемещении зонда.

изображение поверхности образца (рис.3.4.д) с исходным (рис.3.4.а), по изменению положения нулевой точки от первоначального. Данные измерений показали, что по оси X' смещение составило примерно 1.5 мкм, а по оси Y' около 0.5 мкм. Поэтому в целом по данным этого теста точность позиционирования зонда принимаем равной порядка 1.5 мкм.

Кроме того, при перемещении зонда на образце с шагом 1 мкм и выше приводило к его перемещению за пределы исследуемого участка (рис.3.4.ж). Поэтому перемещения с шагом от 1 мкм в разработанном устройстве позиционирования зонда используется в качестве грубых перемещений при выборе нужной области сканирования поверхности исследуемого материала. После которого дальнейшие перемещения проводятся с шагом 0.5 мкм.

Также при использовании устройства позиционирования зонда на зондовом микроскопе наблюдался эффект, связанный с увеличением максимальной области сканирования микроскопа с 6×6 мкм до 10×10 мкм. Это происходит за счет того, что сканирующая головка с зондом устанавливается сверху на столик устройства позиционирования, что отодвигает зонд примерно на 5 мм от пьезосканера микроскопа. Поэтому пьезосканер при подводе образца к зонду выдвигается дальше и отклоняется при сканировании больше.

После того, как точность позиционирования зонда разработанного устройства была определена, далее необходимо было определить надежность получаемого действительного значения точности позиционирования или другими словами определить вероятность попадания истинного значения точности в доверительный интервал с заданной вероятностью истинного значения проводимых измерений. Для определения надежности на практике существует корректный метод, основанный на использовании распределения Стьюдента, где доверительную вероятность α результатов проведенных измерений получают из выражения (3.1) [112].

$$p\left(\bar{x} - \frac{t_{\alpha} S_k}{\sqrt{k}} \leq x_0 \leq \bar{x} + \frac{t_{\alpha} S_k}{\sqrt{k}}\right) = \alpha; \quad (3.1)$$

где x_0 – истинное значение измеряемой величины;

\bar{x} – среднее арифметическое значение проведенных измерений;

t_{α} – коэффициент Стьюдента (берется из таблицы П2 [112]);

S_k – средняя квадратическая погрешность измерений;

k – число проведенных измерений.

Среднее арифметическое значение проведенных измерений определяется по формуле (3.2), а средняя квадратическая погрешность измерений по формуле (3.3).

$$\bar{x} = \frac{1}{k} \sum_{i=1}^k x_i; \quad (3.2)$$

$$S_k = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^k (\bar{x} - x_i)^2}{k-1}}; \quad (3.3)$$

Для того чтобы провести необходимые расчеты были проведены дополнительные тестовые испытания разработанного устройства позиционирования. Испытания проводили на тестовом образце №15 (таблица 2.1). Образец представляет из себя тестовую решетку, грани которой сформированы строго по кристаллографическим направлениям кремния. Такая решетчатая структура поверхности образца также позволила еще оценить нелинейность перемещения зонда по осям X и Y.

Сначала были получены исходные изображения поверхности образца (рис.3.5.а и рис.3.5.в). На полученных изображениях хорошо видна периодическая структура решетки. Причем на этих структурах также видны небольшие круглые образования. Наблюдения за изменением местоположения этих образований на изображениях (рис.3.5.б и рис.3.5.г), полученных в результате перемещения зонда за кадр исходных изображений, а затем при возвращении его обратно на тоже самое место, позволили получить ряд значений точности позиционирования зонда. Всего таких перемещений зонда сначала по оси X, а затем по оси Y провели 10 раз. При этом шаг перемещения зонда составлял 0.5 мкм.

В результате этих действий были получены и рассчитаны ряд значений, которые представлены в таблице 3.1.

Таблица 3.1

Данные измерения точности позиционирования зонда и расчетов погрешности измерений

x_0 , мкм	k	x_i , мкм	\bar{x}	t_α	S_k , мкм
Перемещения зонда по оси Y					
1.5	10	1.5	1.31	1.83	0.32
		0.9			
		1.8			
		1.5			
		1			
		0.8			
		1.3			
		1.4			
		1.6			
		1.3			
Перемещения зонда по оси X					
1.5	10	1	1.22	1.83	0.52
		1.5			
		0.9			
		0			
		1.4			
		2			
		1.3			
		1.5			
		1.3			
		1.3			

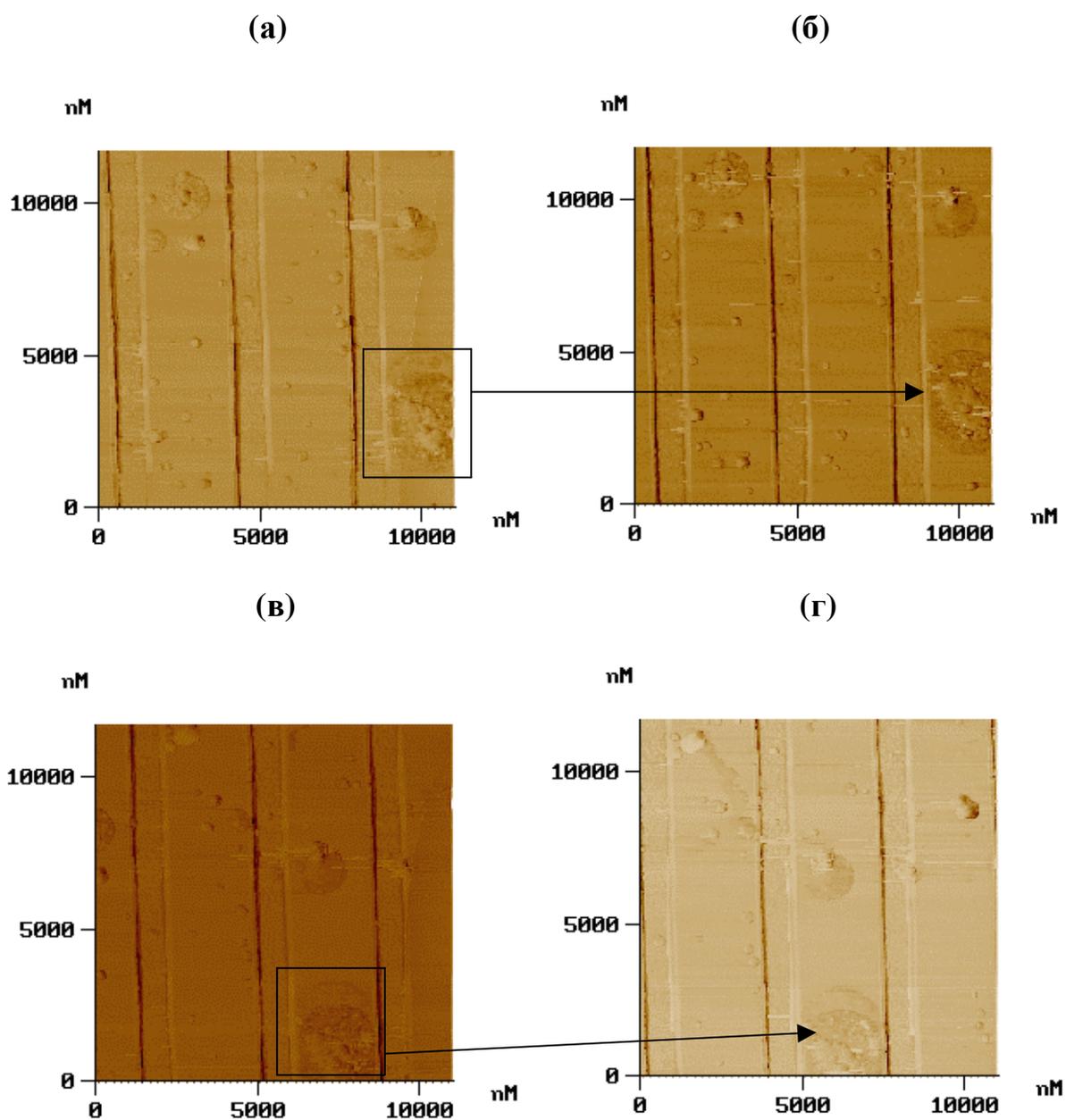


Рис.3.5. Схема оценки надежности полученного значения точности позиционирования зонда на кремниевой тестовой решетке:

- а) Исходное АСМ-изображение поверхности образца;
- б) АСМ-изображение того же участка поверхности, полученного в результате возвратно-поступательных перемещениях зонда по оси Y;
- в) Исходное АСМ-изображение поверхности образца;
- г) АСМ-изображение того же участка поверхности, полученного в результате возвратно-поступательных перемещениях зонда по оси X.

Вероятность попадания полученного значения точности позиционирования зонда по оси Y в доверительный интервал значений проводимых измерений:

$$1.31 - \frac{1.83 \times 0.32}{\sqrt{10}} \leq 1.5 \leq 1.31 + \frac{1.83 \times 0.32}{\sqrt{10}} ;$$
$$1.12 \leq 1.5 \leq 1.51$$

Вероятность попадания полученного значения точности позиционирования зонда по оси X в доверительный интервал значений проводимых измерений:

$$1.22 - \frac{1.83 \times 0.52}{\sqrt{10}} \leq 1.5 \leq 1.22 + \frac{1.83 \times 0.52}{\sqrt{10}} ;$$
$$0.92 \leq 1.5 \leq 1.52$$

Таким образом, проведенные тестовые испытания позволяют сделать вывод о работоспособности разработанного устройства, о высокой точности позиционирования зонда и воспроизводимости получаемых результатов. Причем все перемещения зонда по осям X и Y микрометрическими винтами разработанного устройства происходят по прямой линии. На полученных АСМ-изображениях тестовой решетки нет поворотов вокруг оси Z граней решетки от их первоначального расположения (рис.3.5).

После первого испытания работоспособности разработанного устройства позиционирования на тестовом образце провели оценку возможности его применения для исследования экспериментальных образцов с различным рельефом поверхности.

Первоначально испытание провели на экспериментальном образце №3 (таблица 2.1) после испытаний на усталостную прочность. Оценка работоспособности разработанного устройства позиционирования на таком образце заключалась в проверке возможно-

сти находить с его помощью и исследовать на любых образцах с большой площадью поверхности объекты (в данном случае микротрещины) с размерами, превышающими максимальную область сканирования микроскопа, а также получать полномасштабное изображение этого объекта [113-114].

Работа проводилась на сканирующем зондовом микроскопе Solver P4-SPM-MDT в контактном режиме. Для исследования образцов в сканирующую головку устанавливался контактный кремниевый зонд серии CSG11 (таблица 2.2). Положение образца выбиралось согласно осям сканирования микроскопа (рис.3.6.б). Сканирование поверхности проводилось с максимальной областью сканирования для данного микроскопа 6×6 мкм. Исследования велись на воздухе при комнатной температуре.

После испытаний образца №3 на усталостную прочность поиск образовавшихся на облученной поверхности трещин велся с помощью сканирующей зондовой микроскопии вблизи излома. На АСМ-изображениях поверхности образца трещина сразу не была обнаружена, поэтому проводили поэтапное сканирование и грубое перемещение зонда по краю образца вблизи излома с помощью микрометрических винтов устройства позиционирования зонда. Когда на поверхности образца трещина была обнаружена, все дальнейшие сканирования поверхности велись вокруг нее с шагом 0.5 мкм. В результате этих перемещений зонда вместе со сканирующей головкой вдоль трещины получали ее АСМ-изображение. На рис.3.6.а представлено характерное изображение одной из наблюдаемых на поверхности образца протяженных трещин. Изображение было собрано путем соединения отдельных фрагментов ее АСМ-изображений (рис.3.6.в). Видно, что размеры полученного изображения составляют 51×54 мкм, что превышает размеры максимальной области сканирования микроскопа в 5 раз. Это позволяет исследовать особенности рельефа объектов, образцов с большой площадью поверхности. В данном случае полученные изображения позволили установить, что трещины раскрываются вдоль плоскости, ориентированной под углом 45° к осям растяжения образца (рис.3.6.б). Распространение трещин

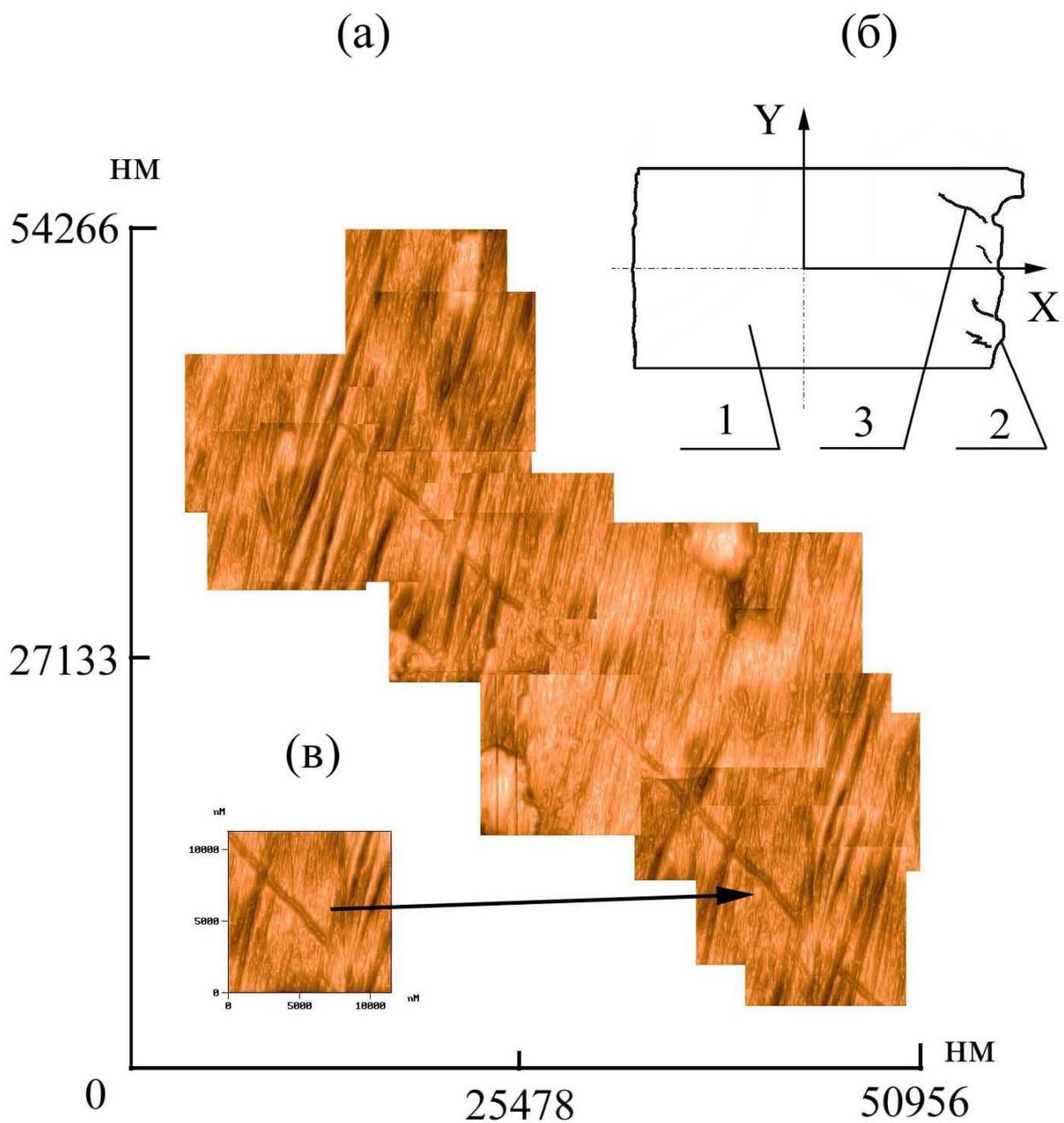


Рис.3.6. Изображение характерной трещины на поверхности образца из титанового сплава

ОТ4 после испытаний на усталостную прочность:

- а) Изображение трещины, собранное из отдельных фрагментов;
- б) Схема расположения осей образца ОТ4 по отношению к осям сканирования микроскопа;
- в) Фрагмент изображения трещины.

1 – образец; 2 – граница излома; 3 – трещина

по облученной поверхности идет в основном прямолинейно от излома к противоположному краю образца. Ветвление, объединение и распространение трещин по поверхности образца не происходило. Образование усталостной трещины на облученной поверхности не произошло, что согласуется с литературными данными [115-116].

Итак, с помощью разработанного устройства позиционирования зонда можно исследовать образцы с большой площадью поверхности и находящиеся на них объекты с размерами больше, чем максимальная область сканирования микроскопа. При этом обеспечивается исследование этих объектов в любом направлении за счет поворота осей сканирования зонда относительно осей образца.

Следующее испытание разработанного устройства позиционирования зонда проводилось для оценки возможности его применения при исследовании образцов с высокой неоднородностью поверхности. В качестве исследуемого образца с высокой неоднородностью поверхности использовался скол образца №2 (таблица 2.1). Данный образец имеет перепад высот, в несколько раз превышающий пределы вертикального перемещения пьезосканера микроскопа ($Z = 1.5$ мкм). Для того чтобы получать информацию о структурных особенностях морфологии поверхности такого образца, которая обуславливает свойства материала, необходимо решить задачу точного позиционирования зонда в область с относительно ровным рельефом [117-118].

Работа проходила на сканирующем зондовом микроскопе Solver P4-SPM-MDT в контактном режиме. Сканирование поверхности образца проводилось с максимальной для данного микроскопа областью сканирования 6×6 мкм. При исследовании данного образца в сканирующую головку был установлен контактный кремниевый зонд серии CSG12 (таблица 2.1). Исследования велись на воздухе при комнатной температуре.

На рис.3.7 представлены изображения, демонстрирующие поэтапную настройку зонда микроскопа на область с относительно ровным рельефом поверхности.

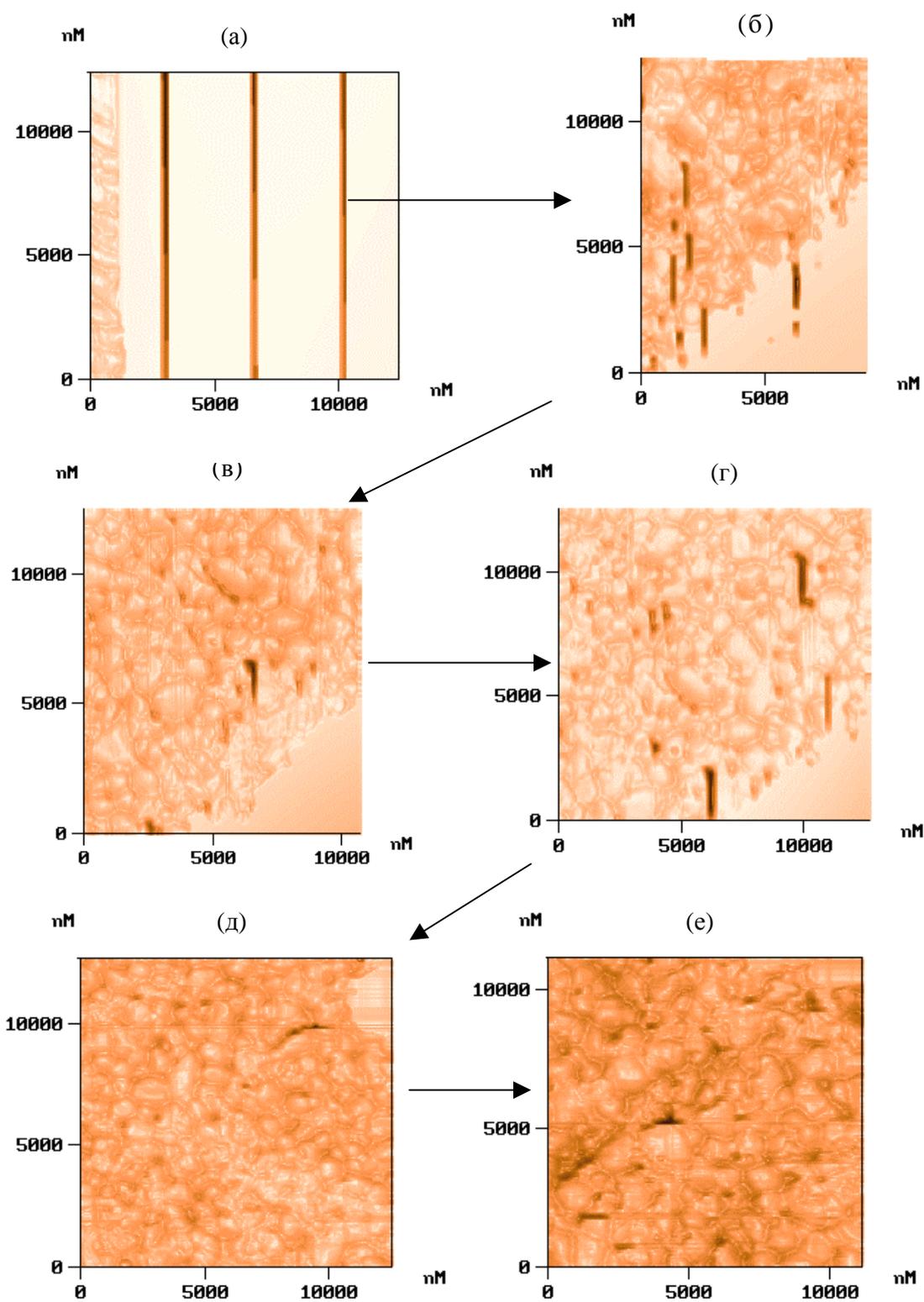


Рис.3.7.Схема поэтапной настройки зонда на участок скола нанокерамики

$\text{Al}_2\text{O}_3 + 1.5\% \text{MgO}$ с относительно ровным рельефом:

- а) Исходное АСМ-изображение рельефа поверхности скола;
- б-д) АСМ-изображения, полученные в результате поэтапной настройки;
- е) Конечное АСМ-изображение рельефа поверхности скола.

Такая настройка необходима, так как перепады высот рельефа образца очень большие и получить на нем без помех полномасштабные изображения поверхности (рис.3.7.а) без дополнительной настройки практически невозможно. Поэтому с помощью разработанного устройства позиционирования микрометрическими винтами проводилась поэтапная настройка зонда (рис.3.7.б-д) с шагом 0.5 мкм на область сканирования, где перепад высот рельефа не превышал возможности перемещения пьезосканера. В результате было получено полномасштабное изображение поверхности (рис.3.7.е), пригодное для обработки и извлечения информации о рельефе исследуемого образца (таблица 3.2).

Таблица 3.2

Данные обработки изображения исследуемой поверхности образца

Параметр	Обозначение	Числовые данные
Перепад высот (пересеченность рельефа)	R_{max} , [нм]	1384.64
Средняя арифметическая шероховатость	R_a , [нм]	47.16
Средняя квадратическая шероховатость	R_q , [нм]	76.25
Скошенность распределения профиля (асимметрия)	R_{sk}	-6.32
Протяженность распределения профиля	R_{ku}	84.10

Таким образом, все проведенные испытания показали, что разработанное устройство позиционирования зонда относительно образца простое, надежное в эксплуатации и обеспечивает точность позиционирования зонда 1.5 мкм. При этом устройство может быть использовано на сканирующих зондовых микроскопах типа Solver P4-SPM-MDT или Solver P47 для решения задач, связанных с юстировкой зонда по поверхности исследуемых материалов. Основные детали устройства изготовлены из алюминиевых сплавов, что

снизило массу изделия до 0.4 кг. Это позволило избежать деформации амортизаторов (растяжек) сканирующего зондового микроскопа и исключить влияния устройства на виброустойчивость микроскопа при работе на растяжках.

От известных конструкций подобных приспособлений созданное устройство отличается возможностью выбора и регулирования положения осей перемещения зонда относительно осей образца за счет поворота вокруг оси Z системы микрометрических винтов и толкателей. Причем разработанное устройство позиционирования зонда обеспечивает прямолинейное перемещение зонда по поверхности образца в пределах 1000×1000 мкм. Для установки устройства не требуется переделка или доработка микроскопа, поскольку оно является для него дополнительной оснасткой.

Глава 4. МОДИФИКАЦИЯ ПОВЕРХНОСТИ КРЕМНИЕВЫХ ЗОНДОВ В НТП

Анализ литературных данных (глава 1, пункт 1.3) продемонстрировал, что АСМ, помимо предоставления топографической информации, еще служит мощным инструментом для исследования химии поверхности и адгезионных свойств материалов с широким спектром применения. При этом существующая возможность манипуляции химическими свойствами кремниевых игл зондов в результате их химической модификации монослоями разнообразных ФГ обеспечивает создание и/или усиление взаимодействия между иглой и поверхностными ФГ образца. Сканирующий зондовый микроскоп совместно с компьютерным обеспечением выступают в данном случае специальным инструментом для наглядного представления химической неоднородности поверхности исследуемых материалов.

Однако при химической модификации игл зондов и при идентификации ими определенных по поверхности исследуемых материалов ФГ возникает ряд проблем. Главная из которых – это снижение остроты игл зондов из-за нескольких дополнительно нанесенных на поверхность иглы адгезионных слоев. Это в свою очередь приводит как к погрешностям в измерениях данных по силам адгезии вследствие увеличения площади контакта поверхности иглы с поверхностью образца, так и к ухудшению пространственного разрешения получаемых АСМ-изображений. К тому же такие химически наносимые слои недостаточно стойки и быстро загрязняются адсорбирующимися на них фрагментами вещества с поверхности исследуемых материалов.

Поэтому целью данного этапа работы было разработать методику, позволяющую напрямую модифицировать поверхность игл кремниевых зондов в НТП для целенаправленного изменения селективности зондов по силам адгезии к поверхности исследуемых материалов с различной химической структурой. Для этого изменяли химическое строе-

ние поверхности кремниевых игл как путем их обработки в плазме различных газов, так и путем осаждения на иглу плазмополимеризованного покрытия [119-120].

Поскольку площадь поверхности игл очень мала, то для моделирования их поверхности использовались кремниевые пластинки из монокристаллического кремния размерами 10x10 мм и толщиной 0.25 мм (образец №4, таблица 2.1). Это позволило выбрать оптимальные режимы обработки игл зондов и изучить их свойства. Модельные пластинки и кремниевые зонды фирмы NT-MDT одновременно подвергались обработке в НТП. Плазменная обработка производилась в реакторе трубчатого типа с объемом 20 см³. НТП возбуждалась источником переменного электромагнитного поля с частотой 40.68 МГц. В качестве плазмообразующего газа использовался остаточный воздух (образец №5, таблица 2.1), азот (образец №6, таблица 2.1) и октан (образец №7, таблица 2.1).

Для изучения морфологии и физико-химических характеристик исследуемых образцов использовался зондовый микроскоп Solver P47 фирмы NT-MDT. Радиус кривизны игл зондов производства той же компании не превышал 10 нм, а константа упругости балок составляла 5.5 Н/м. Все измерения проводились на воздухе при комнатной температуре. Топография образцов количественно характеризовалась стандартным параметром среднеквадратической шероховатости R_q , рассчитанной по данным АСМ. Адгезионные свойства исходных и модифицированных игл зондов измерялись путем снятия кривых зависимости “сила-расстояние” на образцах с различной поверхностной энергией. В качестве образца с низкой поверхностной энергией использовался полипропилен (образец №8, таблица 2.1). Для получения образцов с высокой поверхностной энергией полипропилен обрабатывался ультрафиолетовым излучением (образец №9, таблица 2.1). Поверхностная энергия образцов оценивалась измерением контактного угла смачивания. Для этого использовалась дистиллированная вода.

Для РФЭС исследований применялся спектрометр ЭС 2401.

В результате проведенного эксперимента было установлено, что после плазменной обработки образцов параметр шероховатости R_q для кремниевых пластинок №5 и №6 уменьшается примерно в 3 и 2.7 раза по сравнению с исходным образцом №4 (рис.4.1.а). Это означает, что в процессе плазменной обработки происходит некоторое травление поверхности образцов. Поверхность пластинок становится более гладкой по сравнению с исходной поверхностью (рис.4.2). На поверхности образца №7 величина параметра шероховатости R_q уменьшается примерно в 4 раза по сравнению с исходным образцом №4 (рис.4.1.а). Кроме того, величина параметра шероховатости образца №7 имеет самое низкое значение среди исследованных образцов. Это связано с тем, что в результате осаждения на образец №7 плазмополимеризованного покрытия вся его поверхность покрывается сплошной ровной органической пленкой. На поверхности кремниевой пластинки видны редкие конусовидные образования высотой порядка 20 нм (рис.4.2.г).

Степень травления поверхности зондов оценивалась по изменению резонансной частоты колебания балок зондов. Так, для зонда №5, обработанного в плазме остаточного воздуха резонансная частота возросла от 134.778 кГц до 134.834 кГц, что свидетельствует об уменьшении массы балки. В то же время, частота колебаний зонда №6, обработанного в азоте, уменьшилась с 134.389 кГц до 134.087 кГц. Это свидетельствует об увеличении массы балки, что согласуется с данными РФЭС (рис.4.3), которые показали возросшее количество атомов кремния в окисленном состоянии.

Для определения толщины и прочности органического покрытия, образовавшегося на поверхности образца №7, применялся метод измерения глубины царапины (глава 2) и сканирования с переменной нагрузкой. Установлено, что органическая пленка имеет толщину порядка 60 нм, она ровная и прочная. Не обнаружено повреждений пленки при приложении к ней удельной нагрузки порядка 13 Н/м^2 .

Как видно из данных по краевому углу смачивания (рис.4.1.б), поверхностная энергия образцов №5 и №6 после плазменной обработки несколько возрастает, по сравнению с

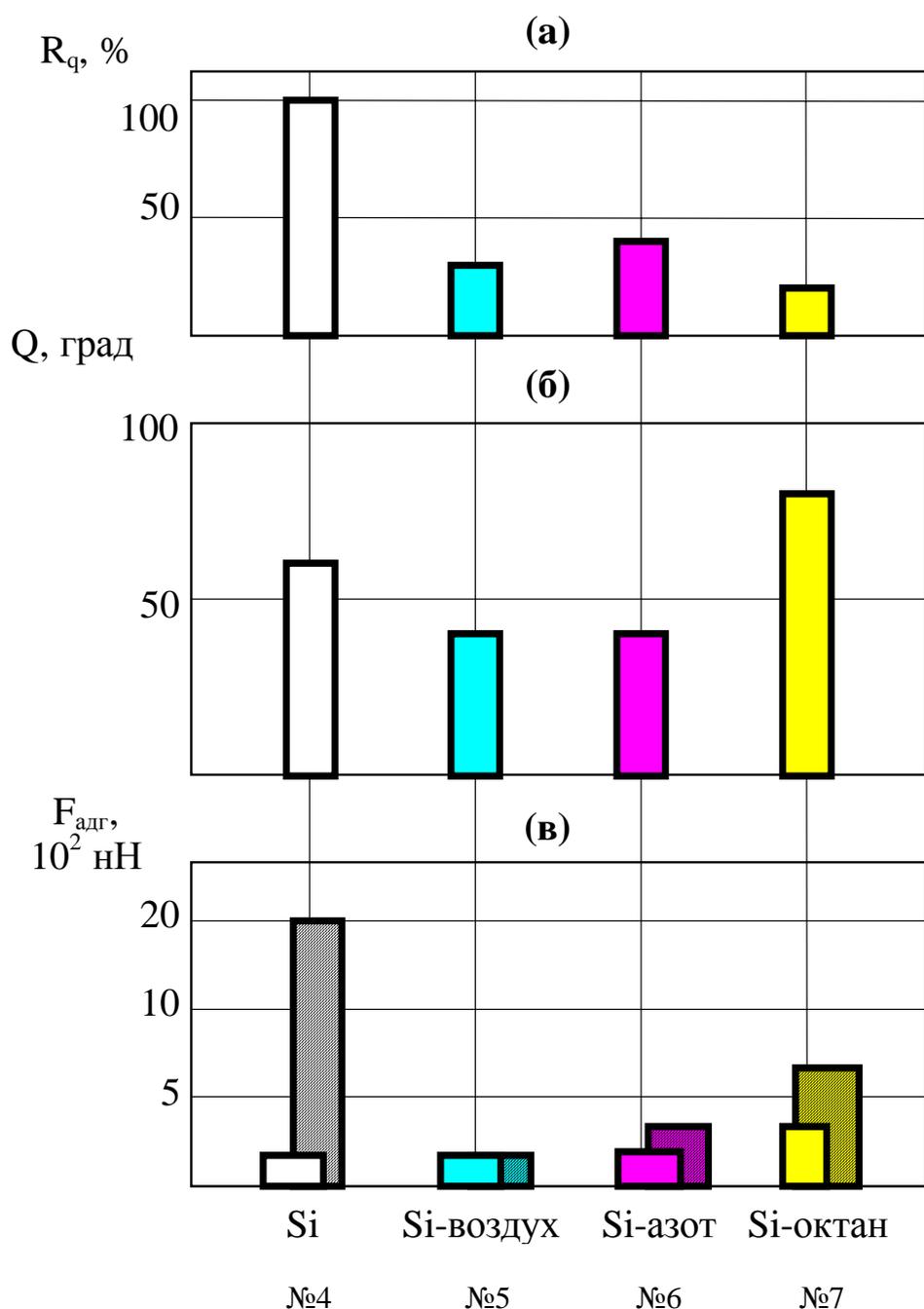


Рис.4.1. Свойства кремниевых пластинок и зондов – исходных (Si); после обработки в плазме остаточного воздуха (Si-воздух); после обработки в плазме азота (Si-азот); после нанесения органического покрытия в плазме октана (Si-октан):

- а) Среднеквадратичная шероховатость (данные для пластинок);
- б) Краевой угол смачивания (данные для пластинок);
- в) Сила адгезии (данные для зондов).

□ – адгезия к исходному ПП;

▨ – адгезия к ПП после облучения ультрафиолетом

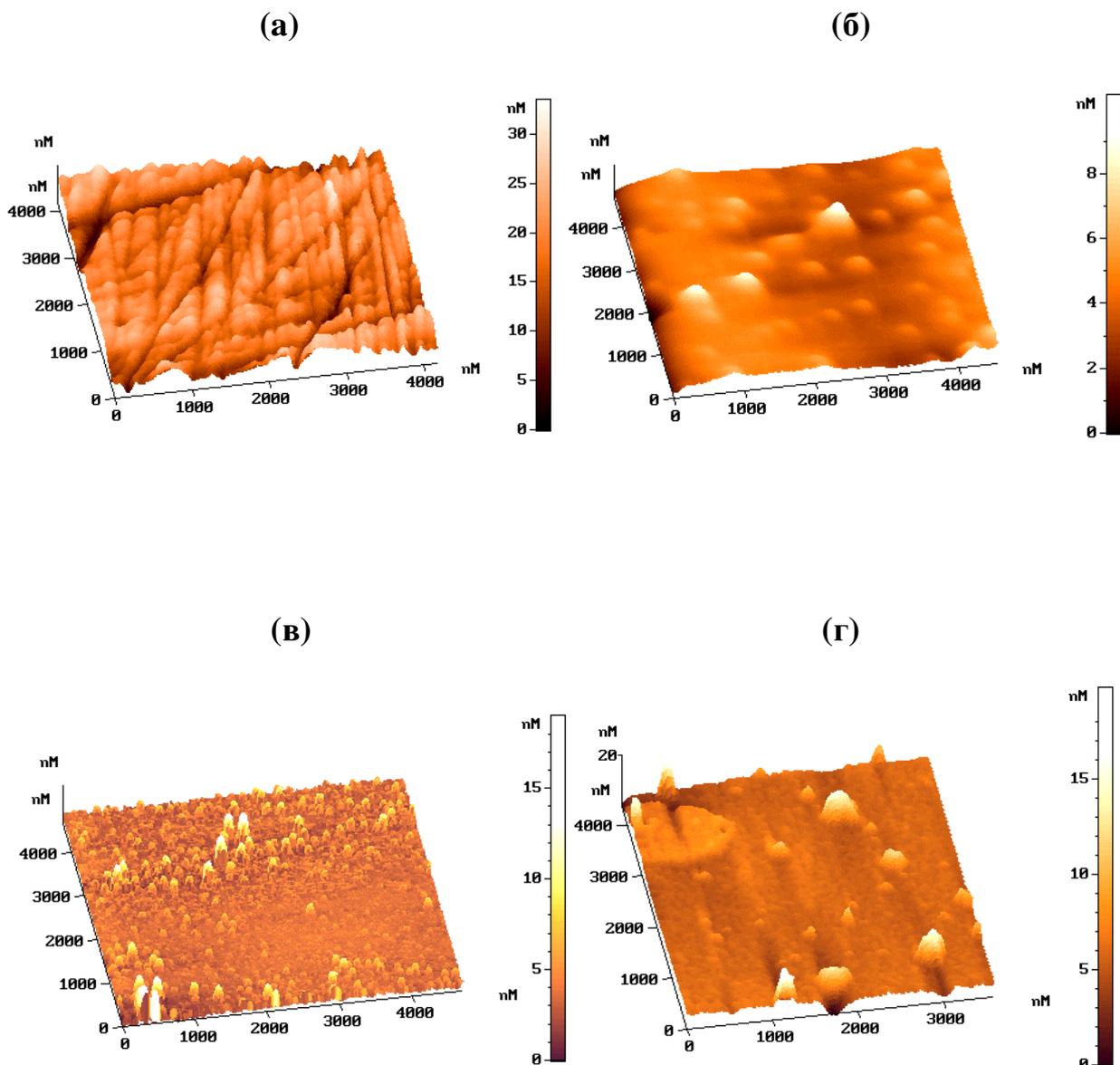


Рис.4.2. АСМ-изображения поверхности кремниевых пластинок:

- а) Исходная кремниевая пластинка;
- б) Кремниевая пластинка после обработки в плазме остаточного воздуха;
- в) Кремниевая пластинка после обработки в плазме азота;
- г) Кремниевая пластинка после нанесения на нее органического покрытия в плазме октана.

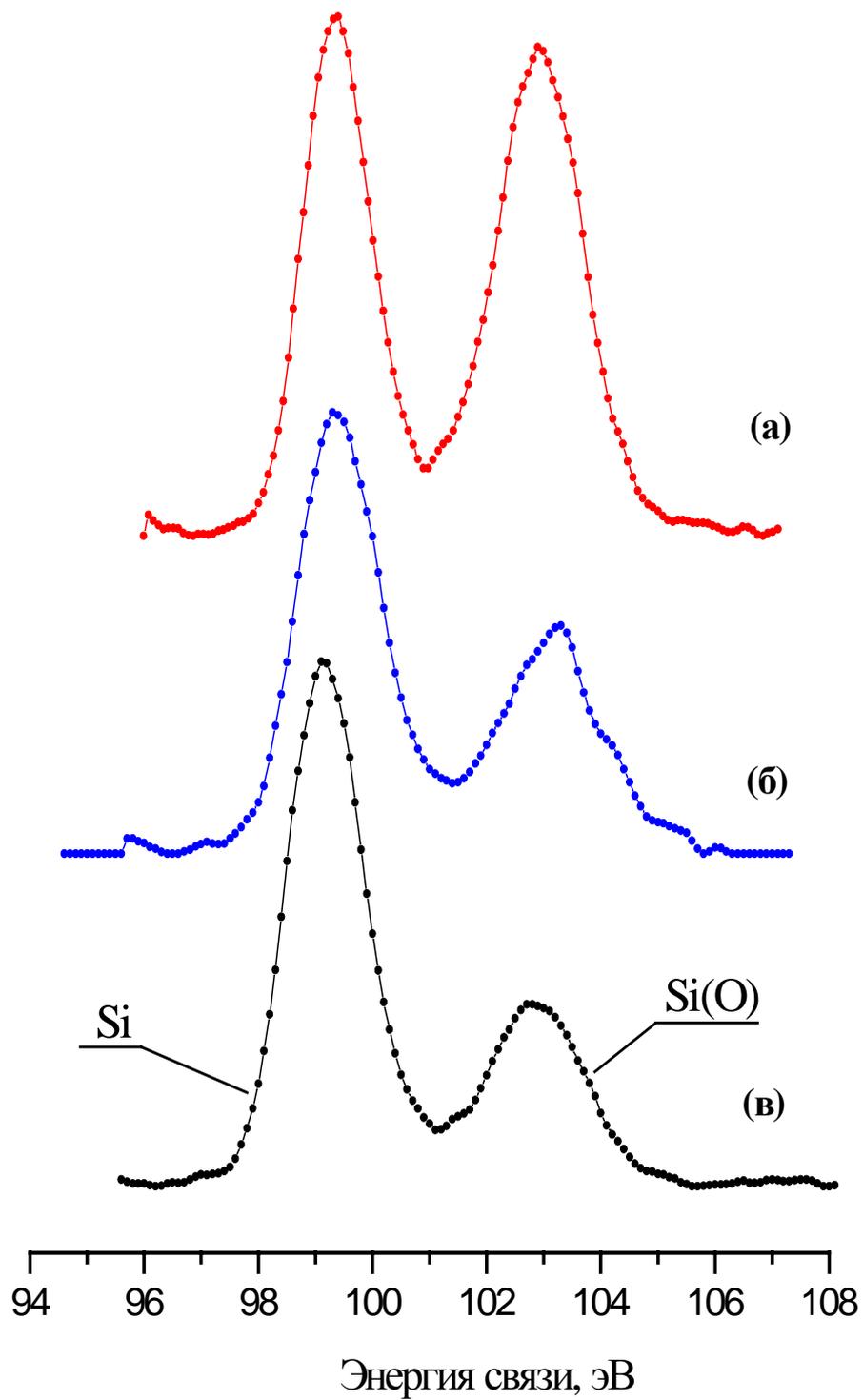


Рис.4.3. РФЭС-спектры Si2p уровня:

- а) Кремниевая пластинка после обработки в плазме азоте;
- б) Кремниевая пластинка после обработки в плазме остаточного воздуха;
- в) Исходная кремниевая пластинка.

исходным образцом №4, а для образца №7 поверхностная энергия резко уменьшается. Следовательно, изменяя условия плазменной обработки можно получать иглы с различной поверхностной энергией.

Измерение кривых сила-расстояние (рис.4.1.в) показало наличие сильной адгезии исходной иглы зонда к высокоэнергетической поверхности – образец №9 и слабой адгезии к поверхности с низкой энергией – образец №8. После обработки зондов в плазме отмечено резкое уменьшение силы адгезии всех игл зондов к высокоэнергетической поверхности. Причем этот эффект адгезии наиболее выражен для иглы зонда, обработанной в плазме остаточного воздуха. В случае нанесения на иглу зонда органического покрытия в плазме октана наблюдалось не только уменьшение силы адгезии иглы к высокоэнергетической поверхности, но и увеличение силы адгезии к низкоэнергетической поверхности. Кроме того, адгезионные характеристики этой иглы зонда занимают промежуточное положение между исходной и модифицированной в плазме кислорода (или азота) иглой.

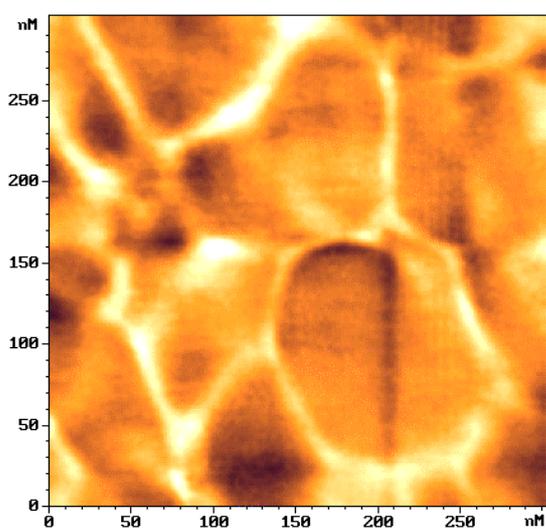
Причиной изменения поверхностной энергии и силы адгезии игл зондов после плазменной обработки является модификация химической структуры их поверхности. Как видно из данных РФЭС (рис.4.3), после обработки в плазме на поверхности исследуемых образцов возрастает количество атомов кремния в окисленном состоянии. Этот эффект наиболее выражен в случае использования плазмы азота. По-видимому, в данном случае происходит интенсивное окисление поверхности образца после его извлечения на воздух из плазменного реактора.

Кроме того, возникает вопрос, как влияет плазменная обработка на остроту игл зондов? Поскольку от этого параметра зависит как точность числовых измерений сил адгезии игл зондов к исследуемой поверхности, так и предельное пространственное разрешение, и качество получаемых АСМ-изображений.

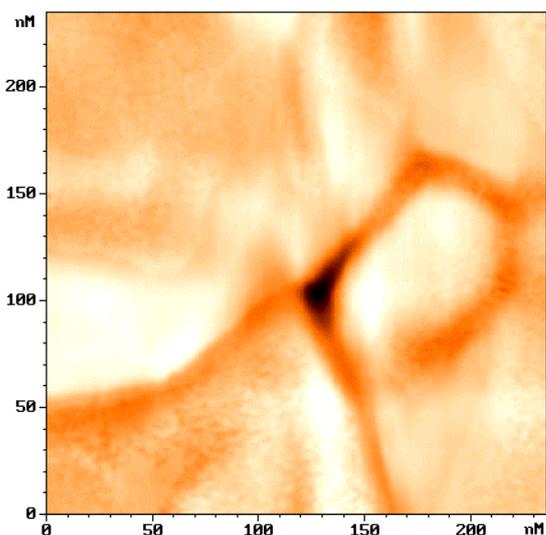
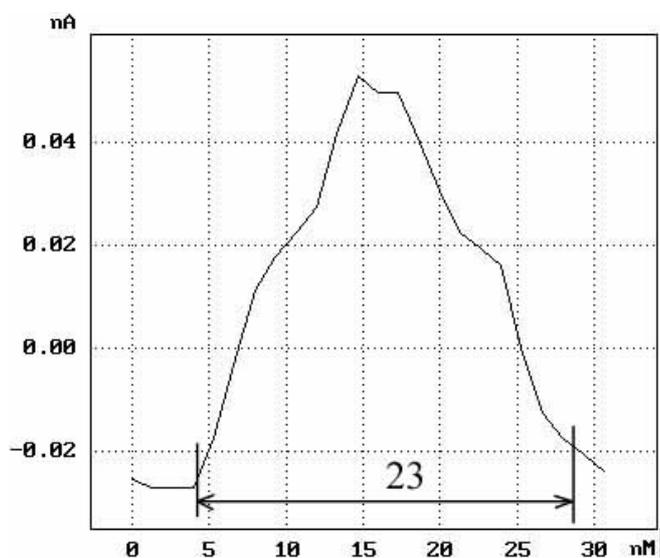
Для качественной оценки остроты игл зондов до и после обработки в плазме в качестве тестовых образцов использовался напыленный на полиимидную пленку нанокри-

сталлический германий – образец №10 (таблица 2.1).

Сначала были получены АСМ-изображения (рис.4.4-4.6) тестовых образцов исходными и модифицированными иглами зондов. Увеличение АСМ-изображений производили до предела, при котором еще возможно извлечение информации. По полученным АСМ-изображениям было проведено сравнение предельного пространственного разрешения, достигаемого в каждом случае. Для этого были построены профили поперечного сечения визуально видимых на АСМ-изображениях самых маленьких объектов. Согласно полученным результатам измерений не наблюдается ухудшения остроты игл после их обработки в плазме азота (рис.4.4.а,б). На АСМ-изображениях (300x300 нм и 250x250 нм), полученных исходной и модифицированной иглой, можно наблюдать маленькие объекты примерно одинакового порядка – 22-23 нм. В случае обработки иглы в плазме остаточного воздуха (рис.4.5.а,б) качество АСМ-изображений оказывается даже лучше по предельному увеличению (наблюдаются мелкие объекты порядка 12 нм) и латеральному разрешению (140x140 нм) по сравнению с изображениями, полученными исходной иглой (250x250 нм и наблюдаемые на нем маленькие объекты порядка 20 нм). Этот факт можно объяснить за счет возможного заострения иглы зонда при распылении материала, из которого он сделан, под действием ионов азота. Кроме того, вероятно, происходит пассивация поверхности иглы зонда после его вынесения из плазменного реактора на воздух (рис.4.3.а), что приводит к уменьшению эффекта “залипания” иглы при сканировании изображения поверхности образца. Для иглы (рис.4.6.а,б), обработанной в плазме октана наблюдается значительное уменьшение латерального разрешения АСМ-изображений (с 250x250 нм до 450x450 нм) и соответственно предельного увеличения (с 23 нм до 35 нм). Очевидно, это связано с увеличением радиуса кривизны острия иглы зонда за счет осажденной на зонд из плазмы октана плазмополимеризованной пленки.



(a)



(б)

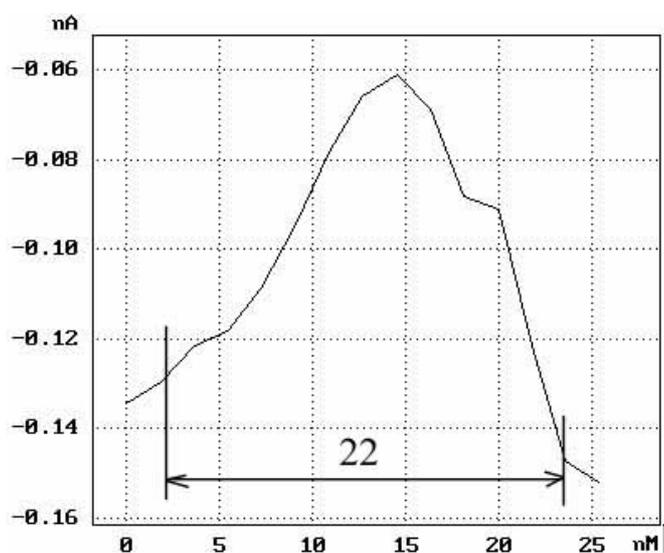
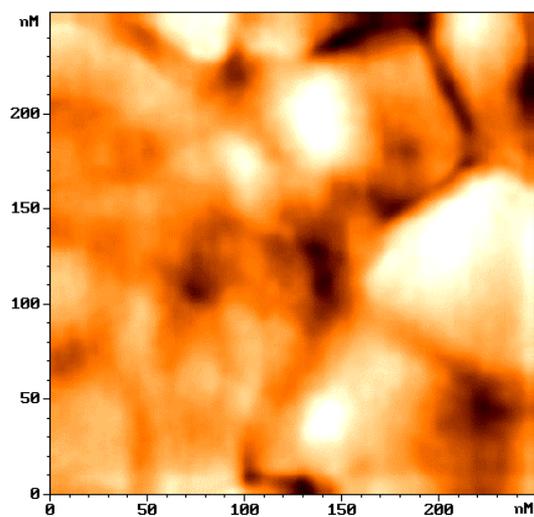


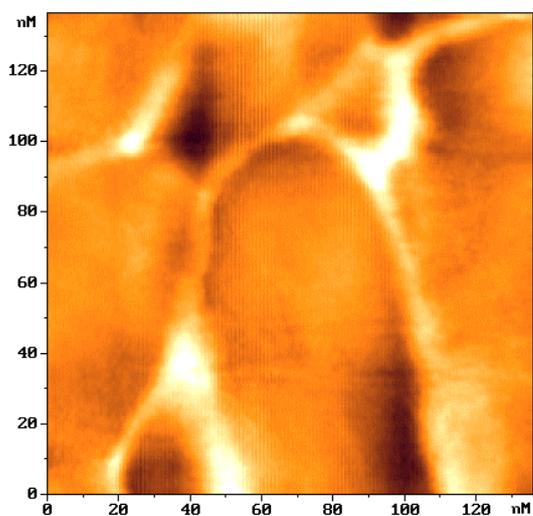
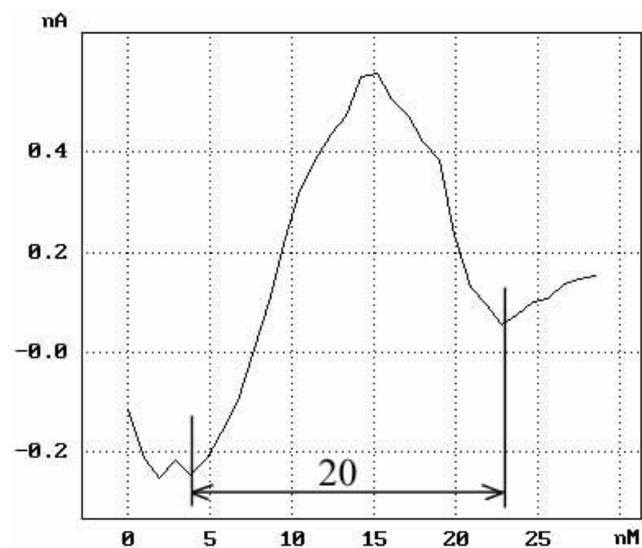
Рис.4.4. АСМ-изображения поверхности нанокристаллического германия, напыленного на полиимидную пленку и профиль сечения самого маленького визуально видимого объекта:

а) Исходный зонд;

б) Зонд после обработки в плазме азота.



(a)



(б)

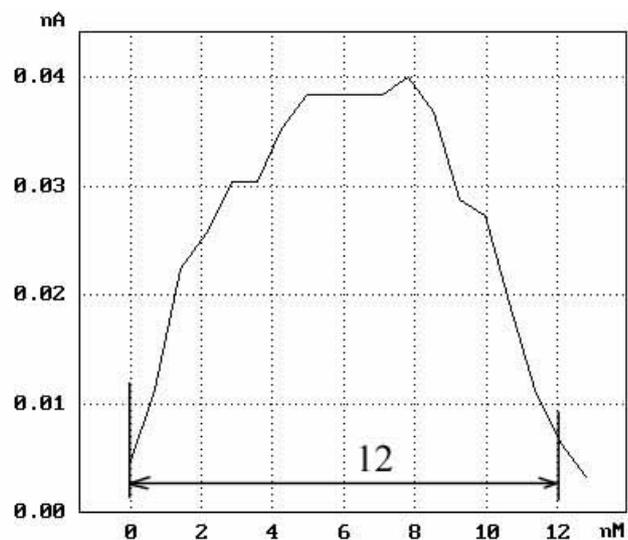


Рис.4.5. АСМ-изображения поверхности нанокристаллического германия, напыленного на полиимидную пленку и профиль сечения самого маленького визуально видимого объекта:

а) Исходный зонд;

б) Зонд после обработки в плазме остаточного воздуха.

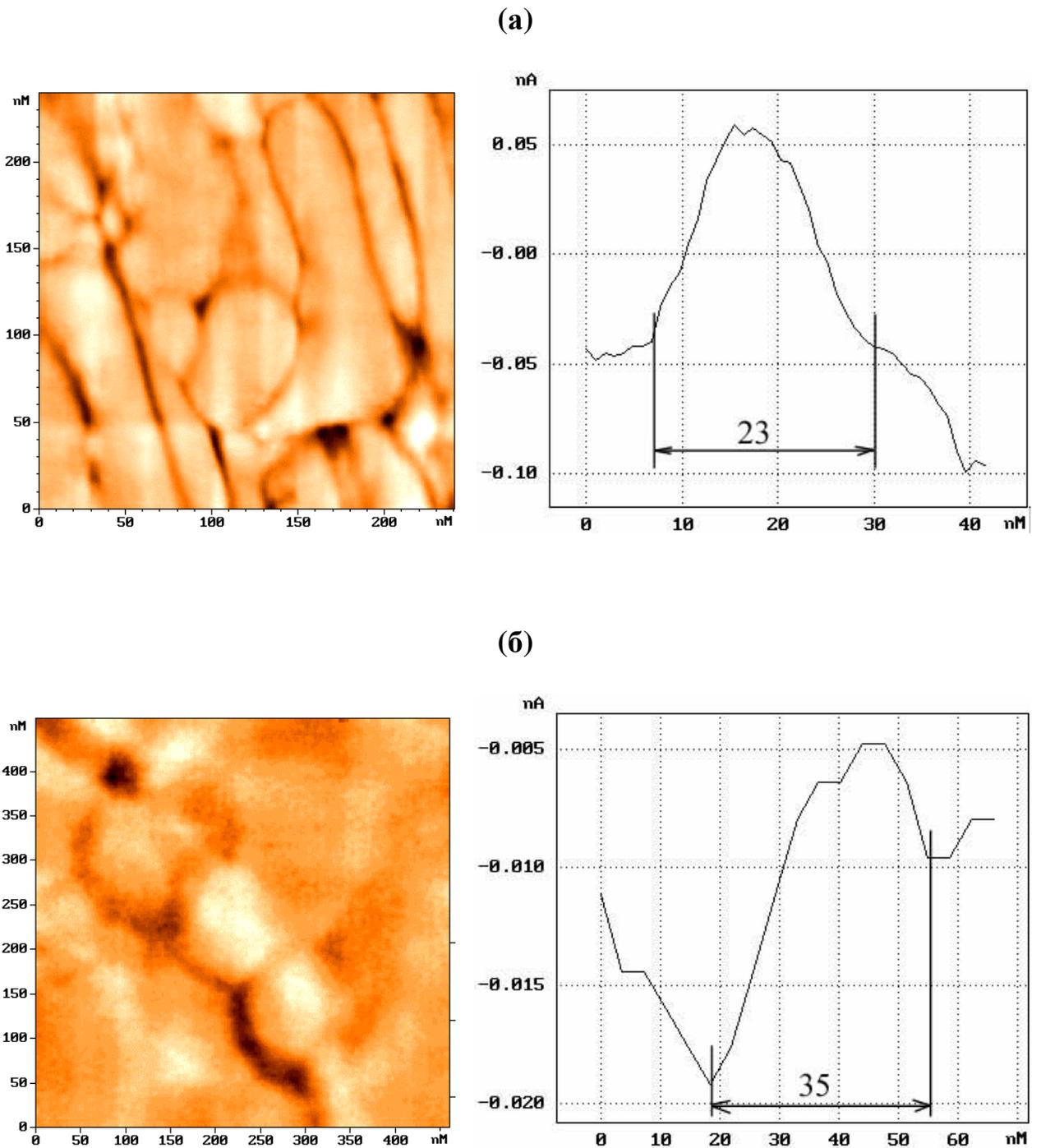


Рис.4.6. АСМ-изображения поверхности нанокристаллического германия, напыленного на полиимидную пленку и профиль сечения самого маленького визуально видимого объекта:

а) Исходный зонд;

б) Зонд после нанесения на него органического покрытия в плазме октана.

Таким образом, в результате проведенного эксперимента было установлено, что непосредственная обработка кремниевых зондов в плазме различных газов сильно изменяет физико-химические свойства игл как относительно исходной иглы зонда, так и относительно друг друга. Следовательно, путем изменения условий плазменной обработки можно получать иглы с различной химической структурой и свойствами. Это позволяет целенаправленно менять силу адгезии зондов к исследуемым материалам в зависимости от задач исследования.

На тестовом образце показано, что по сравнению с исходным зондом острота его иглы в случае обработки в плазме остаточного воздуха не ухудшилась. В случае обработки зонда в плазме азота острота иглы улучшилась на порядок. Значит с помощью такого заостренного и модифицированного зонда можно точнее измерять силы адгезии иглы к исследуемым материалам, лучше чувствовать и отображать химическую неоднородность строения его поверхности. При этом можно добиваться большего латерального разрешения АСМ-изображений исследуемых поверхностей и большего предельного увеличения объектов, находящихся на этих поверхностях.

Кроме того, проведенные исследования открывают новые возможности для дальнейшей химической модификации игл зондов путем взаимодействия специфических реагентов с ФГ, образовавшимися на их поверхности после обработки зондов в плазме. Также перспективным является применение плазмообработки для очистки загрязненных игл от адсорбированных на них фрагментов веществ исследуемых материалов.

5. ГАЗОЖИДКОСТНАЯ ЯЧЕЙКА ЗАКРЫТОГО ТИПА

Проведение экспериментов по локальному химическому анализу строения поверхности исследуемых материалов методом ХСМ с одновременным применением СХР в различных средах требует для сканирующих зондовых микроскопов дополнительного технического обеспечения.

Анализ литературных данных (глава 1, пункт 1.5.1) показал, что для этих целей применяются специальные газожидкостные ячейки различных типов. Оценка конструкторского исполнения и способов исследования с их помощью поверхности материалов позволила заключить, что ячейки закрытого типа наиболее соответствуют требованиям локального химического анализа. Поскольку в таких ячейках не происходит испарение используемых растворов (концентрация раствора не изменяется со временем) и в них при проведении СХР можно создавать такие специфические условия, которые необходимы для маркирования определенных поверхностных ФГ требуемым реагентом-маркером.

Среди рассматриваемых вариантов закрытых ячеек основное внимание уделялось ячейкам, предназначенным для российских сканирующих зондовых микроскопов Solver P4-SPM-MDT, Solver P47 фирмы NT-MDT, поскольку исследования нами проводились именно на этих микроскопах.

Оценка конструкции и принципа работы фирменных ячеек закрытого типа показала не только их достоинства, но и ряд недостатков, которые проявляются в жестких ограничениях на размеры исследуемых образцов, в сложности процесса установки ячейки в микроскоп и трудоемкости настройки луча лазера на зонд и фотодиод оптической системы из-за пузырей остаточного воздуха.

В связи с этим возникла задача спроектировать и изготовить такую газожидкостную ячейку закрытого типа, которая бы исключала существующие в ячейках недостатки и могла бы дополнительно трансформироваться как под среду и условия проводимых изме-

рений, так и под определенный вид исследований (химических или электрохимических). Это позволило бы значительно расширить круг исследовательских задач и проводимых с ее помощью измерений. При этом необходимо состыковать разрабатываемую ячейку с узлами сканирующих зондовых микроскопов типа Solver P4-SPM-MDT и Solver P47 без их дополнительной переделки.

5.1. Конструкция ячейки

В результате проведенных проектировочных работ была разработана требуемая конструкция закрытой газожидкостной ячейки, схема которой представлена на рис.5.1.

Ячейка состоит из трех основных частей – фторопластового доньшка 1, верхней части ячейки 2 (изготовленной из титана или с внутренней оболочкой из фторопласта) и юстировочного столика 3 (изготовленного из титана) с крышкой 4 (изготовленного из титана или нержавеющей стали) [121-123].

Доньшко 1 предназначено для установки ячейки на пьезосканер 17 зондового микроскопа и для крепления предметного столика внутри ячейки. Предметный столик (изготовленный из титана или нержавеющей стали), состоящий из столика 5 и завинчивающейся крепежной шайбы 6, позволяет крепить образцы исследуемых материалов.

Верхняя часть ячейки 2 служит для фиксации и удерживания доньшка 1 с помощью гибкой кольцеобразной пленки 12 (изготовленной из фторопласта, полиэтилена, силиконовой резины и т.п.) и обеспечивает соединение и разъединение доньшка 1 от крышки 4 юстировочного столика 3 за счет прижимных винтов 9.

Юстировочный столик 3, устанавливаемый в сканирующую головку 15, позволяет производить необходимую для работы зондового микроскопа настройку оптической системы лазер 18 - зонд 8 - фотодиод 19. При этом кварцевое стекло 10 пропускает луч лазера внутрь ячейки. Вмонтированная в юстировочный столик 3 крышка 4 обеспечивает отделение внутреннего объема ячейки от внешней среды. Для придания герметичности этому

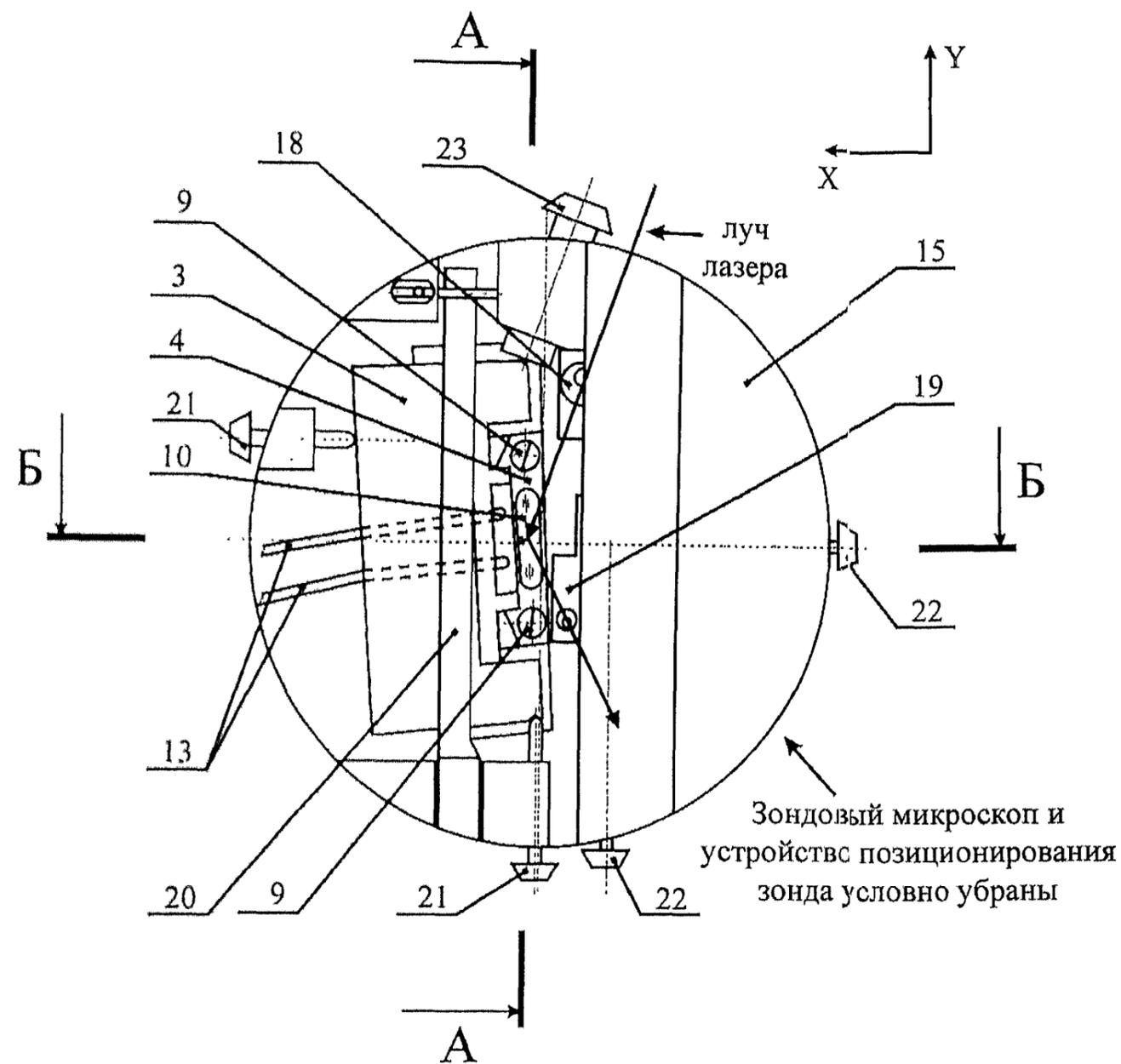
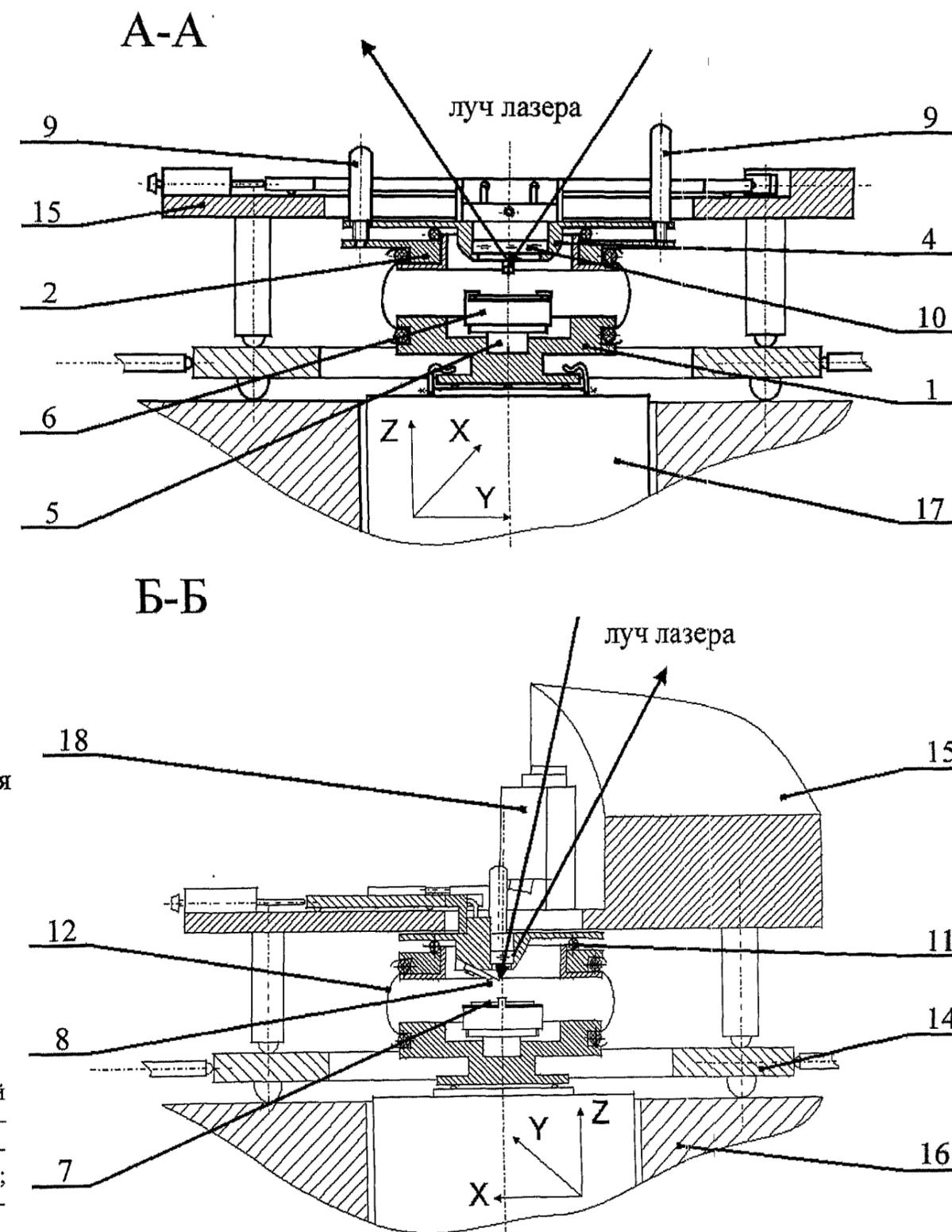


Рис.5.1. Схема расположения газожидкостной ячейки закрытого типа на сканирующем зондовом микроскопе:

1 - доньшко; 2 - верхняя часть ячейки; 3 - юстировочный столик; 4 - крышка; 5 - предметный столик; 6 - завинчивающаяся шайба с лапками; 7 - образец; 8 - зонд; 9 - прижимной винт; 10 - кварцевое стекло; 11 - прокладка; 12 - герметичная пленка; 13 - трубки; 14 - устройство позиционирования зонда; 15 - сканирующая головка; 16 - микроскоп; 17 - пьезосканер; 18 - лазер; 19 - фотодиод; 20 - прижимная пластина; 21 - юстировочный винт столика; 22 - юстировочный винт фотодиода; 23 - зажим



соединению на верхней части ячейки 2 дополнительно располагается кольцеобразная прокладка 11 (изготовленной из фторопласта, силиконовой резины и т.п.). Фторопластовые трубки 13, проведенные в столике 3 и крышке 4, обеспечивают подачу и откачку газа или раствора в специальную кювету.

Основные технические характеристики разработанной ячейки:

1. Объем ячейки 3 мл;
2. Размеры устанавливаемых образцов варьируются в пределах – ширина и длина до 25 мм, высота 0.5-10 мм;
3. Ячейка позволяет проводить исследования в агрессивных средах. Вид и концентрация используемых растворов ограничивается контактом с кварцевым стеклом и с материалом используемых в ячейке герметизирующих материалов и зондов (кремний или нитрид кремния).

В основу конструкции представленной ячейки закрытого типа положены следующие принципы:

1. Обеспечение в ячейке условий необходимых для проведения химических или электрохимических исследований.

Для этого предложен принцип обратимой трансформации ячейки из одного типа (рис.5.2.а) в другой (рис.5.2.б) без ущерба для проводимых исследований и получаемых результатов. Трансформация ячейки происходит за счет замены фторопластового доньшка 1 газожидкостной ячейки на фторопластовое доньшко электрохимической ячейки 1. В доньшке электрохимической ячейки располагаются два близко находящихся друг от друга электрода (платиновый рабочий электрод 15 и хлорсеребряный контрольный электрод 14). При этом верхняя титановая или фторопластовая часть ячейки 2 остается неизменной и включает в себя платиновый противозлектрод 16. Титановая крышка 4 в электрохими-

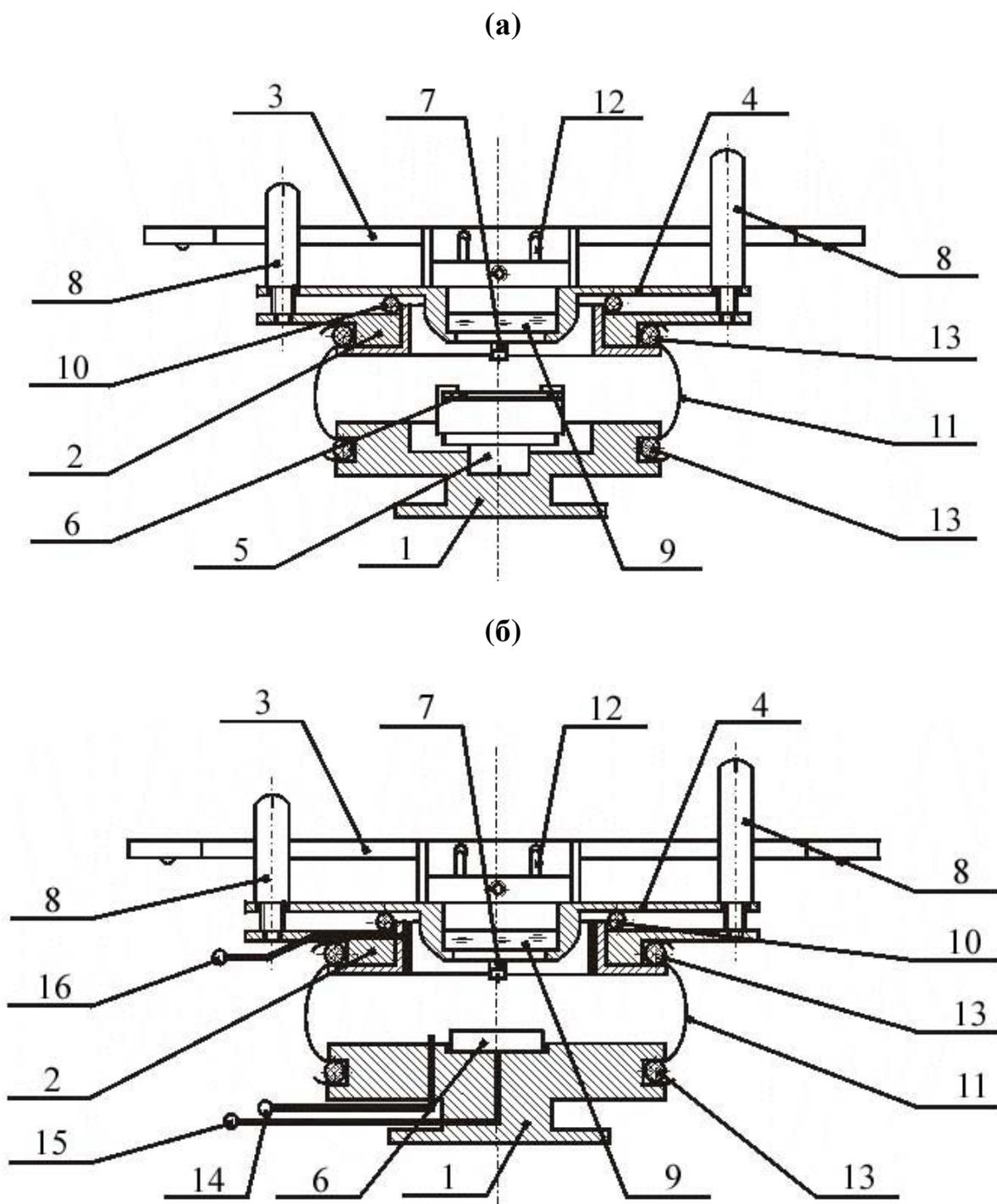


Рис.5.2. Схема преобразования химической ячейки в электрохимическую:

а) Рабочая схема химической ячейки;

б) Проектная схема электрохимической ячейки.

1 – донышко; 2 – верхняя часть ячейки; 3 – юстировочный столик; 4 – крышка; 5 – предметный столик; 6 – образец; 7 – зонд; 8 – прижимной винт; 9 – кварцевое стекло; 10 – прокладка; 11 – герметичная пленка; 12 – трубки; 13 – крепеж; 14 – контрольный электрод; 15 – рабочий электрод; 16 – противоэлектрод

ческой ячейке, также как и в газожидкостной ячейке, служит для перекрытия внутренней среды ячейки от внешней среды. Герметизация ячейки осуществляется фторопластовыми прокладками 10 и 11. Сборка и установка электрохимической ячейки в зондовом микроскопе происходит, как и в газожидкостной ячейке.

2. Размещение и крепление ячейки в сканирующем зондовом микроскопе без изменения его конструкции.

Для этого ячейка спроектирована таким образом, чтобы наилучшим образом использовать ограниченное рабочее пространство между сканирующей головкой и пьезосканером. В зондовых микроскопах типа Solver P4-SPM-MDT и Solver P47 такое пространство составляет область диаметром 50 мм² и высотой около 15 мм. Поэтому для размещения основных деталей ячейки в этой области ее условно разделили при проектировании на три части – нижнюю, среднюю и верхнюю. Нижняя область, занимающая 60 % от всего объема рабочего пространства, отведена под доньшко ячейки 1 с предметным столиком 5, что обеспечивает их установку на пьезосканере микроскопа 17 (рис.5.1). Верхняя область, находящаяся непосредственно под сканирующей головкой микроскопа и занимающая 20 % рабочего пространства, отводится для расположения верхней части ячейки 2 (обеспечивает соединение доньшка 1 с крышкой 4), крепежа зонда 8 и кварцевого стекла 10 крышки ячейки 4 (обеспечивает проникновение луча лазера внутрь ячейки). Средняя область, занимающая другие 20 % рабочего пространства, предназначена для обеспечения вертикальных перемещений пьезосканера с образцом к зонду при проведении исследований. При этом в этой области расположены только образец, закрепленный на предметном столике, и балка с иглой зонда. Оставшиеся детали ячейки – юстировочный столик 3, фторопластовые трубки 13 и крепежные винты 9, соединяющие крышку 4 с верхней частью ячейки 2 вынесены в сканирующую головку микроскопа, чтобы не загромождать рабочее пространство.

Для закрепления ячейки в сканирующей головке использован такой же принцип крепления, как и в фирменной ячейке (рис.1.13). Крепление происходит с помощью фиксации юстировочного столика ячейки двумя микрометрическими винтами 21 и одним подпружиненным толкателем 23. Этот выбор типа крепления связан с необходимостью оставить конструкцию и принципы работы основных узлов зондового микроскопа неизменными.

В отличие от фирменных ячеек для простоты установки и крепления ячейки на пьезосканере взят используемый в зондовом микроскопе принцип крепления образцов на подложках под прижимные лапки. Чтобы ячейку можно было крепить к пьезосканеру подобным образом доньшко ячейки спроектировано со специальным круглым выступом 18 (рис.5.3), толщина которого обеспечивает его плотный охват лапками и поджатие к пьезосканеру.

3. Одновременного обеспечения замкнутого герметичного объема и перемещений образца внутри ячейки относительно зонда при сканировании его поверхности.

Герметичность ячейки обеспечивается фторопластовой кольцеобразной прокладкой 11 и гибкой фторопластовой пленкой цилиндрической формы 12 (рис.5.3). Кольцеобразная прокладка герметизирует зазор в месте соединения крышки 4 с верхней частью ячейки 2. Фторопластовая пленка герметизирует ячейку при соединении ее верхней части 2 и доньшка 1, создавая замкнутый внутренний объем ячейки. Кроме того, гибкость пленки позволяет перемещать образец относительно зонда при его юстировке устройством позиционирования зонда 14 (рис.5.1) и проводить сканирование поверхности образца.

Перемещение образца относительно зонда в закрытой ячейки обеспечивается за счет разделения ее корпуса на две отдельные части – на доньшко 1 и верхнюю часть ячейки 2 (рис.5.3). При этом балка с иглой зонда выступает снизу верхней части ячейки 2, а образец над доньшком 1. Такое разделение ячейки и вынесение иглы зонда с образцом

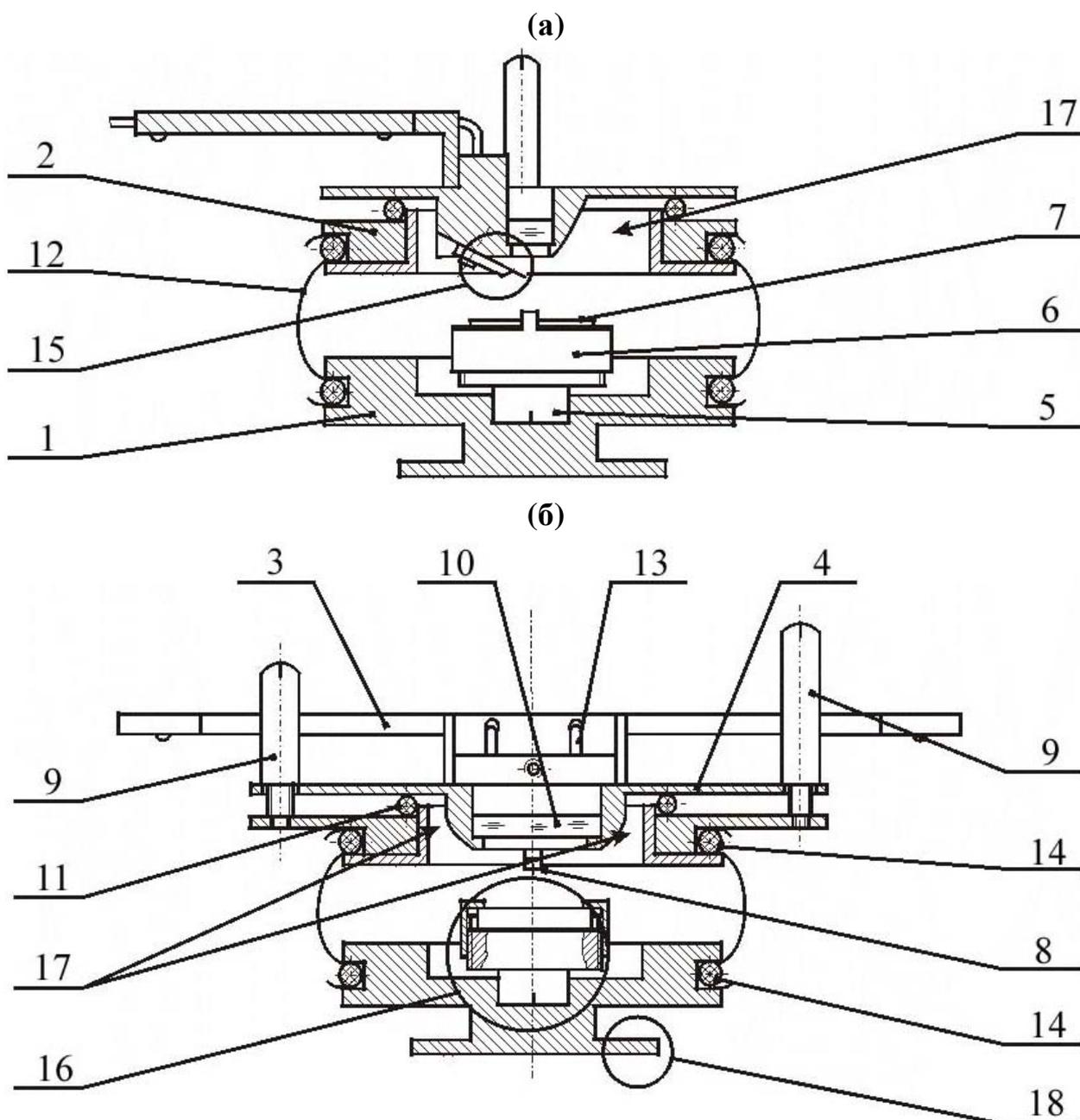


Рис.5.3. Схема газожидкостной ячейки в сборе:

а) Вид спереди;

б) Вид с боку.

1 – доньшко; 2 – верхняя часть ячейки; 3 – юстировочный столик; 4 – крышка; 5 – предметный столик; 6 – заворачивающаяся крепежная шайба; 7 – образец; 8 – зонд; 9 – прижимной винт; 10 – кварцевое стекло; 11 – прокладка; 12 – герметичная пленка; 13 – трубка; 14 – крепеж; 15 – крепление зонда в ячейке; 16 – фиксация образца в ячейке; 17 – паз для пузырьков остаточного воздуха; 18 – выступ под крепежные лапки пьезосканера

за границы доньшка 1 и верхней части ячейки 2 позволяет свободно перемещать зонд по всей поверхности образца при юстировке и сканировании. Кроме того, при такой конструкции снимаются жесткие ограничения на габаритные размеры устанавливаемых образцов, предъявляемых в фирменных ячейках (см. главу 1.5), поскольку максимальная длина образца определяется размерами и гибкостью фторопластовой пленки 12. Ширина образца определяется выбранным типом его крепления (либо расстоянием между лапками завинчивающейся крепежной шайбы 6 на предметном столике 5, либо размерами и гибкостью фторопластовой пленки 12 при фиксации образца на предметном столике без завинчивающейся крепежной шайбы 6). Толщина устанавливаемого образца варьируется высотой завинчивающейся на предметном столике 5 крепежной шайбы 6 (рис.5.3 поз.16).

4. Обеспечение надежной работы конструкции разработанной ячейки при проводимых исследованиях.

Надежная работоспособность конструкции ячейки обеспечивалась за счет:

- а) Материала деталей ячейки (фторопласт, титан), позволяющего работать с агрессивными средами длительное время;
- б) Герметичности ячейки, позволяющей работать с летучими средами длительное время без изменения их концентрации;
- в) Вытеснения пузырьков остаточного воздуха из рабочей области по специальным скосам в паз 17 под крышкой в верхней части ячейки (рис.5.3);
- г) Надежным креплением зонда в рабочем положении 15 с помощью прижимной пластинки, зафиксированной винтом (рис.5.3);
- д) Надежной фиксацией образцов с помощью поджатия завинчивающейся крепежной шайбы с лапками 6 к предметному столику 5 (рис.5.3);
- е) Удобством позиционирования зонда относительно образца с помощью разработанного нами устройства позиционирования зонда 14 (рис.5.1).

5.2. Основные принципы работы с ячейкой

1. Установка и снятие образцов:

Крепление исследуемых образцов 7 в доньшке ячейки 1 происходит на предметном столике 5 (рис.5.1) с помощью завинчивающейся крепежной шайбы 6 или двухстороннего скотча. В зависимости от вида образцов и среды, в которой будут проходить исследования, выбирается соответствующий тип крепления.

Если образцы представляют собой пластинки или диски, а среда исследования жидкая или газообразная, то фиксировать образцы на столике лучше всего с помощью завинчивающейся крепежной шайбы.

Если исследуемые образцы в виде пленок, а среда газообразная, то крепить их лучше без крепежной шайбы, а прямо на столике 5 с помощью двухстороннего скотча. Для этого необходимо ножницами вырезать небольшой кусочек скотча, наклеить его на столик и расправить пинцетом до отсутствия воздушных пузырей между скотчем и столиком. При этом скотч не должен выступать за края столика и должен сверху полностью перекрываться образцом. Если среда жидкая, то пленку необходимо зафиксировать на подложке (например, поликоровой или керамической с помощью маленькой капельки эпоксидного клея равномерно нанесенной под образец). После этого подложка поджимается крепежной шайбой к предметному столику.

Сам процесс установки исследуемого образца происходит следующим образом. Доньшко 1 и соединенная вместе с ним верхняя часть ячейки 2 ставится на стол рядом с зондовым микроскопом. Пинцетом из паза в дне ячейки вынимается предметный столик 5. У столика откручивается крепежная шайба 6 и на него устанавливается подготовленный для исследования образец 7. Образец фиксируется, и столик 5 пинцетом вставляется в доньшко ячейки до плотной посадки с пазом – столик не должен в нем свободно перемещаться. Затем доньшко 1 монтируется на пьезосканере 17 зондового микроскопа.

Смена или снятие образца с предметного столика при завершении исследований осуществляется после отсоединения юстировочного столика 3 с крышкой 4 от верхней части ячейки 2. Для этого необходимо развинтить винты 9 и убрать в сторону с зондового микроскопа сканирующую головку 15 с юстировочным столиком 3 и крышкой 4. Затем вынуть пинцетом из донышка 1 предметный столик 5 и произвести снятие образца отвинчиванием фиксирующей шайбы 6 или отсоединением образца пинцетом от скотча.

2. Установка и снятие зонда:

Установка зонда 8 в ячейку происходит под специальную лапку с внутренней стороны крышки 4 (рис.5.3). Для этого сначала необходимо перевернуть юстировочный столик 3 с крышкой 4 вверх внутренней стороной и положить его на стол. При этом отведенная под лапкой для зонда наклонная площадка паза 15 окажется параллельно горизонтальной плоскости за счет штырьков, расположенных на юстировочном столике 3. Затем, взяв пинцетом из коробки зонд, положить его на наклонную площадку рядом с прижимной лапкой и аккуратно подвинув под нее, плотно прижать к боковой стенке паза. Фиксация зонда под лапкой осуществляется прижимным винтиком, который поджимает лапку к зонду. Таким образом, в результате этих действий зонд в ячейке будет закреплен.

Кроме того, для наилучшей настройки оптической системы лазер-зонд-фотодиод, закрепленный зонд должен выступать на $1/3$ своей длины за наклонную площадку паза. Это обеспечит расположение балки с иглой зонда под кварцевым стеклом 10 примерно на середине ширины стекла. Если зонд выступает под кварцевым стеклом меньше, то необходимо аккуратно пинцетом пододвинуть его вперед, нажимая на зонд со стороны обратной рабочей балке.

После проведенных исследований зонд аккуратно отодвигается пинцетом из под прижимной лапки в сторону на свободную площадку и убирается в коробку с зондами.

3. Установка ячейки на сканирующий зондовый микроскоп:

Установка ячейки на микроскоп осуществляется поэтапно (рис.5.4).

Сначала в сканирующей головке зондового микроскопа отводятся назад зажим 23 и два юстировочных винта 21 (рис.5.1), обеспечивающие настройку лазера на балку с иглой зонда. Освобождается фиксатор 14 (рис.5.4), откидывается прижимная планка 20 (рис.5.1) и в сканирующую головку 10 (рис.5.4) устанавливается юстировочный столик 3 с крышкой 4 и закрепленным в нее зондом 8. При этом шариковые ножки юстировочного столика должны встать точно на поликоровые пластинки, которые при настройке лазера на зонд позволят юстировочному столику плавно скользить по ним. Затем к шариковой опоре и в гнезда юстировочного столика 3 подводятся зажим 23 (рис.5.1) и два юстировочных винта 21 сканирующей головки. Сверху на юстировочный столик опускается прижимная планка 20 без его фиксации.

Далее донышко 1 (рис.5.4) с образцом 7 и верхней частью ячейки 2 ставится на пьезосканер 11 под его зажимы 15. При этом необходимо убедиться, что донышко встало на все три шариковые опоры пьезосканера и плотно к ним прижато зажимами 15. В этом случае донышко будет стоять прочно, не качаясь, что обеспечит стабильность процесса сканирования. Кроме того, пьезосканер в этот момент должен быть отведен шаговым двигателем в крайнее нижнее положение. Это нужно сделать в избежания поломки иглы зонда 8 об образец 7 при соединении крышки 4 с верхней частью ячейки 2 винтами 9 (рис.5.1). Отвод пьезосканера осуществляется с помощью программы, которая управляет работой зондового микроскопа. Для этого в меню “Operation/Approach/Probe” выбирается и активируется опция “Remote”.

После установки на пьезосканер 11 (рис.5.4) донышка 1 на верхнюю часть ячейки 2 кладется кольцеобразная прокладка 9, и сканирующая головка 10 ставится на столик устройства позиционирования зонда 12 [111]. При этом крышка 4 и верхняя часть ячейки 2 соединяются и фиксируются винтами 9 (рис.5.1). Ячейка готова к юстировке оптической

системы микроскопа.

4. Юстировка зонда в газовой среде:

После того, как ячейка установлена на зондовом микроскопе, идет этап настройки оптической системы лазер-зонд-фотодиод.

Для этого сначала в сканирующей головке 15 (рис.5.1) с помощью управляющей программы микроскопа включается полупроводниковый лазер 18. На экран монитора выводится меню параметров сигнала отраженного луча лазера с иглы зонда 8 на фотодиод 19. В этом меню присутствуют параметры: VER DFL – отклонение отраженного луча лазера вызванное продольным изгибом балки с иглой зонда; LAT DFL – отклонение отраженного луча лазера вызванное поперечным изгибом балки; LASER – общий уровень сигнала отраженного луча лазера.

С помощью оптической системы установленный зонд визуально выводится под луч лазера. Это делается двумя юстировочными винтами 21 в сканирующей головке 15, которые перемещают юстировочный столик 3. В результате на кончике балки появится яркая световая точка. Далее с помощью двух юстировочных винтов фотодиода 22 добиваются попадания отраженного луча лазера в фотодиод. Происходящий процесс настройки регистрируется изменением параметров VER DFL, LAT DFL и LASER. Вращая юстировочные винты 22 фотодиода 19, выводится уровень сигнала параметров VER DFL и LAT DFL больше нуля, а юстировочными винтами 21 юстировочного столика 3 эти параметры выводятся до максимального значения, что будет соответствовать точному попаданию луча лазера на балку с иглой зонда. Затем юстировочными винтами фотодиода 22 уровень сигналов VER DFL и LAT DFL выводится в ноль, что соответствует нахождению отраженного луча лазера в центре фотодиода. Однако для сохранения этого значения сигнала после взаимодействия зонда с поверхностью значение сигнала VER DFL перед подводом образца должно выводиться в отрицательную сторону. Величина VER DFL выбирается в зави-

симости от требуемой силы прижима зонда к поверхности образца (выбор зависит от жесткости балки зонда).

После этого прижимной планкой 20 фиксируется юстировочный столик 3. Это обеспечит сохранение настроек сигнала лазер-зонд-фотодиод при сканировании поверхности образца. Далее с помощью микрометрических винтов устройства позиционирования 14 зонд устанавливается над поверхностью образца. В ячейку через одну фторопластовую трубку 13 подается газ до создания внутри ячейки требуемой атмосферы. В этот момент через другую трубку 13 осуществляется вытеснение предыдущего газа. После заполнения ячейки газом трубки перекрываются, образец 7 подводится к зонду 8 и производится сканирование и изучение поверхности исследуемого объекта.

Кроме того, для правильной калибровки зондового микроскопа перед началом подвода образца к зонду необходимо в меню управляющей программы “Scanning\Sample Height (mm)” установить общее значение высоты образца с подложкой и высоту от верхней плоскости предметного столика 5 до поверхности пьезосканера 17.

5. Юстировка зонда в жидкой среде:

При проведении исследований в жидкой среде юстировка зонда отличается от юстировки в газовой среде, так как луч лазера будет по иному преломляться в жидкости и отражаться через кварцевое стекло 10.

Заливка раствора в ячейку осуществляется до тех пор, пока не будет заполнен весь ее объем, и излишки раствора не будут вытекать из одной трубки 13 в кювету. Для этого в другую трубку 13 вставляется либо шприц с раствором, либо штуцер с системой подачи раствора. При этом пузырек остаточного воздуха вытесняется из рабочей зоны по специально созданному скосу в паз под крышкой 4 в верхней части ячейки 2 (рис.5.3). После заливки раствора в ячейку штуцер из трубки 13 (рис.5.1) убирается и трубка перекрывает-

ся. Другая трубка 13 при этом остается открытой для вытекания избытка раствора при подведении зонда к образцу.

Далее с помощью юстировочных винтов фотодиода 22 и юстировочного столика 3 идет процесс настройки луча лазера 18 на зонд 8 и фотодиод 19 через параметры VER DFL, LAT DFL и LASER. Только в данном случае, когда луч лазера будет светить на зонд, находящегося в жидкости, на кварцевом стекле 10 в результате процессов преломления и отражения на границах сред появится несколько световых пятен. Поэтому необходимо точно настроить оптическую систему на световое пятно, отраженное от балки зонда. Кроме того, для попадания отраженного и преломленного в жидкой среде луча лазера точно в фотодиод необходимо юстировочными винтами 22 вывести фотодиод в самое крайнее положение.

После настройки максимального, а затем нулевого уровня сигнала фиксируется юстировочный столик прижимной планкой 20. Тем самым, обеспечивается сохранение настроек сигнала системы лазер-зонд-фотодиод при сканировании. Затем образец 7 подводится к зонду 8 и проводится сканирование его поверхности. После проведенных исследований образец отводится от зонда и через открытую трубку 13 откачивается жидкость.

Если при проведении исследований требуется замена газообразной среды на жидкую и наоборот, то юстировка зонда осуществляется по принципам, что выше изложены. Также при очередной смене среды на другую необходимо каждый раз во избежание смешивания сред дополнительно осушать ячейку (например, пропуская через ячейку осушенного азота). Кроме того, нужно также дополнительно настраивать оптическую систему лазер-зонд-фотодиод из-за изменения параметров сигнала вследствие преломления луча лазера в новой среде. Для этого отжимается прижимная планка 20, регулируется сигнал фотодиода 19 и затем снова юстировочный столик 3 поджимается прижимной планкой.

5.3. Тестовые испытания разработанной ячейки

Работоспособность разработанной и изготовленной закрытой газожидкостной ячейки проверялась несколькими тестовыми экспериментами.

Первое тестовое испытание ячейки проводилось для оценки возможности измерения сил адгезии иглы зонда к материалам с разной поверхностной энергией в различных средах.

Работа проходила на сканирующем зондовом микроскопе Solver P4-SPM-MDT в контактном режиме. Измерения силы взаимодействия иглы зонда (силы адгезии) с поверхностью тестового объекта проводили в режиме спектроскопии по всей поверхности образца. При этом использовался контактный кремниевый зонд серии CSG11 с балкой А, имеющей силовую константу 0.1 Н/м (таблица 2.2). В качестве тестовых объектов были взяты полимерные образцы с низкой поверхностной энергией и с высокой поверхностной энергией (образец №11 и №12, таблица 2.1). Измерения проводились на воздухе, в азоте и в дистиллированной воде.

Сначала в контактном режиме получили АСМ-изображения поверхностей исследуемых образцов в различных средах. На полученных изображениях в режиме спектроскопии по сетке (в 41 точке) с шагом 0.5 мкм провели измерения сил адгезии иглы зонда к поверхности полимеров. В результате этих измерений для каждого образца и в каждой среде компьютером были построены 41 кривая зависимости сила-расстояние. Из кривых по формуле (5.1) рассчитали силы адгезии. Далее полученные данные усреднили (таблица 5.1), рассчитали по формуле (5.2) среднюю квадратическую погрешность и построили результирующий график (рис.5.5).

Таблица 5.1

Усредненные данные сил адгезии иглы зонда к поверхности образцов
в различных средах

Среда	Сила адгезии зонда к поверхности образца ($F_{\text{адг}} \pm \sigma$), нН	
	ПС	ПММА
Воздух	7.5 ± 0.9	8.5 ± 0.2
Азот	4.8 ± 0.8	15.7 ± 0.4
Дистиллированная вода	13.1 ± 1.9	11.8 ± 0.8

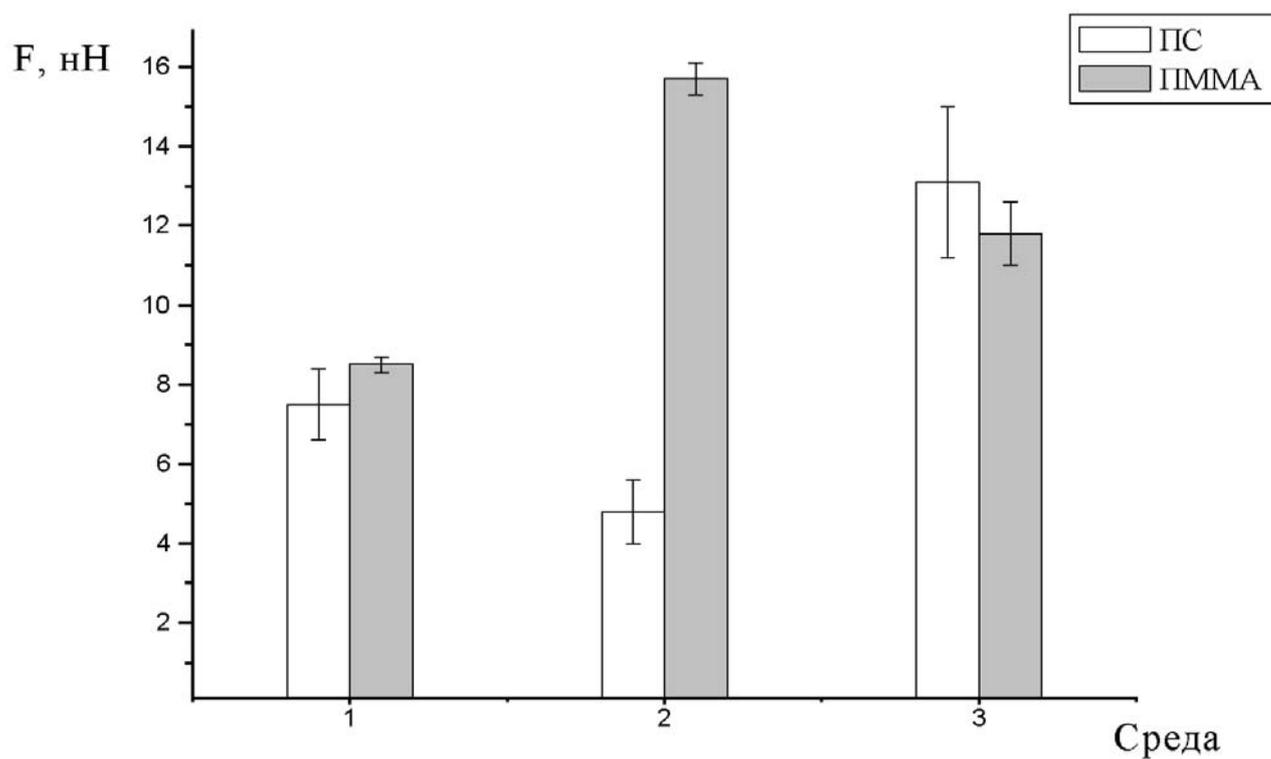


Рис.5.5. Значение сил адгезии зонда к полимерам с различной поверхностной энергией и в различных средах:

- 1) На воздухе;
- 2) В осушенном азоте;
- 3) В дистиллированной воде.

$$F_{\text{адг}} = k \times F(z) \times i \text{ [нН]}; \quad (5.1)$$

где k – силовая константа (упругость) балки используемого зонда, Н/м;

i – коэффициент перерасчета $F(z)$ из нА в нм, для Solver P4-SPM-MDT $i = 150$ нм/нА, а для Solver P4 $i = 183$ нм/нА;

$F(z)$ – сила взаимодействия зонда с образцом, нА (берется из кривых сила-расстояние).

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_0 - x_i)^2 \times k^2}{n(n-1)}}; \quad (5.2)$$

где x_0 и x_i – числовые значения отдельных измерений;

n – число проводимых измерений;

k – поправочный коэффициент, учитывающий количество проведенных измерений, для 41 измерений $k = 2.02$.

Согласно полученным данным установлено, что на воздухе, с учетом погрешности, сила адгезии зонда к полимерам с различной поверхностной энергией примерно одинакова. По-видимому, это происходит из-за влияния капиллярных сил, которые при проведении измерений на воздухе вносят преобладающий вклад в силу адгезии иглы зонда к исследуемой поверхности. После осушения ячейки азотом адгезия зонда к ПС стала гораздо меньше, чем к ПММА. Это подтвердило предположение о влиянии капиллярных сил при проведении измерений на воздухе, которые были устранены осушением поверхности образцов азотом. При замене среды на дистиллированную воду сила адгезии к ПС возросла,

а к ПММА уменьшилась. Наблюдающаяся в данном случае незначительная разница в силах адгезии, возможно, связана с различием влияния жидкой среды на формирование контактной области игла-образец для гидрофильных и гидрофобных поверхностей.

Результаты следующего тестового испытания закрытой газожидкостной ячейки представлены на рис.5.6 и рис.5.7. Целью данного эксперимента была оценка возможности получения в различных средах близких по предельному пространственному разрешению АСМ-изображений поверхности исследуемых объектов. Это необходимо для того, чтобы проводить в ячейке сравнительные измерения и анализ свойств поверхности разных объектов в различных средах.

Испытания проводили на сканирующем зондовом микроскопе Solver P4-SPM-MDT в контактном режиме. Сканирование поверхности осуществлялось контактным зондом серии CSG11 с балкой А (силовая константа 0.1 Н/м, таблица 2.2). Измерения проводились на тестовом образце №13 (таблица 2.1) на воздухе и в жидкости (дистиллированная вода).

Сначала на воздухе получили изображение поверхности образца с максимальной областью сканирования (рис.5.6.а). Затем постепенно уменьшали эту область сканирования до минимального размера АСМ-изображения (рис.5.6.г) при котором еще возможно извлечение информации о поверхности исследуемого материала. Далее с помощью возможностей управляющей программы провели оценку полученного предельного пространственного разрешения. Для этого были построены профили поперечного сечения визуально видимых на изображении самых маленьких объектов. Полученный результат позволил сделать вывод, что при проведении измерений в ячейке на воздухе на данном тестовом образце удастся получать АСМ-изображения с размерами области порядка 0.8×0.8 мкм и наблюдать на них объекты с размерами около 75 нм (рис.5.7.а).

После этого ячейку заполнили дистиллированной водой. Провели, как и в первом

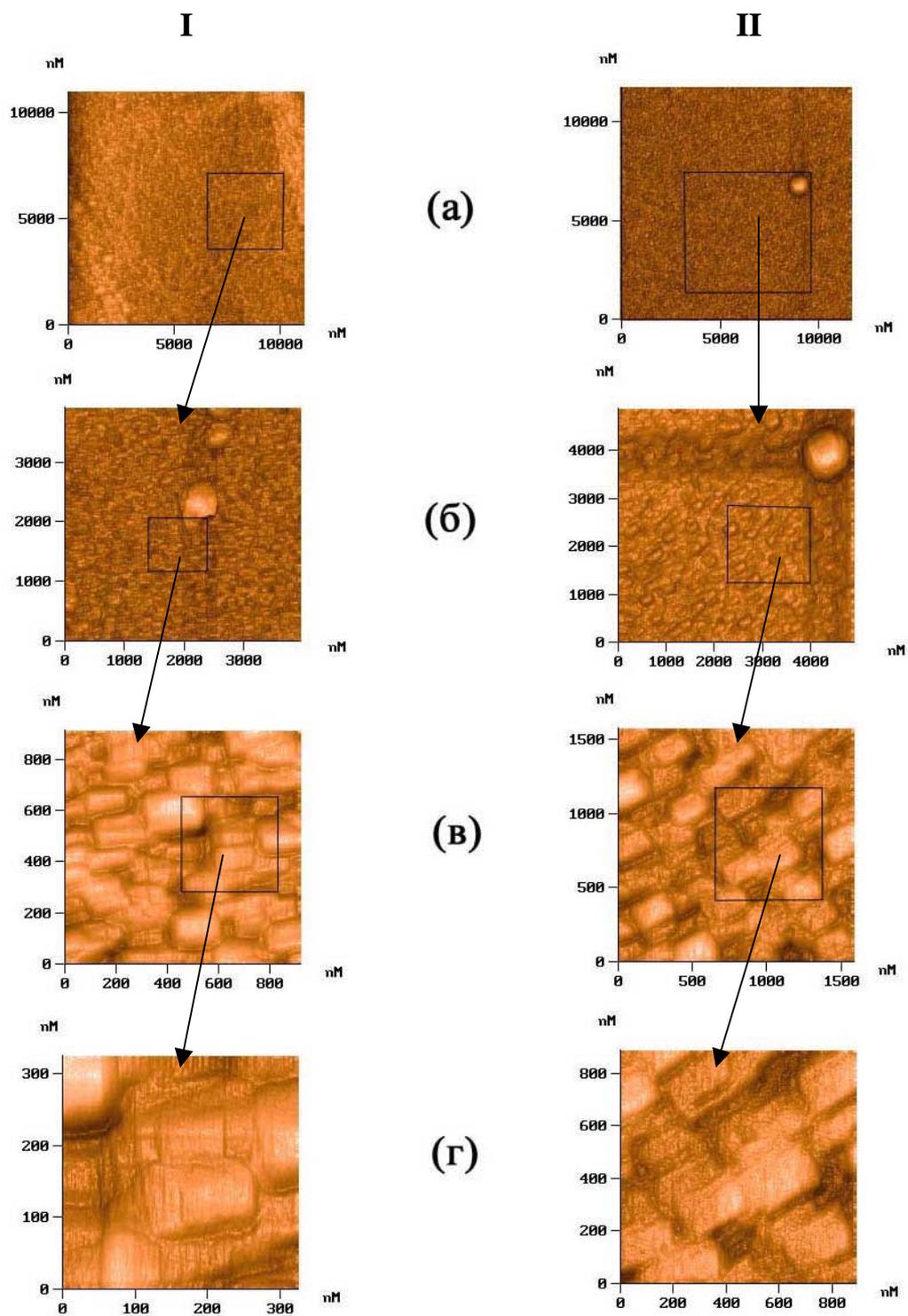
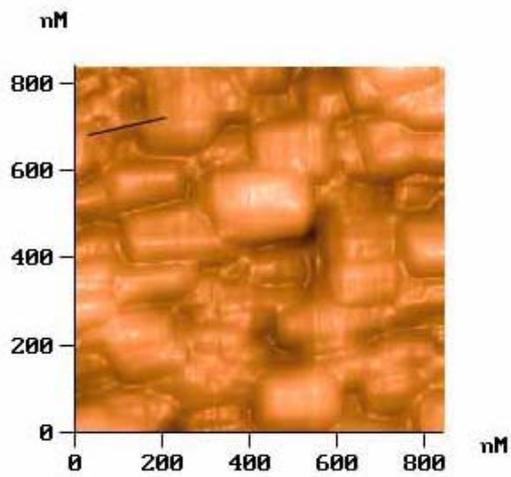
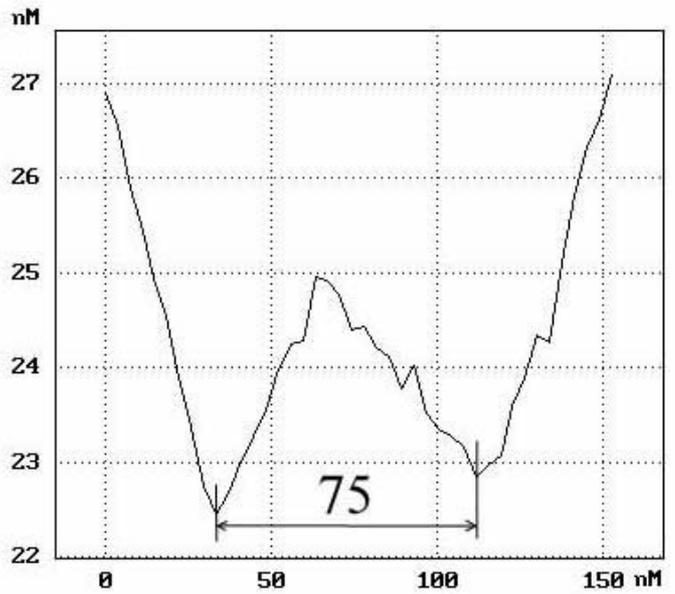


Рис.5.6. Схема последовательного уменьшения области сканирования (I – на воздухе; II – в дистиллированной воде) на нанокристаллическом германии, напыленного на полиимидную пленку:

- а) Исходные АСМ-изображения;
- б-в) Промежуточные кадры;
- г) Конечные АСМ-изображения.



(a)



(б)

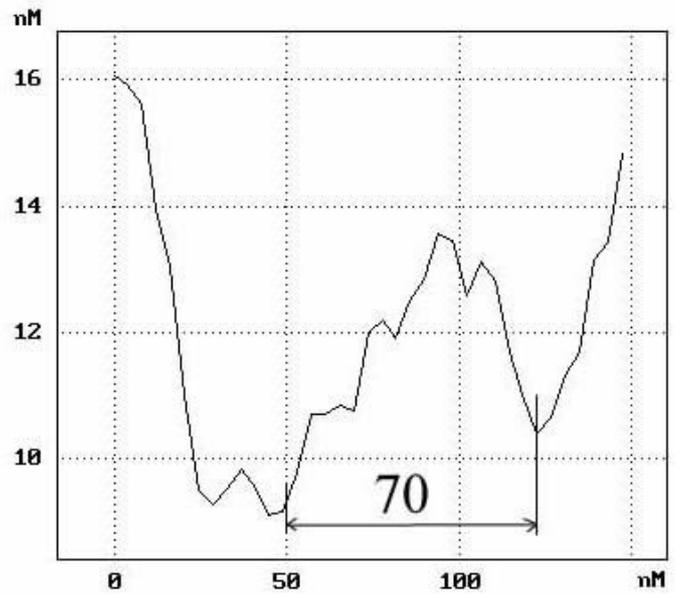
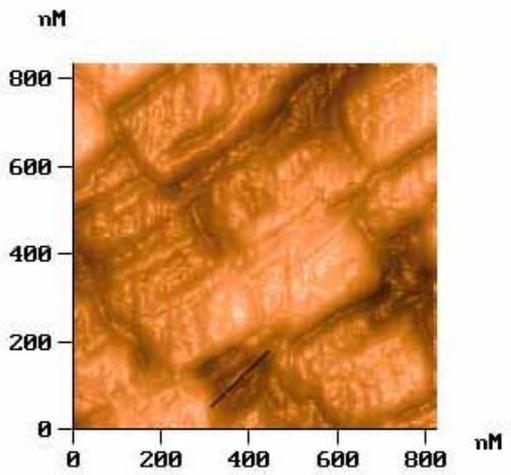


Рис.5.7. Оценка предельного пространственного разрешения АСМ-изображений нанокристаллического германия и профиль сечения визуально видимого объекта:

а) АСМ-изображение, полученное на воздухе;

б) АСМ-изображение, полученное в дистиллированной воде.

случае, сначала сканирование поверхности, а затем последовательное уменьшили исходное АСМ-изображение до минимального размера (рис.5.6.г). Далее был построен профиль поперечного сечения минимальных визуально видимых на последнем изображении объектов. На рис.5.7.б показано, что в дистиллированной воде на том же образце удалось также достичь разрешения 0.8×0.8 мкм и наблюдать на нем объекты порядка 70 нм.

Таким образом, проведенные тестовые испытания показали, что ячейка пригодна для проведения физико-химических исследований поверхности различных материалов в различных средах на сканирующем зондовом микроскопе.

Разработанная ячейка позволяет получать данные о силах адгезии иглы зонда к материалам с разной поверхностной энергией в различных средах. С помощью замены среды, в которой проводится исследование, можно усилить или уменьшить это взаимодействие.

Ячейка также позволила получить близкие по предельному пространственному разрешению АСМ-изображения в различных средах, что позволяет проводить сравнительный анализ свойств поверхности исследуемых материалов и изучению на них объектов различных размеров.

5.4. Исследование в ячейке экспериментального объекта

После тестовых испытаний в закрытой газожидкостной ячейке было проведено исследование экспериментального объекта методом ХСМ с использованием СХР непосредственно под иглой зонда микроскопа. Целью работы было изучить локальную химическую структуру поверхности плазмополимеризованной пленки пентана (образец №14, таблица 2.1) путем получения “карты” сил адгезии иглы зонда к поверхности образца.

Работа проводилась на сканирующем зондовом микроскопе Solver P47. На микроскопе был установлен контактный кремниевый зонд серии CSG11 с балкой А, имеющей

силовую константу 0.1 Н/м (таблица 2.2). Дополнительно для позиционирования зонда использовалось разработанное нами устройство позиционирования зонда. Измерение силы адгезии иглы зонда с поверхностью образца проводили в режиме спектроскопии.

Первоначально была получена информация о химическом строении поверхности исследуемого образца методом РФЭС (рис.5.8.а). Данные РФЭС показали что, в поверхностном слое полимерной пленки, сформированной в плазме пентана, присутствуют атомы углерода и кислорода в количестве 85 ат. % и 15 ат. % соответственно. Из анализа спектра C1s линии углерода можно сделать вывод, что линия с $E_{св} = 285$ эВ соответствует СН-группам полимера – пленки пентана. Линию C1s с $E_{св} = 286.9$ эВ можно отнести как к гидроксильным (С-ОН) группам ($E_{св} = 286.7 \pm 0.2$ эВ в C1s линии и $E_{св} = 533.5 \pm 0.2$ эВ, $E_{св} = 532.7 \pm 0.2$ эВ в O1s-спектре для ароматических и алифатических соединений), так и к простым эфирным (С-О-С) группам ($E_{св} = 286.5 \pm 0.2$ эВ в C1s линии и $E_{св} = 533.2 \pm 0.2$ эВ, $E_{св} = 532.6 \pm 0.2$ эВ в O1s-спектре для ароматических и алифатических соединений). Однако из-за наложения пиков друг на друга определить по данным РФЭС, какие именно ФГ присутствуют на поверхности образца без проведения СХР невозможно.

Поэтому для того чтобы идентифицировать тип ФГ и определить их пространственное расположение использовался метод ХСМ в сочетании с методикой СХР (глава 2). Данная методика применяется в методе РФЭС для маркирования определенных функциональных групп [107]. Известно, что для гидроксильных группировок селективным реагентом-меткой является ТФУА.

Эксперимент проходил следующим образом. Образец помещался в разработанную закрытую газожидкостную ячейку, установленную в сканирующий зондовый микроскоп. Через ячейку пропускали осушенный азот в течение одного часа для удаления с поверхности образца адсорбированной воды. Затем получили локальное АСМ-изображение (1000×1000 нм) исследуемой поверхности в контактной режиме (рис.5.9.а). Далее на этом участке провели измерения сил адгезии иглы зонда к исследуемой поверхности.

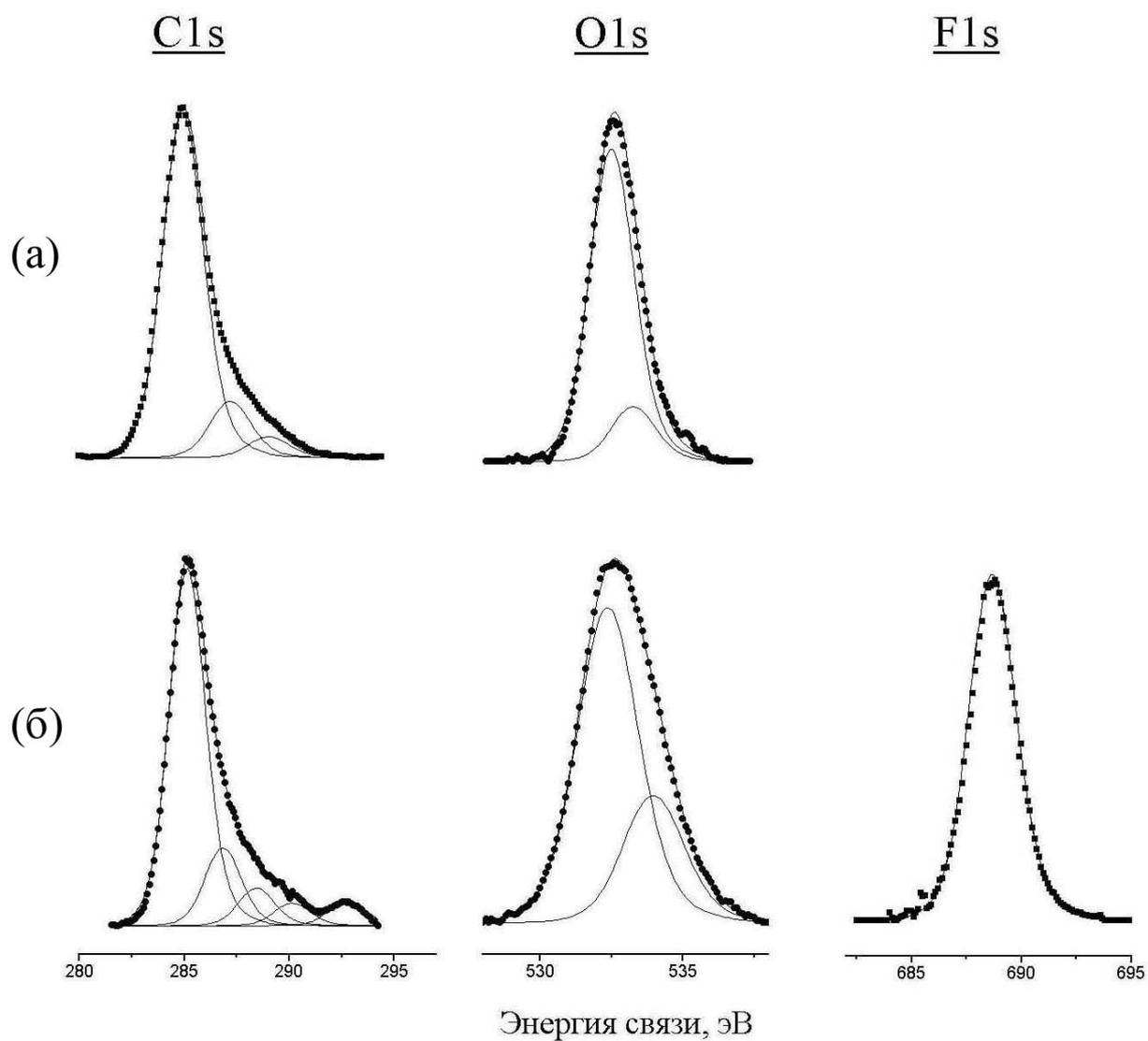


Рис.5.8. РФЭС спектр поверхности плазмополимеризованной пленки пентана:

а) Исходный образец;

б) Образец после обработке парами ТФУА

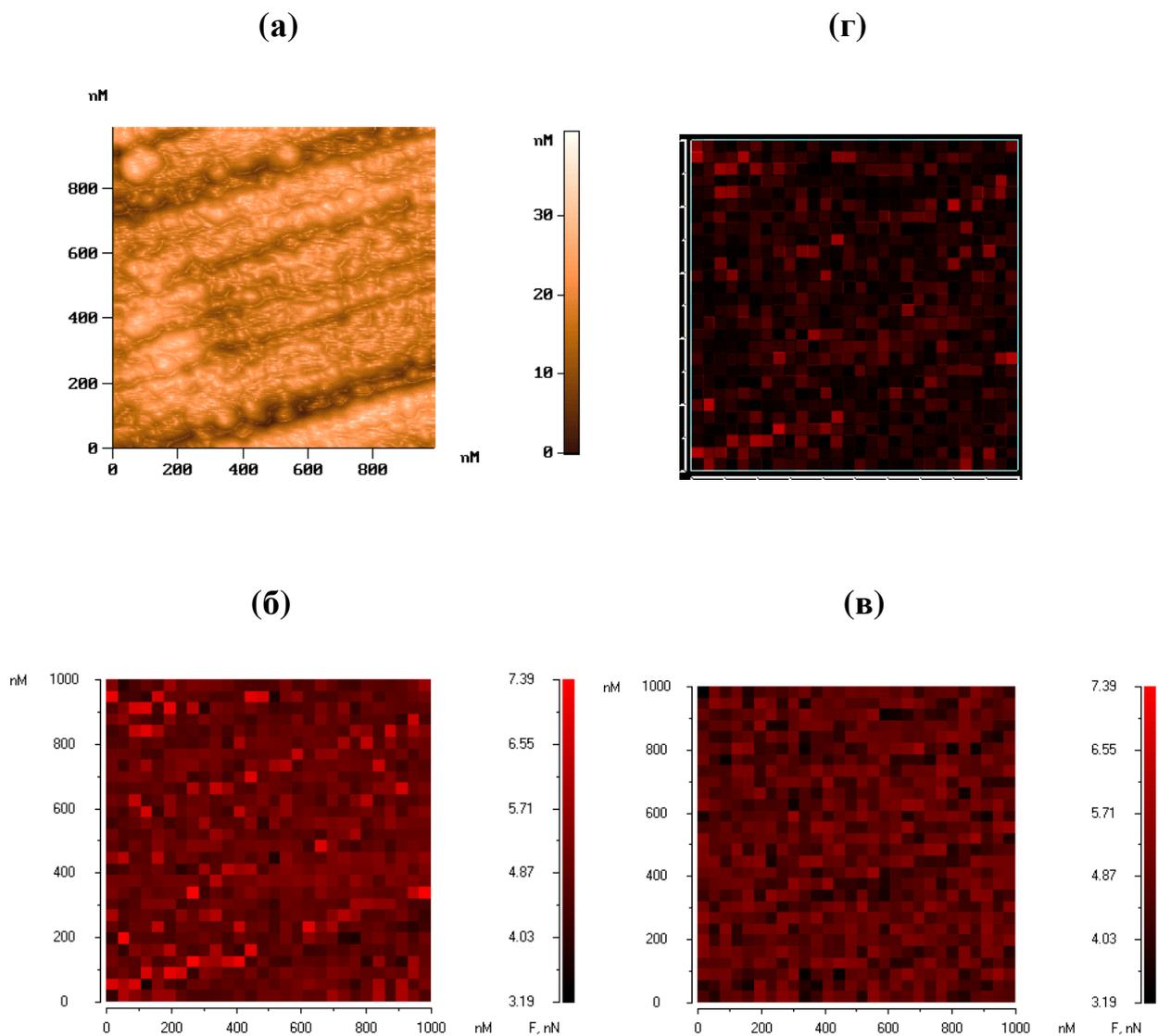


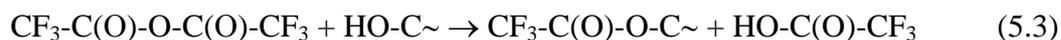
Рис.5.9. АСМ-изображение поверхности плазмополимеризованной пленки пентана и “кар-

ты” сил адгезии зонда к этому участку поверхности образца:

- а) АСМ-изображение поверхности маркируемого участка (топография);
- б) Карта сил адгезии зонда к исходному образцу;
- в) Карта сил адгезии зонда к образцу после обработки ТФУА;
- г) Графическое изображение, полученное после вычитания кадра (в) из кадра (б) (светлые области соответствуют участкам поверхности, прореагировавшим с ТФУА)

Измерения проводили в режиме спектроскопии по 784 точкам, охватывающим полностью всю область отсканированного участка. В таблице 5.2 приводятся усредненные данные по силам адгезии (рассчитанных по формуле 5.1) и значение средней квадратической погрешности этого измерения, которую рассчитали по формуле (5.2).

После этого для защиты острия иглы зонда от воздействия маркирующего реагента привели зонд в контакт с поверхностью пленки и провели обработку пленки парами ТФУА в течение одной минуты. Концентрация паров ТФУА составляла 0.2 моль/л. Реакция маркирования проходит по следующей схеме:



Далее из ячейки удалили пары реагента путем пропускания осушенного азота в течение 10 минут и, не меняя положения образца и зонда, провели на том же участке (1000×1000 нм) повторное сканирование и измерение (по 784 точкам) сил адгезии иглы зонда к уже модифицированной поверхности образца (таблица 5.2).

Таблица 5.2

Данные по силе адгезии иглы зонда к поверхности пленке пентана

Образец	Сила адгезии ($F_{\text{адг}} \pm \sigma$), нН
Исходная пленка пентана	5.59 ± 0.04
Пленка пентана после обработки ТФУА	5.31 ± 0.03

Образец извлекли из реактора и провели повторный анализ его поверхности методом РФЭС (рис.5.8.б). Было установлено, что гидроксильные группы промаркировались

ТФУА, поскольку в поверхностном слое пленки пентана появились атомы фтора в количестве 9 ат. %. Одновременно количество атомов кислорода увеличилось на 6 ат. % и в $C1s$ -спектре появились линии с $E_{св} = 290.1$ эВ и $E_{св} = 292.8$ эВ с относительной интенсивностью 3.5 %, которые можно отнести к атомам С в группах $C(O)O$ и CF_3 в молекуле ТФУА. Интенсивность линии с $E_{св} = 286.9$ эВ, практически, осталась без изменения. Поскольку при реакции маркирования к каждой гидроксильной группе присоединяется фрагмент ТФУА, содержащий 3 атома фтора, из этого следует, что относительное содержание атомов углерода, подвергнувшихся маркированию в составе гидроксильных групп на поверхности, составляет 3 ат. %. Из уравнения реакции (5.3) можно видеть, что к каждой гидроксильной группе дополнительно присоединяются 6 атомов. Следовательно, на поверхности образца присоединившиеся атомы будут занимать площадь большую, чем исходные гидроксилы. То есть изменение силы адгезии после реакции можно ожидать на площади поверхности исследуемого образца, превышающей 3 %.

На основе полученных данных по силам адгезии с помощью разработанной в нашей лаборатории программы были построены “карты” распределения сил адгезии по одному и тому же участку исследуемого образца до (рис.5.9.б) и после маркирования поверхности (рис.5.9.в). На этом же рисунке показано топографическое изображение исследуемого участка (рис.5.9.а). Согласно таблице 5.2 после маркирования средняя сила адгезии уменьшается на 5 % по сравнению с исходной силой. Следовательно, СХР приводит к уменьшению силы адгезии зонда к тем участкам исследуемой поверхности, на которых располагаются гидроксильные группировки. Чтобы визуально показать эти участки провели графическое вычитание карты, изображенной на рис.5.9.в из карты, изображенной на рис.5.9.б. Полученное в итоге изображение приведено на рис.5.9.г. На этом изображении участки, на которых произошло уменьшение силы адгезии выглядят более светлыми. Именно на этих участках наиболее вероятно расположение гидроксильных группировок.

Таким образом, методика ХСМ в сочетании с СХР при использовании оригинальной газожидкостной ячейки и пакета программы по построению “карт” позволили нам впервые провести селективную химическую реакцию непосредственно под иглой зондового микроскопа и построить “карты” адгезии зонда к одному и тому же участку поверхности как до, так и после ее модификации селективным реагентом-маркером. Установлено, что гидроксильные группировки на исследуемой поверхности расположены, в основном вдоль анизотропных складок на поверхности пленки. Полученная информация важна для выяснения механизма роста и старения плазмополимеризованных покрытий [102].

Полученные результаты показали, что разработанная нами газожидкостная ячейка закрытого типа позволяет проводить физико-химические исследования локального строения поверхности материалов методом ХСМ в различных средах на сканирующих зондовых микроскопах с конструкцией, подобной микроскопам Solver P4-SPM-MDT, Solver P47 (NT-MDT).

При этом проведенные испытания доказали надежность ячейки при обеспечении необходимых условий для получения воспроизводимых результатов в ходе экспериментов.

Кроме того, разработанная ячейка работает совместно с устройством позиционирования зонда, что позволяет при проводимых исследованиях точно позиционировать зонд над выбранным участком поверхности образца.

В представленном варианте газожидкостной ячейки возможно проведение исследований с использованием таких методик зондовой микроскопии как измерение топографии контактным способом, измерение латеральных сил, измерение адгезионных сил.

В тоже время, в отличие от известных конструкций подобных ячеек (см. главу 1) в созданном устройстве существует возможность замены и модернизации нижней части ячейки под другие виды исследований, в частности электрохимических.

Также в нашей ячейке обеспечивается вытеснение пузырьков остаточного воздуха из рабочей зоны зонда в специальный паз под крышкой в верхней части ячейки, что обеспечивает при сканировании поверхности образца стабильность сигнала оптической системы лазер-зонд-фотодиод.

Размеры исследуемых образцов в нашей ячейке варьируются в более широком диапазоне – ширина и длина до 25 мм, высота до 10 мм, чем в известных конструкциях ячеек подобного типа (см. главу 1).

Для установки ячейки не требуется переделки или доработки микроскопа, поскольку ячейка удачно вписывается в его конструкцию. При этом значительно упрощена схема крепления ячейки на пьезосканере микроскопа.

ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ И РЕЗУЛЬТАТЫ РАБОТЫ

1. Разработано и изготовлено устройство позиционирования зонда относительно исследуемого образца, позволяющее увеличить область точных перемещений зонда по поверхности образца в пределах 1000×1000 мкм, выбирать и регулировать относительное положение осей сканирования зонда вокруг оси Z, исключить криволинейность траектории перемещения сканирующей головки при настройке и снизить люфты при возвратно-поступательных перемещениях зонда.
2. Экспериментально подтверждена работоспособность разработанного устройства позиционирования и простота юстировки зонда при исследовании образцов с большой площадью поверхности, с сильно развитым рельефом поверхности и образцов, имеющих частицы, трещины и т.п. с размерами, превышающими в несколько раз максимальную область сканирования микроскопа.
3. Впервые применительно к сканирующей зондовой микроскопии предложена методика модификации поверхности игл кремниевых зондов в низкотемпературной плазме различных газов, позволяющая получать иглы с различной химической структурой поверхности для целенаправленного регулирования их селективности по силам адгезии к образцам с различной химической природой в зависимости от задач исследования.
4. Разработана, изготовлена и испытана многофункциональная газожидкостная ячейка закрытого типа, позволяющая проводить физико-химические исследования поверхности органических и неорганических материалов методом химической силовой микроскопии с применением селективных химических реакций в различных средах. При этом обеспечивается возможность модернизации ячейки в зависимости от задач проводимых исследований.
5. Впервые с помощью разработанных устройств позиционирования зонда и газожидкостной ячейки проведены исследования локальной химической структуры поверхности

плазмополимеризованной пленки пентана методом химической силовой микроскопии с проведением селективных химических реакций непосредственно под иглой зондового микроскопа. На основе полученного АСМ-изображения поверхности плазмополимеризованной пленки пентана и соответствующих ему “карт” сил адгезии, построенных с помощью написанной в лаборатории ультрадисперсных систем ФТИ УрО РАН программы, установлено расположение на исследуемой поверхности областей, обогащенных гидроксильными группировками, что позволяет прояснить механизм роста и старения плазмополимеризованных покрытий.

СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Г.В. Щербединский. Физические методы исследования материалов на рубеже веков – достижения и перспективы. // Заводская лаборатория, т.66, №1, 2000, с.6-8.
2. С. Моррисон. Химическая физика поверхности твердых тел. // М.: Мир, 1980. – 488 с.
3. М. Пратон. Введение в физику поверхности. // М.-Ижевск: R&C Dynamics, 2000. – 256 с.
4. Э. Зенгул. Физика поверхности. // М.: Мир, 1989. – 568 с.
5. Д. Вудраф, Т. Делчар. Современные методы исследования поверхности. // М.: Мир, 1989. – 568 с.
6. А. Зандерн. Методы анализа поверхности. // М.: Мир, 1979. – 582 с.
7. Г. Юинг. Инструментальные методы химического анализа. // М.: Мир, 1989. – 608 с.
8. В.И. Нефедов, В.Т. Черепин. Физические методы исследования поверхности твердых тел. // М.: Наука, 1983. – 296 с.
9. К. Зигбан, К. Нордлинг, А. Фальман и др. Электронная спектроскопия. // М.: Мир, 1971. – 493 с.
10. Т. Карлсон. Фотоэлектронная и Оже-спектроскопия. // Л.: Машиностроение, 1981. – 431 с.
11. Д. Бригс, М.П. Сиха. Анализ поверхности методами Оже- и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. // М.: Мир, 1987. – 598 с.
12. О.М. Каннуникова, Ф.З. Гильмутдинов, В.И. Кожевников и др. Методы фотоэлектронных исследований неорганических материалов. // Ижевск: Изд. Удм. Ун-т, 1992. – 250 с.
13. В.Ф. Кулешов, Ю.А. Кухаренко, С.А. Фридрихов и др. Спектроскопия и дифракция электронов при исследовании поверхности твердых тел. // М.: Наука, 1985. – 290 с.
14. А. Бейкер, Д. Беперидж. Фотоэлектронная спектроскопия. // М.: Мир, 1975. – 200 с.
15. И.Г. Козлов. Современные проблемы электронной спектроскопии. // М.: Атомиздат, 1978. – 248 с.

16. Т. Джайядевайя, Р. Ванселов. Новое в исследовании поверхности твердого тела. // М.: Мир, 1977. – в 2-х т.
17. К. Кунц. Синхротронное излучение. // М.: Мир, 1981 – 526 с.
18. Дж. Спенс. Экспериментальная электронная микроскопия высокого разрешения. // М.: Наука, 1986. – 320 с.
19. L. Casalis, L. Gregoratti, M. Kiskinova et al. First results from the ESCA microscopy beamline on ELETTRA. // Surface And Interface Analysis, v.25, 1997, pp.374-379.
20. H. Ade, A.P. Smith, H. Zhang et al. X-ray spectromicroscopy of polymers and tribological surfaces at beam line X1A at the NSLS. // J. of Electron Spectrosc., v.84, 1997, pp.53-72.
21. R. Celotta, T. Lucatorto. Experimental methods in the physical sciences. // Academic Press, v.38, 2001, pp.89-109.
22. G.A. Somorjai. Modern surface science and surface technologies: An introduction. // Chem. Rev., v.96, 1996, pp.1223-1236.
23. G.E. McGuire, P.S. Weiss, J.G. Kushmerick et al. Surface characterization. // Anal. Chem., v.69, №12, 1997, pp.231R-250R.
24. R.M. Nyffenegger, R.M. Penner. Nanometer-scale surface modification using the scanning probe microscope: progress since 1991. // Chem. Rev., v97, №4, 1997, pp.1195-1230.
25. В.А. Быков, М.И. Лазарев, А.В. Тавров. Сканирующая зондовая микроскопия. // Журнал Компьютер, №41, 1997, с.38-39.
26. Великая революция в мире малого: последние достижения в мире нанотехнологий. // Журнал СИП, №6, 2002, с.22-25.
27. R. Howland, L. Benatar. A practical guide to scanning probe microscopy. // USA: Park scientific instruments, 1993. – 74 p.
28. К.В. Гоголинский, В.Н. Решетов. Применение сканирующих зондовых микроскопов для анализа с субмикронным и нанометровым разрешением структуры и распределения механических свойств материалов. // Заводская лаборатория, т.64, №6, 1999, с.30-43.

29. А.П. Володин. Новое в сканирующей микроскопии. // ПТИ, №6, 1998, с.3-42.
30. Г.В. Дедков. Нанотрибология: экспериментальные факты и теоретические модели. // УФН, т.170, №6, 2000, с.585-618.
31. П.А. Артюнов, А.Л. Толстихина, В.Н. Демидов. Система параметров для анализа шероховатости и микрорельефа поверхности материалов в сканирующей зондовой микроскопии. // Заводская лаборатория, т.65, №9, 1999, с.27-37.
32. S. Sundararajan, B. Bhushan. Development of AFM-based techniques to measure mechanical properties of nanoscale structures. // Sensors and Actuators A, v.101, 2002, pp.338-351.
33. NT-MDT Catalog, Moscow: Copyright © NT-MDT, 2003. – 40 p.
34. V.A. Bykov, From scanning probe microscopes to smart nanotechnology complex. Proceedings “Scanning probe microscopy – 2003”, Nizhny Novgorod: IPM RAS, 2003, pp.74-76.
35. E.S. Györvary, O. Stein, D. Pum et al. Self-assembly and recrystallization of bacterial S-layer proteins at silicon supports imaged in real time by atomic force microscopy. // Journal of Microscopy, v.212, 2003, pp.300-306.
36. S.N. Magonov, M.-H. Whangbo. Surface analysis with STM and AFM: experimental and theoretical aspects of image analysis. // Weinheim: VCH, 1996. – 323 p.
37. В.С. Эдельман. Сканирующая туннельная микроскопия. // ПТЭ, №5, 1989, с.25-49.
38. H.-J. Guntherodt, R. Wiesendanger et al. Scanning tunneling microscopy I: general principles and applications to clean and adsorbate-covered surfaces. // Berlin: Springer-Verlag, 1992. – 246 p.
39. H.-J. Guntherodt, R. Wiesendanger et al. Scanning tunneling microscopy II: further applications and related scanning techniques. // Berlin: Springer-Verlag, 1992. – 308 p.
40. H.-J. Guntherodt, R. Wiesendanger et al. Scanning tunneling microscopy III: theory of STM and related scanning probe methods. // Berlin: Springer-Verlag, 1993. – 373 p.

41. А.А. Бухараев. Диагностика поверхности с помощью сканирующей туннельной микроскопии. // Заводская лаборатория, т.60, №10, 1994, с.15-25.
42. А.А. Бухараев, Д.В. Овчинников, А.А. Бухараева. Диагностика поверхности с помощью сканирующей силовой микроскопии. // Заводская лаборатория, т.63, №5, 1997, с.10-27.
43. M. Luna, J. Colchero, J. Gomez-Herrero et al. Study of tip-sample interaction in scanning force microscopy. // Appl. Surf. Sci., v.157, 2000, pp.285-289.
44. Ю.С. Бараш. Силы Ван-дер-Ваальса. // М.: Наука, 1998. – 344 с.
45. М.О. Галлямов, И.В. Яминский. Количественные методики восстановления истинных топографических свойств объектов по измеренным АСМ-изображениям. // Материалы всероссийского совещания “Зондовой микроскопии – 99”, Нижний Новгород: ИПМ УрО РАН, 1990, с.357-372.
46. Г.В. Дедков, О.М. Дышеков. Деформация зоны контакта и адгезионное трение между зондом сканирующего микроскопа и поверхностью. // Материалы совещания “Зондовой микроскопии – 2000”, Нижний Новгород: ИПМ УрО РАН, 2000, с.365-373.
47. С.Т. Gibson, G.S. Watson, S. Myhra. Lateral force microscopy – a quantitative approach. // Wear, v.213, 1997, pp.72-79.
48. В.С. Эдельман. Развитие сканирующей туннельной и силовой микроскопии. // ПТЭ, №1, 1991, с.24-42.
49. В.А. Быков. Концепция развития техники и методов СЗМ в период 2000-2002 года. // Материалы совещания “Зондовой микроскопии – 2000”, Нижний Новгород: ИПМ УрО РАН, 2000, с.147-153.
50. А.И. Володин, М.В. Марчевский, М.С. Хайкин. Магнитосиловой сканирующий микроскоп. // ПТИ, №2, 1991, с.165-171.
51. В.А. Быков, В.В. Лосев, С.А. Саунин. Применение атомно-силового микроскопа для исследования поверхностей магнитных материалов. // Труды 5-ой всероссийской научно-

технической конференции “Актуальные проблемы твердотельной электроники и микроэлектроники”, т.1, 1998, с.102-104.

52. D.V. Ovchinnicov, A.A. Bukharaev, P.A. Borodin. Determination of micromagnetic structure of ferromagnetic patterns on the basis of experimental MFM-images and computer simulation. // Proceedings “Scanning probe microscopy – 2002”, Nizhny Novgorod: IPM RAS, 2002, pp.37-40.

53. L.A. Fomin, K.M. Kalach, G.M. Mikhailov. Magnetic force microscope in an external controllable magnetic field. // Proceedings “Scanning probe microscopy – 2003”, Nizhny Novgorod: IPM RAS, 2003, pp.124-125.

54. G.A. Maximov, D.O. Filatov, A.V. Kruglov et al. Investigation of the electrical potential distribution on the test structures, imitating the integrated circuit elements by scanning electrostatic force microscopy (Kelvin mode). // Proceedings “Scanning probe microscopy – 2003”, Nizhny Novgorod: IPM RAS, 2003, pp.19-21.

55. T. Ondarcuhu, L. Nicu et al. A metallic microcantilever electric contact probe array incorporated in atomic force microscope. // Rev/ of Scientific Instruments, v.71, №5, 2000, pp.2087-2093.

56. A. Ancudinov, A. Titkov et al. Electrostatic force microscopy of Si- and GaAs-based device structures. // Proceedings “Scanning probe microscopy – 2002”, Nizhny Novgorod: IPM RAS, 2002, pp.19-22.

57. М.А. Кулаков, А.И. Кустов, А.И. Морозов. Сканирующий акустический микроскоп. // ПТЭ, №2, 1986, с.194-196.

58. A. Efimov, S.A. Saunin. Atomic force acoustic microscopy as tool for polymer elasticity analysis. // Proceedings “Scanning probe microscopy – 2002”, Nizhny Novgorod: IPM RAS, 2002, pp.79-82.

59. A.M. Alexeev, S.A. Saunin. The use of the resonant spectroscopy for analysis of the tip-sample interaction. // Proceedings “Scanning probe microscopy – 2002”, Nizhny Novgorod: IPM RAS, 2002, pp.272-274.
60. B.N. Zaitsev. Atomic force microscopy in applied biological research. // Proceedings “Scanning probe microscopy – 2003”, Nizhny Novgorod: IPM RAS, 2003, pp.87.
61. A. Noy. Chemical force microscopy. // J. Dissertation Abstracts International, v.59, №1, 1999, p.0245.
62. D.V. Vezenov. Direct measurements of intermolecular forces by chemical force microscopy. // J. Dissertation Abstracts International, v.60, №3, 2000, p.1106.
63. В.И. Повстугар, С.Г. Быстров, С.С. Михайлова. Изучение локального химического строения поверхности с помощью зондовых методов. // Материалы всероссийского совещания “Зондовой микроскопии – 99”, Нижний Новгород: ИПМ УрО РАН, 1990, с.305-309.
64. Instruction manual Solver P47. // М.: Copyright © NT-MDT.
65. C.D. Frisbie, L.F. Rozsnyai, A. Noy et al. Functional group imaging by chemical force microscopy. // Science, v.265, 1994, pp.2071-2074.
66. J.-B.D. Green, M.T. McDermott, M.D. Porter. Nanometer-scale mapping of chemically distinct domains at well-defined organic interfaces using frictional force microscopy. // J. Phys. Chem., v.99, 1995, pp.10960-10965.
67. B. Bhushan, S. Sundararajan. Micro/nanoscale friction and wear mechanisms of thin films using atomic force and friction force microscopy. // Acta. Mater., v.46, №11, 1998, pp.3793-3804.
68. W.-K. Lee. Study on surface structure of amorphous polymer blends on the basis of lateral force microscopy. // Polymer, v.40, 1999, pp.5631-5636.
69. Z.Q. Wei, C. Wang, C.L. Bai. Surface imaging of fragile materials with hydrophobic atomic force microscope tips. // Surface Science, v.467, 2000, pp.185-190.

70. C. Ton-That, A.G. Shard, D.O.H. Teare et al. XPS and AFM surface studies of solvent-cast PS/PMMA blends. // *Polymer*, v.42, 2001, pp.1121-1129.
71. K. Hayashi, H. Sugimura, O. Takai. Force microscopy contrasts due to adhesion force difference between organosilane self-assembled monolayers. // *Appl. Surf. Sci.*, v.188, 2002, pp.513-518.
72. A.-S. Duwez, C. Poleunis, P. Bertrand et al. Chemical Recognition of antioxidants and UV-light stabilizers at the surface of polypropylene: atomic force microscopy with chemical modified tips. // *Langmuir*, v.17, 2001, pp.6351-6357.
73. D.A. Smith, S.D. Connell, C. Robinson et al. Chemical force microscopy: applications in surface characterization of natural hydroxyapatite. // *Analytica Chimica Acta*, v.479, 2003, pp.39-57.
74. Ch.C. Dupont-Gillain, I. Jacquemart. Patterned collagen layers on polystyrene: direct probing using AFM in the adhesion mapping mode. // *Surface Science*, v.539, 2003, pp.145-154.
75. J.E. Hudson, H.D. Abruna. Electrochemically controlled adhesion in atomic force spectroscopy. // *J. Am. Chem. Soc.*, v.118, 1996, pp.6303-6304.
76. D.V. Vezenov, A. Noy, L.F. Rozsnyai et al. Force titrations and ionization state sensitive imaging of functional groups in aqueous solutions by chemical force microscopy. // *J. Am. Chem. Soc.*, v.119, 1997, pp.2006-2015.
77. S.K. Sinniah, A.B. Steel, C.J. Miller et al. Solvent exclusion and chemical contrast in scanning force microscopy. // *J. Am. Chem. Soc.*, v.118, 1996, pp.8925-8931.
78. H. Zhang, H.-X. He, T. Mu et al. Force titration of amino group-terminated self-assembled monolayers of 4-aminothiophenol on gold using chemical force microscopy. // *Thin Solid Films*, v.327-329, 1998, pp.778-780.
79. H. Schönherr, Menno T. van Os et al. Towards mapping of functional group distributions in functional polymers by AFM force titration measurements. // *Chem. Commun.*, 8th May, 2000, pp.1303-1304.

80. B.D. Beake, G.J. Leggett, P.H. Shipway. Tapping mode and phase imaging of biaxially oriented polyester films. // *Surface and Interface Analysis*, v.31, 2001, pp.39-45.
81. B.Basnar, G. Friedbacher et al. Analytical evaluation of tapping mode atomic force microscopy for chemical imaging of surfaces. // *Appl. Surf. Sci.*, v.171, 2001, pp.213-225.
82. Y. Okabe, U. Akiba, M. Fujihira. Chemical force microscopy of $-CH_3$ and $-COOH$ terminal groups in mixed self-assembled monolayers by pulsed-force-mode atomic force microscopy. // *Appl. Surf. Sci.*, v.157, 2000, pp.398-404.
83. F. Moreno-Herrero, P.J. de Pablo, et al. Jumping mode scanning force microscopy: a suitable technique for imaging DNA in liquids. // *Appl. Surf. Sci.*, v.210, 2003, pp.22-26.
84. B. Hopp, N. Kresz, J. Kokavecz et al. Adhesive and morphological characteristics of surface chemically modified polytetrafluoroethylene films. // *Appl. Surf. Sci.*, v.221, 2004, pp.437-443.
85. S. Manne, H.J. Butt, S.A.C. Gould, et al. Imaging metal atoms in air and water using the atomic force microscope. // *Appl. Phys. Lett.*, v.56, №18, 1990, pp.1758-1759.
86. А.А. Бухараев, Р.И. Нургазизов, А.А. Можанова и др. Изучение с помощью атомно-силового микроскопа *in situ* кинетики жидкостного химического травления субмикронных пленок диоксида кремния. // *Микроэлектроника*, т.28, №5, 1999, с.385-394.
87. E.J. Wanless, T.J. Senden, A.M. Hyde et al. A new electrochemical cell for atomic force microscopy. // *Rev. Sci. Instrum.*, v.65, №4, 1994, pp.1019-1020.
88. S. Manne, P.K. Hansma, J. Massie et al. Atomic-resolution electrochemistry with the atomic force microscope: copper deposition on gold. // *Science*, v.251, 1991, pp.183-186.
89. В.Б. Байбурин, Ю.П. Волков. Двухкоординатное устройство перемещения объекта для сканирующего туннельного микроскопа. // *ПТЭ*, №5, 1996, с.124-125.
90. M.A. McCord. An X-Y-Z stage for scanning proximity microscopes using elastic elements. // *Rev. Scient. Instrum.*, v.62, №2, 1991, pp.530-531.
91. М.Л. Адамович, А.А. Косячков, В.Т. Черепин. Столик для дистанционного микроперемещения и микроповорота образца. // *ПТЭ*, №3, 1991, с.202-203.

92. B.D. Beake, G.J. Legget, P.H. Shipway. Frictional, adhesive and mechanical properties of polyester films probed by scanning force microscopy. // Surf. Interface Anal., v.27, 1999, pp.1084-1091.
93. I. Schmitz, M. Schreiner et al. Phase imaging as an extension to tapping mode AFM for the identification of material properties on humidity – sensitive surfaces. // Appl. Surf. Sci., v.115, 1997, pp.190-198.
94. S.N. Magonov, V.B. Elings, M.-H. Whangbo. Phase imaging and stiffness in tapping mode atomic force microscopy. // Surf. Sci. Lett., v.375, 1997, pp.I385-I391.
95. Attachment to Solver P47: Instruction manual liquid cell AU008. // М.: Copyright © NT-MDT.
96. Attachment to Solver Pro/Solver P47H-PRO: Instruction manual closed liquid cell MP3LC. // М.: Copyright © NT-MDT.
97. В.В. Иванов, С.Н. Паранин, А.Н. Вихрев и др. Эффективность динамического метода уплотнения наноразмерных порошков. // Материаловедение, №5, 1997, с.49-55.
98. П.В. Быков, Ф.З. Гильмутдинов, В.А. Волков и др. Влияние ионной имплантации на усталостную прочность титанового сплава ОТ-4. // Материаловедение, №11, 2003, с.30-34.
99. R.G. Valeev, V.F. Kobziev, O.A. Zolotaryova et al. The Structure and properties of nanocrystalline Ge. // Phys. Low-Dim. Struct., 1/2, 2002, pp.315-324.
100. Р.Г. Валеев, А.Н. Деев, Ю.В. Рац и др. Локальная атомная структура нанокристаллического GaAs по данным EXAFS-исследований. // Физика и техника полупроводников, т.35, №6, 2001, с.655-657.
101. А.М. Дорфман, А.М.Ляхович, В.И. Повстугар и др. Влияние режимов плазмообработки на морфологию поверхности и свойства пленок, полученных из гептана на стали. // Защита металлов, т.39, №1, 2003, с.70-77.

102. A.M. Lyakhovich, A.M. Dorfman, M.A. Shirobokov. Characteristics of Films Obtained in Plasma of Some Saturated Hydrocarbons. AFM Investigation. // Phys. Low-Dim. Struct., 5/6, 2002, pp.137-146.
103. Р.В. Соломатенко, В.И. Шевяков. Кремниевые кантилеверы и калибровочные решетки для сканирующих зондовых микроскопов. // Материалы совещания “Зондовой микроскопии – 2000”, Нижний Новгород: ИПМ РАС, 2000, с.315-320.
104. Catalog: “Golden” silicon cantilever. // М.: Copyright © NT-MDT, 2 p.
105. S.S.Mikhailova, O.M.Mikhaylyk, A.M.Dorfman, V.I.Povstugar. XPS study of finely dispersed iron powders modified by radiation-grafted acrylamide. // SIA, v29, 2000, pp.519-523.
106. В.И. Повстугар, А.А. Шаков, С.С. Михайлова и др. Разложение сложных рентгенофотозлектронных спектров с помощью быстрого дискретного преобразования Фурье и улучшенной процедурой сходимости решения. Оценка применимости методики. // Журнал аналитической химии, т.53, №8, 1998, с.795-799.
107. С. Сиггиа, Дж.Г. Ханна. Количественный органический анализ по функциональным группам. // М.: Химия, 1983, 672 с.
108. В.И. Повстугар, В.И. Кодолов., С.С. Михайлова. Строение и свойства поверхности полимерных материалов. // М.: Химия, 1988, 192 с.
109. Д.А. Фридрихсберг. Курс коллоидной химии. // Ленинград: Химия, 1974, 351 с.
110. А.В. Жихарев, С.Г. Быстров, О.В. Карбань. Устройство точного позиционирования зонда по двум координатам относительно исследуемого объекта для сканирующего зондового микроскопа (СЗМ). // Тезисы докладов 5-й Российской университетско-академической научно-практической конференции, Ижевск: УдГУ, 2001, Часть 9, с.58-59.
111. А.В. Жихарев, С.Г. Быстров, О.В. Карбань. Устройство точного позиционирования зонда для сканирующих зондовых микроскопов. // Приборы и техника эксперимента, 2003, №3, с.127-130.

112. А.П. Кондрашов, Е.В. Шестопапов. Основы физического эксперимента и математическая обработка результатов измерений. // М.: Атомиздат, 1977, 200 с.
113. A.V. Zhikharev, S.G. Bystrov, P.V. Bykov, A.Yu. Drozdov, V.Ya. Bayankin. Influence of Si⁺ and Ar⁺ implantation on surface layer structure and mechanical characteristics of titanium alloy. // Proceeding "Scanning probe microscopy-2002", Nizhny Novgorod: IPM RAS, 2002, pp.160-162.
114. A.V. Zhikharev, S.G. Bystrov, P.V. Bykov, A.Yu. Drozdov, V.Ya. Bayankin. Morphology of surface of OT4 alloy after ion implantation and fatigue strength test. // Phys. Low-Dim. Struct., 5/6, 2002, pp.201-208.
115. Е.В. Коллингз. Физическое металловедение титановых сплавов. // М.: Metallurgy, 1988, 224 с.
116. В.А. Колатчев. Физическая металлургия титановых сплавов. // М.: Metallurgy, 1976, 184 с.
117. А.В. Жихарев, С.Г. Быстров, О.В. Карбань. Применение сканирующей зондовой микроскопии для исследования структуры наноматериалов. // Сборник тезисов докладов 1-й Российской конференции молодых ученых по физическому материаловедению, Калуга: Манускрипт, 2001, с.104.
118. О.В. Карбань, Е.И. Саламатов, В.В. Иванов, С.Г. Быстров, А.В. Жихарев. АСМ-исследования нанокерамик Al₂O₃, спеченных при различных температурах. // Физикохимия ультрадисперсных систем. Сборник научных трудов 5-й Всероссийской конференции, Часть II, г.Екатеринбург: УрО РАН, 2001, с.128-132.
119. S.G. Bystrov, A.A. Shakov, A.V. Zhikharev. Probe modifications and development of model samples for use in chemical force microscopy. // Proceedings "Scanning probe microscopy-2002", Nizhny Novgorod: IPM RAS, 2002, pp.163-165.

120. S.G. Bystrov, A.A. Shakov, A.V. Zhikharev. Structure and characteristics of silicon probe tips for atomic force microscopy after plasma treatment. // *Phys. Low-Dim. Struct.*, 5/6, 2002, pp.47-53.
121. А.В. Жихарев, С.Г. Быстров, А.А. Шаков. Газожидкостный реактор для исследования химического строения поверхности веществ на зондовом микроскопе. // Тезисы докладов конференции молодых ученых Физико-технического института УрО РАН, Ижевск: ИПМ УрО РАН, 2002, с.17.
122. A.V. Zhikharev, S.G. Bystrov. Auxiliaries for scanning probe microscopes. // Proceedings “Scanning probe microscopy-2003”, Nizhny Novgorod: IPM RAS, 2003, pp.240-242.
123. А.В. Жихарев, С.Г. Быстров. Газожидкостная ячейка для сканирующих зондовых микроскопов. // *Приборы и техника эксперимента*, 2004, № 6, с.116-118.