

**МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ**

**Сумський державний університет**

Факультет електроніки та інформаційних технологій

Кафедра електроніки, загальної та прикладної фізики

«До захисту допущено»

Завідувач кафедри

Іван ПРОЦЕНКО

**КВАЛІФІКАЦІЙНА РОБОТА**

**на здобуття освітнього ступеня бакалавр**

зі спеціальності 171 – Електроніка

освітньо-наукової програми «Електронні інформаційні системи»

на тему: **МЕТОДИ СКАНУЮЧОЇ ЗОНДОВОЇ МІКРОСКОПІЇ ДЛЯ  
ДОСЛІДЖЕННЯ СТРУКТУРИ І МОРФОЛОГІЇ ФУНКЦІОНАЛЬНИХ  
НАНОМІРНИХ МАТЕРІАЛІВ**

Здобувача групи ЕП-91 Писарєва Олександра Володимировича

Кваліфікаційна робота містить результати власних досліджень. Використання ідей, результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело.

Олександр ПИСАРЄВ

Керівник, доцент кафедри  
електроніки, загальної та прикладної  
фізики, д.ф.-м.н., професор

Ігор ШПЕТНИЙ

**Суми – 2023**

СУМСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ УНІВЕРСИТЕТ  
ФАКУЛЬТЕТ ЕЛЕКТРОНІКИ ТА ІНФОРМАЦІЙНИХ ТЕХНОЛОГІЙ  
Кафедра електроніки, загальної та прикладної фізики  
Спеціальність 171 – Електроніка, освітньо-наукова програма  
«Електронні інформаційні системи»

ЗАТВЕРДЖУЮ

Зав. кафедри ЕЗПФ

І.Ю. Проценко

«18» травня 2023 року

**ІНДИВІДУАЛЬНЕ ЗАВДАННЯ**  
**НА КВАЛІФІКАЦІЙНУ РОБОТУ БАКАЛАВРА**

**Писарєва Олександра Володимировича**

Тема роботи **Методи скануючої зондової мікроскопії для дослідження структури і морфології функціональних наномірних матеріалів**

затверджена наказом по університету від «15» травня 2023 р., № 0499-VI

2. Термін здачі студентом закінченої роботи 16 червня 2023 року

3. Вихідні дані до роботи (актуальність, мета). Актуальність виробництва наноматеріалів визначається особливістю їхніх фізико-хімічних властивостей, що дозволяють створювати матеріали з якісно й кількісно новими властивостями. Застосування сучасних методів дослідження для вивчення та контролю фізичних властивостей, фазового складу та структури поверхні матеріалів є важливим. Найбільш молодим й разом з тим перспективним напрямком у дослідженні властивостей поверхні – є скануюча зондова мікроскопія. Мета кваліфікаційної роботи здобувача полягає в вивченні конструкцій та фізичних принципів роботи приладів для проведення аналізу поверхні плівкових матеріалів методами скануючої зондової мікроскопії, застосування даних методів для дослідження морфології та інших структурних характеристик плівкових зразків.

4. Зміст розрахунково-пояснювальної записки (перелік питань, що належить їх розробити)

1. Фізичні основи методів скануючої зондової мікроскопії.

2. Принцип дії та обладнання скануючої тунельної мікроскопії.

3. Принцип дії та обладнання атомно-силової мікроскопії.

4. Особливості властивостей функціональних нанорозмірних матеріалів.

5. Методика і техніка експерименту.

6. Аналіз результатів дослідження структурних характеристик плівки.

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

Слайд № 1. Актуальність та мета роботи.

Слайд № 2-4. Фізичні основи та прилади скануючої зондової мікроскопії.

Слайд № 5. Функціональні нанорозмірні матеріали

Слайд № 6-7. Методика і техніка експерименту.

Слайди 8-9. Аналіз результатів дослідження.

Слайд 10. Висновки.

6. Дата видачі завдання 18.05.2023 р.

### КАЛЕНДАРНИЙ ПЛАН

№	Назва етапів виконання кваліфікаційної роботи	Термін виконання етапів роботи	Примітка
1.	Аналіз літературних даних	до 07.06.2023 р.	<i>вик.</i>
2.	Вивчення методик, аналіз результатів досліджень.	до 13.06.2023 р.	<i>вик.</i>
3.	Оформлення тексту кваліфікаційної роботи.	до 15.06.2023 р.	<i>вик.</i>
4.	Попередній захист роботи	16.06.2023 р., онлайн	<i>вик.</i>
5.	Захист кваліфікаційної роботи		

Здобувач вищої освіти

Писарєв О.В.

Науковий керівник

Шпетний І.О.

## АНОТАЦІЯ

**Обсяг роботи:** 37 сторінок, 25 рисунків, 1 таблиця, 16 використаних джерел.

**Актуальність теми роботи.** Внаслідок прояву розмірних ефектів у плівкових матеріалах можливий прояв властивостей, що є недосяжними у масивному стані. Сканувальна зондова мікроскопія є одним із потужних сучасних методів дослідження морфології та локальних властивостей поверхні твердого тіла з високою просторовою роздільною здатністю.

Актуальність роботи полягає у тому, що методи скануючої зондової мікроскопії є перспективними методами для вивчення структури та морфології нано-матеріалів. Розробка та вдосконалення методів скануючої зондової мікроскопії є важливою проблемою сучасної науки. Оскільки властивості функціональних наномірних матеріалів залежать від їхньої мікроструктури, важливо підвищити точність існуючих методів дослідження цих матеріалів.

**Метою** кваліфікаційної роботи є вивчення конструкцій та фізичних принципів роботи приладів для проведення аналізу поверхні методами скануючої зондової мікроскопії, застосування даних методів для дослідження морфології та інших структурних характеристик плівкових зразків.

**Методи:** під час виконання роботи було проаналізовано матеріали, що стосуються дослідження морфології та структури поверхні плівкових матеріалів методами скануючої зондової мікроскопії.

### **Отримані результати:**

1. Було вивчено конструкційні та фізичні принципи роботи приладів, що використовуються для аналізу поверхні матеріалів, а також застосування цих методів для дослідження морфології та інших структурних характеристик плівкових зразків

2. Встановлено, що АСМ має нижчу роздільну здатність порівняно зі СТМ. Але на відміну від СТМ, метод АСМ дозволяє досліджувати як провідні матеріали, так і діелектрики.

3. Було використано програмне забезпечення Nova для обробки результатів, дослідження морфології поверхні плівкового зразка Ni (товщина плівки  $d=40\text{nm}$ ). За допомогою програми визначено середню арифметичну та середньоквадратичну шорсткість поверхні, максимальну висоту піку, структурну ентропію.

**Рекомендації щодо використання:** Отримані результати можна використати у плівковому матеріалознавстві для розуміння впливу метода конденсації у вакуумі на морфологію поверхні плівкового матеріалу, для контролю механічних параметрів плівки (наприклад, шорсткість поверхні).

**Ключові слова:** АТОМНО-СИЛОВА МІКРОСКОПІЯ, КАНТИЛЕВЕР, ЕФЕКТ ТУНЕЛЮВАННЯ, МОРФОЛОГІЯ ПОВЕРХНІ.

## ЗМІСТ

	С.
<b>ПЕРЕЛІК СКОРОЧЕНЬ, УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ ТА ТЕРМІНІВ.....</b>	<b>7</b>
<b>РОЗДІЛ 1. ФІЗИЧНІ ОСНОВИ ТА ПРИЛАДИ СКАНУЮЧОЇ ЗОНДОВОЇ МІКРОСКОПІЇ ДЛЯ ДОСЛІДЖЕННЯ СТРУКТУРНИХ ХАРАКТЕРИСТИК ПОВЕРХНІ МАТЕРІАЛІВ.....</b>	<b>8</b>
1.1 Скануюча тунельна мікроскопія.....	8
1.2 Скануюча атомно-силова мікроскопія.....	15
1.3 Функціональні нанорозмірні матеріали.....	18
<b>РОЗДІЛ 2. ЗАСТОСУВАННЯ СПЕЦІАЛІЗОВАНОГО ПРОГРАМНОГО ЗАБЕЗПЕЧЕННЯ СКАНУЮЧОЇ ЗОНДОВОЇ МІКРОСКОПІЇ ДЛЯ ДОСЛІДЖЕННЯ МОРФОЛОГІЇ ПОВЕРХНІ МАТЕРІАЛІВ.....</b>	<b>22</b>
2.1 Опис програми Gwyddion .....	22
2.2 Застосування програми Nova для аналізу морфології поверхні матеріалу.	25
<b>РОЗДІЛ 3 РЕЗУЛЬТАТИ ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ....</b>	<b>30</b>
3.1 Дослідження структурних характеристик плівкових матеріалів методом атомно-силової мікроскопії.....	30
<b>ВИСНОВКИ.....</b>	<b>35</b>
<b>СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ.....</b>	<b>36</b>

**ПЕРЕЛІК СКОРОЧЕНЬ, УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ ТА ТЕРМІНІВ**

СТМ – скануючий тунельний мікроскоп.

СЗМ – скануюча зондова мікроскопія.

РЕМ – растрова електронна мікроскопія.

АСМ – атомно-силовий мікроскоп.

НМ – наноматеріали.

## РОЗДІЛ 1

# ФІЗИЧНІ ОСНОВИ ТА ПРИЛАДИ СКАНУЮЧОЇ ЗОНДОВОЇ МІКРОСКОПІЇ ДЛЯ ДОСЛІДЖЕННЯ СТРУКТУРНИХ ХАРАКТЕРИСТИК ПОВЕРХНІ МАТЕРІАЛІВ

В сучасному світі розвиток науки та техніки супроводжується необхідністю розробки нових матеріалів [1], що мають властивості, необхідні для створення пристроїв зі збільшеною функціональністю. З цією метою, дослідники у всьому світі зосереджують свою увагу на наноматеріалах. Ці матеріали мають унікальні властивості, які роблять їх корисними в багатьох галузях, таких як медицина, електроніка, енергетика та інші. Однак, для того щоб досліджувати та використовувати ці матеріали, необхідні високоточні методи аналізу їх структури та морфології.

Дослідження структури та морфології функціональних нанорозмірних матеріалів має велике значення для сучасних наукових досліджень та інженерної практики. Оскільки властивості цих матеріалів залежать від їхньої мікроструктури, важливо розробити нові методи та підвищити точність існуючих методів дослідження цих матеріалів. Методи скануючої зондової мікроскопії є найбільш перспективними методами для вивчення структури та морфології наноматеріалів на молекулярному рівні. Розробка та вдосконалення методів скануючої зондової мікроскопії є важливою проблемою сучасної науки та технології.

### **1.1. Скануюча тунельна мікроскопія**

Усі методи скануючої тунельної мікроскопії (СТМ) базуються на ідеї проведенні локальних досліджень структури та властивостей конденсованої речовини за допомогою маленького зонда чи голки. Розмір цього зонда, що знаходиться поблизу досліджуваного зразка, становить лише кілька нанометрів. Відстань між зондом та поверхнею зразка становить від 0.1 до 10 нанометрів. Першим приладом, який використовує цю технологію, був тунельний мікроскоп



(СТМ), за допомогою якого винахідники змогли отримати зображення решітки на поверхні кремнію.

Метод СТМ швидко розвинувся після свого винаходу та призвів до створення групи методів скануючої зондової мікроскопії (СЗМ). Його унікальні можливості включають:

- 1) Просторова роздільна здатність у площині поверхні на рівні  $0.1\text{\AA}$  в перпендикулярному напрямку.
- 2) Можливість досліджень у різних умовах, включаючи надвисокий вакуум, атмосферу та рідини.
- 3) Отримання інформації про профіль поверхні, шорсткість, твердість, намагніченість, локальну роботу виходу і щільність електронних станів з атомним дозволом.
- 4) Робота у широкому діапазоні температур від 4 до 1000 К.
- 5) Створення комбінованих дослідних комплексів, як РЕМ-СТМ.
- 6) Використання різних типів зразків, включаючи провідні, непровідні, магнітні та біологічні.

Методи СЗМ знайшли широке застосування у фізиці, хімії поверхні на атомному рівні (адсорбція плівок, нанокаталіз, дефекти поверхні), нанотехнологіях, біології та медицині (дослідження вірусів, ДНК). СТМ не надає повного кристалографічного опису структури поверхні, але дозволяє безпосередньо бачити розміщення атомів. Тим не менш, СТМ має цінність у тому, що він надає пряму картину розташування поверхневих атомів та допомагає усвідомлено моделювати поверхневу структуру у поєднанні з дифракційними методами [1].

Робота СТМ заснована на двох основних факторах: зворотному п'єзоелектричному ефекті, який виникає при застосуванні електричного поля до п'єзоелектричного матеріалу, та ефект тунелювання заряду через потенційний бар'єр. Обидва ці ефекти відомі вже давно. Прогрес у галузі електроніки та обчислювальної техніки дозволив виділити корисний сигнал із загальної взаємодії зонда з поверхнею, що призвело до розробки скануючого мікроскопа. Цей прилад

дозволяє фільтрувати та обробляти інформацію, що відкриває нові можливості для дослідження.

Для отримання зображення за допомогою СТМ використовується провідний наконечник з загостреним кінцем, до якого прикладена напруга зсуву між ним та зразком. Коли наконечник наближується до зразка на відстань близько  $10 \text{ \AA}$ , електрони зі зразка "тунелюють" через зазор у кінчику наконечника або в зворотному напрямку, залежно від напруги зсуву. Тунельний струм, який виникає, залежить від відстані між наконечником та зразком і використовується для створення зображення. Цей метод працює лише з провідниками або напівпровідниками, і не може використовуватися для отримання зображень ізоляційних матеріалів (рис. 1.1) [2].

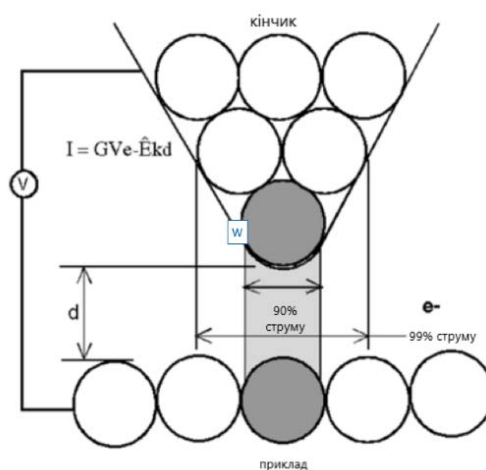


Рисунок 1.1 – Схематичний вигляд взаємодії зонда та зразка для СТМ [2]

Принцип дії СТМ (рис. 1.2) полягає у тунелюванні електронів через потенційний бар'єр. Він представлений як непровідний вакуумний зазор, що розташований між металевим зондом і провідним зразком у зовнішньому електричному полі.

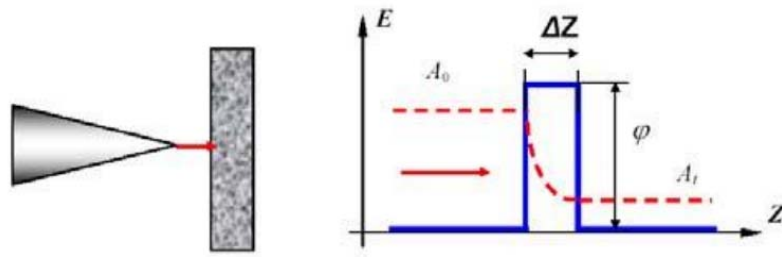


Рисунок 1.2 – Тунелювання електронів через потенційний бар'єр [3]

Коли зонд наближується до зразка на відстань кількох ангстремів, створюється тунельно-прозорий потенційний бар'єр, розміри якого залежать від значень роботи виходу електрона із матеріалу зонда  $f_r$  та зразка  $f_s$ . При ретельному вивченні бар'єру можна припустити, що він є прямокутним з ефективною висотою, що дорівнює середній енергії виходу матеріалу:

$$\varphi = 0.5(\varphi_p + \varphi_s) \quad (1.1)$$

Ймовірність тунелювання частинки крізь потенційний бар'єр становить:

$$W = \frac{|A|^2}{|A_0|^2} = e^{-k\Delta Z}, \quad (1.2)$$

Постійна згасання, для тунельного контакту між 2-ма металами, розділеного потенційним бар'єром шириною дельта зет, дорівнює:

$$k = (4\pi/h)(2m\varphi)^{1/2} \quad (1.3)$$

У відсутності зовнішнього поля електрони в контактах заповнюють стани до рівня Фермі, без чіткої границі. Зовнішнє поле зсуває енергетичні рівні і створює вільні місця в правому контакті. Це дозволяє електронам з лівого

контакту переходити через бар'єр за допомогою тунельного ефекту і переносити струм з енергією у межах  $e$ . Величина струму залежить від різниці в кількості електронів у лівому і правому контакті, помноженої на ймовірність переходу за одиницю часу [3].

Будова СТМ показана на рисунку 1.3. Корпус мікроскопа складається з двох основних частин: підставки мікроскопа та механізму наближення.

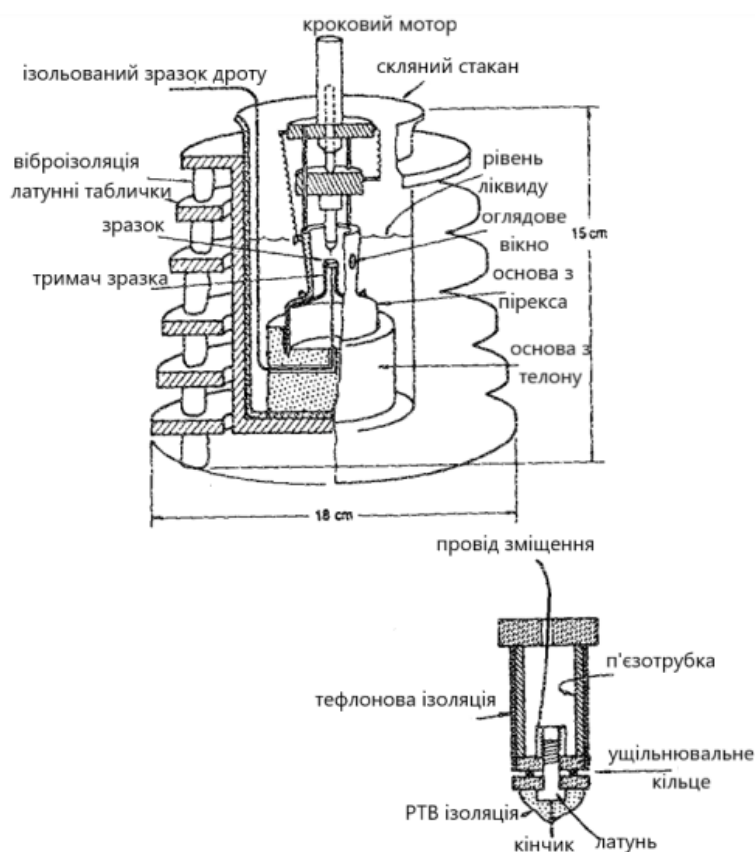


Рисунок 1.3 – Конструкція СТМ [4]

Основа СТМ виготовлена з пірекса. Вона містить точки для кріплення тримачів зразків. Також містить кріплення та опори для механіки наближення. Механізм наближення має точки позиціонування, отримані шліфуванням трьох однаково віддалених ямок у верхній поверхні основи. В основі мікроскопа було передбачено оглядовий отвір, щоб полегшити позиціонування грубого наконечника/зразка та дозволити внутрішню частину конструкції. Тефлонова

опора підвищує стабільність мікроскопа та знизилася ефективність вібраційного зв'язку з СТМ.

Механіка наближення, забезпечується за допомогою пружин, які утримували механізми на основі пірекса. Направляючі для п'єзоелектричного сканера і наконечника склалися з трьох стрижнів з нержавіючої сталі, які були запресовані в сталеву пластину. Сканер і наконечник були встановлені на нижній пластині з нержавіючої сталі, яка була підпружинена до верхньої пластини двома пружинами. Щоб контролювати підхід між зразком і наконечником, другу пластину проштовхували до зразка кроковим двигуном, який був прикріплений до верхньої пластини [4].

Перший спосіб використання СТМ – це вимірювання топографії поверхні зразка (рис. 1.4). Це можна зробити двома способами. В обох випадках напруга зразка –  $V_s$  підтримується постійною. У режимі постійного струму кінчик сканує всю поверхню зразка, а висота кінчика  $z$  контролюється контуром зворотного зв'язку таким чином, щоб підтримувати постійний тунельний струм  $I_t$ . У цьому випадку висота кінчика  $z(r) = z_0(r) + d$  фіксує профіль  $z_0(r)$  поверхні зразка, який містить гофри атомної решітки. У режимі постійної висоти кінчик знову сканує поверхню зразка, цього разу на постійній висоті  $z$ , і тунельний струм  $I_t(r)$  вимірюється на кожному положення. Використовуючи залежність струму від відстані від кінчика до зразка  $d(r) = z - z_0(r)$ ,  $I_t(r)$  можна використовувати для визначення профілю поверхні  $z_0(r)$  зразка.

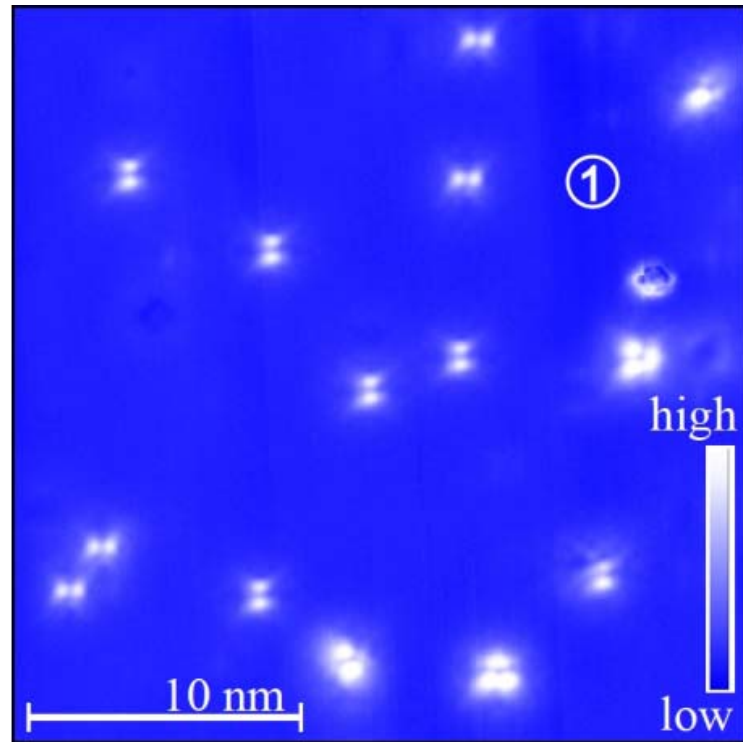


Рисунок 1.4 – Топографічне зображення LiFeAs з домішками в яскравому контрасті [5]

СТМ вимірює локальну щільність станів зразка, використовуючи той факт, що:

$$\frac{dI_t}{dV_s} = C(d) \times \rho_s(\mathbf{r}, \epsilon = E_F - eV_s) \quad (1.4)$$

Де  $C(d)$  є експоненціальною функцією відстані  $d$  між наконечником і зразком. Таким чином, локальну щільність станів, можна виміряти, зберігаючи кінчик на постійній висоті та положенні та вимірюючи тунельну провідність  $dI_t/dV_s$  під час розгортки  $V_s$  (рис. 2.8). Є два способи вимірювання  $dI_t/dV_s$ : перший спосіб полягає в вимірюванні даних  $I_t - V_s$  і виконанні чисельного диференціювання. Цей метод забезпечує високу швидкість збору даних, однак процес чисельного розрізнення вносить шум у вимірювання. Другий метод полягає у використанні синхронізованого підсилювача для модуляції  $V_s$

невеликою напругою. Використовуючи умову та розгортаючи її в ряди, можна знайти, що:

$$I_t = I_t^{DC} + \frac{dI_t}{dV_s} V_s^{AC} \sin(\omega t) + \mathcal{O}\left((V_s^{AC})^2\right) \quad (1.5)$$

Сигнал при  $\omega$  пропорційний  $dI_t/dV_s$ <sup>4,5</sup>. Ця техніка може підвищити чутливість вимірювання, якщо  $\omega$  вибрано так, щоб воно було далеко від частот джерел шуму. Однак постійна часу синхронізованого підсилювача становить близько 10 мілісекунд, що при повторенні для кожної точки даних може значно знизити швидкість збору даних.

## 1.2. Скануюча атомно-силова мікроскопія

Атомно-силова мікроскопія (АСМ) впроваджено у 1986 році Г. Біннігом, К. Куейтом та Кр. Гербер. Один із співавторів цього мікроскопа, Р. Біннінг, також розробив скануючий тунельний мікроскоп, який було розглянуто раніше. Робота АСМ заснована на взаємодії сили між зондом та поверхнею зразка. Для реєстрації цієї взаємодії використовують спеціальний зондовий датчик. Він реєструє сили взаємодії між кінчиком зонда та досліджуваною поверхнею. Зонд знаходиться на кінці гнучкої балки, відомої як кантилевер, і здатний згинатися під впливом різних молекулярних сил, що виникають між досліджуваною поверхнею та кінчиком зонда. Розмір деформації кантилевера залежить від рельєфу зразка. На відміну від методу скануючої тунельної мікроскопії, де реєструється тунельний струм і зонд не контактує з поверхнею зразка. У методі АСМ зонд безпосередньо переміщується по досліджуваній поверхні. Завдяки цьому методу можна вивчати морфологію провідних та непровідних матеріалів, таких як діелектрики, біоматеріали та інші об'єкти без значного пошкодження та підготовки поверхні об'єкта. Метод дозволяє визначати локальну атомну конфігурацію, а також магнітні, електричні, теплові та хімічні властивості поверхні [1].

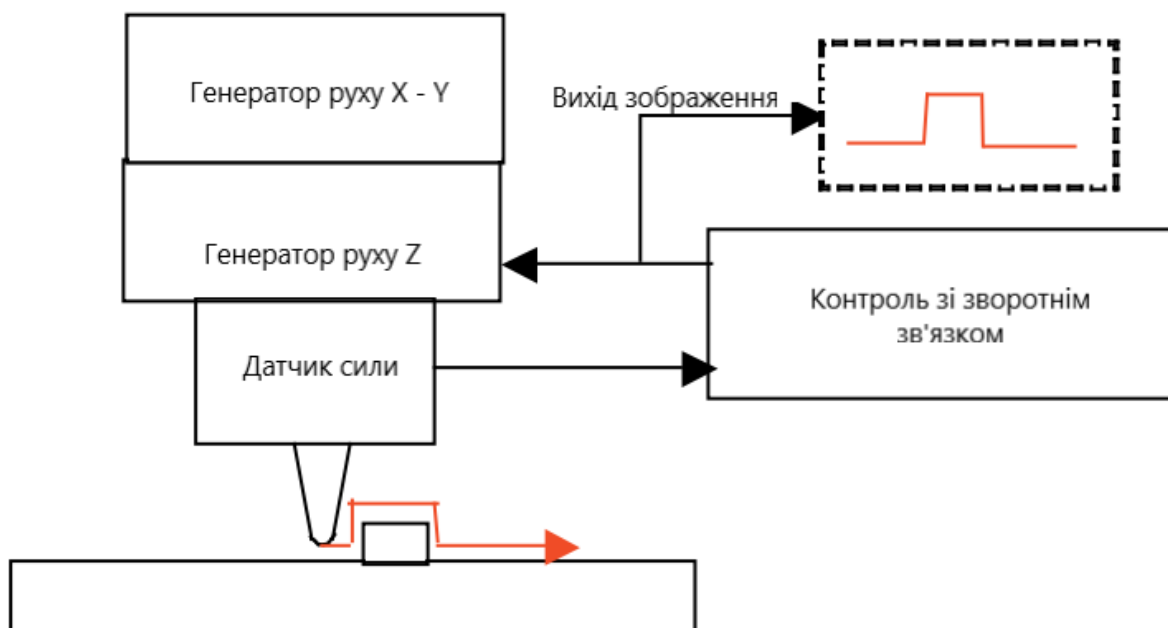


Рисунок 1.5 – Схематичне зображення принципу дії АСМ [6]

На відміну від традиційних мікроскопів, АСМ не покладається на електромагнітне випромінювання, таке як пучки фотонів, або електронів, для створення зображення. АСМ — це механічний прилад для формування зображень, який вимірює тривимірну топографію, а також фізичні властивості поверхні за допомогою загостреного зонду. Рисунок 1.5 показує наглядну структурну схему АСМ.

У АСМ сила між наноскопічною голкою та поверхнею вимірюється за допомогою датчику, де вихідний сигнал потім надсилається на контролер зворотного зв'язку, який потім керує генератором Z руху. Контролер зворотного зв'язку використовується для підтримки фіксованої відстані між зондом і зразком. Потім генератори руху X-Y переміщують зонд поверхнею по осях X і Y. Рух зонда контролюється та використовується для створення зображення поверхні [6].

АСМ використовує п'єзoeлектричні перетворювачі (п'єзoeлектричні сканери), датчики сили та керування зворотним зв'язком. Перетворювач переміщує наконечник над зразком, датчик зчитує силу між наконечником і поверхнею, а керування зворотним зв'язком підтримує фіксовану силу між наконечником і зразком. АСМ вимірює силу між зондом та поверхнею, а також



сканує зонд над поверхнею. Крім того, є механізм грубого підходу – двигун Z, який дозволяє переміщувати сканер АСМ до зразка. Також доступні стільники X-Y позиціонування, які не є обов'язковими, але корисні для позиціонування функцій для зображення під зондом, а також оптичний мікроскоп для перегляду зонда та поверхні. Для підтримки сканера АСМ потрібна механічна конструкція. У конструкції столика важливо, щоб усі механічні компоненти між зондом та поверхнею, були дуже жорсткими. Якщо механічні частини не будуть жорсткими, то зонд буде вібрувати відносно зразка та вносити небажаний шум у зображення. Взагалі, якщо розмір мікроскопа менший, то він буде менш чутливим до зовнішніх вібрацій. Створення жорсткої механічної конструкції є складнішим зі збільшенням розміру зразка. Найвищу роздільну здатність мають дуже малі АСМ, щоб механічні елементи були жорсткими, а мікроскоп не був чутливим до зовнішніх вібрацій (або шуму). [7].

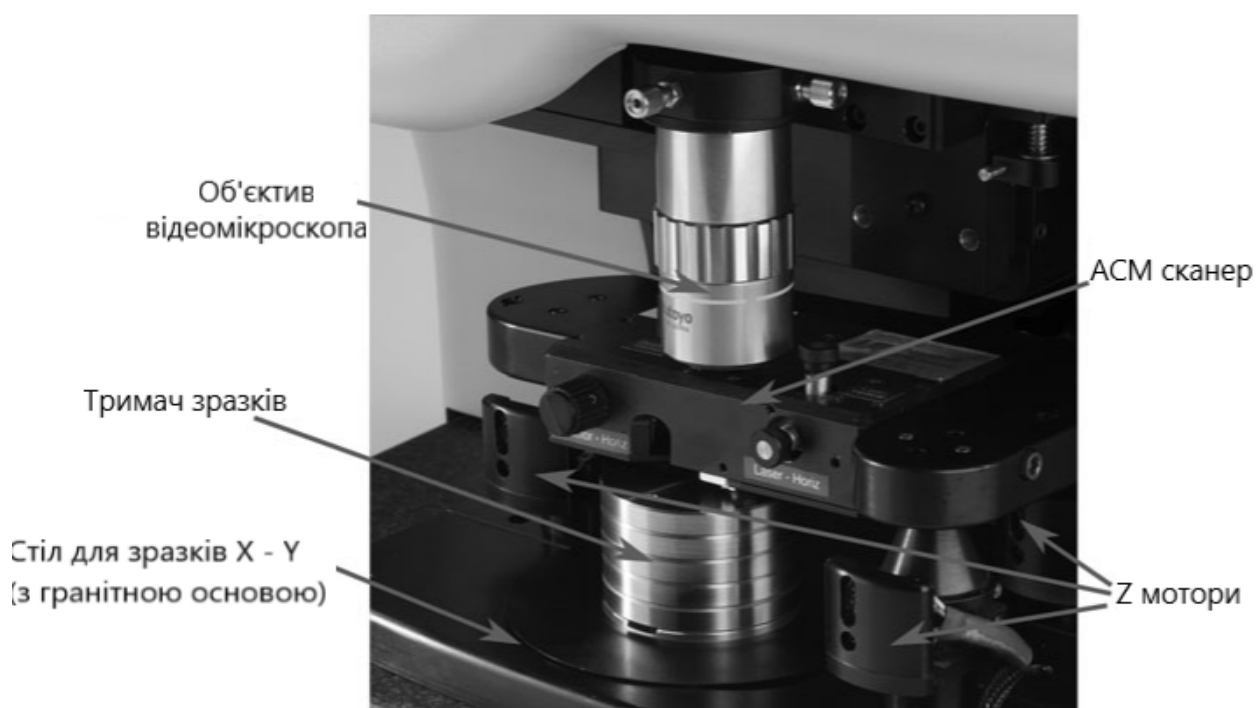


Рисунок 1.6 – Конструкція АСМ [7]

АСМ має нижчу роздільну здатність порівняно зі СТМ. На відміну від СТМ, метод АСМ дозволяє досліджувати як провідні, а й непровідні об'єкти. Це дозволяє проводити дослідження поверхні як у повітрі, і у розчинах. Навіть при вимірюваннях на повітрі між зондом і поверхнею виникає водяне середовище через конденсацію атмосферної вологи, в якій кантилевер переміщується в процесі сканування.

Основним завданням дослідження методами СЗМ, включаючи АСМ, вивчення нанорозмірних об'єктів органічного і неорганічного походження є розробка методики таких вимірів. Деякі питання, пов'язані з дослідженням структури волокон тканин, модифікованих різними видами наноматеріалів (нанотрубками та наночастинками), обговорюються. Також наведено результати досліджень сучасної елементної бази електронної техніки, включаючи дослідження переходу прп у МОП-транзисторах з використанням методу АСМ.

У контактному режимі АСМ, при використанні металізованого зонда, можна одночасно вимірювати морфологію поверхні та тунельний струм, що дозволяє оцінити опір розтіканню. Цей підхід використовувався у дослідженні впливу відпалу тонкоплівкових шарів  $\text{HfO}_2$  завтовшки близько 3 нм на морфологію та електричні властивості поверхні кремнію [1].

Фізичні методи дослідження застосовуються визначення розміру, форми, атомної і електронної структури наноматеріалів. Детальне знання структури наночастинок відіграє важливу роль у розумінні їх фундаментальних властивостей та можливостей для технологічного застосування. Дослідження проводяться на різних рівнях складності, включаючи склад, структуру та мікроструктуру поверхонь. Для вивчення поверхневих властивостей широко застосовується АСМ [8].

### **1.3. Функціональні нанорозмірні матеріали**

Нано-матеріали (НМ) – це матеріали, які складаються з дисперсних або масивних структурних елементів, таких як зерна, кристаліти, блоки та кластери,

які мають геометричні розміри, що не перевищують 100 нм у хоча б одному вимірі. Г. Глейтер розподілив НМ на три групи [9]:

- Нано-частинки (нано-об'єкти нульвимірні (0D)). Вони містять від декількох десятків до декількох тисяч атомів, що згруповані зв'язками у формі клітин;
- Нано-шари, поверхневі структури та плівки (нано-об'єкти одновимірні (1D)) – це циліндричні об'єкти, що мають один вимір в мікронах і двох нанометрів;
- Об'ємні нано-структурні матеріали (нано-об'єкти двовимірні (2D)) – це плівка або покриття, де товщина сягає до декількох нанометрів на підкладці.



Рисунок 1.7 – Класифікація НМ [10]

Але, для повного розглядання НМ потрібно розглядати їх у більш широкій класифікації, де враховується структури та функції. Це розглянуто на рисунку 1.7.

Нано-трубки (рис. 1.8) – це квазіодномірні нано-структури, циліндричної форми, де стінки складаються з гексагональних вуглецевих структур  $C_6$ . Нано-трубки відкрито у 1991 р. На сьогоднішній день налічують понад 7000 публікацій щодо досліджень даної класифікації НМ. Вони мають фізико-технічні властивості, що обумовлені високою міцністю вуглець-вуглецевих зв'язків,

сітчастою гексагональною будовою і відсутністю дефектів, а також тим, що довжина нано-трубок в десятки разів перевищує діаметр [9].



Рисунок 1.8 – Зображення атомної структури нано-трубки [9]

Нано-алмази (рис. 1.9) – це вуглецеві нано-матеріали з атомами вуглецю, які мають характерні риси алмазу і їх електронна конфігурація близька до  $sp^3$ . Нано-алмази містять квазінульмірні та квазіодномірні структури, що бувають порожнистими або монолітними. Морфологія нано-структур нано-алмазів може бути різною, включаючи нано-голки, нано-волокна тощо.

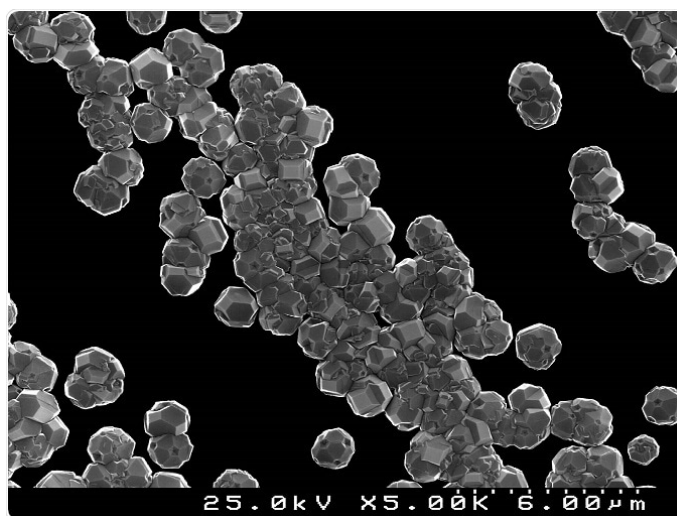


Рисунок 1.9 – Нано-алмаз, вирощений синтетичним шляхом у лабораторії

На сьогоднішній день термін нанотехнології знайшов дуже широке використання в науці, промисловості, сучасних досягненнях мікроелектроніки.

Нанотехнології є новим досить ефективним напрямком розвитку конструкційних матеріалів. Наноструктурні об'ємні матеріали відрізняються великою міцністю при статичному навантаженні, а також твердістю в порівнянні з матеріалами зі звичайною величиною зерна. Тому основний напрямок їхнього застосування в теперішній час - це використання в якості високоміцних і зносостійких матеріалів.

По геометричних ознаках будь-які наноструктурні матеріали, у тому числі й конструкційні, можна класифікувати у відповідності із розмірністю характерних для них наноструктурних одиниць. При цьому наноматеріали мають розмір основних структурних одиниць (зерен, кристалітів, шарів, включень) менш 100 нм. У випадку об'ємних наноструктурних матеріалів - це тривимірні зерна й кристаліти. Наноструктуровані поверхневий шар і шарувата структура характерні для двовимірних наноструктур.

## РОЗДІЛ 2

### ЗАСТОСУВАННЯ СПЕЦІАЛІЗОВАНОГО ПРОГРАМНОГО ЗАБЕЗПЕЧЕННЯ СКАНУЮЧОЇ ЗОНДОВОЇ МІКРОСКОПІЇ ДЛЯ ДОСЛІДЖЕННЯ МОРФОЛОГІЇ ПОВЕРХНІ МАТЕРІАЛІВ

#### 2.1. Опис програми Gwyddion

Gwyddion - це програмне забезпечення для аналізу СЗМ-даних, яке надає швидку та надійну обробку даних для користувачів СЗМ. Воно дозволяє виконувати всі основні операції, необхідні для оцінки даних, отриманих за допомогою СЗМ. Функціональність включає базову візуалізацію даних СЗМ, відображення 3D-даних OpenGL, багатоканальну обробку, корекцію нахилу та неплоскостності, виділення та обробку профілів, фільтрування даних, основні статистичні функції та величини, оцінку параметрів шорсткості ISO, спеціальні статистичні функції, інтегральні перетворення, виправлення дефектів зображення та підтримку мозаїчних зображень. Крім того, Gwyddion доступний для всіх операційних систем, може читати понад 80 форматів файлів СЗМ та має відкритий вихідний код, що дозволяє користувачам перевірити і покращити його функціонал [12].

Статистичний аналіз широко використовується в програмному забезпеченні СЗМ для оцінки параметрів шорсткості поверхні. У програмі Gwyddion є багато статистичних функцій і величин, які не відрізняються від інших інструментів обробки даних СЗМ. Особливістю є можливість обчислення статистичних параметрів з довільних непрямокутних вибірок, які можуть бути обрані користувачем або за допомогою алгоритму сегментації [13].

Головне вікно (рис. 2.1), або вікно інструментів, це одне з двох вікон, що відкриваються під час запуску Gwyddion (якщо не вказано файли для відкриття). Друге вікно – браузер даних. Закриття головного вікна призводить до виходу з Gwyddion.

Вікно інструментів містить набір меню Gwyddion та кілька рядків із кнопками для звичайних функцій та інструментів. У меню функції наявні наступні:

- Меню "Файл" включає команди для завантаження та збереження файлів.
- Меню "Правка" надає команди для керування історією редагування (Скасувати, Повторити) та редактори для різних глобальних ресурсів, таких як градієнти та матеріали для представлення даних у псевдоколірній шкалі та тривимірному вигляді, а також кольори за замовчуванням для масок.
- Меню "Обробка даних" автоматично будується з усіх модулів обробки даних, які розташовані в каталозі "module" установки Gwyddion. Це меню разом з панеллю кнопок "Інструменти" містить більшість команд, необхідних для аналізу даних СЗМ.
- Меню "Графік" аналогічне меню "Обробка даних", але містить функції для роботи з графіками, включаючи апроксимацію функціями та експорт даних графіків.
- Меню "Об'ємні дані" подібно до функцій меню "Обробка даних", але містить функції для роботи з об'ємними даними.
- Меню "Дані XYZ" також подібне до функцій меню "Обробка даних", але містить функції для роботи з даними XYZ.

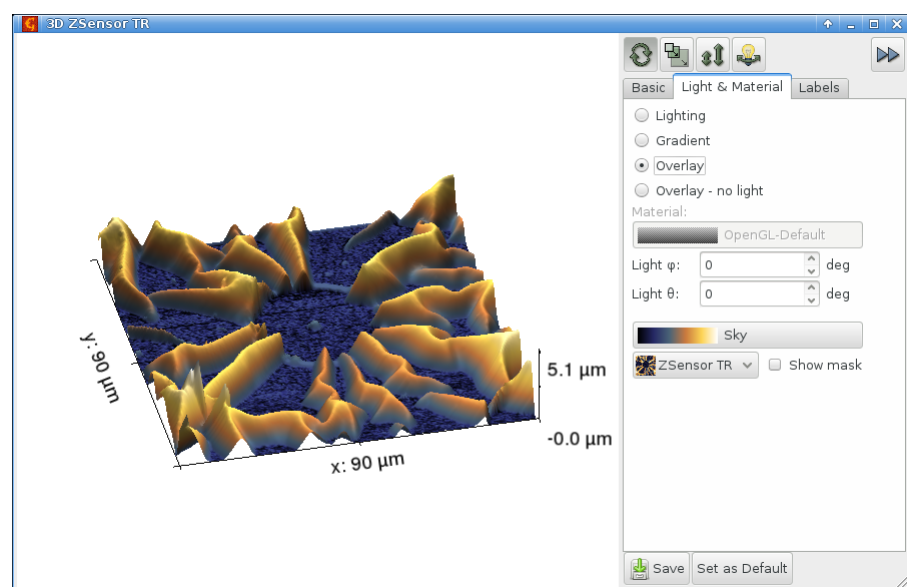


Рисунок 2.1 – Зображення структури матеріалу у Gwyddion [12]

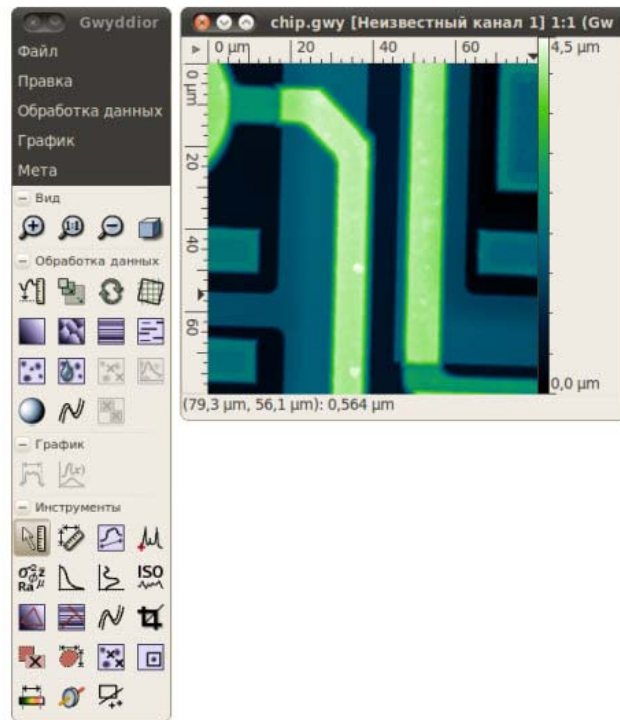


Рисунок 2.2 – Головне вікно програми Gwyddion [13]

Операції створення та модифікації маски включають маркування зерен, граней заданого нахилу або дефектів, ручне редагування маски за допомогою редактора, який дозволяє малювати прямокутники, еліпси або вільні форми, глобальні операції, такі як інверсія, скорочення або збільшення, а також маркування даних на основі значень інших даних.

Операції з маскованими даними можна поділити на дві основні групи: операції, що характеризують окремі частини маски, такі як зерна або частинки, і застосування маски для включення або виключення відповідних даних. Друга група включає розрахунок різних статистичних величин, таких як мінімум, максимум, середнє, середньоквадратичне значення, площа поверхні, глобальна кривина тощо, вирівнювання (наприклад, побудова площини, фасети або поліномів), а також інтерполяцію та арифметичні операції з даними. Наприклад, можливо об'єднати пікселі двох зображень 1 і 2 на основі маски на третьому зображенні.



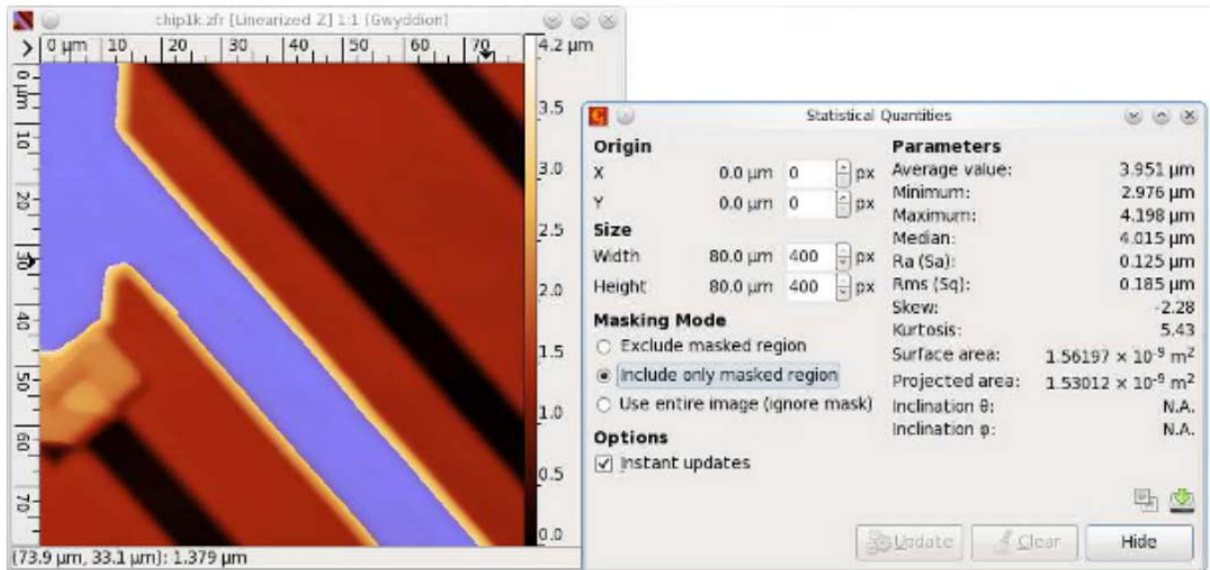


Рисунок 2.3 – Скріншот Gwyddion з СЗМ-зображенням поверхні мікрочіпа поверхневі та статистичні величини, разом з оціненими результатами статистичної грубості [14]

Наприклад, на рисунку 2.2 показана маска, створена на основі даних СЗМ, що представляють поверхню мікрочіпа, разом з оціненими результатами статистичної оцінки. Маска була отримана шляхом вибору алюмінієвих з'єднань у мікросхемі за допомогою комбінації порогового значення та ручного визначення. Також можуть бути використані додаткові дані, наприклад, для оцінки локальної теплопровідності.

## 2.2. Застосування програми Nova для аналізу морфології поверхні матеріалу

Програма Nova призначена для роботи з приладами, що випускаються компанією "НТ-МДТ". У програмі управління Nova реалізовано можливості для налаштування АСМ, переміщення платформою та сканером, управління додатковими елементами, проведення спектроскопічних вимірювань, статистичних розрахунків.

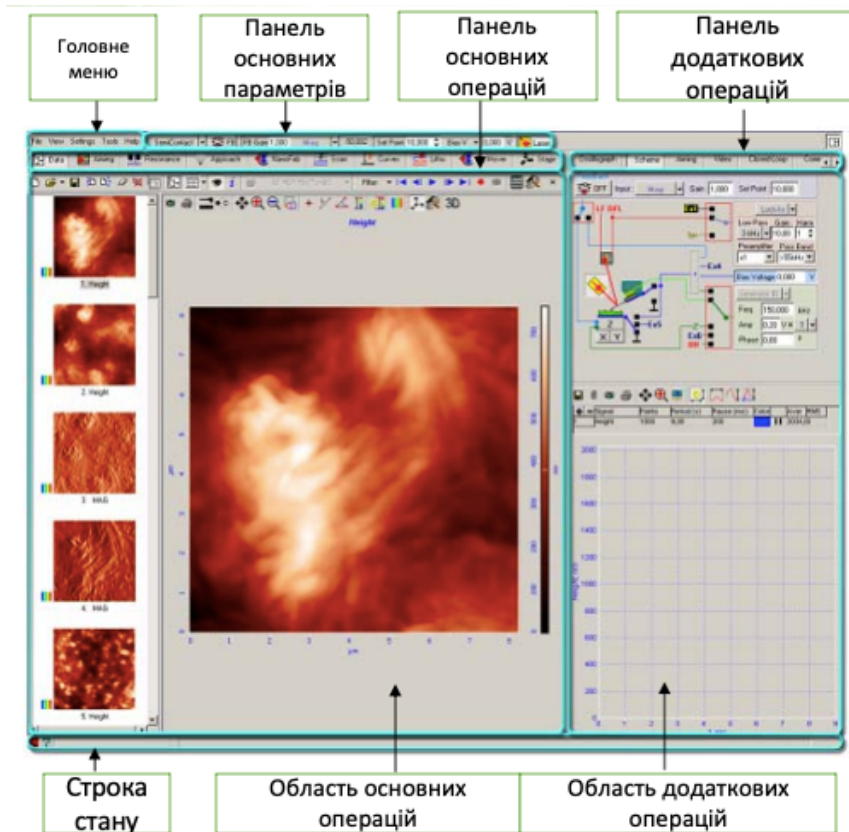


Рисунок 2.4 – Інтерфейс програми Nova з отриманим зображенням з АСМ і основними елементами керування програмою [14]

Панель основних параметрів містить ряд елементів управління, що часто використовуються, що дозволяють задавати основні параметри для роботи з приладом.

Панель основних операцій містить кнопки, за допомогою яких в області основних операцій перемикаються вкладки. Назви кнопок відповідають назвам операцій. Кнопки розташовані відповідно до найбільш типового порядку роботи із приладом. За допомогою кнопок панелі основних операцій можна швидко переходити у відповідні вкладки. Кожна вкладка має свою групу елементів керування та параметрів. Панель додаткових операцій містить кнопки, за допомогою яких у області додаткових операцій перемикаються на вкладки. Кожна вкладка має свою групу елементів керування та параметрів.

Вкладка Data призначена для роботи з файлами даних, отриманими на приладах. Кожен файл містить один або кілька кадрів. Файли переглядаються та редагуються за допомогою інструментів вкладки Data.

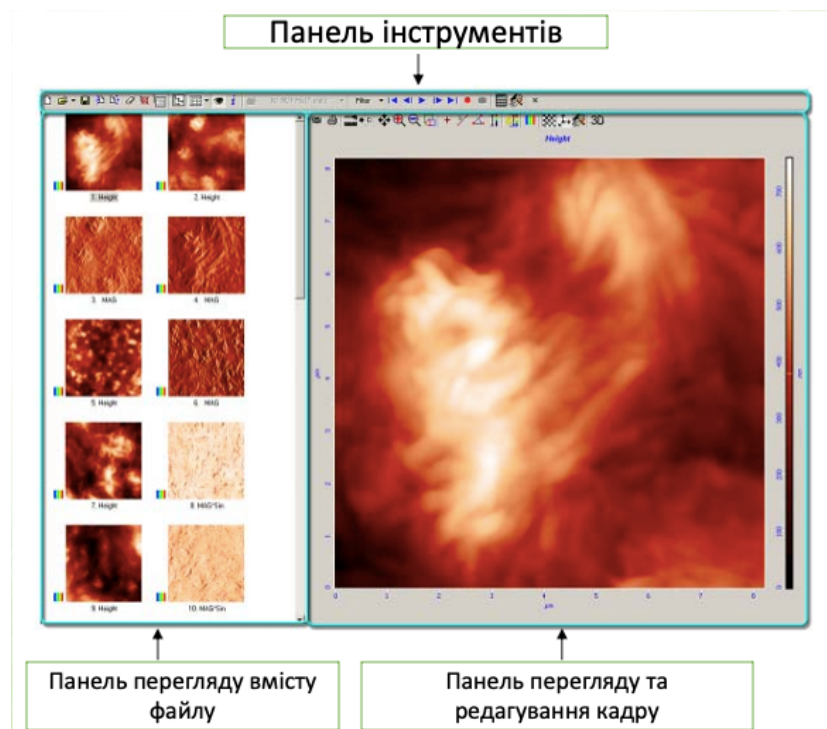


Рисунок 2.5 – Панель роботи з даними [14]

Програмне забезпечення зондових мікроскопів компанії NT-MDT містить меню "GRAIN ANALYSIS" ("Аналіз частинок"), призначене для статистичної обробки зображення поверхні, що складається з рівної площини та виступають над її рівнем (або поглиблених нижче її рівня) об'єктів. Прикладами типових об'єктів дослідження є піти CD/DVD матриць та дисків, мікро- та нанорозмірних частинок, біологічних об'єктів тощо. За допомогою цього інструменту можна визначати геометричні розміри частинок у площині та в обсязі, апроксимувати їх відомими геометричними фігурами такими, як прямокутник, еліпс і прямокутник зі спряженими кутами. На основі цієї апроксимації визначати їх напрямок, кути та ін. параметри. Крім цього можна будувати розподіли (гістограми) різних характеристик об'єктів, а також редагувати дані, використовуючи ці показники.

Перед викликом меню «GRAIN ANALYSIS» необхідно отримати або вибрати зображення (скан) поверхні гарної якості, що містить не менше одного

об'єкта. Перед статистичною обробкою об'єктів на площині скана слід навести поверхню до придатного вигляду, тобто. щоб площина поверхні не містила нахилу.

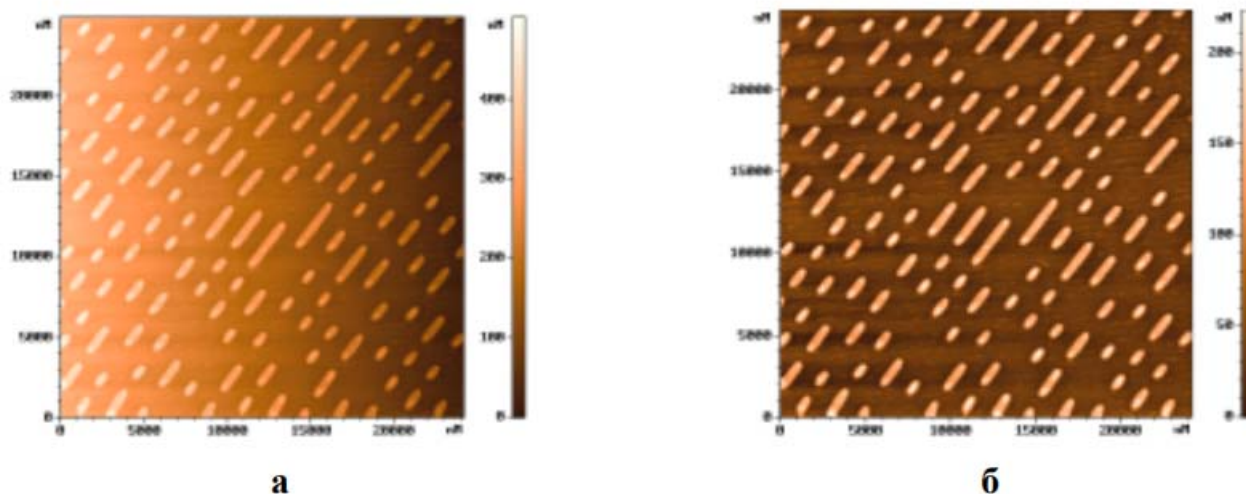


Рисунок 2.6 – Зображення отримане АСМ нікелевих СД матриць: а) зображення до віднімання площини першого порядку; б) зображення після віднімання [15]

Для виділення об'єктів аналізу використовується метод їх перерізу горизонтальними площинами, за рівнями  $Z_1$  та/або  $Z_2$ . Рівні січної площини визначаються виходячи з гістограми по висотах об'єктів. Якщо провести площину 1 на малій висоті, ми визначимо три об'єкти, якщо площина 2 на більшій висоті - лише два

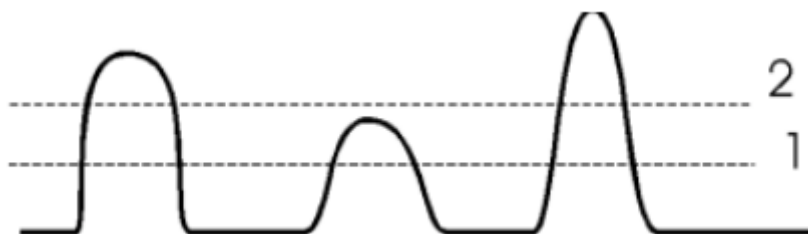


Рисунок 2.7 – Приклад вибору об'єктів за їх висотою [15]

Розрахунок значень геометричних параметрів відбувається одночасно для всіх виділених об'єктів. Для спостереження значень геометричних параметрів служить додаткове вікно.



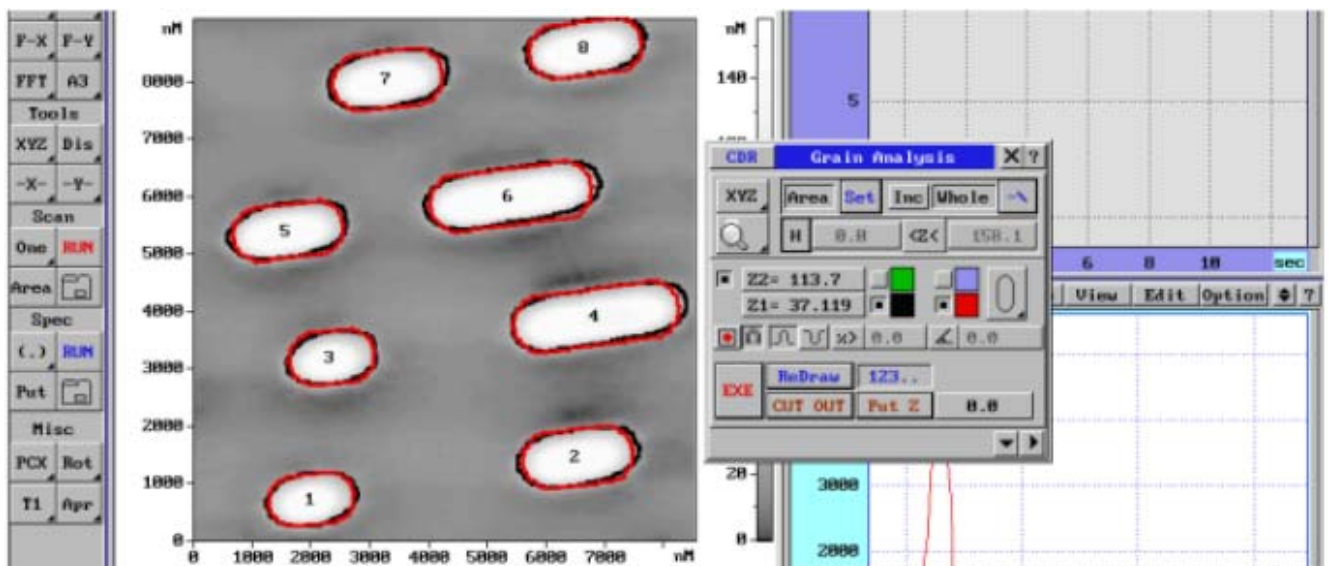


Рисунок 2.8 – Автоматично обрані об'єкти програмою за обраною висотою [14]

В меню "GRAIN ANALYSIS" існує можливість побудови гістограми по кожному з обчислених параметрів. Перед побудовою гістограми потрібно активізувати потрібний параметр з таблиці. У такій гістограмі по осі абсцис відкладаються значення обраного параметра кожного пронумерованого об'єкта, а по осі ординат - кількість об'єктів з цим значенням цього параметра

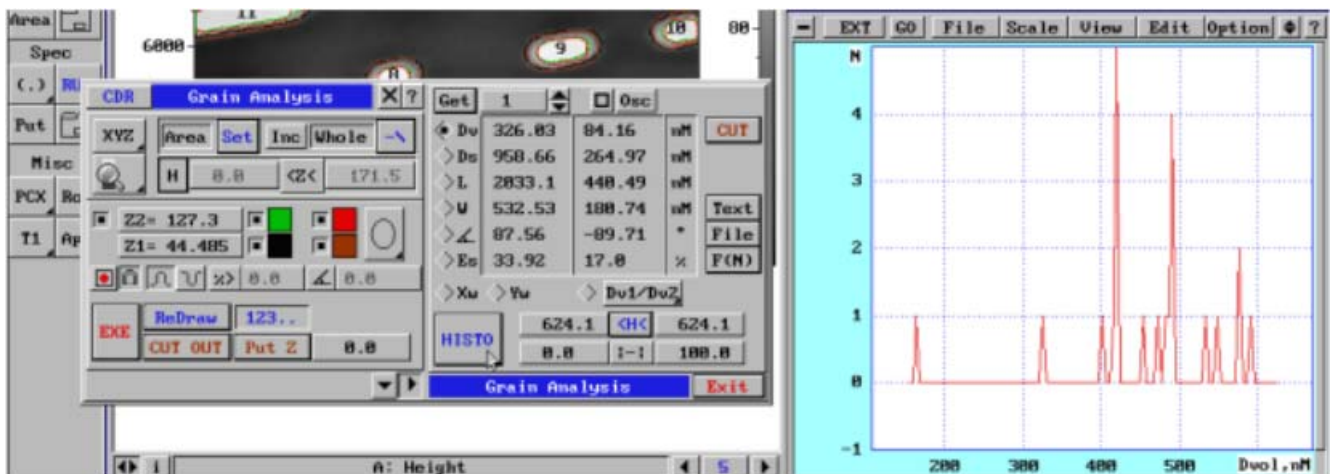


Рисунок 2.9 – Визначені параметри усіх вибраних об'єктів на зображенні і побудована гістограма за ними [14]

## РОЗДІЛ 3

### РЕЗУЛЬТАТИ ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ

#### 3.1. Дослідження структурних характеристик плівкових матеріалів методом атомно-силової мікроскопії

Метою моєї роботи було вивчення конструкцій, фізичних принципів та режимів роботи скануючих зондових приладів для проведення аналізу поверхні плівкових матеріалів. Це реалізовувалося застосуванням методів атомно-силової та магніто-силової мікроскопії для дослідження морфології та інших структурних характеристик плівкових зразків.

Мною було застосовано програму Nova для обробки результатів, отриманих при вивченні структури поверхні плівки Ni (товщина плівки  $d=40\text{nm}$ ) мікроскопом Solver Pro у режимах атомно-силової та магніто-силової мікроскопії.

Скануючий зондовий мікроскоп Solver Pro (рис.3.1) – це сучасний прилад, що застосовується для дослідження морфології поверхні плівок та вивчення структурних характеристик матеріалів.



Рисунок 3.1 – Зовнішній вигляд скануючого зондового мікроскопу Solver Pro

У даному мікроскопі реалізуються режими тунельної, атомно-силової та магніто-силової мікроскопії. Даний мікроскоп може проводити дослідження структури поверхні як без магнітного поля так і у магнітному полі до  $H_{\text{макс}}=0,01$  Тл, лінії якого спрямовані уздовж площини зразка. Це дозволяє вивчити вплив поля на морфологію поверхні плівки.

У даному мікроскопі є віброзахисна платформа. Завдяки їй можна проводити довгий час дослідження обраної ділянки, і навіть після вимикання і повторного вмикання приладу (наприклад, якщо потрібно провести явища магнітної післядії через якийсь час) то можна продовжити дослідження саме вибраної ділянки наноструктури.

Як зазначалось, для керування приладом Solver Pro та обробки результатів дослідження структури поверхні плівкових зразків методом скануючої зондової мікроскопії використовують програму Nova. На рис.3.2 приведено інтерфейс даної програми.

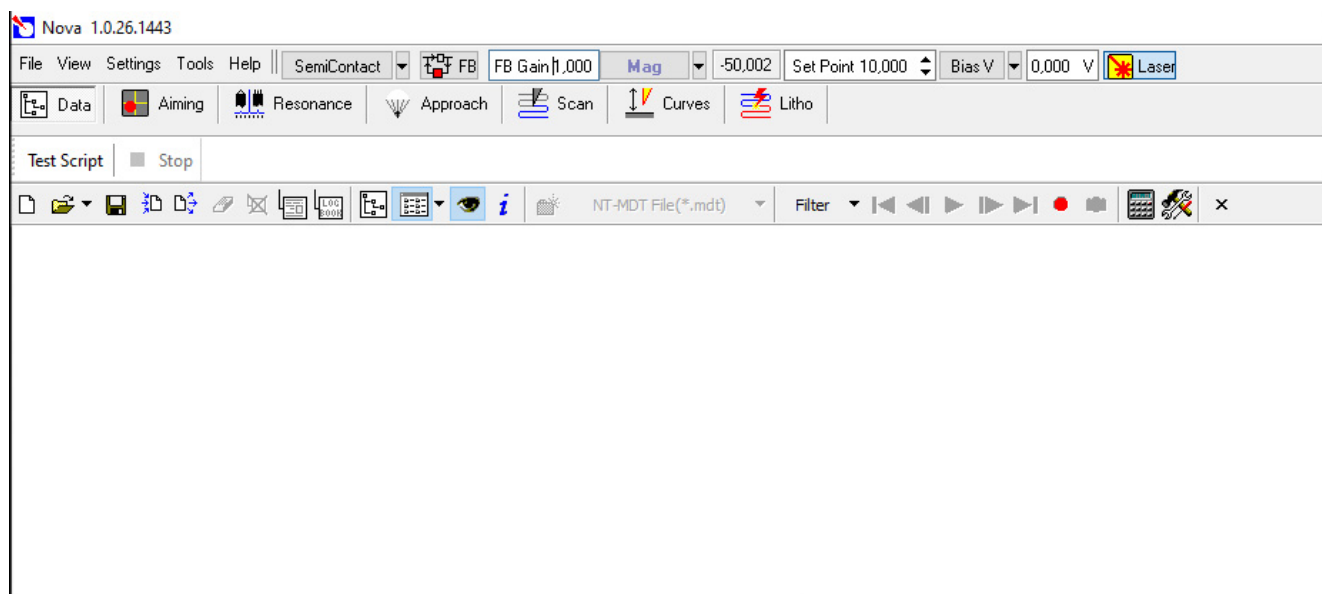


Рисунок 3.2 – Зовнішній вигляд діалогового вікна програми Nova

При проведенні досліджень структури на Solver Pro застосовували кантилевери марки NSG01/Co. Файли, отримані при дослідженнях зразків на скануючому зондовому мікроскопі Solver Pro мають розширення \*.mdt.

На рис.3.3 приведено знімок наноструктури плівки нікелю товщиною  $d=40$  нм, отриманий методом атомно-силової мікроскопії. Справа від знімку шкала, яка надає інформацію про морфологію плівки, зокрема про її «рельєф», вказує найбільші висоти.

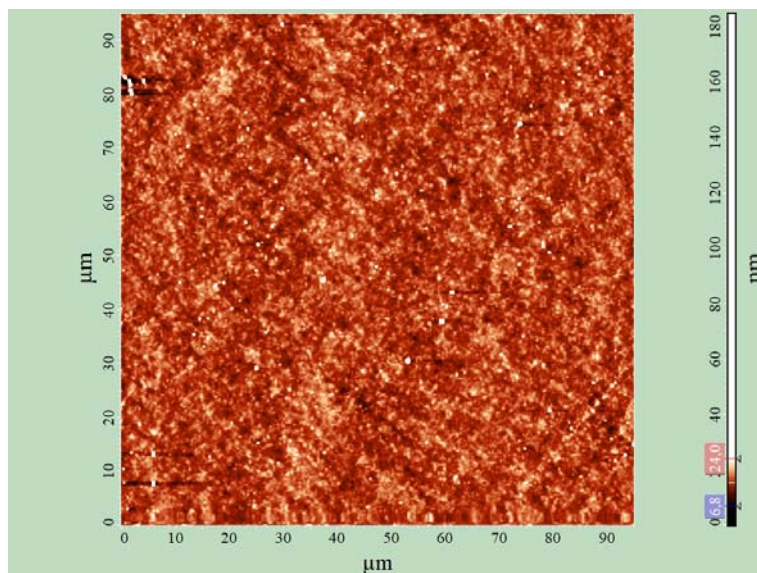


Рисунок 3.3 – Знімок структури плівки нікелю товщиною 40 нм, отриманий методом атомно-силової мікроскопії

З допомогою програми Nova можна знайти ряд параметрів: висота найвищого піку, шорсткість поверхні плівки тощо. Дані параметри можна визначити як зі всієї площі так і з вибраної ділянки плівки. Крім того, можна побудувати 3D зображення обраної ділянки.

На рис.3.4 показано ділянку плівки від якої визначені характеристики приведені у табл.3.1.

З допомогою програми визначено шорсткість поверхні (у т.ч. середньоквадратичну шорсткість), максимальну висоту піку, ентропію.

На рис. 3.5 приведено тривимірне зображення досліджуваної ділянки. З допомогою програми можна знаходити відстані між окремими елементами структури (рис.3.6).

На рис.3.7 – зображення магнітної структури досліджуваного зразка плівки Ni, отримане у режимі магніто-силової мікроскопії.



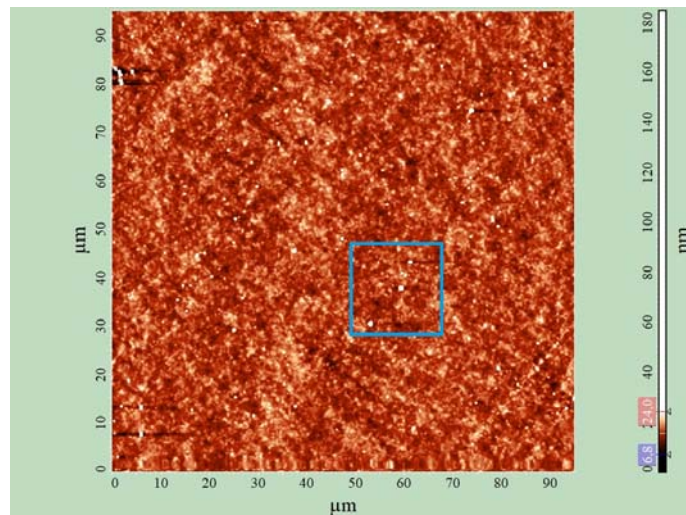


Рисунок 3.4 – Ділянка плівки, вибрана для дослідження

Таблиця 3.1 – Результати аналізу ділянки вибраної для дослідження

Величина	Значення
Кількість точок	1131
Висота найвищого піку	78,6994 нм
Висота найнижчої впадини	6,50664 нм
Від піку до піку, $S_y$	72,1927 нм
Висота 10 крапках, $S_z$	38,9159 нм
Середнє значення	13,4143 нм
Середнє значення шорсткості, $S_a$	2,22184 нм
Середня квадратична шорсткість, $S_q$	4,83156 нм
Перекуси поверхні, $S_{sk}$	8,60504
Коефіцієнт ексцесу, $S_{ka}$	101,087
Ентропія зображення	5,91004
Надмірність	0,0395886

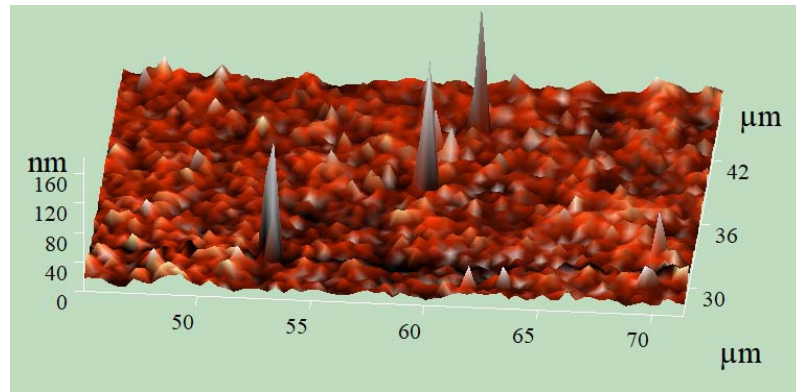


Рисунок 3.5 – 3D зображення ділянки поверхні, виділеної прямокутником на рис.3.4.

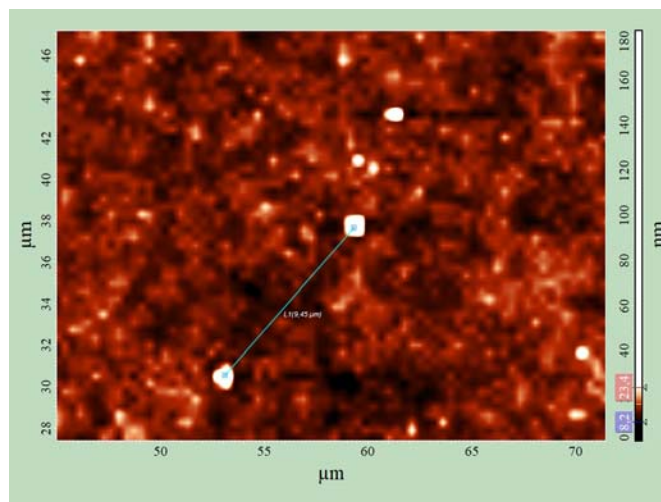


Рисунок 3.6 – Вимірювання відстані на зображенні між окремими елементами структури

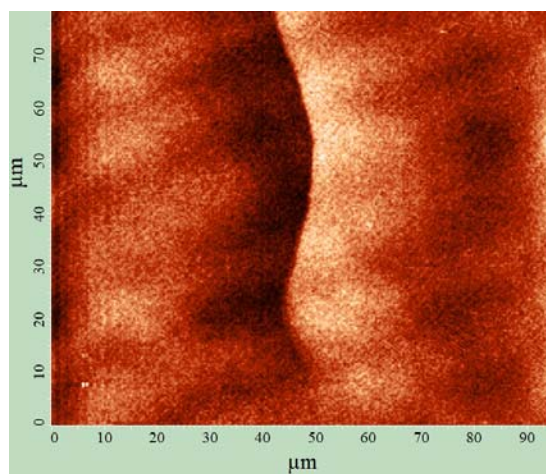


Рисунок 3.7 – Зображення магнітної структури плівки Ni ( $d=40$  нм), отримане у режимі магніто-силової мікроскопії на приладі Solver Pro

## ВИСНОВКИ

1. Розглянуто фізичні основи методів скануючої зондової мікроскопії для дослідження структури і морфології функціональних наномірних матеріалів. Було вивчено конструкційні та фізичні принципи роботи приладів, що використовуються для аналізу поверхні матеріалів, а також застосування цих методів для дослідження морфології та інших структурних характеристик плівкових зразків.
2. Проведено літературний огляд результатів досліджень стосовно структури та морфології поверхонь, які досліджувалися методами АСМ
3. Вивчено фізичні основи методів мікроскопії, а саме: методу скануючої тунельної, атомно-силової, магнітосилової мікроскопії. Було розглянуто принципи покладені у них, а також їх переваги і обмеження. Встановлено, що АСМ має нижчу роздільну здатність порівняно зі СТМ. Але на відміну від СТМ, метод АСМ дозволяє досліджувати як провідні матеріали, так і діелектрики.
4. Освоєно програми для аналізу даних методами СЗМ. Було використано програмне забезпечення Gwyddion та Nova. Визначені основні способи застосування цих програмних забезпечень, продемонстрован інтерфейс та основні функції.
5. Було використано програмне забезпечення Nova для обробки результатів, дослідження морфології поверхні плівкового зразка Ni (товщина плівки  $d=40\text{nm}$ ) мікроскопом Solver Pro у режимах атомно-силової та магнітосилової мікроскопії. За допомогою програми визначено середню арифметичну та середньоквадратичну шорсткість поверхні, максимальну висоту піку, структурну ентропію.

## СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Загородній В.В. Локальні методи досліджень: підручник для студентів спеціальності 105 «Прикладна фізика та наноматеріали». Київ: КПІ ім. Ігоря Сікорського, 2019, 323 с.
2. Rebecca Howland, Lisa Benatar. A practical guide to scanning probe microscopy. United Kingdom: Park Scientific Instruments, 2000. 87 p.
3. С.І. Павлик, А.С. Сечин. Основи наноелектроніки. Методичні вказівки до виконання лабораторних робіт для студентів спеціальності 6.050801 «Мікро- та наноелектроніка». Запоріжжя: ЗДІА, 2011. 50 с.
4. Moris M. Dovek, Michael J. Heben,bl Christoph A. Lang,Nathan S. Lewis, and Calvin F. Quatea. Design of a scanning tunneling microscope for electrochemical applications. Stanford, California: Stanford University. 1988. 4 p.
5. Graham Baker, Oğuzhan Can, and Étienne Lantagne-Hurtubise. Scanning Tunneling Microscopy // UBC Physics & Astronomy. 2016. P. 63-69.
6. Paul E. West. Introduction to Atomic Force Microscopy Theory Practice Applications. New Zeland: Pacific Nanotechnology. 2006. 156 p.
7. Paul West, Peter Eaton. Atomic Force Microscopy. United States: Oxford University. 2010. 257 p.
8. Liu G-Y. Nanofabrication of self-assembled monolayers using scanning probe lithography / Liu G-Y., Xu S., Qian Y. // Acc. Chem. Res. 2000. P. 457-466.
9. Боровий М.О., Куницький Ю.А., Каленик О.О., Овсієнко І.В., Цареградська Т.Л. Нано-матеріали, нанотехнології, нано-пристрої. Київ: «Інтерсервіс», 2015. 350 с.
10. Бармак І., Кіцак Д., Срогий С. Вуглецеві нано-трубки: історія відкриття, властивості, застосування // VII Всеукраїнська студентська науково-технічна конференція "Природничі та гуманітарні науки. Актуальні питання". Тернопіль: Тернопільський національний технічний університет імені Івана Пулюя, 2015. 15 с.

11. Prof. James Rabeau, Dr. Louise Brown conducted by James Ives. Using nanodiamonds to see smaller // News medical sciences. 2017, P. 1-11.
12. P. Klapetek. ResearchGate. "Gwyddion: An open-source software for SPM data analysis." // Open Physics. 2011. P. 1-13.
13. Nečas D., Klapetek P. Gwyddion: an open-source software for SPM data analysis // Open physics. 2012. Vol. 10, no. 1. P. 181-188.
14. Gan Y. Atomic and subnanometer resolution in ambient conditions by atomic force microscopy // Surface science reports. 2009. Vol. 64, no. 3. P. 99 – 121.
15. Interface design for NT-MDT scanning probe microscope control software. Multidisciplinary Design Studio | Graphic Design Firm | Art. Lebedev Studio. URL: <https://www.artlebedev.com/nt-mdt/nova/> (date of access 10.06.2023).
16. NTEGRA ACADEMIA – NT-MDT. NT-MDT. URL: <https://ntmdt.nl/home/products/ntegra-academia/> (date of access 10.06.2023).