

Badanie powierzchni materiałów z za pomocą skaningowej mikroskopii sił atomowych (AFM)

1. Cel ćwiczenia

Celem ćwiczenia jest zapoznanie się z techniką obrazowania powierzchni za pomocą skaningowego mikroskopu sił atomowych (AFM).

2. Zagadnienia do przygotowania na kolokwium

- Zasada działania mikroskopów SPM
- Tryby pracy mikroskopu SPM
- Efekt piezoelektryczny
- Kontroler PI i PID

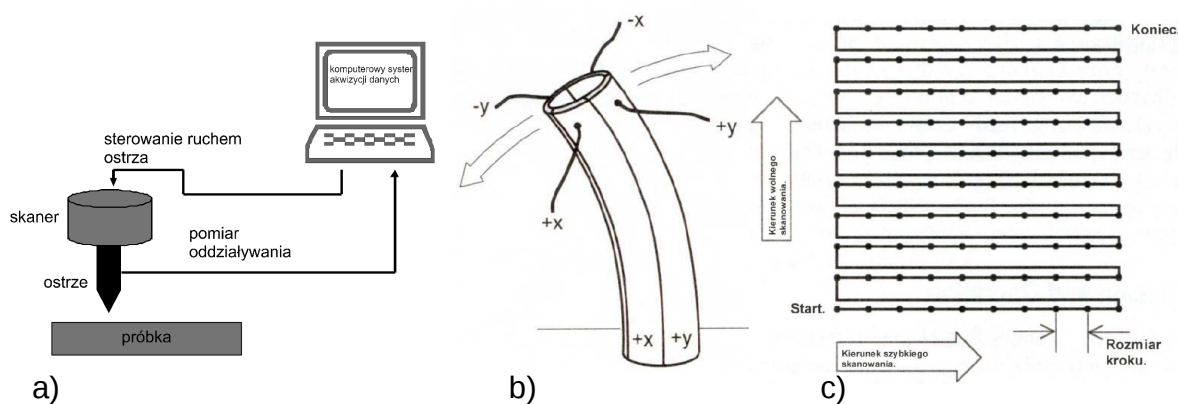
3 Mikroskopia bliskich oddziaływań

Mianem mikroskopii bliskich oddziaływań (inaczej: mikroskopii sondy skanującej, mikroskopia skanującego próbnika, ang. *scanning probe microscopy*, SPM) określa się rodzinę technik obrazowania powierzchni, której zasadniczym elementem jest ostrze, które przesuwając się nad, bądź po powierzchni próbkuje pewne oddziaływanie. Historycznie pierwszą odmianą mikroskopu SPM był skaningowy mikroskop tunelowy (ang. *scanning tunneling microscope*, STM) skonstruowany przez G. Binning'a, H. Röhrer'a i Ch. Gerbera w 1982 roku. Jego działanie opierało się o pomiar prądu tunelowego, który płynął pomiędzy badaną powierzchnią a końcówką ostrej, metalowej igły. Dzięki bardzo szybkiej zmienności prądu tunelowego w zależności od odległości pomiędzy elektrodami, mikroskop STM mógł osiągnąć atomową zdolność rozdzielczą. G. Binnig i H. Röhrer zostali za swoje osiągnięcie uhonorowani Nagrodą Nobla w 1986 roku. Mimo sukcesu mikroskop STM miał istotną wadę: nadawał się tylko do badania powierzchni przewodzących. Aby ominąć te ograniczenia podjęto zatem prace, które doprowadziły do skonstruowania skaningowego mikroskopu sił atomowych (ang. *atomic force microscope*, AFM). Zrozumienie zasad działania tego urządzenia jest celem opisywanego ćwiczenia. Warto zauważyć, że rozwój technik SPM nie zatrzymał się na AFM i powstało wiele nowych wyspecjalizowanych wariantów tej techniki do pomiarów bardzo wyrafinowanych układów. Jednak wiele opisanych poniżej cech mikroskopu AFM ma również zastosowanie i innych wariantach SPM.

3.1 Mikroskopia bliskich oddziaływań – zasada działania

Schemat ideowy każdego mikroskopu SPM przedstawiony jest na Rys. 1a. Każdy mikroskop SPM jest wyposażony w ostrze, które zbliżane jest na odległość rzędu nanometra do badanej powierzchni. Położenie ostrza jest kontrolowane przez skaner. Skaner jest elementem zwykle w kształcie walca wykonanym z kilku (najczęściej czterech) fragmentów materiału piezoelektrycznego i często nazywanym 'piezotubką' lub 'tubka

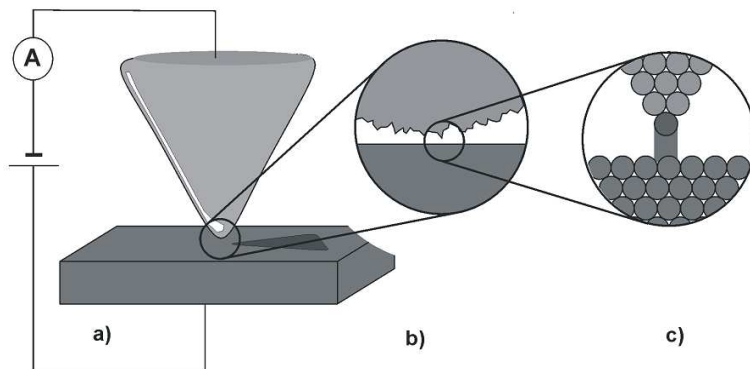
piezoelektryczną'. Jeśli do przeciwległych fragmentów zostanie przyłożone różne napięcie, to ich odkształcenia w wyniku efektu piezoelektrycznego będą różne i cały skaner wychyli się. Jeśli skaner jest długi (w mikroskopach ma długość rzędu centymetrów) a wychylenie będzie niewielkie jego końcówka, do której przymocowane jest ostrze przesunie się nieco w płaszczyźnie prostopadłej do osi skanera (Rys. 1b). W ten ostrze porusza się w płaszczyźnie powierzchni (x-y). Ruch w kierunku 'z', prostopadłym do powierzchni najczęściej jest realizowany przez dodatkowy element piezoelektryczny. Ostrze przesuwane nad (bądź po) powierzchnią mierząc w kolejnych punktach oddziaływanie. Dzięki takiemu ruchowi (skanowaniu) powstaje dwuwymiarowa mapa wielkości oddziaływania (Rys. 1c).



Rys. 1. Zasadnicze elementy działania mikroskopu SPM; a) schemat ideowy mikroskopu SPM; b) schemat działania skanera (tubki piezorezystywnej); c) droga ostrza podczas skanowania powierzchni. Rysunki 1b) i 1c) zostały zaadaptowane z broszury 'STM/AFM mikroskopy ze skanującą sondą – elementy teorii i praktyki' autorstwa R. Howland i L. Benatar z firmy Park Scientific Instruments, tłum. M. Woźniak, J.A. Kozubowski, Warszawa 2002.

Najistotniejszym elementem mikroskopu SPM jest ostrze. Za jego pomocą mierzone jest oddziaływanie, które niesie ze sobą całą interesującą nas informację. Tym oddziaływaniem może być prąd tunelowy, jak w skaningowym mikroskopie tunelowym STM, bądź siła jak w różnych wariantach mikroskopu sił atomowych AFM. Oddziaływanie to musi spełniać jednak pewne warunki: (i) musi wykazywać silną zależność od odległości pomiędzy ostrzem a powierzchnią, (ii) wykazywać mierzalne zmiany dla różnych punktów powierzchni próbki oraz (iii) być w pewnym zakresie monotoniczne. Warunek (i) konieczny jest do zapewnienia wysokiej zdolności rozdzielczej w kierunku prostopadłym do powierzchni. Najlepszym przykładem jest tu prąd tunelowy, który w realnych warunkach zmienia się nawet o rząd wielkości przy zmianie odległości pomiędzy ostrzem a powierzchnią zaledwie o 1 Å, czyli 0.1 nm. Warunek (ii) zapewnia odpowiednią zdolność rozdzielczą w płaszczyźnie powierzchni. Łatwo sobie wyobrazić, że jeśli oddziaływanie byłoby stałe niezależnie w którym

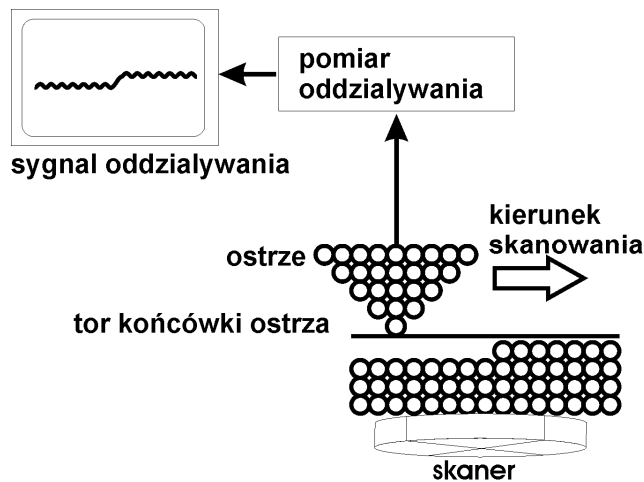
miejsu powierzchni znajdowałyby się ostrze, jakiegokolwiek obrazowanie nie byłoby możliwe. Wreszcie warunek (iii) jest konieczny, aby można było prawidłowo zinterpretować otrzymane wyniki oraz, jak będzie to opisane poniżej, jest niezbędne by prawidłowo kontrolować mikroskop. Do powyższych warunków należy dodać jeszcze taki, że ostrze za pomocą którego dokonujemy pomiaru powinno być podobnych rozmiarów do mierzonych obiektów na powierzchni. Komercyjnie dostępne ostrza mają promień krzywizny końcówki ponad 10 nm. Powstaje więc pytanie: jak to możliwe, że niektóre wersje mikroskopów SPM (dotyczy to mikroskopów STM i bezkontaktowych mikroskopów sił atomowych NC-AFM) są w stanie obrazować powierzchnie z atomową zdolnością rozdzielczą. Tajemnica tkwi w tym, że końcówka ostrza nie jest gładka, ale pojawiają się na niej nanonierówności (porównaj Rys. 2.). Zmiana oddziaływania (prądu w STM, siły chemicznej w NC-AFM) z odległością jest tak szybka, że decydujący jest wkład pojedynczego atomu, znajdującego się na najbardziej wysuniętej nierówności na ostrzu. Dzięki temu możliwe jest w tych technikach obserwowanie struktury atomowej.



Rys. 2. Powierzchnia ostrza mikroskopu SPM w skali mezoskopowej jest gładka (a), ale naprawdę występują na jej powierzchni nanonierówności (b) co dla szybko zanikających oddziaływań powoduje, że prawie całe oddziaływanie zachodzi za pośrednictwem pojedynczego atomu (c) a to pozwala osiągnąć atomową zdolność rozdzielczą.

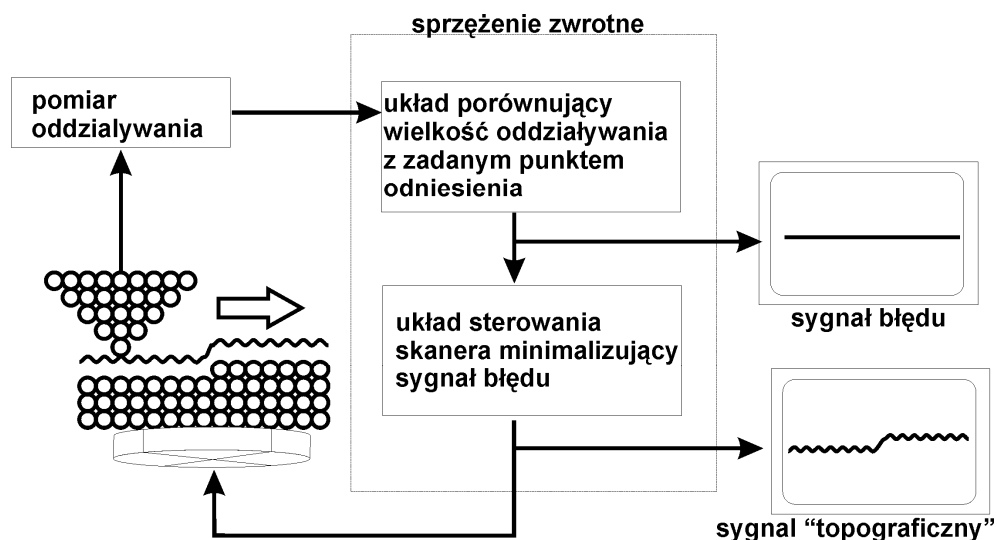
3.2 Mikroskopia bliskich oddziaływań – tryby pracy

Najprostszym trybem pracy mikroskopu jest tryb stałej wysokości (Rys. 3). Podczas pracy w tym trybie ostrze prowadzone jest na stałej wysokości ponad powierzchnią, a jednocześnie mierzone jest oddziaływanie – zwykle im ostrze jest bliżej powierzchni tym to oddziaływanie jest większe.



Rys. 3. Schemat pomiaru w trybie stałej wysokości mikroskopu SPM.

Łatwo jednak sobie wyobrazić, że tryb ten ma istotne wady. Oddziaływanie mierzone w mikroskopii SPM ma zwykle krótki zasięg, zatem ostrze musi pozostawać blisko powierzchni. W przypadku dużej różnicy wysokości na powierzchni może nastąpić niekontrolowane zetknięcie ostrza z powierzchnią. Jest to zatem tryb w praktyce rzadko stosowany, ograniczony do badań w skali atomowej w warunkach ultrawysokiej próżni i niskich temperatur.



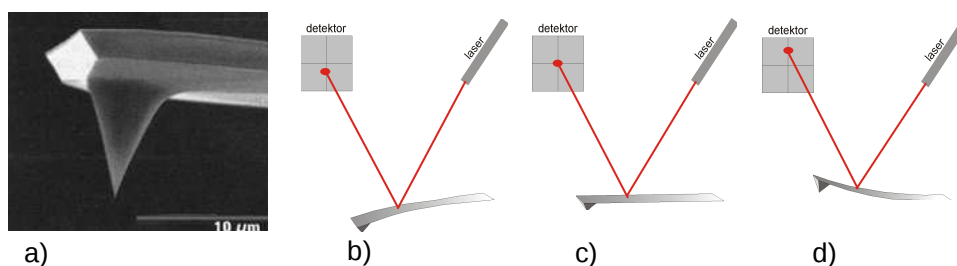
Rys. 4. Schemat mikroskopu SPM pracującego w trybie stałego oddziaływania.

Zwykle używa się trybu stałego oddziaływania (Rys. 4). Do pracy w tym trybie niezbędne jest wykorzystanie układu sprzężenia zwrotnego. Operator mikroskopu definiuje pewien poziom oddziaływania (np. prąd, siłę), który powinien być zachowany podczas działania mikroskopu. Poziom odniesienia jest następnie

porównywany z rzeczywiście mierzonym poziomem oddziaływania i odległość ostrza od powierzchni jest zmieniana w taki sposób, aby te wielkości były sobie równe (czyli by ‘sygnał błędu’, który jest różnicą pomiędzy zadaną a rzeczywistą wielkością oddziaływania zredukować do zera). Następnie ostrze przesuwają nad powierzchnią do kolejnego punktu i pomiar, porównanie oraz dopasowanie wysokości ostrza powtarza się od początku. W rezultacie informacja o topografii powierzchni znajduje się w sygnale sterującym pionowym położeniem ostrza, ‘sygnał błędu’ można wykorzystać do prawidłowego ustalenia parametrów sprzężenia zwrotnego, jak opisano to w rozdziale 5. Jak widać, wymaganie by oddziaływanie było monotoniczne w zakresie pracy mikroskopu w trybie stałego oddziaływania jest niezbędne do prawidłowego działania układu sprzężenia zwrotnego.

4 Mikroskopia sił atomowych

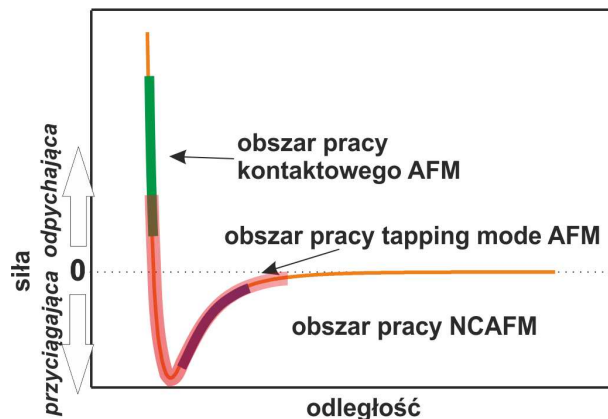
Mikroskopia sił atomowych AFM jest metodą pozwalającą na badanie topografii powierzchni tak przewodzących jak i izolujących. Oddziaływaniem, które jest badane przez tą wersję mikroskopii SPM jest siła działająca pomiędzy ostrzem a powierzchnią. Pomiar siły jest realizowany poprzez obserwację zmiany wygięcia elastycznej dźwigni (dźwigienki, beleczki, ang. *cantilever*) o znanej stałej sprężystości, do której przymocowane jest ostrze (Rys. 5a). Istnieją różne sposoby pomiaru wygięcia dźwigni (chodzi tu o odkształcenia o wielkości ułamka nanometra), takie jak zbudowanie dźwigni z materiału piezoelektrycznego bądź piezorezystywnego – możliwy jest wtedy pomiar odpowiednio napięcia i oporu dźwigni. Jednak najpowszechniej stosowany jest optyczny schemat detekcji, którego działanie ilustruje Rys. 5b-d. Promień lasera jest odbijany od górnej powierzchni dźwigni i kierowany (zwykle układem lusterek) do pozycjonowanego detektora oddalonego o kilka centymetrów. Dzięki temu nawet minimalne zmiany wygięcia dźwigni powodują mieralne przesunięcie plamki światła na detektorze, a co za tym idzie mieralną zmianę napięcia w sektorach detektora. Jest to bardzo czuła metoda, wymagająca jednak justowania układu optycznego.



Rys. 5. Dźwignia mikroskopu AFM; a) zbliżenie na ostrze zamontowane na końcu dźwigni (wg. [www. nanosensors.com](http://www.nanosensors.com)); b)-d) działanie optycznej detekcji wygięcia dźwigni

Mikroskopia AFM bada siły działające pomiędzy ostrzem a powierzchnią. Typowa zależność wielkości tych sił od odległości ostrze-powierzchnia przedstawiona jest schematycznie na Rys. 6. Daleko od powierzchni

oczywiście siła jest równa zero. Podczas zbliżania ostrza do pojawiają się oddziaływania przyciągające (van der Waalsa, elektrostatyczne, kapilarne, chemiczne. Gdy ostrze znajdzie się bardzo blisko powierzchni zaczynają dominować siły odpychające mające swoje źródło w zakazie Pauliego i całkowita siła szybko staje się odpychająca. Istnieją wersje mikroskopu, które eksplorują różne zakresy sił (Rys. 6).



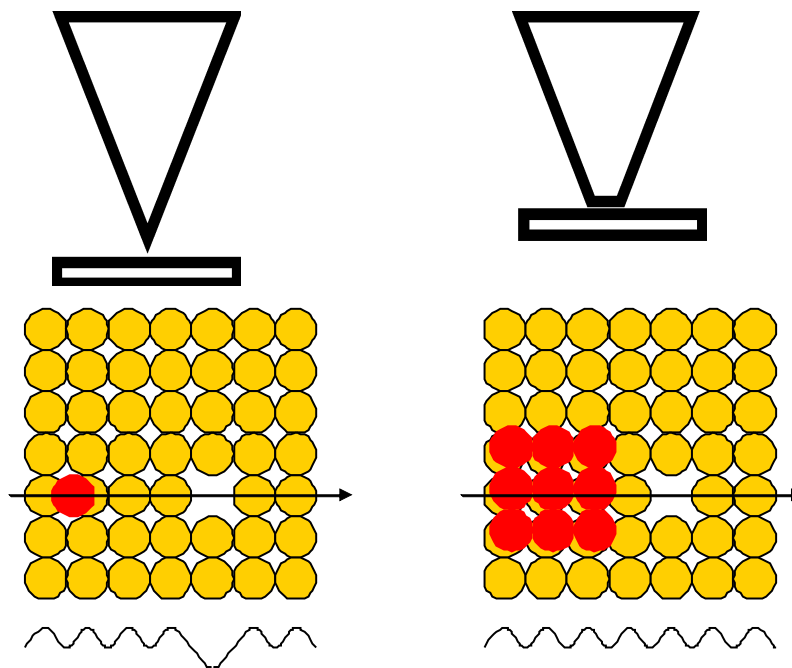
Rys. 6. Zależność wielkości sił działających pomiędzy ostrzem a powierzchnią od odległości oraz zakresy pracy różnych wersji mikroskopu AFM.

Metoda bezkontaktowej mikroskopii sił (ang. *non-contact atomic force microscope*, NC-AFM) operuje w rejonie sił przyciągających. Dźwignia wprowadzana jest w drgania rezonansowe o amplitudzie 0.1nm - 20nm, w zależności od realizacji. Siła pomiędzy ostrzem a powierzchnią zmienia częstotliwość rezonansową, co daje informację o ukształtowaniu powierzchni. Ostrze nie dotyka badanej powierzchni, choć w celu uzyskania dobrej (czyli atomowej) rozdzielczości zbliża się na odległość 0.2nm - 0.3 nm w dolnym położeniu cyklu drgań. Metoda ta jest stosowana przede wszystkim w mikroskopach pracujących w próżni.

Tryb kontaktu przerywanego (ang. *tapping mode AFM*) również wykorzystuje drgającą dźwignię. Jednak w tym przypadku dźwignia drga z wymuszoną częstotliwością bliską, ale nie dokładnie równą, częstotliwości rezonansowej tak, by w dolnym punkcie nawrotu dotknęła powierzchni. Wielkością mierzoną jest w tym przypadku amplituda drgań, z której można wysnuć informację na temat topografii powierzchni. Metoda ta jest powszechnie stosowana w mikroskopach pracujących w powietrzu oraz cieczech.

Tryb kontaktowy (ang. *contact AFM*) nie wymaga wprowadzenia dźwigni w drgania. Po prostu zbliża się dźwignię do powierzchni aż ostrze jej dotknie po czym naciska się powierzchnie z pewną niewielką (rzędu nanoNewtona) siłą. Przesuwanie ostrza po powierzchni o pewnym ukształtowaniu powoduje zmianę wygięcia dźwigni, która daje nam informację o topografii. Jest to najprostsza metoda AFM i to ją właśnie będziemy wykorzystywać w ćwiczeniu na Pracowni.

Warto jednak rozumieć ograniczenia metody kontaktowego AFM. Przede wszystkim jest to metoda, która nie nadaje się do obrazowania delikatnych struktur. Ostrze po prostu może je zniszczyć podczas skanowania. Drugim ograniczeniem zdolność rozdzielcza limitowana przez powierzchnię kontaktu pomiędzy ostrzem a powierzchnią. Ilustruje to Rys. 7. Jeśli ostrze stykałoby się z powierzchnią pojedynczym atomem to możliwe by było zobrazowanie pojedynczej wakancji w powierzchniowej strukturze atomowej. Moglibyśmy wtedy mówić o atomowej zdolności rozdzielczej. Jednak, nawet przy bardzo małych siłach i bardzo twardych materiałach ostrze odkształca się i pole powierzchni jest znacznie większe. Przykładowo pole kontaktu ostrza pokrytego węglikiem wolframu z powierzchnią diamentu jest równe 7.4 nm^2 przy nacisku 12 nN oraz 3.9 nm^2 przy oderwaniu, obejmuje zatem bardzo dużo atomów [M. Echanescu *et al.*, Phys. Rev. Lett. 81 (1998) 1877]. Zatem siła od wszystkich tych atomów uśrednia się i nie jest możliwe wykrycie pojedynczej wakancji atomowej. Rzecz jasna, im miększe materiały tym większe pole kontaktu i tym gorsza zdolność rozdzielcza.



Rys. 7. Wpływ pola kontaktu na zdolność rozdzielczą mikroskopu AFM.

5 Wykonanie ćwiczenia

- I. Zapoznanie się z oprogramowaniem mikroskopu w modzie symulacyjnym
- II. Zamontowanie próbki i uruchomienie mikroskopu

III. Znalezienie parametrów pracy mikroskopu umożliwiających obrazowanie powierzchni dysków CD i DVD

IV. Pomiar gęstości zapisu informacji na dyskach CD i DVD

Najistotniejszymi parametrami, które mają wpływ na jakość obrazu (czyli wierność odzwierciedlania topografii powierzchni) a które można kontrolować są siła nacisku ostrza, szybkość skanowania oraz parametry sprzężenia zwrotnego. Sprawdzenie efektów tych parametrów będzie jednym z zadań podczas wykonania ćwiczenia. Warto jednak wcześniej przez chwilę się zastanowić co to są owe ‘parametry sprzężenia zwrotnego’.

W mikroskopie najczęściej stosuje się regulator proporcjonalno-całkujący (ang. *proportional-integral controller*, PI), lub regulator proporcjonalno-całkująco-różniczkujący (ang. *proportional-integral-derivative controller*, PID).

W normalnym użytkowaniu najistotniejszy jest człon proporcjonalny, który jest odpowiedzialny za wzmocnienie sygnału błędu. Innymi słowy, jeśli człon proporcjonalny będzie duży, to układ sprzężenia zwrotnego zareaguje na mały sygnał błędu bardzo dużą korekcją położenia skanera. Jest to bardzo istotny parametr. Jeśli będzie on zbyt mały, to skaner nie będzie w stanie podążać za topografią powierzchni i jej kontur nie będzie prawidłowo wyznaczony. Można to najlepiej zauważyć porównując linie skanu wykonane w przeciwnych kierunkach. Jeśli przedstawiają taki sam profil struktur na powierzchni to dobrze. Jeśli natomiast przedstawiają struktury różniące się od siebie i przesunięte, to zapewne znaczy, że człon proporcjonalny jest zbyt mały. Natomiast jeśli będzie on za duży, układ sprzężenia zwrotnego zacznie się wzbudzać i na linii skanu pojawią się oscylacje.

Człon całkujący odpowiada za to jak szybko skaner będzie reagował na pojawienie się sygnału błędu: tym większa będzie korekta położenia im dłużej sygnał błędu jest różny od zera. W normalnym użytkowaniu parametr ten nie ma zwykle dużego wpływu na jakość obrazu, zapewnia jednak, że nie występuje stała składowa sygnału błędu.

Człon różniczkujący powoduje przemnożenie sygnału sterującego położeniem ‘z’ skanera o wielkość proporcjonalną do pochodnej czasowej sygnału błędu. Powoduje zatem zwiększenia czułości układu tam, gdzie konieczne są szybkie zmiany (duża pochodna sygnału błędu) jednocześnie nie powodując wzbudzenia układu tam, gdzie sygnał błędu zmienia się powoli.