

# Фізичні принципи атомно-силової мікроскопії поверхні. Визначення рельєфу поверхні

1

## Атомно-силова мікроскопія (АСМ)

— метод дослідження поверхні, який базується на взаємодії мікроскопічного зонда з поверхнею.

Параметром взаємодії виступає сила взаємодії атомів зонда з атомами зразка, яка залежить від відстані між зразком і зондом (Рис.1).

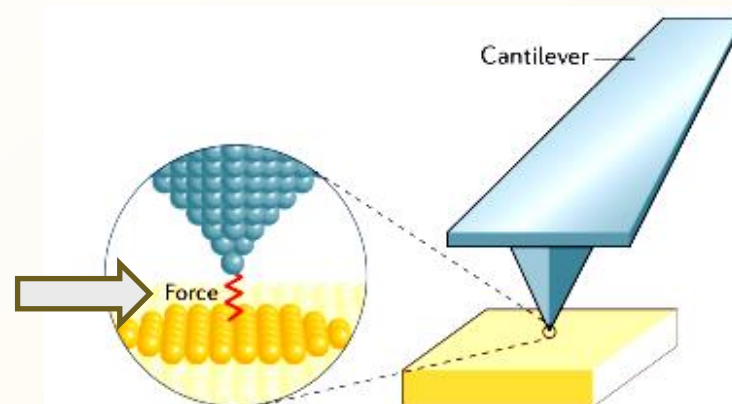


Рис.1

## 1. Фізичні принципи АСМ

Основним елементом атомно-силового мікроскопа (АСМк) є **кантилевер** — система, що складається з вістря, пружної консолі, на яку вістря нарощується, та кріплення (рис. 2). В АСМк розглядають два основних види взаємодії вістря з поверхнею — **контактну** та **безконтактну**.

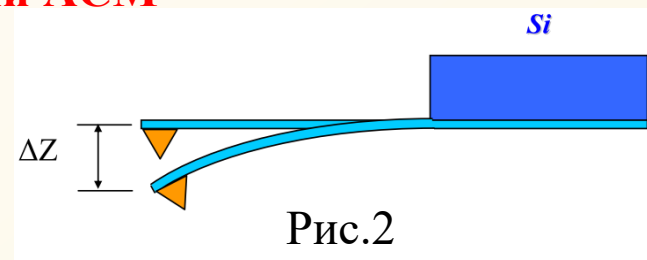


Рис.2

В першому випадку вістря занурюється в матеріал зонда на відстані порядку міжатомних (0,1 – 1) нм, внаслідок чого виникає вигин кантилевера. При горизонтальному русі кантилевера за умови контакту з поверхнею вигин змінюється відповідно до форми рельєфу поверхні. При безконтактній взаємодії на відстанях одиниці – десятки нанометрів проявляються сили притягання між атомами поверхні і вістря, що також призводить до вигину кантилевера. Реєструючи вигін кантилевера в той чи інший спосіб, можна отримати масив значень

певного параметра вигину (наприклад, кута вигину  $\theta$ ) в різних точках поверхні, який відображує рельєф поверхні  $\{\theta(x, y)\}$ .

Для реєстрації кута вигину кантилевера використовується відбивання світла (випромінення лазера) від верхньої дзеркально полірованої поверхні консолі з подальшою реєстрацією відбитого світла фотодетектором (рис. 3). Як правило, детектор має чотири секції, кожна з яких реєструє частину інтенсивності відбитого пучка (рис.4). При русі вістря по поверхні зразка можливі як вертикальна, та і латеральна деформації консолі, які призводить до зсуву відбитої світлової плями в двох взаємно перпендикулярних напрямках (рис. 4). Відповідно, можна визначити зміну струму детектора як при вертикальному зміщенні ( $\Delta I_z$ ), так і при латеральному зміщенні ( $\Delta I_L$ ) (рис. 5).

Отже, в АСМк зміна вигину кантилевера вздовж осі  $Z$  відображує вертикальний рельєф поверхні зразка. Відтак, принципова схема АСМк має бути схожою зі схемою СТМк лише з тією відмінністю, що позиційно-чутливим параметром є **кут вигину консолі**, а не сила тунельного струму.

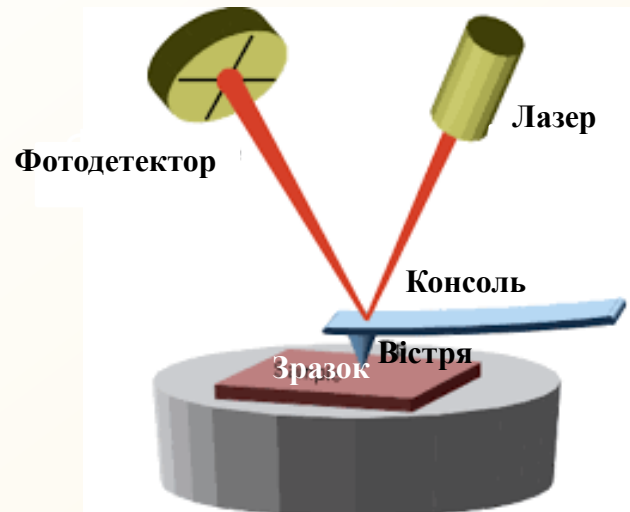


Рис. 3

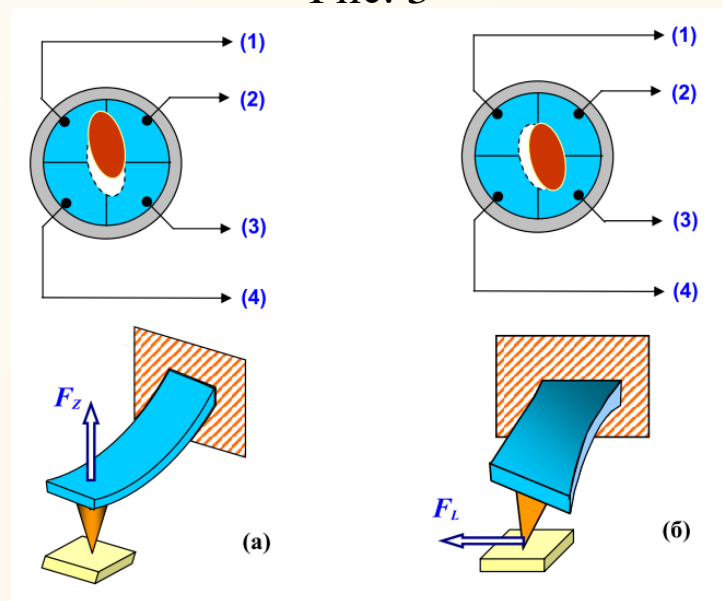


Рис. 4

**Принципова схема АСМк** наведена на рис. 6. Сила струму детектора  $\Delta I_Z$ , що пропорційна куту вигину консолі, перетворюється на сигнал напруги  $U_Z(x, y) \sim \Delta I_Z$ , який подається на вхід системи зворотного зв'язку. У системі зворотного зв'язку він порівнюється з опорним сигналом  $U_0$ . Величина останнього підбирається такою, щоб він відповідав середині діапазону кутів вигину консолі. Утворений сигнал різниці

$$\Delta U_Z(x, y) = U_Z(x, y) - U_0$$

записується у робочий файл сканування та подається на електрод трубчатого триподу, який спричиняє переміщення зразка по вертикалі так, щоб  $\Delta U_Z(x, y) \rightarrow 0$ . У момент  $\Delta U_Z(x, y) = 0$

вигін консолі відповідає середині діапазону кутів і визначається сигналом

$U_0$ . В іншій точці поверхні вигін консолі буде вже іншим, сформується новий сигнал різниці, але за рахунок системи зворотного зв'язку вигін консолі змінюється так, щоб повернутися до попереднього значення (рис.6).

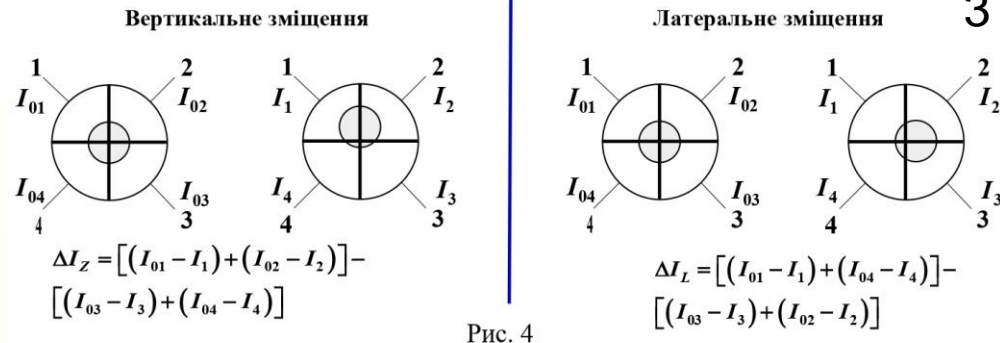


Рис. 4

Рис. 5

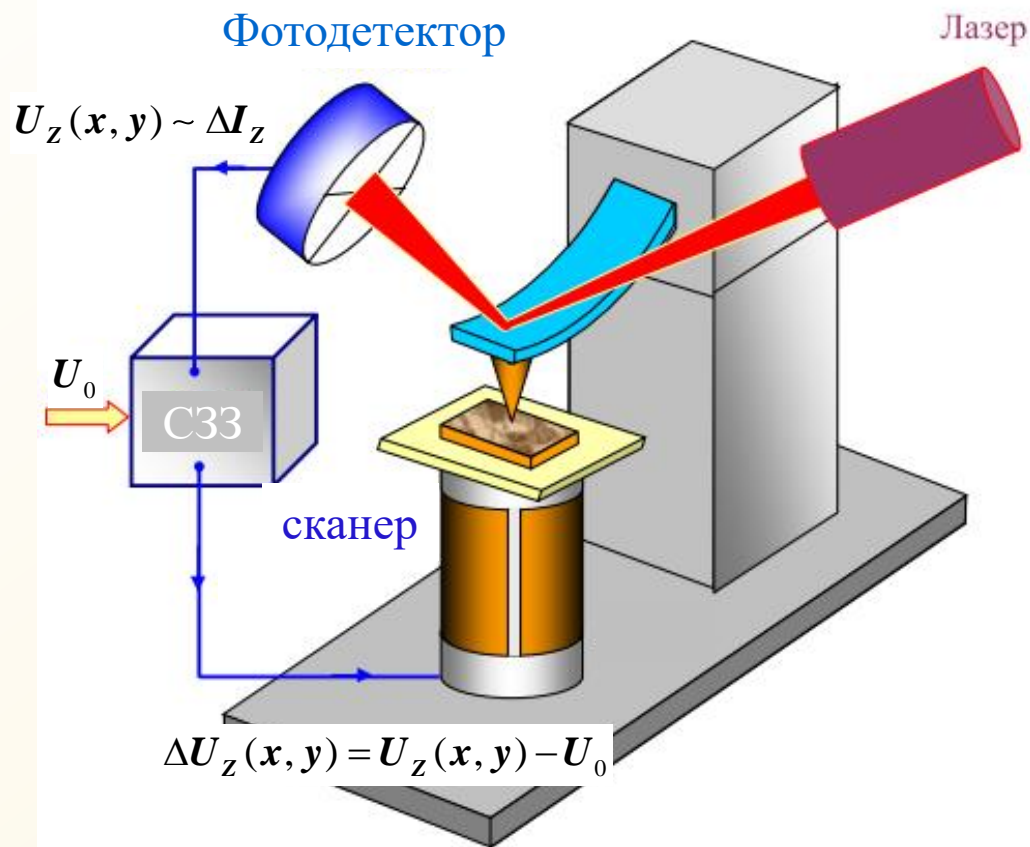


Рис. 6

Вказаний режим роботи, за якого створюється масив значень  $\{\Delta U_z(x, y)\}_{\theta_0=const}$ , відповідає умові **сталості взаємодії**. При фіксованій висоті зразка  $Z$  реалізується **режим сталості висоти**  $\{\Delta U_z(x, y)\}_{Z_0=const}$ . Як видно з рис. 6, суттєва відмінність між АСМк та СТМк полягає у тому, що в АСМк **мікрозонд (кантилевер) залишається закріпленим** (змінюється тільки вигин консолі), а трикоординатне переміщення здійснюється зразком з використанням трубчатого триподу, тоді як в СТМ зразок нерухомий, а переміщується зонд.

Кантилевер виготовляють з монокристалічного кремнію методом **фотолітографії**. Типовий вигляд консолі з вістрям наведений на рис. 7. Кінцівкою вістря є **кремнієва напівсфера**, як правило, **радіусом  $R=10$  нм**.

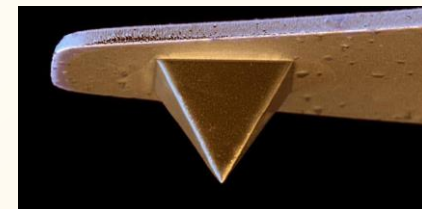
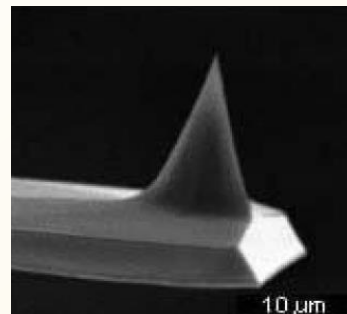


Рис. 7

Важливе питання АСМ – **які сили** задіяні при взаємодії кантилевера та зразка? При контактній взаємодії основними вважаються **сили пружності**. Експерименти показують, що для вістря  **$R=10$  нм** та прикладеній силі прижиму  **$F = 5 \cdot 10^{-9}$  Н** прогин поверхні зразка складає  **$h = 1,4$  нм** для скла та  **$h = 0,04$  нм** для алмаза. При цьому радіус плями контакту відповідно  **$a = 3,7$  нм** та  **$a = 0,4$  нм**. При безконтактній взаємодії у випадку незаряджених поверхонь зразка та вістря основними вважаються сили взаємодії електронейтральних атомів – **сили Ван-дер-Ваальса**. Залежність **потенціальної енергії взаємодії** цих сил від відстані  **$U(r) = -A / r^6$** , відповідно  **$F(r) = 6A / r^7$**  ( $A$  – параметр Гамакера, який визначається парою речовин вістря-зразок).

## 2. Контактний та безконтактний режими сканування АСМк

Контактний режим має суттєві обмеження: 1) при механічному контакті вістря зі зразком можливе **спотворення** і навіть **руйнування** поверхні зразків, особливо, виготовлених з крихких та пластичних матеріалів (органічні матеріали, біологічні об'єкти тощо); 2) при сильно розвиненому рельєфі поверхні можливо **руйнування** кантилевера. Тому основним є безконтактний режим сканування, а контактний використовується вже тоді, коли рельєф поверхні в цілому з'ясований і є потреба його прецизійного вивчення.

### 2.1. Безконтактний коливальний режим

Розглянемо систему вістря-консоль як фізичний маятник масою  $m$  на пружній невагомій консолі. Консоль кріпиться до п'єзовібратора (ПВ), на який подається гармонічна напруга частотою  $\omega$ . В результаті зворотного п'єзоефекту збуджуються вимушені малі механічні коливання маятника під дією зовнішньої сили  $F = F_0 \cos \omega t$ . (рис. 8). При наявності в системі дисипативної сили  $F_d = \alpha(dZ / dt)$  маятник здійснює вимушені гармонічні коливання, які описуються рівнянням (1). Розв'язком цього рівняння після встановлення коливань є функція

$$Z(t) = Z_0(\omega) \cos(\omega t + \varphi)$$

Амплітудно-частотна характеристика коливань (АЧХ) визначається залежністю (2), а фазово-частотна характеристика (ФЧХ) залежністю (3), їх графіки наведені на рис. 9. Резонансна частота визначається (4).



Рис. 8

$$Z'' + 2\beta Z' + \omega_0^2 Z = A_0 \cos \omega t \quad (1)$$

$$2\beta = \frac{\alpha}{m}; \omega_0^2 = \frac{k}{m}; A_0 = \frac{F_0}{m}$$

$$Z_0(\omega) = \frac{A_0}{\sqrt{(\omega^2 - \omega_0^2)^2 + 4\beta^2 \omega^2}} \quad (2)$$

$$\operatorname{tg} \varphi = \frac{2\beta \omega}{\omega^2 - \omega_0^2} \quad (3)$$

$$\omega_p = \sqrt{\omega_0^2 - 2\beta^2} \quad (4)$$



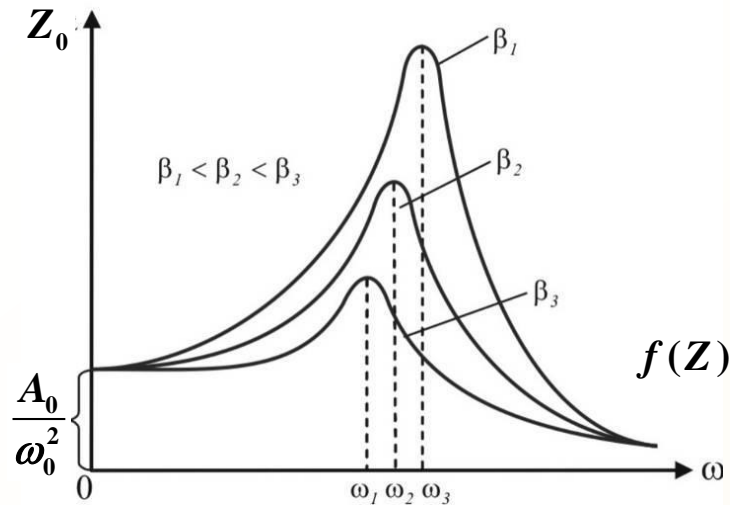
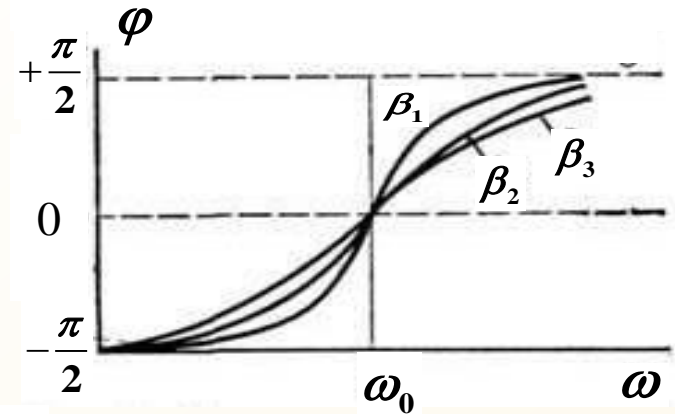


Рис. 9



Нехай вістря підведено до зразка на відстань декількох нанометрів  $H$ . На таких відстанях буде проявлятися притягання вістря до зразка через дію сил Ван-дер-Ваальса  $f(H)$  (рис.10). Як правило, відхилення вістря  $Z$  при вимушених

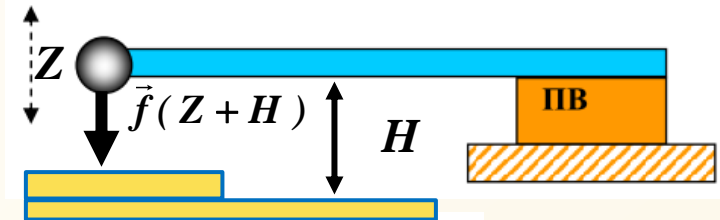


Рис. 10

коливаннях не перевищує 0,1-0,5 нм, тому такі коливання можна вважати **малими** і описувати рівнянням **малих коливань** (1). Розкладемо силу  $f(Z+H)$  в ряд в околі точки  $H$ , вважаючи відхилення  $Z$  від положення рівноваги малим  $Z(t) \approx dZ$

$$f(Z+H) = f(H) + \frac{\partial f}{\partial Z} dZ \approx f(H) + f'_Z \cdot Z(t) \quad (5)$$

З врахуванням (5) рівняння вимушених коливань набуде вигляду

$$Z'' + 2\beta Z' + \omega_0^2 Z = \frac{f(H)}{m} + A_0 \cos \omega t \Rightarrow Z'' + 2\beta Z' + \left( \omega_0^2 - \frac{f'_Z}{m} \right) Z - \frac{f'_Z}{m} = A_0 \cos \omega t \quad (6)$$

З рівняння (6) випливає, що власна частота коливань системи (в дужках) залежить від похідної сили Ван-дер-Ваальса  $f'(Z)$ , яка є функцією відстані вістря-поверхня, тобто, функцією рельєфу. Тоді АЧХ (2) та ФЧХ (3) записуються вже у вигляді (7), (8) і також стають чутливими до величини  $f'(Z)$ . Важливо, що поява сил Ван-дер-Ваальса **зміщує** також і **резонансну частоту** (4), як правило, у бік менших частот (при притяганні  $f'(Z) > 0$ ) – див. (9).

Тому положення максимуму залежності  $\tilde{Z}_0(\omega)$  (7) буде змінюватися при переході від точки поверхні з одним значенням  $f'(Z)$  до точки поверхні з іншим значенням. Цей факт відкриває можливість з високою чутливістю відслідковувати зміну рельєфу поверхні за зміщенням АЧХ та ФЧХ по частоті.

$$\tilde{Z}_0(\omega) = \frac{A_0}{\sqrt{\left(\omega^2 - \omega_0^2 - \frac{f'_Z}{m}\right)^2 + 4\beta^2\omega^2}} \quad (7)$$

$$\operatorname{tg} \tilde{\varphi} = \frac{2\beta\omega}{\omega^2 - \omega_0^2 - \frac{f'_Z}{m}} \quad (8)$$

$$\tilde{\omega}_p = \sqrt{\omega_0^2 - \frac{f'}{m} - 2\beta^2} \quad (9)$$

## 2.2. Процедура сканування в коливальному режимі:

### 1. Кантилевер віддалений від зразка, сили Ван-дер-Ваальса відсутні.

Подаємо змінний сигнал на кантилевер і для кожного значення частоти коливань за допомогою **синхронного детектора** визначаємо амплітуду вимушених коливань, тобто, отримуємо АЧХ-залежність  $Z_0(\omega)$  (2). За виглядом залежності визначаємо резонансну частоту  $\omega_p$ .

2. Збуджуємо вимушені коливання на частоті  $\omega \approx \omega_p$  і повільно наближаємо кантилевер до зразка.

Поява сили Ван-дер-Ваальса змінить резонансну частоту  $\omega_p \rightarrow \tilde{\omega}_p$  і змістить АЧХ в бік менших частот - на рис. 11 це зміщення АЧХ  $1 \rightarrow 2$ . На заданій частоті  $\omega_p$  вже буде реєструватися тільки сигнал  $\tilde{Z}(x, y)$ . При переході в іншу точку поверхні іншими будуть похідна  $f'(Z)$ , частота  $\tilde{\omega}_p$ , отже, і сигнал  $\tilde{Z}(x, y)$ . Таким чином формується масив  $\{\tilde{Z}(x, y)\}$ . Аналогічно при зсуві ФЧХ (рис. 12) формується масив сигналу зсуву фази  $\{\tilde{\phi}(x, y)\}$ .

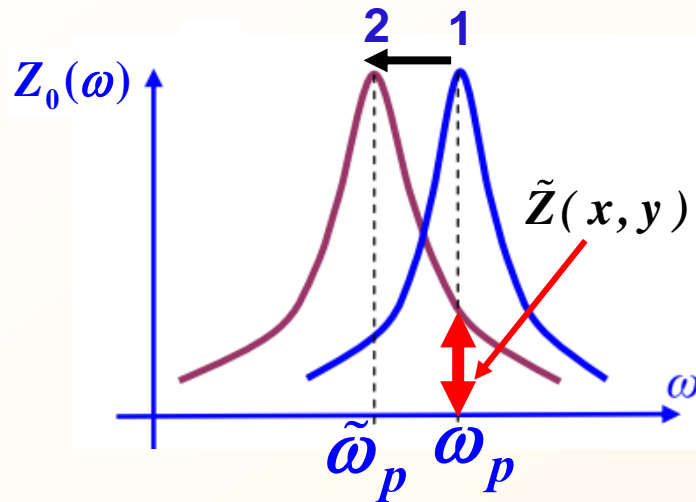


Рис. 11

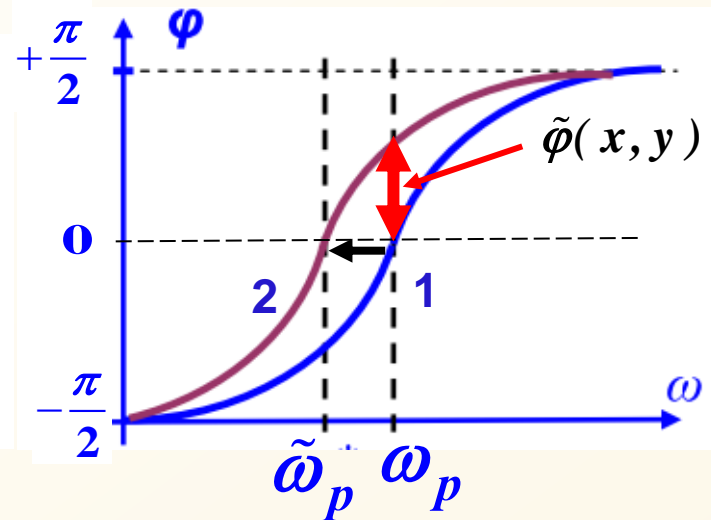


Рис. 12



При виконанні безконтактного сканування при підключеній системі зворотного зв'язку (стала взаємодія) сигнал  $\tilde{Z}(x, y)$  порівнюється з опорним сигналом  $Z^{(0)}$ , що забезпечує підтримання вістря на заданій висоті над поверхнею.

## 2.2. Напівконтактний режим

При дослідженні рельєфу поверхні досить часто використовують так званий «напівконтактний» режим. В цьому режимі кантилевер розташовують на відстанях від поверхні до сотні нанометрів і вимушені коливання, що збуджуються, також мають амплітуду того ж порядку. Очевидно, такі коливання не можна вважати малими і вони не описуються рівняннями (1), (6). Амплітуду коливань підбирають так, щоб в **нижчій точці вістря співударялося з поверхнею** (рис. 13). Важливо, що при кожному співударі частина кінетичної енергії маятника втрачається, а величина таких втрат залежить від швидкості вістря в момент удару, тобто, від відстані між кантилевером та поверхнею. При малих відстанях вістря з високою швидкістю співударяється з поверхнею, втрачає значну енергію і амплітуда коливань  $\tilde{Z}_0(x, y)$  зменшується (рис. 14). При віддаленні кантилевера втрати енергії при співударі зменшуються і амплітуда  $\tilde{Z}_0(x, y)$  зростає. Отже, при скануванні створюється масив  $\{\tilde{Z}_0(x, y)\}$ , який відображує рельєф поверхні. При увімкненій системі зворотного зв'язку амплітуда  $\tilde{Z}_0(x, y)$  порівнюється з опорним сигналом  $Z^{(0)}$ , формуючи сигнал різниці, який підтримує сталу висоту кантилевера над поверхнею.

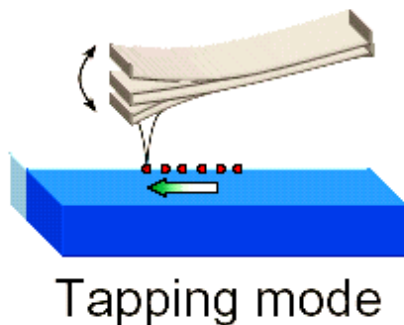


Рис. 13

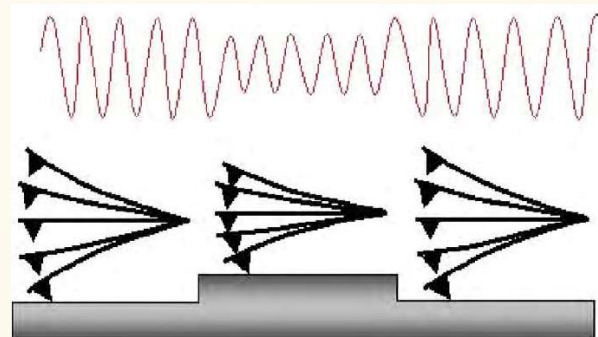
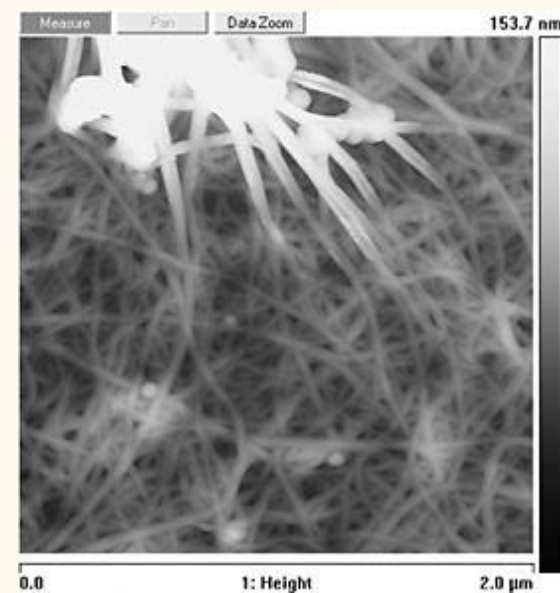
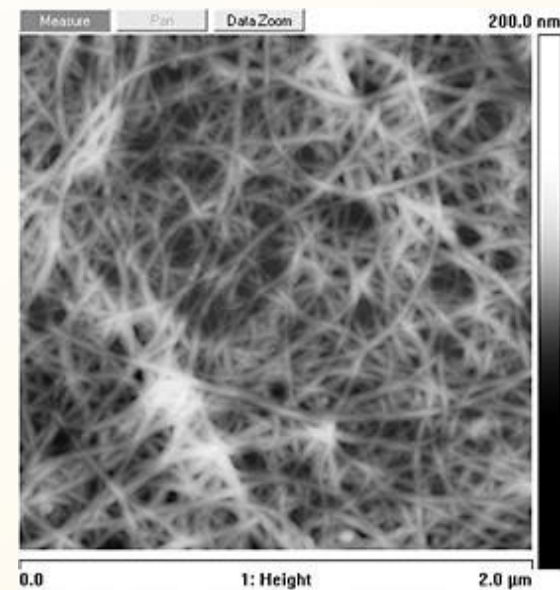
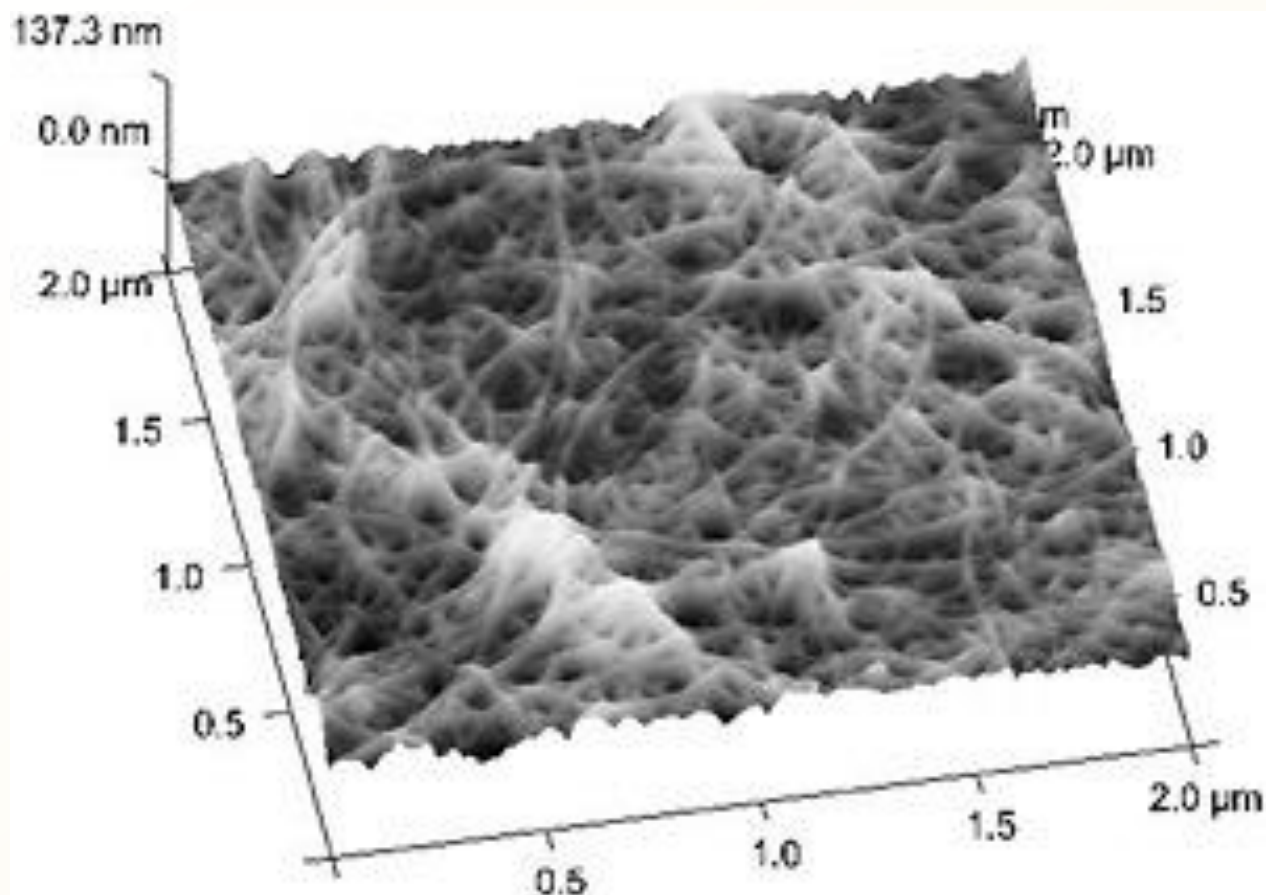


Рис. 14

### 3. Приклади

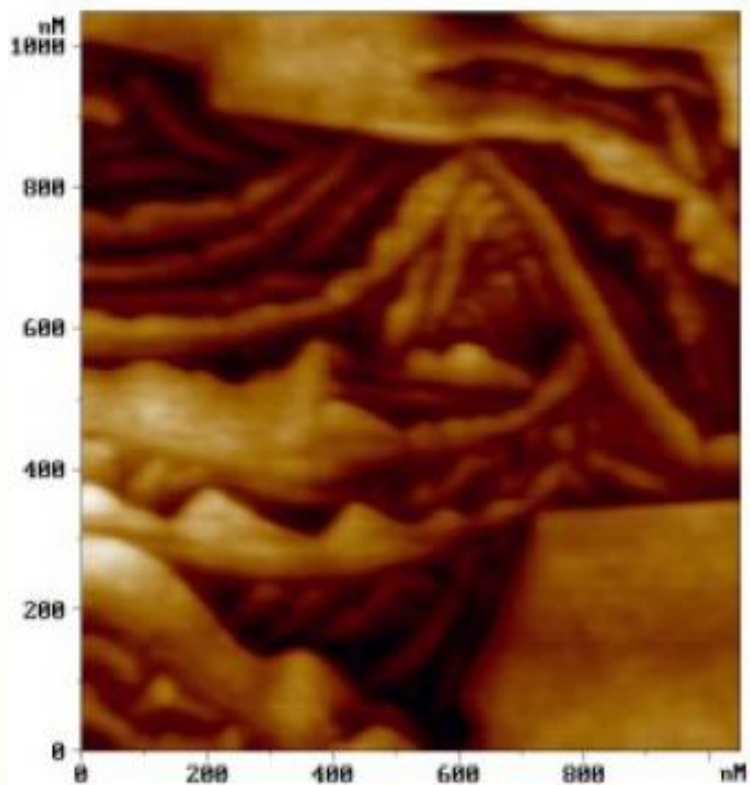
#### Вуглецеві нанотрубки



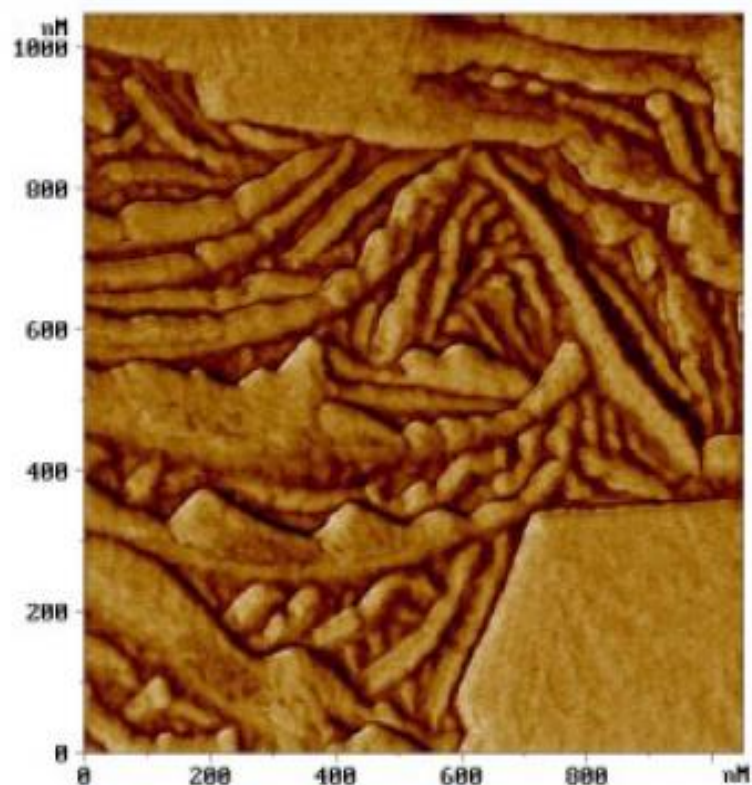
## Зображення плівки поліетилену

амплітудний контраст

фазовий контраст



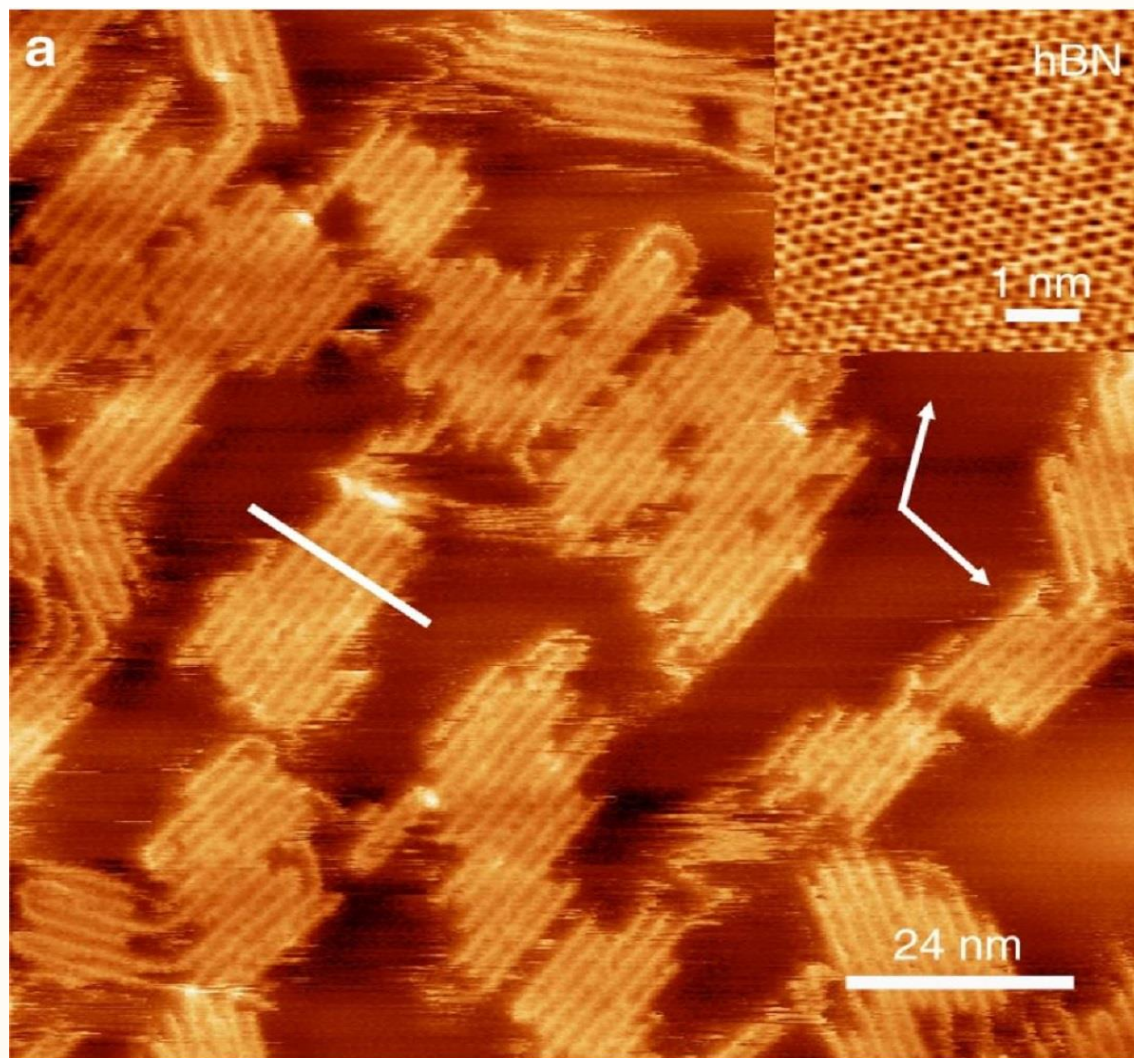
(a)



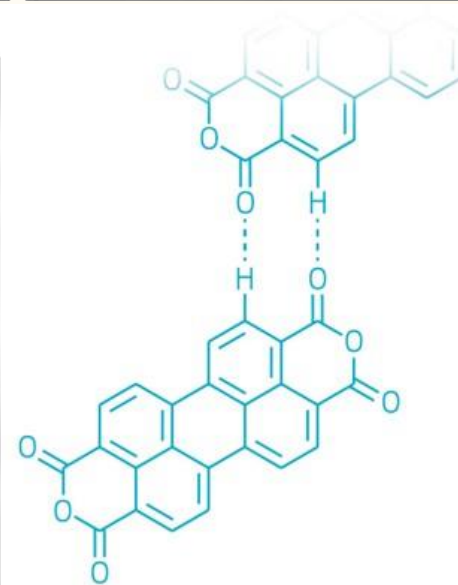
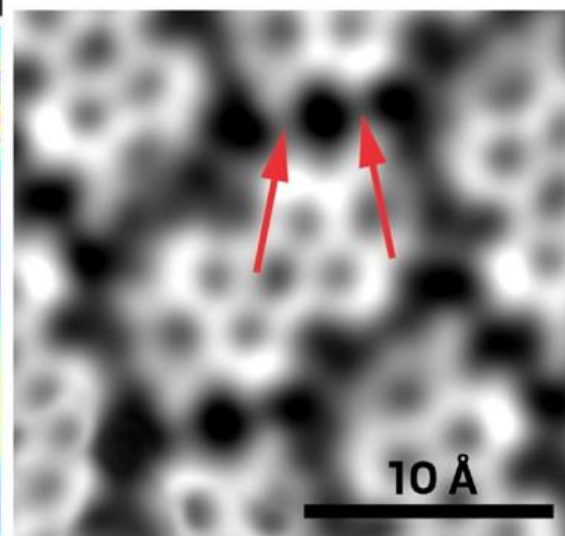
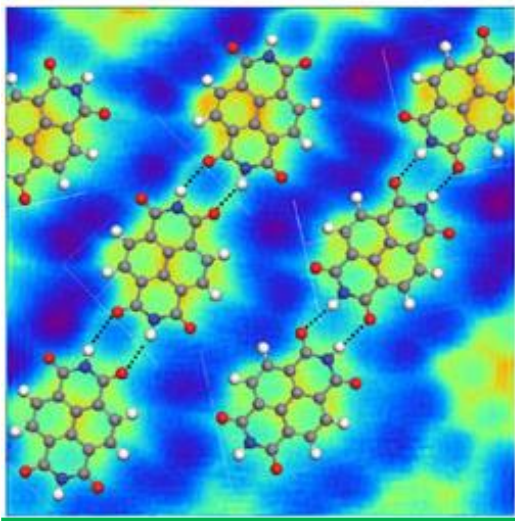
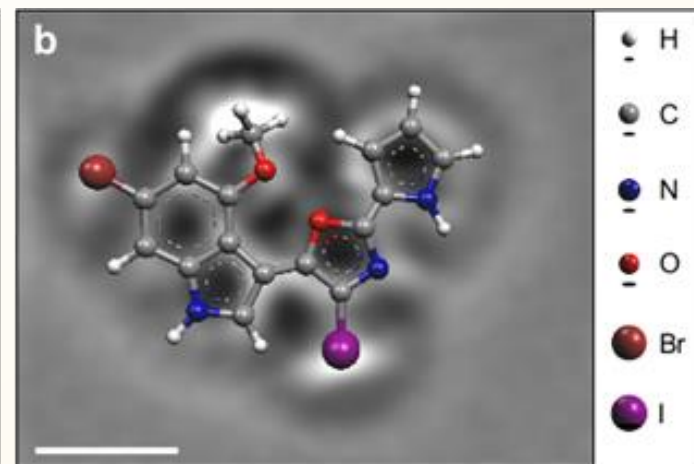
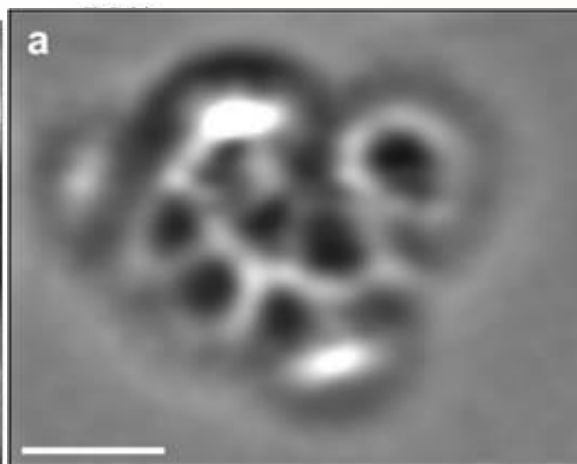
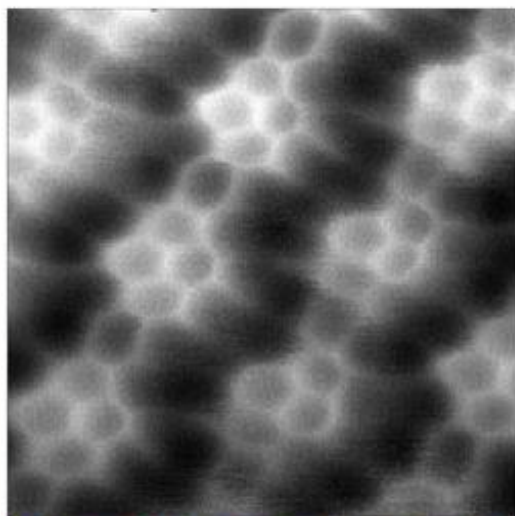
(б)



## Тонка плівка поліетилену



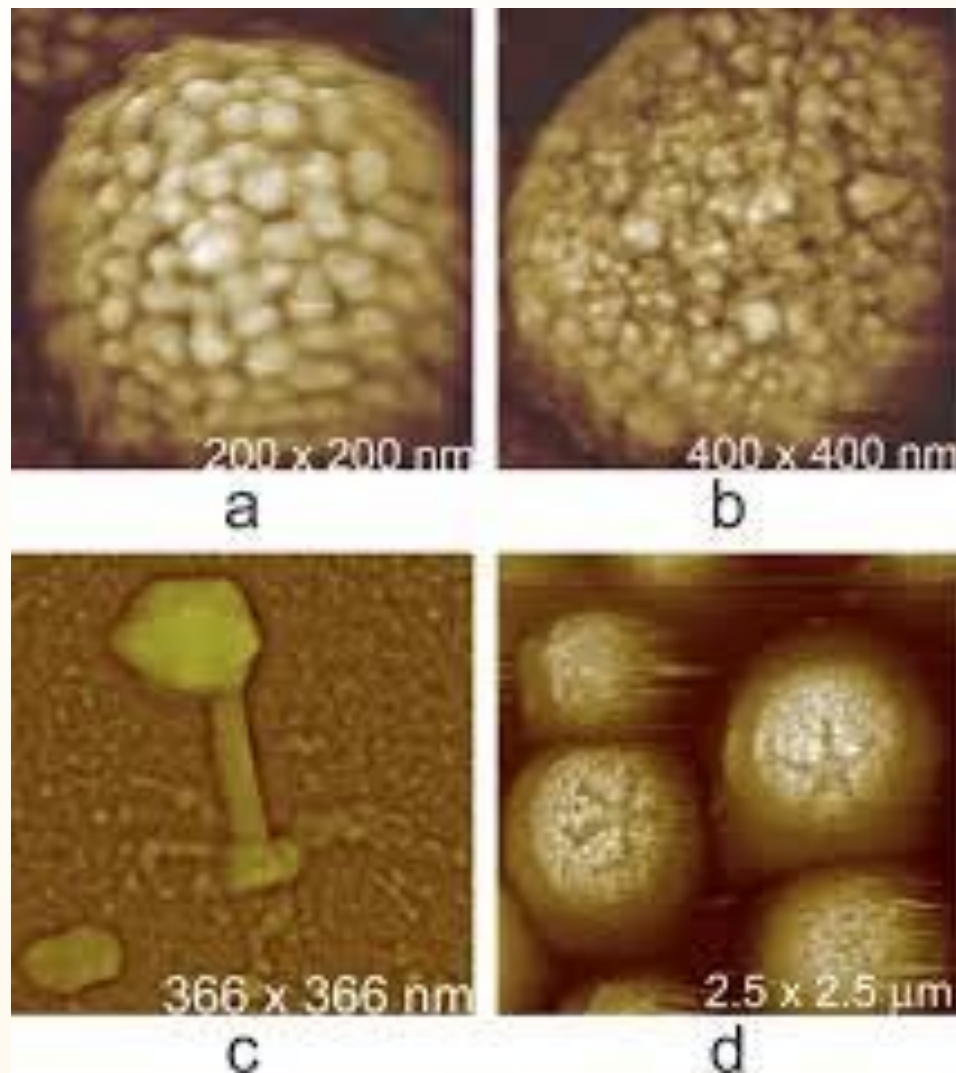
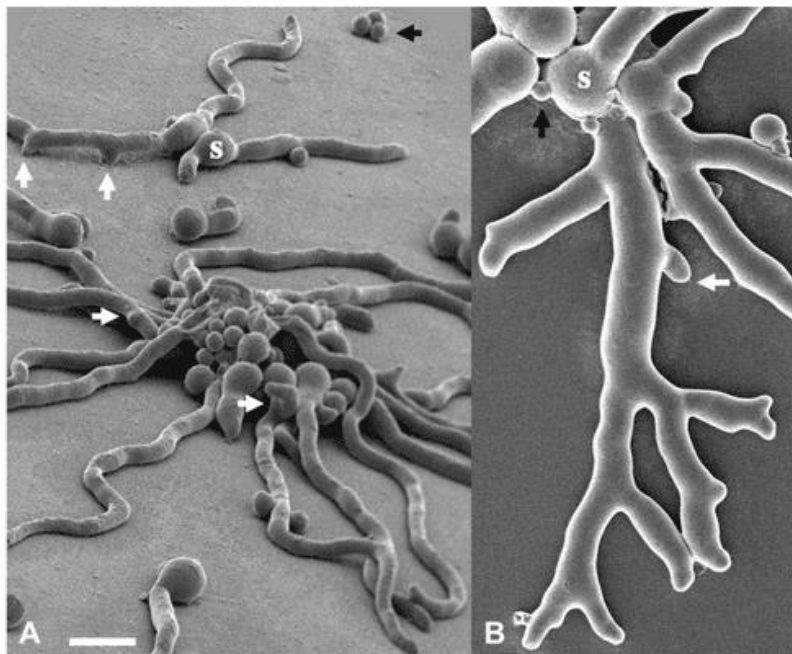
## Органічні сполуки





## Віруси

## Міцелій



*a* – ретровірус  
*c* – бактеріофаг

*b* – вірус віспи  
*d* – мімівірус (найкрупніший  
 з відомих)