

M1/M3 – Zastosowanie mikroskopii sił atomowych do badania nanostruktur

Prowadzący: Rafał Bożek
Kontakt e-mail: rafal.bozek@fuw.edu.pl

Celem ćwiczenia jest zapoznanie się z zasadami mikroskopii sił atomowych (AFM – *Atomic Force Microscopy*) i zastosowania tej techniki pomiarowej do badania nanostruktur.

Wymagane zagadnienia

- **Podstawy fizyczne mikroskopii sił atomowych:** zjawisko piezoelektryczne i podstawowe właściwości materiałów piezoelektrycznych, drgania wymuszone oscylatora harmonicznego (zmienność amplitudy i fazy drgań od częstotliwości, dobroć oscylatora), oddziaływania międzyatomowe: przyciągające (van der Waalsa) i odpychające (zakaz Pauliego), potencjał Lennarda-Jonesa.
- **Budowa i zasada działania mikroskopu sił atomowych:** Proszę uważnie przeczytać skrypt [2]. Należy umieć wytłumaczyć: działanie układu detekcji położenia dźwigni za pomocą wiązki światła laserowego i detektora czteropolowego; działanie skanera w postaci piezoelektrycznej rurki – sprzężenie ruchu x, y, z i ograniczenia związane z odpowiedzią skanera na sygnały sterujące jego ruchem; zasadę działania pętli sprzężenia zwrotnego, znaczenie kształtu ostrza i właściwości dźwigni dla wyniku pomiarów; a także możliwe błędy odwzorowania oraz ich źródła.
- **Zasada różnych trybów pracy i technik pomiarowych:** Proszę zajrzeć na stronę <http://www.ntmdt.com/spm-principles> - strona dostępna w języku angielskim). W poszczególnych podpunktach zamieszczono animacje ułatwiające zrozumienie idei pomiaru. Należy umieć wytłumaczyć działanie mikroskopu AFM w trybie kontaktowym, bezkontaktowym, z kontaktem przerywanym, pomiary w trybie sił bocznych – *Lateral Force Microscopy* (LFM).

Przebieg ćwiczenia

- Nauka obsługi mikroskopu, wykonywania pomiarów oraz opracowywania i prezentowania wyników.
- Po opanowaniu niezbędnych umiejętności wykonujący ćwiczenie otrzyma próbki do zbadania za pomocą mikroskopu sił atomowych wraz ze szczegółowym zadaniem do wykonania.

Planowanie i wykonywanie pomiarów

Celem badań mikroskopowych jest zarejestrowanie i zinterpretowanie obrazów mierzonej próbki, w taki sposób, aby móc wyłoić jej cechy charakterystyczne. W badaniach techniką AFM mierzy się niewielki ułamek powierzchni całej próbki o rozmiarach kilku milimetrów, czyli o powierzchni $10 \div 100 \text{ mm}^2$. Pojedynczy skan wykonuje się dla obszaru o

powierzchni, typ. $0.1 \div 5000 \mu\text{m}^2$, $1 \text{ mm}^2 = 10^6 \mu\text{m}^2$. Aby stwierdzić reprezentatywność wyników, należy wykonać pomiary w kilku miejscach, w miarę możliwości oddalonych od siebie.

Rejestrowane obrazy są generowane na podstawie wyników pomiarów dla siatki punktów. Użytkownik ustala liczbę linii w obrazie, liczbę punktów oraz wielkość mierzonego obszaru, czyli odstęp między punktami. Aby dostrzec pewien szczegół na obrazie, w jego obrębie musi znaleźć się od kilku do kilkunastu punktów (rozdzielczość). Z drugiej strony mierząc zbyt mały obszar, można nie zauważyć, pewnych większych elementów. Ponieważ zapis pojedynczego obrazu trwa zwykle od kilku do kilkunastu minut, trzeba w sposób przemyślany zaplanować pomiary. Zbyt szybkie skanowanie spowoduje zniekształcenie obrazu na skutek niewłaściwej odpowiedzi skanera lub układu detekcyjnego. Zbyt wolne skanowanie lub zbyt duża liczba linii i punktów wydłuża czas pomiaru, nie poprawiając przy tym jakości obrazu ani nie udostępniając nowych informacji.

Pomiary należy wykonywać i opracowywać starannie. Fakt, że podczas pracy z mikroskopem sił atomowych na ekranie pojawia się jakiś obraz, nie oznacza jeszcze, że jest to obraz poprawny, ani nawet tego, że ma on sens fizyczny. Jeżeli uruchomimy procedurę skanowania, to w rezultacie zawsze zostanie wygenerowany obraz. Zadaniem operatora mikroskopu jest zagwarantowanie poprawności tego obrazu w ramach możliwości technicznych mikroskopu.

Trzeba pamiętać że obraz w mikroskopie sił atomowych jest generowany na podstawie skomplikowanego oddziaływania dźwigni pomiarowej z powierzchnią badanej próbki. Efekt pracy zależy od poprawnego wykonania pomiarów i prawidłowego „obrobienia” obrazu surowego. Błędów popełnionych na etapie pomiarów nie da się z reguły usunąć podczas obrabiania obrazów. Odwrotnie nieumiejętna lub niestaranna obróbka może zniweczyć lub obniżyć wartość poprawnie wykonanych pomiarów.

W razie jakichkolwiek wątpliwości co do jakości i wiarygodności uzyskiwanych obrazów należy zadać pytanie asystentowi prowadzącemu ćwiczenie. W szczególności należy sygnalizować podejrzenie uszkodzenia dźwigni pomiarowej.

Przygotowanie opisu

Opis powinien zawierać następujące części:

1. Streszczenie (także w języku angielskim)
2. Wstęp teoretyczny (krótka prezentacja zadania)
3. Opis metody pomiarowej, układu pomiarowego i próbek.
4. Wyniki pomiarów i ich analizy
5. Podsumowania zawierającego wnioski

W opisie należy wyczerpująco przedstawić sposób wykonania pomiarów i obrabiania danych. Prezentując wyniki, należy dobierać skalę „z”, aby istotne szczegóły były czytelne. Nie należy zadowalać się skalą dobraną automatycznie przez program; często jest ona np. wynikiem przypadkowych zakłóceń, które wystąpiły podczas pomiaru. W razie potrzeby z jednego

zarejestrowanego obrazu należy przygotować kilka obrazków szczegółowych z osobno dobranymi skalami. W przypadku wymiarowania obiektów, należy korzystać z obrazów typu „przekrój”. W opisie nie trzeba zamieszczać wszystkich zmierzonych obrazów; należy wybrać te, które są reprezentatywne i odzwierciedlają charakterystyczne elementy topografii próbek. Należy też wskazać zauważone błędy odwzorowania (artefakty obrazu) i przedyskutować przyczyny ich wystąpienia.

Wydrukowanie czytelnych obrazów wymaga wykorzystania drukarki kolorowej i papieru o dobrej jakości. Aby uniknąć wysokich kosztów, opis można dostarczyć w wersji papierowej z zaznaczonym położeniem obrazów (miniatury). Opis z pełnowymiarowymi obrazami należy przesłać w postaci elektronicznej PDF.

Kryteria oceny

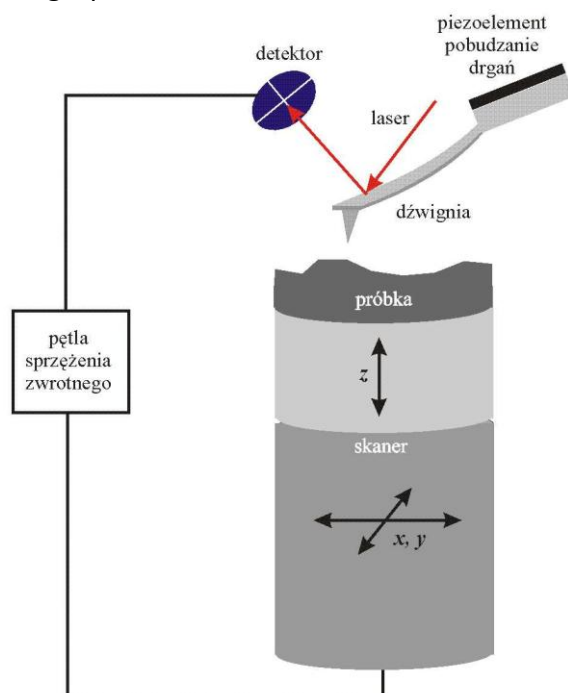
Podstawowym kryterium oceny jest staranność i jakość uzyskanych obrazów oraz sposób przedstawienia wyników. Należy dążyć do wydobycia z pomiarów jak największej liczby informacji.

Literatura

1. C. Kittel, *Wstęp do fizyki ciała stałego*, PWN (różne wydania) – (oddziaływania atomowe i właściwości kryształów).
2. R. Howland i L. Benatar, STM/AFM mikroskopy ze skanującą sondą, skrypt w języku polskim dostępny na stronie Wydziału Inżynierii Materiałowej Politechniki Warszawskiej:
http://www.inmat.pw.edu.pl/zaklady/zpim/Mikroskopy_STM_AFM.pdf
3. strona <http://www.ntmdt.com/page/resources> i dostępne odnośniki: (**SPM Principles** – prezentacja technik pomiarowych zilustrowana animacjami), **SPM Basics** – podbudowa teoretyczna na bardziej zaawansowanym poziomie. Należy zrozumieć idee na rysunkach, nie zagłębiając się dość skomplikowane wzory. Bardziej dociekliwym polecam także model w punkcie 4.3, który ilustruje zmianę kształtu krzywej rezonansowej dźwigni w zależności od jej parametrów i oddziaływania z próbką). Warto zajrzeć też do zakładki **Scan Gallery** prezentującej najładniejsze i najciekawsze obrazy uzyskane różnymi technikami.
4. M.L. Mironov, *Fundamentals of Scanning Probe Microscopy* (podręcznik w języku angielskim lub rosyjskim, dostępny w postaci PDF na stronie <http://www.ntmdt.com/brochures> - pierwsza pozycja od góry)

Mikroskop tunelowy (STM – Scanning Tunneling Microscope) oraz **mikroskop sił atomowych (AFM – Atomic Force Microscope)** są zaliczane do **skaningowych mikroskopów sondujących (próbnikowych) – (SPM – Scanning Probe Microscope)**. Badana próbka (albo sonda) jest umieszczona na skanerze, który umożliwia jej precyzyjne przesuwanie względem sondy pomiarowej (albo próbki) – metalowej igły (STM) lub krzemowej dźwigni z ostrzem (AFM). Skaner umożliwia ruch zarówno w płaszczyźnie próbki (skanowanie x-y), jak i w kierunku do niej prostopadłym (oś z - regulacja sprzężenia sonda-próbka). Obraz jest tworzony przez program komputerowy na podstawie sygnałów elektrycznych charakteryzujących sprzężenie między próbką a sondą dla wybranej siatki punktów.

W przypadku mikroskopu tunelowego miarą sprzężenia sonda-próbka jest natężenie prądu tunelowego płynącego między igłą a powierzchnią próbki oddalonymi od siebie o około 1 nanometr. Natężenie prądu tunelowego zależy od przyłożonego napięcia, odległości igły od próbki (szerokość bariery) oraz właściwości fizycznych materiału igły i próbki. W najprostszym przypadku, jeżeli właściwości próbki nie zmieniają się od punktu do punktu, to utrzymując podczas skanowania stałe natężenie prądu tunelowego, można wyznaczyć kształt powierzchni próbki (topografia). Aby zachować stałe natężenie prądu, układ elektroniczny (pętla sprzężenia zwrotnego) podaje odpowiednie napięcie na skaner. Dzięki kalibracji oprogramowanie może zmiany napięcia przetłumaczyć na obraz wysokości. Jeżeli igła jest idealnie ostra, czyli na jej czubku znajduje się pojedynczy atom, to pomiary można wykonać z rozdzielczością atomową. Wymaga to układu pomiarowego o nadzwyczaj wysokiej stabilności mechanicznej, termicznej i elektrycznej oraz czystości, którą można osiągnąć jedynie w ultrawysokiej próżni $\sim 10^{-11}$ mbar (13-14 rzędów wielkości poniżej ciśnienia atmosferycznego). Okazuje się jednak, że w przypadku niektórych materiałów grafit, grafen, zaadsorbowane cząsteczki organiczne, za pomocą prostego mikroskopu tunelowego pracującego w powietrzu udaje się uzyskać rozdzielczość rzędu ułamka nanometra odpowiadającą niewielkim grupom atomów.



Za pomocą mikroskopu tunelowego można badać tylko próbki przewodzące. Aby poradzić sobie z tym ograniczeniem skonstruowano mikroskop sił atomowych. Igłę zastąpiono dźwignią z ostrzem w postaci stożka lub ostrosłupa; promień krzywizny ostrza może być rzędu pojedynczych nanometrów. Położenie dźwigni jest najczęściej śledzone dzięki odbiciu wiązki światła z diody laserowej. W przypadku mikroskopu sił atomowych wyróżniamy dwa zasadnicze tryby pracy: **tryb kontaktowy (Contact mode)** oraz **tryb bezkontaktowy**, a mówiąc dokładniej bez stałego kontaktu (**Non-Contact, Semicontact, Intermittent Contact, Tapping Mode**).

Podczas pomiaru w trybie kontaktowym ostrze wywiera nacisk na powierzchnię próbki. (Odpychanie między powłokami elektronowymi atomów będące konsekwencją zakazu Pauliego.) Wielkością obserwowaną jest ugięcie dźwigni. Jeżeli próbka jest jednorodna, to skanując pewien obszar ze stałym ugięciem dźwigni, można uzyskać obraz topografii. W przypadku próbki niejednorodnej sytuacja znów się komplikuje, ponieważ trzeba odpowiedzieć, czy próbka nie ulega deformacji pod wpływem nacisku dźwigni i jaki efekt na zachowanie dźwigni pomiarowej będzie mieć różna siła tarcia. Pomiar w trybie kontaktowym jest punktem wyjścia do realizacji innych technik SPM, np.: mikroskopii sił bocznych (tarcia), **LFM – Lateral Force Microscopy**. Jeżeli dźwignia i próbka są przewodzące, możliwy jest pomiar mikroskopowych zmian rezystancji, **SSRM – Spreading Sheet Resistance Microscopy**. W przypadku delikatnych próbek pomiar w trybie kontaktowym może powodować zniszczenie powierzchni próbki. (Jakie ciśnienie wywiera ostrze dźwigni o stałej sprężystości 1 N/m, odkształconej o 20 nm, jeżeli powierzchnia kontaktu z próbką wynosi 50 nm² ?)

Podczas pomiarów w trybie bezkontaktowym dźwignia pobudzana do drgań o częstotliwości bliskiej jej częstotliwości rezonansowej (od kilkudziesięciu do kilkuset kiloherców) jest zbliżana do powierzchni próbki. W najprostszym przypadku, jeżeli odległość ostrza próbka nie jest bardzo mała, rozważając siłę pomiędzy ostrzem a próbką można ograniczyć się do wyrazów liniowych, tzn.

$$F(z) \approx F(z_0) + \left. \frac{dF}{dz} \right|_{z_0} (z - z_0) + \dots$$

Siła stała spowoduje zmianę położenia równowagi; pochodną w wyrazie liniowym można zinterpretować jako korektę stałej sprężystości dźwigni. Oznacza to, że zbliżanie dźwigni do próbki spowoduje zmianę jej częstotliwości rezonansowej. Ponieważ częstotliwość pobudzania jest stała, zmianie ulega amplituda i faza drgań. Wartość pochodnej dF/dz , a więc zmiana amplitudy, zależy od odległości ostrze-próbka. Skanując powierzchnię próbki jednorodnej ze stałą amplitudą, można więc wyznaczyć jej topografię. Dla próbek niejednorodnych obraz topografii jest zniekształcony, ponieważ oddziaływanie ostrze-próbka, a więc także wartość pochodnej dF/dz , zależy od stałych materiałowych. W takim przypadku stała amplituda nie oznacza stałej odległości ostrza od próbki. Dla próbek niejednorodnych użyteczna bywa rejestracja obrazu prezentującego fazę drgań. Można na jego podstawie wyciągnąć wnioski o zmienności składu.

W przypadku ogólnym, trzeba uwzględnić całą złożoność oddziaływania między ostrzem sondy oraz próbką i w opisie teoretycznym nie można pomijać wyrazów nieliniowych. W szczególności okazuje się wtedy, że możliwe są mody drgań dźwigni, różniące się amplitudą. Taką samą amplitudę można uzyskać dla różnych odległości ostrza od próbki. Pomiar topografii jest więc możliwy pod warunkiem, że utrzymywany jest stały mod drgań dźwigni.