

Контактная атомно-силовая микроскопия

В самом первом разделе курса уже говорилось о том, что атомно-силовая микроскопия использует микроскопические датчики силы – кантилеверы с иглами – для построения изображения поверхности изучаемого объекта. Это возможно благодаря силам, возникающим между иглой кантилевера и поверхностью. Они довольно разнообразны, а преобладание той или иной силы зависит от расстояния «игла – поверхность». В зависимости от рабочего расстояния между иглой и поверхностью образца выделяют различные режимы АСМ. **Целью** этой главы является ознакомление с **контактным** режимом, в котором определяющую роль играет сила упругого отталкивания.

Силы, возникающие между зондом и образцом

На малых расстояниях при деформации поверхности образца кантилевером преобладает сила упругого отталкивания. Математическая модель такого взаимодействия получается в ходе решения **задачи Герца**.

Решение задачи Герца в очень упрощенном случае взаимодействия двух сфер (острия зонда с радиусом кривизны R и плоского участка образца с бесконечным радиусом кривизны) дает формулы, вполне подходящие для оценки давления, оказываемого зондом, а также качественно верную зависимость силы взаимодействия от «глубины проникновения» зонда в образец – т.е. суммарной деформации образца и зонда.

Конечная формула для оценки давления зонда на образец выглядит следующим образом:

$$P = \frac{1}{\pi} \sqrt[3]{\frac{FK^2}{R^2}},$$

где F – прижимающая сила, а K – эффективная жесткость пары «зонд – образец», вычисляемая по формуле:

$$\frac{1}{K} = \frac{3}{4} \left(\frac{1 - \mu'^2}{E'} + \frac{1 - \mu^2}{E} \right),$$

где E и E' – модули Юнга, а μ и μ' – коэффициенты Пуассона для материалов зонда и образца. Прижимающая сила F , конечно, не может быть измерена напрямую. Тем не менее, оценить ее можно исходя из угла отклонения кантилевера и жесткости балки. В случае, если давление превышает предел прочности материала зонда или образца, произойдет разрушение иглы или поверхности. Следует правда отметить, что разрушение может и не произойти, если скорость сканирования настолько велика, что время, в течение которого зонд оказывает давление на точку поверхности меньше характеристического

времени релаксации упругих деформаций. Попросту говоря, если сканирование происходит быстро, то образец (или зонд) просто не успевает разрушаться, даже если давление превышает предел прочности.

Другим результатом решения задачи Герца является вывод о том, что глубина проникновения h пропорциональна $F^{2/3}$. При исследовании малых объектов, таких как, например, биомолекулы, измеренная высота профиля отличается от реальной, т.к. зонд и молекула деформируются.

Контактная атомно-силовая микроскопия

В режиме контактной АСМ, как вы уже знаете, зонд входит в мягкий “физический контакт” с образцом. В контактной АСМ используются кантилеверы, имеющие низкую жесткость – ниже фактической константы силы, удерживающей атомы образца вместе. По мере того, как сканер плавно ведет иглу над образцом (или образец под иглой), контактная сила вызывает изгиб кантилевера в соответствии со своей топографией.

Помимо описанной выше отталкивающей силы в процессе работы АСМ в контактном режиме обычно присутствуют и две другие силы: капиллярная сила, вызываемая тонким слоем воды, который практически всегда сорбируется из окружающей среды, и сила, производимая самим кантилевером. Капиллярная сила возникает тогда, когда вода окружает иглу, создавая значительную силу притяжения (около 10^{-9} – 10^{-8} Н), которая удерживает иглу в контакте с поверхностью. Величина капиллярной силы зависит от расстояния между иглой и образцом. Сила, производимая кантилевером, напоминает усилие сжатой пружины.

Пока игла находится в контакте с образцом, величина капиллярной силы должна быть постоянной, так как расстояние между иглой и образцом, практически, неизменно. Кроме того, предполагается, что водяной слой достаточно однороден. Результирующая сила, с которой игла действует на образец, представляет собой сумму капиллярных и прижимающей сил. Именно эта результирующая сила уравнивается отталкивающей межатомной силой. Величина результирующей силы, производимой на образец, колеблется от 10^{-8} Н до более типичных значений от 10^{-7} до 10^{-6} Н.

Контактная АСМ имеет два основных режима работы: постоянной высоты или постоянной силы.

В режиме постоянной высоты пространственное изменение отклонения кантилевера может непосредственно использоваться для создания набора топографических данных, так как положение образца по высоте в процессе сканирования фиксировано.

В режиме постоянной силы отклонение кантилевера используется в качестве входных данных для контура обратной связи, который перемещает образец вверх и вниз по оси Z, сохраняя при этом отклонение кантилевера постоянным. В этом случае изображение формируется, исходя из перемещения сканера. При постоянном отклонении кантилевера, результирующая сила, действующая на образец, остается постоянной.

В режиме постоянной силы скорость сканирования ограничивается временем реагирования контура обратной связи, зато результирующая сила, действующая на образец, хорошо контролируется. Для большинства видов практического применения предпочтительным является, как правило, режим постоянной силы.

Режим постоянной высоты часто используется для получения изображений очень гладких поверхностей в атомарном масштабе. В подобных случаях отклонения кантилевера и, соответственно, изменения прилагаемого усилия незначительны. Режим постоянной высоты также необходим для записи в реальном времени изображений изменяющихся поверхностей, когда важно иметь высокую скорость сканирования.

Кривые зависимости силы от расстояния

Кривые зависимости силы от расстояния используются для измерения вертикальной силы, с которой игла воздействует на поверхность в режиме контактной АСМ. Этот метод может также использоваться для анализа вязкости поверхностных загрязнений, толщины слоя адсорбата и локальных изменений в эластичных свойствах поверхности.

Точнее говоря, кривая зависимости силы от расстояния представляет собой зависимость отклонения кантилевера от положения пьезоэлектрического сканера. Межатомное взаимодействия атомов образца и зонда, моделируемое известным потенциалом Ленарда-Джонса, представляет собой лишь один из факторов, влияющих на отклонение кантилевера. Локальные вариации формы кривой зависимости силы от расстояния свидетельствует о локальных изменениях эластических свойств. Наличие загрязнений и слоев адсорбата на поверхности тоже влияет на результаты измерений. Рисунок 5-1 иллюстрирует поведение кантилевера в различных ситуациях. Не стоит однако забывать, что этот рисунок представляет собой сильное упрощение, в котором формы, размеры и расстояния не должны восприниматься буквально.

Рассмотрим простейший случай АСМ в вакууме (рисунок 5-1, сверху). В левой части кривой сканер полностью сжат, кантилевер не отклоняется, игла не касается образца. По мере удлинения сканера и приближения иглы к образцу кантилевер продолжает оставаться неизогнутым до тех пор, пока он не приблизится на достаточное расстояние к поверхности образца. В точке **a** на рисунке 5-1 игла входит в контакт с поверхностью.

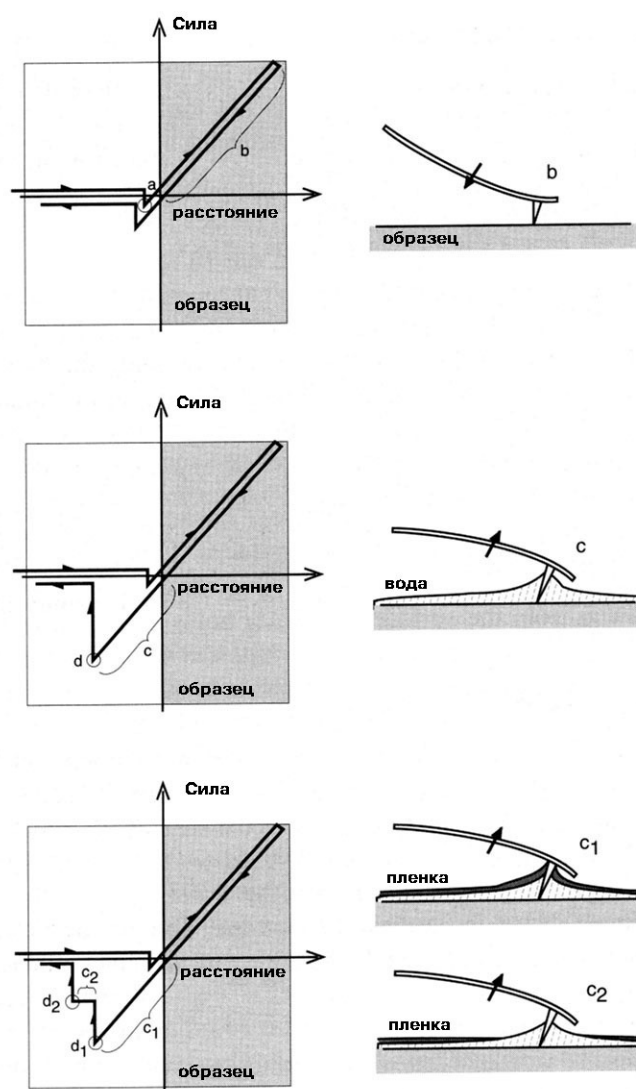


Рисунок 0-1 Кривые зависимости сил от расстояния в вакууме (сверху), на воздухе (в центре) и на воздухе с загрязняющим слоем (снизу).

По мере того, как сканер продолжает удлиняться, кантилевер отклоняется дальше от поверхности. Это отклонение почти линейное (зона **b** на рисунке 5-1 сверху). После достижения крайней точки, сканер начинает сжиматься. Отклонение кантилевера описывает ту же кривую по мере того, как сканер отводит иглу от поверхности.

В воздушной среде кривая подвода – отвода часто отличается, так как на многих поверхностях присутствует один или несколько мономолекулярных слоев воды (рисунок 5-1 в центре). Этот слой воды вызывает воздействие весьма значительной притягивающей капиллярной силы. При отводе сканера от поверхности вода удерживает иглу в контакте с поверхностью, пригибая кантилевер в направлении поверхности (зона **c** на рисунке 5-1 в центре). В определенной точке (определяется толщиной водного слоя) сканер отходит на достаточное расстояние для того, чтобы игла “оторвалась” от поверхности (точка **d** на

рисунке 5-1 в центре). Эта точка называется **точкой возврата**. По мере того, как сканер продолжает отходить дальше, кантилевер остается неподвижным.

В случае присутствия слоя загрязнения вместе со слоем воды возможно наличие нескольких точек возврата, как это показано на рисунке 5-1 внизу. Положения и амплитуды точек возврата зависят от вязкости и толщины слоев, имеющих на поверхности.

Контактная АСМ может использоваться в любой точке на линейной части кривых зависимости силы от расстояния (в зонах **b** или **c**). С мягкими образцами следует работать в зоне **c** для сведения к минимуму степени повреждения образца. Работа с кантилевером, прогнутым в сторону поверхности, существенно менее стабильна, так что скорость сканирования должны быть небольшой.

На линейном участке кривых зависимости силы от расстояния наклон связан с модулем упругости системы. В тех случаях, когда кантилевер намного мягче поверхности образца, наклон кривой в основном отражает жесткость кантилевера. Когда жесткость кантилевера намного выше жесткости поверхности образца, наклон кривой зависимости силы от расстояния дает возможность изучения упругих свойств поверхности.

Самое важное в этой главе

- В контактной АСМ зонд поддерживается на расстоянии нескольких ангстрем от поверхности. Игла находится в контакте с поверхностью и действует с силой от 10 до 1000 нН на образец.
- Контактный режим имеет модификацию, называемую режимом постоянной высоты, в которой в основу контраста ложится отклонение кантилевера. Но более распространен режим постоянной силы, в котором электроника поддерживает отклонение кантилевера постоянным, двигая образец относительно зонда вверх и вниз. Эти перемещения и формируют контраст.
- Контактная АСМ очень чувствительна к присутствию слоев адсорбатов на поверхности.

Источники для самостоятельного изучения

- Анимированные иллюстрации контактной атомно-силовой микроскопии можно найти на странице <http://ru.ntmdt.ru/SPM-Techniques/Principles/>
- Решение задачи Герца в общем случае и примеры применения формул можно найти также на сайте NT-MDT в подразделе Основы СЗМ.

Контрольные вопросы

- Почему сканирование в контактном режиме проводится обычно не очень быстро? Какой режим быстрее: постоянной силы или постоянной высоты?
- Почему исследование молекул белков, лежащих на подложке, может давать неверное представление о размере молекул?
- На какие образцы оказывается большее давление (при прочих равных): на жесткие или на мягкие?

Дополнительные вопросы

- Как зонд подводится на расстояние нескольких ангстрем к поверхности?
- Как достигаются минимальные значения силы воздействия на образец (10нН или даже меньше)?
- Какие факторы определяют величину капиллярной силы?
- Что такое адгезионное взаимодействие? К чему оно приводит в контактной АСМ?