

Неконтактная и полуконтактная атомно-силовая микроскопия

Контактный режим АСМ, представление о котором вы получили в предыдущей главе, широко применяется в достаточно большом числе задач. Тем не менее он имеет ряд существенных недостатков, которые все же ограничивают его применимость – большую чувствительность к загрязнениям поверхности, нестабильность работы на высоких скоростях сканирования, проблематичность работы с мягкими объектами (например, в изучении биологических образцов или полимеров). В связи с этими недостатками широкое развитие получили **бесконтактная** и, в особенности, **полуконтактная** АСМ, знакомство с которыми и является **целью** этой главы.

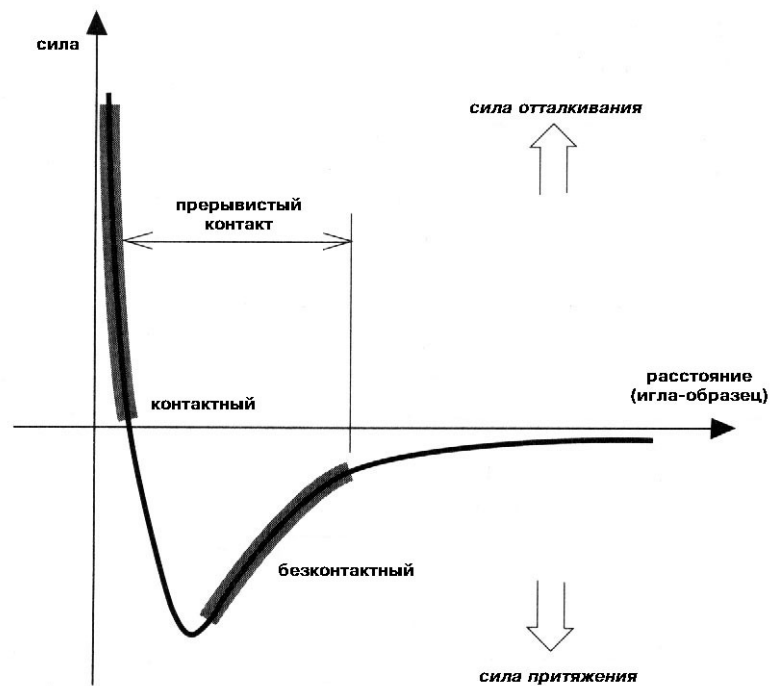


Рисунок 0-1 Вид зависимости силы от расстояния между зондом и образцом

Бесконтактная АСМ (БКАСМ) имеет ряд преимуществ перед контактной, так как она дает возможность измерения топографии образца при незначительном контакте между иглой и образцом или при полном его отсутствии. Результирующая сила взаимодействия между иглой и образцом в неконтактном режиме весьма низкая, что крайне важно при изучении мягких или эластичных образцов, которые легко повредить зондом. Дополнительным преимуществом является то, что образцы не загрязняются вследствие контакта с иглой (это важно, например, при изучении кремниевых пластин в полупроводниковой промышленности).

Т.к. сила, возникающая между иглой и образцом в бесконтактном режиме слабая, измерять ее существенно труднее, чем в контактном режиме. Кроме того, кантилеверы, используемые для бесконтактной АСМ, должны быть более жесткими, так как мягкие кантилеверы могут быть втянуты в контакт с поверхностью образца под действием капиллярной и ванн-дер-ваальсовой сил. Малые значения силы и высокая жесткость используемых балок приводят к тому, что изгиб кантилевера в БКАСМ очень мал, а его измерение затруднено. По этой причине, для работы в режиме бесконтактной АСМ используется очень чувствительная схема регистрации, которая не детектирует изгиб балки напрямую. Система вызывает вибрацию жесткого кантилевера на частоте, близкой к его резонансной частоте (обычно от 100 до 400 кГц) с амплитудой колебаний от нескольких десятков до нескольких сот ангстрем. Изменение расстояния между зондом и образцом приводит к сдвигу резонансной частоты и изменению амплитуды колебаний, которые и являются входными сигналами в БКАСМ. Чувствительность такой схемы позволяет достигать субангстремного вертикального разрешения, не уступающего разрешению в контактном режиме.

Полуконтактная атомная силовая микроскопия (ПКАСМ) аналогична БКАСМ с той лишь разницей, что в ПКАСМ кантилевер подводится к образцу ближе, так что в конечной точке его перемещения кончик иглы едва касается или “постукивает” по образцу, в связи с чем часто называется **“tapping” mode** (это название является торговой маркой компании Veeco Metrology). Для некоторых образцов ПКАСМ является предпочтительной методикой исследования. В полуконтактном режиме вероятность повреждения образца ниже, чем в контактном, так как в ПКАСМ отсутствуют поперечные силы (трение) между иглой и образцом. В целом, было установлено, что ПКАСМ более эффективна, чем БКАСМ при создании изображений больших участков поверхности, которые могут включать значительные изменения в топографии образца. ПКАСМ стала важным методом атомной силовой микроскопии, так как она позволяет преодолеть некоторые ограничения, как контактной, так неконтактной методик

Колебания свободного кантилевера и колебания в поле внешних сил

Т.к. и бесконтактный, так и полуконтактный методы являются осцилляционными методиками (кантилевер колеблется вблизи поверхности), то чрезвычайно важно понять, каким образом топография влияет на характеристики колебательной системы и что лежит в основе формирования топографического изображения.

Для начало следует сказать, что кантилевер как механическая система имеет частоту собственных колебаний ω_0 , определяемую геометрией и материалом, из которого он сделан. Для возбуждения вынужденных колебаний кантилевера микроскопы оснащаются небольшими пьезоэлементами, которые крепятся под держателем кантилевера. Этот пьезоэлемент, называемый **пьезодрайвером**, является преобразователем периодического электрического напряжения в периодическую механическую силу F заданной частоты Ω :

$$F(t) = F_0 \cos \Omega t$$

Под действием вынуждающей периодической силы уравнение линейных колебаний кантилевера можно записать так:

$$\frac{d^2 z}{dt^2} + 2\delta \frac{dz}{dt} + \omega_0^2 z = A_0 \cos \Omega t,$$

где $z(t)$ – отклонение кантилевера, A_0 – некоторая постоянная, а δ – коэффициент затухания, обусловленный неидеальностью системы. Решение этого уравнения при временах $t \gg 1/\delta$ описывает вынужденные колебания кантилевера. Амплитуда этих колебаний z_0 и фазовый сдвиг φ (между колебаниями вынуждающей силы и кантилевера) выражаются формулами

$$z_0 = \frac{A_0}{\sqrt{(\omega_0^2 - \Omega^2)^2 + 4\delta^2 \Omega^2}}$$

$$\varphi = \arctg \frac{2\delta\Omega}{\Omega^2 - \omega_0^2}$$

Анализ выражения для амплитуды колебаний кантилевера, вынужденных пьезодрайвером, показывает, что при вынуждающей частоте $\Omega_R = \omega_0 \sqrt{\omega_0^2 - 2\delta^2}$ амплитуда колебаний достигает своего максимума. Эта частота называется **резонансной частотой** кантилевера. Вместо параметра δ в АСМ часто используют **добротность** кантилевера $Q = 1/2\delta$, которая определяет ширину резонансного пика амплитуды. Добротность зависит в первую очередь о среды измерений (вакуум, воздух), а также и от качества кантилевера.

Теперь рассмотрим, что же произойдет, когда игла кантилевера приблизится к исследуемой поверхности на расстояние, на котором проявляется взаимодействие острия зонда и образца. Возникновение взаимодействия означает, что на образец со стороны зонда, и напротив, на зонд – со стороны образца начинает действовать сила $F_{\text{зонд-образец}}$, которая зависит от расстояния от острия до поверхности. Для описания колебаний теперь необходимо учитывать действие двух сил – периодической возбуждающей силы, генерируемой пьезодрайвером, и силы взаимодействия зонда с поверхностью,

описываемой в первом приближении кривой на рисунке 6-1. Решение уравнение колебаний в присутствии двух сил сложнее, чем рассмотренное выше, и требует некоторых допущений, как, например, допущения о малости колебаний. Для решения $F_{\text{зонд-образец}}$ раскладывается в ряд Тейлора в точке равновесия, членами выше первого порядка при этом пренебрегают. В результате можно показать, что появление внешней силы приводит к смещению резонансной частоты и изменению амплитуды. Изменяется и фаза колебаний.

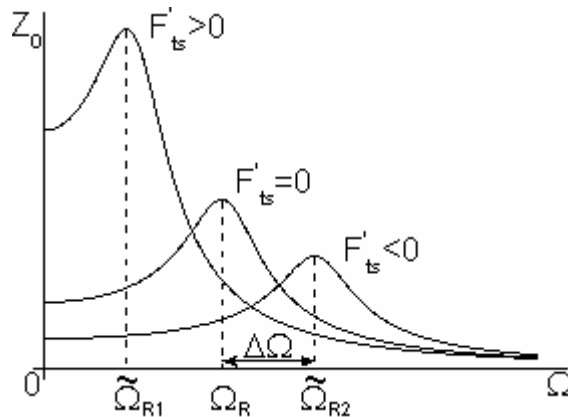


Рисунок 0-2 Смещение амплитудно-частотной характеристики (АЧХ) под действием внешней силы. Сдвиг резонансной частоты $\Delta\Omega$ при этом пропорционален $dF_{\text{зонд-образец}}/dz$, т.е. градиенту внешней силы.

$$\Delta\Omega = \Omega_R \left(\sqrt{1 - \frac{dF_{\text{зонд-образец}}}{dz} \bigg|_{z=z_0} \frac{\omega_0^2}{k\Omega_R^2}} - 1 \right),$$

где k – жесткость кантилевера, а z_0 – положение равновесия. Таким образом, изменения в резонансной частоте кантилевера могут использоваться в качестве средства измерения градиента силы, отражающего изменения в расстоянии между иглой и образцом.

Если поддерживать колебания кантилевера на некоторой постоянной частоте вблизи резонанса, то смещение резонансной частоты, вызванное изменением расстояния от положения равновесия кантилевера до поверхности, приведет к изменению амплитуды колебаний кантилевера, которое может легко фиксироваться при помощи оптической системы детектирования. Причем максимальная чувствительность амплитуды к расстоянию между зондом и поверхностью достигается слева и справа от максимума резонансного пика (на линейных участках АЧХ).

Стандартная схема работы БКАСМ и ПКАСМ использует именно амплитуду колебаний как входной параметр для системы обратной связи. Это значит, что в процессе сканирования, сканер двигает образец вверх и вниз так, чтобы амплитуда сохранялась постоянной, что эквивалентно поддержанию постоянного среднего расстояния между положением равновесия зонда и образцом.

Бесконтактная АСМ

В БКАСМ расстояние между зондом и образцом поддерживается в диапазоне от десятков до сотен ангстрем. Резонансная частота кантилевера изменяется как квадратный корень его жесткости. Как и в контактной АСМ (в режиме постоянной силы) набор топографических данных создается на основе значений перемещений сканера.

Для неконтактной АСМ несвойственно разрушение поверхности, которое иногда имеет место в контактном режиме. Как говорилось выше, неконтактная АСМ предпочтительнее контактной при проведении измерений на мягких образцах. В случае измерения твердых образцов изображения, полученные в контактной и неконтактной модах, могут выглядеть одинаково. Однако если на поверхности твердого образца присутствуют, например, несколько мономолекулярных слоев конденсированной воды, изображения могут сильно отличаться. АСМ, работающий в контактном режиме, будет обеспечивать прохождение сквозь слой жидкости для получения изображения находящейся под ним поверхности, тогда как в бесконтактном режиме АСМ выдаст изображение жидкого слоя.

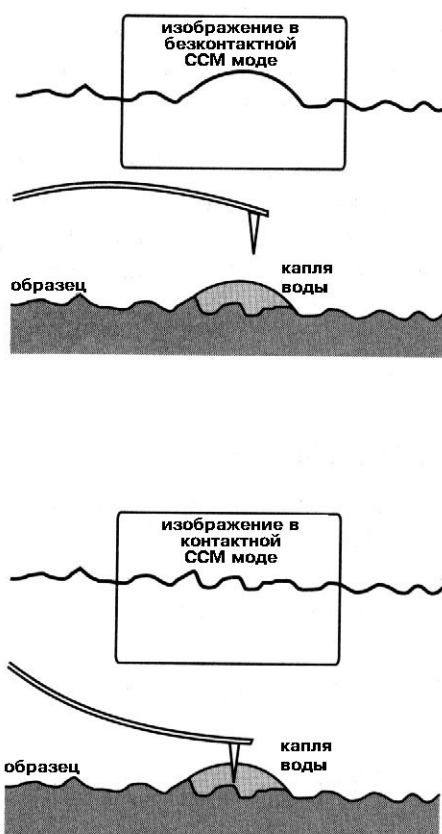


Рисунок 0-3 Изображения поверхности с каплей воды, сделанные в режиме контактной и неконтактной АСМ.

Полуконтактная АСМ

Как уже было сказано выше, ПКАСМ очень похожа на БКАСМ с той разницей, что кантилевер в крайней точке чуть касается поверхности, т.е. в крайнем положении кантилевера на него уже действует отталкивающая сила. Это обстоятельство делает теоретическое рассмотрение ПКАСМ существенно более трудным. В первую очередь это связано с тем, что некорректным становится пренебрежение членами высших порядков в ряде Тейлора для силы взаимодействия зонда с поверхностью. Тем не менее общие тенденции остаются такими же, как и в БКАСМ, т.к. только в течение короткой части периода колебаний зонд «ощущает» контактные отталкивающие силы. Амплитуда колебаний при сканировании в ПКАСМ может составлять от единиц до десятков процентов от амплитуды колебаний свободного кантилевера (т.е. колебаний вдали от поверхности). В зависимости от этого режим съемки называют **жестким** или **мягким** (**hard tapping** и **soft tapping**).

ПКАСМ позволяет работать с более мягкими и легко разрушающимися материалами, такими как полимеры и биоматериалы и достигать при этом значительного разрешения. При изучении мягких образцов, конечно же, предпочтительно использовать **soft tapping**, задавая амплитуду около 90% от амплитуды колебаний кантилевера вдали от образца. На основе прерывисто-контактного метода также реализован ряд методик картирования свойств поверхности.

Фазовая микроскопия

Как вам уже известно, при колебаниях кантилевера в поле сил взаимодействия с поверхностью образца сдвигается не только резонансная частота, но и фаза. При сканировании в ПК АСМ система обратной связи путем движения сканера в направлении **z** поддерживает постоянную амплитуду колебаний и, соответственно, расстояние между образцом и положением равновесия зонда. Градиент силы взаимодействия с поверхностью в точке равновесия при этом также поддерживается постоянным. Но фаза колебаний чувствительна не только к градиенту внешней силы. Важный вклад вносят диссипативные взаимодействия зонда с поверхностью, позволяющие добиться контраста, чувствительного к материалу поверхности.

Фазовые изображения обычно получают параллельно с топографическим изображением в полуконтактном режиме. Контур обратной связи системы функционирует обычным образом, используя изменения в отклонении амплитуды (или иногда резонансной частоты) кантилевера для измерения топографии образца. Слежение за запаздыванием по фазе производится в то же время.

Самое важное в этой главе

- БК и ПК АСМ – это осцилляционные методики, в которых расстояние между зондом и образцом находится в пределах от десятков до сотен ангстрем. В бесконтактном режиме кантилевер не касается поверхности вообще, в полуконтактном – «постукивает» поверхность.
- Градиент внешней силы влияет на колебания кантилевера и приводит к сдвигу резонансного пика на амплитудно-частотной характеристике, а также создает дополнительный сдвиг фаз. Это лежит в основе работы схемы регистрации, которая при помощи петли обратной связи, перемещающей образец вверх и вниз, поддерживает постоянную амплитуду колебаний.
- Сдвиг фаз очень чувствителен не только к топографии, но и к свойствам поверхности, что в ряде случаев делает фазовый контраст незаменимым в исследованиях.

Источники для самостоятельного изучения

- Анимированные иллюстрации можно найти на странице <http://ru.ntmdt.ru/SPM-Techniques/Principles/>
- Более подробное рассмотрение линейных и нелинейных колебаний кантилевера можно найти также на сайте www.ntmdt.ru

Контрольные вопросы

- В чем главное отличие БК и ПК АСМ от контактного режима?
- Почему в БК и ПК АСМ используют колебательную схему для регистрации топографии?
- В чем основные различия БКАСМ и ПКАСМ?
- Амплитуду какого сигнала измеряет электроника микроскопов при работе по осцилляционным методикам?
- От чего зависит добротность кантилевера?
- Что понимают по расстоянием между зондом и образцом в осцилляционных методиках?
- Оцените сдвиг резонансной частоты, наблюдаемый в БКАСМ, для кантилеверов с жесткостью 40 Н/м и резонансной частотой 325 кГц.

Дополнительные вопросы

- Какие схемы регистрации кроме описанной выше применяют для измерения топографии в осцилляционных методиках? Как они работают?
- Как добротность кантилевера связана с качеством получаемых результатов?
- Почему фаза колебаний чувствительна к механическим свойствам поверхности?
- Какие кантилеверы выбрать для проведения полуконтактных измерений в жидкости и почему?