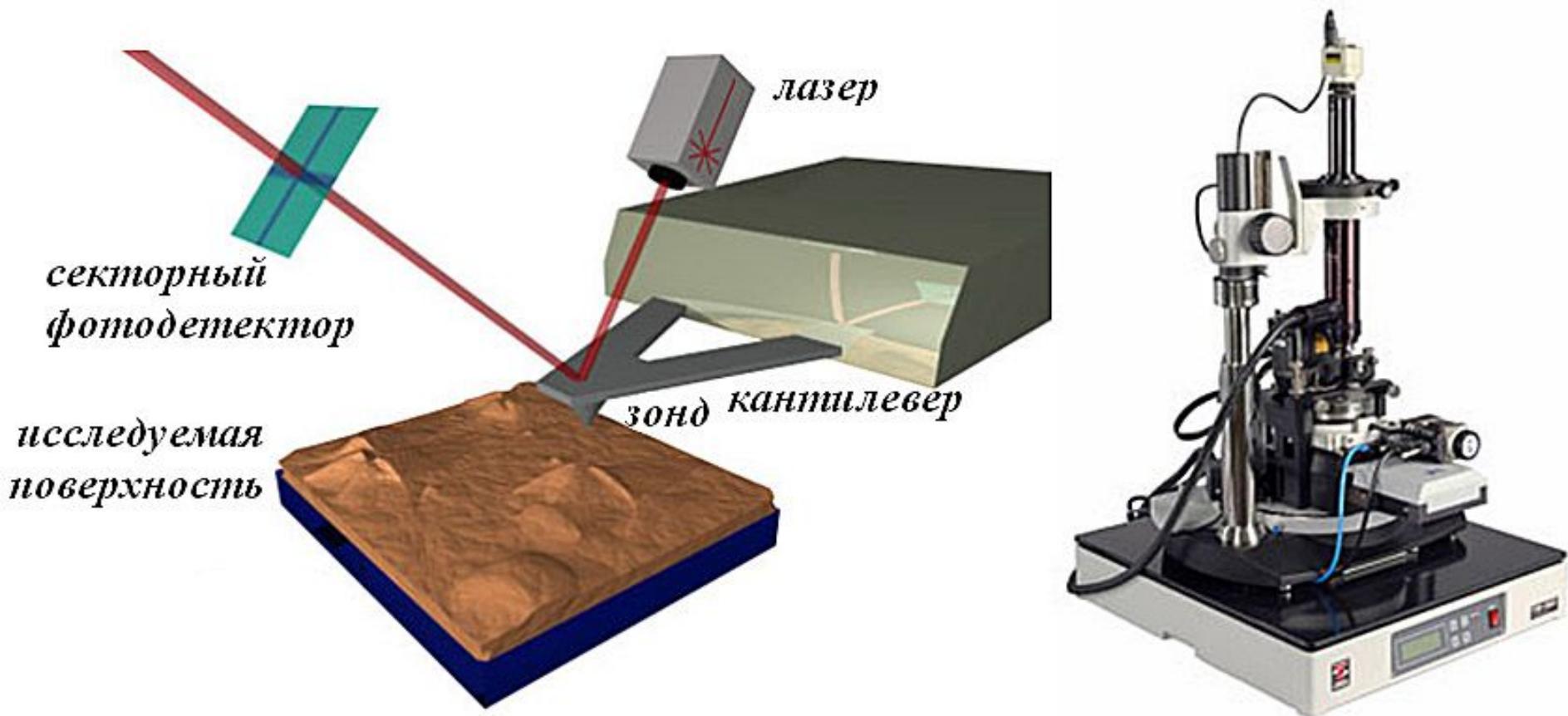


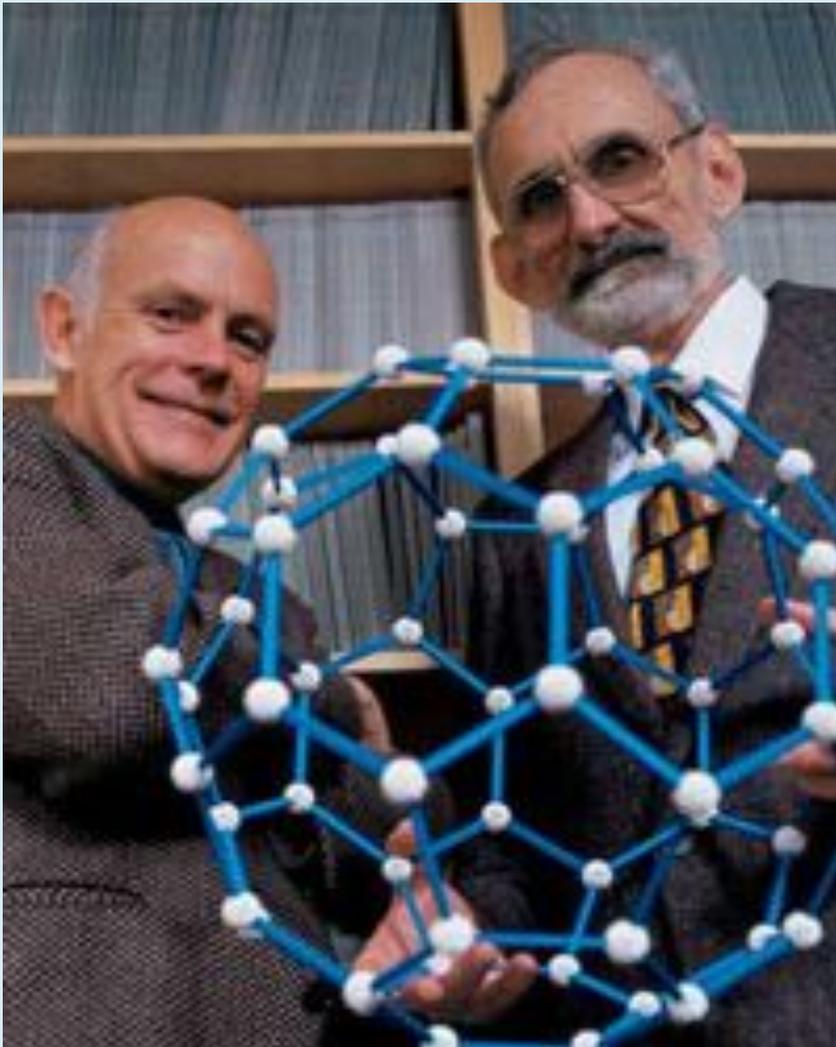
# *Атомно-силовая микроскопия*



Одной из наиболее распространенных разновидностей «сканирующей зондовой микроскопии», является атомно-силовая микроскопия



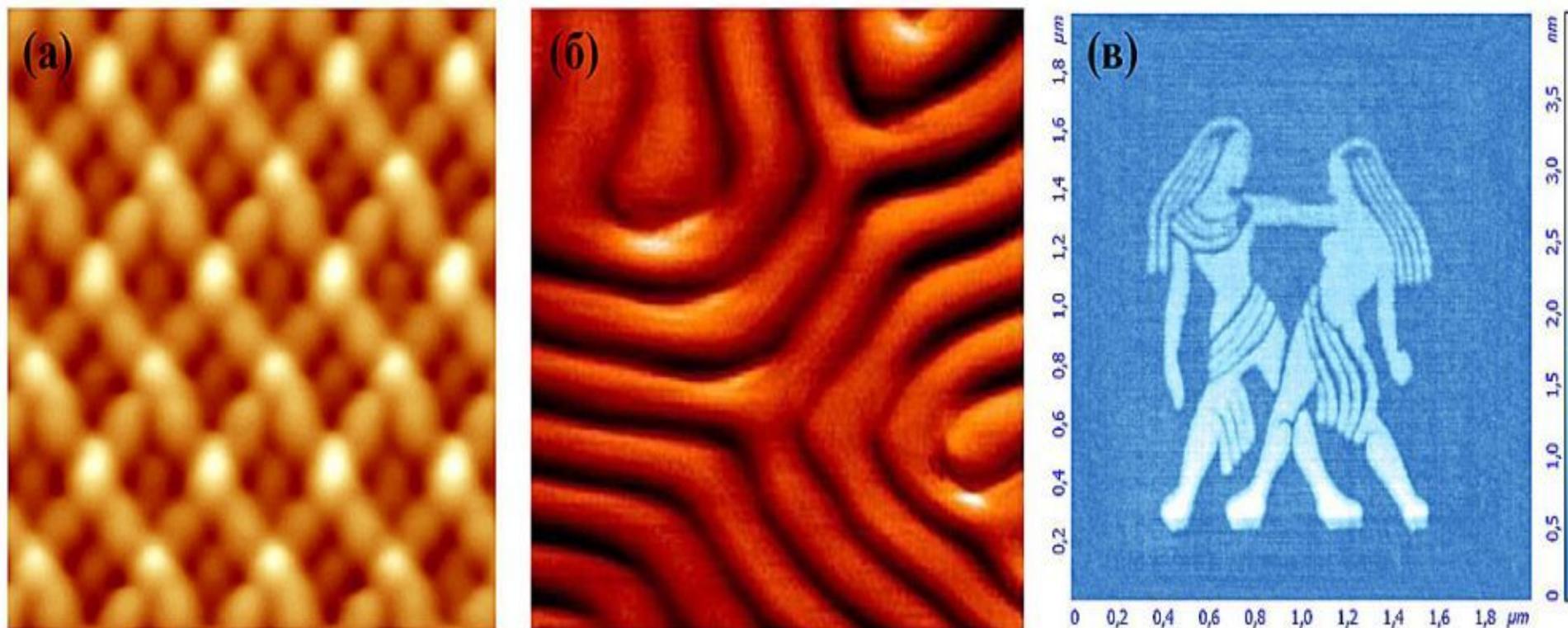
**Рис.1.** Принципиальная схема и общий вид атомно-силового микроскопа (НТ-МДТ).



- Первый микроскоп такого типа был сконструирован Г. Биннигом, Х. Гербером и С. Квайтом в 1986 году, после того как годом ранее Г. Бинниг показал принципиальную возможность неразрушающего контакта зонда с поверхностью образца.

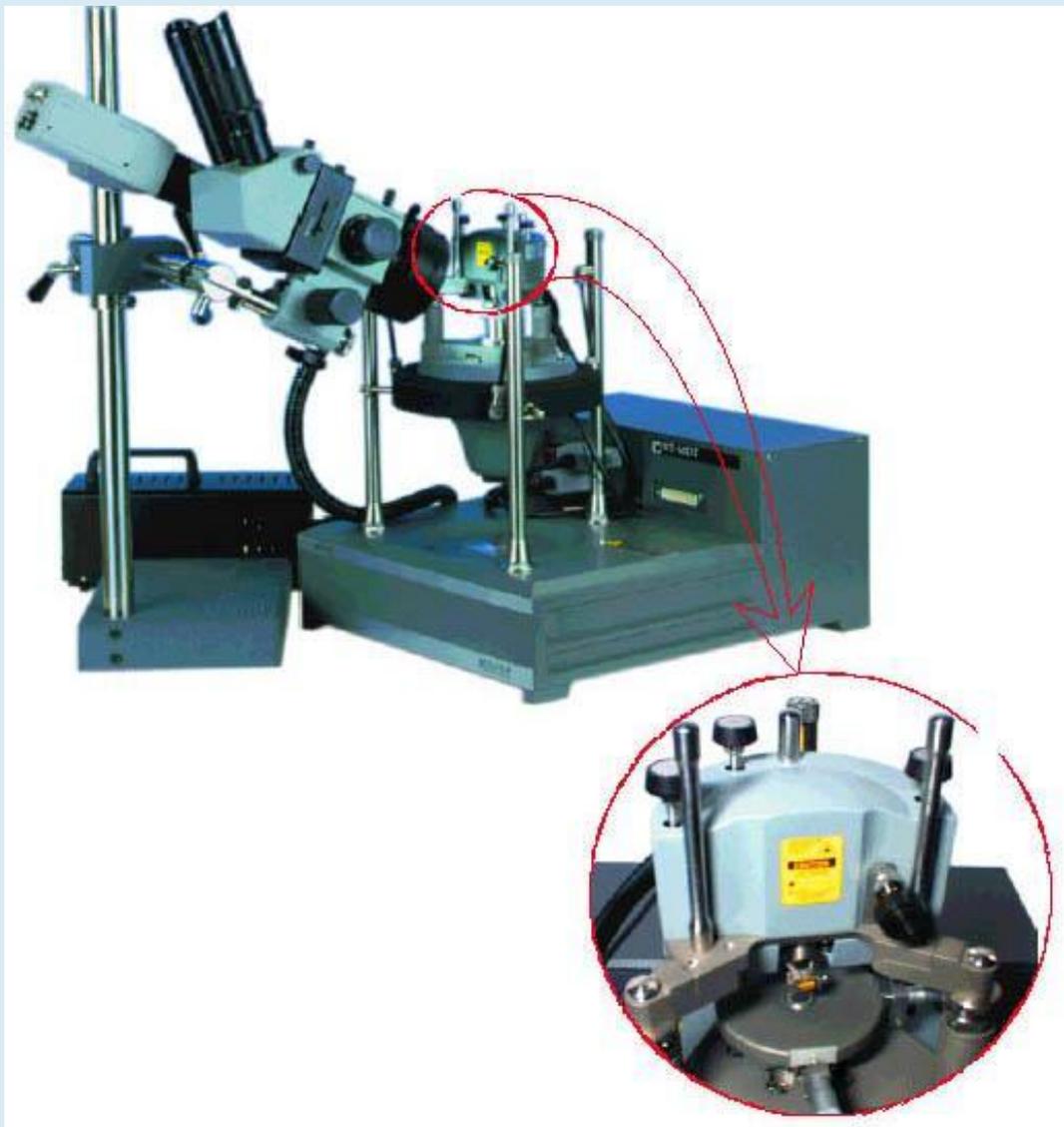
- Действительно, если подвести зонд к образцу на расстояние в несколько ангстрем, то между атомами, образующими острие, и атомами, расположенными на поверхности образца, начнет действовать Ван-дер-Ваальсова сила притяжения. Под действием этой силы зонд будет приближаться к образцу до тех пор, пока не начнется электростатическое отталкивание одноименно (отрицательно) заряженных электронных оболочек атомов зонда и поверхности (в химии обычно используют специальную форму кривой, описывающего такие взаимодействия – так называемый «потенциал 6-12»).

# Использование «пьезодвигателей» и атомно-острых зондов позволяет добиться атомного разрешения АСМ в высоком вакууме



**Рис. 2.** АСМ изображения поверхности Ge/Si(105) (а, Т. Eguchi и др., Omicron); магнитные домены в монокристалле  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$  (б, А. Wadas, R. Wiesendanger, Omicron); локально окисленной тонкой пленки титана (Смирнов В.А., ТИ ЮФУ, ИТ-МДТ).

- *Атомно-силовая микроскопия* позволяет обрабатывать образцы в атмосфере, однако, главным её недостатком является отсутствие одновременной информации о всей поверхности, — в каждый момент времени мы имеем информацию только от участка непосредственно регистрируемого зондом. Это не позволяет использовать in-situ методику. Атомно-силовая микроскопия позволяет получать информацию о поверхностном заряде, о поверхностной емкости, о поверхностной проводимости, о магнитных свойствах. Позволяет измерять эти параметры даже сквозь плёнку жидкости.
- *Сканирующая зондовая микроскопия* — это метод исследования поверхности, основанный на взаимодействии микрозонда (*кантилевера* в случае АСМ) с поверхностью образца. *Микрозонд* или *кантилевер* (англ. — балка) представляет собой кремниевую пластинку (3x1.5x0.3 мм) с торчащей из торца балкой (как прямоугольной, так и треугольной формы), — на конце балки находится шип, конец которого и зондирует поверхность.



Атомно-силовой микроскоп (англ. AFM - atomic force microscope) — сканирующий зондовый микроскоп высокого разрешения, основанный на взаимодействии иглы кантилевера (зонда) с поверхностью исследуемого образца.

Атомно-силовой микроскоп.

Кантилеверы разделяются на жёсткие и мягкие, — по длине балки, а характеризуется это резонансной частотой колебаний кантилевера. Процесс сканирования микрозондом поверхности может происходить как в атмосфере или заранее заданном газе, так и в вакууме, и даже сквозь плёнку жидкости. СЗМ измеряет как нормальное к поверхности отклонение зонда (субангстремное разрешение) так и латеральное — одновременно. Для детектирования *отклонения* используется полупроводниковый лазер с длиной волны 670 нм и оптической мощностью 0,9 мВт. Лазерный луч направляется на обратную к по отношению к поверхности сторону кантилевера (на самый кончик), которая покрыта специальным алюминиевым зеркальным слоем для наилучшего отражения, и отраженный луч попадает в специальный четырёхсекционный фотодиод. Таким образом, *отклонения кантилевера* приводят к смещению луча лазера относительно секций фотодиода, — изменение разностного сигнала с фотодиода и будет показывать амплитуду смещения кантилевера в ту или иную сторону. Такая система позволяет измерять отклонения лазера в угле 0,1", что соответствует отклонению кантилевера на угол  $2 \cdot 10^{-7}$  рад.

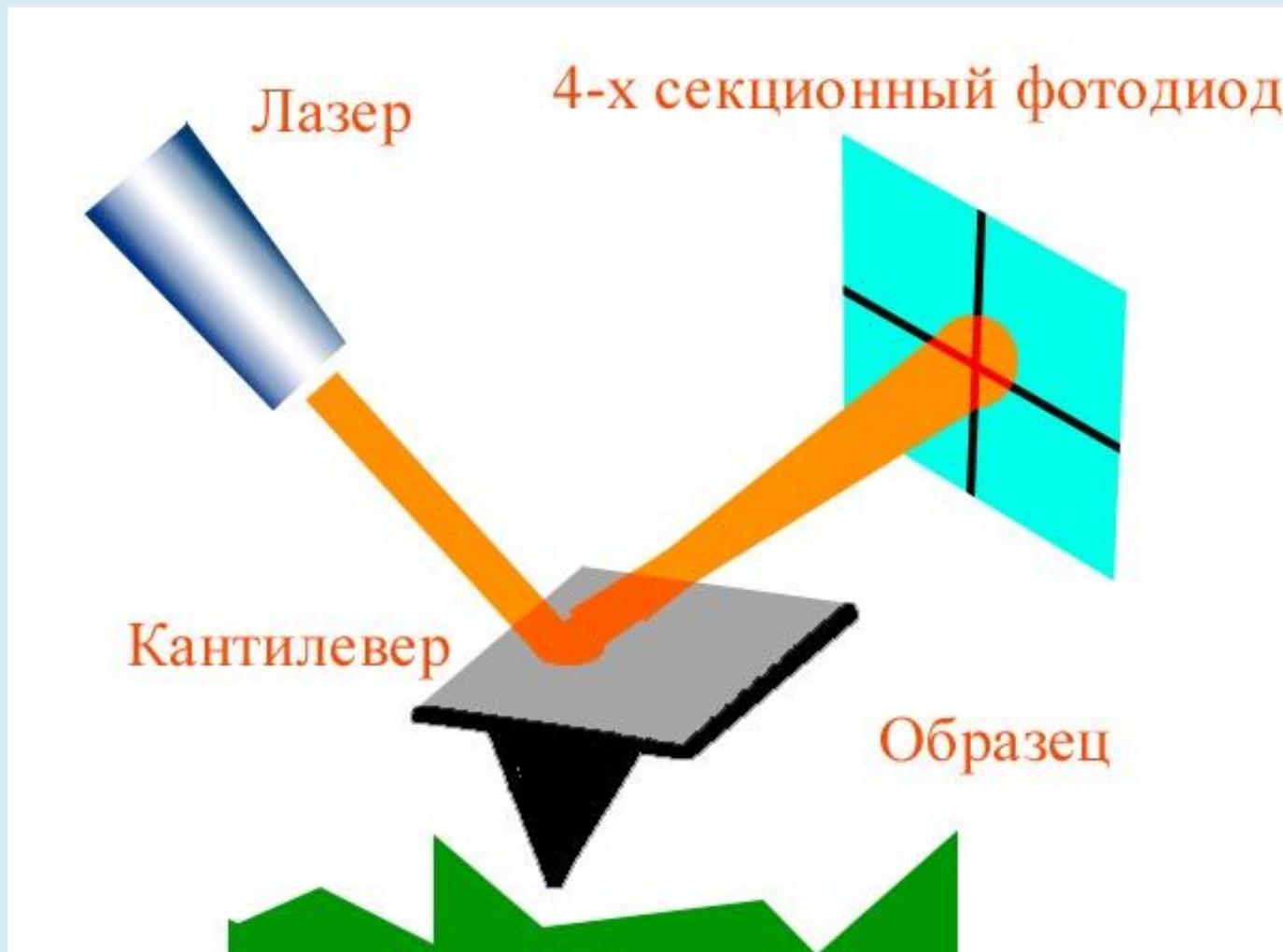
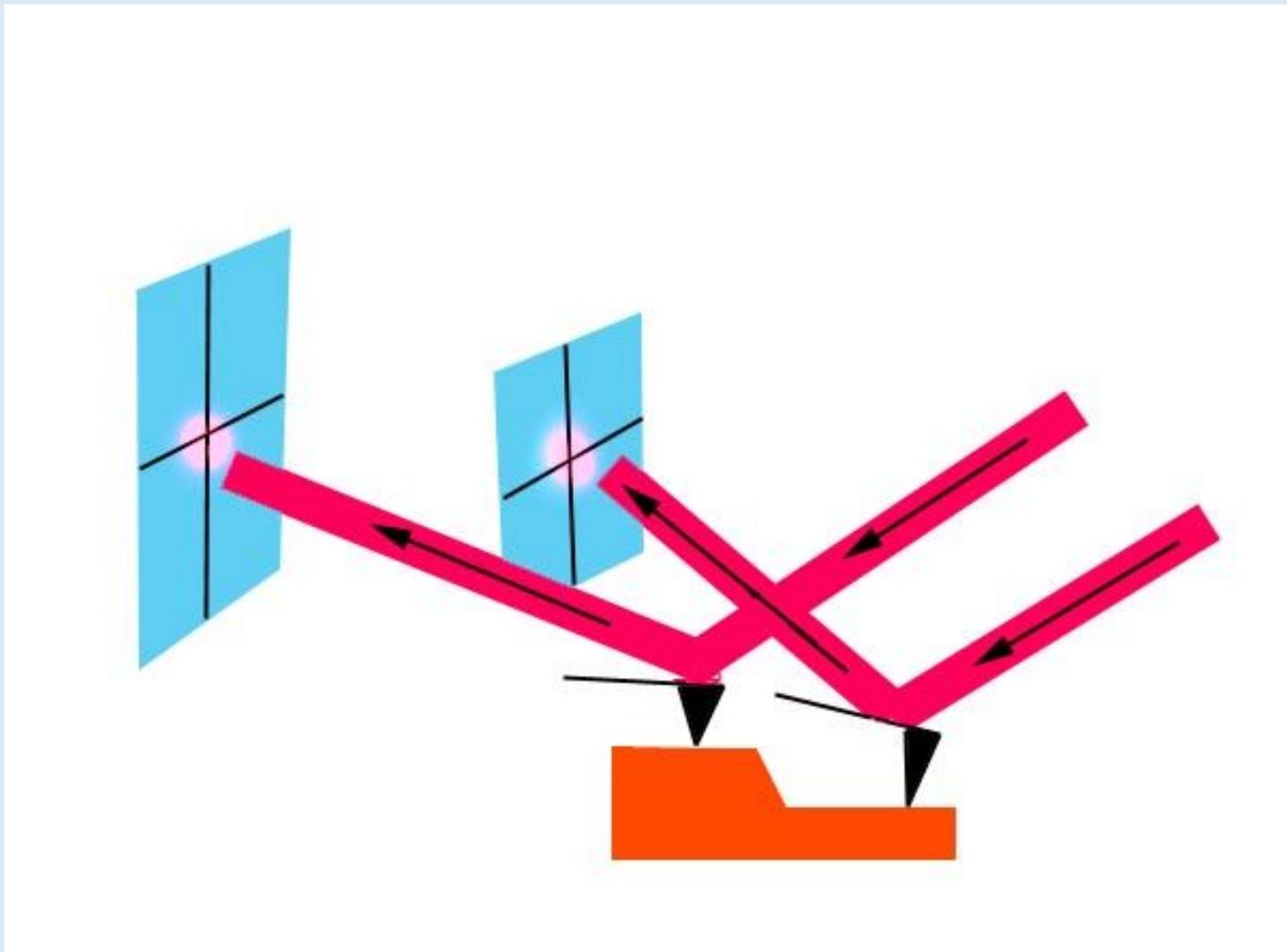


Схема регистрации отклонения лазерного луча от начального откалиброванного положения

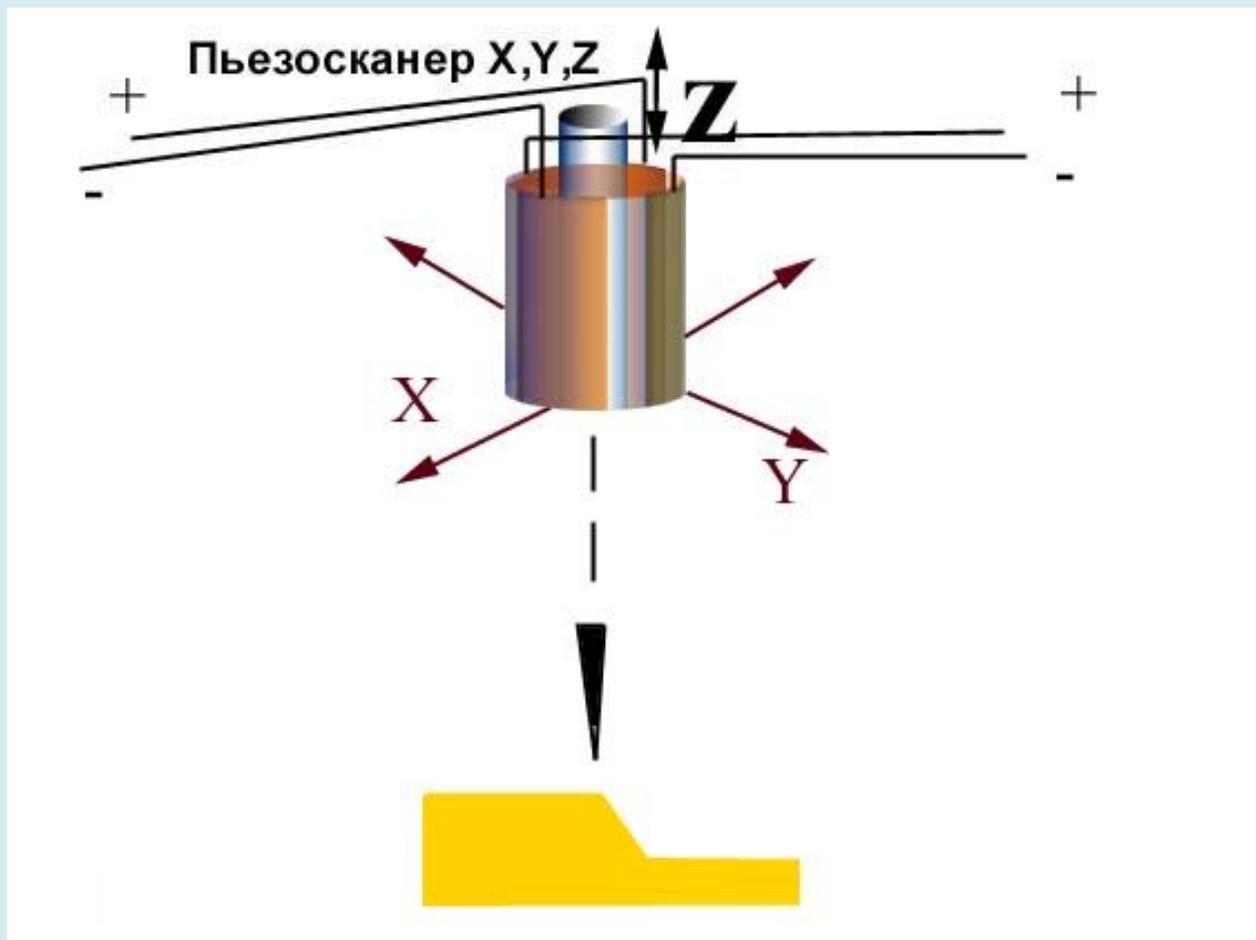


Показано как отклоняется лазер относительно фотодиода при искривлении кантилевера.

Сканирование поверхности может происходить двумя способами, — сканирование кантилевером и сканирование подложкой. Если в первом случае движения вдоль исследуемой поверхности совершает кантилевер, то во втором относительно неподвижного кантилевера движется сама подложка. Для сохранения режима сканирования, — кантилевер должен находиться вблизи поверхности, — в зависимости от режима, — будь то режим постоянной силы, или постоянной высоты, существует система, которая могла бы сохранять такой режим во время процесса сканирования. Для этого в электронную схему микроскопа входит специальная система обратной связи, которая связана с системой отклонения кантилевера от первоначального положения. Уровень связи (рабочая точка) кантилевер—подложка задается заранее, и система обратной связи обрабатывает так, чтобы этот уровень поддерживался постоянным независимо от рельефа поверхности, а сигнал, характеризующий величину отработки и является полезным сигналом детектирования.

Образец (поверхность) и кантилевер сближаются с помощью шагового двигателя до тех пор пока поверхность и кантилевер не начнут взаимодействовать, что приведёт к такому смещению лазерного луча на секциях фотодиода, а значит к такому разностному току, что обратная связь прекратит сближение.

Кантилевер непосредственно связан с четырёхобкладочной пьезотрубкой, подавая напряжение на противоположные обкладки, можно соответственно менять изгиб трубки, а значит и область сканирования кантилевера (горизонтальное отклонение пьезотрубки) вдоль соответственно оси абсцисс и оси ординат. Внутри трубки находится также пьезоэлемент, который отвечает за смещение кантилевера вдоль нормали к поверхности, то есть оси аппликат. При сканировании поверхности задается рабочая точка, физический смысл которой есть величина выдвигания пьезотрубки по отношению в максимальной амплитуде (обычно около 50 %). Обратная связь отрабатывает величину выдвигания пьезотрубки для поддержания режима (постоянной силы или постоянной высоты, в случае СТМ — постоянного туннельного тока) сканирования. В случае сканирования подложкой такая система присоединена к подложке.

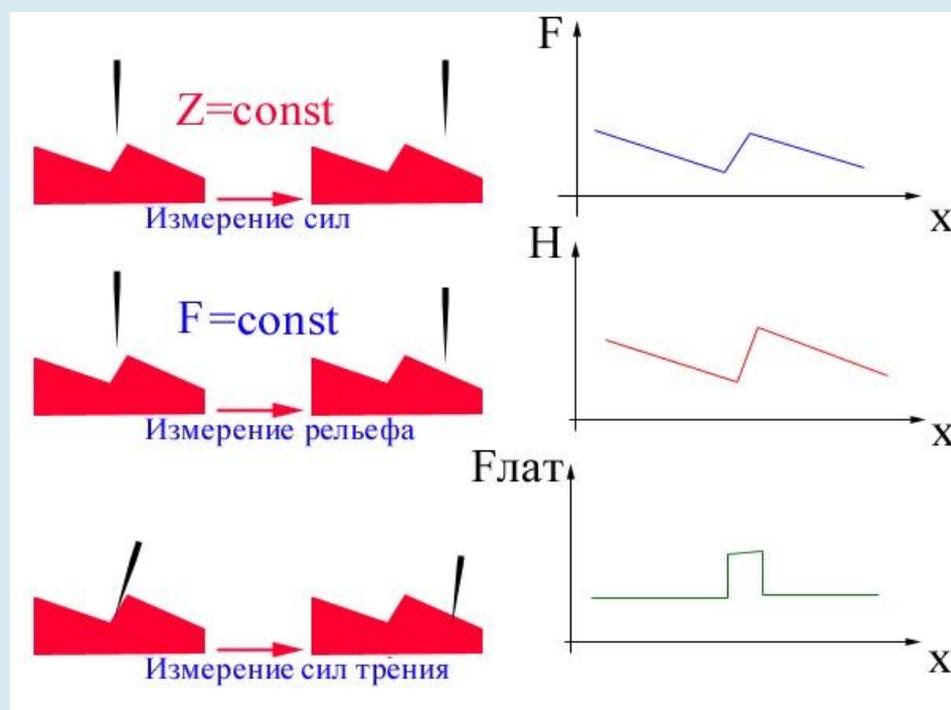


Пьезотрубка, которая собственно и является главным элементом сканера: у неё есть 4 обкладки, которые парами отвечают за сканирование в латеральных направлениях соответственно по  $x$  и  $y$ . И внутренняя пьезотрубка которая отвечает за приближение и удаление иглы.



Принцип действия пьезоэлемента управляющего сканированием

Существуют контактный, бесконтактный и полуконтактный или резонансный режимы сканирования поверхности. Контактный метод заключается в том, что кантилевер непосредственно касается поверхности и повторяет её форму по мере прохождения поверхности. Бесконтактный и полуконтактный режим характеризуются дополнительным условием сканирования, которое позволяет осуществить более щадящее и более тонкое сканирование поверхности. Кантилевер жестко связывается с отдельным пьезоэлементом и колеблется со своей резонансной частотой. При взаимодействии с поверхностью сбивается фаза, и специальный синхронный детектор старается выровнять частоту с помощью сигнала обратной связи. Таким образом, теперь детектируется кроме отклонения амплитудного также отклонение фазовое. В этом режиме кантилевер как бы постукивает по поверхности.



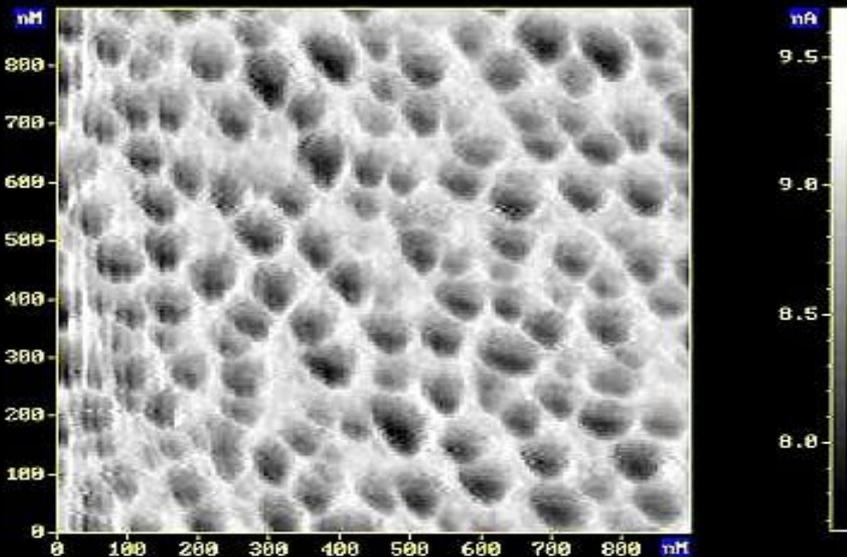
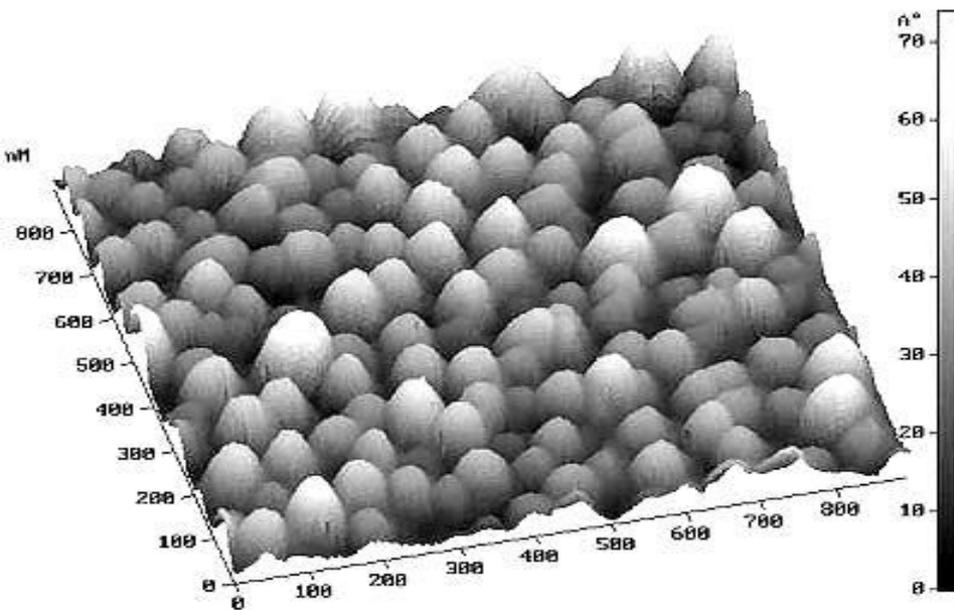
# Преимущества и недостатки

АСМ позволяет получить истинно трёхмерный рельеф поверхности. Кроме того, непроводящая поверхность, рассматриваемая с помощью АСМ, не требует нанесения проводящего металлического покрытия, которое часто приводит к заметной деформации поверхности. Большинство режимов АСМ могут быть реализованы на воздухе или даже в жидкости. Данное обстоятельство открывает возможность изучения биомакромолекул и живых клеток. АСМ в состоянии обеспечить реальное атомное разрешение в условиях сверхвысокого вакуума. Сверхвысоковакуумный АСМ по разрешению сравним со сканирующим туннельным микроскопом и просвечивающим электронным микроскопом.

К недостатку АСМ следует отнести небольшой размер поля сканирования. У АСМ максимальный перепад высот составляет несколько микрон, а максимальное поле сканирования в лучшем случае порядка  $150 \times 150$  микрон<sup>2</sup>. Другая проблема заключается в том, что при высоком разрешении качество изображения определяется радиусом кривизны кончика зонда, что при неправильном выборе зонда приводит к появлению артефактов на получаемом изображении.

Для получения АСМ-скана, как правило, требуется несколько минут. Достаточно медленная скорость развёртки АСМ часто приводит к появлению на изображении искажений, вызываемых тепловым дрейфом (Lapshin, 2004, 2007), ограничивая тем самым возможности микроскопа при точном измерении элементов сканируемого рельефа. Однако было предложено несколько быстродействующих конструкций, чтобы увеличить производительность сканирования микроскопа (Lapshin и Obyedkov, 1993), включая зондовый микроскоп, который был впоследствии назван видеоАСМ (удовлетворительного качества изображения были получены на видеоАСМ с частотой телевизионной развёртки). Для коррекции искажений от термодрейфа было также предложено несколько методов (Lapshin, 2004, 2007).

- Изображения, полученные на АСМ, могут быть искажены гистерезисом пьезокерамического материала сканера (Lapshin, 1995), а также перекрёстными паразитными связями, действующими между X, Y, Z элементами сканера, что может потребовать программной коррекции. Современные АСМ используют программное обеспечение, которое вносит исправления в реальном масштабе времени (например, особенность-ориентированное сканирование, особенность-ориентированное позиционирование, Lapshin, 2004, 2007), либо сканеры, снабжённые замкнутыми следящими системами, которые практически устраняют данные проблемы. Некоторые АСМ вместо пьезотрубки используют XY и Z элементы сканера механически несвязанные друг с другом, что также позволяет исключить часть паразитных связей.
- АСМ можно использовать для определения типа атома в кристаллической решётке



Трехмерное топографическое и двумерное фазовое изображения пористого кремния.

Таблица 1. Возможности атомно-силовой микроскопии

|                |  |  |
|----------------|--|--|
| контактные     | топография                                       | поддерживается постоянная сила взаимодействия между зондом и образцом  |
|                | латеральных сил                                  | регистрируется боковое отклонение зонда при постоянном давлении, приложенном по нормали к поверхности  |
|                | адгезионных сил                                  | регистрируется угол изгиба кантилевера в момент отрыва зонда от поверхности; измерения проводятся поточечно, с постоянным временем контакта в каждой точке   |
|                | емкостная мода                                   | в качестве дополнительного внешнего модуля используется емкостной датчик   |
|                | теплопередачи                                    | с помощью специального кантилевера с термопарой регистрируется теплопередача в системе нагреваемый зонд- поверхность   |
| полуконтактные | топография                                       | Регистрируется относительное перемещение образца и зонда по нормали к поверхности образца, при постоянной амплитуде (или частоте) колебания зонда  |
|                | амплитудно-фазовых характеристик                 | Регистрируется при постоянной амплитуде колебания зонда  |
|                | фазового сдвига                                  | Регистрируется отклонение фазы колебания кантилевера относительно фазы возбуждающего сигнала   |
|                | ангармонизма колебаний                           | Регистрируется сигнал на кратных гармониках  |
|                | микроскопия боковых сил (Shear force топография) | исследуют топографию образца в режиме регистрации боковых сил зондом, колеблющимся в плоскости образца при постоянной амплитуде или фазе; для регистрации колебаний используют кварцевые резонансные датчики в виде камертона, колебания зонда происходят на резонансной частоте датчика;                            |
|                | топография                                       | Регистрируется угол наклона кантилевера относительно нормали к поверхности образца; сканирование происходит без возбуждения колебаний кантилевера  |
|                | резонансная топография                           | колебания кантилевера возбуждаются в полосе его резонансных колебаний; топография регистрируется при постоянной амплитуде, фазе или амплитудно-фазовых характеристиках. Моде используется для регистрации топографии адсорбционных слоев   |
|                | динамических сил                                 | топография регистрируется при поддержании через обратную связь постоянной величины частотного сдвига полосы резонансного возбуждения кантилевера; регистрируется напряжение необходимое для поддержания постоянного сдвига частоты; в этой моде удается наблюдать истинное атомное разрешение в сверхвысоком вакууме |

|                                    |   |  |
|------------------------------------|---|--|
| бесконтактные                      | латеральных сил   | Регистрируется изменение угла торсионной закрутки кантилевера.   |
|                                    | бесконтактная микроскопия боковых сил (Shear force)   | исследуют топографию образца в режиме регистрации боковых сил зондом, колеблющимся в плоскости образца при постоянной амплитуде, фазе или амплитудно-фазовых характеристиках; для регистрации колебаний используют кварцевые резонансные датчики (камертон); колебания зонда происходят на резонансной частоте датчика   |
|                                    | Кельвин - мода (мода распределения поверхностного потенциала)   | Регистрируется напряжение $U_0$ , необходимое для подавления колебаний кантилевера инициируемых электродинамической силой,<br>$F_{zd}(\omega) = -[(U_0 - \varphi(x,y)) \cdot U_1 \cdot \sin(\omega t)] \cdot \frac{\partial C}{\partial Z}$ , на частоте возбуждения в полосе резонансных колебаний кантилевера  |
|                                    | бесконтактная емкостная мода (мода распределения подповерхностной емкости)  | измеряется электродинамическая сила $F_{zd}(2\omega) = \left[ \frac{1}{4} \cdot U_1^2 \cdot \cos(2\omega t) \right] \cdot \frac{\partial C}{\partial Z}$ , инициирующая колебания кантилевера на второй гармонике возбуждающего напряжения $U_1 \cdot \cos(\omega) \cdot t$ ; регистрацию производят по амплитуде, фазе или амплитудно-фазовым характеристикам |
| Магнитно-силовая микроскопия (МСМ) | исследуется магнитная структура поверхности с использованием кантилевера с магнитно-чувствительным покрытием зонда, компенсация вкладов других взаимодействий производится методом многопроходного сканирования; регистрация контраста производится по изменению угла отклонения кантилевера в процессе повторного сканирования на заданном расстоянии от поверхности |  |
| близкопольной оптической           | микроскопия электростатических сил  | исследуется распределение зарядов на поверхности образца с использованием проводящего кантилевера с диэлектрическим покрытием; измерения производятся аналогично методу магнитно-силовой микроскопии   |
|                                    | сканирование на отражение   | 1. излучение вводится в зазор оптоволоконный зонд – поверхность образца внешним источником, собирается зондом<br>2. излучение вводится в зазор и собирается через зонд<br>3. излучение вводится в зазор через зонд, собирается объективом  |
|                                    | сканирование на просвет   | излучение вводится со стороны прозрачного образца и собирается зондом  |
|                                    | нарушенного полного внутреннего отражения   | световая волна, отраженная от внутренней поверхности прозрачного образца в режиме полного внутреннего отражения, туннелирует в оптоволоконный зонд   |

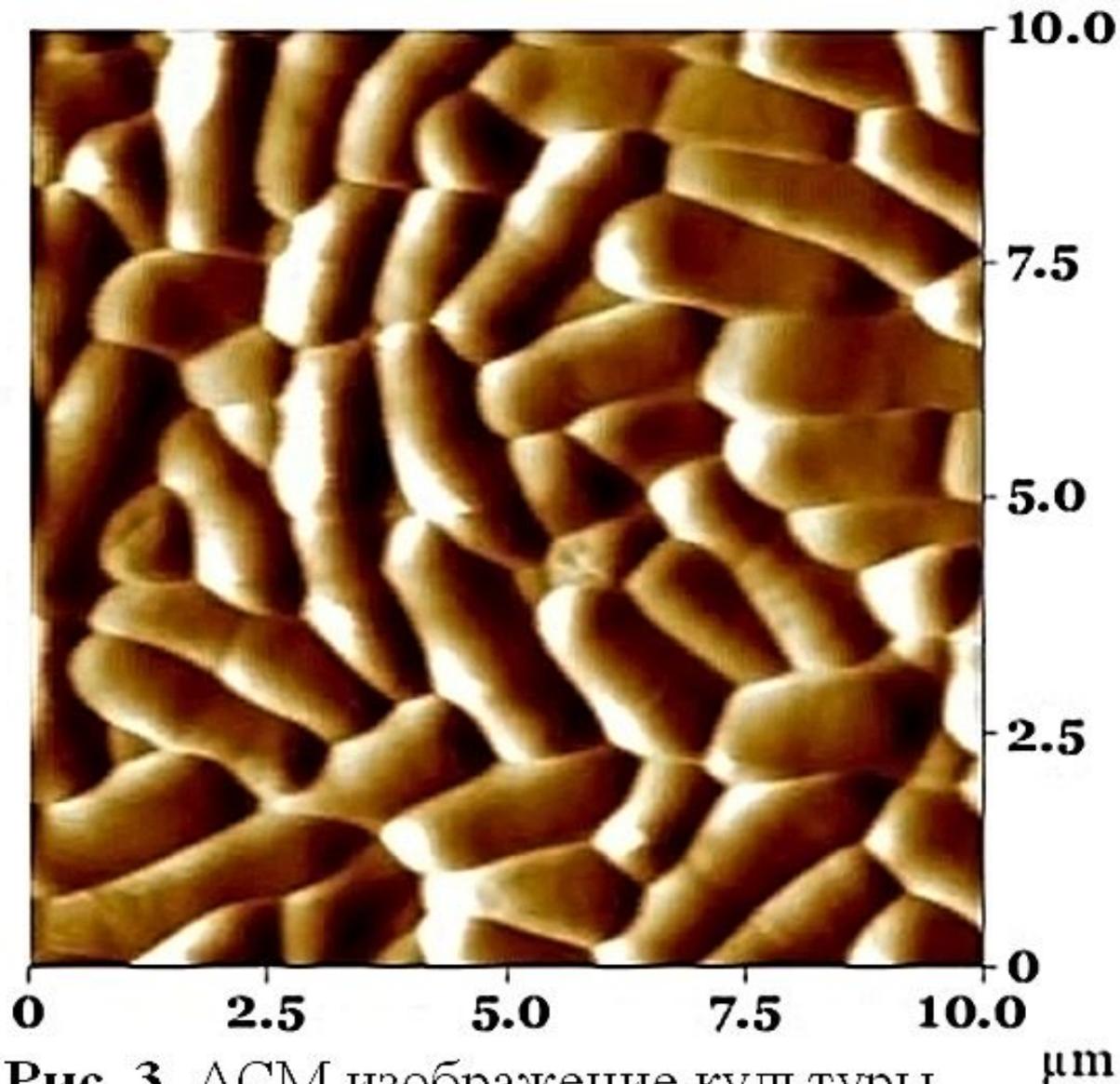
## Корпускулярная микроскопия

- + In-situ
- + Одновременная информация о всей поверхности
- "Вакуумность"
- Миниатюрность образцов
- Критичность режимов

## Зондовая микроскопия

- + Отсутствие ограничения на размеры
- + Дополнительные свойства поверхности
- + "Атмосферность"
- Отсутствие In-situ
- Локальность информации
- Некритичность режимов

- Современная атомно-силовая микроскопия активно используется во всем мире для исследования как полупроводников, так и любых других материалов. Очень широкое развитие она получила по исследованию вирусов, клеток, генов в биологии, — там с ней связывают большие надежды. Интересным является возможность использовать АСМ для литографии, — как механического царапания поверхности шипом, так и окисления поверхности под шипом при подаче на иглу потенциала. Это открывает большие возможности по использованию самого метода СЗМ для нужд нанолитографии.
- С помощью атомно-силового микроскопа достаточно просто получить даже трехмерное изображение бактериальной клетки. Для этого свежевыращенные на питательной среде бактерии переносят в дистиллированную воду, а затем каплю полученного препарата помещают на поверхность слюды. Через 5-10 минут, когда вода испарится, можно рассмотреть приготовленный образец в атомно-силовой микроскоп и увидеть бактерию. С точки зрения химика, поверхность бактерии состоит всего из нескольких полимерных молекул.



**Рис. 3.** АСМ изображение культуры бактерий *Escherichia coli* (А. Razatos Institute for Molecular Cell Biology, США, Digital Instruments)