

Mikroskopie atomárních sil

Roman Kubínek, Milan Vůjtek, Renata Holubová
*Katedra experimentální fyziky přírodovědecké fakulty Univerzity Palackého
v Olomouci*

1 Úvod

V řadě oblastí vědy a techniky se usiluje o stále další miniaturizaci. Výrobci polovodičů či paměťových prvků se například snaží vtěsnat co nejvíce prvků do stále menšího prostoru. Genové manipulace a další revoluční postupy v biologických vědách vychází ze studia různých organických struktur a biomolekul, na jejichž zobrazení nestačí konvenční světelné mikroskopy. Vědci v oblasti materiálového výzkumu již nejsou odkázáni na cestu pokusů a omylů a vychází dnes z pochopení takových problémů, jako je například nukleace a růst krystalů, a to v rozměrech pod rozlišovací mezí elektronových mikroskopů (10^{-9} m).

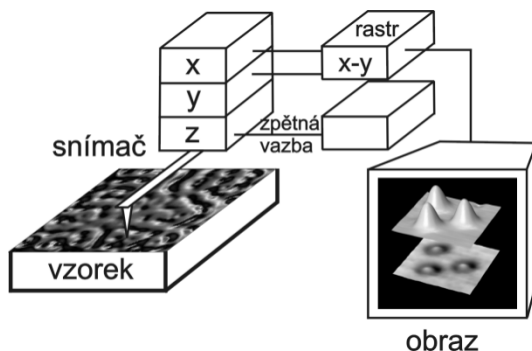
Cestu do tohoto světa otevřeli v roce 1981 *Gerd Binnig* a *Heinrich Rohrer* z laboratoří IBM v Curychu, kteří stáli u zrodu metody rastrovací tunelovací mikroskopie (*Scanning Tunneling Microscopy* — STM). O pět let později získali za svůj objev Nobelovu cenu. Přístroje STM byly první, které vytvářely skutečný obraz povrchu s rozlišením na atomární úrovni. Po uvedení základní metody STM došlo k mohutnému rozvoji této techniky a objevila se celá řada metod, vhodných pro studium různých typů a vlastností povrchů. Pro tyto příbuzné metody se používá skupinový název „Rastrovací sondová mikroskopie“ (*Scanning Probe Microscopy* — SPM). Například na mapování rozložení atomárních sil na povrchu vzorku je založena „Mikroskopie atomárních sil“ (*Atomic Force Microscopy* — AFM). Právě o této metodě bychom rádi informovali čtenáře a pokusili se je tak přesvědčit o okřídleném rčení, které říká: „rosteme tím, že vidíme čím dál tím menší věci“.

2 Princip mikroskopických technik využívajících rastrující sondu

SPM přístroje pracují na zcela odlišném principu než konvenční mikroskopické techniky. Principem nejbližší mikroskopickou technikou je rastrovací elektronová mikroskopie, která k analýze povrchu využívá urychlený a fokusovaný svazek elektronů. Obrazy SPM jsou získávány umístěním mechanické sondy do blízkosti povrchu vzorku. Sonda snímá povrch a při pohybu po vzorku vytváří signál zpětné vazby, který je využíván k vertikálnímu polohování sondy (obr. 1). Vzájemný pohyb sondy a vzorku při rozlišení řádu nm (10^{-9} m) je realizován piezoelektrickou keramikou, umožňující řádkové snímání v rovině x - y a pohyb sondy ve směru osy z , řízený signálem zpětné vazby.

2.1 Rastrovací tunelová mikroskopie

Jak již bylo uvedeno, STM byla historicky první metodou z celé skupiny SPM aplikací. Elektricky vodivá sonda je umístěna v těsné blízkosti (řádově 10^{-1} nm) povrchu vodivého vzorku. Metoda je založena na pravděpodobnosti průchodu elektronů energetickou bariérou (tunelování), která je vytvořena prostorem, v němž dochází k částečnému překrytí vlnových funkcí atomů hrotu a povrchu. Jsou-li oba kovy shodné, je bariéra naprosto symetrická, oběma směry přecházejí elektrony a celkový tunelový proud je nulový. Přiložíme-li na sondu a povrch vzorku napětí,



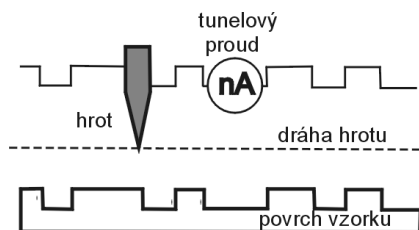
Obrázek 1: Princip rastrovací sondové mikroskopie

symetrie se naruší a celkový proud tak bude nenulový. Pro tunelový proud I platí

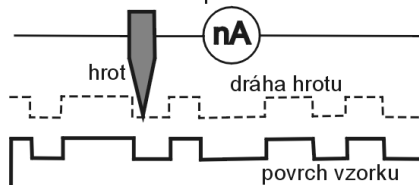
$$I = aUe^{-b\phi^{\frac{1}{2}}d},$$

kde U je napětí mezi hrotem a povrchem, ϕ energetická výška bariéry, která závisí na materiálu hrotu a vzorku, d je vzdálenost hrotu a vzorku a a , b jsou konstanty. Ze vztahu je patrné, že tunelový proud (pravděpodobnost přechodu elektronů) se mění se vzdáleností hrotu od povrchu a závisí na napětí mezi hrotem a povrchem vodivého vzorku. Velikost proudu může být ovlivněna nerovnoměrným obsazením energetických hladin (existence prázdných hladin) v blízkosti Fermiho hladiny a obraz povrchu tak není dán přímo topografií vzorku, ale rozložením vlnové funkce atomů.

Podle režimu měření může být měřený signál dvojího druhu. U režimu *s konstantní výškou* se udržuje nastavená hodnota z_0 a měří se velikost tunelového proudu (obr. 2). Tento režim umožňuje rychlé snímání obrazu, protože není nutné pohybovat vzorkem, ale je méně přesný, neboť při velkých vzdálenostech hrotu od povrchu se proud dostává pod dobře měřitelnou úroveň. V režimu *s konstantním proudem* se stálá úroveň proudu udržuje pomocí zpětné vazby (obr. 3). Měrosonnou veličinou je napětí přikládané k pohybovým prvkům z piezoelektrické keramiky. Tento režim je sice pomalejší, ale umožňuje sledovat větší změny profilu povrchu.

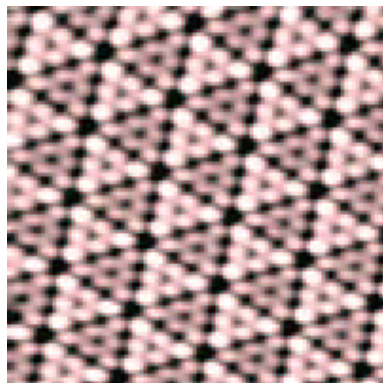


Obrázek 2: STM — režim konstantní výšky
konstantní tunelový proud



Obrázek 3: STM — režim konstantního proudu

Jednou z typických aplikací STM je charakteristika elektronové struktury atomárně čistých povrchů. Na obr. 4 je obraz se zaplněnými energetickými stavy atomů na povrchu Si (111), reprezentující plochu 11×11 nm.



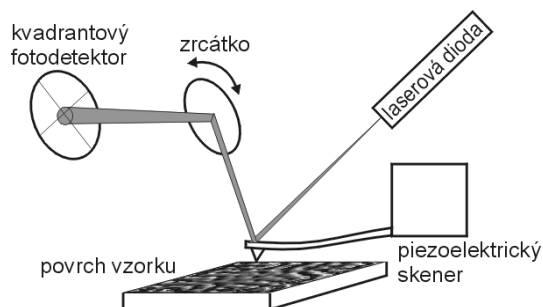
Obrázek 4: Povrch Si(111) se zaplněnými energetickými stavy atomů

2.2 Mikroskopie atomárních sil (AFM)

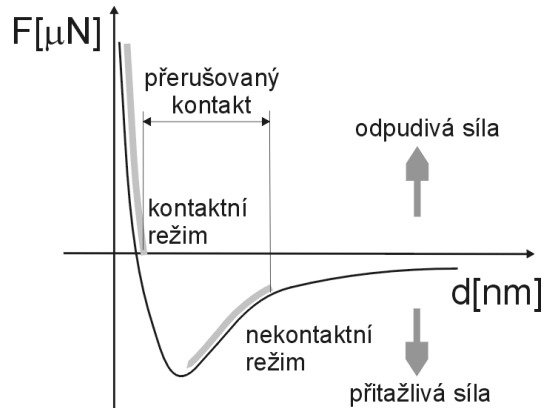
Mikroskopie AFM mapuje rozložení atomárních sil na povrchu vzorku. Tyto síly jsou vyvolány těsným přiblížením hrotu k povrchu, čímž vzniká přitažlivá nebo odpuzivá síla, která způsobí ohyb raménka s hrotem. Toto ohnutí je snímáno citlivým detekčním zařízením. Zřejmou výhodou této metody je možnost studovat jak nevodivé, tak i vodivé vzorky.

Detekce ohybu raménka se provádí zpravidla laserovou diodou a fotodetekto-rem. Laserová dioda vytváří skvrnu konečné velikosti dopadající na špičku raménka a odražené světlo dopadá na citlivý fotodetektor, který je rozdělen na čtyři části. Při měření se ohyb raménka projeví posunem odražené stopy, takže energie v jednotlivých kvadrantech už nebudou stejné. Z jejich velikostí je možno určit vychýlení raménka. Kromě výchylky raménka ve vertikálním směru je možné detekovat pohyb skvrny v horizontálním směru — tedy zkrut raménka. Princip detekce je uveden na obr. 5.

Na hrot, který je v těsné blízkosti povrchu působí především krátkodosahové odpuzivé síly elektrostátického původu a dlouhodosahové, přitažlivé van der Waalsovy síly (síly dipól–dipólové interakce). Přesný kvantově-mechanický výpočet těchto sil pro systém atomů hrotu a povrchu je poměrně složitý, uvedme proto graf závislosti celkové síly na vzdálenosti hrotu od povrchu (obr. 6). Na křivce najdeme úseky charakteristické pro následující režimy mikroskopu atomární síly.



Obrázek 5: Princip detekce AFM



Obrázek 6: Působení sil u AFM

V *kontaktním režimu* je vzdálenost hrotu a povrchu tak malá, že výsledná odpudivá síla se snaží vychýlit raménko od povrchu. Bude-li jeho tuhost menší než efektivní tuhost držící pohromadě atomy povrchu, lze ohyb raménka použít k měření. V opačném případě se raménko neohne a může způsobit poškození vzorku. Na ohyb raménka však mají vliv i jiné síly, které brání kvalitnímu zobrazení. Jde především o kapilární síly vznikající v kapičkách vody zkondenzované na povrchu vzorku z okolní vlhkosti. Další působící veličinou může být vlastní pružnost raménka. Síla, která je v tomto režimu vyvolána, má velikost řádově 10^{-7} N. Kontaktní AFM režim je možné provozovat v režimu konstantní výšky, při níž je udržována jistá hodnota výšky z_0 a měří se ohyb raménka a v režimu konstantní síly, kdy se udržuje konstantní ohyb raménka a posouvá se s hrotem (případně se vzorkem) ve směru osy z . Tato modifikace je častěji používaná, protože se vyvarujeme závislosti průhybu raménka na kapilárních silách a jeho pružnosti.

V *bezdotykovém režimu* je vzdálenost mezi hrotem a vzorkem udržována ve strmé, vzestupné části závislosti (obr. 6), kde působí van der Waalovy síly (mají velikost řádově 10^{-12} N, při vzdálenosti desítek až stovek nm). Výhodou této metody je měření bez mechanického kontaktu, což umožňuje měřit i měkké a elastické vzorky. V tomto režimu je hrot ke vzorku přitahován, a proto musí být raménko dostatečně tuhé, aby nedošlo k poškození vzorku. V této vzdálenosti však na něj působí malé síly, ohyb raménka je velmi malý, tudíž i měřicí signál je velmi slabý. Z tohoto důvodu je celé raménko rozkmitáváno blízko své rezonanční frekvence s rozkmitem jednotek nm. Měronosnou veličinou, vedoucí k zobrazení povrchu, je změna rezonanční frekvence při přiblížení hrotu k povrchu. Jistou nevýhodou tohoto způsobu měření je, že hrot „kopíruje“ i mikrokapky vody kondenzované na povrchu analyzovaného vzorku.

Toto zkreslení odstraňuje *poklepový režim*. Ten je velmi podobný předchozímu režimu, ale rozkmit raménka je tak velký, že dochází k občasnému kontaktu hrotu s povrchem. Povrch je zde opět mapován na základě změny rezonanční frekvence. Tato modifikace je výhodnější než dotyková zejména v případech, kde by hrozilo poškození povrchu třením nebo tažením hrotu po povrchu.

2.3 Další vybrané metody rastrovací sondové mikroskopie

Od objevu rastrovací tunelové mikroskopie v r. 1981 do dnešních dnů, bylo odvozeno na 30 dalších metod, založených na podobném principu. Všechny metody využívají přesného polohování piezoelektrickou keramikou a velmi těsné přiblížení sondy k povrchu. Zpravidla bývá několik metod sdruženo v jediném přístroji. Pro lepší představu některé metody uvedme:

- Mikroskopie laterálních sil (LFM)
V dotykovém, kontaktním režimu lze k mapování mechanických vlastností vzorku využít třecích sil. Metoda LFM bývá využívána současně s mikroskopií atomární síly, kdy kromě vertikálního ohybu raménka je vyhodnocován i jeho zkrut.
- Mikroskopie modulovaných sil (FMM)
Metoda vychází z dotykového AFM režimu s konstantním ohybem a je určena pro měření elastických vlastností povrchu. Raménko (případně vzorek) je periodicky rozkmitáno s frekvencí nad mezní hodnotou zpětné vazby. Výsledná amplituda kmitání hrotu se mění v závislosti na elastických vlastnostech vzorku.
- Mikroskopie magnetických sil (MFM)
Metoda umožňuje zobrazit prostorové rozložení magnetických Lorenzových sil na povrchu vzorku. Hrot je třeba pokrýt feromagnetickou vrstvou. Jelikož magnetické síly mají mnohem větší dosah než síly atomární, je možné pořídít jak obraz topografie povrchu, tak i obraz „magnetický“.
- Mikroskopie elektrostatických sil (EFM)
Metoda slouží k mapování rozložení elektrostatických nábojů na povrchu vzorku. Na hrot i povrch je přivedeno napětí, ale vzájemně se nedotýkají. Při změně náboje na povrchu dojde k ohybu raménka v závislosti na velikosti náboje, což lze vyhodnocovat podobně jako u mikroskopie magnetických sil.
- Rastrovací termická mikroskopie (SThM)
Raménko je vytvořeno ze dvou rozdílných materiálů tak, že tvoří mikrotermočlánek. Podle konstrukce hrotu je možné v mikrooblastech analyzovaného vzorku měřit tepelnou vodivost nebo termoelektrické napětí.
- Rastrovací kapacitní mikroskopie (SCM)
Nahlížíme-li na soustavu hrot a vzorek jako na elektrody kondenzátoru, mezi nimiž mezera tvoří dielektrikum, můžeme po přiložení napětí na elektrody vyhodnocovat kapacitu tohoto kondenzátoru, která se mění v závislosti na lokální geometrii povrchu a prostředí mezi hrotem a vzorkem jako dielektrikem.
- Mikroskopie blízkého optického pole (NFSOM)
V klasické optické mikroskopii při použití standardních optických prvků jsme omezeni v rozlišení přibližně na hodnotu poloviny vlnové délky použitého světla. Toto omezení lze odstranit, osvětlíme-li vzorek přes velmi malý otvor umístěný bezprostředně nad povrchem vzorku. Světelný paprsek se nestihne rozptýlit a jeho celková intenzita ponese informaci o vzorku v místě pod otvorem, a to s rozlišením rovným velikosti otvoru. V praxi je otvor ve skleněném vlákne vytvořen vytažením vlákna do špičky s průměrem několik desítek nm. Lze použít i opačný postup, kdy je vzorek rovnoměrně osvětlován a detekce je prováděna mikrovlnovodem v blízké oblasti.

3 Polohovací zařízení — skener

Srdcem všech zařízení využívajících rastrující sondu, tedy i mikroskopu atomární síly, je polohovací zařízení, které musí zajistit mimořádně přesnou pozici hrotu nad povrchem a jeho pohyb vzhledem k povrchu vzorku. Podle způsobu pohybu hrotu, který toto zařízení zprostředkovává, se pro něj vžil pojem skener.

Ideální rastr, který skener při svém pohybu tvoří, je pomyslná čtvercová mřížka, v jejíchž uzlech se vyskytují datové body. Při pohybu skeneru podél řádku jsou

v pravidelných intervalech digitálně snímána data (konstantní síla hrotu vůči povrchu, změna rezonanční frekvence, ohyb raménka apod.). Mezery mezi jednotlivými datovými body jsou označovány jako velikost kroku. Krok je určen délkou řádku dělenou počtem dat na řádek. Obvykle se délka řádku u AFM pohybuje od několika desítek nm po stovku μm . Počet bodů na řádek bývá od 64 do 512 (některé systémy volí i 1024 datových bodů).

Tyto velmi přesné pohyby zajišťuje piezoelektrická keramika. Pro účely SPM přístrojů se používá polykrystalický materiál na bázi PbZrO_3 a PbTiO_3 . Po slisování a spečení zrn (slinování), jsou elektrické dipóly jednotlivých zrn orientovány náhodně a jejich účinek se vzájemně ruší. Proto se po výrobě skeneru provádí jeho polarizace ve stejnosměrném elektrickém poli. Stárnutí skeneru, stejně jako hystereze a tečení (creep) piezoelektrické keramiky přispívají k nelinearitám, které je nutné průběžně korigovat přídavným zařízením (hardwarová korekce) nebo korekčním programem (softwarová korekce). Depolarizaci skeneru je možné zabránit častým provozem, neboť pracovním napětím se materiál i cyklicky polarizuje.

Z konstrukčního hlediska má skener pro skenování větších ploch ($100 \times 100 \mu\text{m}$) většinou podobu trojnožky nebo duté trubičky pro menší plochy ($2 \times 2 \mu\text{m}$). Dutá trubička má pokovený vnitřek tvořící elektrodu a zvnějšku je trubička pokovena tak, aby vznikly čtyři nezávislé segmenty. Je-li přivedeno stejné napětí na všechny elektrody, trubička se protáhne podél své osy. Pro docílení bočního pohybu (ohnutí trubičky do oblouku) se vnitřní elektroda uzemní a na protilehlé dvojice elektrod se přivedou stejná napětí, opačné polarity.

4 Raménko s hrotem

Raménka a jejich hroty jsou klíčovou komponentou AFM přístrojů, protože zprostředkovávají sílu mezi hrotem a povrchem vzorku a z jejich konstrukce vyplývá i příčná rozlišovací mez. Na obr. 7 je uveden příklad pyramidálního hrotu pořízený v rastrovacím elektronovém mikroskopu.

Raménko, na jehož konci je umístěn hrot, bývá vyrobeno například z křemíku nebo nitridu křemíku. Většina ramének s hrotem je připravena jako křemíková monovrstva s využitím fotolitografické techniky. Nejběžnější jsou raménka tvaru písmene „V“, protože poskytují nízký mechanický odpor k vertikálnímu ohybu a vysoký odpor k příčnému zkroucení (torzi). Běžná raménka jsou dlouhá od 100 do 200 μm , široká jsou od 10 do 40 μm a jejich tloušťka bývá od 0,3 do 2 μm .

AFM nevyžaduje jen ostrý hrot, ale také raménko s optimalizovanou tuhostí (pružností), která by měla být nižší než je vazebná síla mezi atomy v pevných látkách. Tuhost raménka závisí na tvaru a materiálu, ze kterého je vyrobeno. Požadované vlastnosti ramének potom vyplývají z dané aplikace. V kontaktním režimu jsou potřebná měkká a ohebná raménka z důvodu minimalizace poškození povrchu vzorku. V nekontaktním režimu se více používají tužší raménka s vyšší rezonanční frekvencí. Tuhost komerčně dostupných ramének se pohybuje od tisíců do desítek Nm^{-1} . Protože interakce mezi atomy hrotu a povrchem vzorku závisí na křivosti hrotu, hroty pro rozlišení 1 až 2 nm musí mít poloměr křivosti okolo 5 nm.



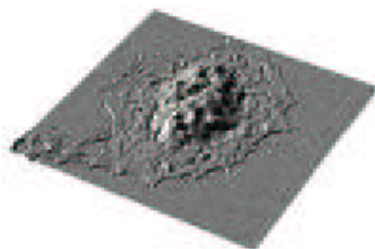
Obrázek 7: Pyramidální hrot pro kontaktní režim AFM

5 Aplikace mikroskopie atomární síly

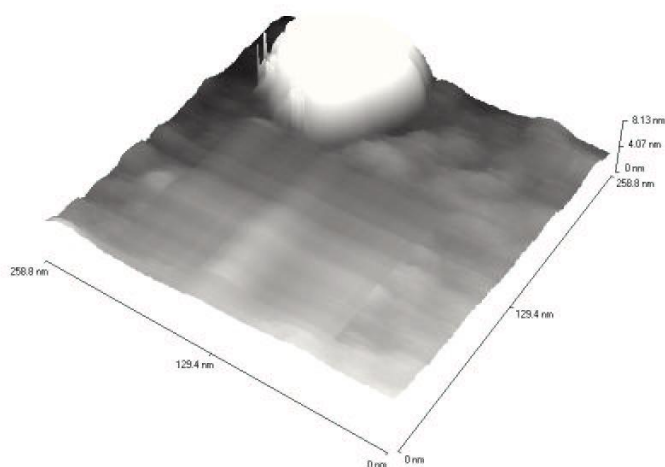
Mikroskopy atomární síly nachází uplatnění při analýzách povrchů vodivých i nevodivých pevných látek. Použitím skeneru přizpůsobeného k práci v kapalných prostředích, je možné zobrazit například i buňky v živném médiu. Na obr. 8 jsou jaterní buňky analyzované přímo v roztoku. Pro srovnání, elektronový mikroskop vyžaduje speciální přípravu preparátů a pozorování v kapalném prostředí je zcela vyloučené.

Další aplikací, kde jsou možnosti elektronové mikroskopie omezené, je analýza práškových částic nanometrových rozměrů. Na obr. 9 je nanočástice oxidu železitého — Fe_2O_3 . Cílem studia je určení závislosti některých morfologických charakteristik na podmínkách přípravy, především na vstupní velikosti částic a teplotních charakteristikách rozkladu.

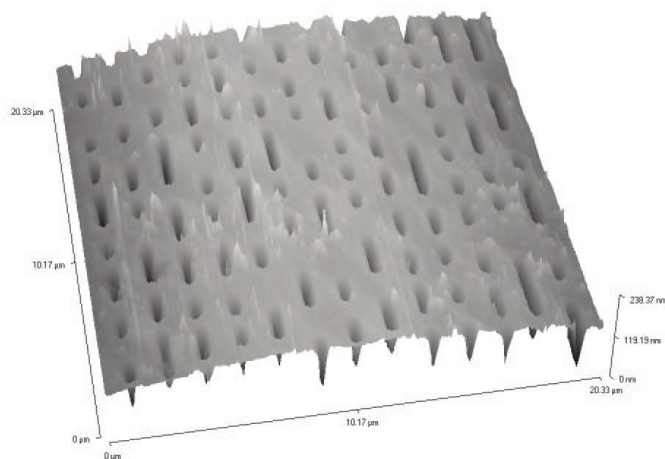
Vzhledem k možnosti přesného stanovení vertikálního rozměru v ose z , je možné AFM využít v metrologii jako prostředek pro přesná rozměrová měření. Je možné proměřovat stopy digitálního záznamu na CD ROMu (obr. 10), proměřit tloušťku tenké vrstvy na povrchu optického skla (obr. 11) apod.



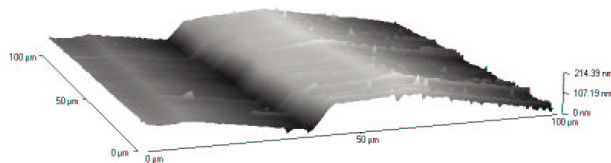
Obrázek 8: Jaterní buňky v živném médiu



Obrázek 9: Nanočástice oxidu železitého



Obrázek 10: Stopy na CD



Obrázek 11: Optická tenká vrstva na povrchu skla

6 Závěr

Cílem našeho příspěvku bylo informovat školskou veřejnost o mikroskopii atomárních sil, která spadá do velké skupiny mikroskopických metod využívajících rastrující sondu. Samozřejmě, že se nám nemohlo podařit postihnout všechny aspekty této moderní mikroskopické techniky. Zájemce však zveme na webovou stránku „Laboratoře rastrovací sondové mikroskopie“ katedry experimentální fyziky PřF UP v Olomouci (<http://atmilab.upol.cz>), kde je možné se blíže seznámit s danou problematikou a najít další užitečné odkazy s příbuznou tematikou.

Publikace vznikla z podpory grantového projektu FRVŠ 1490 a Výzkumného záměru MSM 153100007 „Přístrojové centrum fyzikálního a chemického výzkumu na PřF UP v Olomouci“.

Literatura

- [1] Kubínek, R.: Použití rastrovacích elektronových mikroskopů. *Rozhledy matematicko – fyzikální* 64, 4 (1985), s. 149–153.
- [2] Kubínek, R., Rusek, J.: Elektronová mikroanalýza jako moderní fyzikální metoda v laboratorní praxi. *Matematika a fyzika ve škole* 19, 9 (1989), s.603–612.
- [3] Kubínek, R.: Rastrovací elektronová mikroskopie. *Rozhledy matematicko-fyzikální* 64, 2 (1985), s. 58–64.
- [4] *ThermoMicroscopes: A Practical Guide to Scanning Probe Microscopy*, 2000