

Narzędzia dla nanotechnologii

Mikroskopia Sił Atomowych (AFM)

Tomasz Kruk*

Wprowadzenie

Wśród wielu urządzeń kojarzonych z nanotechnologią żadne nie jest tak dobrze rozpoznawalne i proste w założeniu swojej budowy jak mikroskop sił atomowych (ang. Atomic Force Microscope) zwany również jako mikroskop bliskich oddziaływań. Mimo prostoty podstawowych założeń działania mikroskopu AFM, jego konstrukcja wcale nie jest banalna, a nowoczesne systemy łączą w sobie najnowsze rozwiązania technologiczne takie jak: MEMS, piezoelektryczne pozycjonery, bardzo szybkie procesory sygnałowe, czy wreszcie nisko-szumowe układy opto- i mikroelektroniczne. W rezultacie powstało nie tylko urządzenie dające możliwość obrazowania powierzchni w trzech wymiarach z rozdzielczością sięgającą pojedynczych nanometrów, ale interaktywne narzędzie pozwalające na manipulację i ingerencję w strukturę próbki na poziomie pojedynczych molekuł.

Mikroskopia sił atomowych ma zastosowanie w różnorodnych badaniach struktury geometrycznej i stanu fizycznego powierzchni oraz wielu materiałów, w tym również tworzyw. Jest to nowa metoda

badawcza, gdyż pierwszy mikroskop tego typu skonstruowano w 1986 r. Mikroskop sił atomowych jest pewną odmianą skonstruowanego w 1982 r. skaningowego mikroskopu tunelowego (ang. Scanning Probe Microscopy – STM), którego twórcy otrzymali za to osiągnięcie w 1986 r. nagrodę Nobla w dziedzinie fizyki. Ze względu na istniejące podobieństwa, zarówno w konstrukcji obu mikroskopów, jak też w sposobie prowadzenia badań, używa się często do ich określenia wspólnej nazwy: mikroskopia ze skanującą sondą (ang. Scanning Probe Microscopy – SPM). Akronim AFM jest używany powszechnie jako nazwa mikroskopu sił atomowych oraz jako nazwa metody badań prowadzonych za pomocą tego mikroskopu. Podstawową różnicą między tymi metodami są wielkości fizyczne będące przedmiotem badań. W przypadku metody STM jest nią natężenie prądu tunelowego, przepływającego między badaną próbką a ostrzem sondy pomiarowej mikroskopu. Jednym z ograniczeń metody STM jest to, że może być ona stosowana jedynie do badań materiałów przewodzących prąd elek-

tryczny. Z kolei w metodzie AFM jest mierzone ugięcie dźwigni, na której znajduje się ostrze pomiarowe. Obrazuje to siłę występującą między tym ostrzem a atomami tworzącymi powierzchnię badanej próbki i jest miarą odległości między nimi. Z tego względu, metodę AFM można stosować zarówno w badaniach powierzchni materiałów przewodzących prąd elektryczny, jak też w badaniach materiałów nieprzewodzących tego prądu.

Wynalezienie STM i AFM oraz odkrycie olbrzymich możliwości ich zastosowań to trzeci, przełomowy moment w rozwoju mikroskopii jako metody badawczej. Pierwszy wiąże się z wynalezieniem ok. 400 lat temu mikroskopu optycznego. Przez prawie 350 lat ten mikroskop był jedynym, ciągle udoskonalanym narzędziem badawczym, umożliwiającym obserwacje obiektów niedostrzegalnych ludzkim okiem.

Metoda AFM umożliwia tworzenie obrazów i pomiary badanych powierzchni z bardzo dużą rozdzielczością, względem wszystkich trzech osi. Dlatego bardzo szybko znalazła powszechne zastosowanie w wielu dziedzinach nauki (fizyka, chemia, biologia, me-

dycyna) i techniki (nanotechnologie, elektronika, inżynieria materiałowa). Efektami szybkiego rozwoju w ostatnich latach, są liczne odmiany konstrukcyjne AFM oraz coraz więcej jej zastosowań. Badania za pomocą AFM można prowadzić w próżni, w powietrzu i atmosferze różnych gazów oraz w cieczach. Wyniki pomiarów są przekształcane za pomocą komputera w obraz badanej powierzchni z ilościowym opisem tworzących ją elementów geometrycznych. Uzyskuje się obrazy 10^8 -krotnie powiększone, z rozdzielczością teoretyczną względem osi x, y dochodzącą do 0,1 nm, a względem osi z nawet do 0,01 nm.

Rozdzielczość rzeczywista jest na ogół mniejsza i zależy głównie od rodzaju badanego materiału, stanu jego powierzchni oraz od warunków przeprowadzania badań. Szczególną zaletą tej metody jest to, że nie trzeba specjalnie przygotowywać próbek do badań, oraz że podczas badań nie następuje niszczenie próbek. Krótką charakterystykę AFM, na tle dwóch pozostałych rodzajów mikroskopów, przedstawiono w tabeli 1.

Pierwsze dostępne w ogólnej sprzedaży AFM, pojawiły się

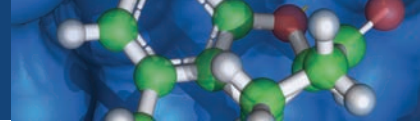


Tabela 1. Porównanie podstawowych właściwości mikroskopów: optycznego, elektronicznego i sił atomowych

Cecha mikroskopu	Mikroskop optyczny	SEM	AFM
Rozdzielczość względem osi x,y	1000 nm	5 nm	0,1 nm
Rozdzielczość względem osi z	-	-	0,01 nm
Powiększenie	do 2000	do 10 ⁶	do 10 ⁸
Głębina ostrości	średnia	mała	mała
Środowisko prowadzenia badań	powietrze, ciecz, próżnia	próżnia	powietrze, ciecz, próżnia
Sposób przygotowania próbek	prosty	dość złożony	prosty
Wymagane cechy próbek	Nie może być całkowicie przezroczysta dla fal świetlnych	Brak powierzchniowego ładunku elektrycznego, brak gazowania w próżni	Powierzchnia nie może mieć punktów o dużych różnicach współrzędnej z

w 1989 roku. Były to mikroskopy o nazwie *Nano Scope*, wytworzone przez amerykańską firmę Digital Instruments. Schemat budowy mikroskopu sił atomowych przedstawiono na rys. 1.

Sposoby działania AFM

Podstawą działania mikroskopii sił atomowych są oddziaływanie pomiędzy atomami powierzchni a atomami son-

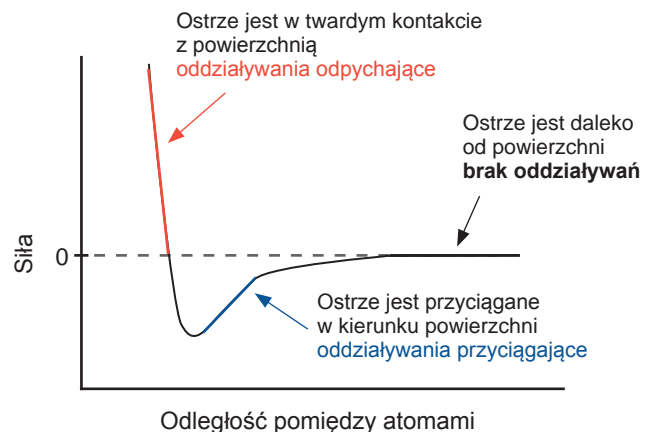
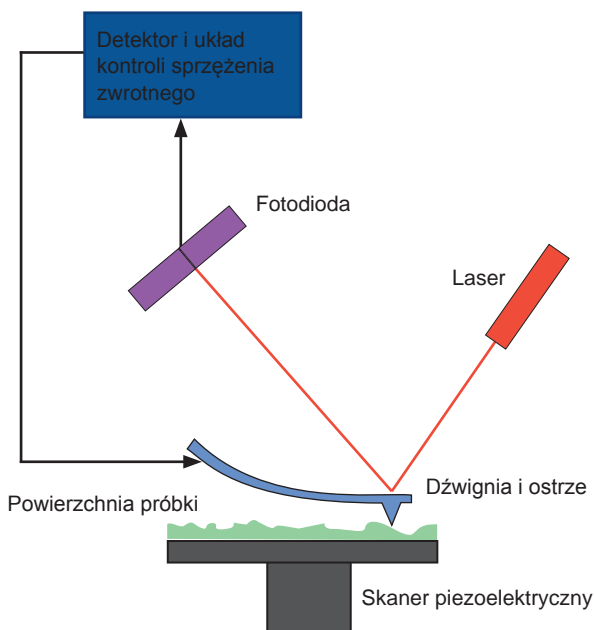
dy. W skład tych oddziaływań wchodzi siły coulombowskie i van der Waalsa. Powodują one przyciąganie się atomów na większych odległościach i odpychanie na niewielkich (rys. 2).

Mikroskop ten może działać w kilku trybach, m.in. w trybie kontaktowym i semikontaktowym. Większość tych trybów oparta jest na tym, iż krzywa siły oddziaływania atomowe-

go jest funkcją ciągłą i przedziałami (od zera do minimum energetycznego i od minimum energetycznego do nieskończoności) w wyniku czego można uzyskać dane o odległości pomiędzy sondą a powierzchnią w trakcie pomiaru zmian siły oddziaływania.

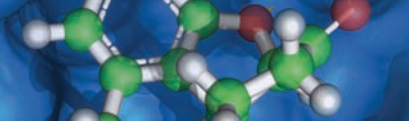
Pierwszym możliwym trybem działania AFM jest **tryb kontaktowy**, w którym ostrze AFM odgrywa rolę profilometru badającego topografię powierzchni. Sposób działa-

nia AFM w tym trybie, zwany też układem bezpośredniego kontaktu ostrza pomiarowego z badaną próbką (ang. contact mode – CM), charakteryzuje się tym, że ostrze ma bezpośredni kontakt z atomami próbki badanej, gdy jego odległość od tych atomów jest mniejsza niż 0,1 nm. W tym zakresie odległości, między ostrzem pomiarowym a badaną próbką, działa siła odpychania. Ramię dźwigni jest wygięte wówczas w kierunku przeciwnym do próbki. Nacisk ostrza na powierzchnię wynosi od 10⁻⁷ N do 10⁻¹¹ N, co powoduje, że obszar kontaktu pomiędzy ostrzem a powierzchnią próbki jest ekstremalnie mały. Wykorzystywane są krótko zasięgowe siły oddziaływania międzyatomowego. Pomiędzy atomami na czubku ostrza a atomami próbki zachodzą bezpośrednie interakcje ich sfer elektronowych, a działające na ostrze siły odpychające powodują ugięcie dźwigni. Badania prowadzone w tym układzie mogą być źródłem cennych



Rys. 1. Schemat budowy mikroskopu sił atomowych

Rys. 2. Zależność siły oddziaływania między atomami od odległości



informacji o innych wielkościach fizycznych, charakteryzujących badaną próbkę w skali atomowej, takich jak tarcie, odkształcenia sprężyste i plastyczne, oddziaływania adhezyjne. W przypadku materiałów miękkich (polimery, tkanki organiczne), podczas skanowania próbki siłę oddziaływania ostrze pomiarowe – próbka należy ograniczać do jak najmniejszej wartości tak, aby zapobiegać niszczeniu próbki.

Drugi sposób działania AFM jest związany z badaniami w obszarze sił przyciągania dalekiego zasięgu i zwany jest **trybem bezkontaktowym** (ang. non – contact mode – NCM). W układzie NCM odległość ostrze pomiarowe – badana próbka wynosi 10-100 nm i dlatego w przeciwieństwie do układów CM, między ostrzem a atomami próbki występują siły przyciągania. Ramię dźwigni jest wygięte wówczas w kierunku próbki. W układzie NCM na ostrze mogą działać takie siły jak: magnetyczne, elektrostatyczne lub przyciągające van der Waalsa oraz kapilarne. Do badań kształtu powierzchni wykorzystuje się najczęściej oddziaływania Van der Waalsa. W tej metodzie obrazowania nie mierzy się statycznego ugięcia dźwigni, ale wprawia się dźwignię w drgania o częstotliwości zbliżonej do jej częstotliwości rezonansowej za pomocą piezoelementu. Reakcją na siłę działającą na dźwignię jest zmiana amplitudy i częstotliwości drgań, co jest informacją pozwalającą uzyskać obraz. Pewnym ograniczeniem w układzie NCM jest to, że

siły van der Waalsa są znacznie słabsze od sił odpychania i z tego względu ich detekcja jest trudniejsza. Działają one również na stosunkowo małej odległości, a warstwa zanieczyszczeń zaadsorbowanych na powierzchni próbki badanej znacznie tłumi ich oddziaływanie na ostrze pomiarowe.

Próbując wyeliminować wady układów CM i NCM zaczęto stosować techniki dynamiczne. Polegają one na wprowadzeniu ostrza pomiarowego wraz z dźwignią w drgania wielkiej częstotliwości. Wówczas oddziaływania między ostrzem pomiarowym a próbką powodują zmiany amplitudy, częstotliwości lub fazy tych drgań. Zmiany te są rejestrowane w układzie sprzężenia zwrotnego i na ich podstawie jest generowany obraz powierzchni próbki badanej. Generowanie drgań dźwigni odbywa się najczęściej za pomocą małego elementu piezoelektrycznego, połączonego z tą dźwignią i polaryzowanego napięciem zmiennym o regulowanej częstotliwości i amplitudzie.

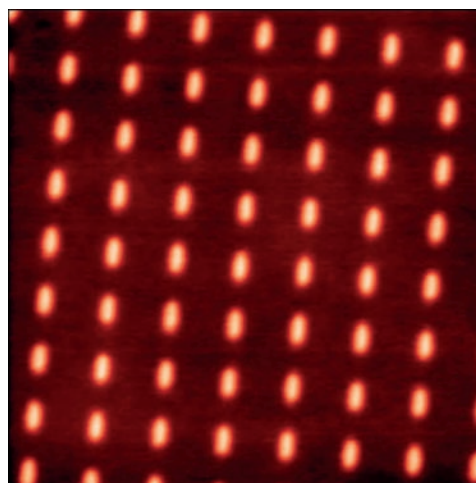
Jedną z najbardziej znanych technik dynamicznych jest metoda lekkiego dotknięcia próbki czyli **tryb semikontaktowy** (ang. tapping mode – TM). Polega ona na wprowadzeniu dźwigni w drgania o częstotliwości zbliżonej do częstotliwości drgań rezonansowych, zwykle wynoszą one 50-500 kHz. Drgające ostrze pomiarowe wraz z dźwignią jest przesuwane w kierunku powierzchni badanej próbki tak, aby ją sporadycznie i lekko dotykać. W wyniku

okresowego kontaktu ostrza pomiarowego z próbką następuje dyssypacja energii kinetycznej tego ostrza, co powoduje zmniejszenie amplitudy drgań. Zmiany te są rejestrowane w układzie sprzężenia zwrotnego, gdzie jest dobierana automatycznie taka częstotliwość drgań, aby siłę oddziaływania między ostrzem pomiarowym a badaną próbką utrzymywać na najniższym możliwym poziomie. Podczas skanowania próbki ostrze pomiarowe przechodząc nad wierzchołkami nierówności, i tym samym amplituda jego drgań maleje. I odwrotnie: gdy ostrze pomiarowe przechodzi nad wgłębieniami powierzchni badanej próbki amplituda jego drgań wzrasta. Układ tak oddziałuje na wzajemne położenie próbki i ostrza pomiarowego, aby zachować podczas badań stałą siłę działającą między próbką a ostrzem. Badania metodą TM umożliwiają uniknięcie uszkodzeń powierzchni próbki. Tym samym jest eliminowane istotne źródło błędów

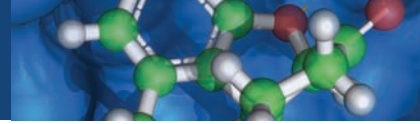
oceny jej stanu. Ze względu na wielką częstotliwość drgań ostrza pomiarowego, są również eliminowane wpływy siły tarcia i adhezji. Dalszą zaletą metody TM jest duża stabilność i liniowość sygnałów pomiarowych, co zapewnia powtarzalność wyników badań. Badania te mogą być również prowadzone w cieczach.

Rozdzielczość mikroskopu AFM: Ostrze, system sprzężenia zwrotnego, wpływ otoczenia.

Mikroskopia sił atomowych (AFM) jest podobnie jak jej prekursorka – skaningowa mikroskopia tunelowa STM (ang. Scanning Tunneling Microscopy), powszechnie znana ze swej znakomitej rozdzielczości skanowania. Wysokorozdzielcze mapowanie topografii powierzchni próbek, jest ciągle podstawową i najbardziej popularną metodą wykorzystania mikroskopu AFM. Świadczy o tym niezliczona liczba prac naukowych publikowanych co roku na Świecie. Pomimo tego, że mikroskopia sił atomowych oferuje



Rys. 3. Rozdzielczość atomowa – domeny pamięci płyty CD



możliwość obrazowania z atomową rozdzielczością (rys. 3), wielu użytkowników pracuje w o wiele niższych zakresach powiększeń – rzędu kilku, kilkunastu mikrometrów.

Atomową skalę obrazowania stosunkowo łatwo daje się uzyskać dla kierunku skanowania w osi pionowej (oś Z). Uzyskanie jednak takiej samej rozdzielczości w kierunkach poziomych X i Y nie jest już takie proste i wymaga sporego doświadczenia oraz odpowiedniej klasy sprzętu. Rozdzielczość jaką uzyskuje mikroskop AFM zależy od kilku czynników, są wśród nich między innymi promień krzywizny ostrza skanującego oraz dokładność i precyzja układu skanowania, w którego skład wchodzi: wysokiej precyzji

układ pozycjonowania (zwykle oparty na piezoelementach), elektroniczny kontroler oraz wysokiej czułości układ detekcji położenia ostrza skanującego (zwykle jest to układ optyczny). Wbrew powszechnej opinii, zdolność rozdzielcza mikroskopu sił atomowych wcale nie zależy w największym stopniu od promienia krzywizny (ostrości) ostrza skanującego, ale od warunków otoczenia, w jakich wykonywany jest pomiar oraz od poziomu szumu w układzie skanującym (zwłaszcza w układzie pętli sprzężenia zwrotnego). Możliwość uzyskania obrazu struktury atomowej powierzchni, w bardzo dużym stopniu zależy od tego co w danym momencie ją pokrywa (zwykle jest to cienka

warstwa wody kondensująca z powietrza), dlatego też tego typu obrazy najłatwiej jest uzyskać w wysokiej próżni.

Brama do świata nano

Sformułowanie to jest w pewnym sensie przejawem literackim, działającym na naszą wyobraźnię. W rzeczywistości mikroskop AFM jest narzędziem, które umożliwia bezpośredni, precyzyjnie kontrolowany, kontakt z badanym materiałem. Co prawda bezpośredni kontakt z materiałem nie jest niczym unikalnym w technice obrazowania, bo już kilka dekad temu profilometry oferowały taką możliwość. Różnica leży jednak w sile interakcji próbki – ostrze, w przypadku AFM jest ona zdecydowanie mniej-

sza niż w przypadku profilometru, w zasadzie to jest ona zdecydowanie mniejsza od każdej innej techniki obrazowania, w której czujnik styka się z badaną próbką. To właśnie dzięki możliwości precyzyjnych pomiarów i kontroli siły interakcji ostrza z próbką, mikroskop AFM zapewnia skanowanie struktur powierzchni materiałów z rozdzielczością rzędu pojedynczych nanometrów w bardzo szerokim zakresie ich twardości (od bardzo twardych materiałów kompozytowych po niezwykle miękkie próbki biologiczne). Czułość mikroskopu AFM pozwala także na tzw. nano-manipulację i nano-litografię tzn. re-aranżację struktury molekularnej próbki. Ponadto zapewnia możliwość pomiaru



PROLAB Biuro Naukowo Techniczne

Józef Izydorczyk

44-100 Gliwice, ul. Sowińskiego 5

Tel./faks: 32 238 03 31

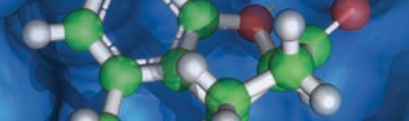
biuro@prolabgliwice.com.pl

prolab@poczta.one.pl

Szkolenia:

- ISO/IEC 17025 - System zarządzania i kompetencje techniczne laboratoriów
- Spójność pomiarowa i wzorcowanie wyposażenia
- Sterowanie jakością i materiały odniesienia
- Walidacja metod badań i wzorcowań
- Wyznaczanie niepewności pomiarów
- Warsztaty - walidacja i niepewność pomiarów
- Pobieranie próbek. Walidacja, niepewność i sterowanie jakością
- Nadzorowanie wyposażenia pomiarowego
- ISO/IEC 17025 - Warsztaty dla auditorów wewnętrznych
- Badania biegłości i porównania międzylaboratoryjne

www.prolabgliwice.com.pl



sił międzyatomowych i wewnątrzatomowych. Dzięki tym możliwościom, mikroskopia sił atomowych wydatnie przyczyniła się do lepszego poznania właściwości wielu materiałów oraz do zrozumienia wielu procesów zachodzących na poziomie molekularnym. Obecnie coraz więcej firm zajmujących się wdrażaniem nowych technologii, począwszy od mikroelektroniki, poprzez farmację, produkcję tworzyw sztucznych, na aeronautyce skończywszy, opracowuje swoje produkty w oparciu o wyniki pomiarów uzyskane za pomocą omawianych mikroskopów. Poniżej wymieniono najważniejsze zalety AFM.

Zalety mikroskopii sił atomowych AFM:

- Wysoka rozdzielczość (nanometrowa);
- Wysoka czułość;
- Elastyczny dobór próbek (przewodniki, izolatory);
- Łatwość przygotowania próbek;
- Różne środowiska pracy (gazy, ciecze, próżnia);
- Niska inwazyjność pomiarów (próbki biologiczne *in vivo*);
- Pomiar temperatury;
- Mapowanie wielu właściwości powierzchni:
 - mechanicznych (elastyczność, twardość, tarcie),

- chemicznych (adhezja),
- elektrycznych,
- magnetycznych.

Podsumowanie

W ciągu ostatnich kilku lat, bardzo się rozszerzył obszar zastosowań AFM, głównie ze względu na jego olbrzymie możliwości niedostępne dla innych technik badawczych. Jego duża rozdzielczość umożliwia badania pojedynczych cząsteczek, ich ugrupowań oraz elementów struktur nadcząsteczkowych. Ma to szczególne znaczenie podczas badań tworzyw, które można wykonywać w powietrzu, próżni, w atmosferze różnych gazów, a także w cieczach. Badania te można prowadzić, zarówno w obszarze sił przyciągania między ostrzem pomiarowym AFM a próbką, jak też i w obszarze sił odpychania. Stosowane są również techniki dynamiczne, polegające na analizie efektów zmian częstotliwości, amplitudy i fazy drgań ostrza pomiarowego. Właściwy wybór sposobu prowadzenia badań za pomocą AFM ma istotne znaczenie, gdyż od tego zależy poprawność uzyskanych wyników. Komputer stanowiący część składową AFM musi charakteryzować się dużą szybkością działania i mieć dużą pojemność pamięci. Programy komputero-

we, służące do generowania obrazu próbki oraz określania jej właściwości, są ciągle doskonalone. Ich opracowanie wymaga głębokiej wiedzy nie tylko z zakresu matematyki i informatyki, ale również z zakresu podstaw fizycznych i chemicznych badanych materiałów. Ważne są także badania wpływu rodzaju materiału i wymiarów promienia ostrza pomiarowego AFM na siłę działającą między ostrzem a próbką badaną. Są również rozwijane procedury badawcze oraz sposoby obliczeń statystycznych, stanowiących podstawę określania właściwości struktury geometrycznej powierzchni badanych. Możliwości zastosowania AFM, w innych dziedzinach nauki i techniki, są bardzo duże. Należą do nich przede wszystkim badania metali, struktur ceramicznych i krzemowych oraz ostatnio prowadzone na coraz większą skalę badania z dziedziny biologii. Te możliwości szybko wzrastają, gdyż wciąż są prowadzone intensywne prace, zarówno dotyczące konstrukcji AFM, jak i podstaw fizycznej tej metody. Pomimo ciągłego doskonalenia konstrukcji AFM i rozwoju oprogramowania komputerowego, a także nowych osiągnięć z dziedziny podstaw teoretycznych i eksperymentalnych, interpre-

tacja wyników uzyskanych metodą AFM jest wciąż zagadnieniem trudnym i złożonym.

Literatura

- [1] Binning C. i in.: Phys. Rev. Lett. 1986, 56, 930
- [2] Binning C., Rohrer H.: Helv. Phys. Acta. 1982, 55, 727
- [3] Albrecht T. R. I in.: J. Appl. Phys. 1991, 69, 668
- [4] Prater C. B. I in.: Tapping Mode Imaging: Applications and Technology. Santa Barbara, Digital Instruments 1997
- [5] Barr T. L. i in.: J. Electron Spectr. Relat. Phenom. 1999, 98-99, 95
- [6] Butt H. J.: Biophys. J. 1991, 60, 1438
- [7] Kelly M. A.: J. Electron Spectr. Relat. Phenom. 1999, 98-99, 55
- [8] R.W. Kelsall, I.W Hamley, M. Geoghegan, „Nanotechnology”
- [9] <http://www.nanotech.3-2-1.pl/joomla/index.php?/content/view/85/52/>
- [10] <http://www.itg.uiuc.edu/exhibits/gallery/AFMgallery.htm>
- [11] <http://www.pacificnanotech.com/gallery.html>

* mgr Tomasz Kruk; Instytut Katalizy i Fizykochemii Powierzchni im. Jerzego Habera PAN w Krakowie, e-mail: nckruk@cyf-kr.edu.pl