

Mikroskop sił atomowych (AFM)

1. Wprowadzenie

Mikroskop sił atomowych (ang. *Atomic Force Microscope* – AFM) został skonstruowany w 1986 r. w laboratorium IBM w Zurichu (*Binnig G., Quate C.F., Gerber C., Phys. Rev. Lett., 1986, 56, 930-933*) i jest pewną odmianą skonstruowanego 4 lata wcześniej mikroskopu tunelowego (ang. *Scanning Tunneling Microscope* - STM), za którego twórcy uzyskali w 1986 r. Nagrodę Nobla w dziedzinie fizyki. Oba te mikroskopy zalicza się do grupy mikroskopów ze skanującą sondą (ang. *Scanning Probe Microscope* – SPM), nazywanych również mikroskopami bliskich oddziaływań. Podstawową różnicą między tymi mikroskopami są wielkości fizyczne, które są wykorzystywane do wytworzenia obrazu.

Zarówno AFM jak i STM znajdują zastosowanie do badań budowy i właściwości powierzchni różnych materiałów.

Topografia powierzchni to konfiguracja powierzchni uwzględniająca jej kształt oraz obecność i wzajemne położenie jej punktów charakterystycznych.

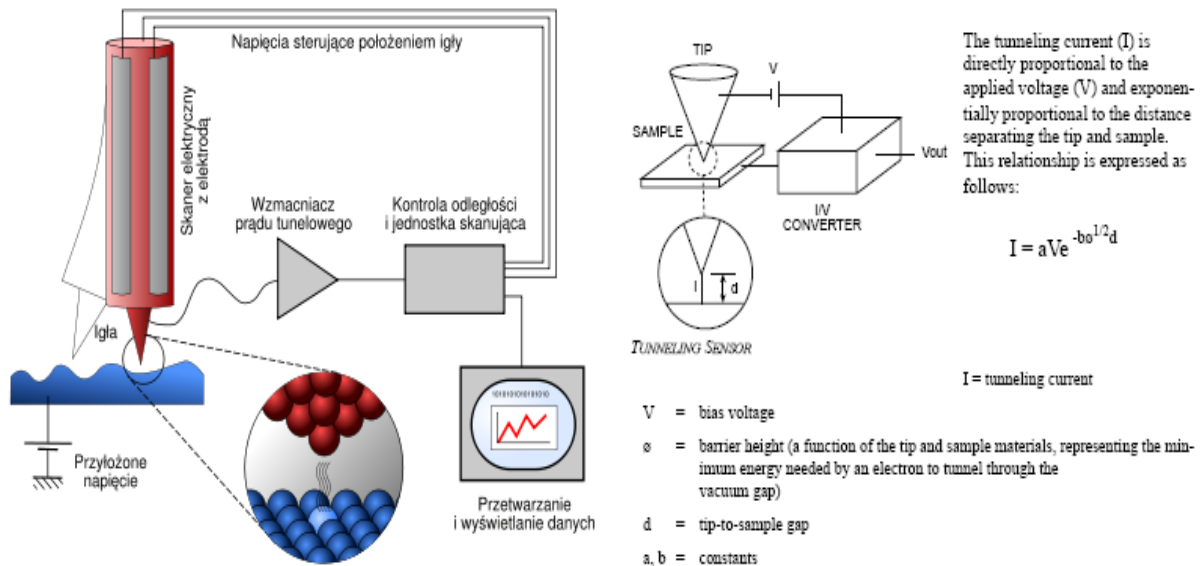
2. Mikroskop tunelowy

W przypadku STM analizowaną wielkością jest natężenie prądu tunelowego, płynącego między powierzchnią badanej próbki a ostrzem pomiarowym. Natężenie prądu tunelowego zmienia się wykładniczo wraz z odległością ostrza od powierzchni, np. jeśli odległość ostrze/powierzchnia zmieni się o 1Å , prąd tunelowy zmienia się o rząd wielkości. Dzięki temu mikroskopy tunelowe wykazują czułość w skali z równą ułamkiem Å , a w x - y równą rozdzielczości atomowej. Uzyskiwany obraz jest mapą gęstości elektronowej atomów na powierzchni. Stąd wynika jedno z ograniczeń tej metody, gdyż może być ona stosowana do badań materiałów przewodzących prąd elektryczny (a więc przewodników i półprzewodników). Największą zaletą STM jest możliwość badania właściwości elektronowych powierzchni z rozdzielczością atomową.

Zasada działania STM

Nad powierzchnią próbki, umieszczona jest sonda (igła, ostrze - wykonane z drutu wolframowego lub stopu platyna - iryd), którą można poruszać w sposób kontrolowany.

Ramię z przymocowaną igłą połączone jest z układem piezoelektrycznym (tzw. skanerem piezoelektryczny), który pod wpływem napięcia elektrycznego zmienia w niewielkim stopniu swe wymiary, a tym samym zmienia położenie igły umożliwiając jej przesuwanie się nad próbką. Komputer analizuje i zapamiętuje mapę prądów tunelowych dla każdego punktu próbki i na tej podstawie tworzony jest później obraz powierzchni próbki (Rys. 1).



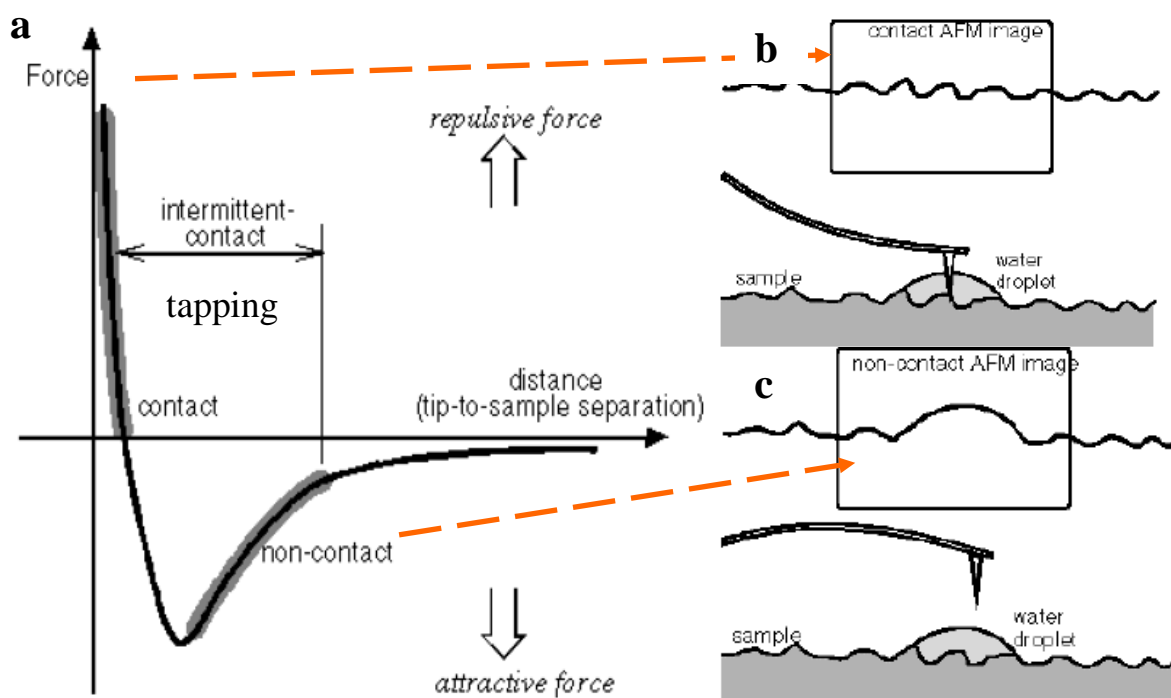
Rys 1. Zasada działania mikroskopu tunelowego STM.

3. Mikroskop sił atomowych

W AFM analizuje się ugięcie dźwigni (belki, ang. *cantilever*) z ostrzem pomiarowym (ang. *tip*) pod wpływem sił oddziaływań pomiędzy atomami ostrza a atomami tworzącymi badaną powierzchnię. Wygięcie belki jest przetwarzane przez detektor (fotodiode) na sygnał prądowy, który następnie służy do generacji obrazu próbki. Dlatego (w przeciwieństwie do STM) metodę AFM można stosować zarówno w badaniach powierzchni materiałów przewodzących prąd elektryczny, jak i nieprzewodzących. Ponadto badania można prowadzić w próżni, w powietrzu, w gazach i w cieczach. Rozdzielczość teoretyczna w osi z wynosi nawet do 0,01 nm, a w osi x - y do 0,1 nm. W rzeczywistości rozdzielczość jest na ogół mniejsza i zależy od kształtu ostrza, rodzaju materiału, jego chropowatości i warunków pomiaru.

W zależności od trybu pracy AFM, badane są siły przyciągania lub odpychania pomiędzy ostrzem pomiarowym a próbką (Rys. 2a). Siły przyciągania są siłami dalekiego

zasięgu i mierzone są w trybie bezkontaktowym (ang. *non-contact mode*), zaś siły odpychania mierzone są w trybie kontaktowym (ang. *contact mode*) (Rys. 2b).

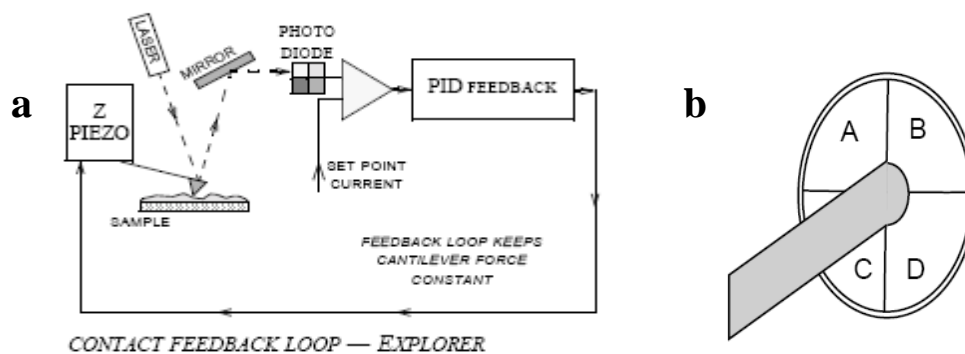


Rys. 2. Krzywa siła - odległość międzyatomowa (a) i schemat prowadzenia badań w trybie pracy AFM – kontaktowym (b) i bezkontaktowym (c).

3.1. Kontaktowy tryb pracy

W trybie pracy kontaktowym ostrze jest w bezpośrednim kontakcie z powierzchnią próbki i odległość pomiędzy atomami ostrza i próbki wynosi mniej niż 1 Å. W tym trybie, z uwagi na obecność sił odpychania, ramię belki wygięte jest w kierunku przeciwnym do próbki (Rys. 2b). Źródłem sił odpychania są oddziaływania pomiędzy orbitalami elektronowymi atomów na powierzchni badanej i na powierzchni ostrza. W tym układzie możliwe jest uzyskiwanie bardzo dokładnych obrazów powierzchni, jednak w przypadku materiałów miękkich, takich jak polimery, należy ograniczać siłę oddziaływań aby zapobiec niszczeniu próbki. Dodatkowy nacisk ostrza pomiarowego na próbkę jest powodowany działaniem sił kapilarnych (cząsteczki wody zaadsorbowane na powierzchni próbki) lub sił elektrostatycznych występujących między ładunkami, zlokalizowanymi na powierzchni próbki i ostrza pomiarowego. Dlatego w niektórych przypadkach, aby wyeliminować oddziaływania sił kapilarnych i elektrostatycznych, badania prowadzi się w cieczach.

Sonda pomiarowa (ostrze umieszczone na belce), sprzężona ze skanerem piezoelektrycznym, skanuje powierzchnię próbki. W czasie skanowania elementy topografii (tj. ‘góry’ i ‘doliny’ na powierzchni) powodują wychylenie belki w górę i w dół. Jednocześnie plamka lasera padająca na belkę i odbijająca się następnie od lustra do fotodetektora ulega przesunięciu odpowiednio w górę i w dół. Różnica intensywności światła w pomiędzy sektorem górnym i dolnym fotodetektora tj. $(A+B) - (C+D)$ używana jest do wytworzenia obrazu topograficznego AFM (*ang. topography*) lub obrazu zmiennej siły (*ang. internal sensor, deflection*). Różnica intensywności światła w pomiędzy sektorem lewym i prawym tj. $(A+C) - (B+D)$ używana jest do wytworzenia obrazu tarcia AFM (*ang. friction*) (Rys. 3).

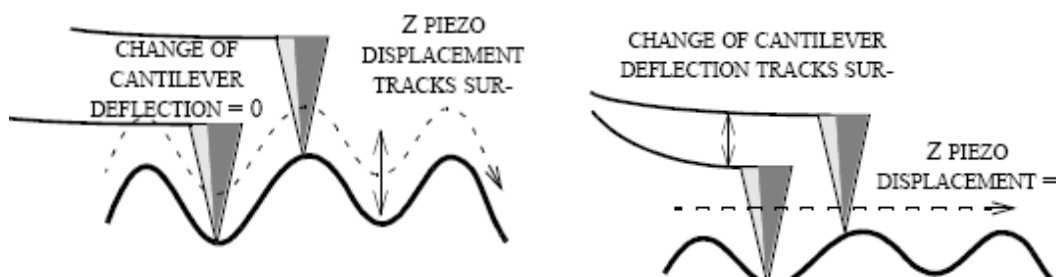


Rys. 3. Zasada działania mikroskopu AFM w trybie pracy kontakt (a) i podział fotodetektora na obszary (b).

Skaner jest sprzężony z układem pomiaru ugięcia dźwigni – fotodetektorem, tak aby utrzymać odpowiednie położenie ostrza pomiarowego w osi z (np. zachowana stała siła nacisku, *ang. constant force* lub odległość od powierzchni, *ang. constant height*). Sygnały z fotodiody i ze skanera przekazywane są do komputerowego generatora obrazu, dając obraz w kierunkach x-y-z.

Mikroskop AFM w kontaktowym trybie pracy może jednocześnie rejestrować (Rys. 4):

- 1) Obrazy topograficzne (stała siła; *ang. constant height*) gdy jest utrzymywana stała siła nacisku ostrza na próbkę przy włączonej pętli sprzężenia zwrotnego. Z obrazów można wyznaczać wysokość elementów powierzchni, chropowatość. Jednostka nm lub μm .
- 2) Obrazy zmiennej siły (stała wysokość; *ang. deflection, internal sensor*) z pomiaru prądu (zmiany wychylenia belki) przy wyłączonej pętli sprzężenia zwrotnego. Obrazy charakteryzują się dużą zdolnością rozdzielczą (szczegóły, kontrast) jednak nie można z nich mierzyć, np. chropowatości. Jednostka nA.



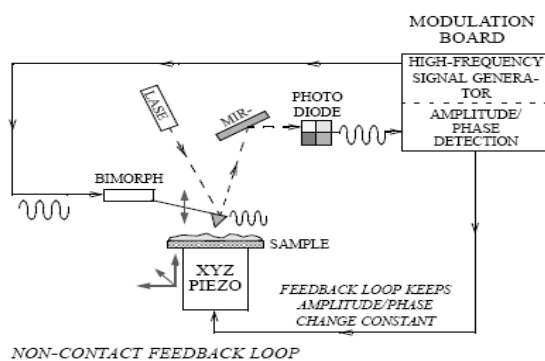
a**b**

Rys. 4. Kształt belki przy trybie pracy kontakt (a) i zmiennej siły (b).

3.2. Tryb pracy bezkontaktowy

W trybie pracy bezkontaktowym mikroskop AFM pracuje w zakresie sił przyciągania dalekiego zasięgu i odległość ostrze pomiarowe-badana próbka wynosi 1 - 10 nm. W tym trybie, z uwagi na obecność sił przyciągania, ramię belki wygięte jest w kierunku próbki. Źródłem sił przyciągających są oddziaływania van der Waalsa atomów na powierzchni badanej i na powierzchni ostrza. Metoda ta jest przeznaczona do badań materiałów bardzo delikatnych i odkształcalnych, jednak warstwa zanieczyszczeń na powierzchni próbki (np. zaadsorbowanej wody) może wprowadzać artefakty (Rys. 2c). Metoda ta nie nadaje się do badań w płynach.

W metodzie bezkontaktowej belka z ostrzem oscyluje z częstotliwością bliską częstości rezonansowej (100 - 400 kHz) z amplitudą kilku – kilkudziesięciu nm. Jak ostrze przybliży się do próbki ulegają zmianie częstotliwość i okres drgań sondy, które z jednej strony służą do kontrolowania pętli sprzężenia zwrotnego i do wytwarzania obrazu topograficznego powierzchni (Rys. 5).



Rys. 5. Zasada działania mikroskopu AFM w bezkontaktowym trybie pracy.

3.3. Tryb pracy 'tapping'

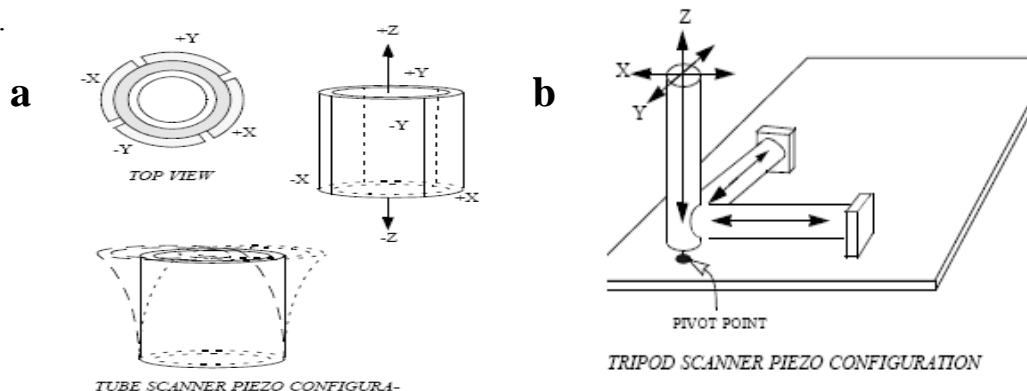
W trybie pracy polegającym na lekkim dotykaniu próbki (ang. *tapping, intermittent-contact*) mikroskop pracuje w zakresie odległości pokazanym na Rys. 2a.

W metodzie bezkontaktowej belka z ostrzem oscyluje z częstotliwością bliską rezonansowej (100 - 400 kHz) z amplitudą kilku – kilkudziesięciu nm, jednak jest zbliżana do powierzchni na bliższą odległość niż w metodzie bezkontaktowej, tak że ostrze wchodzi w krótkotrwały kontakt z próbką. W wyniku krótkotrwałego kontaktu następuje rozpraszanie energii kinetycznej sondy, co powoduje zmniejszenie amplitudy drgań. Zmiany te są rejestrowane w układzie sprzężenia zwrotnego, gdzie dobierana jest automatycznie taka częstotliwość drgań, aby siłę oddziaływań pomiędzy ostrzem pomiarowym a próbką utrzymać na możliwie najniższym poziomie. Badania metodą ‘tapping’ umożliwiają uniknięcie uszkodzeń powierzchni próbki, poprzez eliminację sił tarcia i adhezji i są szczególnie zalecane do badań materiałów łatwo odkształcalnych i delikatnych, zarówno w płynach jak i w powietrzu.

4. Budowa mikroskopu sił atomowych

4.1. Skanery

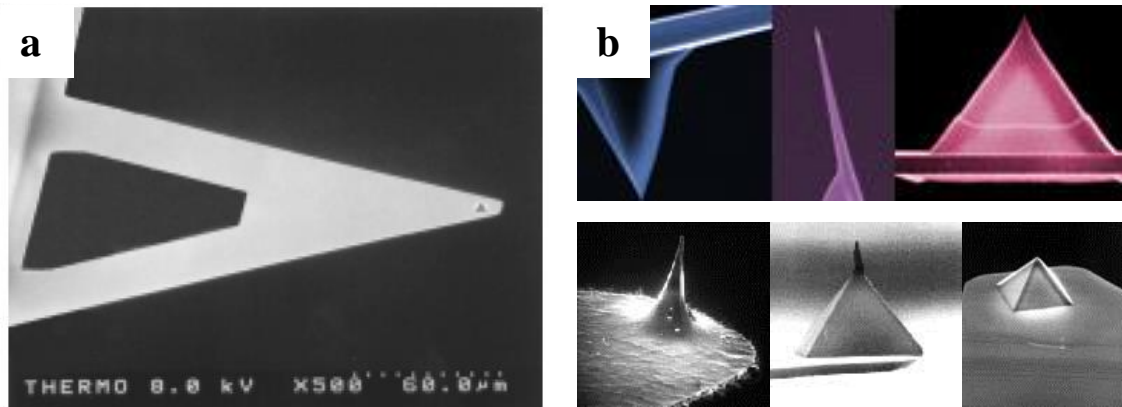
Zadaniem skanera jest przesuwanie ostrza pomiarowego nad próbką i próbki względem ostrza w czasie skanowania. Skanery wytwarza się z ceramicznych materiałów piezoelektrycznych ($(\text{Pb,Zr})\text{TiO}_3$ (tytanian ołowiu-cyrkonowy, ang. *Plumbum Zirconium Titanate*, PZT), które pod wpływem przyłożonego napięcia zmieniają swoje wymiary. Skanery konstruuje się w postaci walców lub trójnogów (Rys. 6). Te pierwsze wykorzystuje się do małych obszarów skanowania do $20\ \mu\text{m} \times 20\ \mu\text{m}$, zaś drugie do obszarów skanowania $100\ \mu\text{m} \times 100\ \mu\text{m}$.



Rys. 6. Konstrukcja skanerów piezoelektrycznych: w kształcie walca (a) i trójnogu (b).

4.2. Sondy i ostrza pomiarowe

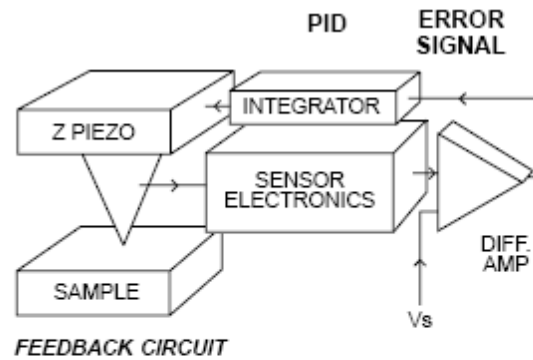
Sondy pomiarowe do AFM (belki zintegrowane z ostrzem) są produkowane najczęściej z azotku krzemu lub z czystego krzemu metodą technik litograficznych. Najpopularniejsze z nich mają kształt litery V, długość 100-200 μm , szerokość 10-40 μm a grubość od 0,3 do 2 μm . Różnią się one stałą sprężystości (od 0.01 – 100 N/m), częstotliwością rezonansową i kształtem ostrza (Rys. 7). Promień krzywizny ostrzy wynosi od 10 do 100 nm. Kształt ostrza odgrywa istotną rolę w uzyskaniu dobrej rozdzielczości obrazów AFM.



Rys. 7. Sonda AFM (belka z ostrzem na końcu) (a) i przykładowe kształty ostrzy (b)

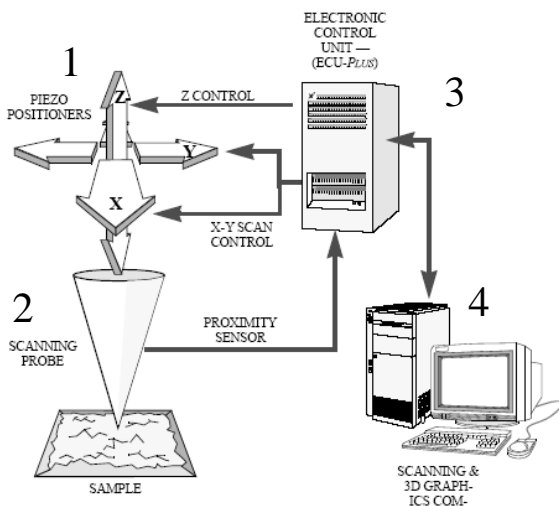
4.3. Układ sprzężenia zwrotnego

Zadaniem układu sprzężenia zwrotnego (ang. *feedback loop*) jest utrzymanie odpowiedniego położenia ostrza pomiarowego w stosunku do badanej próbki (Rys. 8). Podczas skanowania, układ sprzężenia zwrotnego porównuje sygnał z fotodiody (będący funkcją odległości ostrze pomiarowe – próbka) z pewną wartością zadaną i zmienia napięcie przyłożone do skanera piezoelektrycznego, tym samym zmieniając odległość ostrze pomiarowe - próbka. Pozwala to na zachowanie stałej wielkości siły lub wysokości pomiędzy ostrzem a próbką. Dane o tych zmianach są przekazywane do generatora obrazu. Optymalne parametry pętli sprzężenia zwrotnego (PID, P – proporcjonalny, I – całkujący, D – różniczkujący) ustala się indywidualnie dla każdej próbki, a zależą one od rodzaju próbki, szybkości skanowania, kształtu ostrza.

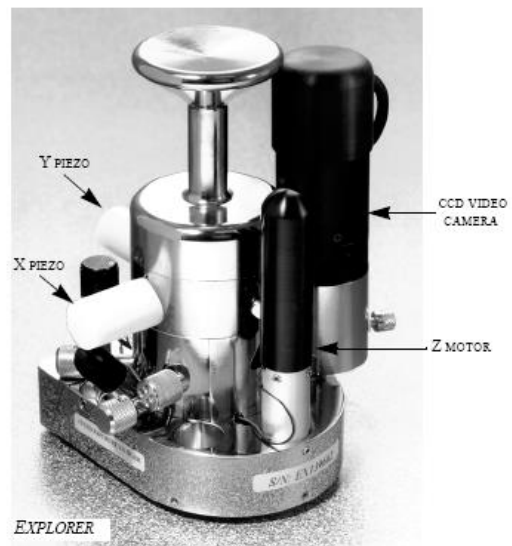


Rys. 8. Układ sprzężenia zwrotnego w AFM

4.4. Budowa Mikroskopu Explorer



Rys. 9. Budowa mikroskopu AFM Explorer:
 1. Skaner piezoelektryczny
 2. Sonda (ostrze zamontowane na belce)
 3. Elektroniczna jednostka kontrolna
 4. Komputer (kontrola parametrów skanowania i generacja obrazów)



Rys. 10. Budowa głowicy mikroskopu AFM Explorer

5. Literatura

1. M. Żenkiewicz, Adhezja i modyfikowanie warstwy wierzchniej tworzyw wielkocząsteczkowych, Wyd. Naukowo-Techniczne, Warszawa 2000.
2. K.S. Birdi, Scanning Probe Microscopes, Applications in Science and Technology, CRC Press, Boca Raton USA, 2003.
3. Instrukcja obsługi mikroskopu EXPLORER™ INSTRUMENT OPERATION MANUAL

6. Cel ćwiczenia

Celem ćwiczenia jest zarejestrowanie obrazów topograficznych tworzyw polimerowych za pomocą mikroskopu sił atomowych Explorer, a następnie dokonanie analizy uzyskanych obrazów.


7. Aparatura

Badania przeprowadza się za pomocą mikroskopu sił atomowych Explorer.

UWAGA! Należy zachować ostrożność aby nie uszkodzić mikroskopu. Pomiar można wykonywać tylko po uzyskaniu zgody prowadzącego i w jego obecności.

8. Wykonanie ćwiczenia

8.1. Zarejestrowanie obrazu próbki polimerowej

1. Próbkę należy przykleić do metalowej podkładki za pomocą taśmy dwustronnej. (Należy pamiętać aby nie dotykać próbki palcami)
2. Włączyć komputer, uruchomić program SPMLab1 poprzez kliknięcie na odpowiednią ikonę, wybrać skaner, kliknąć komendę 'Engage', i wybrać 'Image Acquisition' lub kliknąć na ikonkę 
3. Zapoznać się z funkcją ikon

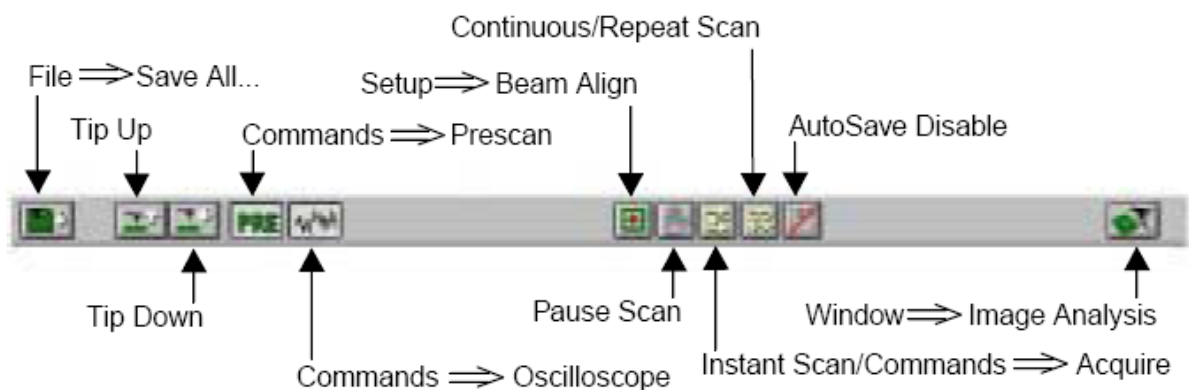
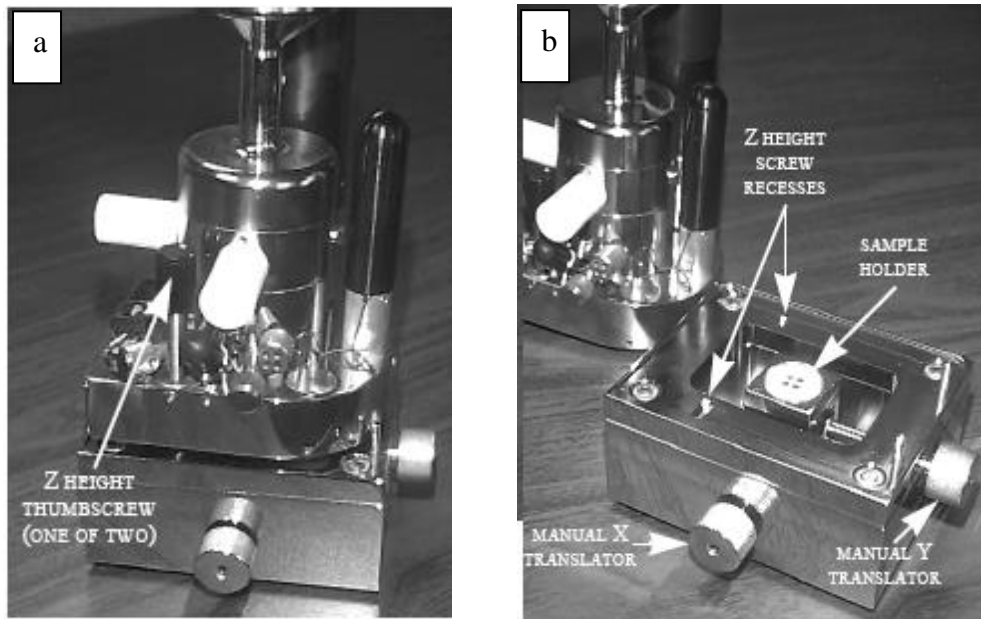


Figure 1-14. The Data Acquisition tool bar.

UWAGA Punkty 4 -13 wykonuje prowadzący ćwiczenia laboratoryjne

4. Podnieść sondę znad próbki za pomocą śrub pokazanych na Rys 11a.
5. Zdjąć głowicę mikroskopu z podstawy i umieścić próbkę na podkładce magnetycznej (Rys. 11b).



Rys. 11. Budowa głowicy (a) i podstawy (b) mikroskopu AFM Explorer

6. Ostrożnie ustawić głowicę na podstawie zwracając uwagę aby najpierw umieścić śruby w dołkach (*Z height screws recesses*) i obserwować obraz sondy na monitorze. Belka z ostrzem musi być w bezpiecznej odległości od badanej powierzchni, aby nie spowodować zniszczenia mikroskopu.
7. Przybliżyć sondę pomiarową do powierzchni za pomocą śrub (Rys 11a). W celu lepszego uwidocznienia obrazu próbki i sondy zmieniać natężenie światła za pomocą pokrętła na urządzeniu 1001Chassis. Przybliżyć sondę do powierzchni za pomocą ikon



8. Ustawić parametry na panelu

sterowania:

Set Point = 1 nA,

Scan Range = 20 μm ,

Scan Rate = 60 $\mu\text{m/s}$,

Resolution = 300 pix,

Proportional = 1

Integral = 0.3

Derivative = 0.

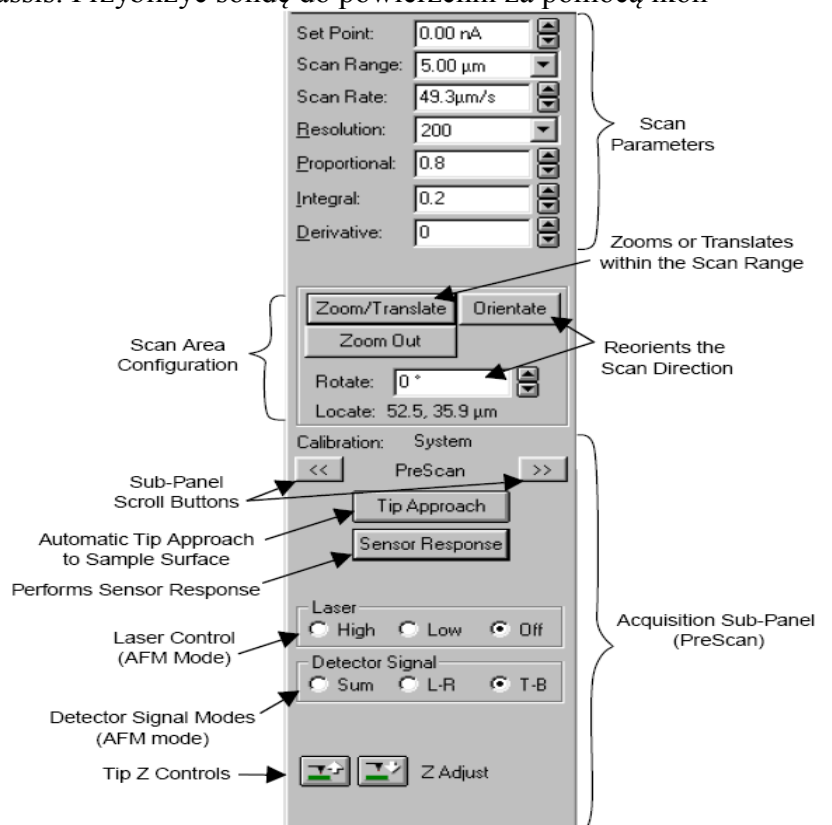




Figure 2-1. Acquisition Control Panel.

9. Włączyć ikonkę  **PreScan** , włączyć laser zaznaczając 'High', włączyć oscyloskop  **Oscilloscope** , ustawić na jednym kanale 'Internal sensor, Feedback'

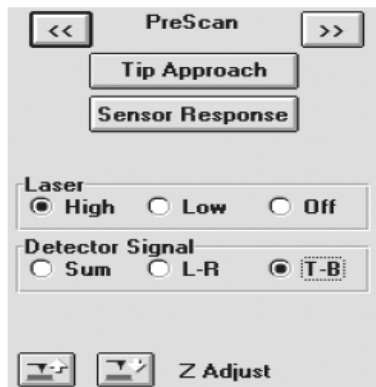


Figure 2-7. The PreScan sub-panel.

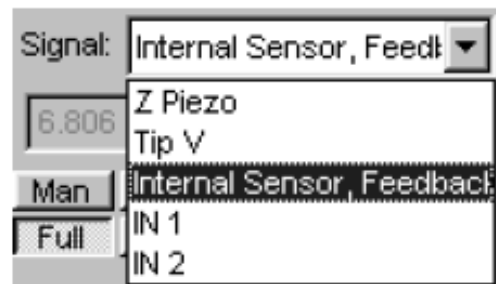

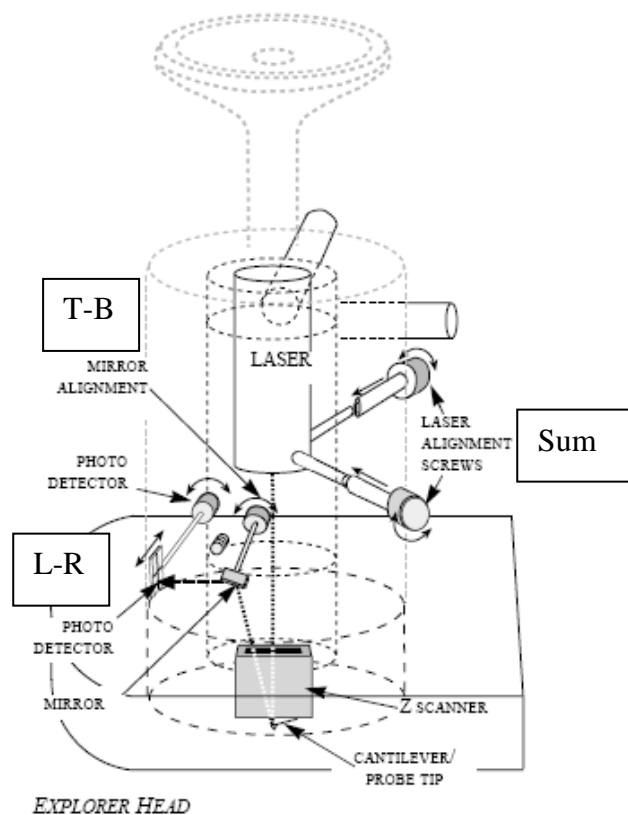


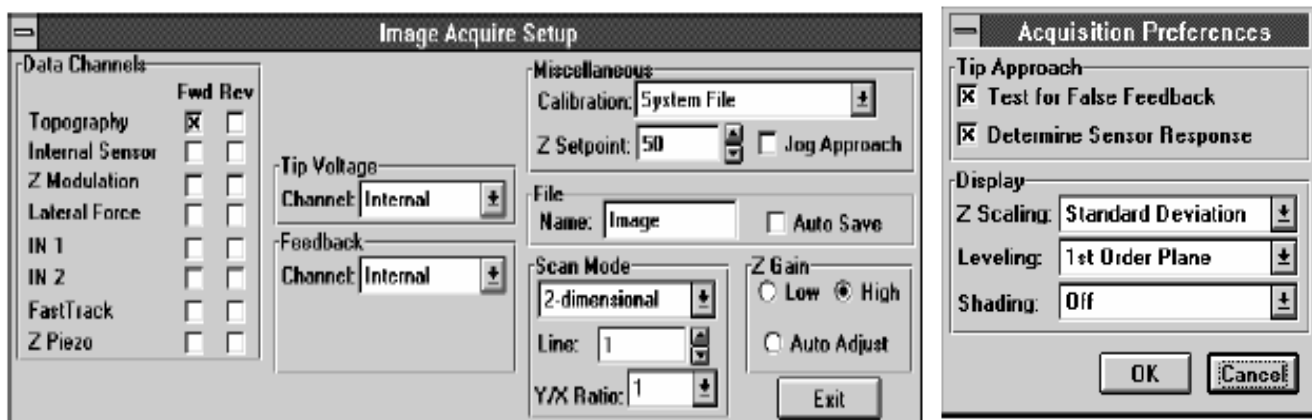
Figure 2-29. The Signal menu.


10. Włączyć ikonkę justowanie lasera  **Beam Align** za pomocą odpowiednich śrub ustawić następujące parametry lasera (Rys. 12). Najpierw ustawić T-B na ok. 0 nA, następnie ustawić L-R na ok. 0 nA i w końcu Sum > 18 nA. Następnie wrócić do T-B i ustawić wartość od -55 do -30 nA. Zwracać uwagę aby promień lasera był ustawiony na końcu belki.




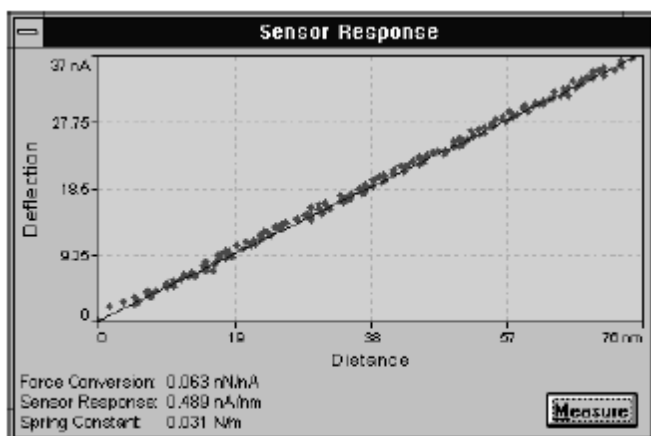
Rys. 12. Śruby justowania lasera w mikroskopie AFM Explorer

11. Ustawić parametry skanowania: zaznaczyć topografię Fwd, Rev i internal sensor Fwd, Rev.




12. Kliknąć na ikonę  obserwując na oscyloskopie zmianę prądu.


13. Sprawdzić 'sensor response' klikając na odpowiednią ikonę i jeśli wykres będzie zbliżony do linii prostej, można rozpocząć skanowanie poprzez kliknięcie na ikonkę .




IDEAL SENSOR RESPONSE CURVE — "TRUE FEEDBACK"

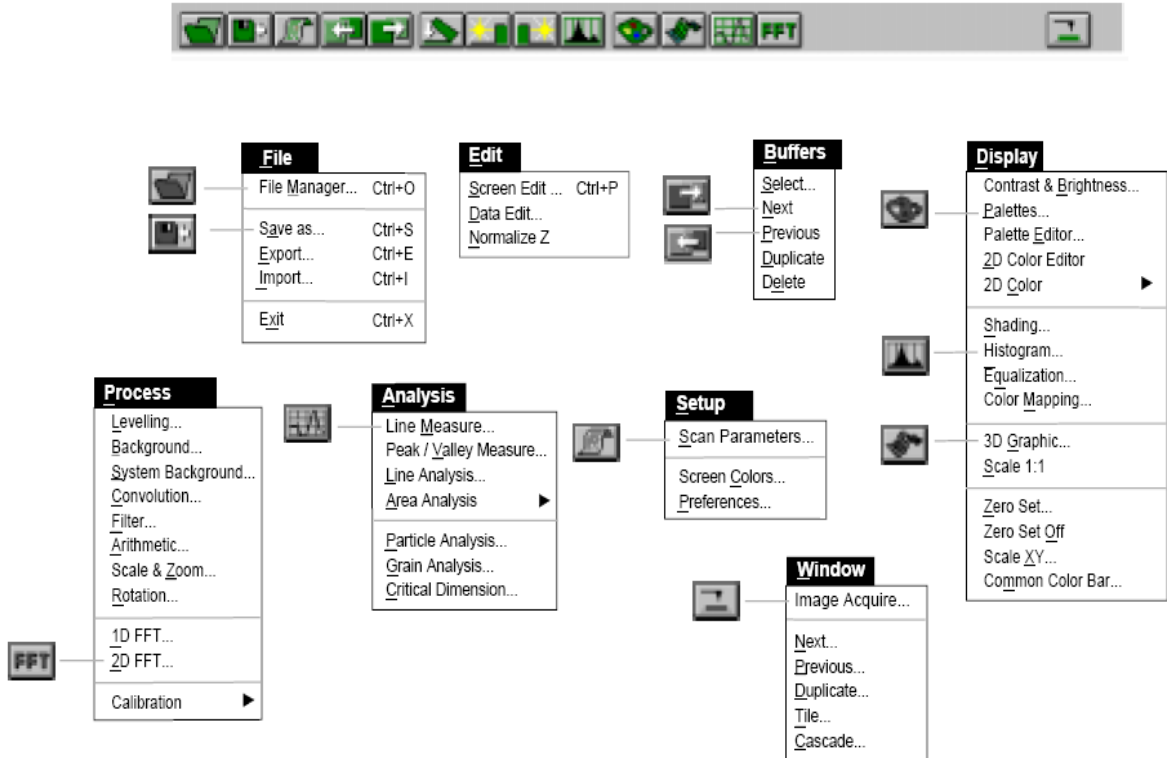
14. Zapisać uzyskane obrazy w folderze wskazanym przez prowadzonego, klikając na ikonę .

15. Wykonać kolejne skany zmniejszając lub zwiększając obszary skanowania i zapisać wyniki.


16. Po zakończonym skanowaniu kliknąć na ikonę  Tip Up. Ostrze podniesie się na bezpieczną odległość nad próbką. Można wtedy zmienić badany obszar i dokonać analizy w innym miejscu. W tym celu należy wrócić do punktu 8 i wykonać wszystkie polecenia opisane w kolejnych punktach.

8.2. Wykonanie analizy uzyskanych obrazów topograficznych

1. W celu przejścia do trybu 'analiza obrazu' naciśnij ikonę ; 
2. Zapoznać się z funkcją ikon



3. Otwórz zarejestrowany obraz klikając na ikonę  **File Manager**

4. Wyplaszcz uzyskany obraz klikając na ikonę  **1st Order, 2D Level**

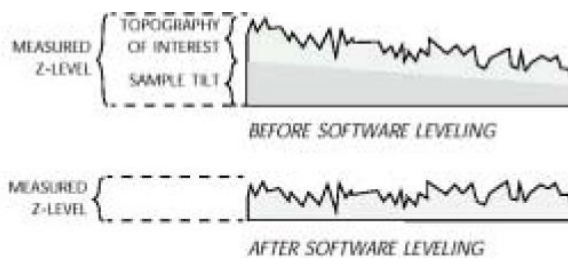


Figure 5-51. Software leveling.

5. Włącz edycję danych i w razie potrzeby usuń błędne linie, punkty, artefakty związane z niestabilnymi warunkami prowadzenia pomiaru lub zakłóceniami, wibracjami.

(prowadzenie obróbki danych wymaga pewnego doświadczenia i należy ją wykonywać w obecności prowadzącego, które które elementy są artefaktami i można je usunąć)



6. W celu zaokrąglenia wartości z wybierz polecenie *Common Color Bar* i w polu *Common Range* wpisz wartość zaokrągloną i możliwie taką samą dla wszystkich próbek. Umożliwi to potem porównywanie obrazów



7. Dokonaj analizy chropowatości (R_a , R_{RMS}) a także H_{sr} , H_{max} wybierając polecenie *Analysis* → *Area Analysis* i zanotuj wyniki, następnie opuść okno.

$$R_a = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N |z_i - \bar{z}| \quad R_{RMS} = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (z_i - \bar{z})^2}$$

8. W celu zapisania obrazu w postaci *.tif wybierz polecenie *Edit* → *Screen Edit* a następnie kliknij na ikonę *Save as...*
9. Opuść Edycję klikając *Exit*
10. W celu przedstawienia obrazu w postaci 3D wybierz *Display* → *3D Graphics*, zaznacz OK, zmniejsz obraz o 50%.
11. W celu zapisania obrazu w postaci *.tif wybierz polecenie *Edit* → *Screen Edit* a następnie kliknij na ikonę *Save as...*
12. Opuść Edycję klikając *Exit* i zamknij zmodyfikowane obraz.
- UWAGA! Nie zapisuj zmodyfikowanych danych, bo utracone zostaną dane wyjściowe.
- Wyniki zapisujemy TYLKO w postaci obrazów *.tif.

9. Opracowanie wyników badań i przygotowanie sprawozdania

UWAGA. Sprawozdanie należy przygotować w czasie trwania zajęć laboratoryjnych i oddać je prowadzącemu do oceny przed zakończeniem zajęć.

W sprawozdaniu należy umieścić następujące punkty:

1. Cel ćwiczenia
2. Wyniki
 - a. Wkleić wydrukowane obrazy AFM.
 - b. W postaci tabeli zestawić wyniki chropowatości (R_a , R_{RMS}) a także H_{sr} , H_{max} , umieszczając również dane statystyczne (odchylenie standardowe, liczba pomiarów).
3. Dyskusja wyników
 - a. Zanalizować uzyskane obrazy topograficzne i wartości chropowatości.
4. Wnioski