

Министерство образования и науки Российской Федерации

САНКТ–ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ

**Приоритетный национальный проект «Образование»
Национальный исследовательский университет**

Н. В. АНДРЕЕВА, П. Г. ГАБДУЛЛИН

**ФИЗИКА И ДИАГНОСТИКА
БИОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СИСТЕМ
ИССЛЕДОВАНИЯ МЕТОДАМИ ЗОНДОВОЙ
МИКРОСКОПИИ**

*Рекомендовано Учебно-методическим объединением
по университетскому политехническому образованию в качестве
учебного пособия для студентов высших учебных заведений,
обучающихся по направлению подготовки магистров
«Техническая физика»*

Санкт-Петербург
Издательство Политехнического университета
2012

УДК 531.1: 53.01: 53.02: 53.07

ББК 30.36Я73

Ф 503

Рецензенты:

Доктор физико-математических наук,
профессор ФТИ им А.Ф. Иоффе *С.Б. Вахрушев*
Кандидат физико-математических наук,
доцент СПбГПУ *М.В. Мишин*

Андреева Н. В., Габдуллин П. Г. **Физика и диагностика биомолекулярных систем. Исследования методами зондовой микроскопии:** учеб. пособие / Н.В. Андреева, П.Г.Габдуллин. – СПб.: Изд-во Политехн. ун-та, 2012. – 179 с.

ISBN

Системно излагаются основы сканирующей зондовой микроскопии. Основное внимание уделяется особенностям исследования биомолекулярных систем. Даются методики работы зондовых микроскопов. Приводится инновационный подход к объективному выбору зондовых методов применительно к специфике объекта исследования. Приводятся сравнительные характеристики и тенденции развития методов исследования сложных биологических объектов.

Предназначено для студентов высших учебных заведений, обучающихся по магистерской программе «Физика и диагностика биомолекулярных систем» направления подготовки магистров «Техническая физика». Пособие может быть использовано при обучении студентов направлений подготовки «Электроника и наноэлектроника», «Химия физика и механика материалов», «Материаловедение и технологии материалов».

Работа выполнена в рамках реализации программы развития национального исследовательского университета «Модернизация и развитие политехнического университета как университета нового типа, интегрирующего мультидисциплинарные научные исследования и надотраслевые технологии мирового уровня с целью повышения конкурентоспособности национальной экономики»

Печатается по решению редакционно-издательского совета
Санкт-Петербургского государственного политехнического университета.

© Андреева Н.В., Габдуллин П.Г. , 2012

© Санкт-Петербургский государственный
политехнический университет, 2012

ISBN

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение.....	4
1. Сканирующая зондовая микроскопия.....	5
2. Сканирующие элементы зондовых микроскопов	13
3. Получение изображений в процессе сканирования.....	24
3.1. Повторное сканирование с увеличением разрешения.....	29
4. Сканирующая туннельная микроскопия.....	32
4.1. Режимы работы туннельного микроскопа.....	39
4.2. Подготовка зондов для туннельной микроскопии.....	40
4.3. Исследования локальной работы выхода.....	46
4.4. Сканирующая туннельная спектроскопия.....	48
4.5. Атомная инженерия.....	54
4.6. Локальное окисление.....	57
4.7. Локальное химическое осаждение.....	58
5. Принцип работы атомно-силового микроскопа.....	60
6. Силовое взаимодействие зонда с поверхностью.....	63
7. Оптическая система регистрации положения зонда	66
8. Система обратной связи.....	70
9. Режимы работы атомно-силового микроскопа	75
9.1. Контактные квазистатические режимы сканирования.....	75
9.2. Динамические режимы сканирования.....	84
10. Высокоскоростные атомно-силовые микроскопы для биологических исследований.....	98
11. Силовая микроскопия пьезоотклика.....	119
11.1. Методика измерений.....	119
11.2. Применение силовой микроскопии пьезоотклика для исследования биомолекулярных процессов.....	125
11.3. Спектроскопические измерения по методике силовой микроскопии пьезоотклика.....	132
12. Трибологические исследования по методикам атомно-силовой микроскопии.....	136
12.1. Микротрибология.....	136
12.2. Нанотрибология.....	162
13. Библиографический список.....	169

ВВЕДЕНИЕ

Современное стремительное развитие науки во многих, казалось бы, не пересекающихся областях, таких как физика, химия, биология, материаловедение, и других, может быть объединено единой задачей, а именно необходимостью применения новых аппаратов, которые могут исследовать физические свойства объектов на наноразмерном уровне. Таким задачам отвечают сканирующие зондовые микроскопы, описанию основных принципов работы и особенностей применения которых и посвящено данное пособие.

Цель учебного пособия — ознакомить читателя с основными современными методами зондовой микроскопии, используемыми в исследовании поверхности различных по своим свойствам твердых тел. Помимо описания общих принципов построения сканирующих зондовых микроскопов, основных их элементов, физических принципов работы туннельного и атомно-силового микроскопов, в пособии приведены специфические методы их использования, например, в атомной инженерии. Данное пособие позволяет понять специфику использования методов атомно-силовой микроскопии при проведении исследований биологических объектов. Подробное описание основных факторов, влияющих на разрешение микроскопов в различных режимах работы, позволяет понять область применимости представленных методов при изучении конкретных физических объектов, научиться правильно, выбирать и применять необходимую в каждом конкретном случае аппаратуру и методику измерений.

Данное пособие предназначено в качестве основного материала к учебной дисциплине «Исследование биомолекулярных систем методами зондовой микроскопии». Кроме того пособие может использоваться как дополнительный материал к дисциплинам «Современные методы диагностики наноструктур», «Физико-химические аспекты наноструктурированных материалов», «Физические основы микро- и нанотехнологий».

1. СКАНИРУЮЩАЯ ЗОНДОВАЯ МИКРОСКОПИЯ

Термин “микроскопия”, который произошел от греческих слов *micros* — мелкий и *scopeo* — рассматриваю, можно определить как процесс изучения предметов с помощью микроскопа. Собственно данный термин и возник вместе с созданием оптического микроскопа, позволившего расширить границы размеров объектов, наблюдаемых глазом человека, до микроскопических масштабов. Объектами микроскопического масштаба называются предметы, размеры которых составляют порядка единиц микрометров, что соизмеримо с длиной волны видимого света (диапазон видимого излучения лежит в пределах 0,4–0,76 мкм или 400–760 нм). Именно такие масштабы размеров рассматриваемых предметов являются минимально возможными для изучения глазами. Как только мы захотим рассмотреть более мелкий объект, рассчитывать на оптический микроскоп не приходится. В силу волновой природы света, подобно тому, как морская волна нахлынет на маленький камушек, никак его не заметит и не изменит своих параметров, так и волна видимого света проходит поверх наноразмерных объектов, не замечая их и не искажаясь.

Аналогия волновых характеристик света с движением воды хороша для качественного описания, если же рассмотреть данный вопрос с количественной точки зрения, то можно построить свои рассуждения исходя из следующих принципов. Посмотрим, насколько близко могут быть расположены два точечных объекта, чтобы их можно было рассмотреть с помощью оптического микроскопа.

Отвлечемся от всех aberrаций, по сути — погрешностей получения изображений, даваемых неидеальностью элементов оптической системы, и пусть все лучи от некоторой произвольно выбранной точки P (см. рис. 1) доходят до изображения T за одно и то же время.

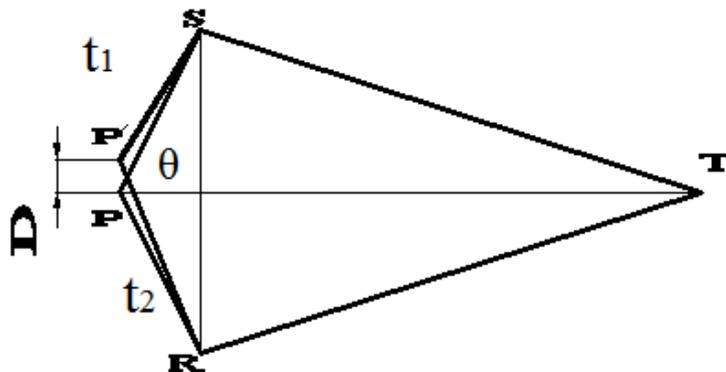


Рис. 1. Разрешающая способность оптической системы:

P, P' — точки для наблюдения; D — расстояние между точками P и P' ; S, R — крайние точки линзы; T — точка наблюдения; θ — угол наблюдения; t_1 и t_2 — времена, за которые свет проходит от точки P' до точек S и R соответственно

Строго говоря, из-за несовершенства оптической системы нельзя утверждать, что время прохождения всех лучей одинаково, но сейчас мы этим пренебрегаем. Возьмем еще одну близлежащую точку P' и посмотрим, различаются ли в пространстве их изображения. Другими словами, сможем ли мы различить изображения точки P и точки P' ?

Формально, с точки зрения геометрической оптики, изображения рассматриваемых точек будут находиться в разных местах пространства, но не окажутся ли они настолько близкими, что сольются в одну точку? Требование, чтобы вторая точка давала изображение, отличное от первого, сводится к условию: времена прохождения двух крайних лучей $P'RT$ и $P'ST$ от точки P' до изображения первой точки T должны быть *различными*. В противном случае свет от P' сфокусируется в точке T и изображения совпадут. Определим теперь, насколько должны отличаться эти времена, чтобы можно было сказать, что точки P и P' имеют разные фокусы и их изображения различимы.

Разрешающая способность любого оптического устройства определяется следующим правилом: изображения двух точечных источников могут быть различимы, если времена прохождения крайних лучей от одного источника к изображению второго отличаются от времени прохождения к собственному изображению более чем на один период. Для этого необходимо, чтобы разность времен прохождения верхнего и нижнего крайних лучей к чужому изображению была больше некоторой величины, примерно равной периоду колебания световой волны:

$$t_2 - t_1 > \frac{1}{\nu},$$

где ν — частота света (число колебаний в секунду, или скорость света, деленная на длину волны).

Обозначим расстояние между точками через D , а половину угла, под которым видна линза из точки P , через θ ; тогда это равносильно утверждению:

$$D > \left(\frac{\lambda}{n}\right) \cdot \sin \theta.$$

где n — показатель преломления в точке P , а λ — длина волны. *Отсюда размеры самого малого объекта, который мы можем увидеть, оказываются порядка длины волны света.*

Желание изучить предметы меньших масштабов привели к попыткам использования более коротковолнового излучения — ультрафиолета и рентгена. Однако такое излучение гораздо сложнее фокусировать, кроме того, оно высокоэнергетично, а значит, может разрушить изучаемый объект при взаимодействии с ним. Корпускулярно-волновой дуализм микрочастиц способствовал созданию электронного и ионного микроскопов, в которых “рассматривание” происходит с помощью электронов или ионов. Длина волны λ таких частиц, называемая длиной волны де Бройля, связана с их импульсом p , соответствующему энергии E следующим выражением:

$$\lambda = h/p,$$

где h — постоянная Планка. Так, для электронов с энергией порядка 150 эВ, длина волны де Бройля составляет величину в 0,1 нм, соответственно, используя такое излучение, можно «разглядеть» атомарное строение изучаемого объекта. И хотя глазами мы не видим ни ультрафиолет, ни рентген, ни электроны, принцип получения изображения абсолютно аналогичен тому, по которому действует оптический микроскоп: зондирующее излучение попадает на объект, отражается и фокусируется в регистрирующей системе.

Принцип получения изображения в зондовом микроскопе совершенно иной. Он напоминает поведение слепого человека, который, идя по улице, определяет с помощью трости рельеф тротуара и наличие препятствий на нем. Исследуя рельеф поверхности зондовым методом, мы, фактически, делаем то же самое: медленно передвигаясь по поверхности образца «ощупываем» каждый его участок зондом и таким образом делаем вывод о неровности его поверхности.

В общем случае «ощупывание» выглядит следующим образом. Пусть у нашего объекта имеется некое свойство, которое мы хотим измерить. Тогда необходимо подобрать зонд, чувствительный к выбранному свойству, привести его в контакт с изучаемым образцом и измерить реакцию зонда. Затем перейти в следующую точку и повторить измерение. Из информации, полученной в каждой отдельной точке, складывается распределение интересующего нас свойства по всей поверхности образца. Информация при этом выводится в виде графического кадра по следующему принципу (для простоты описания будем считать изображение черно-белым). Максимальному значению свойства присваивается белый цвет, минимальному — черный, промежуточные значения соответствуют промежуточным оттенкам в градации палитры. Таким образом, принцип работы сканирующего зондового микроскопа (СЗМ) основан на переводе тактильных ощущений в визуальные образы.

Структурную схему современного СЗМ можно представить состоящей из следующих функциональных компонентов (см. рис. 2): 1 — зонд; 2 — образец; 3 — прецизионные двигатели перемещения по

8

трем координатам x , y , z , в качестве которых чаще всего выступают пьезодвигатели, для перемещения зонда над поверхностью исследуемого образца; 4 – генератор развертки, подающий напряжения на двигатели x и y , обеспечивающие сканирование зонда в горизонтальной плоскости; 5 – электронный сенсор, детектирующий величину локального взаимодействия между зондом и образцом; 6 – компаратор, сравнивающий текущий сигнал в цепи сенсора $V(t)$ с изначально заданным V_S , и, при его отклонении, вырабатывающий корректирующий сигнал V_{fb} ; 7 – электронная цепь обратной связи (ОС), управляющая положением зонда над образцом по оси z ; 8 – компьютер, управляющий процессом сканирования и получением изображения 9.

Процесс получения изображения в сканирующем зондовом микроскопе имеет сходство с движением электронного луча по экрану в электроннолучевой трубке телевизора. Зонд движется вдоль линии (строки) сначала в прямом, а потом в обратном направлении, например, с помощью двигателя « x », (строчная развертка). Затем переходит на следующую строку с помощью двигателя « y » (кадровая развертка).

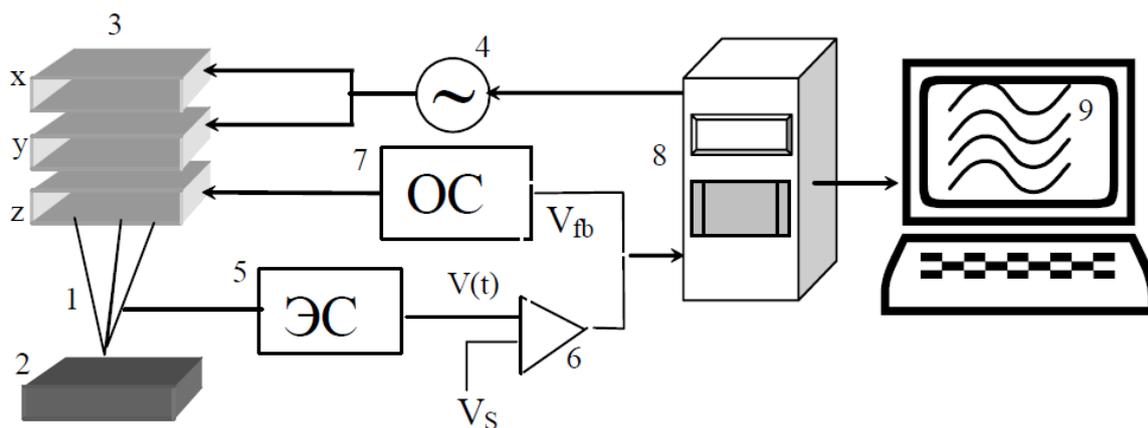


Рис. 2. Схема СЗМ: 1 – зонд; 2 – образец; 3 – двигатели x , y , z ;
 4 – генератор развертки x , y ; 5 – сенсор; 6 – компаратор;
 7 – цепь обратной связи; 8 – компьютер;
 9 – изображение $Z(x,y)$

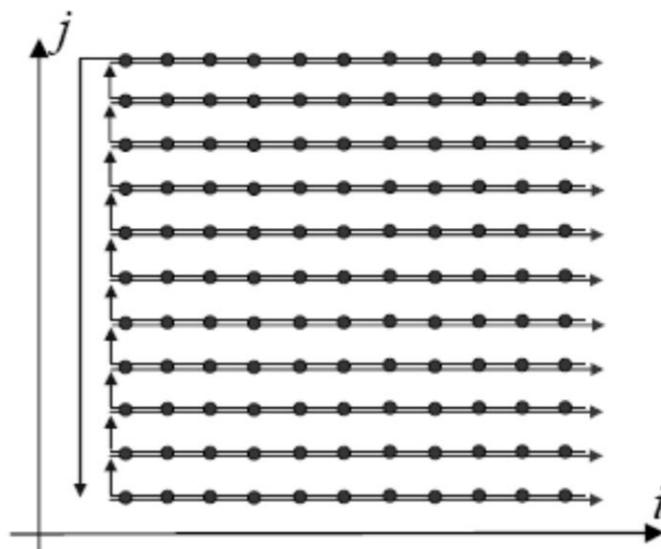


Рис. 3. Схематическое изображение процесса сканирования.

Управляющий сигнал двигателя «z» в цепи обратной связи, который отслеживает и поддерживает положение зонда над образцом в каждой точке сканирования, записывается в память компьютера в виде функции $Z = f(x, y)$. Информация, полученная с помощью сканирующего зондового микроскопа, хранится в виде СЗМ кадра — двумерного массива (матрицы) целых чисел A_{ij} . Именно эта функция $Z(x, y)$, несущая в себе обработанную информацию, получаемую от электронного сенсора, и является описанием профиля исследуемой поверхности.

Направление прямого хода сканера соответствует перемещению слева направо. Затем, после возврата в начальное положение строки, происходит перемещение вверх. Регистрация информации производится в точках на прямом проходе строчной развертки.

Визуализация СЗМ кадров производится средствами компьютерной графики, в основном, в виде трехмерных (3D) и двумерных яркостных (2D) изображений.

При 2D визуализации каждой точке поверхности $Z = f(x, y)$ ставится в соответствие определенный цвет. Наиболее широко используются градиентные палитры, в которых раскраска

изображения производится тоном определенного цвета в соответствии с высотой точки поверхности. На рис. 4 для примера приведено $2D$ изображение участка исследуемой поверхности. Изменение высоты рельефа передается градиентом палитры серого. На рис. 5 — пример трехмерного изображения поверхности.

В зависимости от природы взаимодействия «зонд-образец» различают: сканирующий туннельный микроскоп (СТМ, детектируется туннельный ток), сканирующий силовой микроскоп (ССМ, детектируется силовое взаимодействие), ближнепольный сканирующий оптический микроскоп (БСОМ, детектируется электромагнитное излучение) и тому подобные. Сканирующая силовая микроскопия в свою очередь подразделяется на атомно-силовую микроскопию (АСМ), магнитно-силовую микроскопию (МСМ), электро-силовую микроскопию (ЭСМ) и другие, в зависимости от вида силового взаимодействия.

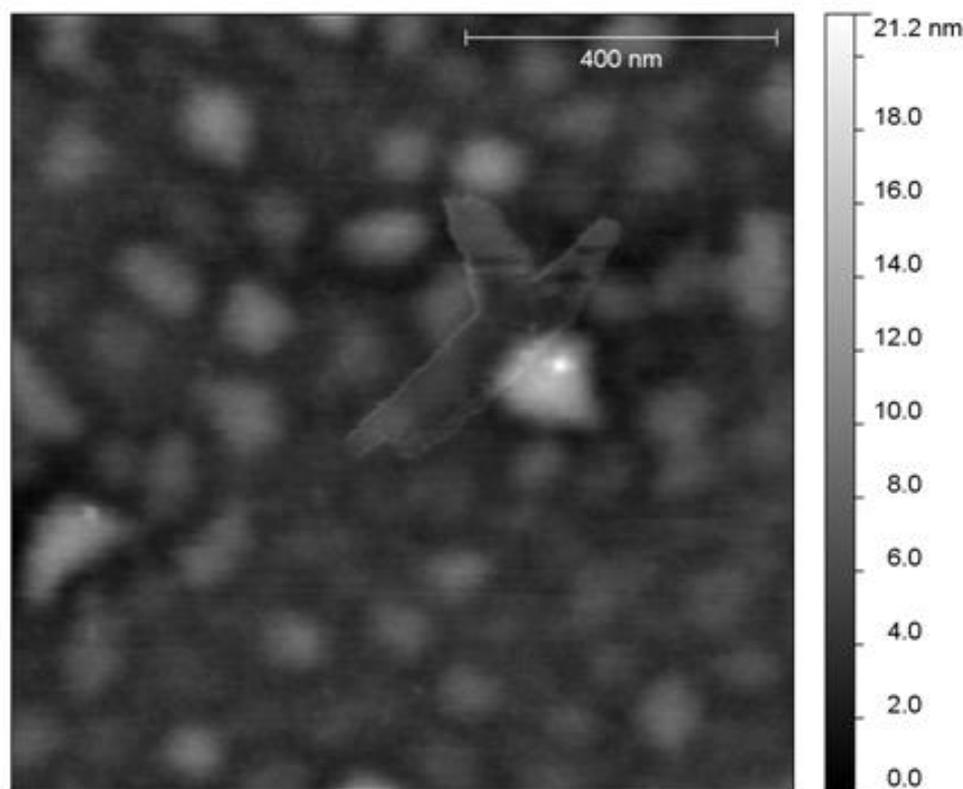


Рис. 4. Яркостное $2D$ изображение поверхности

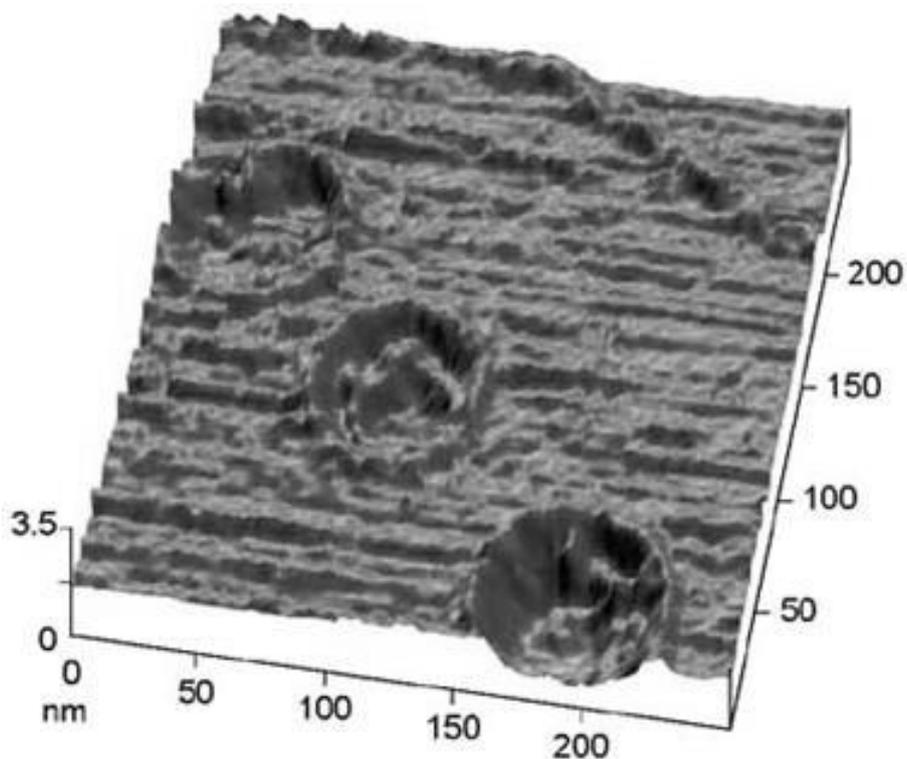


Рис. 5. Пример 3 *D* изображения поверхности

При всей своей принципиальной простоте, техническая реализация СЗМ на основе любого вида взаимодействия не столь тривиальна. Очевидно, что латеральное разрешение (то есть разрешение в плоскости $X-Y$) полученного изображения будет напрямую зависеть от размеров зонда. Кроме того, необходимо контролировать рабочее расстояние зонд–образец и осуществлять перемещения зонда в плоскости образца с точностью на уровне ангстремов. Необходимо на том же ангстремном уровне обеспечивать виброустойчивость всех механизмов крепления образца и перемещения зонда. Необходимо обеспечить максимальную стабильность контакта зонд–образец, минимизировать собственные шумы управляющей и регистрирующей аппаратуры и решить еще множество сопутствующих технических проблем для получения атомарного разрешения. Описание некоторых решений основных проблем получения качественных изображений в СЗМ будет обсуждено ниже на конкретных примерах.

2. СКАНИРУЮЩИЕ ЭЛЕМЕНТЫ ЗОНДОВЫХ МИКРОСКОПОВ

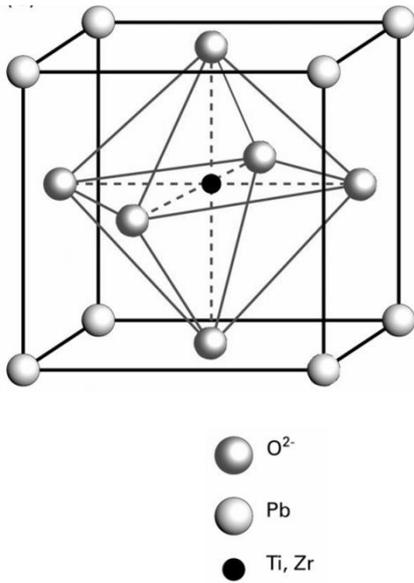
Одним из основных, определяющих получаемое разрешение прибора, элементов сканирующих зондовых микроскопов являются прецизионные двигатели перемещений. В данной главе рассматриваются основные типы таких двигателей, принципы их работы и основные особенности работы в качестве элементов современных микроскопов.

Для контроля перемещений образца с нанометровой точностью в СЗМ используются пьезосканеры. Сканеры изготавливаются из пьезокерамики — поляризованного поликристаллического материала, получаемого путем спекания порошков из кристаллических сегнетоэлектриков. При приложении внешнего электрического поля пьезокерамика способна изменять свои размеры вследствие обратного пьезоэффекта. Наиболее часто в качестве материала для пьезосканеров используется цирконат–титанат свинца (*PZT* или ЦТС керамика) (ЦТС) — твердый раствор титаната свинца и цирконата свинца с общей формулой $Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3$.

ЦТС имеет структуру перовскита¹. При температурах выше температуры Кюри, элементарная ячейка ЦТС – кубическая (рис. 6, а), ниже температуры Кюри происходит деформация кубической ячейки в тетрагональную (рис. 6, б) и у кристалла появляется собственный электрический дипольный момент или спонтанная поляризация, то есть кристалл становится пьезоэлектрическим.

¹ Структура типа перовскита $CaTiO_3$ характерна для высокотемпературной параэлектрической фазы обширного семейства соединений ABX_3 . В элементарной ячейке перовскита ионы титана занимают вершины, ионы кислорода помещаются в середины ребер, а ион кальция — внутри ячейки. Элементарная ячейка — кубическая. Пространственная группа *Pm3m*.

а)



б)

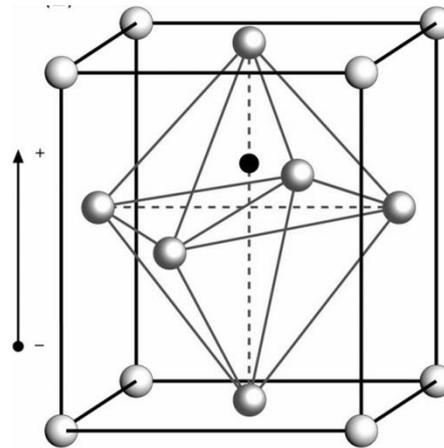


Рис. 6. Элементарная ячейка ЦТС:
 а) кубическая, выше температуры Кюри,
 б) тетрагональная, ниже температуры Кюри [1]

При спекании порошка из кристаллов ЦТС образуется неполяризованная керамика — кристаллографические оси отдельных зерен которой ориентированы случайным образом, каждый кристаллит обладает сложной доменной структурой, образованной совокупностью электрических диполей (рис. 7.1), а полная спонтанная поляризация равна нулю. Пьезокерамика получается в процессе поляризации, во время которого под действием электрического поля и высокой температуры происходит ориентирование электрических диполей неполяризованной керамики вдоль направления приложенного поля (рис. 7.2). После выключения поля и остывания эта ориентация сохраняется и керамика приобретает полярную анизотропию (рис. 7.3), то есть обладает остаточной поляризацией, вектор которой соразориентирован вдоль заданного в процессе поляризации направления.

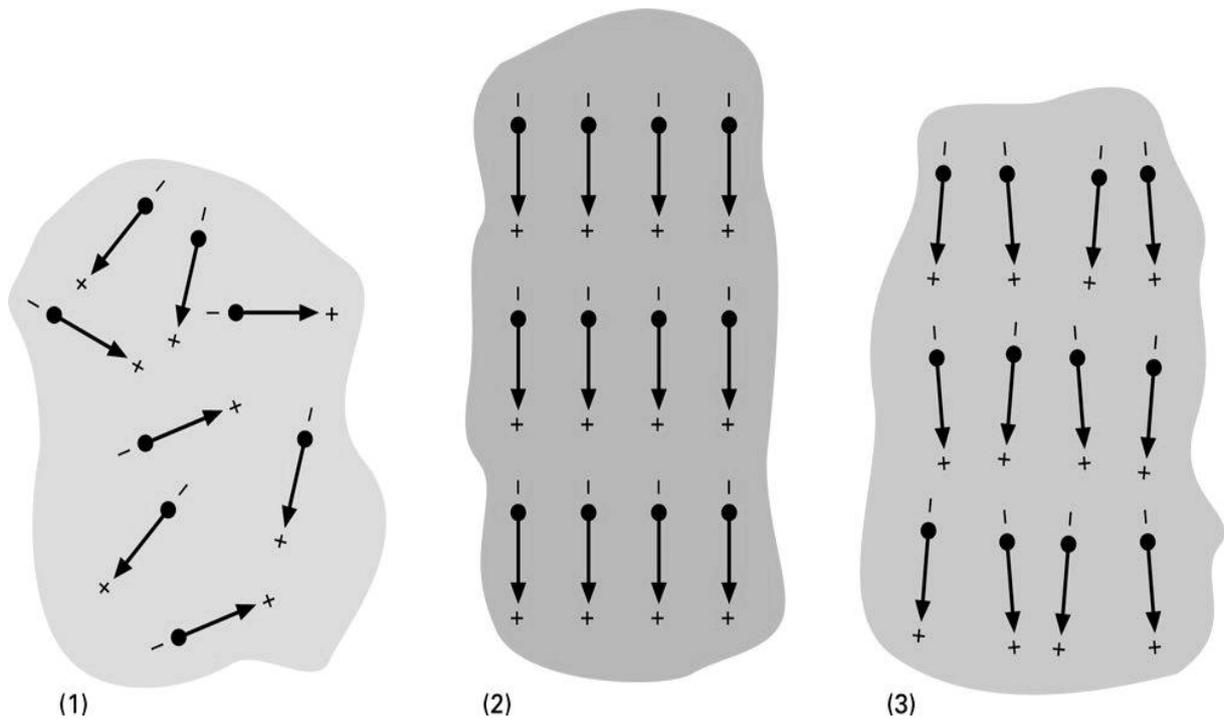


Рис. 7. 1) Неполаризованная керамика, 2) Ориентация диполей при поляризации керамики. 3) Остаточная поляризация керамики [1]

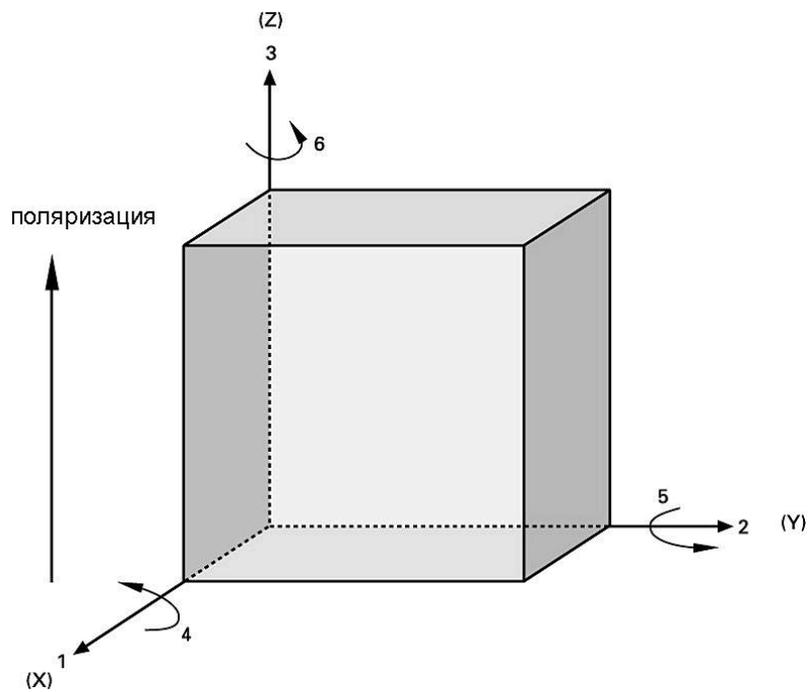


Рис. 8. Обозначение направлений для описания пьезоэлектрических свойств [1]

Полярная анизотропия пьезокерамики означает зависимость пьезоэлектрических свойств от направления. Для обозначения направлений вводятся 6 осей (рис. 8): оси 1, 2 и 3 соответствуют осям X , Y , Z правосторонней ортогональной системы координат, оси 4, 5 и 6 определяют вращение.

Уравнение обратного пьезоэффекта для кристаллов имеет вид:

$$u_{ij} = d_{ijk} E_k,$$

где u_{ij} – тензор деформации; d_{ijk} – компоненты тензора пьезоэлектрических коэффициентов; E_k – компоненты электрического поля.

Для пьезокерамики вид тензора пьезоэлектрических коэффициентов упрощается, отличными от нуля становятся три компоненты: d_{33} , d_{31} , d_{15} , характеризующие продольные, поперечные (по отношению к вектору поляризации) и сдвиговые деформации. Двойная индексация пьезоэлектрических коэффициентов показывает соотношение между электрическими и механическими параметрами. Так, например, при приложении электрического поля вдоль оси 3 (ось поляризации), индекс d_{33} означает изменение размеров вдоль этой же оси, индекс d_{31} указывает на изменение размеров вдоль оси 1.

В настоящее время для СЗМ наиболее распространены две конструкции пьезосканеров: пьезотрубка и «наборный блок» (*stack*) из пьезоэлементов.

Пьезотрубка представляет собой монолитную тонкостенную керамическую трубку (рис. 7, а), на внутреннюю и внешнюю поверхность которой нанесены серебряные электроды. Приложение напряжения между внутренним и внешним электродом приводит к аксиальному и радиальному изменению размеров трубки за счет обратного пьезоэффекта. Изменение размеров можно оценить по формуле:

$$\Delta L \approx d_{31} L \frac{U}{d},$$

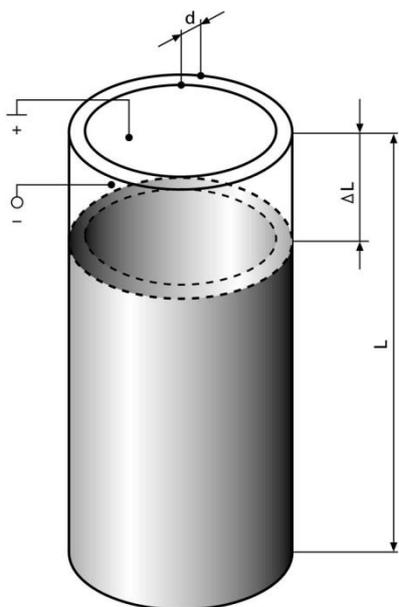
где d_{31} — пьезоэлектрический коэффициент вдоль направления, ортогонального оси поляризации (м/В); L — длина пьезокерамической трубки (м); U — прикладываемое к трубке напряжение (В); d — толщина стенки пьезотрубки (м).

Радиальное смещение является результатом суперпозиции изменения толщины стенки пьезотрубки и ее радиальных размеров:

$$\frac{\Delta r}{r} \approx d_{31} \frac{U}{d} \text{ и } \Delta d \approx d_{33} U,$$

где r — радиус пьезотрубки; Δd — изменение толщины стенки пьезотрубки; d_{33} — пьезоэлектрический коэффициент в направлении оси поляризации трубки; d_{31} — пьезоэлектрический коэффициент вдоль направления, ортогонального оси поляризации.

а)



б)

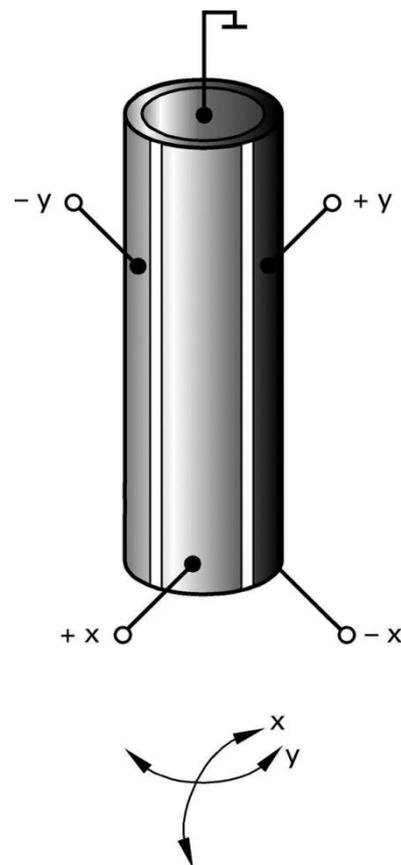


Рис. 9. а). Конструкция пьезотрубки.
б). Принцип работы пьезотрубки [1]

Внешний электрод разделен на четыре секции по образующим цилиндра (рис. 9, б), подача противофазных напряжений на противоположные секции внешнего электрода относительно внутреннего приводит к изгибу пьезотрубки в соответствующем направлении. Изгиб пьезотрубки происходит за счет утолщения стенки трубки на одной секции цилиндра и сужения стенки на противоположной секции. При этом утолщение стенки сопровождается укорочением длины соответствующей секции, тогда как сужение стенки приводит к ее удлинению.

Наборный блок состоит из стопки керамических дисков, разделенных металлическими электродами (рис. 10). Толщина дисков может варьироваться от 25 мкм до 1 мм.

Смещение пьезостэка (наборного блока из пьезоэлементов) можно оценить по формуле:

$$\Delta L \approx d_{33} n U,$$

где d_{33} — пьезоэлектрический коэффициент вдоль направления поляризации (м/В); n — количество дисков в стопке; U — прикладываемое напряжение (В).

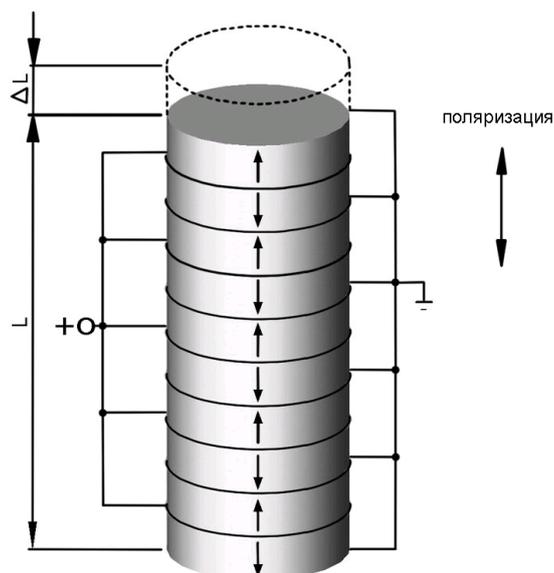


Рис. 10. Конструкция и принцип работы сканера в виде наборного блока из пьезоэлементов [1]

В зависимости от типа деформации пластин стэка различают следующие конструкции пьезостэков (рис. 11): стэки, работающий за счет продольных деформаций пластин, стеки, работающие за счет поперечных деформаций пластин; и стэки, работающие на основе сдвиговых деформаций пластин.

Тип стэка	Деформация пьезокерамики	Конструкция пьезостэка
Продольный (d_{33})		
Поперечный d_{31}		
Сдвиговый d_{15}		

Рис. 11. Типы пьезостэков

В стэках, работающих за счет продольных деформаций пластин, поле прикладывается в направлении поляризации, за изменение продольных размеров пластины ΔL отвечает пьезоэлектрический коэффициент d_{33} . Следует иметь в виду, что продольная деформация пластины всегда сопровождается поперечной деформацией вдоль направления, ортогонального оси поляризации (пьезоэлектрический коэффициент d_{31}). В зависимости от того, какая деформация используется в конструкции пьезостэка — продольная или поперечная, различают продольный и поперечный типы пьезостэков, управляющее поле в обоих случаях прикладывается вдоль направления поляризации. В стэках, работающих за счет сдвиговых деформаций, управляющее поле прикладывается ортогонально направлению поляризации, за сдвиговую деформацию пластины отвечает пьезоэлектрический коэффициент d_{15} .

По сравнению с пьезотрубками огромными преимуществами пьезосканеров на основе наборного блока из пьезоэлементов являются высокая надежность стэка (выдерживают до 10^{10} рабочих циклов), обеспечение большего рабочего диапазона перемещений сканера (до 500 мкм) с нанометровой точностью.

Деформация пьезокерамики является сложной функцией внешнего электрического поля

$$u_{ij} = d_{ijk}E_k + \alpha_{ijkl}E_kE_l + \dots$$

где u_{ij} — тензор деформации; d_{ijk} — линейные модули пьезоэффекта; α_{ijkl} — квадратичные модули пьезоэффекта; E_k — компоненты электрического поля.

В общем случае (особенно при больших значениях управляющих полей) пьезокерамики характеризуются нелинейной зависимостью деформации от поля (или от приложенного управляющего напряжения).

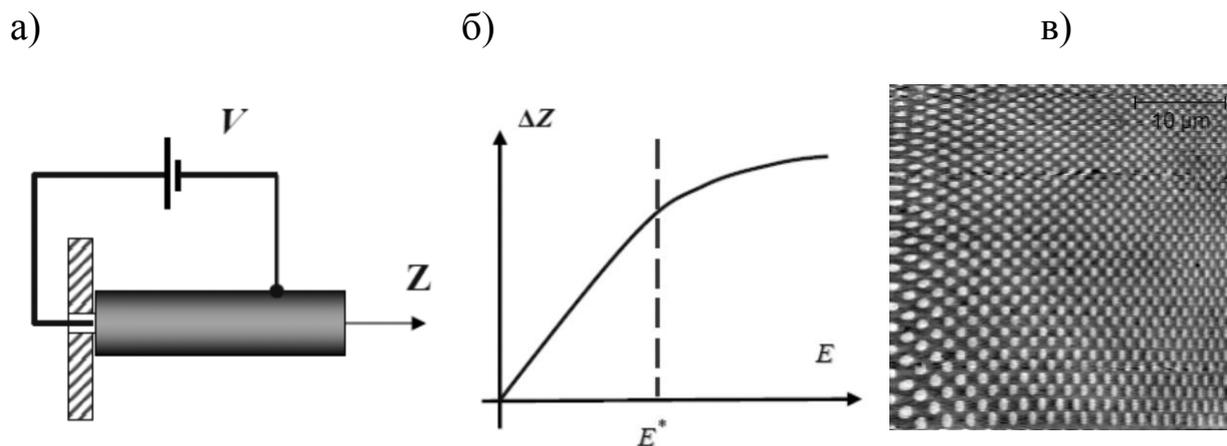


Рис. 12. а) Нелинейность пьезоэлектрических свойств пьезокерамики [2]. б) Зависимость смещения пьезокерамики от величины приложенного поля [2]. в) Топография калибровочной решетки, полученная при сканировании, видна нелинейность в направлениях OX , OY , выраженная в изменении формы и размеров элементарных ячеек решетки, которые на самом деле одинаковы

На рис. 12 в качестве примера приведена зависимость величины смещения пьезотрубки в направлении Z от величины приложенного электрического поля.

Типичные значения полей E^* , при которых начинают сказываться нелинейные эффекты, составляют порядка 100 В/мм. Поэтому для корректной работы сканирующих элементов обычно используются управляющие поля в той рабочей области керамики, где изменение величины приращения ΔZ в зависимости от приложенного электрического поля остается линейной ($E < E^*$).

Гистерезис пьезокерамики — это неоднозначность зависимости удлинения от направления изменения электрического поля. Это приводит к тому, что при одних и тех же управляющих напряжениях пьезокерамика оказывается в различных точках траектории в зависимости от направления движения (от направления приложенного электрического поля) (рис. 13).

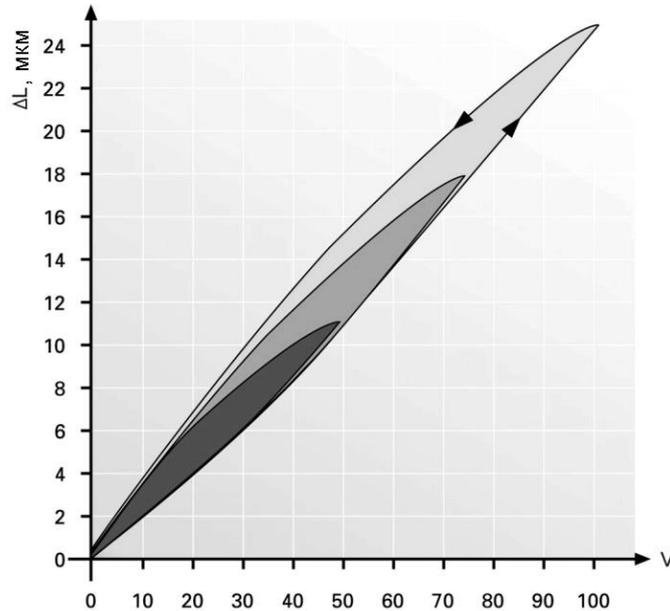


Рис. 13. Гистерезис пьезоэлектрических свойств пьезокерамики [1]

Гистерезис проявляется сильнее при увеличении управляющего электрического поля. Так, например, для небольших величин управляющего поля, относительная нелинейность удлинения сканера, вызванная гистерезисом, составляет порядка 2 %, и может увеличиваться до 10–15 % при повышении величины управляющего электрического поля.

Однако с данной проблемой можно справиться. В системах с закрытой петлей обратной связи (подробнее будет описано далее), гистерезис полностью скомпенсирован за счет обработки дополнительного сигнала местоположения сканера и коррекции его перемещения.

Крип (от *creep* — ползучесть) — запаздывание реакции на изменение величины управляющего электрического поля (рис. 14). За крип отвечают те же свойства пьезокерамики, что и за гистерезис, а именно остаточная поляризация. При изменении величины управляющего поля, остаточная поляризация проявляется в медленном изменении размеров керамики. Крип можно описать следующим уравнением:

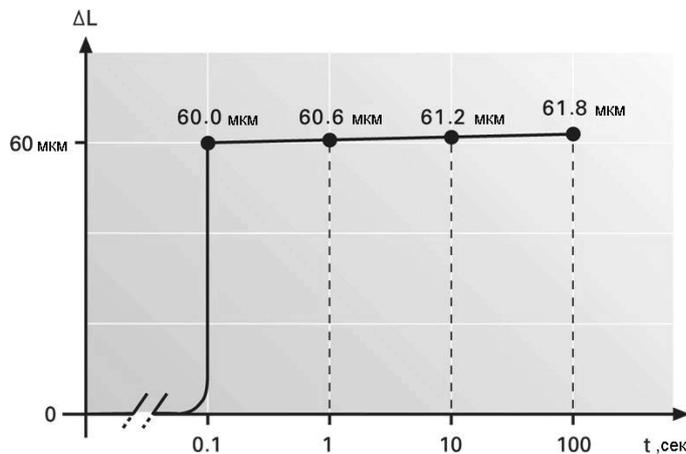
$$\Delta L(t) \approx \Delta L_{t=0.1} \left[1 + \gamma \lg \left(\frac{t}{0.1} \right) \right],$$

где t — время; $\Delta L(t)$ — смещение керамики во времени; $\Delta L_{t=0.1}$ — смещение через 0,1 сек после изменения величины управляющего поля; γ — крип-фактор, величина которого определяется конструкцией сканера.

На практике, величина крипа составляет несколько процентов к линейному изменению размеров, задаваемому управляющим электрическим полем.

Крип приводит к тому, что в СЗМ изображениях наблюдаются геометрические искажения, связанные с этим эффектом. Особенно сильно крип сказывается при выводе сканера в заданную точку для проведения локальных измерений и на начальных этапах процесса сканирования. Для уменьшения влияния крипа керамики применяются временные задержки в указанных процессах, позволяющие частично скомпенсировать запаздывание сканера

а)



б)

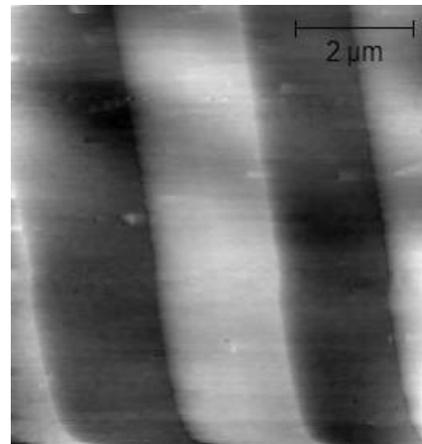


Рис. 14. Крип пьезокерамики. а) Зависимость деформации от времени [1]. б) Топография калибровочной решетки, демонстрирующая крип пьезосканера вначале сканирования (ступени решетки изогнуты по вертикали внизу скана)

3. ПОЛУЧЕНИЕ ИЗОБРАЖЕНИЙ В ПРОЦЕССЕ СКАНИРОВАНИЯ

Специфика получения изображений в СЗМ связана именно с необходимостью получения профиля поверхности на нанометровом уровне, когда любое минимальное локальное возмущение может привести к полной потере получаемых данных. Либо, когда общий перепад высоты по всему получаемому кадру превышает высоты изучаемых неоднородностей на отдельных участках. Практически для любого типа СЗМ существует возможность коррекции получаемых кадров непосредственно в процессе сканирования. К стандартным процедурам улучшения качества получаемых изображений относятся медианная фильтрация и выравнивание кадра вдоль или поперек строки сканирования.

Алгоритм медианной фильтрации следующий. Сначала берутся первые три точки строки. Значения регистрируемого $Z(x,y)$ этих точек выстраиваются в ряд по возрастанию, из которого выбирается второе по величине в этом ряду значение $Z(x,y)$, являющееся решением, оно станет первой точкой отфильтрованной строки (см. рис. 15). Далее производится сдвиг на одну точку, то есть берутся следующие три точки, начиная со второй, выстраиваются в ряд по возрастанию, второе в этом ряду будет второй точкой отфильтрованной строки. Так профильтровывается вся строка.

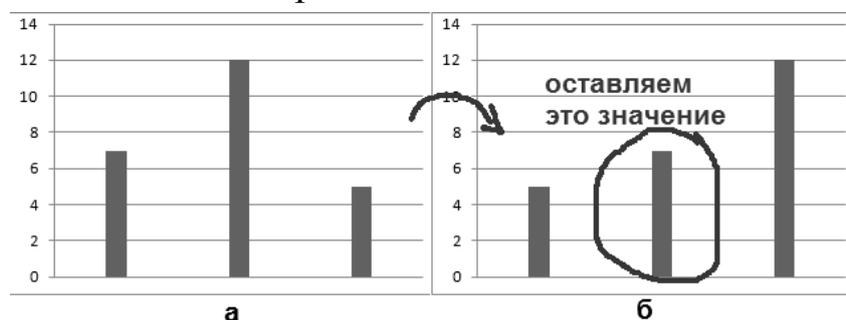


Рис. 15. Процесс медианной фильтрации. Исходные данные (а) выстраиваются по возрастанию, и оставляется значение, которое оказалось посередине (б)

Медианная фильтрация хорошо устраняет случайные выбросы высот рельефа поверхности по $Z(x,y)$ вверх и вниз, так как значение их координаты $Z(x,y)$ всегда находится либо на первом, либо на последнем месте в ряду возрастания. Включать эту фильтрацию надо тогда, когда на кадре видны точечные выбросы (так называемый импульсный шум). Пример эффективной фильтрации отсканированного изображения после включения кнопки медианной фильтрации показан на рис. 16.

Включение режима поперечного усреднения выравнивает строчки в направлении, перпендикулярном направлению сканирования.

Делается это следующим образом. Для каждой строчки вычисляется средняя линия — прямая линия, сумма квадратов расстояний всех точек строки до которой минимальна. Затем программа так поднимает или опускает строчки, чтобы средняя линия у них была одинакова.

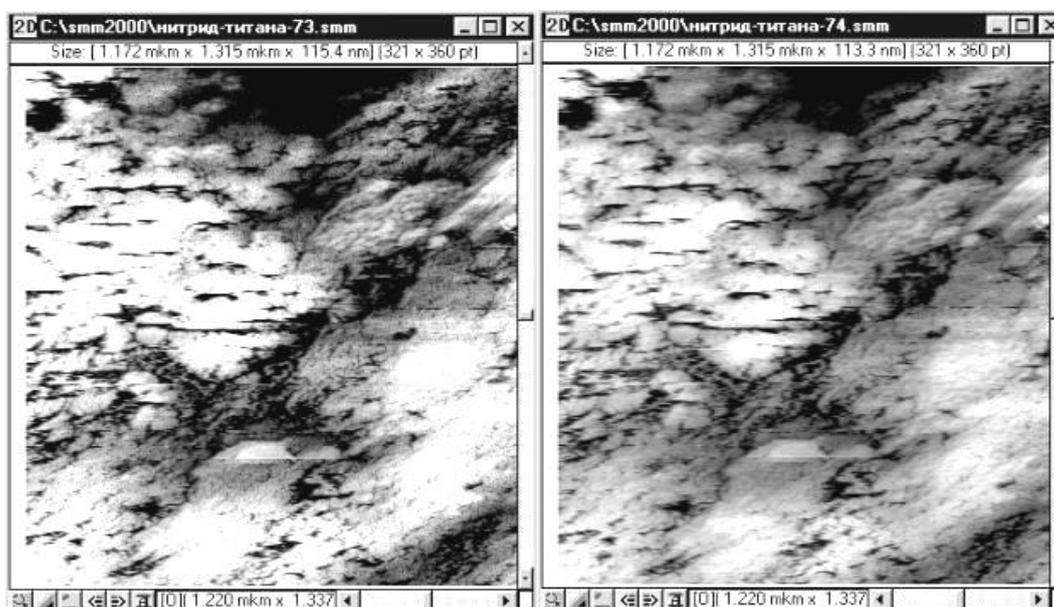


Рис. 16. Кадры, снятые без включения к медианной фильтрации (слева) и с включенной фильтрацией — полезная работа фильтра по устранению мелкого дробового шума [3]

Высота средней линии может отличаться у разных строчек по нескольким причинам:

1) под текущую строчку сканирования попался высокий/низкий объект (частица или пора) с резкой границей;

2) идет общий подъём/спуск рельефа образца поперёк строчек сканирования.

В случае попадания объекта выравнивание строчек кадра приводит к искажению — боковым полосам в стороны от этого объекта (см. рис. 17), так как алгоритм изменяет высоту всей строчки. На таких объектах поперечное выравнивание лучше не включать.

В случае общего наклона (подъёма/спуска) поперек строчек сканирования выравнивание средних линий строчек кадра оказывает полезную услугу, фактически устраняя этот наклон. Это полезно, потому что при устранении общего наклона поверхности на объекты, находящиеся на ней, приходится больше градаций палитры, и они лучше просматриваются (см. рис. 18).

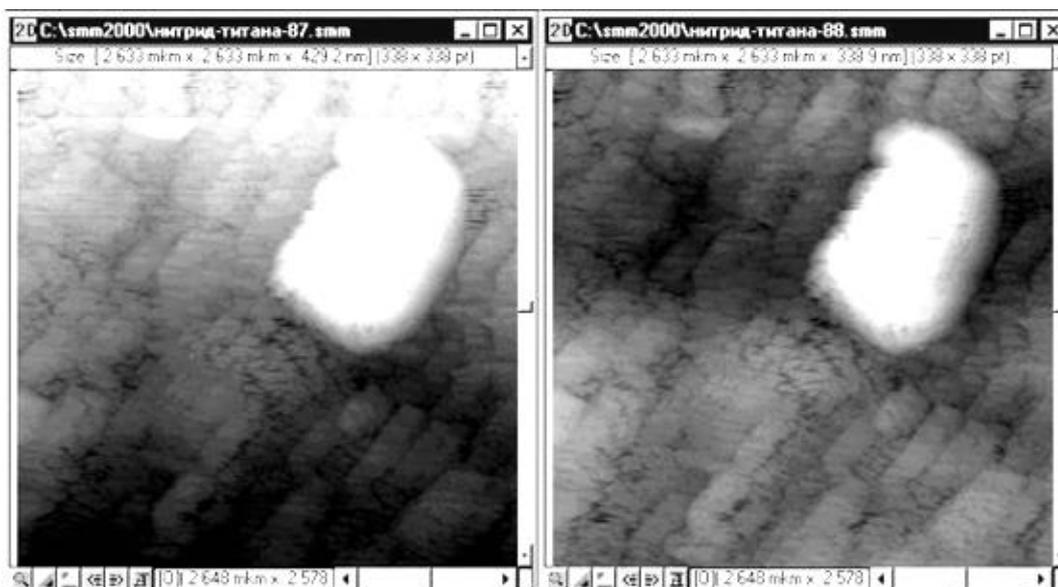


Рис. 17. Кадры, снятые без включения режима поперечного выравнивания и с включённым режимом (справа).

Происходит искажение кадра — дополнительное опускание тех строчек кадра, на которых попался крупный одиночный объект (нижние кадры) [3]

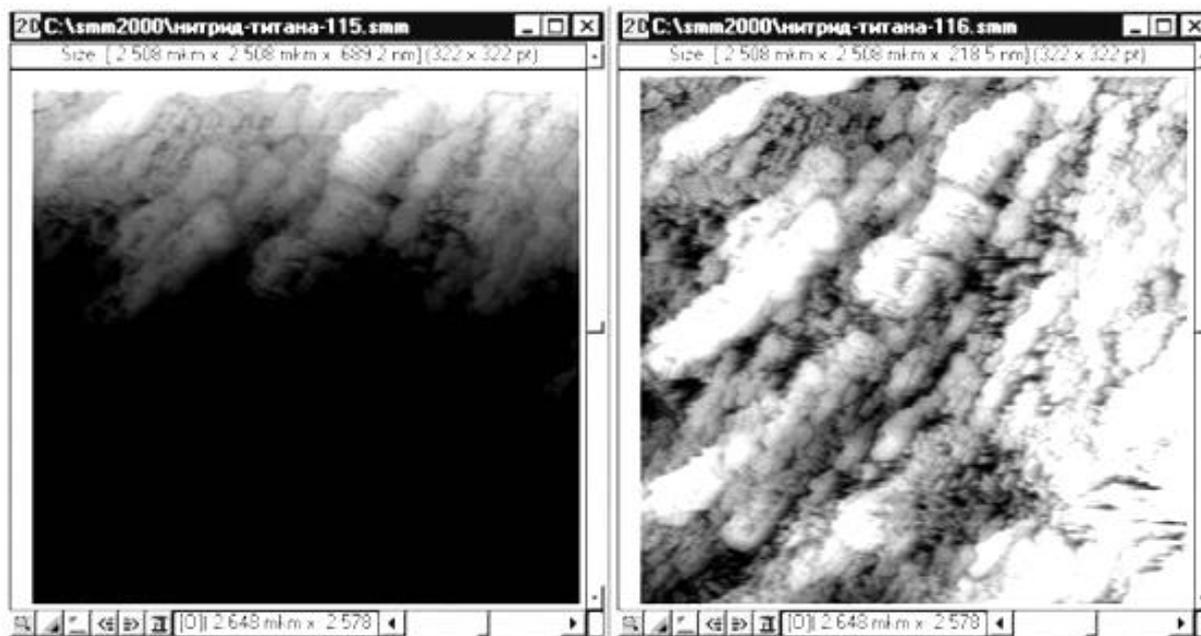


Рис. 18. Кадры, снятые без включения режима поперечного выравнивания и с включённым режимом (справа) — полезная работа по устранению наклона, перпендикулярного линиям сканирования [3]

Механизм строчного выравнивания устраняет наклон вдоль строчек сканирования. Этот алгоритм действует для каждой строчки по отдельности. Для каждой строчки строится средняя линия и вычисляется ее угол наклона. После чего вся текущая строчка кадра поворачивается так, чтобы угол наклона ее средней линии стал равен нулю.

В большинстве случаев алгоритм устранения строчного наклона работает с большой пользой, так как уменьшает разброс высот в кадре на долю, связанную с наклоном вдоль строчек сканирования, и градации палитры приходятся на сами объекты (см. рис. 19). Однако, как и в случае алгоритма поперечного выравнивания, попадание выдающегося по высоте объекта на краю строчки сканирования (в начале или в конце) приводит к искажению изображения. Алгоритм выравнивания пытается устранить дополнительный наклон средней линии, который вызван появлением этого объекта, и поворачивает строчку слишком сильно (см. рис. 20).

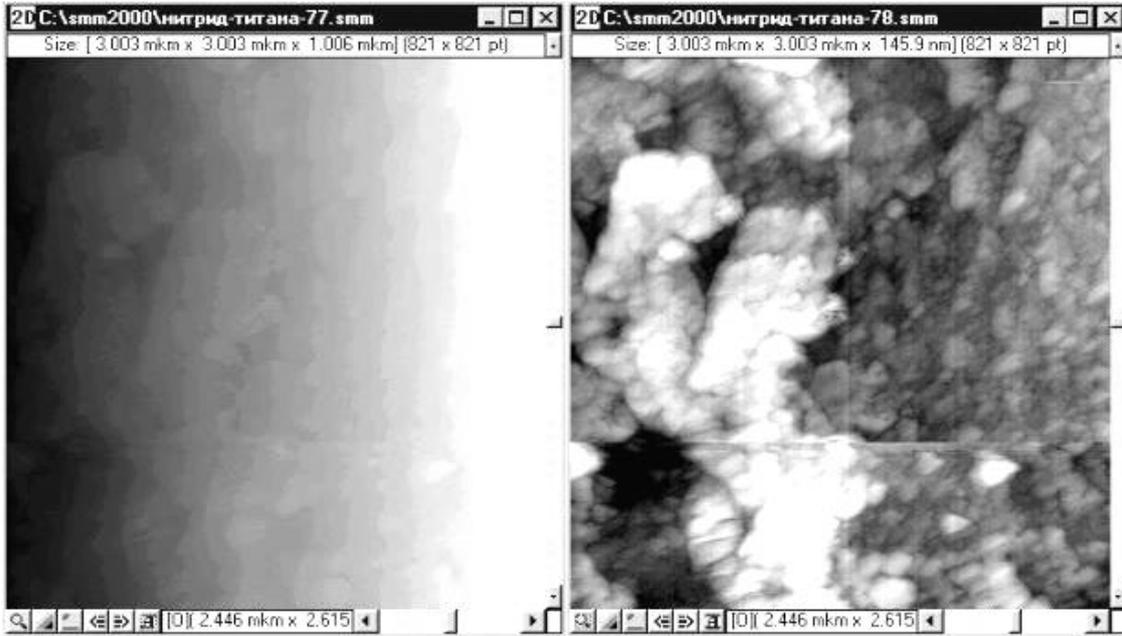


Рис. 19. Кадры, снятые без включения режима строчного выравнивания (слева) и с включённым режимом (справа) — полезная работа по устранению наклона вдоль линий сканирования [3]

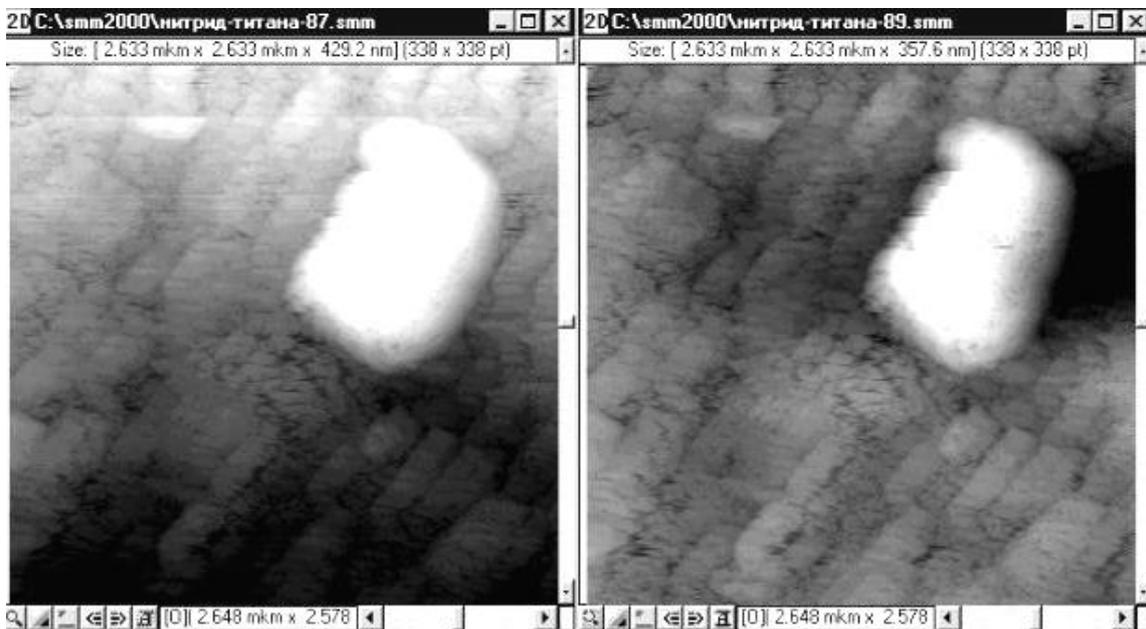


Рис. 20. Кадры, снятые без включения режима строчного выравнивания (слева) и с включенным режимом (справа). Искажение кадра — дополнительное опускание тех строчек кадра, на которых попался крупный одиночный объект [3]

3.1. ПОВТОРНОЕ СКАНИРОВАНИЕ С УВЕЛИЧЕНИЕМ РАЗРЕШЕНИЯ

Если на полученном кадре (рис. 21) есть необходимость рассмотреть мелкие объекты, обычно переходят на следующее увеличение. Это делается как в оптических, так и в электронных микроскопах. Мелкие объекты, которые на исходном изображении было трудно визуально интерпретировать, после увеличения зрительно воспринимаются лучше. Существуют различные пути получения увеличенного изображения. В оптическом микроскопе добиться изменения увеличения можно путём замены линз, например, окулярных, на линзы с другими фокусными расстояниями и, соответственно, с другим увеличением. В электронном микроскопе того же эффекта можно добиться изменением режимов работы магнитных или электростатических линз. В СЗМ пользуются цифровым увеличением.

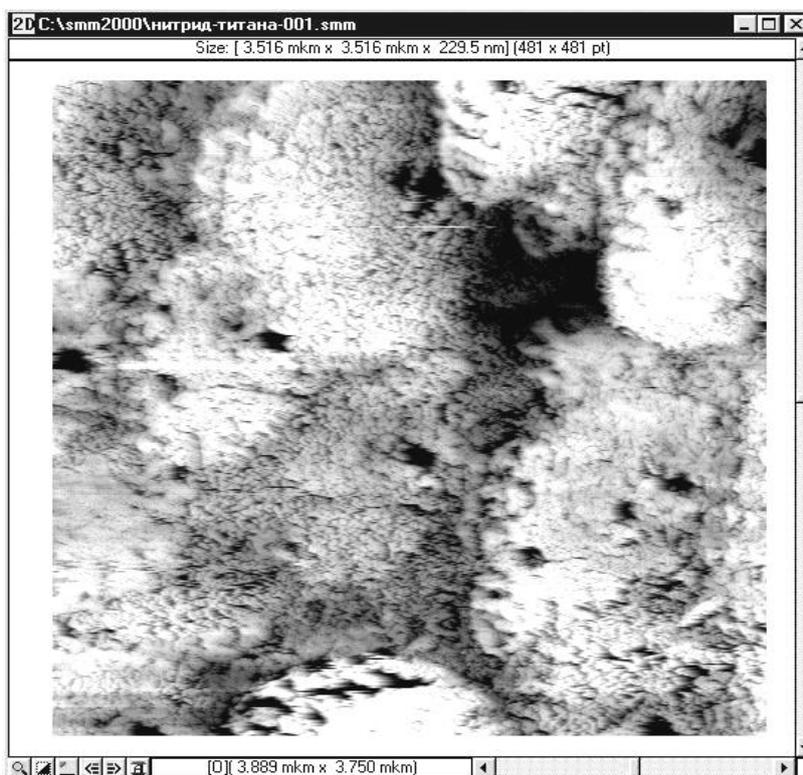


Рис. 21. Кадр защитной пленки нитрида титана, на котором надо рассмотреть пору чуть ниже центра [3]

Как правило, визуализация изображений в СЗМ, производимая с помощью компьютерной графики, привязана к реальному разрешению монитора, то есть минимальная точка изображения является одним пикселем на экране. Однако если применить цифровое увеличение в 8 и более раз, то происходит ухудшение зрительного восприятия, за счет того, что мы приписываем восьми пикселям изображения одно и то же значение. В случае, когда не включена интерполяция, каждая снятая точка скана отображается на квадрат размером 8×8 или более. Каждый такой большой квадрат зрительно воспринимается отдельно от других, кадр пестрит и не воспринимается как целое (рис. 22).

Если же интерполяция включена, то изображение не пестрит, но ему явно не хватает резкости (рис. 22). Поэтому для того чтобы кадр с таким увеличением был более качественным, сверху по увеличенному с помощью цифровой обработки изображению назначают новое поле (рис. 22) и производят повторное сканирование.

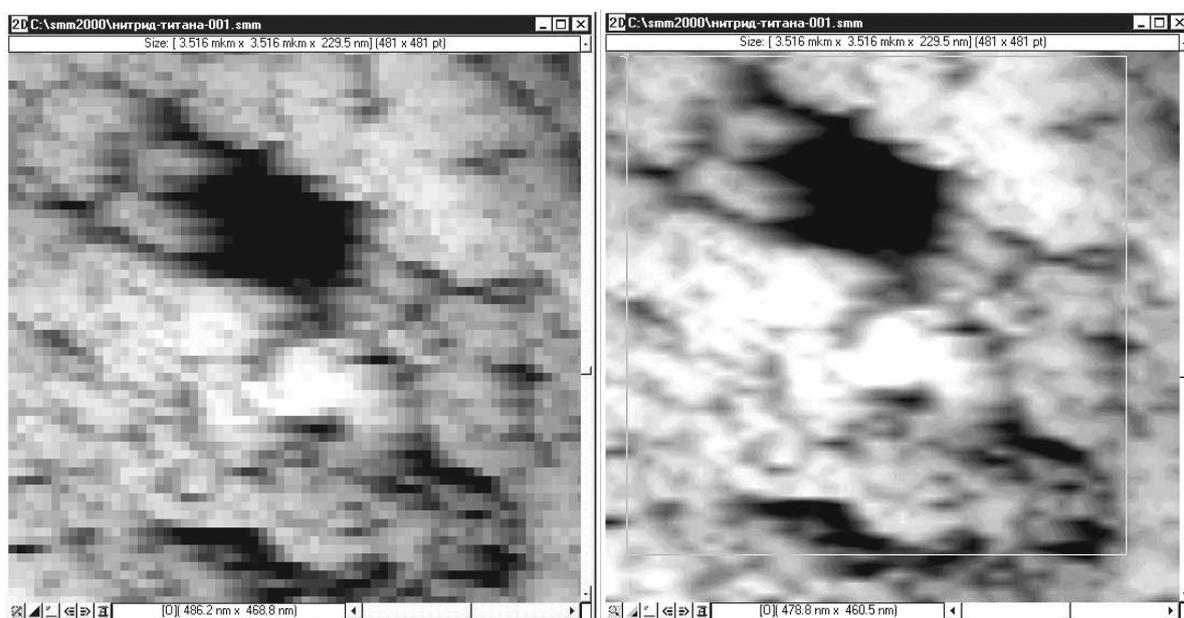


Рис. 22. Увеличенная пора из кадра на рис. 40 без интерполяции (слева) и с включением интерполяции (справа) [3]

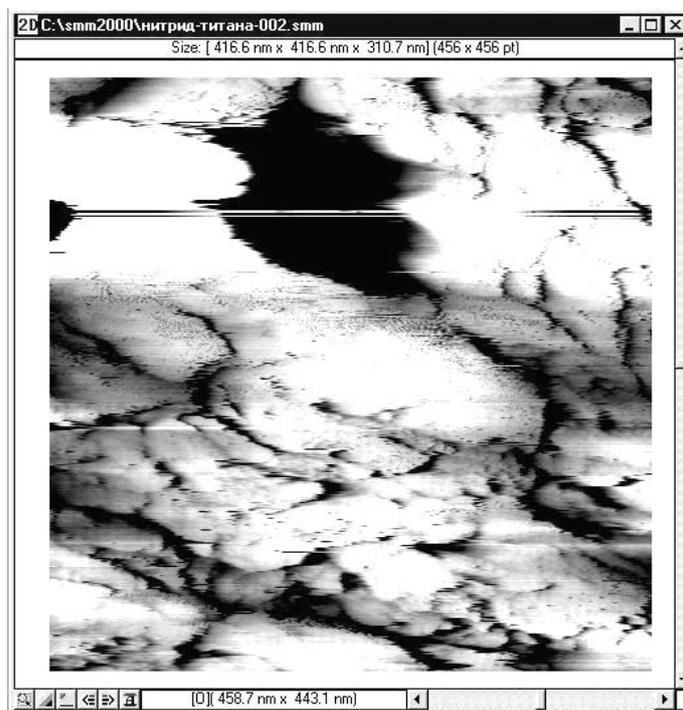


Рис. 23. Более подробный кадр поры, полученный по новому полю сканирования из кадра на рис. 22.

Посередине поры видна горизонтальная полоса от удара иглы об окисел на краю поры [3]

Так как при этом на тот же физический размер исследуемых реальных объектов приходится такое же количество точек, соответствующее количеству пикселей на экране монитора, которое было при предыдущем сканировании, вновь отсканированная часть предыдущего кадра становится новым, отдельно выполненным и хорошо воспринимаемым визуально изображением (рис. 23). При этом мы не пытаемся искусственно приблизить готовое изображение, получая плохое качество просто в силу отсутствия необходимых для визуализации данных, а получаем новое, действительно увеличенное изображение, которое опять в некоторых пределах можем приблизить с помощью цифровой обработки. И даже полученный сбой в изображении из-за удара иглы об окисел не мешает общему более качественному восприятию нового увеличенного в размерах кадра.

4. СКАНИРУЮЩАЯ ТУННЕЛЬНАЯ МИКРОСКОПИЯ

Первым, осуществленным на практике зондовым методом, была сканирующая туннельная микроскопия. Первый туннельный микроскоп был создан Гердом Биннигом и Генрихом Рорером в 1981 году, а спустя всего 5 лет, в 1986 году, они получили за свое изобретение Нобелевскую премию — настолько очевидны были преимущества нового метода.

Работа сканирующего туннельного микроскопа (СТМ) основана на туннельном эффекте. Напомним, в чем заключается суть данного явления.

В физике принято описывать проводящее твердое тело как некий потенциальный ящик, внутри которого расположены квазисвободные электроны (см. рис. 24). Классическая частица не может находиться за пределами потенциального ящика под барьером высоты Φ , если ее энергия $E < \Phi$, так как кинетическая энергия частицы $p^2/2m = E - \Phi$ становится при этом отрицательной, а её импульс p — мнимой величиной. Однако для квантовой частицы, которой является электрон, этот вывод несправедлив: вследствие соотношения неопределенностей фиксация частицы в пространственной области внутри барьера делает неопределенным ее импульс. Поэтому имеется отличная от нуля вероятность обнаружить микрочастицу внутри запрещенной, с точки зрения классической механики, области.

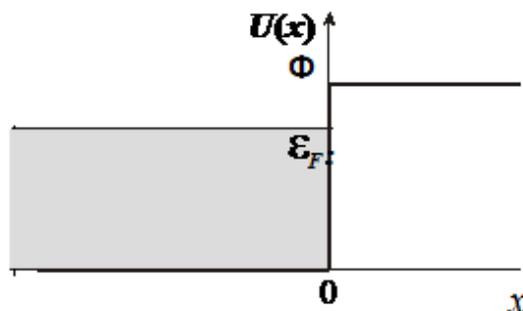


Рис. 24. Твердое тело — потенциальный ящик для электронов.

ϵ_F — энергия Ферми; Φ — высота потенциального барьера

Вследствие принципа неопределенности твердое тело не имеет электронной границы в том смысле, что можно было бы сказать: все электроны находятся внутри, а снаружи их нет. Вероятность нахождения электрона в приграничной области (детальный расчет будет приведен ниже) описывается квадратом его волновой функции и экспоненциально спадает по мере углубления под потенциальный барьер за пределами твердого тела (см. рис. 25):

$$W \sim \exp\left(-\frac{2r\sqrt{2me\phi}}{\hbar}\right),$$

где r — расстояние; m — масса электрона; $e\phi$ — работа выхода электрона из твердого тела (обычно равная нескольким эВ); \hbar — постоянная Планка. Нетрудно оценить, что «хвост» в распределении электронов за пределами твердого тела тянется, не слишком далеко: при $e\phi \approx 5$ эВ вероятность найти электрон падает в 10 раз при удалении от условной границы потенциального ящика (твердого тела) на каждый ангстрем. Поэтому просто так покинуть твердое тело электрон не может.

Дело обстоит иначе, если поблизости оказывается другое твердое тело. Тогда потенциальный барьер приобретает конечную ширину, и, когда ширина этого барьера достаточно мала, с определенной долей вероятности электрон одного твердого тела окажется внутри другого твердого тела (см. рис. 26).

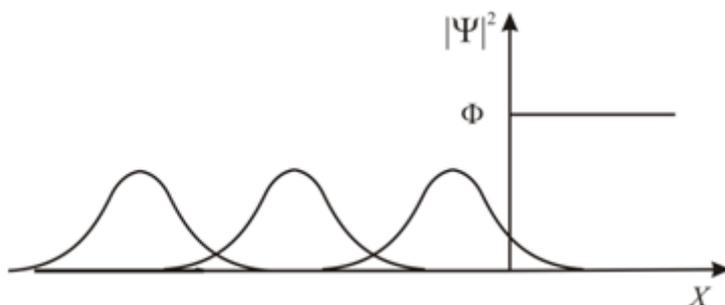


Рис. 25. Экспоненциальный спад квадрата волновой функции за пределами твердого тела

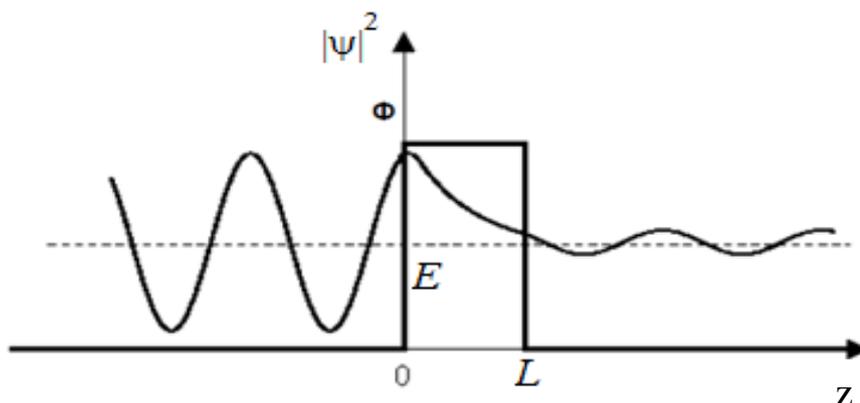


Рис. 26. Возможность туннелирования электрона из одного твердого тела в другое при конечной ширине потенциального барьера

Именно этот принцип используется в СТМ.

К поверхности изучаемого образца на расстояние L в несколько ангстрем подводится зонд, атомарно острая металлическая игла. При этом формируется туннельно-прозрачный потенциальный барьер величиной ϕ^* , определяемой работами выхода образца $e\phi_s$ и зонда $e\phi_p$, ширина барьера $\Delta Z = L$.

Для простоты будем считать, что в рассматриваемой системе сформирован потенциальный барьер прямоугольной формы, высота которого определяется средним от работ выхода материалов зонда и образца:

$$\phi^* = \frac{e\phi_s + e\phi_p}{2}.$$

При приложении к туннельному контакту разности потенциалов V между зондом и образцом появляется туннельный ток.

Как известно из квантовой механики, вероятность туннелирования электрона (коэффициент прохождения) через одномерный барьер прямоугольной формы описывается следующей формулой:

$$W = \frac{|A_1|^2}{|A_0|^2} \cong \exp(-k\Delta Z),$$

где A_0 – амплитуда волновой функции электрона, движущегося к барьеру; A_1 – амплитуда волновой функции электрона, прошедшего сквозь барьер; k – постоянная затухания волновой функции в области, соответствующей потенциальному барьеру.

Для туннельного контакта, образованного системой, состоящей из двух металлов, разделенных потенциальным барьером шириной ΔZ , постоянная затухания имеет вид:

$$k = \frac{4\pi}{h} \sqrt{2m\varphi^*}.$$

Аналитическое выражение для вероятности $W(E_Z)$, с которой электрон может проникать через тонкий потенциальный барьер высотой $H = \eta + \varphi^*$ (см. рис. 27), где η — положение уровня Ферми, определяющее заполненные электронами состояния, может быть получено методом ВКБ (Вентцеля–Крамерса–Бриллюэна) и имеет вид:

$$W(E_Z) = \exp \left\{ - (4\pi/h)(2m)^{1/2} \int_0^{\Delta Z} (\eta + \varphi^* - E_Z)^{1/2} dz \right\}.$$

После интегрирования данного выражения, получим:

$$W(E_Z) = \exp(-A\sqrt{\eta + \varphi^* - E_Z}),$$

где $A = \frac{4\pi}{\Delta Z} \sqrt{2m}$.

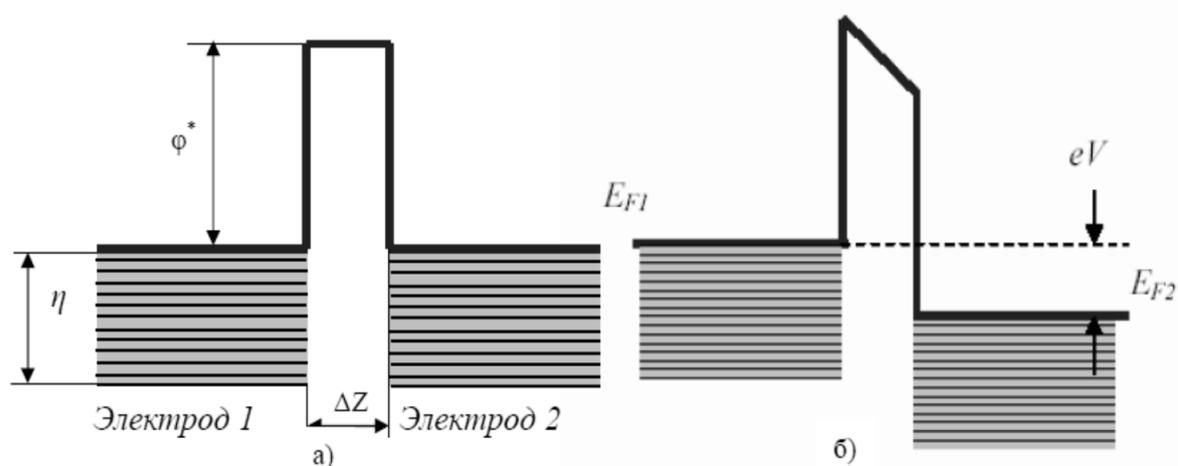


Рис. 27. Прямоугольный потенциальный барьер между двумя металлическими электродами. а) $V = 0$; б) $eV < \varphi^*$ [2]

Зная вероятность туннелирования электрона через данный потенциальный барьер можно определить количество N_1 электронов, прошедших через барьер от электрода 1 к электроду 2:

$$N_1 = \int_0^{V_m} v_z n(v_z) W(E_z) dv_z = \int_0^{E_m} n(v_z) W(E_z) dE_z,$$

где $E_z = mv_z^2/2$ — компонента энергии электрона в направлении оси z ; E_m — максимальная энергия электронов в электроде; $n(v_z)dv_z$ — число электронов в единице объёма со скоростью v_z и v_z+dv_z . Для изотропного спектра скоростей число электронов в единице объёма со скоростью, колеблющейся между бесконечно малыми пределами, определяется по известной формуле:

$$n(v)dv_x dv_y dv_z = (2m^4/h^3) f(E) dv_x dv_y dv_z,$$

где $f(E)$ — функция распределения Ферми – Дирака, следовательно

$$n(v_z) = (2m^4/h^3) \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} f(E) dv_x dv_y = (2m^4/h^3) \int_0^{\infty} f(E_r) dE_r.$$

В данном выражении интеграл выражен в полярных координатах, то есть:

$$v_r^2 = v_x^2 + v_y^2,$$

$$E_r = \frac{mv_r^2}{2}.$$

В таком случае, выражение для количества туннелировавших электронов приобретает вид:

$$N_1 = (4\pi m^2/h^3) \int_0^{E_m} W(E_z) dE_z \int_0^{\infty} f(E_r) dE_r.$$

В условиях динамического равновесия (см. рис. 9, а) число туннелированных электронов через барьер от электрода 1 к электроду 2 (N_1) и обратно (N_2) равно друг другу ($N_1 = N_2$). При приложении к туннельному контакту разности потенциалов V между зондом и образцом появляется туннельный ток J , который определяется разностью числа туннелированных электронов через барьер от электрода 1 к электроду 2 (N_1) и от электрода 2 к электроду 1 (N_2) (см. рис. 27, б). Если электрод 2 имеет положительный потенциал V по отношению к электроду 1, то выражение для тока может быть записано в виде:

$$J = e (N_1 - N_2) = e \left\{ (4\pi m^2 / h^3) \left[\int_0^{E_m} W(E_Z) dE_Z \int_0^\infty f(E_r) dE_r - \int_0^{E_m} W(E_Z) dE_Z \int_0^\infty f(E_r + eV) dE_r \right] \right\},$$

где $f(E_r + eV)$ — функции распределения Ферми–Дирака для второго электрода.

В процессе туннелирования участвуют, в основном, электроны с энергией в окрестности уровня Ферми E_F . В случае контакта двух металлов выражение для туннельного тока (в одномерном приближении) можно получить подстановкой вероятности туннелирования $W(E_Z)$ в формулу для плотности тока J и интегрирования:

$$J = J_0 \left\{ \varphi^* \exp(-A\sqrt{\varphi^*}) - (\varphi^* + eV) \exp(-A\sqrt{\varphi^* + eV}) \right\},$$

где параметр J_0 задается выражением:

$$J_0 = \frac{e}{2\pi h (\Delta Z)^2}.$$

Из формулы плотности тока J , в частности видно, что при $V = 0$ (это будет состояние динамического равновесия) ток, плотность которого составляет величину $J_0 \varphi^* \exp(-A\sqrt{\varphi^*})$, течёт в любом направлении.

При условии малости напряжения смещения на втором электроде ($eV < \varphi^*$), выражение для плотности тока J можно представить в более простом виде. Линеаризуя вторую экспоненту в выражении по параметру eV , получаем

$$J = J_0 \exp(-A\sqrt{\varphi^*}) \left\{ \varphi^* - (\varphi^* + eV) \left[1 - \frac{AeV}{2\sqrt{\varphi^*}} \right] \right\}.$$

Наконец, пренебрегая членом eV по сравнению с φ^* выражение для плотности тока можно записать следующим образом:

$$J = \frac{1}{2} J_0 A e V \sqrt{\varphi^*} \exp(-A\sqrt{\varphi^*}).$$

Или, подставив в данную формулу константу A и коэффициент затухания k , для качественных рассуждений используют следующий вид выражения для плотности тока:

$$J = J_1(V) \exp(-k\Delta Z),$$

где $J_1(V) = \frac{e^2\sqrt{2m}}{h^2\Delta Z} V$ слабо зависит от изменения расстояния зонд-образец. Для типичных значений работы выхода ($\phi \sim 4$ эВ) значение константы затухания $k = 2 \text{ \AA}^{-1}$, так что при изменении ΔZ на $\sim 1 \text{ \AA}$ величина тока меняется на порядок. Этим-то и объясняется возможность СТМ достигать атомарного разрешения в вертикальном направлении.

Реальный туннельный контакт в СТМ не является одномерным и имеет более сложную геометрию, однако экспоненциальная зависимость тока от расстояния зонд-образец, сохраняются также и в более сложных моделях, что подтверждается экспериментально.

Если даже один из электродов имеет далеко не идеальную форму острия, а представляет собой образование достаточно сложной геометрии, то в любом случае ток течет практически только с выступающего атома острия, в самом лучшем случае — всего лишь с одной орбитали «вершинного» атома (рис. 28). Второе острие, показанное на рисунке, удалено от поверхности по сравнению с первым примерно на два атома, и ток через него, соответственно, примерно в миллион раз меньше.

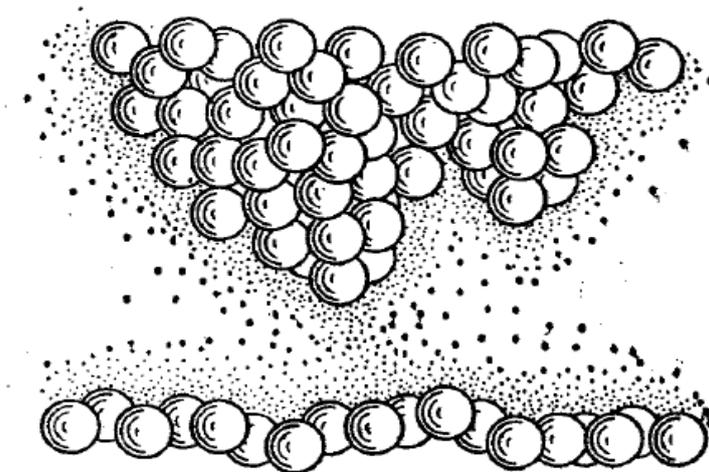


Рис. 28. Туннельный ток между иглой и поверхностью образца [4]

4.1. РЕЖИМЫ РАБОТЫ ТУННЕЛЬНОГО МИКРОСКОПА

Как уже упоминалось выше, для получения атомарного разрешения в любом зондовом микроскопе необходимо обеспечивать перемещение зонда над поверхностью образца с ангстремной точностью. Такую точность перемещений могут обеспечить прецизионные двигатели-сканеры, изготовленные на основе описанных ранее пьезоэлектрических элементов. Здесь мы рассмотрим особенности, присущие именно СТМ.

Несмотря на то, что предложенная теория туннельного эффекта достаточно хорошо описывает поведение электронов в зазоре зонд-образец в условиях высокого вакуума, сам эффект наблюдается и применим на атмосфере. Абсолютно ясно, что наличие газа или жидкости в туннельном зазоре сказывается на работу СТМ, но общие принципы и режимы работы остаются неизменными. Использование в микроскопе эффекта туннелирования приводит к тому, что СТМ может работать в двух режимах: режиме постоянного тока и режиме постоянной высоты (рис. 29).

В режиме постоянного тока система отрицательной обратной связи сохраняет неизменной заданную величину туннельного тока за счет поддержания постоянным расстояния между образцом и иглой. Другими словами, происходит постоянный контроль протекающего между острием и образцом туннельного тока и в случае его уменьшения вырабатывается команда сканеру на приближение иглы к образцу и, наоборот, в случае увеличения туннельного тока происходит удаление иглы от образца. При этом изменение величины управляющего напряжения на z -двигателе записывается в компьютер и пересчитывается в величину высоты рельефа образца по вертикали.

В режиме постоянной высоты игла выставляется на некотором расстоянии от поверхности, затем производится сканирование. При этом записывается изменение величины туннельного тока, которое пересчитывается в изменение высоты образца.

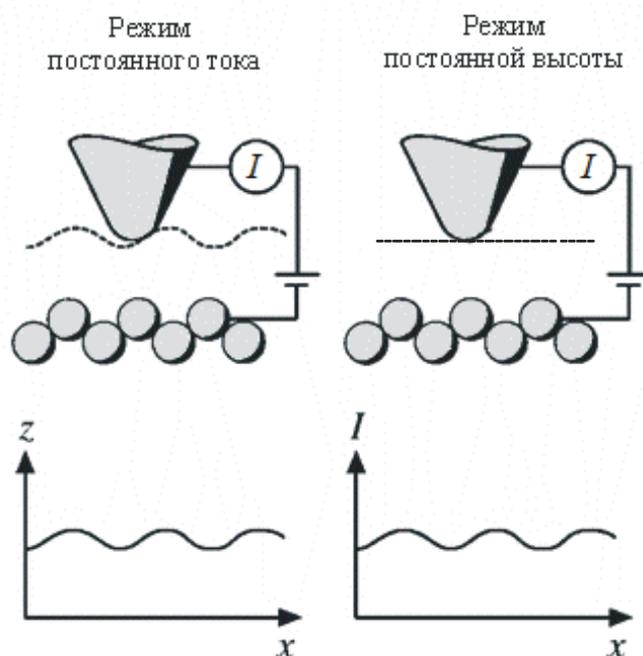


Рис. 29. Получение СТМ-изображения в режимах постоянного тока (слева) и постоянной высоты (справа)

Понятно, что режим постоянной высоты пригоден лишь при работе с чрезвычайно гладкими образцами или небольшими участками, на которых перепад высот невелик. В противном случае высока вероятность «наезжания» иглой на неоднородности поверхности, что в свою очередь приведет к выходу из строя самой иглы.

4.2. ПОДГОТОВКА ЗОНДОВ ДЛЯ ТУННЕЛЬНОЙ МИКРОСКОПИИ

Существуют три основные методики подготовки зондов для туннельной микроскопии. Первая заключается в процессе электрохимического травления вольфрамовой проволоки в растворе щелочи. Стандартно используется 20–25 % водный раствор *KOH* или *NaOH*. Подготовленную проволоку закрепляют таким образом, чтобы ее кончик опускался в раствор щелочи на несколько мм. К этой

проволоке подключают один вывод источника питания переменного тока напряжением 5–20 В. Второй контакт источника помещают в емкость с раствором. Для осуществления контроля процесса электрохимического травления и возможности его регулирования желательно проводить измерения величины приложенного напряжения и протекающего в ходе реакции тока.

Время химической реакции травления зависит от многих факторов, таких, например, как температура раствора, его плотность, толщина используемой вольфрамовой проволоки, величина приложенного напряжения и может варьироваться от единиц до десятков минут.

Качество изготовления зонда необходимо контролировать визуально, и, при неудачной попытке, варьировать, подаваемое напряжение или плотность раствора. При визуальном контроле качества получаемой иглы с помощью оптического микроскопа необходимо обращать внимание на форму получаемого при травлении острия (рис. 30). Абсолютно ясно, что увидеть в оптический микроскоп атомарно острый кончик зонда невозможно, но если форма острия будет напоминать остроконечный шпиль, то с очень большой вероятностью можно утверждать о высоком качестве зонда, также как и при куполовидной форме можно с высокой долей вероятности говорить о низком качестве.

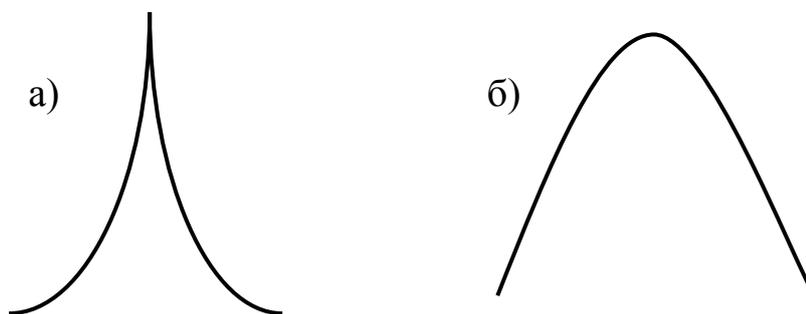


Рис. 30. Характерные формы острий, получаемые при травлении:

а) шпилевидное острие; б) куполообразное острие

Вольфрамовый зонд хорош тем, что он весьма активно реагирует со щелочью и его достаточно легко и быстро изготовить. При должном навыке можно без особых усилий добиться высокой повторяемости результатов, что немаловажно в работе СТМ, когда от формы острия напрямую зависит получаемое разрешение. Немаловажным фактором является также невысокая стоимость таких зондов, ведь при работе весьма велика вероятность, испортить зонд, малейшим прикосновением к его кончику. С другой стороны такой зонд достаточно быстро окисляется на воздухе, и работать со свежеприготовленным зондом более суток не представляется возможным. Перед повторным использованием необходимо обновить зонд, опустив его в раствор щелочи, после чего тщательно промыть в дистиллированной воде и просушить. Альтернатива вольфрамовому зонду — платиноиридиевый. Он значительно более стабильный по своим параметрам. Стабильная поверхность зонда позволяет применять его для спектрометрических измерений (определение плотности состояний поверхности, работы выхода и т. п.). Однако применяемые для травления платины растворы цианидов являются крайне ядовитыми веществами и потому требуют специальных навыков, оборудование и разрешение на работу с ядовитыми веществами.

Другим распространенным способом изготовления зондов является способ механического обрезания проволоки с одновременным ее растягиванием. При обрезании платиноиридиевой иглы ножницами происходит весьма интересный процесс. Так как режущие лезвия представляют собой клинья (см. рис. 31), они не только рассекают материал иглы, но и пытаются растянуть иглу в месте реза. Когда остаётся сравнительно небольшой недорезанный участок, клинья его разрывают за счёт растяга, прежде чем рассесть, после чего остаётся вытянутый кончик с характерной шейкой растяга. Из данных автоэлектронной микроскопии известно, что разорванные концы платиновой проволоки, особенно если платиновая проволока

42

чистая и тянутая (структуры материала вытянуты вдоль проволоки), представляют собой много острий с радиусом закругления концов острий на уровне 10 \AA .

Таким образом, вытянутый кончик разрезанной платиновой проволоки состоит из «бороды» очень острых игл. В оптический микроскоп их, разумеется, не видно, но видна шейка растяга. В этом наборе игл обязательно окажется одна, выдвинутая вперед дальше остальных, и именно с этой иглы будет протекать туннельный ток, и она в конечном итоге будет определять получаемое разрешение СТМ. Данный способ хорош тем, что позволяет очень быстро подготовить зонд, для многих конструкций микроскопов обновить иглу не разбирая систему держателя зонда. С другой стороны, чтобы добиться хорошей повторяемости результатов необходимо иметь значительную сноровку и продолжительный опыт.

Туннельный ток может протекать, если расстояние между иглой и образцом примерно $10\text{--}20 \text{ \AA}$. Поэтому при приближении «бороды» игл туннельный ток возникает только с самой длинной иглы, наиболее приближенной к поверхности образца.

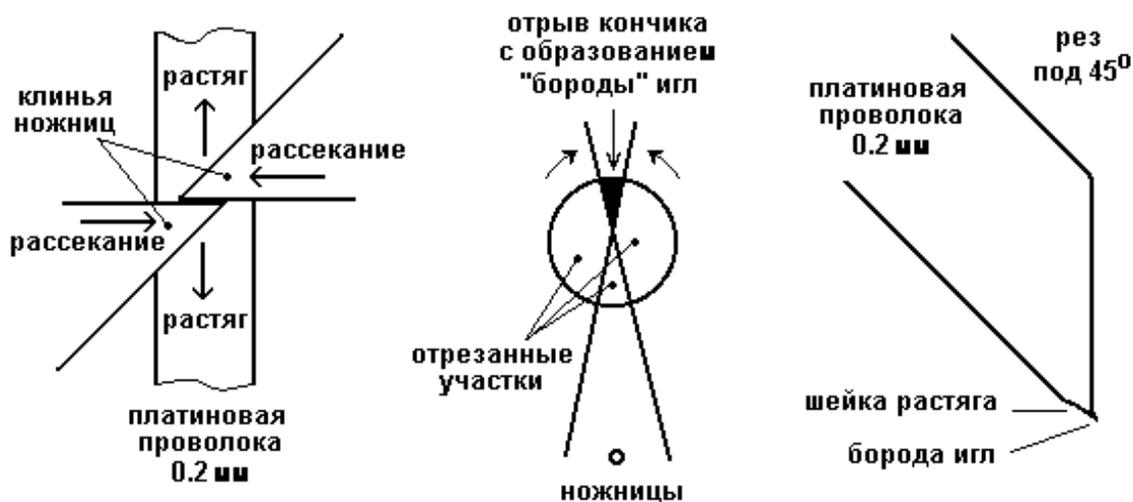


Рис. 31. Процесс рассекания-растяга при обрезании иглы [3]

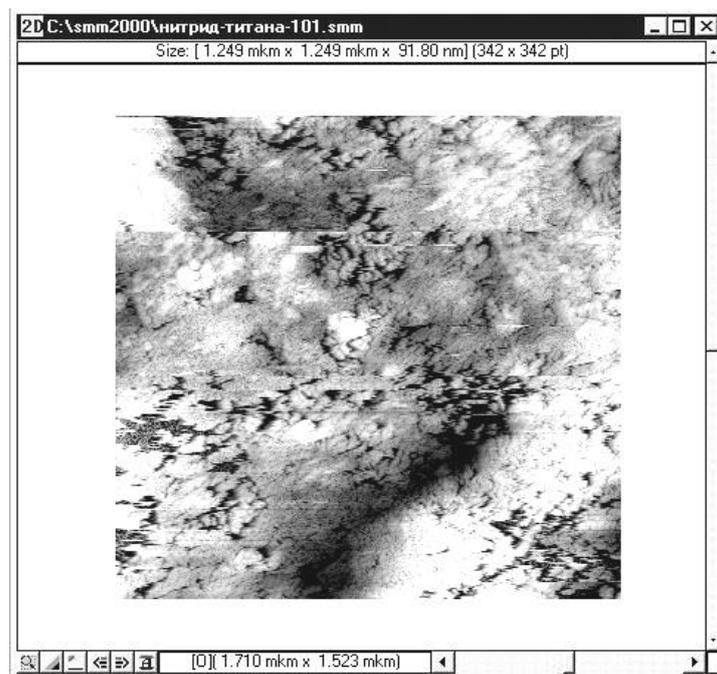


Рис. 32. Переключение не замятых игл: переключение с одной острой иглы на другую произошло примерно на четверти кадра, при этом произошло смещение кадра на расстояние между иглами по XU . Уход кадра после переключения игл в темную или белую область не заметен, так как разброс игл по Z намного меньше разброса высот рельефа образца [3]

В подавляющем же большинстве случаев разница в длинах между самой длинной и следующей по длине иглами составляет более 2 мкм, что не только больше величины максимального туннельного зазора (10–20 Å), но и больше диапазона сканера микроскопа по вертикали. Поэтому переход тока на другую иглу с хорошо обрезанной и еще не замятой СТМ-игле наблюдается исключительно редко и выглядит в таких случаях так, как изображено на рис. 32.

При задевании чем-либо и заминании «бороды» иглы свиваются наподобие усиков бабочки и приминаются так, что их концы или завитки торчат примерно на одном уровне. Завиться или примяться может и только одна самая длинная игла.

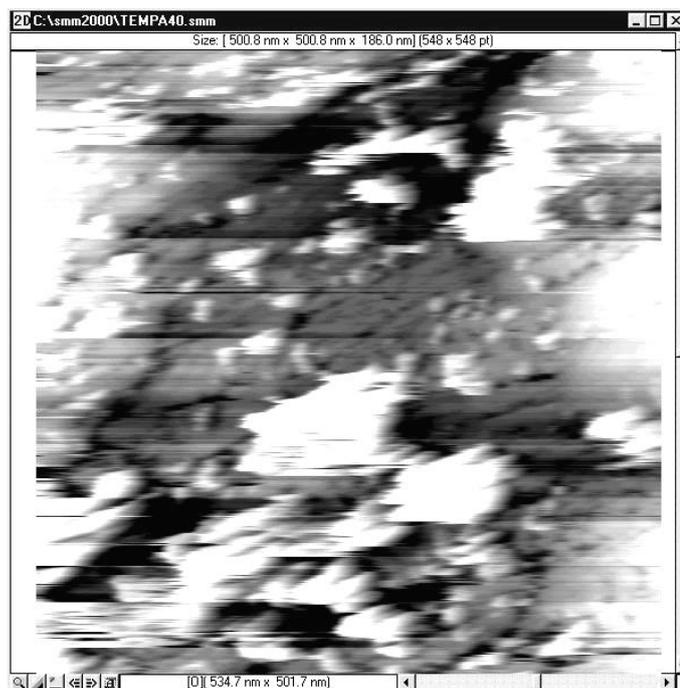


Рис. 33. Ухудшение резкости при замятии игл [3]

Это происходит, если при сканировании попался непроводящий участок, например, толстый твердый окисел. Из-за необходимости поддержания величины туннельного тока игла устремляется к образцу и «въезжает» в этот участок. Из-за того что завитки имеют значительно больший радиус закругления, чем кончик иглы, наблюдается ухудшение резкости кадра (рис. 33). В этих случаях обновление иглы обычно резко улучшает картинку.

При наличии оборудования или специфичных задач рекомендуется применять специально подготовленные композитные зонды. Из-за достаточной сложности изготовления такие зонды, как правило, довольно дорогостоящи и поэтому не находят широкого применения на практике.

Например, можно выращивать карбоновый «усик» на кончике травленного зонда в сканирующем электронном микроскопе (при остановке пучка электронов в одной точке и увеличении тока рост карбонового «усика» происходит из остаточного давления в камере, и обычно является паразитным эффектом для электронного

микроскопа). Выращенный карбоновый «усик», как правило, обладает очень высокой стабильностью, жесткостью и проводимостью, и благодаря своей геометрии (длинный тонкий жесткий «усик») способностью корректно прописывать глубокий рельеф и острые грани.

Возможны и другие, специфичные составные зонды, например установка на кончик зонда углеродной нанотрубки, выращенной специально в виде дополнительного поверхностного слоя для придания кончику зонда специфической геометрии, определяемой размерами самой нанотрубки и т. п.

4.3. ИССЛЕДОВАНИЯ ЛОКАЛЬНОЙ РАБОТЫ ВЫХОДА

С помощью СТМ можно осуществить методику измерения локальной работы выхода образца, при условии известной работы выхода зонда, по сути своей представляющую модернизированный метод Кельвина. Суть метода заключается в следующем. Вибрирующий на некой частоте ω электрод с известной работой выхода располагается вблизи исследуемой поверхности, образуя плоский конденсатор. Разность работ выхода между электродом сравнения и образцом проявляет себя как разность поверхностных потенциалов между двумя поверхностями. Согласно простому соотношению, можно определить заряд поверхностей:

$$q = C V_C,$$

где C — емкость, а V_C — контактная разность потенциалов или же разность работ выхода.

Так как при колебании электрода меняется емкость зазора, возникает переменный ток, выраженный через изменение заряда во времени:

$$i = \frac{dq}{dt} = V_c \frac{dC}{dt},$$

амплитуда которого и равна разнице работ выхода.

В СТМ значение средней работы выхода φ^* непосредственно присутствует в выражении для туннельного тока. Если в систему управления z -двигателя добавить переменный сигнал частотой ω , то расстояние между зондом и образцом ΔZ будет промодулировано на той же частоте, что приведет к появлению переменной составляющей в выражении для туннельного тока:

$$J = J_1(V) \exp[-k(\Delta Z + Z_m \sin(\omega t))],$$

где Z_m — амплитуда колебаний по Z . Из условия малости амплитуды колебаний по сравнению с расстоянием зонд-образец можно получить следующее выражение для плотности туннельного тока:

$$J = J_1(V) \exp(-k\Delta Z) (1 - kZ_m \sin(\omega t)),$$

переменная составляющая J_t которого будет зависеть от амплитуды изменения расстояния зонд-образец:

$$J_t = -J_1(V) k Z_m \sin(\omega t).$$

В свою очередь амплитуда колебаний зонда над образцом зависит от величины амплитуды добавленного управляющего сигнала U_m приложенного к z -двигателю с учетом некоего коэффициента преобразования R , определяемого конструкцией микроскопа: $Z_m = R U_m$. Тогда, с учетом коэффициента k , выражение для переменной составляющей плотности тока примет вид:

$$J_t = -J_1(V) \frac{4\pi R}{h} U_m \sqrt{2m\varphi^*} \sin(\omega t),$$

амплитуда которого зависит от корня квадратного из средней работы выхода:

$$J_m = J_1(V) \frac{4\pi R}{h} U_m \sqrt{2m\varphi^*}.$$

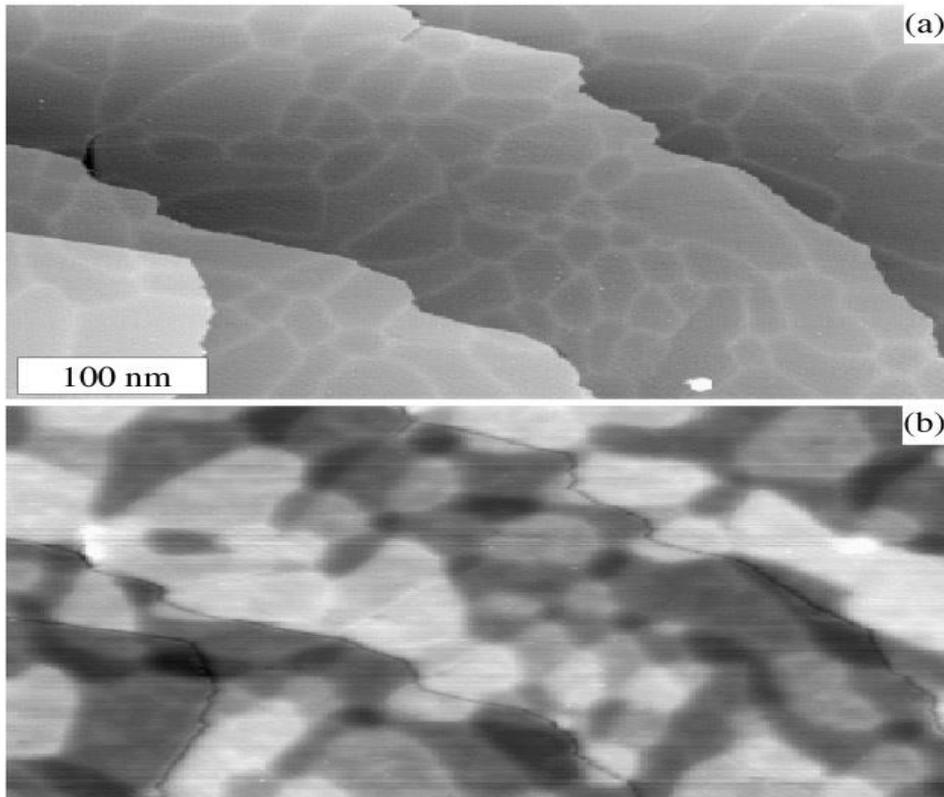


Рис. 34. Топография поверхности образца а) и соответствующее ей распределение работы выхода б)

Таким образом, используя постоянное значение туннельного тока в процессе сканирования для поддержания режима постоянной высоты или режима постоянного тока и получая профиль поверхности образца $Z(x,y)$, можно, одновременно с этим детектируя амплитуду переменной составляющей, получать данные о распределении локальной работы выхода по образцу $\phi^*(x,y)$ (рис. 34).

4.4. СКАНИРУЮЩАЯ ТУННЕЛЬНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ

На самом деле метод СТМ чувствителен не только и не столько к расстоянию между иглой и образцом. В действительности туннельный ток определяется электронной плотностью состояний вблизи уровня Ферми исследуемого участка поверхности (которая, разумеется, зависит от положений атомов). Исследуя зависимость

туннельного тока от приложенного к контакту напряжения можно осуществить методику сканирующей туннельной спектроскопии (СТС), как иногда называют эту разновидность СТМ. С помощью СТС можно анализировать распределение электронной плотности как заполненных, так и свободных состояний вдоль изучаемой поверхности. Так как туннельный ток чувствителен к занятым и свободным электронным состояниям, оказывается возможным получать сведения о структуре валентной зоны исследуемого участка, как это делается в известных методах фотоэлектронной спектроскопии. Однако при этом следует иметь в виду некоторые ограничения в методе СТС.

Во первых, СТС чувствительна только к электронным состояниям, которые локализованы в промежутке между иглой и поверхностью. Строго говоря, метод СТС адекватно применим только в условиях сверхвысокого вакуума, где принципиально отсутствует влияние заполняющего зазор газа, однако можно найти работы по применению СТС и при атмосферном давлении на воздухе. Соответственно туннельная спектроскопия фиксирует только часть волновых функций электронов, распространяющихся в вакуум на несколько ангстрем. Это означает, что электронные состояния, сосредоточенные между первым и вторым атомными слоями (и тем более глубже), остаются недоступными для исследований этим методом. По тем же причинам недоступны для анализа основные электронные состояния.

Во вторых, СТС, так же как и другая подобная техника (например, фотоэлектронная спектроскопия), зависит от так называемых правил отбора — правил перехода электронов из одного состояния в другое. Учесть данные правила не всегда представляется возможным, а они определяют величину туннельного тока.

В третьих туннельная спектроскопия несет информацию, искаженную влиянием самой иглы, так как плотности электронных состояний поверхности и острия иглы перекрываются. Особенно это

заметно, когда игла очень острая. В этом случае распределение ее собственной электронной плотности состояний уже нельзя считать квазинепрерывной, на ней могут возникать дискретные особенности, которые невозможно учесть при анализе полученных результатов. Именно поэтому при анализе методом СТС иглу часто затупляют.

В четвертых присутствует серьезное ограничение метода СТМ и туннельной спектроскопии в том, что с ее помощью затруднительно производить анализ элементного состава в химическом соединении или сплаве. В отличие от известных методов, например рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии или оже-электронной спектроскопии, позволяющих анализировать основные электронные уровни, СТМ дает возможность анализировать плотность состояний лишь в валентной зоне (это связано с ограничением величины напряжения между иглой и поверхностью, равной порядка средней высоте барьера, поделенной на заряд электрона). В валентной зоне сплавов и соединений по сравнению с таковыми у чистых элементов, входящих в состав сплава, происходят, как правило, столь сильные изменения, что получить информацию о самих компонентах затруднительно.

Режим СТС в туннельном микроскопе сводится в получении и исследовании вольт-амперных характеристик (ВАХ) туннельного контакта. При этом игла останавливается в определенном месте над поверхностью образца, разрывается петля обратной связи, на туннельный контакт подается линейно изменяющиеся во времени напряжение и записывается протекающий при этом туннельный ток. В туннельном токе участвуют, в основном, электроны с энергиями вблизи уровня Ферми. При прямом смещении (см. рис. 35) электроны туннелируют из заполненных состояний зоны проводимости зонда, находящиеся ниже уровня Ферми, на свободные состояния зоны проводимости образца выше уровня Ферми. При обратном смещении электроны туннелируют из образца в зонд. Величина туннельного тока определяется напряжением смещения, коэффициентом

50

прозрачности барьера и плотностью состояний вблизи уровня Ферми. Выражение для туннельного тока в приближении квазинепрерывного спектра электронов может быть представлено в следующем виде:

$$I(V) = A \int_0^{eV} D(E) \rho_P(E) f_P(E) \rho_S(E) (1 - f_S(E)) dE,$$

где A — некоторая постоянная; $D(E)$ — прозрачность барьера; $\rho_P(E)$ и $\rho_S(E)$ — плотность электронных состояний в зонде и образце соответственно; $f(E)$ — функция распределения Ферми. В простейшем случае прямоугольного барьера и в предположении, что плотность электронных состояний вблизи уровня Ферми в материале зонда практически постоянна, что вполне справедливо для чистых металлов, из которых выполнен зонд, выражение для тока можно записать в виде:

$$I(V) = B \int_0^{eV} \rho_S(E) dE.$$

В этом случае зависимость туннельного тока от напряжения определяется, в основном, плотностью состояний в энергетическом спектре образца.

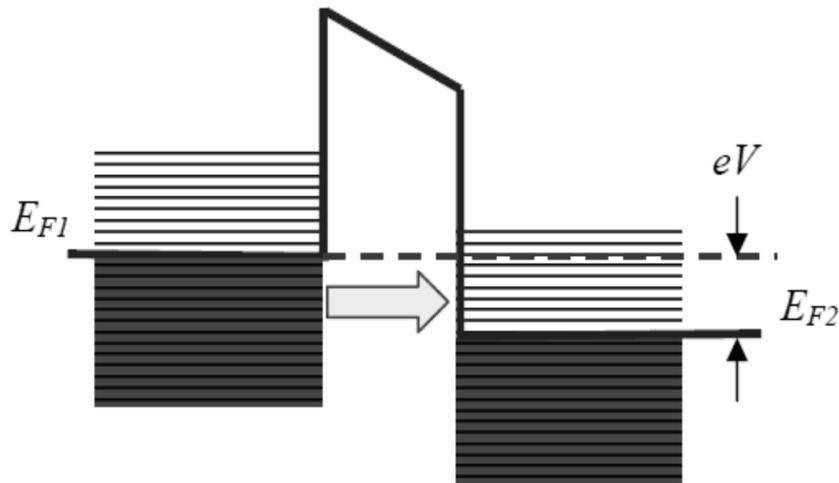


Рис. 35. Туннельный контакт двух металлов при внешнем смещении [2]

На практике величину плотности электронных состояний образца оценивают по величине производной туннельного тока по напряжению:

$$\rho(eV) \sim \frac{dI}{dU}.$$

Как было показано выше, для малых напряжений смещения зависимость туннельного тока от напряжения линейная, и проводимость туннельного контакта определяется, в основном, параметрами барьера. При очень высоких напряжениях форма барьера будет сильно изменяться, и ток будет описываться формулой Фаулера-Нордгейма. Типичная ВАХ, наблюдаемая для туннельного контакта металл-металл, изображена схематически на рис. 36.

Для контакта металл-полупроводник ВАХ имеет характерную несимметричную структуру из-за наличия запрещенной зоны (см. рис. 37). Кроме того, на спектре могут присутствовать отдельные пики, соответствующие локальным разрешенным состояниям в запрещенной зоне, локальным поверхностным состояниям, образованными атомами адсорбата и неидеальностью кристаллической решетки исследуемого образца.

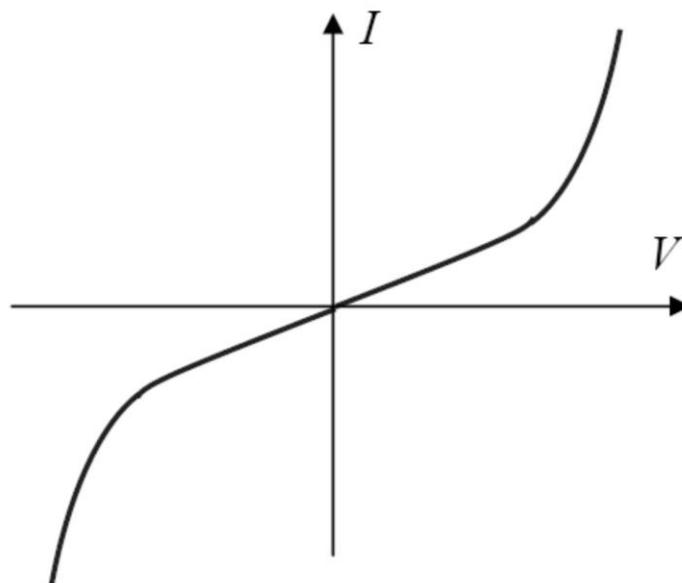


Рис. 36. Характерная ВАХ туннельного контакта двух металлов

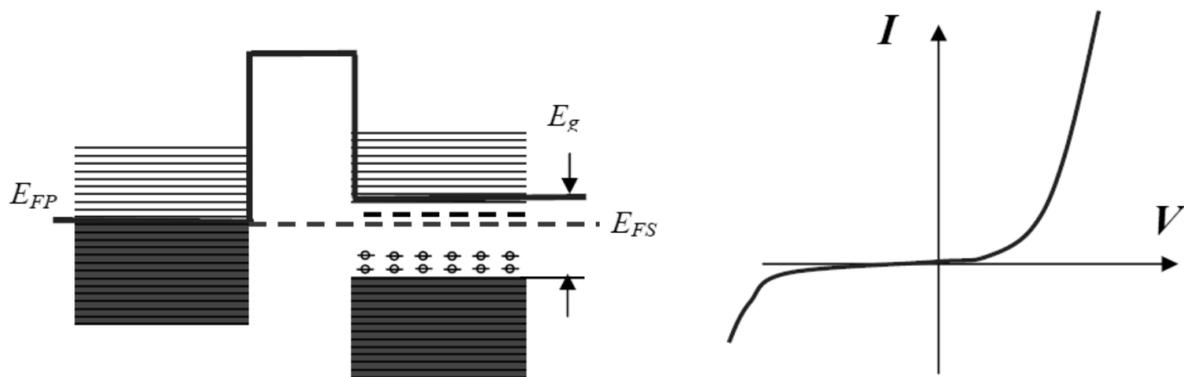


Рис. 37. Зонная структура и характерная ВАХ туннельного контакта металл-полупроводник [2]

Реальное получение и интерпретация СТС спектров (см. примеры на рис. 38) оказывается достаточно сложной задачей, которая наиболее успешно может решаться в условиях отсутствия адсорбата на поверхности образца, а так же в условиях пониженных температур для устранения тепловых колебаний атомов иглы и образца, величина которых при комнатной температуре может давать изменения тока, соизмеримые с регистрируемыми величинами.

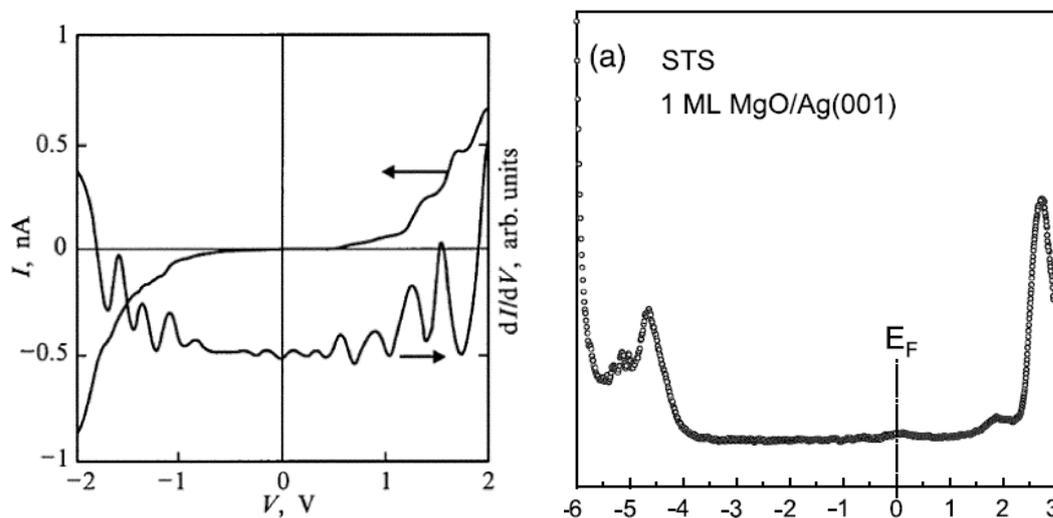


Рис. 38. Пример туннельной ВАХ и соответствующего спектра для образца аморфного углерода (слева) и пример СТС спектра тонкой пленки оксида магния, выращенного на монокристалле серебра (справа)

4.5. АТОМНАЯ ИНЖЕНЕРИЯ

Помимо исследовательских приложений СТМ получил широкое применение в манипулировании атомами на поверхности твердого тела. В зависимости от типа взаимодействий атомов с иглой СТМ выделяют параллельные и перпендикулярные процессы переноса атомов. В параллельных процессах атомы или молекулы с помощью зонда заставляют двигаться вдоль поверхности. В перпендикулярных процессах происходит перемещение атомов с подложки на острие и обратно. В обоих случаях конечной целью является перестройка поверхности на атомном уровне. Такую перестройку можно рассматривать как серию последовательных действий приводящих к селективному разрыву химических или физических связей между атомами и образованию новых. С другой стороны это идентично движению атома в некоем потенциальном поле, создаваемом системой зонд-подложка.

Перемещение атомов вдоль поверхности подложки может быть осуществлено в процессе полевой диффузии. В этом случае связи между перемещаемым атомом и подложкой не разрываются. Адсорбированный атом находится в некоей потенциальной яме и для его перемещения необходима энергия, соответствующая энергетическому барьеру для диффузии по поверхности. Эта энергия обычно лежит в диапазоне от 0,01 эВ до 1 эВ.

Полевая диффузия может быть инициирована сильным неоднородным электрическим полем, создаваемом в туннельном промежутке. Напряженность такого поля может достигать значений в десятки вольт на нанометр. Таких значений электрического поля вполне достаточно как для ионизации, так и для десорбции атомов. Для процесса полевой диффузии достаточны гораздо меньшие значения напряженности электрического поля. Взаимодействие дипольного момента адсорбированного атома с неоднородным электрическим полем, создаваемым в окрестности зонда, приводит к

диффузии этого атома в направлении убывания градиента потенциала.

Манипуляция атомом с помощью СТМ обычно происходит по следующей схеме. Сначала зонд устанавливают в позицию наблюдения адсорбированного атома по стандартной процедуре получения СТМ изображений. Затем зонд приближают к атому, увеличивая величину туннельного тока, до расстояний, необходимых для появления сил, способных перемещать адсорбированный атом. Затем, поддерживая увеличенный ток постоянным, перемещают зонд вдоль поверхности в новую позицию, после чего отводят иглолку от поверхности уменьшая величину туннельного тока.

При перпендикулярном переносе отдельные атомы или молекулы переносятся с поверхности подложки на острие зонда и обратно. Энергия, требуемая для такого процесса, соответствует потенциальному барьеру, который должна преодолеть частица, покидая поверхность. Величина этого барьера зависит от расстояния между зондом и поверхностью и от величины и направления электрического поля, образованного в туннельном контакте. Различают три вида перпендикулярного переноса атомов с помощью СТМ: контактный перенос, полевое испарение и электромиграция.

При контактном переносе зонд сближают с атомом на расстояния, при котором потенциальные ямы адсорбции на зонде и подложке не сольются. В такой ситуации атом оказывается, одновременно связан и с зондом, и с подложкой. Если силы связи адсорбата с подложкой оказываются слабее чем с зондом, то атом перемещается на зонд и может быть, перенесем в другую точку пространства. Данный процесс происходит без участия электрического поля и поэтому является слабоуправляемым, определяемым только наличием сильных и слабых потенциальных ям на поверхности образца.

При полевом испарении используется свойство атомов переходить с подложки на острие зонда под воздействием сильного

электрического поля. При этом атом адсорбата ионизируется во внешнем электрическом поле и приобретает энергию, достаточную для отрыва от поверхности. Такие условия обычно достижимы для положительно заряженных ионов. Для отрицательно заряженных ионов достичь условий отрыва их с поверхности не представляется возможным из-за появляющегося ранее электронного тока, плотность которого способна расплавить зонд при значениях напряженности поля необходимых для десорбции.

Электромиграция по своей сути является электронно-стимулированной десорбцией. Поток электронов увлекает за собой адсорбированный атом благодаря как зарядовому взаимодействию, так и при передаче части кинетической энергии при упругом взаимодействии. Атомная электромиграция в большинстве случаев является обратимой по направлению приложенного поля, что позволяет использовать ее для управляемого атомного синтеза, когда можно получать новые структуры, выстраивая их поатомно.

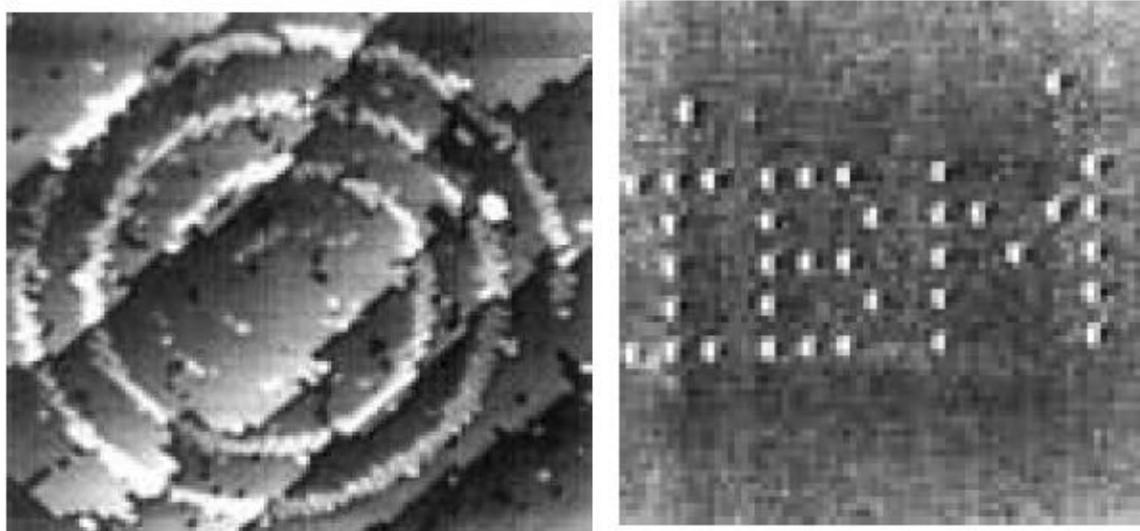


Рис. 39. Пример получения рисунка с помощью полевого испарения (слева) и электромиграции (справа), размер буквы составляет 5 нм

На рис. 39. приведены примеры СТМ изображений поверхности образцов после атомного манипулирования. Первое изображение получено десорбцией отдельных атомов с поверхности кремния, покрытого монослоем водорода, вторая — адсорбция ксенона на никеле.

4.6. ЛОКАЛЬНОЕ ОКИСЛЕНИЕ

СТМ позволяет проводить локальное окисление материала подложки на воздухе с использованием зонда в качестве электрода в процессе электрохимического анодного окисления. При этом на зонд подается отрицательное относительно подложки напряжение. Влага из окружающей среды служит электролитом. Вследствие сильного электрического поля вода конденсируется на кончике зонда и обволакивает его. Там молекула воды диссоциирует на положительный ион водорода и отрицательный OH^- , который во внешнем электрическом поле движется к подложке и вступает с ней в химическую реакцию, результатом которой является окисление материала подложки. Толщина образующегося окисного слоя зависит от напряженности электрического поля и скорости перемещения зонда. Для всех материалов, допускающих анодное окисление, можно получить бездефектные окисные слои толщиной в несколько нанометров и шириной порядка радиуса закругления острия иглы, при скорости сканирования в несколько мкм/с. Данный процесс можно использовать при создании электронных приборов нанометрового размера.

Подобные процессы с использованием не просто воды, конденсированной под иглой СТМ из воздуха, а со специально добавленной более агрессивной жидкостью, например щелочью. В таком случае, используя, например, химически прочный зонд из платино-иридиевой проволоки, можно осуществлять процесс локального электро-химического травления, для изготовления наноразмерных элементов на поверхности образца.

4.7. ЛОКАЛЬНОЕ ХИМИЧЕСКОЕ ОСАЖДЕНИЕ

Если в непосредственной близости от зонда СТМ расположить сопло газового инжектора, через которое будет подаваться тот или иной газ, можно осуществить процесс локального осаждения из газовой фазы. В качестве исходных реагентов обычно используют те же соединения, что и при традиционном осаждении металлорганических соединений: триметилгаллий, триэтилгаллий, триметилалюминий, диметилцинк, триметилиндий и другие.

Процесс осаждения материала под зондом регулируется несколькими механизмами, связанными с воздействием сильного электрического поля в туннельном контакте. Вначале происходит диссоциация исходных реагентов либо под воздействием поля, напряженность которого под острием достаточно велика, либо за счет электронной бомбардировки. Продукты диссоциации адсорбируются на поверхности в месте наибольшей напряженности электрического поля, то есть прямо под острием СТМ. Размеры получаемых образований напрямую зависят от геометрии иглы. Данный метод обеспечивает нанесение полос осаждаемого материала толщиной в несколько нанометров при ширине порядка нанометра. Из таких полос путем манипулирования иглой над поверхностью можно создавать наноразмерные объекты практически любой сложности геометрии. Скорость осаждения составляет порядка $1 \text{ нм}^3/\text{с}$.

В качестве еще одного применения СТМ в производстве наноразмерных элементов электронной техники можно упомянуть нанолитографию. В стандартных литографических методах получение некоего объекта на поверхности происходит в несколько этапов. На первом этапе на подложку наносится фоторезист. Затем с помощью специально изготовленного фотошаблона происходит экспонирование выделенных участков поверхности, при котором

засвеченные области фоторезиста закрепляются — становятся нерастворимыми. Затем незасвеченный фоторезист смывается и на поверхности остается необходимый профиль шаблона. После этого производят непосредственный перенос рисунка на поверхность подложки травлением. Разрешение такого процесса определяется точностью фокусировки используемого для засветки излучения, которое ограничено его длиной волны. В случае туннельной нанолитографии экспонирование фоторезиста на поверхности образца производится без использования маски, а локально, с использованием туннельного тока. Разрешение такого процесса будет определяться сечением потока туннелирующих электронов, то есть составлять единицы нанометров.

Абсолютно ясно, что использование таких зондовых методов в серийном производстве нецелесообразно из-за большой дороговизны процесса, в первую очередь связанной с недостаточной скоростью обработки. Однако при разработке прототипов наноразмерных приборов, а также при создании новых технологий, описанные выше процессы находят большой отклик у исследователей и пользуются все большей популярностью.

5. ПРИНЦИП РАБОТЫ АТОМНО-СИЛОВОГО МИКРОСКОПА

Атомно-силовой микроскоп (АСМ), в отличие от туннельного, не требует условий проводимости зонда и исследуемой подложки. В основе работы АСМ лежит непосредственное взаимодействие зондового датчика с образцом, грубо говоря, мы водим тонкой иглой по поверхности и регистрируем ее отклонение по вертикали вследствие силового взаимодействия с поверхностью. Рабочая часть зондового датчика имеет размеры порядка десяти нанометров, что и определяет получаемое разрешение. Общий принцип работы АСМ приведен на рис. 40.

Взаимодействие зонда с поверхностью характеризуется некоторым параметром P и существует достаточно резкая и взаимно однозначная зависимость параметра P от расстояния зонд — образец $P = P(z)$, тогда данный параметр может быть использован для организации системы обратной связи (ОС), контролирующей расстояние между зондом и образцом.

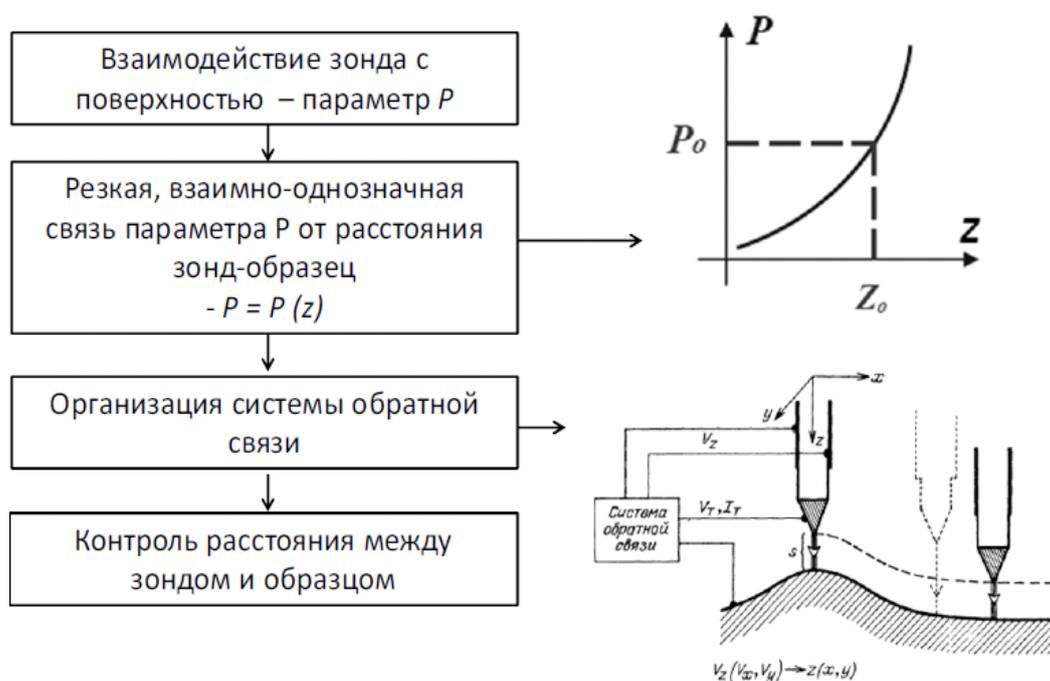


Рис. 40. Общая схема работы АСМ

Система обратной связи поддерживает значение параметра P постоянным, равным величине P_0 , задаваемой оператором. Если расстояние зонд — поверхность изменяется (например, увеличивается), то происходит изменение (увеличение) параметра P . В системе ОС формируется разностный сигнал, пропорциональный величине $\Delta P = P - P_0$, который усиливается до нужной величины и подается на исполнительный элемент ИЭ. Исполнительный элемент обрабатывает данный разностный сигнал, приближая зонд к поверхности или отодвигая его до тех пор, пока разностный сигнал не станет равным нулю. Таким образом, можно поддерживать расстояние зонд-образец с высокой точностью. При перемещении зонда вдоль поверхности образца происходит изменение параметра взаимодействия P , обусловленное рельефом поверхности. Система ОС обрабатывает эти изменения, так что при перемещении зонда в плоскости X, Y сигнал на исполнительном элементе оказывается пропорциональным рельефу поверхности. Для получения СЗМ изображения осуществляют специальным образом организованный процесс сканирования образца. При сканировании зонд вначале движется над образцом вдоль определенной линии (строчная развертка), при этом величина сигнала на исполнительном элементе, пропорциональная рельефу поверхности, записывается в память компьютера. Затем зонд возвращается в исходную точку и переходит на следующую строку сканирования (кадровая развертка), и процесс повторяется вновь. Записанный таким образом при сканировании сигнал обратной связи обрабатывается компьютером, и затем СЗМ изображение рельефа поверхности $Z = f(x, y)$ строится с помощью средств компьютерной графики.

В качестве параметра P в атомно-силовом микроскопе используется изгиб балки зондового датчика (кантилевера) под воздействием поверхностных сил (рис. 41).

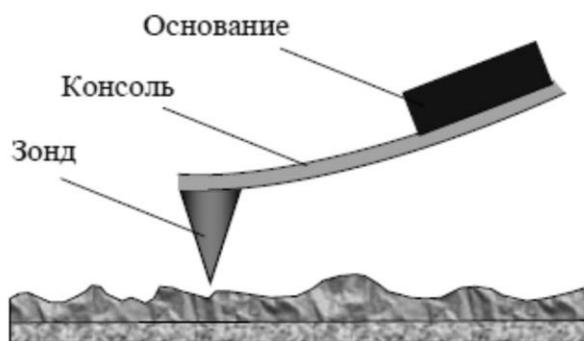


Рис. 41. Конструкция зондового датчика АСМ [2]

Таким образом, основными элементами АСМ являются: зондовый датчик, система регистрации положения зондового датчика, система обратной связи, исполнительное устройство системы обратной связи — пьезоэлектрический сканер, механизм грубого подвода зондового датчика к образцу (рис. 42).

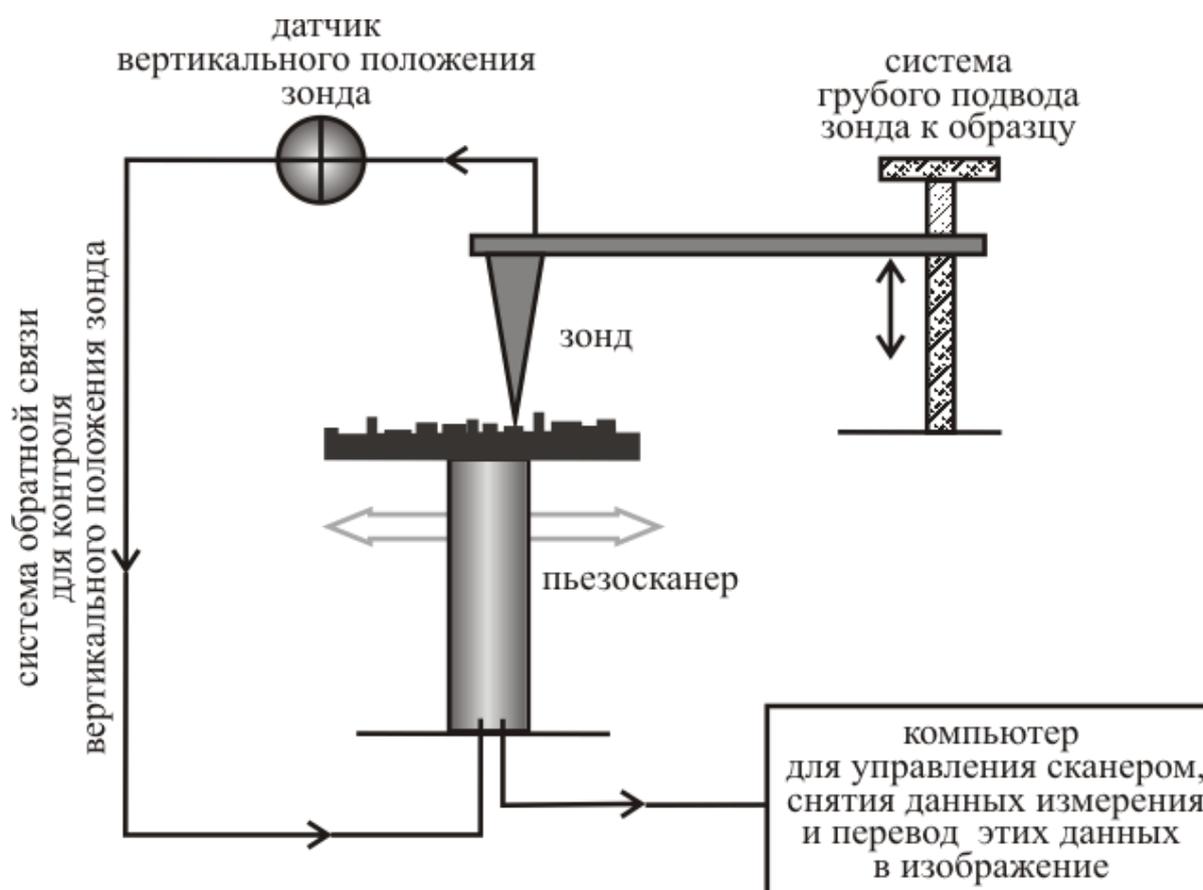


Рис.42. Основные элементы АСМ

6. СИЛОВОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ЗОНДА С ПОВЕРХНОСТЬЮ

Силовое взаимодействие зонда АСМ с поверхностью описывается потенциалом Леннарда-Джонса $V_{LD}(r)$. Потенциал Леннарда-Джонса (1924) является распространенной моделью для расчета сил, действующих между молекулами и описывается формулой:

$$V_{LD}(r) = 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right],$$

где r — расстояние между центрами частиц; ε — глубина потенциальной ямы; σ — расстояние, на котором энергия взаимодействия становится равной нулю. Параметры ε и σ являются характеристиками молекул соответствующего вещества. Характерный вид потенциала показан на рис. 43, его минимум лежит в точке $r_{min} = \sigma\sqrt[6]{2}$.

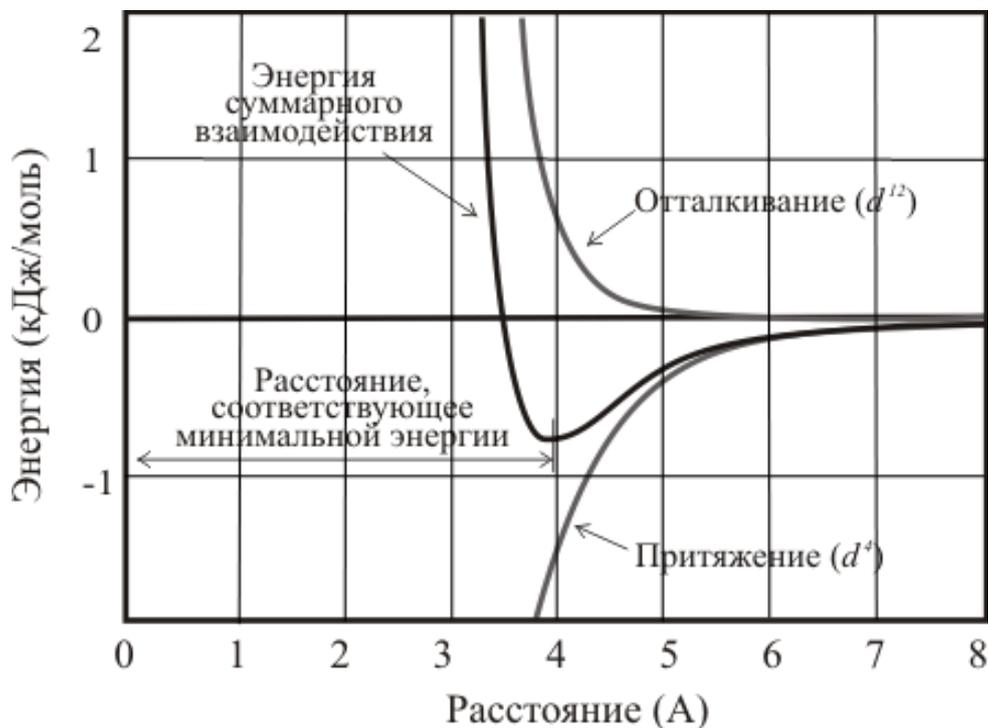


Рис. 43. Потенциал Леннарда-Джонса межмолекулярного взаимодействия

При больших r молекулы притягиваются, что соответствует члену $-\left(\frac{\sigma}{r}\right)^6$ в формуле. Эту зависимость можно обосновать теоретически и обусловлена она силами Ван-дер-Ваальса (диполь-дипольное индуцированное взаимодействие, когда происходит взаимная ориентация и притяжение между составляющими молекулы диполями).

На малых же расстояниях молекулы отталкиваются из-за обменного взаимодействия между электронными облаками соседствующих атомов (при перекрытии электронных облаков молекулы начинают сильно отталкиваться), чему соответствует член $\left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12}$. Данный конкретный вид потенциала отталкивания, в отличие от вида потенциала притяжения, не имеет под собой теоретического обоснования. Более того, более обоснованной является экспоненциальная зависимость. Однако потенциал отталкивания Леннарда-Джонса более удобен в вычислениях, так как $r^{12} = (r^6)^2$, что и оправдывает его применение.

Силу взаимодействия зонда с образцом можно получить, если просуммировать все элементарные взаимодействия для каждого атома зонда (что можно сделать, используя приближение аддитивности дисперсионного взаимодействия) (рис. 44).

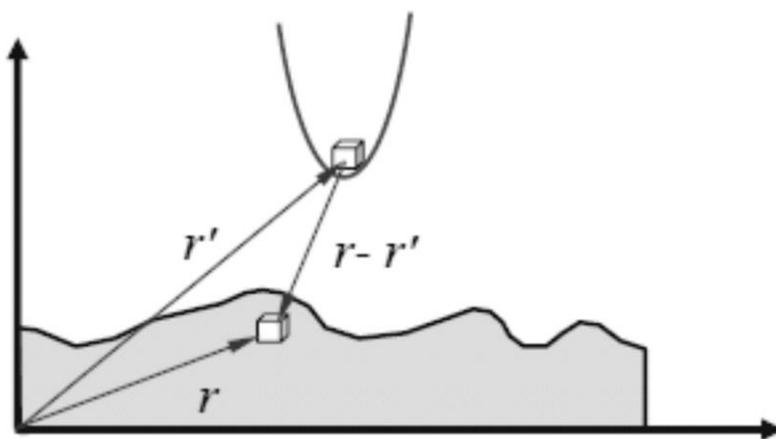


Рис. 44. К расчету энергии взаимодействия зонда и образца [2]

Тогда для энергии взаимодействия W_{PS} получаем:

$$W_{PS} = \iint V_{LD}(r - r')n_p(r')n_s(r)dVdV',$$

где $n_s(r)$ и $n_p(r')$ — плотности атомов в материале образца и зонда. Соответственно сила, действующая на зонд со стороны поверхности, может быть вычислена следующим образом:

$$\vec{F}_{PS} = -grad(W_{PS}).$$

В общем случае данная сила имеет как нормальную к поверхности, так и латеральную (лежащую в плоскости поверхности образца) составляющие. Реальное взаимодействие зонда с образцом имеет более сложный характер, однако основные черты данного взаимодействия сохраняются — зонд АСМ испытывает притяжение со стороны образца на больших расстояниях и отталкивание на малых.

7. ОПТИЧЕСКАЯ СИСТЕМА РЕГИСТРАЦИИ ПОЛОЖЕНИЯ ЗОНДА

Силовое взаимодействие зонда АСМ с поверхностью оценивается по регистрации изгиба консоли зондового датчика. Наиболее распространены оптические методы регистрации изгиба консоли. Типичная схема оптической регистрации приведена на рис. 45 [2].

Оптическая система АСМ юстируется таким образом, чтобы излучение лазера фокусировалось на консоли зондового датчика, а отраженный пучок попадал в центр фоточувствительной области фотоприемника. В качестве таких позиционно-чувствительных фотоприемников, как правило, применяются четырехсекционные полупроводниковые фотодиоды. Основные регистрируемые оптической системой параметры — это деформации изгиба консоли под действием Z -компонент сил притяжения или отталкивания и деформации кручения консоли под действием латеральных компонент сил взаимодействия зонда с поверхностью. Если обозначить исходные значения фототока в секциях фотодиода через $I_{01}, I_{02}, I_{03}, I_{04}$, а через I_1, I_2, I_3, I_4 — значения токов после изменения положения консоли, то разностные токи с различных секций фотодиода $\Delta I_i = I_i - I_{0i}$ будут однозначно характеризовать величину и направление изгиба консоли зондового датчика АСМ.

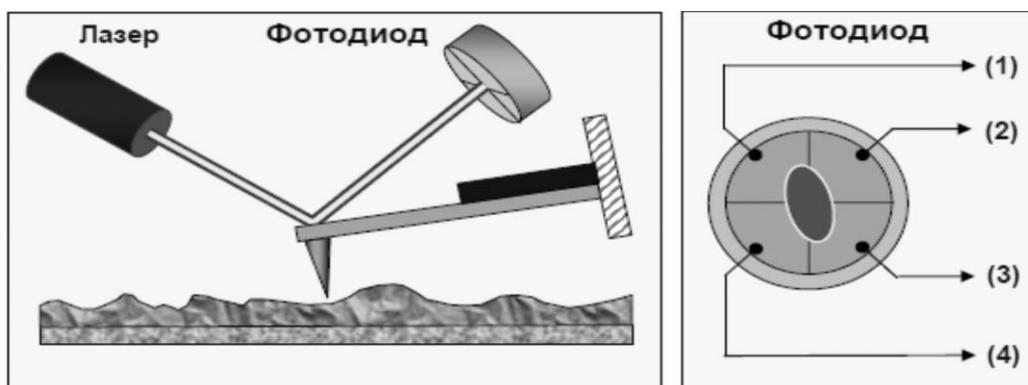


Рис. 45. Схема оптической регистрации изгиба консоли зондового датчика [2]

Действительно, разность токов вида:

$$\Delta I_Z = (\Delta I_1 + \Delta I_2) - (\Delta I_3 + \Delta I_4),$$

пропорциональна изгибу консоли под действием силы, действующей по нормали к поверхности образца. А комбинация разностных токов вида:

$$\Delta I_L = (\Delta I_1 + \Delta I_4) - (\Delta I_2 + \Delta I_3),$$

характеризует изгиб консоли в латеральном направлении.

Одним из основных параметров оптической системы регистрации отклонений зонда АСМ является ее чувствительность. Получение атомарного и молекулярного разрешения при исследованиях, проводимых с помощью АСМ, в основном, достижимо в сверхвысоком вакууме. Однако применение методов силовой микроскопии для исследования биологических объектов подразумевает, что измерения должны проводиться в естественных условиях — чаще всего на воздухе или в жидкой среде. Достижение молекулярного разрешения в таких средах чаще всего ограничивается чувствительностью системы регистрации положения зондового датчика микроскопа и добротностью самого зондового датчика. Снижение добротности зонда АСМ на воздухе, по сравнению с вакуумом, приводит к увеличению уровня шума вследствие теплового броуновского движения. Тем не менее, основным фактором, влияющим на достижение молекулярного разрешения, даже при низких значениях добротности зонда, остается чувствительность оптической системы регистрации. Ниже рассмотрим основные причины, которые могут приводить к снижению чувствительности системы регистрации положения зонда АСМ.

Одной из главных причин снижения чувствительности является дробовой шум фотодетектора [5] — флуктуации тока и напряжения вследствие дискретности носителей заряда. Эффективная плотность шума при регистрации деформаций зонда вследствие дробового шума определяется как характеристиками самого фотодетектора

(эффективностью преобразования падающего светового пучка в ток), так и параметрами падающего на детектор лазерного пучка — коэффициентом ослабления в оптическом пути и выходной мощностью источника лазерного излучения. В работе [5] показано, что увеличение мощности излучения используемого в системе регистрации лазера приводит к уменьшению дробового шума.

Другим источником шума, влияющим на чувствительность оптической системы, является джонсоновской или тепловой шум (равновесный шум, обусловленный тепловым движением носителей заряда в проводнике, в результате чего на концах проводника возникает флуктуирующая разность потенциалов) на резисторах схемы преобразования сигнала тока с фотодетектора в сигнал напряжения. Эффективная плотность шума регистрации деформаций зонда вследствие джонсоновского шума уменьшается при увеличении сопротивления резисторов и мощности падающего на детектор лазерного излучения. Как правило, в грамотно сконструированной системе оптической регистрации, эффективная плотность шума при регистрации деформации зонда оптической системой для джонсоновского шума значительно ниже уровня дробового шума.

Другой причиной снижения чувствительности оптической системы регистрации является модовый шум, возникающий вследствие интерференции различных световых мод в оптическом тракте, используемого лазера. Модовый шум приводит к случайным вариациям размеров лазерного пятна на фотодетекторе и изменению интенсивности излучения внутри пятна, поэтому в оптических системах регистрации АСМ предпочтительнее использовать одномодовые лазеры.

Для оценки чувствительности системы оптической регистрации отклонений зонда используется шумовой спектр — зависимость плотности шума системы регистрации от частоты. Как правило, такой спектр складывается из спектра теплового шума зонда АСМ и шумов электронной части оптической системы регистрации. Типичные

значения плотности шума на частотах 700–1000 кГц (вдали от резонансных частот зонда) для современных АСМ варьируются в пределах от 11 фм/ $\sqrt{\text{Гц}}$ до 55 фм/ $\sqrt{\text{Гц}}$. Пример шумового спектра, взятого из работы [6] приведен на рис. 46. Амплитудная чувствительность системы регистрации складывалась из спектральной плотности теплового шума зонда и спектральной плотности шума фотодетектора. Красным цветом представлена зависимость для NCL-AuD зонда в воздухе (добротность 723, резонансная частота 151 кГц, $k = 40 \text{ Н/м}$), синим — зависимость для PPP-NCH-AuD зонда в воде (добротность 8, резонансная частота 117 кГц, $k = 40 \text{ Н/м}$).

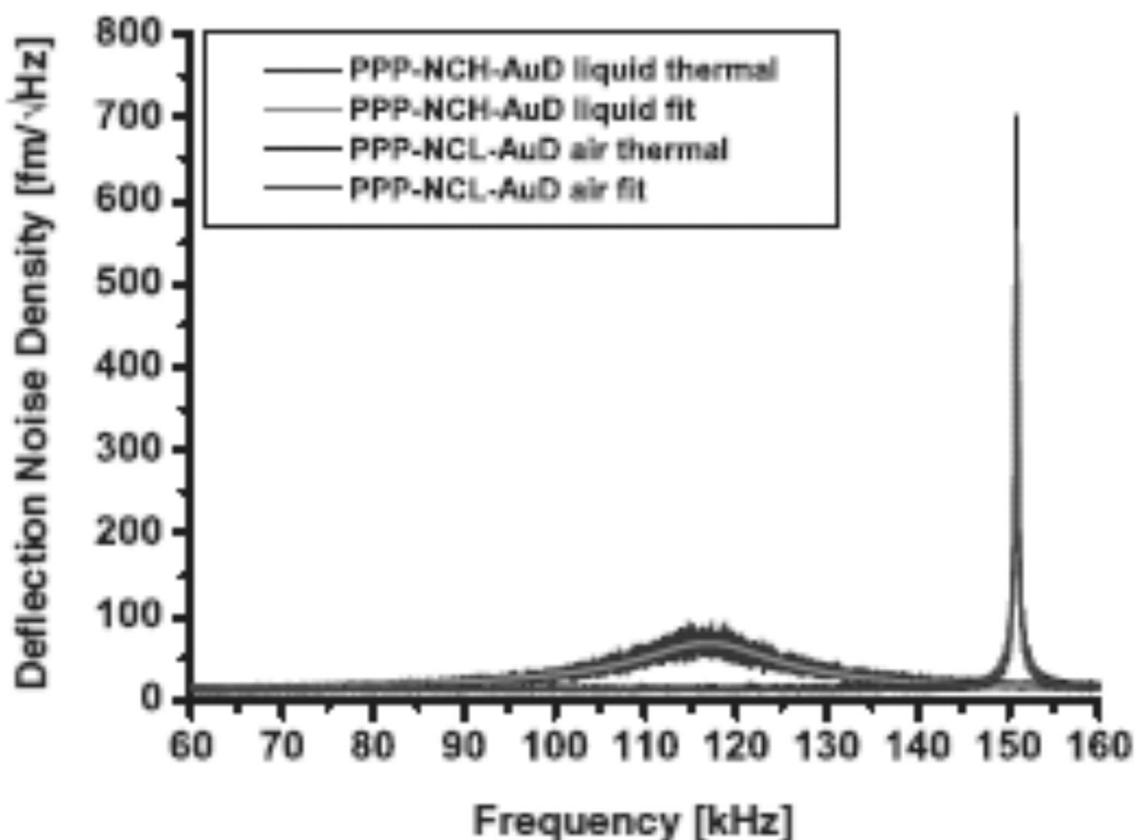


Рис. 46. Пример шумового спектра для оптической системы регистрации отклонения зонда, взятый из работы [6]

8. СИСТЕМА ОБРАТНОЙ СВЯЗИ

Величина разностных токов с фотодектора ΔI_z используется в качестве входного параметра в петле обратной связи АСМ (рис. 47). Система ОС обеспечивает поддержание постоянного уровня разностного тока, который соответствует задаваемому оператором изгибу консоли зонда, а, следовательно, и уровню силового взаимодействия зонд-поверхность.

То, насколько точно система обратной связи поддерживает заданный уровень силового взаимодействия зонд-поверхность, во многом определяет работу АСМ. Для формирования управляющего пьезосканером сигнала в системе ОС используется пропорционально-интегрально-дифференциальный (ПИД) регулятор.

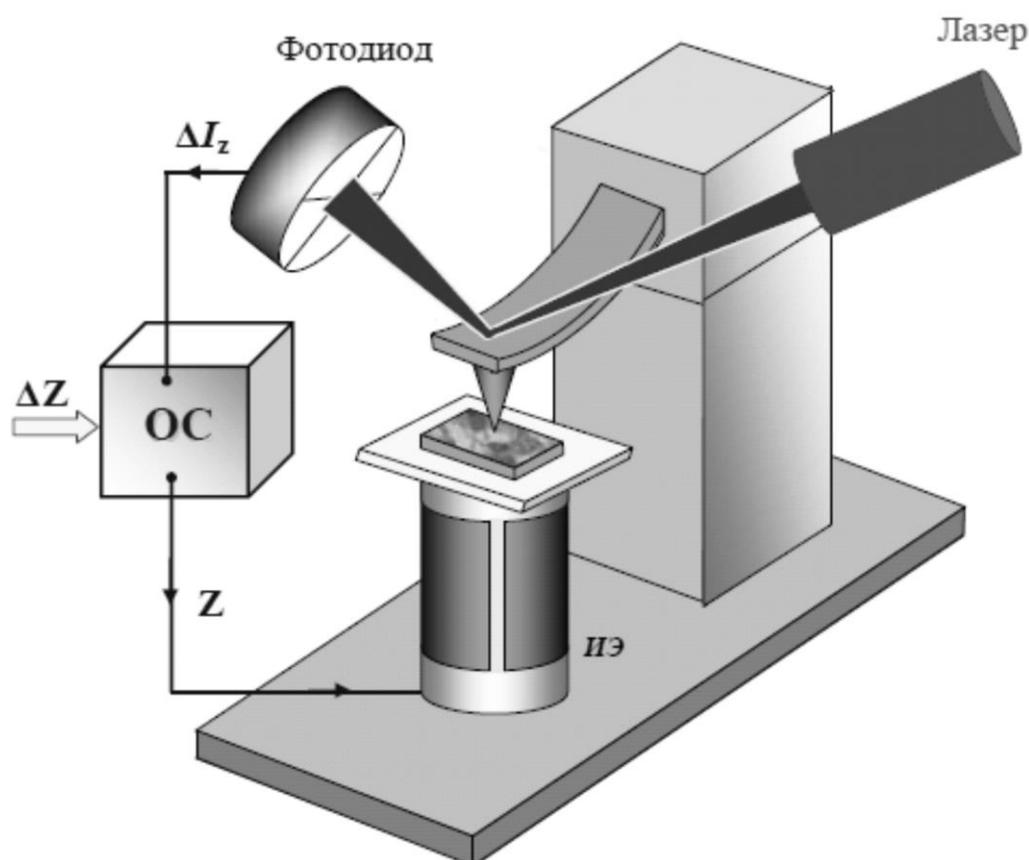


Рис. 47. Схема организации системы обратной связи АСМ [2]

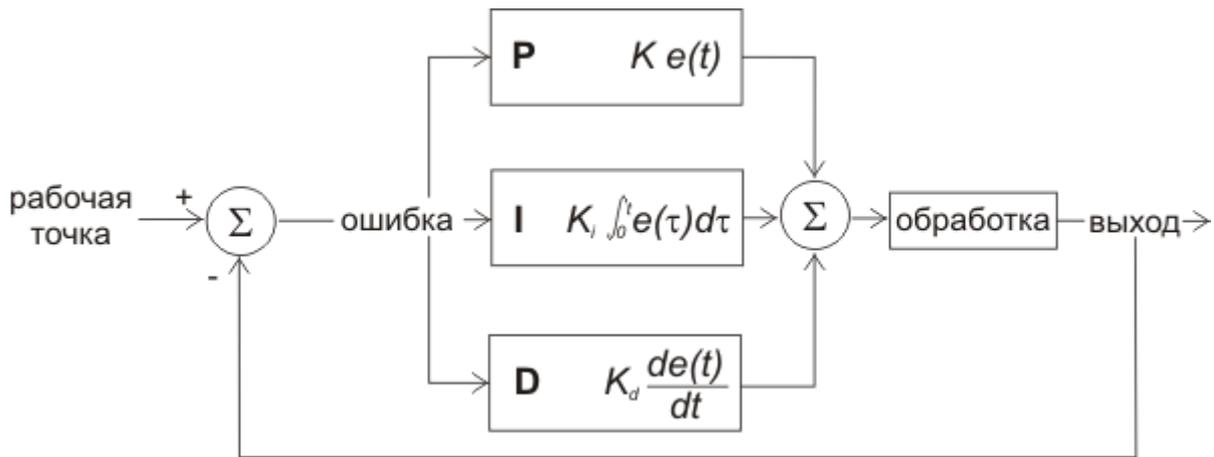


Рис. 48. Схема работы ПИД-регулятора

ПИД-регулятор формирует сигнал, являющийся суммой трёх слагаемых — пропорционального входному сигналу, интеграла от входного сигнала и производной входного сигнала (рис.48.):

$$u(t) = Ke(t) + \frac{1}{T_i} \int_0^t e(t)dt + T_d \frac{de(t)}{dt},$$

где K — пропорциональный коэффициент; T_i — постоянная интегрирования; T_d — постоянная дифференцирования.

Пропорциональная составляющая вырабатывает выходной сигнал, противодействующий отклонению регулируемой величины от заданного значения, наблюдаемому в данный момент времени. Он тем больше, чем больше это отклонение. Чем больше пропорциональный коэффициент между входным и выходным сигналом (коэффициент усиления), тем меньше статическая ошибка, однако при слишком большом коэффициенте усиления могут начаться автоколебания (рис. 49), а при дальнейшем увеличении коэффициента система может потерять устойчивость.

Пропорциональный коэффициент не может свести ошибку $e(t)$ к нулю. Поэтому оставшаяся ошибка $e(t)$ уменьшается с течением времени при помощи интегрального члена $\int_0^t e(t)dt$, то есть посредством интегральной составляющей регулятора, который нарастает тем медленнее, чем меньше величина $e(t)$.

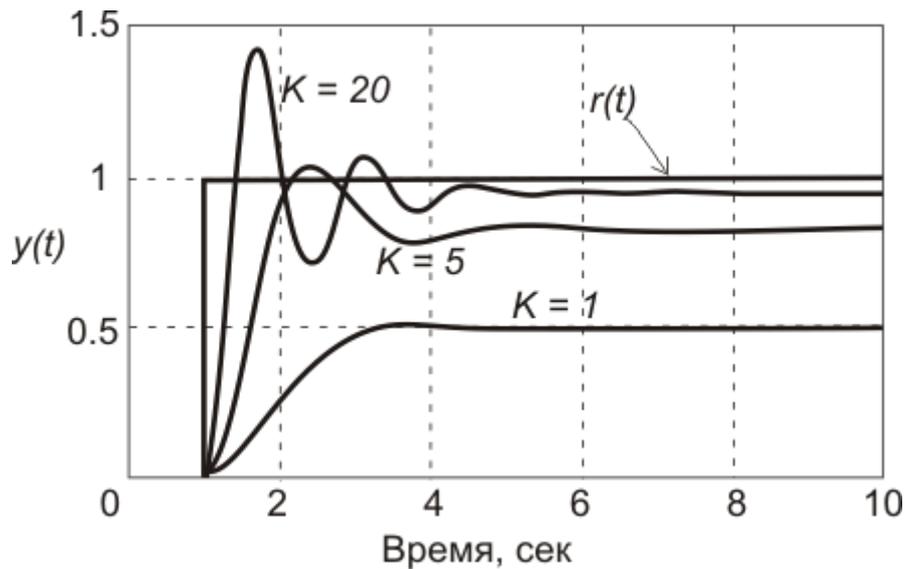


Рис. 49. Изменение переменной y во времени при подаче единичного скачка $r(t)$ на вход системы при разных K и $T_i = \infty$, $T_d = 0$ (П – регулятор)

Если система не испытывает внешних возмущений, то через некоторое время регулируемая величина стабилизируется на заданном значении, сигнал пропорциональной составляющей будет равен нулю, а выходной сигнал будет полностью обеспечивать интегральная составляющая. Таким образом, интегральная составляющая регулирует скорость отработки сигнала ошибки. Поскольку интегральная составляющая позволяет «запоминать» все, что произошло в предыдущие моменты времени, регулятор всегда реагирует с некоторым запаздыванием, когда система уже длительное время получает неправильные команды, это приводит к появлению «выбросов» на топографии при сканировании с большим коэффициентом интегрального усиления (рис. 50, б) ($K_i^{\circ} = 1/T_i$). С другой стороны, слишком маленькие коэффициенты интегрального усиления приводят к замедлению реакции системы ОС на изменение топографии (см. рис. 50, а). Здесь профиль 1 соответствует реальной топографии, профиль 2 — отображаемой в АСМ топографии при разных настройках ПИД регулятора системы ОС.

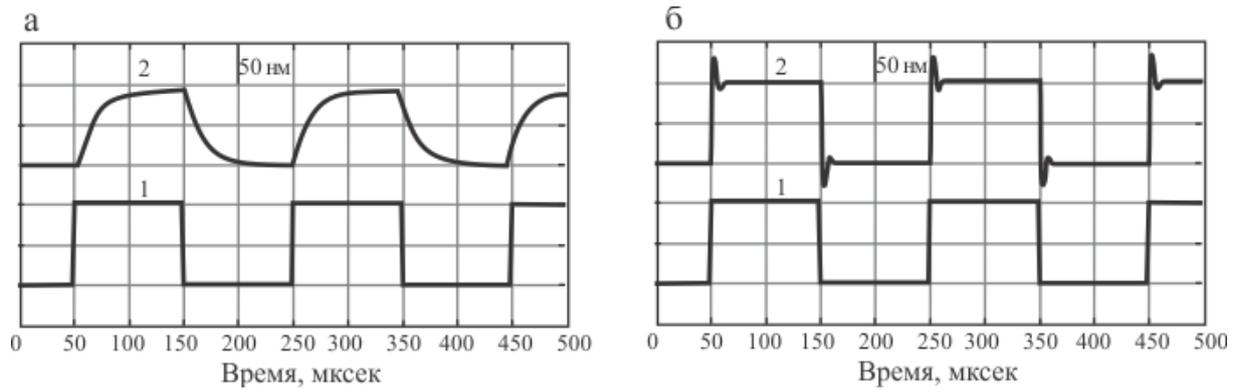


Рис. 50. Отображение топографии калибровочной решетки с прямоугольными ступеньками при слишком маленьком коэффициенте интегрального усиления (а) и большом коэффициенте интегрального усиления (б)

Дифференциальная составляющая позволяет уменьшить «выбросы», вносимые интегральной составляющей (рис. 51). Данная процедура позволяет обеспечить устойчивость или улучшить качество регулирования системы в случаях, когда это невозможно сделать с помощью пропорциональной и интегральной составляющей регулятора.

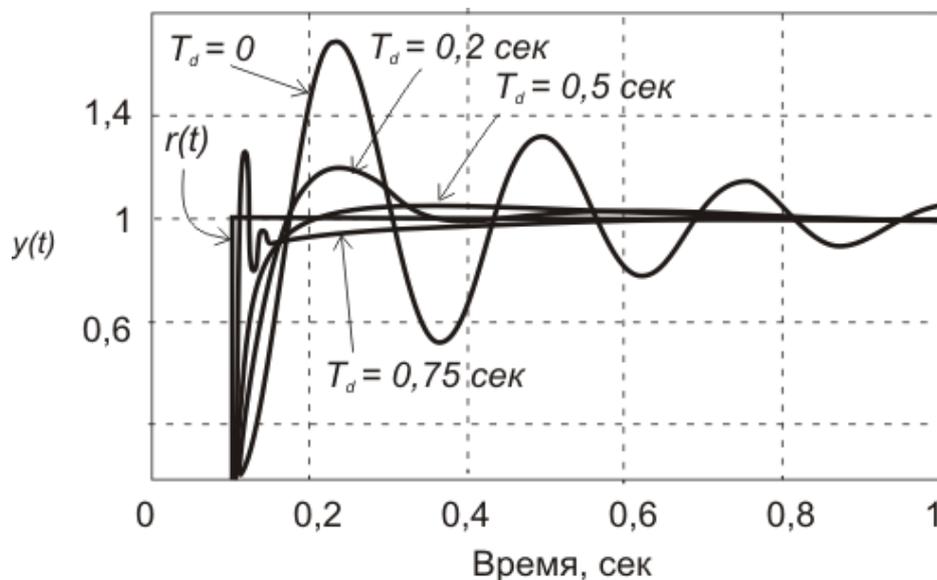


Рис. 51. Влияние постоянной дифференцирования T_d на форму отклика замкнутой системы на скачок $r(t)$

Система с открытой петлей обратной связи (*open-loop feedback*) подразумевает отсутствие коррекции перемещения сканирующих элементов. Достижимое разрешение при сканировании лучше, однако, на результаты оказывают влияние гистерезис, крип и нелинейность пьезокерамики.

В АСМ с закрытой петлей ОС (*closed loop feedback*) используется система коррекции перемещения сканера, которая работает следующим образом (рис. 52). Точность перемещения сканера контролируется емкостным датчиком, размещенным на сканере. Сигнал с емкостного датчика поступает на контроллер. Контроллер сравнивает полученную с датчика величину с опорным сигналом и вырабатывает управляющий сигнал, который через усилитель поступает на исполнительное устройство в виде пьезоэлемента. Пьезоэлемент изменяет свои размеры, за счет чего происходит коррекция деформации сканера. В сканерах с закрытой петлей обратной связи компенсируются нелинейность, крип и гистерезис, однако, достигаемое разрешение в таких системах ниже за счет повышения уровня шума, связанного с наличием дополнительной сервоэлектроники.

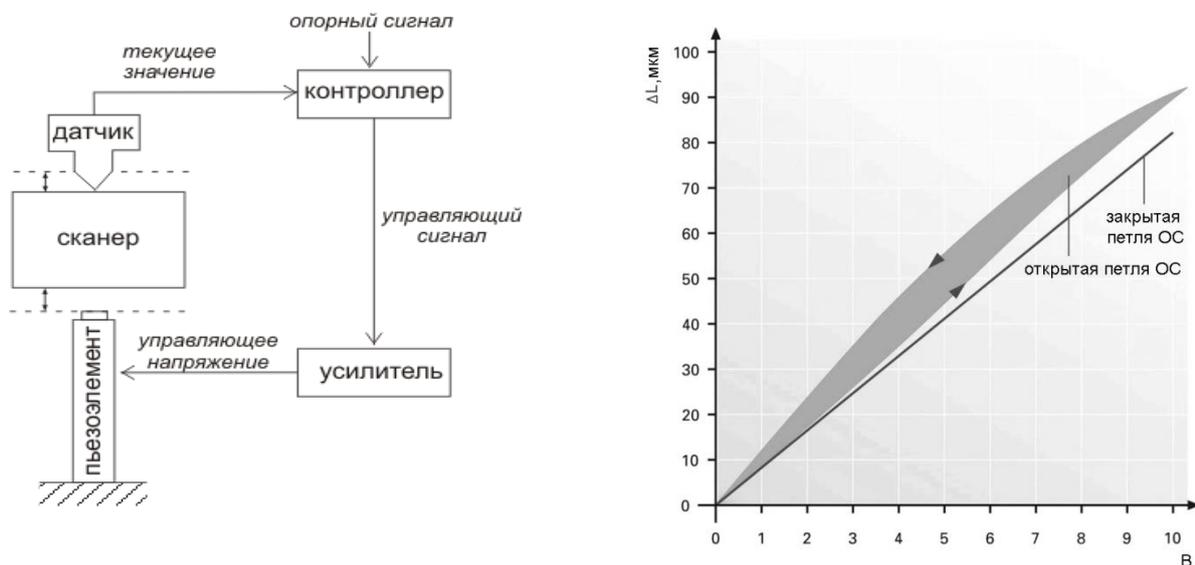


Рис. 52. Схема работы сканера с закрытой петлей обратной связи [1]

9. РЕЖИМЫ РАБОТЫ АТОМНО-СИЛОВОГО МИКРОСКОПА

В зависимости от расстояния зонд-образец различают разные режимы работы АСМ: контактный (*contact mode*), бесконтактный (*non-contact mode*) и полуконтактный (*semicontact* или *tapping mode*). Для наглядной классификации режимов сканирования удобно использовать качественный вид потенциала взаимодействия зонд-поверхность (рис. 53).

9.1. КОНТАКТНЫЕ КВАЗИСТАТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ СКАНИРОВАНИЯ

В контактных квазистатических методиках остриё зонда находится в непосредственном соприкосновении с поверхностью, при этом силы притяжения и отталкивания, действующие со стороны образца, уравниваются силой упругости консоли [2]. При работе АСМ в таких режимах используются кантилеверы с относительно малыми коэффициентами жесткости, что позволяет обеспечить высокую чувствительность и избежать нежелательного чрезмерного воздействия зонда на образец.

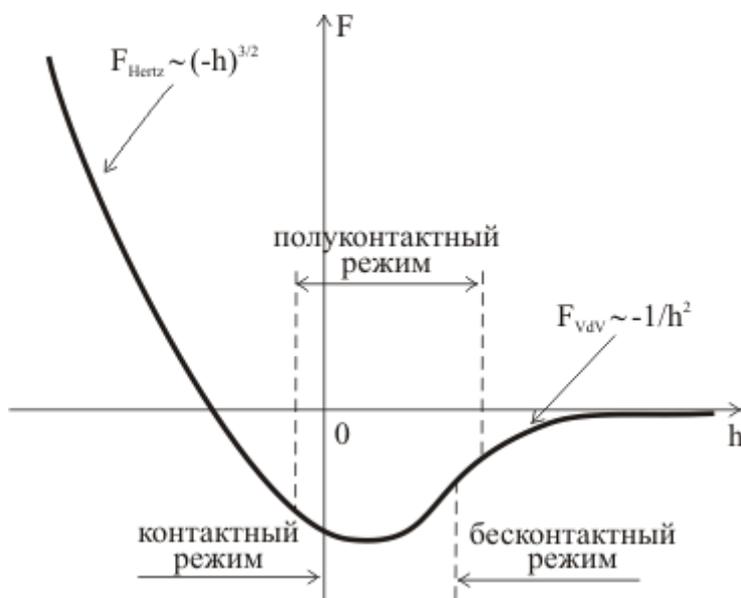


Рис. 53. Потенциал взаимодействия зонда с образцом

В квазистатическом режиме АСМ изображение рельефа исследуемой поверхности формируется либо при постоянной силе взаимодействия зонда с поверхностью, либо при постоянном среднем расстоянии между основанием зондового датчика и поверхностью образца. При сканировании образца в режиме $F_z = const$ система обратной связи поддерживает постоянной величину изгиба кантилевера, а, следовательно, и силу взаимодействия зонда с образцом. При этом управляющее напряжение в петле обратной связи, подающееся на Z -электрод сканера, будет пропорционально рельефу поверхности образца. При исследовании образцов с малыми (порядка единиц ангстрем) перепадами высот рельефа часто применяется режим сканирования при постоянном среднем расстоянии между основанием зондового датчика и поверхностью ($Z = const$). В этом случае зондовый датчик движется на некоторой средней высоте Z_{cp} над образцом, при этом в каждой точке регистрируется изгиб консоли ΔZ , пропорциональный силе, действующей на зонд со стороны поверхности. АСМ изображение в этом случае характеризует пространственное распределение силы взаимодействия зонда с поверхностью.

Преимуществами режима сканирования по методу постоянной высоты является высокая скорость сканирования, которая ограничивается практически только резонансными характеристиками зонда. Однако, требование «гладкости» рельефа не позволяет использовать данную методику для многих образцов. Поэтому на практике чаще всего используется режим сканирования по методу постоянной силы.

Разрешение при сканировании в контактном режиме ограничивается двумя факторами: радиусом кривизны острия зонда R и упругими деформациями, изменяющими рельеф образца.

Для мягких зондов, преимущественно используемых для исследования биологических объектов, определяющим разрешением фактором будет являться не столько радиус кривизны острия зонда,

сколько возникающие при сканировании упругие деформации. В качестве примера влияния упругих деформаций на результаты сканирования в контактном режиме можно привести эффект проминания поверхности больших органических молекул, который приводит к занижению их измеряемой высоты на несколько десятков процентов. Аналогичное явление можно ожидать в горизонтальном направлении при сканировании наклонных, выпуклых и вогнутых участков поверхности образца (рис. 54). За счет упругих деформаций выпуклая особенность на поверхности выглядит ниже и уже, чем должна быть.

Решение контактной задачи Герца, которая подробно рассматривается в главе, посвященной спектроскопическим методикам атомно-силовой микроскопии, позволяет оценить минимальное достоверное разрешение в измерениях [7]:

$$h = \sqrt[3]{\frac{F^2}{K^2 R}},$$

где h — глубина взаимного проникновения зонда и поверхности образца; F — сила, действующая на образец со стороны зонда при сканировании; K — эффективный модуль Юнга для пары материалов зонд-образец, $\frac{1}{R} = \frac{1}{r} + \frac{1}{r'}$, где r, r' — радиусы кривизны зонда и образца.

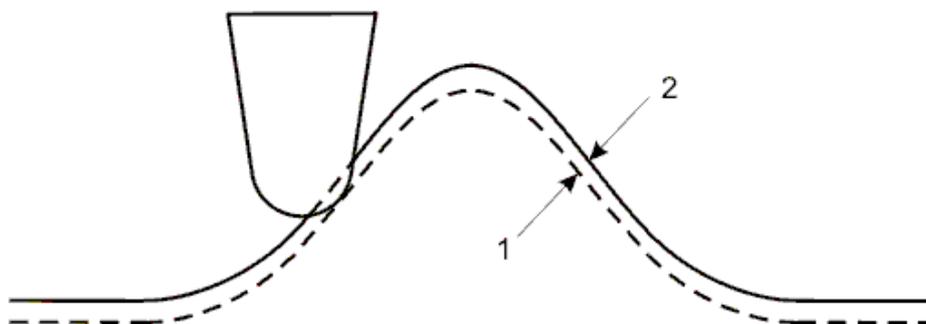


Рис. 54. Качественный вид измеряемого профиля (1) в сравнении с неискаженной топографией (2) [7]

Оценка наименьших характерных размеров особенностей поверхности δ_l , масштаб которых сравним с деформацией под действием зонда, получается в предположении $h \approx R \sin \phi \approx \delta_l$ и дается выражением:

$$\delta_1 \approx \sqrt{\frac{F}{K}}$$

Полученная оценка справедлива в качестве как вертикального, так и продольного предела разрешения малых элементов рельефа.

Однако, искажению измеряемой формы подвержены не только мелкие, но и крупномасштабные особенности образца ($r' \gg r$). Если упругое проминание в вертикальном направлении для последних практически одинаково ($R \sim r$), и его можно, таким образом, вообще не учитывать, то смещение изображения наклонных участков рельефа в продольном направлении надо принимать во внимание, так как знак этого смещения зависит от склона (рис. 55).

Вертикальная прижимающая сила вызывает нормальную реакцию образца, величина которой на наклонном участке составляет:

$$N = \frac{F}{\sin \phi}$$

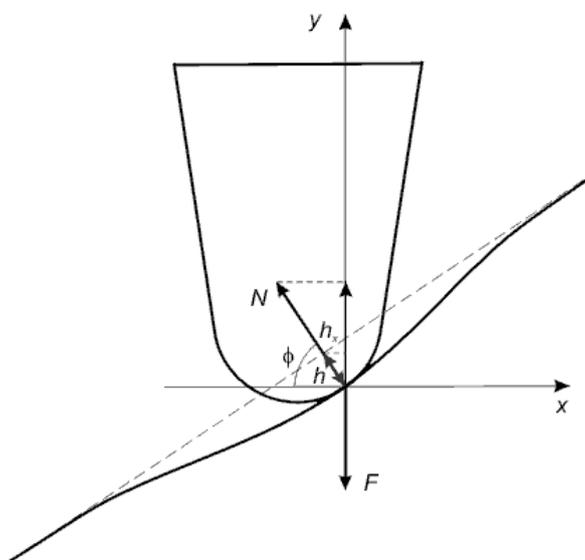


Рис. 55. Проминание при сканировании наклонного участка [7]

Возникающая деформация h направлена по нормали к поверхности. Ее горизонтальная составляющая равна $h_x = h \cos \varphi$, которая и является искажением изображения при сканировании наклонных участков поверхности. Эту величину и примем за предел продольного разрешения, обусловленный упругими деформациями. В формуле для δ подставим N вместо F и примем для крупномасштабных особенностей рельефа $R = r$:

$$\delta_2 = \frac{\cos \varphi}{\sqrt[3]{\sin^2 \varphi}}.$$

Наклон контактной площадки не может превышать половины угла раствора зонда. Поэтому для оценки сверху предела разрешения в качестве φ необходимо использовать именно эту величину. Для типичного угла раствора зонда $2\varphi = 22^\circ$ первый множитель в правой части выражения приблизительно равен 3.

В качестве продольного разрешения надо выбрать большую из величин δ_1 и δ_2 .

Критерием разрешающей способности по нормали ΔZ служит минимальное изменение Z -координаты при сканировании, детектируемое на уровне шумов. Разрешающая способность будет существенно зависеть от параметров сканирования (скорости, параметров пропорционального и интегрального звеньев цепи обратной связи, размера кадра), а также от вязкоупругих свойств исследуемого образца. Обычно, предел разрешения по нормали составляет несколько десятых долей ангстрема.

Зависимость разрешения АСМ в латеральном направлении при отсутствии упругих деформаций будет определяться радиусом кривизны зонда R и разрешающей способностью по нормали ΔZ .

Критерием разрешения является условие возможности детектирования разницы в значениях вертикальной координаты иглы над объектами и между ними (рис. 56).

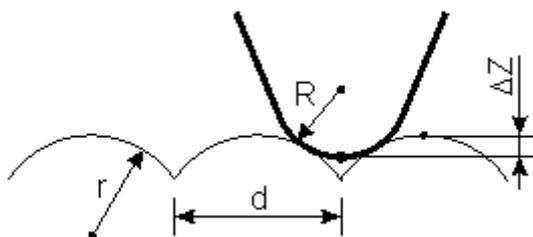


Рис. 56. К определению латеральной разрешающей способности: ΔZ — предел разрешения по нормали;

d — искомый латеральный предел разрешения;

R и r — радиусы кривизны зонда и разрешаемых объектов [7]

Геометрический анализ (см. рис. 56) позволяет получить соотношение для минимального расстояния между разрешаемыми поверхностными особенностями, при котором «провал» между ними на АСМ-изображении еще может быть детектирован (то есть когда он равен пределу ΔZ): $d \cong \sqrt{8(R + r)\Delta Z}$.

Поскольку достижимое пространственное разрешение должно являться инвариантной характеристикой прибора (не зависящей от объекта исследования), то его следует определить, рассматривая условие детектирования двух точечных объектов, тогда: $d = \sqrt{8R\Delta Z}$. Латеральный размер области контакта зонд-образец определяется при решении задачи Герца и для зонда с радиусом кривизны R составляет $a = (FKR)^{1/3}$, F — сила, действующая на образец со стороны зонда при сканировании, K — эффективный модуль Юнга для пары материалов зонд-образец. При типичных условиях АСМ-эксперимента $a \sim 1$ нм и площадь области контакта $S = \pi a^2 = 3$ нм². Если, например, сравнить с типичной величиной площади, приходящейся на одну молекулу в плотноупакованном липидном бислое (0,2 нм²), то очевидно, что при сканировании в каждый момент времени имеет место контакт зонда не с одной, а с десятком и более молекул. Таким образом, возникает вопрос, почему же, в таком случае, АСМ позволяет получать молекулярное (или атомарное) разрешение при исследовании

широкого спектра поверхностей кристаллических материалов и тонких пленок?

В силу своей наглядности, широко распространено представление о том, что при визуализации атомной структуры с поверхностью контактирует лишь некоторая «особенность», один крайний атом зонда (в этом случае говорят об «истинном» атомарном разрешении АСМ). Однако имеется также представление, что визуализация двумерной периодической структуры *возможна* и в случае, когда игла контактирует с исследуемой поверхностью несколькими атомами своего кончика (в этом случае говорят о «ложном» атомарном разрешении).

Анализ влияния геометрии кончика иглы (один или несколько атомов, контактирующих с поверхностью) на формирование АСМ-изображений атомной упаковки исследуемых поверхностей рассматривался в литературе. Например, авторы ряда работ методом компьютерного моделирования исследовали ряд моделей: взаимодействие зонда с двумерной периодической структурой (атомной структурой поверхности) в случае, если зонд контактирует с поверхностью одним, тремя, четырьмя и девятью крайними атомами (при различных расстояниях между атомами). Был сделан вывод, что «истинное» атомарное разрешение возможно лишь при наличии *единственного* контактирующего с поверхностью атома иглы. Если контактирующих атомов несколько, то было показано, что и в этом случае *возможна* визуализация двумерной периодической структуры, характеризующейся теми же параметрами элементарной ячейки, что и реальная поверхностная решетка. Однако структура самой ячейки отображается неадекватно. При определенных условиях возможна *инверсия контраста*, то есть наблюдение минимумов АСМ-изображения *над* атомами исследуемой поверхности и максимумов между ними. Точечный дефект (пропуск одного атома решетки) также неадекватно отображается на АСМ-изображении: имеет место перераспределение его вклада по некоторой области, и, при

определенных условиях, возможна визуализация «ложного» атома на месте дефекта. Таким образом, речь идет о достижении «ложного» атомарного разрешения.

Авторы отмечают корреляцию полученных ими результатов с экспериментальными наблюдениями и делают вывод, что для достижения «истинного» атомарного разрешения необходимо использовать иглу с единственным атомом на кончике (предлагая методику тестирования геометрии кончика иглы путем исследования точечных дефектов в атомной структуре поверхности тест-объекта).

В работе [8] предложен более наглядный подход к объяснению возможности достижения «ложного» атомарного (молекулярного) разрешения, в основе которой лежит теория контактных деформаций. Согласно которой, в силу неоднородного распределения давления в области контакта вклад каждого атома поверхности в силовое взаимодействие зонда и образца будет определяться его положением относительно центра области контакта; количество атомов, дающих вклад во взаимодействие, определяется радиусом области контакта.

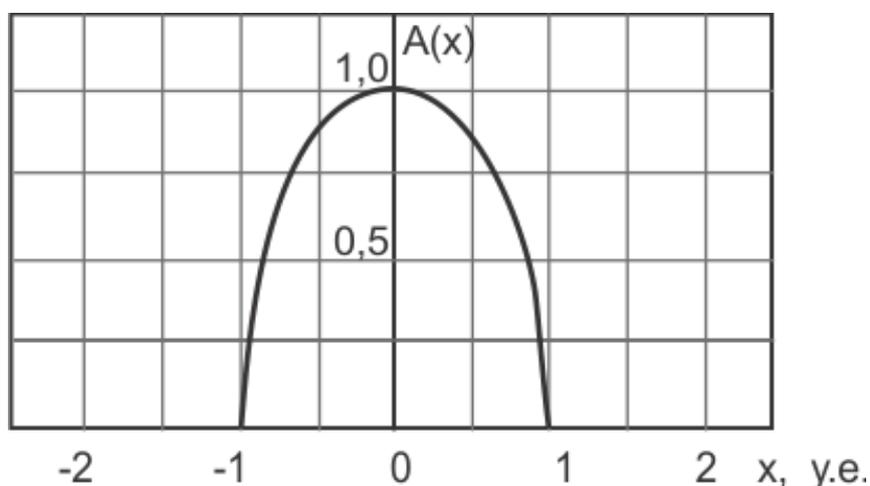


Рис. 57. Вид аппаратной функции $A(x-x', y-y')$ (при фиксированном y и $x' = 0$), связывающей получаемое АСМ-изображение с реальной геометрией атомарной структуры объекта исследования [8]

Взяв за основу модель, в которой зонд сканирует поверхность плоского образца, и, предполагая, что распределение давления в области контакта неоднородно, можно ввести аппаратную функцию $A(x-x', y-y')$, общий вид которой представлен на рис. 57

Введенная аппаратная функция позволяет связать получаемое АСМ-изображение (учитывая вклад каждого атома в суммарное силовое взаимодействия зонда и образца) $f(x,y)$ с реальной геометрией атомной структуры объекта исследования $\varphi(x,y)$:

$$f(x, y) = \iint A(x - x', y - y') \varphi(x', y') dx' dy'.$$

Физический смысл уравнения (9.1.4) таков: степень вклада каждого атома в силовое взаимодействие с иглой определяется тем, насколько он далеко находится от центра области контакта (это и описывается аппаратной функцией $A(x-x', y-y')$) (рис. 58).

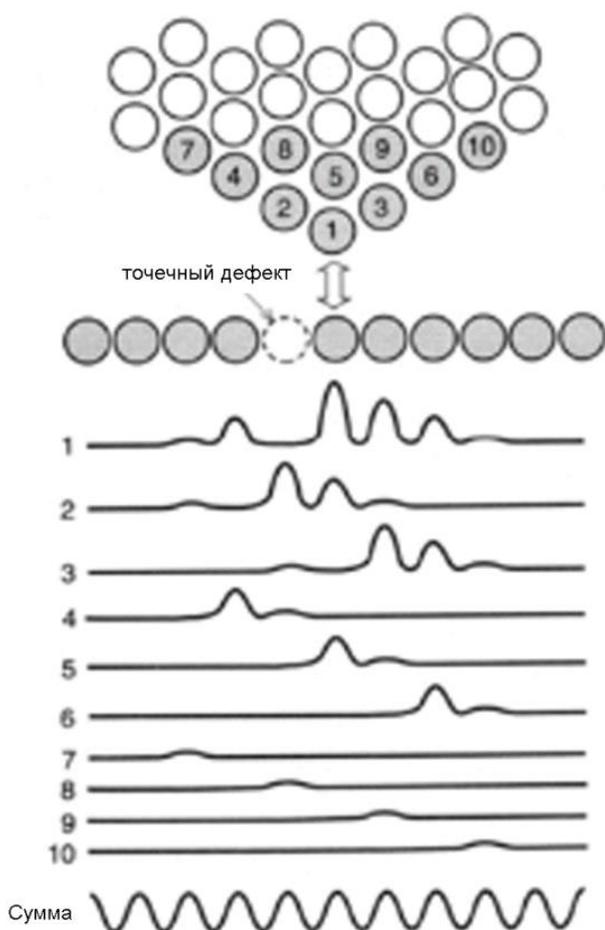


Рис.58. Механизм получения «ложного» атомарного разрешения [8]

Важным отличием изложенного подхода в сравнении с описанными в литературе является то, что он позволяет однозначно связать особенности (контраст, качество и пр.) получаемого АСМ-изображения атомной структуры поверхности с реальными параметрами эксперимента (силой воздействия зонда, модулями упругости зонда и образца, радиусом кривизны иглы и степенью ее асимметрии), а не с абстрактным понятием «количества атомов на кончике иглы».

9.2. ДИНАМИЧЕСКИЕ РЕЖИМЫ СКАНИРОВАНИЯ

Недостатком контактных АСМ методик является непосредственное механическое взаимодействие зонда с поверхностью. Поэтому контактные методики практически не пригодны для исследования образцов, обладающих малой механической жесткостью (структуры на основе ряда органических материалов и многие биологические объекты). Для исследования таких образцов применяются динамические АСМ методики, основанные на регистрации параметров взаимодействия колеблющегося зонда с поверхностью, которые позволяют существенно уменьшить механическое воздействие зонда на поверхность в процессе сканирования. Под параметрами взаимодействия колеблющегося зонда с поверхностью подразумевается динамика амплитуды, фазы и частоты вынужденных колебаний зонда, возбуждаемых посредством пьезовибратора, в градиенте поверхностных сил. Ниже приводится рассмотрение взаимодействия колеблющегося зонда с поверхностью в соответствии с обучающими материалами с сайта производителей атомно-силовых микроскопов НТ-МДТ [7], где изложены основные закономерности колебаний зонда с учетом воздействия на него изменяющихся внешних сил.

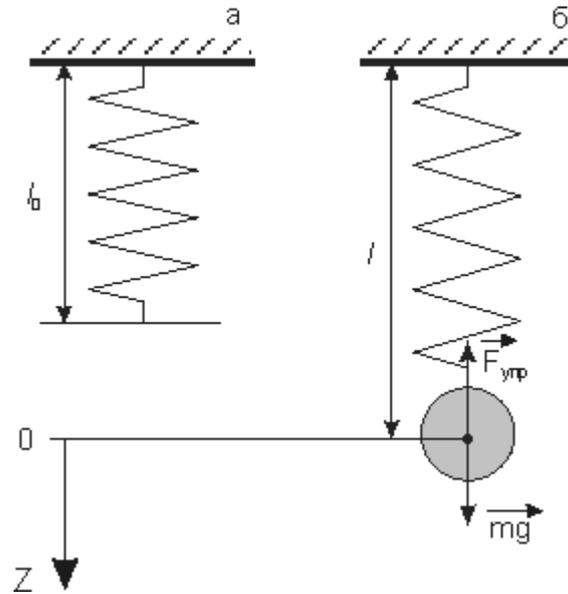


Рис. 59. Пружинный маятник [7]

Собственные колебания зонда можно описывать законами колебаний пружинного маятника с заданной жёсткостью и эффективной массой. Рассмотрим колебательные свойства пружинного маятника, представляющего собой материальную точку массы m , соединённую невесомой пружиной жёсткостью k с неподвижным подвесом (рис. 59).

Пусть l_0 — длина пружины в ненагружённом состоянии. Если на пружину подвесить груз массы m , то под действием силы тяжести пружина растянется и её длина станет равной l . Если груз и пружина находятся в равновесии (как показано на рис. 59, б), то сила тяжести уравновешена силой упругости $F_{\text{упр}} = -k(l - l_0)$. Отсчитывая координату материальной точки от положения равновесия $z = 0$, уравнение движения пружины можно записать в виде [7]:

$$\ddot{z} + \omega_0^2 z = 0, \quad (9.2.1)$$

где $\omega_0 = \sqrt{k/m}$ — частота собственных незатухающих колебаний или собственная частота. Решение уравнения (9.2.1) при начальных

условиях $z|_{t=0} = z_0$ и $\left. \frac{dz}{dt} \right|_{t=0} = v_0$ имеет вид:

$$z(t) = Z \cos(\omega_0 t + \varphi_0), \quad (9.2.2.a)$$

$$Z = \sqrt{z_0^2 + \frac{v_0^2}{\omega_0^2}}, \quad (9.2.2.б)$$

$$\varphi_0 = -\operatorname{arctg}(v_0/z_0\omega_0). \quad (9.2.2.в)$$

Амплитуда и начальная фаза свободных колебаний находятся из начальных условий для координаты и скорости, а частота собственных незатухающих колебаний является параметром колебательной системы.

В динамических методиках, вынужденные колебания зонда возбуждаются посредством пьезовибратора. Основные законы колебания зонда под действием внешней вынуждающей силы также можно получить из модели пружинного маятника.

Если на шарик в пружинном маятнике действует периодическая внешняя сила:

$$F(t) = F_0 \cos \Omega t, \quad (9.2.3)$$

смещение шарика вблизи положения равновесия описывается уравнением:

$$\ddot{z} + \omega_0^2 z = A_0 \cos \Omega t, \quad (9.2.4)$$

где $A_0 = F_0/m$.

Решением, которого в случае $\omega_0 \neq \Omega$ является:

$$z(t) = Z \cos(\omega_0 t + \varphi_0) + Z_0 \cos \Omega t, \quad (9.2.5)$$

где:

$$Z_0 = \frac{A_0}{\omega_0^2 - \Omega^2}, \quad Z = \sqrt{C_1^2 + C_2^2},$$

$$C_1 = x_0 - \frac{F_0}{m(\omega_0^2 - \Omega^2)}, \quad C_2 = v_0/\omega_0,$$

$$\varphi_0 = -\operatorname{arctg}(-C_1/C_2).$$

Первое слагаемое в (9.2.5) описывает свободные колебания, а второе — так называемые вынужденные колебания с амплитудой A_0 . Таким образом, амплитуда и начальная фаза колебаний при действии вынуждающей силы зависят не только от начальных условий, но и от параметров силы.

В предельном случае точного совпадения частот Ω и ω_0 наблюдается явление резонанса — колебания с линейно нарастающей со временем амплитудой

$$z(t) = Z \cos(\omega_0 t + \varphi_0) - \frac{A_0 t}{\omega_0} \sin(\omega_0 t). \quad (9.2.6)$$

Следует подчеркнуть, что неограниченный резонансный рост амплитуды вынужденных колебаний есть идеализация системы. Во-первых, когда амплитуда колебаний становится достаточно большой, осциллятор, как правило, перестаёт быть линейным. Во-вторых, при учете силы трения в воздухе, приводит к затуханию колебаний.

Если на осциллятор с трением действует внешняя сила, то уравнение таких колебаний имеет вид:

$$\ddot{z} + 2\delta\dot{z} + \omega_0^2 z = A_0 \cos \Omega t, \quad (9.2.7),$$

где δ — коэффициент затухания. Общее решение уравнения имеет вид:

$$z(t) = z_s(t) + Z_0 \cos(\Omega t + \varphi), \quad (9.2.8),$$

где $z_s(t)$ — решение уравнения в отсутствие внешней силы (собственные колебания осциллятора при наличии затухания).

Благодаря трению $\delta > 0$, собственные колебания затухают: $z_s(t) \rightarrow 0$ при $t \rightarrow \infty$. Поэтому через время $t \gg 1/\delta$ колебательная система будет совершать только вынужденные колебания, описываемые вторым слагаемым в (9.2.8). Важно отметить, что параметры вынужденных колебаний не зависят от начальных условий. Эти колебания происходят с частотой внешней силы $t \rightarrow \infty$, характеризуются амплитудой Z_0 и фазовым сдвигом φ :

$$Z_0 = \frac{A_0}{\sqrt{(\omega_0^2 - \Omega^2)^2 + 4\delta^2 \Omega^2}}, \quad (9.2.9a)$$

$$\operatorname{tg} \varphi = \frac{2\delta\Omega}{\Omega^2 - \omega_0^2}. \quad (9.2.9b)$$

Как следствие из формулы (9.2.9б), коэффициент $\operatorname{tg} \varphi = \frac{2\delta\Omega}{\Omega^2 - \omega_0^2}$ связан с производной функции $\varphi(\Omega)$ следующим образом:

$$\left. \frac{\partial}{\partial \Omega} \left(\operatorname{arctg} \frac{2\delta\Omega}{\omega_0^2 - \Omega^2} \right) \right|_{\Omega = \omega_0} = \delta^{-1} \quad (9.2.10)$$

Важным отличием от случая вынужденных колебаний осциллятора без трения является наличие сдвига фазы φ между колебаниями вынуждающей силы и колебаниями осциллятора. При точном совпадении частот, $\Omega = \omega_0$, вне зависимости от величины затухания, сдвиг фазы составляет $\pi/2$.

Другим существенным следствием наличия затухания является качественное изменение вида резонансной кривой. На рис. 60 приведена зависимость $Z_0(\Omega)$ и $\varphi(\Omega)$ для некоторых характерных значений δ .

Максимальное значение амплитуды вынужденных колебаний (9.2.9a), определяется формулой:

$$Z_{max} = \frac{A_0}{2\delta\sqrt{\omega_0^2 - \delta^2}} = \frac{2A_0Q}{\omega_0^2\sqrt{4Q^2 - 1}} \quad (9.2.11a)$$

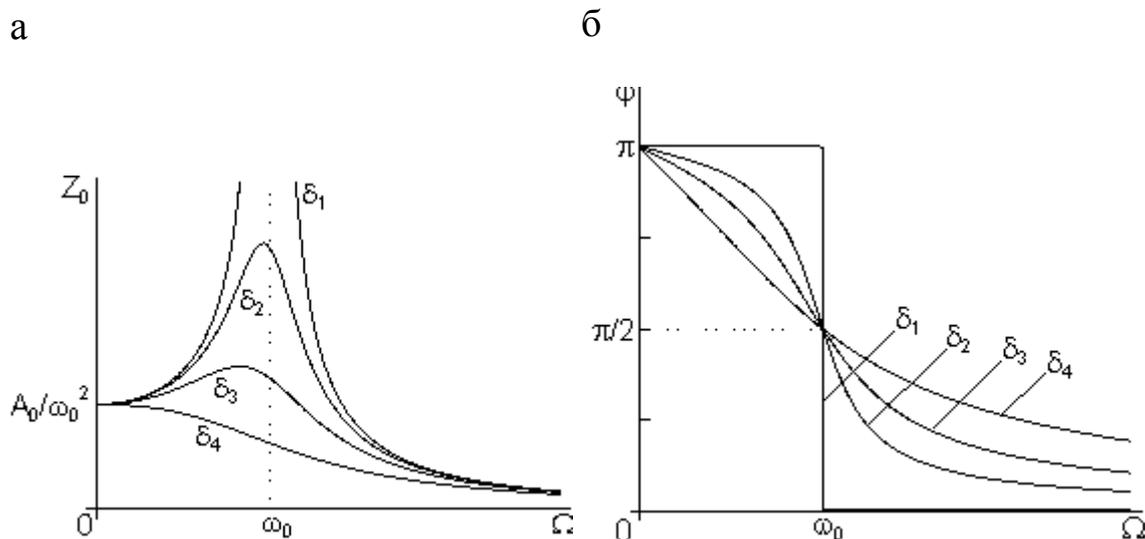


Рис. 60. а) Резонансные кривые (АЧХ) линейного осциллятора для различных значений коэффициента трения:

$$\delta_1/\omega_0 = 0, \delta_2/\omega_0 = 0,2, \delta_3/\omega_0 = 0,4, \delta_4/\omega_0 = 0,8.$$

б) Зависимость сдвига фазы φ (ФЧХ) между колебаниями вынуждающей силы и осциллятора [7]

Этому максимуму соответствует резонансная частота

$$\Omega_R = \sqrt{\omega_0^2 - 2\delta^2} = \omega_0 \sqrt{1 - \frac{1}{2Q^2}}, \quad (9.2.116)$$

при условии, что $\delta \leq \omega_0/\sqrt{2}$. Если затухание мало ($\delta \ll \omega_0$), то максимум резонансной кривой приблизительно совпадает с собственной частотой осциллятора ω_0 . По мере роста δ этот максимум смещается в сторону меньших частот (рис. 60, а). При $\delta > \omega_0/\sqrt{2}$ максимум амплитуды вынужденных колебаний A_0 приходится на частоту $\Omega = 0$. По существу это означает исчезновение резонанса. Ранее указывалось, что режим апериодического затухания свободных колебаний возникает лишь при $\delta > \omega_0$. Следовательно, в интервале $\omega_0/\sqrt{2} < \delta < \omega_0$ вынужденные колебания уже не имеют резонансного характера, а собственные движения осциллятора ещё сохраняют колебательный характер.

Как видно из формулы (9.2.9а), при слабом затухании δ амплитуда вынужденных колебаний быстро убывает по мере удаления от резонансной частоты. В частности, она уменьшается в $\sqrt{2}$ раза при значениях Ω , равных:

$$\Omega^{(\pm)} = \Omega_R \sqrt{1 \pm \frac{2\delta}{\Omega_R} \eta}, \quad \eta = \sqrt{\frac{\omega_0^2 - \delta^2}{\omega_0^2 - 2\delta^2}}. \quad (9.2.12)$$

Величину $\Delta\Omega = \Omega^{(+)} - \Omega^{(-)}$ принято называть шириной резонанса. При малых δ эта величина составляет $\Delta\Omega = 2\delta$. Тогда добротность связана с шириной резонансной кривой соотношением:

$$Q = \omega_0 / \Delta\Omega. \quad (9.2.13)$$

Таким образом, ширина резонансной кривой определяется добротностью и собственной частотой. Чем больше добротность колебательной системы, тем меньше ширина резонансного пика. Добротность колебательной системы можно оценить из экспериментальных АЧХ осциллятора и соответственно определить коэффициент затухания.

Для моделирования колебаний зонда в силовом поле поверхности образца необходимо рассмотреть случай, когда кроме вынуждающей силы на осциллятор ещё действует внешняя сила $F_{ts}(z)$. Уравнение движения в этом случае запишется:

$$\ddot{z} + 2\delta\dot{z} + \omega_0^2 z = A_0 \cos \Omega t + F_{ts}(z)/m. \quad (9.2.14)$$

Действие внешней силы $F_{ts}(z)$ приведёт к изменению положения равновесия осциллятора, относительно которого будут совершаться колебания. В случае малых колебаний, $F_{ts}(z)$ можно разложить в ряд Тейлора в точке z_0 , отвечающей положению равновесия:

$$F_{ts}(z) = F_{ts}(z_0) + \frac{dF_{ts}}{dz}(z_0)\tilde{z}(t) + o(\tilde{z}(t)^2), \quad (9.2.15)$$

где $\tilde{z}(t)$ выражается через $z(t)$ и z_0 следующим образом:

$$\tilde{z}(t) = z(t) - z_0,$$

а величину z_0 можно определить исходя из условия:

$$\omega_0^2 z_0 = \frac{F_{ts}(z_0)}{m}.$$

Выполняя замену $z(t)$ на $\tilde{z}(t)$ получим:

$$\ddot{\tilde{z}} + 2\delta\dot{\tilde{z}} + \tilde{\omega}^2 \tilde{z} = A_0 \cos \Omega t, \quad (9.2.16)$$

где $\tilde{\omega} = \sqrt{\tilde{k}/m}$, $\tilde{k} = k - F'_{ts}$, $F'_{ts} = dF_{ts}/dz$; δ — коэффициент затухания.

Как видно, уравнение (9.2.16) полностью идентично выражению (9.2.7). Переход из одного уравнения к другому обуславливается введением другого коэффициента жёсткости пружины \tilde{k} и новым положением равновесия z_0 .

По аналогии с формулами (9.2.9), амплитуда колебаний Z_0 , сдвиг фазы $\tilde{\varphi}$ в случае наличия градиента внешних сил можно записать в виде:

$$Z_0 = \frac{A_0}{\sqrt{(\tilde{\omega}^2 - \Omega^2)^2 + \frac{\omega_0^2 \Omega^2}{Q^2}}} \approx \frac{\tilde{z}_{max} \tilde{\omega} / \Omega}{\sqrt{1 + Q^2 \left(\frac{\tilde{\omega}}{\Omega} - \frac{\Omega}{\tilde{\omega}}\right)^2}}, \quad (9.2.17a)$$

$$\text{tg } \varphi = \frac{\omega_0 \Omega}{Q(\Omega^2 - \tilde{\omega}^2)}, \quad (9.2.17b)$$

где $\tilde{Z}_{max} = \frac{2A_0Q^2}{\tilde{\omega}^2\sqrt{4Q^2-1}} \approx \frac{A_0Q}{\tilde{\omega}^2}$ — амплитуда колебаний на резонансной частоте $\tilde{\Omega}_R$.

Таким образом, наличие градиента силы приводит к дополнительному сдвигу амплитудно-частотной (АЧХ) и фазо-частотной характеристики (ФЧХ) колебательной системы. На рис. 61 представлены АЧХ и ФЧХ при различных значениях величины F'_{ts} . Резонансная частота $\tilde{\Omega}_R$ в присутствии внешней силы:

$$\tilde{\Omega}_R = \omega_0 \sqrt{1 - \frac{F'_{ts}}{k} - \frac{1}{2Q^2}} = \sqrt{\Omega_R^2 - \frac{\omega_0^2 F'_{ts}}{k}}. \quad (9.2.18a)$$

Следовательно, дополнительный сдвиг АЧХ равен:

$$\Delta\Omega = \tilde{\Omega}_R - \Omega_R = \Omega_R \left(\sqrt{1 - \frac{\omega_0^2}{k\Omega_R^2} F'_{ts}} - 1 \right). \quad (9.2.18b)$$

Если величина $\left| \frac{\omega_0^2}{k\Omega_R^2} F'_{ts} \right| \leq 1$, тогда выражение под корнем формулы (9.2.18b) можно разложить в ряд Тейлора и, соответственно:

$$\Delta\Omega \approx -\frac{\omega_0}{2k} F'_{ts}. \quad (9.2.19)$$

Из выражения (9.2.17b) следует, что наличие градиента силы приводит к сдвигу ФЧХ, так что её точка перегиба, отвечающая значению фазы равным $\pi/2$, находится на частоте:

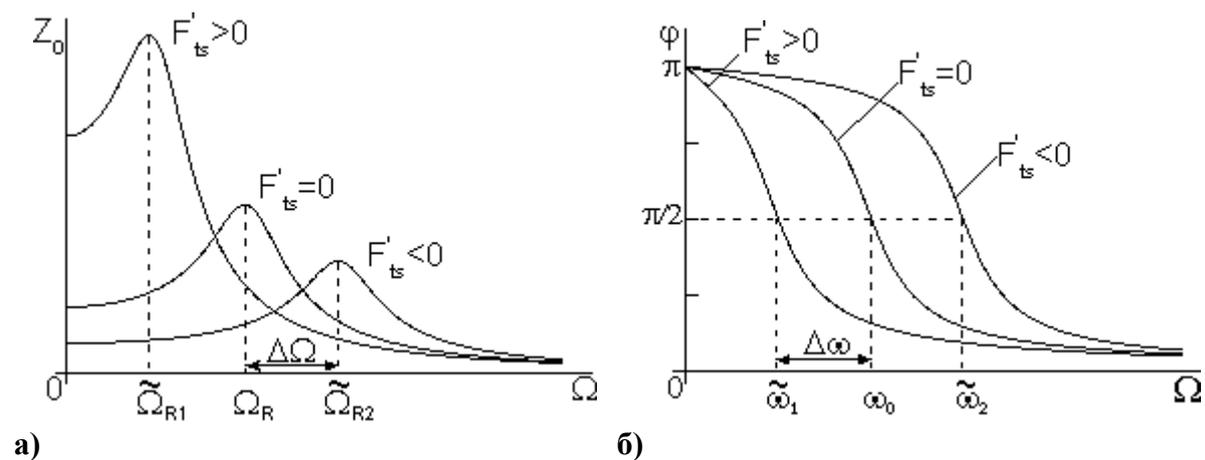


Рис. 61. АЧХ – (а) и ФЧХ – (б), при различных значениях F'_{ts} [7]

$$\tilde{\omega} = \omega_0 \sqrt{1 - \frac{F'_{ts'}}{k}}, \quad (9.2.20a)$$

и

$$\Delta\omega = \tilde{\omega} - \omega_0 = \omega_0 \left(\sqrt{1 - \frac{F'_{ts'}}{k}} - 1 \right). \quad (9.2.20б)$$

Определим сдвиг фазы колебаний $\Delta\varphi$ при наличии градиента силы.

Пусть осциллятор колеблется под действием вынуждающей силы на частоте ω_0 , тогда сдвиг фазы его колебаний составляет $\varphi = \pi/2$. В случае наличия градиента силы сдвиг фазы согласно формуле (9.2.17б) станет равным:

$$\tilde{\varphi}(\omega_0) = \text{arctg} \left(\frac{k}{QF'_{ts'}} \right). \quad (9.2.21a)$$

При условии $\left| \frac{k}{QF'_{ts'}} \right| \geq 1$ выражение (9.2.20.а) можно разложить в ряд Тейлора следующим образом:

$$\tilde{\varphi}(\omega_0) \approx \frac{\pi}{2} - \frac{Q}{k} F'_{ts'}. \quad (9.2.21б)$$

Следовательно, дополнительный сдвиг фазы при наличии градиента силы будет равен (см. рис. 62, а):

$$\Delta\varphi = \tilde{\varphi}(\omega_0) - \frac{\pi}{2} \cong -\frac{Q}{k} F'_{ts'}. \quad (9.2.22)$$

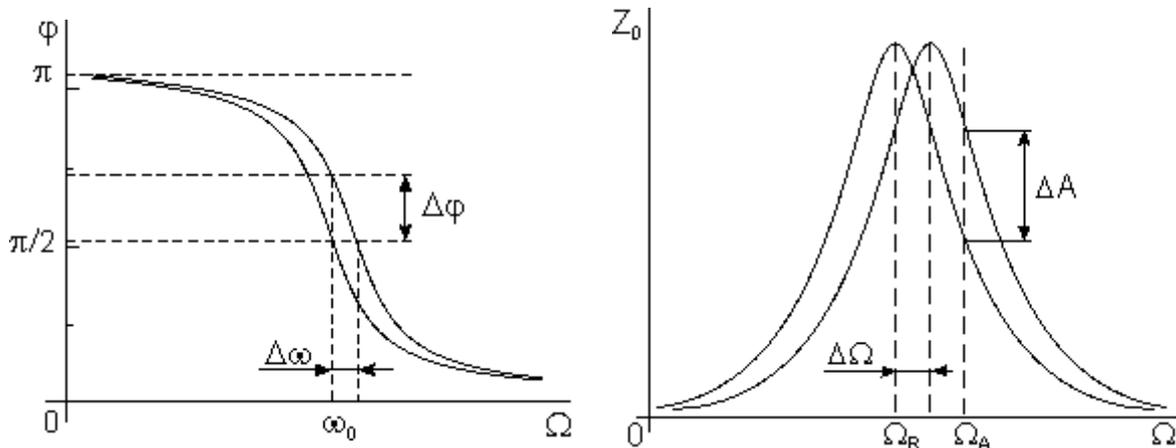


Рис. 62. а) Изменение фазы колебаний при изменении резонансной частоты колебаний. б) Изменение амплитуды колебаний при изменении резонансной частоты колебаний [7]

Максимум изменения амплитуды колебаний ΔA при наличии градиента силы (рис. 62, б). достигается на определённых частотах колебаний вынуждающей силы Ω . Этим частотам соответствует максимальный наклон касательной к АЧХ (линейная область АЧХ).

$$\Omega_A = \omega_0 \sqrt{1 - \frac{1}{k} F'_{ts} \left(1 \pm \frac{1}{\sqrt{8}Q}\right)}. \quad (9.2.23)$$

Изменение амплитуды колебаний (9.2.17а) на частоте Ω_A (рис. 62, б) в случае наличия градиент силы в соответствии с формулами (9.2.17.а) и (9.2.19) равно

$$\Delta A \approx \Delta \Omega \frac{d\tilde{z}_0}{d\Omega}(\Omega_A) \approx - \left(\frac{2\tilde{z}_{max}Q}{3\sqrt{3}k} \right) F'_{ts}. \quad (9.2.24)$$

Таким образом, изменения резонансной частоты, фазы и амплитуды колебаний пропорционально градиенту внешней силы и определяются соответственно формулами (9.2.19), (9.2.21), (9.2.23).

Регистрация изменения амплитуды и фазы колебаний кантилевера в бесконтактном режиме требует высокой чувствительности и устойчивости работы обратной связи. На практике чаще используется так называемый «полуконтактный» режим колебаний кантилевера (иногда его называют прерывисто-контактный, а в иностранной литературе — «*intermittent contact*» или «*tapping mode*» режимы). При работе в этом режиме возбуждаются вынужденные колебания кантилевера вблизи резонанса с амплитудой порядка 10–100 нм. Кантилевер подводится к поверхности так, чтобы в нижнем полупериоде колебаний происходило касание поверхности образца (это соответствует области отталкивания на графике зависимости силы от расстояния (рис. 63)).

В динамических методиках АСМ регистрируется изменение характеристик колеблющегося зонда с исследуемой поверхностью. Как было показано выше, амплитуда, фаза и частота вынужденных колебаний зонда изменяются в градиенте поверхностных сил, поэтому любой из этих параметров может быть использован как входной для системы ОС.

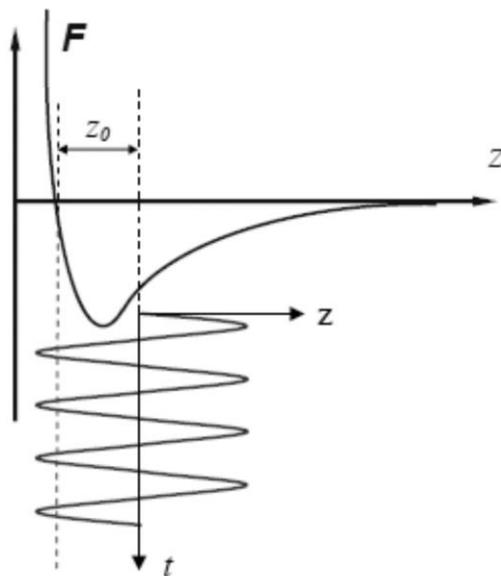


Рис. 63. Полуконтактный режим колебаний зонда [2]

Различают два основных динамических режима: режим модуляции амплитуды (AM-AFM) и режим модуляции частоты (FM-AFM). В режиме модуляции амплитуды, вынужденные колебания зонда возбуждаются вблизи или на резонансной частоте зонда. Амплитуда колебаний используется для организации обратной связи при измерениях топографии. В режиме модуляции частоты система ОС «отслеживает» колебания зонда на его резонансной частоте $\tilde{\Omega}_R$, которая меняется в зависимости от величины внешней силы (9.2.18а), действующей на зонд со стороны поверхности. Для визуализации топографии, система ОС задается рабочая точка, или, фактически, фиксированный сдвиг резонансной частоты зонда в градиенте поверхностных сил, который система ОС поддерживает при сканировании. Методика амплитудной модуляции не подходит для исследований в сверхвысоком вакууме, поскольку добротность зонда в вакууме резко возрастает ($Q \sim 10^4$), резонансный пик колебаний зонда становится намного уже, чем в воздухе, поэтому система ОС, отслеживающая амплитуду колебаний, начинает работать слишком медленно. Методика частотной модуляции требует организации двух петель обратной связи, что приводит к усложнению всего комплекса

управляющей электроники и замедлению работы системы обратной связи на воздухе и в жидкости.

В градиенте поверхностных сил амплитуда вынужденных колебаний зонда уменьшается. При этом в зависимости от режима взаимодействия с поверхностью, сдвиг резонансной кривой зонда происходит либо в сторону меньших частот, что соответствует работе в градиенте сил притяжения, либо в сторону больших частот, что соответствует работе в градиенте сил отталкивания (рис. 64). Под действием сил притяжения, резонансная кривая сдвигается в сторону меньших частот, под действием сил отталкивания – в сторону больших. При этом форма резонансной кривой сохраняется. Таким образом, в режиме модуляции амплитуды существует две стабильные моды колебаний зонда.

Вертикальное разрешение в режиме модуляции амплитуды определяется тепловыми колебаниями зонда. Как было показано в работе [9], амплитуда теплового шума зонда при комнатной температуре $T=295$ К определяется, как: $z = \sqrt{\frac{4k_B T}{3k}} = \frac{0,074 \text{ нм}}{\sqrt{k}}$. Для зондов с константой упругости $k = 40$ Н/м, амплитуда тепловых вибраций составляет $\sim 0,01$ нм.

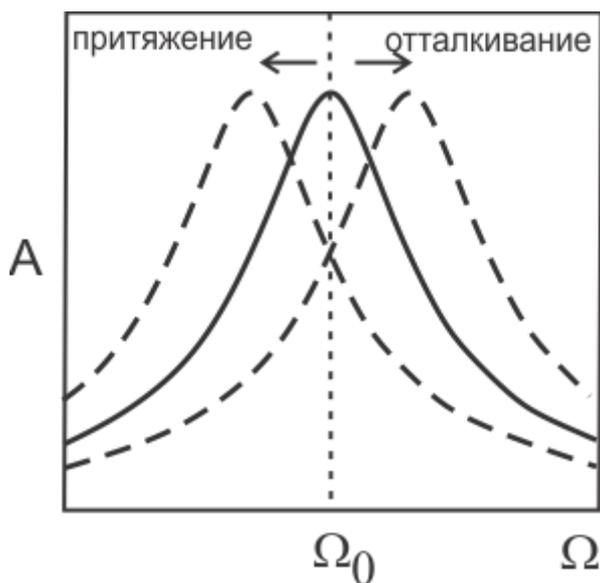


Рис. 64. Резонансная кривая вынужденных колебаний зонда

Определенная по экспериментальным зависимостям крутизна амплитудной характеристики зонда (зависимость амплитуды от действующей на зонд силы) составляет 1,2–0,7, вместе с учетом амплитуды тепловых вибраций зонда, вертикальное разрешение амплитудного режима оценивается в 0,1 нм.

Оценка латерального разрешения в режиме модуляции амплитуды затруднительна вследствие целого ряда факторов, влияющих на разрешающую способность микроскопа по латерали: форма зонда, характер и величина силового взаимодействия зонд-поверхность, расстояние между зондом и образцом при сканировании, свойства самого образца. Около атомарное разрешение в режиме модуляции амплитуды было продемонстрировано в работе [10], на плоской поверхности кальцита, при сканировании в воде, была разрешена атомарная структура с периодом 0,5 нм.

Возможность гибкой настройки параметров сканирования в режиме амплитудной модуляции делает данную методику крайне привлекательной для «сложных» биологических объектов исследования.

Режим модуляции амплитуды практически невозможно реализовать в сверхвысоком вакууме в силу следующих причин. Минимально регистрируемый сдвиг частоты по крутизне амплитудной характеристики зонда определяется шумом тепловых колебаний зонда и равен:

$$\delta(\Delta\omega) = \delta(\omega - \omega_0) = \sqrt{\frac{\omega_0 k_B T B}{4\pi k Q \langle z_{osc}^2 \rangle}}, \quad (9.2.25)$$

где $\langle z_{osc}^2 \rangle$ — среднеквадратичная амплитуда вынужденных колебаний зонда; B — полоса пропускания (косвенно характеризует скорость сканирования). Из выражения (9.2.25) видно, что увеличение добротности зонда Q должно привести к увеличению разрешения по частоте. Однако, время переходных процессов τ (например, стабилизация амплитуды колебаний зонда при переходе в другую

точку сканирования), также определяется добротностью зонда $\tau = 2Q/\omega_0$. Для типичных значений добротности зонда в вакууме $Q \sim 50000$ при резонансной частоте $\omega_0 = 50$ кГц, время установления амплитуды колебаний при переходе в другую точку сканирования составляет 2 сек. Таким образом, использование методов, в основе которых лежит определение силы взаимодействия зонд-образец по крутизне амплитудной характеристики, в сверхвысоком вакууме невозможно. Поэтому для увеличения чувствительности динамических методик АСМ был предложен режим частотной модуляции.

При сканировании в режиме частотной модуляции система ОС поддерживает колебания зонда на фиксированной резонансной частоте с заданной амплитудой. Сдвиг частоты колебаний зонда вследствие взаимодействия с поверхностью отслеживается и используется для визуализации топографии. Минимально регистрируемый частотный сдвиг для режима частотной модуляции определяется, как [10]:

$$\delta(\Delta\omega) = \sqrt{\frac{\omega_0 k_B T B}{2\pi k Q \langle z_{osc}^2 \rangle}} = \sqrt{\frac{\omega_0 k_B T B}{\pi k Q A_0^2}}. \quad (9.2.26)$$

Сравнивая (9.2.26) с (9.2.25) можно сказать, что чувствительность методов амплитудной и частотной модуляции сравнимы между собой, при одних и тех же характеристиках зонда и условиях сканирования. Однако, полоса пропускания B при сканировании в режиме модуляции частоты не зависит от добротности зонда. Детектирование сдвига частоты больше не определяется временем переходных процессов, как в случае с амплитудной модуляцией. Таким образом, в режиме модуляции частоты удастся повысить разрешение за счет увеличения добротности зонда в вакууме.

10. ВЫСОКОСКОРОСТНЫЕ АТОМНО-СИЛОВЫЕ МИКРОСКОПЫ ДЛЯ БИОЛОГИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ

До изобретения атомно-силового микроскопа, непосредственное исследование биомолекул в естественных (водных) условиях было практически невозможно. Информацию о процессах, происходящих на молекулярном уровне, в биофизике получали косвенными методами. Естественно, что полученные подобным образом данные часто получали разную интерпретацию независимыми исследовательскими коллективами.

Длительность функциональных биологических процессов на уровне биомолекул, молекулярных комплексов, органелл и клеток составляет порядка миллисекунд, возможность наблюдать их динамику в реальном времени позволит значительно продвинуться в моделировании биофизических процессов на молекулярном уровне. Развитие скоростных методик сканирования в жидкости сделало атомно-силовой микроскоп незаменимым инструментом для биологических исследований.

Одним из основных требований к использованию АСМ для исследования биомолекулярных процессов является возможность детектирования слабых силовых взаимодействий между зондом микроскопа и объектом исследования. Например, оценка силы протеин-протеинового взаимодействия составляет порядка 1–100 пН. Сила соединения относительно «жесткого» и устойчивого в равновесных условиях мышечного комплекса миозин-актин оценивается в 15 пН. Сила, развиваемая моторными белками при гидролизе АТФ, составляет всего несколько пН. Более того, мембрана живых клеток крайне «мягкая» и легко разрушается под механическим воздействием зонда АСМ. Поэтому использование

АСМ в биологических исследованиях подразумевает возможность поддержания взаимодействия зонд-образец на крайне низком уровне.

Высокая скорость работы системы ОС является одним из основных требований к высокоскоростным АСМ. Оценка скорости системы ОС производится путем вычисления ее полосы пропускания.

Полоса пропускания является одной из характеристик АСМ, на которую оказывает влияние множество факторов. Простейший способ оценки полосы пропускания системы ОС состоит в следующем.

Пусть время получения одного изображения размером $W \times W$ в АСМ составляет T , число строк в скане равно N , тогда скорость сканирования V_s дается выражением:

$$V_s = 2WN/T.$$

Допустим, что рельеф сканируемого образца определяется синусоидальной функцией с периодом λ , тогда частота f с которой работает система ОС, чтобы обеспечить скорость сканирования V_s , составляет:

$$f = V_s/\lambda.$$

Типичные оценки для λ и V_s при исследовании биомолекулярных процессов составляют $\lambda = 10$ нм, $V_s = 1,6$ мм/сек. Таким образом, система ОС должна работать с частотой порядка $f = 160$ кГц и выше. Оценка полосы пропускания системы ОС определяется как:

$$f_b \geq 2WN/\lambda T.$$

Из-за особенностей работы системы ОС, информация о топографии отображается с фазовой задержкой φ , определяемой выражением $2\pi f\Delta\tau$, где $\Delta\tau$ — временная задержка система ОС. Временная задержка ОС зависит от режима сканирования и определяется многими факторами.

Рассмотрим бесконтактный режим сканирования, единственный который подходит для сканирования биологических образцов. Временная задержка срабатывания системы ОС в этом случае определяется следующими факторами: скорость считывания амплитуды колебаний зонда, отклик зонда на изменение силы

взаимодействия, время отклика z -сканера, время «парашютирования» зонда. Под «парашютированием» подразумевается временной интервал между отрывом зонда от поверхности на «крутых» участках топографии и повторным установлением контакта зонд-образец.

Время измерения амплитуды колебаний зонда определяется его резонансной частотой f_c и, как минимум, равно $1/2f_c$. Время отклика резонансных систем второго порядка, таких как зонд и сканеры, определяется их добротностью Q и резонансной частотой f_0 : $Q/\pi f_0$. Полоса пропускания определяется рабочей частотой системы ОС, и, соответственно, сдвигом фазы $\pi/4$. Таким образом, ширину полосы пропускания системы ОС можно определить как:

$$f_B = \frac{f_c}{8} / \left(\frac{1}{2} + \frac{Q_c}{\pi} + \frac{Q_s f_c}{\pi f_s} + \tau_p f_c \right),$$

где f_s — резонансная частота z -сканера; Q_c и Q_s — добротности зонда и z -сканера соответственно; τ_p — время «парашютирования» зонда.

Время «парашютирования» зонда является функцией нескольких параметров — высоты рельефа образца h_0 , частотой свободных колебаний зонда A_0 , рабочей амплитудой при сканировании r , сдвигом фазы φ и резонансной частотой зонда. Аналитическое выражение для оценки времени «парашютирования» дано в работе [12]:

$$\tau_p \approx [\operatorname{tg} \beta / \beta - 1] / f_c,$$

где β определяется как $\cos^{-1}[2A_0(1-r)/h_0 \sin(\varphi/2)]$.

Оценка полосы пропускания для системы ОС высокоскоростных АСМ позволяет получить рабочие характеристики основных структурных узлов микроскопа, необходимые для обеспечения быстродействия системы в бесконтактном режиме сканирования. Специфические требования предъявляются к зондам для высокоскоростных АСМ.

Резонансная частота и коэффициент жесткости зонда прямоугольной формы толщиной d , шириной w и длиной L определяются выражениями:

$$f_c = 0,56 \frac{d}{L^2} \sqrt{\frac{E}{12\rho}},$$

$$k_c = \frac{wd^3}{4L^3} E,$$

где E и ρ — модуль Юнга и плотность материала зонда. Для зондов из нитрида кремния (Si_3N_4) — $E = 1,46 \times 10^{11}$ Н/м² и $\rho = 3,087$ кг/м³.

Для заданного коэффициента жесткости зонда уменьшение его массы приводит к увеличению резонансной частоты. Поскольку уровень теплового шума $\sqrt{k_B T / k_c}$ (где k_B — константа Больцмана, T — температура) определяется только коэффициентом жесткости зонда и температурой, у зондов с высокими резонансными частотами плотность шума меньше (так как плотность шума обратно пропорциональна его резонансной частоте).

Полоса пропускания при сканировании в бесконтактном режиме определяется диапазоном частот в области резонансной частоты используемого зонда (максимальная полоса частот — задается полосой пропускания системы ОС), таким образом, зонды с высокими резонансными частотами будут меньше подвержены влиянию теплового шума.

Более того, короткие зонды повышают чувствительность оптической системы регистрации отклонений зонда [5], определяемой как $\Delta\theta / \Delta z = 3/2L$, где Δz — смещение конца зонда; $\Delta\theta$ — конечный угол отклонения зонда длины L от положения равновесия (см. рис. 65). Как видно из геометрии системы регистрации положения зонда, при отсутствии взаимодействия зонд-образец, отраженный от зонда лазерный луч выровнен по центру четырехсекционного фотодиода таким образом, чтобы разностный сигнал был равен нулю. При взаимодействии с образцом, лазерный

луч смещается от своего положения равновесия на величину Δz , при этом лазерный луч смещается на фотодиоде от своего центрального положения, что приводит к изменению угла $\Delta\theta$. Выполняется соотношение $\Delta\theta = \frac{3}{2} \frac{\Delta z}{l}$. Смещение лазерного луча на фотодиоде Δa определяется как $\Delta a = 3 \frac{s}{l} \Delta z$, или $\Delta a = 2\Delta\theta s$, т. е. чем больше угол отклонения, тем на большую величину сдвинется лазерный луч на фотодиоде при отклонении зонда от равновесного положения.

Высокая резонансная частота при маленьком коэффициенте жесткости увеличивают отношение (f_c/k_c) , что приводит к увеличению чувствительности зонда к градиенту сил взаимодействия зонд-образец. Сдвиг резонансной частоты зонда в градиенте поверхностных сил составляет $-0,5kf_c/k_c$. Поэтому использование коротких зондов крайне предпочтительно в АСМ в режиме амплитудной модуляции.

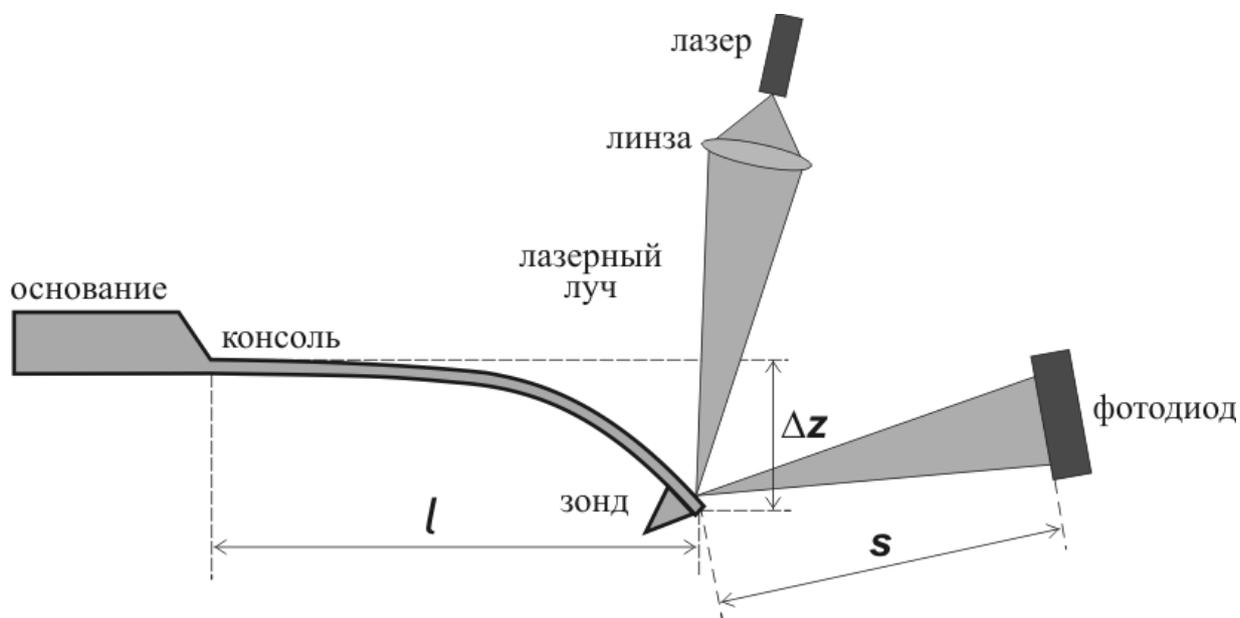


Рис. 65. Влияние геометрии зонда на чувствительность системы оптической регистрации положения зонда

Применительно к полосе пропускания системы ОС, наиболее значимым является то, что скорость считывания амплитуды колебаний зонда и отклик зонда на изменение силы обратно пропорциональны резонансной частоте. Уменьшение размеров зонда позволяет повысить его резонансную частоту и снизить коэффициент жесткости. В качестве примера можно рассмотреть зонды производства фирмы *Olympus*, размеры которых составляют 6 мкм x 2 мкм x 90 нм по длине, ширине и толщине соответственно. Однако, радиус закругления острия такого короткого зонда равен 17 нм [13]. Для исследования процессов на молекулярном уровне такой радиус закругления является слишком большим. Возможен вариант прикрепления иглы по отдельности к уже сформированной короткой балке зонда посредством электронно-лучевого напыления и дальнейшего заострения (до 4 нм) плазменным травлением в аргоновой атмосфере. Активно разрабатываются технологии производства зондов с радиусом закругления острия порядка единиц нанометров, в которых уменьшение кривизны достигается за счет прикрепления единичных углеродных нанотрубок к острию иглы. Одним из возможных вариантов зондов пригодных для использования в высокоскоростных АСМ являются зонды с нанесенной на них пленкой пьезоэлектрика. Для детектирования отклонения таких зондов используется интегрированная пленка пьезоэлектрика, что позволяет исключить использование оптической системы регистрации положения зонда и тем самым повысить скорость системы ОС.

Имеются особенности в системе регистрации высокоскоростных АСМ. Для того чтобы сфокусировать лазерный пучок на короткий зонд необходимо использовать линзы с большими числовыми апертурами. Рабочее расстояние таких линз невелико, поэтому отраженный от зонда луч собирается той же линзой, которая фокусирует на зонд лазерный пучок.



Рис. 66. Схема системы регистрации отклонения зонда высокоскоростного АСМ

Для разделения падающего и отраженного от зонда пучков используется четвертьволновая пластинка и разделительные поляризационные призмы. Пример дизайна системы оптической регистрации высокоскоростного АСМ приведен на рис. 66.

Коллимированный лазерный пучок попадает на объектив не по центру, поэтому на выходе объектива луч наклонен приблизительно на 10° по вертикали. Сфокусированный объективом лазерный луч отражается от зонда, установленного под углом 10° по горизонтали. Отраженный от зонда луч коллимируется объективом и отделяется от падающего луча посредством поляризатора и четвертьволновой пластины и попадает на секционный фотодиод. Система регистрации отклонения зонда часто совмещается с оптическим микроскопом, который позволяет визуализировать положение сфокусированного лазерного пучка на зонде.

Традиционно для определения действующего значения амплитуды колебаний зонда используется синхронный детектор. Для точного определения амплитуды с помощью синхронного детектора

необходимо регистрировать сигнал с секционного фотодиода на протяжении нескольких периодов колебаний зонда, другими словами, действующее значение амплитуды вычисляется за 4–5 актов взаимодействия зонд-образец. Повышение скорости детектирования требует методов, позволяющих определять действующее значение амплитуды за половину периода вынужденных колебаний зонда или за один период колебаний зонда. Определение действующего значения амплитуды за половину периода колебаний зонда основано на выделении максимального и минимального значений напряжения на фотодиоде и вычислении их разницы. Схема высокоскоростного детектирования амплитуды колебаний зонда по методу выделения пиковых значений амплитуды сигнала представлена на рис. 67.

Напряжение с четырехсекционного фотодиода одновременно поступает на две схемы выборки-хранения и на фазовращатель Φ . На фазовращателе фаза амплитудного сигнала сдвигается на 90° , после чего сигнал поступает на датчик перехода через нуль, на выходе которого в моменты изменения полярности напряжения вырабатывается прямоугольный импульс.

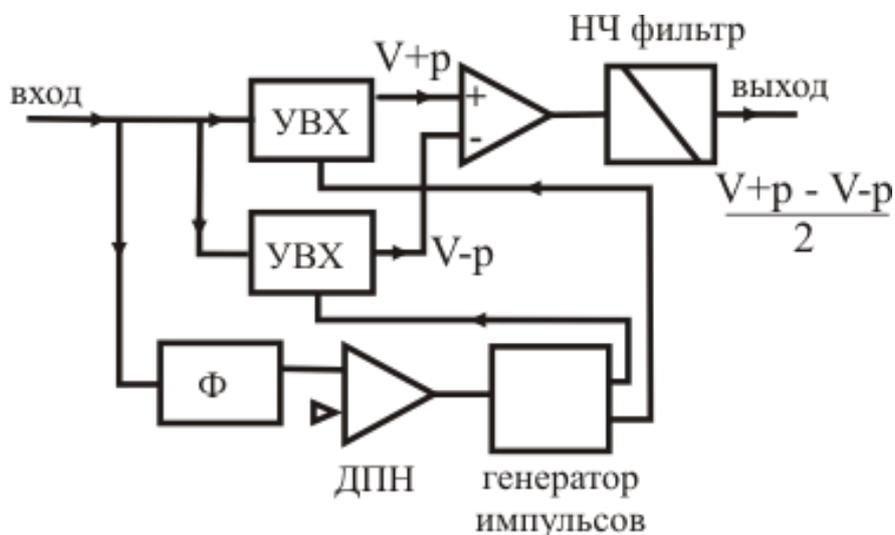


Рис. 67. Схема высокоскоростного детектирования амплитуды колебаний зонда

В зависимости от направления изменения полярности (от максимального значения амплитуды к минимальному или наоборот) прямоугольный импульс p подается на одну из схем выборки-хранения (УВХ). В момент подачи импульса происходит считывание мгновенного значения напряжения V с одной из схем. С выхода устройств выборки-хранения напряжение подается на дифференциальный усилитель. Удаление фона производится с помощью НЧ фильтра. Так, вся схема работает следующим образом: периодический сигнал амплитуды с четырехсекционного фотодиода поступает на две аналогичные схемы выборки-хранения, считывания значений амплитуды с которых происходит только в те моменты времени, когда амплитуда сигнала достигает своих пиковых величин. Выделение постоянной составляющей амплитудного сигнала происходит с помощью дифференциального усилителя и НЧ фильтра. Таким образом, схема позволяет определять амплитуду сигнала всего за один полупериод колебаний (выделяется один максимум и один минимум амплитудного сигнала). Недостатком данного метода является детектирование не только амплитуды сигнала, но и электронного шума, поскольку для вычисления действующего значения амплитуды, используются всего два значения напряжения. Однако следует отметить, что детектируемый в данной схеме электронный шум много меньше теплового шума зонда и во многих случаях им можно пренебречь.

Метод Фурье (детектирования действующего значения амплитуды) основан на определении тригонометрических коэффициентов Фурье A и B для амплитудного сигнала и вычислении среднеквадратичного уклонения $\sqrt{A^2 + B^2}$. Как известно, функции, имеющие интегрируемый квадрат сколь угодно хорошо аппроксимируются своими суммами Фурье на интервале от $-\pi$ до π . Метод менее подвержен влиянию шумов, однако требует аналоговых и числовых преобразователей с полосой пропускания как минимум в

два раза, превышающей резонансную частоту свободных колебаний зонда.

Для сравнения на рис. 68 [14] представлена работа обоих методов детектирования амплитуды сигнала. На рис. 68, а представлена работа методов детектирования амплитуды в случае, когда на вход подается синусоидальный сигнал, смешанный с белым шумом. Уровень белого шума соответствует уровню шума секционного фотодиода. На рис. 68, б — работа методов детектирования амплитуды при подаче на вход сигнала, соответствующего колебаниям зонда.

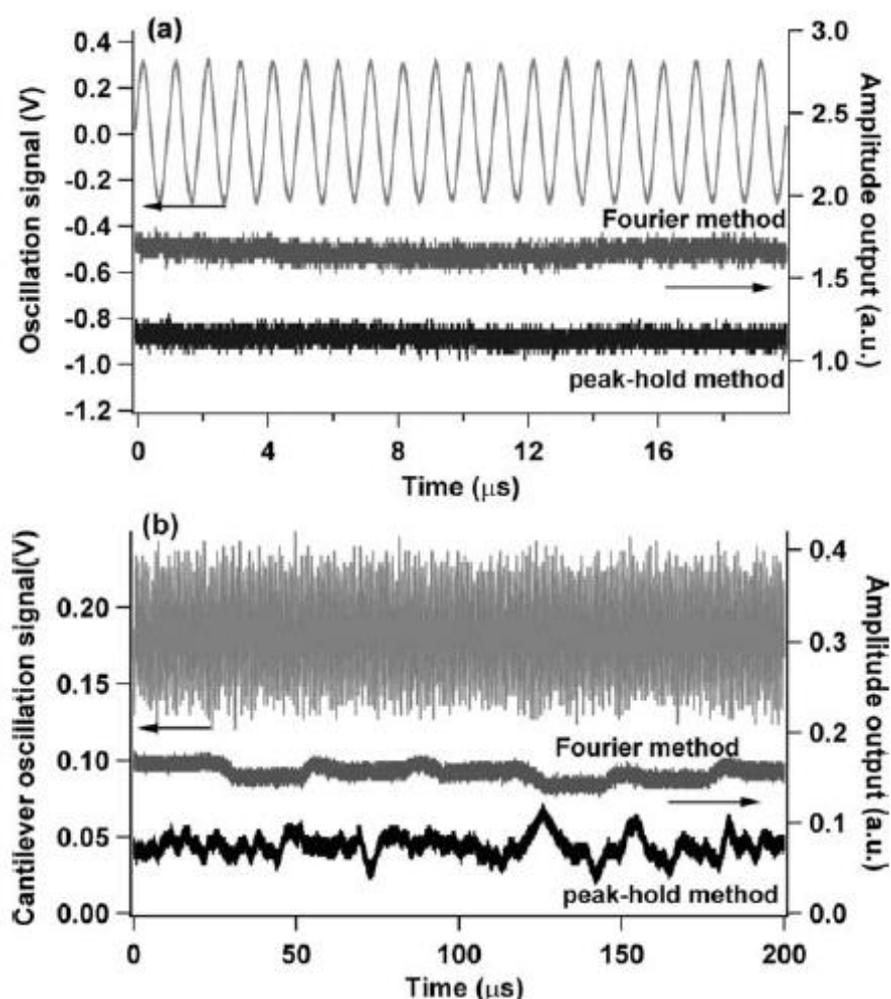


Рис. 68. Уровень шума при детектировании амплитуды по методу выделения пиковых значений сигнала и Фурье-методу [14]

Сканер является наиболее тяжело адаптируемым для скоростного сканирования элементов АСМ. Основная проблема состоит в возникновении нежелательных вибраций при механическом движении сканера. Существуют три подхода к снижению уровня возникающих вибраций:

- 1) подавление механических вибраций;
- 2) повышение резонансных частот сканера;
- 3) демпфирование резонансных частот приводов сканера за счет введения отрицательной обратной связи;
- 4) развязка актюаторов сканера.

При быстром движении актюаторов сканера возникают импульсные силы, действующие его корпус, а также на основания, на которых сами актюаторы закреплены. В свою очередь, возникающие в корпусе сканера вибрации, действуют и на сами актюаторы. Для погашения подобного рода вибраций для работы z -сканера была разработана техника противодействия: возникающие при движении актюаторов сканера импульсные силы уравниваются за счет использования актюаторов той же длины, что и z -сканер, но изменяющих свои размеры в противоположном направлении (см. рис. 69, а). Данная схема хорошо работает для подавления вибраций, частоты которых лежат ниже первой резонансной частоты актюаторов. Поскольку резонансные частоты самого сканера намного меньше частот его актюаторов, техника противодействия хорошо работает для подавления механических вибраций.

Другой способ погашения подобного рода вибраций заключается в модификации структурных элементов самого сканера. Так, например, актюатор может быть закреплен в массивном цилиндре (рис. 69, б) таким образом, чтобы образующие цилиндра были параллельны направлению движения пьезоэлемента, или помещен между двумя жесткими мембранами (рис. 69, в), расположенными перпендикулярно направлению движения сканера.

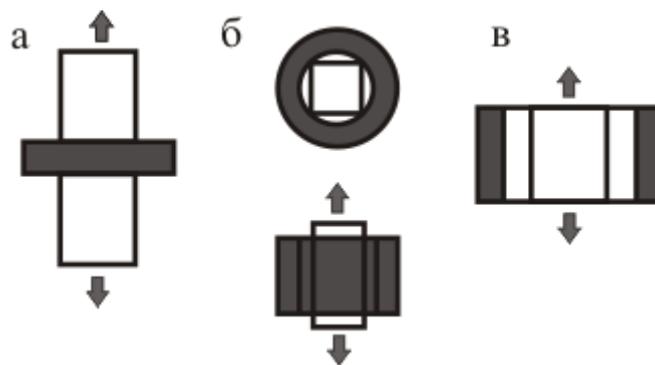


Рис. 69. Различные способы снижения вибраций пьезосканера

Для успешного демпфирования вибраций, мембраны выбираются с высокими резонансными частотами и большим коэффициентом жесткости.

Для повышения резонансных частот сканера, необходимо минимизировать его размеры, при этом конструкция сканера должна быть изготовлена из материалов с большим соотношением модуль Юнга/плотность, например, алюминий или дюраль. Минимизация размеров конструкции, как правило, приводит к возникновению интерференции (*cross talk*) в работе трех независимых осей сканера. Устранить которую можно за счет разделения пьезоэлементов, обеспечивающих движение по разным направлениям, жесткими мембранами, расположенными перпендикулярно оси движения пьезоэлементов [15, 16]. Для того чтобы уменьшить число резонансных частот сканера, корпус сканера должен быть монолитным, так как каждый структурный элемент обладает своей резонансной частотой.

Монолитная конструкция подразумевает снижение числа структурных элементов, и, в свою очередь, числа резонансных частот самого сканера.

В настоящее время резонансные частоты высокоскоростных сканеров превышают 500 кГц, при рабочем диапазоне сканирования в *z*-направлении 1 мкм. Поскольку частоты сканирования, как правило, варьируются в диапазоне 150 кГц, использование активных методов

демпфирования резонансных частот сканера не всегда является актуальным. Активные методы демпфирования подразумевают введение в систему отрицательной обратной связи, которая снижает добротность сканера и, таким образом, демпфирует его резонансные колебания.

При использовании высокоскоростных АСМ для исследования биомолекулярных процессов к ним предъявляются еще более жесткие требования.

Во время сканирования амплитуда колебаний зонда поддерживается постоянной в соответствии с заданной рабочей точкой. При сканировании в x , y направлениях, детектируемая амплитуда сравнивается с установленной рабочей точкой, генерируется разностный сигнал или сигнал ошибки, который обрабатывается ПИД регулятор системы ОС. Формируемый ПИД-регулятором управляющий сигнал затем через усилитель напряжения подается на z -пьезоактюатор сканера. Так повторяется до тех пор, пока сигнал ошибки не будет минимизирован.

Для того чтобы снизить воздействие зонда на образец в режиме прерывистого контакта, рабочая точка должна выбираться максимально близкой к значению амплитуды свободных колебаний зонда. Однако, при таком выборе рабочей точки, на крутых топографических «спусках» зонд отрывается от сканируемой поверхности. При отрыве зонда, происходит «насыщение» сигнала ошибки (сигнал ошибки становится слишком маленьким) и независимо от того насколько далеко зонд находится от поверхности, сигнал ошибки остается постоянным. Время, которое зонд находится в отрыве от поверхности, называется временем «парашютирования». Время «парашютирования» можно уменьшить путем увеличения параметров усиления ПИД-регулятора. Одной из особенностей работы системы ОС является наличие задержки между регистрацией амплитуды и откликом системы на изменение амплитуды.

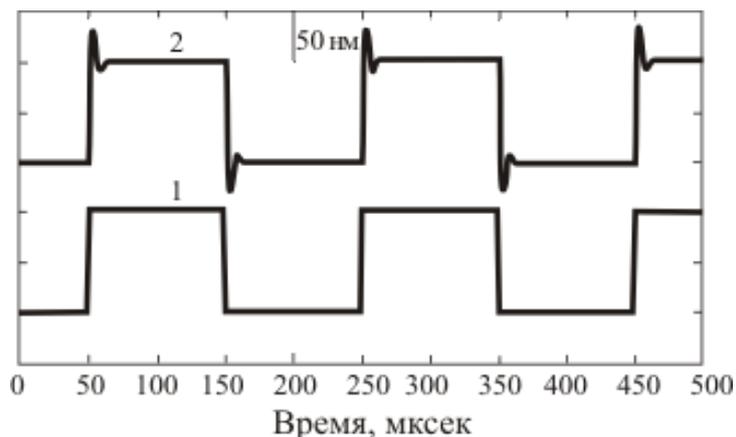


Рис. 70. Проявление нестабильности работы системы ОС

Поэтому увеличение параметров усиления ПИД-регулятора приводит к отрыву зонда на крутых топографических «подъемах» (рис. 70) и нестабильной работе самой системы ОС. Траектория 1 соответствует сканируемой топографии. Траектория 2 представляет собой регистрируемую АСМ топографию. Выбросы на траектории 2 являются артефактами, появляющимся при сканировании с большими параметрами усиления системы ОС. «Парашютирование» является крайне нежелательным при исследовании биологических объектов, так как его устранение требует либо выбора рабочей точки довольно отличающейся от свободных колебаний зонда, что приводит к увеличению давления зонда на образец при сканировании и может вызвать повреждение структуры биообразцов, либо увеличения параметров усиления ПИД-регулятора, что дестабилизирует систему ОС и снижает скорость сканирования.

Определим условия, при которых возникает «парашютирование». Допустим, исследуемый образец имеет синусоидальную топографию с периодом λ , максимальной высотой h_0 , и сканируется со скоростью V_s в направлении x , тогда топография под зондом описывается выражением:

$$S(t) = \frac{h_0}{2} \sin(2\pi ft),$$

где $f = V_s/\lambda$.

В отсутствие «парашютирования» сканер АСМ перемещается по траектории:

$$Z(t) = -\frac{h_0}{2} \sin(2\pi ft - \theta).$$

Ошибка работы системы ОС («разностная» топография ΔS) проявляется в виде:

$$\Delta S(t) = S(t) + Z(t) = h_0 \sin \frac{\theta}{2} \cos \left(2\pi ft - \frac{\theta}{2} \right). \quad (10.6.1)$$

При сканировании вследствие ошибки работы системы ОС, помимо рельефа образца, зонд визуализирует еще и «разностный» рельеф (рис. 71). Высота рельефа образца определяется, как:

$$2A_0(1 - r),$$

где A_0 — амплитуда свободных колебаний зонда;

$r = A_s/(2A_0)$ — рабочая точка (A_s — амплитуда колебаний зонда, соответствующая рабочей точке).

Когда размах высот «разностного» рельефа превышает максимально допустимое значение $2A_0(1 - r)$, зонд отрывается от поверхности исследуемого образца. Области отрыва зонда показаны серым. Области, в которых давление зонда на образец максимально отмечены пунктиром. Среднее расстояние зонд-образец дается выражением:

$$\langle d \rangle = \frac{1}{2t_0} \int_{-t_0}^{t_0} [-2A_0(1 - r) + h_0 \sin(\theta/2) \cos(2\pi ft)] dt,$$

где $t_0 = \beta/2\pi f$. Вычисление интеграла определяет:

$$\langle d \rangle = 2A_0(1 - r)(\text{tg } \beta / (\beta - 1)).$$

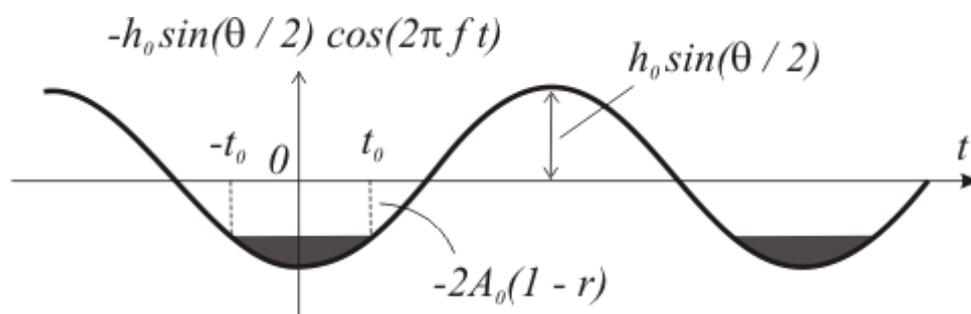


Рис. 71. «Разностный» рельеф, визуализируемый в процессе сканирования из-за ошибки системы ОС

Ошибка работы системы ОС приводит к тому, что на образец при сканировании оказывается дополнительное давление со стороны зонда, максимальное значение которого достигается в точках, где значение «разностного» рельефа составляет $h_0 \sin(\theta/2)$. Поэтому максимально допустимая фазовая задержка θ_a системы ОС для образца заданной «прочности» будет определяться значением «разностного» рельефа $h_0 \sin(\theta/2)$. Выбор рабочей точки r производится таким образом, чтобы, с одной стороны снизить давление зонда на образец, а, с другой стороны, не сильно изменить полосу пропускания, уменьшение которой происходит при увеличении r за счет «парашютирования». Таким образом, максимально допустимое давление на образец со стороны зонда целесообразно определить как $\sim 2A_0(1 - r)$ (см. рис. 71), что дает оценку для максимально допустимой фазовой задержки равную $\sin(\theta_a/2) \sim (2A_0/h_0)(1 - r)$.

«Парашютирования» не происходит при условии на разностную топографию $\Delta S(t) + 2A_0(1 - r) > 0$. Поэтому максимальное значение рабочей точки, при котором еще не наблюдается «парашютирования» определяется как:

$$r_{max} = 1 - \frac{h_0}{2A_0} \sin \frac{\theta}{2}. \quad (10.6.2)$$

Как следует из выражения (10.6.2), при увеличении высоты сканируемого рельефа или при увеличении фазовой задержки следует уменьшать величину рабочей точки для того, чтобы избежать эффекта «парашютирования».

Время «парашютирования» определяется многими факторами: высотой образца h_0 , амплитудой свободных колебаний зонда A_0 , рабочей точкой r , фазовой задержкой θ , резонансной частотой зонда f_c . Оценку для времени «парашютирования» можно получить следующим образом. Допустим, что во время «парашютирования» выполняется выражение (10.6.1) и z-сканер не двигается. Тогда

среднее расстояние зонд-образец в нижнем полупериоде «разностного» рельефа (см. рис. 71) равно:

$$2A_0(1 - r)(\operatorname{tg} \beta / (\beta - 1)),$$

где $\beta = \cos^{-1}\{2A_0(1 - r)/[h_0 \sin(\theta/2)]\}$.

Усиление обратной связи обычно устанавливается на таком уровне, чтобы $2A_0(1 - r)$ уменьшалось примерно до 0 за один период колебаний зонда. Тогда время «парашютирования» τ_p дается выражением $\tau_p = (\operatorname{tg} \beta / (\beta - 1)) / f_c$.

Одним из основных требований, предъявляемых к АСМ для исследования биологических объектов, является минимизация воздействия зонда на образец. Поскольку реализовать бесконтактный режим в высокоскоростном АСМ на сегодняшний день не удалось, существует три подхода к решению данной проблемы:

1. использование мягких зондов для сканирования;
2. использование зондов небольших размеров с высокой добротностью;
3. установка величины рабочей точки при сканировании как можно более близкой к амплитуде свободных колебаний зонда.

Однако не один из вышеперечисленных методов не подходит для применения в высокоскоростных АСМ. На сегодня, технологический процесс изготовления зондов небольшого размера, сочетающих высокую резонансную частоту с небольшим коэффициентом жесткости, достиг своего предела. Дальнейшее уменьшение жесткости небольших зондов, необходимое для снижения давления на образец во время сканирования, возможно только при уменьшении их резонансной частоты. Установка рабочей точки, максимальной близкой к амплитуде свободных колебаний зонда, как уже обсуждалось выше, приводит к проявлению эффекта «парашютирования». Тем не менее, наиболее перспективным подходом к решению проблемы минимизации воздействия зонда на

образец является оптимизация параметров сканирования за счет выбора рабочей точки.

Для снижения времени парашютирования при приближении величины рабочей точки к амплитуде свободных колебаний зонда была разработана система ОС с динамической регулировкой параметров усиления ПИД-регулятора. Параметры усиления в системах с динамическим ПИД-регулятором изменяются в соответствии с изменением амплитуды колебаний зонда [12]. Пороговый уровень амплитуды колебаний A_{upper} для системы ОС устанавливается чуть выше амплитуды в рабочей точке $A_s = 2A_0r$. Если при сканировании амплитуда колебаний превышает заданный пороговый уровень, усиление системы ОС увеличивается. Использование динамического ПИД-регулятора позволяет избежать насыщения сигнала ошибки и практически полностью исключает появление «парашютирования» при сканировании. Принцип работы динамического ПИД-регулятора в ситуации, когда амплитуда колебаний становится значительно ниже амплитуды в рабочей точке, тот же. Для системы ОС устанавливается пороговый уровень амплитуды колебаний A_{lower} , ниже амплитуды колебаний в рабочей точке. В случае если детектируемая амплитуда колебаний становится меньше заданного порогового уровня, усиление системы ОС увеличивается. Это позволяет избегать ситуаций, когда зонд на крутых «подъемах» топографии начинает оказывать избыточное давление на образец вследствие запаздывания системы ОС. Величины рабочей точки при этом могут задаваться до $r \sim 0,9$. Для эффективной работы системы ОС с динамической регулировкой параметров усиления необходимо, чтобы уровень шума детектируемого амплитудного сигнала не превышал величины $\sim 2A_0(1 - r)/3$.

Историю применения высокоскоростных АСМ для исследования биомолекулярных процессов можно разделить на три этапа.

Ранние исследования были направлены на изучение возможностей применения высокоскоростных АСМ для биологии. По результатам этого периода был сделан основной вывод о том, что зонд оказывает разрушающее воздействие на биологический образец при сканировании в полуконтактном режиме. Хрупкие образцы, такие как микротрубочки (белковые внутриклеточные структуры, входящие в состав цитоскелета) и актиновые микрофиламенты разрушались при сканировании не только вследствие недостаточной скорости системы ОС, но и из-за избыточного давления зонда в процессе исследования. На периоде ранних исследований были разработаны активные методы демпфирования резонансных частот сканера и динамический ПИД-регулятор системы ОС. Предложенные инновации позволили значительно увеличить полосу пропускания системы ОС и снизить давления зонда на образец при сканировании в полуконтактном режиме.

Следующий этап исследований по применению высокоскоростных АСМ в биологии заключался в попытках визуализации хорошо изученных биологических процессов. Например, было визуализировано скольжение актиновых филаментов по поверхности, плотно покрытой миозином V. Однако, при снижении плотности покрытия поверхности миозином, актиновые филаменты не визуализировались, так как удалялись зондом в процессе сканирования. Было продемонстрировано движение динеинов по поверхности микротрубочек цитоскелета в присутствии АТФ. Динеины – это группа моторных белков, которые трансформируют химическую энергию, содержащуюся в АТФ, в механическую энергию движения, двигаясь по микротрубочкам цитоскелета и перенося везикулы, митохондрии и другие. Анимацию движения моторных белков можно посмотреть в широко известном клипе «*The Inner life of the cell*», созданном для факультета Молекулярной и клеточной биологии Гарвардского университета в 2006 году (<http://www.xvivo.net/the-inner-life-of-the-cell/>).

Последние работы, связанные с применением высокоскоростных АСМ для биологических исследований, направлены на решение спорных вопросов о механизмах и динамике биомолекулярных процессов, получение новой информации о структуре и свойствах биомолекул.

В качестве одного из примеров применения АСМ для решения спорных вопросов о структуре биомолекул можно упомянуть исследование динамики дефектов двумерной решетки кристалла стрептавидина. Известно, что для формирования белковой кристаллической структуры энергия связи протеинов должна лежать в определенном диапазоне. Однако не существует методов непосредственной оценки величины энергии связи протеинов в кристалле. Использование высокоскоростной АСМ делает возможным получение значений энергии связи протеинов в белковой кристаллической структуре и объяснение механизмов формирования белкового кристалла. Так, при росте белкового кристалла иногда формируются точечные дефекты кристаллической структуры — вакансии. Когда их размеры малы, например, в случае одиночных вакансий, замещение дефекта молекулами белка из раствора становится затруднительным. Фактически же, в сформированном белковом кристалле вакансии практически отсутствуют. Проведенные исследования кристаллической структуры стрептавидина методами высокоскоростной АСМ позволили объяснить механизм исчезновения вакансий в белковом кристалле. Для исследований, на липидном би-слое был выращен двумерный кристалл стрептавидина с орторомбической симметрией $C222$, точечные дефекты в котором создавались зондом АСМ [17]. Было замечено, что сформированные вакансии перемещаются по кристаллу, движение вакансий было обусловлено их обменом с соседним заполненным состоянием (рис. 72). Было показано, что движение одиночных вакансий по кристаллу имеет выделенное направление. Привязка траекторий движения моновакансий к кристаллическим осям позволила

определить законы их перемещения. Так, движение точечных дефектов в белковом кристалле хорошо описывается в рамках теории броуновского движения, однако, коэффициенты диффузии для каждой кристаллической оси разные. Из соотношения коэффициентов диффузии для разных кристаллических осей была вычислена энергия связи пептидов в сформированной структуре. Были исследованы механизмы замещения точечных вакансий.

Как уже говорилось выше, замещение моновакансии молекулами стрептавидина из раствора крайне затруднительно, однако, было показано, что существует тенденция к формированию групп вакансий вследствие движения точечных дефектов по кристаллу. Группа вакансий легче замещается молекулами белка из раствора, что приводит к исчезновению точечных дефектов в уже готовом белковом кристалле.

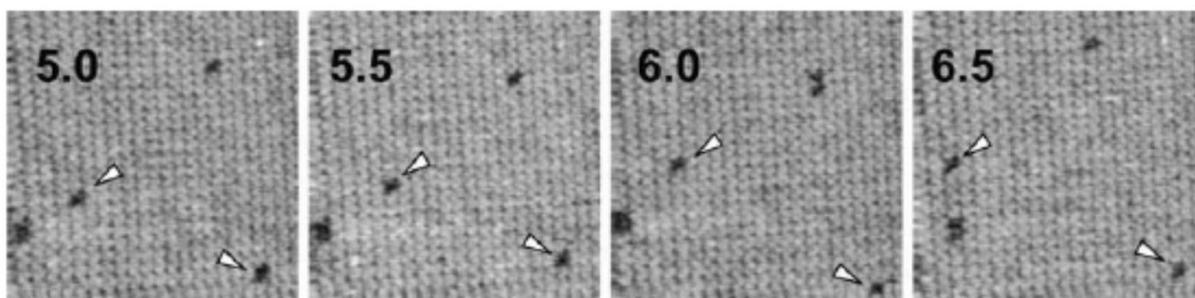


Рис. 72. Движение вакансий в двумерном кристалле стрептавидина, выращенном на липидном би-слое (взято из [15]). Стрелками отмечены одиночные вакансии неперемещающиеся по кристаллу. Размер скана 150 нм.

Скорость сканирования 0,5 сек/кадр

11. СИЛОВАЯ МИКРОСКОПИЯ ПЬЕЗООТКЛИКА

Для исследования сегнетоэлектрических образцов на наноуровне была разработана методика силовой микроскопии пьезоотклика. Сегнетоэлектрики являются одним из классов пьезоэлектриков, это материалы, в которых при приложении внешнего электрического поля происходит изменение механических размеров вследствие обратного пьезоэффекта. Необходимым критерием сегнетоэлектрика является наличие спонтанной поляризации, то есть дипольного момента в отсутствие внешнего электрического поля. Свойства сегнетоэлектриков, такие как переключаемая поляризация, пьезоэлектрический отклик, пироэлектричество и нелинейные оптические эффекты, широко используются в современном приборостроении и разработке новых функциональных материалов. В качестве примера применения сегнетоэлектриков можно привести сегнетоэлектрическое ОЗУ (*FeRAM*) — технология изготовления компьютерной памяти, элементарной ячейкой которой является переключаемый сегнетоэлектрический домен, или, другими словами, область, поляризацию которой можно переключать с помощью внешнего электрического поля. Тесная связь механических и электрических свойств лежит в основе функционирования многих биологических систем, начиная от электромоторных белков и клеточных мембран и заканчивая слуховым аппаратом и сердечной мышцей.

11.1. МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЙ

В основе методики силовой микроскопии пьезоотклика лежит механический отклик поверхности при приложении к образцу электрического поля. Поле прикладывается к поверхности образца с помощью проводящего зонда АСМ и приводит к локальному расширению или сжатию области под зондом, например, за счет

обратного пьезоэффекта. Таким образом, методика силовой микроскопии пьезоотклика позволяет проводить исследования распределения пьезоэлектрических свойств на поверхности образцов с нанометровым разрешением (разрешение определяется радиусом кривизны зонда).

Для отделения информации о рельефе образца, детектируемой по отклонению зонда АСМ, от данных о пьезоэлектрических свойствах, измерения пьезоотклика от поверхности проводятся при приложении переменного электрического поля с частотой ω . То есть, проводящий зонд АСМ приводится в контакт с поверхностью, между зондом и образцом прикладывается переменное напряжение на заданной частоте ω (рис. 73), результирующее отклонение зонда содержит постоянную составляющую, по которой восстанавливается рельеф, и переменную составляющую на частоте ω , которая отвечает за пьезоотклик от поверхности. Следует отметить, что амплитуда переменной составляющей по величине много меньше величины постоянной составляющей сигнала отклонения. Для выделения переменной составляющей отклонения зонда, сигнал с четырехсекционного фотодиода подается на синхронный усилитель (*lock-in amplifier*).

Поверхность образца локально расширяется или сжимается в зависимости от направления, прикладываемого с помощью зонда АСМ поля.

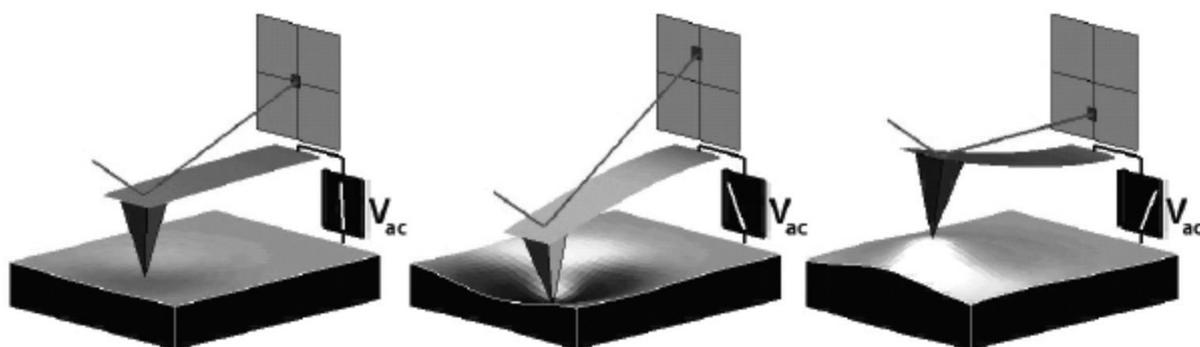


Рис. 73. Схема измерений по методике силовой микроскопии пьезоотклика [18]

В свою очередь, локальное изменение размеров образца приводит к отклонению зонда, которое может быть зарегистрировано и интерпретировано в величину пьезоотклика от поверхности исследуемого образца

Синхронный усилитель используется для выделения и детектирования сигнала переменного тока. Детектирование возможно даже когда уровень шума существенно выше полезного сигнала. Выделение полезного сигнала на синхронном усилителе происходит по методу фазочувствительного синхронного детектирования на частоте опорного сигнала. В качестве опорного сигнала на фиксированной частоте используется сигнал переменного напряжения, прикладываемого между зондом и образцом. В основе метода детектирования лежит простое перемножение гармонических сигналов. Если опорный сигнал представляет собой синусоидальный сигнал:

$$U_{ref} = A_{ref} \sin(\omega_{ref}t + \varphi_{ref}), \quad (11.1.1)$$

а входной сигнал записать как:

$$U_{sig} = A_{sig} \sin(\omega_{sig}t + \varphi_{sig}), \quad (11.1.2)$$

то в результате перемножения получается:

$$U_{out} = U_{ref}U_{sig} = A_{ref}A_{sig} \sin(\omega_{sig}t + \varphi_{sig}) \sin(\omega_{ref}t + \varphi_{ref}) = \\ \frac{1}{2}A_{ref}A_{sig} \left(\cos((\omega_{sig} - \omega_{ref})t + \varphi_{sig} - \varphi_{ref}) - \cos((\omega_{sig} + \omega_{ref})t + \varphi_{sig} + \varphi_{ref}) \right), \quad (11.1.3)$$

(где: $\sin x \cdot \sin y = \frac{1}{2}(\cos(x - y) - \cos(x + y))$).

То есть, на выходе имеются два сигнала — на суммарной $(\omega_r + \omega_L)$ и разностных $(\omega_r - \omega_L)$ частотах. Если частоты совпадают, то получается сигнал на двойной частоте и сигнал постоянного тока с амплитудой:

$$U_{out} = \frac{1}{2}A_{ref}A_{sig} \cos(\varphi_{sig} - \varphi_{ref}). \quad (11.1.4)$$

Таким образом, если отфильтровать составляющую сигнала на удвоенной частоте, то останется сигнал постоянного тока. Как видно из выражения (11.1.4), амплитуда выбранного сигнала пропорциональна амплитуде входного сигнала и косинусу смещения этого сигнала, по фазе относительно подаваемого опорного переменного напряжения.

Полученная на выходе усилителя синхронного детектора величина детектированного сигнала содержит информацию о значении пьезоотклика с поверхности образца, а фаза определяет направление вектора поляризации исследуемых доменов. Так, для доменов, ориентированных перпендикулярно поверхности с направленной вниз поляризацией, приложение напряжения (плюс напряжения питания при этом подается на зонд) приводит к расширению области под зондом, колебания поверхности будут в фазе с приложенным напряжением, и фаза детектируемого сигнала φ будет равна нулю. Для доменов, ориентированных перпендикулярно поверхности с направленной вверх поляризацией, колебания поверхности будут происходить в противоположной фазе к приложенному напряжению, и разность фаз φ будет равна 180° (рис. 74).

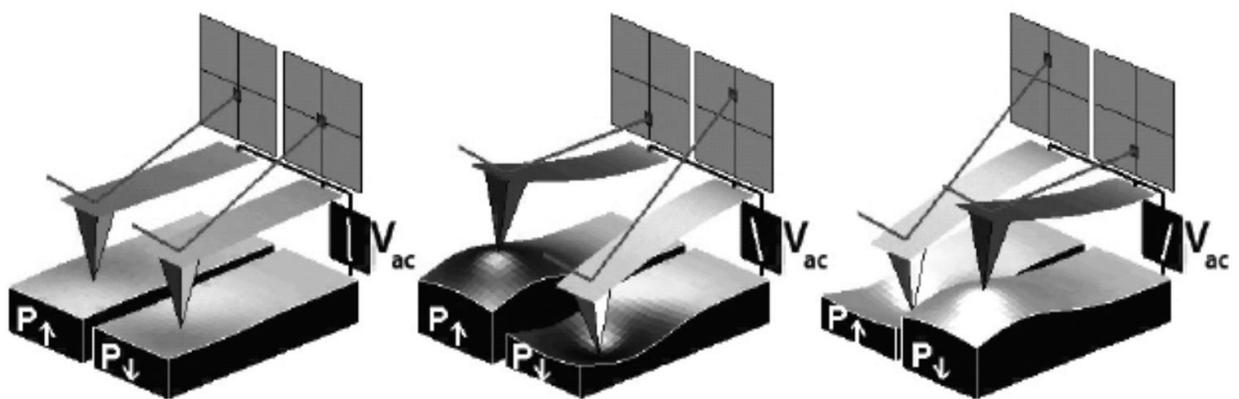


Рис. 74. К определению направления вектора поляризации с помощью силовой микроскопии пьезоотклика [18]

Известно, что связь деформации с прикладываемым напряжением (уравнение обратного пьезоэффекта) для кристаллов имеет вид:

$$u_{ij} = d_{ijk} E_k, \quad (11.1.5)$$

где u_{ij} — тензор деформации; d_{ijk} — компоненты тензора пьезоэлектрических коэффициентов; E_k — компоненты электрического поля.

При сканировании по методике силовой микроскопии пьезоотклика основной вклад в вертикальное отклонение зонда вносит коэффициент d_{33} тензора пьезоэлектрических коэффициентов.

Если напряжение, прикладываемое к зонду, описывается выражением:

$$V_{\text{tip}} = V_{\text{dc}} + V_{\text{ac}} \cos(\omega t), \quad (11.1.6)$$

вертикальное отклонения зонда вследствие обратного пьезоэффекта определяется через коэффициент d_{33} , как:

$$z = d_{33} V_{\text{dc}} + d_{33} V_{\text{ac}} \cos(\omega t + \varphi), \quad (11.1.7)$$

ради простоты предполагается, что пьезоэлектрический коэффициент d_{33} зависит только от величины поляризации образца. Таким образом, амплитуда переменной составляющей сигнала отклонения зонда дает представление о величине коэффициента пьезоэлектрических потерь. Следует отметить, что на практике величину d_{33} в уравнении (11.1.7) лишь условно можно считать коэффициентом d_{33} тензора пьезоэлектрических потерь. Значение коэффициента d_{33} в уравнении (11.1.7) может определяться как остальными коэффициентами тензора, так и другими факторами, например, срезом и ориентацией образца при сканировании, характеристиками контакта зонд-образец.

Типичные значения коэффициента d_{33} , измеряемого по методике силовой микроскопии пьезоотклика, лежат в диапазоне от 0,5 пм/В для материалов со слабым пьезооткликом до 500 пм/В для материалов с «хорошим» пьезооткликом (см. табл. 1).

Таблица 1

Материал	Применение	d_{33} , пм/В	Коэрцитивное поле (для локального переключения)	Напряжение пробоя
Объемные материалы				
ЦТС керамика	актюаторы, датчики	100–500	10 В–1 кВ	-
LiNbO ₃ кристалл	электронно-оптические компоненты	10–20	10 В–1 кВ	-
кварц	стандарты частоты	3	-	-
полярные полупроводники	коммутаторы	0,1–2	-	-
кальцинированные ткани		0,5–3	-	-
коллаген		0,5–3	-	-
Тонкие пленки				
1–5 мкм ЦТС	конденсаторы	10–30	1–100	100
~ 100–300 нм ЦТС	FeRAM	3–10	1–10	10–20
30–100 нм BiFeO ₃	FeRAM	3–10	1–10	10–20

11.2. ПРИМЕНЕНИЕ СИЛОВОЙ МИКРОСКОПИИ ПЬЕЗООТКЛИКА ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ БИМОЛЕКУЛЯРНЫХ ПРОЦЕССОВ

С момента открытия в 18 веке мышечного сокращения в ответ на электрическую стимуляцию, связь электрических и механических свойств в биологических системах исследуется, и по сей день. Одним из основных механизмов возникновения механического отклика под воздействием приложенного поля является пьезоэлектричество. Пьезоэлектрические свойства биологических объектов обусловлены кристаллической структурой входящих в их состав полимеров, таких как целлюлоза, коллаген, кератин, хинин, амилоза и ДНК. Основной целью последних исследований электромеханических свойств биосистем является попытка понять и выявить связь между физиологически генерируемыми электрическими полями и механической реакцией на разных уровнях, начиная от биомолекул, клеток и заканчивая тканями. Ранние исследования пьезоэлектрических свойств биологических объектов проводились на макроуровне, то есть на уровне тканей, их основной целью было установление зависимостей между пьезоэлектрическим откликом от образца, температурой и влажностью в помещении, частотой прикладываемого напряжения, ориентацией самого образца. Проведенные на макроуровне исследования показали существование множественных артефактов, влияющих на результаты измерений, и обусловленных конечной проводимостью биообъектов и наличием подвижных ионов. Утечка тока в экспериментальных схемах измерения и потоки подвижных ионов, содержащихся в биотканях, часто приводили к возникновению лишь кратковременных электрических «всплесков» в ответ на периодическую механическую нагрузку импульсами прямоугольной формы. Измерения обратного пьезоэффекта в биообразцах до недавнего времени было невозможным вследствие малости коэффициентов пьезоэлектрического отклика (порядка 1 – 5 пм/В). Появление интерферометрических методов измерений и методик зондовой

микроскопии сделало возможным исследование пьезоотклика биологических объектов. Тем не менее, и на сегодня основной трудностью в изучении пьезоэлектрических свойств биологических систем является сложность «иерархической» организации биотканей, препятствующая количественному описанию их электро-механических свойств.

Как известно, количество отличных от нуля компонент тензора пьезоэлектрических коэффициентов определяется классом симметрии исследуемого объекта. Пьезоэлектрические свойства биологических объектов обусловлены входящими в их состав ориентированными биомолекулами: полипептидами, полисахаридами и полинуклеотидами, структура которых описывается нецентрально-симметричными точечными группами симметрии. Пьезоэлектрический эффект в биополимерах впервые был обнаружен Шубниковым при исследовании древесины и интерпретирован как пьезоотклик от входящих в состав волокон целлюлозы. Пьезоэлектрические свойства целлюлозы обусловлены наличием ориентированных гидроксильных групп. Детальные исследования показали, пьезоотклик возникает при сдвиговой деформации вдоль оси волокна. Волокна целлюлозы были отнесены к $D_{\infty}(\infty 2)$ точечной группе симметрии, их тензор пьезоэлектрических коэффициентов имеет вид:

$$\begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & d_{14} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -d_{14} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}$$

Регистрируемый пьезоотклик был измерен и в тонких листах древесины, образованной ориентированными целлюлозными волокнами. Величина измеренного коэффициента d_{14} составляла от $3,1 \times 10^{-14}$ м/В до $6,1 \times 10^{-14}$ м/В в зависимости от типа древесины и определялась многими факторами, такими как степень ориентированности волокон, содержание целлюлозы в листе и плотностью упаковки волокон целлюлозы в древесине.

Систематические исследования пьезоэффекта в биополимерах были начаты *Fukada*, который исследовал пьезоэлектрический отклик

от костной ткани, сухожилий, шелка и других кристаллических полимеров. Особый интерес к пьезоэлектрическим свойствам костной ткани обусловлен возможным клиническим аспектом применения эффекта, например, использование электрического поля для стимуляции роста и репарация костной ткани.

Основными компонентами костной и соединительной тканей являются гидроксиапатит и коллаген (рис. 75). Структурная единица гидроксиапатита — $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ принадлежит к центросимметричной пространственной группе симметрии $\text{P6}_3/\text{m}$, поэтому он не обладает пьезоэлектрическими свойствами. Молекула коллагена представляет собой правозакрученную спираль из трех α -цепей и может быть отнесена к C_5 (в некоторых случаях C_3) группе симметрии.

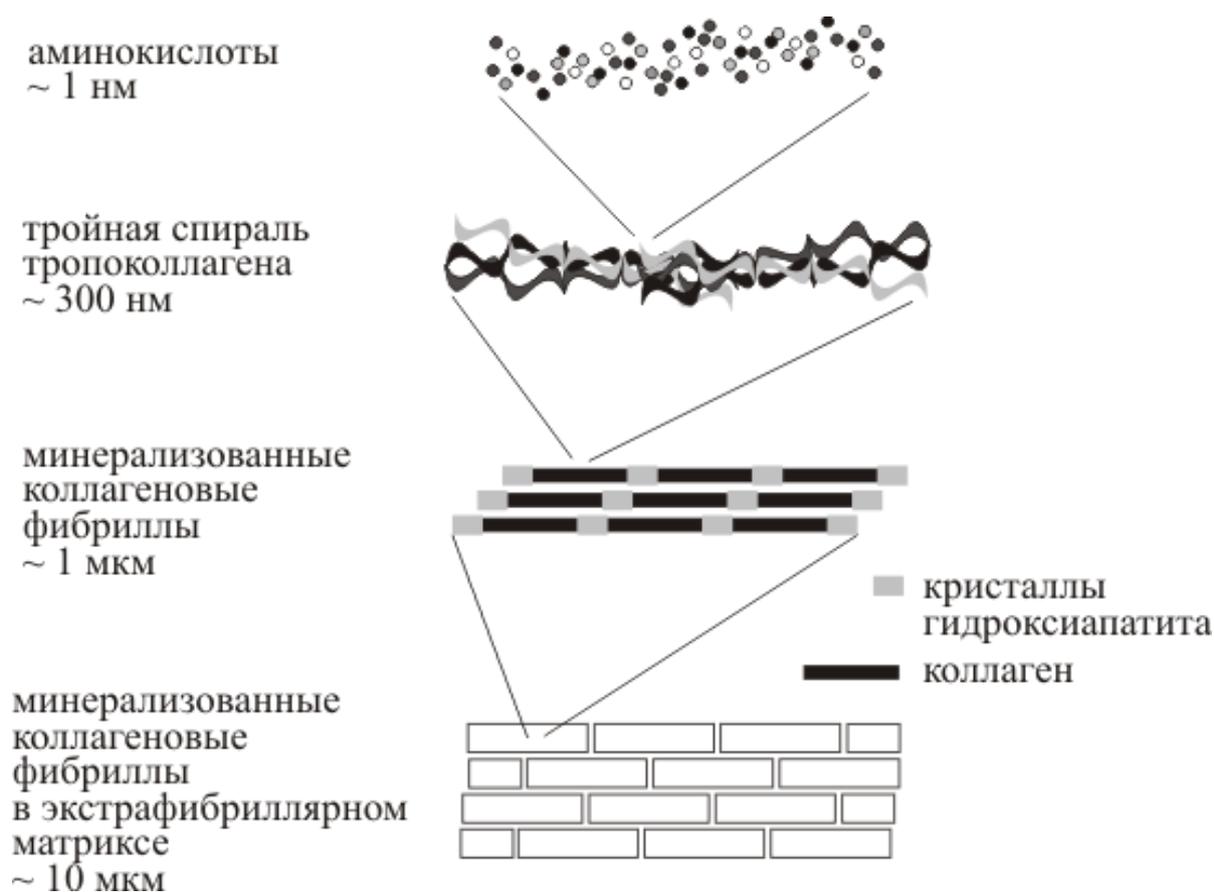


Рис. 75. Различные уровни организации костной ткани

Таким образом, можно сказать, что коллаген отвечает за пьезоэлектрические свойства костной и соединительной тканей. Пьезоэлектрические свойства коллагена описываются тензором:

$$\begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & d_{14} & d_{15} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & d_{15} & -d_{14} & 0 \\ d_{31} & d_{31} & d_{33} & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}.$$

Вывод о том, что пьезоэффект в костной ткани наблюдается за счет наличия в ней коллагена, был подтвержден исследованиями деминерализованной костной ткани, которая не проявляла пьезоэлектрических свойств.

Повышенный интерес к пьезоэлектрическим свойствам костной ткани, помимо возможностей клинического применения, также обусловлен предположением о тесной связи между электрическими свойствами костей и их функциональностью. Существует гипотеза о том, что пьезоэлектрические свойства костей лежат в основе закона Вольфа (*J. Wolff*, 1892 г., *Das Gesetz der Transformation der Knochen*), согласно которому, при изменении функции кости (то есть внешних сил, действующих на кость), происходит трансформация архитектуры трабекул и их внешней формы. Предполагается, что механическая нагрузка на кость вследствие пьезоэффекта приводит к появлению поляризационного заряда, который активизирует ферментативную активность, ферменты действуют таким образом, чтобы минимизировать нагрузку на кость, изменяя структуру самой кости. К сожалению, данная гипотеза пока не была доказана экспериментально. Основная проблема в ее подтверждении заключается в сложной иерархической структуре костей. Так, содержащийся в костях минерализованный коллаген имеет семь структурных уровней организации. Поэтому, крайне сложно соотнести количественно пьезоотклик на макро- и наноуровнях.

Одним из интересных применений силовой микроскопии пьезоотклика является направление исследований, связанных с определением ориентации биомолекул. Ниже приводится один из

полуколичественных подходов к определению ориентации биополимеров методами силовой микроскопии пьезоотклика [19].

Известно, что в кристаллах пьезоэлектрический отклик характеризуется тензором пьезоэлектрических коэффициентов d_{ij} , при этом элементы тензора задаются для главных кристаллографических осей. При измерениях кристаллических биополимеров по методике силовой микроскопии пьезоотклика, направления главных осей, как правило, неизвестны, поэтому измерения, проводимые ортогонально плоскости и в плоскости образца, дают, соответственно, значения коэффициентов d_{33}^l и d_{34}^l в лабораторной системе координат. Лабораторная система координат соотносится с системой координат главных осей кристалла через углы Эйлера (θ, ψ, φ). Соотношение между измеряемыми коэффициентами пьезоотклика и коэффициентами в системе координат главных кристаллографических осей определяется выражением:

$$d_{ij}^l = A_{ik} d_{kl} N_{lj},$$

где A_{jk} и N_{lj} – матрицы поворота.

Для материалов с известным тензором пьезоэлектрических коэффициентов, решение уравнения позволяет определить ориентацию молекул по измерениям, проведенным в плоскости и ортогонально плоскости образца (рис. 76) методами силовой микроскопии пьезоотклика.

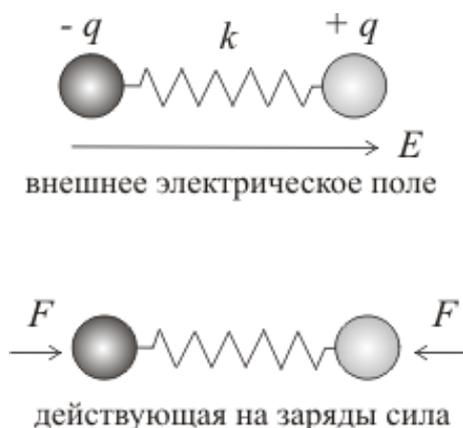


Рис. 76. Изменение линейных размеров химической связи полярной молекулы во внешнем электрическом поле

На атомарном уровне, в основе пьезоэффекта лежит возникновение дипольного момента в элементарной ячейке кристаллической решетки или, на молекулярном уровне, химической связи полярной молекулы под действием механического напряжения. Пьезокоэффициент химической связи (рис. 76) можно определить через ее параметры следующим образом. Во внешнем электрическом поле происходит растяжение/сжатие химической связи. Электрическое поле, действующее вдоль оси молекулы, приводит к возникновению силы F_{el} , действующей на разделенные химической связью точечные заряды q во внешнем электрическом поле:

$$F_{el} = 2qE,$$

где E — напряженность электрического поля, и изменению длины самой связи $dl = l + \Delta l$:

$$dl = (F + F_{el})/k = F/k + 2qE/k,$$

где k — жесткость химической связи.

Тогда, учитывая соотношения для обратного пьезоэффекта:

$$x = d \cdot E, \text{ где } x = dl/l,$$

получаем для пьезокоэффициента химической связи — $d = 2q/k$.

Для типичных параметров хим. связи: $q = 0,3e$, $k = 100$ Н/м, $l = 1 \text{ \AA}$, значение пьезоэлектрического коэффициента $d = 9,6$ пм/В.

На основании рассмотрения пьезоэлектрических свойств полярной молекулы, в основе которых лежит изменение ее линейных размеров, можно сказать, что электромеханическими свойствами обладает любая полярная система, например, слой дипольных молекул воды на поверхности (рис. 77).

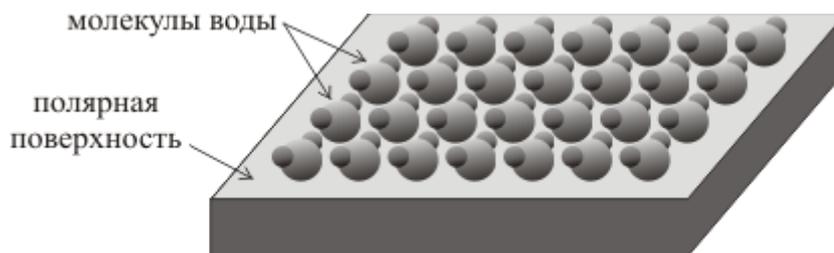


Рис. 77. Структуризация воды на поверхности

Тогда как вода в жидком состоянии не проявляет пьезоэлектрических свойств. Таким образом, пьезоэффект может служить для определения структуризации воды. Пьезоэлектрические свойства структурированной воды имеют огромное значение при исследовании биологических систем. Практически все биосистемы имеют на поверхности слой воды, и ее структуризация будет оказывать влияние на их электромеханические свойства.

Материалы с центральносимметричной структурой также могут проявлять электромеханические свойства за счет возможного изменения симметрии на поверхности или различных интерфейсах. Даже в неполярных материалах, таких как графен и углеродные нанотрубки, деформации изгиба могут приводить к перераспределению электронной плотности и, как следствие, возникновению электрического поля в местах локального изгиба (так называемый флексоэлектрический эффект). Следует отметить, что в основе электромеханических свойств клеточных мембран, пьезоотклик возникает при деформациях изгиба (рис. 78) [20].

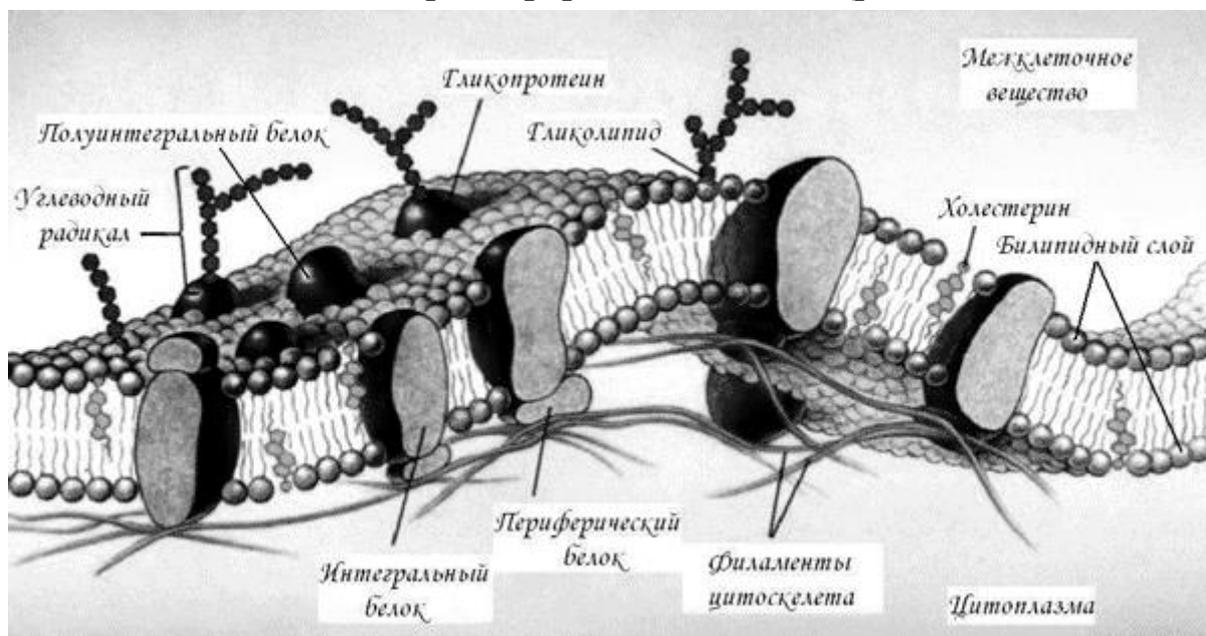


Рис. 78. Проявление флексоэлектрического эффекта в биологических мембранах при изгибе

(http://academic.brooklyn.cuny.edu/biology/bio4fv/page/pm_mos.htm)

11.3. СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИЕ ИЗМЕРЕНИЯ ПО МЕТОДИКЕ СИЛОВОЙ МИКРОСКОПИИ ПЬЕЗООТКЛИКА.

Под спектроскопическими измерениями по методике силовой микроскопии пьезоотклика подразумевается локальное измерение поляризации по петле гистерезиса. Подобные измерения играют роль, например, при разработке устройств оперативной памяти *FeRAM*, когда необходимо локально изменять поляризацию материала для записи или считывания информации. Методика спектроскопических измерений заключается в следующем.

Между зондом и образцом, помимо переменного напряжения V_{ac} на частоте ω , необходимого для регистрации пьезоотклика, прикладывается постоянное напряжение смещения V_{dc} . Отклик образца на приложенное постоянное смещение описывается выражением:

$$\Delta H = \mp d_{zz} U.$$

Перед выражением справа выбирается знак минус (плюс), когда направление вектора поляризации в образце совпадает (противоположно) с направлением приложенного внешнего поля. Решение контактной задачи зонд-пьезообразец показало, что коэффициент d_{33} пропорционален локальному значению нормальной проекции вектора поляризации.

В сегнетоэлектриках, при приложении напряжения выше порогового значения происходит переключение направления поляризации в образце и, соответственно, скачкообразная смена знака смещения ΔH . При этом переключение поляризации в образце будет зависеть от исходного состояния поляризации и предыстории изменения прикладываемого напряжения. Гистерезис зависимости ΔH от прикладываемого напряжения смещения обусловлен динамикой переключения поляризации в образце. Так, например, домен из исходного стабильного состояния поляризации \downarrow переходит в другое

стабильное состояние поляризации \uparrow при нарастании напряжения смещения от 0 до V_+ , остается в состоянии \uparrow при понижении напряжения и переходит в состояние \downarrow при напряжении V_- , отличном от напряжения V_+ [21]. На результаты измерений локальных электромеханических свойств по методике силовой микроскопии пьезоотклика оказывает влияние, распределенное емкостное взаимодействие балки зонда с образцом (рис. 79), которое приводит к возникновению дополнительных вибраций зонда на частоте переменного смещения.

Емкостной вклад влияет на точность измерения пьезоэлектрического коэффициента d_{33} и определения величин коэрцитивного поля (величины напряжения смещения V_+ и V_- , при которых происходит переключение направления поляризации). Для контроля величины емкостного вклада была предложена импульсная методика снятия петли гистерезиса [22] (рис. 80).

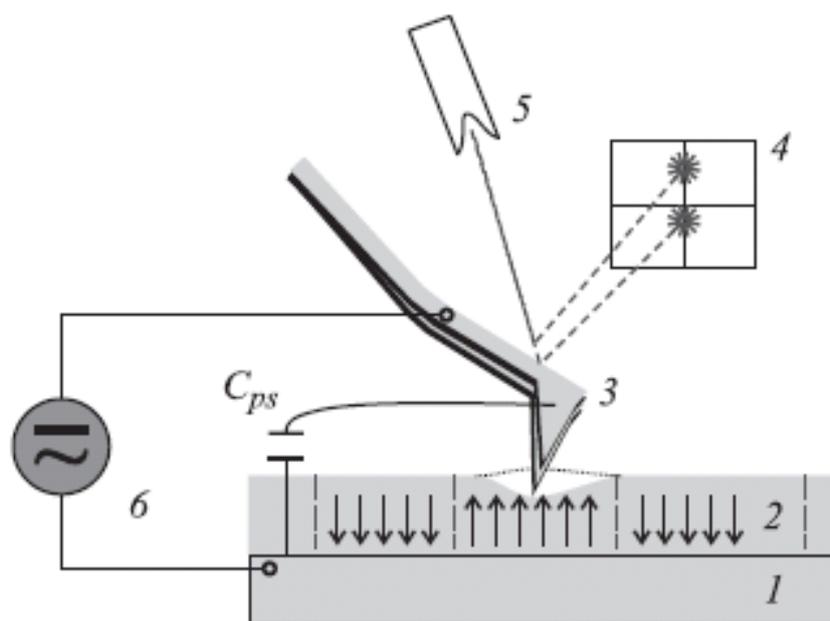


Рис. 79. Емкостной вклад от взаимодействия основания зонда с образцом в измерения поляризации образца по методике силовой микроскопии пьезоотклика [22]

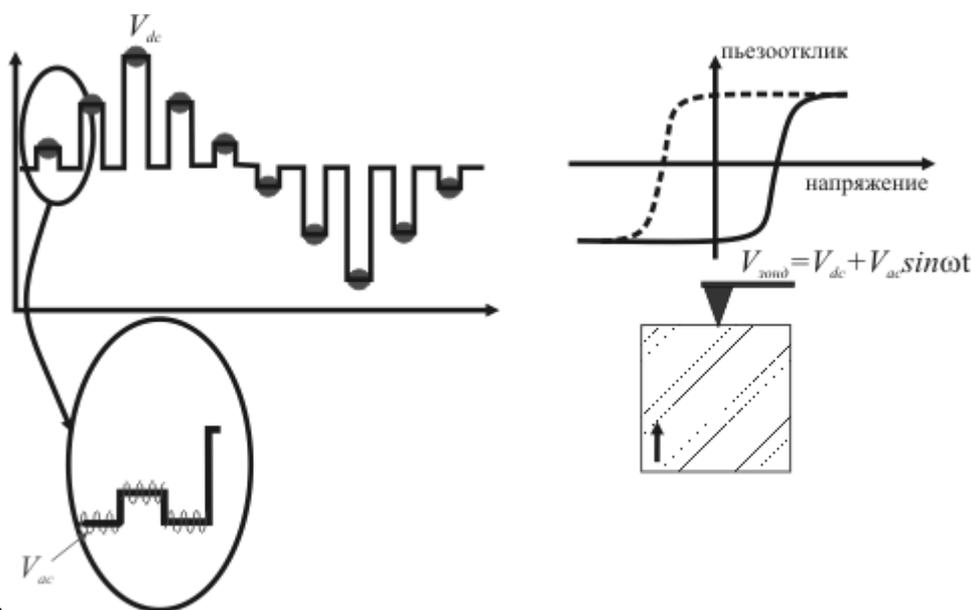


Рис. 80. Локальное измерение петель гистерезиса по методике силовой микроскопии пьезоотклика

Смысл импульсной методики снятия петли гистерезиса заключается в следующем. К образцу прикладываются импульсы напряжения разной высоты V_{dc} , а считывание смещения производится в промежутках между ними, после снятия напряжения смещения.

Как показано на рис. 81 [21], импульсная методика позволяет более точно определять значения d_{33} , V_+ и V_- , кроме того, величина сдвига петли гистерезиса в вертикальном направлении позволяет оценить распределенный емкостной вклад.

Результаты локальных спектроскопических измерений, проведенных на фибриллярных белках, продемонстрировали отсутствие сегнетоэлектрического поведения биомолекул данного типа, несмотря на их выраженные пьезоэлектрические свойства, распределение которых было получено при исследованиях по методике силовой микроскопии пьезоотклика.

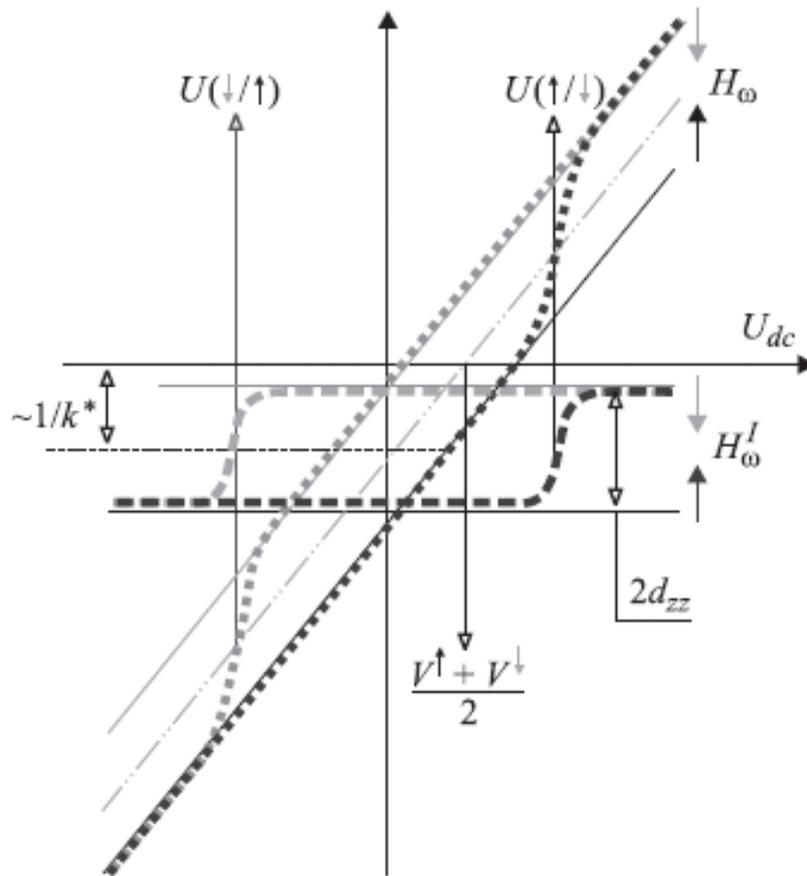


Рис. 81. Петля гистерезиса, снятая по обычной методике $H_\omega(U_{dc})$ [21]

Искажение формы петли обусловлены линейной зависимостью емкостного вклада от напряжения смещения U_{dc} . Петля гистерезиса $H_\omega^I(U_{dc})$. Хорошо выраженный прямоугольный гистерезис сигнала H_ω^I позволяет более точно оценить величины d_{33} , V^+ и V^- .

12. ТРИБОЛОГИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ПО МЕТОДИКАМ АТОМНО-СИЛОВОЙ МИКРОСКОПИИ

Трибология изучает процессы трения. Актуальность этого научного направления можно продемонстрировать следующим фактом: в индустриально развитых странах потери на трение и износ составляют 1...2 % от валового национального продукта, а около 30 % вырабатываемой энергии тратится на преодоление трения [23].

Основы трения на макроуровне были заложены в 1699 г. Г. Амонтоном, согласно гипотезе которого, сила трения возникает в результате деформации небольших неровностей (выступов) на контактирующих поверхностях в процессе скольжения. Дж. Деагюлье в качестве одной из причин сухого трения предложил считать прилипание (адгезию) контактирующих тел. Основоположником учения о трении считается Ш. Кулон, который обобщил ранее выдвинутые предположения. Основные положения теории макротрения сводятся к следующему: реальная контактная поверхность в паре трения намного меньше кажущейся (типично в $10... 10^4$ раз), а локальное давление в дискретных пятнах контакта, соответственно, во столько же раз выше среднего. Определяющее влияние на силу трения оказывают механизмы деформации и разрушения контактирующих выступов, а также характер и сила атомно-молекулярного взаимодействия на границе между ними [23].

Таким образом, ведущую роль в формировании сил трения играют микроконтактное и адгезионное взаимодействия, для изучения которых как нельзя лучше подходят методы атомно-силовой микроскопии.

12.1. МИКРОТРИБОЛОГИЯ

Теория единичного упругого контакта двух тел была разработана Г. Герцем и Буссинеском в конце XIX века. Она позволяет в приближении малых упругих деформаций определить площадь

контактного пятна и давление в нем в функции от приложенной нормальной силы, геометрии контактирующих тел, их модулей Юнга и коэффициентов Пуассона. Как уже говорилось выше, контакт в макромасштабе — это множество микроконтактов (рис. 82). Макроскопическая сила трения при этом есть усредненная микроскопическая сила трения отдельных микроконтактов, которая может сильно варьироваться.

Исследованием элементарных микроконтактов занимается микротрибология. Задачи микротрибологии рассматривают взаимодействия небольшого выступа с некоторой поверхностью на микроуровне. Поскольку трение является диссипативной силой, каждый из эффектов, приводящих к трению, имеет механизм диссипации энергии. При этом трение подразделяется на два основных типа: сухое и жидкое. Причем жидким трение считают даже тогда, когда на поверхности образуется очень небольшая (в несколько атомарных слоев) пленка жидкости.

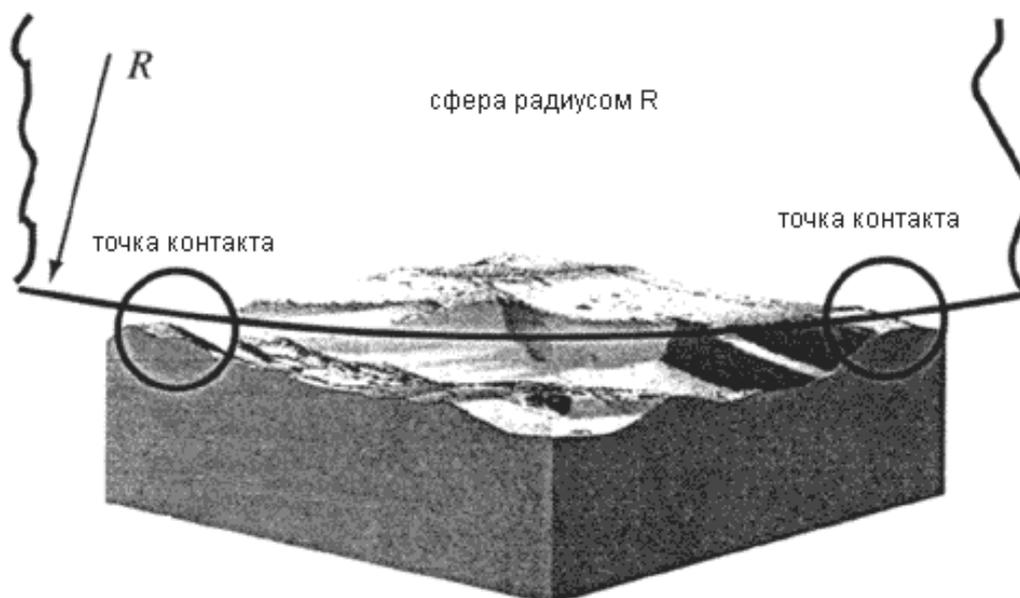


Рис. 82. Контакт в макромасштабе шарика и кремниевой пластины [7]

В результате адсорбции это происходит практически всегда, исключения составляют следующие случаи:

1. гидрофобные поверхности зонда и образца;
2. трение в вакууме;
3. когда в результате большой нормальной нагрузки слой жидкости вытесняется из площади контакта и поверхности вступают в непосредственный контакт.

В случае сухого трения считается, что при скольжении трущихся поверхностей микронеровности задевают друг за друга. При преодолении препятствий, возникают атомарные вибрации, которые в виде фононов рассеиваются, унося энергию. Кроме того, при разрыве адгезионных связей, возникающих между выступами соприкасающихся поверхностей, в металлических образцах образуются пары электрон-дырка, на возникновение которых также затрачивается энергия (этот эффект значительно слабее, чем фононное рассеяние). В случае мягких образцов, возможно, и разрушение микронеровностей, так называемое "пропахивание", в этом случае механическая энергия расходуется на разрушение атомарных связей.

Жидкое трение существенно зависит от толщины слоя жидкости. При пленке в один мономолекулярный слой трение мало отличается от сухого. Если монослоев два-три, то рассеяние энергии в фононном канале уже блокировано, и основную роль играет вязкость жидкого слоя. Для более толстых пленок начинают преобладать капиллярные эффекты, в результате которых неровности соприкасающихся поверхностей притягиваются друг к другу, если их попытаться сдвинуть.

Зависимость силы трения от нормальной приложенной нагрузки в микротрибологии описывается моделью Баудена-Табора, которая записывается так:

$$F_{\text{тр}} = \tau A_c,$$

где τ — касательное напряжение; A_c — реальная площадь элементарного контакта (в отличие от геометрического контакта в макротрибологии). Эта площадь зависит от степени взаимного проминания контактирующих выступов обеих поверхностей.

Исследования трения на микроуровне проводятся в контактном режиме взаимодействия зонда с образцом. Величина деформации зонда пропорциональна величине уравнивающей упругой силе. Латеральные (боковые) силы приводят к деформации кручения относительно равновесного положения. При равновесии силы, вызывающие изгиб и кручение, компенсируются силами упругости зонда, которые моделируются эквивалентными пружинами с «нормальной» и «латеральной» жесткостью (рис. 83). В обоих случаях (а и б рис. 83) зонд и поверхность эквивалентны паре последовательно соединенных пружин. Если одна из пружин имеет меньшую жесткость, то она принимает на себя наибольшую деформацию. Поскольку в АСМ эксперименте измеряется результирующее отклонение зонда. Его жесткость должна быть соизмерима с жесткостью контакта, для того, чтобы зонд был чувствителен к упругим свойствам образца [23].

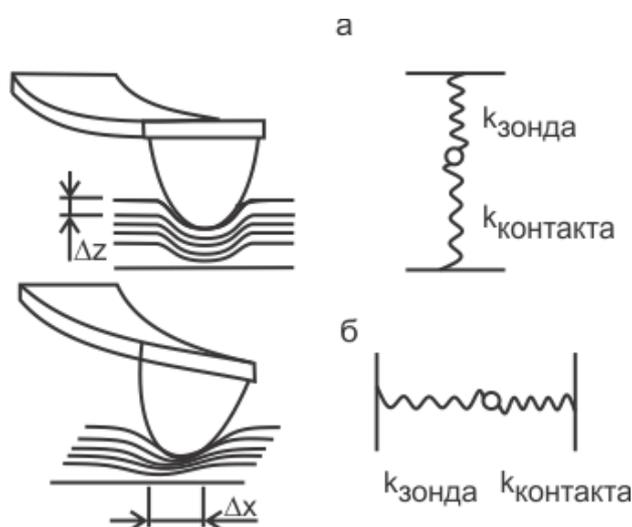


Рис. 83. Диаграмма, иллюстрирующая нормальные и латеральные жесткости в АСМ. Зонд и поверхность подвергаются нормальному (а) и латеральному (б) сжатию на величину Δz и Δx [23]

Необходимо отметить, что латеральные силы могут быть связаны не только с трением, но и с локальным наклоном поверхности. Кроме того, всегда существует определенная связь между нормальной и латеральной силами. Еще одна причина может быть обусловлена тем, что зонд закрепляется под небольшим углом α к горизонту, для того, чтобы гарантировать именно его касание с поверхностью, а не плоской поверхности консоли.

Поскольку зонд имеет высоту порядка нескольких микрон, микрошероховатости поверхности такого масштаба могут «цепляться» за зонд. В результате наклона зонда, его нормальное и латеральное перемещения связаны между собой соотношением $\Delta z = \Delta x \cot \alpha$.

Количественный анализ латеральной и нормальной сил в АСМ требует знания нормальной и латеральной жесткости консоли зонда и геометрическую форму самого зонда. Формулы для расчета жесткостей в случае различной геометрии зондов можно найти, например, в [24]. Для зонда в форме прямоугольного параллелепипеда константы нормальной и латеральной жесткости, соответственно, равны:

$$k_n = \frac{Ebt^3}{4a^3} \text{ и } k_l = \frac{Gbt^3}{3aH^2},$$

где E и G — модуль Юнга и модуль сдвига; b и t — длины сторон поперечного сечения консоли; a — ее длина от точки закрепления до точки острия зонда; H — длина острия зонда (рис. 84).

Режим измерения нормальных сил используется для определения нормальной жесткости упругого контакта. При известной нормальной жесткости зонда, знание нормальной жесткости упругого контакта позволяет рассчитать локальную жесткость образца. Таким образом, режим измерения нормальных сил дает картину распределения упругих свойств на поверхности образца с нанометровым разрешением.

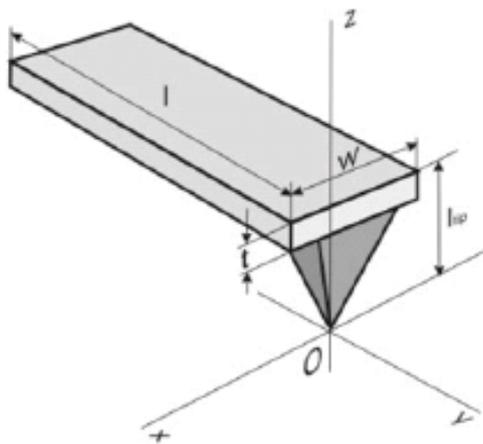


Рис. 84. Геометрия зонда для расчета нормальной и латеральной жесткости [7]

Для локального определения жесткости образца используются, так называемые, кривые «сила-перемещение» (или кривые подвода-отвода, в англоязычной литературе — *approach-retract force curve*), которые отражают зависимость вертикального изгиба консоли и силы, приложенной к контакту, от вертикального расстояния между образцом и удаленной (недеформированной) частью консоли (рис. 85).

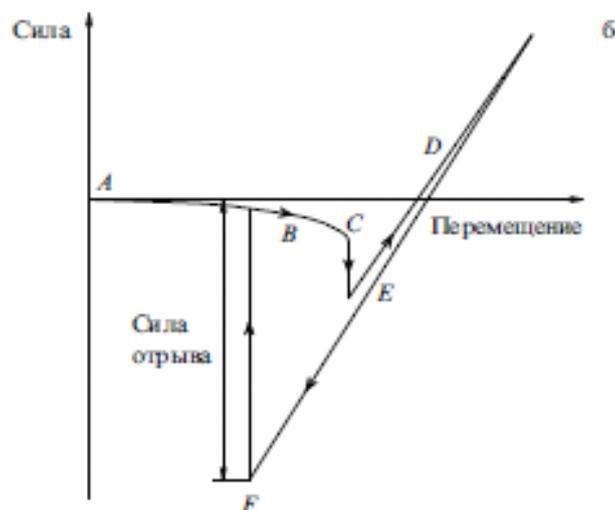


Рис. 85. Силовая кривая подвода-отвода

На кривой «подвода-отвода» можно выделить несколько участков, соответствующие разным режимам взаимодействия зонд-образец. Участок А соответствует отсутствию силы взаимодействия, В — началу режима притяжения к поверхности, С — «прилипанию» зонда к поверхности (или скачок зонда к поверхности), происходящему в тот момент, когда градиент притягивающей силы со стороны поверхности превышает нормальную жесткость зонда.

Участок D соответствует контактному режиму взаимодействия (режим отталкивания): зонд находится в режиме отталкивательного взаимодействия с поверхностью, консоль вогнута в сторону поверхности, а сила нагрузки контакта положительна и соответствует внешней силе, Е — движение зонда обращается для предотвращения разрушения зонда и поверхности, вследствие адгезии контакт не исчезает и после того, как приложенная сила меняет знак и становится отрицательной, консоль деформируется выпуклостью вверх, F — отрицательная сила, приложенная к консоли и стремящаяся оторвать зонд от поверхности, когда она превышает критическую силу адгезионного прилипания, зонд «отрывается» от поверхности.

Таким образом, на кривых подвода-отвода можно различить два главных режима взаимодействия зонда с образцом: режим притяжения (за счет сил Ван-дер-Ваальса, капиллярных, электростатических, магнитных) и контактный режим, отвечающий силам отталкивания. Локальное измерение упругих свойств образца проводится в контактном режиме. Для количественной характеристике жесткости образца необходимо решить задачу Герца для контакта зонд-образец.

В контактном режиме при деформации поверхности преобладает сила упругого отталкивания. Поиск деформаций при локальном соприкосновении тел при воздействии нагрузки F составляет задачу Герца. Решение задачи Герца для контакта двух сферических поверхностей приведено в «Теории упругости» Ландау и Лифшица [25].

Постановка задачи Герца

Два твердых тела соприкасаются друг с другом в точке (рис. 86). Принимаются следующие упрощающие предположения [25], соответствующие применению линейной теории упругости:

1. Тела заполнены однородными изотропными линейно упругими средами, характеризующимися модулями Юнга E и E' и коэффициентами Пуассона μ и μ' .

2. Кривизна поверхностей мало влияет на напряженно-деформированное состояние.

3. Граничные поверхности заменяются эллиптическими параболоидами.

4. Точка контакта — не особая, область контакта односвязная и ее граница — эллипс.

Уравнение поверхности вблизи точки касания: $z = \kappa_{\alpha\beta} \chi_\alpha \chi_\beta$, где по дважды повторяющимся индексам α, β производится суммирование. Тензор $\kappa_{\alpha\beta}$ характеризует кривизну поверхности, его главные значения — $r_1/2$ и $r_2/2$ (здесь r_1, r_2 — главные радиусы кривизны контактирующих поверхностей в точке O).

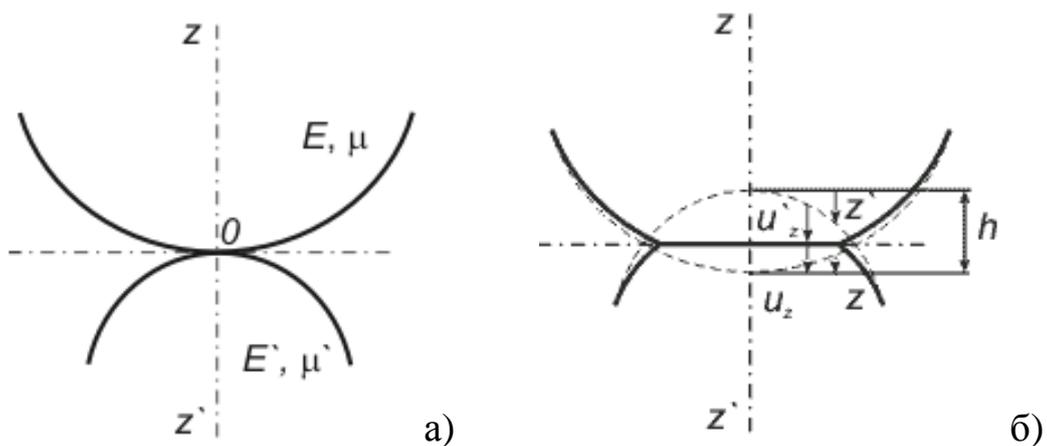


Рис. 86. Постановка задачи Герца: а) — соприкосновение двух тел до деформации; б) — пунктиром изображены поверхности до деформации, сплошной линией — поверхности сдавленных тел

Аналогично для второго тела:

$$z' = \kappa'_{\alpha\beta} \chi_{\alpha} \chi_{\beta}.$$

Предположим, что тела сдавливаются некоторой силой F , в результате чего они деформируются и сближаются на некоторое малое расстояние h (рис. 86, б). Теперь область соприкосновения будет не точка, а участок поверхности площадью S ($пab$ для эллипса). Пусть u_z и u'_z — компоненты (соответственно по осям z и z') векторов смещения точек поверхностей обоих тел при сдавливании (рис. 86, б).

Из рисунка видно, что в точках области соприкосновения имеет место равенство:

$$(z + u_z) + (z' + u'_z) = h, \quad (12.1.1)$$

или

$$(\kappa_{\alpha\beta} + \kappa'_{\alpha\beta}) \chi_{\alpha} \chi_{\beta} + u_z + u'_z = h. \quad (12.1.2)$$

В точках, где поверхности не соприкасаются, выполняется:

$$(z + u_z) + (z' + u'_z) < h.$$

Выберем направления осей x и y таким образом, чтобы тензор $\kappa_{\alpha\beta} + \kappa'_{\alpha\beta}$ был приведен к главным осям. Обозначая через A и B главные значения этого тензора, перепишем (12.1.2):

$$Ax^2 + By^2 + u_z + u'_z = h.$$

Величины A и B связаны с радиусами кривизны r_1, r_2 и r'_1, r'_2 обеих поверхностей следующими формулами, которые приводятся без вывода:

$$2(A + B) = \frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} + \frac{1}{r'_1} + \frac{1}{r'_2}, \quad (12.1.3)$$

$$4(A - B)^2 = \left(\frac{1}{r_1} - \frac{1}{r_2}\right)^2 + \left(\frac{1}{r'_1} - \frac{1}{r'_2}\right)^2 + 2 \cos 2\varphi \left(\frac{1}{r_1} - \frac{1}{r_2}\right) \left(\frac{1}{r'_1} - \frac{1}{r'_2}\right), \quad (12.1.4)$$

где φ — угол между теми нормальными сечениями поверхностей, в которых радиусы кривизны — r_1 и r'_1 . Знаки радиусов кривизны положительны, если соответствующие центры кривизны расположены внутри соответствующего тела, и отрицательны — в обратном случае.

Обозначим через $P_z(x,y)$ давление между сдавленными телами в точках их соприкосновения. Вне области соприкосновения, очевидно, $P_z=0$. Смещение u_z под влиянием нормальных сил $P_z(x,y)$ определяется выражением (поверхности считаем плоскими):

$$u_z = \frac{1-\mu^2}{\pi E} \iint \frac{P_z(x',y')}{r} dx' dy', \quad (12.1.5)$$

$$u'_z = \frac{1-\mu'^2}{\pi E'} \iint \frac{P_z(x',y')}{r} dx' dy'. \quad (12.1.6)$$

Заметим, что из (12.1.6) следует, что отношение u_z/u'_z постоянно и равно:

$$\frac{u_z}{u'_z} = \frac{(1-\mu^2)E'}{(1-\mu'^2)E} = \text{const}. \quad (12.1.7)$$

Соотношения (12.1.4) и (12.1.7) непосредственно определяют распределение деформации u_z и u'_z по области соприкосновения. Подставим выражения (12.1.6) в (12.1.4):

$$\frac{1}{\pi} \left(\frac{1-\mu^2}{E} + \frac{1-\mu'^2}{E'} \right) \iint \frac{P_z(x',y')}{r} dx' dy' = h - Ax^2 - By^2. \quad (12.1.8)$$

Это интегральное уравнение определяет распределение давления $P_z(x,y)$ по области соприкосновения. Решение его находится по аналогии с теорией потенциала [25].

Поэтому рассмотрим задачу из теории потенциала.

Пусть по объему трехосного эллипсоида

$$\frac{x^2}{a^2} + \frac{y^2}{b^2} + \frac{z^2}{c^2} = 1,$$

равномерно распределен заряд (с объёмной плотностью ρ).

Тогда потенциал поля внутри эллипсоида определяется выражением:

$$\varphi(x, y, z) = \pi abc \int_0^\infty \left\{ 1 - \frac{x^2}{a^2 + \xi} - \frac{y^2}{b^2 + \xi} - \frac{z^2}{c^2 + \xi} \right\} \frac{d\xi}{\sqrt{(a^2 + \xi)(b^2 + \xi)(c^2 + \xi)}}.$$

В предельном случае предельно уплощенного эллипсоида (в направлении оси z), когда $c \rightarrow 0$:

$$\varphi(x, y) = \pi abc \int_0^\infty \left\{ 1 - \frac{x^2}{a^2 + \xi} - \frac{y^2}{b^2 + \xi} \right\} \frac{d\xi}{\sqrt{(a^2 + \xi)(b^2 + \xi)\xi}},$$

(координаты z внутри эллипсоида полагаются равными нулю).

Потенциал можно записать и по-другому:

$$\varphi(x, y, z) = \iiint \frac{\rho dx' dy' dz'}{\sqrt{(x-x')^2 + (y-y')^2 + (z-z')^2}},$$

где интегрирование производится по объёму эллипса. Теперь перейдем к пределу $c \rightarrow 0$, при этом положим под корнем $z = z' = 0$; производя интегрирование по dz' в пределах между $\pm c \left(1 - \frac{x'^2}{a^2} - \frac{y'^2}{b^2}\right)^{\frac{1}{2}}$, получим:

$$\varphi(x, y) = 2\rho c \iint \frac{dx' dy'}{r} \sqrt{1 - \frac{x'^2}{a^2} - \frac{y'^2}{b^2}},$$

$$(r = \sqrt{(x-x')^2 + (y-y')^2}),$$

где интегрирование производится по площади внутри эллипса $\frac{x^2}{a^2} + \frac{y^2}{b^2} = 1$. Приравнявая оба выражения для $\varphi(x, y)$, получим:

$$\iint \frac{dx' dy'}{r} \sqrt{1 - \frac{x'^2}{a^2} - \frac{y'^2}{b^2}} = \frac{\pi ab}{2} \int_0^\infty \left\{1 - \frac{x^2}{a^2 + \xi} - \frac{y^2}{b^2 + \xi}\right\} \frac{d\xi}{\sqrt{(a^2 + \xi)(b^2 + \xi)\xi}},$$

(12.1.9)

Сравнивая интегральное уравнение (12.1.9) с уравнением (12.1.8), получим, что в их правых частях стоят квадратичные функции от x и y одинакового вида, а в левых — интегралы одинакового типа.

Поэтому можно сразу сказать, что область соприкосновения тел (она же — область интегрирования в интеграле (12.1.8)) ограничена эллипсом вида:

$$\frac{x^2}{a^2} + \frac{y^2}{b^2} = 1,$$

и что функция $P_z(x, y)$ должна быть вида:

$$P_z(x, y) = \text{const} \sqrt{1 - \frac{x'^2}{a^2} - \frac{y'^2}{b^2}}. \quad (12.1.10)$$

Выберем $const$ таким образом, чтобы интеграл $\iint P_z dx dy$ по области соприкосновения был равен силе F , с которой сдавливаются тела. Получим:

$$P_z(x, y) = \frac{3F}{2\pi ab} \sqrt{1 - \frac{x'^2}{a^2} - \frac{y'^2}{b^2}}. \quad (12.1.11)$$

Эта формула определяет закон распределения давления по площади области соприкосновения. Заметим, что давление в центре в полтора раза превышает среднее давление $F/\pi ab$.

Подставим (12.1.11) в (12.1.8) и заменим получающийся интеграл его выражением согласно (12.1.9):

$$\frac{F}{\pi K} \int_0^\infty \frac{1 - \frac{x^2}{a^2 + \xi} - \frac{y^2}{b^2 + \xi}}{\sqrt{(a^2 + \xi)(b^2 + \xi)\xi}} d\xi = h - Ax^2 - By^2,$$

где K — эффективный модуль Юнга:

$$\frac{1}{K} = \frac{3}{4} \left(\frac{1 - \mu^2}{E} + \frac{1 - \mu'^2}{E'} \right).$$

Приравняем коэффициенты при x^2 и y^2 и свободные члены с обеих сторон:

$$h = \frac{F}{\pi K} \int_0^\infty \frac{d\xi}{\sqrt{(a^2 + \xi)(b^2 + \xi)\xi}}, \quad (12.1.12a)$$

$$A = \frac{F}{\pi K} \int_0^\infty \frac{d\xi}{(a^2 + \xi)\sqrt{(a^2 + \xi)(b^2 + \xi)\xi}}, \quad (12.1.12б)$$

$$B = \frac{F}{\pi K} \int_0^\infty \frac{d\xi}{(b^2 + \xi)\sqrt{(a^2 + \xi)(b^2 + \xi)\xi}}. \quad (12.1.12в)$$

Уравнения (12.1.12а), (12.1.12б) определяют полуоси a и b области соприкосновения при заданной силе F (A и B — известные для данных тел величины). После этого с помощью соотношения (12.1.12а) можно определить зависимость между силой F и вызываемым ею сближением тел h . Интегралы в правых частях уравнений эллиптические.

Применяя полученные формулы к соприкосновению двух шаров с радиусами r и r' , получим:

$$A = B = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{r} + \frac{1}{r'} \right).$$

Из соображений симметрии ясно, что $a=b$, т. е. областью соприкосновения является круг. Из (12.1.12б), (12.1.12в) получим для радиуса области соприкосновения:

$$a = F^{\frac{1}{3}} \left(\frac{1}{K} \frac{rr'}{r+r'} \right)^{\frac{1}{3}},$$

h в данном случае — это разность между суммой $r+r'$ и расстоянием между центрами шаров. Из (12.1.10) получим соотношение между F и h :

$$h = F^{\frac{2}{3}} \left(\frac{1}{K^2} \left(\frac{1}{r} + \frac{1}{r'} \right) \right)^{\frac{1}{3}}. \quad (12.1.13)$$

Итак, $h \sim F^{2/3}$, соответственно, $F \sim h^{3/2}$.

Зависимость вида $h = \text{const} \cdot F^{2/3}$, $F = \text{const} \cdot h^{3/2}$ имеет место не только для шаров, но и для других тел конечных размеров. В этом легко убедиться из соображений подобия. Если провести замену $a^2 \rightarrow \alpha a^2$, $b^2 \rightarrow \alpha b^2$, $F \rightarrow \alpha^{3/2} F$, где α — произвольная постоянная, то уравнения (12.1.12б), (12.1.12в) останутся неизменными. В уравнении же (12.1.12а) правая часть умножится на α , и для того, чтобы оно оставалось неизменным, надо изменить h на αh . Отсюда следует, что F должно быть пропорционально $h^{3/2}$.

Локальное измерение жесткости образца, как правило, проводится в режиме силовой спектроскопии. Зонд АСМ с известной нормальной жесткостью приводится в контакт с поверхностью образца, после чего регистрируется участок D (см. рис. 85) кривой подвода-отвода, для этого зонд продолжает сближаться с образцом, увеличивая силу давления на образец. Полученный таким образом участок кривой D отображает зависимость между силой F и вызываемым ею сближением h . При известных геометрических размерах и нормальной жесткости зонда, аппроксимация полученной зависимости выражением (12.1.13) позволяет найти значение модуля Юнга для исследуемого образца.

Следует отметить, что использование выражения (12.1.13) предполагает выполнение приближений линейной теории упругости. Это означает, что острие зонда принимается сферическим с радиусом кривизны r , а сближение h по величине не превышает радиус кривизны зонда. Образец в этом случае рассматривается как бесконечная полуплоскость. Для кремниевых зондов, чаще всего используемых в АСМ, типичное значение радиуса кривизны острия составляет 10 нм. Таким образом, сближение зонда и образца при спектроскопических исследованиях не должно превышать 10 нм. Данное условие резко ограничивает область применения методик АСМ для биологических исследований в силу следующих причин:

1. размер клеток варьируется от нескольких сотен нанометров до нескольких микрон, для исследования распределения жесткости по поверхности клетки, сближения в 10 нм оказывается недостаточным, как правило, необходимо, чтобы зонд АСМ «идентифицировал» клетку на величину порядка нескольких десятков нанометров;

2. при исследовании жесткости самоорганизованных слоев биомолекул и мембран, толщина которых, как правило, варьируется от единиц до нескольких десятков нанометров, сближение в 10 нм является слишком большим, поскольку становится сравнимым с толщиной исследуемого объекта, который при таких условиях уже нельзя аппроксимировать бесконечной полуплоскостью;

3. поскольку радиус закругления стандартного АСМ зонда составляет порядка 10 нм, даже при предельно малых силах взаимодействия (сближения зонда с образцом), оказываемое на клетку локальное давление превышает 100 кПа, что зачастую приводит к разрушению мягких биологических образцов.

Поэтому для биологических исследований было предложено несколько вариантов применения спектроскопических методик силовой микроскопии, учитывая вышеизложенные особенности объектов исследования. Ниже рассмотрим некоторые из них.

Задача Герца упругого контакта зонда сферической формы с образцом была пересмотрена и решена в предположении конической формы зонда [26]. При решении была получена следующая зависимость сближения зонд-образец h от силы сдвливания F :

$$F = h^2 \frac{\pi}{2} \frac{E}{1-\mu^2} \operatorname{tg} \alpha,$$

где α — угол раствора конуса, μ и E — коэффициент Пуассона и модуль Юнга исследуемого образца. Решение задачи упругого контакта зонд-образец в приближении конической формы зонда, в рамках линейной теории упругости, позволяет использовать спектроскопические методы АСМ для определения жесткости сравнительно крупных биологических объектов (таких как клетки), поскольку коническая форма предполагает величины «идентирования», сравнимые с размерами конуса. В качестве конуса рассматривается острие зонда целиком, то есть от закрепленного на консоли основания до вершины, радиус кривизны которой составляет 10 нм. Длина острия для стандартных кремниевых зондов составляет величину порядка нескольких микрон. Поэтому сближение при рассмотрении упругого контакта конический зонд-образец может составлять величины порядка нескольких сотен нанометров. Величина «идентирования» в этом случае ограничена только свойствами самого образца, то есть насколько исследуемый образец можно считать бесконечной полуплоскостью «в глубину». Предложенная теория в настоящее время широко используется для исследования упругих свойств биологических образцов.

Остановимся на одном из интересных примеров применения методики для исследования клеток раковых пациентов. Так, методика идентификации с помощью зонда АСМ была применена для сравнительного анализа жесткости нормальных, здоровых и раковых клеток. Образцы клеток брались из плевральной полости пациентов с раком легких, молочных желез и поджелудочной железы. Было обнаружено и показано, что раковые клетки на 70 % «мягче»

здоровых клеток, а стандартное отклонение величины жесткости от среднего значения для раковых клеток в пять раз меньше, чем для здоровых клеток.

При исследовании тонких слоев, например, мембран или самоорганизованных слоев биомолекул, встает вопрос об учете влияния подложки на результаты измерения жесткости образцов. В работе [27] была предложена теория, учитывающая конечную толщину исследуемого образца. В теории были использованы метод изображений и аппарат Грин-функции. Несмотря на относительную простоту предложенной теории, методика расчета упругих свойств тонких образцов не получила широкого распространения.

Для минимизации давления, оказываемого на клетку при спектроскопических исследованиях, стандартные зонды, используемые для атомно-силовой микроскопии, зачастую модифицируются с целью увеличения области контакта с образцом, например, путем приклеивания сфер из полиэтилена к острию (рис. 87). Диаметр сфер может варьироваться в достаточно широких пределах в зависимости от упругих и прочностных свойств исследуемых образцов. Подобный подход позволяет существенно снизить давление, оказываемое консолью на клетку, хотя и приводит к снижению пространственного разрешения при исследовании распределения упругих свойств.



Рис. 87. Зонд с приклеенной на острие сферой из полиэтилена

Адгезия является неконсервативным процессом. Суть адгезии сводится к тому, что силы при подводе зонда к образцу отличаются от сил при отрыве зонда от поверхности (рис. 88). Причина адгезии — наличие короткодействующих молекулярных сил.

Работа адгезии равна удельной энергии, отнесенной к единице площади контакта, необходимой для разрыва контакта:

$$\gamma = \gamma_1 + \gamma_2 - \gamma_{12},$$

где γ_1 , γ_2 и γ_{12} — удельные поверхностные энергии зонда, образца и межфазная энергия контакта, соответственно.

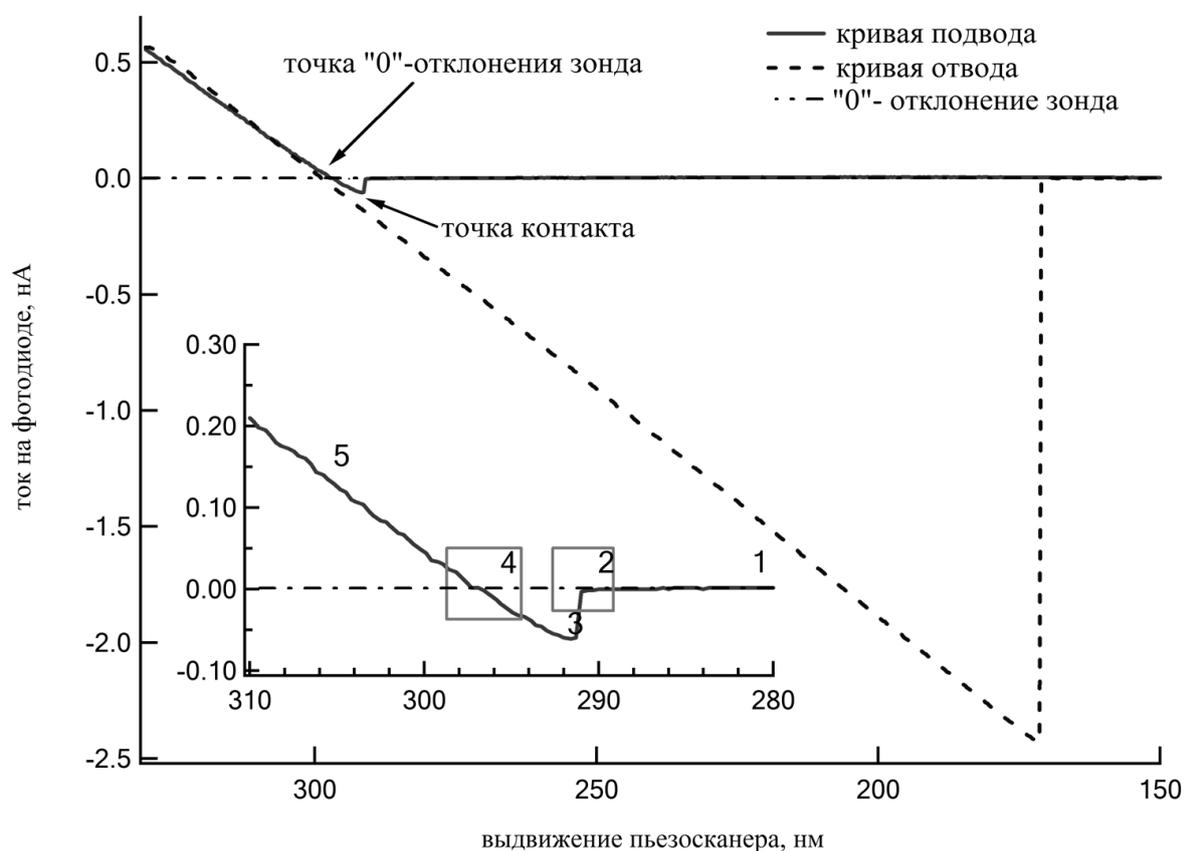


Рис. 88. Кривая подвода-отвода в случае адгезии. Кривая отвода изображена, синим пунктиром. Область адгезионного взаимодействия отмечена штриховкой

Различаются две разновидности адгезии: зонд-жидкая пленка на поверхности и зонд-твердый образец. Первый случай сводится к капиллярному взаимодействию, второй к молекулярному электростатическому взаимодействию.

Электростатические силы на границе раздела двух тел возникают благодаря образуемому в контакте двойному заряженному слою. Его происхождение различно для материалов разных типов. Для металлов она определяется контактной разностью потенциалов, состояниями внешних электронов атомов поверхностного слоя и дефектами кристаллической решетки; для полупроводников — поверхностными состояниями и наличием примесных атомов; а для диэлектриков — дипольным моментом групп молекул на границе фаз.

Для количественного описания адгезии используются приближенные модели. Теория Джонсона-Кендалла-Робертса (ДКР) пригодна для зондов с большим радиусом кривизны (даже, скорее всего, для макроскопических тел) и малым коэффициентом жесткости. Такие системы называются сильноадгезивными. Модель учитывает вклад Ван-дер-Ваальсовых сил в пределах контактной площадки. На кривой подвода (рис. 88) теорией Джонсона-Кендалла-Робертса моделируется участок (4) с сильным короткодействующим адгезионным взаимодействием. Для упругих адгезионных контактов, в случае зонда параболического профиля с радиусом кривизны R , модель дает следующие результаты для силы взаимодействия F и сближения h :

$$F = \frac{Ka^3}{R} - \sqrt{6\pi\sigma Ka^3},$$
$$h = \frac{a^2}{R} - \frac{2}{3} \sqrt{\frac{6\pi\sigma a}{K}},$$

где a — радиус контактной площадки; σ — работа сил адгезии; K — эффективный модуль Юнга $\left(\frac{1}{K} = \frac{3}{4} \left(\frac{1-\mu'^2}{E'} + \frac{1-\mu^2}{E} \right)\right)$.

Теория Дерягина-Муллера-Топорова (ДМТ) подходит для описания контакта жестких материалов с дальнедействующим притяжением — участок (2) на кривой подвода (рис. 88). Теорией ДМТ даются следующие выражения для силы давления F и величины сближения h :

$$F = \frac{Ka^3}{R} - 2\pi R\sigma,$$

$$h = \frac{a^2}{R}.$$

Модель применима для зондов с малым радиусом закругления и большой жесткостью. При этом считается, что геометрия деформированных поверхностей мало отличается от той, что дает решение задачи Герца. Учет сил Ван-дер-Ваальса по периметру контактной площадки, производимой в модели, приводит к дополнительному притяжению между зондом и образцом, которое уменьшает силы упругого отталкивания.

Механика Маугиса (1992) является наиболее сложным и точным подходом — участок (3) на кривой подвода (рис. 88). Его можно использовать для любых систем (любых материалов): как с большой, так и с малой адгезией. Степень адгезии определяется параметром λ :

$$\lambda = \frac{2,06}{\xi_0} \left(\frac{R\sigma^2}{\pi K^2} \right)^{\frac{1}{3}},$$

где ξ_0 — межатомное расстояние.

Модели ДМТ и ДКР являются предельными случаями механики Маугиса, отвечающие разным параметрам λ . Для жестких материалов (ДМТ) $\lambda \rightarrow 0$, для податливых (ДКР) $\lambda \rightarrow \infty$.

Методика измерения адгезии состоит в определении гистерезиса между кривой подвода и отвода. В случаях, когда отрыв зонда при обратном движении сканера (кривая отвода) оказывается резким, сила

адгезии может быть измерена относительно точно. Соответствующие адгезионные карты обычно строятся выбором наибольшей отрицательной силы детектируемой на кривой отвода в качестве силы адгезии и нанесением этих значений на x - y точку снятия каждой кривой.

Для биомолекулярных исследований наиболее часто методами АСМ измеряется «неспецифическая» адгезия, возникающей при захвате биополимера между зондом и подложкой. В этом случае существуют очень отличающиеся «адгезионные» силы, при отрыве зонда. Обычно такие кривые вначале повторяют кривые подвода вблизи поверхности, однако вдали от поверхности представляют пологий отрицательный изгиб, когда полимер растягивается, пока он не порвется или не оторвется от зонда или подложки, и кантилевер вернется к неизогнутому состоянию. Если несколько молекул полимера прикреплены к зонду и подложке, то может наблюдаться пилообразная картина отрыва индивидуальных молекул. На рис. 89 приведена схема и результаты эксперимента, взятые из работы [28] по определению пространственной структуры мышечного протеина - титина TI I27 и реконструированная по полученным экспериментальным данным структура биополимера.

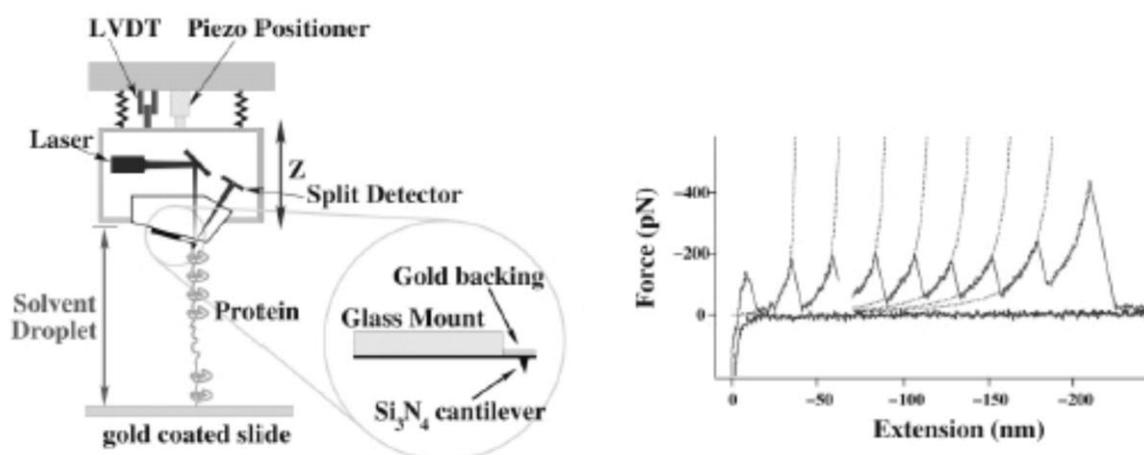


Рис. 89. Определение структуры титина TI I27 – структурного один из структурных мышечных протеинов [28]

При использовании специальных АСМ зондов, модифицированных антителами или лигандами методики силовой спектроскопии можно также использовать для построения карты распределения специфических протеинов на поверхности живых клеток и так далее.

На клеточном уровне определение адгезионных свойств методами АСМ может использоваться в исследованиях, связанных с разработкой новых материалов для имплантатов, когда необходимо определять степень «сродства» тканей к внедряемым в организм имплантатам. Типы межклеточной адгезии можно изучать, используя зонды, покрытые соответствующей клеточной культурой.

Таким образом, АСМ является одним из незаменимых инструментов для исследования адгезионных свойств биологических объектов на нано- и микроуровнях.

Режим измерения латеральных сил подразумевает регистрацию латерального закручивания зонда при сканировании в контактном режиме. При этом особенности рельефа поверхности, не разрешаемые в других режимах сканирования, могут визуализироваться при сканировании в режиме латеральных сил благодаря различию фрикционных характеристик поверхности (рис. 90).

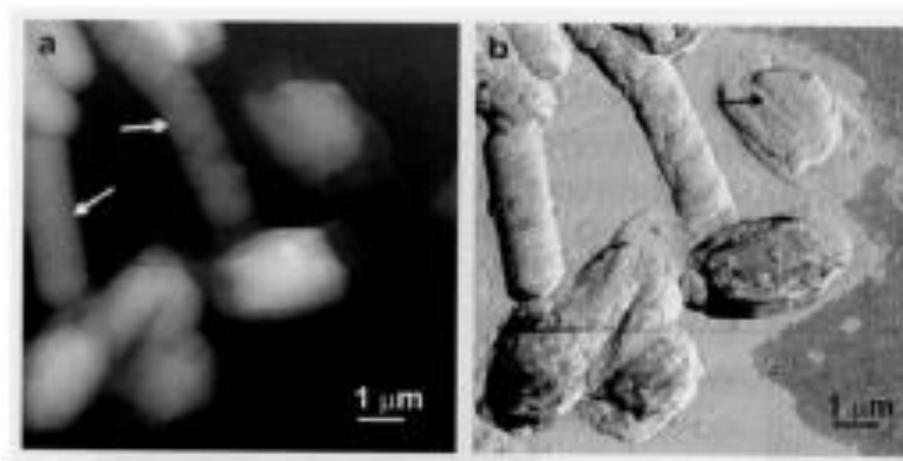


Рис. 90. АСМ изображение спор *C.tyrobotyricum*: а) топография; б) сканирование в режиме латеральных сил

В режиме латеральных сил четко визуализируются особенности поверхности, не различимые при регистрации топографии.

Следует отметить, что в режиме латеральных сил сканирование в поперечном направлении (поперек длинной оси зонда) является предпочтительным, так как кручение зонда в этом случае регистрируется как отдельный сигнал. При продольном сканировании, сигнал от силы трения сложно выделить из сигнала отклонения зонда на фоне существенно больших деформаций по действию нормальной силы [24].

Поскольку на измеряемые латеральные силы оказывает влияние не только трение, но и рельеф поверхности, необходимо правильно интерпретировать картину распределения латеральных сил на качественном уровне (рис. 91).

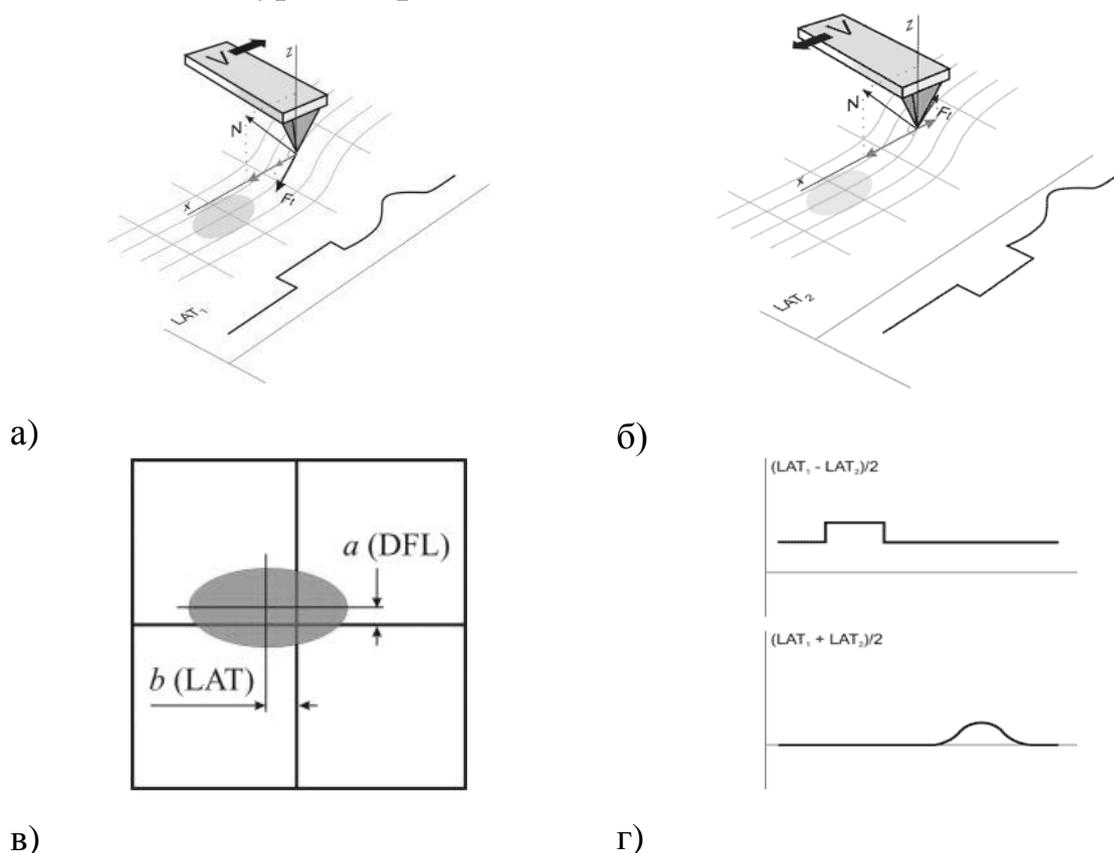


Рис. 91. Качественная интерпретация результатов сканирования в режиме латеральных сил [7]

На наклонных участках рельефа сила нормальной реакции образца имеет горизонтальную составляющую (рис. 91, а). Поэтому регистрируемые латеральные силы несут информацию, как о распределении силы трения, так и о рельефе поверхности. Чтобы отделить трибологический эффект от влияния топографии достаточно провести второе сканирование поверхности в обратном направлении. Сила трения при этом меняет знак, а нормальная сила реакции образца остается прежней (рис. 91, б).

Полусумма сигналов латерального отклонения (отклонения зонда под действием латеральных сил), полученных при сканировании в прямом и обратном направлениях, дает информацию о рельефе поверхности, тогда как их полуразность позволяет выделить отличие во фрикционных характеристиках сканируемой поверхности.

При сканировании в режиме латеральных сил, необходимо помнить, что при измерениях деформации подвергается не только сам зонд, но и образец. Он «проминается». Как при исследовании рельефа, так и при измерении латеральных сил это может приводить к искажению результатов. Эффективная жесткость элементов поверхности должна быть существенно выше, чем жесткость зонда. Только в этом случае, когда «проминанием» можно пренебречь, возможно получить достоверные результаты измерения латеральных сил.

Для количественной интерпретации результатов измерения латеральной сил (латеральной жесткости контакта), зонд моделируется линейным двумерным осциллятором с затуханием (рис. 92). Предполагается, что сканирование осуществляется в поперечном направлении и зонд описывается тремя параметрами: жесткостью k торсионной деформации, коэффициентом затухания колебаний в данном направлении γ и эффективной массой осциллятора m .

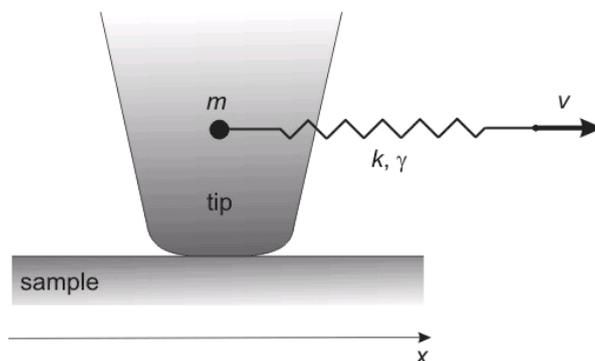


Рис. 92. Модель зонда АСМ для количественной интерпретации результатов измерения латеральной жесткости контакта [7]

Торсионную жесткость зонда в модели вычисляется из его геометрических размеров, а масса определяется из соотношения:

$$m = \frac{k}{\omega^2},$$

где ω — частота первой моды торсионных колебаний. Значение коэффициента затухания зонда определяется из добротности Q тех же колебаний:

$$\gamma = \frac{\omega}{Q}.$$

При сканировании поверхности образца, зонд испытывает адгезионное притяжение. Сила адгезии может меняться от некоторого минимального значения F_b , до максимального $F_b + \Delta F$. Также вводится время релаксации τ , в течение которого, если неподвижный зонд привести в контакт с поверхностью, сила притяжения нарастает от F_b до $F_b + \Delta F$:

$$F_{fr} = F_b + \Delta F(1 - \exp(-t/\tau)).$$

Другими словами, чем дольше в данном месте находится кантилевер, тем сильнее он «приклеивается». Постулирование такого вида силы трения приводит к нетривиальному эффекту прилипания-

скольжения на микроуровне. Вводится понятие «возраста контакта» φ — эффективного времени, в течение которого зонд находился в контакте в данной точке. Возраст контакта (по определению) задается интегралом

$$\varphi(t) = \int_0^t dt' \exp\left(-\frac{x(t)-x(t')}{D}\right).$$

В этой формуле $x(t)$ — это функция, описывающая положение (координату) зонда при сканировании в предыдущие моменты времени. Интегрирование производится от возникновения контакта до текущего момента. Эффективный радиус взаимодействия D — это расстояние, на которое надо сместить закрепленный конец зонда, чтобы разорвать связь между зондом и точкой поверхности. Несмотря на то, что возраст контакта зависит от всей предыстории сканирования, из-за наличия экспоненты существенный вклад в интеграл дают лишь те моменты времени, когда зонд находился в некой D -окрестности данной точки. Таким образом, время, когда зонд находился далеко вне рассматриваемой окрестности, «забывается». Для неподвижного зонда возраст контакта, естественно, совпадает со временем, прошедшим с момента соприкосновения. Если зонд движется по образцу равномерно со скоростью v , то возраст контакта во всех точках одинаков и равен, как следует ожидать — $\varphi = \frac{D}{v}$.

Движение зонда подчиняется второму закону Ньютона:

$$m\ddot{x} + m\gamma\dot{x} + k(x - vt) = F_{fr}. \quad (12.1.14)$$

Где F_{fr} зависит от возраста контакта:

$$F_{fr} = F_b + \Delta F(1 - \exp(-\varphi/\tau)). \quad (12.1.15)$$

Левая часть включает собственную силу упругости кантилевера, возникающую за счет отклонения зонда от недеформированного состояния $x_0 = vt$ во время сканирования, а также затухание. Внешняя сила — правая часть уравнения — есть микроскопическая сила трения, обсуждаемая выше.

Система уравнений (12.1.14) и (12.1.15) полностью описывает построенную модель. В построенной модели при некоторых

параметрах может проявляться эффект прилипания-скольжения — пилообразного изменения силы трения со временем. В системе уравнений (12.1.14–12.1.15) возникает неустойчивость решения по отношению к малым возмущениям. Характерный профиль силы трения при неустойчивом движении приведён на рис. 93. Он соответствует прилипанию-скольжению: зонд задерживается в определённых точках, сила трения начинает возрастать, пока не произойдёт отрыв, и сила трения скачком упадёт до некоторого минимального значения.

Спектральный анализ линейных устойчивостей нелинейной системы уравнений, описывающей модель, позволяет определить критическое соотношение параметров задачи, при которых наступает переход от стабильного движения к неравномерному прилипанию-скольжению:

$$\frac{k_s}{m} = \left(1 + \frac{v_c}{\gamma D}\right) \left(\frac{\Delta F_0}{m\tau v_c} \exp\left(-\frac{D}{v_c\tau}\right) - \frac{\gamma v_c}{D}\right).$$

Важно то, что характер движения, устойчивый или неустойчивый, зависит от скорости сканирования. Существует некоторая критическая скорость $x_0 = vt$, ниже которой равномерное скольжение переходит в прилипание-скольжение.

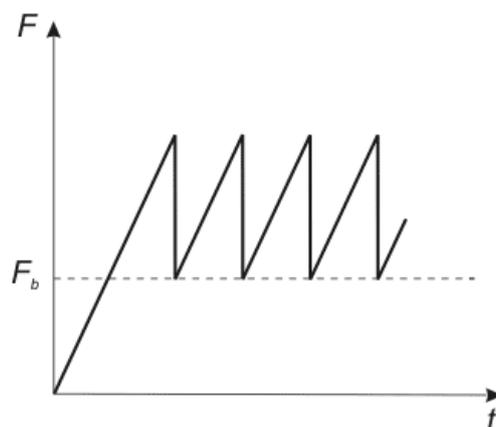


Рис. 93. Зависимость силы трения от времени.
Эффект прилипания-скольжения на микроуровне

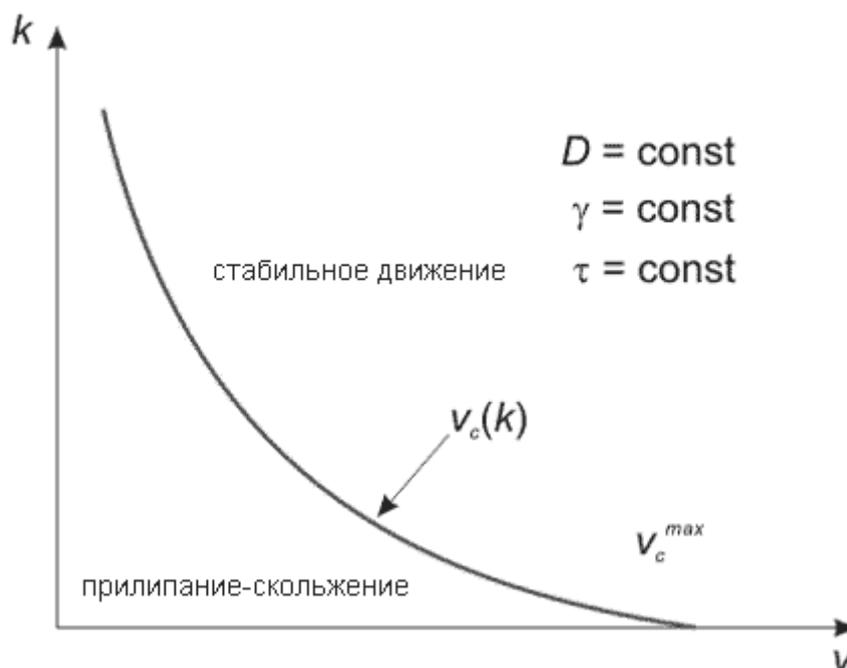


Рис. 94. Области стабильного движения и прилипания-скольжения [7]

В плоскости параметров $v_c(k)$ при фиксированных остальных параметрах кривая (k, v) , изображенная красной линией (рис. 94), разграничивает области стабильного и нестабильного движения.

График позволяет сделать вывод, что для любой жесткости k существует некоторое значение скорости v_c , выше которой прилипания-скольжения не наблюдается. Причём существует наибольшее значение v_c^{\max} , при котором (если взять предельно «мягкий» кантилевер $k \rightarrow 0$) возможен эффект прилипания-скольжения.

12.2. НАНОТРИБОЛОГИЯ

Нанотрибология исследует процессы трения на атомарном масштабе. В отличие от микротрибологии, где применяются представления и терминология теории сплошных сред, в нанотрибологии используются более фундаментальные понятия, основанные на взаимодействиях отдельных атомов.

Одним из ключевых физических эффектов в нанотрибоконтактах является эффект прилипания-скольжения (*stick-clip effect*). Впервые на атомарном уровне эффект наблюдался в работе [29] при измерении латеральных сил, действующих на вольфрамовый зонд, скользящих по поверхности высокоориентированного пиролитического графита. В настоящее время отсутствуют эксперименты, в которых латеральное разрешение наблюдалось бы без проявления эффекта прилипания-скольжения, однако, как будет показано ниже на примере высокоориентированного пиролитического графита, наблюдаемый латеральный контраст даже выше, чем соответствующий нормальный контраст. Вследствие этого некоторые исследователи считают, что периодичность латерального взаимодействия отвечает за весь наблюдаемый в АСМ сканировании контраст, включая и топографическое изображение.

Впервые вопрос о роли атомарной структуры при относительном движении контактирующих поверхностей был поставлен Томлинсоном. В современных моделях, в основе которых лежат представления Томлинсона и методы молекулярной динамики, зонд рассматривается как точечная частица, не имеющая внутренних степеней свободы. Согласно упрощенной модели, эффект прилипания-скольжения выглядит следующим образом.

Первоначально зонд находится в точке минимума потенциальной энергии системы зонд-поверхность. Распределение Ван-дер-Ваальсовского потенциала поверхности кристаллической решетки образца (межатомное расстояние a) на некоторой высоте δ над ней носит периодический характер. На достаточно большом расстоянии от поверхности ($\delta > 0,5a$) эту функцию можно аппроксимировать синусоидой с периодом решетки. Таким образом, взаимодействие зонд-поверхность характеризуется периодическим потенциалом, отражающим трансляционную симметрию кристаллической решетки (рис. 95).

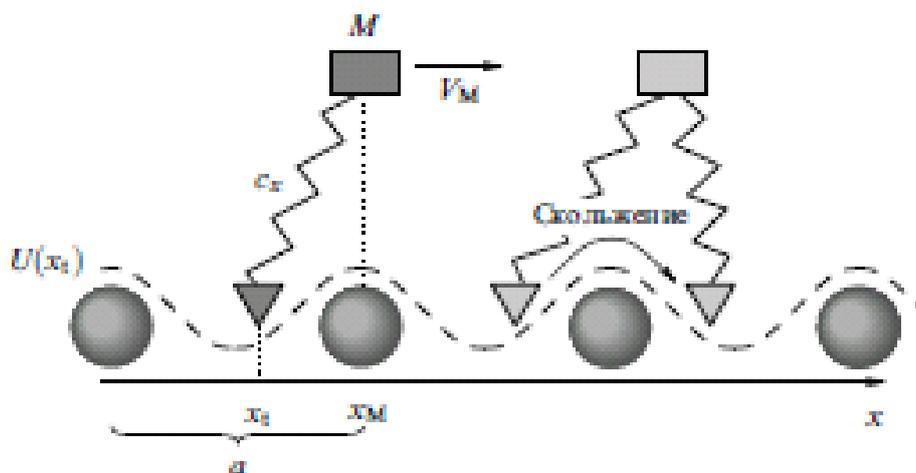


Рис. 95. Модель скольжения зонда по атомно-гладкой поверхности [30]

На рис. 95 слева: простая модель скольжения зонда по атомно-гладкой поверхности; x_t — латеральная координата зонда, упруго связанного с телом массы M пружиной с жесткостью c_x . Взаимодействие с поверхностью осуществляется через потенциал $U(x_t)$, имеющий период a . При $x_t = x_M$ пружина находится в ненапряженном состоянии. При скольжении тело M движется со скоростью V_M в направлении x . Справа: схема движения зонда в потенциале поверхности. Если условие $c < -\frac{d^2U}{dx^2} = \frac{4\pi^2 U_0}{a^2}$ выполняется, движение зонда имеет характер прилипания-скольжения, и зонд «прыгает» из одной точки (с минимумом потенциальной энергии) в другую.

При латеральном нагружении контакта во время сканирования, энергия запасается в форме упругой энергии контакта, зонда и образца. Относительное скольжение зонда по поверхности начинается в том момент, когда запасенная энергия достаточно велика, чтобы зонд мог «выскочить» из потенциальной ямы и зафиксироваться в другой точке поверхности. Затем система релаксирует, при этом «лишняя» энергия диссипирует из области контакта через электрон-фононную подсистему.

На качественном уровне одномерная модель дает следующую картину движения зонда (рис. 96).

Зонд массы m_x на упругом подвесе жесткости k_x движется в потенциале $U(x)$, при этом каретка смещается с постоянной скоростью v :

$$m\ddot{x} = k_x(vt - x) - \frac{dU(x)}{dx} - \gamma\dot{x},$$

где потенциал упрощенно задается выражением:

$$U(x) = -U_0 \cos\left(\frac{2\pi}{a}x\right).$$

Характер движения зонда изображен на графике $x(t)$ (рис. 98). При движении в потенциальную горку зонд испытывает отрицательную силу со стороны образца, и пружина растягивается. Достигнув «вершины», зонд соскакивает и начинает колебательные движения, которые постепенно затухают.

Если усреднить колебания (как показано на рис. 96 пунктирной линией), то можно видеть, что движение носит скачкообразный характер, а сила трения при этом имеет пилообразный профиль.

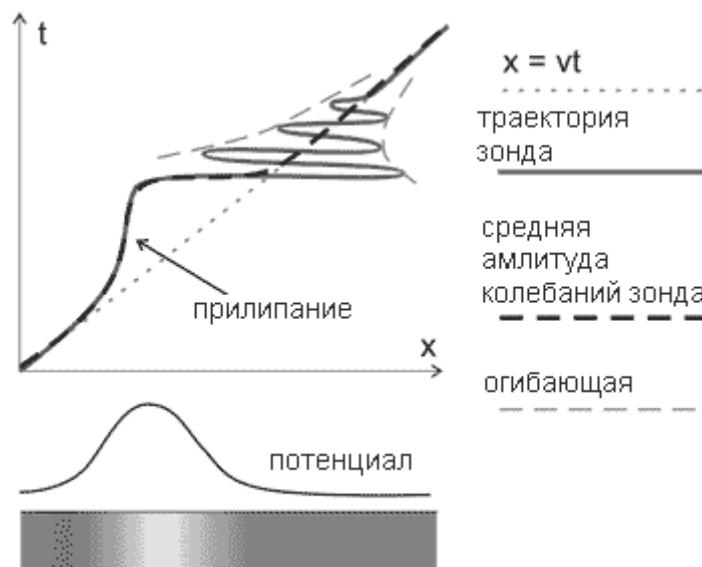


Рис. 96. Движение зонда в одномерной модели, соответствующее эффекту прилипания-скольжения [7]

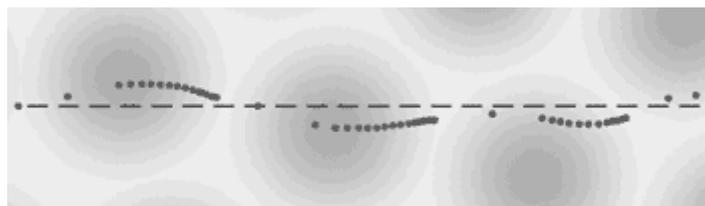


Рис. 97. Уход зонда в сторону, при огибании препятствия, и «прилипание» при подъеме на максимумы потенциала [7]

Движение в случае двух измерений имеет некоторые особенности. Зонд движется не вдоль направления сканирования, а еще и ходит из стороны в сторону (в направлении Oy). Это связано с тем, что острие зонда «съезжает» с потенциальных горбов вбок, стремясь к минимуму энергии (рис. 97). Пунктиром изображено направление сканирования, точки показывают положение зонда через равные промежутки времени.

То, насколько отчетливой окажется структура атомарной решетки, существенно зависит от выбора направления сканирования. На рис. 98 схематично показана траектория зонда при сканировании вдоль цепочки атомов (а) и поперек цепочек (б) на примере структуры высокоориентированного пиролитического графита.

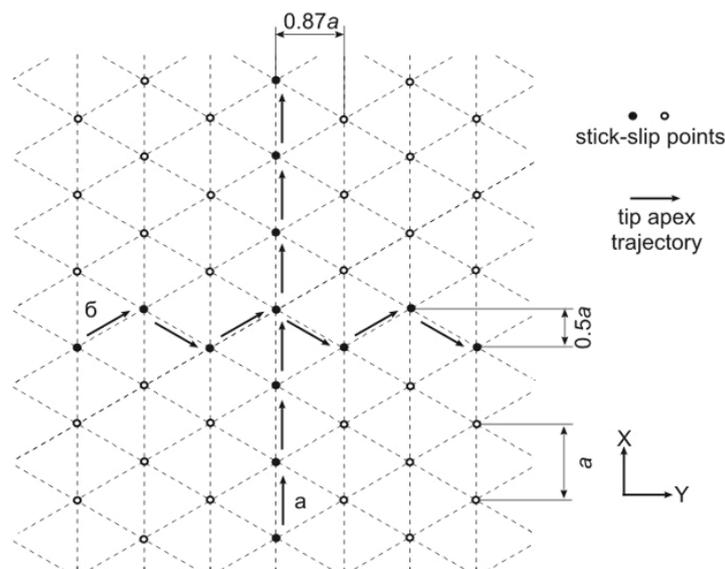


Рис. 98. Траектория зонда при сканировании вдоль (а) и поперек (б) цепочек атомов графита [7]

В узлах решетки происходит залипание, причем зонд во время движения «скатывается» в эти потенциальные минимумы.

В случае (а) отклонение поперек линии сканирования в направлении Oy отсутствует, что приводит к отсутствию атомарного разрешения в соответствующем сигнале. Информация о структуре будет содержаться только в сигнале отклонения зонда по Ox , который будет иметь пилообразный профиль прилипания-скольжения.

С другой стороны, в строке (б) атомарное разрешение получается на основе сигнала отклонения как по Oy , так и по Ox . Если первый из сигналов носит пилообразный характер, то второй напоминает прямоугольные волны с периодом $\sqrt{3}a$, так как зонд залипает то справа, то слева от линии сканирования.

На рис. 99 отрезки штриховой линии отделены друг от друга временным интервалом $\Delta t = 0,1$ мсек, скорость сканирования равна, $V_M = 40$ нм/сек. Рисунок подтверждает двумерный характер прилипания-скольжения: зонд движется дискретным образом и большую часть времени остается в позициях минимумов поверхностного потенциала (темные зоны) (рис. 99, а).

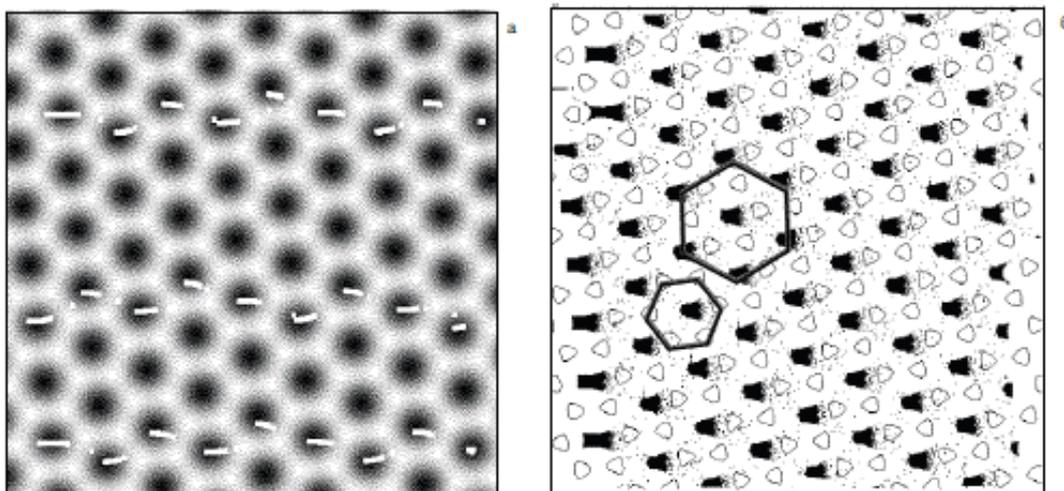


Рис. 99. Двумерное распределение потенциала поверхности графита $U(x, y, t)$ (область сканирования 2 нм x 2 нм) и типичная рассчитанная траектория скольжения зонда по поверхности [30]

Светлыми треугольниками (рис. 99, б) показаны позиции *A* и *B* атомов углерода, имеющих и не имеющих соседей на следующей атомной плоскости структуры графита, позиции *A* и *B* образуют типичные для структуры графита шестиугольники с длиной стороны 0,142 нм. Темные участки характеризуют время пребывания зонда в соответствующих точках поверхности (временное разрешение отвечает сетке 512 x 512 точек). Как видно из рисунка, большую часть времени зонд «застревает» в центрах шестиугольников. Следовательно, движение иглы АСМ зондирует точки минимума потенциала поверхности. В результате измерения латерального силового контраста визуализируется ромбическая структура с периодом 0,246 нм, соответствующая на «атомному» контрасту, а контрасту точек минимума потенциала (рис. 99, б).

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. *PI. Piezoelectrics in Positioning. Tutorial on Piezotechnology in Nanopositioning Applications* [Электронный ресурс]. — Режим доступа: http://www.physikinstrumente.com/en/pdf_extra/2009_PI_Piezo_University_Designing_with_Piezo_Actuators_Tutorial.pdf
2. *Миронов В. Л. Основы сканирующей зондовой микроскопии* [Текст] / В. Л. Миронов. — Нижний Новгород: РАН, 2004. — 114 с.
3. *Логинов Б. А. Сканирующая туннельная и атомно-силовая микроскопия : учеб. пособие.* [Текст] / Б. А. Логинов — М.: МИФИ, 2008 — 224 с.
4. *Рорер Г. Атомы «глазами» электронов* [пер. с англ.] / Г. Рорер [и др.] — М.: Знание, 1988 — 64 с.
5. *Fukuma T. Development of low noise cantilever deflection sensor for multienvironment frequency-modulation atomic force microscopy* [Text] / T. Fukuma, M. Kimura, K. Kobayashi [et al.] // *Rev. Sci. Instrum.* — 2005. — Vol. 76. — P. 053704-01 — 053704-08.
6. *Rode S. Modification of a commercial atomic force microscopy for low-noise, high resolution frequency-modulation imaging in liquid environment* [Text] / S. Rode, R. Stark, J. Lubbe [et al.] // *Rev. Sci. Instrum.* — 2011. — Vol. 82. — P. 073703-01 — 073703-07.
7. *NT-MDT. Приборостроение для нанотехнологии. Сканирующая силовая микроскопия (ССМ)* [Электронный ресурс]. — Режим доступа: <http://www.ntmdt.ru/spm-basics/view/sfm>.
8. *Gallyamov M. O. Visualization of Atomic Structure using AFM* [Text] / *Phys. Low-Dimens. Struct.* — 2001. — Vol. 3/4. — P. 217 — 222.
9. *Butt H. J. Calculation of thermal noise in atomic force microscopy* [Text] / H. J. Butt, M. Jashke // *Nanotechnology.* — 1995. — Vol. 6. — № 1. — P. 1 — 7.
10. *Albrecht T. R. Frequency modulation detection using high-Q cantilevers for enhanced force microscope sensitivity* [Text] / T. R. Albrecht, P. Grutter, D. Home [et al.] // *J. Appl. Phys.* — 1991. — Vol. 69. — P. 668 — 673.
11. *Garcia R. Dynamic atomic force microscopy methods* [Text] / R. Garcia, R. Perez // *Surface Science Reports.* — 2002. — Vol. 47. — P. 197-301.

12. *Kodera N.* A dynamic PID controller for high-speed atomic force microscopy [Text] / N. Kodera, M. Sakashita, T. Ando // *Rev. Sci. Instrum.* - 2006. — Vol. 77. — P. 083704-1 — 083704-7.
13. *Kitazawa M.* Batch Fabrication of Sharpened Silicon Nitride Tips [Text] / M. Kitazawa, K. Shiotani, A. Toda // *Jpn. J. Appl. Phys.* - 2003. — Vol. 42. — P. 4844-4847.
14. *Ando T. and Uchihashi, T.* “High-Speed Atomic Force Microscopy” chapter in book “Handbook of Single-Molecule Biophysics” [Text] / P. Hinterdorfer, A. van Oijen, - Springer Dordrecht Heidelberg London New York. - Springer Science+Business Media, 2009. —P. 487 — 523.
15. *Kindt J. H.* Rigid design of fast scanning probe microscopes using finite element analysis [Text] / J. H. Kindt, G. E. Fantner, J. A. Cutroni, and P. K. Hansma // *Ultramicroscopy.* — 2004. — Vol. 100. — P. 259–265.
16. *Ando T.* High-speed atomic force microscopy for capturing the dynamic behavior of protein molecules at work [Text] / T. Ando, T. Uchihashi, N. Kodera [et al.] // *Surf. Sci. Nanotechnol.* — 2005. — Vol. 3. — P.384–392.
17. *Yamamoto D.* Anisotropic diffusion of point defects in two-dimensional crystal of streptavidin observed by high-speed atomic force microscopy [Text] / D. Yamamoto, T. Uchihashi, N. Kodera, and T. Ando // *Nanotechnology.* — 2008. — Vol. 24. — № 38. — P.384009-1 — 384009-9.
18. *Asylum Research.* Piezoresponse Force Microscopy with Asylum Research AFMs [Электронный ресурс]. — Режим доступа: <http://www.asylumresearch.com/Applications/PFMAppNote/PFMAppNote.shtml>
19. *Gruverman A., Rodriguez B. J., Kalinin, S.* “Electromechanical Behavior in Biological Systems at the Nanoscale» chapter in book “Scanning Probe Microscopy: Electrical and Electromechanical Phenomena at the Nanoscale” [Text] / S. Kalinin, A. Gruverman. - New York. - Springer Science+Business Media. - 2007. — 980 pp.
20. *Raphael R. M.* A membrane bending model of outer hair cell electromotility [Text] / R. M. Raphael, A. S. Popell, W. E. Brownell // *Biophys. J.* — 2000. — Vol. 78. — P. 2844-2862.
21. *Анкудинов А. В.* Атомно-силовая микроскопия поляризационных доменов в сегнетоэлектрических пленках [Текст] / А. В. Анкудинов, 170

- А. Н. Титков // Физика твердого тела. — 2005. — Т. 47. — Вып. 6. — С. 1110-111760.
22. *Honga S.* Principle of ferroelectric domain imaging using atomic force microscope [Text] / S. Honga, J. Woo, H. Shin [et al.] // J. Appl. Phys. — 2001. — Vol. 89 — P. 1377 - 1387.
23. *Головин Ю. И.* Наноиндентирование и его возможности [Текст] / Ю. И. Головин. — Изд-во Машиностроение, 2009. — 312 с.
24. *Sader J. E.* Parallel beam approximation for V-shaped atomic force microscope cantilevers [Text] / J. E. Sader // Rev. Sci. Instrum. — 1995. — Vol. 66. — P 4583-1 — 4583-5.
25. *Ландау Л. Д.* Теоретическая физика [Текст] / Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц. — М.: Физматлит, 2003. — Т. VII. *Теория упругости.* — 264 с.
26. *Radmacher M.* Measuring the viscoelastic properties of human platelets with the atomic force microscope [Text] / M. Radmacher, M. Fritz, C. M. Kacher [et al.] // Biophys. J. — 1996. — Vol. 70. — P .556-567.
27. *Dimitriadis E. K.* Determination of Elastic Moduli of Thin Layers of Soft Material Using the Atomic Force Microscope [Text] / E. K. Dimitriadis, F. Horkay, J. Maresca [et al.] // Biophys. J. — 2002. — Vol. 82. — No. 5. — P. 2798-2810.
28. *Best R. B.* What can atomic force microscopy tell us about protein folding [Text] / R. B. Best, J. Clarke // Chem. Commun. — 2002. — P. 183 – 192.
29. *Batista A. A.* Bifurcations from steady sliding to stick slip in boundary lubrication [Text] / A. A. Batista, J. M. Carlson // Phys. Rev. E. — 1998. — Vol. 57. — P. 4986-4996.
30. *Дедков Г. В.* Нанотрибология: экспериментальные факты и теоретические модели [Текст] / Г. В. Дедков.// УФН. — 2000. — Т. 170 - № 6 — С. 585 – 618.

Андреева Наталья Владимировна,
Габдуллин Павел Гарифович

ФИЗИКА И ДИАГНОСТИКА БИОМОЛЕКУЛЯРНЫХ
СИСТЕМ

ИССЛЕДОВАНИЯ МЕТОДАМИ ЗОНДОВОЙ
МИКРОСКОПИИ

Учебное пособие

Лицензия ЛР № 020593 от 07.08.97

Налоговая льгота – Общероссийский классификатор продукции

ОК 005-93, т. 2; 953005 – учебная литература

Подписано к печати Формат 60x84/16. Печать цифровая.

Усл. печ. л. . Уч.-изд. л. . Тираж 40 экз. Заказ

Отпечатано с готового оригинал-макета, предоставленного авторами,

в Цифровом типографском центре
Издательства Политехнического университета.

195251, Санкт-Петербург, Политехническая ул., 29.

Тел.: (812) 550-40-14.

Тел./факс: (812) 297-57-76.