

OSNOVE METOD SEM IN AFM ZA PREISKAVE POVRŠIN

Zoran Samardžija

Institut "Jožef Stefan", Jamova 39, 1000 Ljubljana

POVZETEK

V prispevku so podane osnove metod SEM in AFM za preiskave površin materialov brez razlage fizikalnih enačb in modelov, ki opisujejo njihovo delovanje. Opisane so značilnosti posamezne metode in podani nekateri praktični primeri preiskav SEM in AFM.

Basics of SEM and AFM methods for surface analysis

ABSTRACT

In this paper the basics of the SEM and AFM methods for surface analysis of the materials where summarized without going into the fundamental physics of their operation. The main characteristics of both methods were shortly described with some practical examples of SEM and AFM work.

1 UVOD

Preiskave površin in mikrostruktur materialov so se začele z uporabo optičnih (svetlobnih) mikroskopov. Ločljivost optičnega mikroskopa je omejena z valovno dolžino svetlobe in je za vidno svetlobo ($\lambda = 400\text{--}700\text{ nm}$) v najboljših mikroskopih približno $0,2\ \mu\text{m}$. V sodobnih konvencionalnih optičnih mikroskopih dobimo slike s povečavami, ki so največ do nekaj tisočkrat, vendar je pomanjkljivost takšnih slik majhna globinska ostrina. Posebna izvedba mikroskopa z lasersko svetlobo je konfokalni mikroskop, s katerim dosežemo ločljivost do 2 nm .

Bistven napredek v analiznih metodah za raziskave materialov se je zgodil z razvojem elektronskega mikroskopa. Ideja o uporabi majhnega curka elektronov, ki so pospešeni z določenim električnim potencialom in usmerjeni na površino vzorca, je privedla najprej do presevnega elektronskega mikroskopa TEM (*transmission electron microscope*) in kasneje do vrstičnega elektronskega mikroskopa SEM (*scanning electron microscope*)⁽¹⁾. Koncept vrstične elektronske mikroskopije je nastal leta 1935, prvi komercialni mikroskop pa je bil narejen leta 1965 (*Cambridge Instruments*).

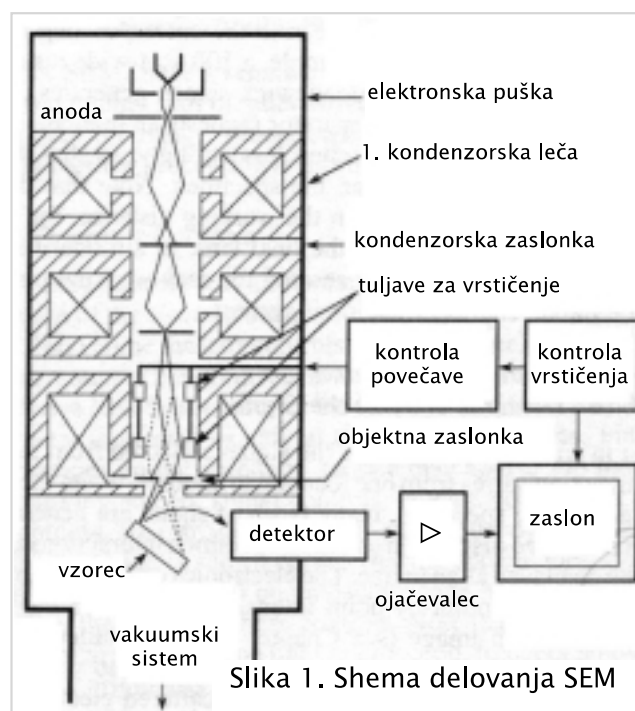
V vrstičnem elektronskem mikroskopu elektronski curek hitro potuje ("skenira") po površini vzorca, pri čemer dobimo sliko tako, da detektiramo bodisi primarne povratno sipane elektrone ali pa sekundarne elektrone iz vzorca. Značilnosti takšnega mikroskopa so visoka lateralna ločljivost, velika globinska ostrina in širok interval povečav (od 20- do 300000-krat). Ločljivost v SEM je odvisna od vrste katode oz. vira elektronov in je v sodobnih mikroskopih v najboljšem primeru $1\text{--}5\text{ nm}$. To pomeni, da lahko opazujemo

delce ali mikrostrukturne detajle nanometrskih velikosti ($10\text{--}40\text{ nm}$). Vzorci za SEM morajo biti električno prevodni in obstojni v vakuumu.

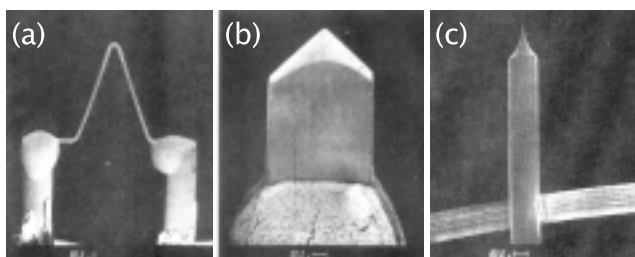
Leta 1981 je bil izumljen nov način za preiskovanje površin – vrstična tunelska mikroskopija STM (*scanning tunneling microscopy*). Iz STM so se razvile podobne vrstične preiskovalne metode, ki so splošno poimenovane kot SPM (*scanning probe microscopy*). Danes je najbolj razširjena uporaba mikroskopije na atomsko silo – AFM (*atomic force microscopy*) z vsemi njenimi različicami. Mikroskop na atomsko silo deluje na način "tipanja" površine vzorca in merjenja medatomske sile med ostro preiskovalno konico tipala in površino vzorca. Medtem ko morajo biti za STM in SEM vzorci električno prevodni, z metodo AFM lahko preiskujemo površine tako prevodnih kot neprevodnih vzorcev, v različnih okoljih (vakuum, zrak, tekočina) in brez posebne priprave vzorcev. Z AFM dosežemo nanometrsko in tudi subnanometrsko (atomska) ločljivost.

2 VRSTIČNA ELEKTRONSKA MIKROSKOPIJA – SEM

Z vrstičnim elektronskim mikroskopom opazujemo topografijo in strukturo površine vzorcev. Shema



Slika 1: Shema delovanja SEM

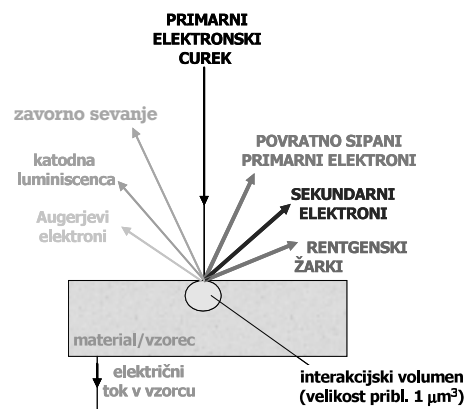


Slika 2: Različne katode (filamente) za SEM: (a) konvencionalna volframova katoda, volframova žica je točkovno zavarjena na nosilec; (b) katoda iz lantanovega heksaborida (LaB_6), monokristal LaB_6 z radijem konice $\approx 100 \mu\text{m}$; (c) primer katode z emisijo polja – FEG, hladna FEG-katoda iz monokristalne žice, ki je pritrjena na volframovo žico

delovanja mikroskopa je prikazana na sliki 1⁽¹⁾. Vir elektronov je elektronska puška, v kateri je katoda (*filament*), ki emitira elektrone. Katoda je lahko izdelana iz različnih materialov; v konvencionalnem SEM je narejena iz volframa ali LaB_6 . V FEGSEM (*field emission gun SEM*), ki deluje po principu emisije polja, je katoda narejena iz izredno fine volframove monokristalne igle ali npr. iz monokristala ZrO_2 , pritrjenega na volframovi žici (slika 2). Pri segrevanju katode nastane termoionska emisija elektronov⁽²⁾. Primarne elektrone pospešujemo z napestjo na anodi, ki je navadno od 500 do 40000 V.

Sistem elektromagnetnih leč in zaslonk usmerja in fokusira elektronski curek na vzorec. Premikanje (vrstičenje) elektronskega curka po površini vzorca je izvedeno s posebnimi tuljavami v spodnjem delu kolone mikroskopa. Z objektno lečo fokusiramo elektronski curek v zelo tanko konico. Premer takšnega elektronskega curka je v konvencionalnem SEM z volframovo katodo od 50 do 500 nm in je odvisen od izbire objektne zaslonke in gostote toka elektronov. Signal elektronov iz opazovanega vzorca zbere *Everhart-Thornleyjev* detektor. Ojačan signal se prenaša na katodni zaslon, na katerem opazujemo sliko. Svetloba na zaslonu je proporcionalna intenziteti signala elektronov, ki nastane v posameznih točkah pri vrstičenju po površini vzorca.

Vakuumski sistem mikroskopa ima v prvi stopnji rotacijsko črpalko in v drugi stopnji difuzijsko ali turbomolekularno črpalko. Pri črpalnih sistemih z difuzijsko črpalko je koristno dodatno hlajenje s pastjo s tekočim dušikom, kar izboljša hitrost črpanja in končni vakuum ter zniža kontaminacijo kolone mikroskopa in vzorcev z oljnimi parami. Vakuum v SEM je velikostnega reda 10^{-6} mbar (10^{-4} Pa). Nekatere različice mikroskopov delujejo tudi v grobem vakuumu (LVSEM-*low vacuum SEM*) ali pri kontroliranem nizkem tlaku določenih plinov (ESEM – *enviromental SEM*) ter so tudi primerne za preiskave vzorcev, ki niso prevodni in ki vsebujejo vodo, olja, organska topila itd.

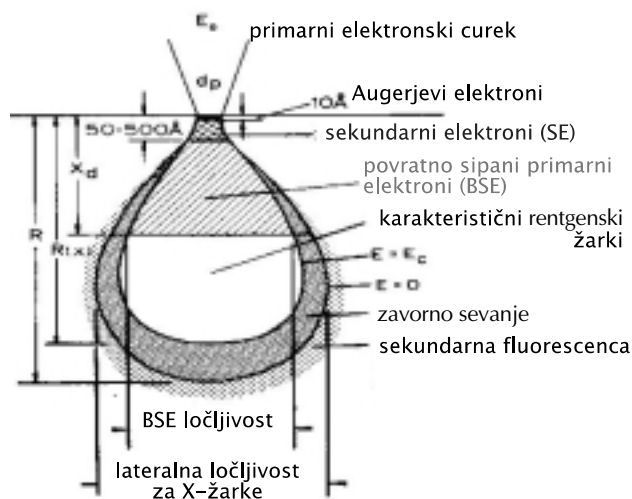


Slika 3: Signali, ki nastanejo pri interakciji elektronov z materialom

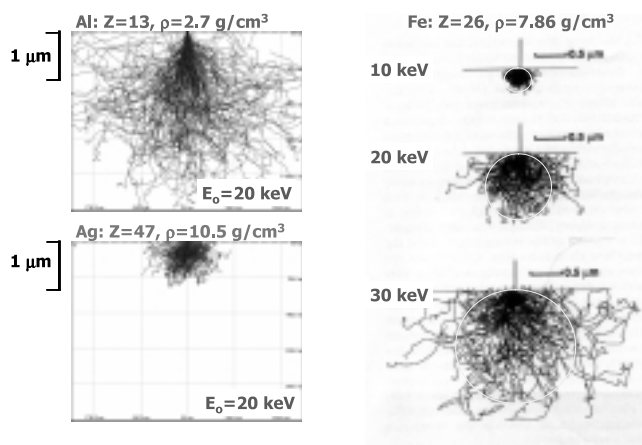
2.1 Interakcija elektronov z materialom

Ko elektroni trčijo v trdno snov, nastanejo številni signali, ki so posledica elastičnega in neelastičnega sipanja primarnih elektronov na atomih snovi (slika 3). Zaradi sipanja elektronov nastane v vzorcu t. i. interakcijski volumen, iz katerega detektiramo različne emitirane delce (slika 4)⁽¹⁾. Velikost interakcijskega volumna oz. tudi lateralna in globinska ločljivost v SEM so odvisni od premera (d_p) in energije (E_0) primarnega elektronskega curka, vpadnega kota elektronov na vzorec ter lastnosti (Z , ρ) snovi (slika 5).

Pri neelastičnem sipanju elektronov na atomih snovi elektron izgublja svojo energijo, tako da pri interakciji nastanejo sekundarni elektroni, karakteristični rentgenski žarki, Augerjevi elektroni, zavorni rentgenski žarki, katodna luminiscenca, fononske vibracije kristalne mreže in plazmonske oscilacije v kovinah. Neelastično sipanje se dogaja na elektronskem "oblaku" atoma. Pri elastičnem sipanju pa elektron interagira z atomskim jedrom, kinetična



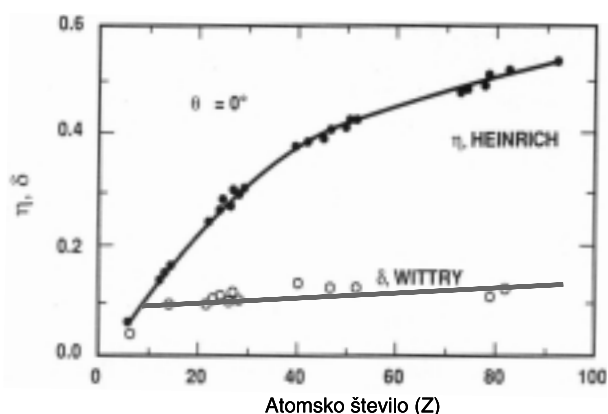
Slika 4: Skica interakcijskega volumna v materialu



Slika 5: Simulacija Monte-Carlo sipanja elektronov z različno energijo v različnih materialih: globina interakcije narašča z energijo; pri enaki energiji elektronov je interakcijski volumen v materialih z nižjim atomskim številom Z (oz. z nižjo gostoto ρ) večji v primerjavi z materiali z višjim Z .

energija elektronov se ne spreminja, močno se spremeni smer gibanja elektrona. Del primarnih elektronov se tako po večkratnem elastičnem sipanju usmeri nazaj proti površini vzorca in zapusti vzorec. Te elektrone imenujemo povratno sipani elektroni. Za SEM-preiskave uporabljamo tako signale povratno sipanih primarnih elektronov (*BSE-backscattered electrons*) kot tudi sekundarne elektrone (*SE-secondary electrons*). Karakteristične rentgenske žarke in Augerjeve elektrone uporabljamo za kvalitativno in kvantitativno kemijsko analizo sestave vzorcev (EDXS, WDXS, AES).

Sekundarni elektroni (SE) nastanejo pri interakciji primarnih elektronov s šibko vezanimi elektroni v prevodnem pasu v kovinah ali v valenčnem pasu v polprevodnikih in izolatorjih. To so nizko-energijski elektroni z značilno energijo do 50 eV in se hitro absorbirajo v vzorcu. Zato lahko detektiramo samo tiste SE, ki nastanejo blizu površine vzorca, do globine približno 50 nm pod površino. SE nosijo informacijo o topografiji površine vzorca. Število SE,



Slika 6: Odvisnost števila SE(δ) in BSE(η) od atomskega števila Z

ki nastanejo v vzorcu, je praktično neodvisno od vrste atomov oz. atomskega števila Z (slika 6).

Povratno sipani elektroni (BSE) so tisti iz primarnega elektronskega curka in imajo visoko energijo. BSE izhajajo iz določene globine vzorca (slika 4), ki je odvisna od eksperimentalnih razmer (npr. nekaj 100 nm). Število BSE je odvisno od lokalne topografije površine in od vrste atomov v vzorcu – monotono narašča z atomskim številom Z (slika 6⁽¹⁾). Odvisnost števila BSE od Z uporabljamo za t. i. Z -kontrast slike (*atomic number contrast*), na katerem lahko razlikujemo področja z različno kemijsko sestavo. BSE uporabljamo še za lokalno določanje kristalografske orientacije oz. teksture (EBSD) in za magnetni kontrast.

2.2. Praktična uporaba SEM

2.2.1 Priprava vzorcev za SEM

Vzorci za konvencionalno vrstično elektronsko mikroskopijo morajo biti električno prevodni, obstojni v vakuumu in neobčutljivi za lokalno segrevanje, ki nastane pri interakciji elektronov z materialom. Nprevodne vzorce moramo pripraviti tako, da na površino vzorcev nanese tanko plast kovine ali plast ogljika debeline od 5 nm do 40 nm. Kovinske plasti (Au, Pt, Au-Pd, Cr, ...) napršujemo z metodo magnetronskega ionskega naprševanja v argonovi plazmi ali z naparevanjem kovine v visokem vakuumu ($<10^{-4}$ Pa). Ogljik nanašamo z naparevanjem iz grafitne nitke ali grafitne elektrode. Za preiskave mikrostrukturnih lastnosti materialov se pogosto uporablja klasična metalografska priprava poliranih površin vzorcev in kemijsko ali termično jedkanje.

2.2.2 Vzorci za SEM

SEM uporabljamo za preiskave raznovrstnih materialov, kot so kovine, zlitine, keramični materiali, stekla, geološki vzorci, polprevodniki, kompozitni materiali, nekateri polimerni in organski materiali, stiki med različnimi komponentami, difuzijski členi, vključki v matrikah itd. Vzorci so lahko zelo različni: masivni, praškasti, različni delci, vlakna, debele in tanke plasti na podlagah; v naravni obliki, polirani, jedkani, prelomi itd.

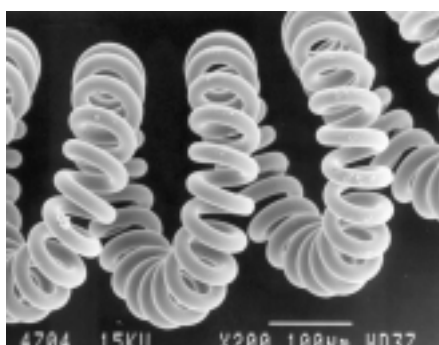
2.2.3 Značilnosti vrstične elektronske mikroskopije

Poleg različnih vrst materialov in različnih oblik vzorcev, ki jih lahko analiziramo s SEM, so bistvene prednosti metode naslednje:

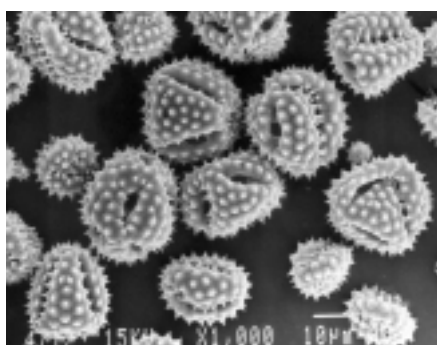
- velik razpon povečav za slikanje vzorcev od 20-krat do 300000-krat,

- zelo dobra ločljivost: pri konvencionalnem SEM z volframovo katodo $\geq 3,5$ nm; pri FEGSEM ≥ 1 nm
- izredna globinska ostrina – primerna za slikanje vzorcev z izrazito topografijo
- posnetki s sekundarnimi elektroni za opazovanje topografskih detajlov na vzorcih: površine, mikrostrukture, velikost in oblika zrn ali delcev (morfologija), porazdelitve poroznosti ali velikosti delcev od milimetrskih do submikrometrskih dimenzij
- posnetki s povratno sipanimi elektroni omogočajo raziskave fazne strukture v večfaznih vzorcih na osnovi Z-kontrasta kot tudi posnetke na osnovi topografskega kontrasta ali kombinacije obeh načinov
- analiza posnetkov SE in BSE omogoča določanje porazdelitve in kvantitativno stereološko analizo faz v večfaznih vzorcih; analizo in porazdelitev velikosti praškastih delcev oz. zrn v mikrostrukturah masivnih vzorcev
- sodobni SEM je opremljen z zajemanjem slik v digitalni obliki in/ali fotografiranjem na klasični film.

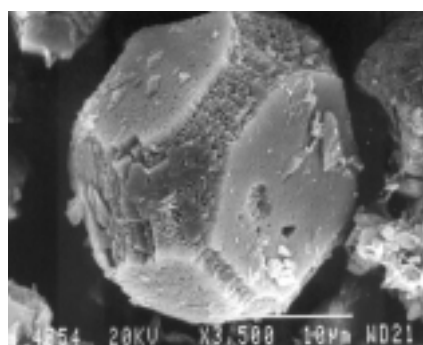
2.3 Primeri SEM posnetkov



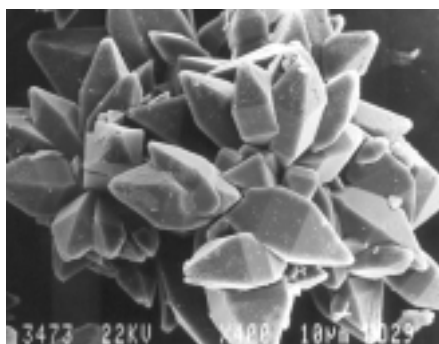
Volframova spirala iz žarnice – izrazita je globinska ostrina (SE, pov. 200-krat)



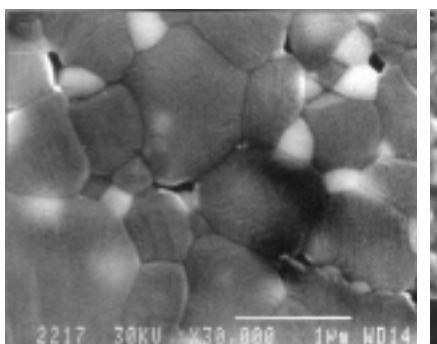
Posušen cvetni prah – SE, pov. 1000-krat, posnetek morfologije površine decev



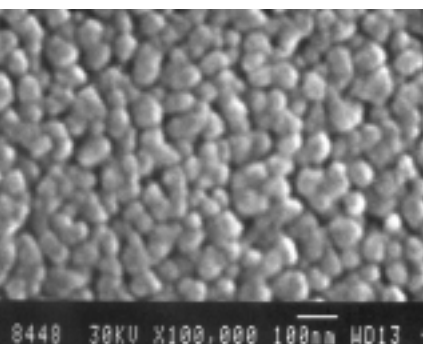
Sediment CaCO_3 iz Blejskega jezera, SE-posnetek, pov. 3500-krat



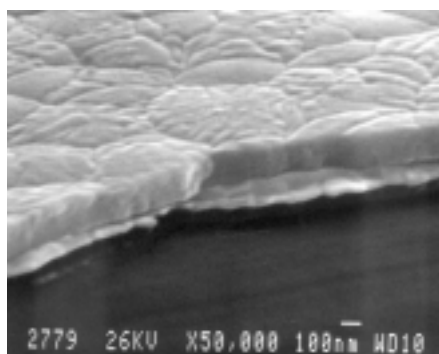
Kristali farmacevtskega preparata, SE-posnetek, pov. 400-krat



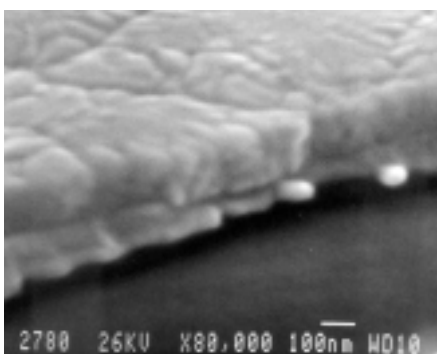
Keramika $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$, SE+BSE, submikrometerski delci ZrO_2 so svetlejši, pov. 30000-krat



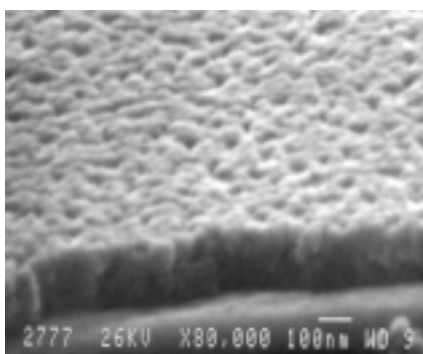
Površina tanke plasti TiO_2 – senzor vlage, SE, pov. 100000-krat



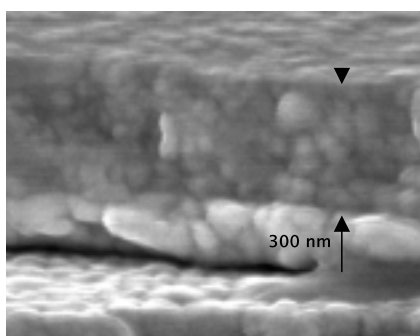
Površina tanke plasti PZT z molaskim deležem Fe 50 %, prelom+površina, SE, pov. 50000-krat



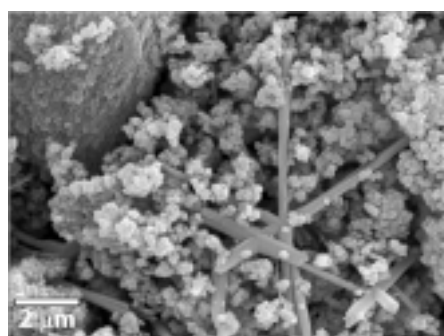
Površina tanke plasti PZT z molaskim deležem Fe 50 %, prelom+površina, SE, pov. 80000-krat



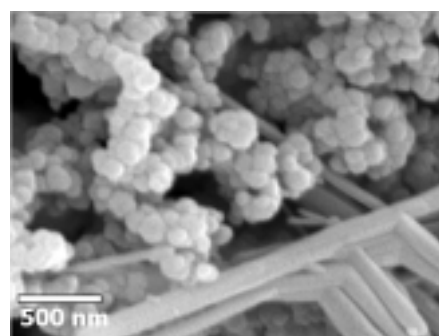
Površina tanke plasti PZT z molaskim deležem Fe 5 %, prelom+površina, SE, pov. 80000-krat



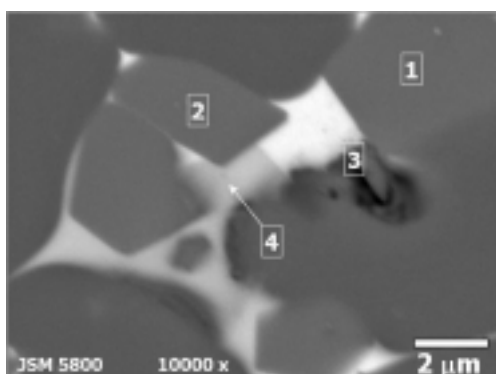
Prelom tanke plasti PLZT, SE, pov. 130000-krat



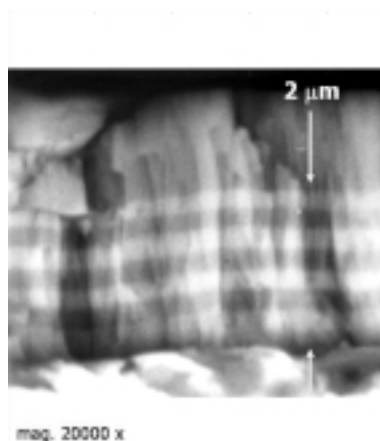
Prah MnO₂, SE, pov. 15 000-krat



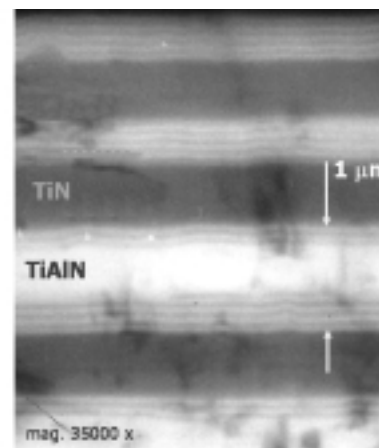
Prah MnO₂, SE, pov. 50000-krat



Detajl polirane mikrostrukture varistorja. BSE-posnetek na osnovi Z-kontrasta prikazuje štiri različne faze, pov. 10000-krat



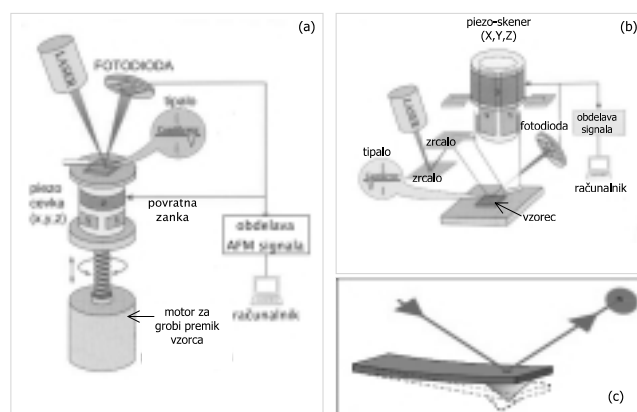
(a) BSE-posnetek preloma tanke plasti TiN-TiAlN prikazuje večplastno strukturo, (b) detajl preloma plasti prikazuje fino strukturo posameznih nanosov – BSE posnetek, pov. 20000-krat/35000-krat



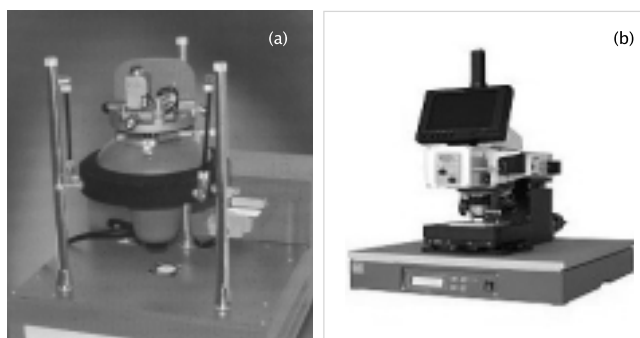
3 MIKROSKOPIJA NA ATOMSKO SILO – AFM

Mikroskop na atomsko silo AFM (Atomic Force Microscope) je bil prvič narejen leta 1986⁽⁵⁾ in je po načinu delovanja podoben vrstičnem tunelskem mikroskopu (STM -Scanning tunnelling microscope). Bistvena razlika pa je, da namesto tunelskega toka z AFM merimo silo med konico tipala in površino vzorca. Način delovanja AFM (slika 8-a,b)⁽⁶⁾ temelji na merjenju odboja laserske svetlobe od površine tipala, ki se premika zaradi delovanja različnih sil med vzorcem in vrhom konice tipala. Odbito lasersko svetlobo detektiramo s fotodiodo ter merimo vertikalni in tudi lateralni premik konice tipala (slika 8-c). Sile, ki jih merimo z AFM, so različne: van der Waalove, elektrostatske, magnetne, kapilarne, ionske odbojne sile itd. Z AFM vzorce preiskujemo v atmosferskih razmerah, v vakuumu ali v tekočini in pri različnih temperaturah. AFM je primerna metoda za raziskave topografije površin snovi in sprememb na površini, ki nastanejo zaradi različnih procesov kot so: abrazija, adhezija, korozija, trenje, jedkanje, poliranje itd.

Izvedba AFM, ki deluje na zraku, je namizne velikosti (slika 9). Zaradi izredne občutljivosti na premike mora biti mikroskop dobro zaščiten pred mehanskimi vibracijami različnih frekvenc od 10 Hz do nekaj kilohercov. Dušenje mehanskih vibracij navadno dosežemo tako, da mikroskop postavimo na granitni blok, ki ga obesimo na strop z elastičnimi



Slika 8: (a) AFM s stacionarnim tipalom, vzorec se premika na piezo-skenerju; (b) AFM s stacionarnim vzorcem, tipalo se premika z uporabo piezo-skenerja; (c) skica odboja laserskega žarka od površine premikajočega tipala



Slika 9: (a) AFM proizvajalca NT-MDT, model *Solver P47* z merilno glavo *SF002*. (b) AFM proizvajalca WITec, model *Mercury 100 AFM* (slika brez nadzorne elektronike in računalnika)

vrvmi. Obstajajo tudi posebej narejeni podstavki z integriranim mehansko-elektronskim dušenjem vibracij za dodatno izboljšanje stabilnosti mikroskopa.

Glavni deli mikroskopa na atomsko silo so piezoelektrični nosilec vzorca (ali tipala) – skener, tipalo z ročico in konico, laserski svetlobni sistem s fotodiodo za merjenje odklona tipala in nadzorna elektronika z računalnikom.

Piezoelektrični skener, na katerem je pritrjen vzorec, je v večini primerov narejen iz piezoelektrične PZT-keramike v obliki cevke. Skener omogoča izjemno natančno premikanje vzorca po smeri x , y ali z v enakomernih korakih, tako da tipalo nad površino vzorca opiše množico vzporednih točkastih črt. Iz meritev odmika tipala v vseh točkah naredimo računalniško sliko površine vzorca. Natančnost premika vzorca je odvisna od velikosti skenerja (tabela 1) in je $\leq 0,01$ nm, kar ne omejuje ločljivosti mikroskopa. Večji skenerji (do $100 \mu\text{m} \times 100 \mu\text{m} \times 5 \mu\text{m}$) se uporabljajo za preiskave večjih površin, kadar nas ne zanima nanometriška ločljivost. Manjši skenerji so primernejši za merjenje sil in za slike z visoko ločljivostjo na nanometriškem nivoju.

Tabela 1: Natančnost premika vzorca v odvisnosti od velikosti piezoskennerja za mikroskop *Solver P47* za način delovanja s premikanjem vzorca.

velikost piezoskennerja (XYZ)	minimalni premik vzorca
$3 \times 3 \times 1 \mu\text{m}$ ($\pm 10\%$)	0,0004 nm
$10 \times 10 \times 2 \mu\text{m}$ ($\pm 10\%$)	0,0011 nm
$50 \times 50 \times 3 \mu\text{m}$ ($\pm 10\%$)	0,006 nm

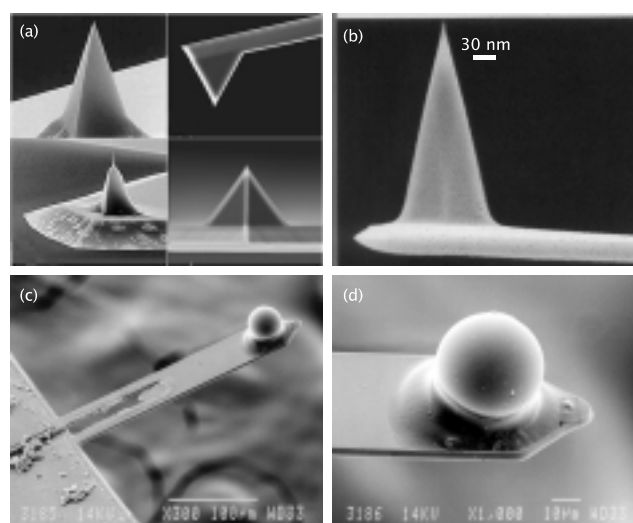
Tipalo, ki je zelo pomemben del AFM, je sestavljeno iz ročice s konico. AFM-meritve z atomsko ločljivostjo dosežemo samo z izredno ostro konico tipala, vendar SEM posnetki konic pri višjih povečavah kažejo, da je vrh konice vedno zaokrožen s krivinskim radijem od 5 nm (zelo ostre konice) do 30 nm. Tipalo mora biti narejeno iz trdnega in inertnega materiala (npr. iz silicijevega nitrida), da preprečimo mehanske deformacije konice in kemijske reakcije

med konico in vzorcem. Za optimizacijo določenih preiskav na AFM so nekatere konice tipal posebej prilagojene in prevlečene z različnimi kovinami (npr. Au) ali z drugimi materiali (npr. različni koloidni delci, monoplasti, magnetni materiali itd.).

SEM-posnetki različnih tipal za AFM so prikazani na sliki 10. Tipala s kroglicami so namenjena za določene raziskave, ki ne zahtevajo nanometriške ločljivosti.

Ročica tipala je narejena največkrat iz silicijevega nitrida ali silicija, dolžina ročice je od $100 \mu\text{m}$ do $300 \mu\text{m}$ in debelina od $0,5 \mu\text{m}$ do $2 \mu\text{m}$. Ročice so pritrjene na ploščice velikosti približno $5 \text{ mm} \times 2 \text{ mm}$. Na eni ploščici je lahko več ročic z različnimi elastičnimi konstantami ($0,005$ – 100 N/m). Ročica tipala mora imeti ustrezno in relativno majhno elastično konstanto, da je odklon ročice merljiv. Po drugi strani mora ročica imeti visoko lastno (resonančno) frekvenco (10 – 200 kHz), da se izognemo vplivu motenj iz okolice, ter dovolj veliko elastično konstanto, da signal ne bo manjši od termičnega šuma. Mejo občutljivosti AFM določa termično nihanje ročice. Sile, ki delujejo med vzorcem in konico tipala so zelo majhne in so reda velikosti od 10^{-6} N do 10^{-13} N . Odklon ročice tipala je od nekaj mikrometrov do $0,01 \text{ nm}$.

Sistem za merjenje odklona ročice je v novejših mikroskopih na atomsko silo najpogosteje narejen tako, da odklon ročice tipala merimo z detekcijo položaja odbitega laserskega žarka na fotodiodi (slika 8). Fotodioda (fotodetektor) je sestavljena iz štirih kvadrantov oz. štirih ločenih diod. V začetnem položaju sta zrcalo in fotodioda postavljena tako, da je odbiti laserski žarek usmerjen v sredino med štiri kvadrante. Premik ročice tipala povzroči odklon žarka



Slika 10: (a) različna tipala s konicami iz Si ali Si_3N_4 proizvajalca *NanoWorld* (7); (b) pozlačena Si-konica z krivinskim radijem $\approx 10 \text{ nm}$, proizvajalec *NT-MDT*; (c) posebno tipalo s kroglico, narejeno na *IJS-F5* (I. Muševič); SEM-posnetek; (d) detajl: tipalo s kroglico namesto konice.

na diodah kar spremeni razliko napetosti na fotodiodah. Tako merimo premike v navpični smeri kot tudi torzijske premike, ki jih povzročajo bočne (lateralne) sile. Možne so tudi dinamične meritve sil, pri katerih spravimo ročico v nihanje pri lastni frekvenci. Ko je tipalo blizu površine vzorca, se spremenijo parametri nihanja. Tako lahko merimo spremembe amplitude, frekvence ali faze nihanja, kar nam da informacijo o velikosti oz. o gradientu sile med tipalom in vzorcem. S takšnim načinom merjenja lahko dobimo zelo kontrastne slike.

Nadzorna elektronika z računalnikom je pomemben sestavni del, ki nam omogoča kalibracijo in krmiljenje piezoskenerja, odpravljanje različnih nelinearnosti, priklop sistema za merjenje odmika ročice tipala ter ustvarjanje slike topografije površine vzorca na zaslonu računalnika. Vgrajeno je tudi vezje s povratno zanko, ki skrbi za ohranjanje konstantne sile med vzorcem in konico tipala.

3.1 Različici delovanja AFM

Obstajata dve različici delovanja mikroskopa na atomsko silo:

- 1) Pri vključeni povratni zanki – način delovanja **pri konstantni sili** – se navpični položaj vzorca (z) med meritvijo spreminja, tako da ostane sila med konico in vzorcem ves čas enaka. Z dviganjem in spuščanjem vzorca (ali tipala) sledimo ploskvi konstantne sile, oblika te ploskve pa je enaka obliki površine vzorca, predvsem če snemamo ploskev odbojnih sil.
- 2) Brez povratne zanke – način delovanja **pri konstantni višini** – se navpični položaj vzorca med meritvijo ne spreminja. V vsaki točki mreže skeniranja merimo odmik ročice. Pri tem načinu se sila med konico in površino vzorca spreminja. Ta način je slabši, saj lahko pride do artefaktov zaradi različnih defomacij površine.

Največkrat delamo pri konstantni sili, tako da je povratna zanka nujen del instrumenta.

3.2 Načini preiskav površine vzorcev z AFM

Osnovni načini preiskav površine vzorca z AFM so odvisni od interakcije tipala in vzorca in so naslednji:

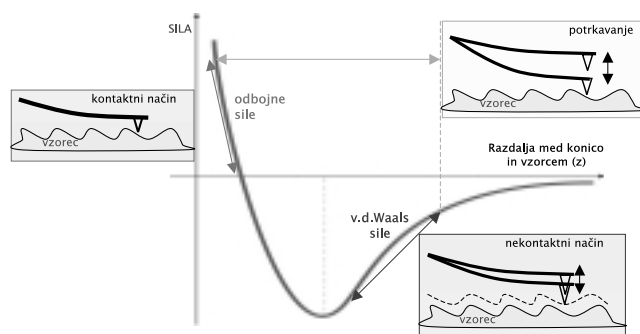
(A) Kontaktni način. Konica tipala je v stiku s površino vzorca, tako da med njima prevladujejo ionske odbojne sile (slika 11). Pri premiku vzorca konica sledi topografiji površine, pri tem pa navadno ohranjamo konstantno silo med vzorcem in tipalom, ki jo nastavimo pred merjenjem (1–100 nN). Povratna zanka poskrbi za kompenzacijo sile s premikom vzorca v navpični smeri. Izhodni signal je sorazmeren višini vzorca v dani točki. Meritve izvajamo v

območju močne odvisnosti sile od razdalje, tako da pri kontaktnem načinu snemanja dobimo slike z atomsko ločljivostjo. Vzorci morajo biti dovolj trdi, da jih ostrakonica tipala ne poškoduje; ročico tipala izberemo bolj prožno, z nižjo elastično konstanto.

(B) Potrkavanje. Konica tipala oscilira (niha) z resonančno frekvenco in samo v majhnem delu svojega nihalnega cikla udari po površini vzorca. Takrat se amplituda nihanja zmanjša, kar uporabimo kot merilo za to, da ohranimo konstantno razdaljo med konico tipala in površino vzorca. Za osciliranje ročice poskrbi vgrajen piezoelement. Način je primeren npr. za mehke vzorce, vendar je pri takih vzorcih možna kontaminacija konice in sprememba resonančne frekvence tipala. Zato je potrebno ročico tipala ponovno umeriti.

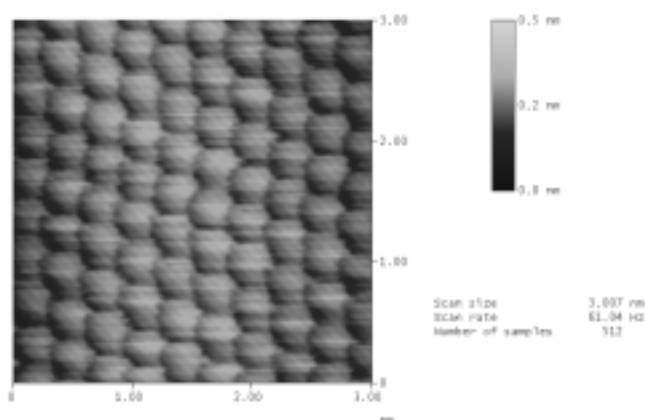
(C) Nekontaktni način. Tipalo niha nad površino vzorca z majhno amplitudo in z resonančno frekvenco. Na razdaljah 1–10 nm od površine vzorca delujejo na konico tipala van der Waalove (tudi elektrostatske, magnetne ali kapilarne) sile, tako da se frekvenca nihanja zniža, amplituda pa zmanjša. Amplitudni signal uporabljamo za povratno zanko in sledimo topografiji vzorca. Tipalo ne pride v stik z vzorcem in se ne kontaminira. Možno je snemanje zelo občutljivih vzorcev. Sile pri nekotaktnem načinu so za 2–3 velikostne rede manjše kot pri kontaktnem načinu. Konica je na veliki razdalji od vzorca, zato težko dosežemo atomsko ločljivost. Težava pri nekotaktnem načinu snemanja na AFM v atmosferskih razmerah je tudi tanka kontaminacijska plast vode, ki pokrije površino vzorca ter povzroča kapilarni efekt "mostička" do konice tipala.

Sila, ki deluje med atomi na vrhu konice in tistimi na površini vzorca, je po naravi elektromagnetna in je odvisna od razdalje konica-vzorec (slika 11), geometrije konice, snovi iz katere je narejena konica, kemijskih in fizikalnih lastnosti vzorca in medija, v katerem poteka meritev. Na večjih razdaljah prevladuje van der Waalova privlačna sila. Ko se razdalja zmanjšuje, pridemo v območje delovanja ionskih odbojnih (steričnih) sil.

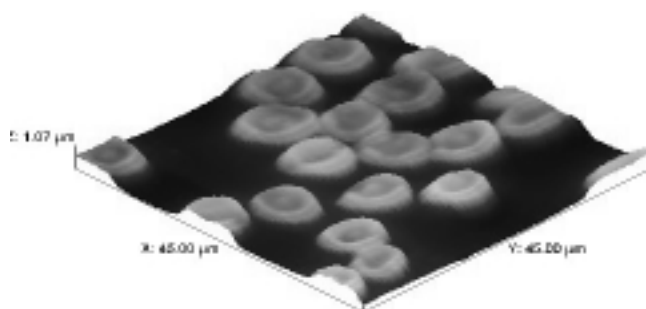


Slika 11: Sile pri topografskih merjenjih z AFM. Označena so področja za različne načine preiskav površin z AFM

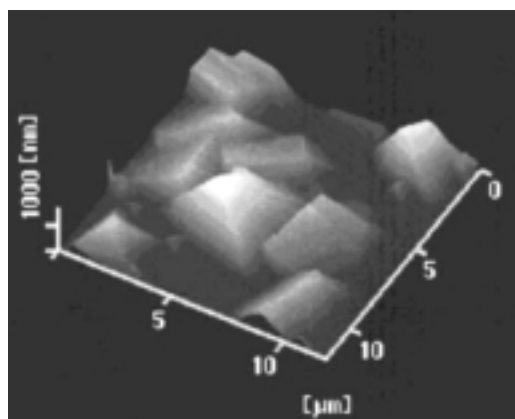
Razlaga AFM-slik. Kontrast na slikah v AFM dobimo zaradi delovanja interakcijskih sil med konico in vzorcem. Ostrina konice tipala je zato zelo pomembna za ločljivost mikroskopa, posebej pri zahtevah po atomski ločljivosti. Idealna konica bi bila z enim samim atomom na vrhu, vendar je to v praksi nedosegljivo – najboljše konice imajo krivinski radij ≈ 5 nm. Slika nastane zaradi številnih interakcij med atomi na vrhu konice z atomi na površini vzorca. Rezultat je t. i. integralni AFM-signal, ki vsebuje različne vplive konice tipala na končno sliko površine vzorca. Zato je razlaga AFM-slik včasih lahko



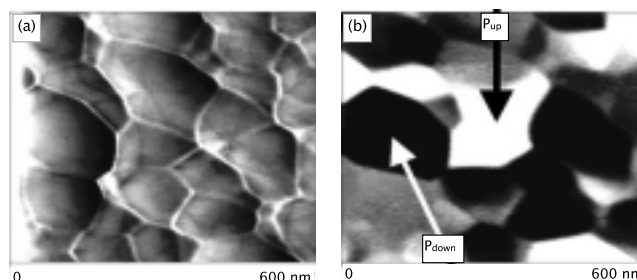
Slika 12: AFM-posnetek površine niobijevega selenata, avtor I. Mušević, IJS



Slika 13: AFM-posnetek rdečih krvnih celic (eritrociti) ⁽⁸⁾



Slika 14: AFM-posnetek površine debele plasti PZT ⁽⁹⁾



Slika 15: (a) AFM-topografski posnetek površine piezoelektrične tanke plasti PZT, (b) AFM-posnetek feroelektrične domenske strukture posameznih zrn PZT – piezoresponse imaging. P_{up} -polarizacija zrna obrnjena navzgor, P_{down} -polarizacija zrna obrnjena navzdol ⁽¹⁰⁾

težavna, še posebno tistih z atomsko ločljivostjo. Mikroskopija na atomsko silo ima več modifikacij oz. tehnik, s katerimi merimo elektrostatske (EFM) in magnetne sile (MFM), sile trenja oz. bočne sile (LFM), kapacitivnost (SCM), sile adhezije (AdhFI) itd.

4 SKLEP

Vrstična elektronska mikroskopija je danes široko uveljavljena (v svetu je več deset tisoč mikroskopov) tako v raziskovalnih institucijah kot tudi v različnih panogah industrije. SEM omogoča preiskave površin materialov v različnih oblikah. Širok razpon povečav ponuja možnost preiskovanja objektov velikosti od nekaj milimetrov pa vse do submikrometrskih dimenzij. Različice mikroskopov, kot so: konvencionalni SEM, FEGSEM, LVSEM in ESEM, pokrivajo veliko število zahtev za analizi raznovrstnih vzorcev. Integracija SEM z analitskimi metodami EDXS, WDXS in EBSD nam daje elektronski mikroanalizator – učinkovito orodje za karakterizacijo materialov na mikro- in submikrometrskem nivoju.

Mikroskopija na atomsko silo omogoča izredno ločljivost pri opazovanju topografije površine vzorcev in se uporablja tako za raziskovanje prevodnih kot neprevodnih površin, od kovinskih kristalov do občutljivih bioloških sistemov. AFM lahko deluje v različnih okoljih in ne zahteva posebne priprave vzorcev. AFM nam poleg slikanja omogoča tudi vpogled v naravo interakcij na atomski in molekularni ravni.

Zaradi izredne globinske ostrine in dobre ločljivosti je SEM primeren za opazovanje večjih objektov z izrazito topografijo, vse do povečav ≈ 100000 -krat, ki so za SEM posnetke še smiselne. Z AFM lahko gremo v območje nanometrskih in atomskih ločljivosti in naredimo tridimenzionalno sliko površine vzorca. SEM in AFM se dopolnjujeta z infor-

macijami, ki nam jih dajeta, in sta zato komplementarni metodi za raziskavo površin materialov.

5 LITERATURA

- ¹J. I. Goldstein, D. E. Newbury, P. Echlin, D. C. Joy, A. D. Romig, C. E. Lyman, C. Fiori, E. Lifshin, *Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis*, 2. ed., Plenum Press, New York, 1992
- ²Z. Samardžija, M. Čeh, L. Čakare, B. Malič, *Karakterizacija keramičnih tankih plasti z vrstično elektronsko mikroskopijo*, *Materiali in Tehnologije*, 34(2000)5, 269–273.
- ³Z. Samardžija, *Vrstična elektronska mikroskopija in elektronska mikroanaliza*, delavnica – Praktična uporaba elektronske mikroskopije za analizo materialov, 25.11.2003, IJS-K7
- ⁴Z. Samardžija, M. Čeh, *Microstructural characterization of Ti_{1-x}Al_xN and Cr(C,N) hard coatings*, Proc. of 5th Multinational Congress on Electron Microscopy, September 20–25, 2001, Lecce, Italija
- ⁵G. Binnig, C. F. Quate, and Ch. Gerber, *Atomic force microscope*. Phys. Rev. Lett. 56(1986)9, 930–933
- ⁶NT-MDT Molecular devices and Tools for NanoTechnology, katalog 2002
- ⁷NanoWorld AG, Switzerland: <http://www.nanoworld.com>
- ⁸<http://www.ou.edu/research/electron/www-vl/afm.shtml>
- ⁹T. Kanda, Y. Kobayashi, M. K. Kurosawa, H. Yasui and T. Higuchi, *Estimation of Hydrothermally Deposited Lead Zirconate Titanate (PZT) Thin-Film*, Jpn. J. Appl. Phys., 40 (2001), 5543–5546
- ¹⁰O. Auciello, D. J. Kim, V. Nagarajan, R. Ramesh, *Nanoscale Studies of Ferroelectric Phenomena in Perovskite Thin Films*, <http://www.msd.anl.gov/groups/im/highlights/nanoferroelectrics.pdf>
- ¹¹Atomic force microscopy: <http://stm2.nrl.navy.mil/how-afm/how-afm.html>
- ¹²Scanning probe microscopy – Bristol University, AFM: <http://spm.phy.bris.ac.uk/techniques/AFM/>