



Ústav fyzikální chemie J. Heyrovského AV ČR,  
Praha 8, Dolejškova 3

# Mikroskopie skenovací sondou I

Scanning Probe Microscopy (SPM)

Základní techniky

Pavel Janda

Odd. elektrochemických materiálů

<http://www.jh-inst.cas.cz/>

<http://www.jh-inst.cas.cz/~janda>

[pavel.janda@jh-inst.cas.cz](mailto:pavel.janda@jh-inst.cas.cz)

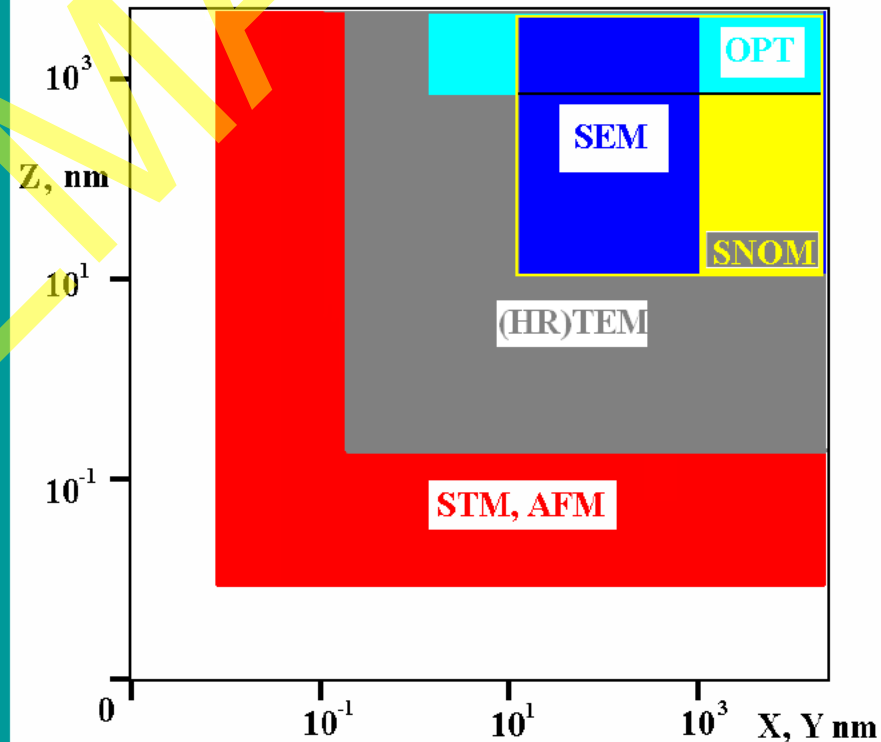
# Mikroskopické metody/rozlišení

**SNOM: Scanning Near-field Optical Microscopy**  
(Skenovací optická mikroskopie blízkého pole)

**SEM: Scanning Electron Microscopy**  
(Skenovací elektronová mikroskopie)

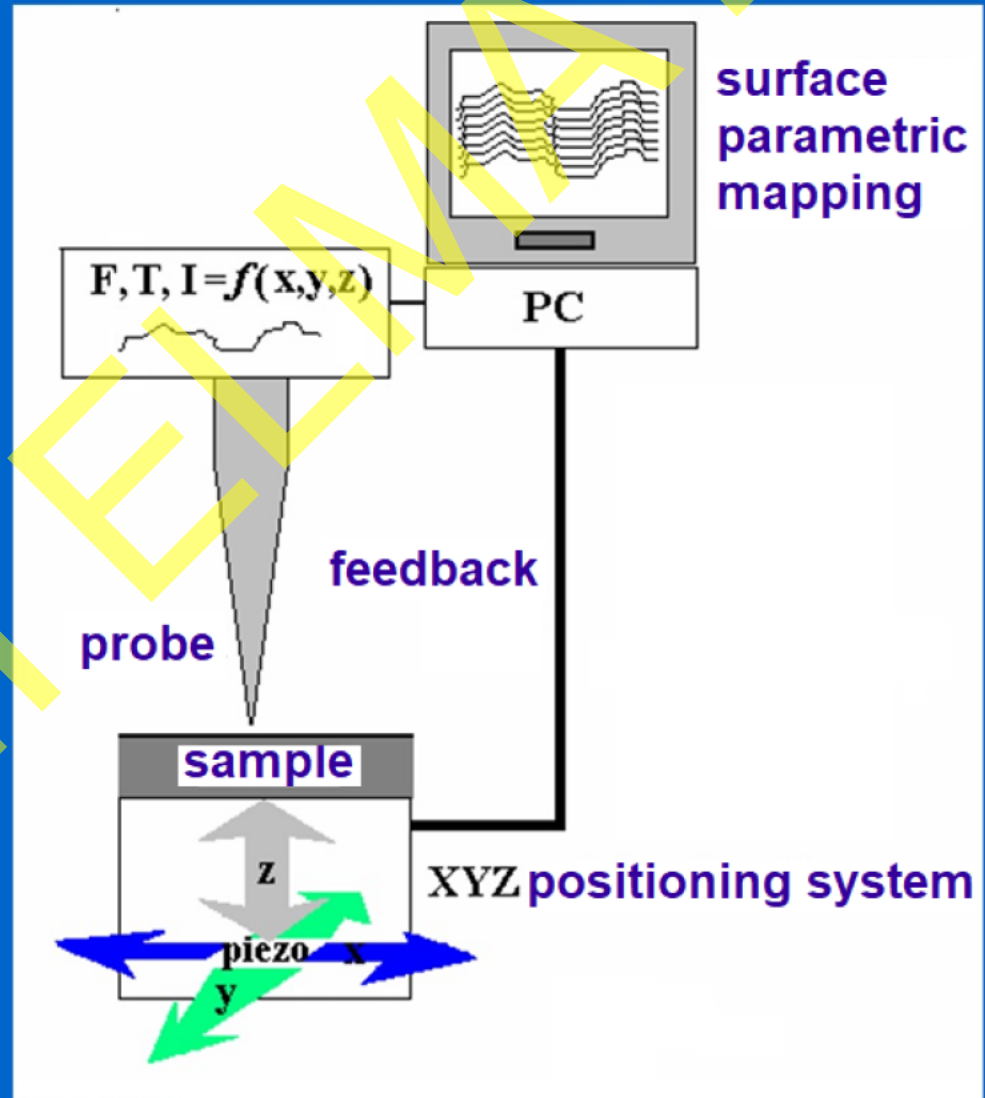
**HRTEM: High-Resolution Transmission Electron Microscopy**  
(Vysokorozlišovací transmisní elektronová mikroskopie)

**STM, AFM: Scanning Tunneling Microscopy, Atomic Force Microscopy**  
(Skenovací tunelová mikroskopie  
Mikroskopie atomárních sil)



# Scanning Probe Microscopy

Mikroskopie skenovací sondou



## SPM podle nosiče informace

**Elektrony** - tunelová mikroskopie **STM**  
vodivostní/conductive **AFM** (CAFM, PFTUNA)  
**Ionty** - elektrochemická mikroskopie **EC STM/AFM**  
**Silové interakce** - **AFM/ECAFM**

**Electromagnetic (UV/Vis/IR light)** - optical methods:

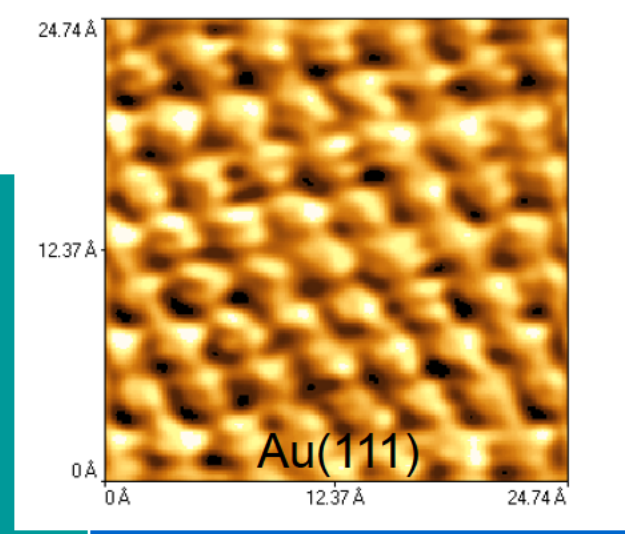
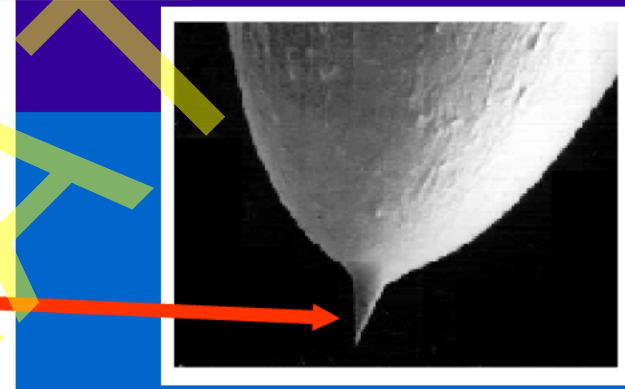
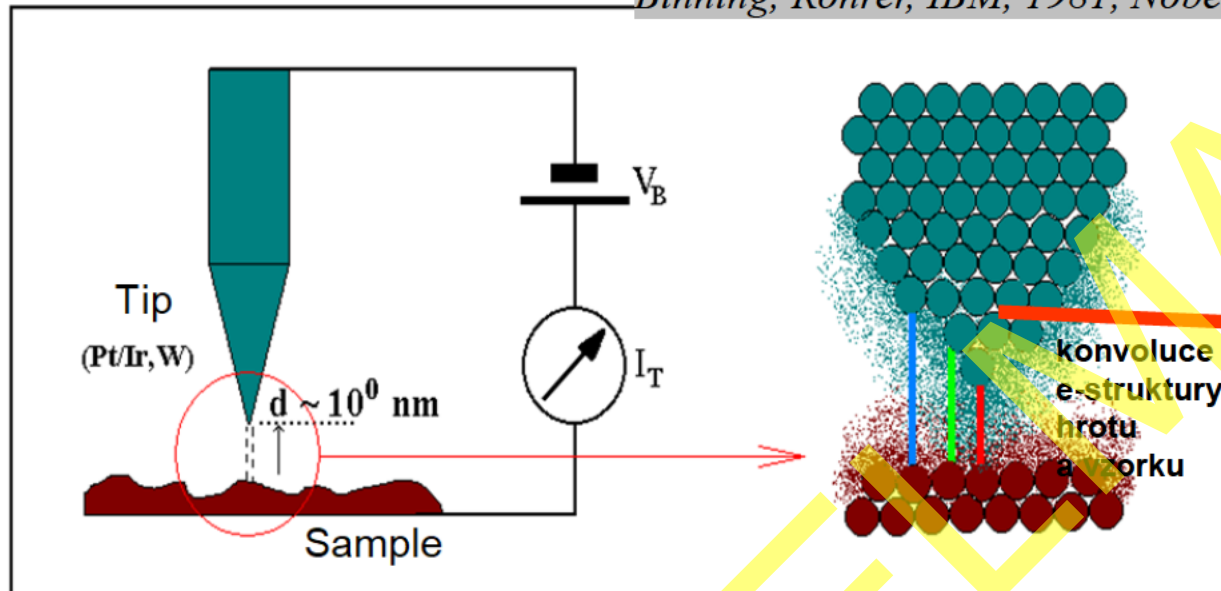
- **IR** - Thermal microscopy **ThM**
- **UV/Vis/IR** – near-field optical microscopy/spectr. **SNOM**
- Tip-Enhanced optical microscopy/spectr. **TERS/TEFS**

**Electromag./electrostatic. field**

- Kelvin probe microscopy **KPFM**/Surface Potential Microscopy

# Tunelová Mikroskopie

Binnig, Rohrer, IBM, 1981, Nobel Prize 1986



## Aproximace tunelového proudu:

$$I_T \propto V_B \cdot e^{-k\sqrt{d}\phi}$$

$I_T$  ... Tunelový proud mezi hrotem a vzorkem [nA, pA],  $I_T \sim$  LDOS (lokální hustota elektronových stavů)

$V_B$  ... Voltage (Bias) napětí mezi hrotem a vzorkem [ $10^{-2} - 10^0$  V]

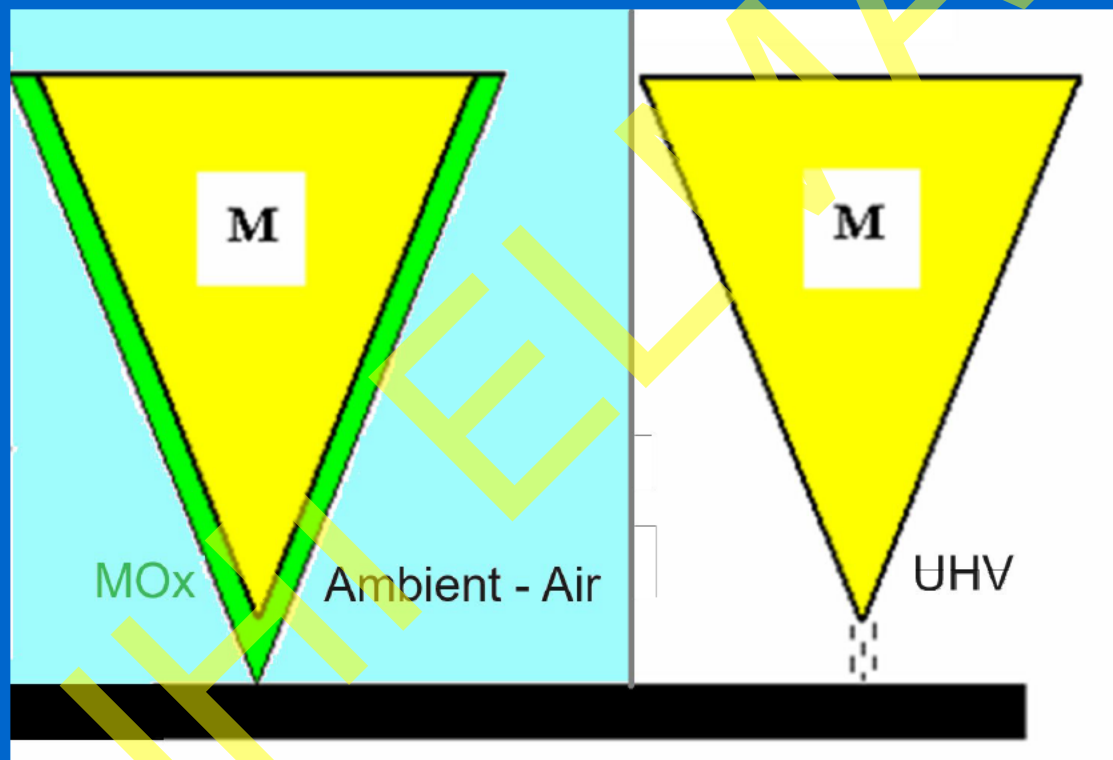
$e^{-k\sqrt{d}\phi}$  exponenciální úbytek proudu  $I_T$  se vzdáleností  $d$  mezi hrotem a vzorkem (např. pro  $\Delta d \approx 10^{-1}$  nm  $\Rightarrow \Delta I_T \approx I_T/10$ )

$\phi_{TS}$  ... průměrná výstupní práce (výška bariery) soustavy hrot-povrch vzorku

$k$  ... konstanta  $k(m_e, h)$

Důsledek: atomární rozlišení

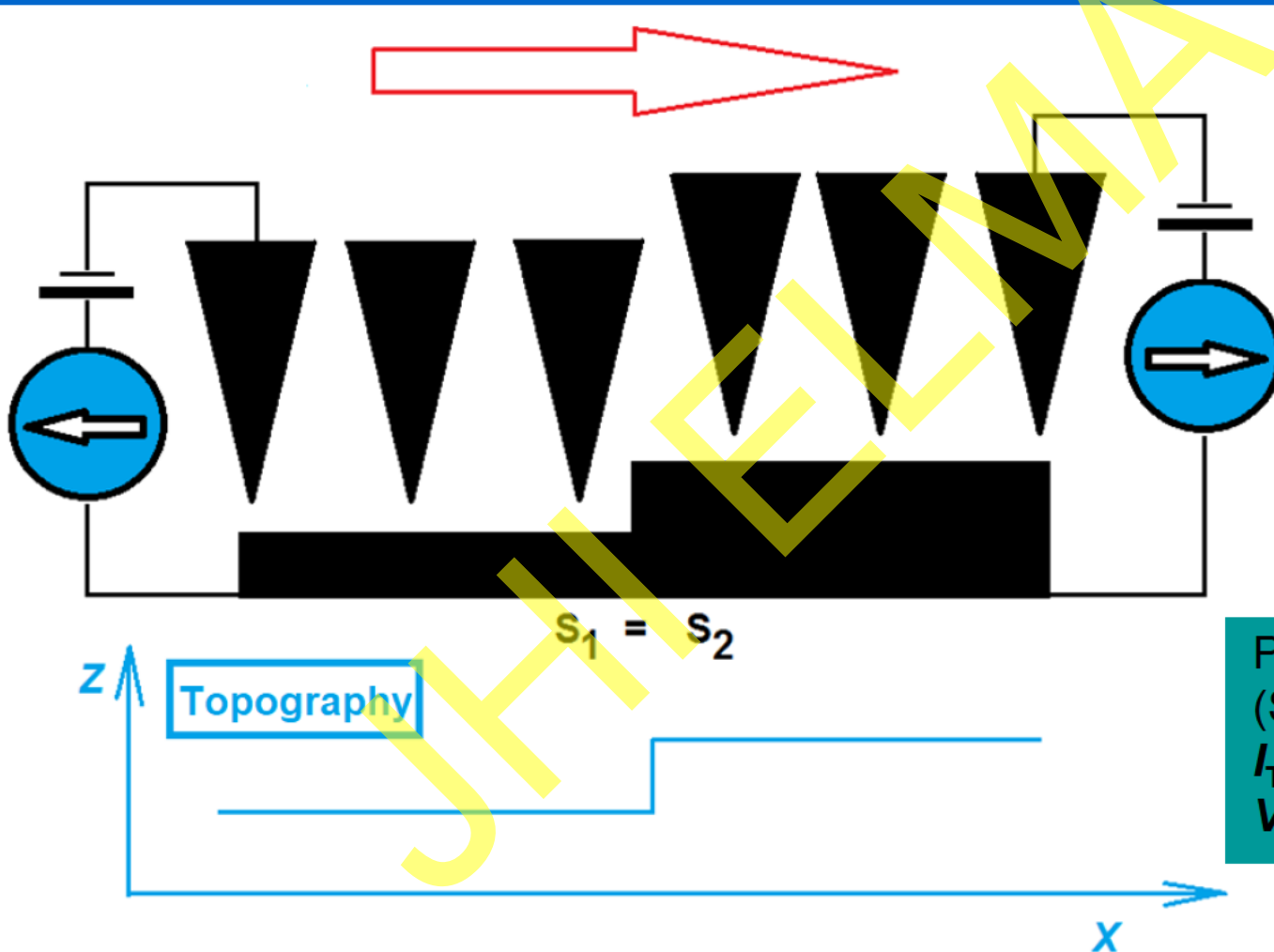
## Tunelová Mikroskopie: Sonda (hrot)



Materál hrotu: Pt-Ir, W, BDD, Si-dopovaný/pokovený

# Tunelová mikroskopie: Topografie povrchu

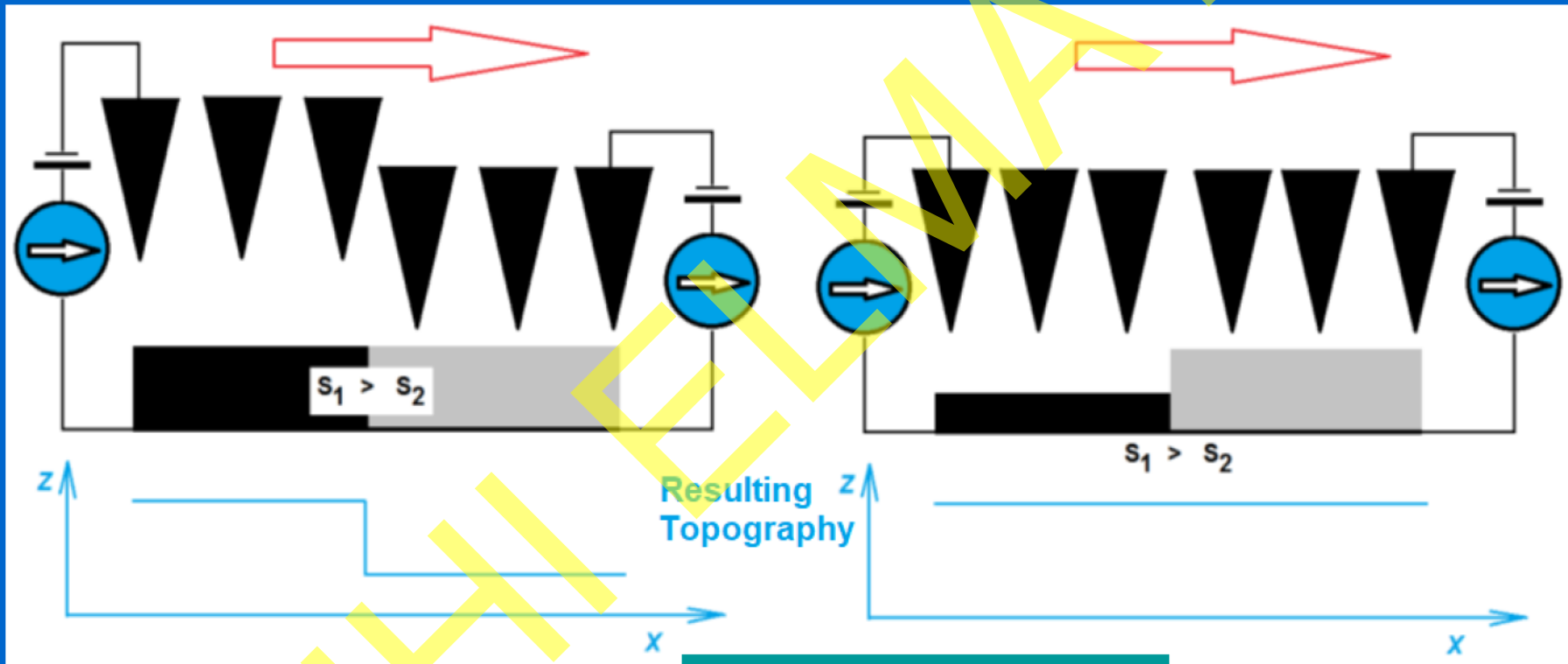
Podmínka: Uniformní povrchová hustota  $e^-$



Podmínky skenování:  
(SETPOINT)  
 $I_T$  (zpětná vazba)  
 $V_B = \text{konst.}$

# Tunelová mikroskopie: Topografie povrchu

Nestejněměrná povrchová hustota  $e^-$   $\Rightarrow$  vznik artefaktů



Podmínky skenování:  
(SETPOINT)  
 $I_T$  (zpětná vazba),  
 $V_B = \text{konst.}$

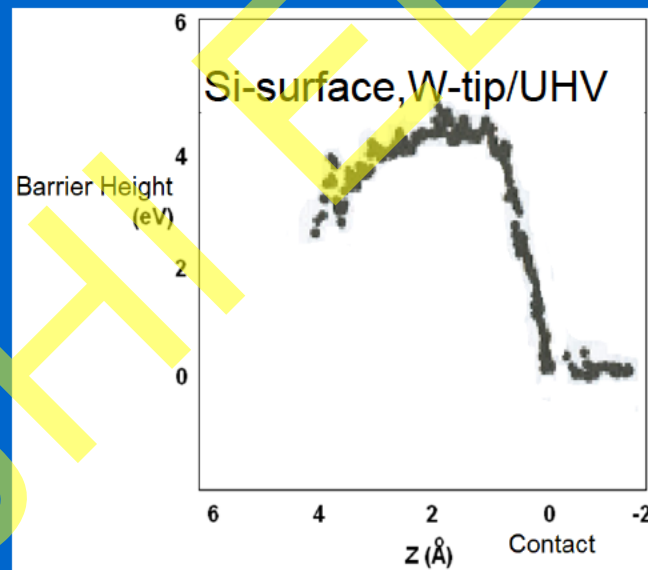
# Tunelová barierová (distanční) spektroskopie

Vysoké  $V_B = \text{konst.} > \Phi_{\text{TipSample}}$  Pak  $\{(dI_T/dZ)/I_T\}_{V_B=\text{konst.}} \sim (2\sqrt{2}m_e)/\hbar \sqrt{(\Phi_S + \Phi_T)}$   
kde  $\Phi_{\text{Sample}}$ ,  $\Phi_{\text{tip}}$  jsou lokální výst. práce,  $I_T$  tunel. proud,  $Z$  vzdálenost hrot-vzorek,  
 $m_e$  hmota elektronu

## Realizace:

Modulace vzdálenosti hrot-vzorek (Z-axis) VVVVVV, záznam  $(dI_T/dZ)_{V_B=\text{konst.}} \Rightarrow \Phi_{S,T}$

**Předpoklad:**  $\Phi_{\text{Tip}} \approx \text{konst.}$ , pak laterální variace výšky bariery  $\approx$  lokální  $\Phi_S$



# Tunelová napěťová spektroskopie

Nízké  $V_B <$  výstupní práce syst. hrot-vzorek

Pak  $(dI_T/dV_B)_{z=\text{konst}} \approx$  lokální povrchová hustota  $e^-$  stavů

**Realizace:**

Modulace:  $V_B$  VVVVV, ( $z = \text{konst.} \Rightarrow$  feedback off),  
záznam  $I_T - V_B$  křivek

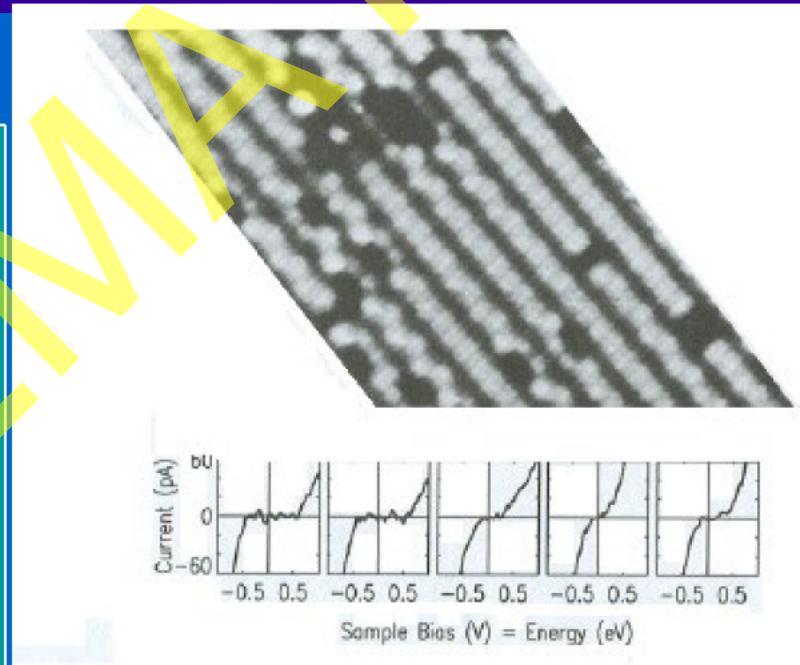
Výstup:  $\{d(\log I_T)/d(\log V_B)\}_{z=\text{konst}}$  vs  $V_B$

$I_T$  je úměrný lokální hustotě elektronových stavů  
(LDOS) na vzorku

**Poskytuje:** mapu povrchových stavů  $e^-$  (UHV)

- zaplnění stavů,

- identifikace (adsorbovaných) ad-atomů,  
volných vazeb (*dangling bonds*) ...



$I_T - V_B$  křivky monokryst. Si (UHV):

**STM hrot přecházející přes defekt**

[*B. Persson, A. Baratoff, Phys.Rev.Lett. 59, 339*]

- 
- 
- 



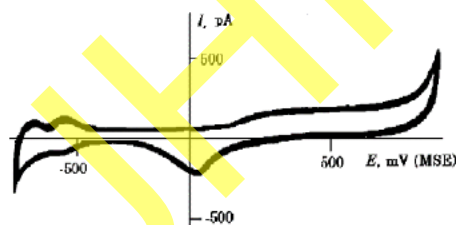
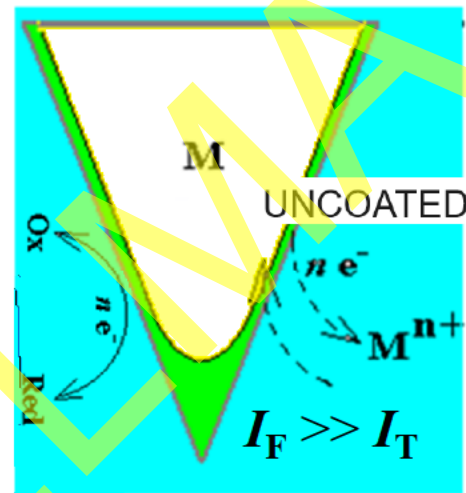
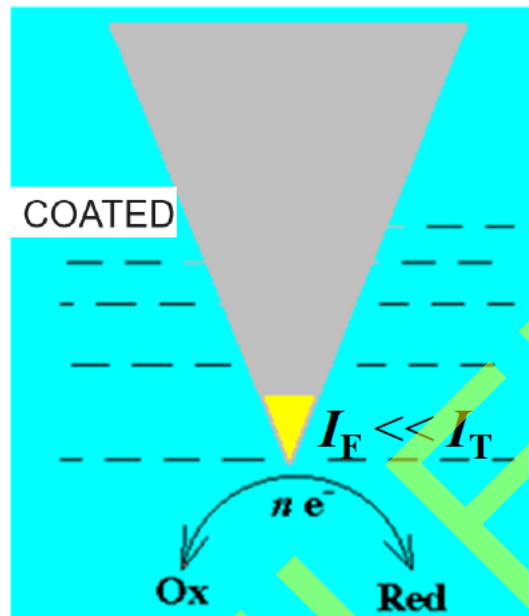
**EC STM**  
**Elektrochemická Skenovací Tunnelová**  
**Mikroskopie**

JFH EMMAT

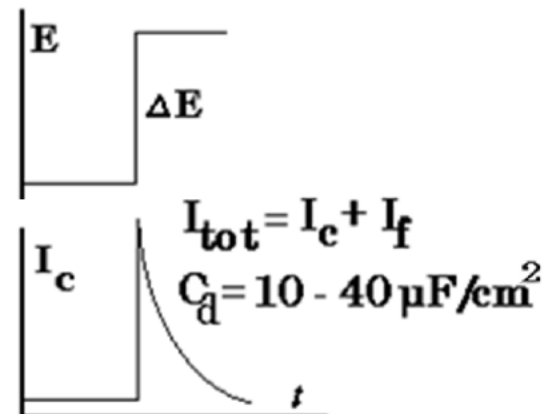


- 
- 
- 
- 
- 
- 
- 
- 
-

# Sonda (hrot) pro EC STM

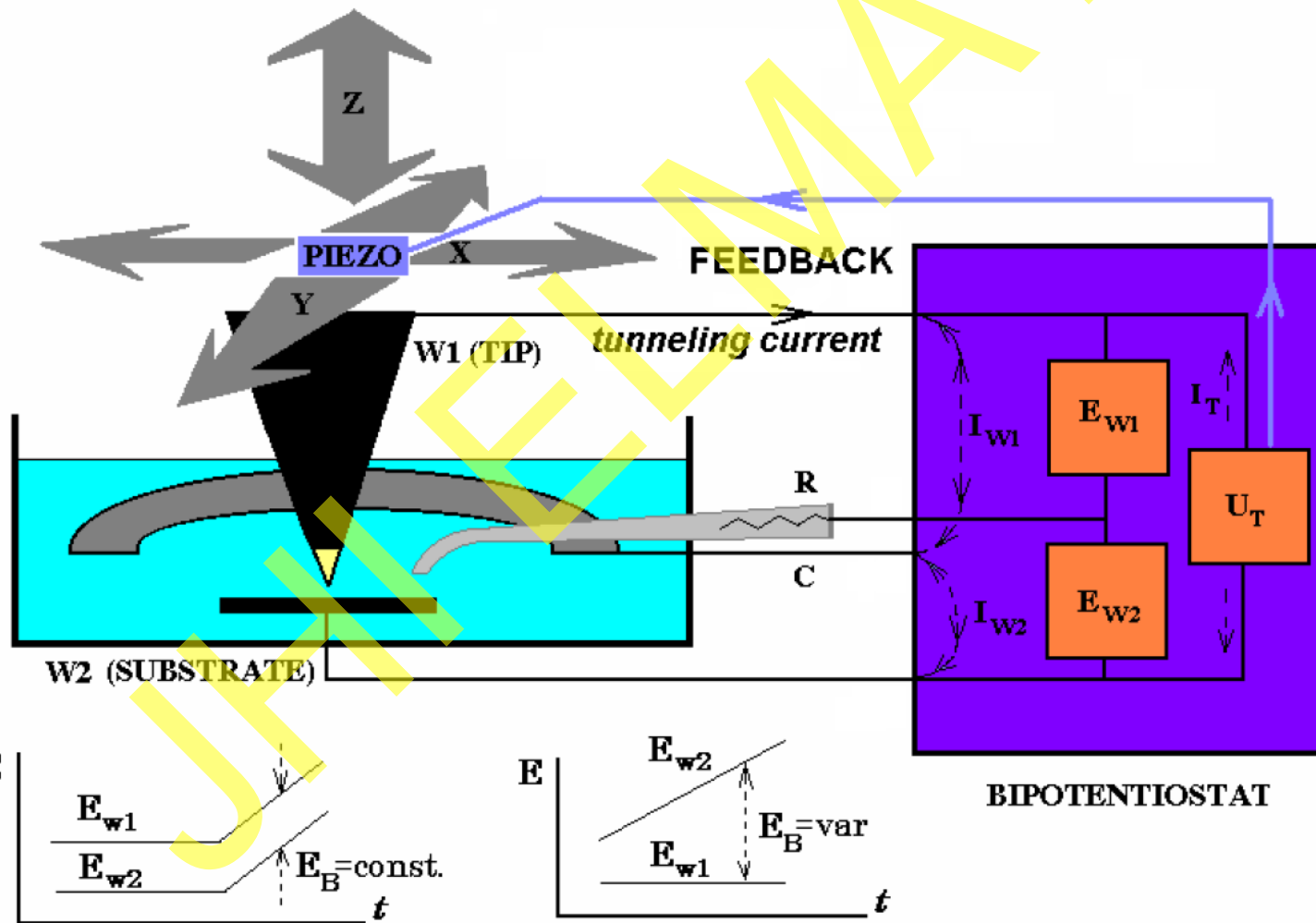


Voltammetry of Pt-Ir STM tip (polymer coated)  
in 0.1 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (deoxygenated)  
 $\nu = 200 \text{ mV/sec}$

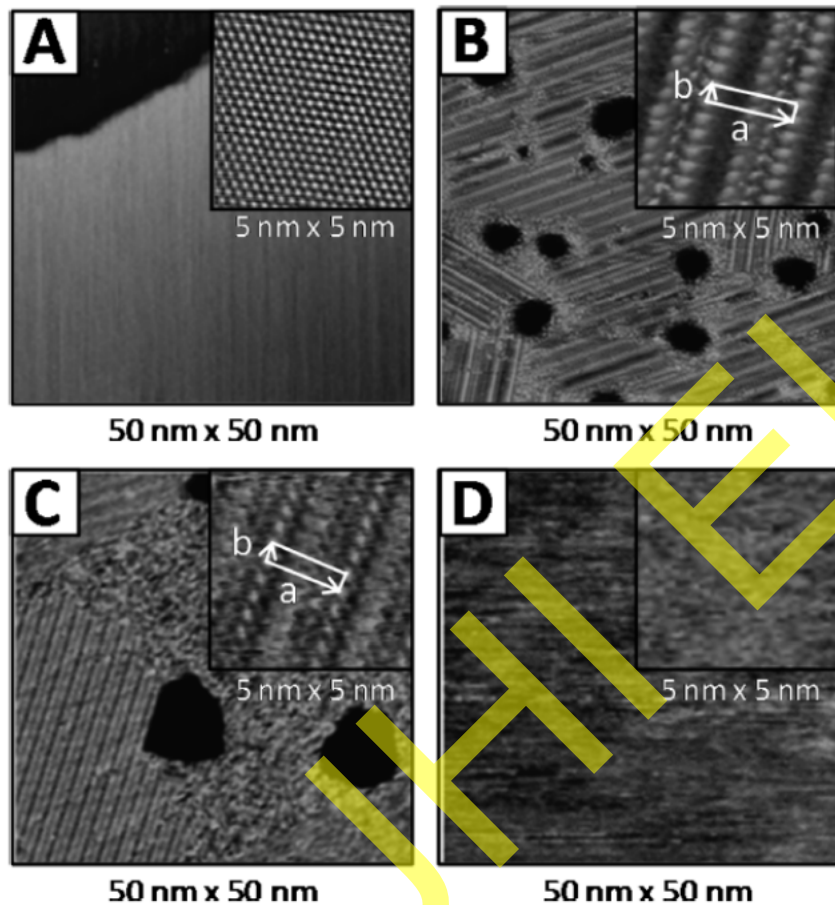


# EC STM:

Detekce tunelových proudů v elektrochemickém uspořádání



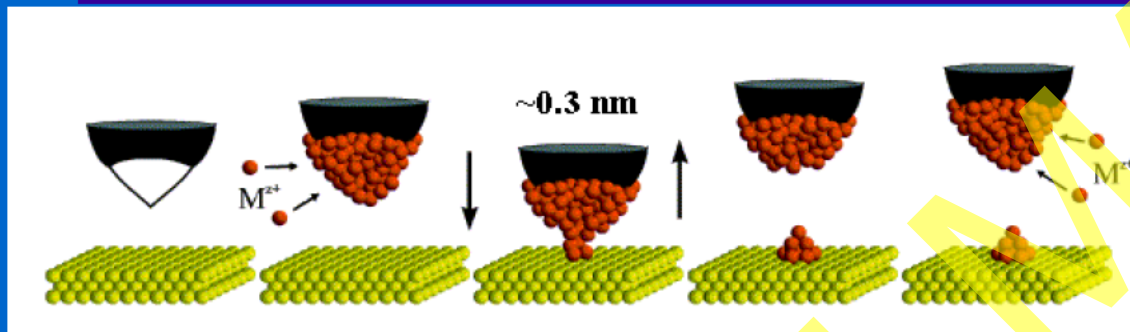
# EC STM: Zobrazení samouspořádaných monovrstev (Self-Assembled Monolayers, SAM) na ponořeném povrchu



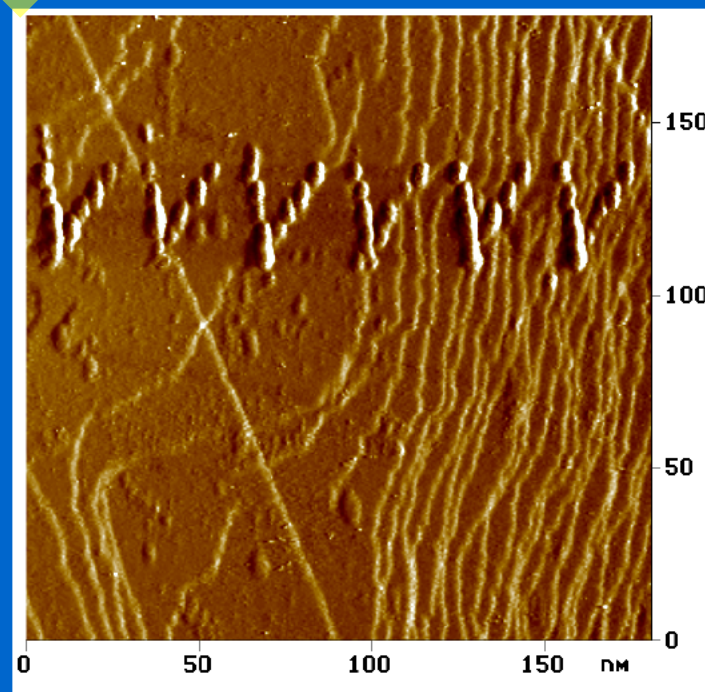
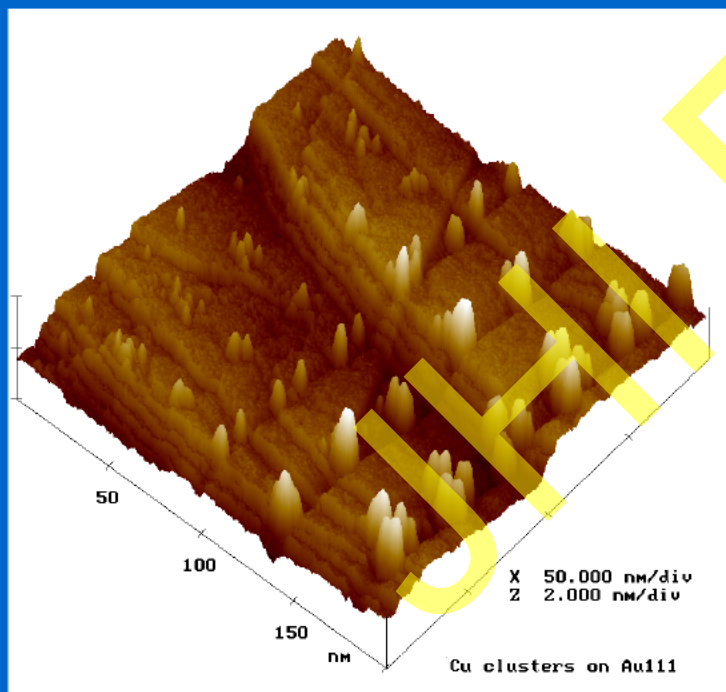
Aq. 0.1M  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ , pH 6

**SAM** – molekulární vrstva (*ad-layer*):  
merkaptopropionová kyselina (MPA) na  
 $\text{Au}_{111}$ ,  $U_B = 300 \text{ mV}$  /  $I_T = 100 \text{ pA}$

# „Nanotisk“ pomocí STM hrotu (*Tip-assisted*) (STM)hrotem-deponované nanočástice Cu $d \geq 8$ nm, $h \sim 1$ nm



Aq. 0.1M  $H_2SO_4$   
+  $10^{-3}$  M  $CuSO_4$



# Atomic Force Microscopy

Mikroskopie atomárních sil  
a techniky založené na silových interakcích

# AFM

## Silové interakce

<u>Rozsah vzdáleností</u>	<u>působící síly</u>	<u>režim</u>
Dlouhý -	magnetické, coulombické	nekontaktní
Střední -	van der Waals (dipol-dipol, indukované - dipol-nonpolar)	„semikontaktní“
Krátký -	atraktivní (vazebné), repulsivní (deformační)	“kontaktní”

## Techniky odvozené od AFM (ex-situ i v kapalinách)

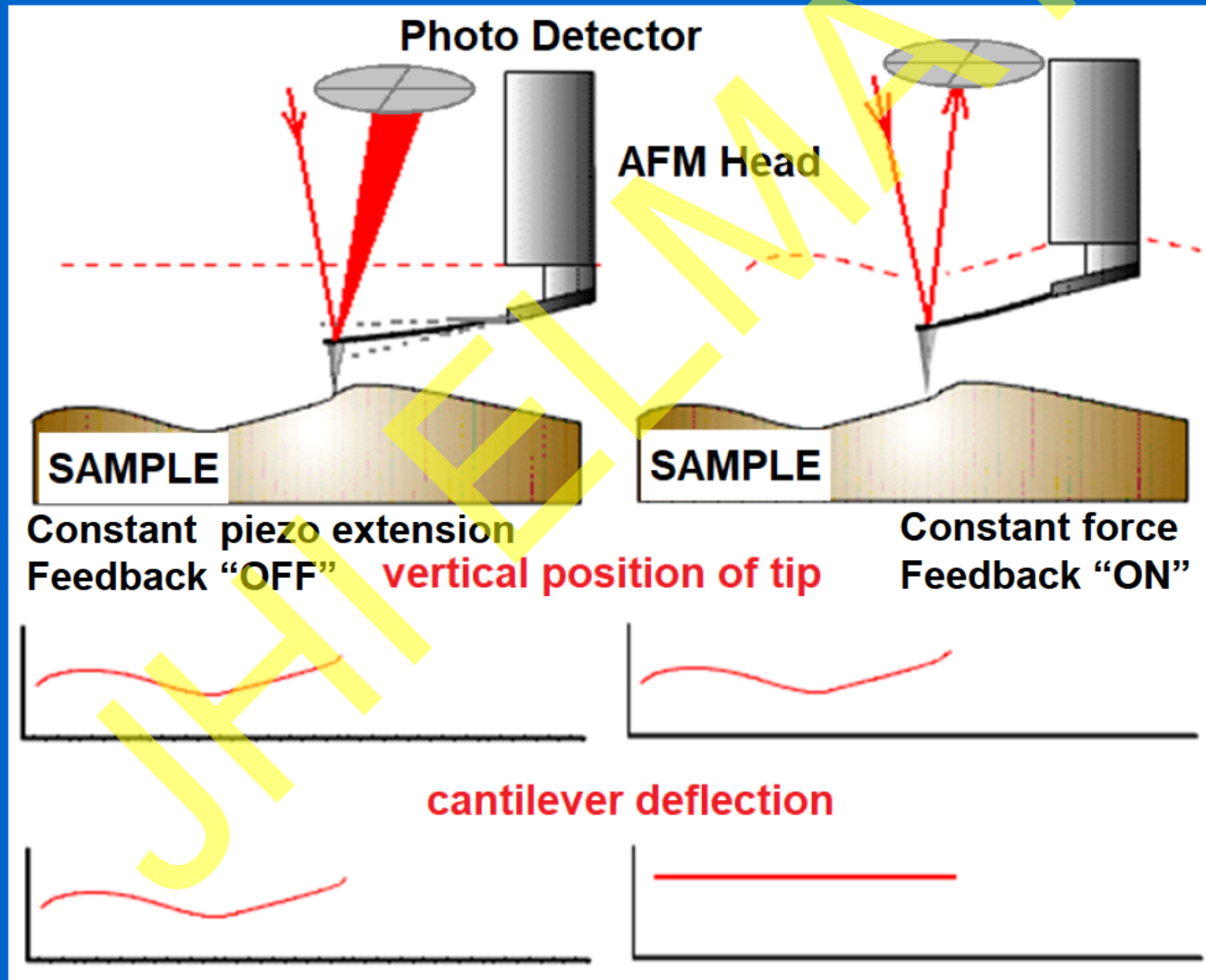
Vodivostní AFM (Conductivity AFM, CAFM) - měření vodivosti,

Tunelující AFM (TUNA)

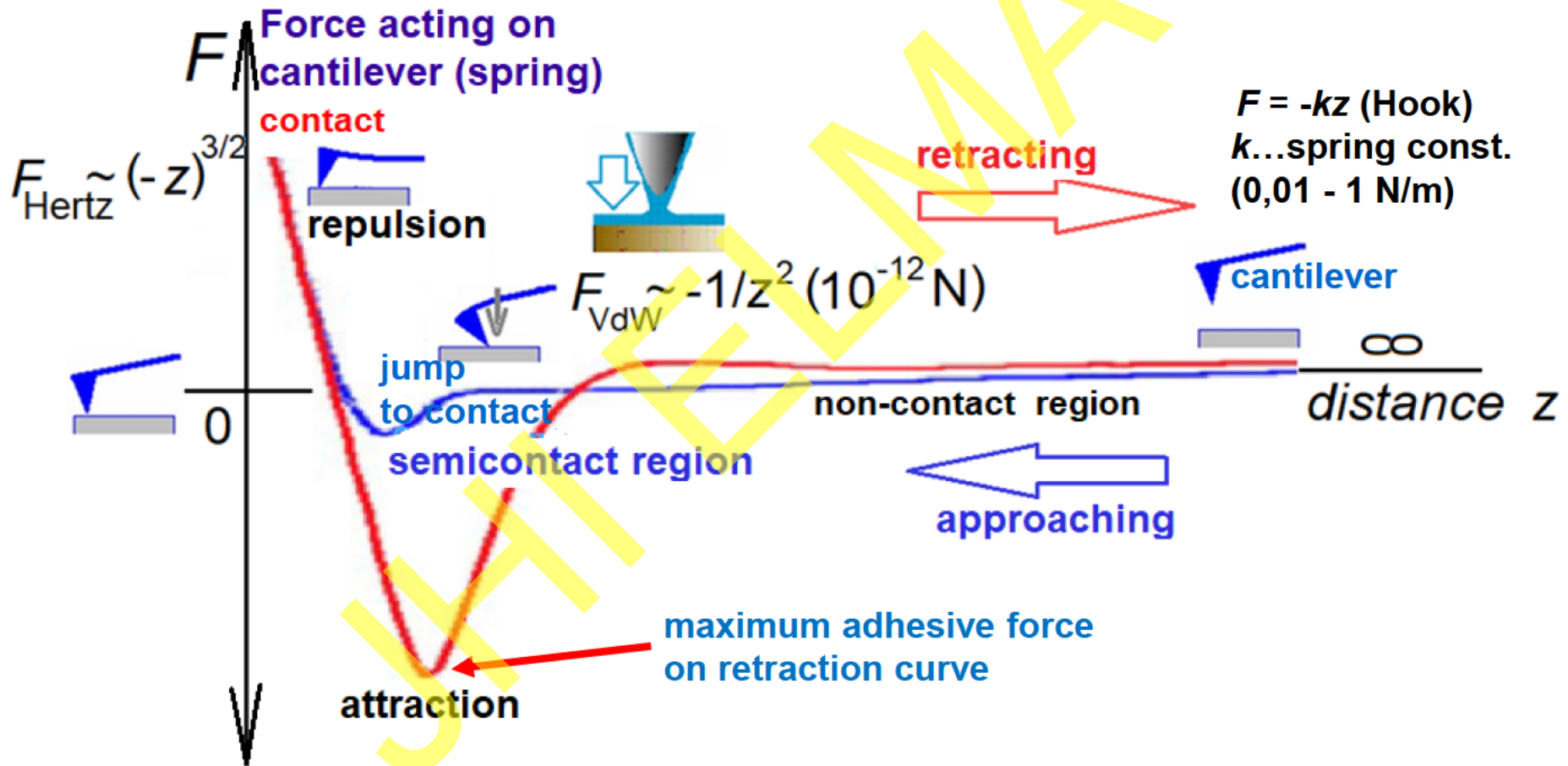
Elektrochemická AFM (EC AFM) – AFM zobrazení (v) průběhu EC experimentu + „tip-assisted“ „elektro-litografické“ techniky

Skenovací Elektrochemická Mikroskopie (SECM) – zobrazení zprostředkované elektrony z reakcí přenosu náboje (Faradaické proudy) – (ve zpětné vazbě)

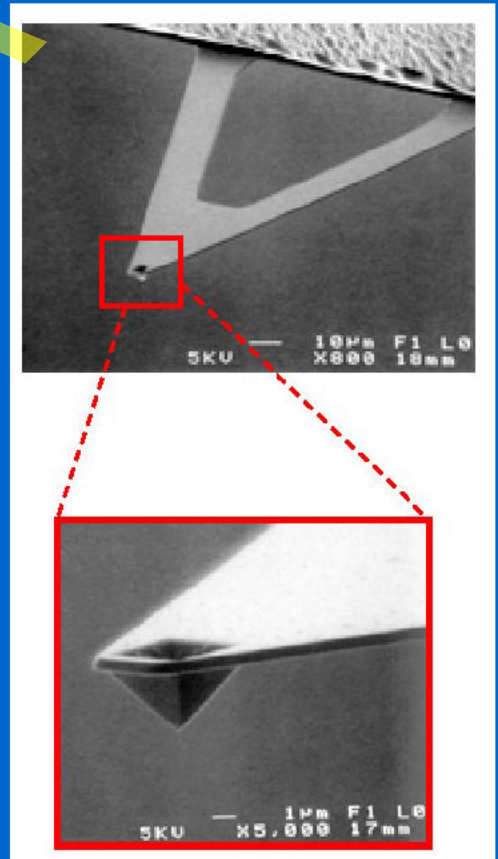
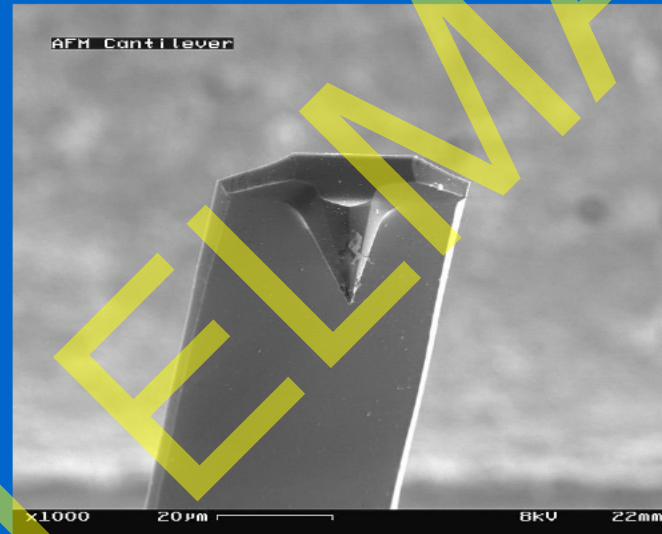
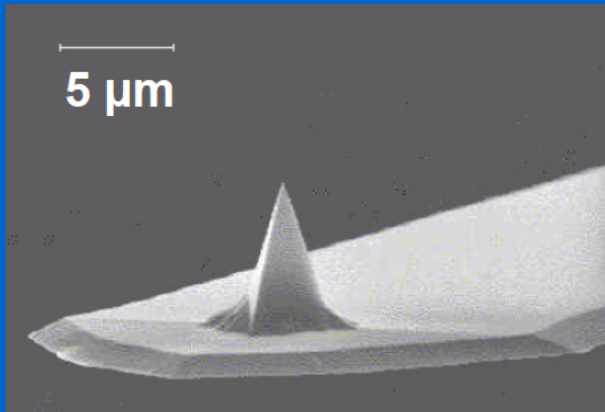
# AFM - princip



# AFM – silová křivka charakterizuje interakci hrot-vzorek



## AFM sonda: Hrot a pružina (*cantilever*)



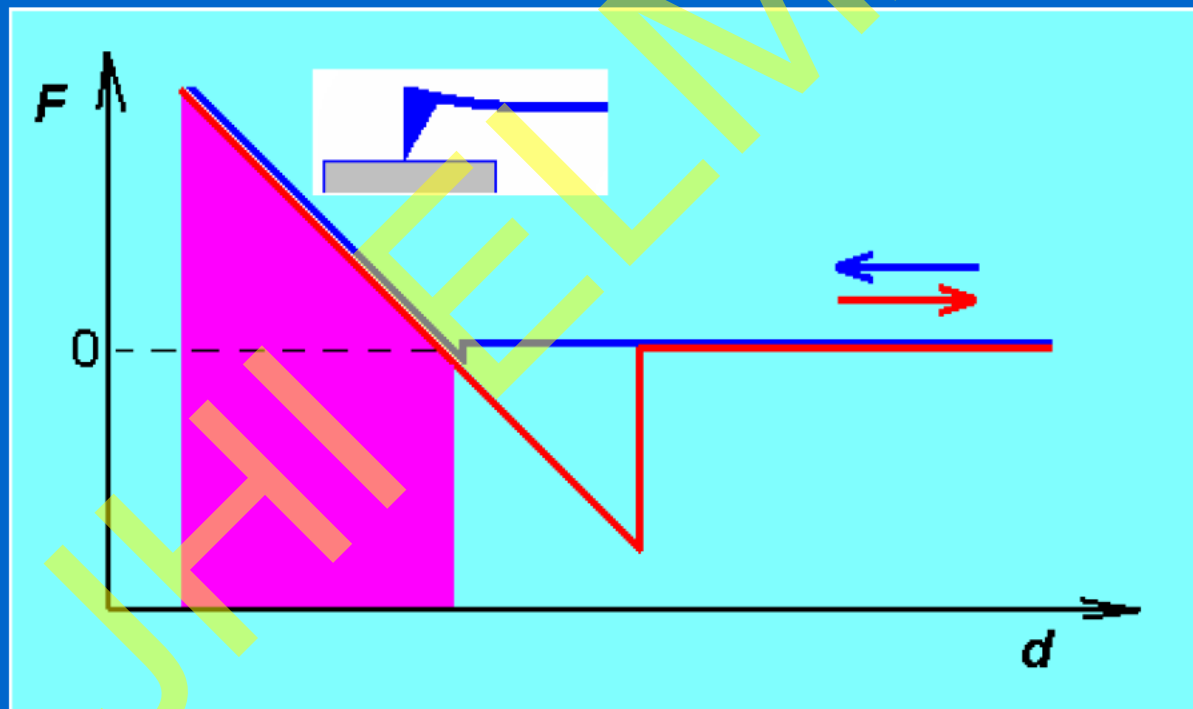
Materiál hrotu a cantileveru: Si, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>

# Skenování ve zvolených oblastech silové křivky

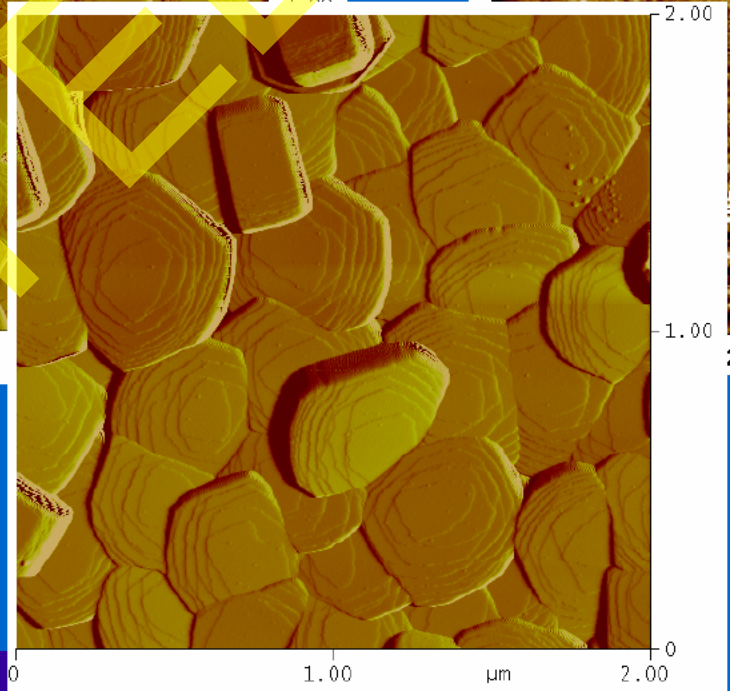
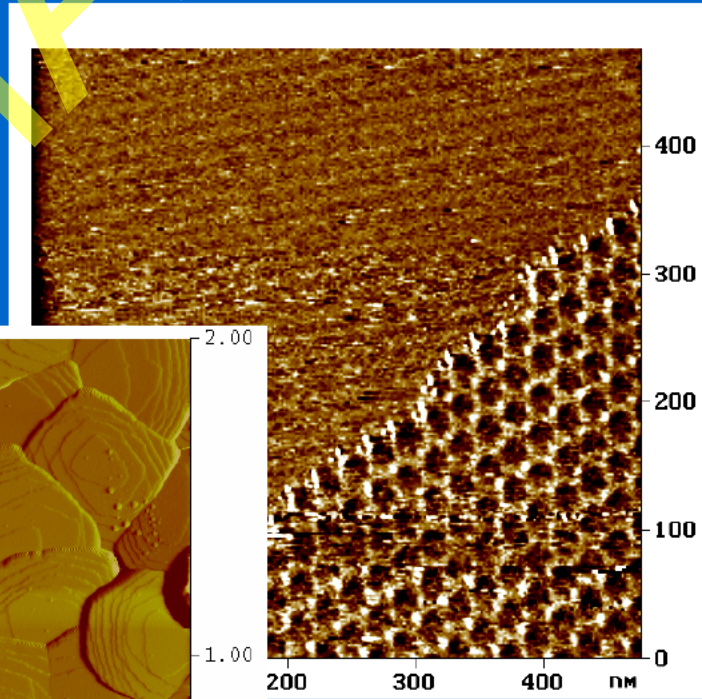
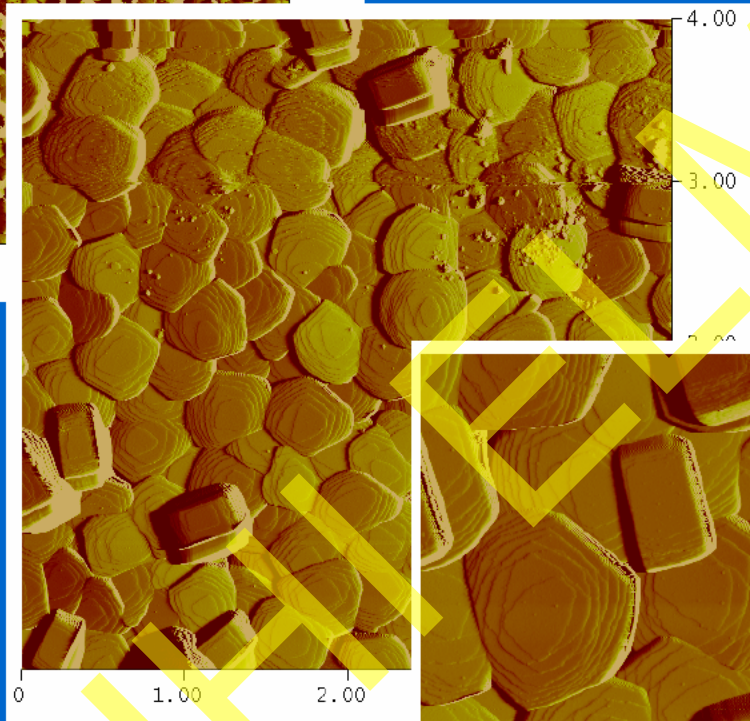
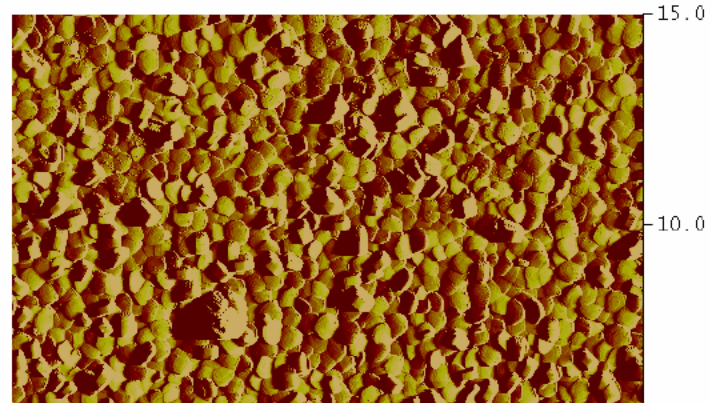
JFH ELMAT

# AFM v oblasti odpudivých sil: Kontaktní režim

Maximální rozlišení, při max. interakci hrot-vzorek

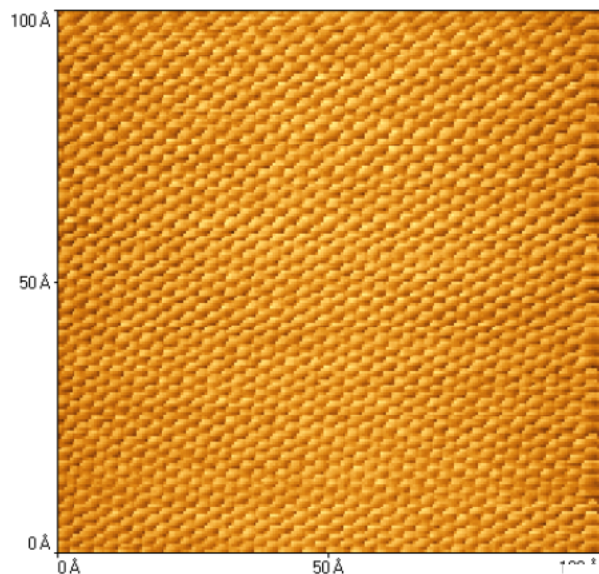


# AFM zobrazení v kontaktním režimu

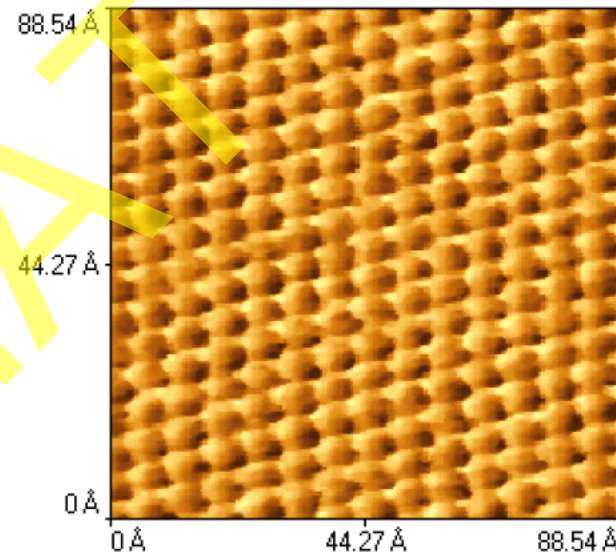


Zeolitové krystaly

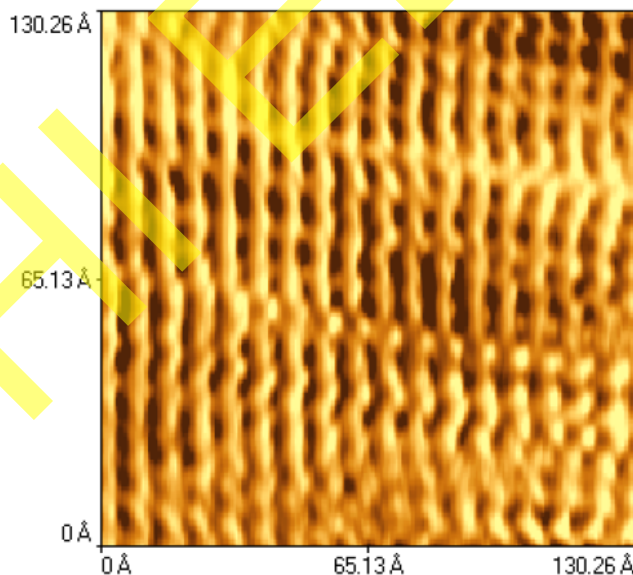
# AFM zobrazení v kontaktním režimu



Grafit - HOPG

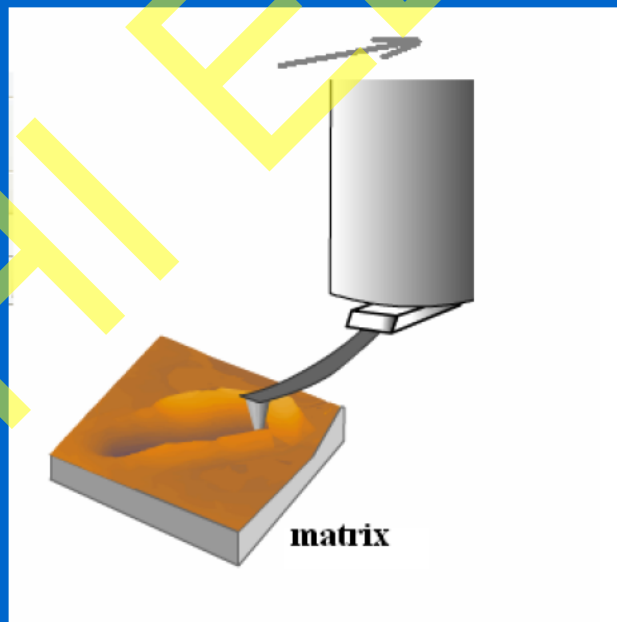
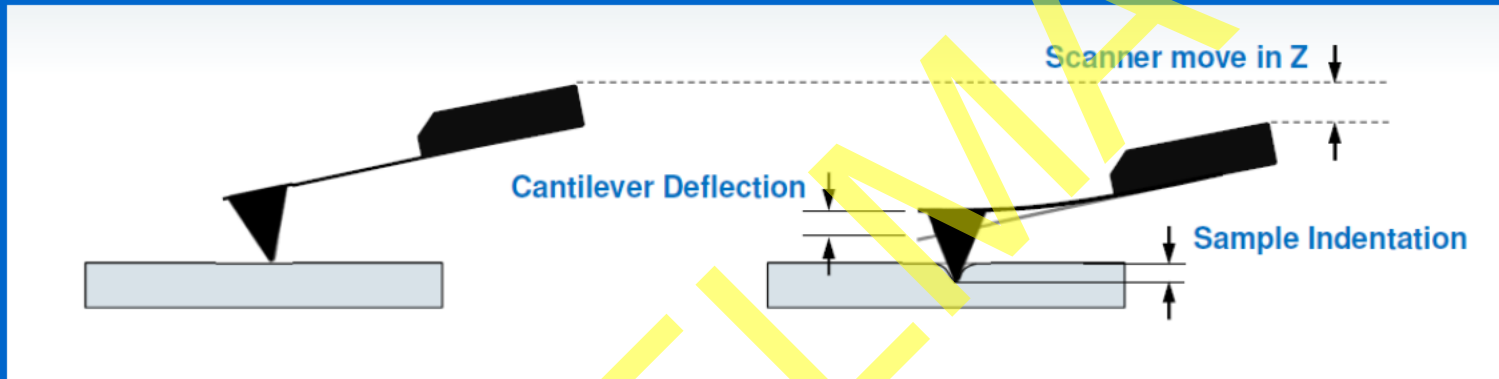


Slída -  
muscovit



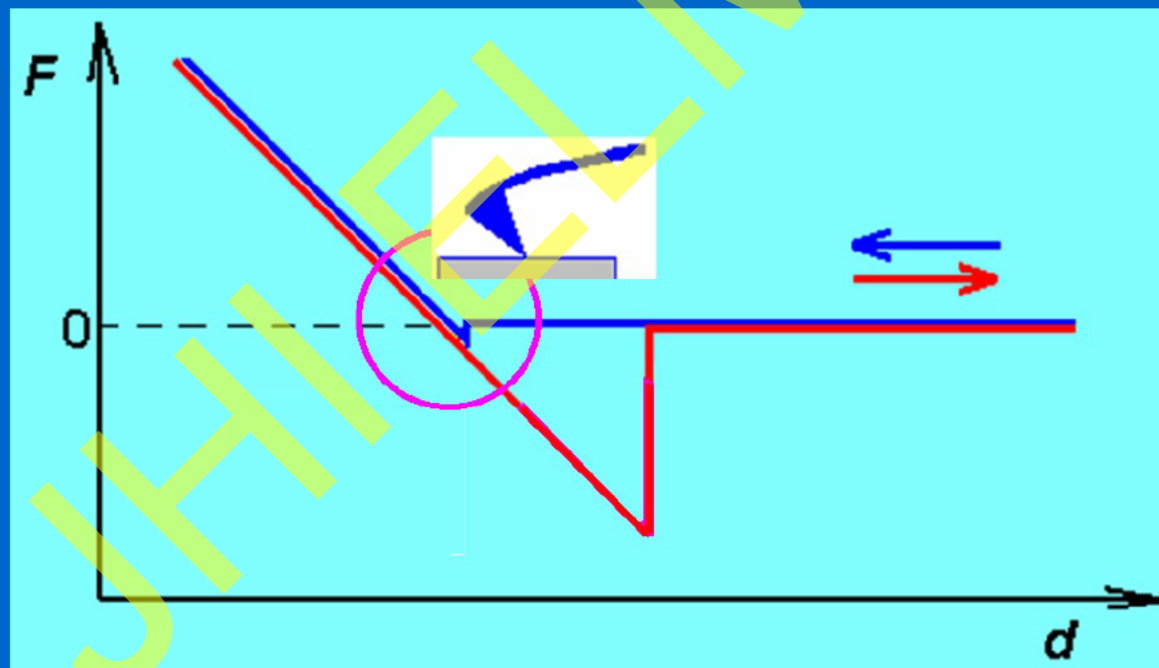
Orientované molekuly  
PTFE na Si waferu

# Kontaktní režim AFM - repulzivní síly – (nano)indentace, nano-litografie



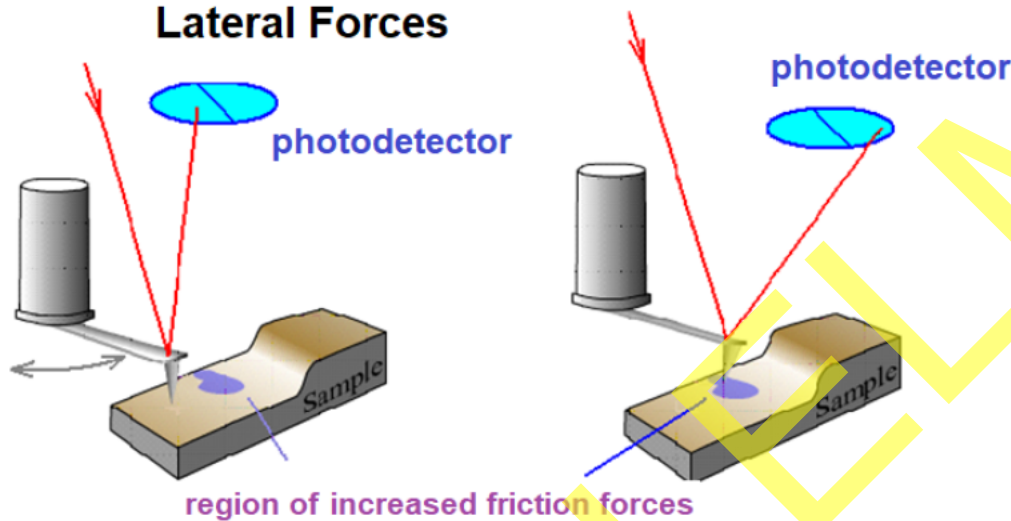
# Kontaktní režim AFM – přitažlivé síly:

Adheze  
Frikce (třecí síly)



# Přitažlivé (laterální) síly (frikce) pro materiálovou analýzu (LFM)

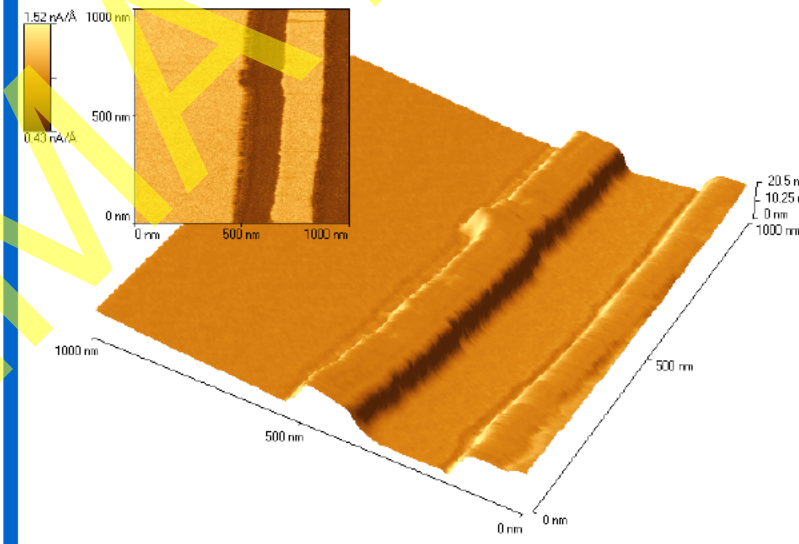
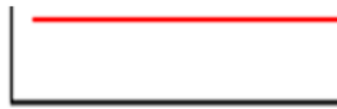
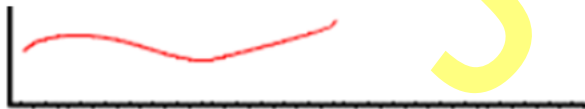
## Contact Mode Lateral Forces



angle of twisting cantilever



friction force



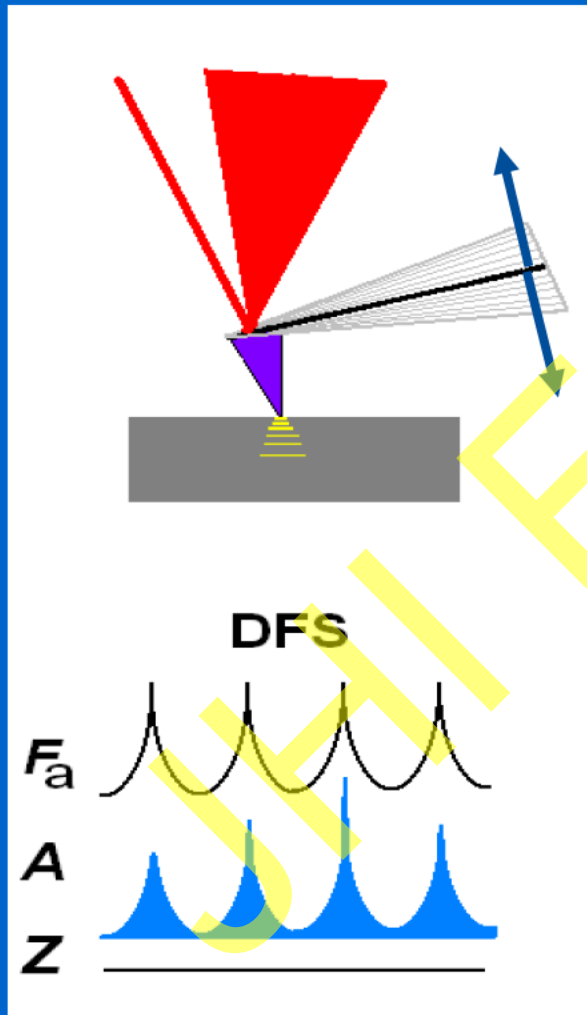
**PTFE film na skle:**  
-mapa laterálních (frikčních) sil  
-topografie

# Kontaktní režim AFM: Dynamická silová mikroskopie/spektroskopie

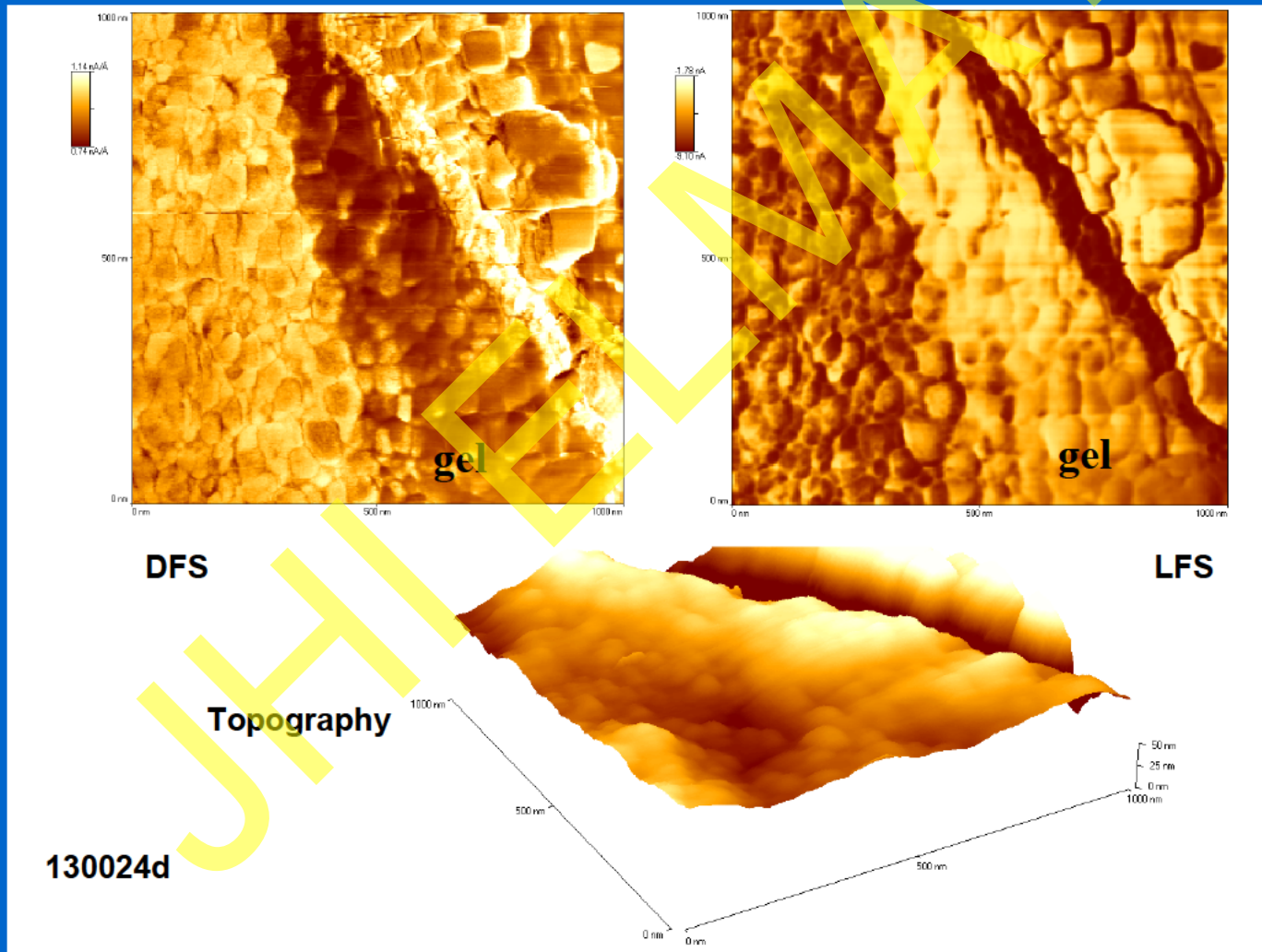
## Dynamic Force Microscopy/S)

Disipace energie vibrací sondy  
Detekce: elasticity ( $Y_M$ ),  
plasticity

Hrot v kontaktu s  
povrchem vzorku,  
oscilující cantilever  
 $f_{drive} \Rightarrow A_{drive}/A_{response}$

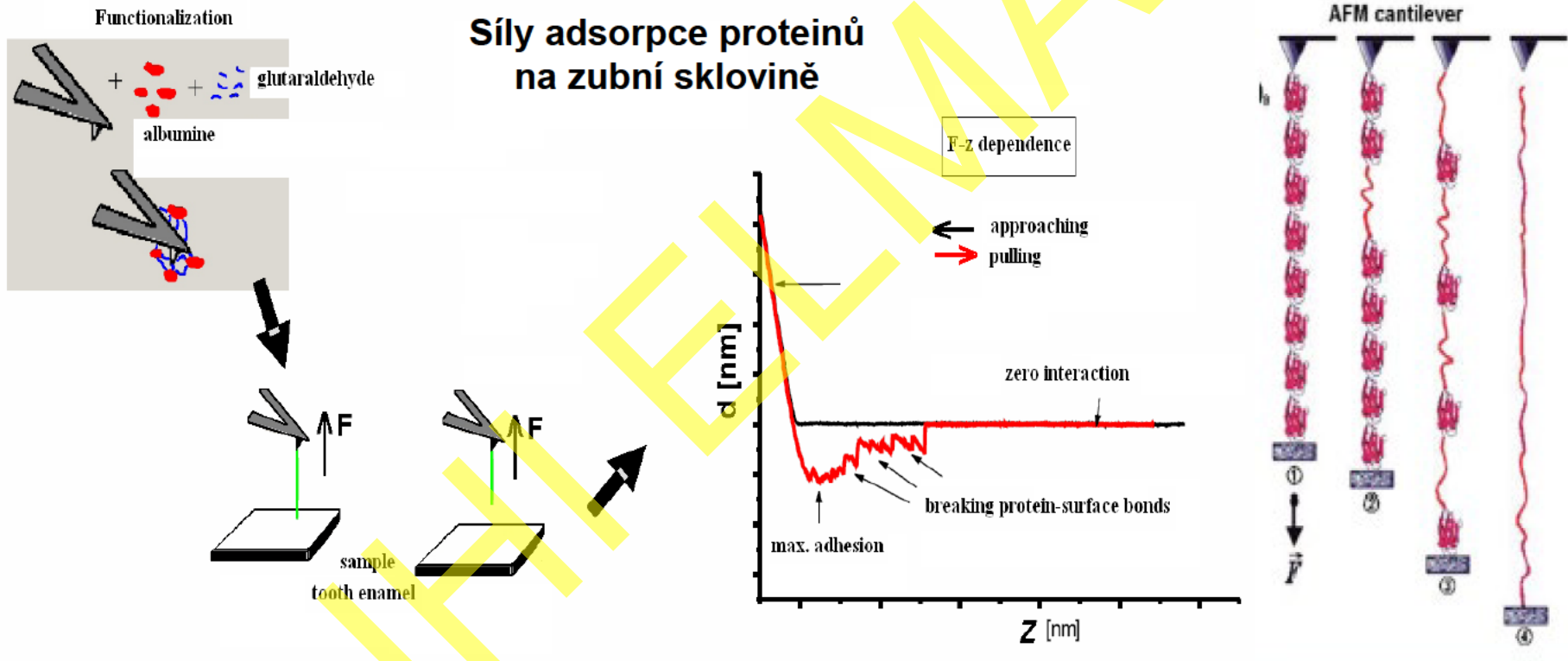


# AFM DFS v materiálovej analýze - Zr/ZrO<sub>2</sub>



# Adhesní (axiální) síly – nanomechanika molekul

## Síly adsorpce proteinů na zubní sklovině



N. Schwender, M. Mondon, K. Huber, M. Hannig, C. Ziegler Department of Physics,  
University of Kaiserslautern, Department of Operative Dentistry and Periodontology, Saarland  
University

•  
•  
•

# Techniky kombinující AFM a elektronovou vodivost

**Kontaktní režim:**

**Conductive Force Microscopy (CFM)**

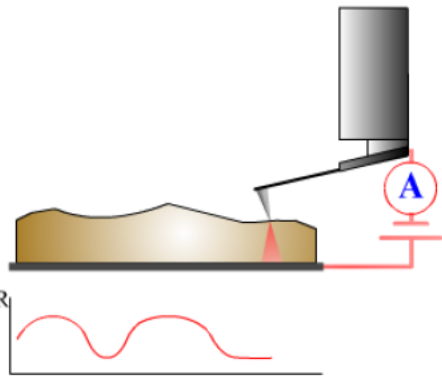
**Nekontaktní režim:**

**Tunneling AFM (TUNA)**

# Vodivostní AFM (CFM) Tunelující AFM (TUNA)

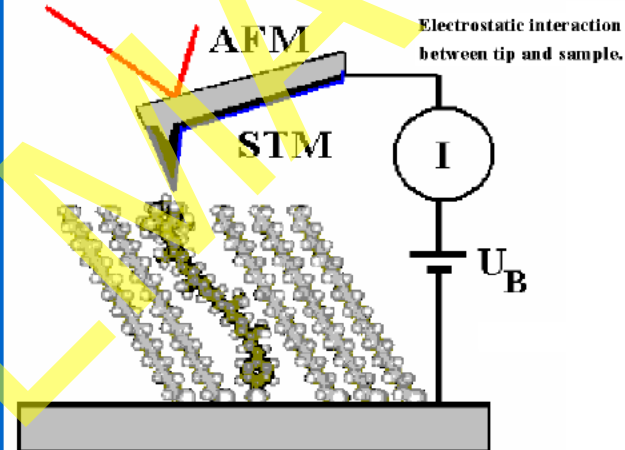
Spreading Resistance imaging

Constant Force mode



conductive tip  
(B-doped diamond, n-doped Si)

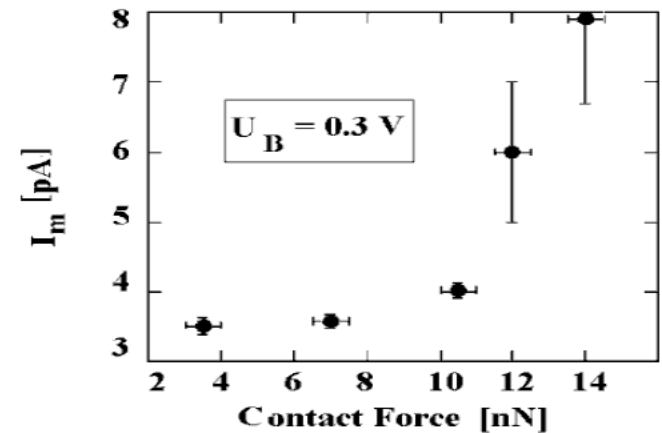
Copyright © NT-MDT, 2002



Carotenoid embedded in 1-docosaneithiol attached to Au.  
Current measured between biased Pt-coated AFM cantilever  
and Au substrate.

Maximum current ( $I_m$ ) vs. contact force.

[*J. Phys. Chem. B* 103 4006-4010 (1999)]



# Kontaktní tapping do nastaveného max. tlaku na hrot PeakForce Tapping QNM

Kompletní silová křivka je snímána v každém bodě skenovaného povrchu

Charakteristika:

- 3D topografie (kontaktní režim) při zvoleném max. tlaku na hrot
- zpětná vazba je nastavená na zvolený Peak Force (v kontaktu)
- Kvantitativní nanomechanická analýza povrchu

**Q**uantitative **N**anoscale **M**echanical analysis

Mapování nanomechanických vlastností povrchu

adheze

tuhost/ $Y_M$

deformabilita

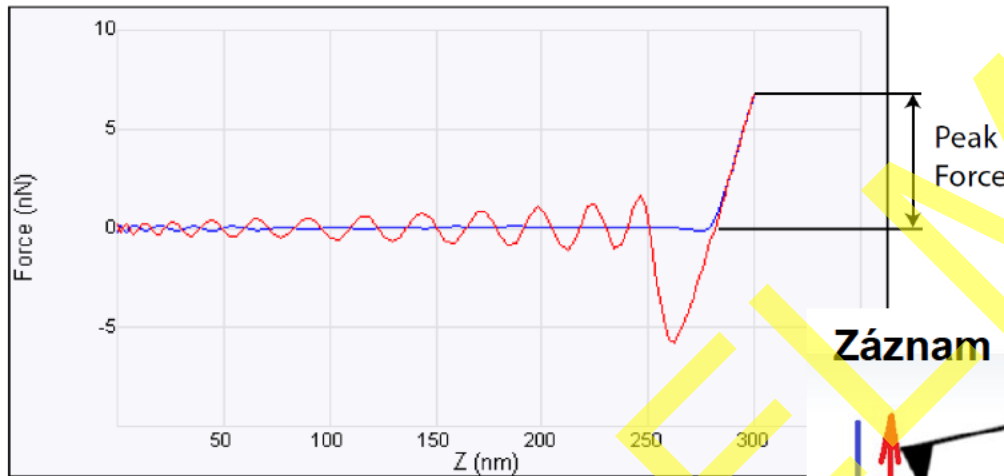
disipace

získaných simultánně z různých částí silové křivky.

Chybí laterální složka pohybu sondy (šetrnější k povrchu vzorku)

# AFM PFQNM – Peak Force Tapping

Figure 2.5f Force curve, Force vs. distance



Generuje kompletní silovou křivku  
v každém bodě skenování

Záznam silové křivky

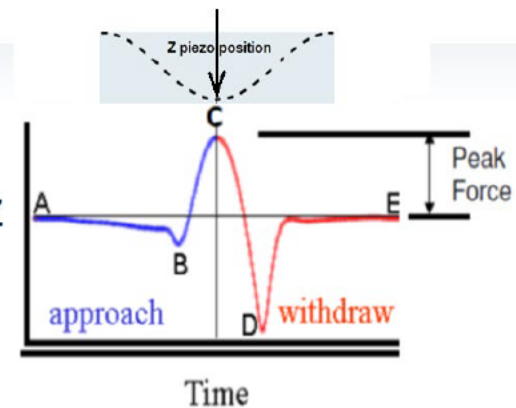
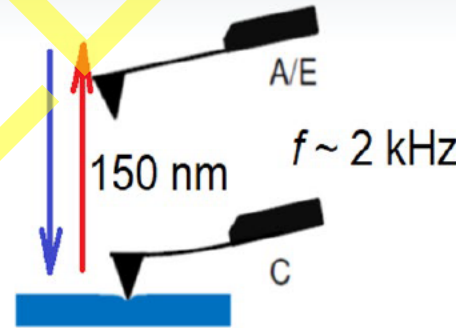
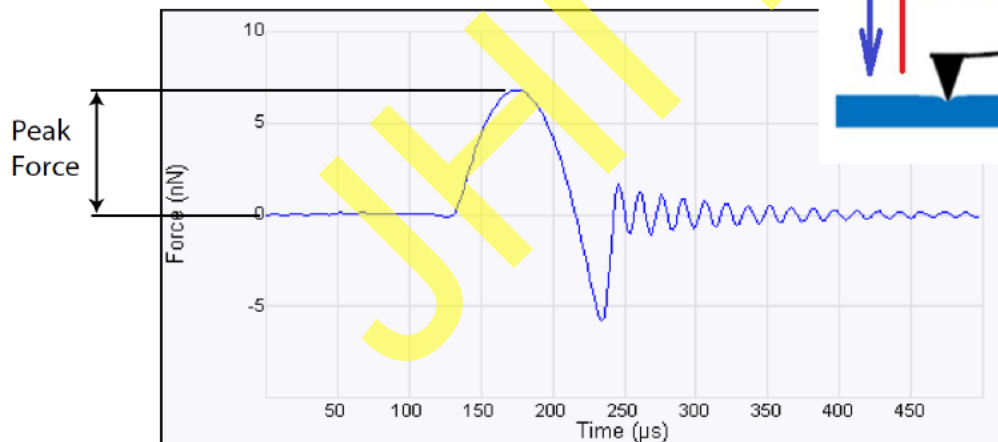


Figure 2.5e The "heartbeat," Force vs. Time



# AFM PFQNM –interpretace oblastí silové křivky: Deformace

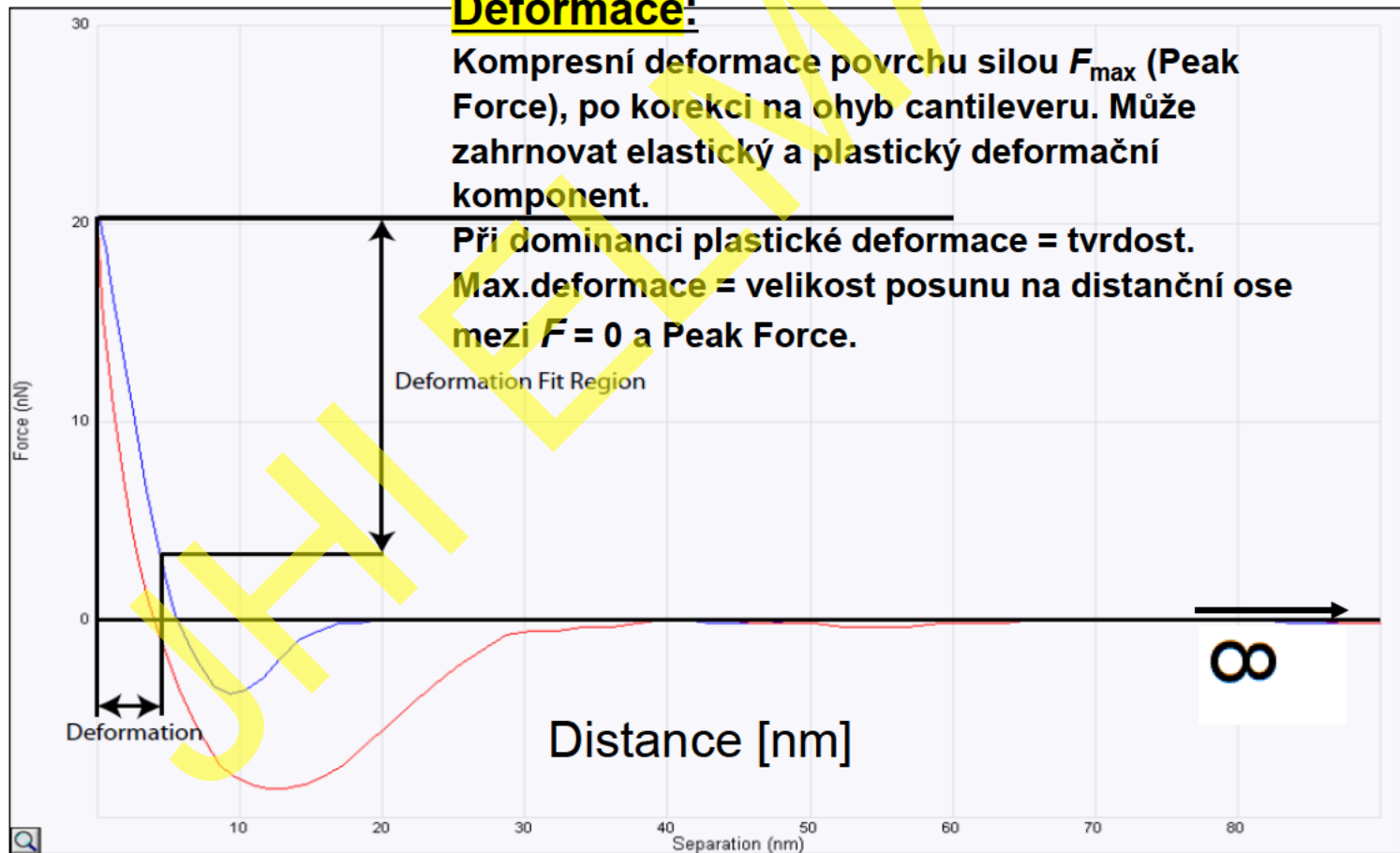
Figure 2.5j Deformation

## Deformace:

Kompresní deformace povrchu silou  $F_{\max}$  (Peak Force), po korekci na ohyb cantileveru. Může zahrnovat elastický a plastický deformační komponent.

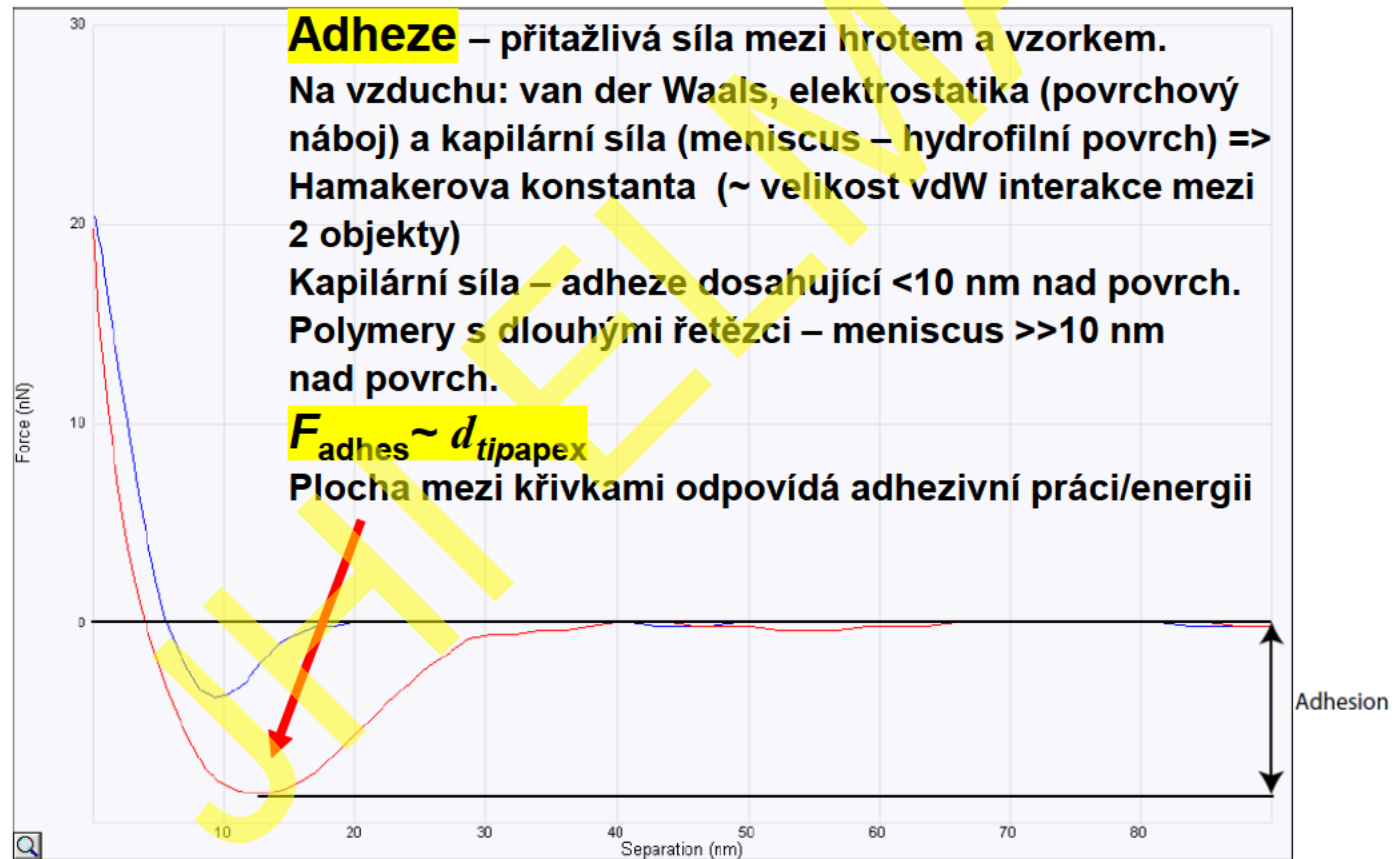
Při dominanci plastické deformace = tvrdost.

Max.deformace = velikost posunu na distanční ose mezi  $F = 0$  a Peak Force.



# AFM PFQNM – interpretace oblastí silové křivky: Adheze

Figure 2.5c Adhesion on a PS+LDPE blend

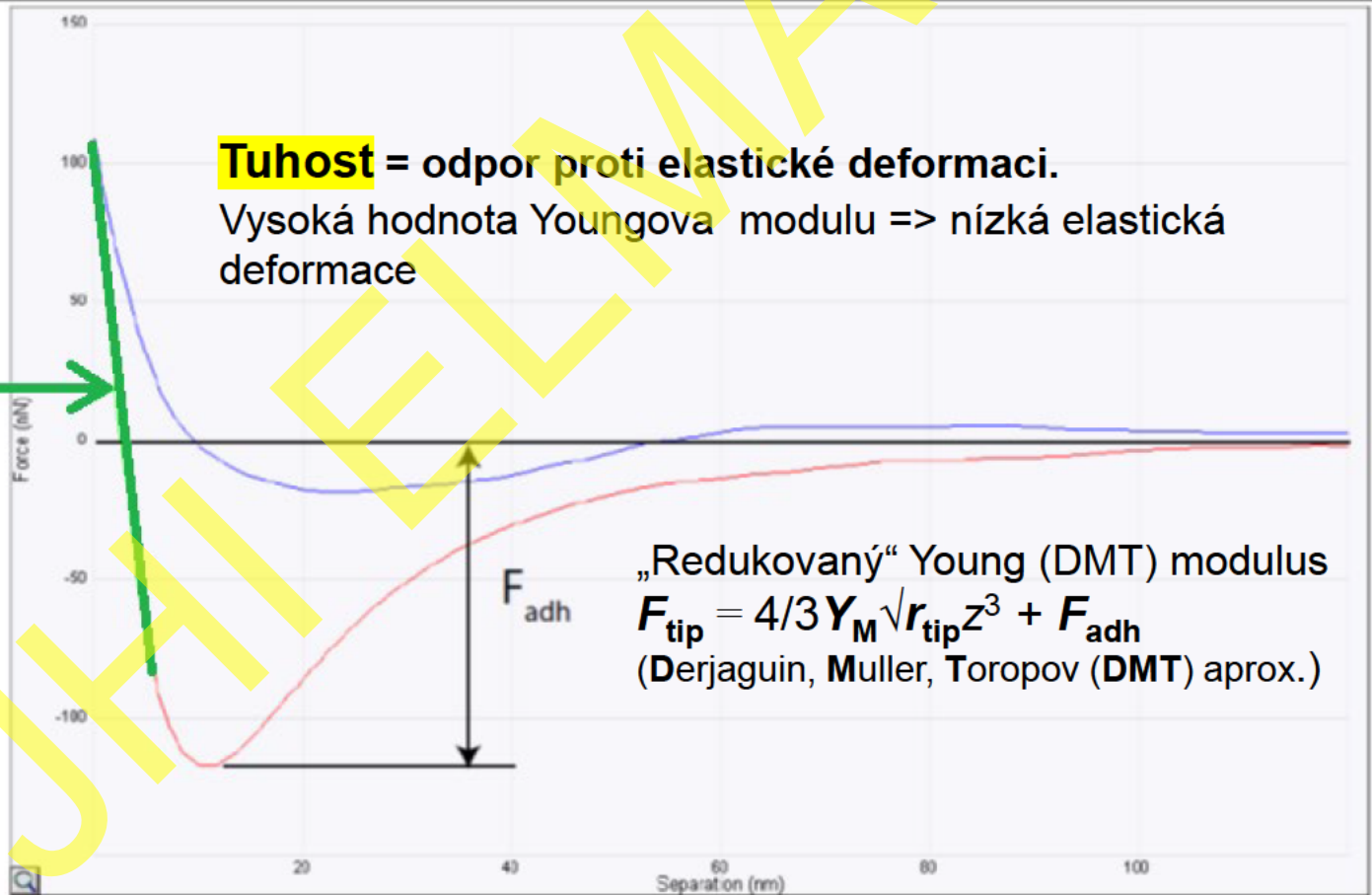


# AFM PFQNM –interpretace oblastí silové křivky: Tuhost ( $Y_M$ /DMT)

**Tuhost** = odpor proti elastické deformaci.

Vysoká hodnota Youngova modulu => nízká elastická deformace

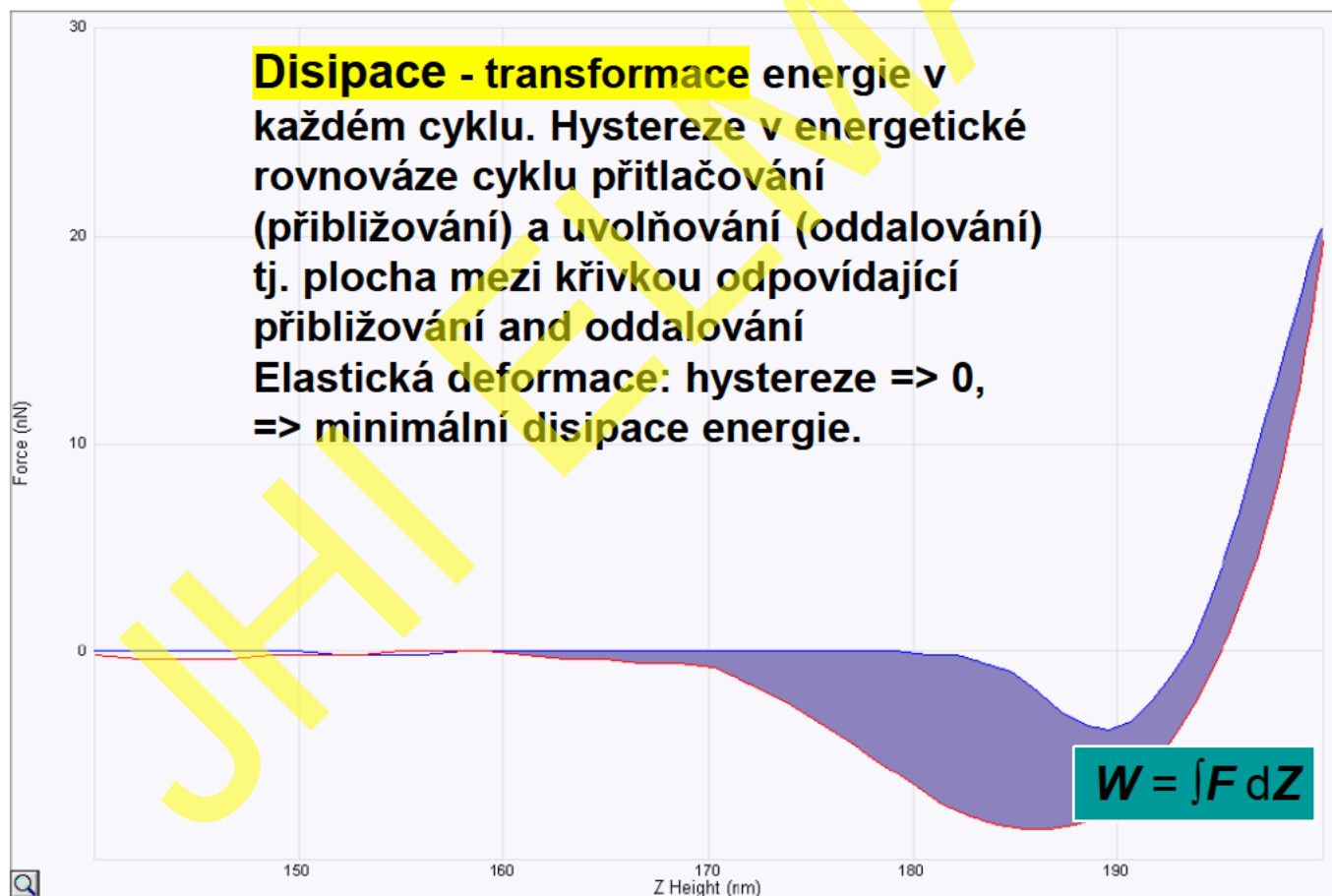
DMT modulus  
fit region

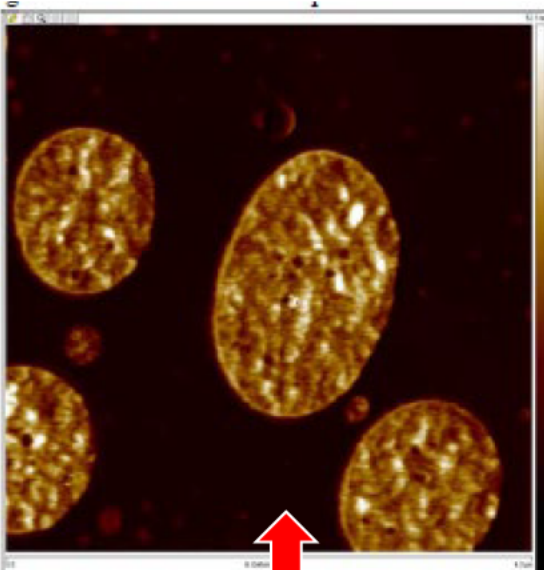


„Redukovaný“ Young (DMT) modulus  
 $F_{tip} = 4/3 Y_M \sqrt{r_{tip}} z^3 + F_{adh}$   
(Derjaguin, Muller, Toropov (DMT) aprox.)

## AFM PFQNM – interpretace oblastí silové křivky: Disipace

Figure 2.5h Dissipation (shaded area) in a polystyrene (PS) and Low-density polyethylene (LPDE) blend

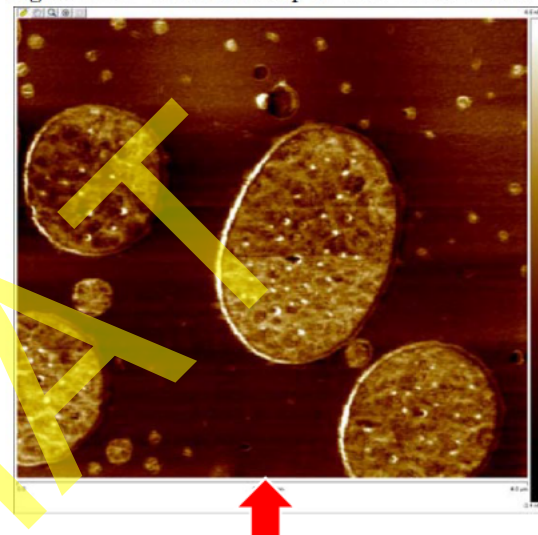




Kompozit PS/LDPE  
( $Y_{PS} \sim 3 \text{ GPa} / Y_{LDPE} \sim 0.3 \text{ GPa}$ )

AFM PFQNM -  
interpretace  
silové křivky

Figure 2.5d Adhesion map of a PS+LDPE blend



Deformace

Dissipace

Adheze

Tuhost ( $Y_M$ , DMT-approx.)

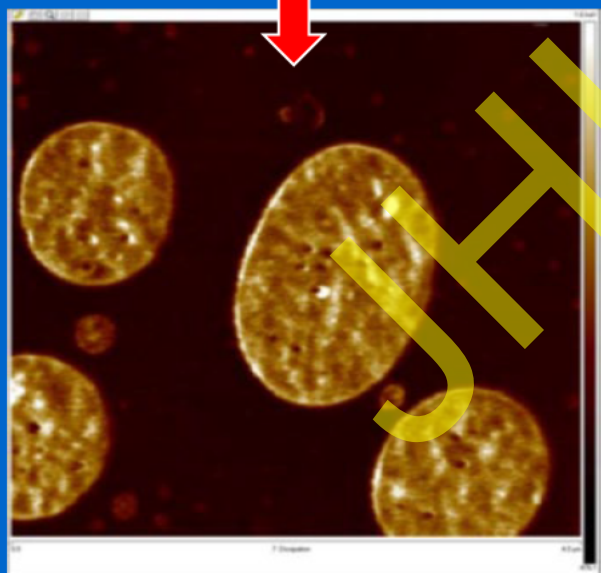
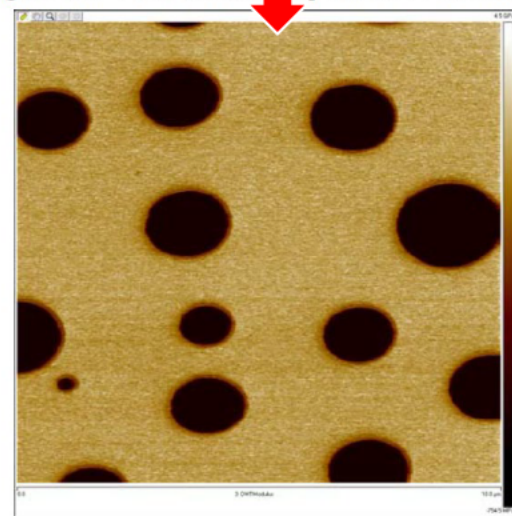
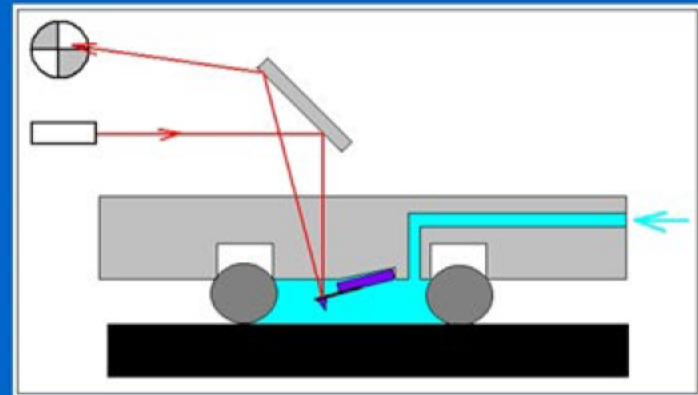
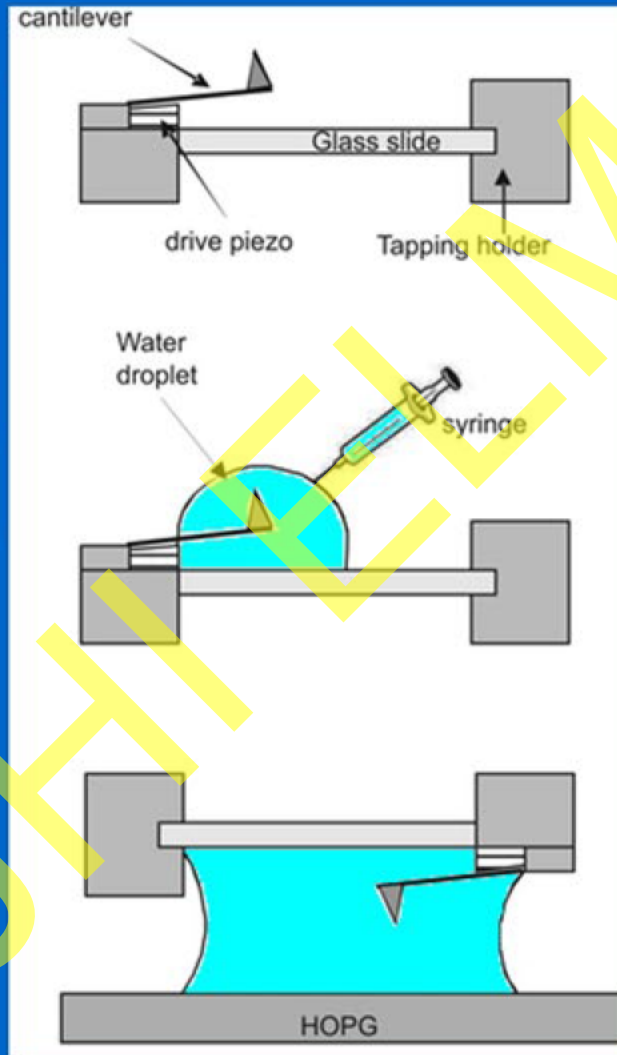
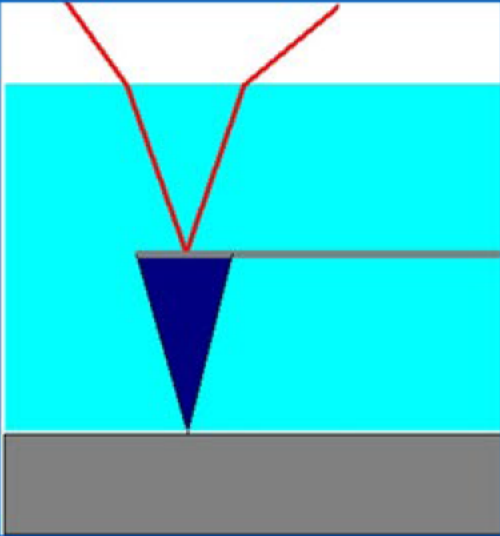


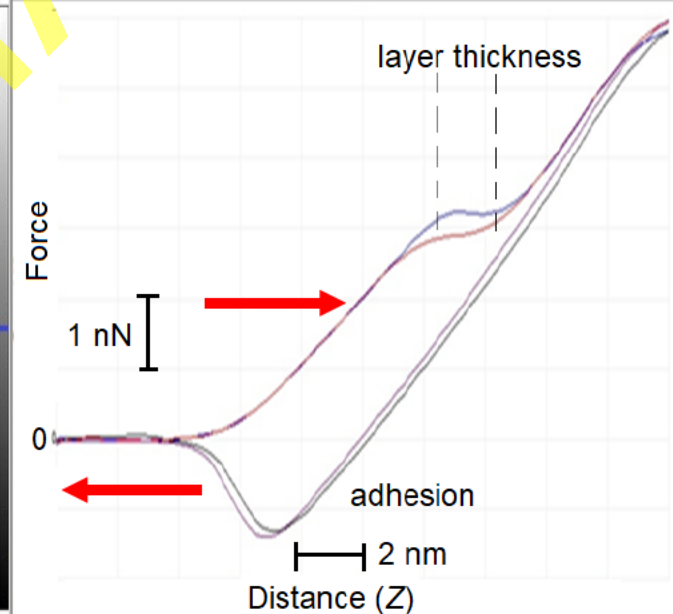
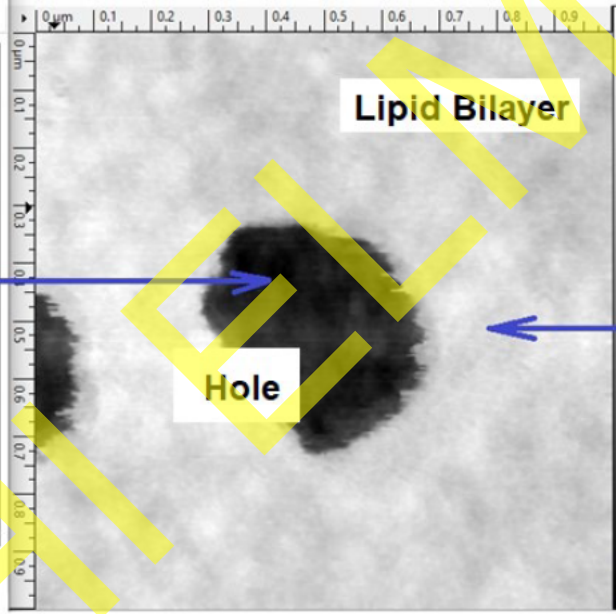
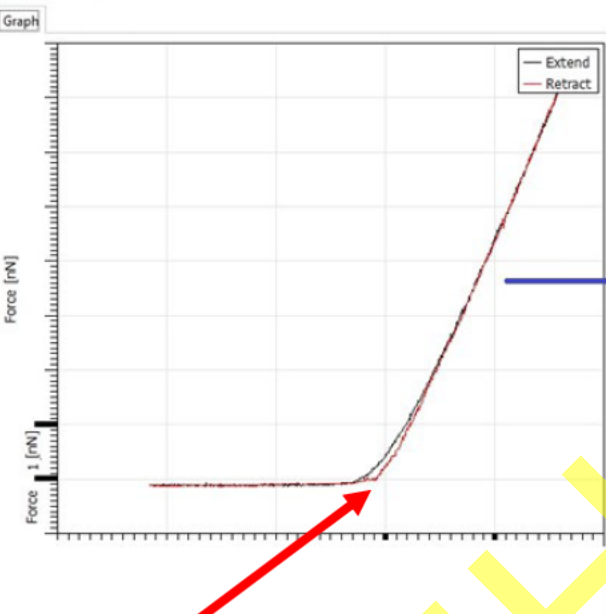
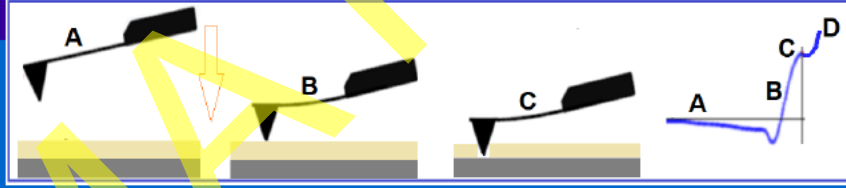
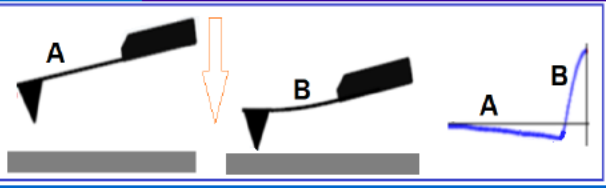
Figure 2.5b DMT Modulus map of a PS+LDPE blend



# AFM v kapalinách



# AFM PFQNM - interpretace oblastí silové křivky: Měření tloušťky měkkých vrstev

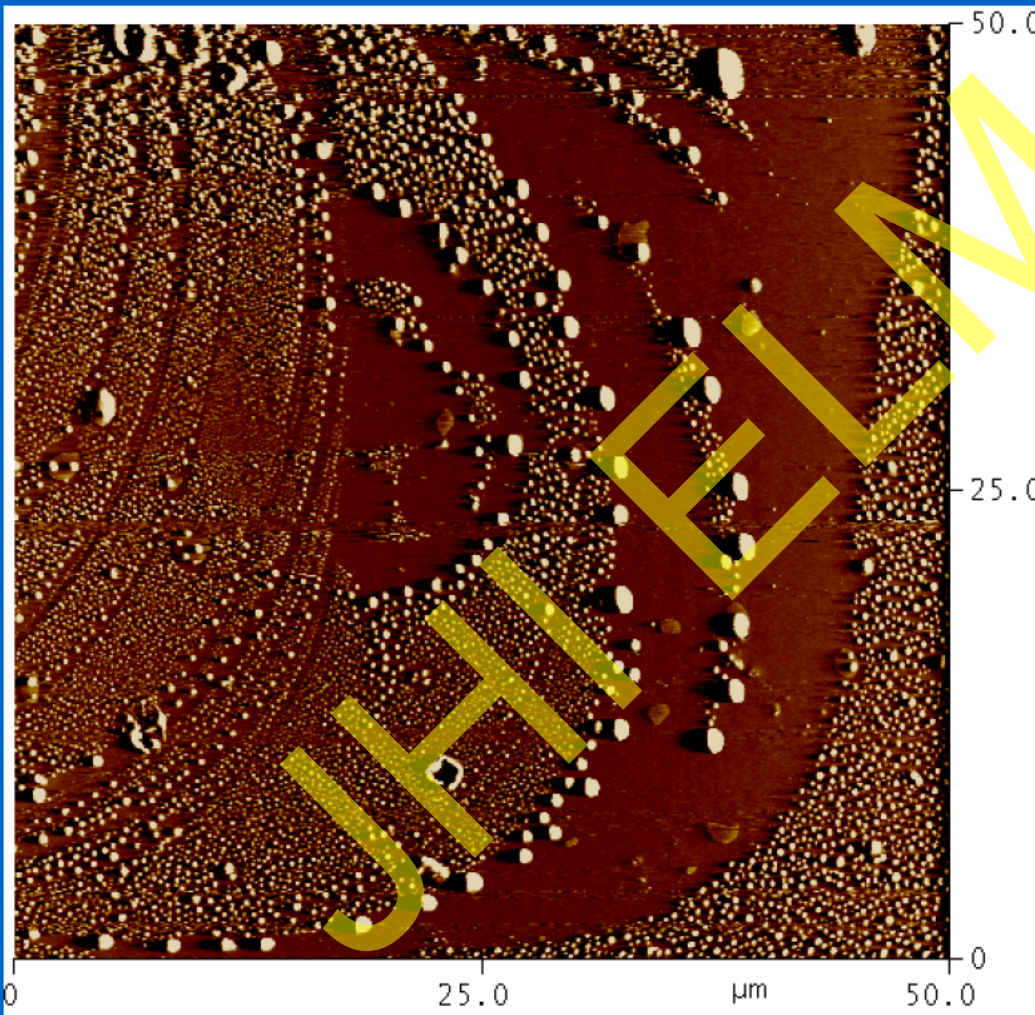


Žádná adheze na čistém Si-waferu (ve vodě)

Lipidová dvojvrstva (LBL) na Si-waferu ve vodním prostředí – prodleva na stoupající části silové křivky=>kompresce dvojvrstvy, odpor při průniku do dvojvrstvy (PFQNM)

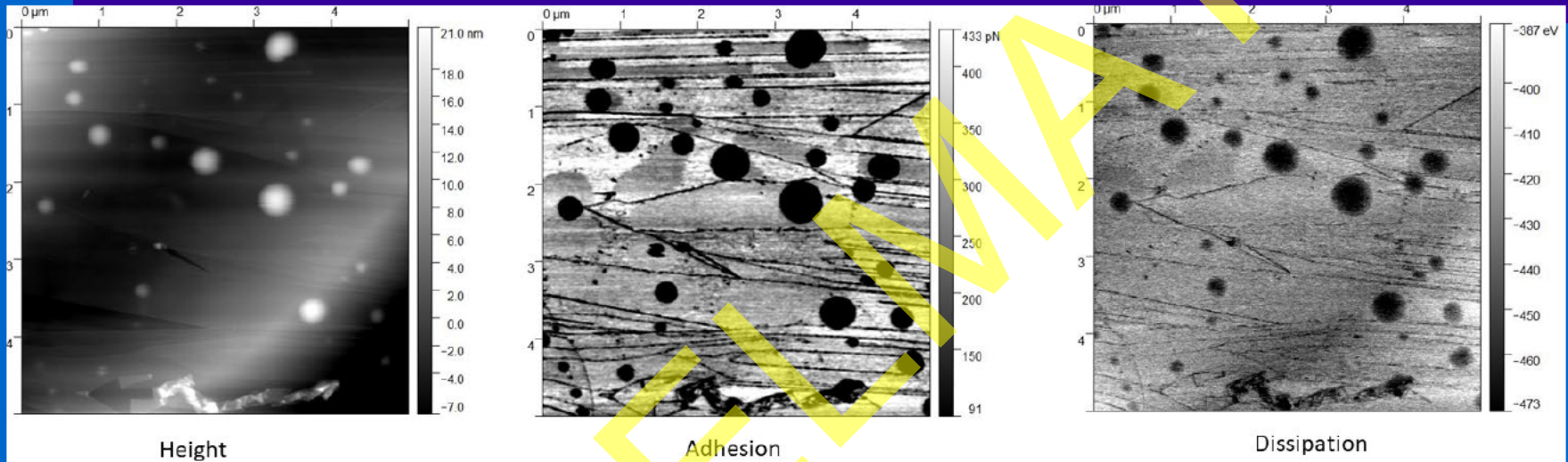
Ref.: Lopez Mora study on LBL

# AFM zobrazení “nehmotných” nano-objektů: Plynové nanobubliny na ponořených površích

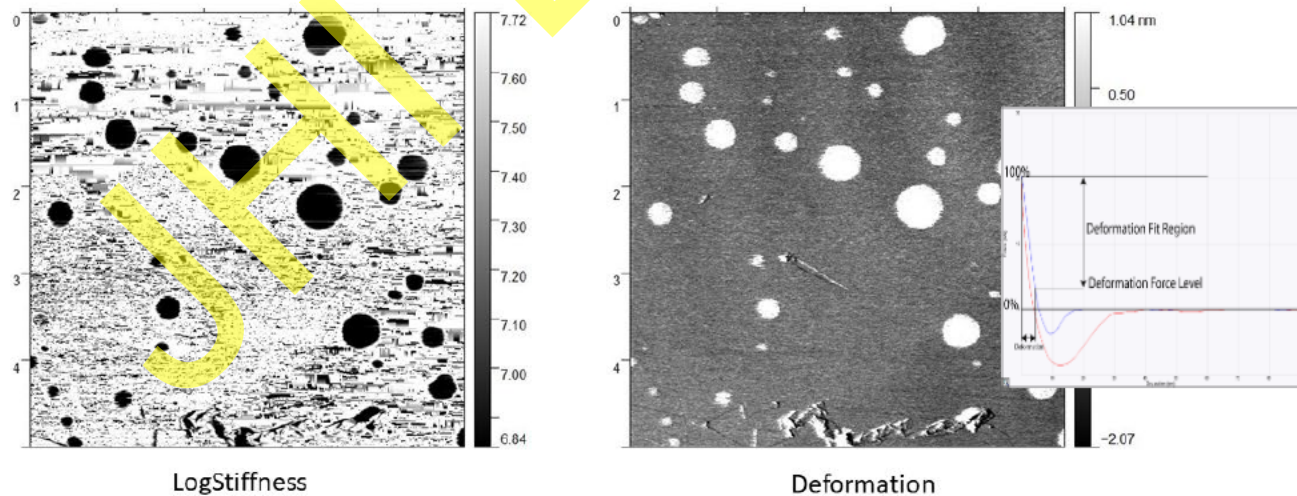


In-situ AFM *tapping*, zobrazení v amplitudovém režimu nanobublin na povrchu HOPG ponořeném ve vodě (Hydrofilizovaný hrot a cantilever).

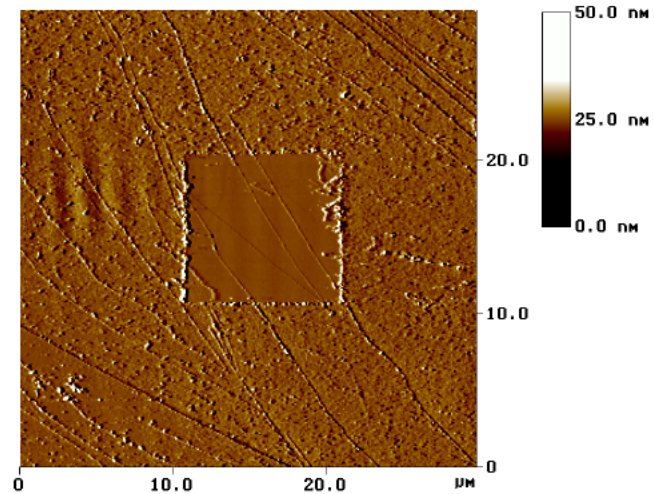
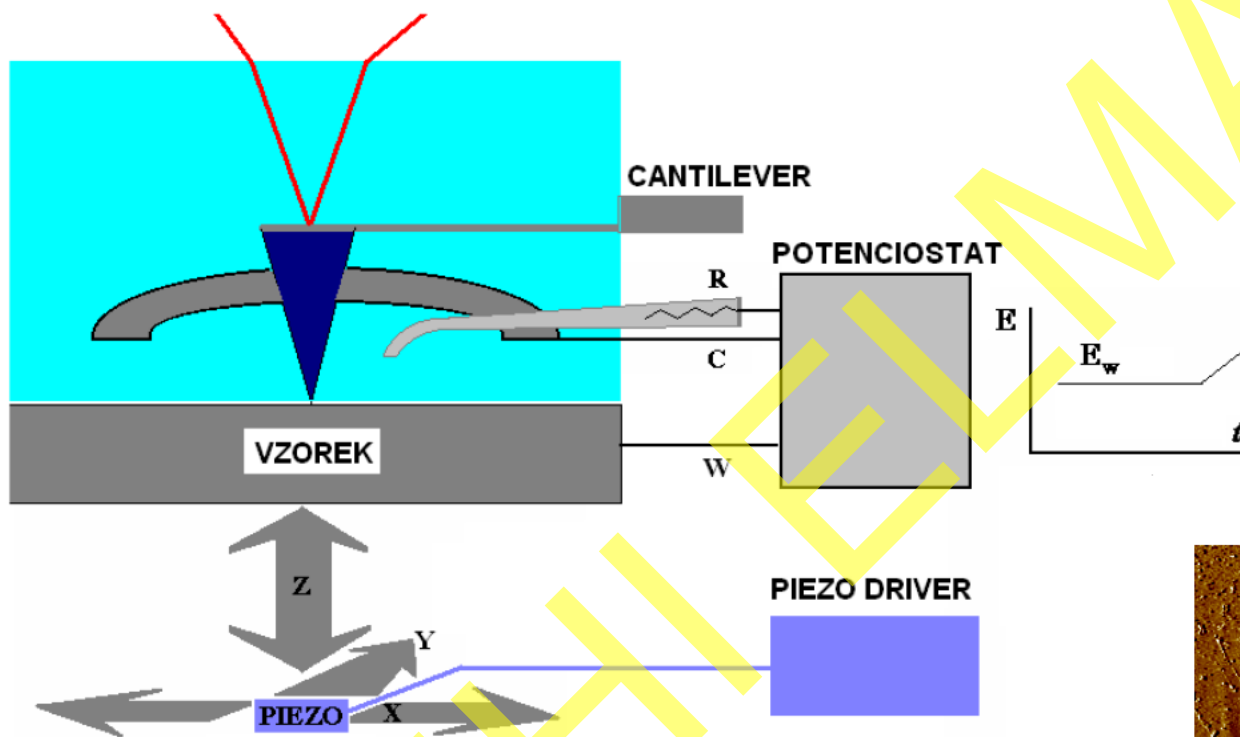
# AFM-PFQNM - interpretace oblastí silové křivky: Identifikace povrchových plynových nanodomén



Plynné nanodomény na povrchu ponořeném ve vodě (hydrofilizovaný hrot)

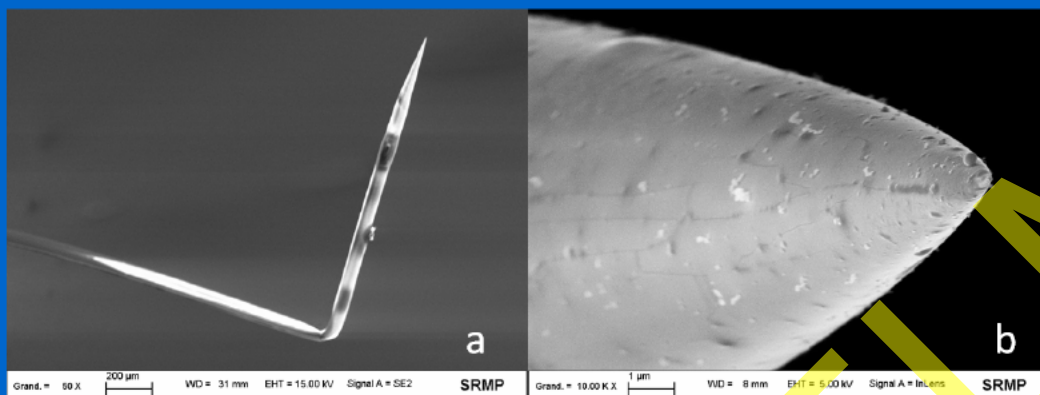


# In-situ AFM zobrazení v elektrochemickém experimentu

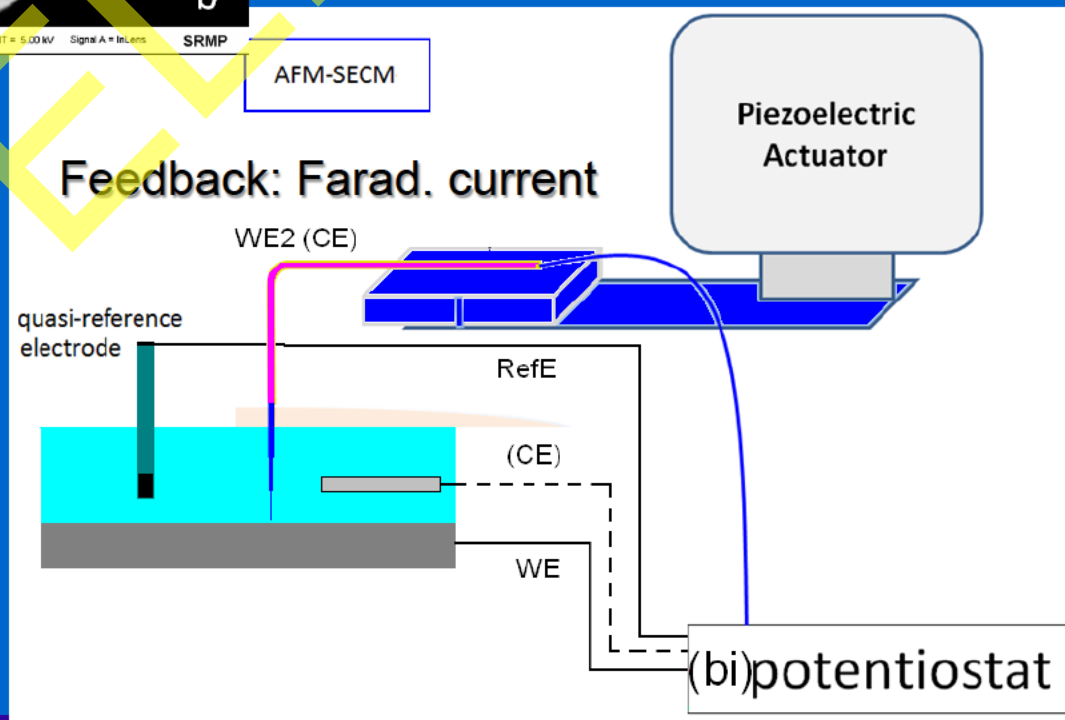


Cu deposit on HOPG basal plane removed by SPM tip

# AFM ve Skenující Elektrochemické Mikroskopii (SECM)

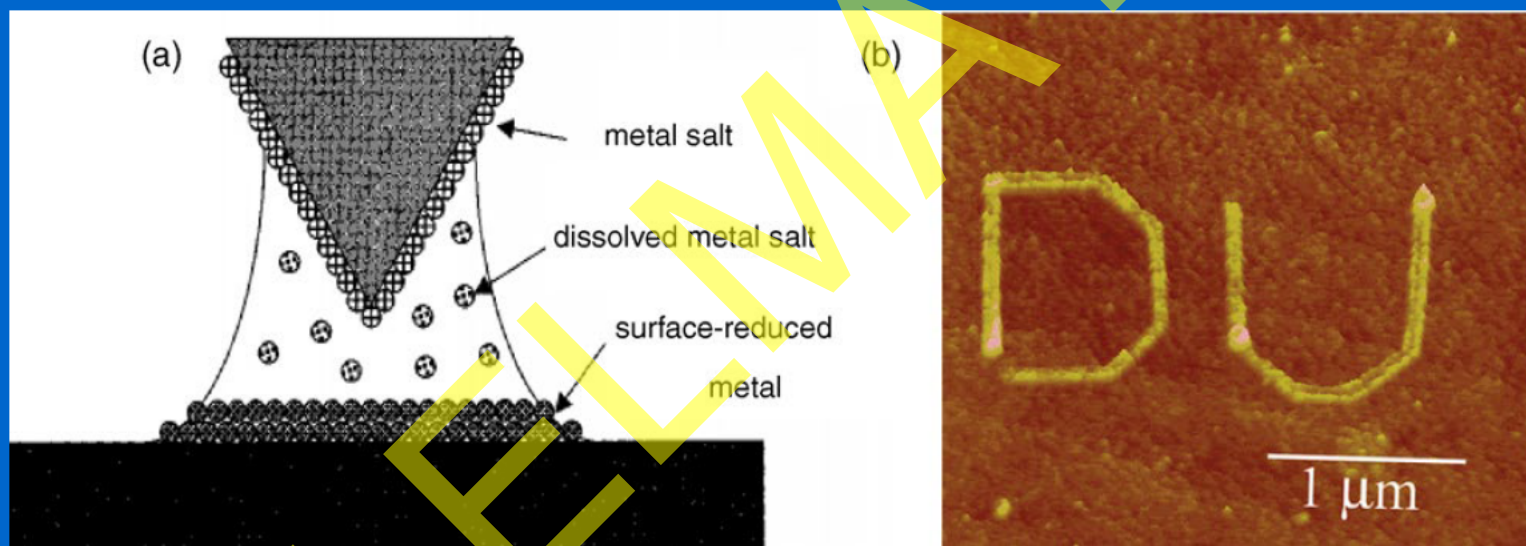


AFM-SECM hrot/elektroda izolovaná elektroforetickým povlakem, hrot  $r \sim 130$  nm



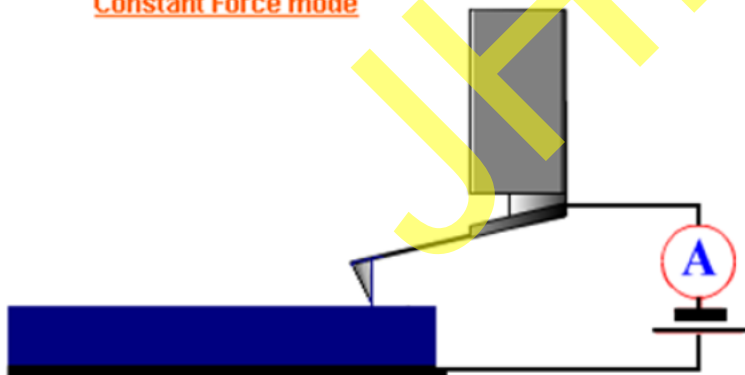
# AFM v elektrolitografii

## elektrodepozice kovu z kapky roztoku jeho soli pomocí hrotu AFM

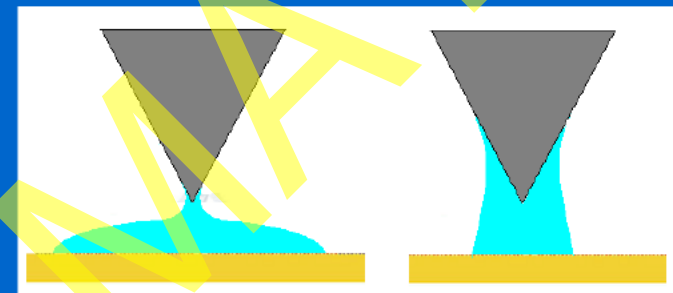
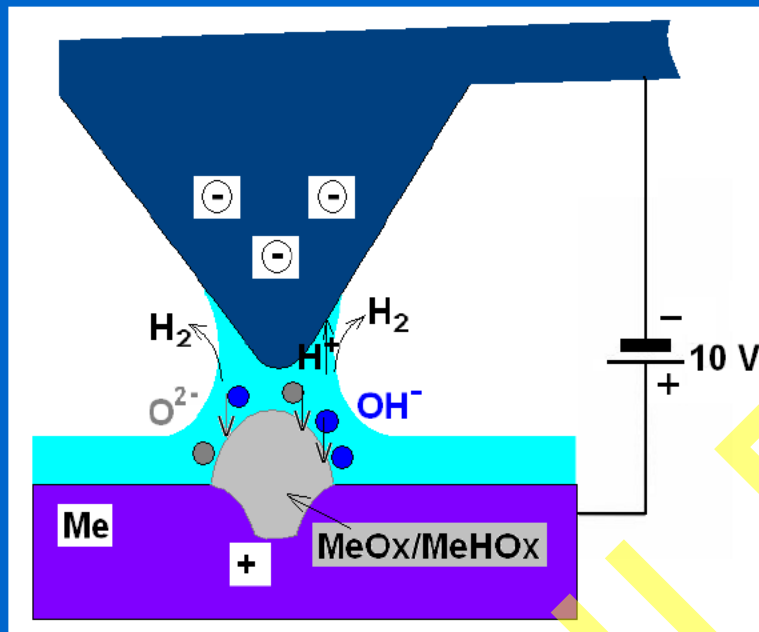


Au elektrodepozice: konverze  $\text{Au(III)}$  (inkoust)  $\Rightarrow$   $\text{Au(0)}$   
2-elektrodový systém

Constant Force mode



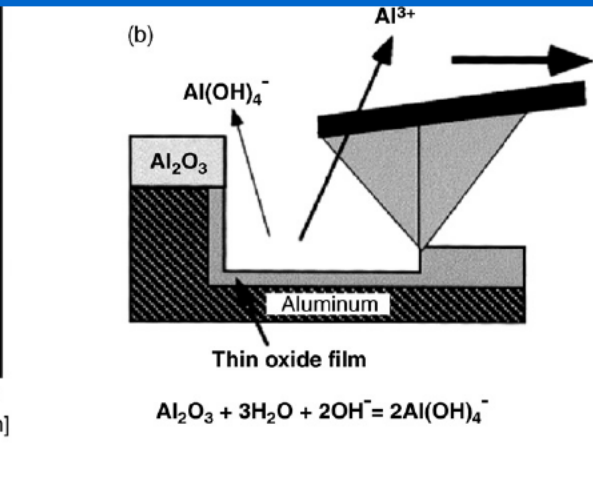
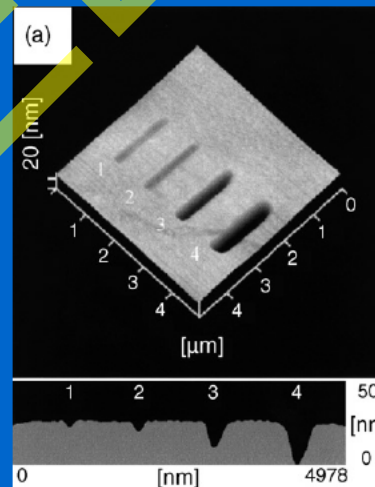
# ECAFM/litografie: lokální elektrochemická depozice/rozpuštění vrstev oxidu pomocí hrotu AFM



Meniscus vody na hydrofilním a hydrofobním substrátu

Intenzita pole  $10^7 \text{ V/cm} \Rightarrow$   
 Disociace  $\text{H}_2\text{O} \Rightarrow \text{OH}^- + \text{H}^+$

2-elektrodový systém



# AFM – Semikontaktní režim (tapping)

Akustic./mgt. buzení  
oscilací cantileveru

Mechanický oscilátor  
oscilace v rezonanci

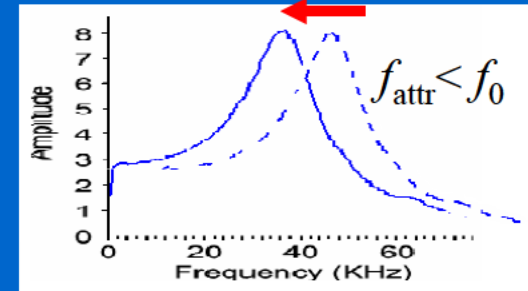
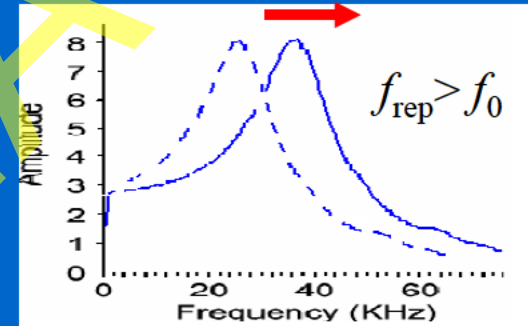
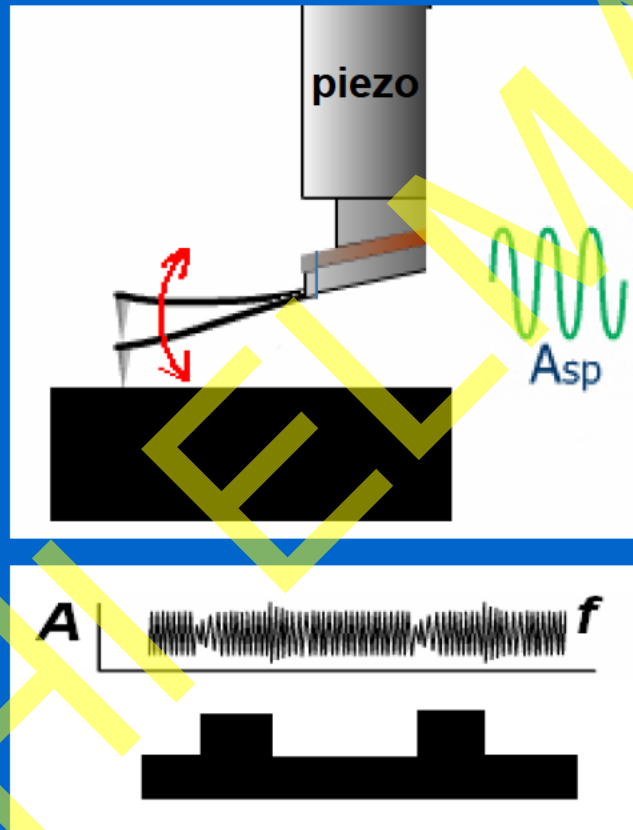
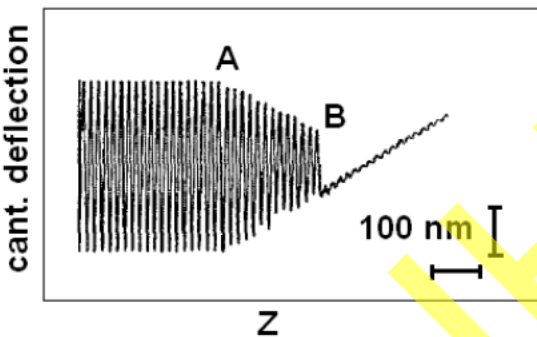
vstupní parametry:

$f_{rez}$   $A_{sp}$  ( $\sim 20$  nm)

Výstup:

$A$ ,  $\Delta f$ ,  $\Delta\theta$ ,  $d$  (deflex.)

"V" cantilever ( $k = 0.58$  N/m)



$$m \frac{d^2 z}{dt^2} = -kz - (m\omega_0/Q) \frac{dz}{dt} + F_{tip-sample} + F_{drive} \cos \omega t$$

Hook

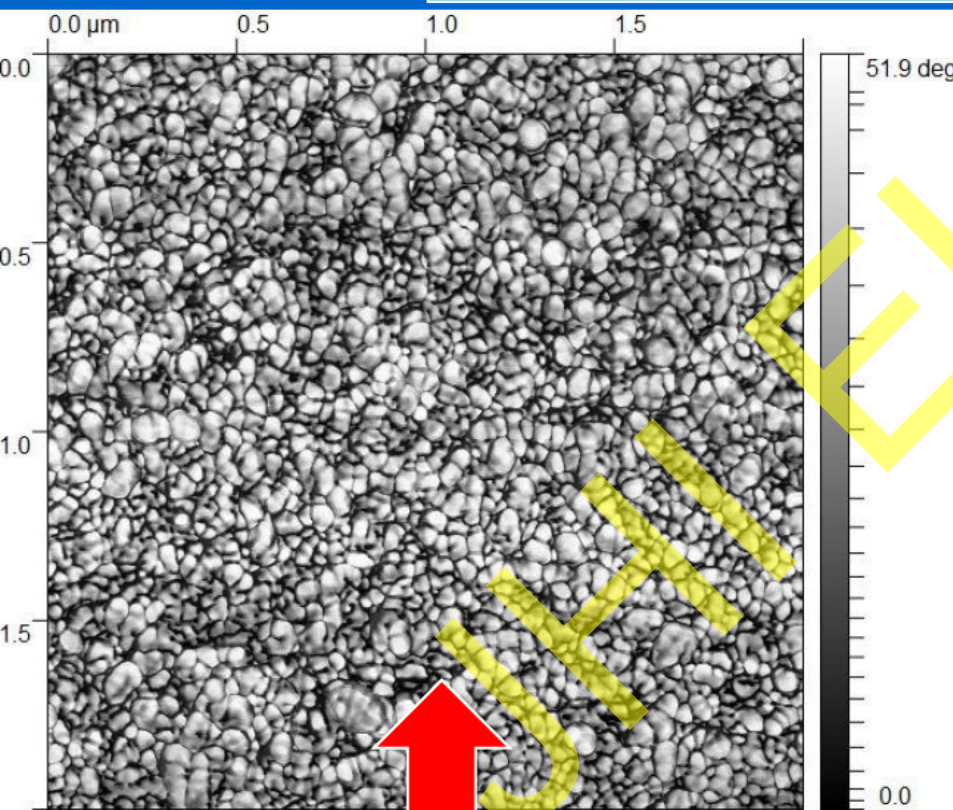
Disipace  
(tlumení)

Interakce  
hrot-vzorek

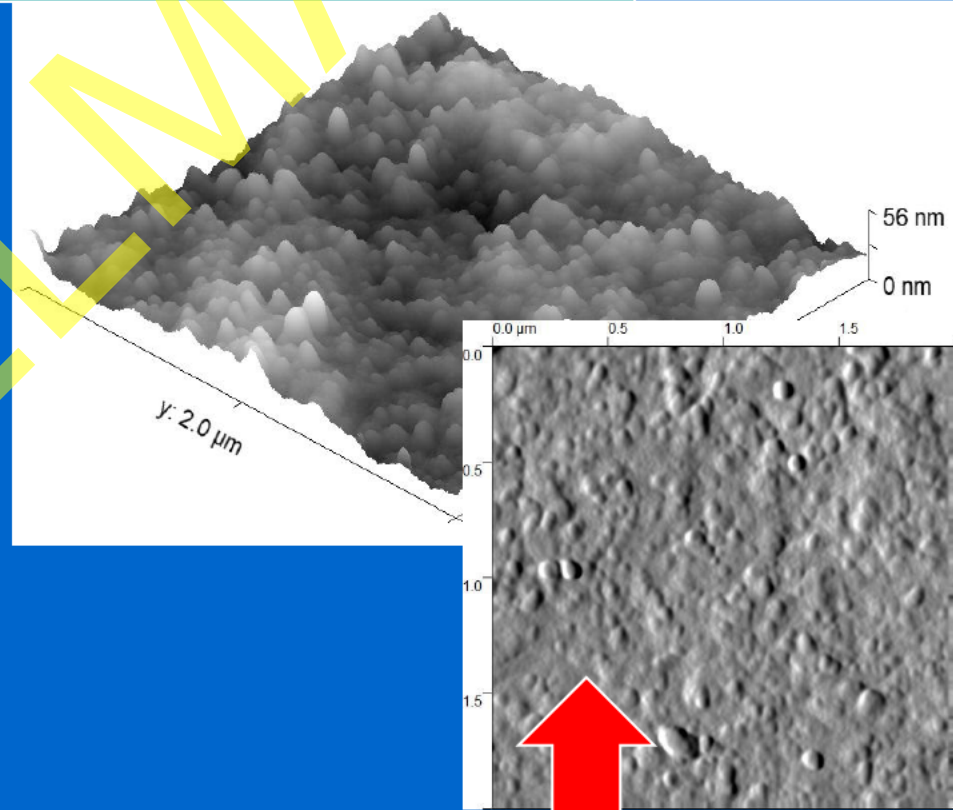
$$\omega_0 = \sqrt{k/m}$$

# Semikontaktní režim (tapping) - fázové zobrazení

Zdůrazňuje hranice (nano)struktur s minimálním ovlivněním výškovými fluktuacemi

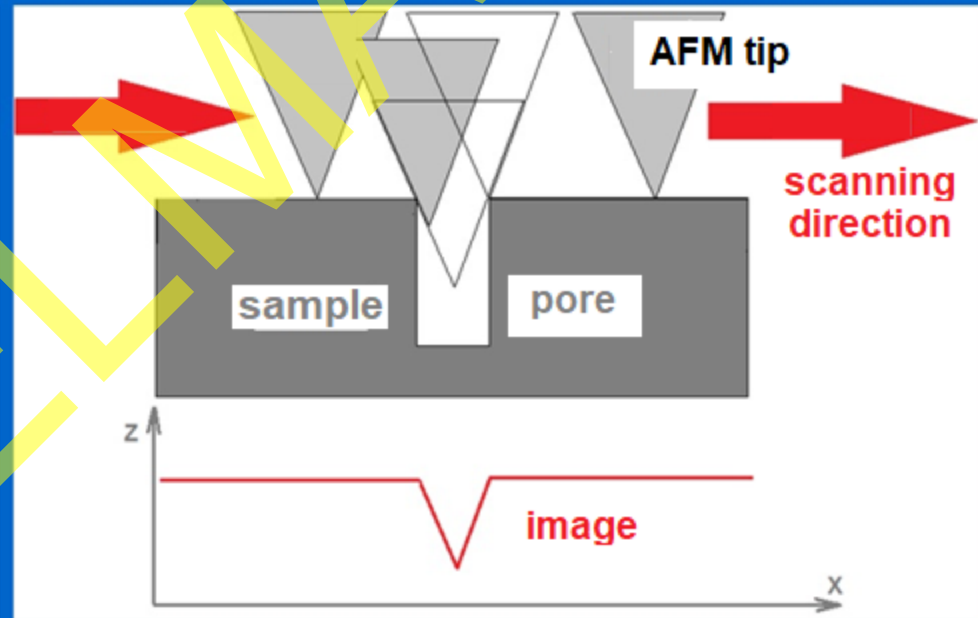
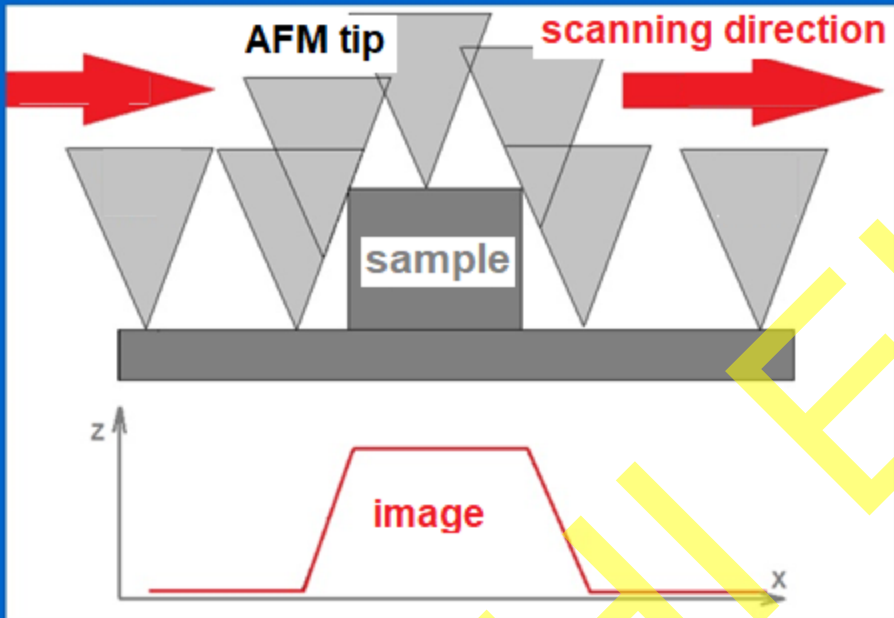


Nanozrna  $ZrO_2$  zobrazená AFM v tapping-fázovém režimu

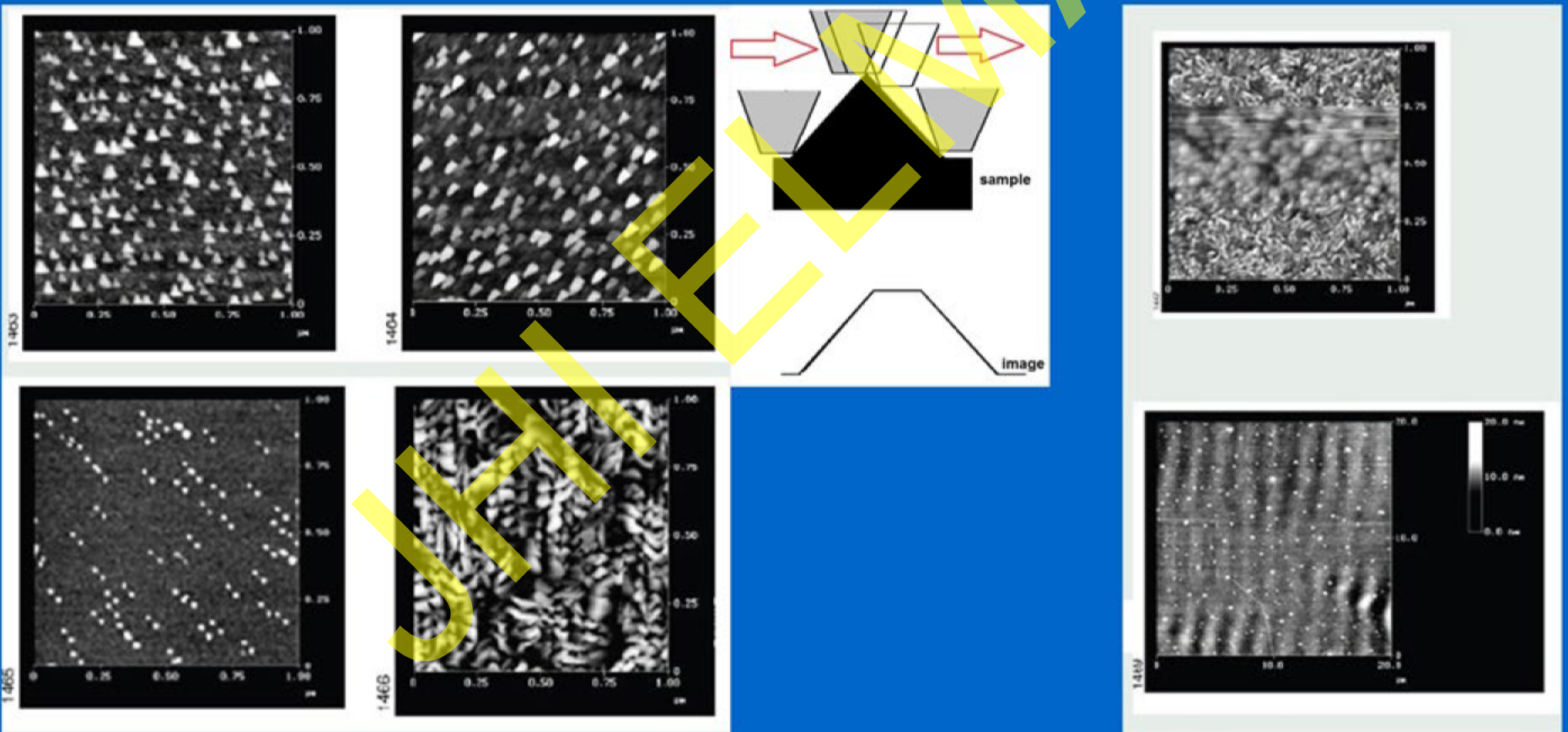


Identická oblast zobrazená v 3D topografii a v amplitudovém režimu (pohled v ploše)

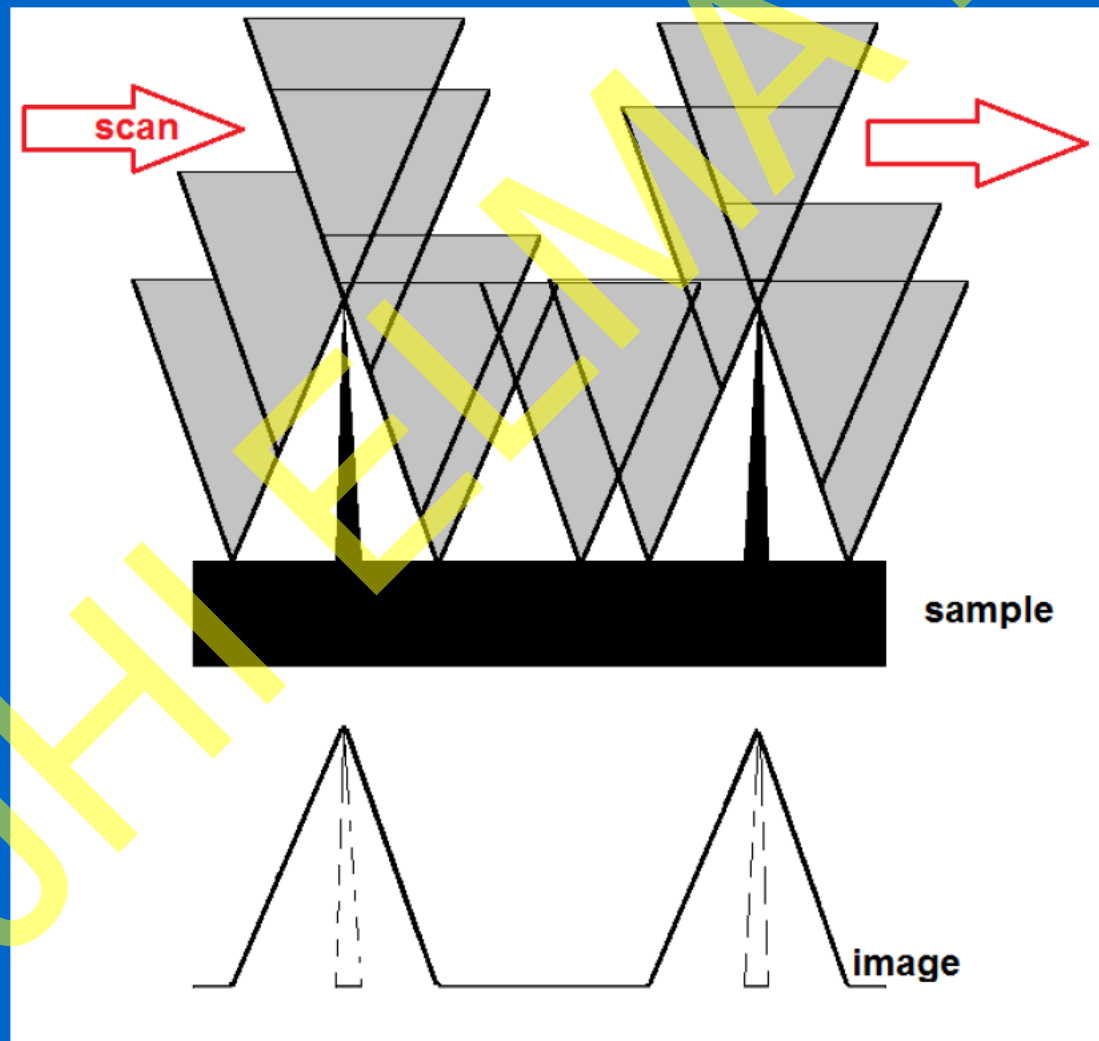
# AFM artefakty



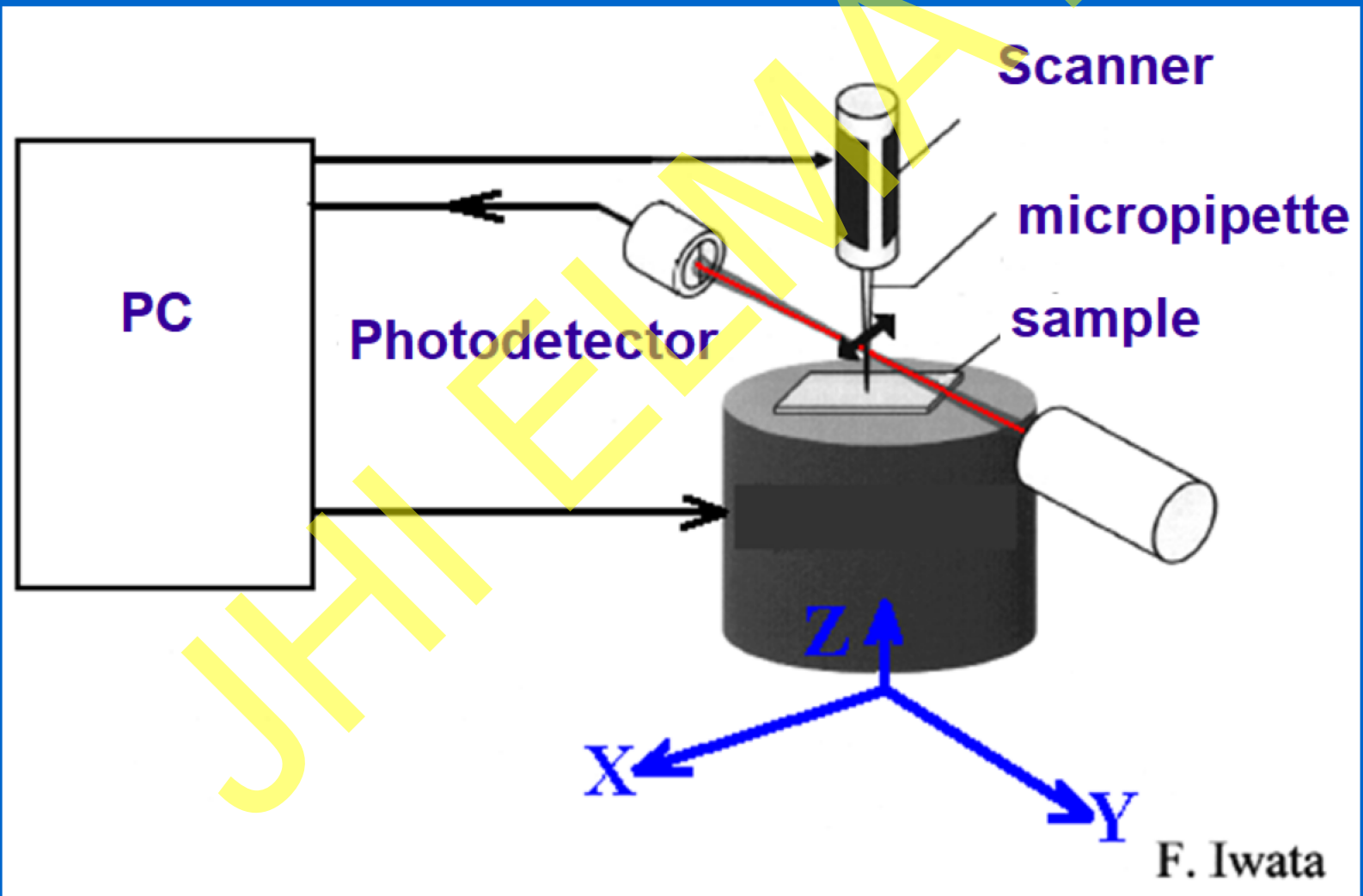
# AFM artefakty



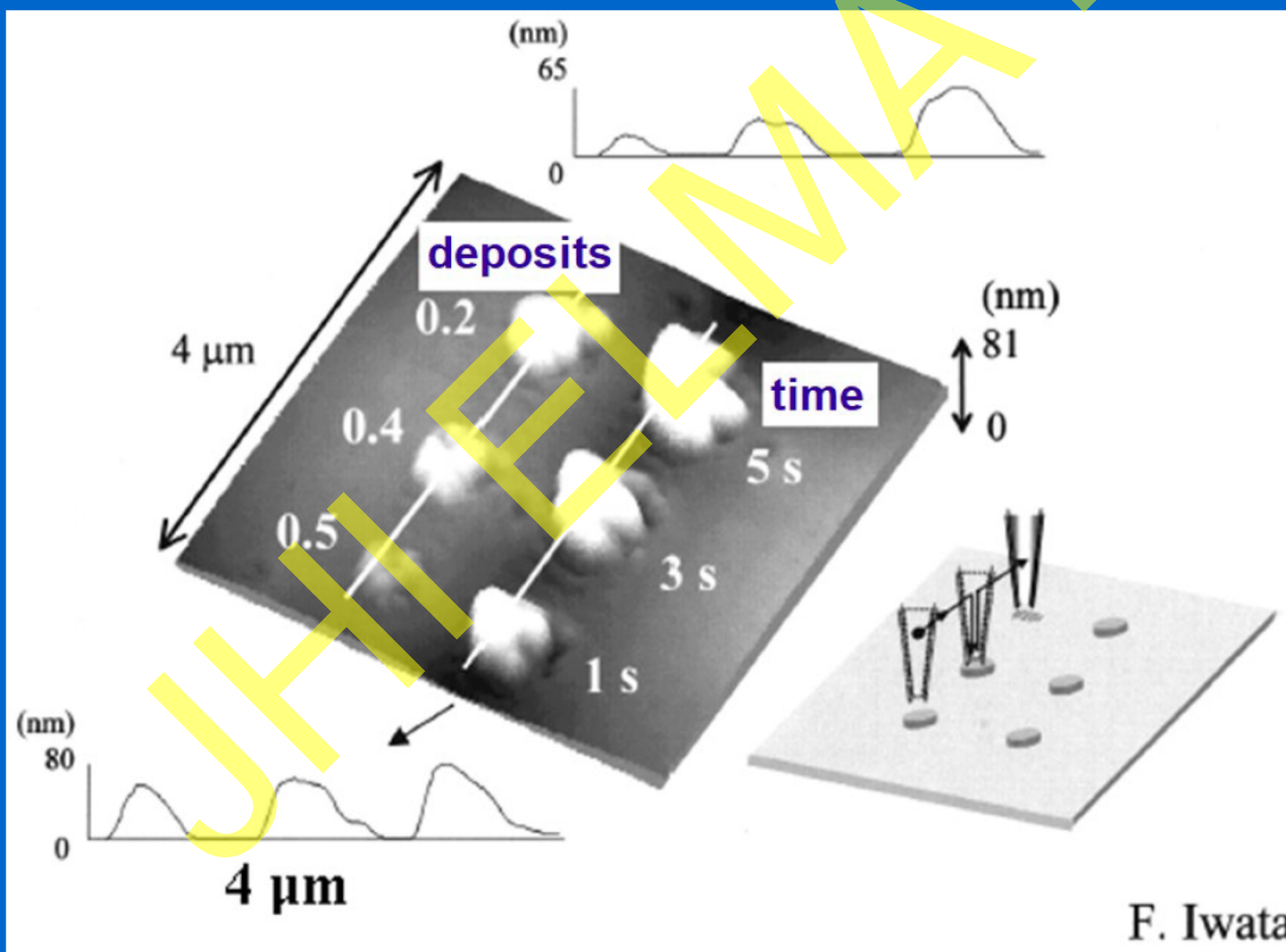
## AFM artefakty: Zobrazení AFM hrotu



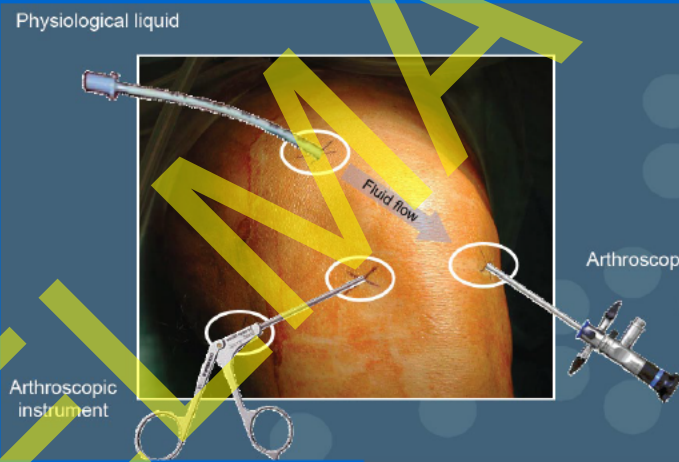
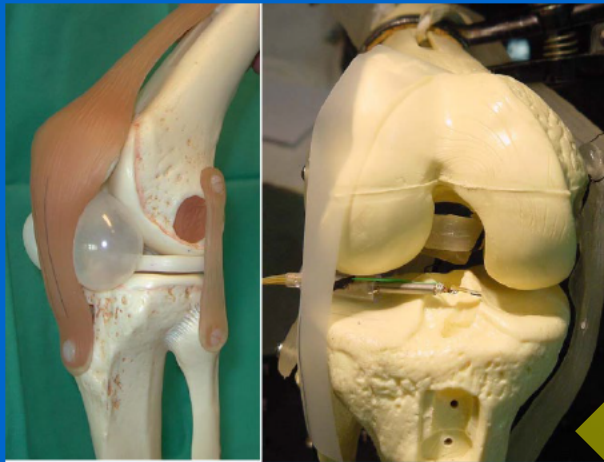
# Speciality: Duální funkce mikropipety: AFM skenující hrot a mikrodávkoč



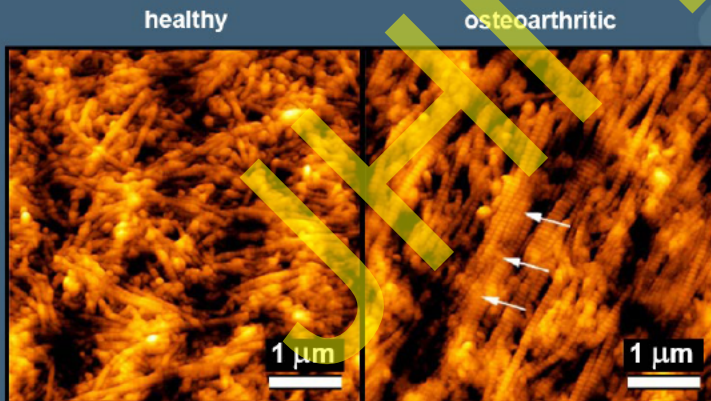
# AFM nano-litografie a zobrazení skenující mikropipetou



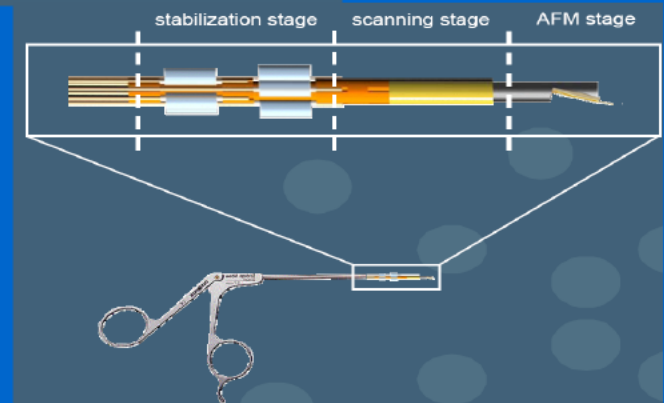
# AFM *in vivo* – skenující endoskop



## Diagnosing cartilage diseases at an early stage



M. Stolz *et al.*, *Biophys. J.* 2004; 86 3269-3283



Institute of Microtechnology  
University of Neuchâtel

R. Imer  
T. Akiyama  
N.F. de Rooij  
U. Staufier

M.E. Müller Institute (MSB)  
University of Basel

M. Stolz  
U. Aebi



Ústav fyzikální chemie J. Heyrovského, ČAV,  
Praha 8, Dolejškova 3  
Odd. Elektrochemických materiálů



<http://www.jh-inst.cas.cz/~janda>  
pavel.janda@jh-inst.cas.cz



# JHHI ELMAT

