



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

# Mikroskopie rastrovací sondou I

## 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)

# Rozdělení mikroskopických metod podle rozlišení

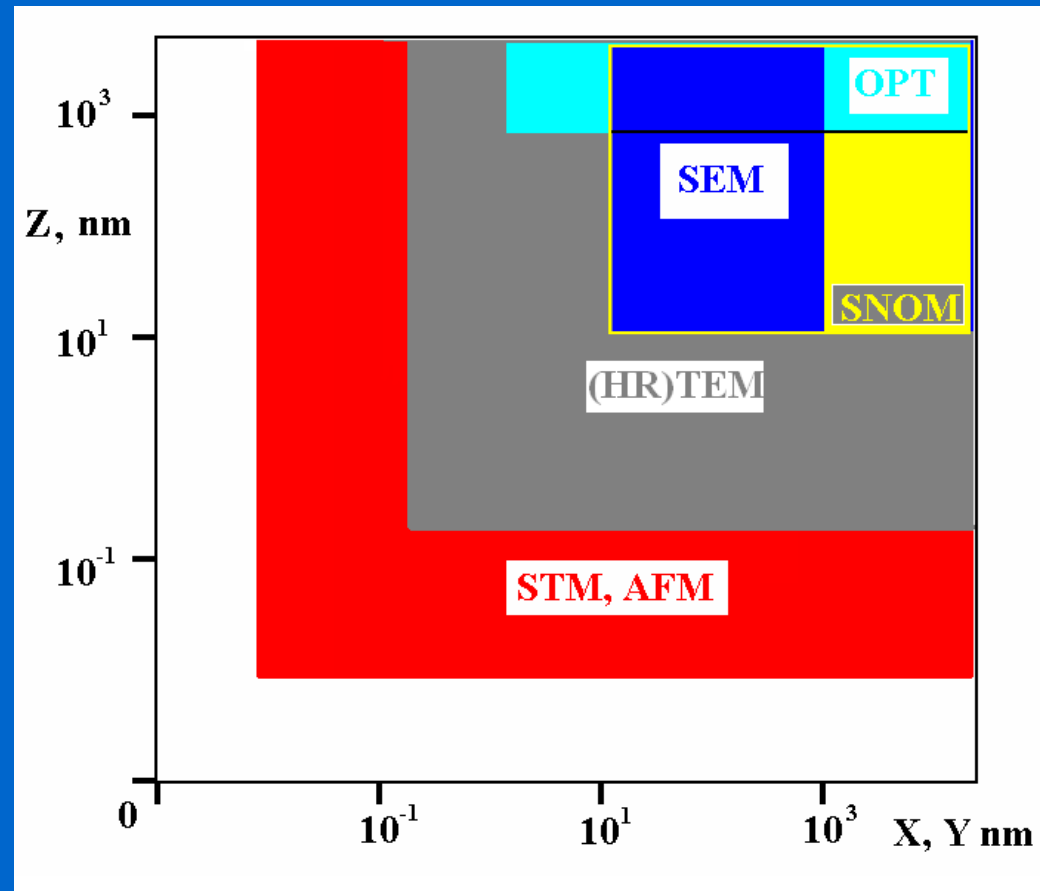
**OPT:** optická mikroskopie

**SNOM:** mikroskopie blízkého pole

**SEM:** elektron.rastr.mikroskopie

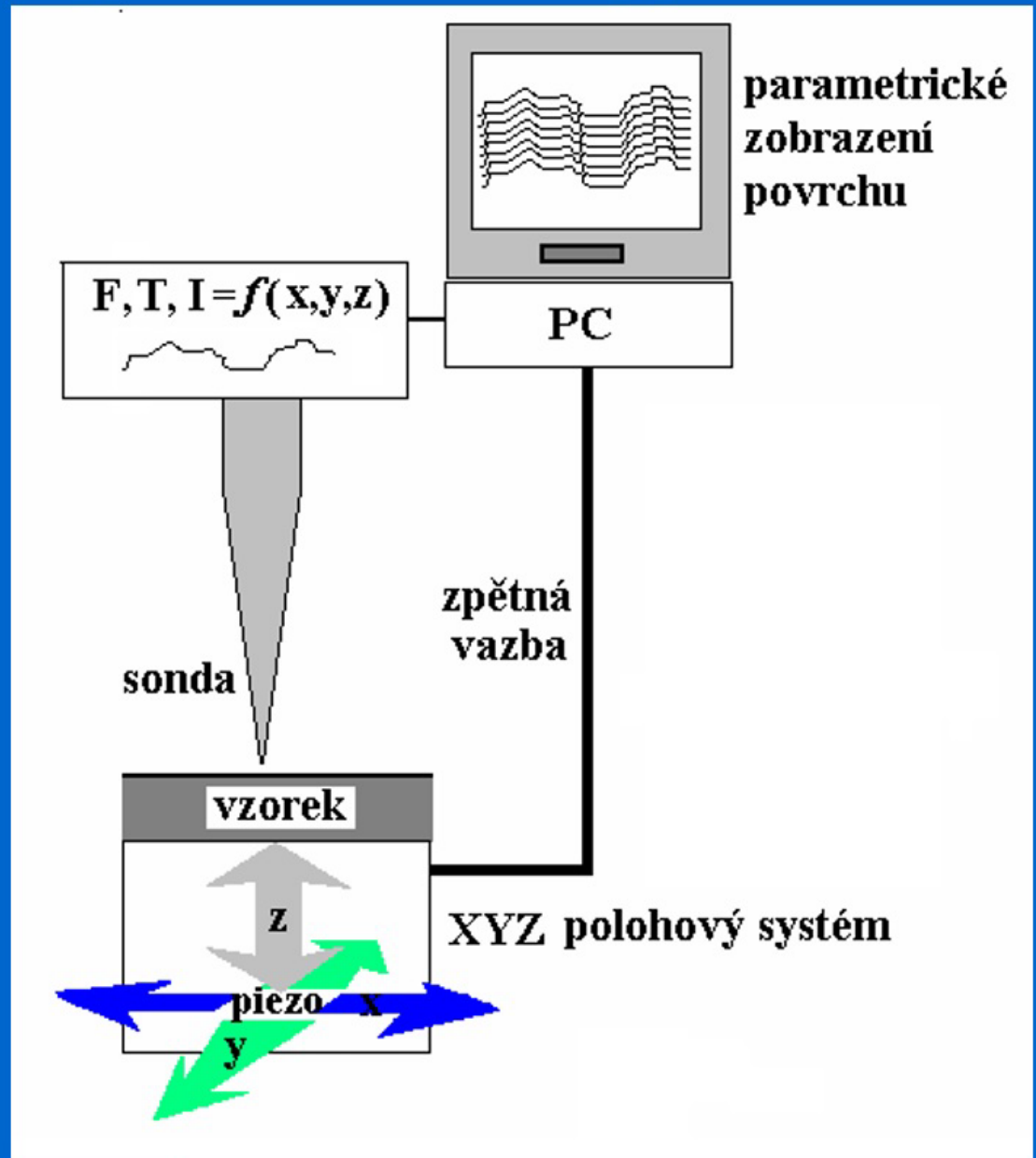
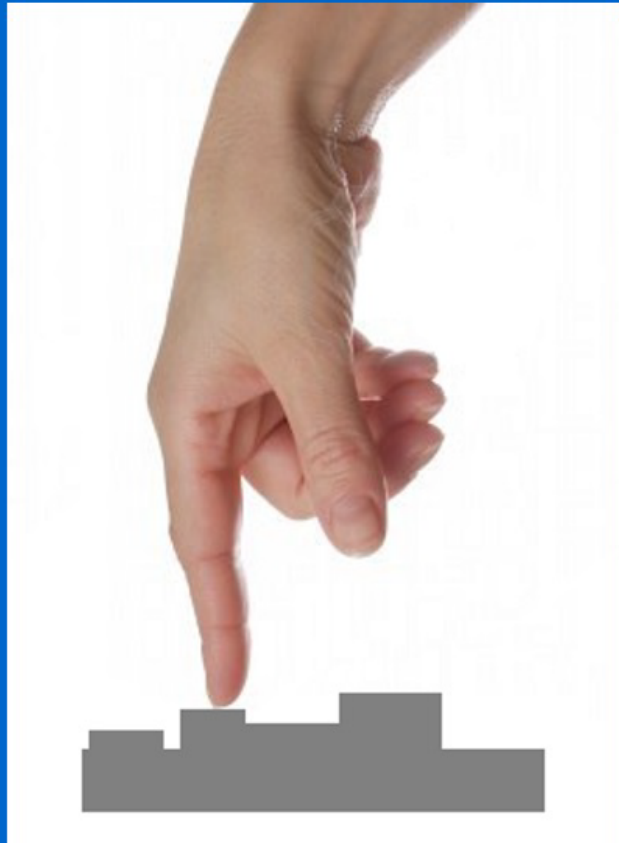
**HRTEM:** transmisní  
el.mikroskopie

**STM, AFM:**  
Tunelová mikroskopie,  
mikroskopie atomárních sil



# Mikroskopie rastrovací sondou

## Scanning Probe Microscopy



## Rozdělení SPM podle druhu přenášené informace

**Elektrony** - tunelová mikroskopie **STM/ECSTM**,  
vodivostní AFM **CAFM (PFTUNA)**

**Ionty** - elektrochemická mikroskopie **EC STM/AFM**

**Silové interakce** - mikroskopie atomárních sil **AFM/ECAFM**

**Přenos elektromagnetického záření – optické metody**

- **IČ** - Termální mikroskopie **ThM**

- **UV/Vis/IČ** - optická mikroskopie/spektr. blízkého pole **SNOM**

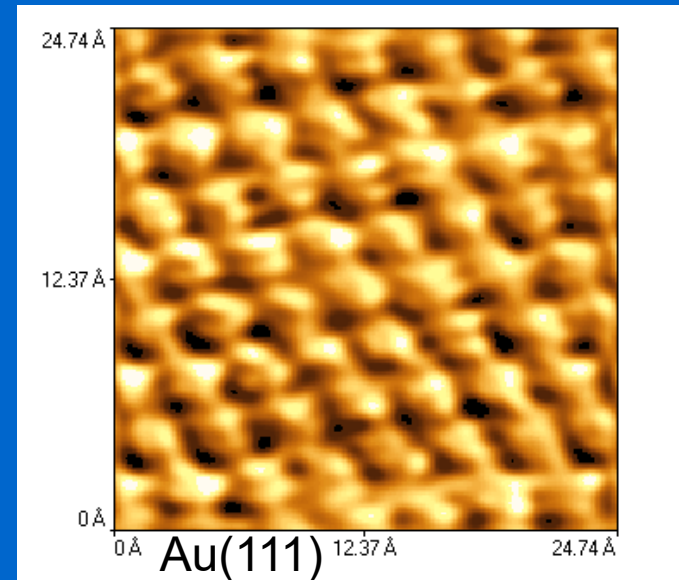
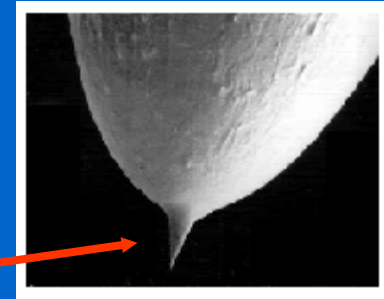
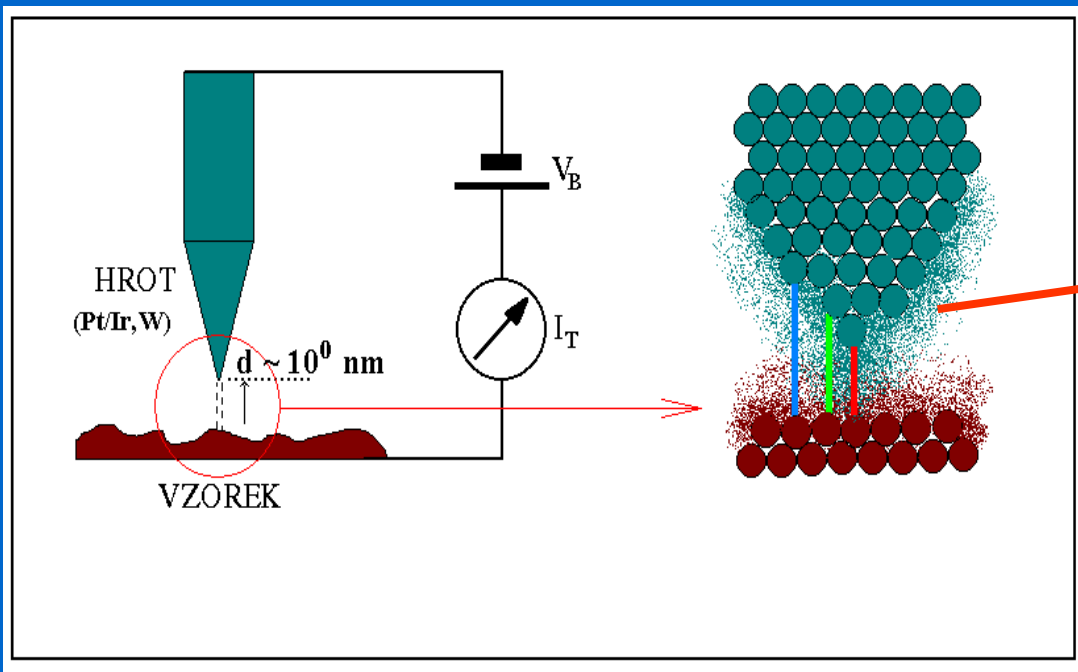
- Hrotem zesílená optická mikroskopie/spektr. **TERS/TEFS**

**Detekce Elektromag./elektrostatic. pole**

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

# Tunelová mikroskopie

*Binnig, Rohrer, IBM, 1981, Nobelova cena 1986*



Aproximace tunelového proudu

$$I_T \sim V_B \cdot f_{mTS}(V_B) \exp[-2z\sqrt{(2m\Phi_{ST}/\hbar^2)}]$$

$\hbar = h/2\pi$ ,  $f_{mTS}(V_B)$ ...redukována Planck.konst.

$I_T(V_B)$  určeno e-strukturou hrotu a vzorku,  
z...vzdálenost hrot-vzorek ( $\sim 10^{-1}$  nm),  $V_B$  do  $\pm 1-2$  V,  $I_T \sim$  nA-pA

# Tunelová spektroskopie barierová (distanční)

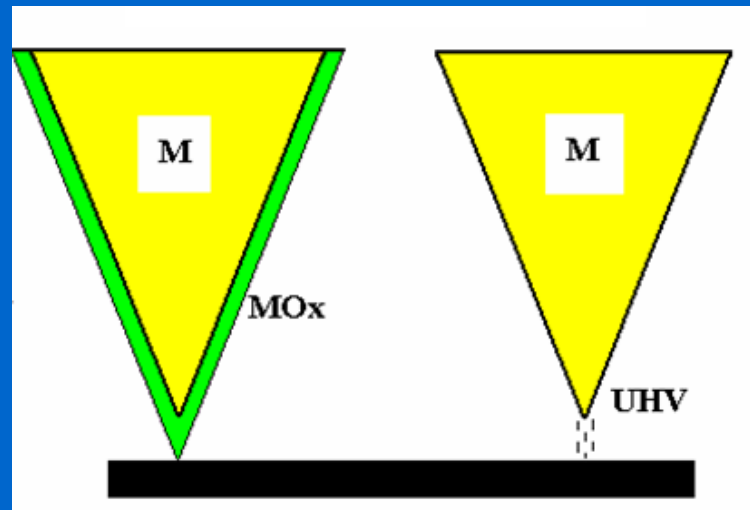
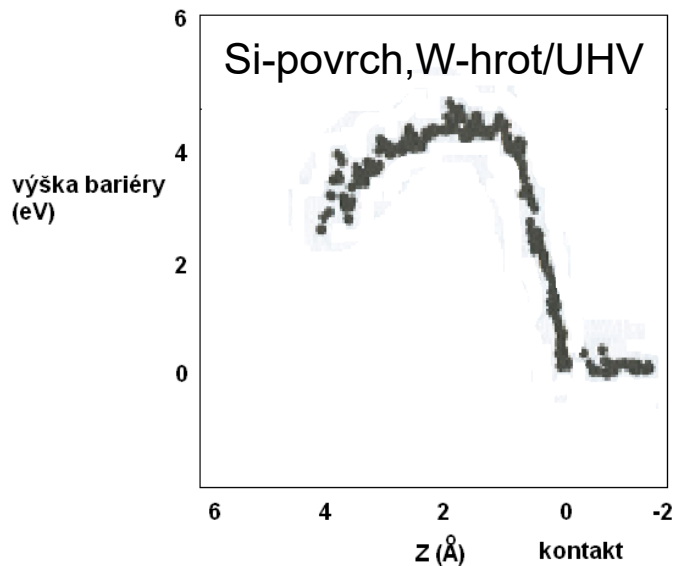
nízké  $V_B = \text{konst.}$  :  $(dI_T/dZ)/I_T \sim (2\sqrt{2}m_e)/\hbar \sqrt{(\Phi_S + \Phi_T)}$

$\Phi_{\text{Sample}}$ ,  $\Phi_{\text{Tip}}$  lokální výstupní práce,  $I_T$  tunelový proud,  
 $Z$  vzdálenost hrotu od vzorku,  $m_e$  hmota e-

Provedení:

modulace VVVV Z-pieza a záznam  $dI_T/dZ \Rightarrow \Phi_{S,T}$

Pro  $\Phi_{\text{Tip}} \approx \text{konst.}$ , laterální variace měřené výšky bariéry  $\sim$  lokální  $\Phi_S$



# Tunelová spektroskopie napěťová

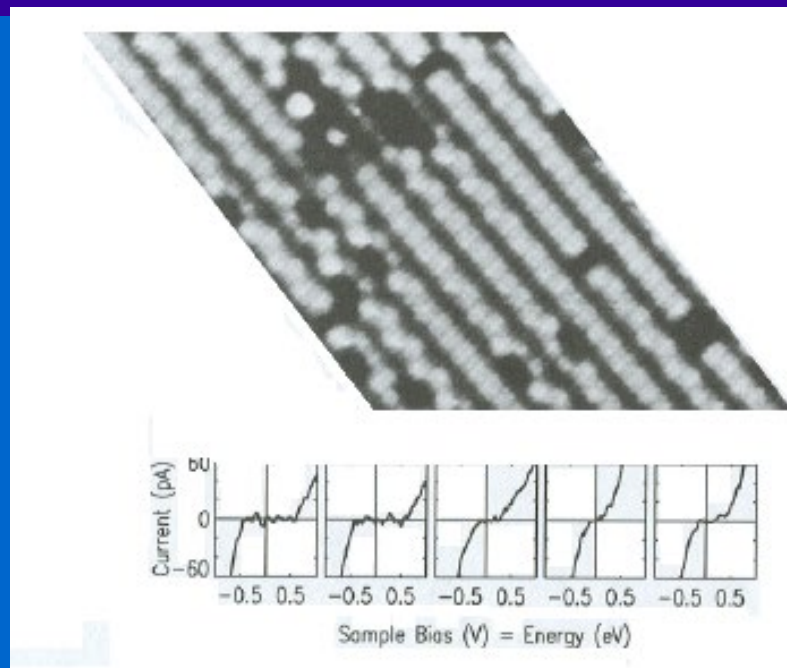
$V_B < \text{výst. práce hrotu a vzorku} (\sim 10 \text{ mV})$   
 $dI_T/dV_B \approx \text{lokální povrchová hustota stavů}$   
skutečných nebo pocházejících z uspořádání  
vnitřní pásové struktury vzorku

Provedení:

Modulace VVVVV  $V_B$ , záznam  $I_T$ - $V_B$  křivky

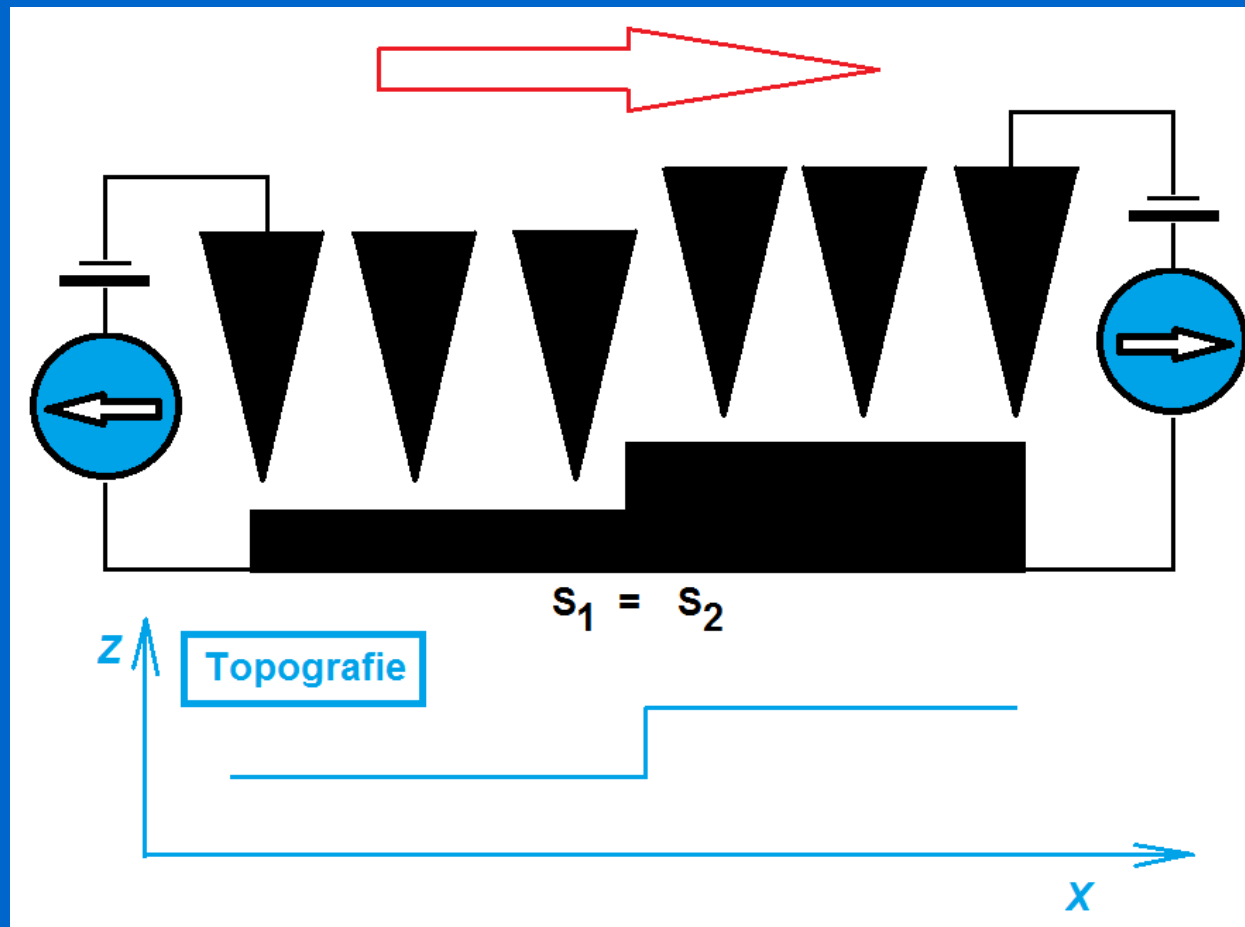
Výstup:  $d(\log I_T)/d(\log V_B)$  vs  $V_B$

Poskytuje: mapu povrchových stavů (v UHV)  
zobrazení zaplnění stavů,  
ad-atomů a volných vazeb (*dangling bonds*) ...

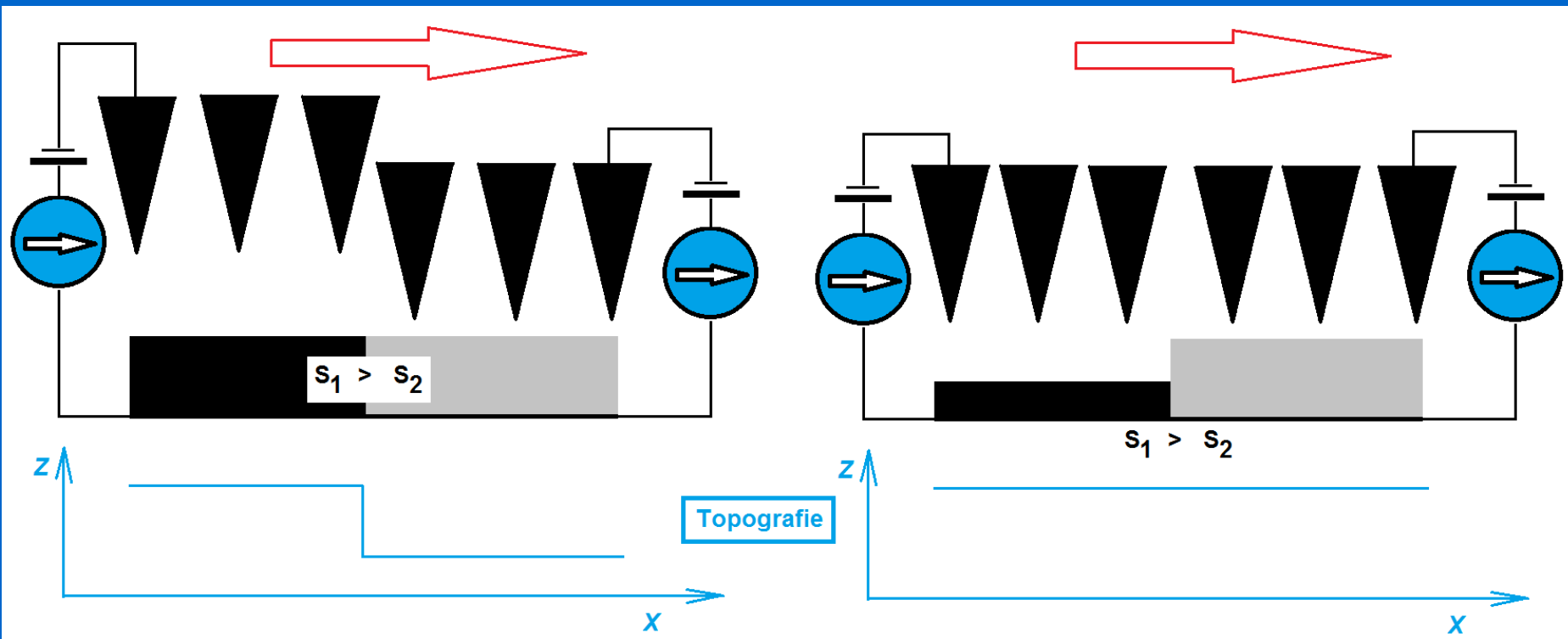


$I_T$ - $V_B$  křivky na monokryst Si (UHV)  
při průchodu hrotu nad defektem  
[B. Persson, A. Baratoff, *Phys.Rev.Lett.* 59, 339]

# Tunelová mikroskopie - topografie



# Tunelová mikroskopie – topografie x artefakty



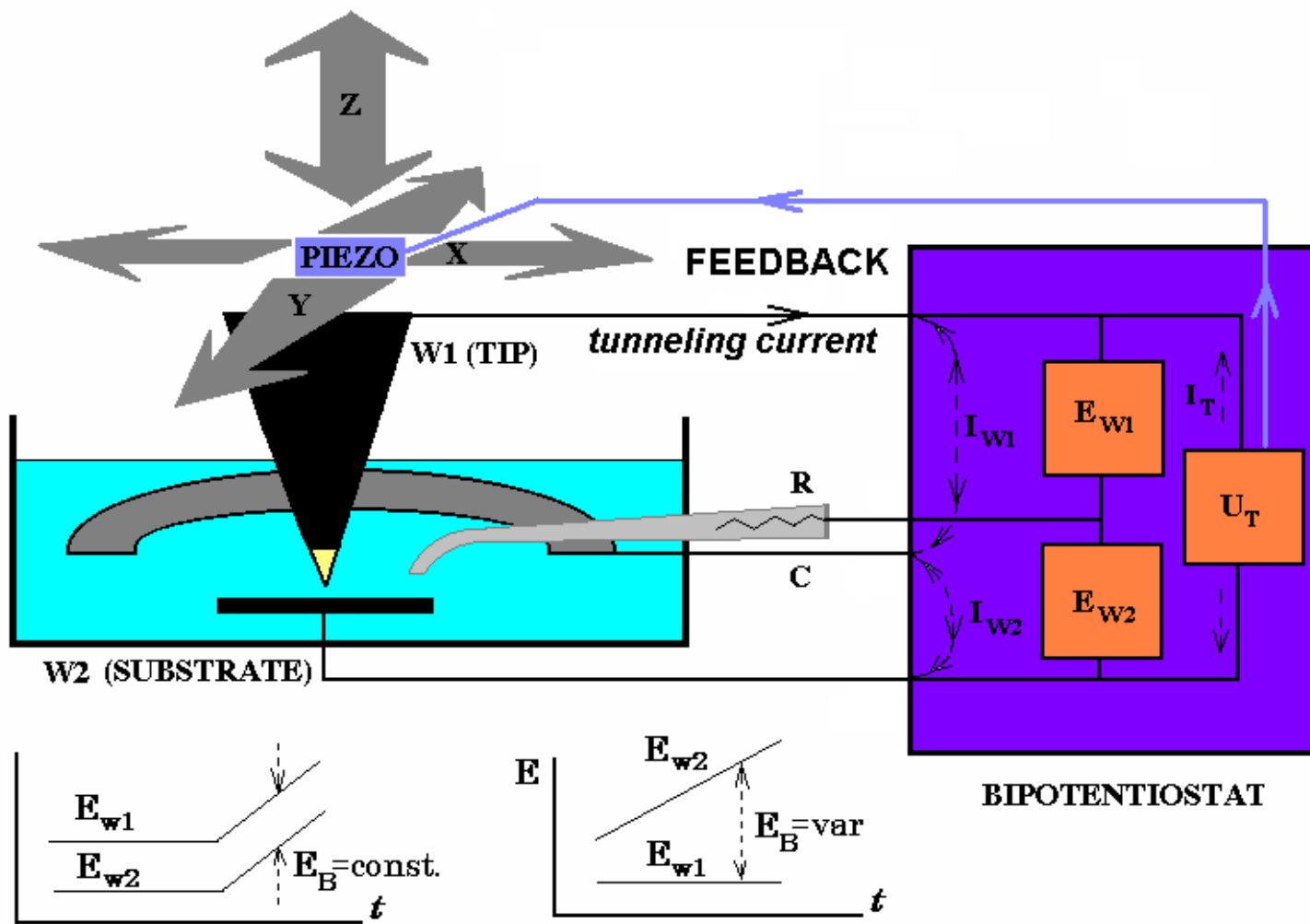
- 
- 
- 

# Elektrochemická tunelová mikroskopie

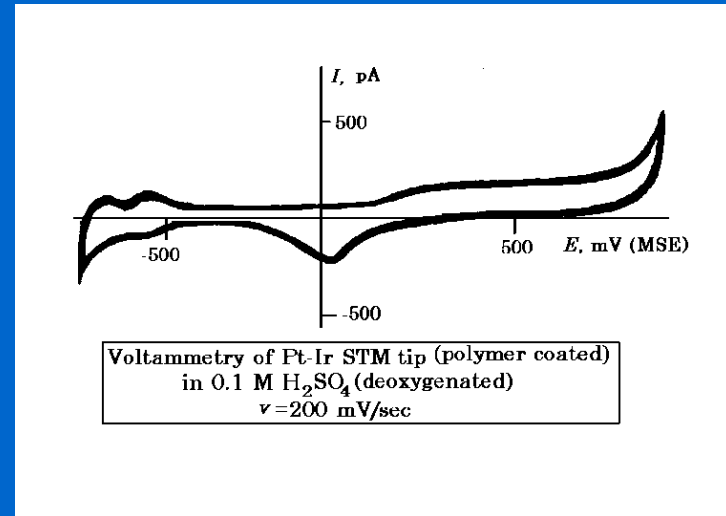
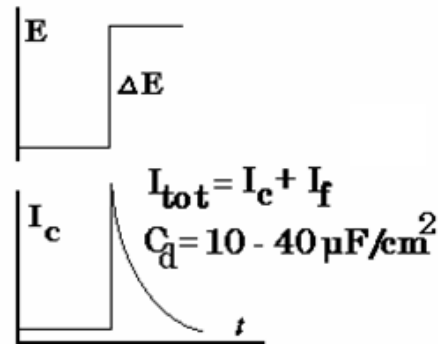
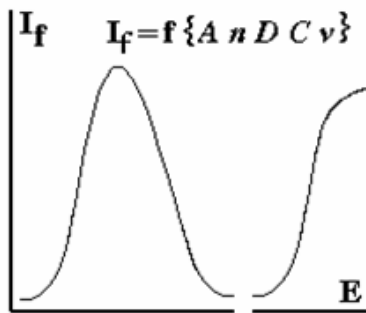
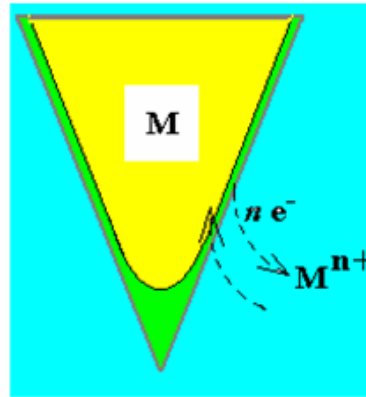
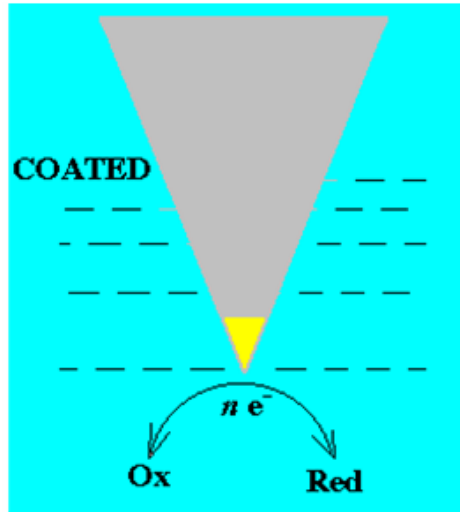
## EC STM

**Electrochemical Scanning Tunneling Microscopy**

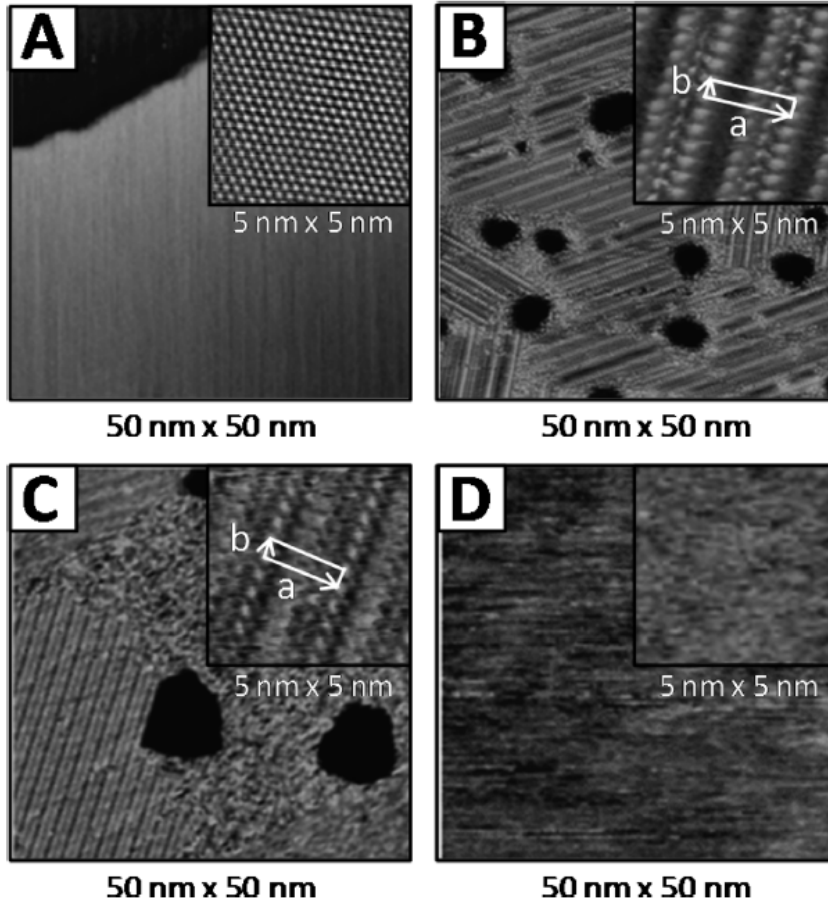
# EC STM: Detekce tunelových proudů při EC experimentu



# Hrot sondy EC STM



# EC STM: Self-Assembled Monolayers

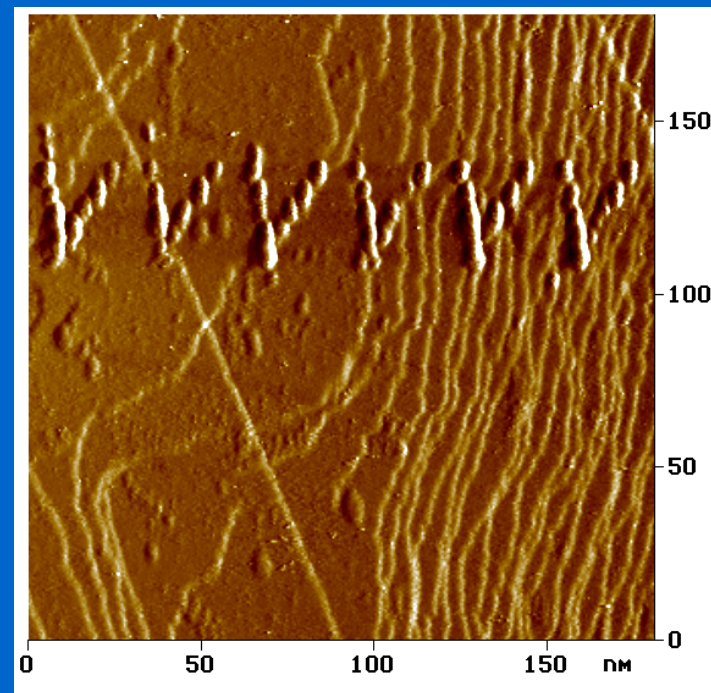
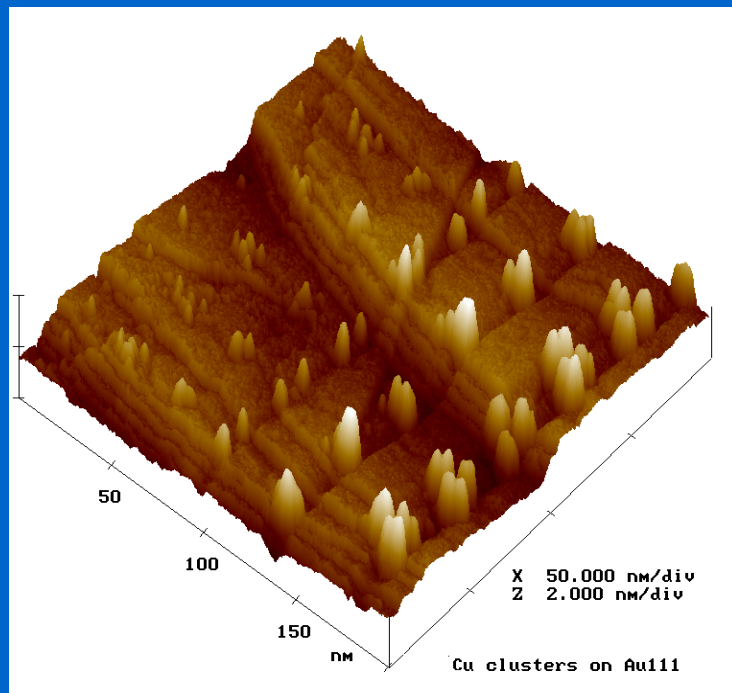
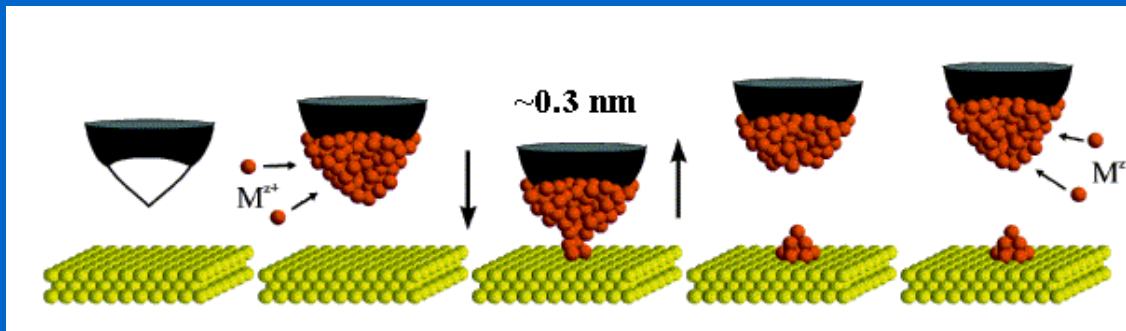


Aq. 0.1M  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ , pH 6

**SAM** - molecular adlayer: mercaptopropionic acid (MPA) on Au111,  
 $U_B = 300 \text{ mV} / I_T = 100 \text{ pA}$

V. Climent et al:  
J. Phys. Chem. C 2014, 118, 15754–15765

# Tip-assisted „nanoprint“ Hrotem (STM) deponované nanočástice Cu $d \geq 8$ nm, $h < 1$ nm



- 
- 
- 

# Mikroskopie atomárních sil a odvozené techniky **Atomic Force Microscopy**

# AFM

## Silové interakce

**Dlouhého dosahu** magnetické, kulombické  
**nekontaktní režim**

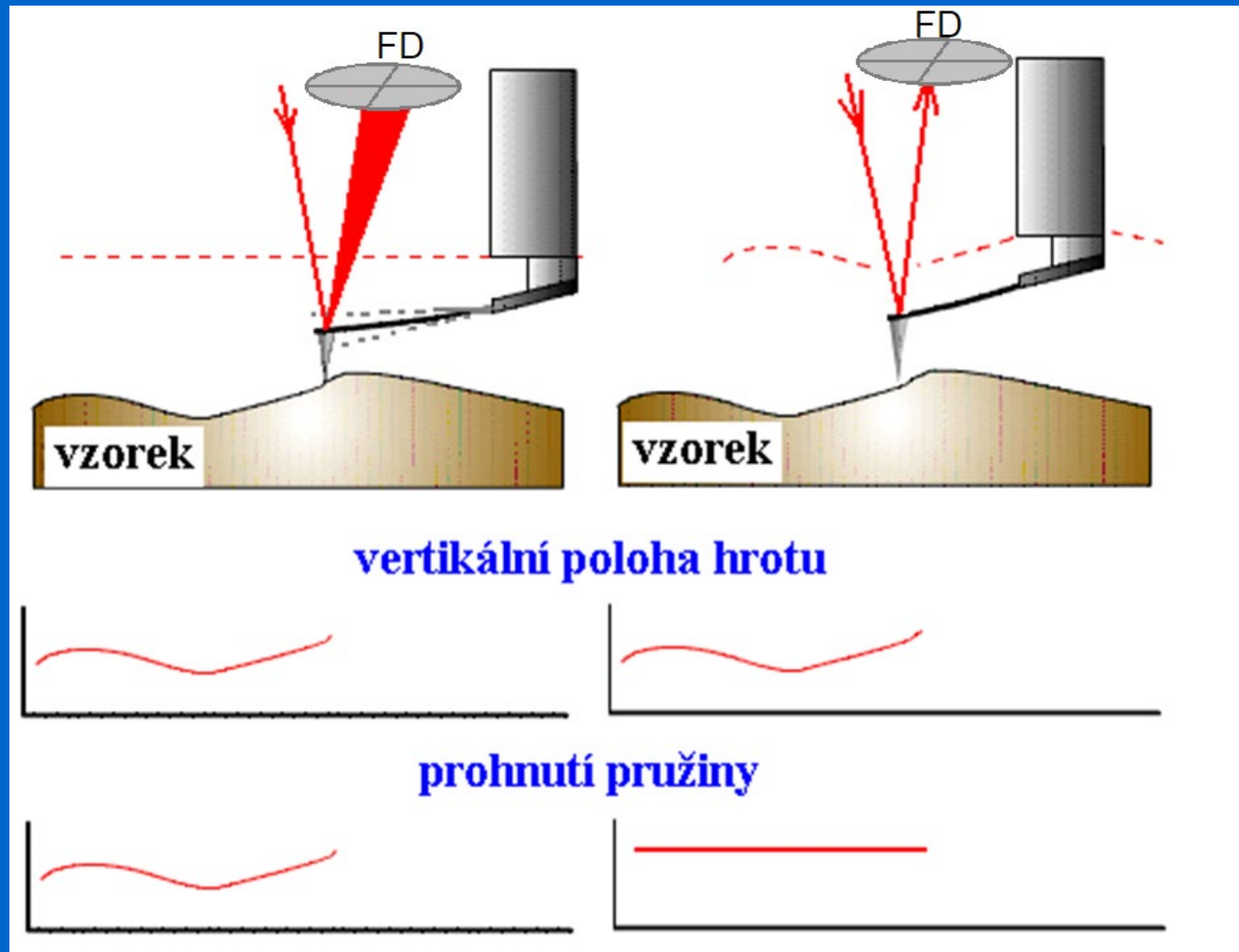
**Středního dosahu** van der Waals (dipol-dipol, indukce dipol-nepolární m.)  
**semikontaktní režim**

**Krátkého dosahu** vazebné interakce (atraktivní), repulzivní (deformační)  
**Kontaktní a semikontaktní režim**

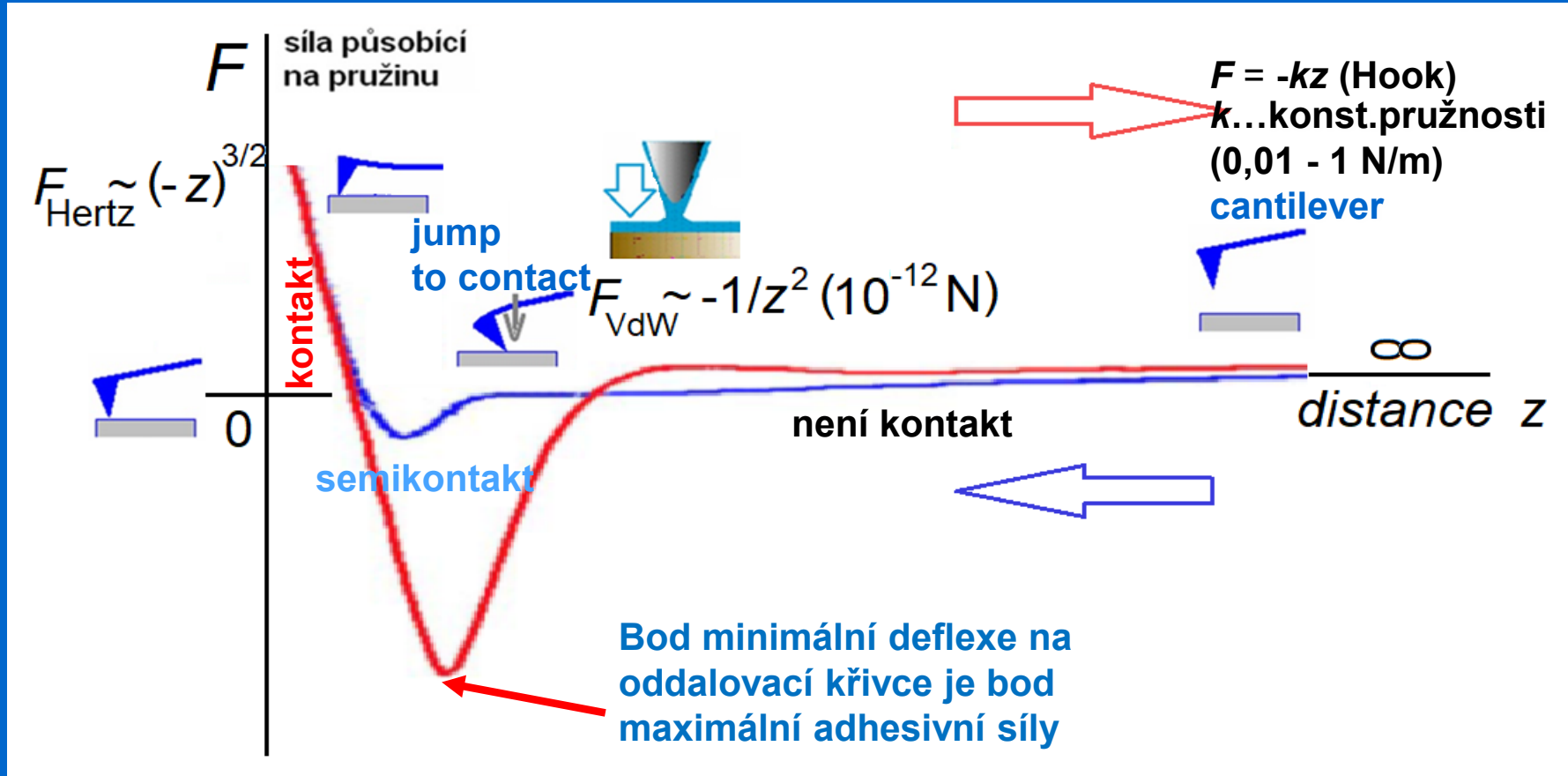
**Vodivostní CAFM** + měření vodivosti, tunelování (TUNA)

**EC AFM** + reakce přenosu náboje/záznam Farad.proudů,  
+ tip-assisted „elektro-lithografické“ techniky  
+ **SECM**

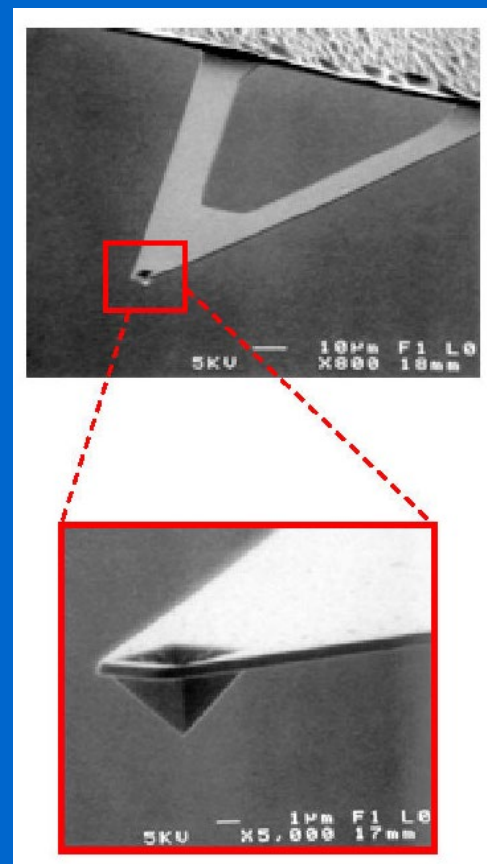
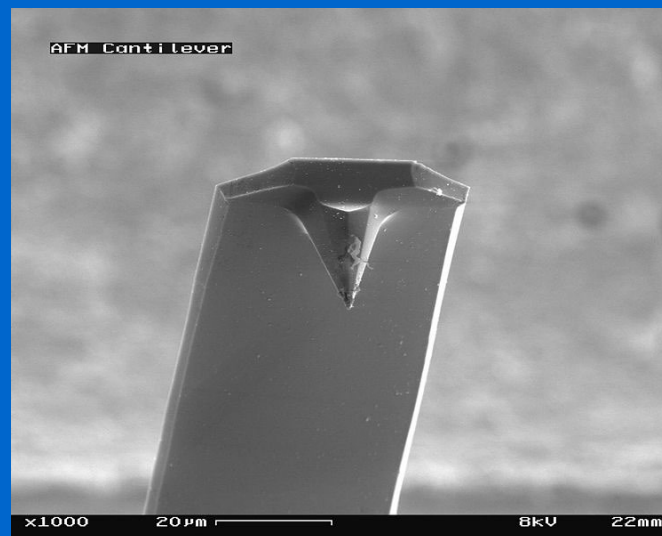
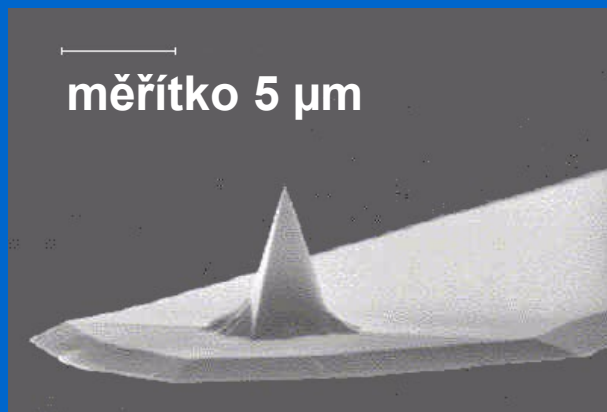
# AFM



# AFM – silová křivka

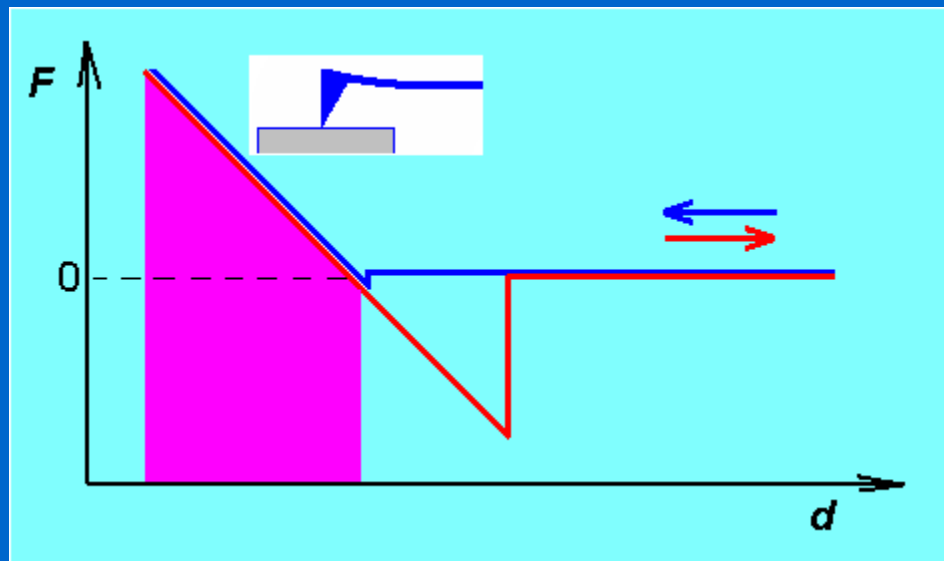


# AFM: hrot a pružina (*cantilever*)

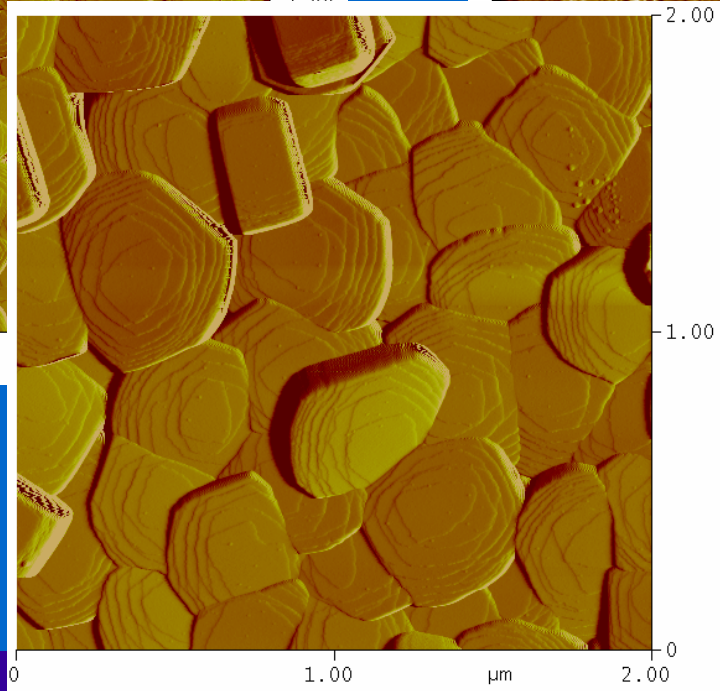
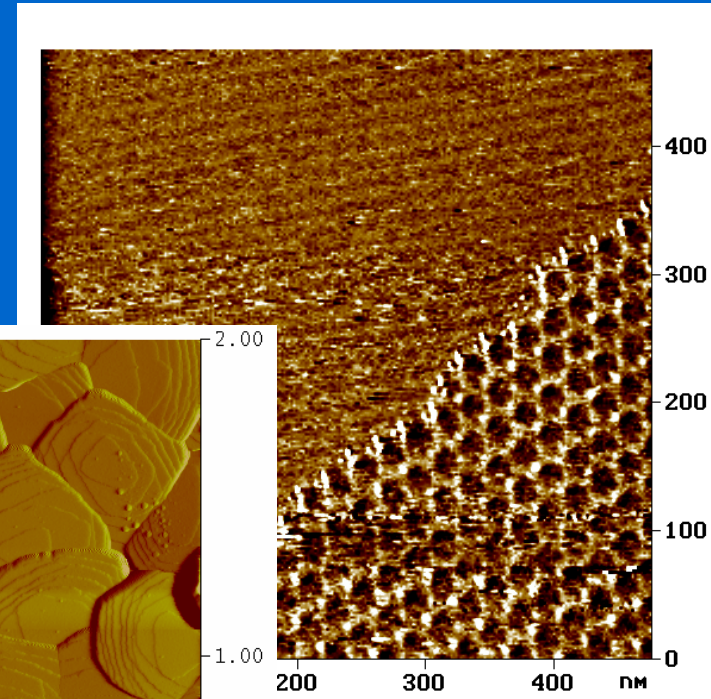
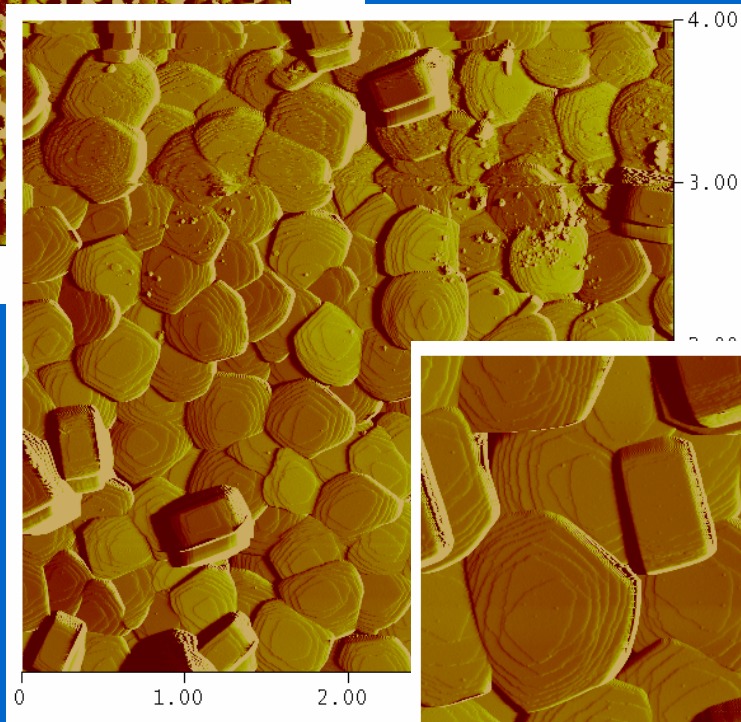
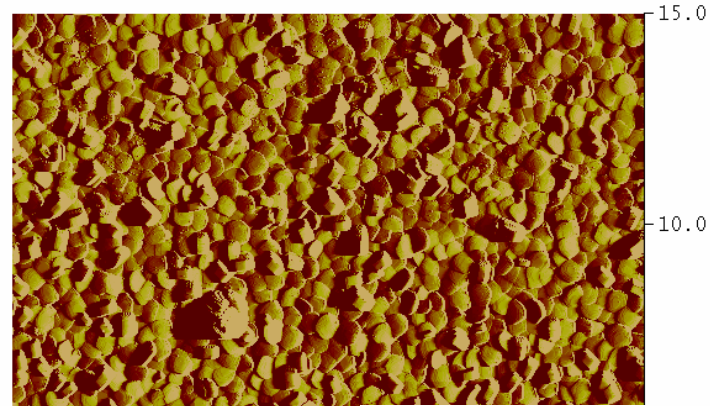


materiál hrotu a pružiny: Si, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>

# AFM v oblasti repulsivních sil: Kontaktní režim

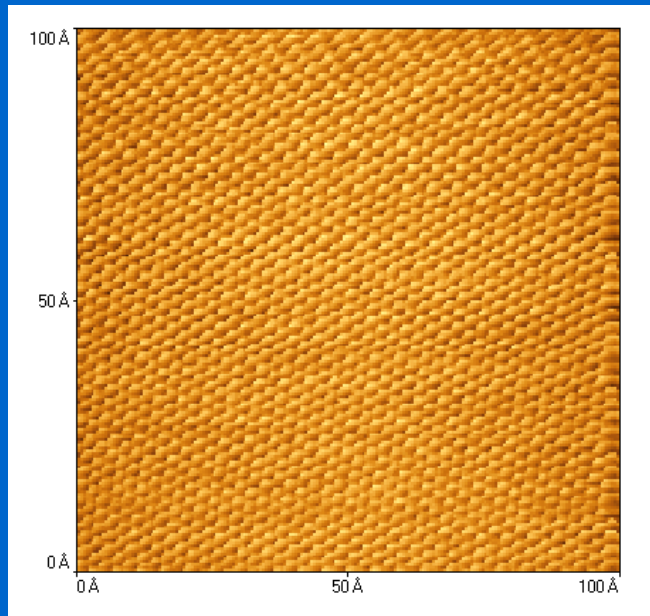


# AFM zobrazení: Kontaktní režim

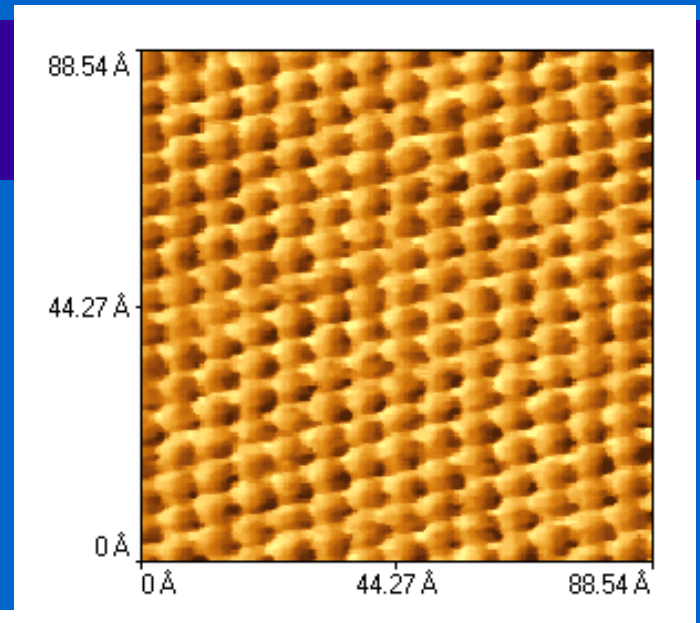


Krystaly zeolitu

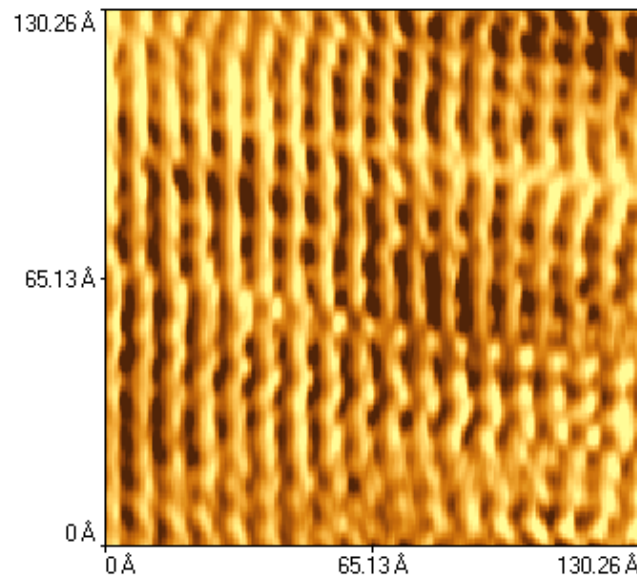
# AFM zobrazení: kontaktní režim



grafit



slída



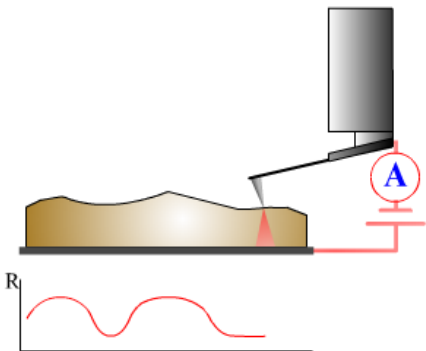
Orientované  
molekuly PTFE

# Vodivostní silová mikroskopie

## Conductive Force Microscopy (CFM)

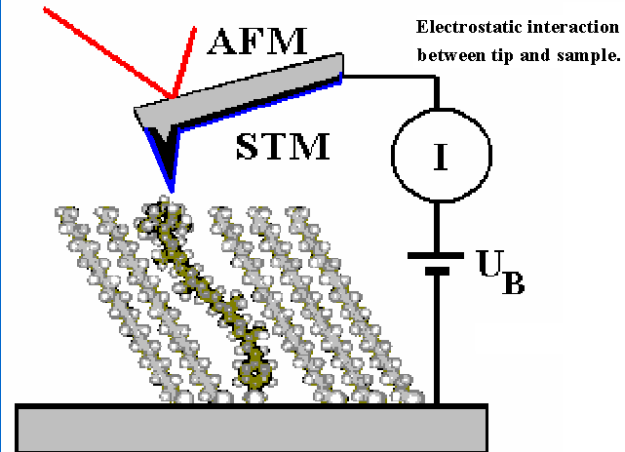
### Tunneling AFM (TUNA)

Spreading Resistance imaging  
Constant Force mode



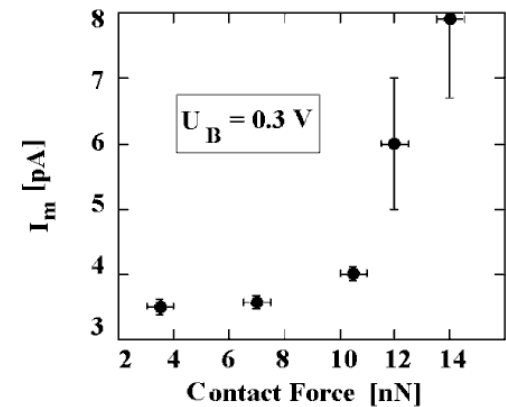
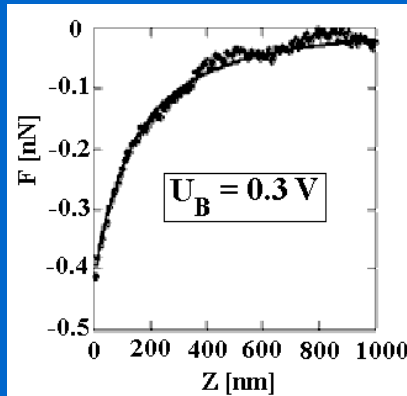
conductive tip  
(B-doped diamond, n-doped Si)

Copyright © NT-MDT, 2002

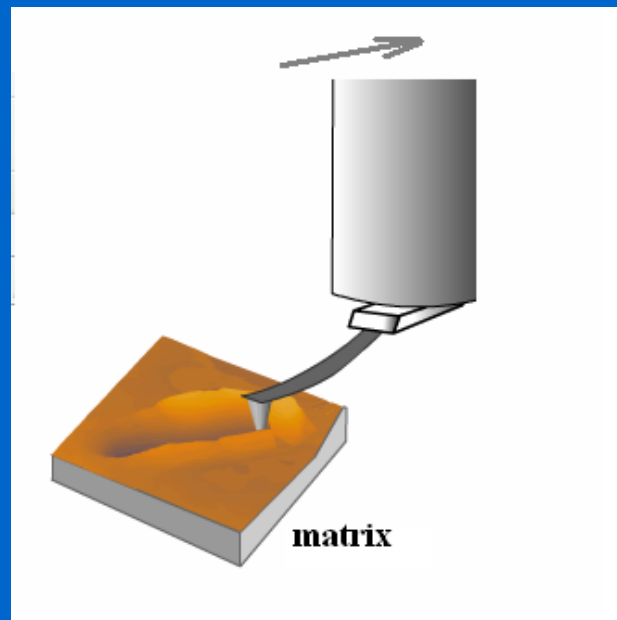
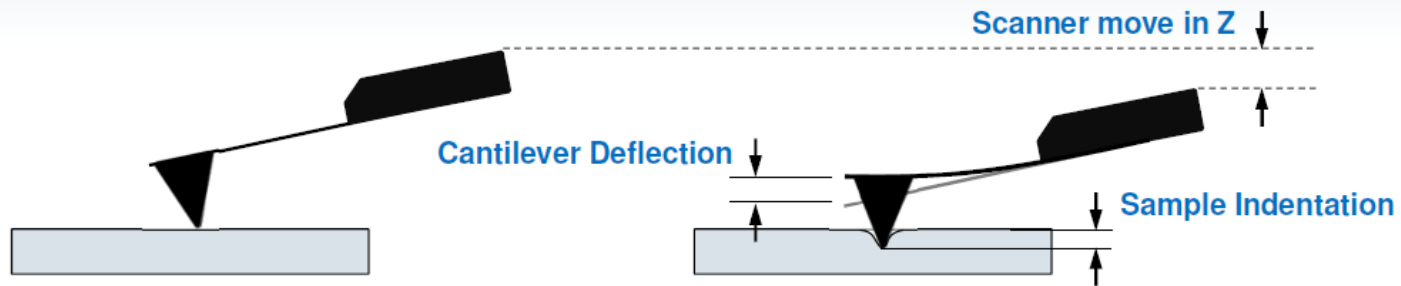


Carotenoid embedded in 1-docosane-thiol attached to Au.  
Current measured between biased Pt-coated AFM cantilever  
and Au substrate.  
Maximum current ( $I_m$ ) vs. contact force.

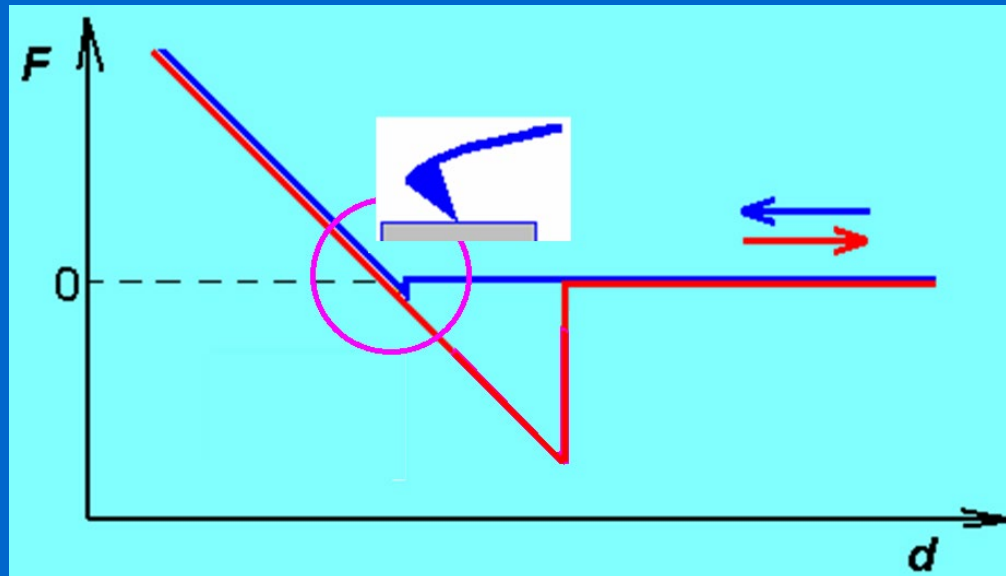
[*J. Phys. Chem. B* 103 4006-4010 (1999)]



# AFM v oblasti repulsivních sil: Kontaktní režim – indentace

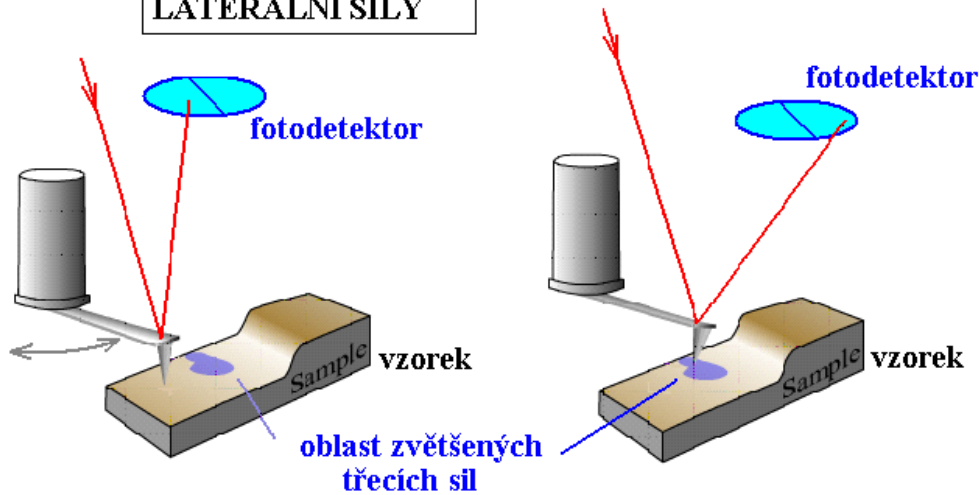


# Kontaktní režim AFM – mapování adhesivních sil:



# Mapování adhezivních sil - laterální (LFM)

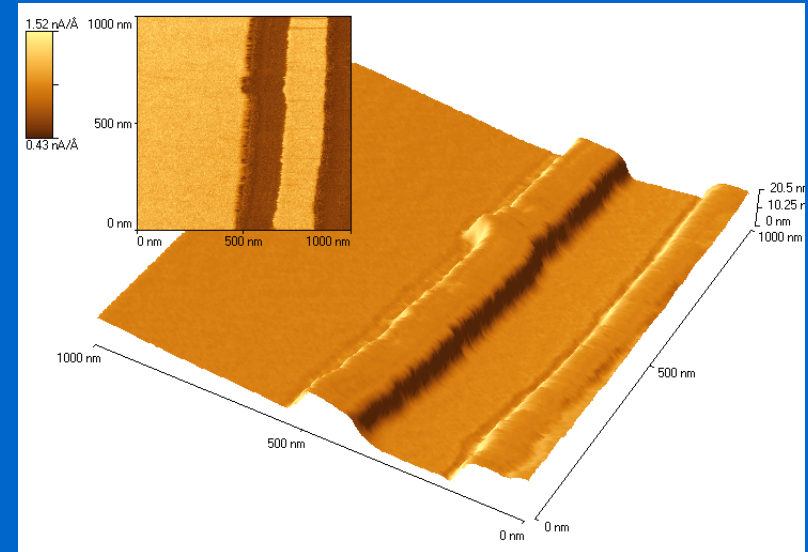
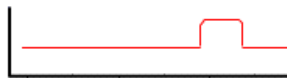
KONTAKTNÍ REŽIM  
LATERÁLNÍ SÍLY



úhel překroučení  
pružiny

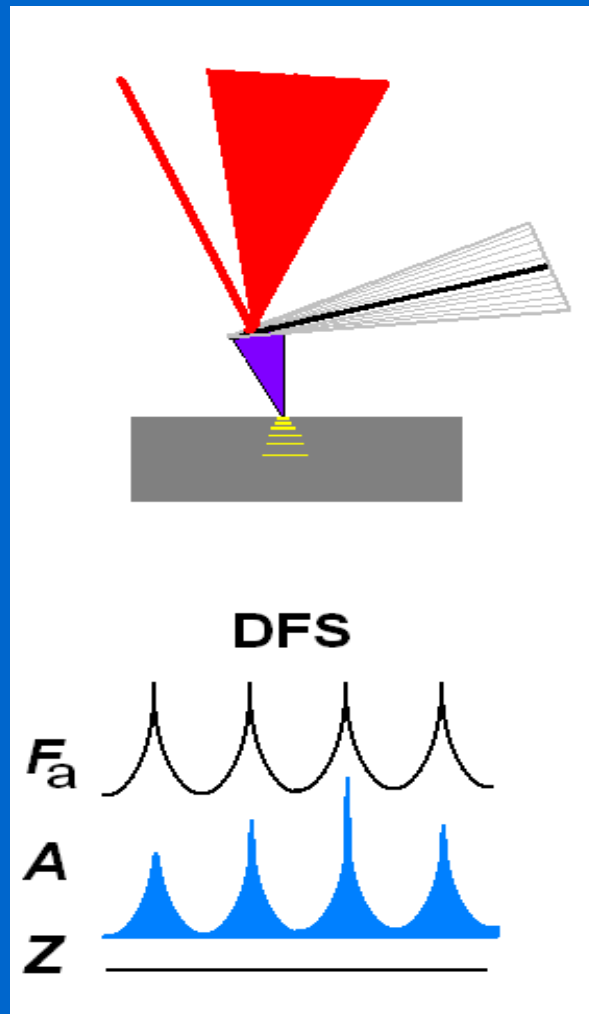


třecí síla



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

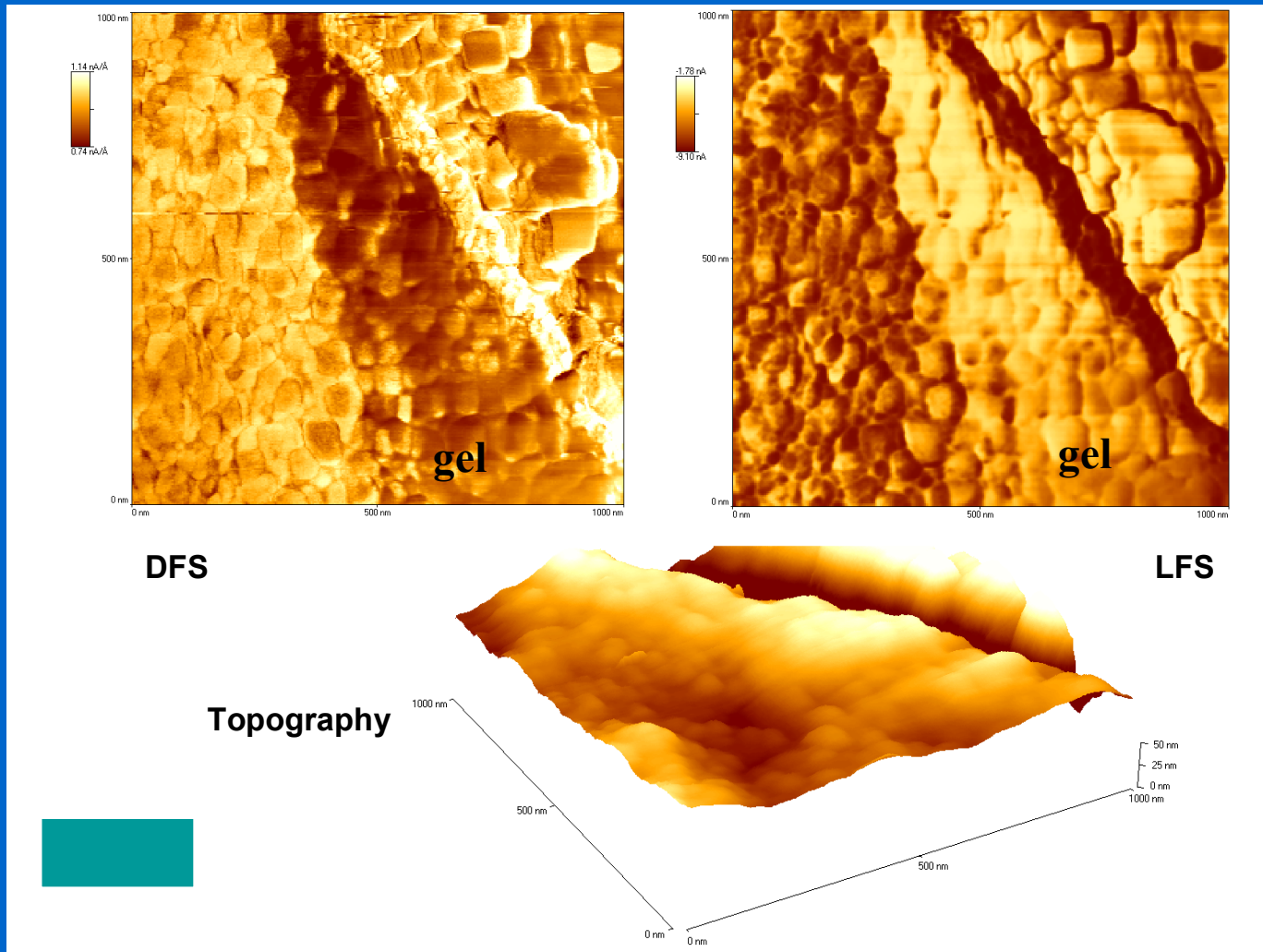
# AFM – Dynamická silová spektroskopie (DFS)



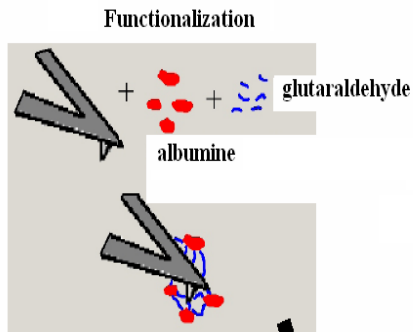
Disipace energie:  
elasticita, plasticita  
( $Y_M$ )

Hrot v kontaktu,  
kmitající cantilever  
 $f_{\text{drive}}, A_{\text{drive}}/A_{\text{response}}$

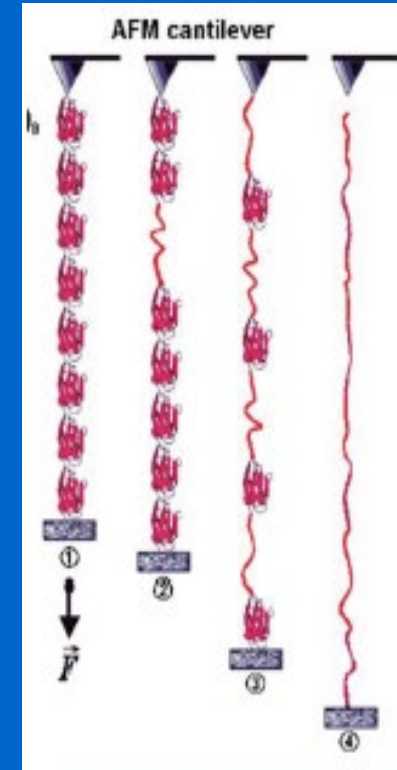
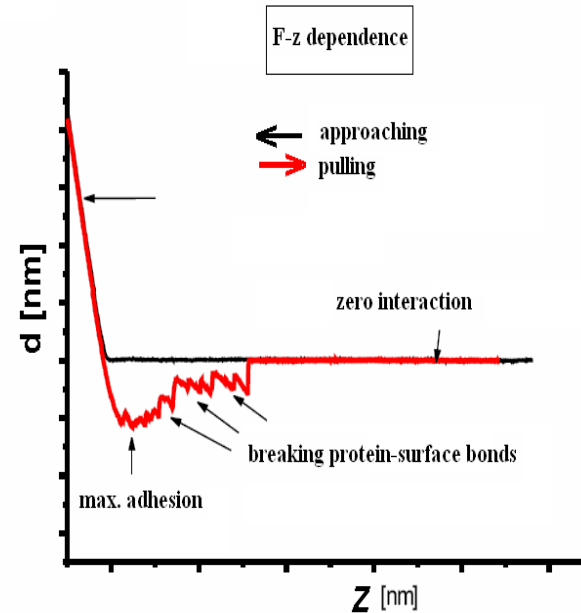
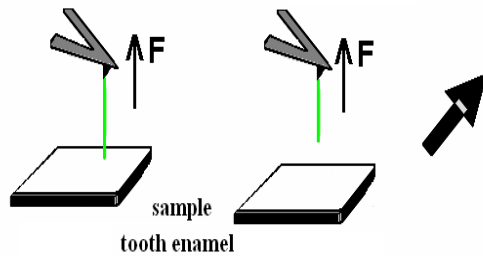
# AFM materiálová analýza povrchu Zr/Nb/ZrO<sub>2</sub>



# Mapování adhesivních sil – axiální



## Adsorpce proteinů na zubní sklovině



## PeakForce QNM: Quantitative Nanoscale Mechanical analysis

PeakForce QNM Quantitative Nanoscale Mechanical analysis s využitím silové křivky

poskytuje zobrazení v režimu

i) **Topografie** (výškové)

ii) **Mapování povrchových nanomechanických vlastností**

(adheze, tuhost/ $Y_M$ , deformace, disipace)

extrahovaných z různých oblastí silové křivky

PeakForce QNM skenování probíhá ve dvou segmentech:

- **PeakForce (kontakt !)Tapping** ( $f \sim 2\text{kHz}$ ):
- Zpětnovazebný režim zabezpečující periodicky kontakt s povrchem a poskytující jeho výškové zobrazení (topografii)
- **QNM:**
- Periodicky generuje silové křivky, z jejichž částí extrahuje kvantitativní materiálové vlastnosti vzorku.

# AFM PFQNM – interpretace silové křivky

Figure 2.5f Force curve, Force vs. distance

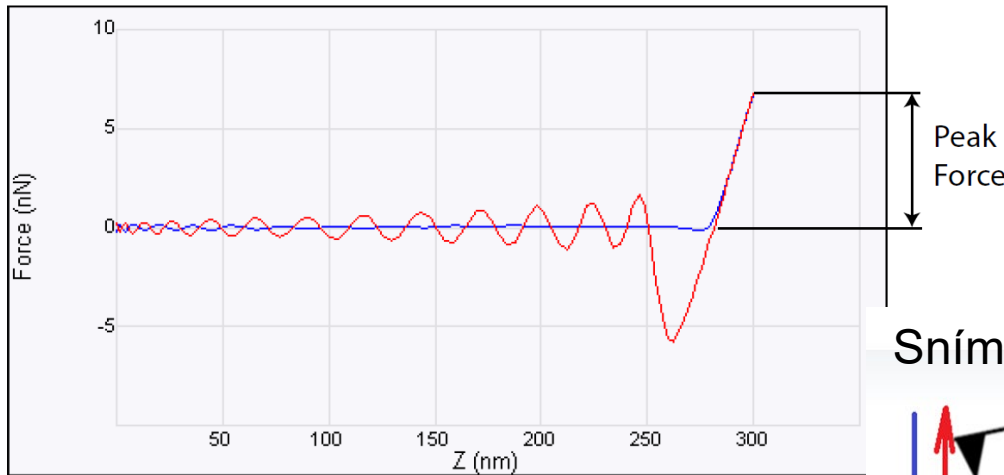
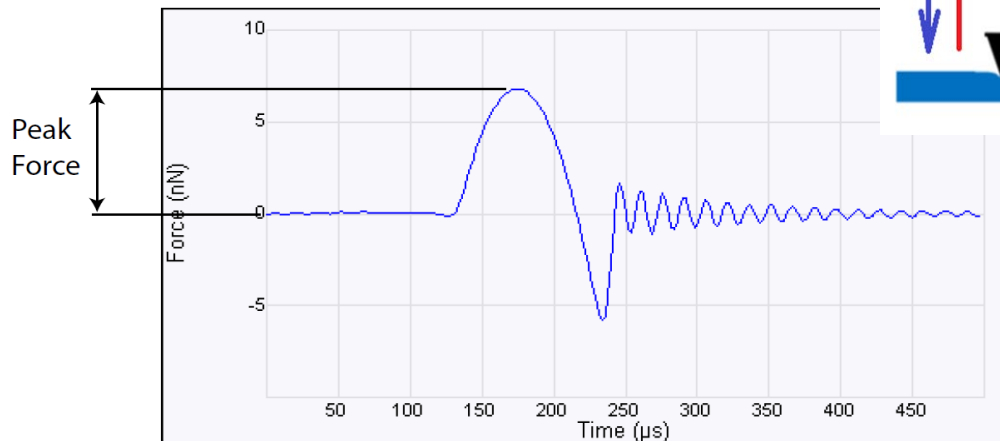
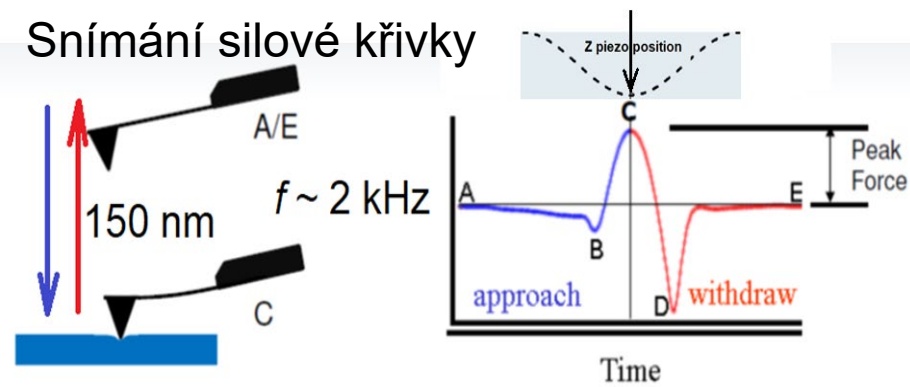


Figure 2.5e The "heartbeat," Force vs. Time

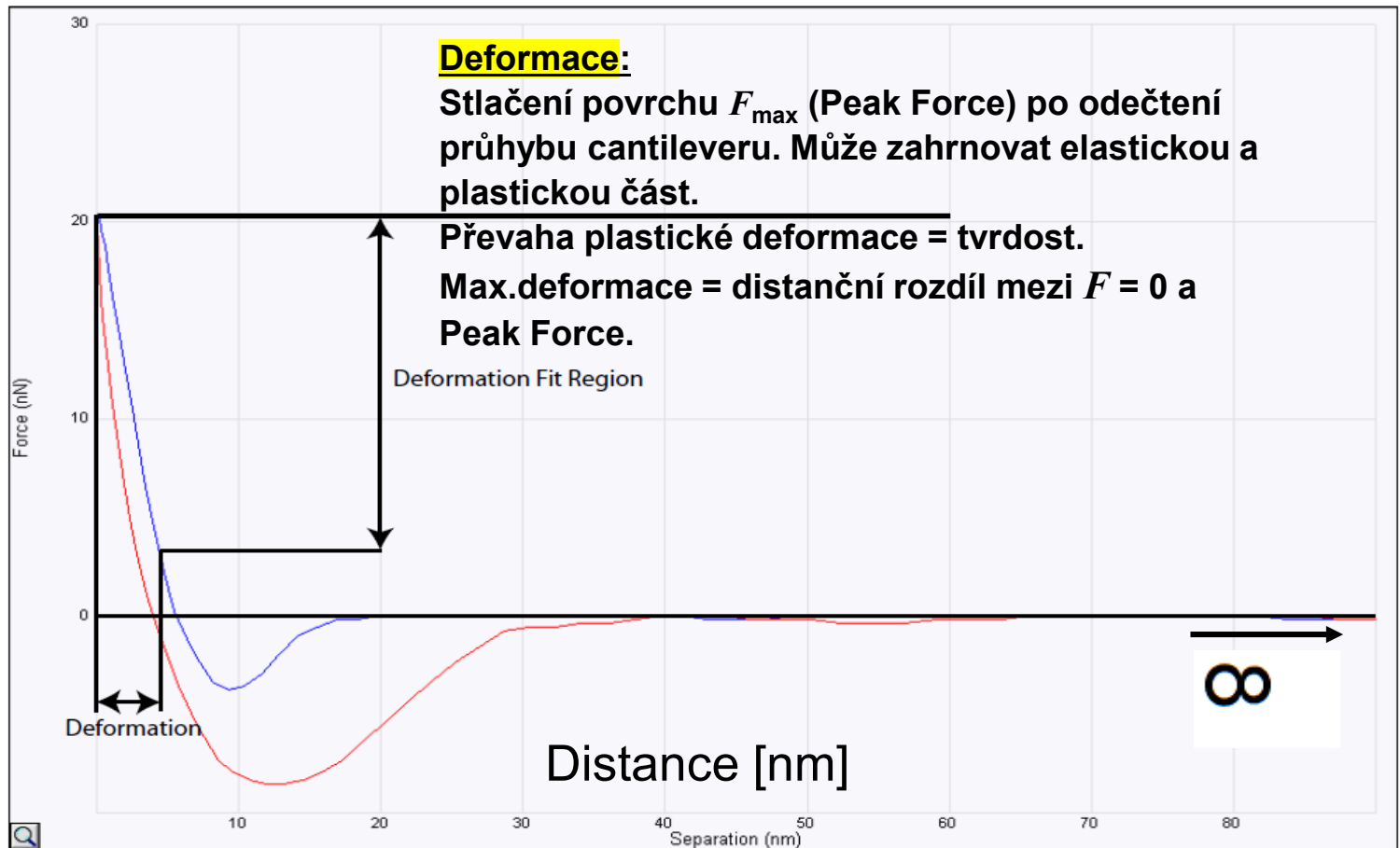


## Snímání silové křivky



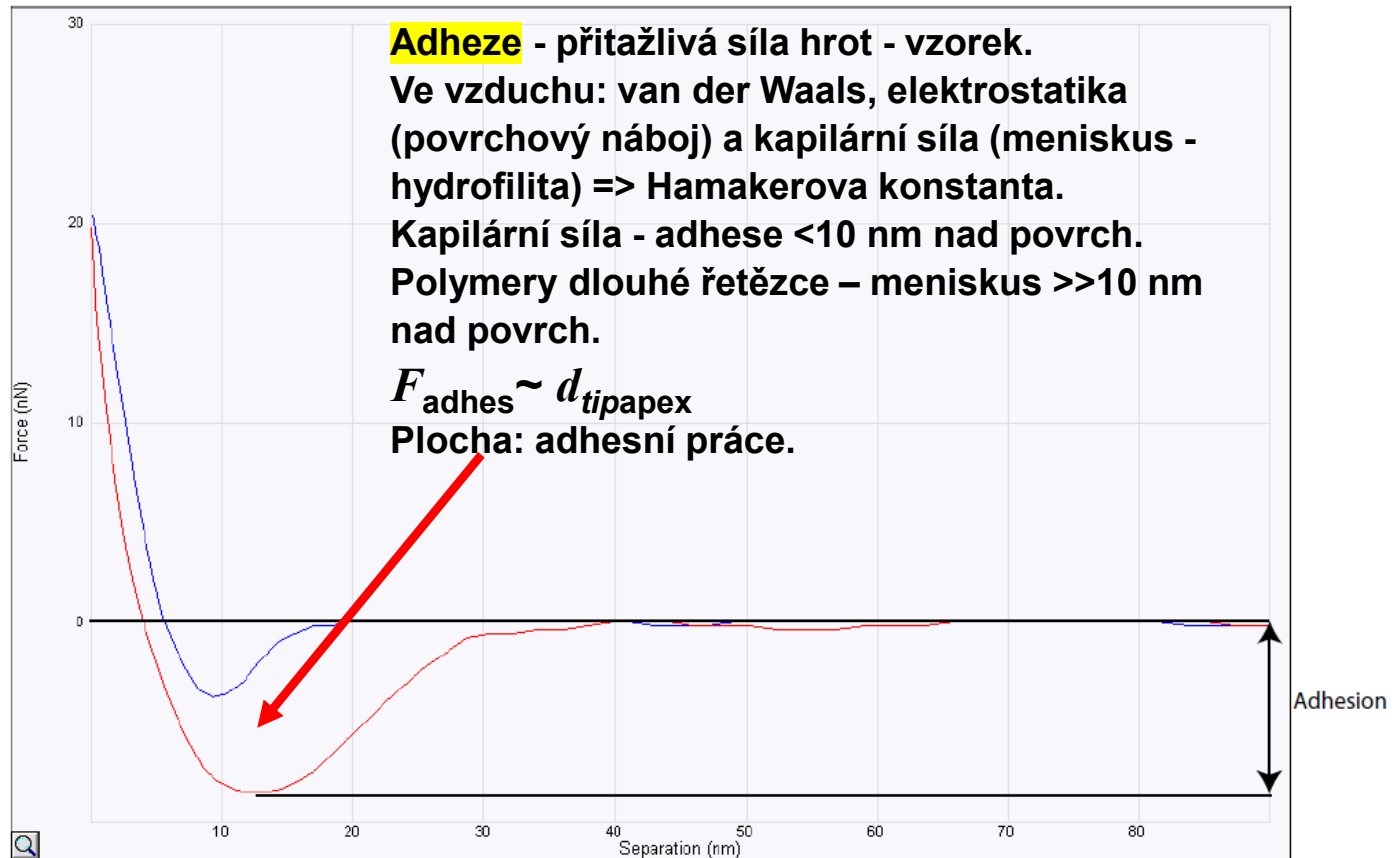
# AFM PFQNM – interpretace silové křivky - deformace

Figure 2.5j Deformation



# AFM PFQNM – interpretace silové křivky - adheze

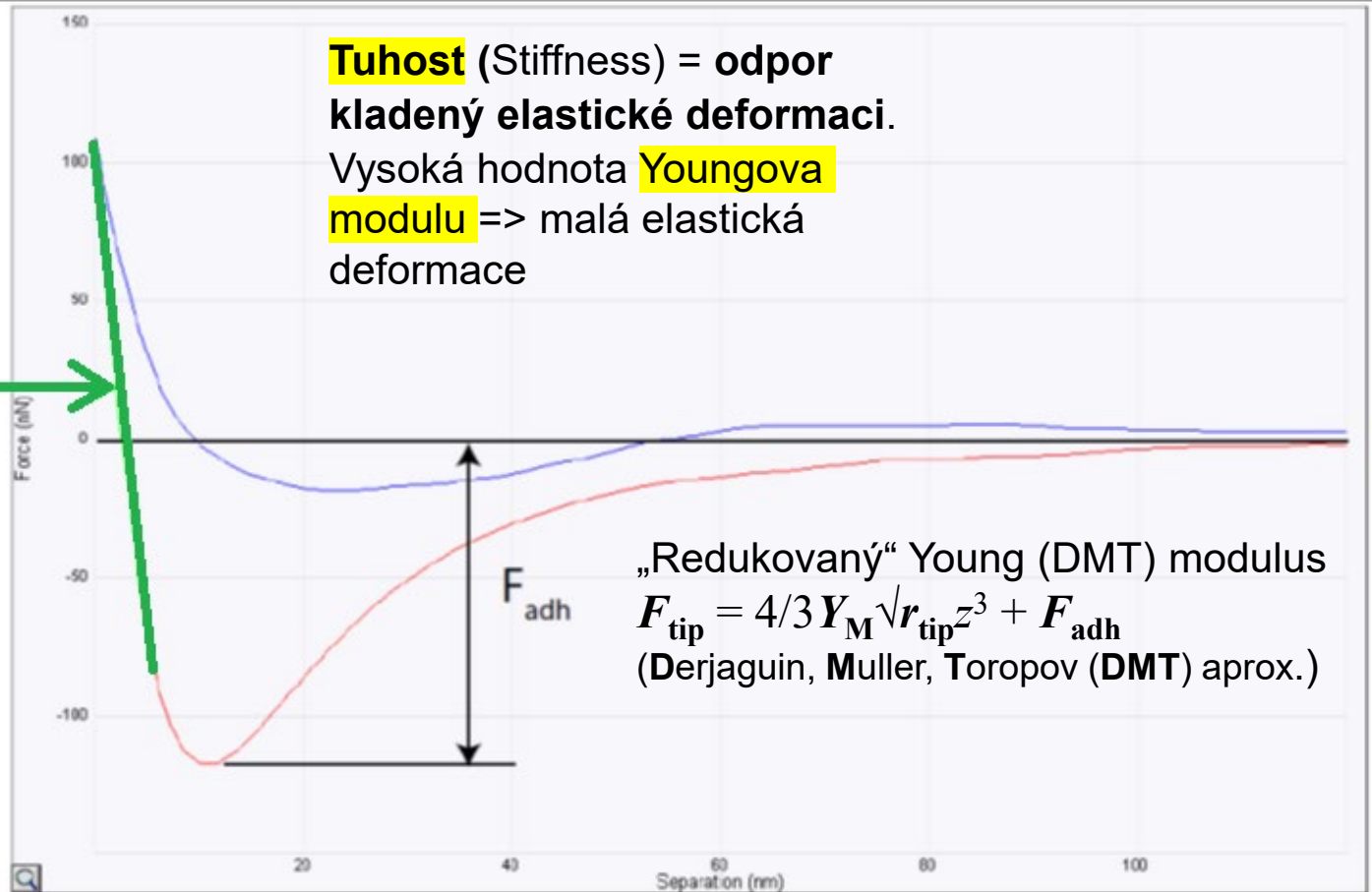
Figure 2.5c Adhesion on a PS+LDPE blend



# AFM PFQNM – interpretace silové křivky – tuhost ( $Y_M$ /DMT)

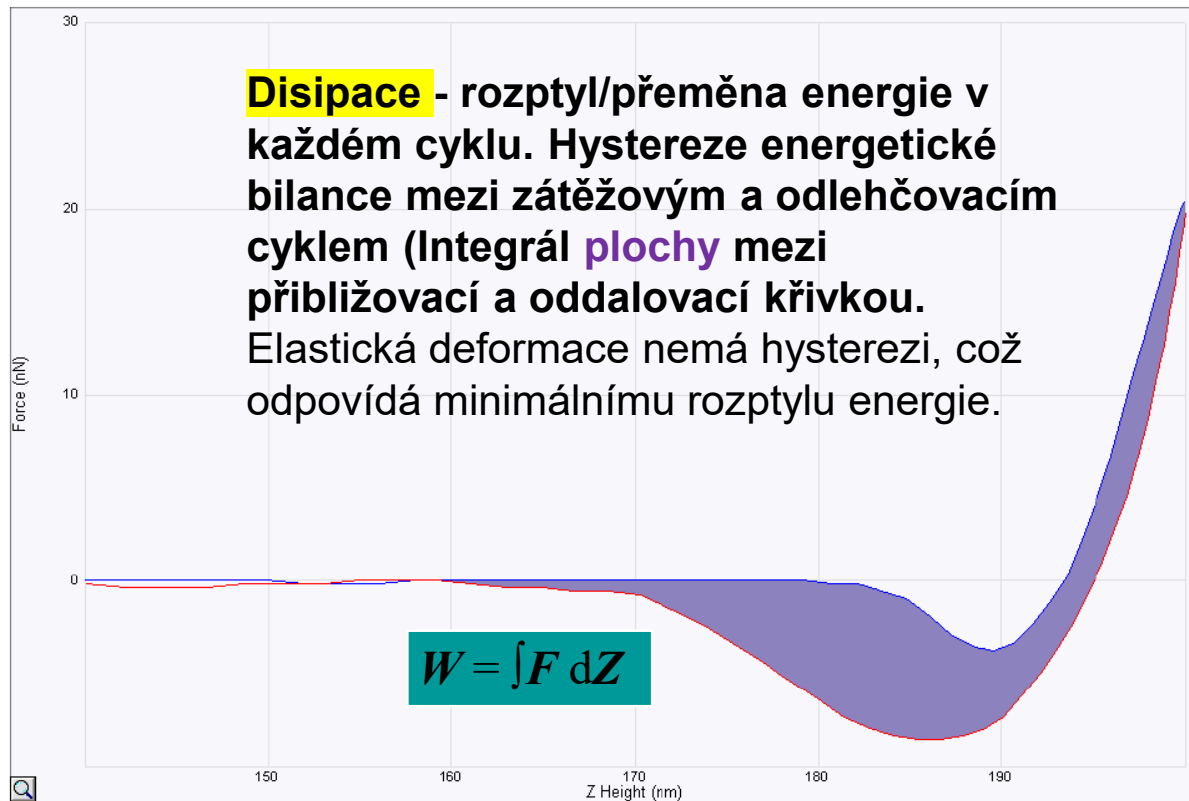
**Tuhost** (Stiffness) = odpor  
kladený elastické deformaci.  
Vysoká hodnota **Youngova  
modulu** => malá elastická  
deformace

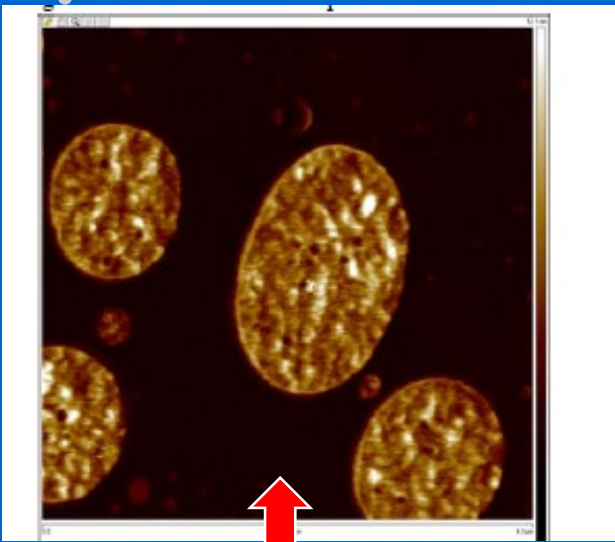
DMT modulus  
fit region



# AFM PFQNM – interpretace silové křivky - disipace

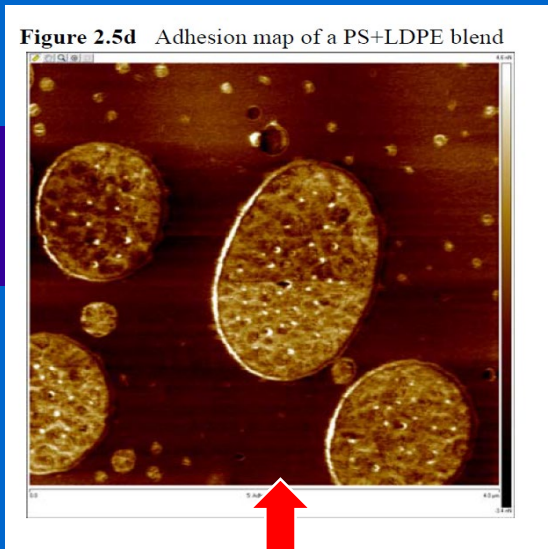
Figure 2.5h Dissipation (shaded area) in a polystyrene (PS) and Low-density polyethylene (LPDE) blend



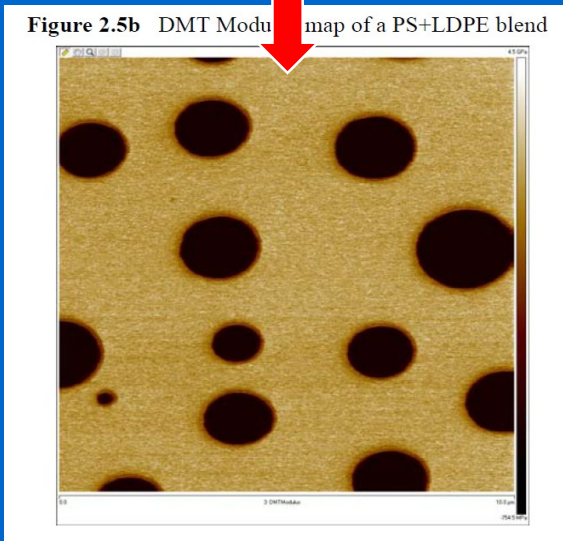
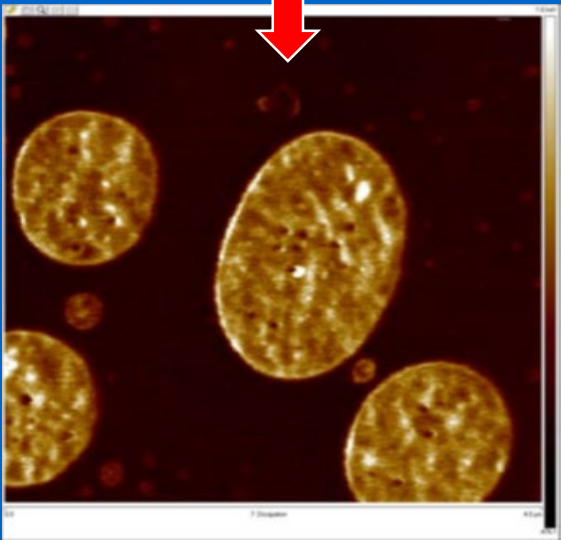


mix PS/LDPE  
 ( $Y_{PS} \sim 3 \text{ GPa} / Y_{LDPE} \sim 0.3 \text{ GPa}$ )

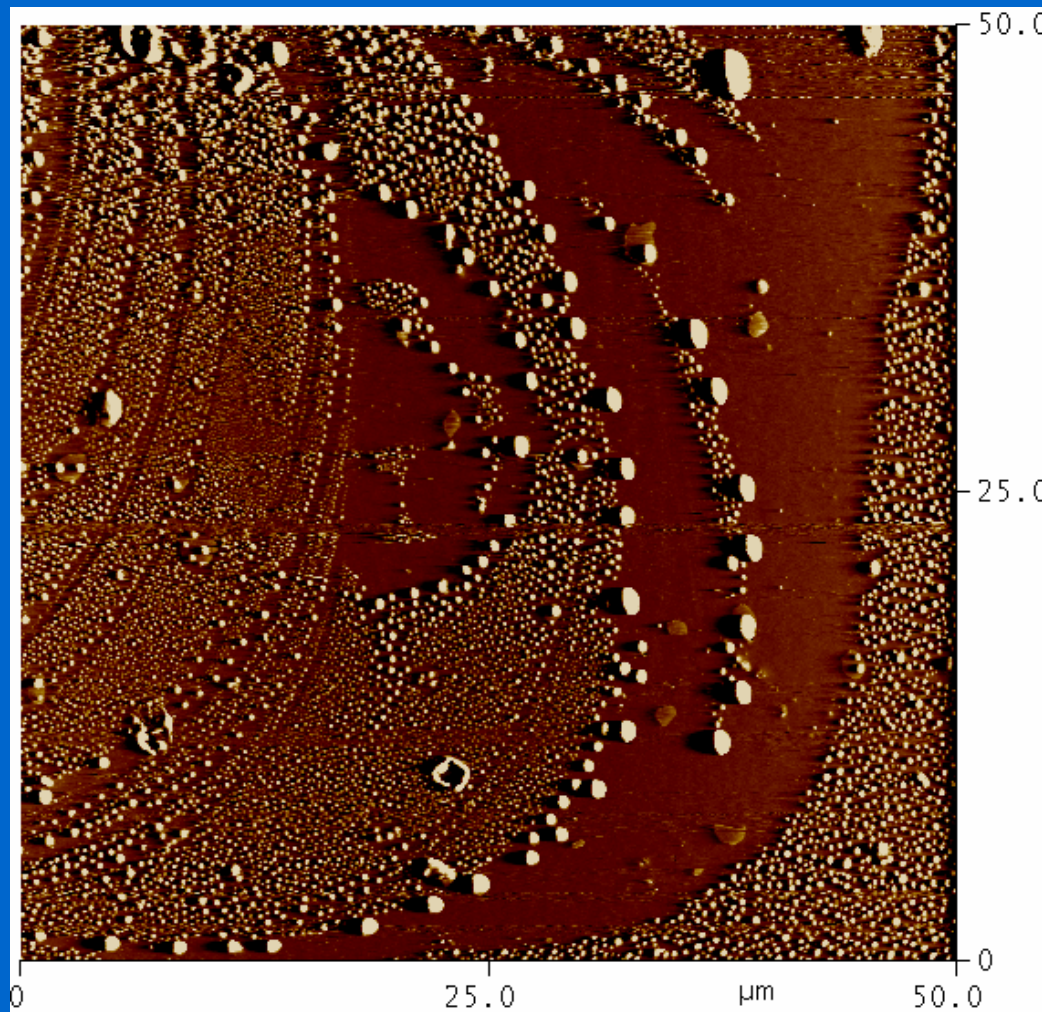
AFM PFQNM -  
 interpretace  
 silové křivky



Deformace  
 Disipace  
 Adhese  
 Tuhost ( $Y_M$ , DMT-aprox.)

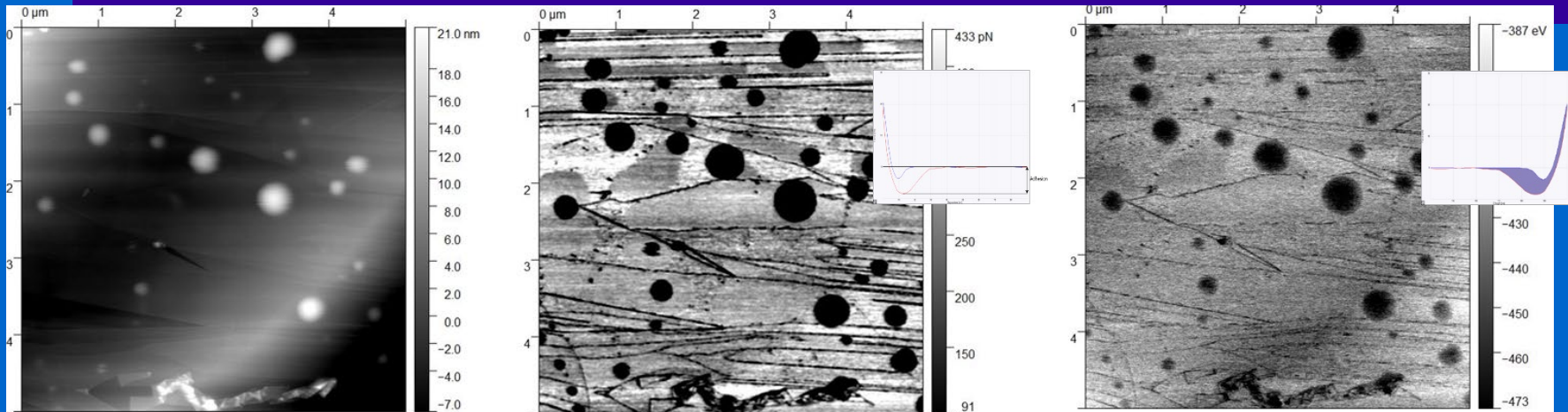


# Plynové nanobubliny na ponořených površích



In-situ AFM *tapping*,  
amplitudové zobrazení  
Hydrofilizovaný hrot a  
cantilever

# AFM PFQNM - interpretace silové křivky

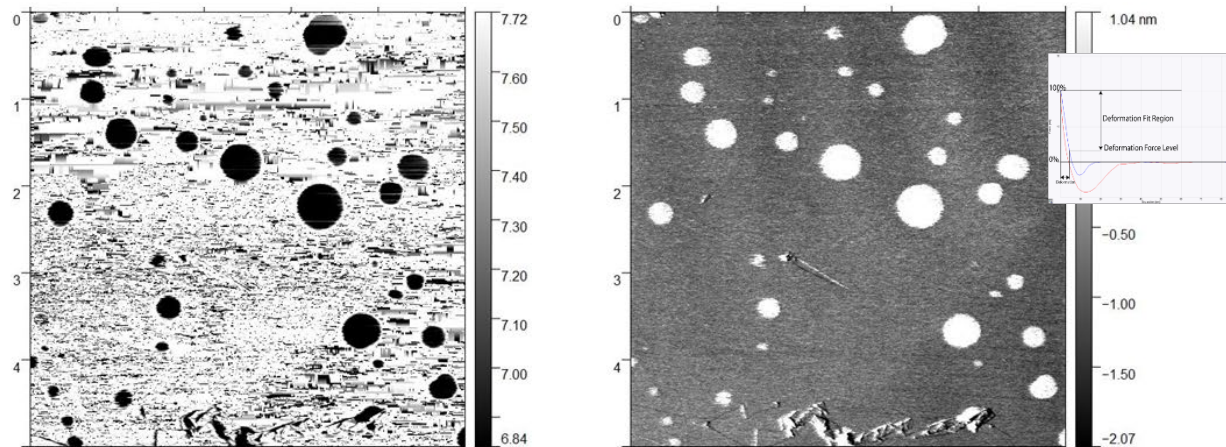


Height

Adhesion

Dissipation

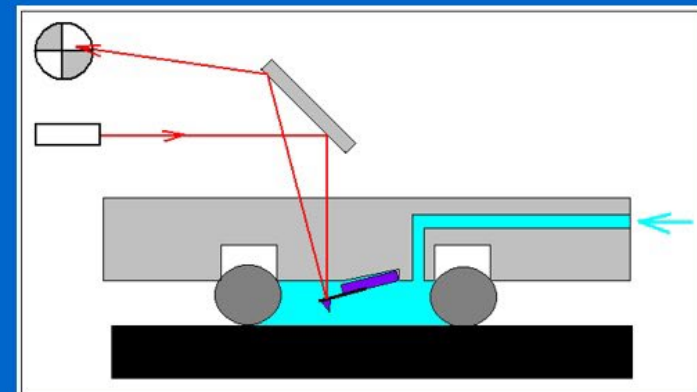
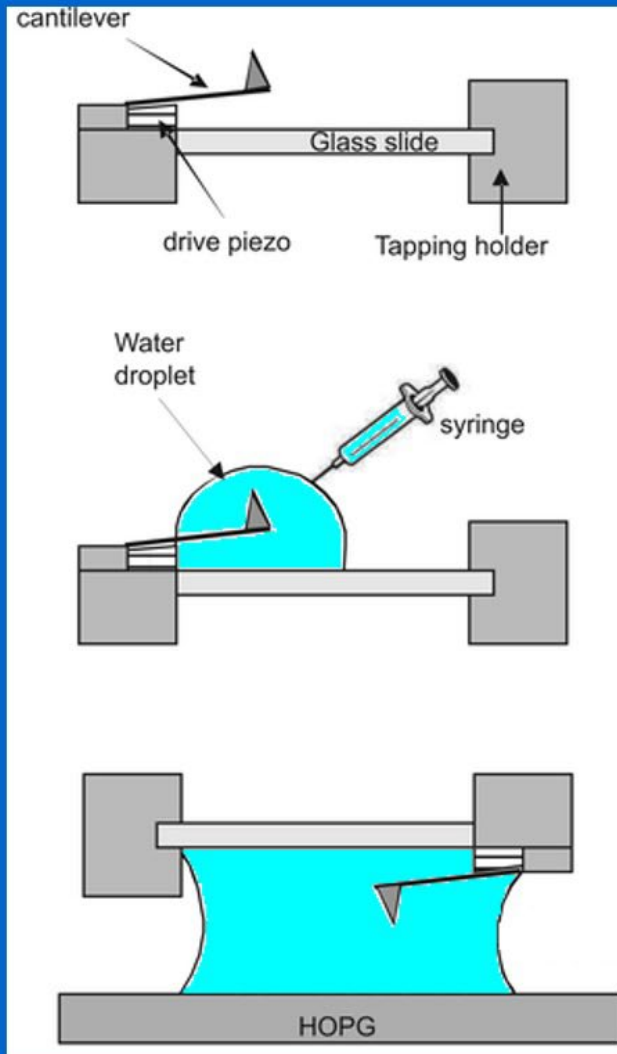
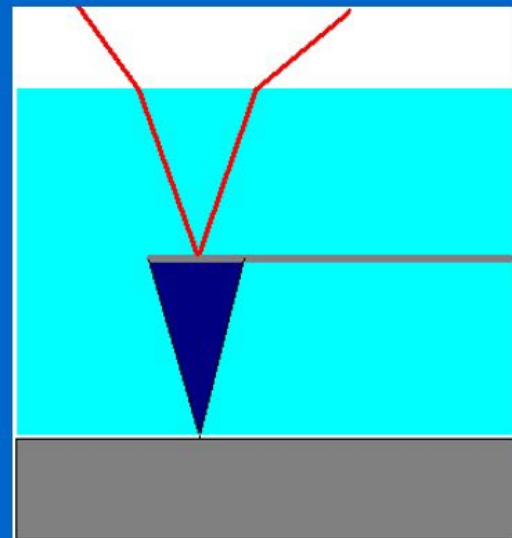
## Nanobubliny na ponořeném povrchu – hydrofilizovaný hrot



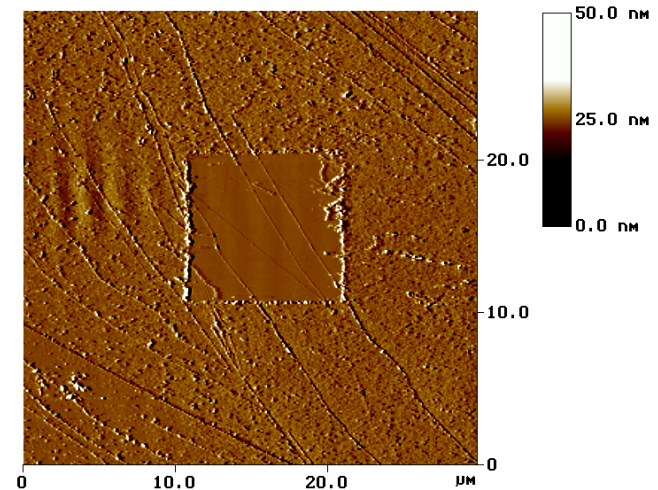
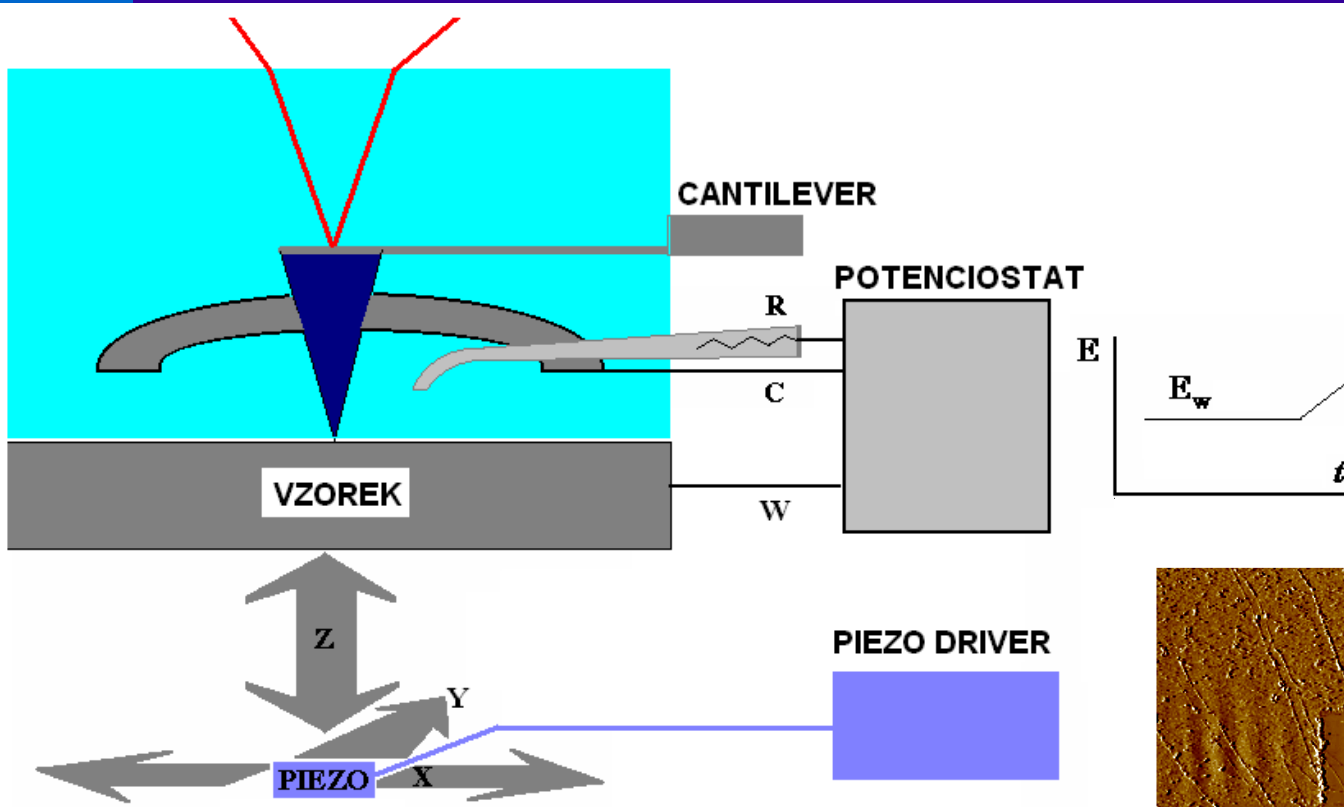
LogStiffness

Deformation

# AFM v kapalině

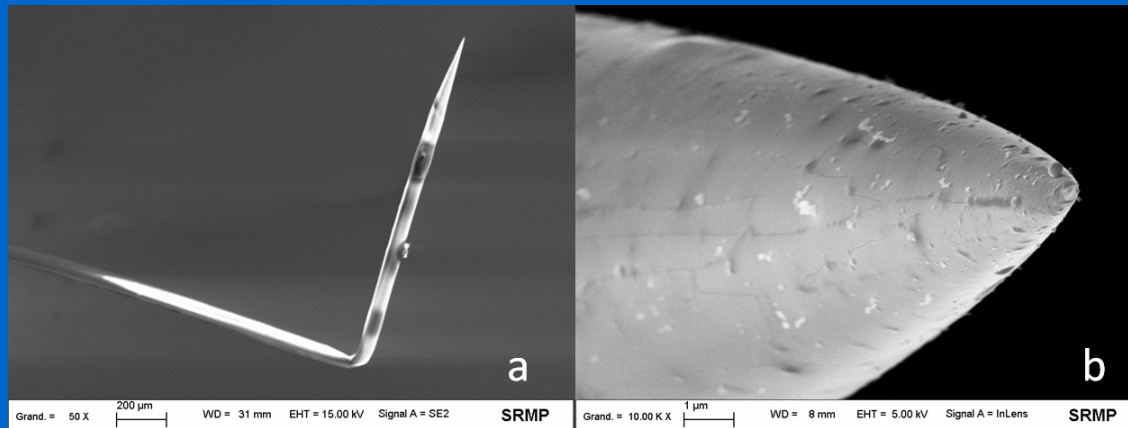


# AFM v průběhu EC experimentu: zobrazení *in situ*

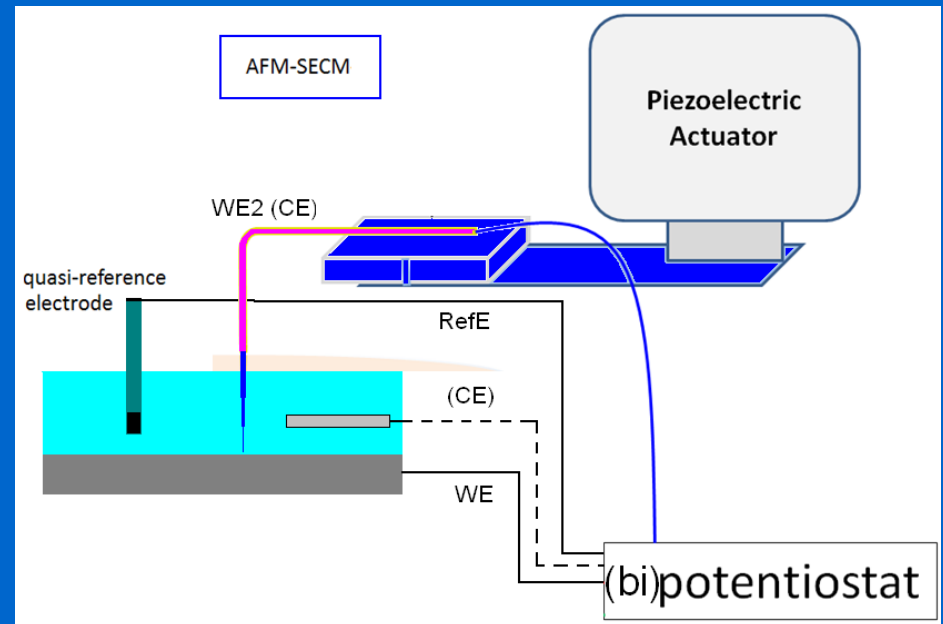


Cu deposit on HOPG basal plane removed by SPM tip

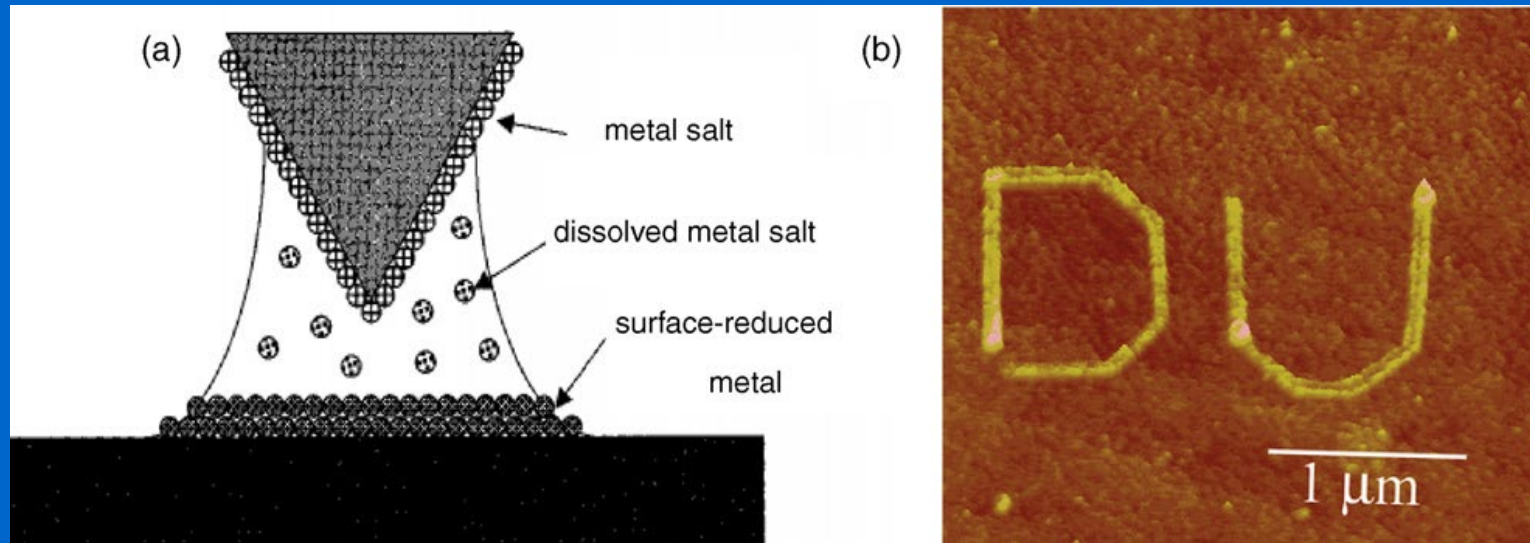
# AFM-SECM



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

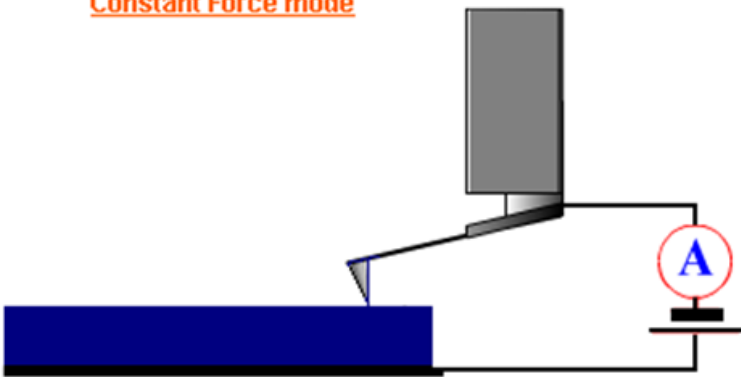


# ECAFM: hrotem zprostředkovaná elektrodepozice kovu (nano-vrstva) v kapce

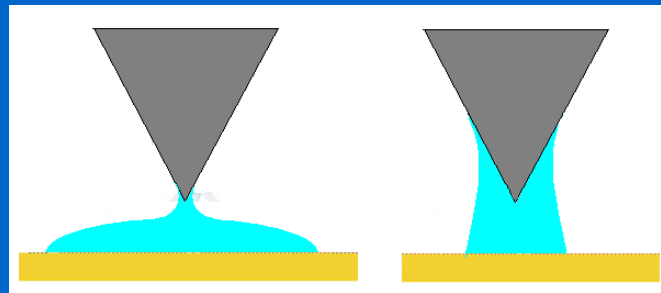
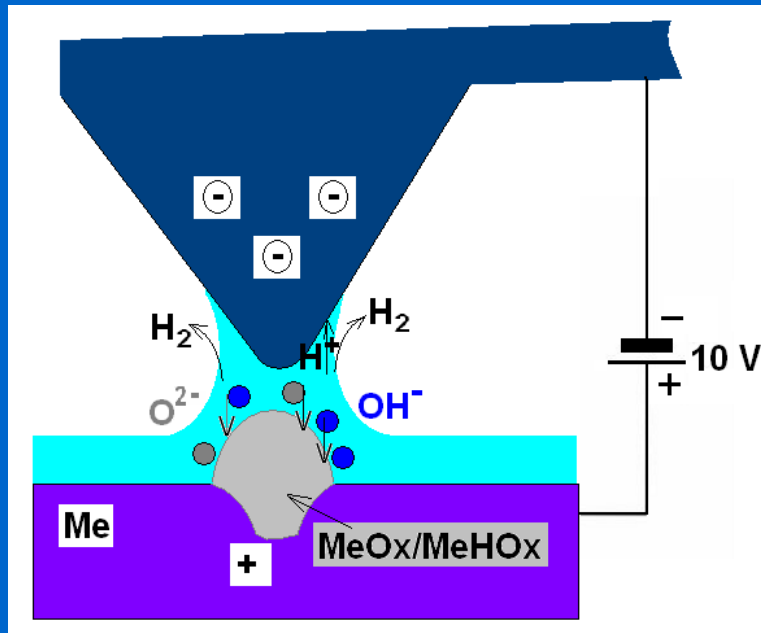


Au elektrodepozice konverzí Au(III) (inkoust)  $\Rightarrow$  Au(0)  
2-elektrodový systém

Constant Force mode



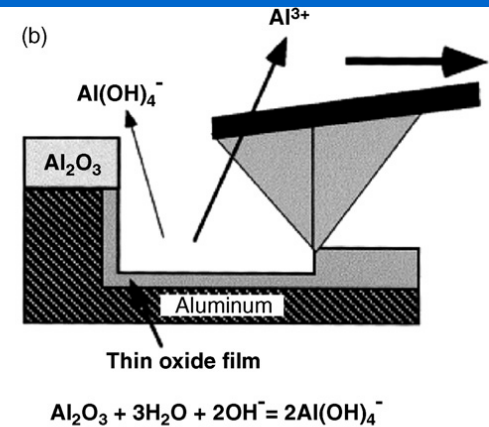
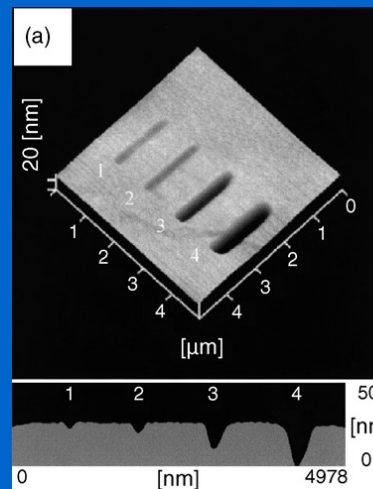
# ECAFM: hrotem indukované elektrochemické vytváření/rozpuštění oxidu (nano-vrstvy)



Formování vodního menisku na hydrofilním a hydrofobním substrátu

Pole  $10^7$  V/cm  $\Rightarrow$  disociace  $H_2O \Rightarrow OH^- + H^+$

2-elektrodový systém

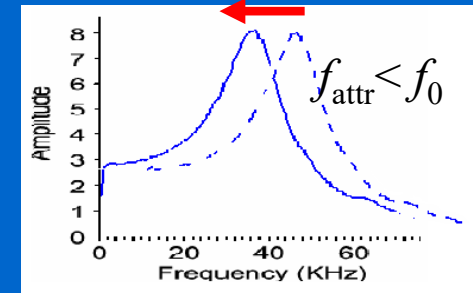
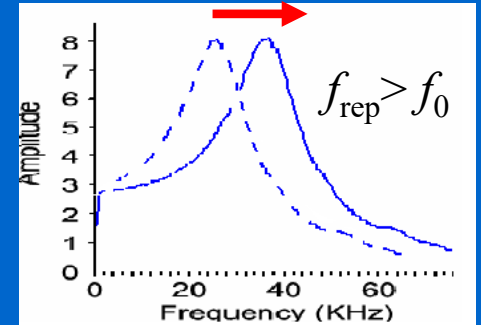
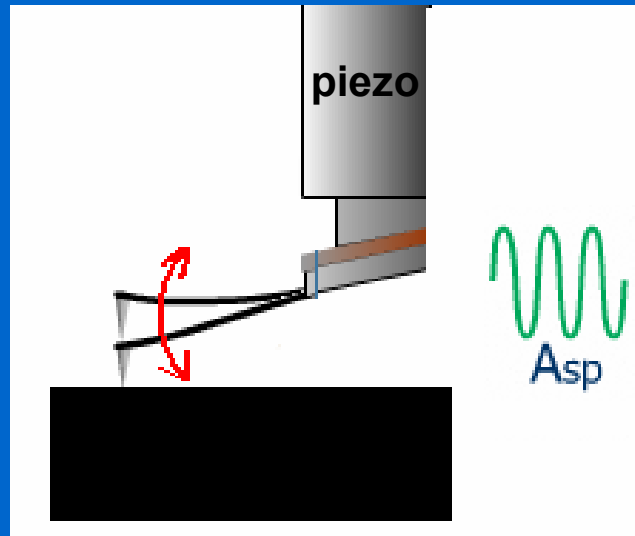
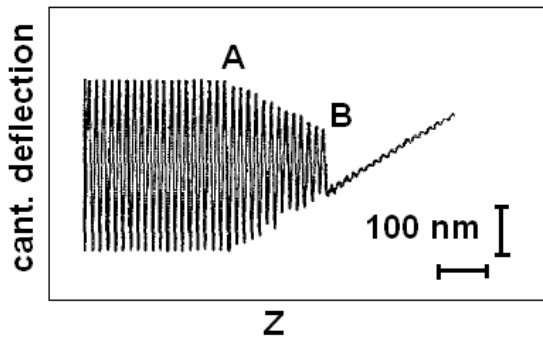


# Semi(kontaktní) režim - tapping Akustic./mgt. buzení

mechanický oscilátor  
kmitající v rezonanci  
vstupní parametry:  
 $f_{rez}$   $A_{sp}$  (~ 20 nm)

výstupní parametry  
 $A$ ,  $\Delta f$ ,  $\Delta\theta$ ,  $d$  (deflexe)

"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

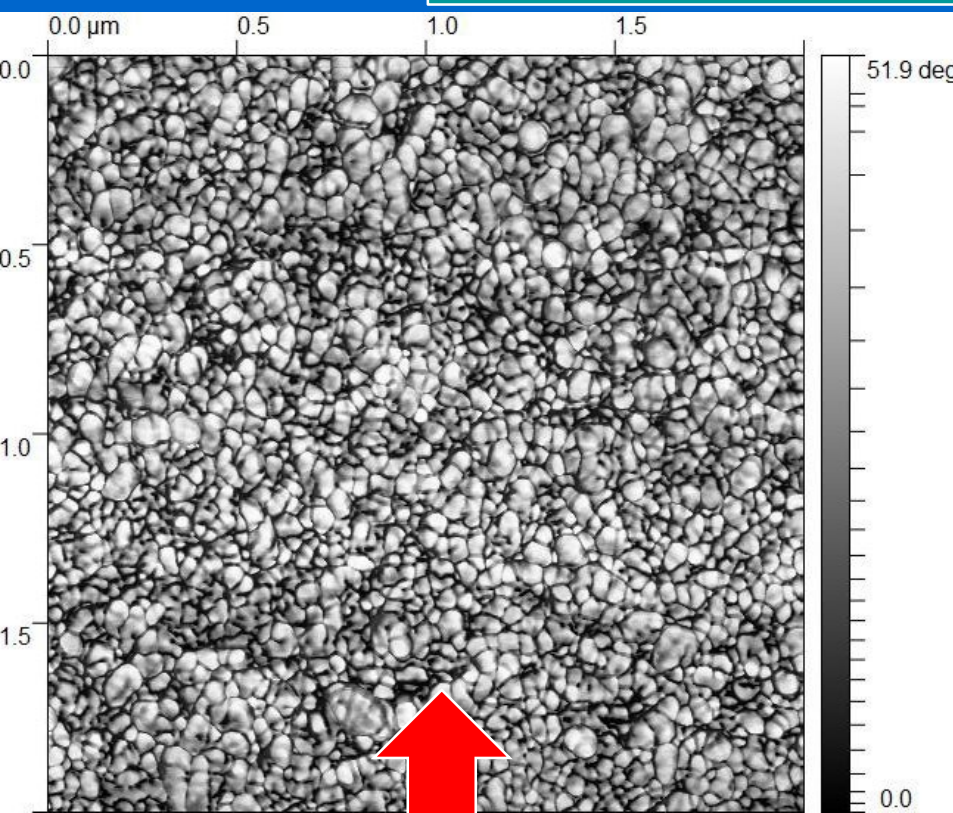
Disipace  
(tlumení)

Interakce  
hrot-vzorek

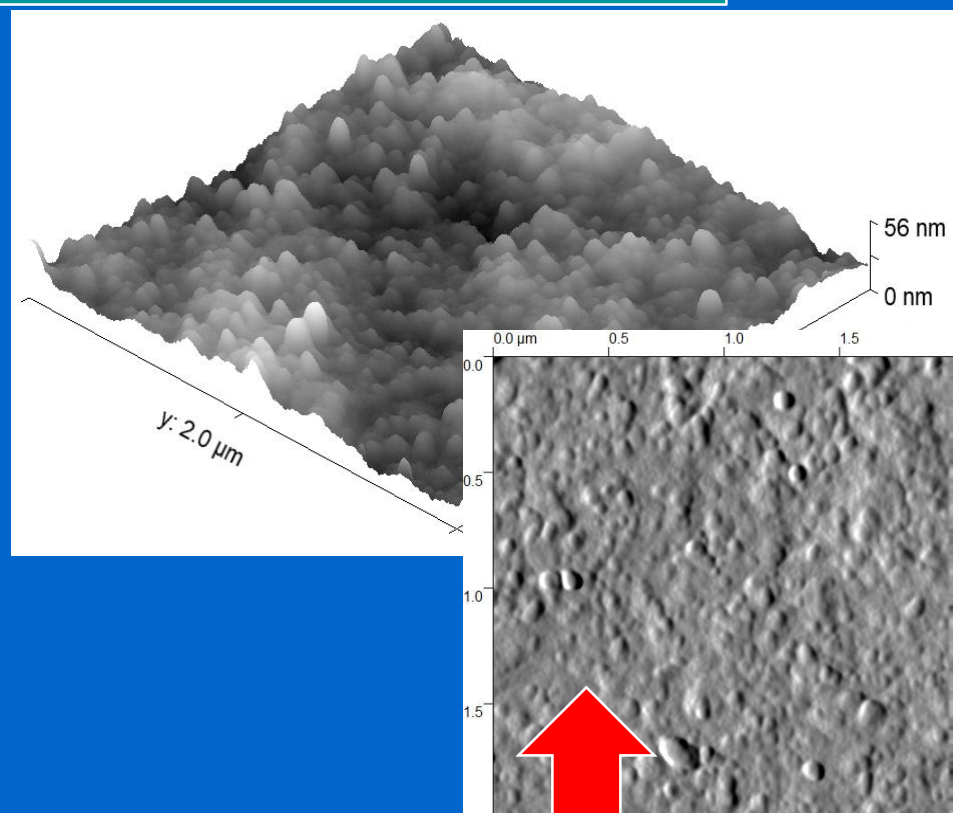
$$\omega_0 = \sqrt{k/m}$$

# Semikontaktní režim (tapping) fázové zobrazení

Fázové zobrazení zdůrazňuje hrany (nano)struktur a není ovlivněno ani velkými rozdíly ve výškách

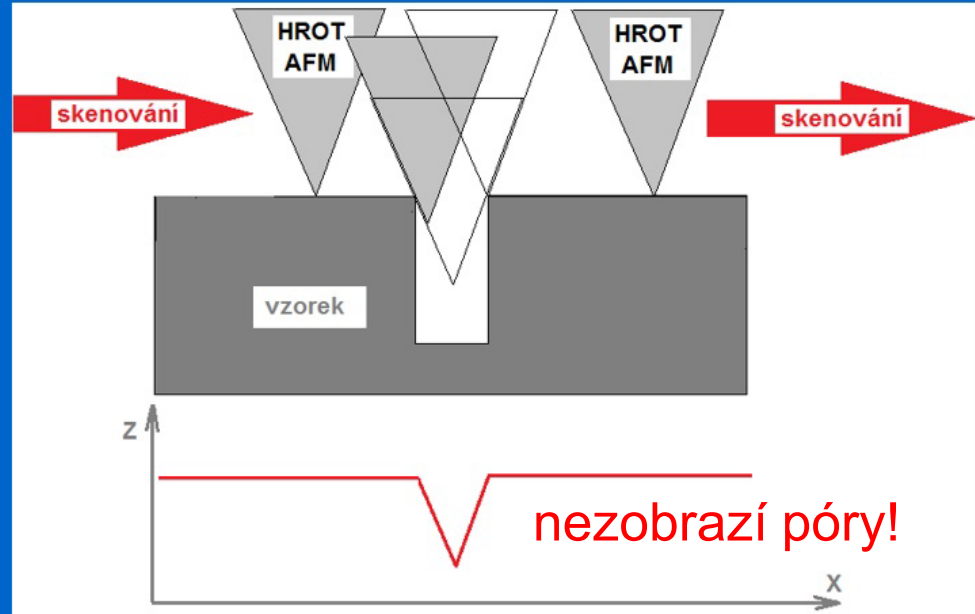
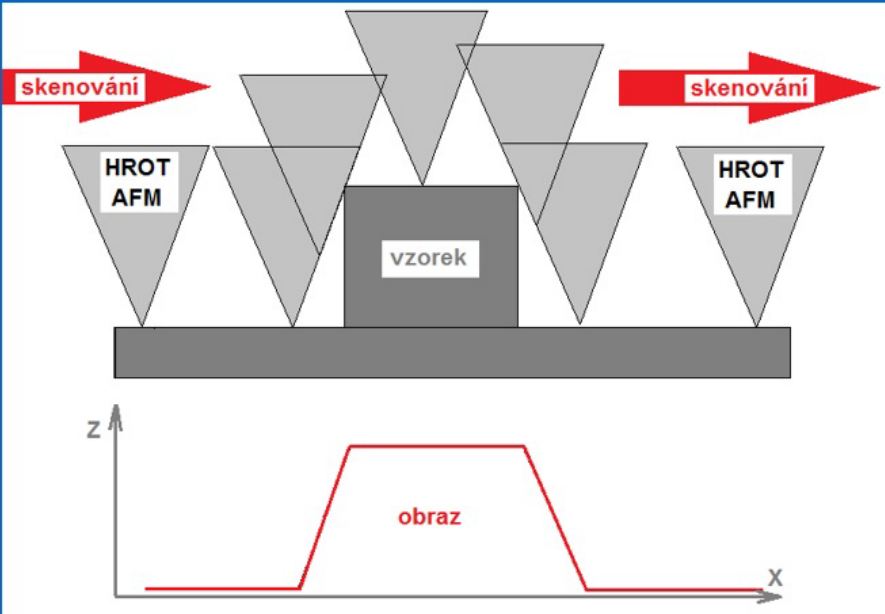


Nanozrna  $ZrO_2$ , zobrazená AFM tappingem ve fázovém režimu.

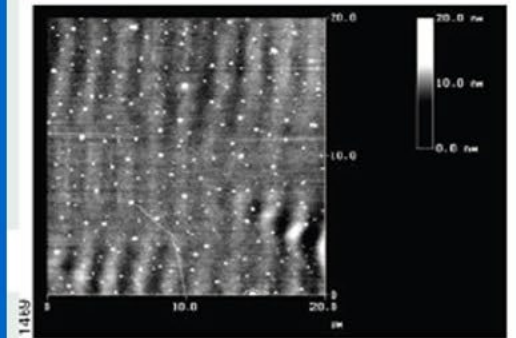
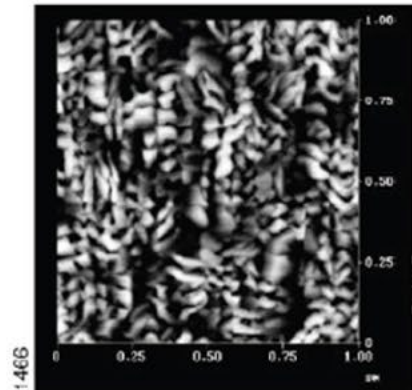
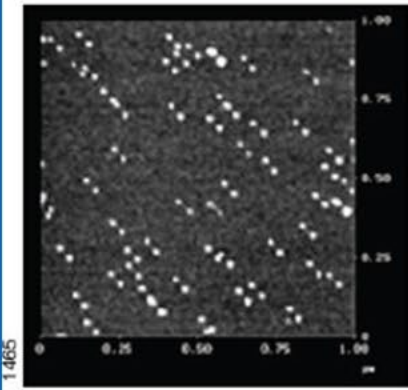
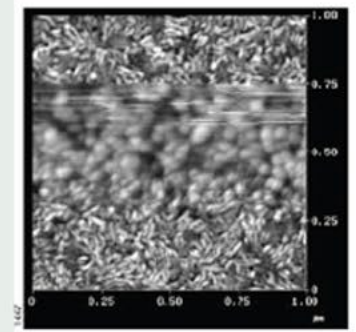
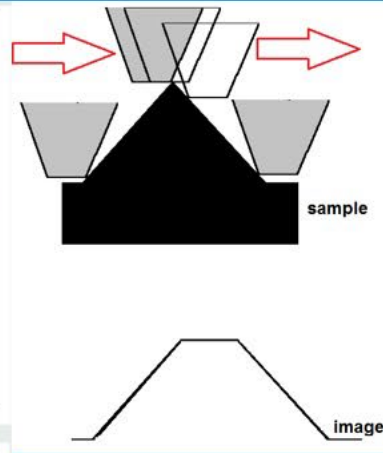
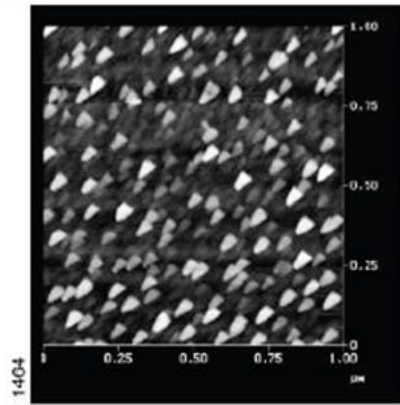
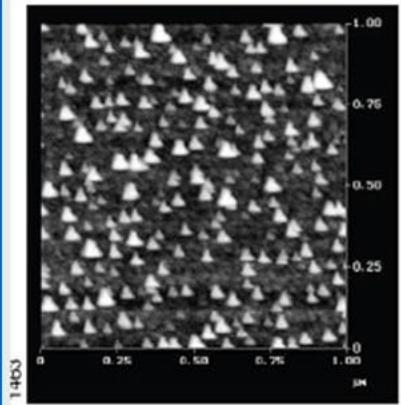


Identická lokalita zobrazená v 3D topografii a v plošném amplitudovém zobrazení

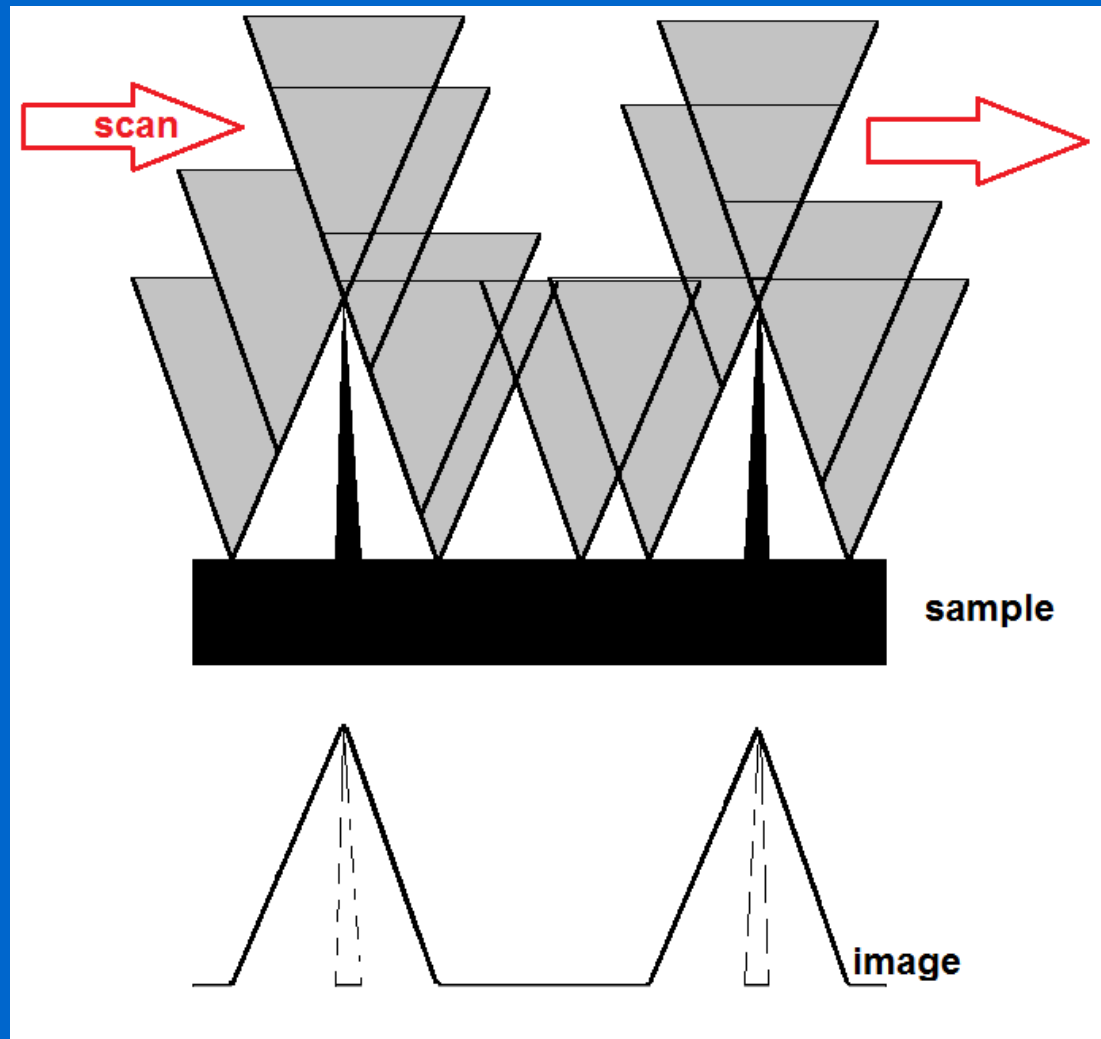
# AFM: artefakty



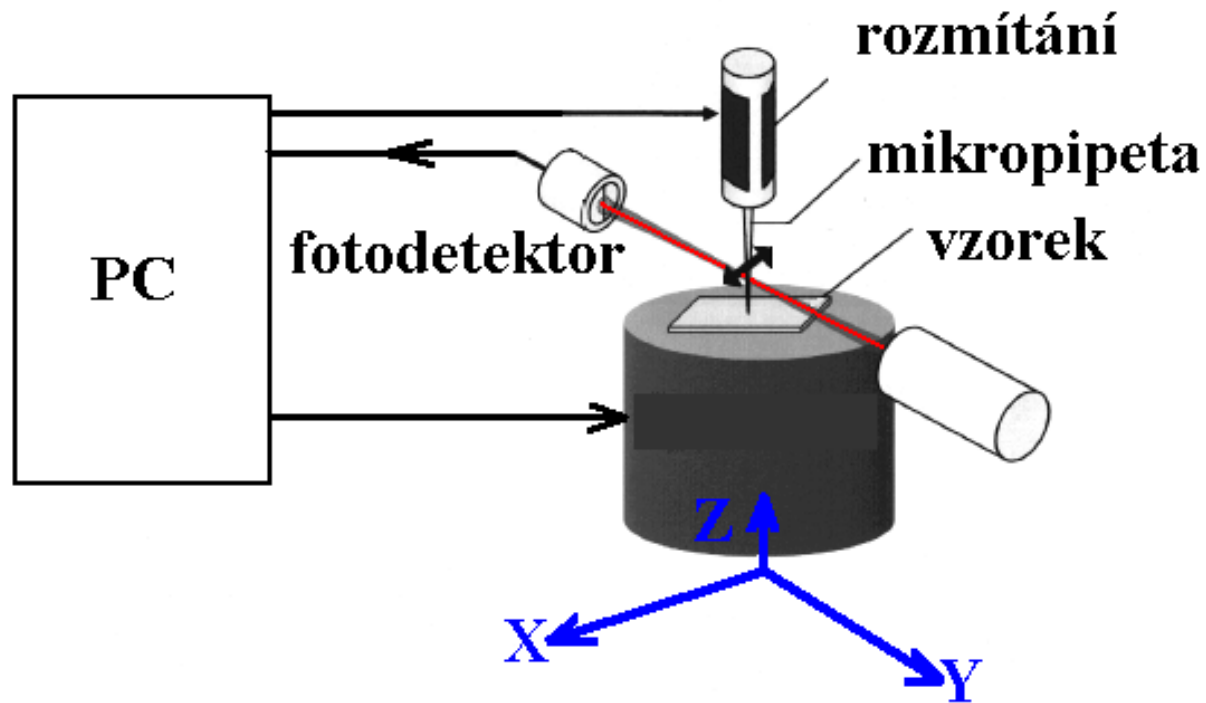
# AFM: artefakty



# Zobrazení hrotu AFM

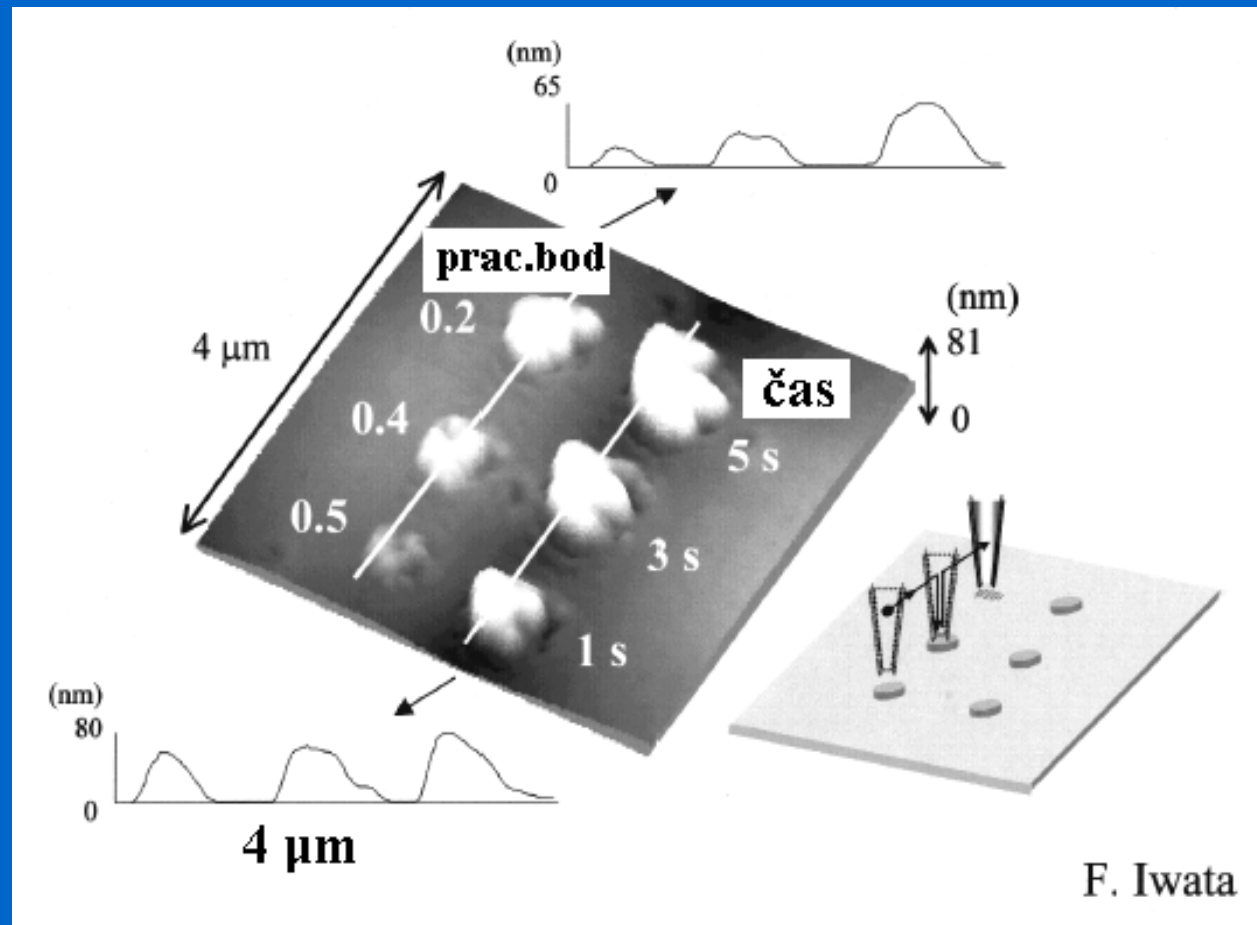


# Mikroskop s rastrovací mikropipetou

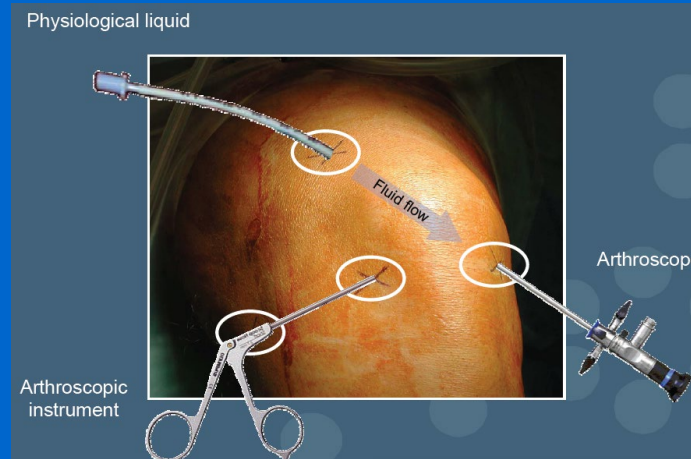
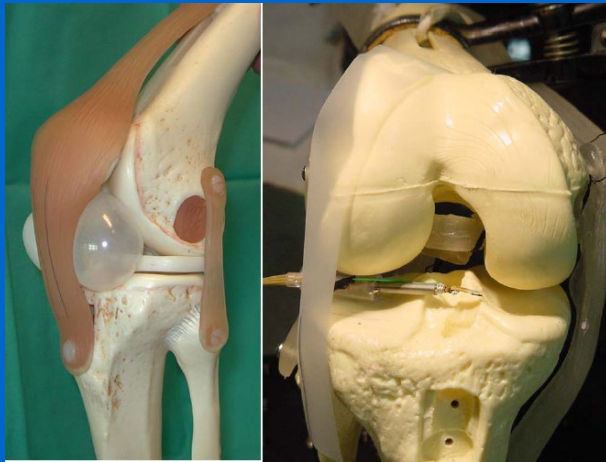


F. Iwata

# Nanolitografie AFM s rastrovací mikropipetou



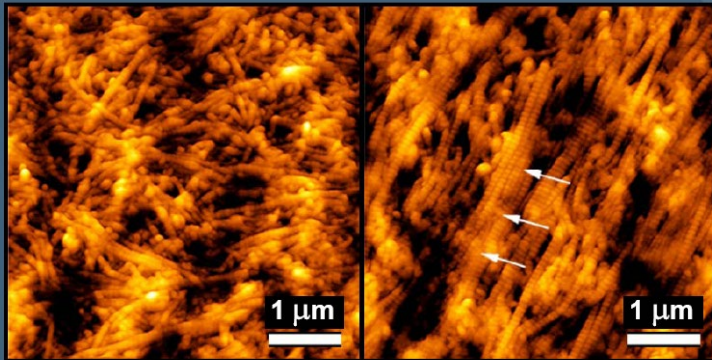
# AFM *in vivo*: Scanning Force Endoscope



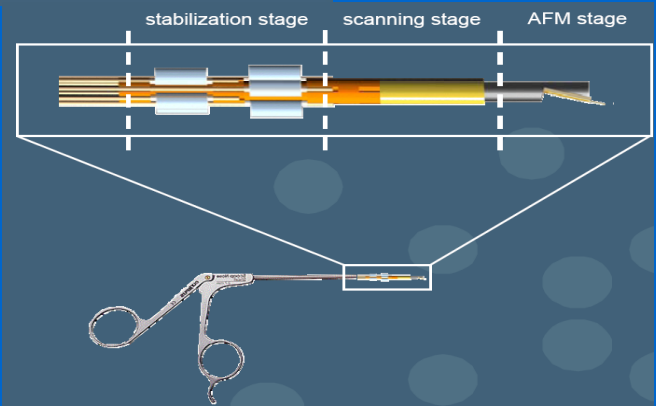
## Diagnosing cartilage diseases at an early stage

healthy

osteoarthritic



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



Institute of Microtechnology  
University of Neuchâtel

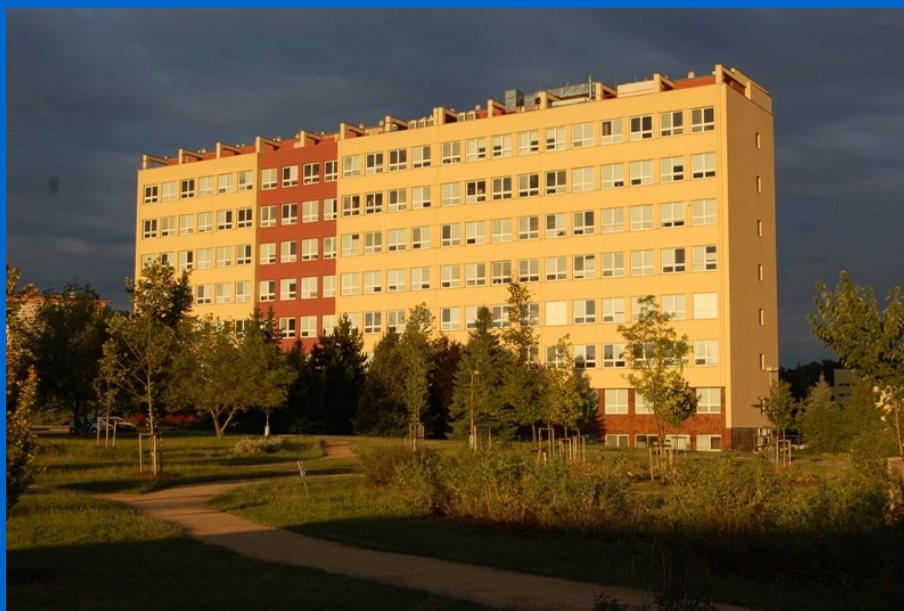
R. Imer  
T. Akiyama  
N.F. de Rooij  
U. Staufner

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

M. Stolz  
U. Aebi



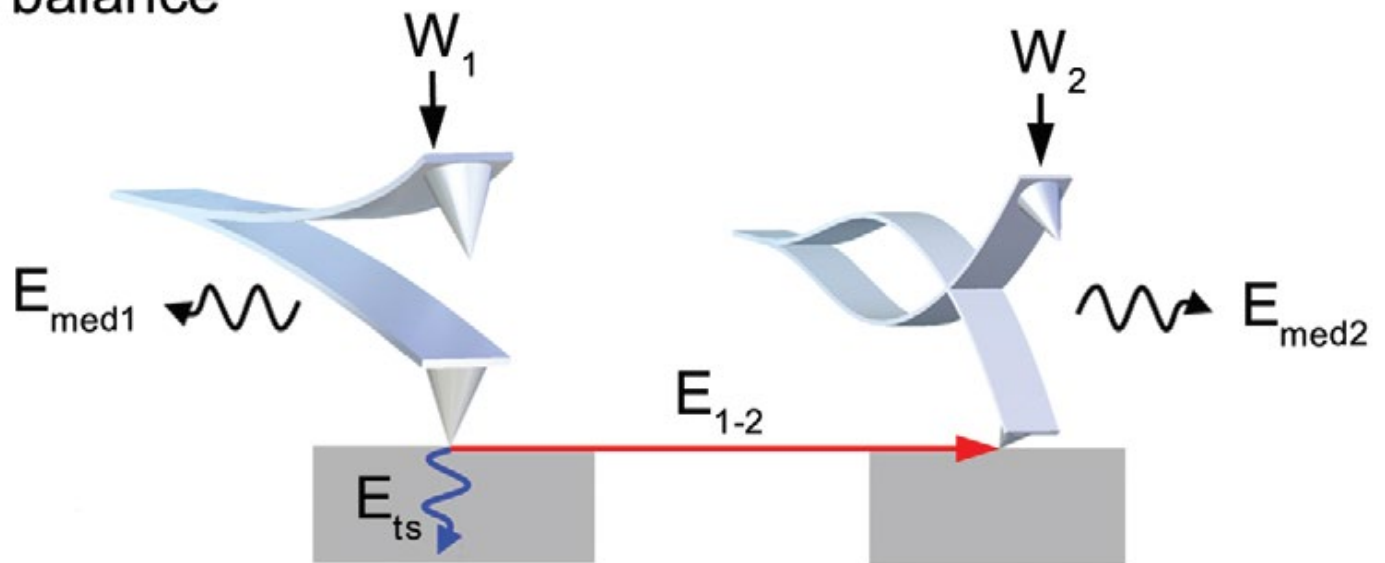
Ústav fyzikální chemie J. Heyrovského, ČAV,  
Praha 8, Dolejškova 3  
Odd. Elektrochemických materiálů



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



C Energy balance



# Young's Modulus

$$E = \frac{\text{tensile stress}}{\text{extensional strain}} = \frac{\sigma}{\varepsilon} = \frac{F/A_0}{\Delta L/L_0} = \frac{FL_0}{A_0\Delta L}$$

Where

E is the Young's modulus (Modulus of elasticity)

F is the force exerted on an object under tension

$A_0$  is the area where force is applied

$\Delta L$  is the length change of the object

$L_0$  is the original length of the object

