



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

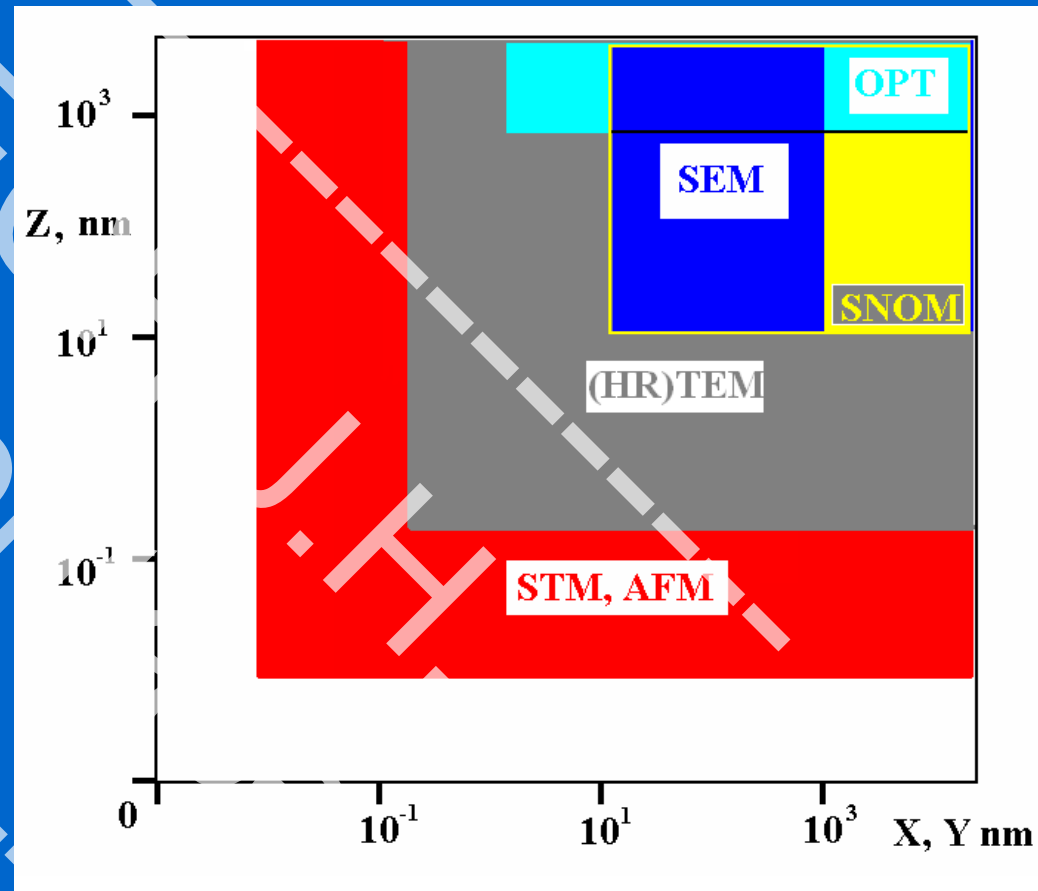
Mikroskopické metody/rozlišení

SNOM: Scanning Near Field Optical
Microscopy (Skenovací optická
mikroskopie blízkého pole)

SEM: Scanning Electron Microscopy
(Skenovací elektronová mikroskopie)

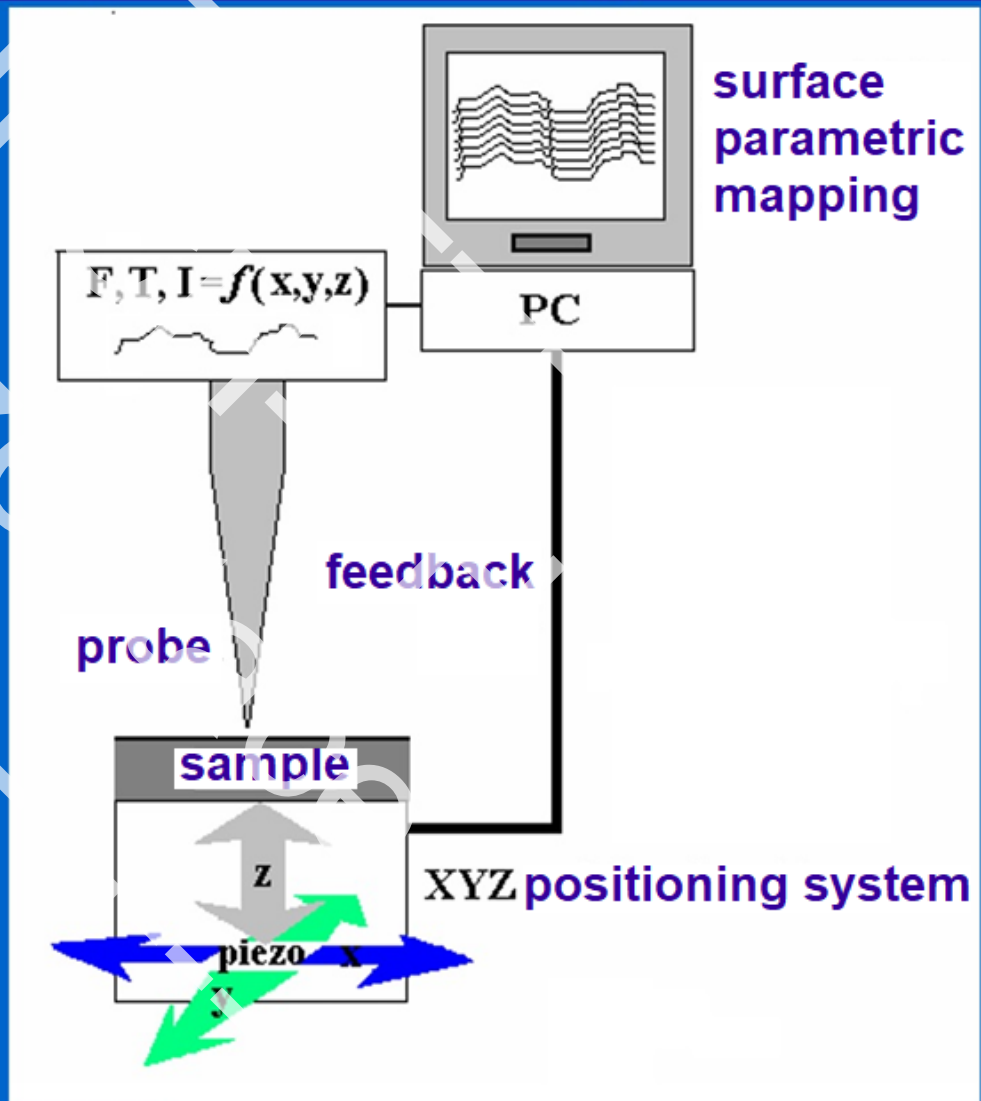
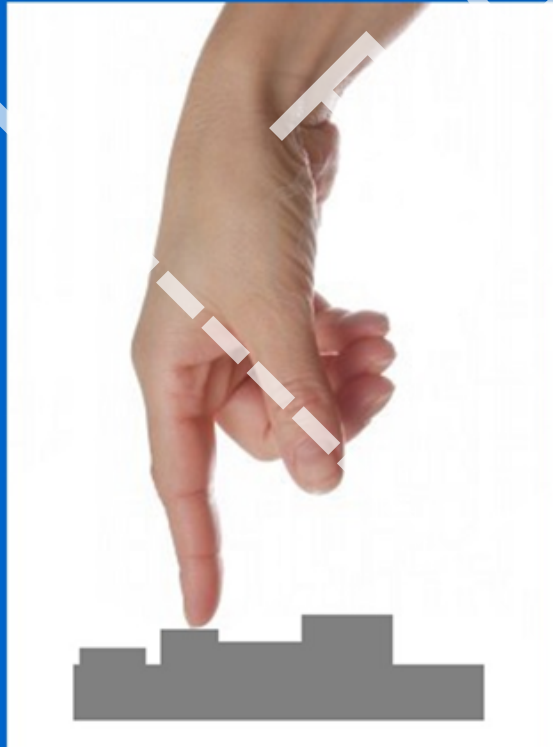
HRTEM: High Resolution Transmission
Electron Microscopy
(Vysokorozlišovací transmisní
elektronová mikroskopie)

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



Scanning Probe Microscopy

Mikroskopie skenovací sondou



SPM podle typu nosiče informace

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

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

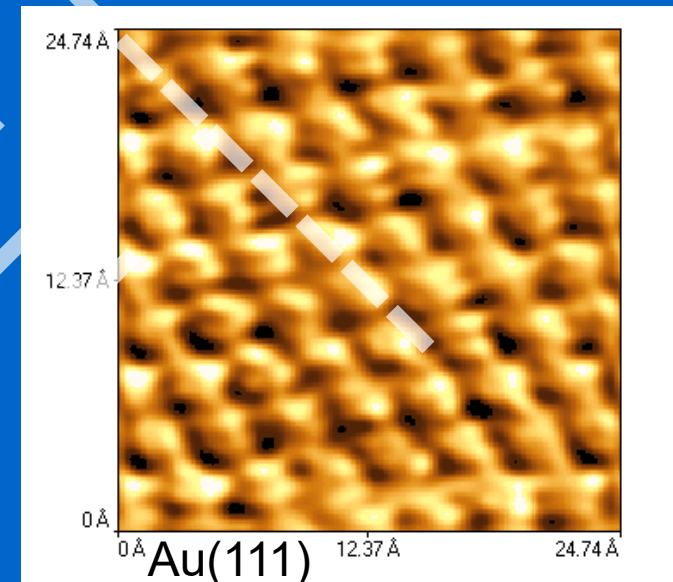
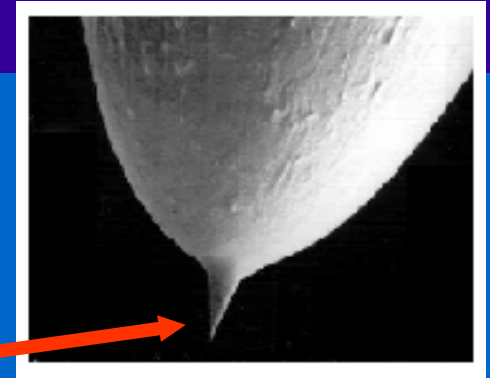
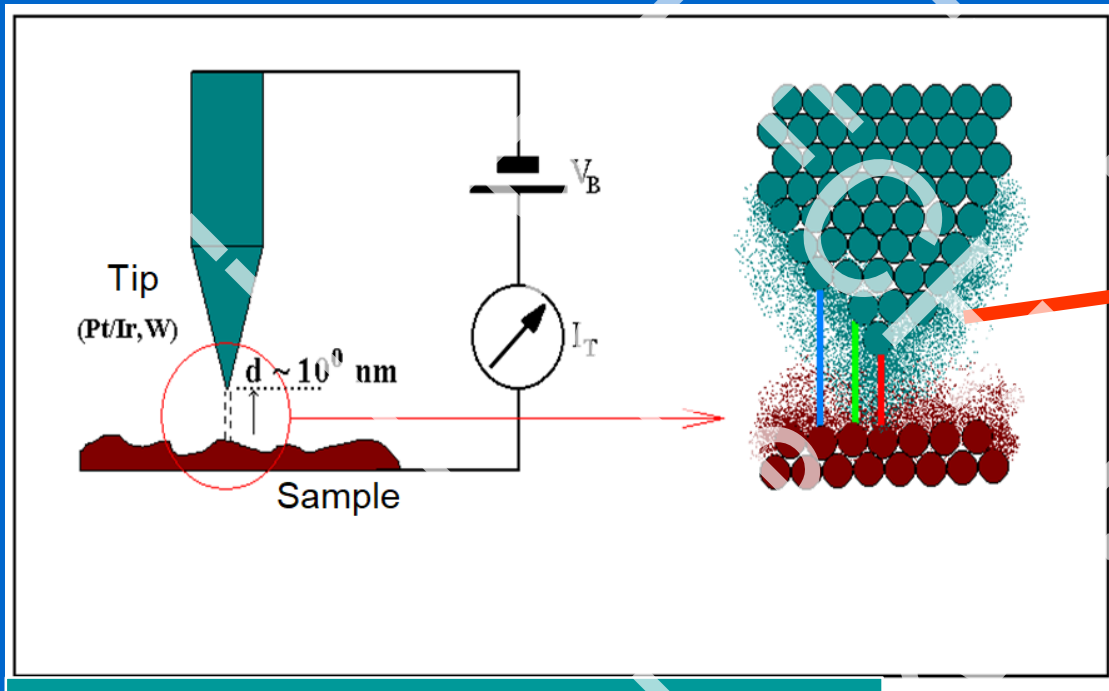
- **IR** - Thermal microscopy **ThM**
- **UV/Vis/IR** – **near-field** optical microscopy/spectr. **SNOM**
- Tip-Enhanced optical microscopy/spectr. **TERS/TEFS**

Electromag./electrostatic. field

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

Tunelová Mikroskopie

Binnig, Rohrer, IBM, 1981, Nobel Prize 1986



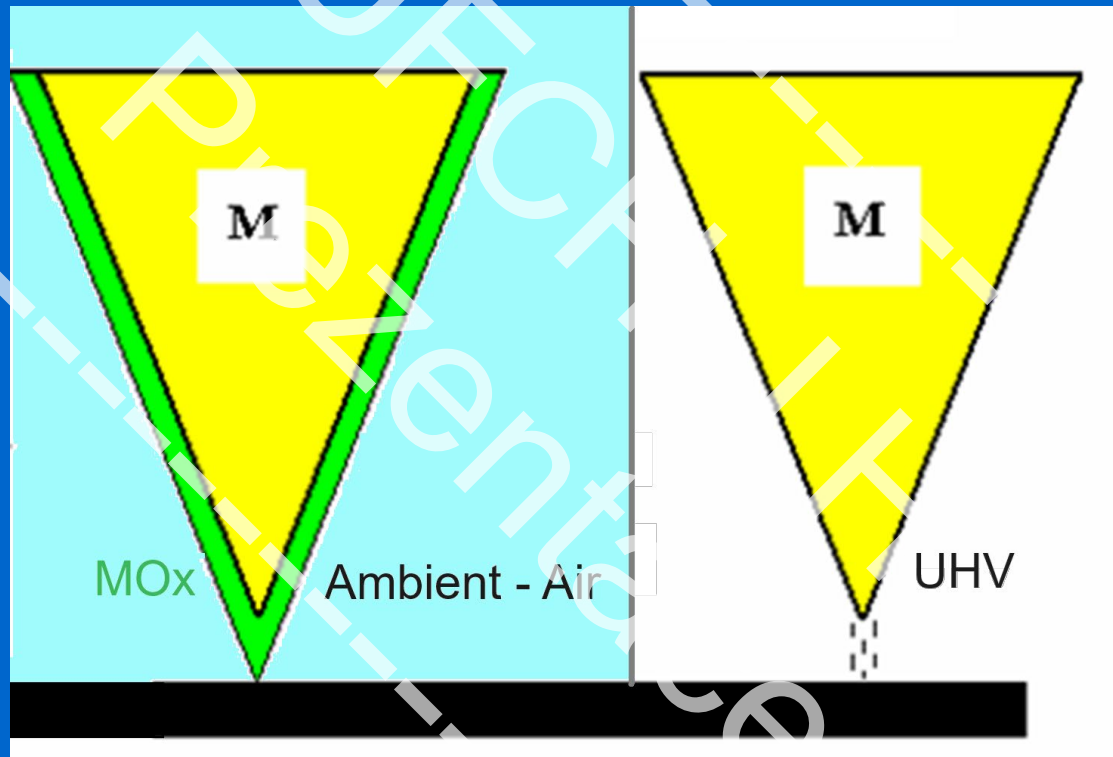
Aproximace tunelového proudu

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

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

$I_T(V_B) \sim$ kovoluce e-struktury hrotu a vzorku,
 z ...vzdálenost hrot-vzorek ($\sim 10^{-1} \text{ nm}$), $V_B \pm 1-2 \text{ V}$, I_T [nA, pA]

Tunelová Mikroskopie: Sonda (hrot)



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

Tunelová barierová (distanční) spektroskopie

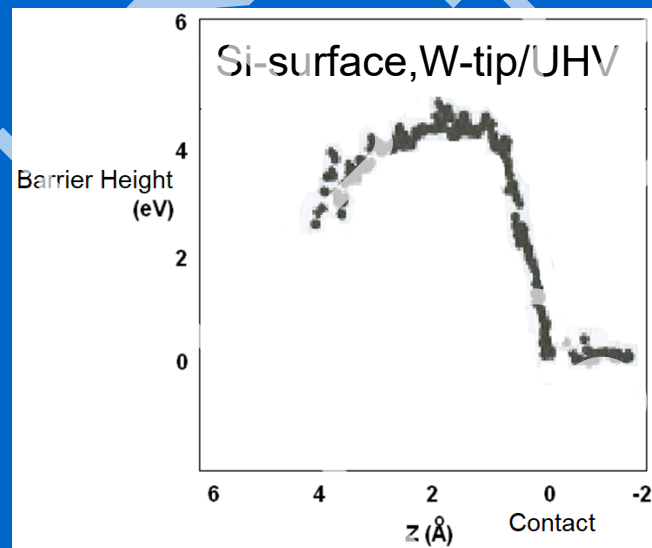
Nízké vložené napětí $V_B = \text{const.}$: $(dI_T/dZ)/I_T \sim (2\sqrt{2}m_e)/\hbar \sqrt{(\Phi_S + \Phi_T)}$

Φ_{Sample} , Φ_{Tip} lokální výstupní práce, I_T tunelový proud,
 Z vzdálenost hrot-vzorek, m_e hmota elektronu

Realizace:

modulace axiální vzdálenosti (Z-axis) VVVVV, záznam $dI_T/dZ \Rightarrow \Phi_{S,T}$

Předpoklad: $\Phi_{\text{Tip}} \approx \text{const.} \Rightarrow$ laterální variace výšky bariéry $\sim$ lokální Φ_S



Tunelová napěťová spektroskopie

$V_B < \text{výstupní práce syst. hrot-vzorek}$
(~10 mV)

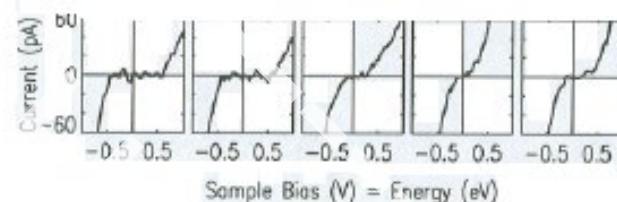
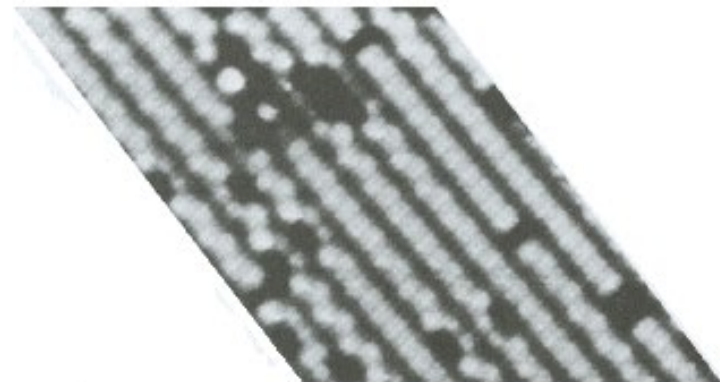
$dI_T/dV_B \approx \text{lokální povrchová hustota e- stavů}$

Realizace:

Modulace: V_B VVVVV, záznam I_T - V_B křivek

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

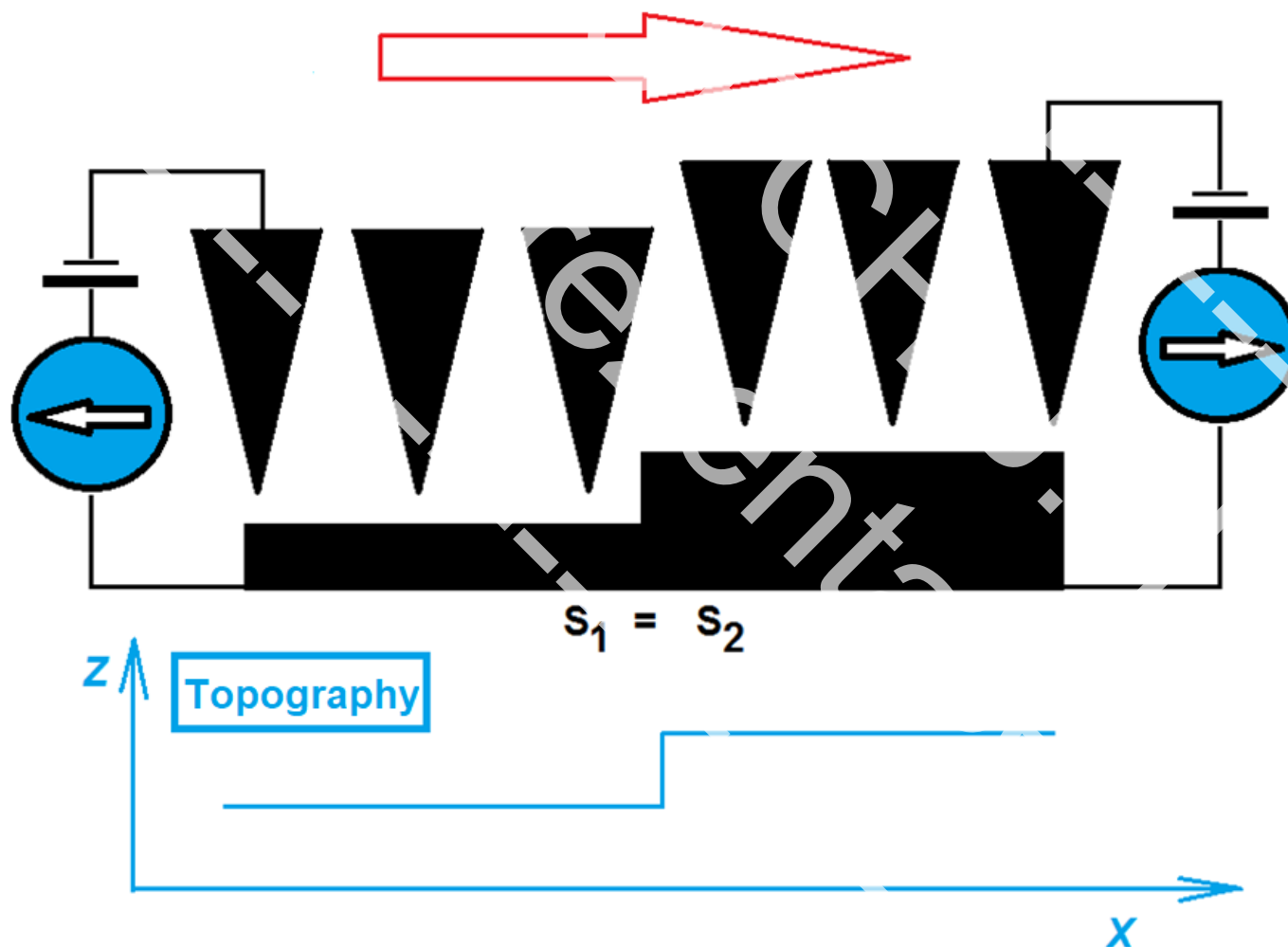
Poskytuje: mapu povrchových stavů e^-
(ve vakuu)
zaplnění stavů, ad-atomy,
volné vazby (*dangling bonds*) ...



I_T - V_B křivky monokryst. Si (UHV):
STM hrot přechází přes defekt
[B. Persson, A. Baratoff, Phys.Rev.Lett. 59, 339]

Tunelová mikroskopie – topografie

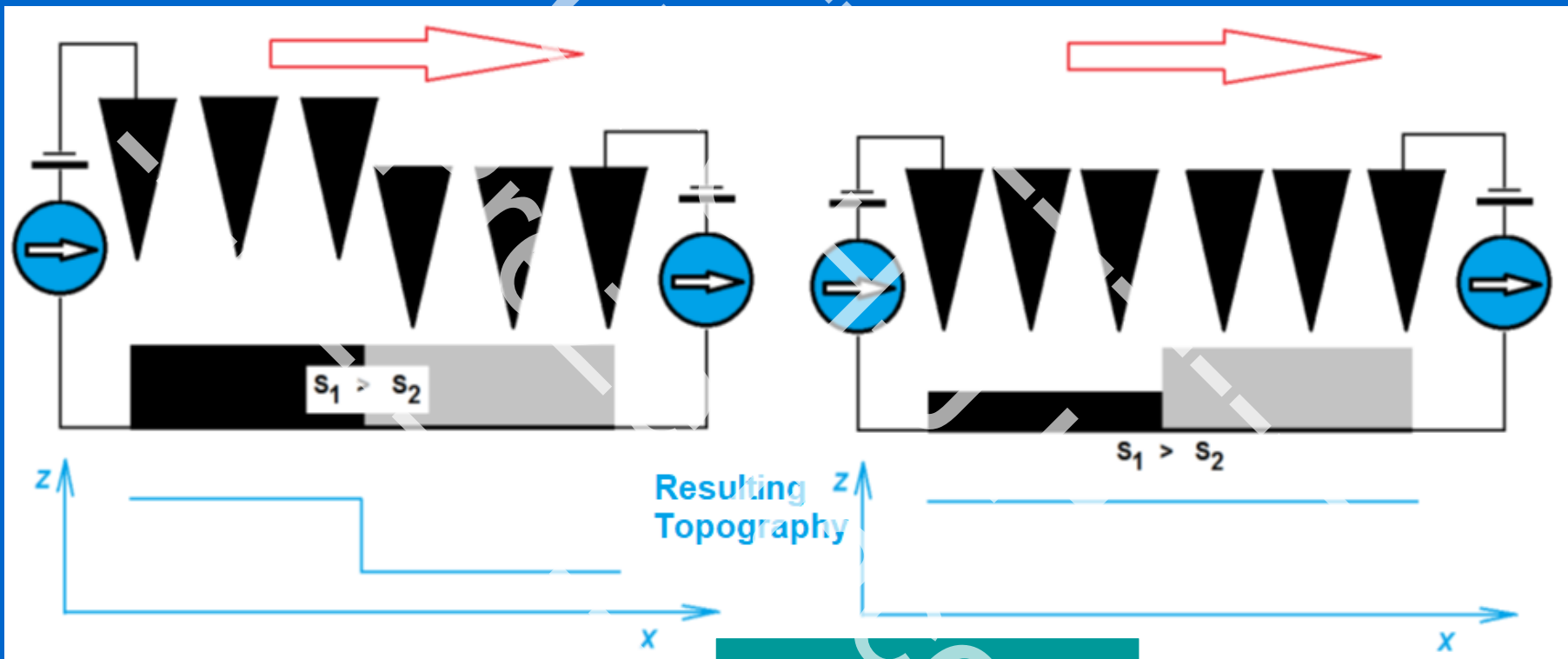
Podmínka: Uniformní povrchová hustota e^-



Podmínky skenování:
(SETPOINT)
 I_T (zpětná vazba),
 U_B

Tunelová mikroskopie – topografie

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



Podmínky skenování:
(SETPOINT)
 I_T (zpětná vazba),
 U_B

•
•
•

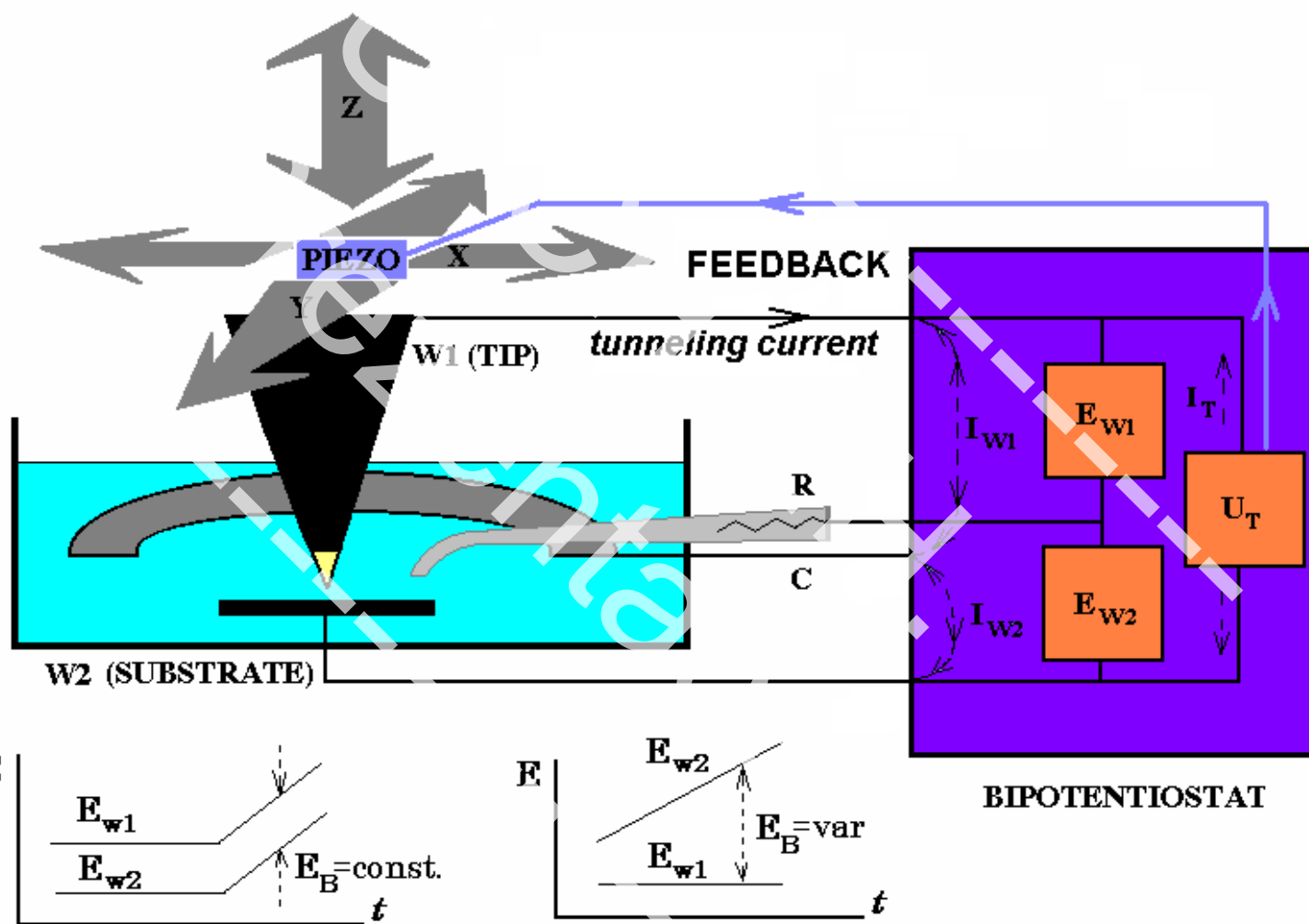
EC STM
Elektrochemická Skenovací Tunnelová
Mikroskopie

Průfakt J. H.
Prezentace

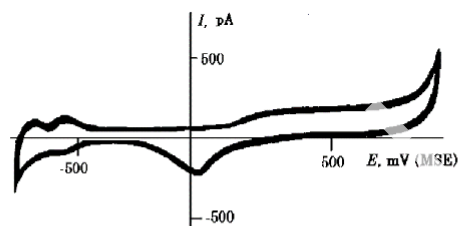
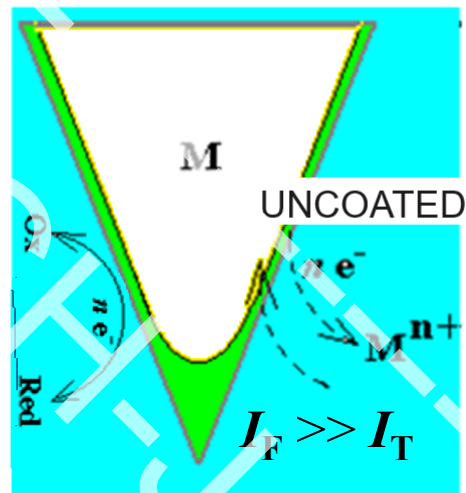
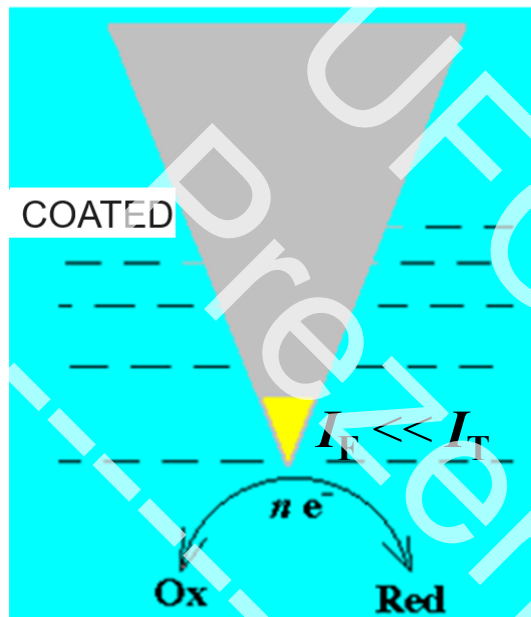
•
•
•
•
•
•
•
•

EC STM:

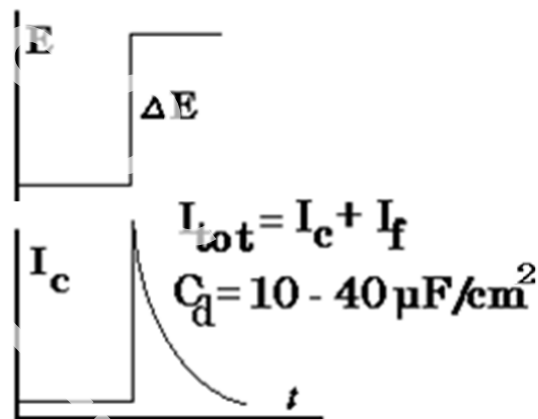
Detekce tunelových proudů v elektrochemickém uspořádání



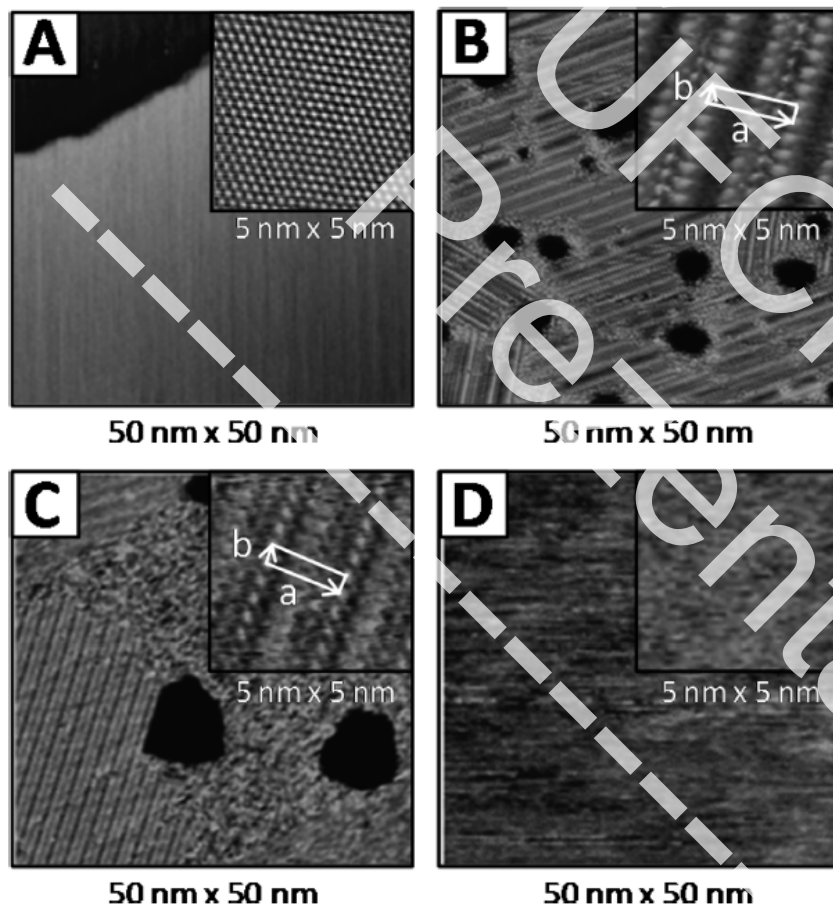
Sonda (hrot) pro EC STM



Voltammetry of Pt-Ir STM tip (polymer coated)
in 0.1 M H_2SO_4 (deoxygenated)
 $\nu = 200$ mV/sec



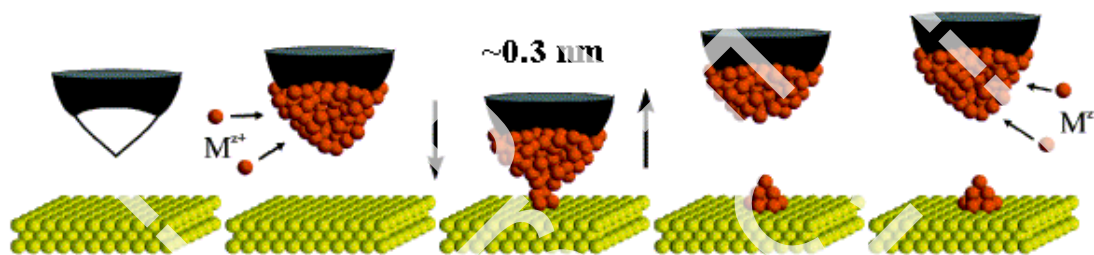
EC STM: Zobrazení samouspořádaných monovrstev (Self-Assembled Monolayers, SAM) na ponořeném povrchu



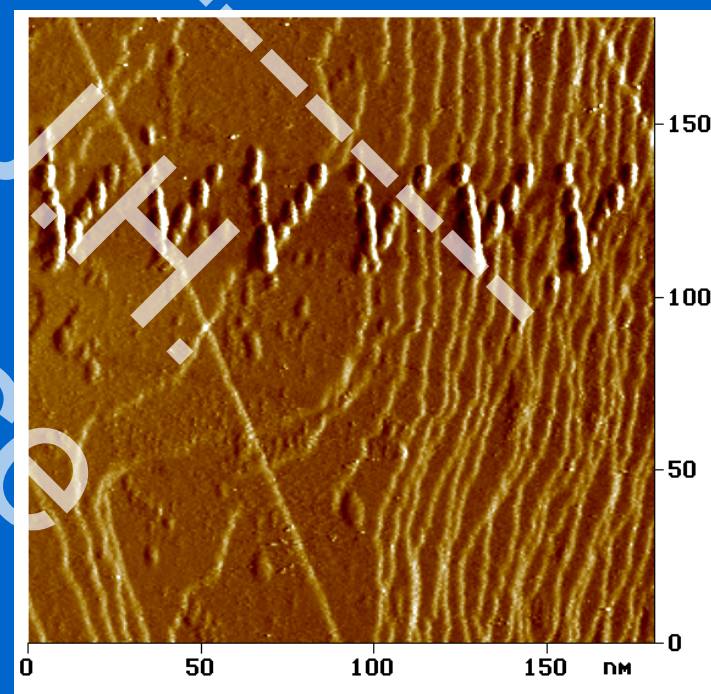
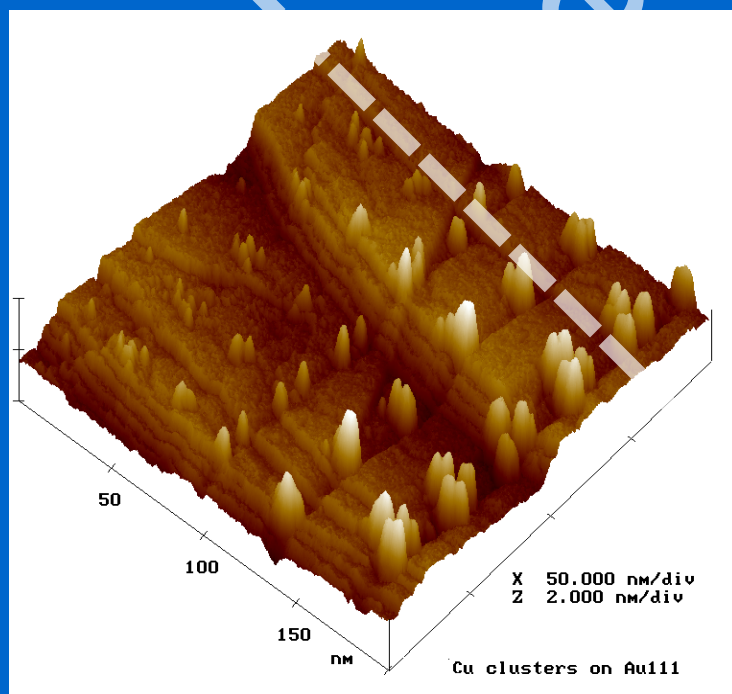
Aq. 0.1M Na_2HPO_4 , pH 6

SAM – molekulární vrstva (*ad-layer*):
merkaptopropionová kyselina (MPA) na
 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

Rozsah vzdáleností	působení	režim
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

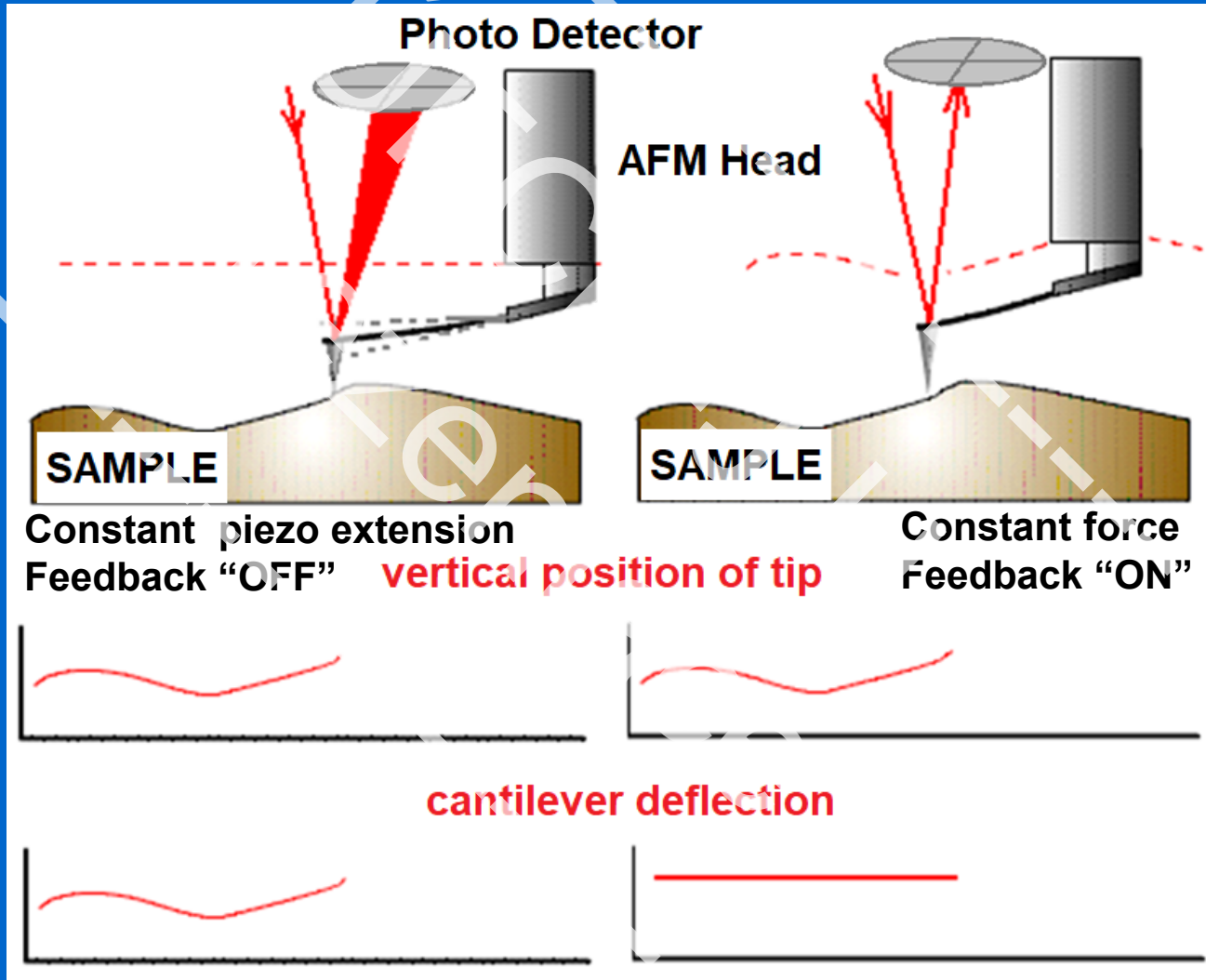
Vodivostní AFM (**C**onductivity AFM, **CAFM**) - měření vodivosti,

Tunelující AFM (**TUNA**)

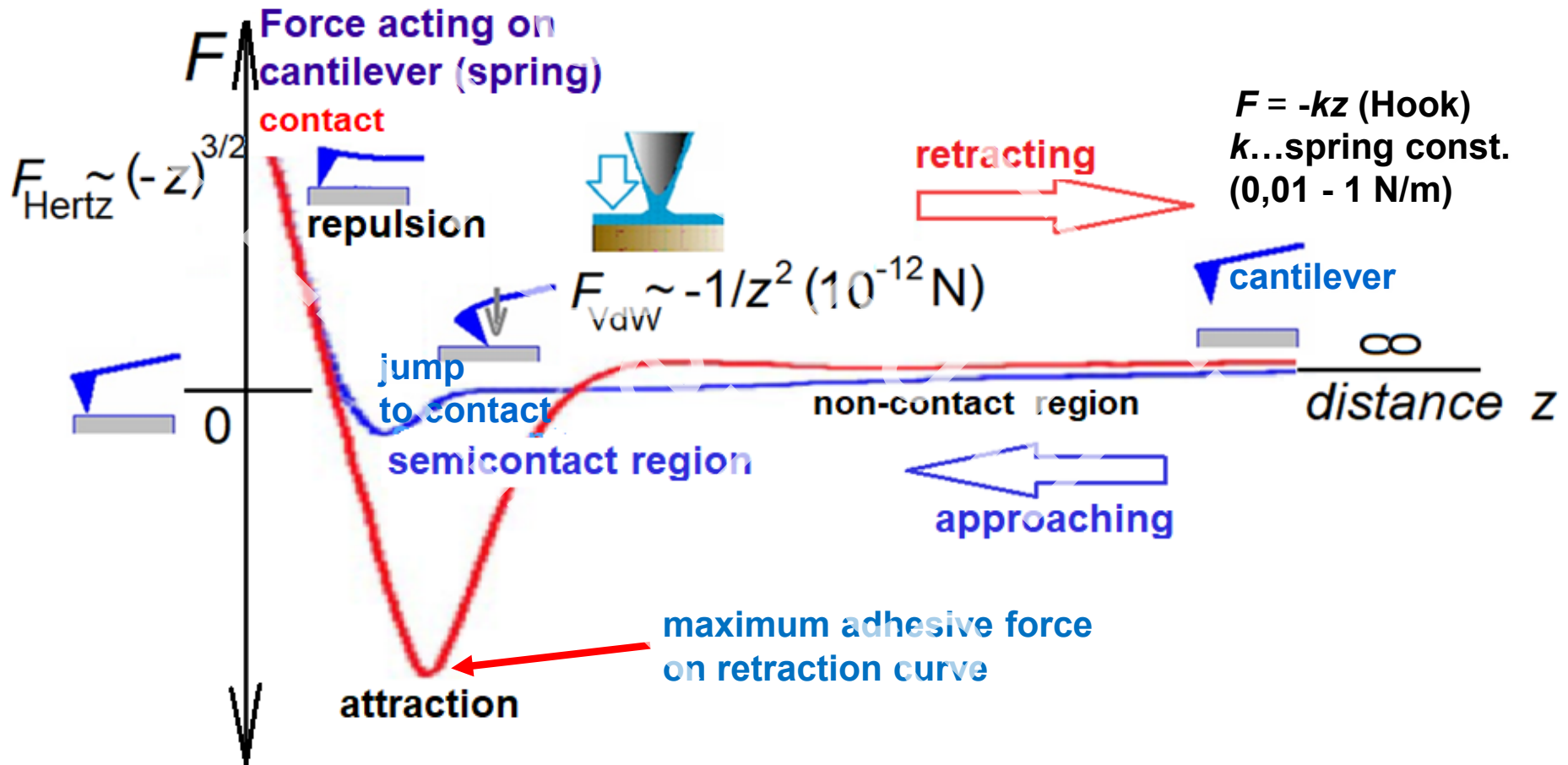
Elektrochemická AFM (**EC** AFM) – AFM zobrazení (v) průběhu EC experimentu
+ „tip-assisted“ „elektro-litografické“ techniky

Skenovací **E**lektrochemická **M**ikroskopie (**SECM**) – zobrazení zprostředkované elektrony z reakcí přenosu náboje (Faradaické proudy) – (ve zpětné vazbě)

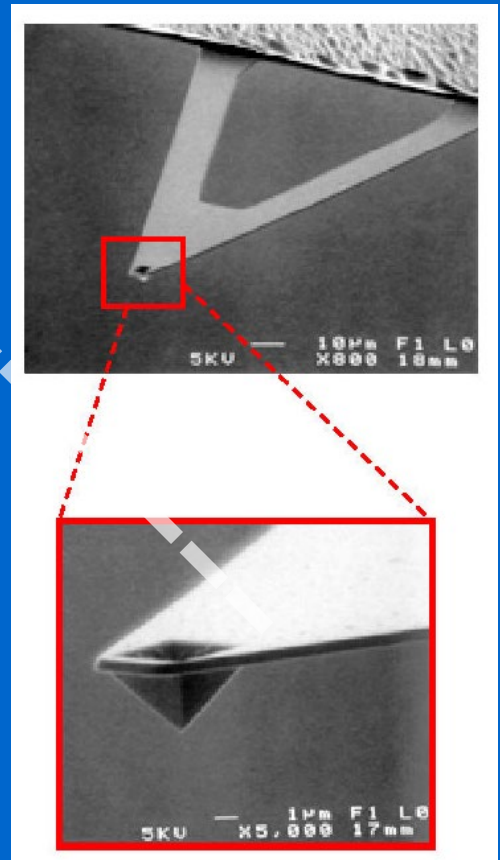
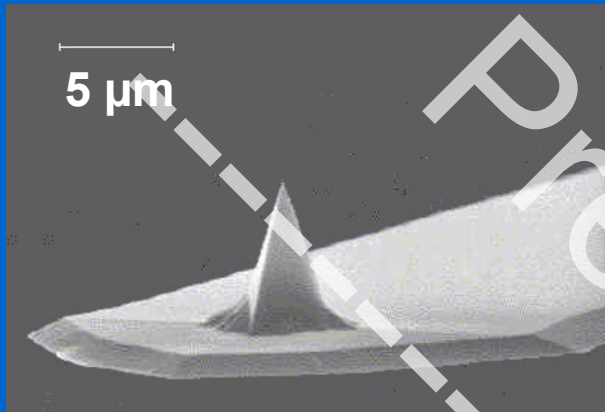
AFM - princip



AFM – silová křivka charakterizuje interakci hrot-vzorek



AFM sonda: Hrot a pružina (*cantilever*)

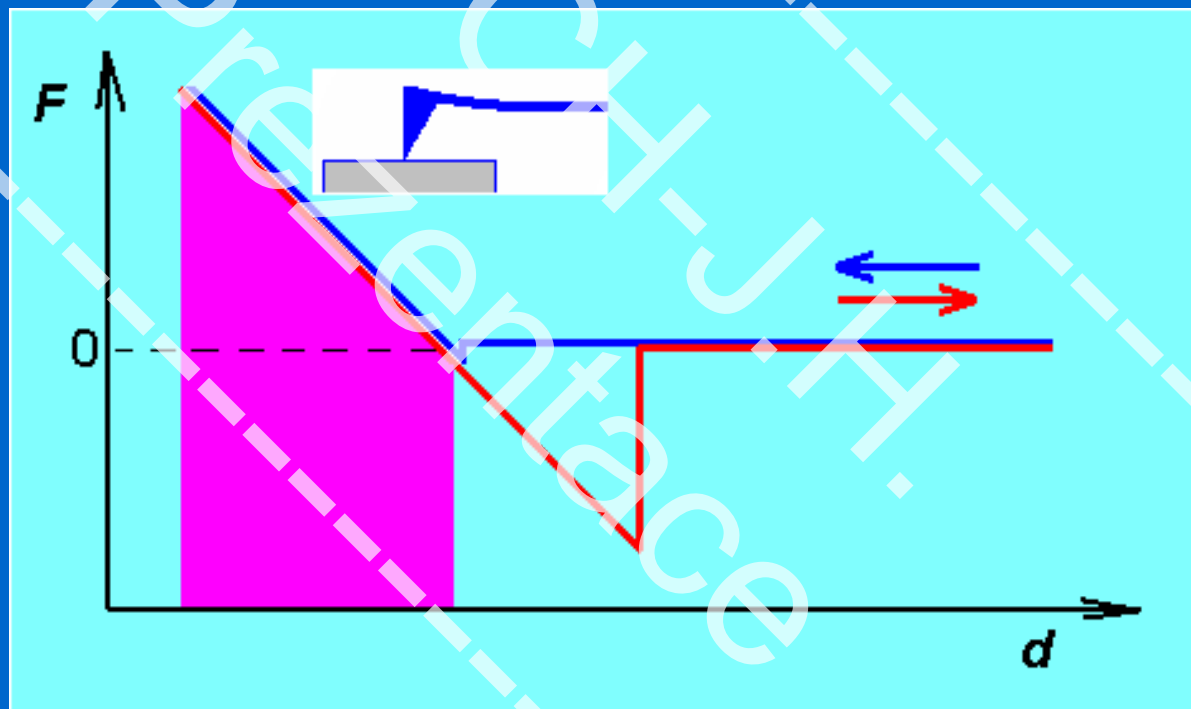


Materiál hrotu a cantileveru: Si, Si₃N₄

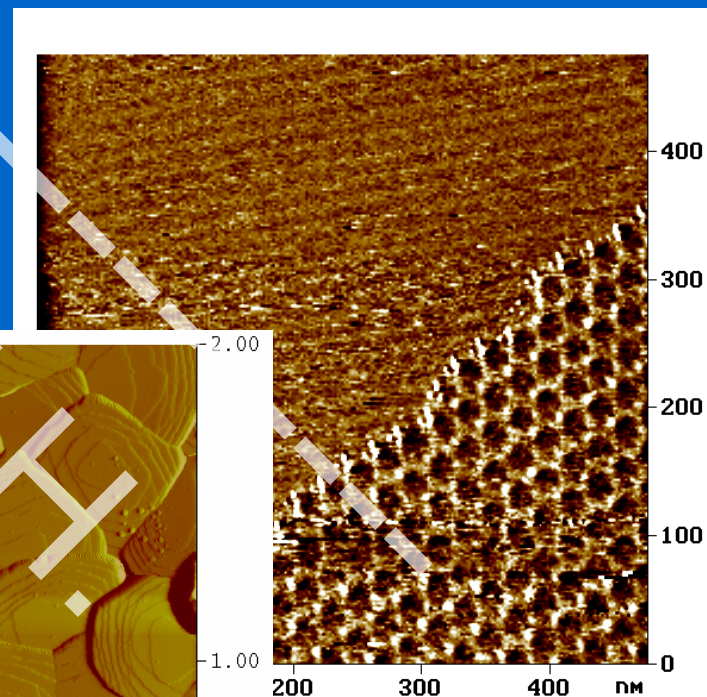
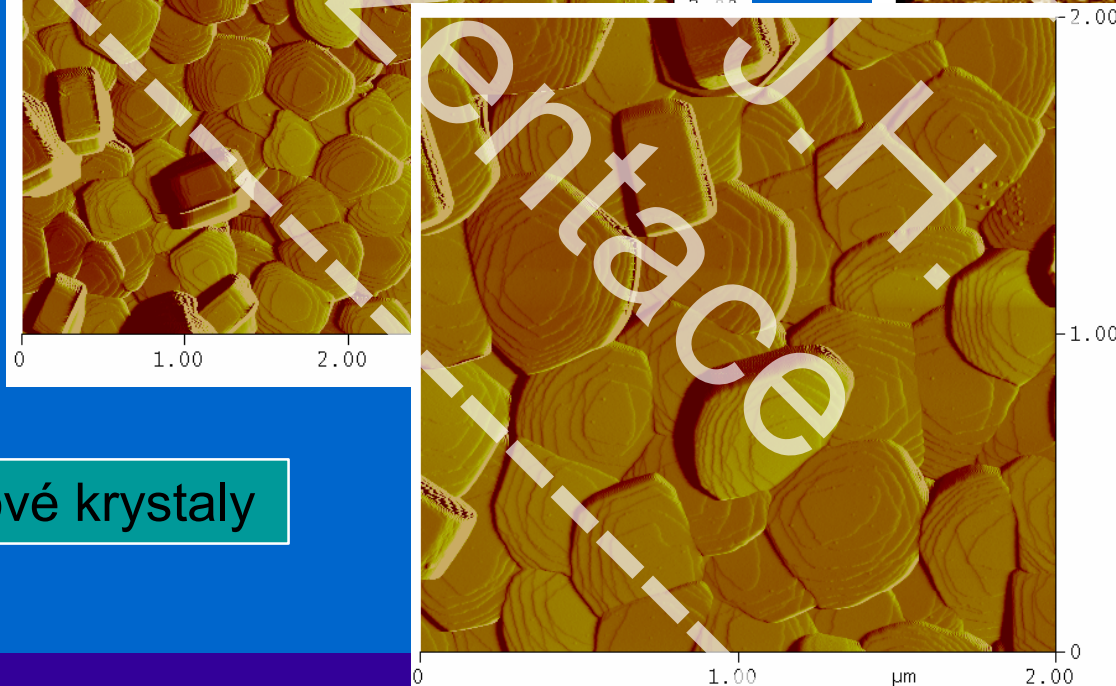
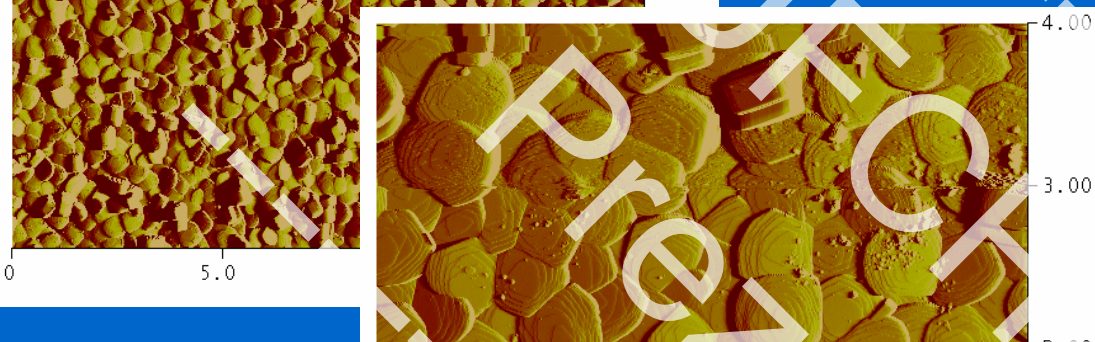
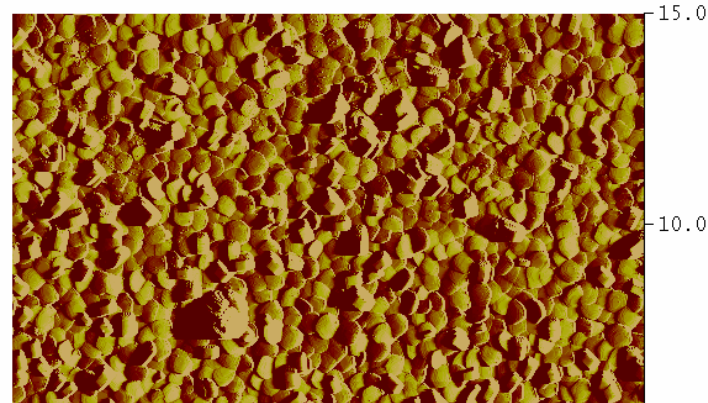
Skenování ve zvolených oblastech silové křivky

AFM – v oblasti odpuzivých sil: Kontaktní režim

Maximální rozlišení, při max. interakci hrot-vzorek

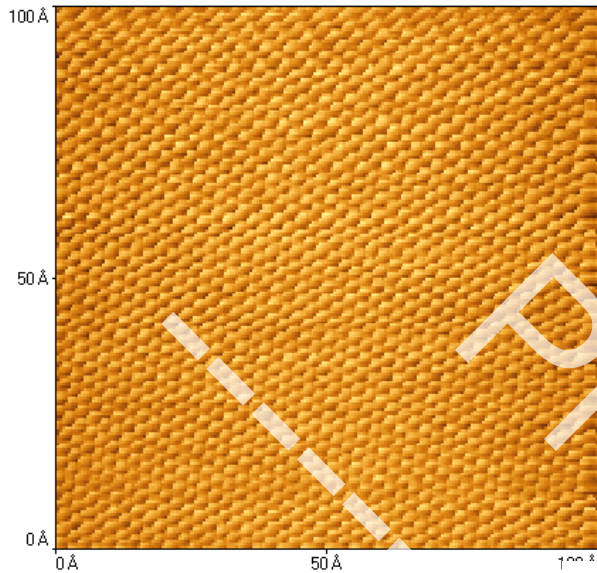


AFM zobrazení v kontaktním režimu

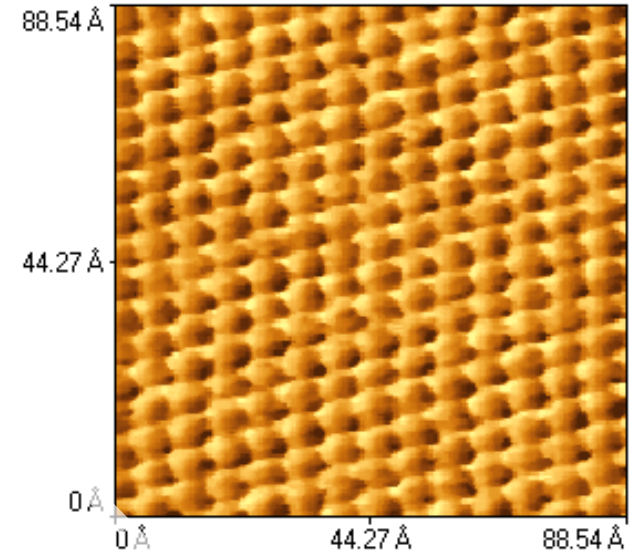
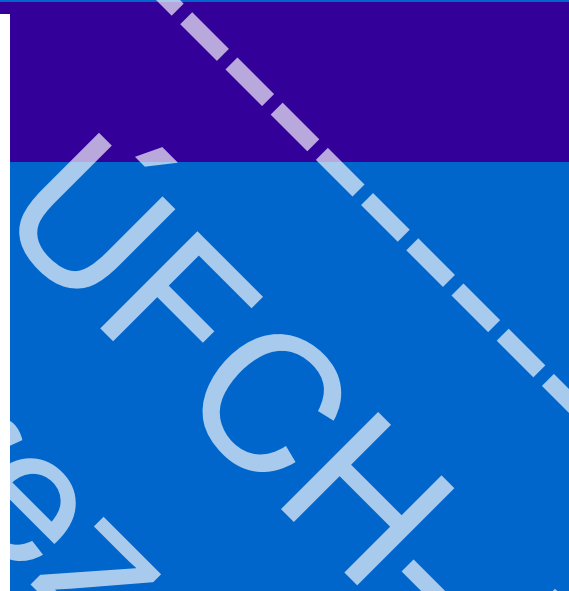


Zeolitové krystaly

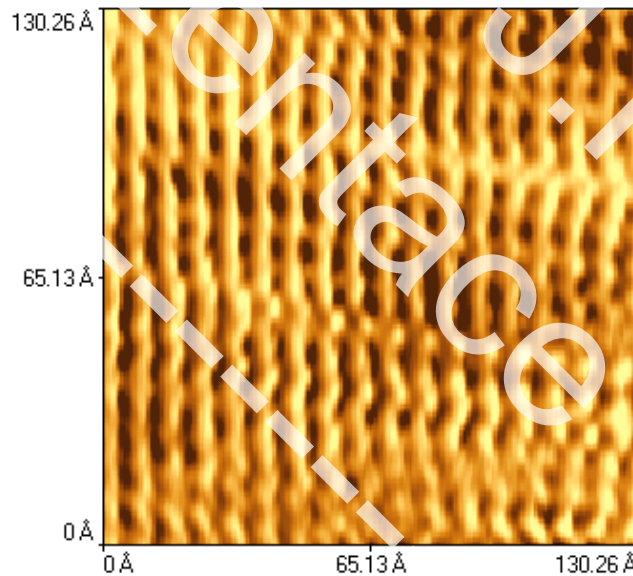
AFM zobrazení v kontaktním režimu



Grafit - HOPG



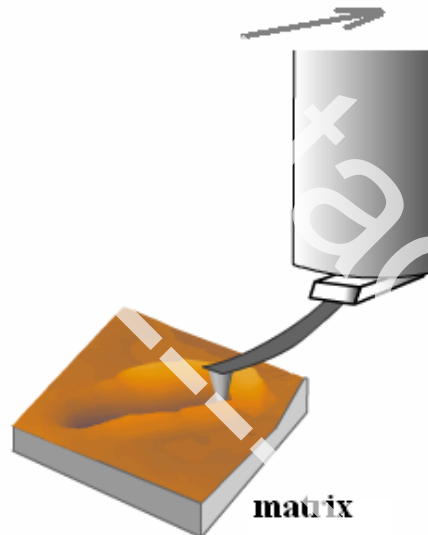
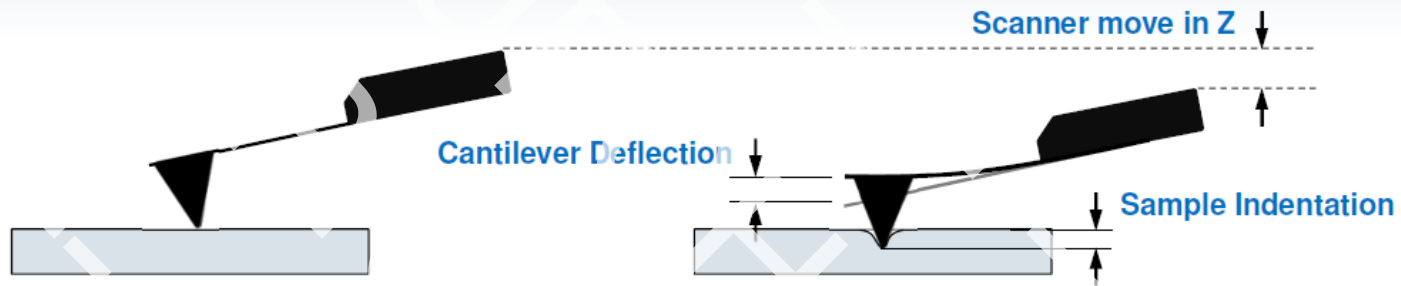
Slída -
muscovit



Orientované molekuly
PTFE na Si waferu

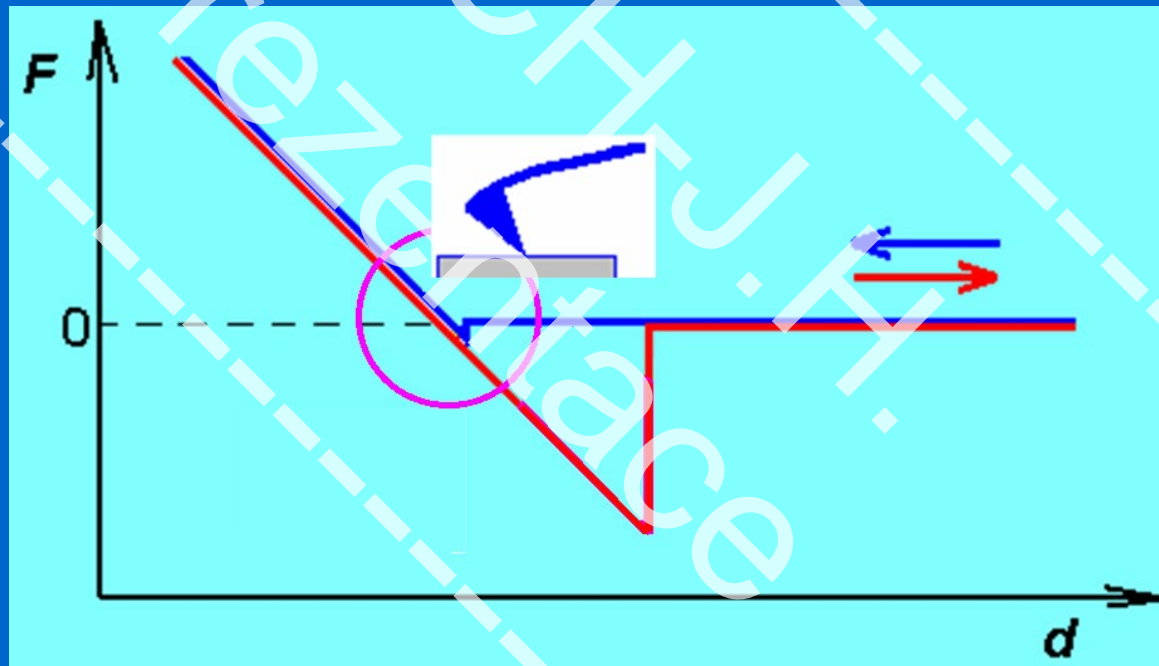
Kontaktní režim AFM - repulzivní síly

– (nano)indentace, nano-litografie



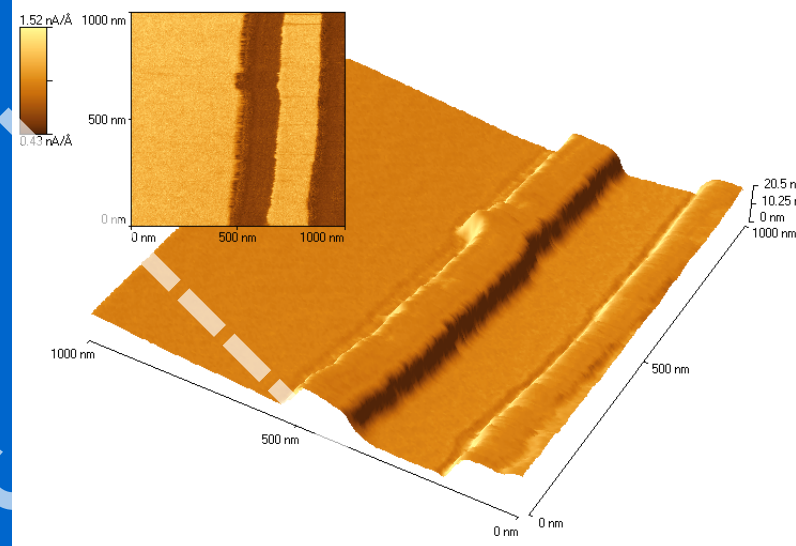
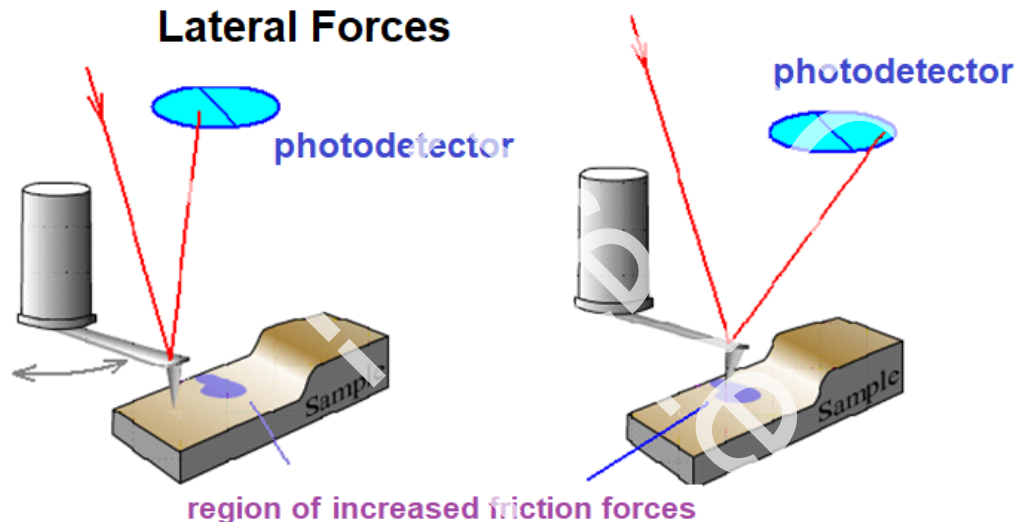
Kontaktní režim AFM – přitažlivé síly:

Adheze
Frikce (třecí síly)



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

Contact Mode Lateral Forces



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

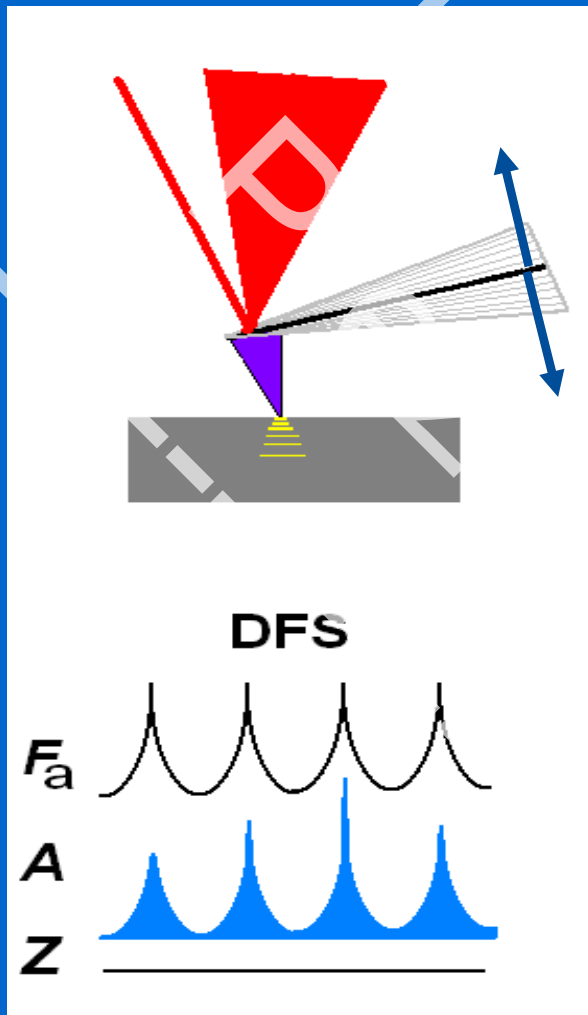
Kontaktní režim AFM: Dynamická silová mikroskopie/spektroskopie

Dynamic Force Microscopy/S)

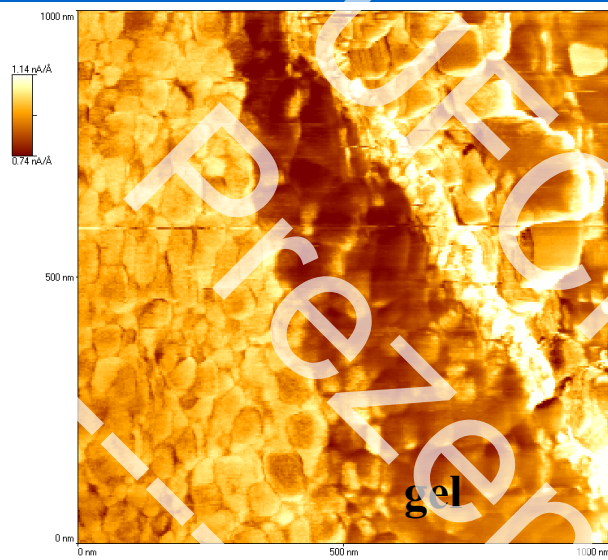
Disipace energie vibrací sondy
Detekce: elasticity (Y_M),
plasticity

Hrot v kontaktu s
povrchem vzorku,
oscilující cantilever

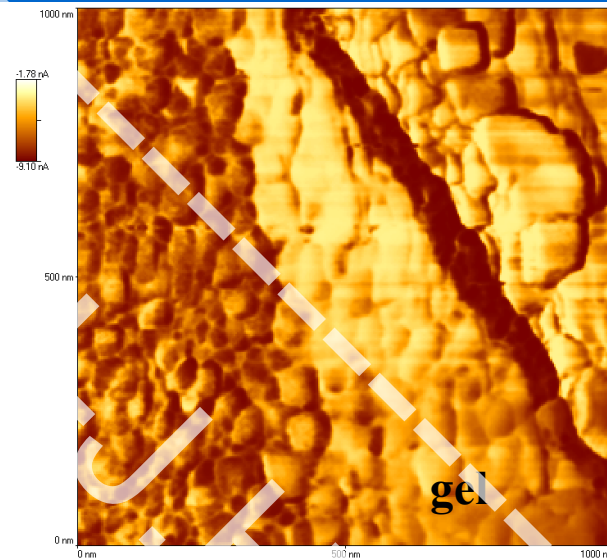
$$f_{\text{drive}} \Rightarrow A_{\text{drive}}/A_{\text{response}}$$



AFM DFS v materiálové analýze - Zr/ZrO₂



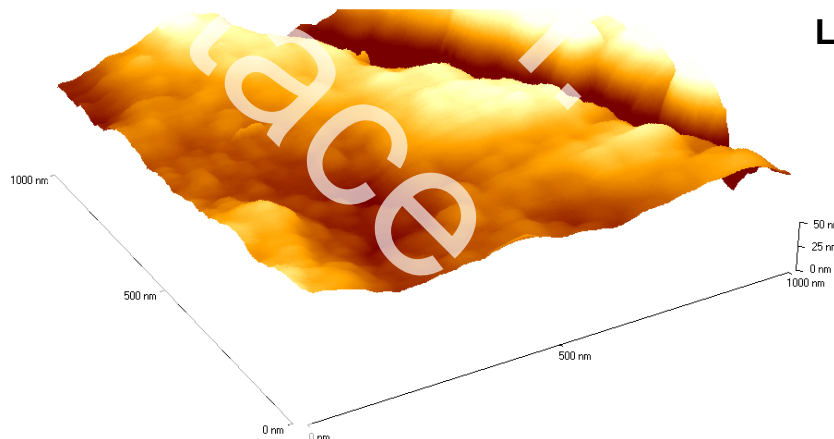
DFS



LFS

Topography

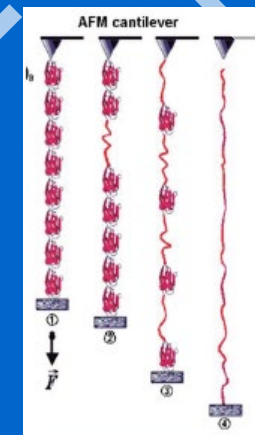
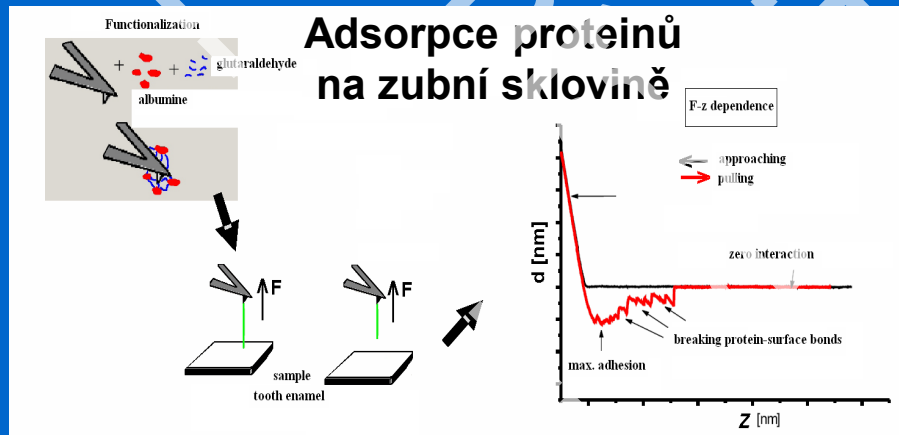
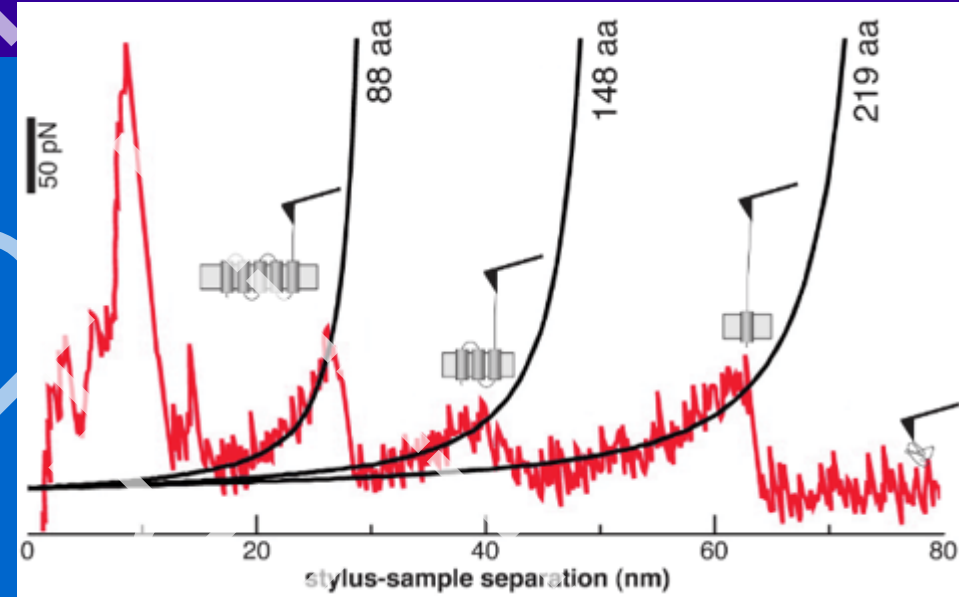
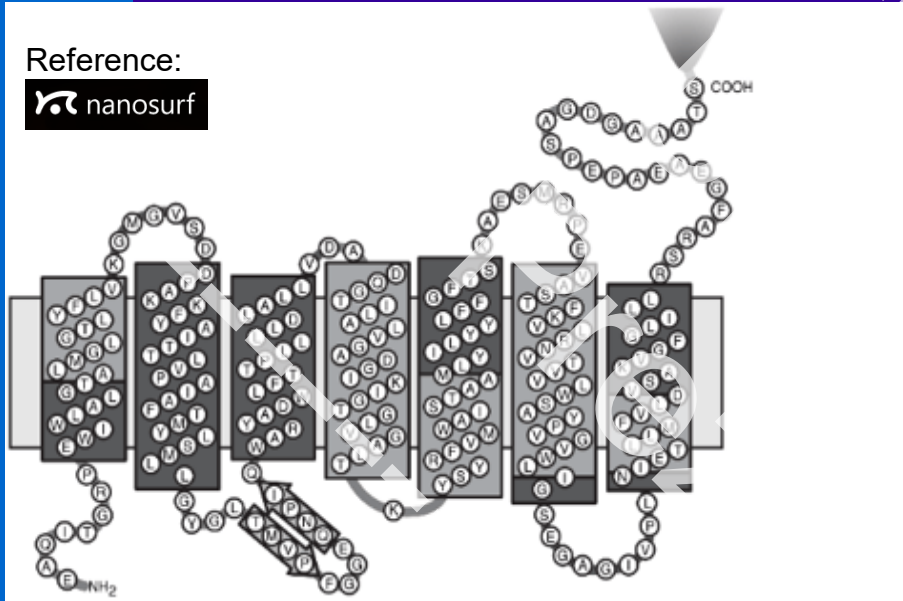
130024d



Přitažlivé (axiální) síly – nanomechanika molekul

“napínání” lineárních molekul mezi hrotem a vzorkem

Reference:



Techniky kombinující AFM a elektronovou vodivost

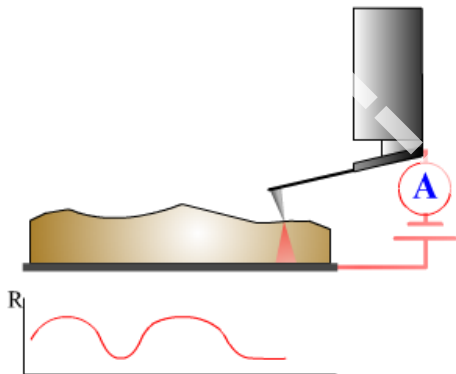
Kontaktní režim:
Conductive Force Microscopy (CFM)

Nekontaktní režim:
Tunneling AFM (TUNA)

Vodivostní AFM (CFM) Tunelující AFM (TUNA)

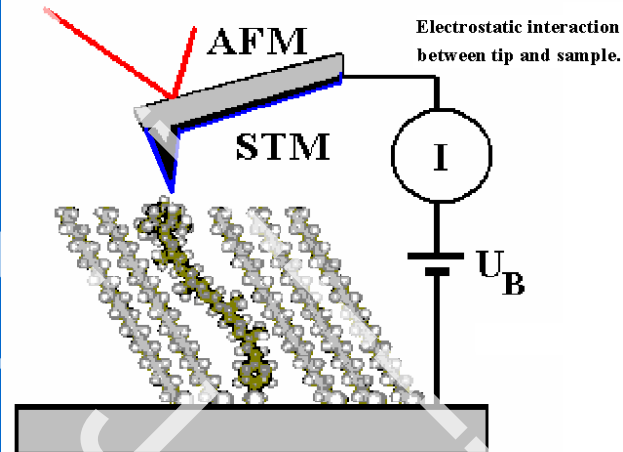
Spreading Resistance imaging

Constant Force mode



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

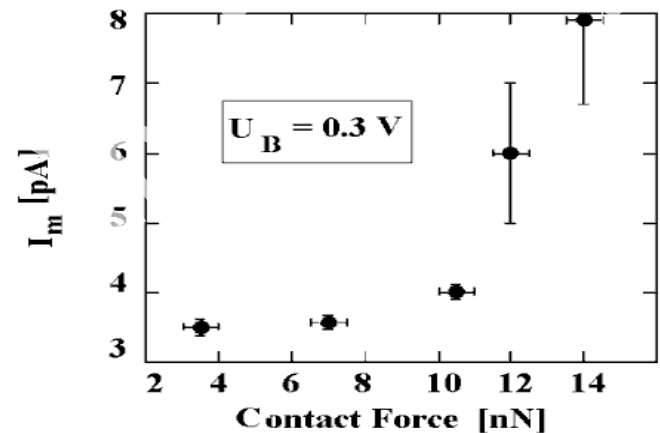
Copyright © NT-MDT, 2002



Carotenoid embedded in 1-docosanethiol 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

Quantitative Nanoscale Mechanical analysis

Mapování nanomechanických vlastností povrchu

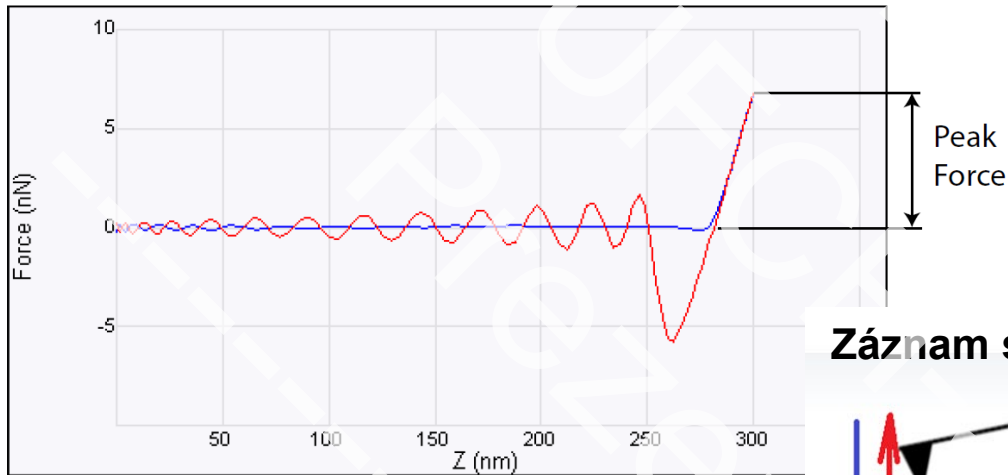
adheze
tuhost/ Y_M
deformabilita
disipace

získaných simultánně z různých částí silové křivky.

Chybí laterální složka pohybu sondy (šetrnější k povrchu vzorku)

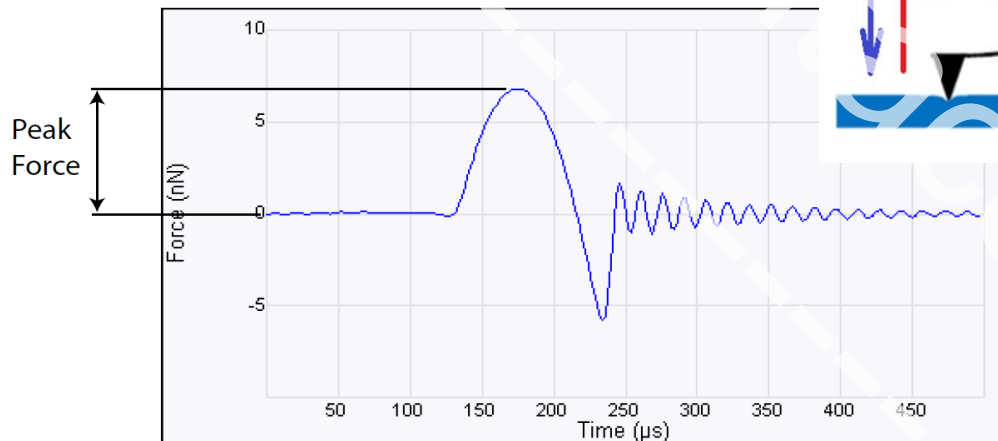
AFM PFQNM – Peak Force Tapping

Figure 2.5f Force curve, Force vs. distance

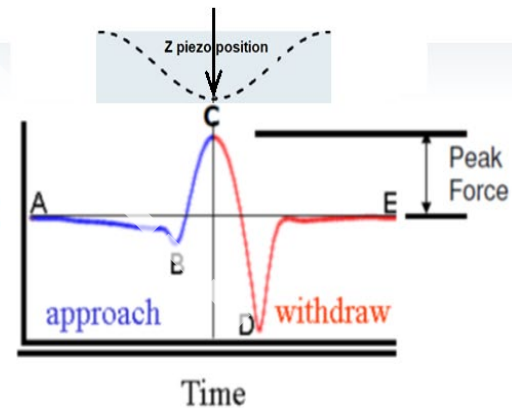
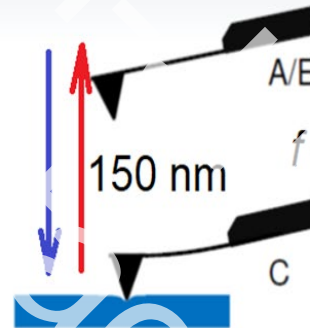


Generuje kompletní silovou křivku
v každém bodě skenování

Figure 2.5e The “heartbeat,” Force vs. Time



Záznam silové křivky



AFM PFQNM –interpretace oblastí silové křivky: Deformace

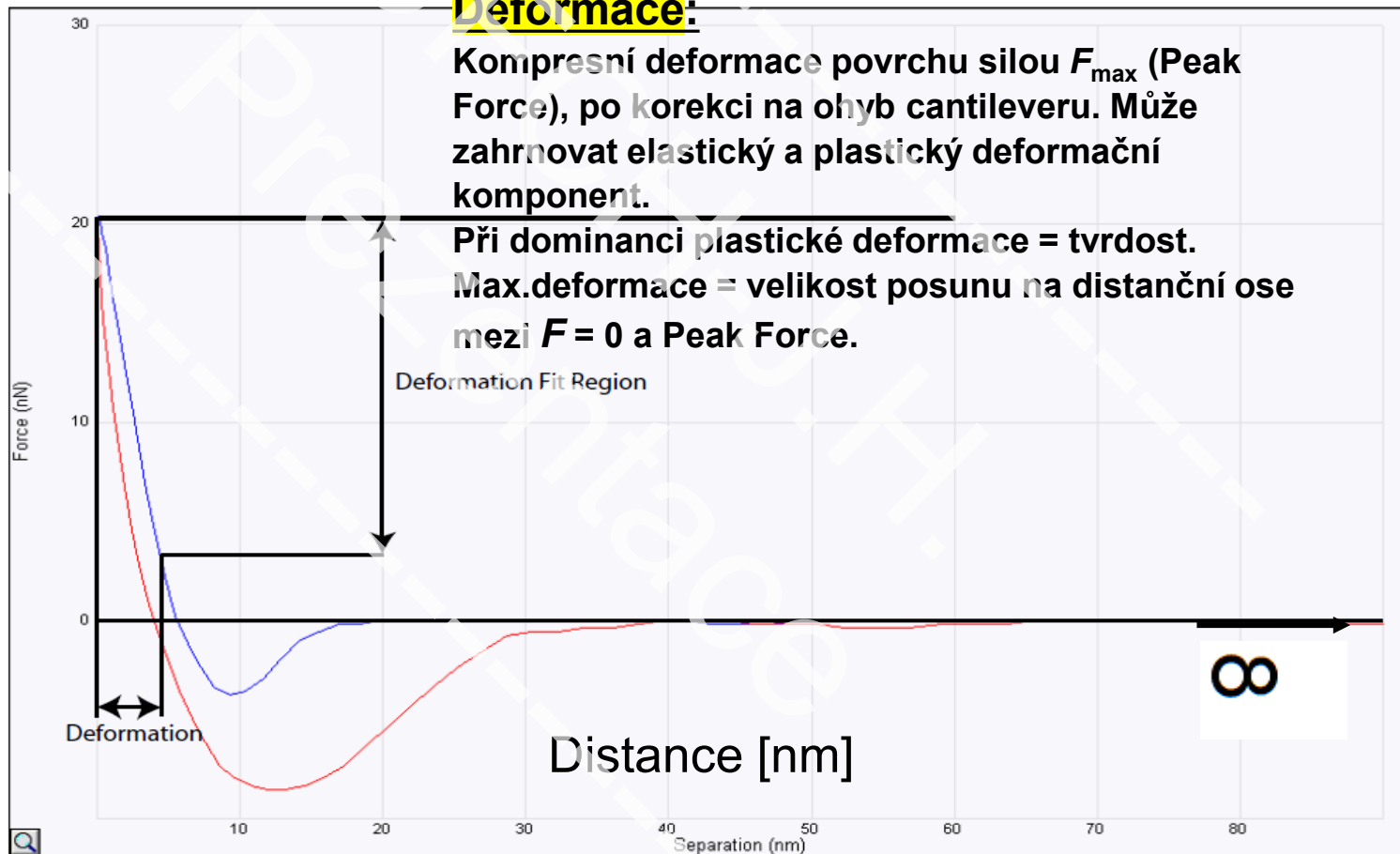
Figure 2.5j Deformation

Deformace:

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

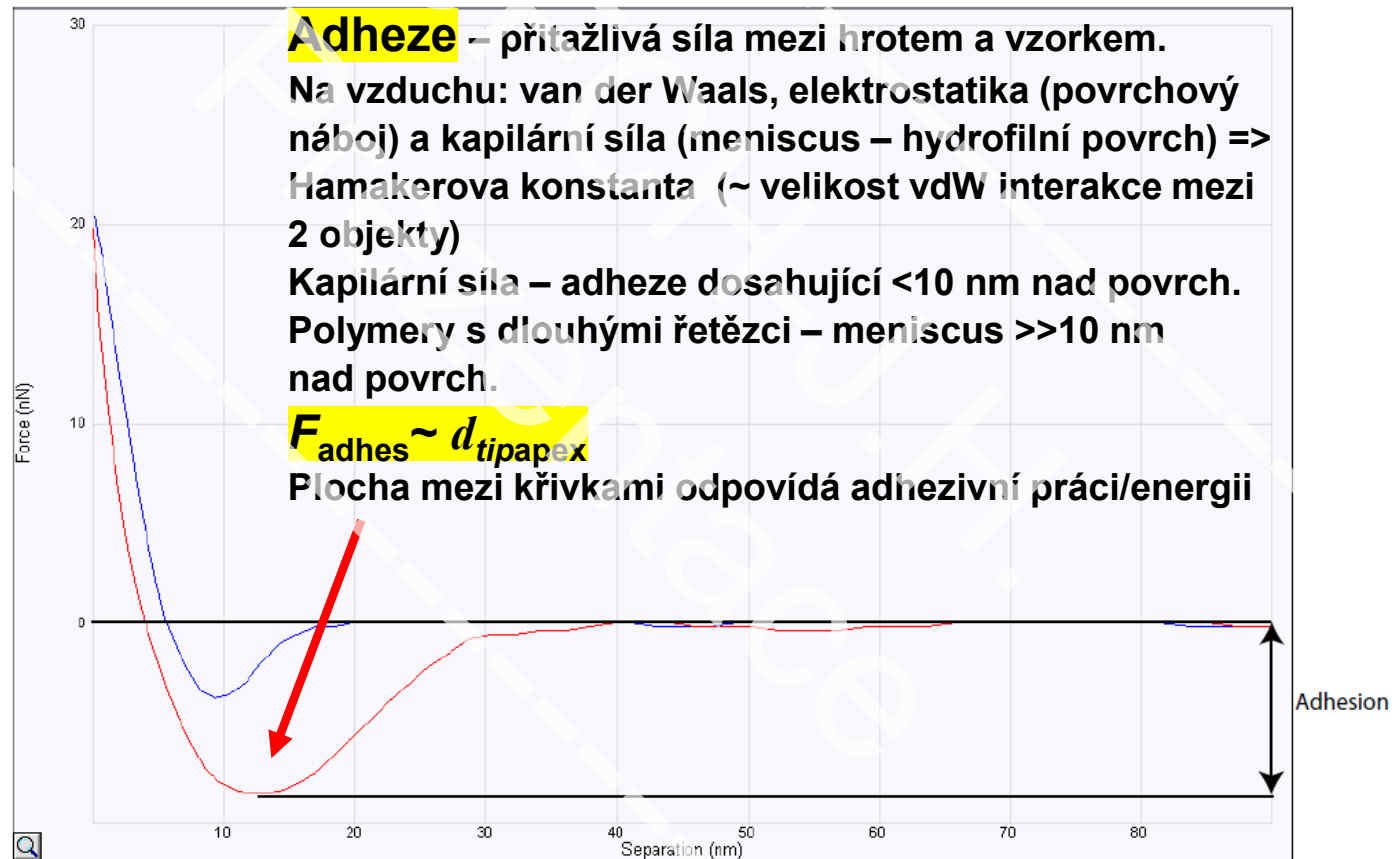
Při dominanci plastické deformace = tvrdost.

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

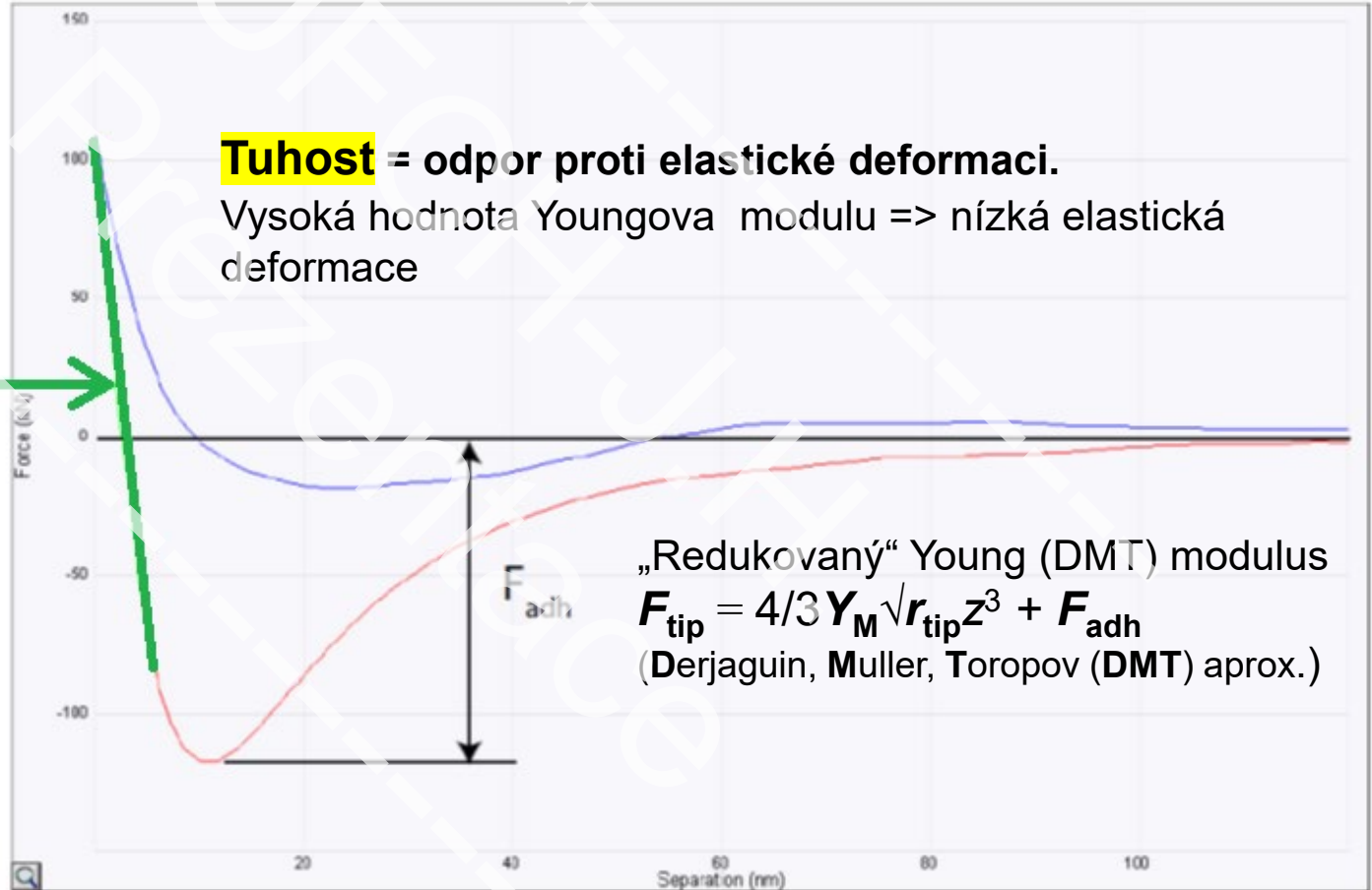


AFM PFQNM –interpretace oblastí silové křivky: Tuhost (Y_M /DMT)

Tuhost = odpor proti elastické deformaci.

Vysoká hodnota Youngova modulu => nízká elastická deformace

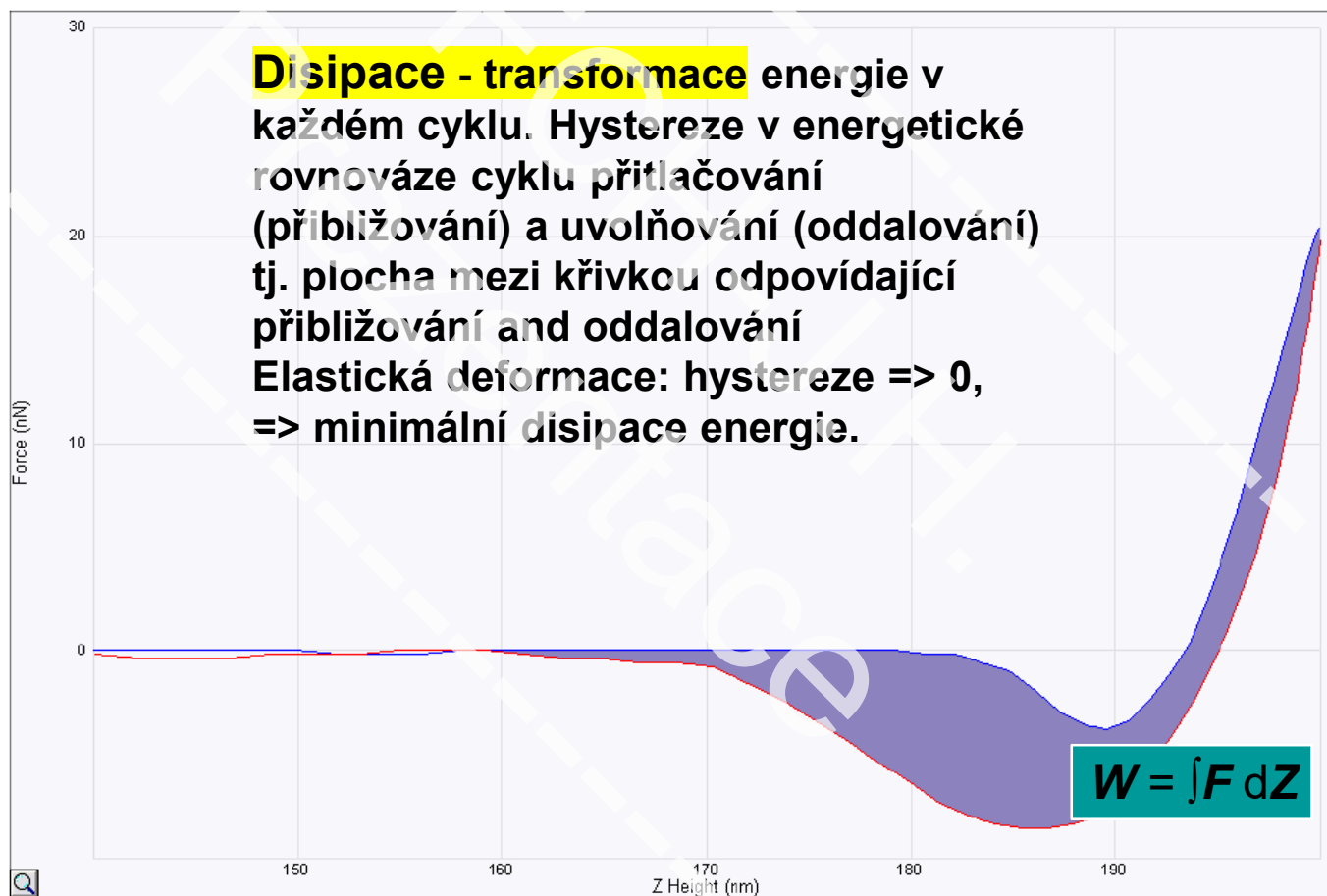
DMT modulus
fit region

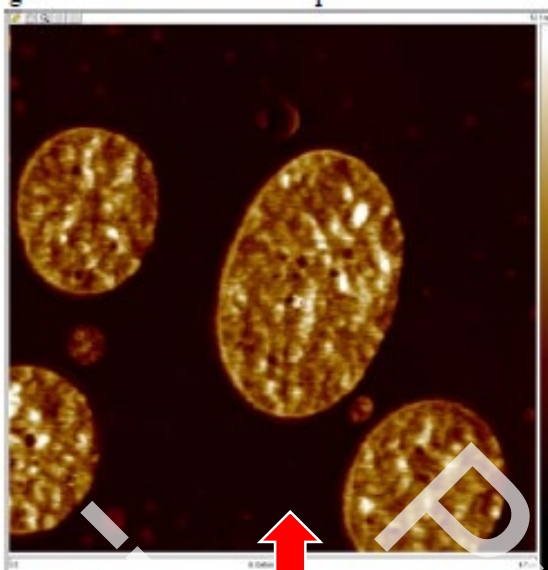


„Redukovaný“ Young (DMT) modulus
 $F_{tip} = \frac{4}{3} Y_M \sqrt{r_{tip}} z^3 + F_{adh}$
(Derjaguin, Muller, Toropov (DMT) aprox.)

AFM PFQNM – interpretace oblastí silové křivky: Disipace

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

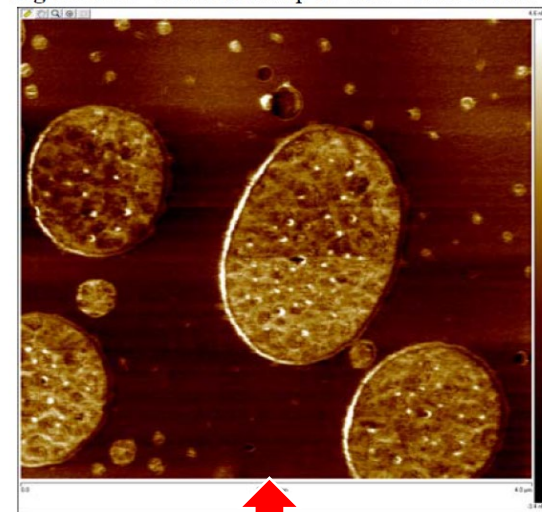




Kompozit **PS/LDPE**
($Y_{PS} \sim 3 \text{ GPa}$ / $Y_{LDPE} \sim 0.3 \text{ GPa}$)

**AFM PFQNM -
interpretace
silové křivky**

Figure 2.5d Adhesion map of a PS+LDPE blend



Deformace

Dissipace

Adheze

Tuhost (Y_M , DMT-approx.)

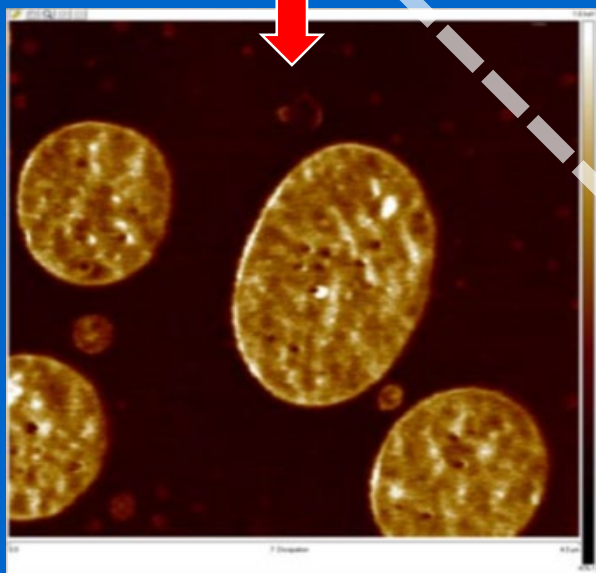
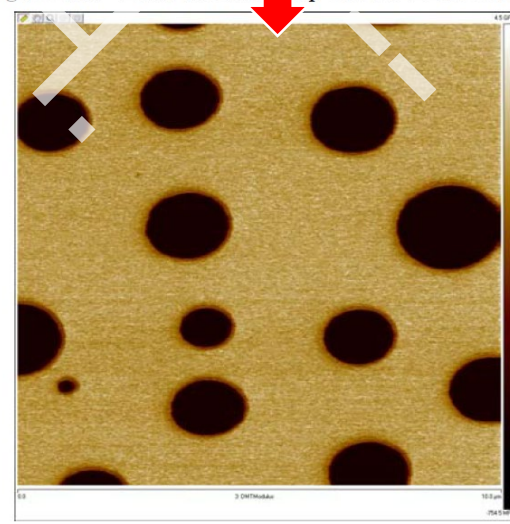
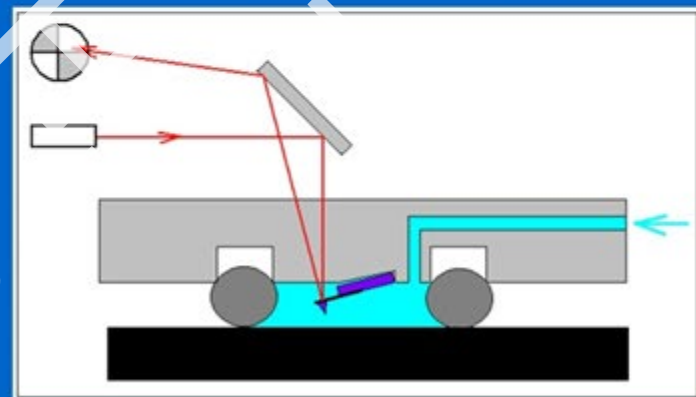
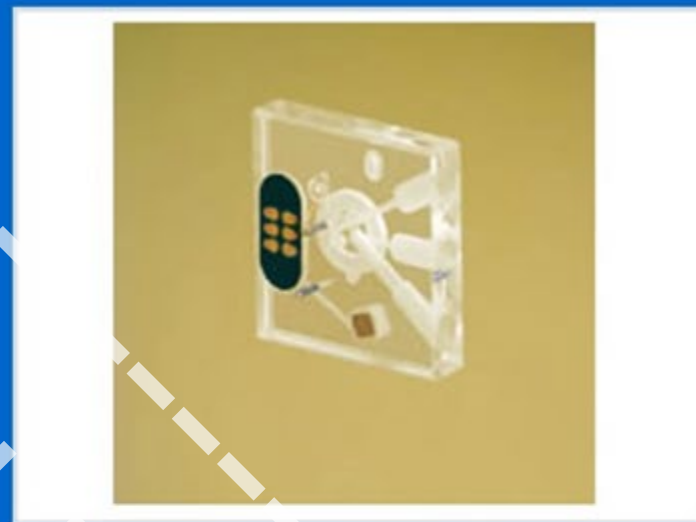
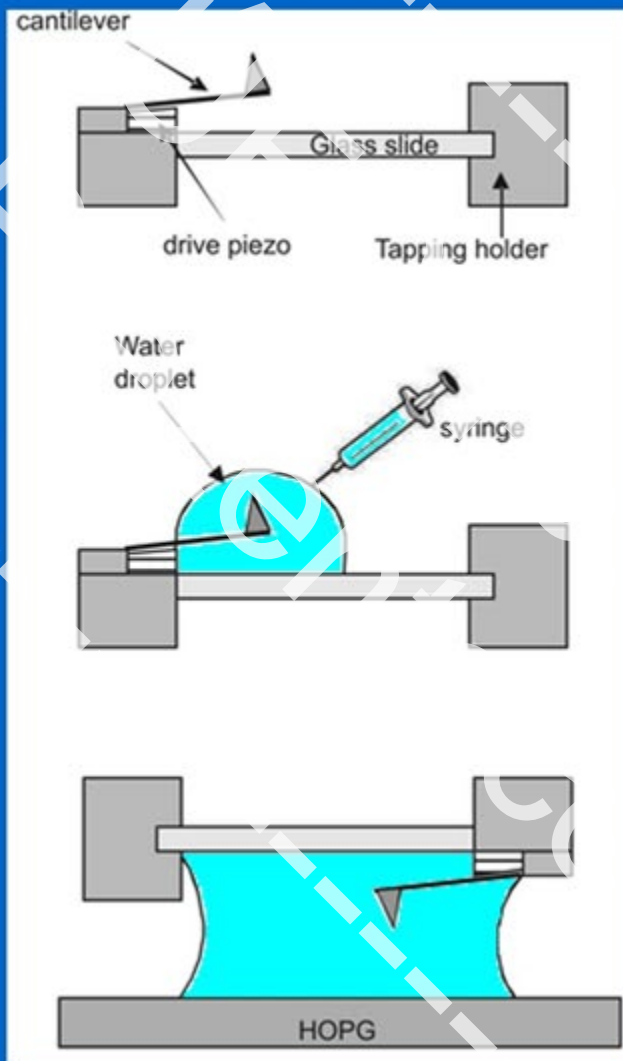
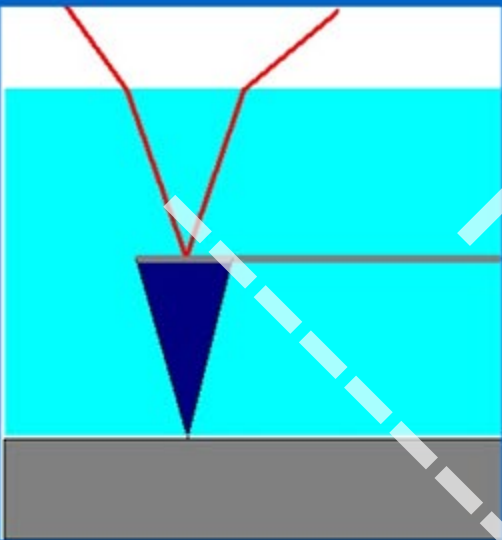


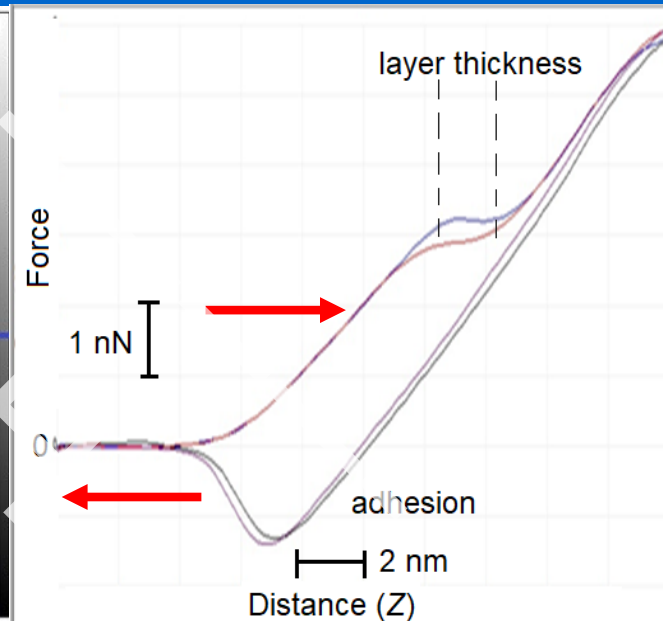
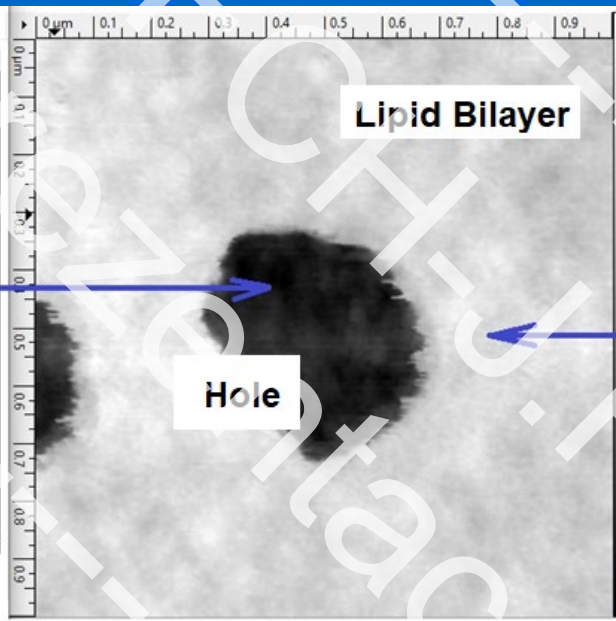
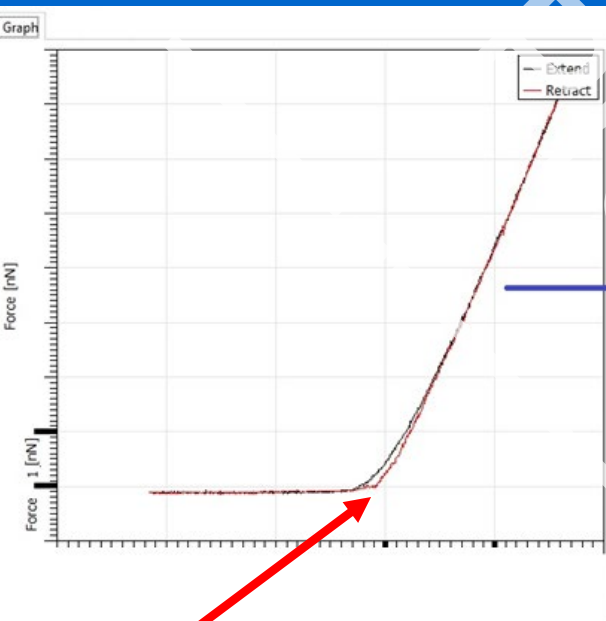
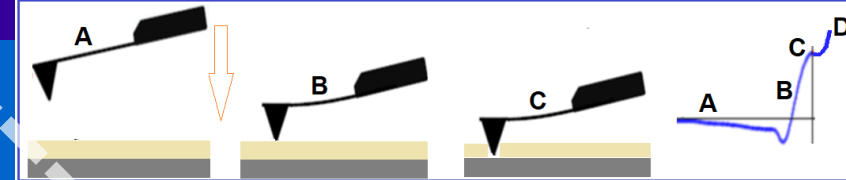
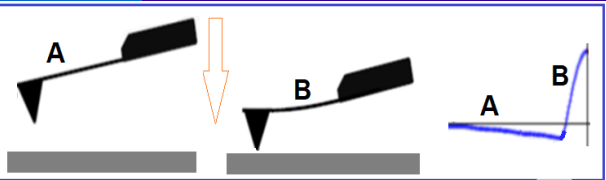
Figure 2.5b DMT Modulus map of a PS+LDPE blend



AFM v kapalinách



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

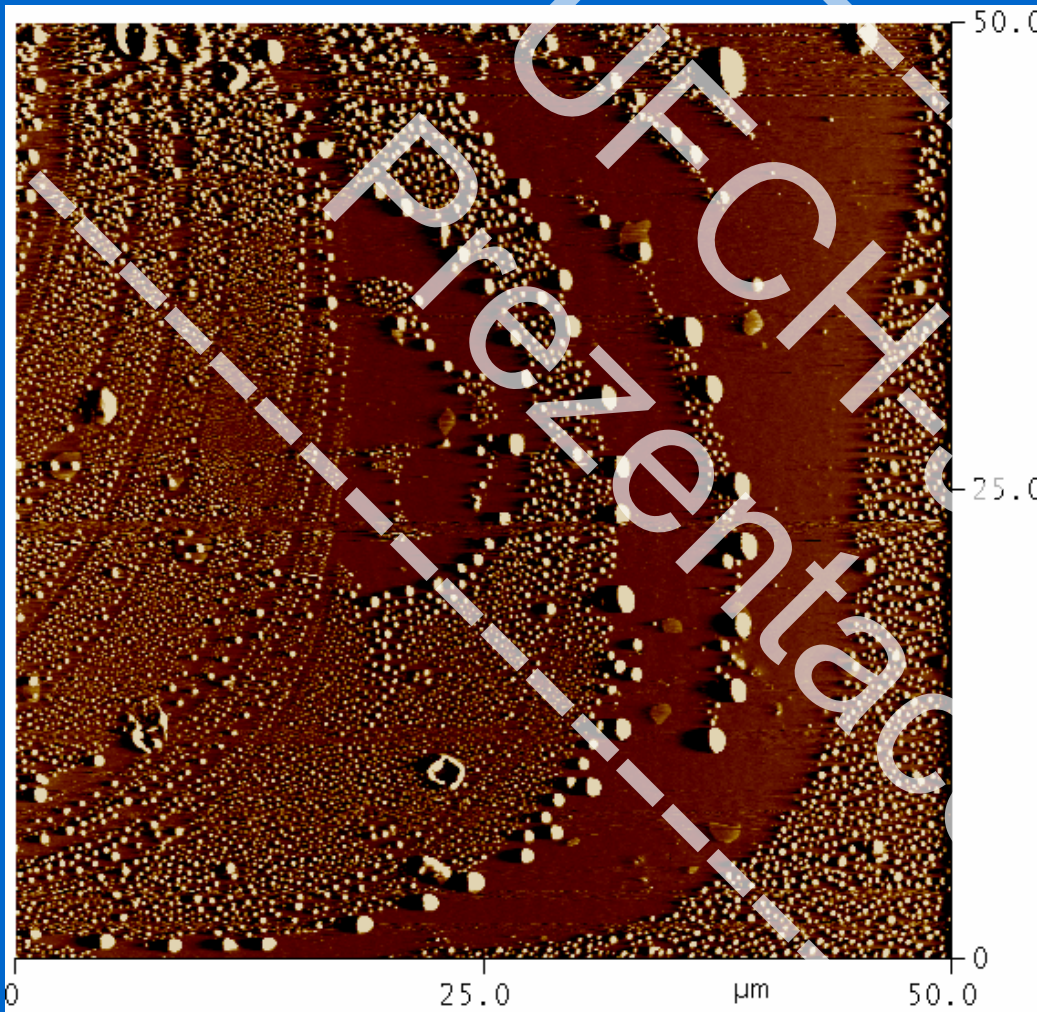


Žádná adheze na čistému Si-waferu (ve vodě)

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

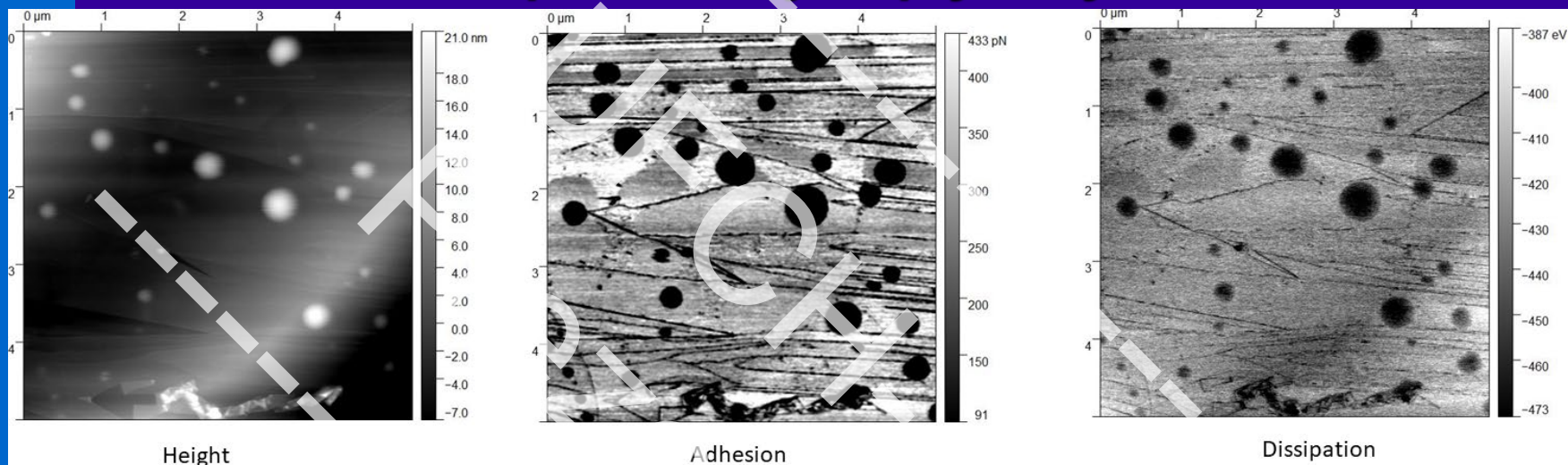
Ref.: Lopez Mora study on LBL

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

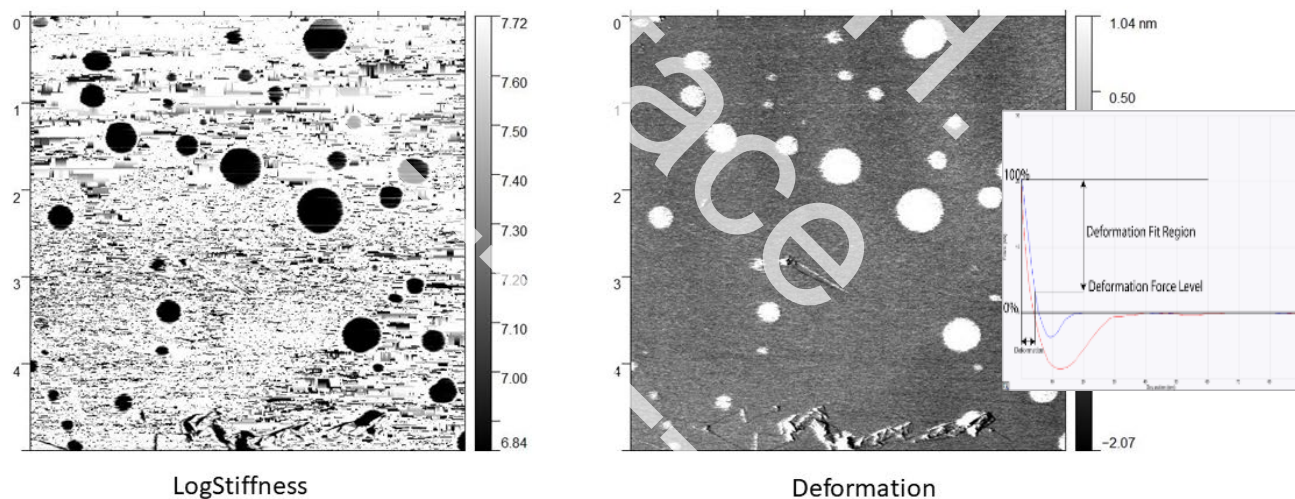


In-situ AFM *tapping*, zobrazení v
amplitudovém režimu
nanobublin na povrchu HOPG
ponořeném ve vodě
(Hydrofilizovaný hrot a cantilever).

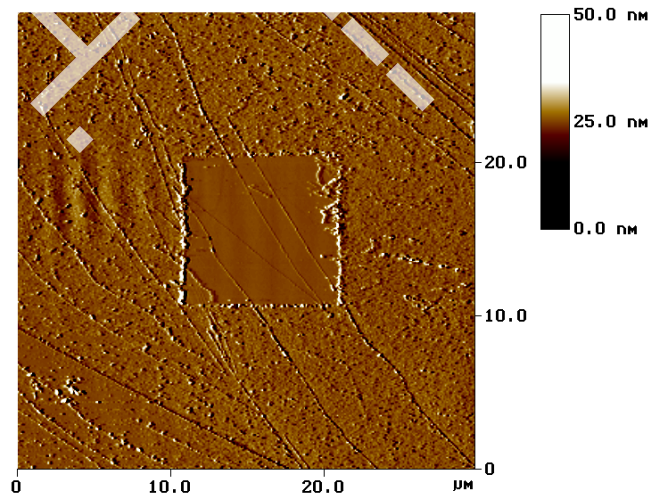
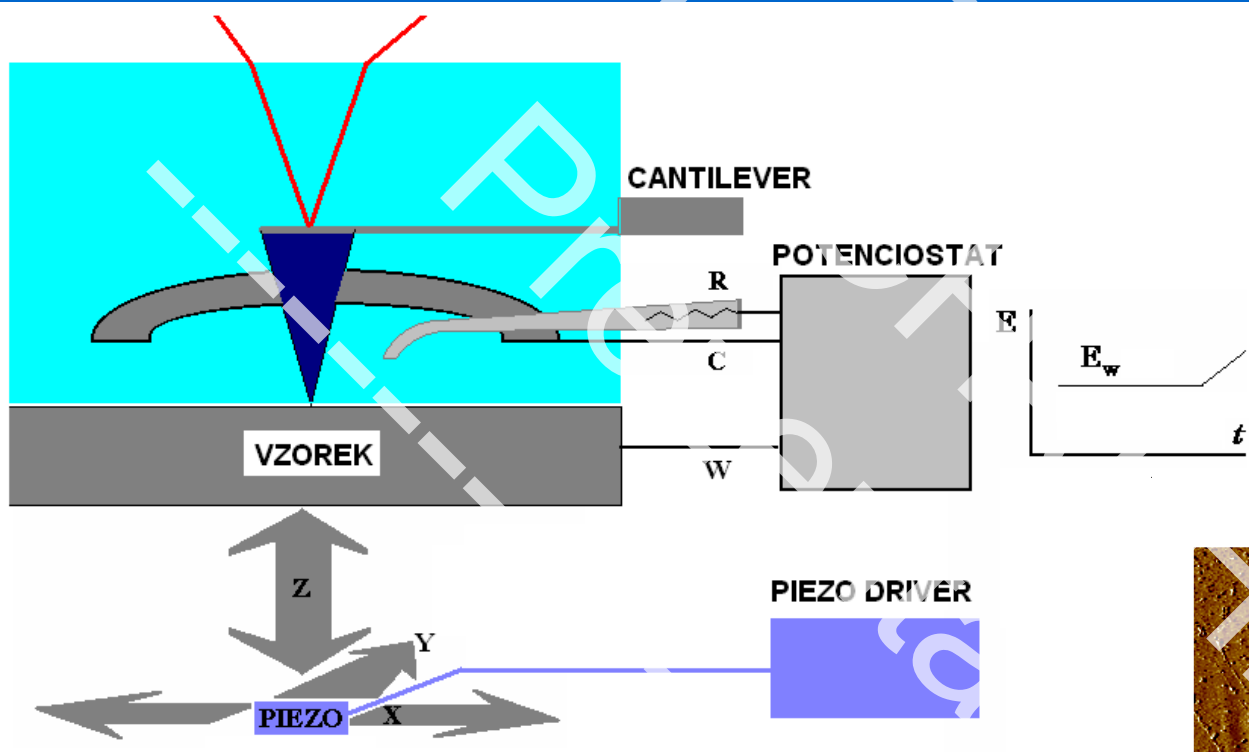
AFM-PFQNM - interpretace oblastí silové křivky: Identifikace povrchových plynových nanodomén



Plynové nanodomény na povrchu ponořeném ve vodě (hydrofilizovaný hrot)

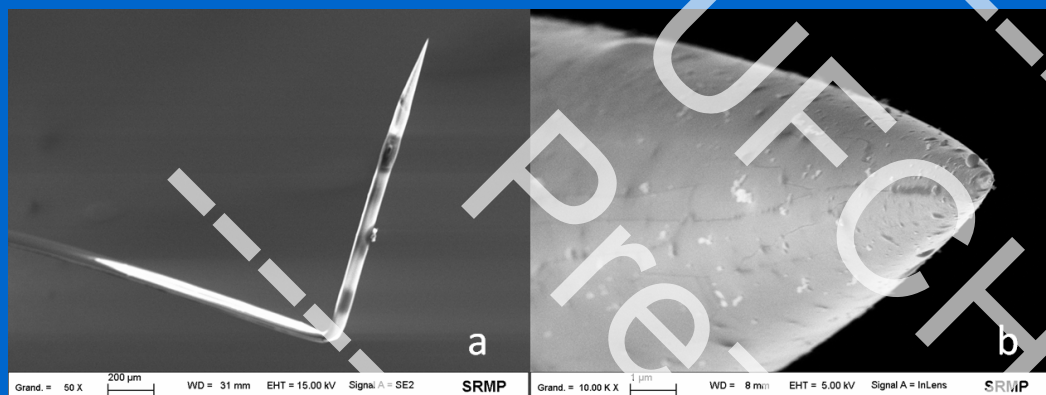


In-situ AFM zobrazení v elektrochemickém experimentu

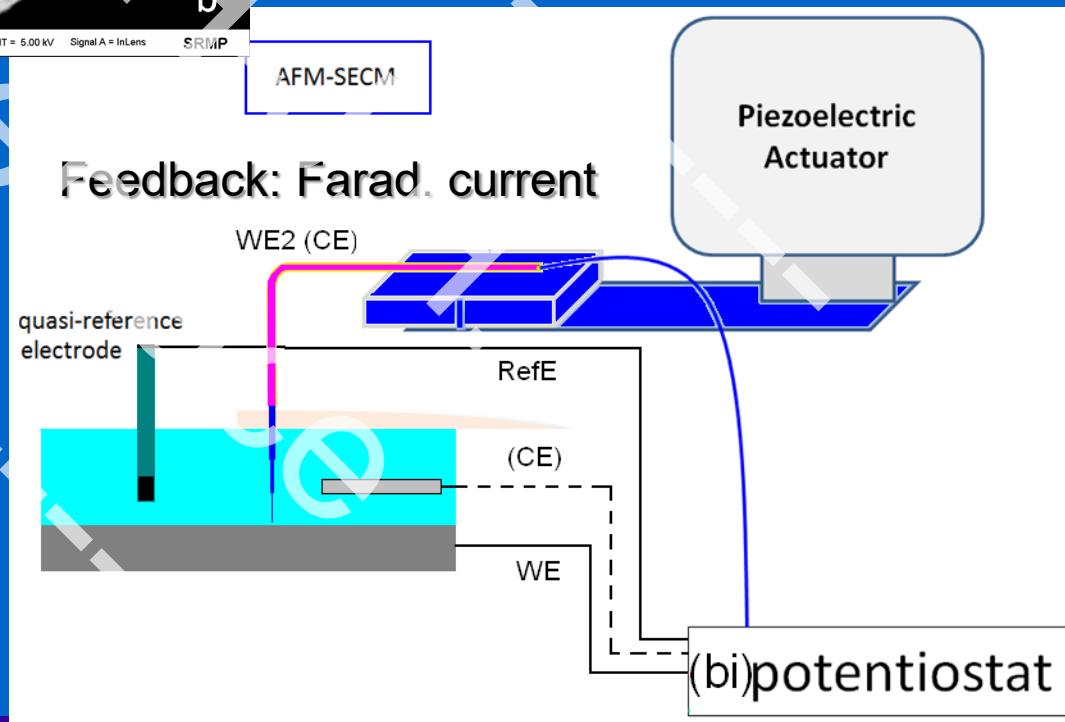


Cu deposit on HOPG basal plane removed by SPM tip

AFM ve Skenující Elektrokemické Mikroskopii (SECM)

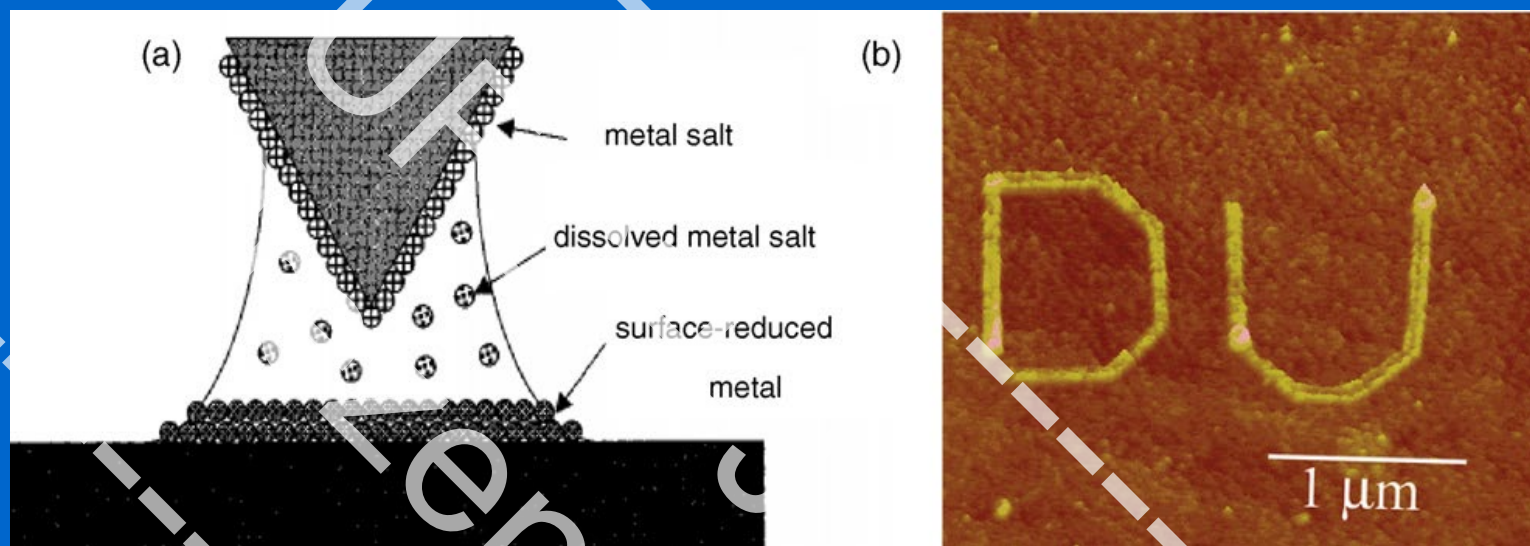


AFM-SECM hrot/elektroda
izolovaná elektroforetickým
povlakem, hrot $r \sim 130$ nm



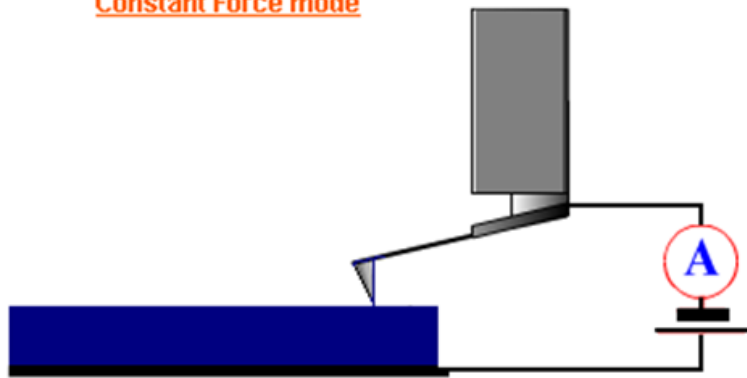
AFM v elektrolitografii

elektrodepozice kovu z kapky roztoku jeho soli pomocí hrotu AFM

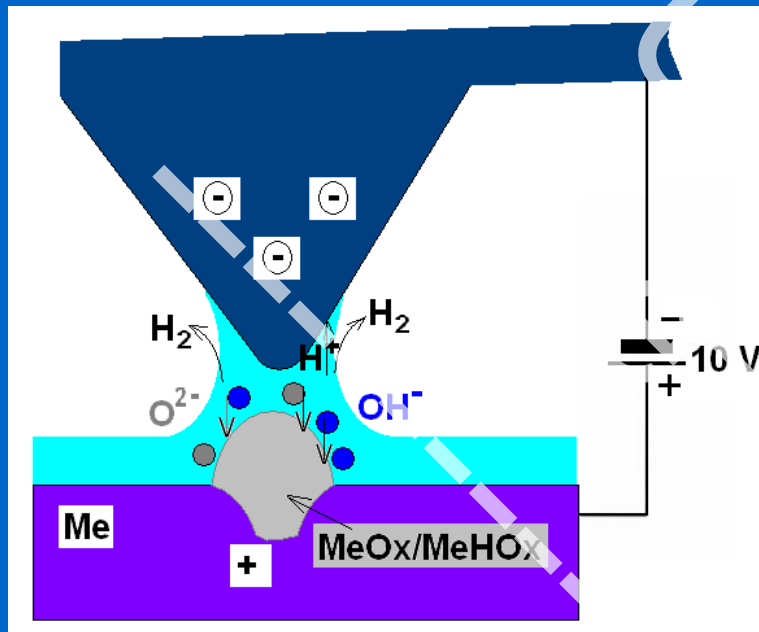


Au electrodepozice: konverze Au(III) (inkoust) $\Rightarrow$ Au(0)
2-elektrodový systém

Constant Force mode

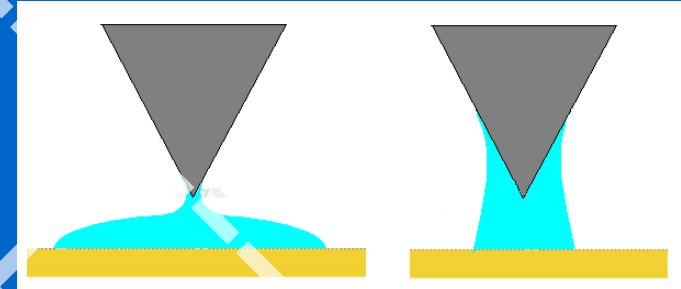


ECAFM/litografie: lokální elektrochemická depozice/rozpuštění vrstev oxidu pomocí hrotu AFM

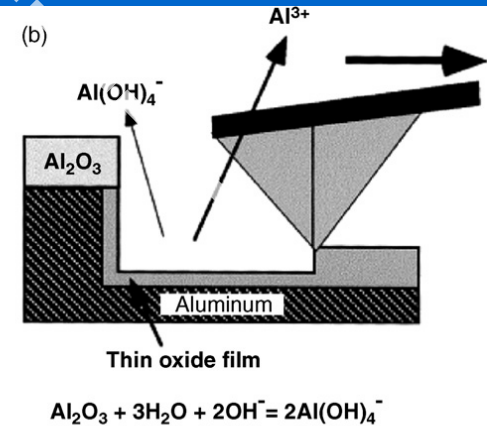
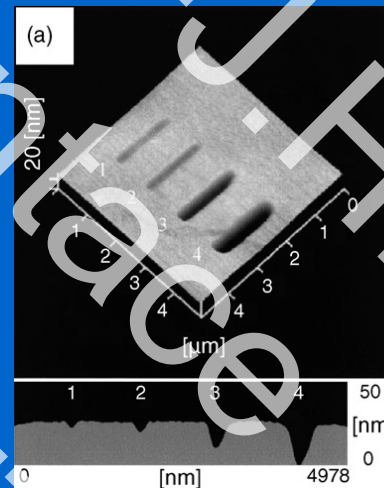


Intenzita pole 10^7 V/cm $\Rightarrow$
Disociace $\text{H}_2\text{O} \Rightarrow \text{OH}^- + \text{H}^+$

2-elektrodový systém



Meniscus vody na hydrofilním a hydrofobním substrátu



AFM - Semikontaktní tapping

Akustic./mgt. buzení
oscilací cantileveru

Mechanický oscilátor
oscilace v rezonanci

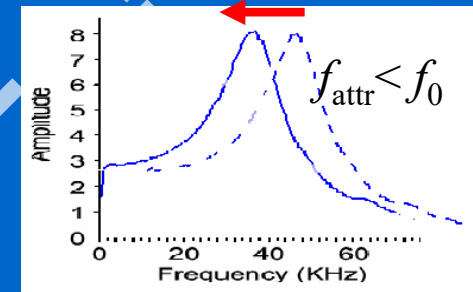
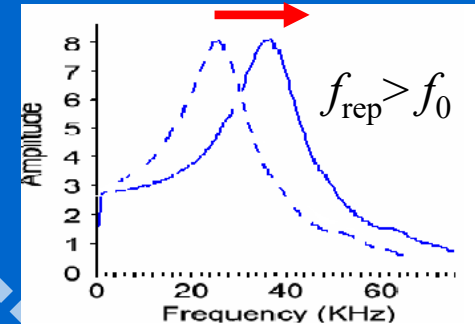
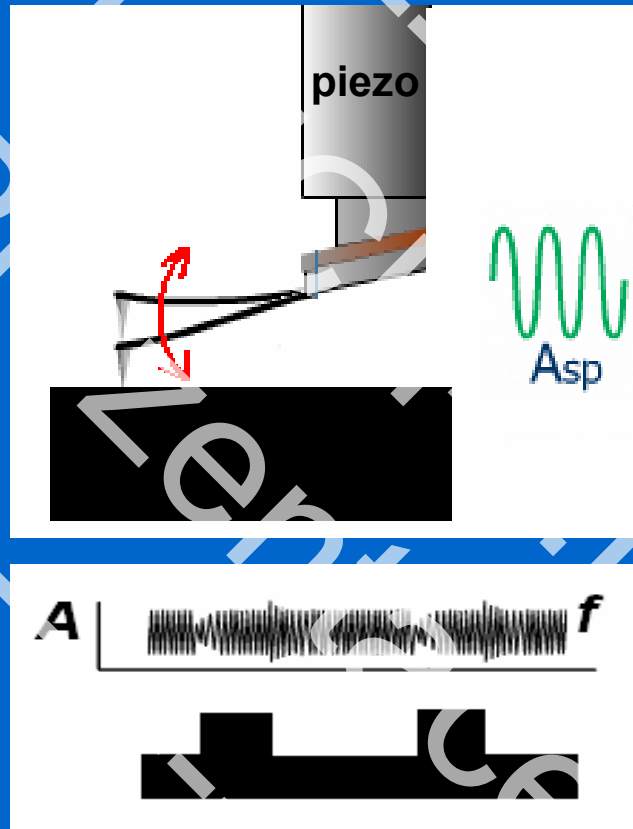
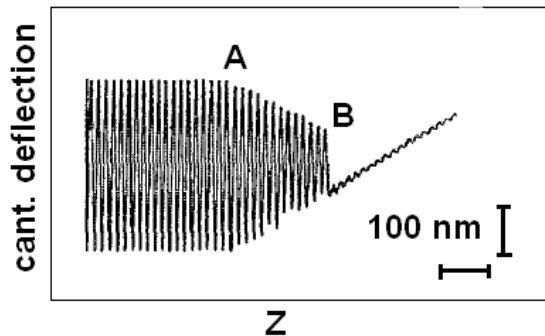
vstupní parametry:

f_{rez} A_{sp} (~ 20 nm)

Výstup:

A , Δf , $\Delta\theta$, d (deflex.)

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



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

Hook

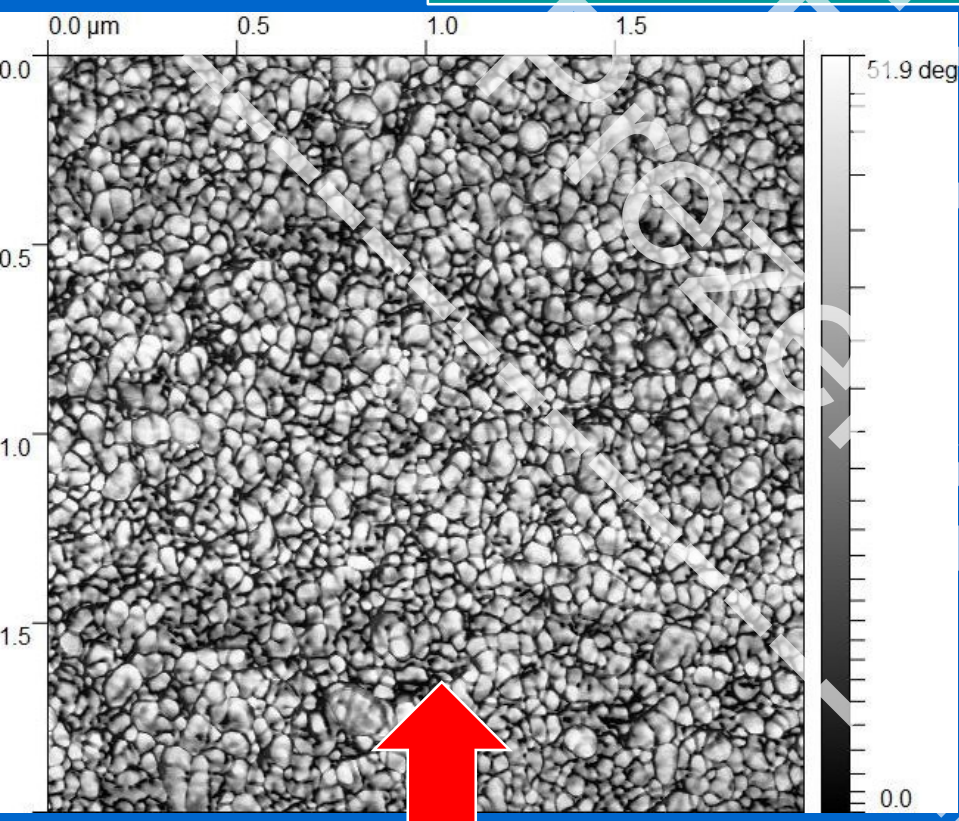
Disipace
(tlumení)

Interakce
hrot-vzorek

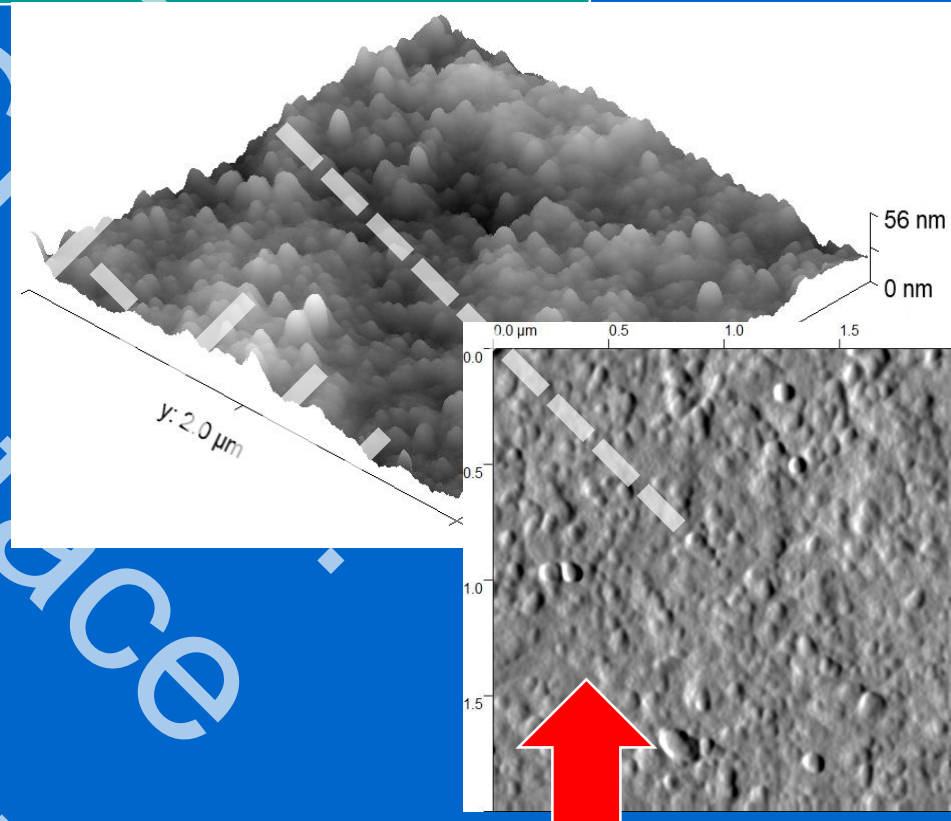
$$\omega_0 = \sqrt{k/m}$$

Semikontaktní režim (tapping) - fázové zobrazení

Zdůrazňuje hranice (nano)struktur s minimálním ovlivněním výškovými fluktuacemi

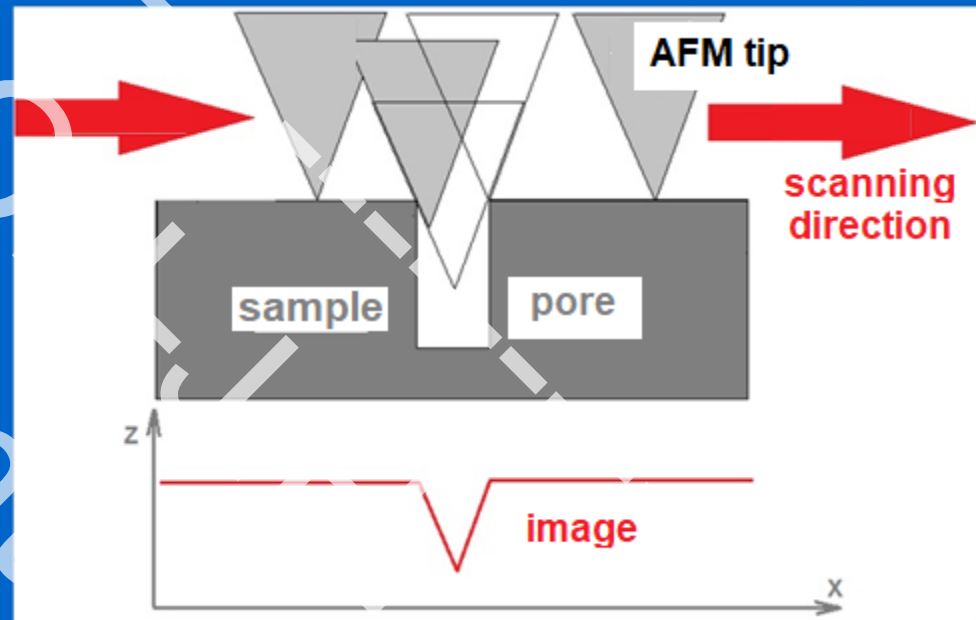
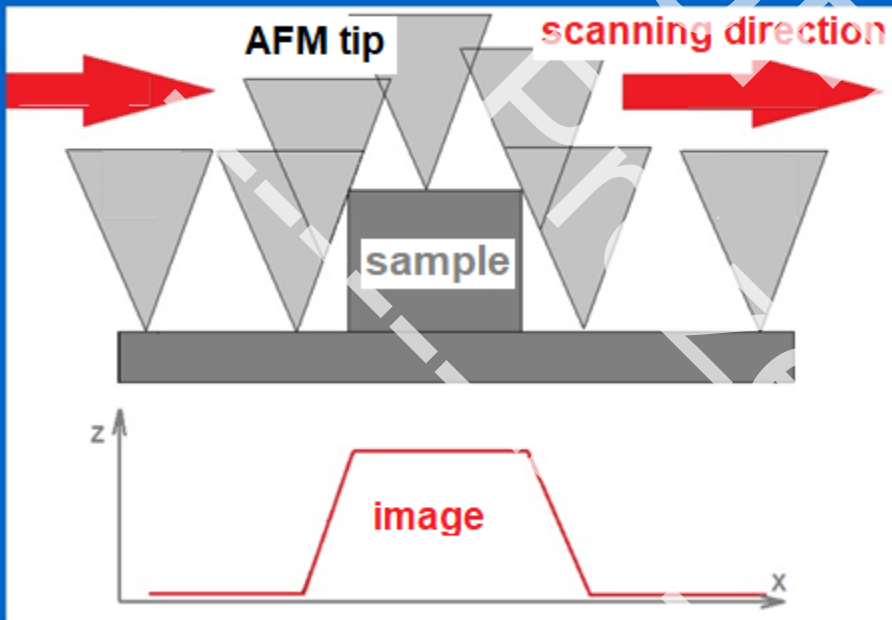


Nanozrna ZrO₂ zobrazená AFM v tapping-fázovém režimu

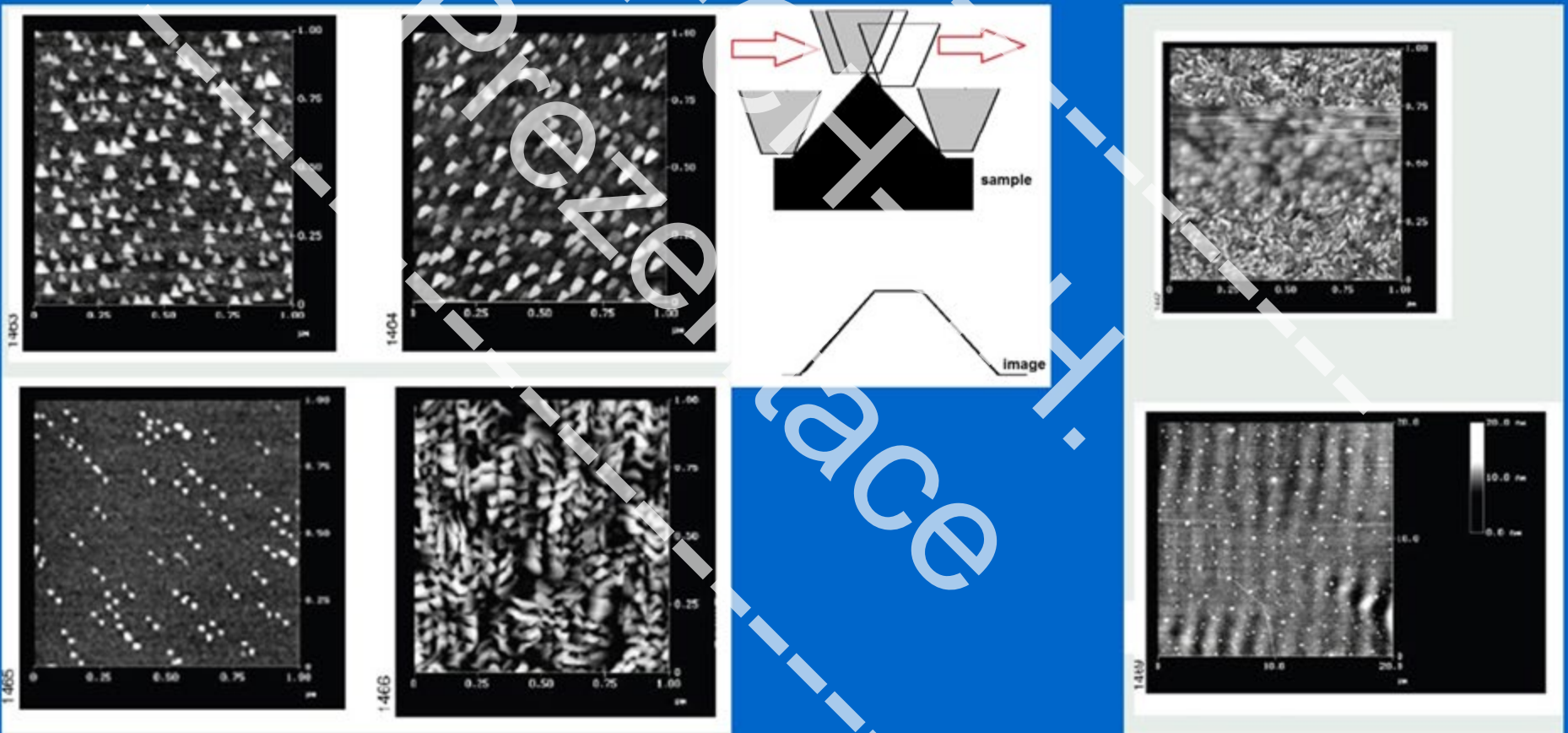


Identická oblast zobrazená v 3D topografii a v amplitudovém režimu (pohled v ploše)

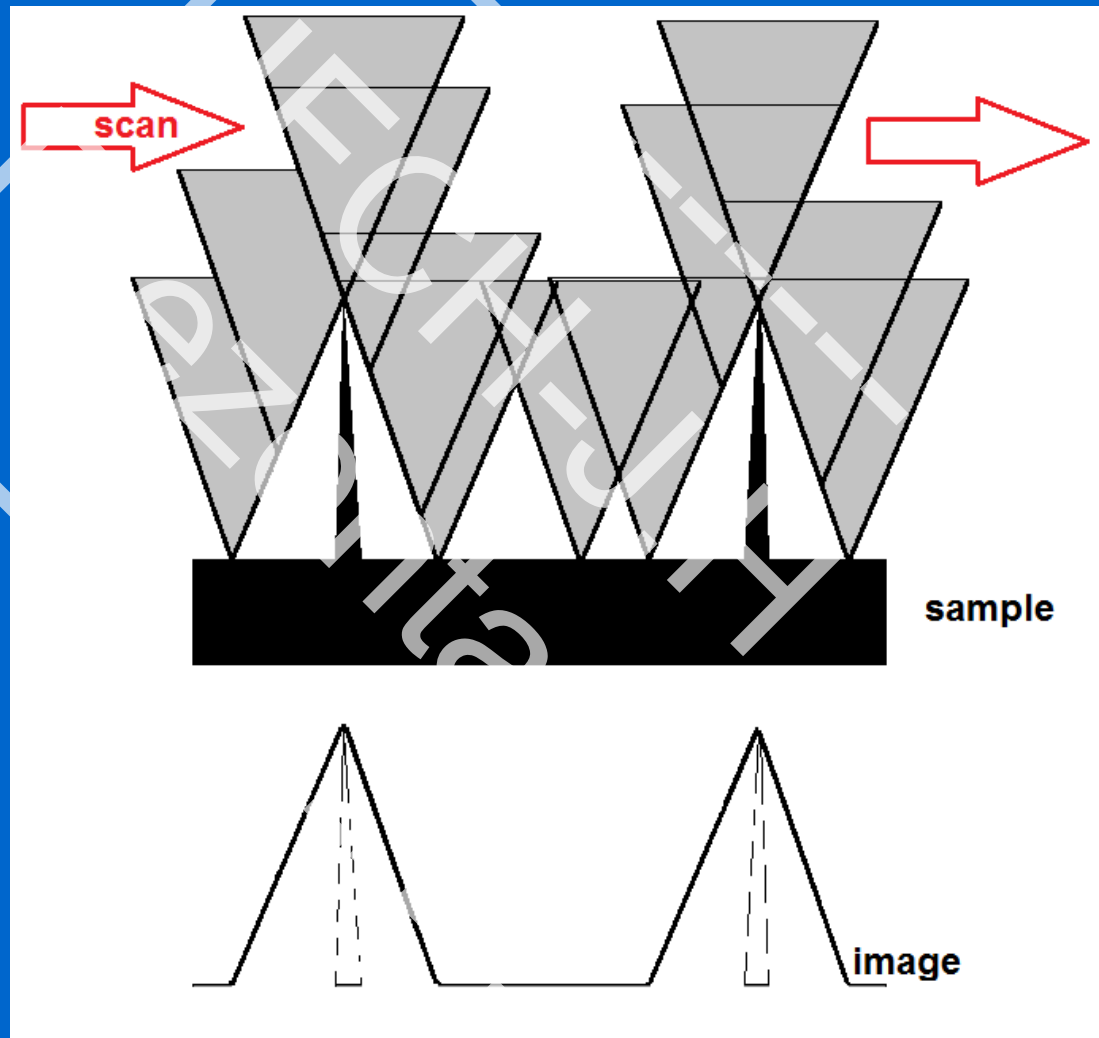
AFM artefakty



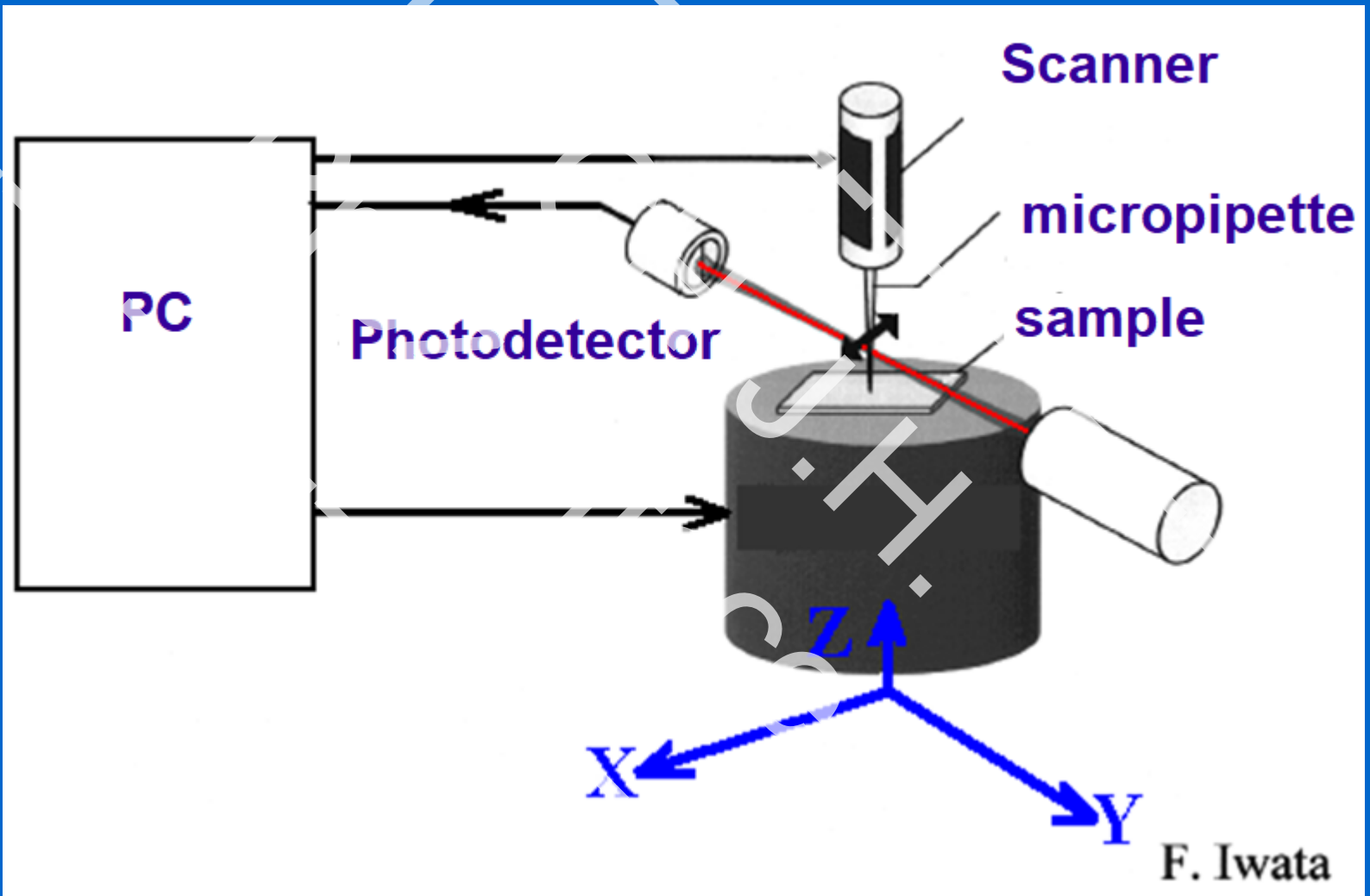
AFM artefakty



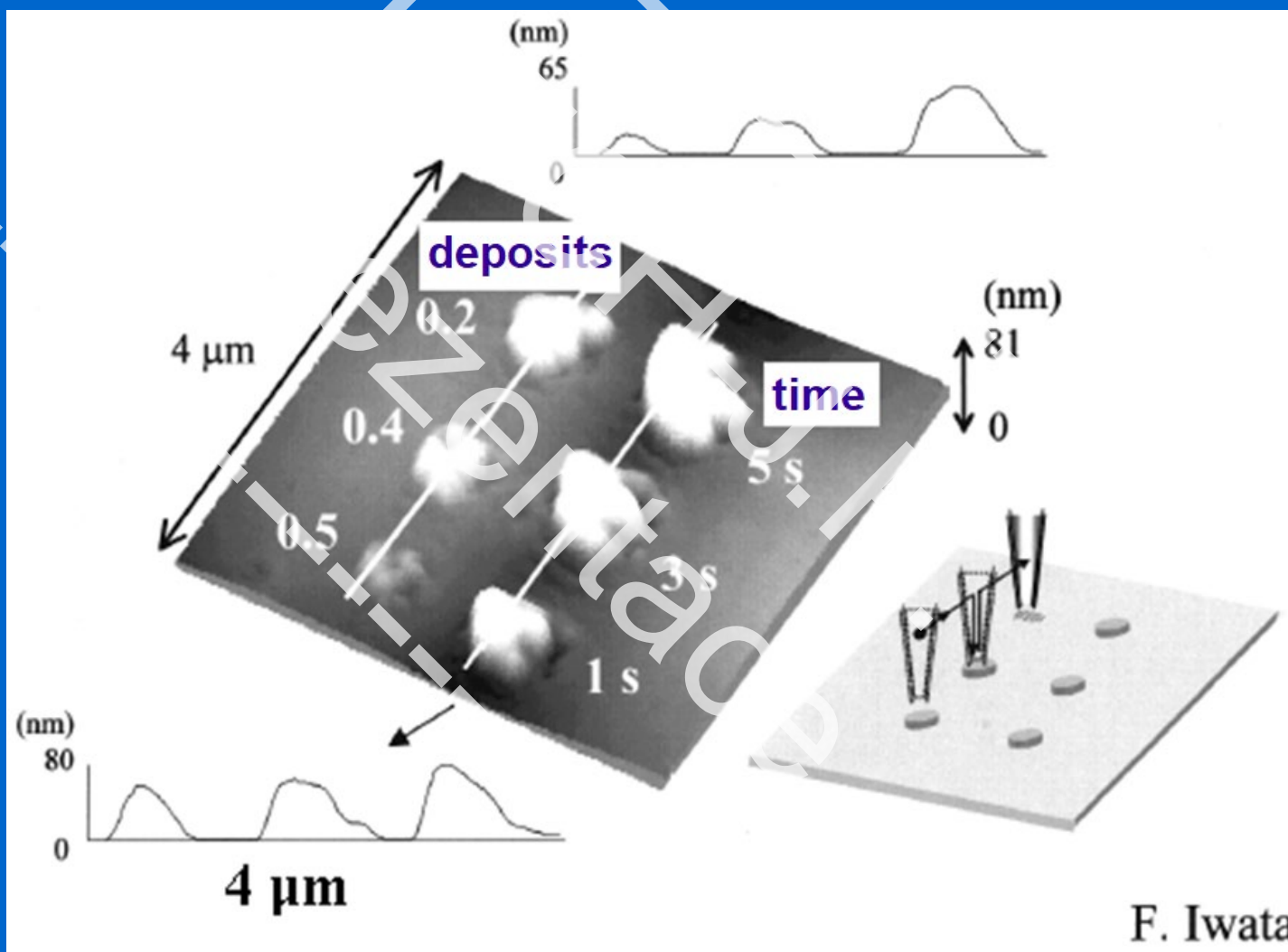
AFM artefakty: Zobrazení AFM hrotu



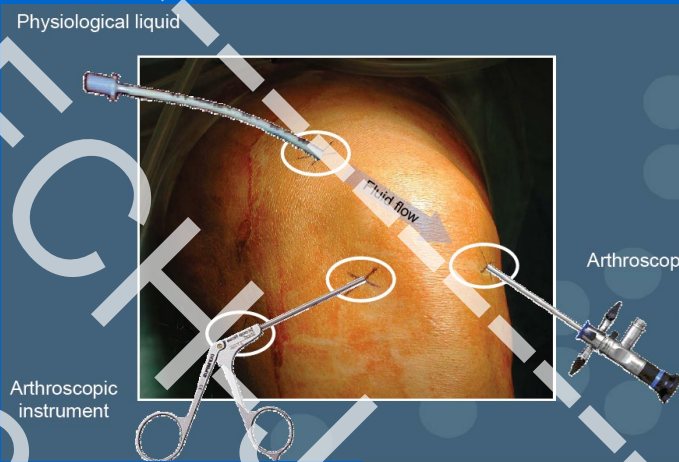
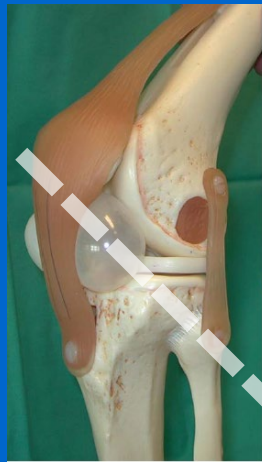
**Speciality: Duální funkce mikropipety:
AFM skenující hrot a mikrodávkoč**



AFM nano-litografie a zobrazení skenující mikropipetou



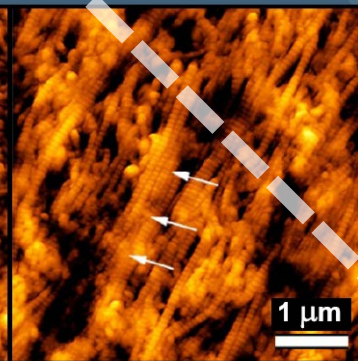
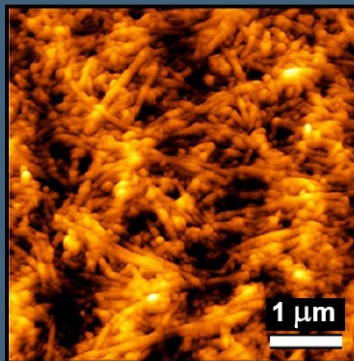
AFM *in vivo* – skenující endoskop



Diagnosing cartilage diseases at an early stage

healthy

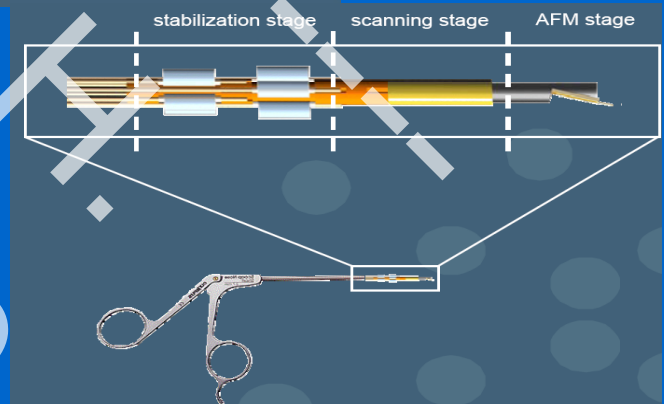
osteoarthritic



1 μm

1 μm

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. Staufer

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