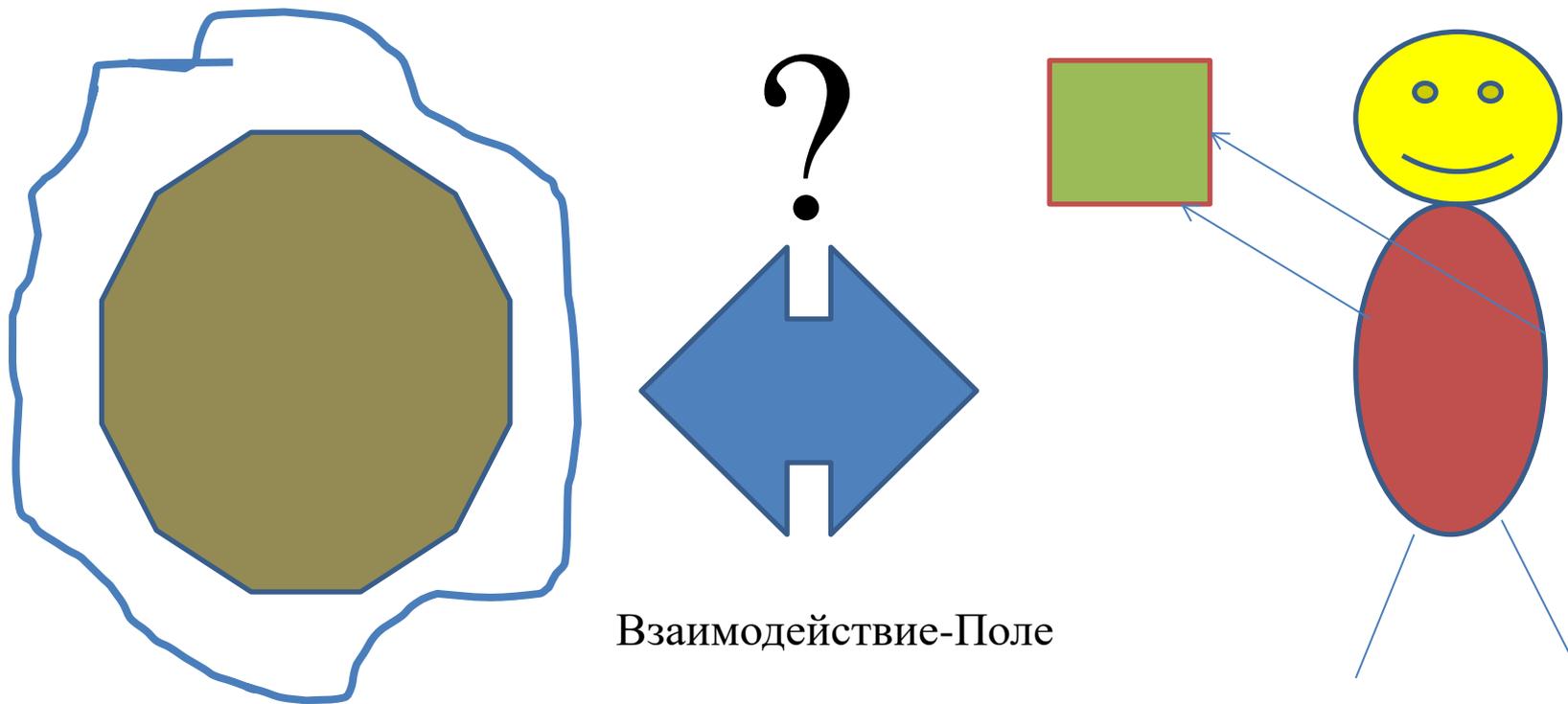


# Атомно-силовая микроскопия

— главный инструмент  
нанотехнологий

2018

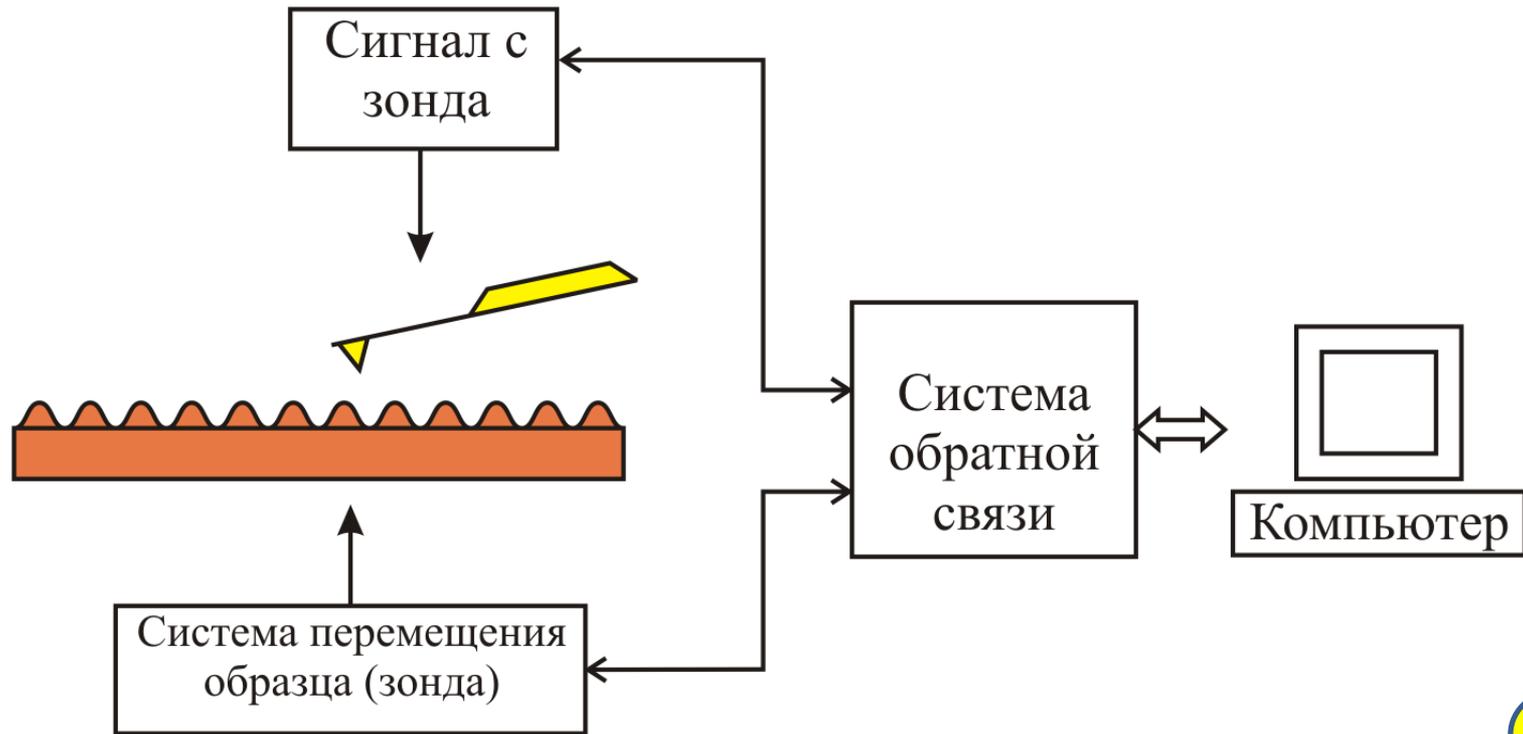
# Элементы теории измерений



Без воздействия на объект возможно его исследовать только при испускании поля самим объектом. Например, тепловое излучение, флуоресценция  
С квантовой точки зрения измерения возможны только в составе единой системы. Невозможно получить информацию об объекте без его модификации

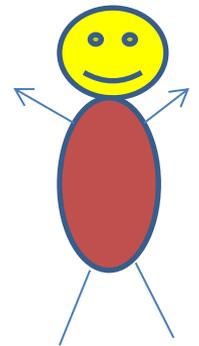
**Задача измерений: поиск истины без артефактов**

# Общая схема сканирующего зондового микроскопа



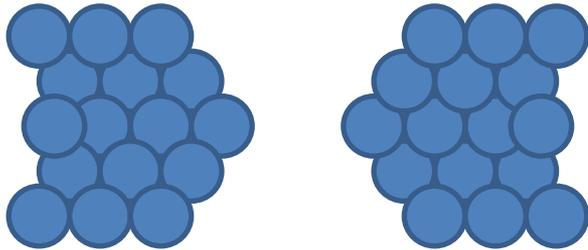
Необходимы следующие три основные части:

1. Зонд и система контроля его состояния
2. Образец и система контроля его состояния
3. Система управления и обратной связи



**ЗОНДЫ**

# Зонд. Требования к зонду



~~$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi = \hat{H} \Psi$$~~ 
$$\omega = \sqrt{\frac{k}{m}}$$

## Прямая задача

Какова «жесткость» одного атома?

Оценка сил взаимодействия из  
теплового движения атомов

Частота тепловых колебаний:  $\omega \sim 10^{13}$  Гц

Масса одного атома:  $m \sim 10^{-25}$  кг

«Жесткость» одного атома:  $k \sim 10$  Н/м

## Обратная задача

Исходя из закона Гука для смещений  
атомов:  $\Delta z \sim 1 \text{ \AA} = 10^{-10}$  м

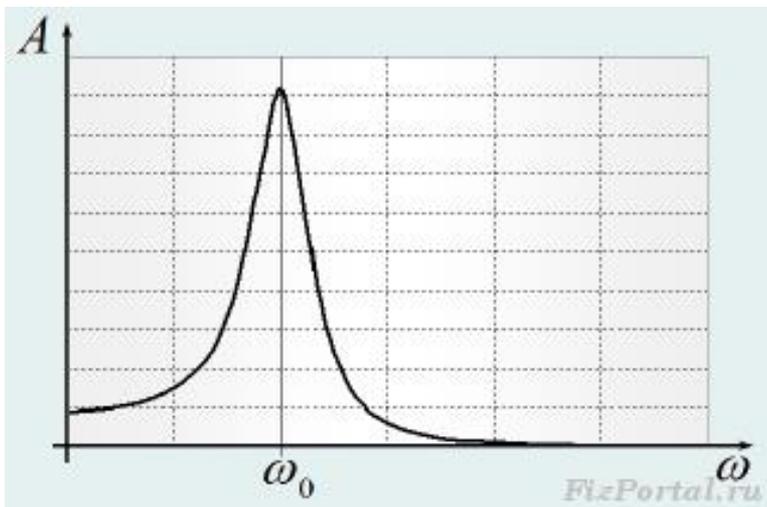
В случае упругой деформации сила:

$F = k\Delta z \sim 10$  нН/м

Резонанс кантилевера:  $\omega_0 \gg 10$  кГц

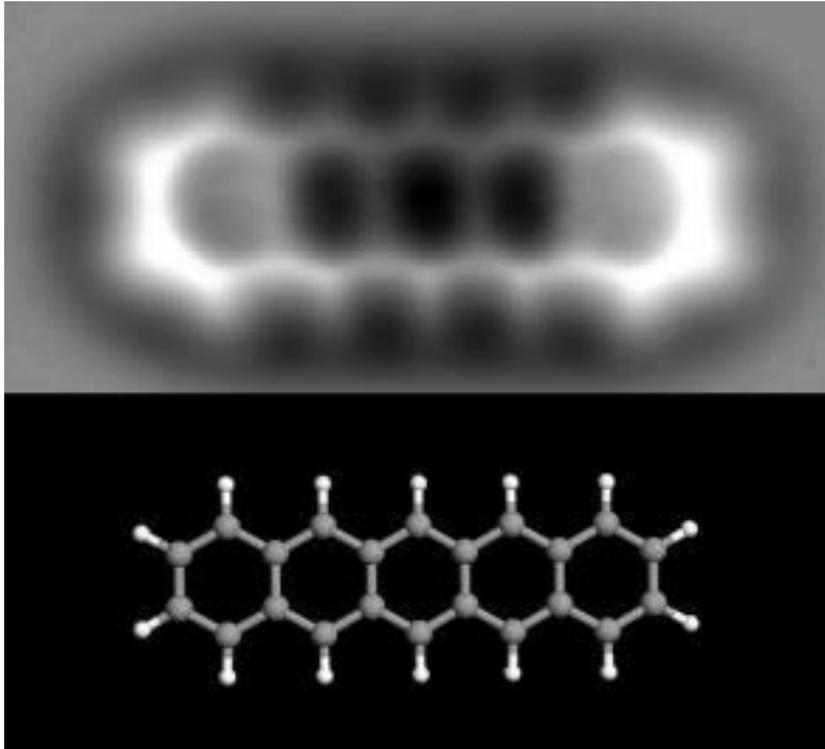
При жесткости кантилевера:  $k \sim 10$  Н/м

Оценка массы кантилевера:  $m \sim 10^{-9}$  кг



# Субмолекулярное разрешение (АСМ)

## Визуализация электронных орбиталей

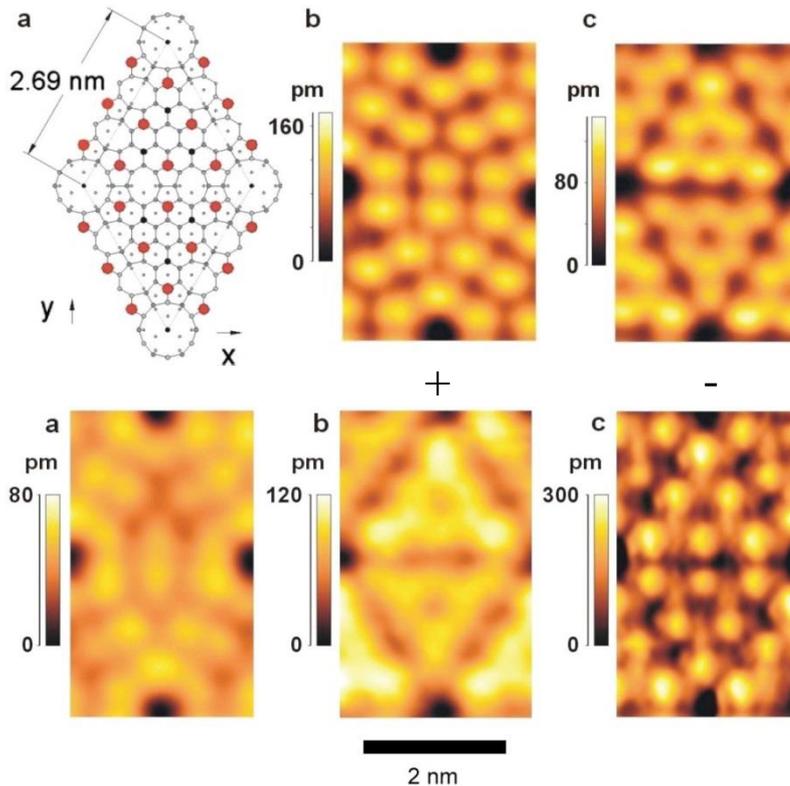


**Топографическое  
изображение  
распределения  
электронной плотности в  
молекуле пентацена**

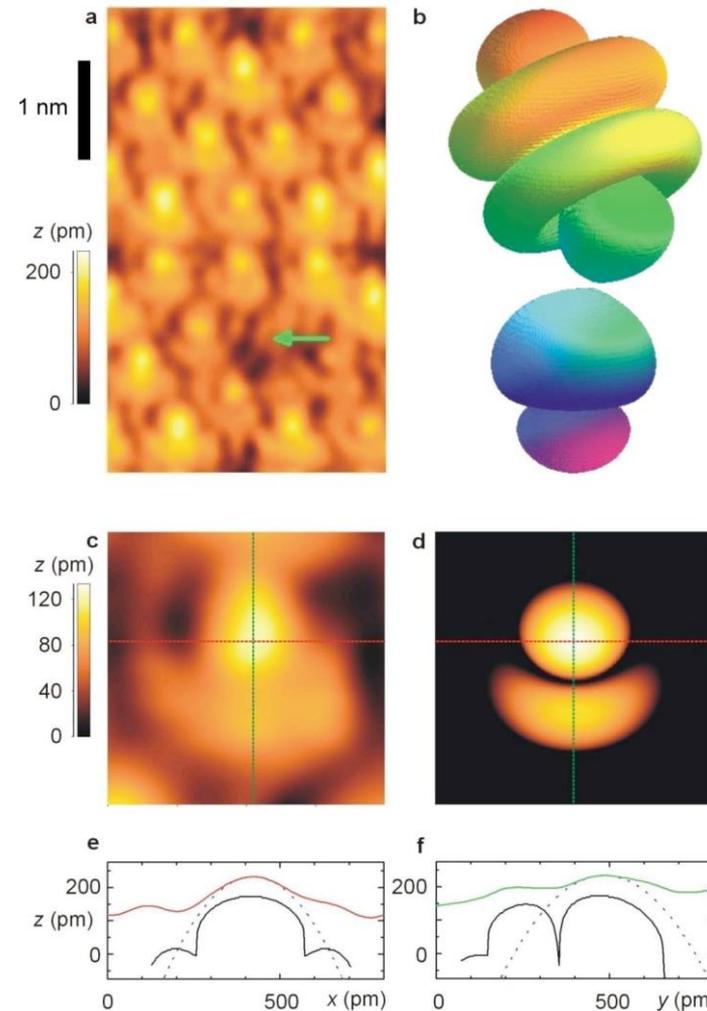
Изображение получено с  
помощью зонда с  
закрепленной на конце  
молекулой СО

[“The Chemical Structure of a Molecule Resolved by Atomic Force Microscopy”](#) by L. Gross, F. Mohn, N. Moll, P. Liljeroth, and G. Meyer, appears in *Science*, Volume 325, Issue 5944, pp. 1110 – 1114 (28 August 2009).

# Субатомарное разрешение (СТМ)



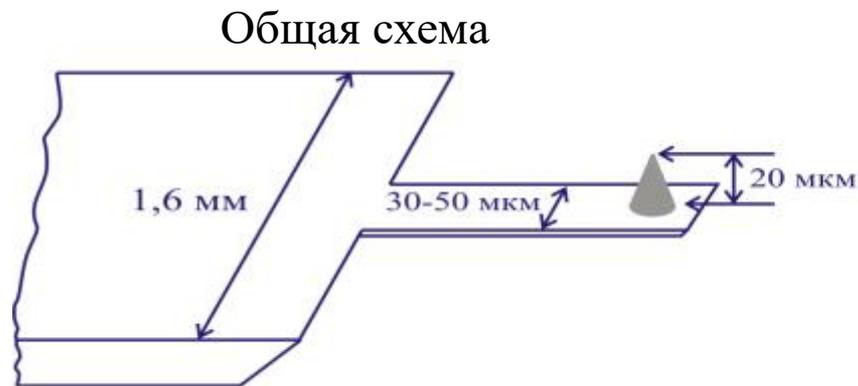
СТМ изображение сверхвысокого разрешения поверхности Si(111)-(7x7), полученное в динамическом режиме с использованием зонда, изготовленного из  $\text{Co}_6\text{Fe}_3\text{Sm}$ . Схематическое изображение орбиталей Si  $sp^3$  и Sm  $4f_{z^3}$  (наклонена на угол  $\sim 37^\circ\text{C}$ ), отвечающих за протекание тока. Экспериментальное и расчетное изображения отдельного атома.



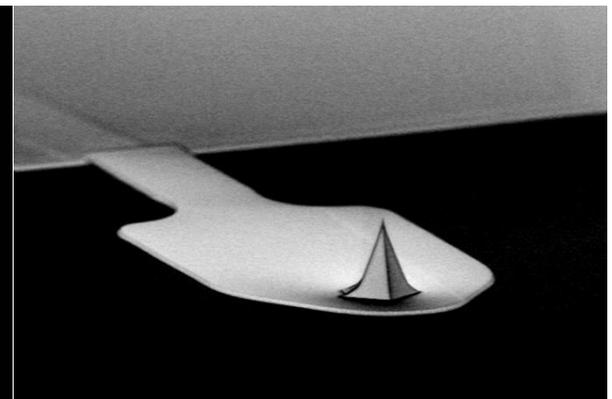
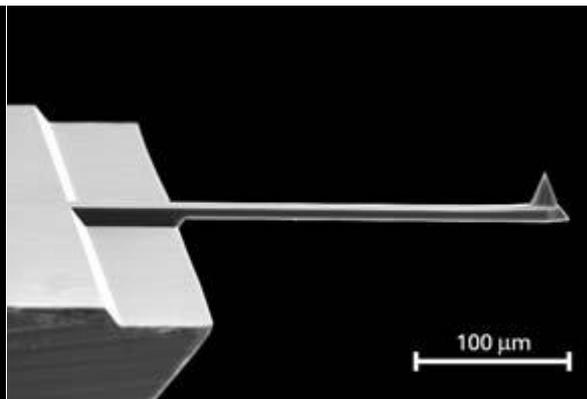
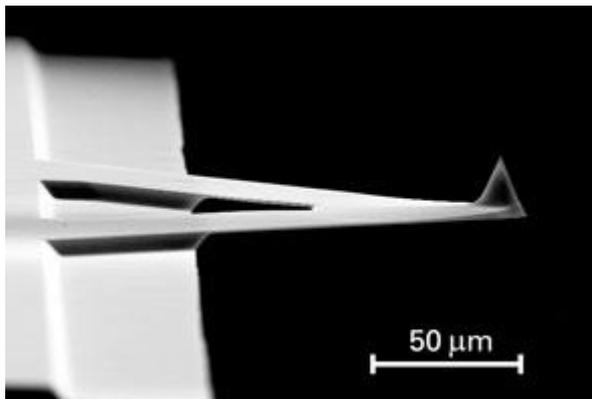
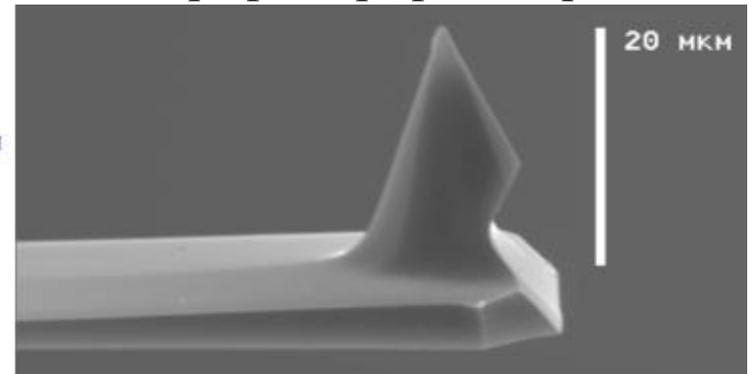
M. Herz, F. J. Giessibl, and J. Mannhart, Probing the shape of atoms in real space. *PHYS. REV. B* 68, 045301 (2003)

# Зонд. Кантилеверы

- Основной элемент – кантилевер



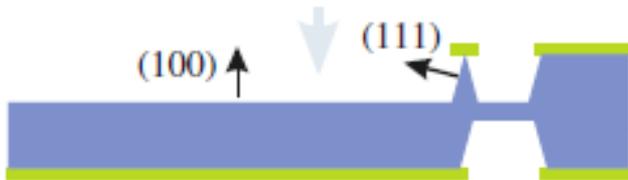
Микрофотография острия



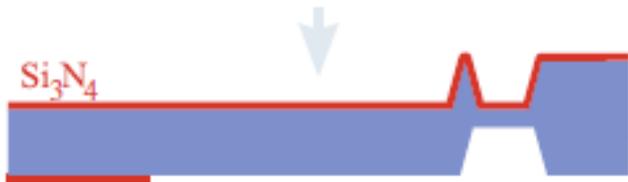
# Технология изготовления



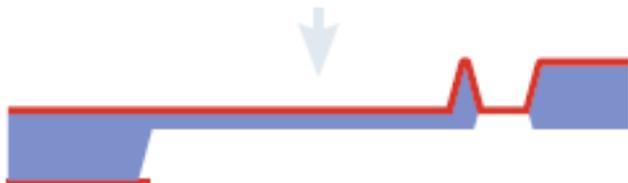
Нанесение маски



Травление острия в КОН



Нанесение защитного слоя

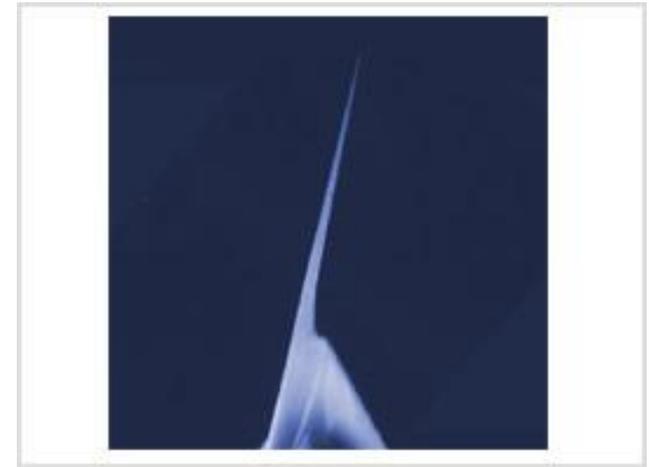
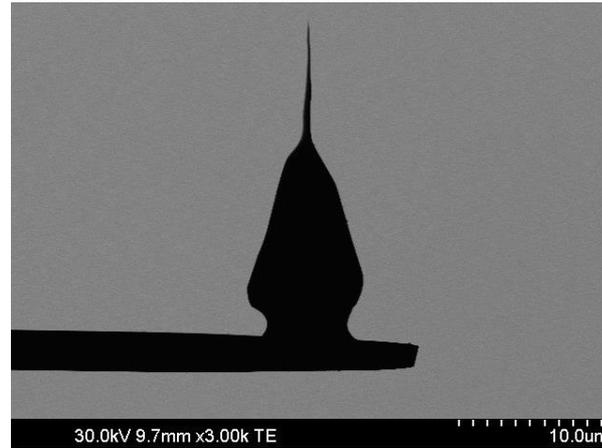
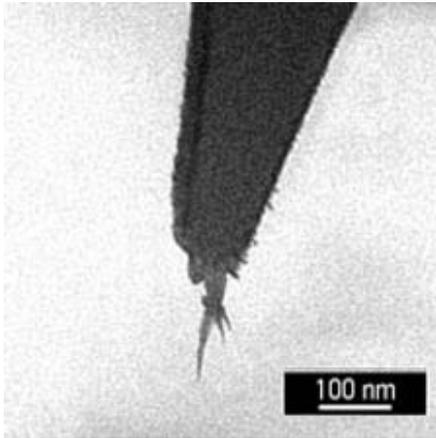


Травление балки



Снятие защитного слоя

# Зонд. Вискерные кантилеверы



## Кантилевер Клинова

Алмазоподобное острие  
выращено в  
электронном  
микроскопе

## Кантилевер Топ-Скан

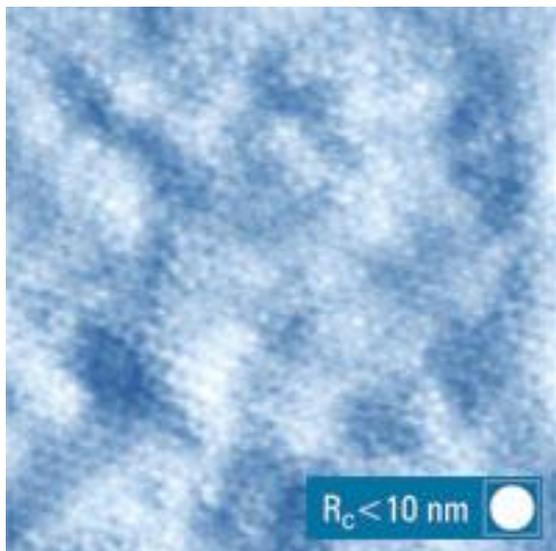
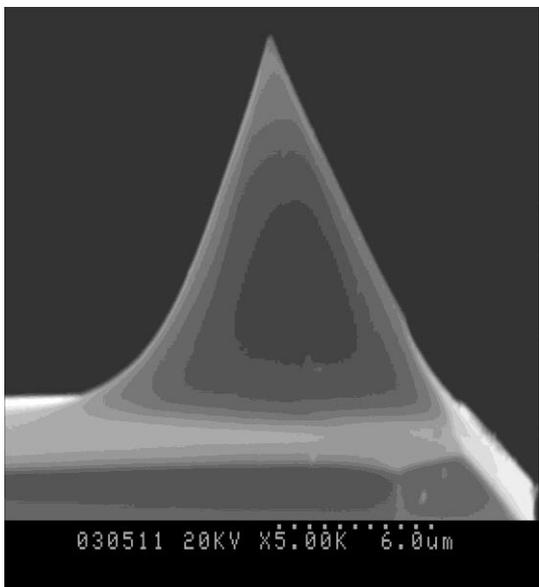
Кремниевый вискер  
выращивается на вершине  
основной пирамиды по схеме  
пар-жидкость-кристалл

## Кантилевер Brucker

Острие получается  
травлением ионным пучком  
основной пирамиды  
кантилевера

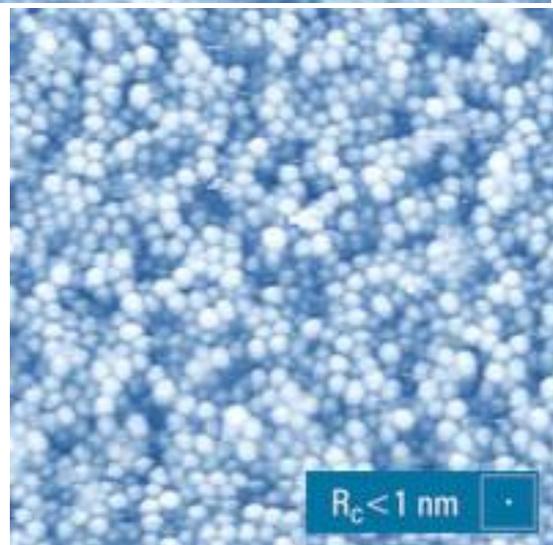
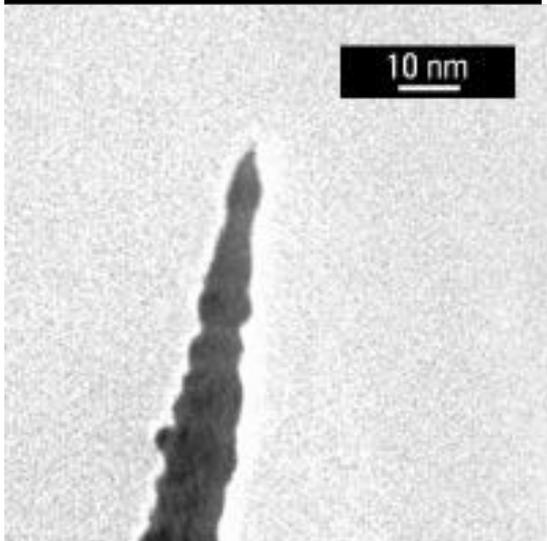
На острие обычного кантилевера различными способами создается  
дополнительное острие с углом при вершине обычно менее  $10^\circ$

# Эффект от острого зонда



Дендримеры:  
Размер кадра 250 нм

Высота 25 нм

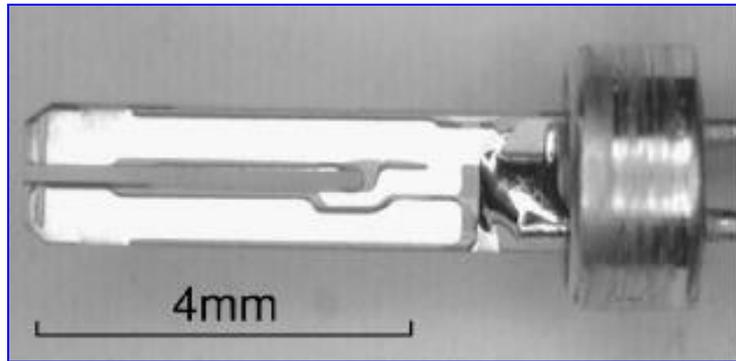


Высота 40 нм

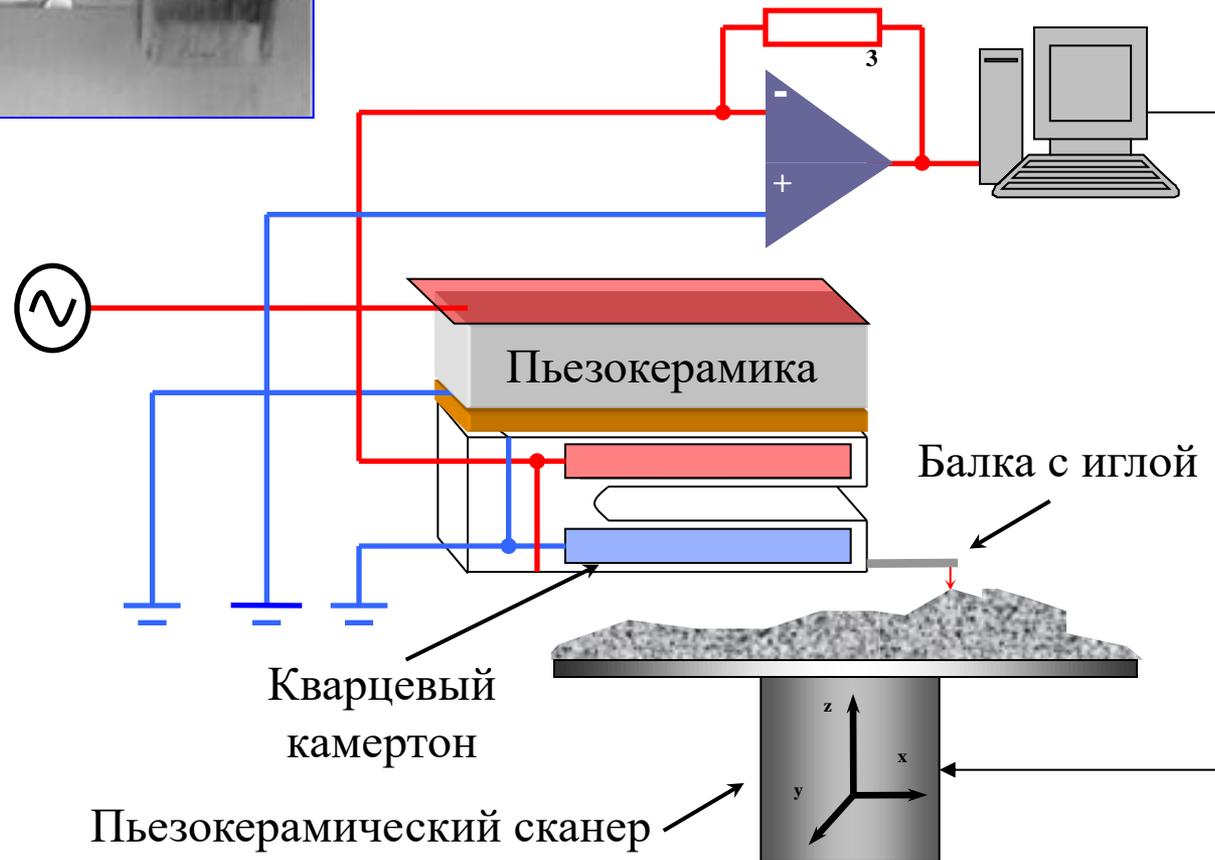
© S.S. Sheiko, D.A.  
Ivanov, A.M. Muzafarov

# Зонд. Кварцевые вилки

Кварцевый камертон

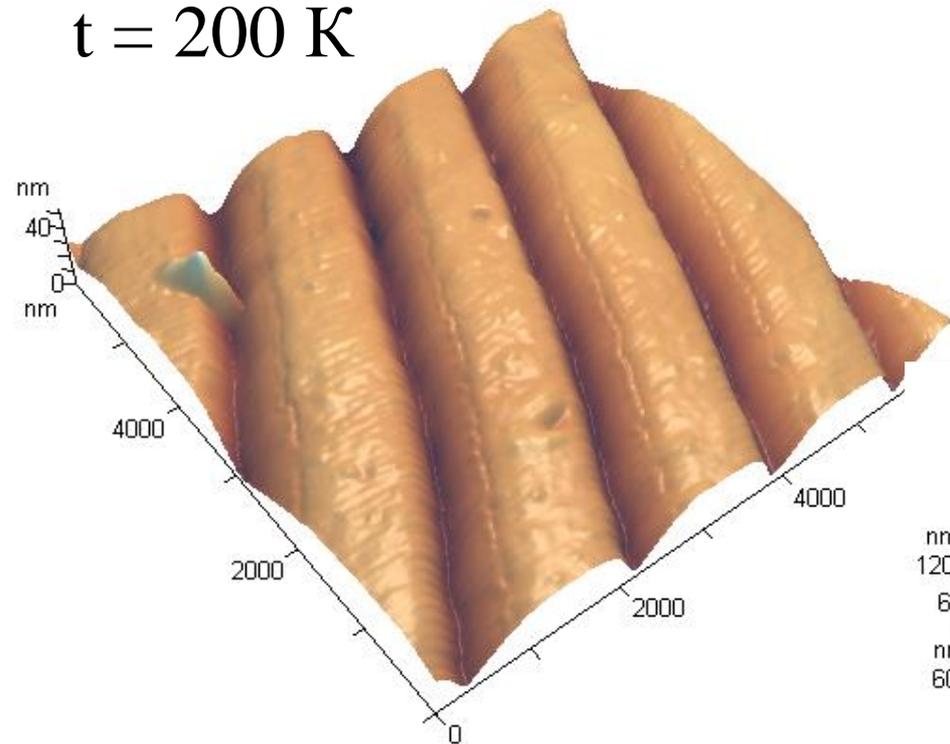


Взаимодействие «игла–образец» приводит к сдвигу резонансной частоты и затуханию колебаний кварцевого камертона

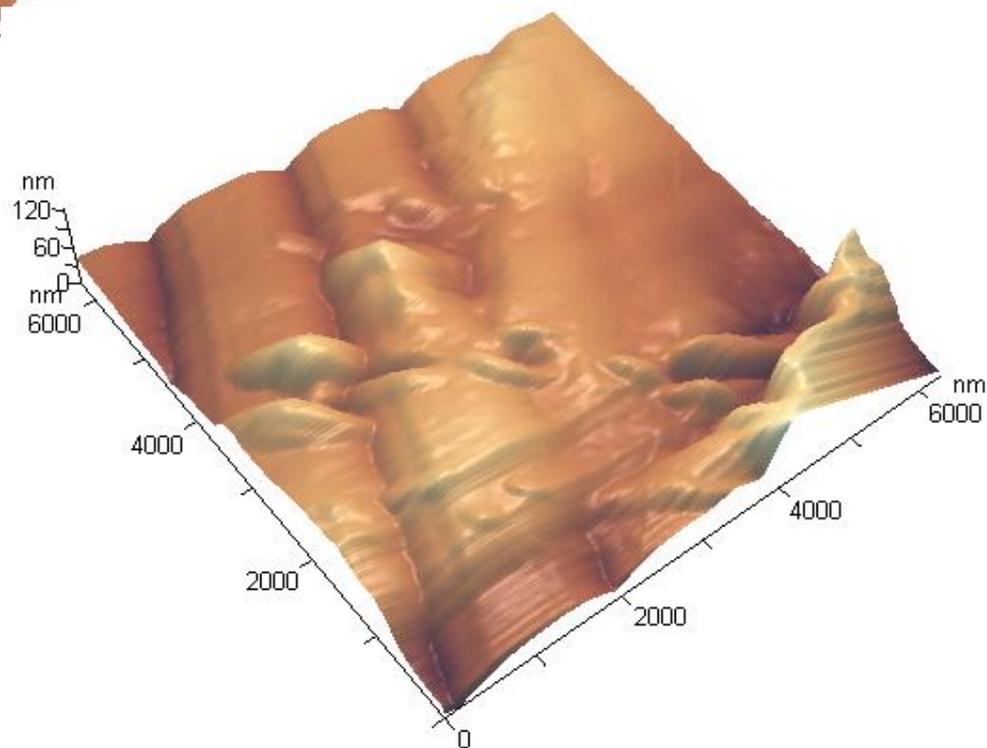


# Изображения CD-RW, полученные на микроскопе ФемтоСкан Крио с помощью кварца

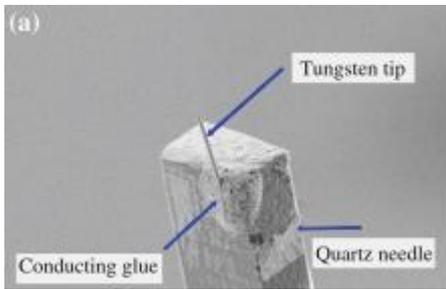
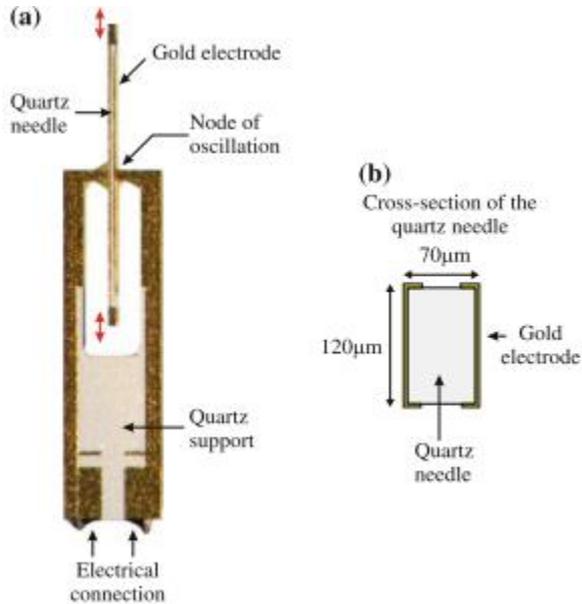
$t = 200 \text{ К}$



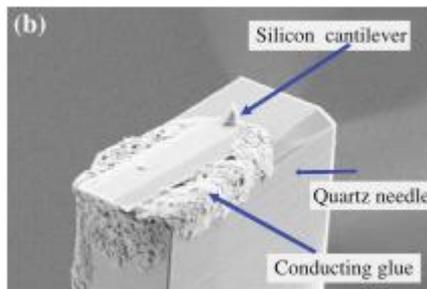
$t = 80 \text{ К}$



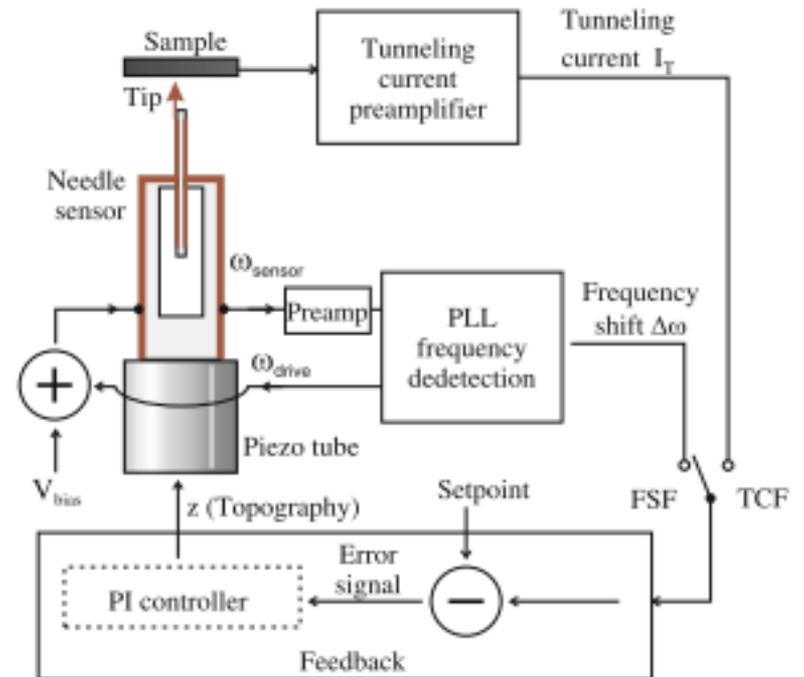
# Зонд. Кварцевые стержни



С острием



С кантилевером



Обладает самой большой жесткостью из доступный датчиков силы, что позволяет работать в АСМ и СТМ одновременно

# Зонд. Константы упругости и резонансные частоты

| Вид сенсора   | Кантилевер | Кварцевая вилка | Кварцевый стержень |
|---|------------|-----------------|--------------------|
| Жёсткость, Н/м  | 1-50       | $10^3$ - $10^4$ | $10^5$ - $10^6$    |
| Резонансная частота, кГц                                | 100-300    | 20-100          | 600-2000           |
| Добротность Q   | 100-2000   | $10^3$ - $10^4$ | $10^3$ - $10^5$    |
| Минимальная амплитуда, Å                                | 4          | 0,05            | 0,0002             |
| Сдвиг резонансной частоты $\Delta f$ в поле 10нН/нм, Гц | 50         | 75              | 5                  |

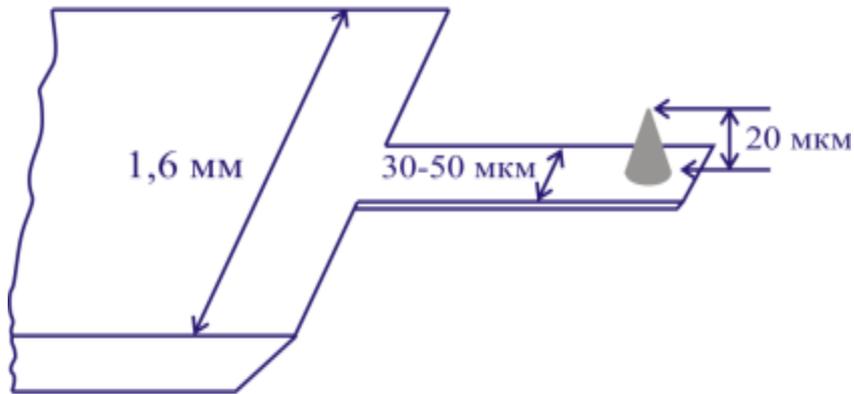
$$\Delta f = -\frac{f_0}{2k} \cdot 10 \text{ нН/нм}$$

Мировой эталон метра – точность  $10^{-12}$  м

По измерению емкости –  $10^{-18}$  м

Брагинский В.Б. и др., Письма в ЖЭТФ (1981), 33(8), с.42

# Определение параметров кантилеверов



Из геометрических параметров кантилевера:

$L$  – длина

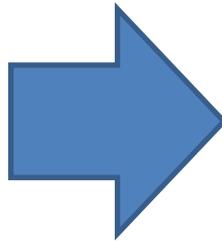
$t$  – толщина, **сложно измерить**

$w$  – ширина

$E$  – модуль Юнга

Можно аналитически найти  $k$  и  $\omega_0$

$$k = \frac{Ewt^3}{4L^3}$$

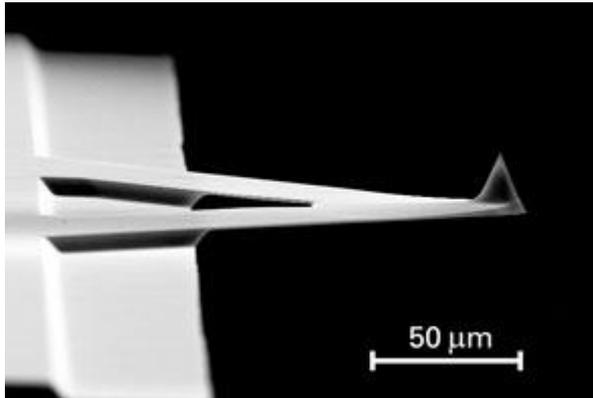


$$\omega = \sqrt{\frac{k}{m_{eff}}}$$

$$\omega_0 = \sqrt{\frac{k}{0.2357 \rho Lwt}}$$

$$k = 0.239wL^3\omega_0^3 \sqrt{\frac{\rho^3}{E}}$$

# Жесткость. Метод Садера



Решение уравнений гидродинамики для движения кантилевера в среде.

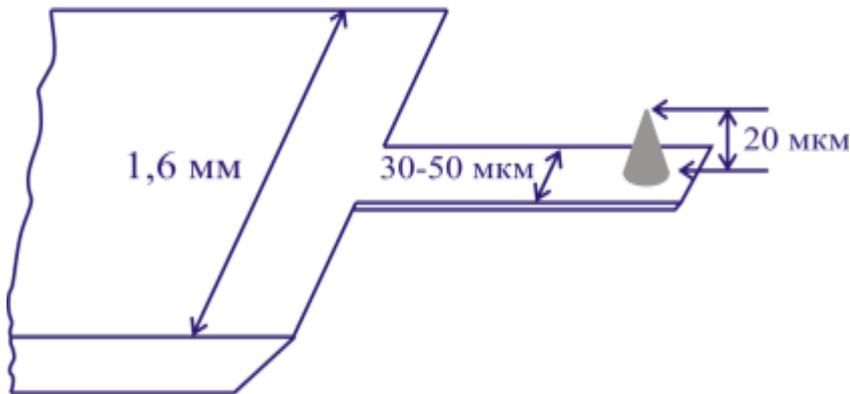
$$k = 0.19 \rho w^2 L Q \Gamma_i(\text{Re}) \omega_0^2$$

$$\text{Re} = \frac{\rho w \omega_0}{4\eta}$$

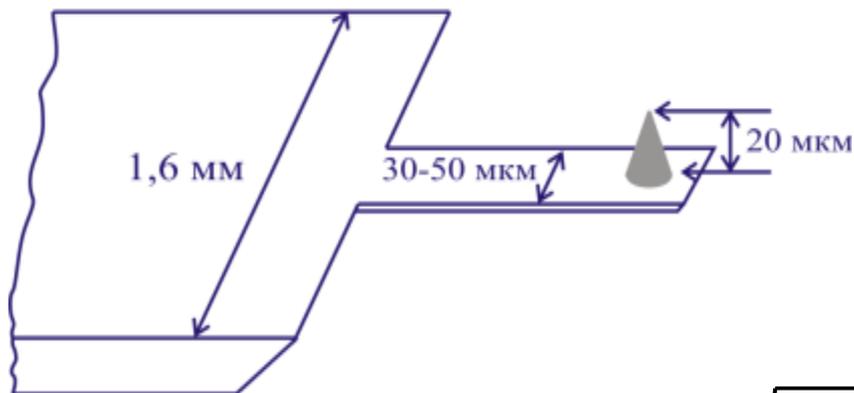
$\Gamma_i(\text{Re})$  – мнимая часть гидродинамической функции

$\text{Re}$  – число Рейнольдса

$\rho$  и  $\eta$  – плотность и вязкость среды



# Жесткость. Метод тепловых колебаний



тепловые колебания  
кантилевера –  
суперпозиция  
колебаний гармоник

$$\omega_i = \sqrt{\frac{k_i}{m_i}}$$

$$\langle \Delta z_{th}^2 \rangle = \sum_0^{\infty} \langle \Delta z_i^2 \rangle$$

$$\langle \Delta z_1^2 \rangle = 0.971 \langle \Delta z_{th}^2 \rangle$$

$$k = 0.971 k_1$$



Теорема о равномерном распределении энергии по степеням свободы:

$$\left\langle x_m \frac{\partial H}{\partial x_n} \right\rangle = \delta_{mn} k_B T$$

Для идеального гармонического осциллятора

$$\frac{1}{2} k \langle \Delta z_{th}^2 \rangle = \frac{1}{2} k_B T$$

Измеряя спектр колебаний  
вблизи первой гармоники

$$k_1 = 2\pi \frac{2k_B T}{\pi N^2 Q_1 \omega_1}$$

# Системы регистрации состояния зонда

# Механические системы

Фонограф



1877 г.

Граммофон



1887 г.

Патефон



1913 г.

Преобразуют рельеф поверхности в регистрируемый сигнал – звуковые волны  
Содержат все необходимые компоненты АСМ – зонд, систему позиционирования образца и усилитель измеряемого сигнала.

# Электромеханические системы



С 1935 г.

Электропроигрыватель.  
Реализует все компоненты  
современного АСМ -  
В современных аппаратах  
реализована даже функция  
автоматического подвода к образцу.

Когда появились первые СТМ идея  
использовать для визуализации звук  
вернулась, однако «музыка» СТМ на  
слух воспринималась не очень.

# Трёхкоординатные машины и профилометры

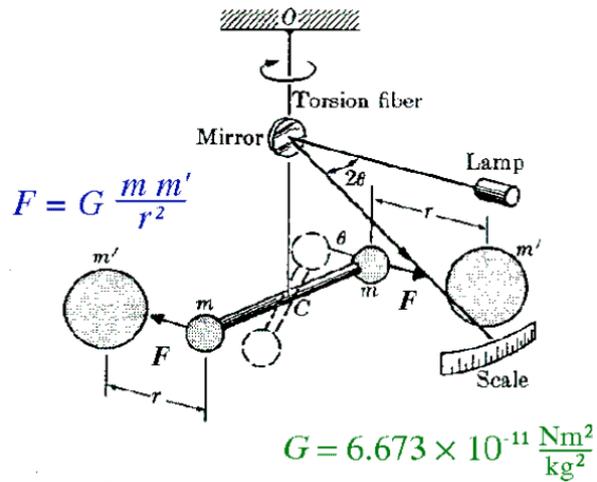


Контрольно-измерительная машина



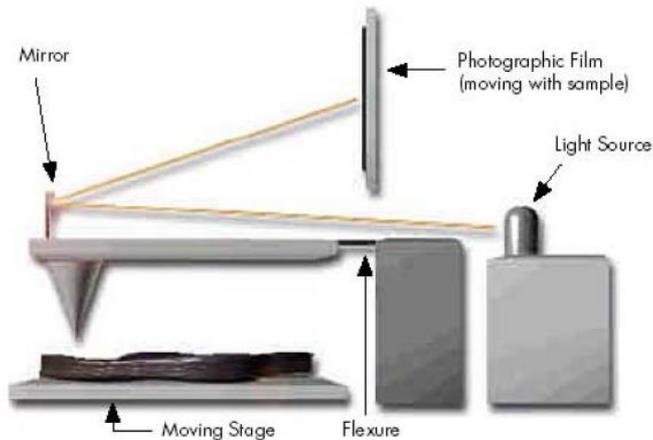
Оптический профилометр - 3D микроскоп

# Оптические и интерферометрические системы

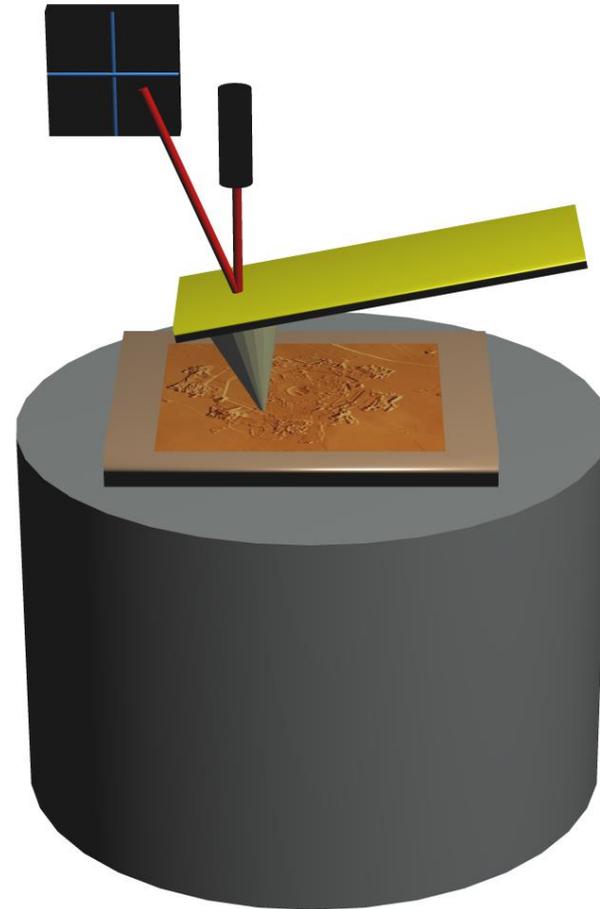


Copyright © 1997 Alfred Hibler

Опыт Кавендиша, 1798 г.

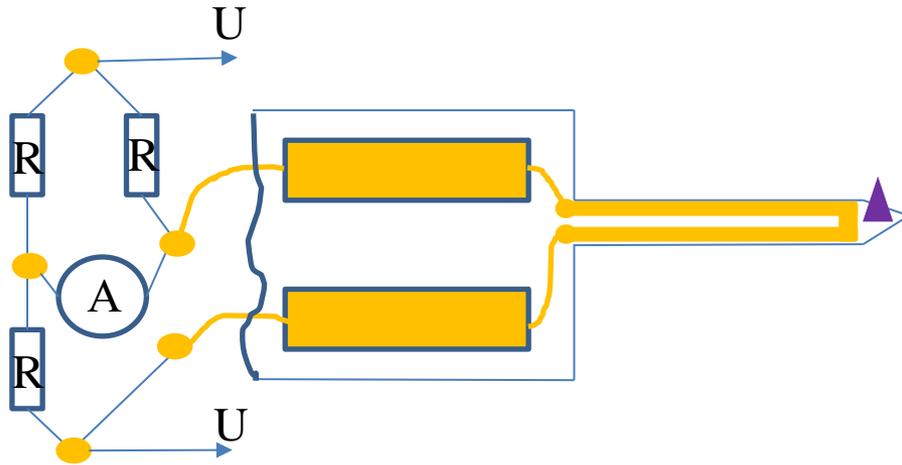


Оптический профилометр, 1929 г.

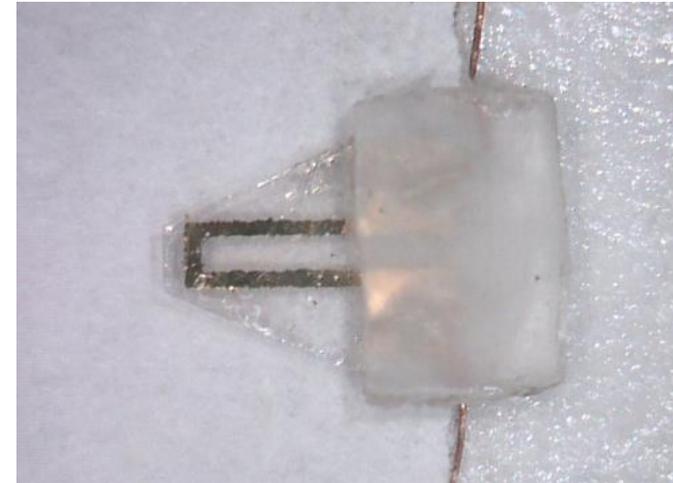


Стандартная схема оптической регистрации в АСМ

# Пьезорезистивный кантилевер



Мост  
Уитстона



Пьезорезистивность - изменение сопротивления при деформации

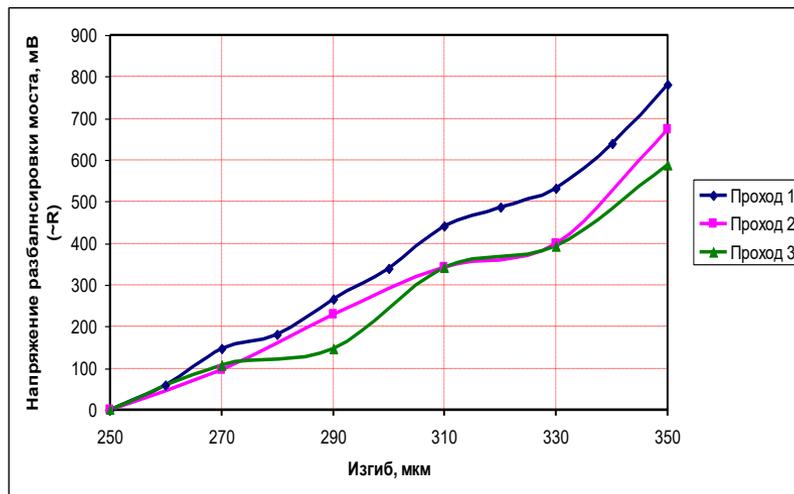
Материал: слюда

Длина ~2 мм, толщина ~ 35 мкм

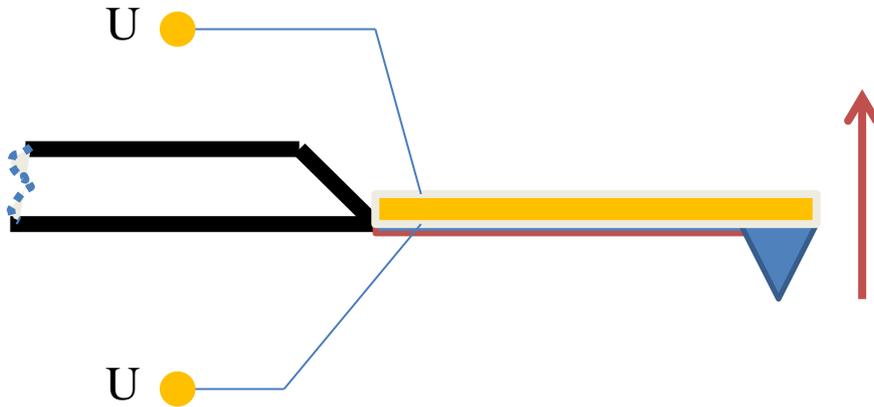
Толщина напылённого золота ~ 30 нм

Сопротивление ~ 57,9 Ом

Чувствительность 6 мВ/мкм



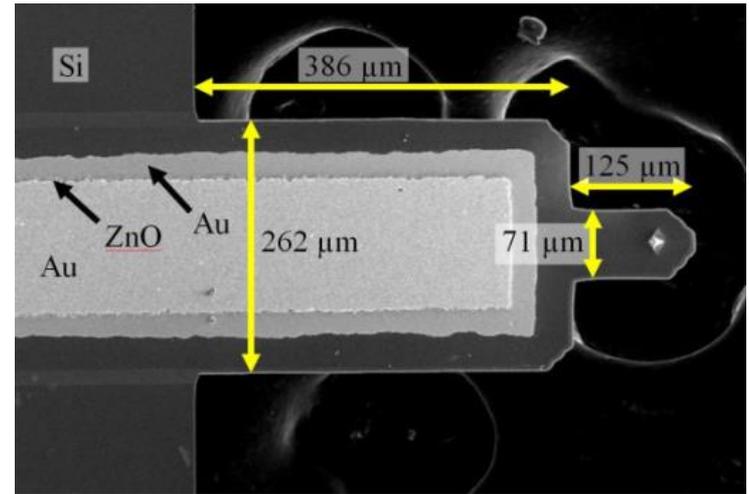
# Пьезоэлектрический кантилевер



Регистрация отклонения кантилевера за счет обратного пьезоэффекта:

$$U = \frac{\Delta z}{d_{33}}$$

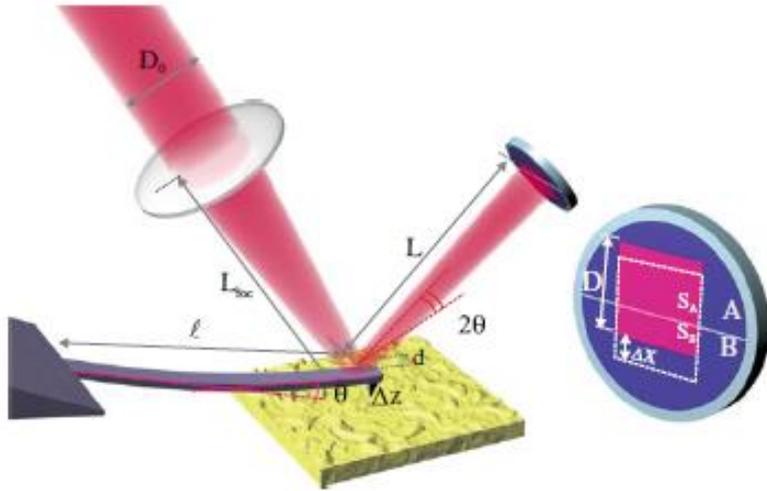
Малая чувствительность кантилевера



Пример кантилевера с пьезоэлектрическим слоем

Применение: для ускорения процесса сканирования, отслеживает малые перепады

# Оптическая система в АСМ. Вычисление чувствительности



Исходя из геометрических параметров оптической системы:

$L, L_0$  – расстояния от кантилевера до линзы и до диода,  $\Theta$  – угол отклонения пучка,  $l$  – длина кантилевера,  $D, D_0$  – диаметр пучка до линзы и на диоде,  $d$  – диаметр пучка в фокусе на кантилевере.

$$D = D_0 \frac{L}{L_0} \quad D \approx \frac{\lambda L}{d} \quad \Delta x = 2\theta L$$

$$S_0 = S D^2$$

$$\theta = \frac{3}{2} \frac{\Delta z}{l}$$

$$S_A - S_B = 6S_0 \frac{\Delta z}{l} \frac{d}{\lambda} \quad \Rightarrow \quad \Delta z = \frac{\lambda l}{6RS_0 d} I$$

# Предел измерений оптической системы.

минимально регистрируемый ток - квант заряда - электрон

$$I = \frac{eN}{\Delta t} = eBN \quad \Delta I = eB\sqrt{N} = \sqrt{eBI}$$

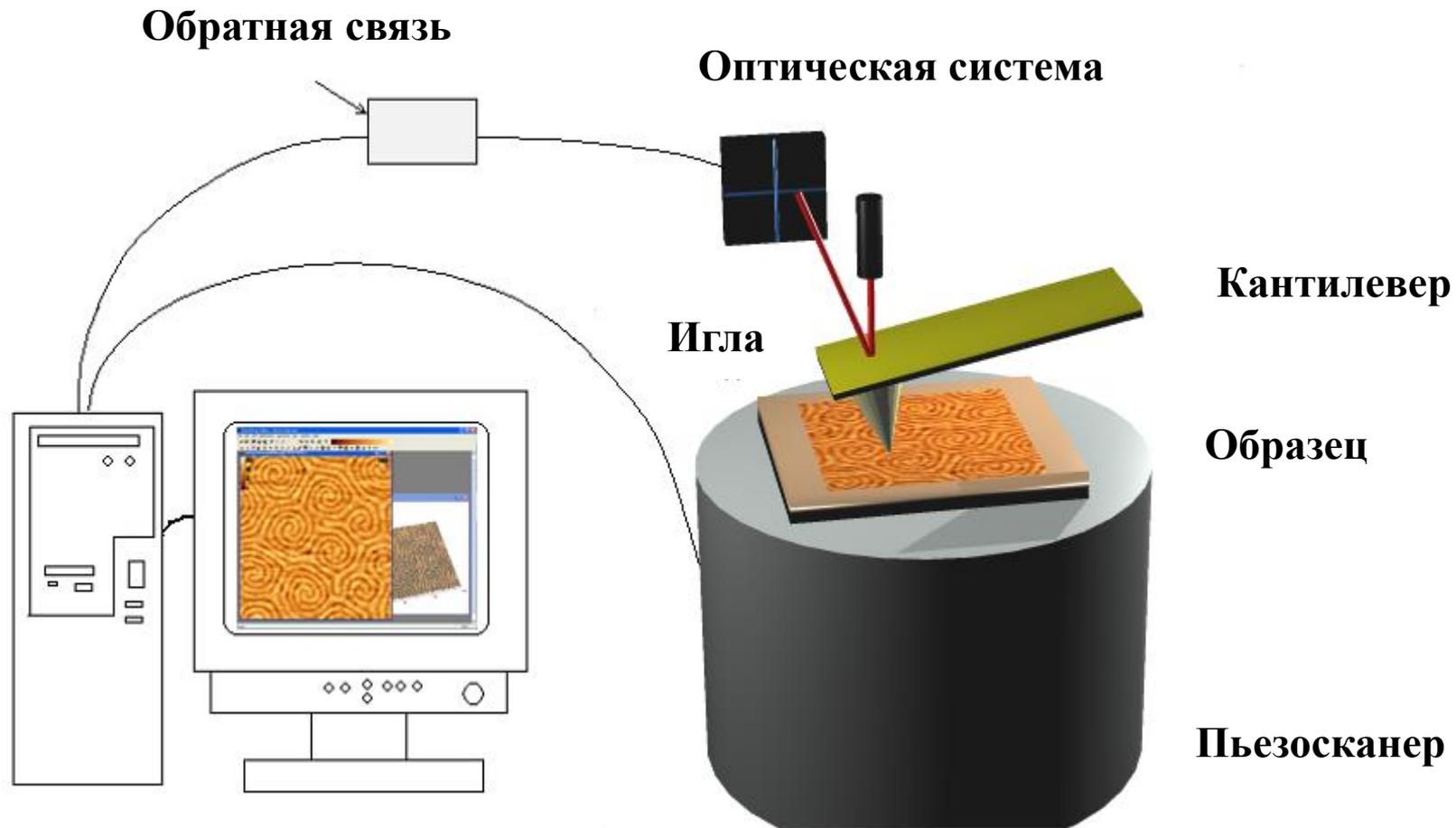
Соотношение  
сигнал-шум

$$\frac{S}{N} = \frac{I}{\Delta I} = \frac{6d}{l\lambda} S_0 R \Delta z \frac{1}{\sqrt{2eS_0 RB}}$$

Минимально  
регистрируемое  
отклонение

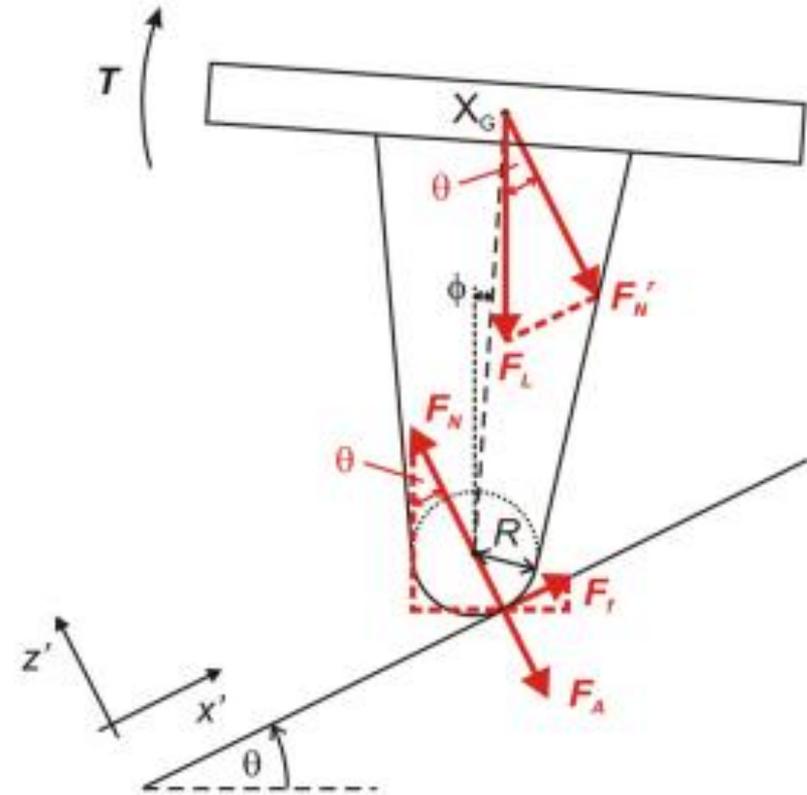
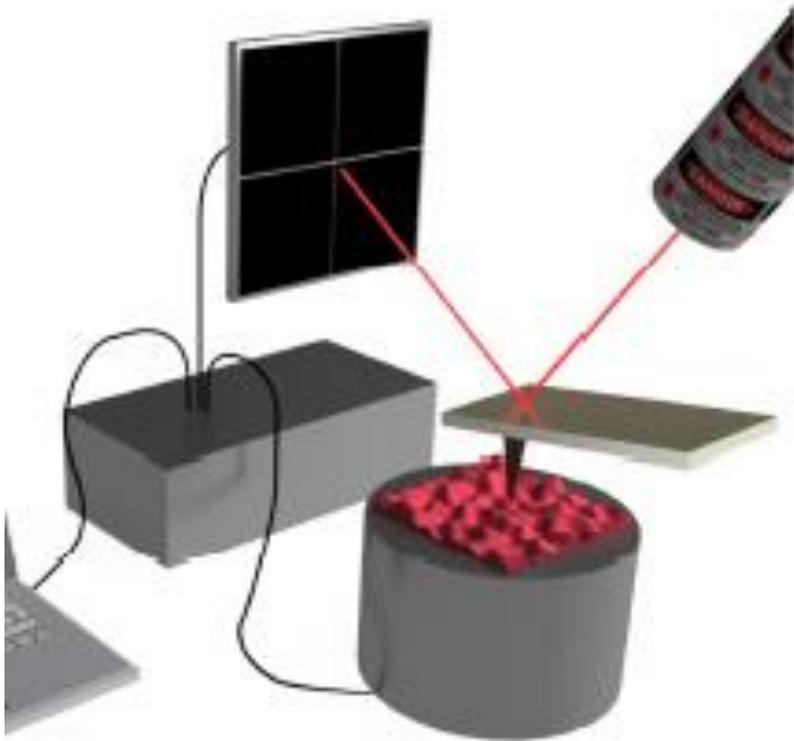
$$\Delta z = \frac{l\lambda}{6d} \frac{S}{N} \sqrt{\frac{2eB}{S_0 R}}$$

# Контактный метод АСМ

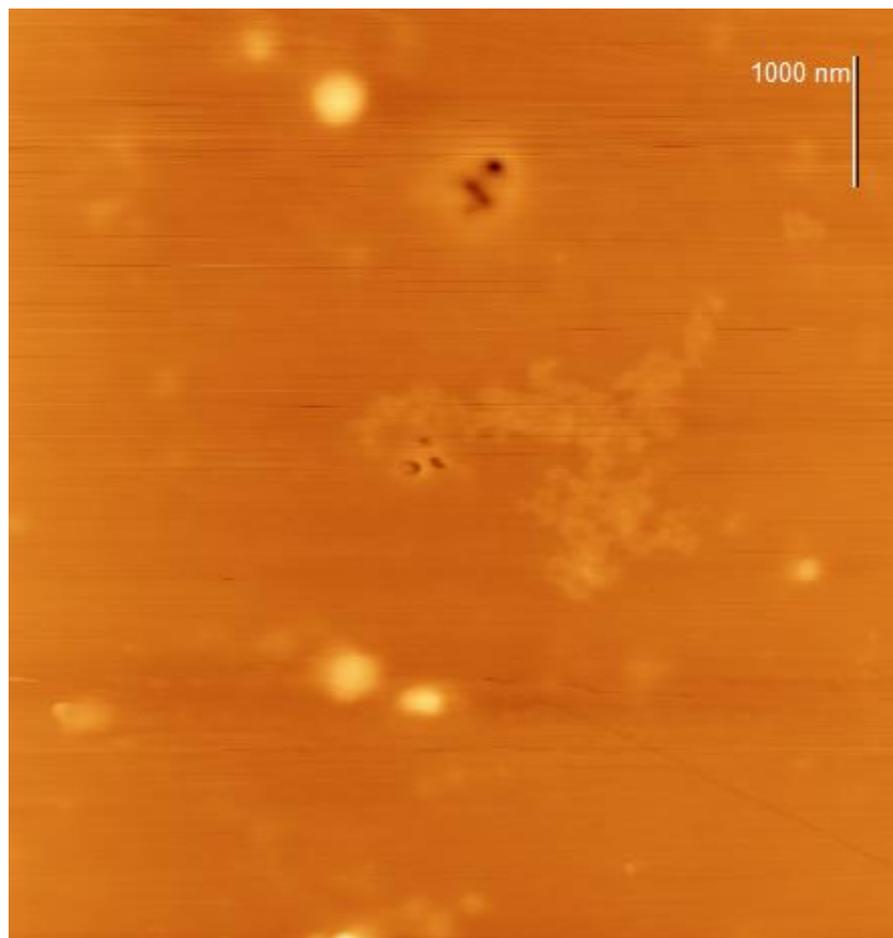


# Фрикционно-силовая микроскопия

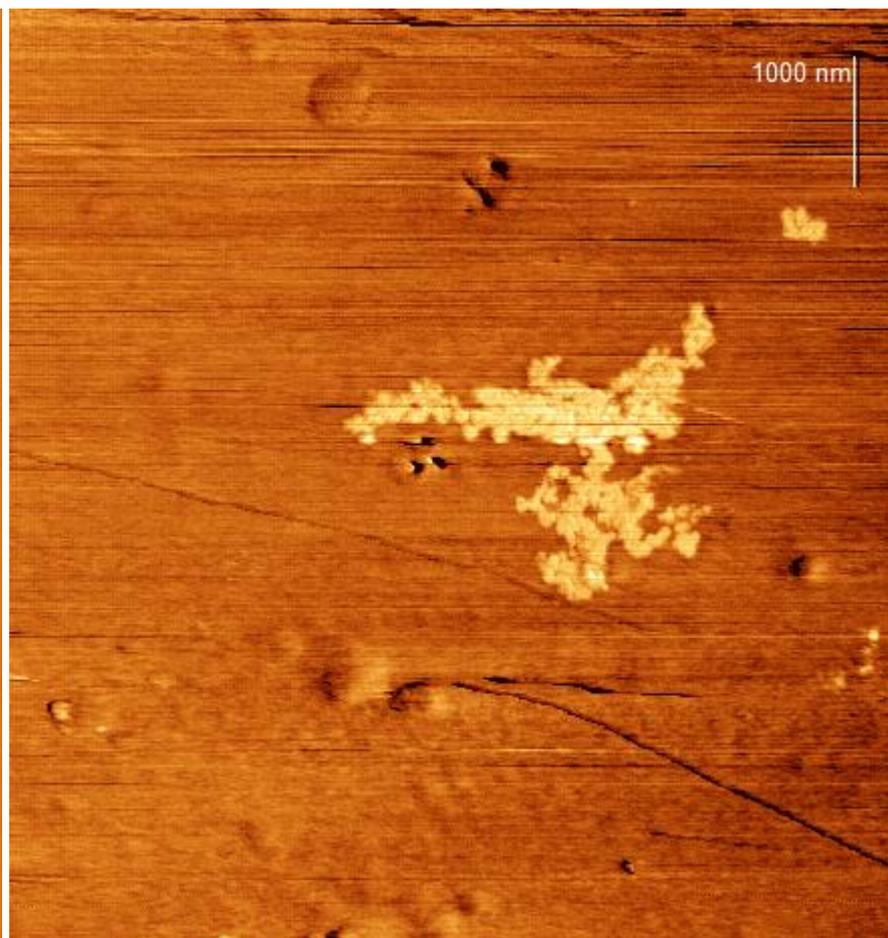
## Микроскопия латеральных сил



# Фрикционно-силовая микроскопия

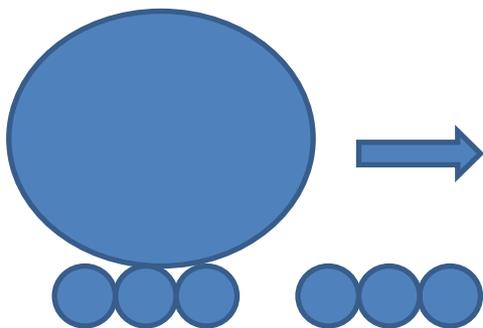


Высота

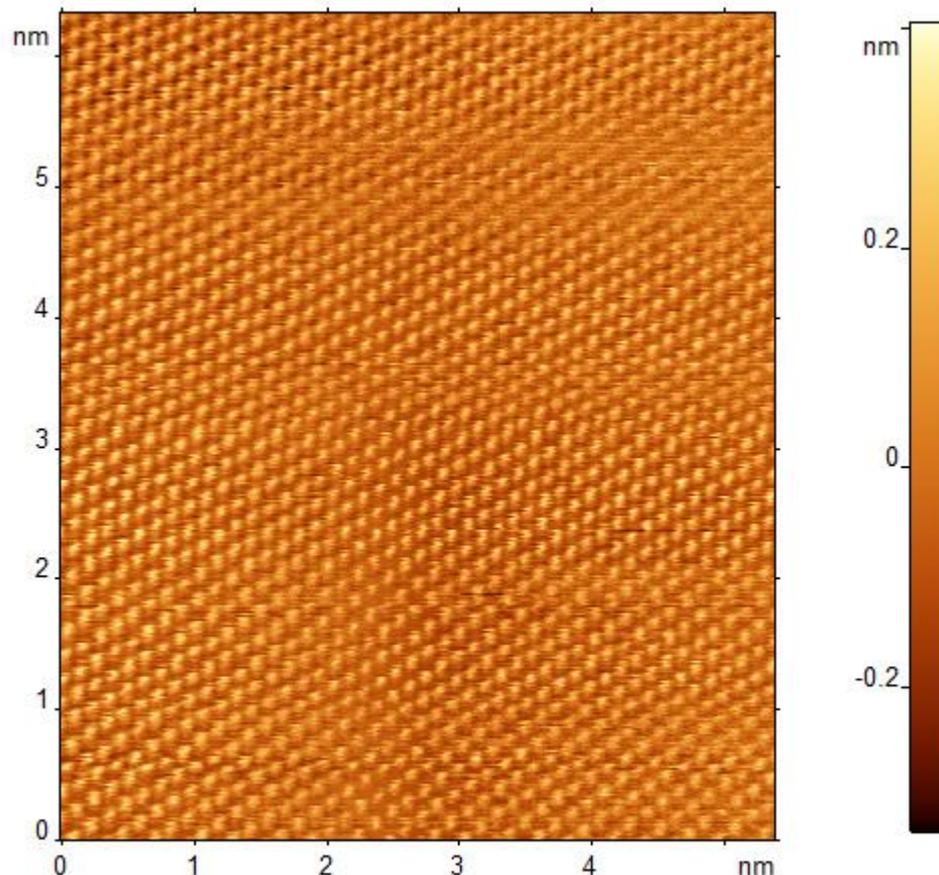


Трение

# Квазиатомное разрешение

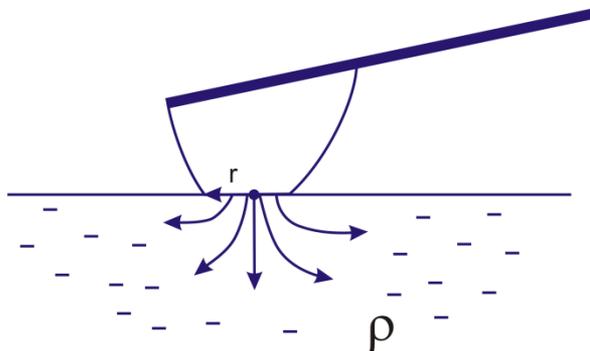
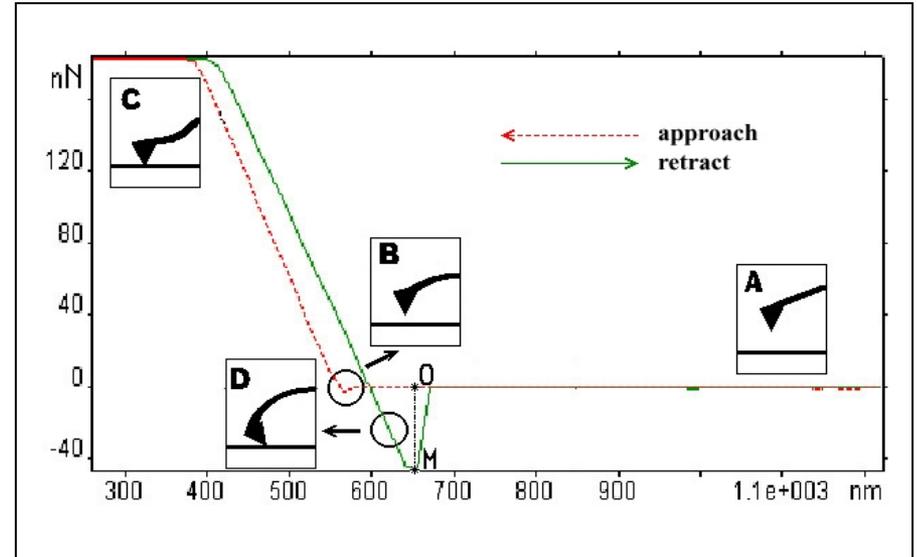
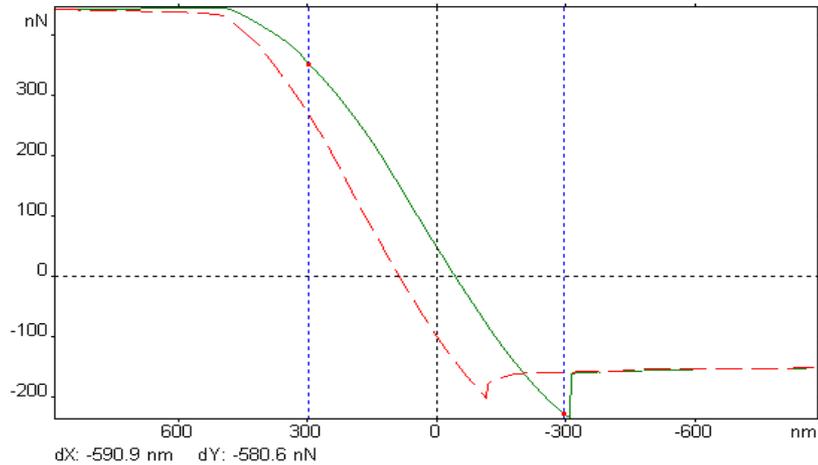


Даже при радиусе зонда  
больше размера атома  
Он позволяет увидеть  
упаковку атомов в решетке

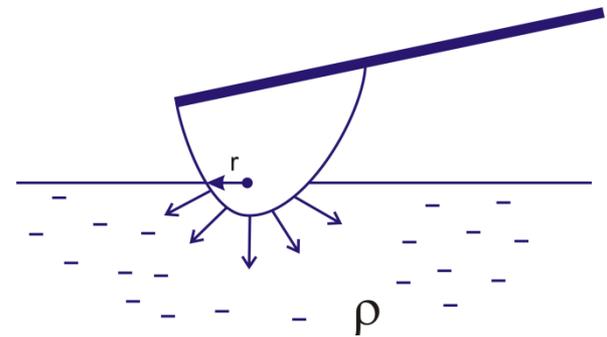


Файл: Копия 1 файла sample\_1a  
Данные изображения: Height

# Измерение силовых кривых



Абсолютно твердое тело

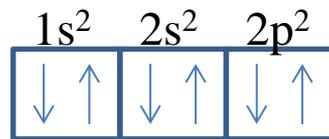


Абсолютно мягкое тело

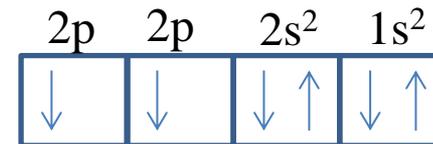
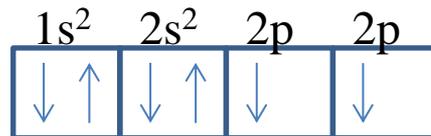
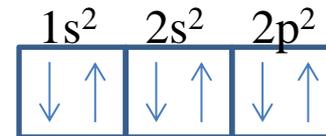
# Образование сил отталкивания

## Принцип Паули

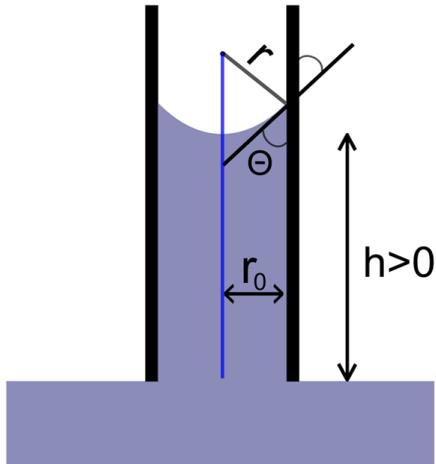
Углерод C



Углерод C

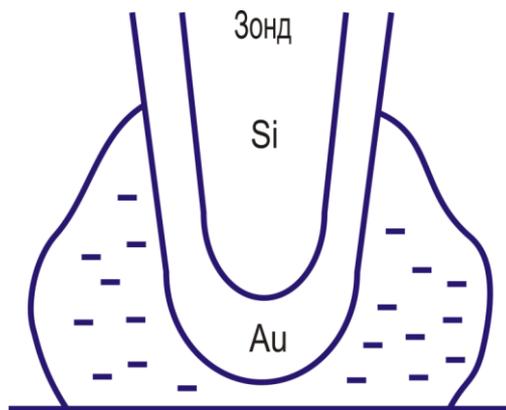


# Капиллярные силы

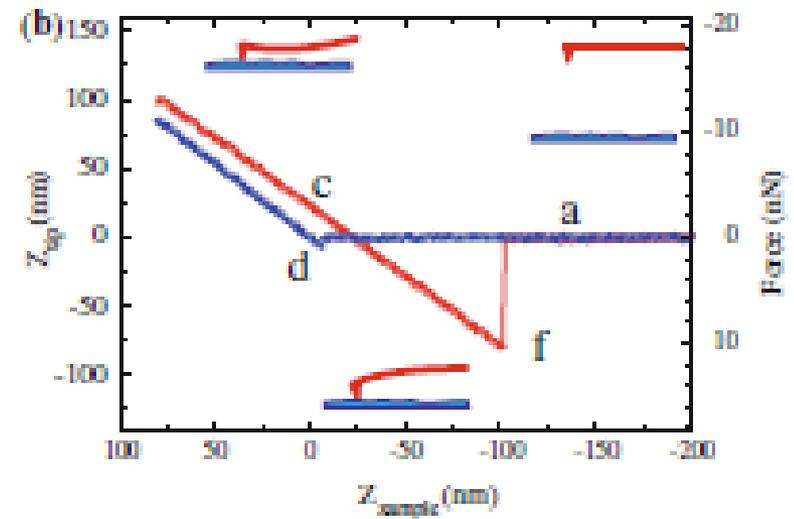
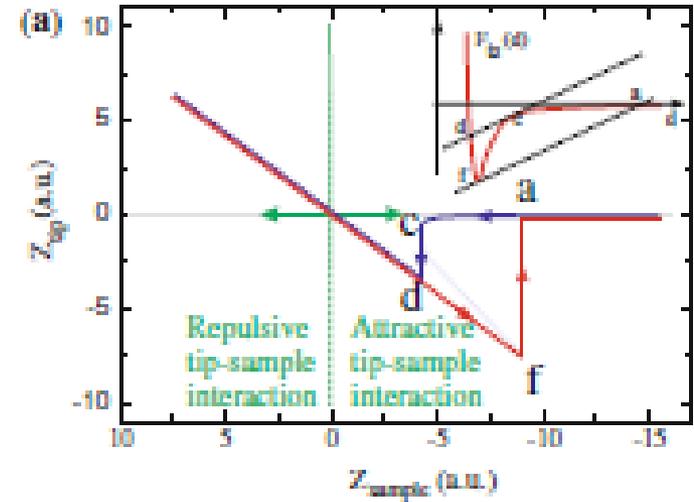


Высота поднятия  
жидкости в  
капилляре

$$h = \frac{2\sigma \cos \theta}{\rho g r}$$



$\Theta$  – краевой угол  
смачивания  
 $\rho$  – плотность  
жидкости  
 $\sigma$  – поверхностное  
натяжение



# Проведение измерений в различных средах

## Nanoscope

