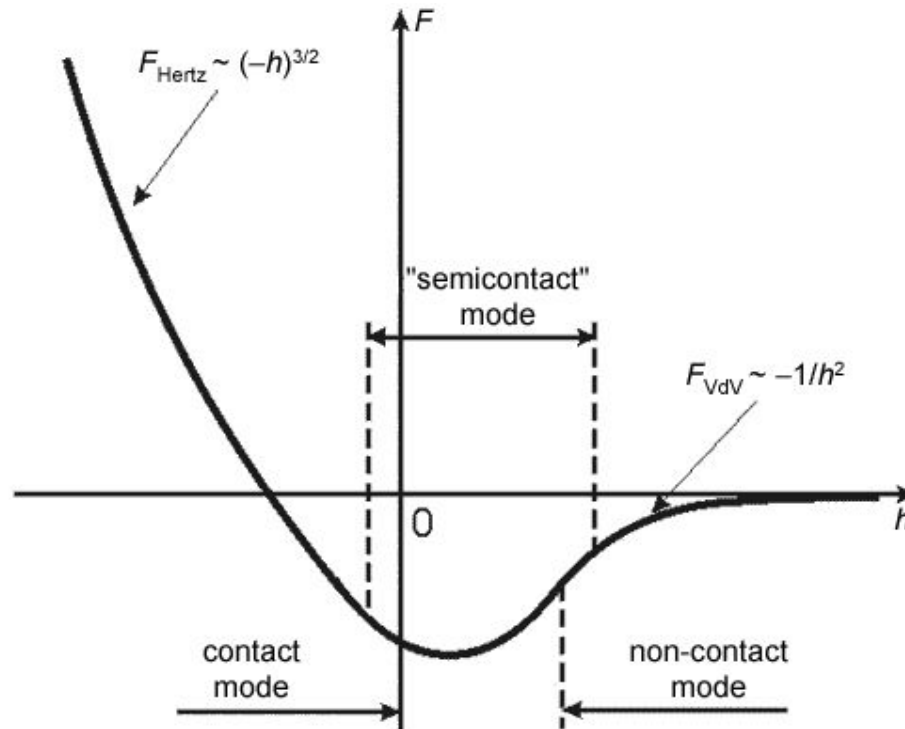


Атомно-силовая микроскопия

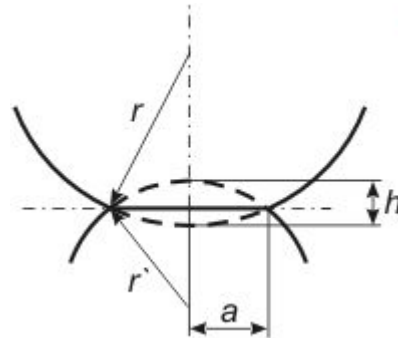
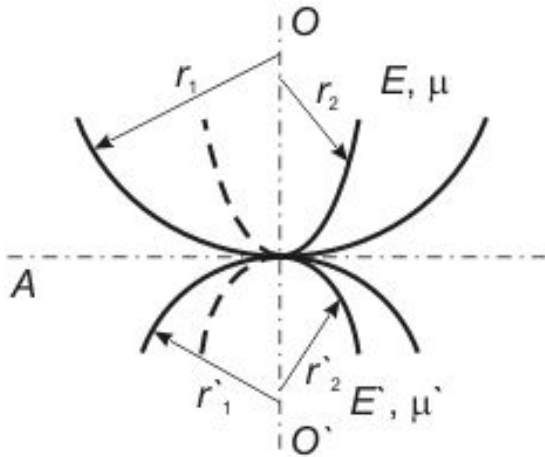
Лекция 3
Серцова А.А.

Силовое взаимодействие зонда с поверхностью



- Во время контакта преобладает сила упругого отталкивания - **задача Герца**
- На расстояниях «кантилевер-образец» в несколько десятков ангстрем главным является межмолекулярное взаимодействие - **сила Ван-дер-Ваальса** (а также возможны капиллярные силы и адгезия)
- При дальнейшем удалении от поверхности преобладает **электростатическое взаимодействие**
- На масштабах порядка тысячи ангстрем - **магнитные силы**

Задача Герца



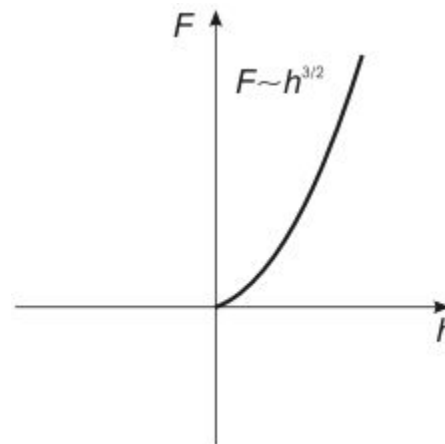
Глубина проникновения

$$h = \frac{a^2}{R}$$

Давление в контакте

$$P = \frac{F}{\pi a^2} = \frac{1}{\pi} \sqrt[3]{\frac{FK^2}{R^2}}$$

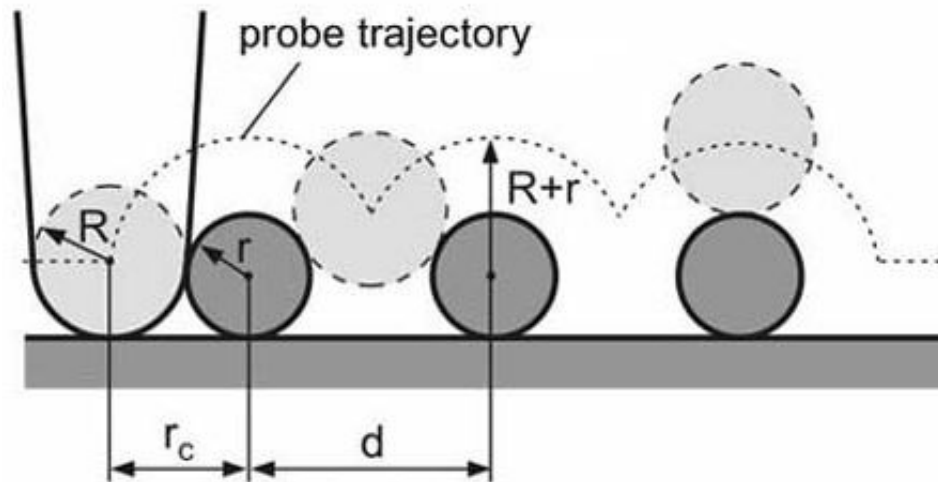
Постановка задачи Герца



Зависимость силы от глубины проникновения

Влияние упругих деформаций на эксперимент

Конволюция зонда при сканировании

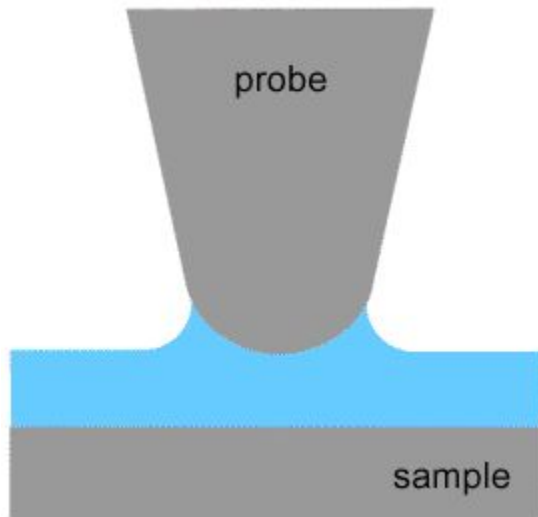


Разрушение материала при сканировании

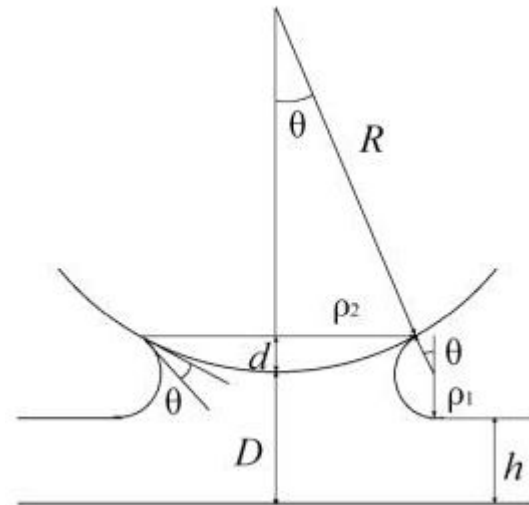
- При одинаковых условиях сканирования одним и тем же зондом может происходить разрушение твердого образца, в то время как более мягкий не разрушится
- Возможность разрушения образца или зонда зависит от скорости сканирования

Капиллярные силы

В большинстве случаев на поверхности исследуемого образца присутствует жидкая пленка микроскопических масштабов. Это приводит к существенным эффектам при взаимодействии кантилевера с такой поверхностью, т.к. на столь малом масштабе большое значение приобретают силы поверхностного натяжения.



Образование шейки



Для расчета капиллярной силы

Капиллярная сила

$$F = P \cdot 2\pi R d = 2\pi R d \frac{\sigma}{\rho_1}$$

$$F_{\text{cap}} = F_{\text{max}} = 4\pi R \sigma \cos \theta$$

$$F_{\text{cap}} \sim 10^{-8} - 10^{-9} \text{ N}$$

Ван-дер-ваальсовы силы

Это силы межмолекулярного взаимодействия, являющаяся электростатическим взаимодействием молекулярных оболочек

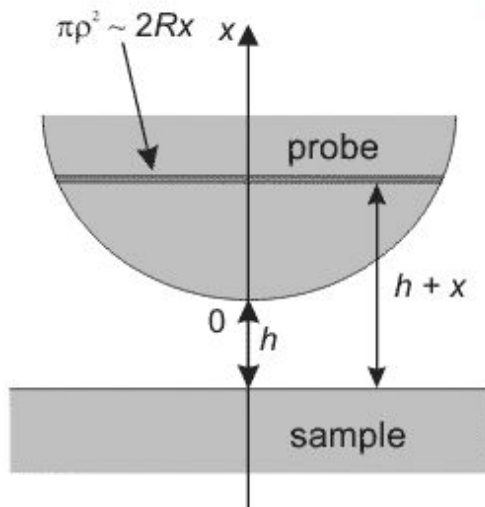
$$W = W_{\text{orient}} + W_{\text{ind}} + W_{\text{disp}} \sim 1/r^6$$

Ван-дер-ваальсовое взаимодействие состоит из трех типов слабых взаимодействий:

- **Ориентационные силы**, диполь-дипольное притяжение. Осуществляется между молекулами, являющимися постоянными диполями. Примером может служить HCl в жидком и твердом состоянии. Энергия такого взаимодействия обратно пропорциональна кубу расстояния между диполями
- **Дисперсионное притяжение (лондоновские силы)**. Взаимодействием между мгновенным и наведенным диполем. Энергия такого взаимодействия обратно пропорциональна шестой степени расстояния между диполями.
- **Индукционное притяжение**. Взаимодействие между постоянным диполем и наведенным(индуцированным). Энергия такого взаимодействия обратно пропорциональна шестой степени расстояния между диполями.

$$F_{\text{vdW}} \sim 10^{-8} + 10^{-9} \text{ N.}$$

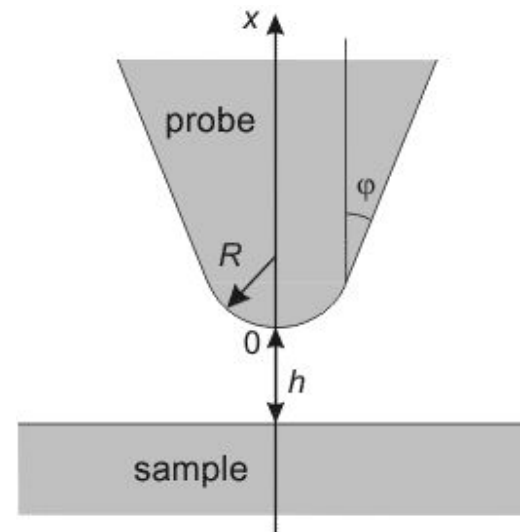
Ван-дер-ваальсовы силы



$$F = \frac{\pi^2 n_1 n_2 A_3 R}{6h^2}$$

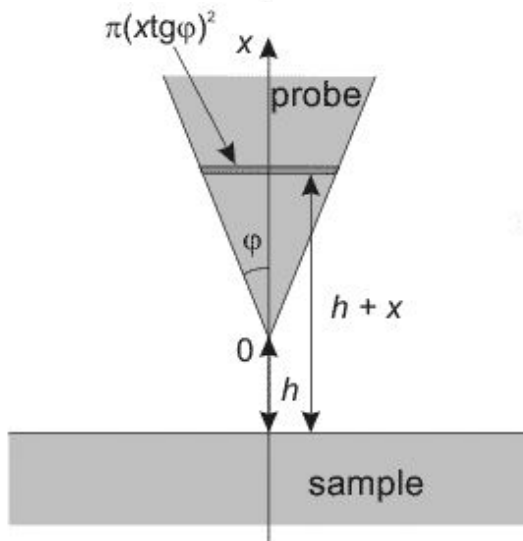
Для кремниевого зонда:

$$F \approx 3.3 \cdot 10^{-9} \text{ N.}$$



$$F = \frac{\pi^2 n_1 n_2 A_3 \text{tg}^2 \varphi}{6h}$$

$$F \approx 1.3 \cdot 10^{-15} \text{ N}$$



$$F = \frac{\pi^2 n_1 n_2 A_3}{6h} \left[\frac{\text{tg}^2 \varphi}{1 - \beta \frac{1 - \sin \varphi}{\sin \varphi}} \left(1 - \beta^3 \frac{\sin^6 \varphi}{\cos^6 \varphi (\beta (1 - \sin \varphi) + 1)^3} \right) + \beta^3 \frac{(\beta - 1)(1 - \sin \varphi)^3 + 3(1 - \sin \varphi)^2}{(\beta (1 - \sin \varphi) + 1)^3} \right]$$

$$F \approx 1.1 \cdot 10^{-13} \text{ N}$$

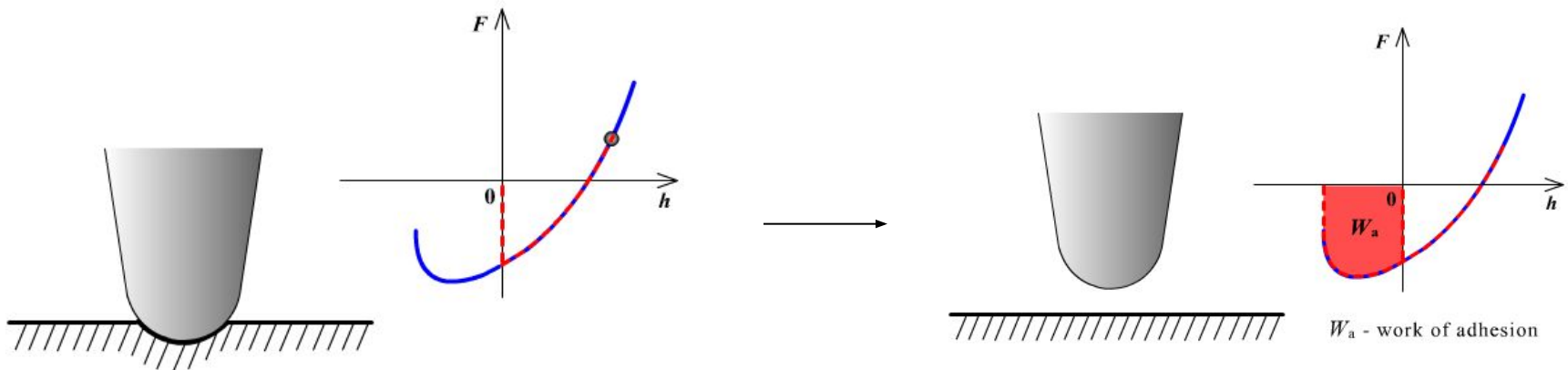
Силы адгезии

Адгезия – прилипание друг к другу находящихся в контакте поверхностей, за счет электростатических сил, природа которых разная для разных материалов.

Своим происхождением она обязана наличию короткодействующих молекулярных сил

Работа адгезии:

$$W_a = W_a^d + W_a^p + W_a^i + W_a^h + W_a^\pi + W_a^{da} + W_a^e$$



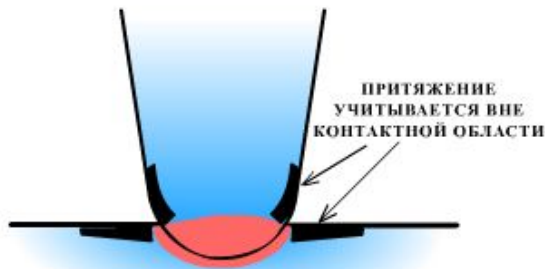
Схематичное указание работы адгезии

Силы адгезии

Существует несколько теоретических моделей адгезии, имеющих свои области применимости. Наиболее точной является модель Маугиса

DMT

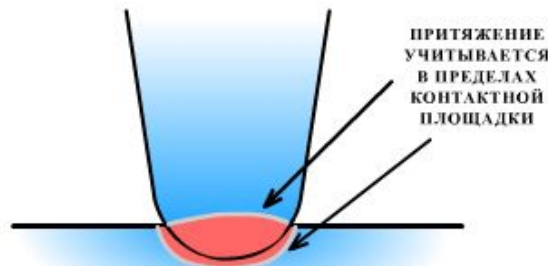
(Derjagin, Muller, Toropov, 1975)



■ - ПРИТЯГИВАЮЩИЕСЯ
МОЛЕКУЛЫ
■ - ОТТАЛКИВАЮЩИЕСЯ
МОЛЕКУЛЫ

JKR

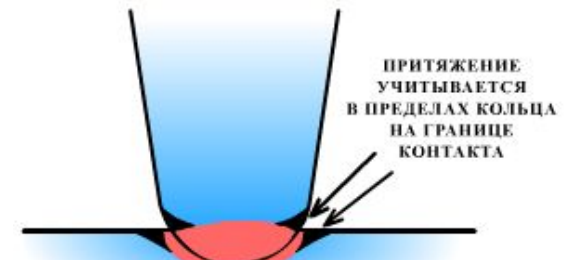
(Johnson, Kendall, Roberts, 1964-1971)



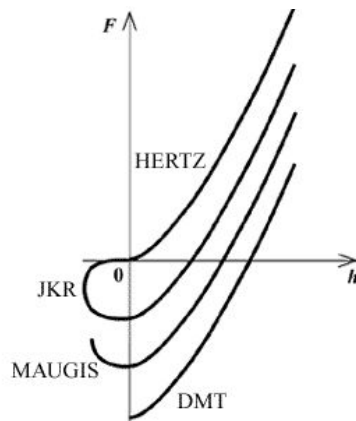
■ - ПРИТЯГИВАЮЩИЕСЯ
МОЛЕКУЛЫ
■ - ОТТАЛКИВАЮЩИЕСЯ
МОЛЕКУЛЫ

Модель Маугиса

(1992)



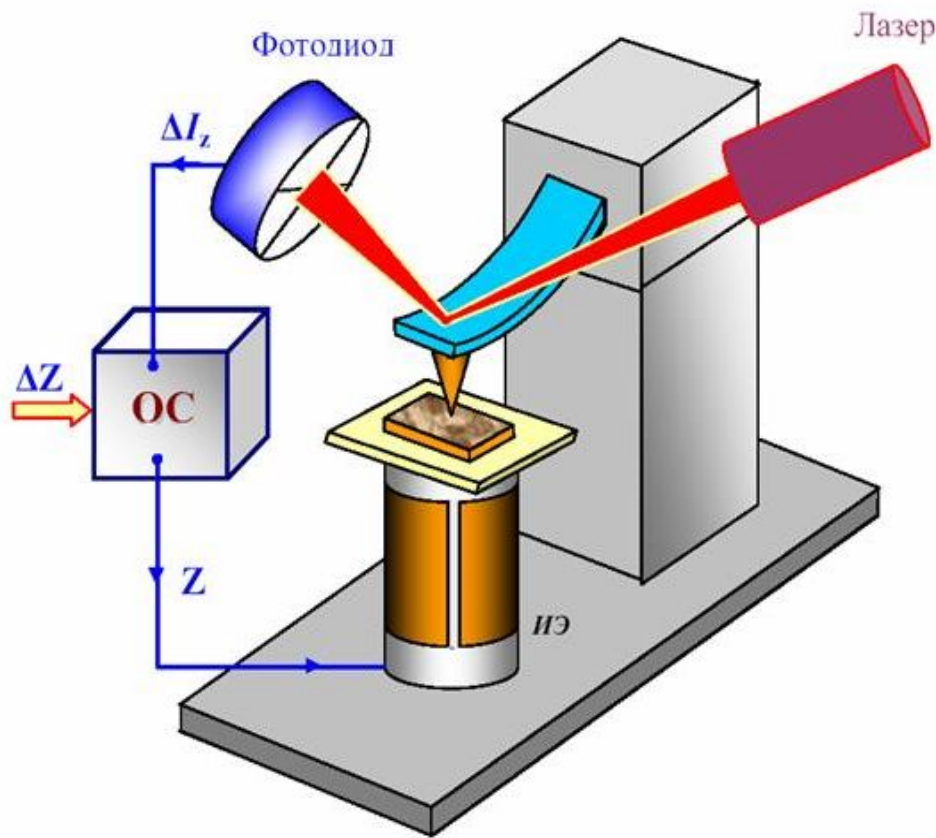
■ - ПРИТЯГИВАЮЩИЕСЯ
МОЛЕКУЛЫ
■ - ОТТАЛКИВАЮЩИЕСЯ
МОЛЕКУЛЫ



Самая точная, но самая сложная

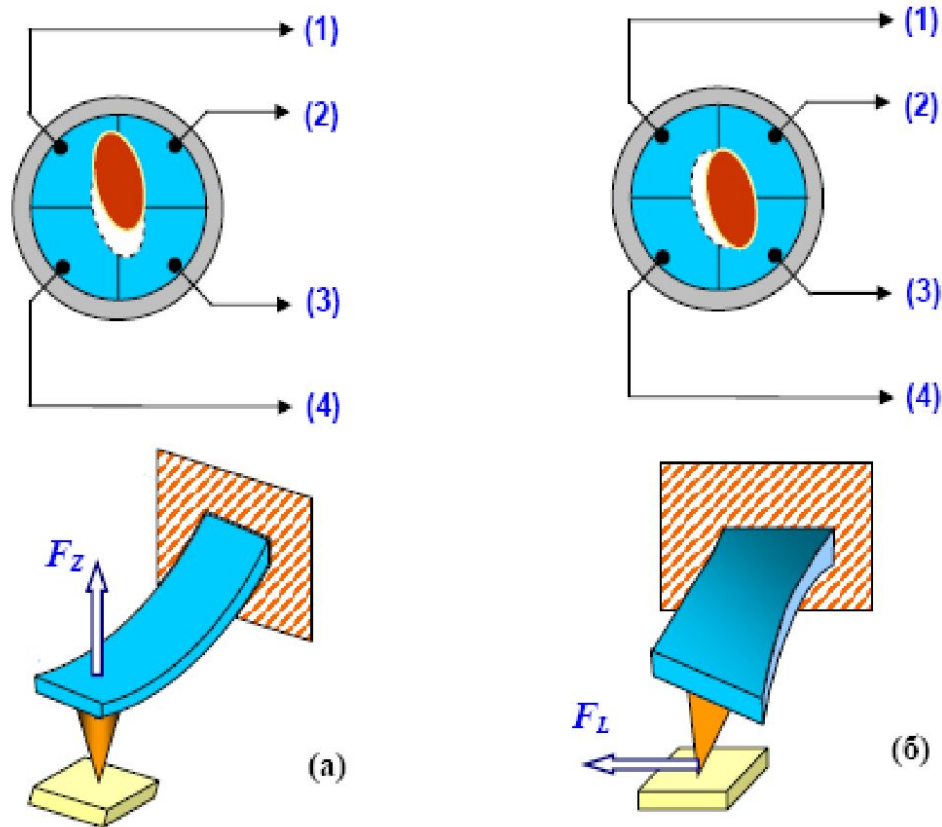
Зависимость силы от глубины проникновения

Схема оптической регистрации изгиба консоли



- Для регистрации сил взаимодействия зонда с поверхностью используют метод, основанный на регистрации отклонения лазерного луча, отраженного от кончика зонда. Луч направляется на самый кончик кантилевера, после чего попадает в специальный четырёхсекционный фотодиод. Малейшие отклонения кантилевера приводят к смещению луча лазера относительно секций фотодиода. Такая система позволяет измерять отклонения луча на угол 0.1 град, что соответствует отклонению кантилевера всего на сотые доли нанометра

Оптическая система АСМ



Изгиб из-за сил, действующих по нормали к поверхности

$$\Delta I_z = (\Delta I_1 + \Delta I_2) - (\Delta I_3 + \Delta I_4)$$

Изгиб под действием латеральных сил

$$\Delta I_L = (\Delta I_1 + \Delta I_4) - (\Delta I_2 + \Delta I_3)$$

Data Aiming Resonance Approach Scan Curves Litho RL Mover

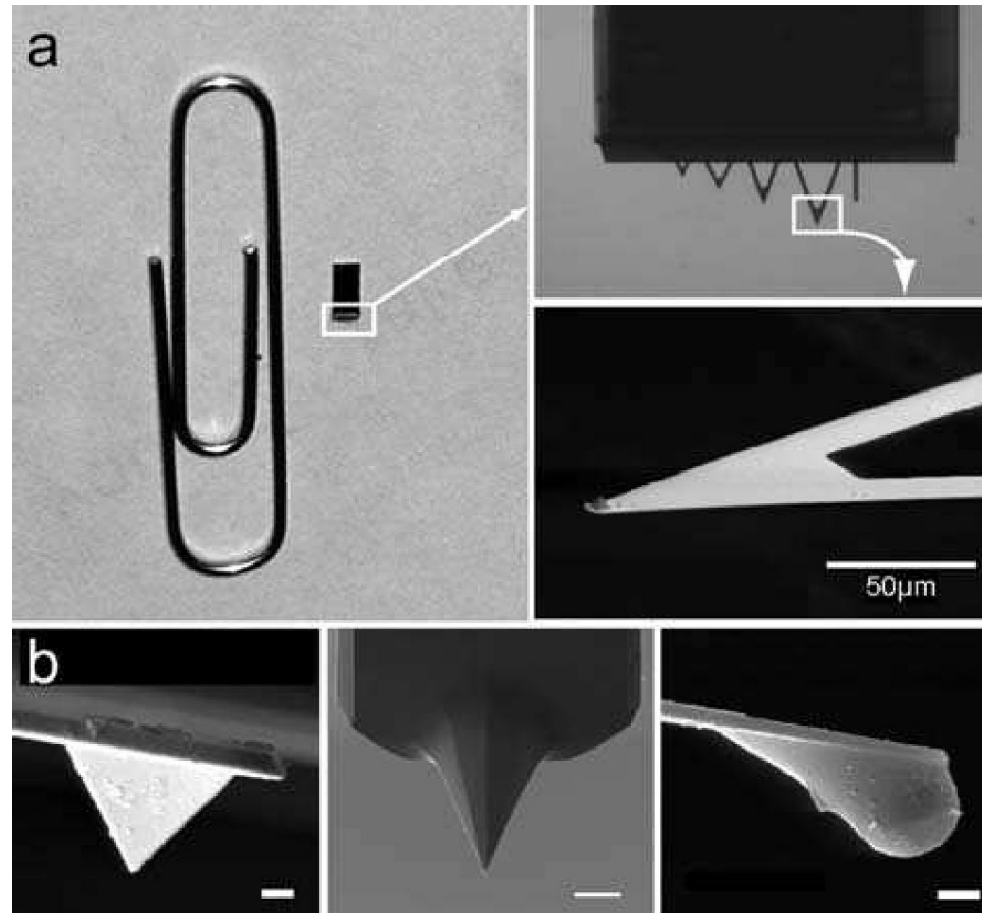
0.2 .xxx

Laser out of area!

DFL	0,00
LF	-0,01
Laser	0,02

DFL	-0,60
LF	-0,41
Laser	21,47

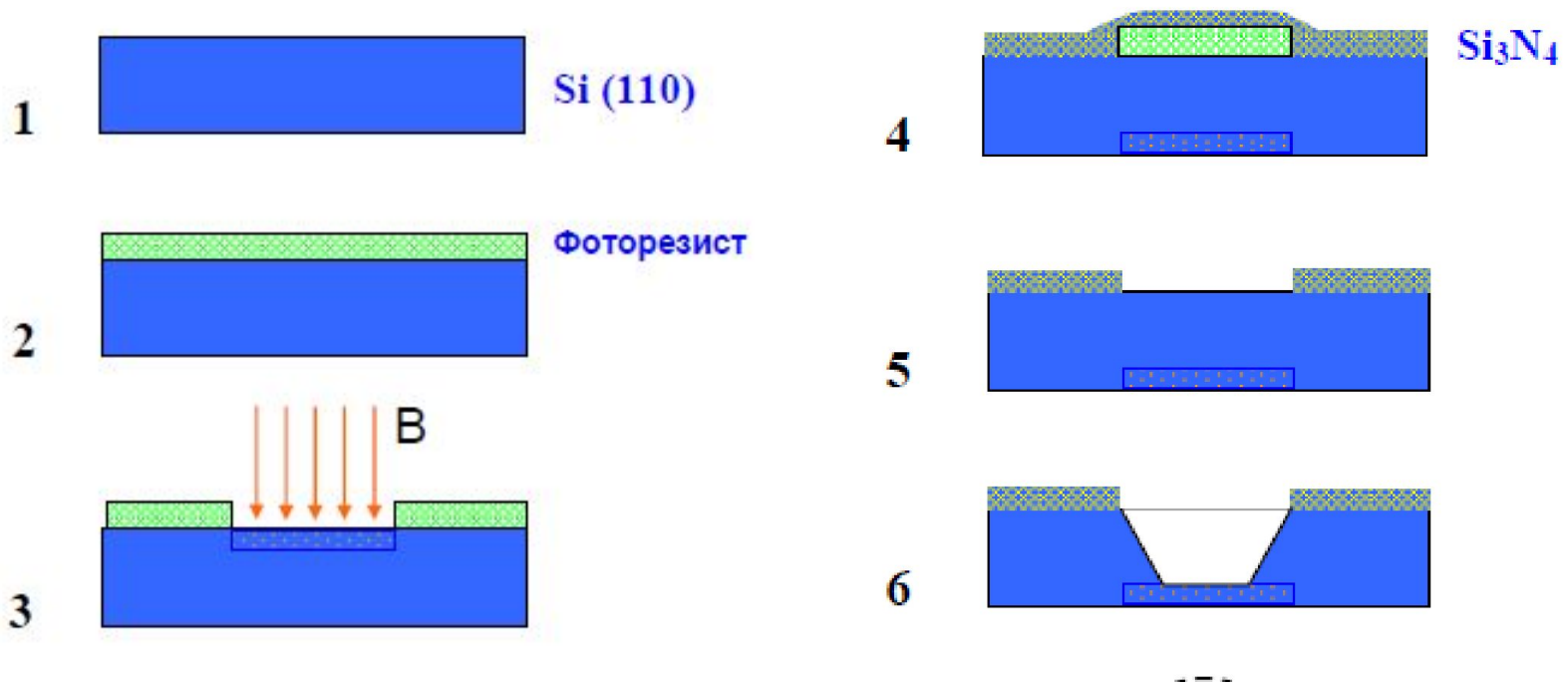
Зондовые датчики АСМ



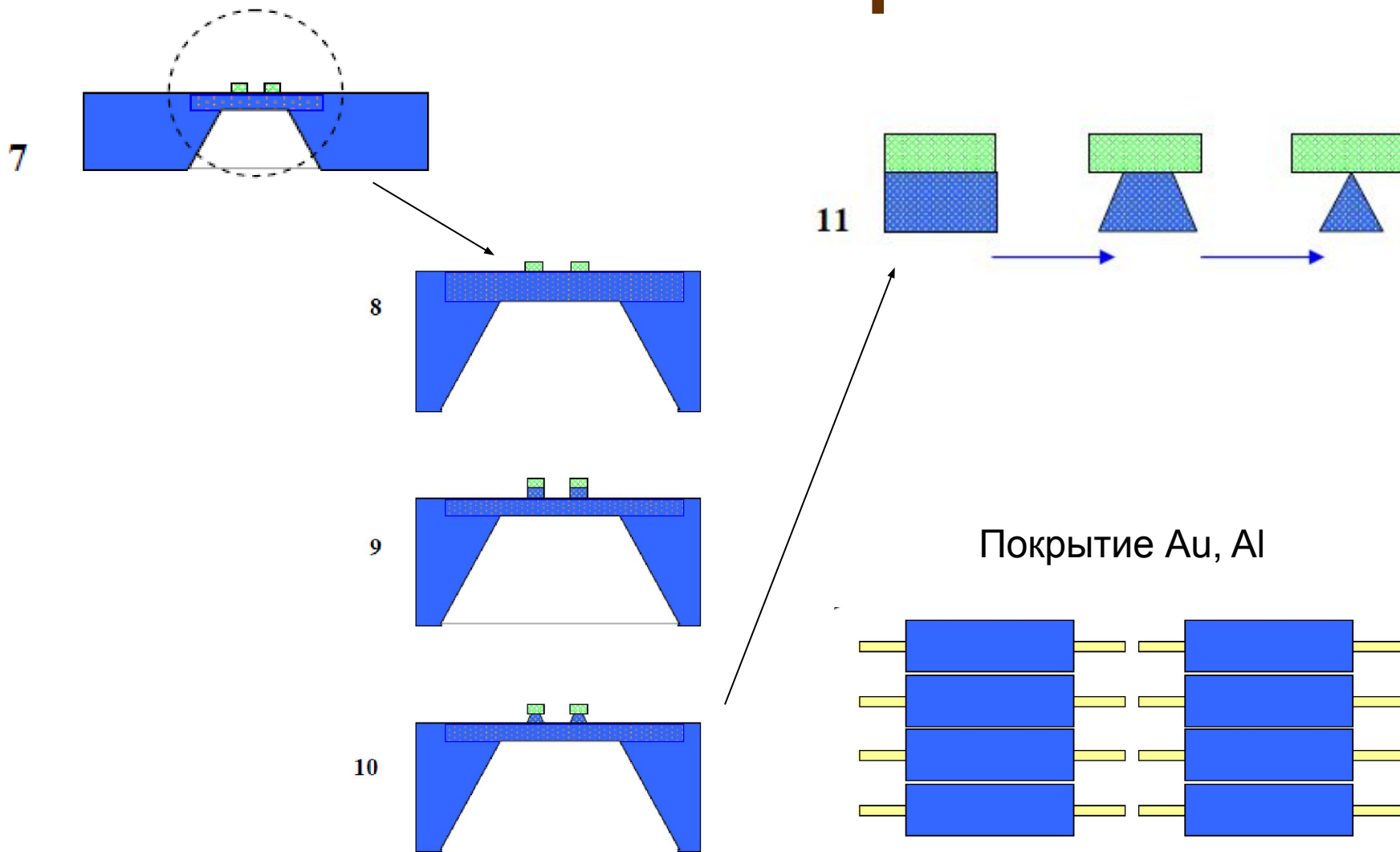
Сравнительные размеры зондовых датчиков для АСМ

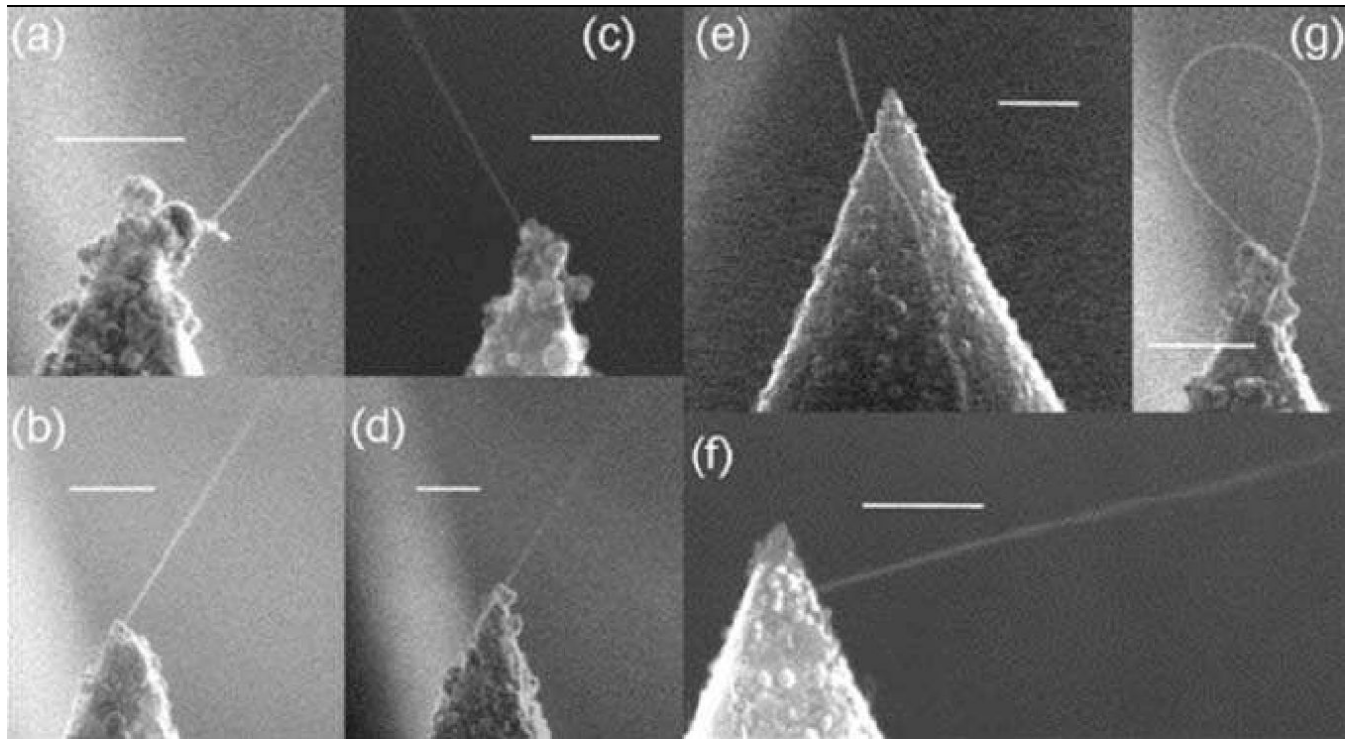
Технология изготовления кантиллеров

Изготовление зондовых датчиков для АСМ представляет собой достаточно сложный технологический процесс, включающий в себя операции фотолитографии, ионной имплантации, химического и плазменного травления

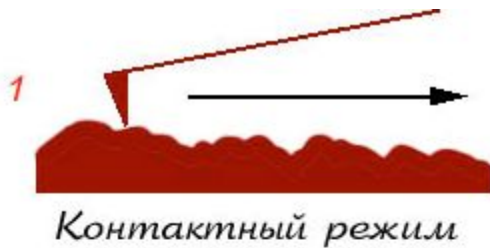


Технология изготовления кантиллеров

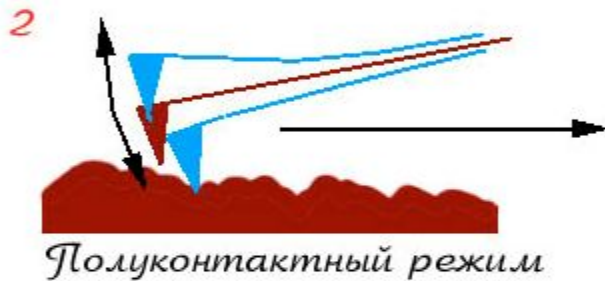




Режимы работы АСМ



Кантилевер непосредственно касается поверхности и повторяет её форму по мере прохождения поверхности



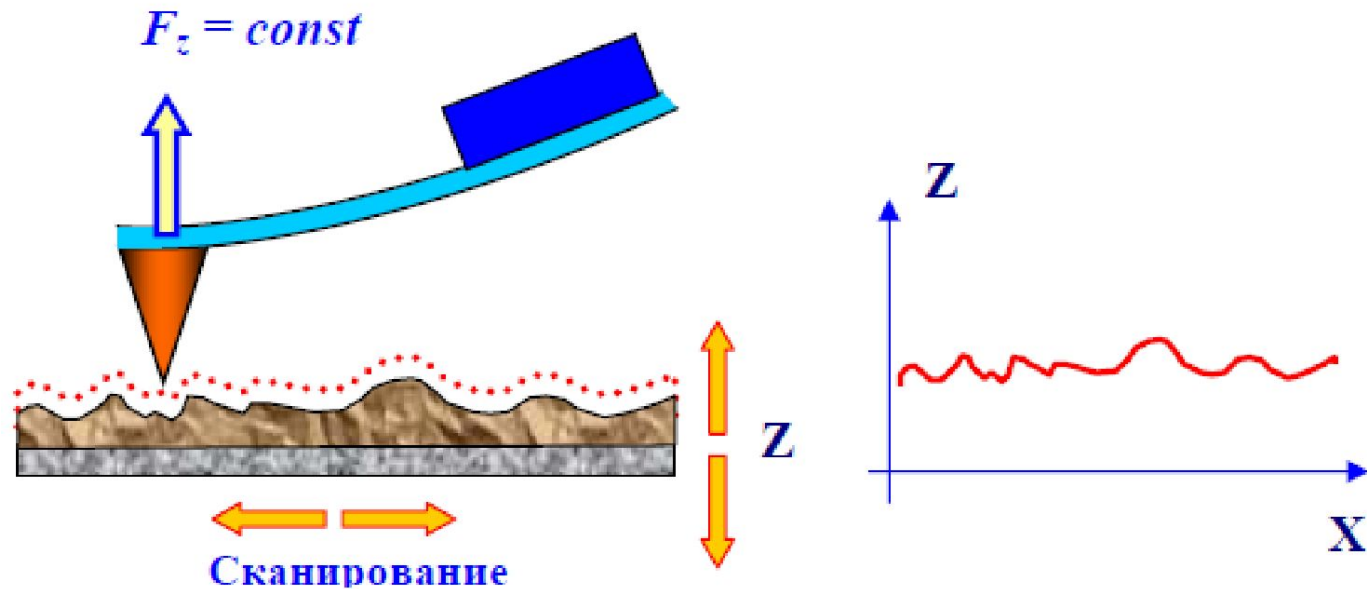
Бесконтактный и полуконтактный режим характеризуются дополнительным условием сканирования, которое позволяет осуществить более щадящее и тонкое сканирование.



Кантилевер жестко связывается с пьезоэлементом и колеблется со своей резонансной частотой. Детектируется не только амплитудное отклонение, но и фазовое.

**Контактная
атомно-силовая
микроскопия**

Метод постоянной силы

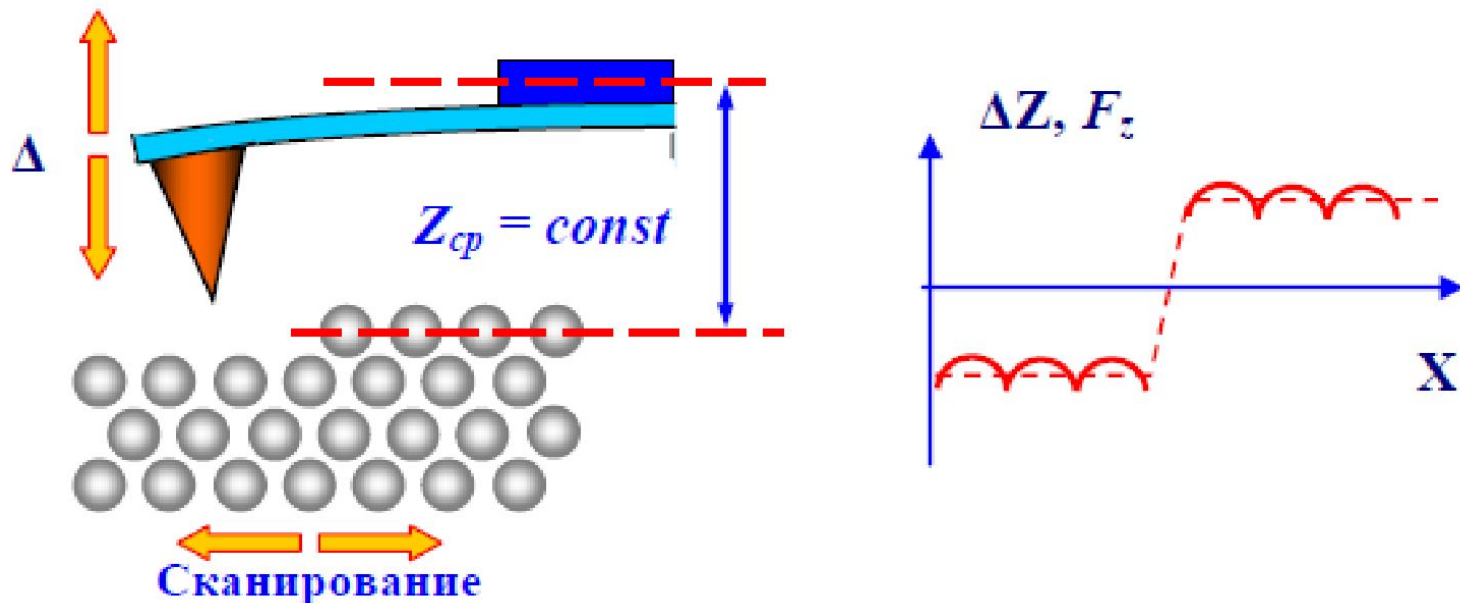


При сканировании образца в режиме $F_z = const$ система обратной связи поддерживает постоянной величину изгиба кантилевера, а следовательно, и силу взаимодействия зонда с образцом. При этом управляющее напряжение в петле обратной связи, подающееся на Z-электрод сканера, будет пропорционально рельефу поверхности образца

Метод постоянной высоты

При использовании Метода Постоянной Высоты сканер микроскопа поддерживает закрепленный конец кантилевера на постоянной высоте. Таким образом отклонения кантилевера отражают рельеф поверхности исследуемого образца.

Плюс метода постоянной высоты - высокая скорость сканирования, которая ограничивается только резонансными свойствами кантилевера.

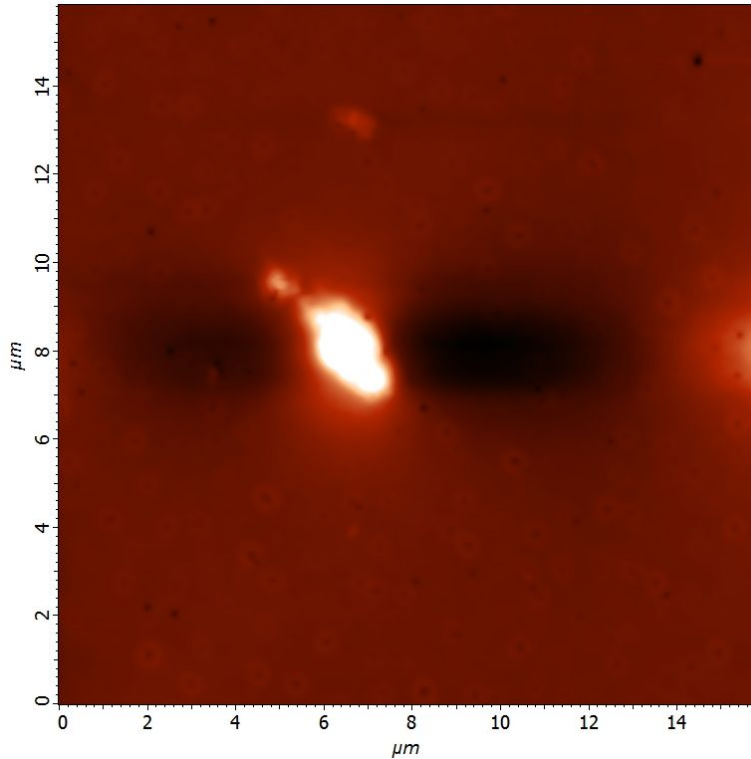


Контактный метод рассогласования

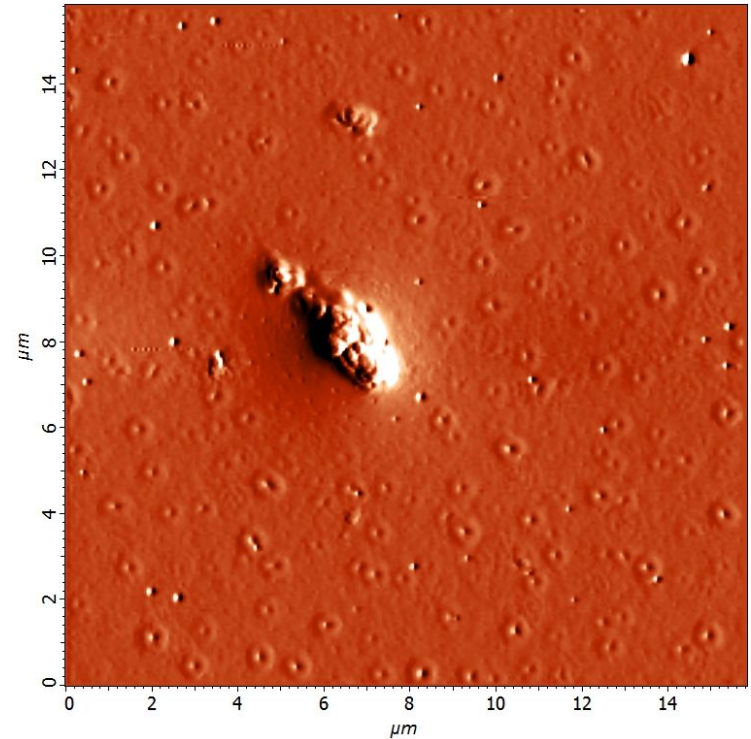
Метод постоянной силы обладает определенными недостатками, связанными с использованием системы обратной связи. Скорость сканирования в нем ограничена постоянной времени системы обратной связи. Этот недостаток в значительной степени может быть преодолен с использованием того факта, что в процессе сканирования новое значение величины изгиба кантилевера (и сигнал рассогласования) устанавливается быстрее чем система обратной связи приведет величину изгиба к предустановленному значению.

Сигнал Рассогласования системы обратной связи, возникающий в процессе сканирования содержит дополнительную информацию относительно рельефа поверхности. Он может быть использован для более полного воспроизведения рельефа

Примеры применения контактного метода рассогласования



Пленка ПВДФ, метод постоянной силы

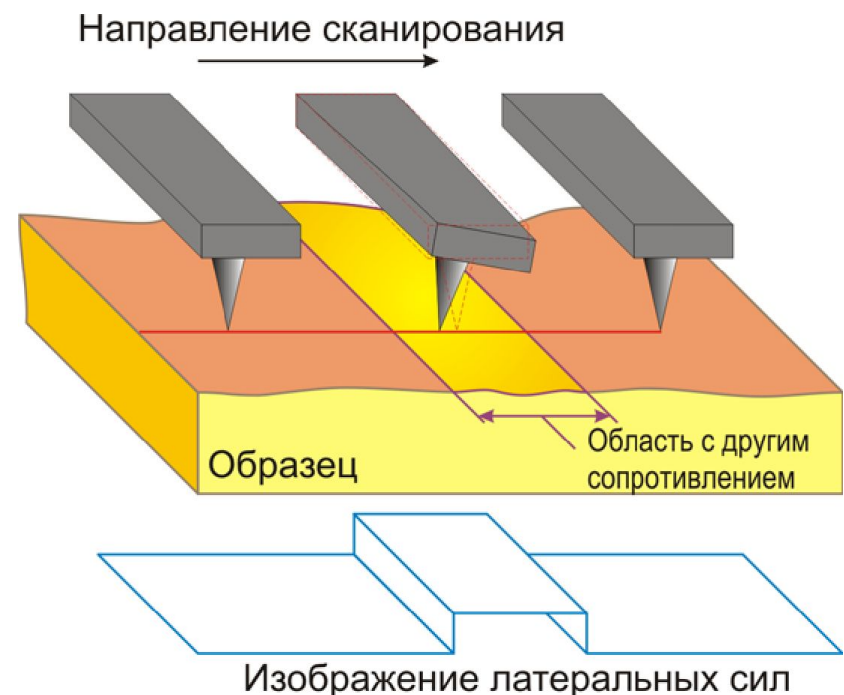


Метод рассогласования

Микроскопия сил трения

Позволяет различать области с различными коэффициентами трения, а также подчеркивать особенности рельефа поверхности. Эти возможности могут быть использованы одновременно с получением рельефа поверхности для более полной характеристики исследуемого образца.

Физические основы метода состоит в том, что при сканировании по методу постоянной силы помимо изгиба кантилевера в нормальном направлении происходит также и его торсионный изгиб. Он обусловлен моментом силы действующей на зонд. Для малых отклонений угол закручивания пропорционален поперечной (латеральной) силе. Торсионное закручивание кантилевера измеряется оптической системой микроскопа.

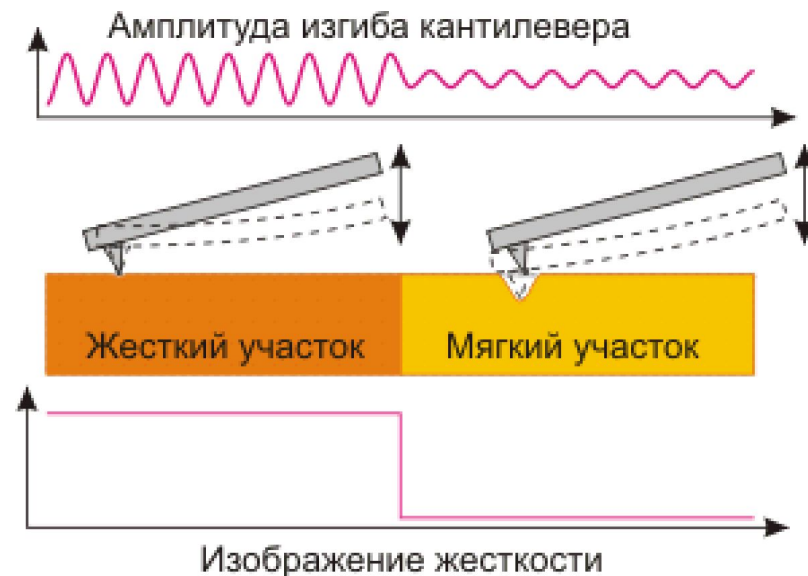


Метод Модуляции Силы

В процессе реализации метода одновременно со сканированием образца в соответствии с методом постоянной высоты сканер совершает вертикальные периодические колебания. При периодическим движении кантилевер «чувствует» поверхность образца. При этом давление зонда на поверхность образца не остается постоянной, но содержит периодическую (обычно синусоидальную) компоненту. В соответствии с локальной жесткостью образца величина соответствующих вмятин будет изменяться в процессе сканирования. На жестких участках поверхности образца вмятины будут мельче, а на мягких участках – глубже.

Если известны величины вертикального смещения сканера D_z , вертикального смещения зонда D и жесткость кантилевера k_s , то можно определить локальную жесткость исследуемого образца k_s

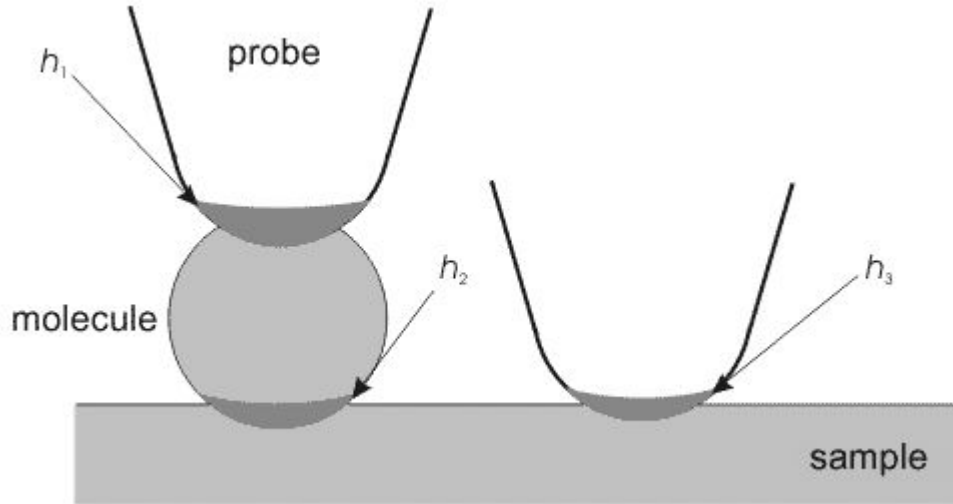
В свою очередь при известной локальной жесткости можно определить модуль упругости образца



Недостатки контактной АСМ

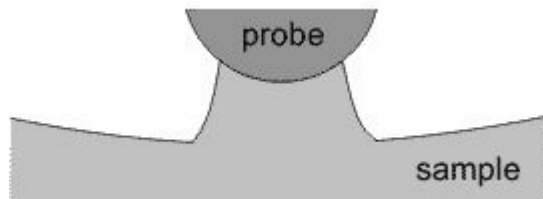
Недостатком контактных АСМ методик является:

- непосредственное механическое взаимодействие зонда с поверхностью. Это часто приводит к поломке зондов и разрушению поверхности образцов.
- погрешности и артефакты вносимые упругими силами

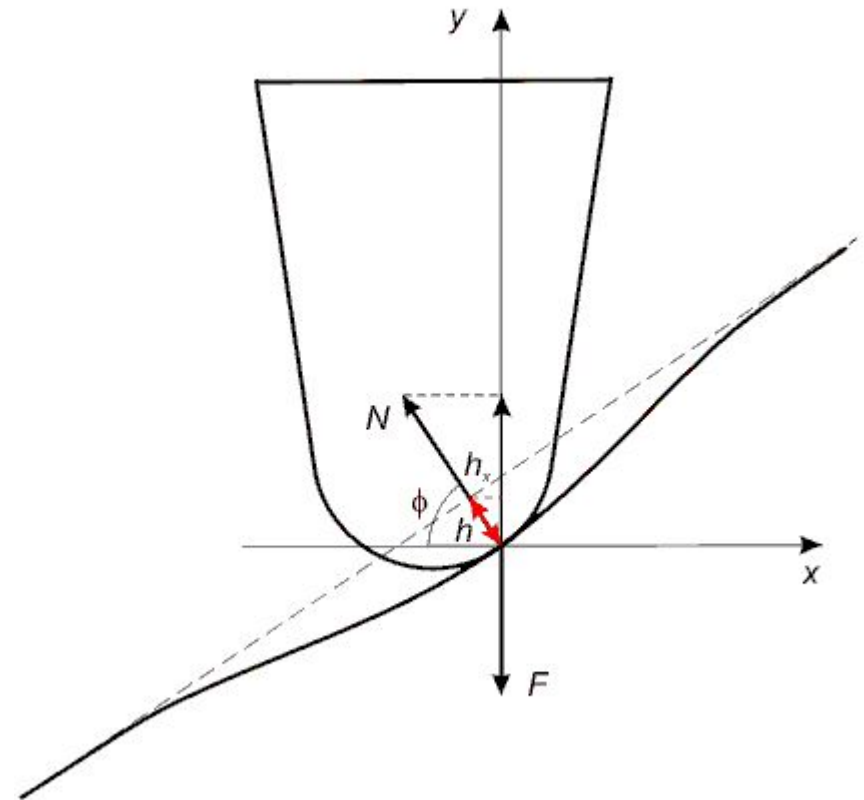


Недостатки контактной АСМ

- Неконсервативные эффекты

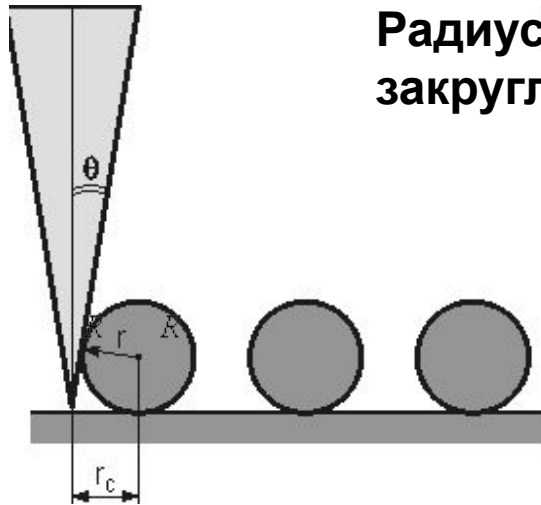


- Проминание наклонной области

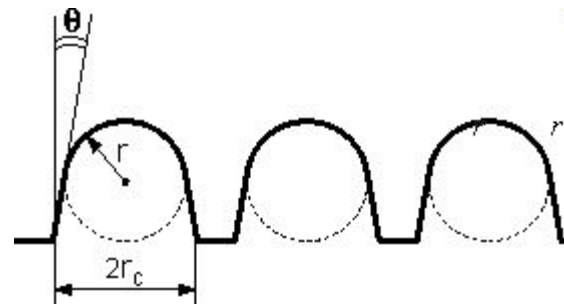


Предельное разрешение в АСМ

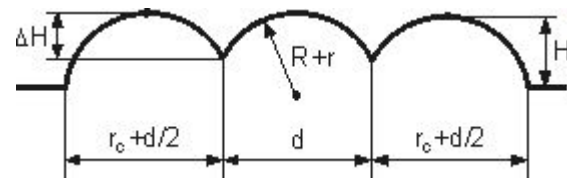
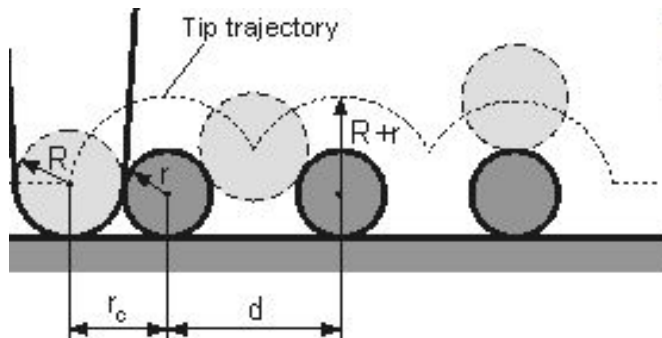
Радиус закругления зонда



Радиус зонда R намного меньше радиуса закругления r исследуемых объектов

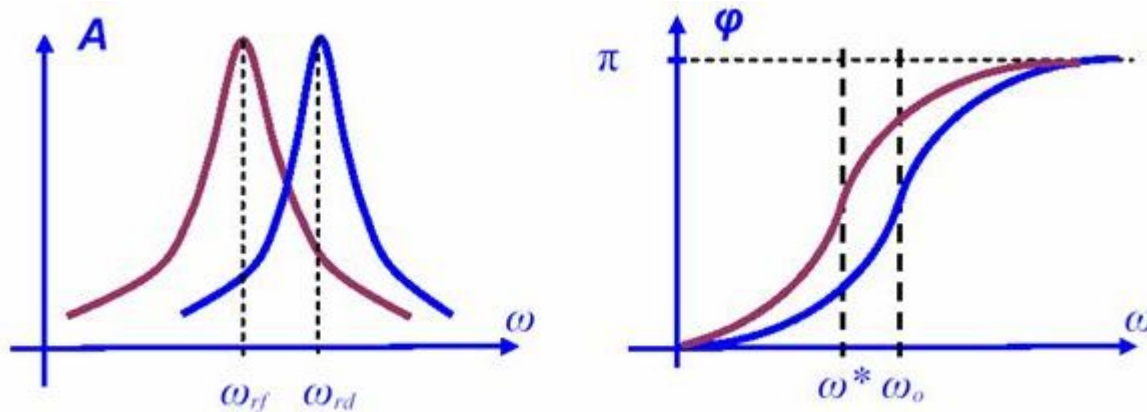


Радиус зонда R приблизительно равен радиусу закругления r исследуемых объектов



Бесконтактный режим работы АСМ

В бесконтактном режиме кантилевер совершает вынужденные колебания с малой амплитудой порядка 1 нм. При приближении зонда к поверхности на кантилевер начинает действовать дополнительная сила со стороны образца. При Ван-дер-Ваальсовом взаимодействии это соответствует области расстояний между зондом и образцом, где действует сила притяжения. Таким образом, наличие силы взаимодействия зонда с поверхностью образца приводит к дополнительному сдвигу АЧХ и ФЧХ системы



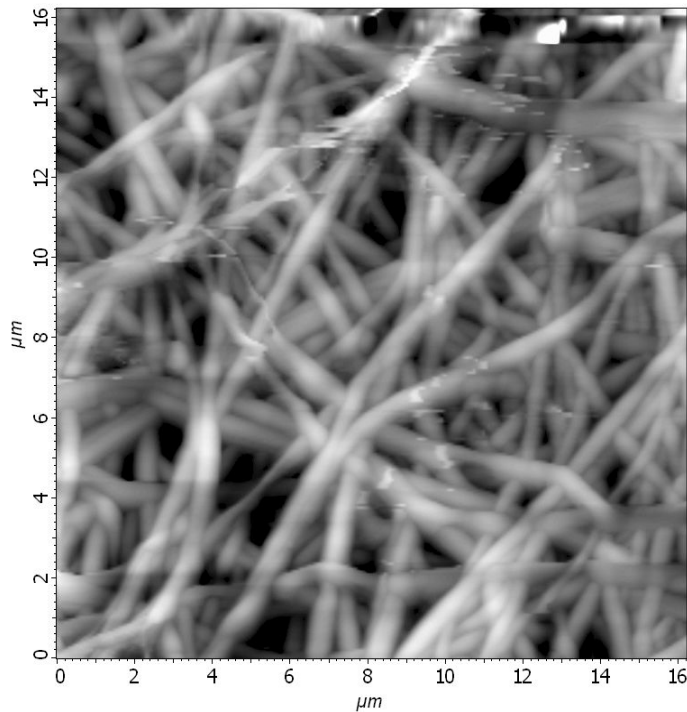
Прерывисто-контактные методики атомно-силовой микроскопии

Полуконтактный режим работы АСМ

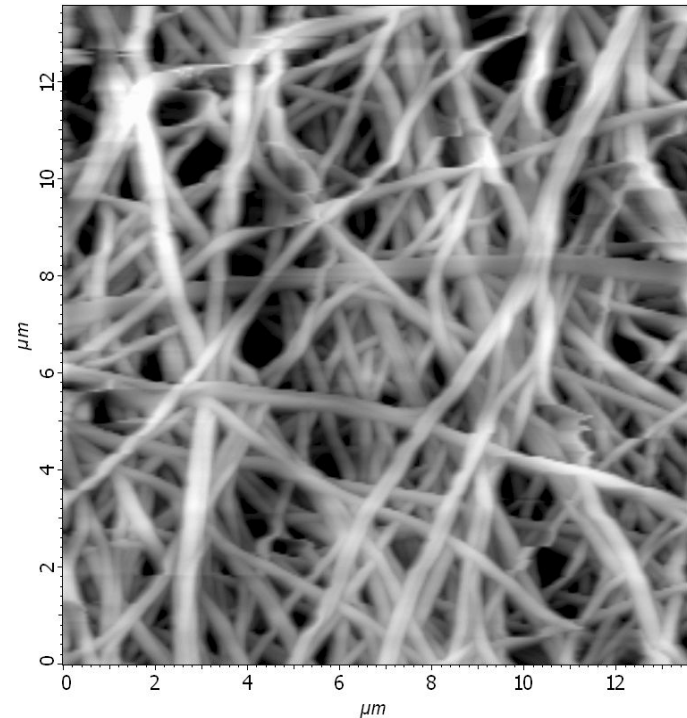
Регистрация изменения амплитуды и фазы колебаний кантилевера в бесконтактном режиме требует высокой чувствительности и устойчивости работы обратной связи. На практике чаще используется так называемый "полуконтактный" режим колебаний кантилевера (иногда его называют прерывисто-контактный, а в иностранной литературе - "intermittent contact" или "tapping mode" режимы). При работе в этом режиме возбуждаются вынужденные колебания кантилевера вблизи резонанса с амплитудой порядка 10 – 100 нм. Кантилевер подводится к поверхности так, чтобы в нижнем полупериоде колебаний происходило касание поверхности образца (это соответствует области отталкивания на графике зависимости силы от расстояния

При сканировании образца регистрируется изменение амплитуды и фазы колебаний кантилевера. Взаимодействие кантилевера с поверхностью в "полуконтактном" режиме состоит из ван-дер-ваальсового взаимодействия, к которому в момент касания добавляется упругая сила, действующая на кантилевер со стороны поверхности

Примеры использования полуконтактной АСМ



Хитозановый
нановолокнистый
материал

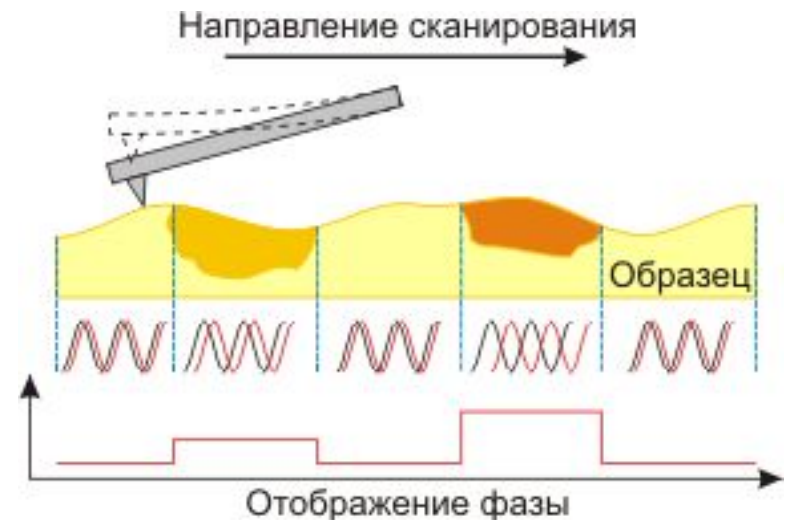


Хитозановый материал с
антимикробной активностью,
содержащий левомецетин

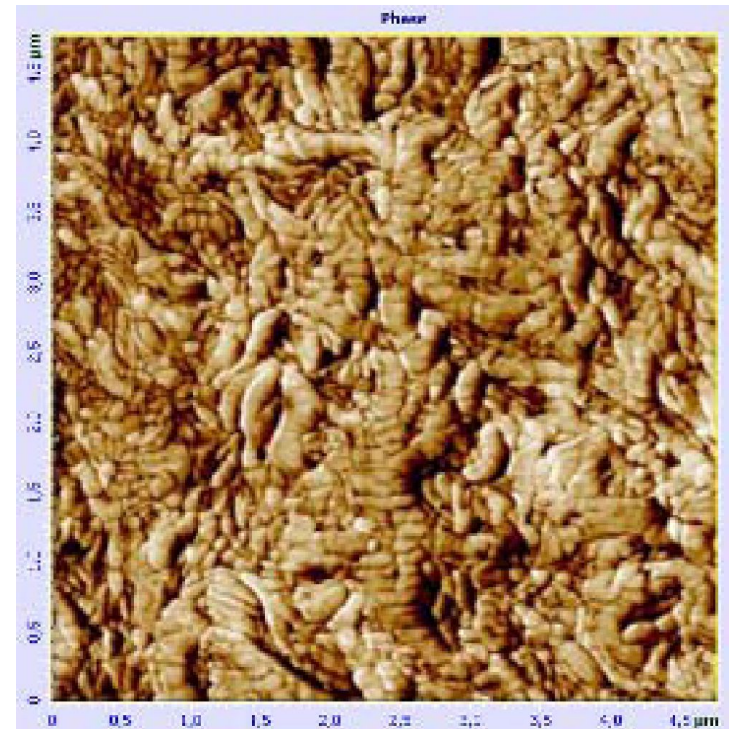
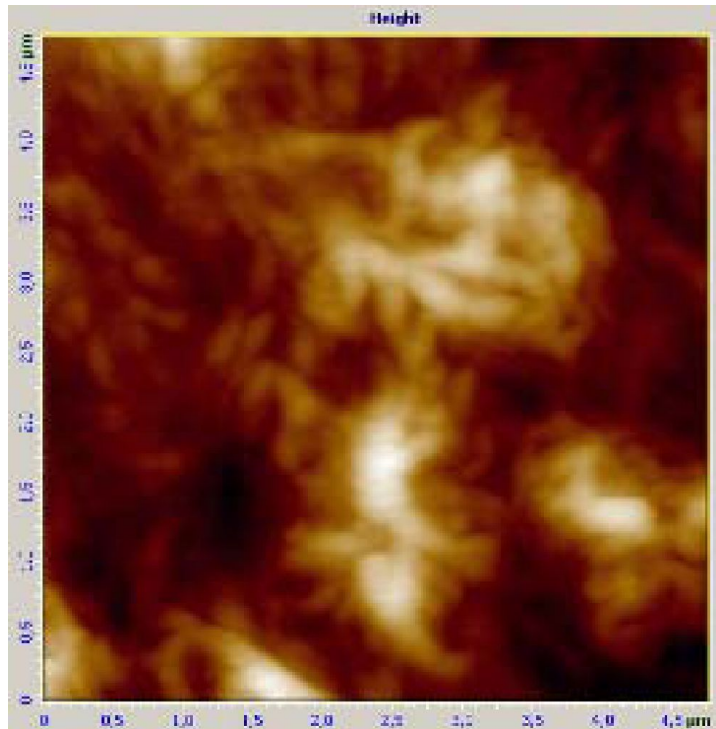
Метод фазового контраста

Когда в процессе колебаний кончик зонда касается поверхности образца он испытывает не только отталкивающие, но и адгезионные, капиллярные и ряд других сил. В результате взаимодействия зонда с поверхностью образца происходит сдвиг не только частоты, но и фазы колебаний. Если поверхность образца является неоднородной по своим свойствам, соответствующим будет и фазовый сдвиг.

Распределение фазового сдвига по поверхности будет отражать распределение характеристик материала образца. Такой метод сканирования, при котором регистрируется фазовый сдвиг (Метод Отображения Фазы) является весьма полезным для исследований материалов.



Пример применения метода фазового контраста



Изображения рельефа и фазы полиэтилена

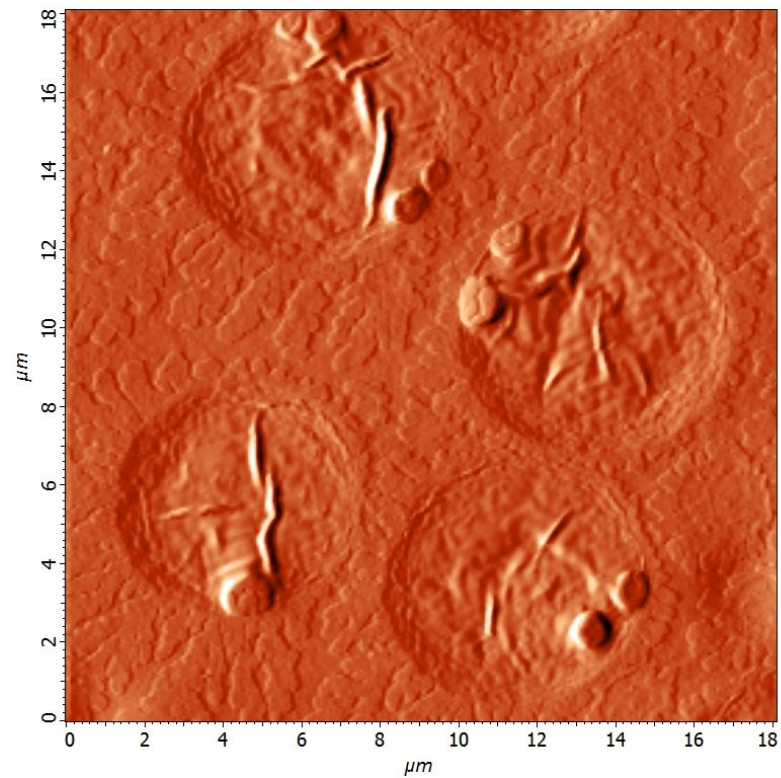
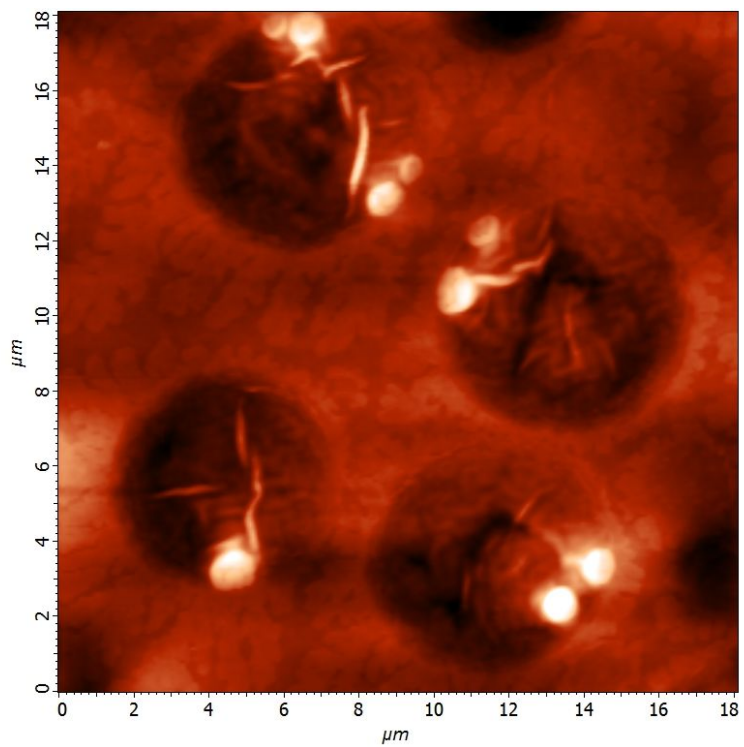
Зондовая НаноЛаборатория ИНТЕГРА Прима



СЗМ, который является центральным звеном комплектации **ИНТЕГРА Прима**, вобрал в себя все достижения и последние разработки в области зондовой микроскопии. Он позволяет в контролируемых условиях проводить изучение рельефа и физических свойств поверхности с использованием практически любых применяемых сегодня методов зондовой микроскопии, достигая при этом атомно-молекулярного разрешения.

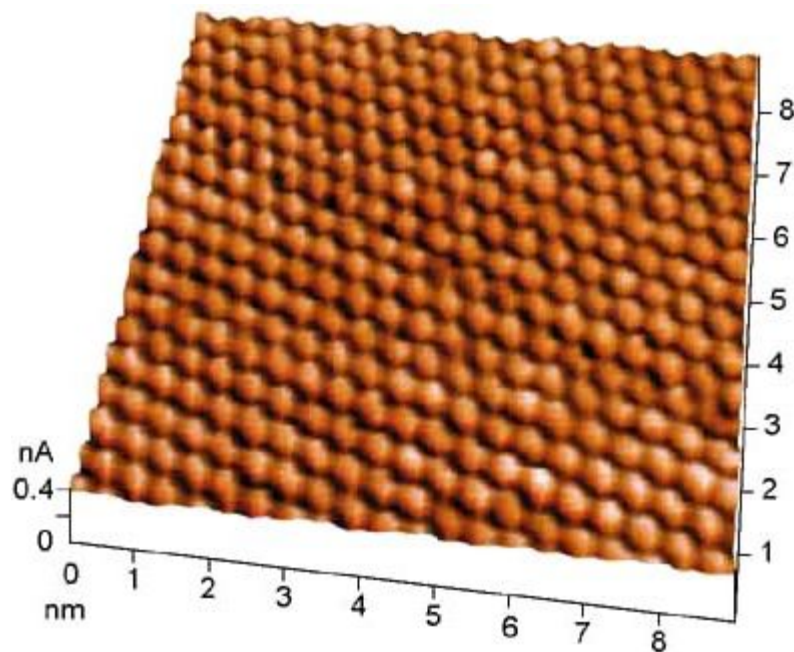
Примеры применения

Исследование кристаллизации полимеров



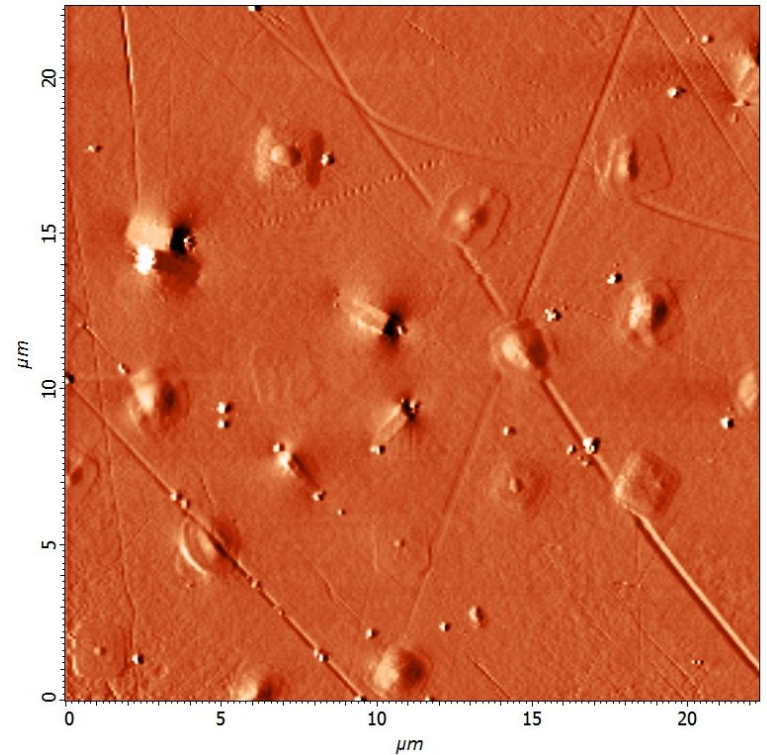
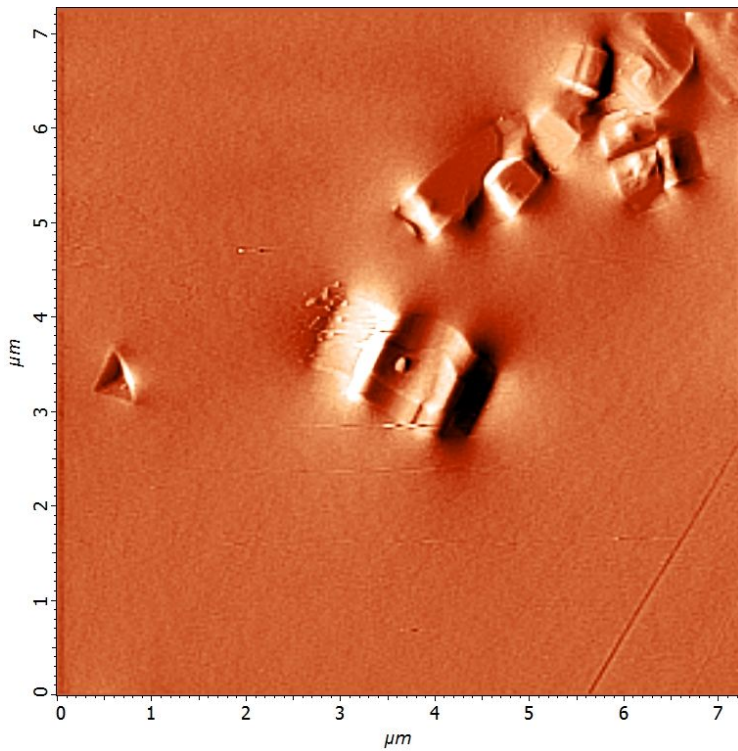
Примеры применения

Атомарное разрешение MoTe_2

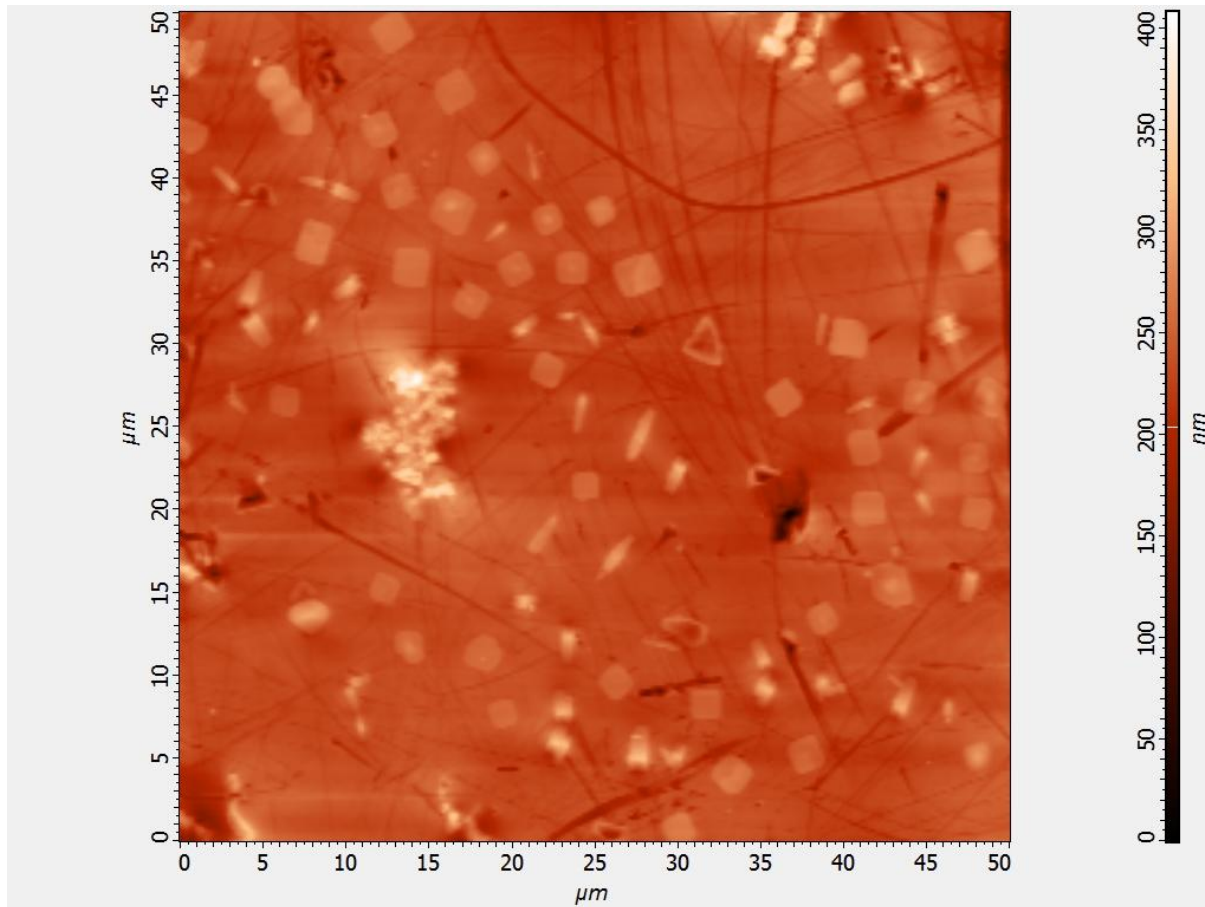


Примеры применения

Исследования направленной кристаллизации стекла

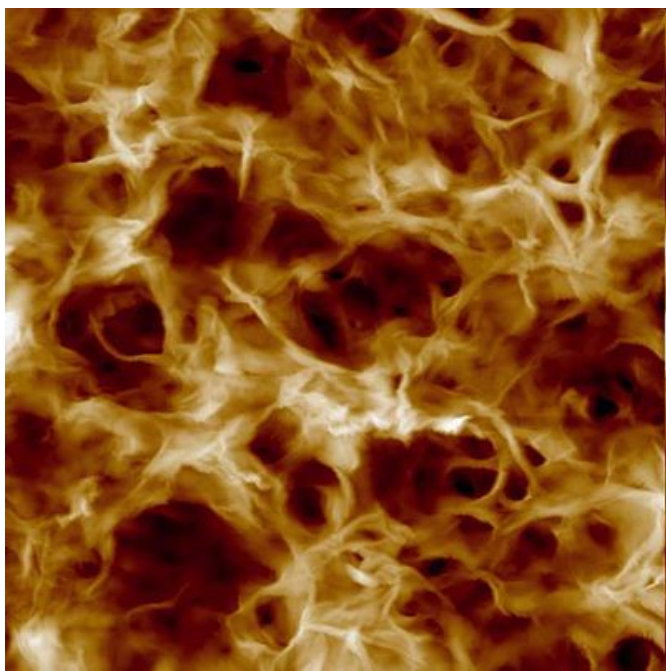


Примеры применения



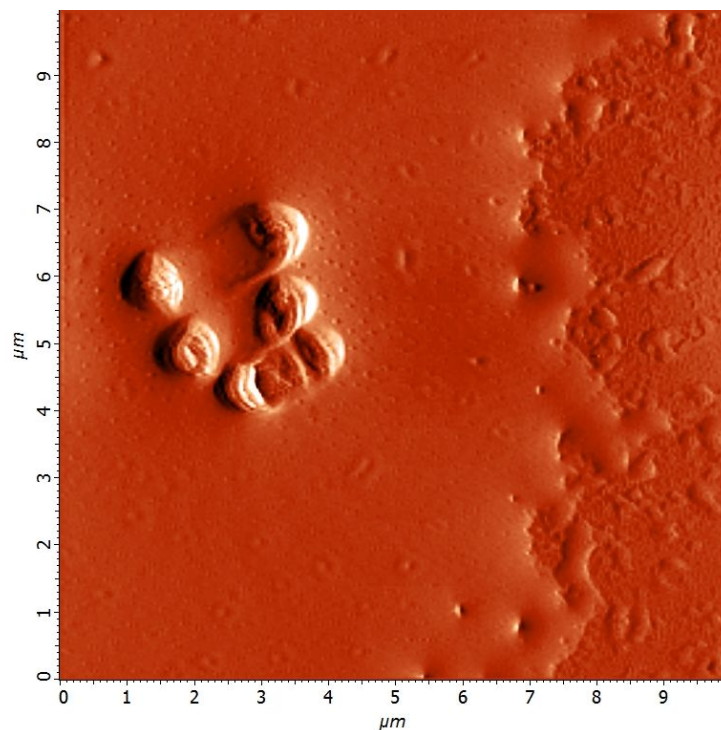
Примеры применения

Исследование полимеров

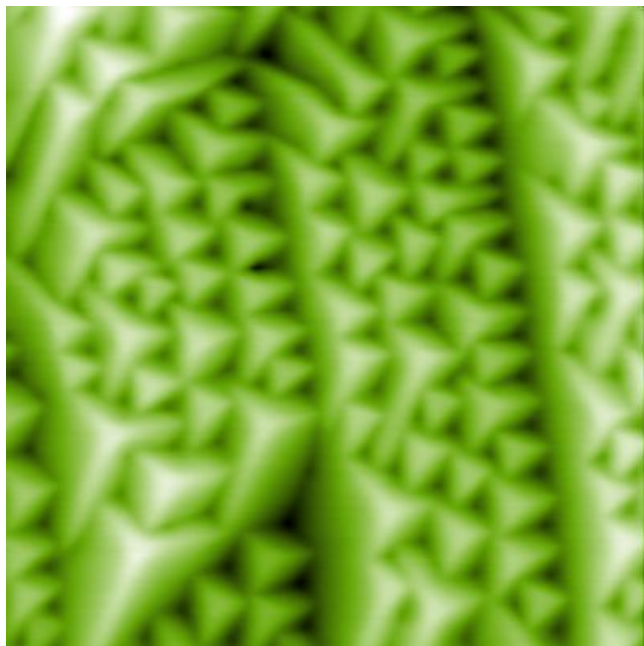


Полиоксибутират

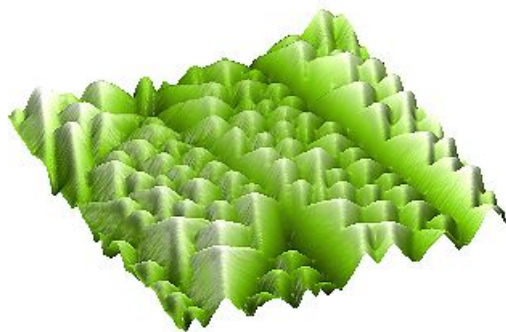
Поливинилпирролидон



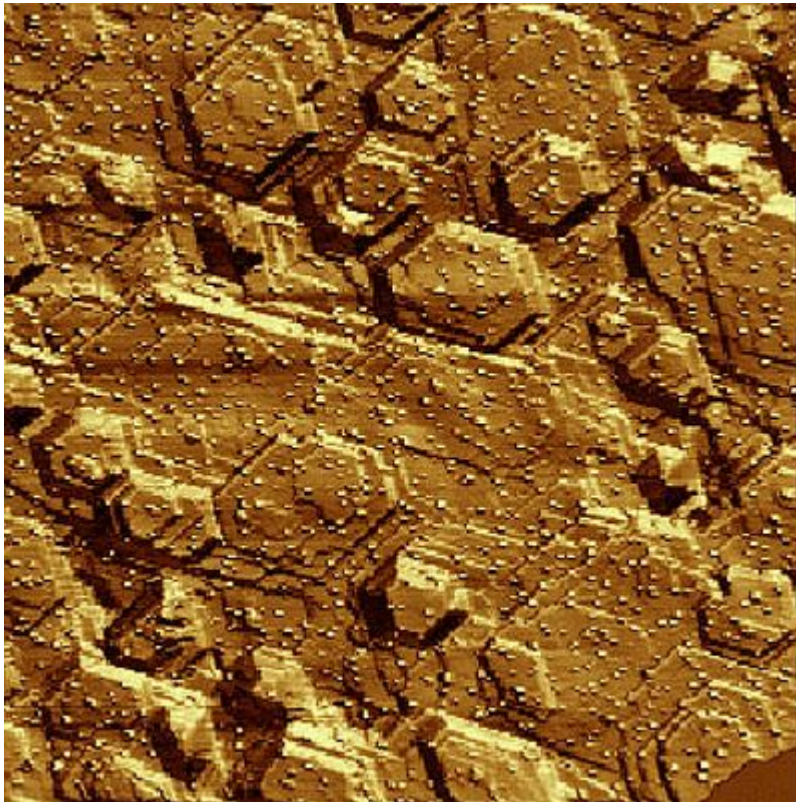
Примеры применения



CdF₂/CaF₂ эпитаксиальная
пленка выращенная на
Si(100)
Размер: 1.6x1.6 μm

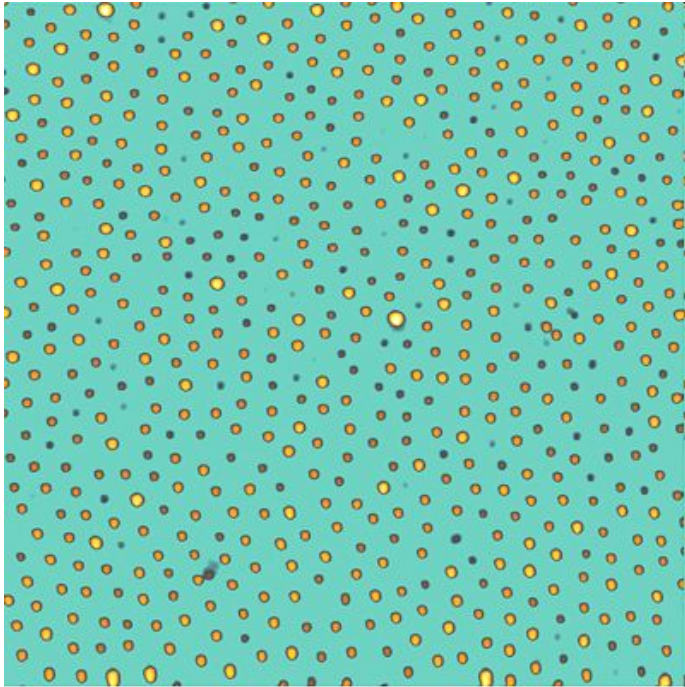


Примеры применения



Изображение эпитаксиальной
MnAs ферромагнитной
пленки выращенной на Si(111)
с As буферным слоем
Размер: 6.3x6.3 μm

Примеры применения



Самосборные квази-шестиугольно организованные ряды золотых наночастиц по мицеллярному методу. Легко контролируемые золотые наночастицы использованы для изучения поверхностных плазмонных свойств металлических частиц.

Размер: 2x2x0.02 μm

