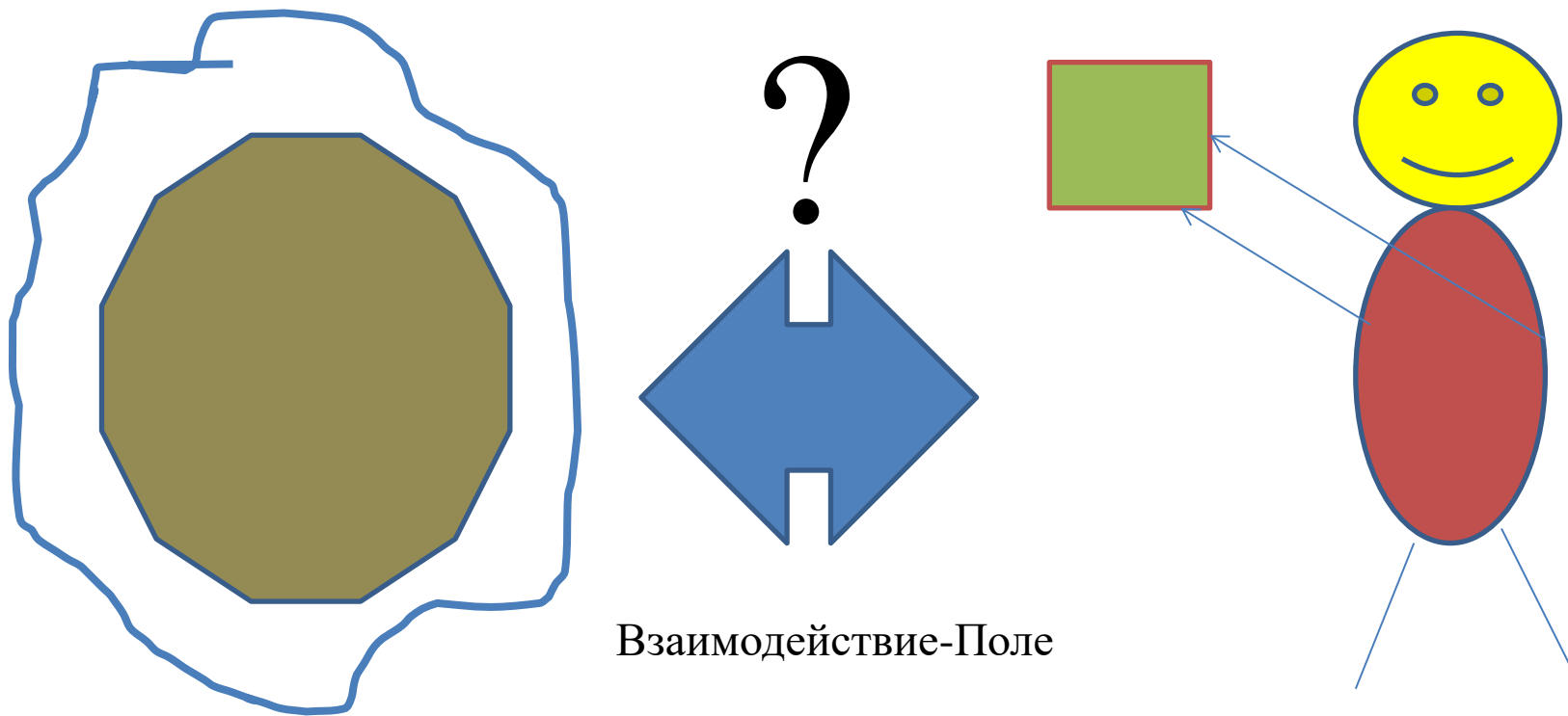


Атомно-силовая микроскопия

— главный инструмент
нанотехнологий

2018

Элементы теории измерений

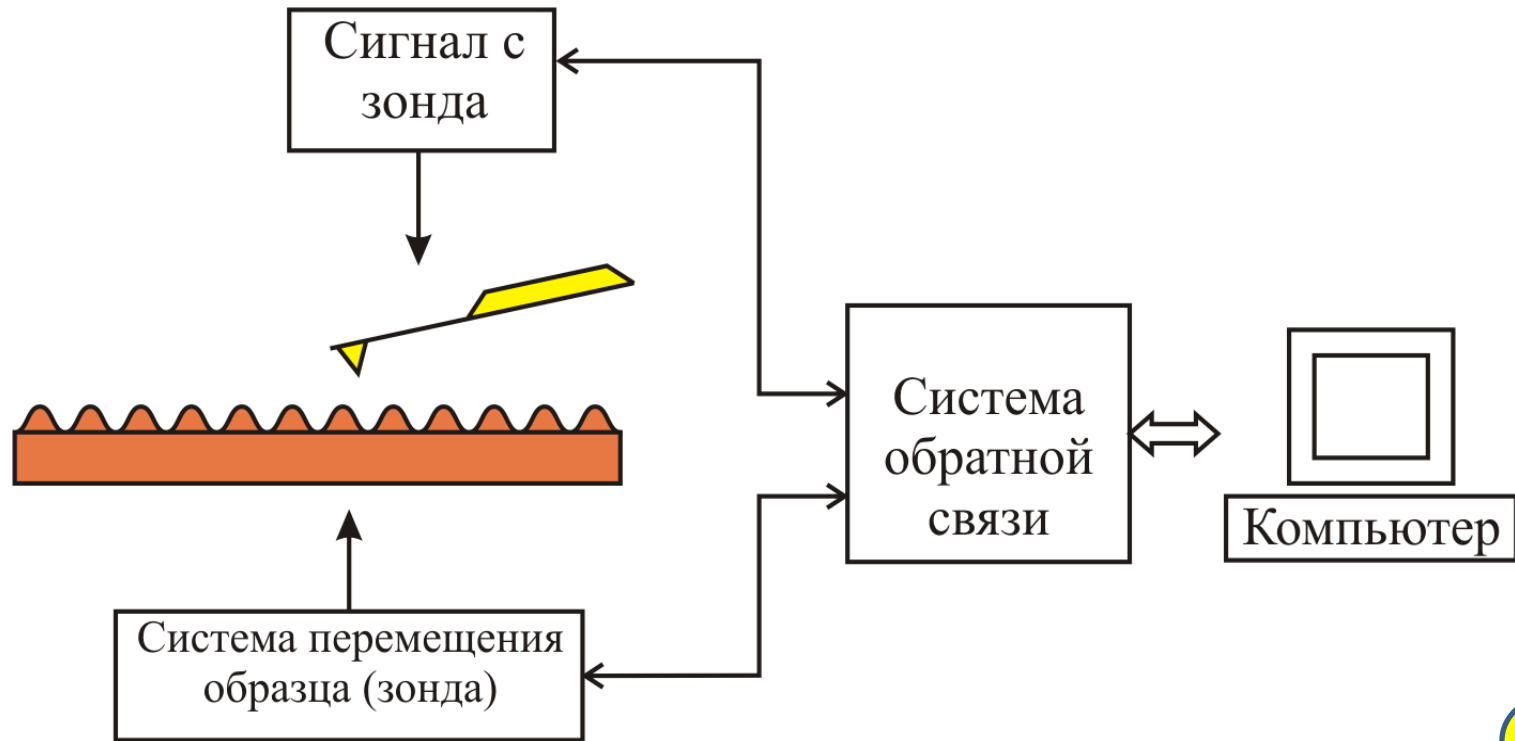


Взаимодействие-Поле

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

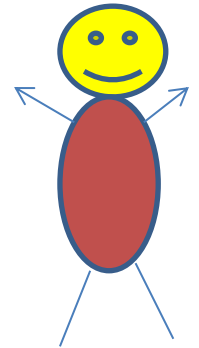
Задача измерений: поиск истины без артефактов

Общая схема сканирующего зондового микроскопа



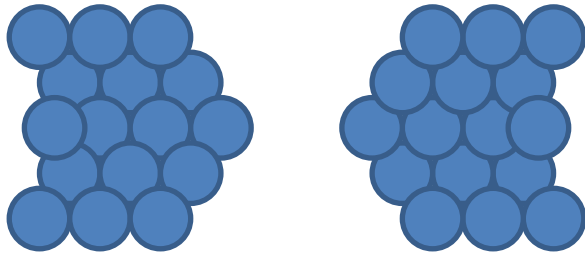
Необходимы следующие три основные части:

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

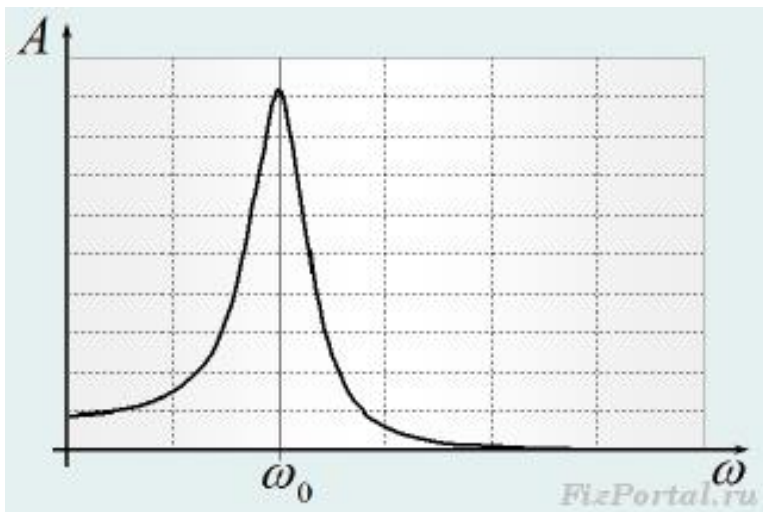
В случае упругой деформации сила:

$F = k\Delta z \sim 10$ нН/м

Резонанс кантилевера: $\omega_0 \gg 10$ кГц

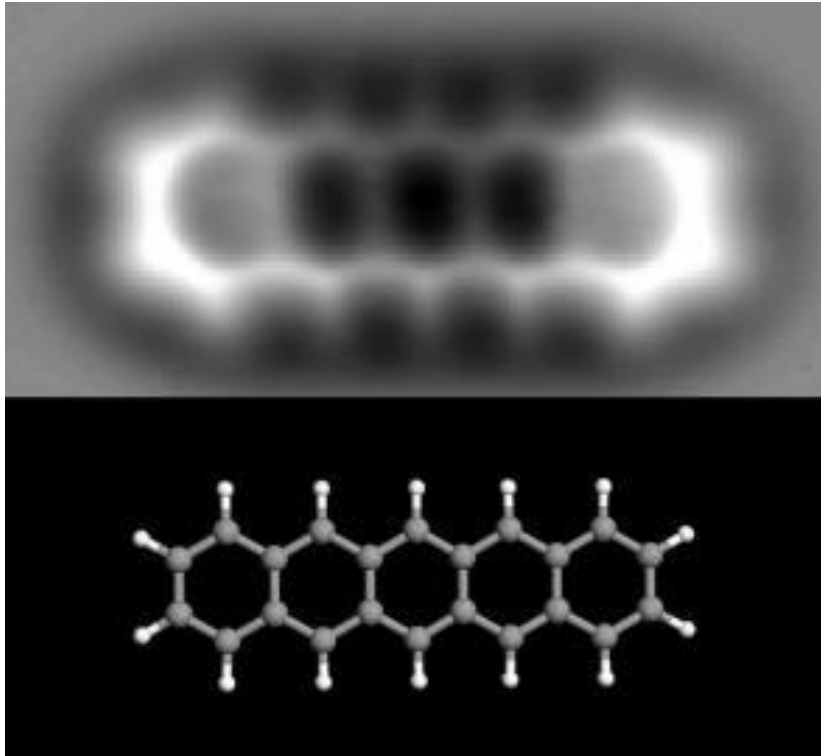
При жесткости кантилевера: $k \sim 10$ Н/м

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



Субмолекулярное разрешение (АСМ)

Визуализация электронных орбиталей

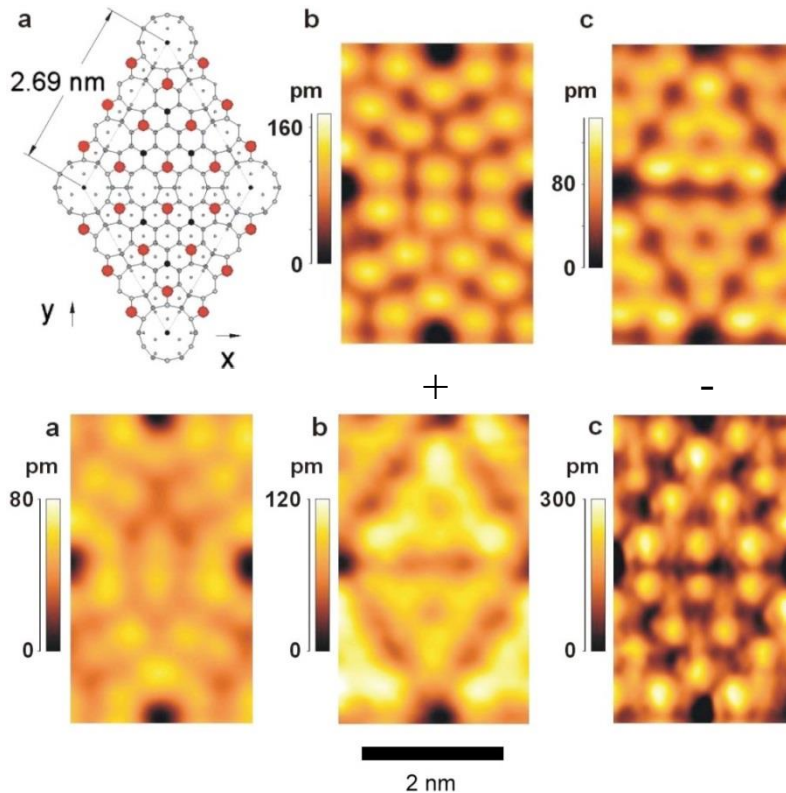


Топографическое изображение распределения электронной плотности в молекуле пентацена

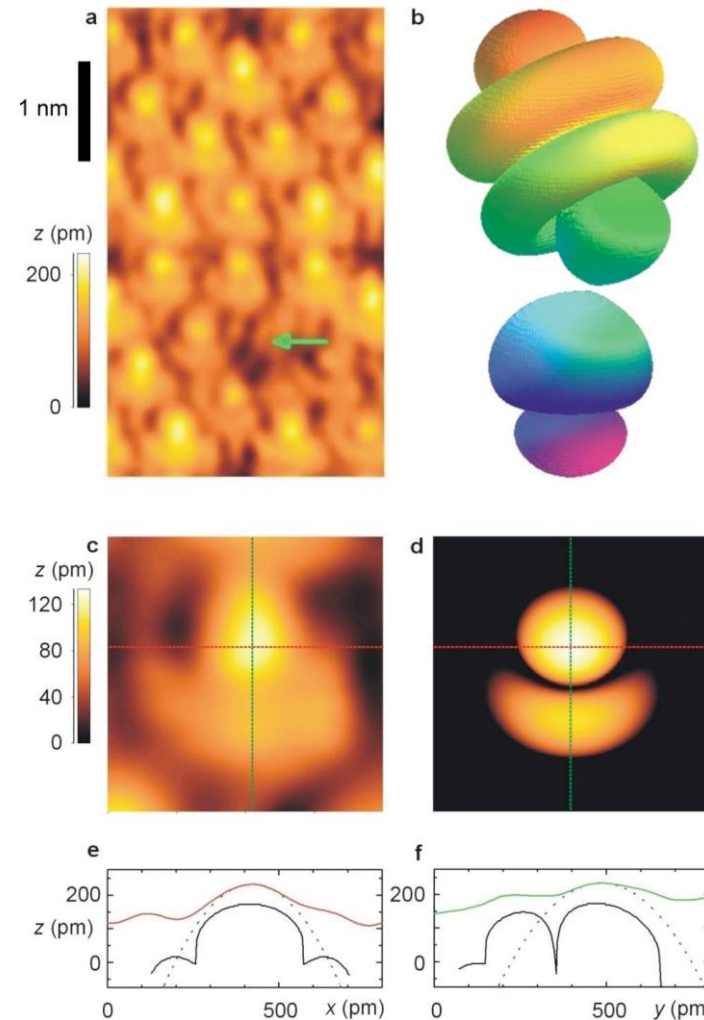
Изображение получено с помощью зонда с закрепленной на конце молекулой CO

[“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)



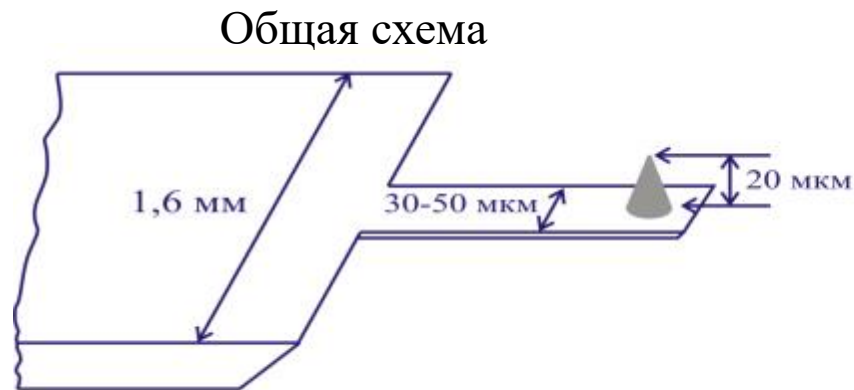
СТМ изображение сверхвысокого разрешения поверхности Si(111)-(7x7), полученное в динамическом режиме с использованием зонда, изготовленного из $\text{Co}_6\text{Fe}_3\text{Sm}$. Схематическое изображение орбиталей Si sp^3 и Sm $4f_{z^3}$ (наклонена на угол $\sim 37^\circ\text{C}$), отвечающих за протекание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



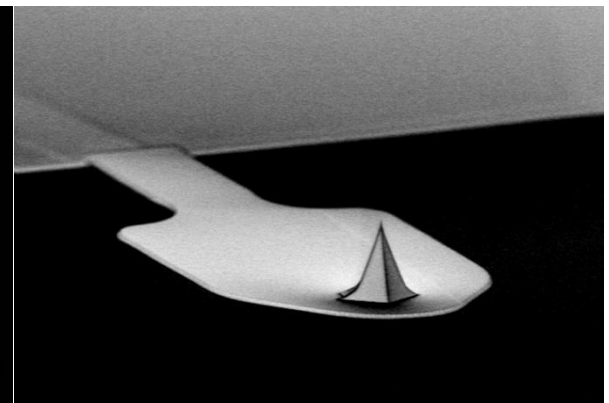
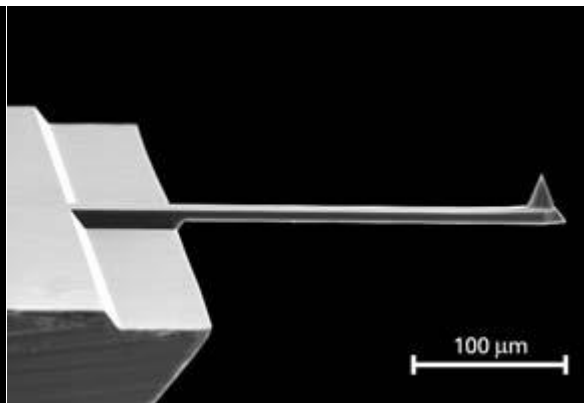
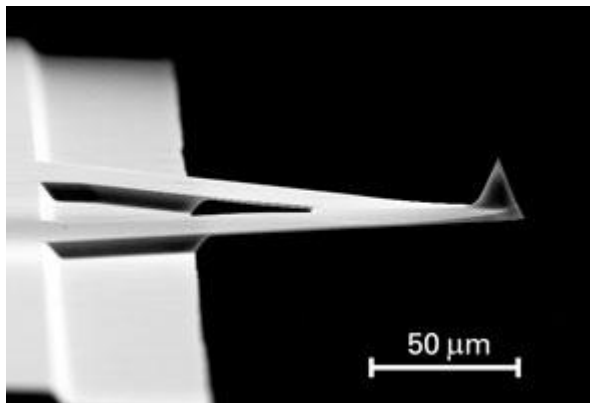
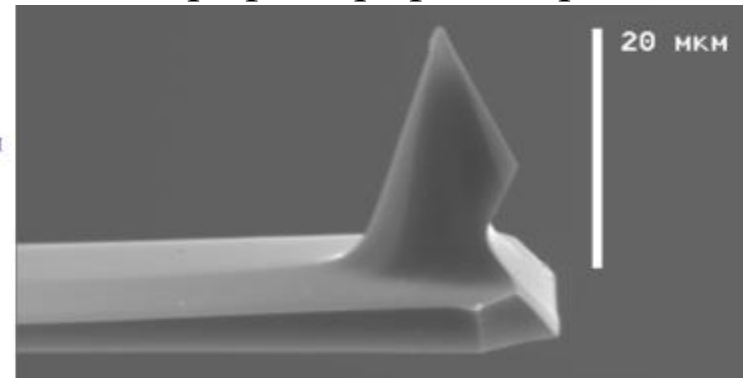
M. Herz, F. J. Giessibl, and J. Mannhart, Probing the shape of atoms in real space. *PHYS. REV. B* 68, 045301 (2003)

Зонд. Кантилеверы

- Основной элемент – кантилевер



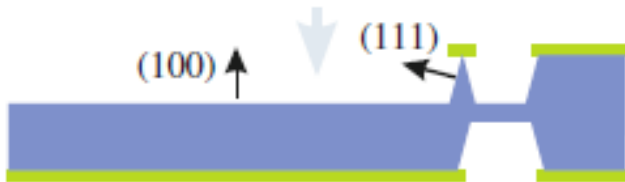
Микрофотография острия



Технология изготовления



Нанесение маски



Травление острия в КОН



Нанесение защитного слоя

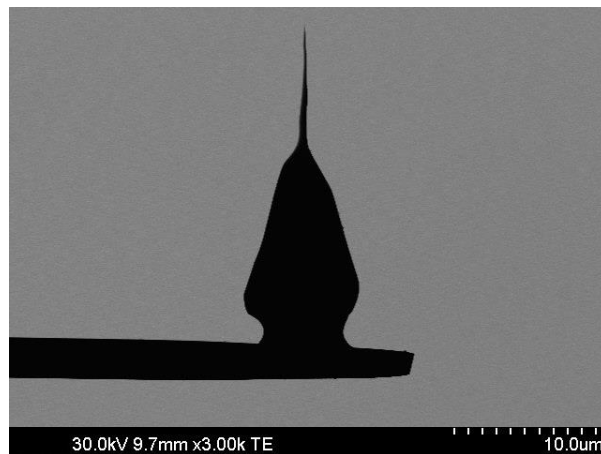
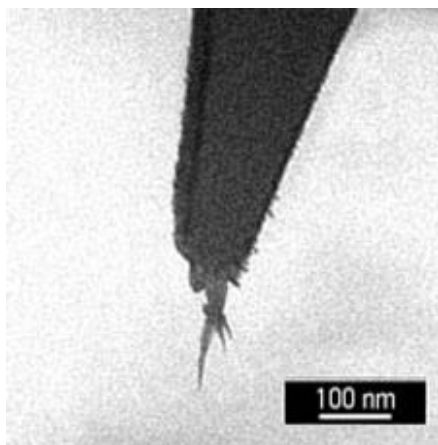


Травление балки



Снятие защитного слоя

Зонд. Вискерные кантилеверы



Кантилевер Клинова

Алмазоподобное острие
выращено в
электронном
микроскопе

Кантилевер Топ-Скан

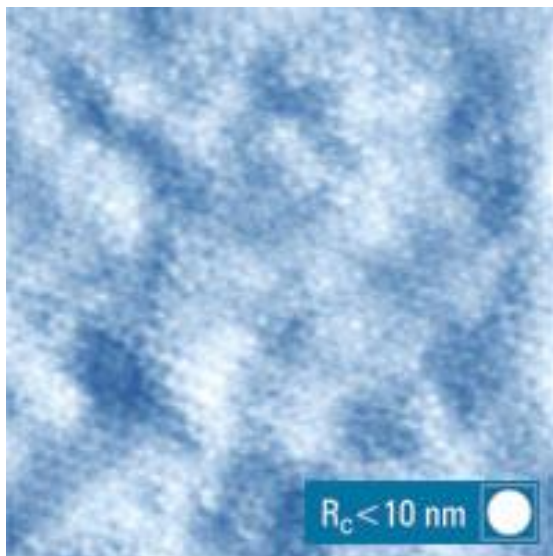
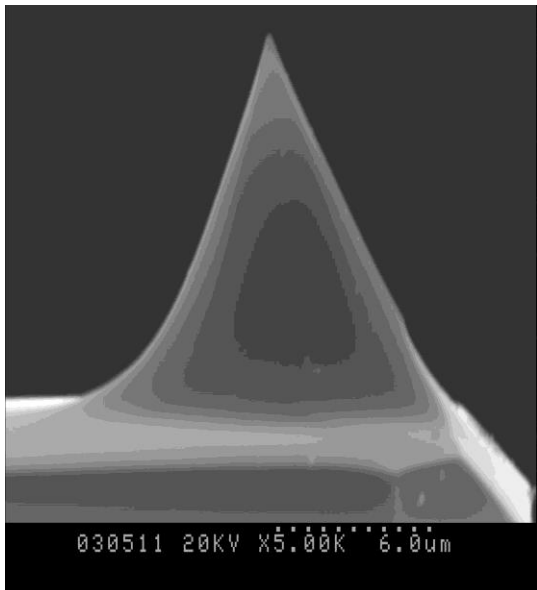
Кремниевый вискер
выращивается на вершине
основной пирамиды по схеме
пар-жидкость-кристалл

Кантилевер Brucker

Острие получается
травлением ионным пучком
основной пирамиды
кантилевера

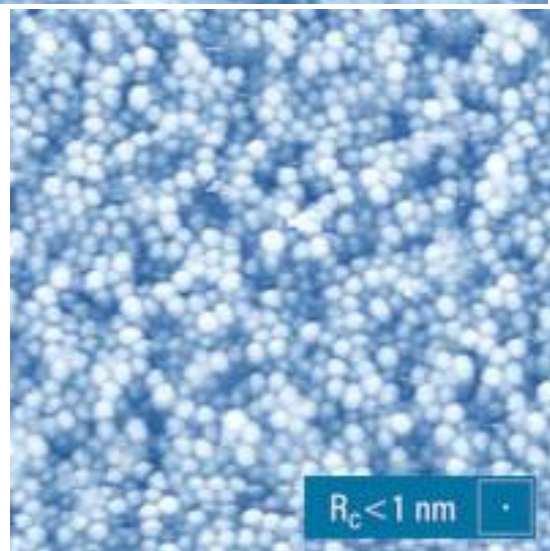
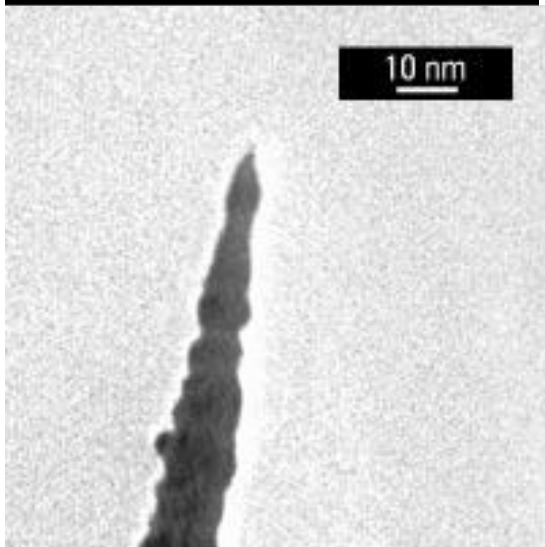
На острие обычного кантилевера различными способами создается
дополнительное острие с углом при вершине обычно менее 10°

Эффект от острого зонда



Дендримеры:
Размер кадра 250 нм

Высота 25 нм

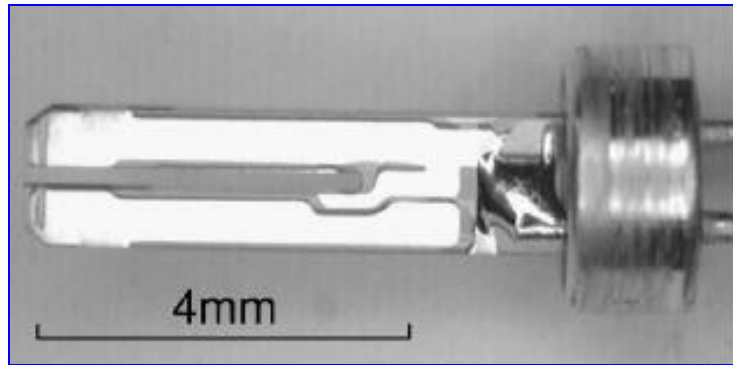


Высота 40 нм

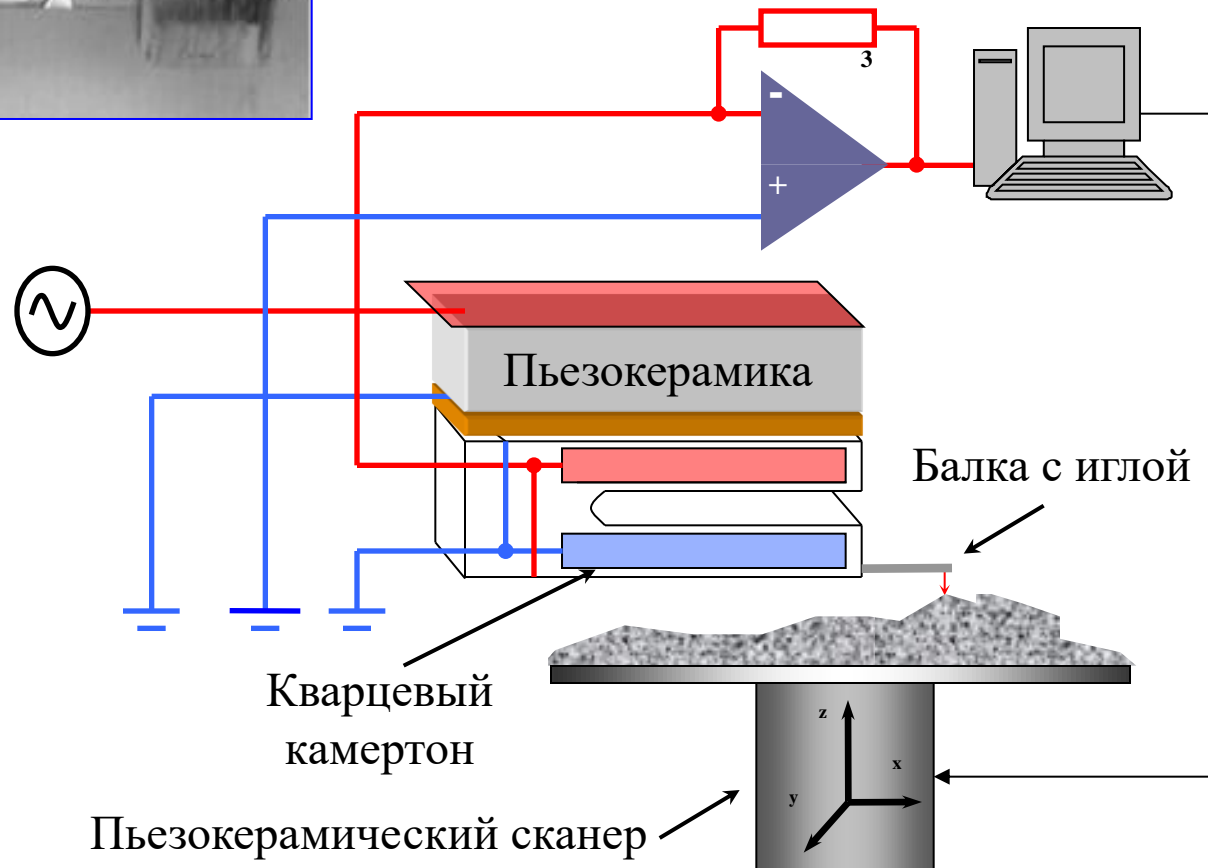
© S.S. Sheiko, D.A.
Ivanov, A.M. Muzafarov

Зонд. Кварцевые вилки

Кварцевый камертон

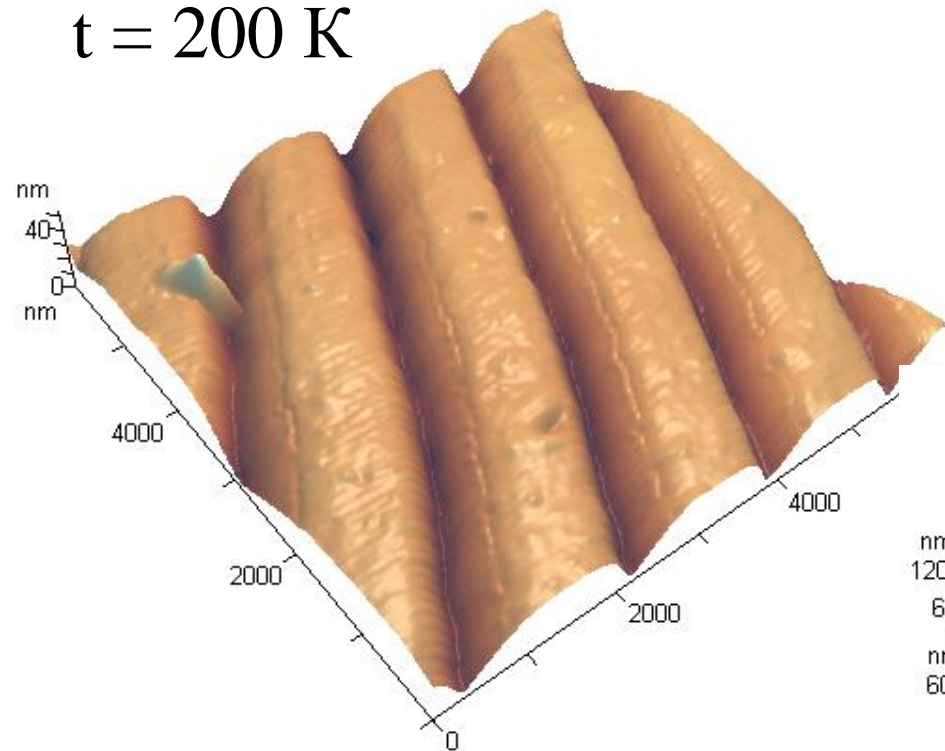


Взаимодействие «игла–образец» приводит к сдвигу резонансной частоты и затуханию колебаний кварцевого камертона

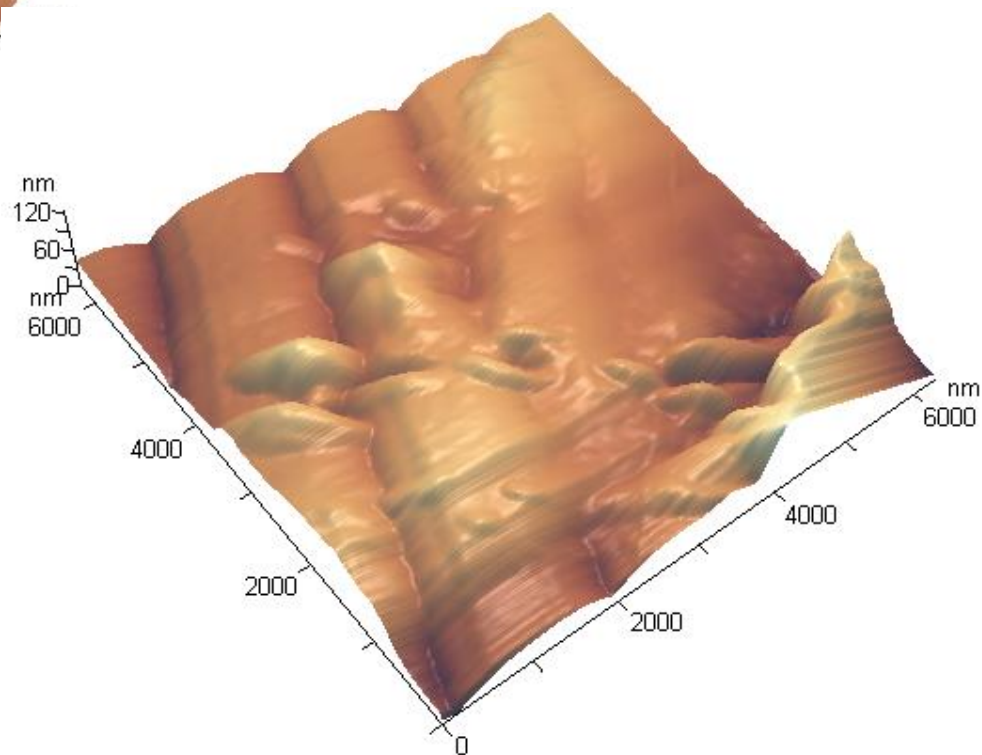


Изображения CD-RW, полученные на микроскопе ФемтоСкан Крио с помощью кварца

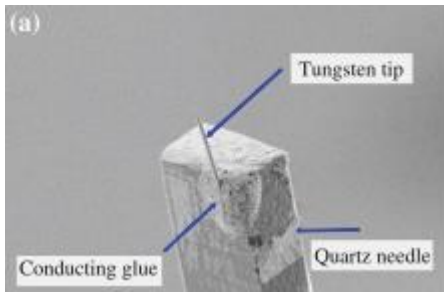
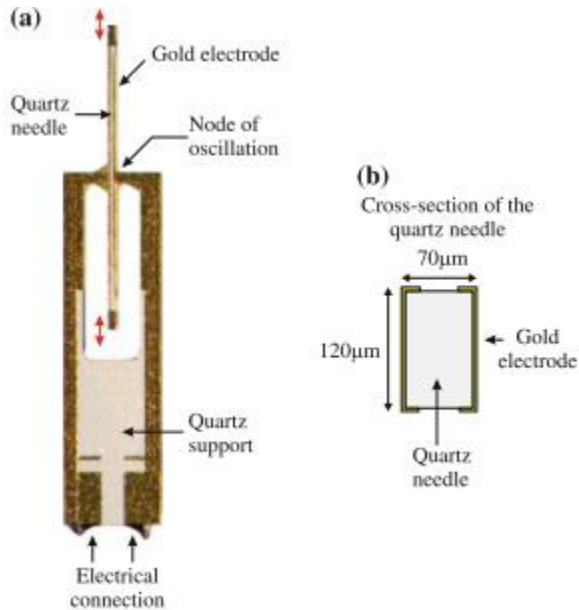
$t = 200 \text{ К}$



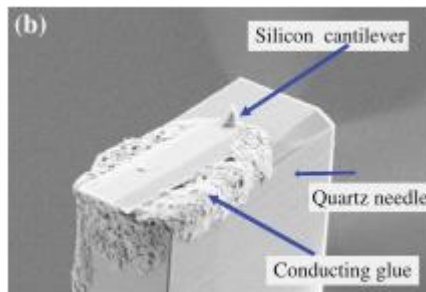
$t = 80 \text{ К}$



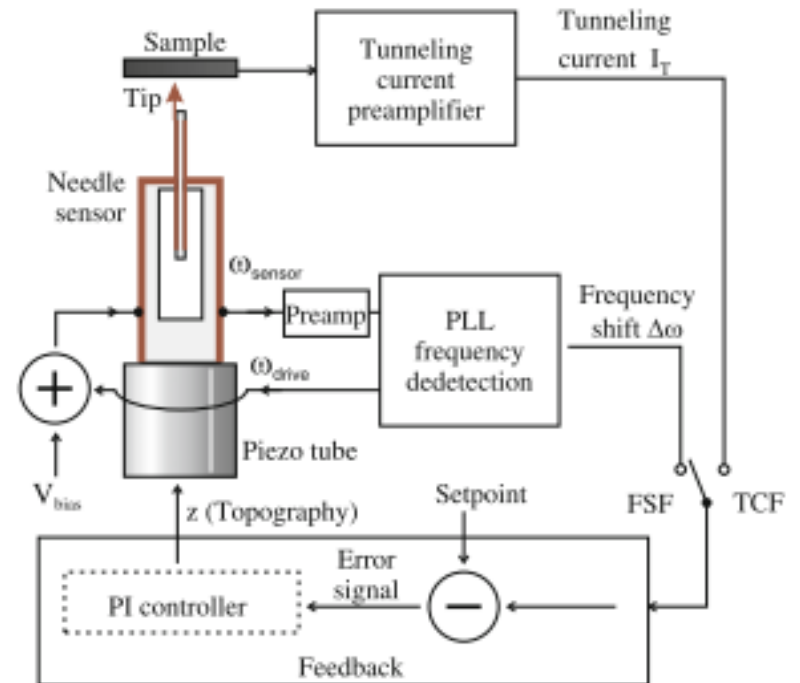
Зонд. Кварцевые стержни



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 Δf в поле 10нН/нм, Гц	50	75	5

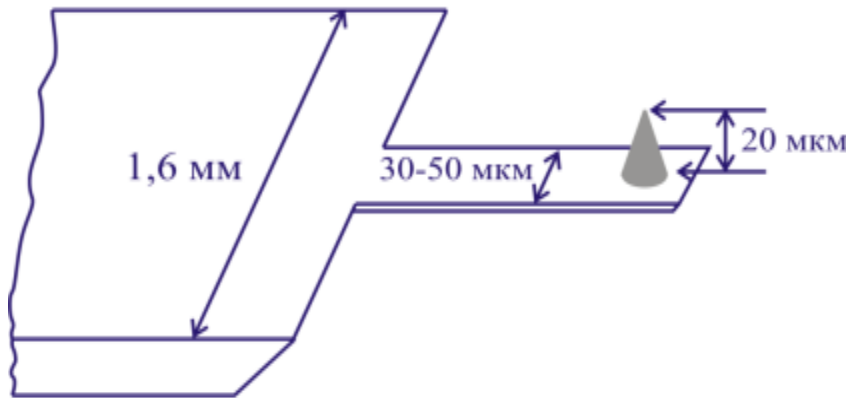
$$\Delta f = -\frac{f_0}{2k} \cdot 10 \text{ нН/нм}$$

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

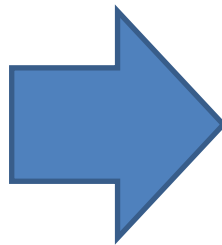
t – толщина, **сложно измерить**

w – ширина

E – модуль Юнга

Можно аналитически найти k и ω_0

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

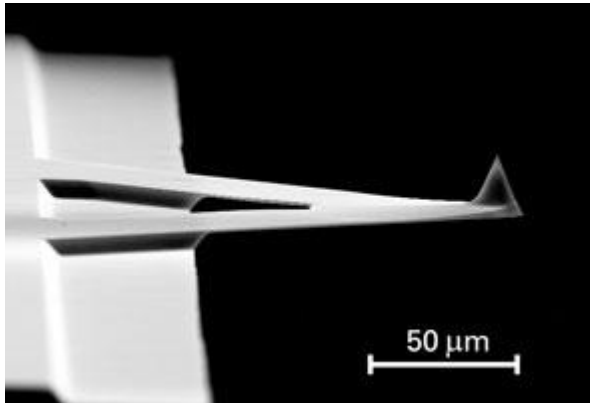


$$\omega_0 = \sqrt{\frac{k}{0.2357 \rho Lwt}}$$

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

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

Жесткость. Метод Садера



Решение уравнений гидродинамики для движения кантилевера в среде.

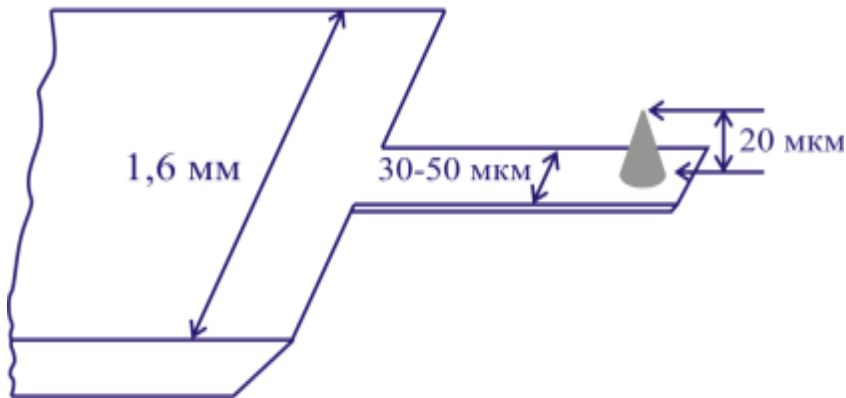
$$k = 0.19 \rho w^2 L Q \Gamma_i(\text{Re}) \omega_0^2$$

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

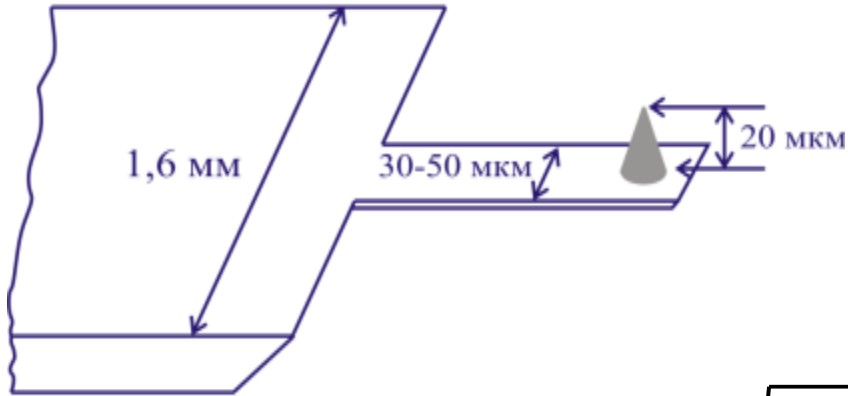
$\Gamma_i(\text{Re})$ – мнимая часть гидродинамической функции

Re – число Рейнольдса

ρ и η – 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

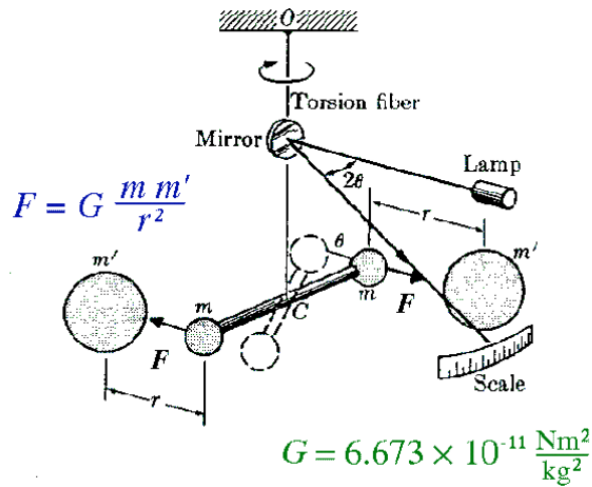


Контрольно-измерительная машина



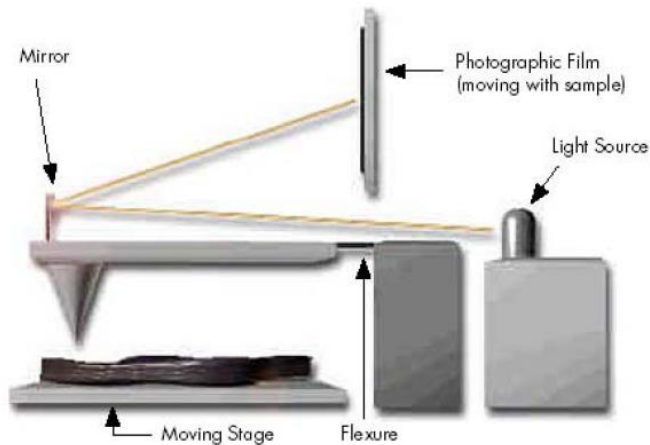
Оптический профилометр - 3D микроскоп

Оптические и интерферометрические системы

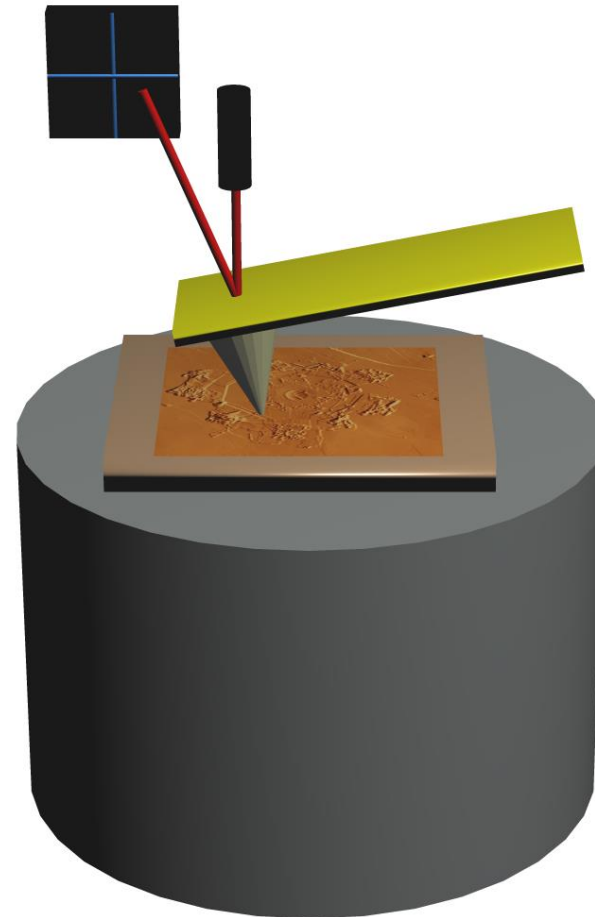


Copyright © 1997 Alfred Hibler

Опыт Кавендиша, 1798 г.

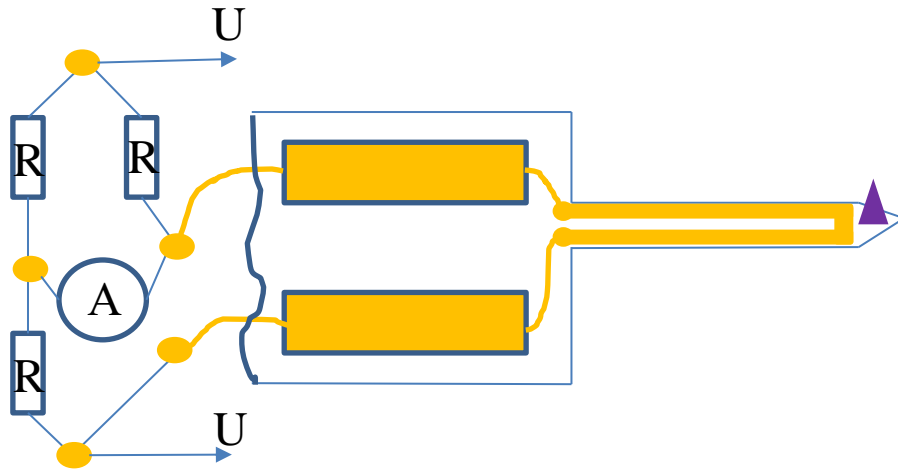


Оптический профилометр, 1929 г.

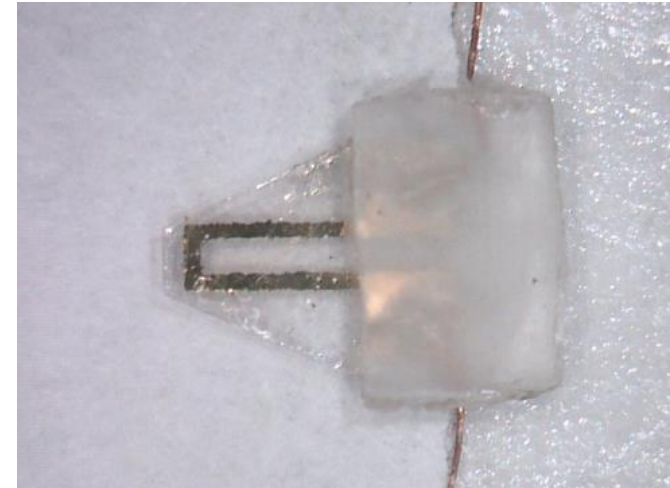


Стандартная схема оптической регистрации в АСМ

Пьезорезистивный кантилевер



Мост
Уитстона



Пьезорезистивность - изменение сопротивления при деформации

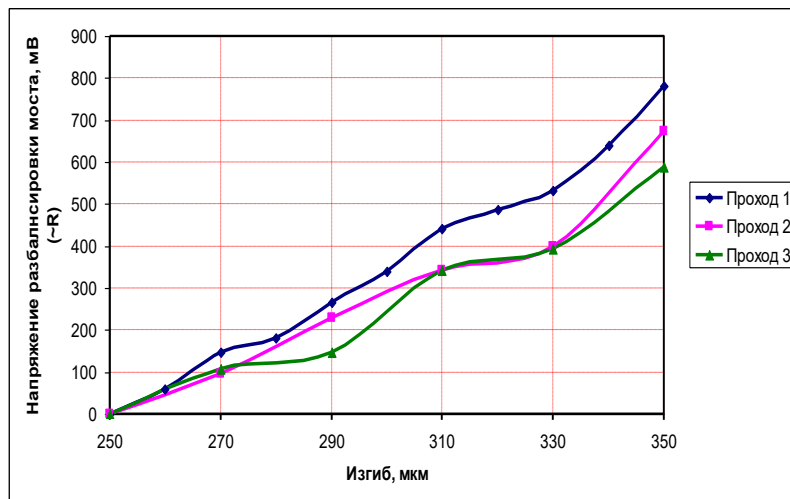
Материал: слюда

Длина ~2 мм, толщина ~ 35 мкм

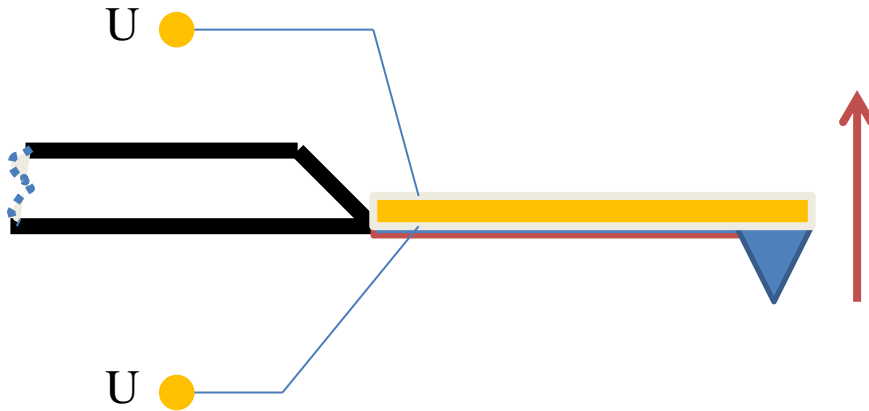
Толщина напылённого золота ~ 30нм

Сопротивление ~ 57,9 Ом

Чувствительность 6 мВ/мкм



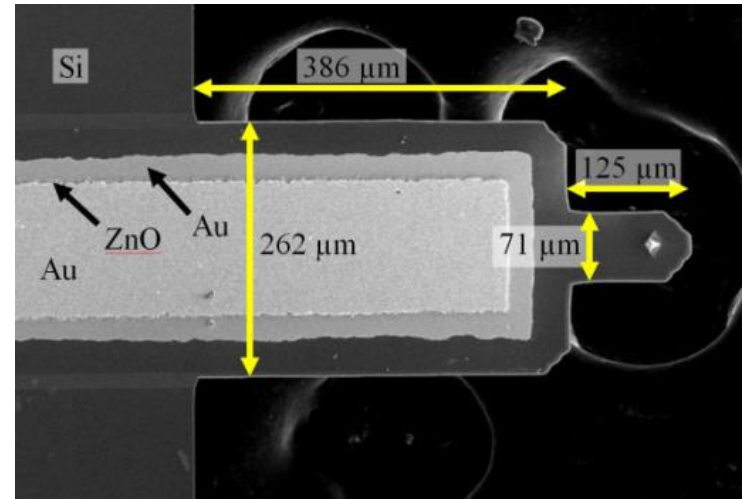
Пьезоэлектрический кантилевер



Регистрация отклонения кантилевера за счет обратного пьезоэффекта:

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

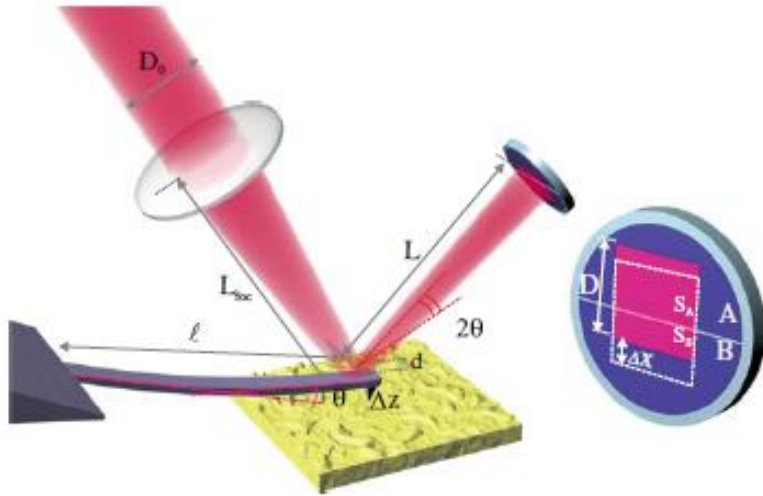
Малая чувствительность кантилевера



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 диода и до линзы, Θ – 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

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

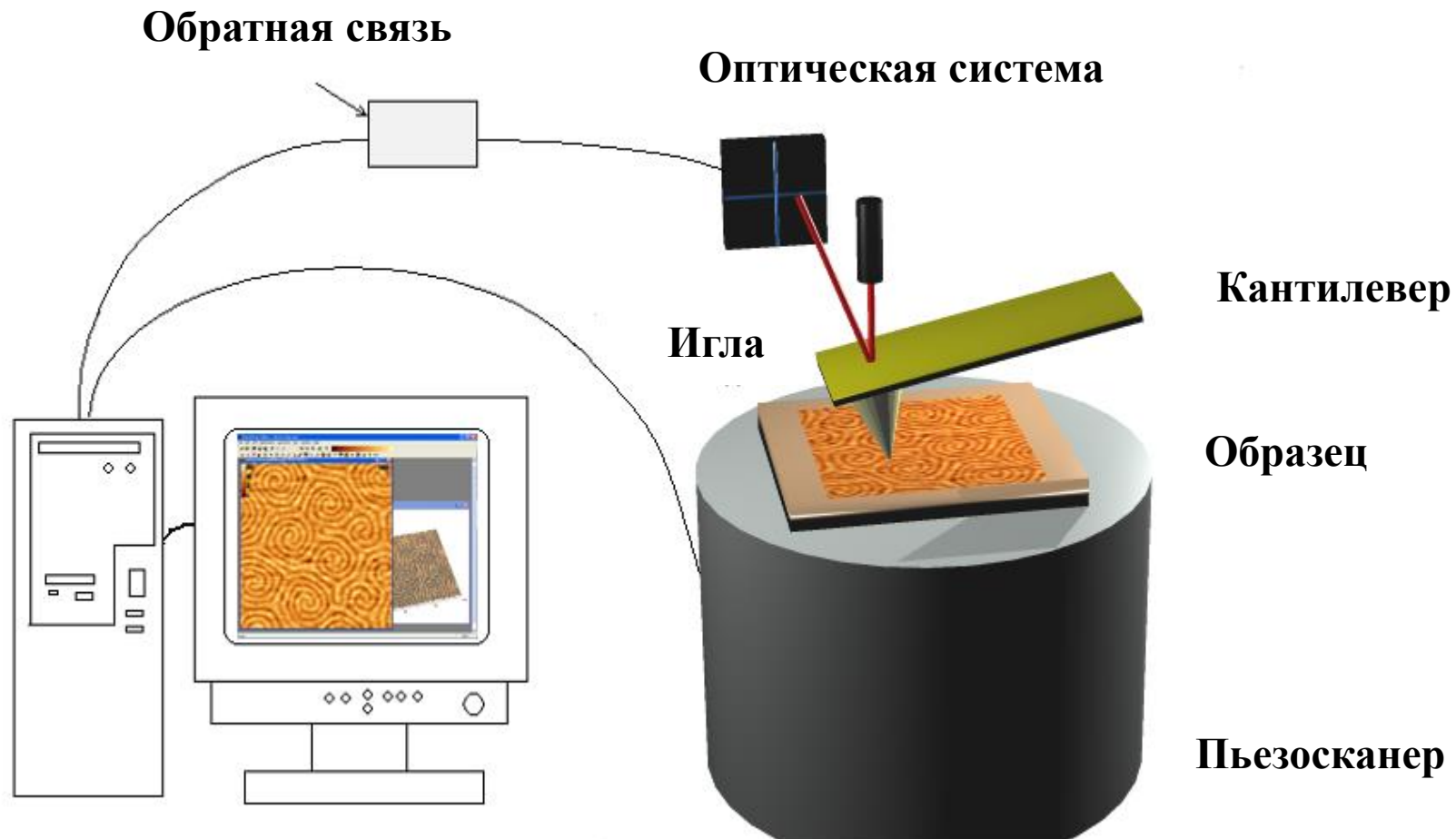
Соотношение
сигнал-шум

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

Минимально
регистрируемое
отклонение

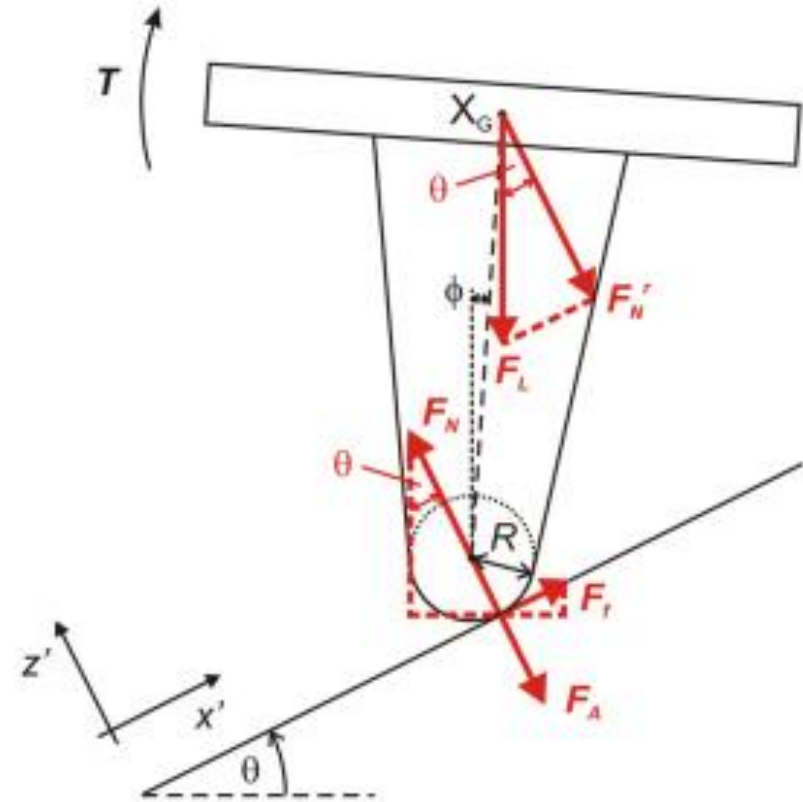
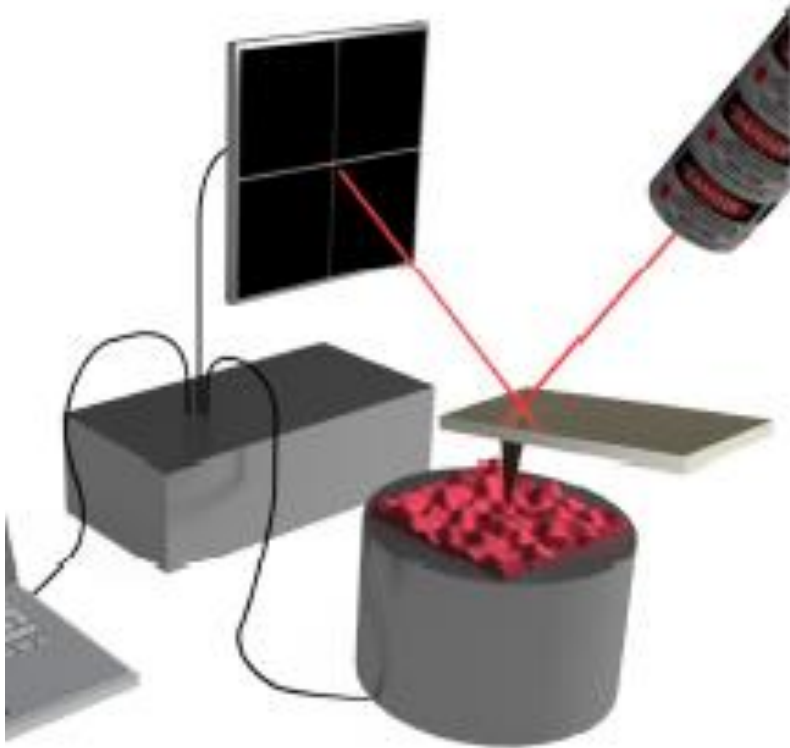
$$\Delta z = \frac{l\lambda}{6d} \frac{S}{N} \sqrt{\frac{2eB}{S_0 R}}$$

Контактный метод АСМ

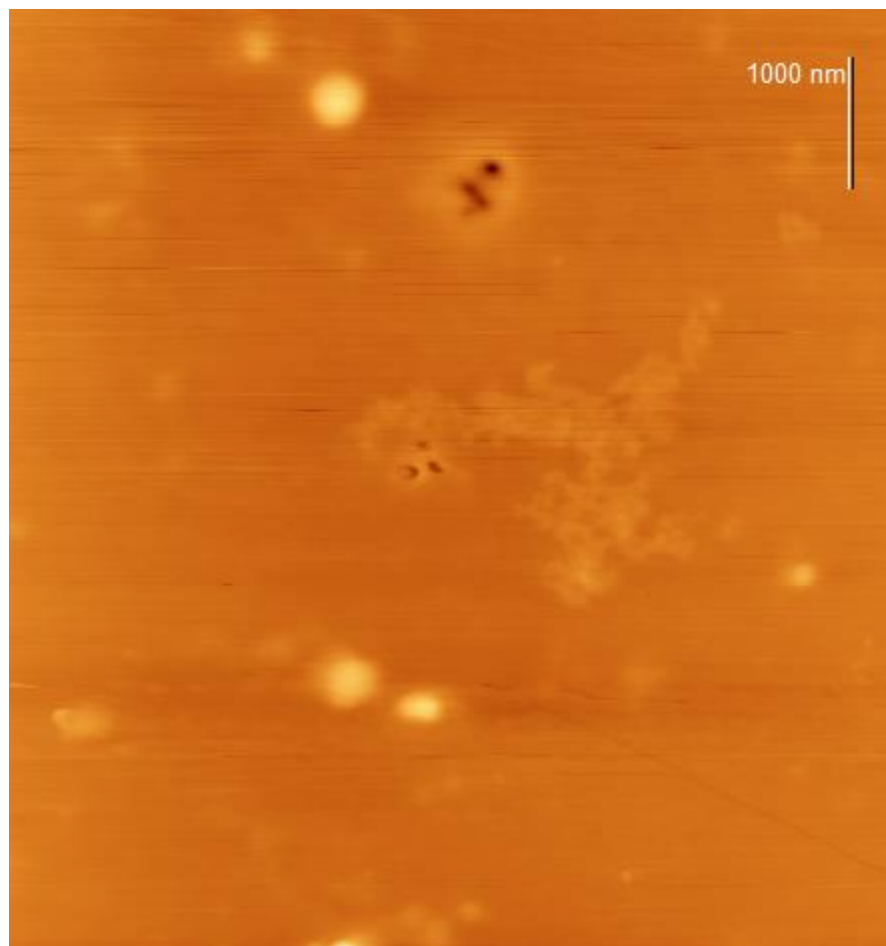


Фрикционно-силовая микроскопия

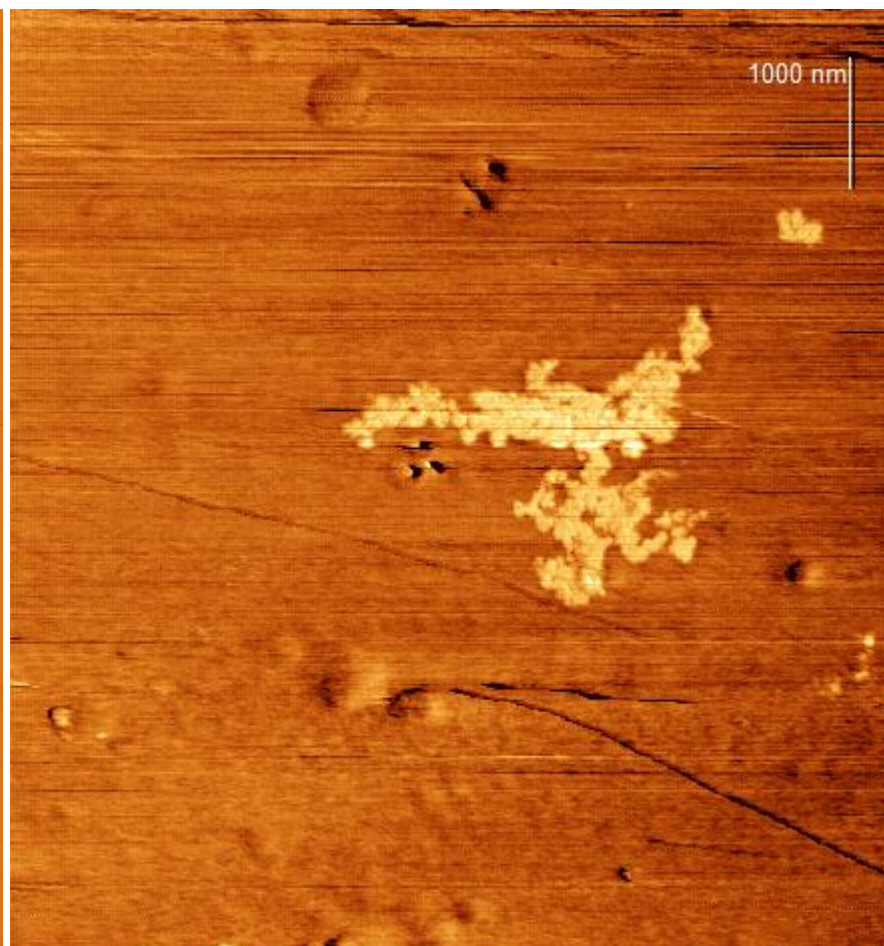
Микроскопия латеральных сил



Фрикционно-силовая микроскопия

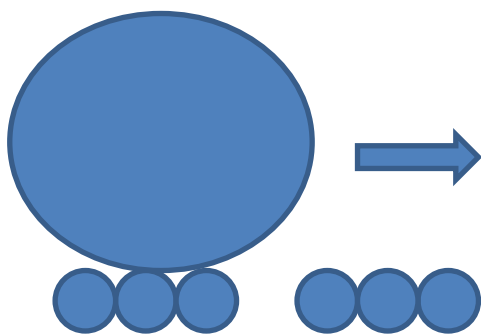


Высота

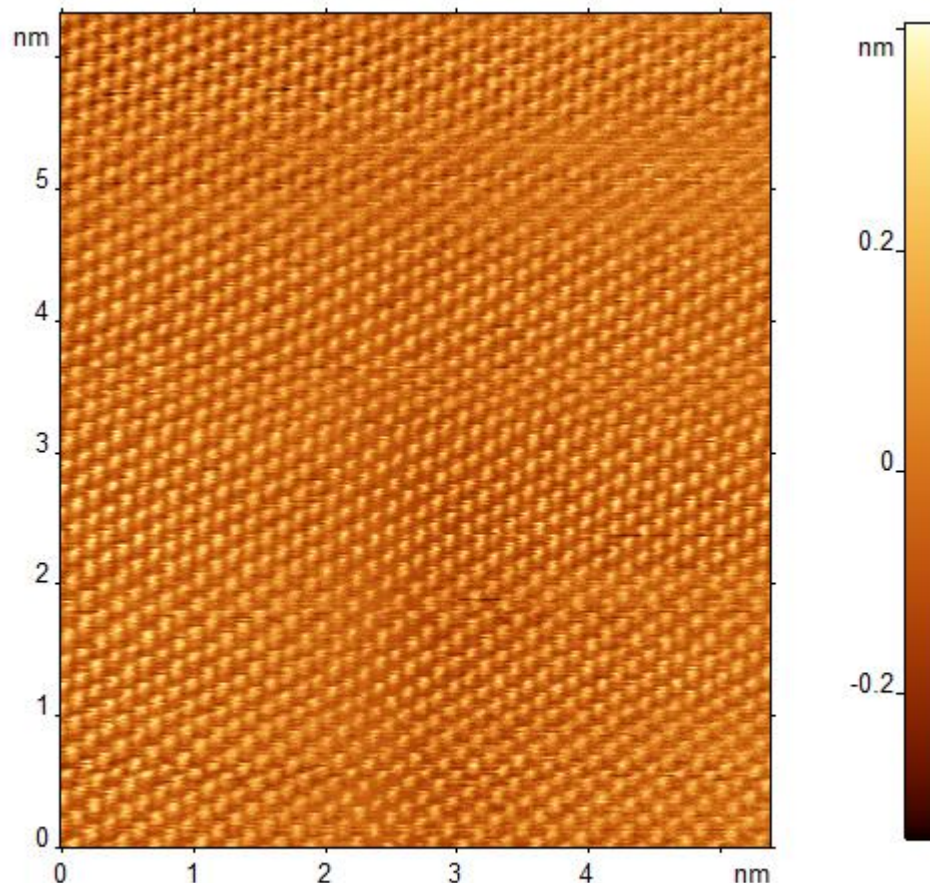


Трение

Квазиатомное разрешение

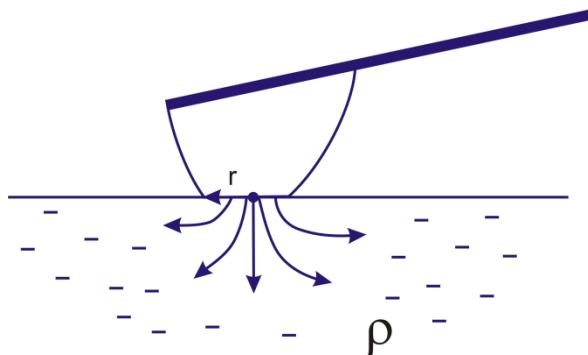
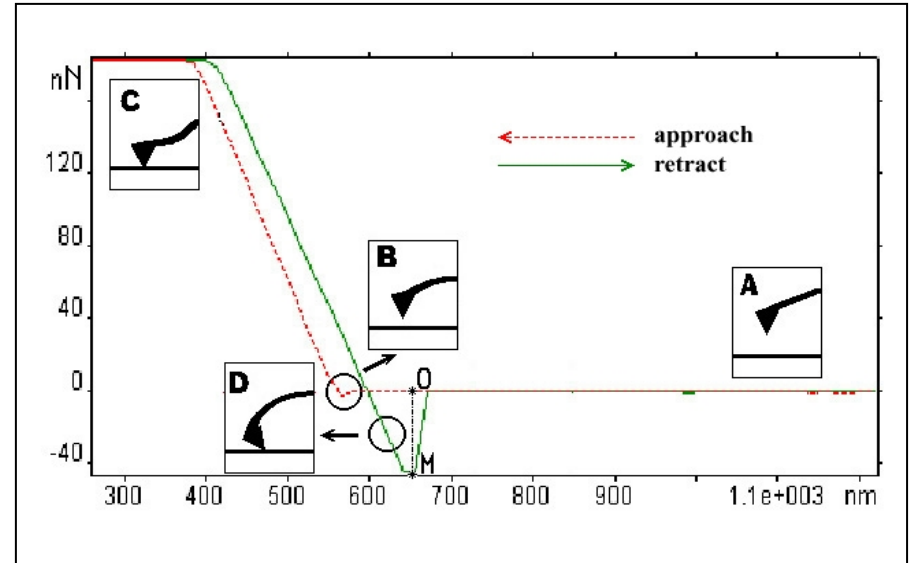
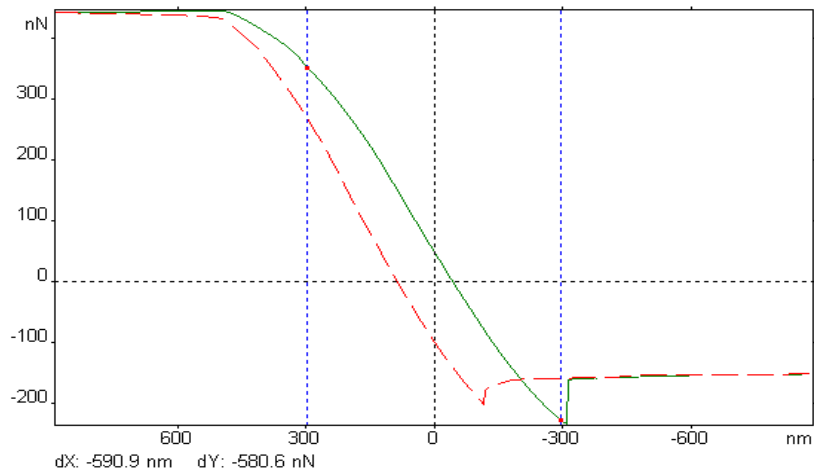


Даже при радиусе зонда
больше размера атома
Он позволяет увидеть
упаковку атомов в решетке

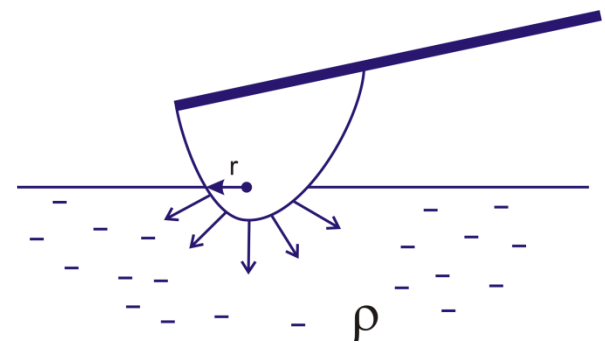


Файл: Копия 1 файла sample_1a
Данные изображения: Height

Измерение силовых кривых



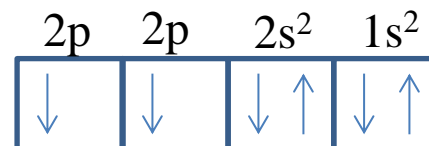
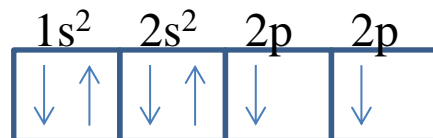
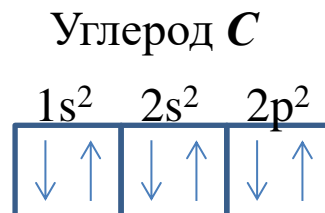
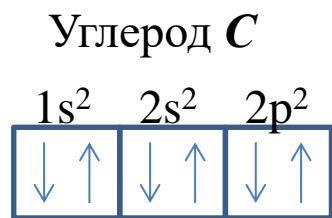
Абсолютно твердое тело



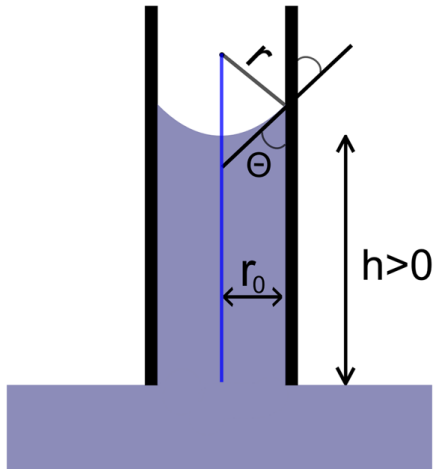
Абсолютно мягкое тело

Образование сил отталкивания

Принцип Паули

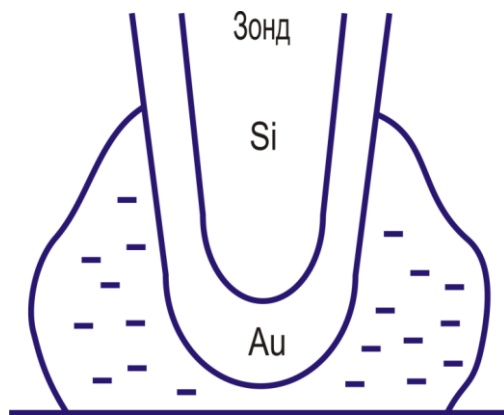


Капиллярные силы

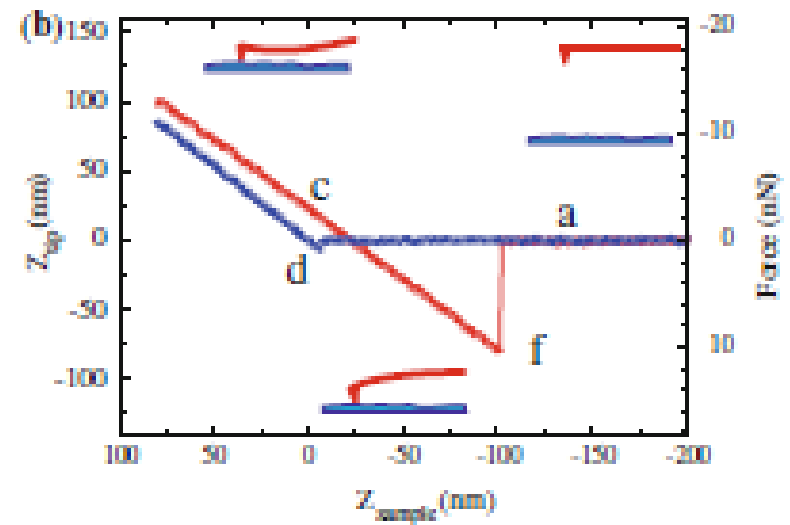
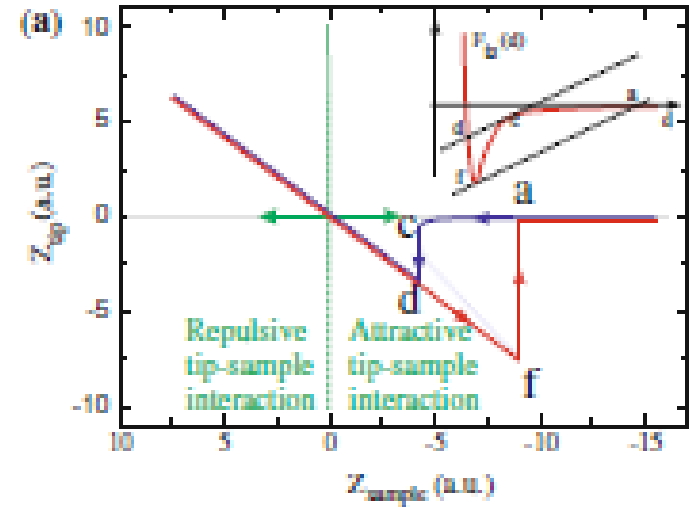


Высота поднятия
жидкости в
капилляре

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



Θ – краевой угол
смачивания
 ρ – плотность
жидкости
 σ – поверхностное
натяжение



Проведение измерений в различных средах

Nanoscope

