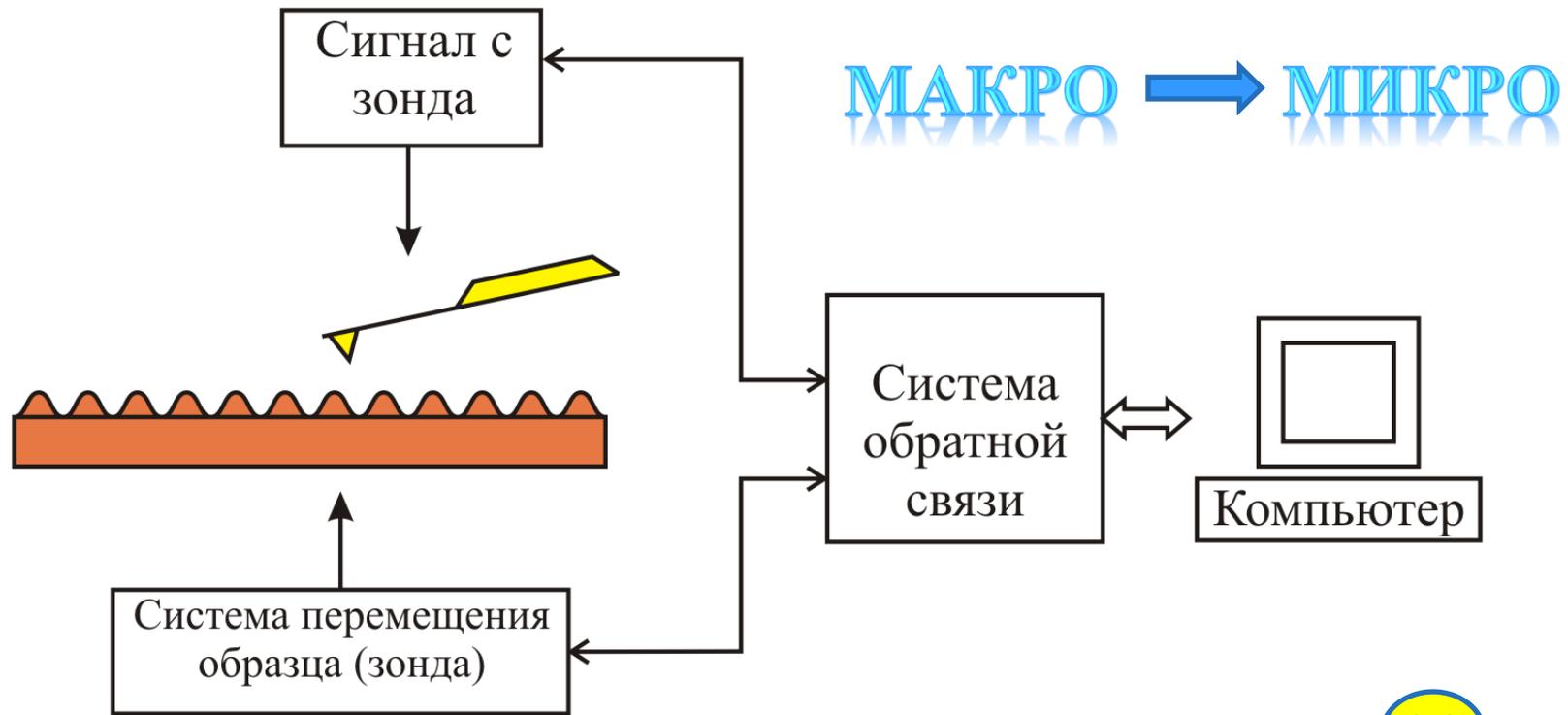


Сканирующая тепловая
микроскопия.

Кантилеверные сенсоры

Параметры сканирующего зондового микроскопа



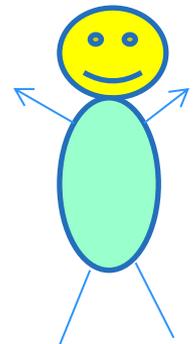
Параметры кантилевера:

x, y, z, t

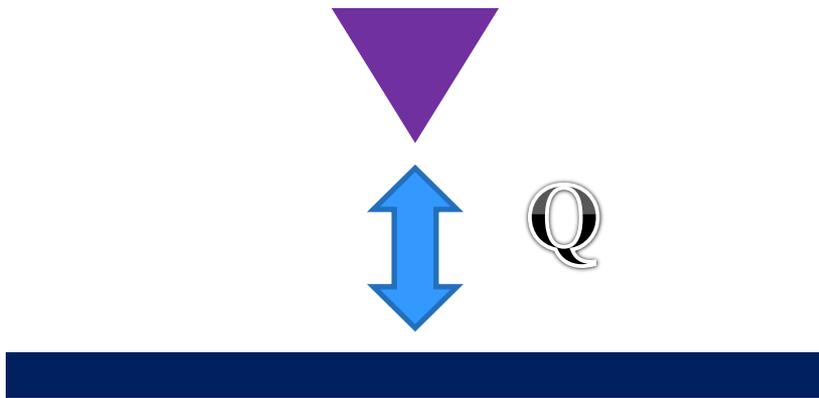
F, A, f, ψ

Параметры образца:

T, C



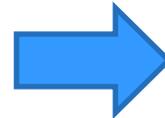
Теплопроводность



Θ – источники тепла

Q – тепловой поток

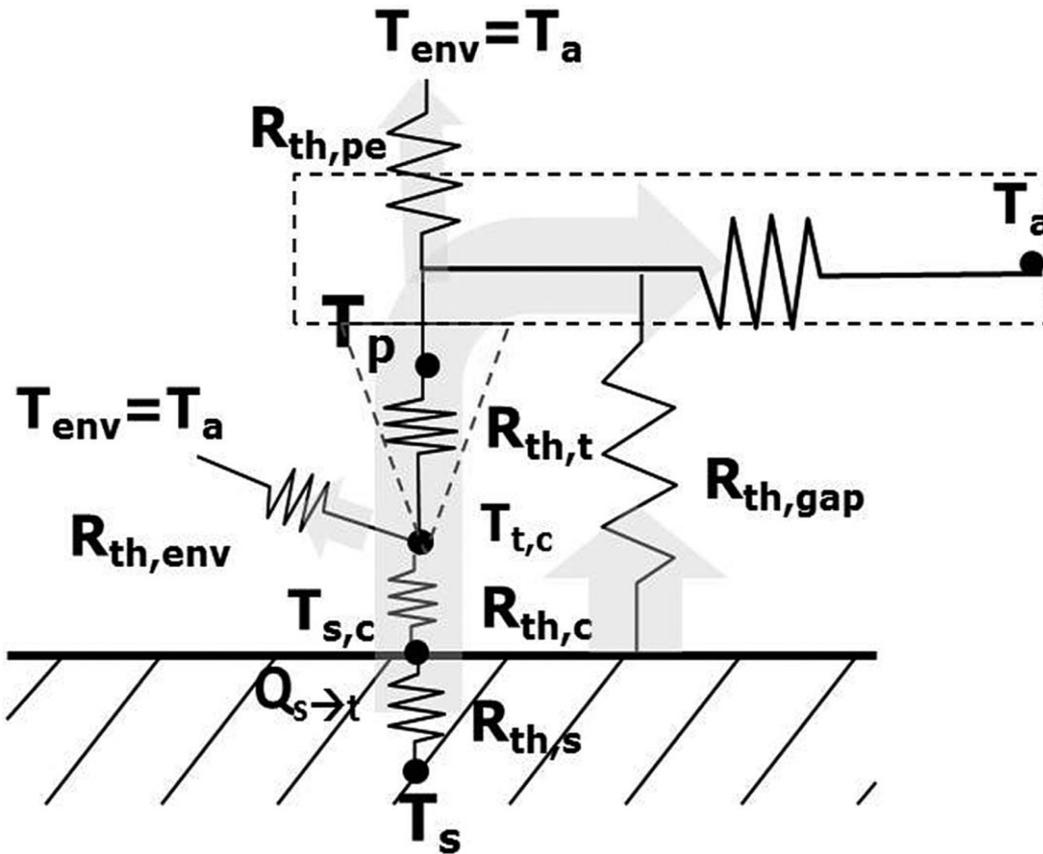
$$\begin{cases} \frac{\partial T}{\partial t} - \alpha \Delta T = \theta(x, y, z, t) \\ T(x, y, z, 0) = T_0(x, y, z) \end{cases}$$



Распределение температуры
в пространстве и во времени

Распространение тепла в
образец

Схема теплового баланса

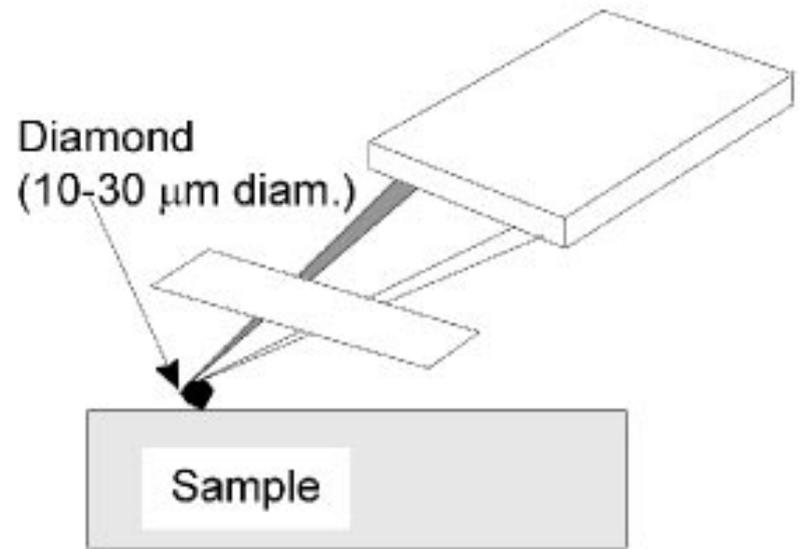
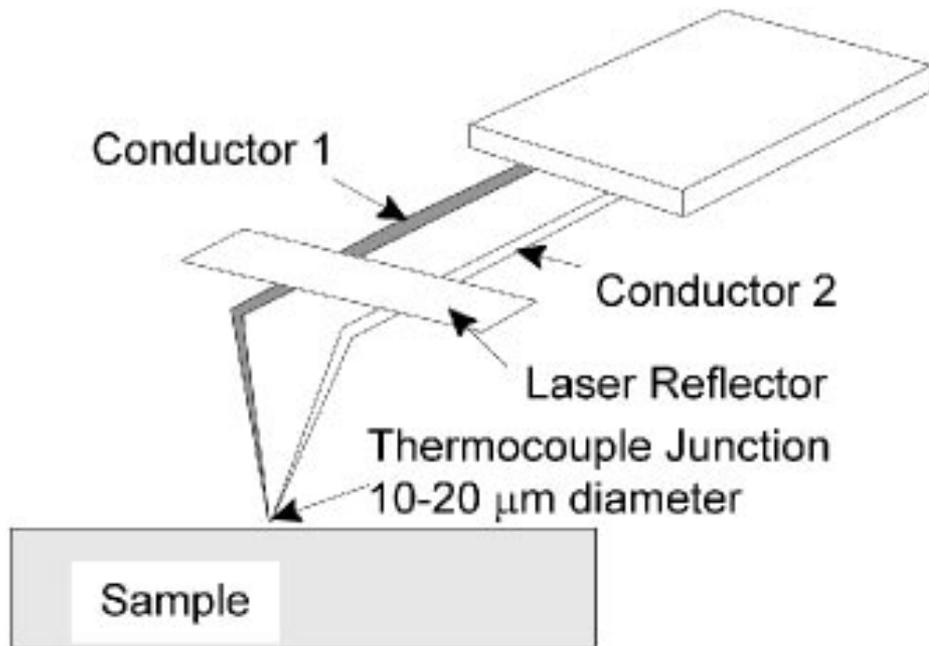


1. Конвекция в газе
2. Излучение
3. Конвекция в жидкости
4. Теплопроводность контакта

Перенос энергии молекулами
окружающей среды
Длина свободного пробега:

$$l_{дсп} = \frac{k_B T}{P \sigma} \sim 0,3 \text{ мкм}$$

Зонд на основе термопары

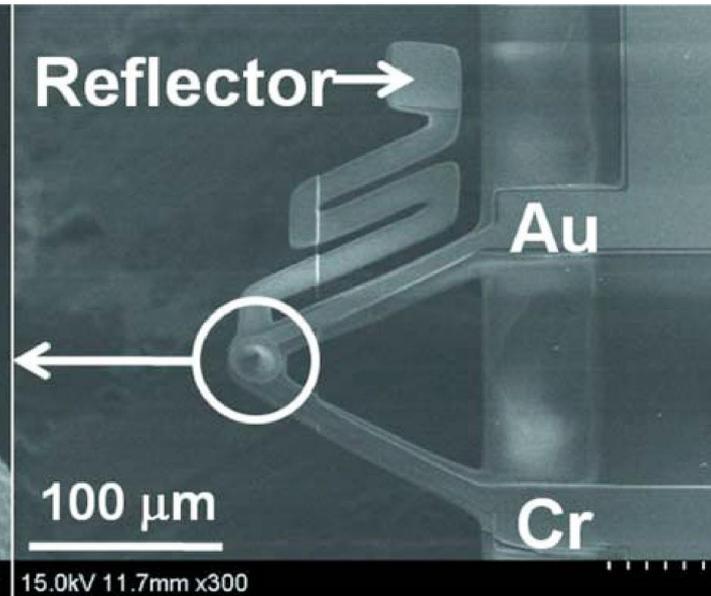
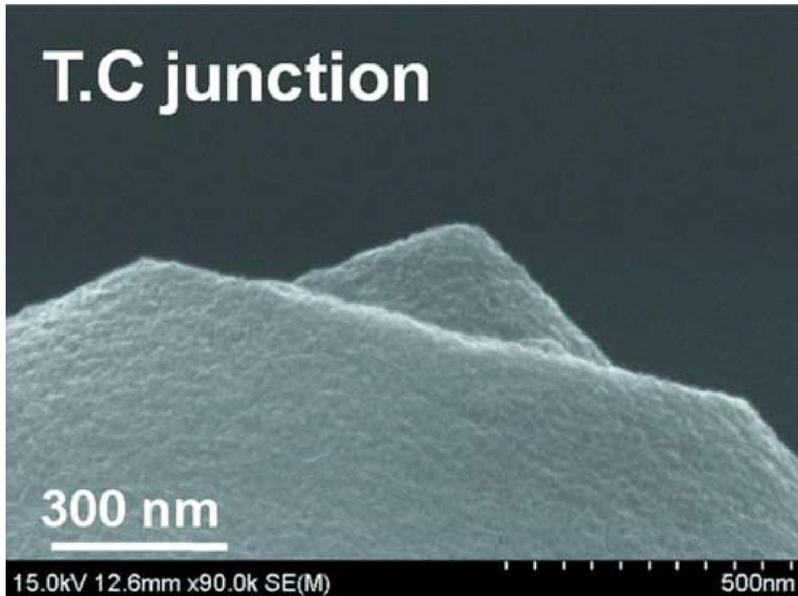
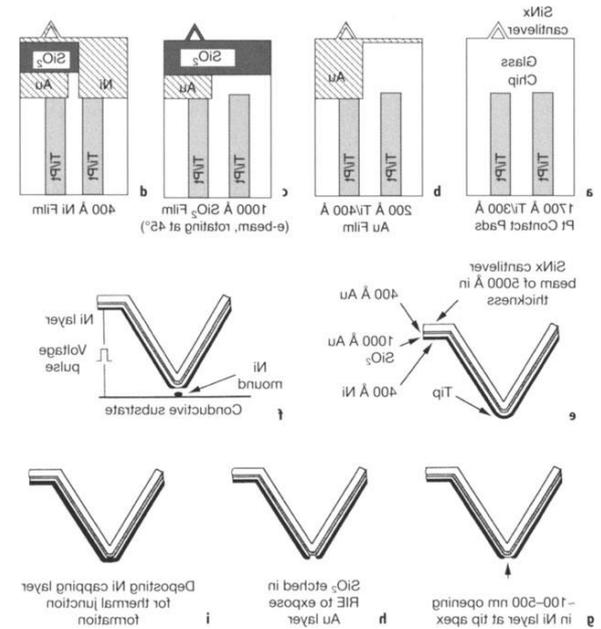
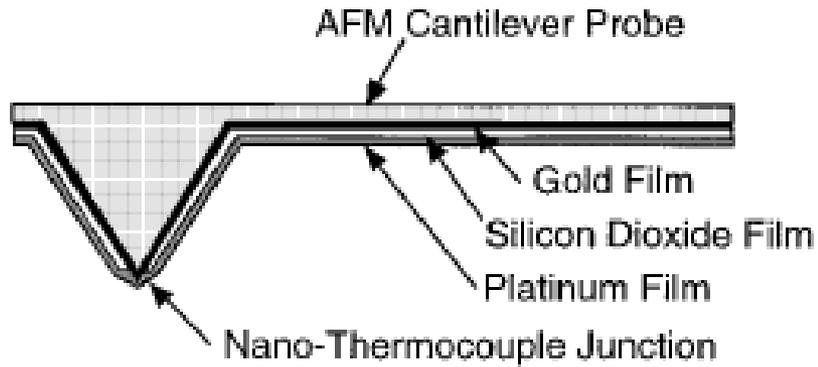


Предел чувствительности термопары

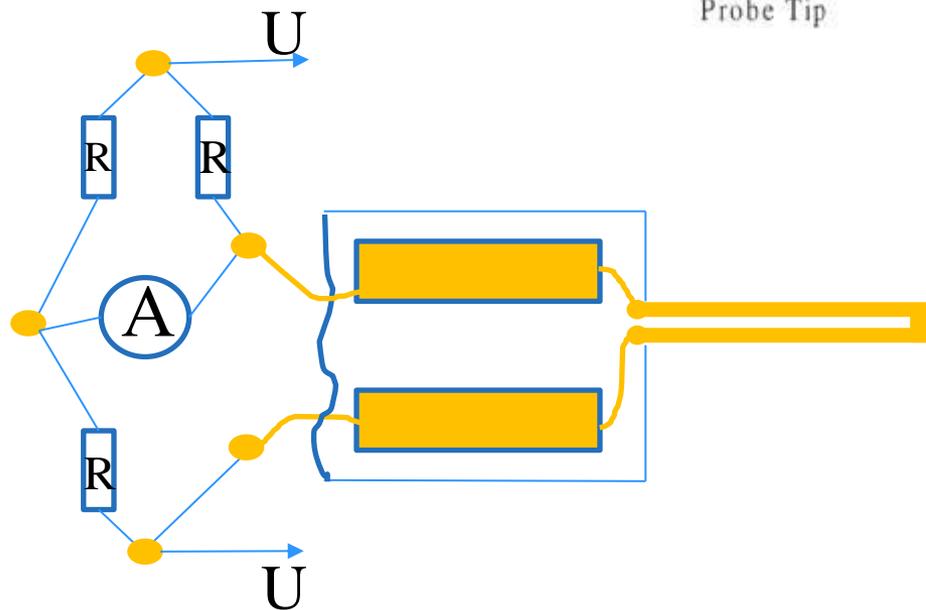
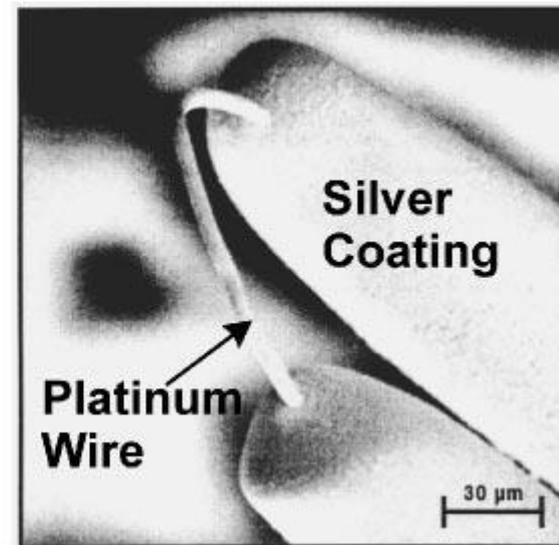
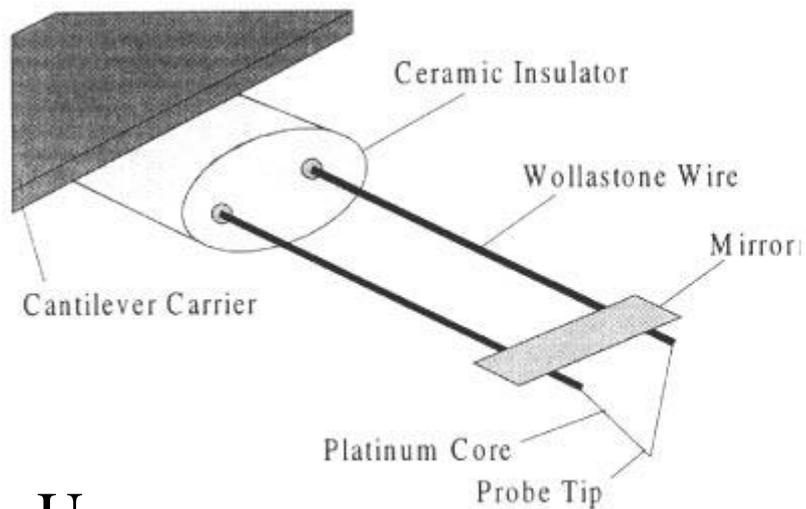
$$\Delta T = \frac{\sqrt{4k_B T R \Delta f}}{S} \sim 10 \text{ мК}$$

$$T_1 - T_2 \sim 100 \text{ мК}$$

Нанотермопара



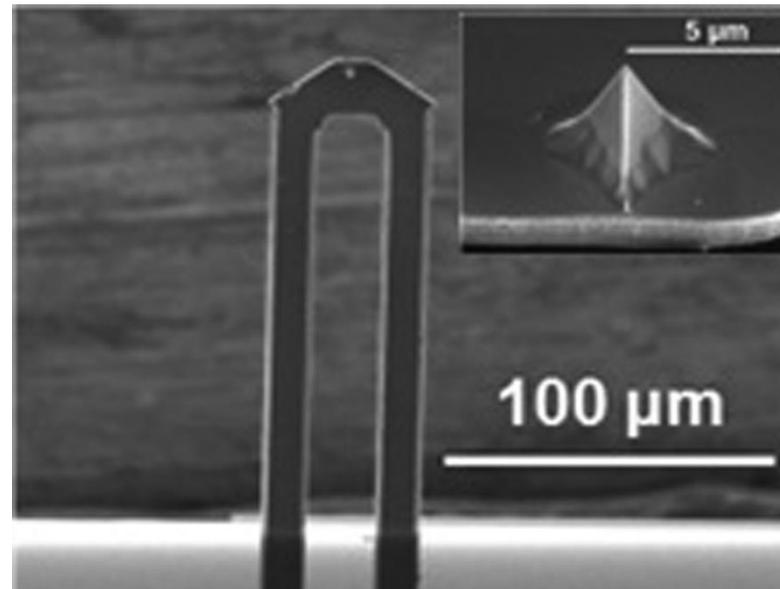
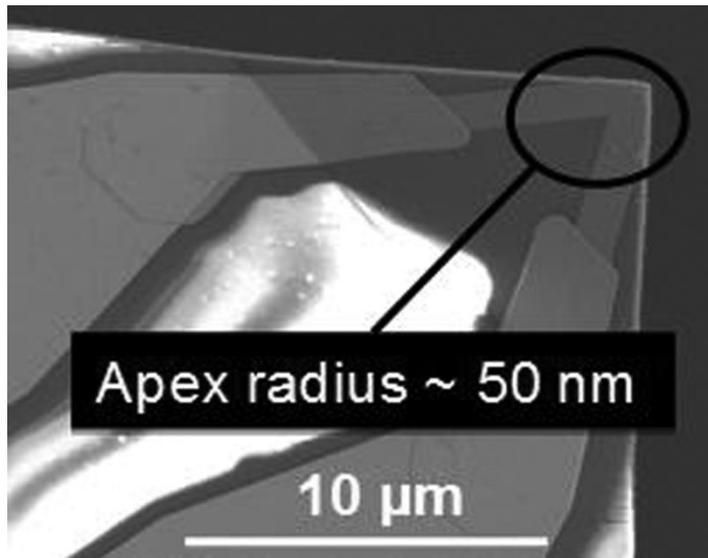
Терморезистор



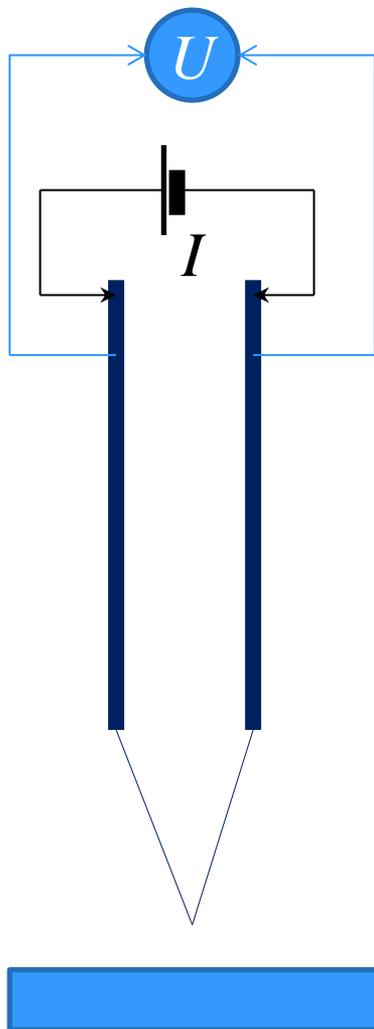
$$R(T) = R_0 (1 + \alpha(T - T_0))$$

Чувствительность до 1 мК

Терморезистивный кантилевер



Активный и пассивный режимы



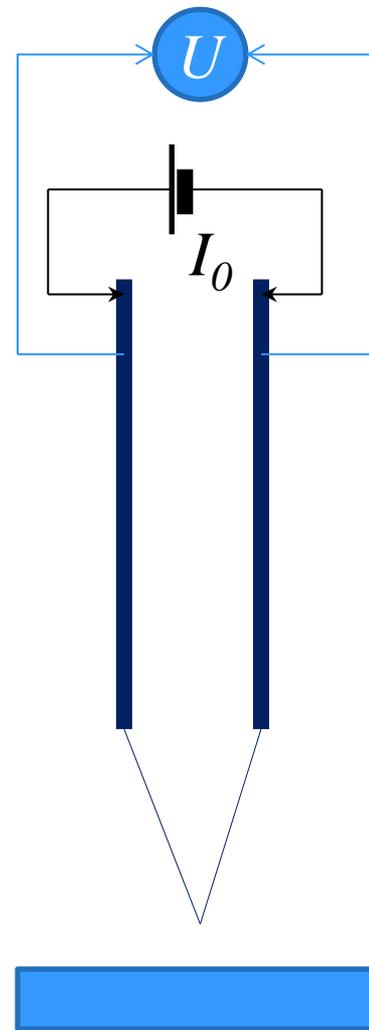
Активный



$$T = \text{const}$$



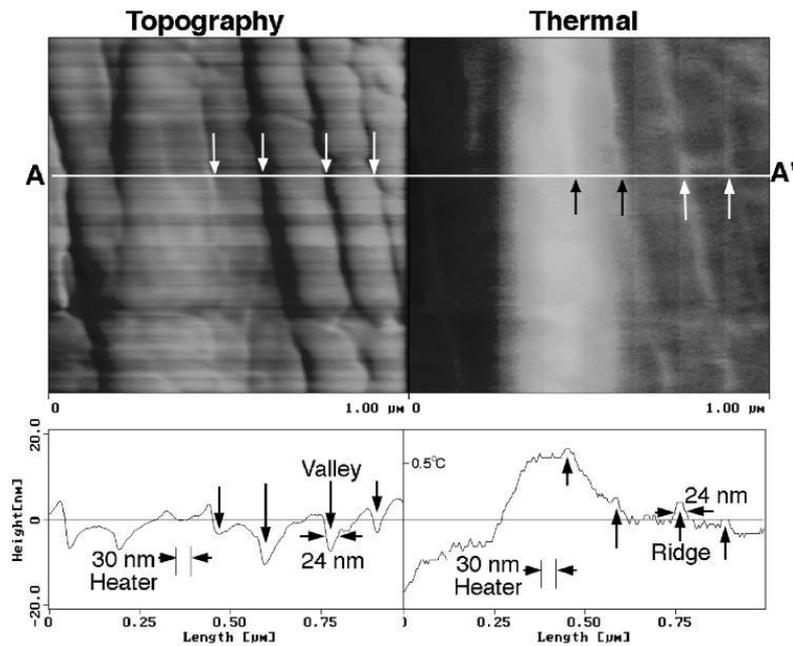
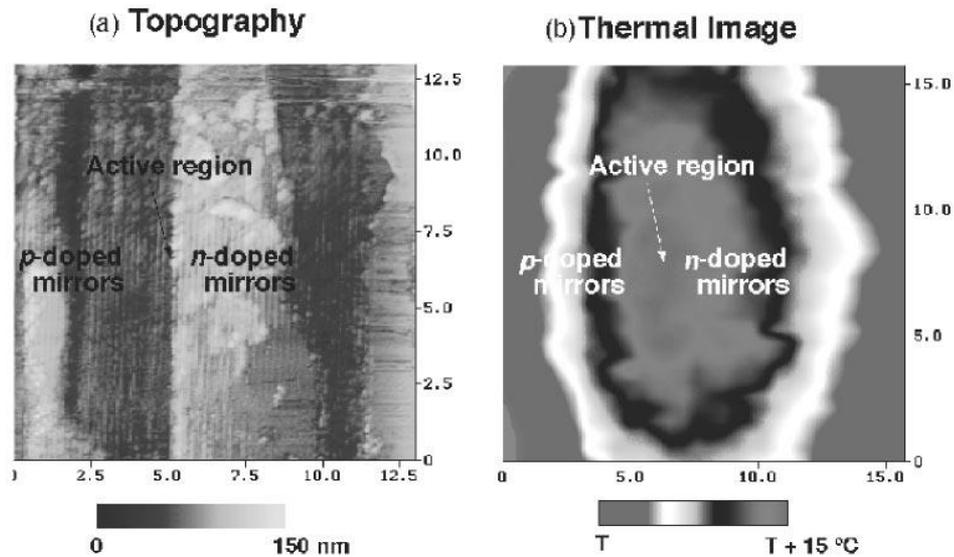
$$I = \text{const}$$



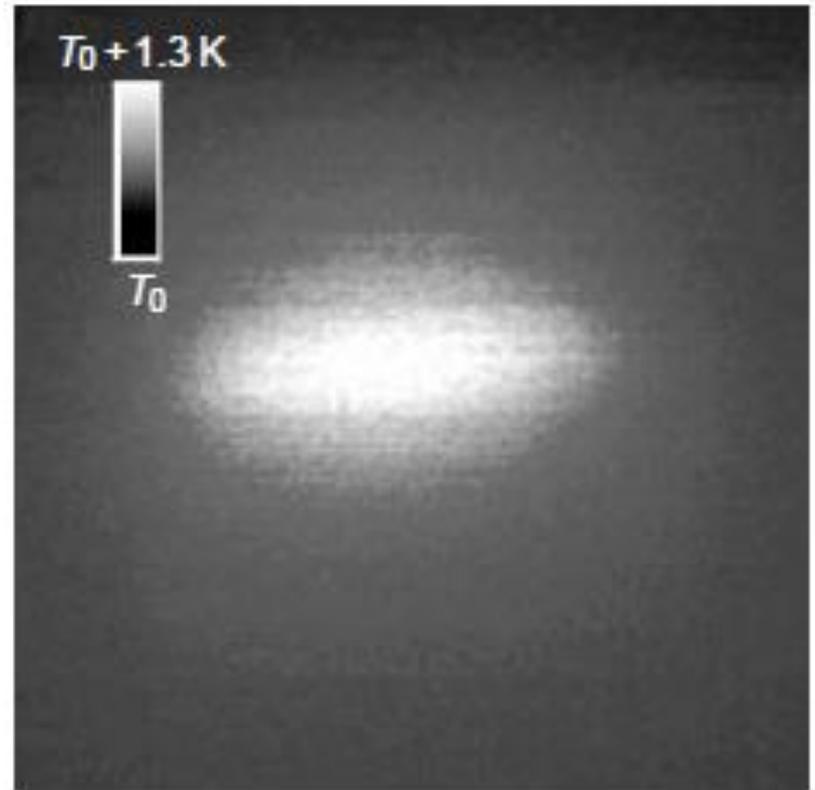
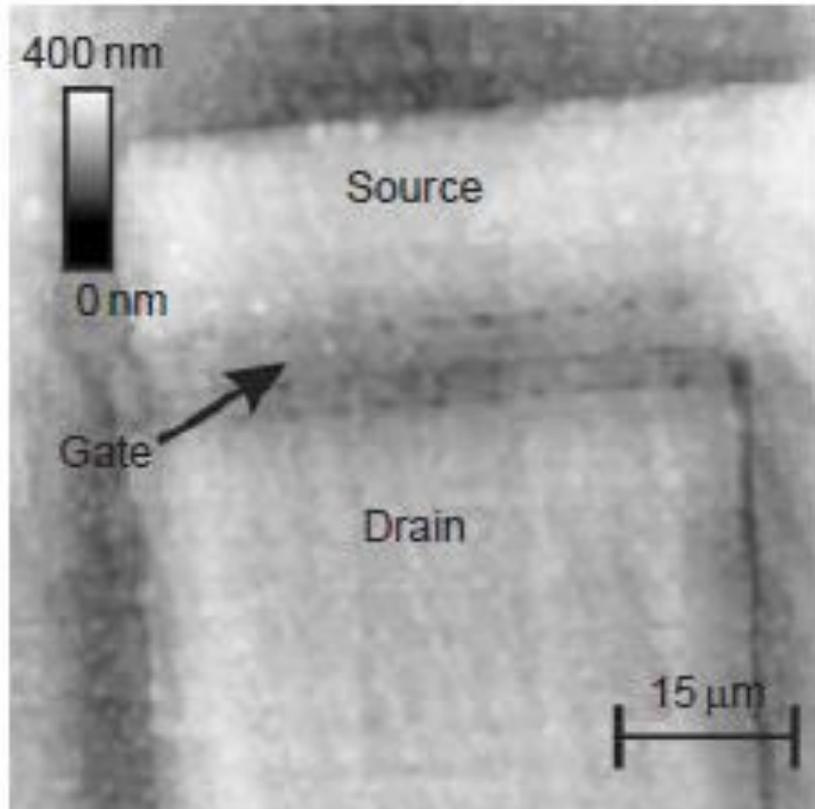
$$I_0 = \text{const}$$

Пассивный

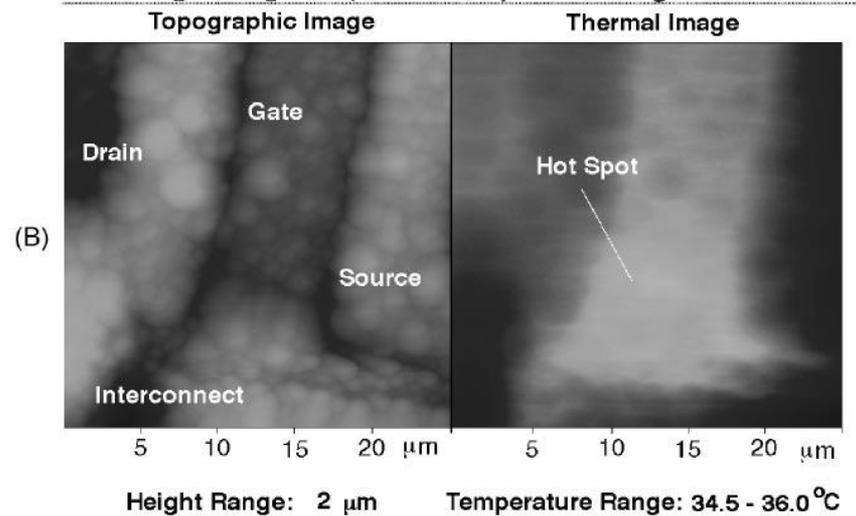
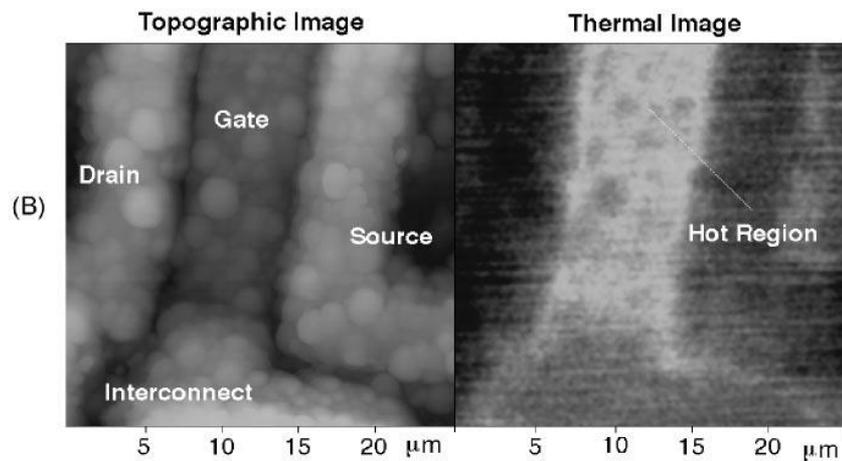
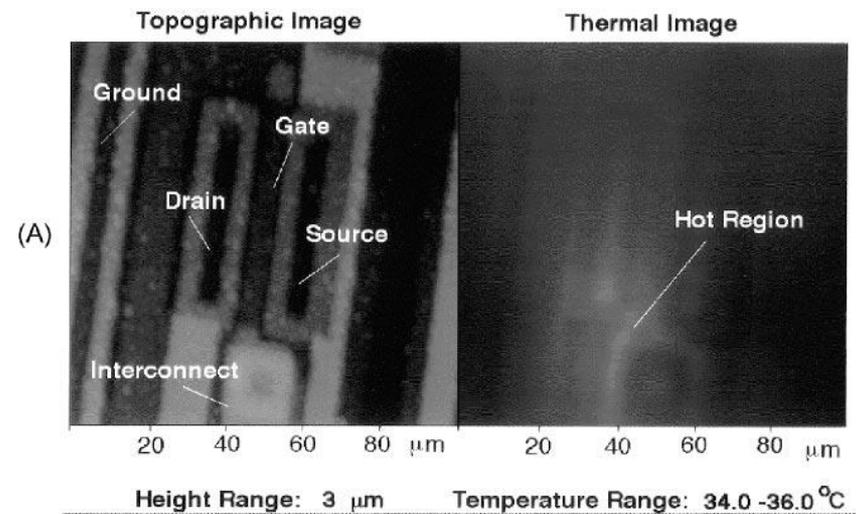
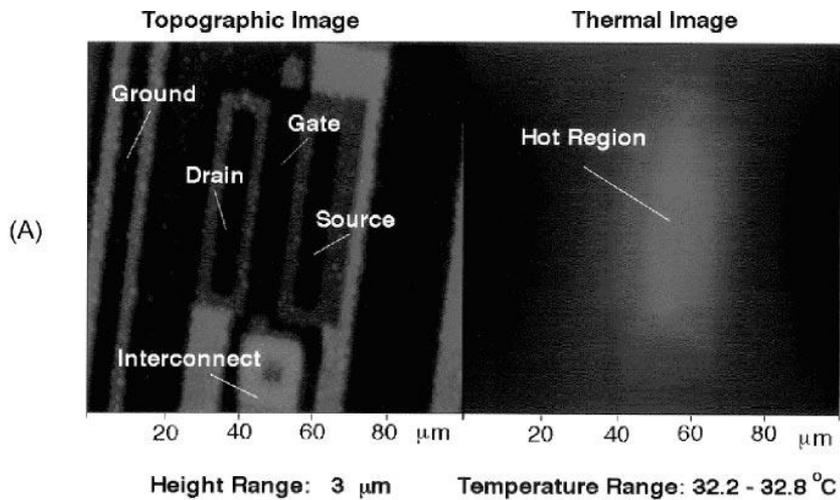
Пространственное разрешение



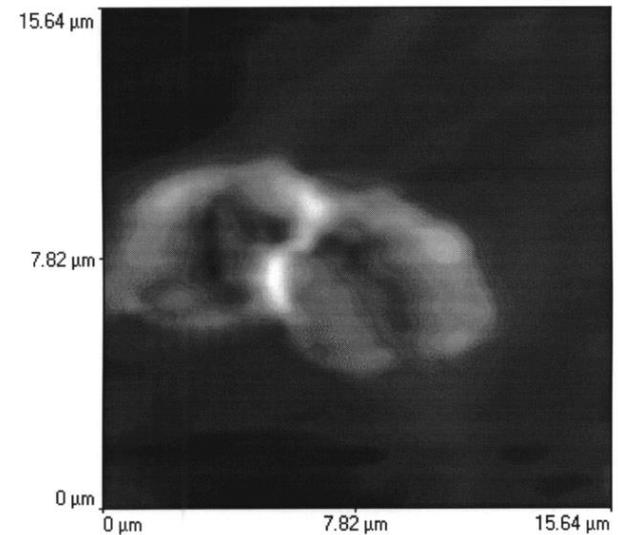
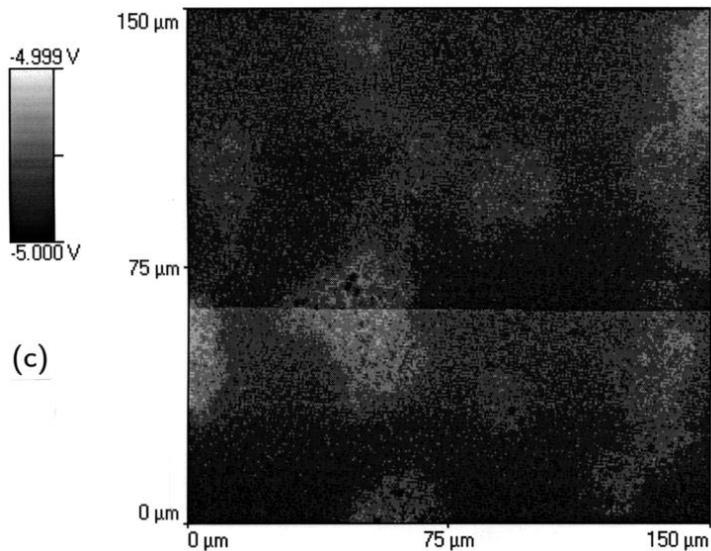
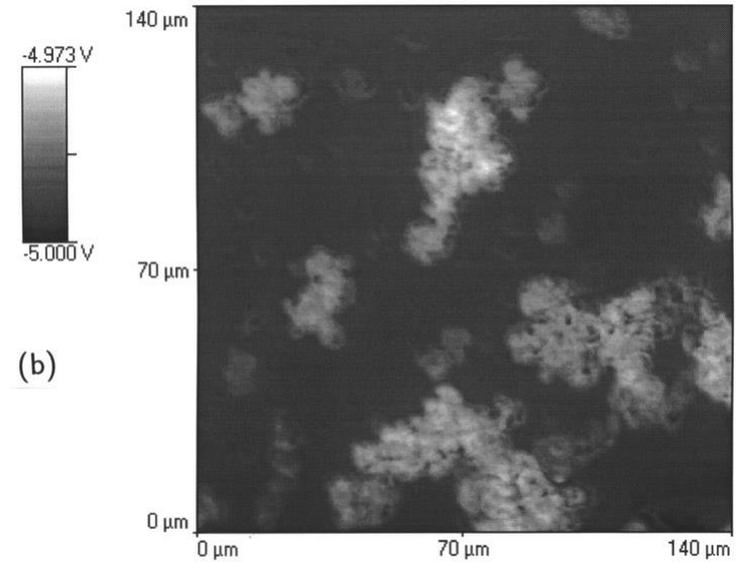
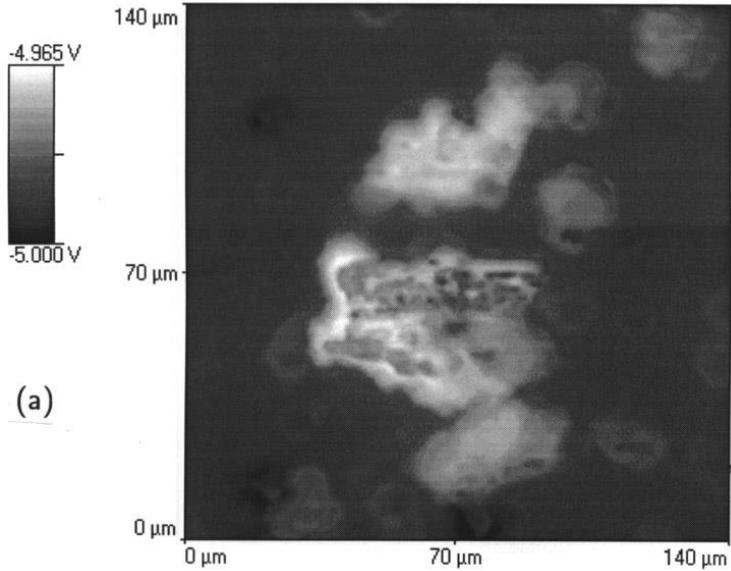
Локальный термический анализ



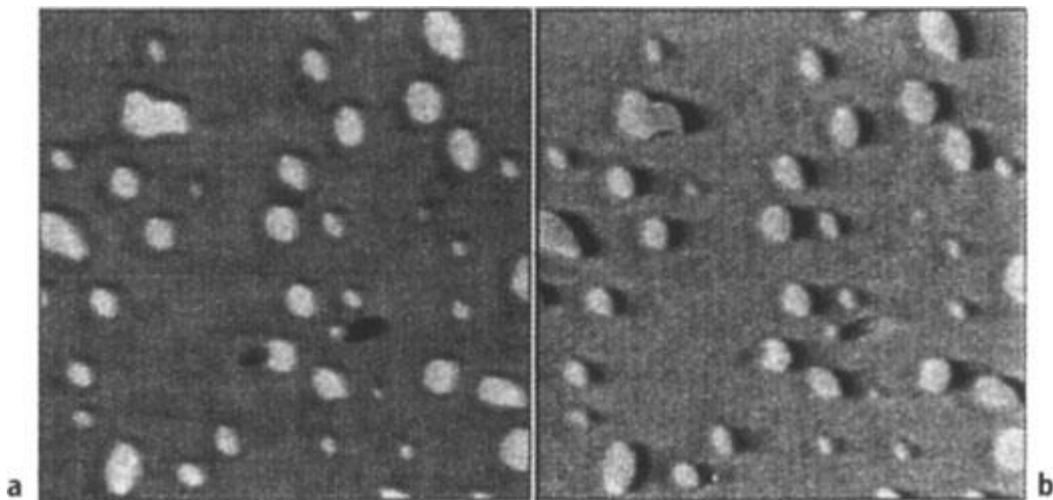
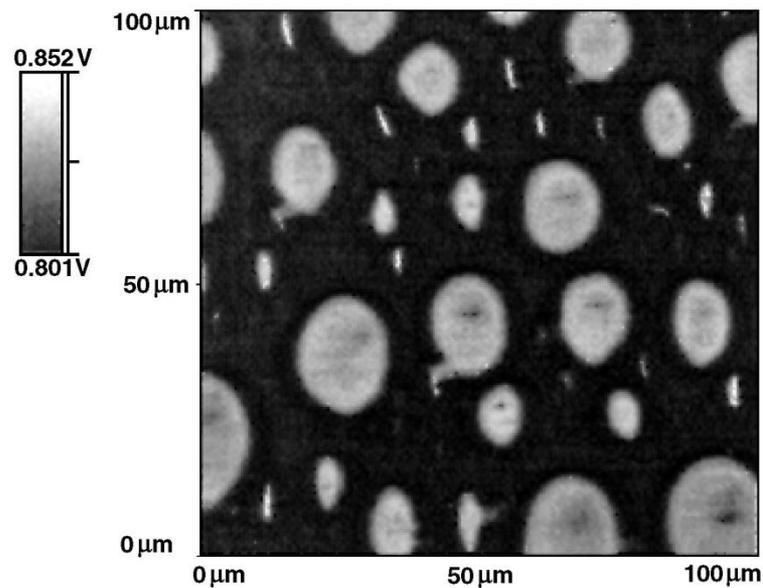
Локальный термический анализ



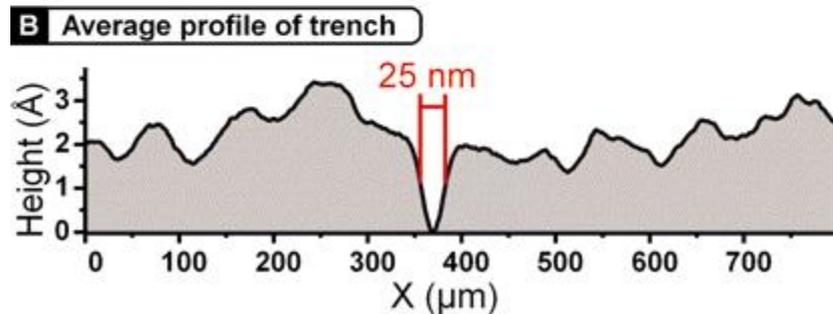
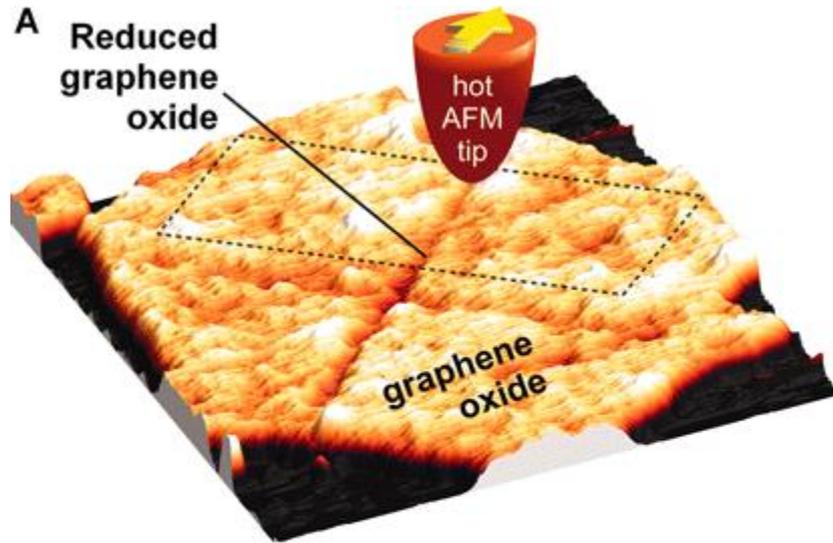
Подповерхностный анализ



Измерение поверхностной теплопроводности.



Применение нагрева зонда



Температура зонда 330°C,
скорость сканирования 2
μм/с

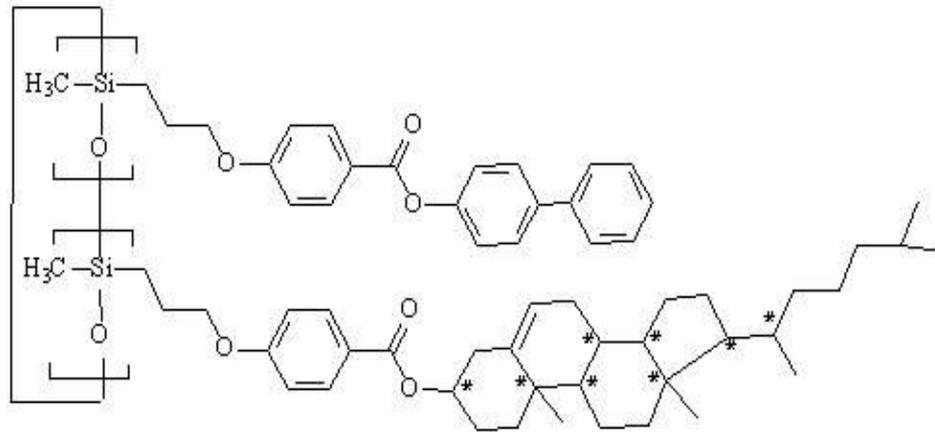
Восстановленные области
имели проводимость на 4
порядка больше, чем
исходный материал

Zh. Wei et al., Science, 328,
2012, 1373

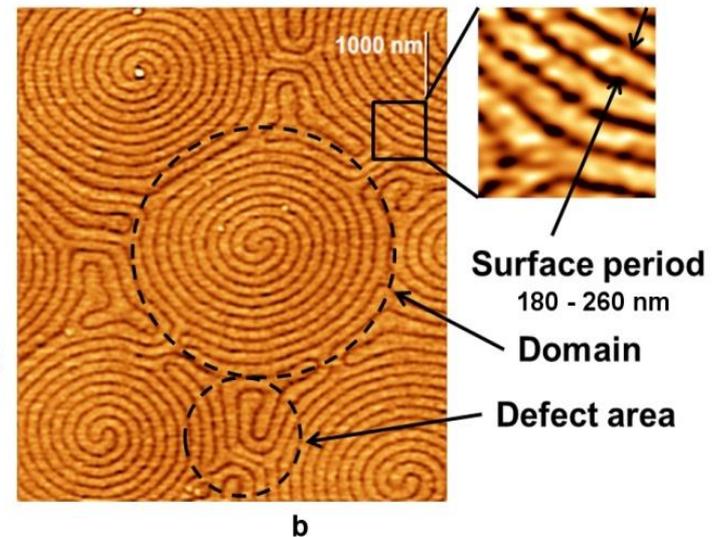
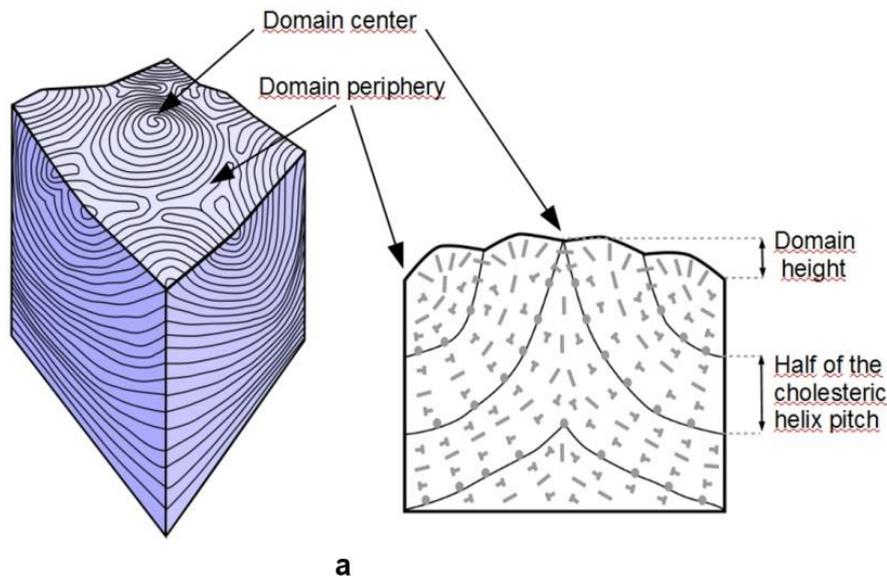
**Создание проводящих каналов путем
восстановления оксида графена**

Микроскопия при нагреве

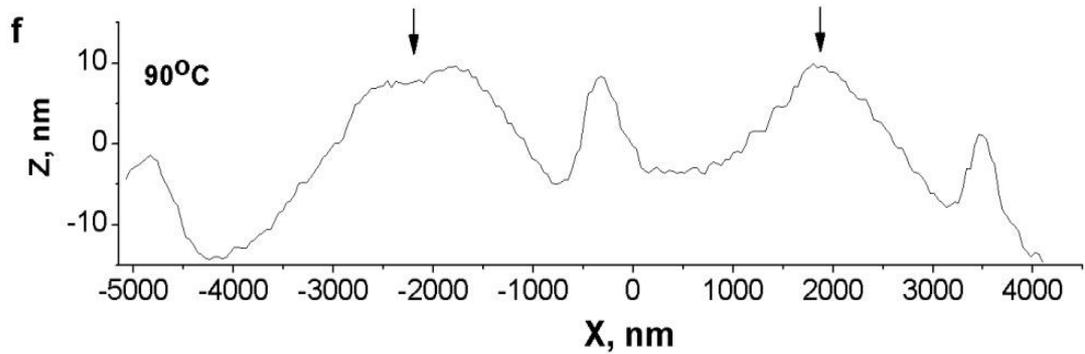
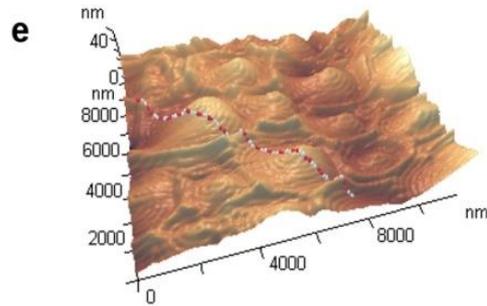
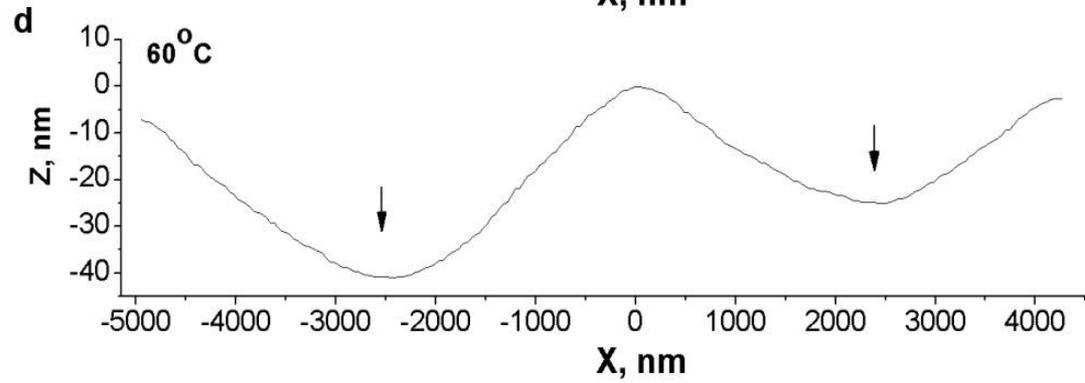
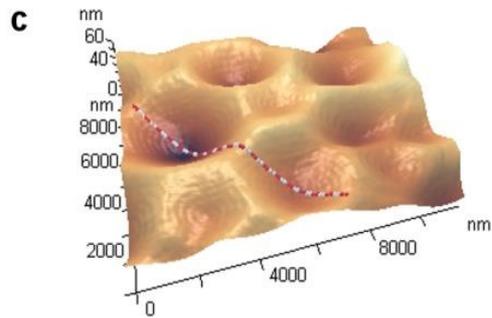
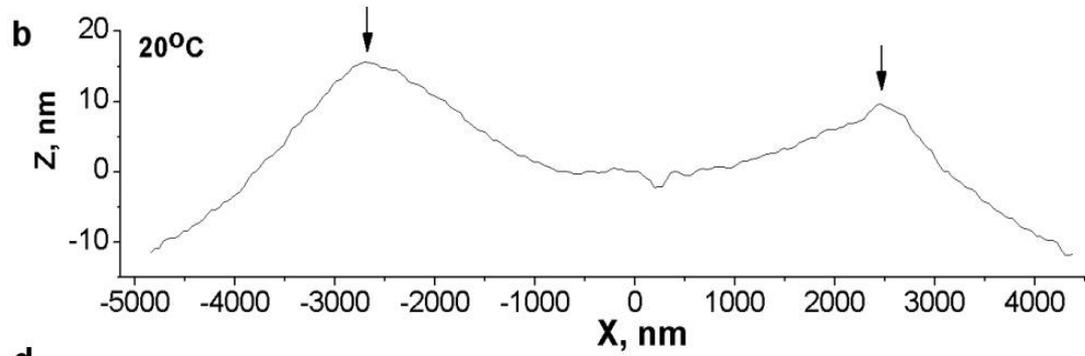
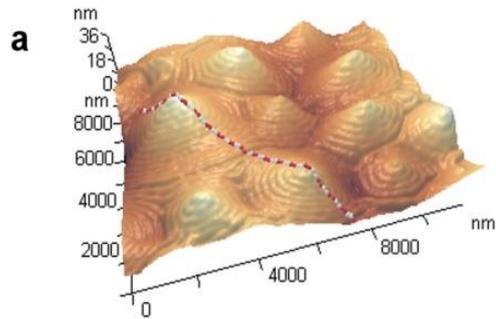
ЖК-полимеры



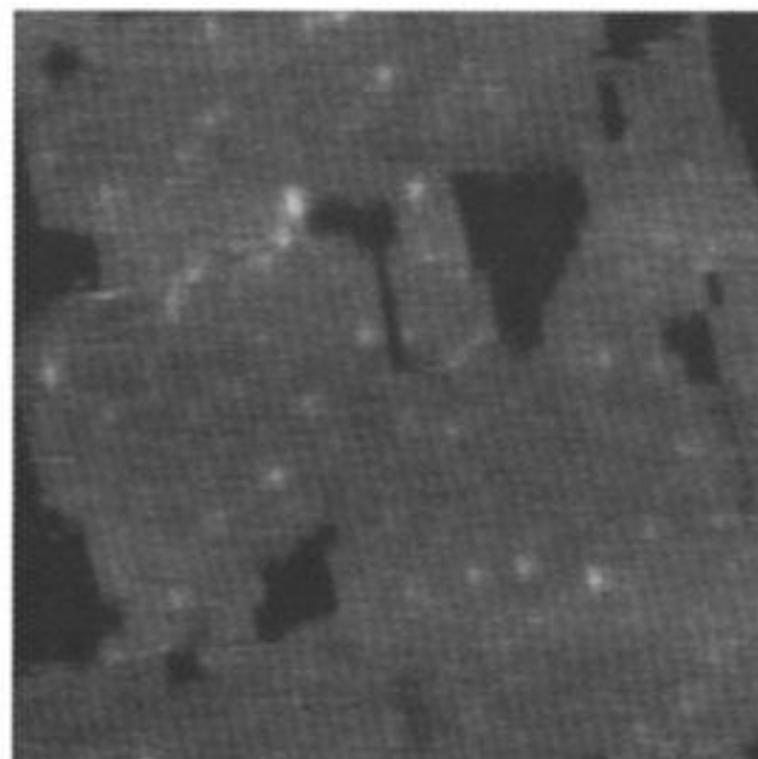
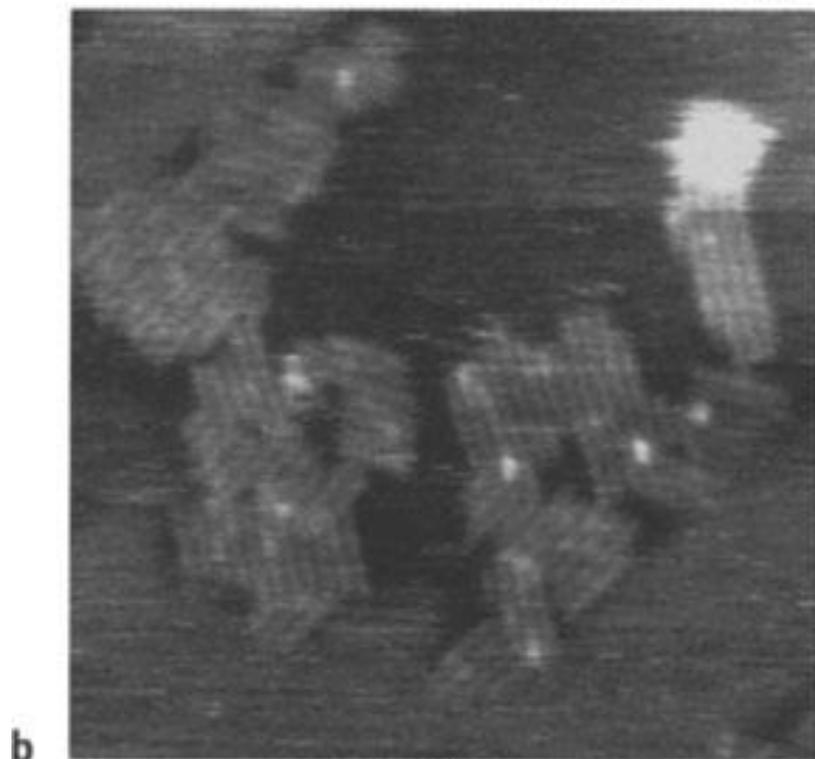
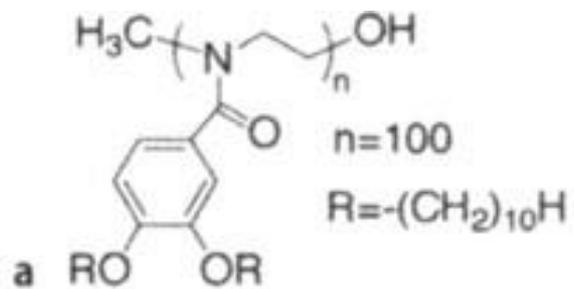
Олигомер
циклосилоксана
SilGreen с
холестерическими
фрагментами



ЖК-полимеры



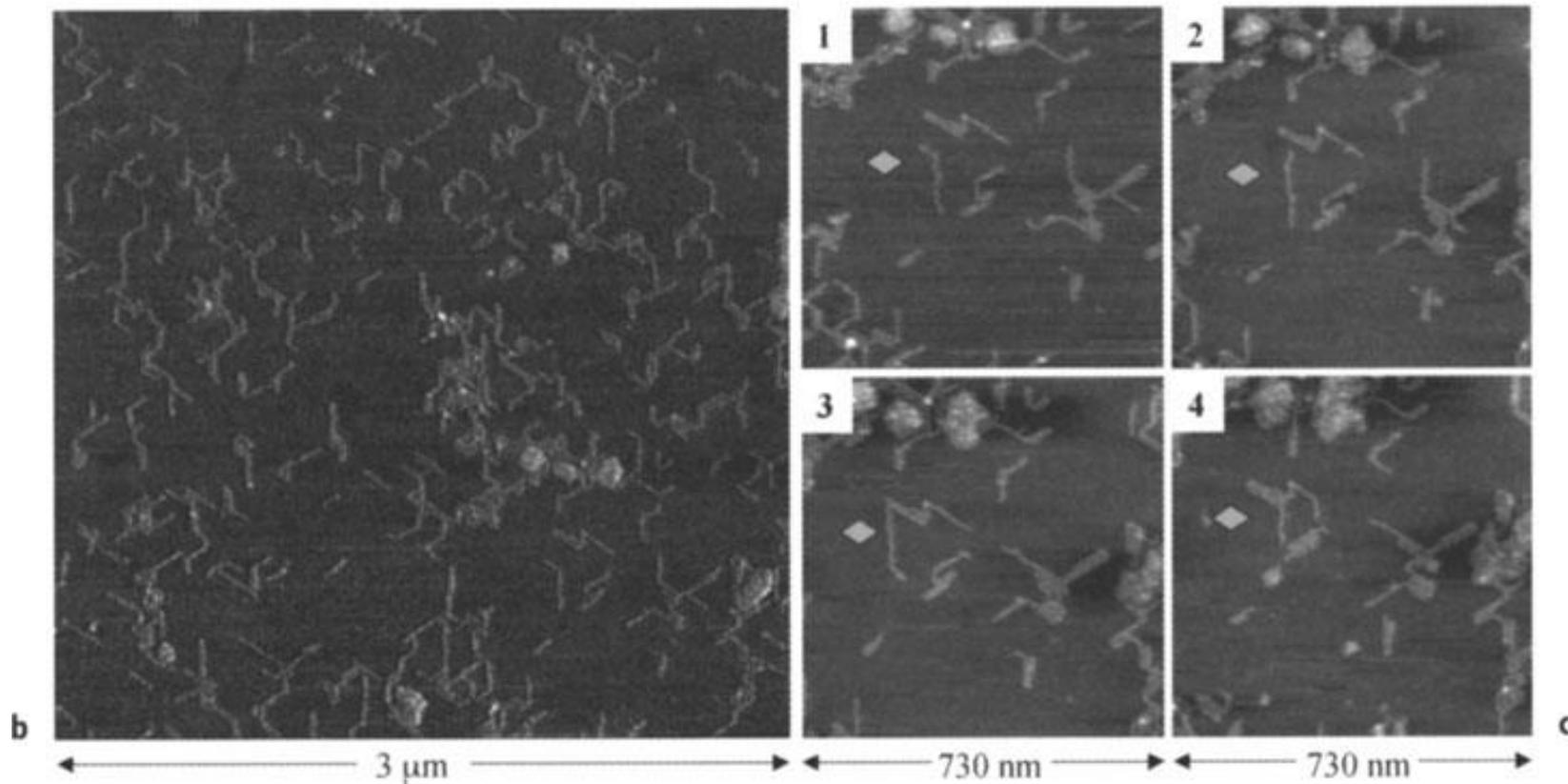
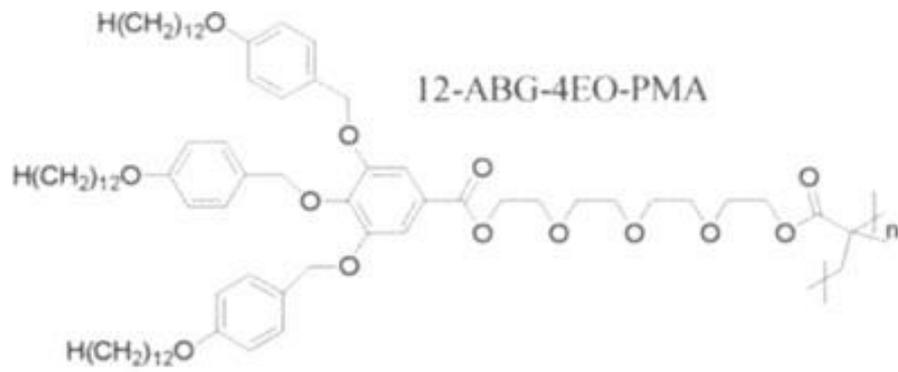
Статика



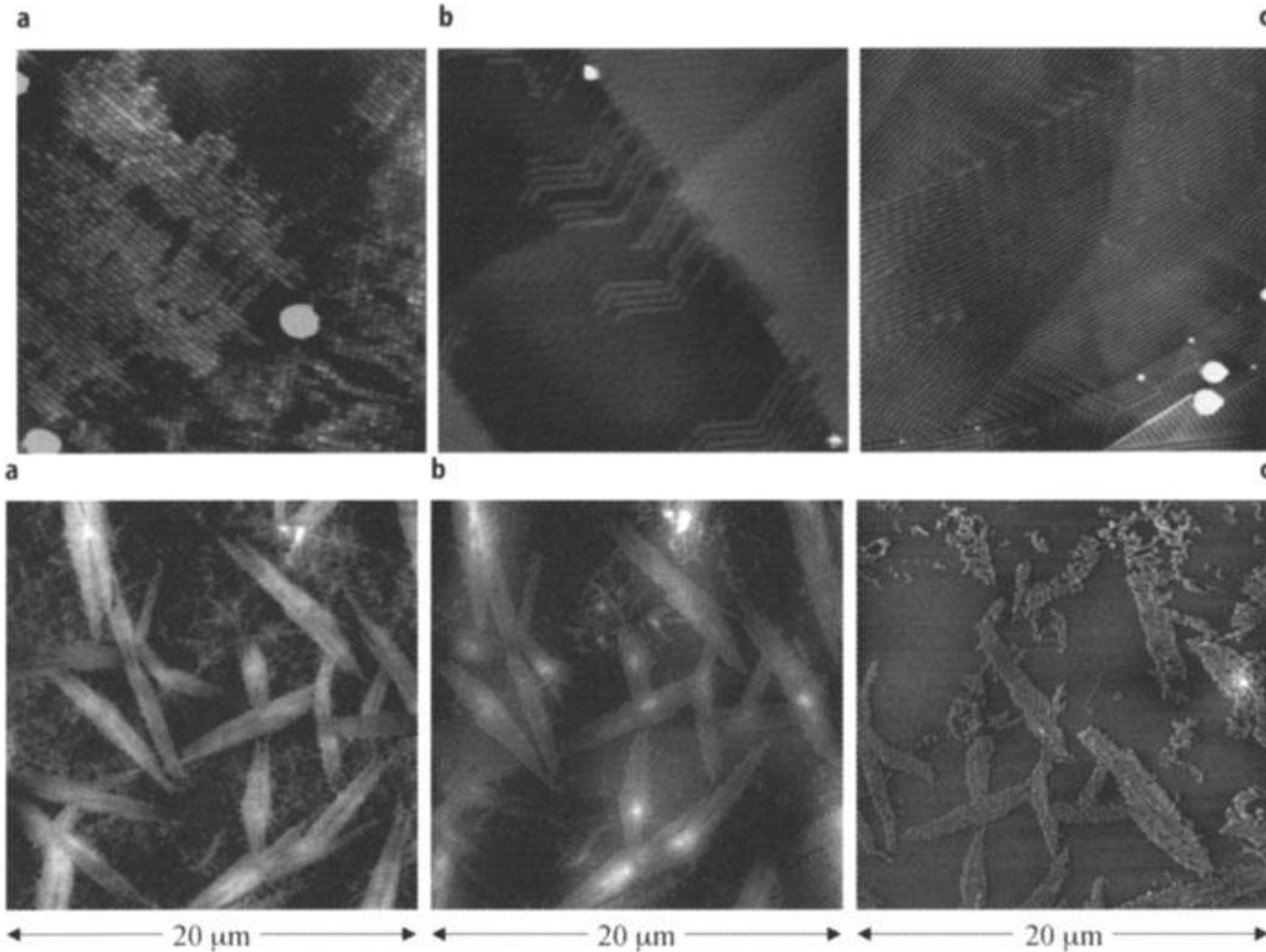
200 nm

200 nm

Динамика

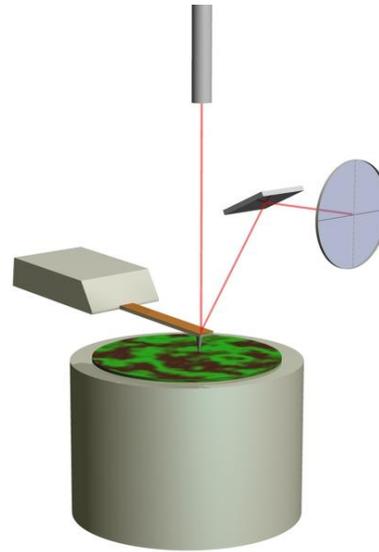


Динамика



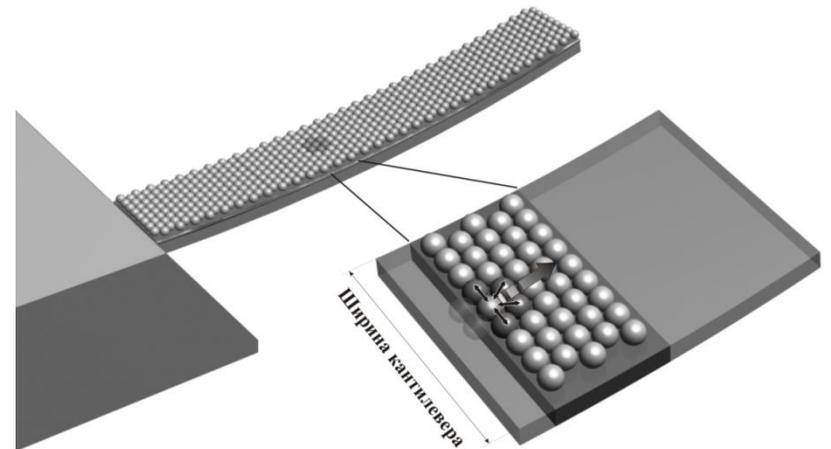
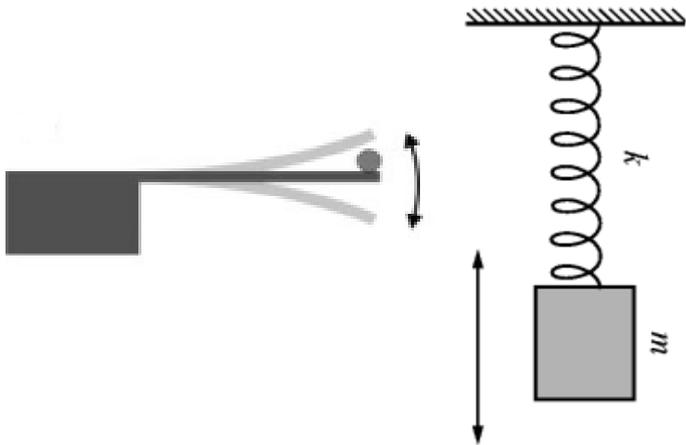
Кантилеверные сенсоры

Микромеханические сенсоры



Динамический режим

Статический режим



↔ Направление сил межмолекулярных взаимодействий
▣➔ Направление результирующей силы

Статический режим

Формула Стоуни

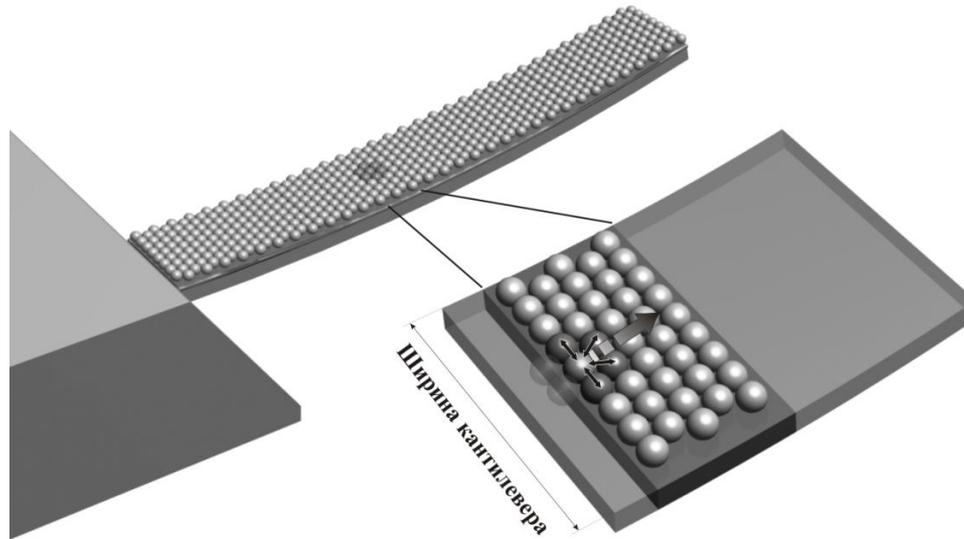
$$\Delta Z \approx 3 \frac{(1-\nu)L^2}{Et^2} \Delta\sigma$$

ν и E – коэффициент Пуассона и модуль Юнга;

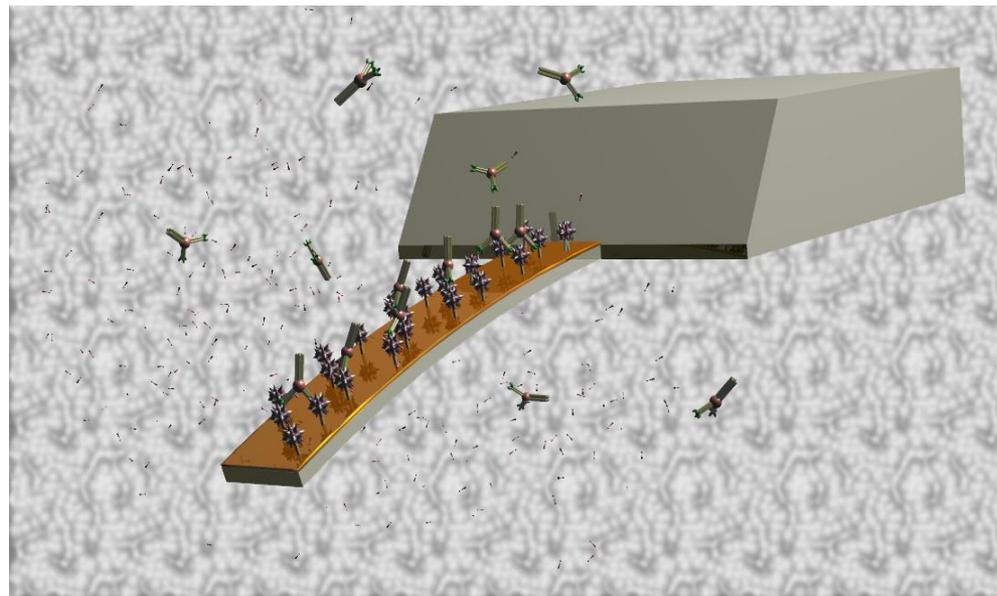
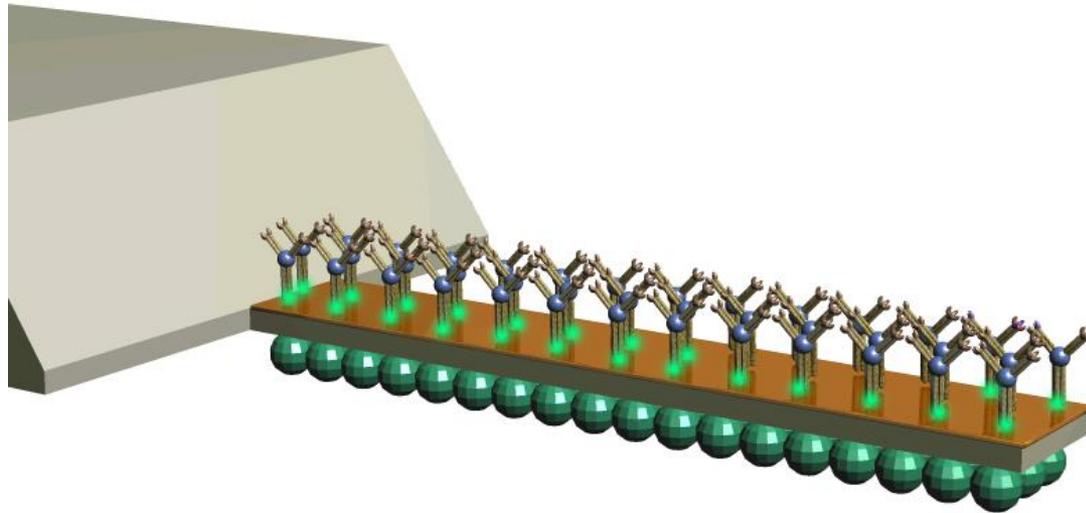
l и t – длина и толщина прямоугольного кантилевера;

$\Delta\sigma$ – поверхностное натяжение;

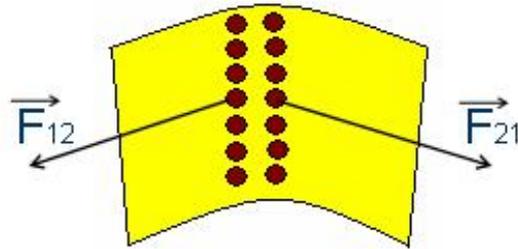
Δz – величина отклонения кантилевера



Химическая модификация

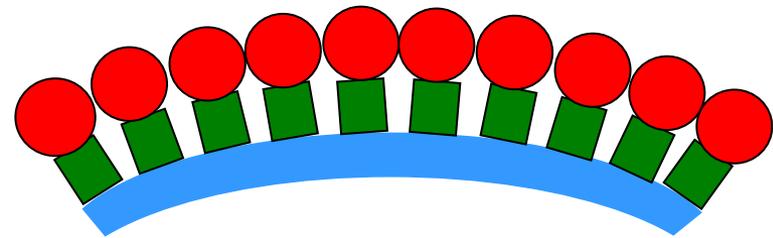
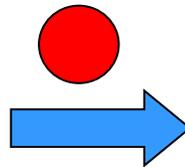
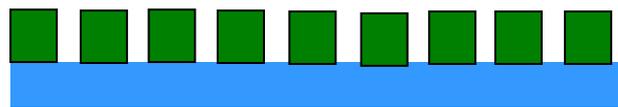


Межмолекулярные взаимодействия в монослое

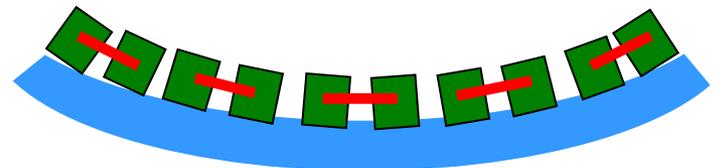
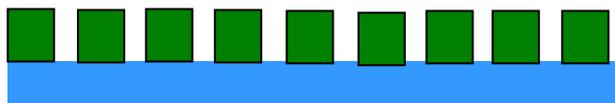


При взаимодействии с анализируемым веществом в слое между молекулами могут возникнуть:

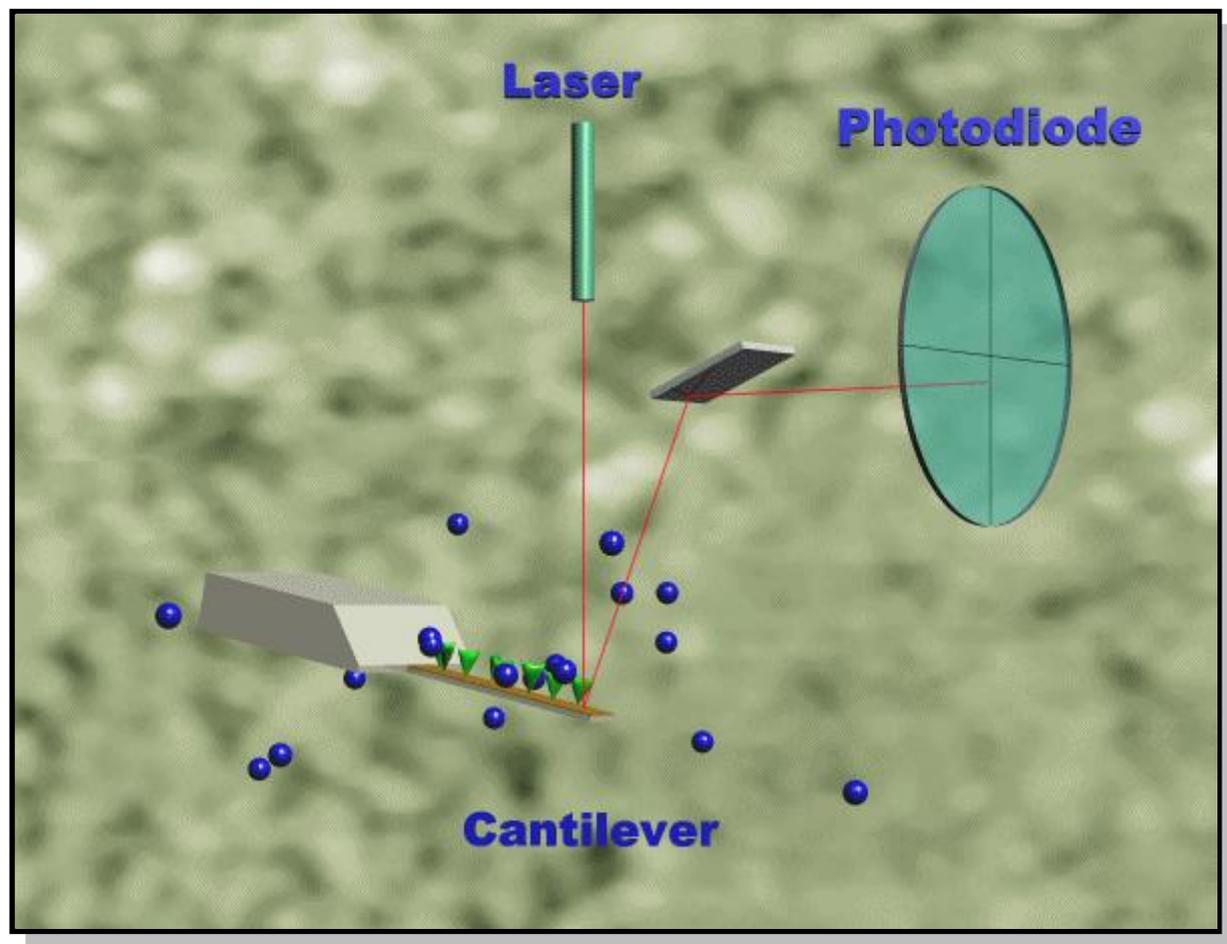
Отталкивание



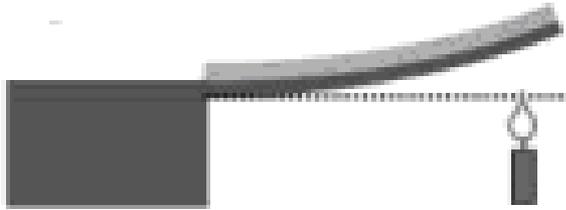
Притяжение



Принцип функционирования кантилеверного сенсора

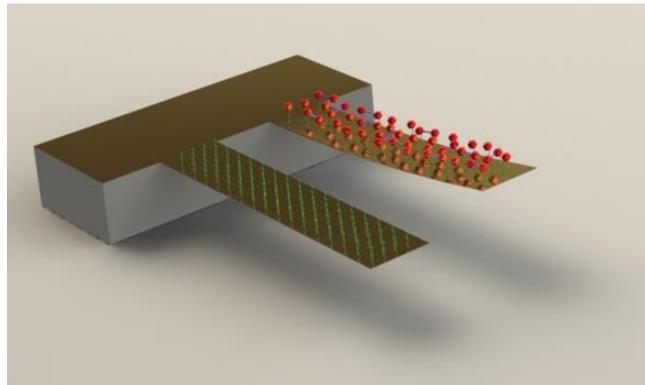


Биметаллический эффект

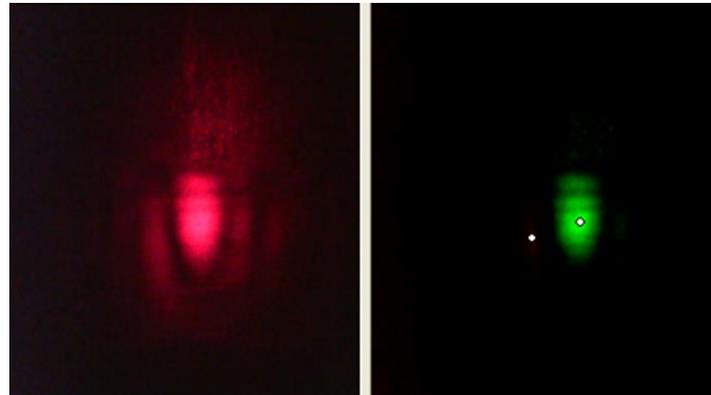
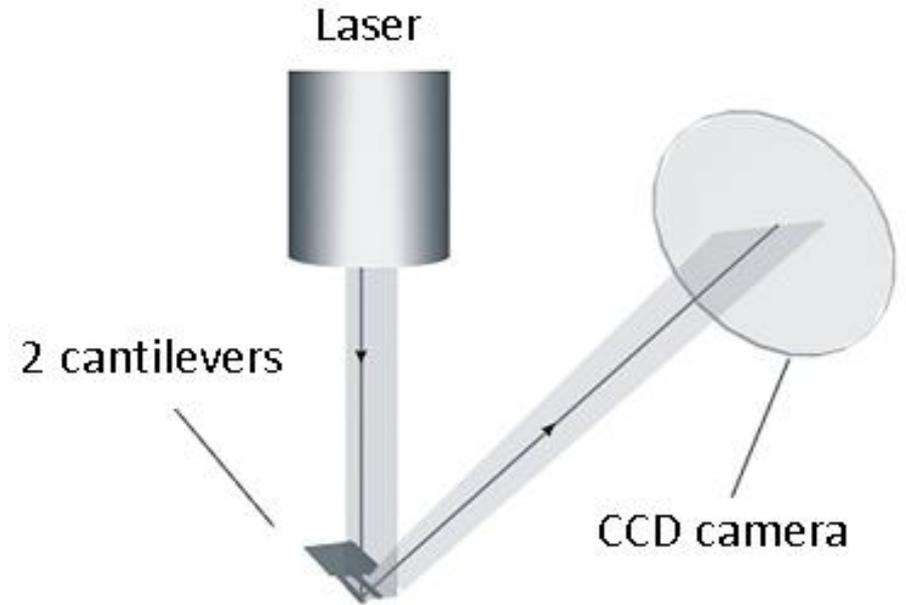


где $\alpha_1, \alpha_2, \lambda_1, \lambda_2, E_1, E_2$ – температурные коэффициенты расширения, теплопроводности и модули Юнга материалов двухслойного сенсора соответственно, t_1 и t_2 – толщины слоев, l и w – длина и ширина кантилевера соответственно, ΔT – изменение температуры.

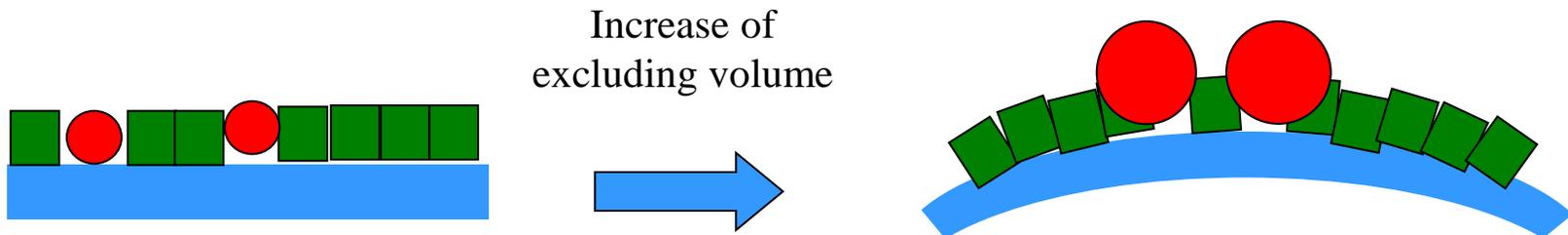
$$\Delta z = \frac{3l^2}{t_1 + t_2} \left[\frac{\left(1 + \frac{t_1}{t_2}\right)^2}{3\left(1 + \frac{t_1}{t_2}\right)^2 + 3\left(1 + \frac{t_1}{t_2} \frac{E_1}{E_2}\right)\left(\frac{t_1^2}{t_2^2} + \frac{t_1}{t_2} \frac{E_2}{E_1}\right)} \right] (\alpha_1 - \alpha_2) \Delta T,$$



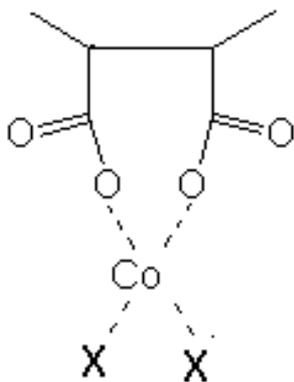
Пример системы для статического режима



Детекция аммиака



$\text{Cl} < \text{NO}_3$ strength of the ligand field



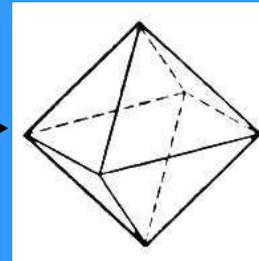
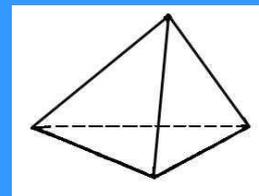
$\text{X} = \text{Cl}, \text{NO}_3$

+

NH_3



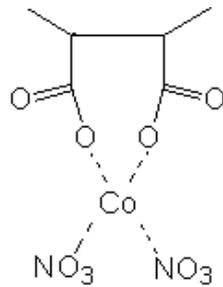
Changing in coordination complex



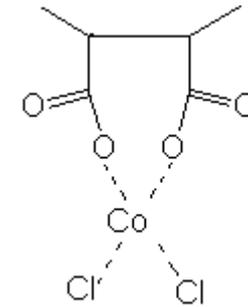
Модификация кантилеверов

Cantilever modified by polymer-metal film

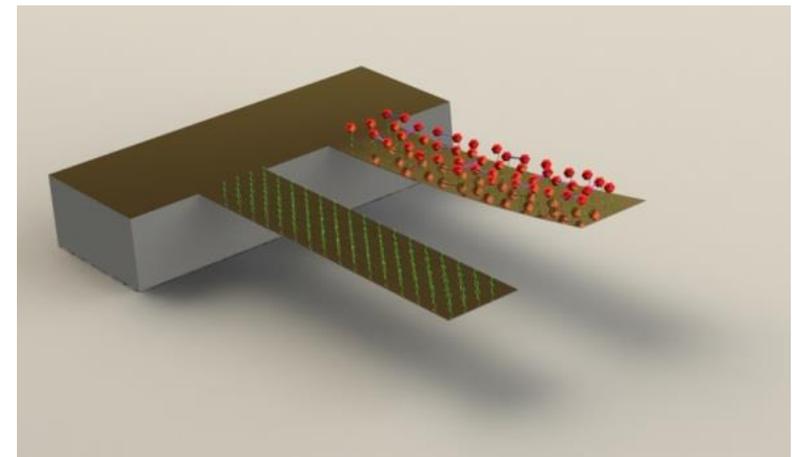
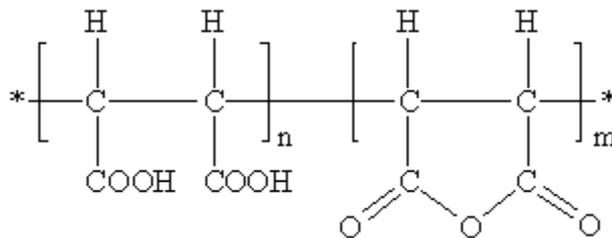
1



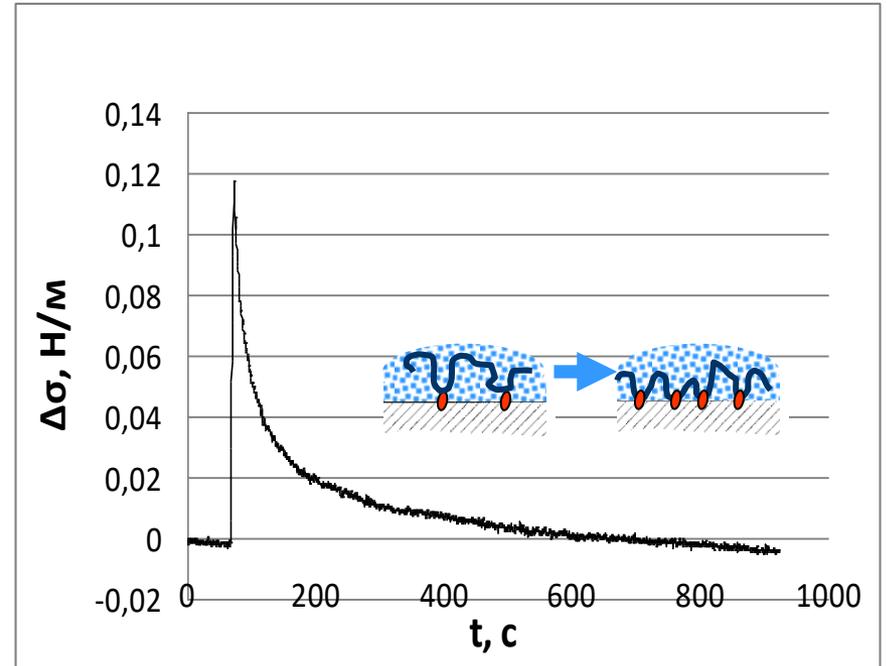
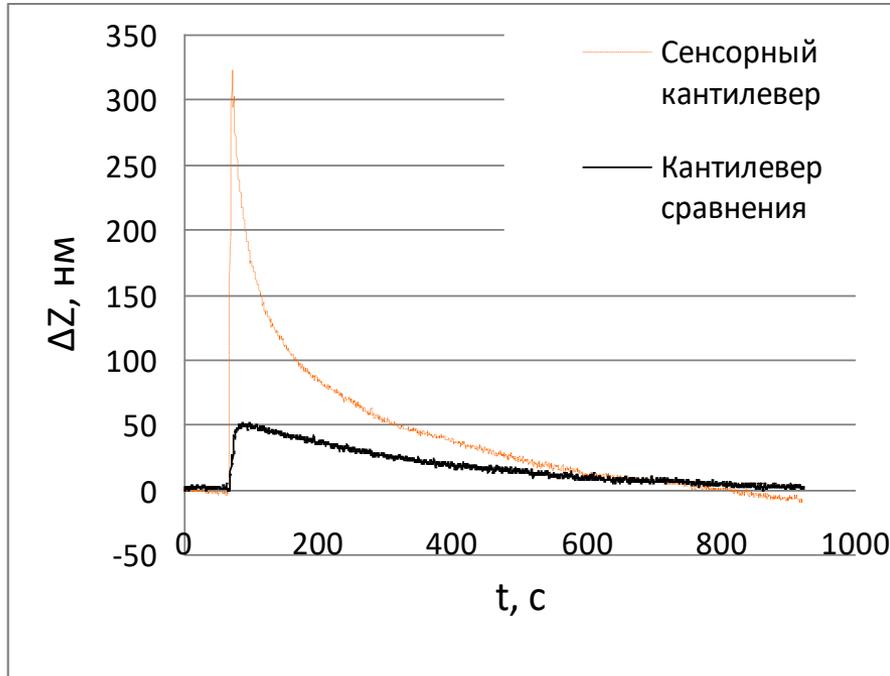
2



Reference cantilever



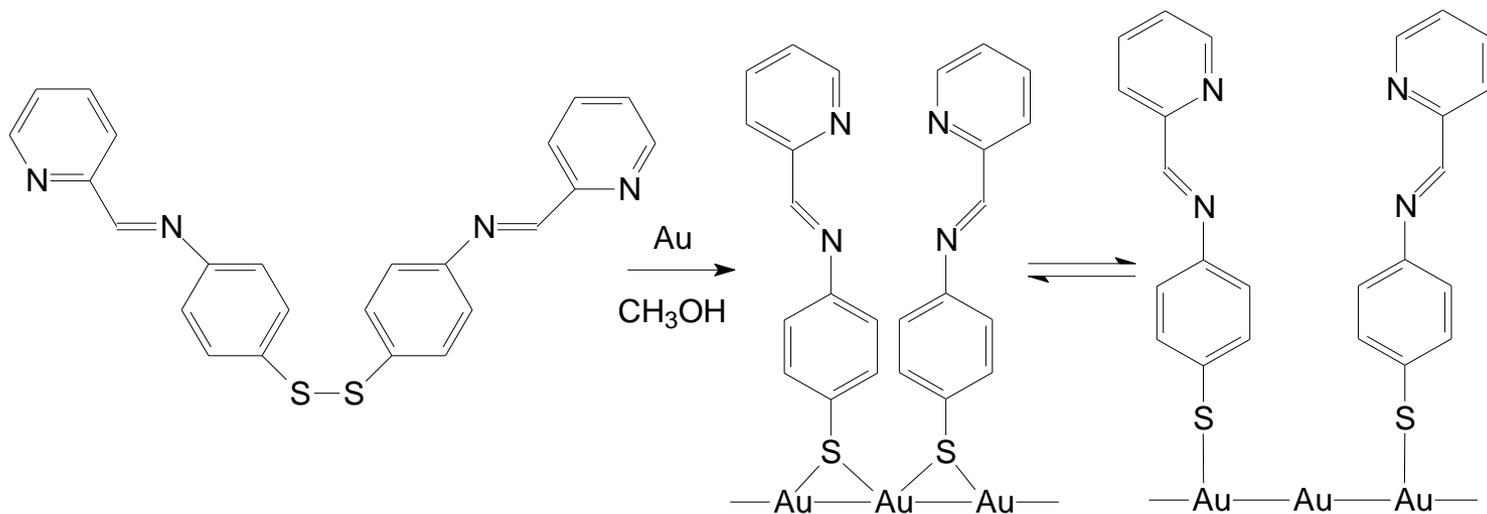
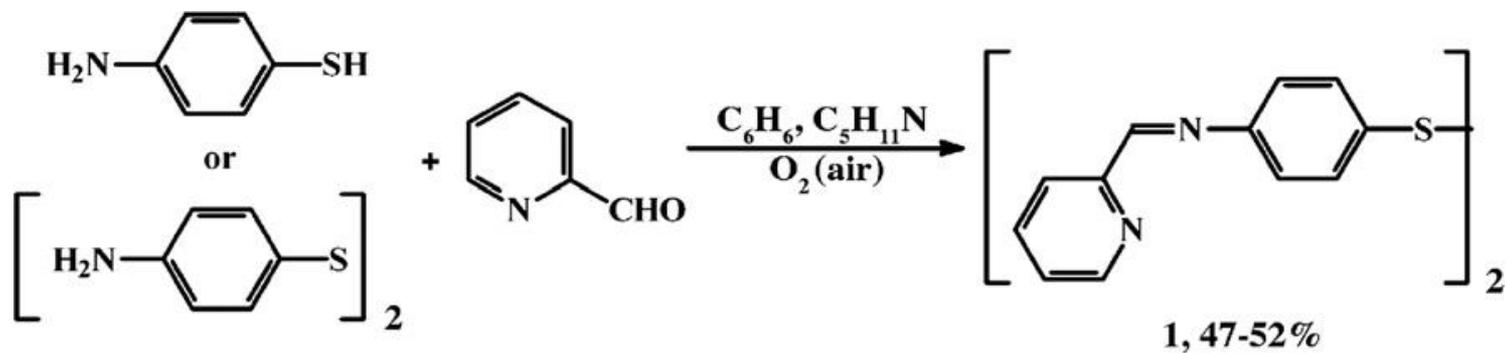
Детекция аммиака



$$\Delta\sigma = 0,12 \pm 0,01 \text{ N/m}$$

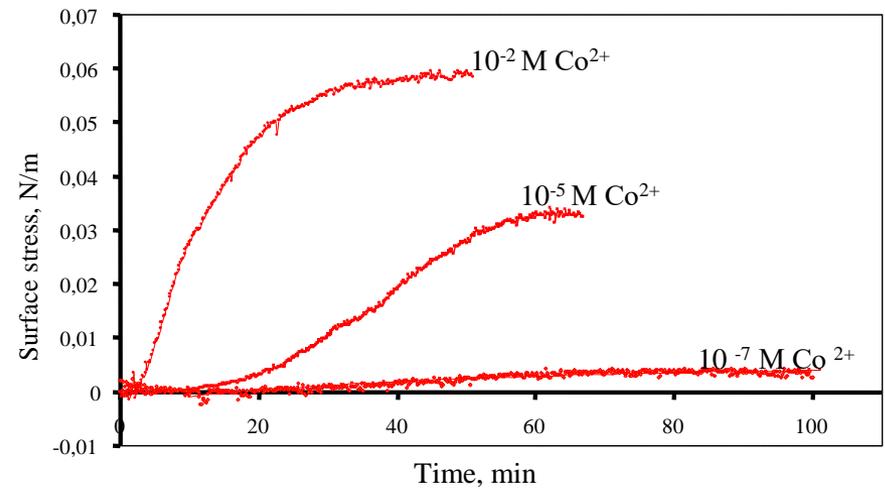
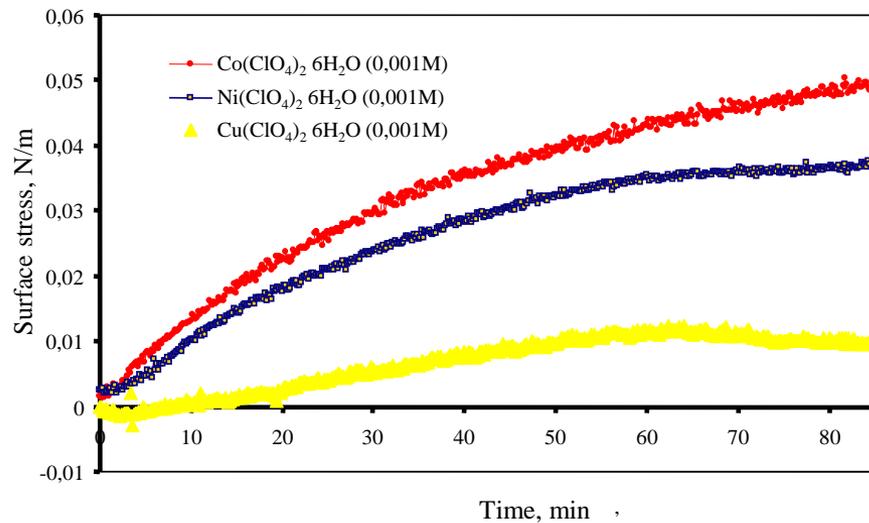
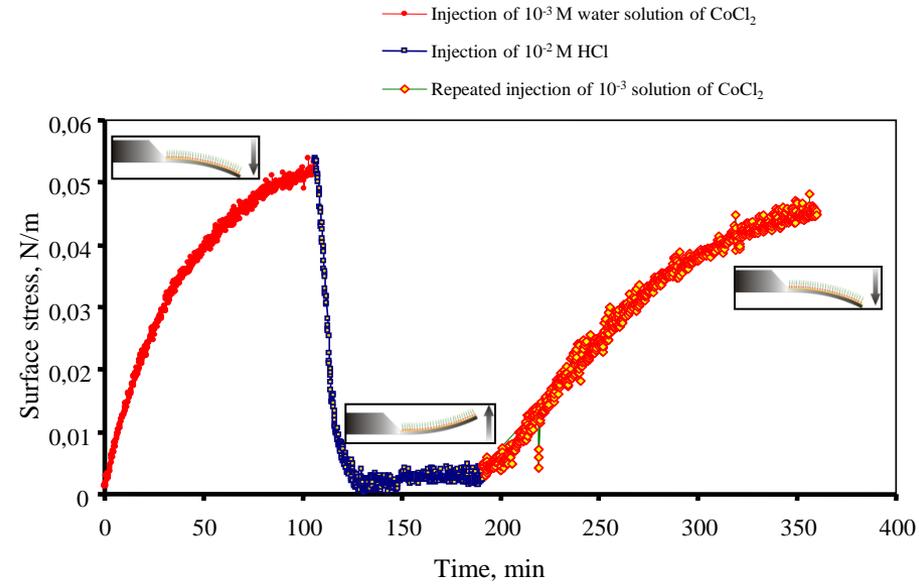
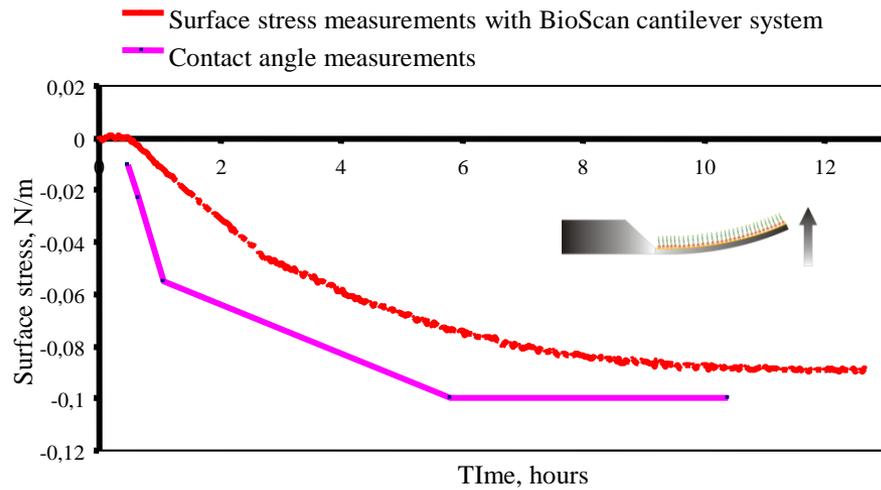
Детекция ионов металлов

Bis-(4-(2-pyridylmethyleneiminophenyl))disulfide (Ligand I)

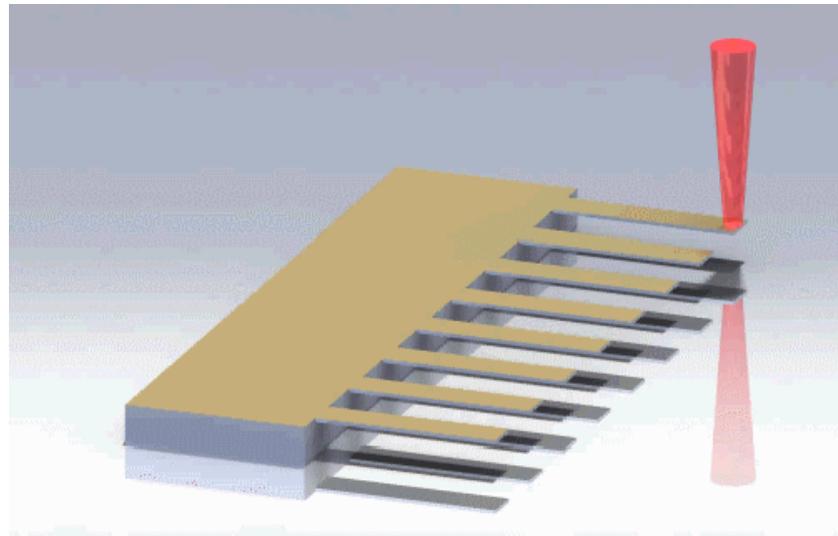
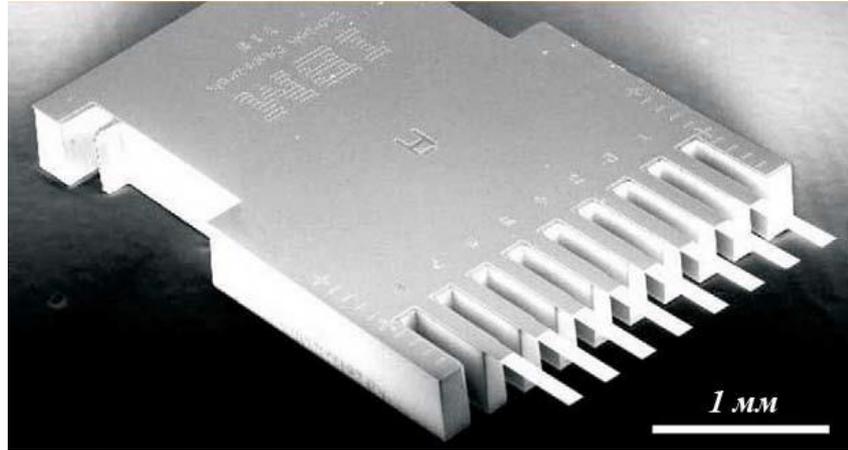


E. Beloglazkina, A. Majouga, N. Zyk, R. Rakhimov, I. Yaminsky, P. Gorelkin, G. Kiselev, A. Kutateladze, *Thin solid films*, – 2007, – Vol.515, – No.11, – pp.4649-4661

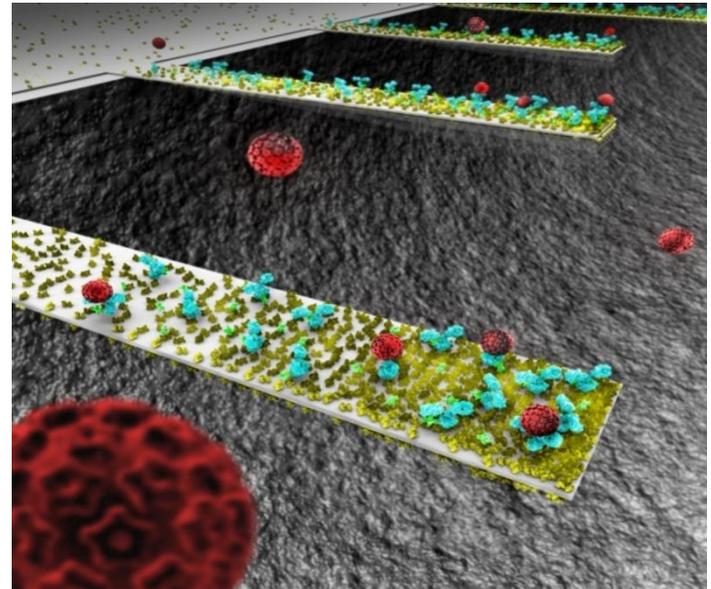
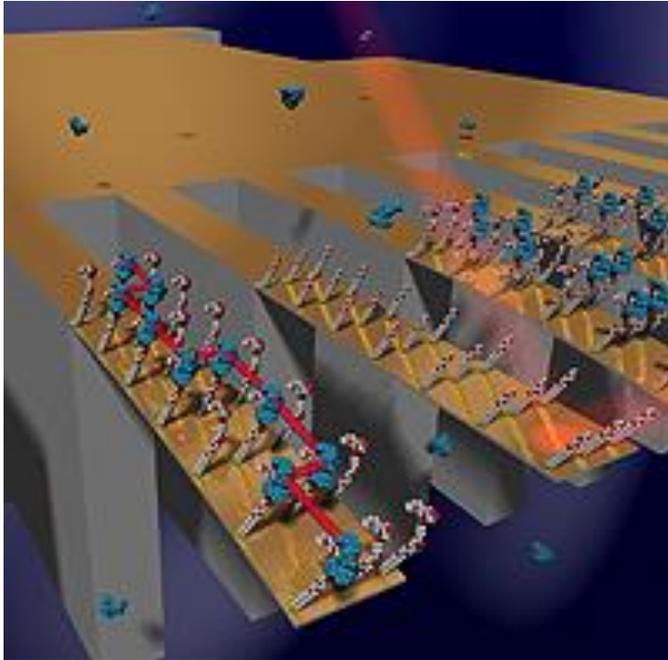
Формирование комплексов



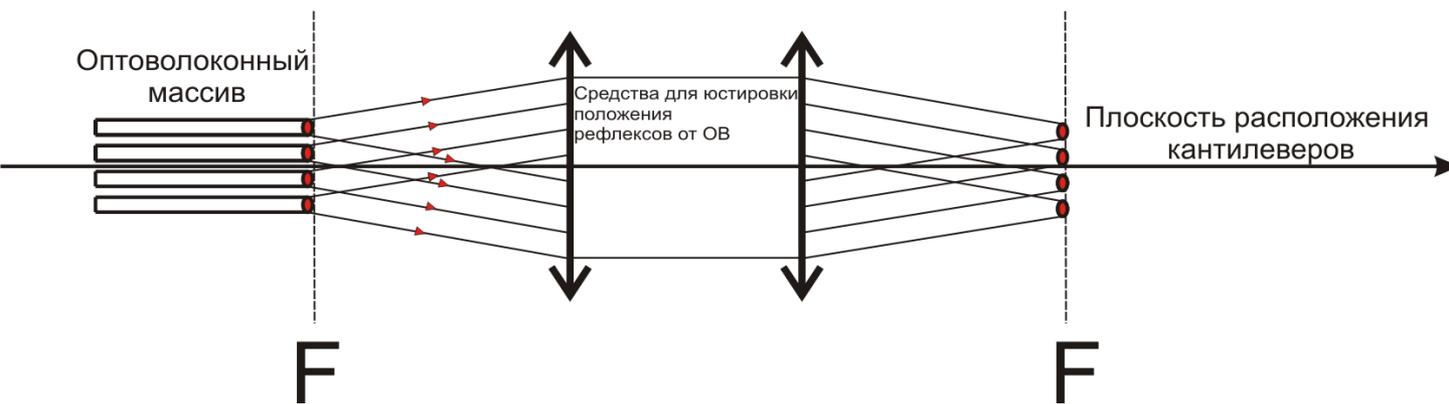
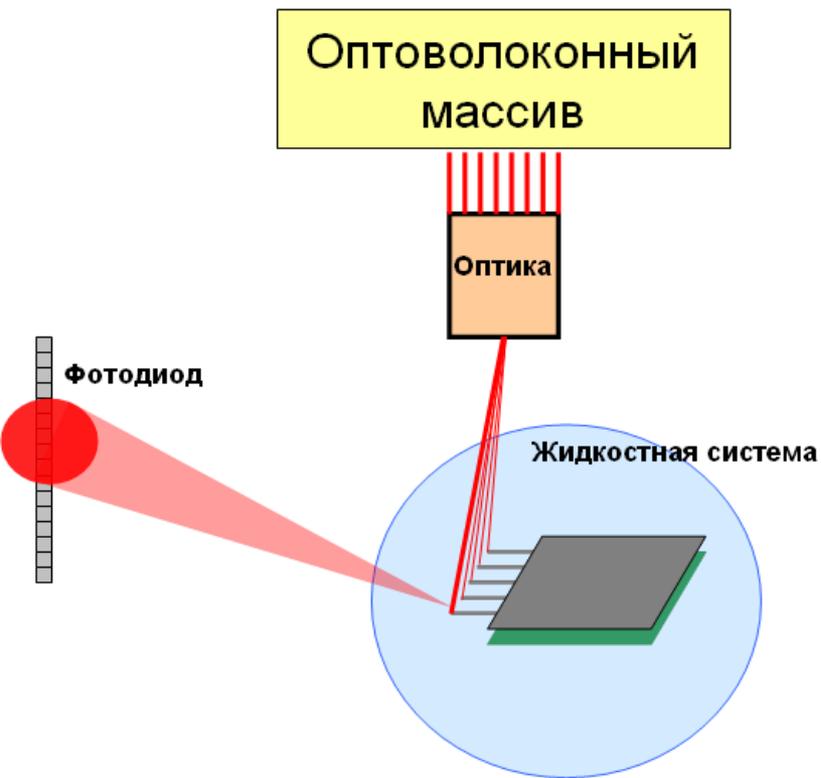
Массивы кантилеверов



Массивы кантилеверов

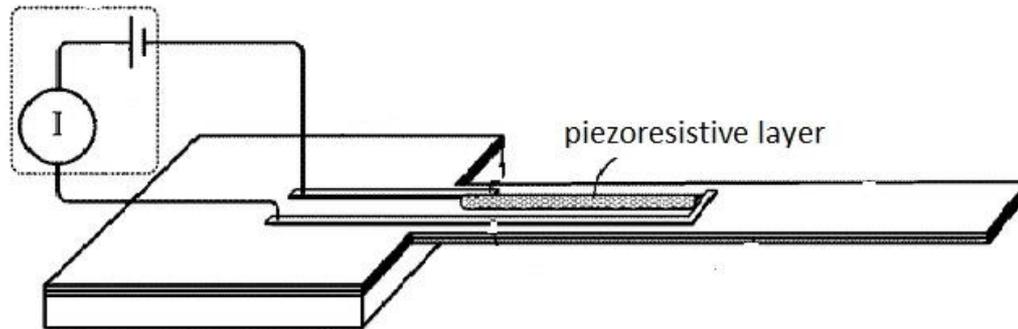


Определение латеральных напряжений в тонких пленках

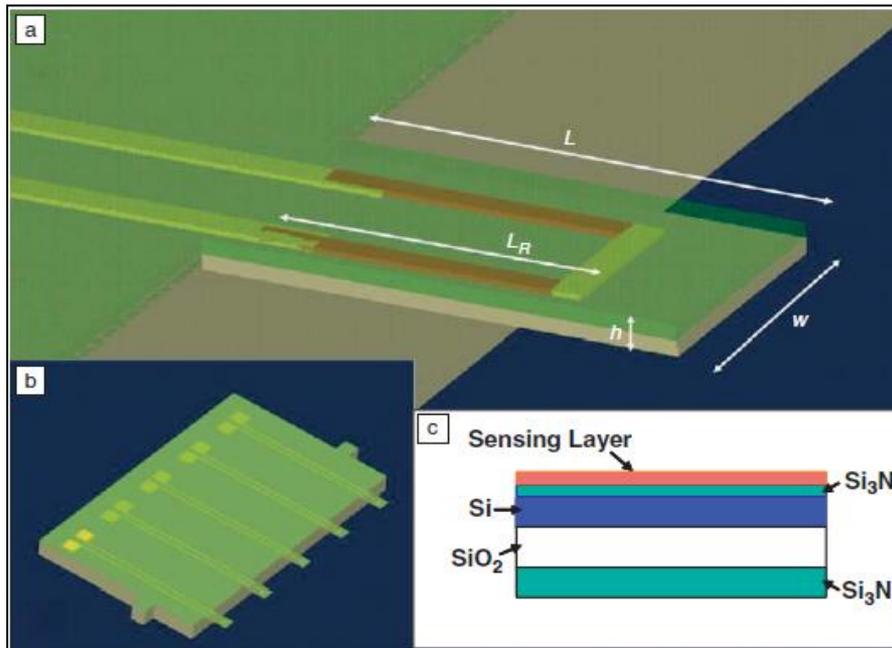


Система
фокусировки

Пьезорезистивная детекция

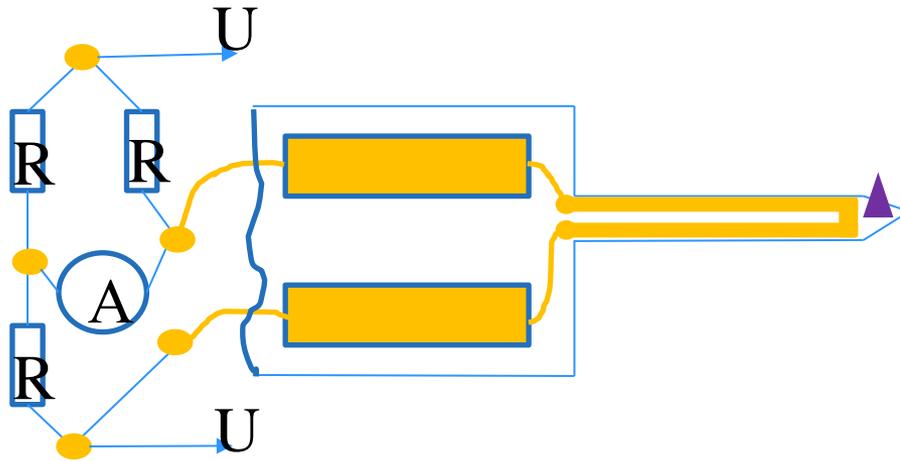


Преимущества:
Компактность,
Низкая цена

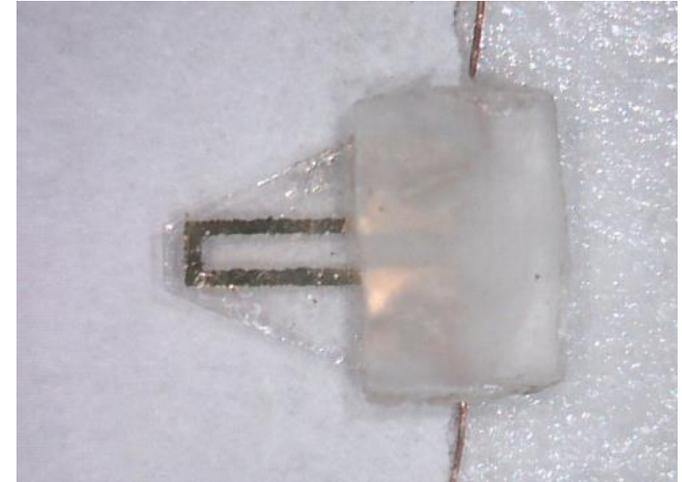


Недостатки:
Низкая
чувствительность

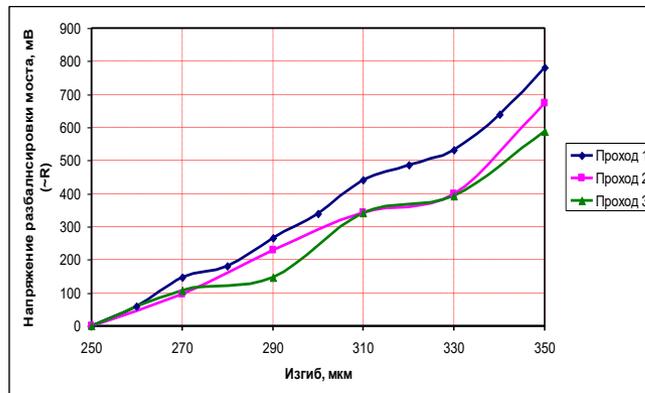
Пьезорезистивный кантилевер



Мост Уитстона



Пьезорезистивность - изменение сопротивления при деформации



Материал: слюда

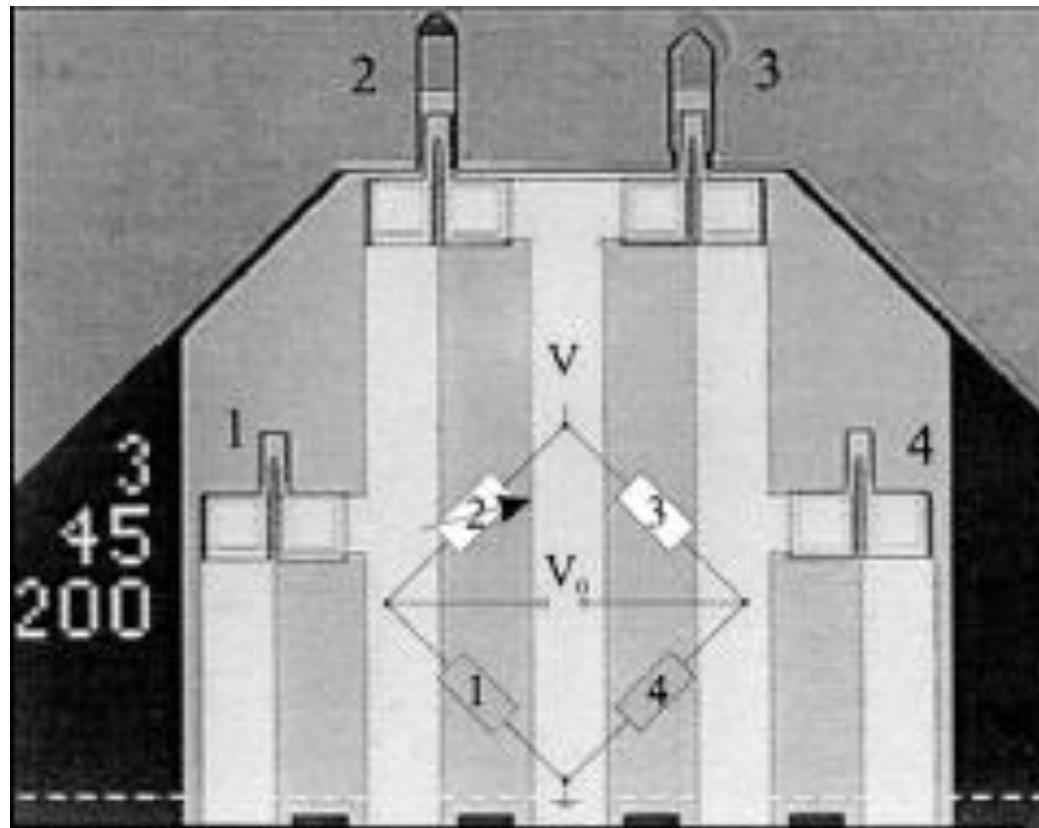
Длина ~2 мм, толщина ~ 35 мкм

Толщина напылённого золота ~ 30нм

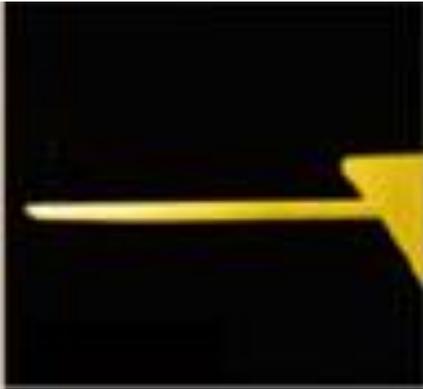
Сопротивление ~ 57,9 Ом

Чувствительность 6 мВ/мкм

Пьезорезистивный сенсор



Резонансный режим

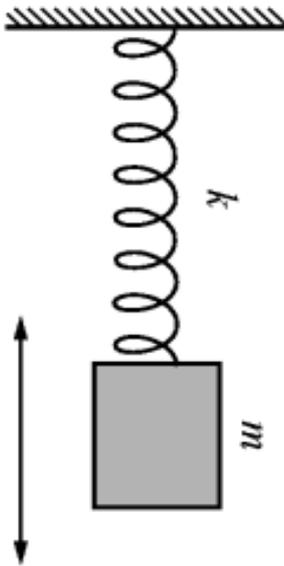


M – присоединенная масса;

K – коэффициент жесткости кантилевера;

ν_0 – резонансная частота кантилевера

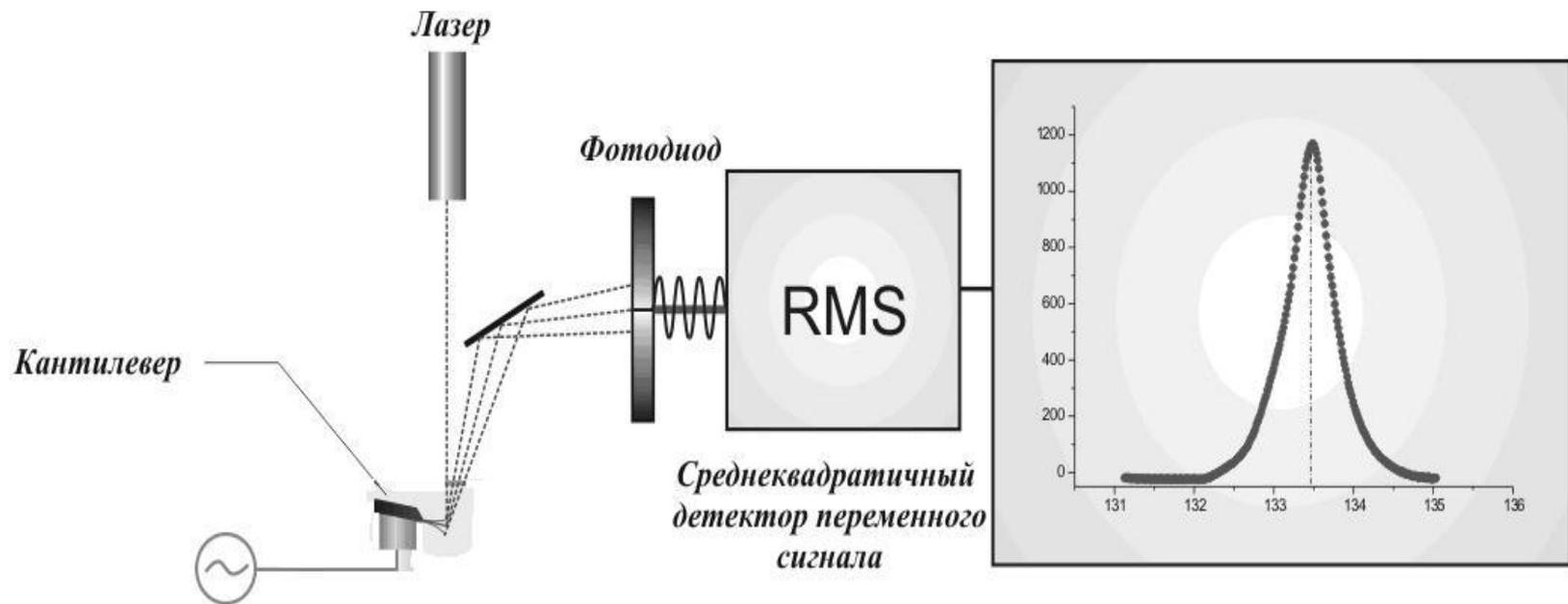
ν – резонансная частота кантилевера с присоединенной массой.



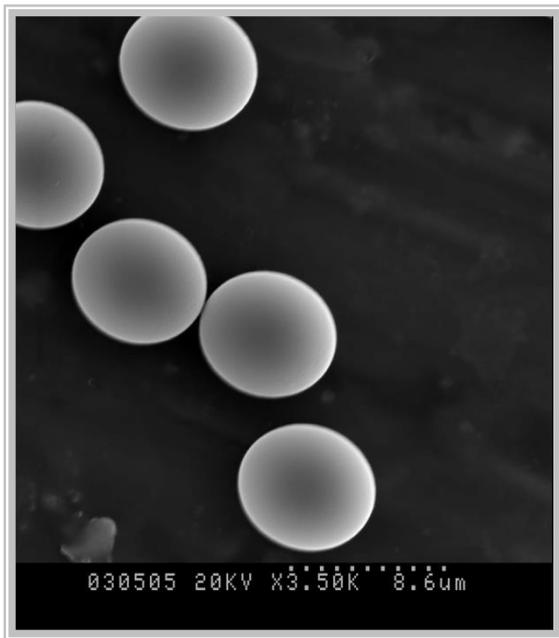
$$\omega = \sqrt{\frac{k}{m}}$$

$$M = \frac{k}{4\pi^2} \left(\frac{1}{\nu^2} - \frac{1}{\nu_0^2} \right)$$

Система детекции

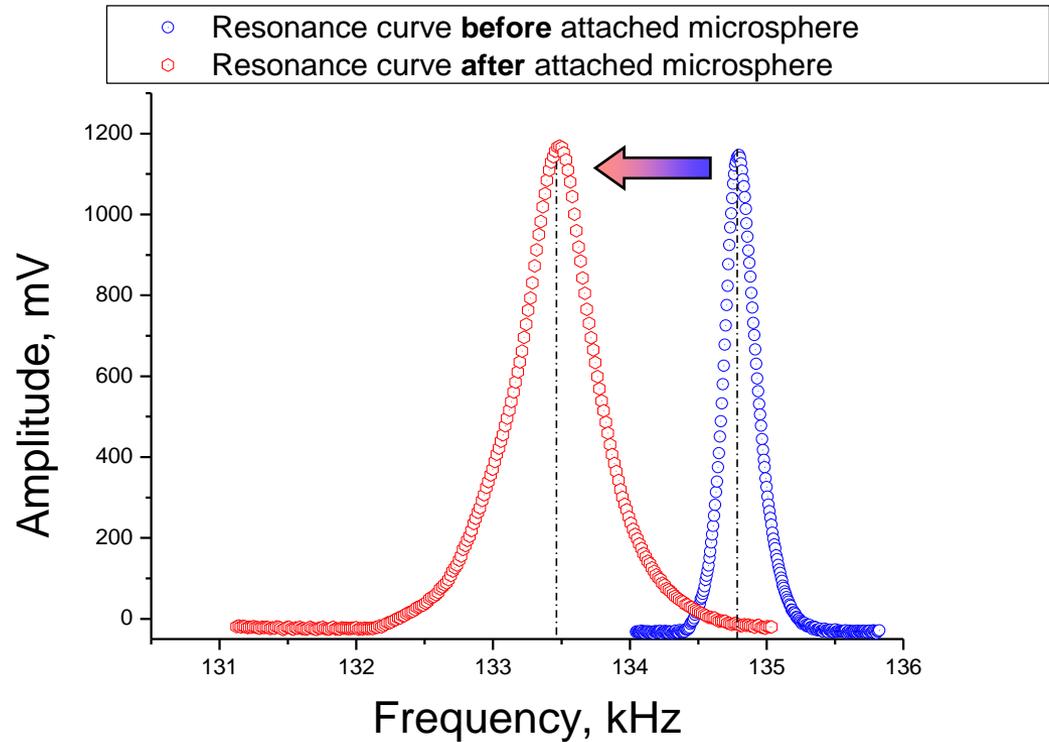


Взвешивание микрочастиц



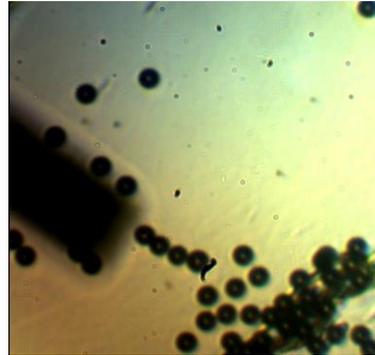
diameter $9.08 \pm 0.11 \mu\text{m}$

mass $470.1 \pm 1.73 \text{ pg}$

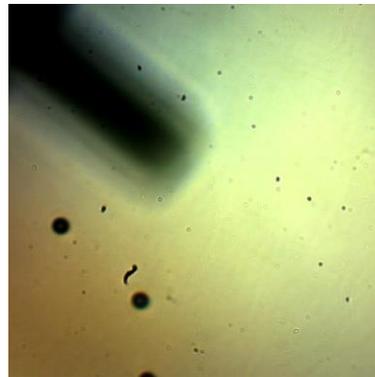
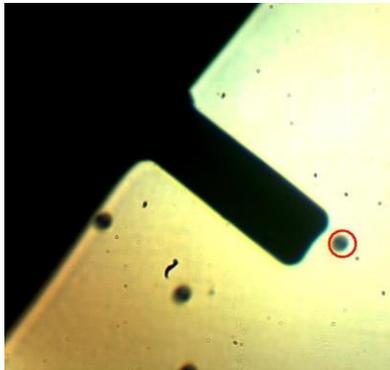


Прикрепление сфер

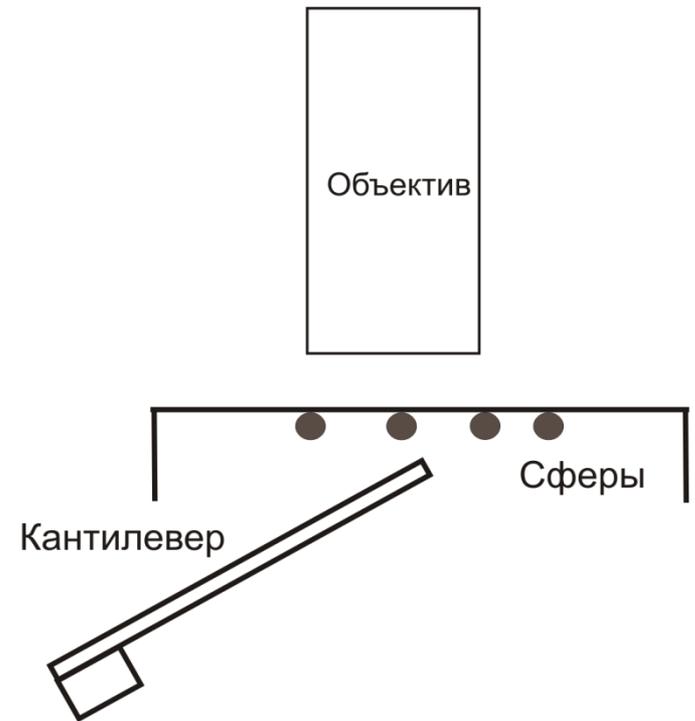
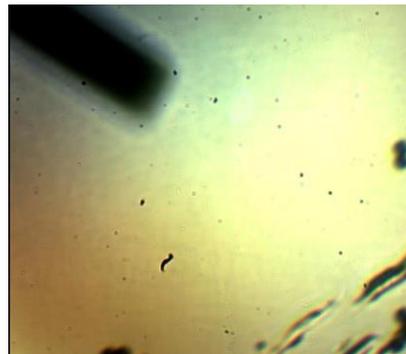
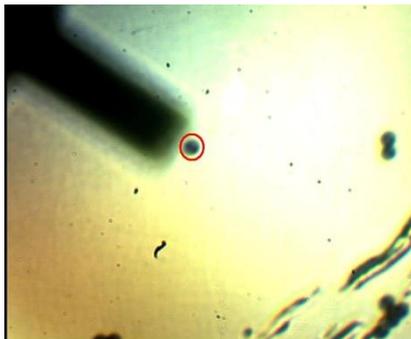
1



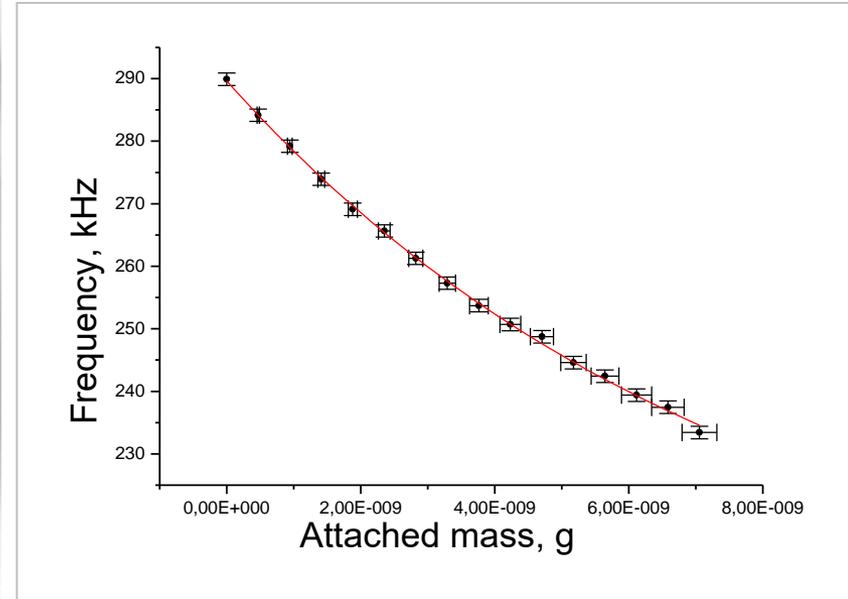
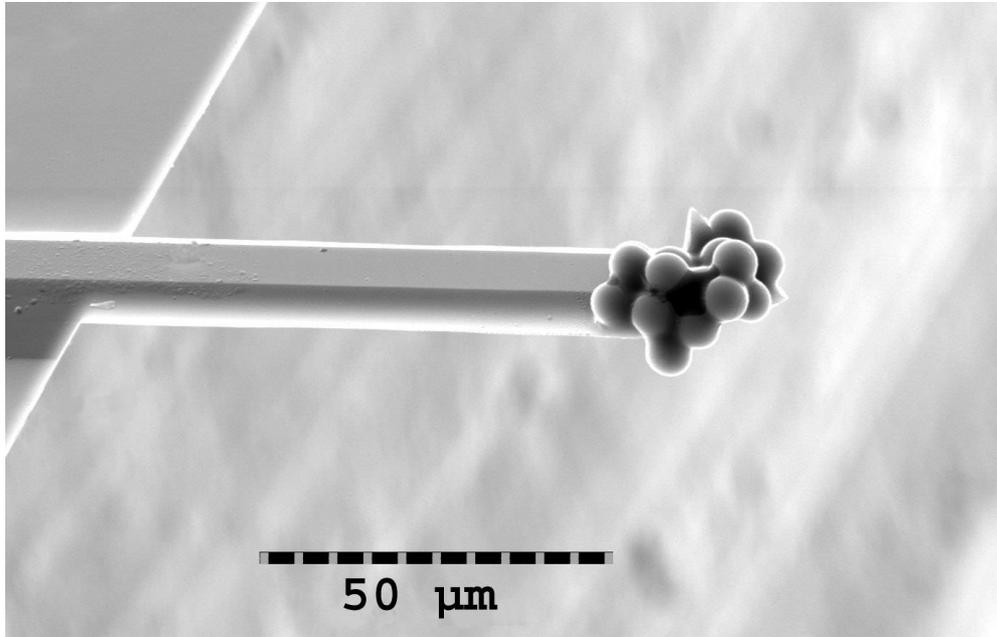
2



3

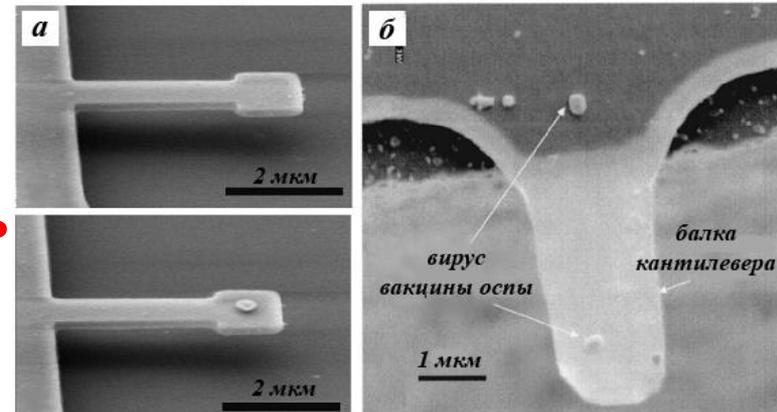


Взвешивание микрочастиц

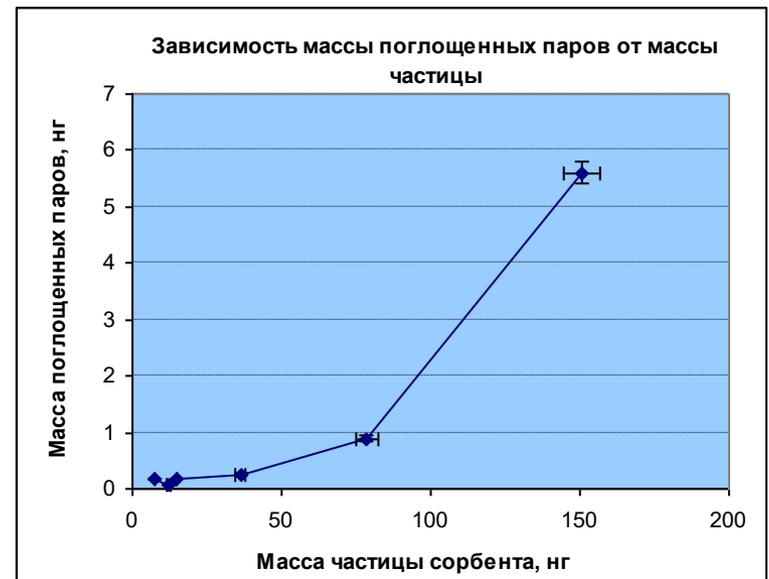
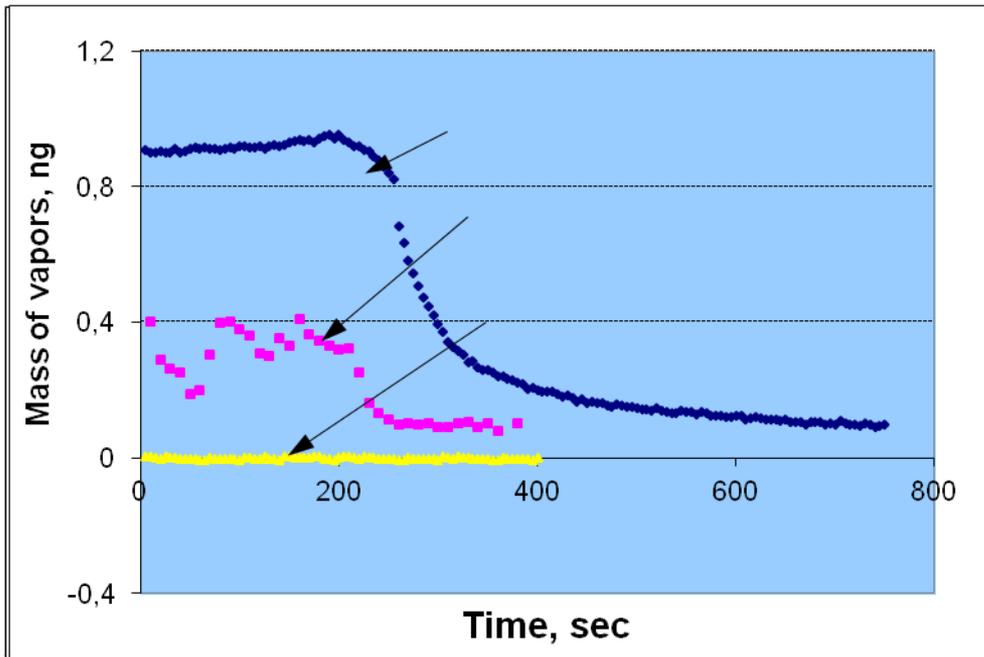
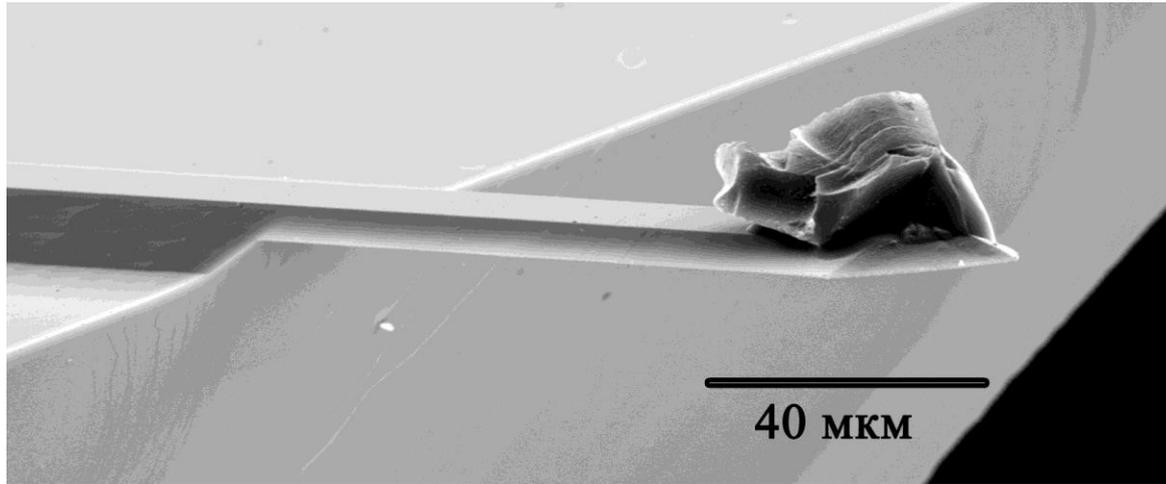


Чувствительность 1 пг –
Масса одной бактерии *E-coli*

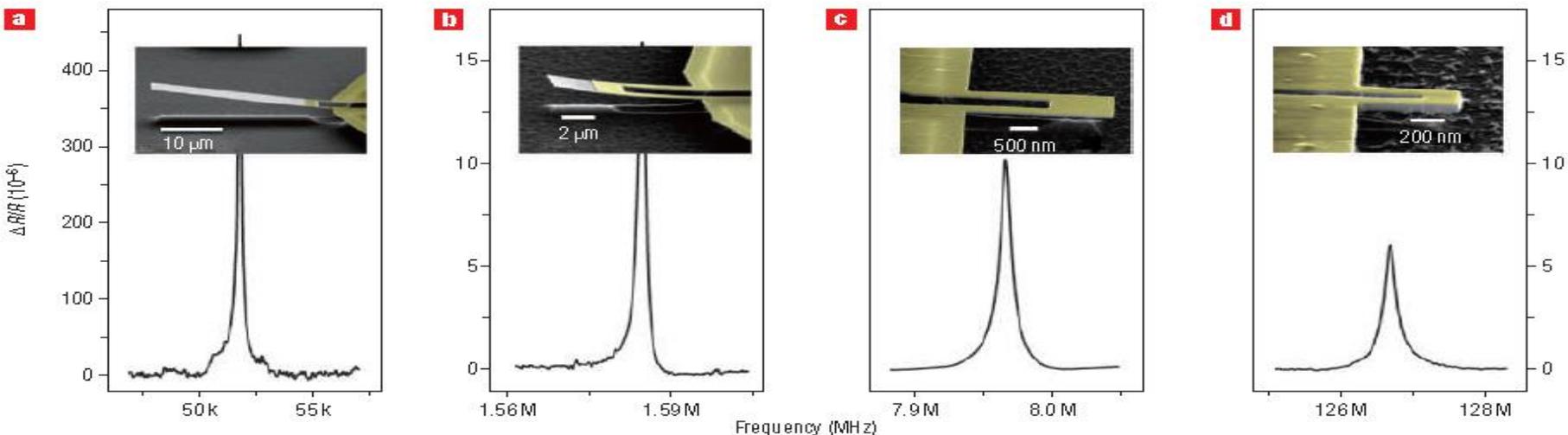
Потенциальная чувствительность
 10^{-18} г – масса одного вируса!!!



Сорбция паров толуола и этанола



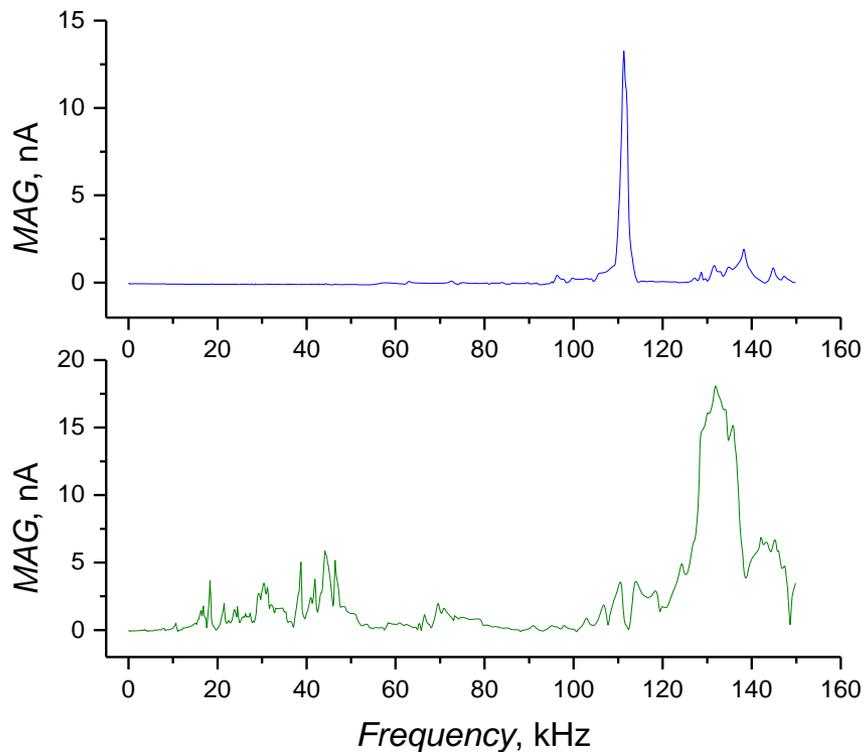
Взвешивание микроскопических объектов с массой менее чем один эттограмм (10^{-18} г)



Чем меньше размер кантилевера, тем выше чувствительность

Mo Li, H.X. Tang, M.L. Roukes. Ultra-sensitive NEMS-based Cantilevers for Sensing, Scanned Probe and Very High-frequency Applications // *Nature Nanotechnology*, - February 2007, pp114-120.

Побочные резонансные пики системы

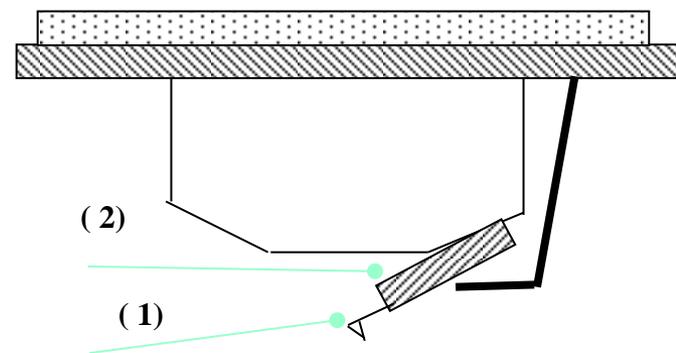
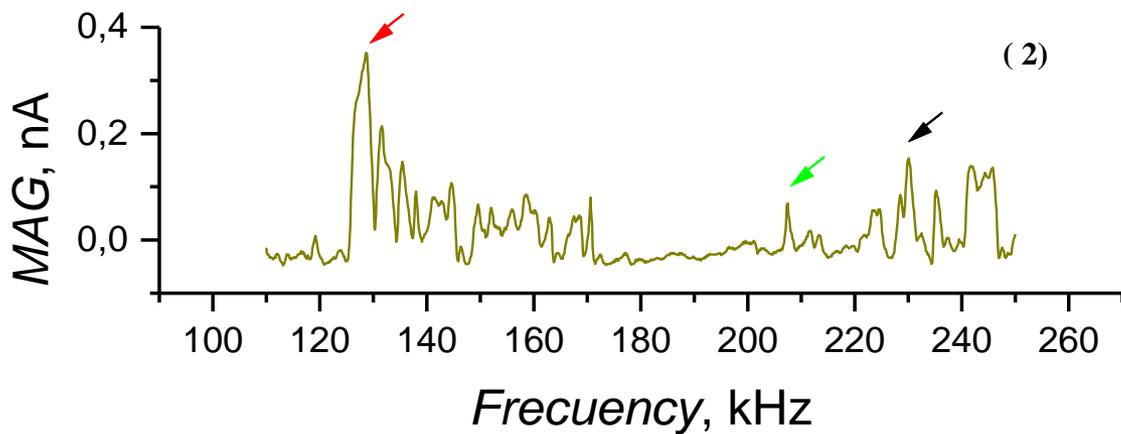
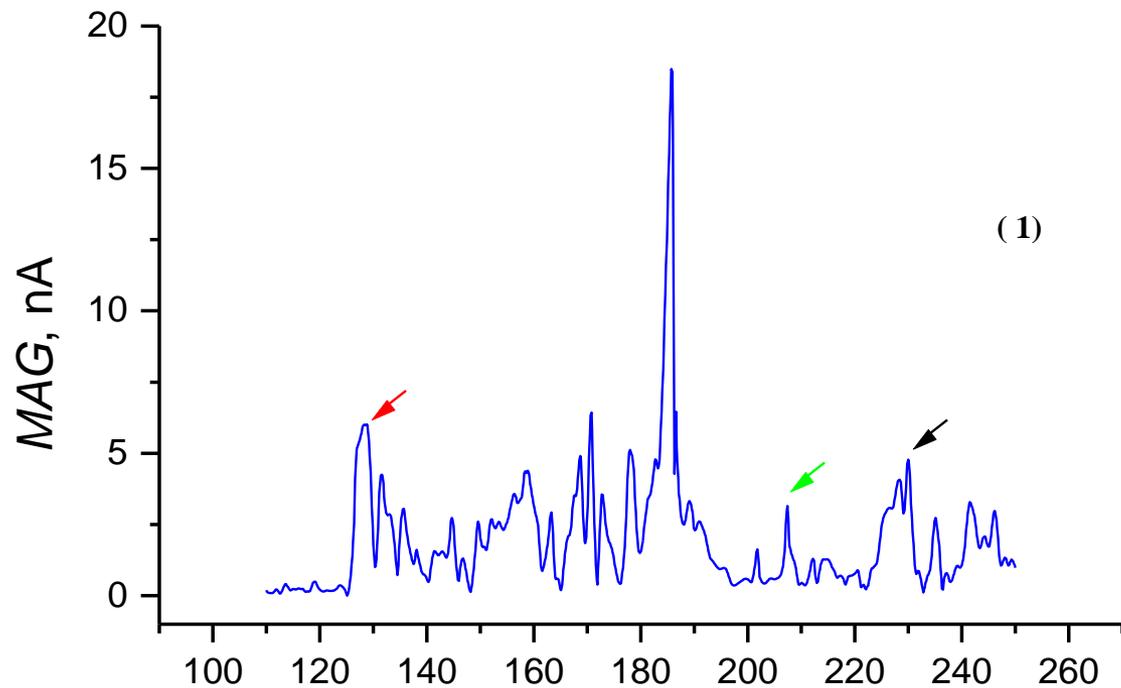


При работе в динамическом режиме на воздухе у резонансной характеристике обычно присутствует один пик, который и является резонансным пиком кантилевера.

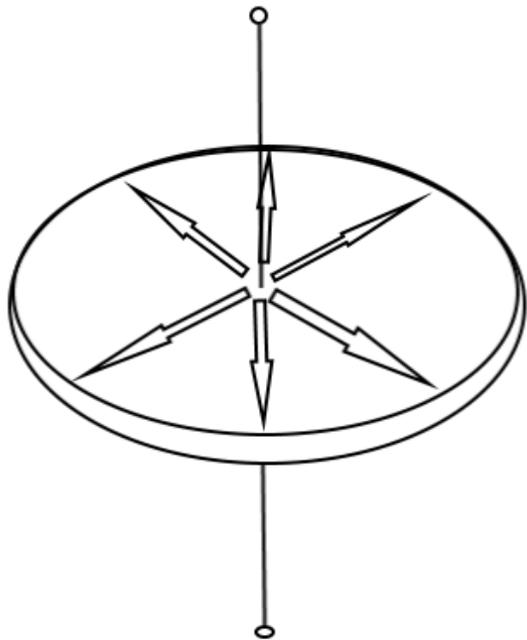
В жидкости же резонансная характеристика имеет совершенно иной вид: множество острых пиков практически на всех частотах. Трудно определить какой из них соответствует кантилеверу

Зависимости амплитуды от частоты для нитридного треугольного кантилевера жесткостью 0.5 Н/м, на воздухе и в воде.

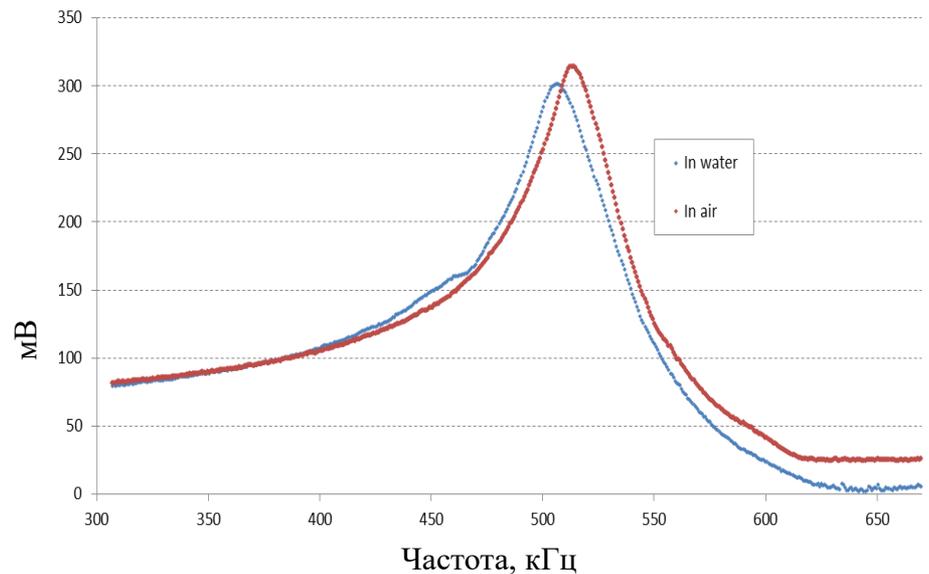
Побочные резонансные пики системы



Пьезодиски

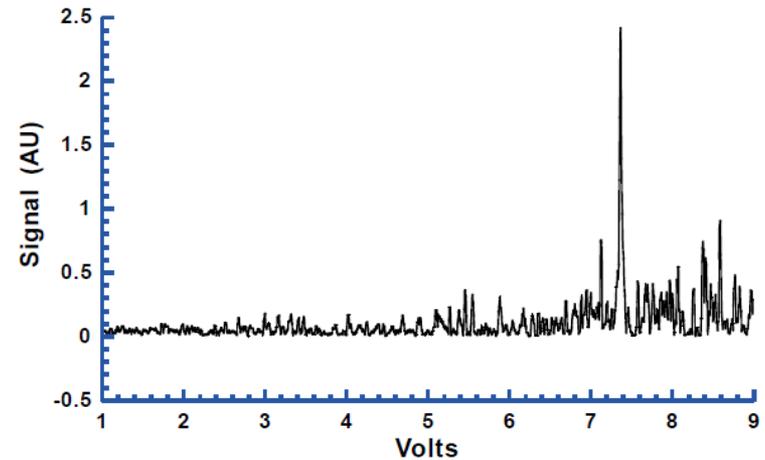
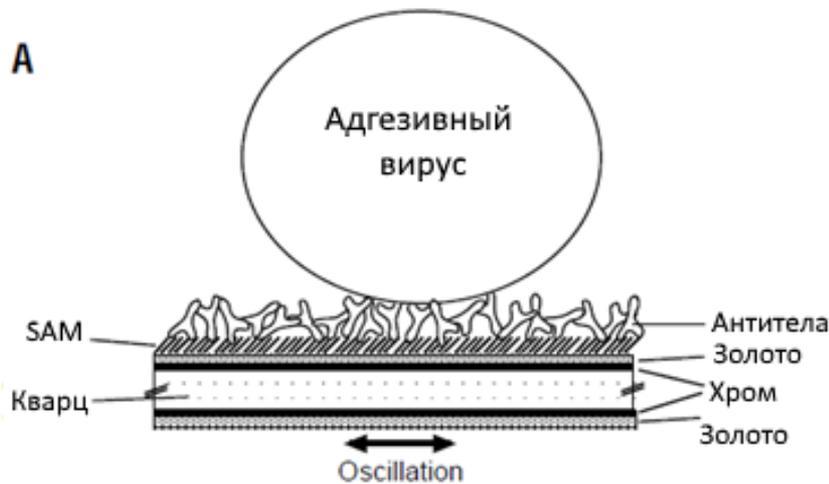


Схематическое изображение колебаний диска на первой радиальной моде



Зависимость амплитуда колебания от приложенной частоты. Типичные резонансные кривые пьезодиска: красная линия - измерения на воздухе, синяя - в воде.

Измерение отрыва частиц



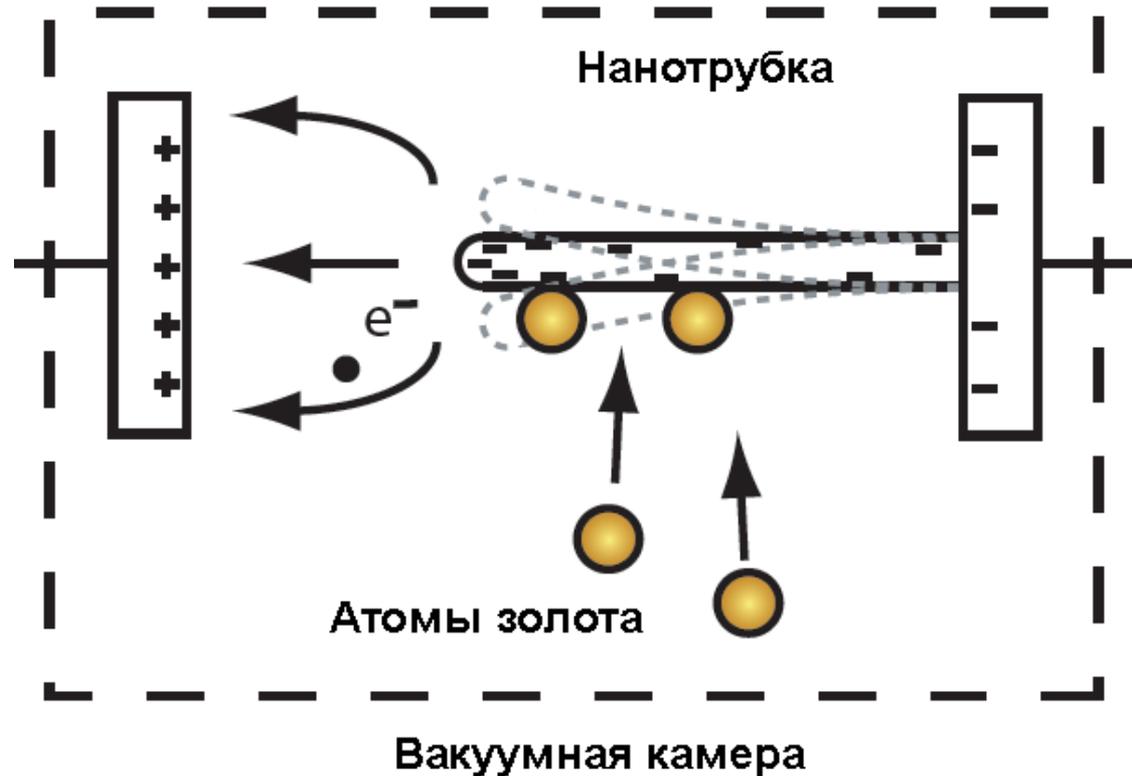
Диссоциация одного вириона в PBS из диска QCM с покрытием против gD IgG. Наблюдается резкий пик при напряжении 7.4 В



Отрыв частицы сопровождается возникновением акустической волны.

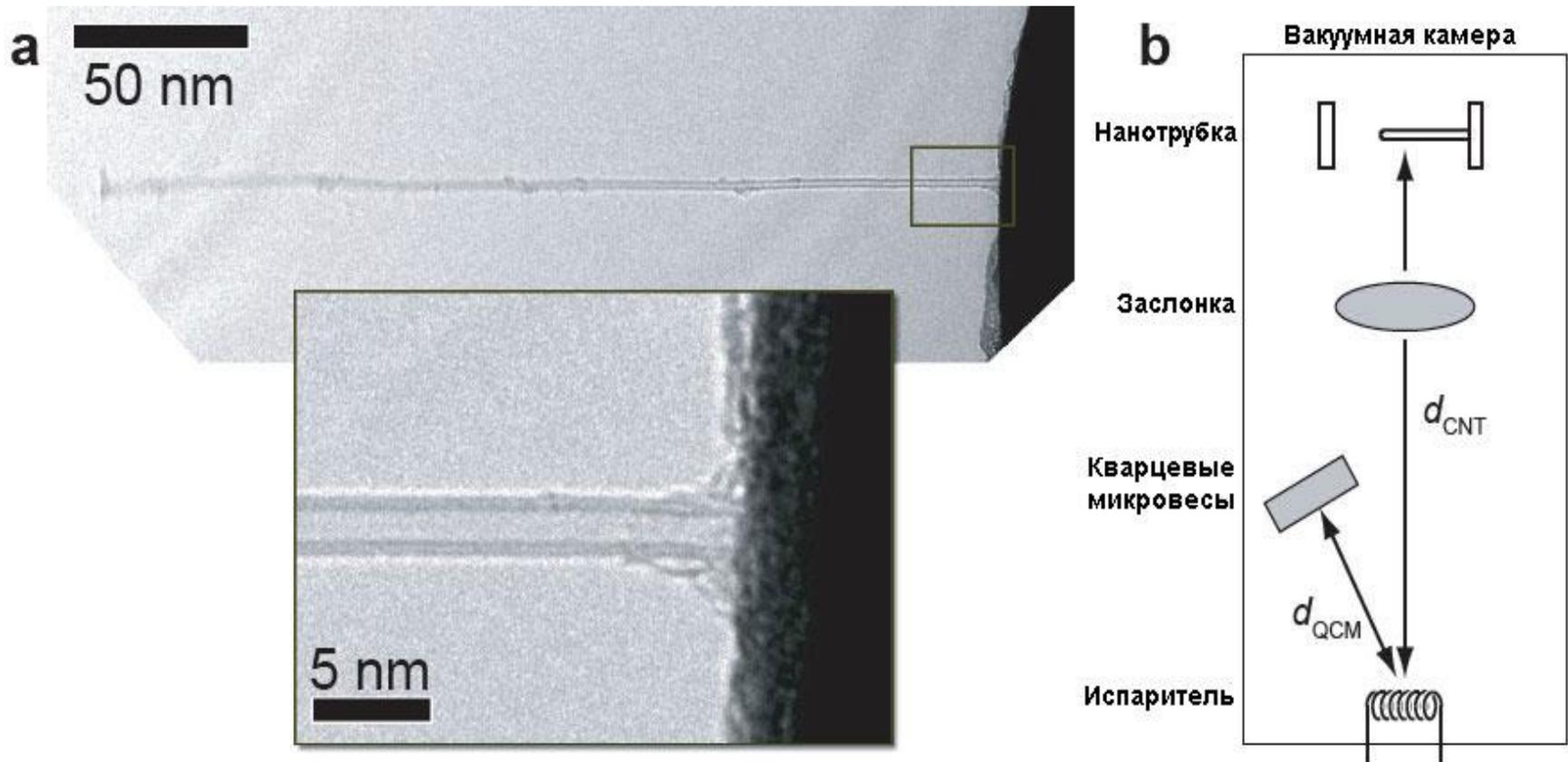
Измерение массы атома золота

$$\Delta f = -\frac{f_0}{2m_0} \Delta m,$$



- Частота резонатора составила 328,5 МГц.
- Присоединение одного цептограмма массы (1 цептограмм (цг) = 10^{-24} кг) соответствует уменьшению частоты резонатора на $\Delta f = 0,104$ МГц (то есть чувствительность резонатора равна 0,104 МГц/цг).

Измерение массы атома золота



Устройство атомного сенсора массы

Nature Nanotechnology **3**, 533 - 537 (2008)

Измерение массы атома золота

