

Факультет наук о материалах, МГУ имени М.В.Ломоносова

Зондовая микроскопия: методы, теория, приложения

Лекция 7. Часть 2

Силовая спектроскопия

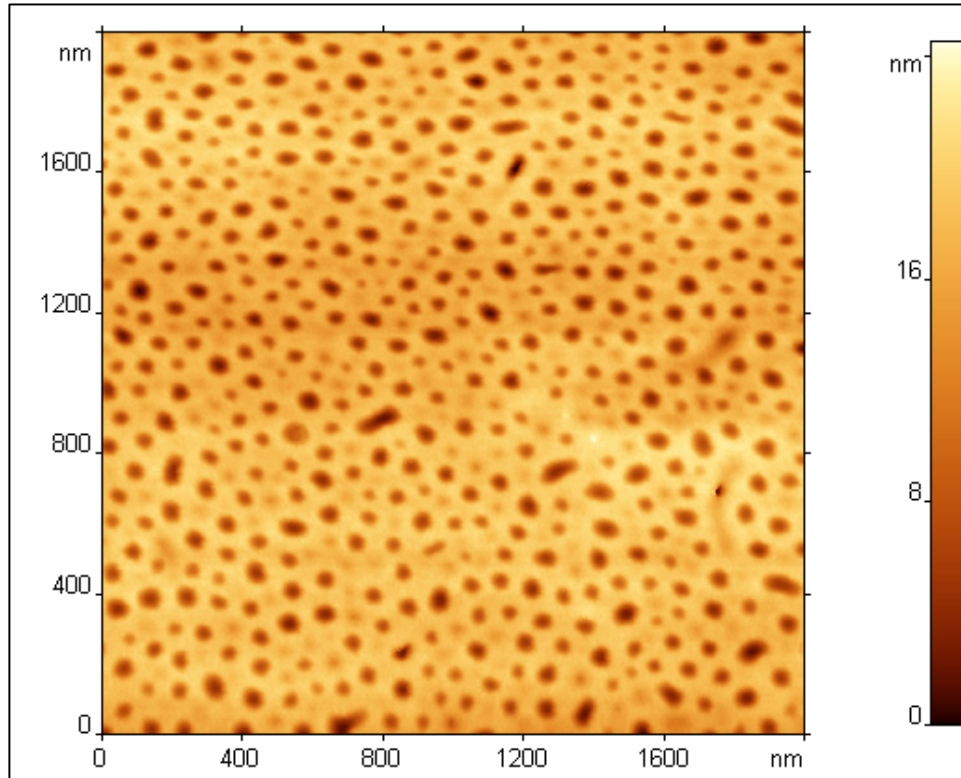
О.В. Синицына, Г.Б. Мешков, Я.В. Гиндикин

2 апреля 2018

Содержание лекции

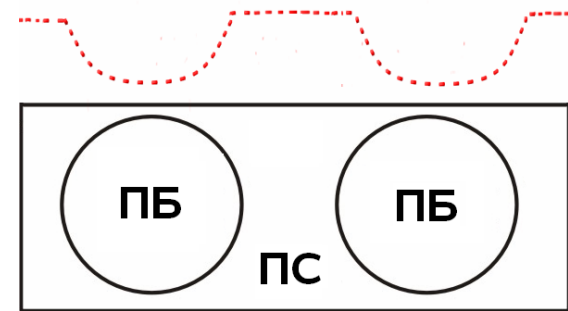
- Зависимость силы от расстояния в АСМ
- Теоретические модели контакта зонда с образцом
- Силы, действующие между поверхностями
- Техника эксперимента
- Артефакты
- Примеры локального измерения жесткости
- Картирование локальных механических свойств
- Пластическая деформация
- Тонкие пленки
- Силовая спектроскопия единичных молекул

Неоднородность механических свойств



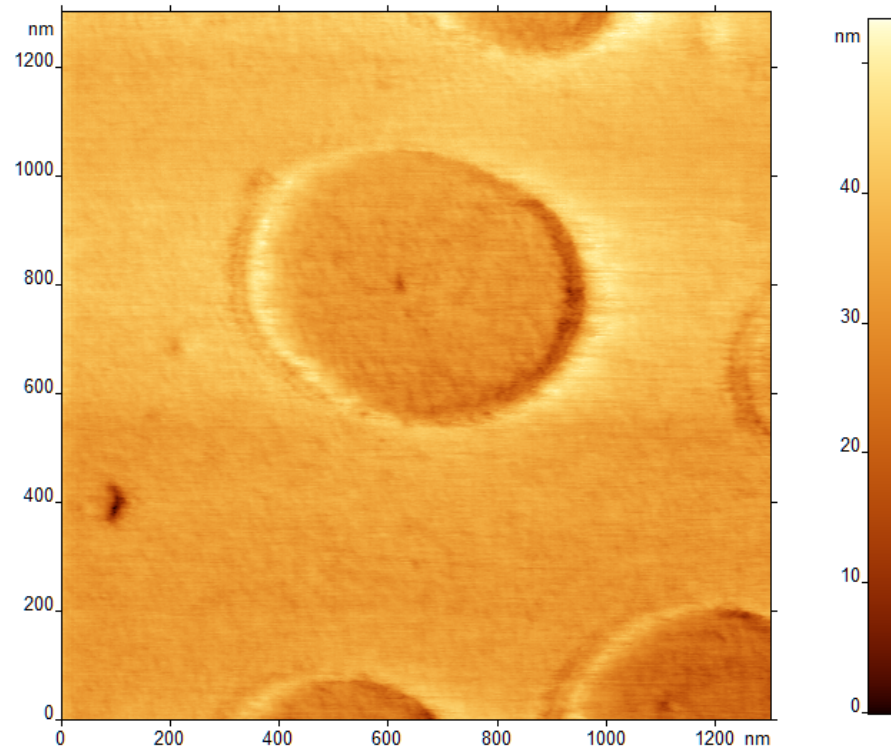
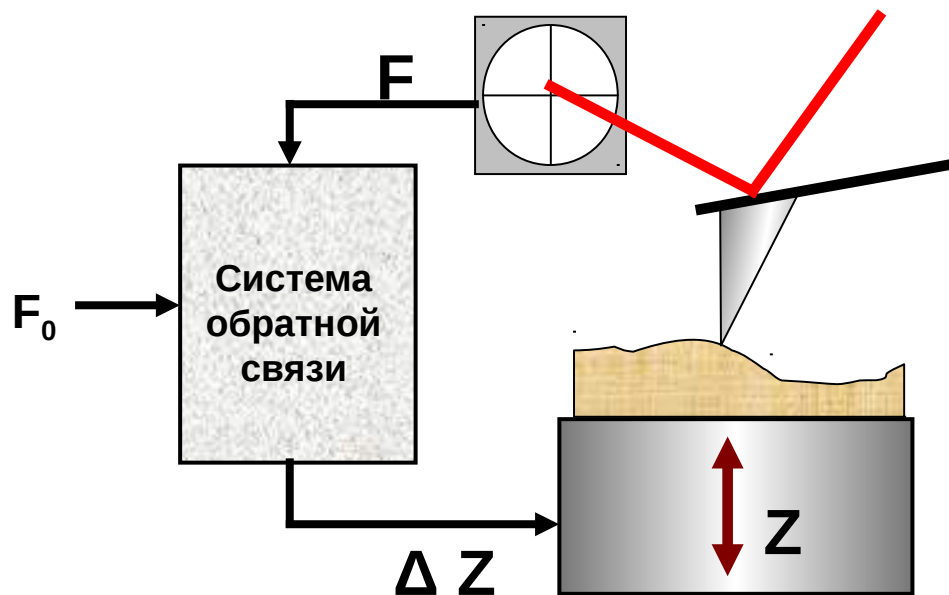
Нанодомены в пленке блок-сополимера стирол-бутадиен-стирол имеют различную жесткость

Механизм формирования АСМ-изображений:

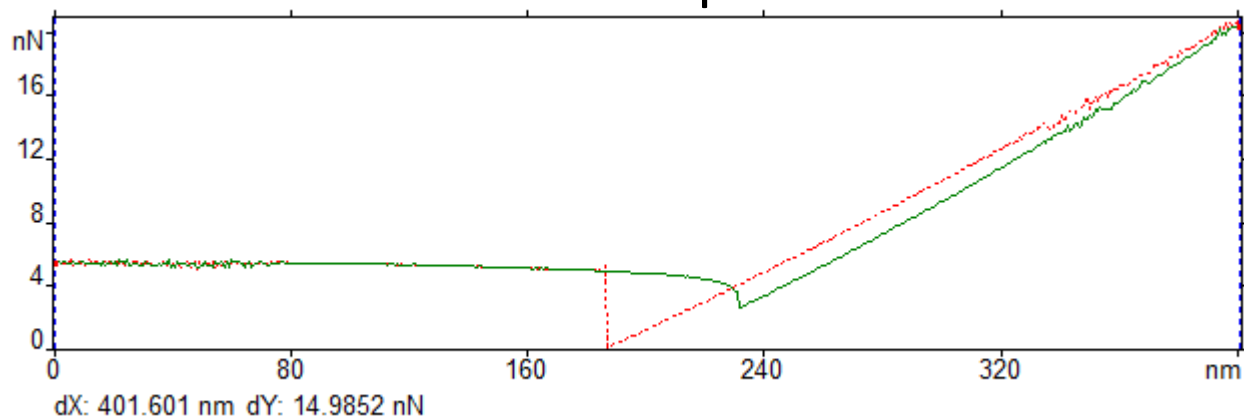


АСМ и силовая спектроскопия

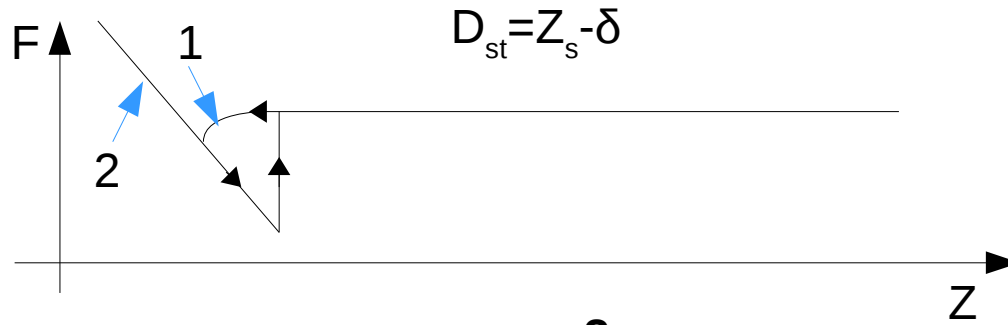
Атомно-силовая микроскопия



Силовая спектроскопия



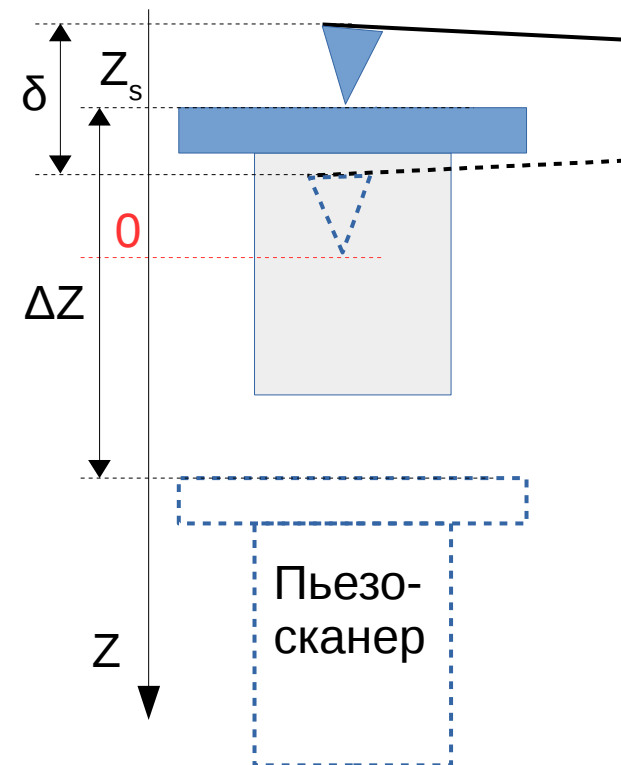
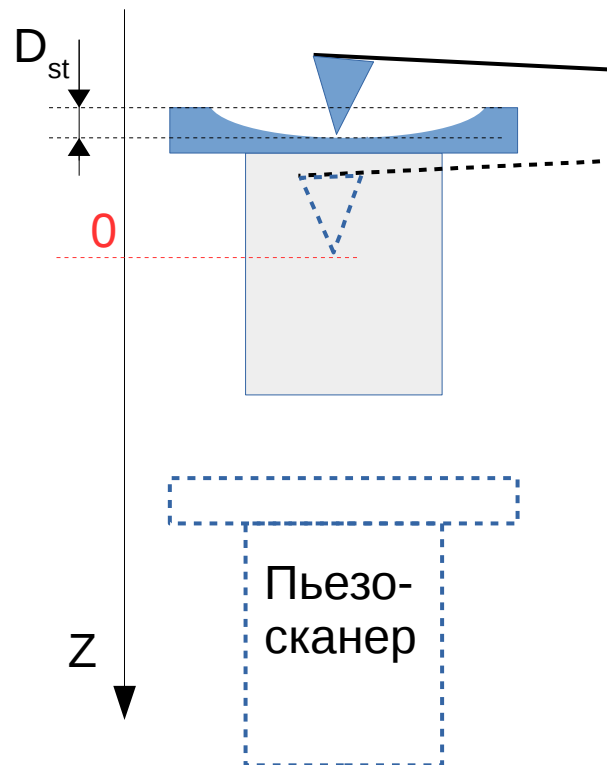
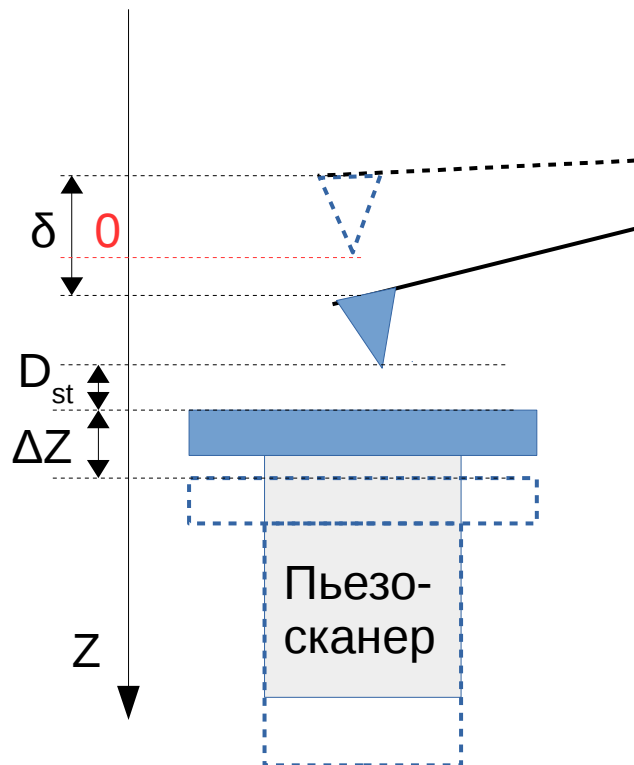
Силовая спектроскопия



1
 $D_{st} > 0, \delta > 0$

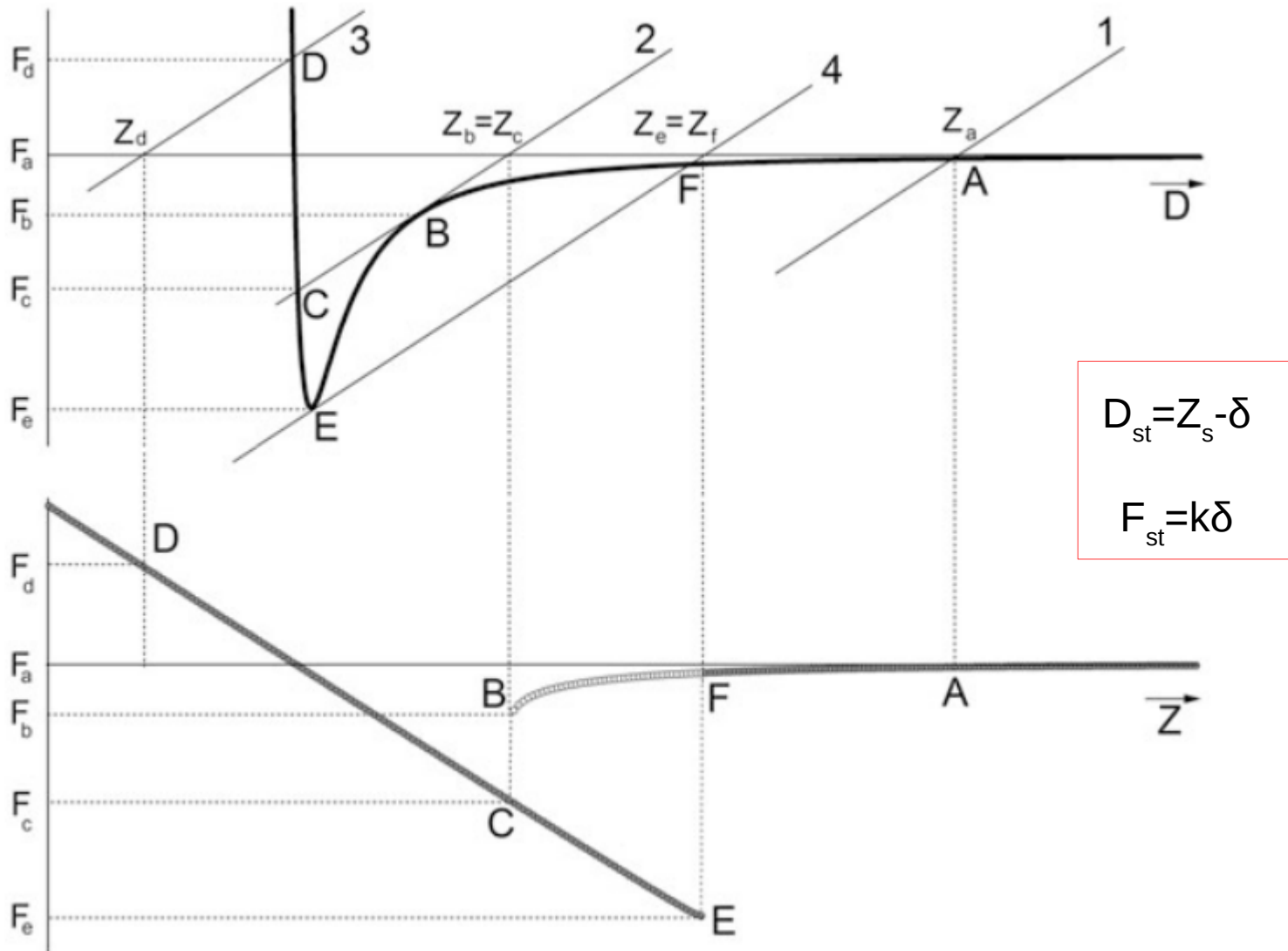
2
Деформируемый
образец
 $D_{st} < 0, \delta < 0$

2
Абсолютно твердые
образец и острие
 $D_{st} = 0, Z_s = \delta$



Зависимость силы от перемещения

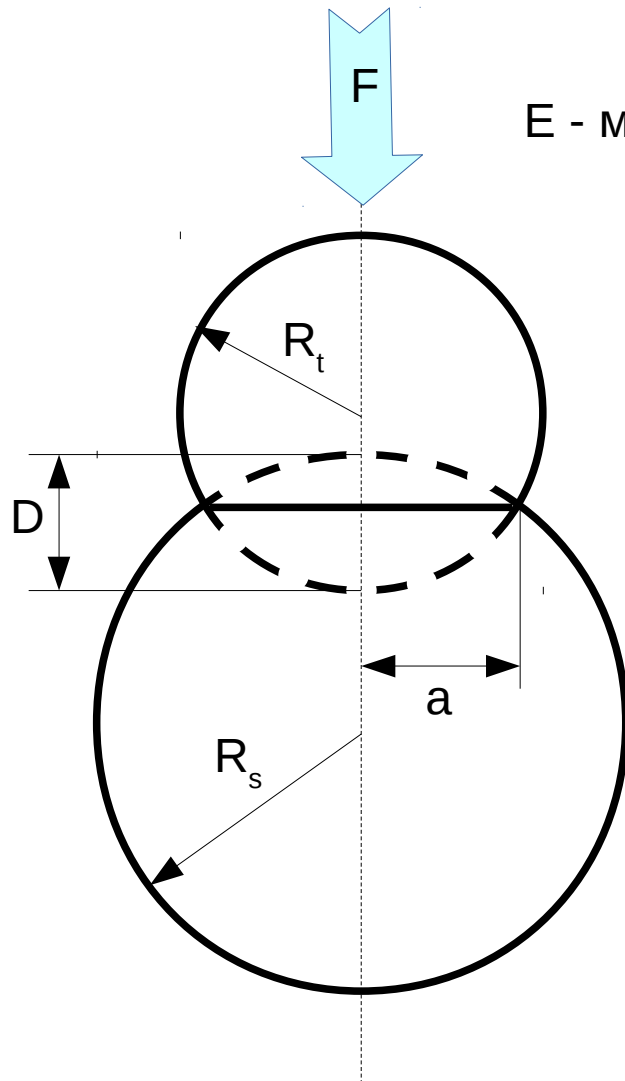
Сила, действующая на зонд со стороны образца, равна силе упругости балки кантилевера



Контактная задача Герца

Hertz H (1881). J Reine Angew Math 92:156–171

Sneddon IN (1965). Int J Engng Sci 3:47–57



Адгезия не учитывается

E - модуль Юнга, ν - коэффициент Пуассона

$$\frac{1}{E_{tot}} = \frac{3}{4} \left(\frac{1 - \nu_t^2}{E_t} + \frac{1 - \nu_s^2}{E_s} \right)$$

$$a = F^{1/3} \left(\frac{1}{E_{tot}} \cdot \frac{R_t R_s}{R_t + R_s} \right)^{1/3}$$

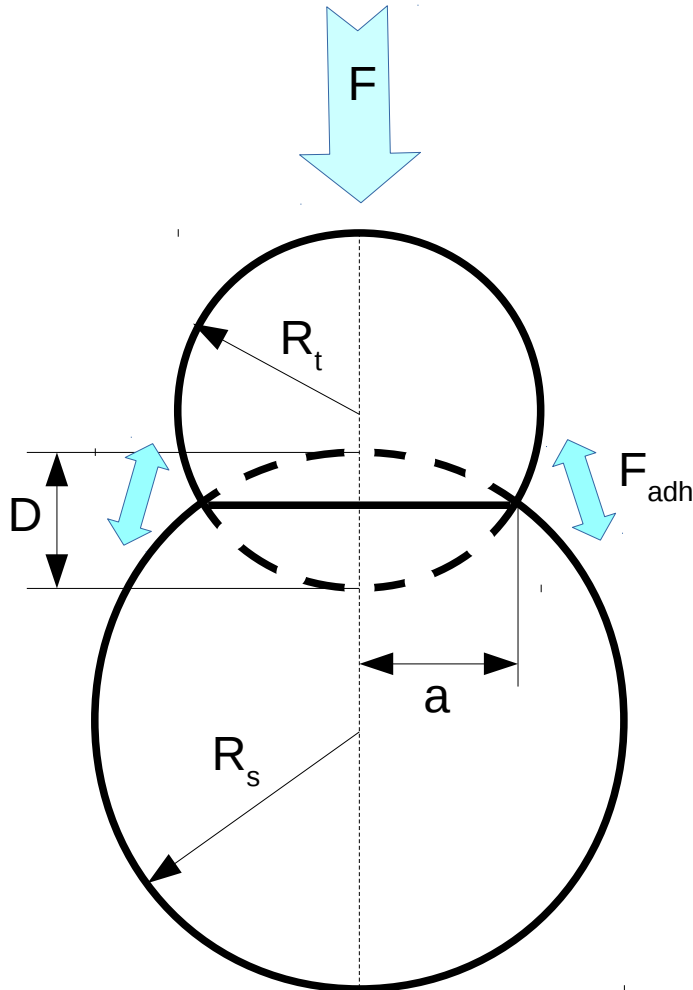
$$D = F^{2/3} \cdot \left(\frac{1}{E_{tot}^2} \cdot \left(\frac{1}{R_t} + \frac{1}{R_s} \right) \right)^{1/3}$$

$$F \sim D^{3/2}$$

Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц. Теоретическая физика, том VII, «Наука», 1987

Теория Дерягина-Мюллера-Топорова (ДМТ)

Учитываются силы адгезии (W — работа адгезии), действующие между зондом и образцом вне контактной площадки



$$R = \frac{R_t R_s}{R_t + R_s}$$

$$F = 0; a_0 = \left(\frac{2 \pi R^2 W}{E_{tot}} \right)^{1/3}$$

$$a = 0; F_{adh} = 2 \pi R W$$

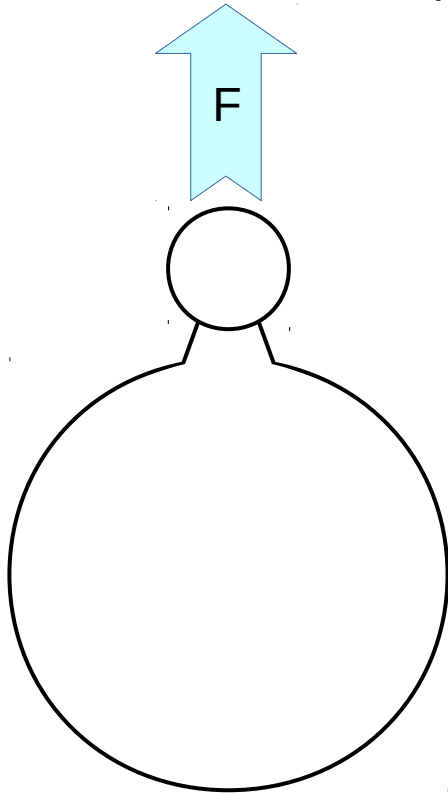
$$a^3 = \frac{R}{E_{tot}} (F + 2 \pi R W)$$

$$D = \left(\frac{F + 2 \pi R W}{E_{tot} \sqrt{R}} \right)^{2/3}$$

1. Derjaguin BV, Müller VM, Toporov YP (1975). J Colloid Interf Sci 53:314–326
2. Müller VM, Yushchenko VS, Derjaguin BV (1980). J Colloid Interf Sci 77:91–101
3. Müller VM, Derjaguin BV, Toporov YP (1983). Colloids Surf 7:251–259

Теория Джонсона-Кендалла-Робертса (JKR)

- Учитываются только короткодействующие силы адгезии, действующие внутри контактной площадки
- При отводе зонда возникает шейка



$$F=0; a_0 = \left(\frac{6\pi R^2 W}{E_{tot}} \right)^{1/3}$$

Разрыв контакта:

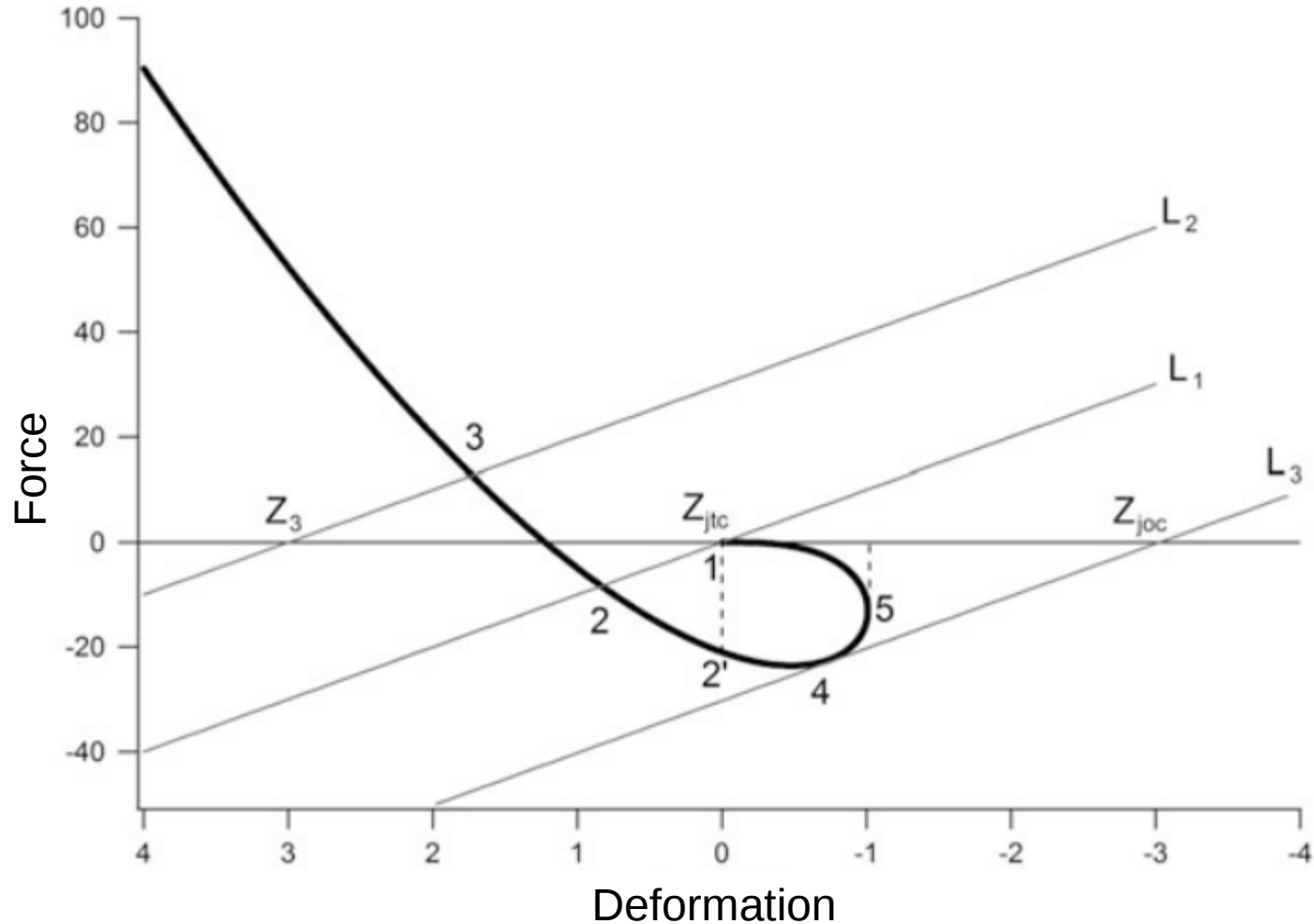
$$F_{adh} = \frac{3}{2} \pi R W; a_{min} = \frac{a_0}{\sqrt[3]{4}}; D_{min} = - \left(\frac{\pi^2 R W^2}{12 E_{tot}^2} \right)^{1/3}$$

$$a^3 = \frac{R}{E_{tot}} \left(F + 3\pi R W + \sqrt{6\pi R W F + (3\pi R W)^2} \right)$$

$$D = \frac{a^2}{R} - \frac{2}{3} \sqrt{\frac{6\pi W a}{E_{tot}}}$$

Теория Джонсона-Кендалла-Робертса (JKR)

- Теория учитывает гистерезис деформации при нагрузке и разгрузке

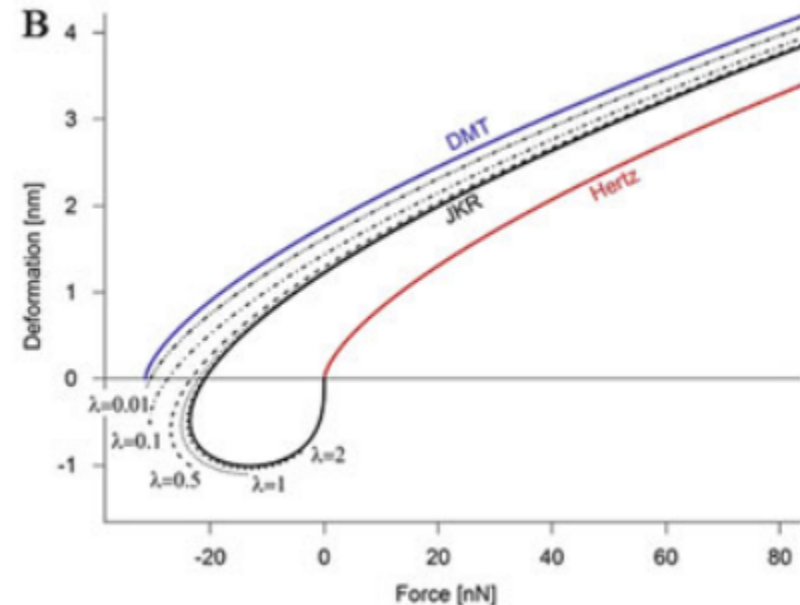
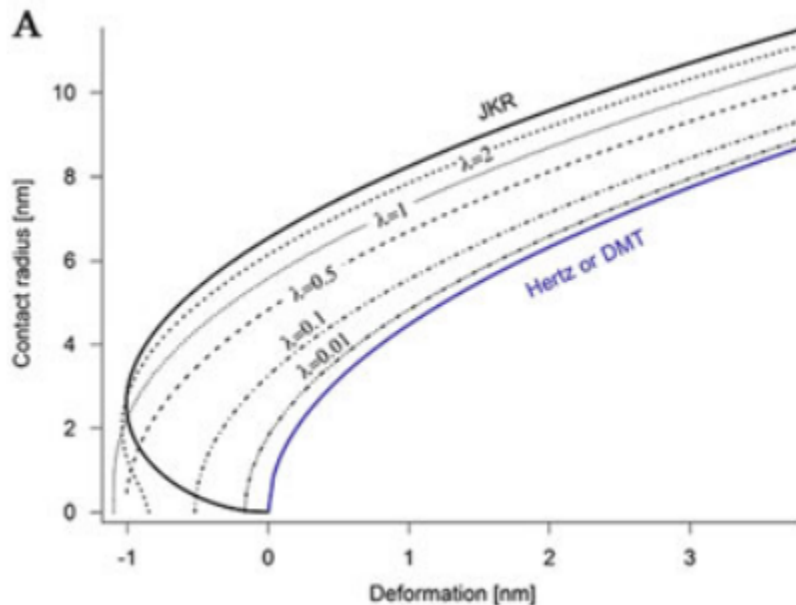


Теория Маги (Maugis)

- Адгезионные силы учитываются в области с радиусом χ , включающей контактную площадку
- Деформация образца описывается как функция параметра λ :

$$\lambda = \frac{2.06}{z_0} \sqrt{\frac{RW^2}{\pi E_{tot}^2}}$$

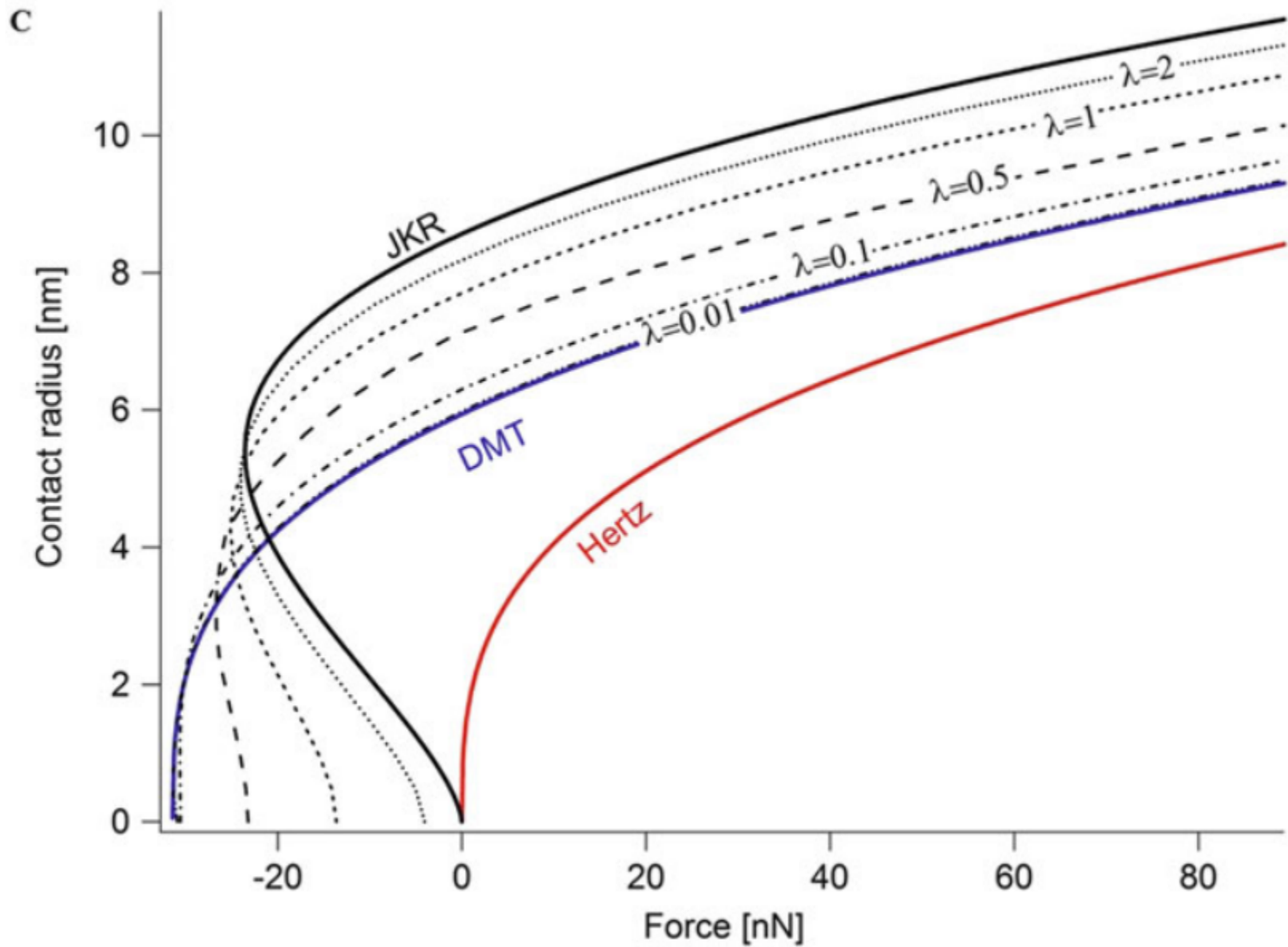
z_0 — типичный атомный размер



Maugis D (1992). J Colloid Interf Sci 150:243–269

Maugis D (1999) Contact, adhesion and rupture of elastic solids. Springer, Berlin

Теория Маги (Maugis)



Силы, действующие между поверхностями

- Электростатика
- Капиллярные силы
- Силы Ван-дер-Ваальса
- Возникновение двойного электрического слоя
- Сольватационные силы
- Гидрофобные силы
- Стерические силы

Суммарное Ван-дер-Ваальсово взаимодействие 1-10 нН

Капиллярные силы 10-100 нН

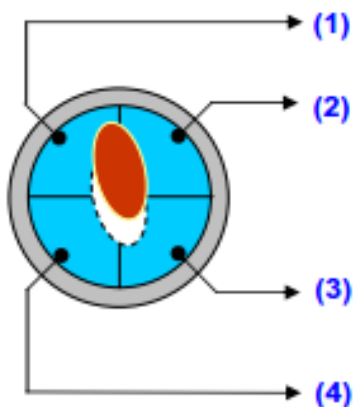
Силы, действующие между атомами:

Ионная связь $\sim 10^{-7}$ Н

Ковалентная связь $\sim 10^{-9}$ Н

Силы Ван-дер-Ваальса $\sim 10^{-11}$ Н

Техника эксперимента. Настройка оптической системы

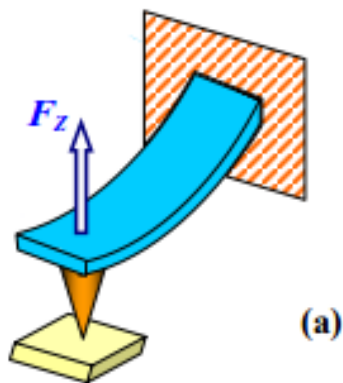


$$\Delta V = V_1 + V_2 - (V_3 + V_4)$$

$\delta = \Delta V / \Omega$, δ — отклонение кантилевера, Ω — чувствительность

Если $K_s \gg K_c$, $\delta \sim Z$

Типичные поверхности для калибровки Ω — пластины кремния, стекло



Пример:

Образец Si ($E \sim 150$ ГПа)

Зонд Si_3N_4 ($E \sim 310$ ГПа), $R = 25$ нм, $K_c = 40$ Н/м

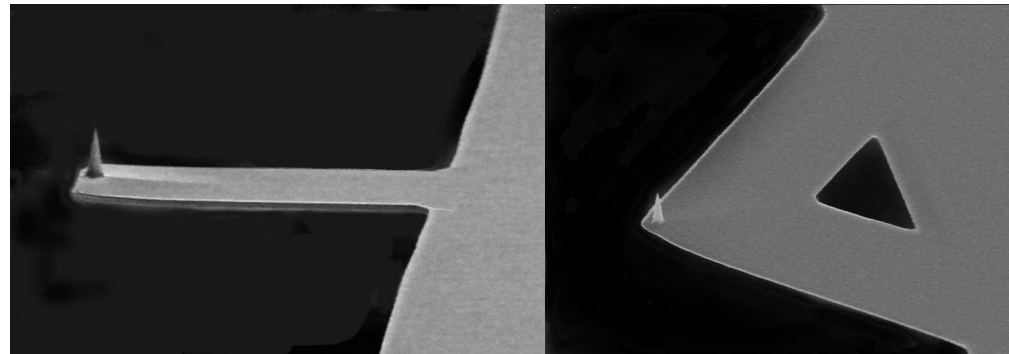
$\delta = 100$ нм

$D = 3$ нм

Техника эксперимента. Жесткость кантилевера

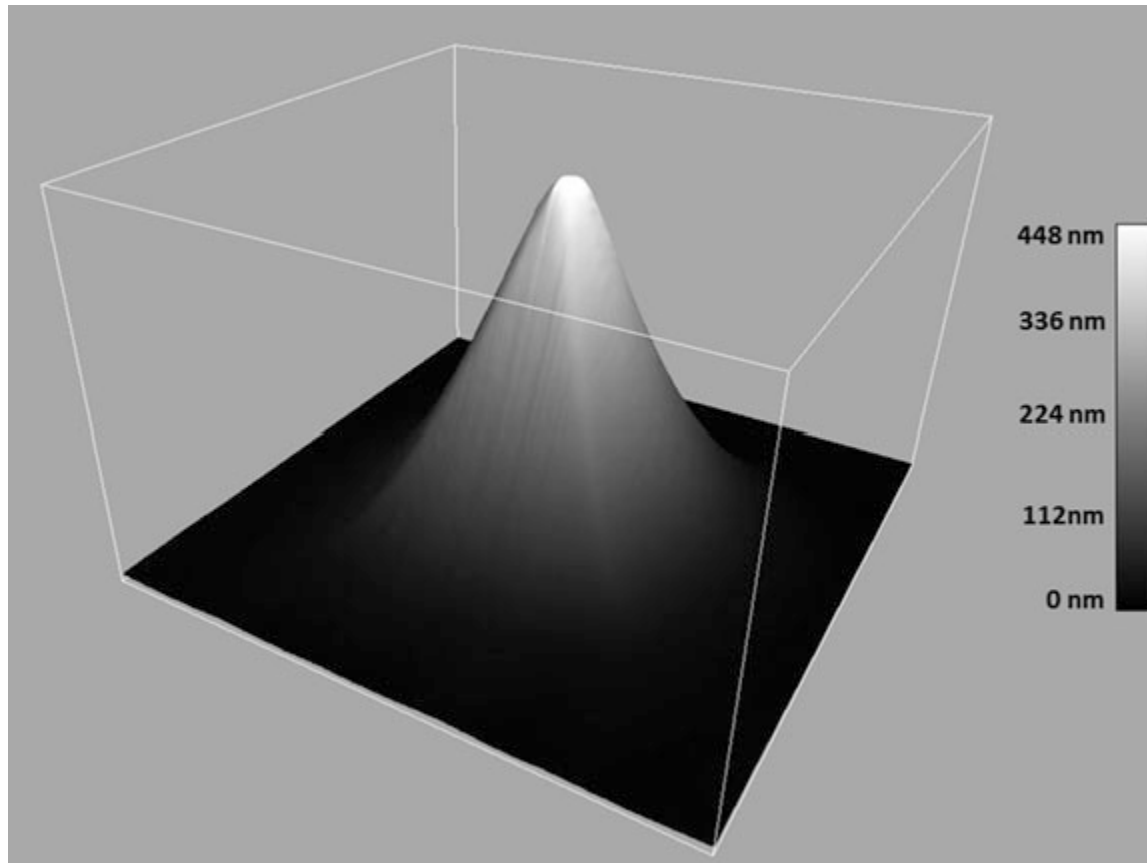
Прямоугольный кантилевер, E -модуль Юнга, w -ширина, t -толщина, L -длина

$$k = \frac{Ew}{4} \left(\frac{t}{L} \right)^3$$



Material	Young's modulus E (GPa)	Poisson's ratio ν
Diamond	900–1050	0.07
Si	130–188	0.28
Si_3N_4	160–310	0.27
W	350	0.28
Ir	530	0.26

Техника эксперимента. Форма острия



Оценка формы острия с помощью СЭМ или тестовой структуры для АСМ

Использование коллоидных частиц (SiO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 , MgO , Au , полистирол, полиэтилен)

Пример:

Радиус коллоидной частицы $10\mu\text{m}$

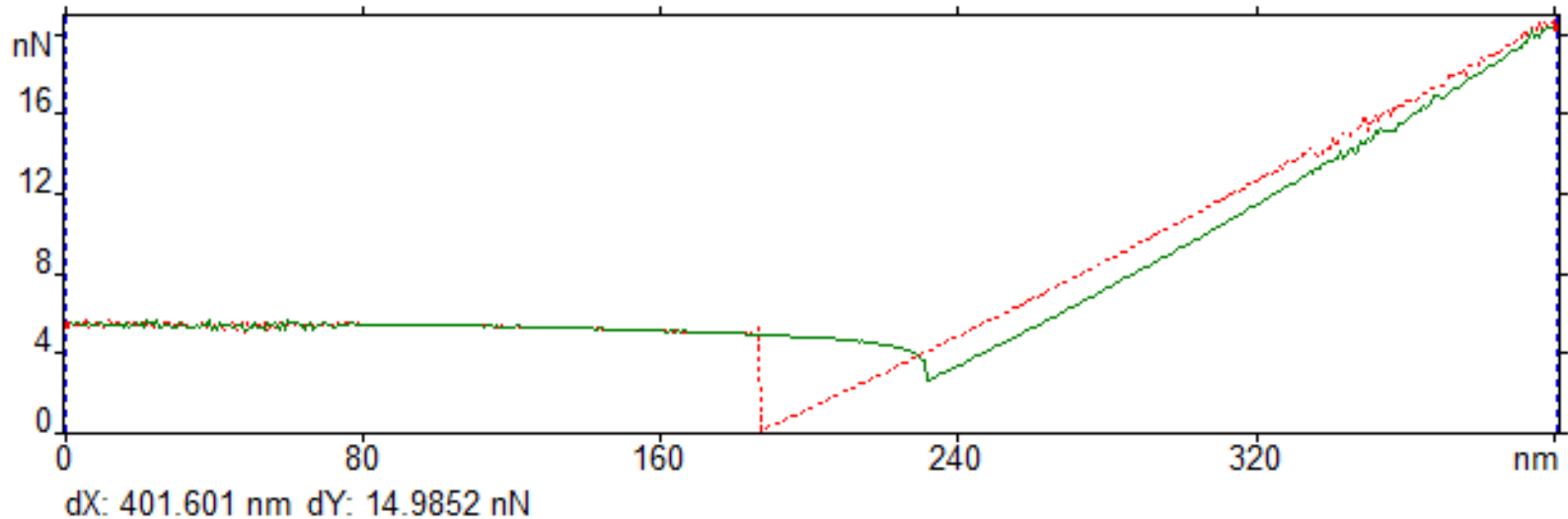
Радиус АСМ-зонда 10nm

Для обеспечения одинаковой деформации разница в жесткости кантилеверов ~ 30 раз

Артефакты

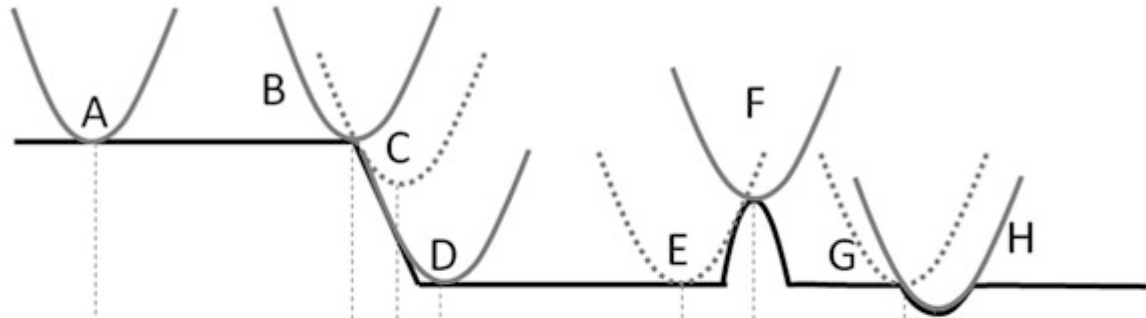
Интерференция между отраженными лучами от кантилевера и поверхности приводит к появлению волн на силовых кривых подвода и отвода при отсутствии взаимодействия зонда с поверхностью.

Крип и гистерезис пьезодвигателя.



Артефакты

Профиль линии сканирования

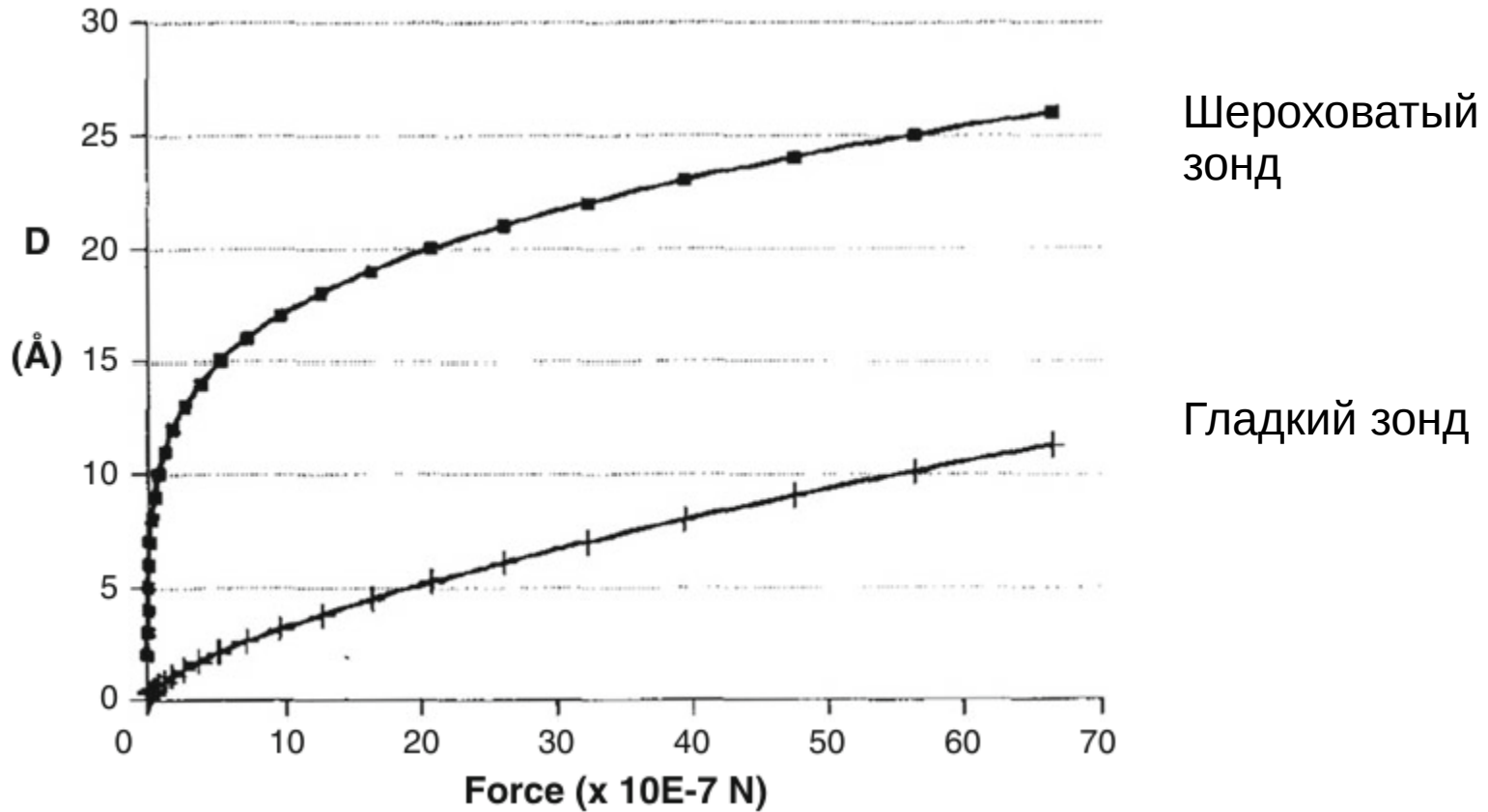


Длина контактной линии между зондом и образцом

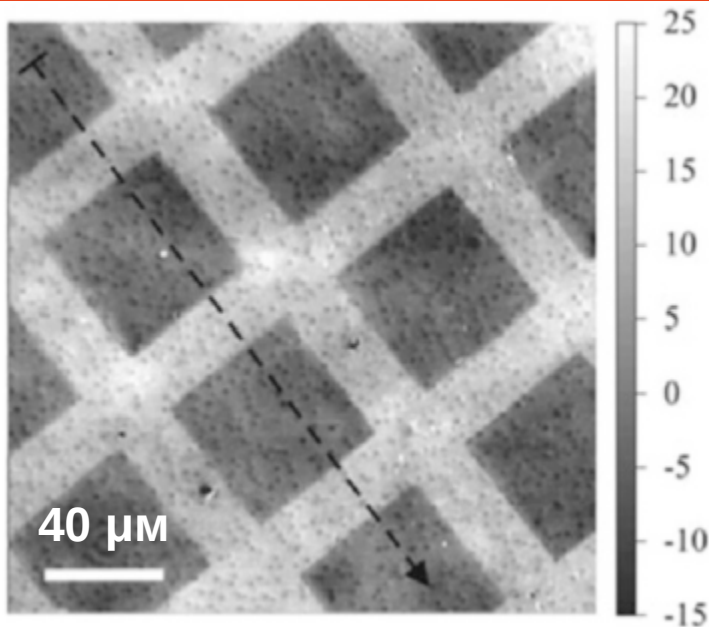


Артефакты

Радиус зонда $1\ \mu\text{м}$, $E_{\text{tot}} = 9\ \text{ГПа}$, миниострия с радиусом $2\ \text{нм}$, с расстоянием друг от друга $10\ \text{нм}$.

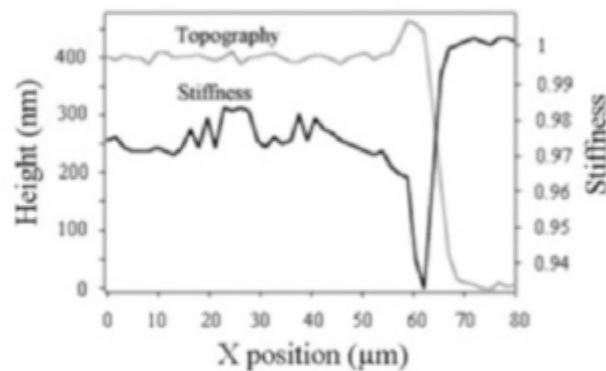
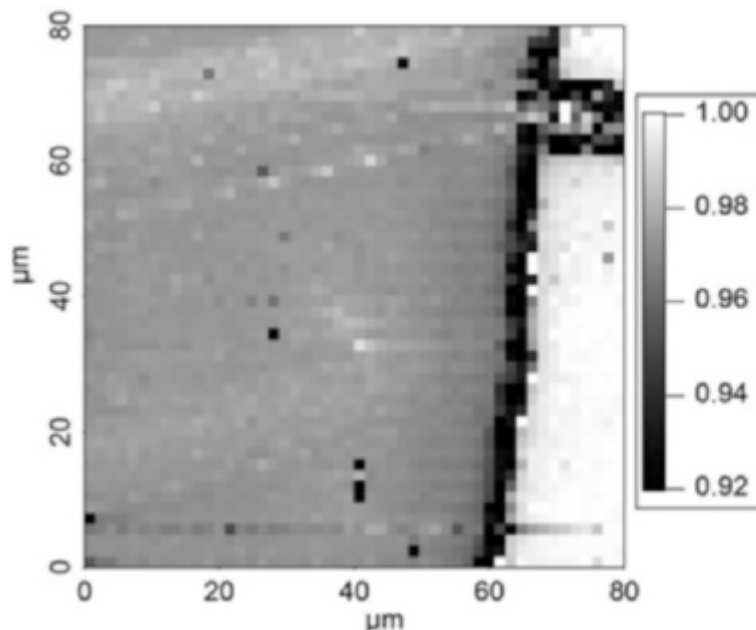


Пример локального измерения жесткости



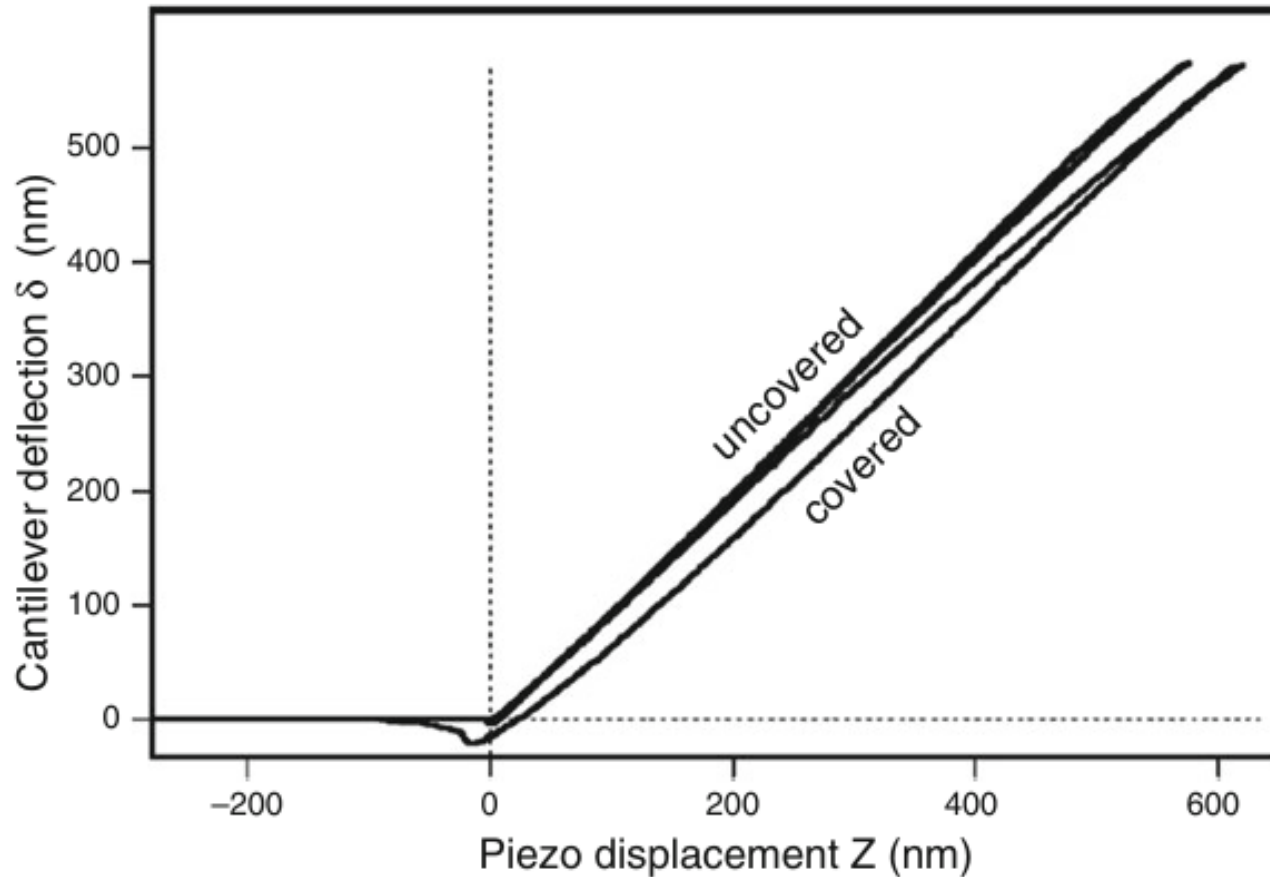
Поверхность полистирола закрыли маской и подвергли воздействию воздушной плазмы

Затем без маски выдержали в парах толуола (2 минуты), глубина индентации 600 нм.

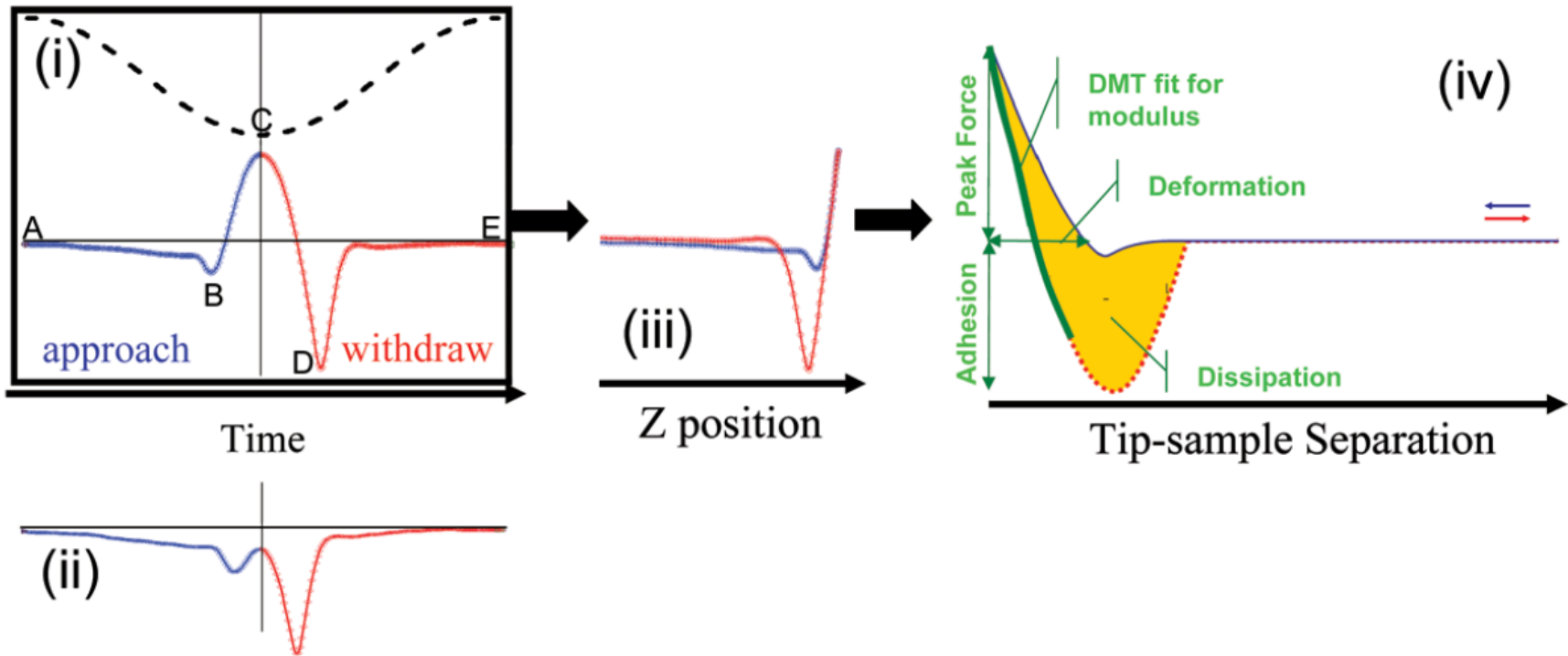


Пример локального измерения жесткости

4 минуты в парах толуола



Метод максимальной силы



Частота работы 2 КГц, время снятия данных от точки А до точки Е - 0.5 мс
При сканировании сила в точке С поддерживается постоянной

Изображение заимствовано из Quantitative Mechanical Property Mapping at the Nanoscale with PeakForce QNM. B. Pittenger, N. Erina, Ch. Su

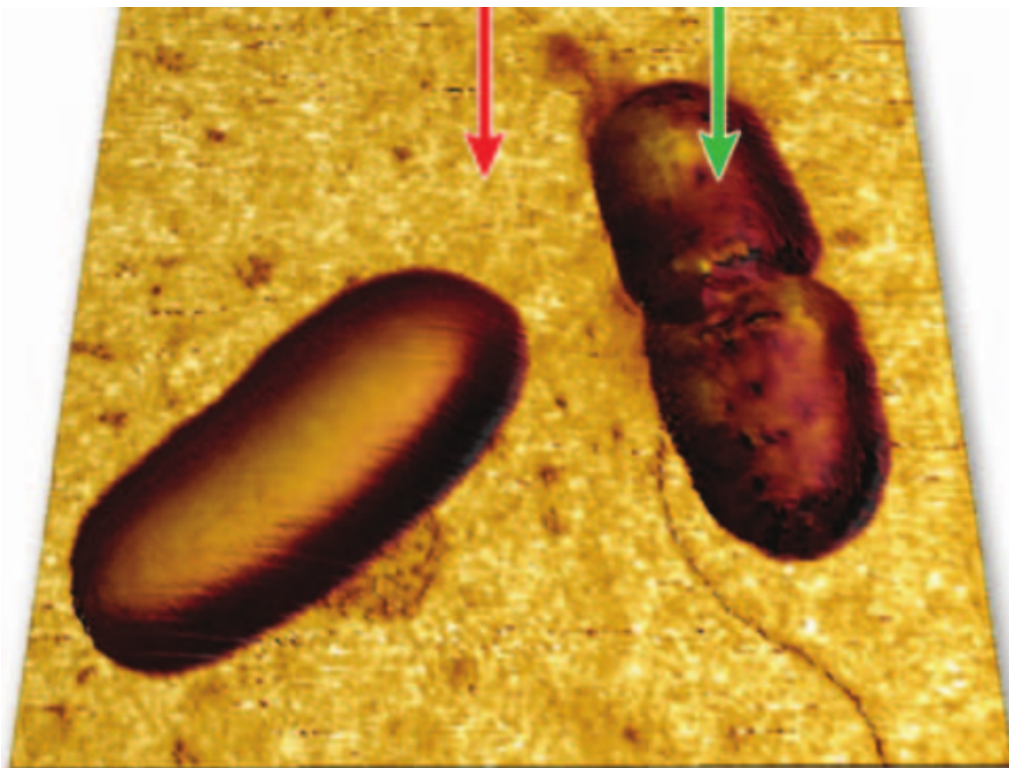
Картирование модуля Юнга

Бактерии *E-Coli*

Модуль Юнга подложки ~ 50 МПа, в предположении - зонд в форме конуса

Метод максимальной силы, 250 Гц

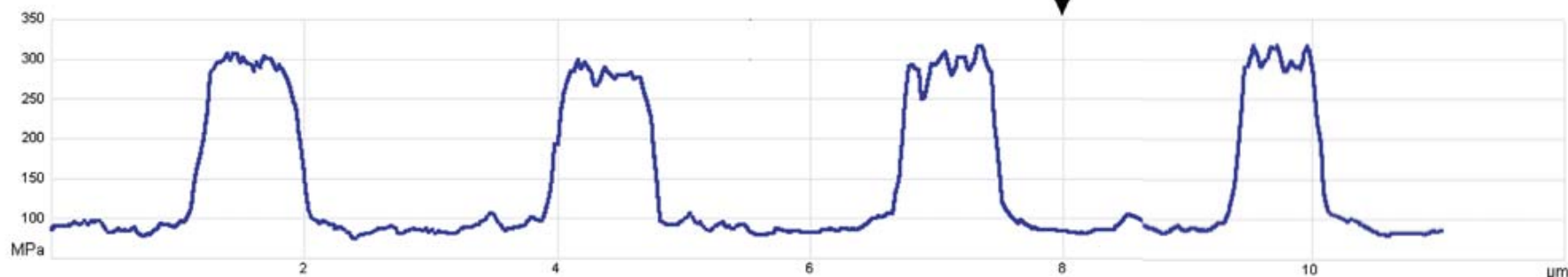
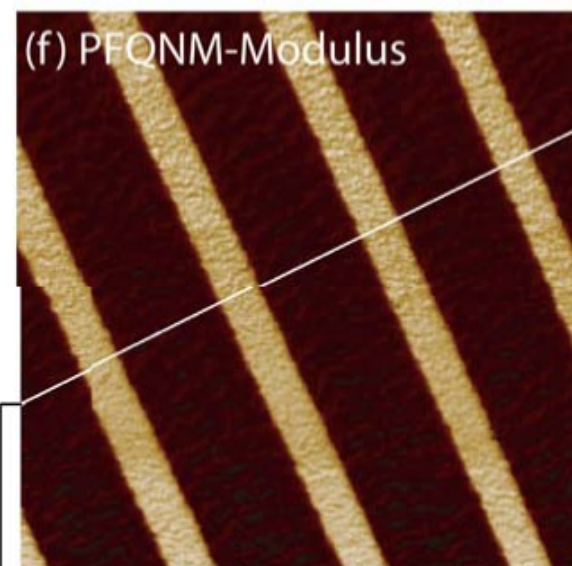
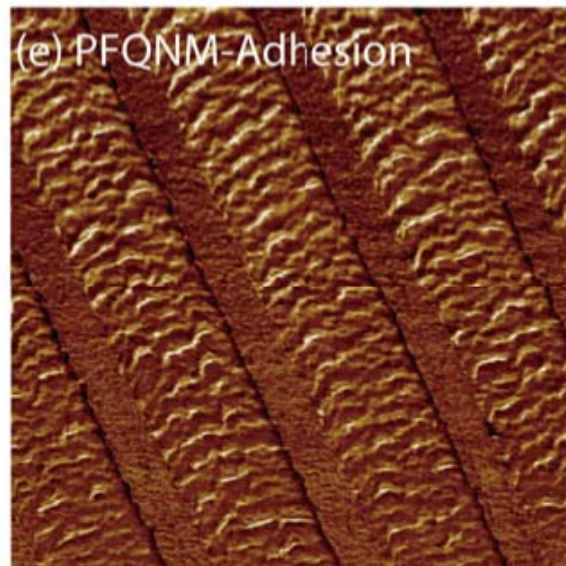
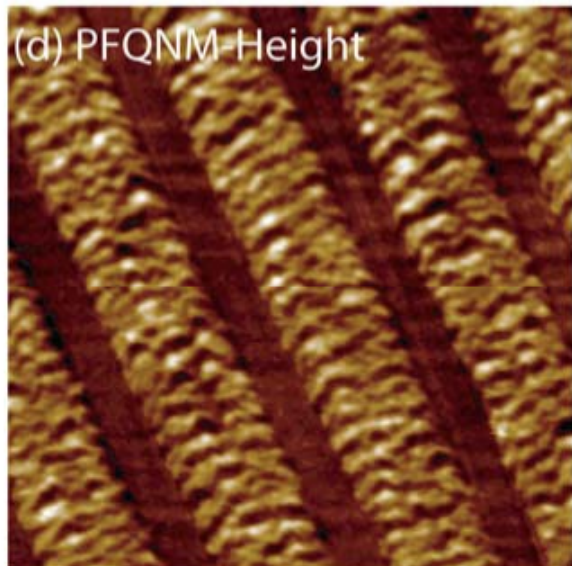
Массив силовых кривых, 2 Гц



Bruker Application Note #141
Toward Quantitative Nanomechanical Measurements
on Live Cells with PeakForce QNM

Картирование локальных механических свойств

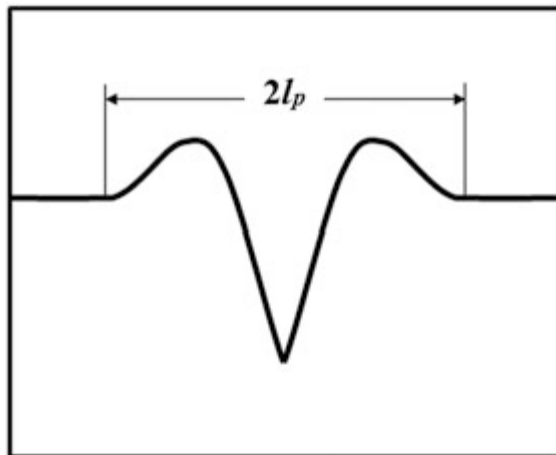
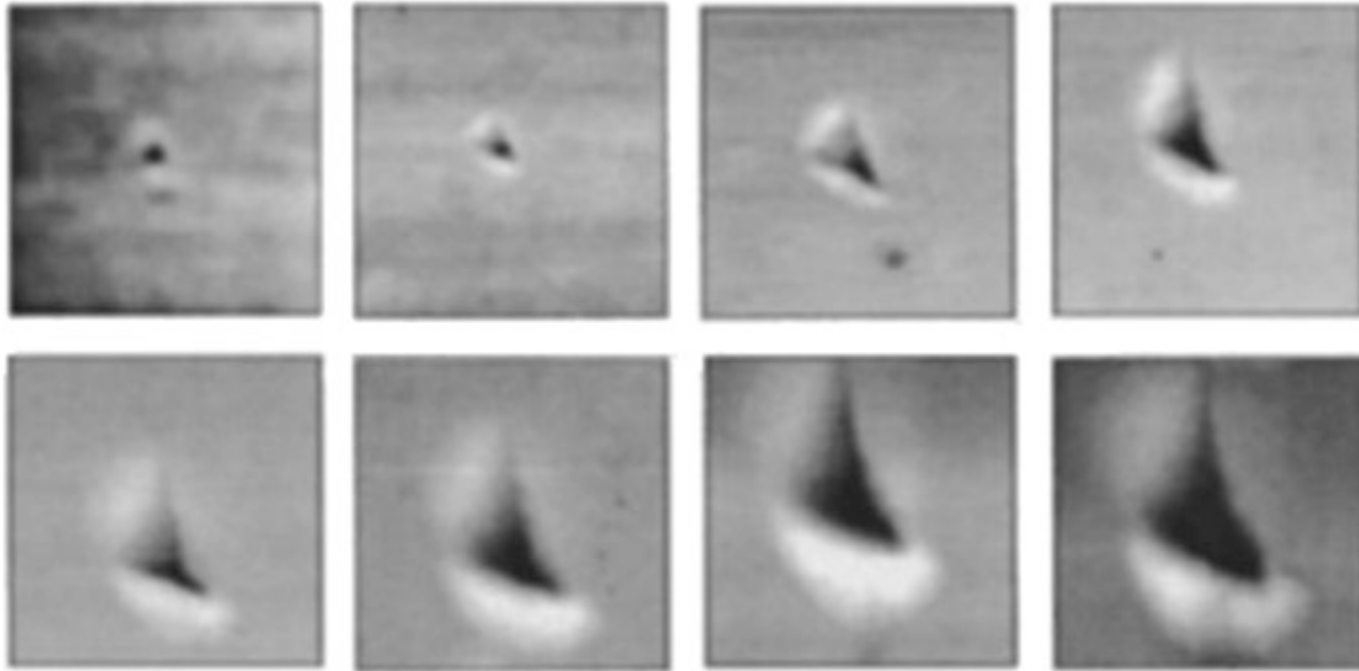
Многослойная полимерная пленка



Изображение заимствовано из Quantitative Mechanical Property Mapping at the Nanoscale with PeakForce QNM. B. Pittenger, N. Erina, Ch. Su

Пластическая деформация

Полиметилметакрилат. Изображения отпечатков кантилевера, полученные при максимальной силе от 1.2 до 23 $\mu\text{Н}$. Размер изображений 700x700 нм^2



Определение предела текучести:

$$l_p = \sqrt{\frac{3F_{\max}}{2\pi\sigma_y}}$$

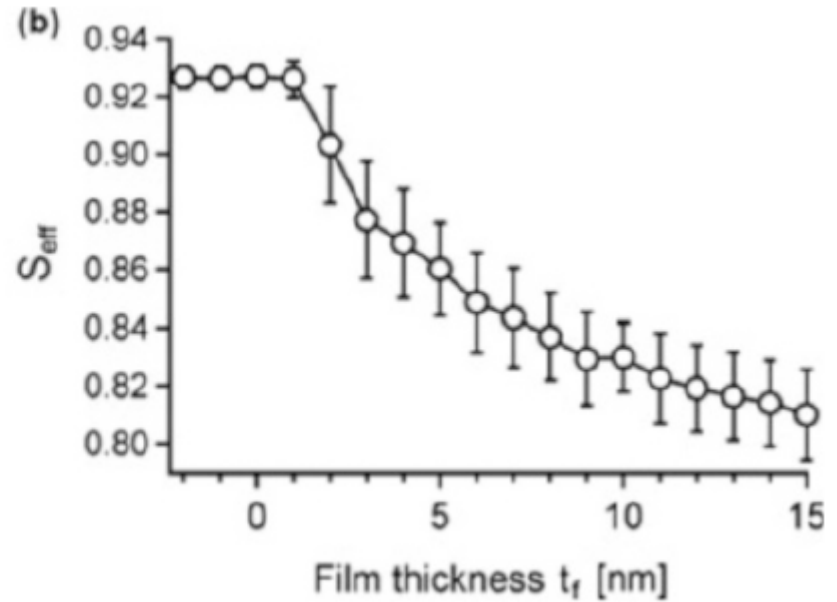
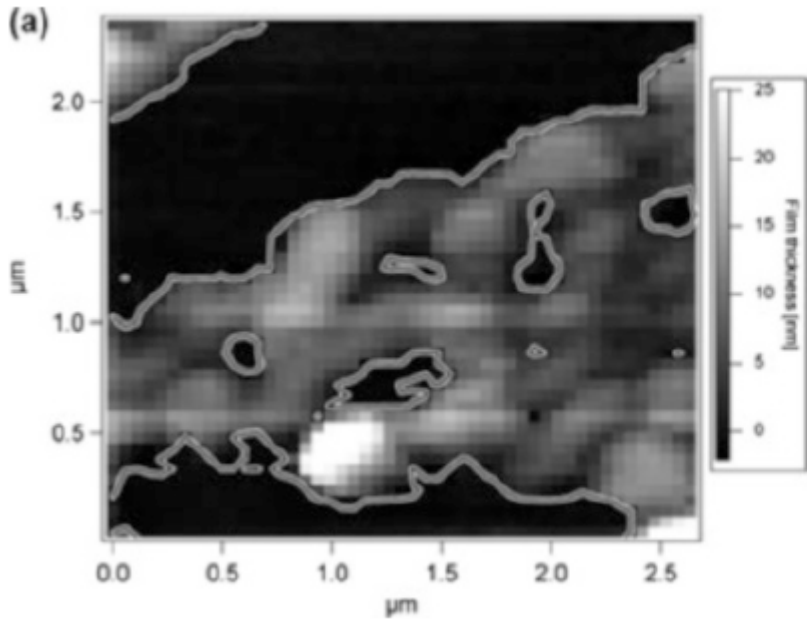
B. Cappella. Mechanical Properties of Polymers Measured through AFM Force-Distance Curves. Springer, 2016

Тонкие пленки

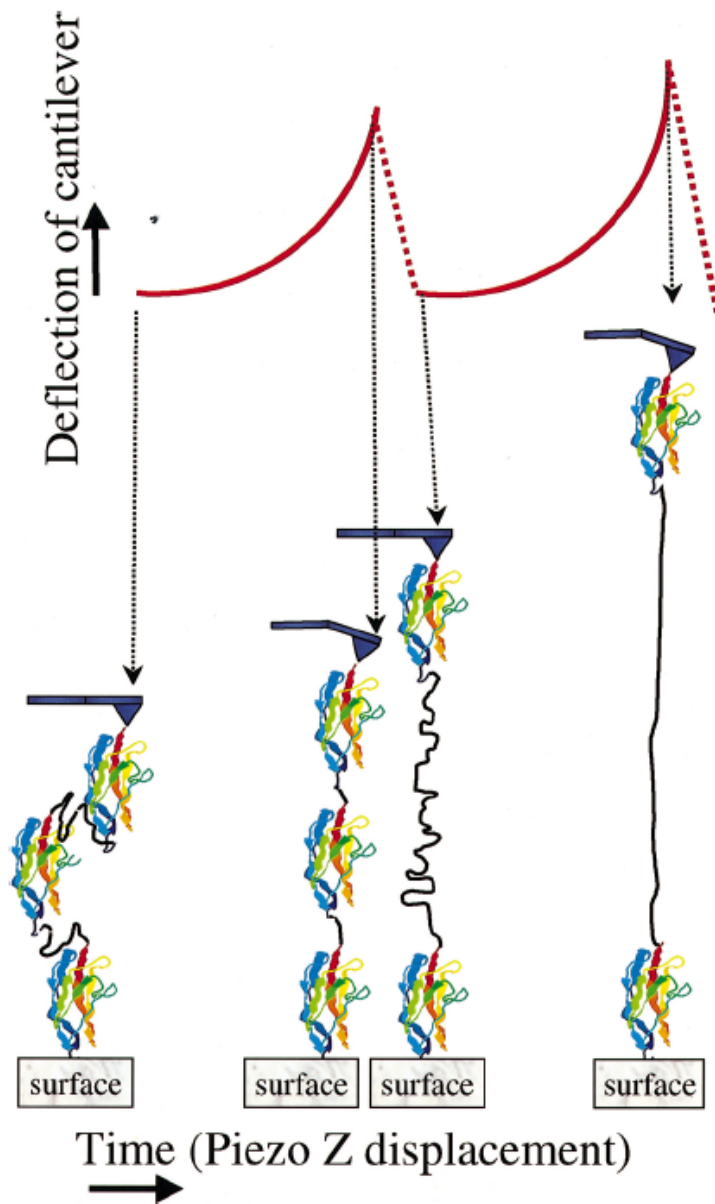
Отслоение от стеклянной подложки поли(н-бутилметакрилата)

Контур построен для эффективной жесткости 0.914

$$S_{\text{eff}} = K_s / (K_c + K_s)$$



Силовая спектроскопия единичных молекул



Молекулы белков:

Характерные удлинения
20-200 нм

Характерные силы
20-600 пН

J. Zlatanova et al. / Progress in Biophysics &
Molecular Biology 38 74 (2000) 37-61

Домашнее задание

1. Оцените радиус контактной площадки и деформацию для кантилевера из нитрида кремния и плоского образца — а) из кремния, б) из полиэтилена, для силы воздействия 1 нН. Радиус острия кантилевера — 10 нм.

Спасибо за внимание!