



HAL
open science

Microscopie de force en mode non-contact

Laurent Nony

► **To cite this version:**

Laurent Nony. Microscopie de force en mode non-contact. DEA. 14ème Forum des microscopies à sonde locale, Valpré, Ecully, 2011, pp.97. cel-00581849

HAL Id: cel-00581849

<https://cel.hal.science/cel-00581849>

Submitted on 31 Mar 2011

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Microscopie de force en mode non-contact

Laurent Nony
laurent.nony@im2np.fr

Université Paul Cézanne Aix-Marseille III
IM2NP - UMR CNRS 6242
Marseille

14^{ème} Forum des microscopies, Ecully
28 Mars-1^{er} Avril 2011



Institut Matériaux Microélectronique Nanosciences de Provence
UMR 6242 CNRS, Universités Paul Cézanne, Provence et Sud Toulon-Var



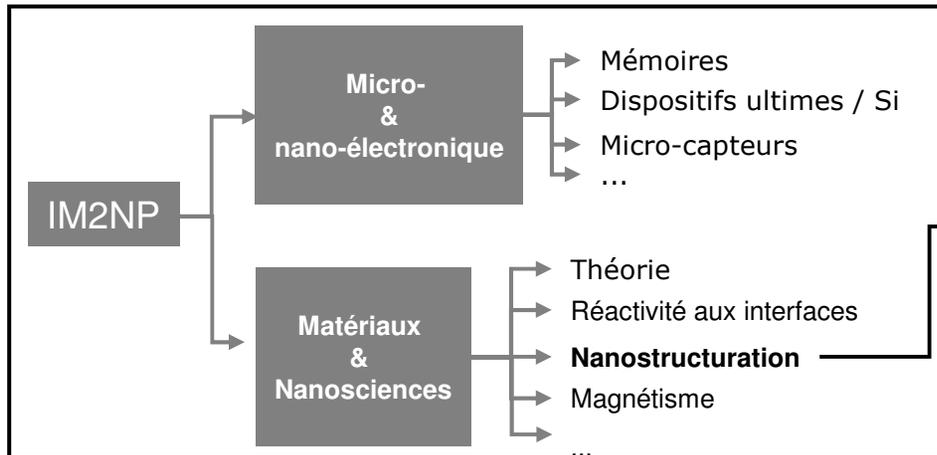
CENTRE NATIONAL
DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE



Centrale Marseille

isen

L'activité nc-AFM à l'IM2NP



Nanostructuration

- Chimie
- STM
- Photoémission (directe / inverse)
- AFM & **nc-AFM (UHV)**
- Raman



4 permanents:



Ch. Loppacher (Prof.)



F. Bocquet (MC)



L. Nony (MC)



F. Para (IE)

Matériel :

- Dispositif UHV : 2 enceintes (prépa. / analyse)
- VT-AFM Omicron (70 K-RT)
- Electronique de contrôle RHK
- Simulateur de l'instrument: électronique de contrôle + champ de force pointe-surface

Thématique :

couches 2D étendues de molécules / isolants (bulk, films minces) et SC à grand gap (SiC) à RT: structure, propriétés électroniques

Sommaire

Cadre de l'exposé

- ❑ Le mode non-contact AFM
- ❑ Instrumentation
- ❑ Séquence de manip
- ❑ Exemples de résultats

Cadre de l'exposé

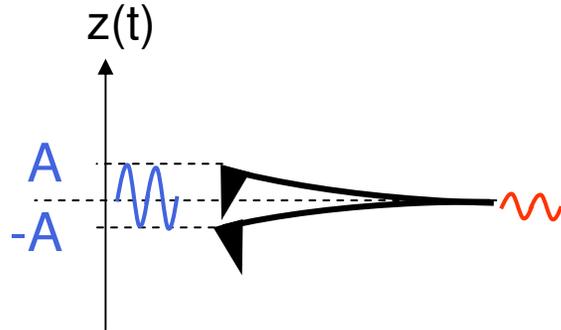
- AFM en mode non-contact (nc-AFM ou FM-AFM), détection de l'oscillation en "beam deflection" (laser +PSD): $A_0 > \text{qq nm}$
- UHV, température ambiante
- Formalisme minimal (mais nécessaire)
- Beaucoup d'éléments déjà abordés lors de l'atelier thématique nc-AFM du forum à Lalonde les Maures (2008)
- Introduction de 45' trop courte! Toutes les diapos ne seront pas explicitées:  (mais disponibles dans le pdf final)

Sommaire

Cadre de l'exposé

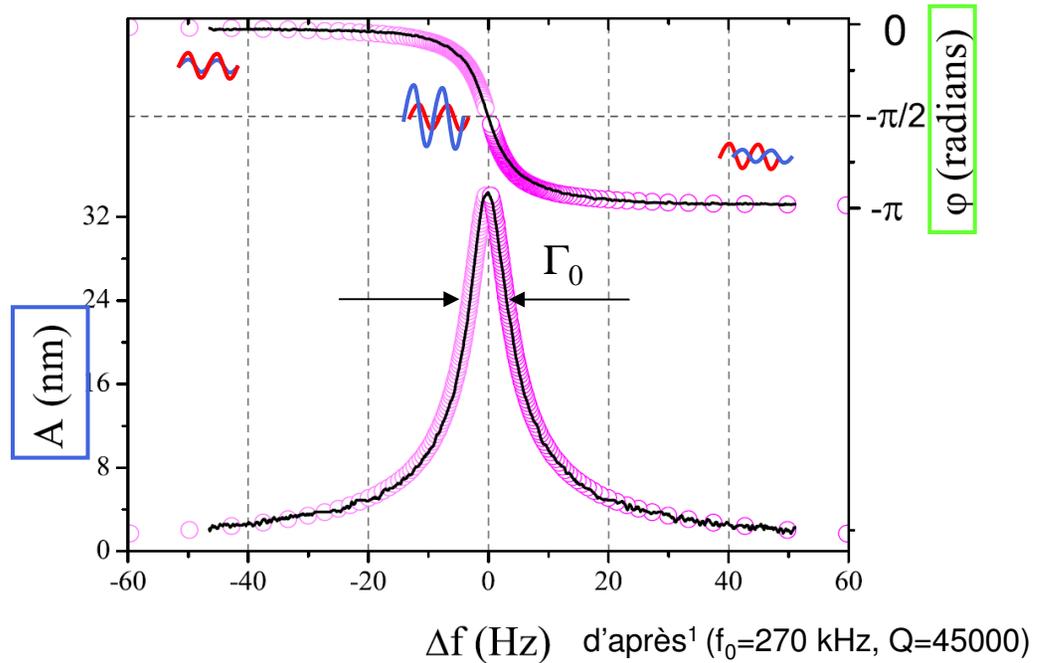
- ❑ Le mode non-contact AFM
- ❑ Instrumentation
- ❑ Séquence de manip
- ❑ Exemples de résultats

Le cantilever libre: un oscillateur harmonique



Facteur de qualité et dissipation intrinsèque de l'oscillateur :

$$Q = 2\pi \frac{\langle E_{stored} \rangle_T}{\langle E_{diss} \rangle_T} = \frac{2\pi f_0}{\Gamma_0}$$



$$\begin{cases} \ddot{z}(t) + \frac{\omega_0}{Q} \dot{z}(t) + \omega_0^2 z(t) = \omega_0^2 \Xi_{exc}(t) \\ \text{solution harmonique :} \\ z(t) = A(\omega) \cos(\omega t + \varphi(\omega)) \end{cases}$$

$$a\left(u = \frac{\nu}{\nu_0}\right) = \frac{A(u)}{A_0} = \frac{1}{\sqrt{Q^2(1-u^2)^2 + u^2}}$$

$$\varphi(u) = \arctan\left\{\frac{u}{Q(u^2 - 1)}\right\}$$

¹. Polesel *et al.*, Nanotechnology **14**:1036 (2003)

Sensibilité en force des cantilevers usuels

- Théorème de l'équipartition sur un levier soumis à des fluctuations thermiques:

$$F_{\min} = \sqrt{\frac{4kk_B T}{\omega_0 Q}} B$$

- **Ordres de grandeur:**

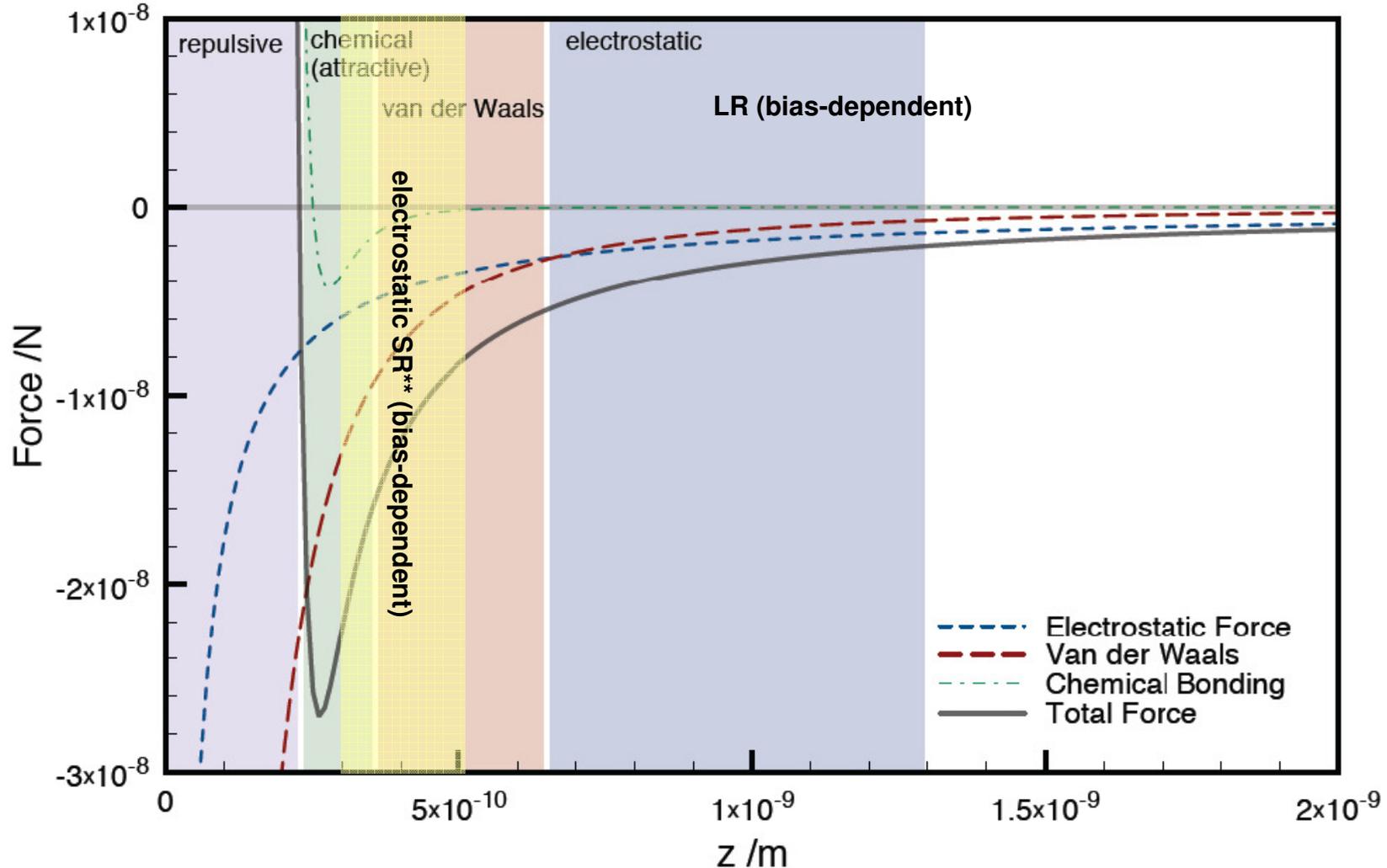
- $k = 30 \text{ N/m}$
- $B \sim 250 \text{ Hz}$
- $\omega_0 = 2\pi f_0 = 2\pi \cdot 150 \text{ kHz}$
- $Q = 40\,000$
- $k_B T = 25 \text{ meV}$

$$F_{\min} \sim 60 \text{ pN}$$

- **Augmenter la sensibilité:**

- ↘ k : mais limité par "jump to contact"
- ↘ $k_B T$: pas toujours possible
- ↗ ω_0 : difficultés techniques (Bande passante de l'électronique de contrôle doit continuer de "suivre")
- ↗ Q : limité par dissipation intrinsèque du matériau du cantilever sous UHV + difficultés techniques (idem que pour ω_0)

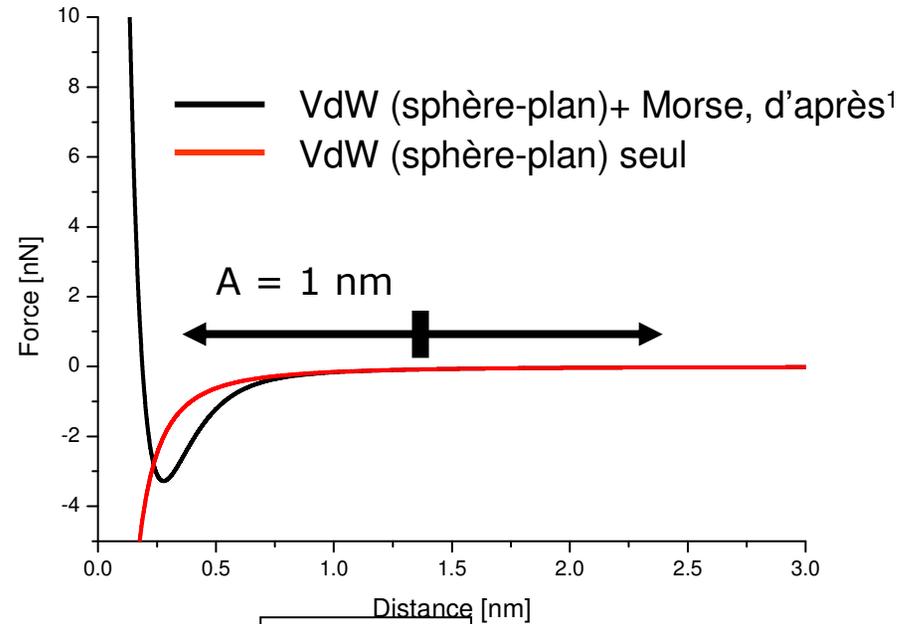
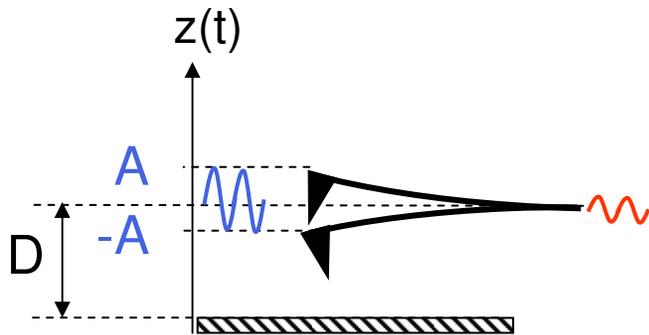
Champ de force entre la pointe et la surface*



* Figure d'après thèse de S.Burke "Building foundations for molecular electronics : growth of organic molecules on alkali halides as prototypical insulating substrates." PhD thesis, McGill University, 2008.

** F.Bocquet *et al.*, Phys.Rev.B **83**, 035411 (2011)

Le cantilever au voisinage de la surface: dynamique non-linéaire



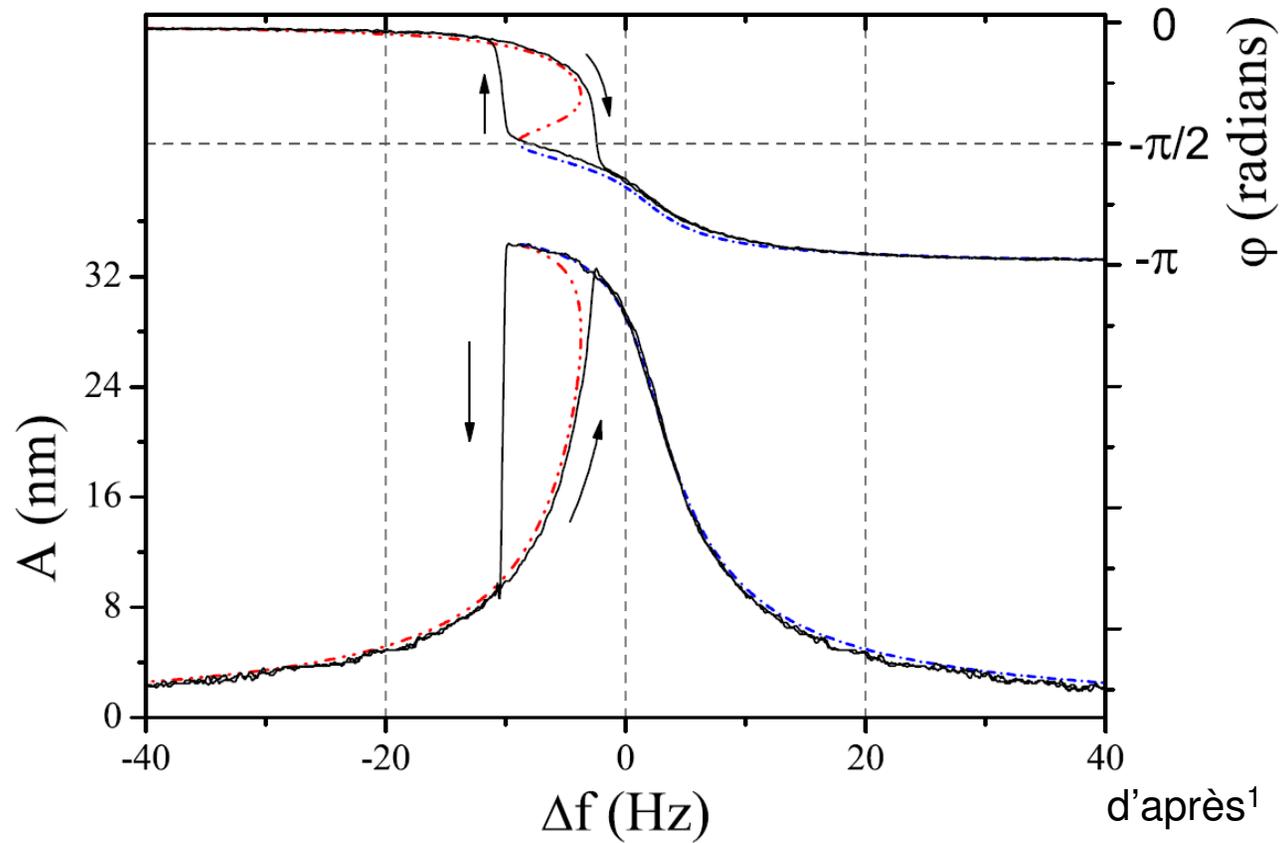
$$\ddot{z}(t) + \frac{\omega_0}{Q}\dot{z}(t) + \omega_0^2 z(t) = \omega_0^2 \Xi_{\text{exc}}(t) + \frac{\omega_0^2 F_{\text{int}}(t)}{k_c} : F_{\text{int}} \text{ non-linéaire en } z$$

$$z(t) = A(\omega) \cos(\omega t + \varphi(\omega)) \quad : \text{non solution}$$

$$A(\omega), \varphi(\omega) \rightarrow A(\omega, D), \varphi(\omega, D)$$

¹Pérez *et al.*, Phys Rev. B **58**:10835 (1998)

Illustration expérimentale



¹Polesel *et al.*, Nanotechnology **14**:1036 (2003)

Modélisation analytique

- ❑ Méthode variationnelle basée sur le principe de moindre action* :

$$\delta S = \delta \left[\int_0^{1/f} L(z, \dot{z}, t) \right] = 0$$

$$L \left[z(t), \dot{z}(t) \right] = T - V + W$$

$$= \frac{1}{2} \frac{k_c}{(2\pi f_0)^2} \dot{z}(t)^2 - \left[\frac{1}{2} k_c z(t)^2 - z(t) k_c A_x \cos(2\pi f t) + V_c^{int}(z(t)) \right]$$

$$- \left[\frac{\Gamma_0 k_c}{(2\pi f_0)^2} z(t) \dot{z}(t) + V_d^{int}(z(t), \dot{z}(t)) \right]$$

- ❑ Fonction d'essai harmonique : $z(t) = A \cos(2\pi f t + \varphi)$

$$\delta A \Leftrightarrow \cos(\varphi) = \frac{A}{A_x} \left(1 - \frac{f^2}{f_0^2} \right) + \frac{2}{k_c A_x} \langle F_c \rangle$$

$$\delta \varphi \Leftrightarrow \sin(\varphi) = -\frac{f}{f_0} \times \frac{A}{Q A_x} - \frac{2}{k_c A_x} \langle F_d \rangle$$

termes de couplage
conservatif et dissipatif

*L.Nony et al. J.Chem.Phys.111,1610 (1999)

Modélisation analytique

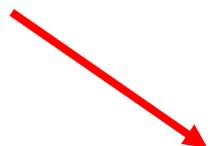
Termes de couplage (composantes de Fourier de la force d'interaction à f):

$$\langle F_c \rangle = f \times \partial_A \left\{ \int_0^{1/f} V_c^{int}(z(t)) dt \right\}$$
$$\langle F_d \rangle = \frac{f}{A} \times \partial_\varphi \left\{ \int_0^{1/f} V_d^{int}(z(t), \underline{z(\dot{t})}) dt \right\}$$

$$V_c^{int} = V_{Lr} + V_{Sr} + V_{Elec} + V_{Magn}$$


$$V_{VdW}(t) = -\frac{HR}{6(D - z(t))}$$

Longue portée:
Van der Waals dispersif
L.Nony *et al.* J.Chem.Phys.111,1610 (1999)


$$V_{Morse}(t) = -U_0 \left[2e^{-\frac{D-z(t)-r_c}{\lambda}} - e^{-\frac{2(D-z(t)-r_c)}{\lambda}} \right]$$

Courte portée:
Morse
L.Nony *et al.*, Phys.Rev.B 74, 235409 (2006)

AM- & FM-AFM: deux façons distinctes d'observer l'oscillateur

- ❑ 5 variables : Amplitude d'excitation, fréquence d'excitation, amplitude d'oscillation, phase (excitation et oscillation) et distance pointe-surface
- ❑ Les variables maintenues constantes définissent le mode de fonctionnement :

Tapping ou *AM-AFM*

Amplitude d'excitation et
fréquence d'excitation fixées



- *Mesures* : Amplitude d'oscillation et phase en fonction de la distance pointe-surface
- *Régime d'interaction pointe-surface*: la majeure partie du temps, **attractif+répulsif** (contact intermittent)

non-contact AFM (*nc-AFM*) ou *FM-AFM**

Phase fixée ($=-\pi/2$: résonance) et
amplitude d'oscillation (résonance) fixée



- *Mesures* : décalage de la fréquence de résonance et amplitude d'excitation requise pour conserver l'amplitude d'oscillation constante en fonction de la distance pointe-surface
- *Régime d'interaction pointe-surface*: uniquement **attractif** (non-contact)

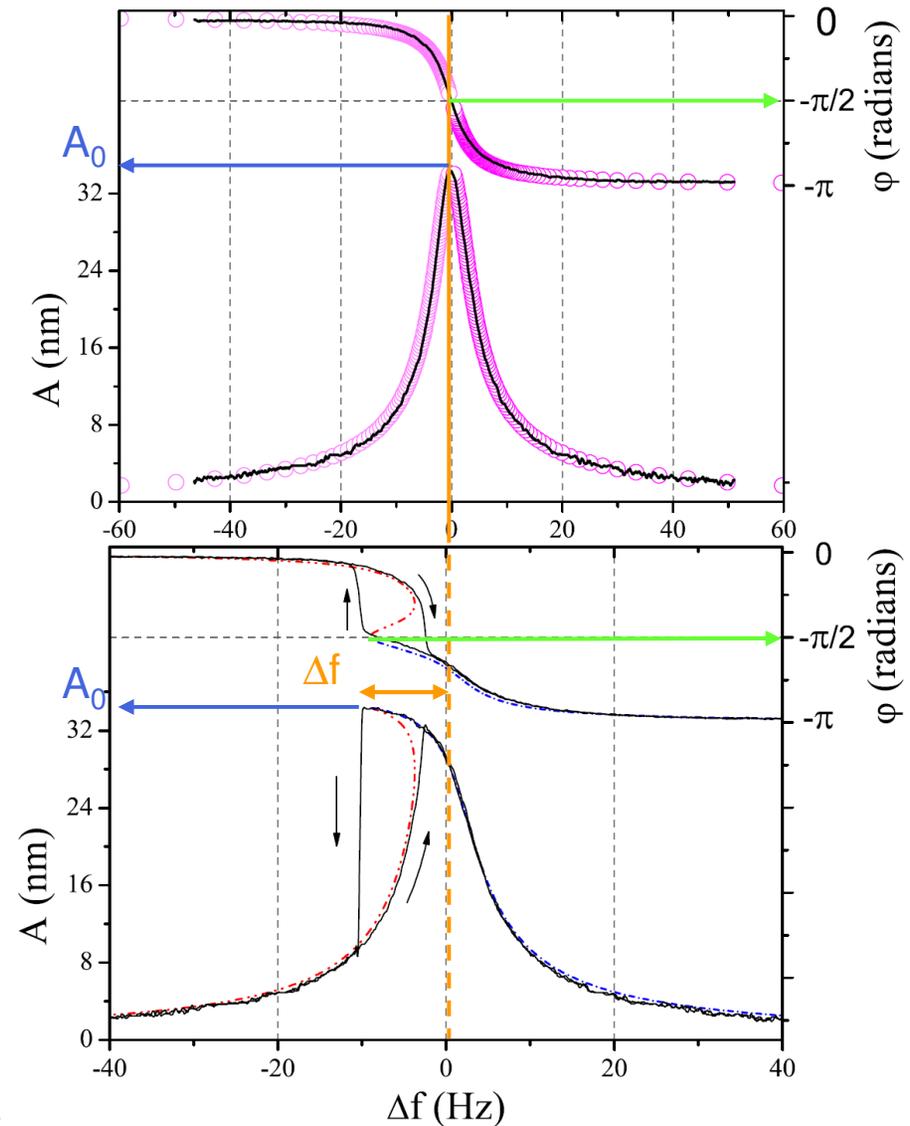
* T.Albrecht *et al.*, J.Appl.Phys.**69**, 668 (1991)

Introduction au nc-AFM

Phase fixée ($= -\pi/2$: résonance) et amplitude d'oscillation fixée

Mesures : décalage de la fréquence de résonance et amplitude d'excitation requise pour conserver l'amplitude d'oscillation constante (image de DISSIPATION) en fonction de la distance pointe-surface

Asservissement en z (image de TOPO): décalage donné de la fréquence de résonance



Lien avec la modélisation (1): Δf en fonction de la force d'interaction

- Amplitude d'oscillation et phase ($=-\pi/2$) fixes: résolution du système $\{\cos(\varphi), \sin(\varphi)\}$ en A et φ

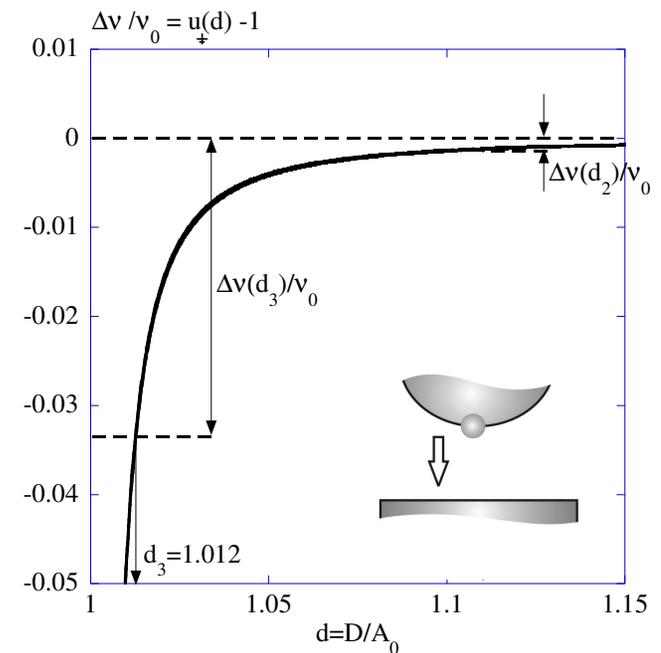
$$\frac{\Delta f}{f_0} = -\frac{1}{2\pi k_c A} \int_0^{2\pi} F_{\text{int}}(D + A \cos(u)) \cos(u) du$$

F.Giessibl (1997, 2000); U.Dürig (1999); L.Nony (1999, 2006)

- Potentiels d'interaction attractifs (non-contact):

$$\begin{cases} V_{VdW}(t) = -\frac{HR}{6(D-z(t))} \\ V_{Morse}(t) = -U_0 \left[2e^{-\frac{D-z(t)-r_c}{\lambda}} - e^{-\frac{2(D-z(t)-r_c)}{\lambda}} \right] \end{cases}$$

$$\frac{\Delta f}{f_0} = -\frac{1}{k_c A} \left[\frac{HRA}{6(D^2 - A^2)^{3/2}} + \frac{2U_0}{\lambda} (\Upsilon_{1,1/\lambda} - \Upsilon_{1,2/\lambda}) \right].$$



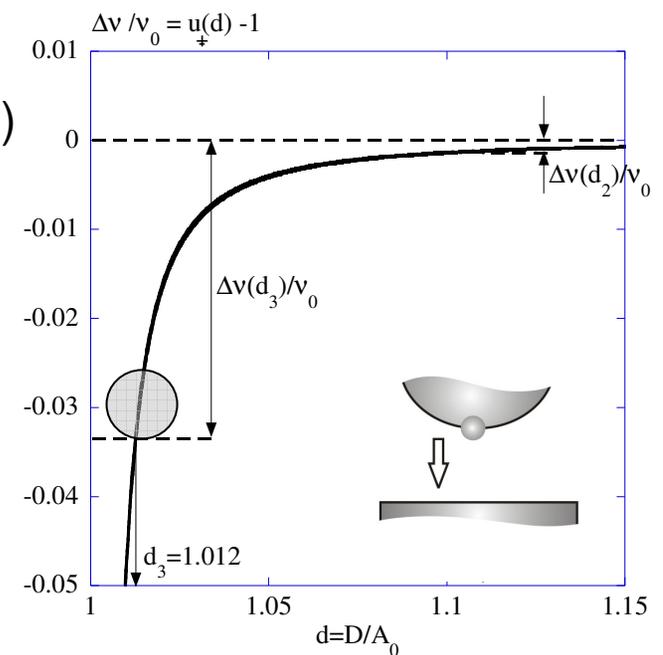
Lien avec la modélisation (2): sensibilité verticale

- ❑ Sensibilité verticale dans le régime SR (ordre de grandeur):

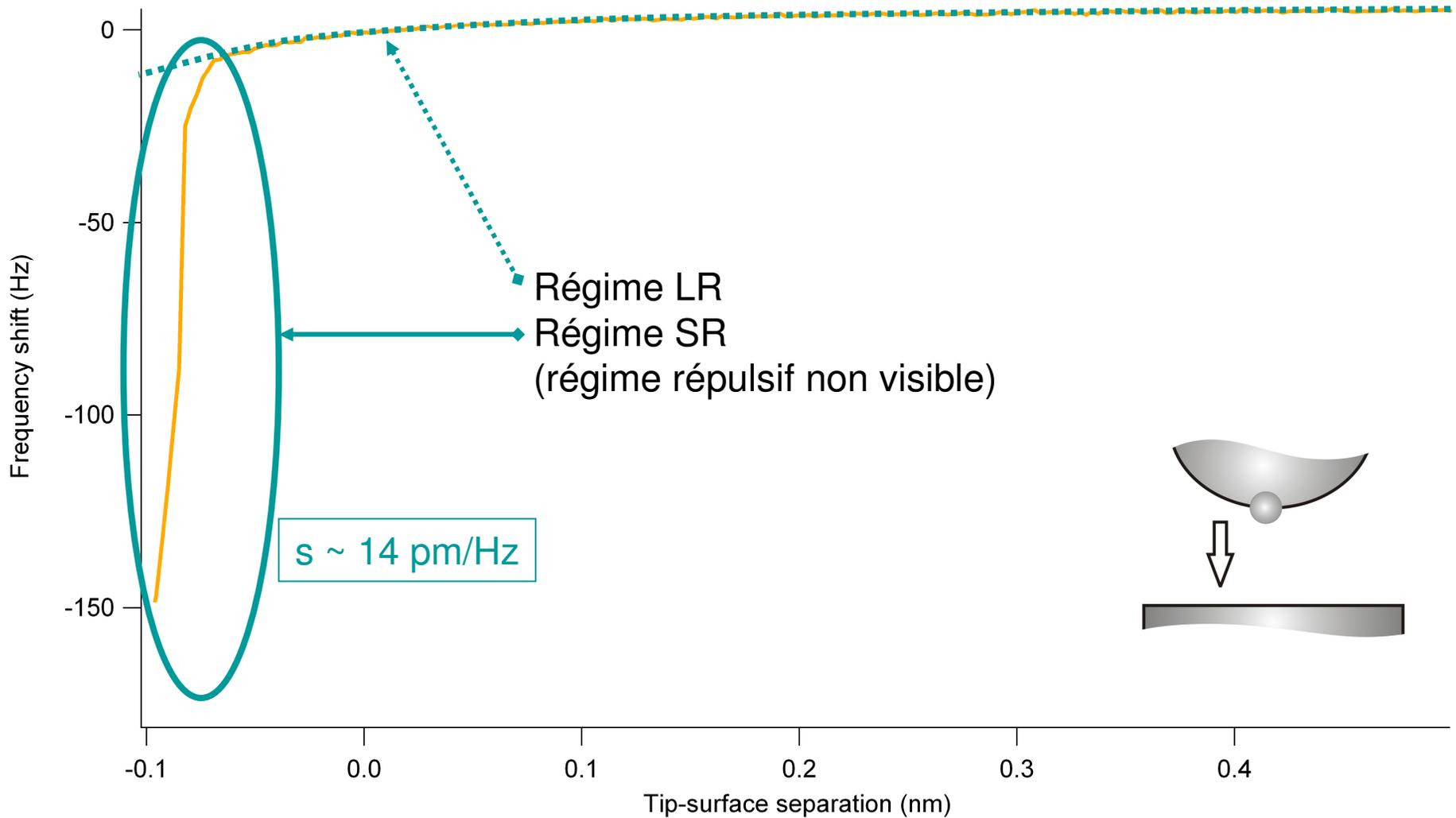
$$s \sim 2 \text{ pm/Hz}$$

- ❑ Contrôle expérimental à mieux que 0,1 Hz près (autour de $f_0 \sim 150 \text{ kHz}$) \sim i.e. 20 pm \sim niveau de bruit instrumental global (z, détection d'amplitude...)

- ❑ **Sensibilité verticale suffisante pour résolution atomique**

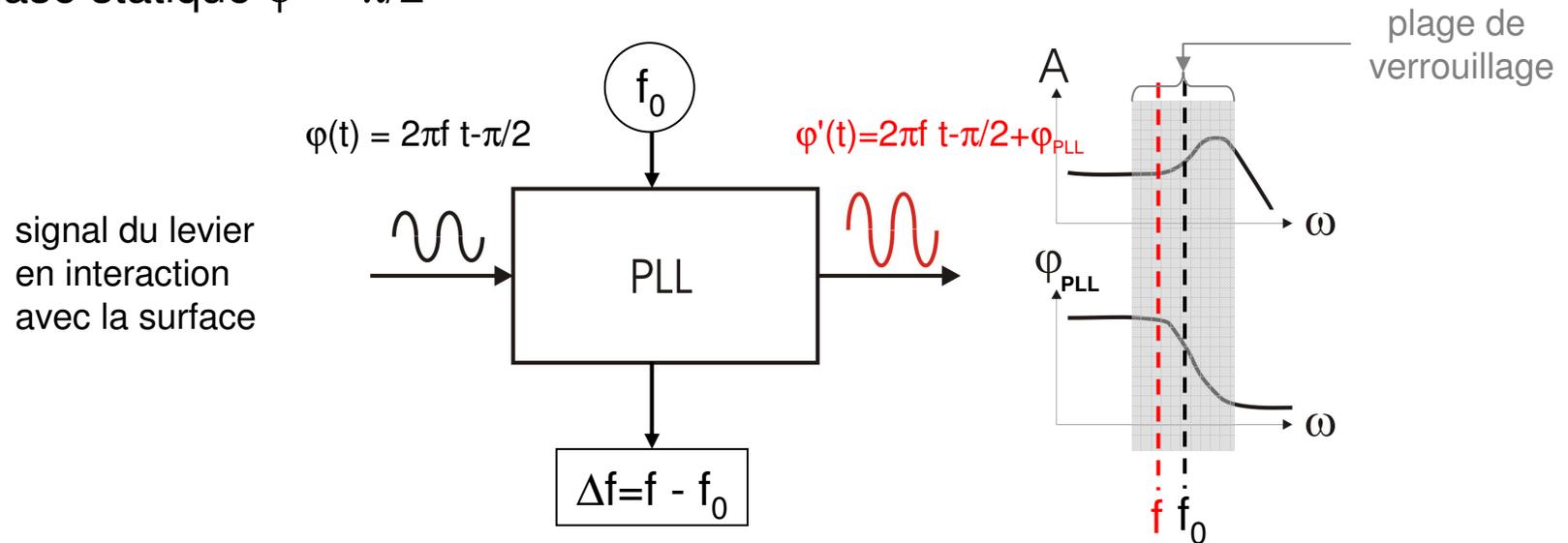


Δf vs. D : illustration expérimentale



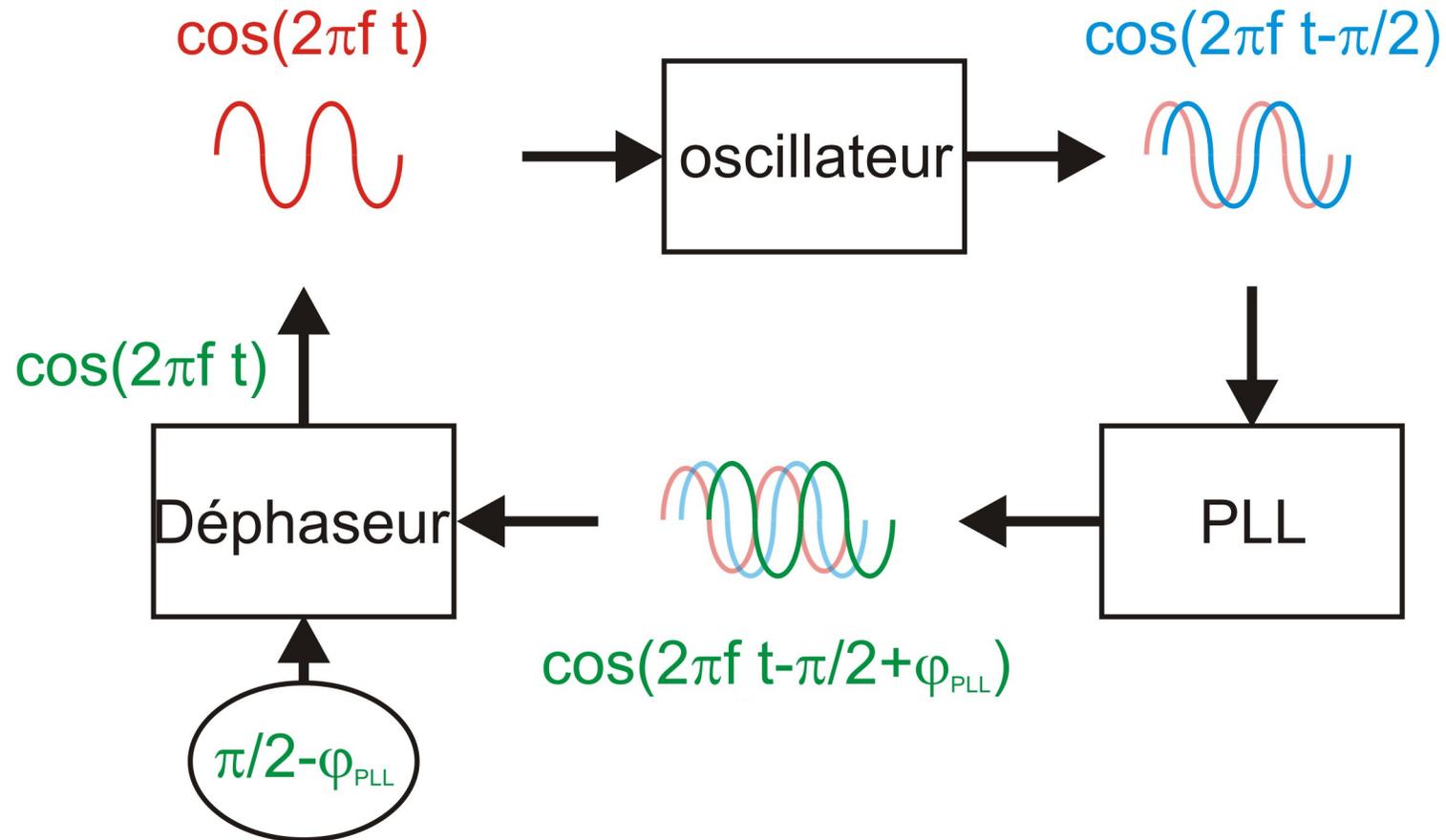
Détection expérimentale du Δf

□ Une **boucle à verrouillage de phase** (PLL) assure la détection du Δf par rapport à une fréquence de référence (fréq. centrale) qui est fixée égale à la **valeur à la résonance du cantilever libre f_0** , donc correspondant à la condition de phase statique $\varphi = -\pi/2$

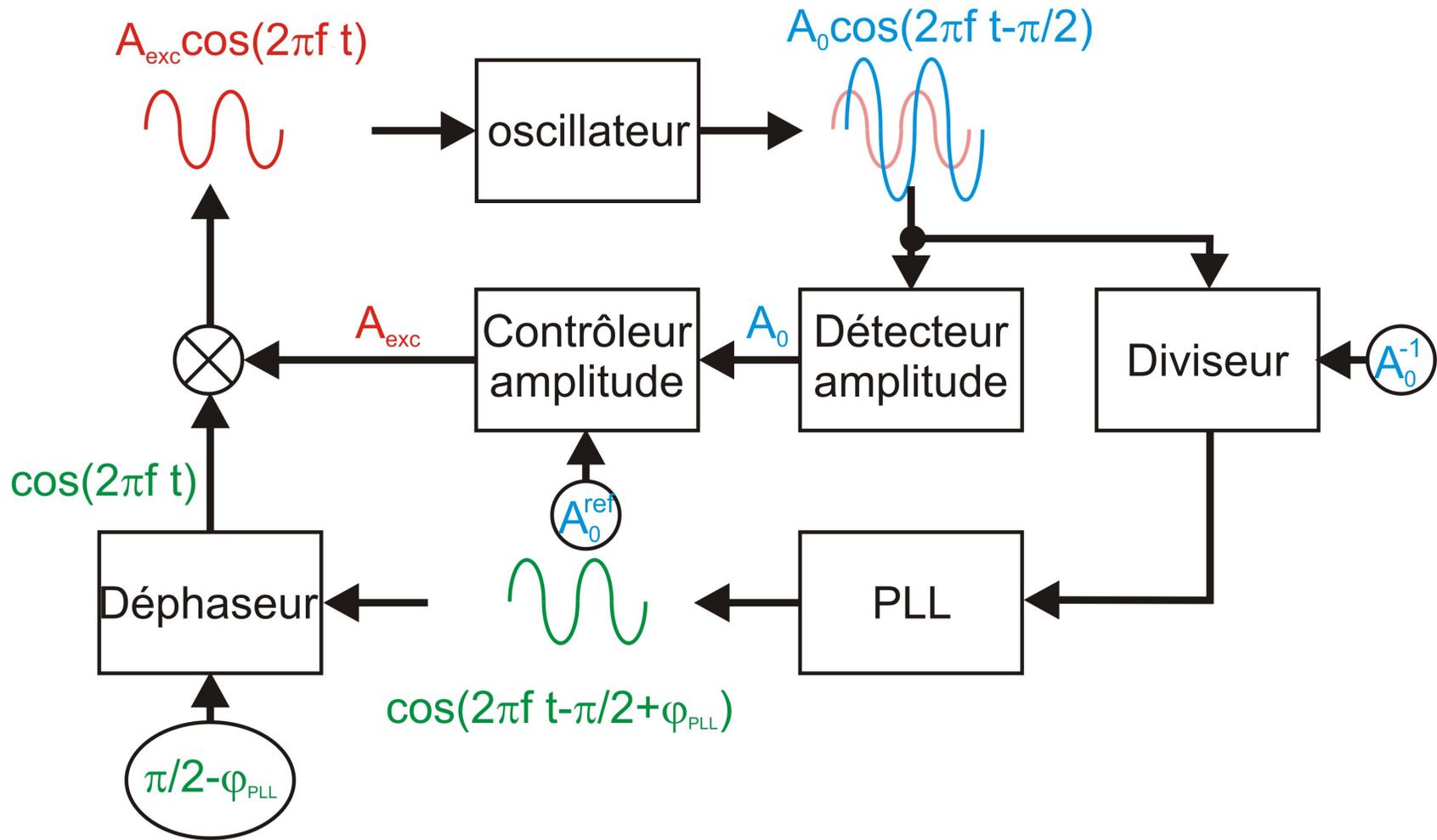


- Démodulation de fréquence autour de f_0 !
- Dans cette configuration d'excitation du levier, les structures de bifurcations visibles en AM-AFM n'apparaissent pas. L'interprétation en termes de décalage de la courbe de résonance peut être faite en termes linéaires en notant que le Δf mesuré reste celui prédit par l'approche non-linéaire...

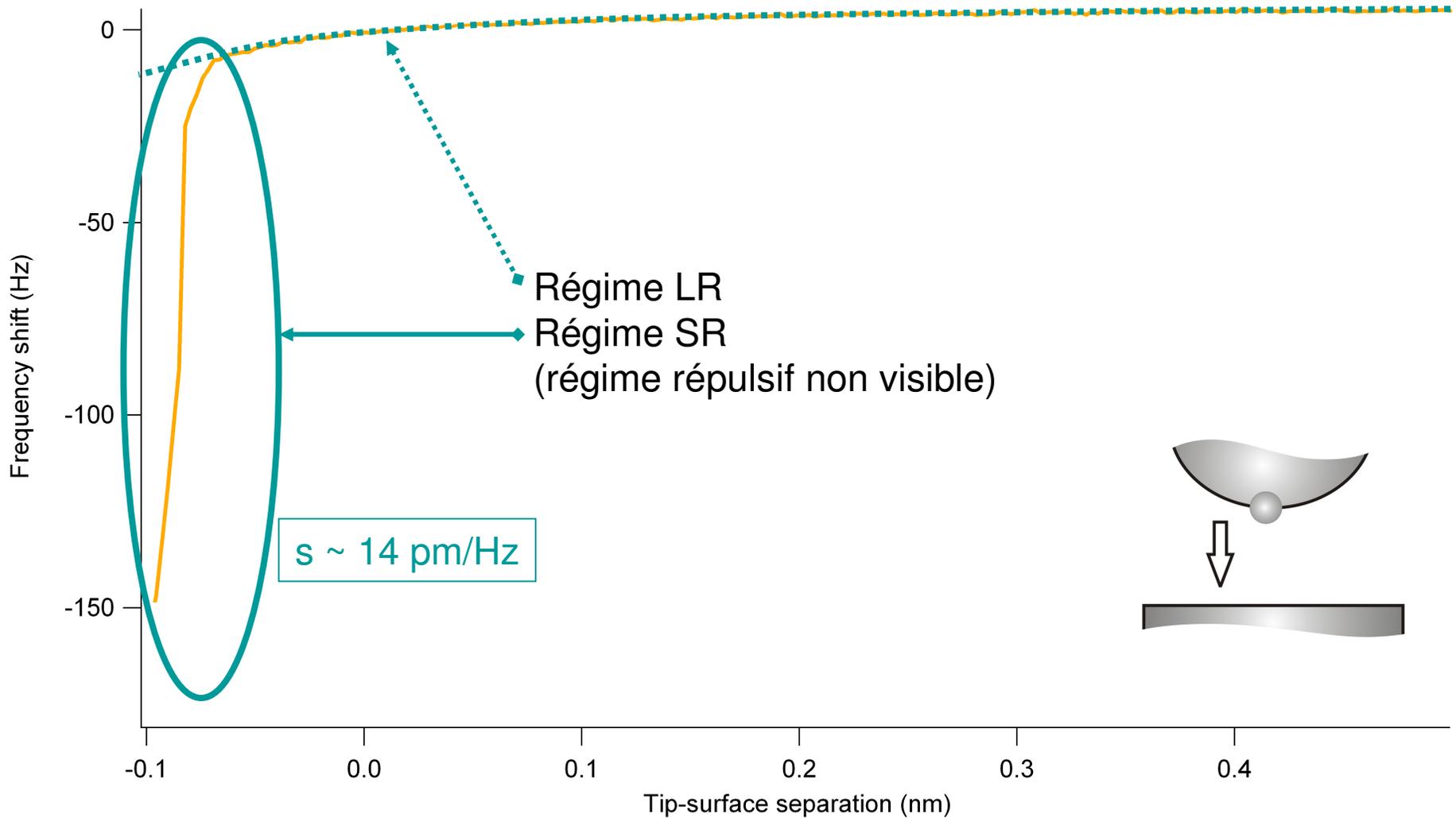
Maintien de l'excitation à la résonance



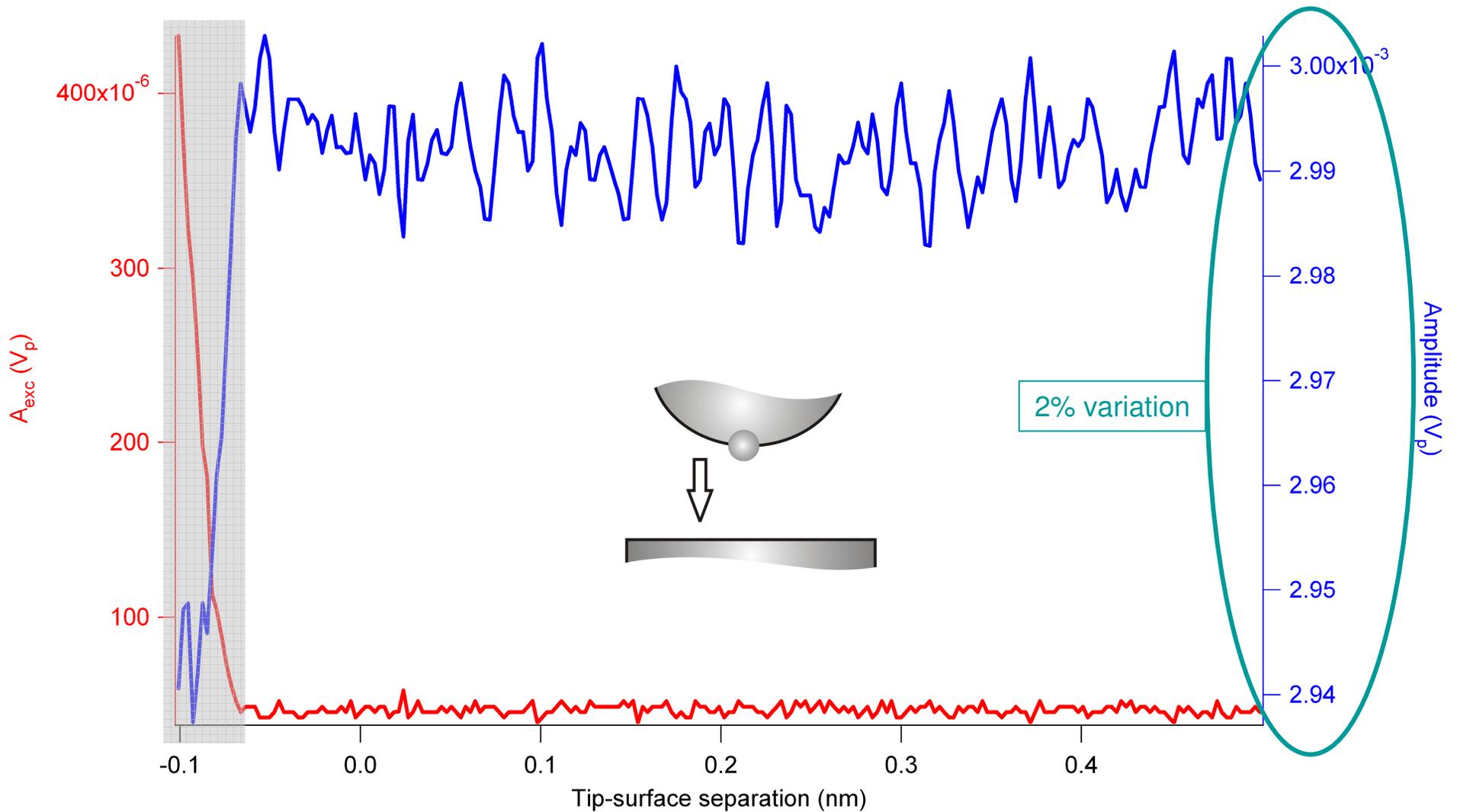
Maintien de l'amplitude d'oscillation



Δf vs. D : illustration expérimentale



Canaux mesurés simultanément





Lien avec la modélisation (3): composantes conservatives et dissipatives

- nc-AFM = méthode de découplage des forces d'origines conservative et dissipative (pourvu que la phase à la résonance soit bien maintenue)

$$\varphi = -\pi/2$$

$$\begin{cases} \cos(\varphi) = \frac{A}{A_x} \left(1 - \frac{f^2}{f_0^2}\right) + \frac{2}{k_c A_x} \langle F_c \rangle \\ \sin(\varphi) = -\frac{f}{f_0} \times \frac{A}{Q A_x} - \frac{2}{k_c A_x} \langle F_d \rangle \end{cases}$$



Lien avec la modélisation (3): composantes conservatives et dissipatives

- nc-AFM = méthode de découplage des forces d'origines conservative et dissipative (pourvu que la phase à la résonance soit bien maintenue)

$$\varphi = -\pi/2$$

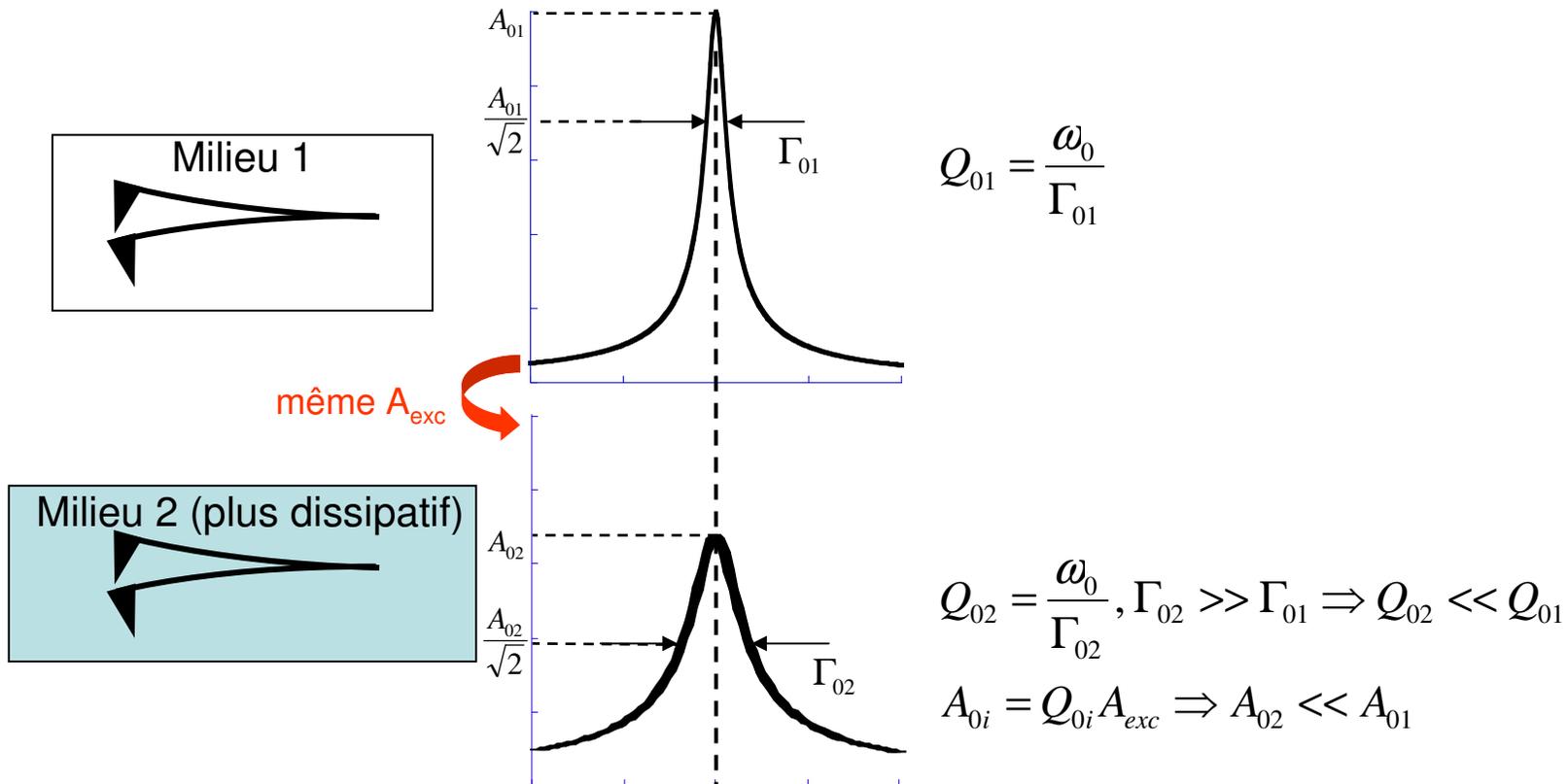
$$\begin{cases} 0 \\ 1 \end{cases} = \begin{cases} \frac{A}{A_x} \left(1 - \frac{f^2}{f_0^2}\right) + \frac{2}{k_c A_x} \langle F_c \rangle \\ -\frac{f}{f_0} \times \frac{A}{Q A_x} - \frac{2}{k_c A_x} \langle F_d \rangle \end{cases}$$

décalage en fréquence ~ forces conservatives

amplitude d'excitation ~ forces dissipatives

✘ Mesure d'effets dissipatifs en nc-AFM

□ Energie dissipée par un oscillateur harmonique:

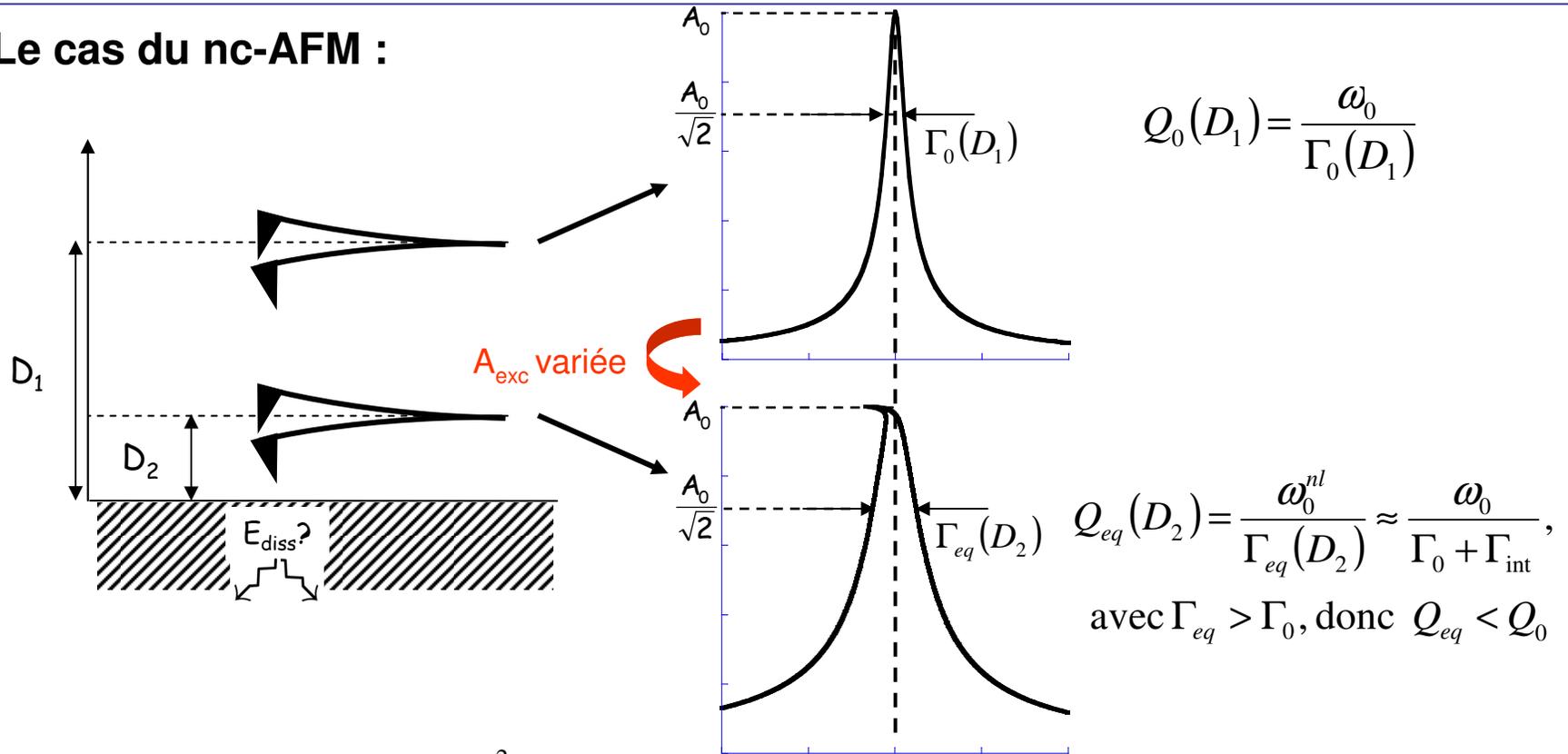


$$Q = 2\pi \frac{\langle E_{stored} \rangle_T}{\langle E_{diss} \rangle_T} \Leftrightarrow \langle E_{diss} \rangle_T = 2\pi \frac{\langle E_{stored} \rangle_T}{Q} \Rightarrow \langle E_{diss} \rangle_T = \pi \frac{kA_0^2}{Q} = \pi k A_0 A_{exc} = \pi \frac{kA_0^2 \Gamma_0}{\omega_0}$$

$$A_{exc} \propto \langle E_{diss} \rangle_T \propto \Gamma_0$$

✘ Mesure d'effets dissipatifs en nc-AFM

□ Le cas du nc-AFM :



$$\langle E_{diss} \rangle_T = \pi k A_0 A_{exc} = \pi \Gamma_{eq}(D) \frac{k_0 A_0^2}{\omega_0}$$



Les variations de A_{exc} pour conserver A_0 constante forment une image de "dissipation (ou damping)"

Ordres de grandeur (à RT) :

- $k = 30 \text{ N/m}$
- $A_0 = 10 \text{ nm}$
- $\langle E_{diss} \rangle_T = 2 \text{ eV/cycle}$
- $A_{exc} = A_0/Q = 10/30000 \sim 0.3 \text{ pm}$

La question du Q élevé en nc-AFM

- ❑ **Constat:** le Q élevé du cantilever sous UHV limite le bruit thermique (bande spectrale réduite), mais temps caractéristique d'équilibre proportionnellement grand!

$$\tau_c = \frac{2Q}{\omega_0}$$

- ❑ **Ordres de grandeur:**

- à l'air: $2Q \sim 1000$, $\omega_0 \sim 2\pi \cdot 150 \text{ kHz} \Rightarrow \tau_c \sim 1 \text{ ms}$
- sous UHV: $2Q \sim 100000$, $\omega_0 \sim 2\pi \cdot 150 \text{ kHz} \Rightarrow \tau_c \sim 100 \text{ ms}$

Conclusion: une image sous UHV en mode AM-AFM prendrait 100 fois plus de temps qu'à l'air → expérimentalement ingérable (dérive, temps d'acquisition...)

Quid du nc-AFM?

La question du Q élevé en nc-AFM

❑ Le cas du nc-AFM (solution linéaire en négligeant les régimes transitoires...):

$$\ddot{z}(t) + \frac{\omega_0}{Q}\dot{z}(t) + \omega_0^2 z(t) = \omega_0 A_{\text{exc}} \cos(\omega_0 t) + \frac{\omega_0^2 F_{\text{int}}}{k_c}$$

A la résonance: $z(t) = A_0 \cos(\omega_0 t - \pi/2) \rightarrow \dot{z}(t) = \omega_0 A_0 \cos(2\pi f_0 t)$

Donc: $\frac{\omega_0}{Q}\dot{z}(t) = \frac{\omega_0^2}{Q} A_0 \cos(\omega_0 t) \rightarrow \ddot{z}(t) + \frac{\omega_0}{Q}\dot{z}(t) + \omega_0^2 z(t) = \omega_0 A_{\text{exc}} \cos(\omega_0 t) + \frac{\omega_0^2 F_{\text{int}}}{k_c}$

\downarrow
 $Q A_{\text{exc}}$

- Affranchissement du terme de dissipation, i.e. du τ_c
- **La constante de temps critique est maintenant celle du régulateur d'amplitude (APIC):** typiquement, $\tau_{\text{APIC}} \sim 1 \text{ ms}$
- Temps d'acquisition sous UHV comparables au AM-AFM (~ 15 min / image)

✘ Extraction de la force à partir de $\Delta f(D)$

□ Le nc-AFM donne accès au $\Delta f(D)$, non à la valeur de la force:

Algorithme(s) d'inversion

U.Dürig: Appl. Phys. Lett. 76, 1203 (2000)

F.Giessibl: Appl. Phys. Lett. 78, 123 (2001)

Accurate formulas for interaction force and energy in frequency modulation force spectroscopy

John E. Sader^{a)}

Department of Mathematics and Statistics, University of Melbourne, Victoria 3010, Australia

Suzanne P. Jarvis

SFI Nanoscience Laboratory, Lincoln Place Gate, Trinity College, Dublin 2, Ireland

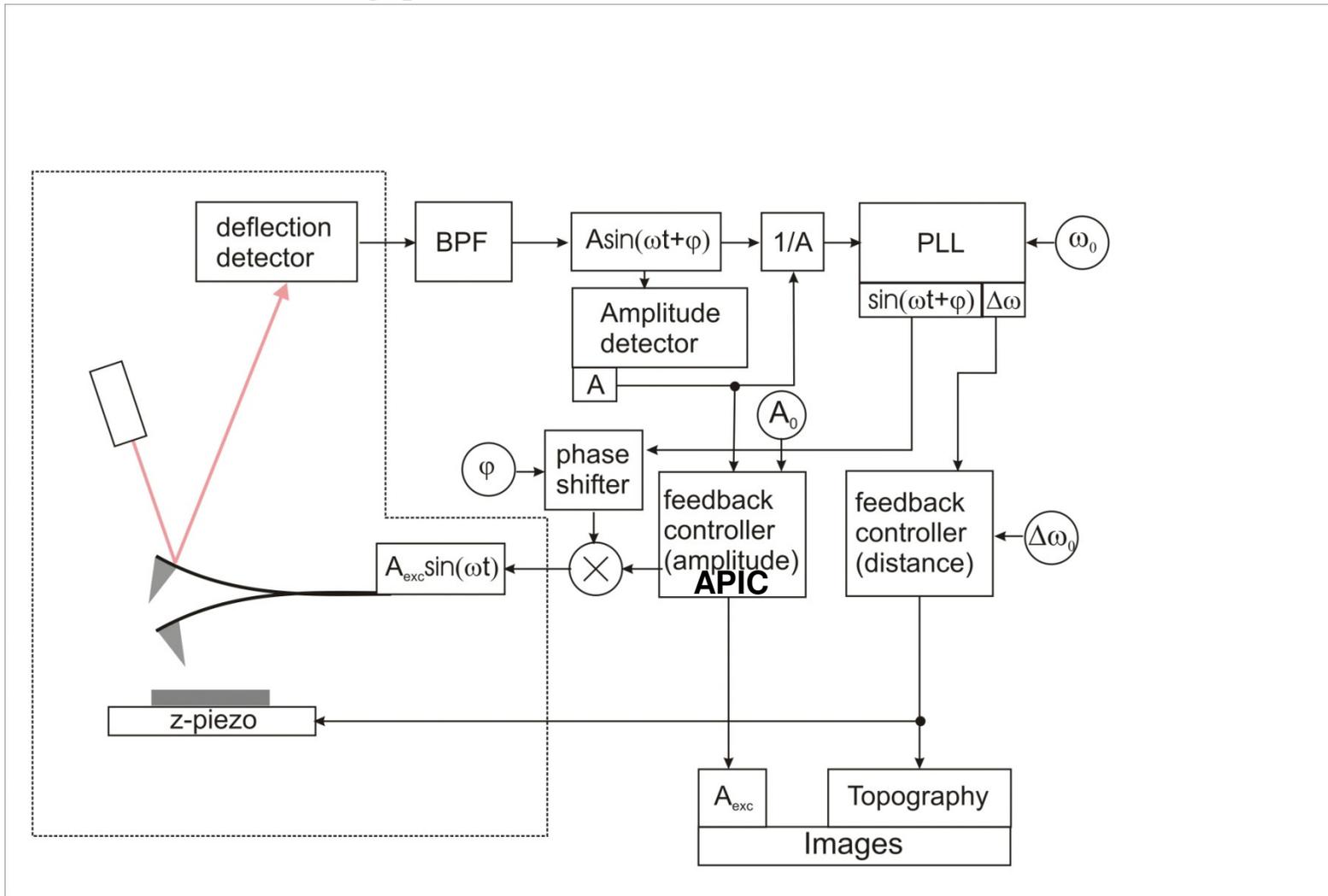
$$F(z) = 2k \int_z^\infty \left(1 + \frac{a^{1/2}}{8\sqrt{\pi(t-z)}} \right) \Omega(t) - \frac{a^{3/2}}{\sqrt{2(t-z)}} \frac{d\Omega(t)}{dt} dt, \quad (9)$$

where $\Omega(z) = \Delta \omega(z) / \omega_{\text{res}}$.

nc-AFM: résumé des points clés

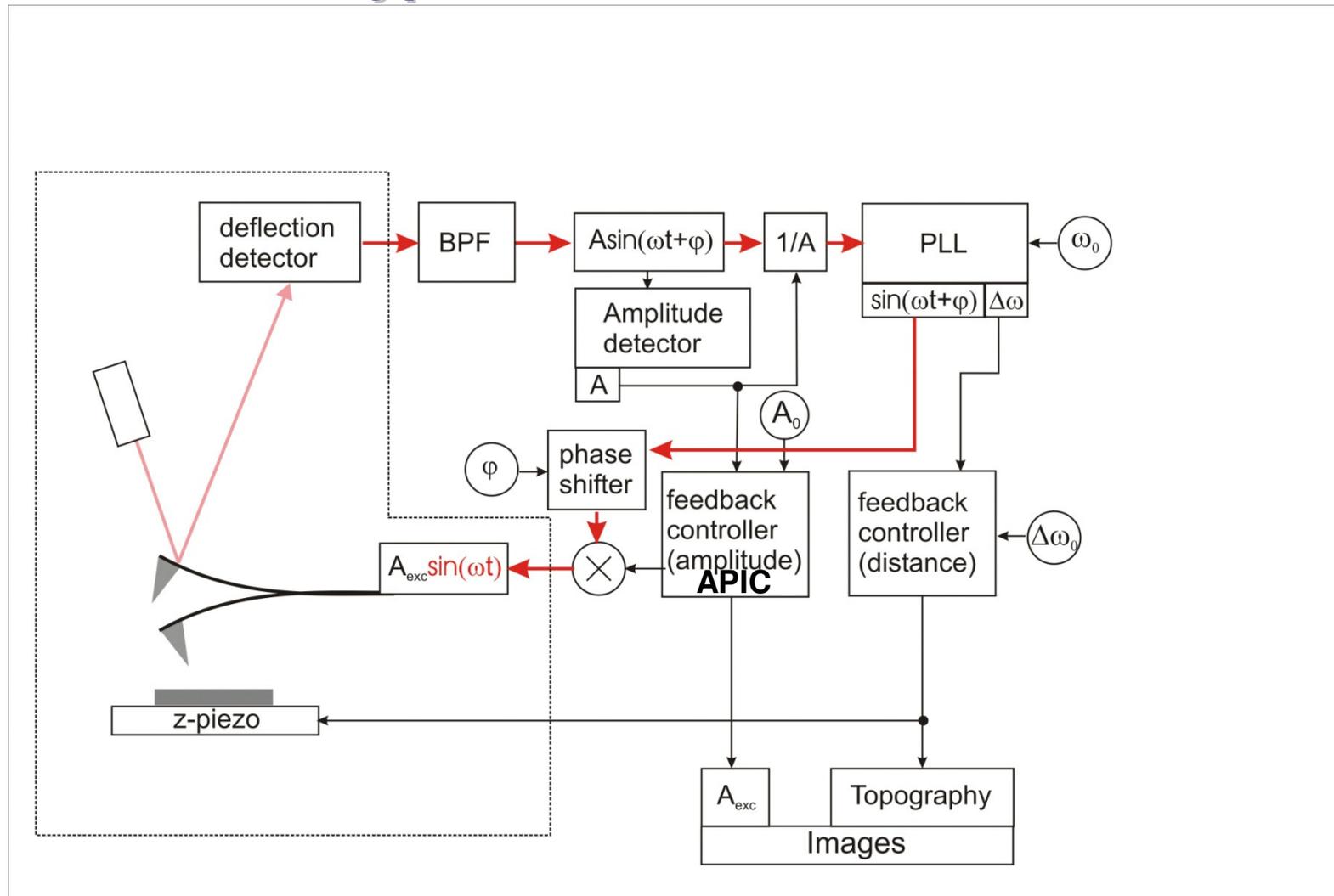
- ❑ Technique de (dé-)modulation de fréquence autour d'une "porteuse": la fréquence de résonance du levier libre: $\Delta f = f - f_0$
- ❑ Amplitude d'oscillation et phase maintenues constantes: valeurs à la résonance
- ❑ Réelle méthode de non-contact
- ❑ Sensibilité en z élevée, la mesure fine de Δf permet des contrastes verticaux et latéraux élevés (résol. atomique)
- ❑ Méthode de découplage efficace des forces conservatives et dissipatives (phase doit être bien maintenue à la résonance)
- ❑ Affranchissement de la constante de temps liée au facteur de qualité (critique sous UHV)

Electronique de contrôle en nc-AFM type "PLL-excitation"



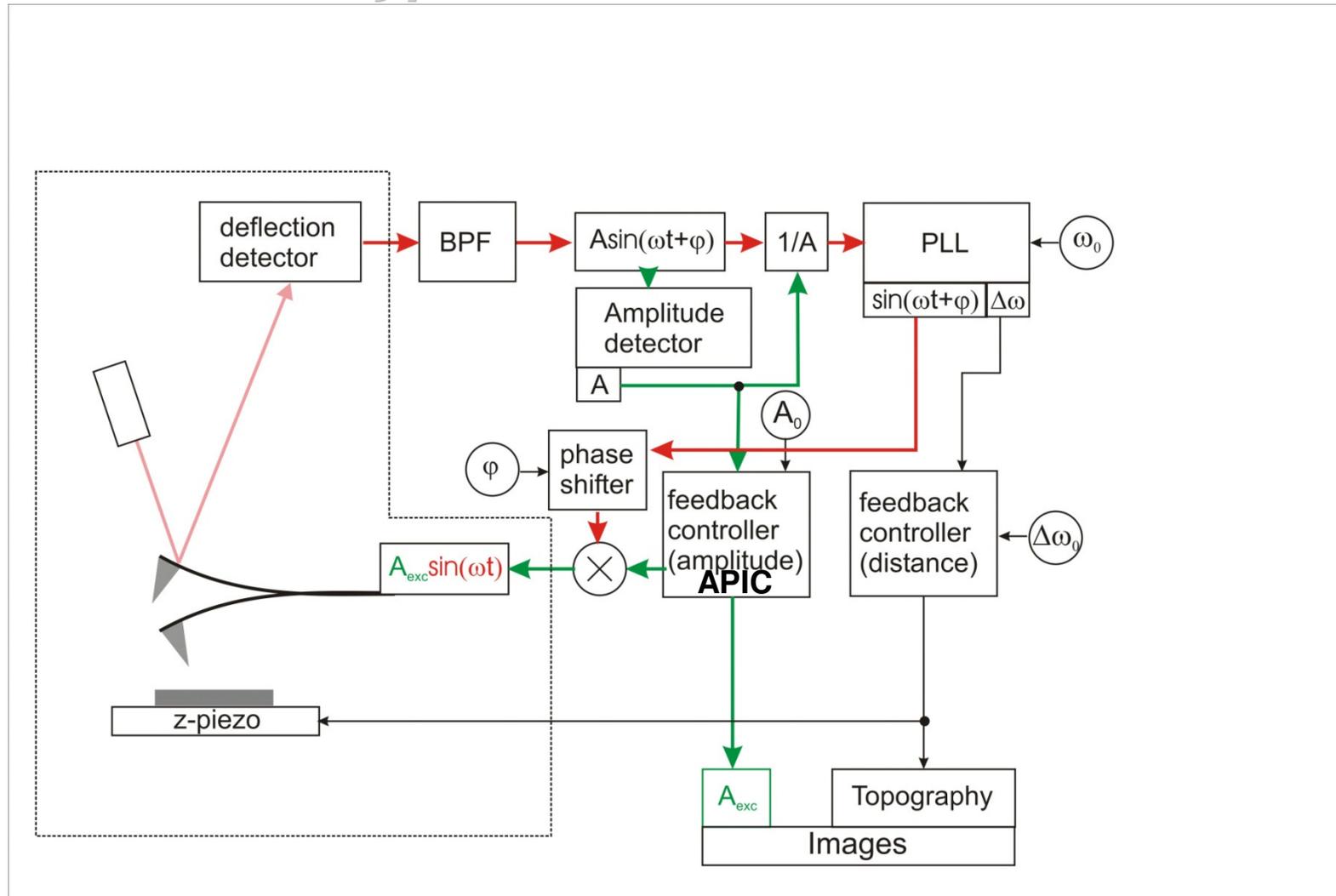
*Ch. Loppacher Appl. Phys. A 66, 215 (1998); L. Nony *et al.*, Phys. Rev. B 74, 235439 (2006)

Electronique de contrôle en nc-AFM type "PLL-excitation"



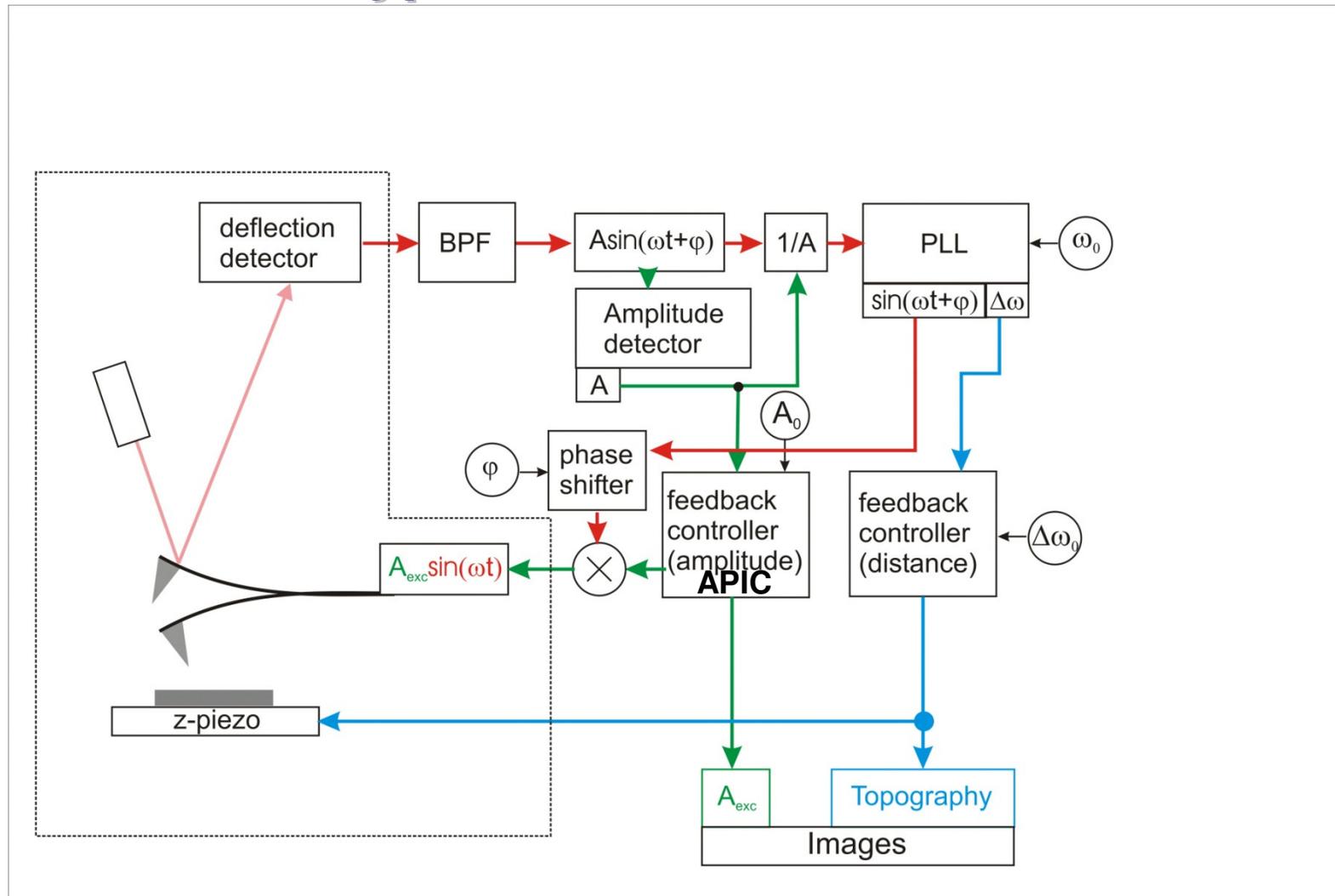
*Ch. Loppacher Appl. Phys. A 66, 215 (1998); L. Nony *et al.*, Phys. Rev. B 74, 235439 (2006)

Electronique de contrôle en nc-AFM type "PLL-excitation"



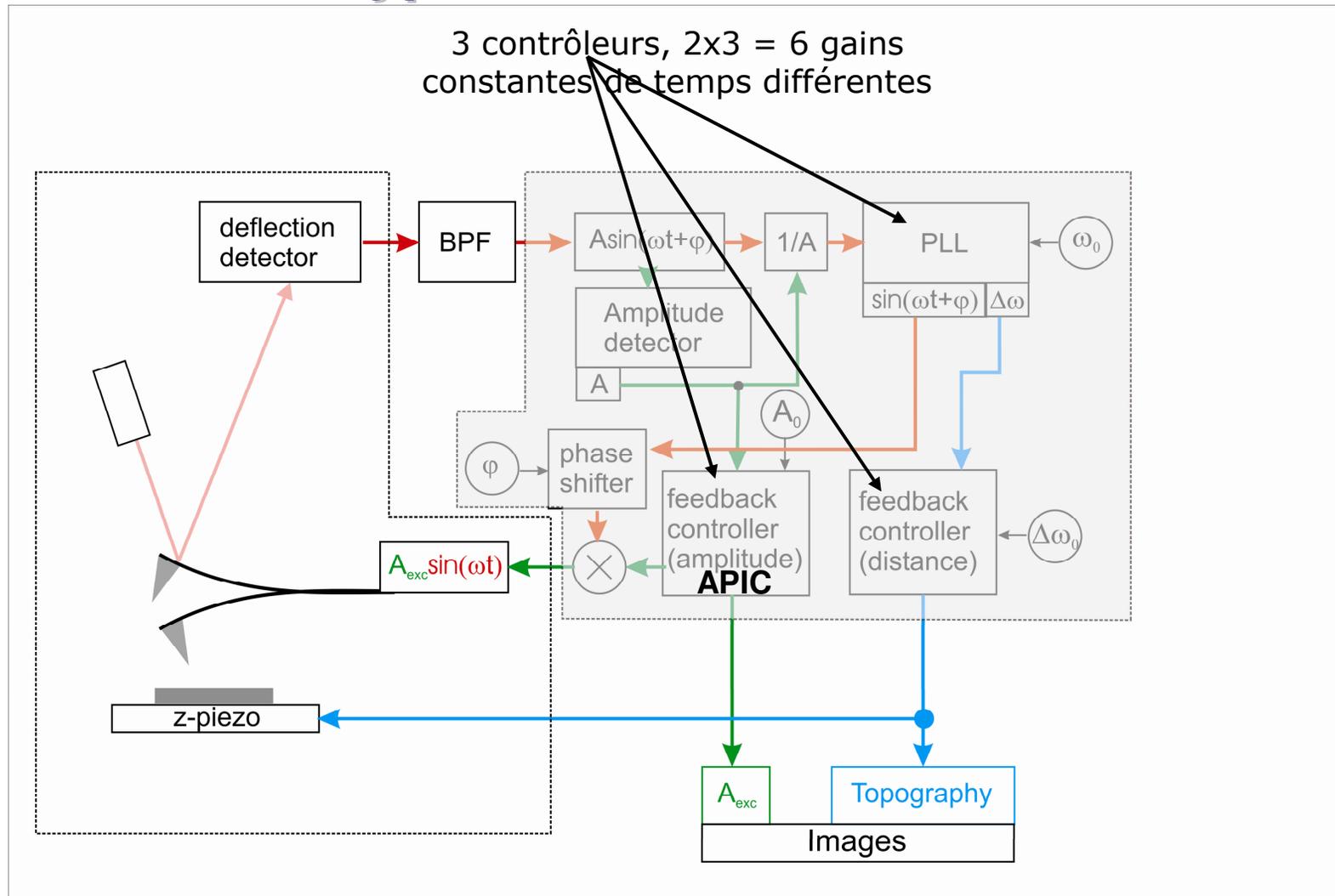
*Ch. Loppacher Appl. Phys. A 66, 215 (1998); L. Nony *et al.*, Phys. Rev. B 74, 235439 (2006)

Electronique de contrôle en nc-AFM type "PLL-excitation"



*Ch. Loppacher Appl. Phys. A 66, 215 (1998); L. Nony *et al.*, Phys. Rev. B 74, 235439 (2006)

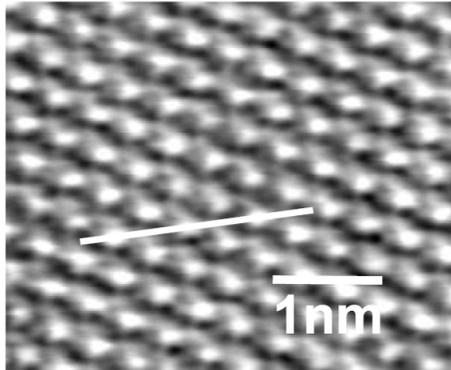
Electronique de contrôle en nc-AFM type "PLL-excitation"



*Ch. Loppacher Appl. Phys. A 66, 215 (1998); L. Nony *et al.*, Phys. Rev. B 74, 235439 (2006)

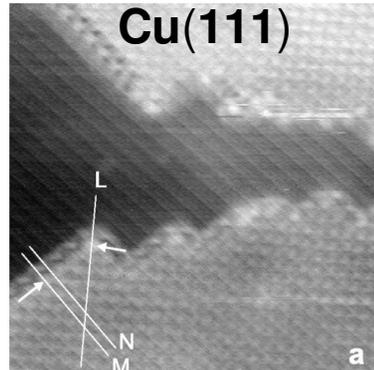
Exemples expérimentaux : résolution atomique

CaF₂



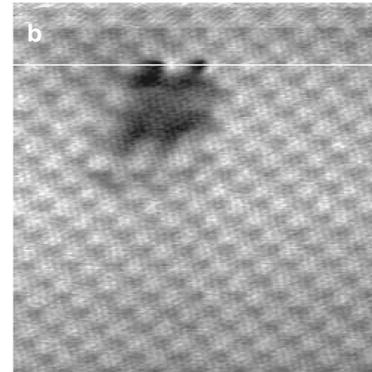
C. Barth *et al.*
J. Phys.: Condens. Matter **13**, 2061(2001)

**NaCl islands on
Cu(111)**



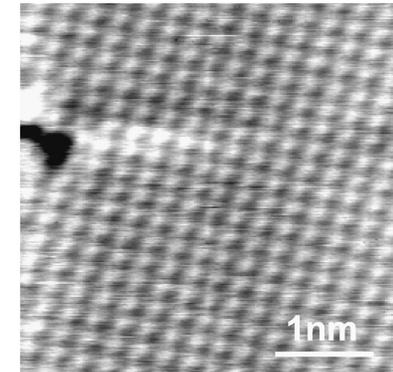
R. Bennewitz *et al.*
Phys. Rev. B **13**, 2061 (2001)

KBr + e⁻



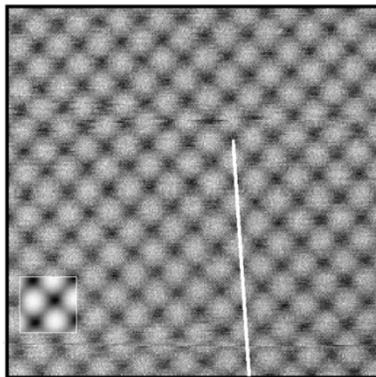
R. Bennewitz *et al.*
Surf. Sci. **474**, L197 (2001)

Cu(100)



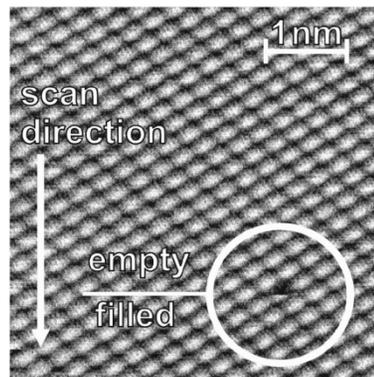
C. Loppacher *et al.*
Phys. Rev. B **62**, 16944 (2000)

NiO(100) @7K



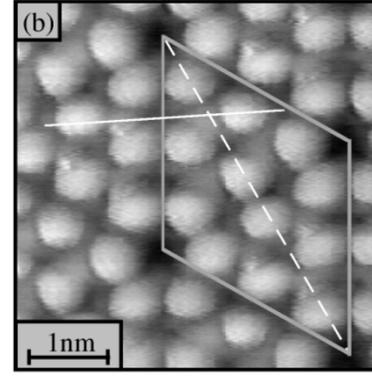
R. Hoffmann *et al.*
Phys. Rev. B **67**, 085402 (2003)

InAs(110) @14K

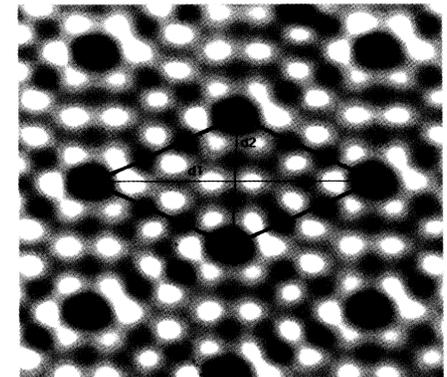


A. Schwarz *et al.*
Phys. Rev. B **61**, 2837 (2000)

Si(111)7x7 @RT & 7K



M. Lantz *et al.*
Phys. Rev. Lett. **84**, 2642 (2000)



F. Giessibl
Science **267**, 68 (1995)



Exemples expérimentaux : identification chimique

Atomic resolution imaging and force versus distance
measurements on KBr (0 0 1) using low temperature
scanning force microscopy

R. Hoffmann*, M.A. Lantz¹, H.J. Hug, P.J.A. van Schendel,
P. Kappenberger, S. Martin, A. Baratoff, H.-J. Güntherodt

Applied Surface Science 188 (2002) 238–244

nature

Vol 446 | 1 March 2007 | doi:10.1038/nature05530

LETTERS

Chemical identification of individual surface atoms by atomic force microscopy

Yoshiaki Sugimoto¹, Pablo Pou², Masayuki Abe^{1,3}, Pavel Jelinek⁴, Rubén Pérez², Seizo Morita¹ & Óscar Custance¹

VOLUME 92, NUMBER 14

PHYSICAL REVIEW LETTERS

week ending
9 APRIL 2004

Sublattice Identification in Scanning Force Microscopy on Alkali Halide Surfaces

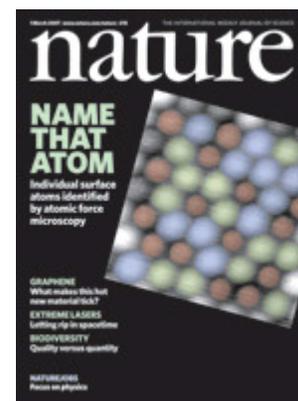
R. Hoffmann,^{1,2,*} L. N. Kantorovich,³ A. Baratoff,¹ H. J. Hug,^{1,4} and H.-J. Güntherodt¹

¹National Center of Competence in Research on Nanoscale Science, Institute of Physics, University of Basel,
Klingelbergstrasse 82, CH-4056 Basel, Switzerland

²Physikalisches Institut, Universität Karlsruhe, 76128 Karlsruhe, Germany

³Department of Physics, School of Physical Sciences and Engineering, King's College London,
London WC2R 2LS, United Kingdom

⁴Swiss Federal Laboratory for Materials Testing and Research, CH-8600 Dübendorf, Switzerland
(Received 17 March 2003; published 9 April 2004)





Exemples expérimentaux : manipulation d'atomes et de molécules

VOLUME 90, NUMBER 17

PHYSICAL REVIEW LETTERS

week ending
2 MAY 2003

Mechanical Vertical Manipulation of Selected Single Atoms by Soft Nanoindentation Using Near Contact Atomic Force Microscopy

Noriaki Oyabu,¹ Óscar Custance,^{2,*} Insook Yi,² Yasuhiro Sugawara,^{1,2} and Seizo Morita^{1,2}

¹Graduate School of Engineering, Osaka University, 2-1 Yamada-Oka, Suita, 565-0871, Japan

²Handai Frontier Research Center (FRC), 2-1 Yamada-Oka, Suita, 565-0871, Japan

(Received 27 December 2002; published 2 May 2003)

4K

PRL 98, 106104 (2007)

PHYSICAL REVIEW LETTERS

week ending
9 MARCH 2007

Mechanism for Room-Temperature Single-Atom Lateral Manipulations on Semiconductors using Dynamic Force Microscopy

Yoshiaki Sugimoto,¹ Pavel Jelinek,² Pablo Pou,³ Masayuki Abe,^{1,4} Seizo Morita,¹ Ruben Perez,³ and Oscar Custance¹

RT

VOLUME 90, NUMBER 6

PHYSICAL REVIEW LETTERS

week ending
14 FEBRUARY 2003

Direct Determination of the Energy Required to Operate a Single Molecule Switch

Ch. Loppacher,^{1,*} M. Guggisberg,¹ O. Pfeiffer,¹ E. Meyer,¹ M. Bammerlin,² R. Lüthi,² R. Schlittler,²
J. K. Gimzewski,^{2,†} H. Tang,³ and C. Joachim³

¹Institute of Physics, University of Basel, Klingelbergstrasse 82, CH-4056 Basel, Switzerland

²IBM Research Division, Zurich Research Laboratory, CH-8803 Rüschlikon, Switzerland

³CEMES/CNRS, 29, rue Jeanne Marvig, 31055-Toulouse Cedex, France

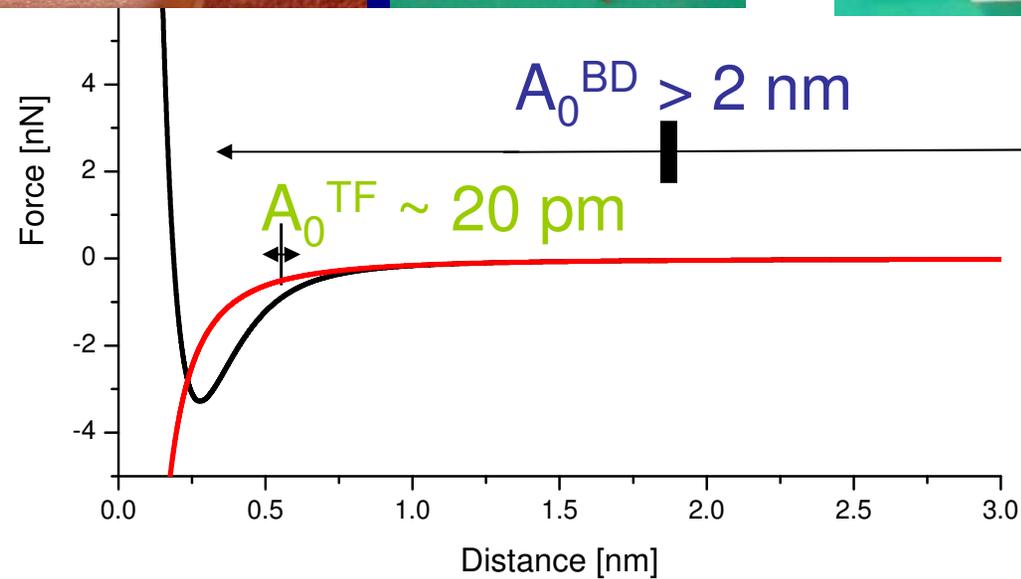
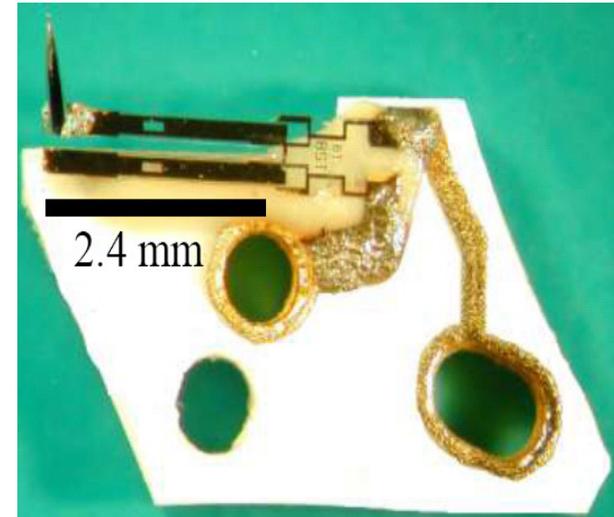
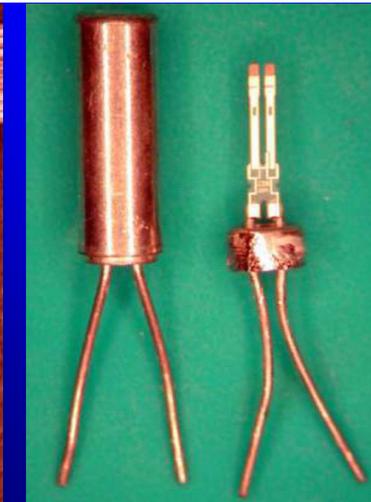
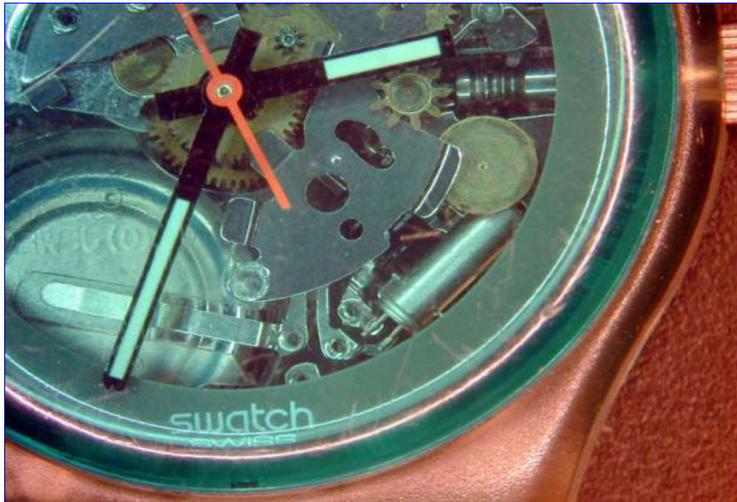
(Received 11 October 2002; published 14 February 2003)

Tendances actuelles en nc-AFM

- ❑ Petites amplitudes (sensibilité au régime SR) : techniques piézoélectriques (tuning fork, "qPlus" Omicron, "Colibri" Specs) et piézorésistives. En général, utilisation à basse température
→ imagerie + spectroscopie: interprétations quantitatives (forces, charges...)
- ❑ Résolution en temps: cantilevers hautes fréquences ou harmoniques supérieures des leviers standards
- ❑ Haute résolution en microscopie de sonde Kelvin (KPFM): interprétation quantitative du contraste dans les différents régimes électrostatiques (longue / courte portée)



Le Tuning fork*



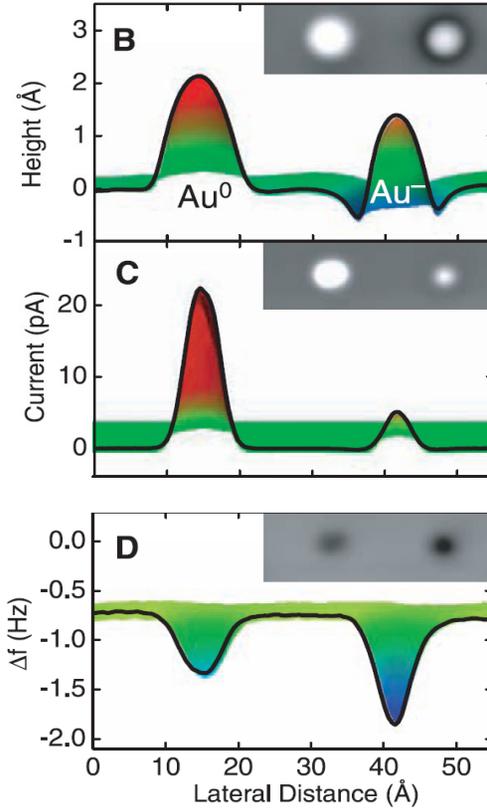
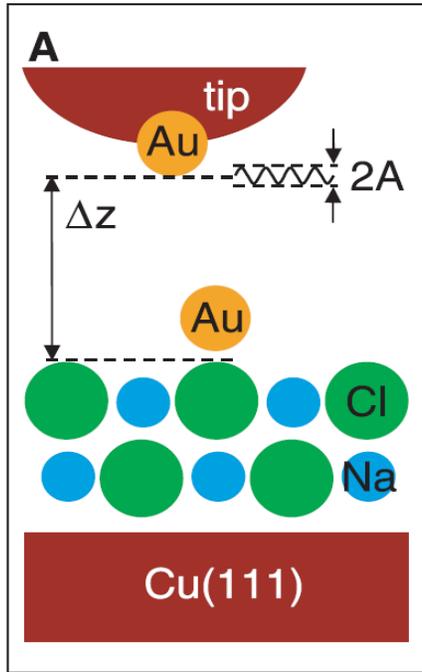
*F.Giessibl, Appl.PhysLett. 2000; Science 1995



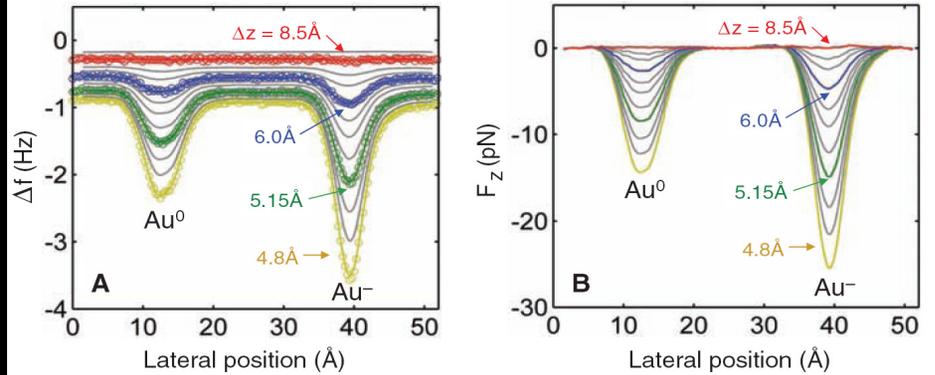
Exemples expérimentaux en nc-AFM avec tuning fork

Measuring the Charge State of an Adatom with Noncontact Atomic Force Microscopy

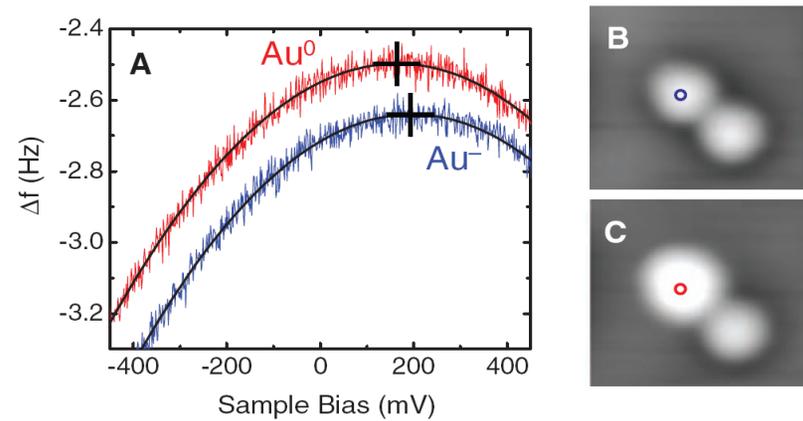
Leo Gross,^{1*} Fabian Mohn,¹ Peter Liljeroth,^{1,2} Jascha Repp,^{1,3} Franz J. Giessibl,³ Gerhard Meyer¹
 12 JUNE 2009 VOL 324 SCIENCE



Topographic sensitivity to the charge state on the atomic scale



Spectroscopic sensitivity to the charge state on the atomic scale





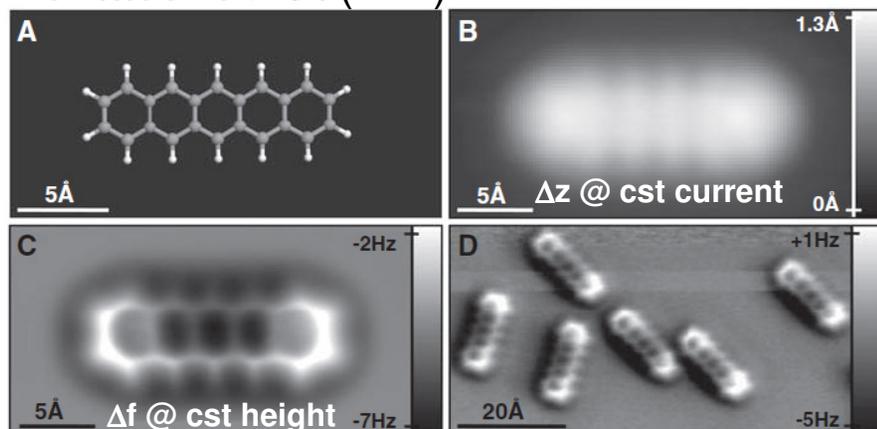
Exemples expérimentaux en nc-AFM avec tuning fork

The Chemical Structure of a Molecule Resolved by Atomic Force Microscopy

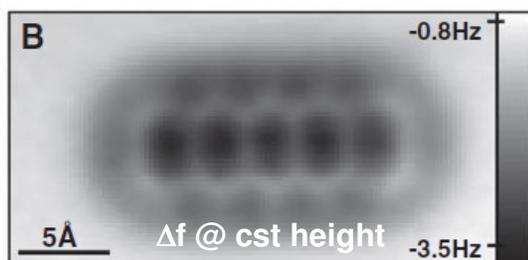
Leo Gross,^{1*} Fabian Mohn,¹ Nikolaj Moll,¹ Peter Liljeroth,^{1,2} Gerhard Meyer¹

28 AUGUST 2009 VOL 325 SCIENCE

Pentacene / Cu(111)



Pentacene / 2ML NaCl(001) / Cu(111)



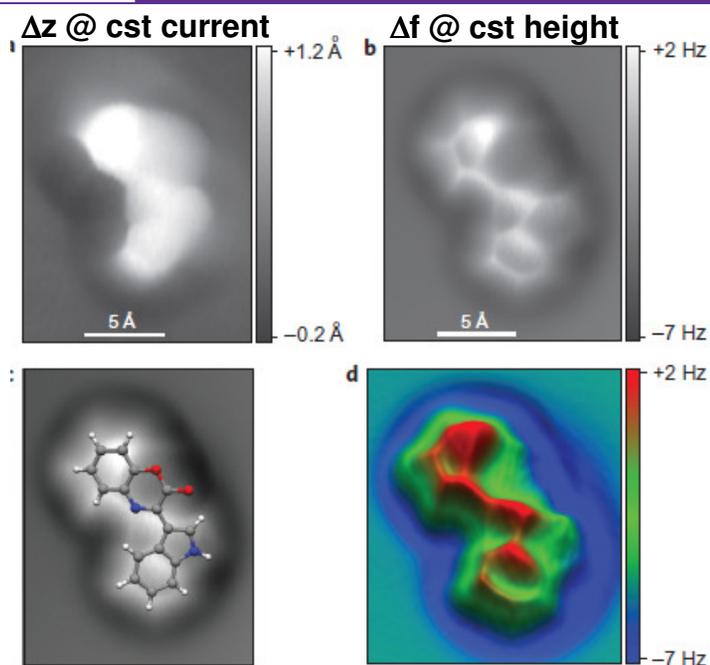
Organic structure determination using atomic-resolution scanning probe microscopy

Leo Gross^{1*}, Fabian Mohn¹, Nikolaj Moll¹, Gerhard Meyer¹, Rainer Ebel², Wael M. Abdel-Mageed^{2,3} and Marcel Jaspars²

nature
chemistry

ARTICLES

PUBLISHED ONLINE: 1 AUGUST 2010 | DOI: 10.1038/NCHEM.765



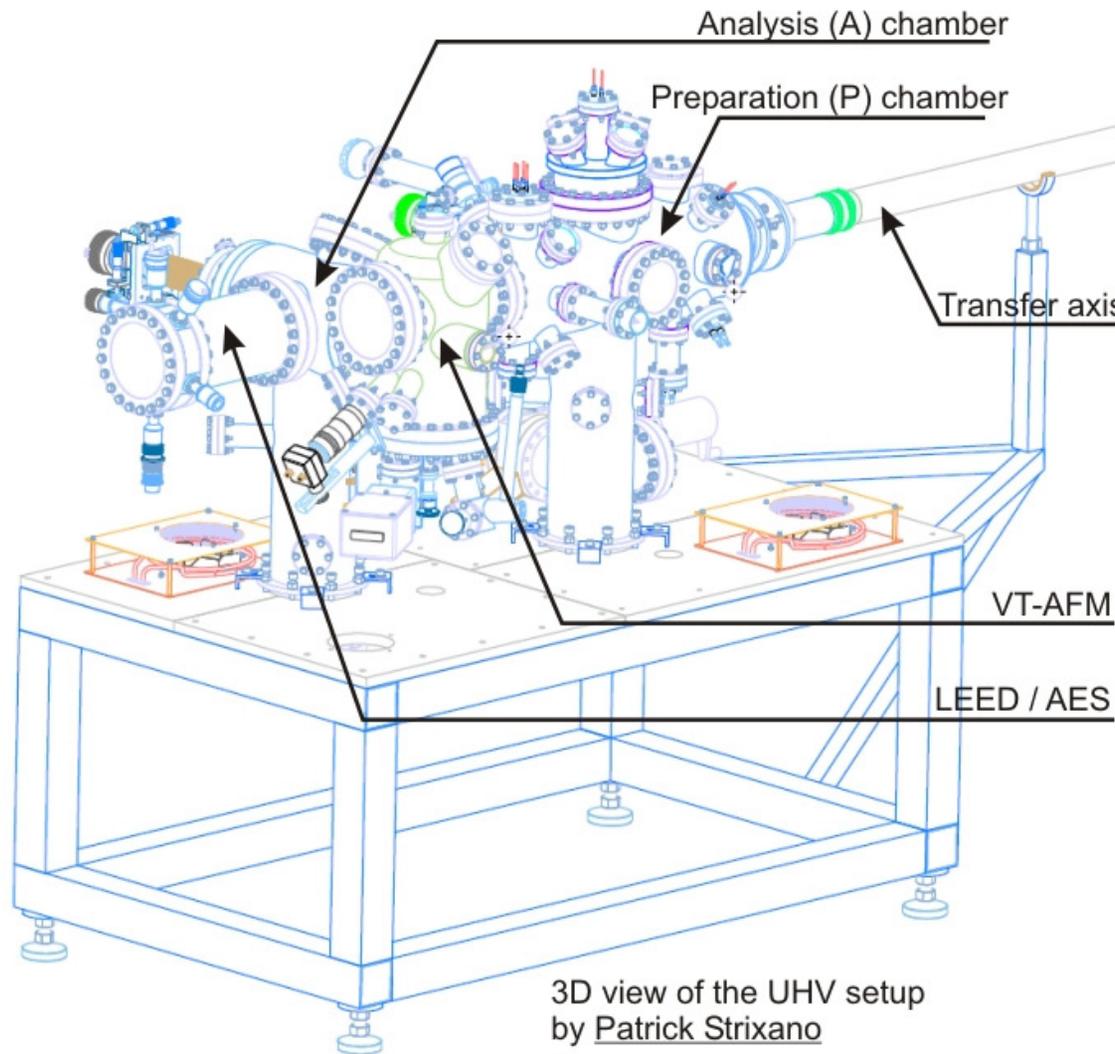
Sommaire

Cadre de l'exposé

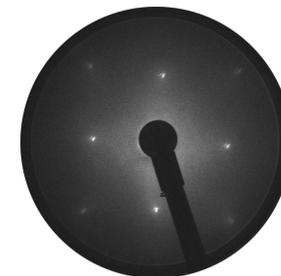
- Le mode non-contact AFM
- Instrumentation **×**
- Séquence de manip
- Exemples de résultats

L'instrumentation

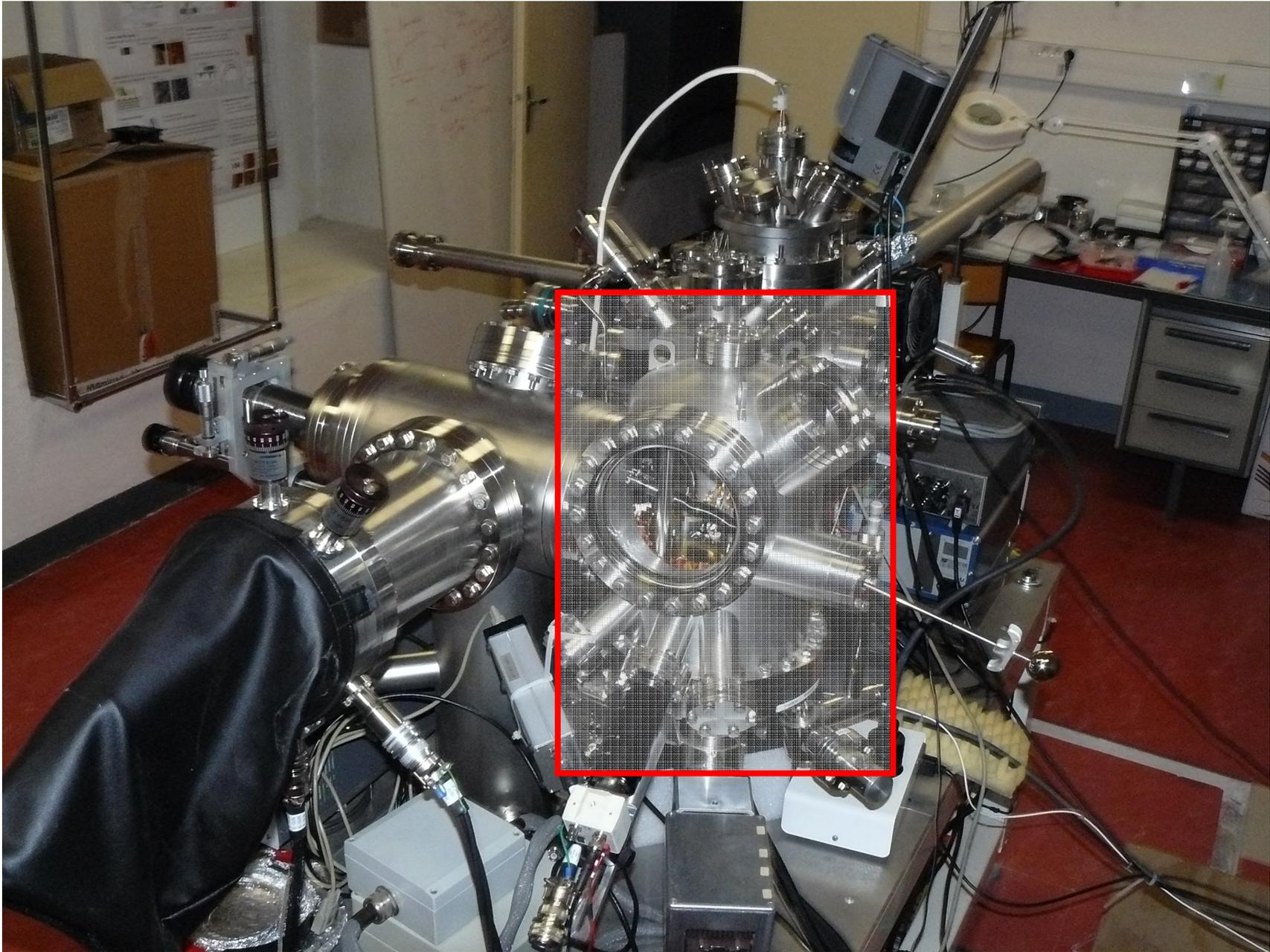
Manip. fonctionnelle depuis 01/2008



- ❑ 2 chambres UHV inter-connectées, $2 \cdot 10^{-10}$ mbar
- ❑ Chambre de Préparation:
 - ✓ four pour chauffage par bombardement électronique ($T \sim 1300$ °C)
 - ✓ four résistif classique ($T \sim 500$ °C)
 - ✓ 1 creuset fixe, 1 creuset amovible pour sublimation de molécules
 - ✓ 1 source d'évaporation de métaux
- ❑ Chambre d'Analyse:
 - ✓ VT-AFM Omicron
 - ✓ LEED / AES bas courant (beam current ~ 20 nA)

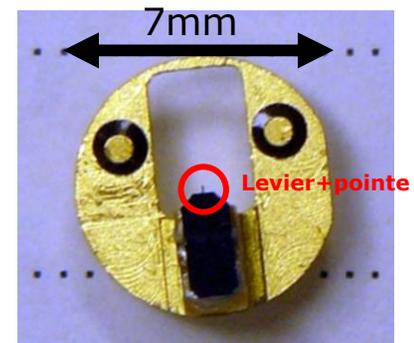
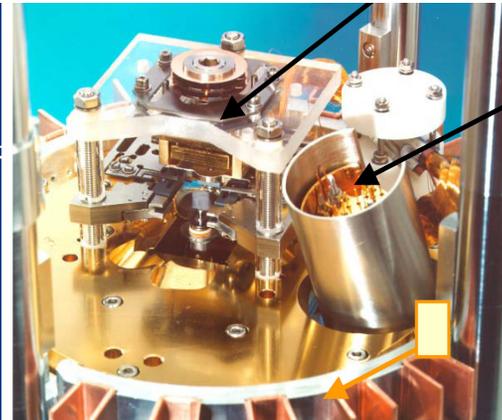
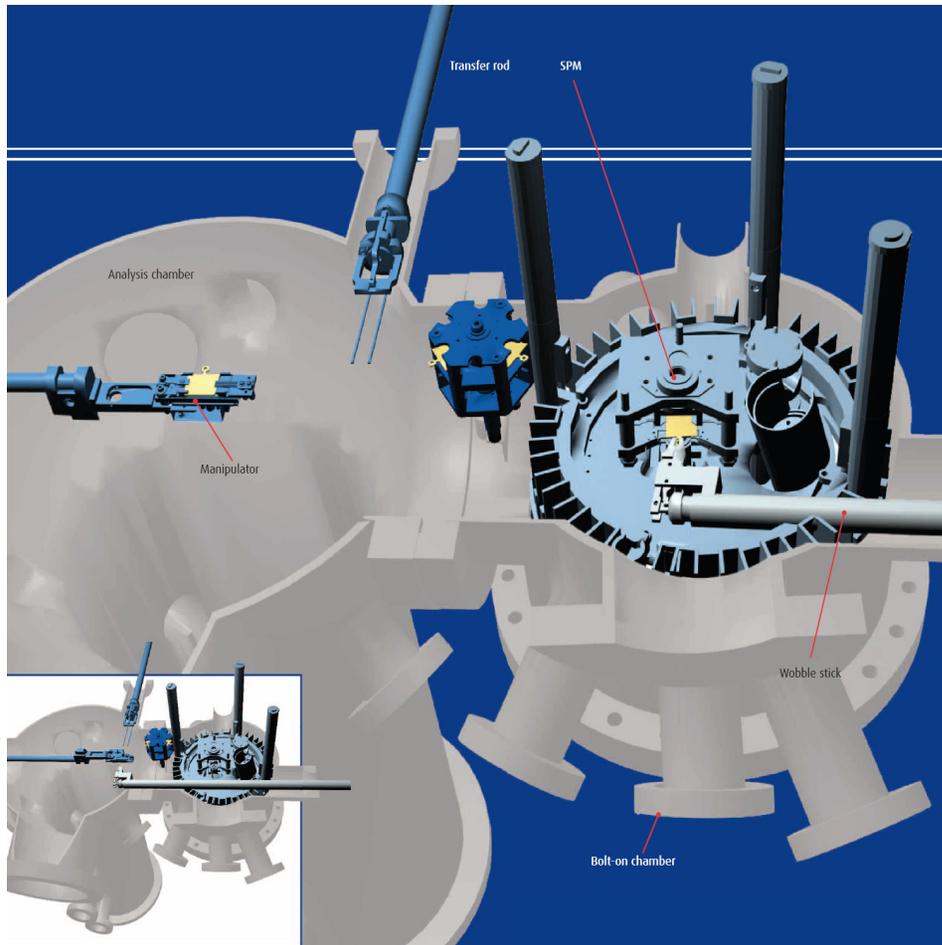


LEED KCI (95 eV, 80 nA beam)

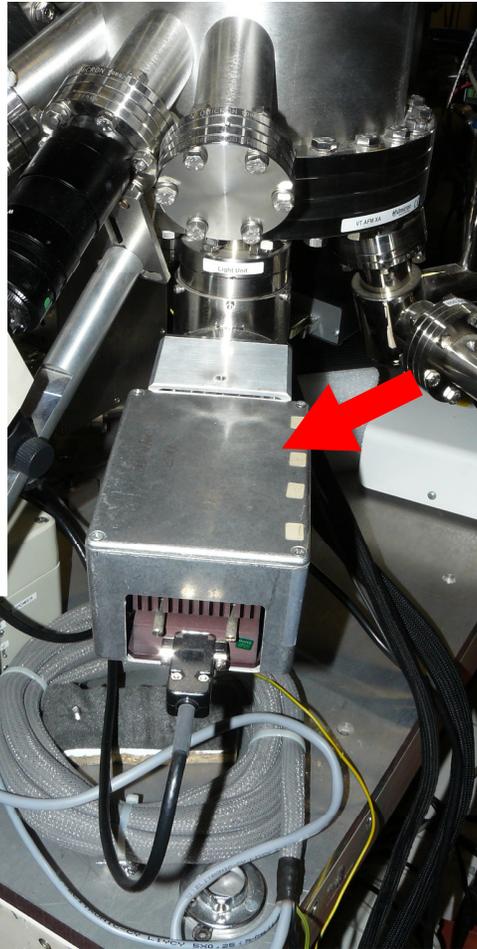
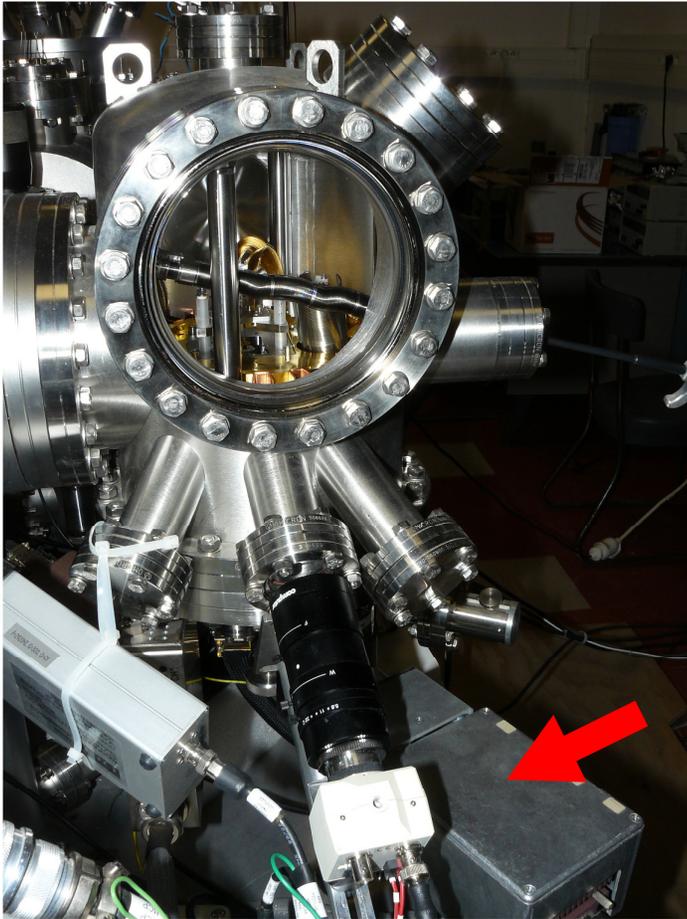


L'instrumentation

Omicron VT-AFM (~ 40K-RT): "beam deflection-based"



Cantilevers Nanosensors PPP-NCI : 150 kHz
Dégazage 120 °C / 1h. Pas de traitement suppl.

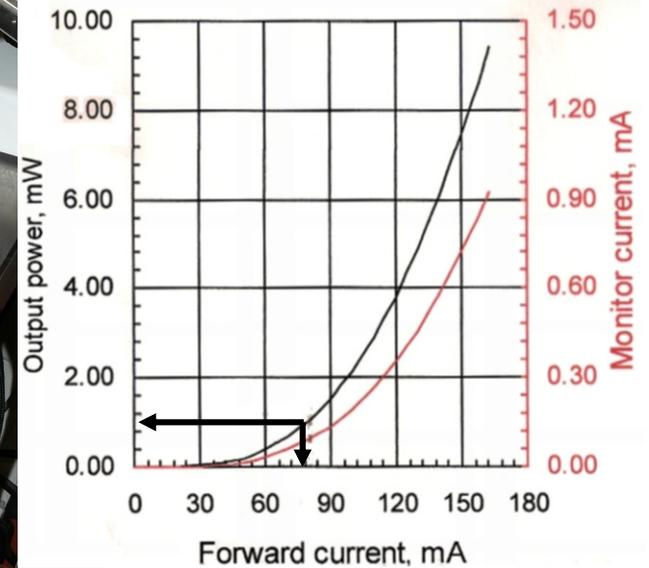


Diode superluminescente (Superlum):
844nm (FWHM: 47nm)

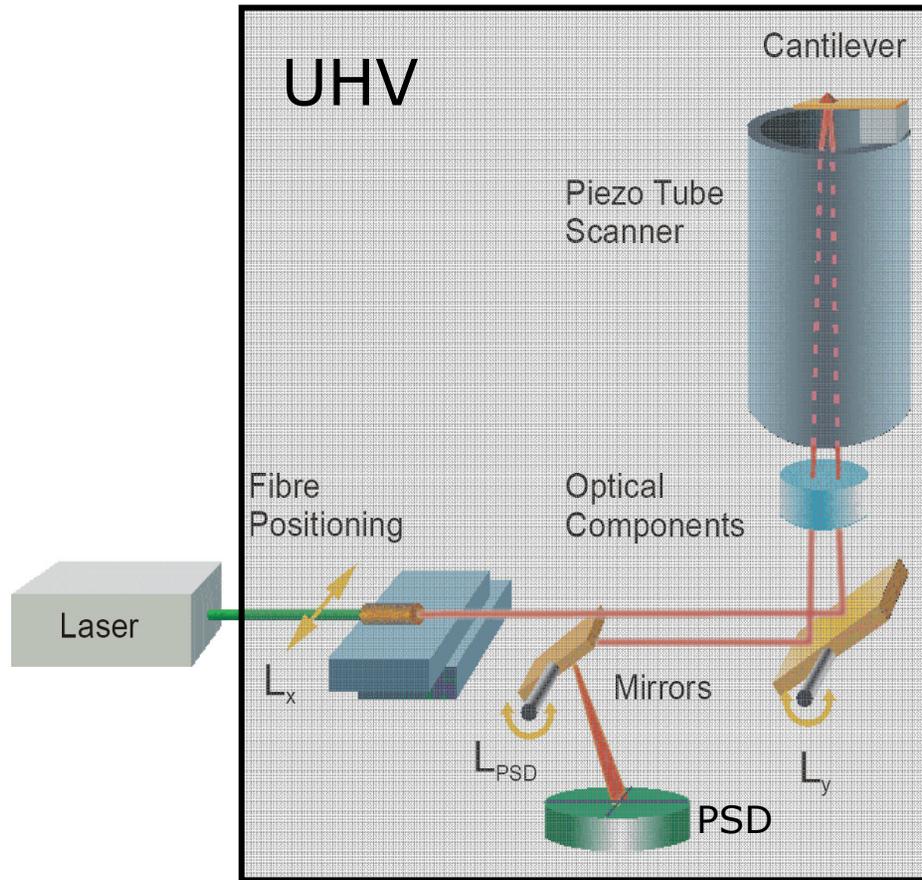
Puissance injectée: 1mW

Intérêts:

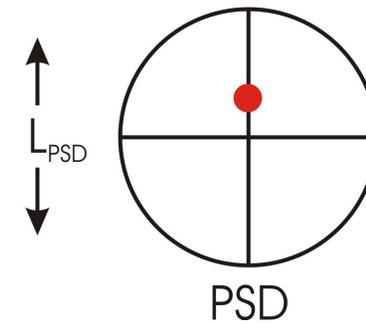
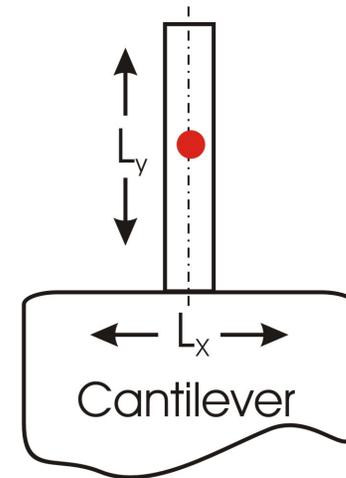
- ✓ gamme de puissance adaptable / réflectivité des leviers
- ✓ longueur de cohérence réduite / laser : réduit les pbs liés aux interférences optiques (modulation éclairage du PSD)
- ✓ pas de bruit lié au "hopping mode"



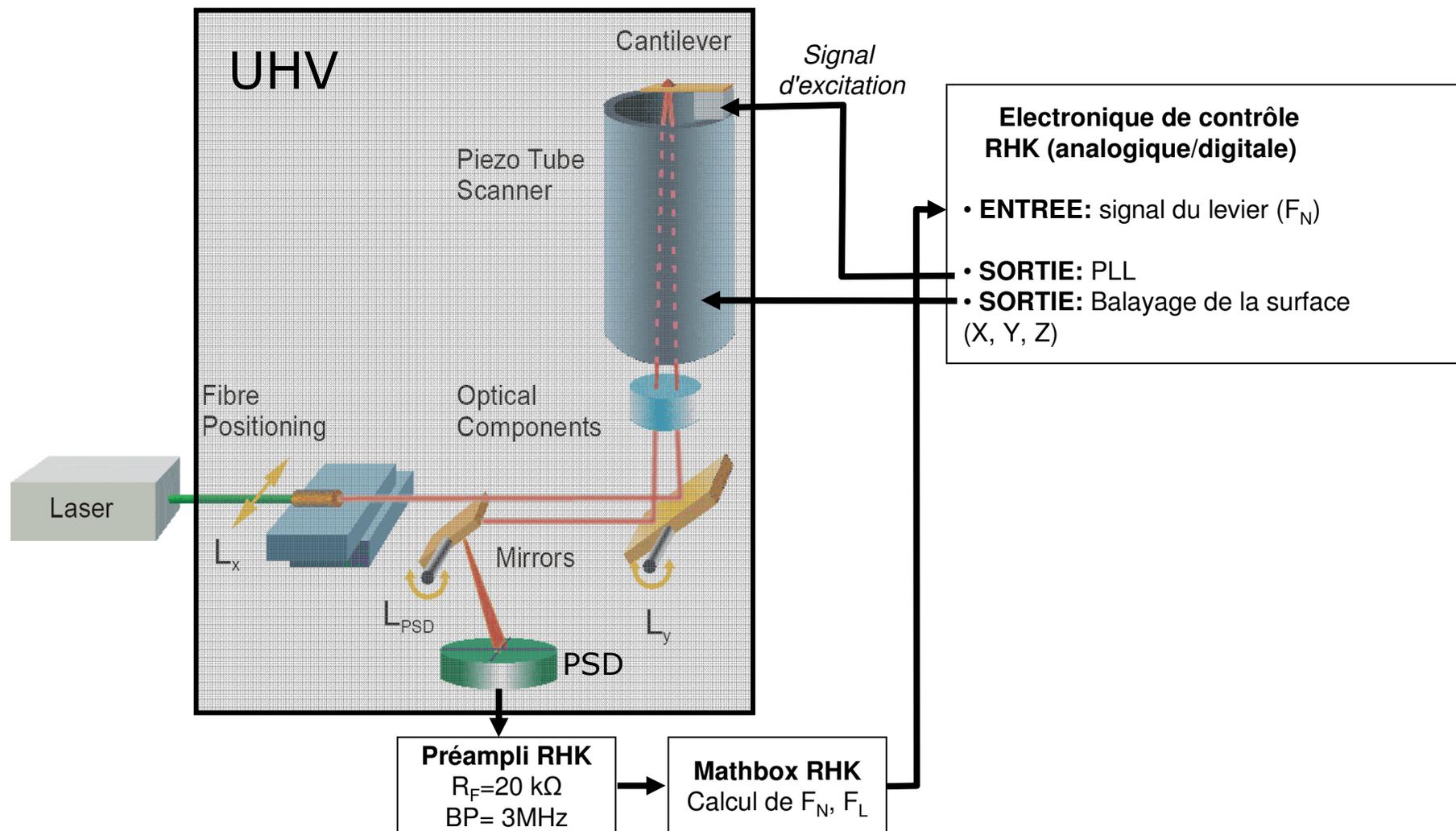
L'instrumentation

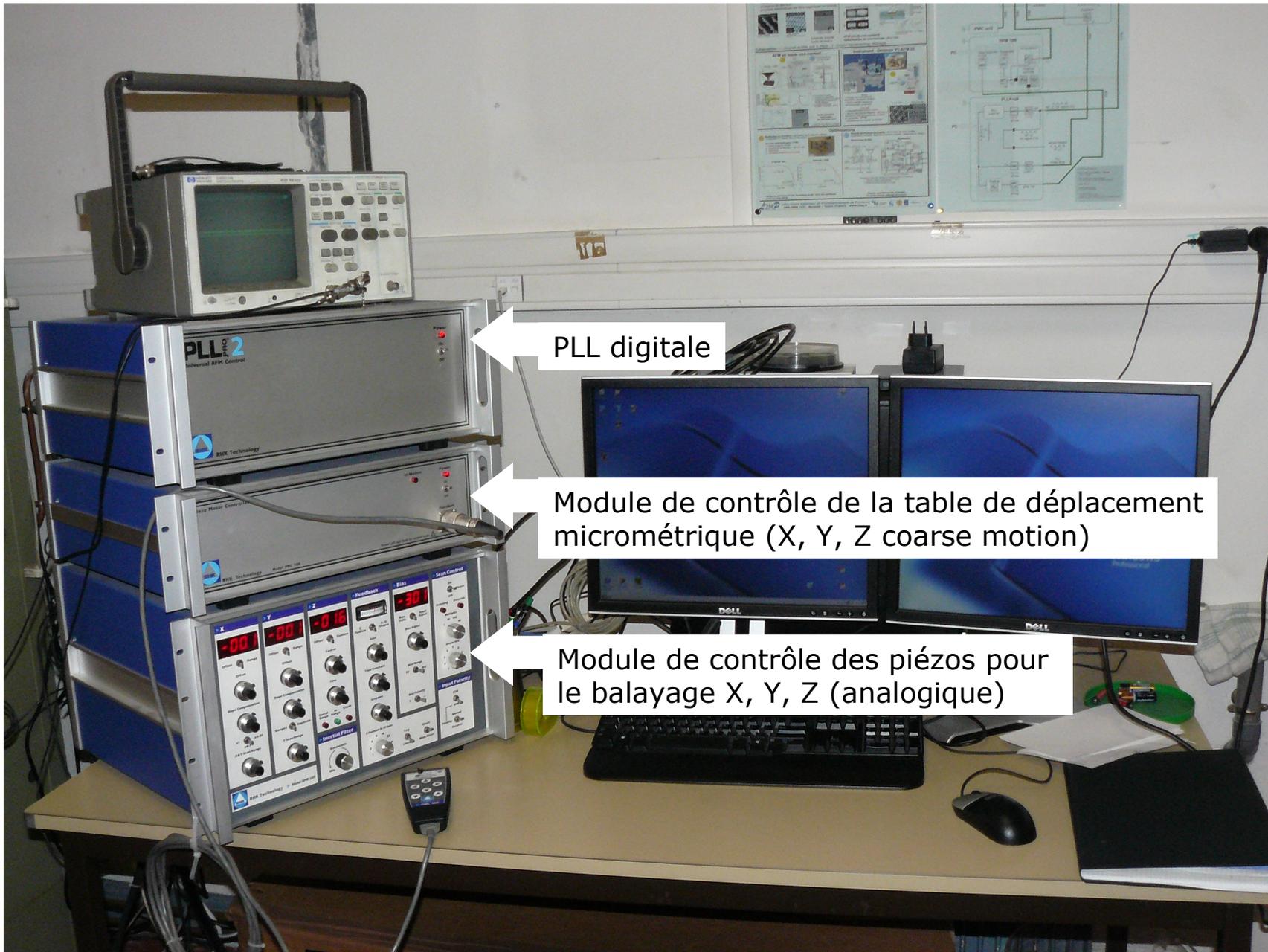


L_x : alignement latéral
 L_y : alignement longitudinal
 L_{PSD} : alignement vertical sur le PSD



L'instrumentation





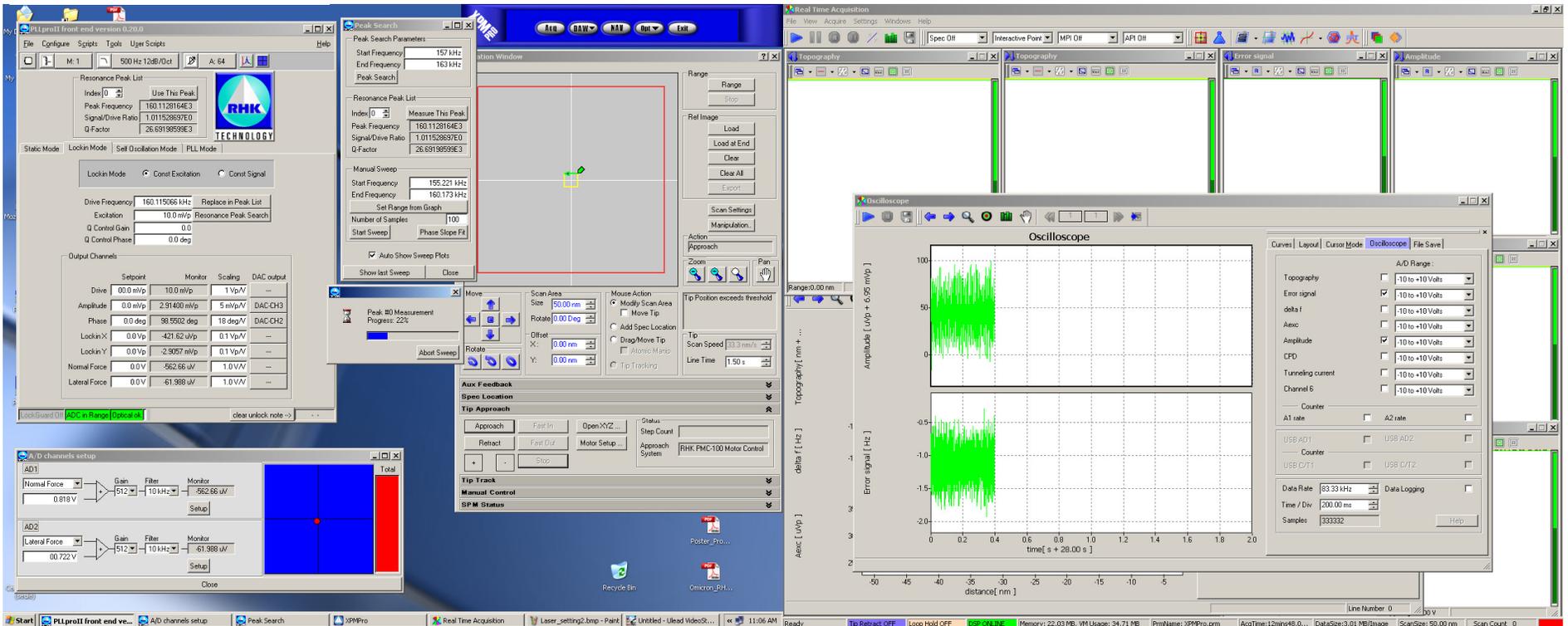
PLL digitale

Module de contrôle de la table de déplacement micrométrique (X, Y, Z coarse motion)

Module de contrôle des piézos pour le balayage X, Y, Z (analogique)

L'instrumentation

Interface de contrôle:



Sommaire

Cadre de l'exposé

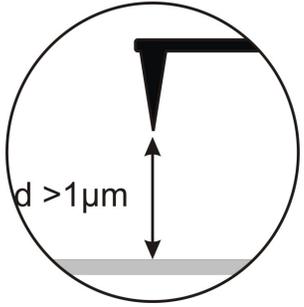
- ❑ Le mode non-contact AFM
- ❑ Instrumentation
- ❑ Séquence de manip
- ❑ Exemples de résultats

Séquence de manip.

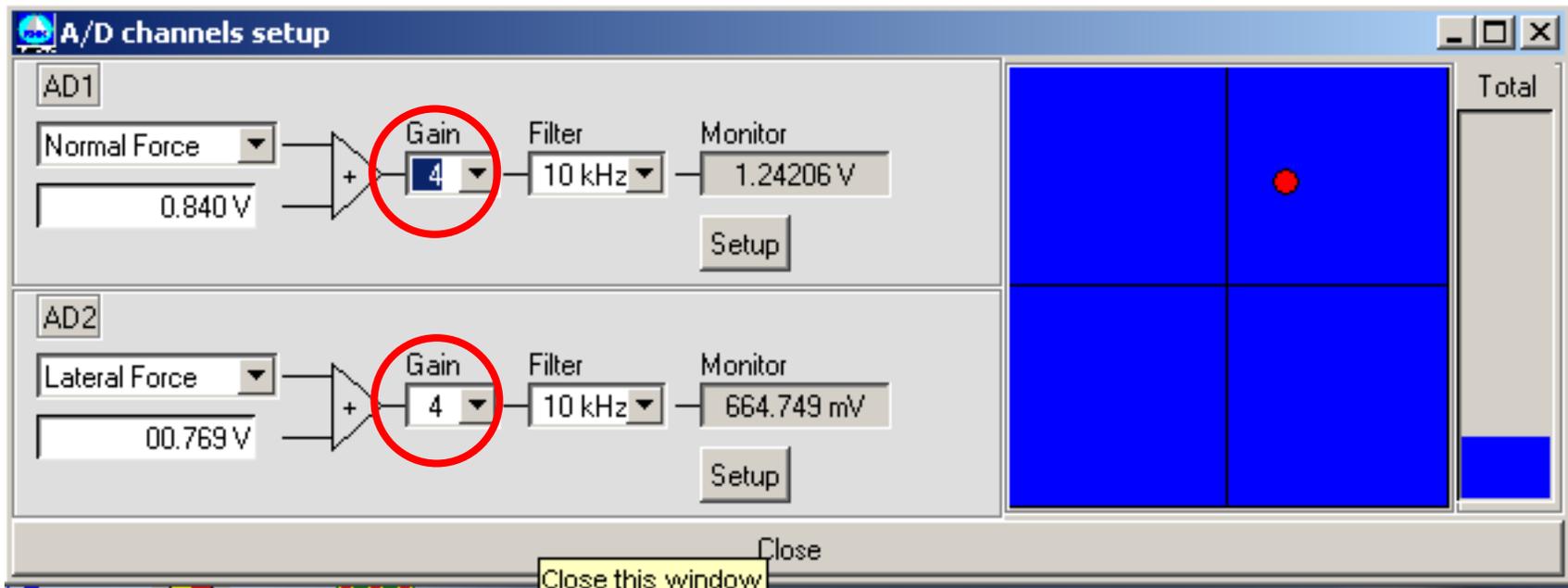
- 1- Approche de la surface: de "loin" à qq μm
- 2- Réglage du laser sur le levier
- 3- Résonance
- 4- Verrouillage de la PLL
- 5- Vérification du déphaseur
- 6- Verrouillage de l'APIC et vérification du temps de réponse
- 7- Approche finale
- 8- Réglages fins
- 9- Compensation du potentiel de surface
- 10- Balayage

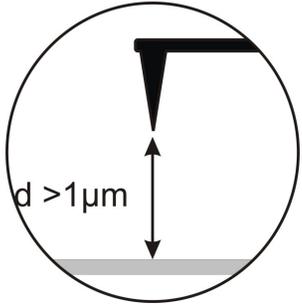
Séquence de manip.

- 1- Approche de la surface: de "loin" à qq μm
- 2- Réglage du laser sur le levier
- 3- Résonance
- 4- Verrouillage de la PLL
- 5- Vérification du déphaseur
- 6- Verrouillage de l'APIC et vérification du temps de réponse
- 7- Approche finale
- 8- Réglages fins
- 9- Compensation du potentiel de surface
- 10- Balayage



Séquence de manip.



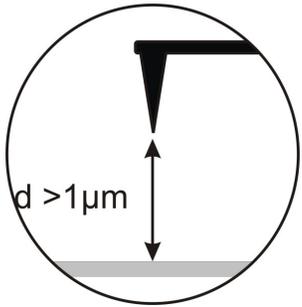


Séquence de manip.

The screenshot shows the 'A/D channels setup' window with two channels, AD1 and AD2. Both channels have their 'Gain' settings set to 512, which are circled in red. Channel AD1 is configured for 'Normal Force' with a reading of 0.818 V and a monitor output of -151.39 μV . Channel AD2 is configured for 'Lateral Force' with a reading of 00.722 V and a monitor output of 206.828 μV . Both channels use a 10 kHz filter. A 'Total' bar on the right is red. The window includes 'Setup' and 'Close' buttons.

Séquence de manip.

- 1- Approche de la surface: de "loin" à qq μm
- 2- Réglage du laser sur le levier
- 3- Résonance
- 4- Verrouillage de la PLL
- 5- Vérification du déphaseur
- 6- Verrouillage de l'APIC et vérification du temps de réponse
- 7- Approche finale
- 8- Réglages fins
- 9- Compensation du potentiel de surface
- 10- Balayage



PLLproII front end version 0.20.0

File Configure Scripts Tools User Scripts Help

M: 1 500 Hz 12dB/Oct A: 64

Resonance Peak List

Index 0 Use This Peak

Peak Frequency 160.1128164E3

Signal/Drive Ratio 1.011528697E0

Q-Factor 26.69198599E3

RHK TECHNOLOGY

Static Mode Lockin Mode Self Oscillation Mode PLL Mode

Lockin Mode Const Excitation Const Signal

Drive Frequency 160.115066 kHz Replace in Peak List

Excitation 10.0 mVp Resonance Peak Search

Q Control Gain 0.0

Q Control Phase 0.0 deg

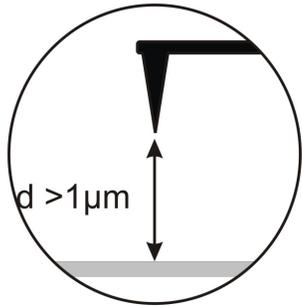
Output Channels

	Setpoint	Monitor	Scaling	DAC output
Drive	00.0 mVp	10.0 mVp	1 Vp/V	...

Amplitude d'excitation et fréquence d'excitation constantes (AM-AFM)

Normal Force	0.0 V	-562.66 uV	1.0 V/V	...
Lateral Force	0.0 V	-61.988 uV	1.0 V/V	...

LockGuard Off ADC in Range Optical ok clear unlock note -->



Peak Search

Peak Search Parameters

Start Frequency: 157 kHz
End Frequency: 163 kHz
Peak Search

Resonance Peak List

Index: 0 Measure This Peak
Peak Frequency: 160.1128164E3
Signal/Drive Ratio: 1.011528697E0
Q-Factor: 26.69198599E3

Manual Sweep

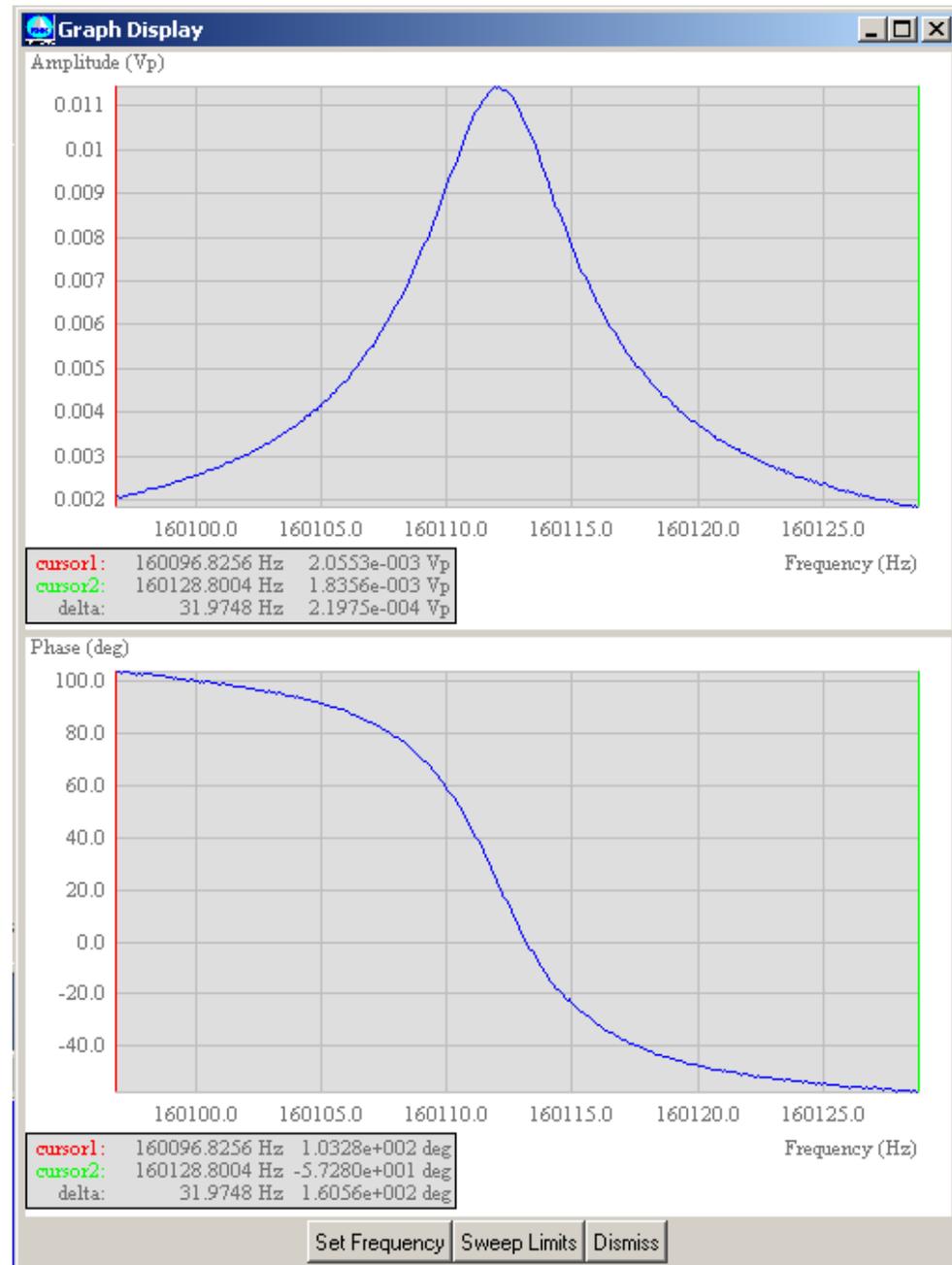
Start Frequency: 155.221 kHz
End Frequency: 160.173 kHz
Set Range from Graph
Number of Samples: 100
Start Sweep Phase Slope Fit

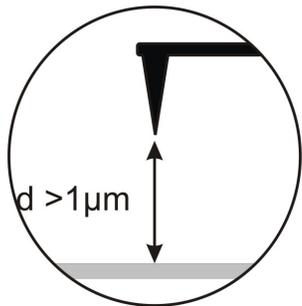
Auto Show Sweep Plots

Show last Sweep Close

Peak #0 Measurement
Progress: 22%

Abort Sweep





PLLproII front end version 0.20.0

File Configure Scripts Tools User Scripts Help

M: 1 500 Hz 12dB/Oct A: 64

Resonance Peak List

Index Use This Peak

Peak Frequency 160.1119296E3

Signal/Drive Ratio 1.144460162E0

Q-Factor 30.34089584E3



Static Mode Lockin Mode Self Oscillation Mode PLL Mode

Lockin Mode Const Excitation Const Signal

Drive Frequency Replace in Peak List

Excitation Resonance Peak Search

Q Control Gain

Q Control Phase

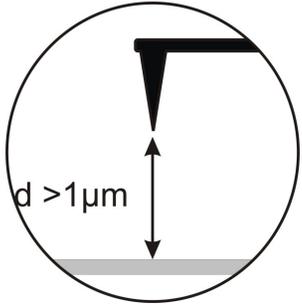
Output Channels

	Setpoint	Monitor	Scaling	DAC output
Drive	<input type="text" value="00.0 mVp"/>	<input type="text" value="10.0 mVp"/>	<input type="text" value="1 Vp/V"/>	---
Amplitude	<input type="text" value="0.0 mVp"/>	<input type="text" value="2.91400 mVp"/>	<input type="text" value="5 mVp/V"/>	DAC-CH3
Phase	<input type="text" value="0.0 deg"/>	<input type="text" value="98.5502 deg"/>	<input type="text" value="18 deg/V"/>	DAC-CH2
Lockin X	<input type="text" value="0.0 Vp"/>	<input type="text" value="-421.62 uVp"/>	<input type="text" value="0.1 Vp/V"/>	---
Lockin Y	<input type="text" value="0.0 Vp"/>	<input type="text" value="-2.9057 mVp"/>	<input type="text" value="0.1 Vp/V"/>	---
Normal Force	<input type="text" value="0.0 V"/>	<input type="text" value="-562.66 uV"/>	<input type="text" value="1.0 V/V"/>	---
Lateral Force	<input type="text" value="0.0 V"/>	<input type="text" value="-61.988 uV"/>	<input type="text" value="1.0 V/V"/>	---

LockGuard Off **ADC in Range** **Optical ok** clear unlock note -->

Séquence de manip.

- 1- Approche de la surface: de "loin" à qq μm
- 2- Réglage du laser sur le levier
- 3- Résonance
- 4- Verrouillage de la PLL
- 5- Vérification du déphaseur
- 6- Verrouillage de l'APIC et vérification du temps de réponse
- 7- Approche finale
- 8- Réglages fins
- 9- Compensation du potentiel de surface
- 10- Balayage



PLLproII front end version 0.20.0

File Configure Scripts Tools User Scripts Help

M: 1 500 Hz 12dB/Oct M: 64

Resonance Peak List

Index	0	Use This Peak
Peak Frequency	160.1119296E3	
Signal/Drive Ratio	1.144460162E0	
Q-Factor	30.34089584E3	

RHK TECHNOLOGY

Static Mode Lockin Mode Self Oscillation Mode **PLL Mode**

pll-mode Constant Excitation Constant Signal

Center Frequency 160.115066 kHz Drive Frequency: 160.20191 kHz

Drive Amplitude 05.0 mVp Control Setup

Phase shifter setting 23.7513 deg Lock Guard

Output Channels

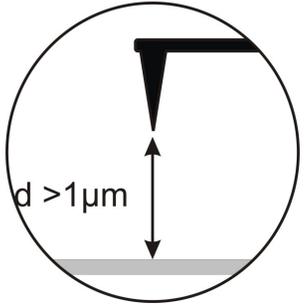
	Setpoint	Monitor	Scaling	DAC output
delta f	+3.05kHz	090.0 Hz	-3.1545 Hz	-180 Hz/V
				DAC-CH1

PLL Locked | ADC in Range | Optical ok | clear unlock note --> | P- -

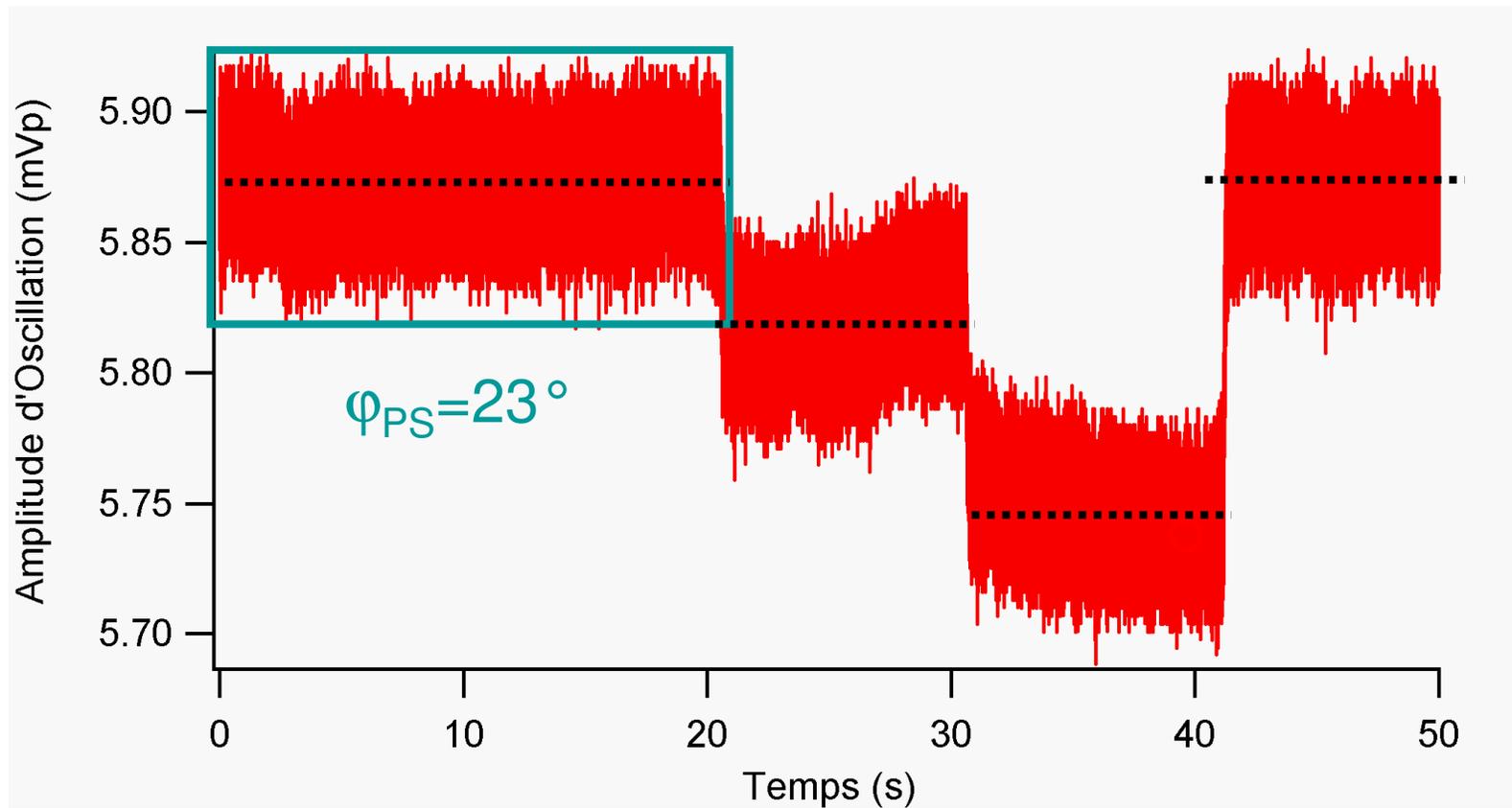
- Amplitude d'excitation constante: APIC non engagé
- Partie sinusoïdale de l'excitation fournie par la PLL. Le déphaseur est réglé pour assurer l'excitation à la résonance correspondant à une amplitude d'oscillation maximale (A_0)

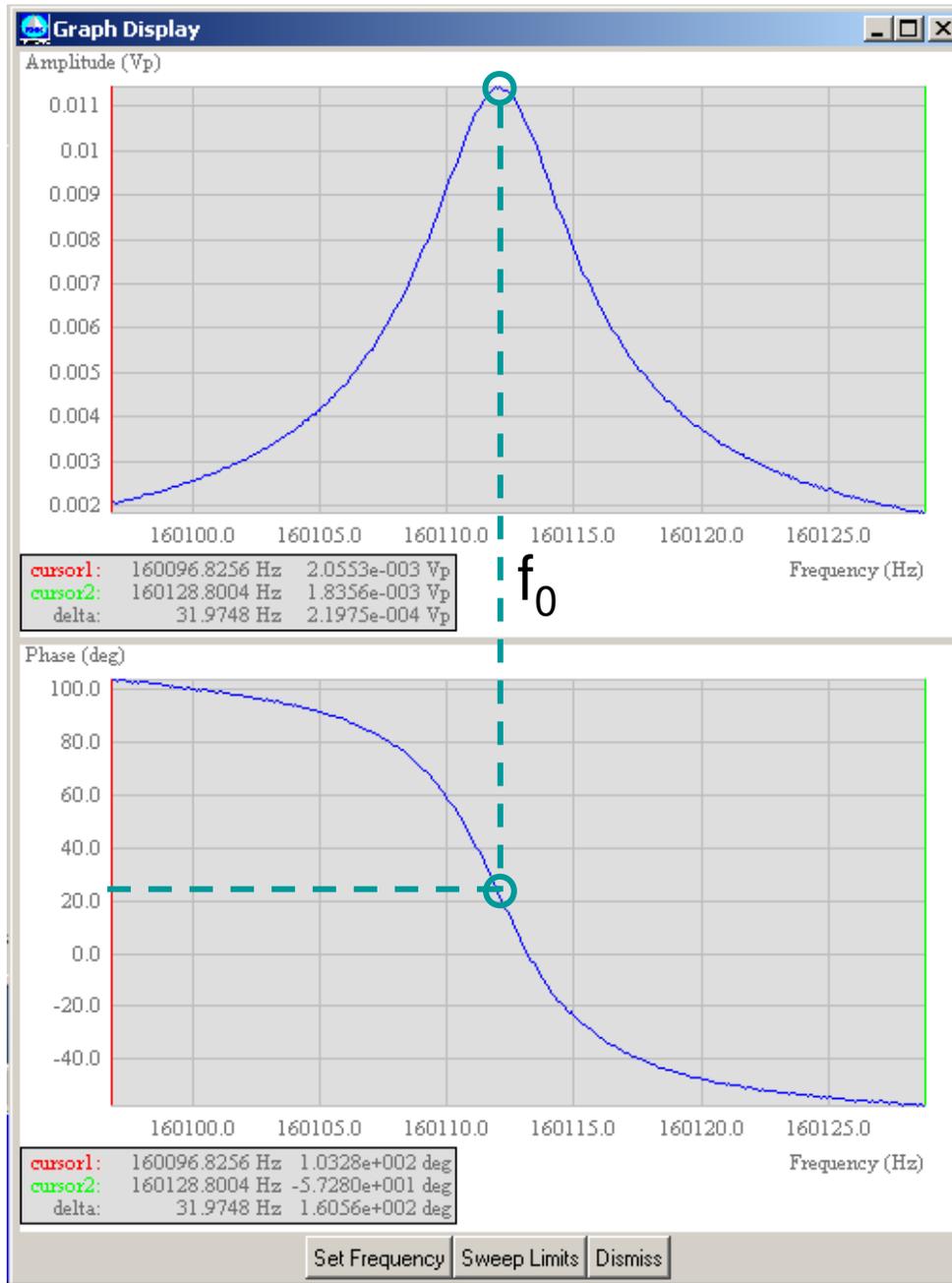
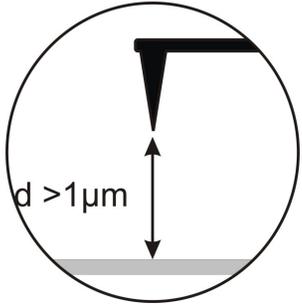
Séquence de manip.

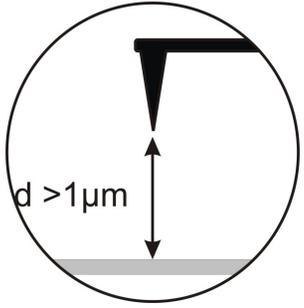
- 1- Approche de la surface: de "loin" à qq μm
- 2- Réglage du laser sur le levier
- 3- Résonance
- 4- Verrouillage de la PLL
- 5- Vérification du déphaseur
- 6- Verrouillage de l'APIC et vérification du temps de réponse
- 7- Approche finale
- 8- Réglages fins
- 9- Compensation du potentiel de surface
- 10- Balayage



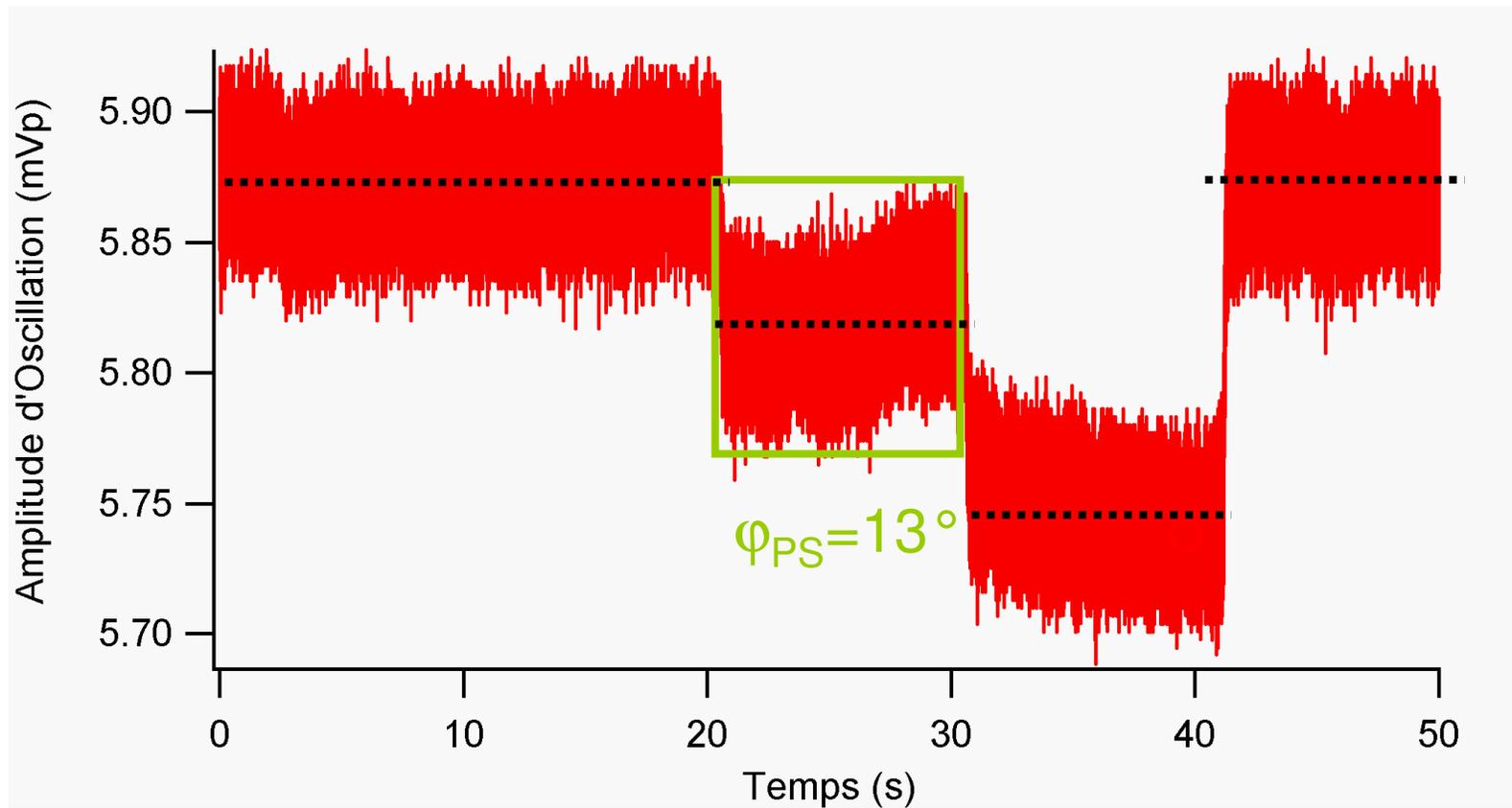
Evolution de A_0 en fonction de la phase du déphaseur

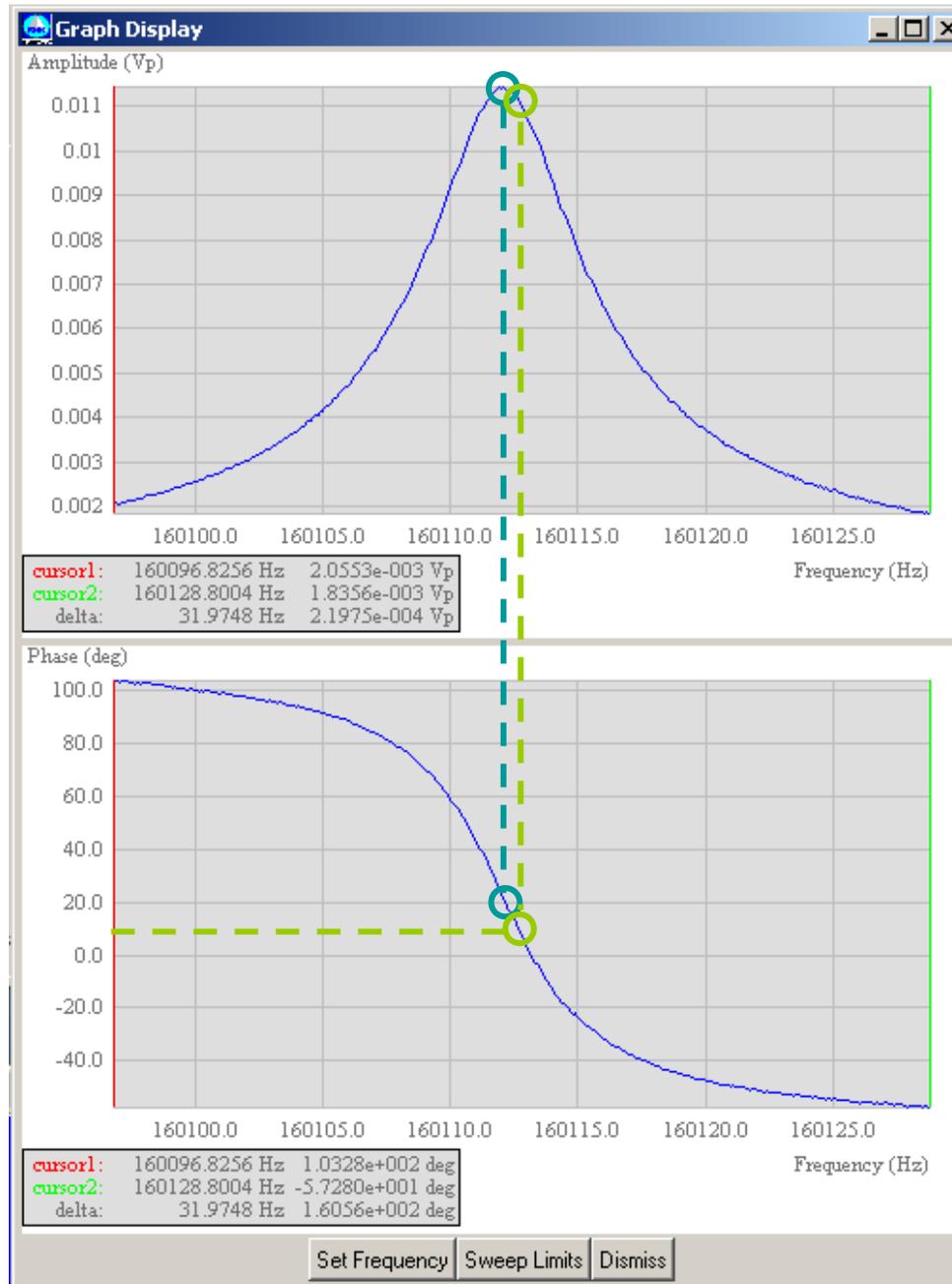
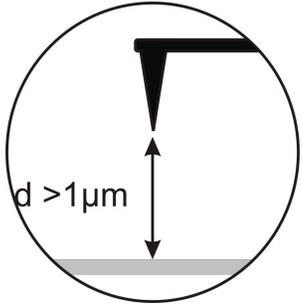


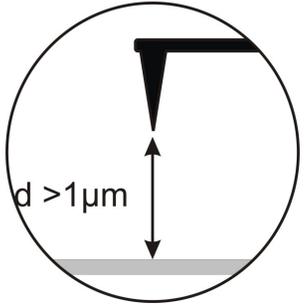




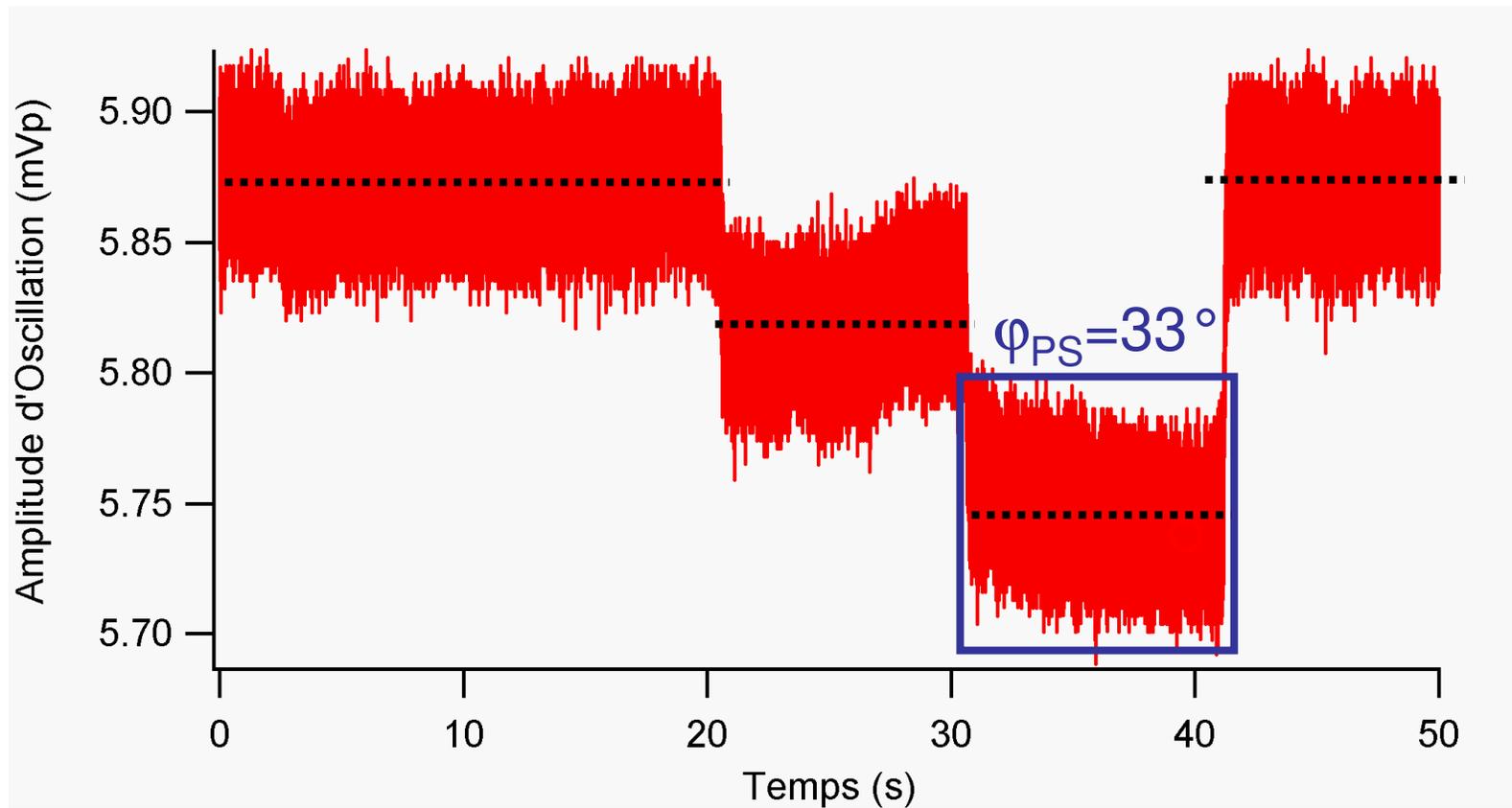
Evolution de A_0 en fonction de la phase du déphaseur

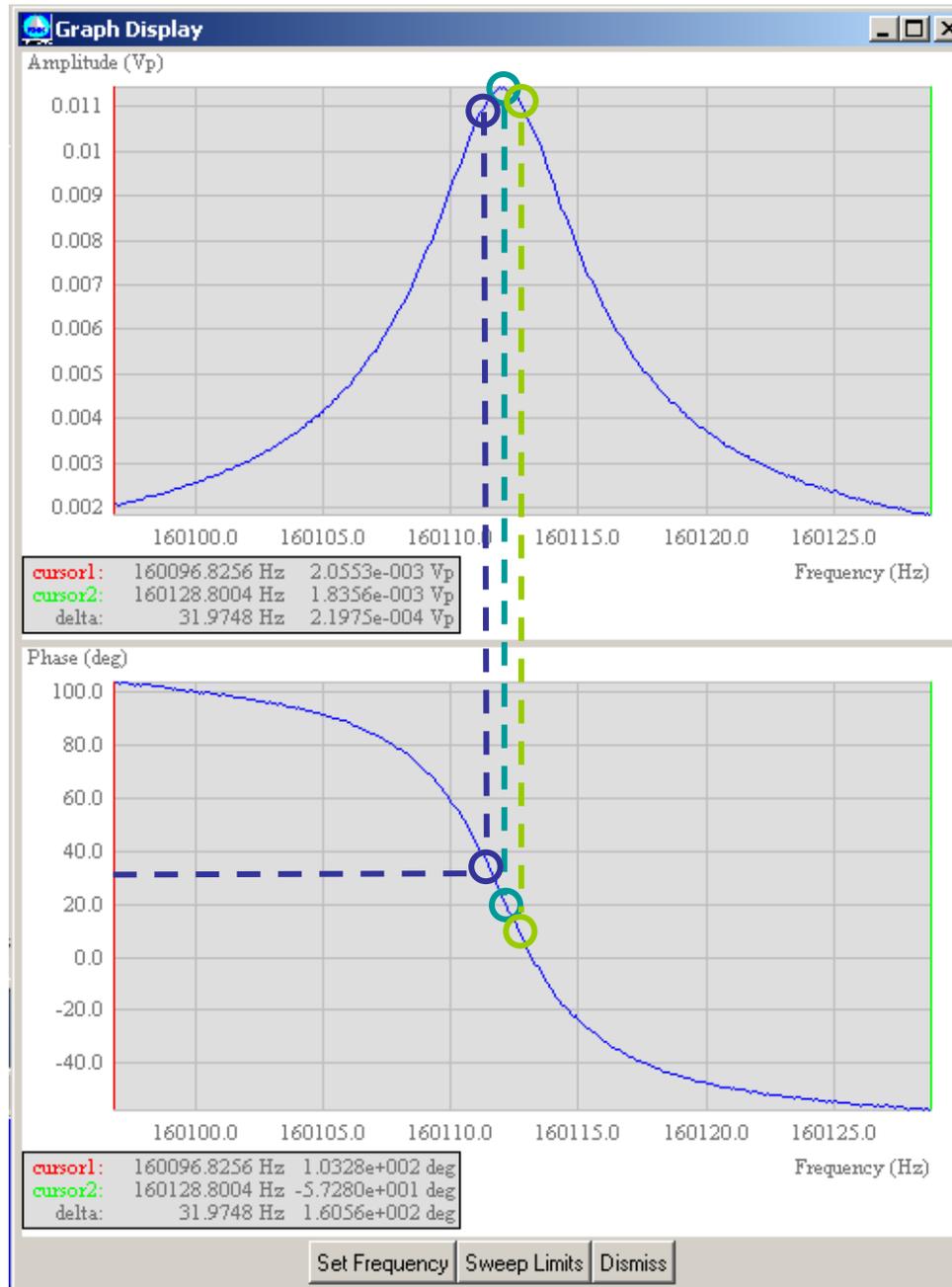
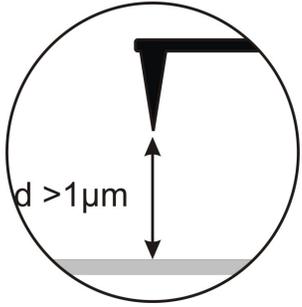


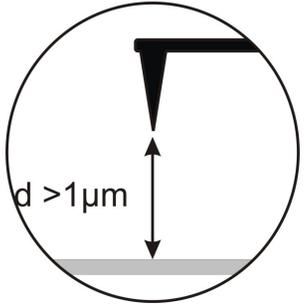




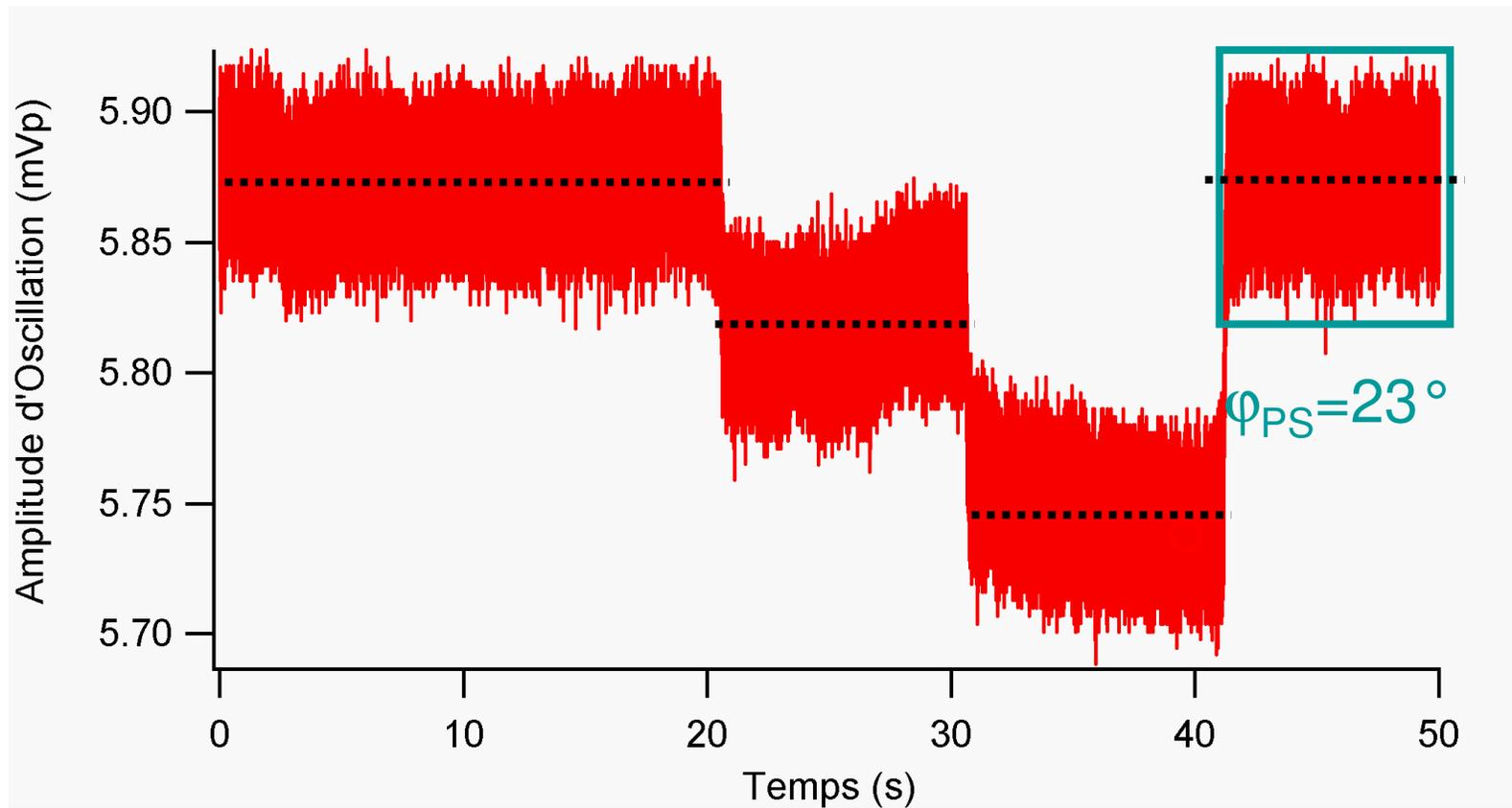
Evolution de A_0 en fonction de la phase du déphaseur





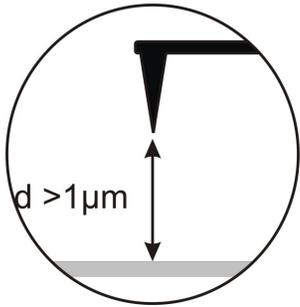


Evolution de A_0 en fonction de la phase du déphaseur



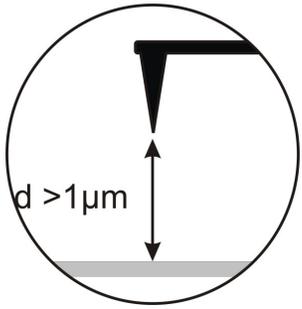
Séquence de manip.

- 1- Approche de la surface: de "loin" à qq μm
- 2- Réglage du laser sur le levier
- 3- Résonance
- 4- Verrouillage de la PLL
- 5- Vérification du déphaseur
- 6- Verrouillage de l'APIC et vérification du temps de réponse
- 7- Approche finale
- 8- Réglages fins
- 9- Compensation du potentiel de surface
- 10- Balayage

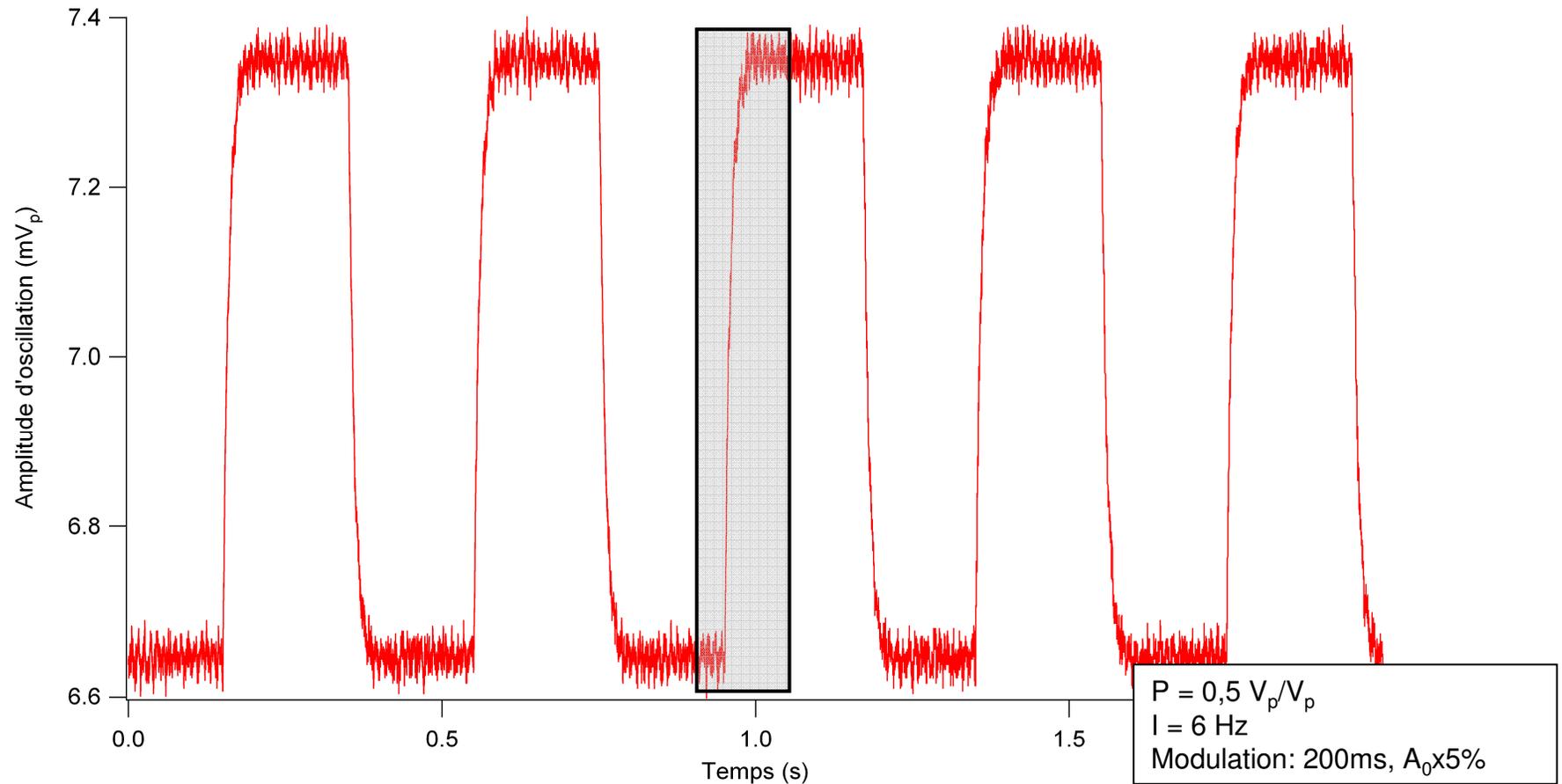


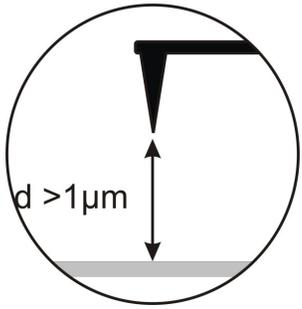
The screenshot shows the 'PLLproII front end version 0.20.0' software interface. The 'PLL Mode' tab is selected and highlighted with a red box. Within this mode, the 'Constant Signal' radio button is selected and also highlighted with a red box. The 'Resonance Peak List' shows a peak at 160.1119296E3 Hz with a Q-Factor of 30.34089584E3. The 'Center Frequency' is set to 160.115066 kHz and the 'Amplitude Setpoint' is 07.00 mVp. The 'Phase shifter setting' is 23.7513 deg. The 'Output Channels' section shows 'delta f' at +3.05kHz, 'Setpoint' at 090.0 Hz, 'Monitor' at -3.2456 Hz, 'Scaling' at -180 Hz/V, and 'DAC output' at DAC-CH1. At the bottom, a status bar shows 'PLL Locked', 'ADC in Range', and 'Optical ok'.

- L'oscillateur est maintenant complètement asservi:
 - ✓ phase (à la résonance, $\varphi(t)=2\pi f_0 t - \pi/2$): PLL
 - ✓ amplitude d'oscillation (à la résonance, A_0): APIC
- Amplitude d'oscillation constante.

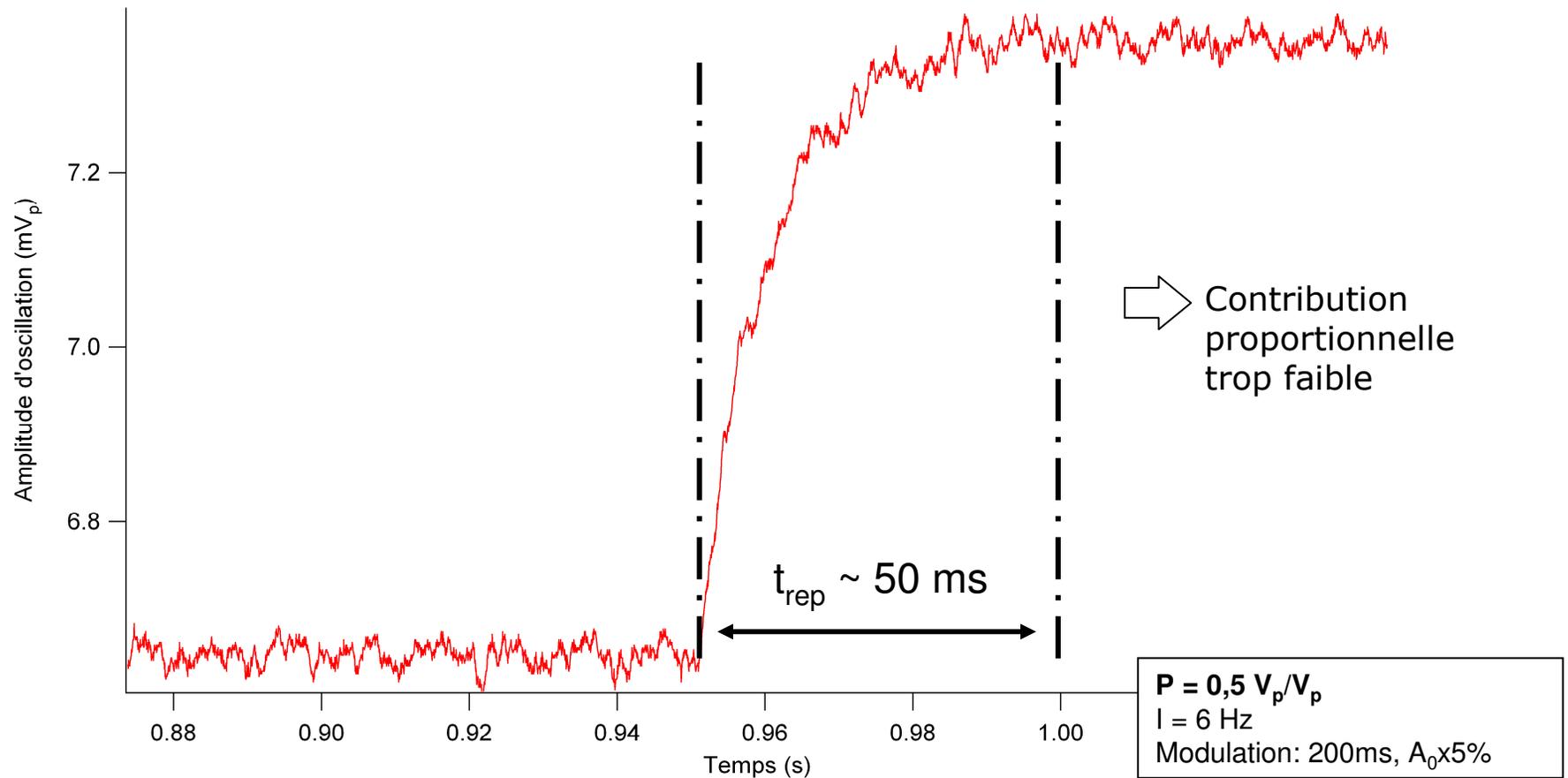


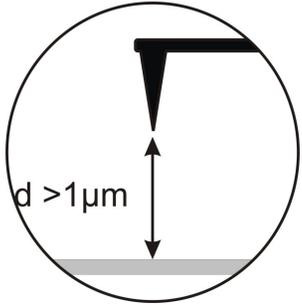
Vérification du temps de réponse de l'APIC; optimisation des gains P, I



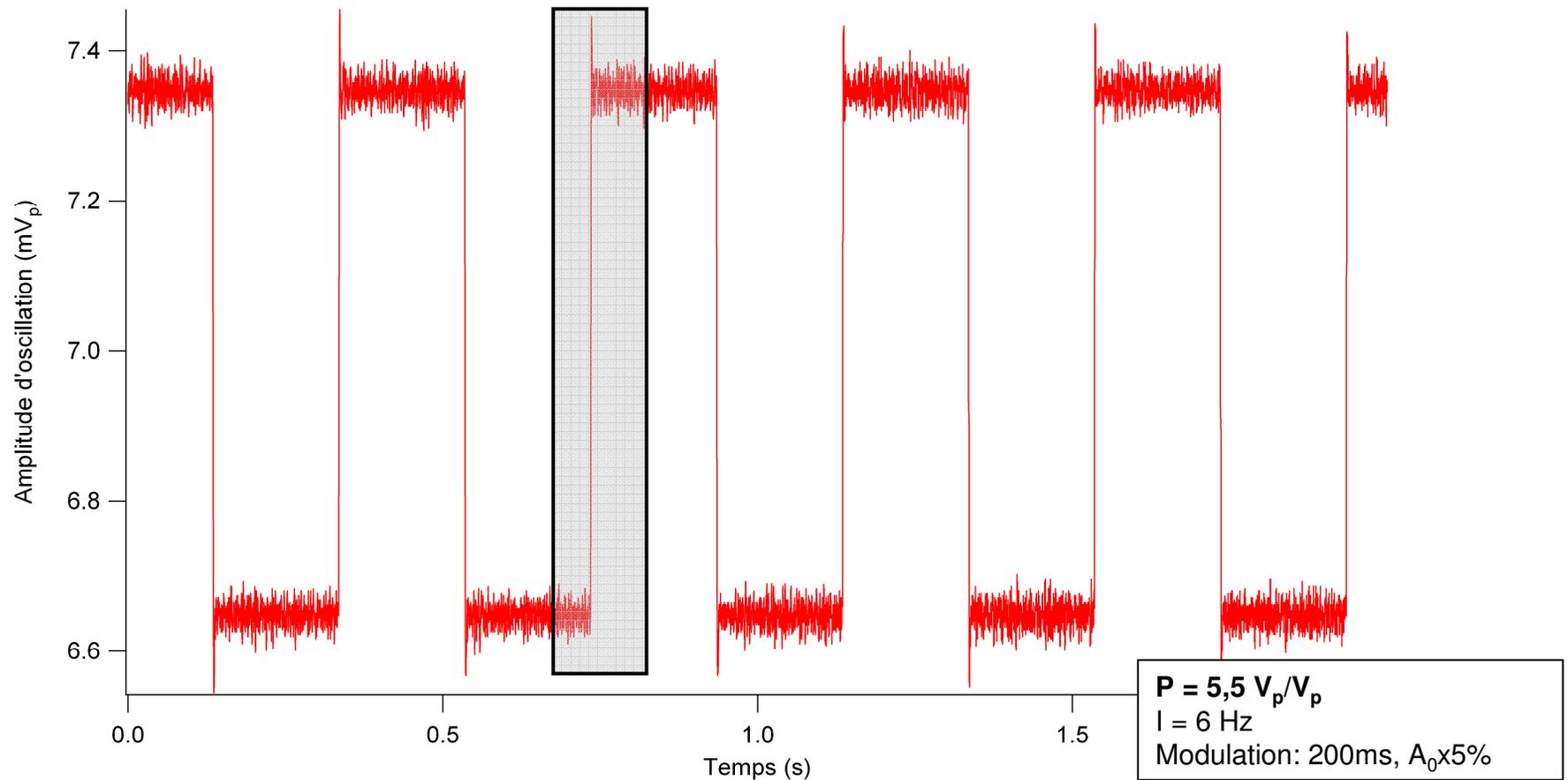


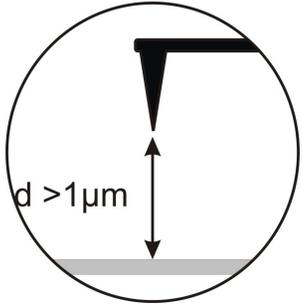
Vérification du temps de réponse de l'APIC; optimisation des gains P, I



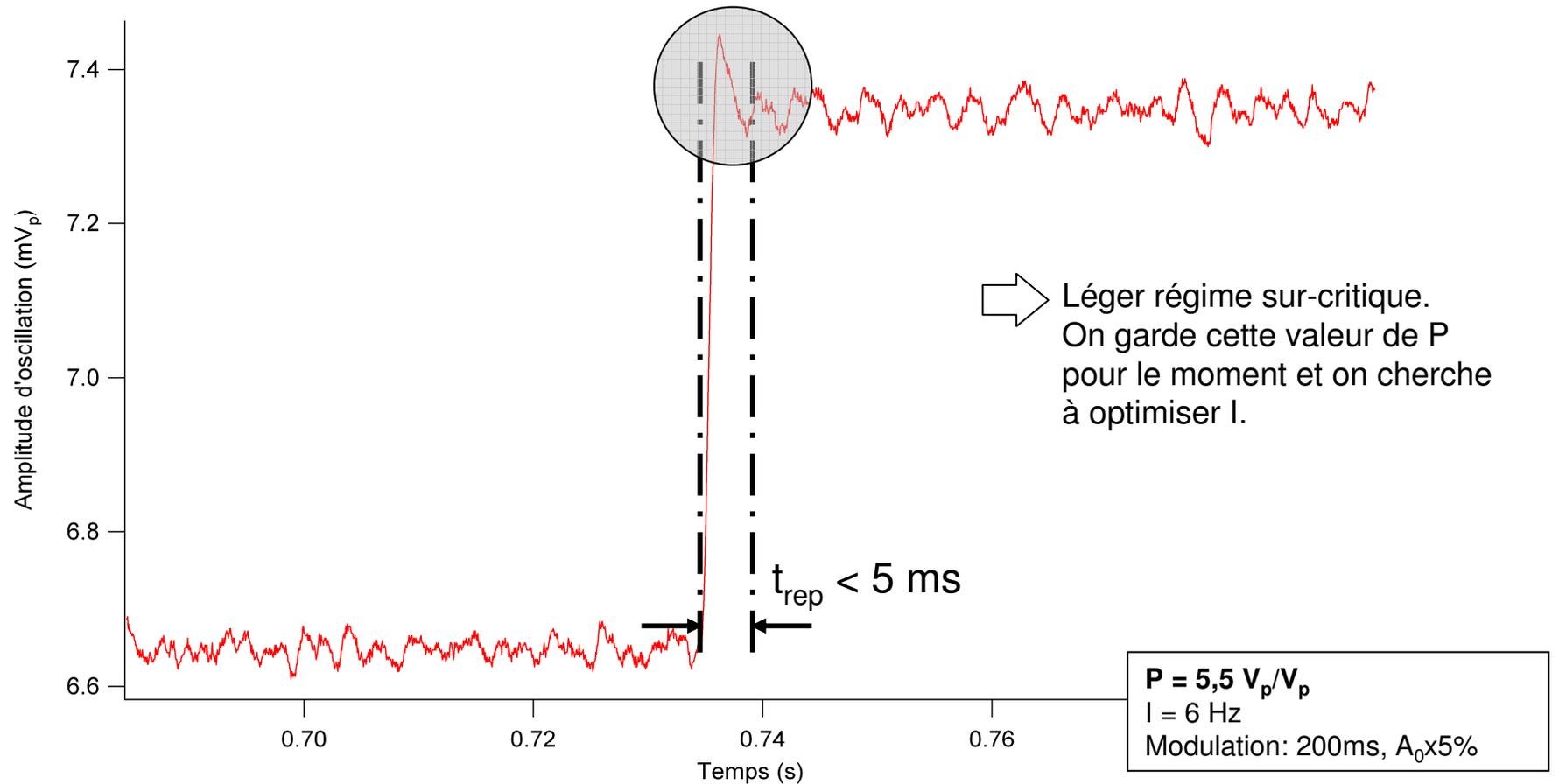


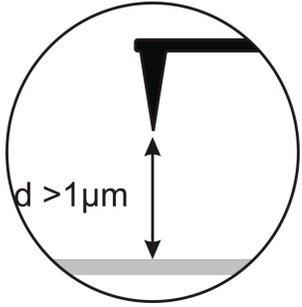
Vérification du temps de réponse de l'APIC; optimisation des gains P, I



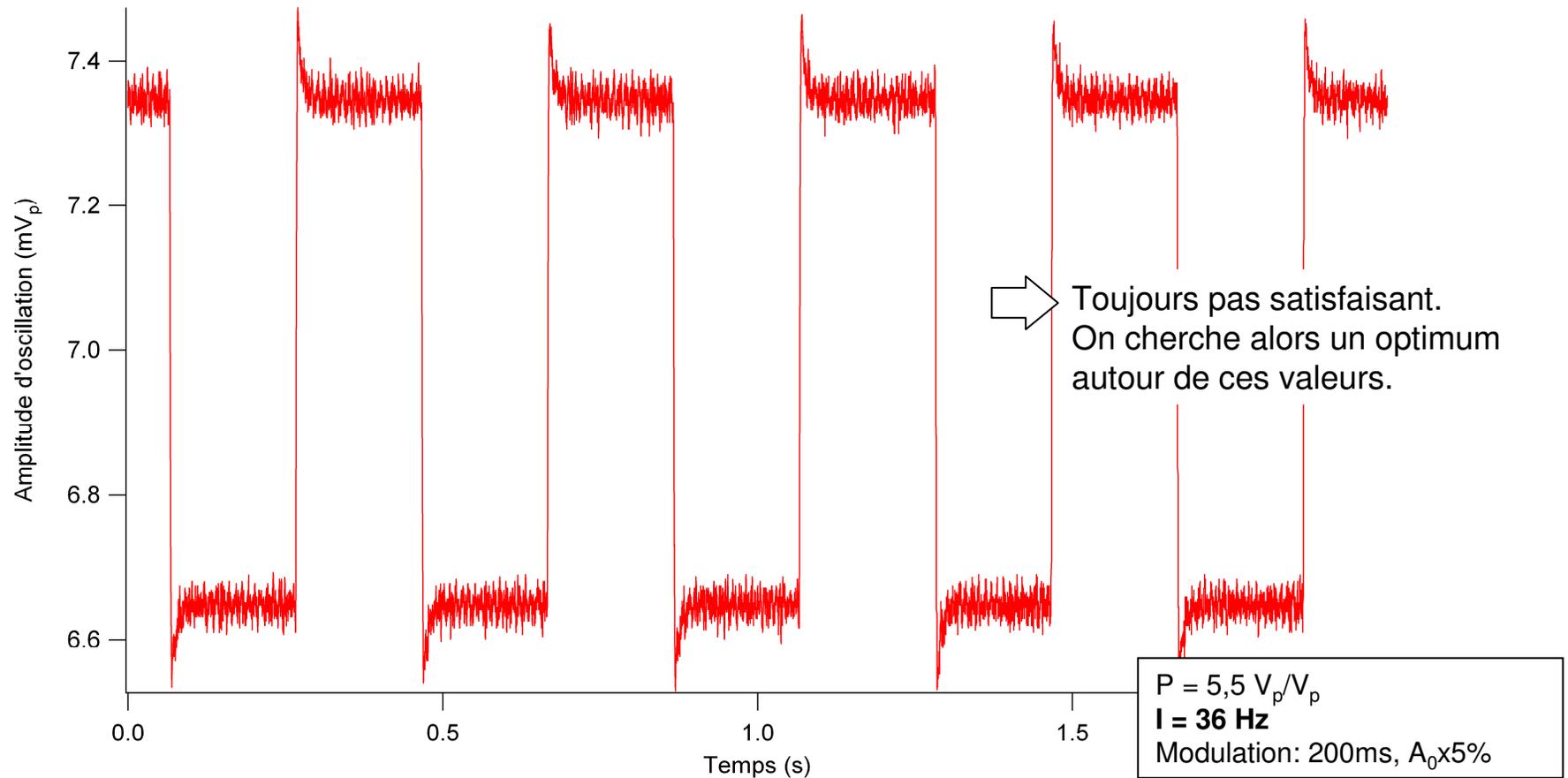


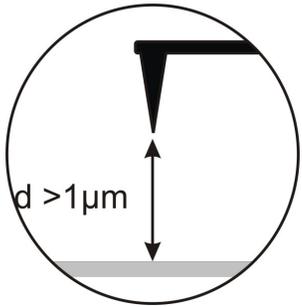
Vérification du temps de réponse de l'APIC; optimisation des gains P, I



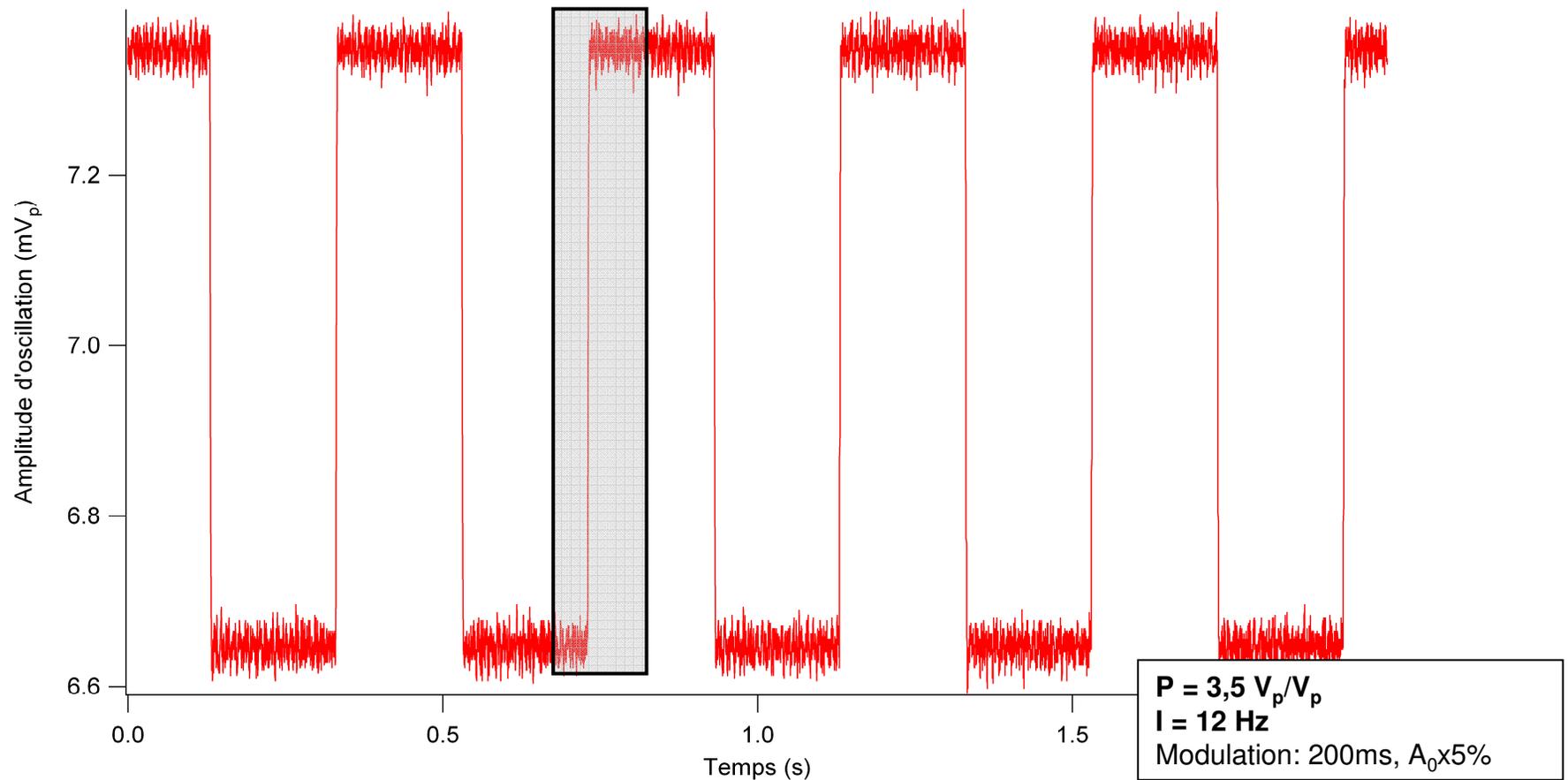


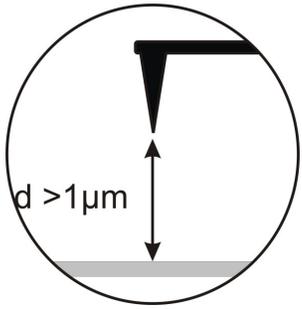
Vérification du temps de réponse de l'APIC; optimisation des gains P, I



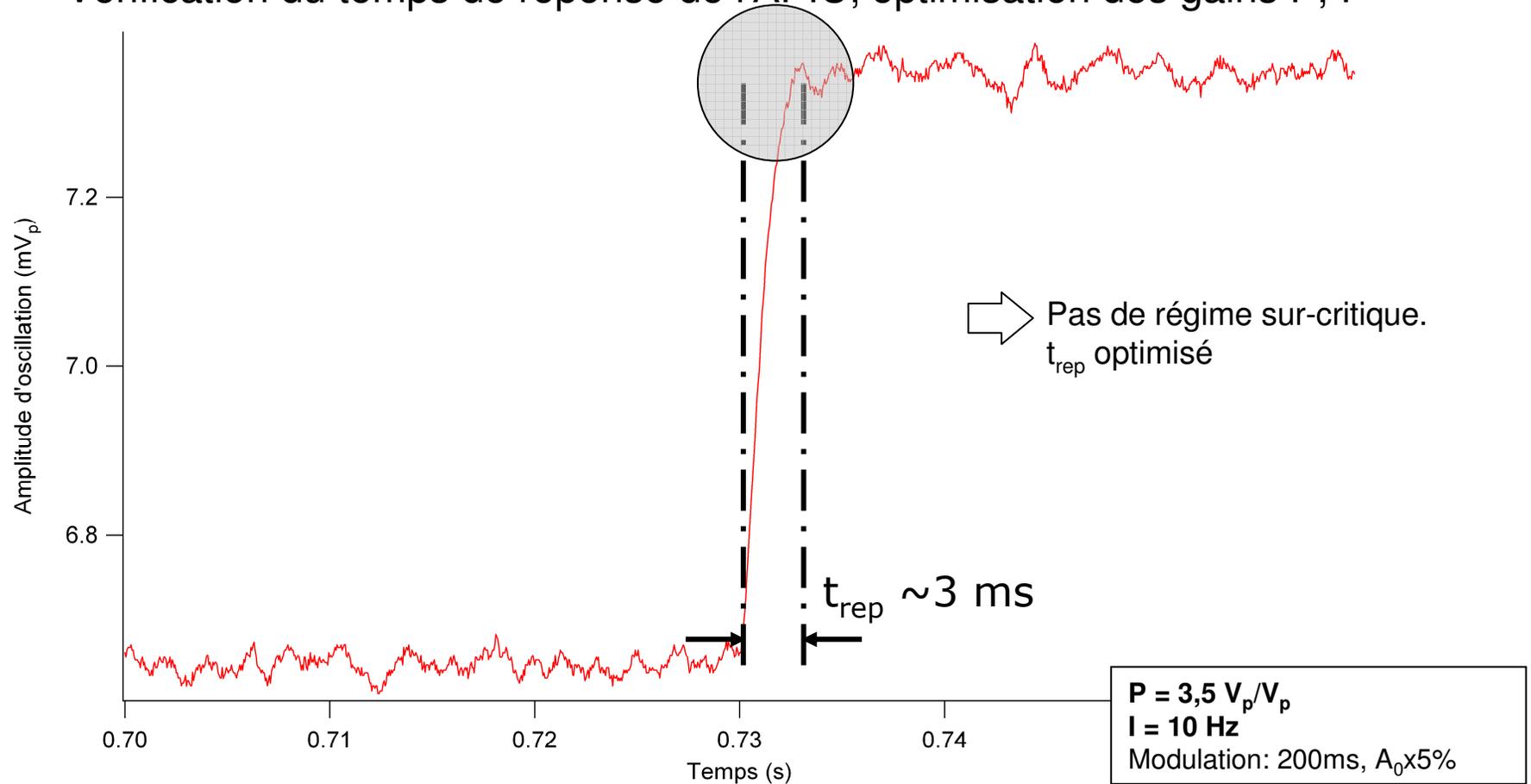


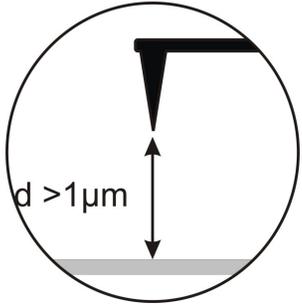
Vérification du temps de réponse de l'APIC; optimisation des gains P, I





Vérification du temps de réponse de l'APIC; optimisation des gains P, I





Même chose pour les gains de la PLL
qui assure la détection du Δf ...

Séquence de manip.

- 1- Approche de la surface: de "loin" à qq μm
- 2- Réglage du laser sur le levier
- 3- Résonance
- 4- Verrouillage de la PLL
- 5- Vérification du déphaseur
- 6- Verrouillage de l'APIC et vérification du temps de réponse
- 7- Approche finale
- 8- Réglages fins
- 9- Compensation du potentiel de surface
- 10- Balayage



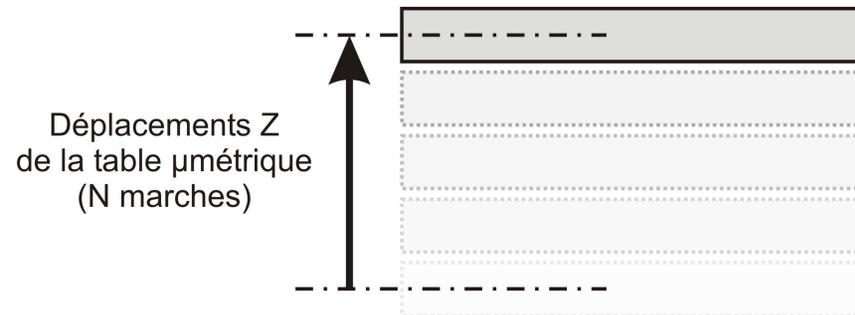
Séquence de manip.

Approche finale:

- Définition d'un point de fonctionnement ($\Delta f_{\text{set}} = -2$ Hz, p.ex.)
- Combinaison de mouvements Z de la platine μ métrique et du piézo pour atteindre le point de fonctionnement: en général fait automatiquement
- Une fois le point de fonctionnement atteint, retrait du Z piézo (surface ~ 500 nm) pour étape de réglages fins



$$\Delta f(t) = 0$$
$$\Delta f_{\text{set}} = -2 \text{ Hz}$$

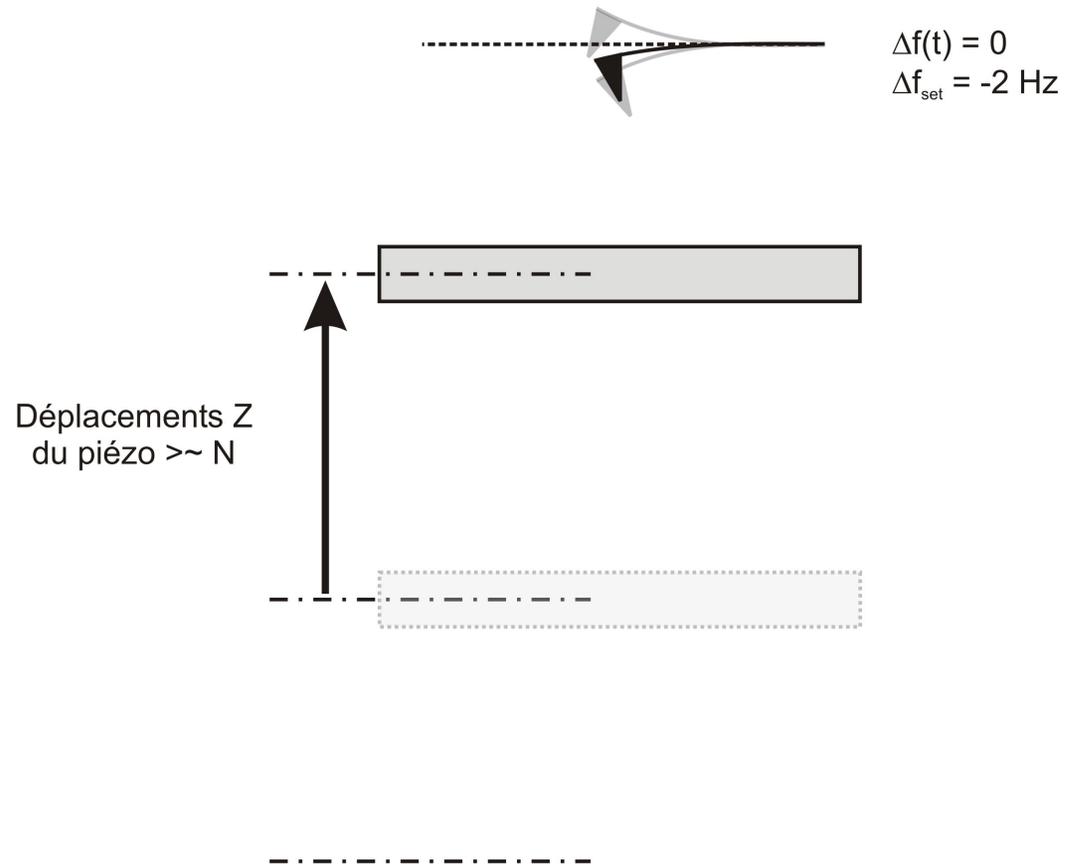




Séquence de manip.

Approche finale:

- Définition d'un point de fonctionnement ($\Delta f_{\text{set}} = -2$ Hz, p.ex.)
- Combinaison de mouvements Z de la platine μ métrique et du piézo pour atteindre le point de fonctionnement: en général fait automatiquement
- Une fois le point de fonctionnement atteint, retrait du Z piézo (surface ~ 500 nm) pour étape de réglages fins

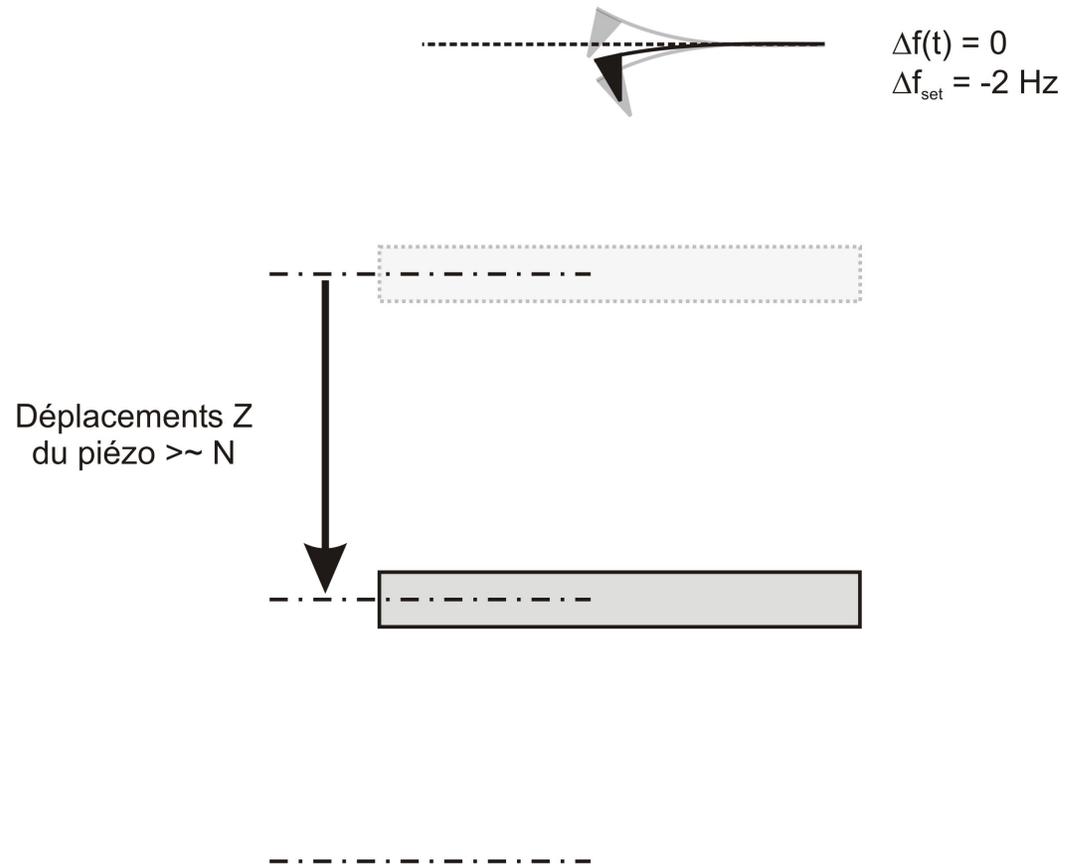




Séquence de manip.

Approche finale:

- Définition d'un point de fonctionnement ($\Delta f_{\text{set}} = -2$ Hz, p.ex.)
- Combinaison de mouvements Z de la platine μ métrique et du piézo pour atteindre le point de fonctionnement: en général fait automatiquement
- Une fois le point de fonctionnement atteint, retrait du Z piézo (surface ~ 500 nm) pour étape de réglages fins





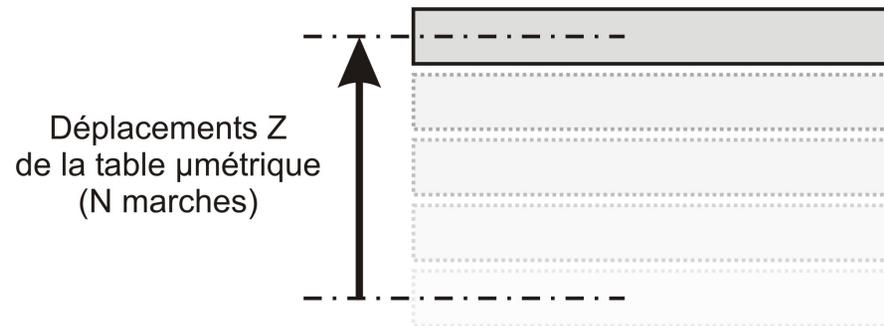
Séquence de manip.

Approche finale:

- Définition d'un point de fonctionnement ($\Delta f_{\text{set}} = -2$ Hz, p.ex.)
- Combinaison de mouvements Z de la platine μ métrique et du piézo pour atteindre le point de fonctionnement: en général fait automatiquement
- Une fois le point de fonctionnement atteint, retrait du Z piézo (surface ~ 500 nm) pour étape de réglages fins



$$\Delta f(t) = 0$$
$$\Delta f_{\text{set}} = -2 \text{ Hz}$$

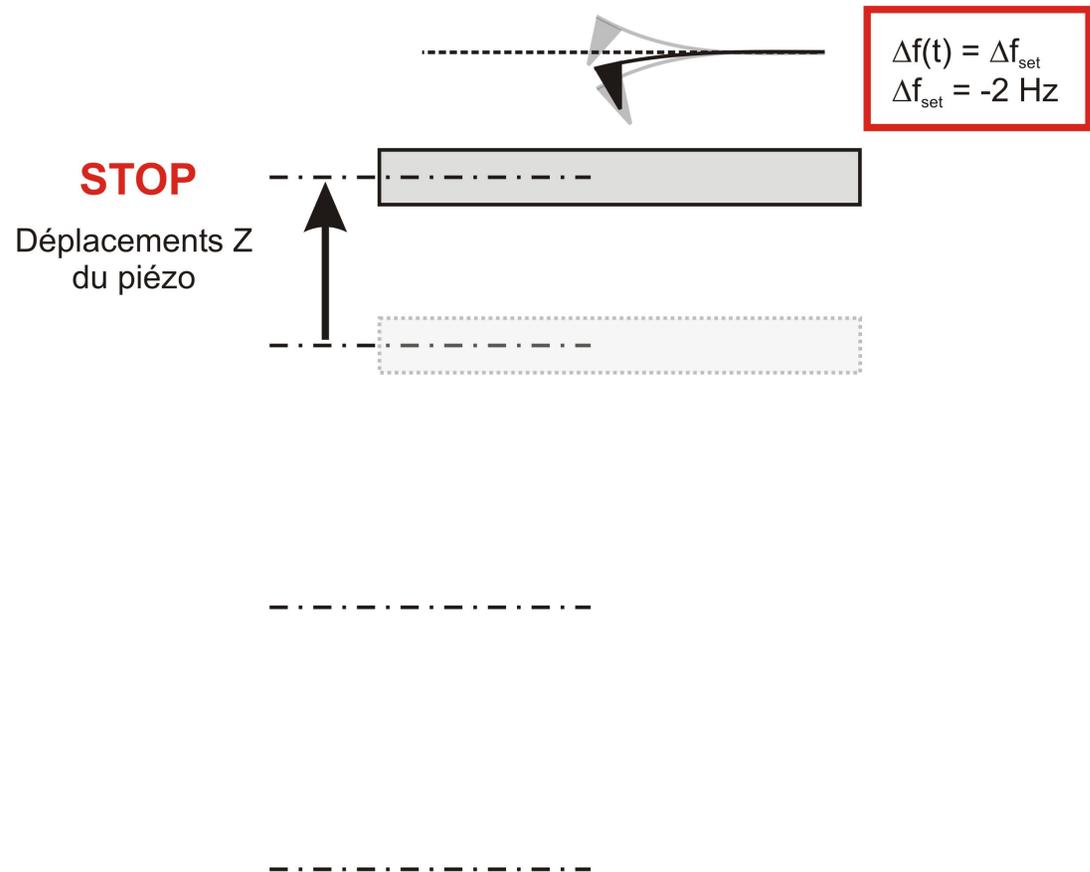




Séquence de manip.

Approche finale:

- Définition d'un point de fonctionnement ($\Delta f_{\text{set}} = -2 \text{ Hz}$, p.ex.)
- Combinaison de mouvements Z de la platine μ métrique et du piézo pour atteindre le point de fonctionnement: en général fait automatiquement
- Une fois le point de fonctionnement atteint, retrait du Z piézo (surface $\sim 500 \text{ nm}$) pour étape de réglages fins



Séquence de manip.

- 1- Approche de la surface: de "loin" à qq μm
- 2- Réglage du laser sur le levier
- 3- Résonance
- 4- Verrouillage de la PLL
- 5- Vérification du déphaseur
- 6- Verrouillage de l'APIC et vérification du temps de réponse
- 7- Approche finale
- 8- Réglages fins 
- 9- Compensation du potentiel de surface
- 10- Balayage

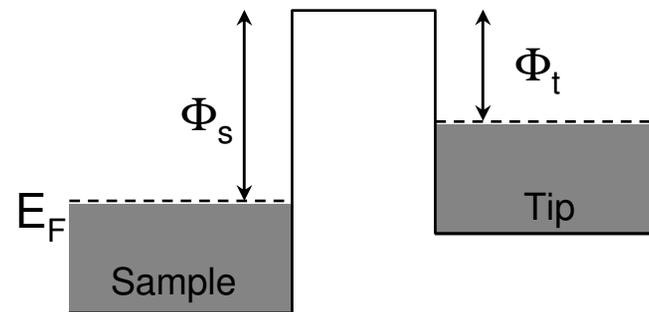
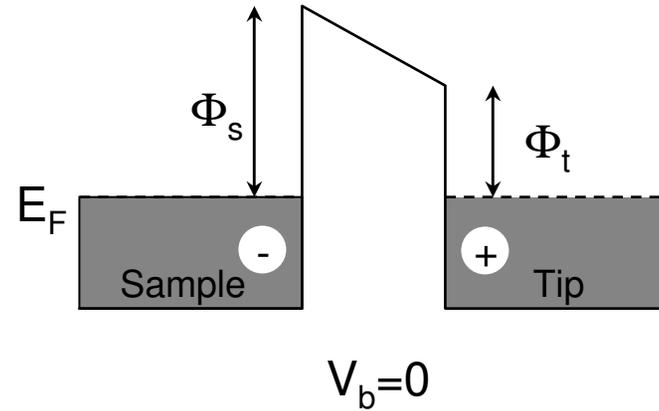
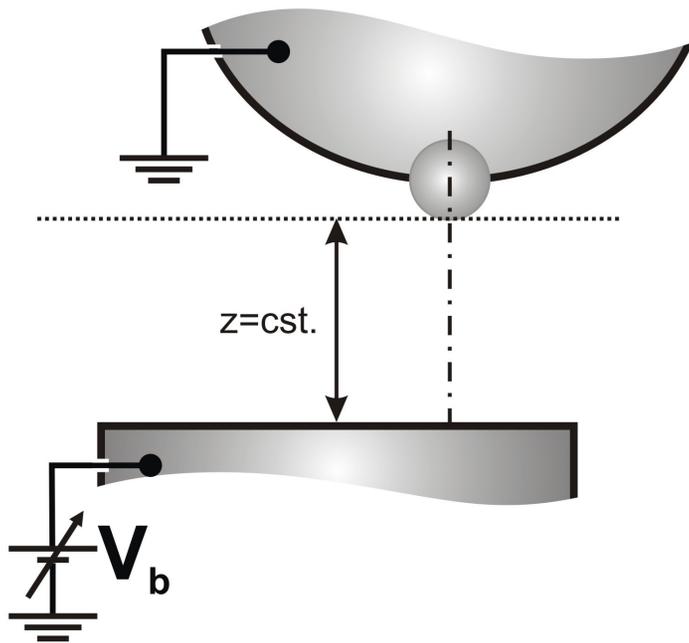
Séquence de manip.

- 1- Approche de la surface: de "loin" à qq μm
- 2- Réglage du laser sur le levier
- 3- Résonance
- 4- Verrouillage de la PLL
- 5- Vérification du déphaseur
- 6- Verrouillage de l'APIC et vérification du temps de réponse
- 7- Approche finale
- 8- Réglages fins
- 9- Compensation du potentiel de surface
- 10- Balayage

Forces électrostatiques attractives longue portée dépendent de la présence locale de charges, de dipôles et/ou de la nature de l'interface pointe-surface:

$$F_{el} = -\frac{1}{2} \frac{\partial C}{\partial z} V^2$$

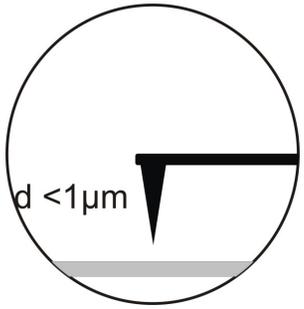
Avec: $V = V_b - V_{CPD} = V_b - \Delta\Phi / e$



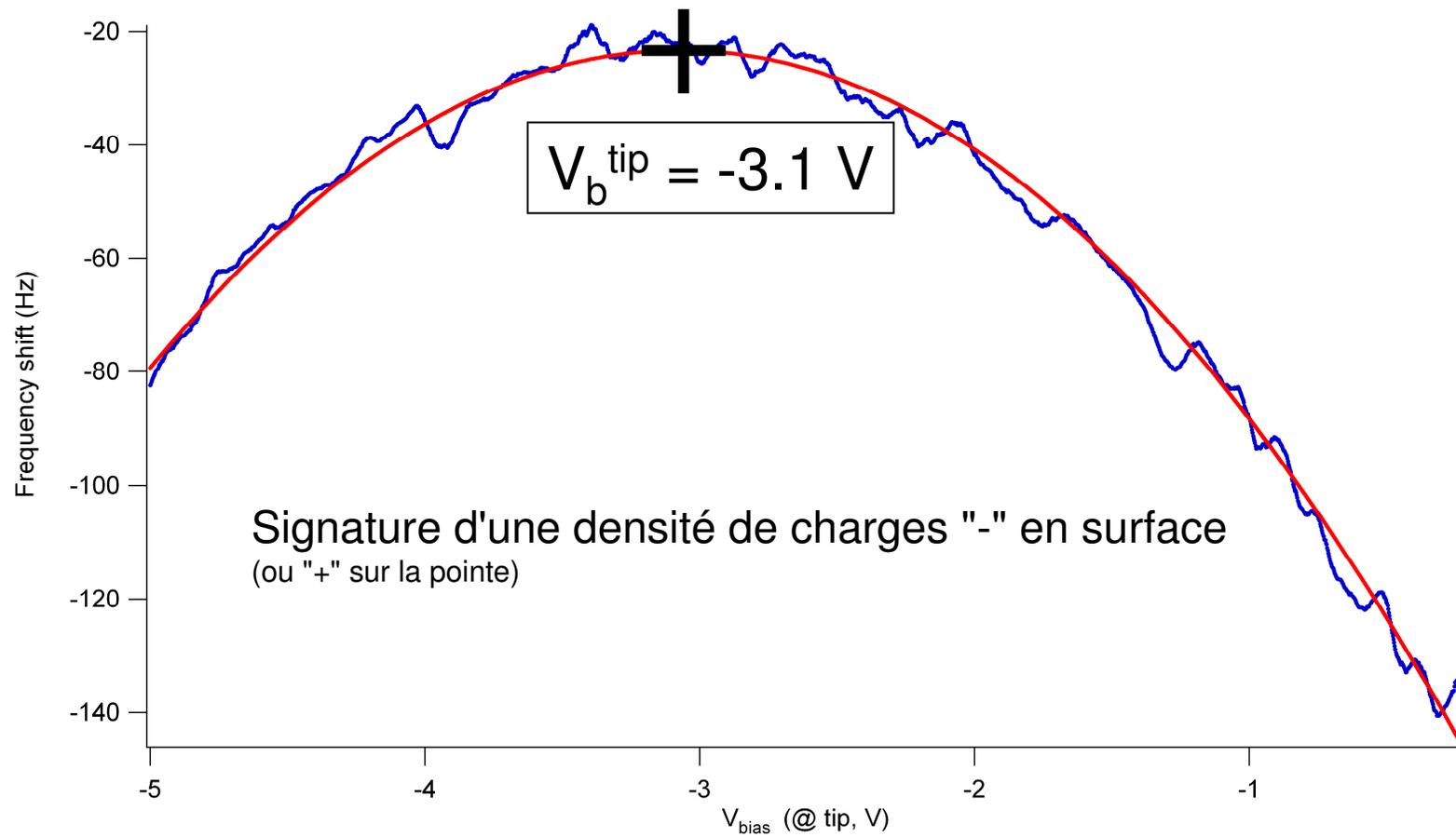
$$V_b = (\Phi_s - \Phi_t) / e = +V_{CPD}$$

(si appliqué à l'échantillon)

Contact Potential Difference (CPD)



Ex: sur NaCl massif



Remarques

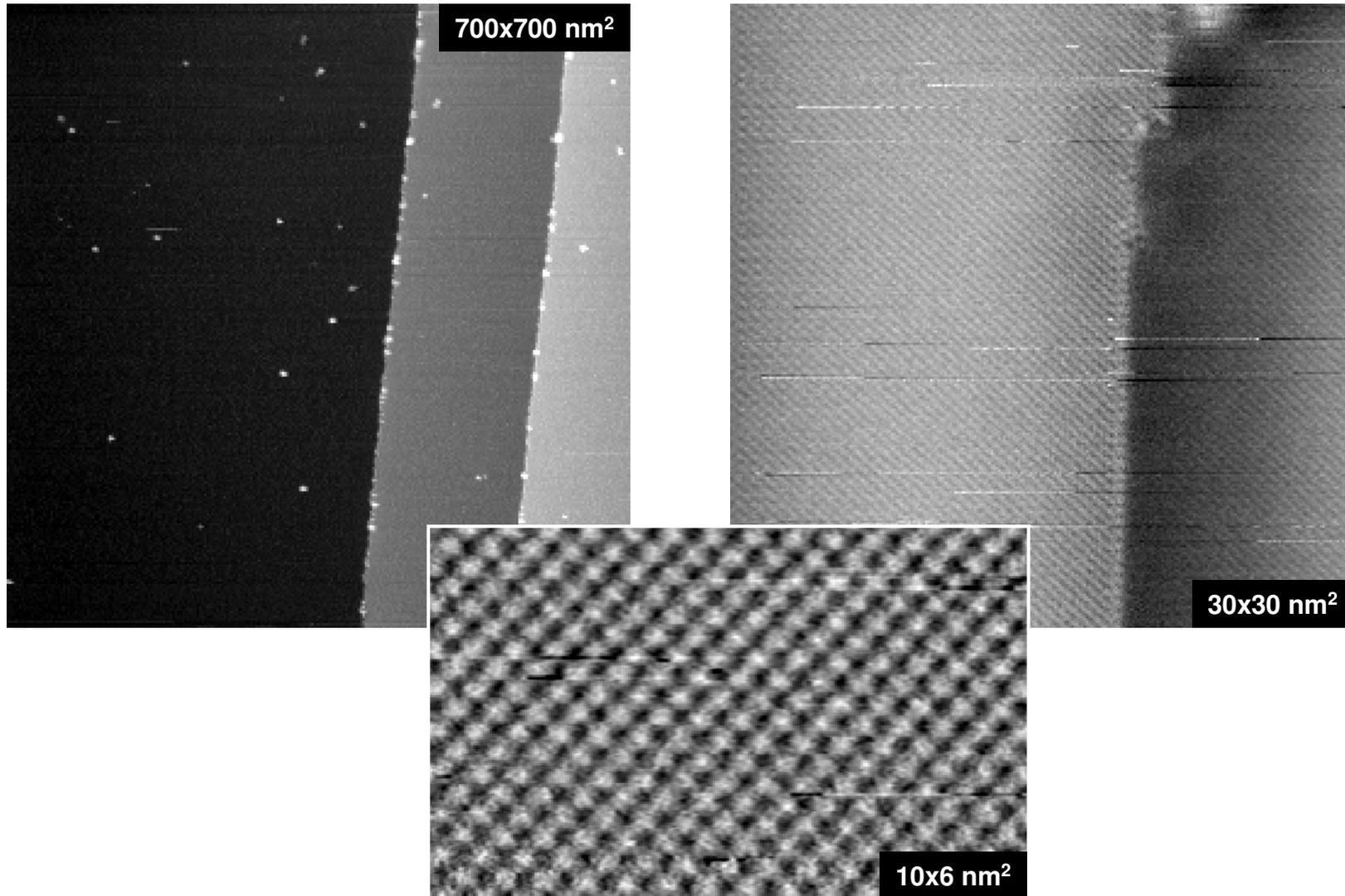
- ❑ Les points discutés avant **ne garantissent pas** une bonne qualité d'imagerie, mais simplement un fonctionnement de l'instrument optimum! La sensibilité verticale (et latérale) reste complètement pilotée par l'interaction pointe-surface dans le régime courte portée, *i.e.* par la **structure atomique et la stabilité de l'apex de la pointe**. Requiert de passer beaucoup de temps à "modeler" sa pointe.
- ❑ Calibration d'amplitude non discutée (cf. thèse Rémy Pawlak "Auto-assemblage et polymérisation 2D de molécules organiques en surface", HAL CNRS, tel-00472617)

Sommaire

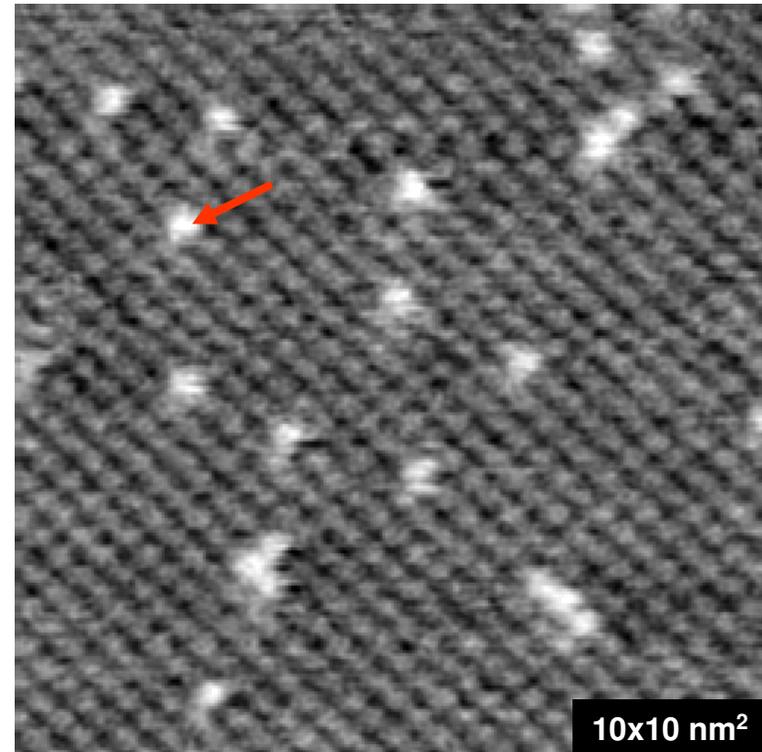
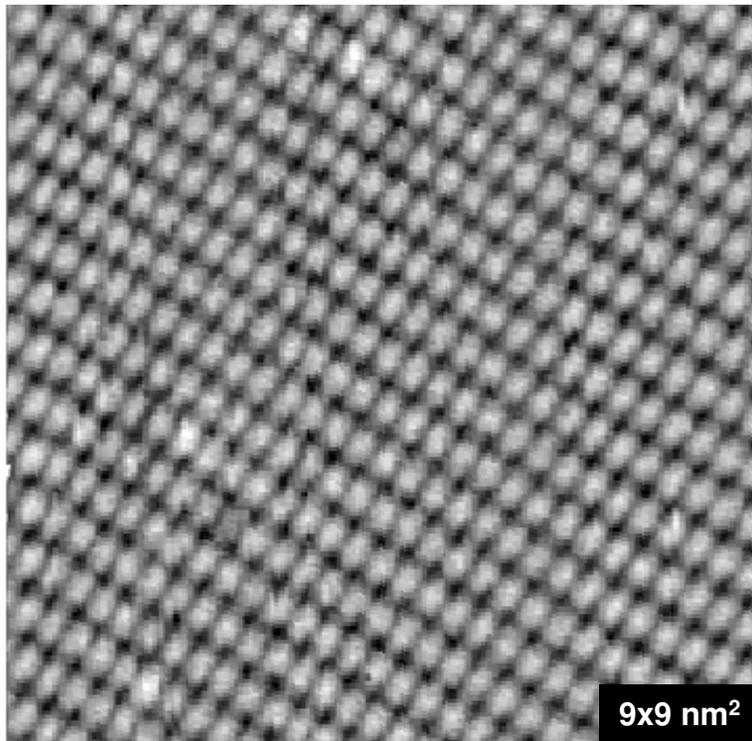
Cadre de l'exposé

- ❑ Le mode non-contact AFM
- ❑ Instrumentation
- ❑ Séquence de manip
- ❑ Exemples de résultats

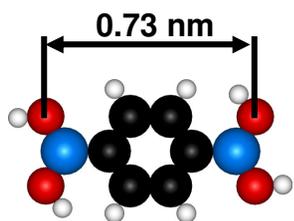
Substrats: KCl(001)



Substrats: NaCl(001)



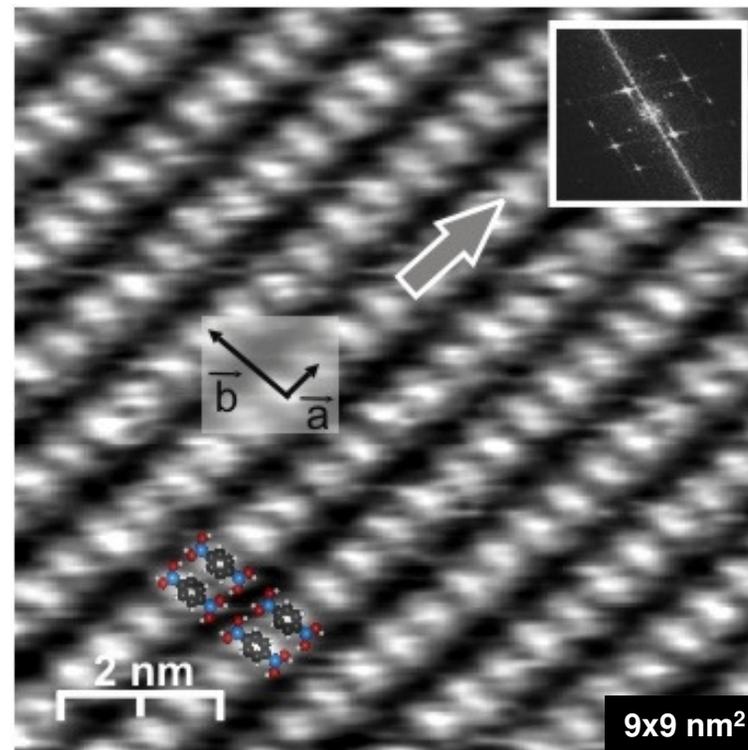
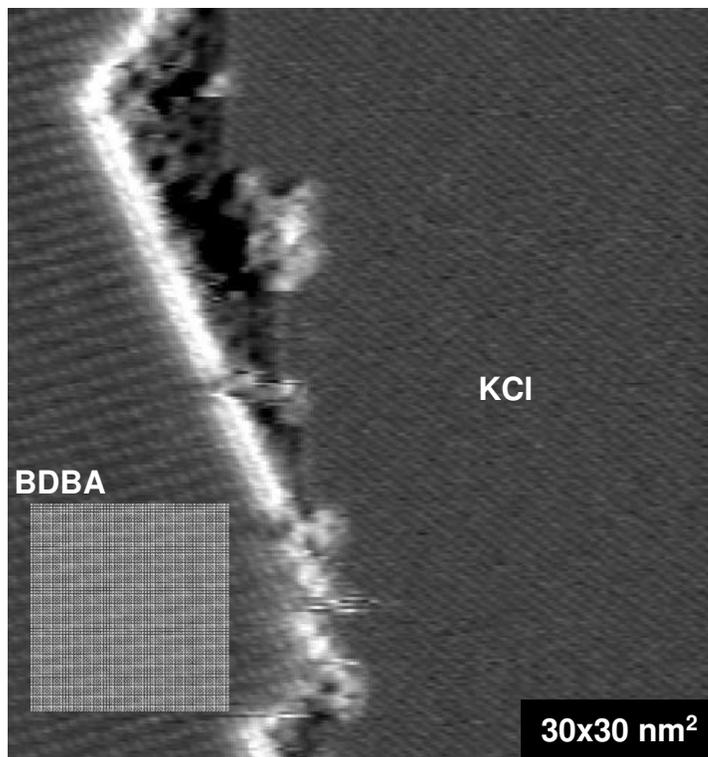
Après recuit ~ 200 °C, diffusion de **cations divalents** du bulk et contamination de la surface



Acide benzène di-borique

Molécules / substrats: BDDBA / KCl(001)

Connue pour polymériser / métaux: N.Zwaneveld *et al.*, JACS 2008



- Réseau supramoléculaire 2D lié par des liaisons H
- Adaptation conformationnelle des molécules
- Calculs DFT : $E_{\text{cohesion}} \sim 1 \text{ eV / molecule}$

R. Pawlak *et al.*, J.Phys.Chem.C 140, 265 (2010)