



*Ústav fyzikální chemie Jaroslava Heyrovského, AVČR v.v.i.
Dolejškova 3, 182 23 Praha 8*

Mikroskopie rastrovací sondou

Pavel Janda

*Laboratoř mikroskopie rastrovací sondou
Odd. elektrochemických materiálů*

Rozdělení mikroskopických metod podle rozlišení

OPT: optická mikroskopie

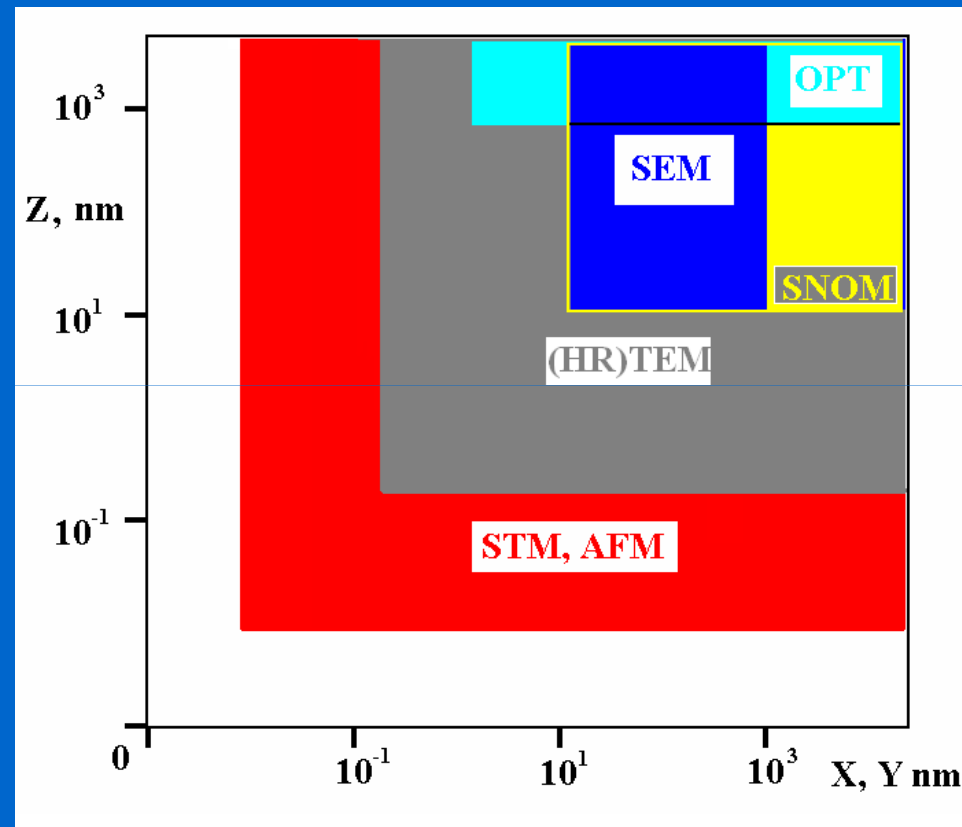
SNOM: mikroskopie blízkého pole

SEM: elektron.rastr.mikroskopie

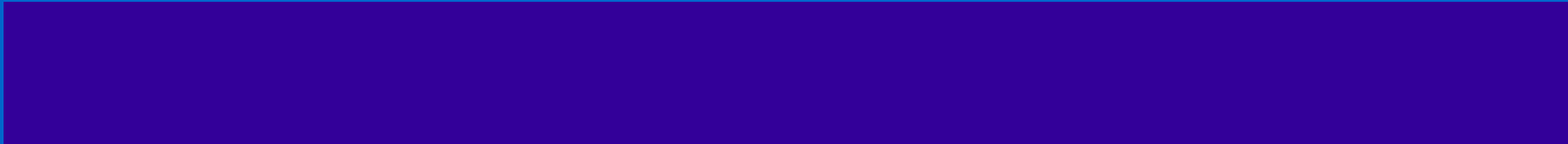
HRTEM: transmisní
el.mikroskopie

STM, AFM:

Tunelová mikroskopie,
mikroskopie atomárních sil



-
-
-

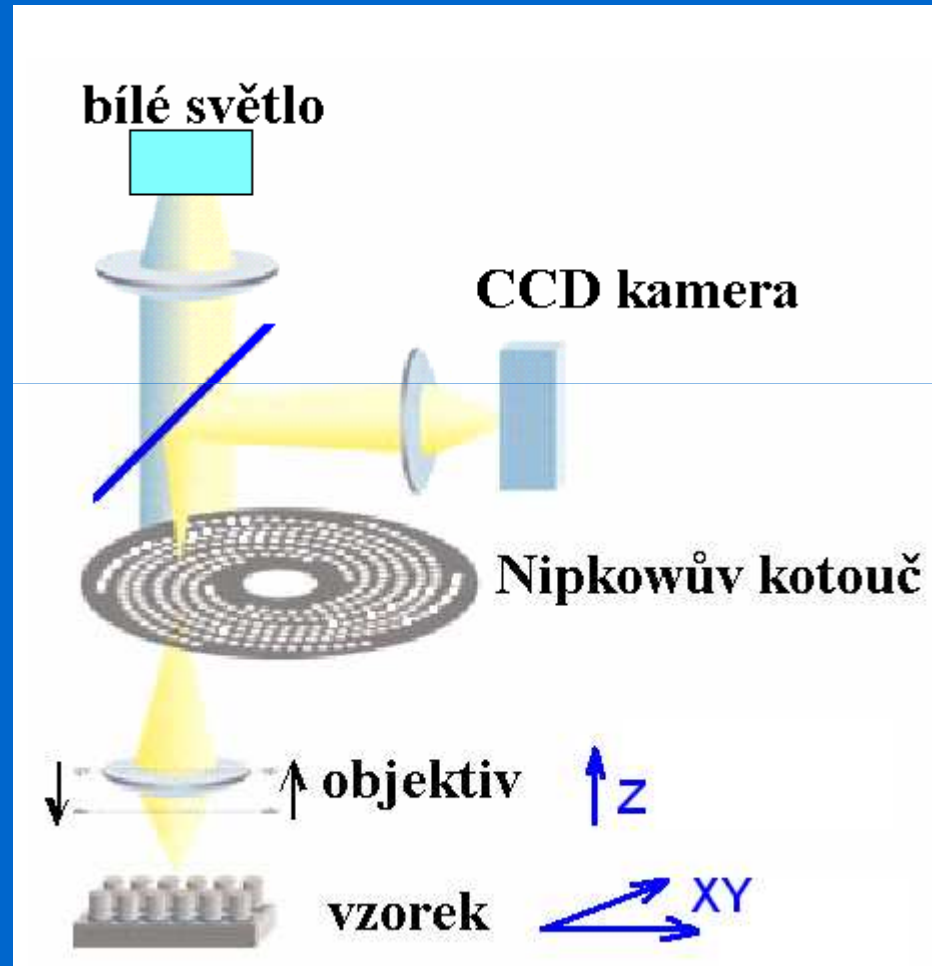


Mikroskopie rastrovací sondou

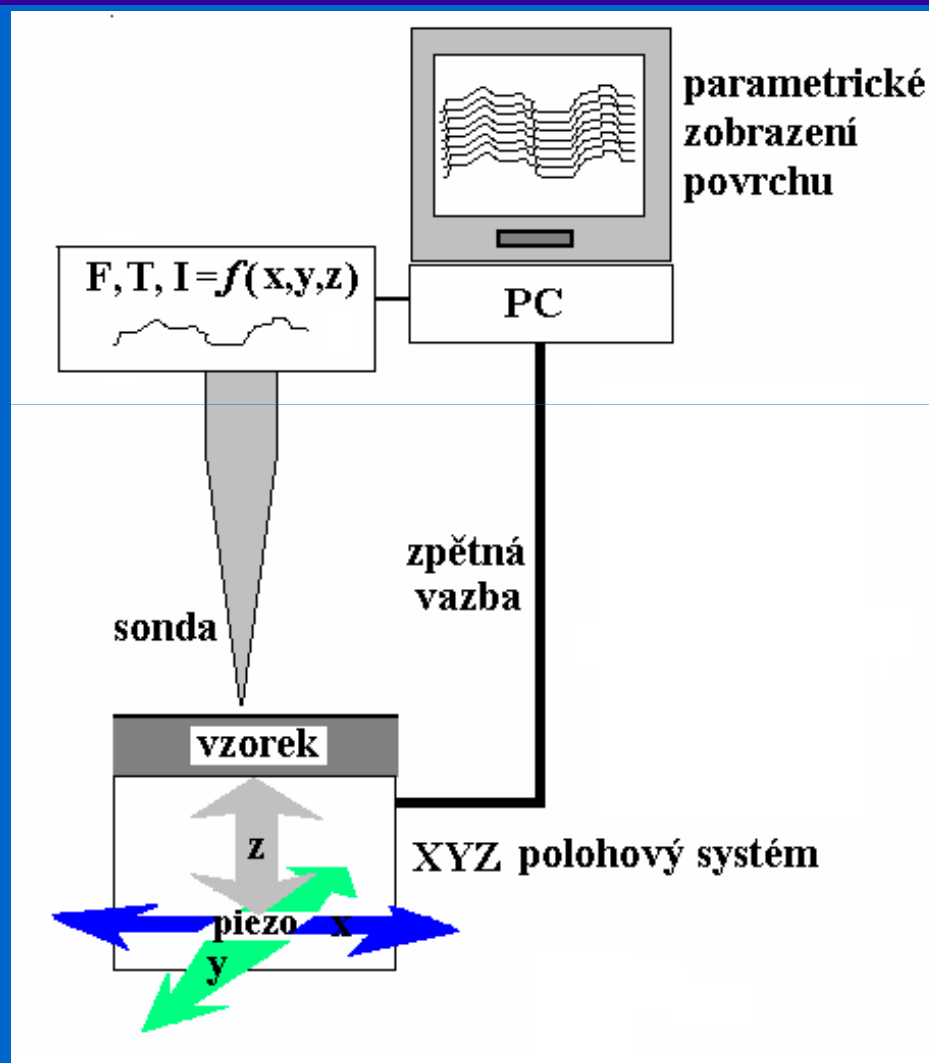


-
-
-
-
-
-
-
-
-

3D konfokální mikroskop



Mikroskopie rastrovací sondou - uspořádání



-
-
-

Rozdělení podle druhu přenášené informace

Přenos náboje

Elektrony - tunelová mikroskopie **STM**

Ionty - elektrochemická mikroskopie **ECM**

Přenos elektromagnetického záření

-IČ - Termální mikroskopie **ThM**

-UV/Vis/IČ - optická mikroskopie/spektr. blízkého pole **SNOM**

- Hrotem zesílená optická mikroskopie/spektr. **TERS/TEFS**

Silové interakce - mikroskopie atomárních sil **AFM**

Dlouhého dosahu: magnetické, kulombické

Středního dosahu: van der Waals (dipol-dipol, indukce dipol-nepolar., kapilární síly: kapalina-sonda...)

Krátkého dosahu: vazebné interakce (atraktivní)
repulzivní (deformační)

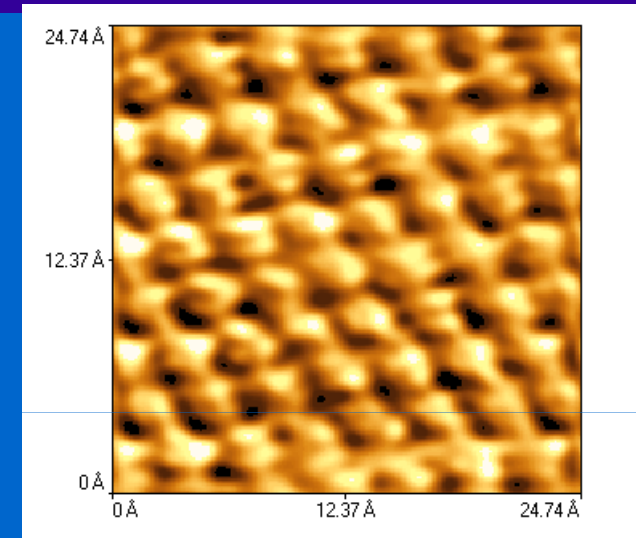
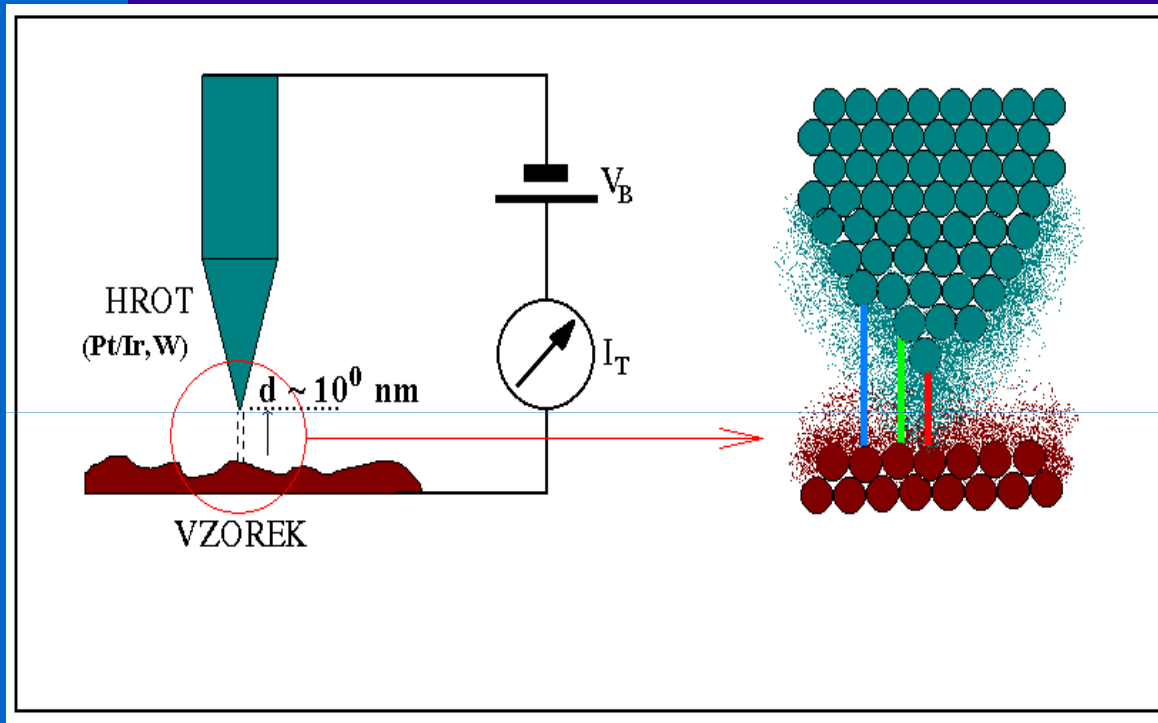
-
-
-

Tunelová mikroskopie a spektroskopie

STM, STS

Tunelová mikroskopie

Binnig, Rohrer, IBM, 1981, Nobelova cena 1986



Au(111)

Aproximace tunelového proudu

$$I_T \sim V_B f_{mTS}(V_B) \exp[-2z\sqrt{(2m\Phi_{ST}/\hbar^2)}]$$

$\hbar = h/2\pi$, $f_{mTS}(V_B)$ závislost I_T na V_B daná e- strukturou hrotu a vzorku,
z...vzdálenost hrot-vzorek ($\sim 10^{-1}$ nm), V_B do $\pm 1-2$ V, $I_T \sim$ nA-pA

-
-
-

Tunelová spektroskopie

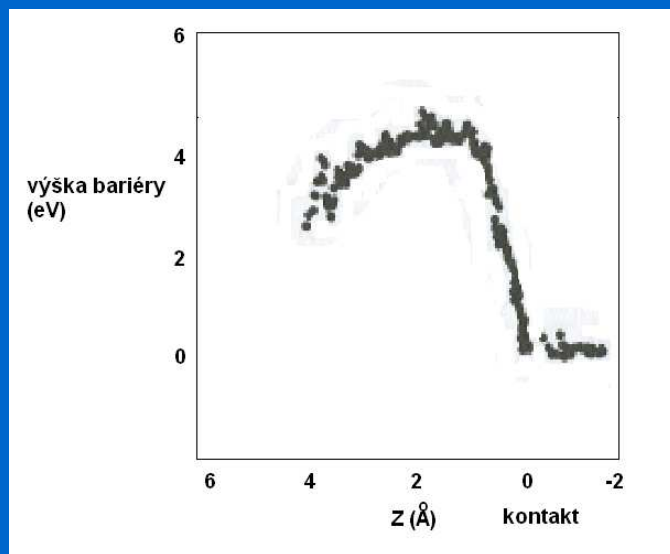
Bariérová (distanční) spektroskopie:

pro nízké V_B je $(dI_T/dZ)/I_T \sim (2\sqrt{2m_e})/\hbar \sqrt{(\Phi_S + \Phi_T)}$

kde Φ_S , Φ_T lokální výstupní práce, I_T tunelový proud, Z vzdálenost hrotu od vzorku, m_e hmota e-

provedení: **modulace VVVVV Z-pieza a záznam $dI_T/dZ \Rightarrow \Phi_{S,T}$**

zjednodušení: $\Phi_T \approx \text{konst.}$, laterální variace v měřené výšce bariéry \sim lokální Φ_S



Si-povrch, W-hrot

D.A. Bonnel: Scanning Tunneling Microscopy and Spectroscopy
VCH 1993

-
-
-
-
-
-
-
-

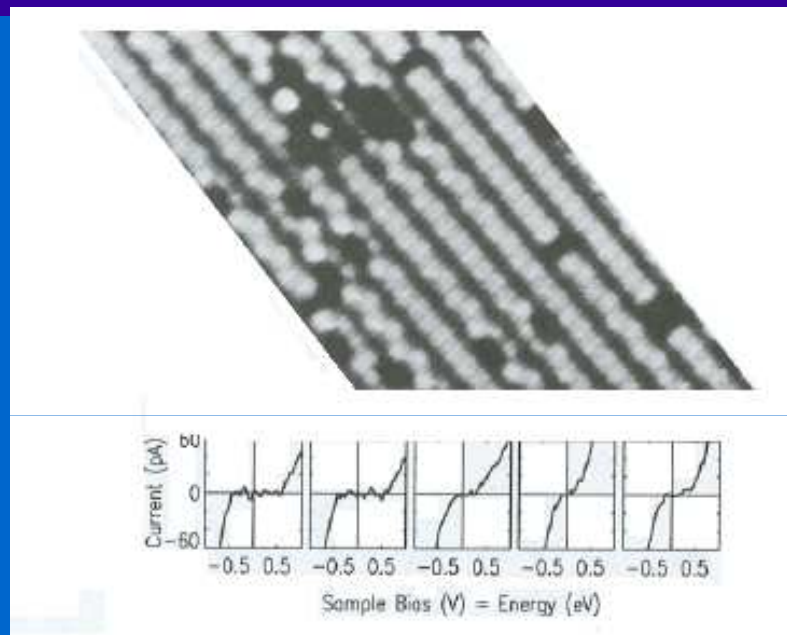
Tunelová spektroskopie

Napět'ová spektroskopie :

Pro $V_B <$ výst. práce hrotu a vzorku (typicky 10 mV), výraz $dI_T/dV_B \sim$ lokální povrchové hustotě stavů (skutečných nebo pocházejících z uspořádání vnitřní pásové struktury vzorku)

Provedení: Modulace VVVVV V_B , záznam I_T-V_B křivky, obvykle v podobě $d(\log I_T)/d(\log V_B)$ vs V_B

Poskytuje: mapu povrchových stavů (v UHV) používá se k zobrazení zaplnění stavů, adatomů a volných vazeb (*dangling bonds*) ...

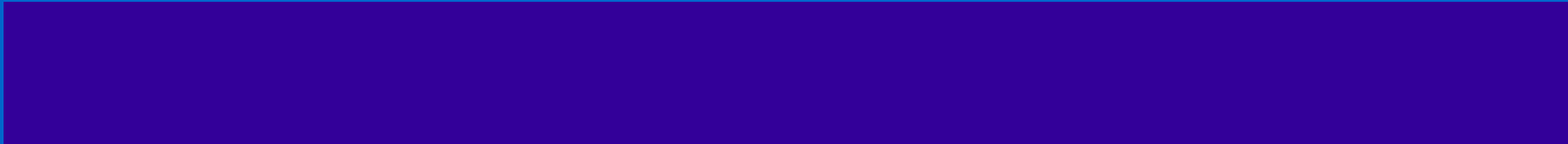


I_T-V_B křivky na monokryst Si (UHV) při průchodu hrotu nad defektem

[B. Persson, A. Baratoff, Phys.Rev.Lett. 59, 339]

(Frank, L. - Král, J., Ed.), : *Metody analýzy povrchů*. Iontové, sondové a speciální metody
Academia, Praha 2002

-
-
-

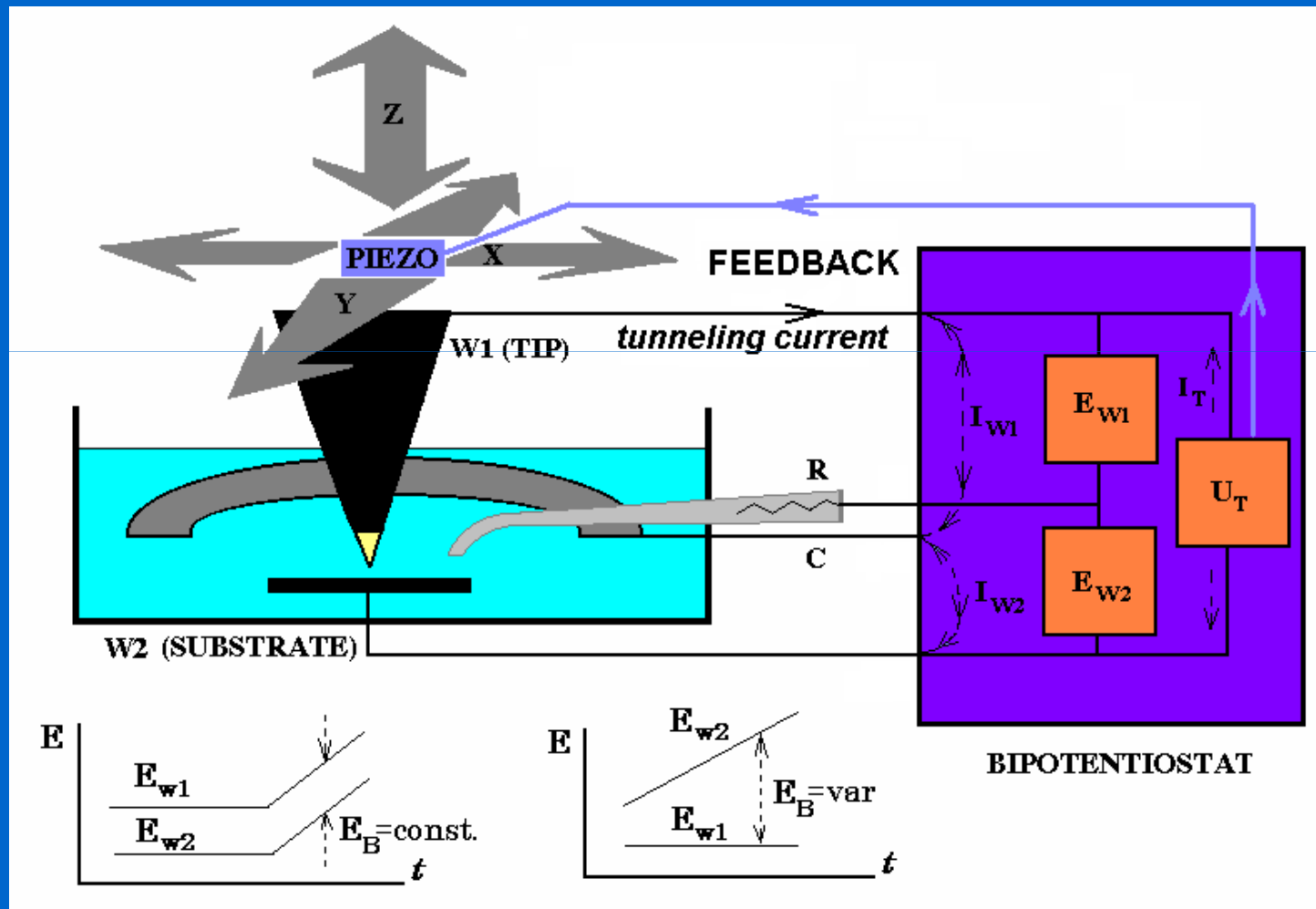


Elektrochemická tunelová mikroskopie EC STM

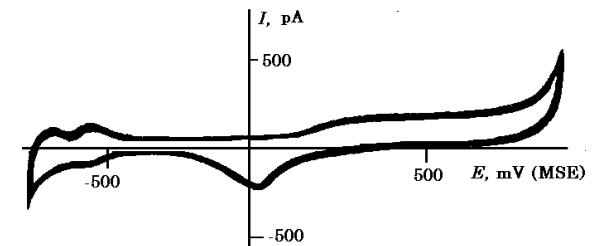
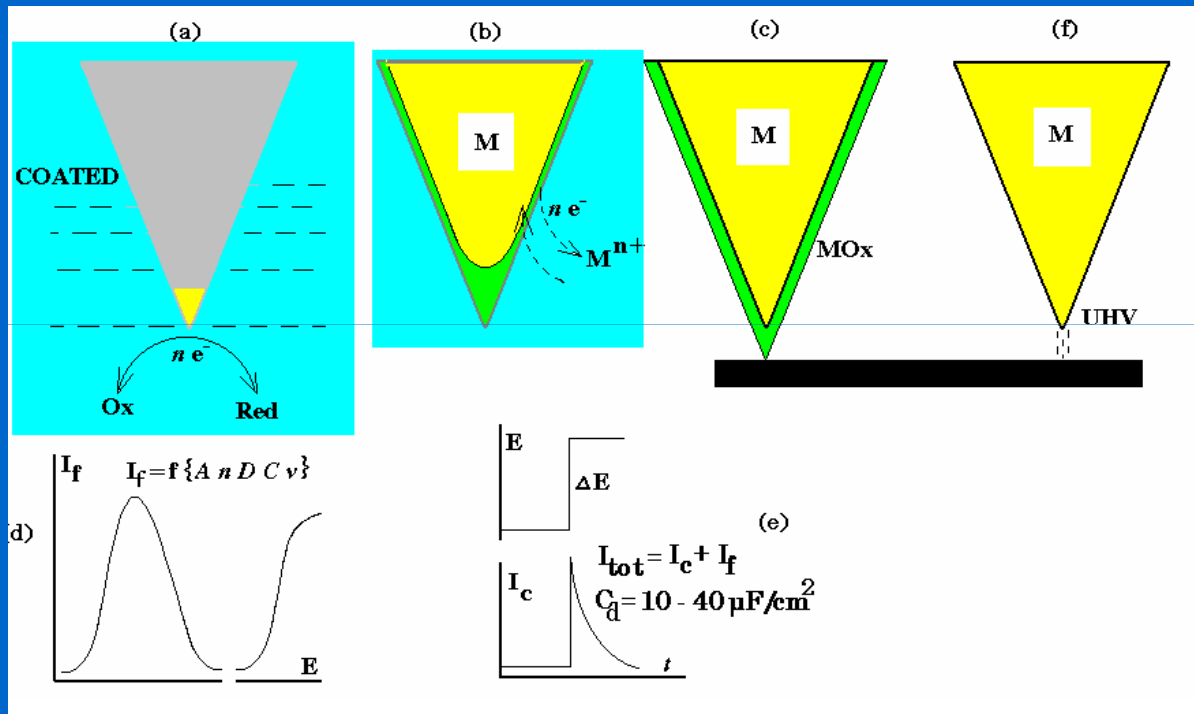


-
-
-
-
-
-
-
-
-

EC STM - uspořádání



Sonda EC STM

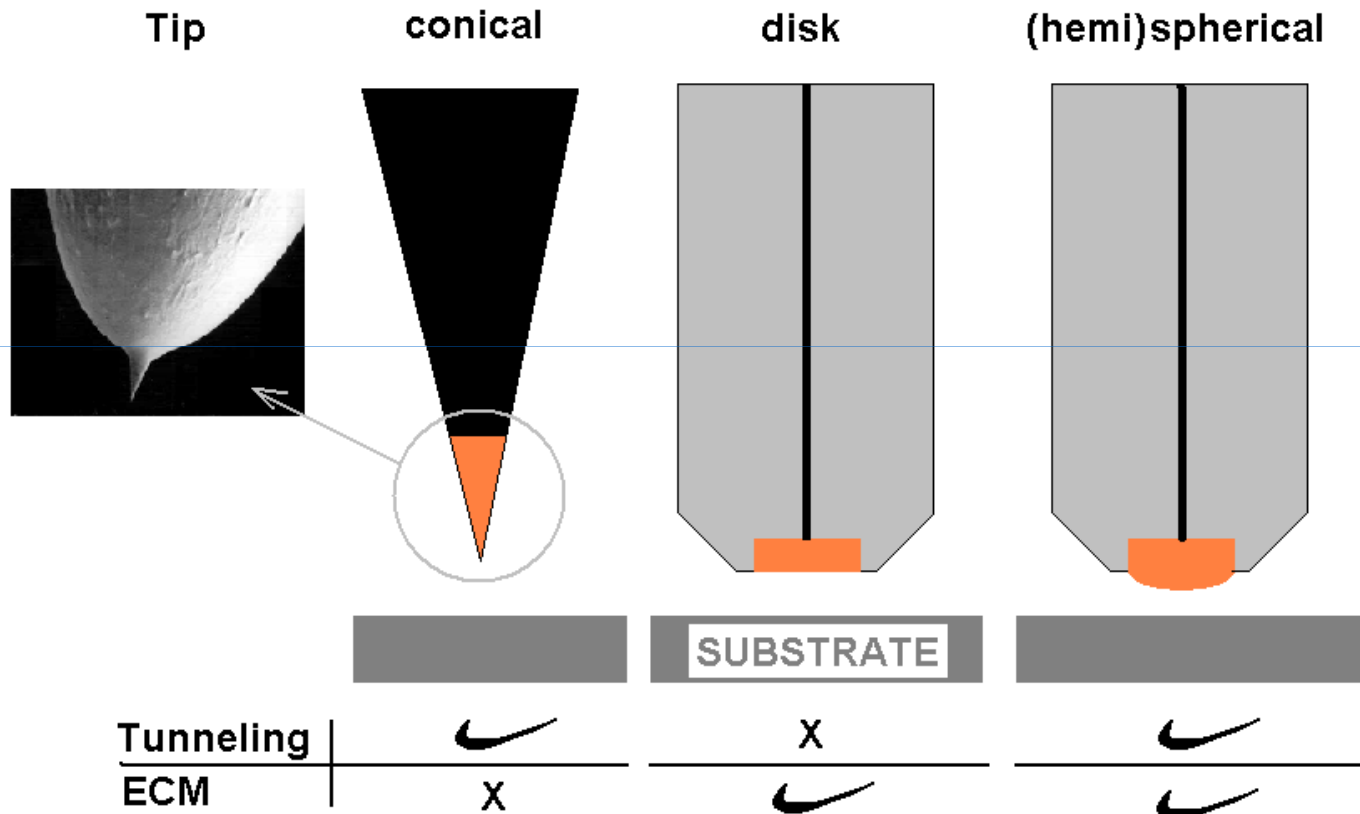


Voltammetry of Pt-Ir STM tip (polymer-coated)
in 0.1 M H_2SO_4 (deoxygenated)
 $v = 200 \text{ mV/sec}$

-
-
-

Elektrochemická mikroskopie SECM

Sonda ECM



$$I_{ss}$$

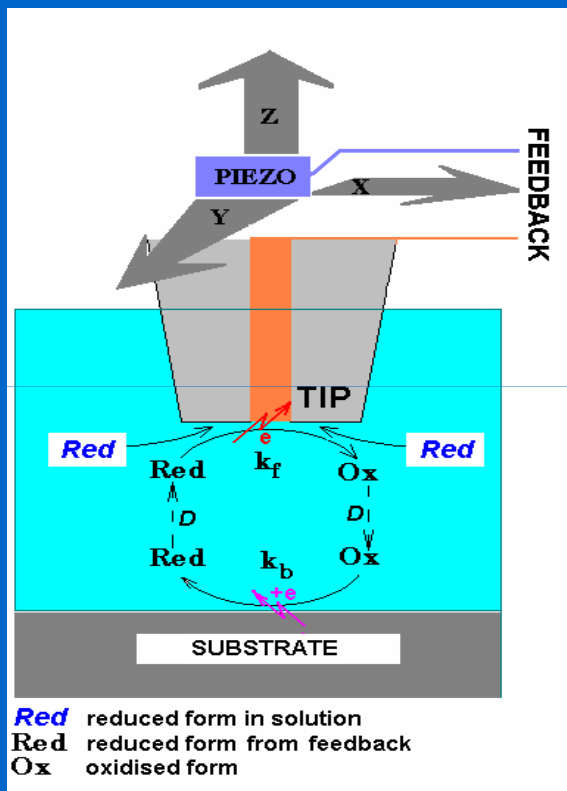
problematická
definice

$$4nFD_R C_R r$$

$$nFAD_R C_R / r$$

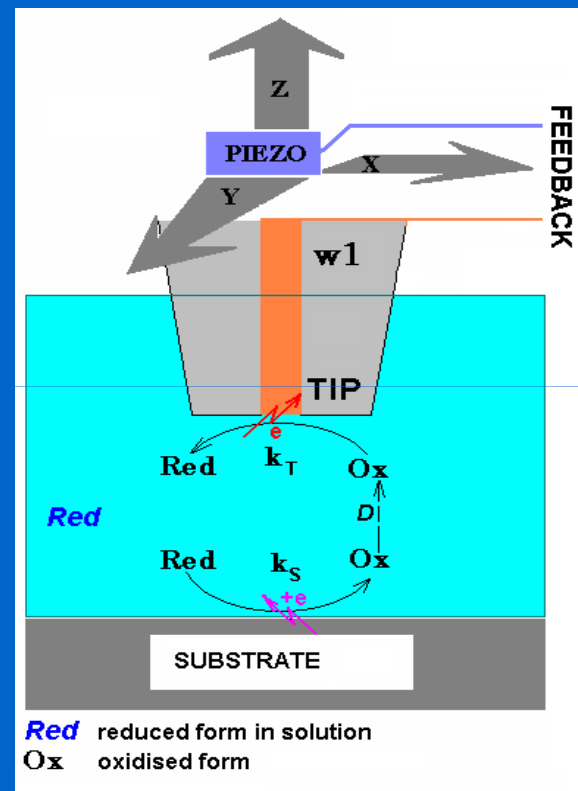
Režimy ECM

zpětnovazebný



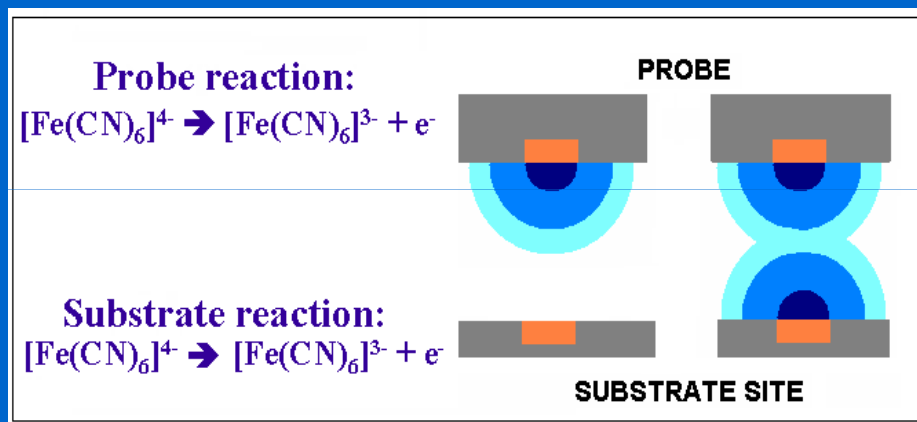
Hrot: generuje
Substrát: zpětná reakce
Detekce katalytické aktivity substrátu

detekční

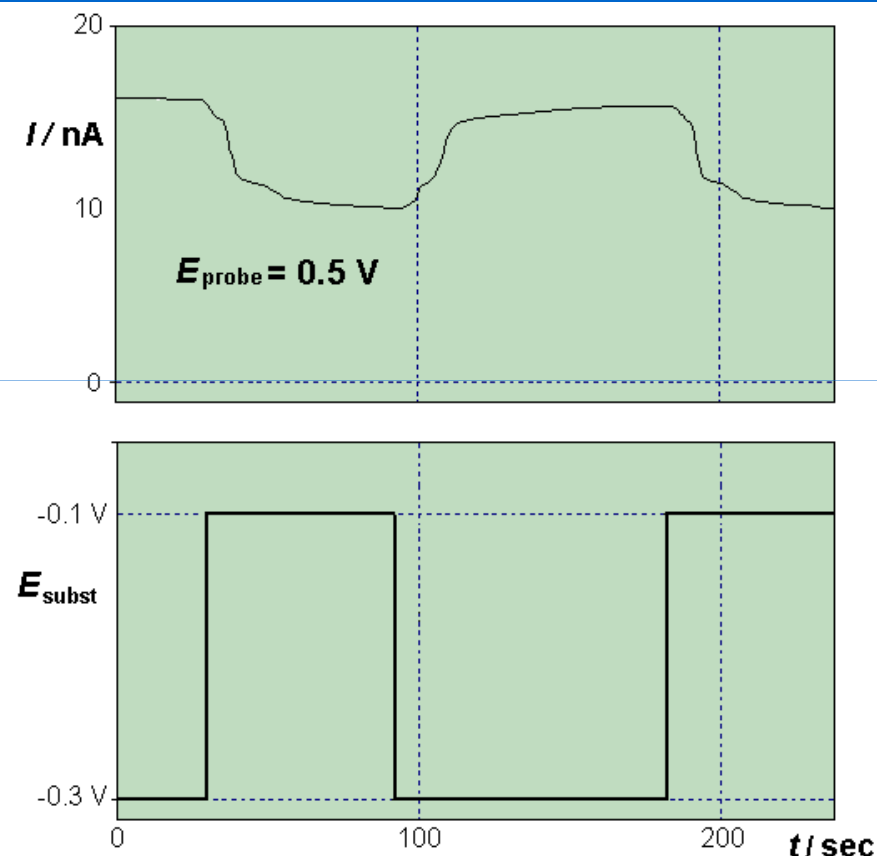


Substrát: generuje
Hrot: detekuje

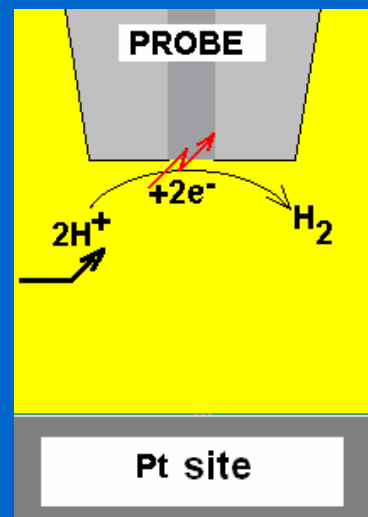
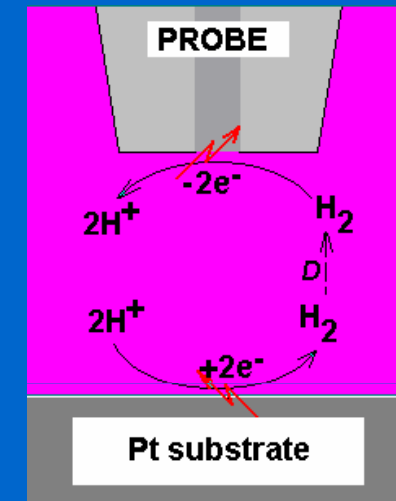
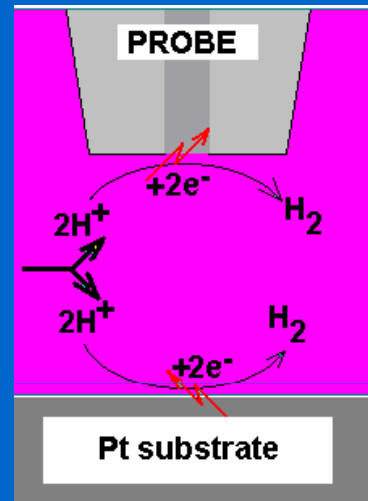
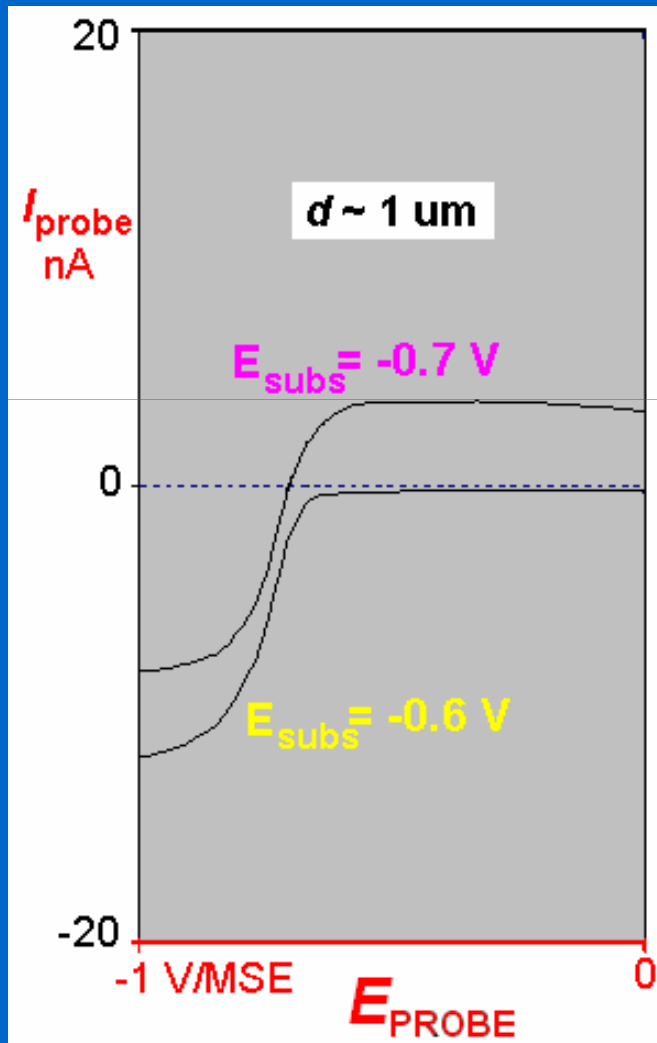
ECM Detekční režim: nespecifická reakce, detekce pozice aktivního místa



Konkurenční reakce na aktivním místě.
Vzdálenost sonda-aktivní místo
 $d \sim 10^2 \text{ nm}$



ECM detekční režim: substrátově-specifická reakce – chemická identifikace aktivního místa

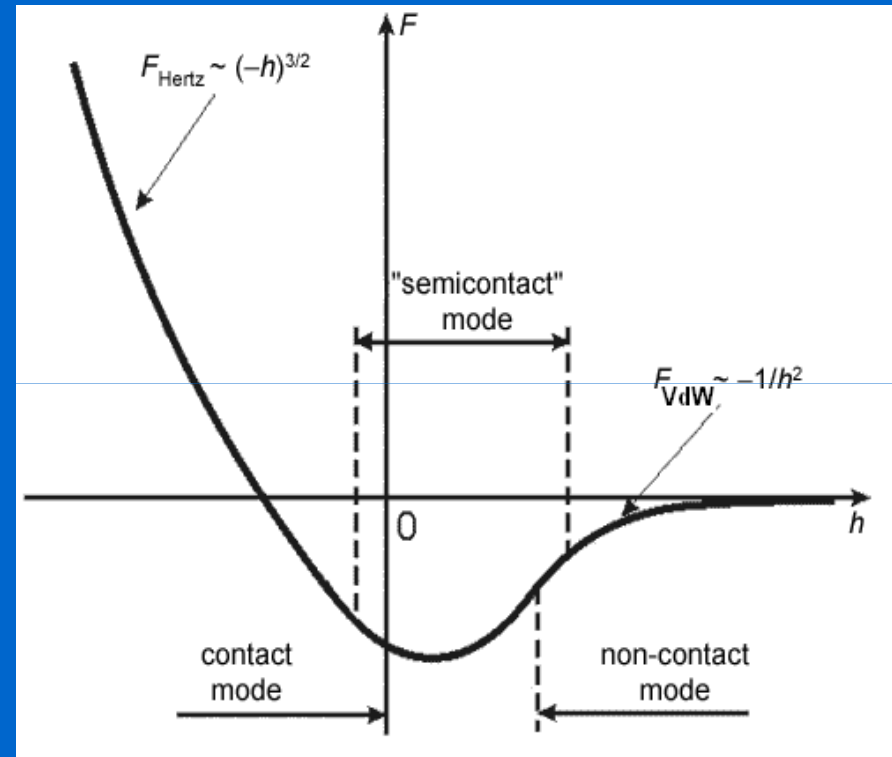
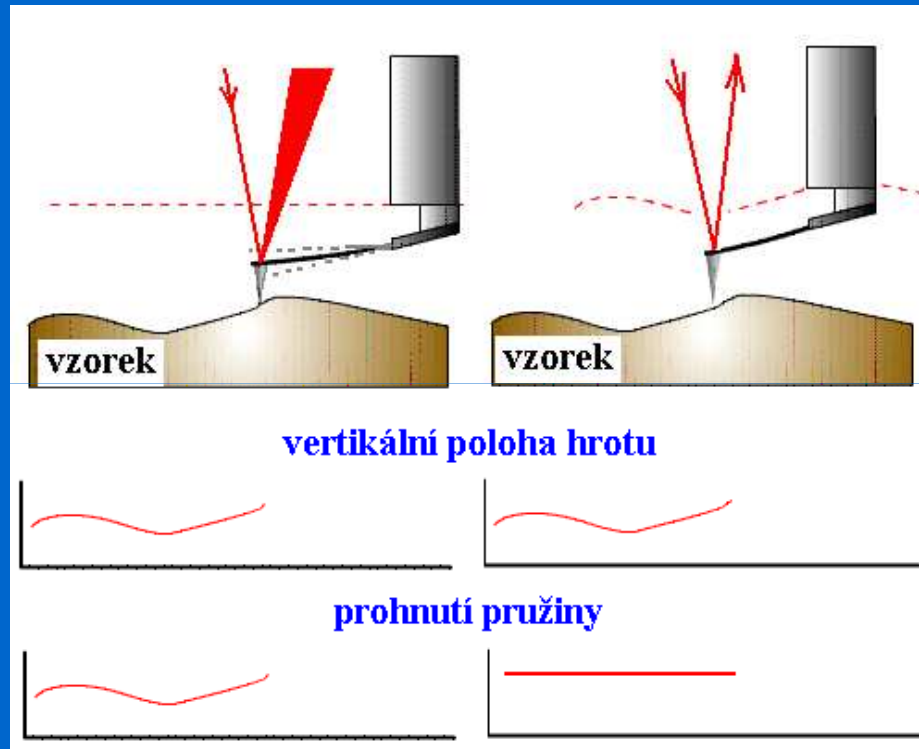


-
-
-

Mikroskopie atomárních sil

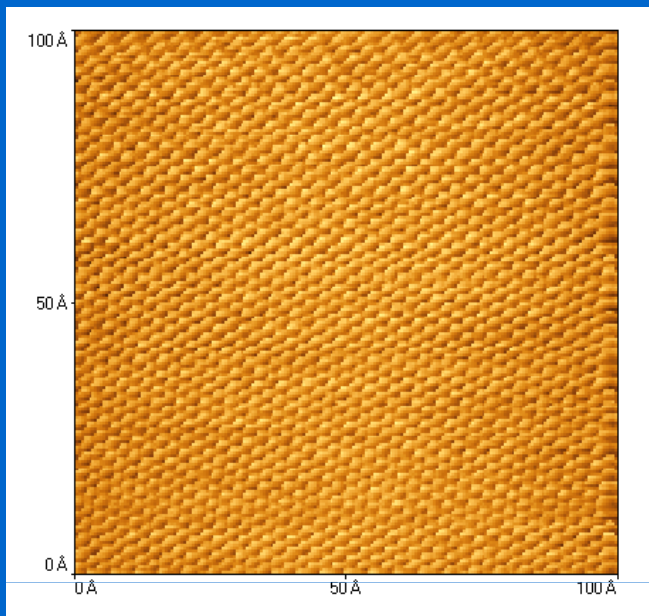
Atomic Force Microscopy

AFM

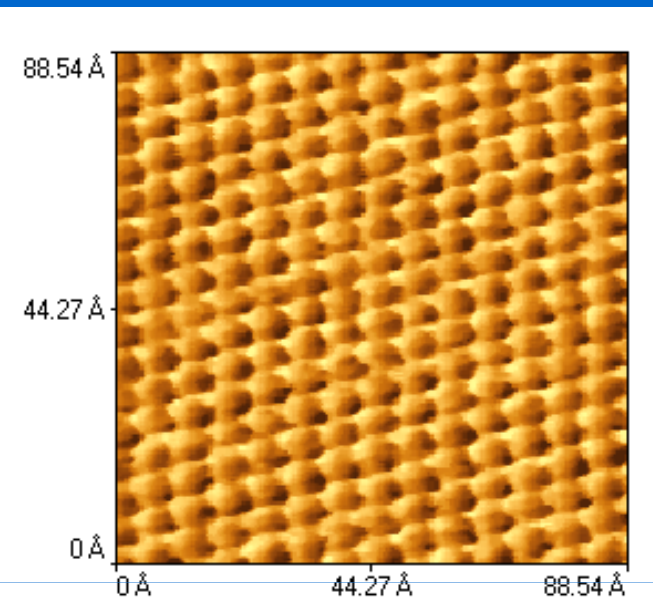


Hooke: $F(\text{repulse}) = -k x$
 $k \dots$ konst. pružiny 0,01-1 N/m

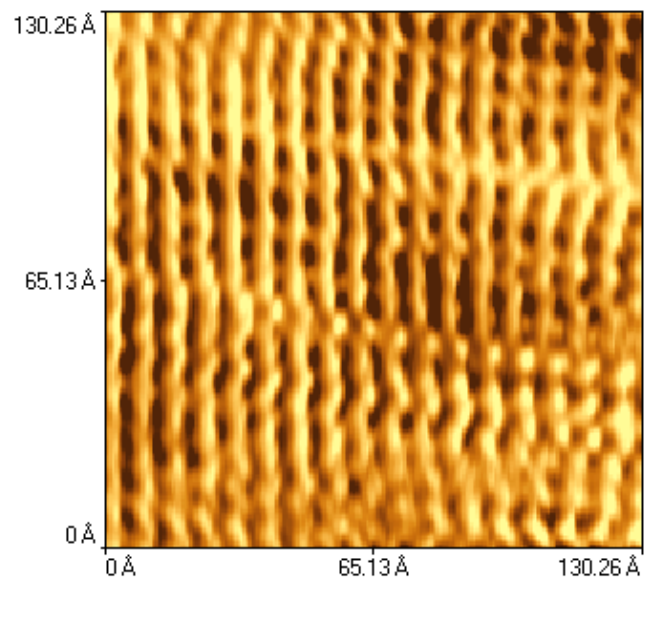
AFM kontaktní režim



grafit



slída

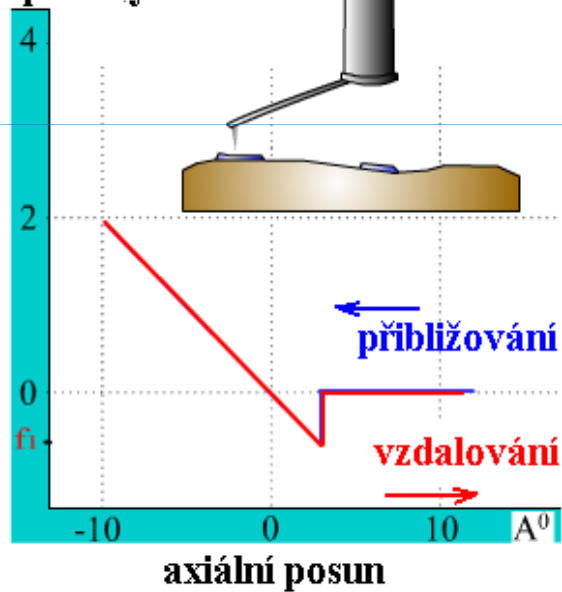


Orientované
molekuly Teflonu

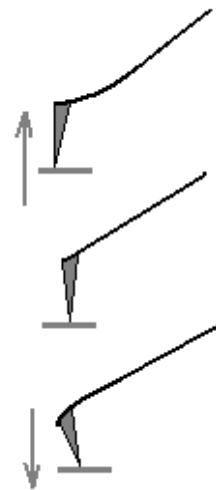
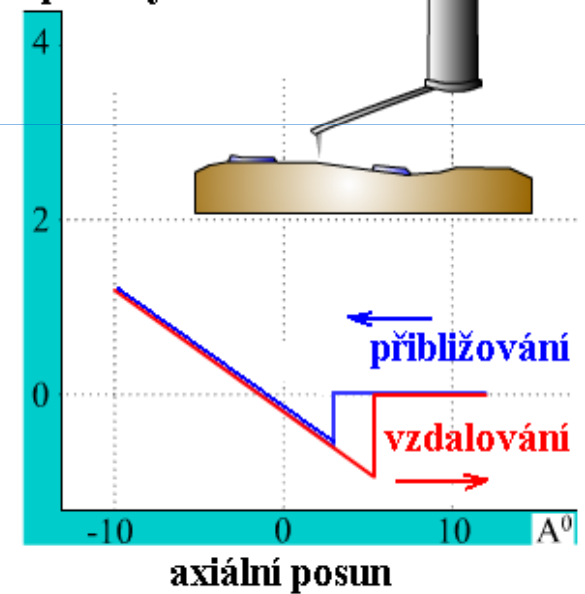
AFM - adhesivní síly

ADHESE

prohnutí pružiny

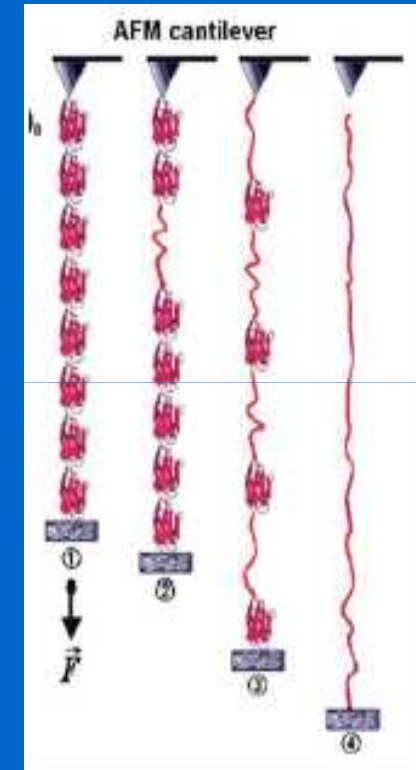
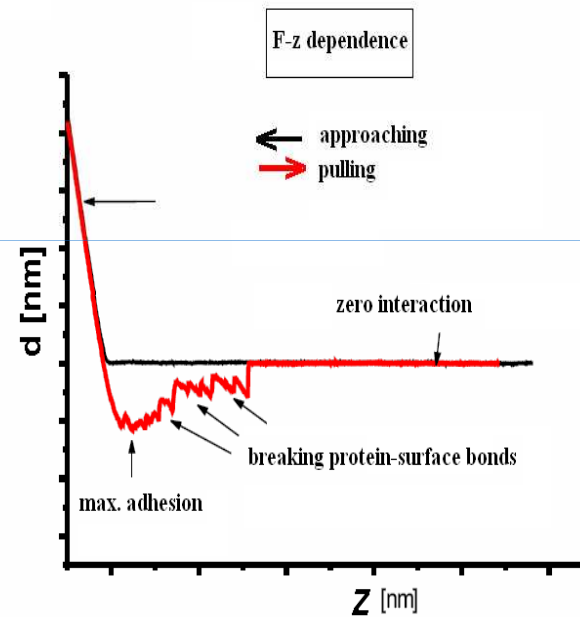
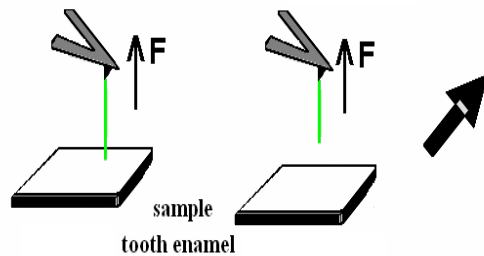
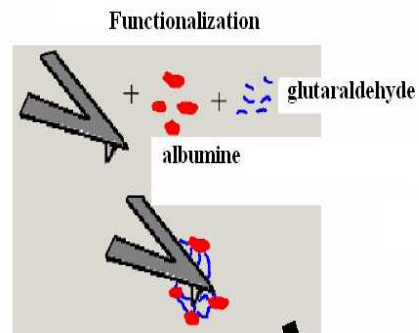


prohnutí pružiny



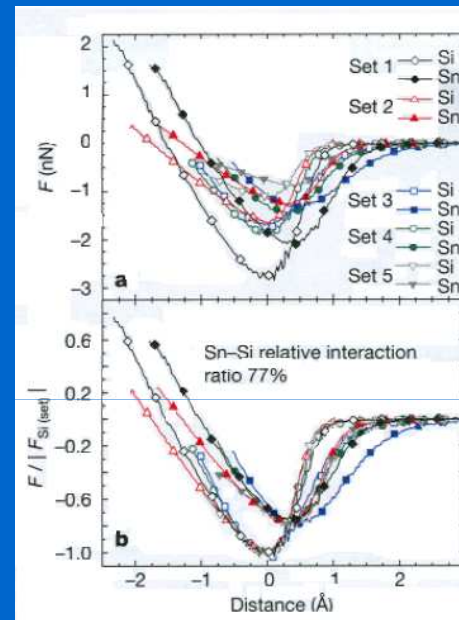
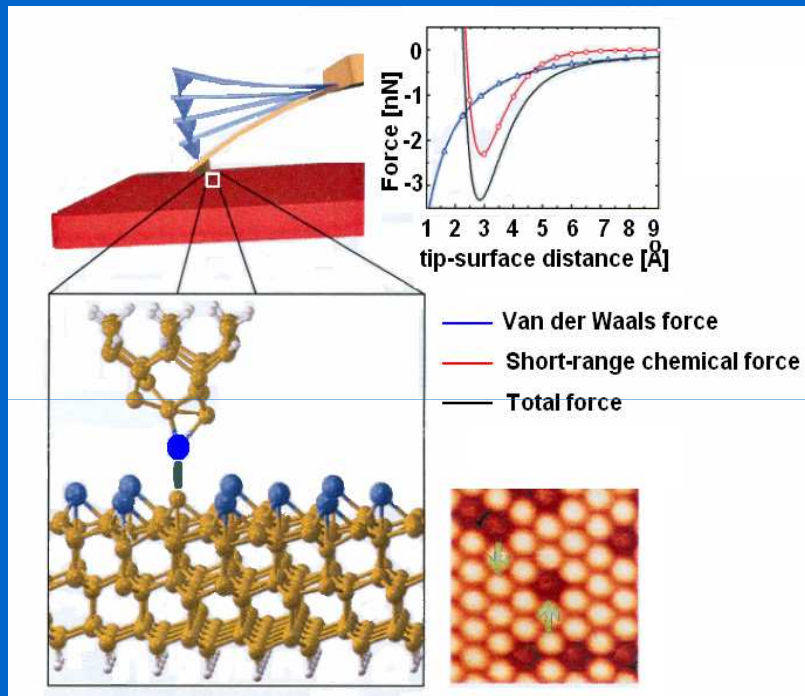
NT-MDT

Adsorpce proteinů na zubní sklovině



*N. Schwender , M. Mondon , K. Huber , M. Hannig , C. Ziegler Department of Physics, University of Kaiserslautern,
Department of Operative Dentistry and Periodontology, Saarland University*

AFM: Chemická identifikace atomů

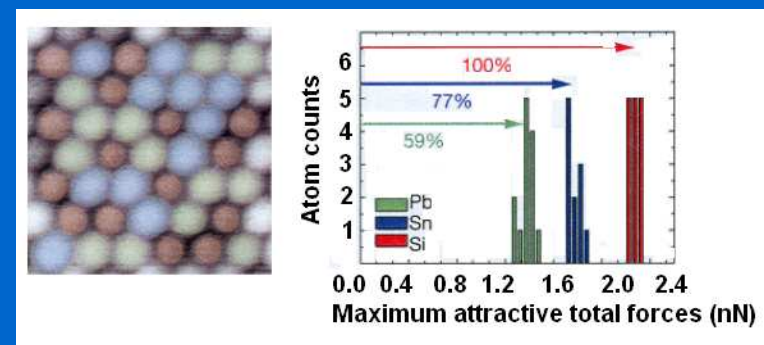


silová křivka
před normalizací

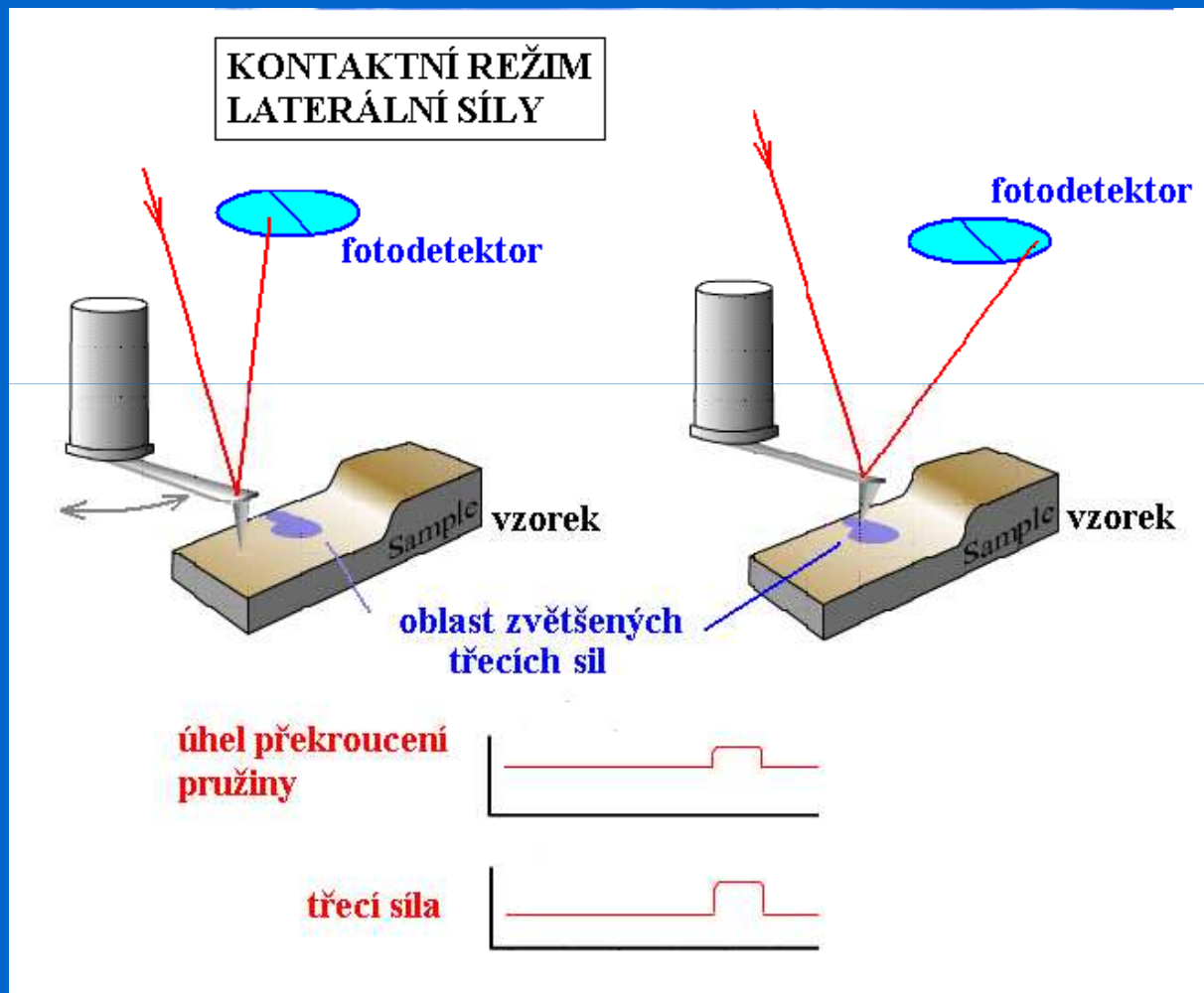
normalizovaná
na maximum interakce
substrát-hrot

Dynamic Force Spectroscopy silová spektroskopie sil blízkého dosahu – chemické interakce

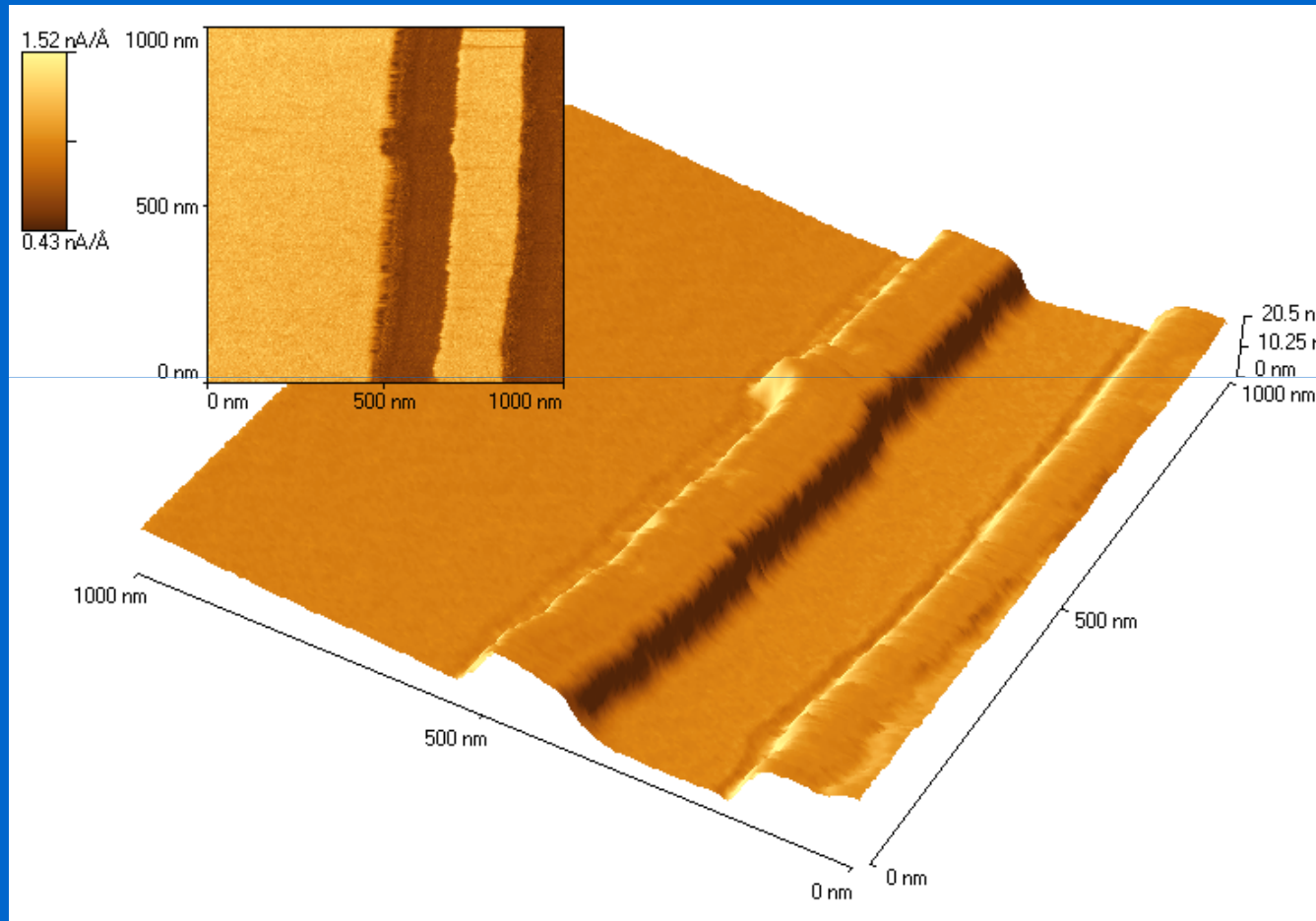
Yoshiaki Sugimoto, Pablo Pou, Masayuki Abe, Pavel Jelinek, Rubén Pérez, Seizo Morita & Óscar Custance:
Nature Letters Vol. 446 March 2007



Mikroskopie laterálních sil (LFM)

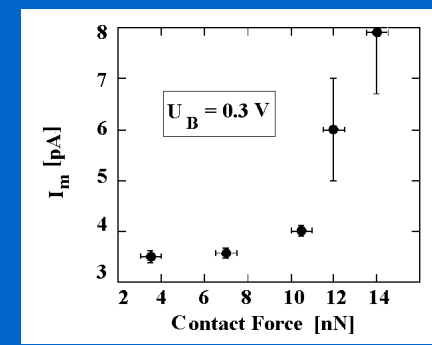
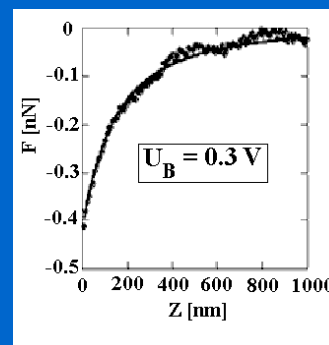
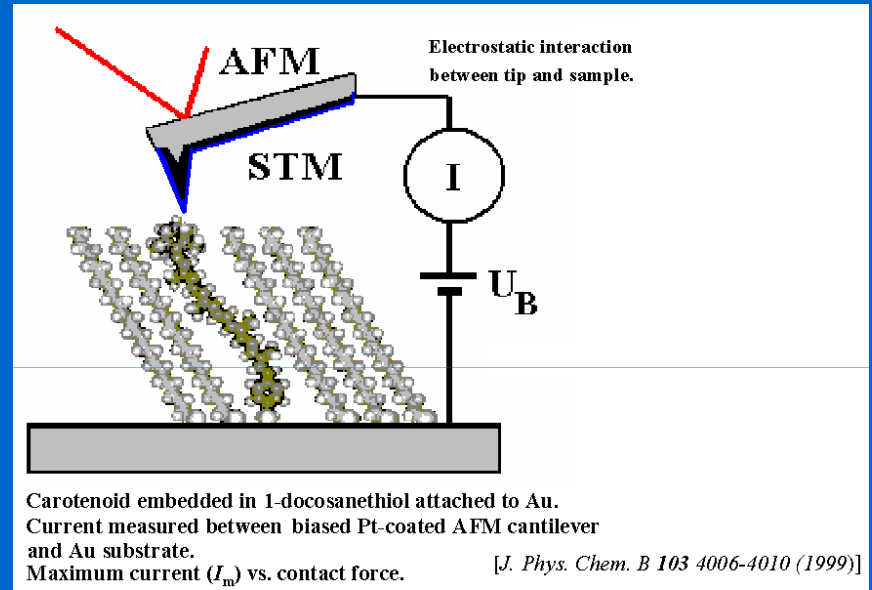
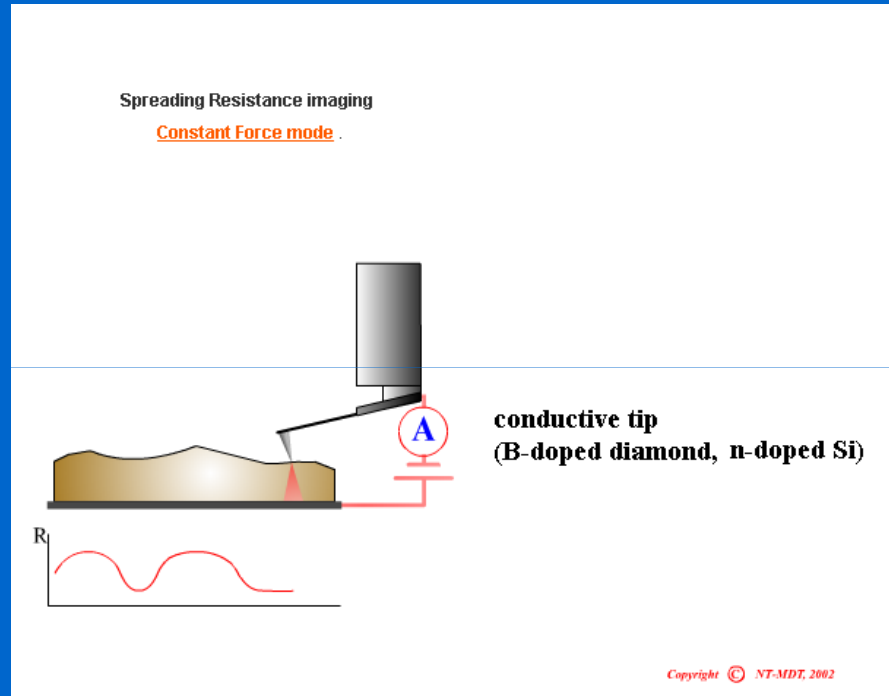


Mikroskopie laterálních sil (LFM)



Teflon na skle:
-AFM topografie
-rozložení frikčních sil (vlevo)

Vodivostní AFM



-
-
-

AFM semikontaktní režim

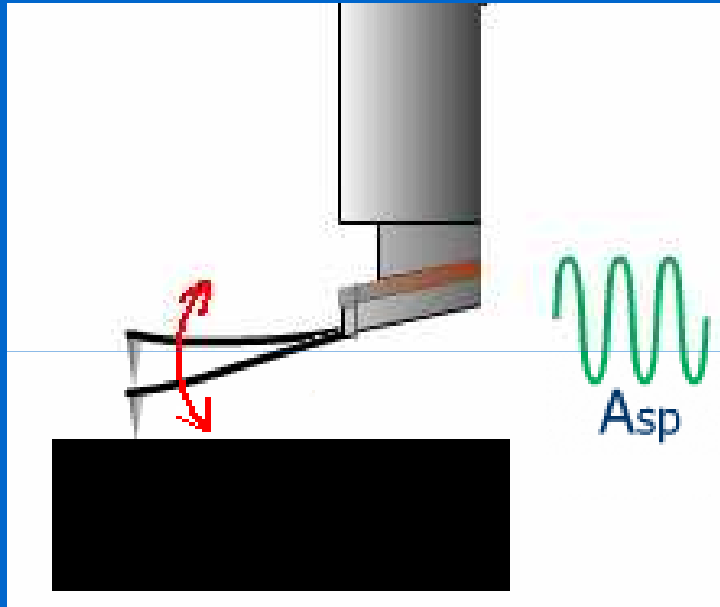
mechanický oscilátor

vstupní parametry:

$$f_{\text{rez}} A_{\text{sp}}$$

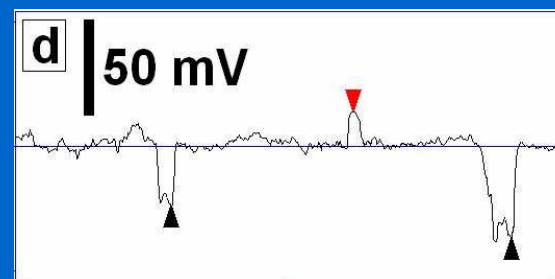
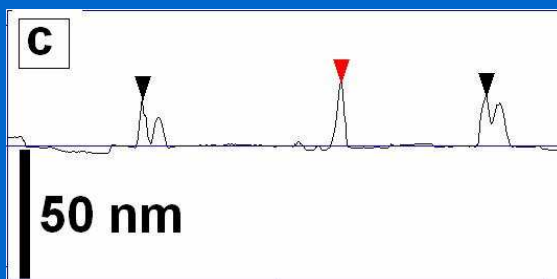
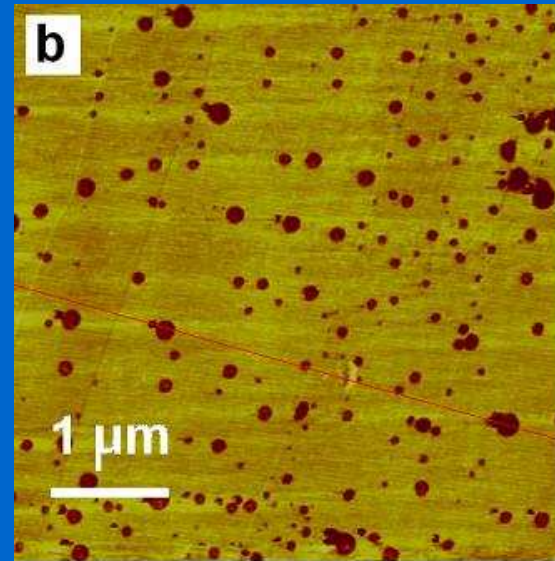
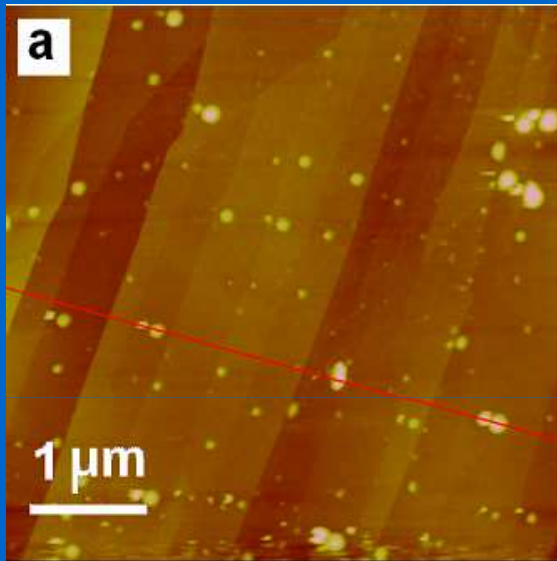
výstupní parametry

A , Δf , $\Delta\theta$, d (*deflexe*)



-
-
-

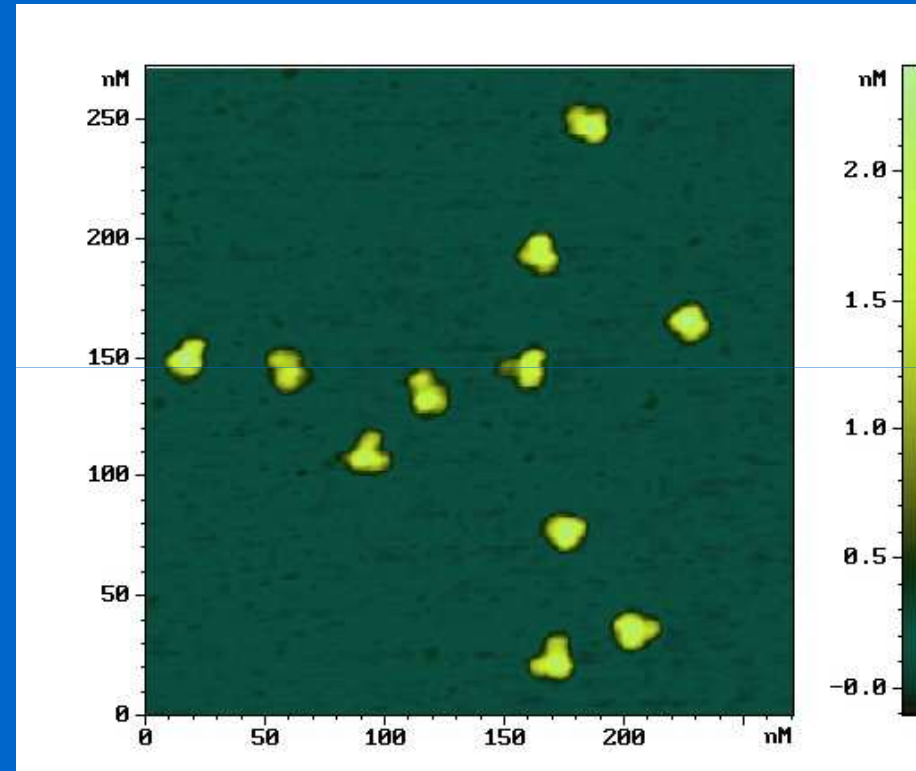
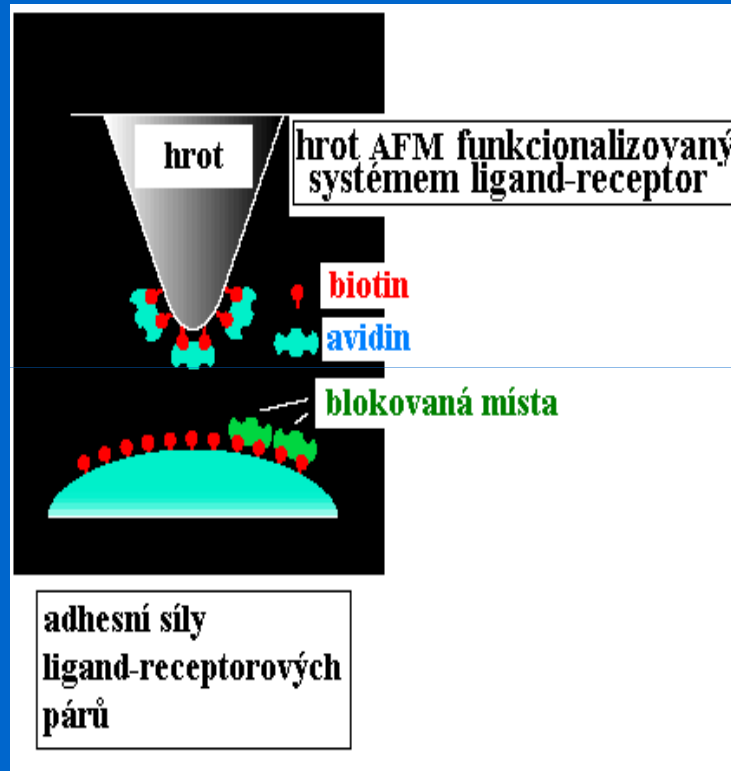
AFM – semikontaktní režim: deflexní signál



P. Janda, O. Frank, Z. Bastl, M. klementová, H. Tarábková, L. Kavan : Nanotechnology 21 (2010) 095707

-
-
-
-
-
-
-
-

AFM s modifikovaným hrotem – vazebné interakce

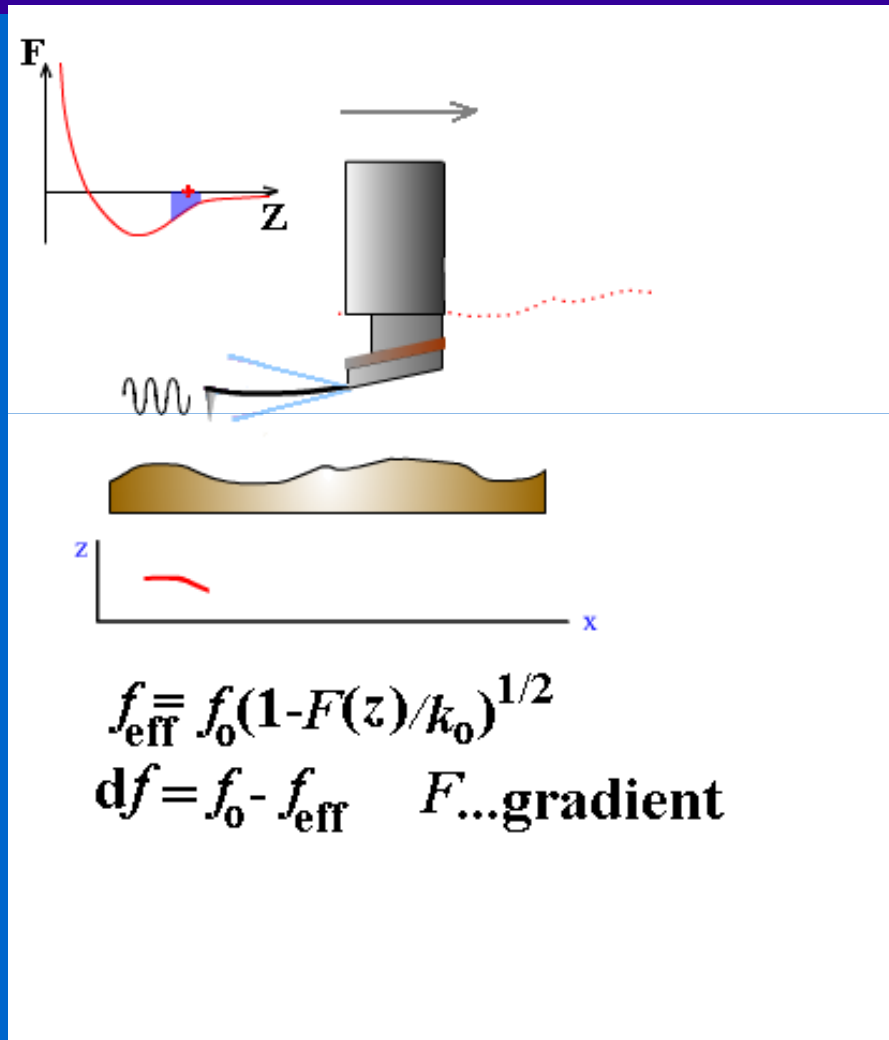


Monoklonální antigen 1RK2 k A-řetězci ricinu (hrot-IgG1).
Viditelná je Y-struktura antigenu.
AFM-semikontaktní režim na vzduchu. [Veeco]

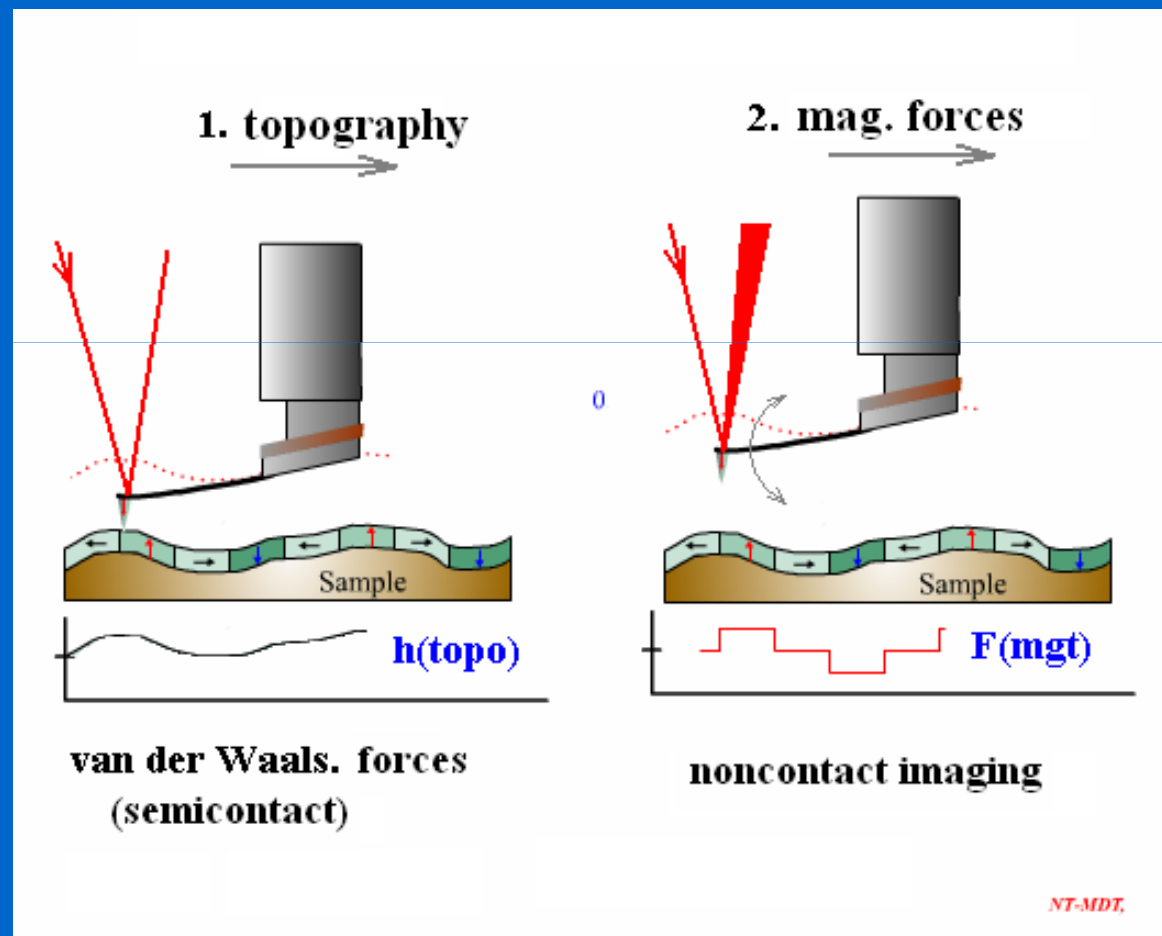
-
-
-

AFM: bezkontaktní režim

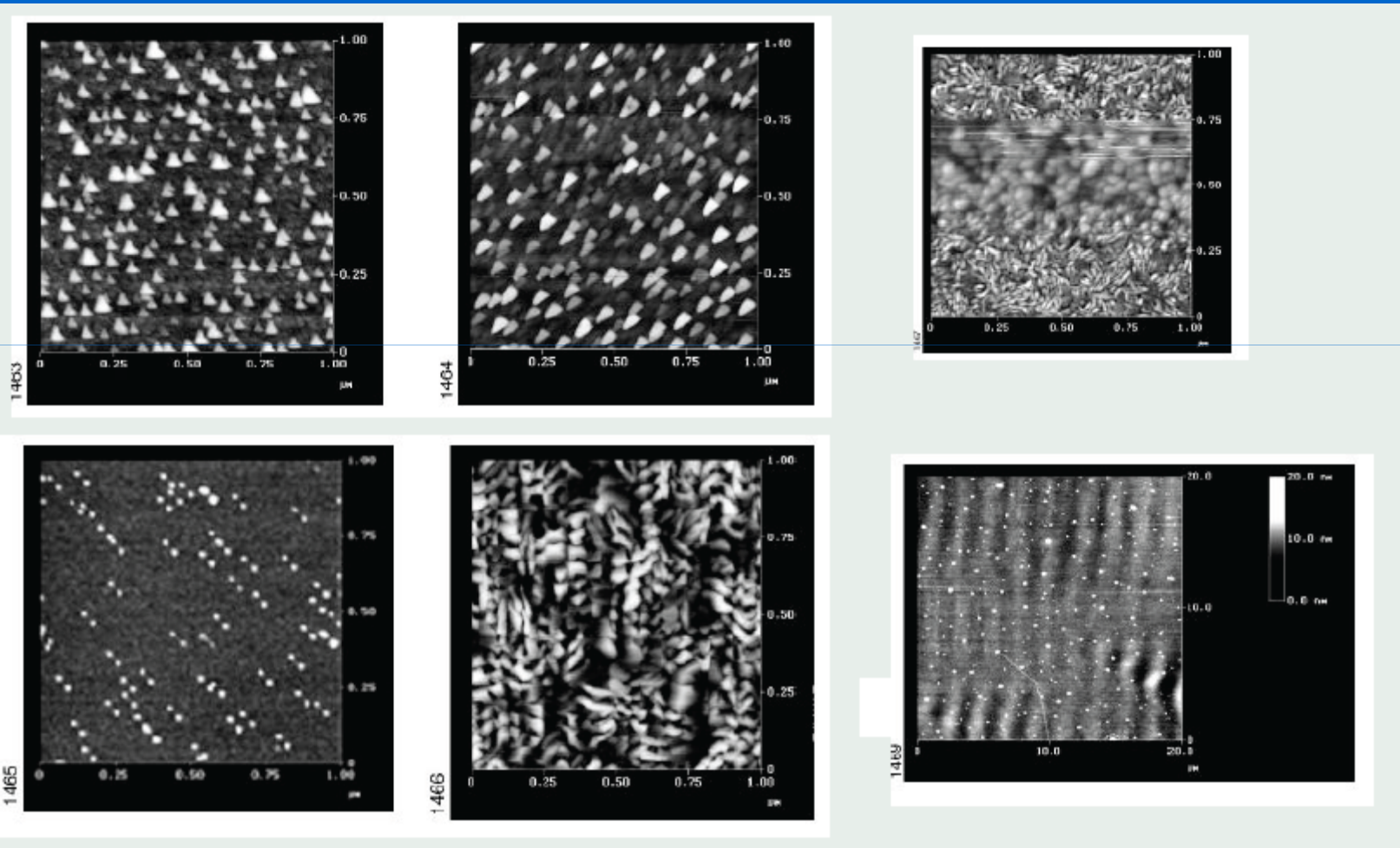
AFM: bezkontaktní režim



Bezkontaktní AFM: Mikroskopie magnetických sil Magnetic Force Microscopy



AFM: artefakty

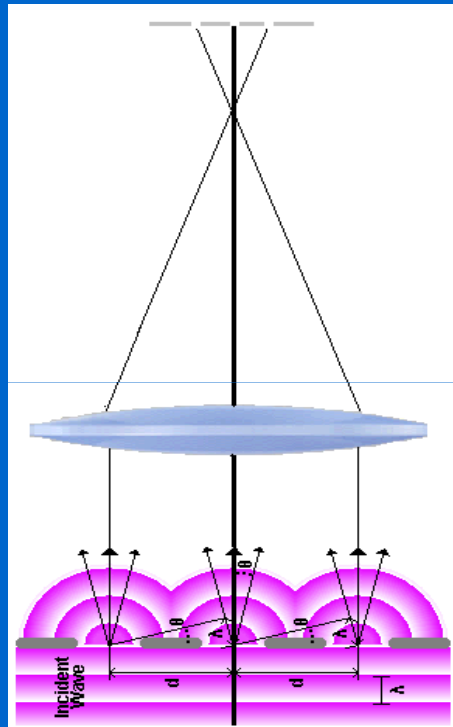


-
-
-

Mikroskopie (a spektroskopie) blízkeho pole

Near-field Scanning Optical Microscopy/Spectroscopy
NSOM (SNOM)

Mikroskopie vzdáleného pole



$$d = \lambda / (\theta \sin \alpha) \approx \lambda / N_a$$

d ... rozlišení (min. vzdálenost)

λ ... vlnová délka světla

θ ... index lomu prostředí

α ... úhel paprsku (k opt. ose)

N_a ... numerická apertura

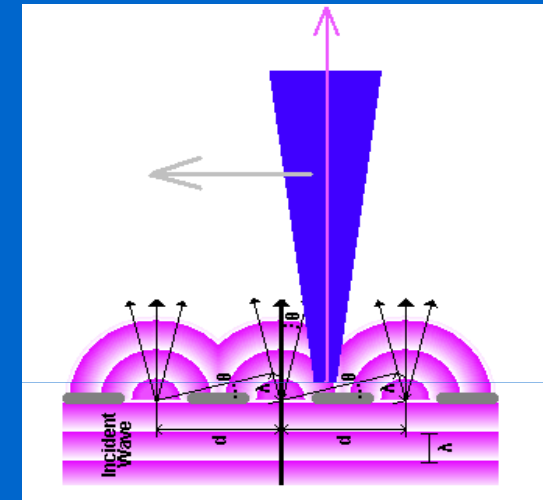
Rozlišení \Rightarrow

Abbeho, Rayleighovo kritérium

index lomu, vstupní úhel,

difrakční limit

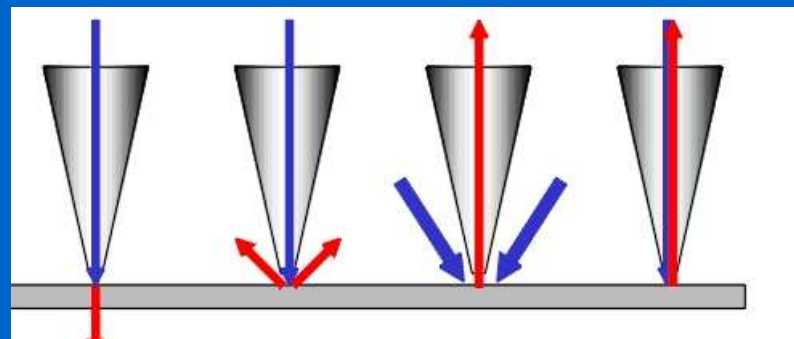
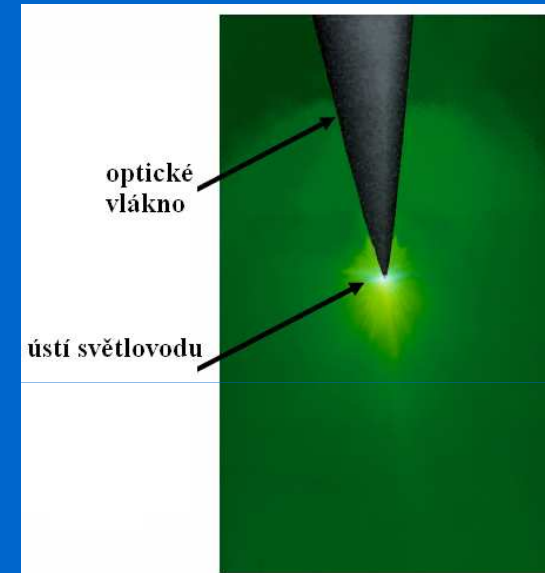
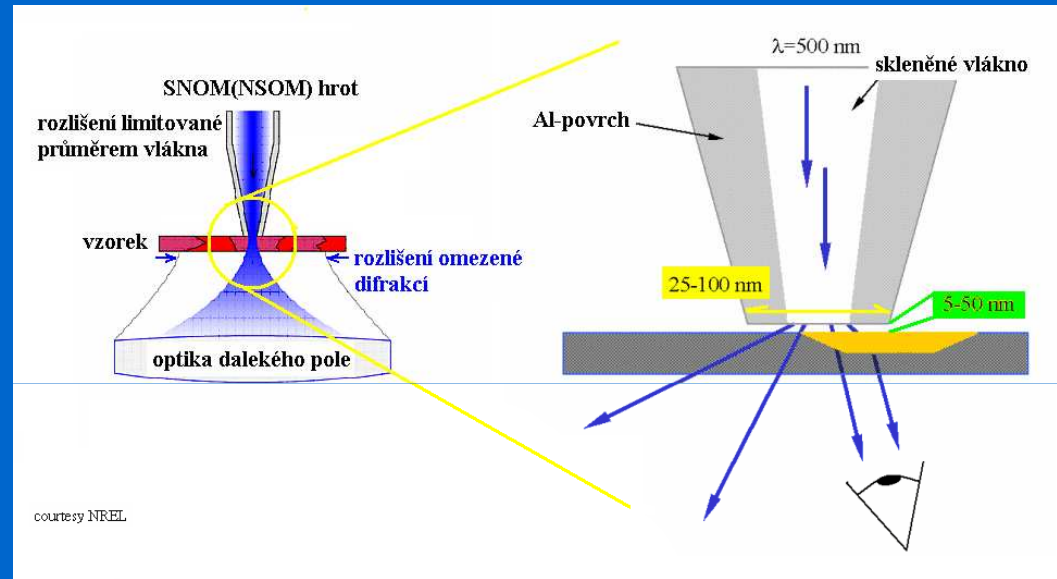
Mikroskopie blízkého pole



**konstrukce obrazu bod po bodu
z fragmentu vlnoplochy**

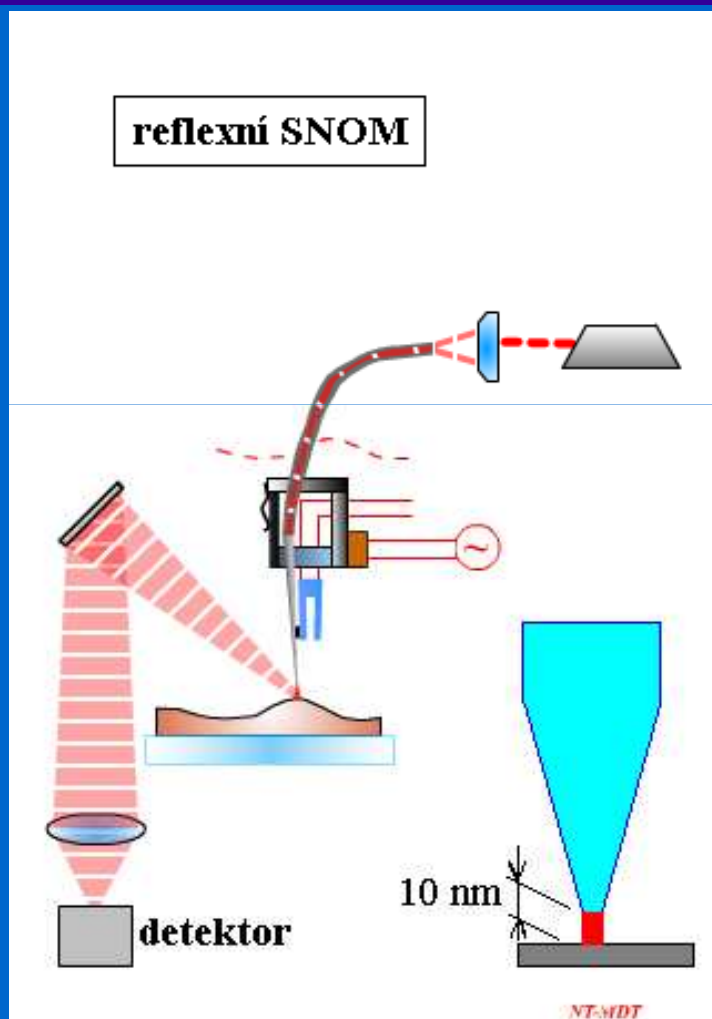
Rozlišení \Rightarrow apertura sondy,
vzdálenost od povrchu vzorku

Mikroskopie a spektroskopie blízkého pole

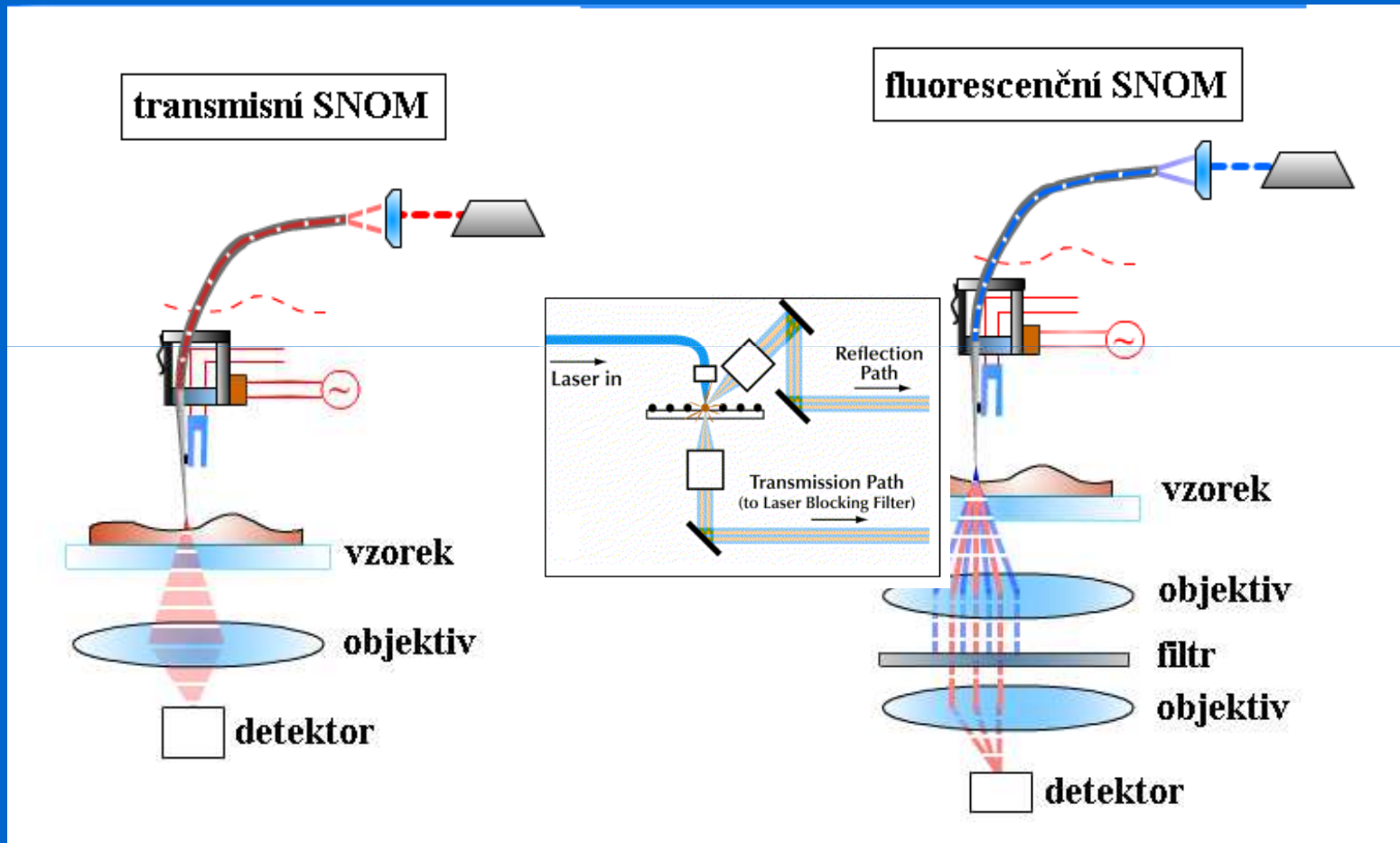


-
-
-

Reflexní SNOM



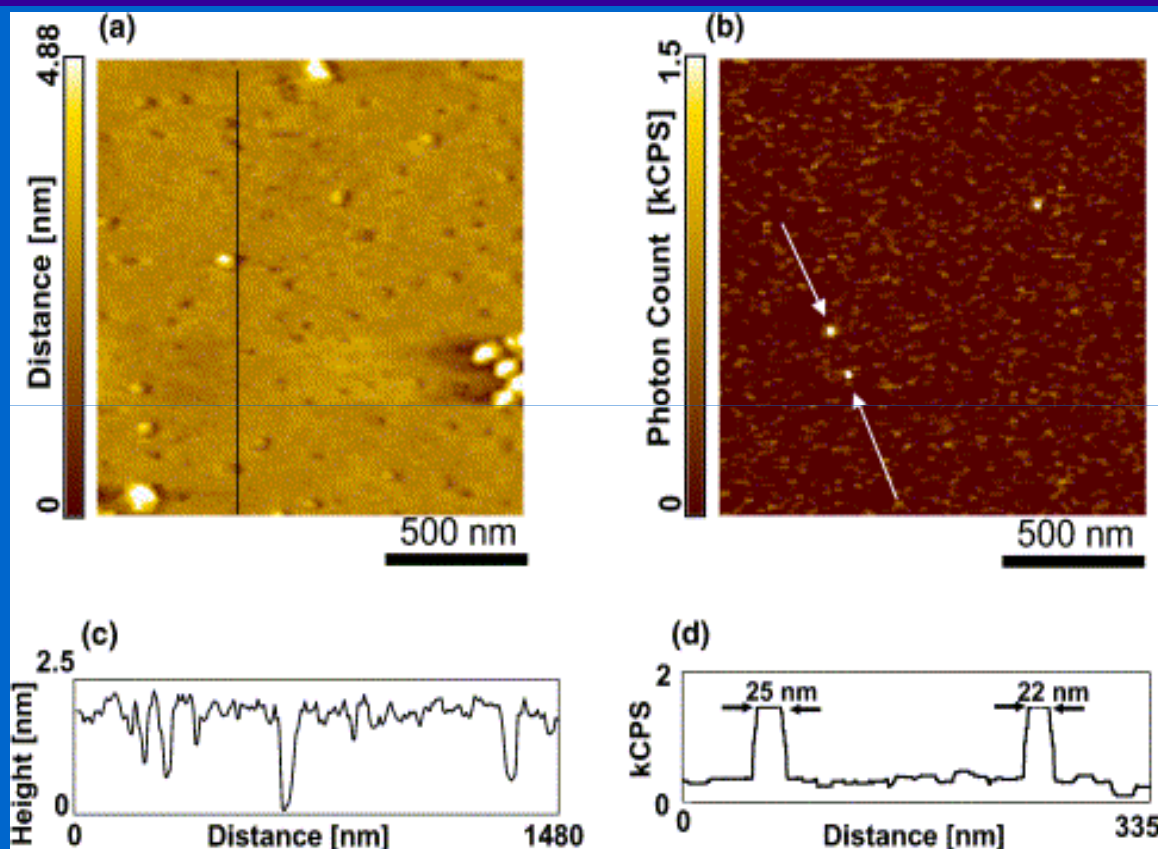
Transmisní a fluorescenční SNOM



Fluorescenční SNOM

Zobrazení jednotlivých molekul

AFM
Topografie



SNOM

Alexa 532 (Exmax 532 nm/Emmax 554 nm, Molecular Probe Inc) v PMMA

H. Muramatsu: Surface Science, Vol. 549, 273, 2004

-
-
-

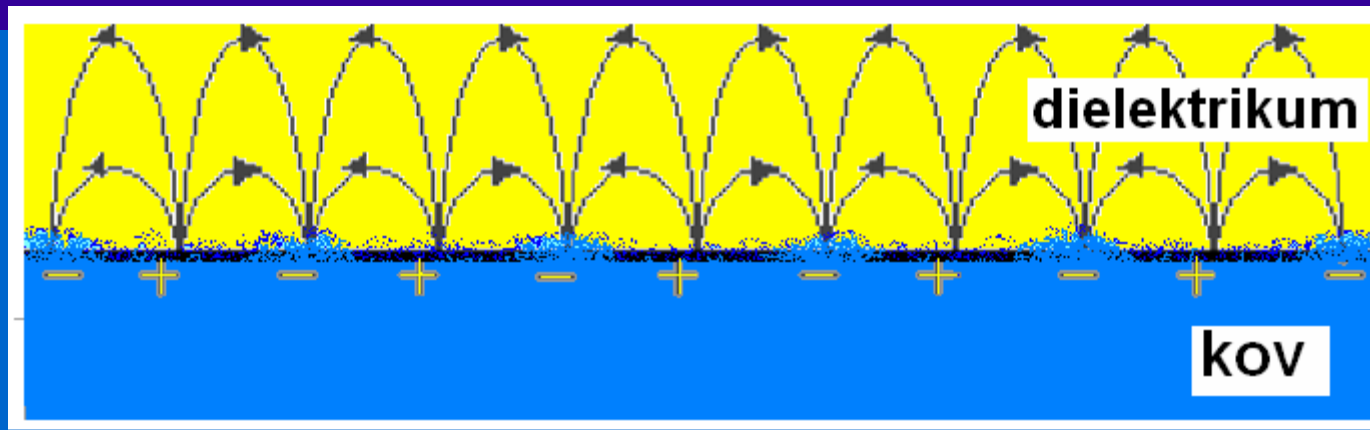
Plasmonová rezonance (SPR)

Plasmonika

**Povrchově zesílená Ramanova
spektroskopie**
Surface Enhanced Raman Spectroscopy
SERS

Hrotem zesílená Ramanova spektroskopie
Tip Enhanced Raman Spectroscopy/Microscopy
TERS

Povrchové plasmony



Povrchový Plasmon - polariton = koherentní „kolektivní“ oscilace elektronů ve vodivostním pásu

tvořen : nábojem v kovu (e^-) a elmg. polem v obou fázích

- projevy: spojené oscilace e-hustot a elmg. pole (= „hladiny“ oscilací elektronových hustot)
- Intenzita pole exponenciálně klesá se vzdáleností od povrchu kovové fáze
=> lokalizace v mezifázi - šíří se jako podélné vlny na mezifázi

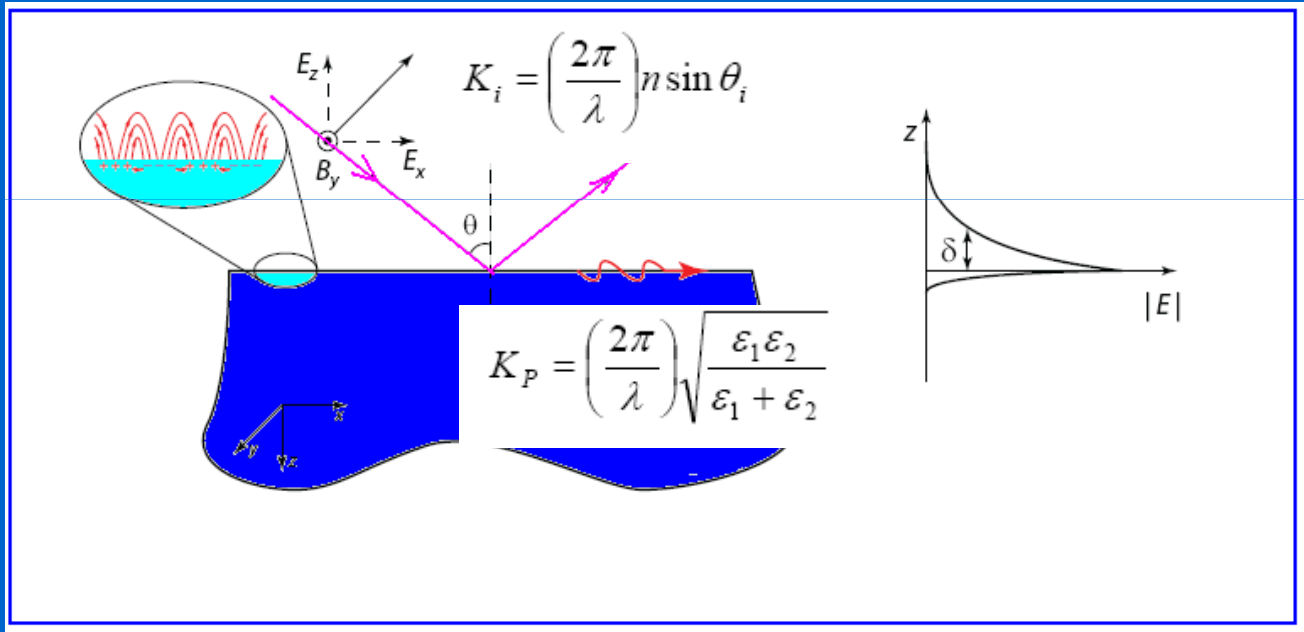
Elektromagnetické stavy vázané k rozhraní kov/dielektrikum

Vlastnosti plasmonu závisí na složení mezifázi (= světlovod, detekce chem. vazeb, nanostruktur)

-
-
-

Interakce s elmg. polem: SPR resonance

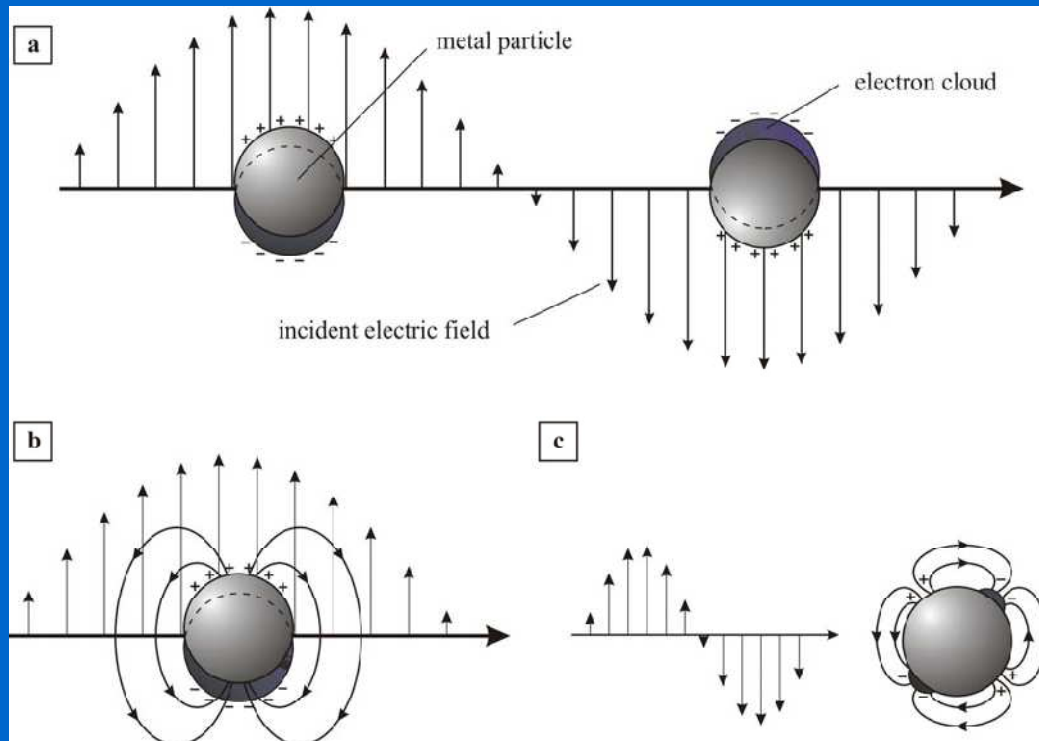
E_p elmg. pole: el. složka polarizovaná paralelně s mezifázím,
 $\theta_{\text{dopad}} > \theta_{\text{odraz}}$. K_i, K_p vlnové vektory dopadajícího pole a plasmonu.



Resonanční podmínka: $K_i = K_p$
 absorpční maximum E_p ($\epsilon_{1,2}$..dielektr.permitivity kovu a prostředí)

-
-
-
-
-
-
-
-

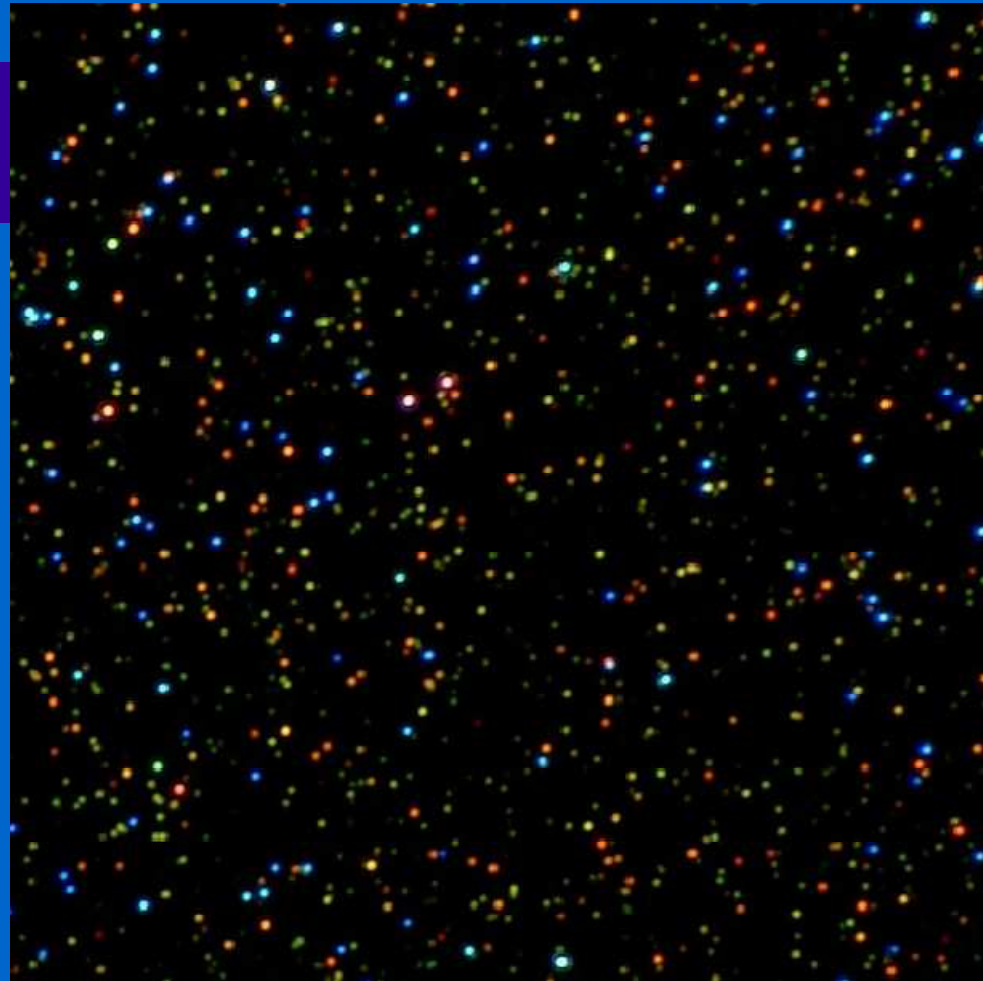
Interakce s elmg. polem: Nanočásticové plasmony



Nanočásticový plasmon:
Min. rozměr částic: > 2 nm
=> **neexistují lokalizované energetické hladiny**
(pás/oblak)

$\omega_p \sim \sqrt{(n e^2 / \epsilon_0 m^*)}$
 ω_p plasmonová frekvence
 m^* ef. hmota vodiv. e⁻
 ϵ_0 permitivita prostředí

Interakce se světlem => excitace oscilací e-oblaku => polariton (el. polarizace)
Interakce malé nanočástice se světlem => **dipólová radiace (a, b) emise $h\nu$**
větší nanočástice => **kvadrupólová radiace (c)**

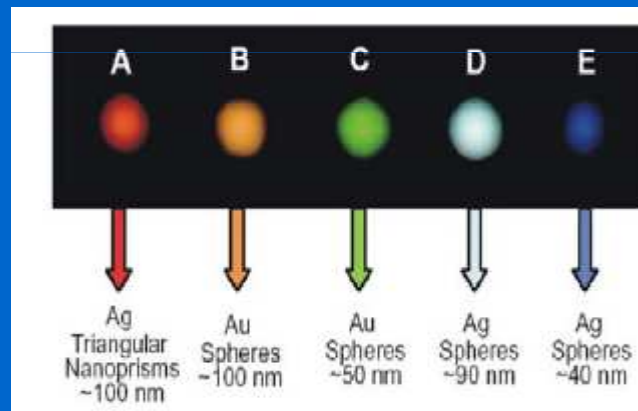


Optický mikroskopický snímek (temné pole) světla rozptýleného nanočásticemi
Ag (nanosféry) Au (nanosféry) nanotyčky

C. Soennischen: *Plasmons in metal nanostructures*. Disertace. L.-M. Universiat Mnichov 2001



Plasmonová rezonance



Ag, Au nanočástice



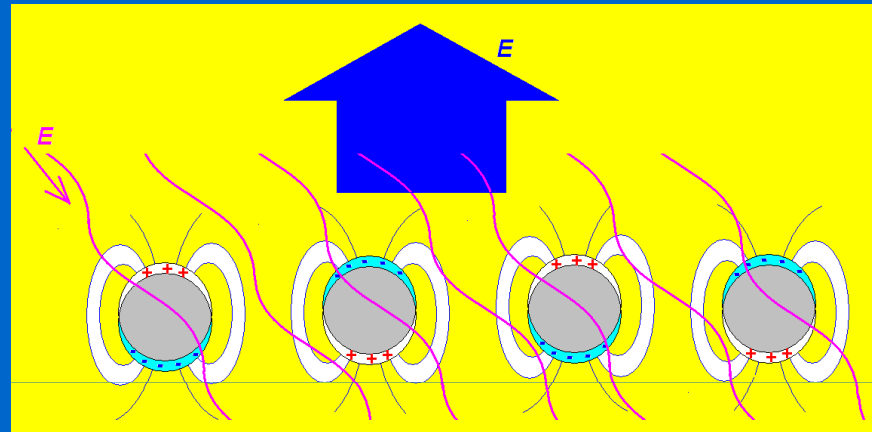
70% Ag + 30% Au

*The Lycurgus Cup, Roman (4th century AD), British Museum (www.thebritishmuseum.ac.uk)
R. Jin, Y. Cao, C. A. Mirkin, K. L. Kelly, G. C. Schatz and J. G. Zheng, *Science* 294, 1901 (2001).*

-
-
-

Využití SPR

$$\lambda_E \gg d$$



-zvětšení citlivosti spektroskopických technik

vč. fluorescence, Ramanovy spektroskopie ...

(povrchové zesílení Ramanovy spektroskopie $\sim 10^{14} - 10^{15}x$ umožňuje identifikaci jediné molekuly)

-posun resonance v důsledku adsorpce molekul na mezifázi

-měření tloušťky adsorbovaných vrstev, vazebné konstanty ligandů...

-
-
-

Povrchově zesílená Ramanova spektroskopie **Surface Enhanced Raman Spectroscopy**

Max. zesílení - dopadající i rozptýlené světlo - (Raman)
jen pro frekvence s minimálním posunem
(velmi posunutě nemohou být obě v rezonanci => menší zesílení)

kombinuje výhody

fluorescence => vysoký světelný zisk

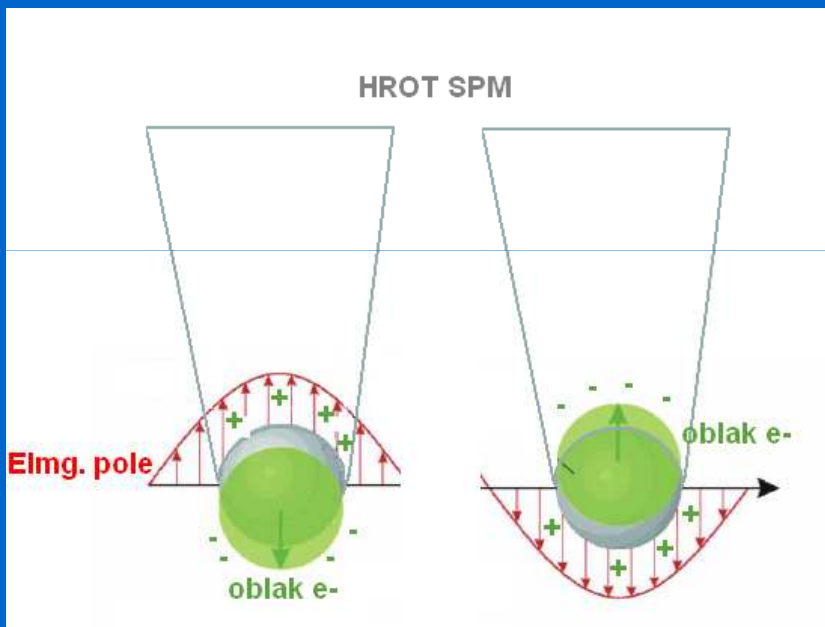
+

Ramanova spektroskopie => strukturní informace

- nanostruktury Au, Ag, Cu (NIR-Vis) nanostruktur
- „Hot-Spots“ (signál není reprezentativní vzhledem k povrchu)

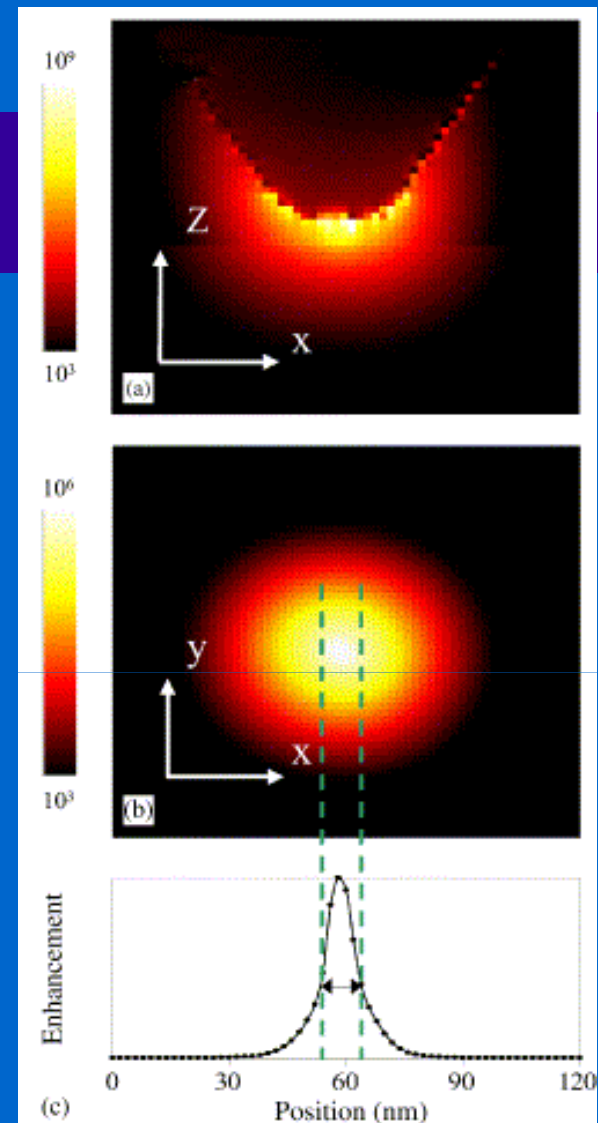
Hrotem zesílená Ramanova spektroskopie

Tip Enhanced Raman Spectroscopy



Od nanočásticové plasmonové resonance (SE) k hrotovému zesílení (TE)

P. Hewageegana, M. I. Stockman: Plasmonics enhancing nanoantennas
Infrared Physics & Technology 50 (2007) 177–181



Řez oblastí TER(S) ($A = I_{RT}/I_{R0}$)
 $\lambda = 541 \text{ nm}$, $d_{T-S} = 4 \text{ nm}$

význam TERS

- + **Plasmonová resonance lokalizovaná na povrchu kovového hrotu** (anténa, max.intenzita el.pole na hrotu) => hrot funguje jako téměř ideální bodový zdroj světla.
- + **Mobilní „hot spot“** – snímání reprezentativního signálu z celého povrchu vzorku
- + **Proces může být laděn** (z/do resonance) vkládáním napětí na hrot
- + **umožňuje práci *in situ***
- + zesílení $\sim 10^7$

- Vývojové stadium, neúplně definované podmínky: vliv tvaru hrotu, složení hrotu, elektrolytu...

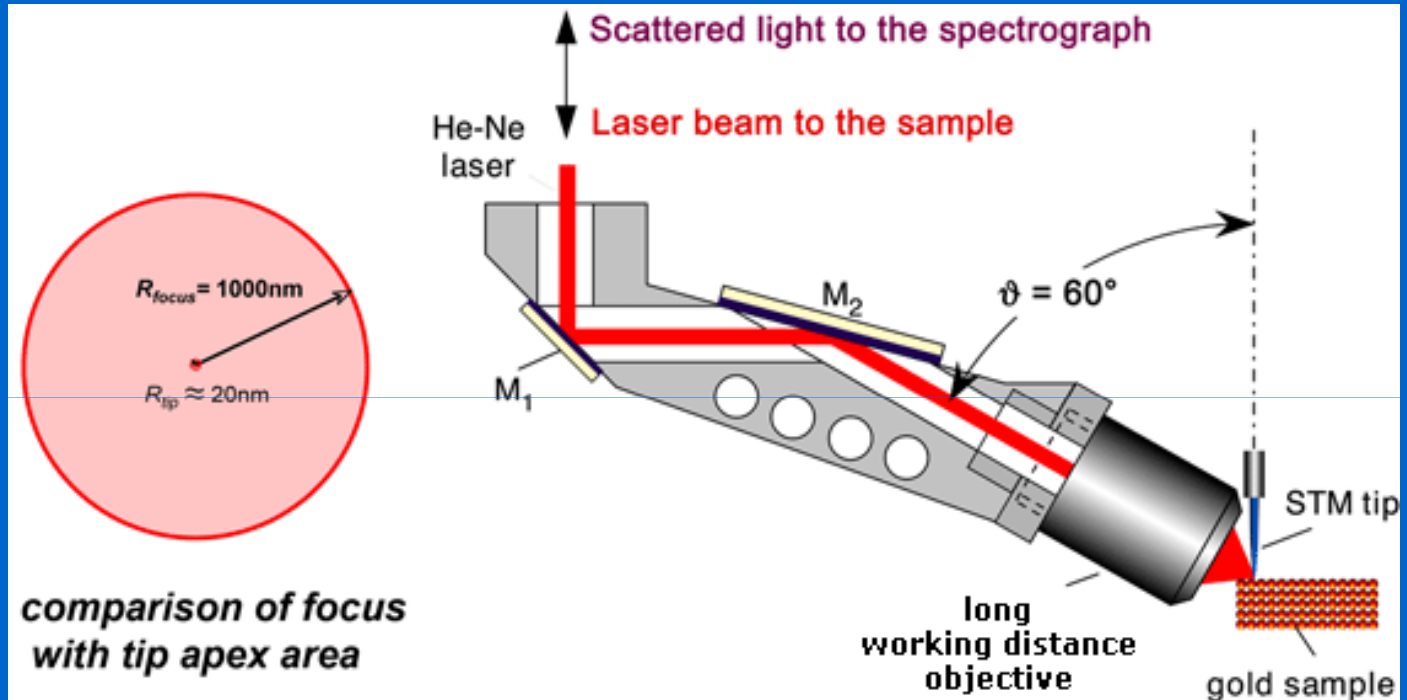
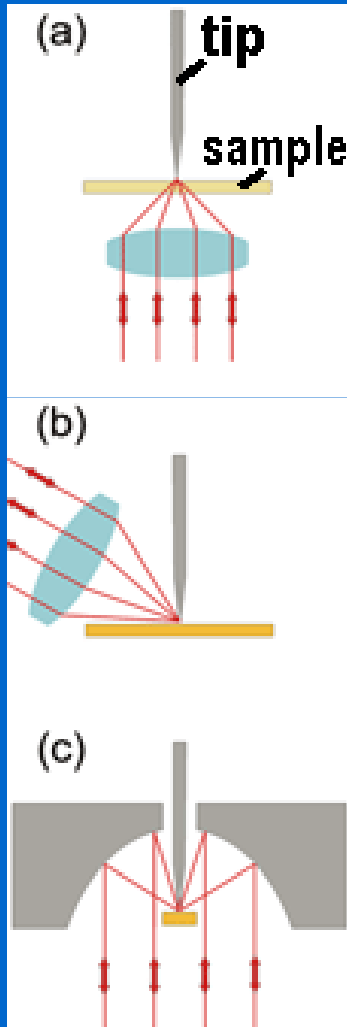
Surface-enhanced and STM-tip-enhanced Raman Spectroscopy at Metal Surfaces

Bruno Pettinger, Gennaro Picardi, Rolf Schuster, Gerhard Ertl
Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft, Faradayweg 4-6,
14195 Berlin, Germany

[Single Molecules, Volume 3, Issue 5-6](#) , Pages 285 - 294

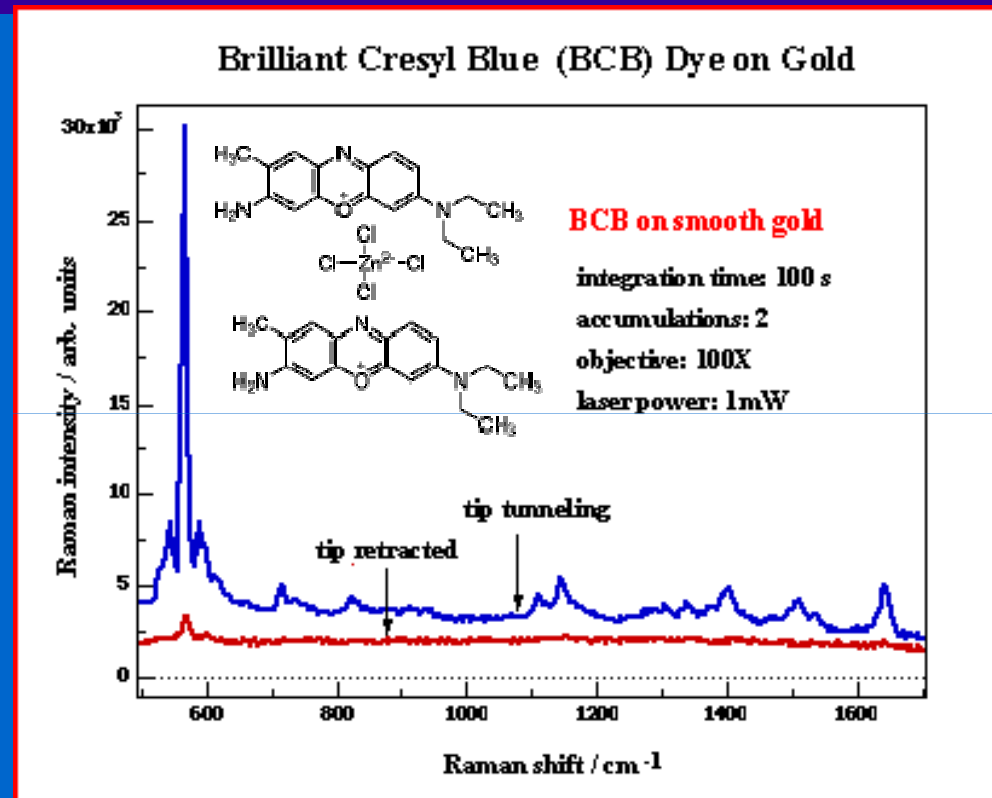
S. Kuwata: Near Field Optics and Surface Plasmon
Polariton
Springer Verlag, 2001

TERS instrumentace



Zdroj: He-Ne laser (632.8 nm) ~ 0.3 mW na vzorku

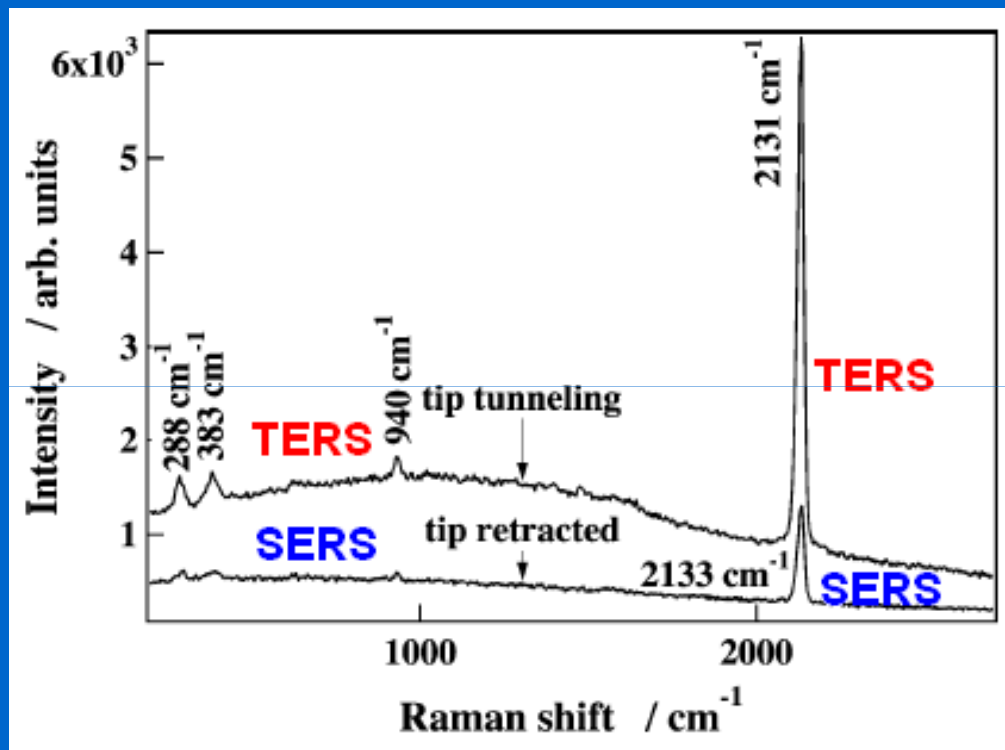
příklady použití TERS



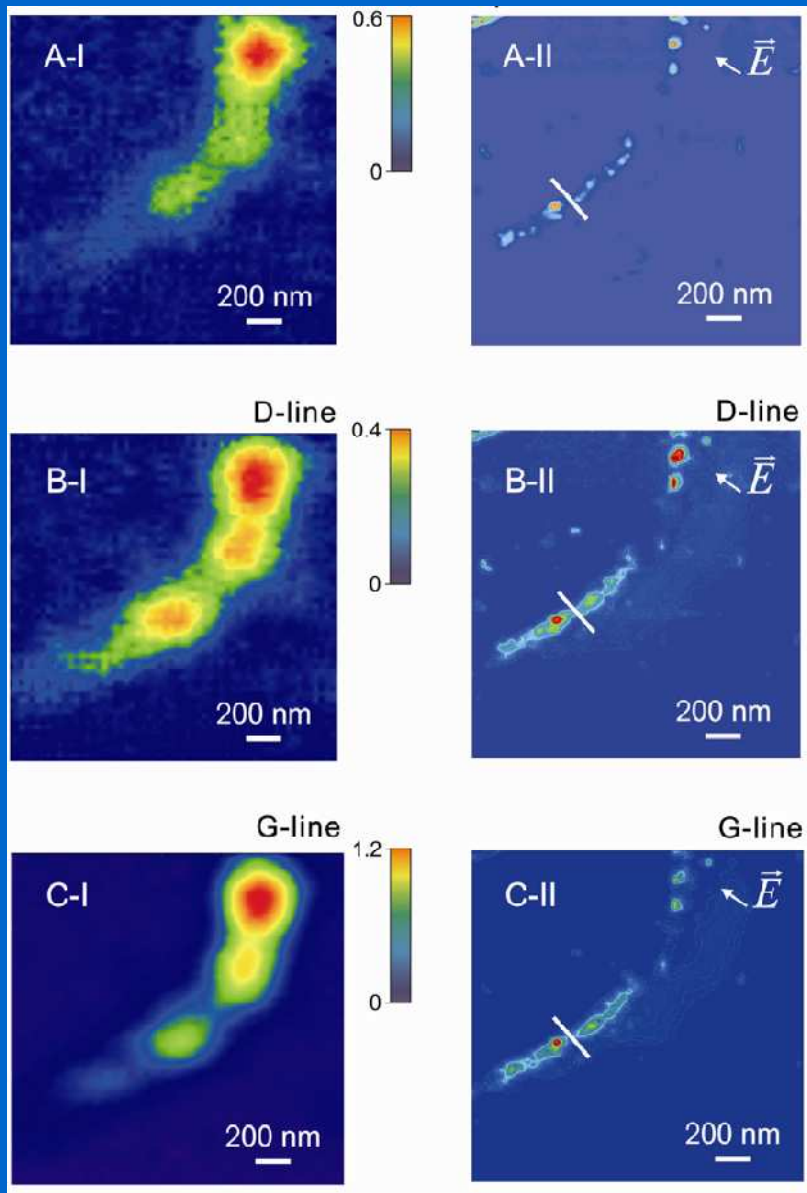
Monovrstva barviva adsorbovaného
na Au filmu, STM Ag-hrot

G. Picardi, K. Domke, D. Zhang, B. Ren, J. Steidtner
B. Pettinger [Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft](#)

Srovnání SERS a TERS



SERS (zdrsnělý povrch Au) a
TERS (totéž + Au-hrot)/ads. CN⁻
integrace 1sec, laser 5 mW



zobrazení v režimu TERS

zobrazení svazku SWCNT
ve vibračních modech

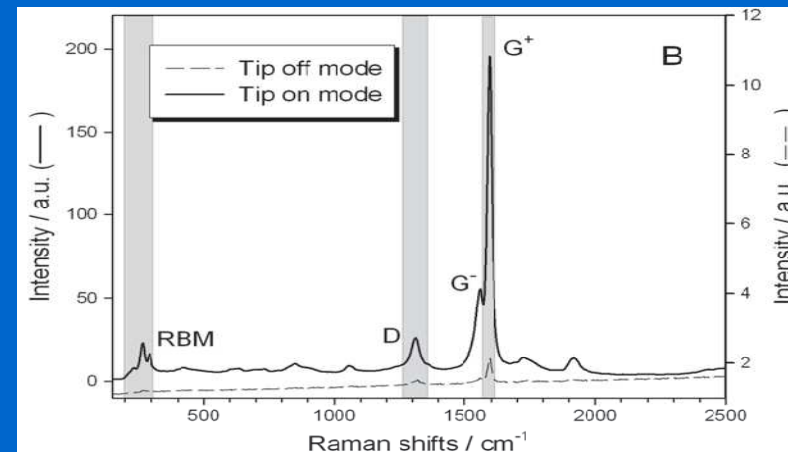
RBM (290 cm^{-1})

D („disorder“ 1300 cm^{-1})

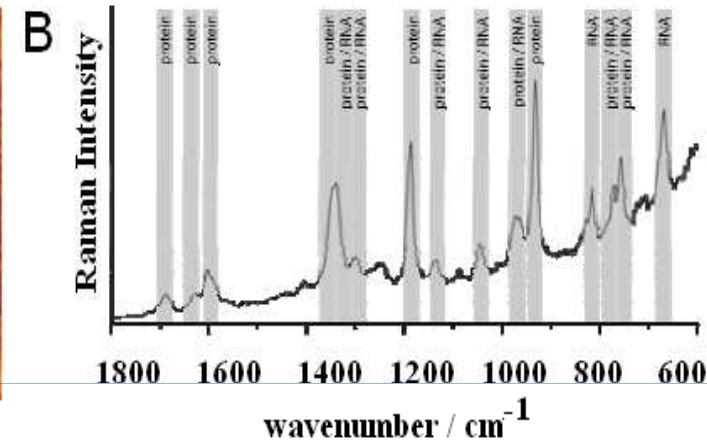
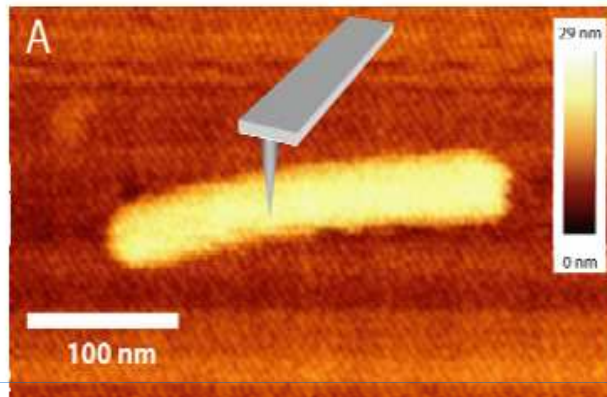
G+ tangenciální C-C stretching
(1594 cm^{-1})

I... „tip off“ („far-field“ konfokál)

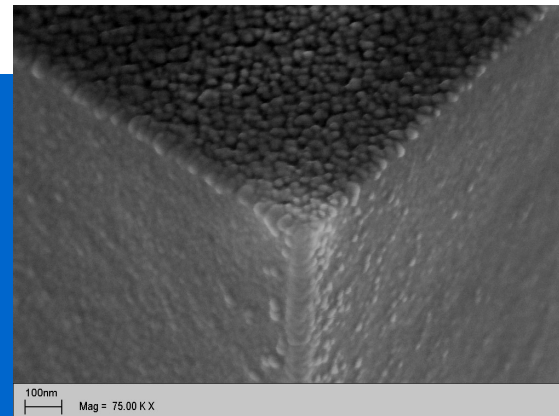
II... „tip on“ (TERS)



AFM-TERS: zobrazení + analýza



TERS spectroscopic examination of a single tobacco mosaic virus. (A) Before each TERS measurement, an AFM scan with the silver coated AFM tip is performed in order to position the AFM tip directly on a virus. (B) The TERS spectroscopic fingerprint of a tobacco mosaic virus shows that all TERS bands can be assigned protein and RNA contributions.



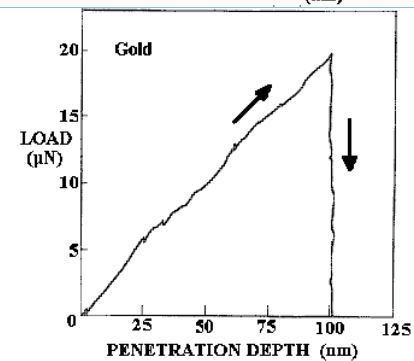
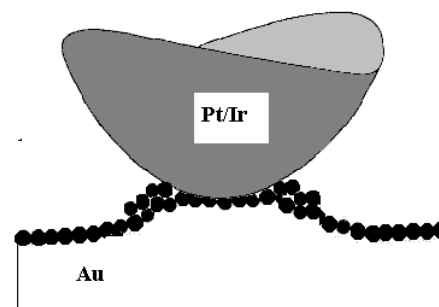
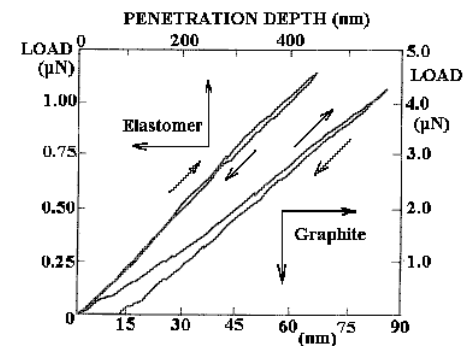
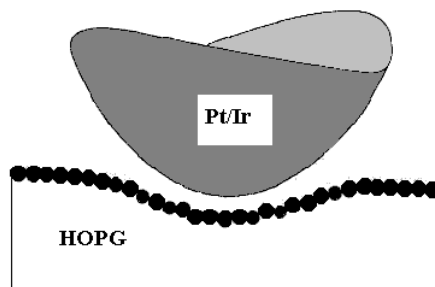
Metalizovaný (Au) AFM hrot for TERS/AFM

D. Ciala et al

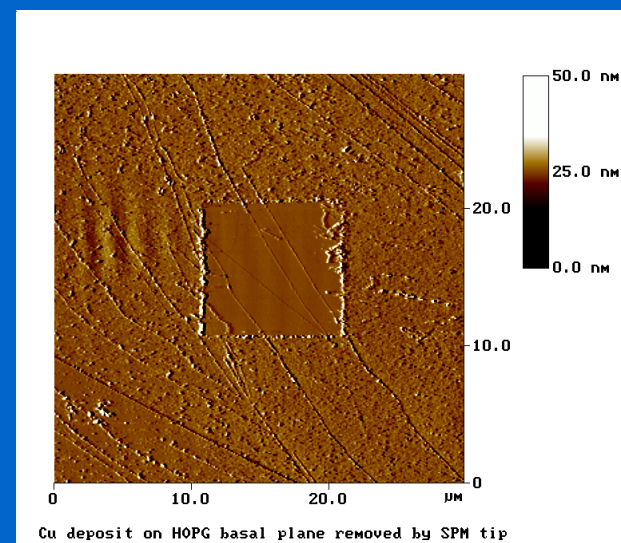
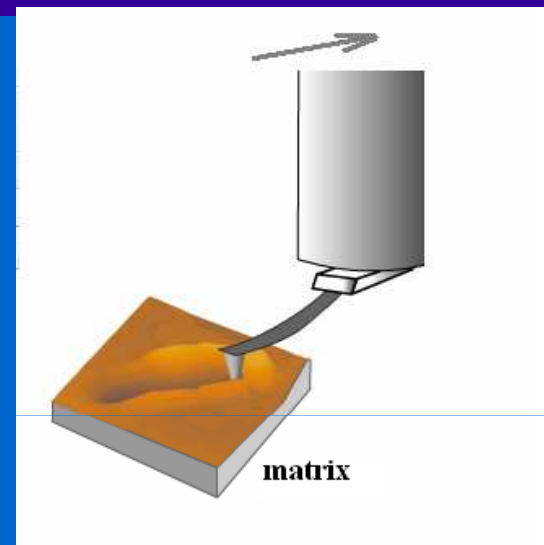
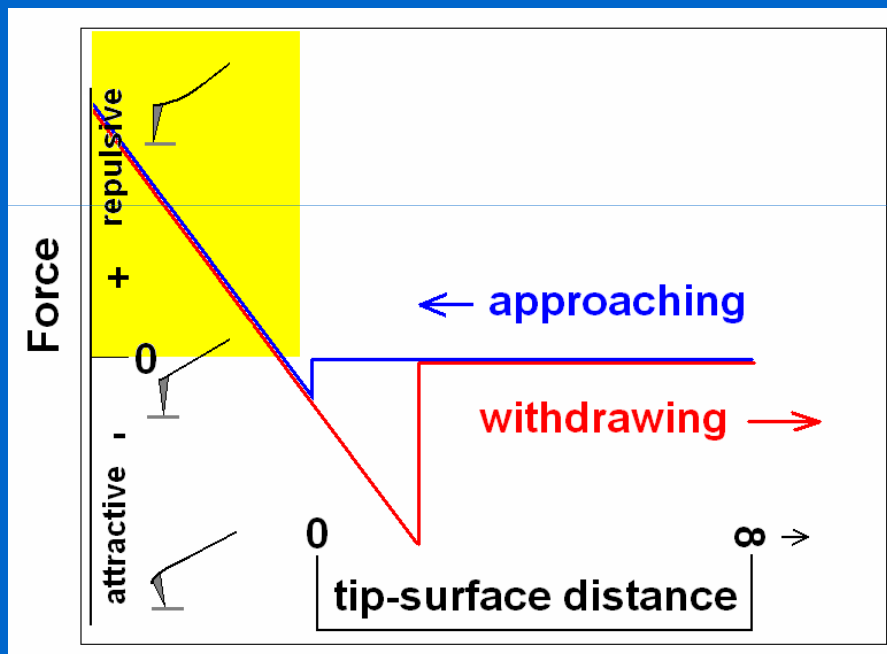
-
-
-

SPM nanomanipulace & nanostrukturování

Interakce sonda-povrch vzorku



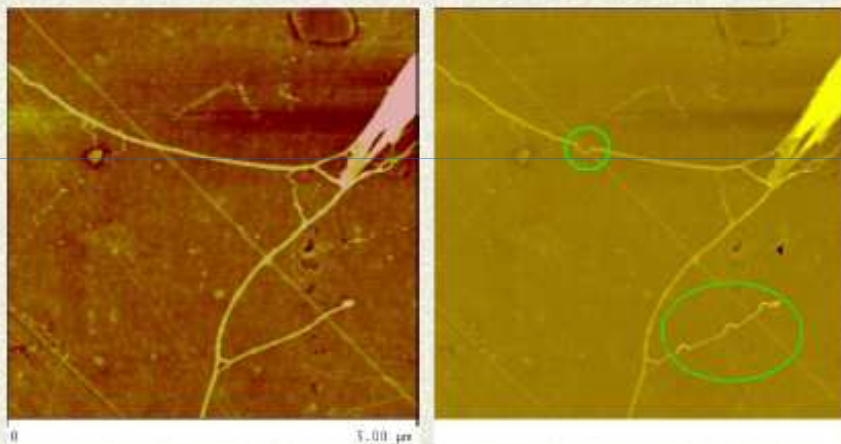
Interakce sonda-povrch vzorku



-
-
-

Manipulace na molekulární úrovni

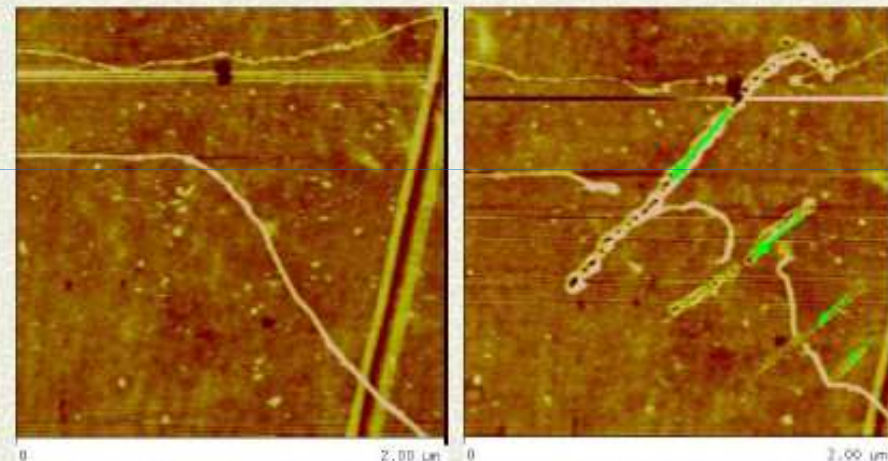
DNA Manipulation: Pushing



Before pushing

After pushing

DNA Manipulation: Cutting



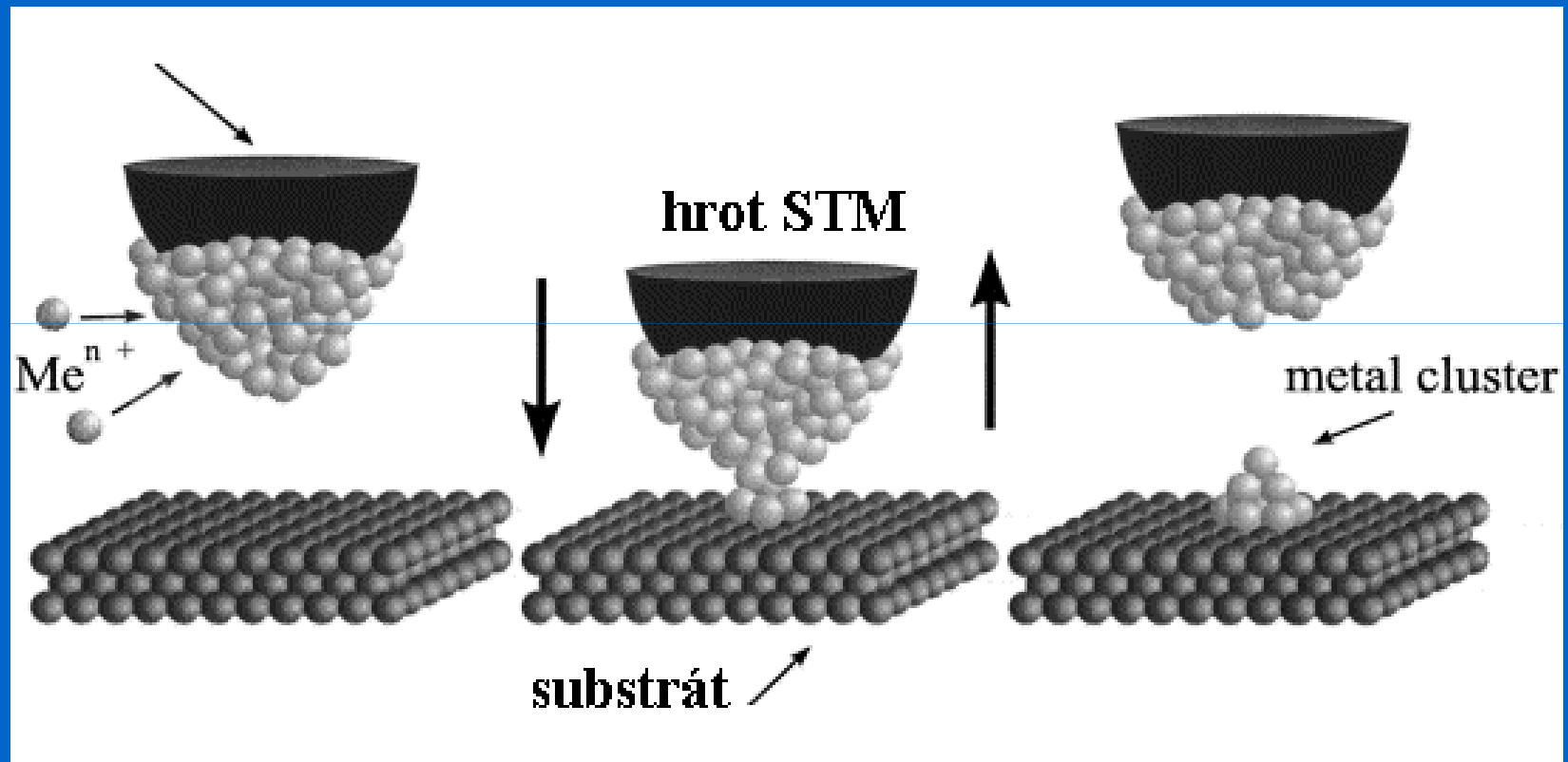
Before cutting

After cutting

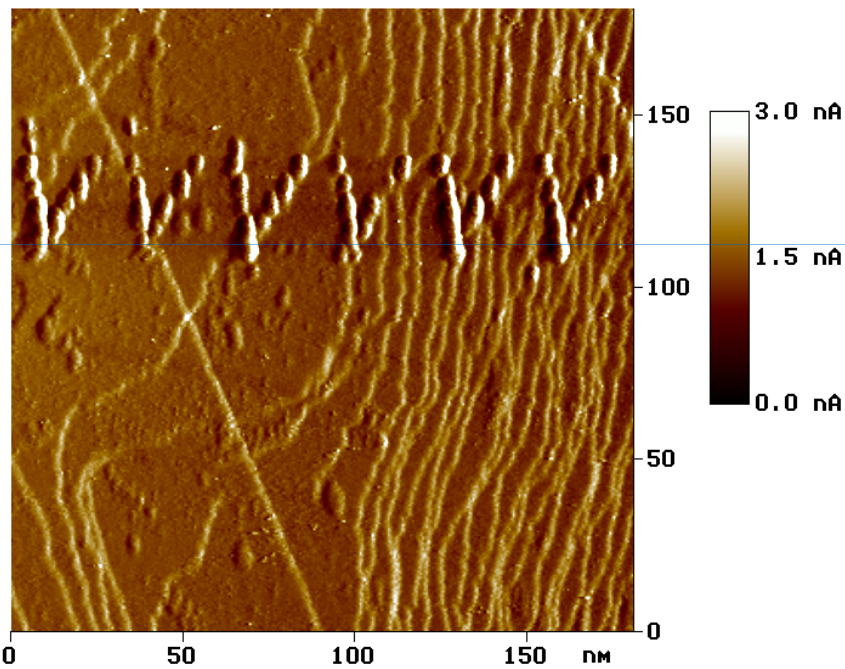
Ning Xi

Department of Electrical and Computer Engineering
Michigan State University

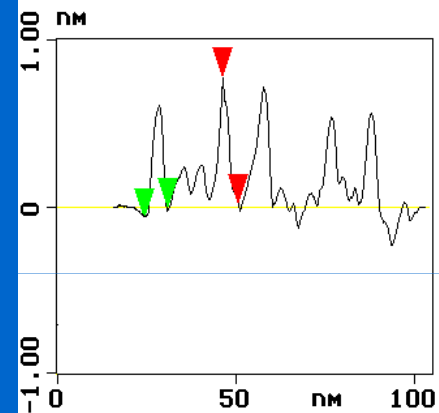
Nanostruktury vytvářené hrotem (EC)STM



Cu nanočástice vytvořené hrotem STM

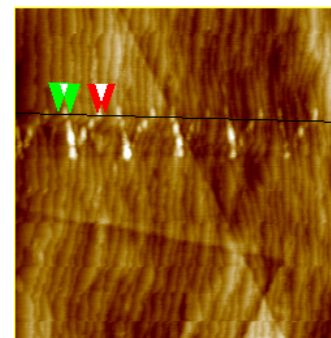


Cu clusters on Au(111) electrodeposited by STM tip

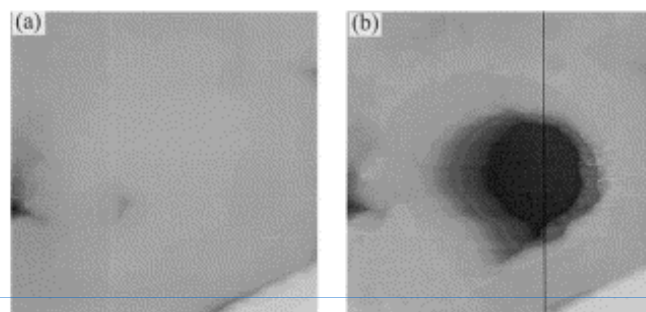


Section Analysis

Surf dist	4.497 nm
Horiz dist	4.376 nm
Vert dist	0.760 nm
Angle	9.853 °
Surf dist	6.767 nm
Horiz dist	6.563 nm
Vert dist	0.063 nm
Angle	0.548 °

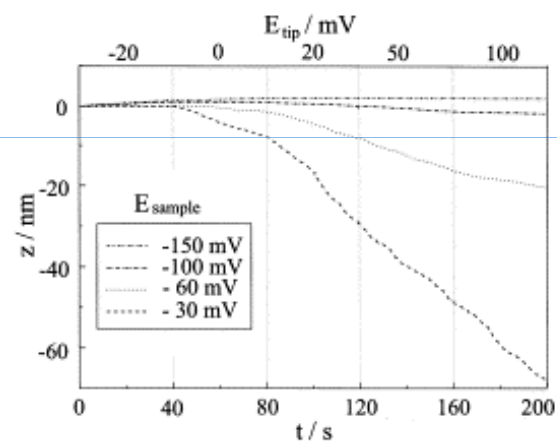
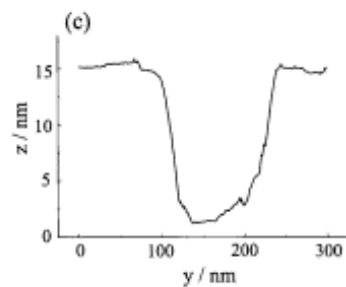


Hrotem indukované rozpouštění



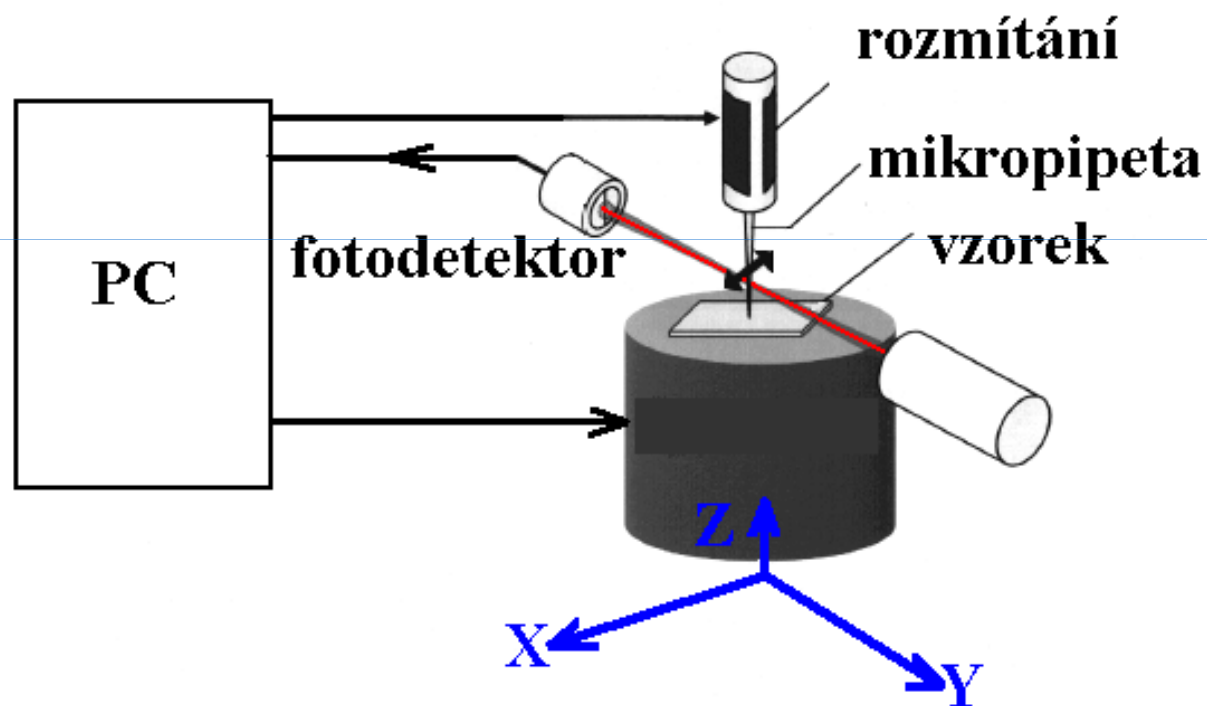
300 nm x 300 nm

300 nm x 300 nm



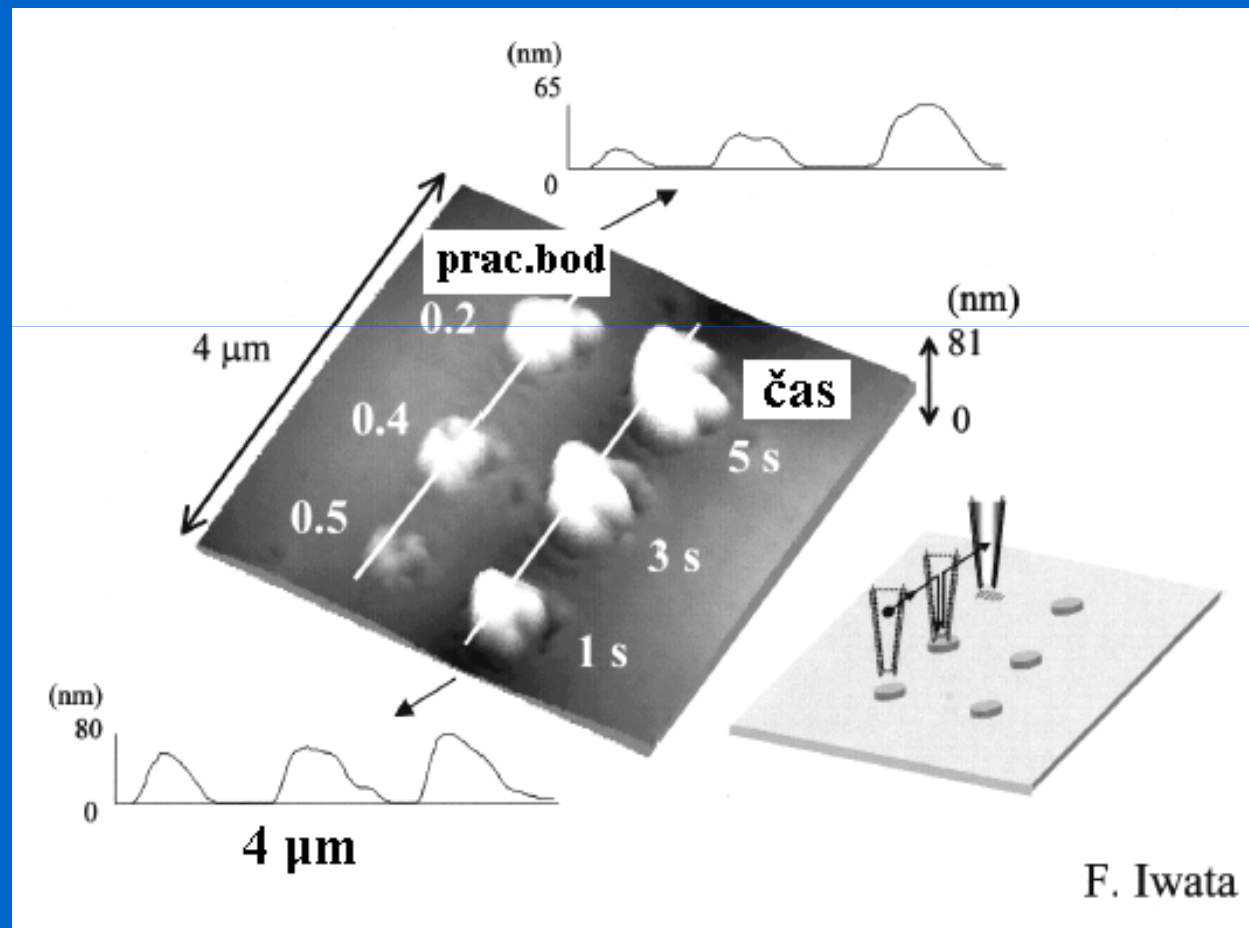
Z. X. Xie, D. M. Kolb: *J. Electroanal. Chem.* 481 (2000), 177.

Mikroskop rastrovací mikropipetou

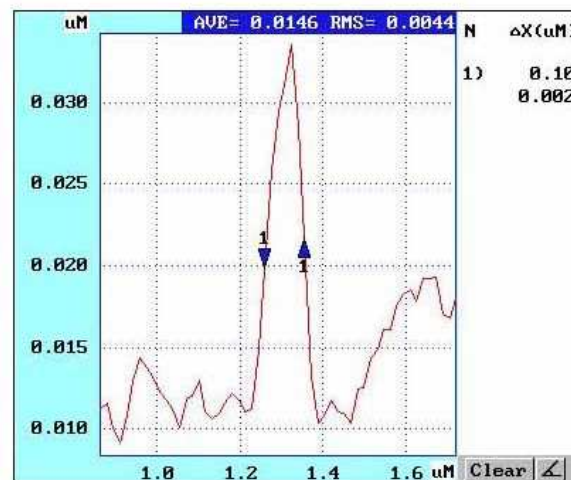
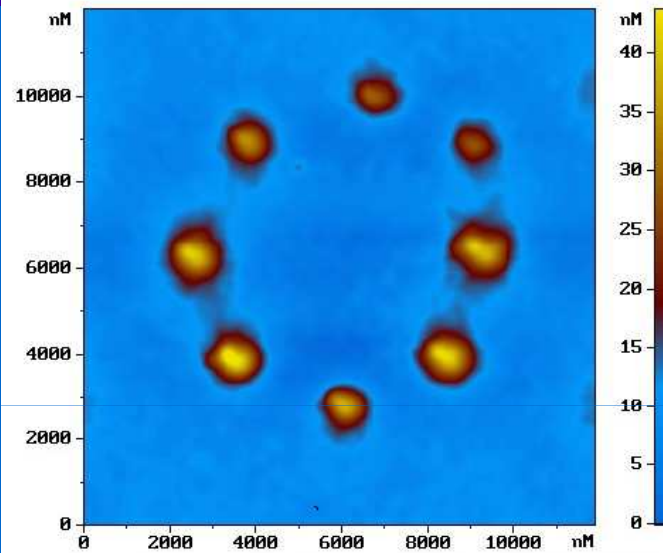


F. Iwata

Nanolithografie SPM s rastrovací μ -pipetou



SNOM lithografie

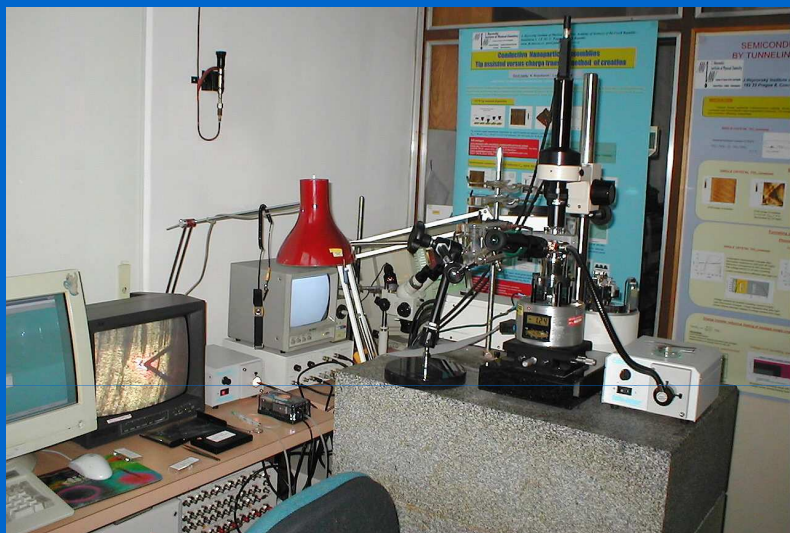


Zdroj: Veeco



Ústav fyzikální chemie Jaroslava Heyrovského, AVČR v.v.i.
Dolejškova 3, 182 23 Praha 8

Laboratoř mikroskopie rastrovací sondou



AFM/STM Nanoscope IIIa Multimode

Pro práci v kapalinách a plynech

Rozlišení ~ 0,1 nm

AFM/STM TopoMetrix TMX 2010

Pro práci v kapalinách a plynech

Rozlišení ~ 0,1 nm

Pavel Janda
Hana Tarábková
Věra Hudská



<http://www.jh-inst.cas.cz/~janda>
pavel.janda@jh-inst.cas.cz