

•
•
•

Moderní mikroskopické techniky: Elektronová mikroskopie a mikroskopie rastrovací sondou

Pavel Janda

pavel.janda@jh-inst.cas.cz

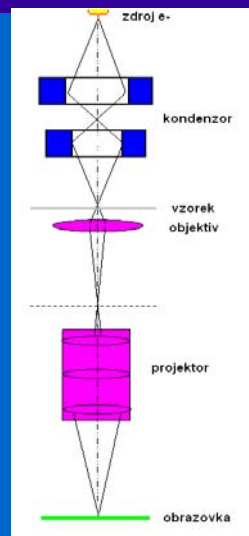
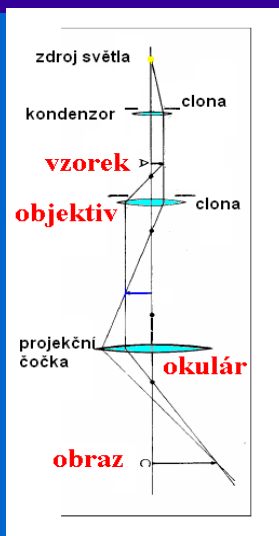
Laboratoř mikroskopie rastrovací sondou

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

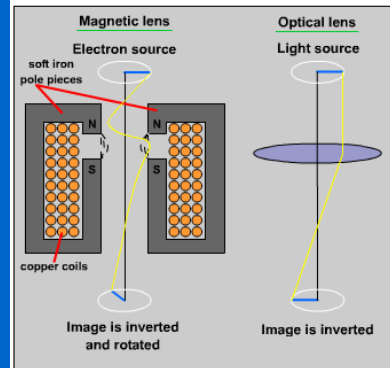
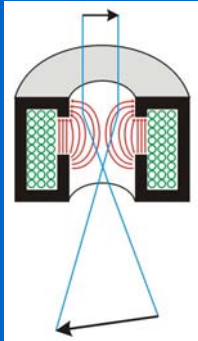
•
•
•
•
•
•
•

•
•
•

optický mikroskop vs. EM



EM – elmag. optika vs. světelná optika



$$1/u + 1/v = 1/f$$

$$\text{zvětšení } M = v/u$$

f : ohnisková vzdálenost; u : objektová vzdál.; v : vzdál.obrazu

TEM

Elektronové dělo: generace a akcelerace elektronů.

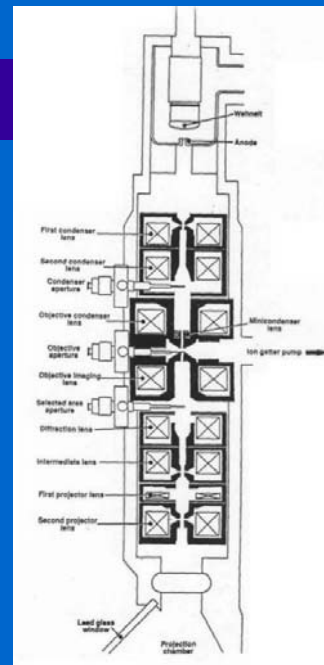
Kondenzor: Sada mgt.čoček - získá paralelní nebo sbíhavý paprsek s různým stupněm konvergence (sondy).
Může být skenován (STEM) nebo odkláněn DarkField-TEM)

Objektiv: Generuje 1. meziobraz (je určující pro celkové rozlišení)

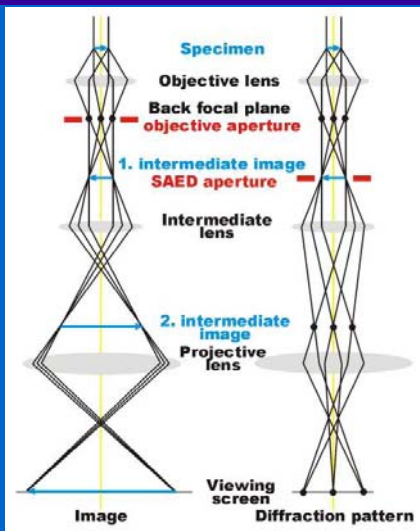
Difrakční / (mezi)čočka: umožňuje přepínat mezi difrakčním a zobrazovacím režimem.

Projekční čočky: Další zvětšení meziobrazu/difrakčního obrazce.

Pozorován obrazu na stínítku nebo prostřednictvím CCD kamery (rozlišení):



difrakční vs. reálný obraz



Čočky objektivu tvoří difrakční obrazy elektronů rozptýlených vzorkem v **rovině 1** současně s obrazem vzorku.

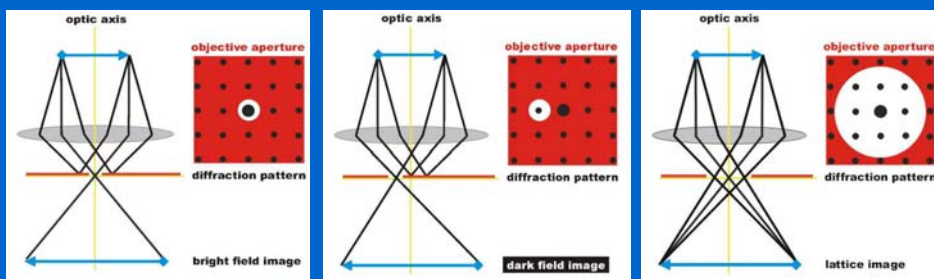
Záleží na nastavení mezičoček, který z obrazů se objeví v **rovině 2** a bude zvětšen na obrazovku projekční čočky.

Volbou clony jsou voleny paprsky tvořící obraz - **Bright Field, Dark Field, HRTEM**

světlé pole

tmavé pole

HRTEM

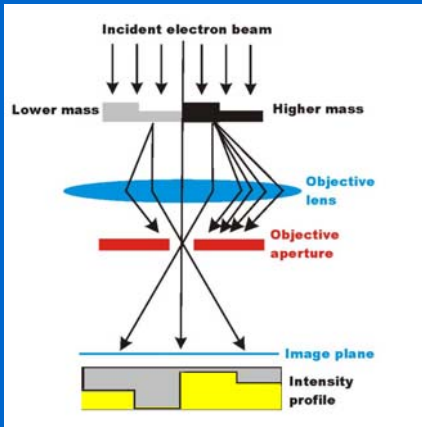


Světlé pole: pouze přímý paprsek (hustota, tloušťka/at.hmotnost, xtal)

Tmavé pole: rozptýlený paprsek (**silná interakce** => rovinné defekty, poruchy ve vrstvách, velikost částic)

HRTEM: Elastická interakce e-vlny se vzorkem: strukturní informace

Bright Field kontrast



Vysoký kontrast (tmavá):

Krystalová struktura (Bragg)

rozptyl e- mimo opt. osu =>

difrakční kontrast

Vyšší at.hmotnost (silnější interakce

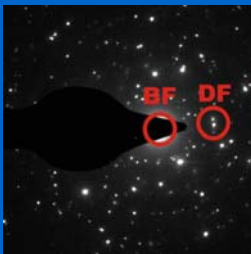
e-)

Hmotnostní kontrast

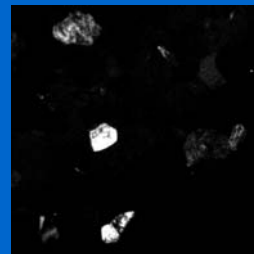
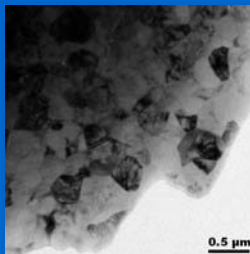
Tloušťka

Zobrazení Bright Field vs. Dark Field

TEM BF a DF zobrazení ZrO_2



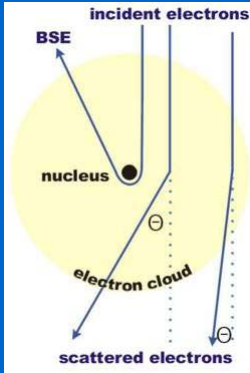
poloha clony
+ ED



Braggův kontrast – orientace krystalů tloušťka
Světlé krystaly difrakce do clony zbytek mimo

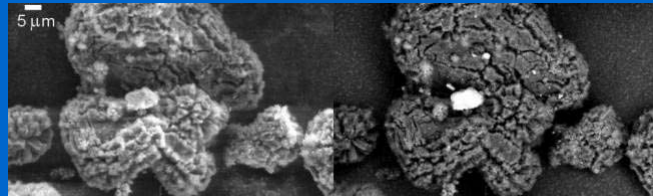
STEM/SEM rastrovací mikroskopy

Rastrování povrchu fokusovaným elektronovým paprskem.
Využívá převážně **Back Scattered Electrons**



Materiálová informace

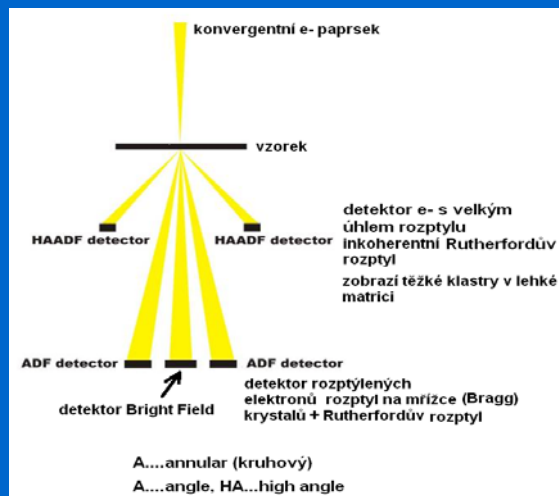
Atomy s vyšším at.č. silněji rozptylují e-
Fe částice na uhlíku



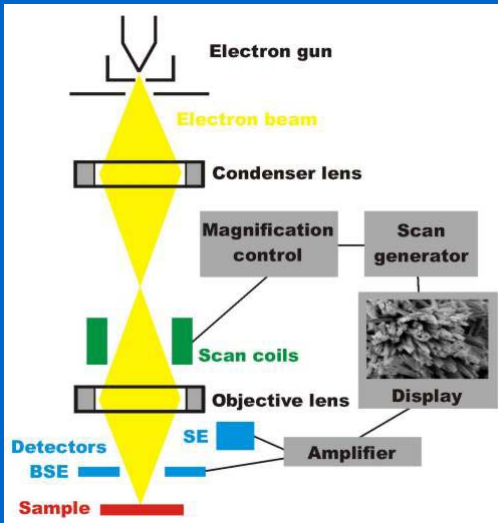
Sekundární elektrony

BSE

STEM detektory



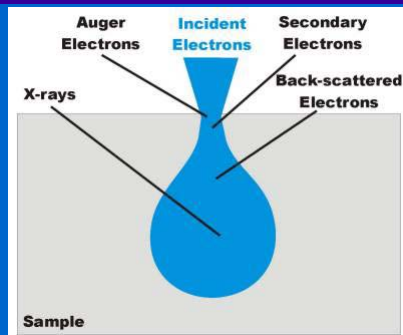
SEM



Tvorba obrazu bod po bodu
Signály snímány ze strany
přicházejícího paprsku

Rozlišení ~ 1 nm

Signál SEM



Penetrační hloubka e-paprsku $\sim E_e^{-1/2}$ at.hm.

Sekundární elektrony $E < 50$ eV proto hlavně z povrchu => topografie

těžší atomy => větší rozptyl => materiálová informace

Xray: EDX (Energy-dispersive) spektra => složení

Auger e-: ~ 100 eV => pouze z povrchu

Analytical Electron Microscopy (AEM)

Utilized signals: inelastically scattered electrons and X-rays

Methods

[EDXS](#)
[EELS](#)
[ESI](#)
[STEM + EDXS/EELS](#)

Information

Qualitative and quantitative element analysis
Qualitative and quantitative element analysis. Bonding situation (ELNES), coordination and interatomic distances (EXELFS)
Element distribution
Element distribution

Comparison of EELS and EDXS

EELS	EDXS
High detection efficiency for low Z elements	High detection efficiency for high Z elements
Elemental, chemical and dielectric information	Elemental information only
Excellent energy resolution (0.3-2 eV) results in few peak overlaps; fine structures can be analyzed	Bad energy resolution (> 100 eV) causes frequent overlaps
Very efficient and high sensitivity to most elements => fast and efficient mapping technique	Inefficient signal collection and detection => X-ray mapping is time-consuming
Fast technique; complex processing required	Slow technique; only simple data processing required

Restrictions: Since electron-matter interactions are mostly elastic, high electron doses are necessary for all methods of analytical electron microscopy. A long recording time may be required for a good signal/noise ratio which is only possible if the sample is stable under the intense electron beam and if no specimen drift occurs.
Since ionization edges occur at certain energies and have different shapes, not all methods are equally suitable for all elements.

Metody analýzy povrchů (Iontové, sondové a speciální metody)

Jaroslav Král, kolektiv, Luděk Frank

II. díl.: Elektronová mikroskopie a difrakce

ed. L. Eckertová a L. Frank, Academia 1996).

ISBN 80-200-0594-3

Transmission Electron Microscopy and Diffractometry of Materials

Fultz Brent, Howe James

3rd ed., 2008, XX, 758 p. 440 illus., Hardcover

ISBN: 978-3-540-73885-5

Scanning and Transmission Electron Microscopy: An Introduction.

Stanley L Flegler, John W Heckman, Karen L Klomparens,

1995, 240pp, hardcover, reprint of 1993 ed.,

ISBN 0-195-10751-9.

Scanning Auger Electron Microscopy

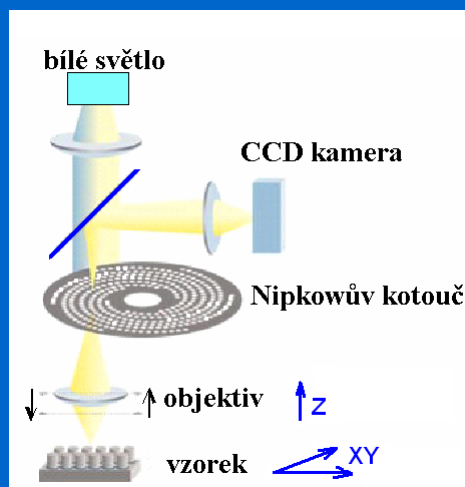
Martin Prutton (Editor), Mohamed M. El Gomati (Editor)

ISBN: 0-470-86677-2, Hardcover, 384 pages, May 2006

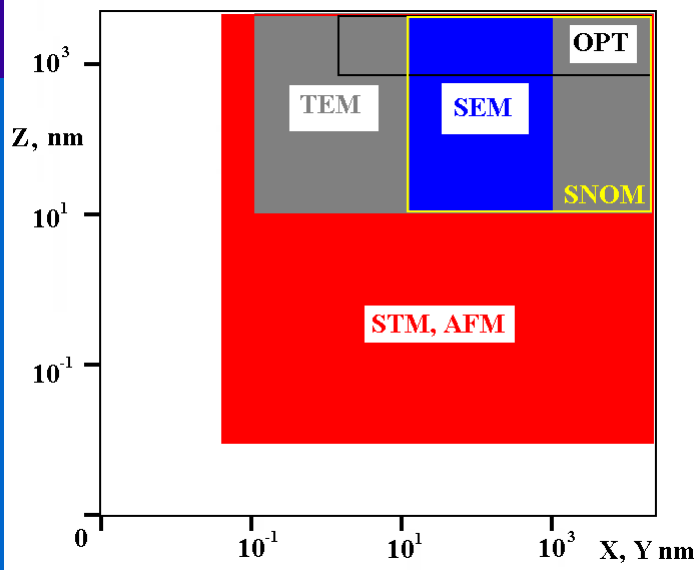
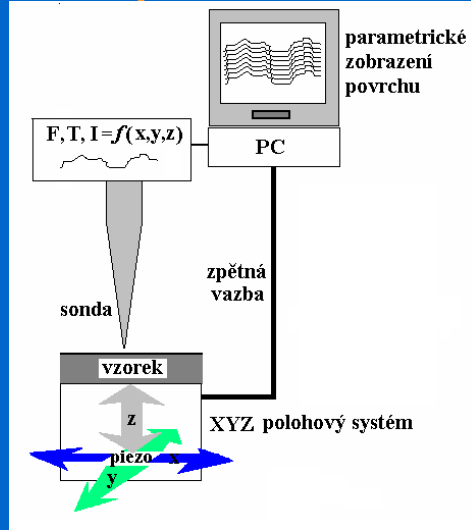
Škola mikroskopie: <http://www.microscopy.cz/>

Mikroskopie rastrovací sondou (Scanning Probe Microscopy)

3D konfokální mikroskop



mikroskopie rastrovací sondou - uspořádání



rozdělení podle přenášené informace

Přenos náboje

Elektrony - **tunelová mikroskopie**

(*Scanning Tunneling Microscopy*)

Ionty - **elektrochemická mikroskopie**

Přenos elektromagnetického vlnění

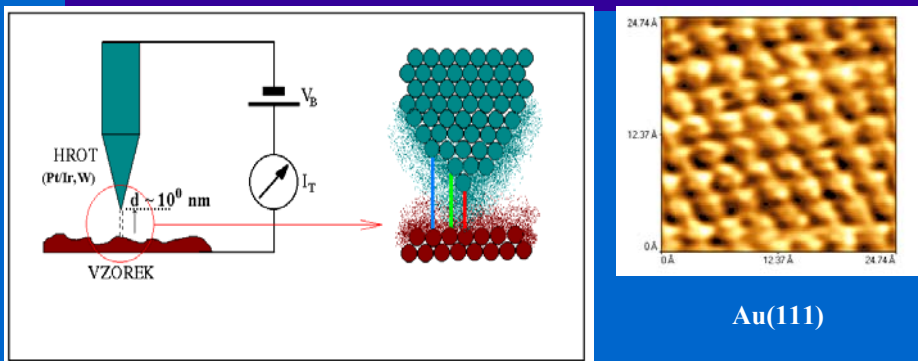
-IČ - **termální mikroskopie**

-UV/Vis/IČ - **optická mikroskopie blízkého pole**

TERS/TEFS

Tunelová mikroskopie

Binnig, Rohrer, IBM, 1981, Nobelova cena 1986



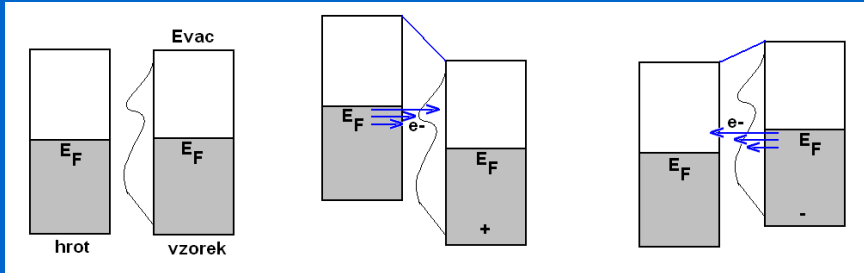
Au(111)

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 ($\sim 10^{-1} \text{ nm}$), V_B do $\pm 1-2 \text{ V}$, $I_T \sim \text{nA}$

funkce STM



Napětí hrot-vzorek (V_B , bias) v STM je limitováno $\pm \Phi/e$, Φ = výška tunel. bariéry
 Pouze stavy ležící v rozsahu E_F , $E_F + eV$ (V..vložené napětí) přispívají k tunelování.

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

Tunelová spektroskopie

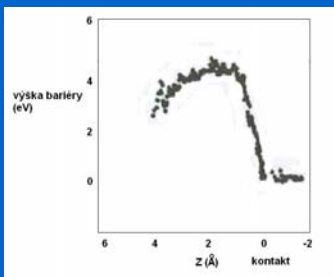
Bariérová (distanční) spektroskopie:

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

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

provedení: modulace VVVV 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. Bonnell: Scanning Tunneling Microscopy and Spectroscopy
 VCH 1993

Tunelová spektroskopie

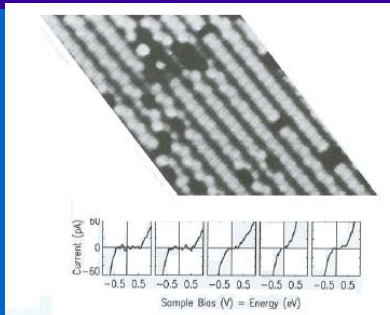
Napětíová spektroskopie :

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

Provedení: Modulace 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, ad-atomů a volných vazeb (*dangling bonds*) ...

V ostatních případech, - pro $V_B > \text{výst. práce hrotu a vzorku}$, dI_T/dV obsahuje převážně informaci o stavech bariéry (barrier state spectroscopy). Tyto stavy pocházejí z interakce mezi povrchovými e- a objemem vzorku (např. indukovaná polarizace).



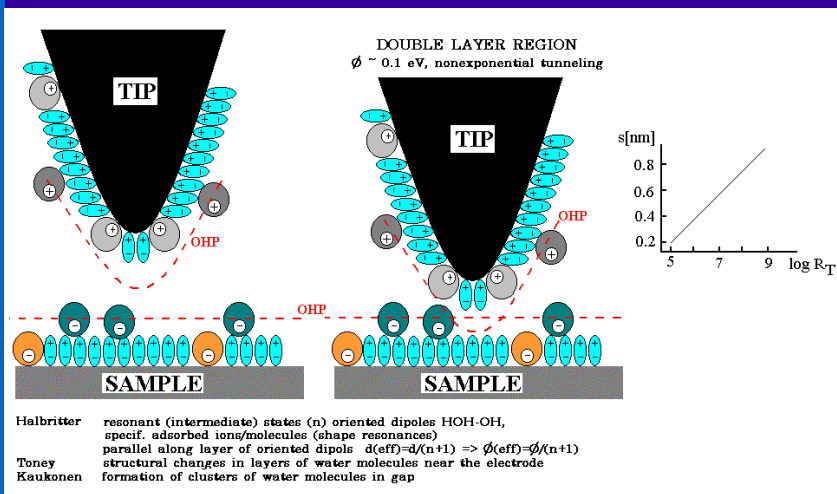
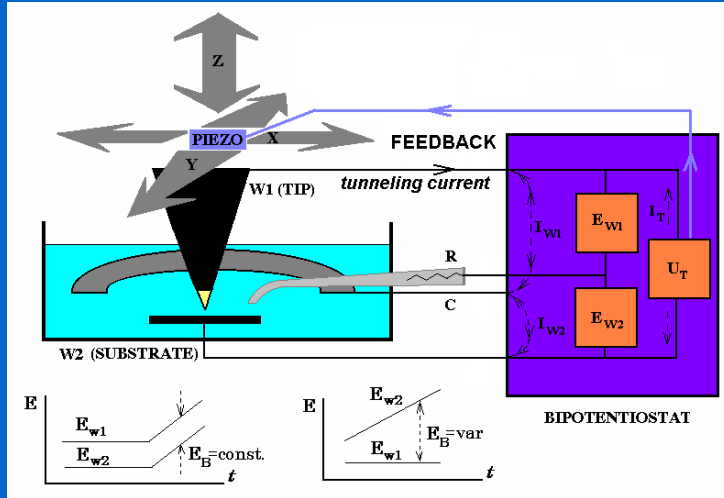
I_T-V_B křivky na monokryst Si (UHV) při průchodu hrotu defektem

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

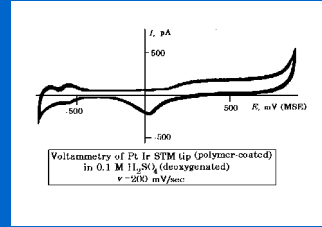
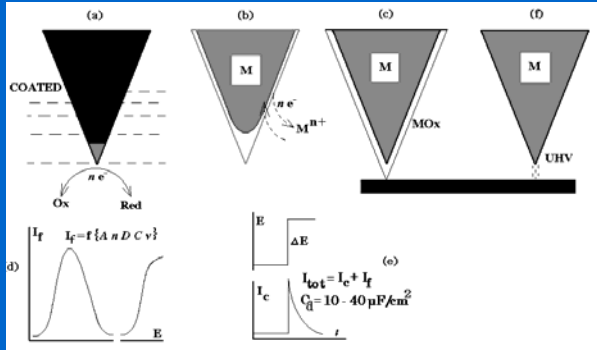
(Frank, L. - Král, J., Ed.), : *Metody analýzy povrchů. Iontové, sondové a speciální metody*
Academia, Praha 2002

Tunelová mikroskopie v elektrochemickém prostředí

uspořádání EC STM

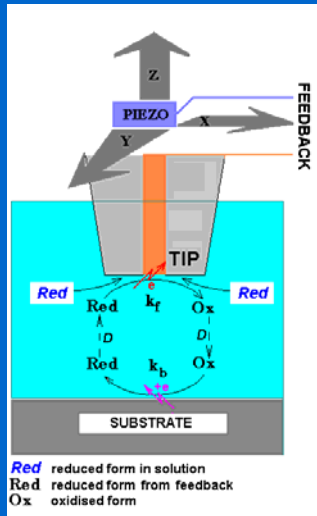


Hrot EC STM



Elektrochemická mikroskopie

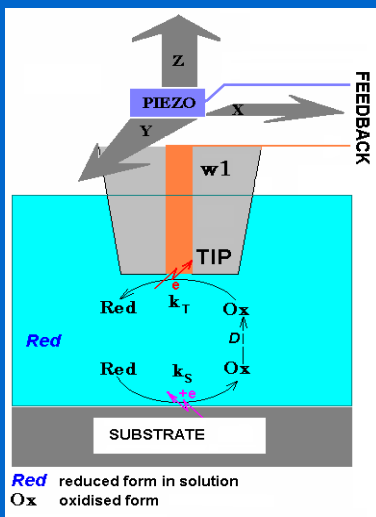
ECM zpětnovazebný režim



Hrot: generuje
Substrát: zpětná reakce

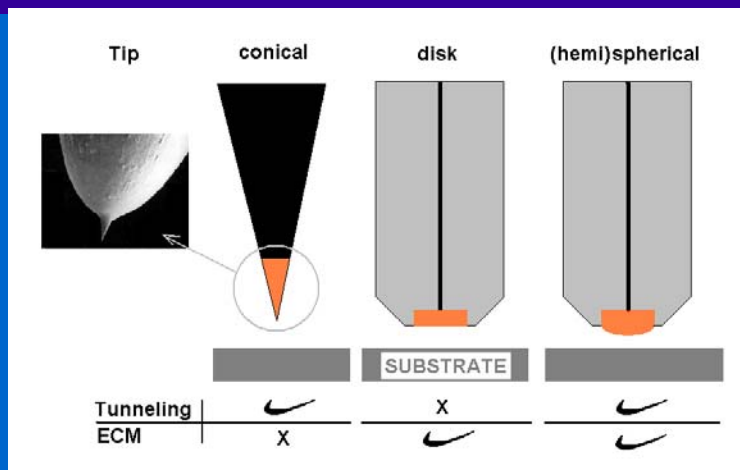
Detekce katalytické aktivity
substrátu

ECM detekční režim



Substrát: generuje
Hrot: detekuje

sondy pro ECM

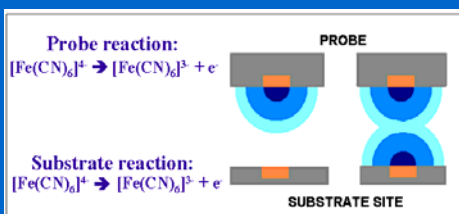


I_{ss} problematická definice

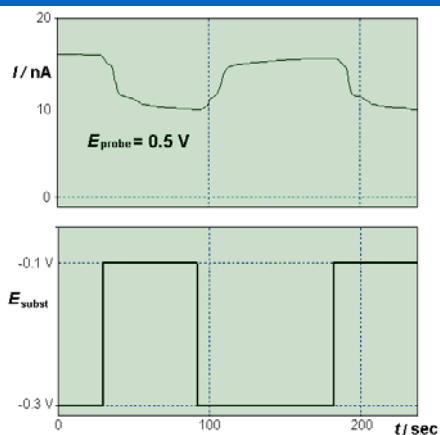
$4nFD_R C_R r$

$nFAD_R C_R / r$

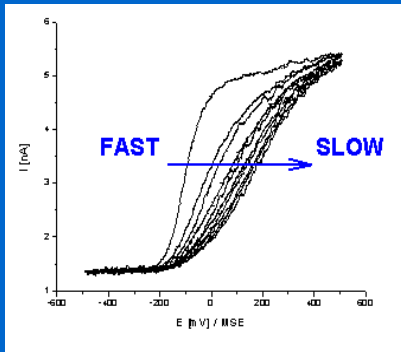
ECM Detection mode – substrate-nonspecific reaction



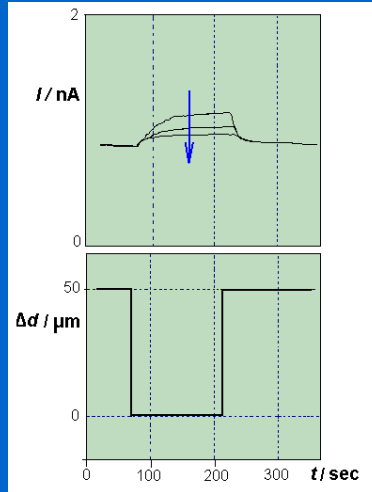
Probe-substrate distance $\sim \mu\text{m}$



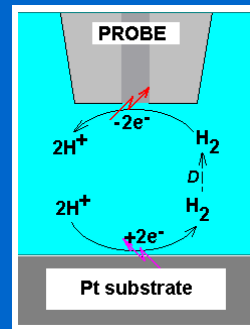
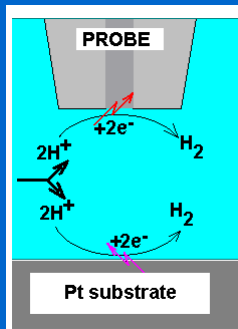
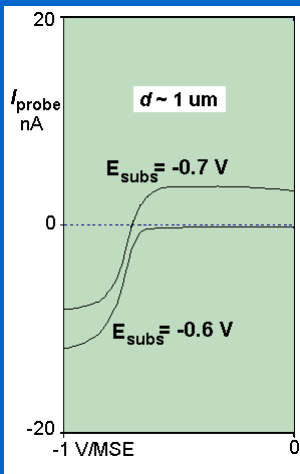
ECM feedback mode: convolution of substrate site & probe reaction kinetics



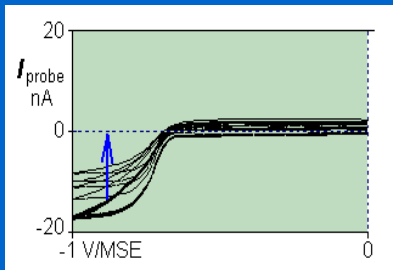
$$E = E^0 + \frac{RT}{\alpha F} \ln(rk^0/D_R) + \frac{RT}{\alpha F} \ln((i_{ss} - i)/i)$$



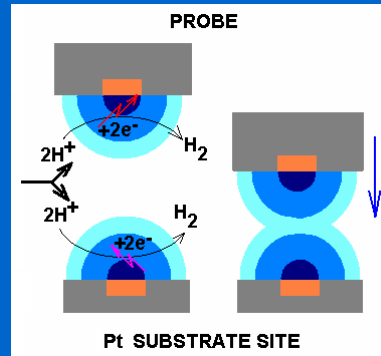
ECM detection modes substrate-specific reaction - probing substrate chemical properties



ECM detection mode: substrate-specific reaction:
Distance dependence



$E_{\text{subs}} = -0.7 \text{ V/MSE}$
 $d \sim 50 - 0 \text{ } \mu\text{m}$



MIKROSKOPIE RASTROVACÍ
SONDOU
využívající silových interakcí

Mikroskopie atomárních sil (Atomic Force Microscopy) a odvozené techniky

Silové interakce

krátký dosah:

meziatomární síly odpudivé

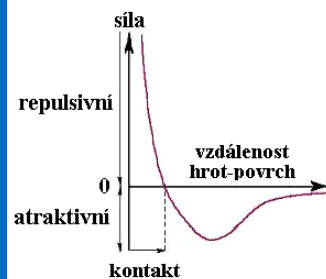
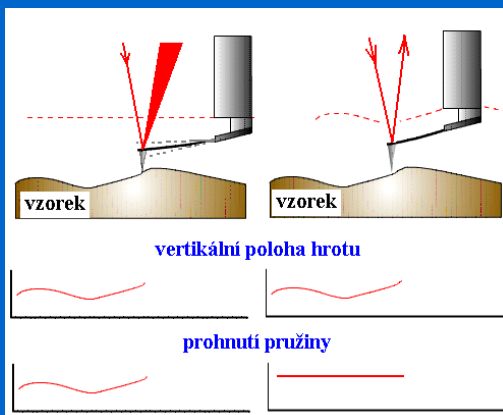
střední dosah:

meziatomární/molekulární síly přitažlivé (van der Waals)

dlouhý dosah:

elektromagnetické/elektrostatické interakce

MIKROSKOPIE ATOMÁRNÍCH SIL

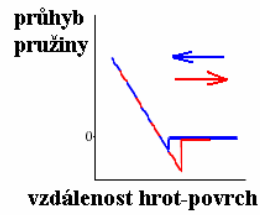


Hooke: $F(\text{repulse}) = -k x$
k...konst.pružiny 0,01-1 N/m

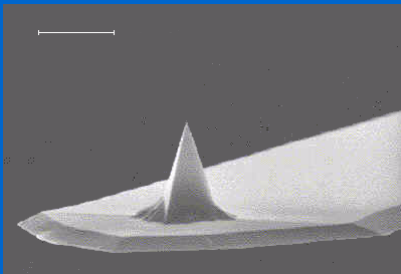
hrot AFM



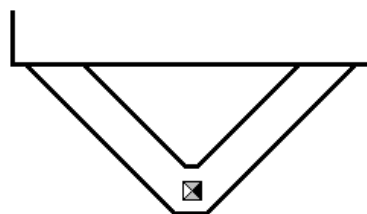
kapilární síly mezi
vzorkem a hrotem



Si_3N_4 hrot a pružina (cantilever) AFM

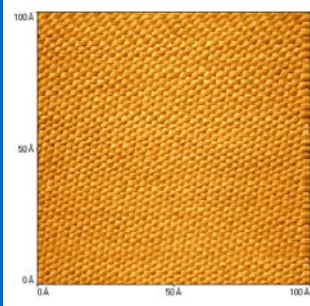


úsečka 5 μm

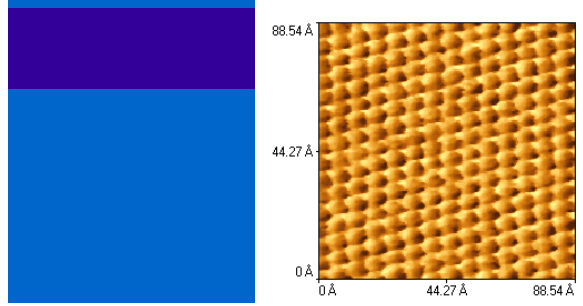


DETAIL PROVEDENÍ
PRUŽINY S HROTEM

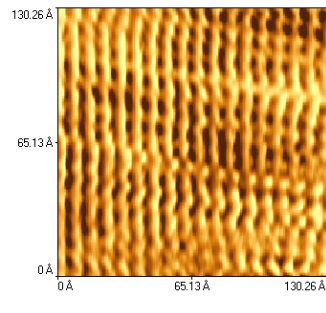
AFM kontaktní režim



grafit

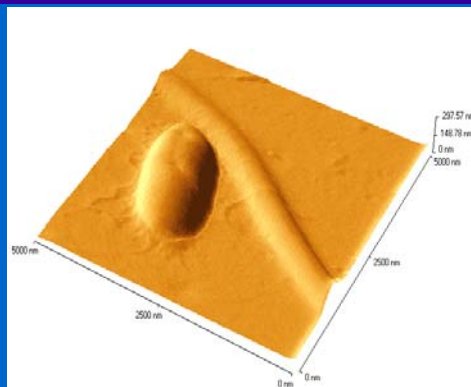


slída



Orientované
molekuly Teflonu

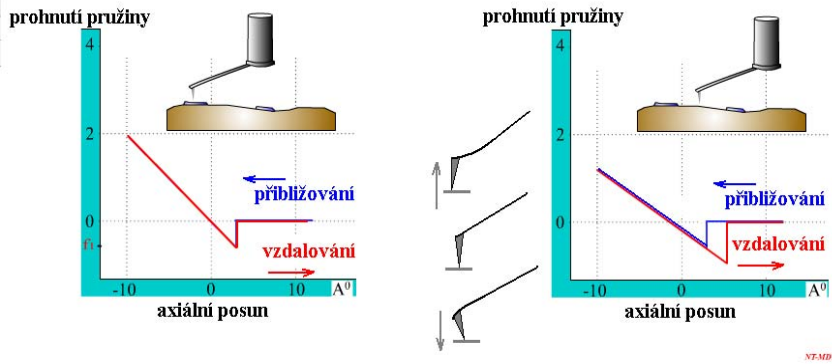
AFM kontaktní režim



Bakterie E. Coli
na polymerním filmu

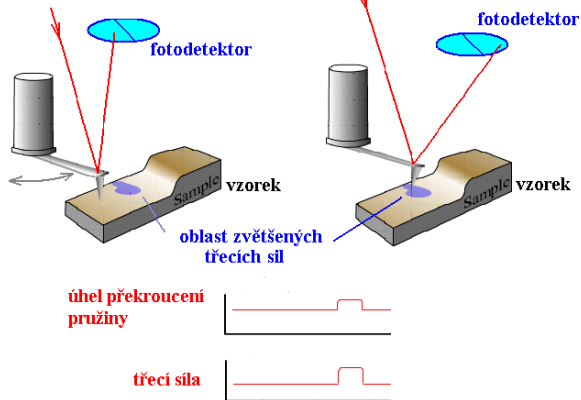
AFM - adhesivní síly

ADHESE

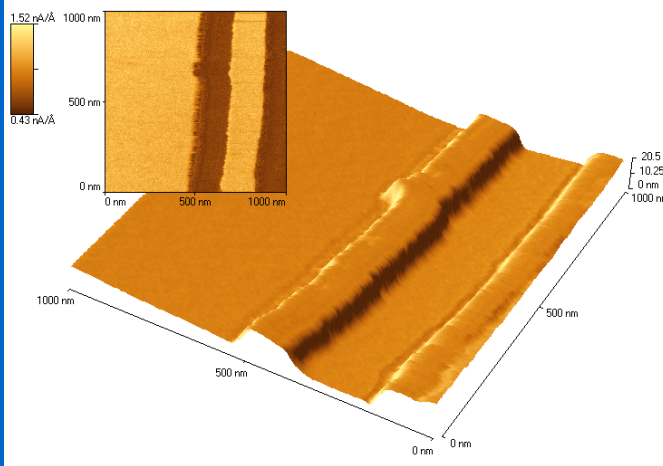


Mikroskopie laterálních sil (LFM)

KONTAKTNÍ REŽIM LATERÁLNÍ SÍLY

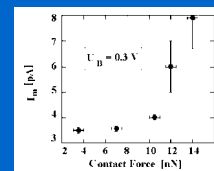
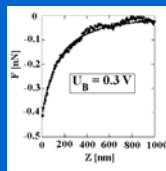
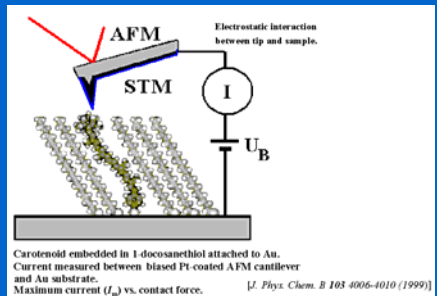
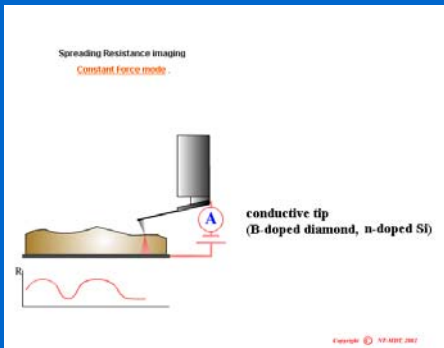


Mikroskopie laterálních sil (LFM)



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

Vodivostní AFM



AFM – semikontaktní režim (tapping)

SEMIKONTAKT

$$f_{in} = \text{konst.}, A_{in}$$

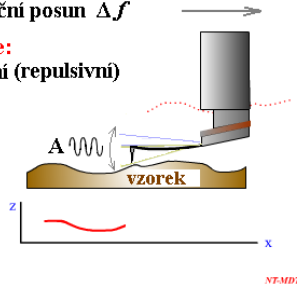
výstupní parametry:

Amplituda A_{out}

Frekvenční posun Δf

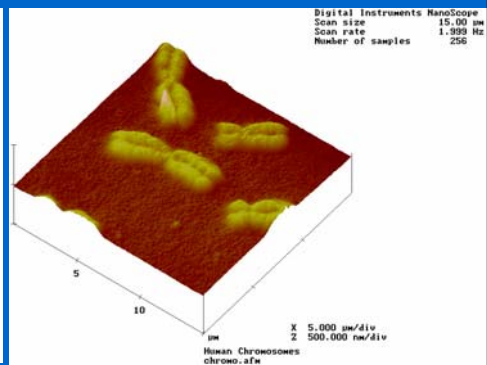
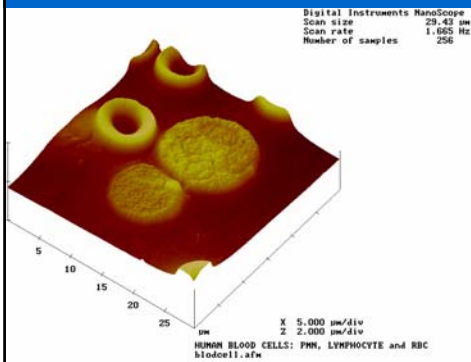
interakce:

atraktivní (repulsivní)



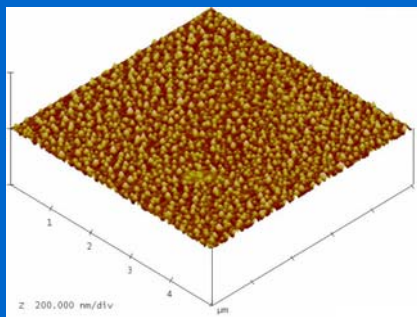
Zdroj: Veeco/DI

AFM – semikontaktní režim

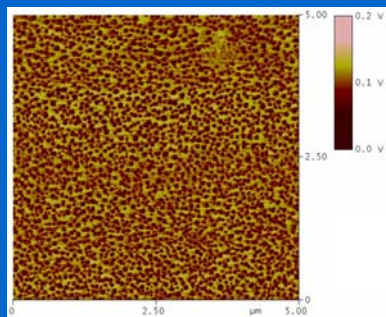


zdroj: Veeco

Semikontaktní režim: nanobubliny na povrchu elektrody



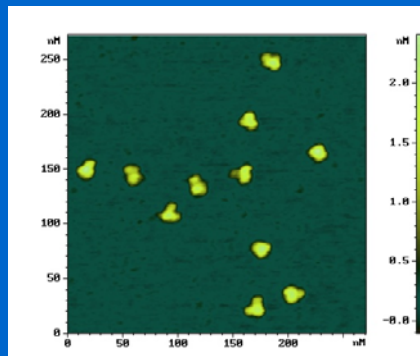
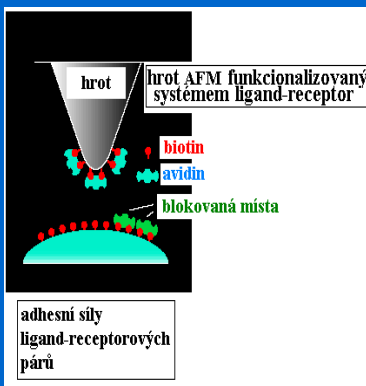
tapping mode: amplituda



tapping mode: deflexe

Elektrolyt: 1M H₂SO₄ ve vodě

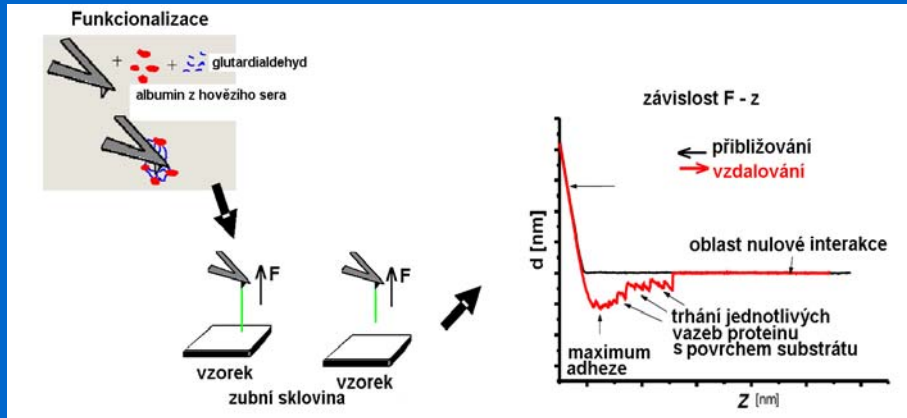
AFM s modifikovaným hrotem – vazebné interakce



Monoklonální antigen 1RK2 k A-řetězci ricinu (hrot-IgG1).
Viditelná je Y-struktura antigenu.

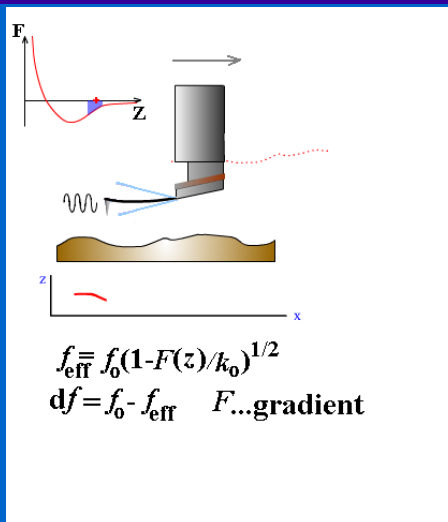
AFM-semikontaktní režim na vzduchu. [Veeco]

Studium adsorpce proteinů na zubní sklovině



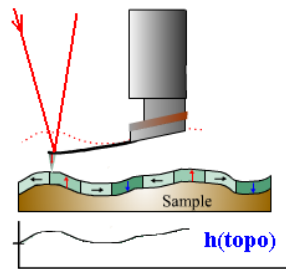
N. Schwender, M. Mondon, K. Huber, M. Hannig, C. Ziegler Department of Physics, University of Kaiserslautern, Department of Operative Dentistry and Periodontology, Saarland University

AFM: Nekontaktní režim



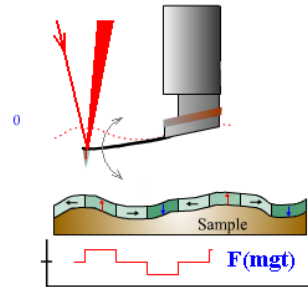
MIKROSKOPIE MAGNETICKÝCH SIL

1. topografie



van der Waals. síly
(semikontakt)

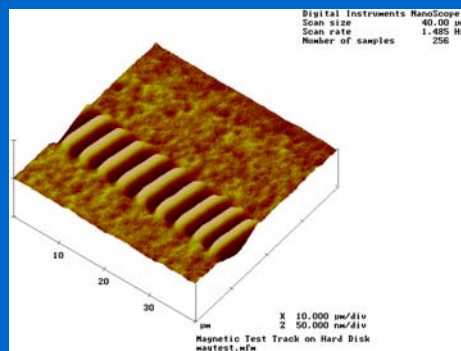
2. magnetické síly



bezkontaktní snímání

NT-MDT

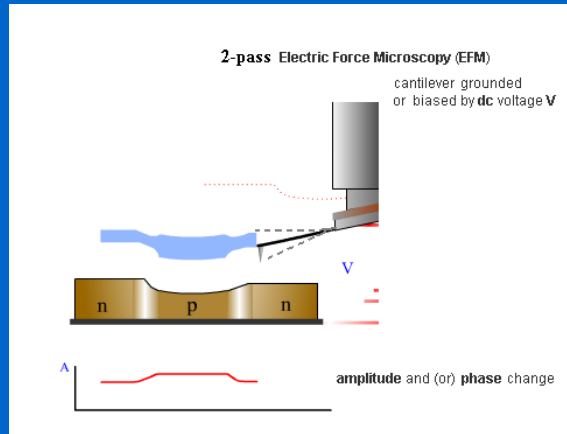
Mikroskopie magnetických sil (MFM)



Stopa mgt. záznamu HD

zdroj: Veeco

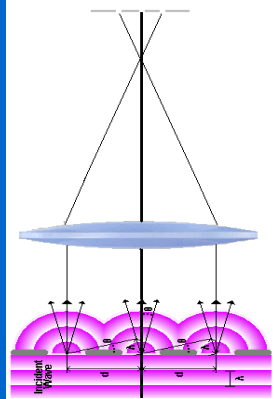
Mikroskopie elektrických sil



NT MDT

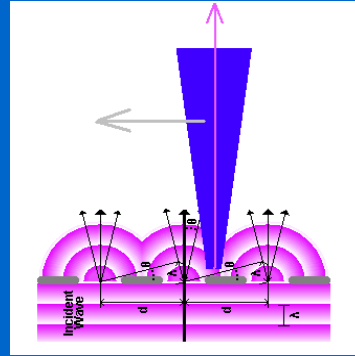
Mikroskopie (a spektroskopie) blízkeho pole SNOM (NSOM)

Mikroskopie vzdáleného pole



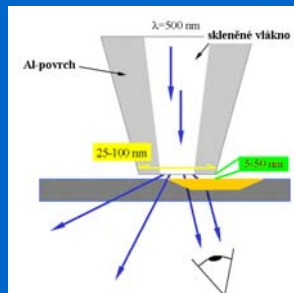
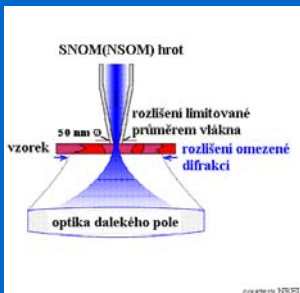
Rozlišení \Rightarrow Rayleighovo kritérium ($D_S \geq r$), λ , index lomu, vstupní úhel, difrakční limit (Abbe)

Mikroskopie blízkého pole

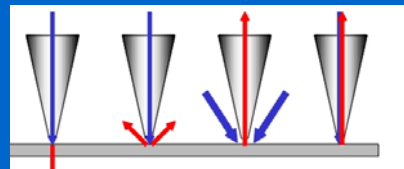


konstrukce obrazu bod po bodu
Rozlišení \Rightarrow apertura sondy, vzdálenost od povrchu vzorku

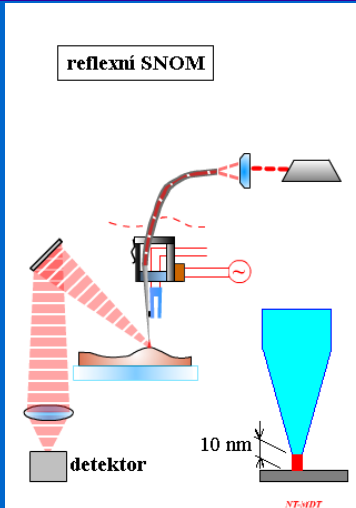
Mikroskopie a spektroskopie blízkého pole SNOM (NSOM)



konstrukce obrazu z fragmentu vlnplochy obchází Abbeho difrakční limit: $d \sim \lambda/n_A$

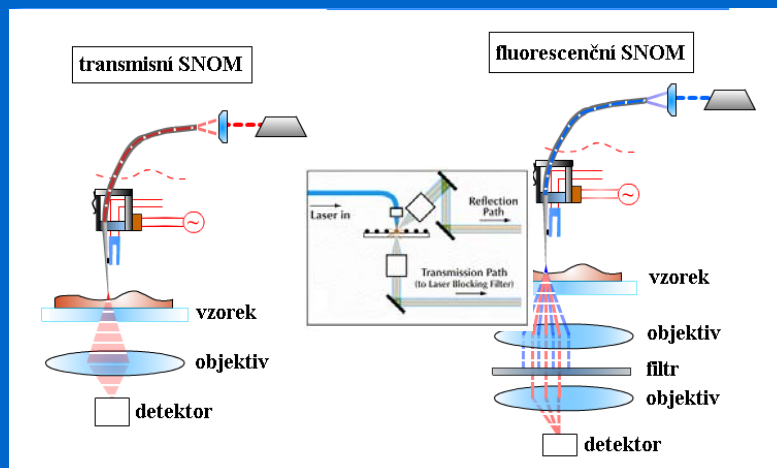


Reflexní SNOM



NT MDT

Transmisní a fluorescenční SNOM



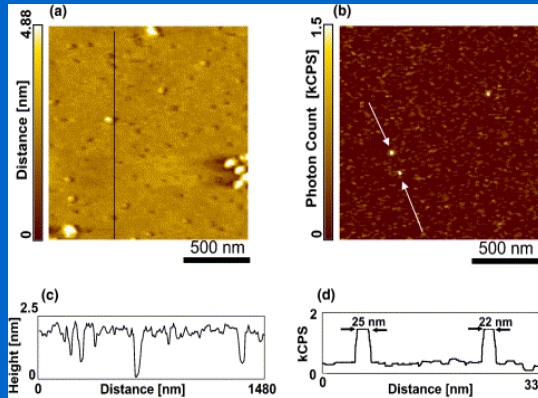
NT MDT

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

Tip Enhanced Raman Spectroscopy (Microscopy)

Tip Enhanced Raman Spectroscopy (Microscopy)

Ramanova spektroskopie s nanometrovým prostorovým rozlišením

Podmínky: povrchová plasmonová rezonance ve viditelné oblasti světla (Cu, Ag, Au...)

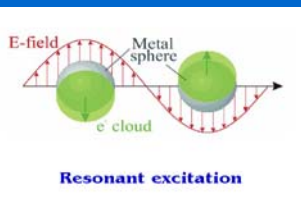
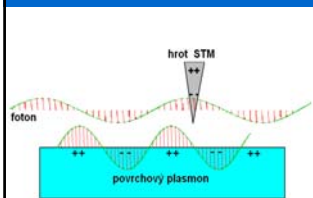
Resonanční Raman: vibrační módy molekuly jsou vzbužovány přímo elmg. polem dopadající vlny

Povrchově zesílený Raman (SERS): vibrační módy molekuly jsou buzeny polem zesíleným rezonancí s oscilujícím nábojovým oblakem (plasmon) na povrchu (nanostruktur) kovu. Energie může být předána molekule na povrchu.

Hrotem zesílený Raman (TERS): Plasmonová rezonance se odehrává na povrchu kovového hrotu (anténa, max.intenzita el.pole na hrotu) => hrot funguje jako téměř ideální bodový zdroj světla.

Proces může být laděn (z/do resonance) vkládáním napětí (na hrot STM)

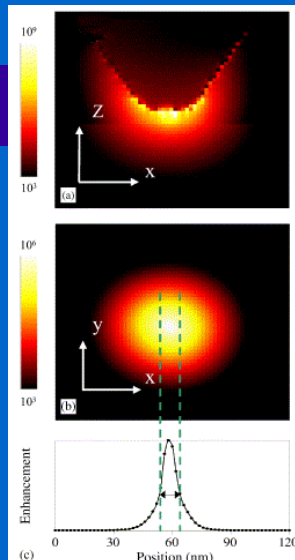
TERS



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](#)

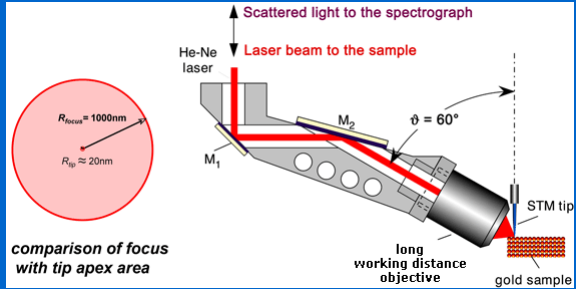
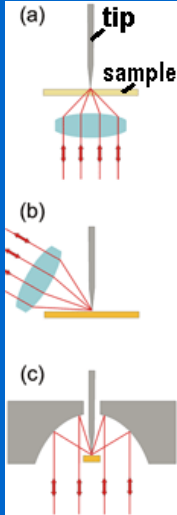
S. Kuwata: Near Field Optics and Surface Plasmon Polariton
Springer Verlag, 2001

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



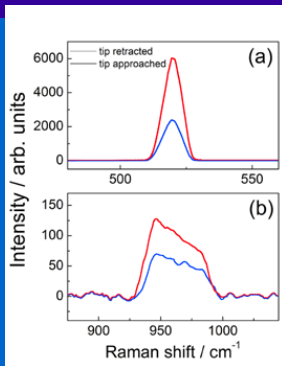
Cross-section of Raman enhancement
(ratio of the Raman intensity to that without a tip present) at resonance,
 $\lambda=541$ nm, tip-sample separation $d=4$ nm, logarithmic scale

TERS instrumentace

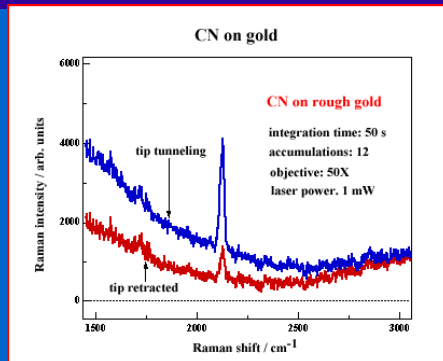


Zdroj: He-Ne laser (632.8 nm) ~0.3 mW na vzorku

TERS

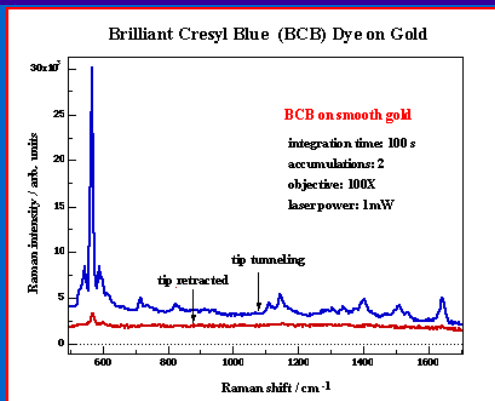


Základní vibrace na Si (a)
1. harmonická (b) He-Ne laser 632.8 nm.



CNT na Au
stretching mode

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](http://www.fritz-haber.de)

TERS

Raman – vibrační spektroskopie: fotony UV-Vis-NIR => práce *in situ*

Bez povrchového/hrotového zesílení – nízký výtěžek

Výhoda TERS/SERS: zesílení $> 10^7/10^{10}$ (monovrstva pyridinu na Ag ponořeném v Py poskytuje řádově intenzivnější (SERS Raman) signál, než pyridin v roztoku před elektrodou)

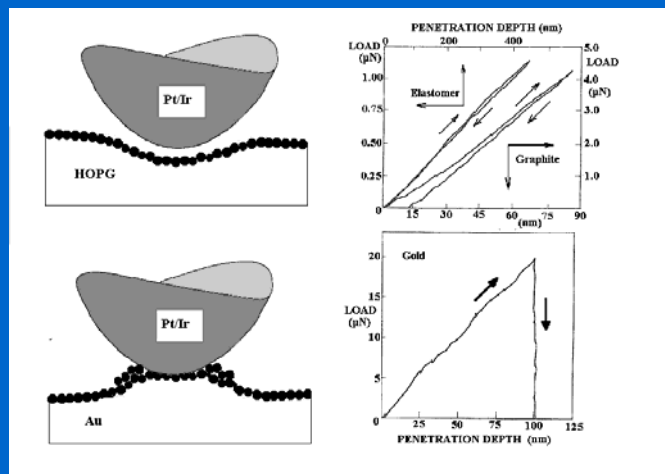
Nevýhoda SERS: pouze „Hot-Spots“ signál (není reprezentativní vzhledem k povrchu)

Výhoda TERS: mobilní „hot spot“ – reprezentativní signál z celého povrchu

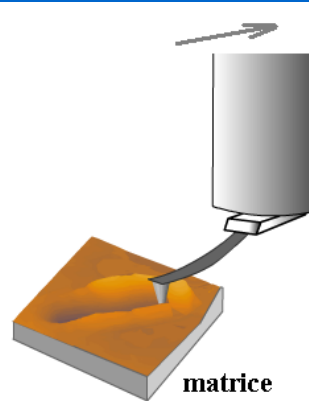
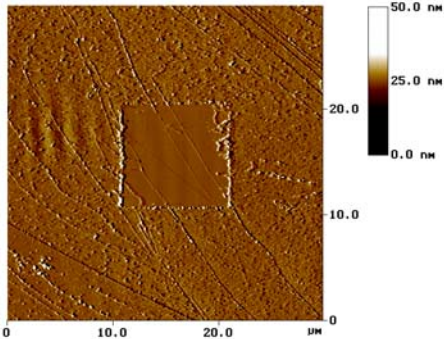
Nevýhoda TERS: je ve vývojovém stadiu, neúplně definované podmínky

Interakce sondy a vzorku - SPM lithografie

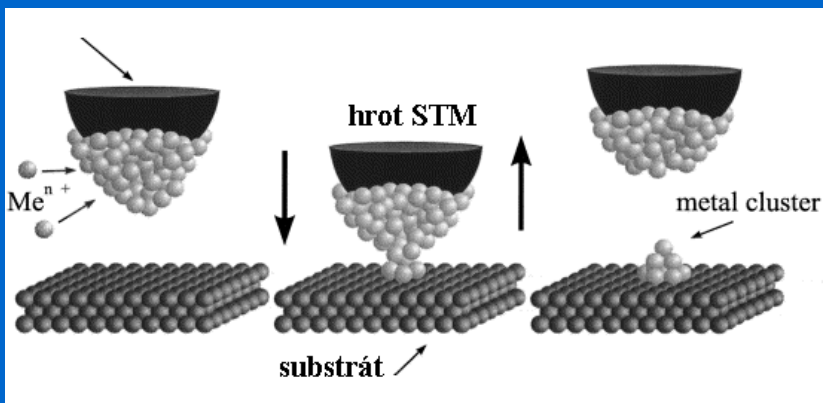
Interakce sondy a vzorku



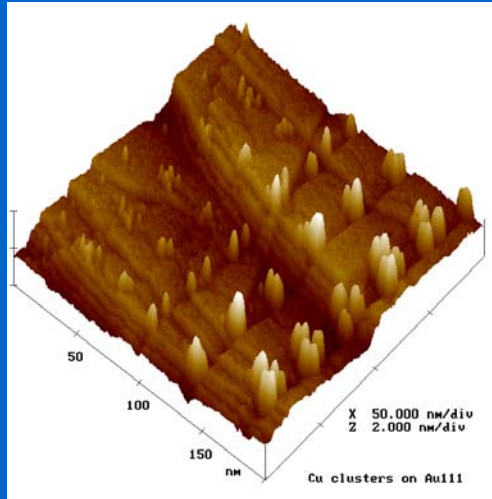
AFM (nano)lithografie



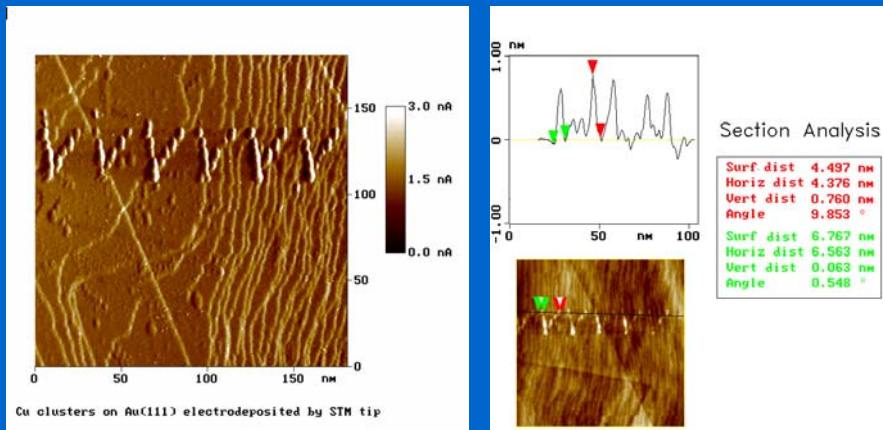
Nanostrukтуры vytvářené hrotem (EC)STM



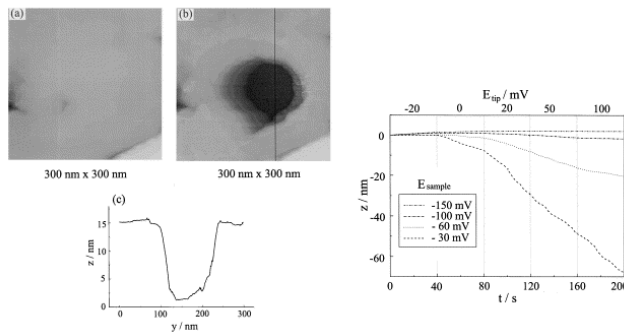
Cu nanočástice vytvořené hrotem EC STM



Cu nanočástice vytvořené hrotem STM

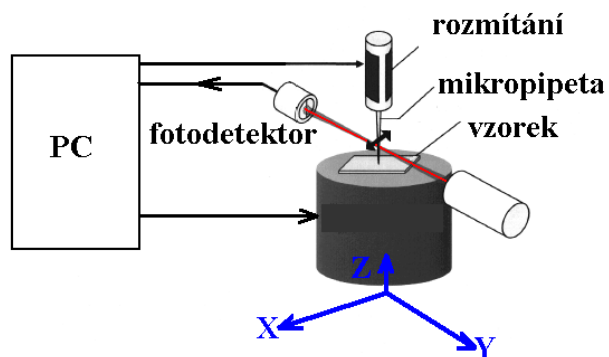


Hrotem indukované rozpouštění

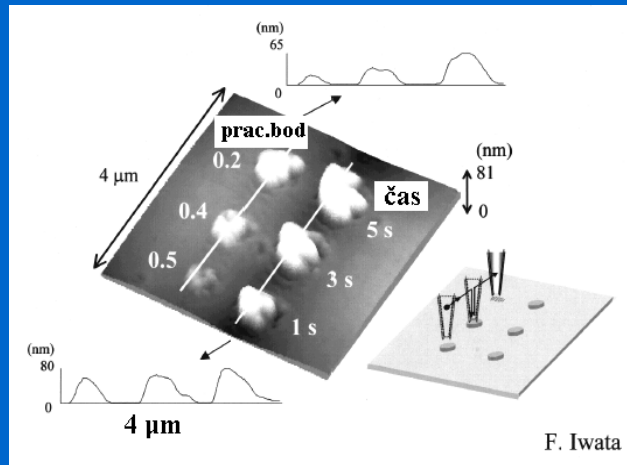


Z. X. Xie, D. M. Kolb: J.Electroanal.Chem. 481 (2000), 177.

Mikroskop rastrovací mikropipetou

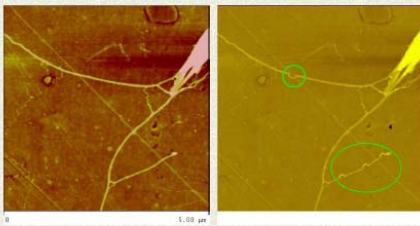


Nanolithografie SPM s rastrovací μ -pipetou

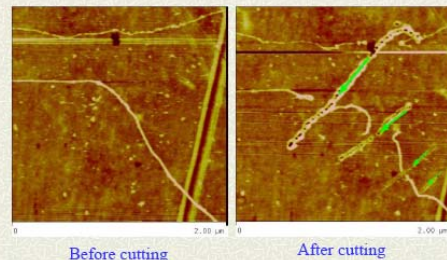


Manipulace s DNA

DNA Manipulation: Pushing



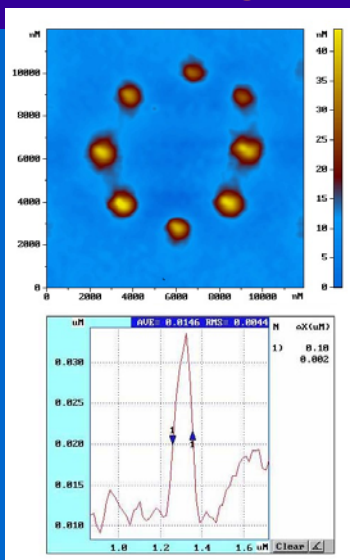
DNA Manipulation: Cutting



Ning Xi

Department of Electrical and Computer Engineering
Michigan State University

SNOM lithografie



Zdroj: Veeco

Laboratoř mikroskopie rastrovací sondou

Ústav fyzikální chemie J. Heyrovského AVČR v.v.i.

Dolejškova 3, Praha 8



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



