



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

Mikroskopie rastrovací sondou

SPM UFCH-JH

Pavel Janda

Laboratoř mikroskopie rastrovací sondou

Odd. elektrochemických materiálů

<http://www.jh-inst.cas.cz/>

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

pavel.janda@jh-inst.cas.cz

Rozdělení mikroskopických metod podle rozlišení

OPT: optická mikroskopie

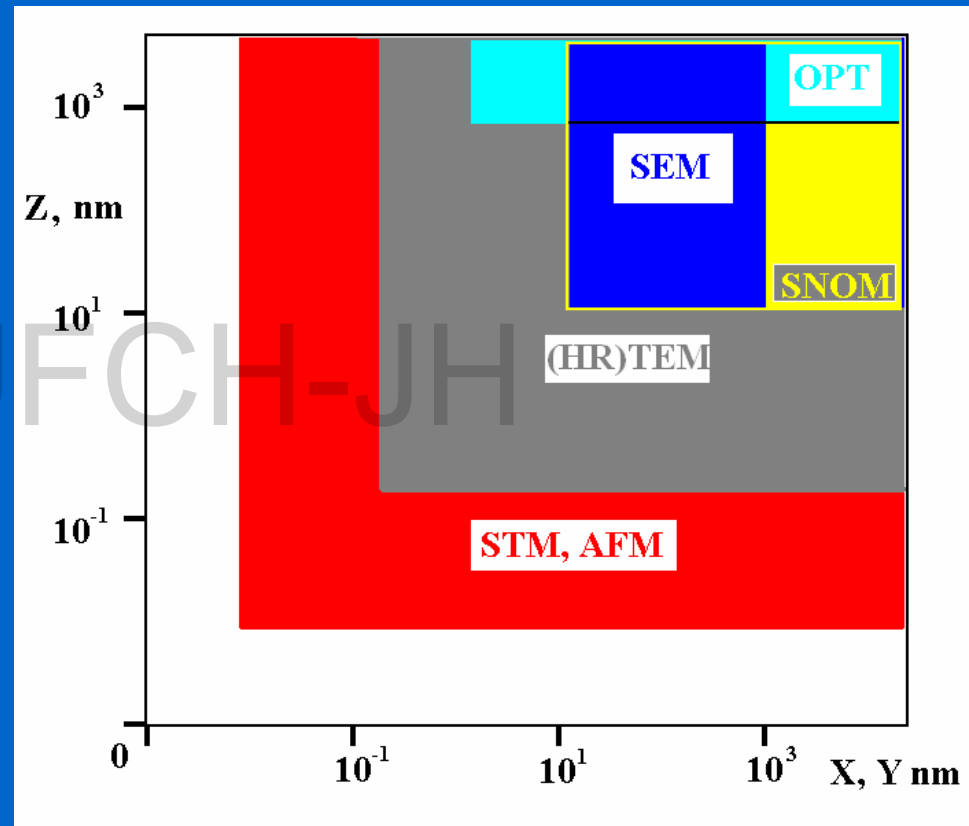
SNOM: mikroskopie blízkého pole

SEM: elektron.rastr.mikroskopie

HRTEM: transmisní
el.mikroskopie

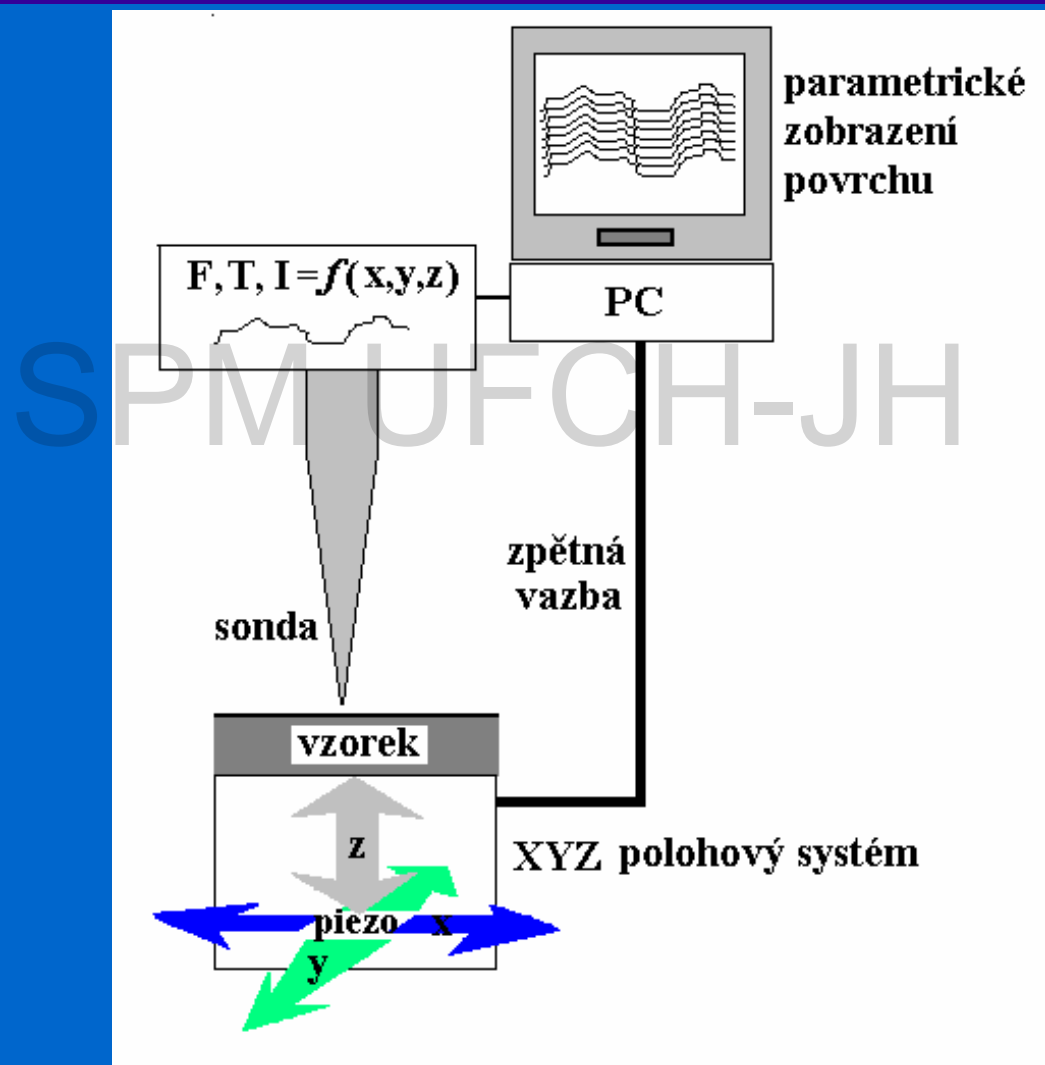
STM, AFM:

Tunelová mikroskopie,
mikroskopie atomárních sil



Mikroskopie rastrovací sondou – uspořádání

Scanning Probe Microscopy



Rozdělení SPM podle druhu přenášené informace

Přenos náboje

Elektrony - tunelová mikroskopie **STM**

Ionty - elektrochemická mikroskopie **ECM**

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)

Přenos elektromagnetického záření

-IČ - Termální mikroskopie **ThM**

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

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

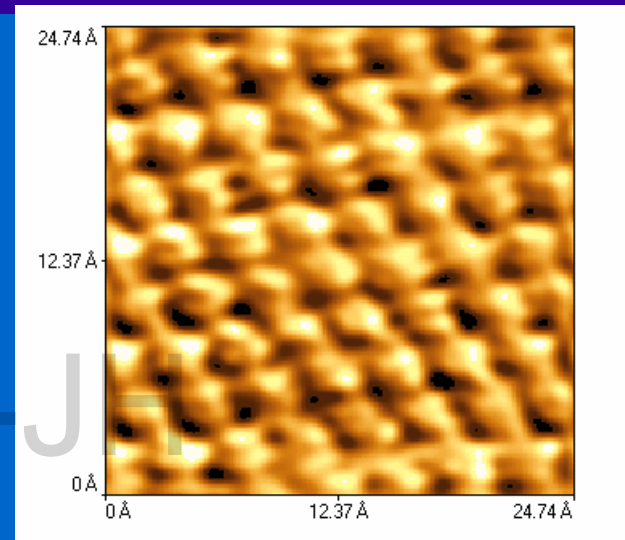
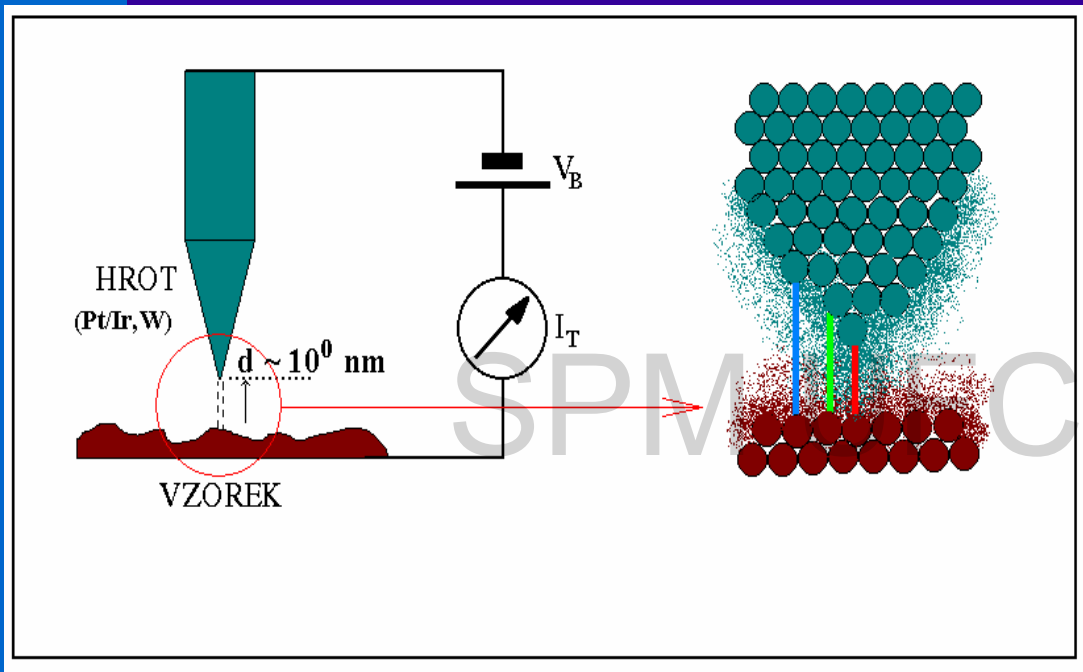
-
-
-

Tunelová mikroskopie a spektroskopie

Scanning Tunneling Microscopy,
Scanning Tunneling Spectroscopy

Tunelová mikroskopie

Binnig, Rohrer, IBM, 1981, Nobelova cena 1986



Au(111)

Aproximace tunelového proudu

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

$\hbar = h/2\pi$, $f_{mTS}(V_B)$...redukovaná Planck.konst.

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

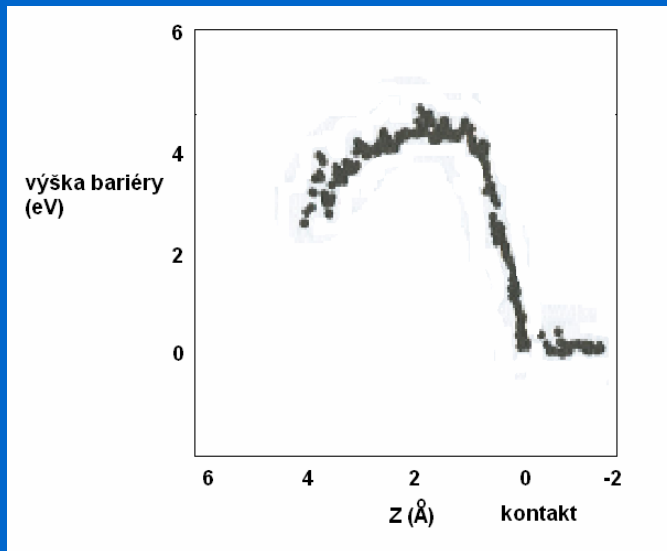
Bariérová (distanční) spektroskopie:

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

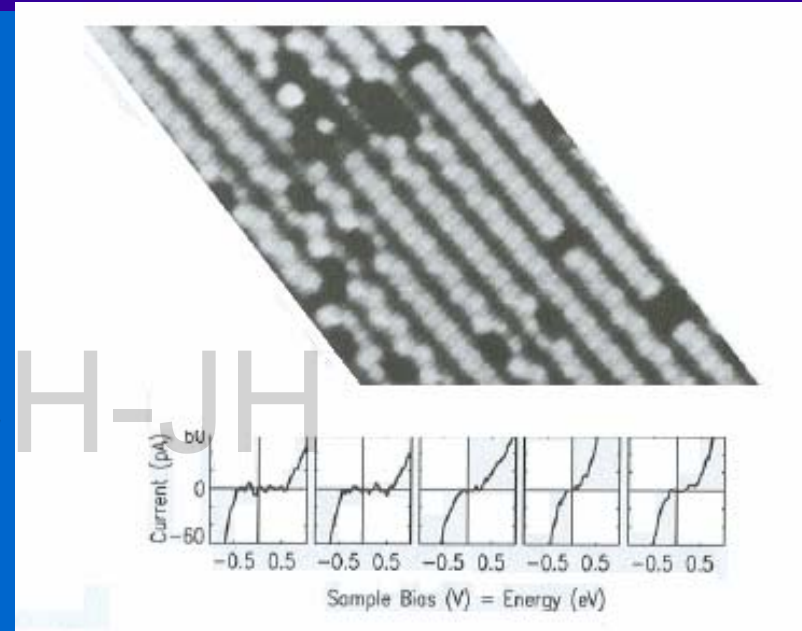
Tunelová spektroskopie

Napět'ová spektroskopie :

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

Provedení: Modulace 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

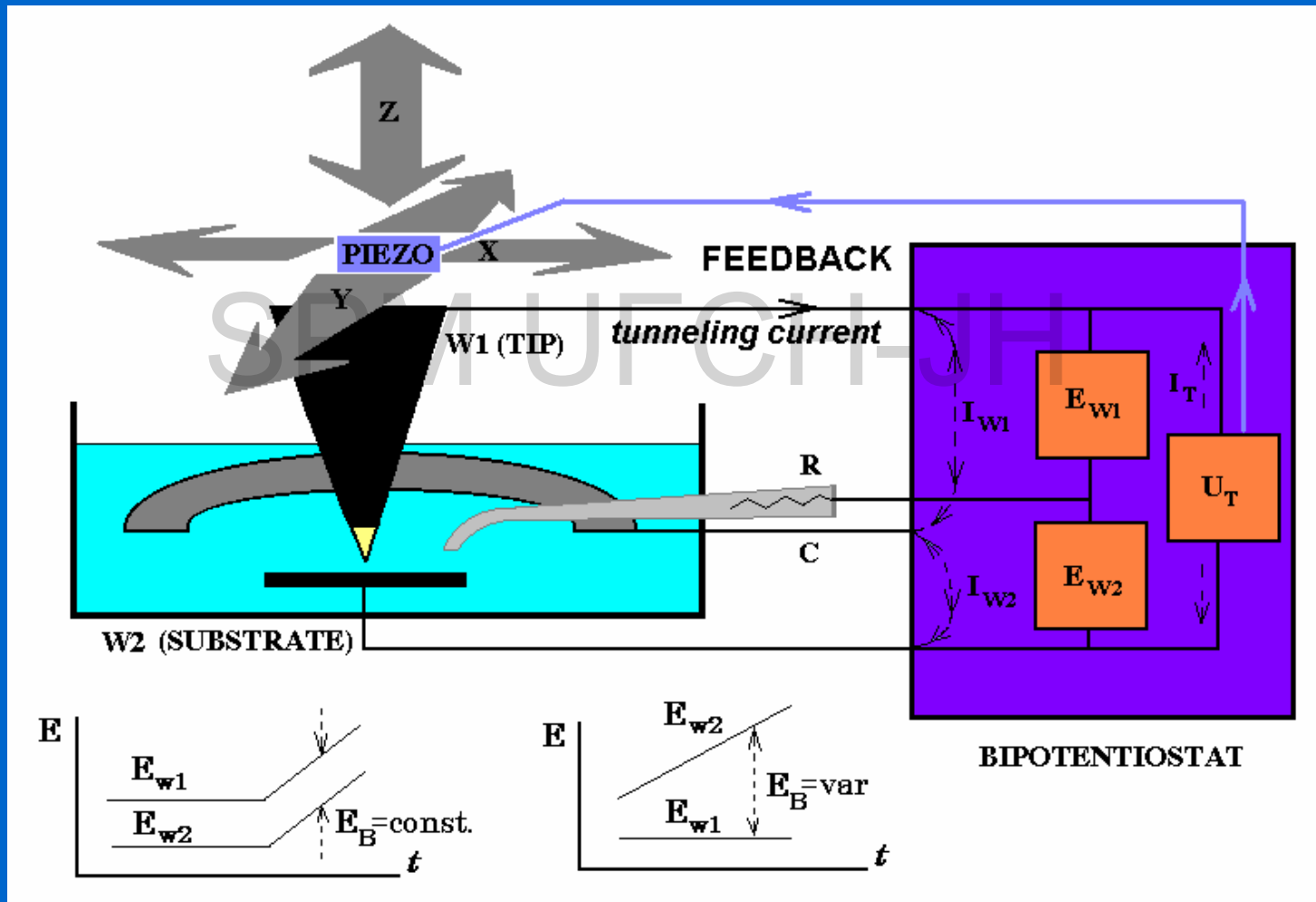
-
-
-

Elektrochemická tunelová mikroskopie EC STM

Electrochemical Scanning Tunneling Microscopy

SPM UFCH-JH

EC STM – uspořádání detekce tunelových proudů

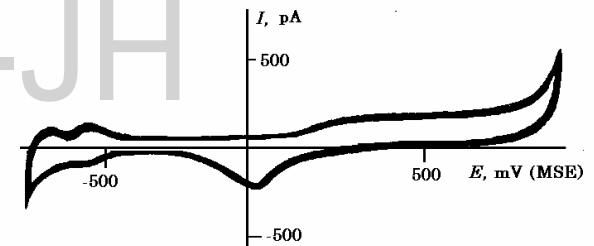
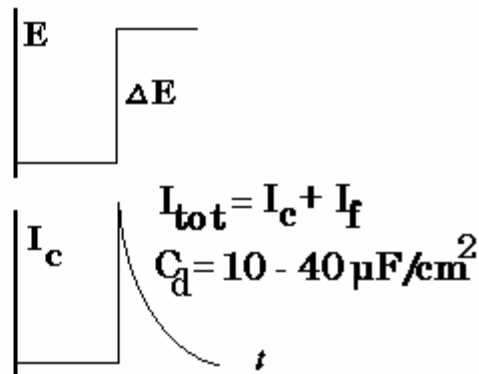
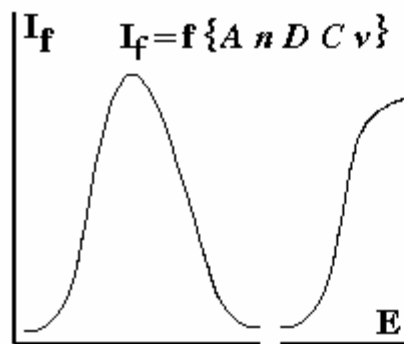
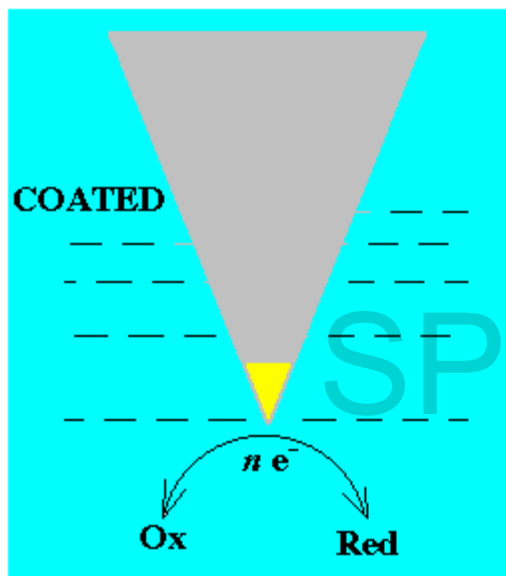


-
-
-

Elektrochemická mikroskopie SECM

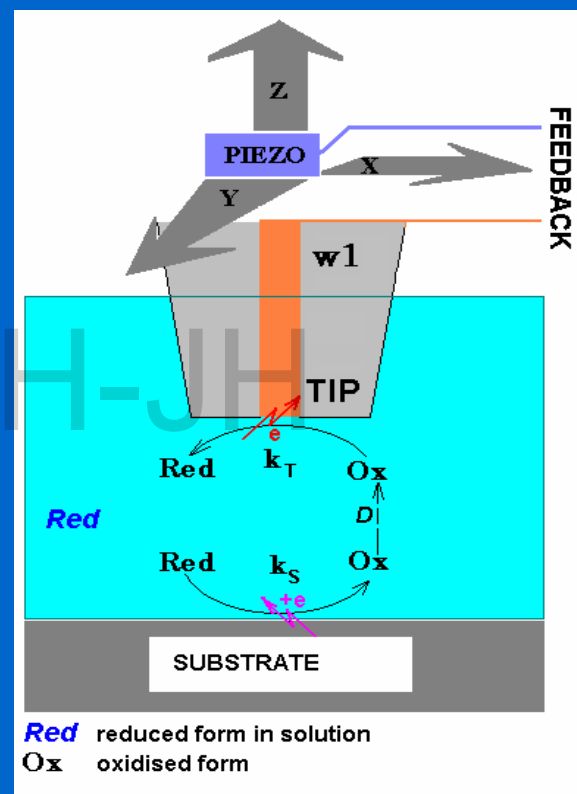
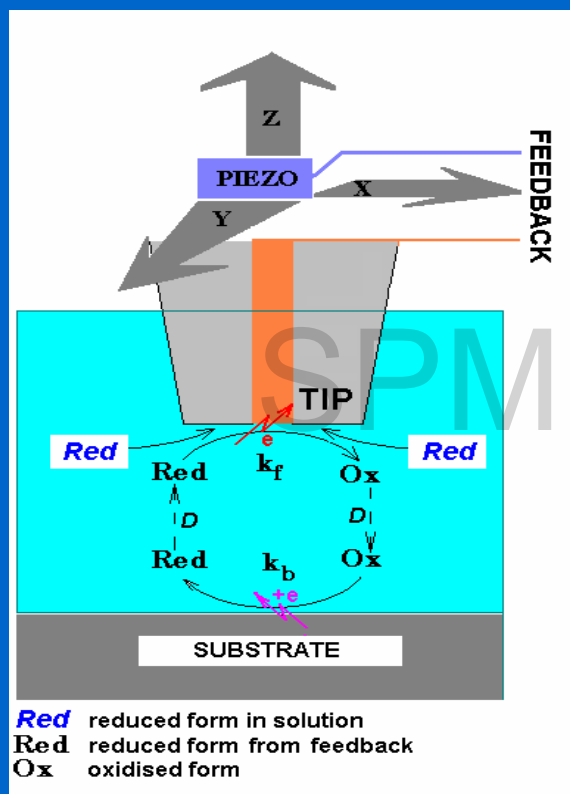
Scanning Electrochemical Microscopy

Sonda SECM - detekce Farad. proudů



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

Režimy SECM - detekce Farad. proudů! zpětnovazebný detekční



Hrot: generuje
 Substrát: zpětná reakce
 Detekce katalytické aktivity substrátu

Substrát: generuje
 Hrot: detekuje

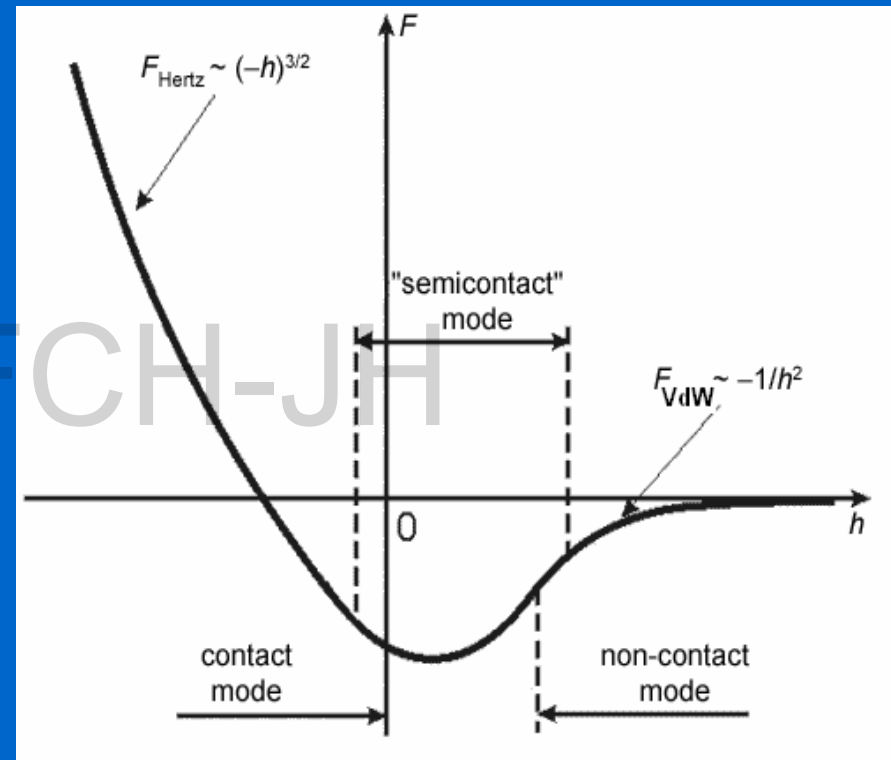
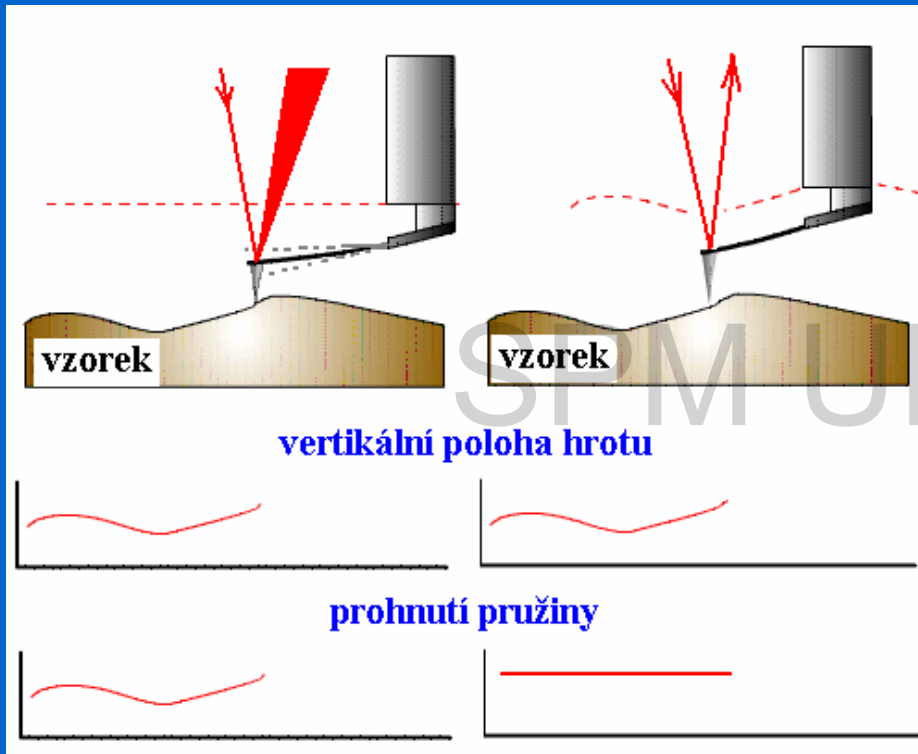
-
-
-

Mikroskopie atomárních sil

Atomic Force Microscopy

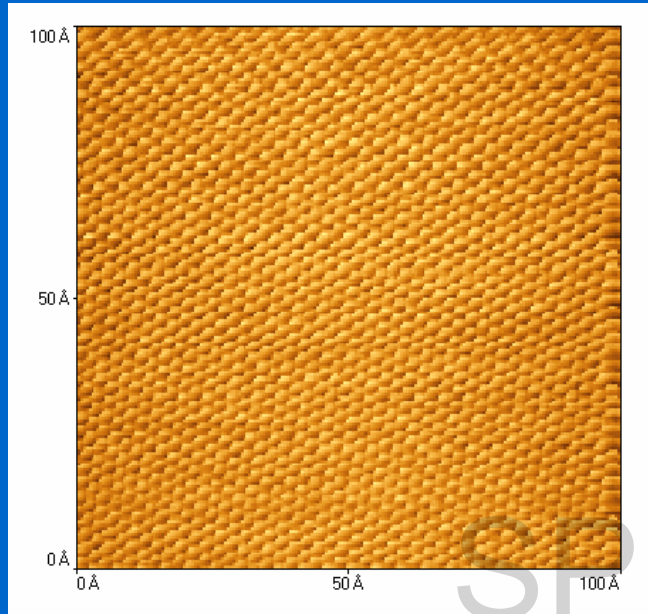
SPM UFCH-JH

AFM

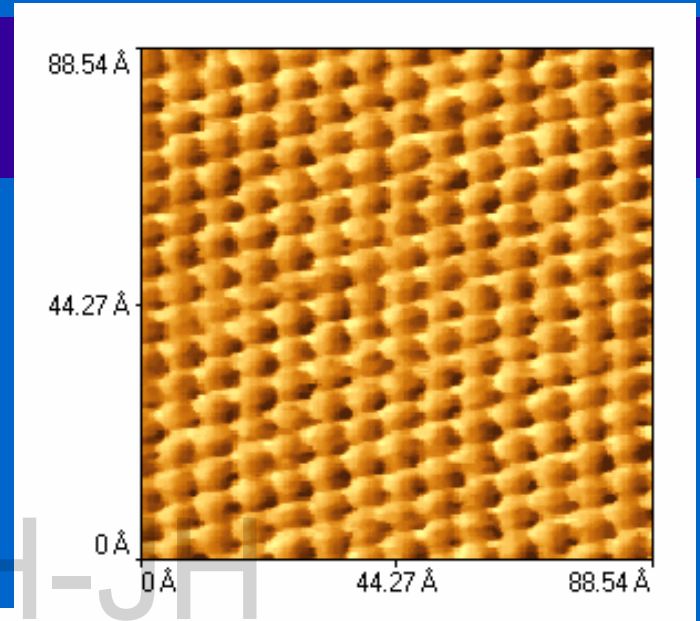


Hooke: $F(\text{repulse}) = -k x$
 $k \dots$ konst. pružiny 0,01-1 N/m

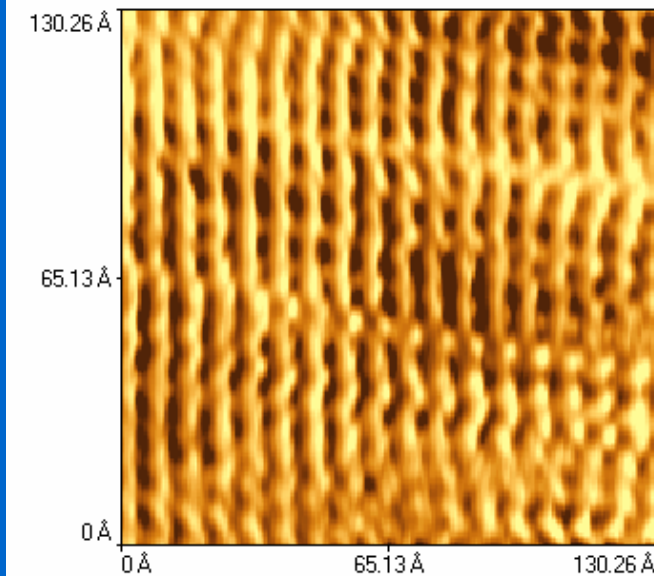
AFM kontaktní režim



grafit



slída



Orientované
molekuly Teflonu

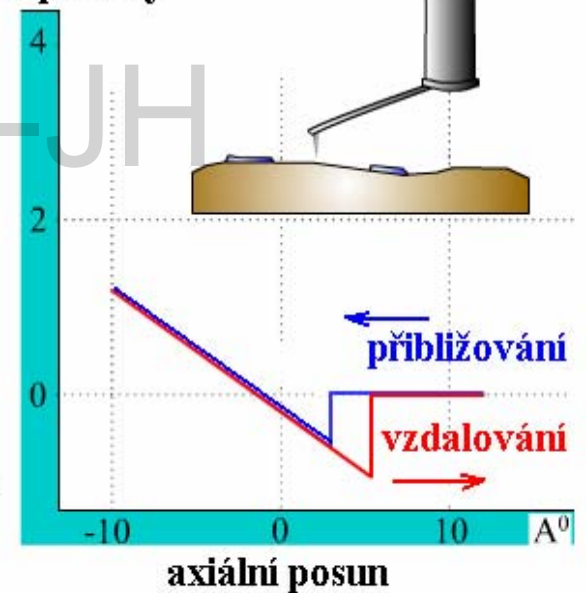
AFM - adhesivní síly

ADHESE

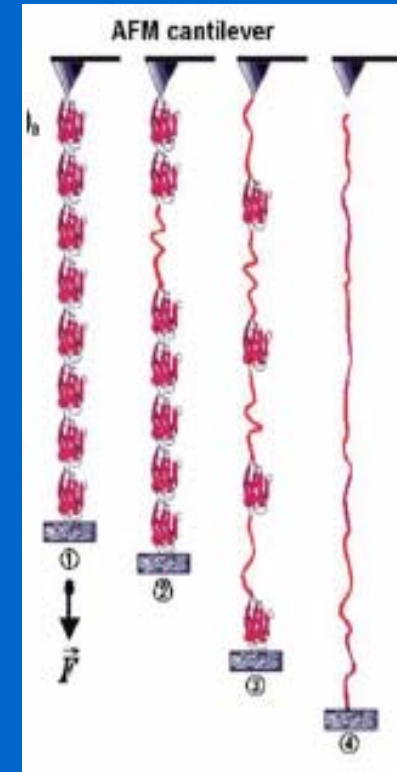
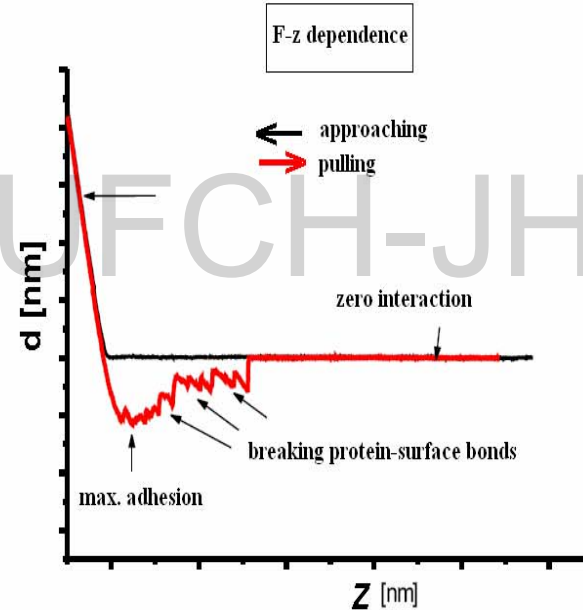
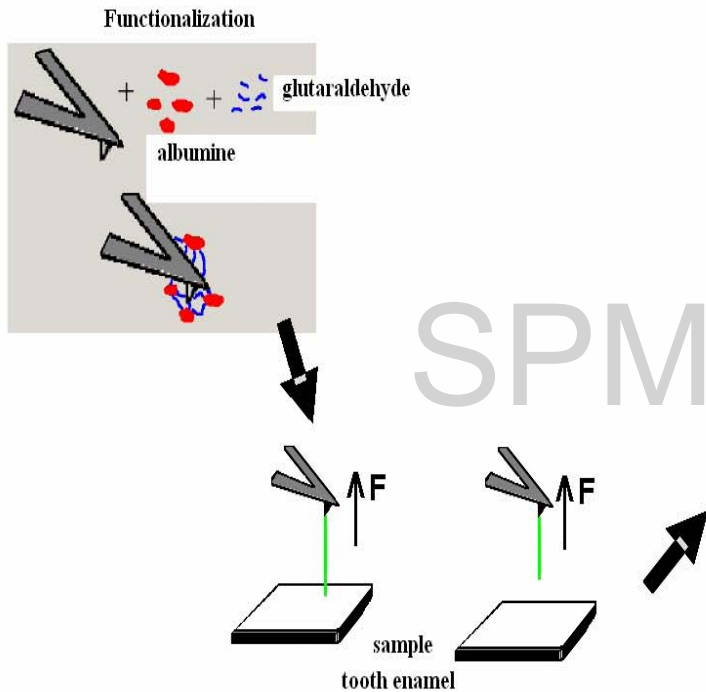
prohnutí pružiny



prohnutí pružiny

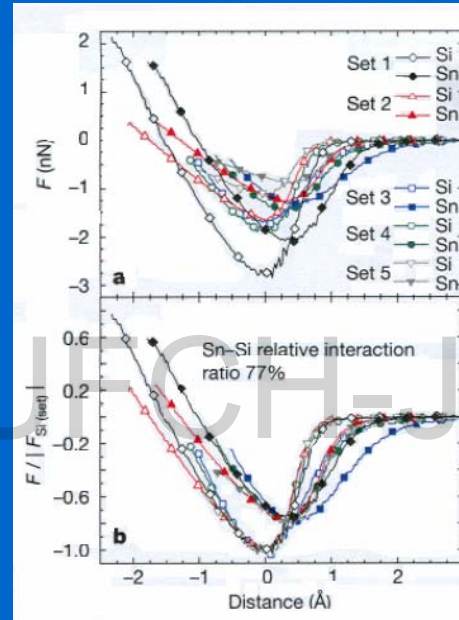
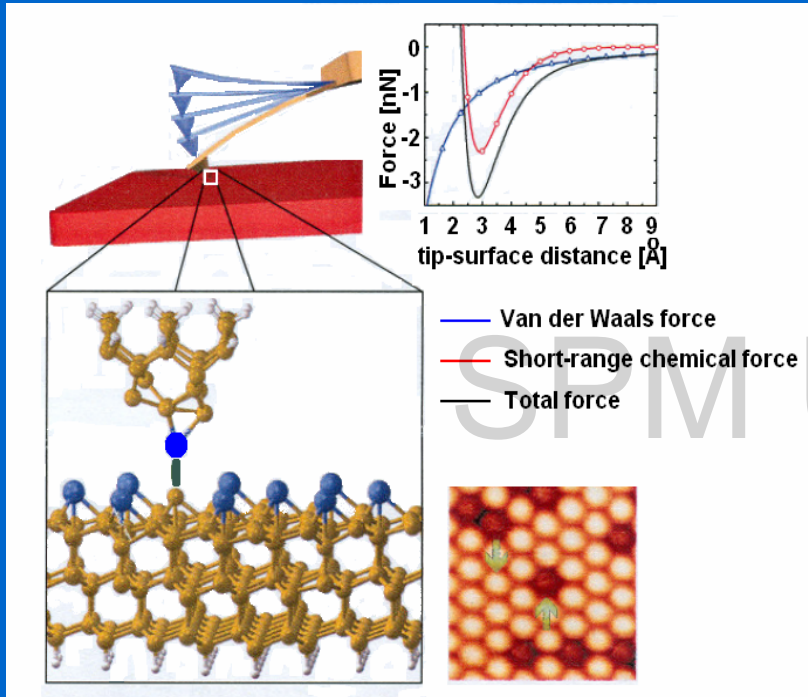


Adsorpce proteinů na zubní sklovině



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



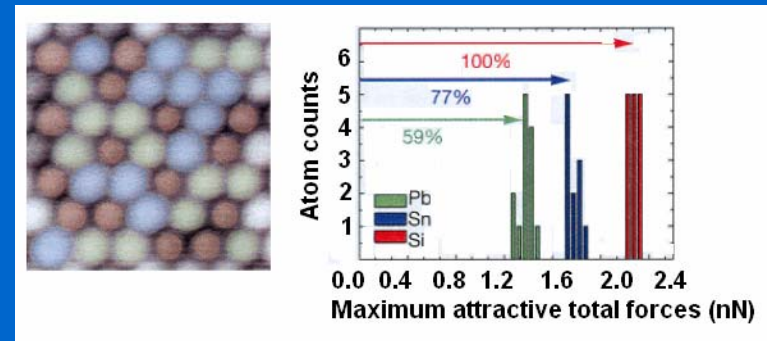
silová křivka
před normalizací

normalizovaná
na maximum interakce
substrát-hrot

Dynamic Force Spectroscopy silová spektroskopie sil blízkého dosahu – chemické interakce

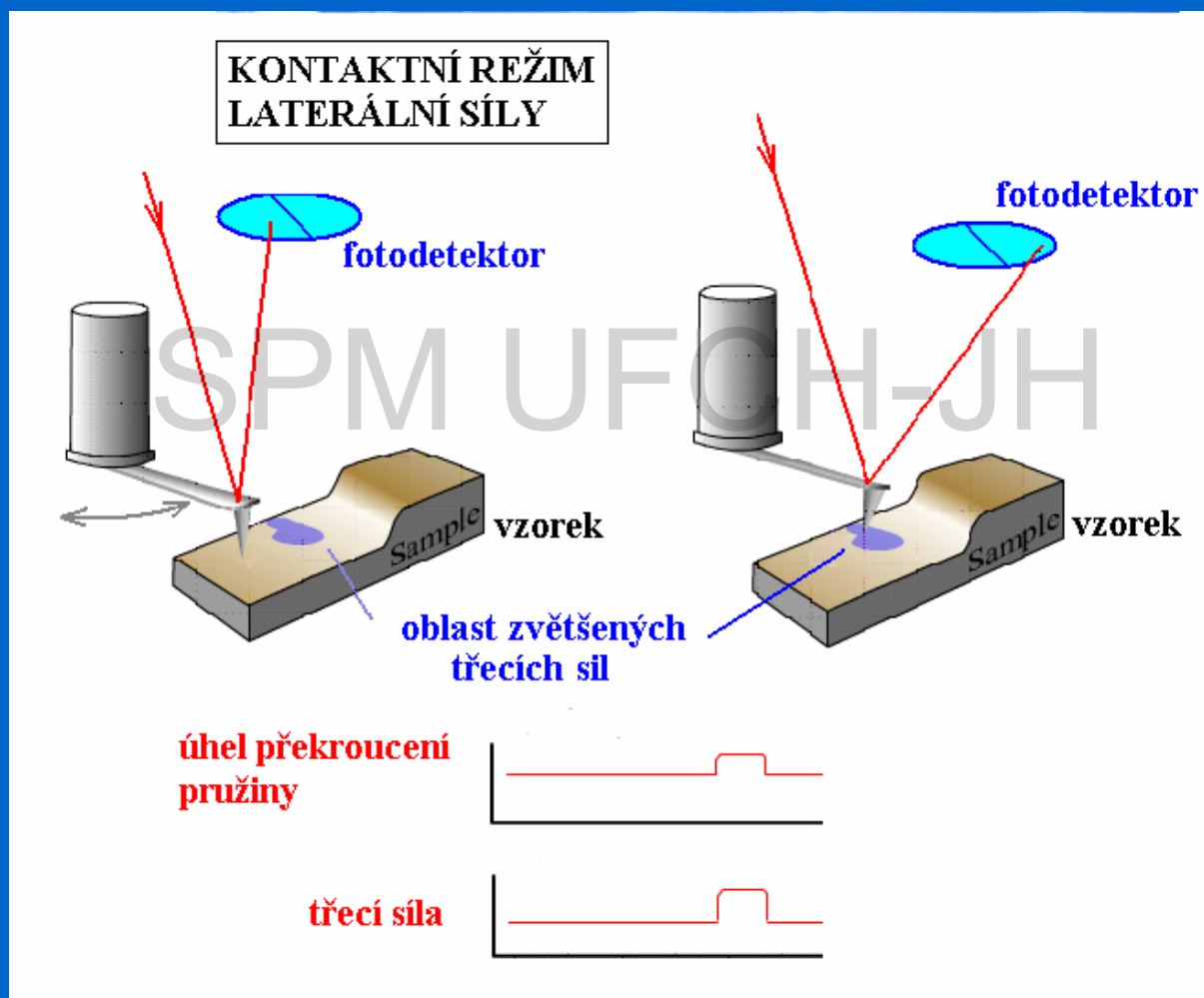
Yoshiaki Sugimoto, Pablo Pou, Masayuki Abe, Pavel Jelinek, Rubén Pérez, Seizo Morita & Óscar Custance:

Nature Letters Vol. 446 March 2007

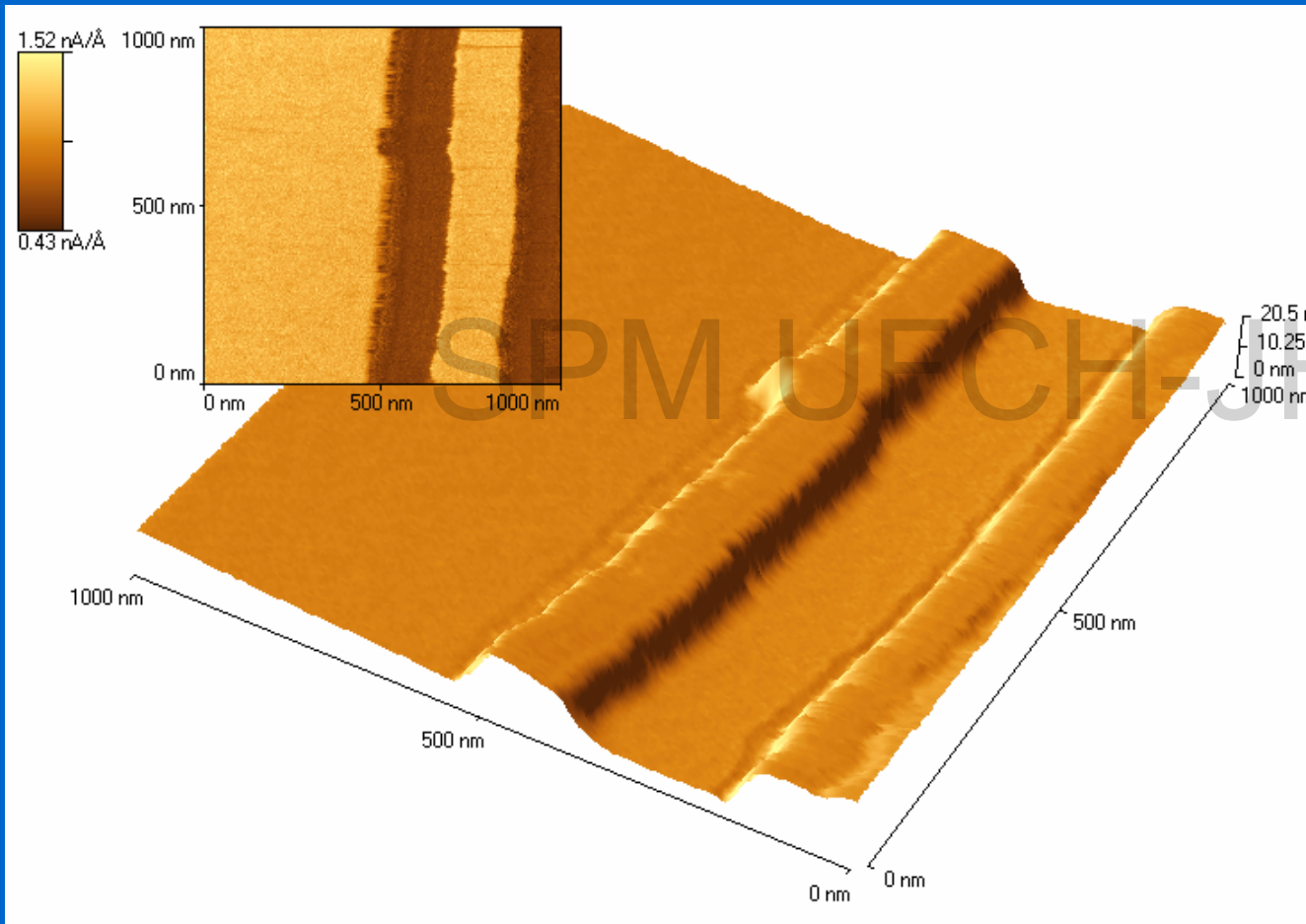


Mikroskopie laterálních sil

Lateral Force Microscopy



Mikroskopie laterálních sil LFM

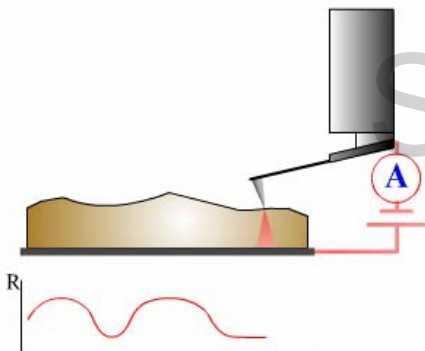


Teflon na skle:
-AFM topografie
-rozložení frikčních sil (vlevo)

Vodivostní AFM

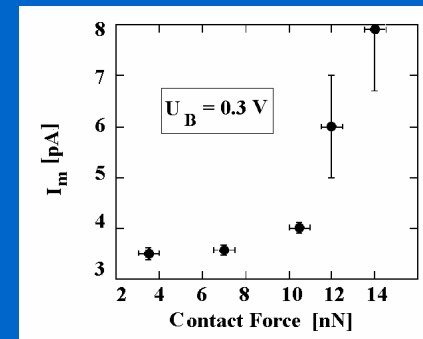
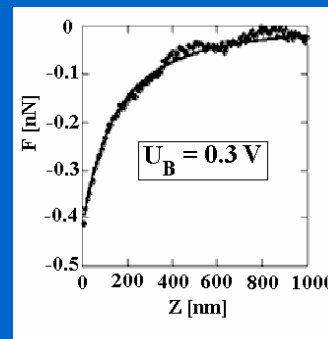
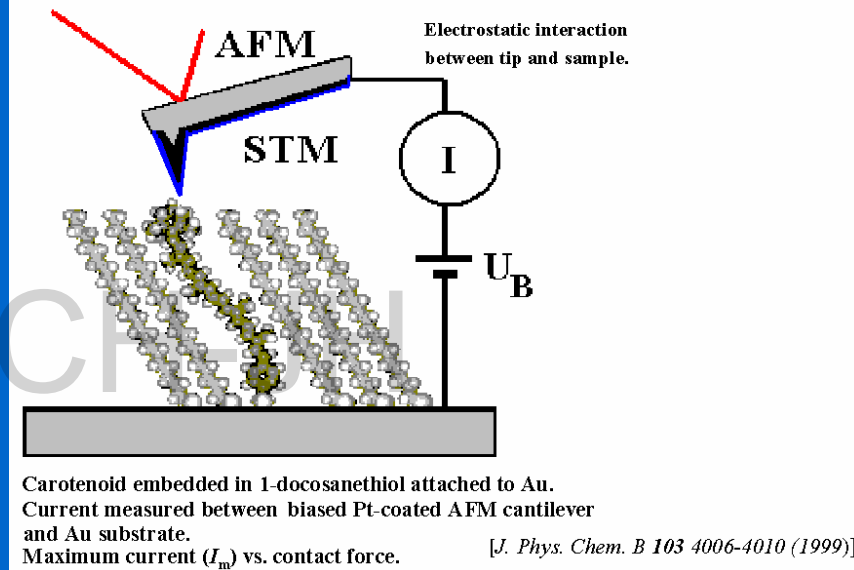
Spreading Resistance imaging

Constant Force mode



conductive tip
(B-doped diamond, n-doped Si)

Copyright © NT-MDT, 2002



AFM semikontaktní režim

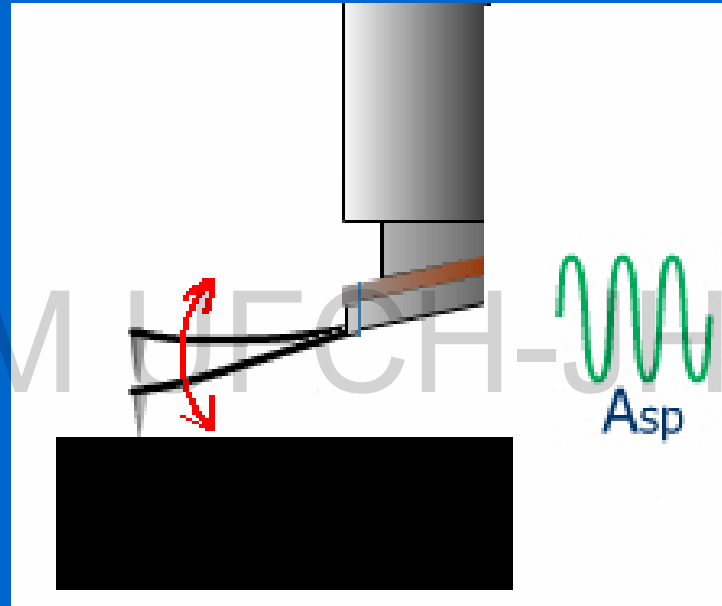
mechanický oscilátor

vstupní parametry:

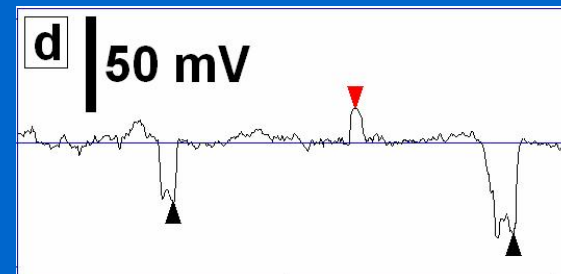
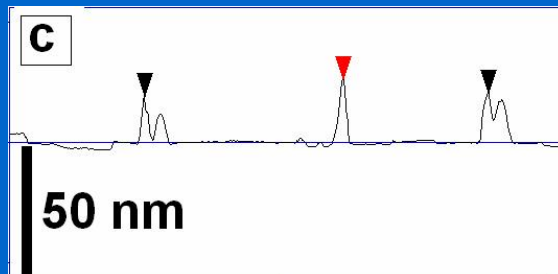
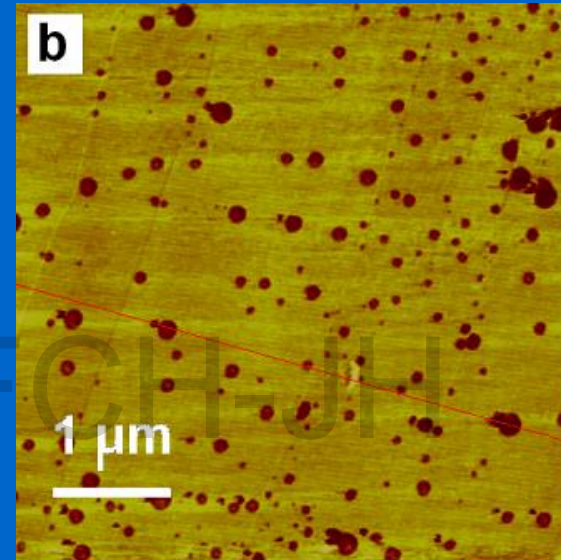
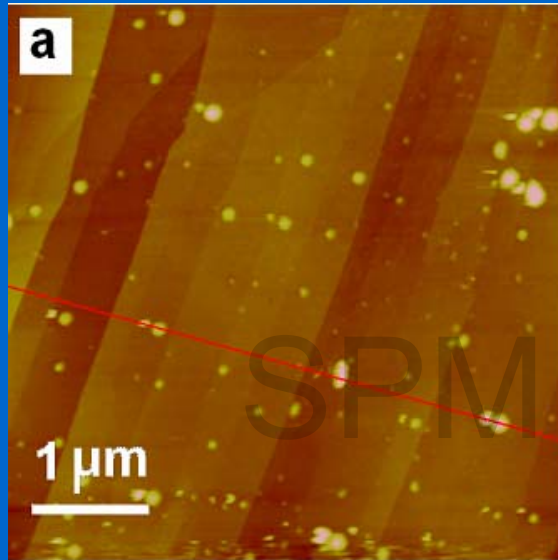
$$f_{\text{rez}} \quad A_{\text{sp}}$$

výstupní parametry

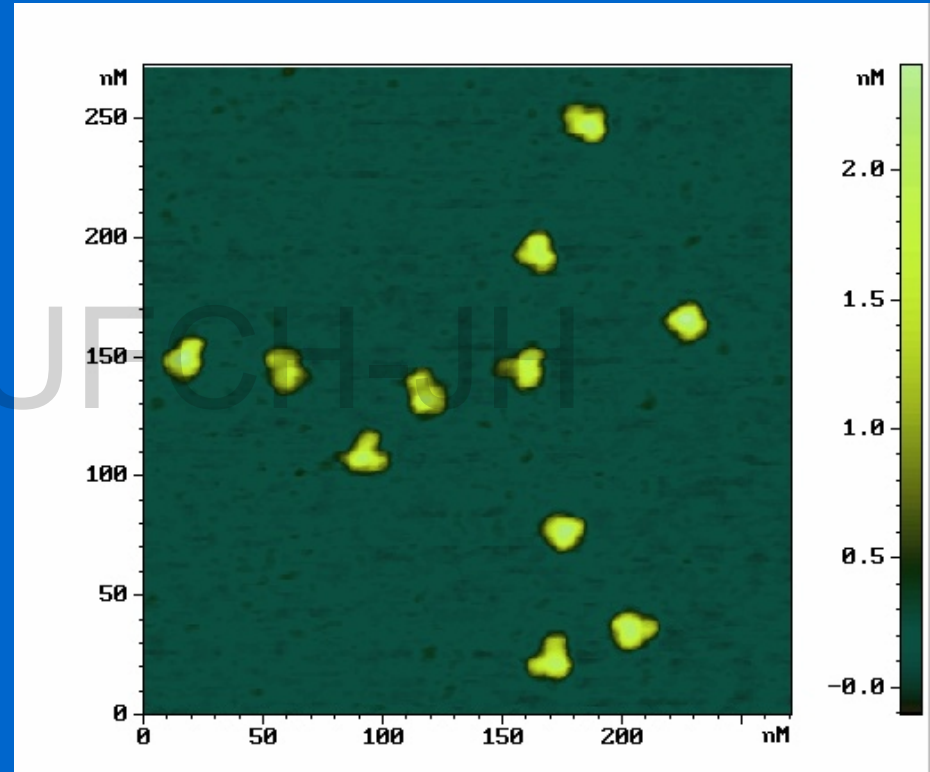
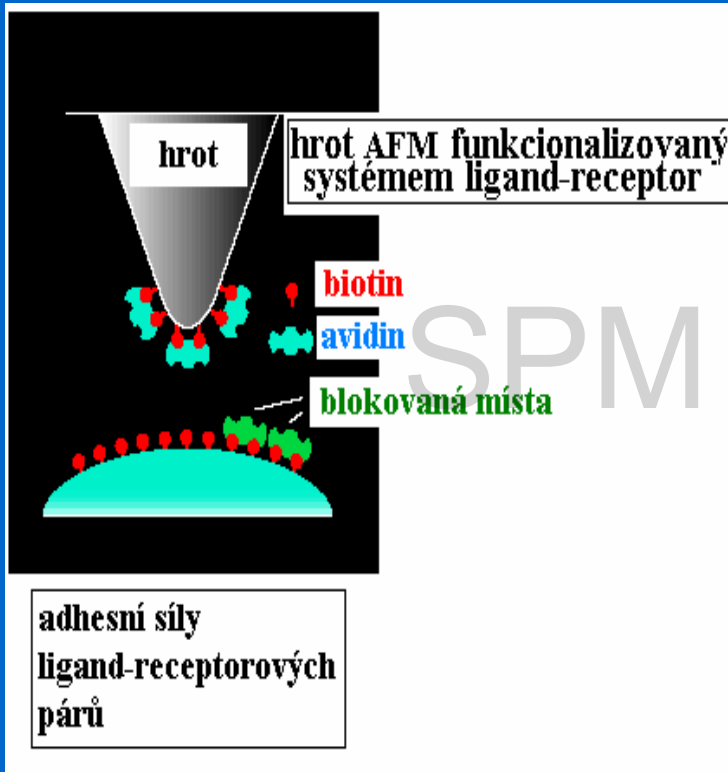
A , Δf , $\Delta\theta$, d (*deflexe*)



AFM – semikontaktní režim: deflexní signál



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]

-
-
-

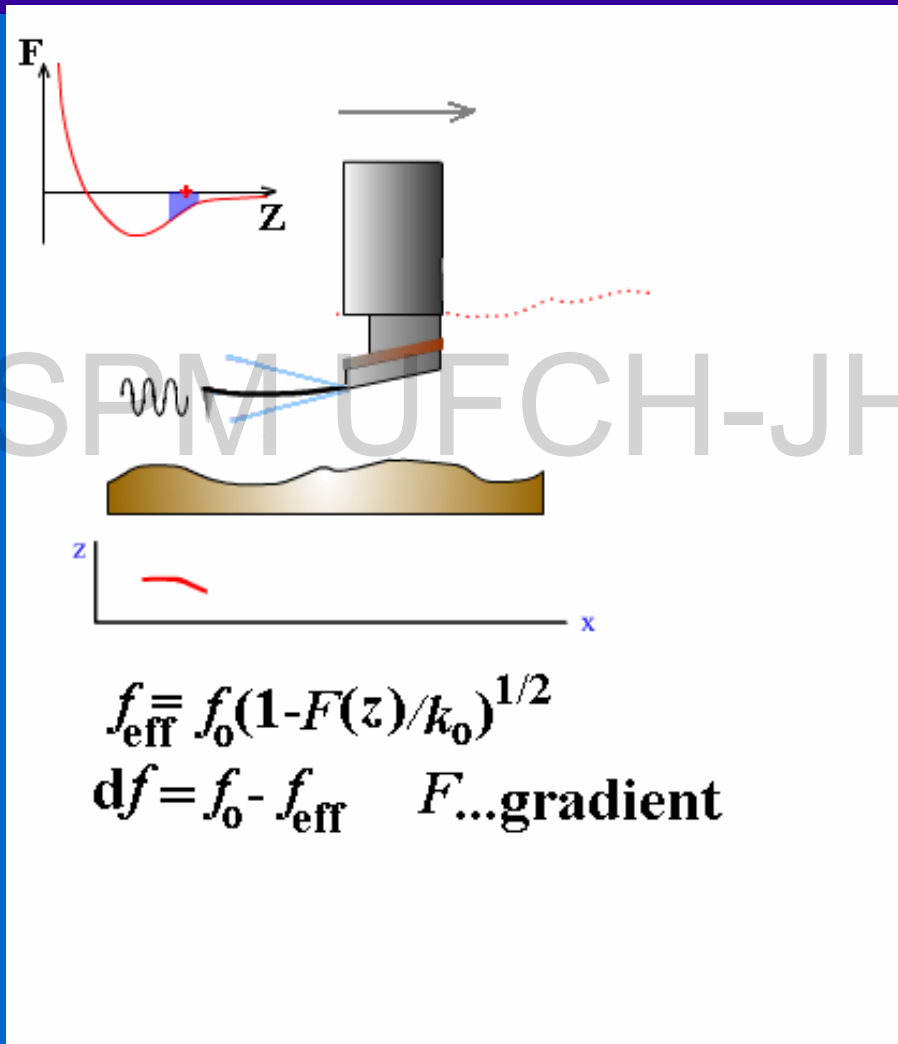


AFM: bezkontaktní režim



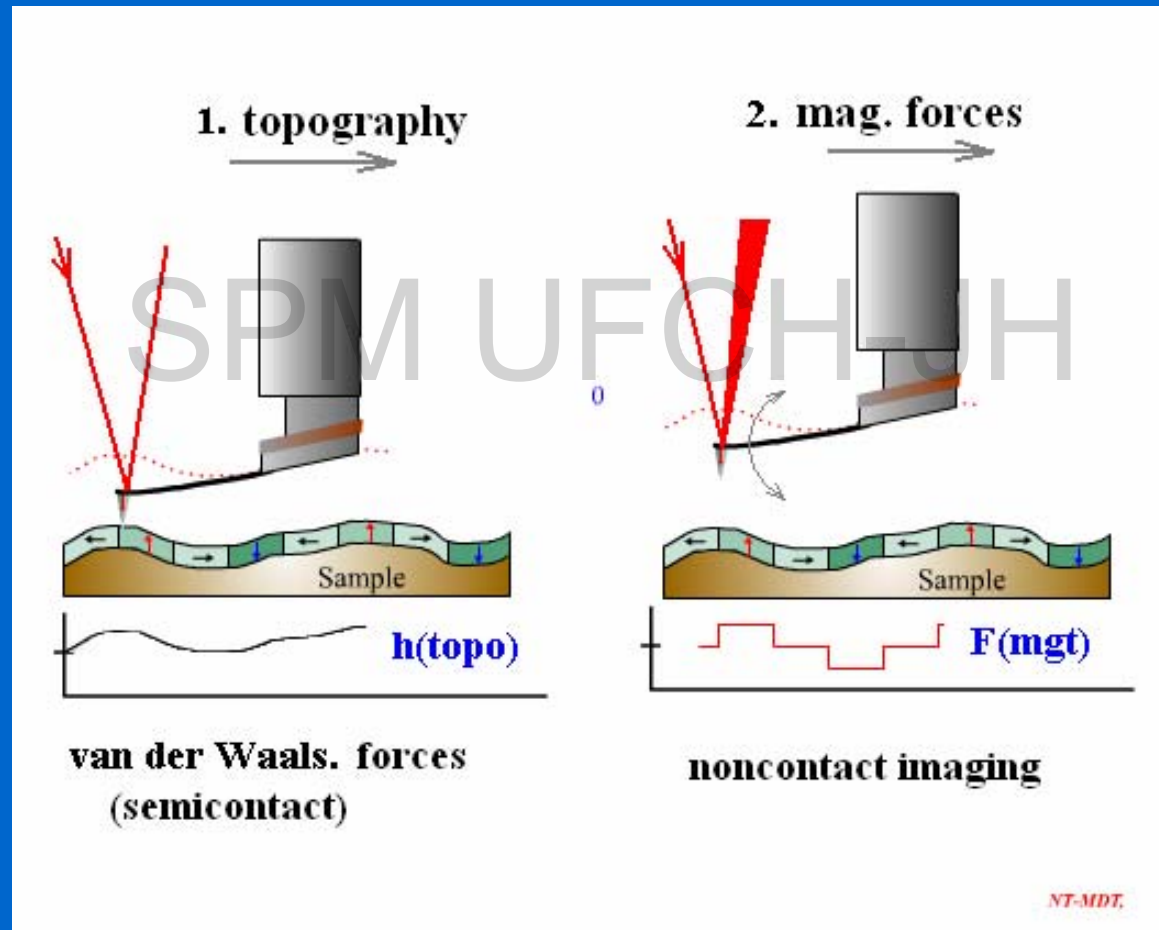
-
-
-
-
-
-
-
-
-

AFM: bezkontaktní režim

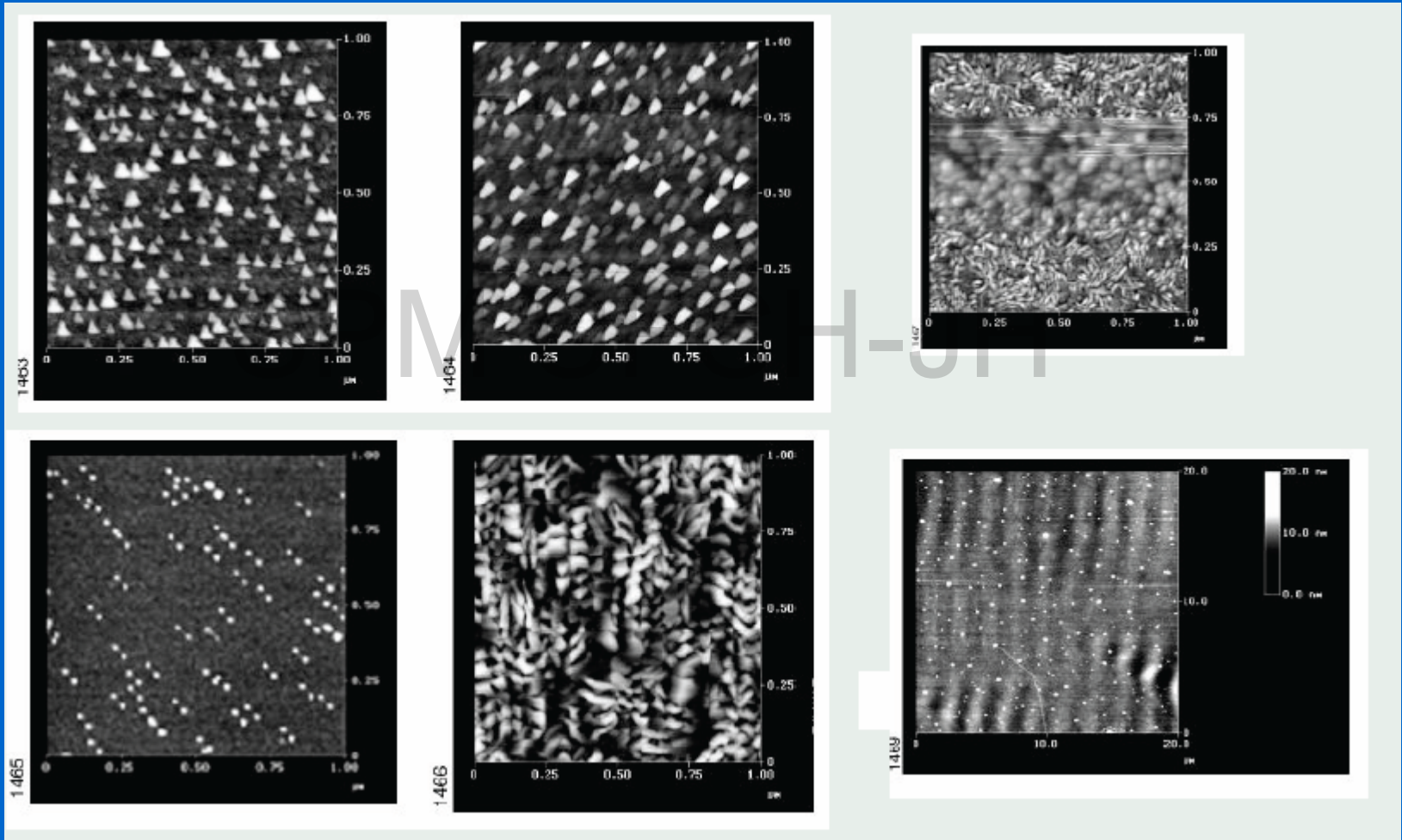


Bezkontaktní AFM: Mikroskopie magnetických sil

Magnetic Force Microscopy



AFM: artefakty



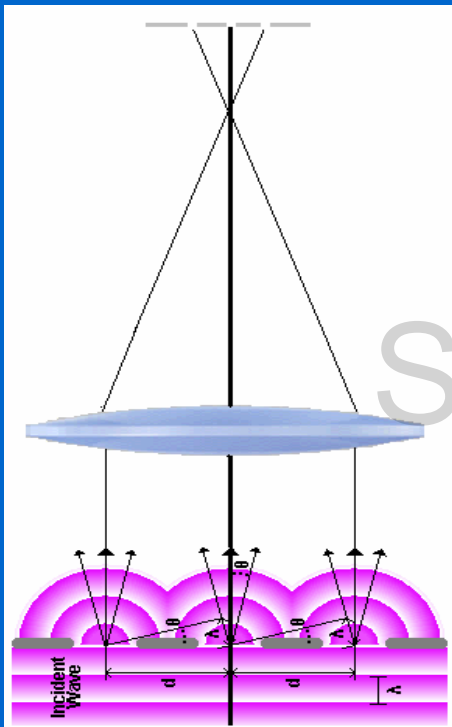
-
-
-

Mikroskopie (a spektroskopie) blízkého pole

Scanning Near-field Optical Microscopy/Spectroscopy
SNOM

Mikroskopie vzdáleného pole

Mikroskopie blízkého pole



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

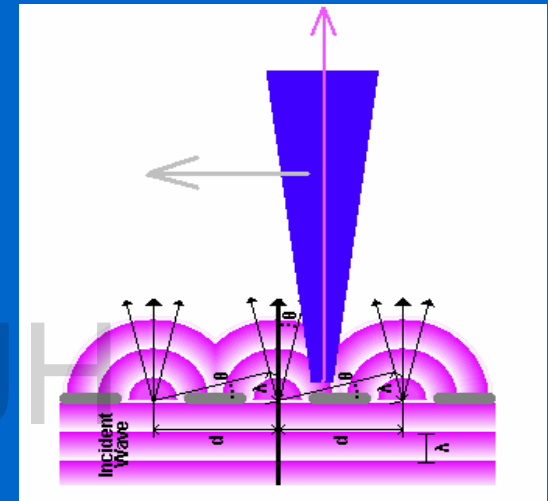
d ... rozlišení (min. vzdálenost)

λ ... vlnová délka světla

θ ... index lomu prostředí

α ... úhel paprsku (k opt. ose)

N_a ... numerická apertura



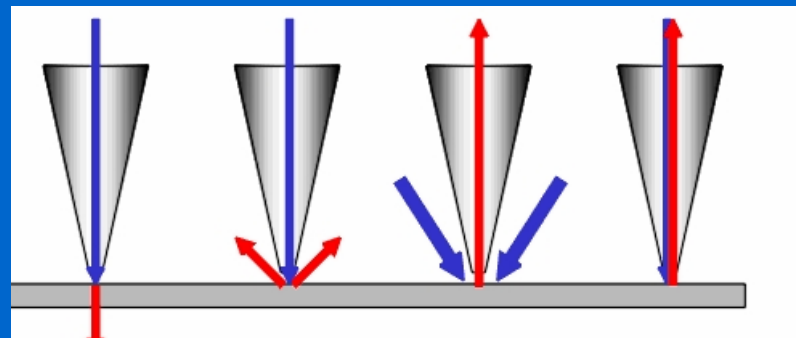
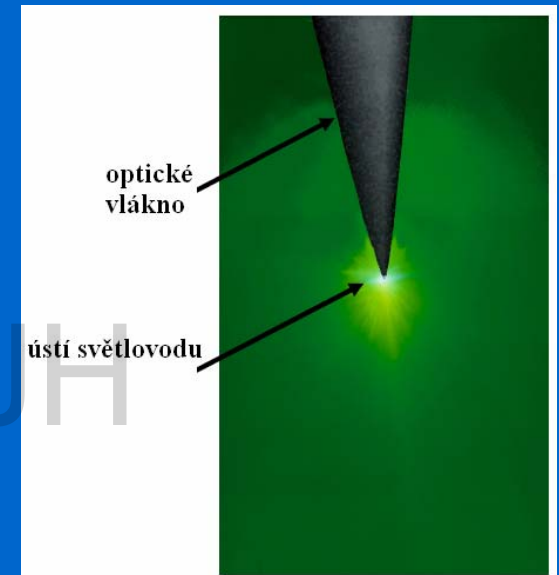
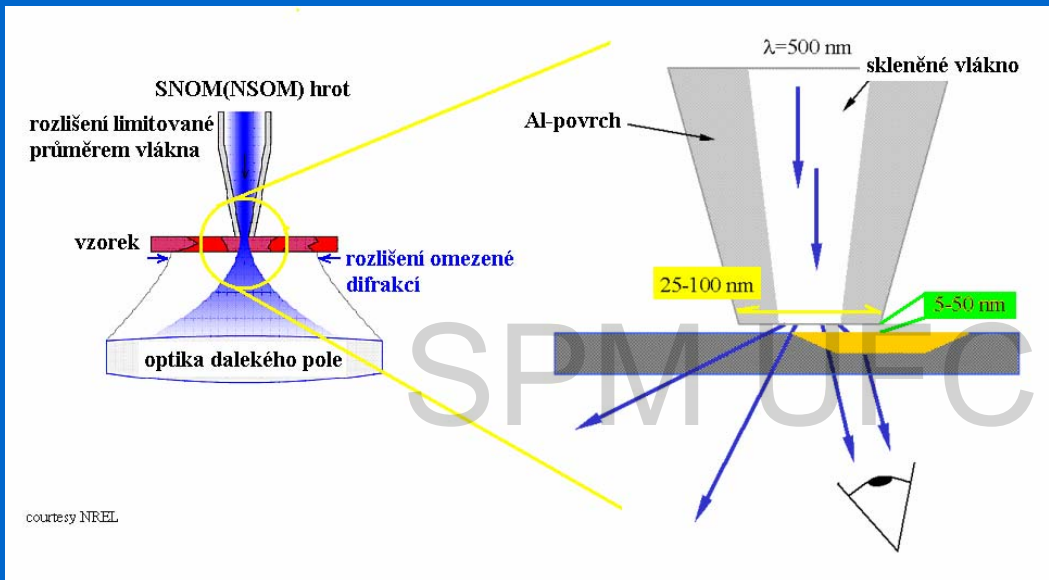
**konstrukce obrazu bod po bodu
z fragmentu vlnoplochy**

Rozlišení ⇒ apertura sondy,
vzdálenost od povrchu vzorku

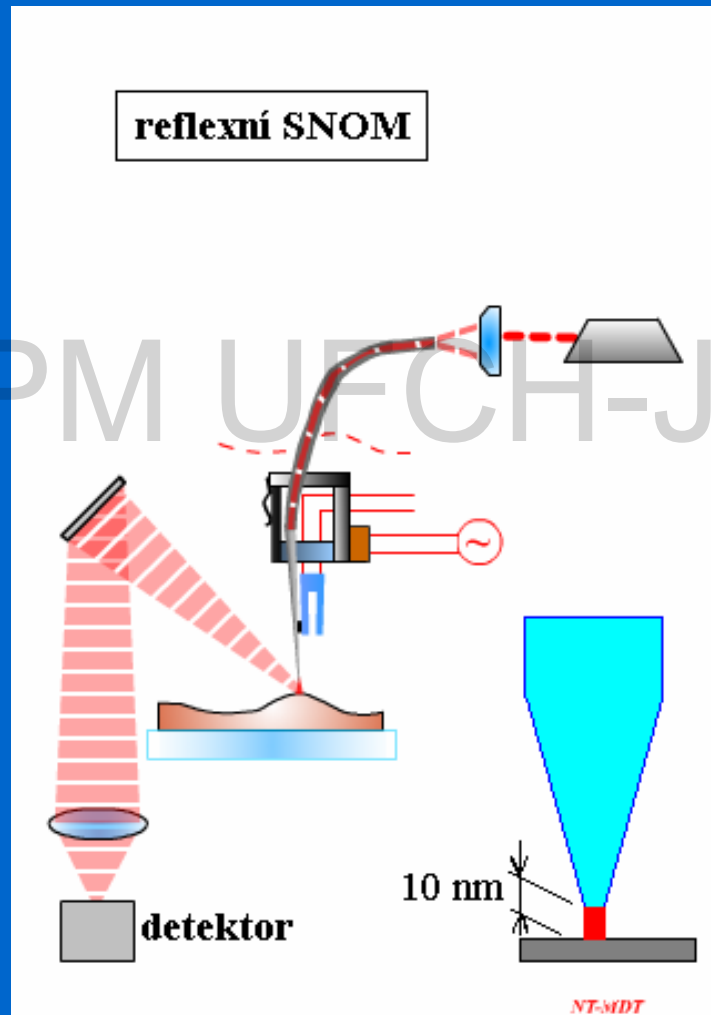
Rozlišení ⇒

Abbeho, Rayleighovo kritérium
index lomu, vstupní úhel,
difrakční limit

Mikroskopie a spektroskopie blízkého pole



Reflexní SNOM

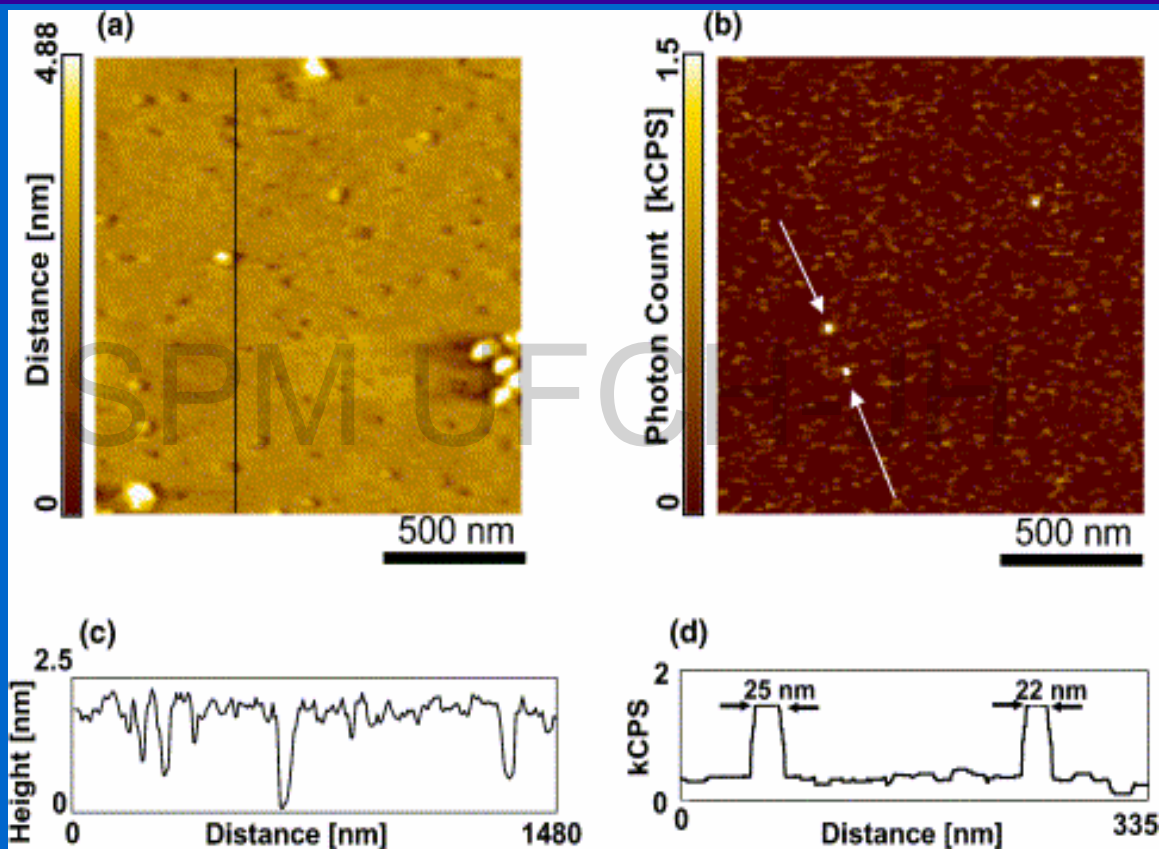


Fluorescenční SNOM

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

-
-
-

Mikroskopie rastrovací sondou

SPM UFCH-JH

-
-
-

Povrchová plasmonová resonance

Surface Plasmon Resonance

Plasmonika

**Povrchově zesílená Ramanova
spektroskopie**

Surface Enhanced Raman Spectroscopy

SERS

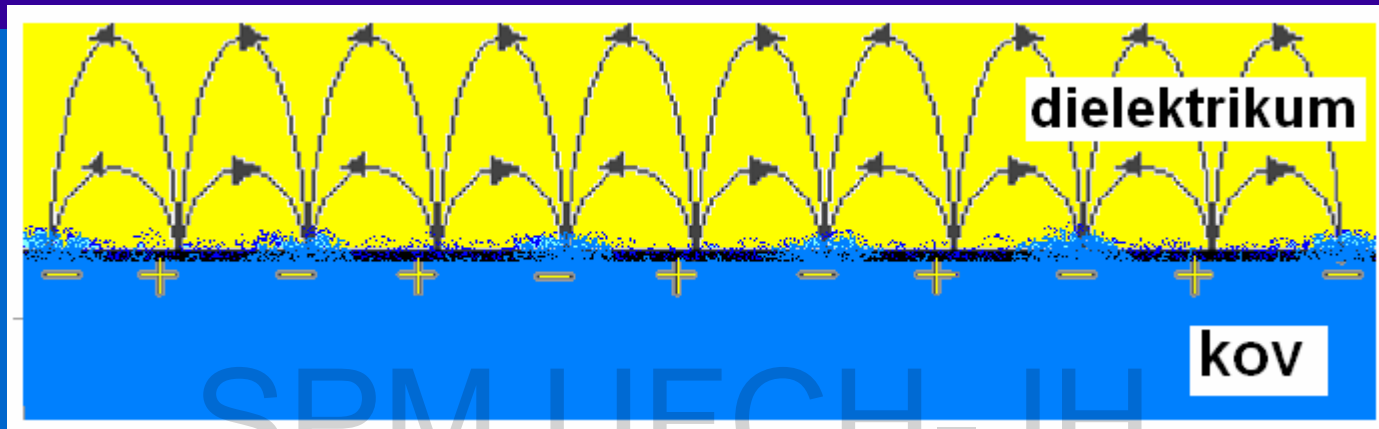
Hrotem zesílená Ramanova spektroskopie

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

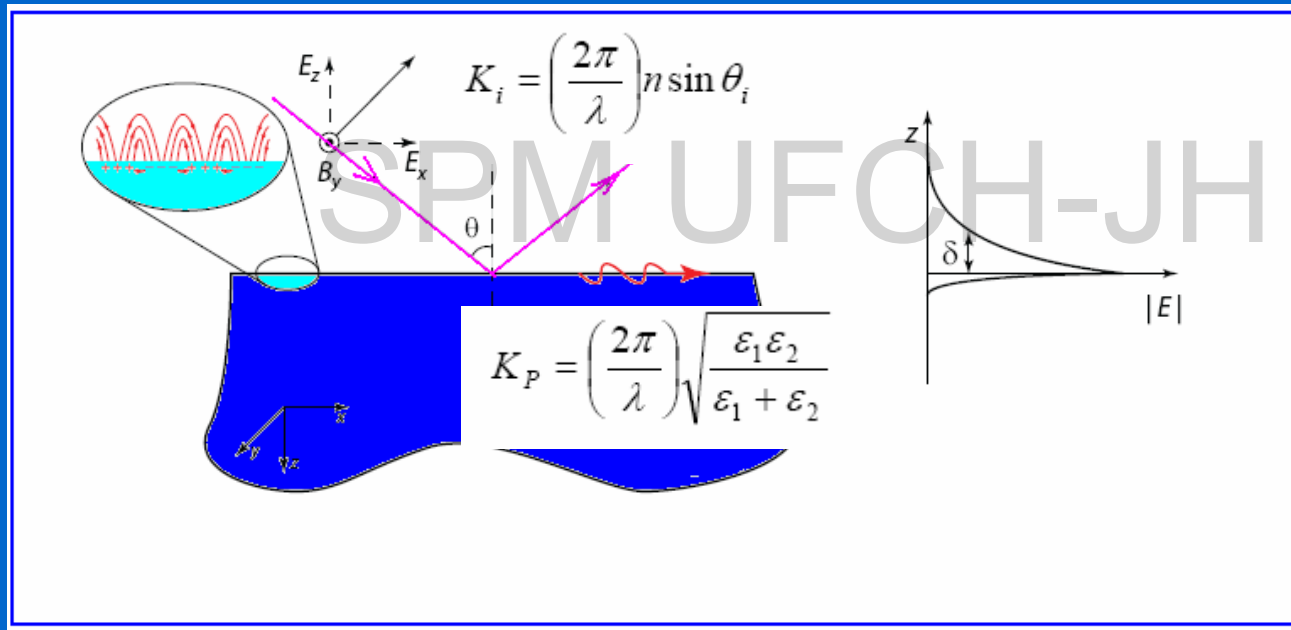
- projevy: spojené oscilace e-hustot a elmg. pole (= „hladiny“ oscilací elektronových hustot)
- Intenzita pole exponenciálně klesá se vzdáleností od povrchu kovové fáze => lokalizace v mezifázi - šíří se jako podélné vlny na mezifázi

Elektromagnetické stavy vázané k rozhraní kov/dielektrikum

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

Interakce s elmg. polem: Povrchový plasmon a plasmonová resonance

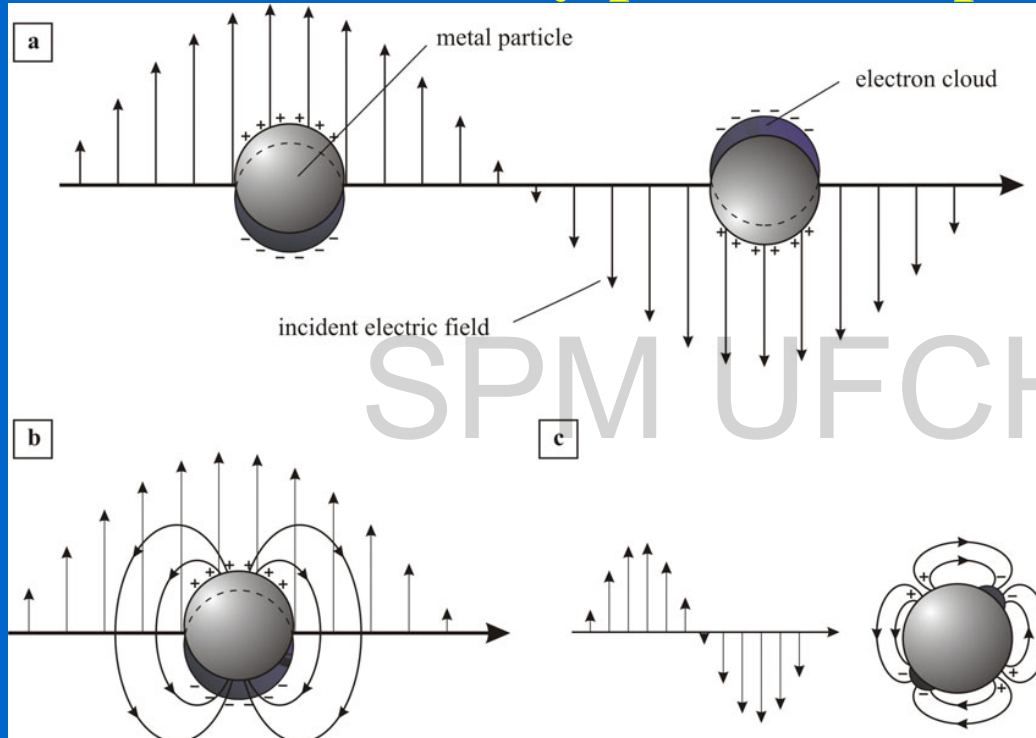
E_p elmg. pole: el. složka polarizovaná paralelně s mezifázím,
 $\theta_{\text{dopad}} > \theta_{\text{odraz}}$. K_i, K_p vlnové vektory dopadajícího pole a plasmonu.



Resonanční podmínka: $K_i = K_p$

absorpční maximum E_p ($\epsilon_{1,2}$..dielektr.permitivity kovu a prostředí)

Interakce s elmg. polem: Nanočásticový plasmon a plasmonová resonance

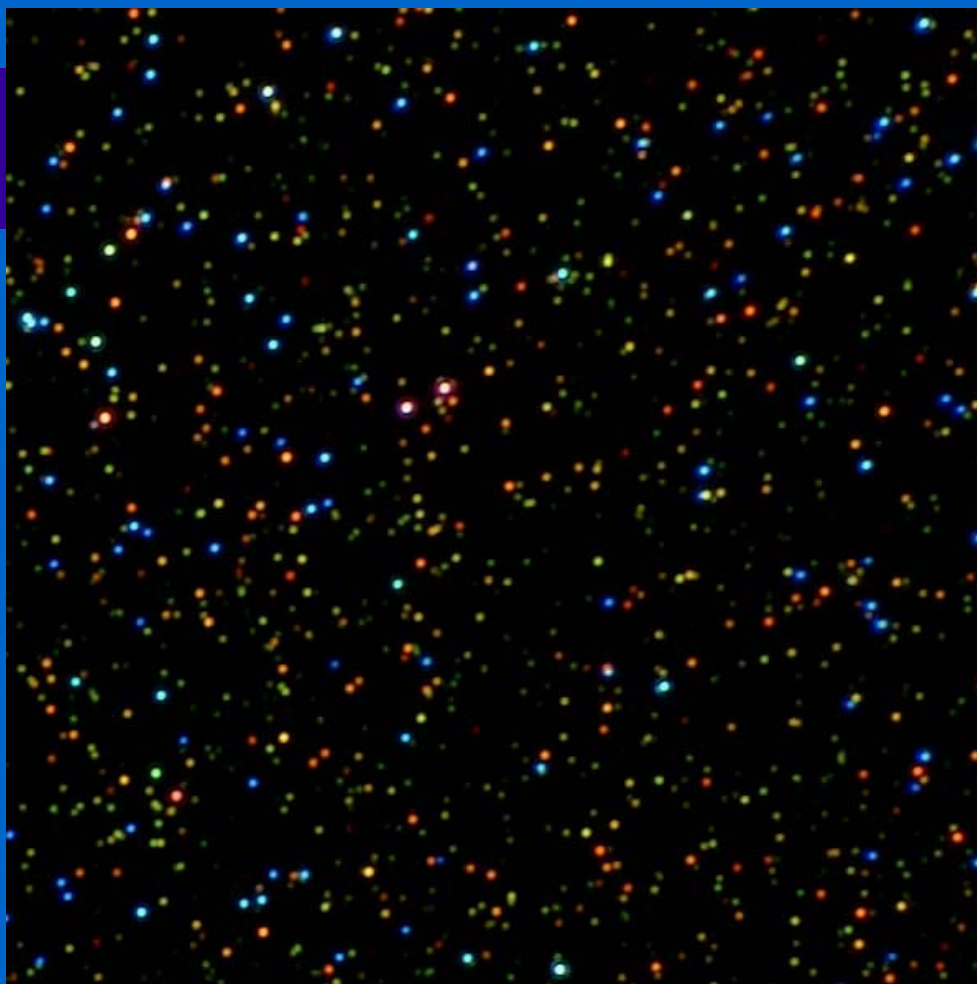


Nanočásticový plasmon:
Min. rozměr částic: $> 2 \text{ nm}$
 \Rightarrow **neexistují lokalizované energetické hladiny**
(pás/oblak)

$$\omega_p \sim \sqrt{(n e^2 / \epsilon_0 m^*)}$$

ω_p plasmonová frekvence
 m^* ef.hmotota vodiv.e⁻
 ϵ_0 permitivita prostředí

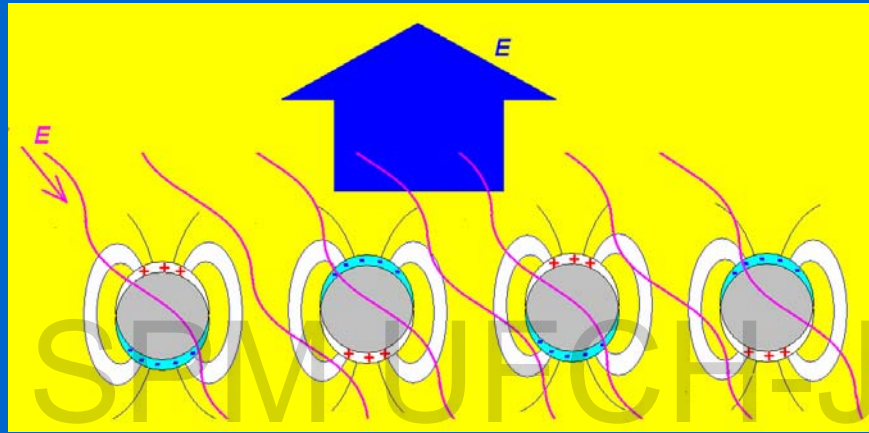
Interakce se světlem \Rightarrow excitace oscilací e-oblaku \Rightarrow polariton (el.polarizace)
Interakce malé nanočástice se světlem \Rightarrow **dipólová radiace** (a, b) **emise $h\nu$**
větší nanočástice \Rightarrow **kvadrupólová radiace** (c)



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

Využití plasmonové resonance

$$\lambda_E \gg d$$



-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 posunutá nemohou být obě v rezonanci => menší zesílení)

kombinuje výhody

fluorescence => vysoký světelný zisk

+

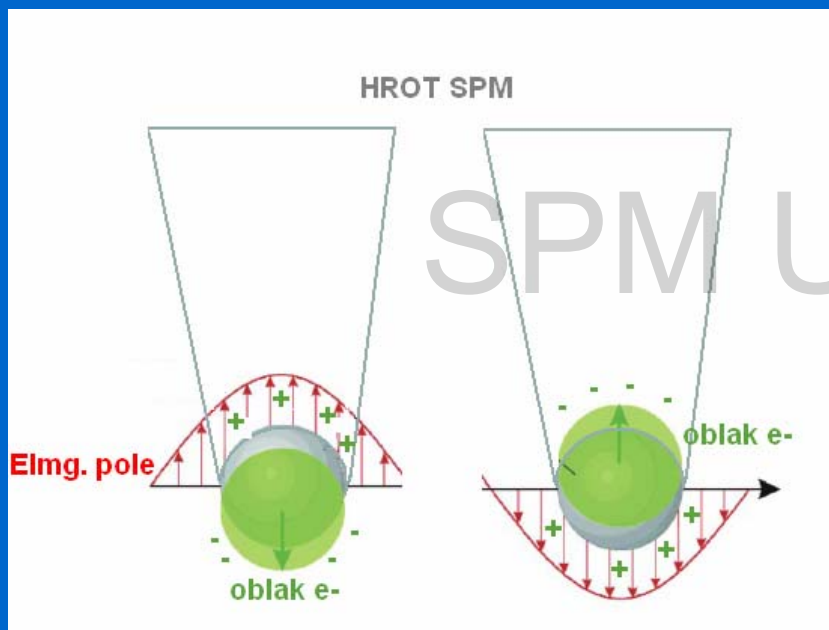
Ramanovy spektroskopie => strukturní informace

-nanostruktury Au, Ag, Cu (NIR-Vis) -,,

-Hot-Spots“ (signál není reprezentativní vzhledem k povrchu)

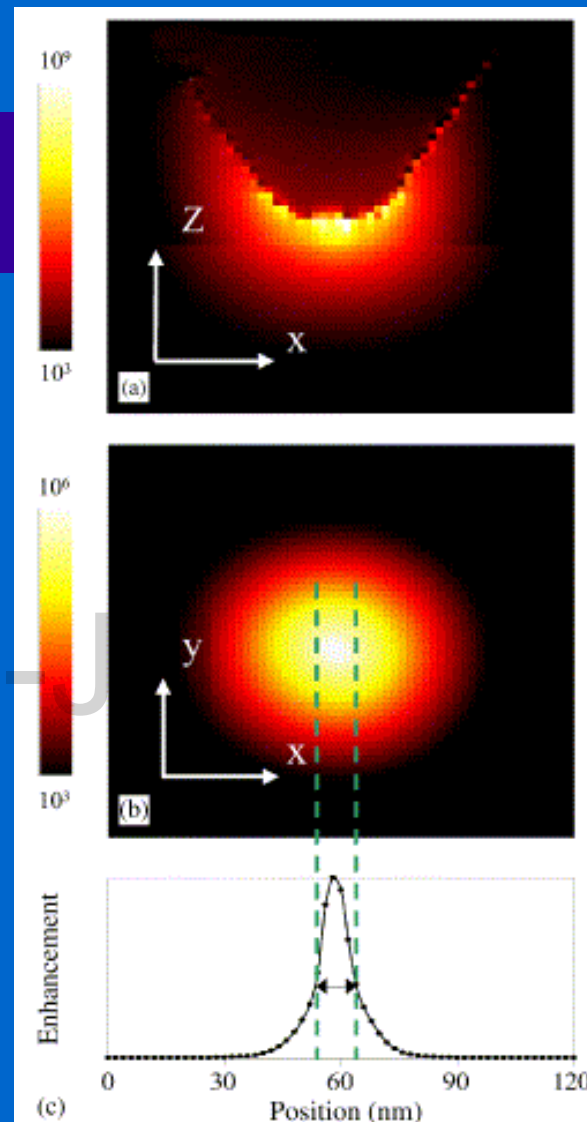
Hrotem zesílená Ramanova spektroskopie

Tip Enhanced Raman Spectroscopy



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

P. Hewagegana, 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...

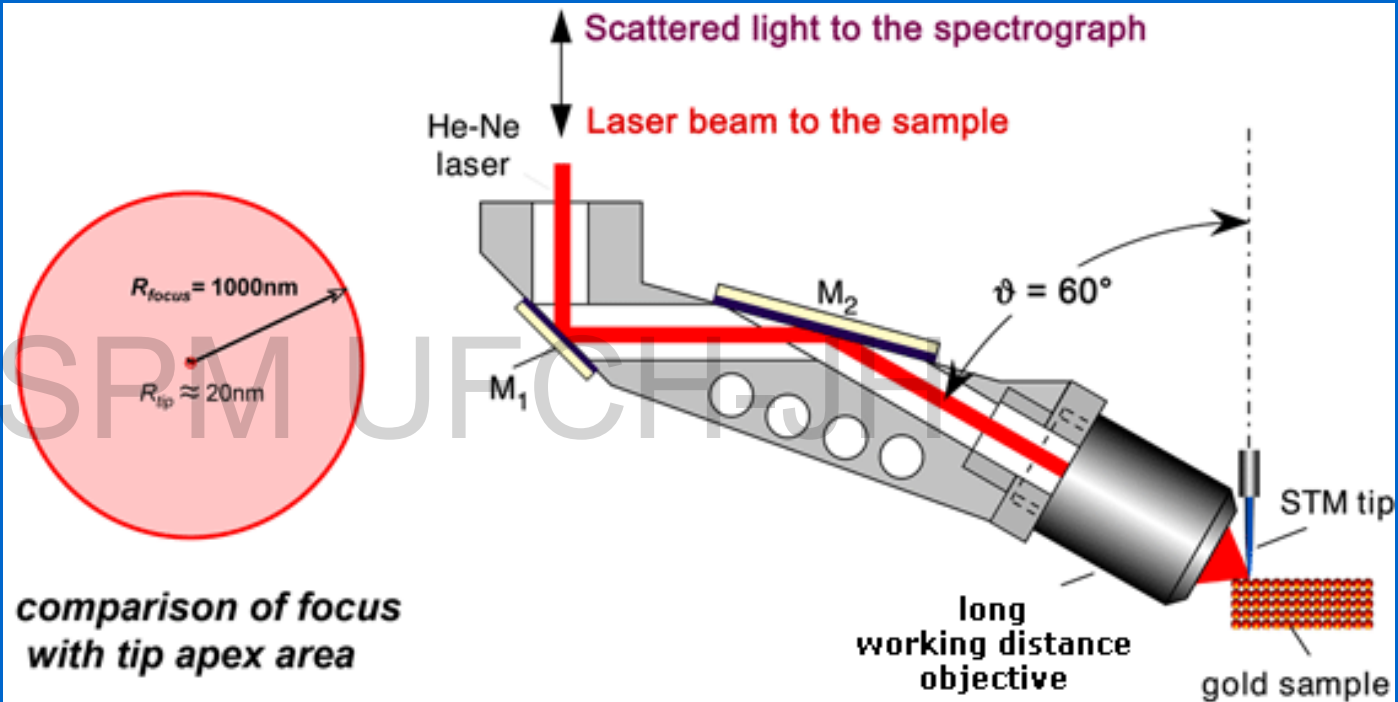
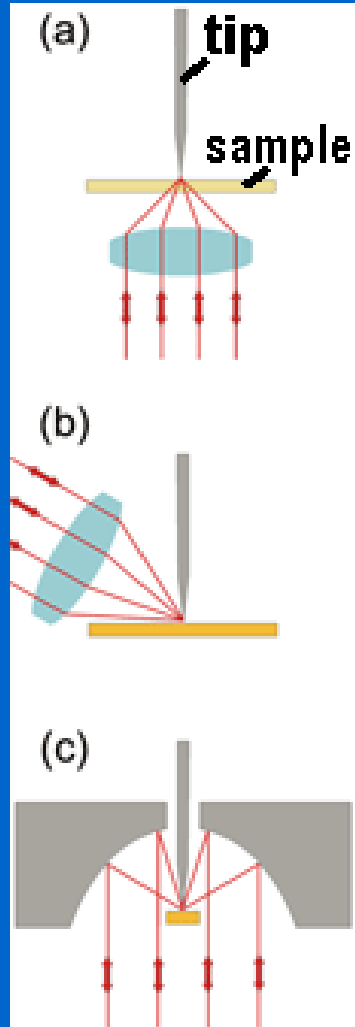
Surface-enhanced and STM-tip-enhanced Raman Spectroscopy at Metal Surfaces

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

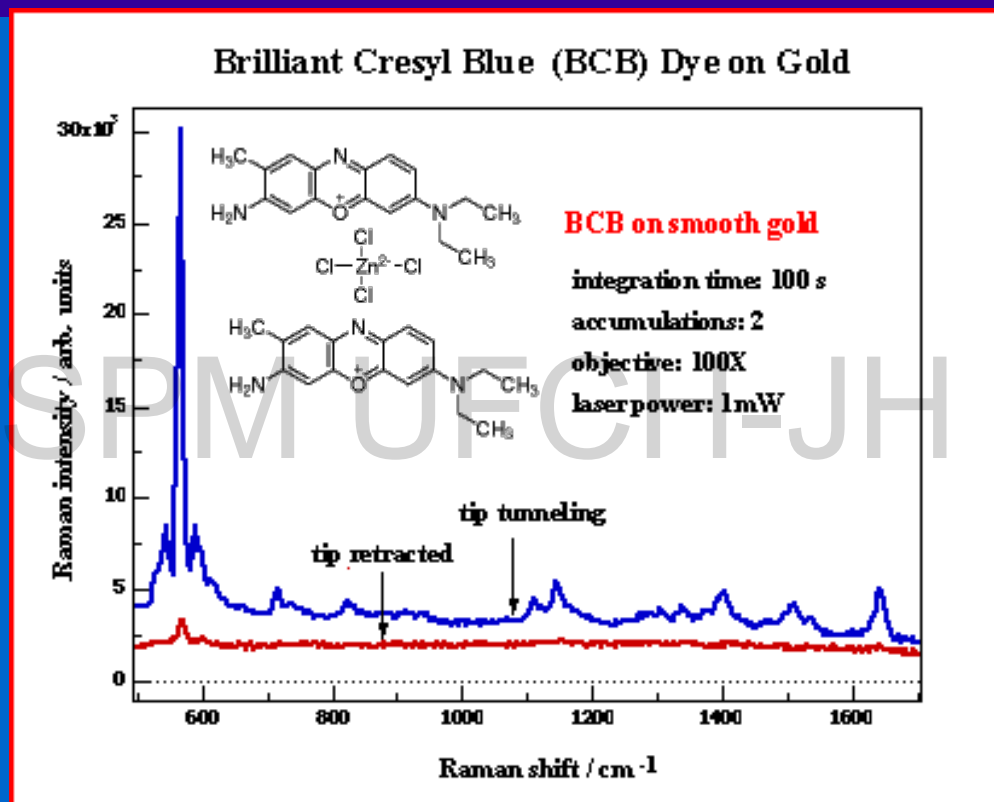
S. Kuwata: Near Field Optics and Surface Plasmon
Polariton
Springer Verlag, 2001

TERS instrumentace



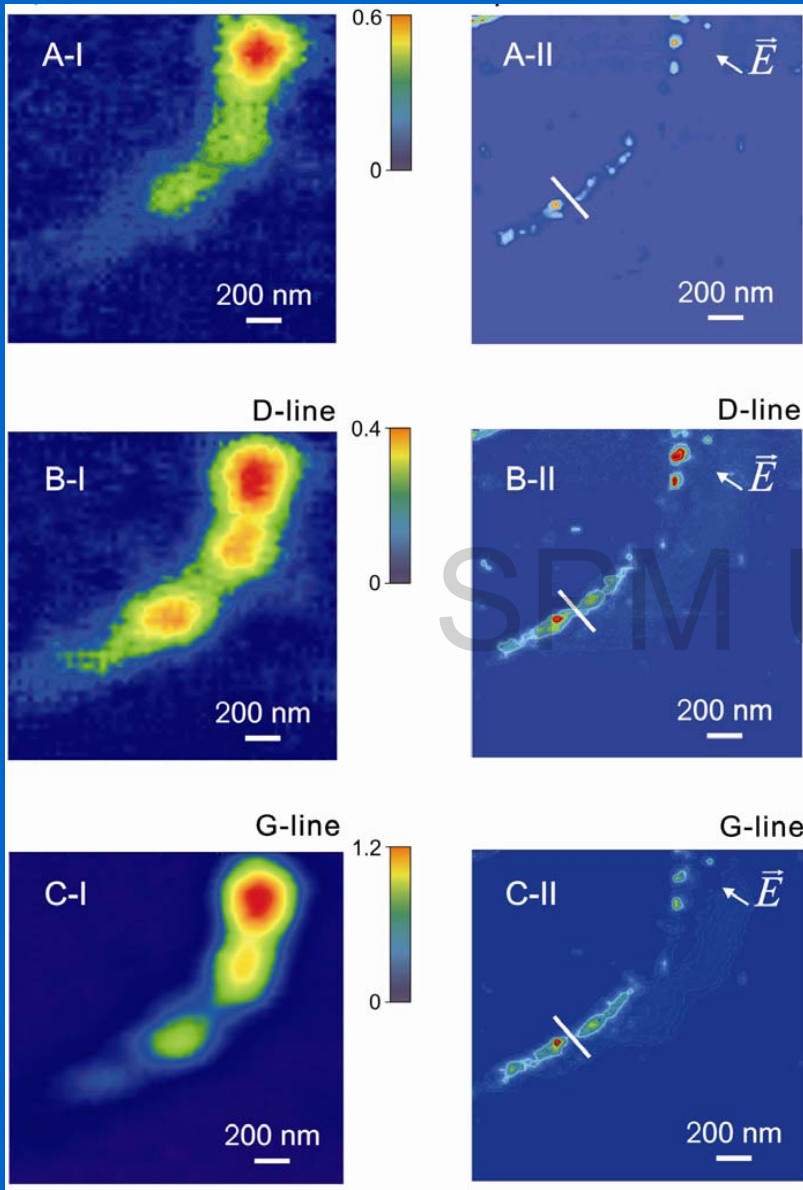
Zdroj: He-Ne laser (632.8 nm) ~ 0.3 mW na vzorku

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](#)



Zobrazení v režimu TERS

zobrazení svazku SWCNT
ve vibračních modech

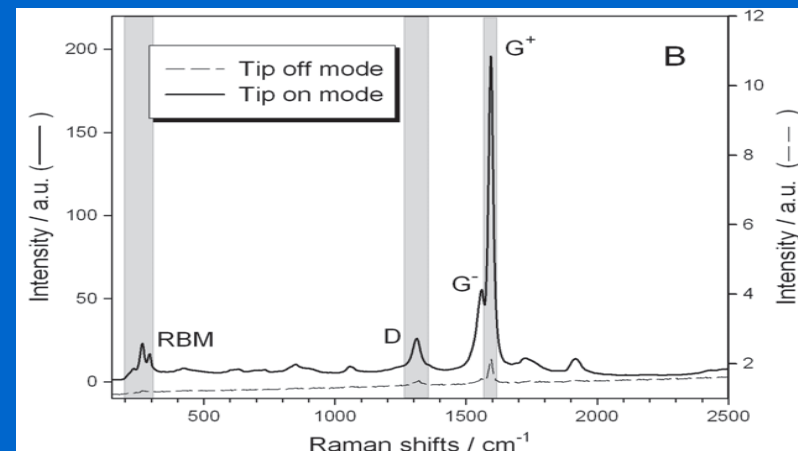
RBM (290 cm^{-1})

D („disorder“ 1300 cm^{-1})

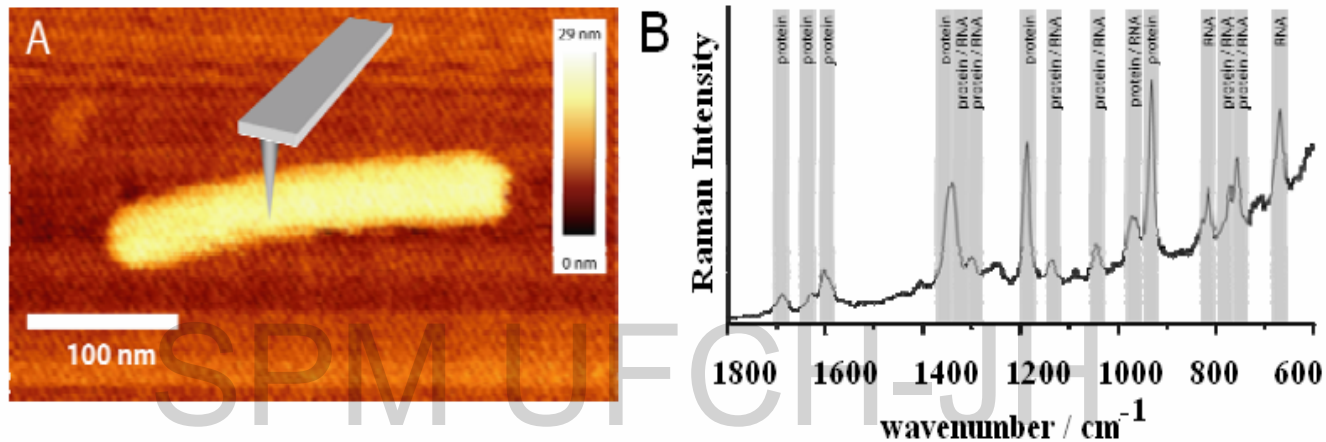
G+ tangenciální C-C stretching
(1594 cm^{-1})

I... „tip off“ („far-field“ konfokál)

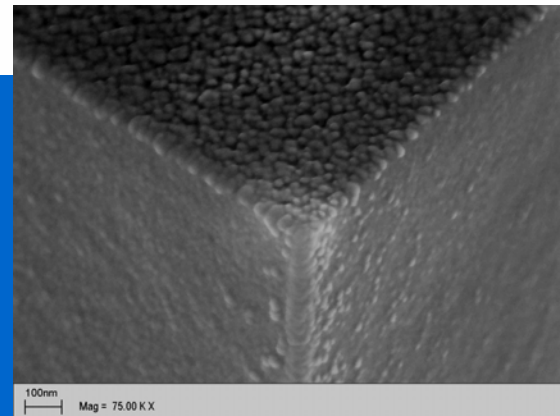
II... „tip on“ (TERS)



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

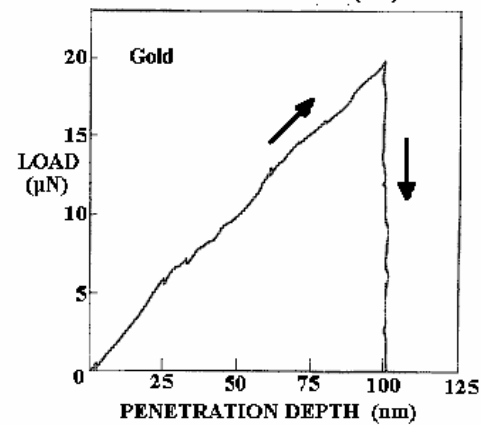
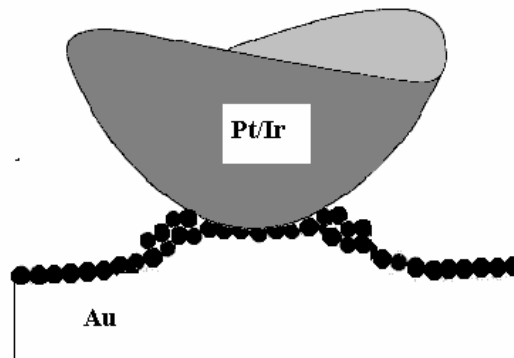
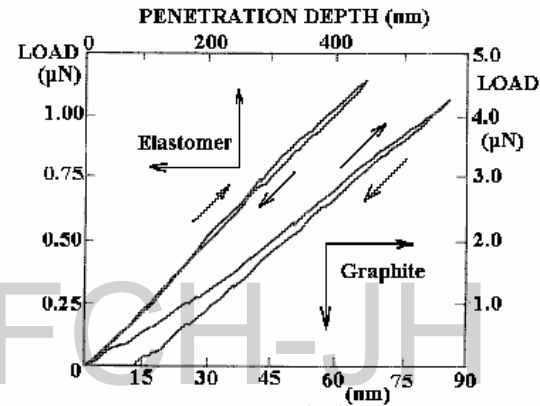
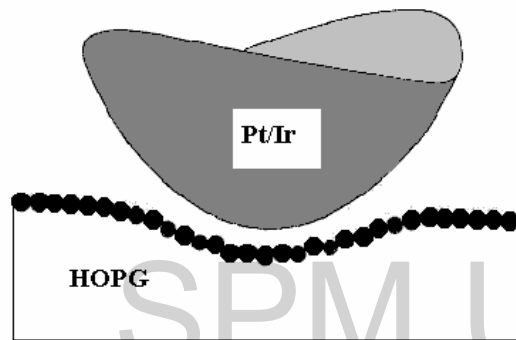
D. Ciala et al

-
-
-

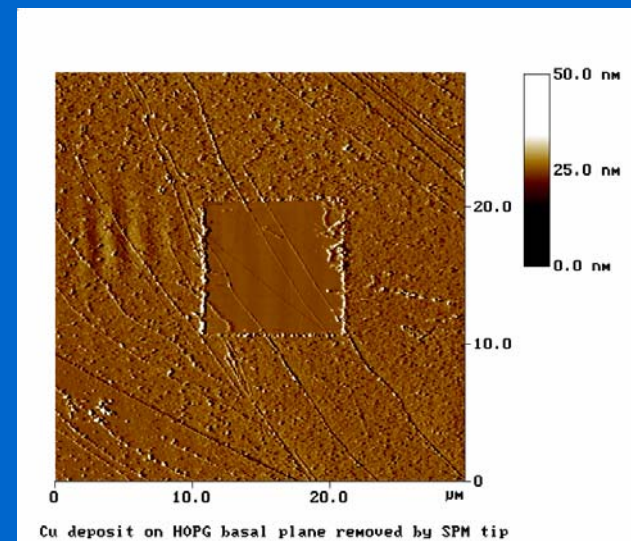
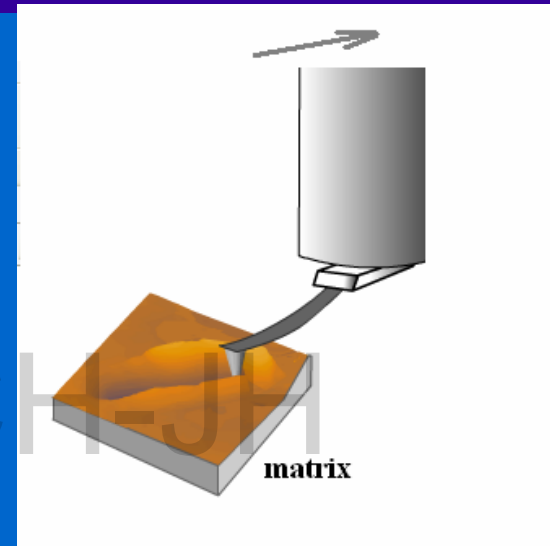
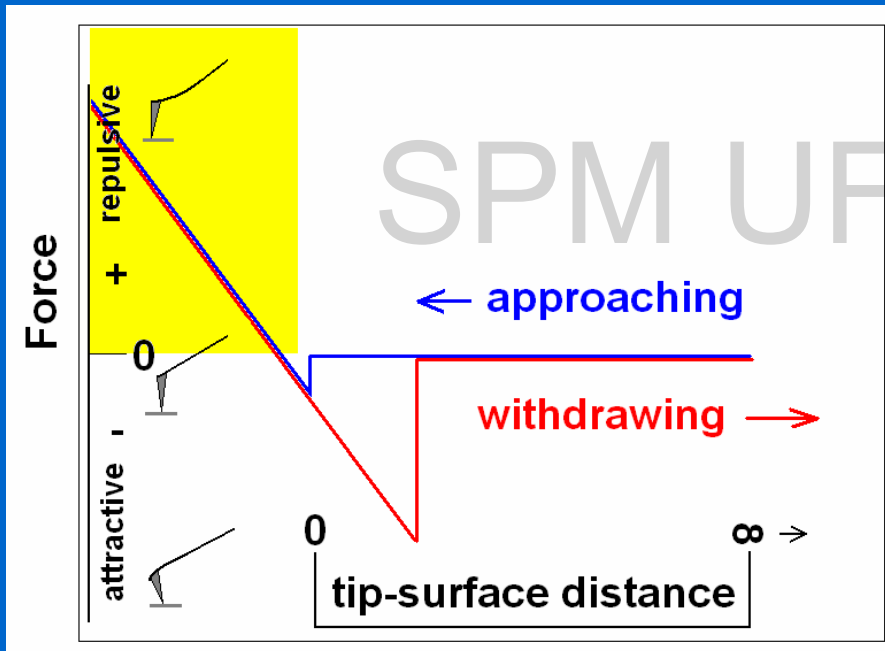
SPM nanomanipulace & nanostrukturování

SPM UFCH-JH

Interakce sonda-povrch vzorku

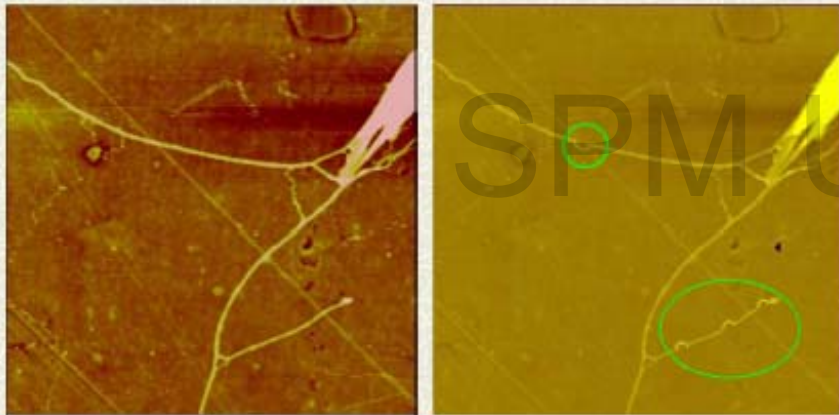


Interakce sonda-povrch vzorku



Manipulace na molekulární úrovni

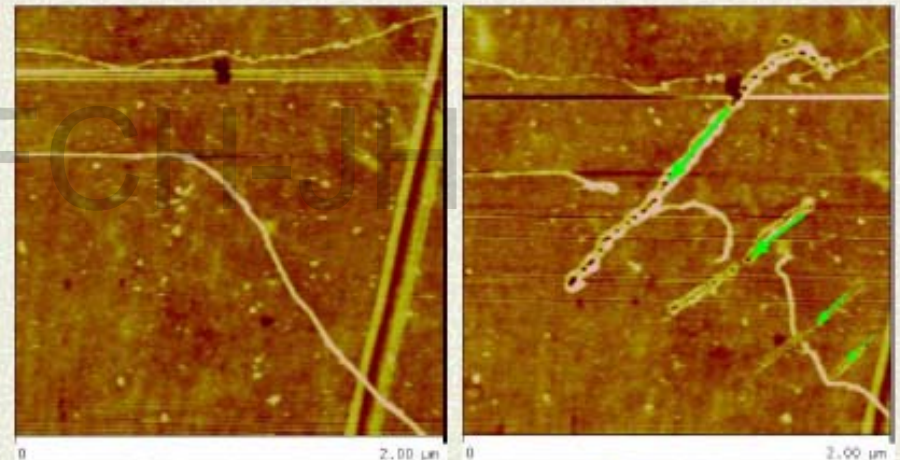
DNA Manipulation: Pushing



Before pushing

After pushing

DNA Manipulation: Cutting



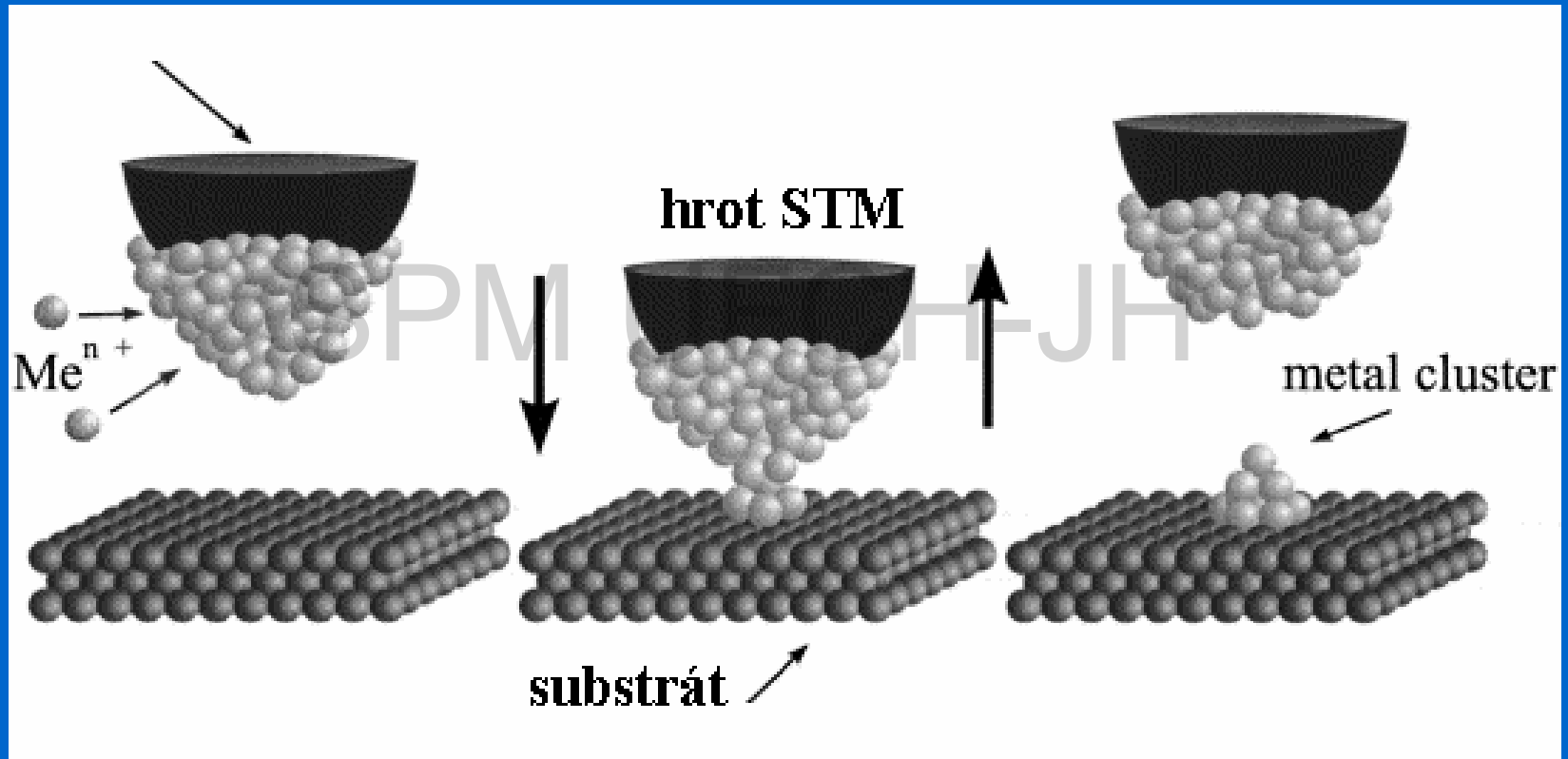
Before cutting

After cutting

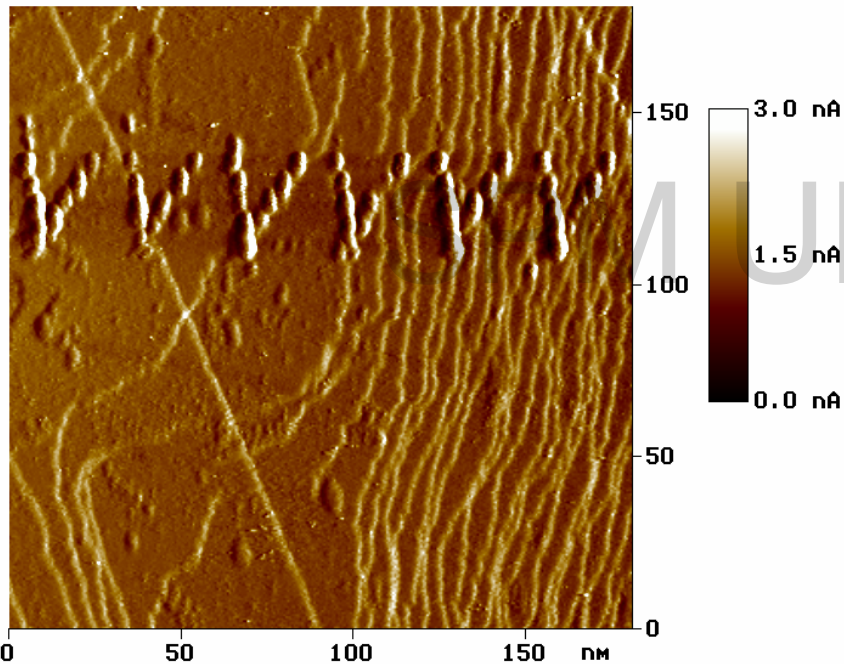
Ning Xi

Department of Electrical and Computer Engineering
Michigan State University

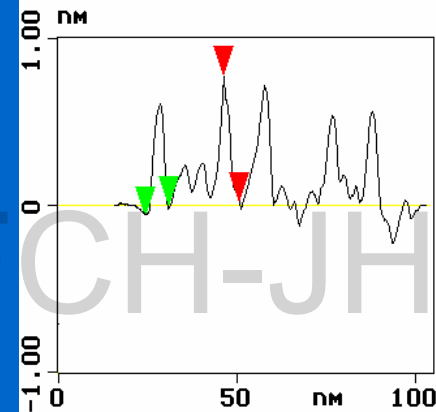
Nanostruktury vytvářené hrotem (EC)STM



Cu nanočástice vytvořené hrotem STM

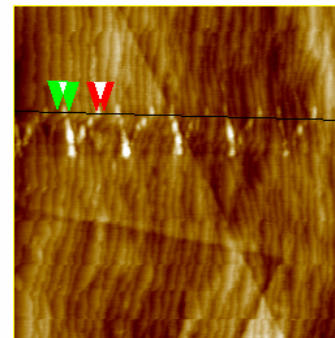


Cu clusters on Au(111) electrodeposited by STM tip

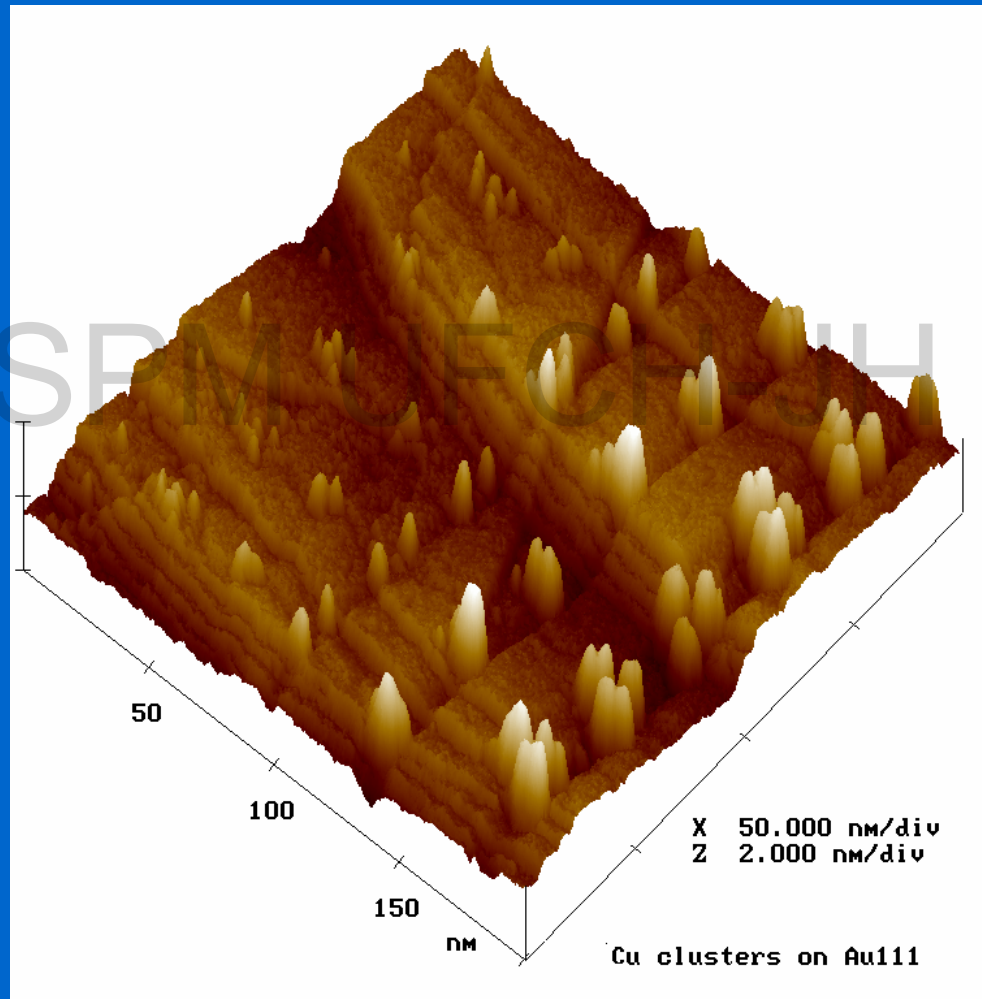


Section Analysis

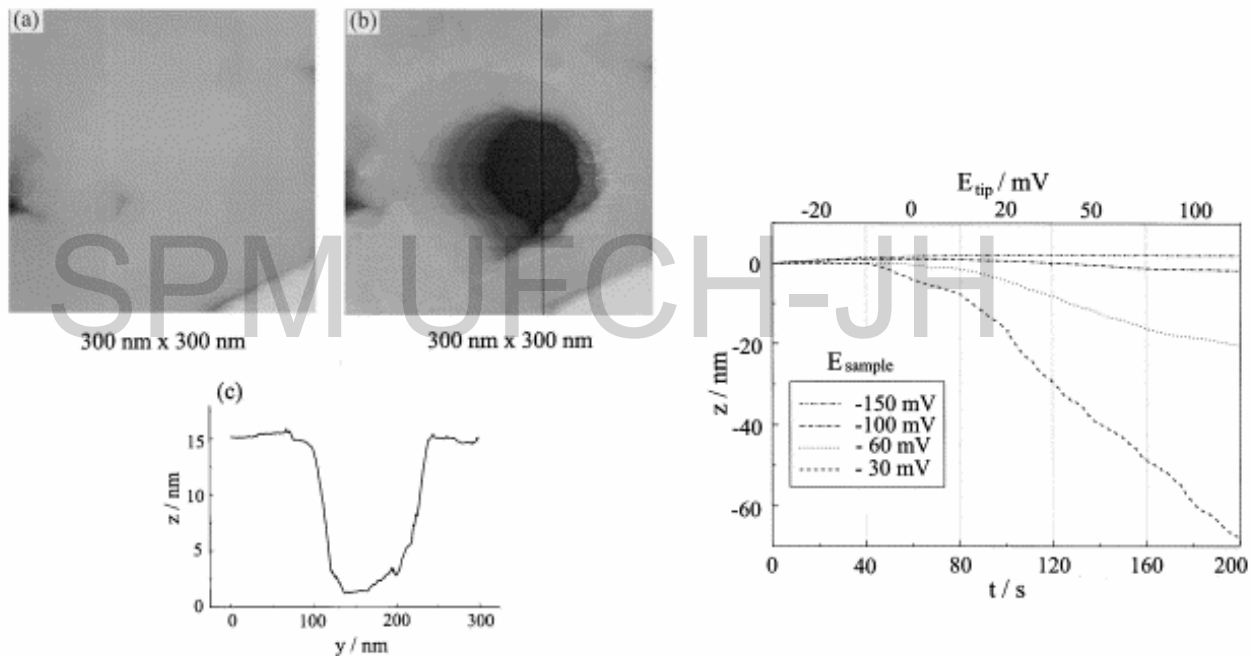
Surf. dist	4.497 nm
Horiz dist	4.376 nm
Vert dist	0.760 nm
Angle	9.853 °
Surf. dist	6.767 nm
Horiz dist	6.563 nm
Vert dist	0.063 nm
Angle	0.548 °



Cu nanočástice vytvořené hrotem EC STM

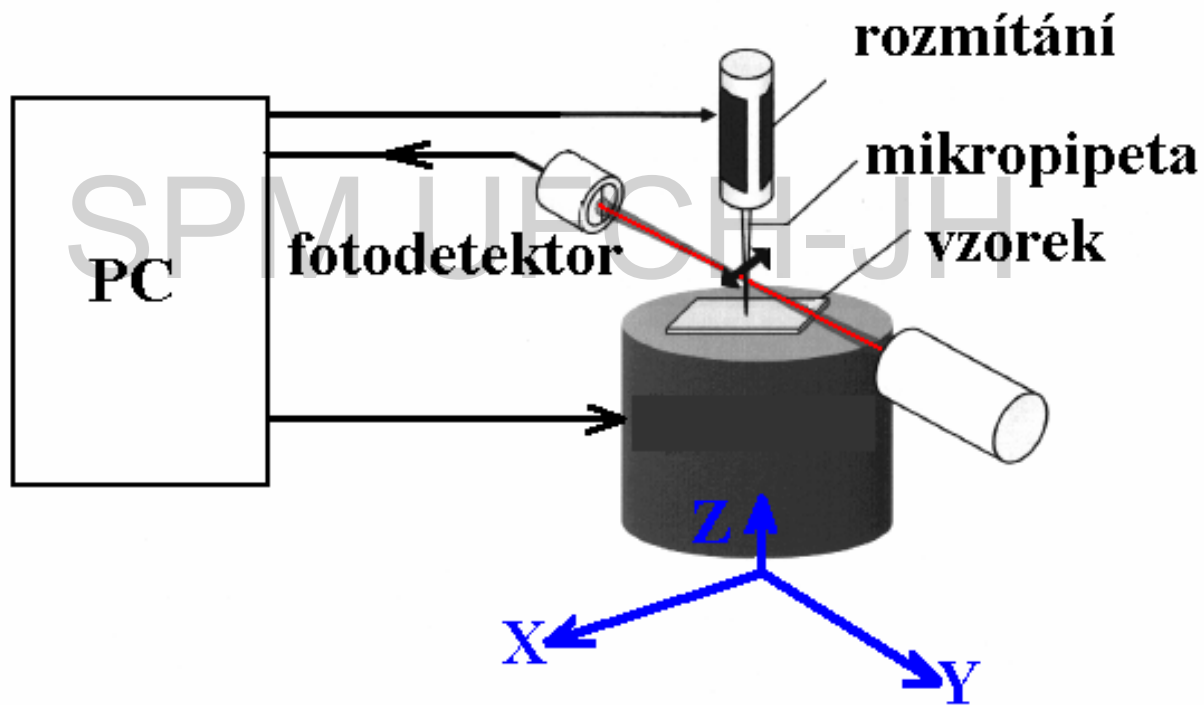


Hrotem indukované rozpouštění



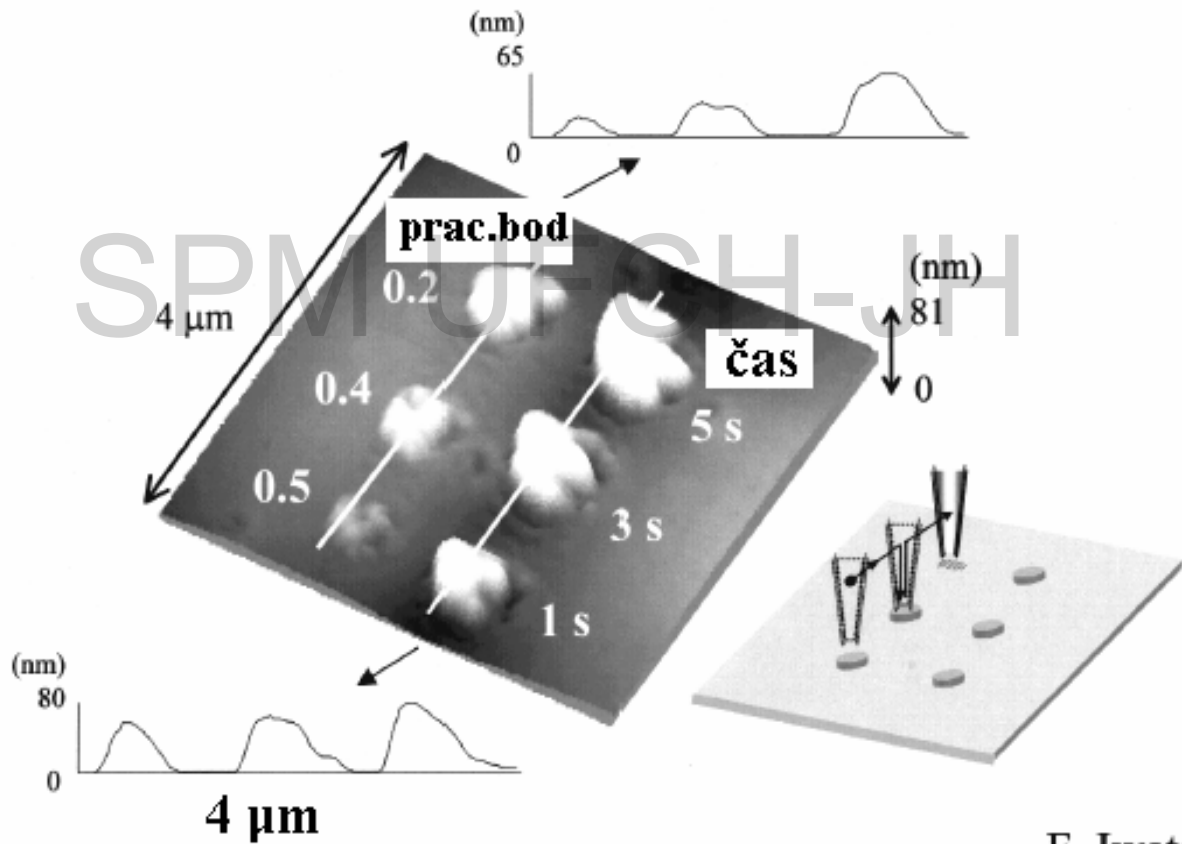
Z. X. Xie, D. M. Kolb: *J. Electroanal. Chem.* 481 (2000), 177.

Mikroskop rastrovací mikropipetou



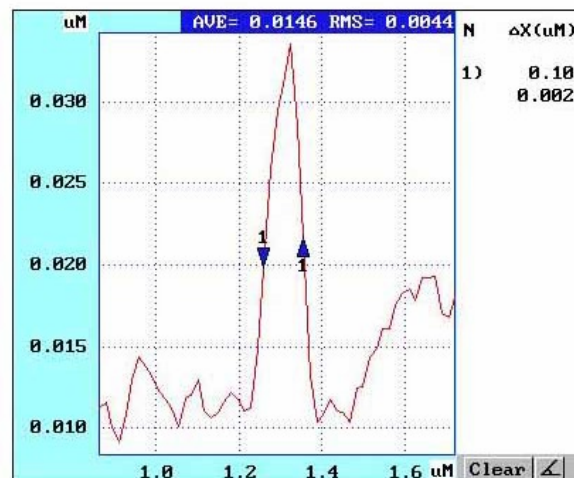
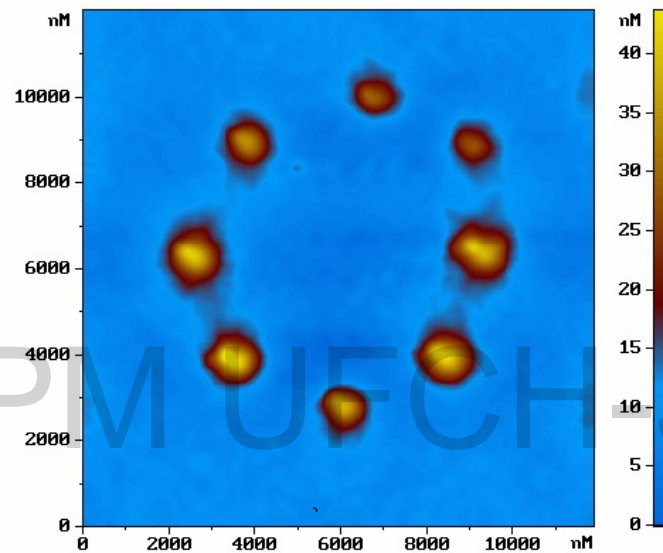
F. Iwata

Nanolithografie SPM s rastrovací μ -pipetou



F. Iwata

SNOM lithografie



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



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