



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

Mikroskopie rastrovací sondou II analytické/optické metody

Pavel Janda

Laboratoř mikroskopie rastrovací sondou

Odd. elektrochemických materiálů

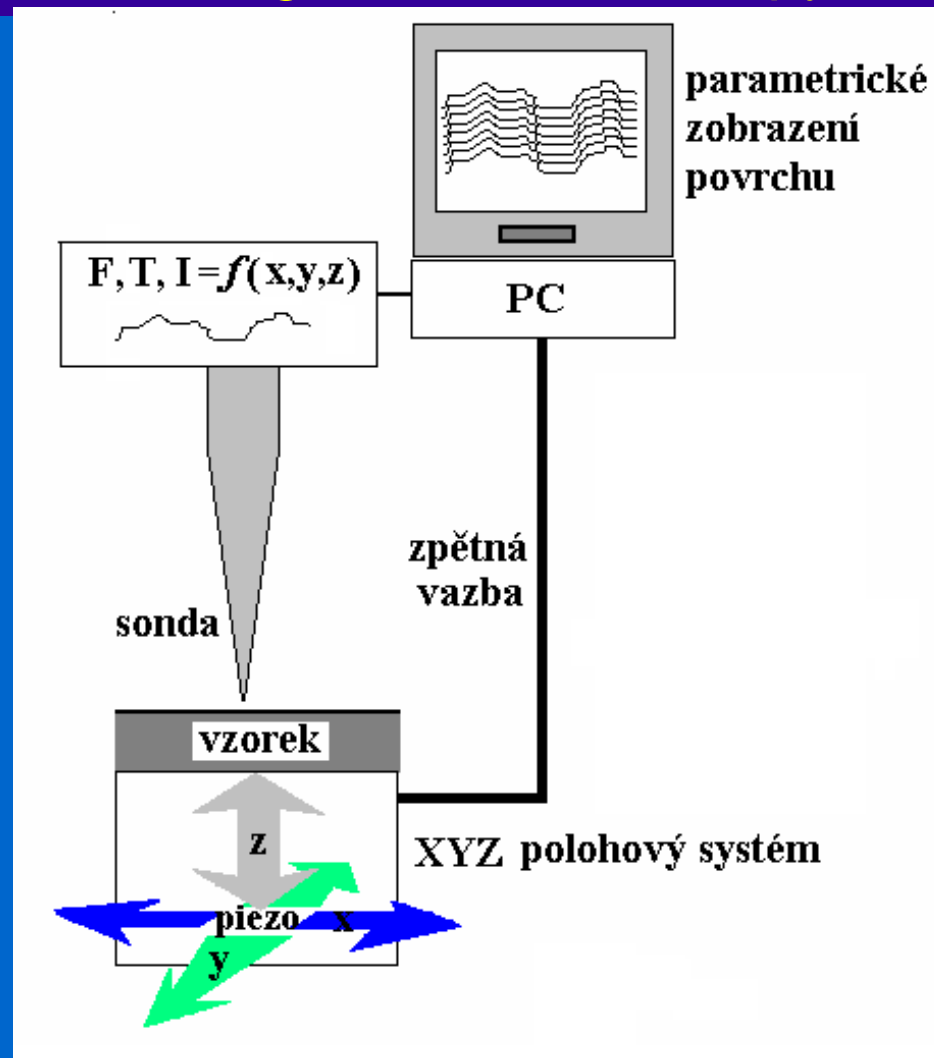
<http://www.jh-inst.cas.cz/>

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

pavel.janda@jh-inst.cas.cz

Mikroskopie rastrovací sondou

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)

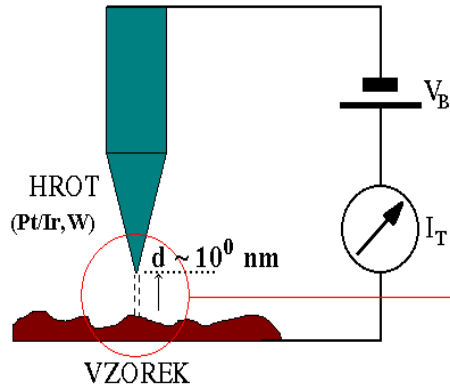
Přenos elektromagnetického záření

-IČ - Termální mikroskopie **ThM**

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

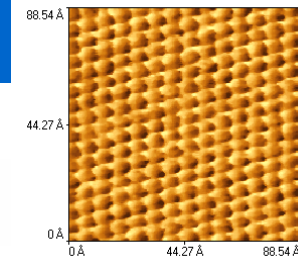
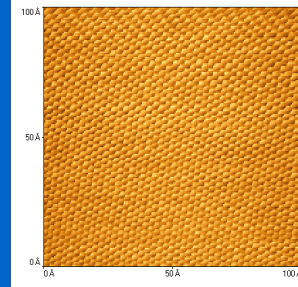
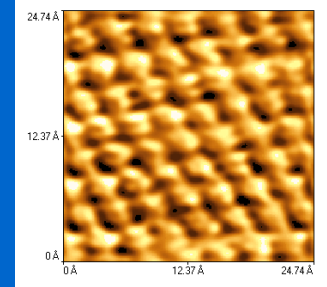
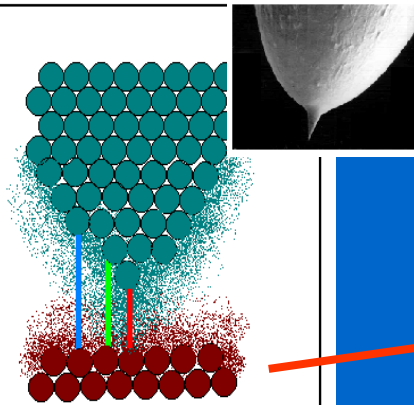
- Hrotem zesílená optická mikroskopie/spektr. **TERS/TEFS**

Mikroskopie rastrovací sondou STM-AFM

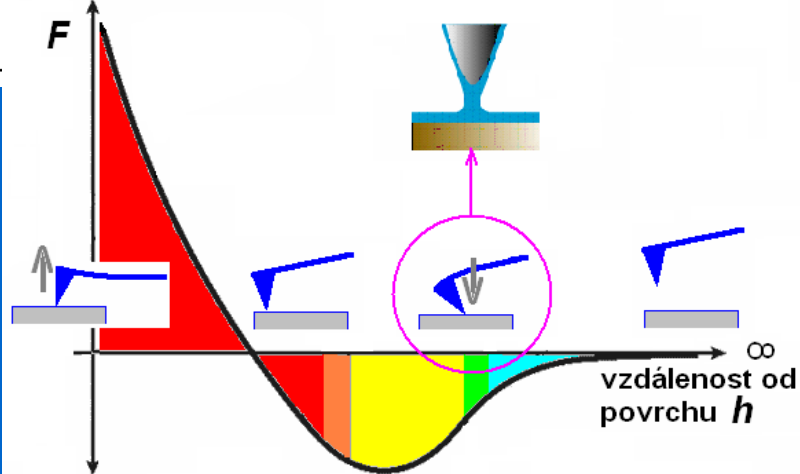


$$I_T \sim V_B f_{mTS}(V_B) \exp[-2z\sqrt{(2m\Phi_{ST}/\hbar^2)}]$$

$\hbar = h/2\pi$, $f_{mTS}(V_B)$...redukovaná Planck.konst.
 z ...vzdálenost hrot-vzorek ($\sim 10^{-1} \text{ nm}$)



sila působící
na pružinu

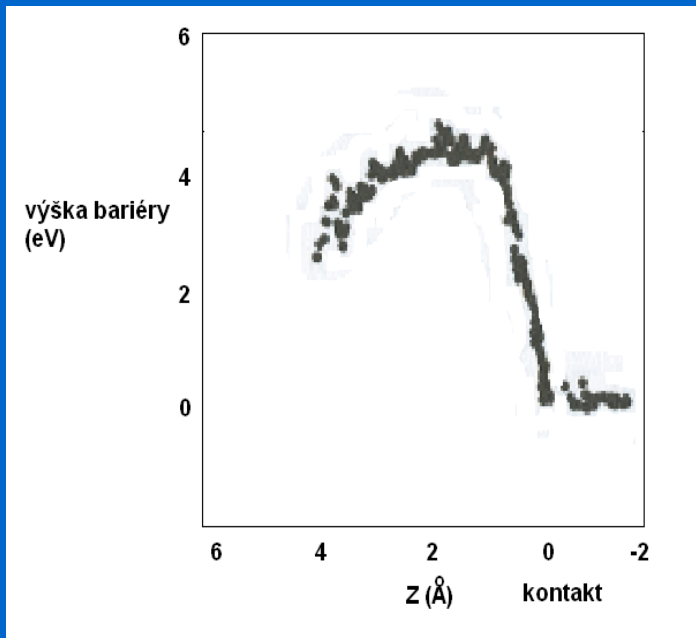


Hooke: $F = -kx$

Tunelové spektroskopie

Bariérová (distanční) spektroskopie

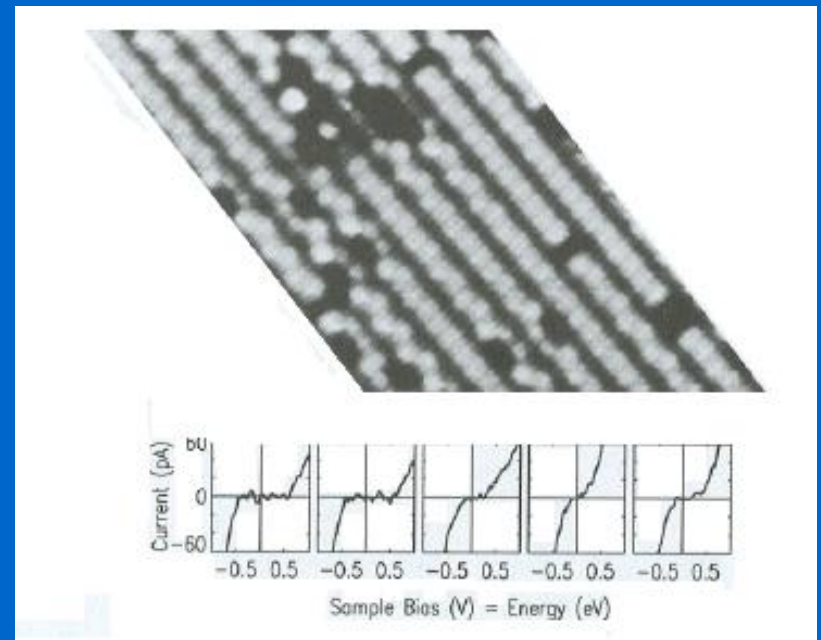
pro nízké V_B je $(dI_T/dZ)/I_T \sim (2\sqrt{2m_e})/\hbar \sqrt{(\Phi_S + \Phi_T)}$
 Φ_S, Φ_T lokální výstupní práce



Si-povrch, W-hrot

Napěťová spektroskopie

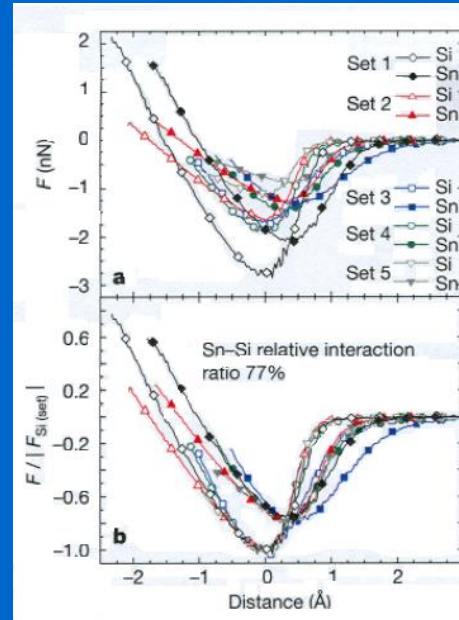
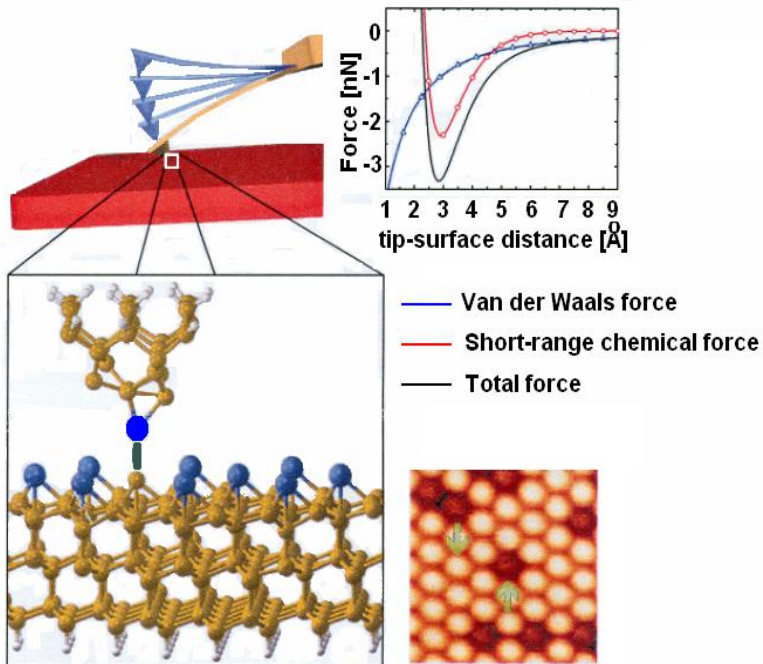
$V_B <$ výst. práce hrotu a vzorku,
 $dI_T/dV_B \sim$ lokální povrchová hustota stavů (zaplnění, ad-atomy, volné vazby)



$I_T - V_B$ křivky Si (UHV) průchod hrotu nad defektem

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

AFM: Semikontaktní režim: Chemická identifikace atomů

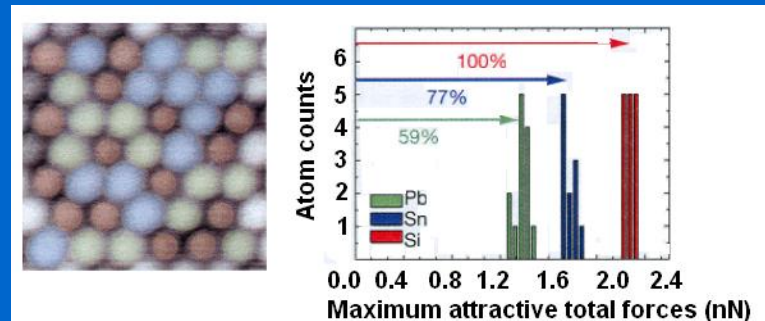


silová křivka
před normalizací

křivka normalizovaná
na maximum interakce
substrát-hrot

Dynamic Force Spectroscopy silová spektroskopie
sil blízkého dosahu – chemické interakce

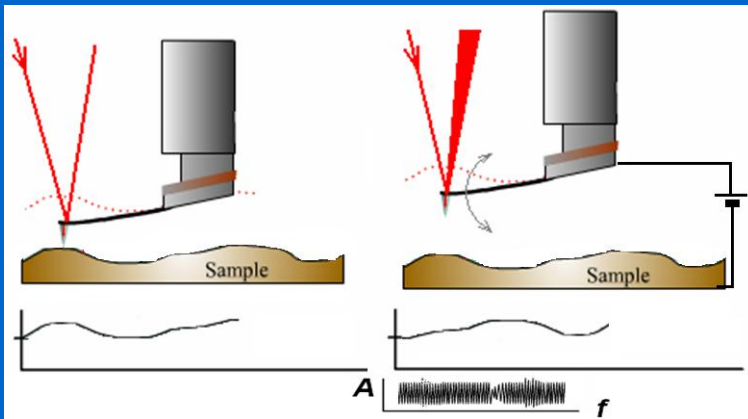
Yoshiaki Sugimoto, Pablo Pou, Masayuki Abe, Pavel Jelinek, Rubén Pérez, Seizo Morita
& Óscar Custance: Nature Letters Vol. 446 March 2007



Mikroskopie povrchového náboje

Electrostatic Force Microscopy EFM Kelvin Probe Microscopy KPFM

Mapování: výstupní práce => katalytická aktivita, ohyb pásů polovodičů, povrchové elektronové stavy, povrchové náboje a korozní procesy



Varianty

Bezkontaktní, kontaktní EFM,
CFM (mikroskopie „kapacitních“ sil):

Kompensace $\Delta E_{\text{CONTACT}}$

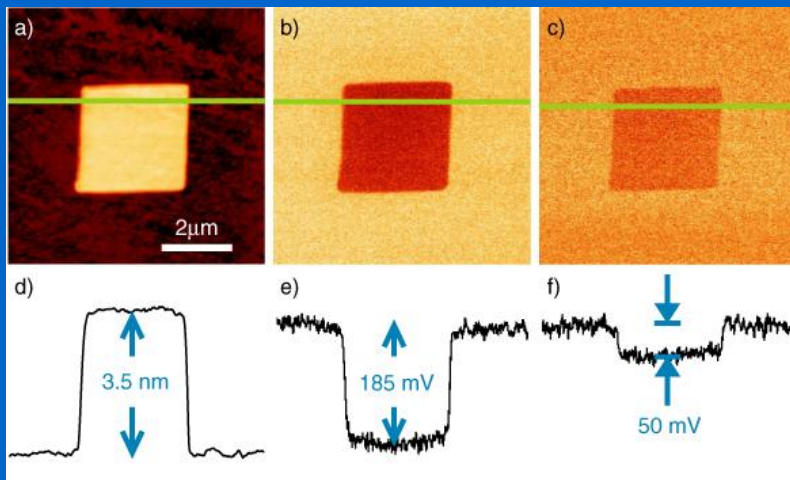
Vibrující kondenzátor

$$V_{\text{tip}} = V_{\text{DC}} + V_{\text{AC}} \sin(\omega t),$$

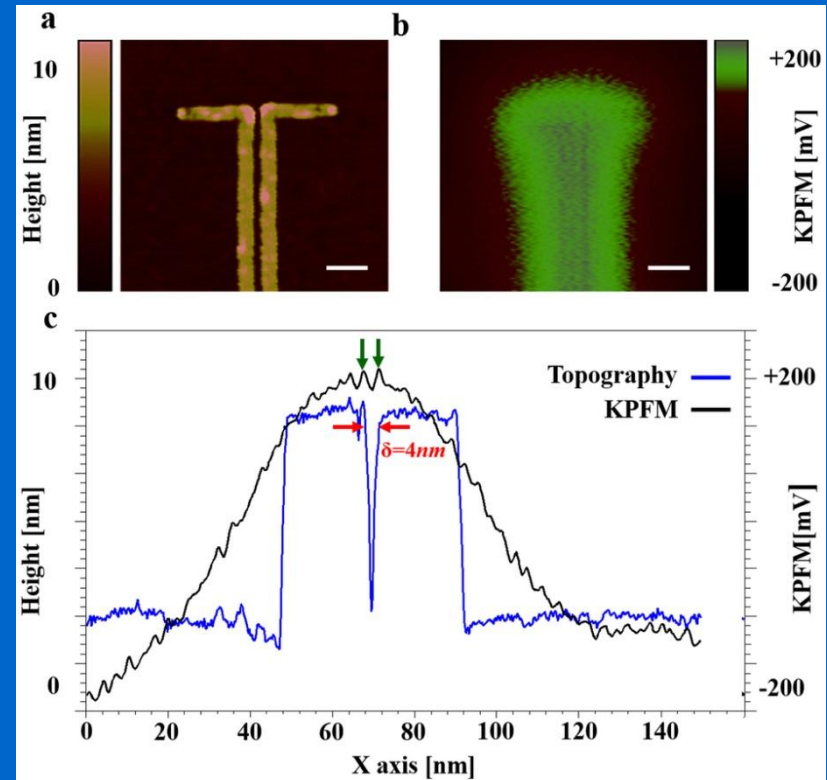
$$F_C(z) = 1/2 (V_{\text{tip}} - V_{\text{SURF}})^2 (dC/dz)$$

$$F_{C2}(z) = (1/2)(dC/dz) V_{\text{AC}}^2 \sin(2\omega t)$$

Mikroskopie povrchového náboje

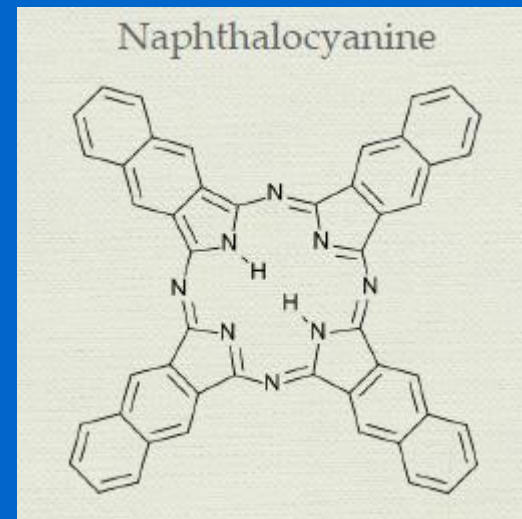
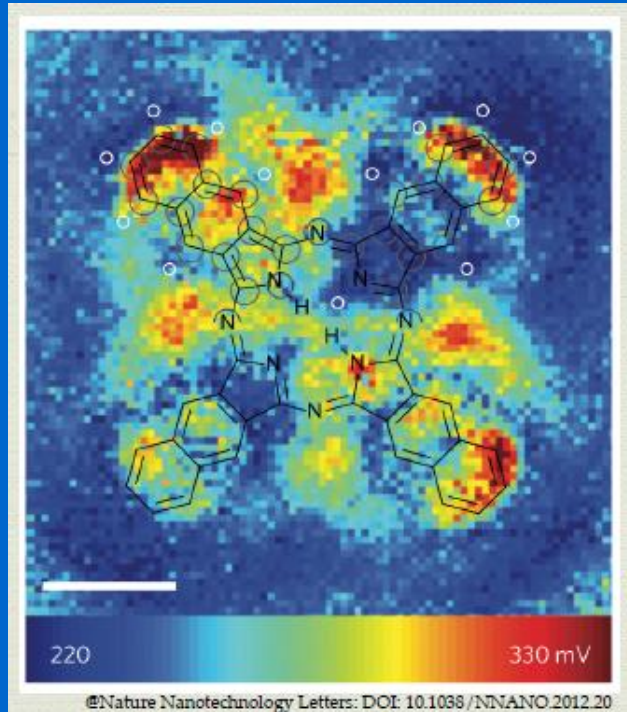


Detekce náboje v Si/SiO_x vrstvě:
AFM - EFM



Experimental topography (blue line) and KPFM (black line) across the nano-antenna axis – surface charge. Scale bar: 20 nm.

Mikroskopie povrchového náboje



Mohn, Gross, Moll & Meyer - 2012

Rozdělení mikroskopických metod podle rozlišení

OPT: optická mikroskopie

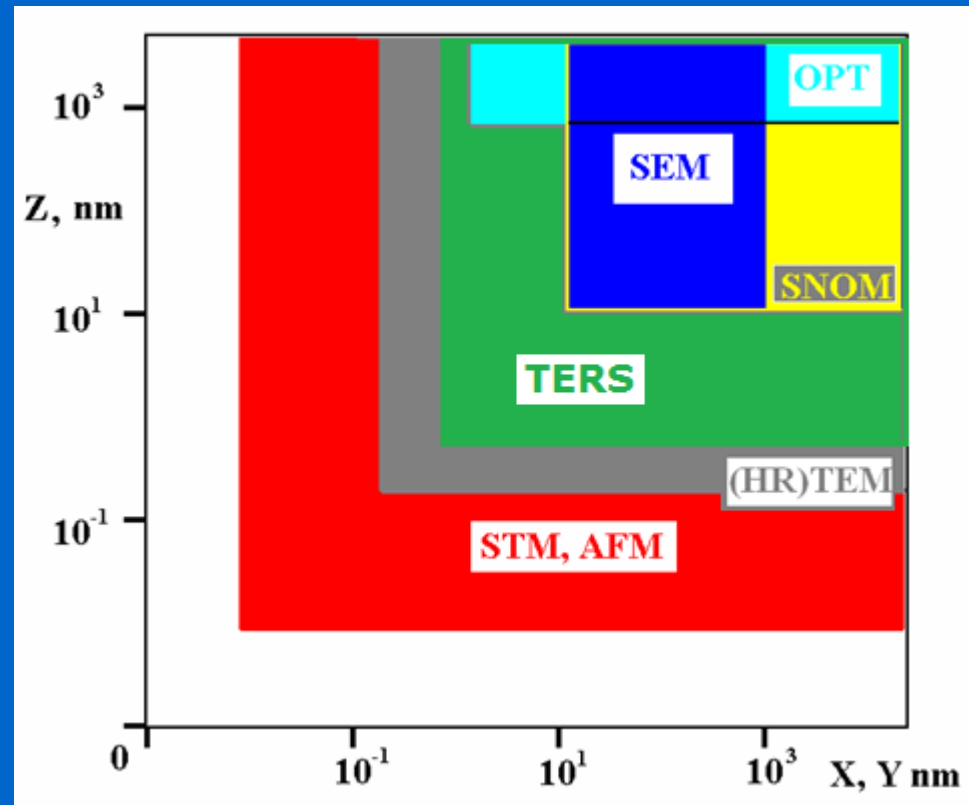
SNOM: mikroskopie blízkého pole

SEM: elektron.rastr.mikroskopie

HRTEM: transmisní el.mikroskopie

TERS/M: Tip Enhanced Microscopy

STM,AFM:
Tunelová mikroskopie,
mikroskopie atomárních sil

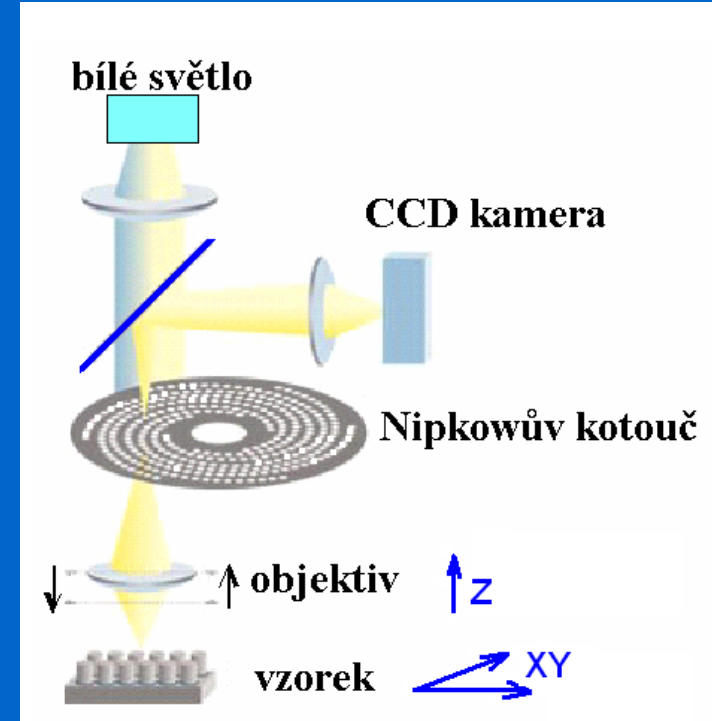
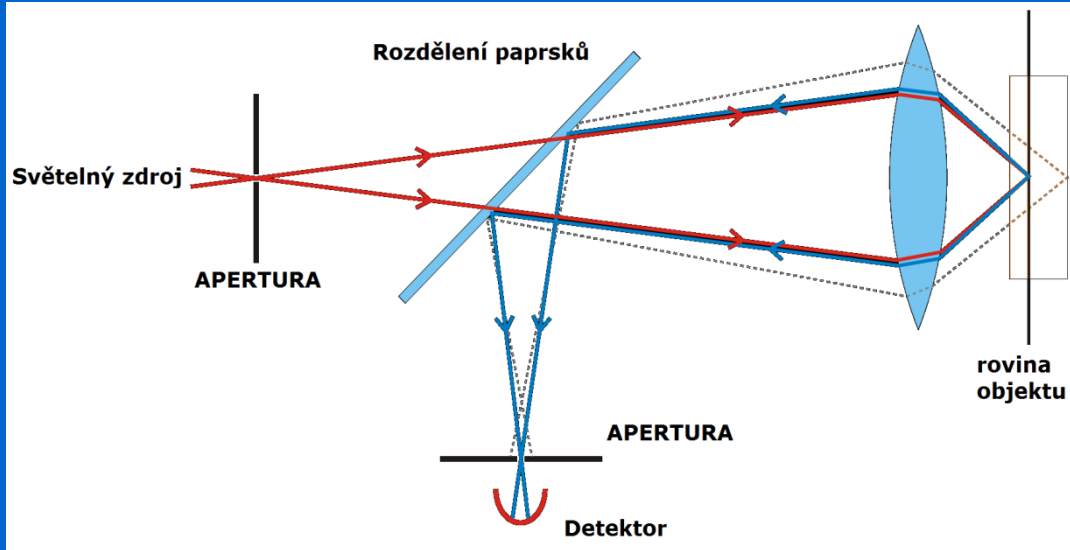


-
-
-

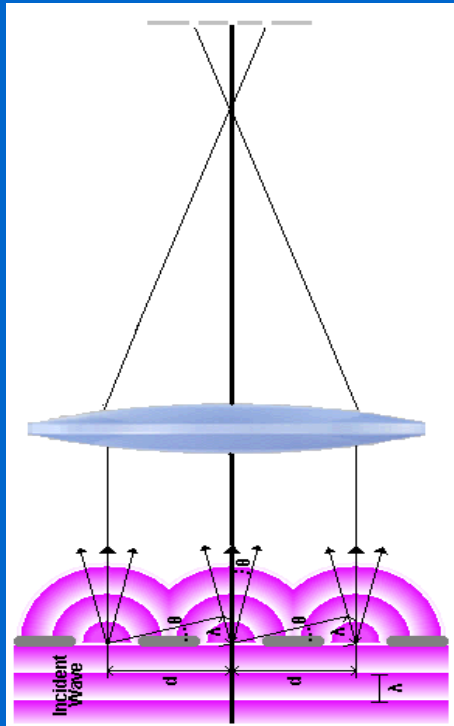
Mikroskopie (a spektroskopie) blízkého pole v mikroskopii rastrovací sondou

Scanning Near-field Optical Microscopy/Spectroscopy
SNOM

3D konfokální mikroskop



Mikroskopie vzdáleného pole



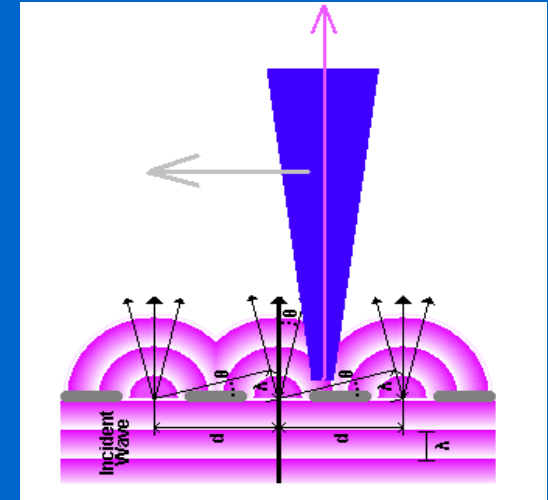
$$d = \lambda / (\theta \sin \alpha) \approx \lambda / N_a$$

d ... rozlišení (min. vzdálenost)
 λ ... vlnová délka světla
 θ ... index lomu prostředí
 α ... úhel paprsku (k opt. ose)
 N_a ... numerická apertura

Rozlišení \Rightarrow

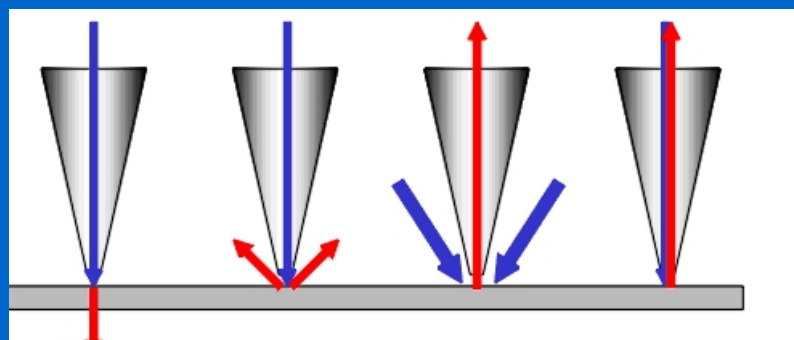
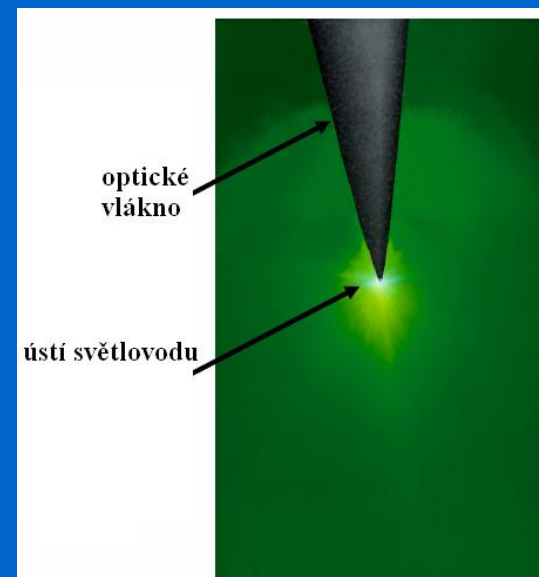
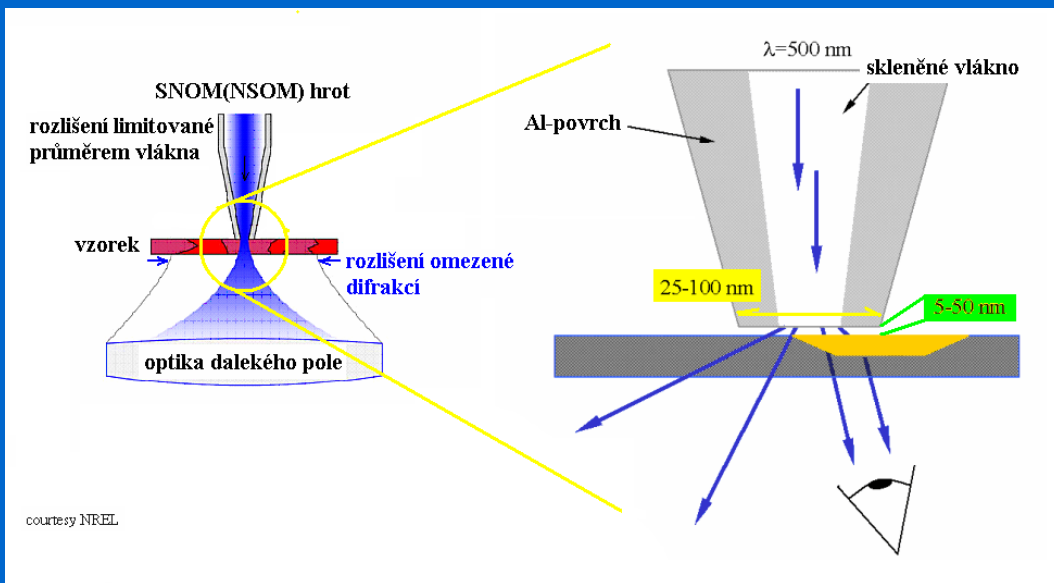
Abbeho, Rayleighovo kriterium
index lomu, vstupní úhel,
difrakční limit

Mikroskopie blízkého pole

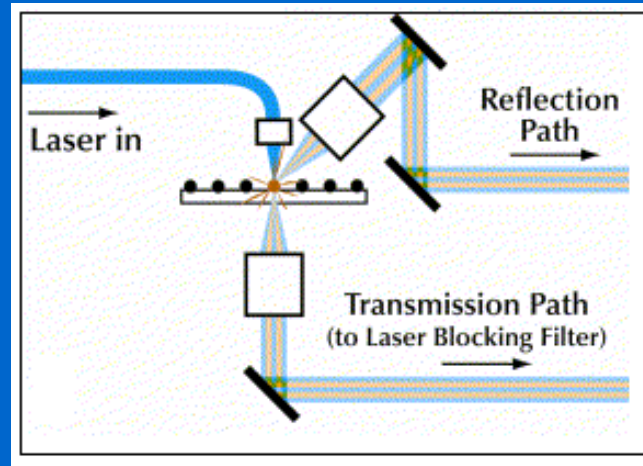
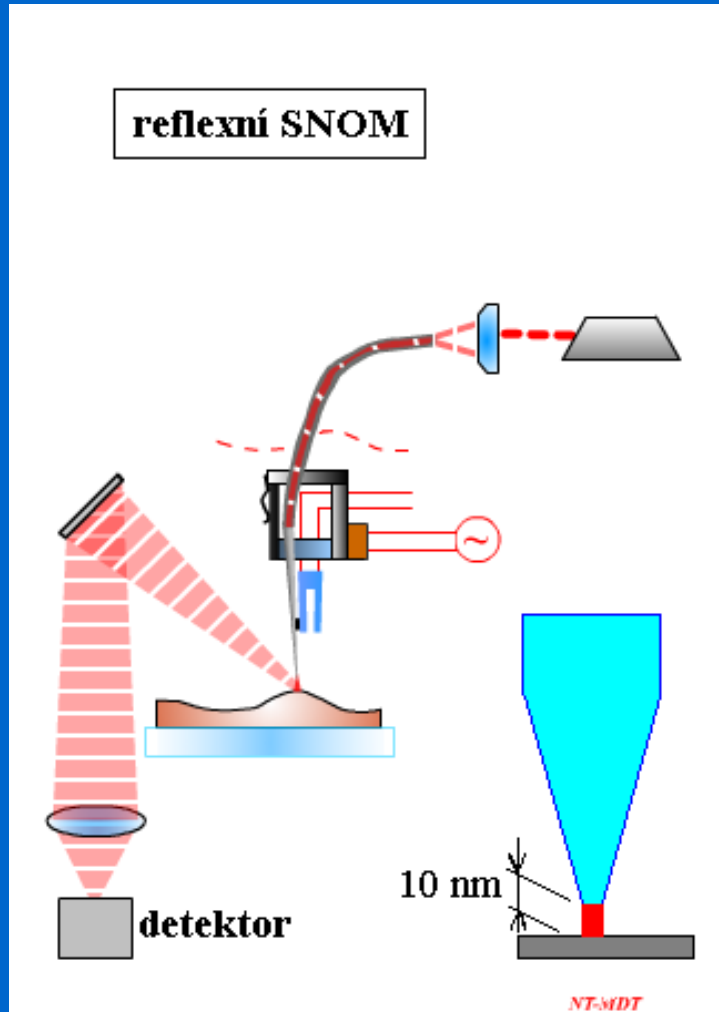


konstrukce obrazu bod po bodu
z fragmentu vlnoplochy
Rozlišení \Rightarrow apertura sondy,
vzdálenost od povrchu vzorku

Mikroskopie a spektroskopie blízkého pole

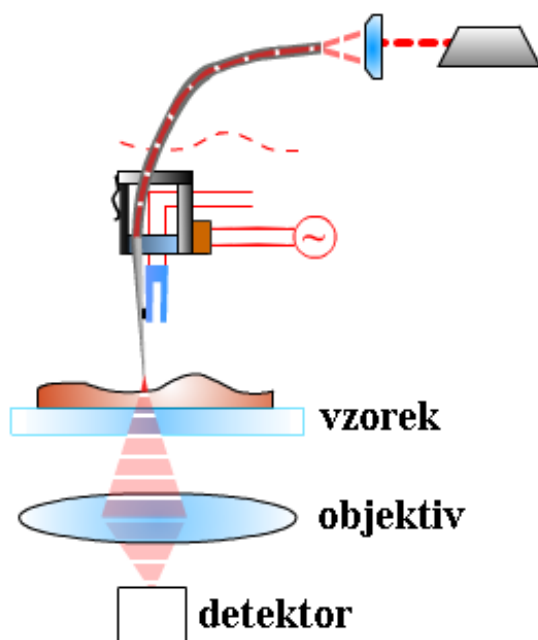


Reflexní SNOM

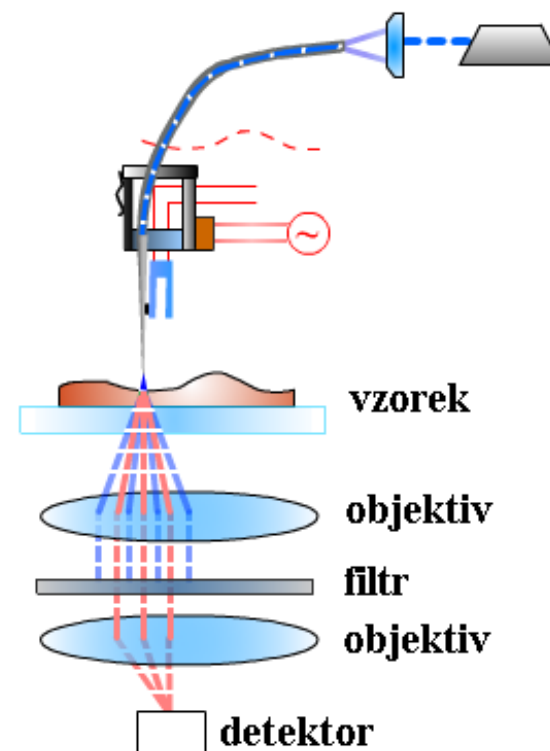


Transmisní a fluorescenční SNOM

transmisní SNOM



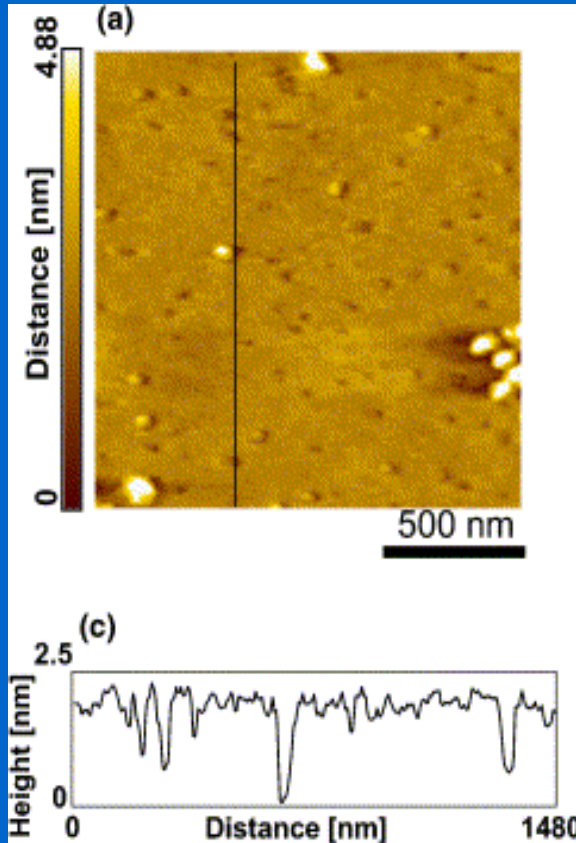
fluorescenční SNOM



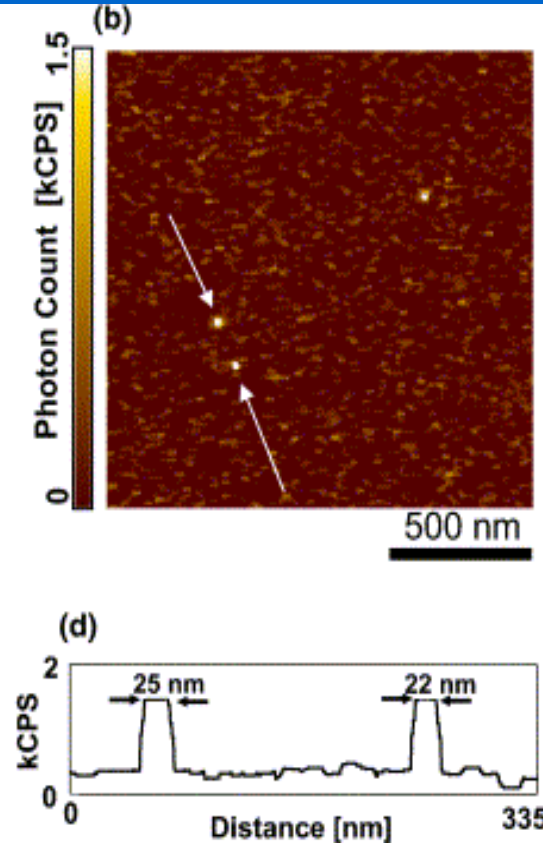
Fluorescenční SNOM

Zobrazení jednotlivých molekul

AFM
Topografie

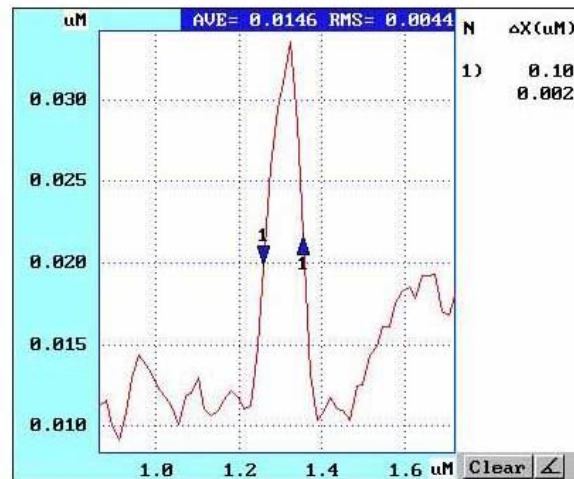
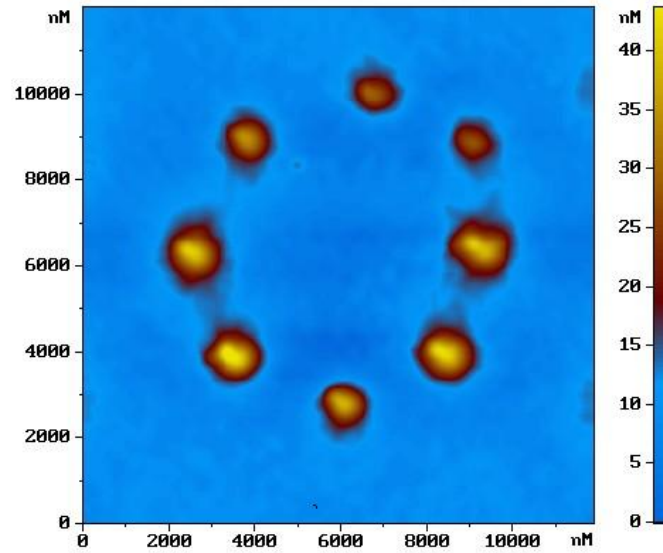


SNOM

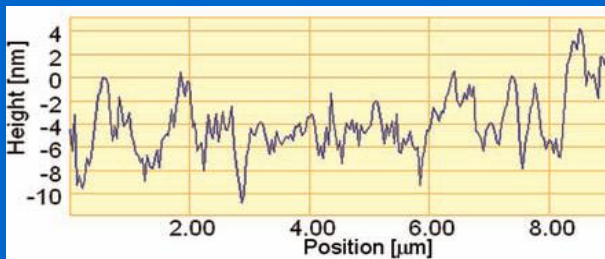
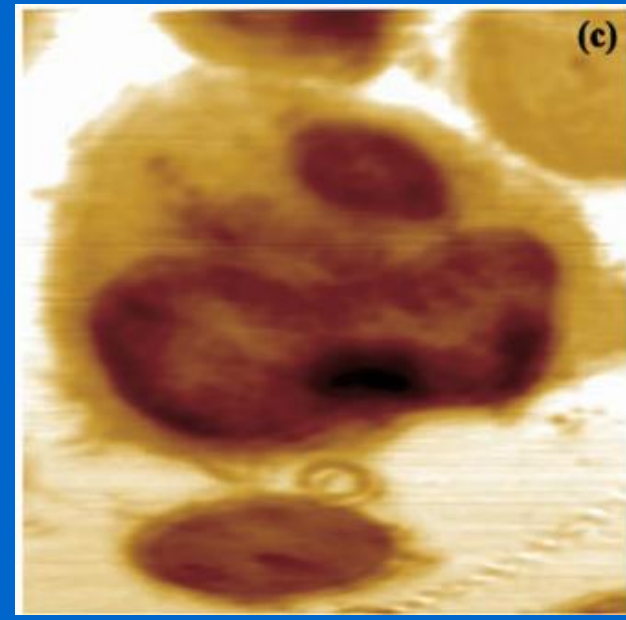
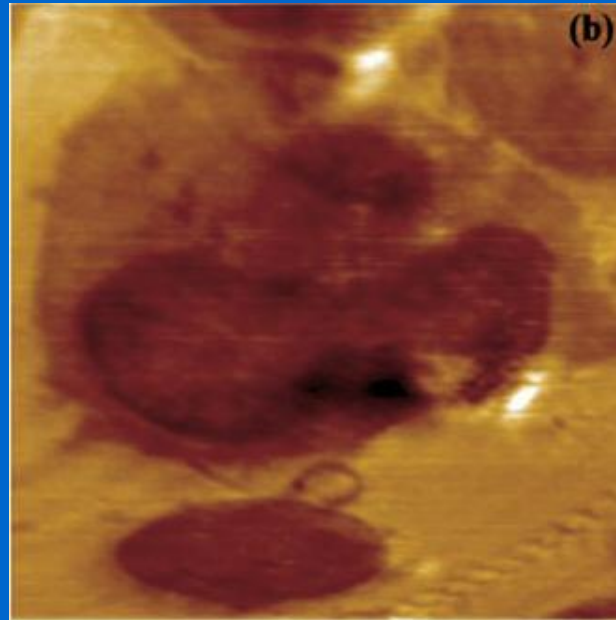
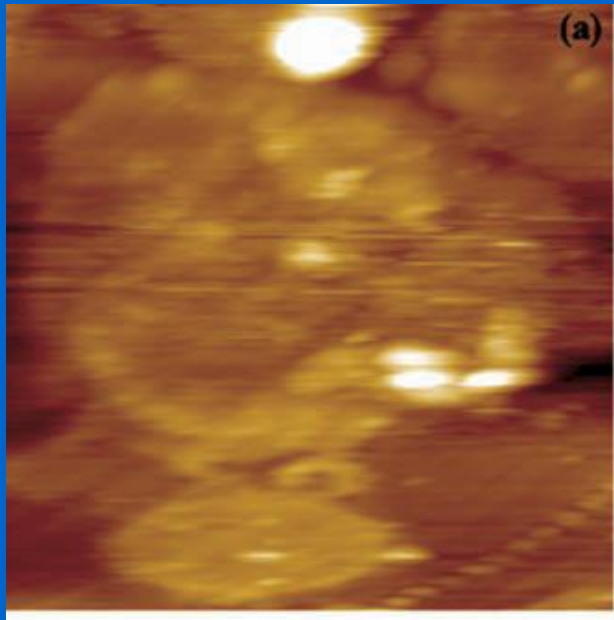


Alexa 532 (Exmax 532 nm/Emmax 554 nm, Molecular Probe Inc) v PMMA

SNOM lithografie



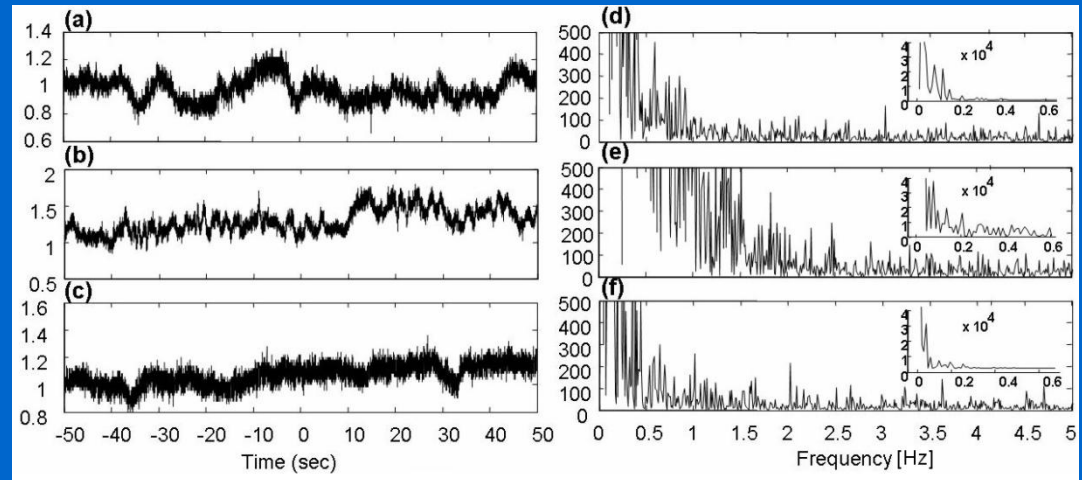
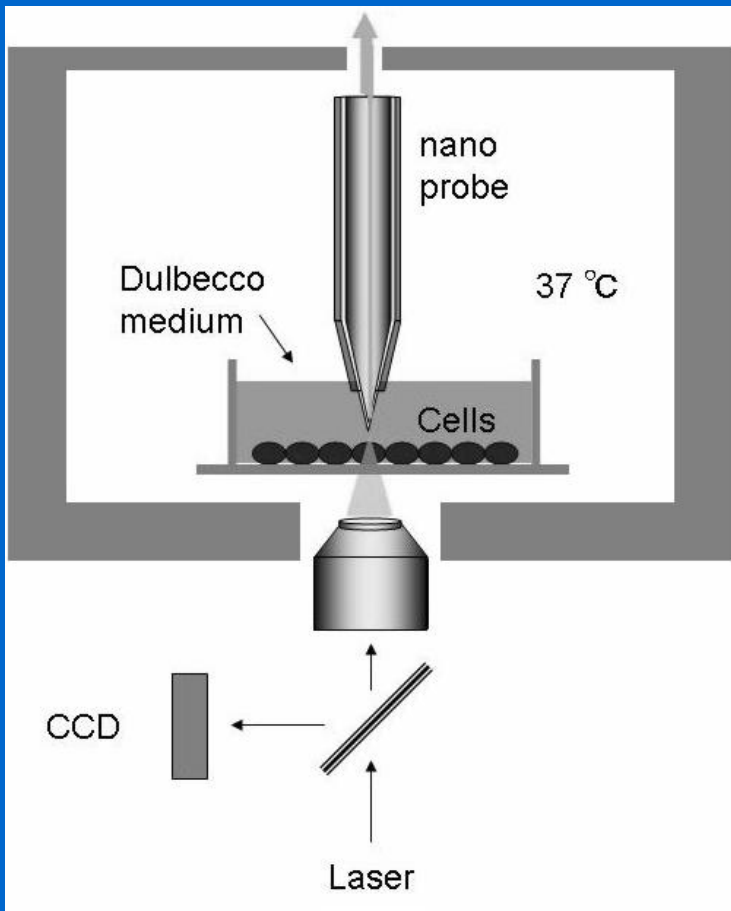
Zobrazení technikou SNOM



AFM topography (a) and SNOM (b,c) images on ultrathin sections of apoptotic Jurkat cells embedded in araldite resin; SNOM optical reflection(b) transmission(c) images. Scan area $25 \times 25 \mu\text{m}$.

AFM/SNOM

snímání vibrací buněčných membrán



Time profile of PC12 (neuroendocrine tumor of the medulla) cell recordings for three different cell conditions: normal, Nerve Growth Factor and necrosis. (a) control; (b) 24 hours NGF; (c) 4 hours H₂O₂ (necrosis). Time frame is of 100 seconds total for each recording, Fourier spectrum: (d) control; (e) 24 hours NGF; (f) 4 hours H₂O₂. Lower frequencies are plotted in the smaller insets for clarity.. Vertical scale Volts for the time profiles and Volts/Frequency (Hz) for the Fourier plots.

Membrane movements associated with the cell physiological condition

-
-
-

Nanočásticový zesilovač světla

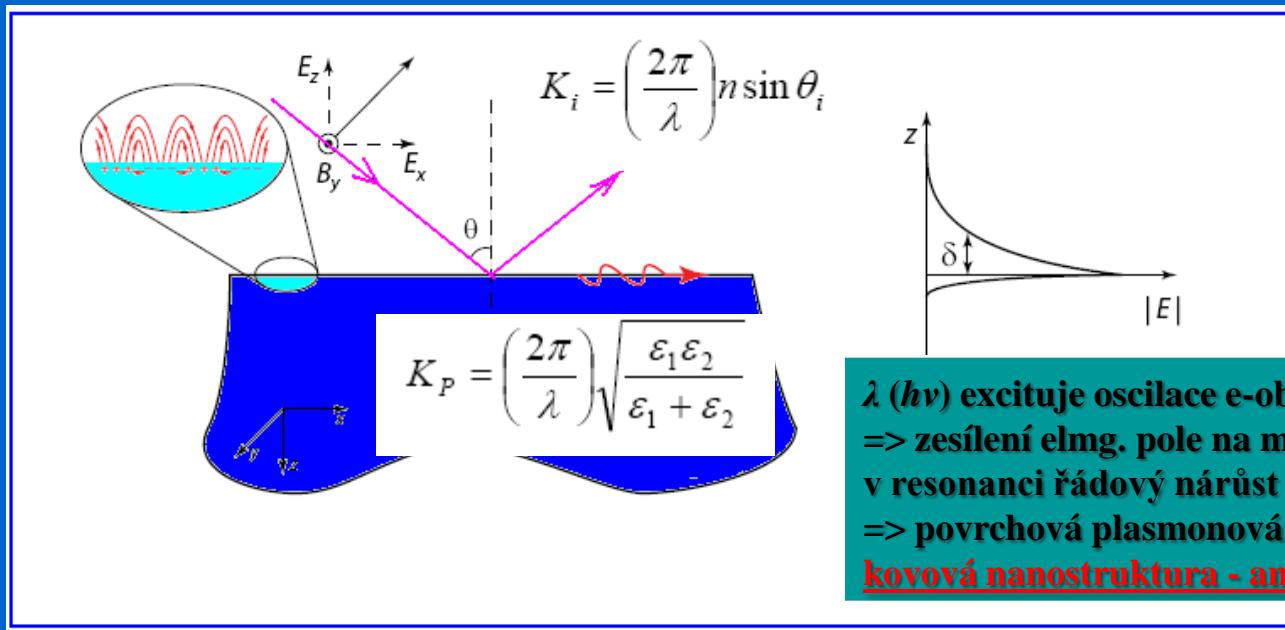
Plasmonové rezonanční zesílení

Povrchově zesílená Ramanova spektroskopie
Surface Enhanced Raman Spectroscopy
SERS

Hrotem zesílená Ramanova spektroskopie
Tip Enhanced Raman Spectroscopy/Microscopy
TERS

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.

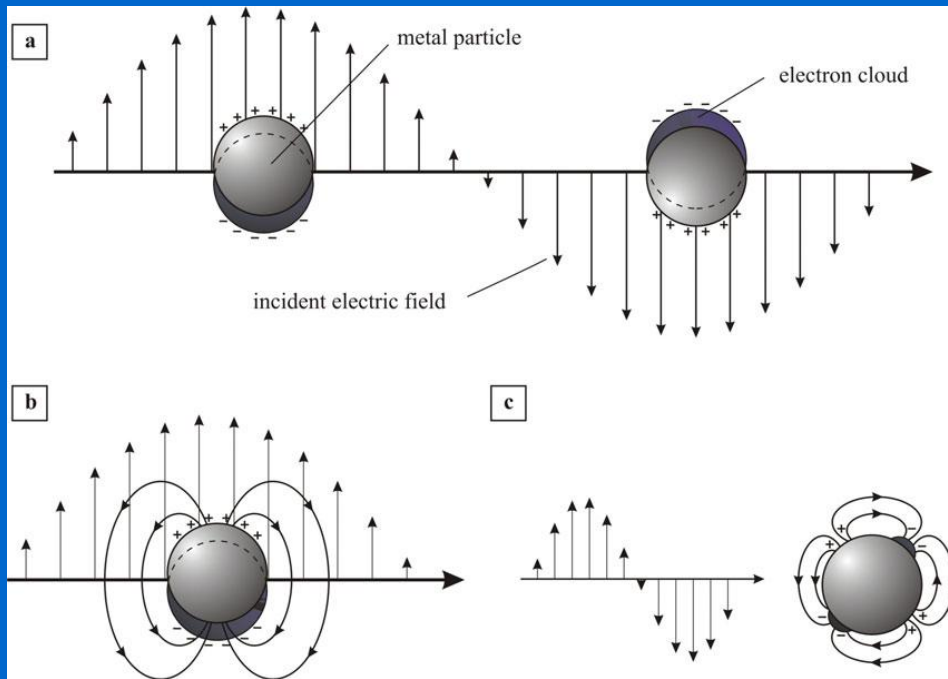


Resonanční podmínka:

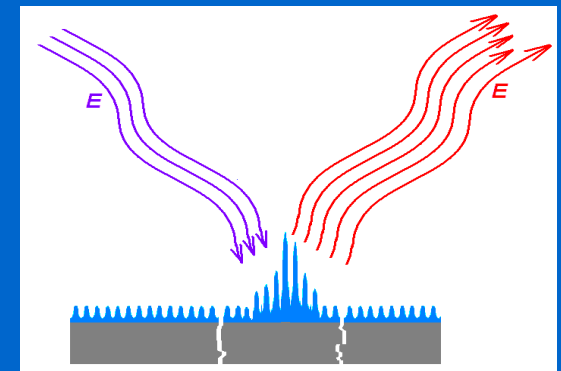
absorpční maximum E_p ($\epsilon_{1,2}$..dielektr.permitivity kovu a prostředí)

$$K_i = K_p$$

Kovová nanočástice = plasmonový rezonátor – zesilovač světla



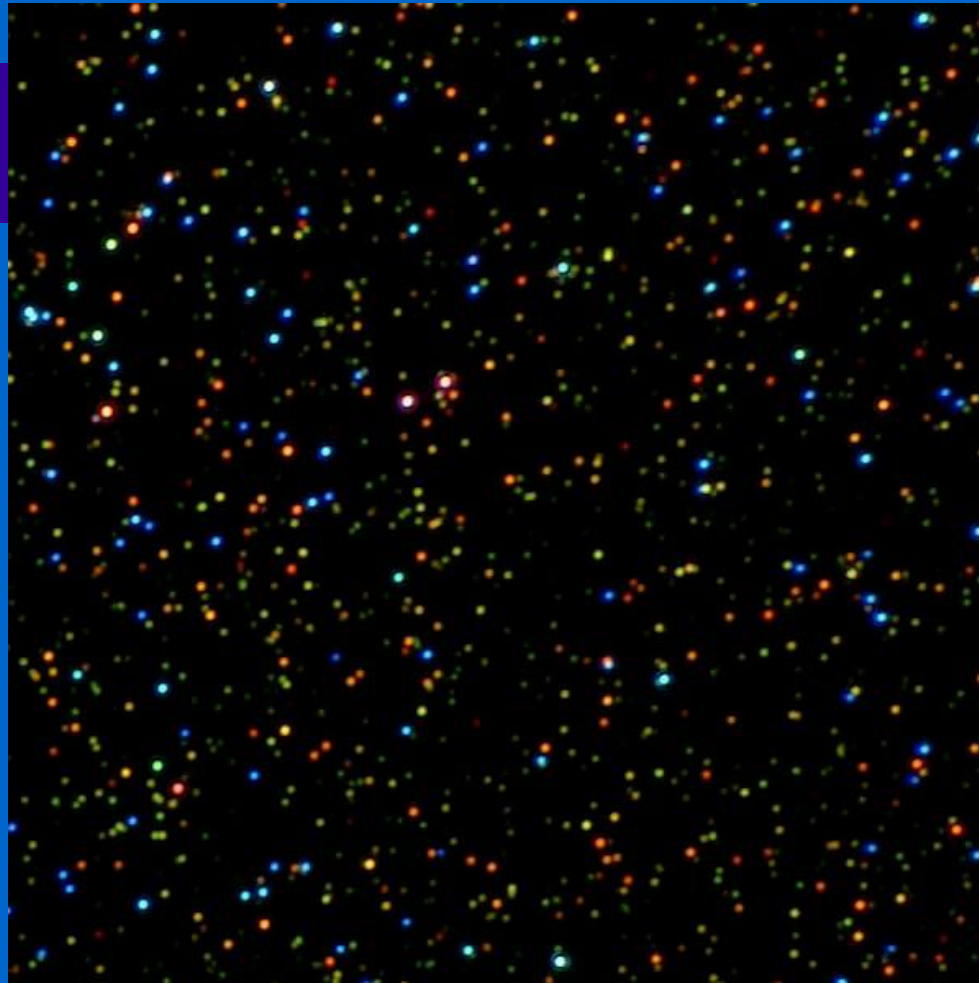
Nanočásticový plasmon:
Min. rozměr částic: > 2 nm
=> **neexistují lokalizované energetické hladiny**
(pás/oblak)



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

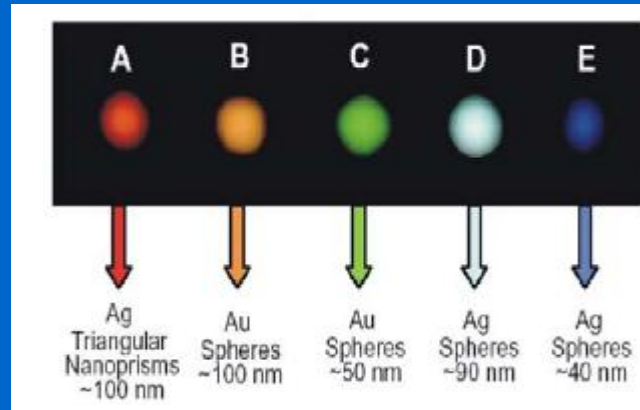
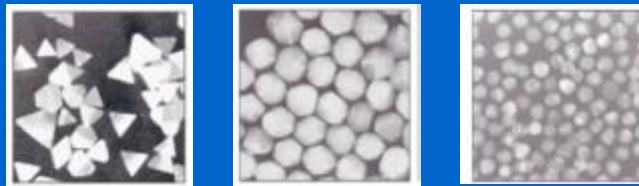
ω_p plasmon. frekvence
 m^* eff. hmotnost vodiv. e⁻
 ϵ_0 permitivita prostředí

Interakce se světlem => excitace oscilací e⁻oblaku
Malé částice: dipólová radiace (a, b) => emise
Velké částice: kvadru-/n-pólová radiace => potlačená emise
(c)



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

Využití plasmonové resonance



Ag, Au nanočástice



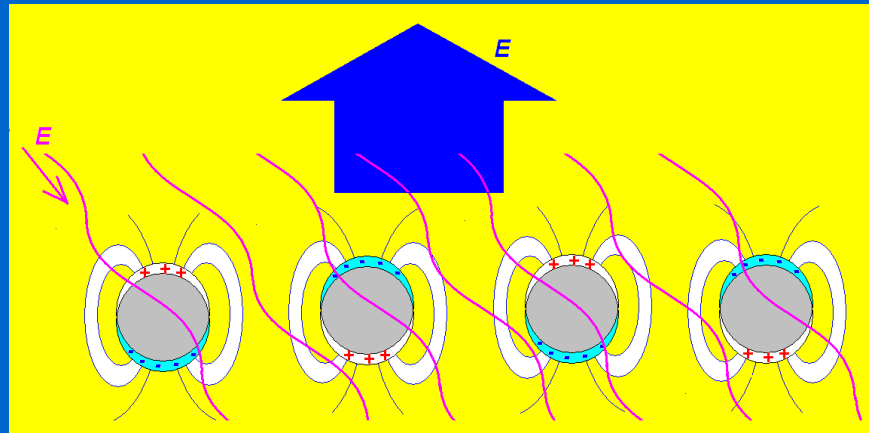
70% Ag + 30% Au

*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 plasmonové resonance

$$\lambda_E \gg d$$



-zvětšení citlivosti spektroskopických technik

fluorescence, Ramanovy spektroskopie ...

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

-posun resonance v důsledku adsorpce molekul na mezifází

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

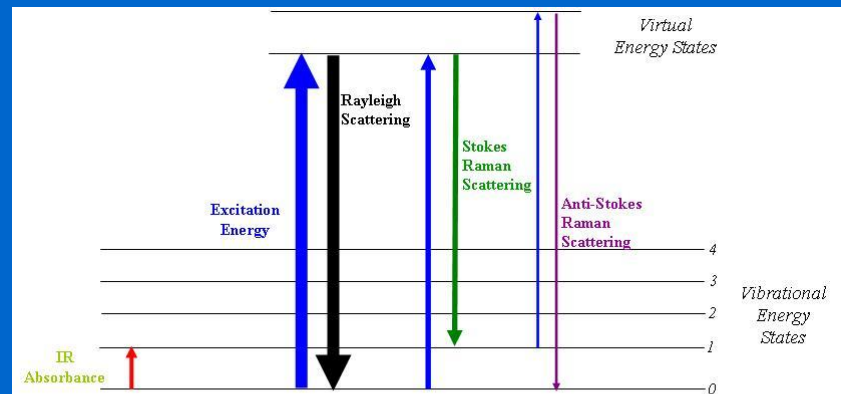
Ramanova spektroskopie

Elastický rozptyl světla na molekulárních/atomárních strukturách: $\lambda_{\text{rozptyl}} = \lambda_{\text{dopad}}$
Neelastický rozptyl (malá část $\sim 1/10^6$) \Rightarrow posun λ : $\lambda_{\text{rozptyl}} \neq \lambda_{\text{dopad}}$
 \Rightarrow excituje vibrační a rotační a elektronické stavy

Vibrační/rotační excitace (posun λ) & změna polarizovatelnosti (intenzita) (deformace e-oblaku vzhledem k vibračním koordinátám) \Rightarrow Ramanův posun molekula absorbuje energii – **Stokesův rozptyl** – „red shift“: $\lambda_{\text{rozptyl}} > \lambda_{\text{dopad}}$
molekula (na vyšší hladině) ztratí energii – **anti-Stokesův rozptyl**
– „blue shift“: $\lambda_{\text{rozptyl}} < \lambda_{\text{dopad}}$

Resonanční Raman:

$\lambda_{\text{dopad}} = \lambda_{\text{excit.e}}$
 \Rightarrow zesílení intenzity vibrač. módu odpovídajícího excit. e-hladiny



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

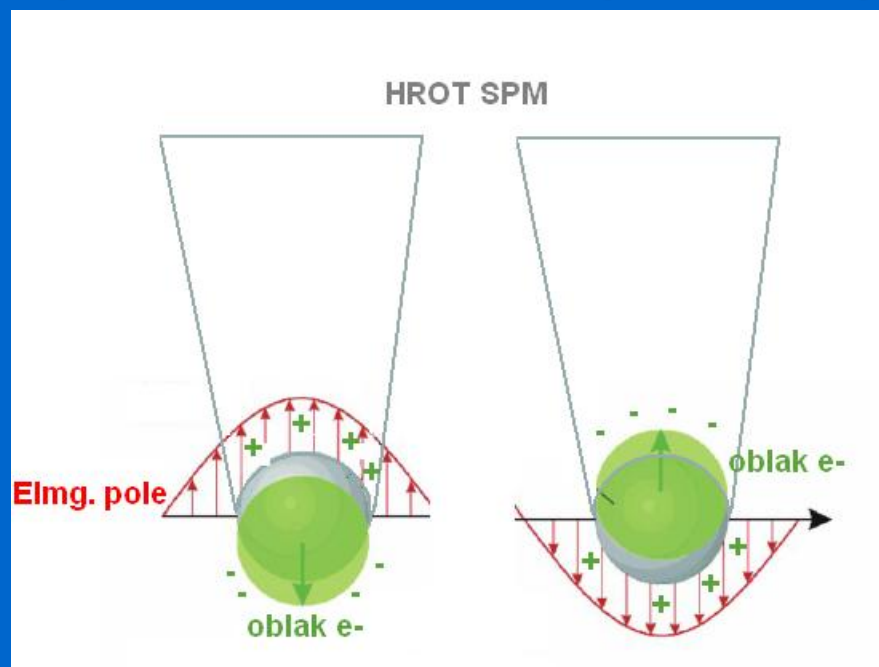
+

Ramanovy spektroskopie => strukturní informace

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

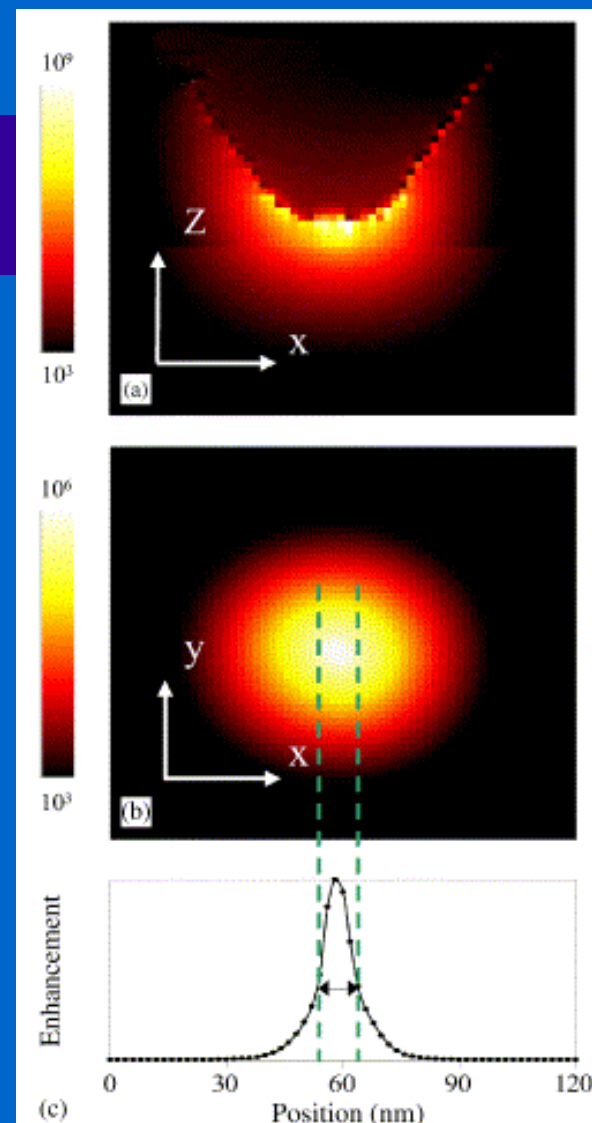
Hrotem zesílená Ramanova spektroskopie

Tip Enhanced Raman Spectroscopy



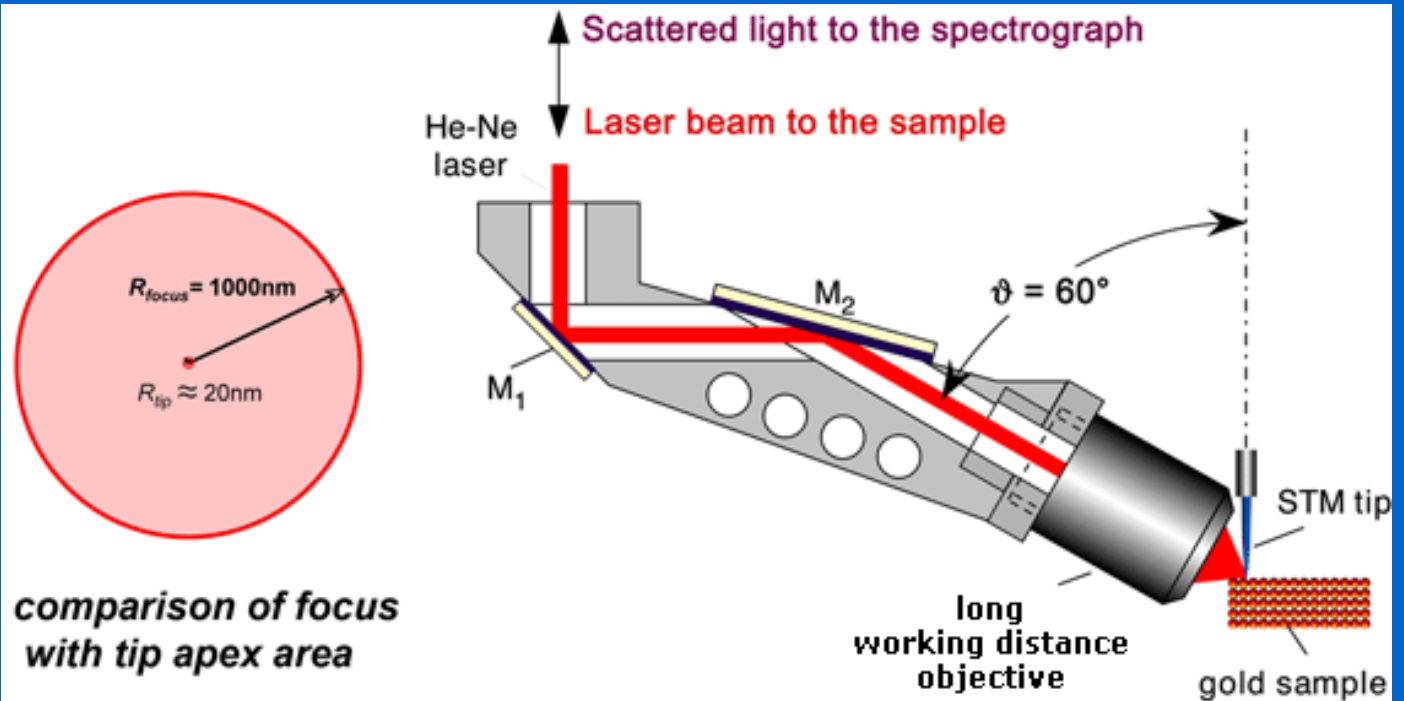
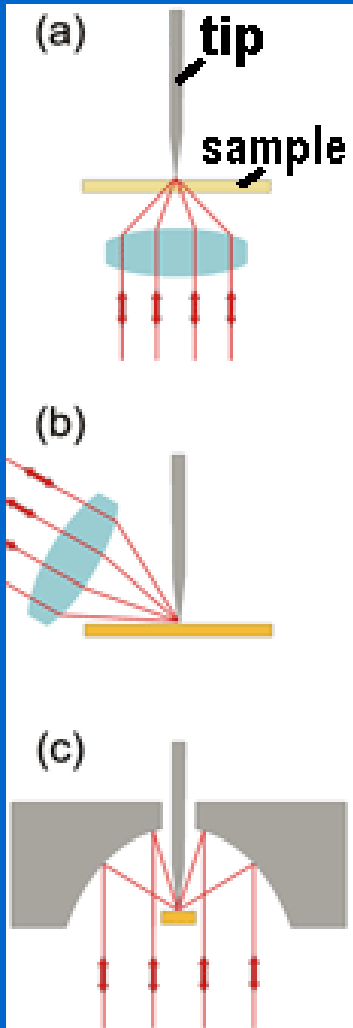
Od nanočásticové plasmonové resonance (SE) k hrotovému zesílení (TE)

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



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

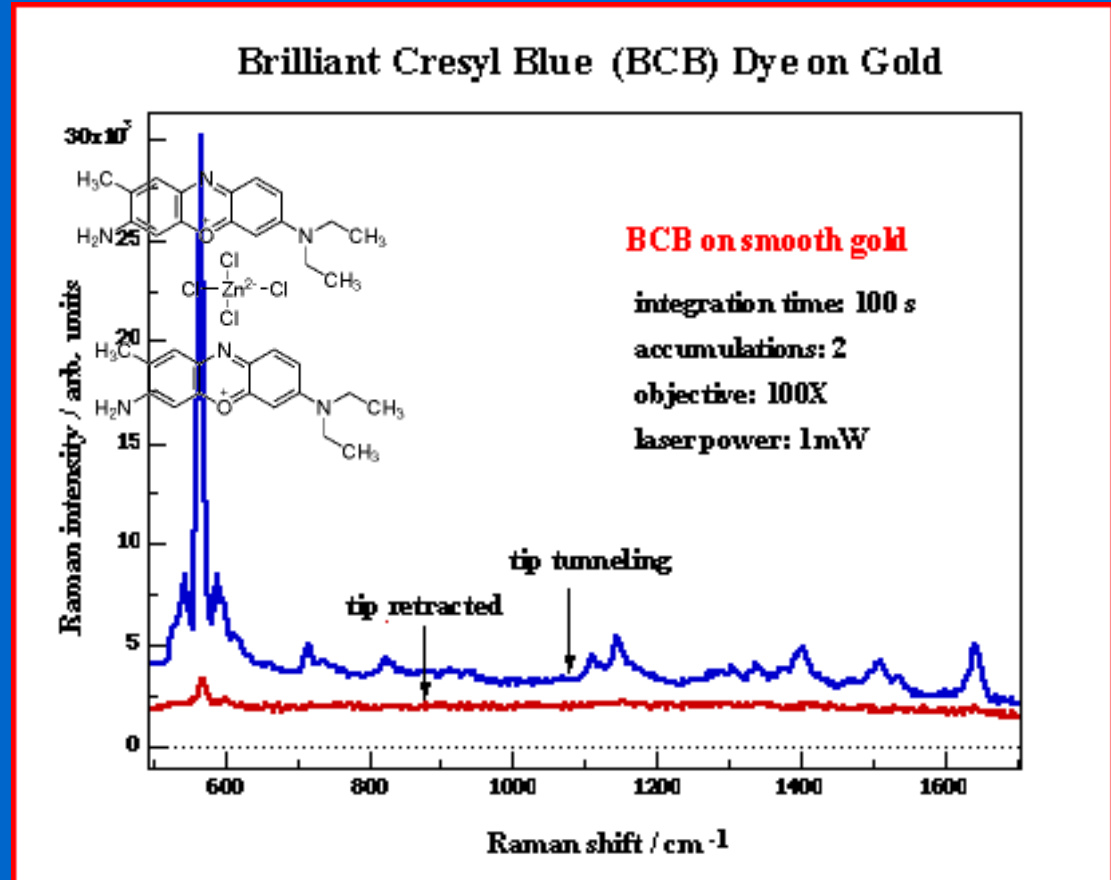
TERS instrumentace



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

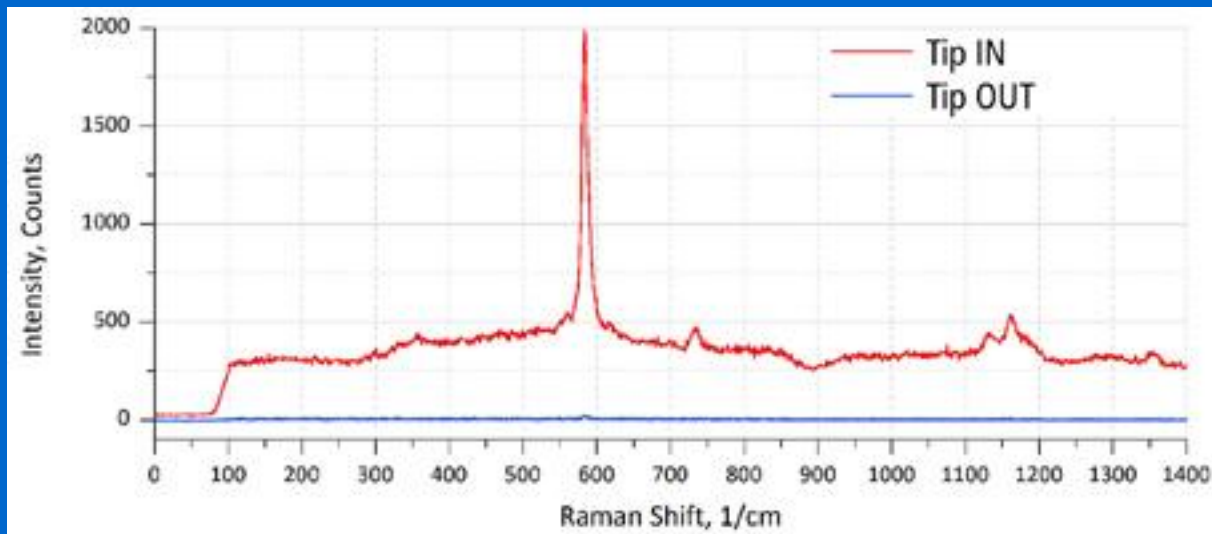
Příklady použití TERS

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

Příklady použití TERS

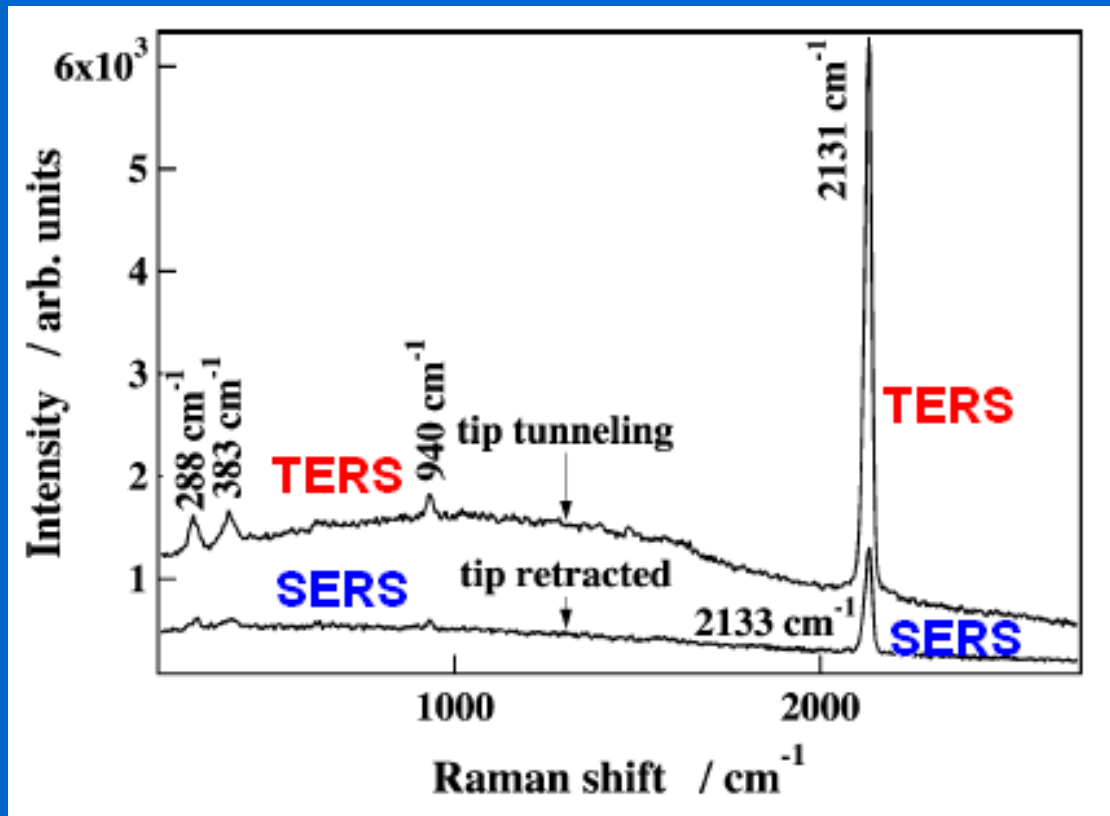


Raman signal tip enhancement (>100x), BCB (benzocyclobutene) monolayer on Au

„Enhancement factor >50x (Tip IN vs. Tip. OUT) for ~70% of probes. Typical enhancement factor : >100x. Some probes reach >500x enhancement“

Srovnání SERS a TERS

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



B. Pettinger et al. / Journal of Electroanalytical Chemistry 554–555 (2003) 293–299

význam TERS

- + **Plasmonová resonance lokalizovaná na povrchu kovového hrotu** (vyzařující 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, vliv elektrolytu...

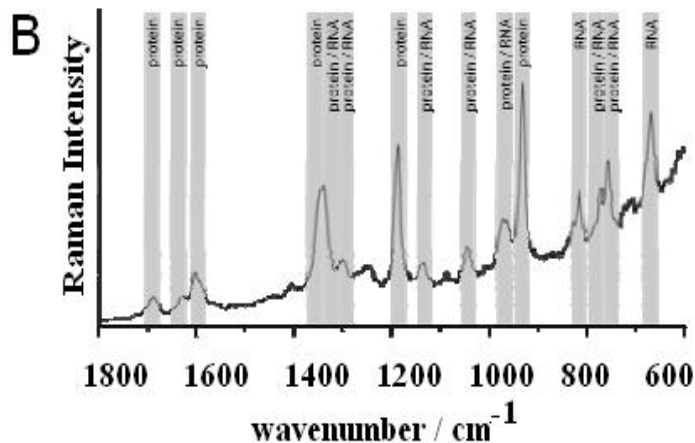
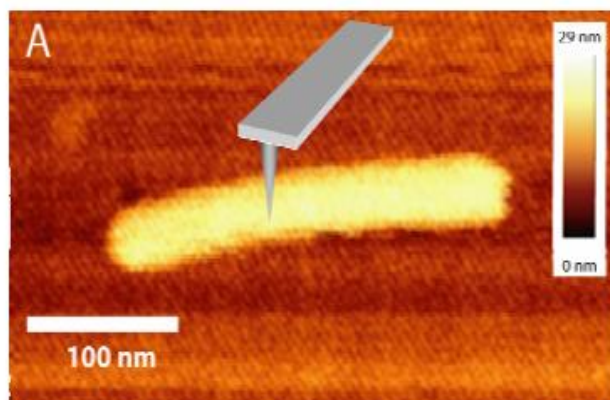
Surface-enhanced and STM-tip-enhanced Raman Spectroscopy at Metal Surfaces

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

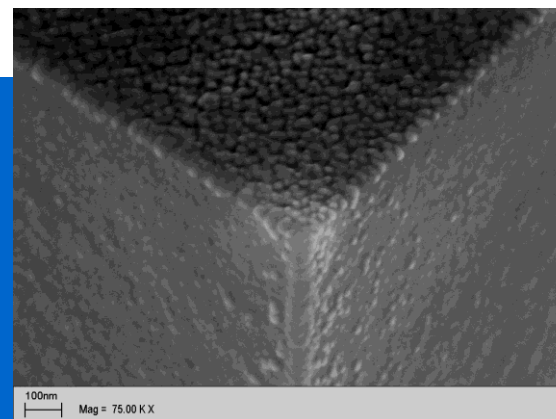
S. Kuwata: *Near Field Optics and Surface Plasmon Polariton*
Springer Verlag, 2001

AFM-TERS: zobrazení + analýza



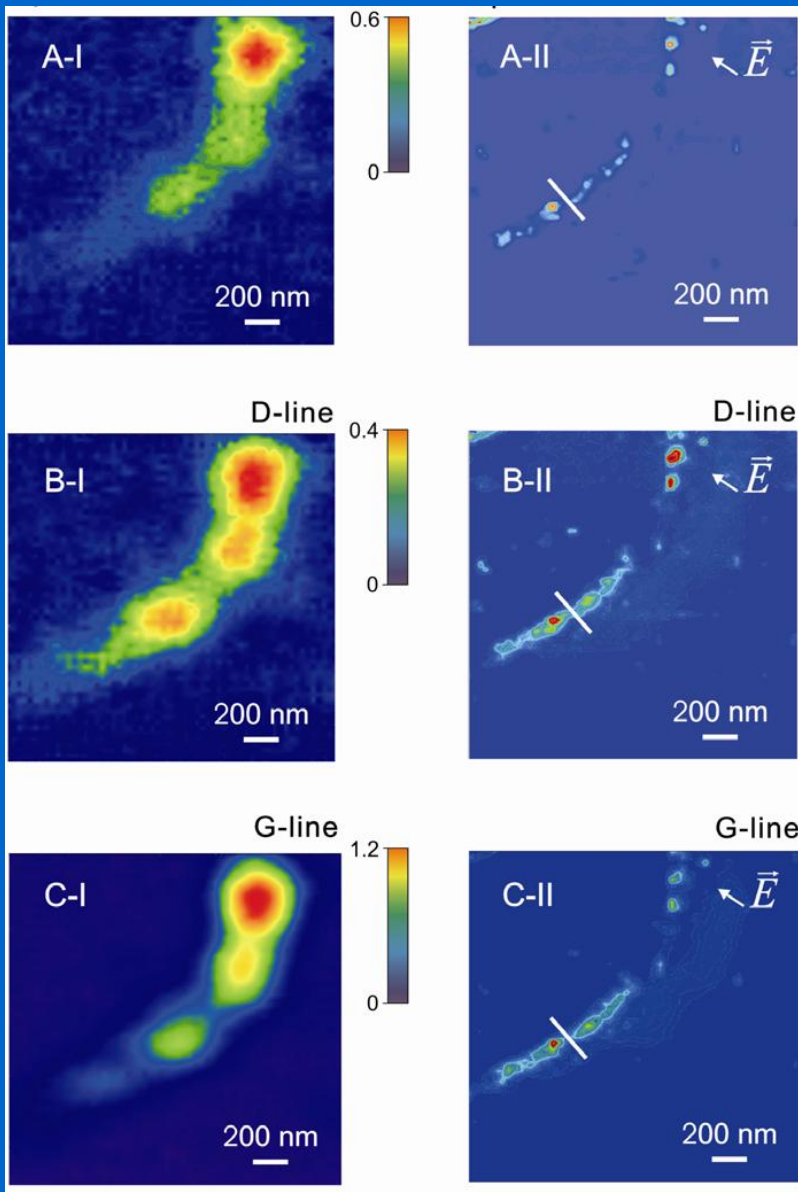
TERS spectroscopic examination of a single tobacco mosaic virus. (A) Before each TERS measurement, an AFM scan with the silver coated AFM tip is performed in order to position the AFM tip directly on a virus. (B) The TERS spectroscopic fingerprint of a tobacco mosaic virus shows that all TERS bands can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

Metalizovaný (Au) AFM hrot for TERS/AFM



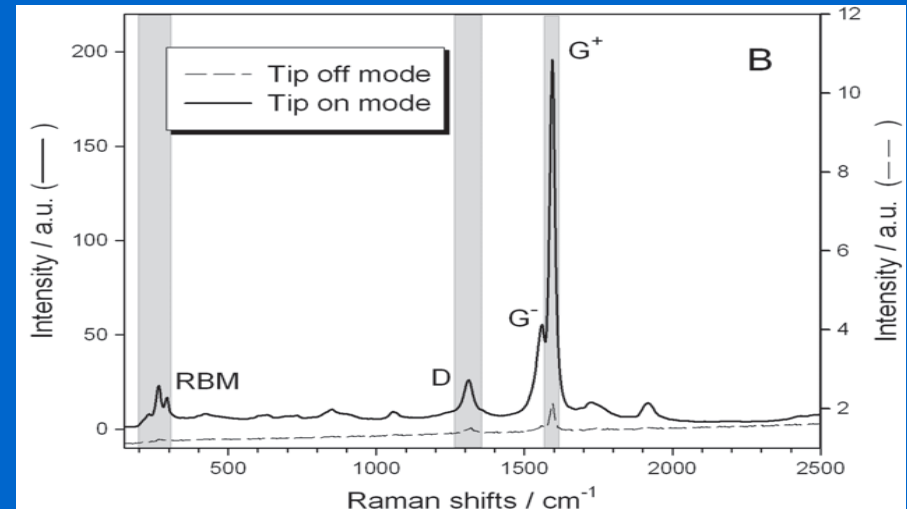
D. Ciala et al

Zobrazení v režimu TERS



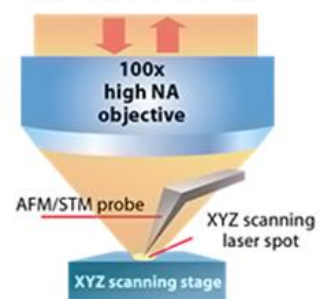
Svazek SWCNT ve vibračních modech
 RBM (290 cm^{-1})
 D („disorder“ 1300 cm^{-1})
 G+ tangenciální C-C stretching
 (1594 cm^{-1})

I... „tip off“ („far-field“ konfokál)
 II... „tip on“ (TERS)



AFM-TERS: zobrazení + analýza

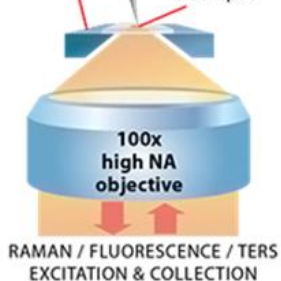
RAMAN / FLUORESCENCE / TERS
EXCITATION & COLLECTION



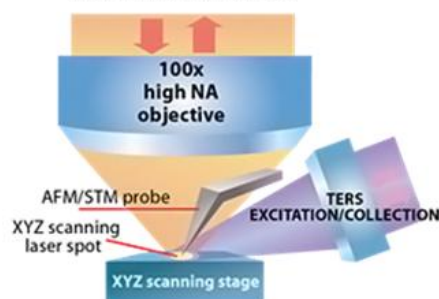
XYZ scanning
stage

XYZ scanning
AFM/STM probe

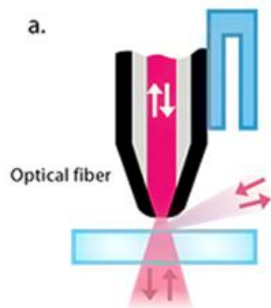
Laser spot



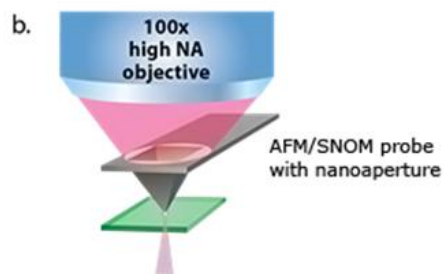
RAMAN / FLUORESCENCE / TERS
EXCITATION & COLLECTION



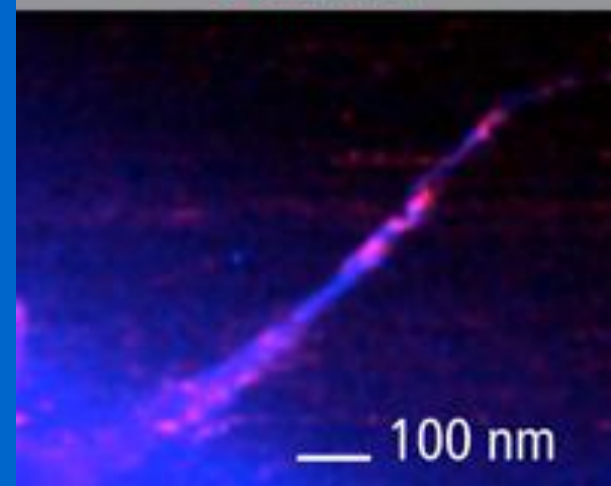
Scanning Near-Field Optical Microscopy



a) Based on quartz SNOM fiber, shear-force feedback
b) Based on silicon cantilevers with nanofabricated aperture

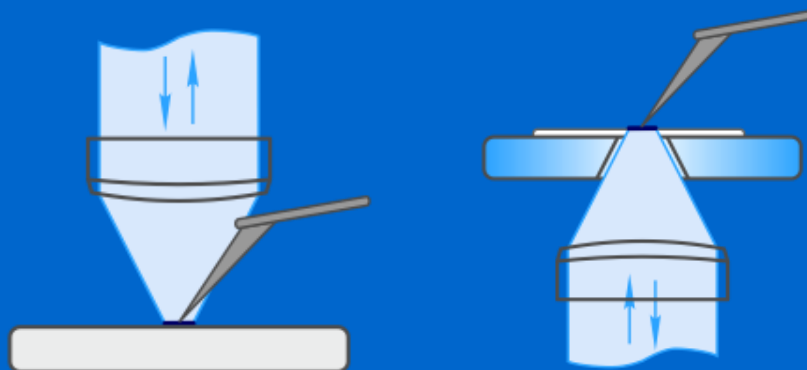
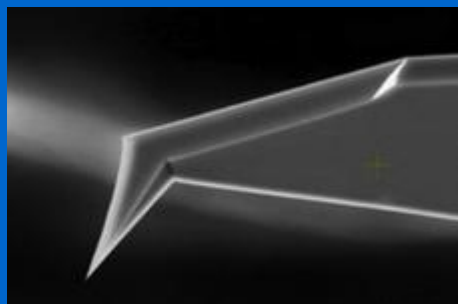


Overlay of G-band(blue) and
D-band(red)



TERS map of CNT on Au
Resolution: ~10 nm.

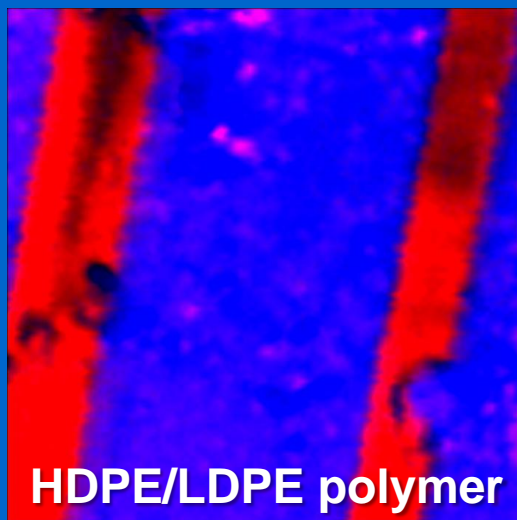
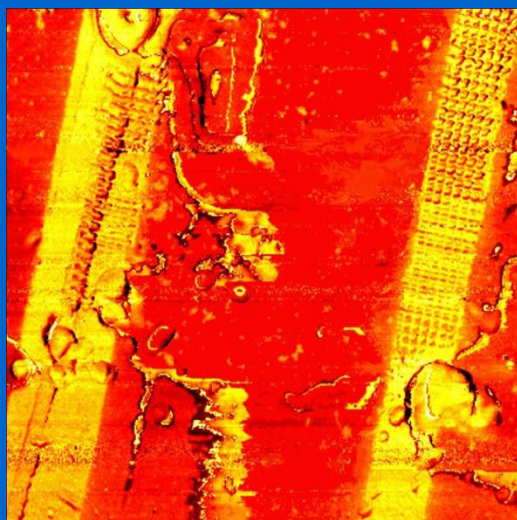
AFM-TERS/SNOM: zobrazení + analýza



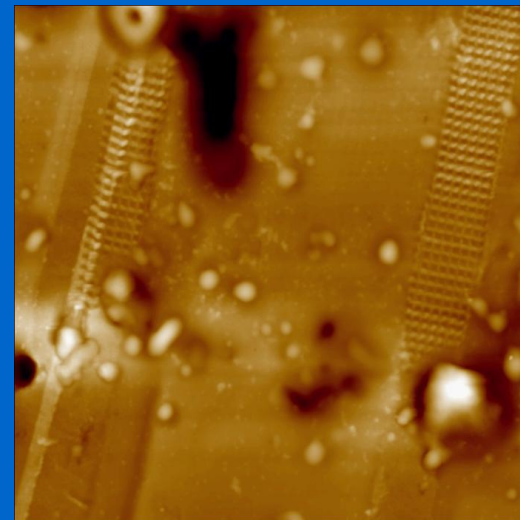
AFM/tuhost

Raman/TERS

AFM topografie

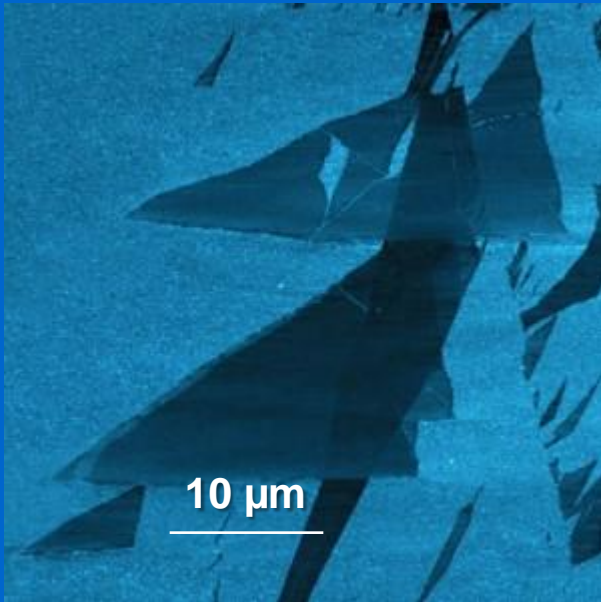


HDPE/LDPE polymer

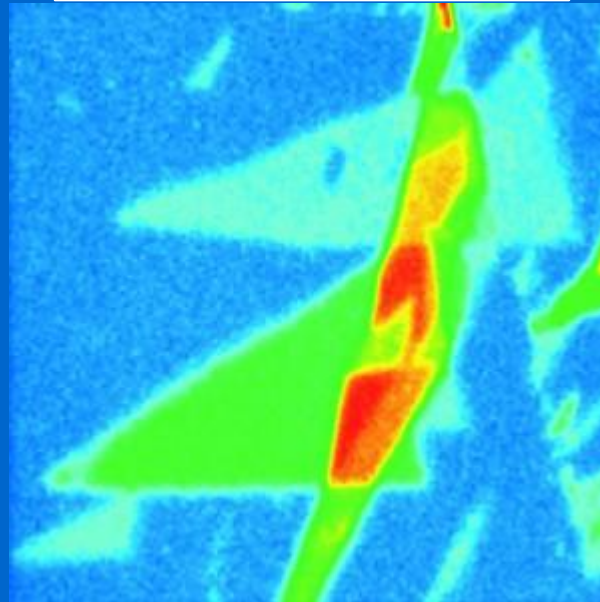


AFM-TERS/SNOM: zobrazení + analýza

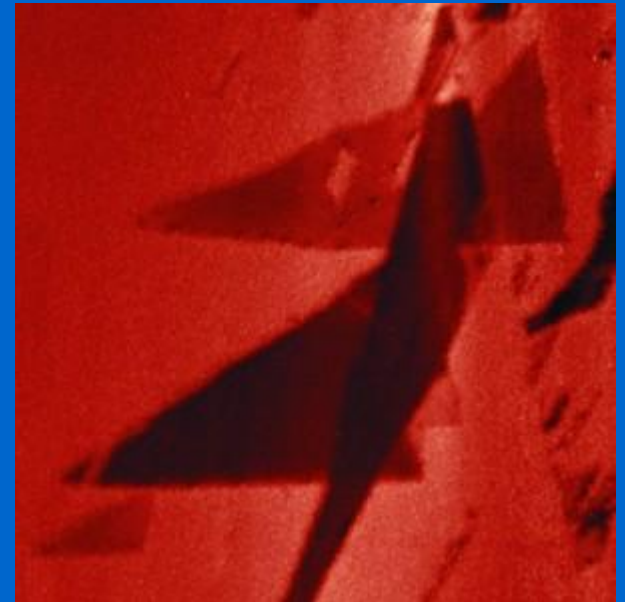
Graphene (SLG/DLG/Si)



LFM



Raman G-mode



EFM



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

Laboratoř mikroskopie rastrovací sondou

AFM/STM Nanoscope IIIa Multimode (Bruker)

Pro práci v plynech, kapalinách/elektrochemie,
uzavřený systém

Rozlišení ~ 0,1 nm

AFM/STM TopoMetrix TMX 2010

Pro práci v plynech a kapalinách/elektrochemie,
otevřený systém

Rozlišení ~ 0,1 nm

AFM Dimension (Bruker)

pro práci v kapalinách a plynech,
otevřený systém



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

-
-
-



-
-
-
-
-
-
-
-
-