



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**

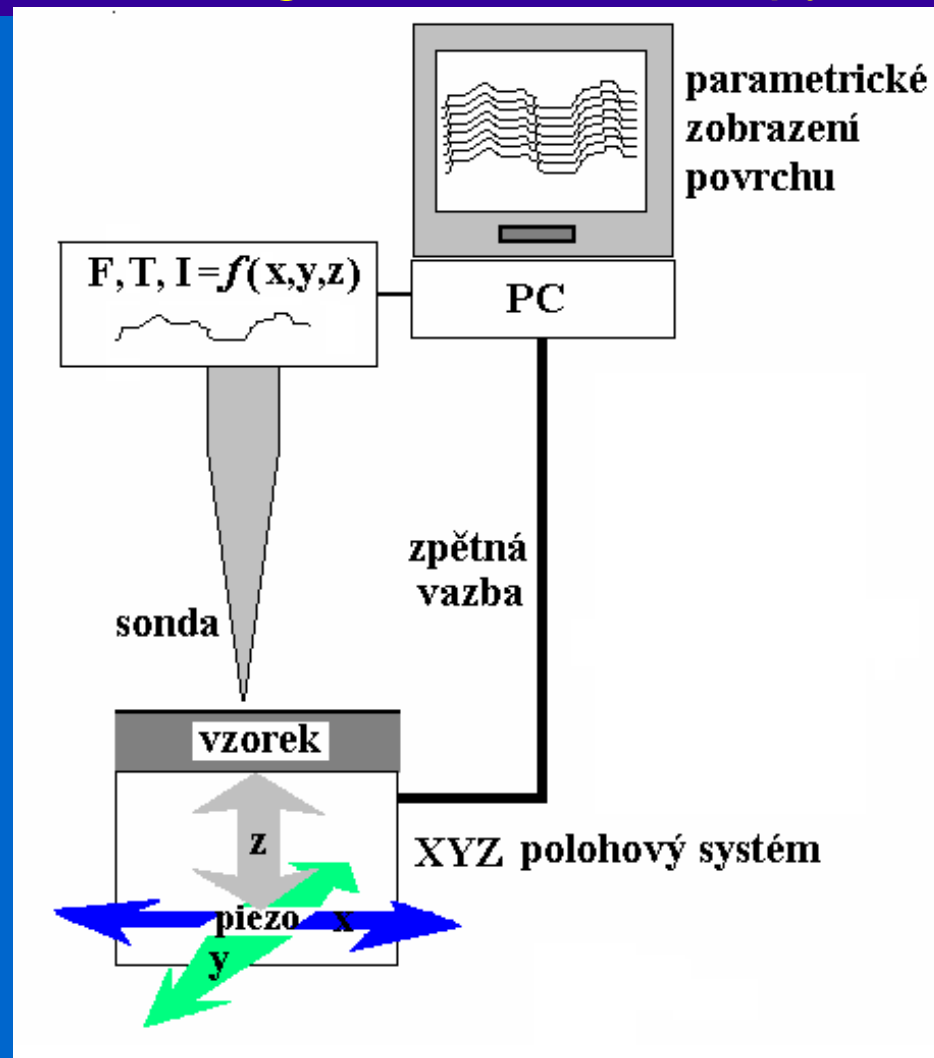
<http://www.jh-inst.cas.cz/>

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

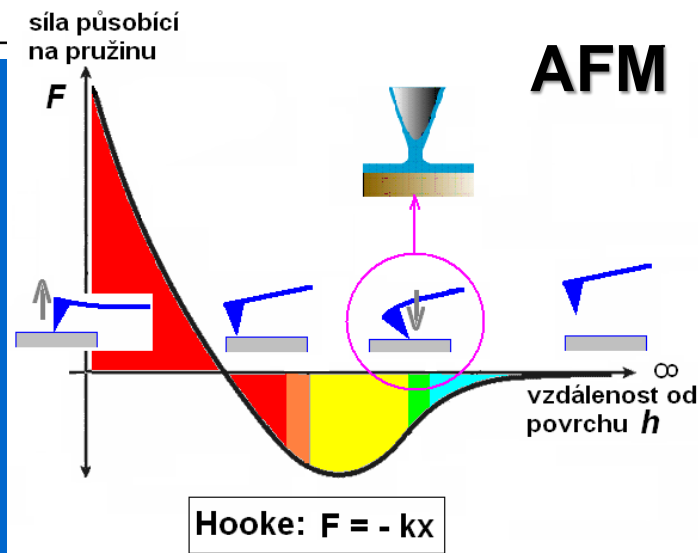
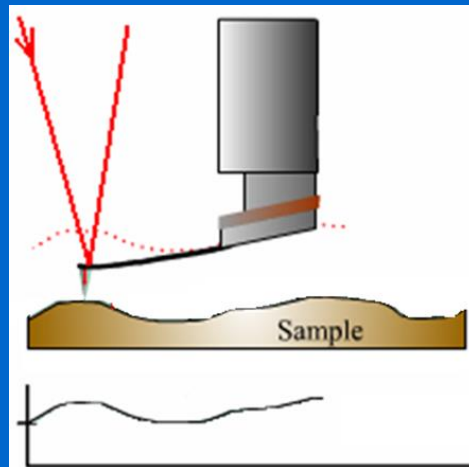
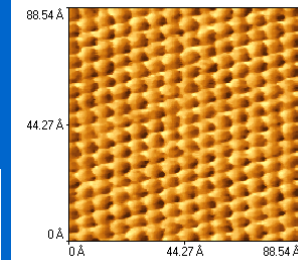
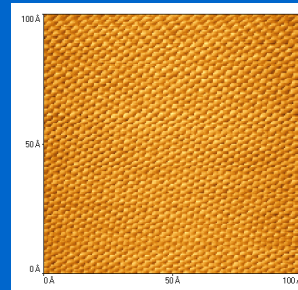
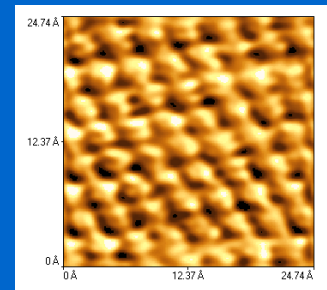
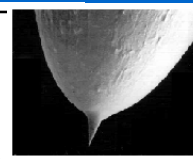
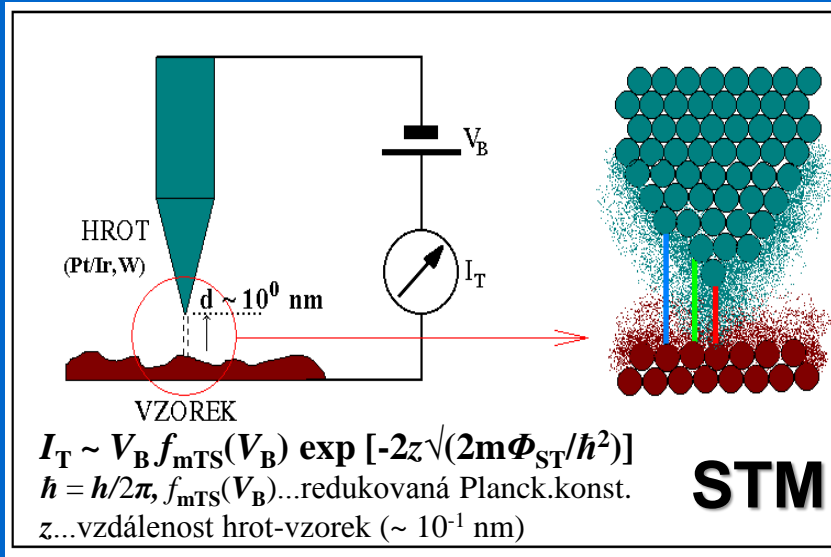
[pavel.janda@jh-inst.cas.cz](mailto:pavel.janda@jh-inst.cas.cz)

# Mikroskopie rastrovací sondou

## Scanning Probe Microscopy



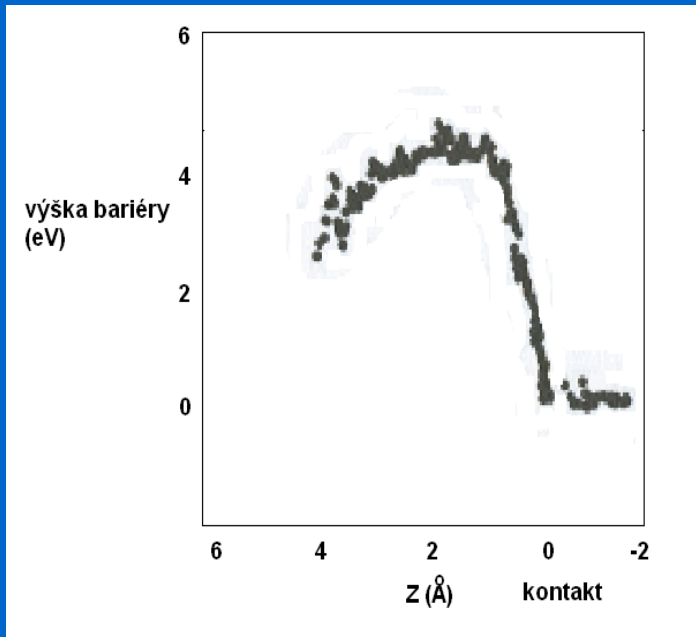
# Mikroskopie rastrovací sondou STM-AFM



# Tunelové spektroskopie

## Bariérová (distanční) spektroskopie

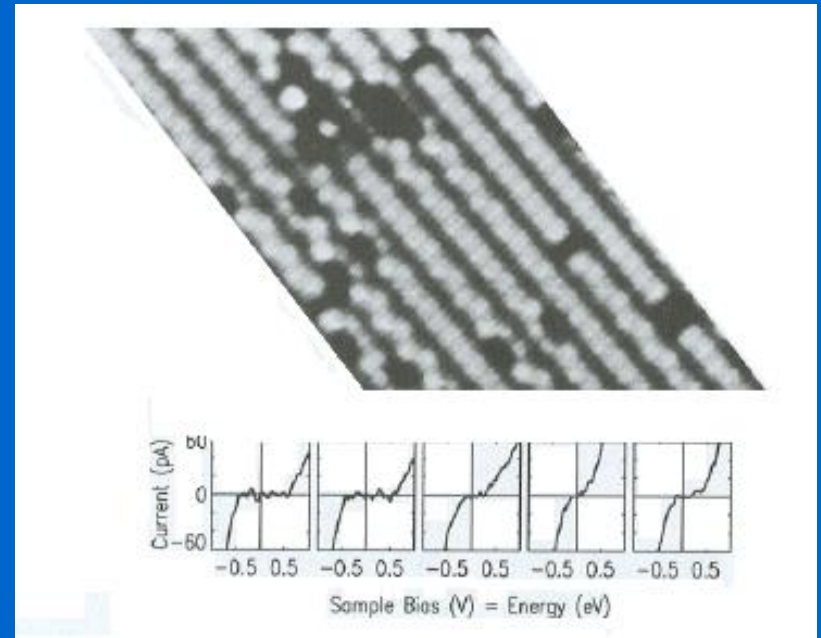
pro nízké  $V_B$  je  $(dI_T/dZ)/I_T \sim (2\sqrt{2m_e})/\hbar \sqrt{(\Phi_S + \Phi_T)}$   
 $\Phi_S$ ,  $\Phi_T$  lokální výstupní práce



Si-povrch, W-hrot

## Napěťová spektroskopie

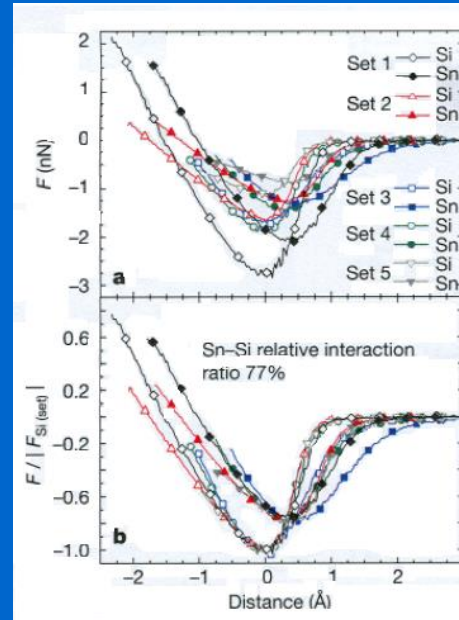
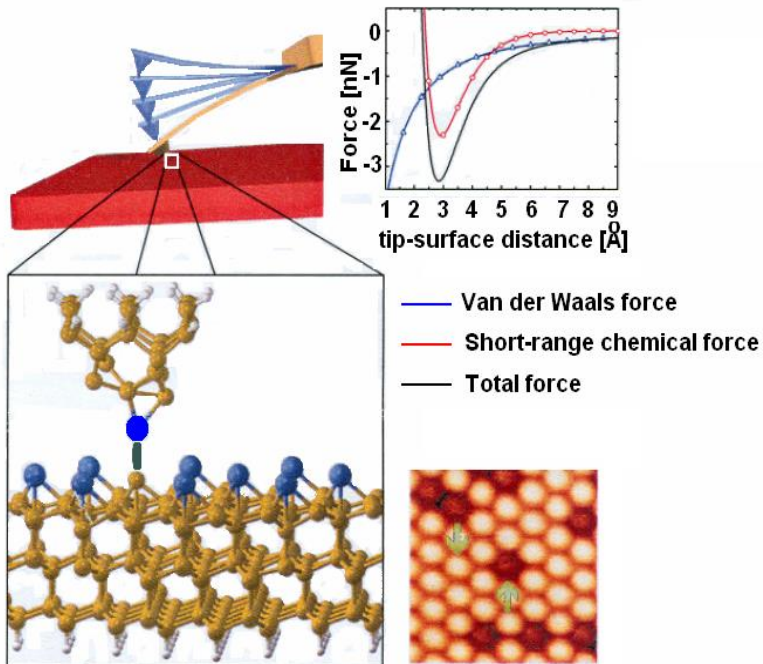
$V_B <$  výst. práce hrotu a vzorku,  
 $dI_T/dV_B \sim$  lokální povrchová hustota stavů (zaplnění, ad-atomy, volné vazby)



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

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

# AFM: Semikontaktní režim: Chemická identifikace atomů

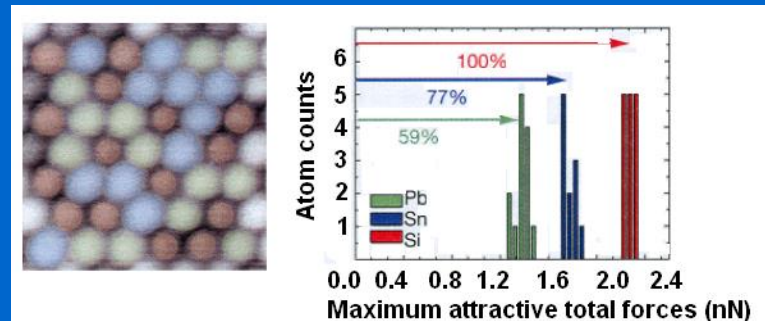


silová křivka před normalizací

křivka normalizovaná na maximum interakce substrát-hrot

Dynamic Force Spectroscopy silová spektroskopie sil blízkého dosahu – chemické interakce

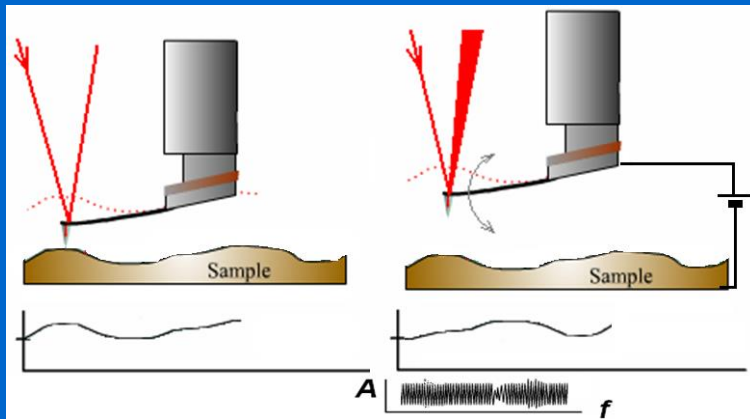
Yoshiaki Sugimoto, Pablo Pou, Masayuki Abe, Pavel Jelinek, Rubén Pérez, Seizo Morita & Óscar Custance: Nature Letters Vol. 446 March 2007



# 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):

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

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

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

# 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**

# Rozdělení mikroskopických metod podle rozlišení

**OPT:** optická mikroskopie

**SNOM:** mikroskopie blízkého pole

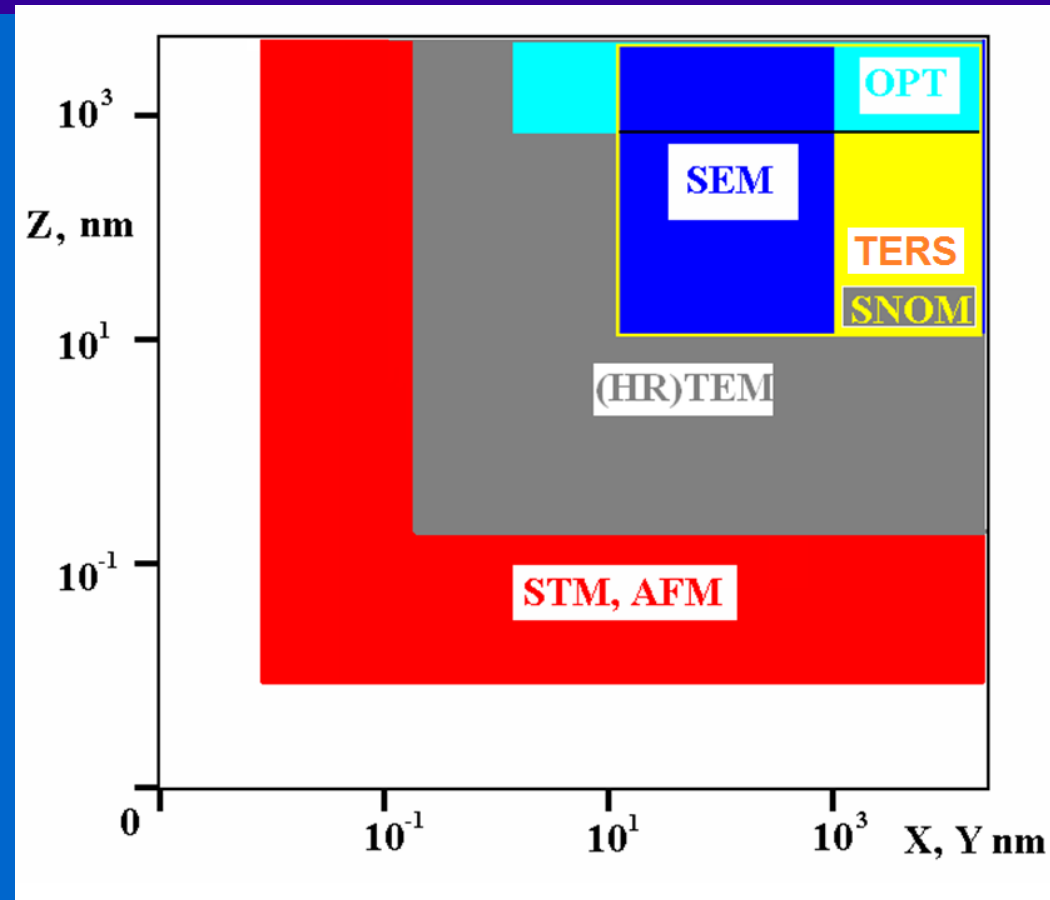
**TERS:** Hrotem zesílená  
(Ramanova) spektroskopie

**SEM:** elektron.rastr.mikroskopie

**HRTEM:** transmisní  
el.mikroskopie

**STM, AFM:**

Tunelová mikroskopie,  
mikroskopie atomárních sil

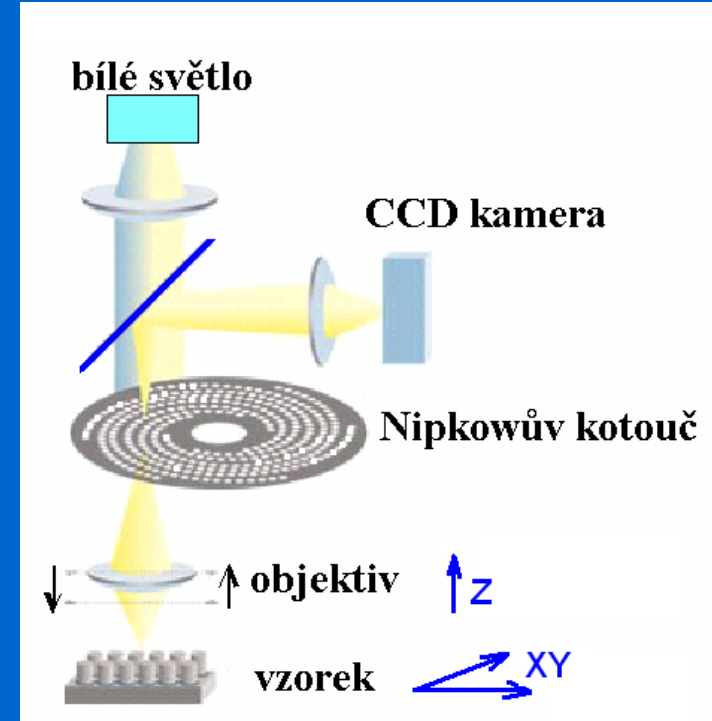
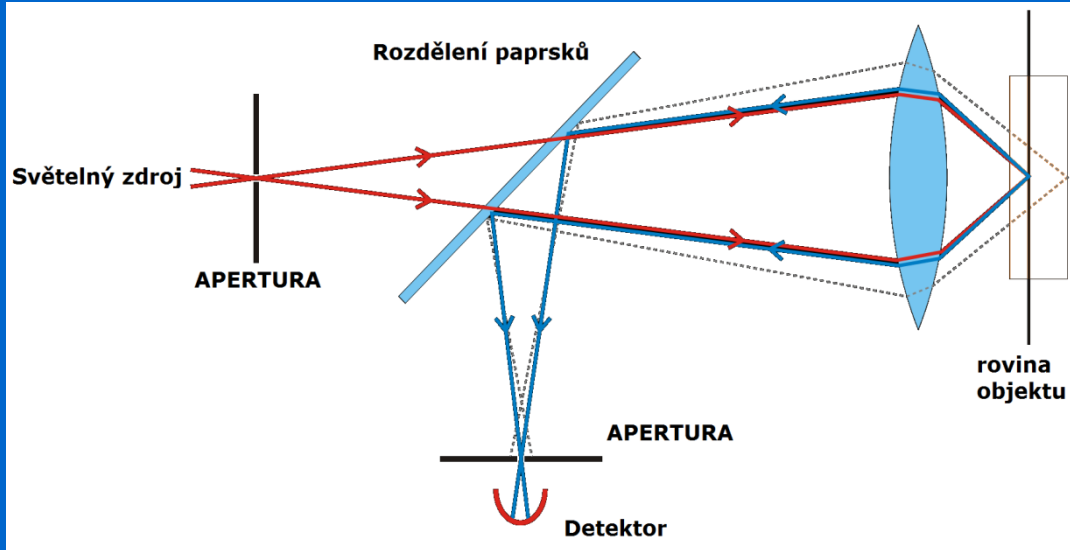




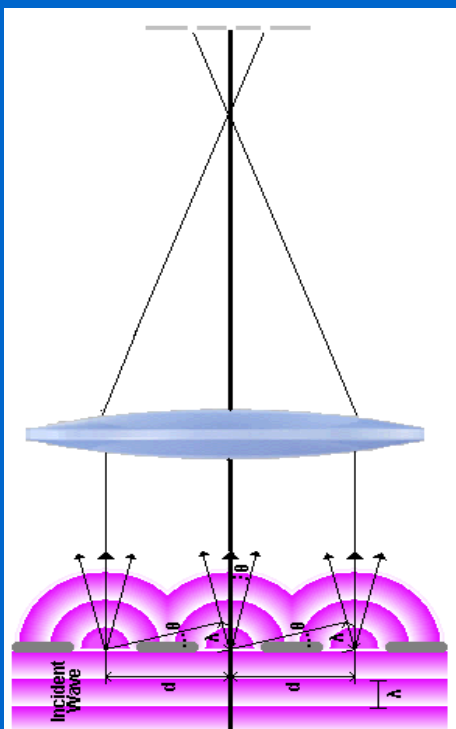
- 
- 
- 

# Optická mikroskopie a spektroskopie v mikroskopii rastrovací sondou

# 3D konfokální rastrovací mikroskop



## Mikroskopie vzdáleného pole



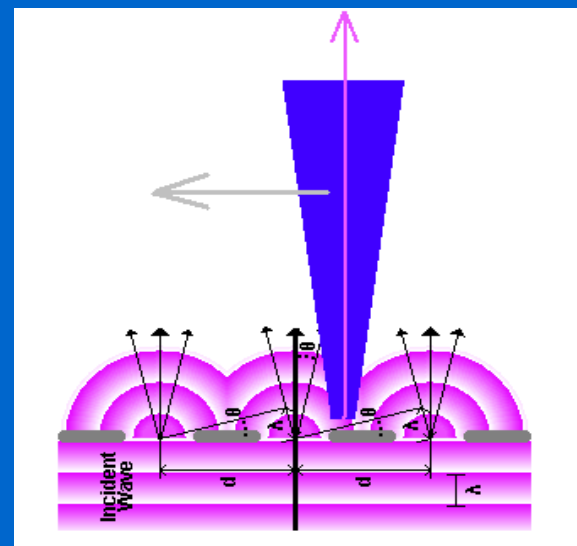
$d = 0.61\lambda/N_a$   
 $\lambda$ .... vlnová délka  
 $N_a$ ... numer. apertura  
 $N_a = n \sin\theta$   
 $n$ ... index lomu (vzduch 1)  
 $\theta$ ... 1/2 max. úhlu paprsku k ose  
 $d$ ... nejmenší rozliš.vzdál.

Pro  $\lambda = 500 \text{ nm}$  (vis)  
 $N_a = 0.9$   
 $d \geq \sim 340 \text{ nm}$

Rozlišení  $\Rightarrow$

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

## Mikroskopie blízkého pole



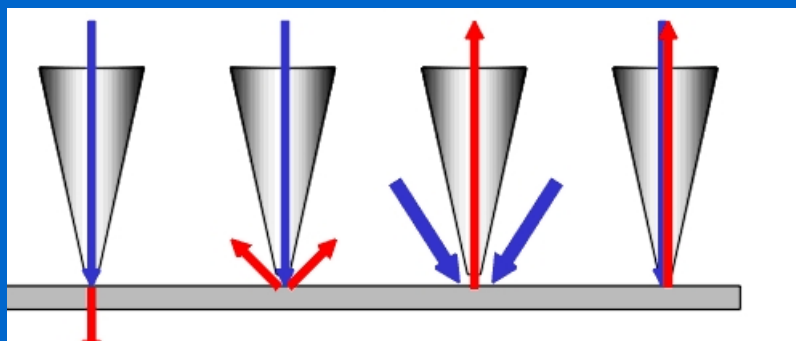
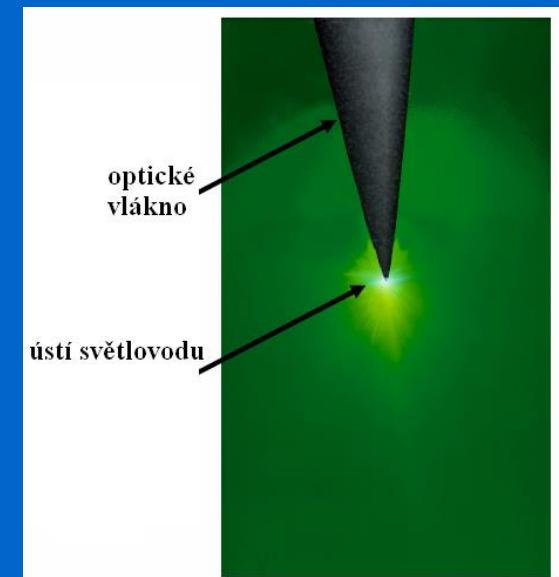
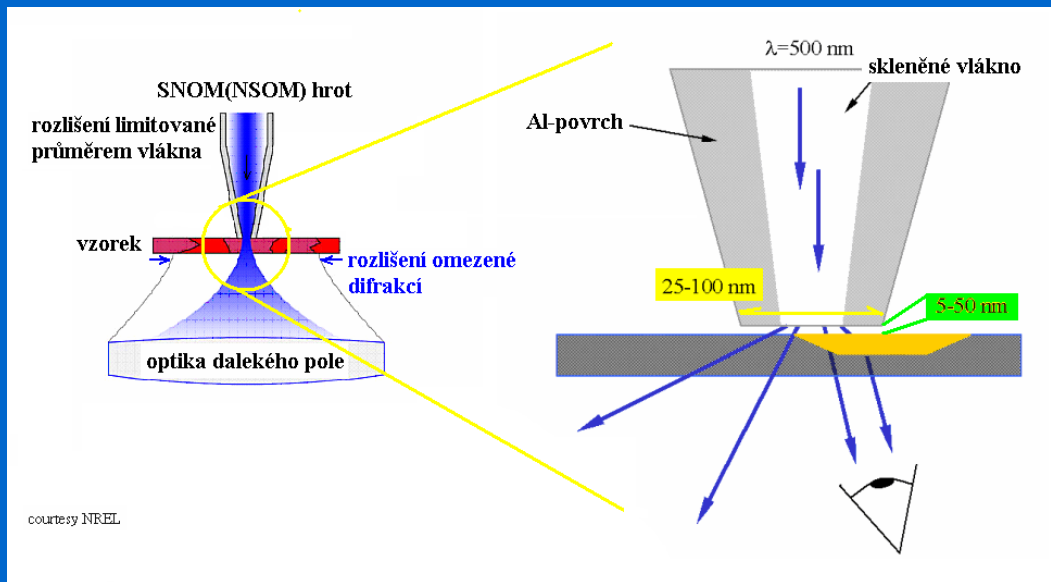
konstrukce obrazu bod po bodu  
z fragmentu vlnoplochy  
Rozlišení  $\Rightarrow$  apertura sondy  $N_a$ ,  
vzdálenost od povrchu vzorku  $z$

$d \sim N_a, z$

$z$ ... dolnoproprustný filtr

# Scanning Near-field Optical Microscopy/Spectroscopy SNOM

## Mikroskopie a spektroskopie blízkého pole

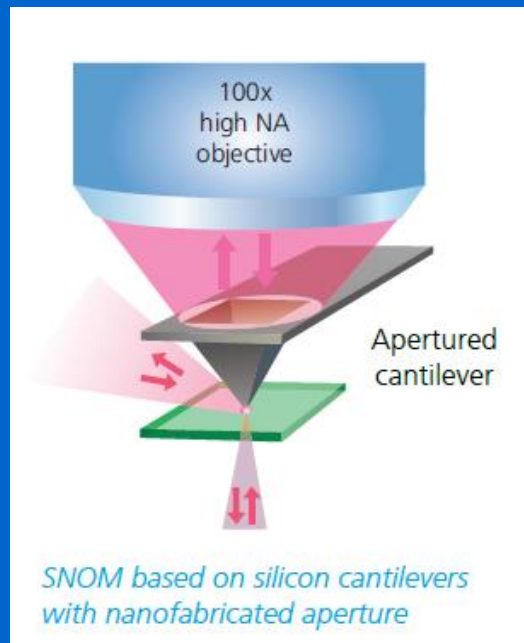
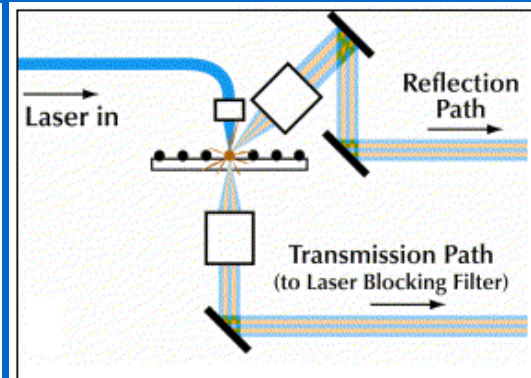
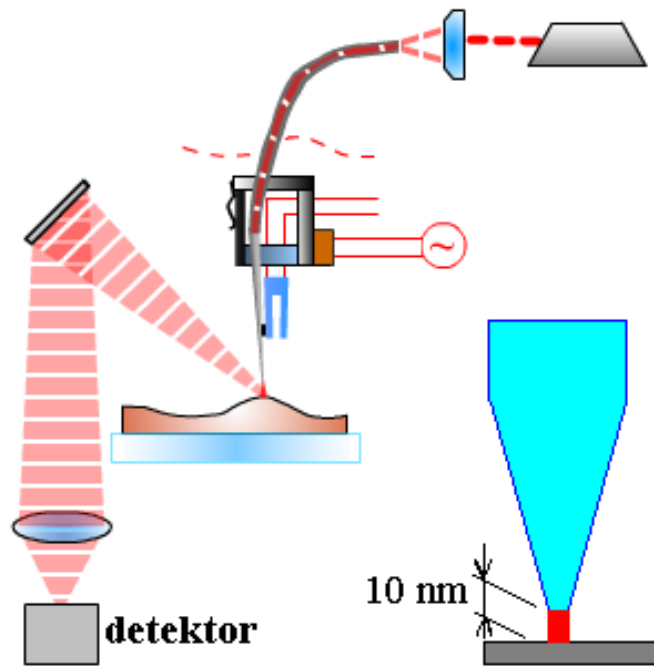


### SNOM s aperturou

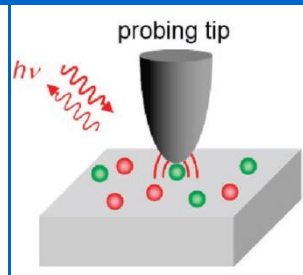
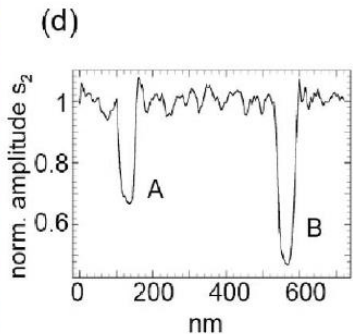
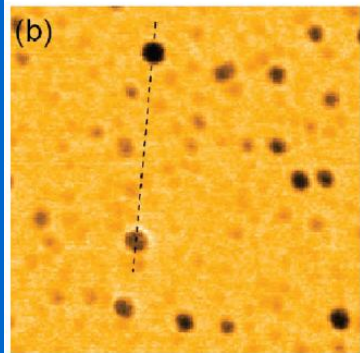
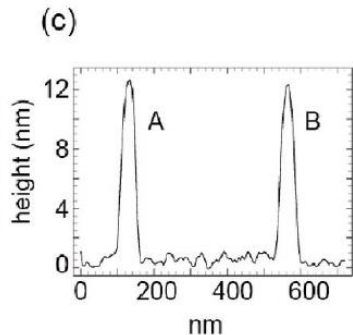
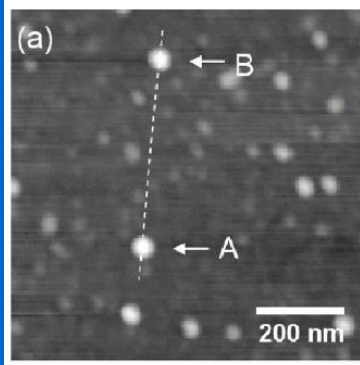
Alpan Bek, Ralf Vogelgesang, Klaus Kernb: *Apertureless scanning near field optical microscope with sub-10nm Resolution*, REVIEW OF SCIENTIFIC INSTRUMENTS 77, 043703 (2006)

# Reflexní SNOM

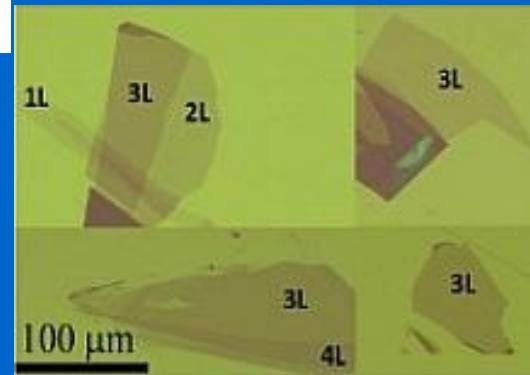
reflexní SNOM



# SNOM – materiálový kontrast



reflexní (s-)SNOM bez apertury



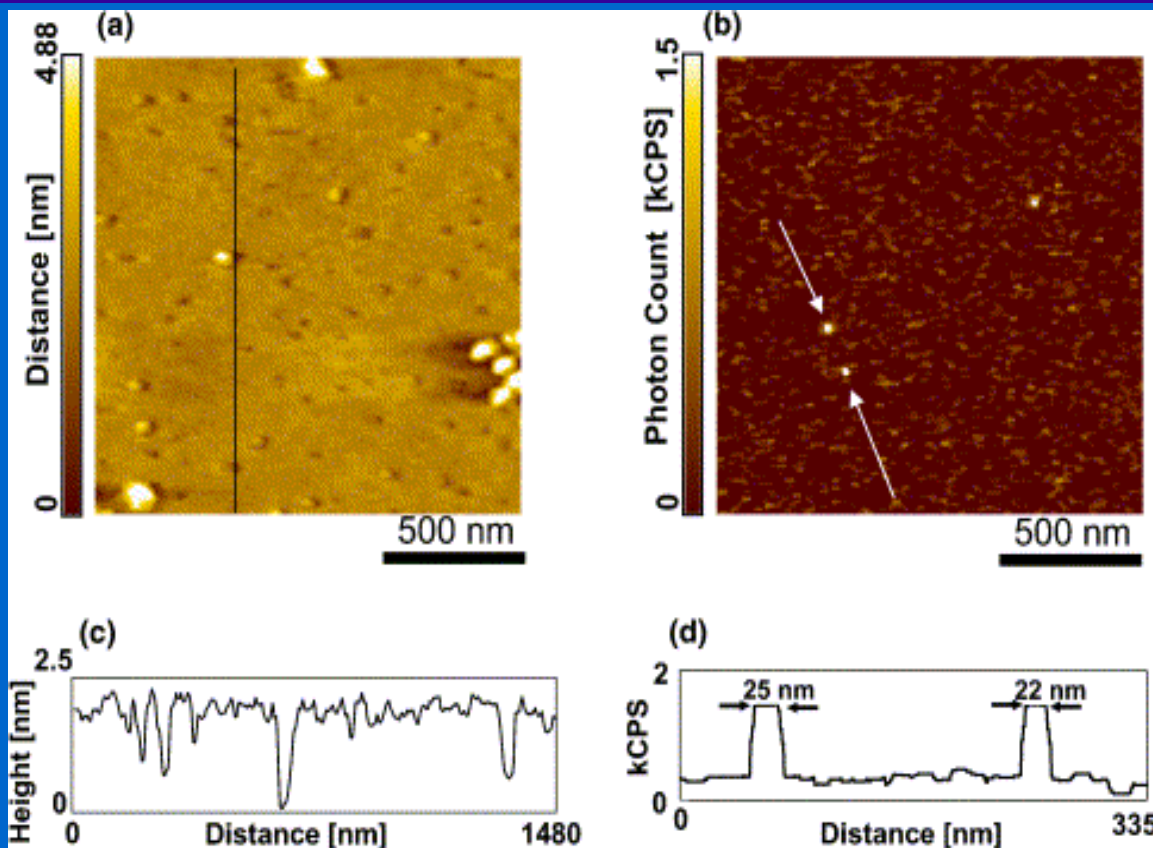
Materiálový kontrast dovoluje optické zobrazení 1, 2, 3, 4 grafénových vrstev na SiO<sub>2</sub> s rozdíly v tloušťce 0.6 nm

s-SNOM zobrazení binární směsi Au + PS ~10 nm nanočástic immobilizovaných na Si substrátu.  $\lambda = 10.6 \mu\text{m}$

# Fluorescenční SNOM

## Zobrazení jednotlivých molekul

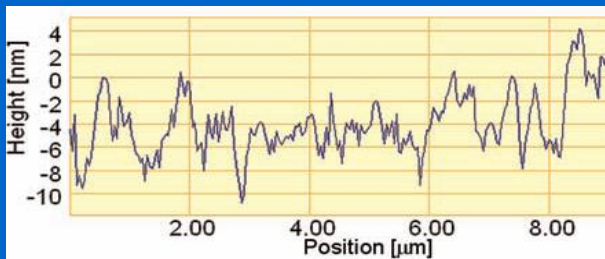
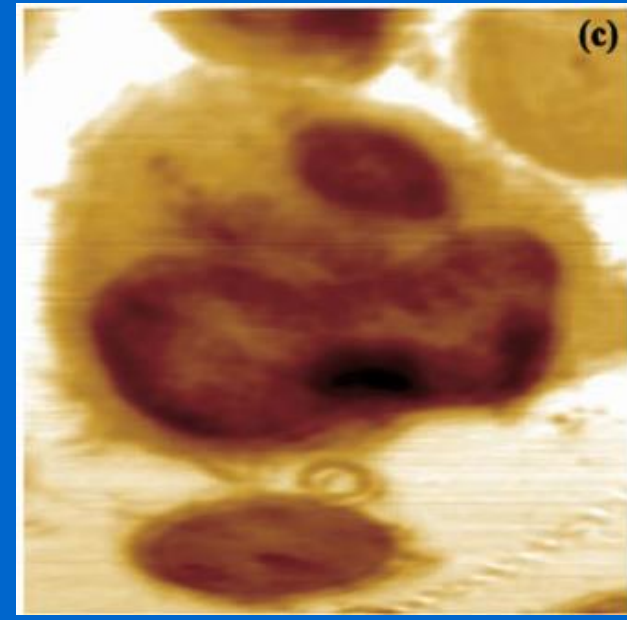
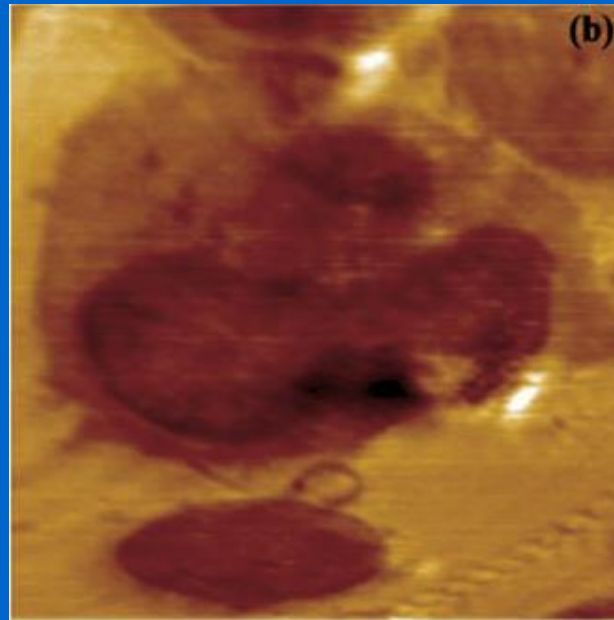
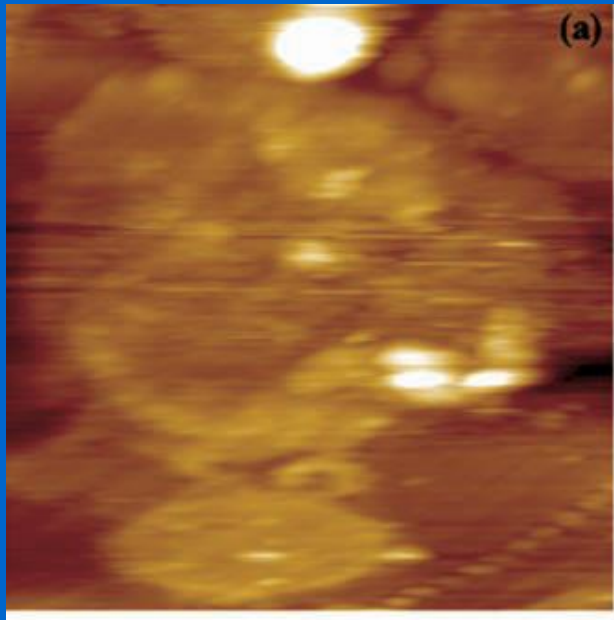
AFM  
Topografie



SNOM

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

## Zobrazení technikou SNOM

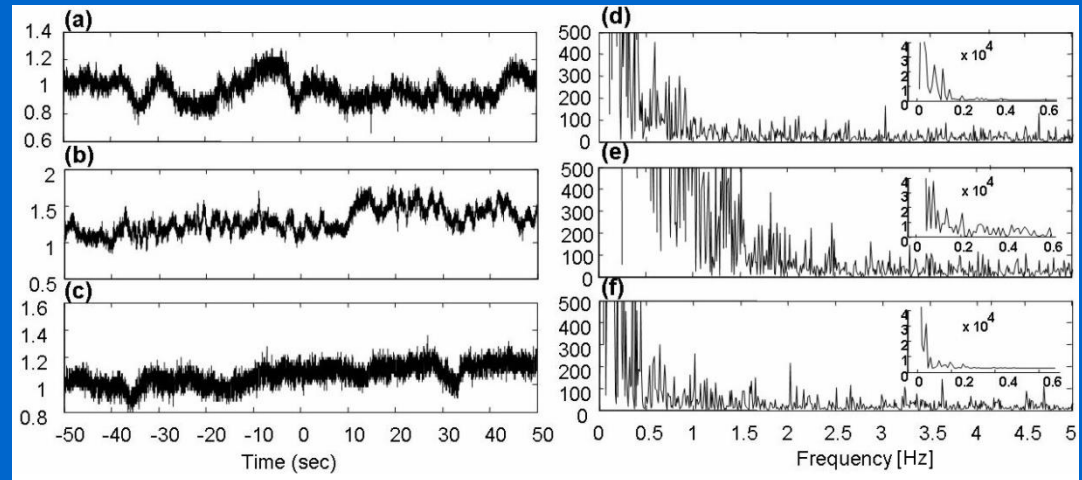
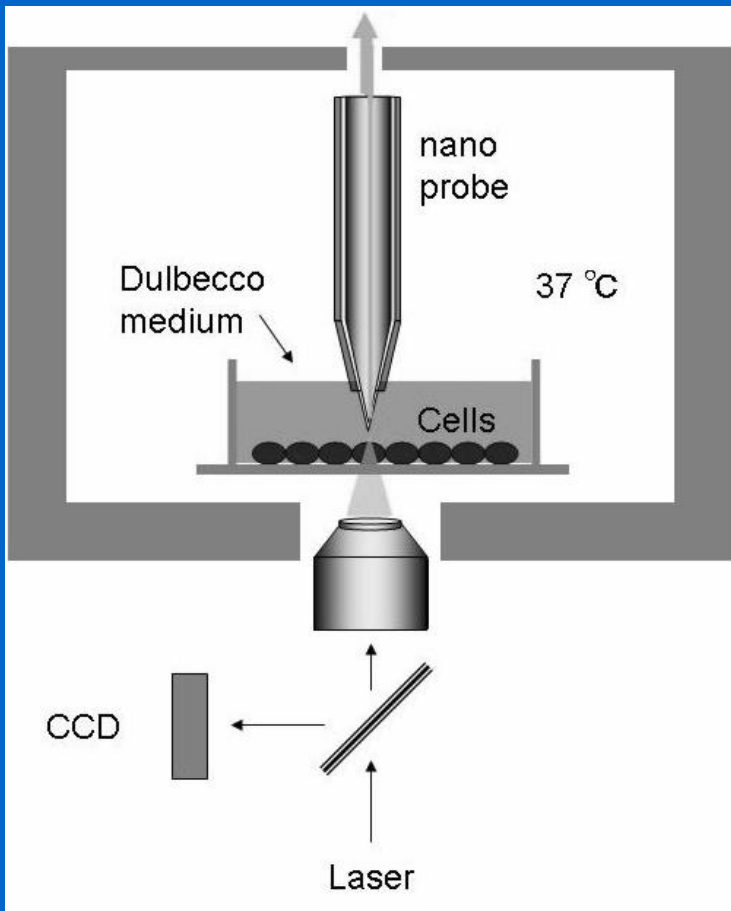


AFM topography (a) and SNOM (b,c) images on ultrathin sections of apoptotic Jurkat cells embedded in araldite resin; SNOM optical reflection(b) transmission(c) images. Scan area  $25 \times 25 \mu\text{m}$ .



# AFM/SNOM

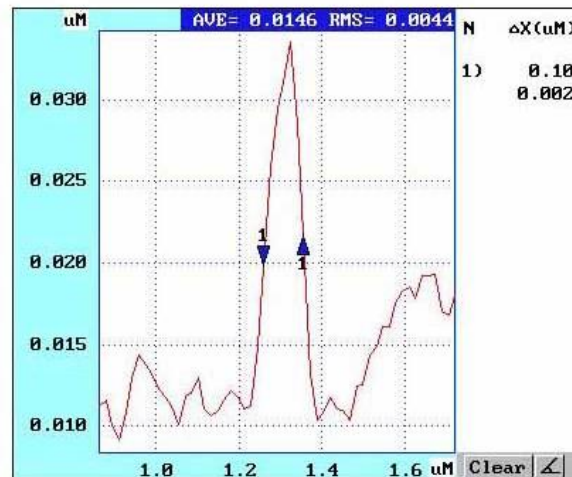
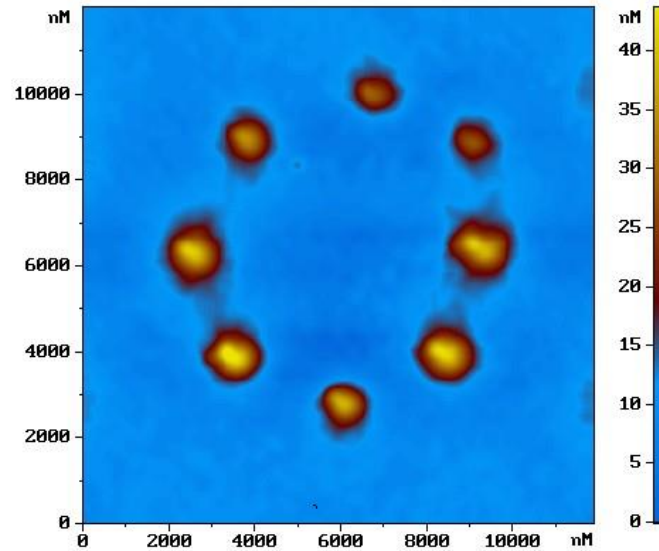
## bezkontaktní snímání vibrací buněčných membrán



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 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (necrosis). Time frame is of 100 seconds total for each recording, Fourier spectrum: (d) control; (e) 24 hours NGF; (f) 4 hours H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. 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

# SNOM lithografie



- 
- 
- 

# Nanočásticový zesilovač světla

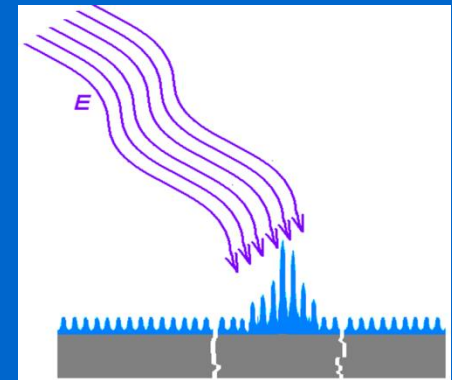
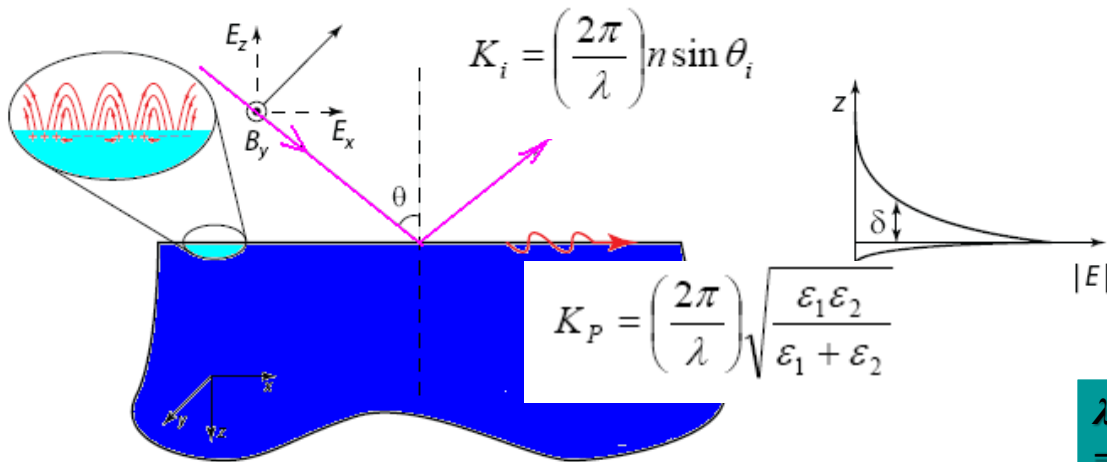
## Plasmonové rezonanční zesílení

**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

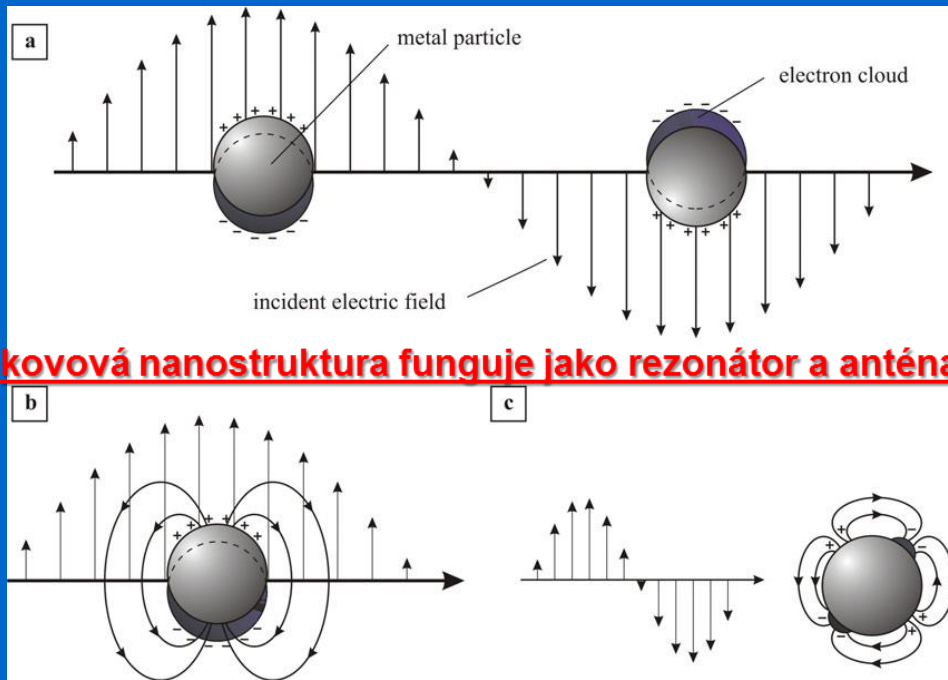
$E_p$  elmg. pole: el. složka polarizovaná paralelně s mezifázím,  
 $\theta_{\text{dopad}} > \theta_{\text{odraz}}$ ,  $K_i$ ,  $K_p$  vlnové vektory dopadajícího pole a plasmonu.



$\lambda$  ( $h\nu$ ) excituje oscilace e-oblaku vodiv. pásu  
 $\Rightarrow$  zesílení elmg. pole na mezifází  
 v resonanci řádový nárůst absorpce  $\lambda_{\text{SPEC}}$   
 $\Rightarrow$  povrchová plasmonová resonance

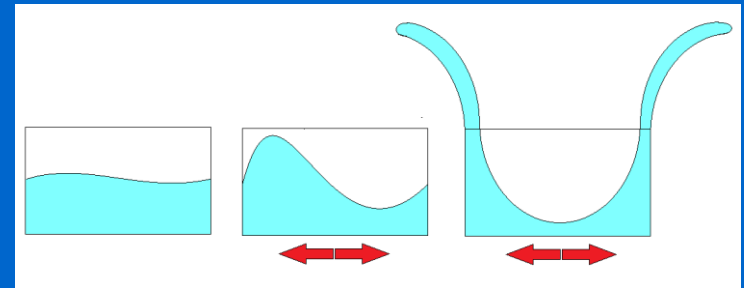
Resonanční podmínka:  $K_i = K_p$   
 absorpční maximum  $E_p$  ( $\epsilon_{1,2}$ ..dielektr.permitivity kovu a prostředí)

# Kovová nanočástice = plasmonový rezonátor – zesilovač světla



**kovová nanostruktura funguje jako rezonátor a anténa.**

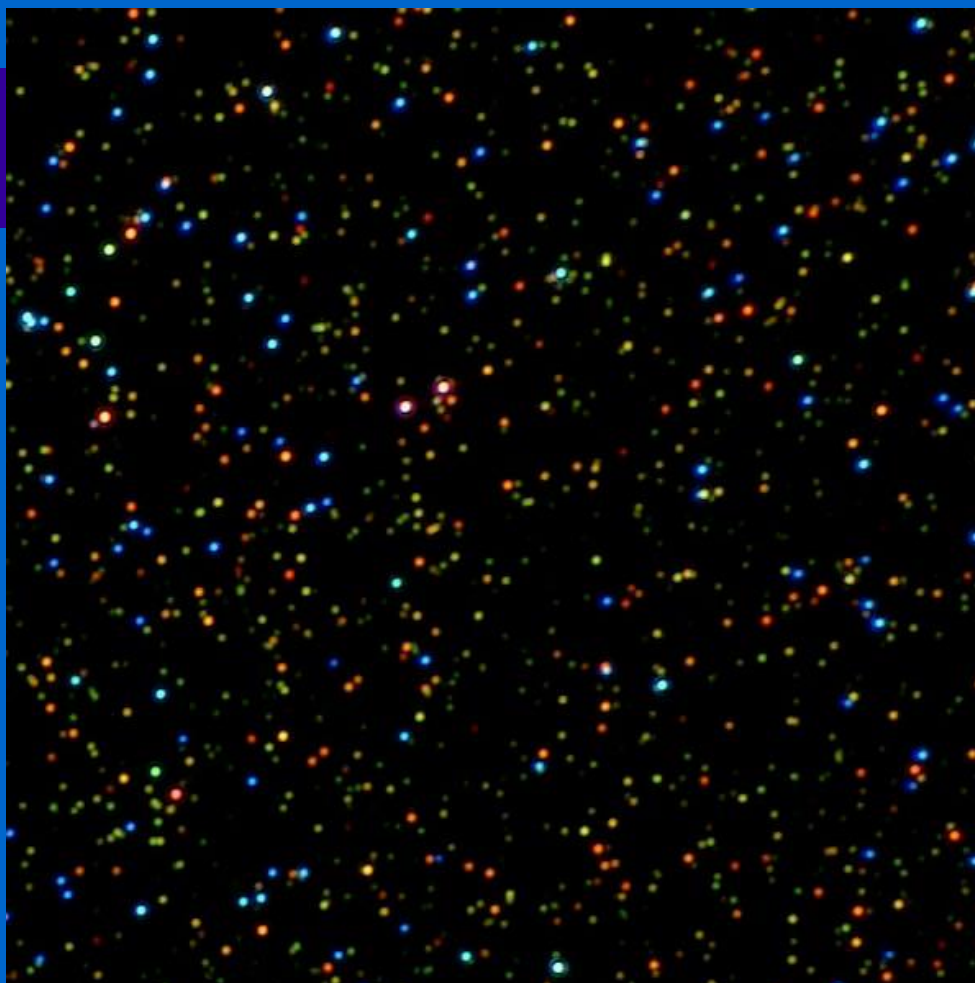
**Nanočásticový plasmon:**  
 Min. rozměr částic: > 2 nm  
 => **neexistují lokalizované energetické hladiny**  
 (pás/oblak)



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

$\omega_P$  plasmon. frekvence  
 $m^*$  eff. hmotnost vodiv. e<sup>-</sup>  
 $\epsilon_0$  permitivita prostředí

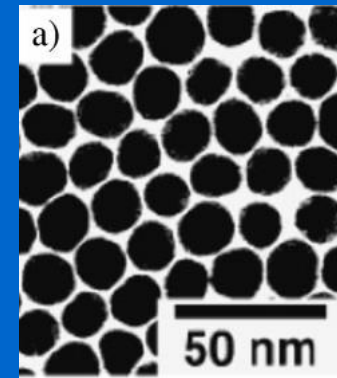
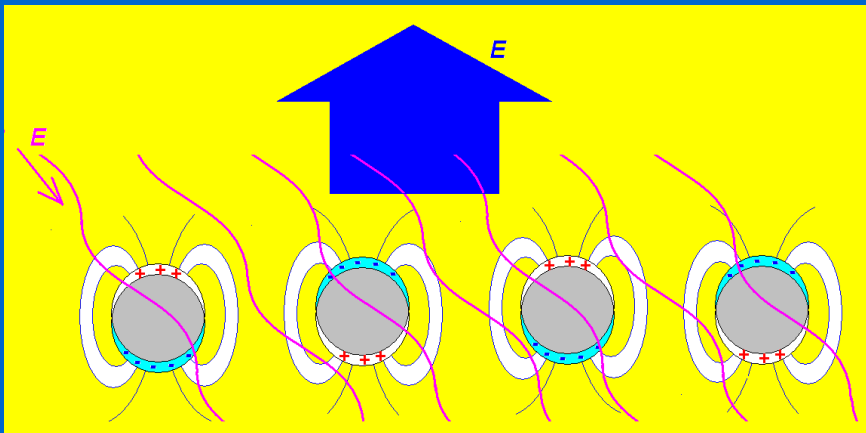
Interakce se světlem => excitace oscilací e<sup>-</sup>oblaku  
 Malé částice: dipólová radiace (a, b) => emise  
 Velké částice: kvadru-/n-pólová radiace => potlačená emise (c)



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

# Využití plasmonové resonance

$$\lambda_E \gg d$$



Au nanoparticles  
for SERS (TEM)

**-zvětšení citlivosti spektroskopických technik** fluorescence, Ramanovy spektroskopie ... **S**urface **E**nhanced **R**aman **S**pectroscopy - povrchové zesílení Ramanovy spektroskopie  $\sim 10^{14} - 10^{15}x$  umožňuje identifikaci jediné molekuly

**-posun plasmonové resonance adsorpcí** molekul na mezifázi (posun  $\epsilon$ )  
 $\Rightarrow$  **měření tloušťky adsorbovaných vrstev, vazebné konstanty** ligandů...

# Povrchově zesílená Ramanova spektroskopie

## Surface Enhanced Raman Spectroscopy

**Max. zesílení – pro 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**

**+**

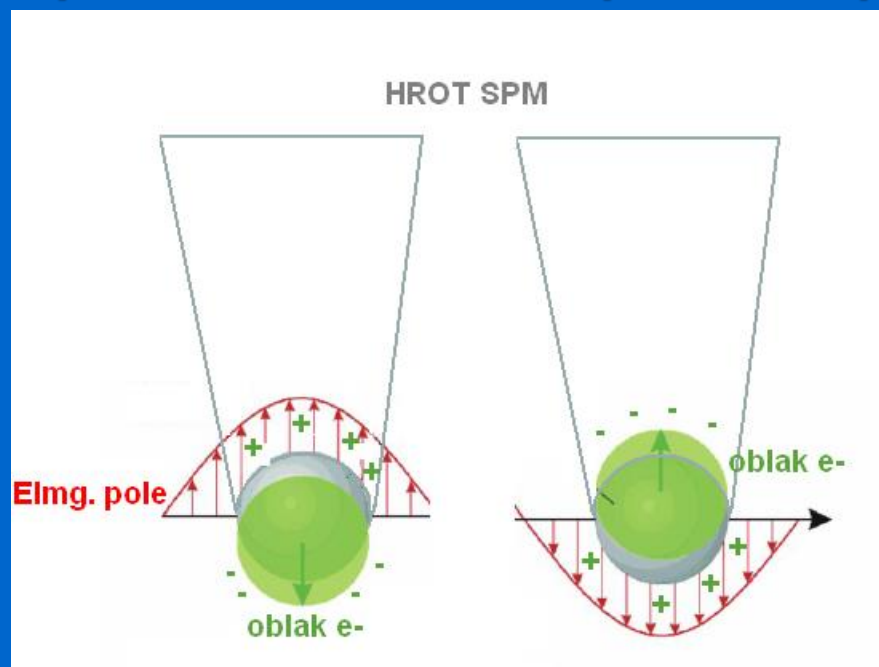
**Ramanovy spektroskopie => strukturní informace**

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



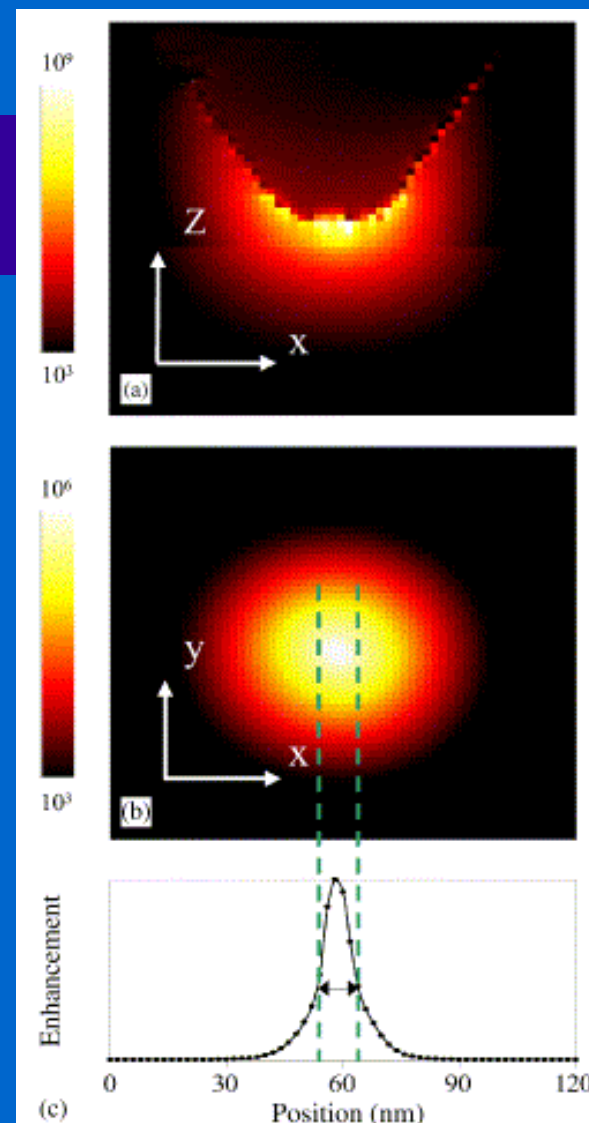
# Hrotem zesílená Ramanova spektroskopie

## Tip Enhanced Raman Spectroscopy



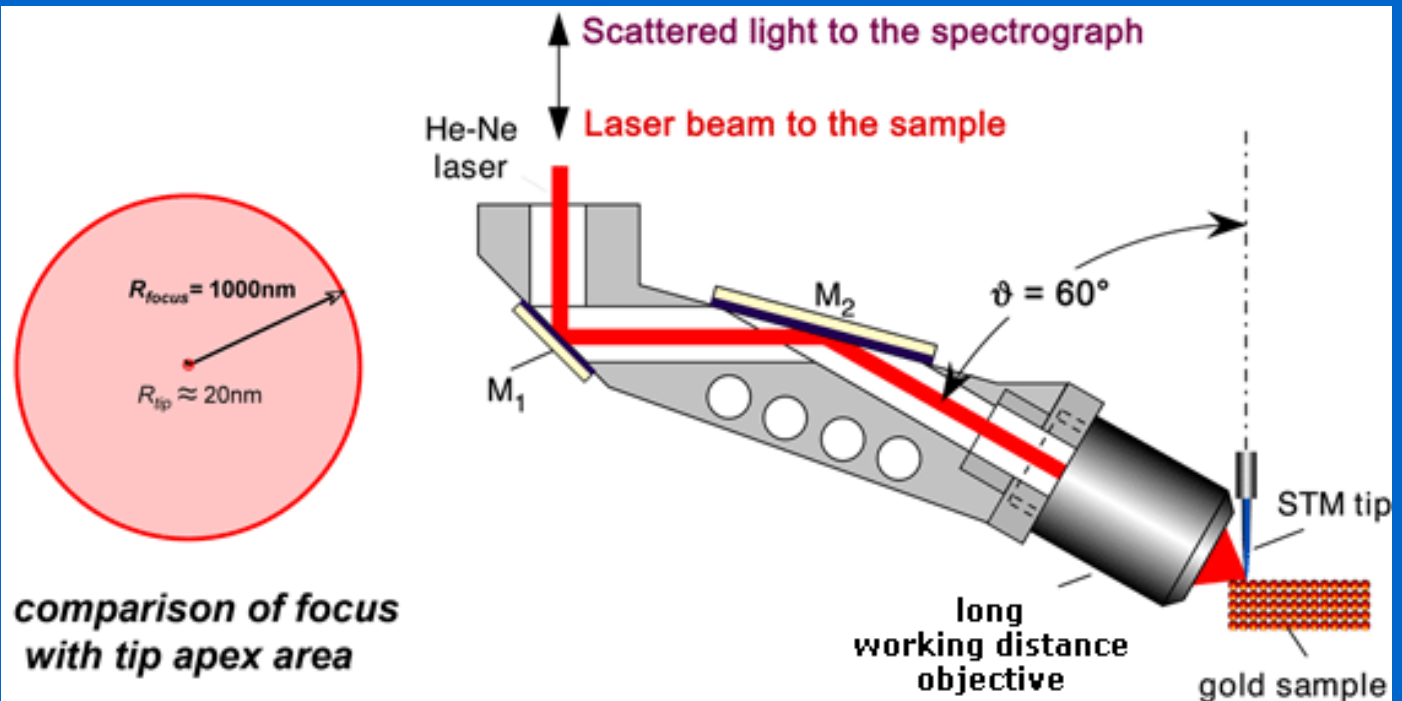
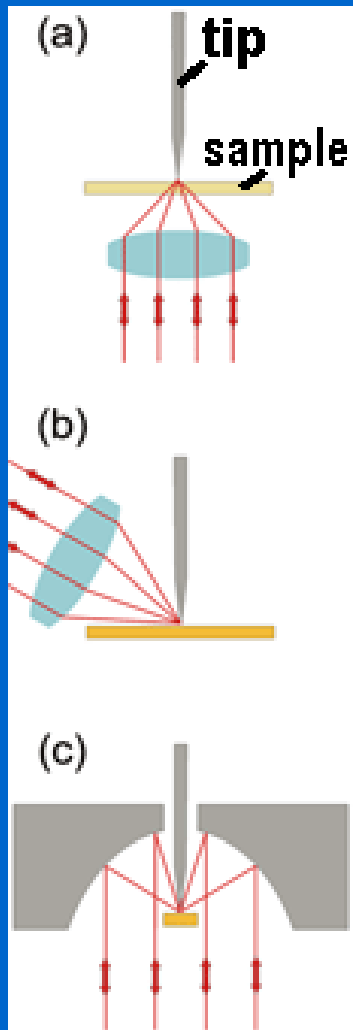
Od nanočásticové plasmonové resonance (SE) k hrotovému zesílení (TE)

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



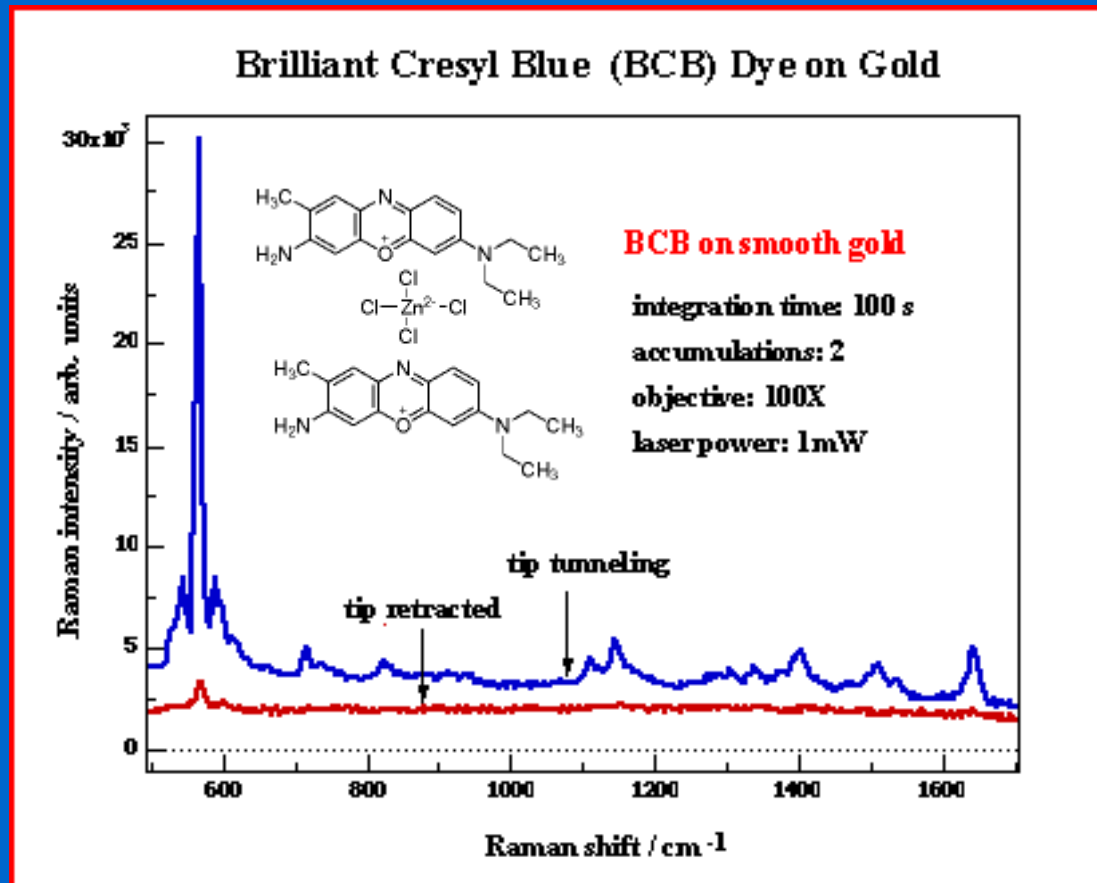
Zdroj: He-Ne laser (632.8 nm) ~0.3 mW na vzorku

Naresh Kumar, Sandro Mignuzzi, Weitao Su, Debdulal Roy: *Tip-enhanced Raman spectroscopy: principles and applications*, EPJ Techniques and Instrumentation (2015) 2:9

# Příklady použití TERS

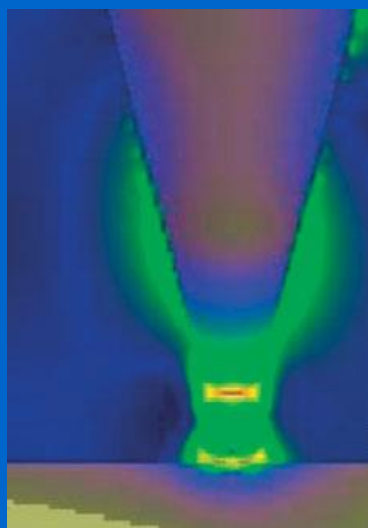
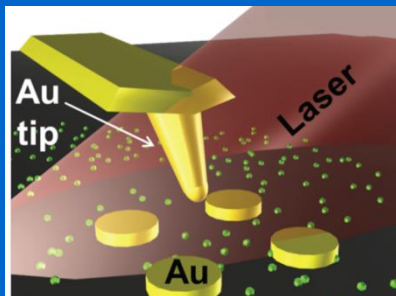
Monovrstva barviva  
adsorbovaného na Au filmu,  
STM Ag-hrot

celkové zesílení  
 $\eta = (E_{NF}/E_{FF})^4$

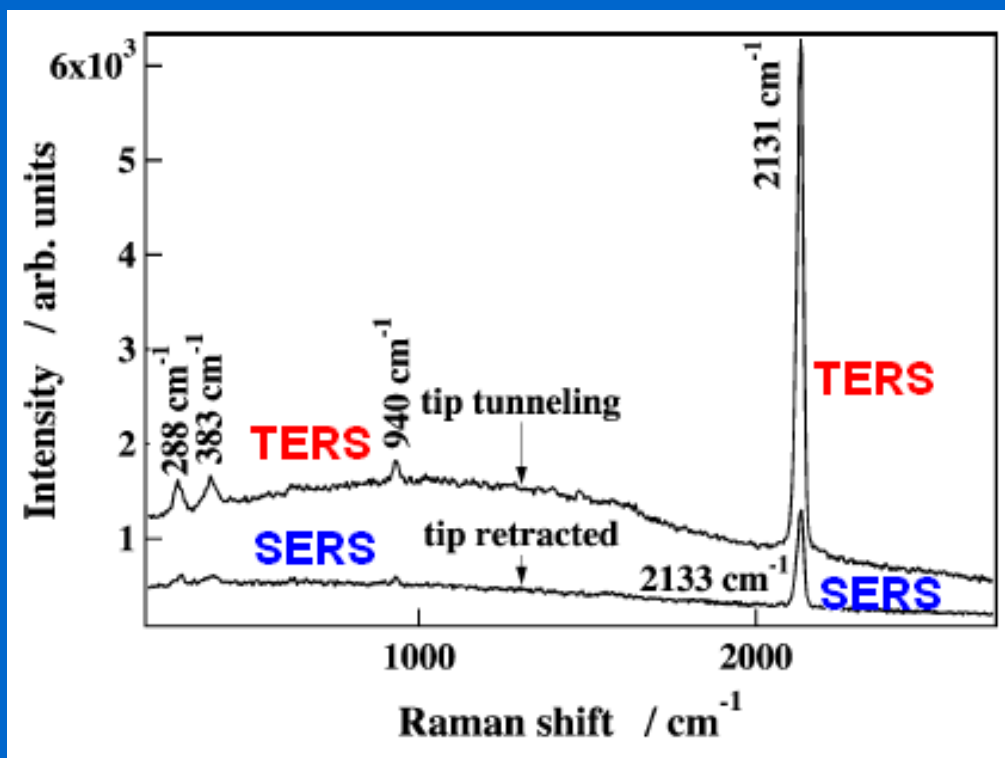


G. Picardi, K. Domke, D. Zhang, B. Ren, J. Steidtner  
B. Pettinger [Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft](#)

# Kombinace SERS a TERS



E-field Au nanosféra 50 nm  
Hrot  $r = 20$  nm, dist. 2 nm



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

# 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...**

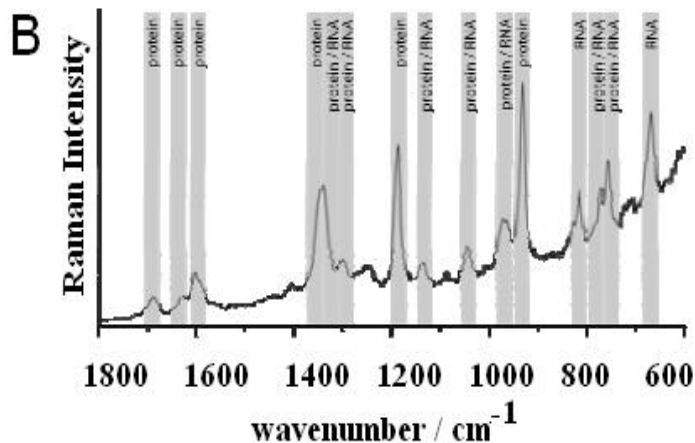
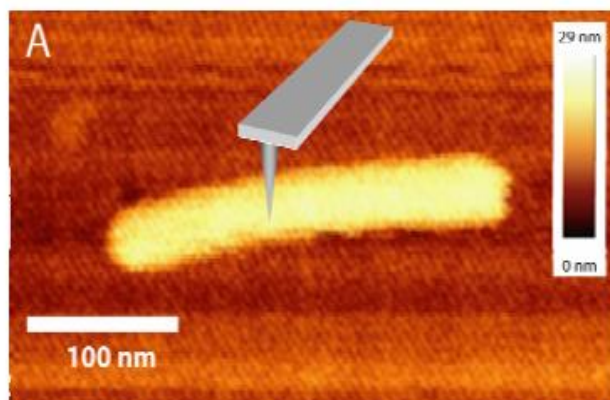
*Surface-enhanced and STM-tip-enhanced Raman Spectroscopy at Metal Surfaces*

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

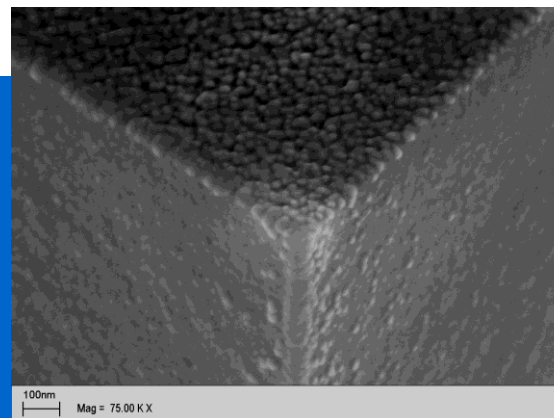
S. Kuwata: *Near Field Optics and Surface Plasmon Polariton*  
Springer Verlag, 2001

## AFM-TERS: zobrazení + analýza



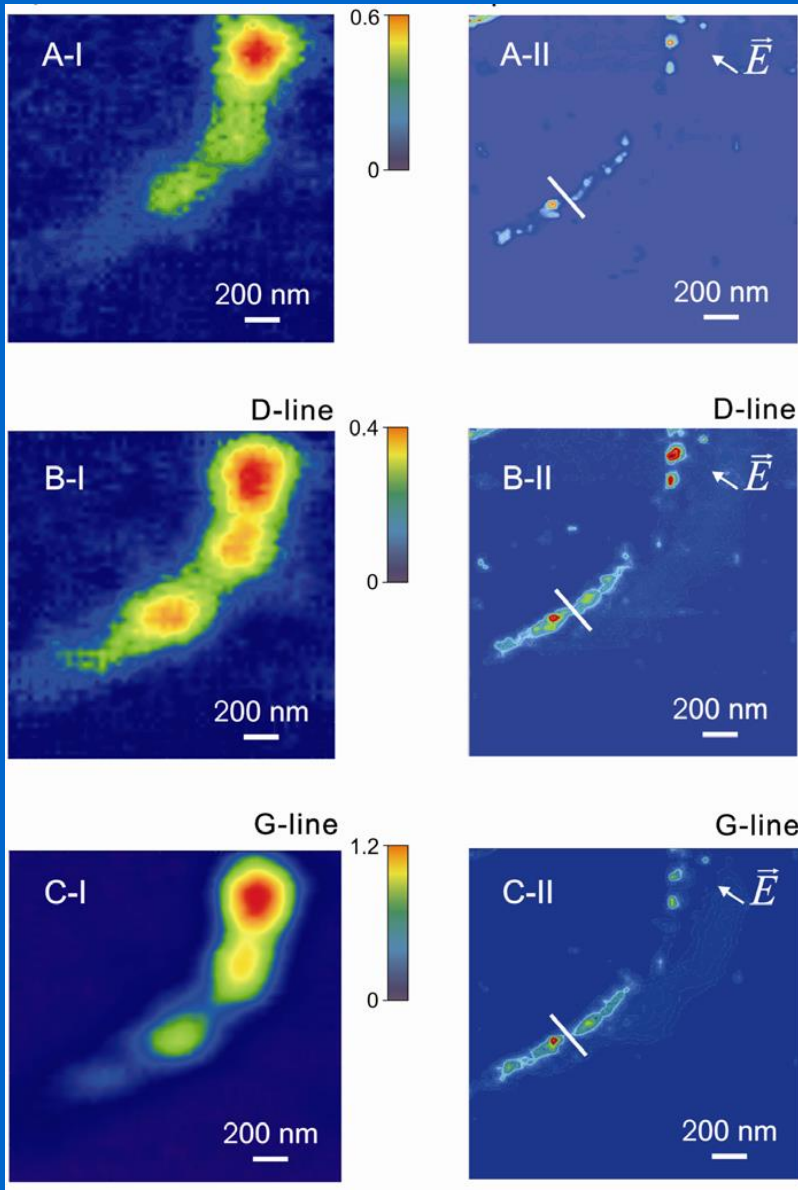
TERS spectroscopic examination of a single tobacco mosaic virus. (A) Before each TERS measurement, an AFM scan with the silver coated AFM tip is performed in order to position the AFM tip directly on a virus. (B) The TERS spectroscopic fingerprint of a tobacco mosaic virus shows that all TERS bands can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

**Metalizovaný (Au) AFM hrot pro TERS/AFM**



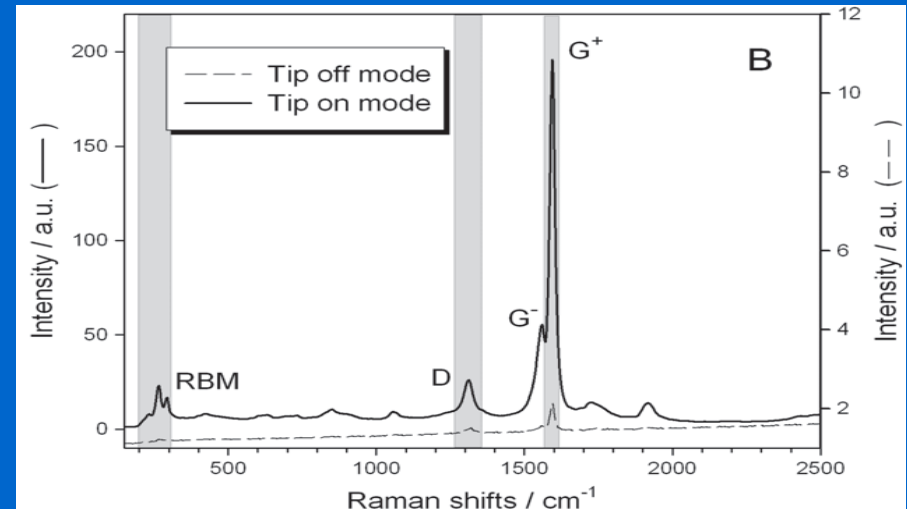
**D. Ciala et al**

# Zobrazení v režimu TERS

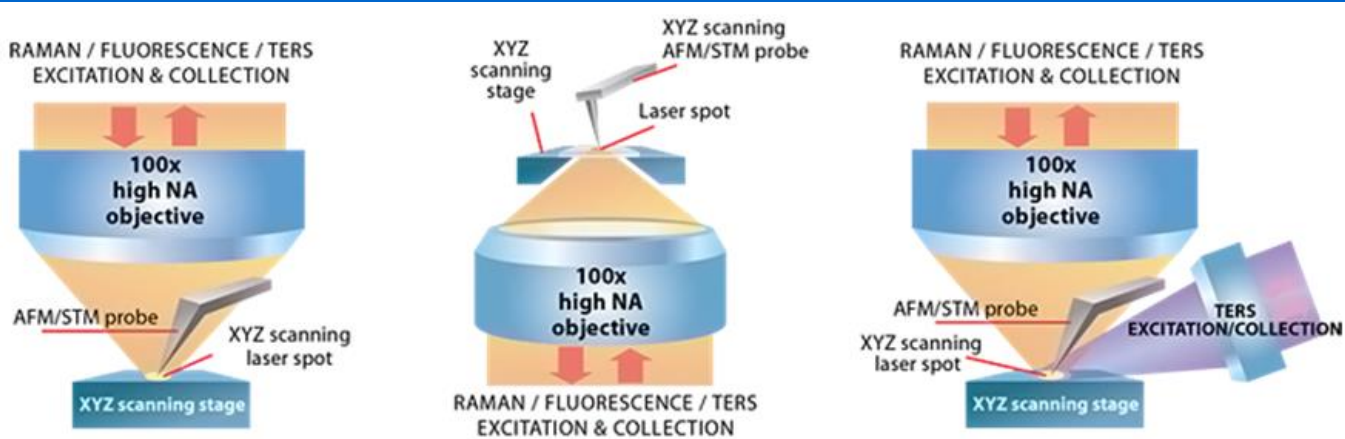


**Svazek SWCNT ve vibračních modech**  
**RBM (290  $\text{cm}^{-1}$ )**  
**D („disorder“ 1300  $\text{cm}^{-1}$ )**  
**G+ tangenciální C-C stretching**  
**(1594  $\text{cm}^{-1}$ )**

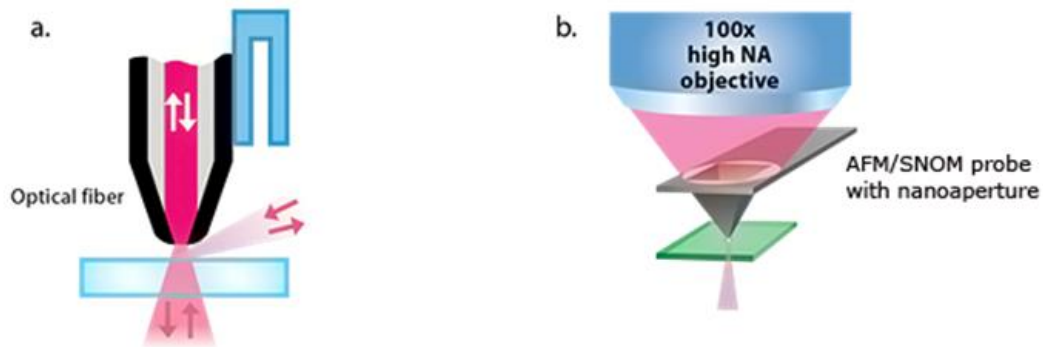
**I... „tip off“ („far-field“ konfokál)**  
**II... „tip on“ (TERS)**



# AFM-TERS/AFM SNOM - srovnání



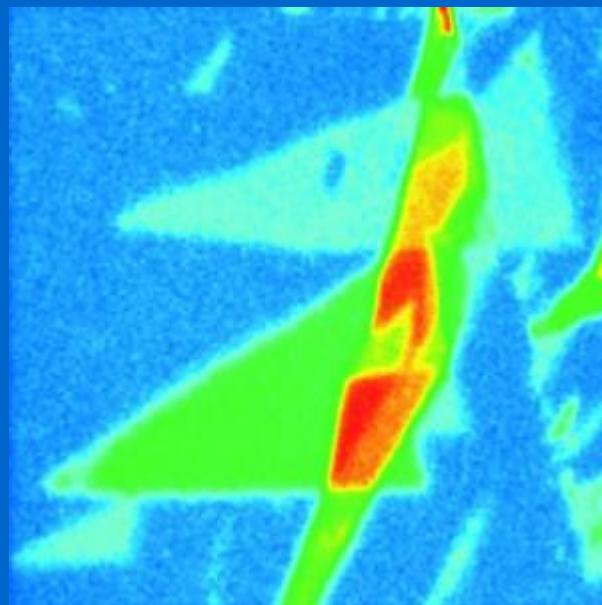
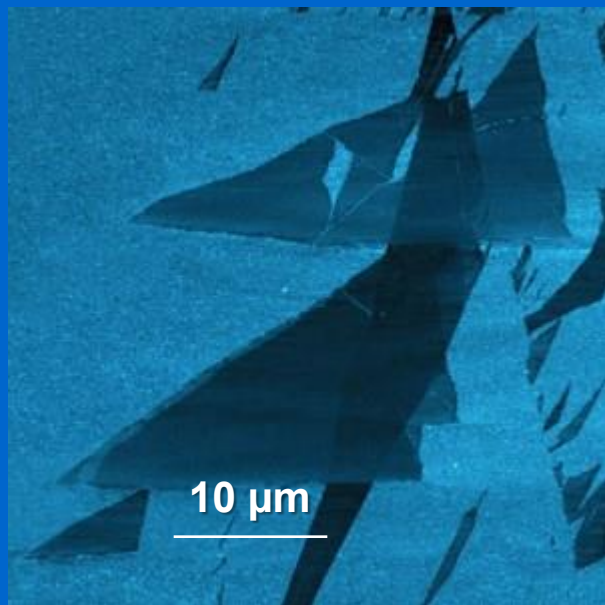
## Scanning Near-Field Optical Microscopy



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



# AFM-TERS/SNOM: zobrazení + analýza

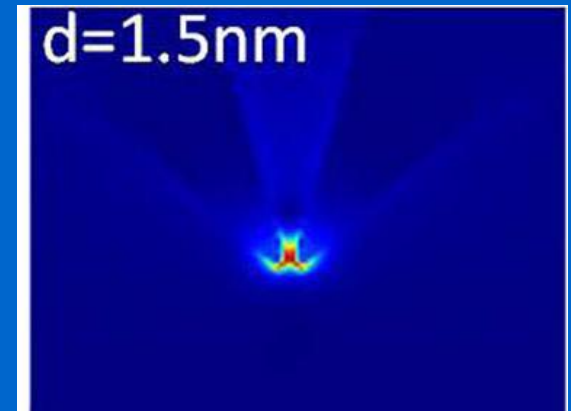
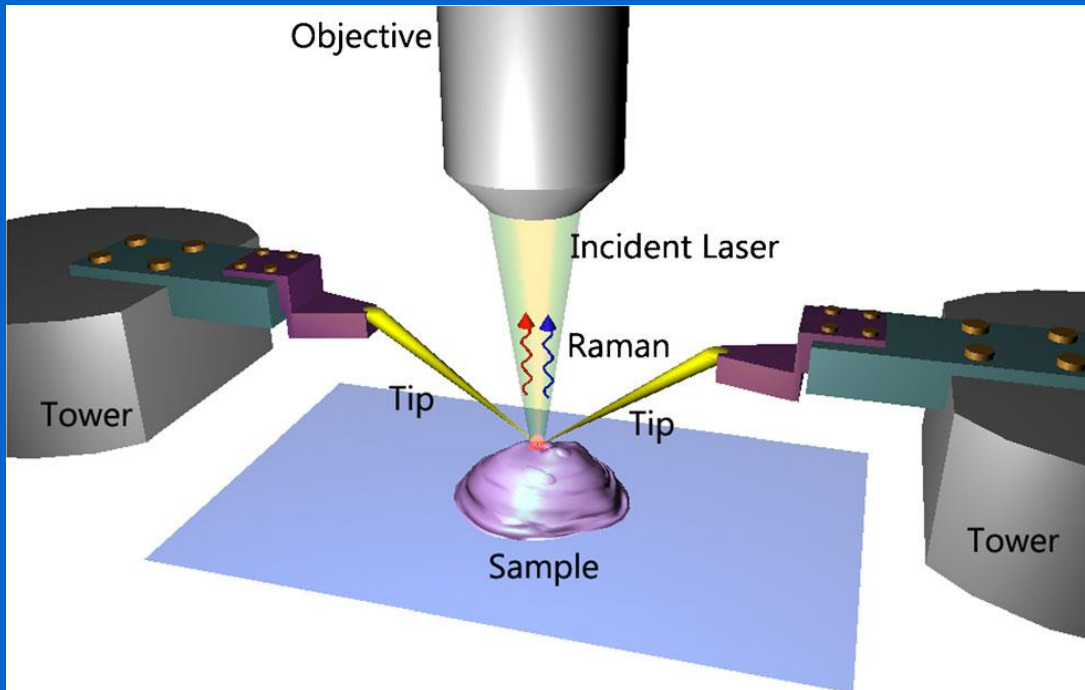


**LFM**

**Raman G-mode**

**EFM**

# CS TERS – SNOM (MultiView)



System for **C**oncurrent **S**canning + SNOM coupling - illumination/light collection/Tip-Enhanced SNOM



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 kapalinách a plynech

Rozlišení ~ 0,1 nm

**AFM/STM TopoMetrix TMX 2010**

Pro práci v kapalinách a plynech

Rozlišení ~ 0,1 nm

**AFM Dimension (Bruker)**

pro práci v kapalinách a plynech

**AFM-TERS Labram/Combiscope (Horiba)**

pro práci v kapalinách a plynech



<http://www.jh-inst.cas.cz/~janda>  
[pavel.janda@jh-inst.cas.cz](mailto:pavel.janda@jh-inst.cas.cz)