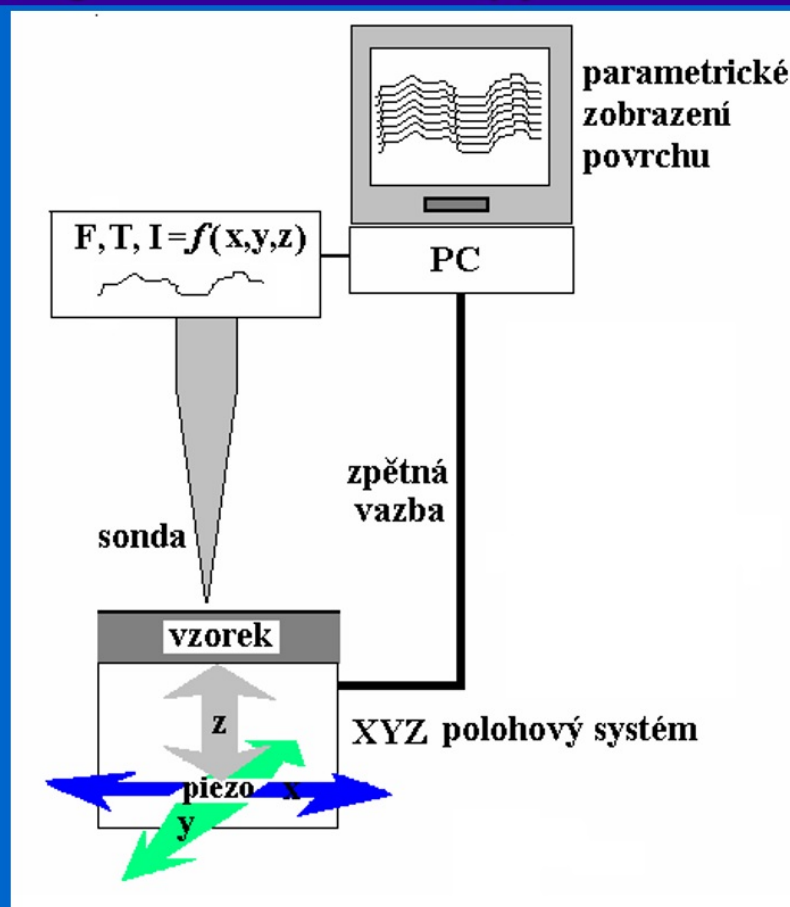




Ústav fyzikální chemie J. Heyrovského, AVČR,
Praha 8, Dolejškova 3

Mikroskopie rastrovací sondou Scanning Probe Microscopy



Rozdělení mikroskopických metod podle rozlišení

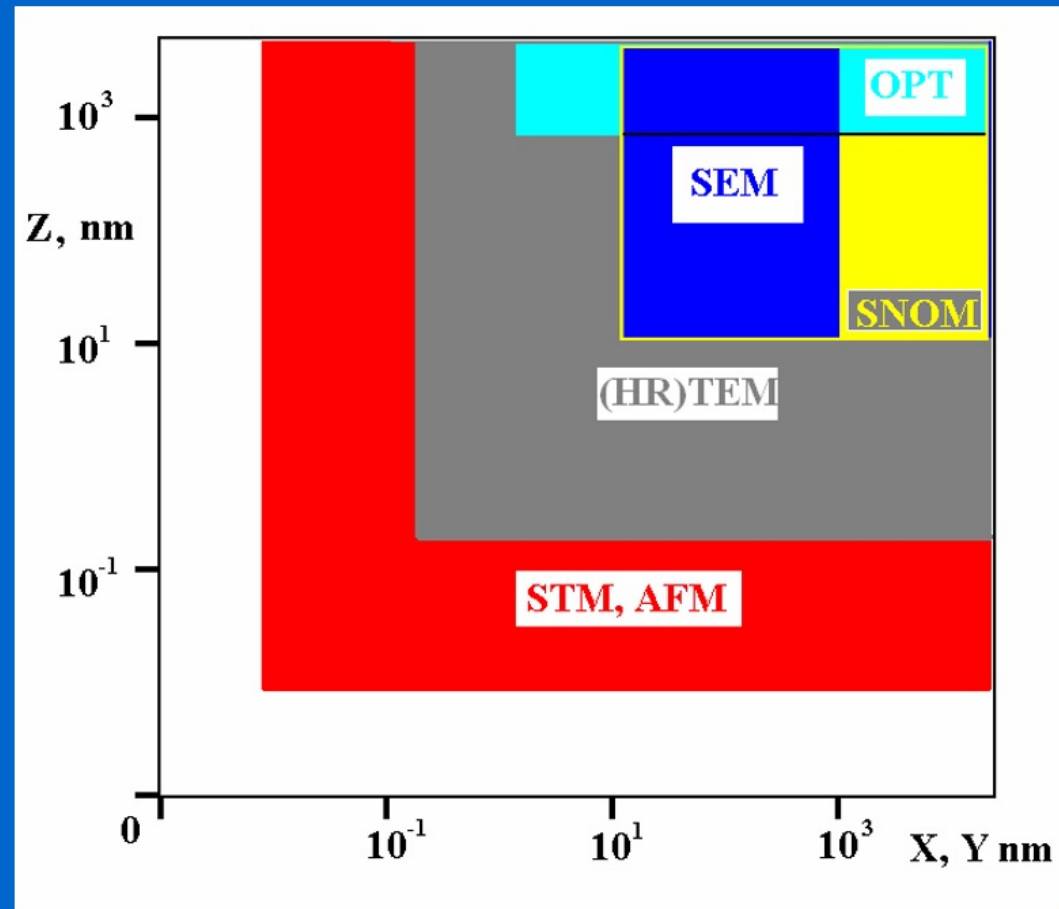
OPT: optická mikroskopie

SNOM: mikroskopie blízkého pole

SEM: elektron.rastr.mikroskopie

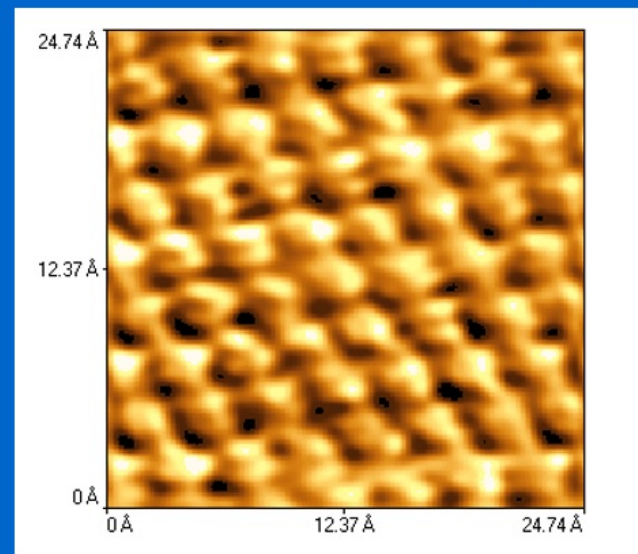
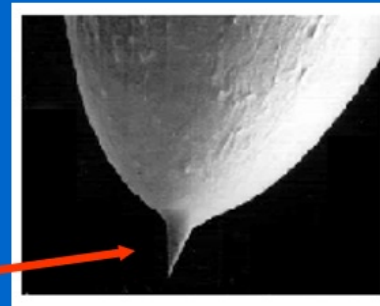
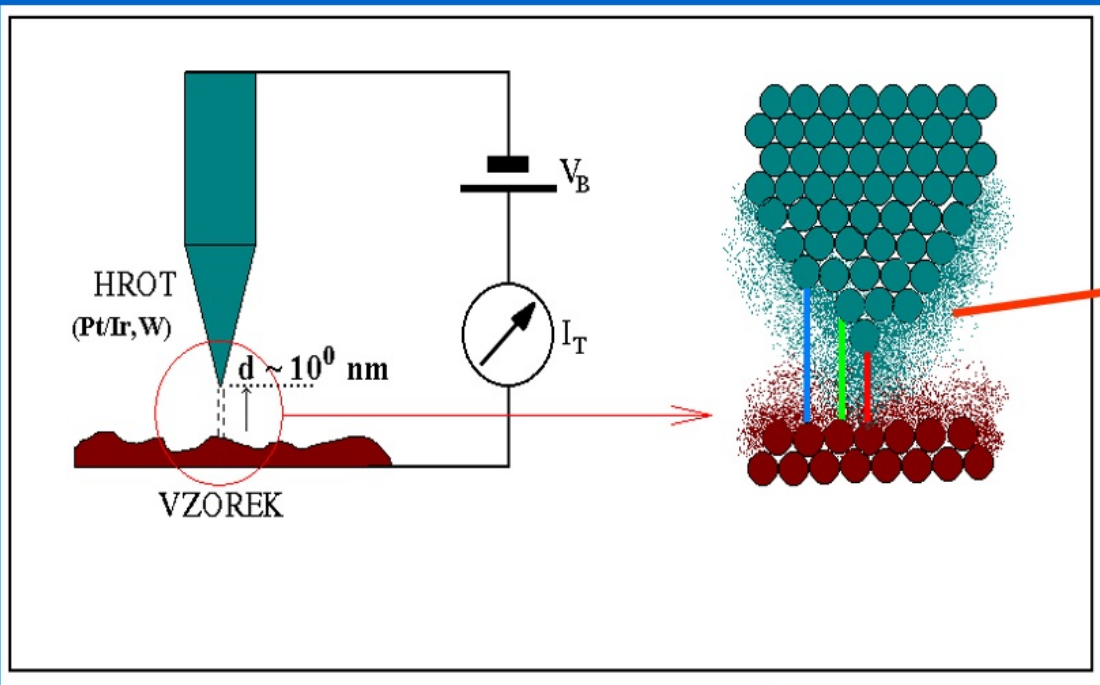
HRTEM: transmisní
el.mikroskopie

STM,AFM:
Tunelová mikroskopie,
mikroskopie atomárních sil



Tunelová mikroskopie

Binning, Rohrer, IBM, 1981, Nobelova cena 1986



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.

$I_T(V_B)$ 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

Au(111)

Tunelová spektroskopie napěťová

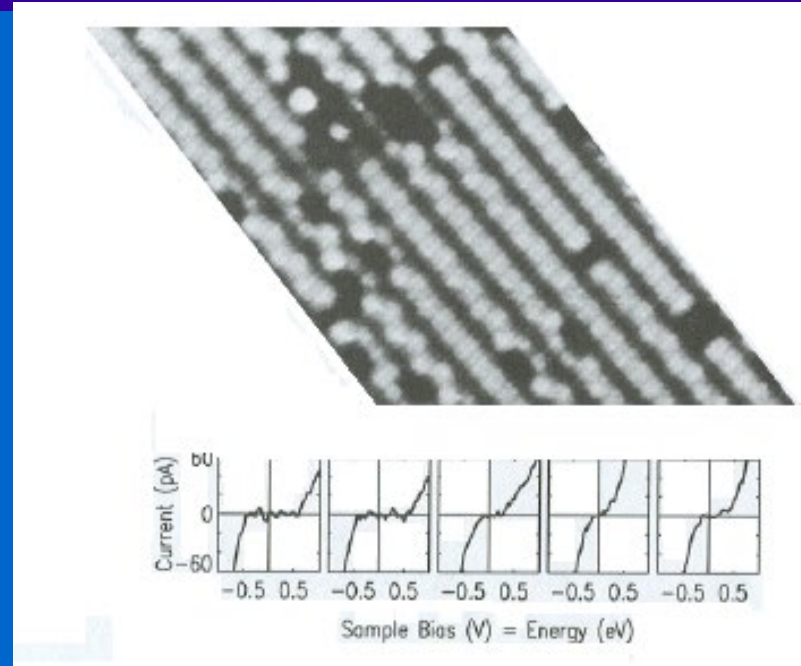
$V_B <$ výst. práce hrotu a vzorku (~ 10 mV),
výraz $dI_T/dV_B \approx$ lokální povrchová hustota stavů (skutečných nebo pocházejících z uspořádání vnitřní pásové struktury vzorku)

Provedení:

Modulace VVVV V_B , záznam I_T-V_B křivky,

výstup: obvykle $d(\log I_T)/d(\log V_B)$ 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*]

Tunelová spektroskopie barierová (distanční)

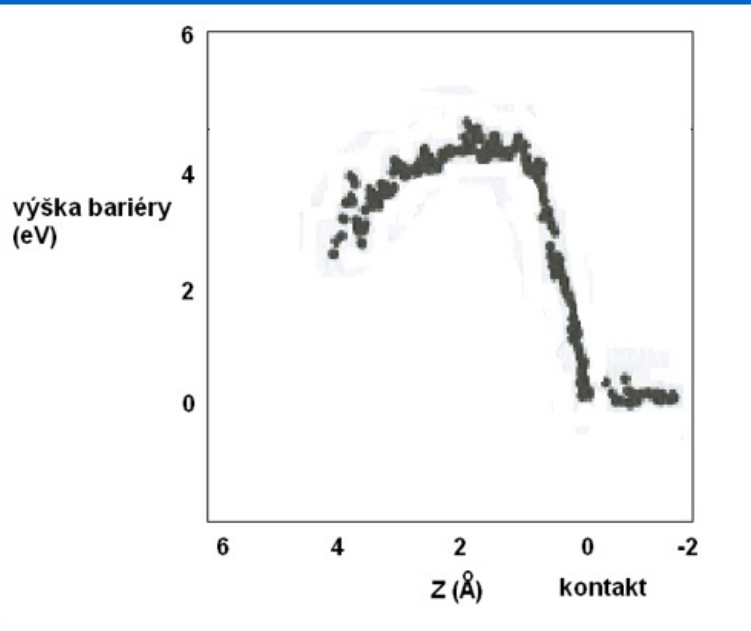
pro nízké $V_B = \text{konst.}$: $(dI_T/dZ)/I_T \sim (2\sqrt{2}m_e)/\hbar \sqrt{(\Phi_S + \Phi_T)}$

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

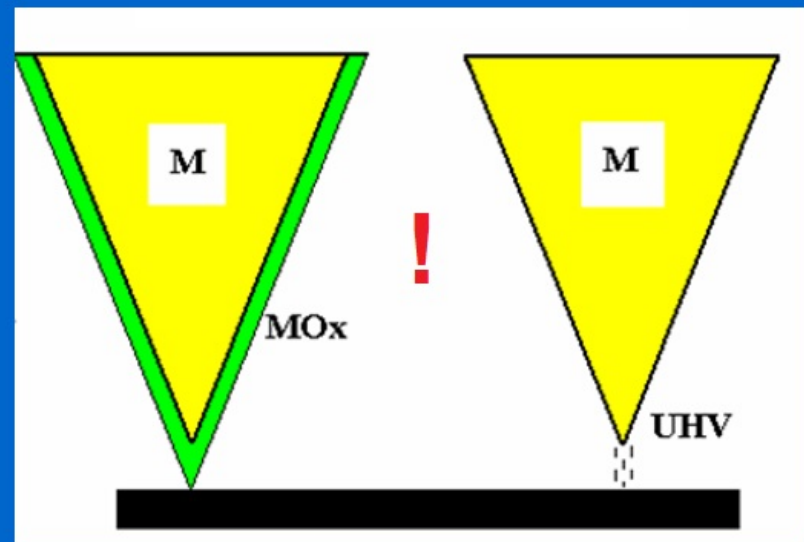
Provedení:

modulace $VVVV$ Z-pieza a záznam $dI_T/dZ \Rightarrow \Phi_{S,T}$

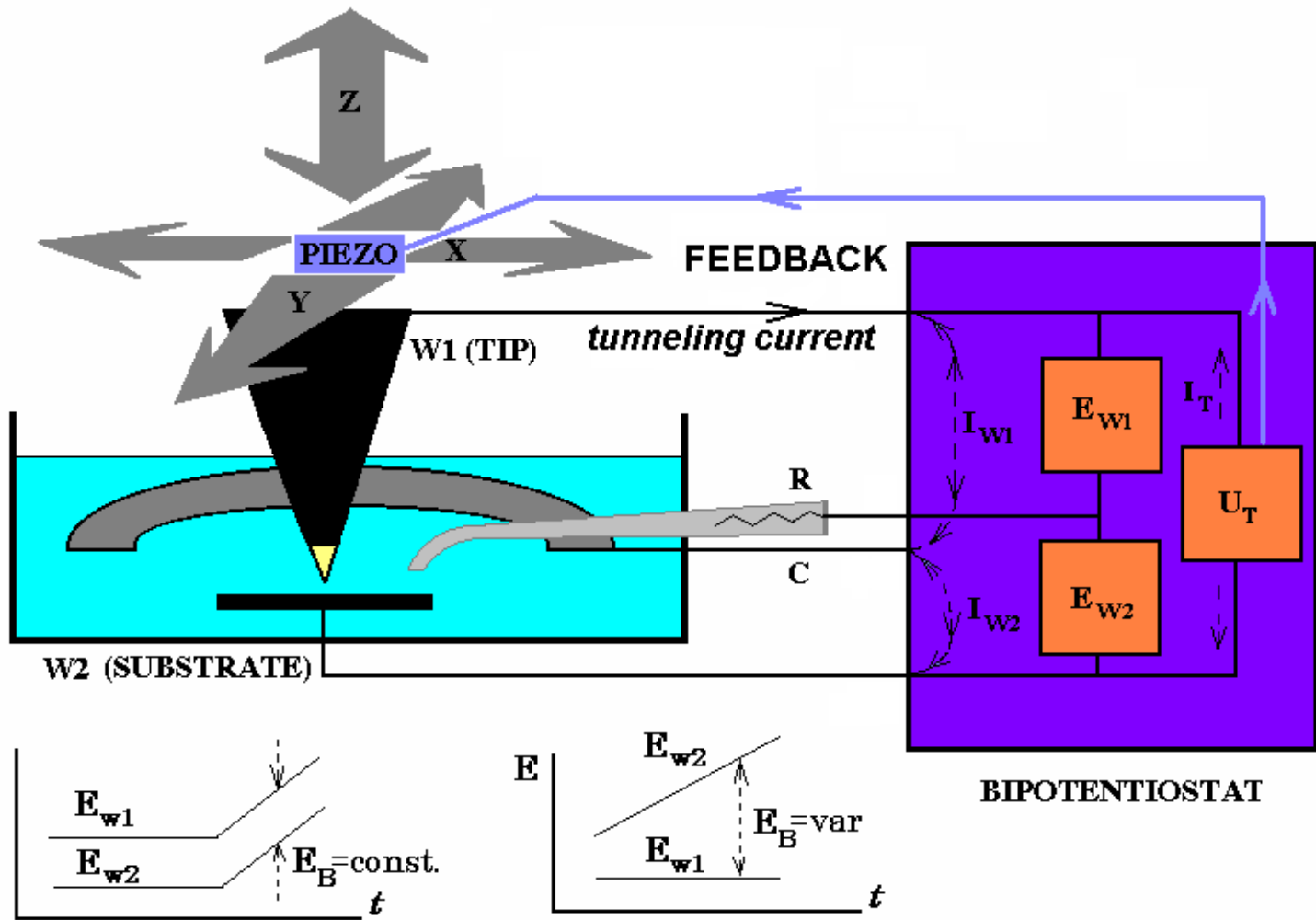
Pro $\Phi_T \approx \text{konst.}$, laterální variace v měřené výšce bariéry \sim lokální Φ_S



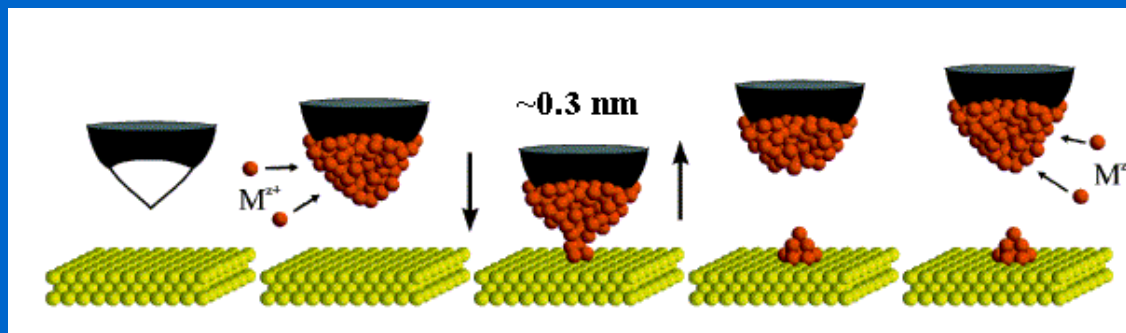
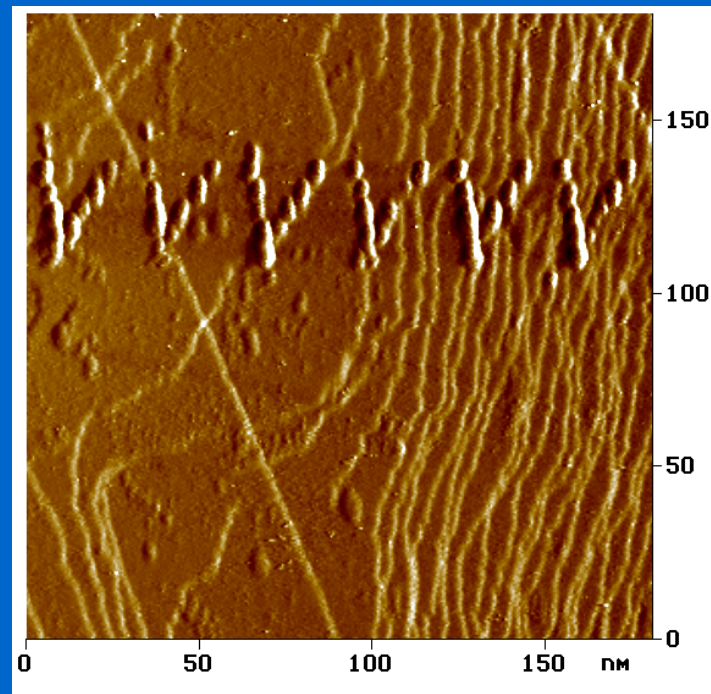
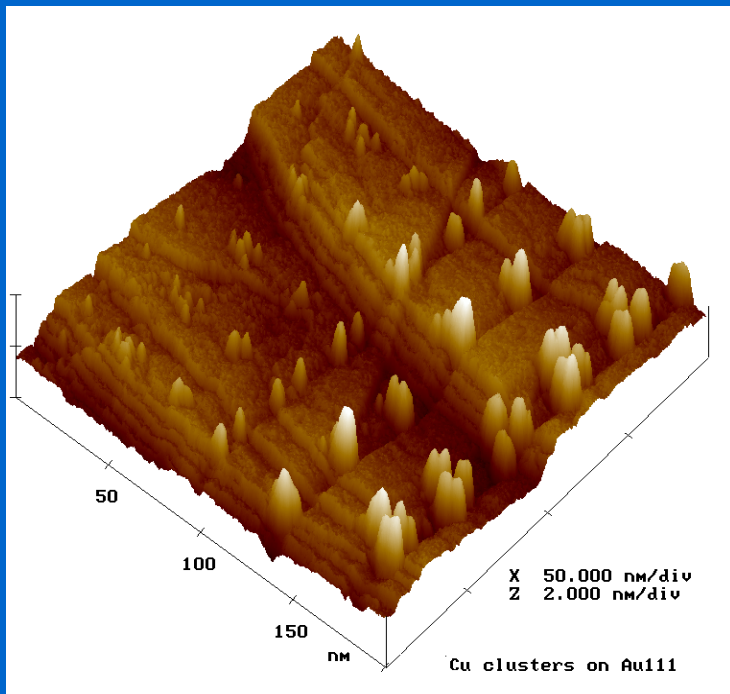
Si-povrch, W-hrot/UHV



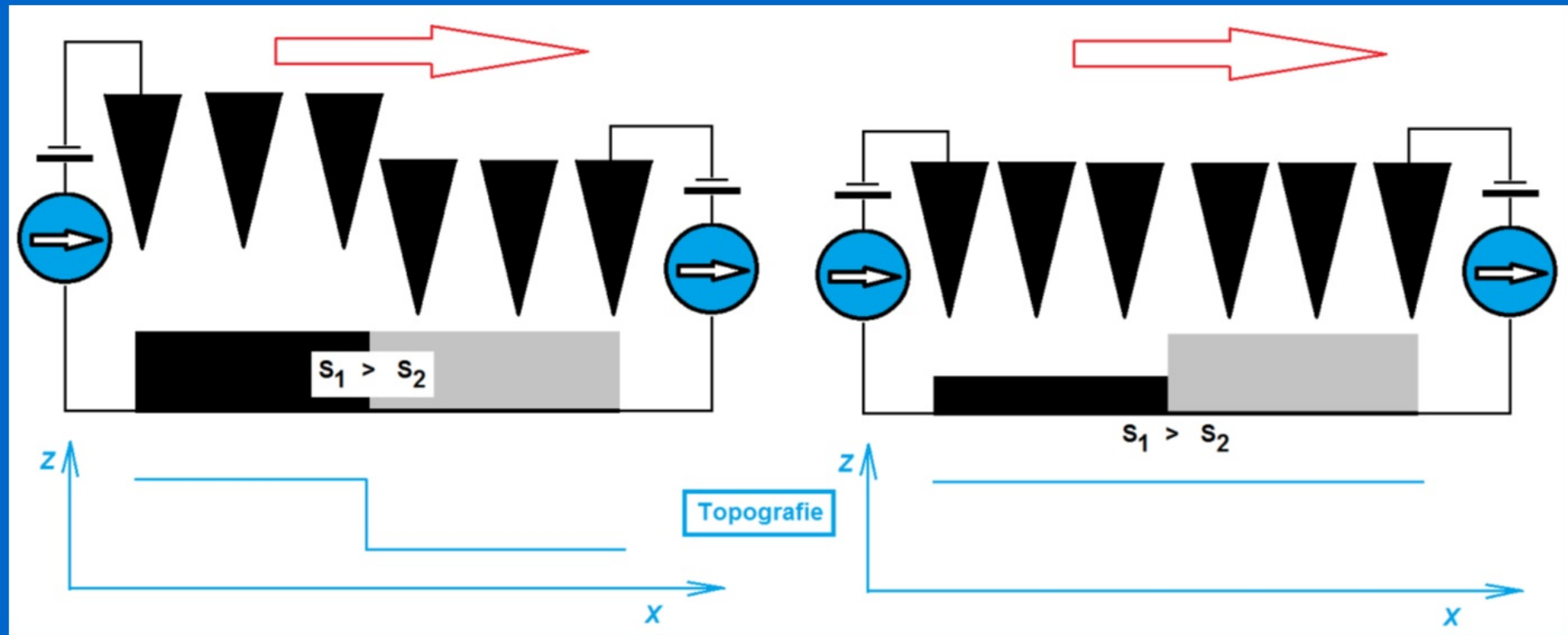
EC STM: Detekce tunelových proudů při EC experimentu



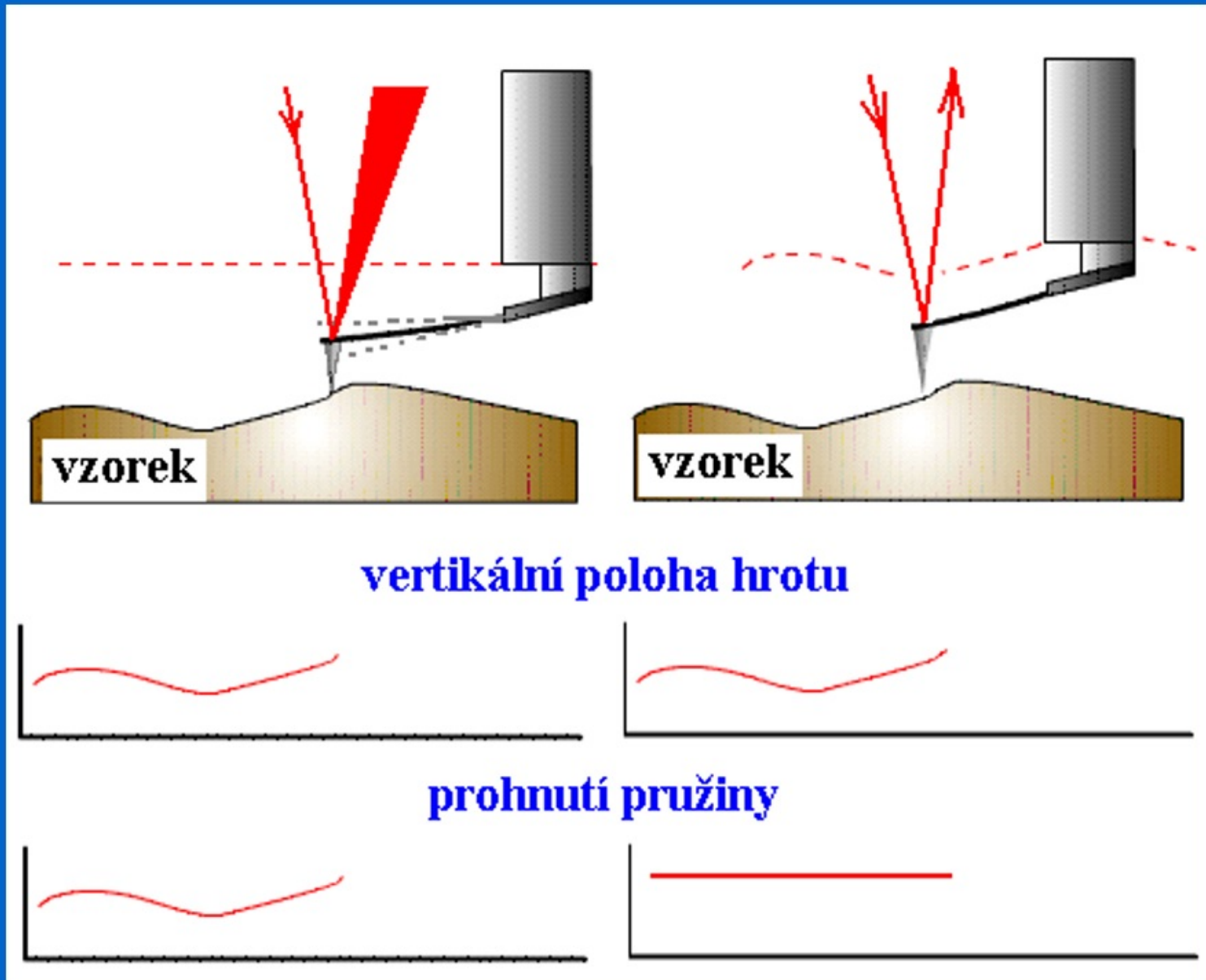
„Nanoprint“: nanočástice $d \geq 8$ nm, $z < 1$ nm



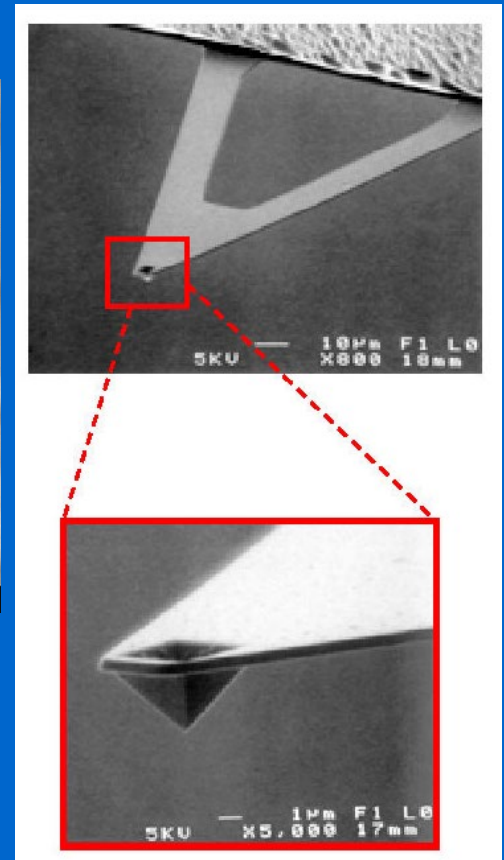
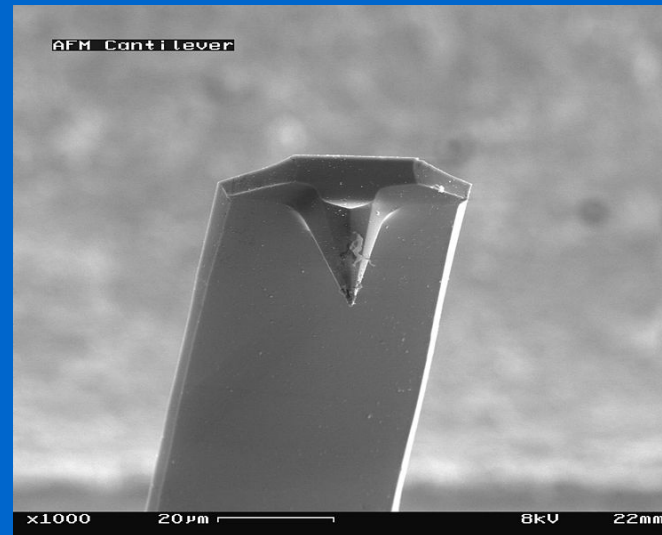
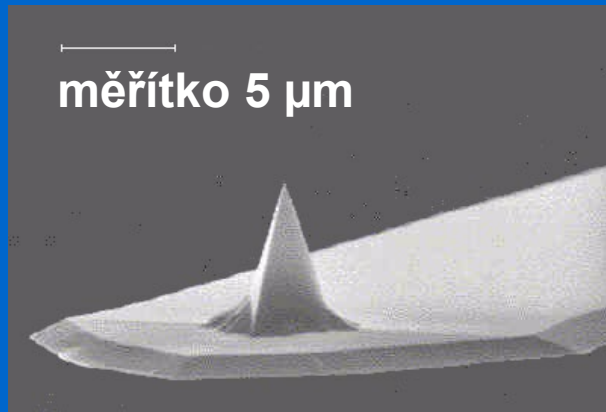
Tunelová mikroskopie - artefakty



AFM: Funkce

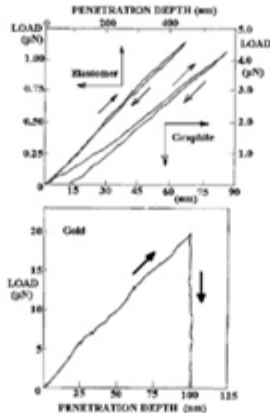
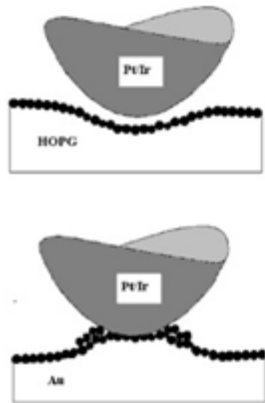


AFM: hrot a pružina (*cantilever*)

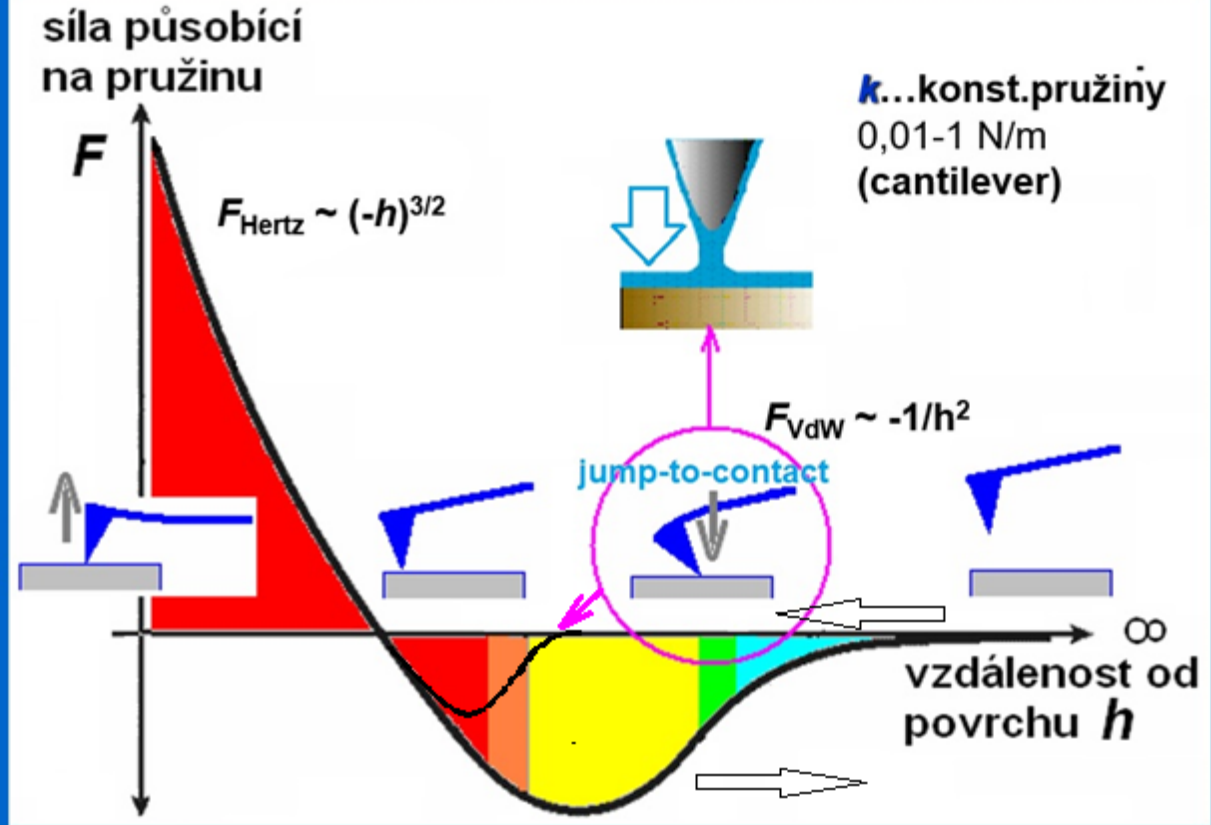


materiál hrotu a pružiny: Si, Si_3N_4

AFM – silová křivka

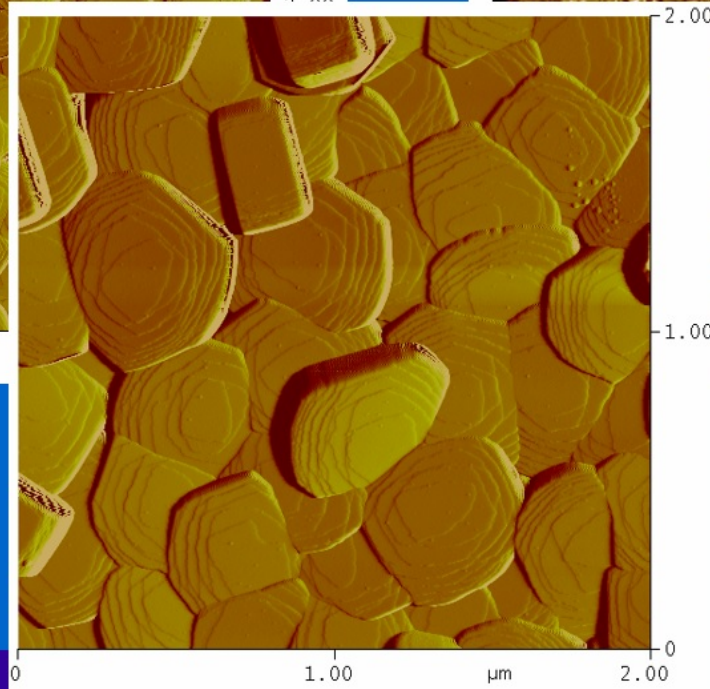
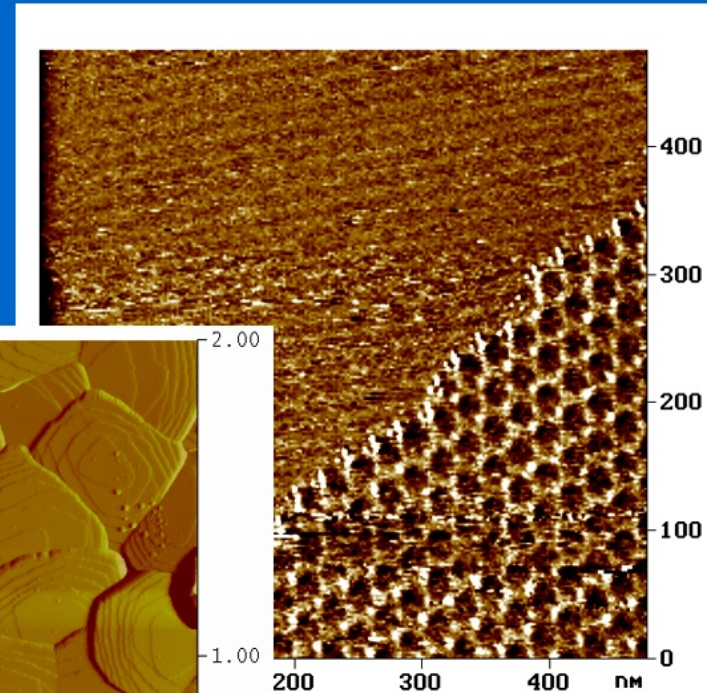
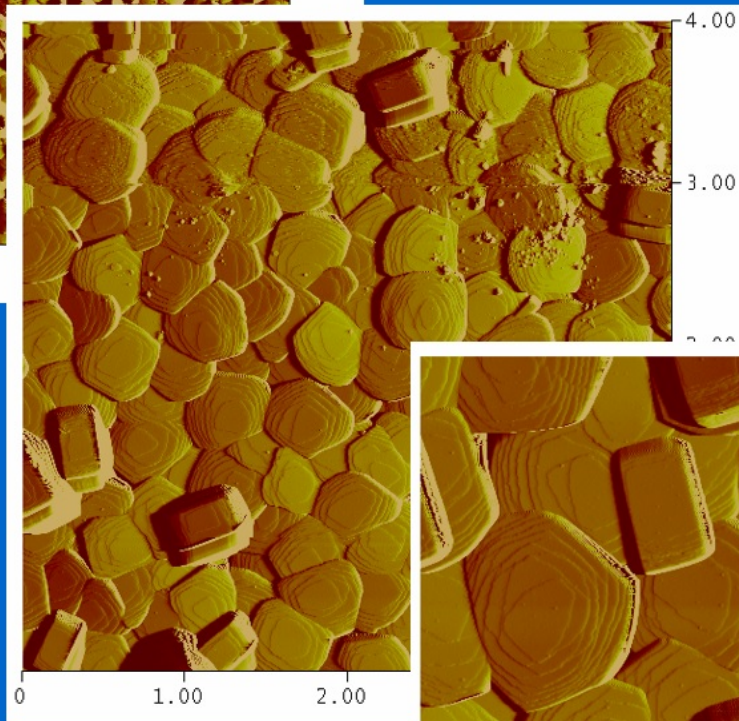
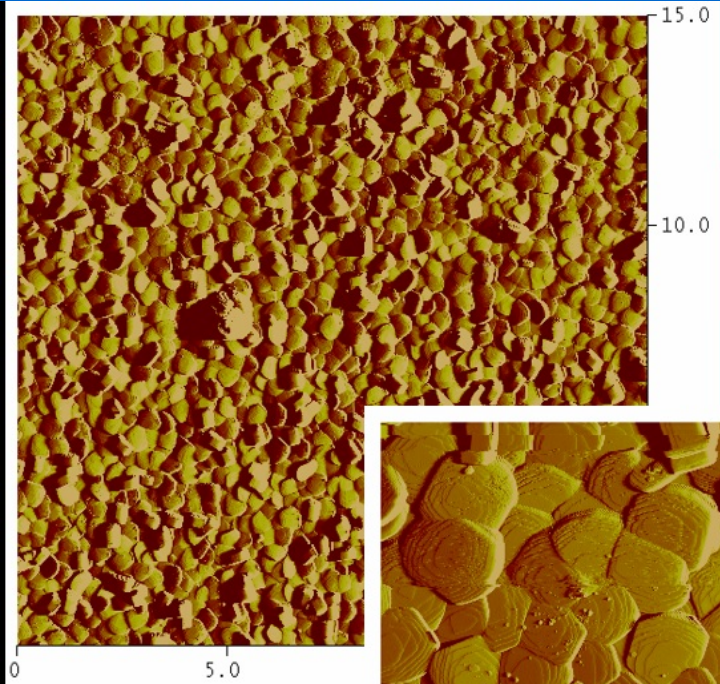


$F = -kz$ Hook



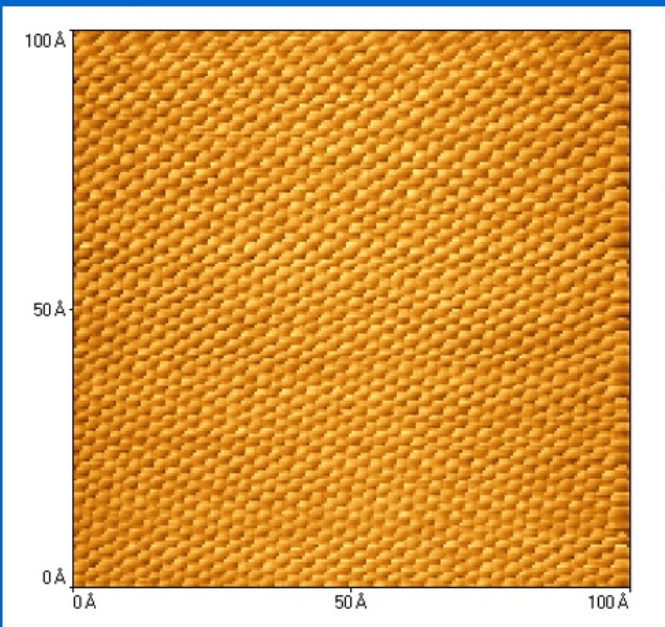
Režim: **kontaktní** **semikontaktní** **nekontaktní**
 ($F_{\text{vw}} 10^{-12}$ N)

AFM zobrazení: Kontaktní režim

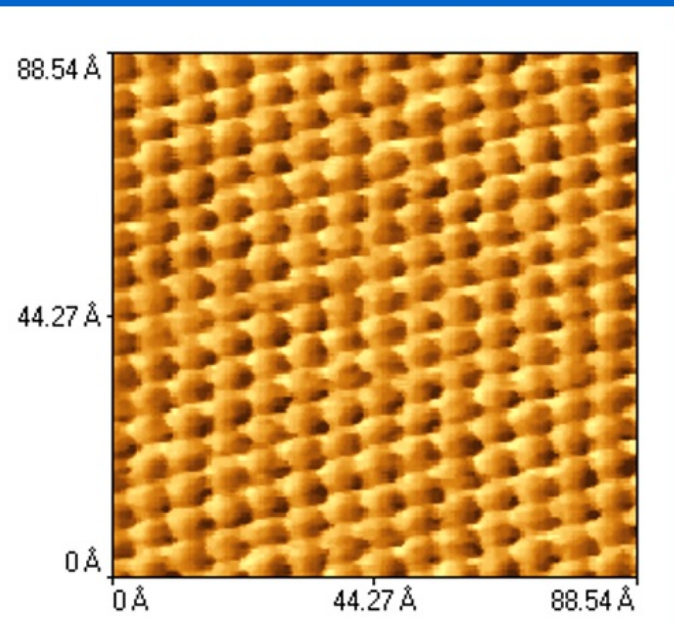
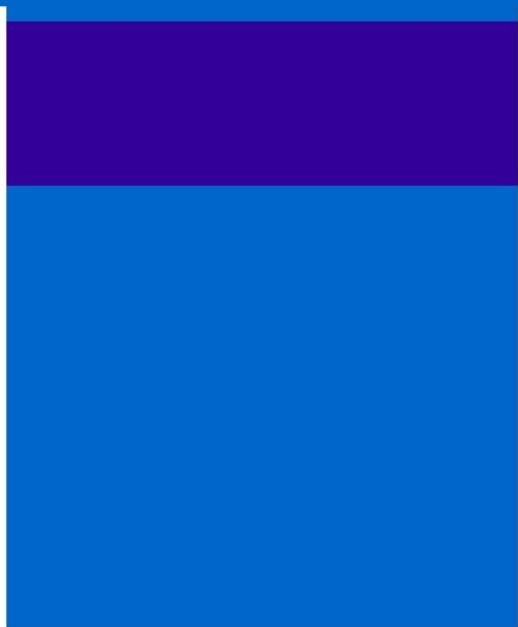


Krystaly zeolitu

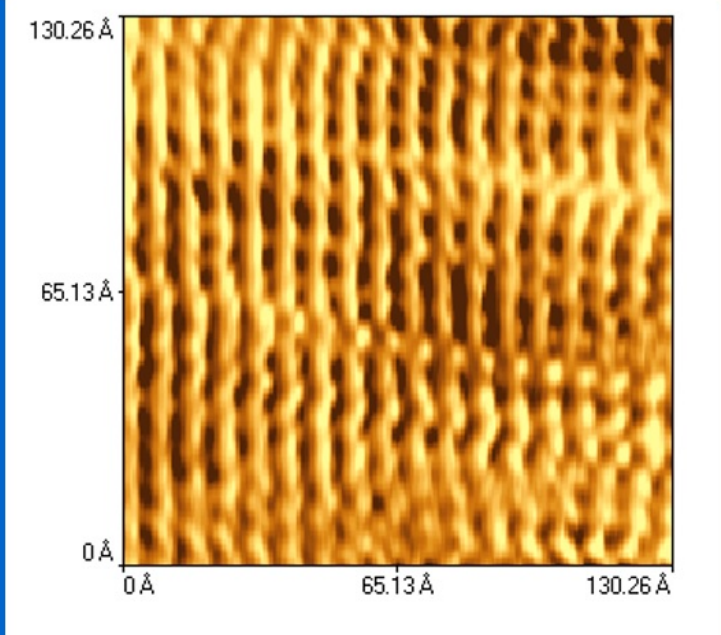
AFM zobrazení: kontaktní režim



grafit



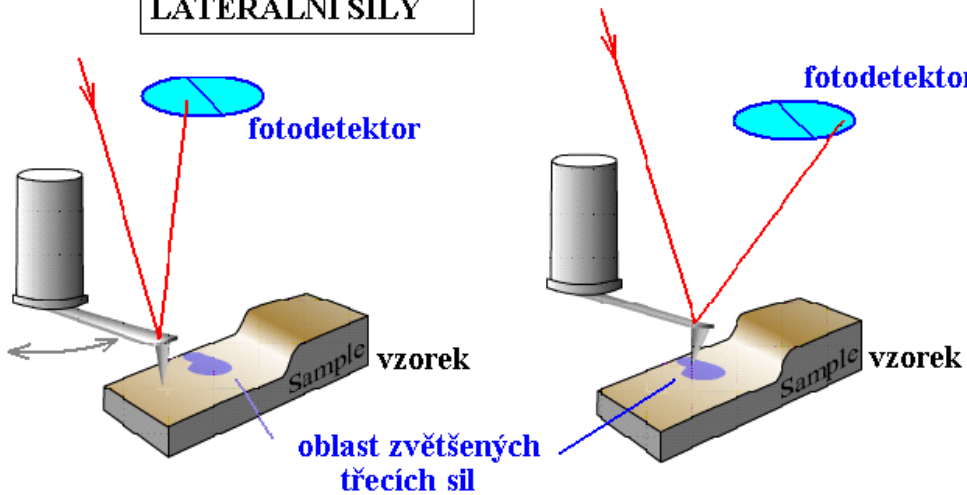
slída



Orientované
molekuly Teflonu

AFM adhesivních sil: laterální (LFM)

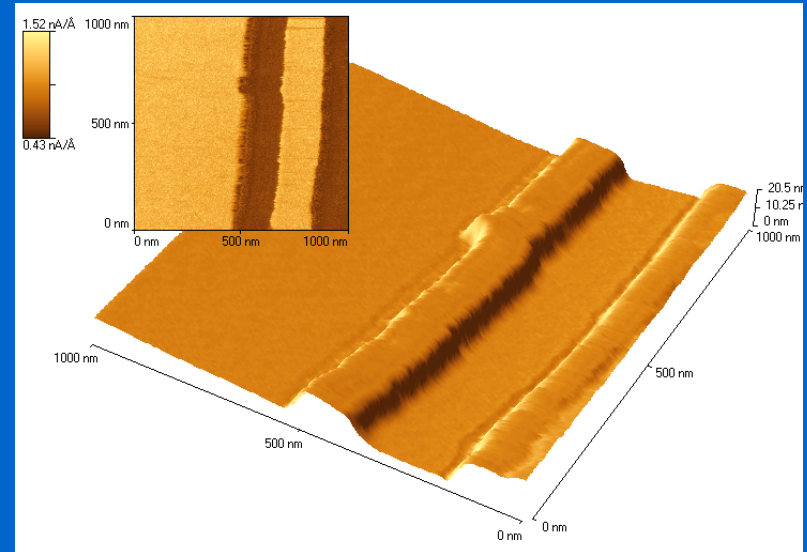
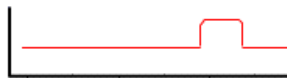
KONTAKTNÍ REŽIM
LATERÁLNÍ SÍLY



úhel překroučení
pružiny



třecí síla



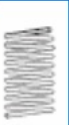
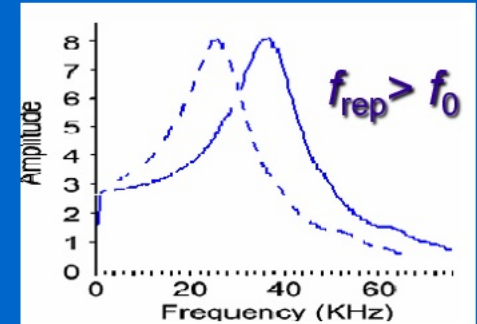
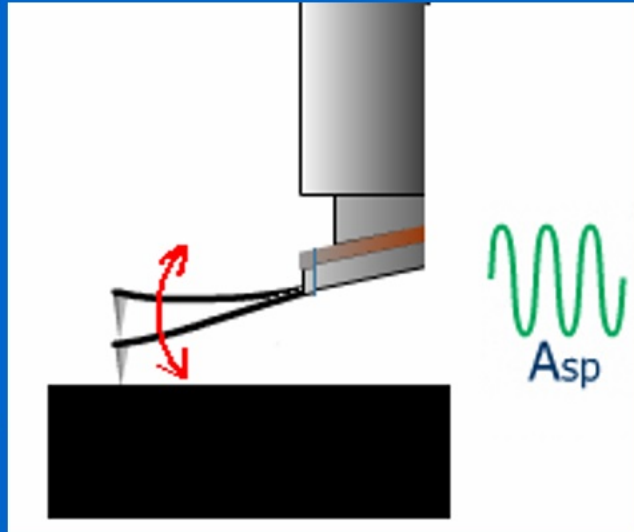
Teflon na skle: AFM
-topografie
-rozložení frikčních sil

Semikontaktní režim (tapping)

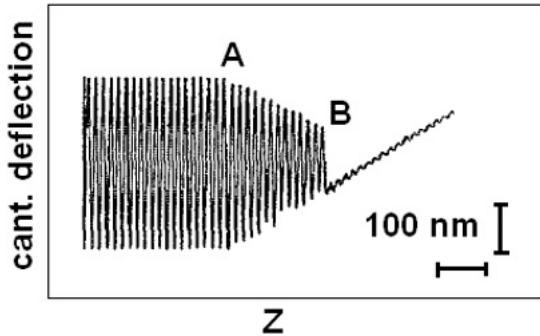
Akustic./mgt. buzení

mechanický oscilátor
kmitající v rezonanci
vstupní parametry:
 f_{rez} A_{sp} (~ 20 nm)

výstupní parametry
 A , Δf , $\Delta\theta$, d (deflexe)



"V"cantilever ($k = 0.58$ N/m)



$$m \frac{d^2 z}{dt^2} = -kz - (m\omega_0/Q) \frac{dz}{dt} + F_{ts} + F_d \cos \omega t \text{ piezo (drive)}$$

Hook

disipace e.

Tip-Surf. interakce

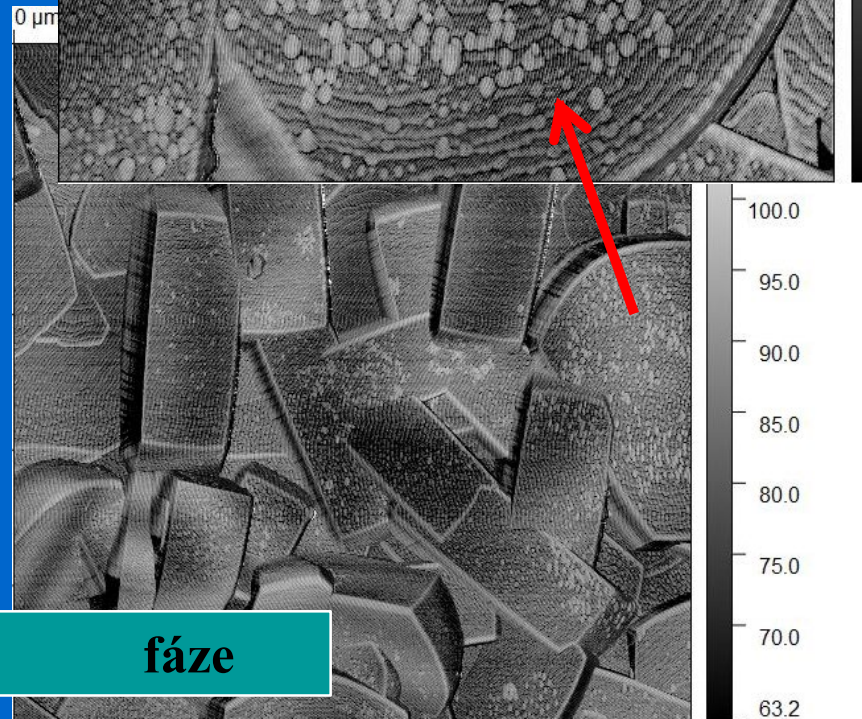
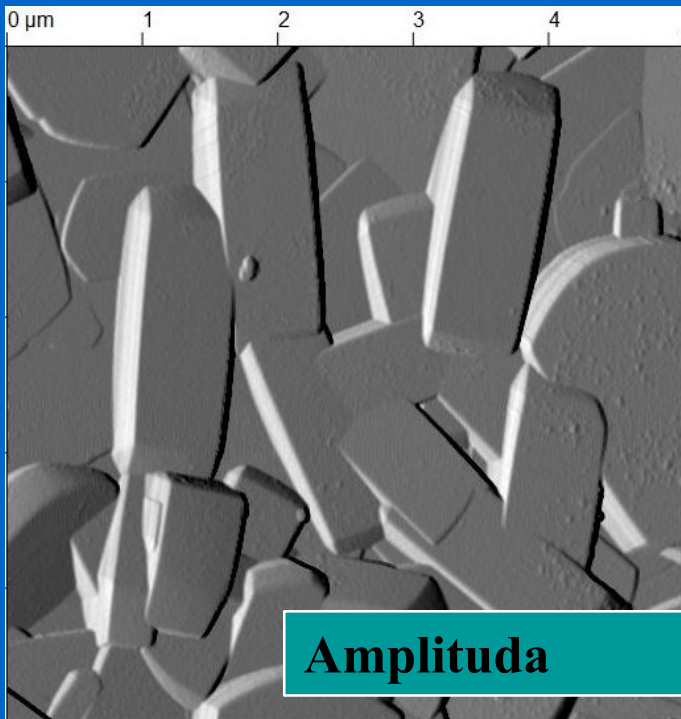
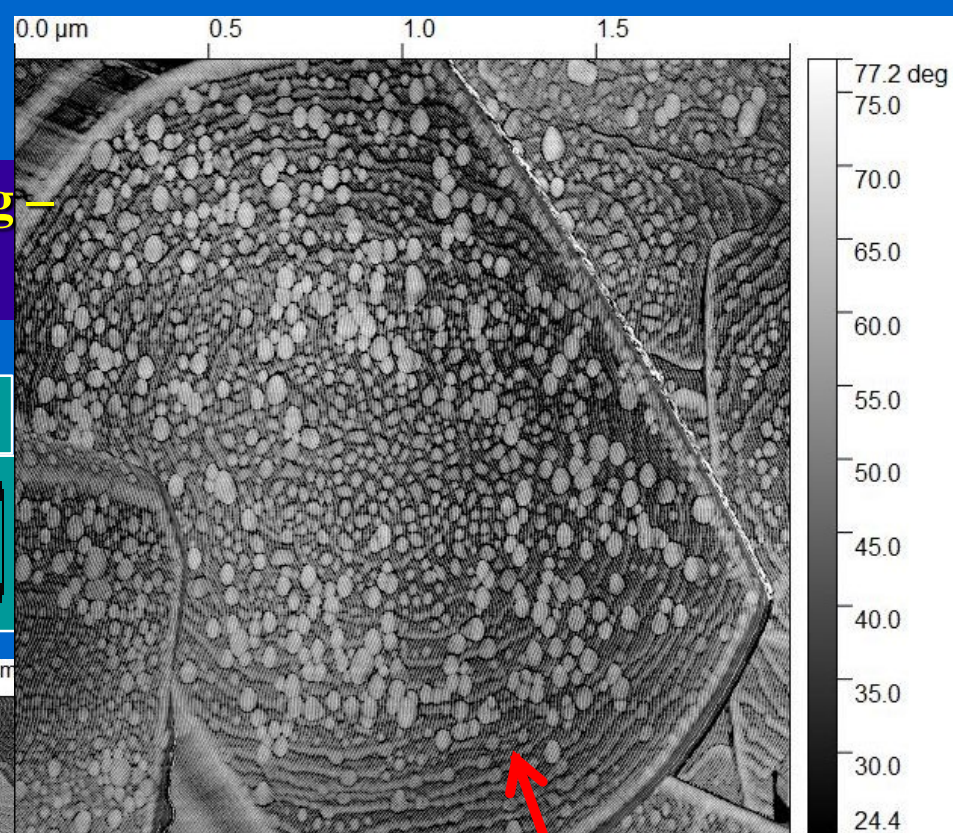
$$\omega_0 = \sqrt{k/m}$$

•
•
•

Semikontaktní režim (tapping – amplituda x fáze)

Fázový posun $\sim E_{dis}$

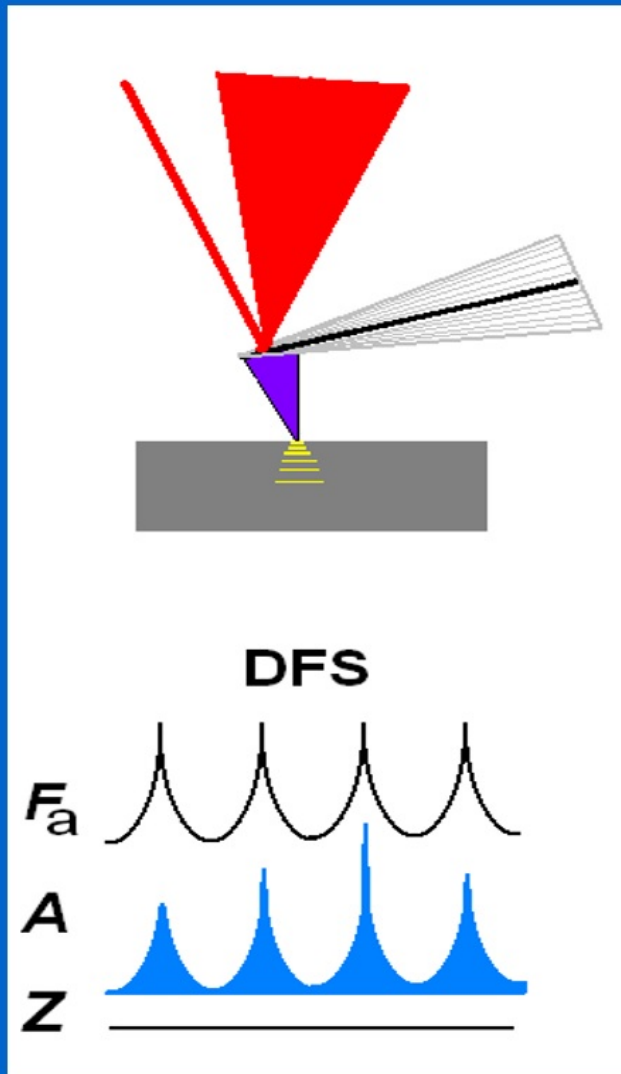
$$\sin \phi = \frac{A}{A_0} \left(1 + \frac{E_{dis}}{E_{med}} \right)$$



Amplituda

fáze

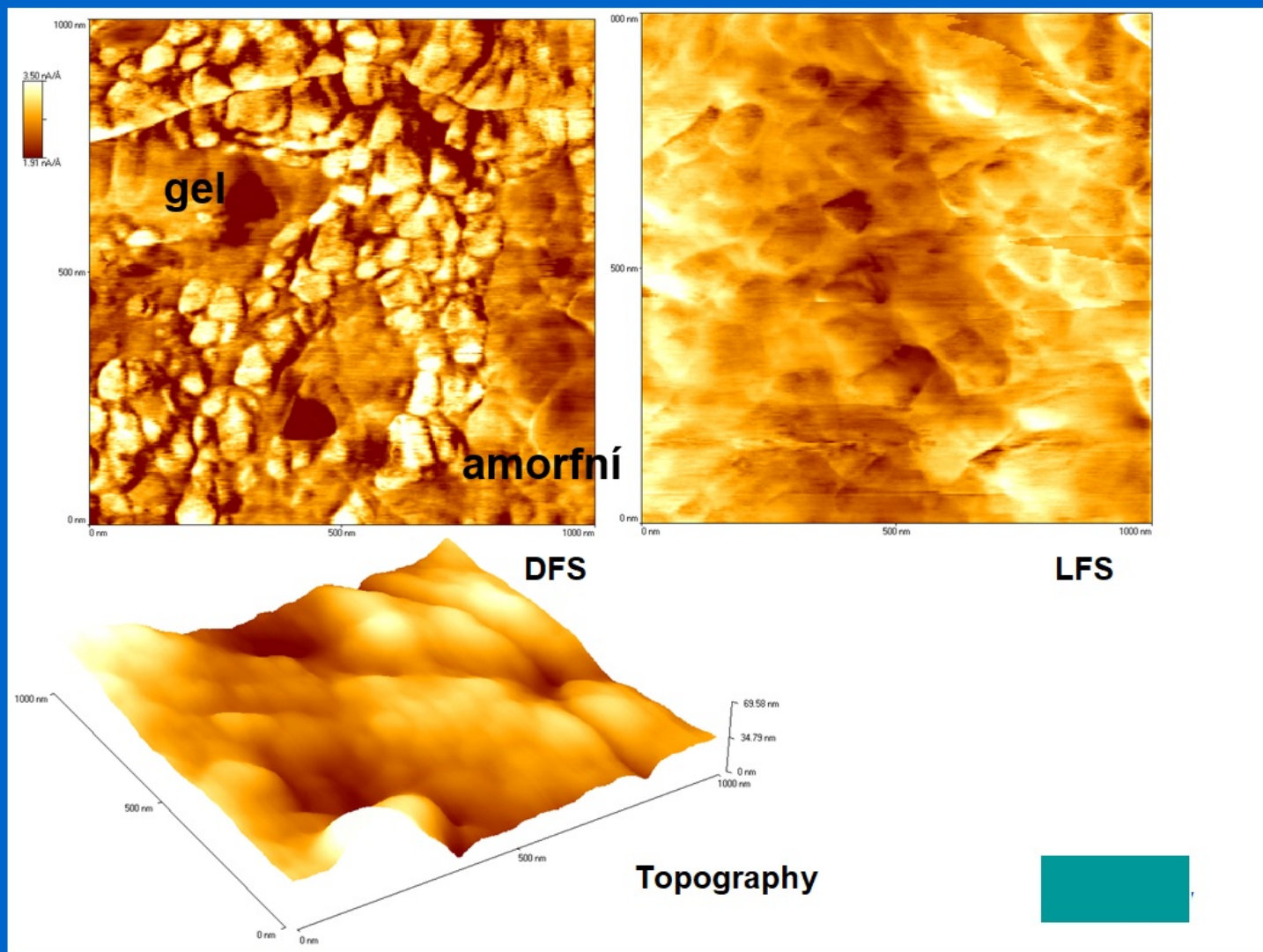
AFM – Dynamická silová spektroskopie (DFS)



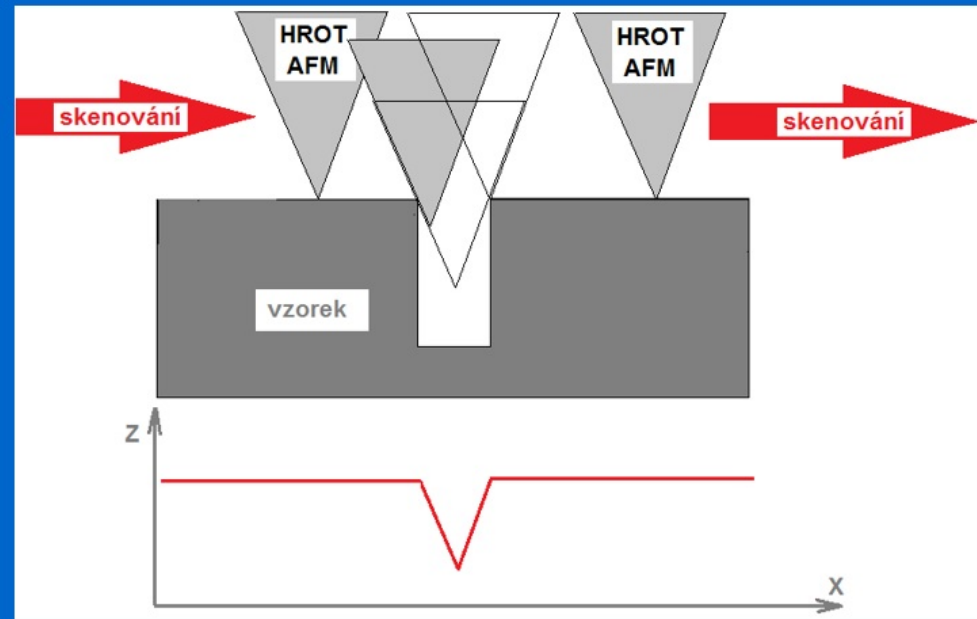
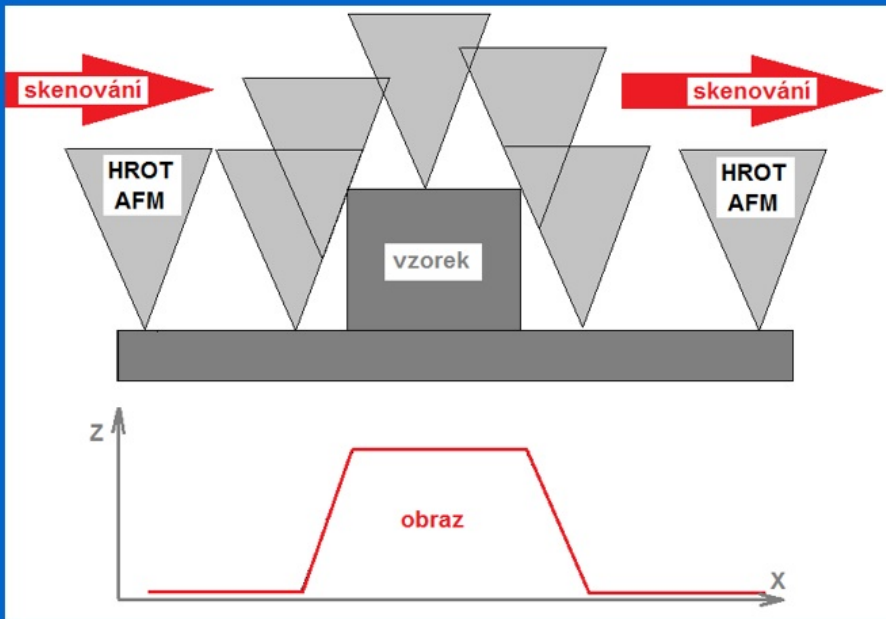
Disipace energie:
útlum, elasticita, plasticita
 Y_M

Hrot v kontaktu,
 $f_{drive}, A_{drive}/A_{response}$

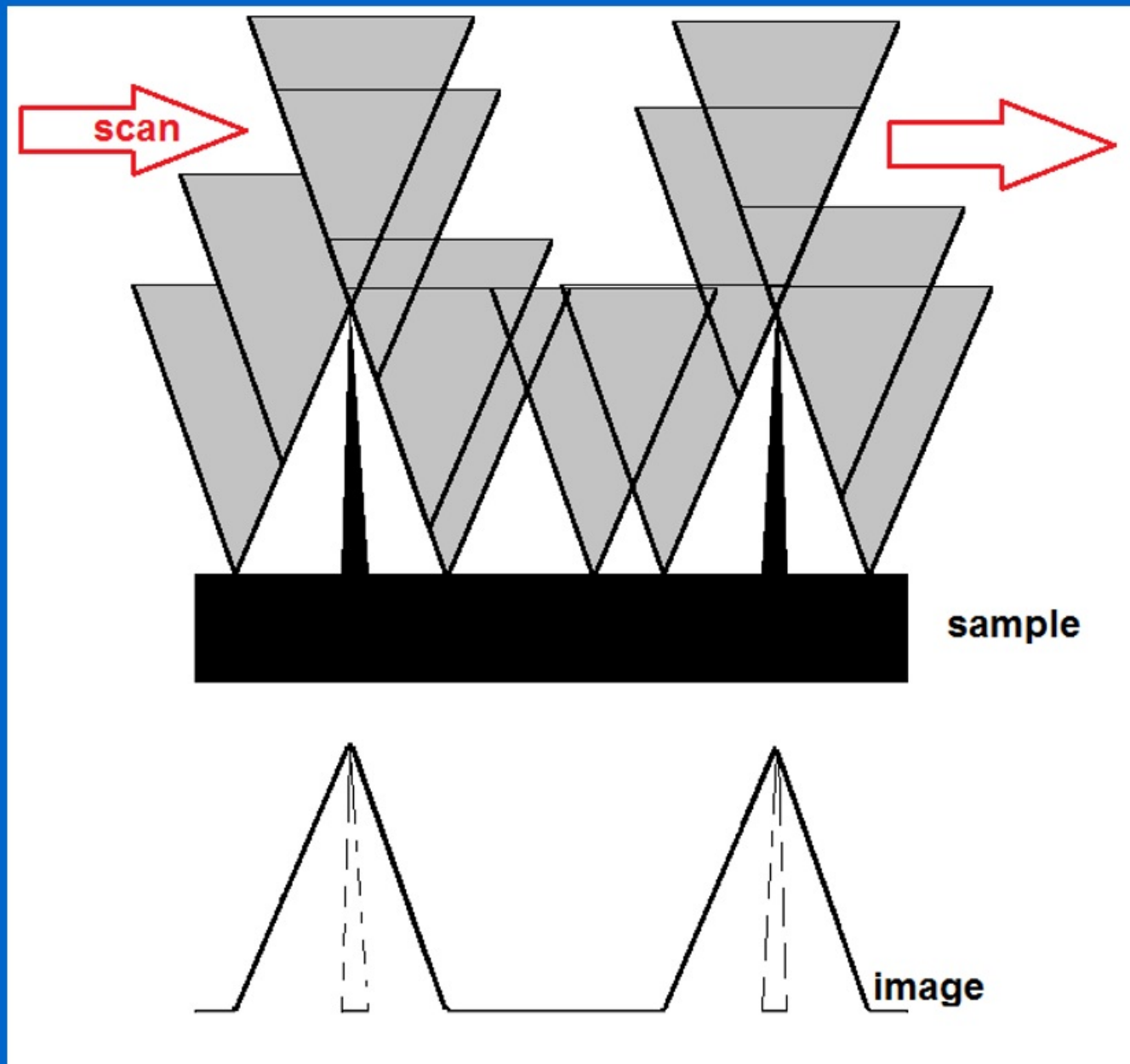
AFM-DFS materiálová analýza povrchu Zr/ZrO₂



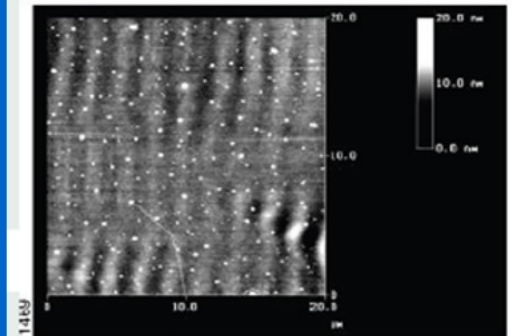
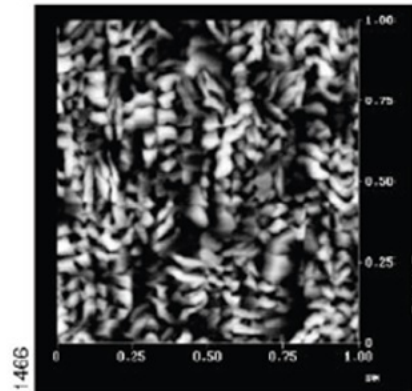
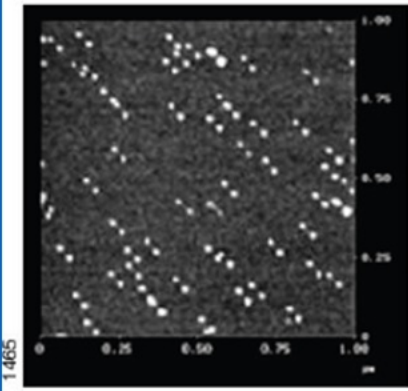
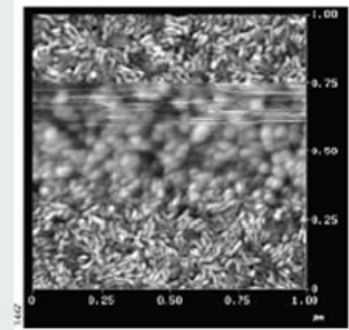
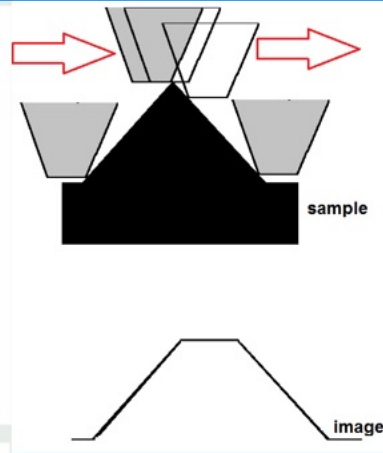
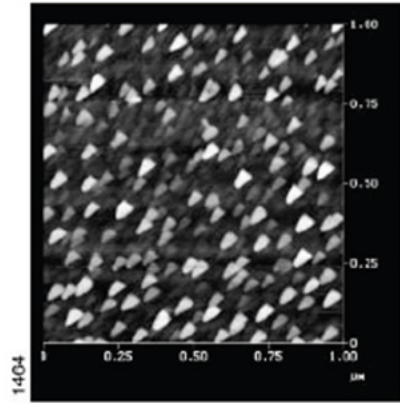
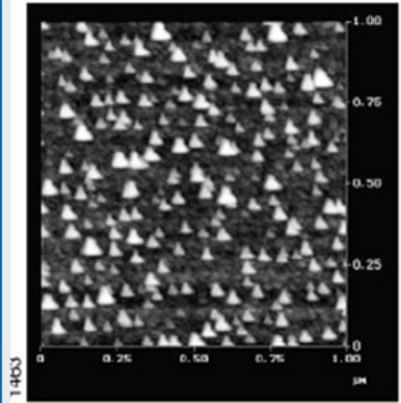
AFM: artefakty



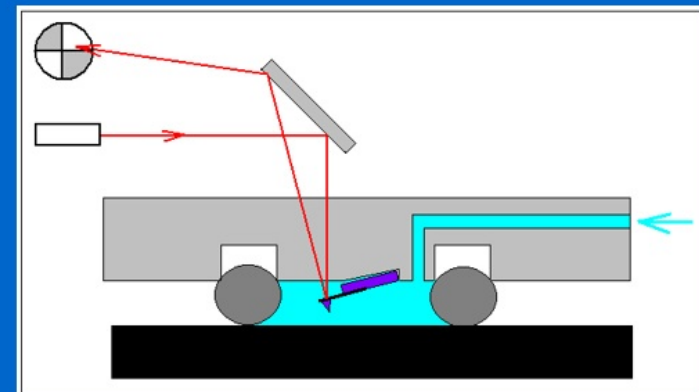
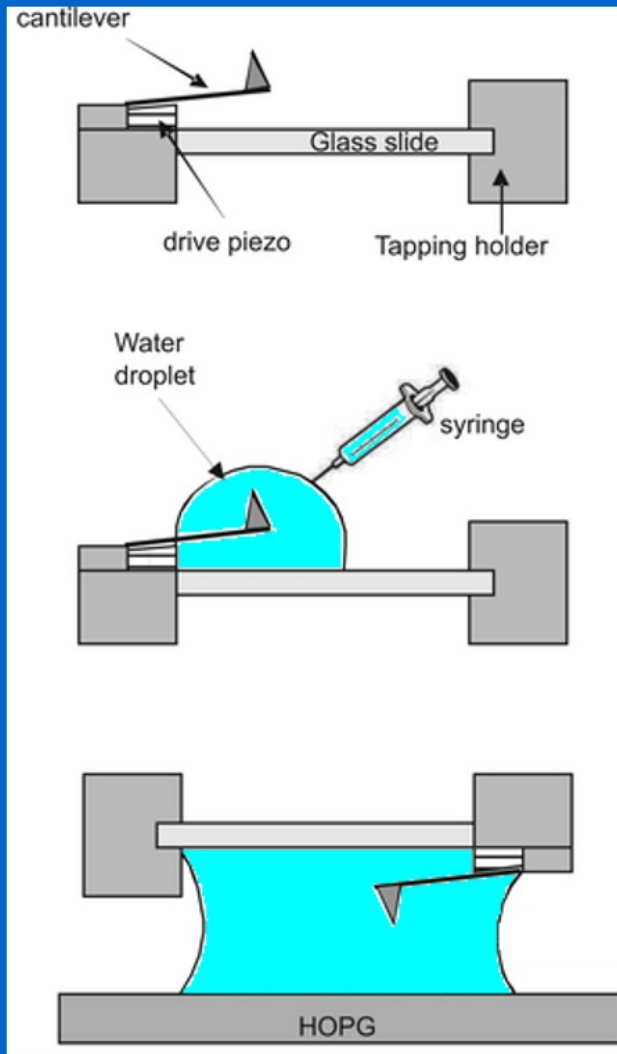
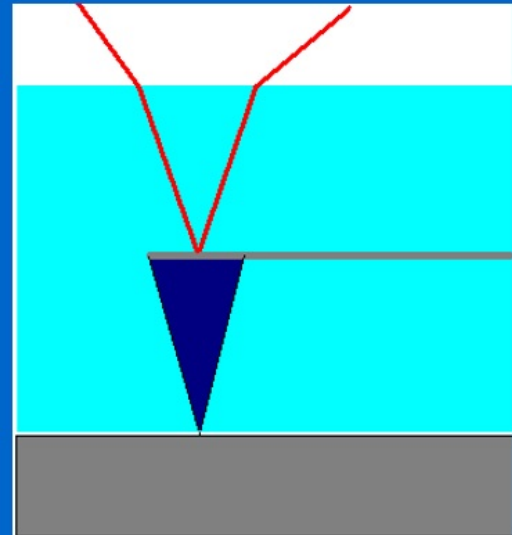
zobrazení hrotu



AFM: artefakty

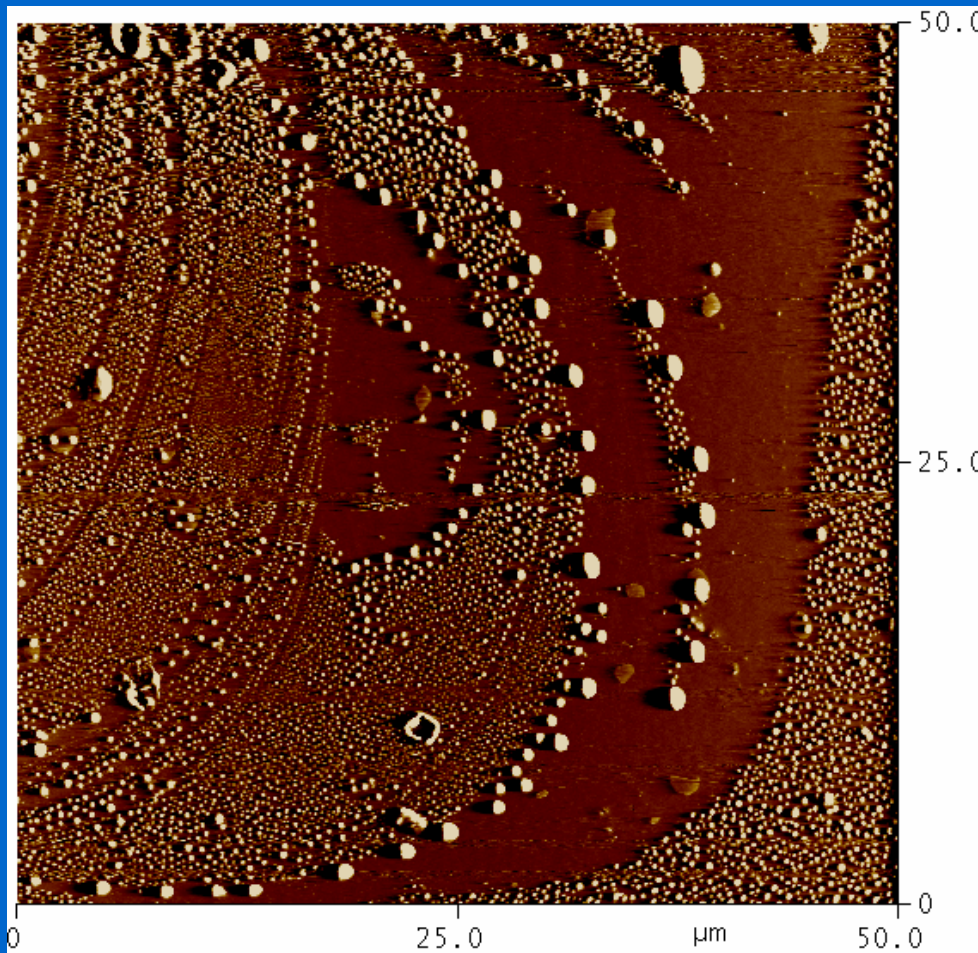


AFM v kapalině





Surface fragmentation & interface morphology



In-situ AFM tapping, amplitude

$$i(t) = \frac{nFAD^{\frac{1}{2}}C}{\pi^{\frac{1}{2}}t^{\frac{1}{2}}} \quad \text{Cottrell equation} \\ \text{planar diffusion-only}$$

nonplanar diffusion can result in unconventional voltammetric responses.

confining diffusion

thin-film/thin-layer systems

three-phase boundary

spherical diffusion

constrained nonplanar diffusion
to fragmented surface

+ arbitrary electrode kinetics...

Peak Force tapping

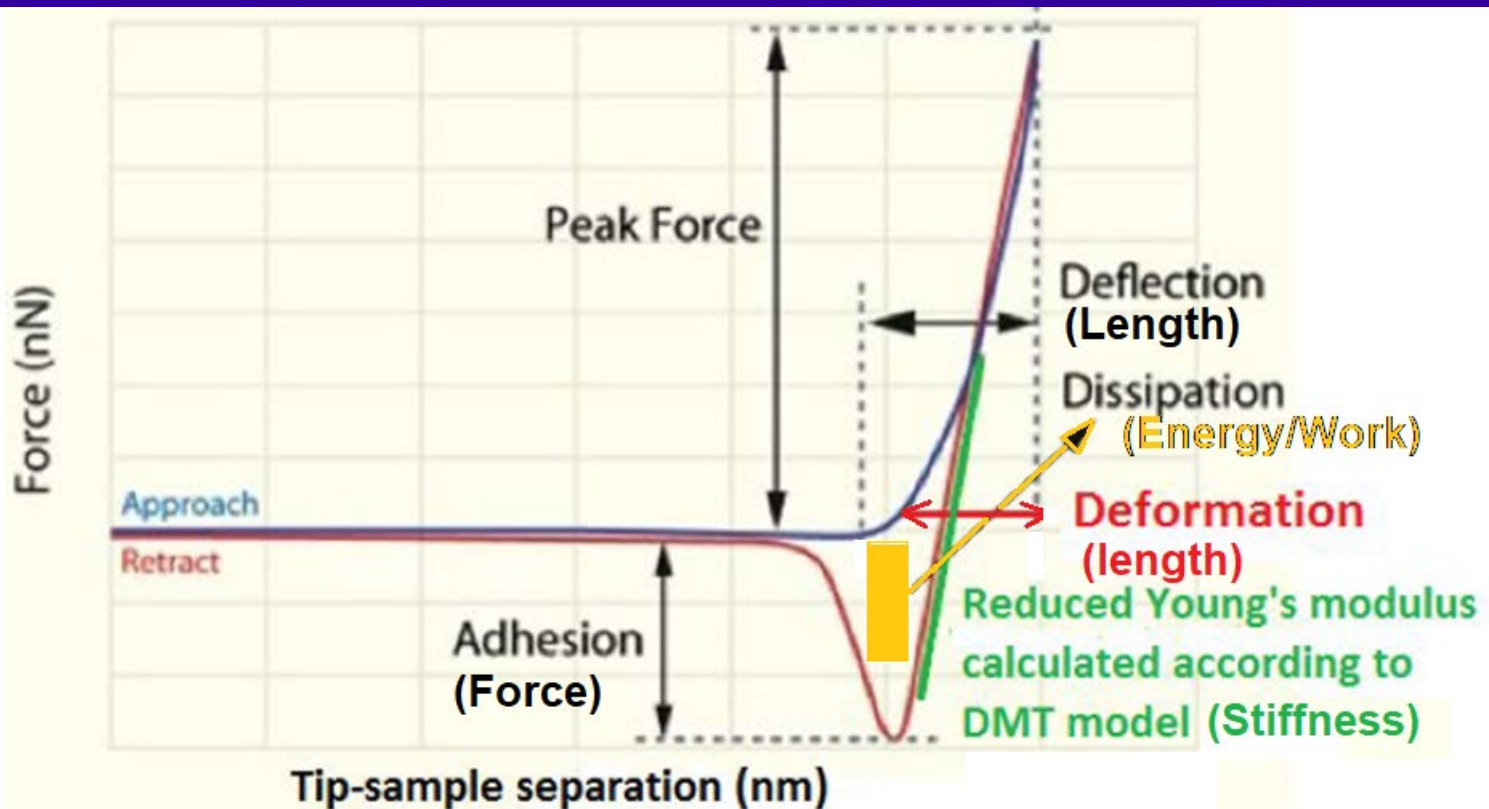


Fig. : Schematic of force/distance (FD) curve illustrating obtainable information.

DEFINICE

Ztrátová energie (disipační) energie $W[eV]$ ztracená v interakčním cyklu $dW = FdZ = \int_{0,T} Fvd\tau = 0$ (integrace přes 1 periodu) $F...$ vektor interakční síly, $dZ...$ vektor posunu.

Vektor posunu Z a rychlost v mění směr (+-) v každé polovině interakčního cyklu =>

Při shodě repulzivní části zatěžovací a odlehčovací křivky (= elasticita) => hystereze = 0, disipace = 0
=> Hlavním zdrojem disipace je pak adheze.

Deformace H_{def}, H_{Def_MAX} : hloubka průniku hrotu do povrchu, a při maximální síle (Peak Force) po odečtení průhybu cantileveru. Zvyšováním zátěže se deformace zvětšuje do maxima Peak Force (přednastaveno).

$$DEF = DEF_{plast} + DEF_{elast}$$

Pro $DEF_{elast} \ll DEF_{plast} = \text{tvrdost}$

$$DEF_{max} = DEF_{PF} - DEF_{F=0}$$

$DEF_{PF}...$ DEF při Peak Force na přibližovací části silové křivky.

Adhezní síla F_{ADHES} - přitažlivá síla mezi hrotem a vzorkem.

Komponenty adheze (vzduch): van der Waals, elektrostatic. a kapilární síly (tvorba menisku) převažují nad ostatními (Hamakerova konst., povrchový náboj, hydrofilicita).

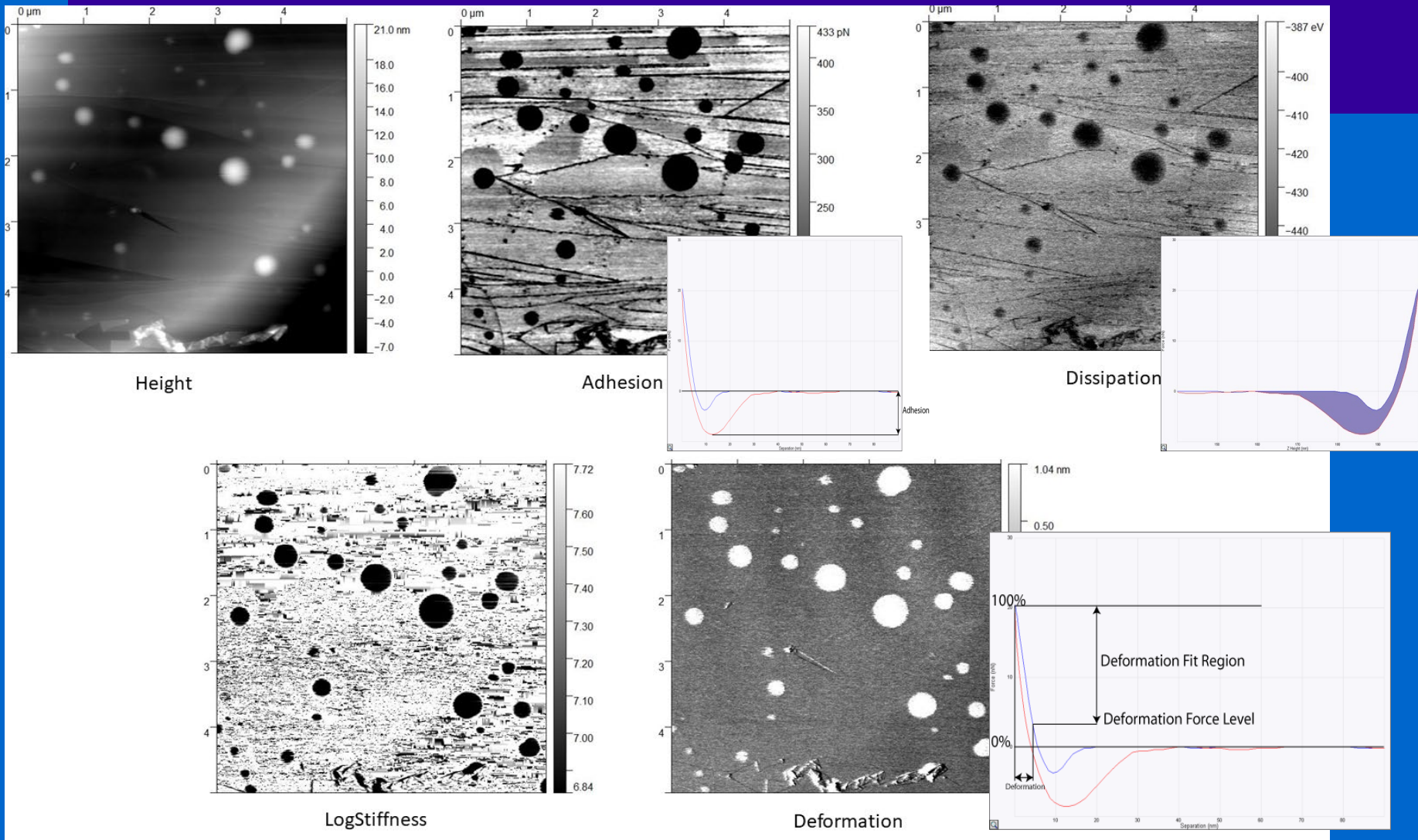
Např. : vzorek/hrot hydrofilní - kapilární síly (meniskus) =>
=> **dosah adheze**: $\sim 1 \text{ nm} < L_{dist} < 10 \text{ nm}$ nad povrch (ne v kapalině!).

Polymery: dlouhé řetězce mají funkci menisku =>

Dosah adheze: $L_{dist} > 10 \text{ nm}$ nad povrch.

POZOR! $F_{ADHES} = f(R_{vrchlíku \text{ hrotu}})$. Plocha pod silovou křivkou (referenční hladina nulové síly) a nad křivkou oddálení (withdraw) = **adhezní práce**.

hydrophilized tip



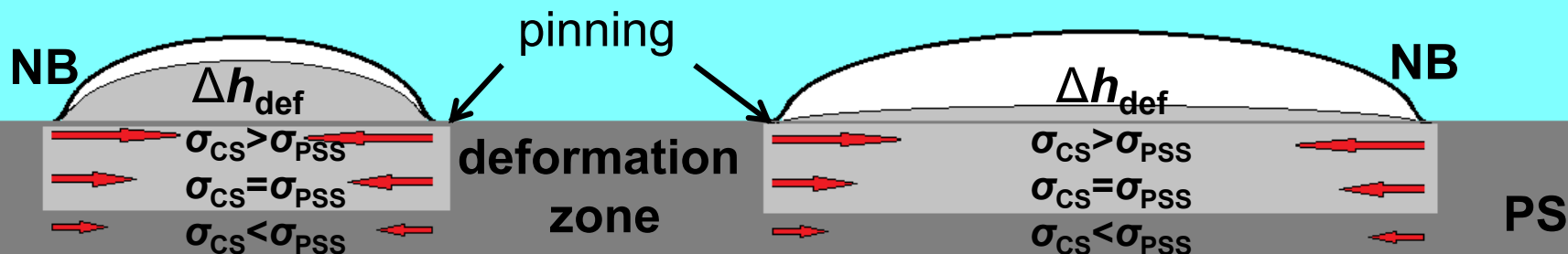


NB-assisted surface rearrangement: Nanobubble imprint mechanism

compression stress $\sigma_{CS} = \Gamma_{WA} \cos(180 - \theta_{\mu}) / h$

$W_{def} = \sigma_{CS} \Delta V_{def} (= \pi r_{NB}^2 h_{def}) \Rightarrow$ protrusion $\Delta h_{def} = \Delta V_{def} / S_{NBperim}$

Competition - compression stress σ_{CS} X σ_{PSS} PS surface strength

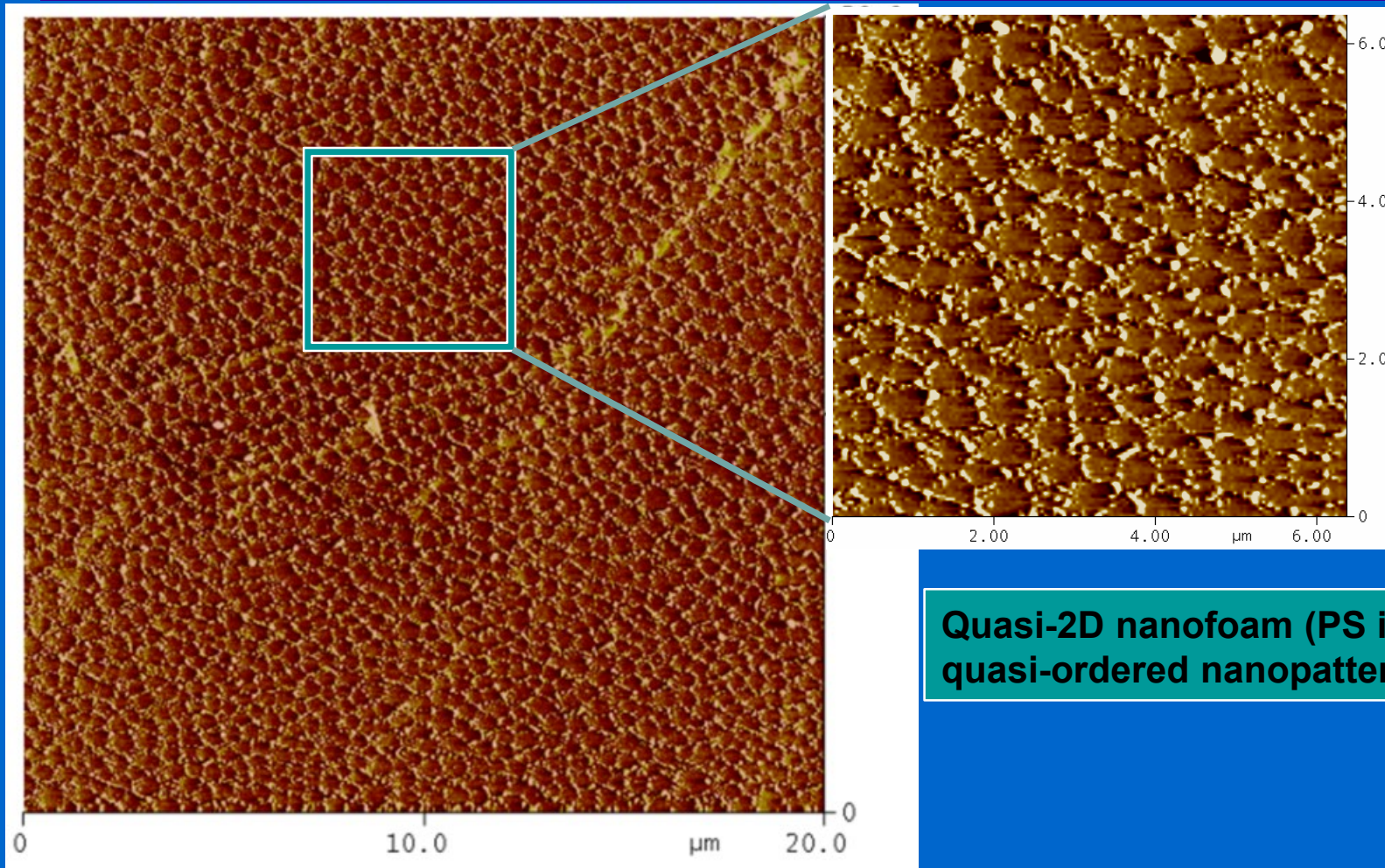


for $\Gamma_{WA} \sim 0.072 \text{ N/m}$ (Water-Air), $\sigma_{CS}^{2nm} > 36 \text{ MPa} > \sigma_{SS}^{PS} (\approx 20 \text{ MPa})$
(compress./tens. stress induced in 2nm PS depth)

Δh_{def} ...nanoprotrusion apex height, W_{def} ... deformation work (energy)



NB-assisted surface rearrangement: Quasi-2D nanofoam imprint pattern

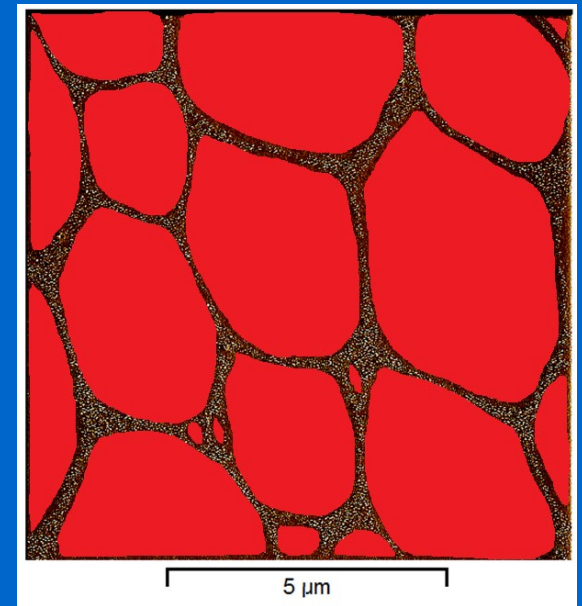
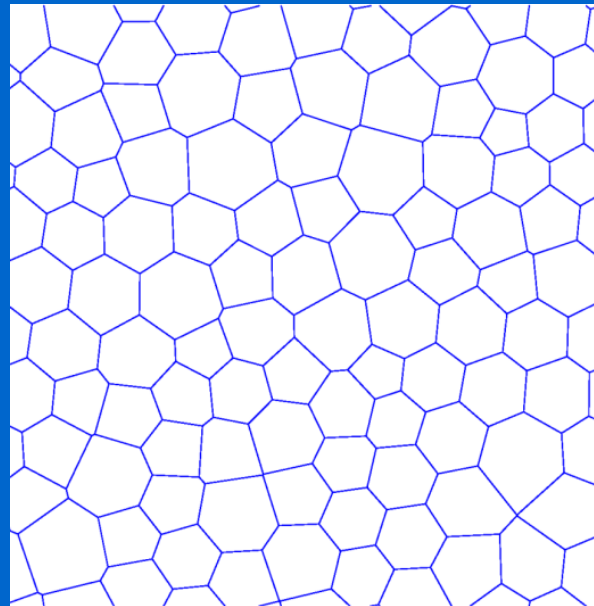
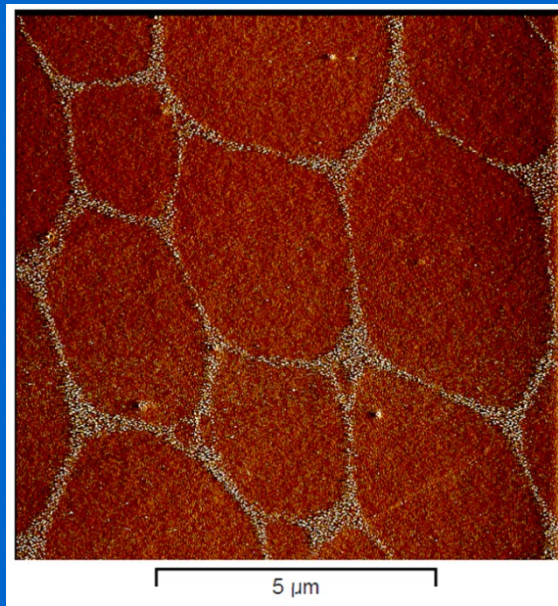


Quasi-2D nanofoam (PS imprint)
quasi-ordered nanopattern

Proof of existence of quasi-2D nanofoams on water-immersed PS surface



NB-assisted surface rearrangement: Quasi-2D micro/nano-foam & coverage evaluation



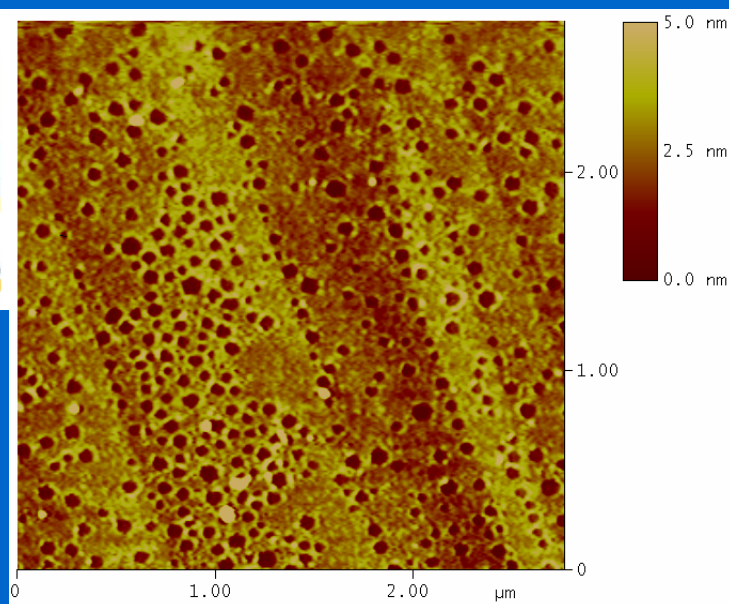
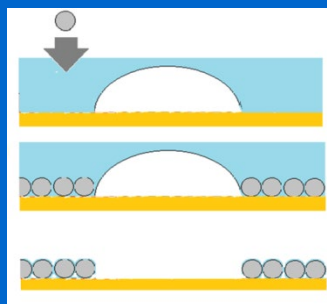
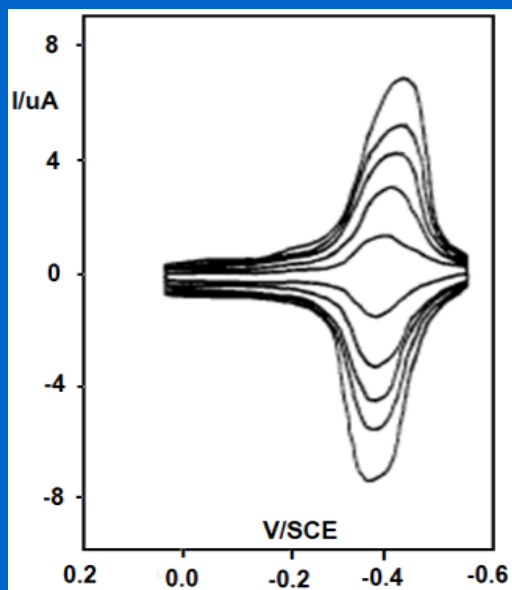
Ex-situ AFM image of quasi-2D “dry” micro-/nano-foam (imprint in PS)

Voronoi honeycomb pattern of “dry” quasi-2D nanofoam, Symmetry regularity $\delta \sim 0.8$ (model)

>90% surface covered by „dry“ quasi-2D μ-/nano-foam
< 10% surface wetted



Surface gaseous nanobubbles as template: NB shielding effect on electrodeposition (Co(I)Tmtppa on HOPG)



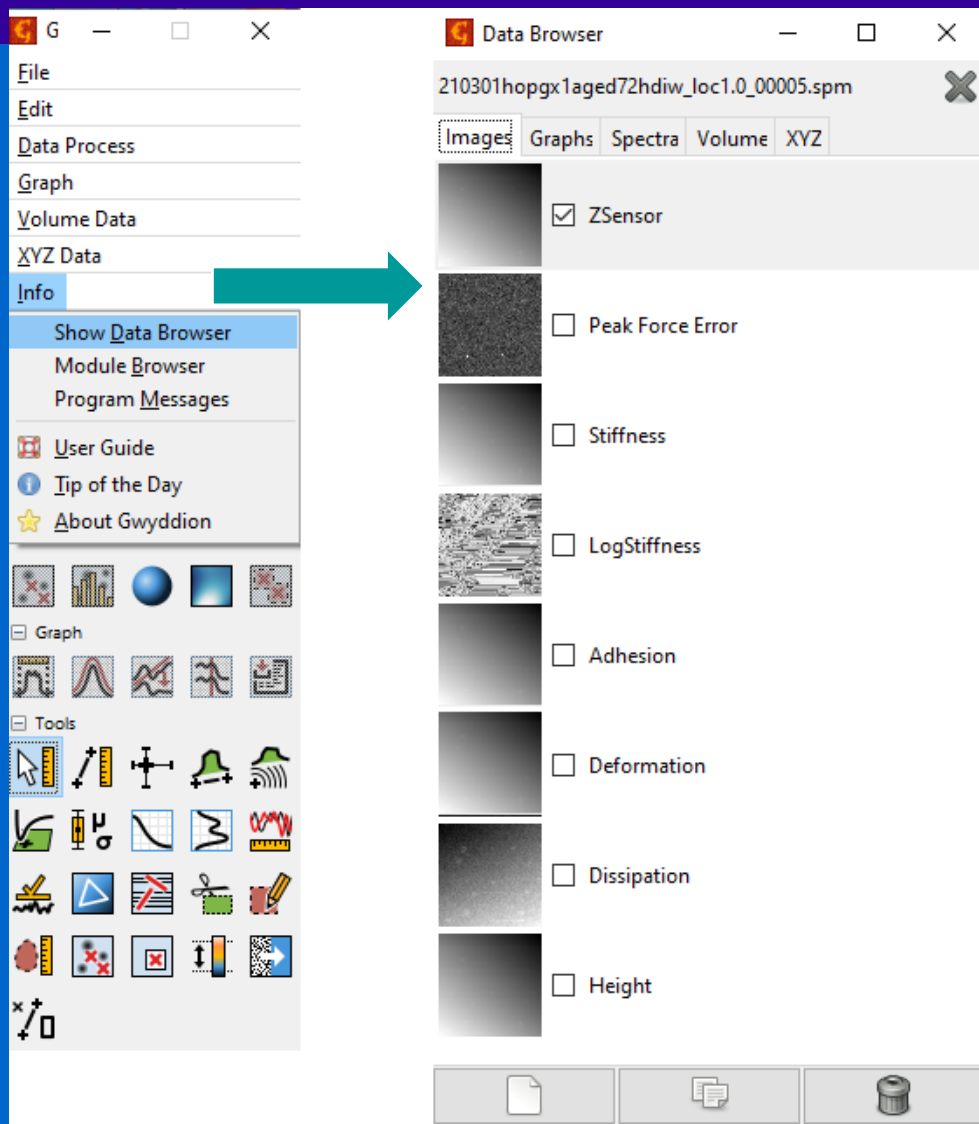
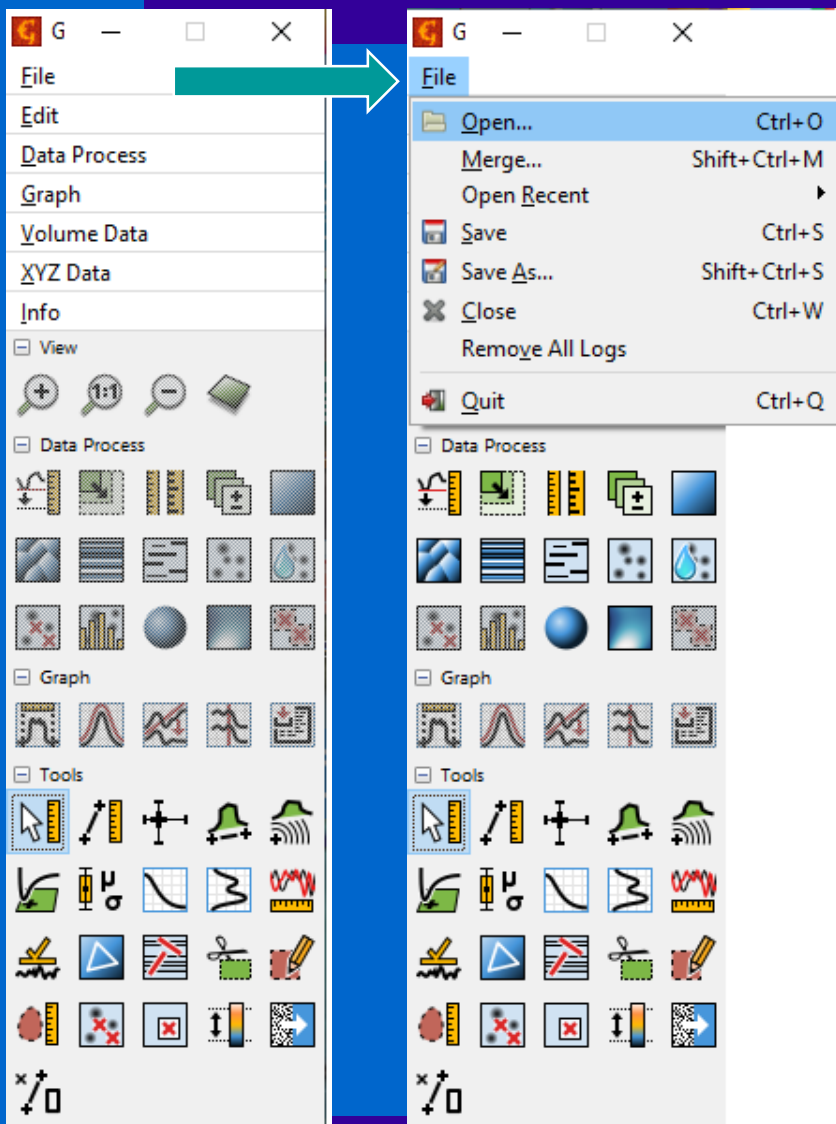
Adsorption/EC deposition:



~30 % surface shielded by nanobubbles

Gwyddion

<http://gwyddion.net/>
<http://gwyddion.net/download.php>





Ústav fyzikální chemie J. Heyrovského, AVČR,
Praha 8, Dolejškova 3
Odd. Elektrochemických materiálů



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