



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

Mikroskopie rastrovací sondou

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

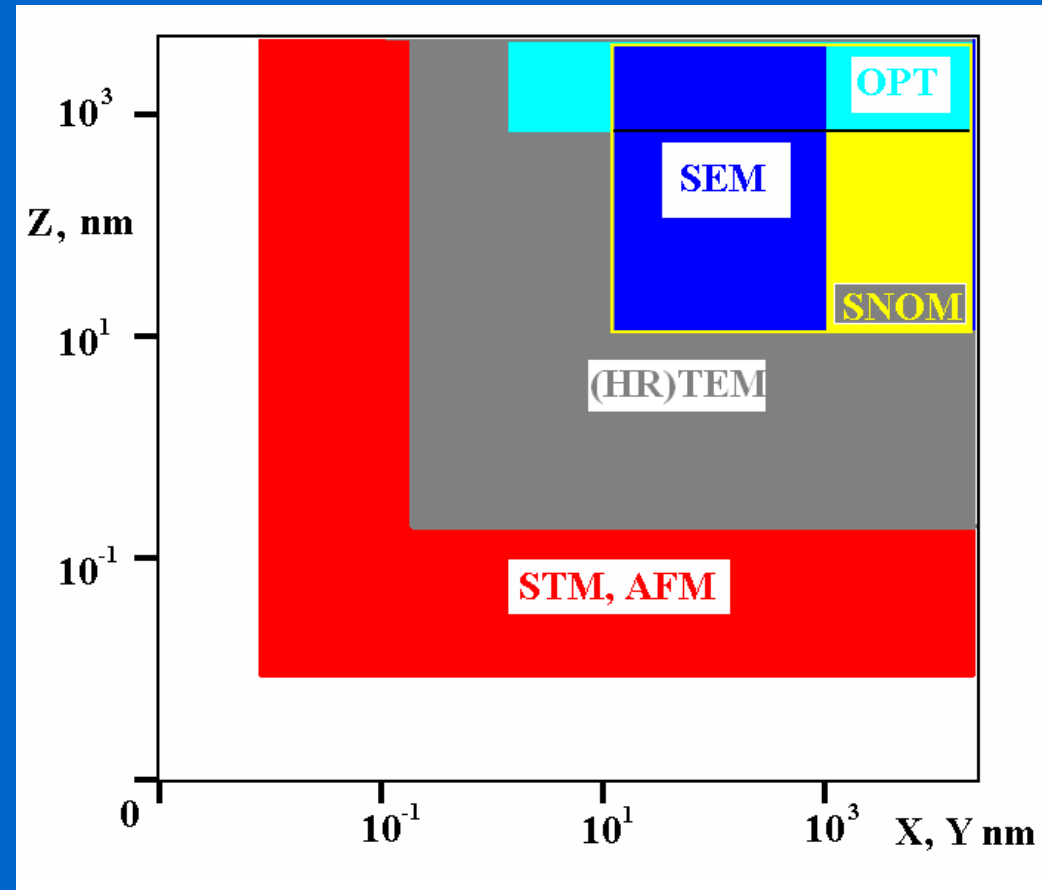
OPT: optická mikroskopie

SNOM: mikroskopie blízkého pole

SEM: elektron.rastr.mikroskopie

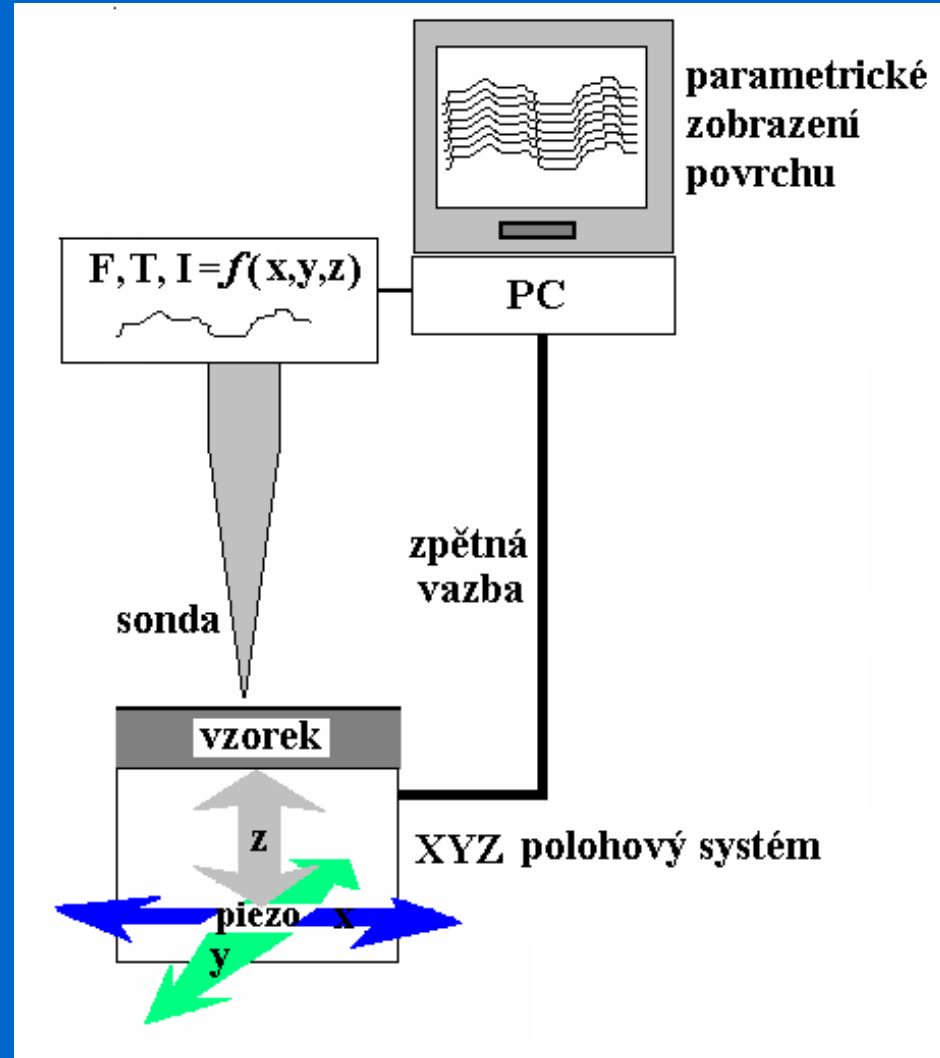
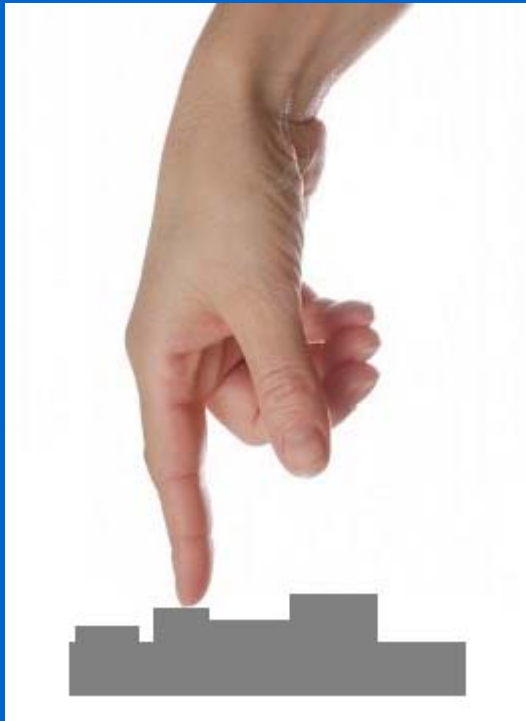
HRTEM: transmisní
el.mikroskopie

STM,AFM:
Tunelová mikroskopie,
mikroskopie atomárních sil



Mikroskopie rastrovací sondou

Scanning Probe Microscopy



Rozdělení SPM podle druhu přenášené informace

Přenos náboje

Elektrony - tunelová mikroskopie **STM/ECSTM**

lonty - elektrochemická mikroskopie **(S)ECM**

Silové interakce - mikroskopie atomárních sil AFM/ECAFM

Přenos elektromagnetického záření

-IČ - Termální mikroskopie **ThM**

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

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

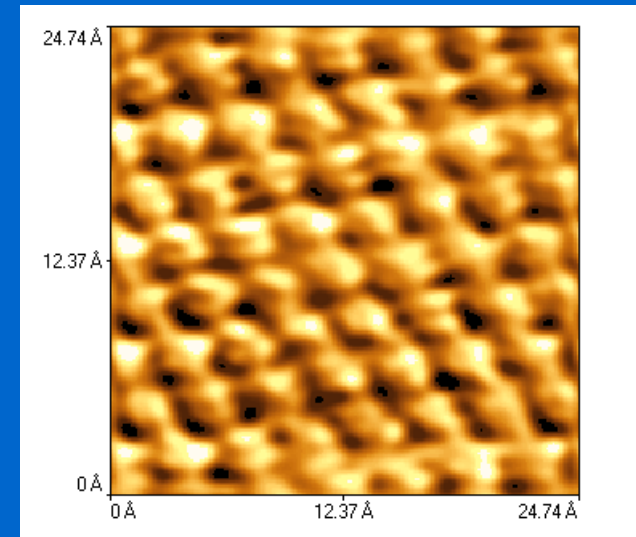
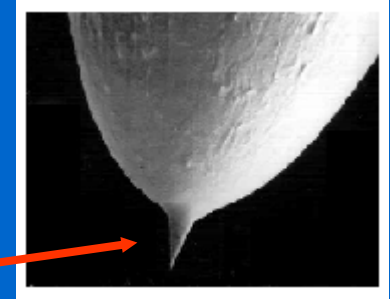
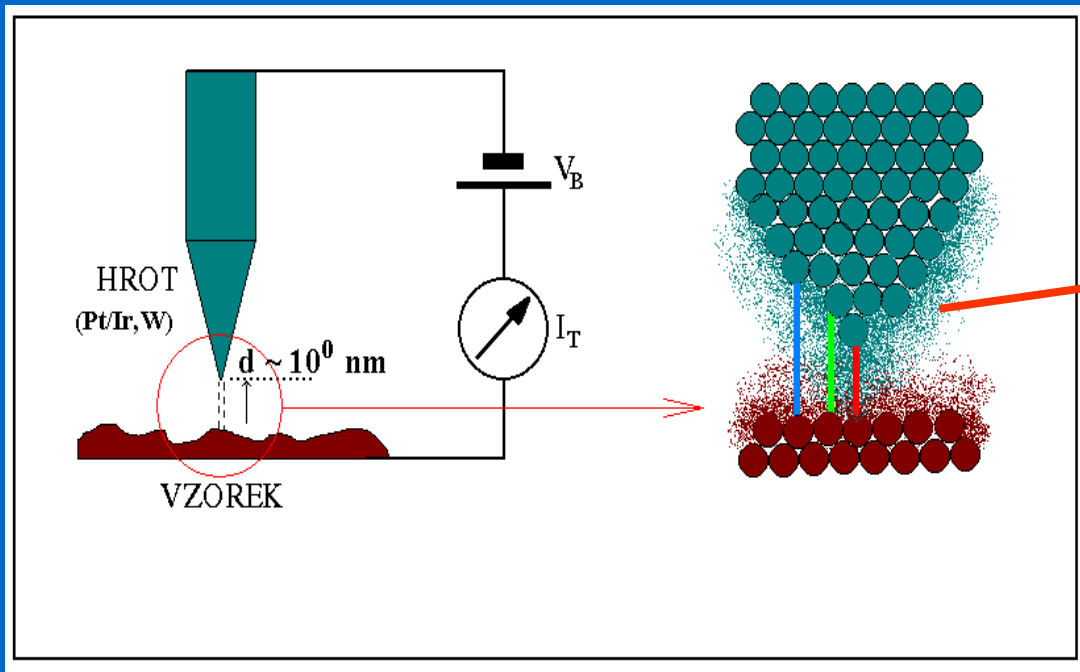
-
-
-

Tunelová mikroskopie a spektroskopie

Scanning Tunneling Microscopy,
Scanning Tunneling Spectroscopy

Tunelová mikroskopie

Binning, Rohrer, IBM, 1981, Nobelova cena 1986



Au(111)

Aproximace tunelového proudu

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

$\hbar = h/2\pi$, $f_{mTS}(V_B)$...redukovávaná 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, $I_T \sim nA-pA$

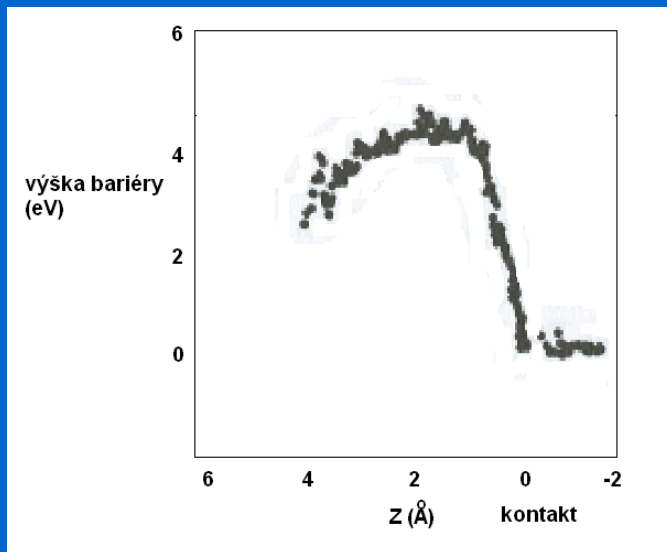
Tunelová spektroskopie barierová (distanční)

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

[D.A. Bonnel: Scanning Tunneling Microscopy and Spectroscopy
VCH 1993]

Tunelová spektroskopie napěťová

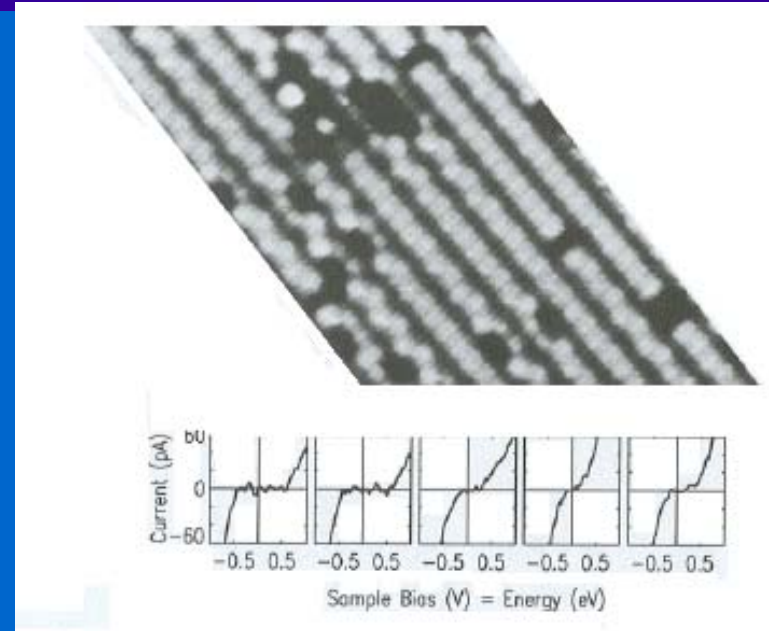
$V_B <$ výst. práce hrotu a vzorku (~ 10 mV),
výraz $dI_T/dV_B \approx$ lokální povrchová hustota stavů (skutečných nebo pocházejících z uspořádání vnitřní pásové struktury vzorku)

Provedení:

Modulace VVVVV 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, ad-atomů 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]

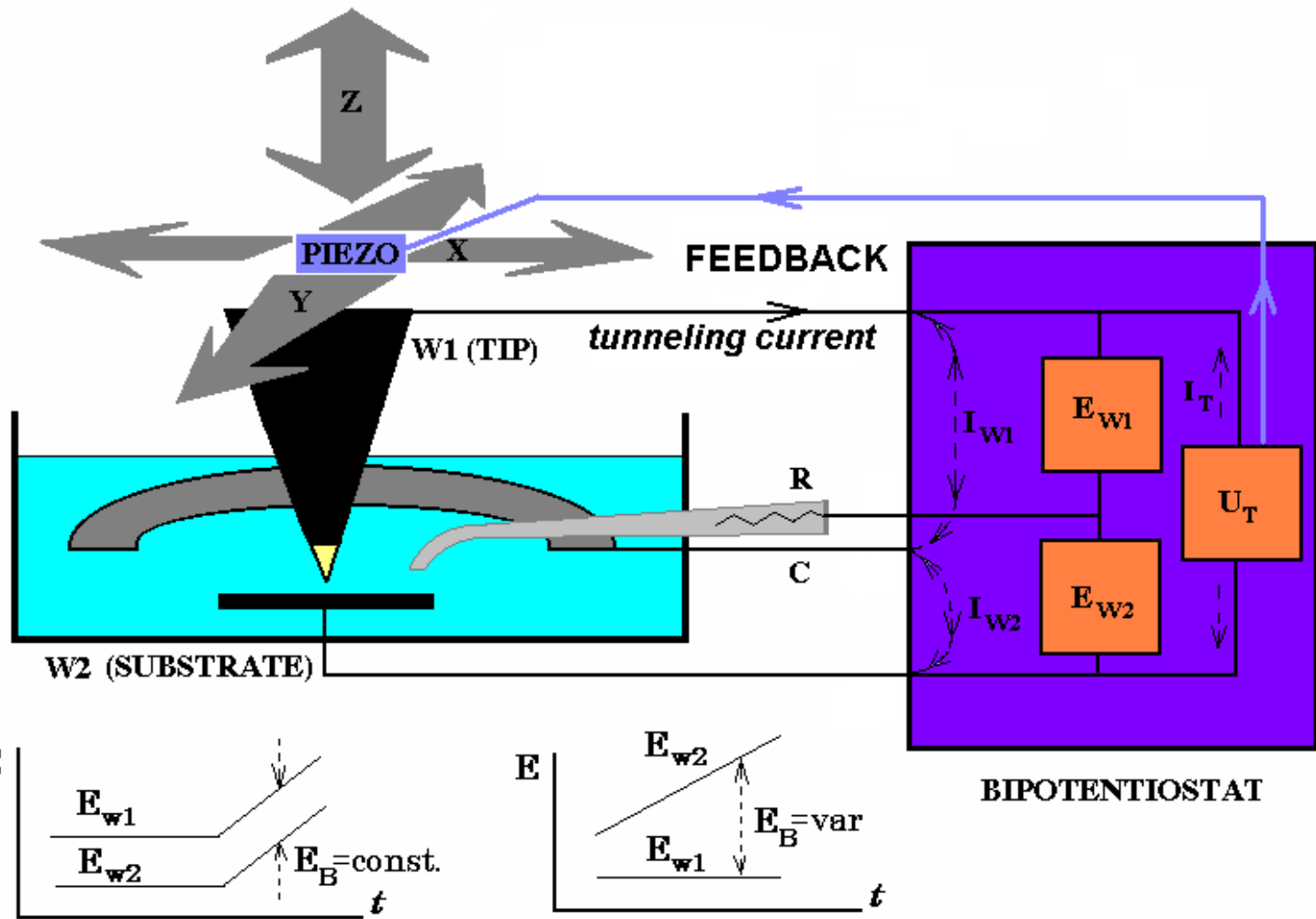
-
-
-

Elektrochemická tunelová mikroskopie

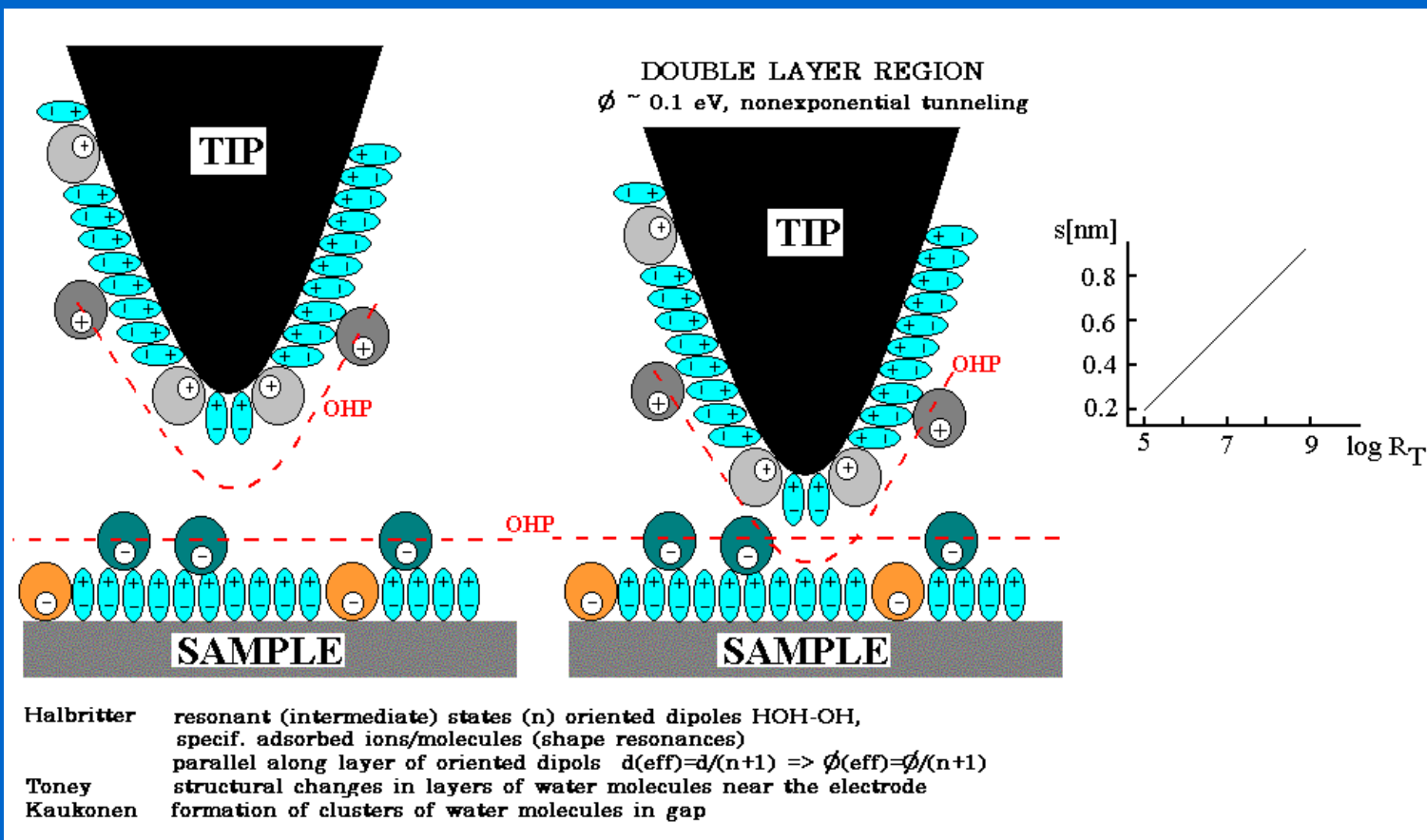
EC STM

Electrochemical Scanning Tunneling Microscopy

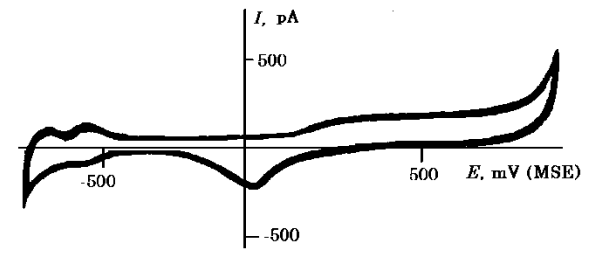
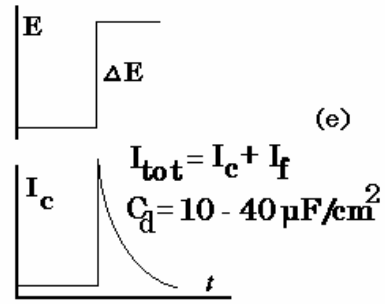
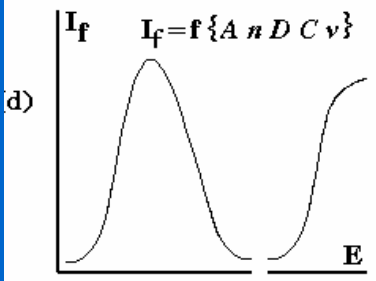
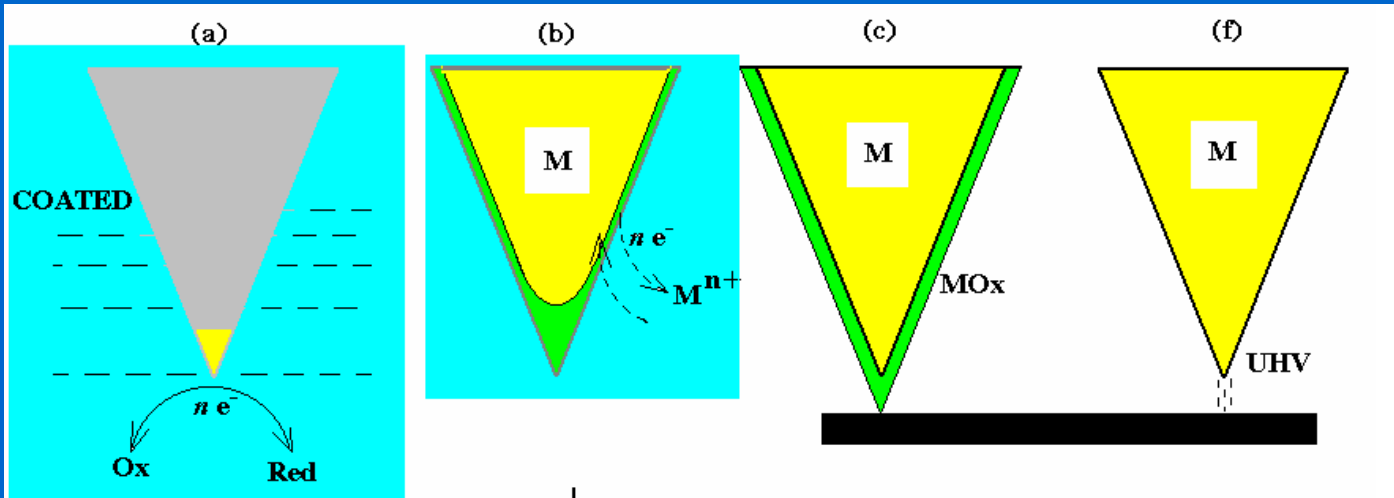
EC STM: Detekce tunelových proudů při EC experimentu



Vodivý hrot SPM v elektrolytu

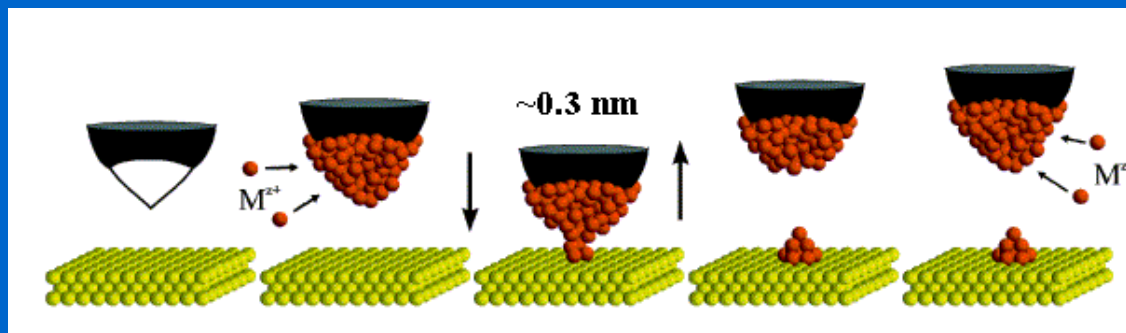
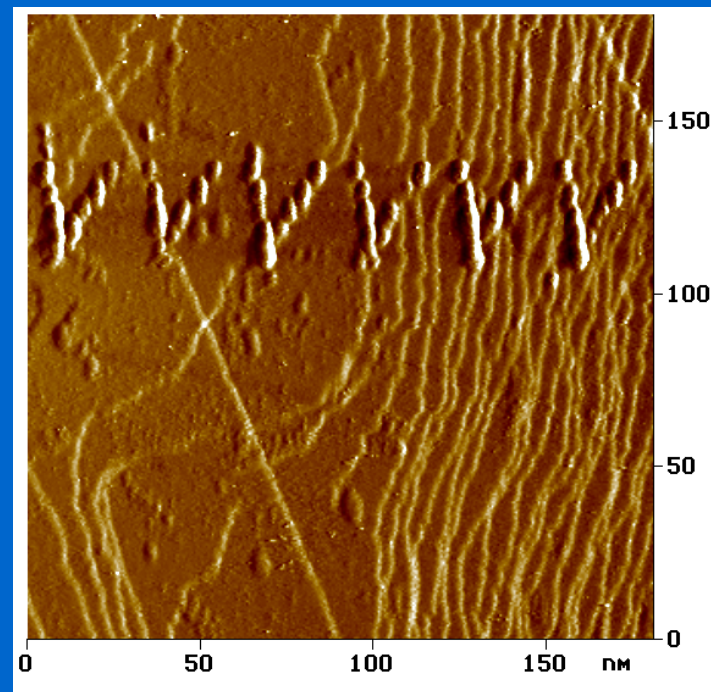
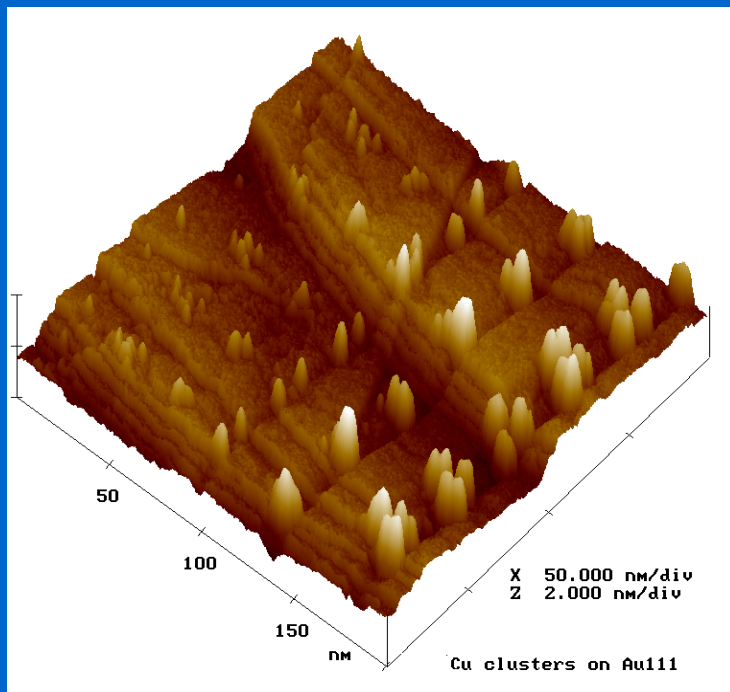


Sonda EC STM

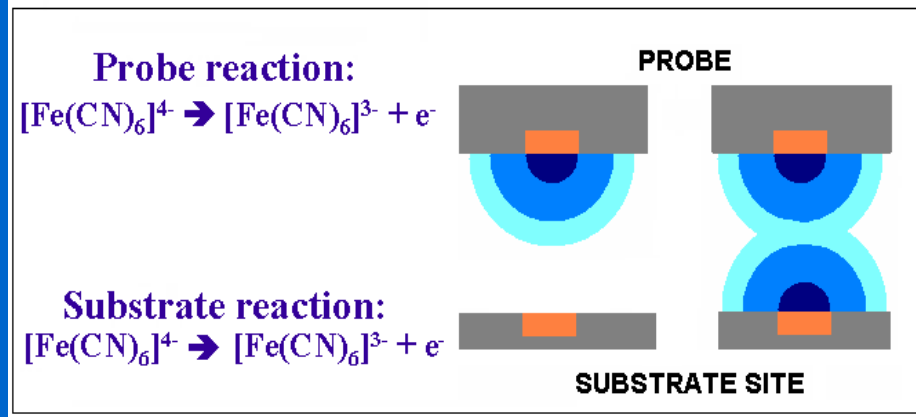


Voltammetry of Pt-Ir STM tip (polymer coated) in 0.1 M H_2SO_4 (deoxygenated) $v = 200$ mV/sec

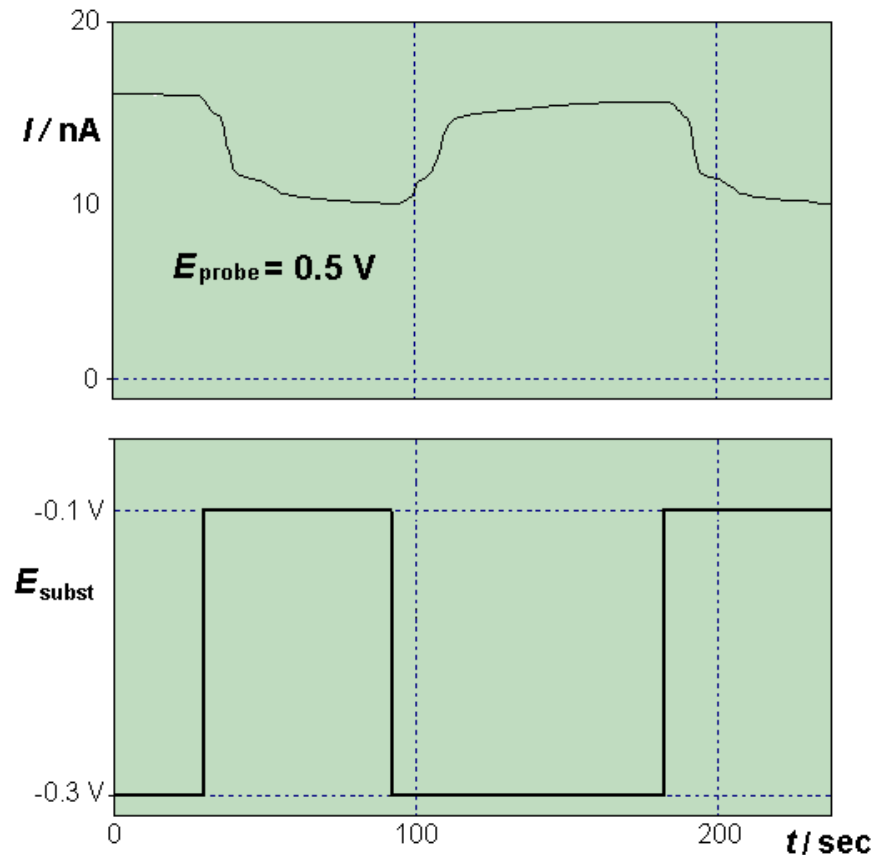
„Nanoprint“: nanočástice $\varnothing \sim 8$ nm, výška < 1 nm



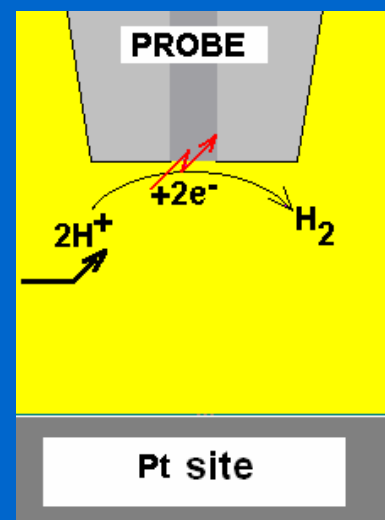
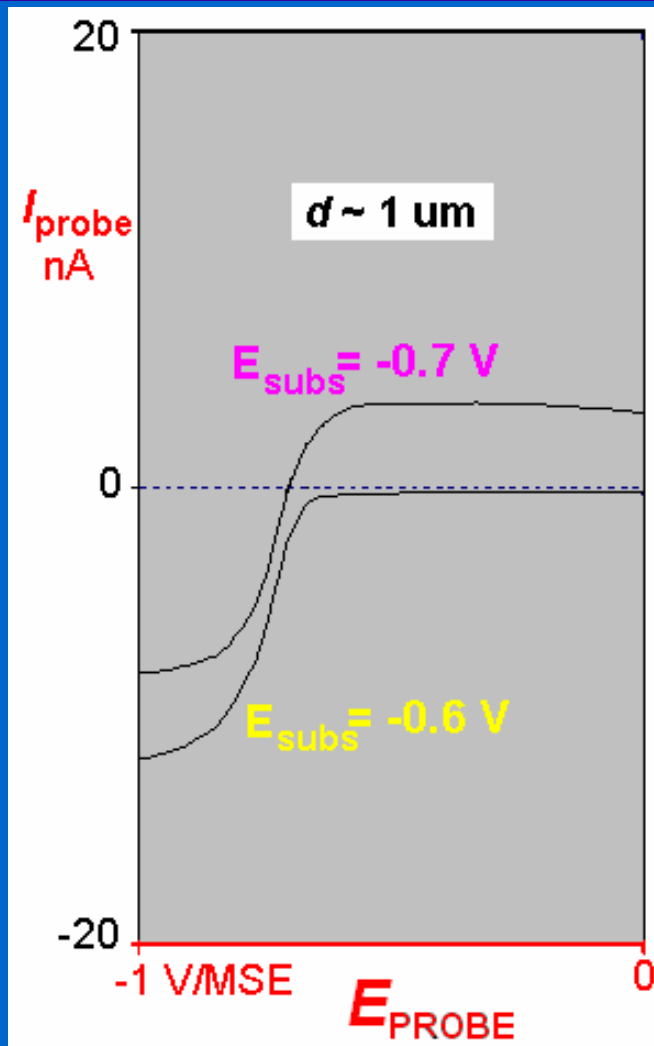
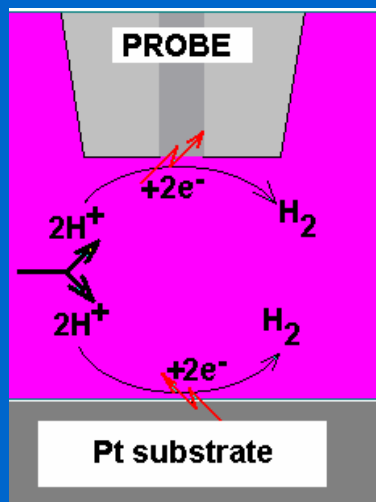
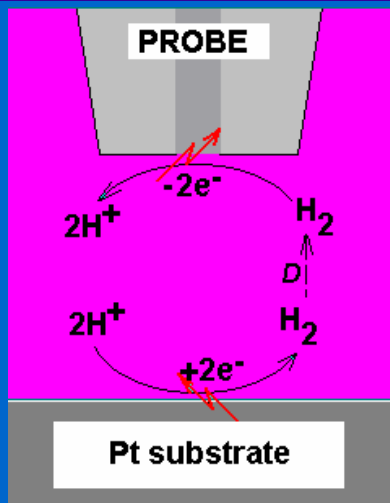
SECM: Detekce pozice aktivního místa



Konkurenční reakce na aktivním místě.
Vzdálenost sonda-aktivní místo
 $d \sim 10^2 \text{ nm}$



SECM detekce substrátově-specifické reakce identifikace aktivního místa (Pt nanočástice)



-
-
-

Mikroskopie atomárních sil

Atomic Force Microscopy

AFM

Silové interakce

Dlouhého dosahu magnetické, kulombické
nekontaktní režim

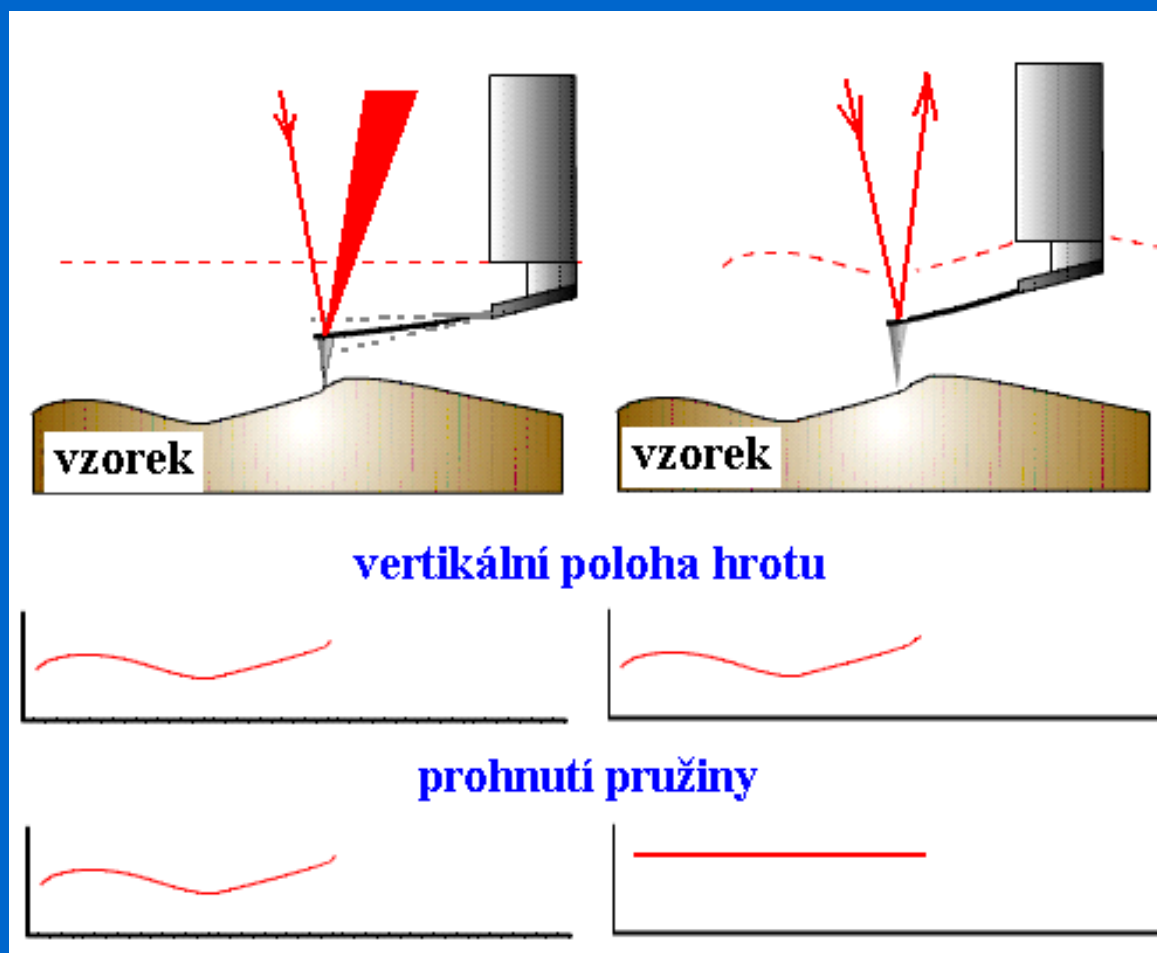
Středního dosahu van der Waals (dipol-dipol, indukce dipol-nepolární m.)
semikontaktní režim

Krátkého dosahu vazebné interakce (atraktivní), repulzivní (deformační)
Kontaktní a semikontaktní režim

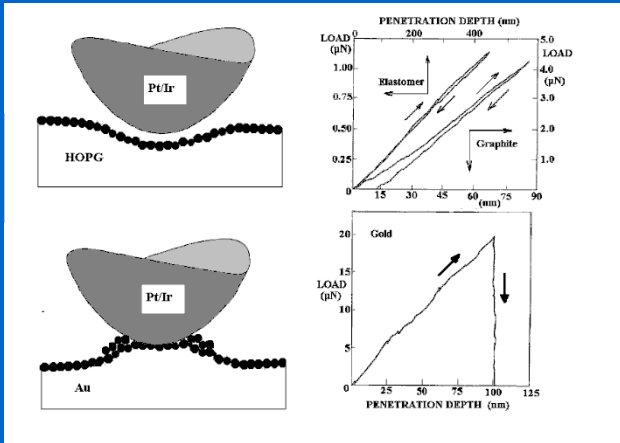
Vodivostní AFM + měření vodivosti, tunelování

EC AFM + reakce přenosu náboje/záznam Farad.proudů,
+ tip-assisted „elektro-lithografické“ techniky
+ detekce SECM

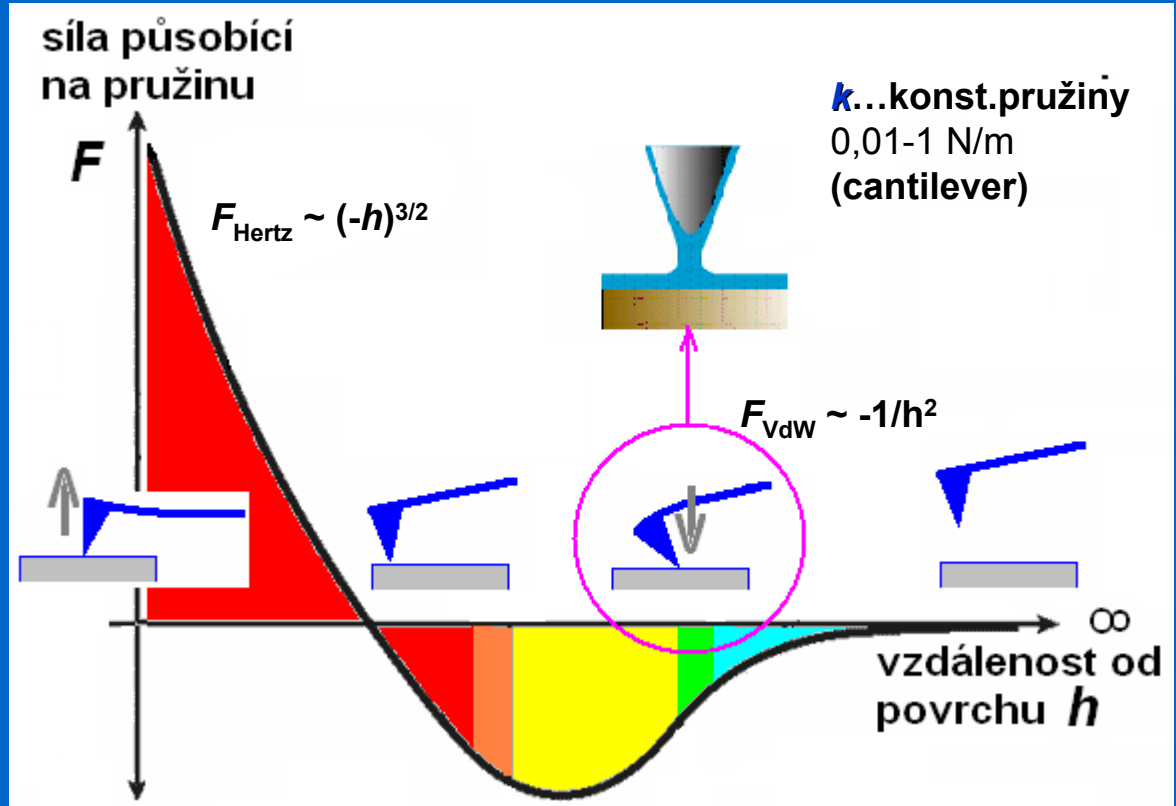
AFM: Funkce



AFM – silová křivka

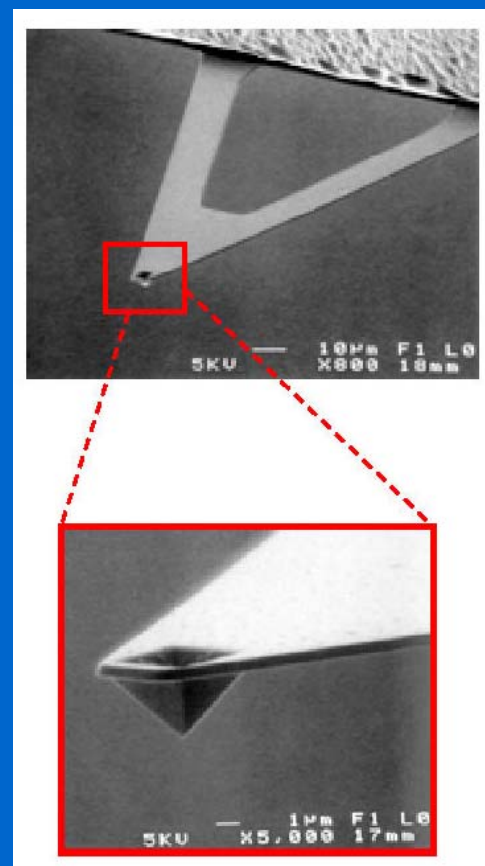
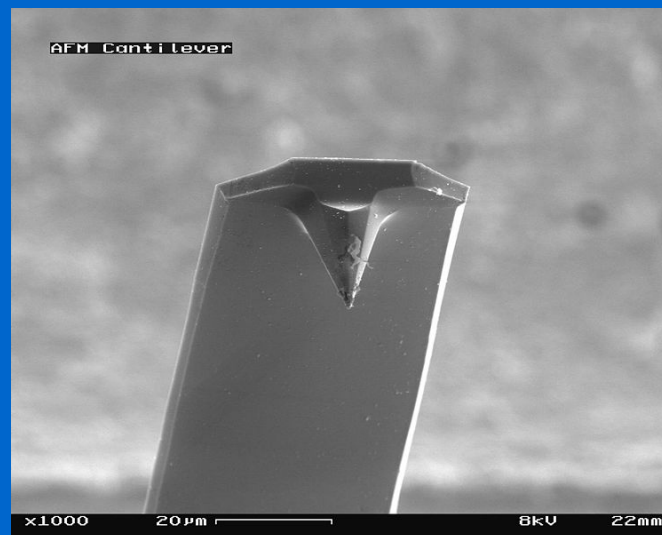
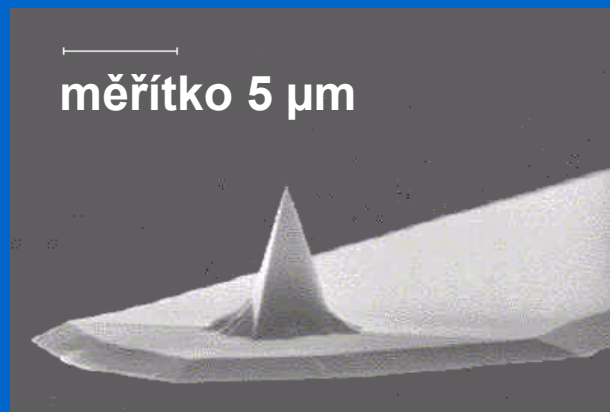


$F = -kz$ Hook



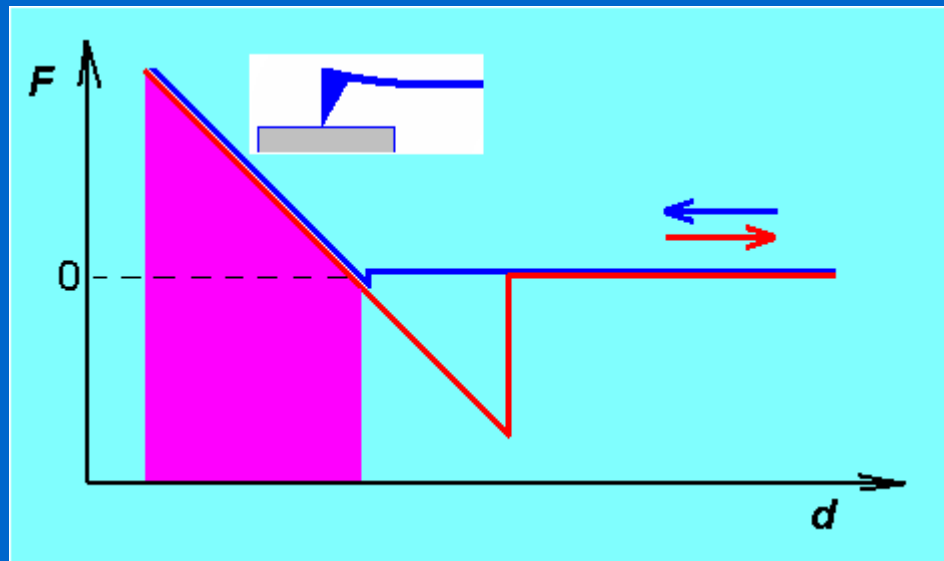
Režim: **kontaktní** **semikontaktní** **nekontaktní**
 ($F_{\text{VW}} 10^{-12} \text{ N}$)

AFM: hrot a pružina (*cantilever*)

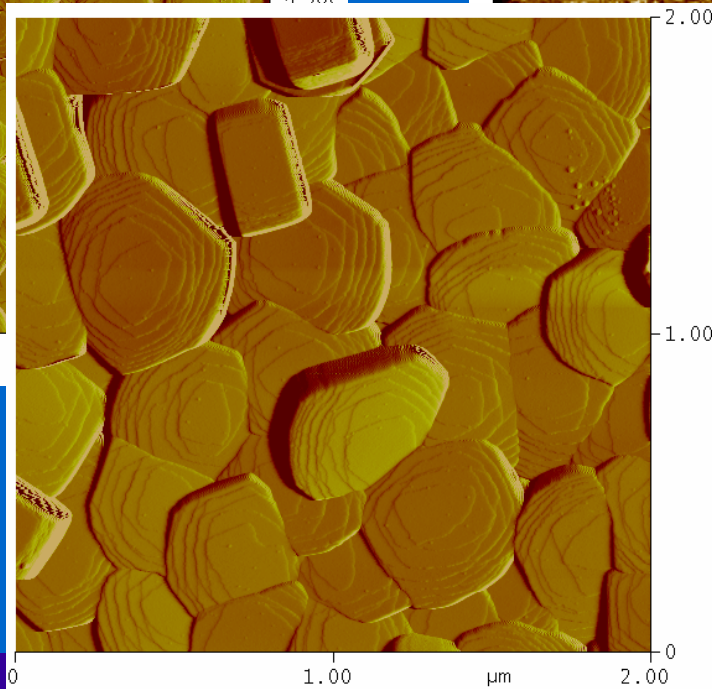
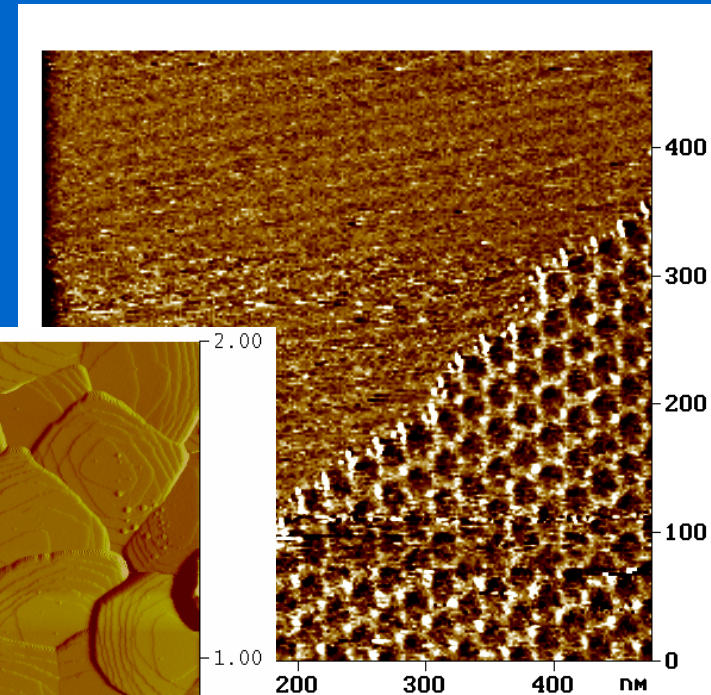
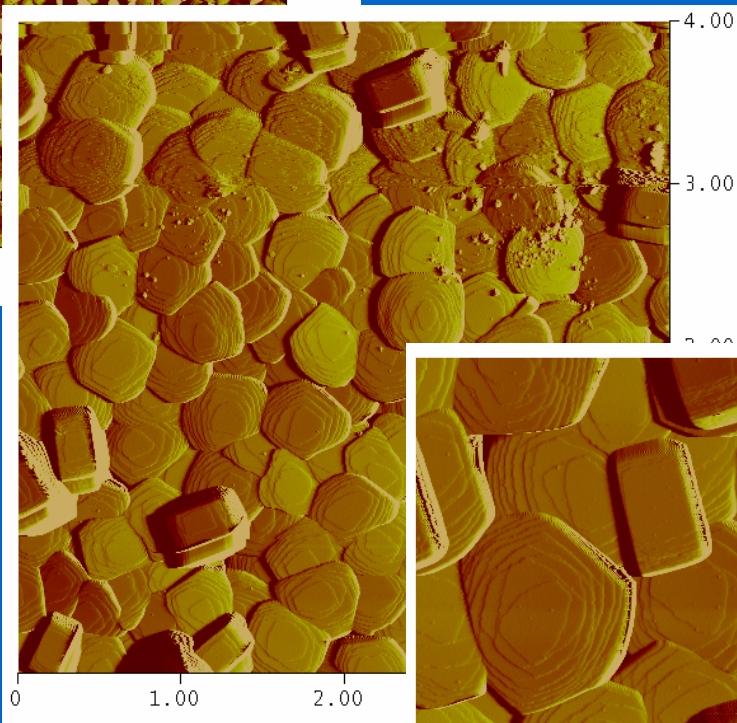
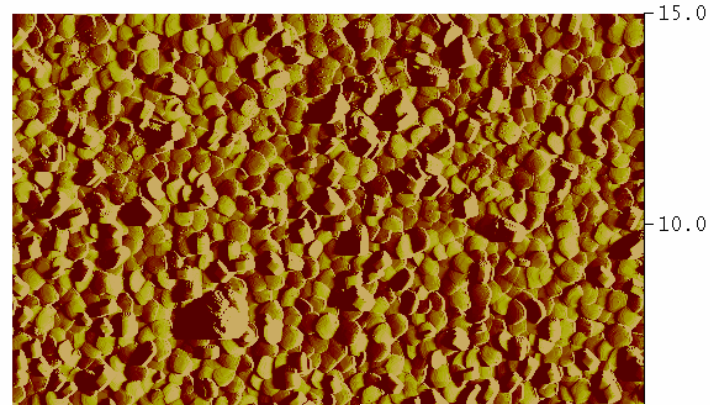


materiál hrotu a pružiny: Si, Si_3N_4

AFM v oblasti repulsivních sil: Kontaktní režim

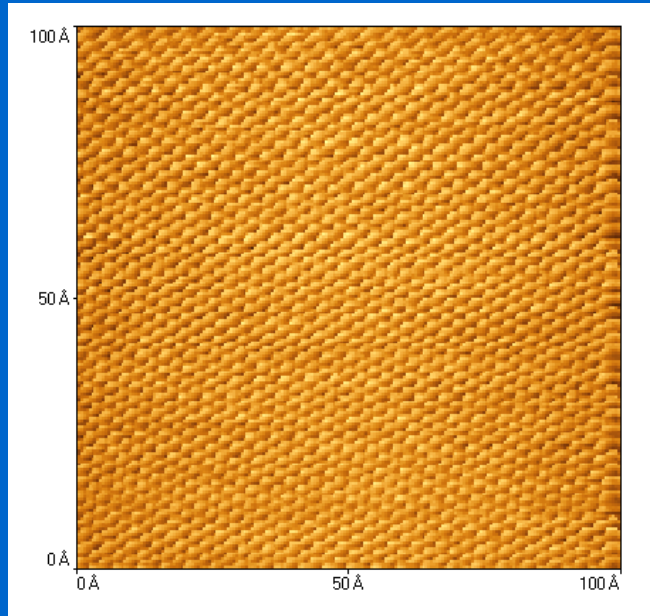


AFM zobrazení: Kontaktní režim

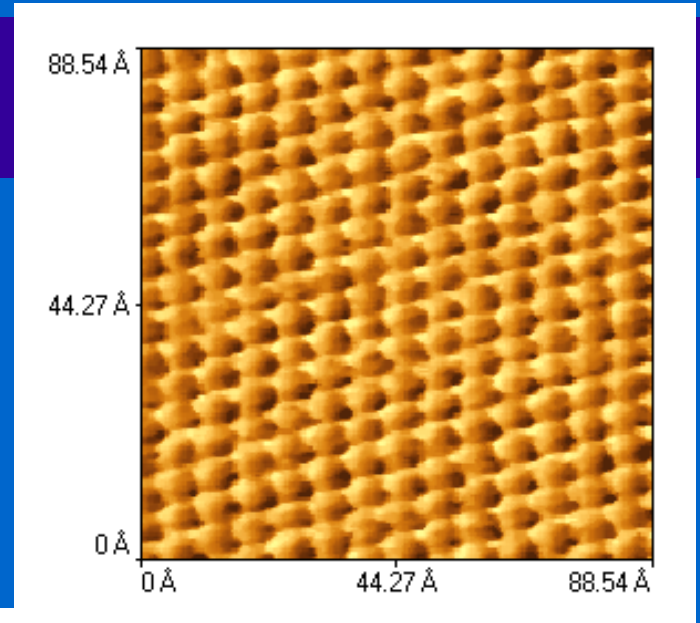


Krystaly zeolitu

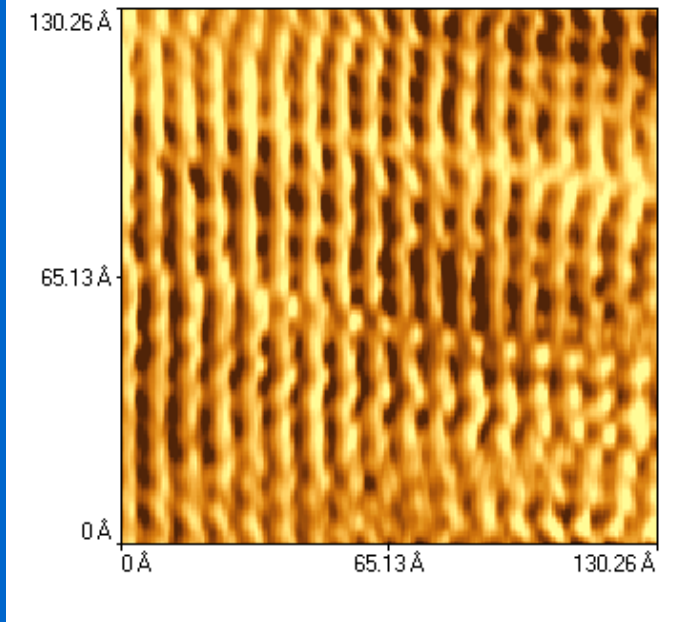
AFM zobrazení: kontaktní režim



grafit

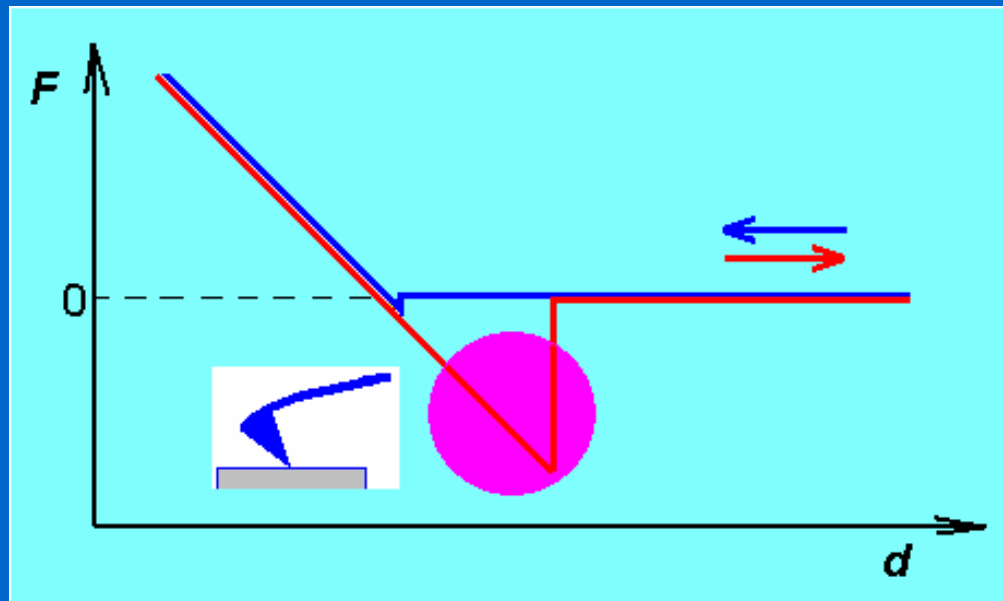


slída



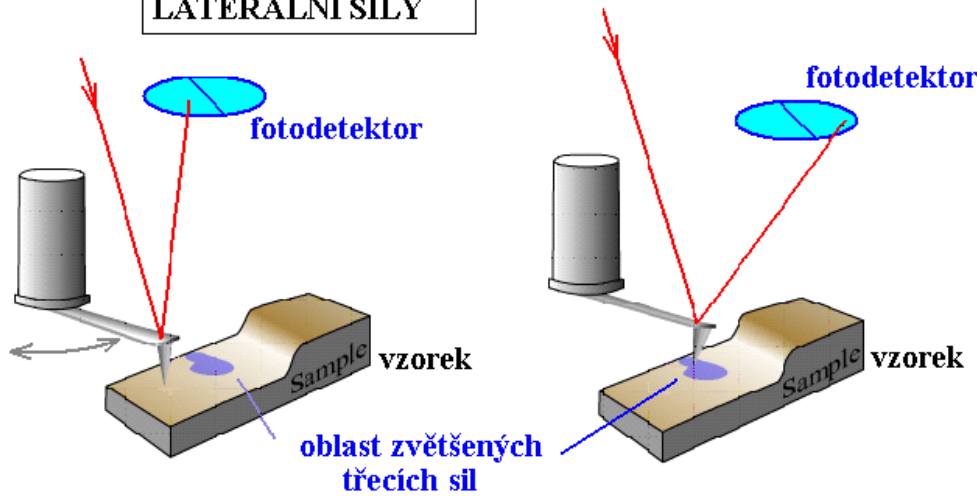
Orientované
molekuly Teflonu

AFM: Přitažlivé síly- adheze, vazebné interakce



AFM adhesivních sil: laterální (LFM)

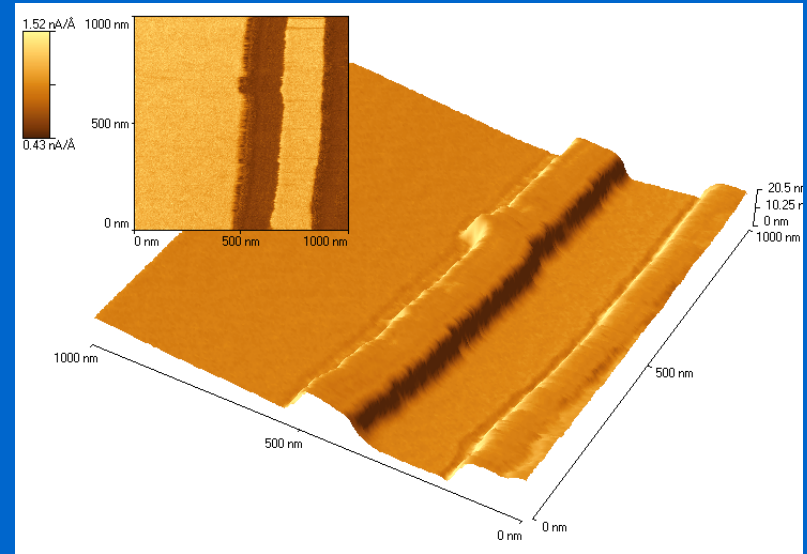
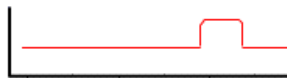
KONTAKTNÍ REŽIM
LATERÁLNÍ SÍLY



úhel překroučení
pružiny

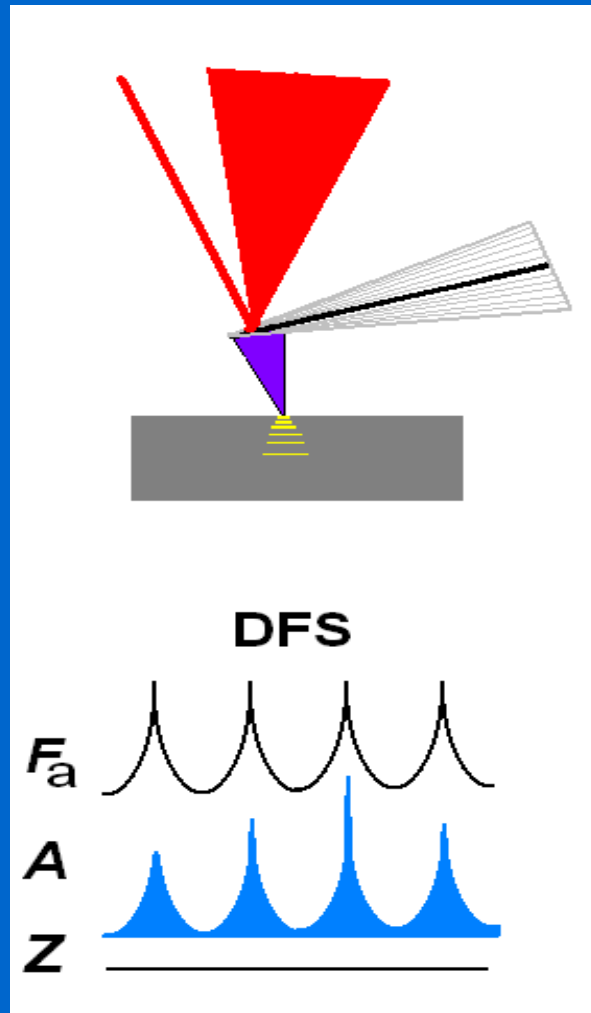


třecí síla



Teflon na skle: AFM
-topografie
-rozložení frikčních sil

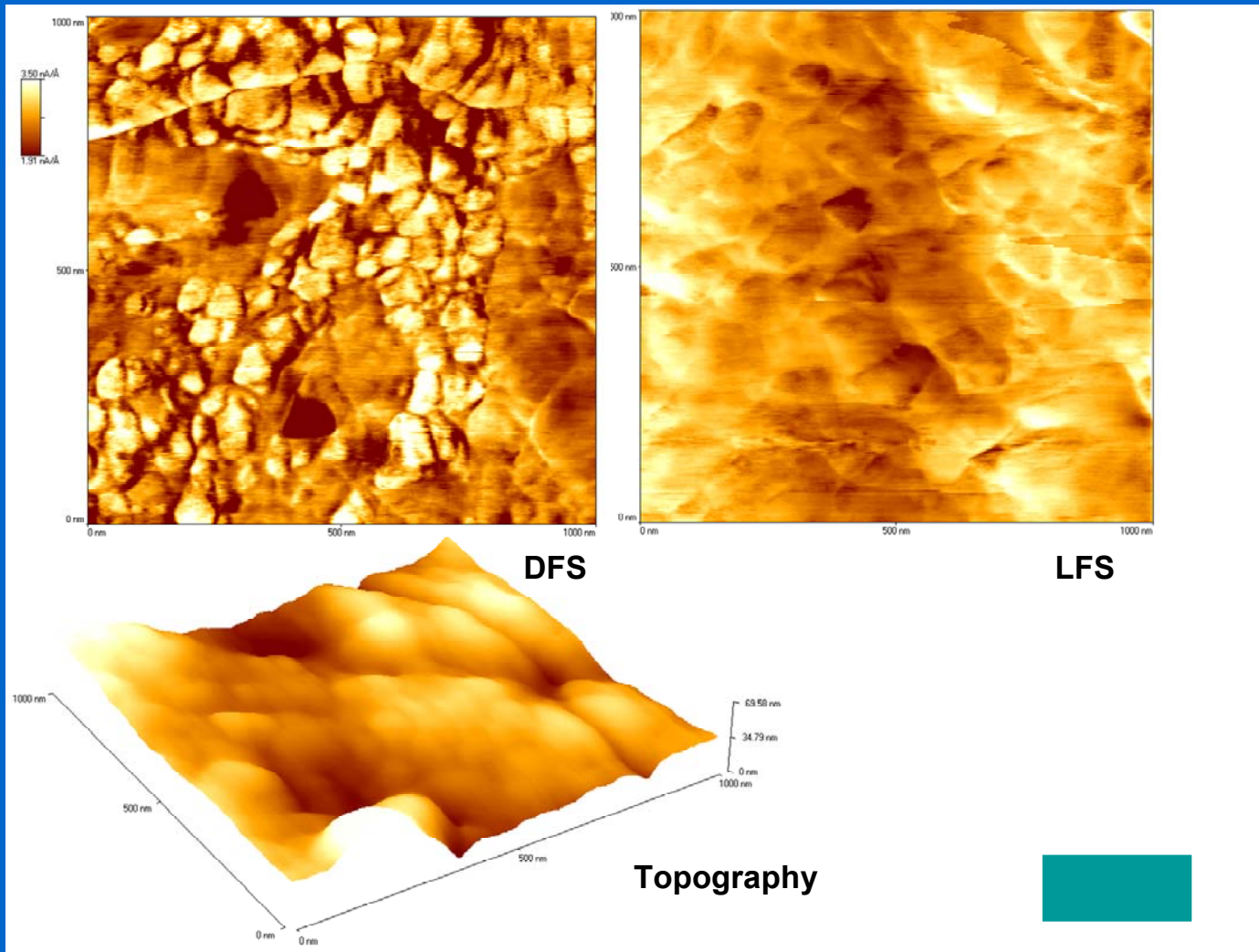
AFM – Dynamická silová spektroskopie (DFS)



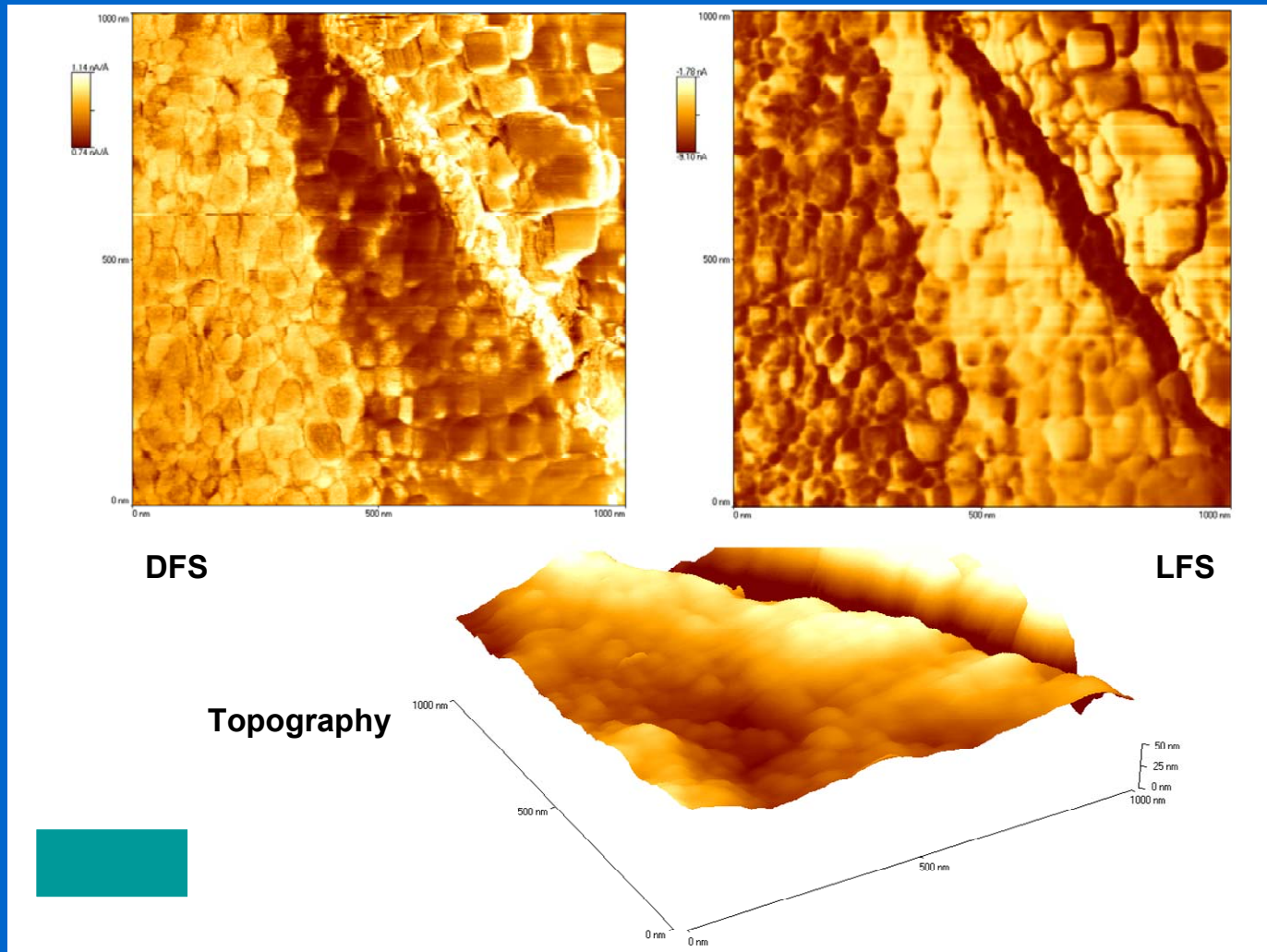
Disipace energie:
útlum, elasticita, plasticita
 Y_M

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

AFM materiálová analýza povrchu Zr/ZrO₂



AFM materiálová analýza povrchu Zr/Nb/ZrO₂

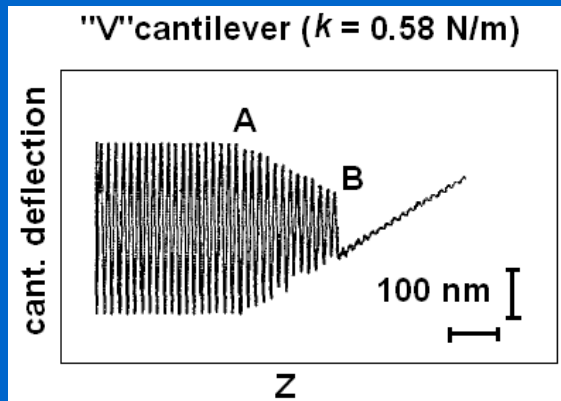
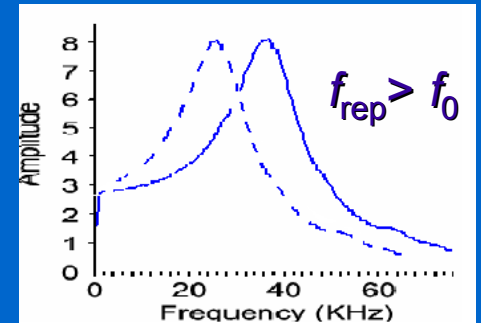
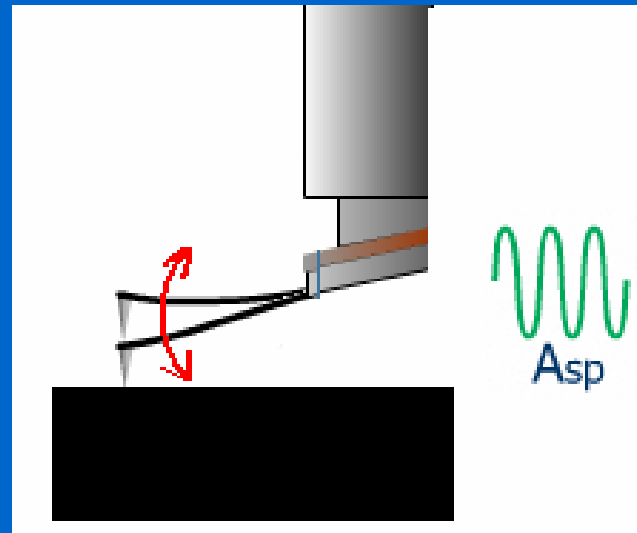


Semikontaktní režim (tapping)

Akustic./mgt. buzení

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

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



$$md^2z/dt^2 = -kz - (mw_0/Q)dz/dt + F_{ts} + F_d \cos \omega t \text{ piezo (drive)}$$

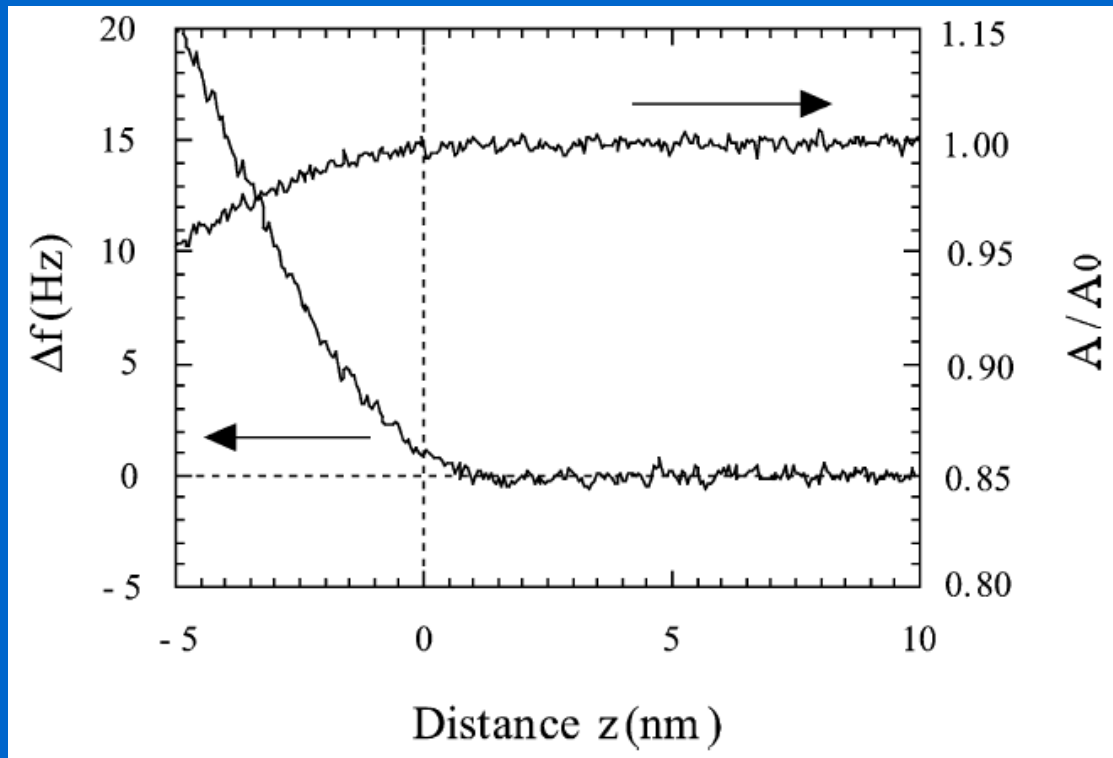
$$\omega_0 = \sqrt{k/m}$$

Hook

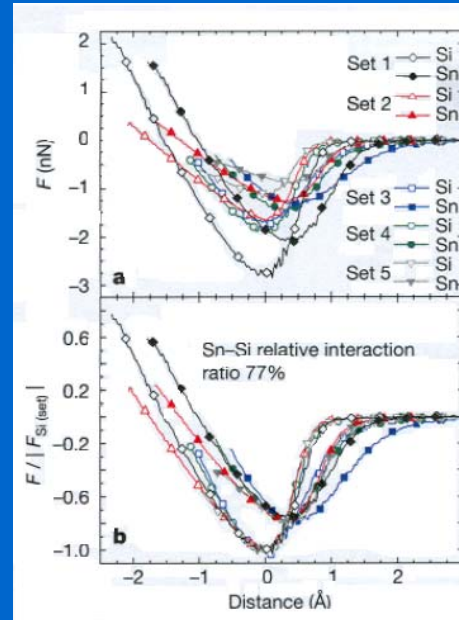
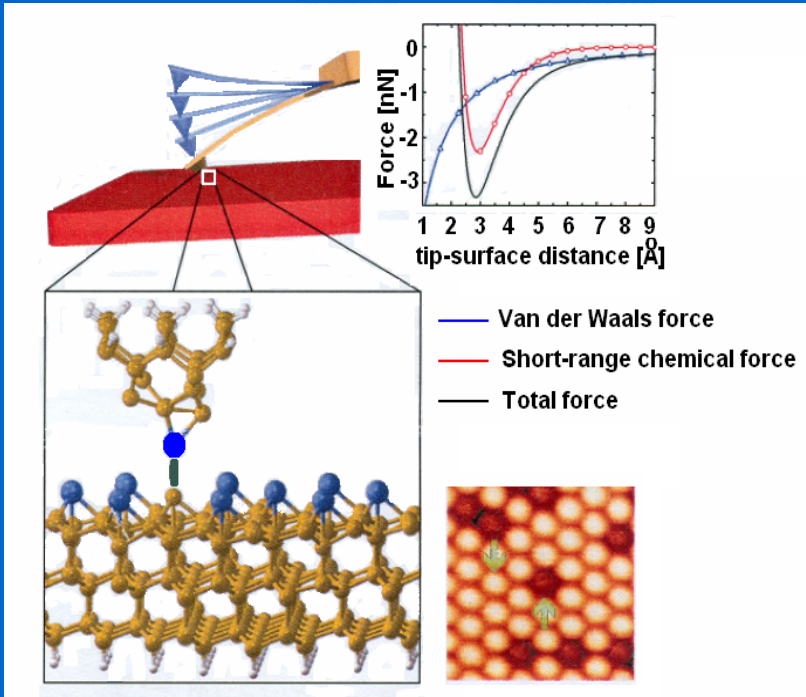
disipace e.

Tip-Surf. interakce

Semikontaktní režim (tapping)



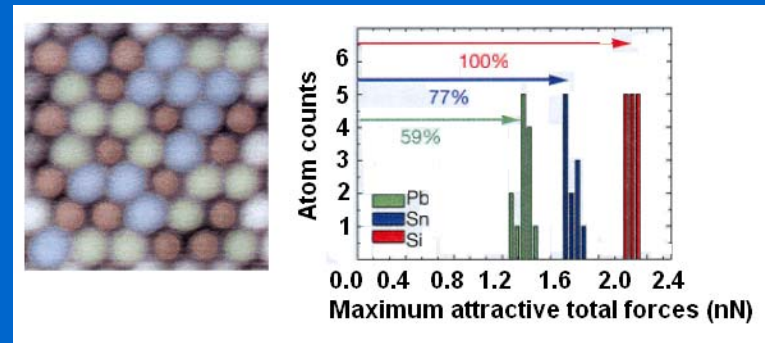
Semikontaktní režim: Chemická identifikace atomů (UHV)



silová křivka
před normalizací

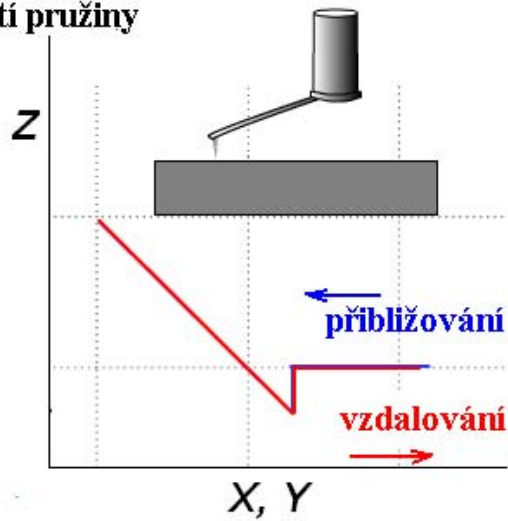
křivka normalizovaná
na maximum interakce
substrát-hrot

Dynamic Force Spectroscopy
silová spektroskopie
sil blízkého dosahu – chemické interakce

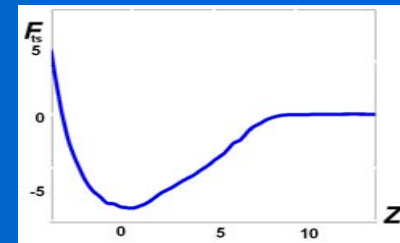
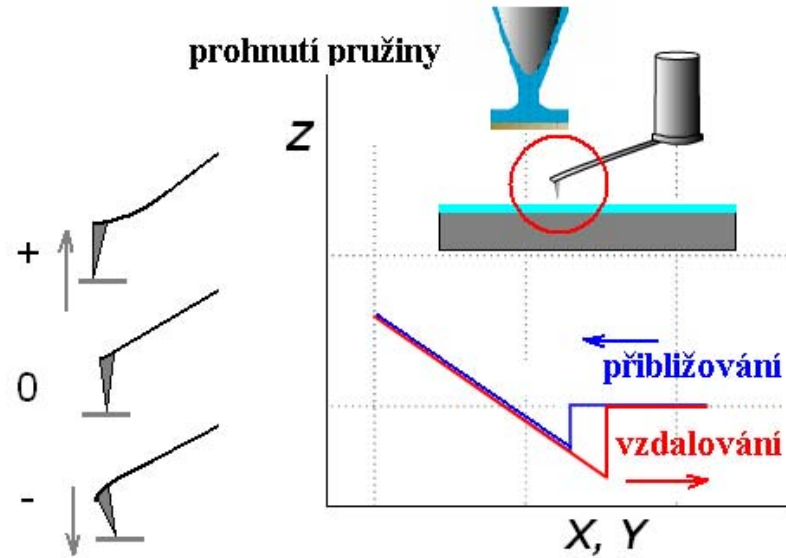


AFM adhesivních sil axiální

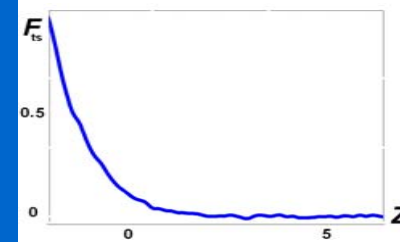
prohnutí pružiny



prohnutí pružiny

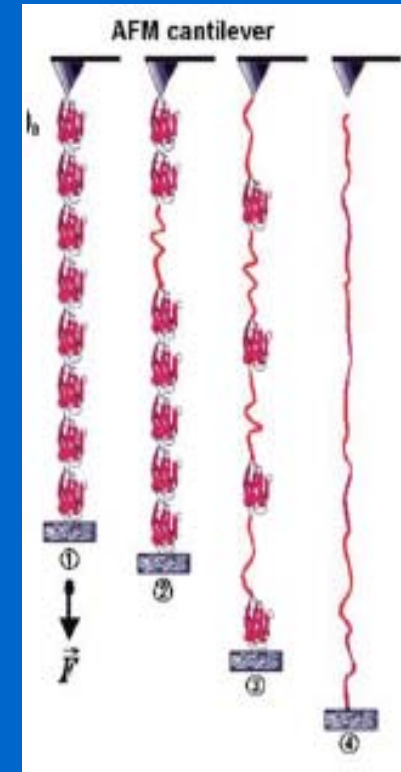
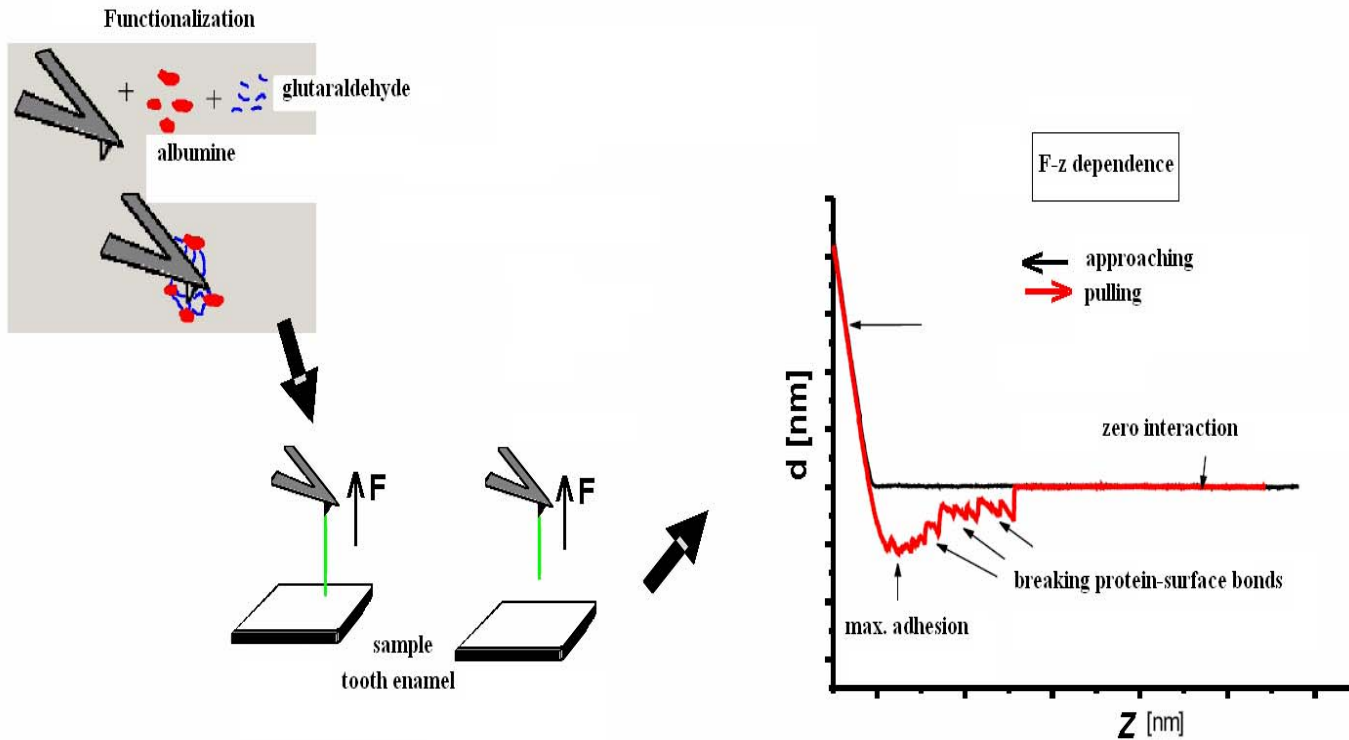


$F_{ts}(Z)$
(Si/SiO₂)/vzduch



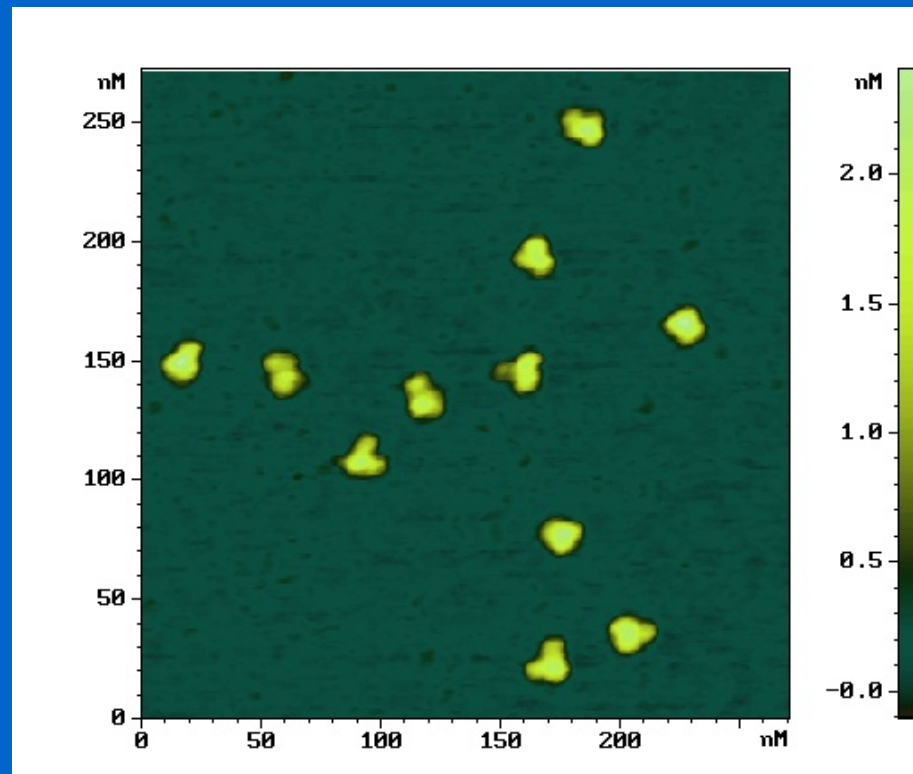
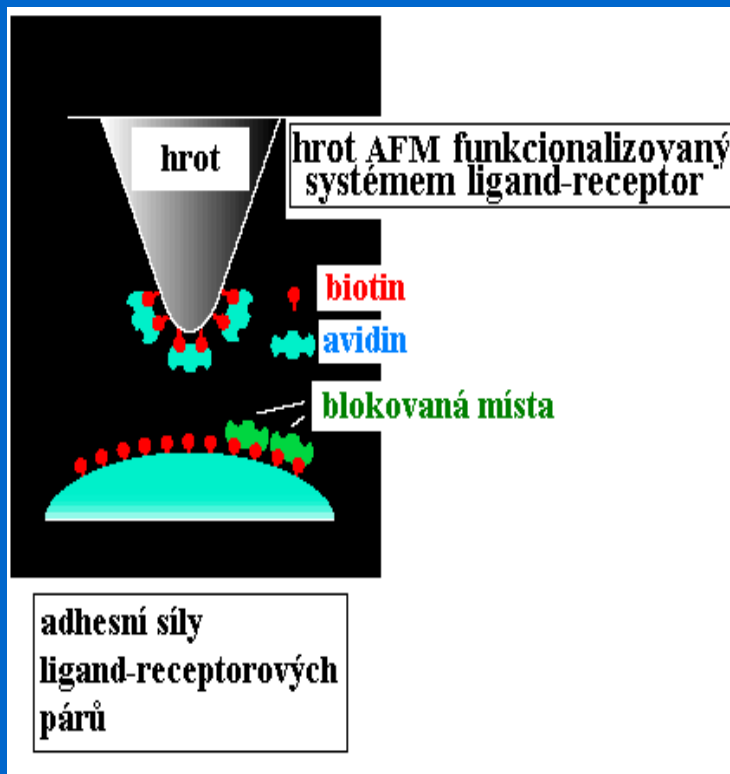
voda

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 s modifikovaným hrotem semikontaktní režim (tapping): vazebné interakce



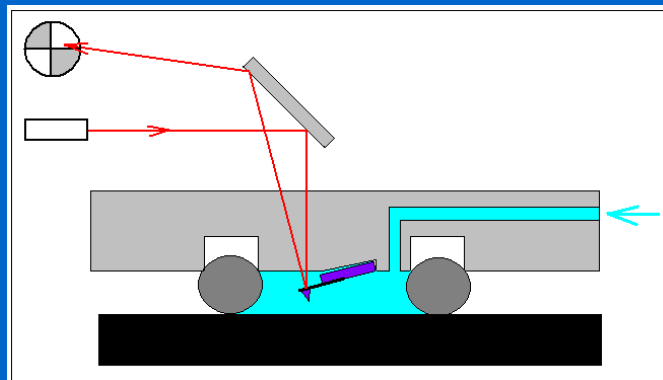
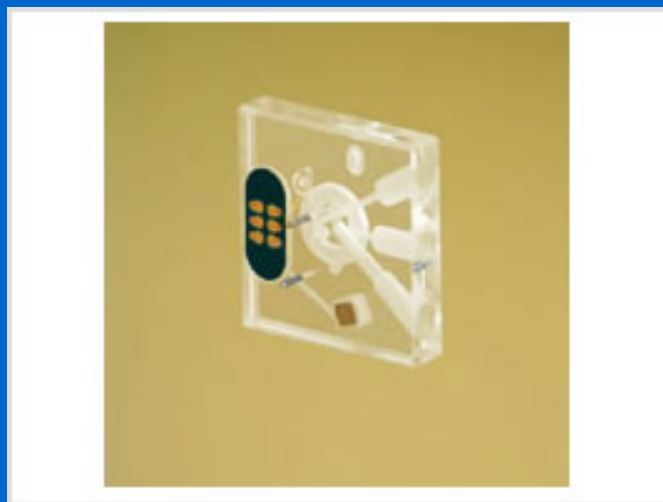
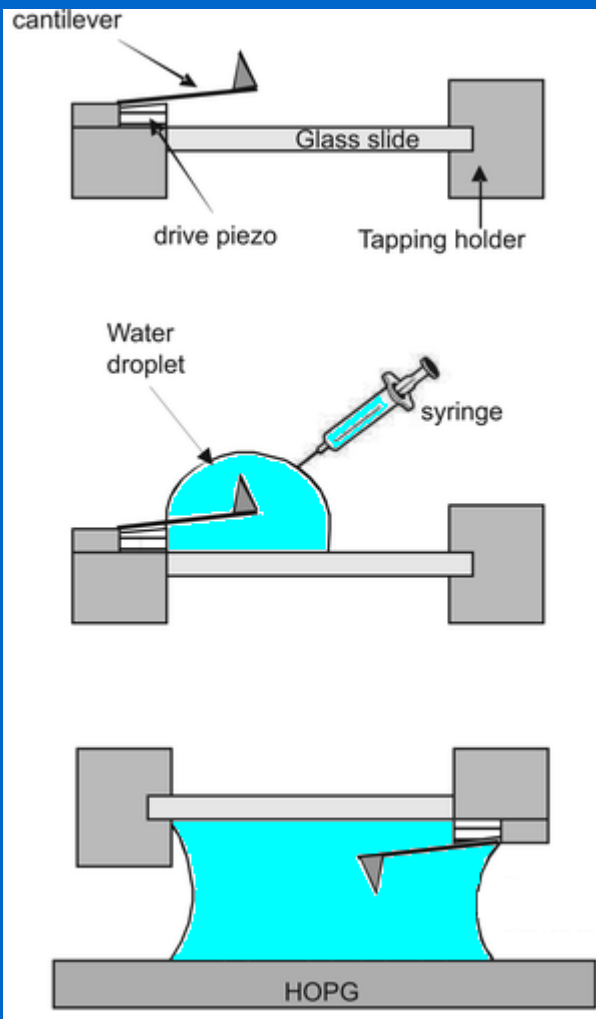
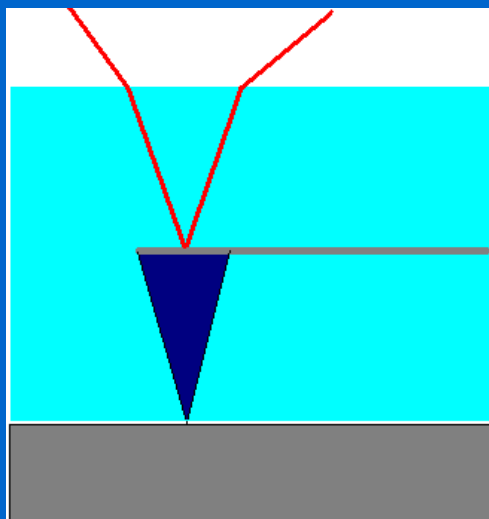
Monoklonální antigen 1RK2 k A-řetězci ricinu (hrot-IgG1).
Viditelná je Y-struktura antigenu.

AFM-semikontaktní režim na vzduchu. [Veeco]

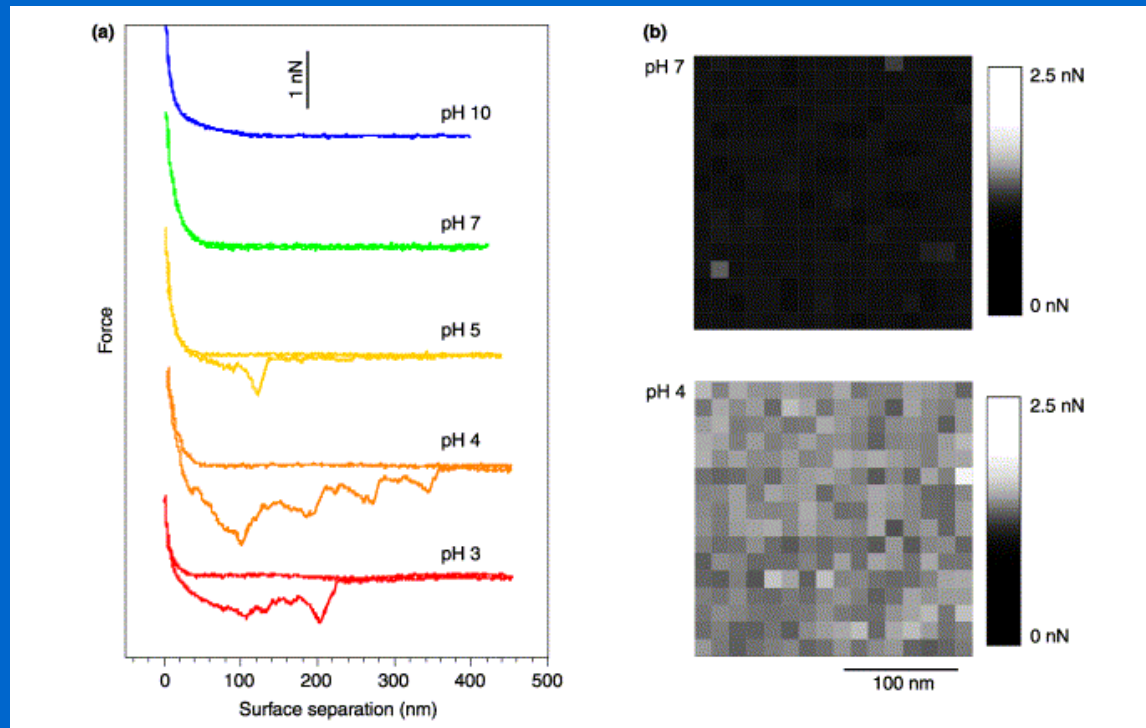
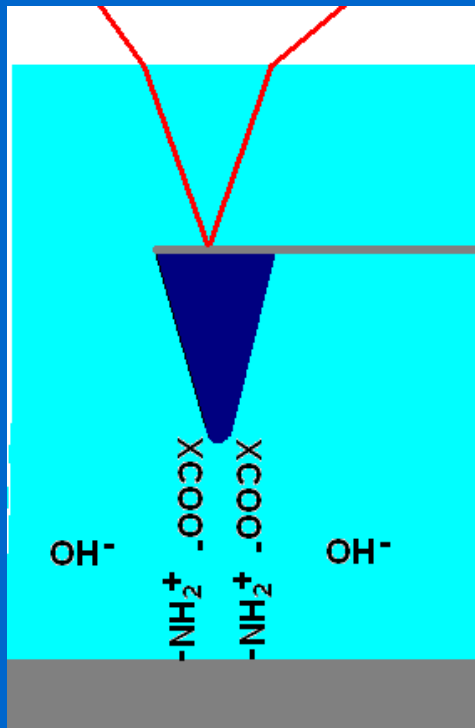
-
-
-

Mikroskopie atomárních sil (AFM) v kapalinách

AFM v kapalině

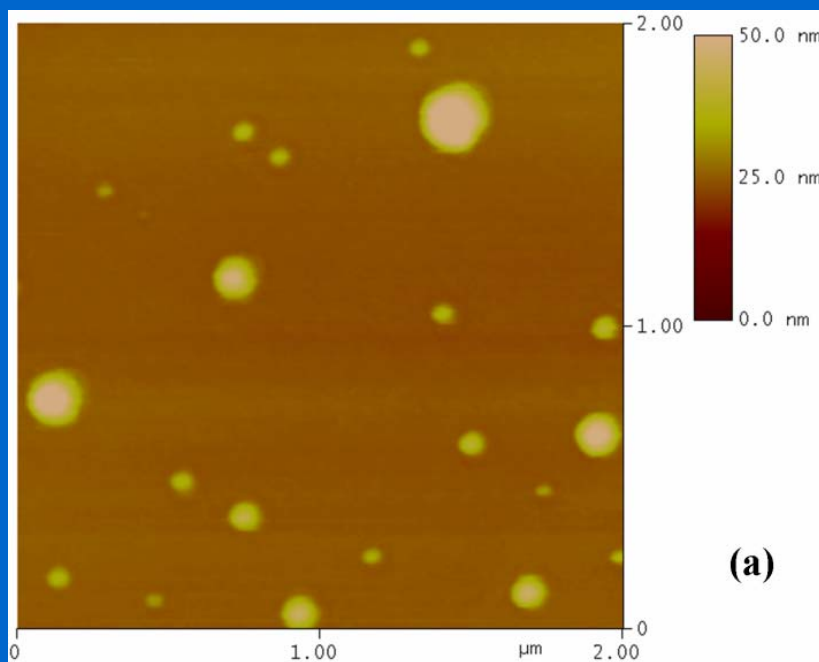


AFM adhesivních sil - axiální (semikontaktní režim *in situ*)



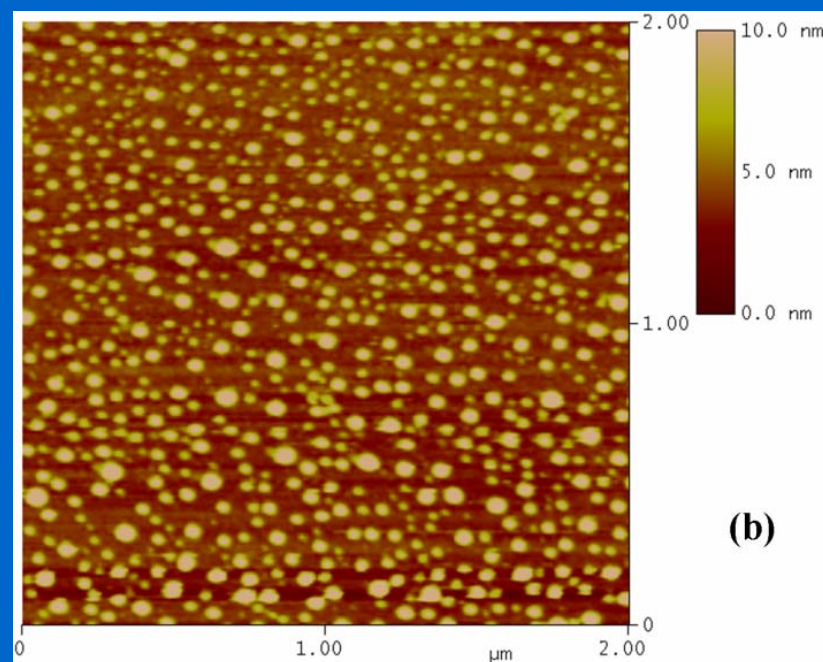
„Break-up“ adhesivní síly na povrchu buněčné membrány
Saccharomyces cerevisiae při změně pH

Nanobubliny na mezifázi kapalina/pevná látka



10 %

pokrytí

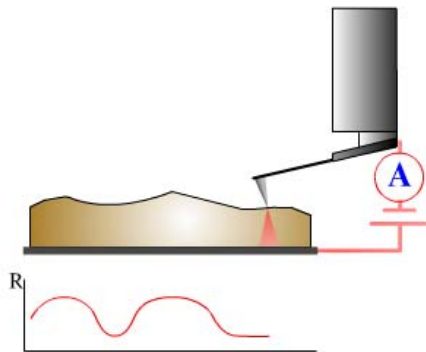


90 %

Vodivostní AFM

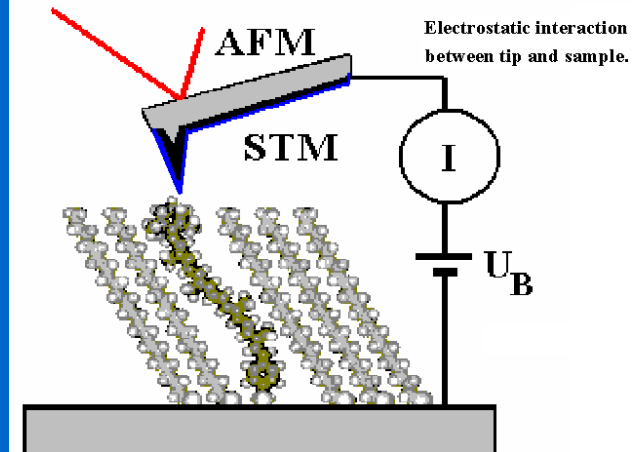
Spreading Resistance imaging

Constant Force mode



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

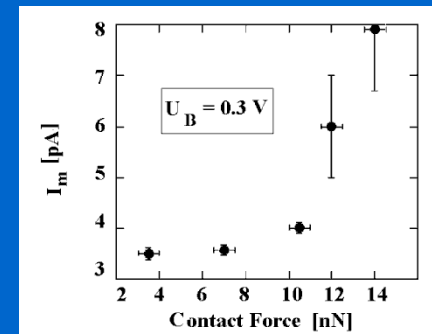
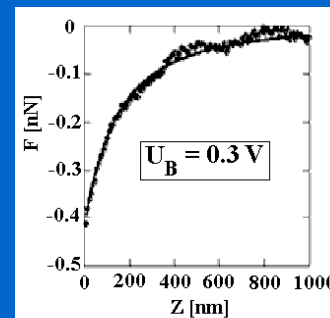
Copyright © NT-MDT, 2002



Carotenoid embedded in 1-docosanethiol attached to Au.
Current measured between biased Pt-coated AFM cantilever
and Au substrate.

Maximum current (I_m) vs. contact force.

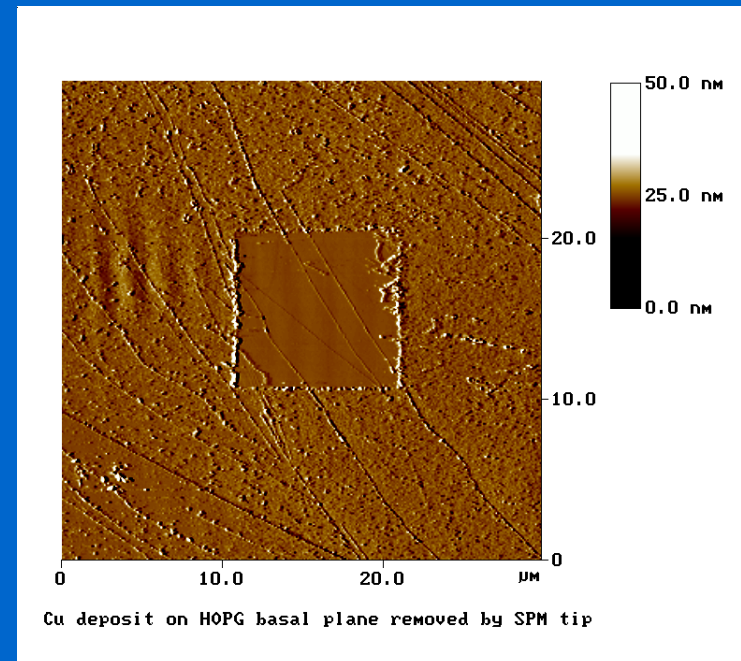
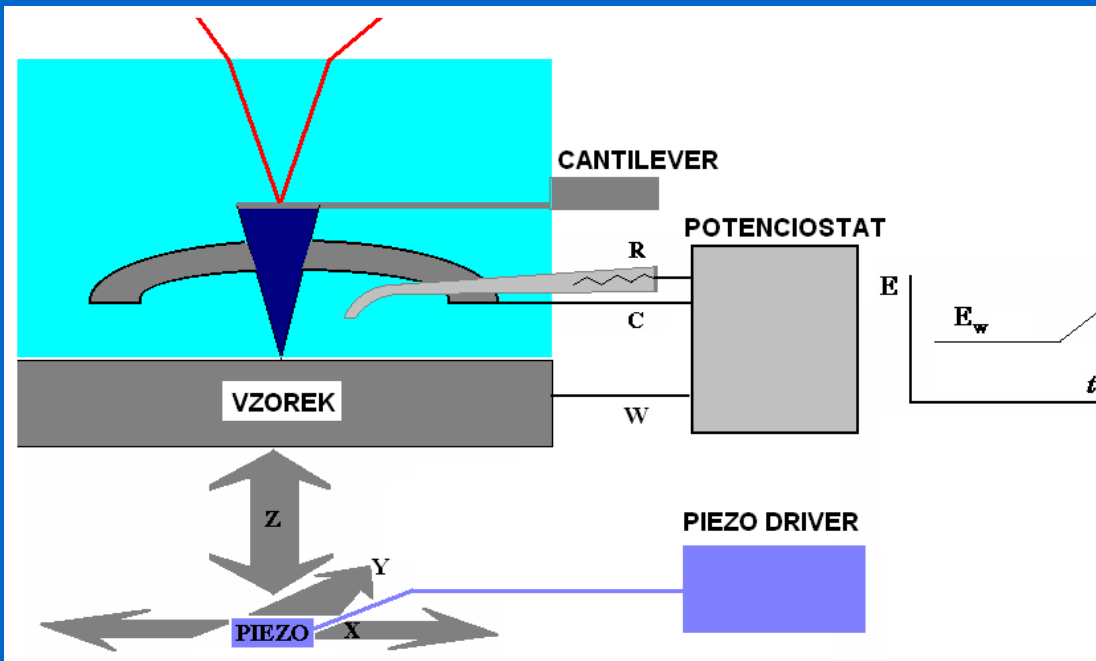
[*J. Phys. Chem. B* 103 4006-4010 (1999)]



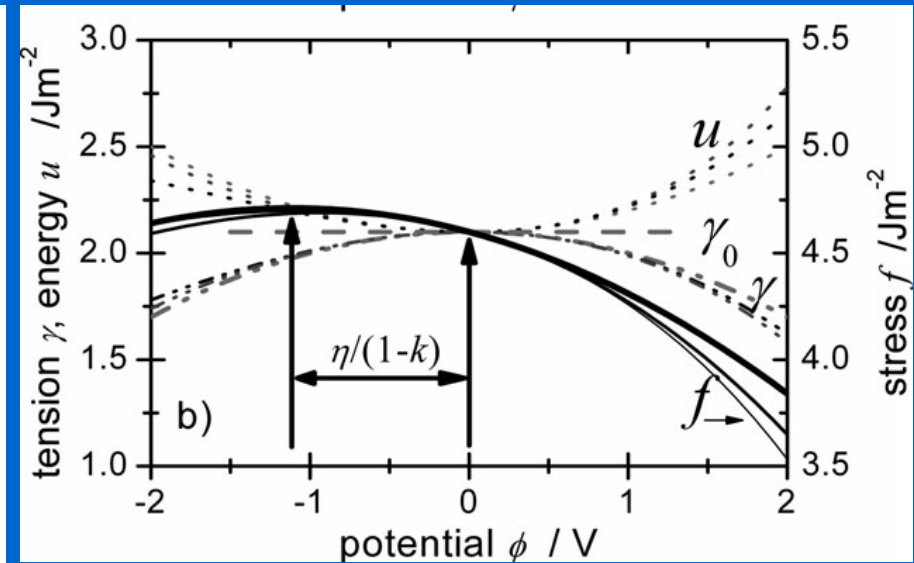
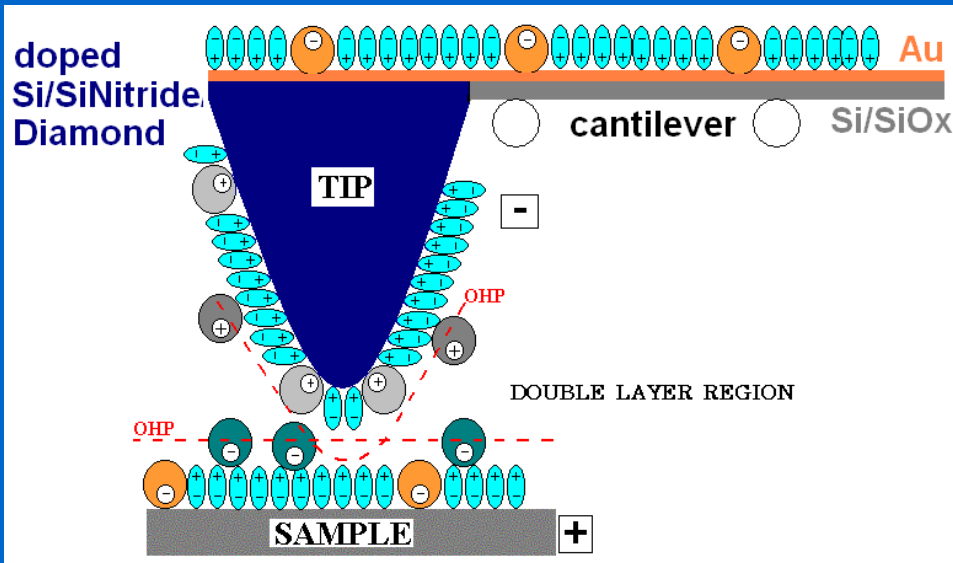
-
-
-

AFM v elektrochemických aplikacích

AFM v průběhu EC experimentu: zobrazení *in situ*



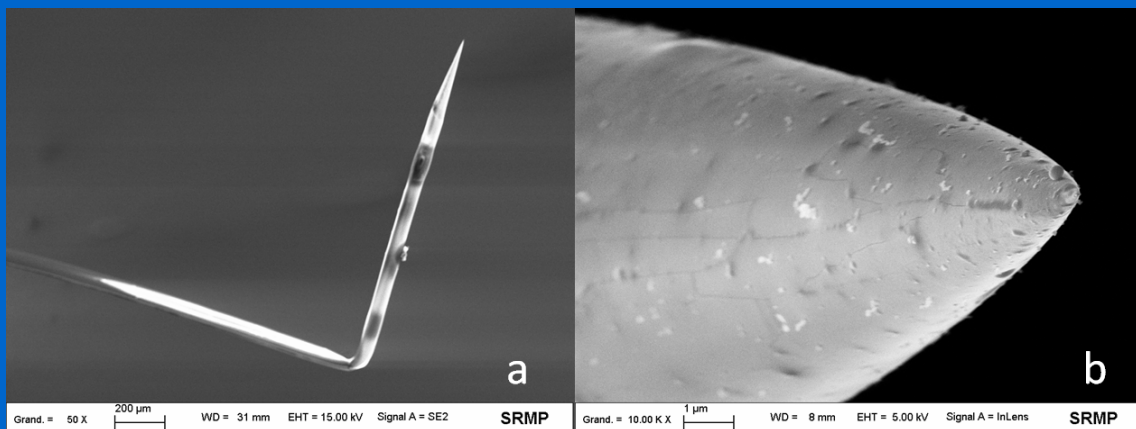
Hrot-cantilever v režimu SECM



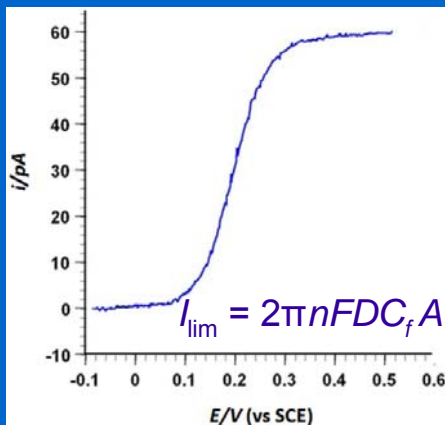
Dependence of surface tension γ , surface stress f and surface energy u on the electrode potential ϕ ($\phi = E - E_0$ (zero charge)), calculated for different double layer capacities.

Lippmann: $d\gamma/dE = -q$, $q = C_0(E - E_0)$,
 $\gamma - \gamma_0 = 0.5q^2/C_0$ ($E_0 \dots \text{pzc}$)

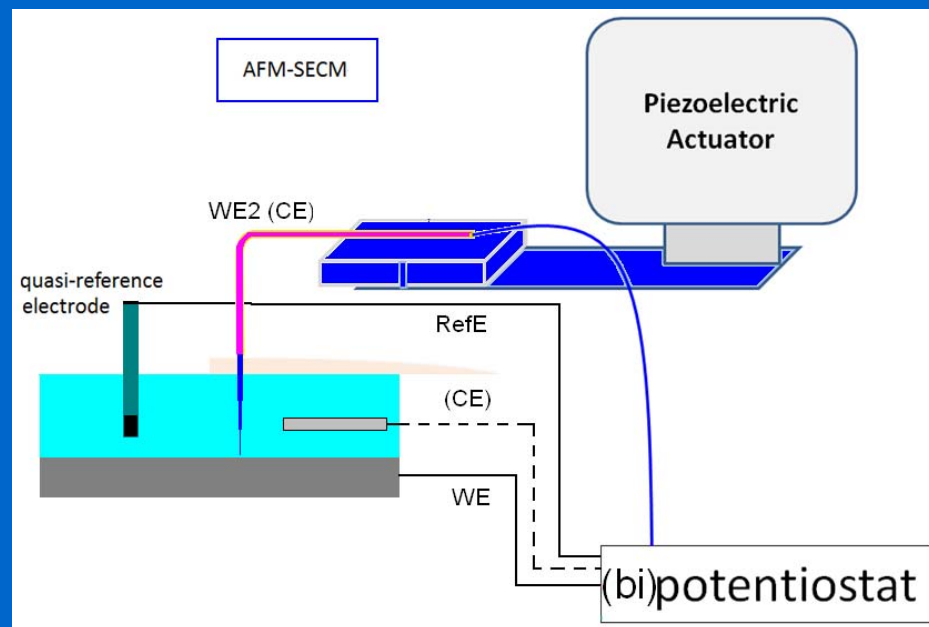
AFM-SECM v objemu



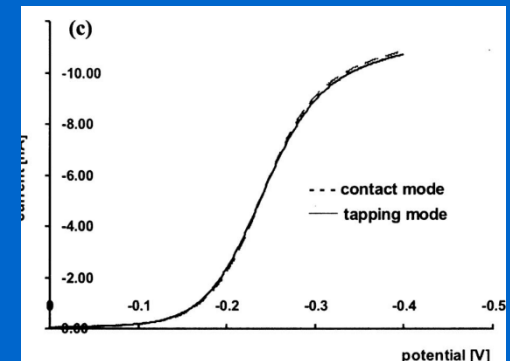
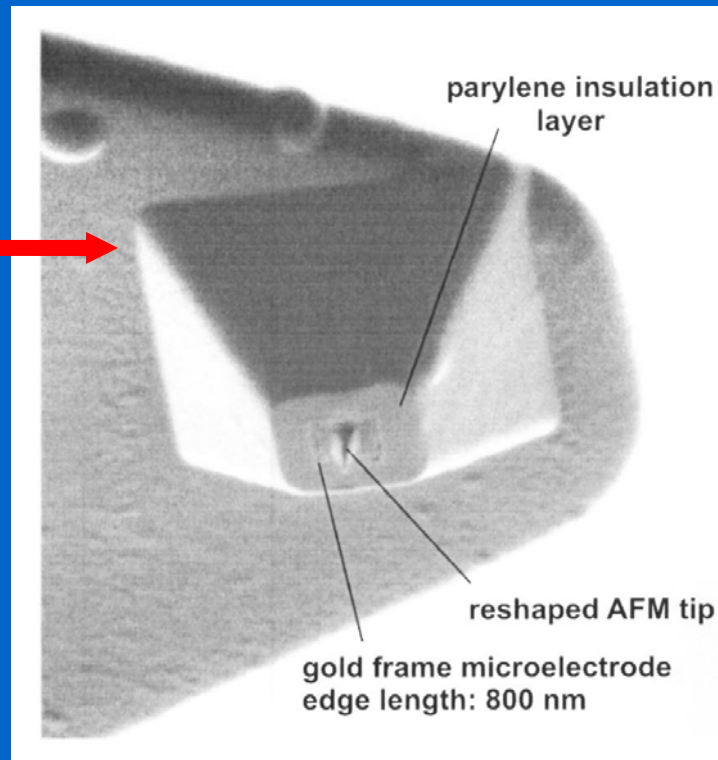
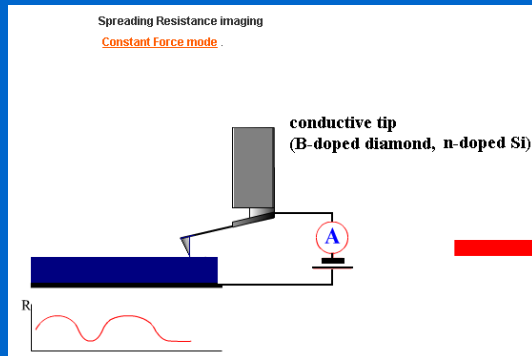
AFM-SECM-elektroda
izolovaná elektroforetickým
lakem, hrot R ~130 nm



CV in 1 mM ferrocene
0.1 M KH₂PO₄
V = 50 mV s⁻¹



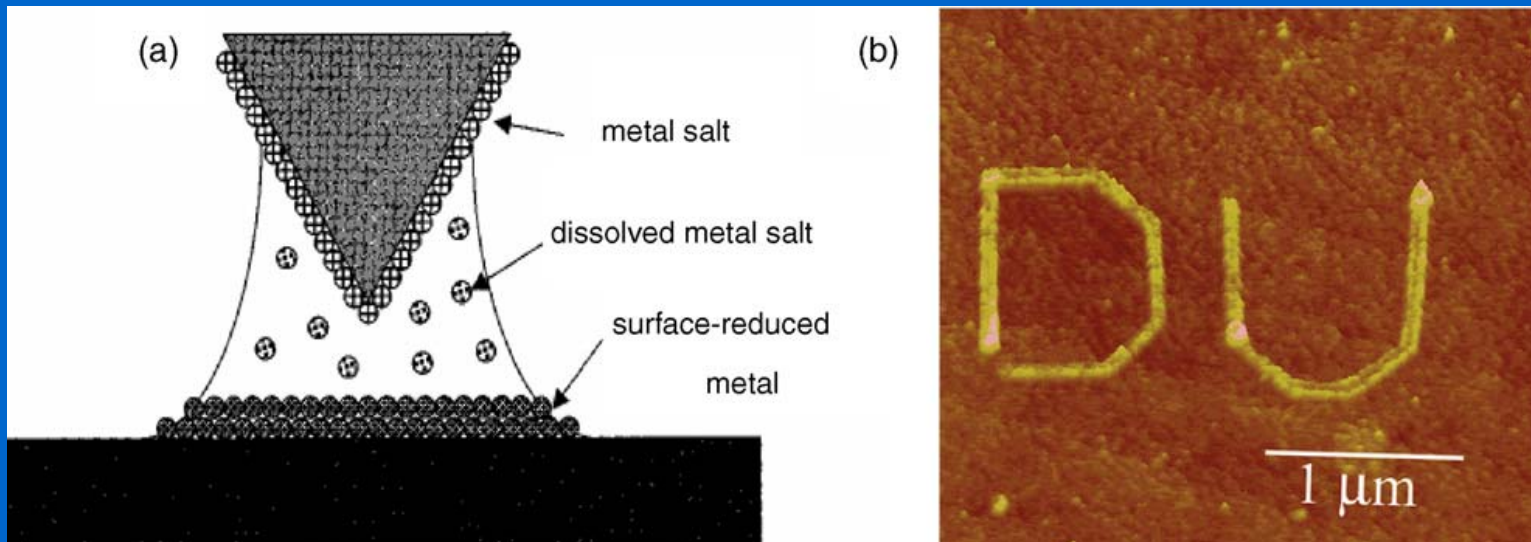
Vodivý hrot pro AFM-ECM pro práci v kapalinách



Cantilever with 100 nm Au insulated with 700 nm Parylene.
LSV: SECM-AFM tip in 10 mM Ru(NH₃)/0.5 M KCl soln; 100 mV/s.
--LSV at contact mode
__LSV at tapping

integrovaná sub-mikroelektroda
 $h = 300 \text{ nm}$

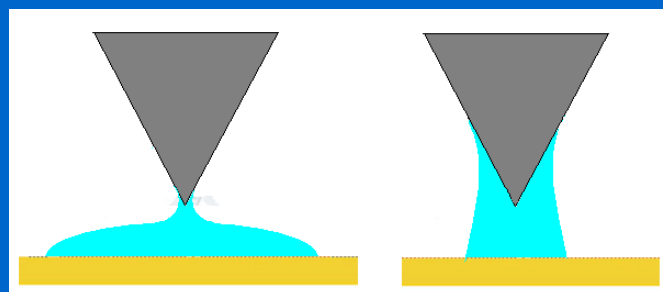
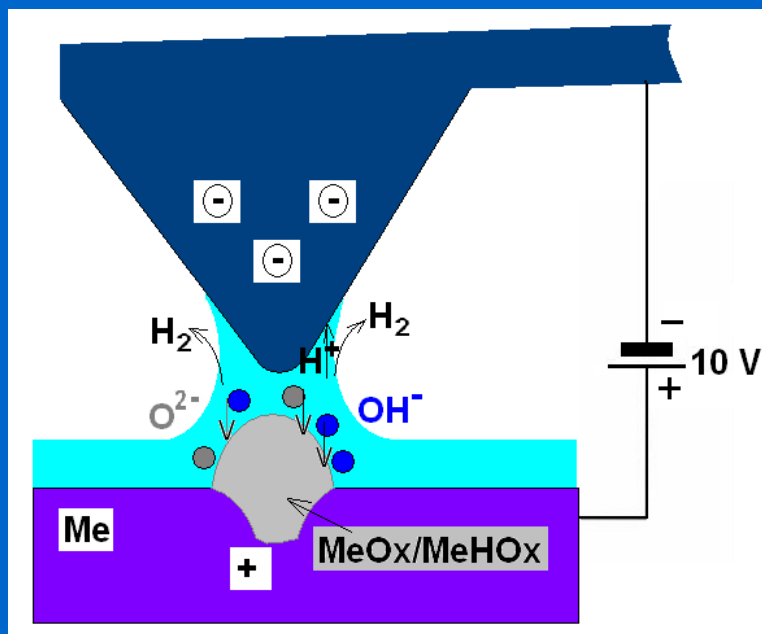
ECAF: hrotem zprostředkovaná elektrodepozice kovu (nano-vrstva) v kapce



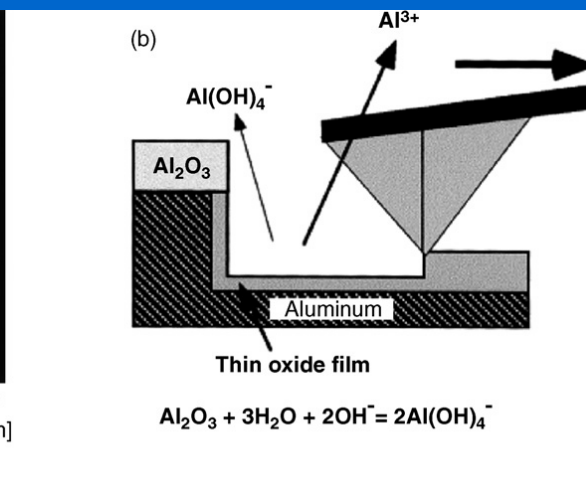
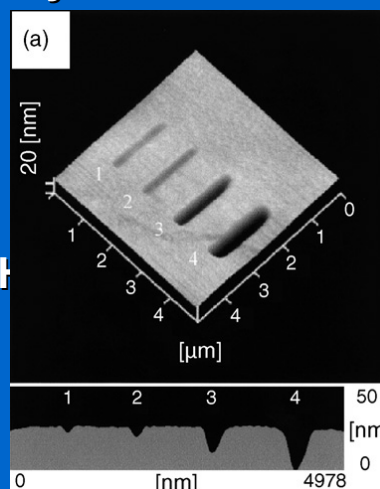
Au elektrodepozice konverzí Au(III) (inkoust) => Au(0)

2-elektrodový systém

ECAFM: hrotem indukované elektrochemické vytváření/rozpuštění oxidu (nano-vrstvy)



Formování vodního menisku na hydrofilním a hydrofobním substrátu



Pole 10^7 V/cm \Rightarrow disociace $H_2O \Rightarrow OH^- + H^+$

2-elektrodový systém

TSENG, Ampere A. *Tip-Based Nanofabrication Fundamentals and Applications*. Springer New York Dordrecht Heidelberg London 2011. ISBN 978-1-4419-9898-9.

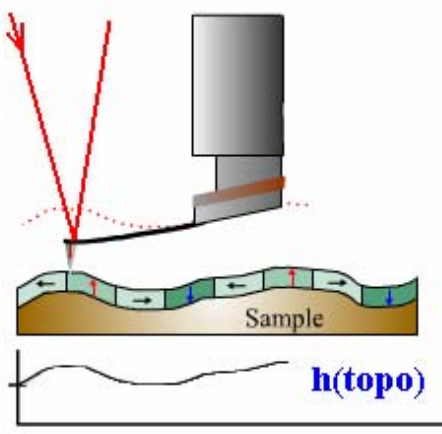
-
-
-

AFM: bezkontaktní režim

Bezkontaktní AFM: Mikroskopie magnetických sil

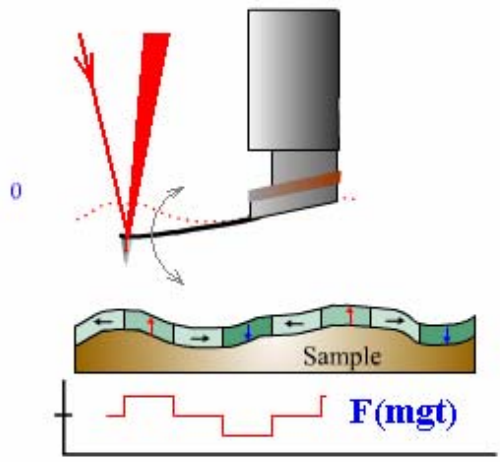
Magnetic Force Microscopy

1. topography



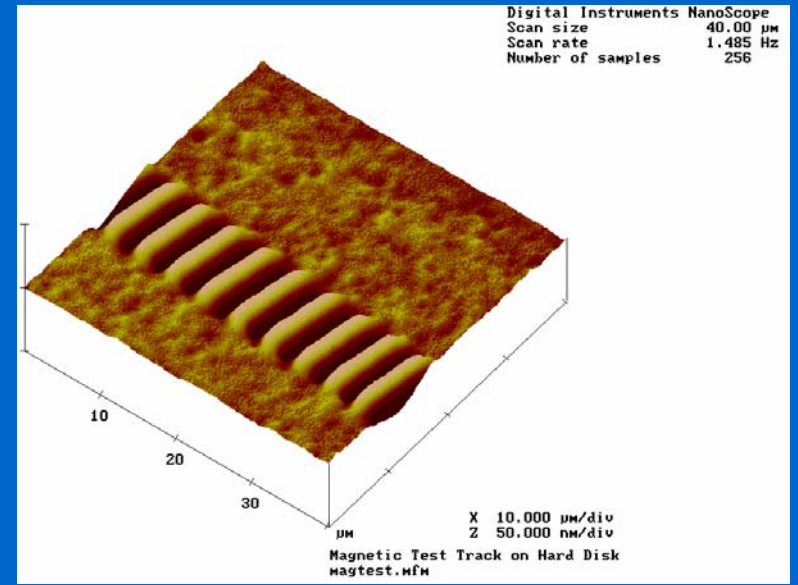
van der Waals. forces
(semicontact)

2. mag. forces

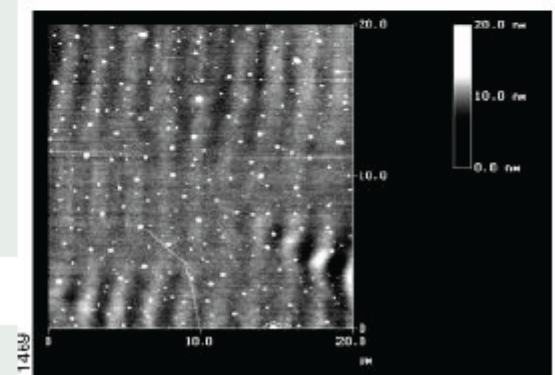
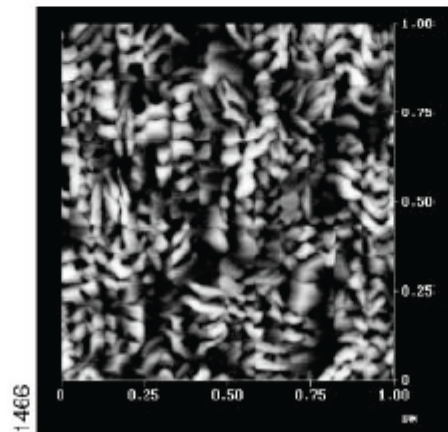
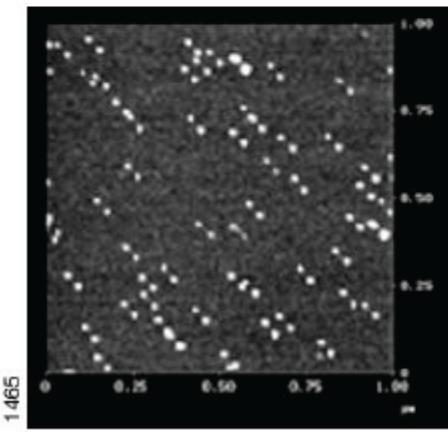
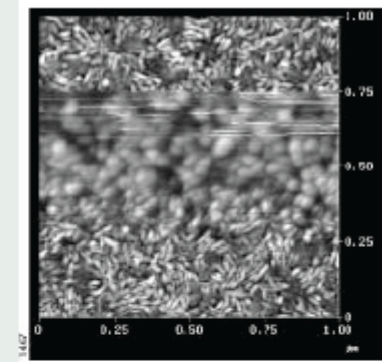
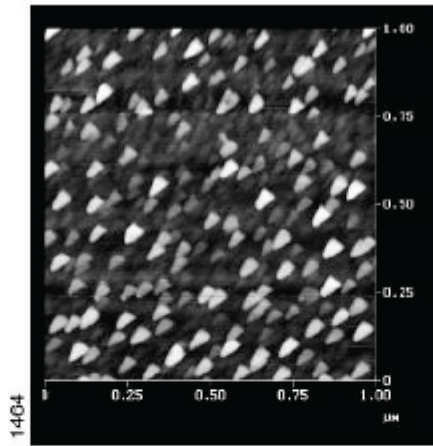
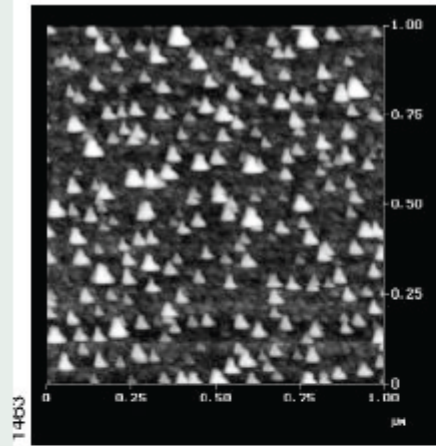


noncontact imaging

NT-MDT



AFM: artefakty



-
-
-

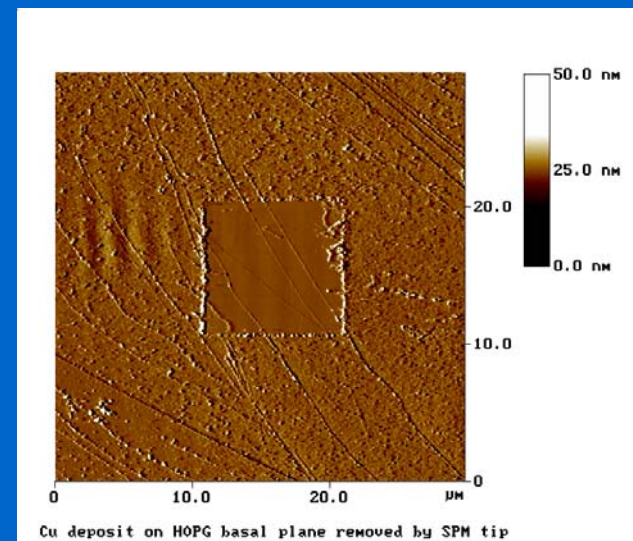
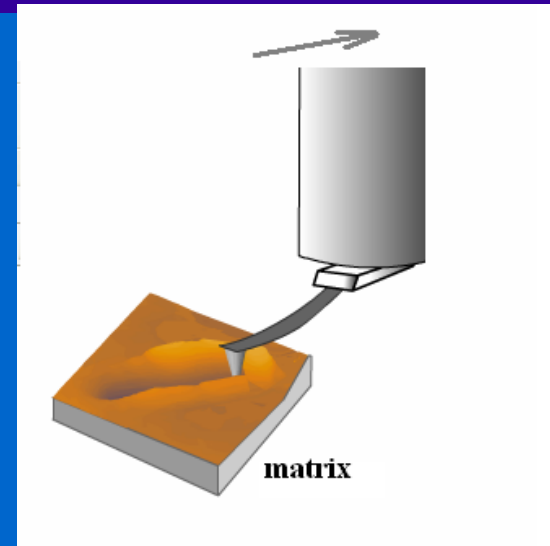
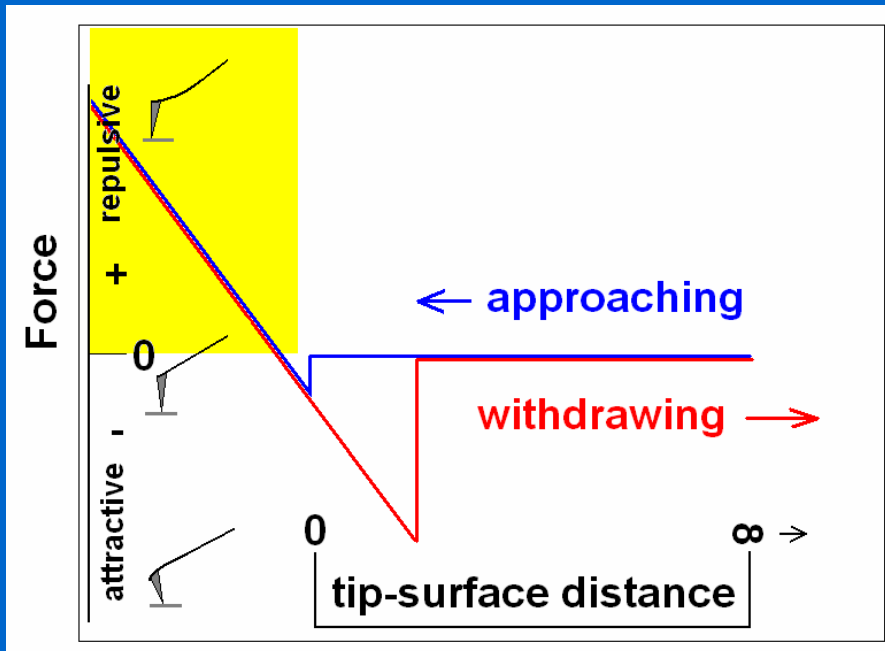


SPM nanomanipulace & nanolithografie



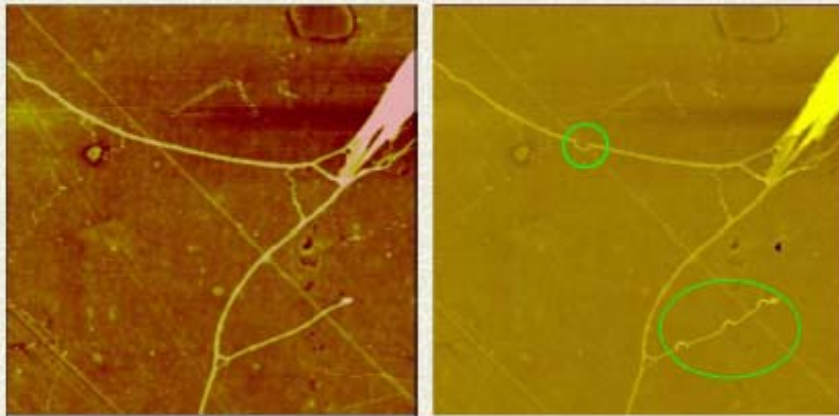
-
-
-
-
-
-
-
-

Interakce sonda-povrch vzorku



Manipulace na molekulární úrovni

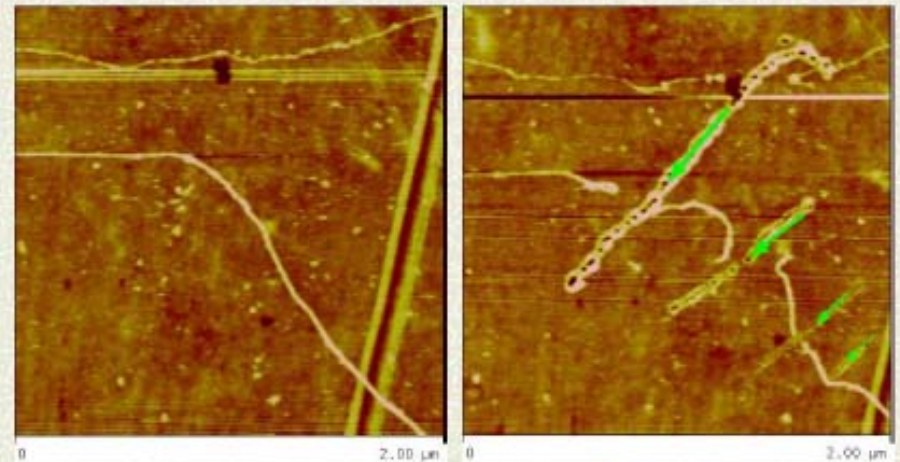
DNA Manipulation: Pushing



Before pushing

After pushing

DNA Manipulation: Cutting



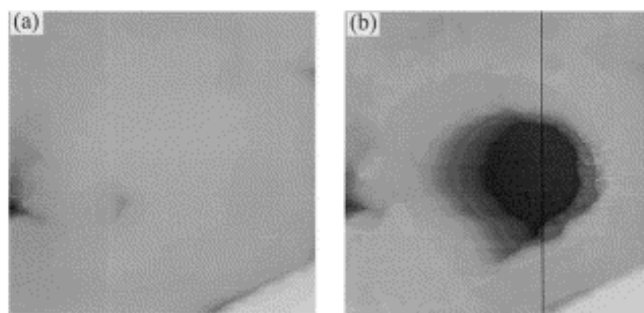
Before cutting

After cutting

Ning Xi

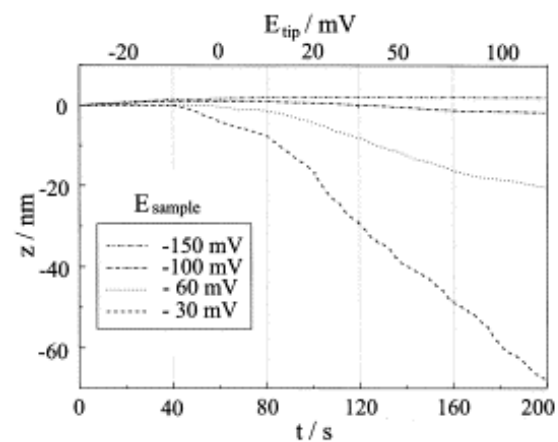
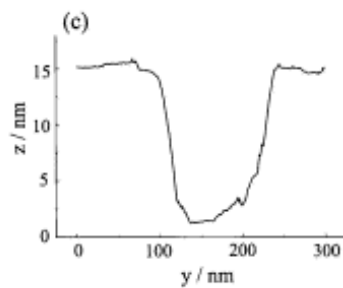
Department of Electrical and Computer Engineering
Michigan State University

Hrotem indukované rozpouštění



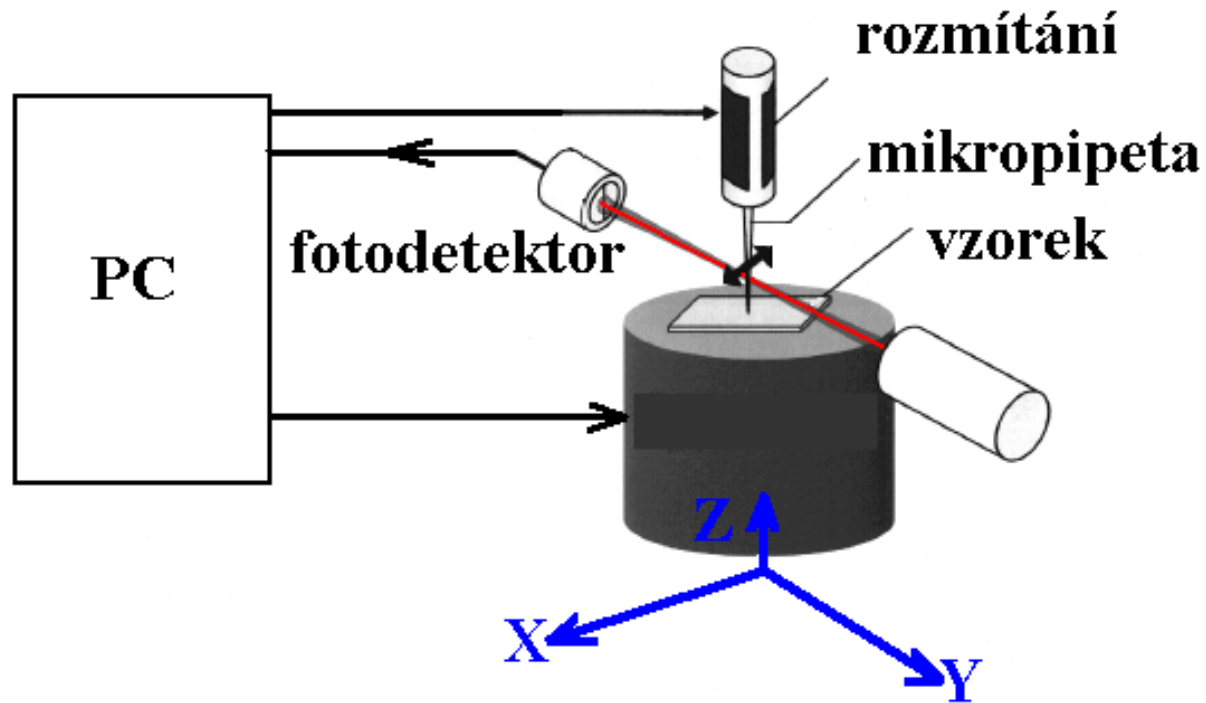
300 nm x 300 nm

300 nm x 300 nm



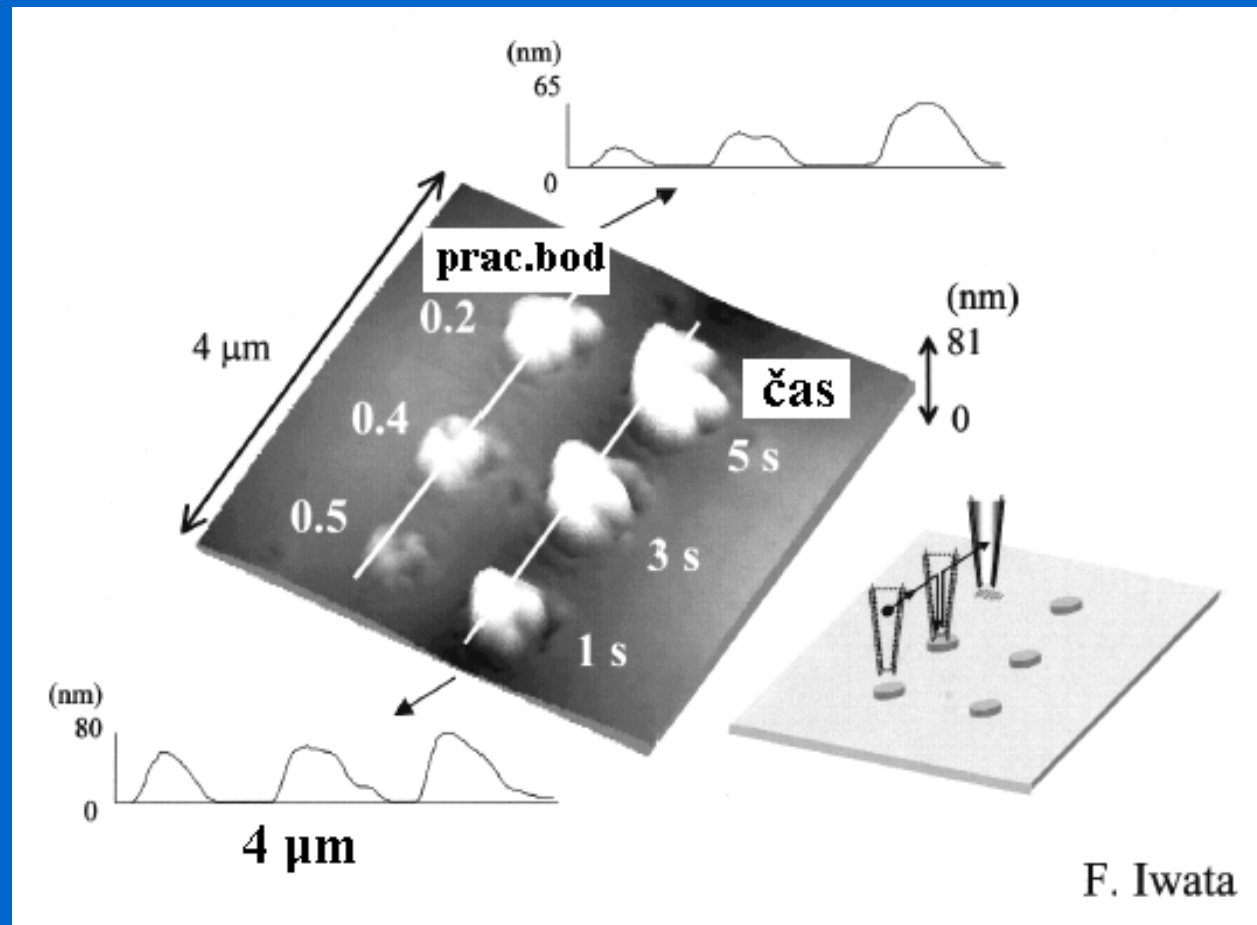
Z. X. Xie, D. M. Kolb: *J. Electroanal. Chem.* 481 (2000), 177.

Mikroskop s rastrovací mikropipetou



F. Iwata

Nanolithografie AFM s rastrovací mikropipetou





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



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

-
-
-



-
-
-
-
-
-
-
-
-