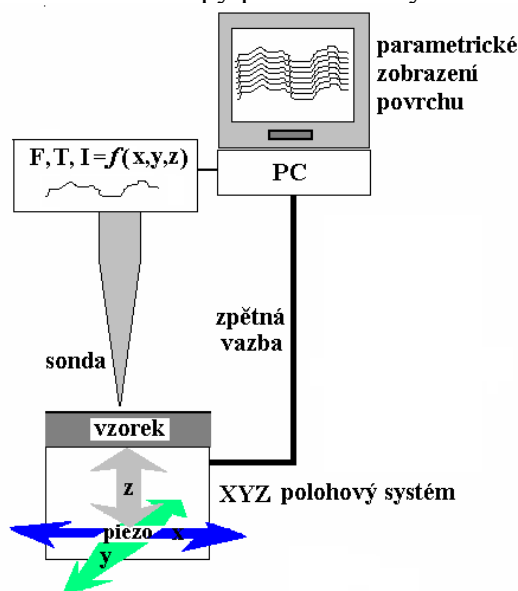


"Spektroskopické techniky v mikroskopii rastrovací sondou: nano-chemická analýza *in situ*?"

Pavel Janda

(oddělení elektrochemických materiálů;
T: 266053966, pavel.janda@jh-inst.cas.cz)

Mikroskopie rastrovací sondou (SPM, Scanning Probe Microscopy) reprezentuje soubor mikroskopických a analytických technik, odvozených od základních technik – tunelové mikroskopie (STM, Scanning Tunneling Microscopy) a mikroskopie atomárních sil (AFM, Atomic Force Microscopy). Tyto techniky umožňují zkoumání povrchu pevných vzorků s povrchovým rozlišením odpovídajícím zvětšení až 10^7 x, a pokrývají tak rozsah zvětšení optického mikroskopu ($\sim 10^3$ x) přes elektronovou mikroskopii ($\sim 10^5$ x) až po zobrazení molekul a atomů. Snímání povrchu je prováděno mechanickou sondou (obr. 1), která podle své konstrukce může sloužit k zobrazení 3-dimenzionální topografie nebo k mapování určité fyzikální vlastnosti povrchu – např. elektronové vodivosti, hustoty a rozložení elektronových stavů, teploty, náboje, tvrdosti, pružnosti, různé forem interakcí (adherence) – a tedy k vytváření parametrické mapy povrchu ve vysokém rozlišení.



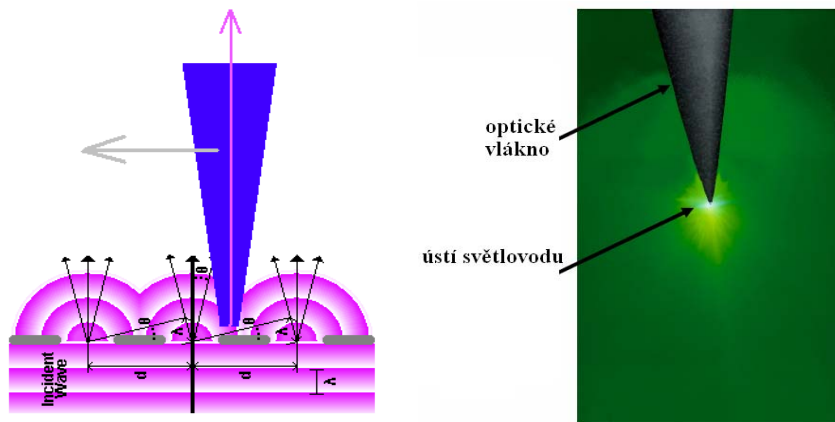
Obr. 1: Schématické znázornění mikroskopu rastrovací sondou

Výhodou technik SPM je dále i to, že ke své práci vesměs nepotřebují vysoké vakuum a jejich rozlišení není limitováno prostředím – mohou vedle vakua pracovat i v plynech a v kapalinách, a umožňují tak sledovat změny povrchu v průběhu chemického nebo fyzikálně chemického děje *in situ*.

Přestože některé ze sledovaných parametrů mohou být pro povrch daného chemického složení specifické (např. vazebné interakce, elektronová hustota a distribuce elektronových stavů), neexistovala do nedávné doby v praxi plnohodnotná technika chemické analýzy, která by nepostrádala žádnou z hlavních výhod mikroskopie rastrovací sondou a umožňovala by vytvářet obraz chemického složení povrchu *in situ* s vysokým povrchovým rozlišením.

Objev optické mikroskopie blízkého pole (Near-Field Scanning Optical Microscopy and Spectroscopy, NSOM/SNOM), využívající systému mikroskopie rastrovací sondou

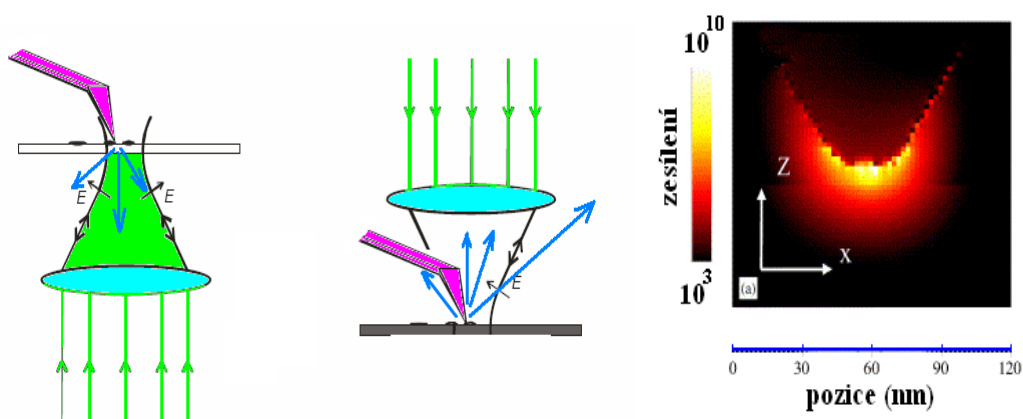
v součinnosti s optikou blízkého pole (obr. 2) umožnil poprvé zobrazit světelným mikroskopem struktury s rozlišením téměř o dva řády větším než odpovídá vlnové délce použitého světla, při zachování výhod spojení klasické optické mikroskopie a SPM - tj. možnost práce *in situ*, v transmisním, reflexním nebo fluorescenčním režimu.



Obr. 2: Princip světelné mikroskopie/spektroskopie blízkého pole (SNOM). Výběr fragmentu vlnoplochy světlovodnou sondou mikroskopu umožňuje překonat omezení dané Rayleighovým kritériem a Abbeho difrakčním limitem. Obraz je snímán a konstruován bod po bodu.

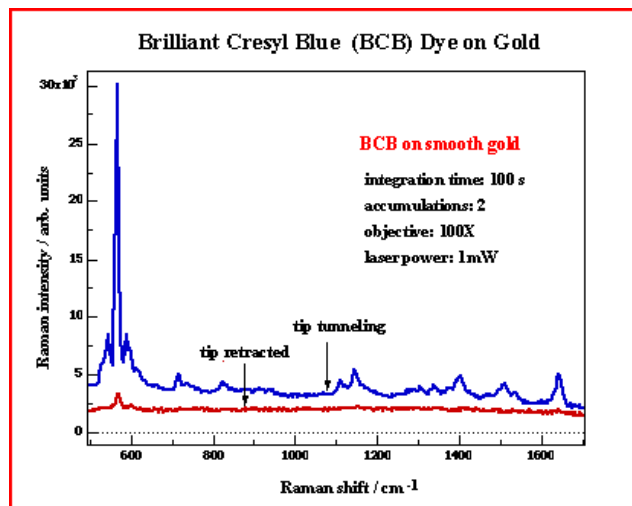
Spektroskopické použití této techniky pro chemickou analýzu se však ukázalo být sporné, díky tomu, že její citlivost je vzhledem k vysokým světelným ztrátám velmi nízká.

Výrazně lepší prognózu lze přiřadit hrotem zesílené Ramanově a fluorescenční spektroskopii a mikroskopii (Tip-Enhanced Raman Spectroscopy/Fluorescence Spectroscopy and Microscopy, TERS/TEFS), která se objevila kolem roku 2000 jako technika slučující povrchově zesílenou Ramanovu spektroskopii (Surface-Enhanced Raman Spectroscopy, SERS, založenou na principu plasmonické resonance) s mikroskopií rastrovací sondou (obr. 3).



Obr. 3: Princip hrotem zesílené Ramanovy spektroskopie/mikroskopie (TERS). Zesílený signál přichází z oblasti vrchlíku hrotu (obrázek vpravo: [B. Pettinger, G. Picardi, R. Schuster: Single Molecules Vol. 3, Iss. 5-6, 285])

Mohutné rezonanční zesílení světla v blízkosti hrotu mikroskopu AFM nebo STM dovoluje snímat Ramanova spektra *in situ* s povrchovým rozlišením odpovídajícím technice SPM a současně s dostatečným světelným ziskem (obr. 4), a umožní tak vytvoření map chemického složení povrchu s vysokým rozlišením.



Obr. 4: *Monovrstva barviva adsorbovaná na Au. Červená křivka – reflexní spektrum bez přítomnosti hrotu STM, modrá křivka v přítomnosti hrotu STM.* [G. Picardi et al.: Fritz-Haber Inst. der Max Planck Ges.]

Přednáška v úvodu probírá stručně mikroskopii rastrovací sondou a dále se zabývá principy a aplikačními možnostmi výše uvedených optických technik – mikroskopie blízkého pole a hrotem zesílené Ramanovy spektroskopie a mikroskopie.