

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

Pavel Janda

pavel.janda@jh-inst.cas.cz

Laboratoř mikroskopie rastrovací sondou

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

Rozdělení mikroskopických metod podle rozlišení

OPT: optická mikroskopie

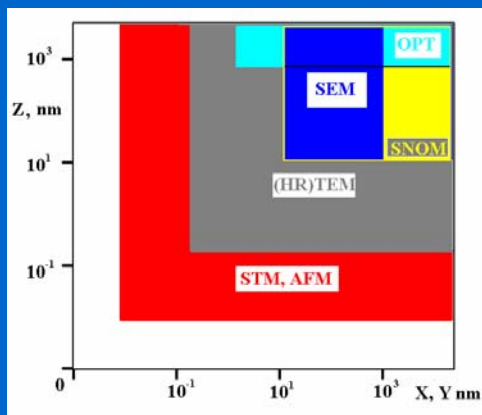
SNOM: mikroskopie blízkého pole

SEM: elektron.rastr.mikroskopie

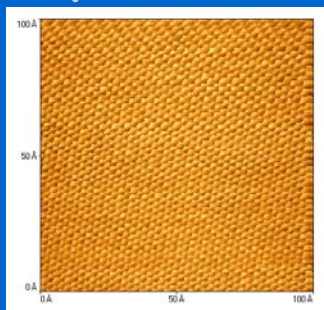
HRTEM: transmisní
el.mikroskopie

STM, AFM:

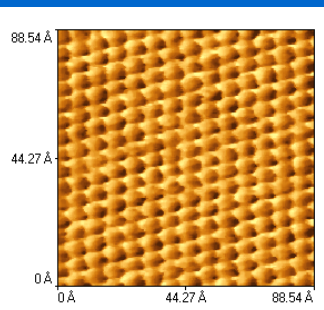
Tunelová mikroskopie,
mikroskopie atomárních sil



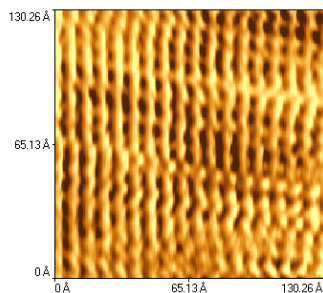
AFM kontaktní režim



grafit



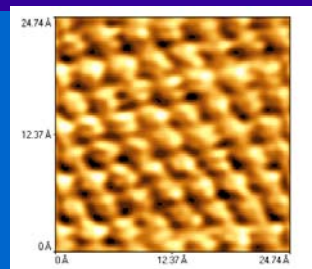
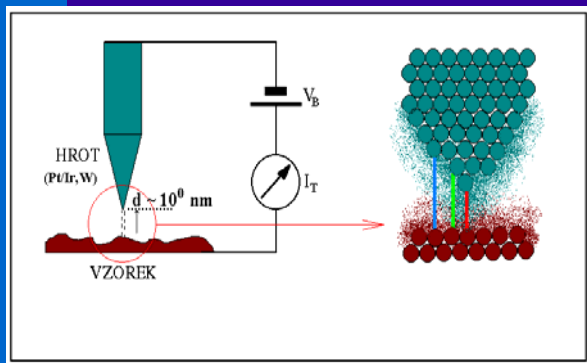
slída



Orientované
molekuly Teflonu

Tunelová mikroskopie

Binning, Rohrer, IBM, 1981, Nobelova cena 1986



Au(111)

Aproximace tunelového proudu

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

$\hbar = h/2\pi$, $f_{mTS}(V_B)$ závislost I_T na 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

Tunelová spektroskopie

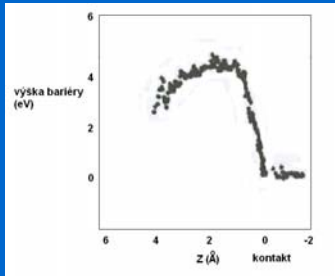
Bariérová (distanční) spektroskopie:

pro nízké V_B je $(dI_T/dZ)/I_T \sim (2\sqrt{2}m_e)/h \sqrt{(\Phi_S + \Phi_T)}$

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

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

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



Si-povrch, W-hrot

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

Tunelová spektroskopie

Napěťová spektroskopie :

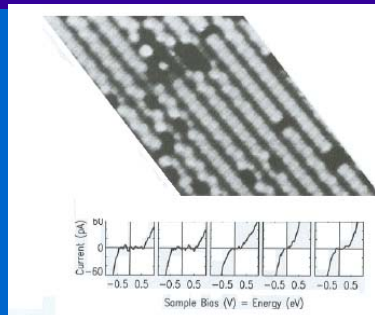
Pro $V_B < \text{výst. práce hrotu a vzorku}$ (typicky 10 mV), výraz dI_T/dV_B obsahuje převážně informaci o lokální povrchové hustotě stavů (skutečných nebo pocházejících z uspořádání vnitřní pásové struktury vzorku)

Provedení: Modulace VVVVV V_B , záznam I_T-V_B křivky, obvykle v podobě

$d(\log I_T)/d(\log V_B)$ vs V_B

Poskytuje mapu povrchových stavů (v UHV) používá se k zobrazení zaplnění stavů, ad-atomů a volných vazeb (dangling bonds) ...

V ostatních případech, - pro $V_B > \text{výst. práce hrotu a vzorku}$, dI_T/dV obsahuje převážně informaci o stavech bariéry (barrier state spectroscopy). Tyto stavy pocházejí z interakce mezi povrchovými e- a objemem vzorku (např. indukovaná polarizace).

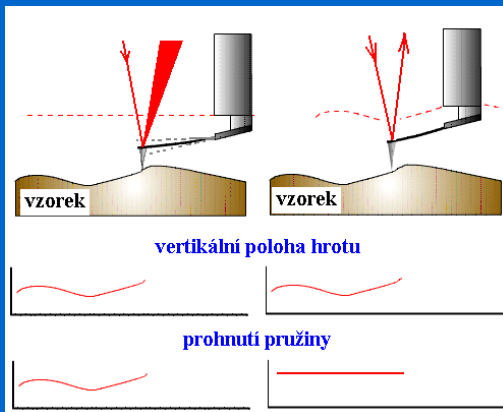


I_T-V_B křivky na monokryst Si (UHV) při průchodu hrotu nad defektem

[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

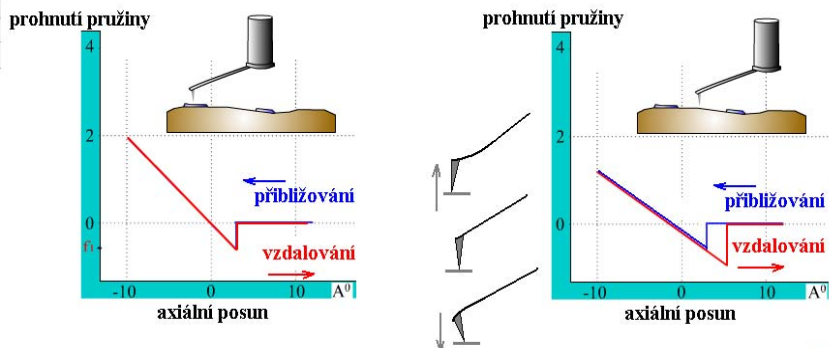
MIKROSKOPIE ATOMÁRNÍCH SIL



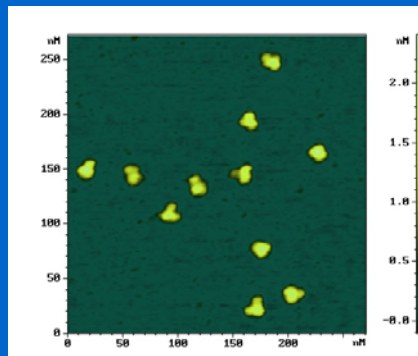
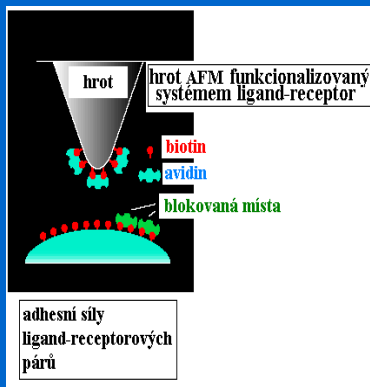
Hooke: $F(\text{repulse}) = -k x$
 k ...konst.pružiny 0,01-1 N/m

AFM - adhesivní síly

ADHESE

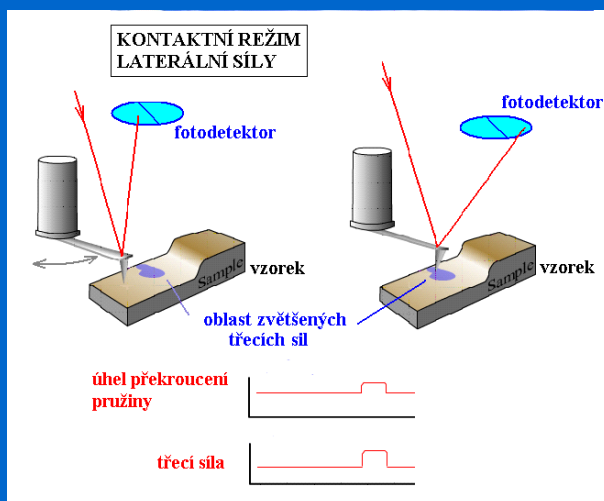


AFM s modifikovaným hrotem – vazebné interakce

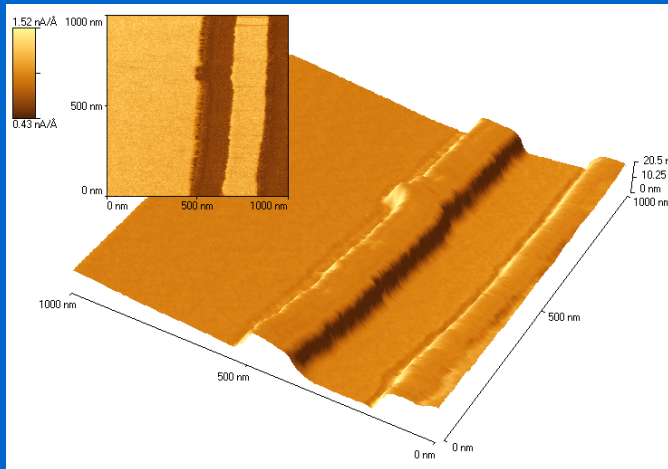


Monoklonální antigen 1RK2 k A-řetězci ricinu (hrot-IgG1). Viditelná je Y-struktura antigenu.
AFM-semikontaktní režim na vzduchu. [Veeco]

Mikroskopie laterálních sil (LFM)

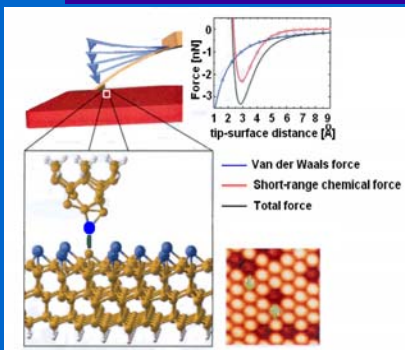


Mikroskopie laterálních sil (LFM)

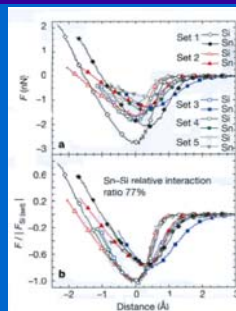


Teflon na skle:
-AFM topografie
-rozložení frikčních sil (vlevo)

AFM: Chemická identifikace atomů

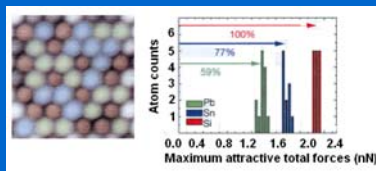


Dynamic Force Microscopy (silová spektroskopie)
sil blízkého dosahu – chemické interakce



silová křivka
před normalizací

normalizovaná
na minimum interakce
substrát-hrot



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

Mikroskopie (a spektroskopie) blízkeho pole

Near-field Scanning Optical Microscopy/Spectroscopy NSOM (SNOM)

Mikroskopie vzdáleného pole



Rozlišení $\Rightarrow$

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

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

d ... rozlišení (min. vzdálenost)

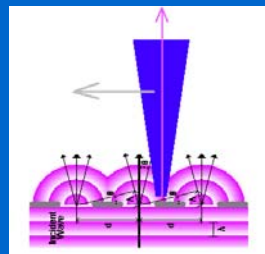
λ ... vlnová délka světla

θ ... index lomu prostředí

α ... úhel paprsku (k opt. ose)

N_a ... numerická apertura

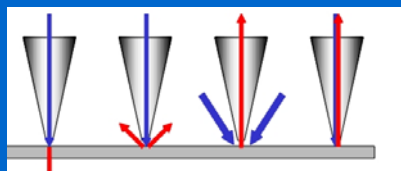
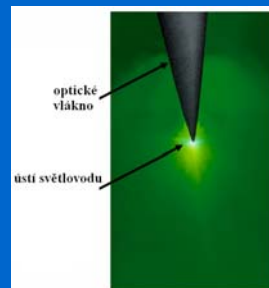
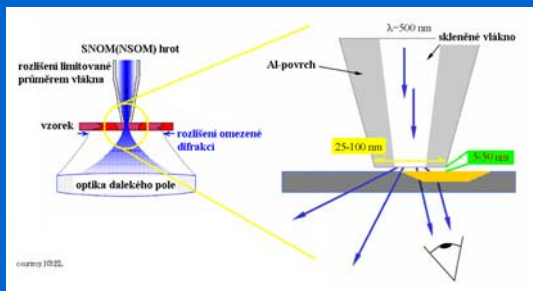
Mikroskopie blízkeho pole



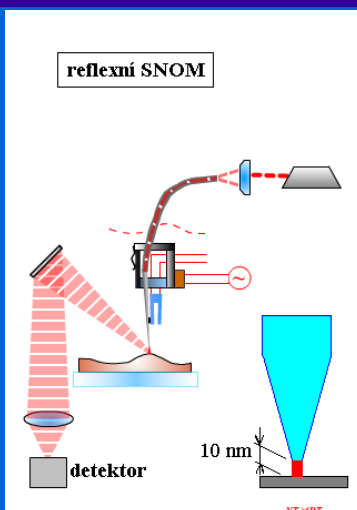
**konstrukce obrazu bod po bodu
z fragmentu vlnoplochy**

Rozlišení $\Rightarrow$ apertura sondy,
vzdálenost od povrchu vzorku

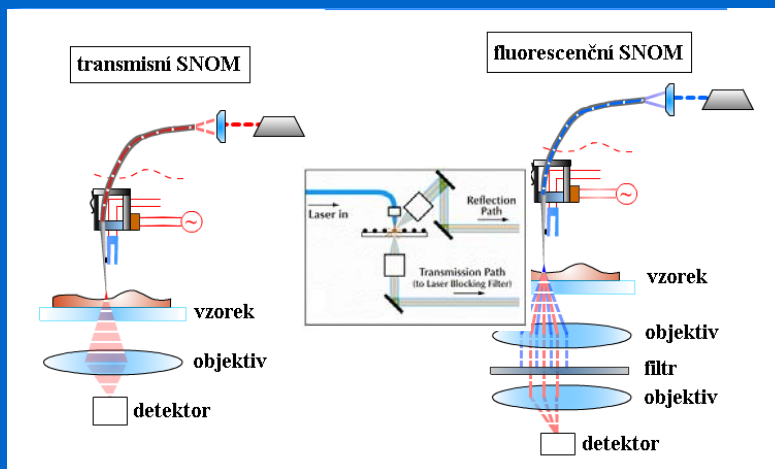
Mikroskopie a spektroskopie blízkého pole



Reflexní SNOM



Transmisní a fluorescenční SNOM



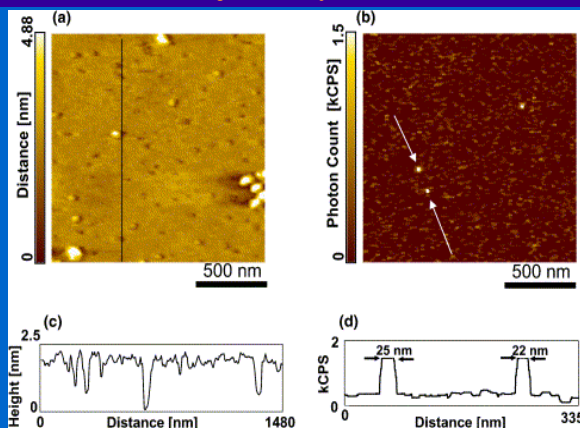
NT MDT

Fluorescenční SNOM

Zobrazení jednotlivých molekul

AFM
Topografie

SNOM



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

H. Muramatsu; Surface Science, Vol. 549, 273, 2004

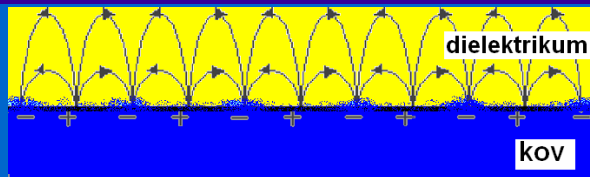
Plasmonová resonance (SPR)

Plasmonika

**Povrchově zesílená Ramanova
spektroskopie**
Surface Enhanced Raman Spectroscopy
SERS

Hrotem zesílená Ramanova spektroskopie
Tip Enhanced Raman Spectroscopy/Microscopy
TERS

Povrchové plasmony



Povrchový Plasmon - polariton = koherentní „kolektivní“ oscilace elektronů ve vodivostním pásu

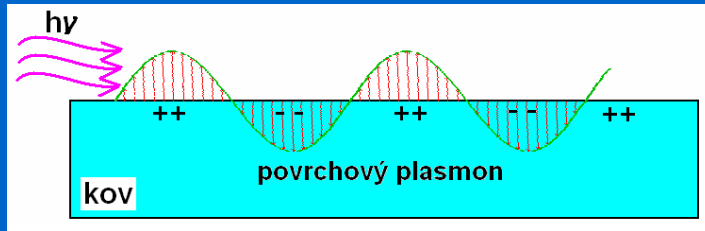
Jeho elektromagnetické stavy jsou vázané k rozhraní kov/dielektrikum tvořen nábojem v kovu (e^-) a elmg. polem v obou fázích

- projevy: spojené oscilace e -hustot a elmg. pole (= „hladiny“ oscilací elektronových hustot)
- Intenzita pole exponenciálně klesá se vzdáleností od povrchu kovové fáze ($\Rightarrow$ lokalizace v mezifázi) šíří se jako podélné vlny na mezifázi

Vlastnosti plasmonu závisí na

- složení mezifázi (ϵ , R_a)
- refraktivním indexu dielektrika (světlovod, detekce chem. vazeb, nanostruktur)

Mechanismus povrchové plasmonové resonance (Surface Plasmon Resonance)



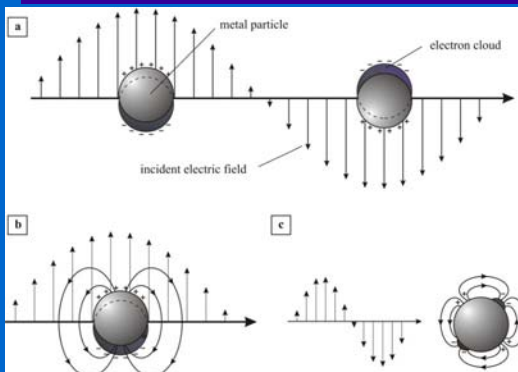
Dopadající světlo λ ($h\nu$) excituje oscilace oblaku elektronů vodivostního pásu s následným zesílením elmg. pole na fázovém rozhraní (povrchu)

⇒ v resonanci absorpce světla λ_{SPEC} vzroste o několik řádů

(= povrchová plasmonová resonance)

Kovová nanostruktura funguje jako anténa.

Nanočásticové plasmony



Nanočásticový plasmon

kde již neexistují lokalizované energetické hladiny (tvoří pás/oblak)

Min. rozměr částic: $> 2 \text{ nm}$

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

ω_p plasmonová frekvence

m^* ef. hmota vodiv. e⁻

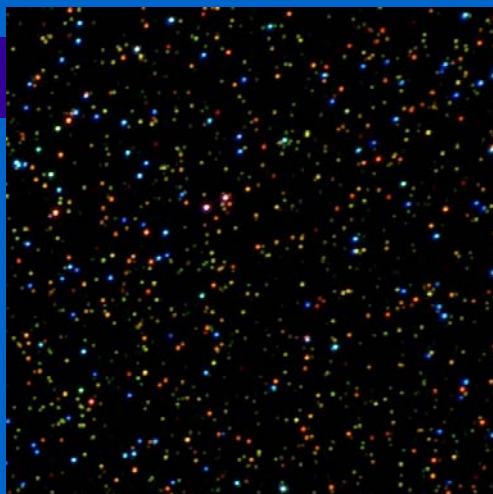
ϵ_0 permitivita prostředí

Interakce se světlem ⇒ excitace oscilací e-oblaku ⇒ polariton (el.polarizace)

Interakce malé nanočástice se světlem ⇒ dipólová radiace (E-pole) (a, b)

větší nanočástice

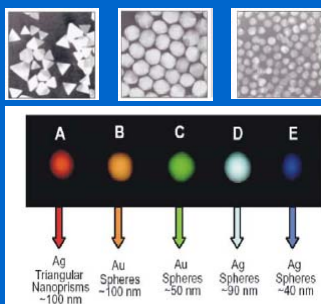
⇒ kvadrupólová radiace (c, d)



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

C. Soennischen: *Plasmons in metal nanostructures*. Disertace. L.-M. Universiat Mnichov 2001

Plasmonová rezonance



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).

použití SPR

- zvětšení citlivosti spektroskopických technik
vč. fluorescence, Ramanovy spektroskopie ...
(povrchové zesílení Ramanovy spektroskopie $\sim 10^{14} - 10^{15} \times$ umožňuje identifikaci jediné molekuly)
- změna refrakčního indexu adsorpcí molekul na mezifázi kovu a dielektrika
- posun resonance v důsledku adsorpce molekul na mezifázi
- nanočástice vzácných kovů projevují silné UV-Vis absorpční pásy (nejdou přítomny u „makro“)
- 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 : $\lambda_{\text{rozptyl}} \neq \lambda_{\text{dopad}}$

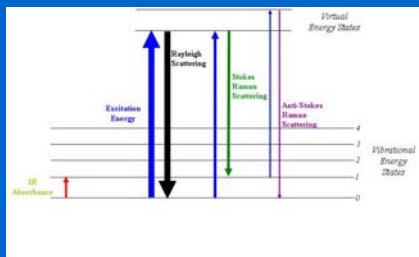
$\Rightarrow$ excituje **vibrační/rotační** a elektronické stavy

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 energetické 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

Podmínky:

Max. zesílení (dopadající i rozptýlené světlo (Raman) je zesílené plasmonovou rezonancí) pro frekvence s minimálním posunem $\Delta\lambda$ (velmi posunuté nemohou být obě v rezonanci => menší zesílení)

- plasmonové oscilace musí být kolmé k povrchu
- použití Au, Ag, Cu (NIR-Vis) nanostruktur
- „Hot-Spots“ (signál není reprezentativní vzhledem k povrchu)

kombinuje výhody

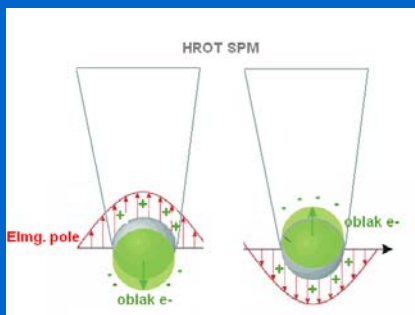
fluorescence - vysoký světelný zisk

Ramanovy spektroskopie - strukturní informace

Teorie:

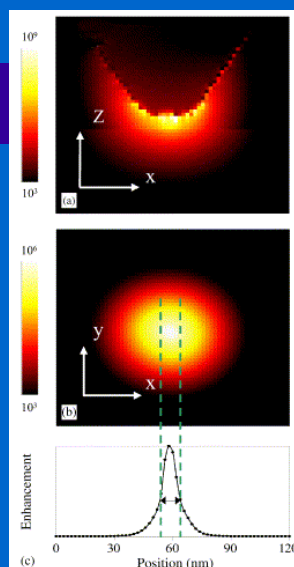
- vazebná - přenos náboje, vznik vazeb
- excitace povrchových plasmonů
- ?

Hrotem zesílená Ramanova spektroskopie (Tip Enhanced Raman Spectroscopy)



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

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



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

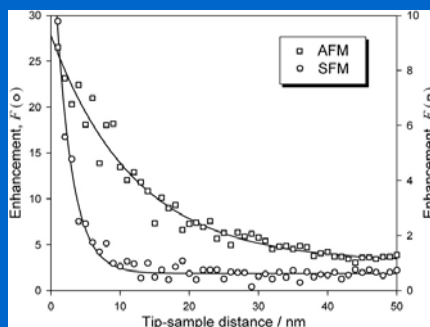
význam TERS

- + **Plasmonová resonance lokalizovaná na povrchu kovového hrotu** (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, 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 8-6, Pages 285 - 294](#)

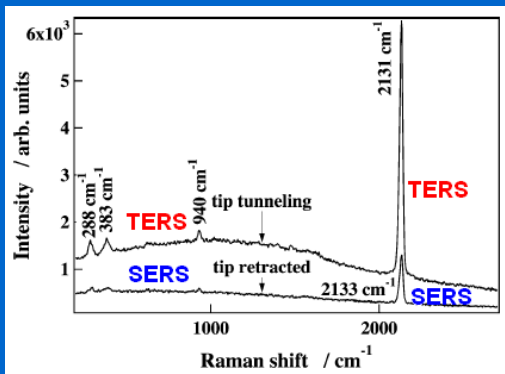
S. Kuwata: Near Field Optics and Surface Plasmon Polariton
 Springer Verlag, 2001

závislost signálu TERS na vzdálenosti hrot-vzorek



Závislost zesílení Ramanova signálu (F) svazku SWCNT pro $\nu = 1594 \text{ cm}^{-1}$ na vzdálenosti hrot-vzorek pro AFM a SFM.

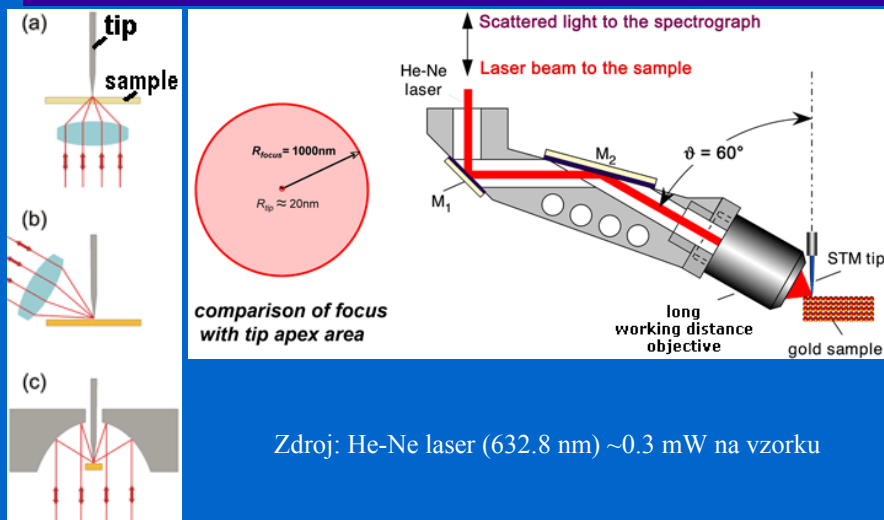
Srovnání SERS a TERS



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

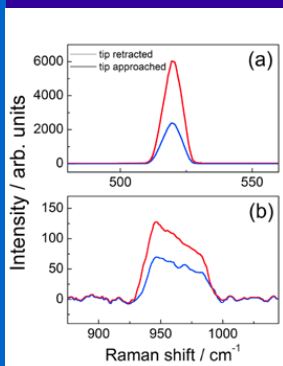
B. Pettinger et al. / Journal of Electroanalytical Chemistry 554–555 (2003) 293–299

TERS instrumentace



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

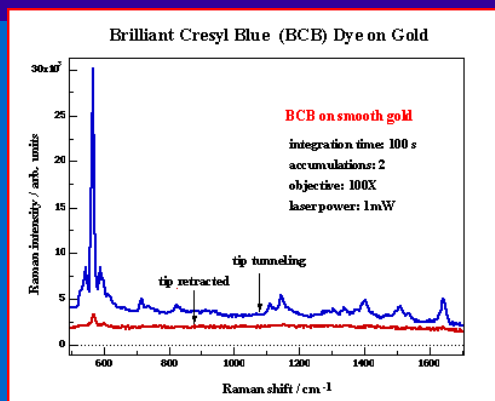
příklady použití TERS



Základní vibrace na Si (a)

1. harmonická (b) He-Ne laser 632.8 nm.

Steidner et al., Rev. Sci. Instr. 78, 103104 (2007).



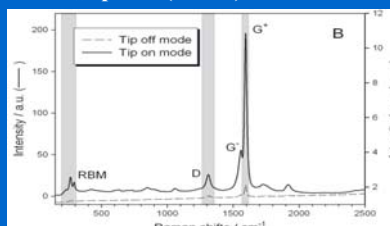
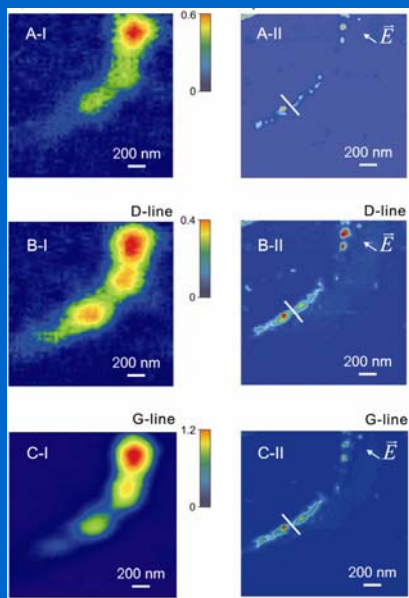
Monovrstva barviva adsorbovaného na Au filmu, STM Ag-hrot

G. Picardi, K. Domke, D. Zhang, B. Ren, J. Steidner
B. Pettinger [Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft](http://www.fritz-haber.de)

zobrazení v režimu TERS

zobrazení svazku 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)



Nanotechnology 18 (2007) 315502

Laboratoř mikroskopie rastrovací sondou

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



AFM/STM Nanoscope IIIa Multimode

Pro práci v kapalinách a plynech
Rozlišení $> 0,1$ nm

AFM/STM TopoMetrix TMX 2010

Pro práci v kapalinách a plynech
Rozlišení $\sim 0,1$ nm



pavel.janda@jh-inst.cas.cz