Экспериментальные методы диагностики наночастиц и наноматериалов

Зондовые методы

Базовые принципы. Проблемы. Особенности.

Васильев Сергей Юрьевич (wasq@elch.chem.msu.ru)

Презентация доступна в интернет: http://www.elch.chem.msu.ru/wasq/zond1.pdf

Наночастицы и наноматериалы

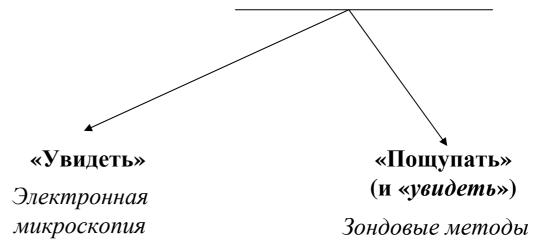
Интегральные свойства ансамблей наночастиц

> Рентгеновская дифракция

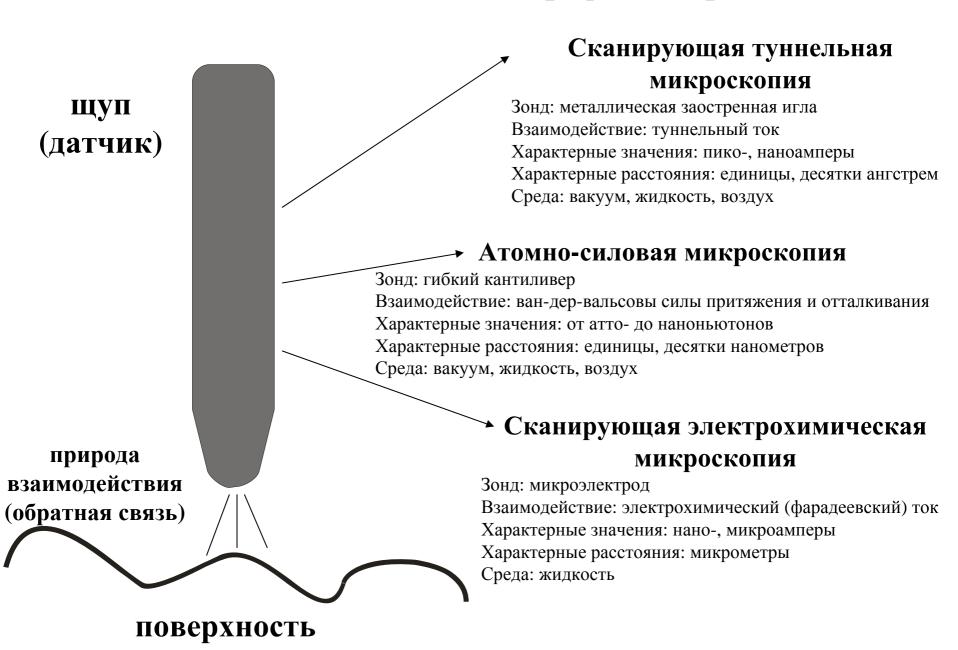
Спектроскопия

И многое, многое другое

Строение и свойства индивидуальной наночастицы



Зондовые методы — профилометрия



Сканирующая туннельная микроскопия



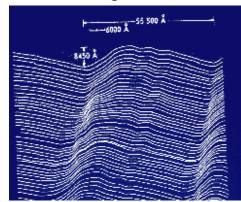


Герд Бинниг

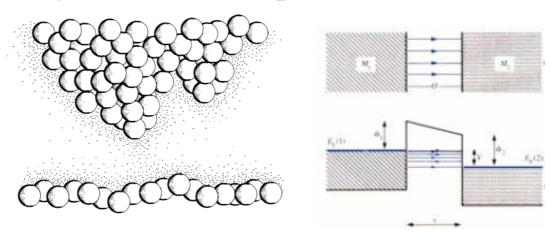
Генрих Рорер

Нобелевская премия по физике (1986)

Предшественник: Topografiner (noncontacting field-emission probe)



R.D. Young, Physics Today **24**, 42 (Nov. 1971). R. Young, J. Ward, and F. Scire, Rev. Sci. Instrum. **43**, 999 (1972).



гетероструктура металл/изолятор (оксид)/металл (МІМ)

J.G.Simmons, Generalized Formula for the Electric Tunnel Effect between Similar Electrodes Separated by a Thin Insulating Film, J.Appl.Phys. 34(1963) 1793-1803

$$eU << \phi: I = \frac{e^2}{\hbar^2} \cdot \frac{\sqrt{2m\phi}}{2\pi^2 H} \cdot U \cdot \exp\left(-\frac{4\sqrt{2m\phi}}{\hbar}H\right)$$

$$eU < \phi: \qquad I(U) = \frac{e}{2\pi^2 \hbar H^2} \left\{ \left(\phi - \frac{eU}{2} \right) \exp \left[-\frac{4\sqrt{2m}}{\hbar} \cdot \left(\phi - \frac{eU}{2} \right)^{1/2} H \right] - \left(\phi + \frac{eU}{2} \right) \exp \left[-\frac{4\sqrt{2m}}{\hbar} \left(\phi + \frac{eU}{2} \right)^{1/2} H \right] \right\}.$$

$$eU >> \phi$$
: $I(U) = \frac{2.2e^3 E_m^2}{8\pi^2 \hbar \phi} \exp\left(-\frac{8\sqrt{2m}}{2.96\hbar eF}\phi^{3/2}\right)$,

изменение расстояния на ~1Å – уменьшение тока в *е* раз

Сканирующая туннельная микроскопия

Картирование локальной плотности электронных состояний (LDOS)

$$I(U) \propto \int_{0}^{eU} \rho_{s}(E)\rho_{t}(E-eU)T(E,U) dE$$

$$T(E,U) = e^{-2\kappa H}$$

Плотность электронных состояний зонда и образца

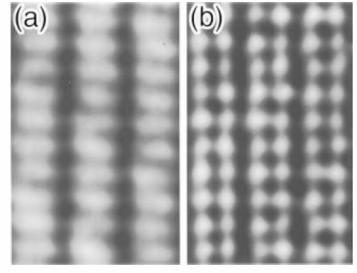
В зависимости от направления туннелирования картируется:

НОМО – наивысшая заполненная орбиталь

LUMO – наинизшая свободная орбиталь

Изображение зависит от полярности напряжения

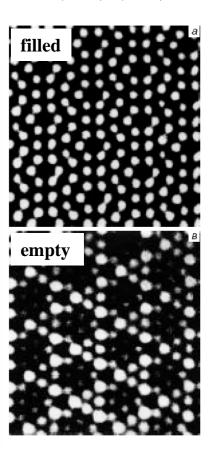
Si(001)-(2x1)



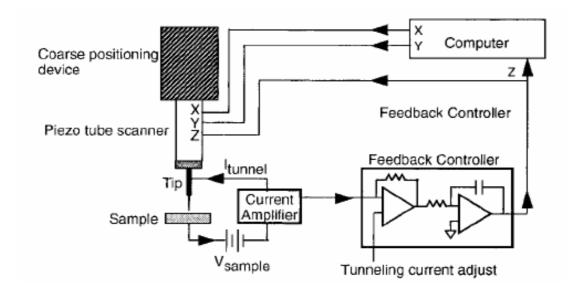




Si(111)-(7x7)

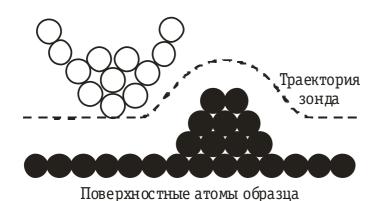


Сканирующая туннельная микроскопия

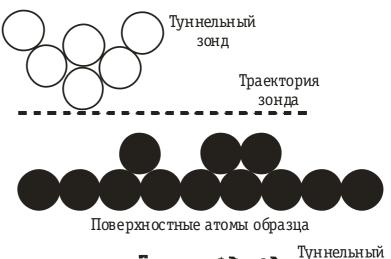


Туннельный

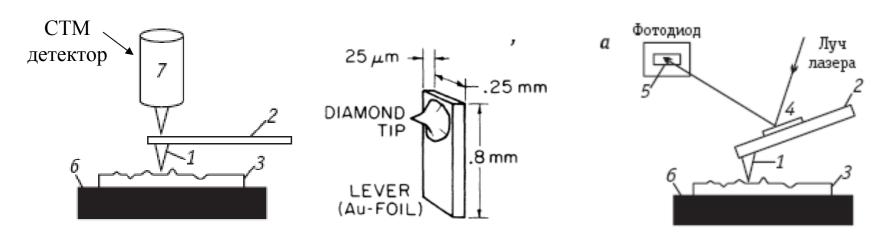
Режим постоянного тока



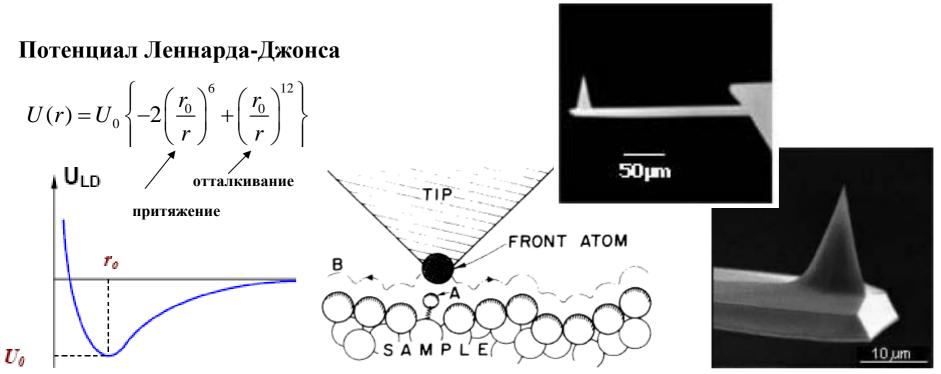
Режим постоянной высоты



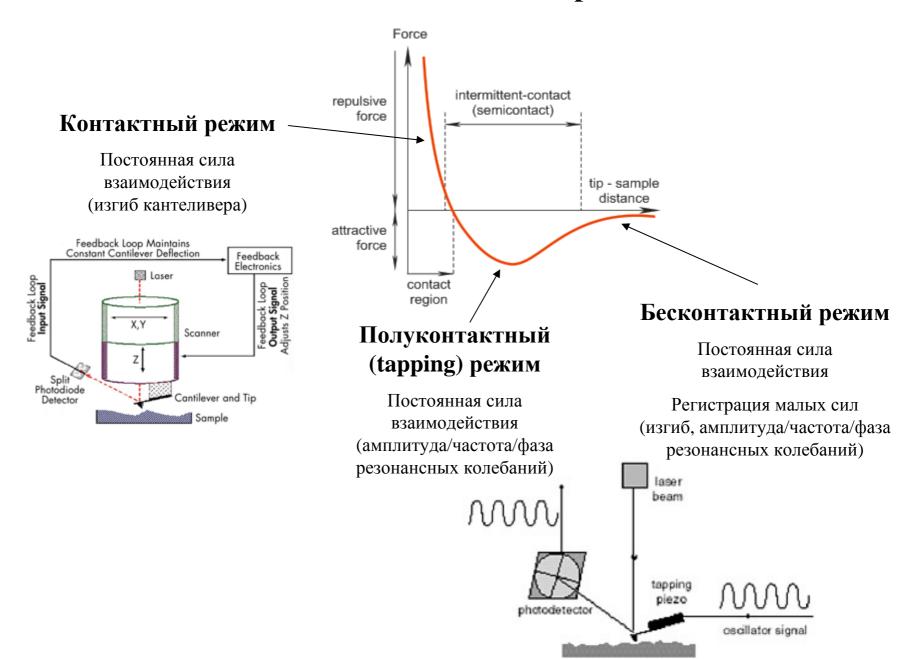
Атомно-силовая микроскопия



G.Binnig, C.F.Quate, Ch.Gerber, Atomic Force Microscope, Phys.Rev.Lett. 56 (1986) 930-933

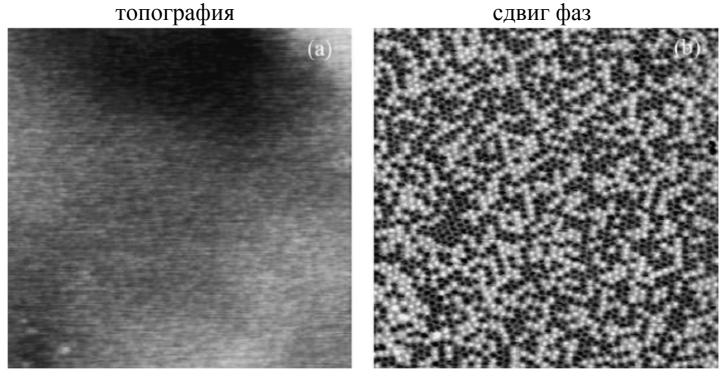


Атомно-силовая микроскопия

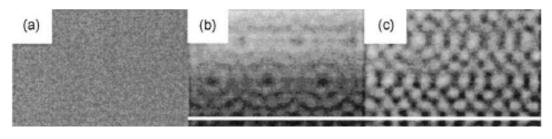


Атомно-силовая микроскопия

Блок-сополимер: кристаллические и аморфные участки топография сд



Si(111)-(7x7)



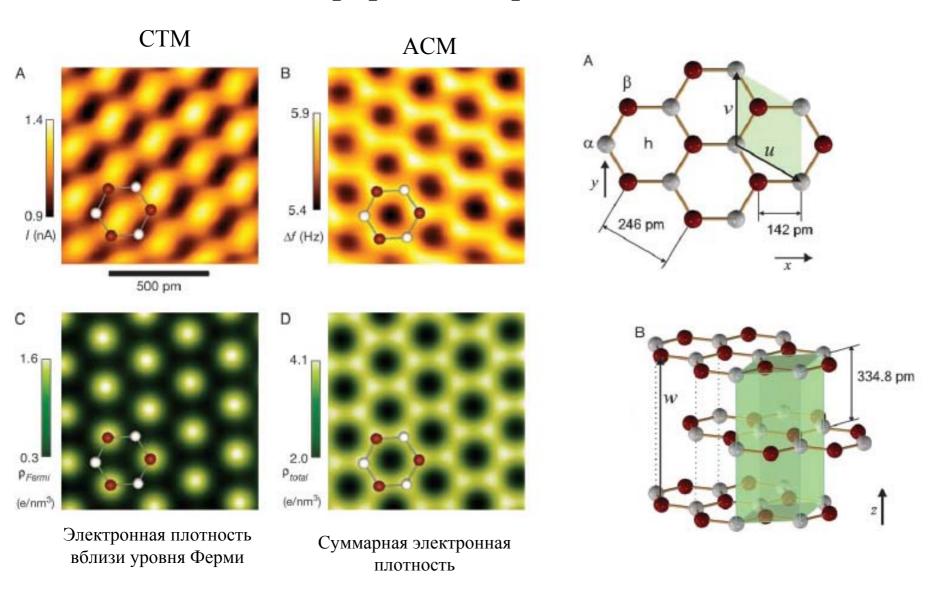
топография

частота

рассеяние энергии

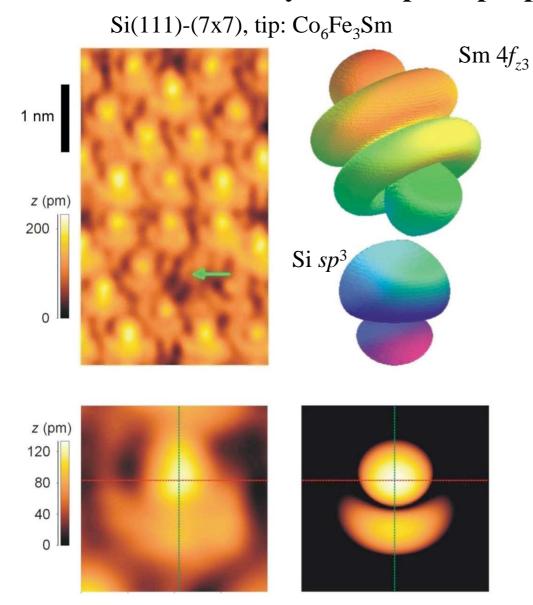
R.Garcia, R.Perez, Dynamishe atomic force microscopy methods, Surf.Sci.Rep. 47(2002)197-301

Природа контрастов: HOPG

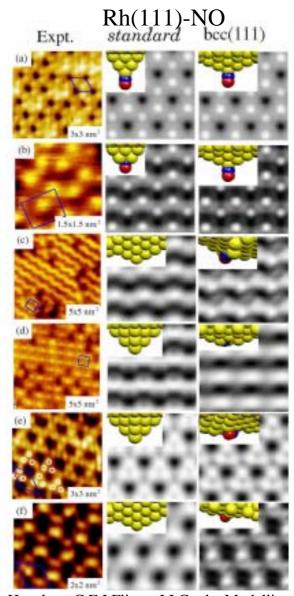


S.Hembacher, F.J.Giessibl, J.Mannhart, C.F.Quate, Revealing the hidden atom in graphite by low-temperature atomic force microscopy, PNAS 100(2003)12539-12542

Субатомарное разрешение

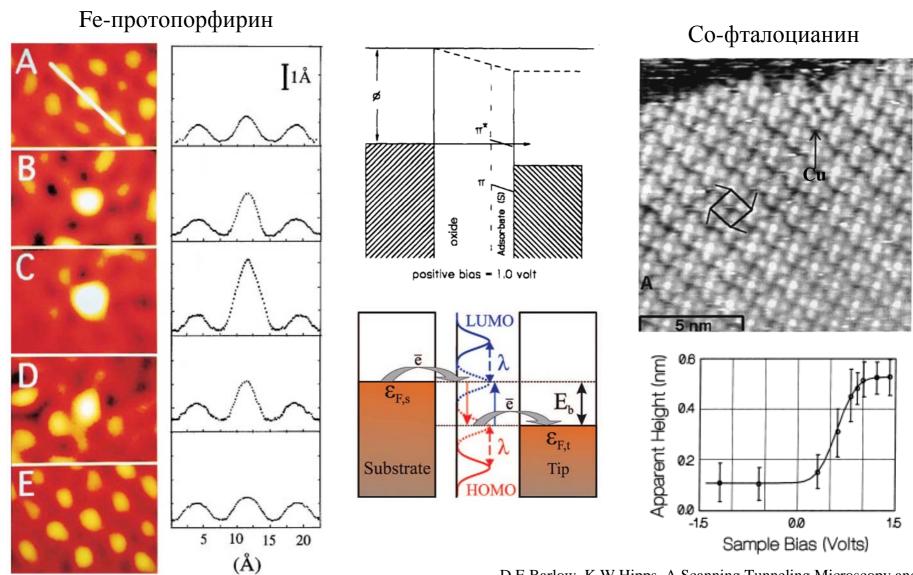


M.Herz, F.J.Giessibl, J.Mannhart, Probing the shape of atoms in real space, Phys.Rev.B 68(2003)045301-1-045301-7



J.H.A.Hagelaar, C.F.J.Flipse, J.I.Cerda, Modelling realistic tip structure: Scanning tunneling microscopy of NO adsorbtion on Rh(111), Phys.Rev.B 78(2008)161405

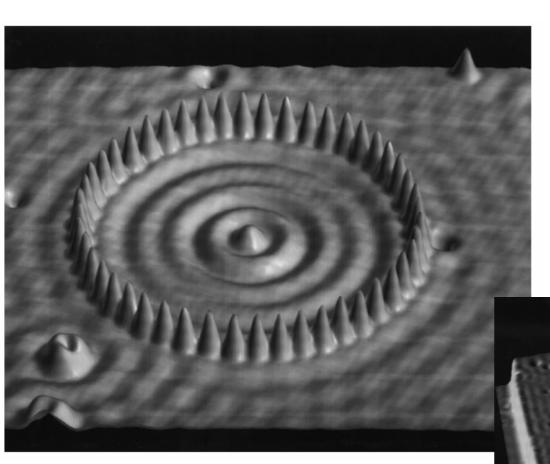
Молекула в зазоре



N.J.Tao, Probing Potential-Tuned Resonant Tunneling through Redox Molecules with Scanning Tunneling Microscopy, Phys.Rev.Lett. 76(1996)4066-4069

D.E.Barlow, K.W.Hipps, A Scanning Tunneling Microscopy and Spectroscopy Study of Vanadil Phthalocyanine on Au(111): the effect of Oxygen Binding and Orbital Mediated Tunneling on the Apparent Corrugation, J.Phys.Chem.B, 104(2000)5993-6000

Стоячие электронные волны в металле

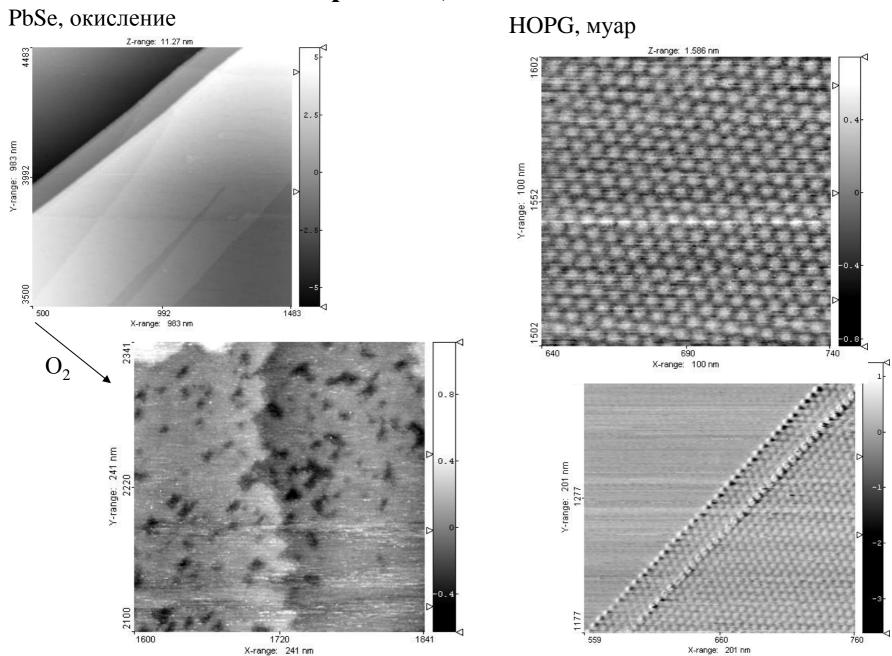


Стоячие электронные волны вблизи моноатомных ступеней Cu(111)

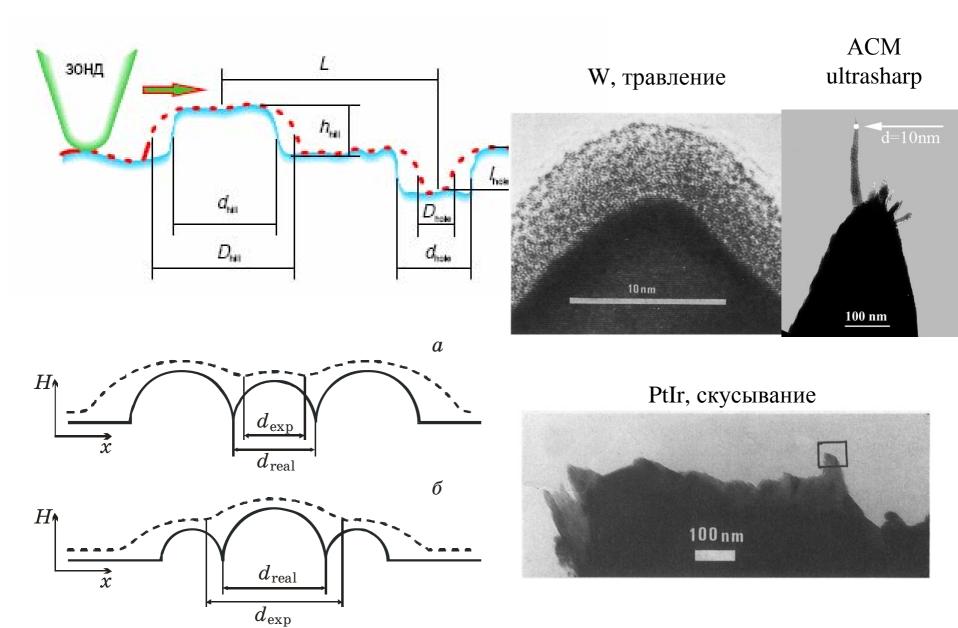
Квантовый корал: 48 атомов Fe на Cu(111)

M.F.Crommie, Observing electronic scattering in atomic-scale structures on metals, J.Electron.Spectr. 109(2000)1-17

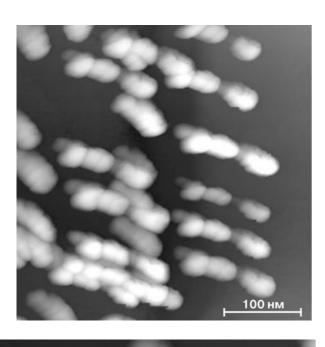
Рельеф не все, что кажется

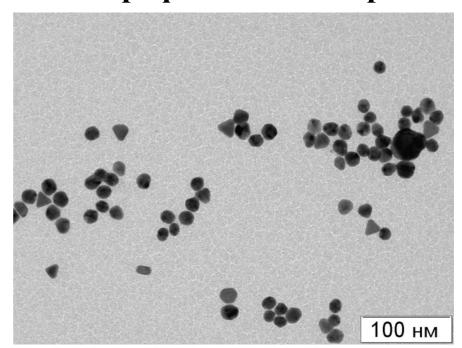


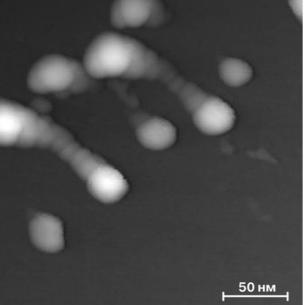
Геометрические искажения топографических изображений

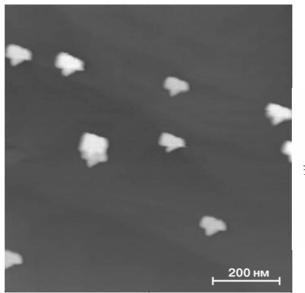


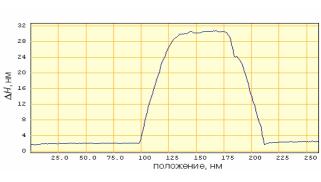
Геометрические искажения топографических изображений



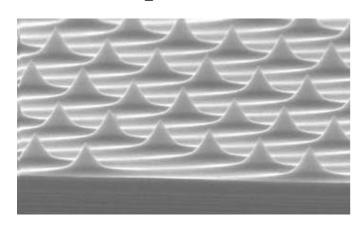




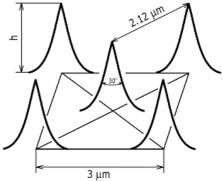


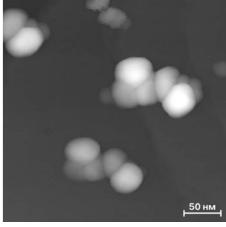


Геометрические искажения топографических изображений



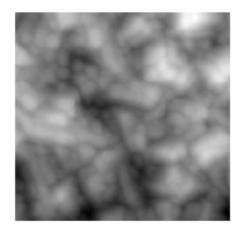
Специализированные образцы для измерения формы зонда

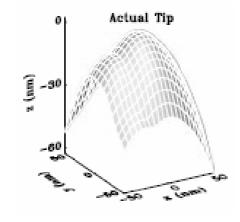


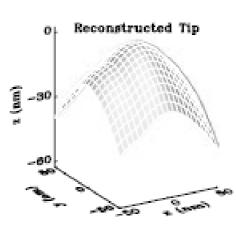


«Слепая» реконструкция формы зонда и оценки искажений

J.S.Villarrubia, Algoritms for Scanned Probe Microscope Image Simulation, Surface Reconstruction, and Tip Estimation, J.Res.Natl. Stand. Technol. 102(1997)425-454

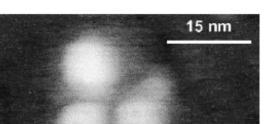




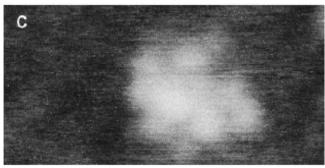


Взаимодействие с поверхностью

АСМ: антитело

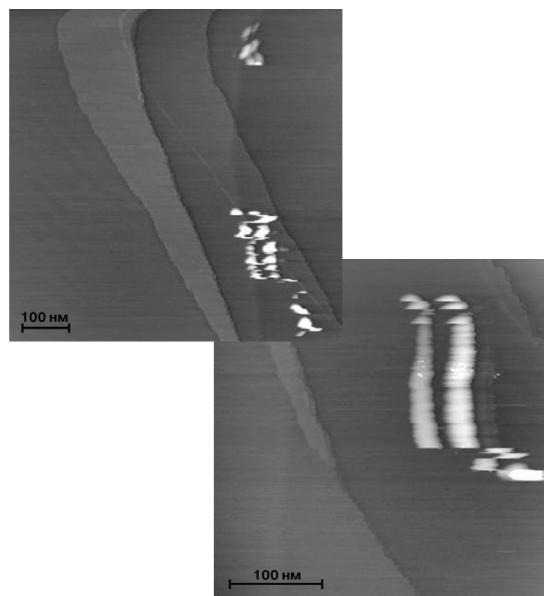






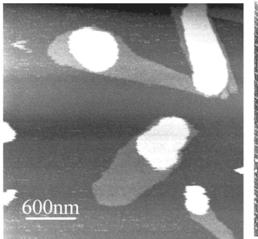
R.Garcia, R.Perez, Dynamishe atomic force microscopy methods, Surf.Sci.Rep. 47(2002)197-301

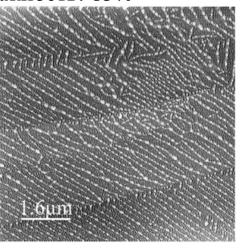
СТМ: кластеры Ад

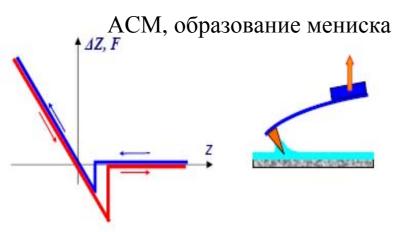


Измерения ex situ (на воздухе)

HOPG, островки воды Относительная влажность: 85%

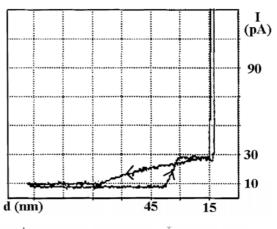


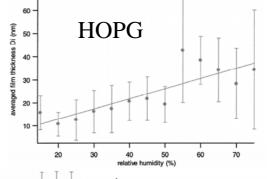


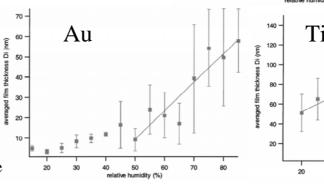


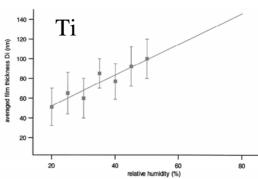
J.Freund, J.Halbritter, J.K.H.Horber, How Dry Are Dried Samples? Water Adsorbtion Measured by STM, Microscopy Research and Technique 44(1999)327-338 A.Gil, J.Colchero, M.Luna, J.Gomez-Herrero, A.M.Baro, Adsorbtion of Water on Solid Surfaces Studied by Scanning Force Microscopy, Langmuir 16(2000)5086-5092

СТМ, образование мениска









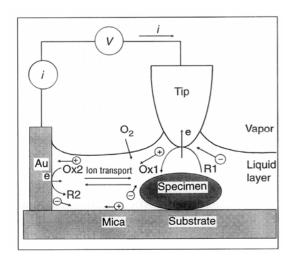
Измерения ex situ (на воздухе)

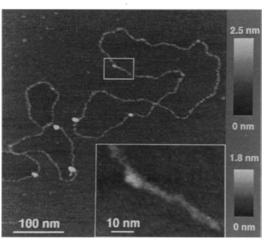
Каталаза Изменение относительной влажности H Water film Protein monolayer

- Gold with SAM

N.Patel, M.C.Davies, M.Lomas, C.J.Roberts, S.J.B.Tendler, P.M.Williams, STM of Insulators with the Probe in Contact with an Aqueous Layer, J.Phys.Chem.B 101(1997)5138-5142

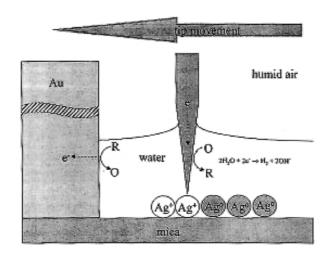
Измерения ex situ (на воздухе)

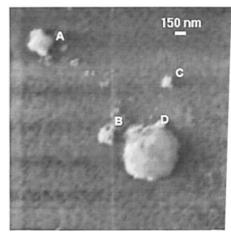




СТМ-визуализация молекул ДНК на непроводящей подложке (слюда)

Электроосаждение кластеров серебра на слюду



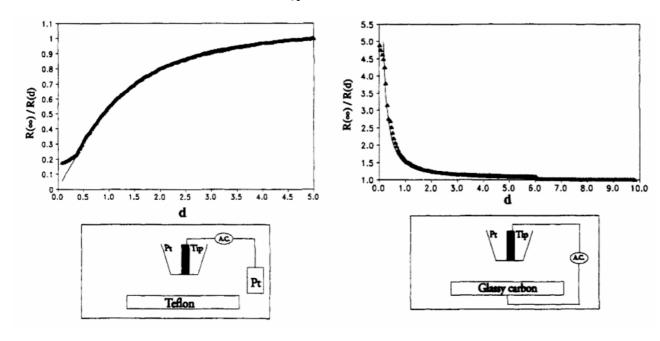


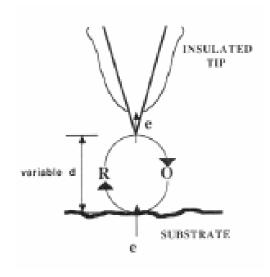
R.Guckenberger, M.Heim, G.Cevc, H.F.Knapp, W.Wiegrabe, A.Hillebrand, Scanning Tunneling Microscopy of Insulators and Biological Specimens Based on Lateral Conductivity of Ultrathin Water Films, Science 266(1994)1538-1540 F.Forouzan, A.J.Bard, Evidence for Faradeic Processes in Scanning Probe Microscopy on Mica in Humid Air, J.Phys.Chem.B 101(1997)10876-10879

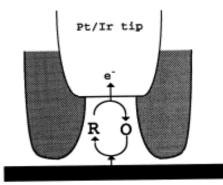
Сканирующая электрохимическая микроскопия (SECM)

A.J.Bard, F.R.F.Fan, J.Kwak, O.Lev, Scanning Electrochemical Microscopy. Introduction and Principles, Anal.Chem. 61(1989)132-138

Микроэлектрод радиуса r: $i_{\infty} = 4nFDcr$





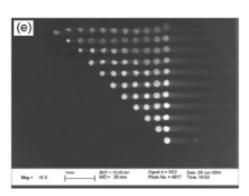


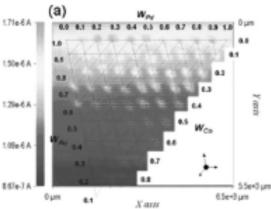
Картирование локальной реакционной способности (электрокатализ, коррозия, биологические объекты)

Изучение кинетики электрохимических реакций Локализованные электрохимические процессы Электрохимия единичной молекулы

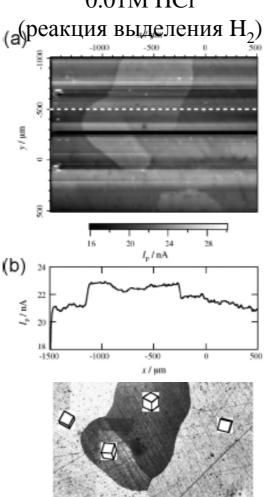
Сканирующая электрохимическая микроскопия (SECM)

Рd-Co-Au каталитическая активность (реакция восстановления O_2)



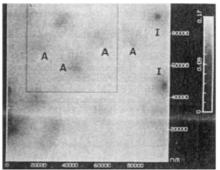


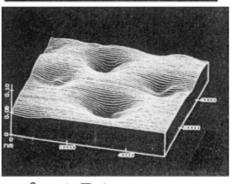
Fe (3%Si) коррозия в 0.01M HCl

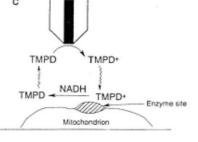


S.E.Pust, W.Maier, G.Wittstock, Investigation of Localized Catalytic and Electrocatalytic processes and Corrosion Reactions with Scanning Electrochemical Microscopy (SECM), Z.Phys.Chem.222(2008)1463-1517

Митохондрия

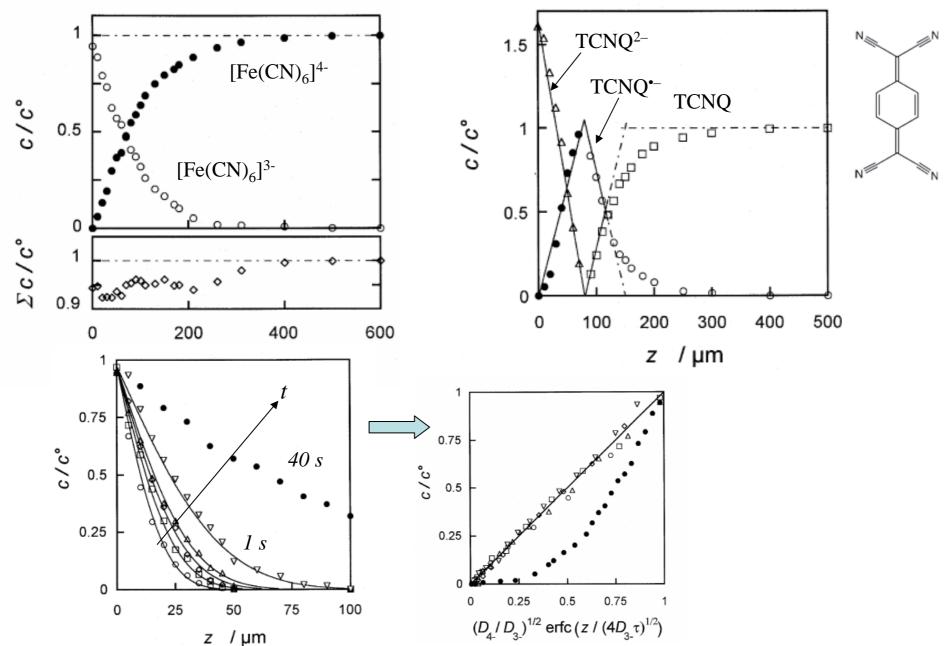






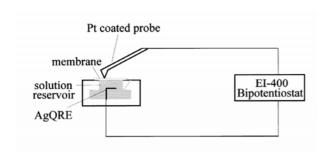
M.V.Mirkin, B.R.Horrocks, Electroanalytical measurements using the scanning electrochemical microscope, Analytica Chimica Acta 406(2000)119-146

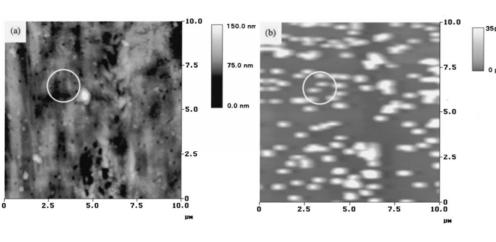
«Картирование» диффузионного слоя (SECM)



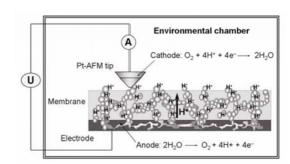
C. Amatore et al. / Electrochemistry Communications 2 (2000) 353–358

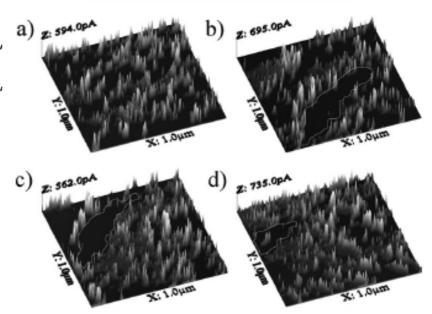
Гибридные подходы





C.E.Jones, J.V.Macpherson, Z.H.Barber, R.E.Somekh, P.R.Unwin, Simultaneous topographical and amperometric imaging of surfaces in air: towards a combined scanning forcescanning electrochemical microscope (SF-SECM), Electrochemistry Communications 1(1999)55-60

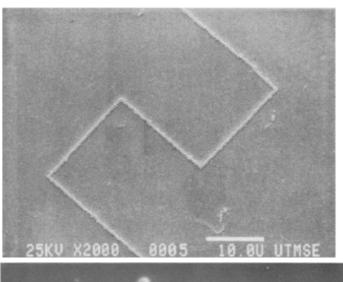


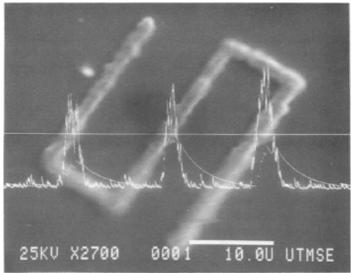


E.Aleksandrova, R.Hiesgen, K.A.Friedrich, E.Roduner, Electrochemical atomic force microscopy study of proton conductivity in a Nafion membrane, Phys.Chem.Chem.Phys. 9(2007)2735-2743

Локальные электрохимические воздействия

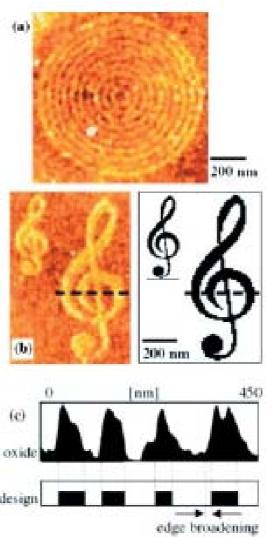
SECM: Ag/Cu осажденный на Nafion





O.E.Husser, D.H.Craston, A.J.Bard, Scanning Electrochemical Microscopy. High-Resolution Deposition and Etching of Metals, J.Electrochem.Soc. 136(1989)3222-3229

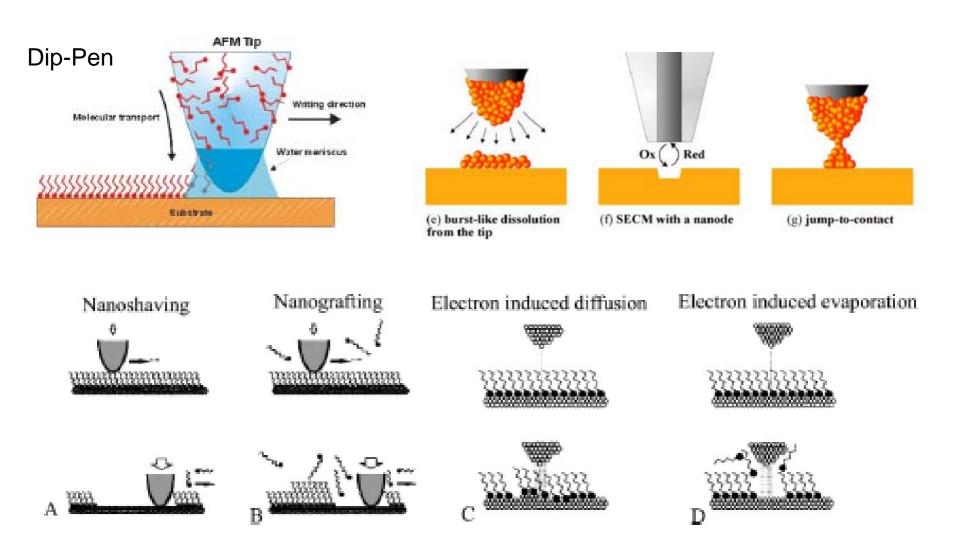
ACM: локальное окисление Ti, Si





J.Loos, The Art of SPM: Scanning Probe Microscopy in Material Science, Adv.Mater. 17(2005)1821-1833

Нанолитография



D.M.Kolb, F.C.Simeone, Electrochemical nanostructuring with an STM: A status report, Electrochim.Acta 50(2005)2989-2996 P.Samori, Scanning probe microscopies beyond imaging, J.Mater.Chem.14(2004)1353-1366 R.M.Nyffenegger, R.M.Penner, Nanometer-Scale Surface Modification Using the Scanning Probe Microscope: Progress since 1991, Chem.Rev. 97(1997)1195-1230