

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*

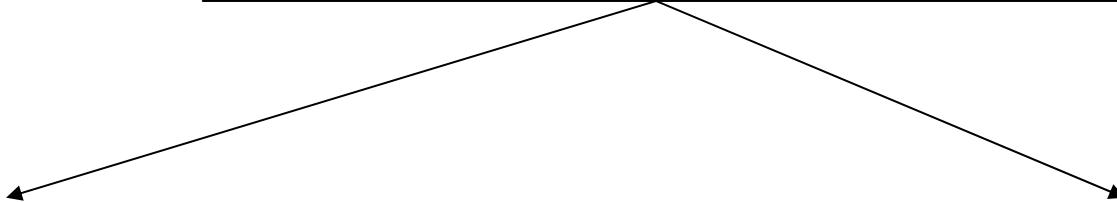
Спектроскопия

*И многое, многое
другое*

**Строение и свойства
индивидуальной
наночастицы**

**«Увидеть»
Электронная
микроскопия**

**«Пощупать»
(и «увидеть»)
Зондовые методы**



Зондовые методы — профилометрия



Сканирующая тунNELьная микроскопия

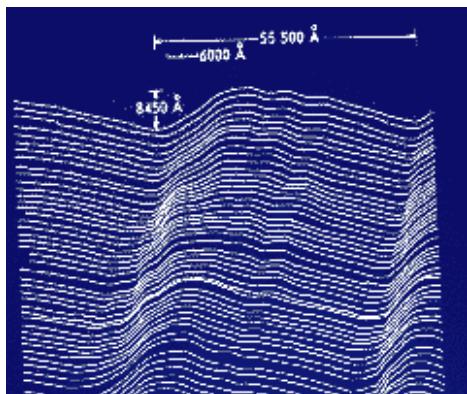


Герд
Бинниг

Генрих
Рорер

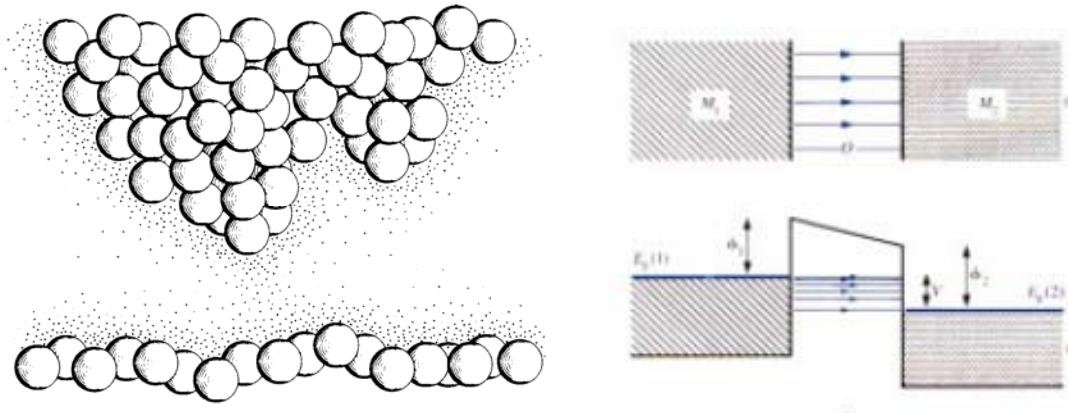
Нобелевская премия по физике (1986)

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 (МИМ)

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

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

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

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

изменение расстояния на $\sim 1\text{\AA}$ –
уменьшение тока в e 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

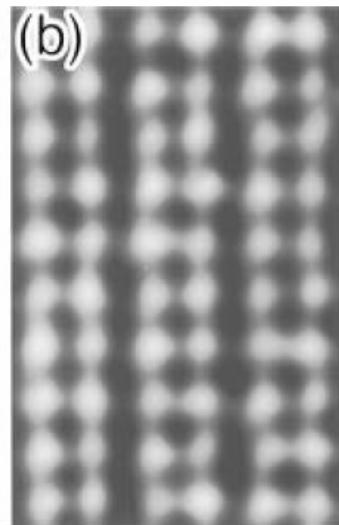
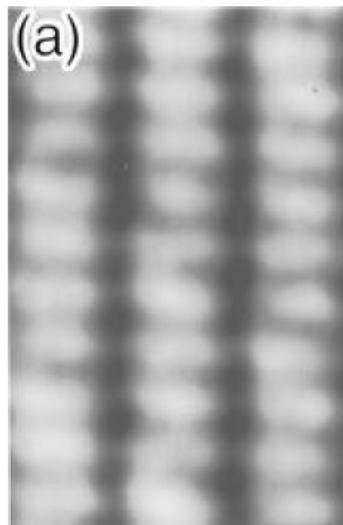
В зависимости от направления туннелирования картируется:

НОМО – наивысшая заполненная орбиталь

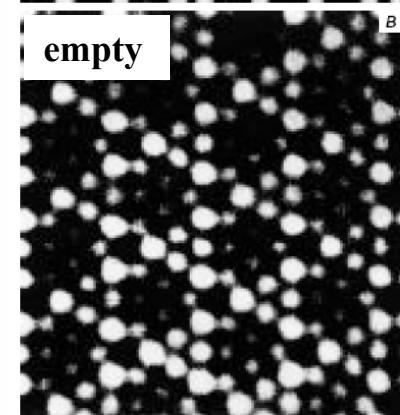
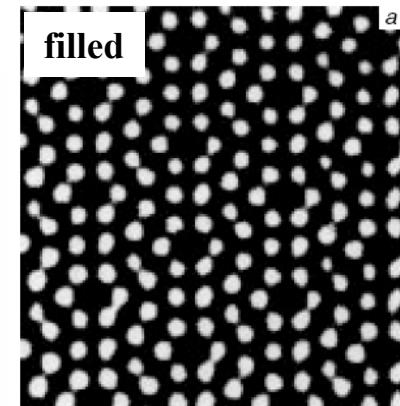
LUMO – наименшая свободная орбиталь

Изображение зависит от полярности напряжения

Si(001)-(2x1)



Si(111)-(7x7)

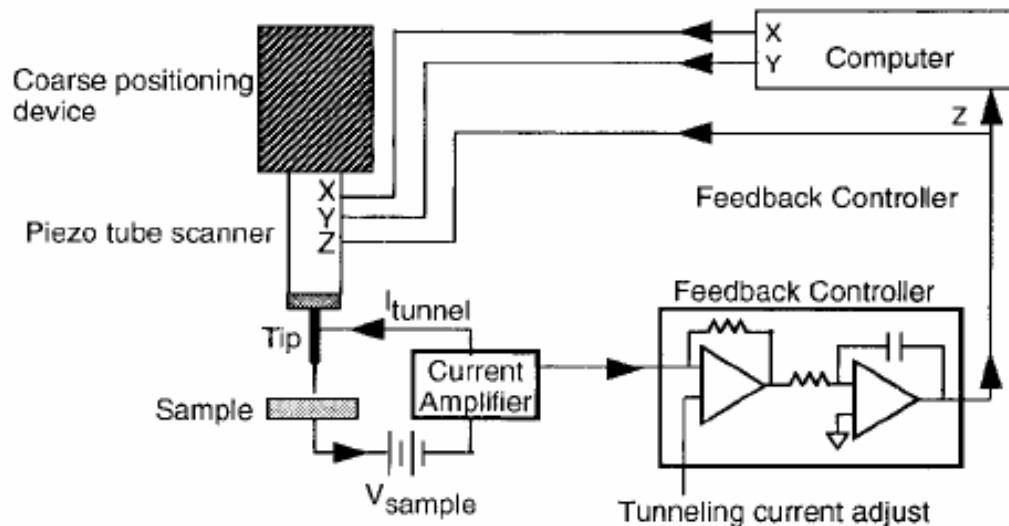


Filled states

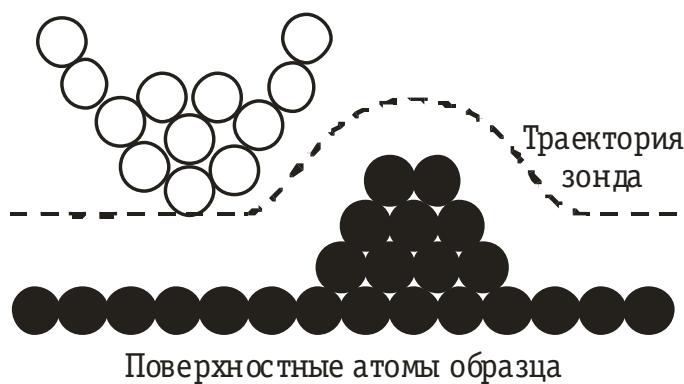


Empty states

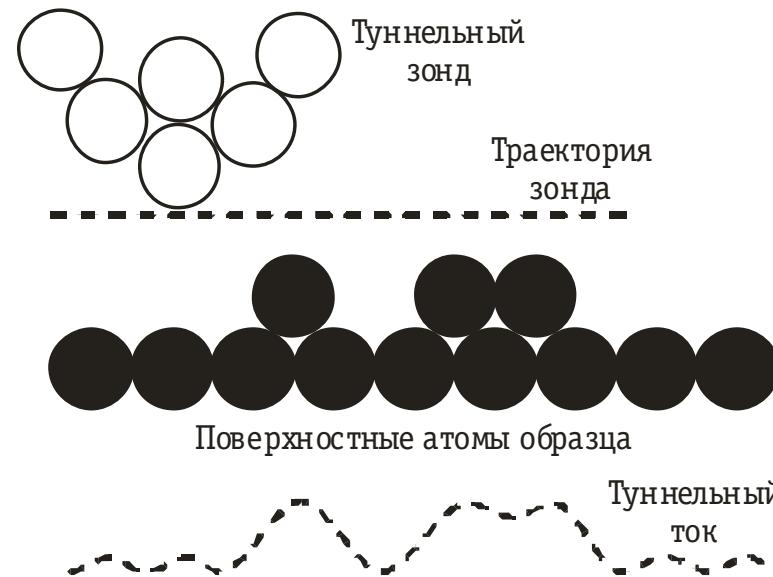
Сканирующая туннельная микроскопия



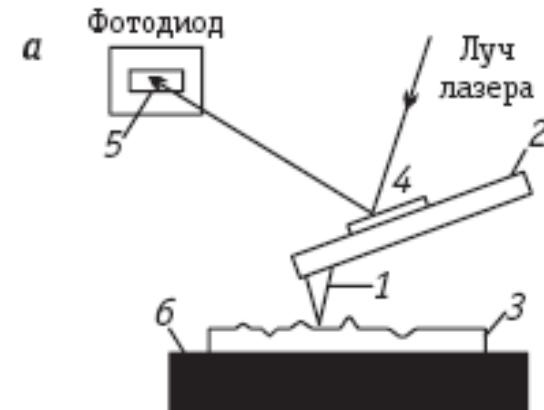
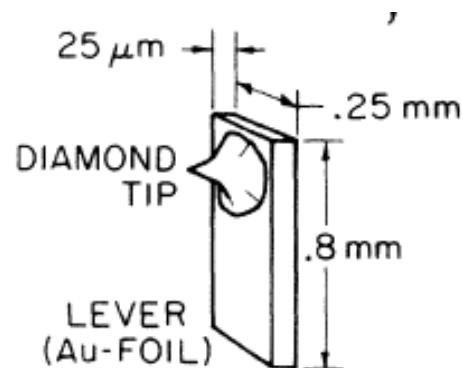
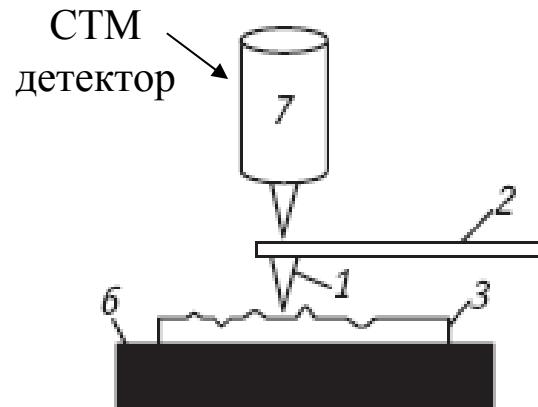
Режим постоянного тока



Режим постоянной высоты



Атомно-силовая микроскопия



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

Потенциал Леннарда-Джонса

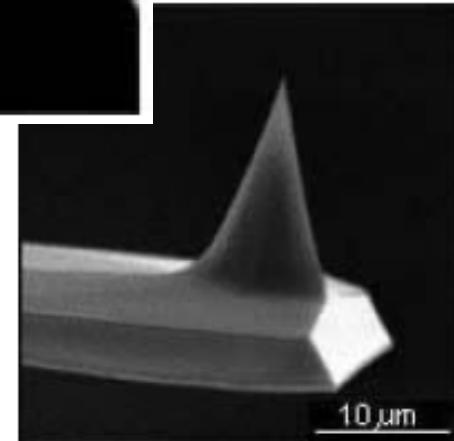
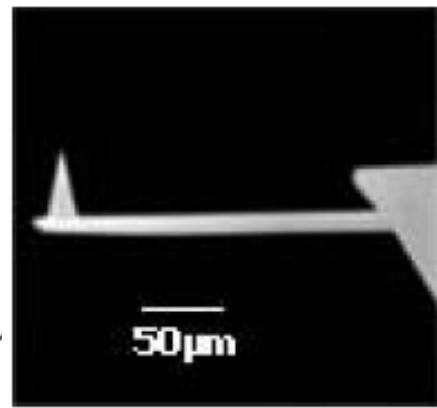
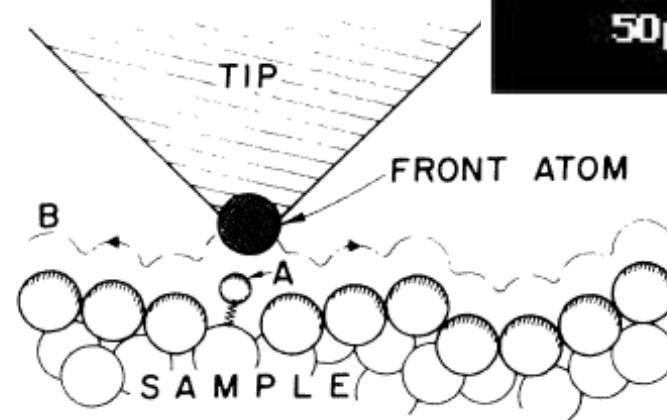
$$U(r) = U_0 \left\{ -2 \left(\frac{r_0}{r} \right)^6 + \left(\frac{r_0}{r} \right)^{12} \right\}$$

U_{LD} отталкивание

притяжение

r_0

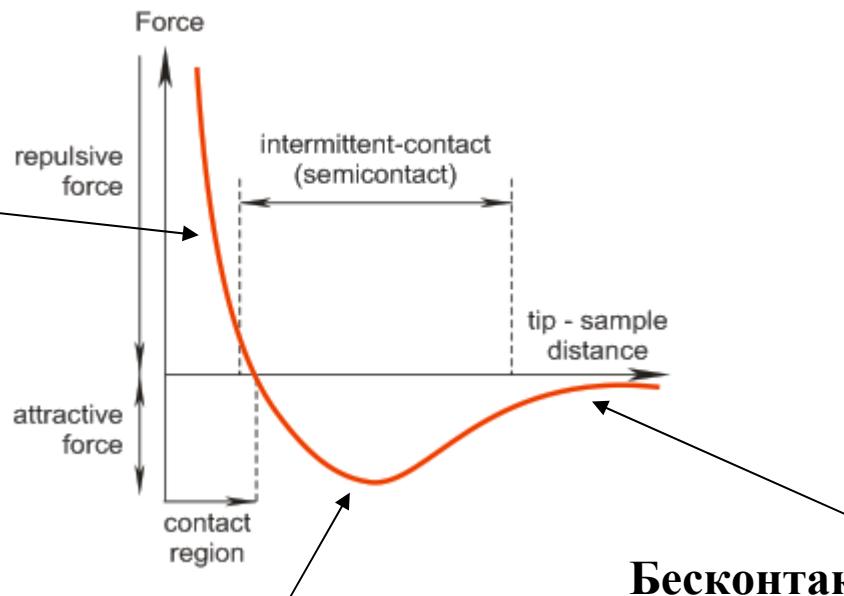
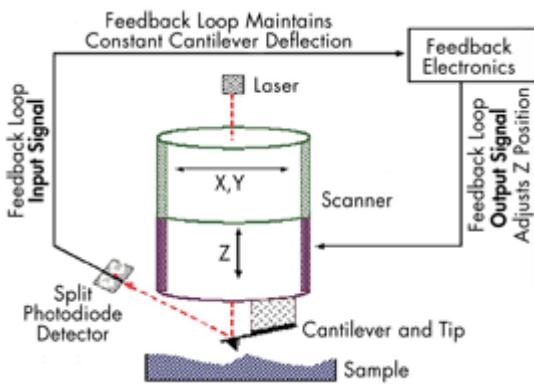
U_0



Атомно-силовая микроскопия

Контактный режим

Постоянная сила
взаимодействия
(изгиб кантеливера)



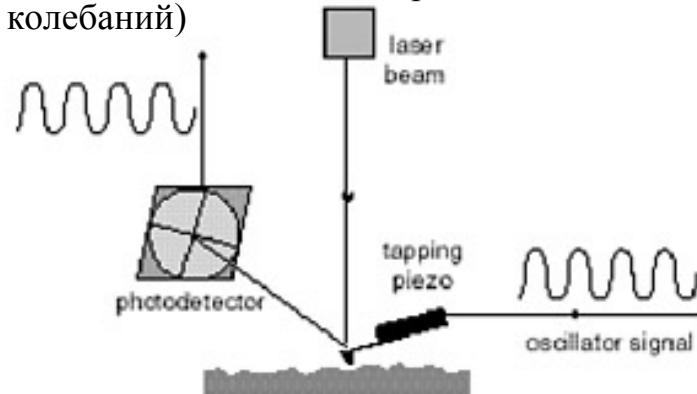
Полуконтактный (tapping) режим

Постоянная сила
взаимодействия
(амплитуда/частота/фаза
резонансных колебаний)

Бесконтактный режим

Постоянная сила
взаимодействия

Регистрация малых сил
(изгиб, амплитуда/частота/фаза
резонансных колебаний)

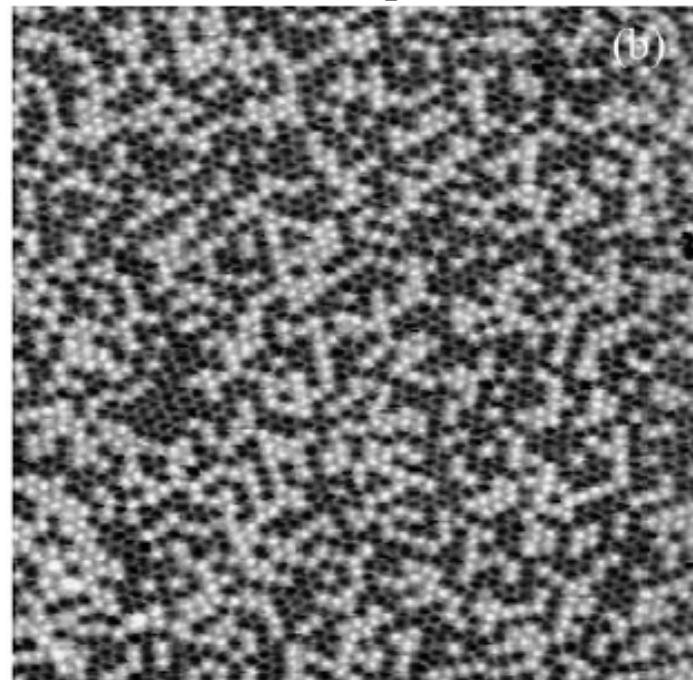
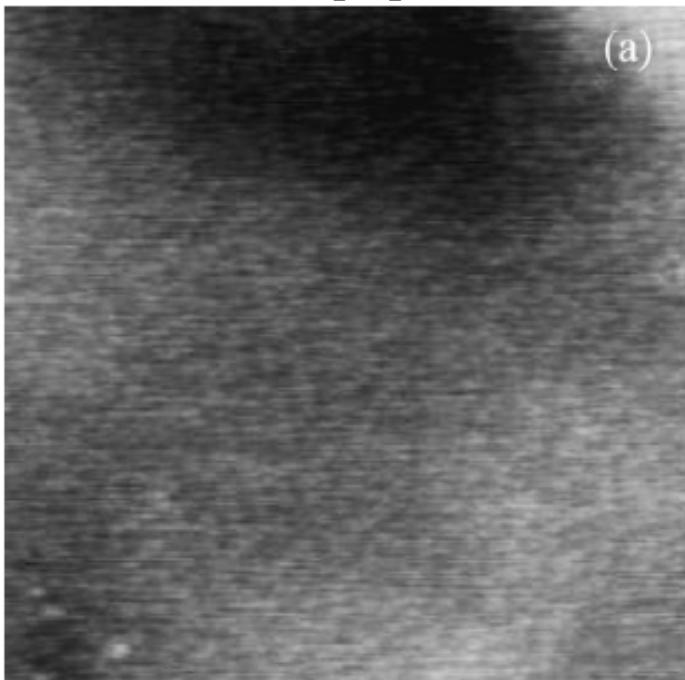


Атомно-силовая микроскопия

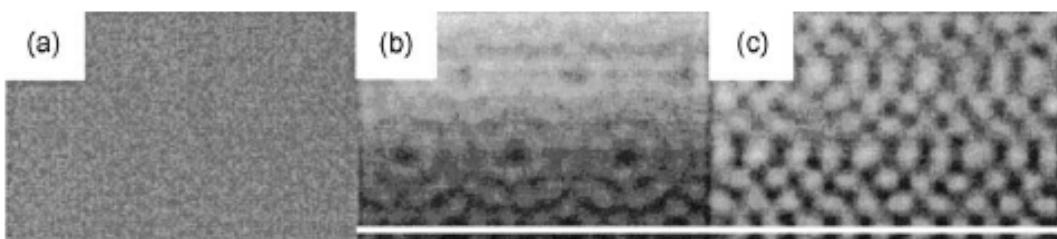
Блок-сополимер: кристаллические и аморфные участки

топография

сдвиг фаз



Si(111)-(7x7)



топография

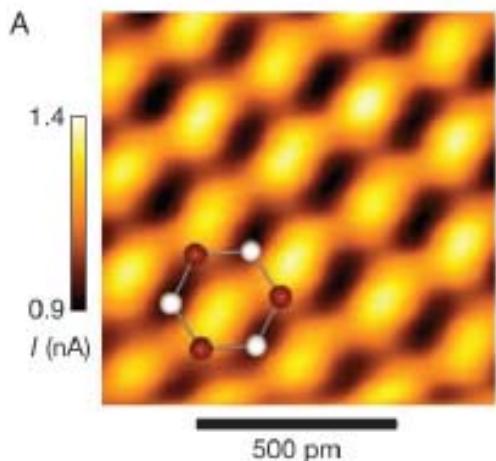
частота

рассеяние
энергии

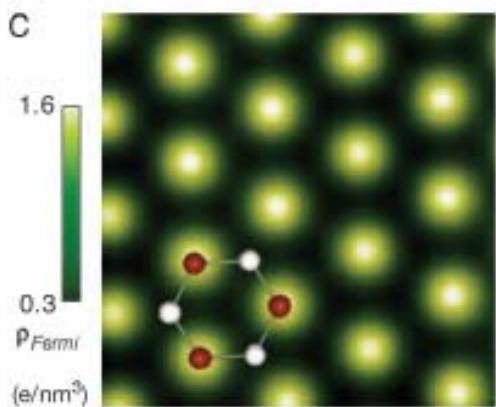
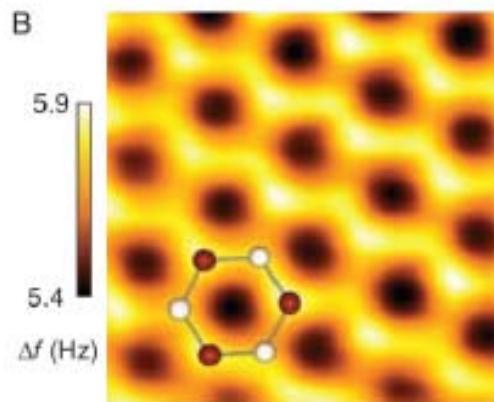
R.Garcia, R.Perez, Dynamische atomic force microscopy methods,
Surf.Sci.Rep. 47(2002)197-301

Природа контрастов: HOPG

CTM



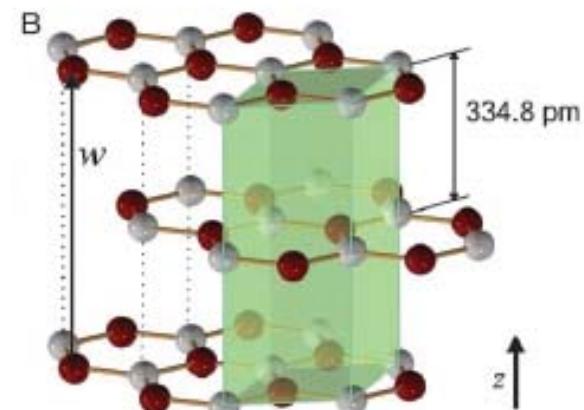
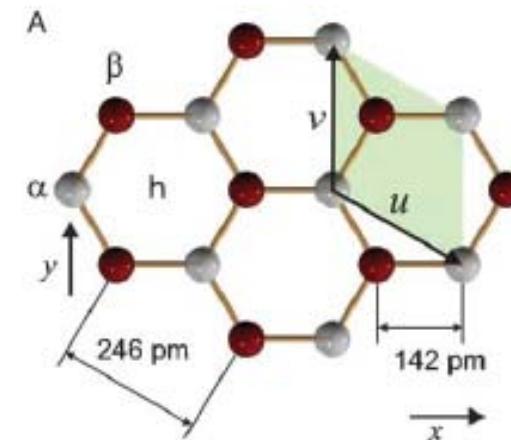
ACM



Электронная плотность
вблизи уровня Ферми

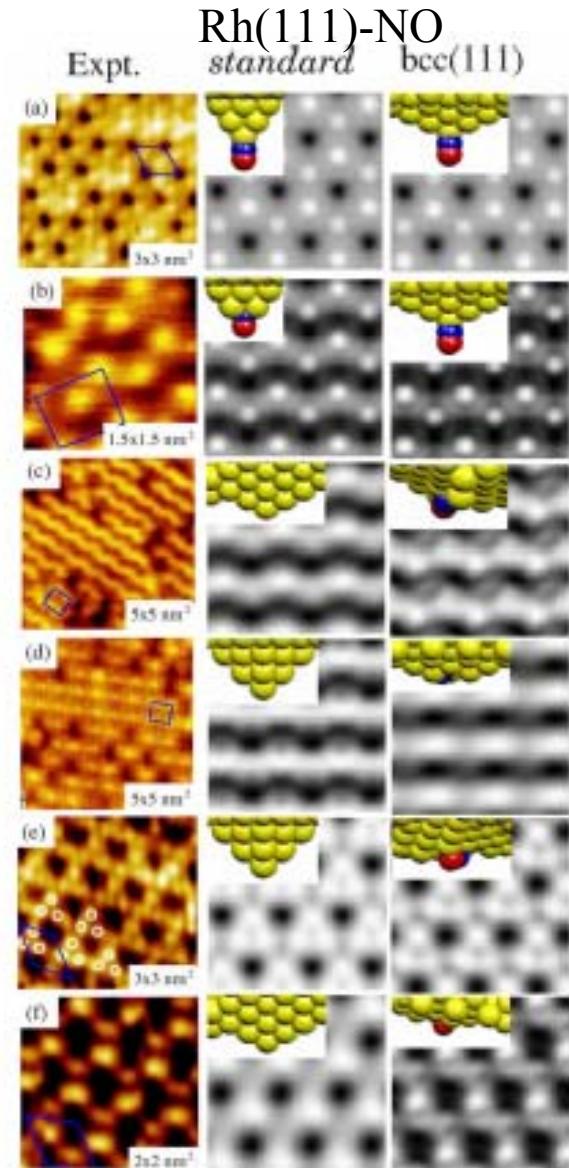
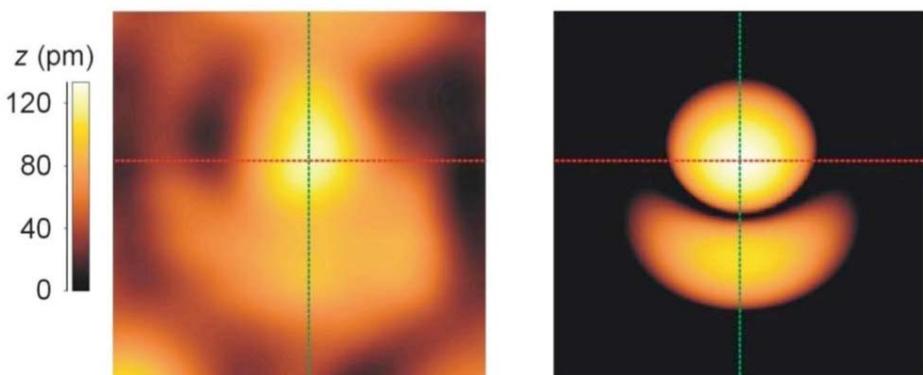
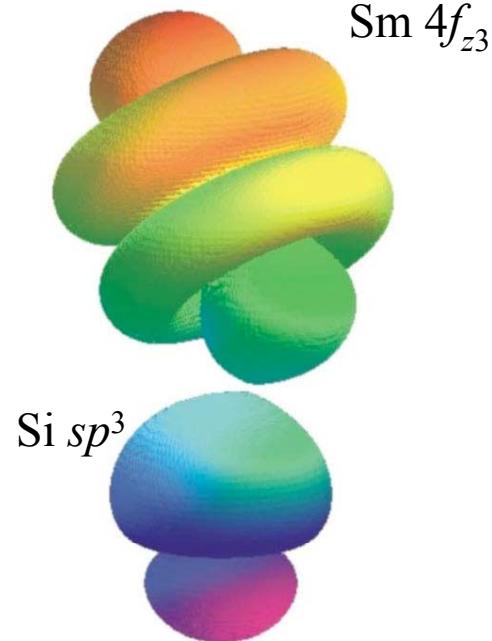
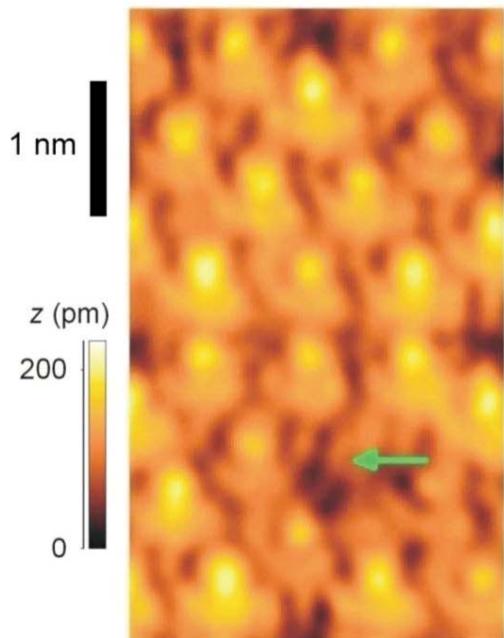
Суммарная электронная
плотность

ACM



Субатомарное разрешение

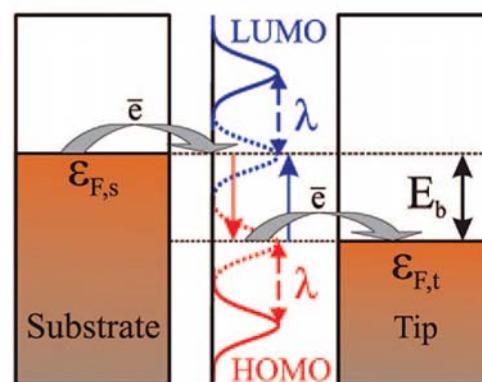
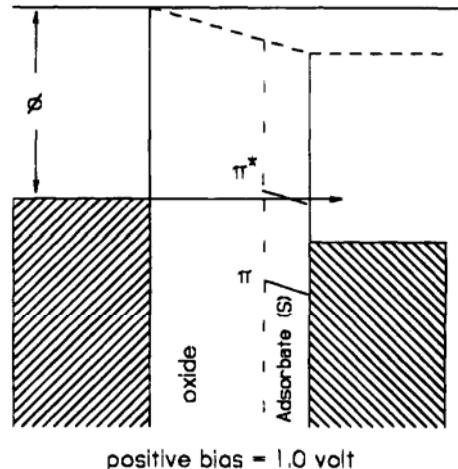
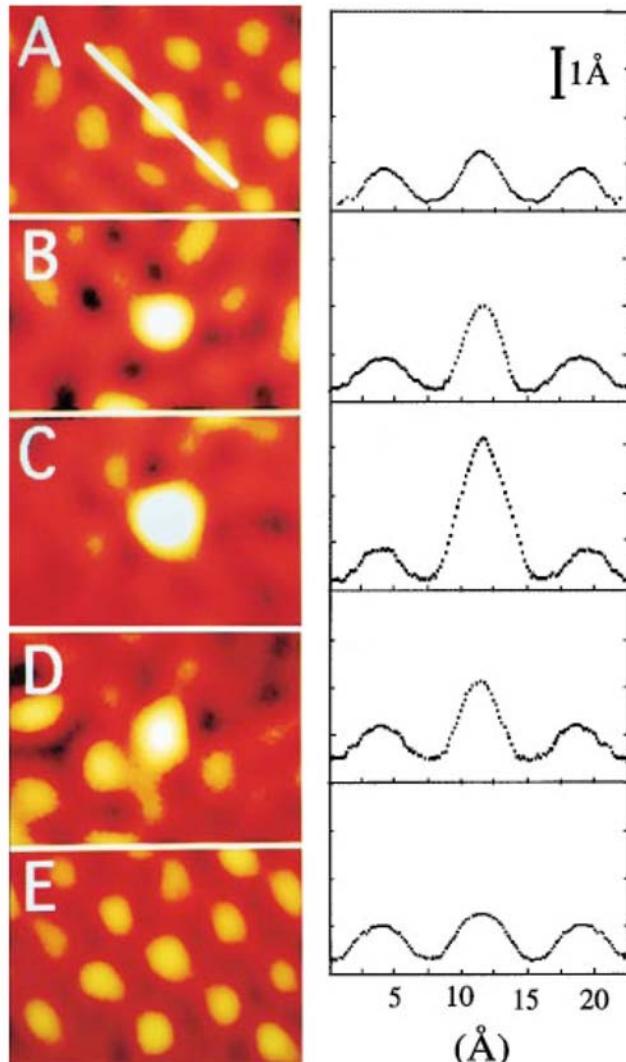
Si(111)-(7x7), tip: Co₆Fe₃Sm



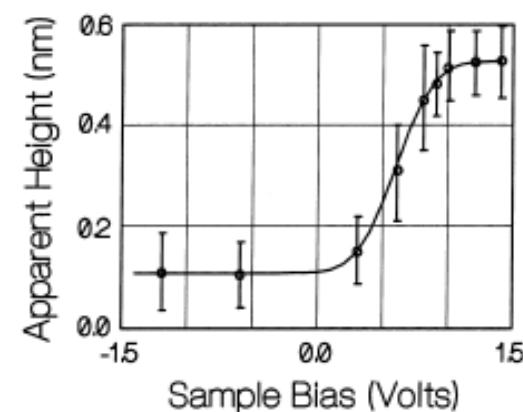
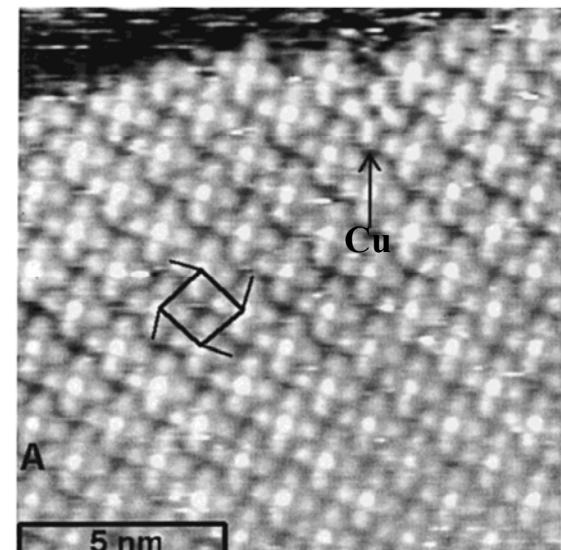
J.H.A.Hagelaar, C.F.J.Flipse, J.I.Cerda, Modelling realistic tip structure: Scanning tunneling microscopy of NO adsorption on Rh(111), Phys.Rev.B 78(2008)161405

Молекула в зазоре

Fe-протопорфирин



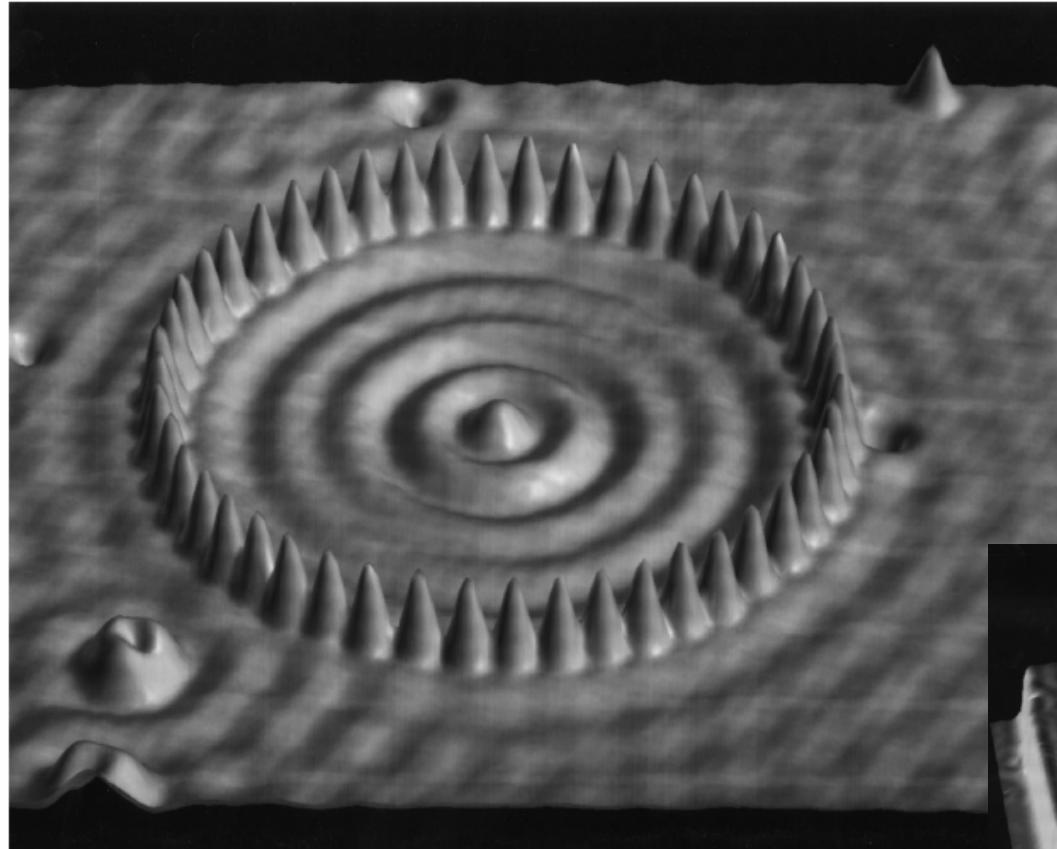
Со-фталоцианин



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

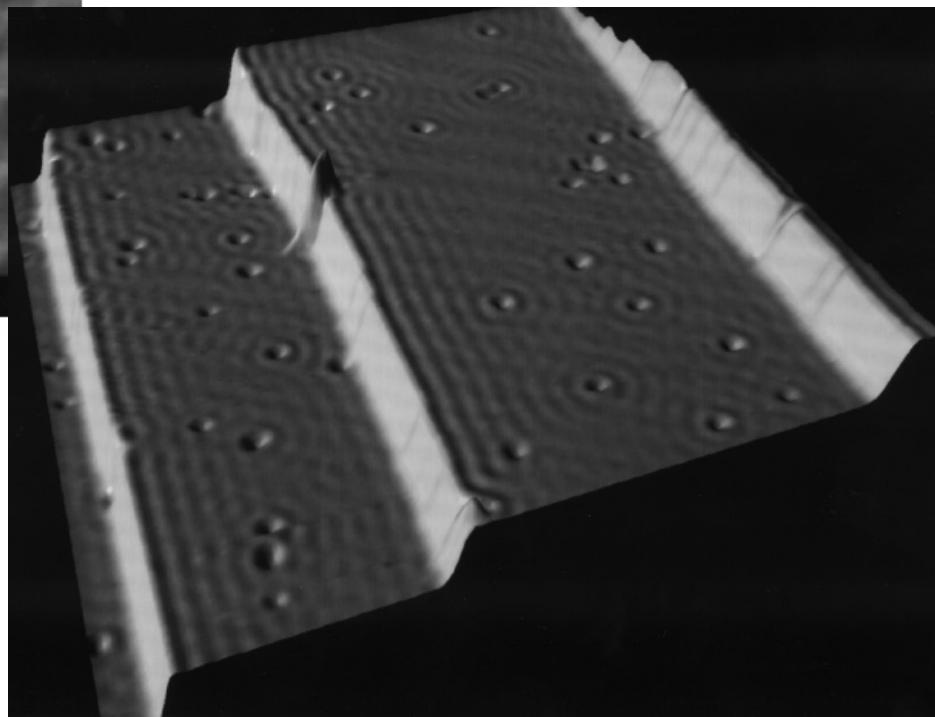
N.J.Tao, Probing Potential-Tuned Resonant Tunneling through Redox Molecules with Scanning Tunneling Microscopy, Phys.Rev.Lett. 76(1996)4066-4069

Стоячие электронные волны в металле



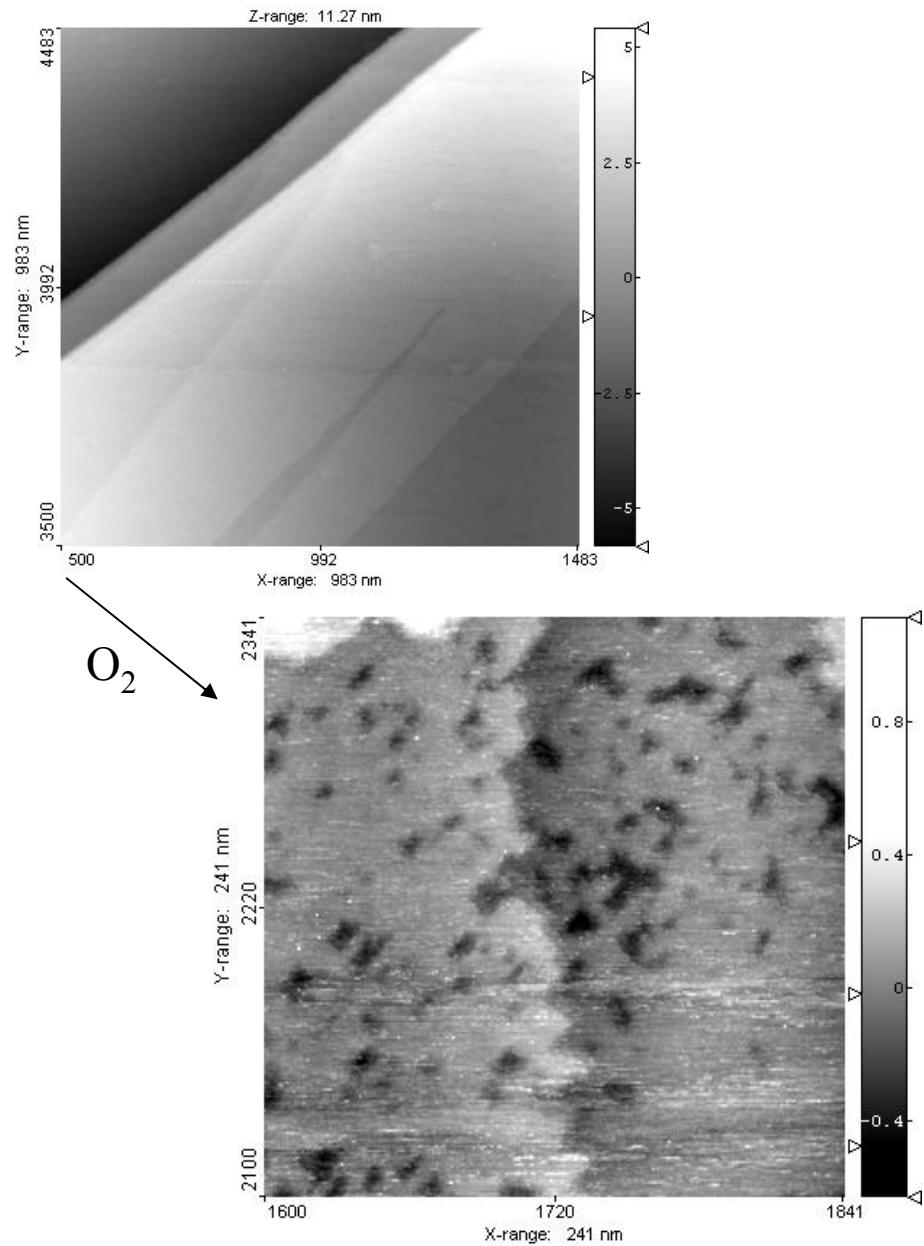
Квантовый коррал: 48 атомов Fe на Cu(111)

Стоячие электронные волны вблизи
моноатомных ступеней Cu(111)

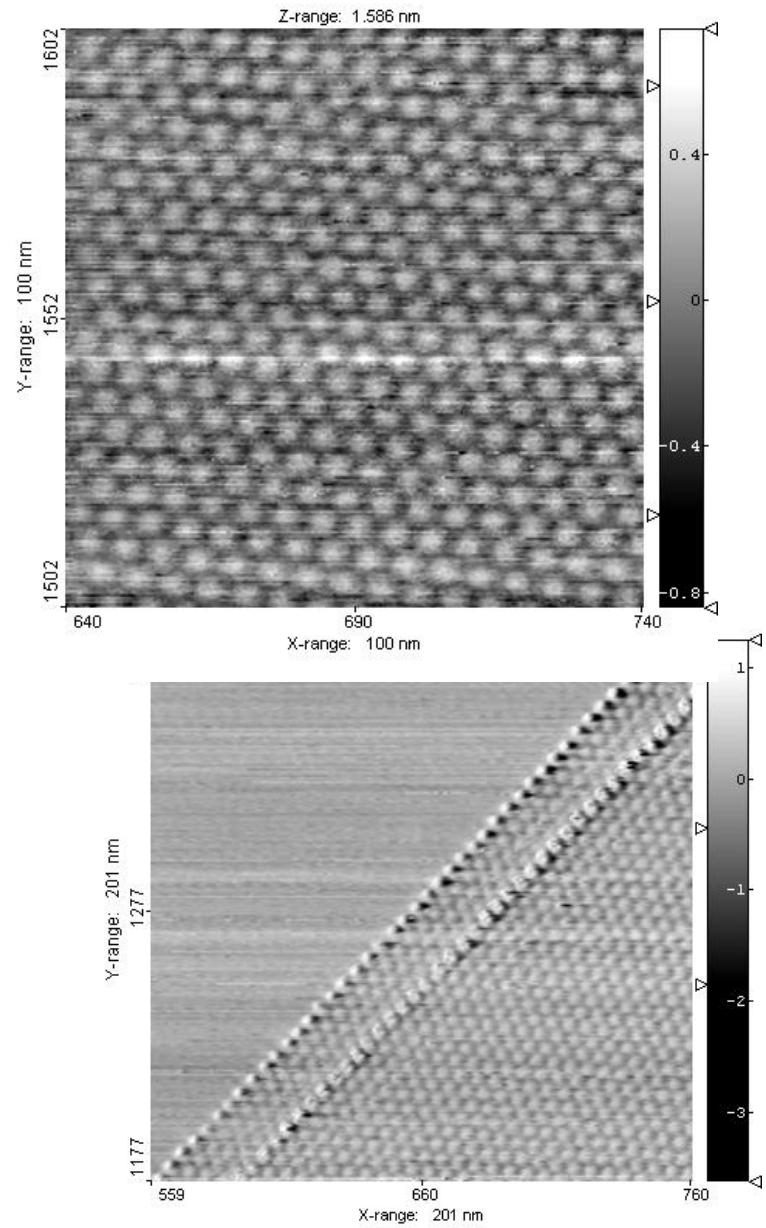


Рельеф не все, что кажется

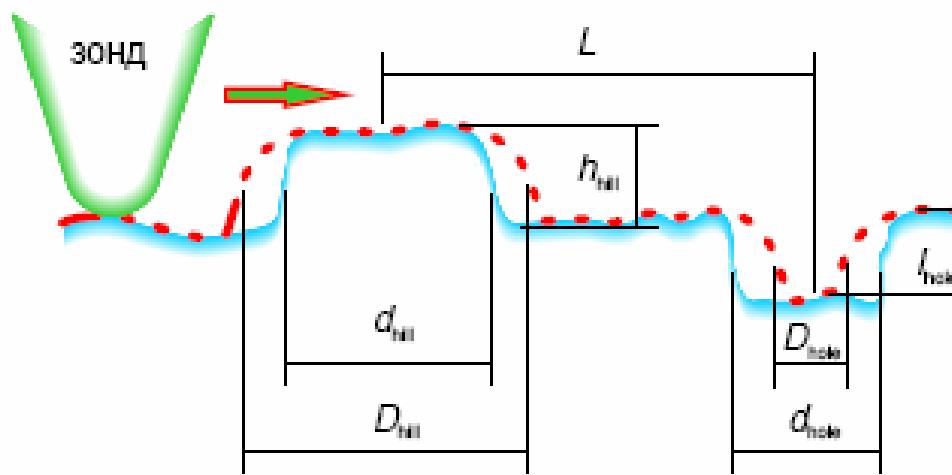
PbSe, окисление



HOPG, муар

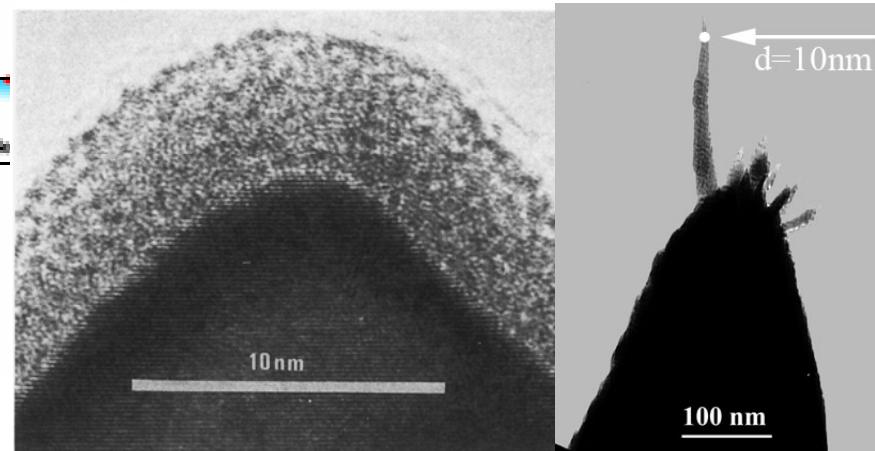


Геометрические искажения топографических изображений

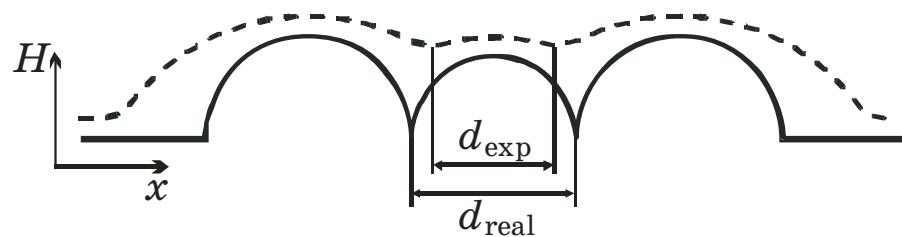


W, травление

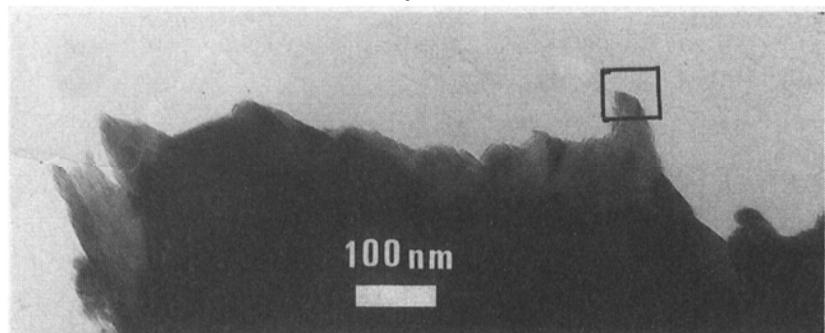
ACM
ultrasharp



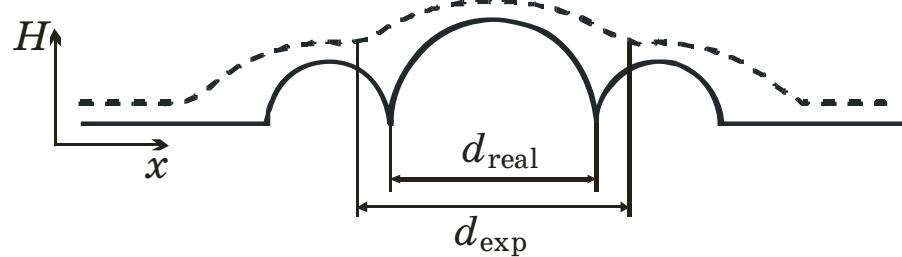
a



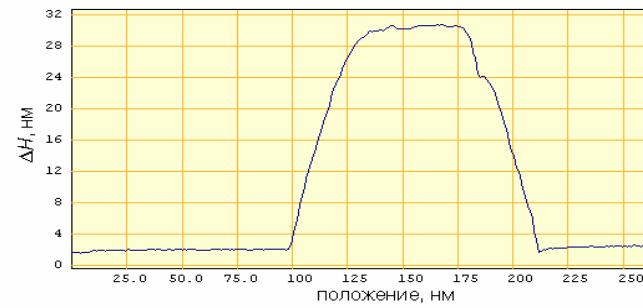
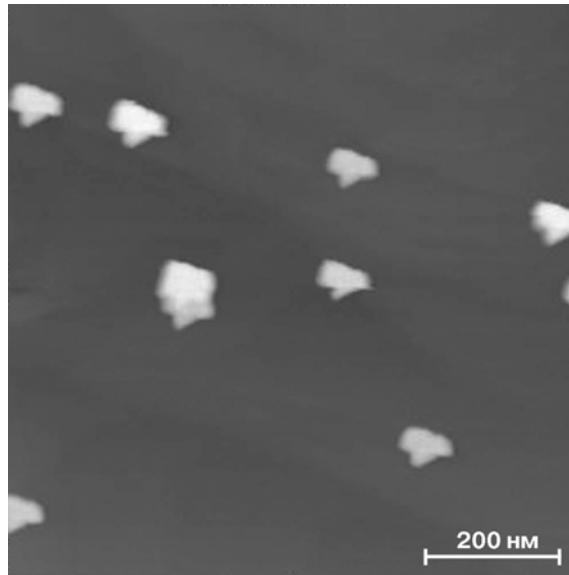
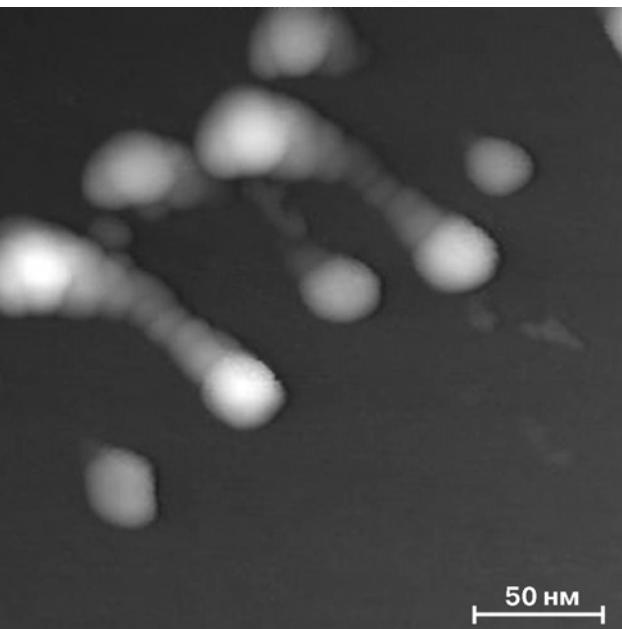
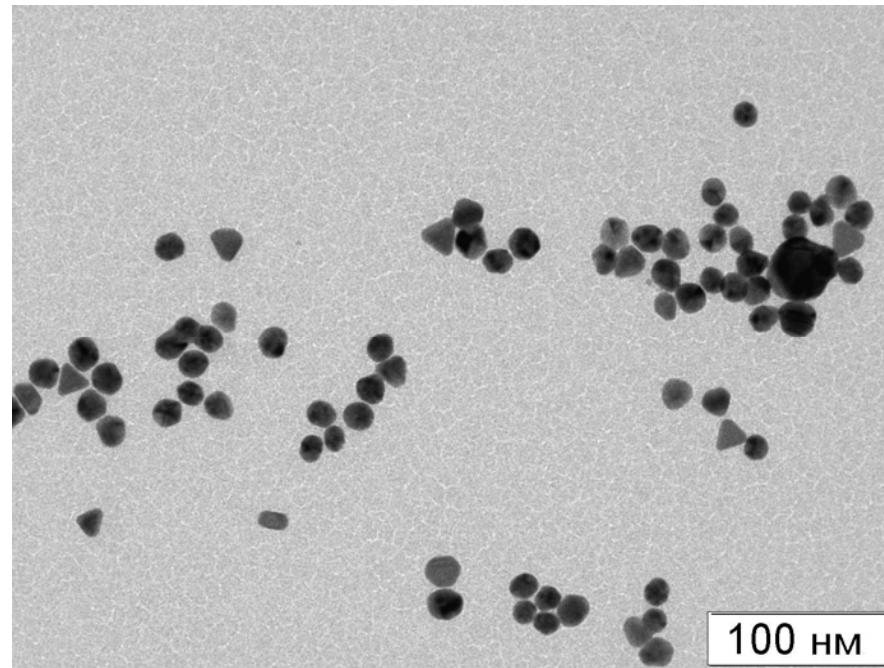
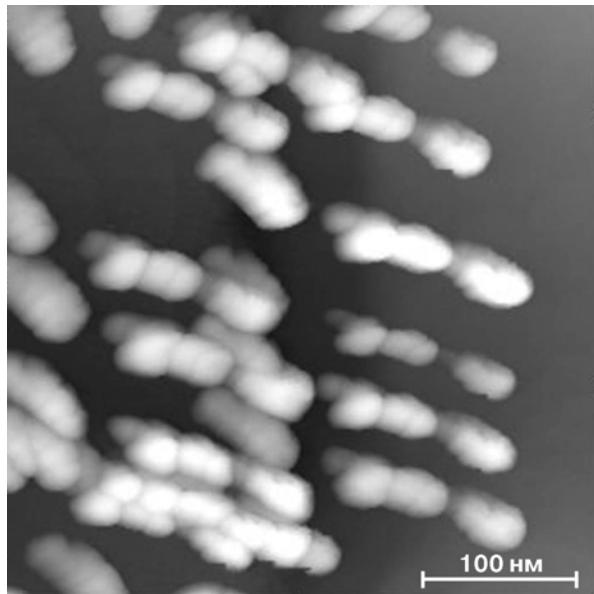
PtIr, скусывание



б

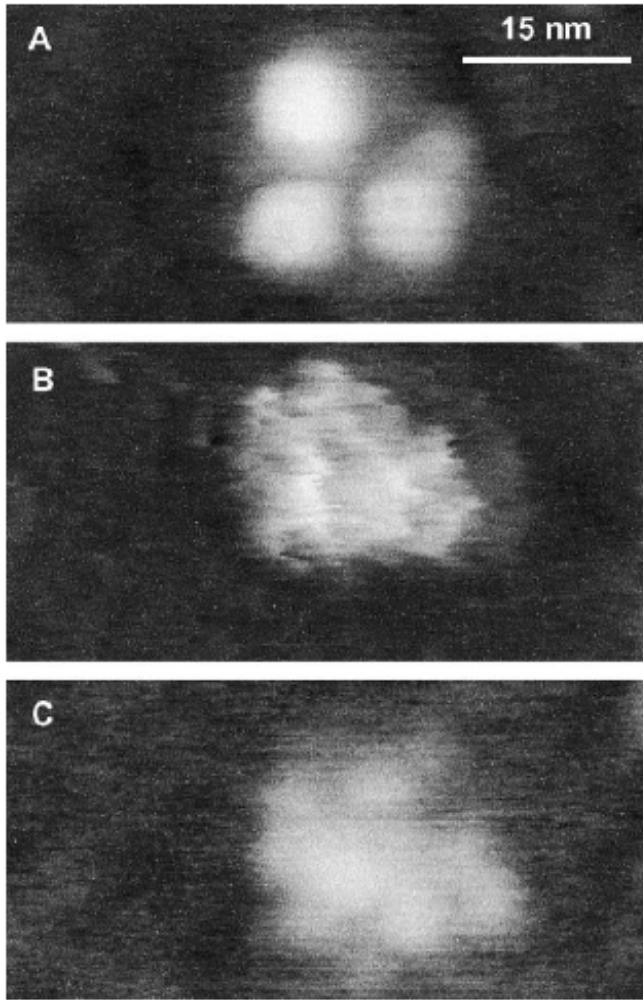


Геометрические искажения топографических изображений

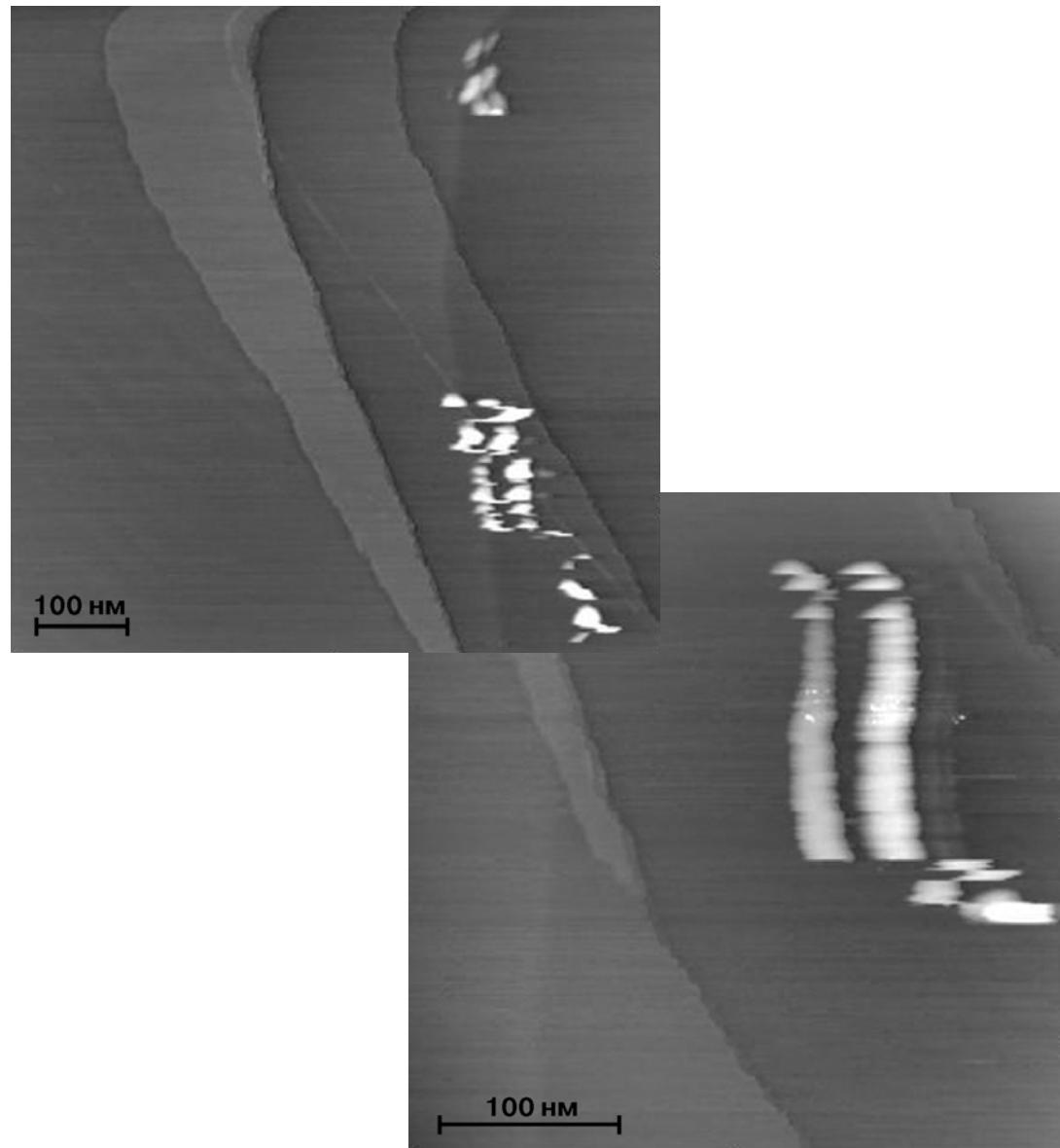


Взаимодействие с поверхностью

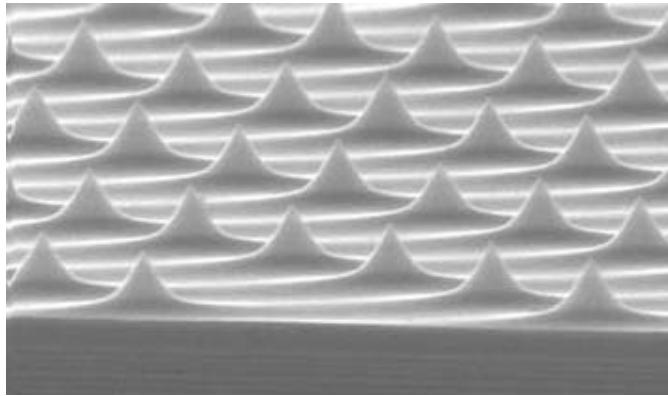
ACM: антитело



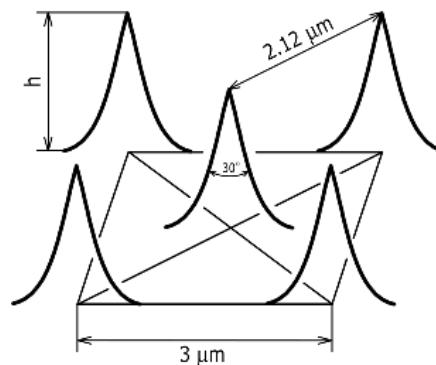
СТМ: кластеры Ag



Геометрические искажения топографических изображений

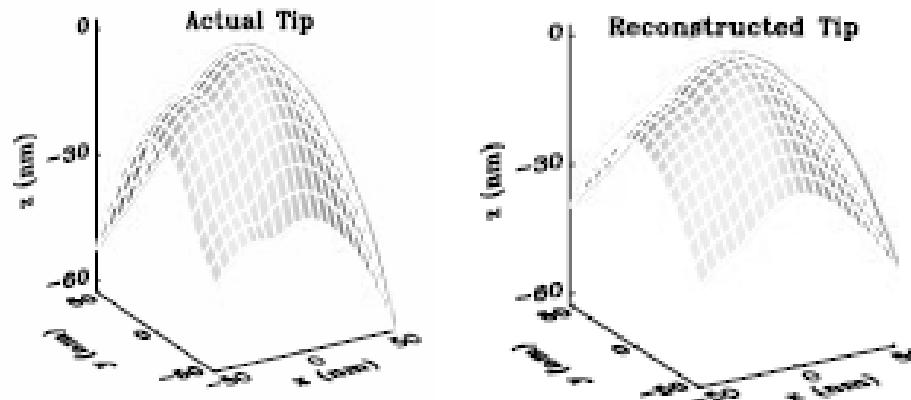
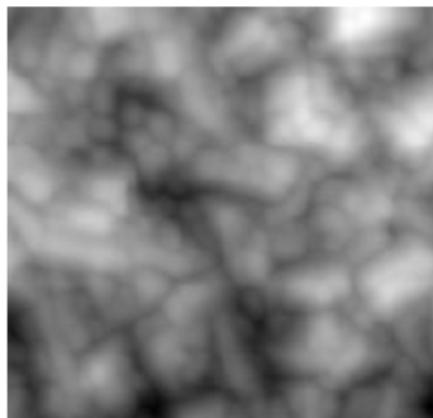


Специализированные образцы для измерения
формы зонда



«Слепая» реконструкция формы зонда и оценки искажений

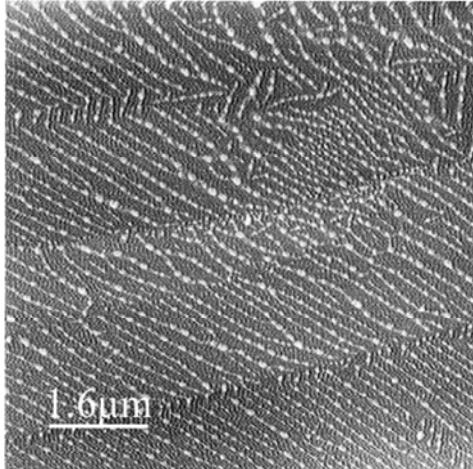
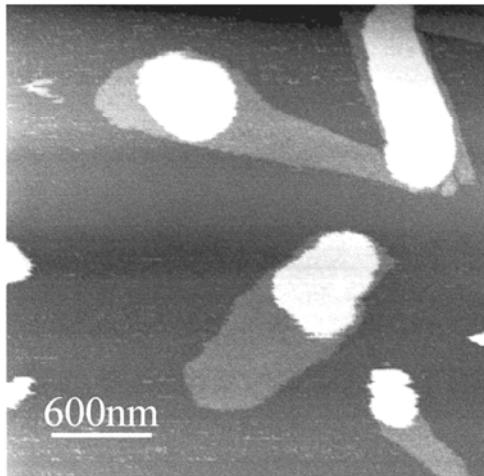
J.S.Villarrubia, Algorithms for Scanned Probe Microscope Image Simulation,
Surface Reconstruction, and Tip Estimation, J.Res.Natl. Stand. Technol.
102(1997)425-454



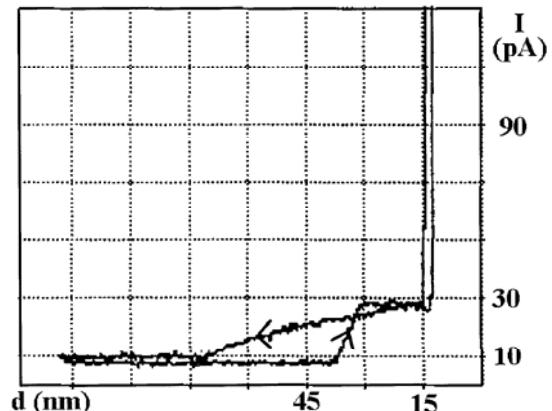
Измерения *ex situ* (на воздухе)

НОПГ, островки воды

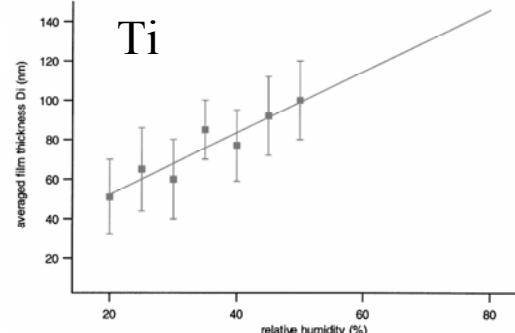
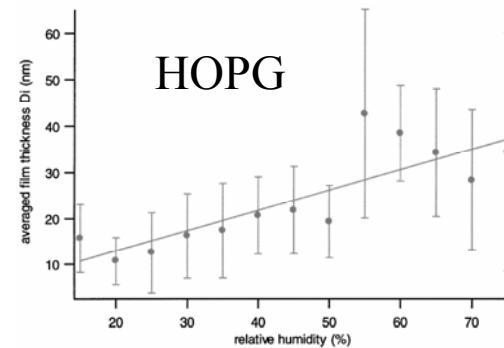
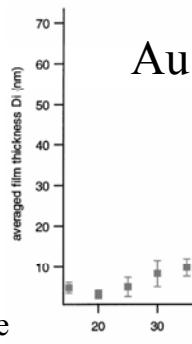
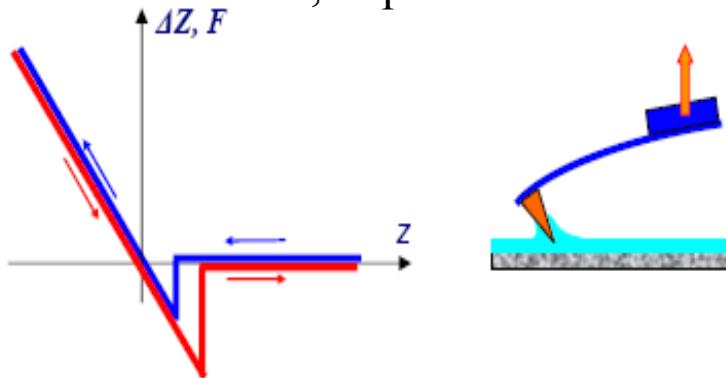
Относительная влажность: 85%



СТМ, образование мениска



АСМ, образование мениска

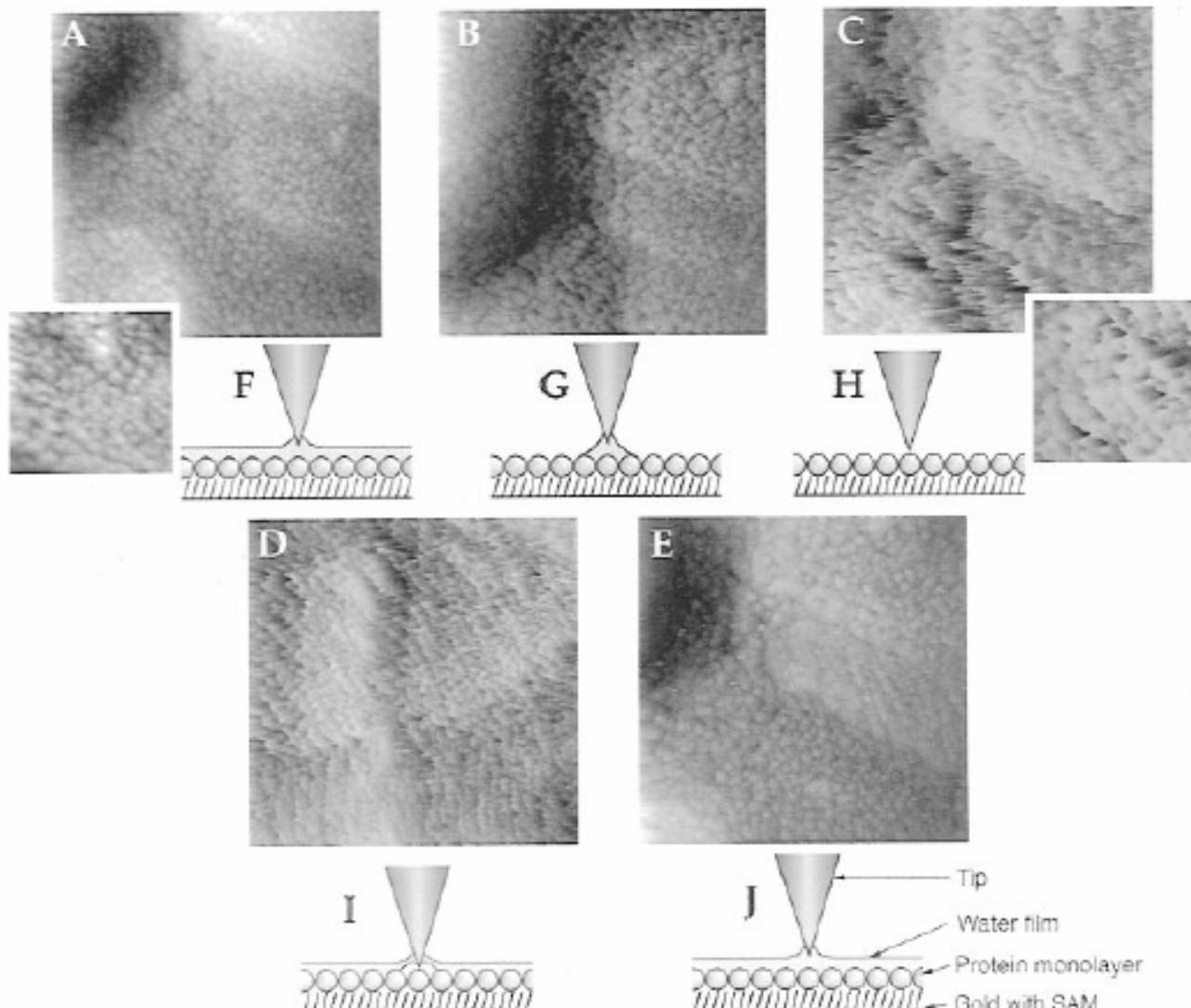


J.Freund, J.Halbritter, J.K.H.Horber, How Dry Are Dried Samples? Water Adsorption Measured by STM, Microscopy Research and Technique 44(1999)327-338
A.Gil, J.Colchero, M.Luna, J.Gomez-Herrero, A.M.Baro, Adsorption of Water on Solid Surfaces Studied by Scanning Force Microscopy, Langmuir 16(2000)5086-5092

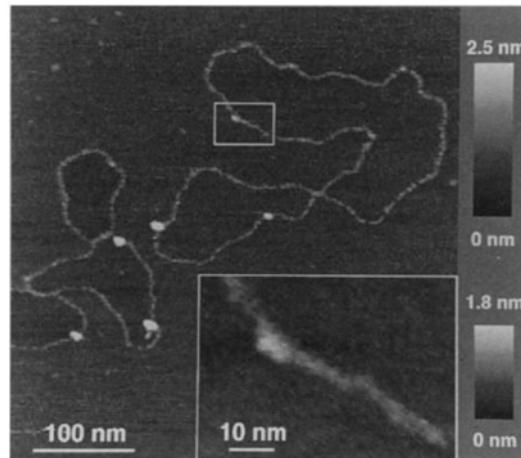
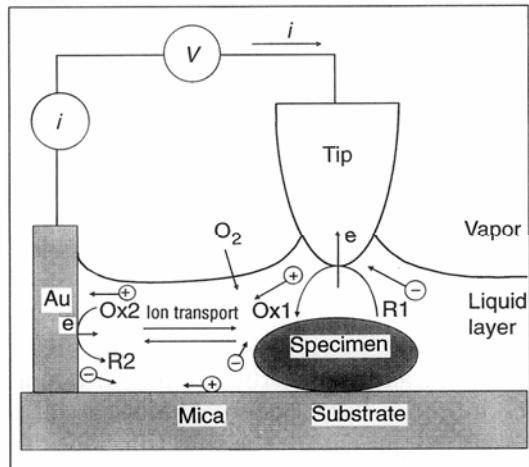
Измерения *ex situ* (на воздухе)

Каталаза

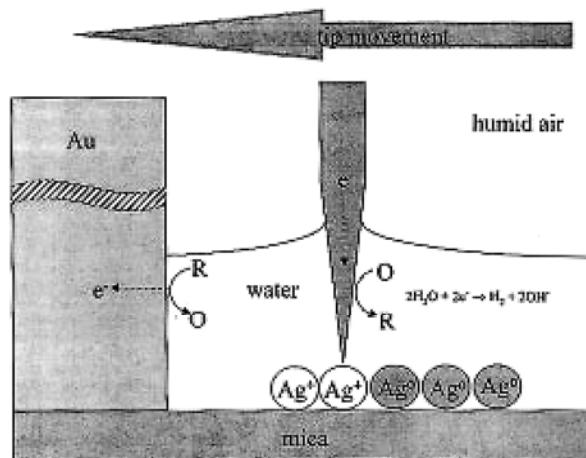
Изменение
относительной
влажности



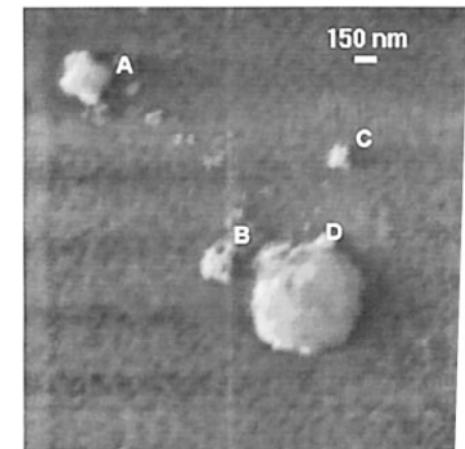
Измерения *ex situ* (на воздухе)



СТМ-визуализация молекул ДНК на непроводящей подложке (слюда)



Электроосаждение кластеров серебра на слюду

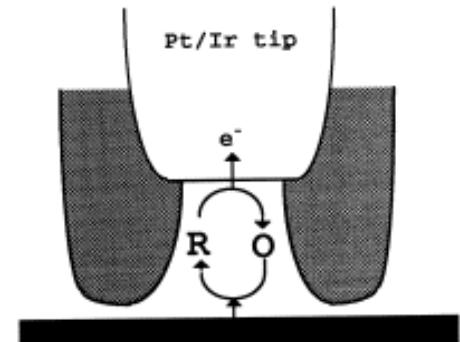
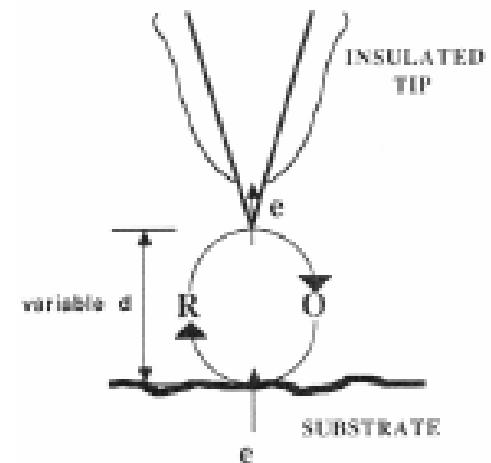
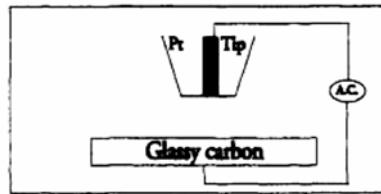
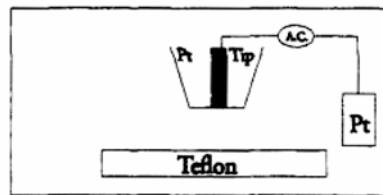
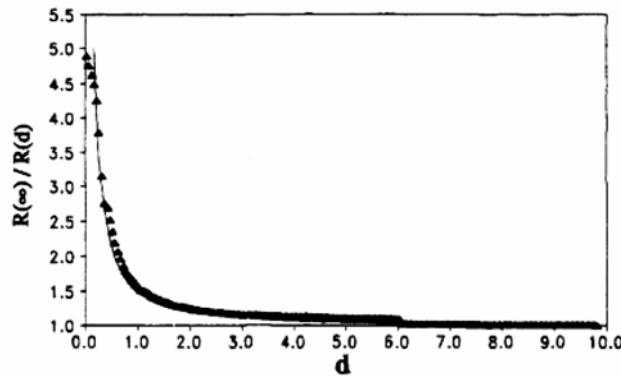
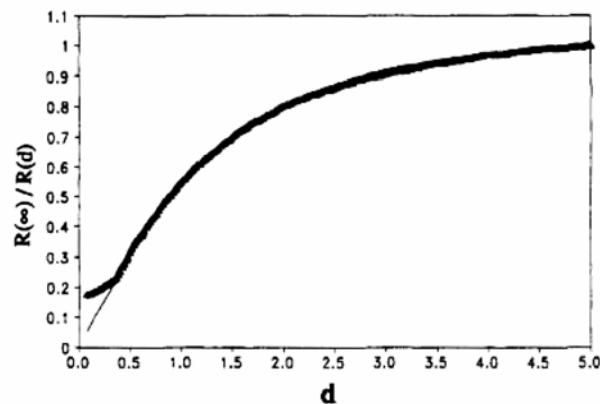


R.Guckenberger, M.Heim, G.Cevc, H.F.Knapp, W.Wiegrabe, A.Hillebrand, Scanning Tunneling Microscopy of Insulators and Biological Specimens Based on Lateral Conductivity of Ultrathin Water Films, Science 266(1994)1538-1540
 F.Forouzan, A.J.Bard, Evidence for Faradeic Processes in Scanning Probe Microscopy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

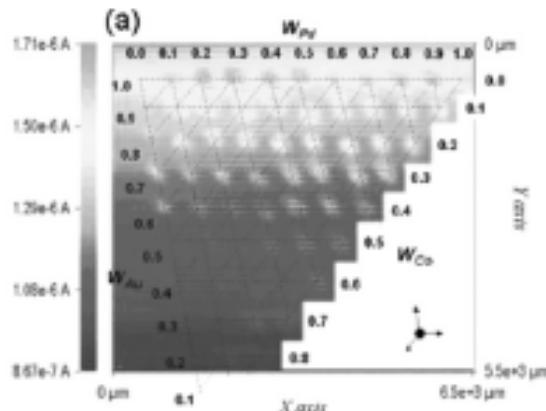
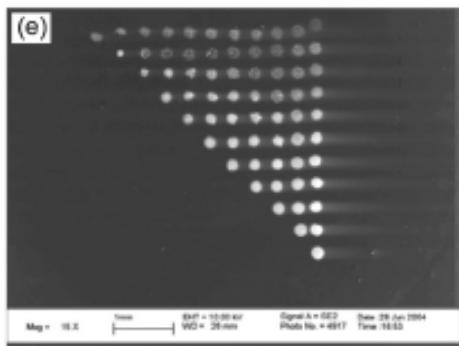
Локализованные электрохимические процессы

Электрохимия единичной молекулы

Сканирующая электрохимическая микроскопия (SECM)

Pd-Co-Au

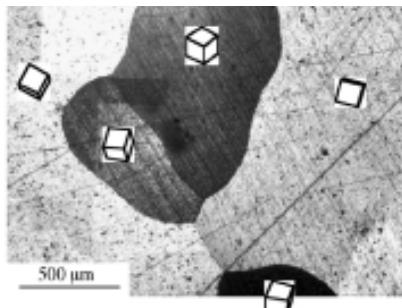
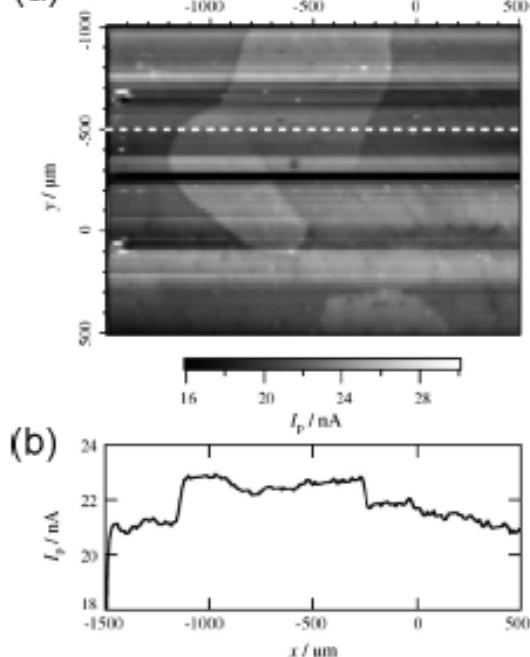
кatalитическая активность (реакция восстановления O₂)



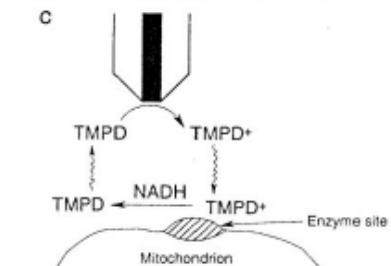
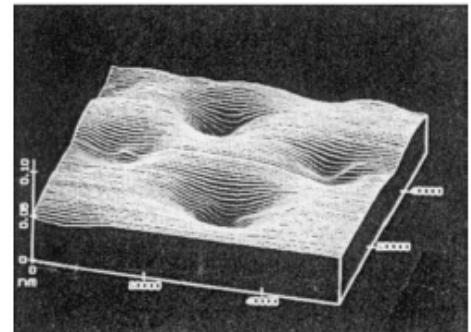
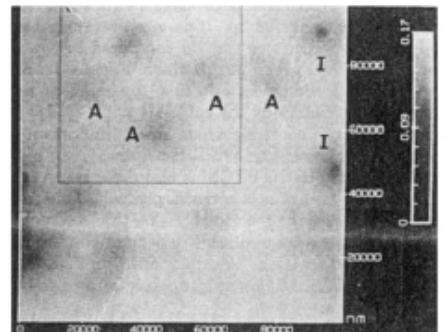
S.E.Pust, W.Maier, G.Wittstock, Investigation of Localized Catalytic and
Electrocatalytic processes and Corrosion Reactions with Scanning Electrochemical
Microscopy (SECM), Z.Phys.Chem.222(2008)1463-1517

Fe (3%Si) коррозия в 0.01M HCl

(а) (реакция выделения H_2)

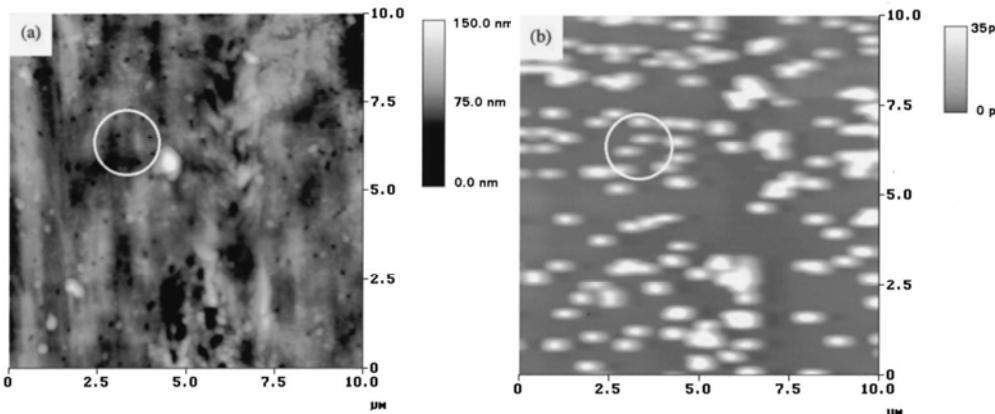
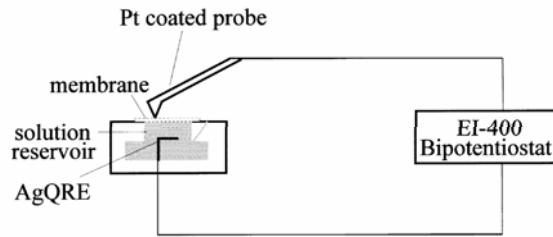


Митохондрия

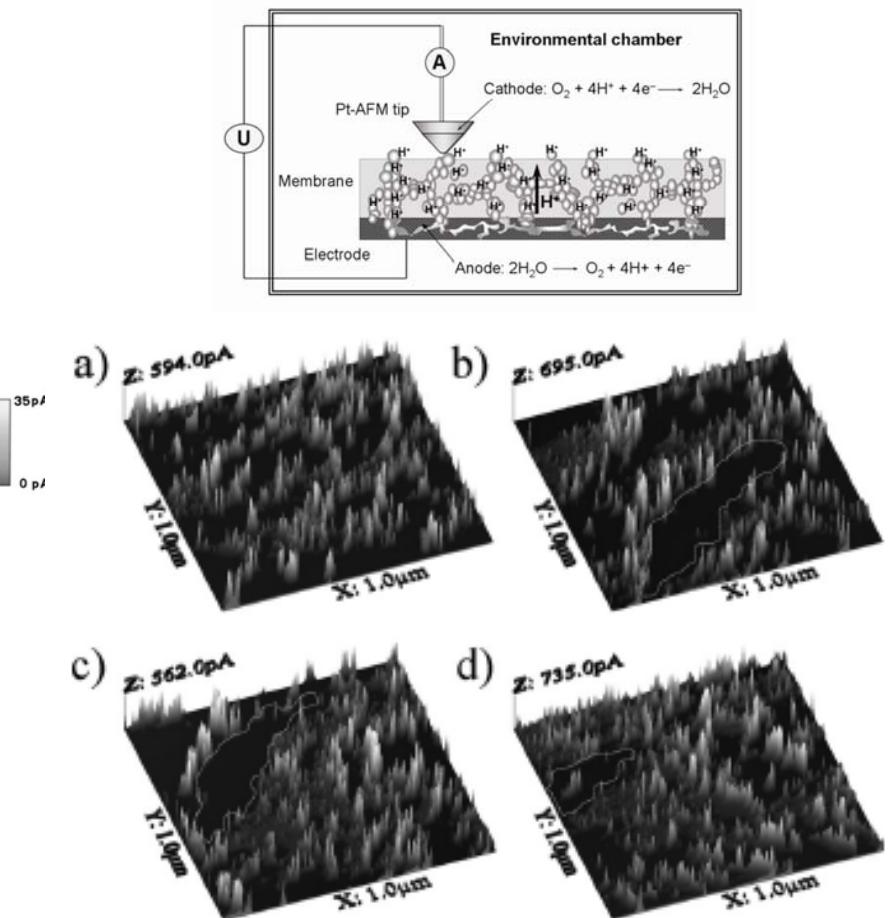


M.V.Mirkin, B.R.Horrocks, Electroanalytical measurements using the scanning electrochemical microscope, *Analytica Chimica Acta* 406(2000)119-146

Гибридные подходы



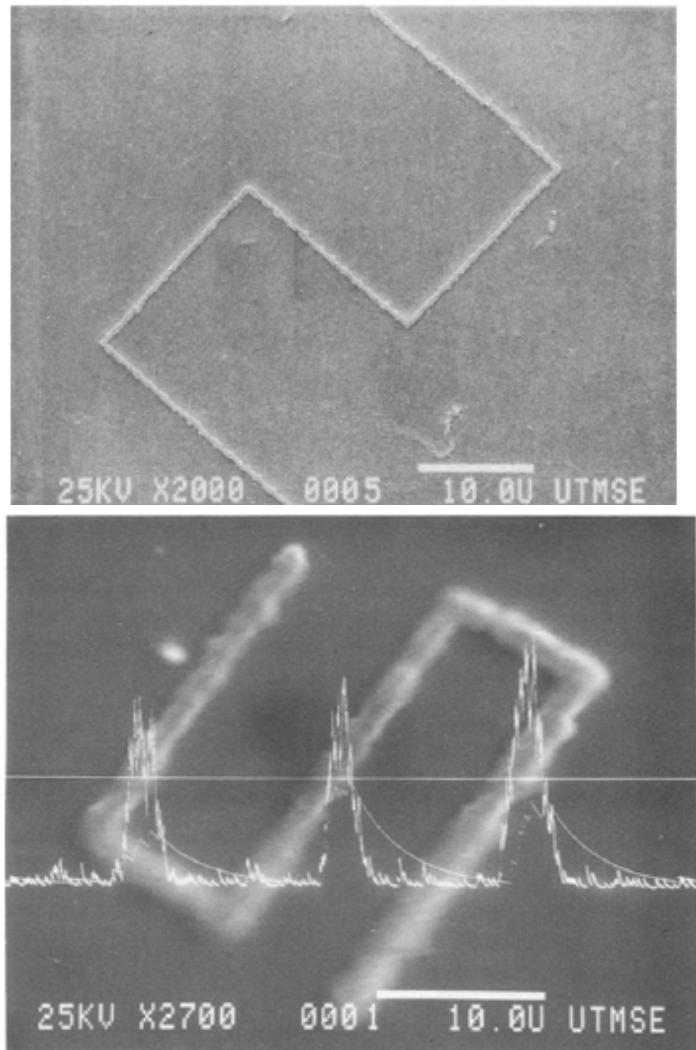
C.E.Jones, J.V.Macpherson, Z.H.Barber, R.E.Somekh,
P.R.Unwin, Simultaneous topographical and amperometric
imaging of surfaces in air: towards a combined scanning force-
scanning electrochemical microscope (SF-SECM),
Electrochemistry Communications 1(1999)55-60



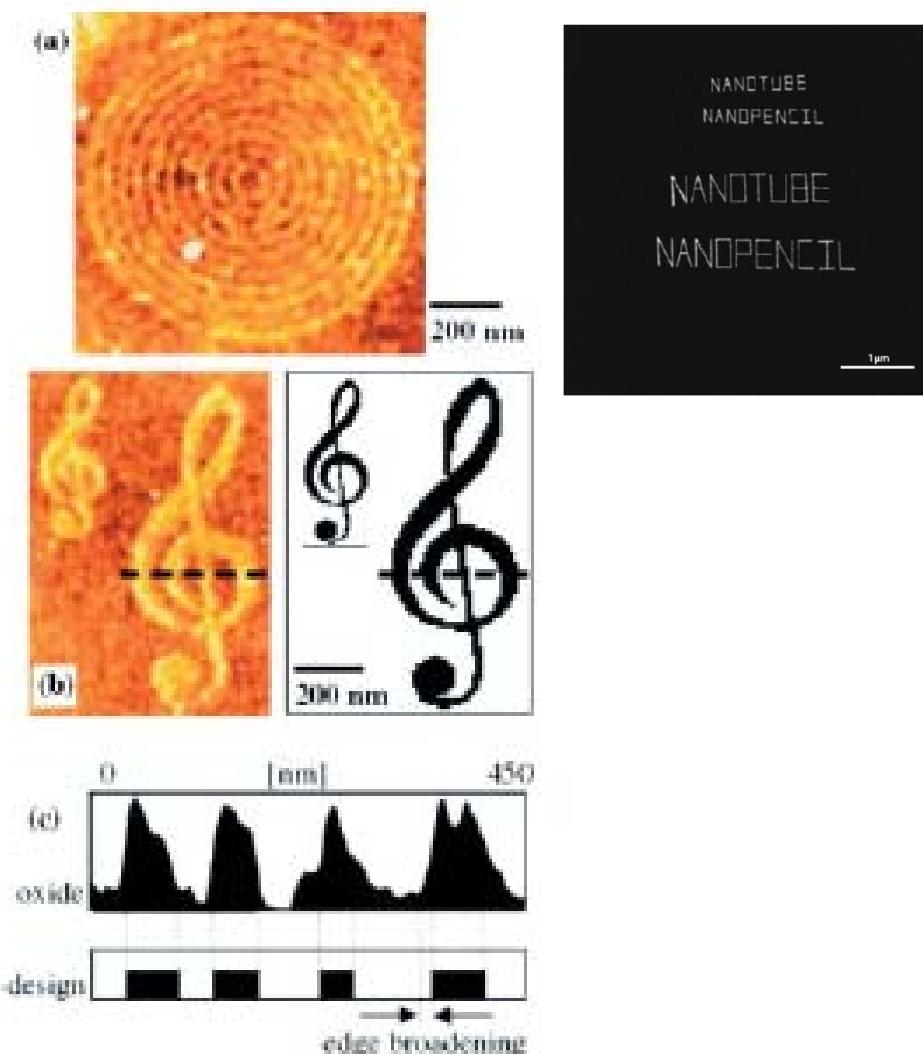
E.Aleksandrova, R.Hiesgen, K.A.Friedrich, E.Roduner, Electrochemical atomic force microscopy study of proton conductivity in a Nafion membrane, Phys.Chem.Chem.Phys. 9(2007)2735-2743

Локальные электрохимические воздействия

SECM: Ag/Cu осажденный на Nafion



ACM: локальное окисление Ti, Si

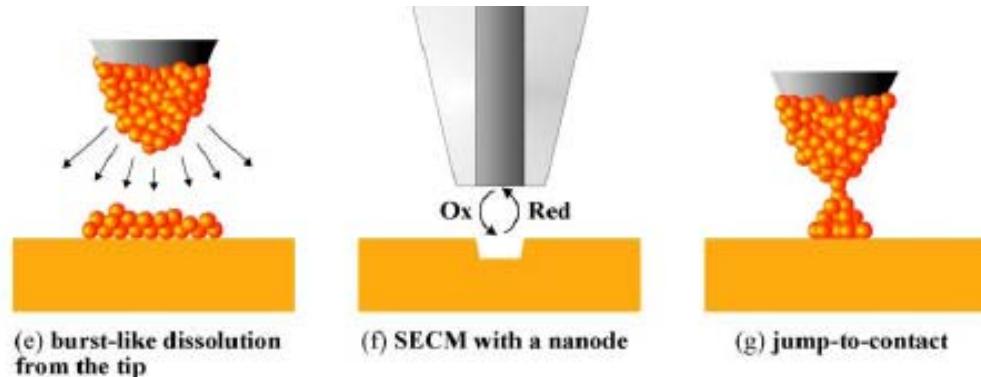
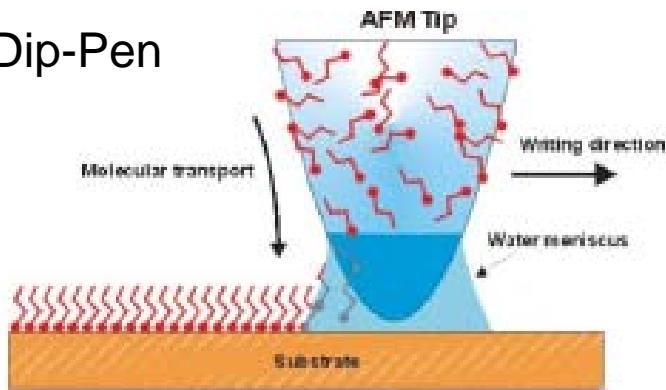


O.E.Husser, D.H.Craston, A.J.Bard, Scanning Electrochemical Microscopy. High-Resolution Deposition and Etching of Metals, J.Electrochem.Soc. 136(1989)3222-3229

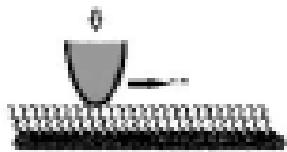
J.Loops, The Art of SPM: Scanning Probe Microscopy in Material Science, Adv.Mater. 17(2005)1821-1833

Нанолитография

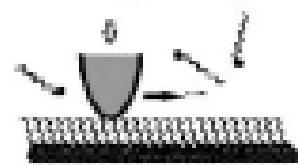
Dip-Pen



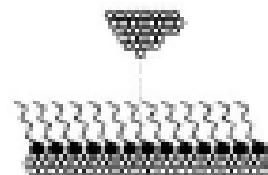
Nanoshaving



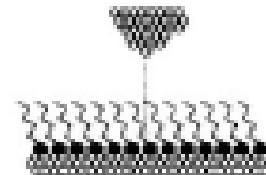
Nanografting



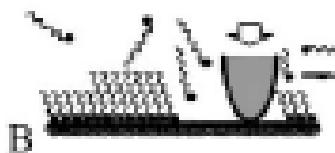
Electron induced diffusion



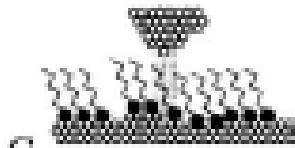
Electron induced evaporation



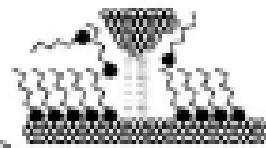
A



C



D



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