

Зондовая микроскопия: методы, теория, приложения

Лекция 1.

История зондовой микроскопии и яркие примеры ее применения.

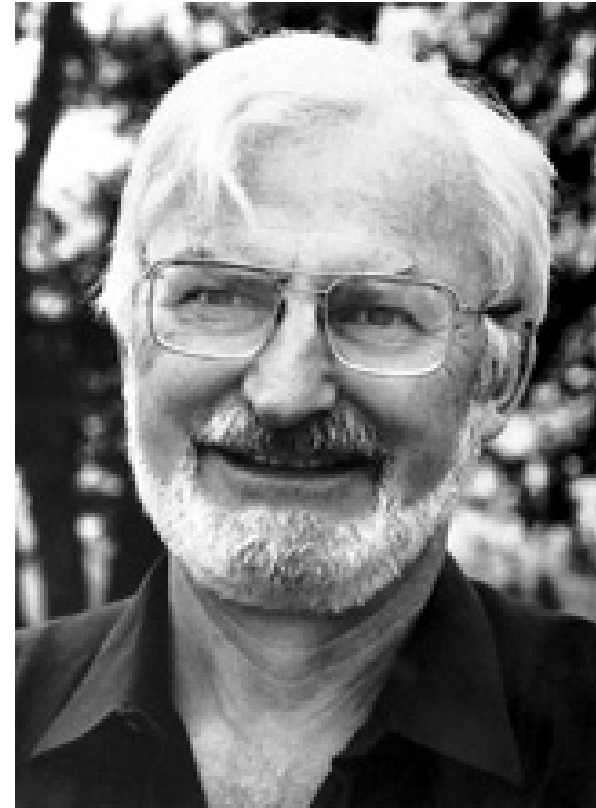
О.В. Сеницына, Г.Б. Мешков, Я.В. Гиндикин

19 февраля 2018

История создания СТМ



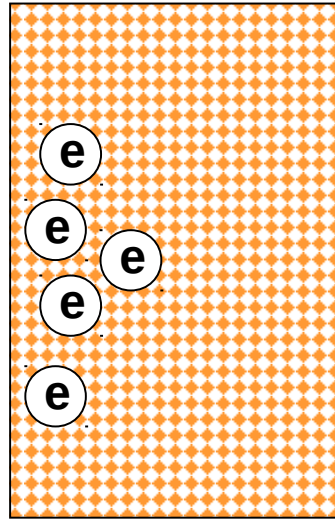
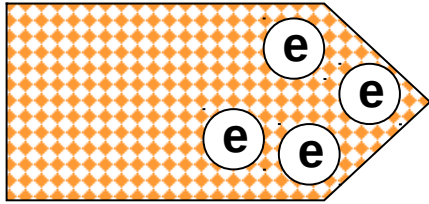
Герд Бинниг (Gerd Binnig)
Германия, 1947 г.



Генрих Рорер (Heinrich Rohrer)
Швейцария, 1933-2013 гг.

Фотографии с сайта Нобелевского комитета

Туннельный эффект



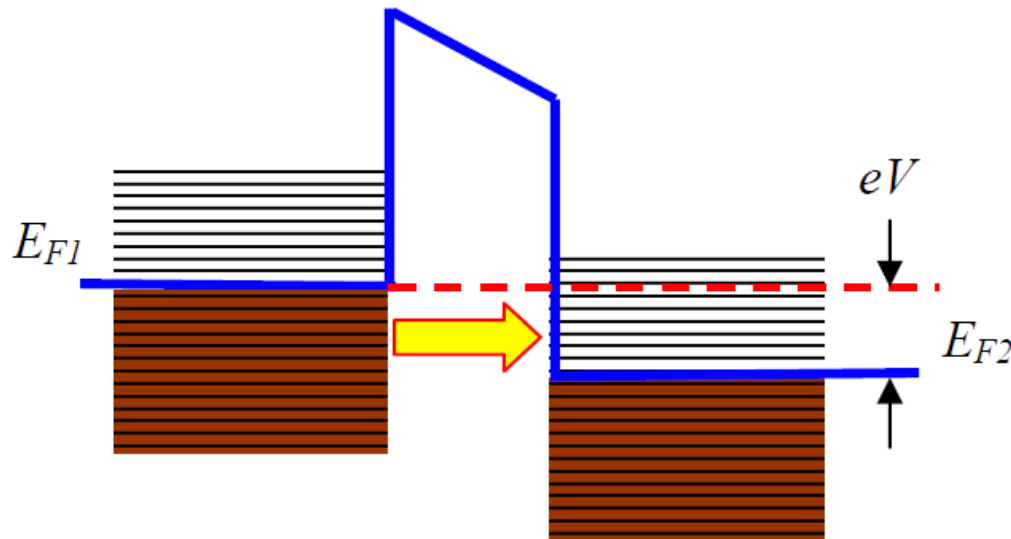
Туннельный эффект – преодоление микрочастицей потенциального барьера в случае, когда ее полная энергия меньше высоты барьера.

Зависимость туннельного тока (I) от расстояния между иглой и поверхностью (ΔZ):

$$I \sim e^{-k\Delta Z}$$

k – константа затухания волновой функции в области потенциального барьера.

Токи в СТМ: 1 пА – 10 нА



Сканирующий туннельный микроскоп

Январь 1979: заявка на патент на СТМ

Ночь 16 марта 1981: первая четкая экспоненциальная зависимость тока от расстояния

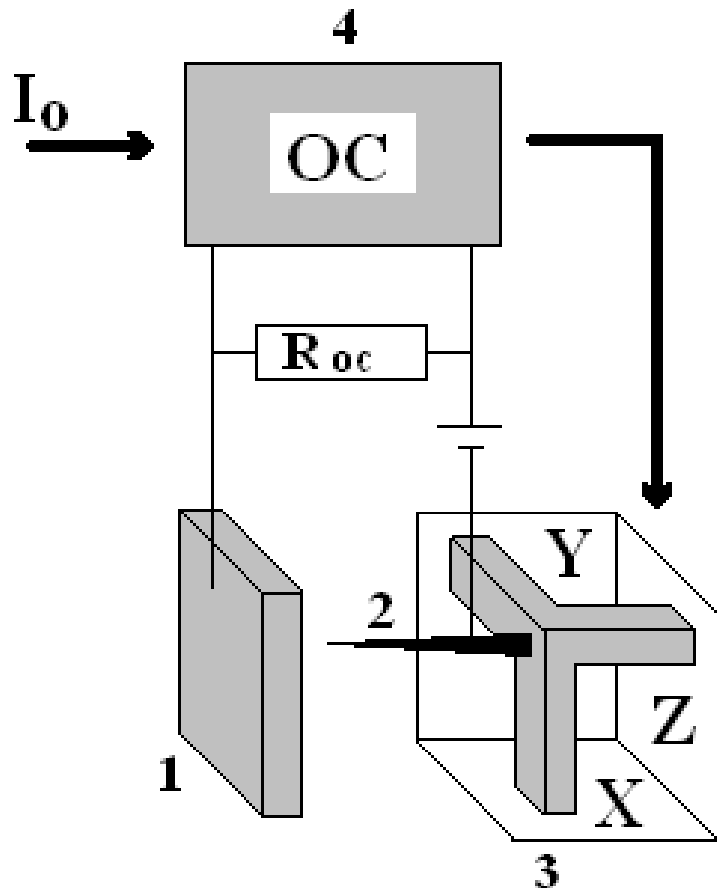


Схема СТМ:

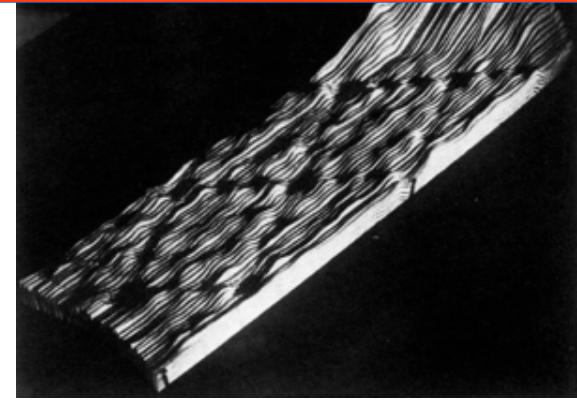
- 1 - образец
- 2 – игла (сплав Pt/Ir, W)
- 3 – пьезокерамический сканер (в настоящее время чаще используется трубчатый пьезоэлемент)
- 4 – система обратной связи (при отклонении величины туннельного тока от заданного значения I_0 игла перемещается по Z, пока ток не станет равным I_0)

Реконструкция 7x7 на поверхности Si(111)

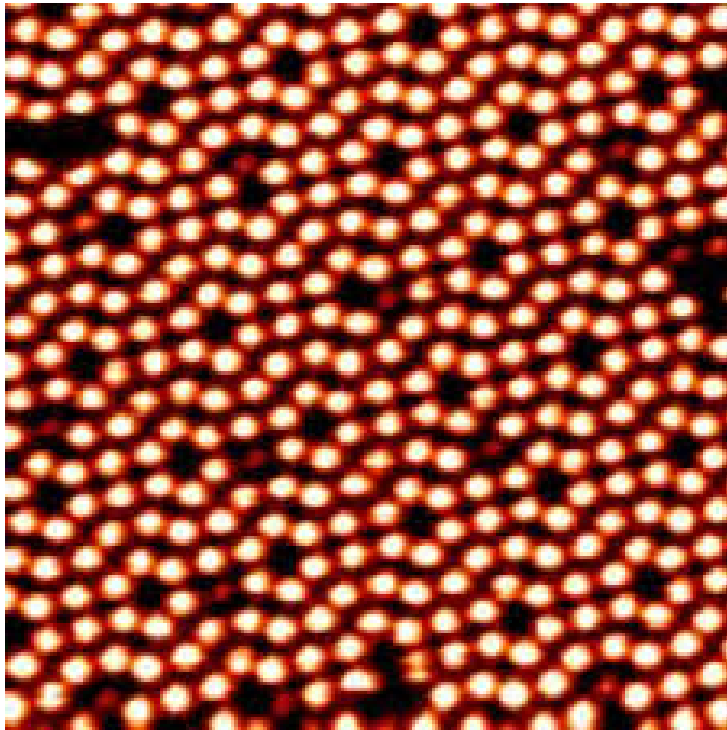
Осень 1982: разрешена структура 7x7 на поверхности кремния

G. Binnig, H. Rohrer, Ch. Gerber, E. Weibel.

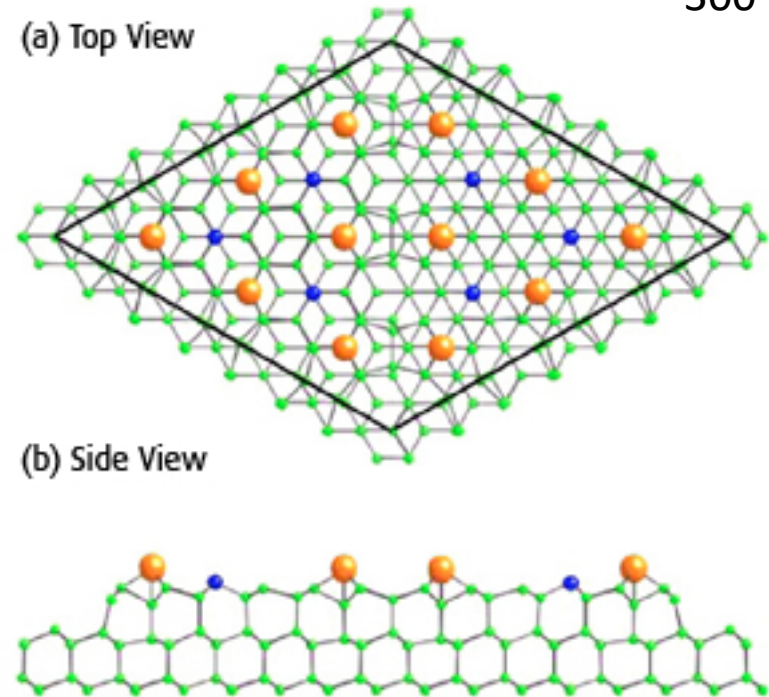
Phys. Rev. Lett. 1983, 50, 120.



300 K



СТМ изображение
Nanoall-Nanotechnology Blog



Модель К. Такаянаги (K. Takayanagi)
Monet.unibas.ch

История изобретения СТМ

1986: Г. Бинниг и Г. Рорер получают Нобелевскую премию по физике (совместно с Эрнстом Руска (Ernst Ruska))

Помощью в техническом воплощении СТМ: Кристоф Гербер и Эдмунд Вайбель



Изобретение АСМ

1986, Герд Бинниг (Gerd Binnig), Кельвин Куэйт (Calvin F. Quate), Кристоф Гербер (Christoph Gerber)

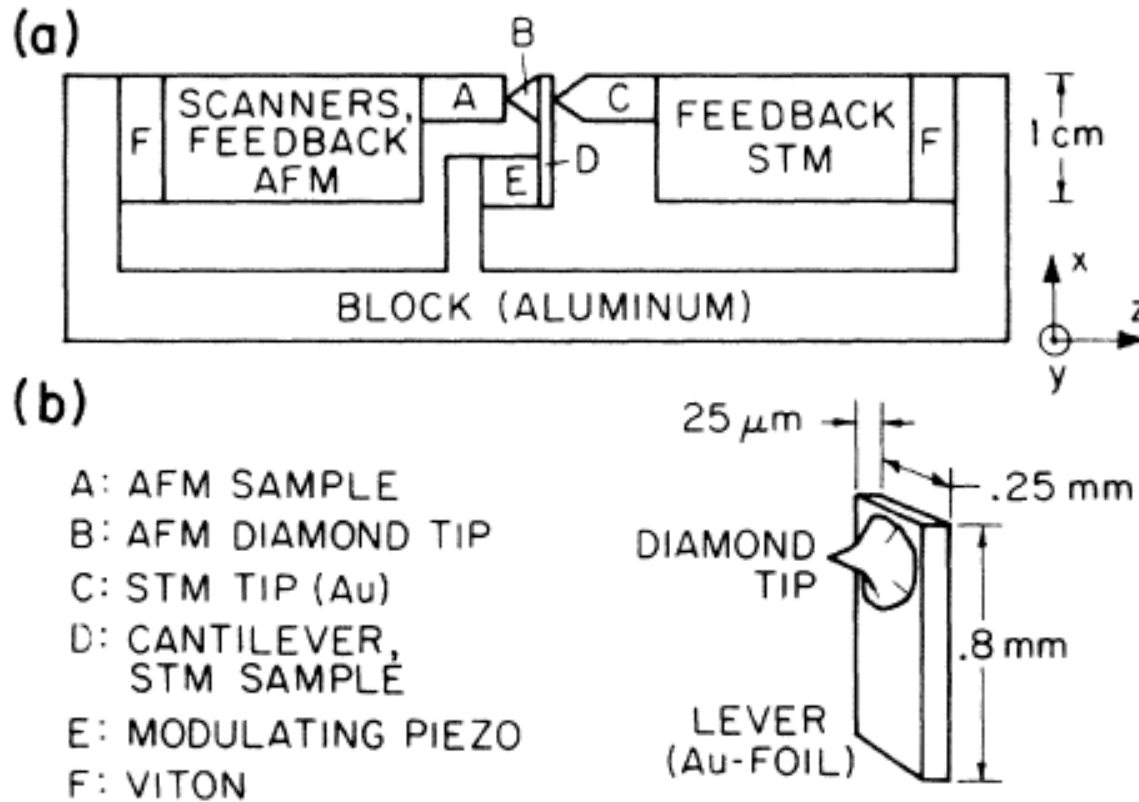


Схема первого атомно-силового микроскопа и первого кантилевера. PRL, 1986, 56 (9), 930

Устройство АСМ

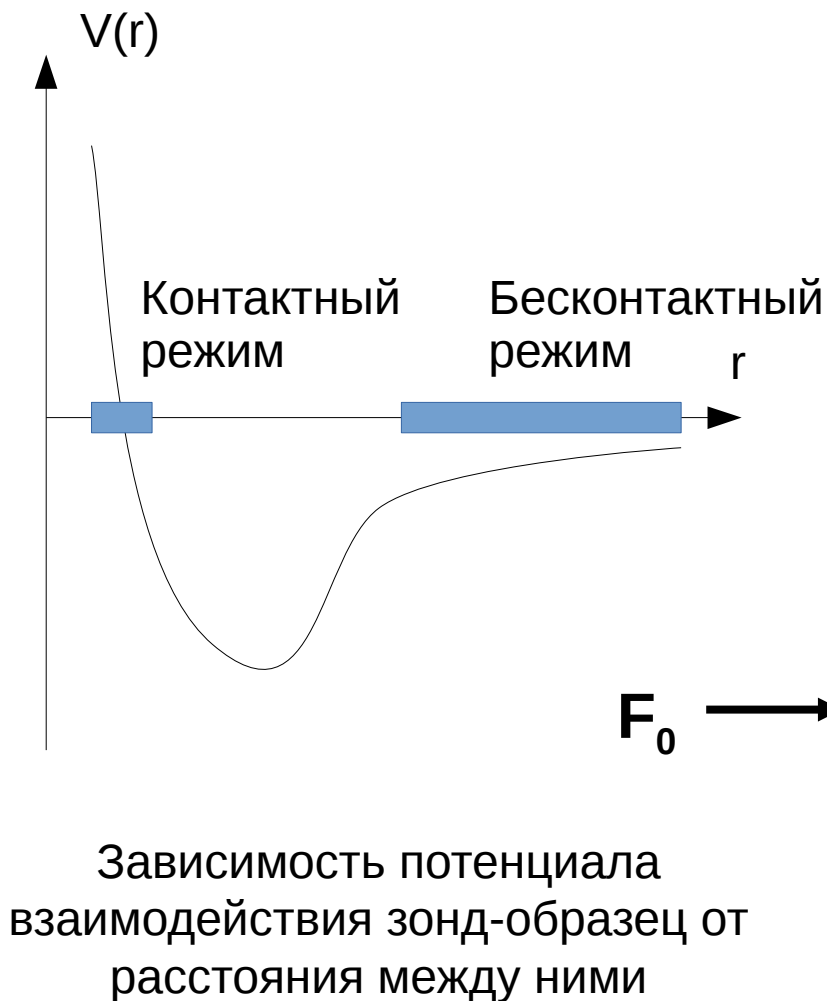
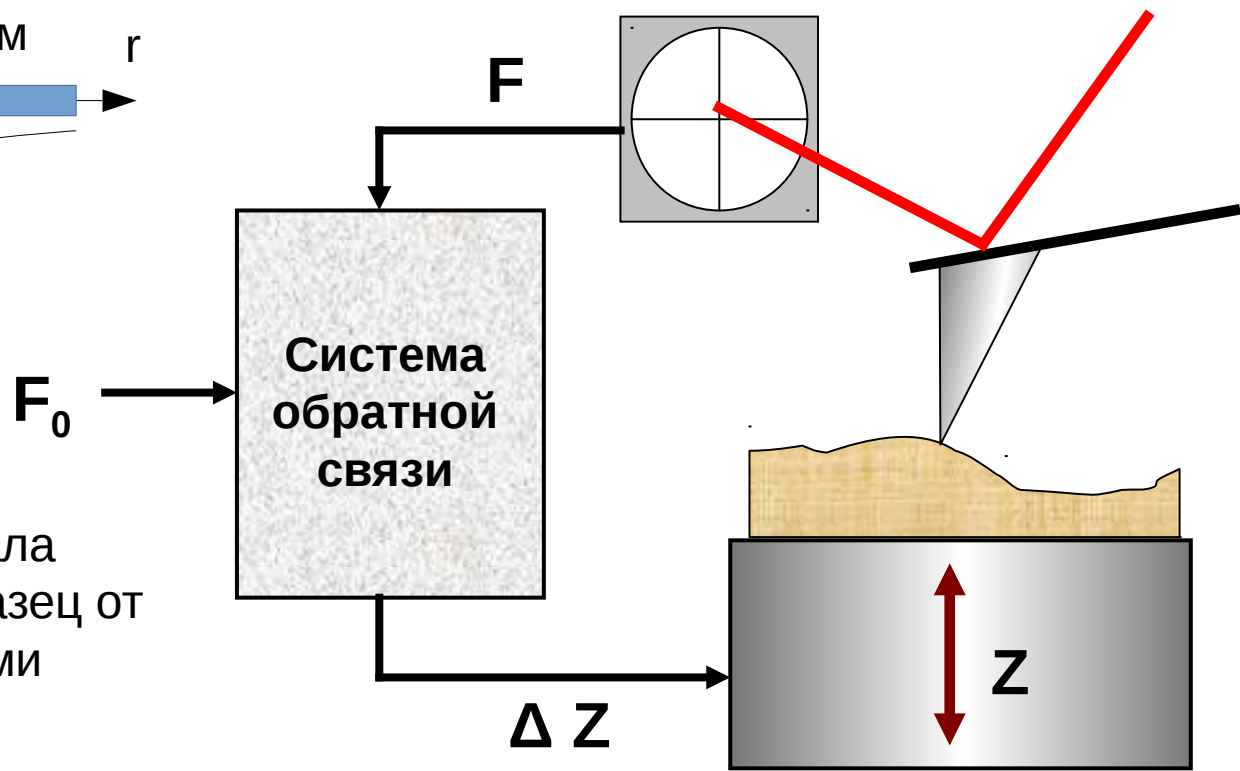
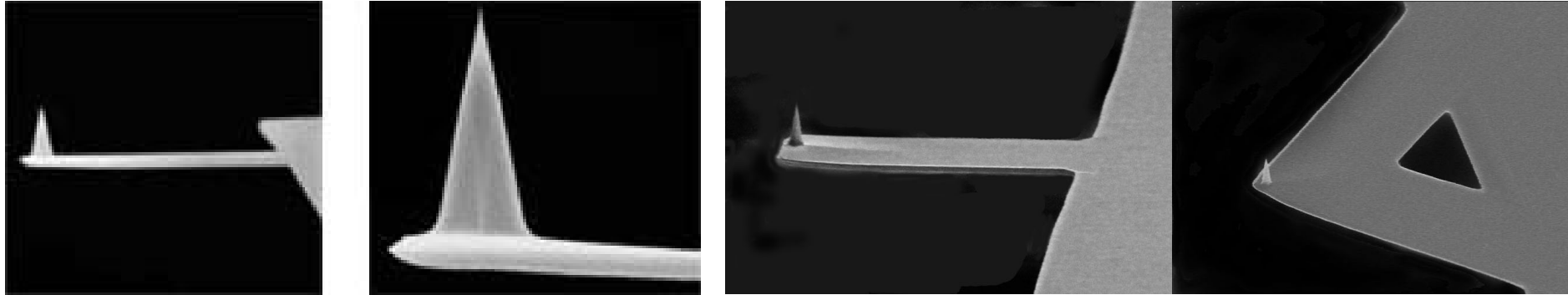


Схема АСМ с оптической системой регистрации отклонения балки кантилевера



Кантилеверы



**Размеры (длина 30-800 мкм, толщина 0,5-10 мкм,
ширина 10-50 мкм)**

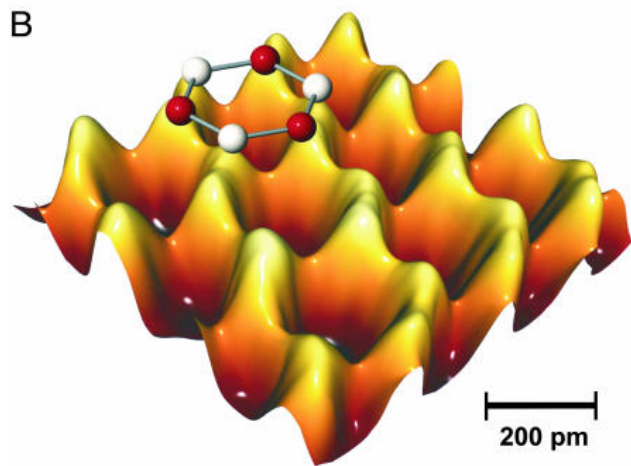
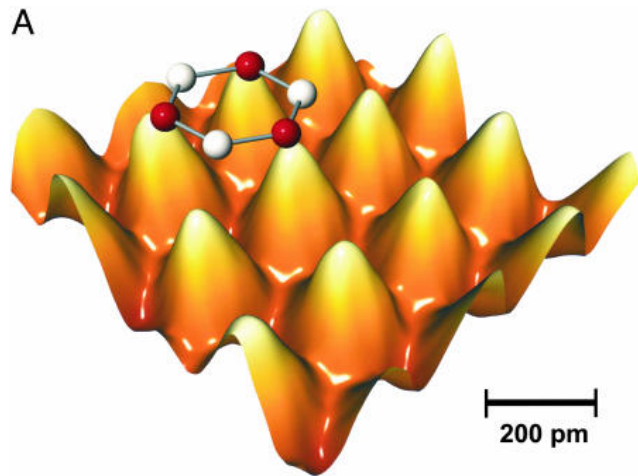
Радиус закругления ~ 10 нм

Жесткость (от ~0,01 Н/м до ~100Н/м):

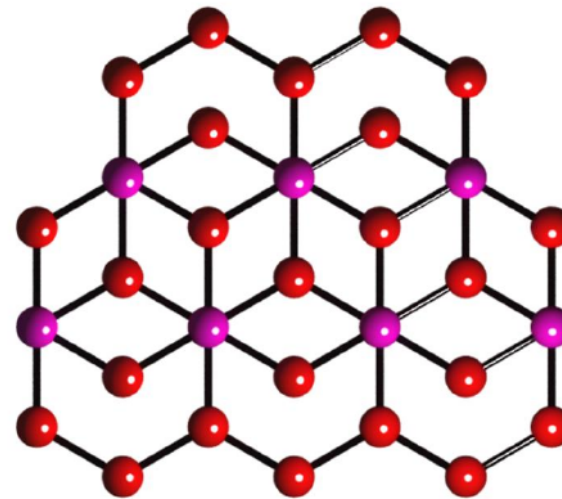
Прямоугольный кантилевер, E-модуль
Юнга, w-ширина, t-толщина, L-длина

$$k = \frac{Ew}{4} \left(\frac{t}{L} \right)^3$$

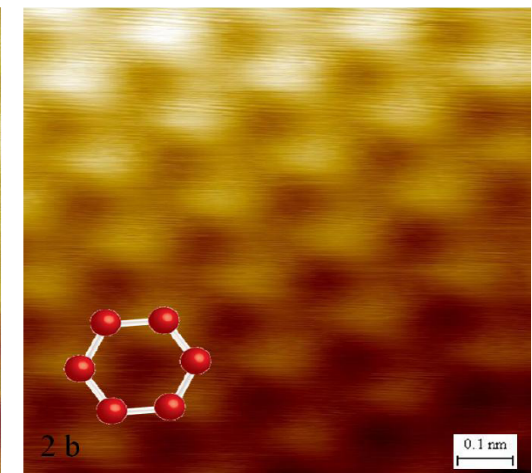
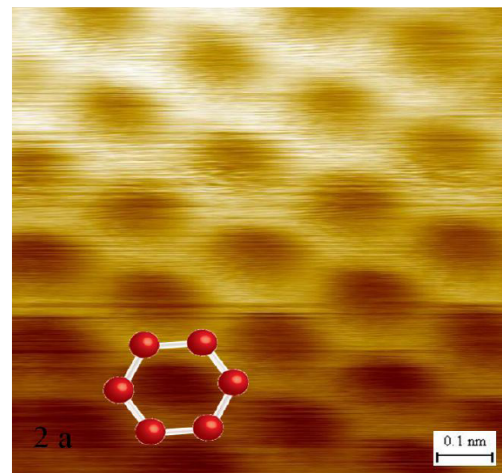
Атомное разрешение: поверхность графита



Атомная решетка графита



Один углеродный слой ~ 5 углеродных слоев

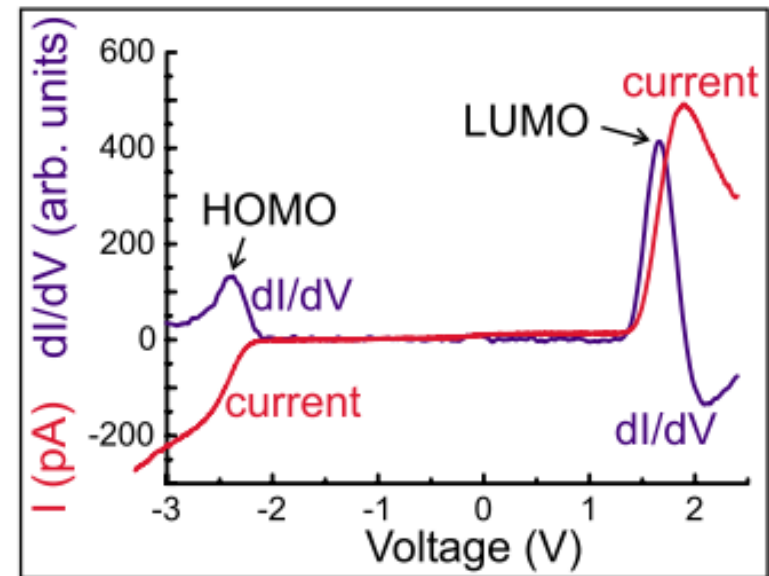
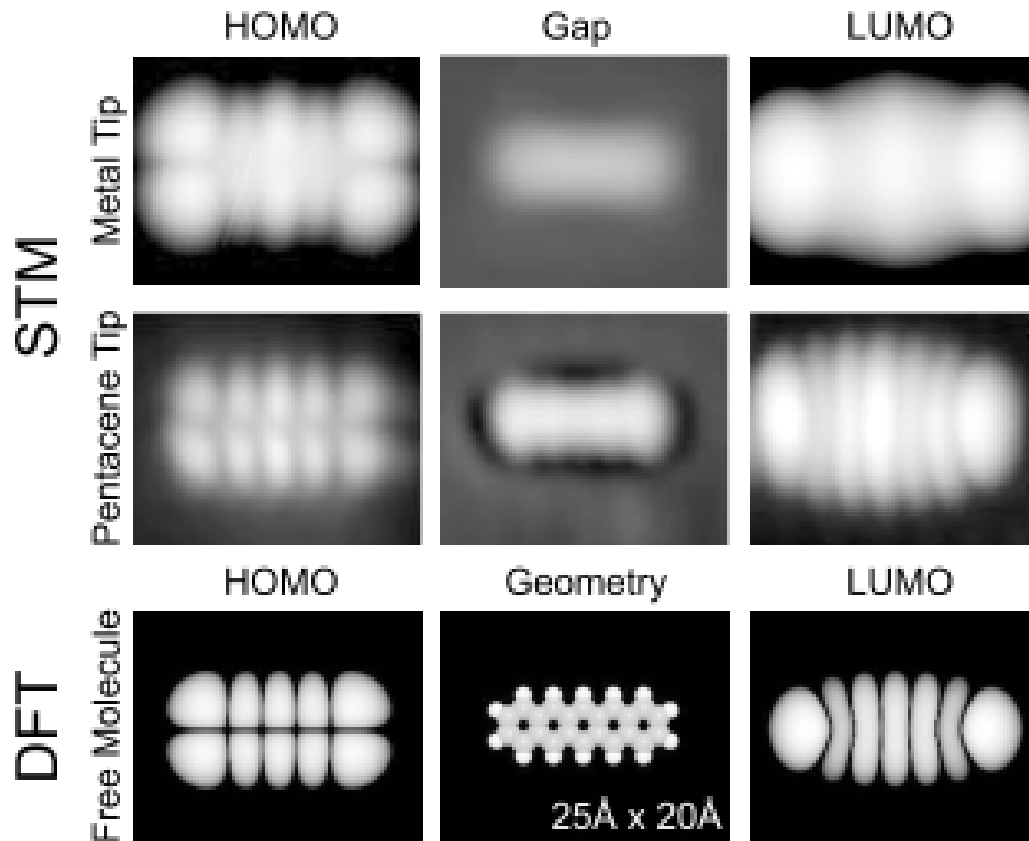


Изображение графита:
A) СТМ, виден каждый
второй атом углерода,
B) АСМ

PNAS, 2003, 100 (22), 12539

E. Stolyarova et al., 2007

Визуализация отдельных молекул

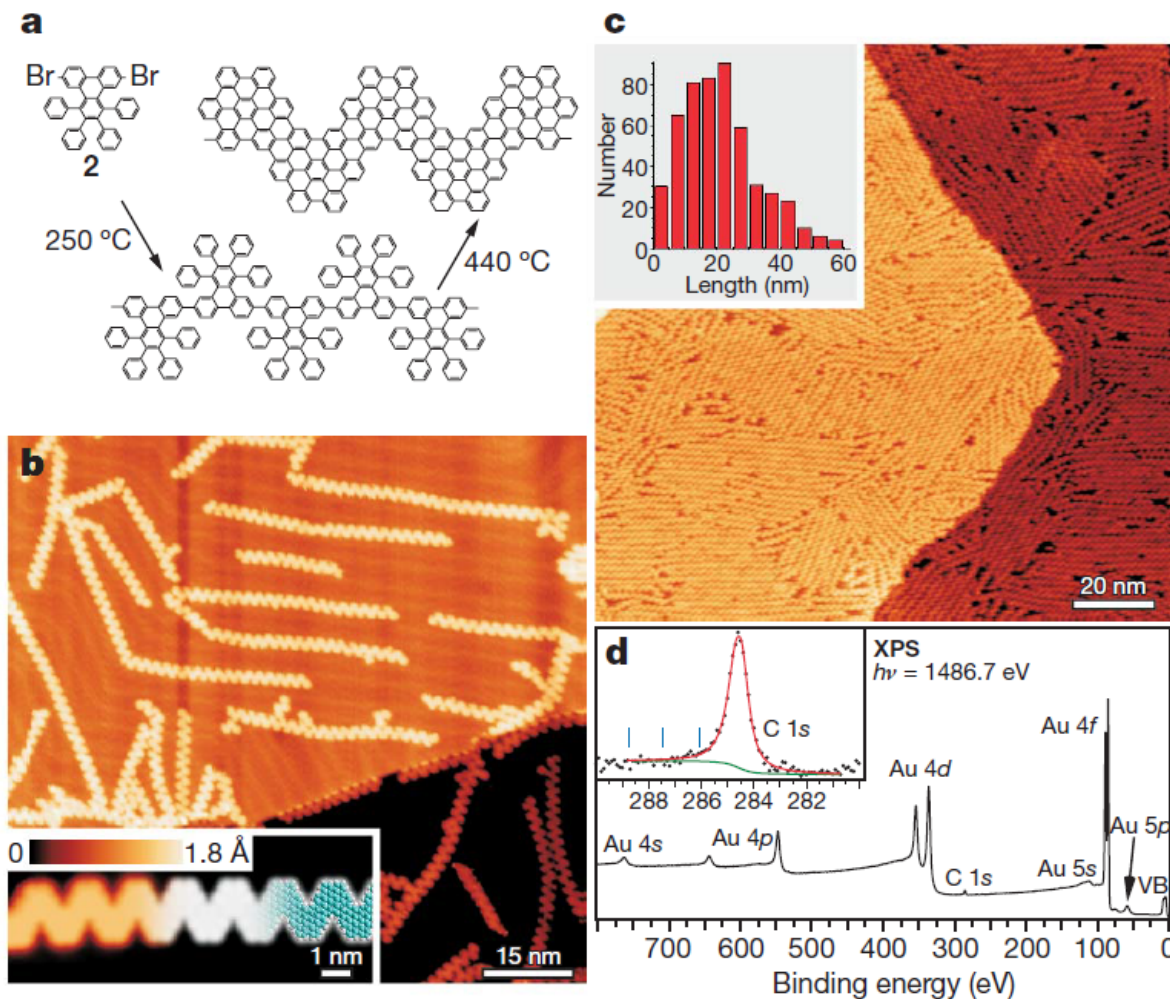


Молекула пентацена на тонком слое изолятора NaCl на Cu(111). Сканирующая туннельная микроскопия и спектроскопия.

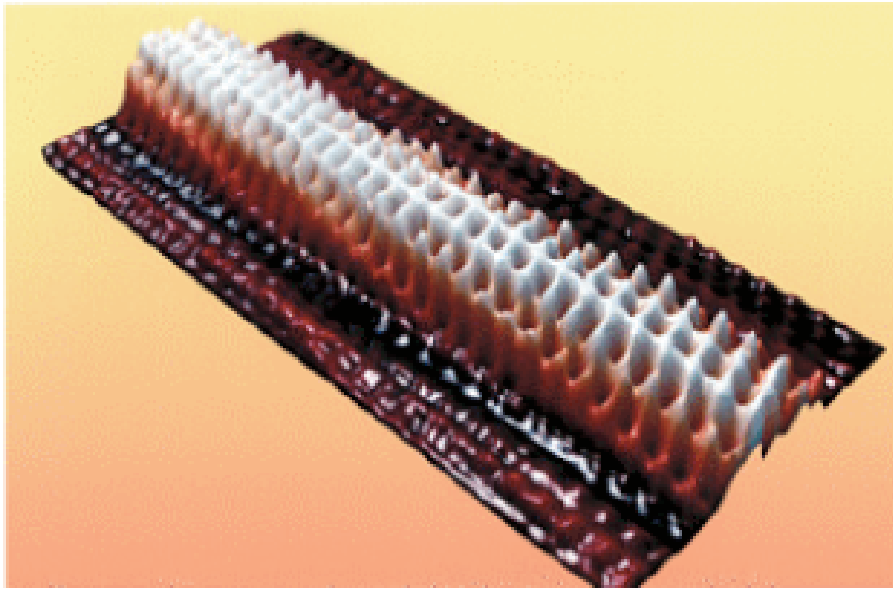
J. Repp, G. Meyer, S. M. Stojković, A. Gourdon, and C. Joachim
Phys. Rev. Lett. 2005, 94, 026803

Визуализация отдельных молекул

Графеновые наноленты на поверхности Au(111) из 6,11-дибром-1,2,3,4-тетрафенилтрифенилена



СТМ углеродных нанотрубок



Наиболее распространённые нанотрубки имеют диаметры 0.9 – 1.4 нм

$$\mathbf{A} = n \cdot \mathbf{a}_1 + m \cdot \mathbf{a}_2 \quad (n; m)$$

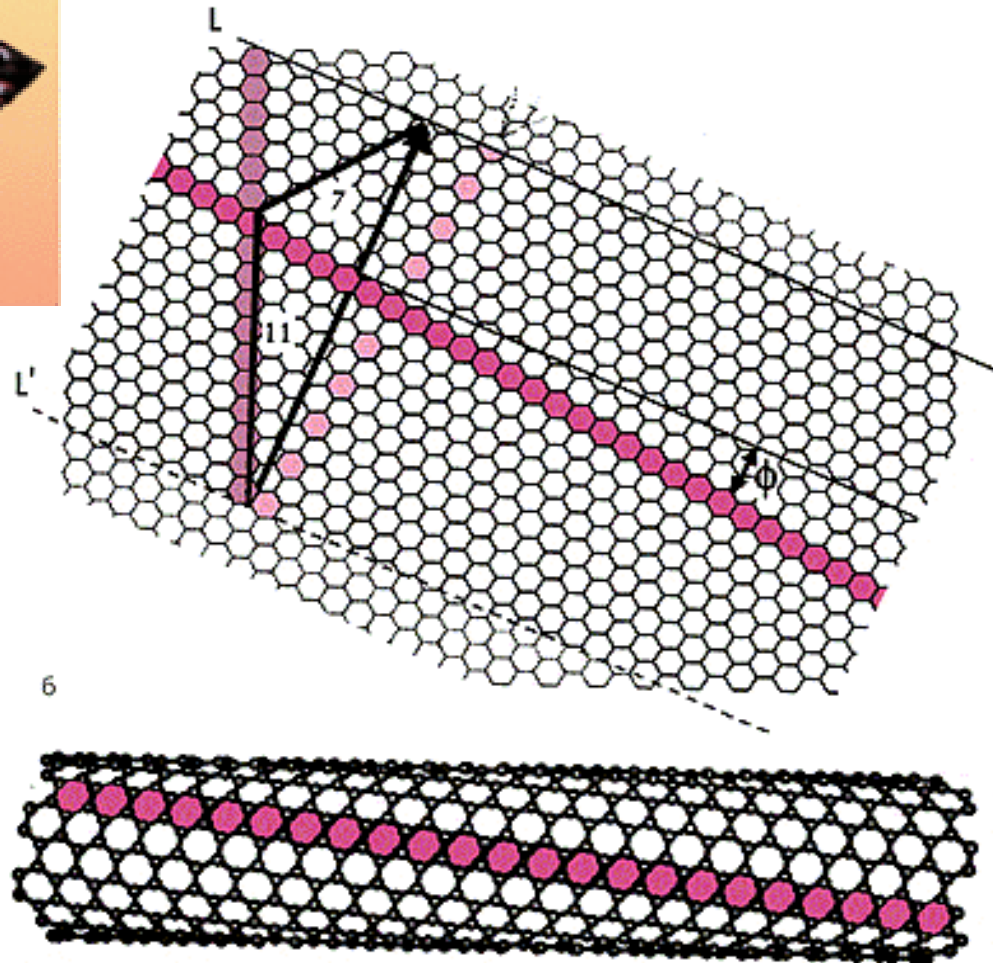
$m = 0$ зигзаг

$n = m$ кресло

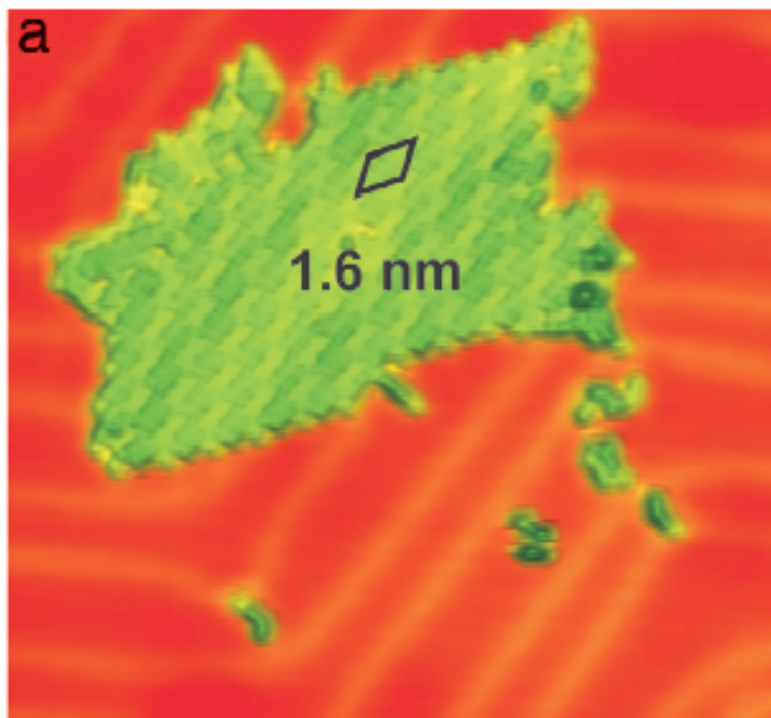
$$d = d_0 / \pi (3(n^2 + m^2 + nm))^{1/2}, \quad d_0 = 1.42 \text{ \AA}$$

металлические нанотрубки:

$$n - m = 3z$$



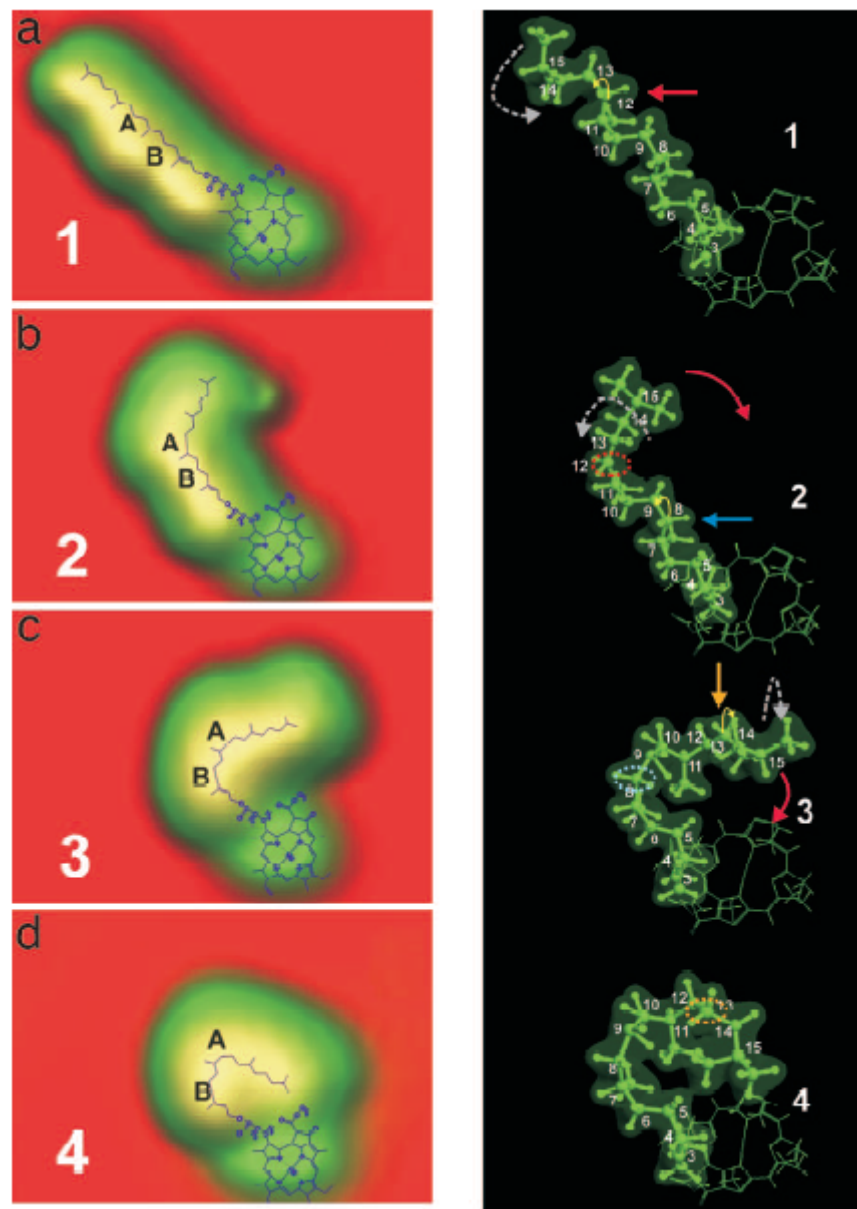
Смена конформаций одиночной молекулы хлорофилла



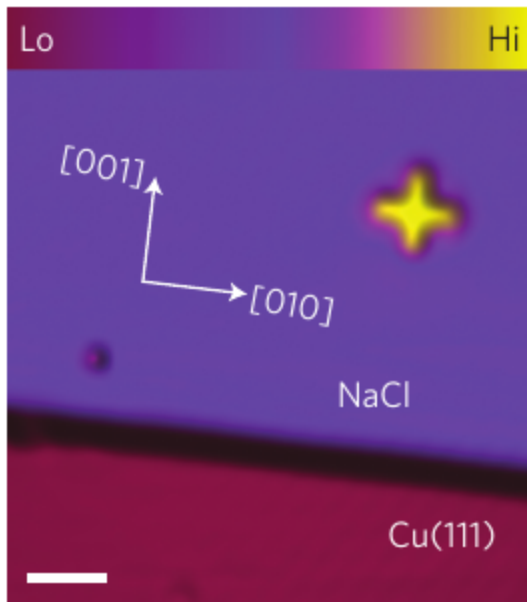
Хлорофилл-а на Au(111)

Изменение конформации происходило при подаче напряжения > 0.8 В

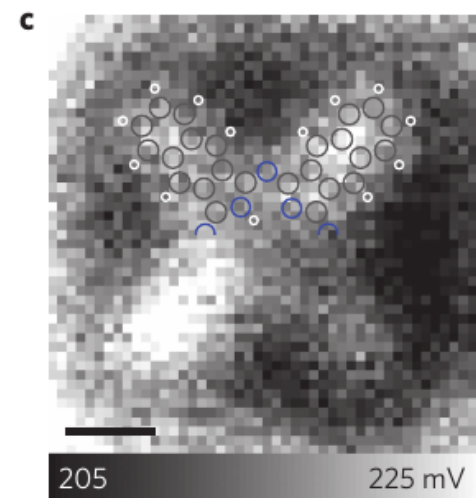
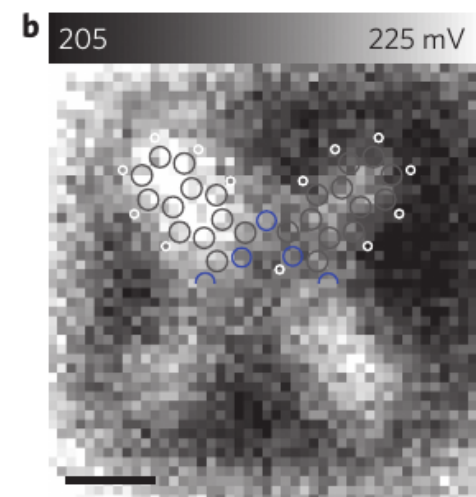
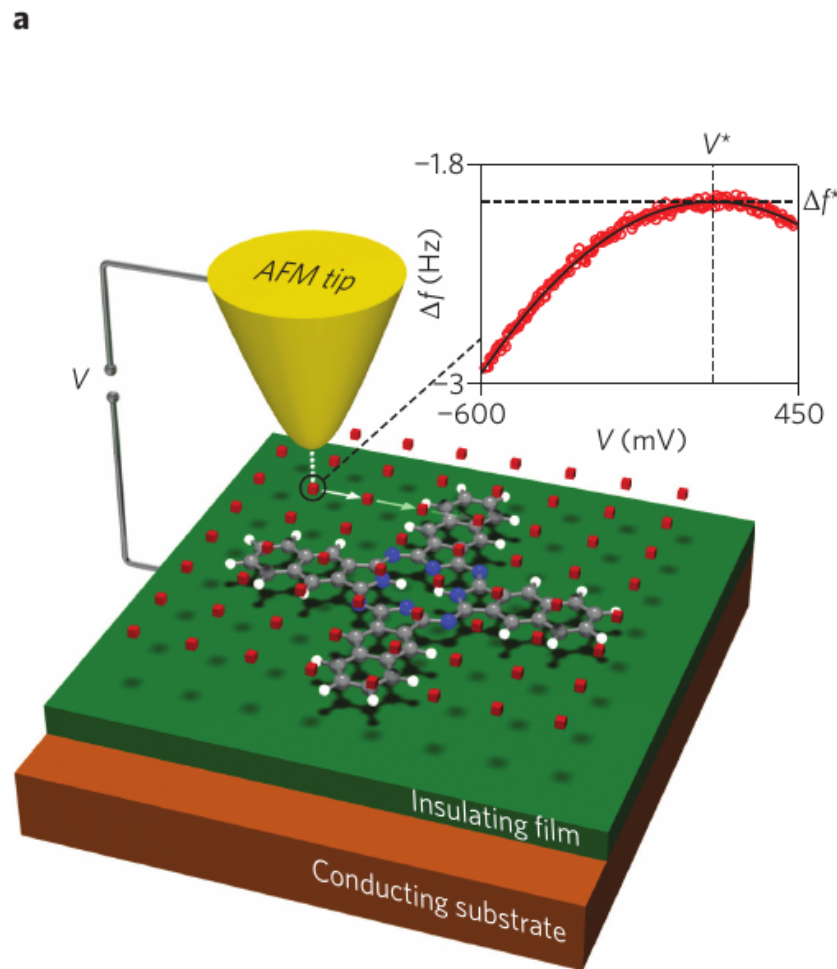
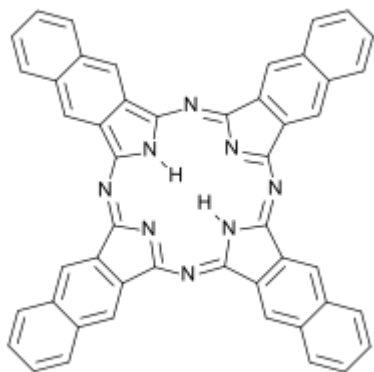
Violeta Iancu et al., 2006



Распределение заряда в молекуле (метод зонда Кельвина)



СТМ изображение молекулы нафталоцианина на пленке NaCl (2 монослоя) на Cu(111)



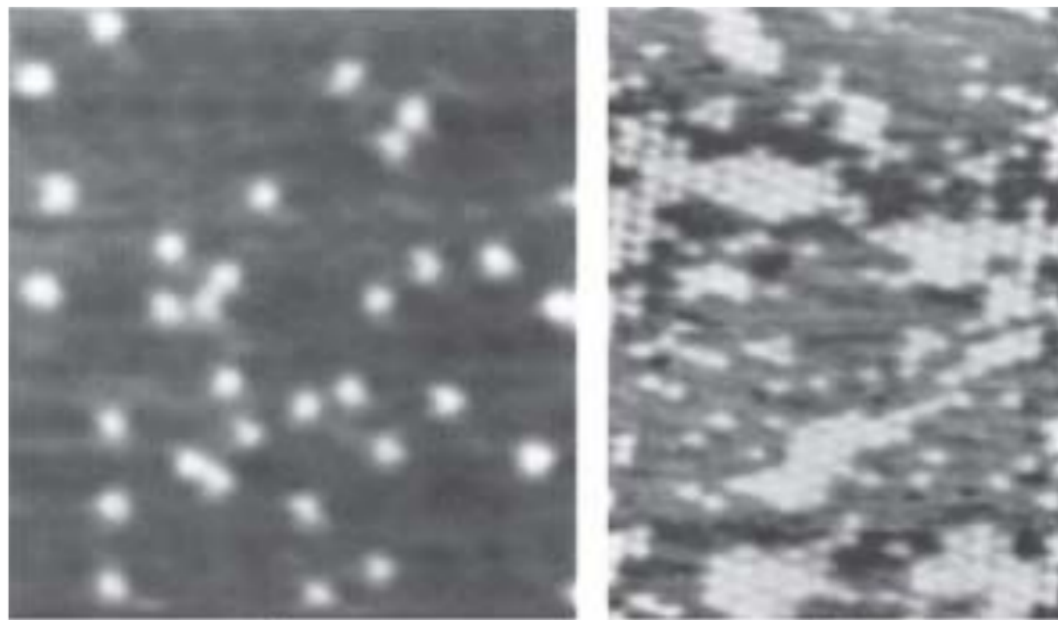
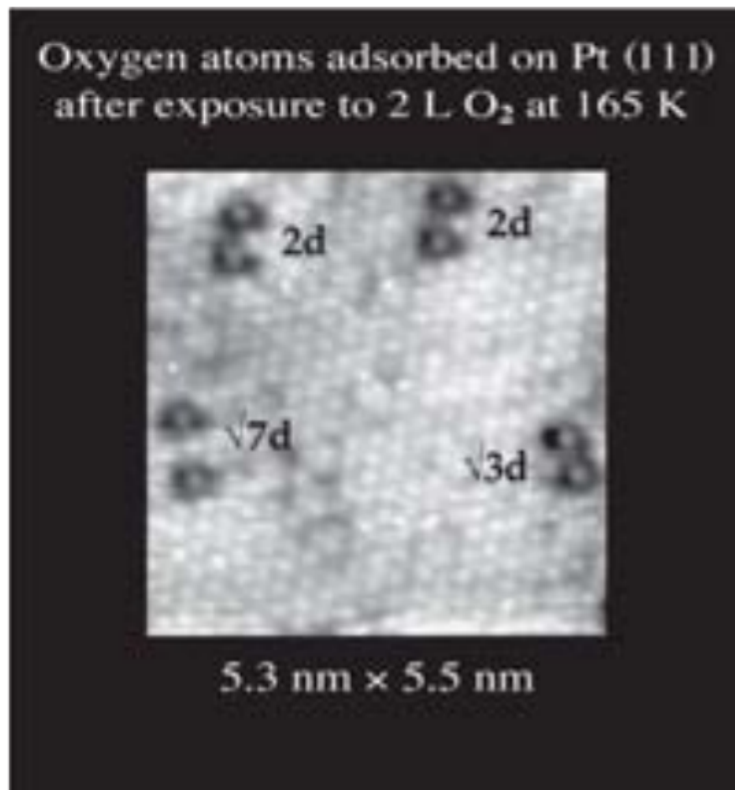
Таутомеризация молекулы нафталоцианина
F. Mohn , L. Gross, N. Moll and G. Meyer.
Nature Nanotechnology 2012

Гетерогенный катализ



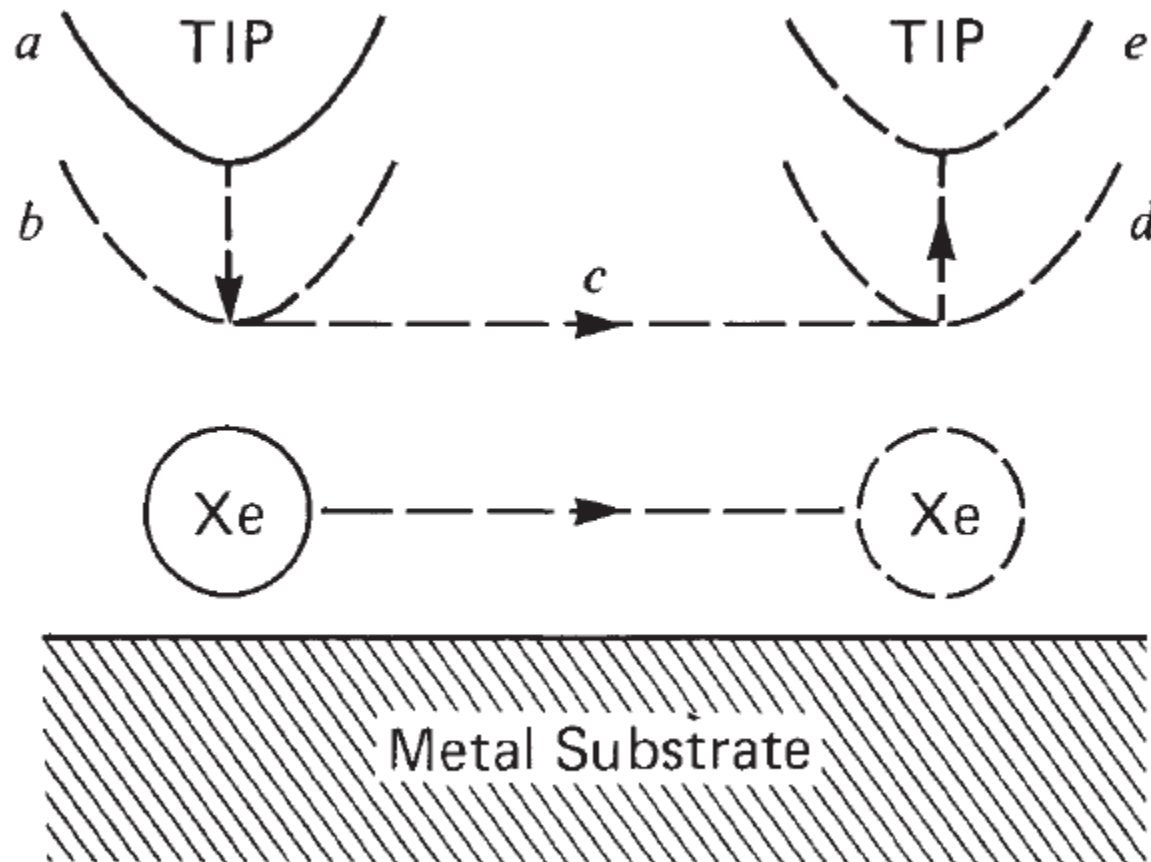
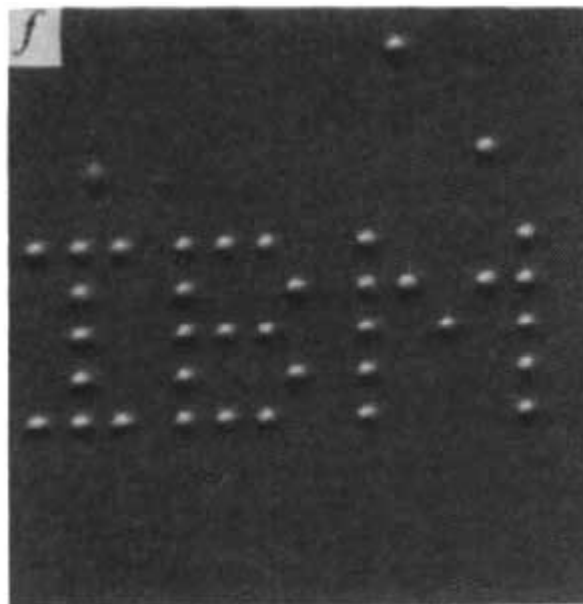
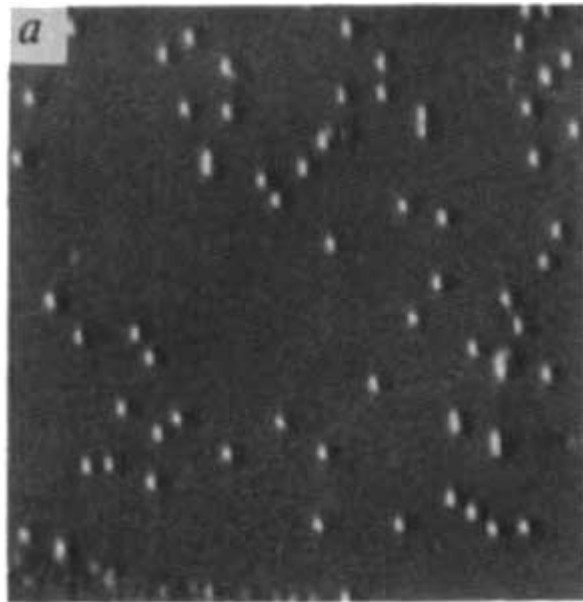
Герхард Эртль (Gerhard Ertl), 1936 г.
Нобелевская премия 2007 по химии
За исследования химических процессов на твердых
поверхностях

Фотография с сайта химфака МГУ.



СТМ. Атомы кислорода на Ru(001), 300 К
Нобелевская лекция.

Перемещение атомов иглой СТМ

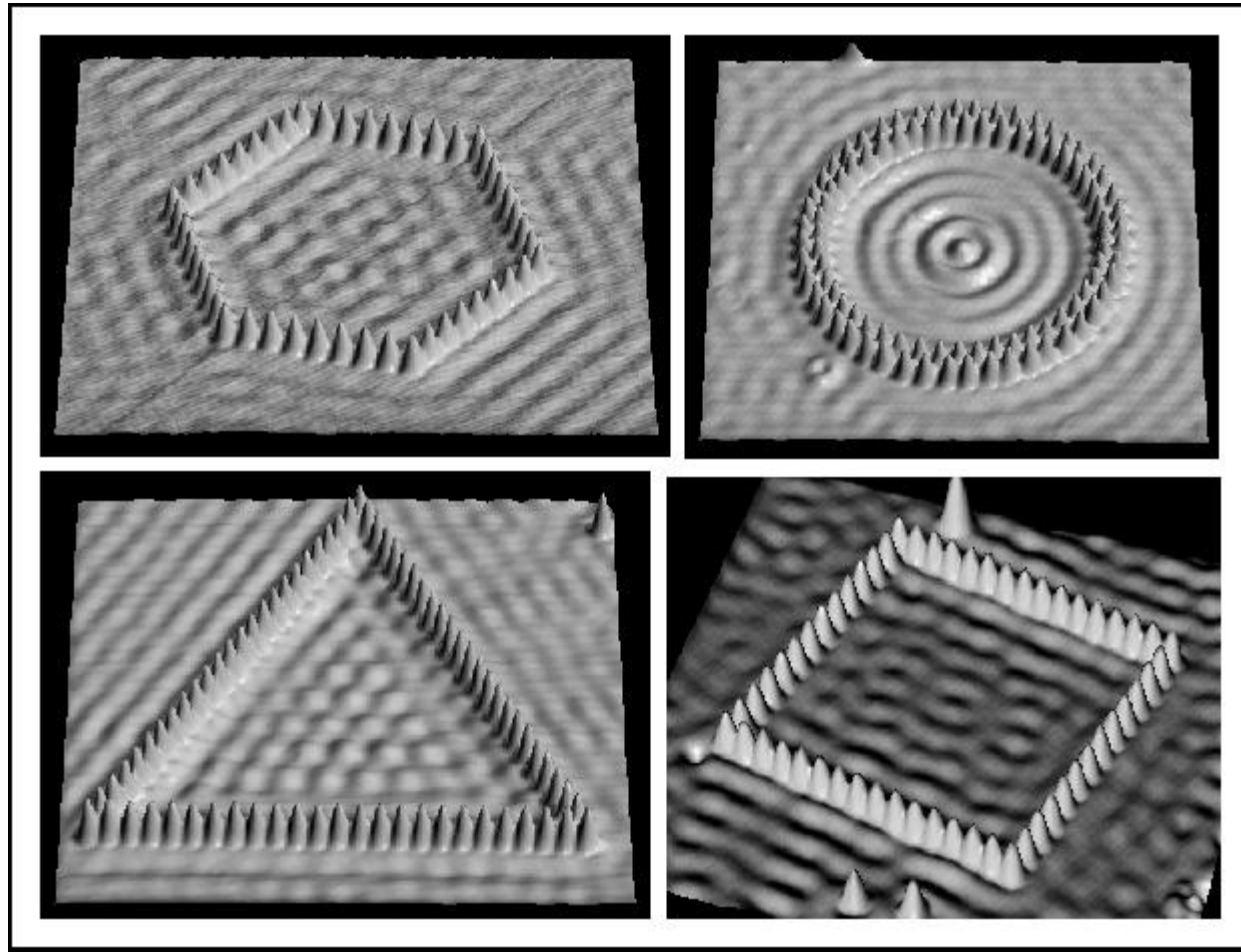


Xe on Ni(110), высота букв 5 нм

D.M. Eigler, E.K. Schweizer.
Nature 1990, 344, 524-526

Перемещение атомов иглой СТМ

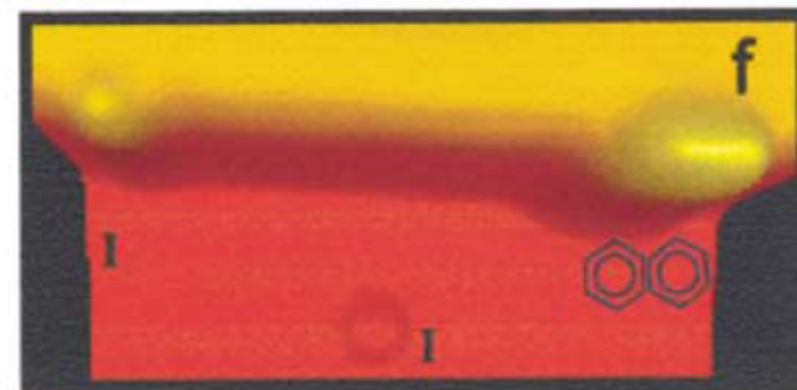
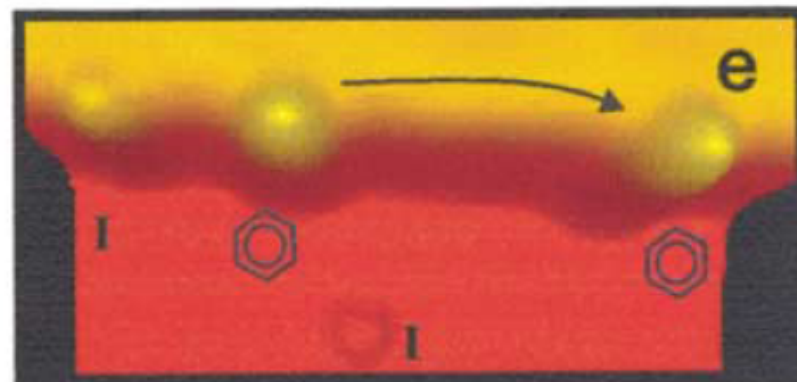
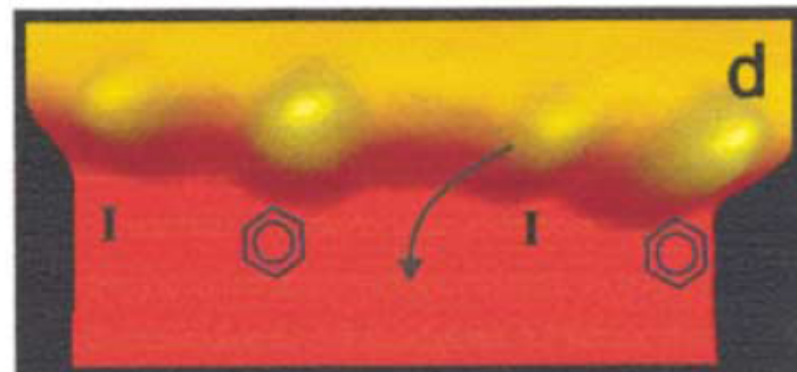
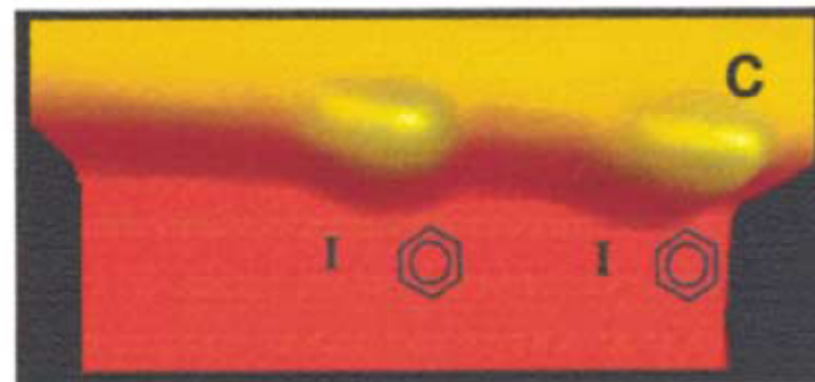
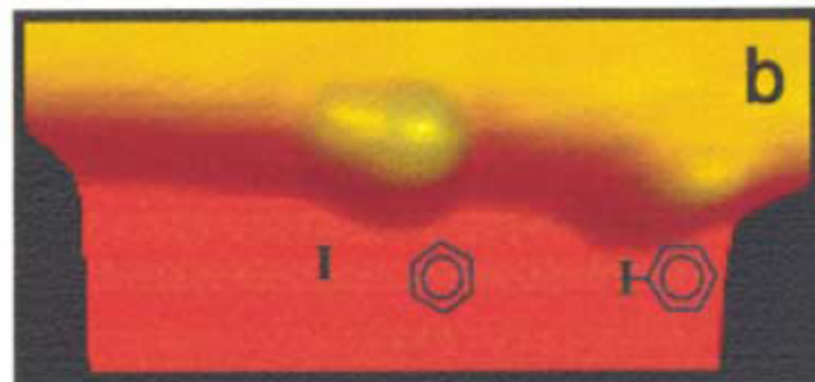
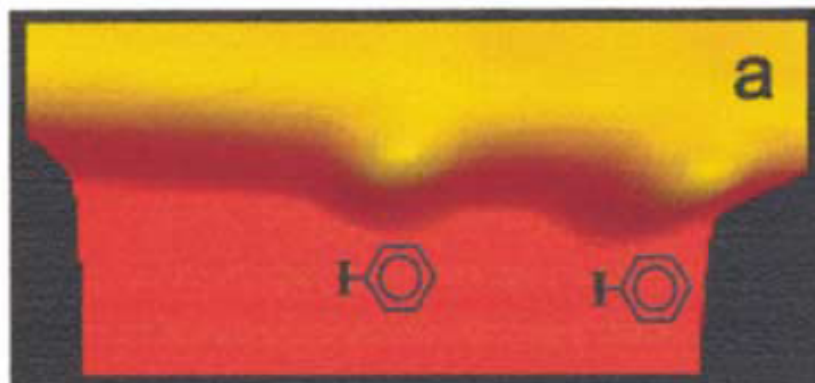
Структуры выполнены из атомов Fe на поверхности Cu (111)



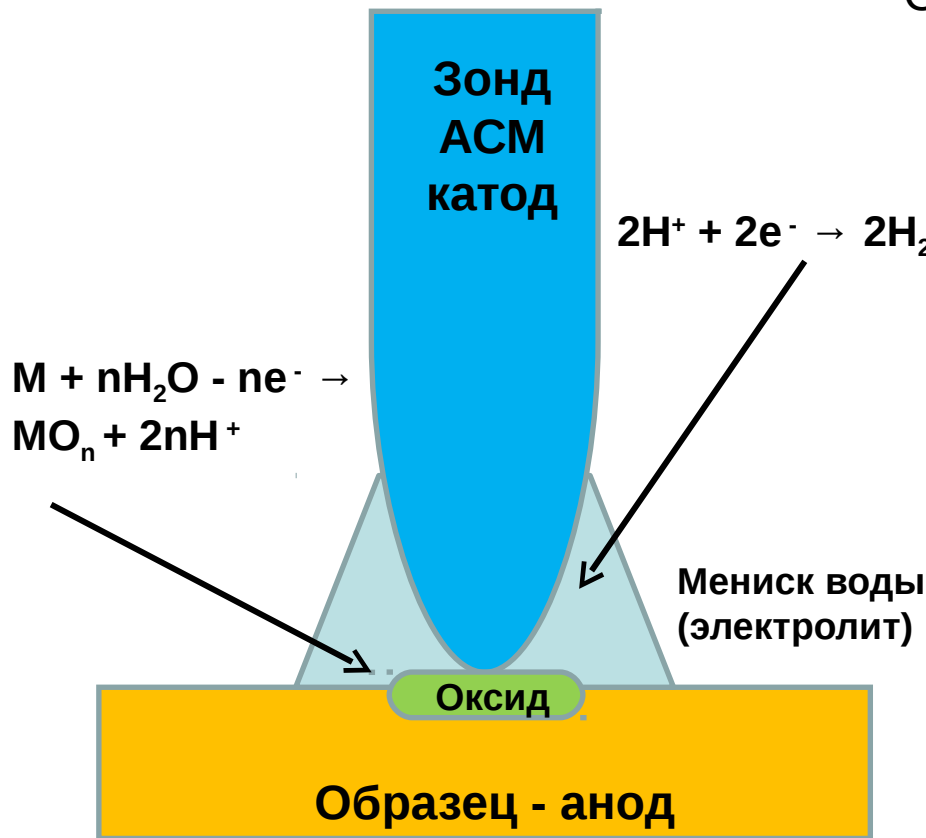
Crommie, Lutz & Eigler

www.almaden.ibm.com/vis/stm/images

Реакция Ульмана с помощью СТМ

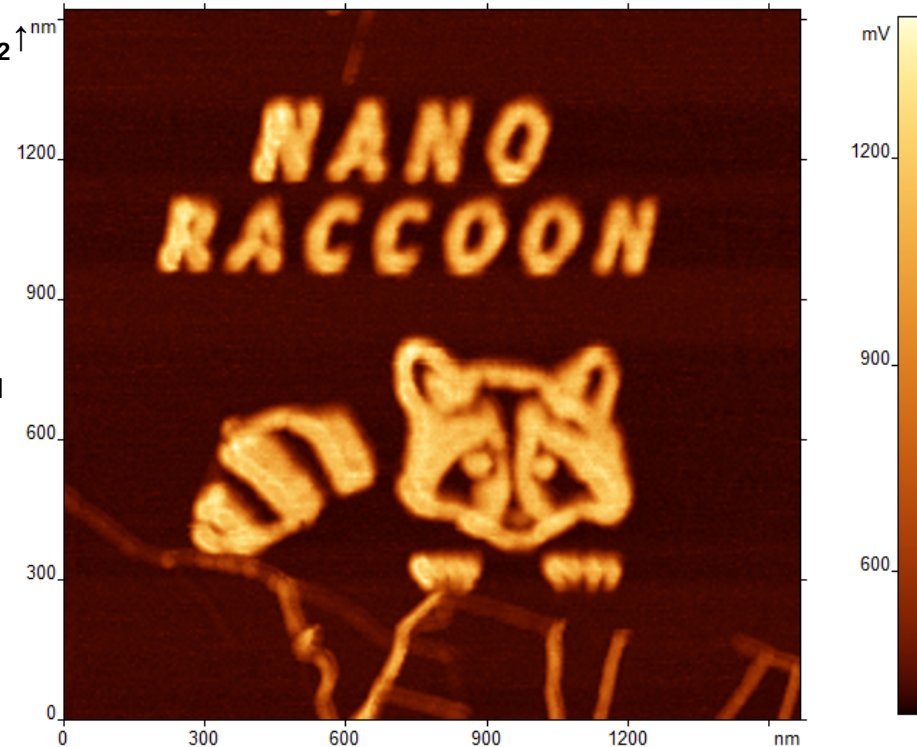


Локальное анодное окисление



Схема, показывающая процесс локального анодного окисления

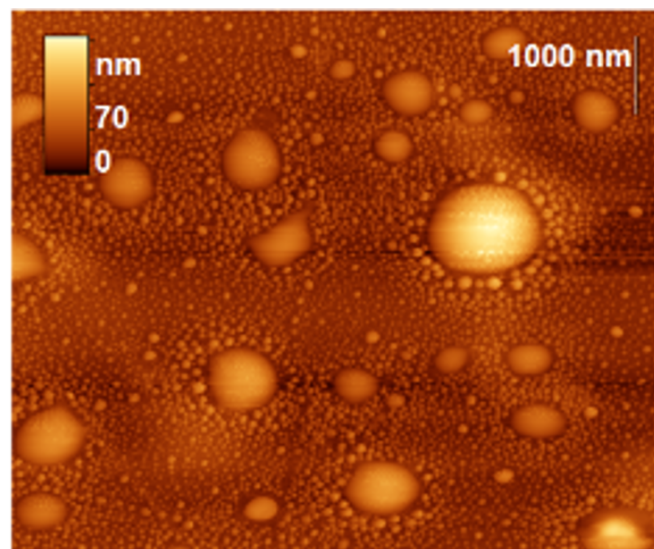
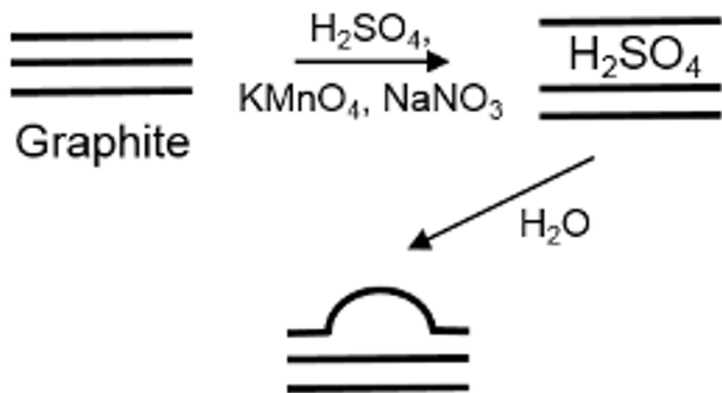
Оксид графита на поверхности графита
локальное анодное окисление
В.В. Швец, Группа СЗМ МГУ





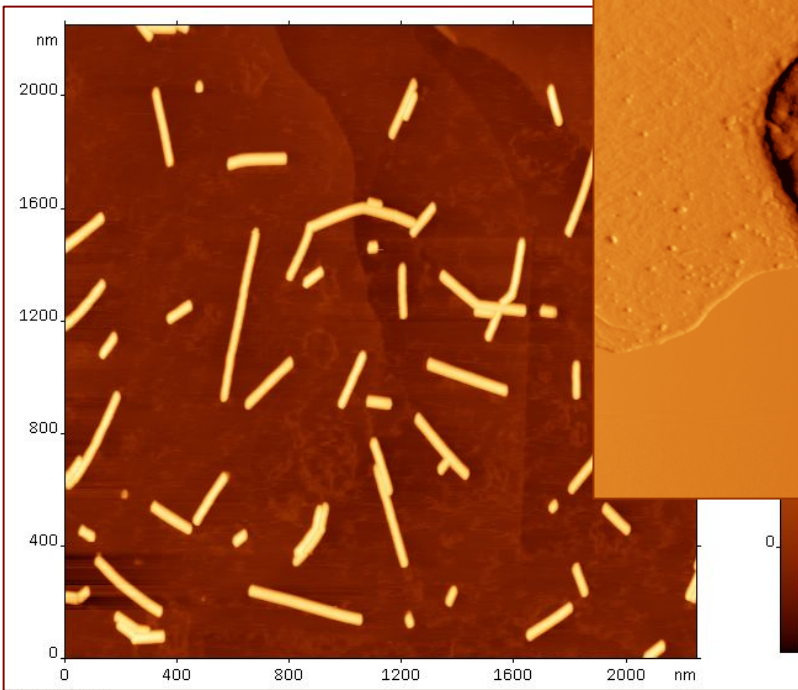
Blister formation during graphite surface oxidation by Hummers' method

Olga V. Sinitsyna, Georgy B. Meshkov, Anastasija V. Grigorieva, Alexander A. Antonov, Inna G. Grigorieva and Igor V. Yaminsky



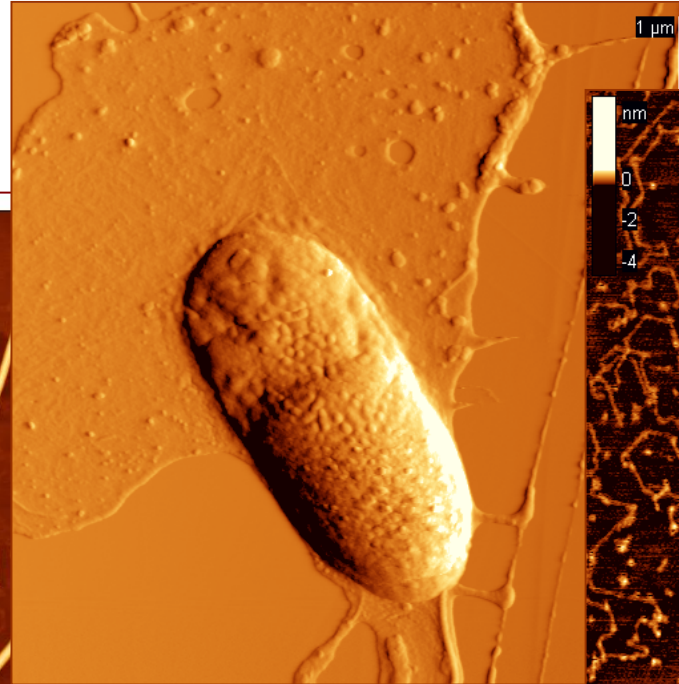
Зондовая микроскопия в биологии

Частицы вируса
табачной мозаики



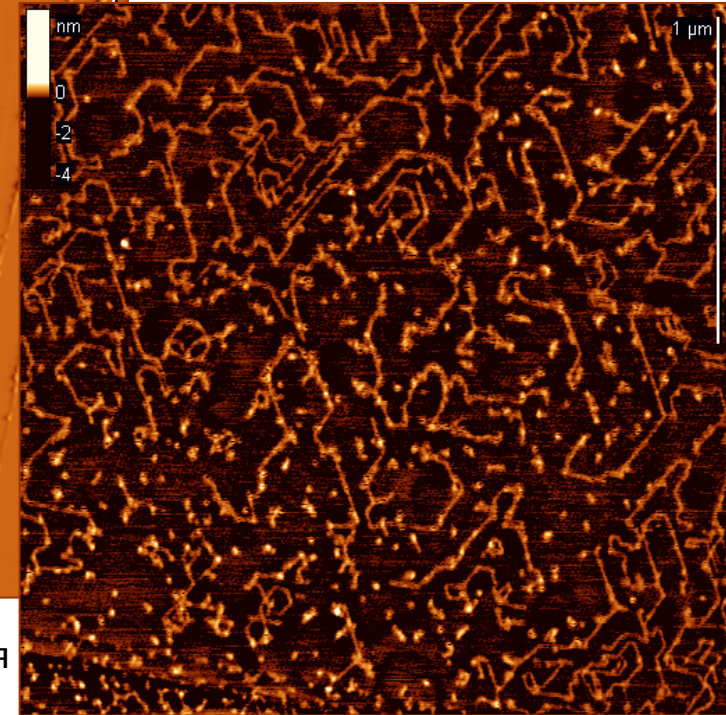
Автор изображения Галлямов М.О.

Бактерия
Escherichia coli



Автор изображения
Дубровин Е.В.

Самоорганизация
ДНК на графите



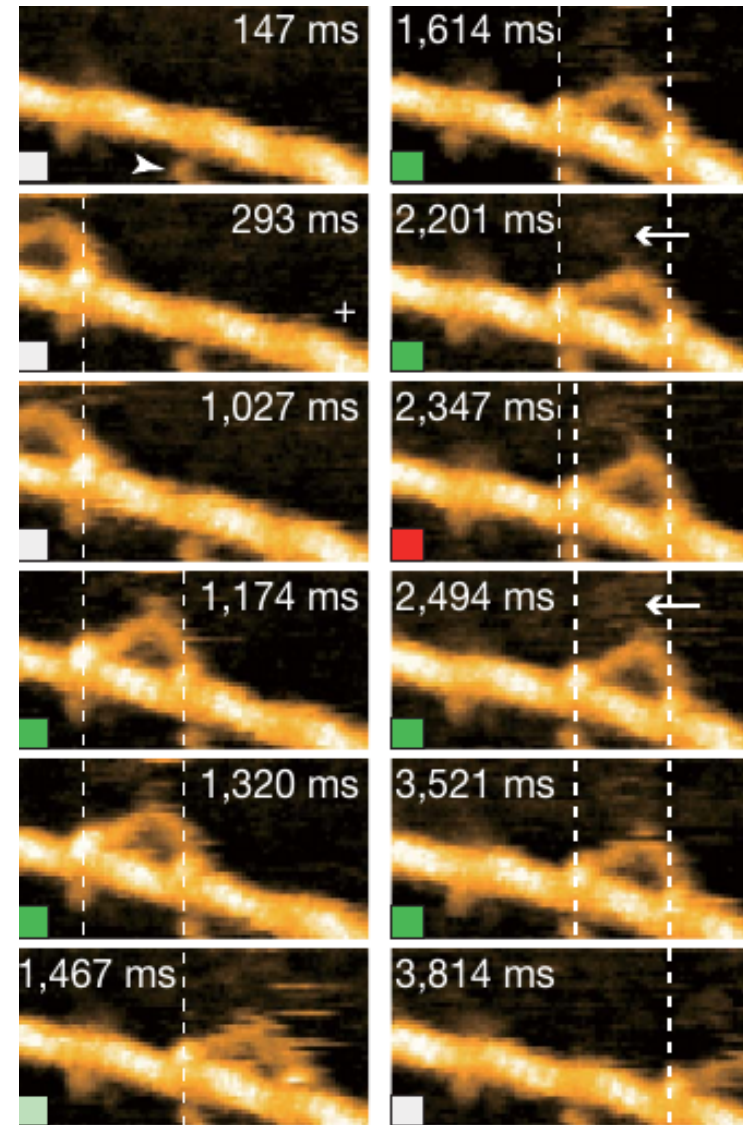
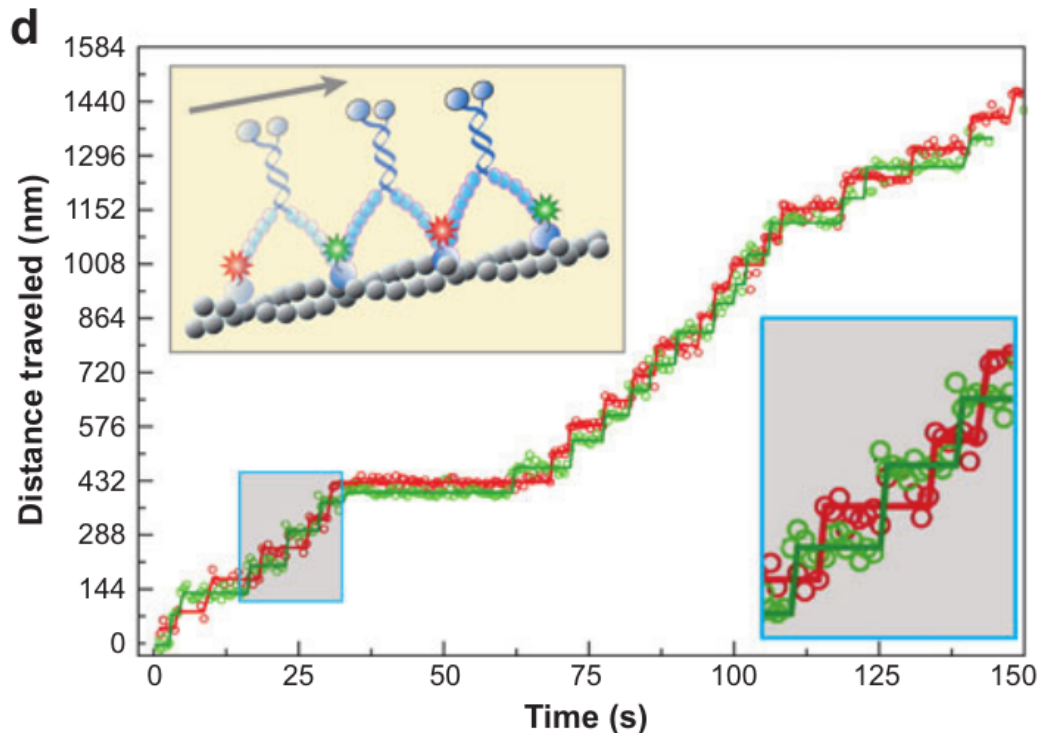
Автор изображения Дубровин Е.В.

Быстрый АСМ: прогулки миозина

Флюоресцентная микроскопия

Головки миозина помечены квантовыми точками, излучающими на длине волны 565 нм и 655 нм.

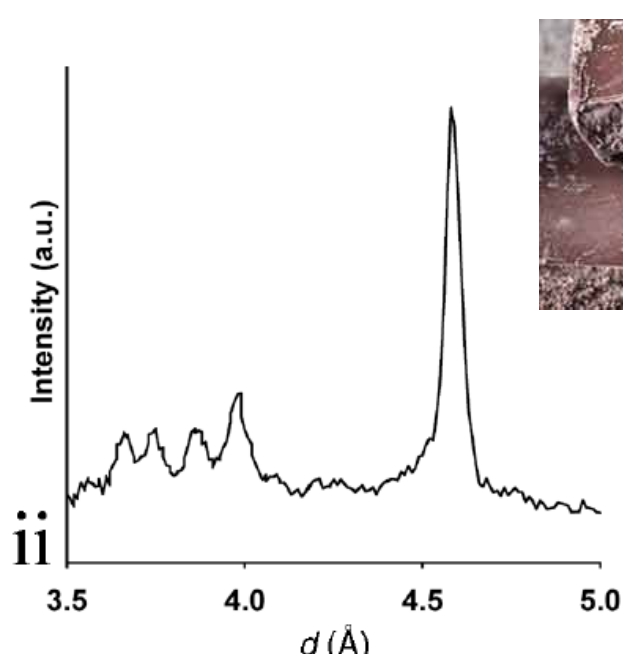
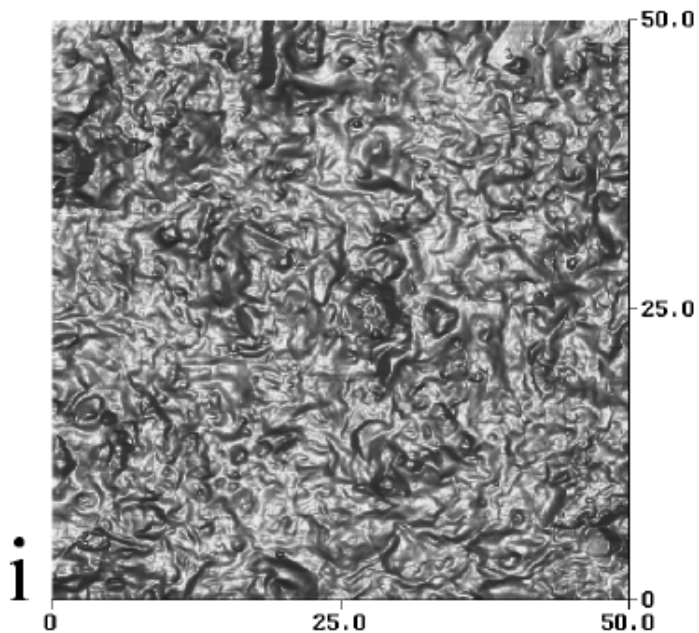
C. Joo, H. Balci, Y. Ishitsuka, C. Buranachai, and T. Ha. *Annu. Rev. Biochem.* 2008. 77:51–76



Миозин V: шаг 36 нм, переносит РНК, везикулы и органеллы по актиновым микрофиламентам. Быстрый АСМ.

N. Kodera, D. Yamamoto, R. Ishikawa & T. Ando. *Nature*, 2010, 468, 72-77.

АСМ шоколада

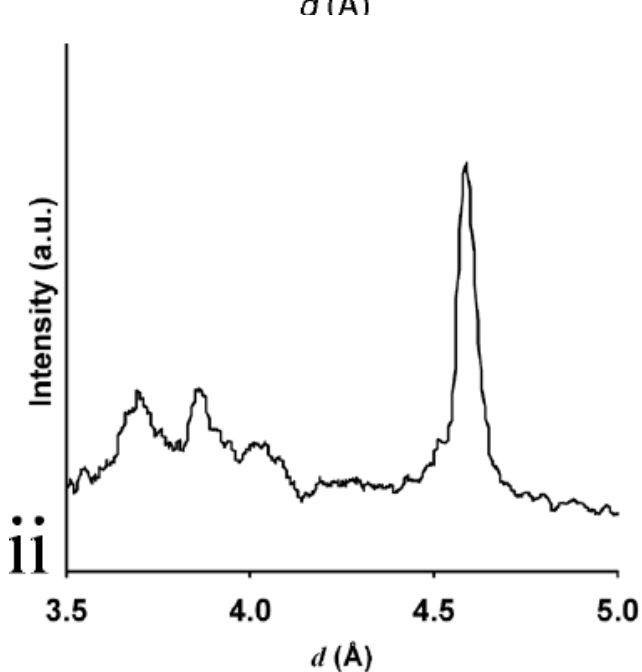
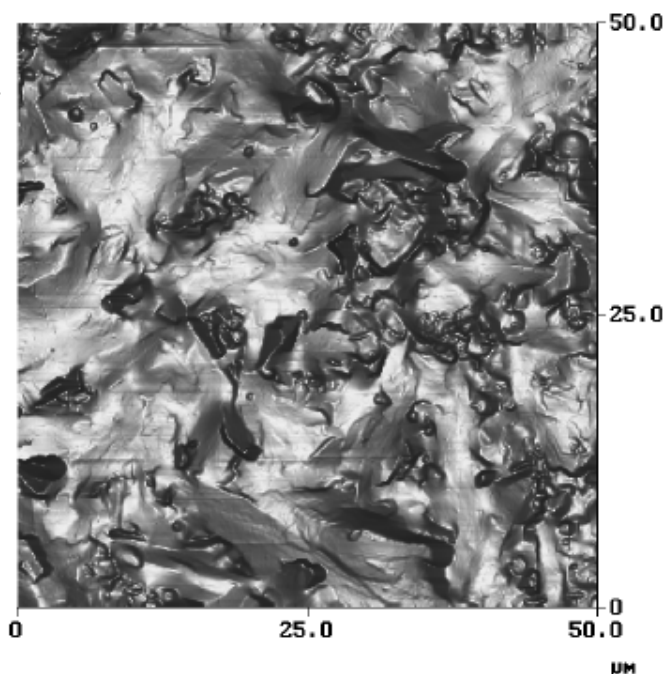


<http://sayva.ru/>

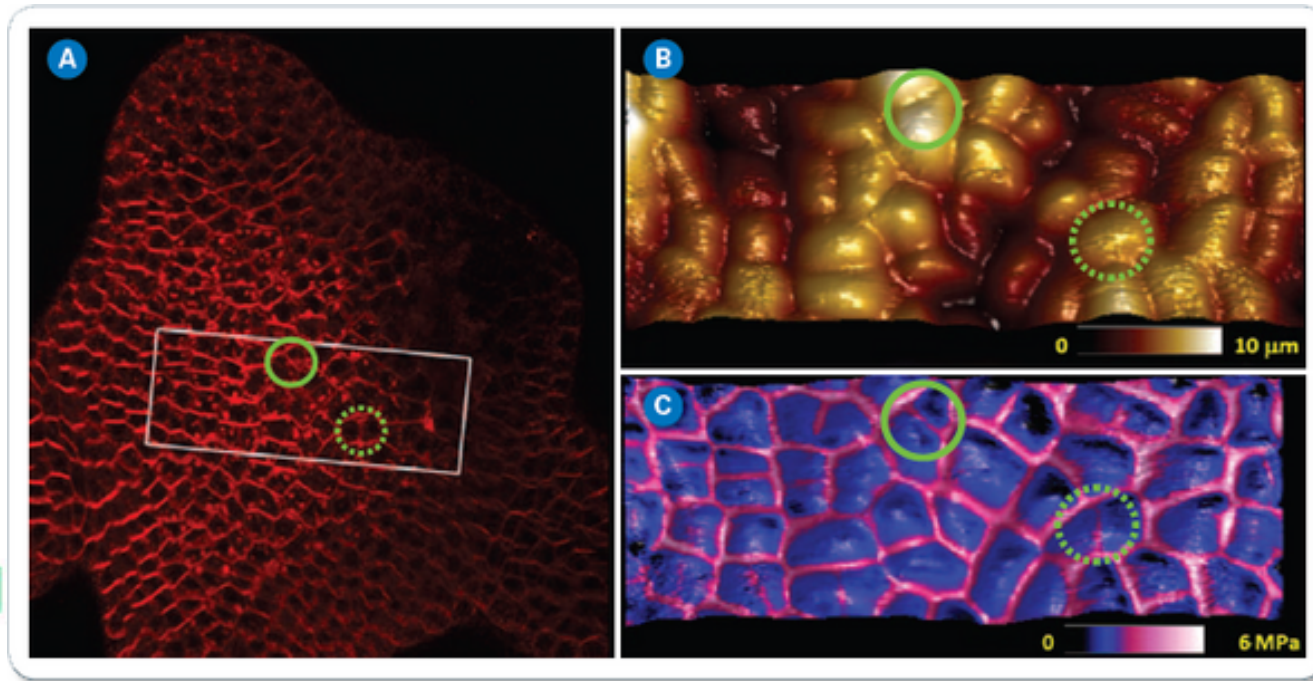
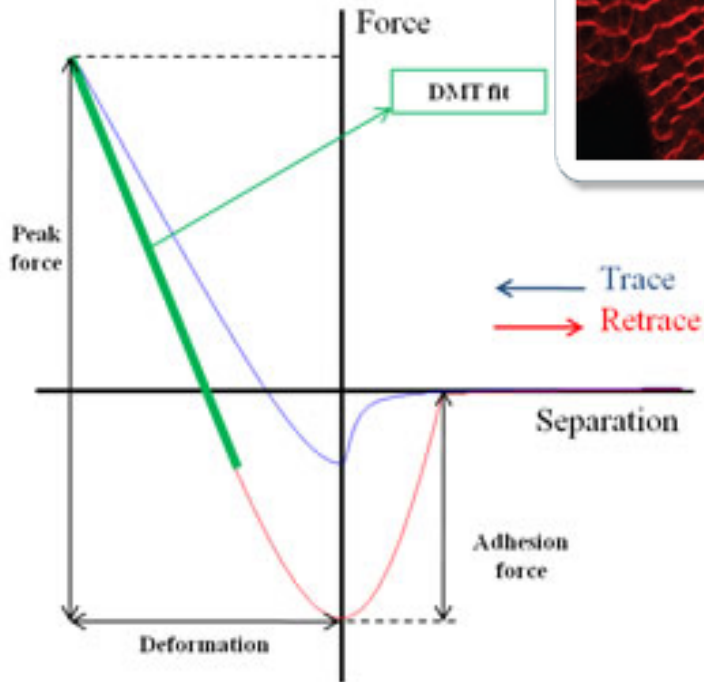
Почему седеет шоколад?

Переход масло какао из формы V в VI после трех циклов нагрева от 20 до 34 °C

S.M. Hodge and D. Rousseau, JAOCS, Vol. 79, no. 11 (2002) 1115-1121



Принцип PeakForce

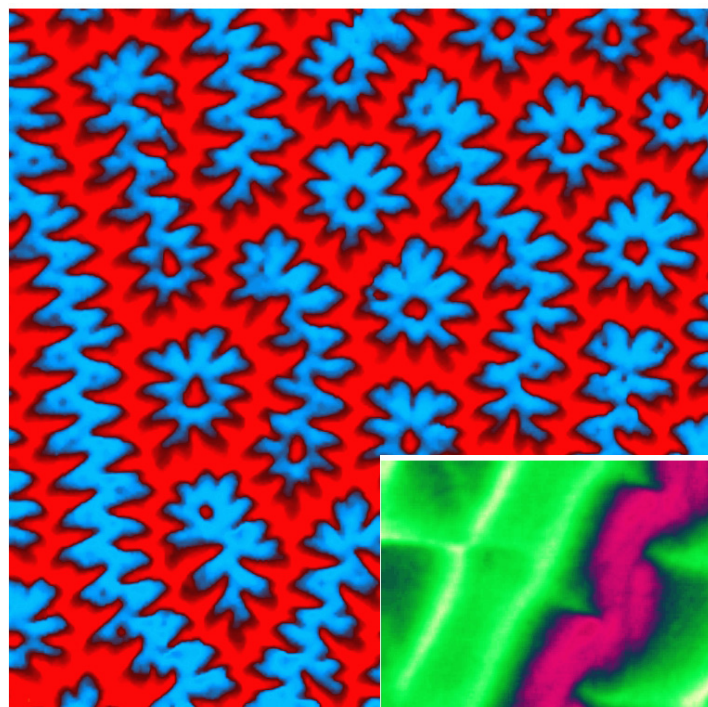
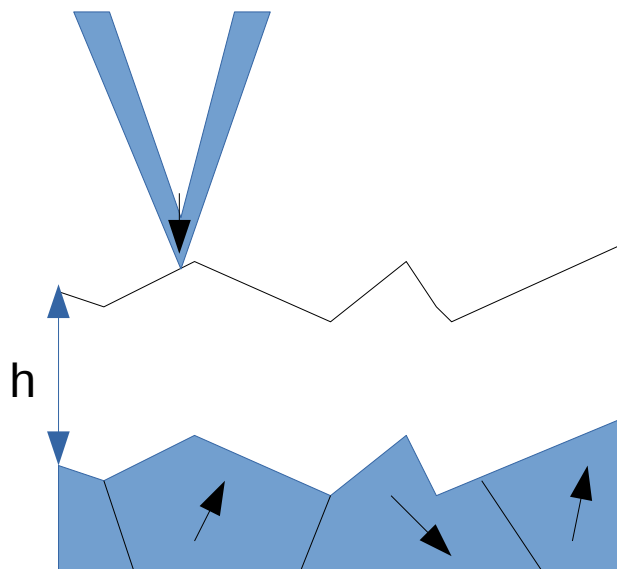
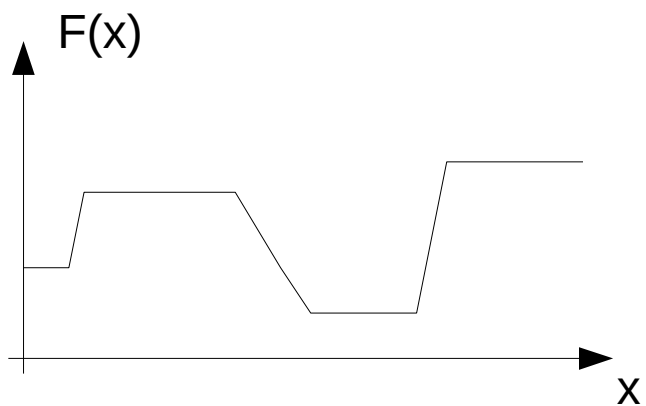


Клетки растения *Arabidopsis Thaliana* (A)
Конфокальная микроскопия. (B и C)
Изображения получены методом PeakForce.
(B) топография, (c) топография + модуль
жесткости

<http://www.chemistry.mtu.edu>

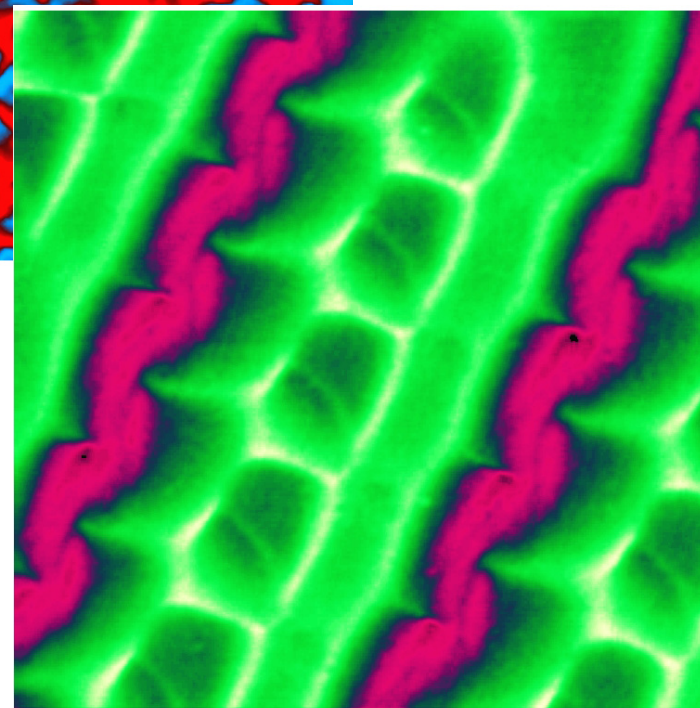
Двухпроходный режим: магнитно-силовая микроскопия

Иттрий-железистый гранат



$60 \times 60 \mu\text{m}$

$23 \times 23 \mu\text{m}$

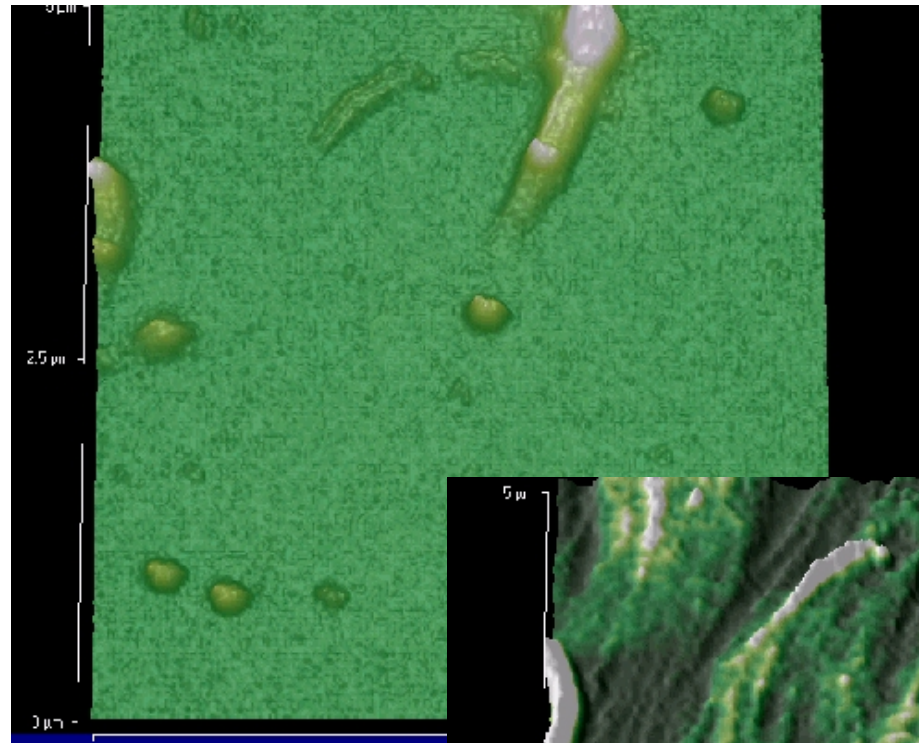


www.ntmdt-si.ru

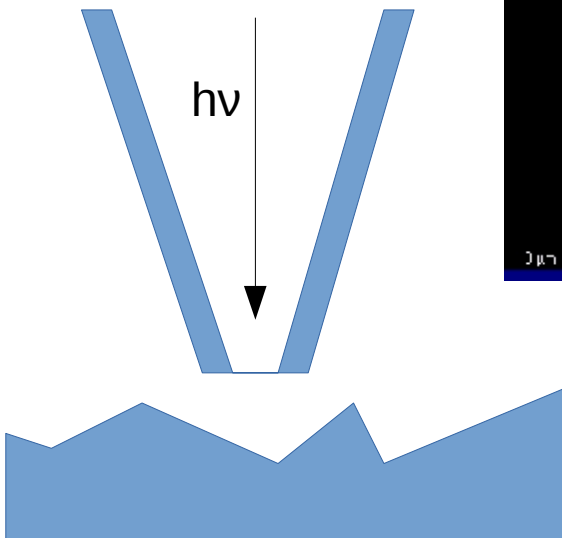
Ближнепольный оптический микроскоп

1,1'-диэтил-2,2'-цианин йодид, выращенный в поливинилсульфатных пленках

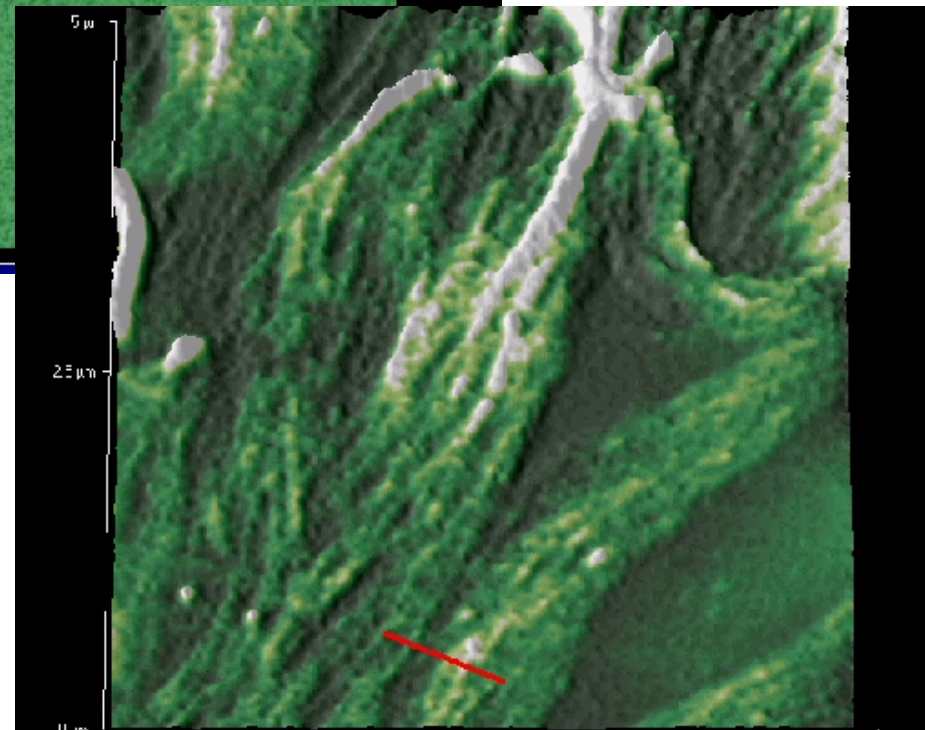
Дитер Польш
1982 г.



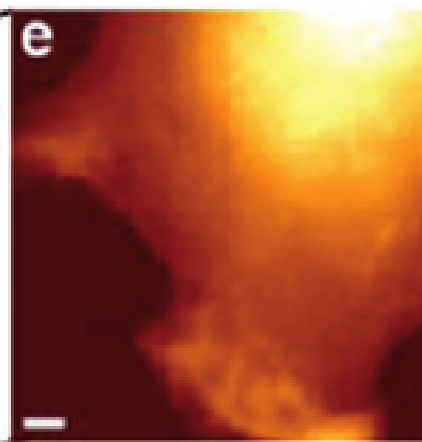
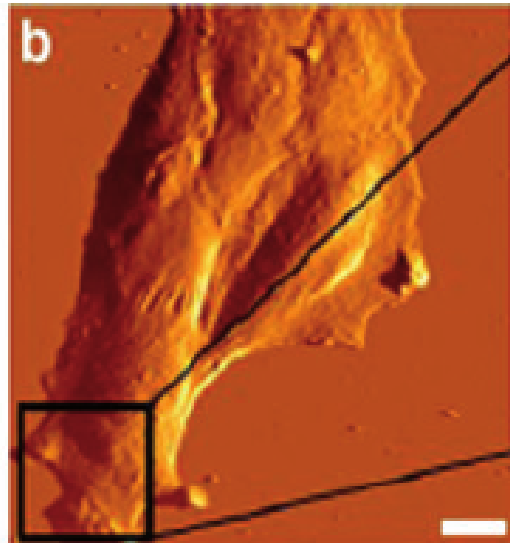
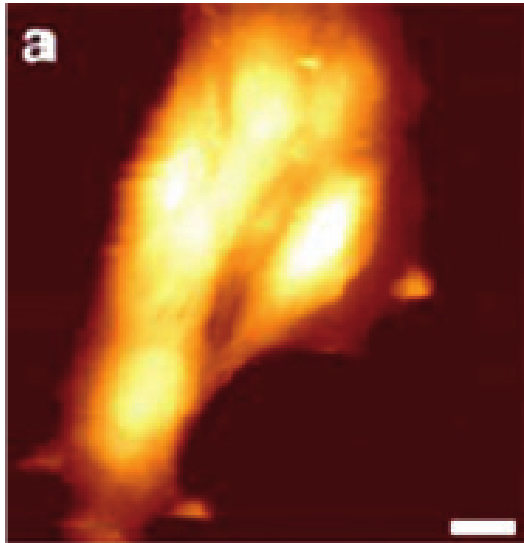
Топография



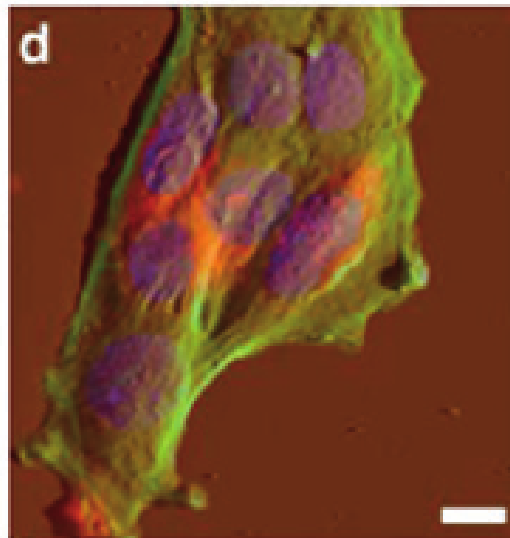
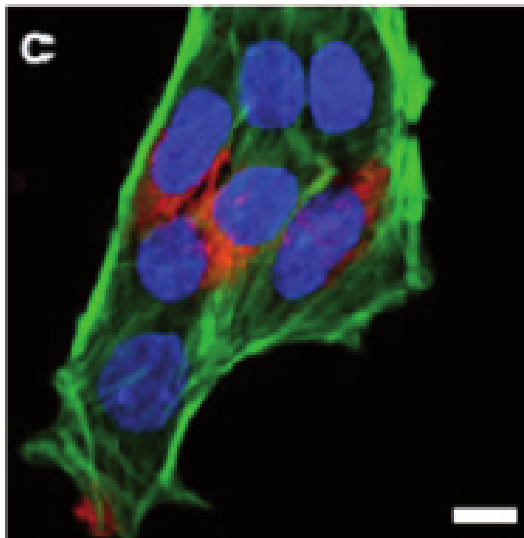
Оптическое
изображение



Совмещение АСМ и конфокальной микроскопии



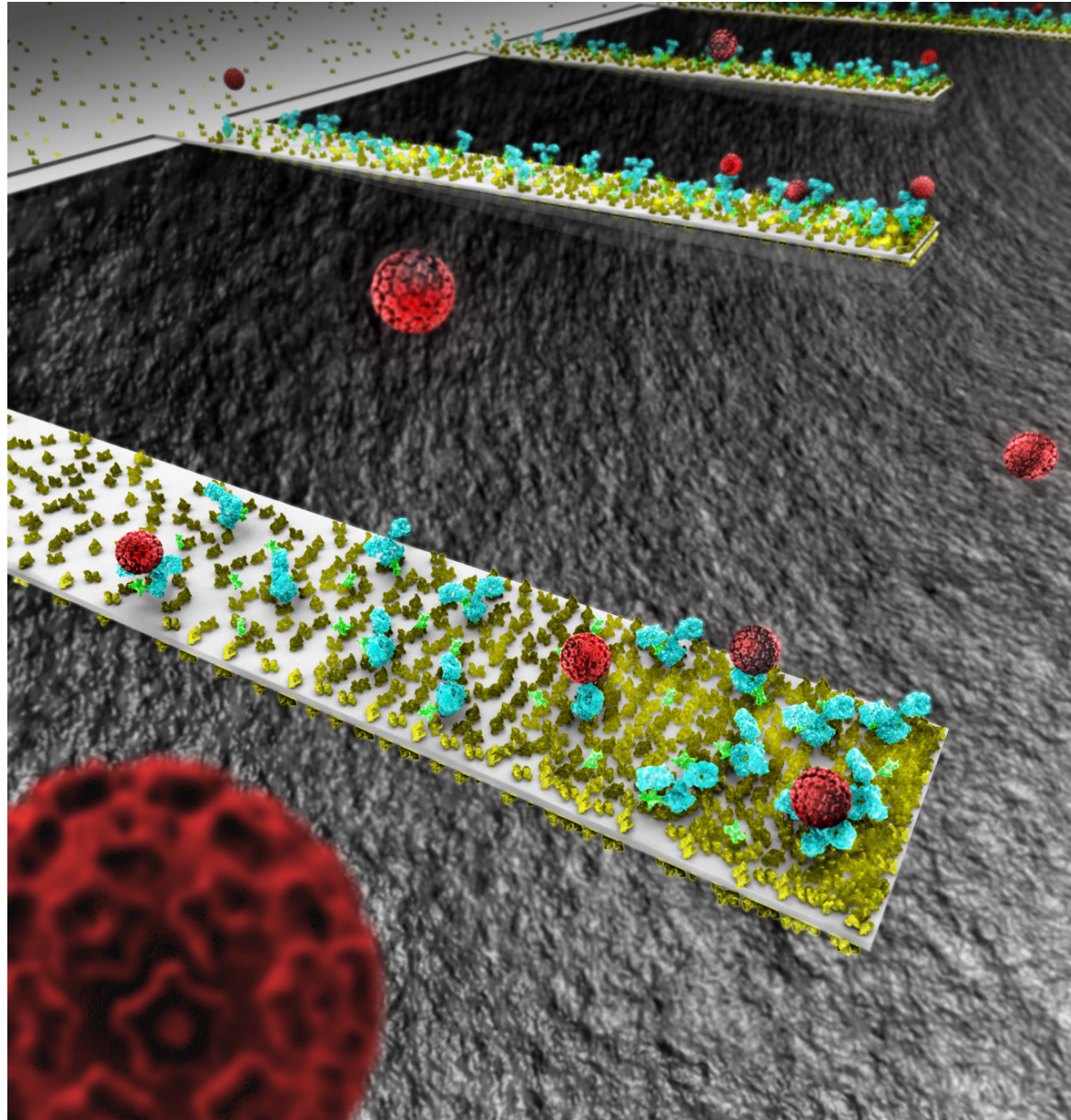
Фибробласт



(a) и (б) АСМ
(с) конфокальная микроскопия:
Голубой — ядрышки
Зеленый — актиновые
микрофиламенты
Красный — клатрин
(d) совмещенное изображение

S. M. Flores, J. L. Toca-Herrera.
Nanoscale, 2009, 1, 40–49

Кантилеверные сенсоры

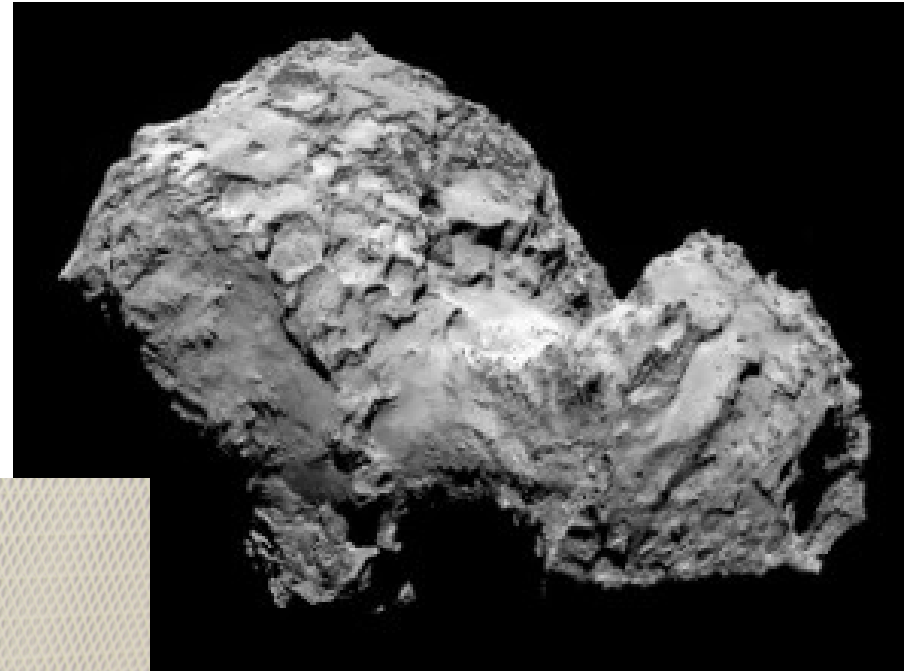


АСМ покоряет космос

Миссия ROSETTA

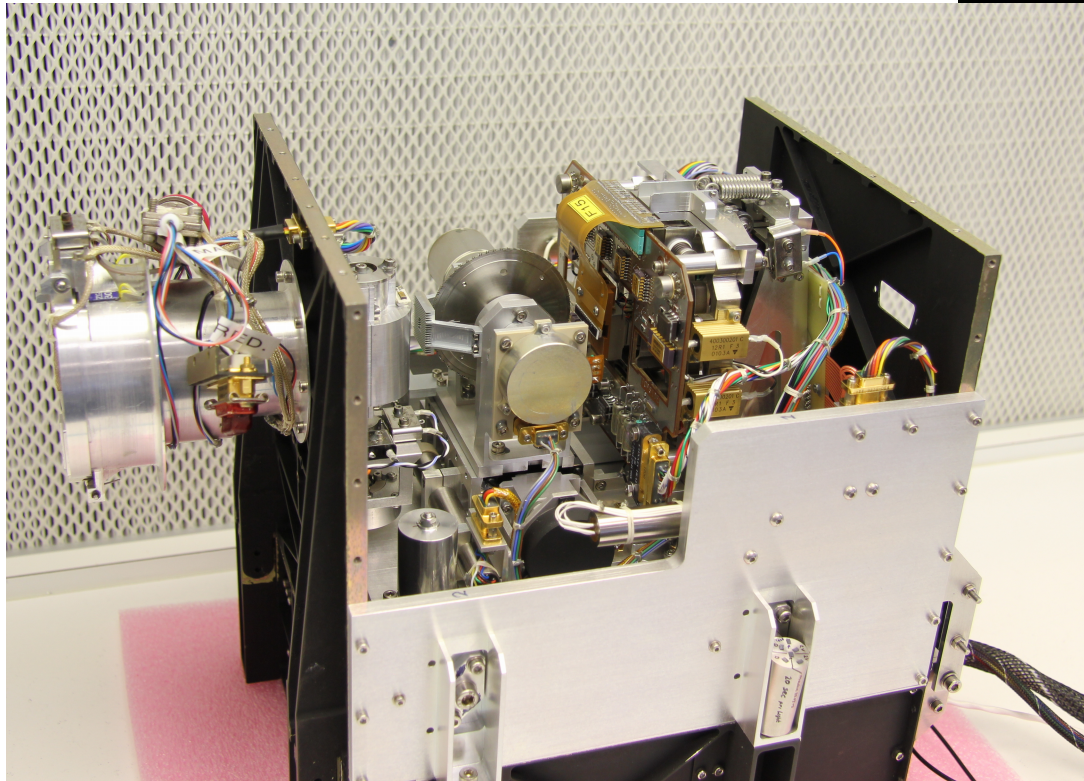
2 марта 2004 - 30 сентября 2016

АСМ для исследования
микрочастиц пыли с кометы
MIDAS

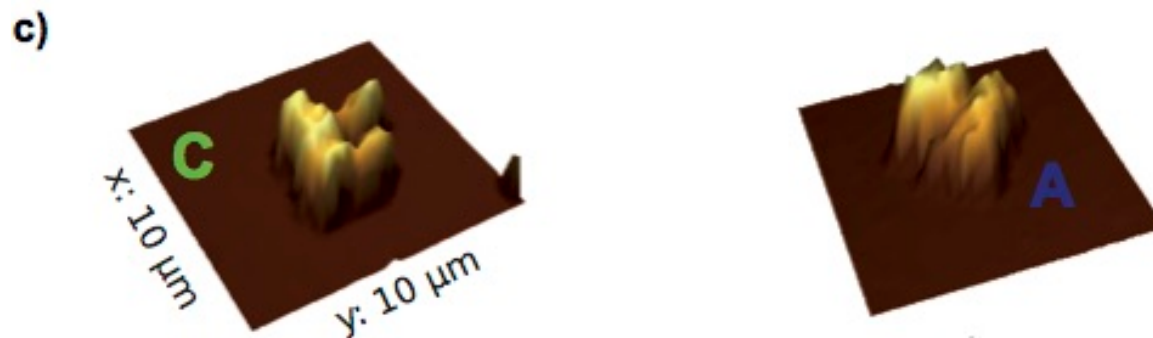
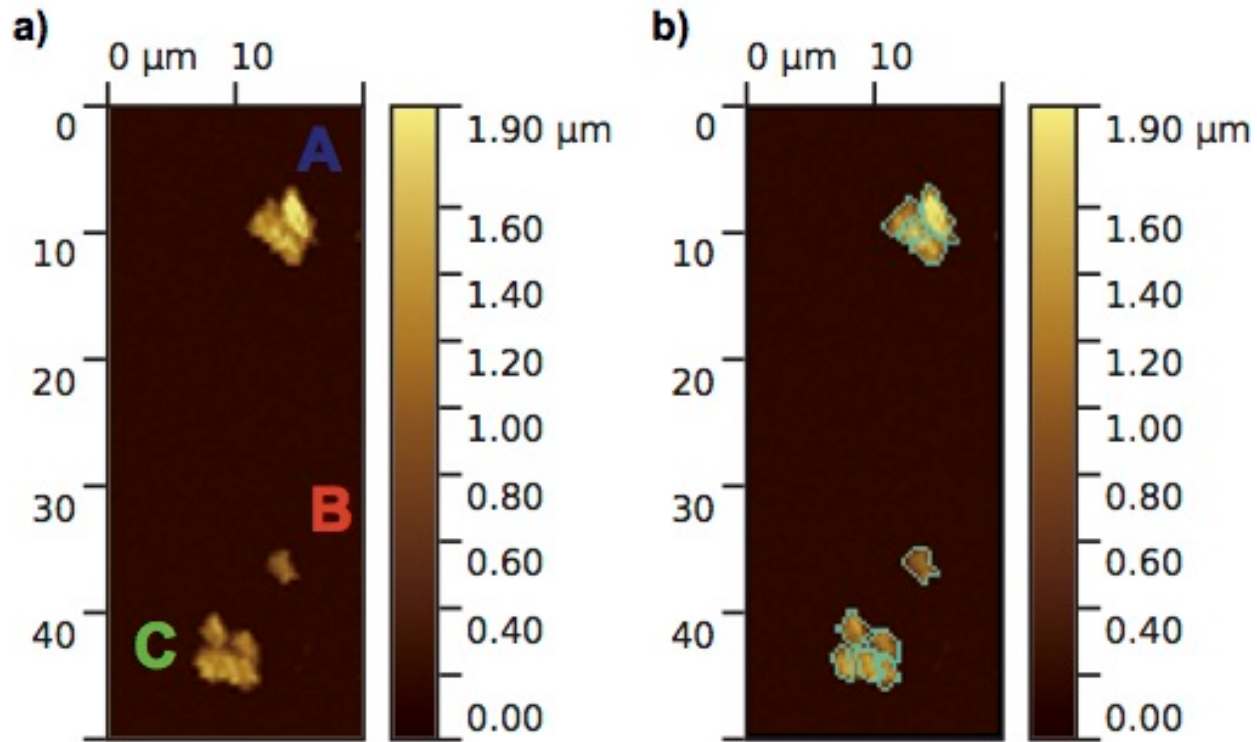


Комета 67P/Churyumov-
Gerasimenko
3 августа 2014

Credit: ESA/Rosetta/MPS for
OSIRIS Team
MPS/UPD/LAM/IAA/SSO/INTA/U
PM/DASP/IDA



АСМ частичек пыли с кометы



<http://blogs.esa.int/rosetta/2016/08/31/imaging-tiny-comet-dust-in-3d/>
Nature 537, 73–75 (01 September 2016)

Спасибо за внимание!