

# Зондовая микроскопия: методы, теория, приложения

## Лекция 1.

История зондовой микроскопии и яркие примеры ее применения.

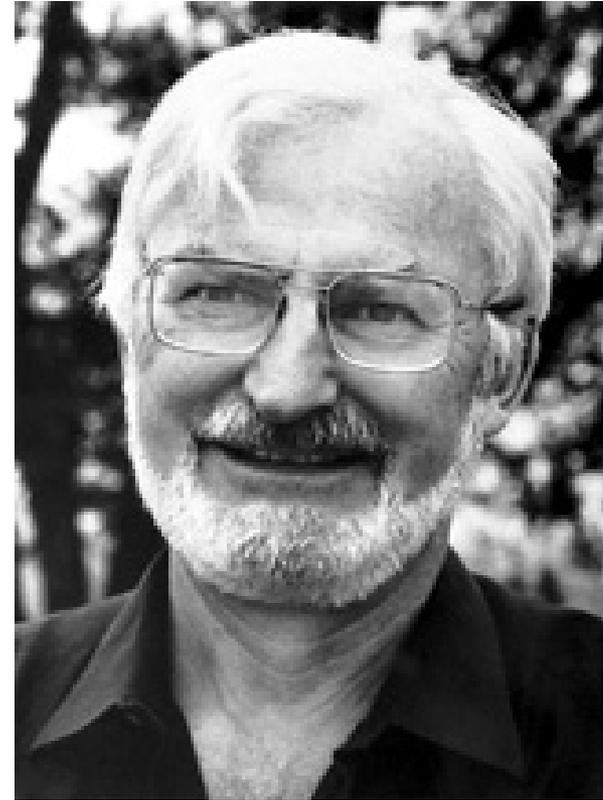
О.В. Синицына, Г.Б. Мешков, Я.В. Гиндикин

19 февраля 2018

# История создания СТМ



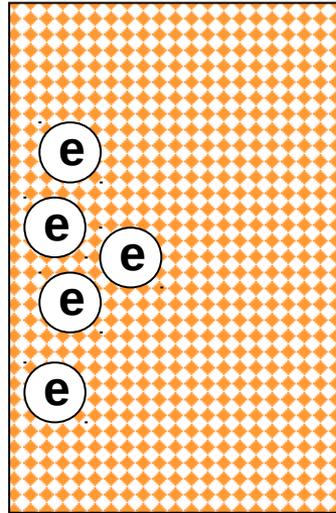
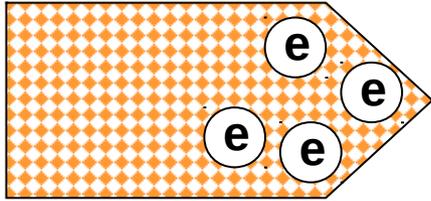
Герд Бинниг (Gerd Binnig)  
Германия, 1947 г.



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

Фотографии с сайта Нобелевского комитета

# Туннельный эффект



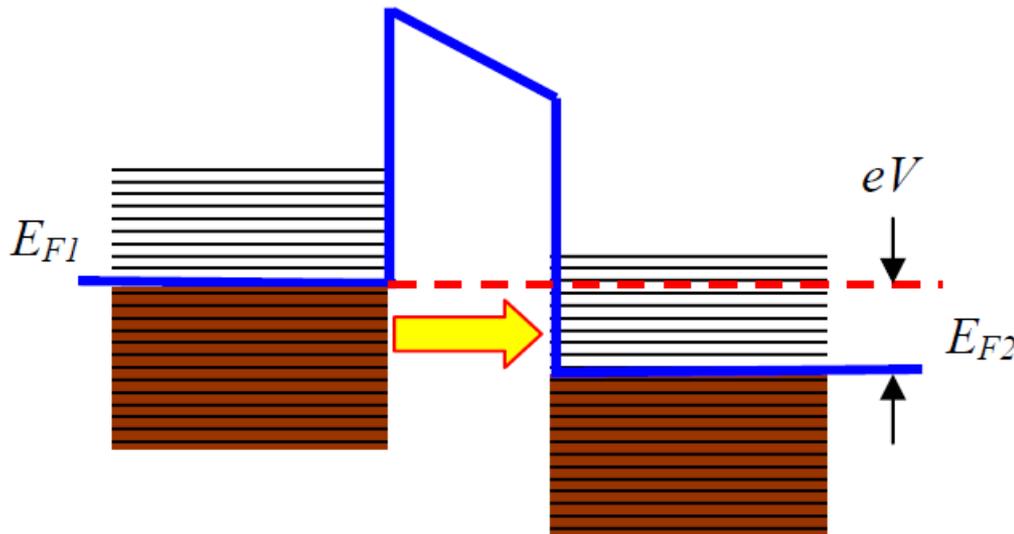
**Туннельный эффект** – преодоление микрочастицей потенциального барьера в случае, когда ее полная энергия меньше высоты барьера.

Зависимость туннельного тока ( $I$ ) от расстояния между иглой и поверхностью ( $\Delta Z$ ):

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

$k$  – константа затухания волновой функции в области потенциального барьера.

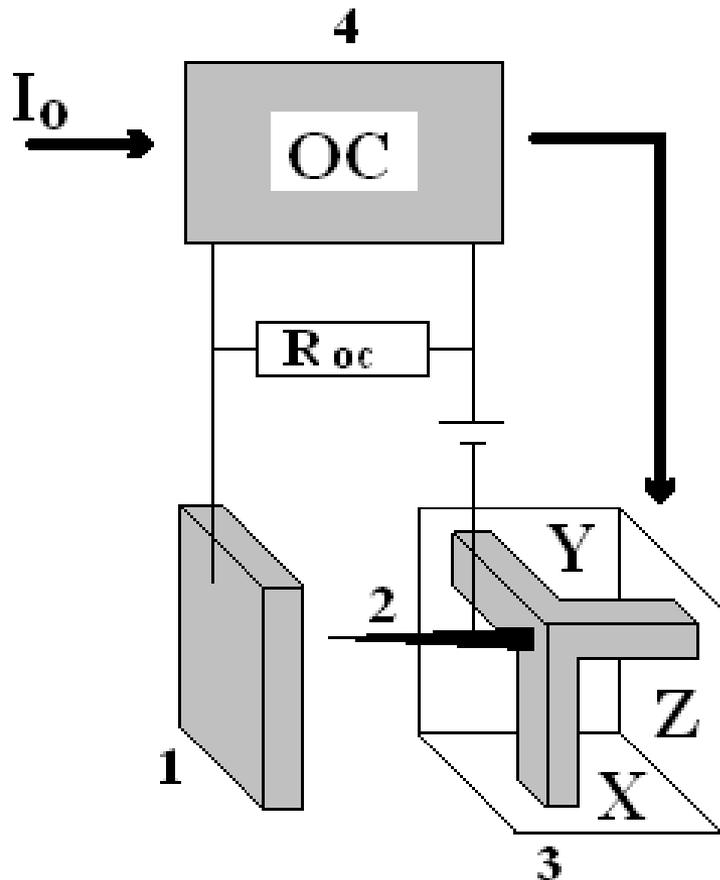
Токи в СТМ: 1 пА – 10 нА



# Сканирующий туннельный микроскоп

**Январь 1979:** заявка на патент на СТМ

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



## Схема СТМ:

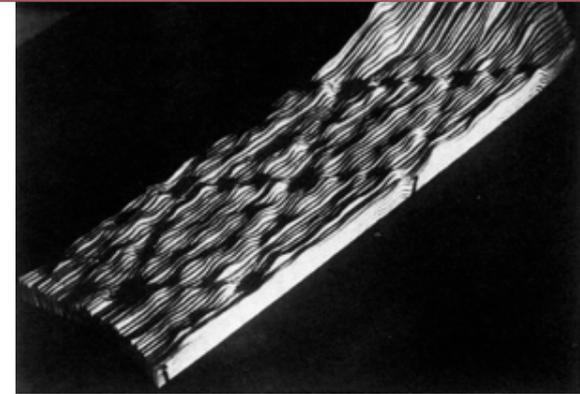
- 1 - образец
- 2 – игла (сплав Pt/Ir, W)
- 3 – пьезокерамический сканер (в настоящее время чаще используется трубчатый пьезоэлемент)
- 4 – система обратной связи (при отклонении величины туннельного тока от заданного значения  $I_0$  игла перемещается по Z, пока ток не станет равным  $I_0$ )

# Реконструкция 7x7 на поверхности Si(111)

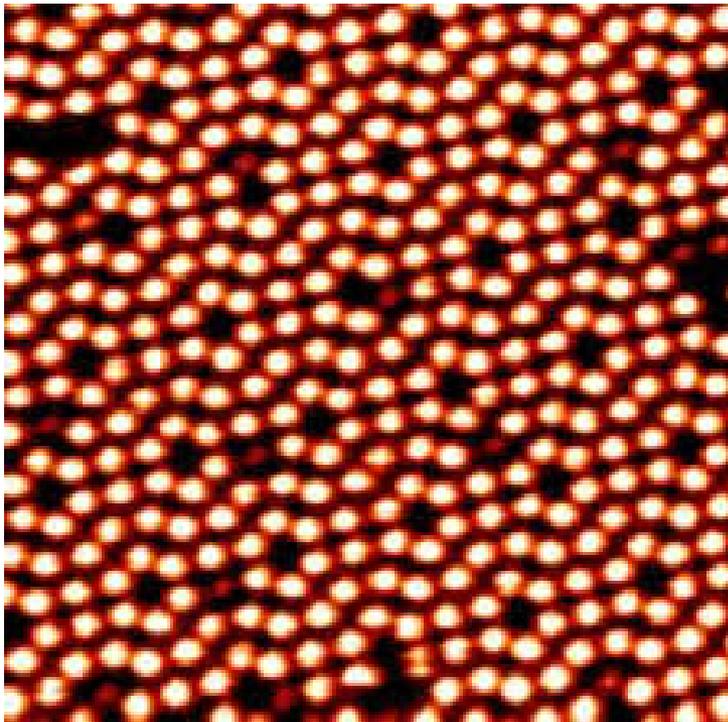
**Осень 1982:** разрешена структура 7x7 на поверхности кремния

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

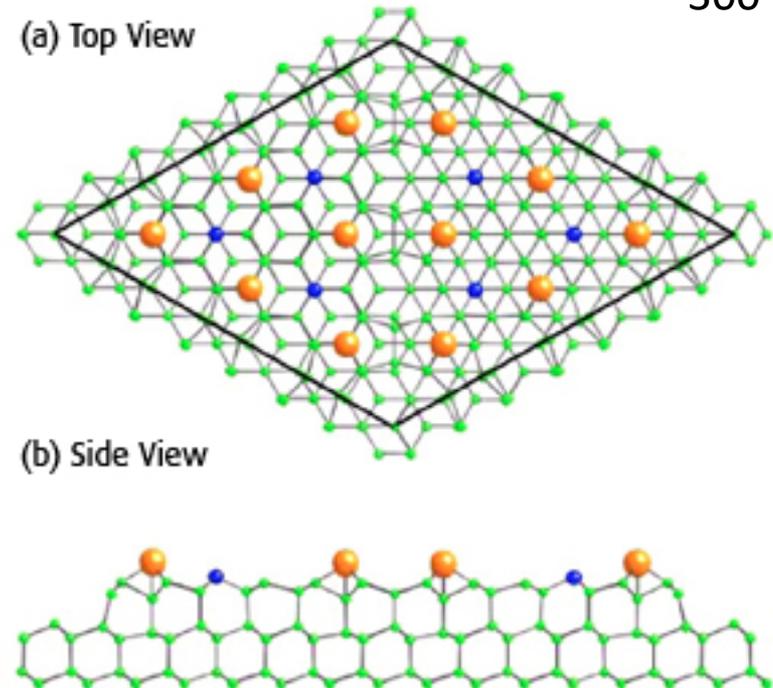
Phys. Rev. Lett. 1983, 50, 120.



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)

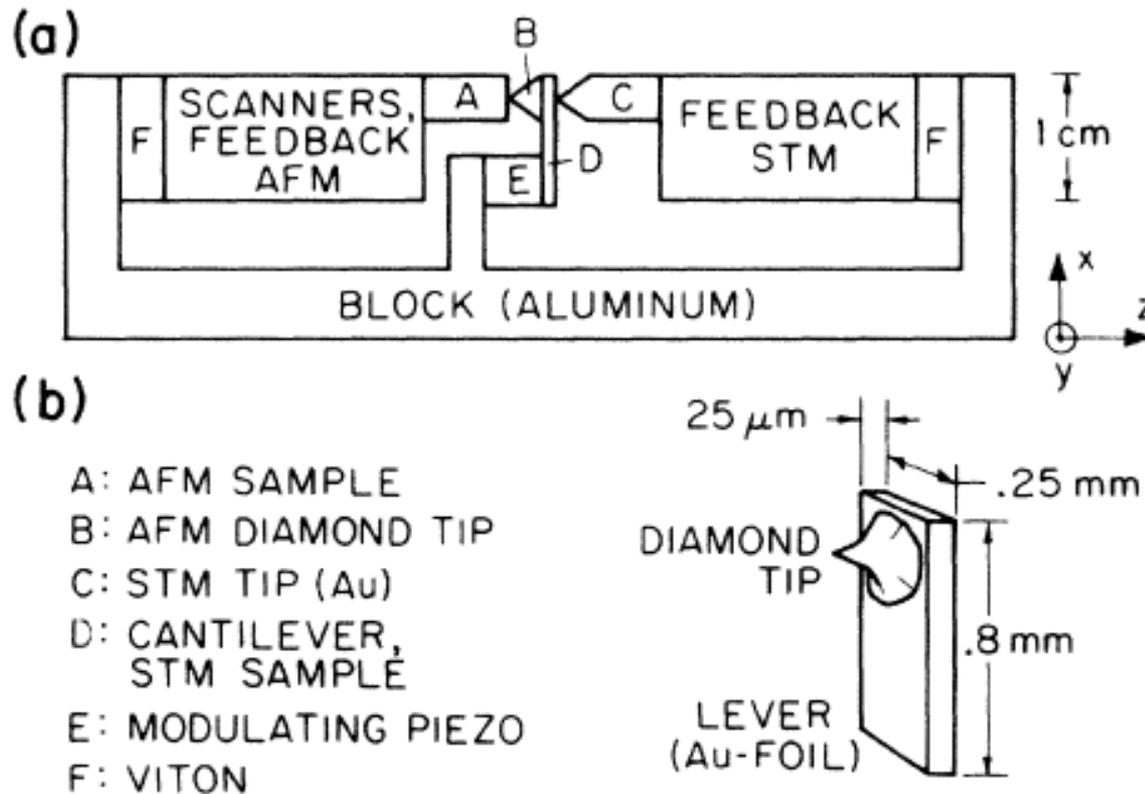
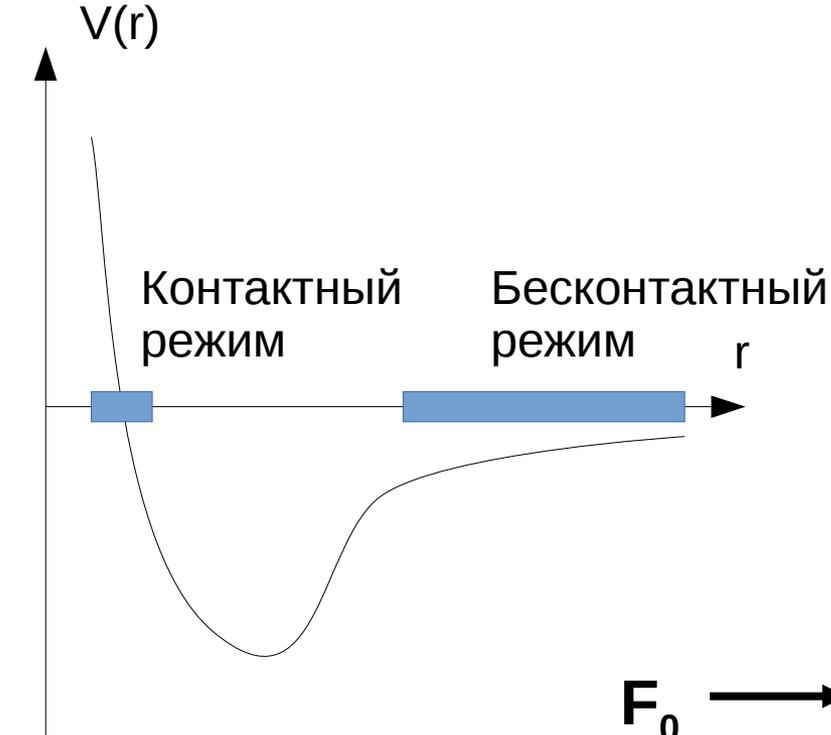


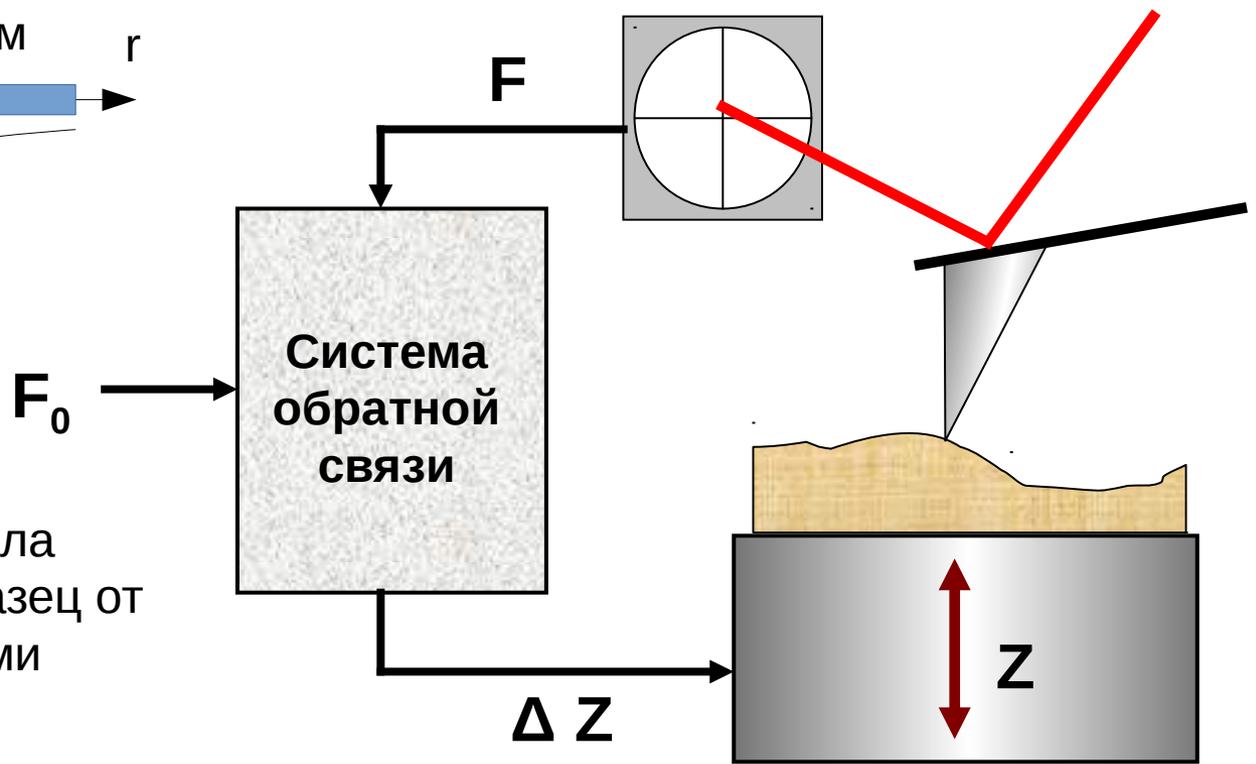
Схема первого атомно-силового микроскопа и первого кантилевера. PRL, 1986, 56 (9), 930

# Устройство АСМ

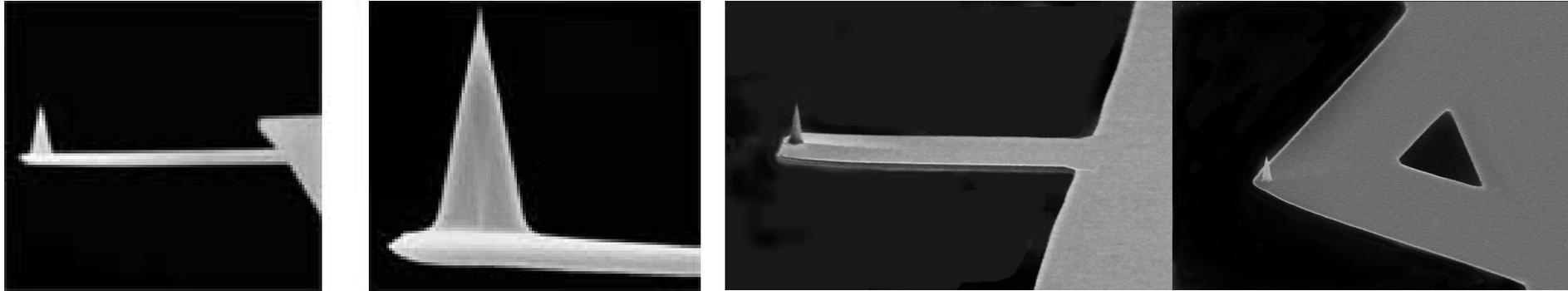


Зависимость потенциала взаимодействия зонд-образец от расстояния между ними

Схема АСМ с оптической системой регистрации отклонения балки кантилевера



# Кантилеверы



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

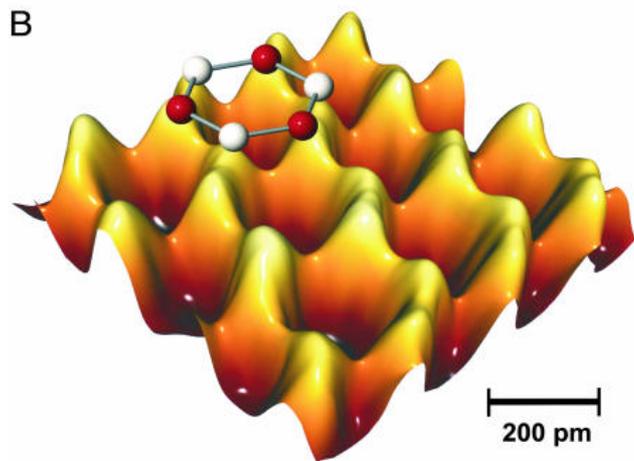
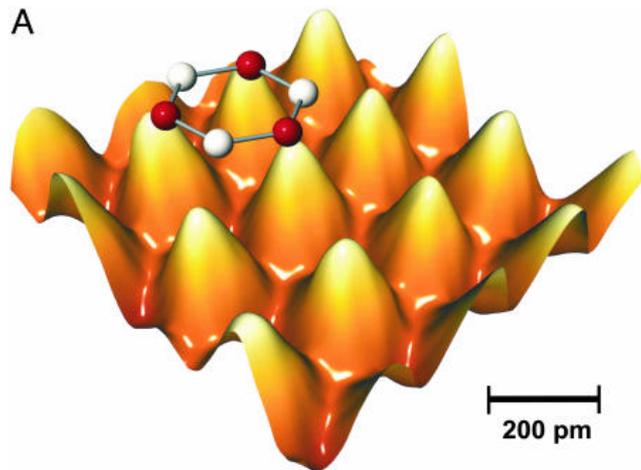
**Радиус закругления ~ 10 нм**

**Жесткость (от ~0,01 Н/м до ~100Н/м):**

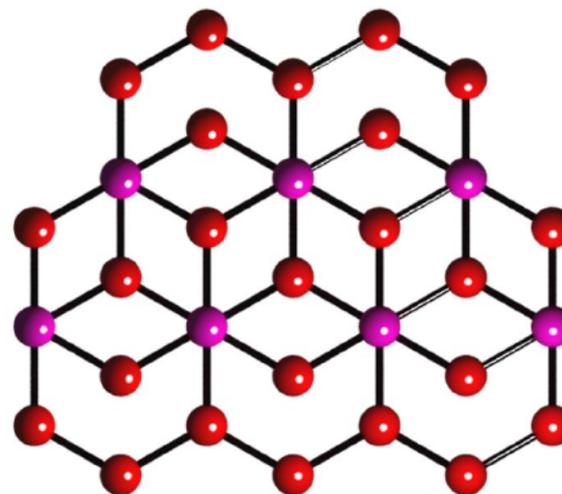
Прямоугольный кантилевер, E-модуль  
Юнга, w-ширина, t-толщина, L-длина

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

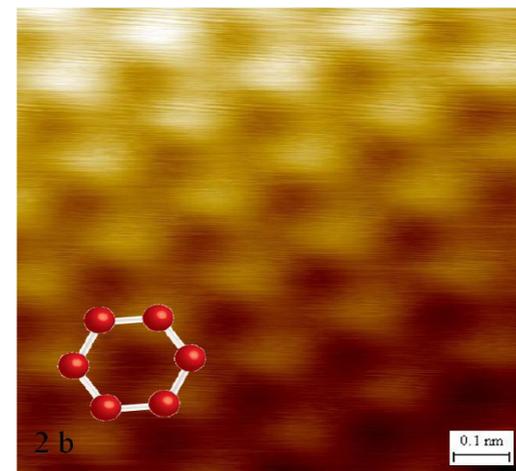
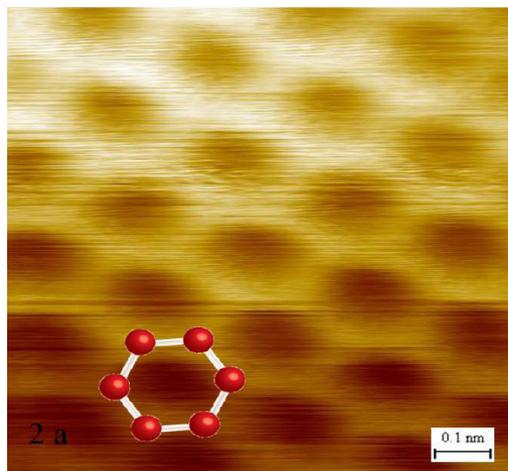
# Атомное разрешение: поверхность графита



Атомная решетка графита



Один углеродный слой ~ 5 углеродных слоев

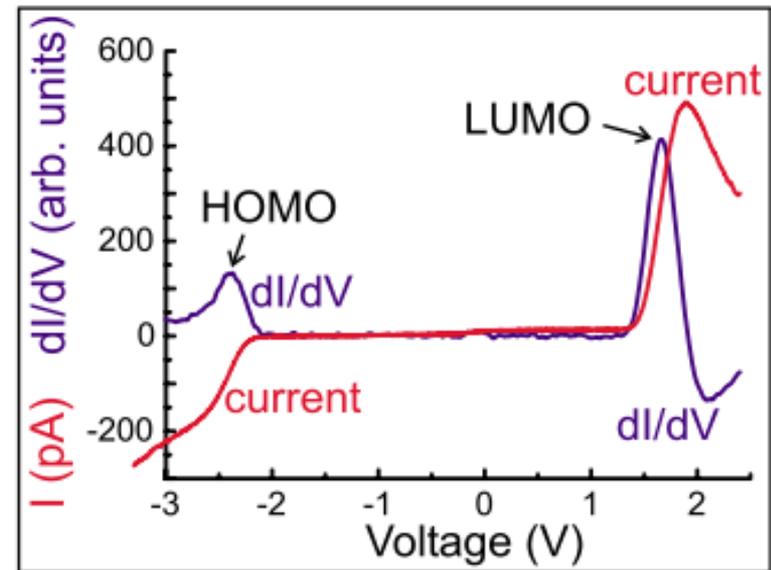
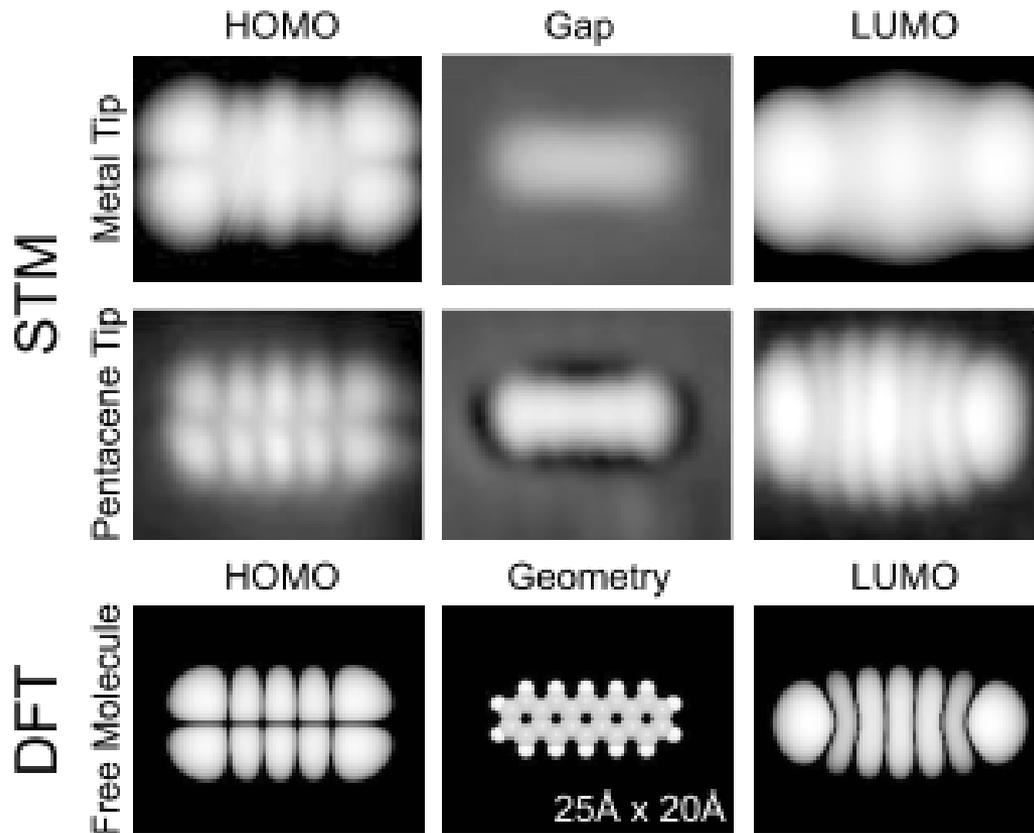


Изображение графита:  
A) СТМ, виден каждый  
второй атом углерода,  
B) АСМ

PNAS, 2003, 100 (22), 12539

*E. Stolyarova et al., 2007*

# Визуализация отдельных молекул

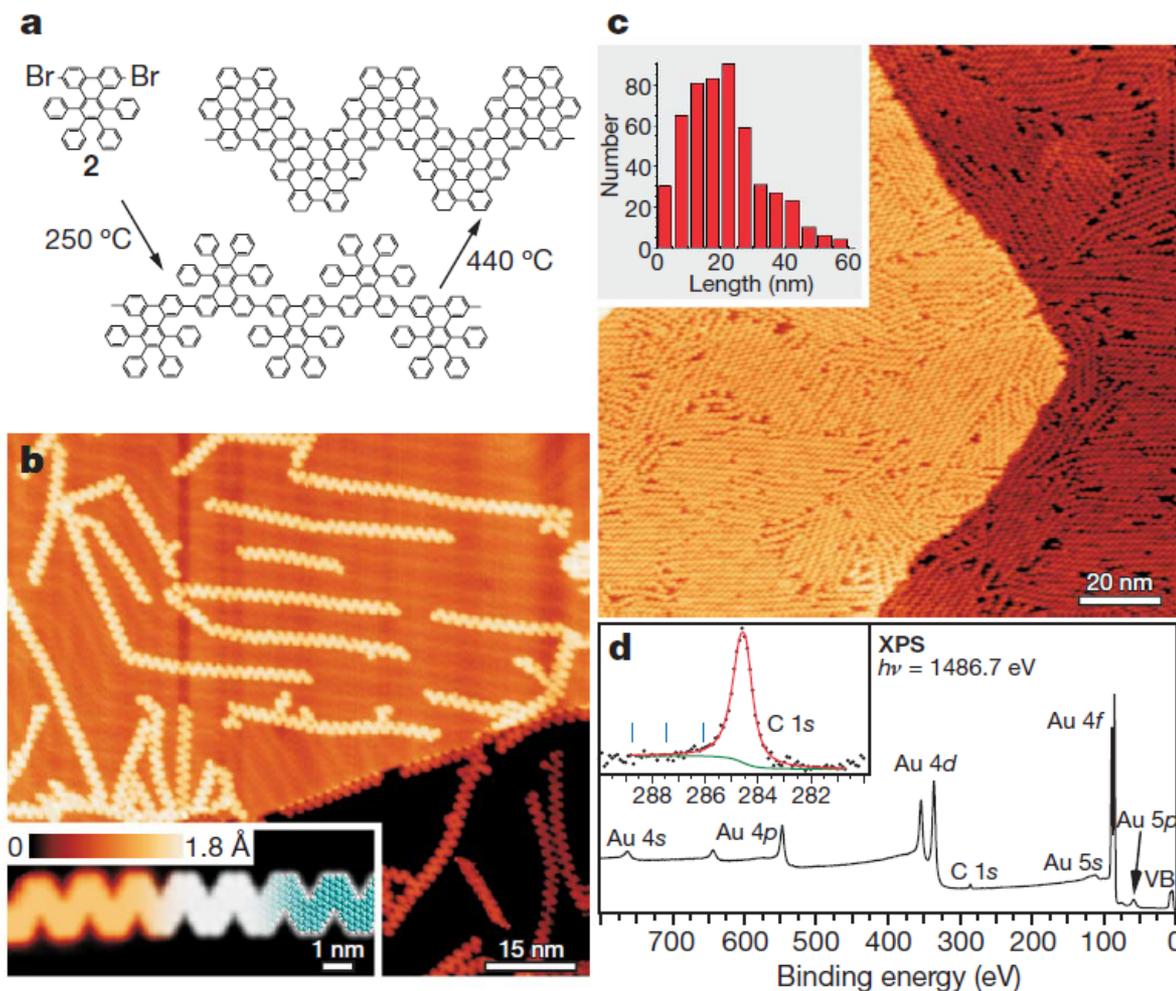


Молекула пентацена на тонком слое изолятора NaCl на Cu(111). Сканирующая туннельная микроскопия и спектроскопия.

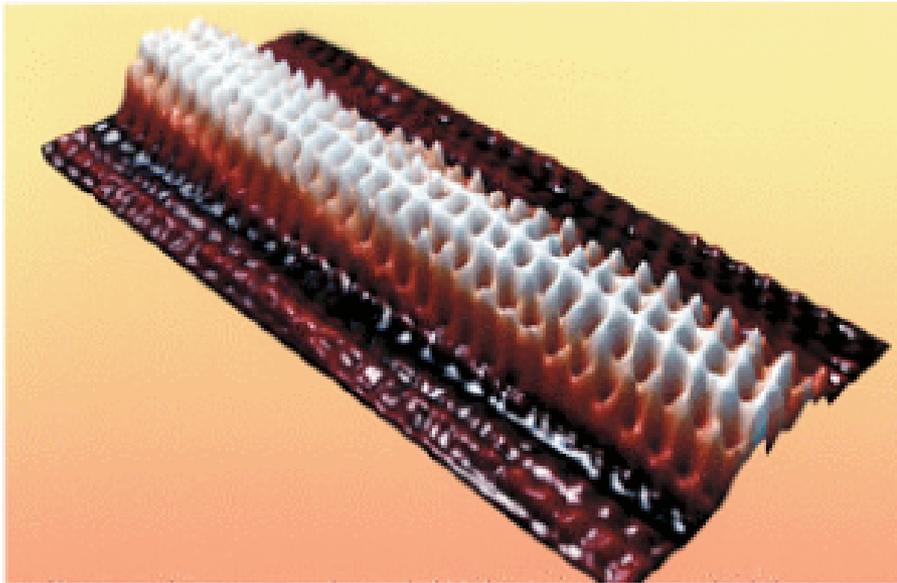
J. Repp, G. Meyer, S. M. Stojković, A. Gourdon, and C. Joachim  
Phys. Rev. Lett. 2005, 94, 026803

# 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

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

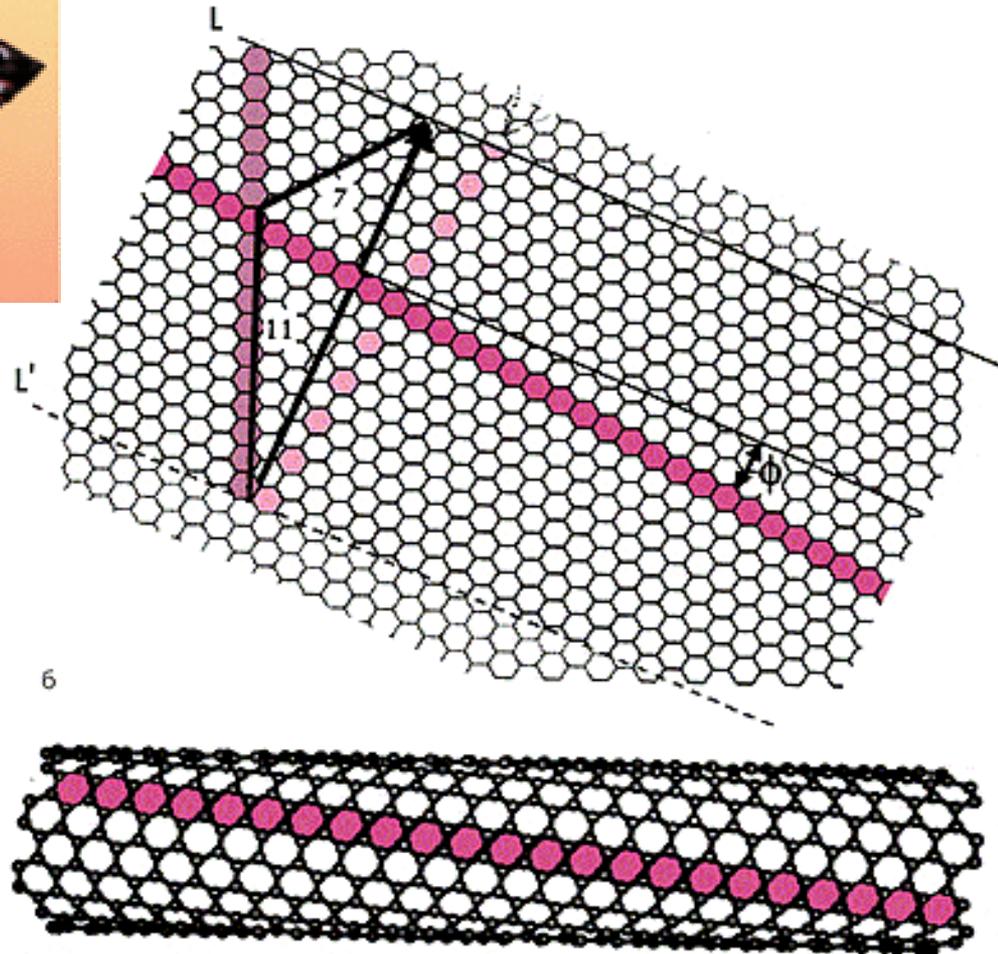
$m = 0$  зигзаг

$n = m$  кресло

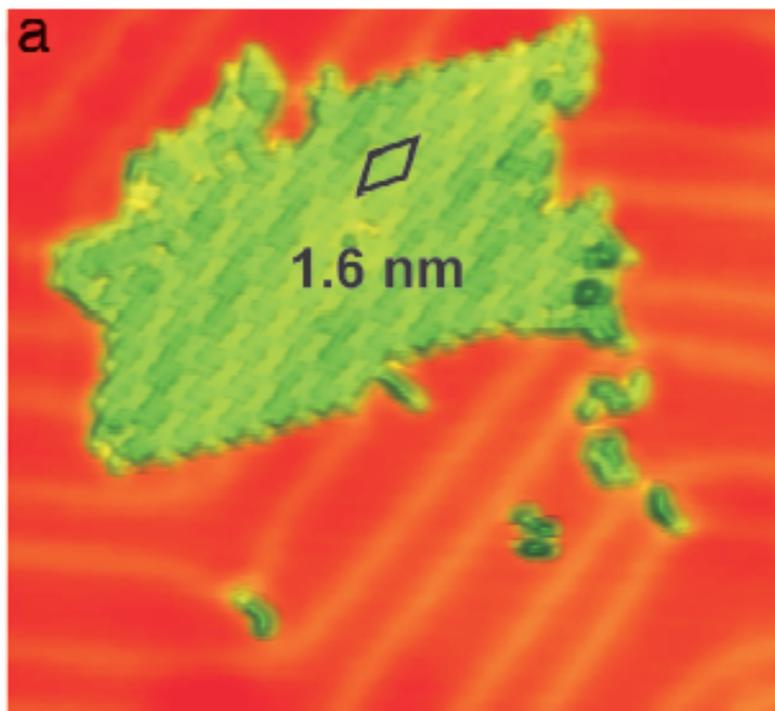
$$d = d_0 / \pi (3(n^2 + m^2 + nm))^{1/2}, \quad d_0 = 1.42 \text{ \AA}$$

металлические нанотрубки:

$$n - m = 3z$$



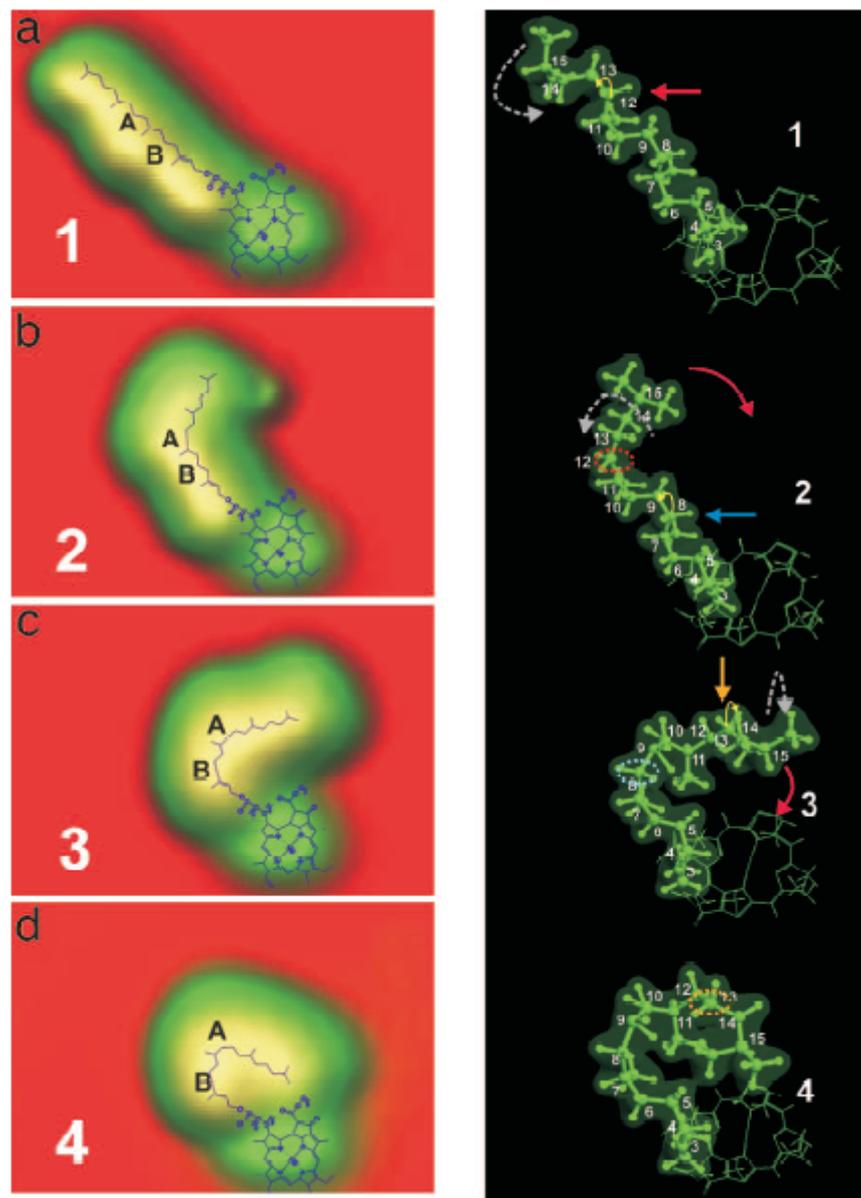
# Смена конформаций одиночной молекулы хлорофилла



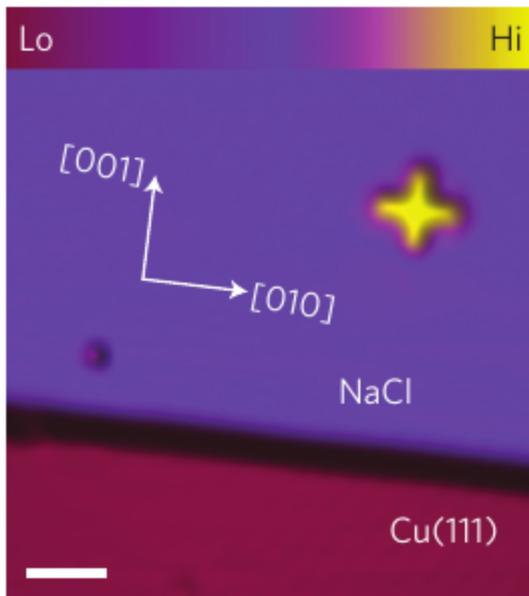
Хлорофилл-а на Au(111)

Изменение конформации происходило при подаче напряжения  $> 0.8$  В

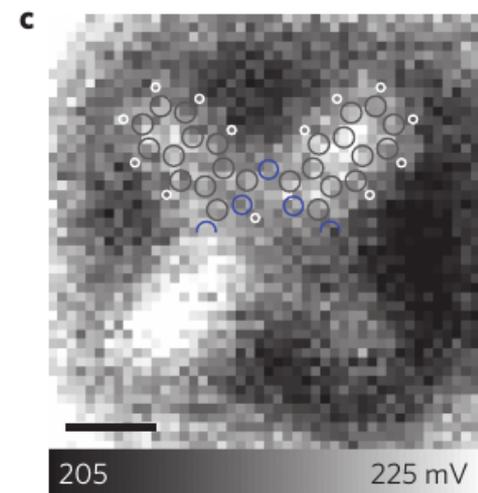
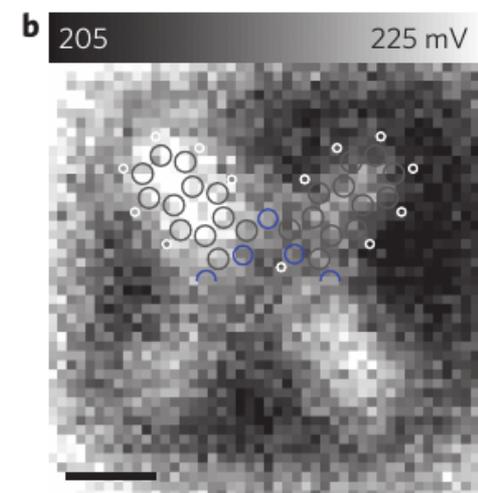
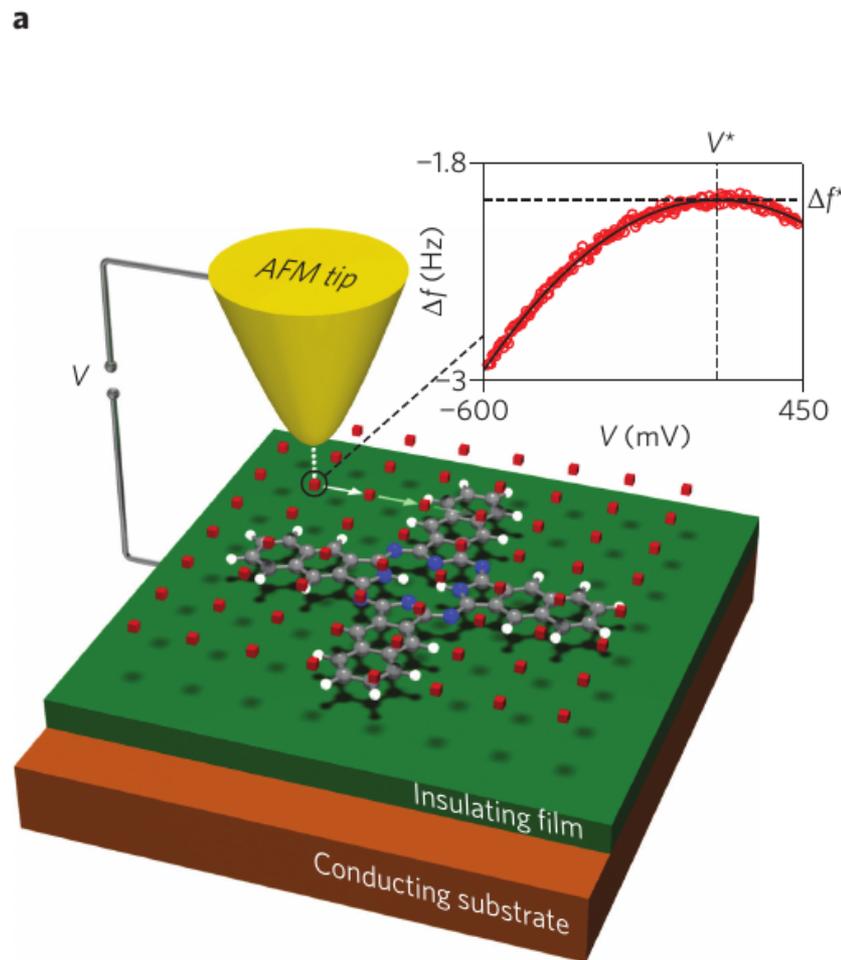
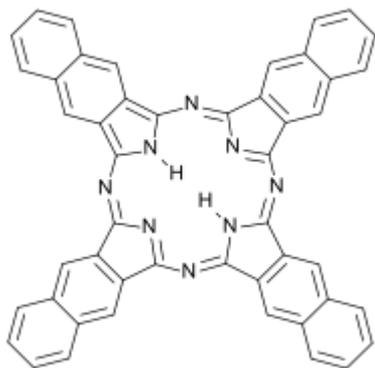
Violeta Iancu et al., 2006



# Распределение заряда в молекуле (метод зонда Кельвина)



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



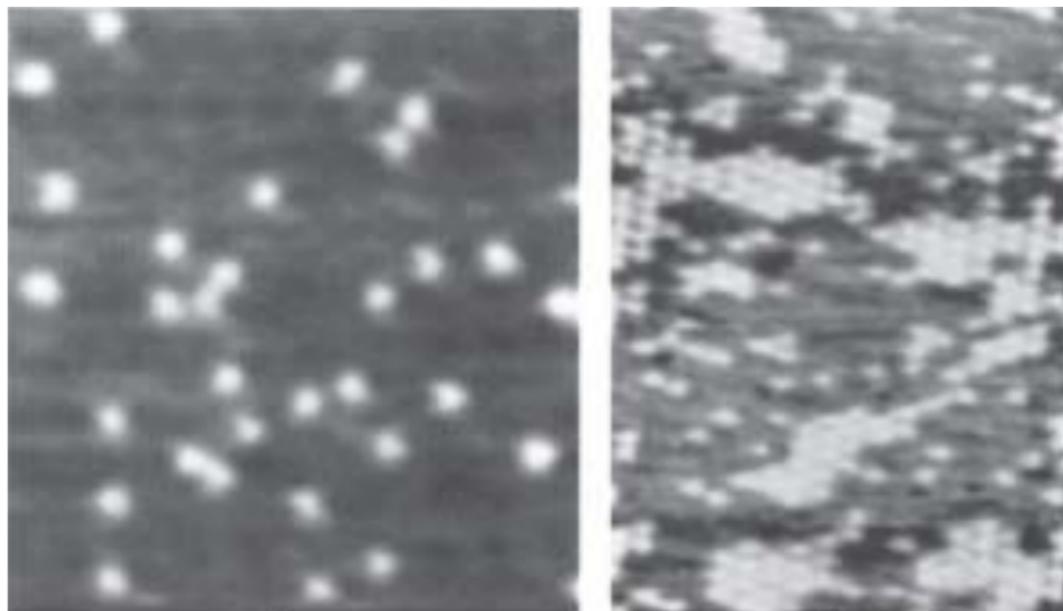
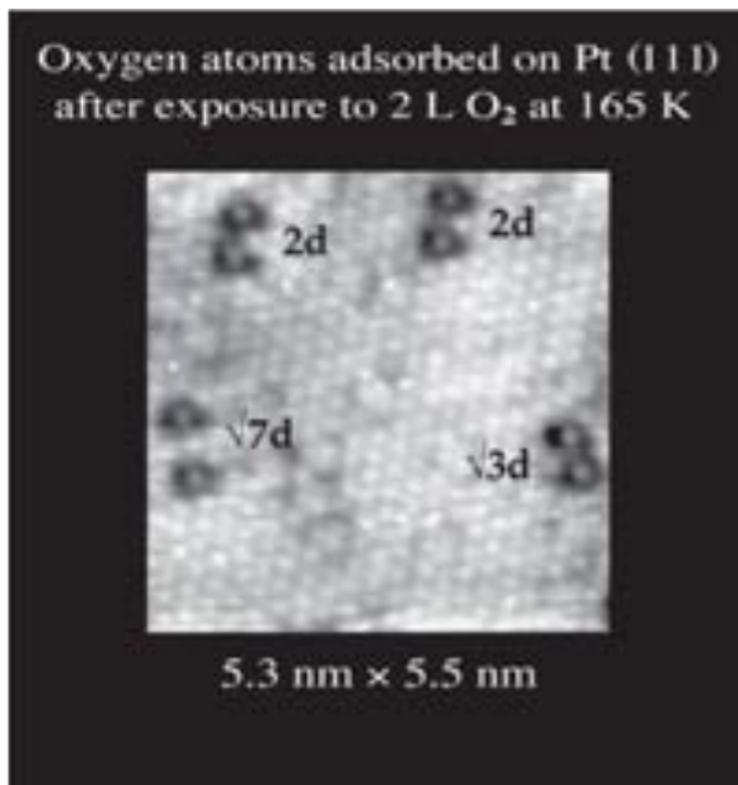
Таутомеризация молекулы нафталоцианина  
F. Mohn , L. Gross, N. Moll and G. Meyer.  
Nature Nanotechnology 2012

# Гетерогенный катализ



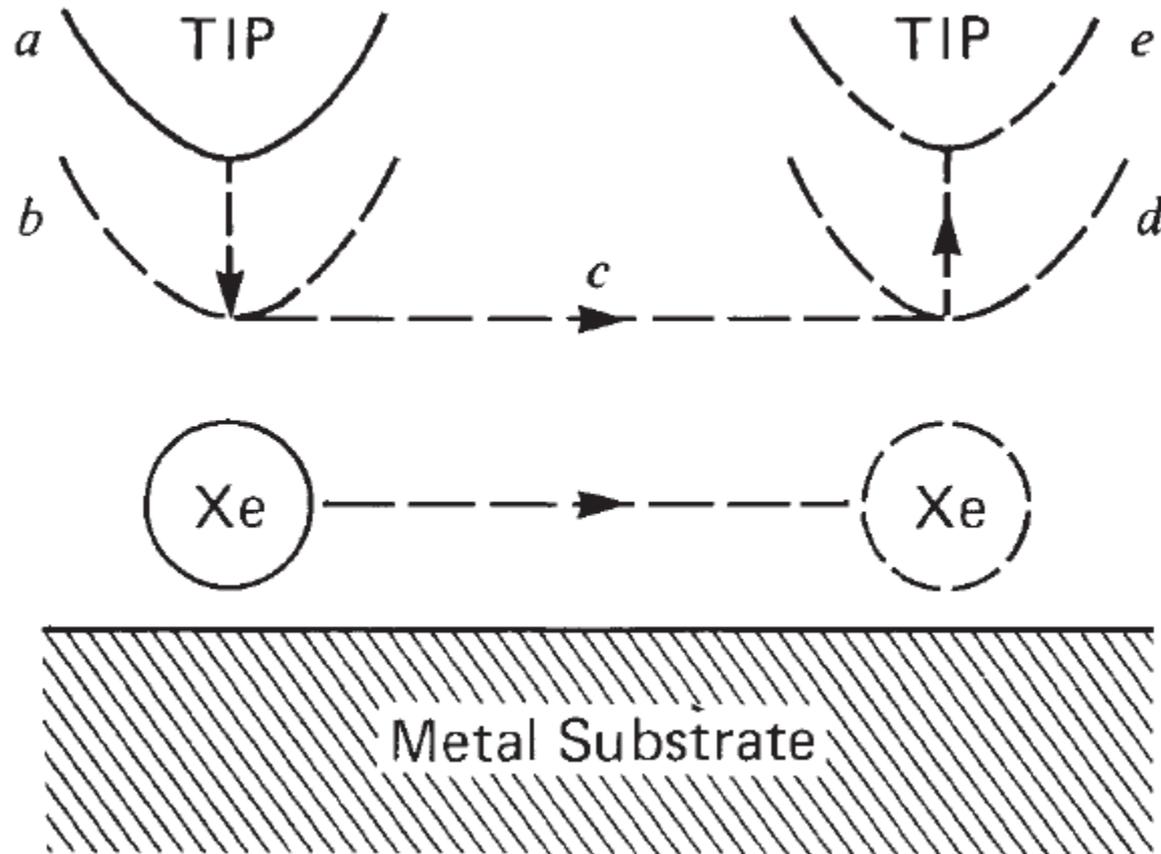
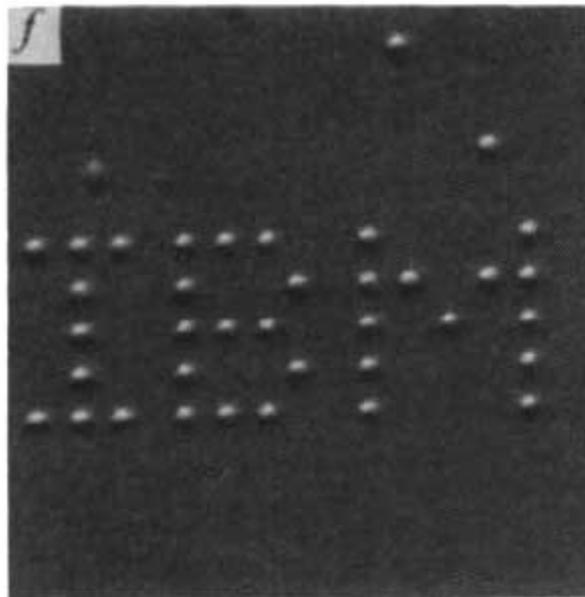
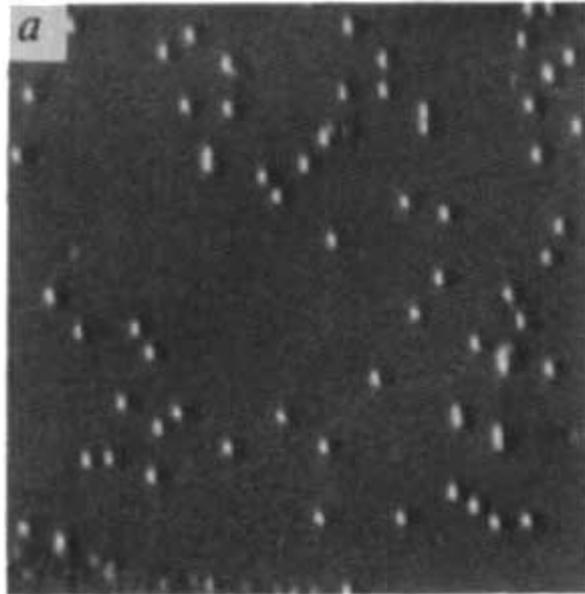
Герхард Эртль (Gerhard Ertl), 1936 г.  
Нобелевская премия 2007 по химии  
За исследования химических процессов на твердых  
поверхностях

Фотография с сайта химфака МГУ.



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

# Перемещение атомов иглой СТМ

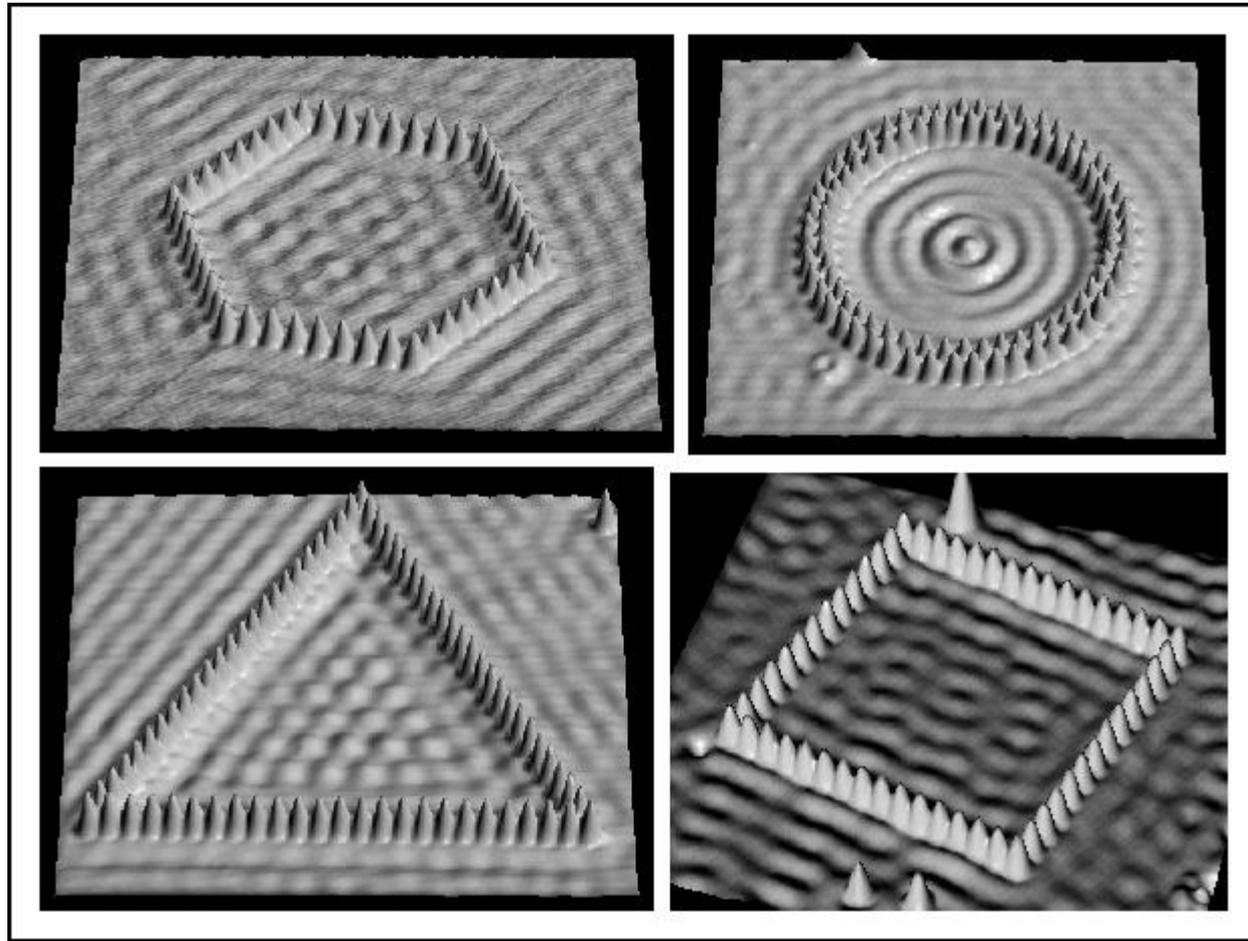


Xe on Ni(110), высота букв 5 нм

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

# Перемещение атомов иглой СТМ

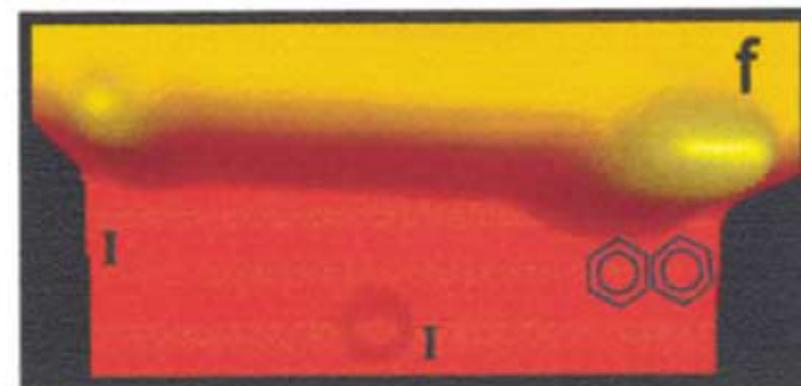
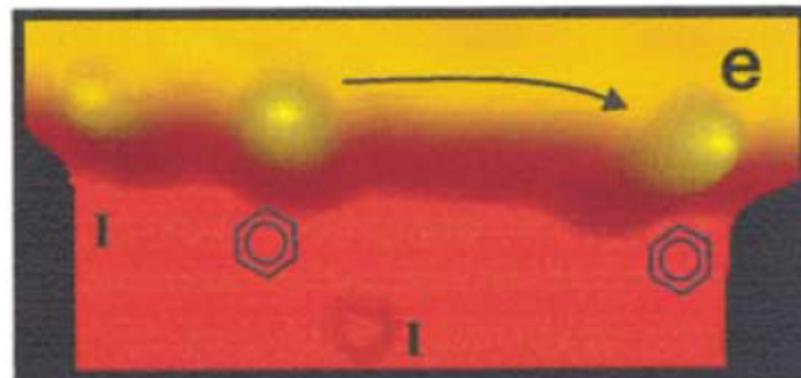
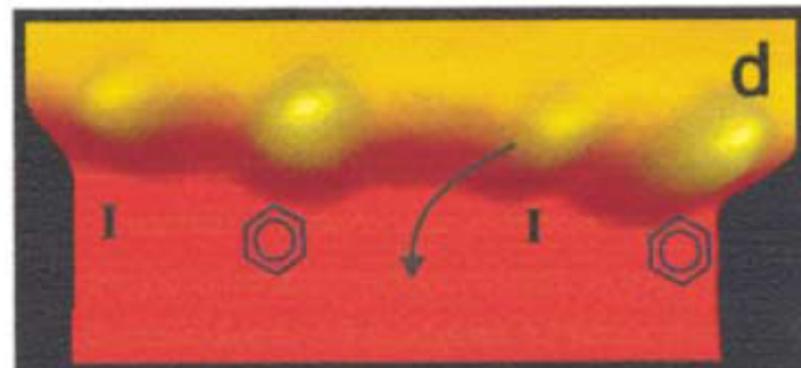
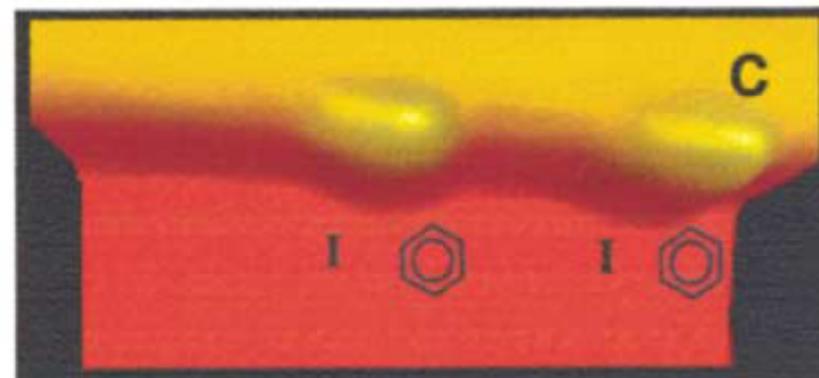
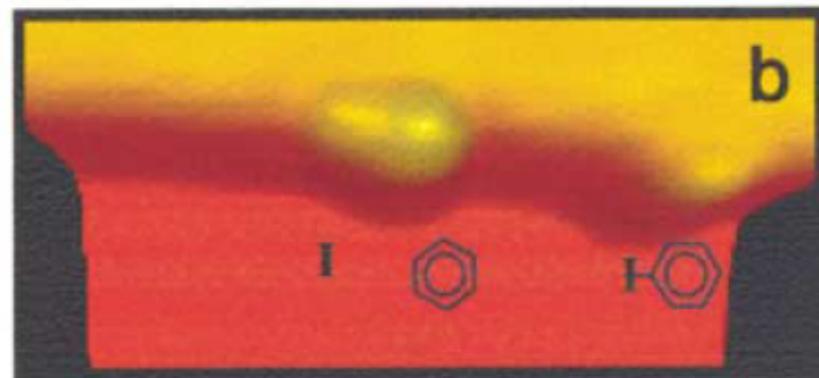
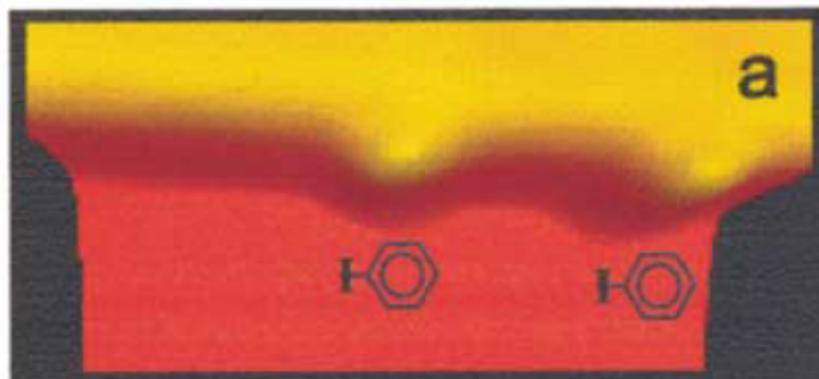
Структуры выполнены из атомов Fe на поверхности Cu (111)



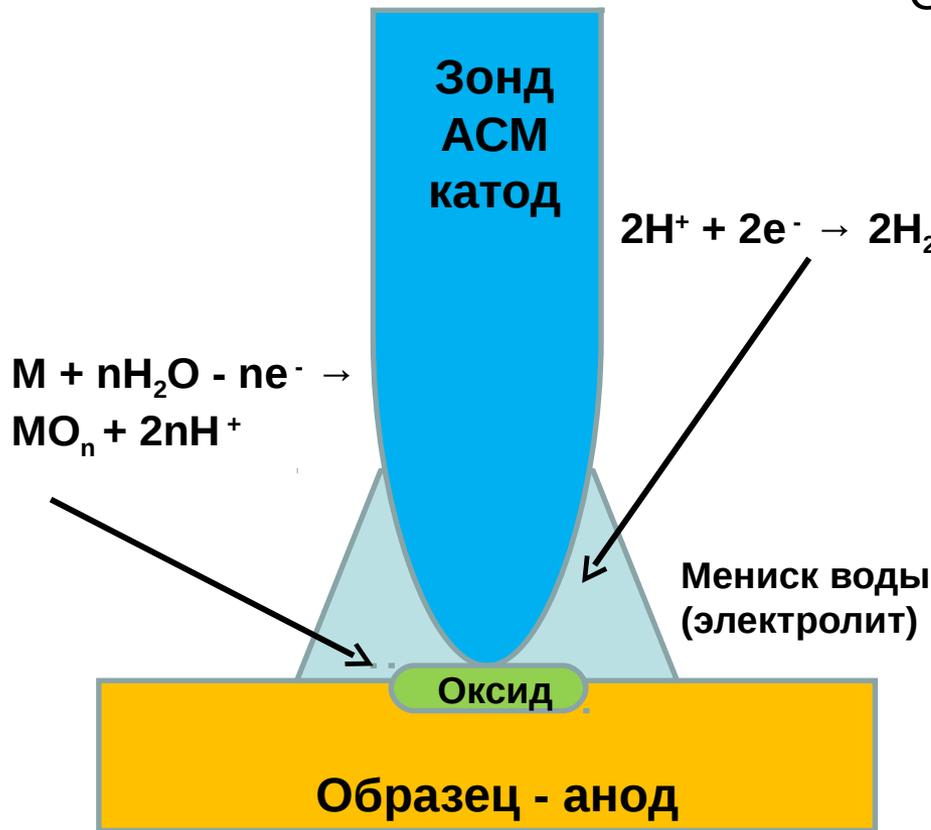
*Crommie, Lutz & Eigler*

[www.almaden.ibm.com/vis/stm/images](http://www.almaden.ibm.com/vis/stm/images)

# Реакция Ульмана с помощью СТМ

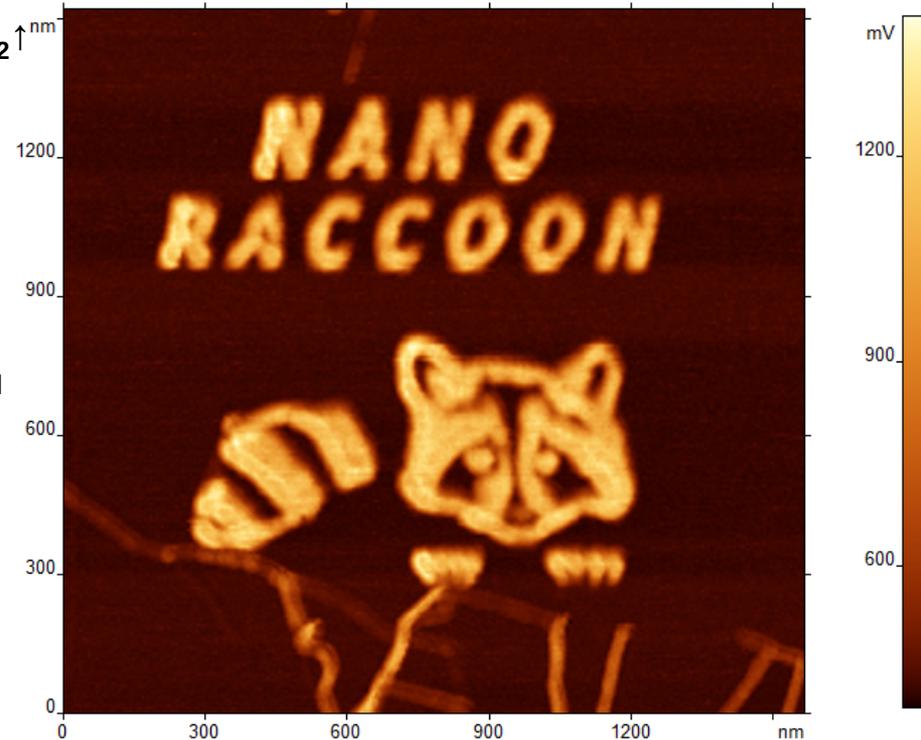


# Локальное анодное окисление



Схема, показывающая процесс локального анодного окисления

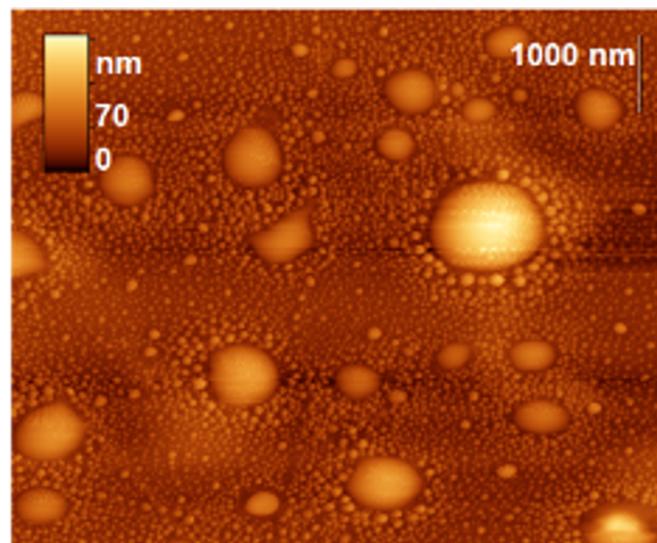
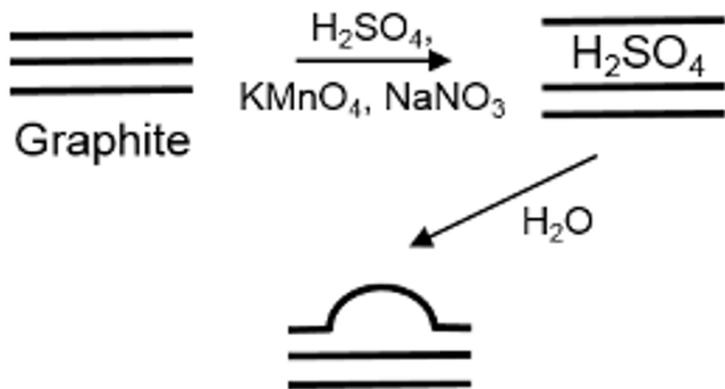
Оксид графита на поверхности графита  
локальное анодное окисление  
В.В. Швец, Группа СЗМ МГУ





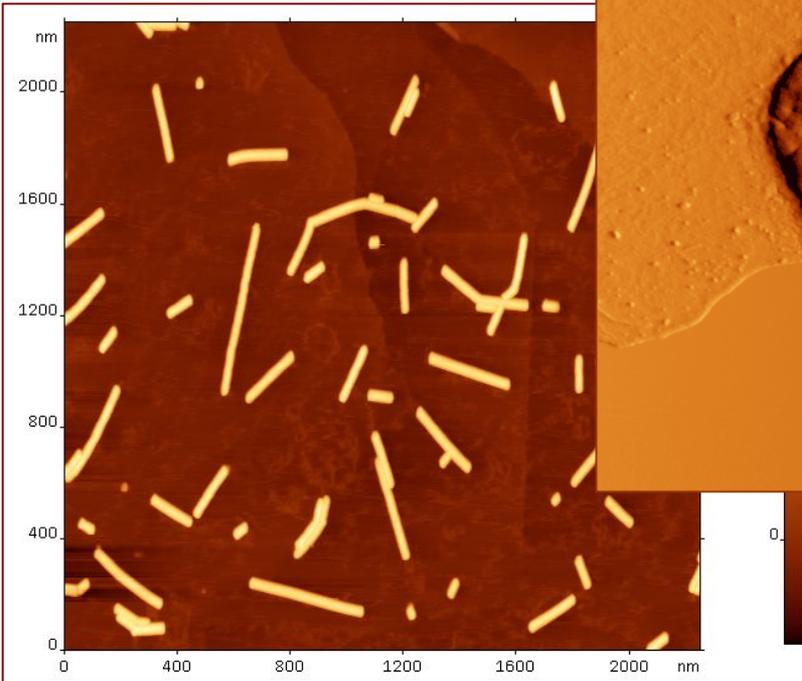
## Blister formation during graphite surface oxidation by Hummers' method

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



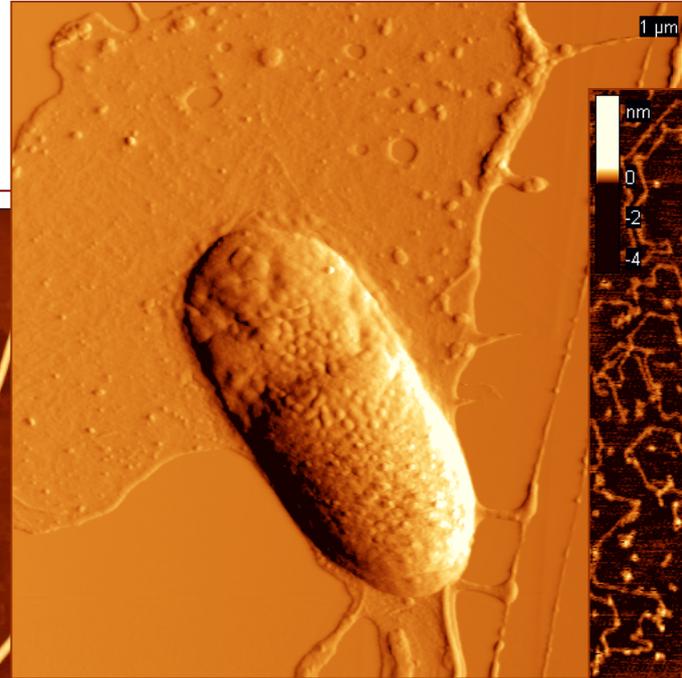
# Зондовая микроскопия в биологии

Частицы вируса  
табачной мозаики



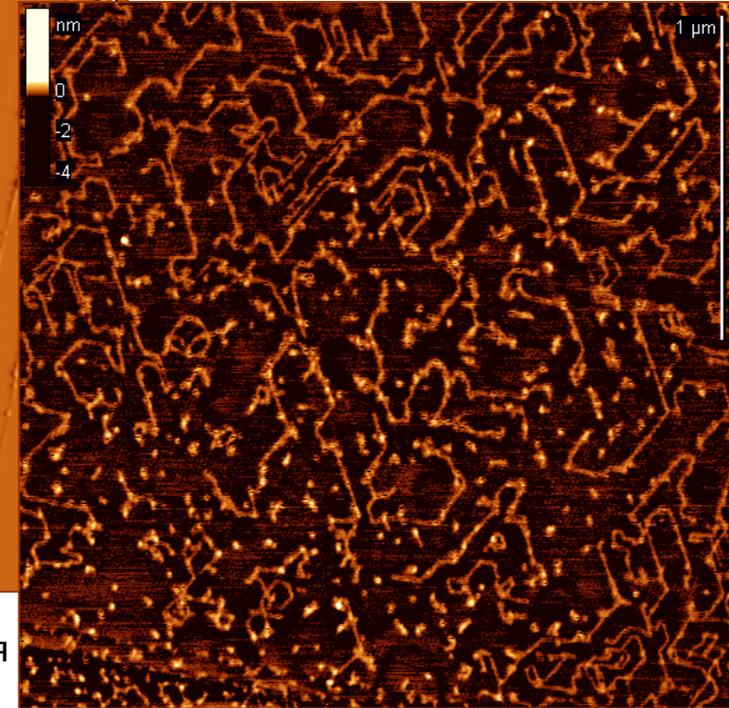
Автор изображения Галлямов М.О.

Бактерия  
*Escherichia coli*



Автор изображения  
Дубровин Е.В.

Самоорганизация  
ДНК на графите



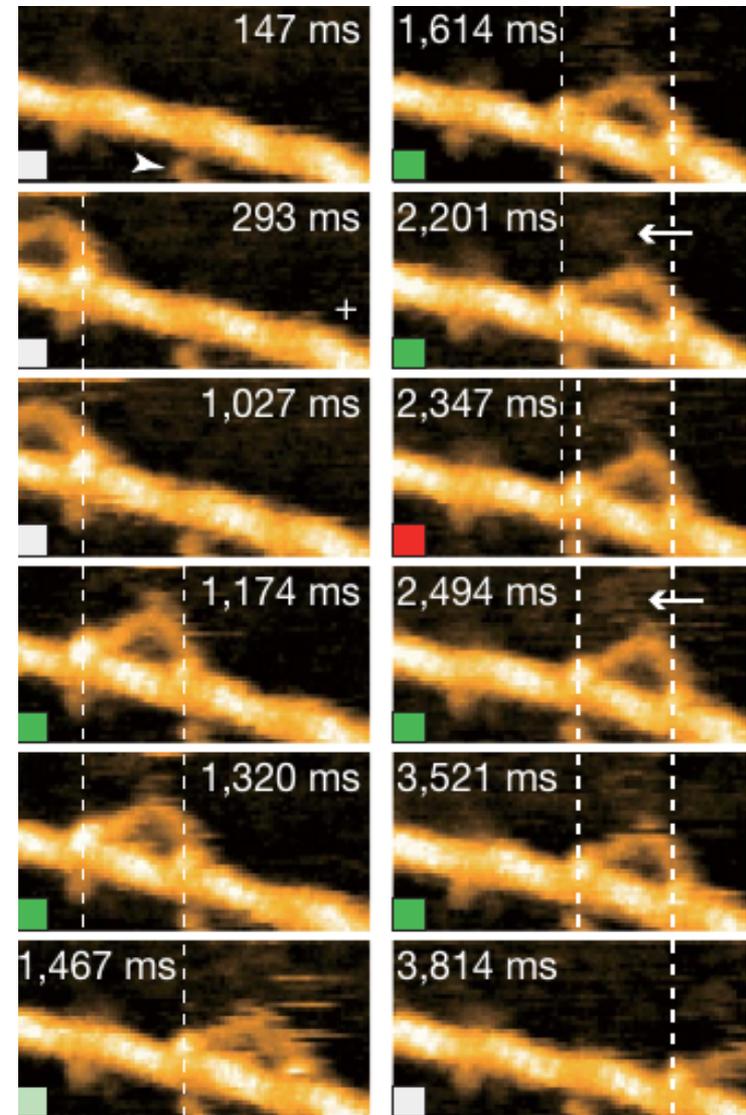
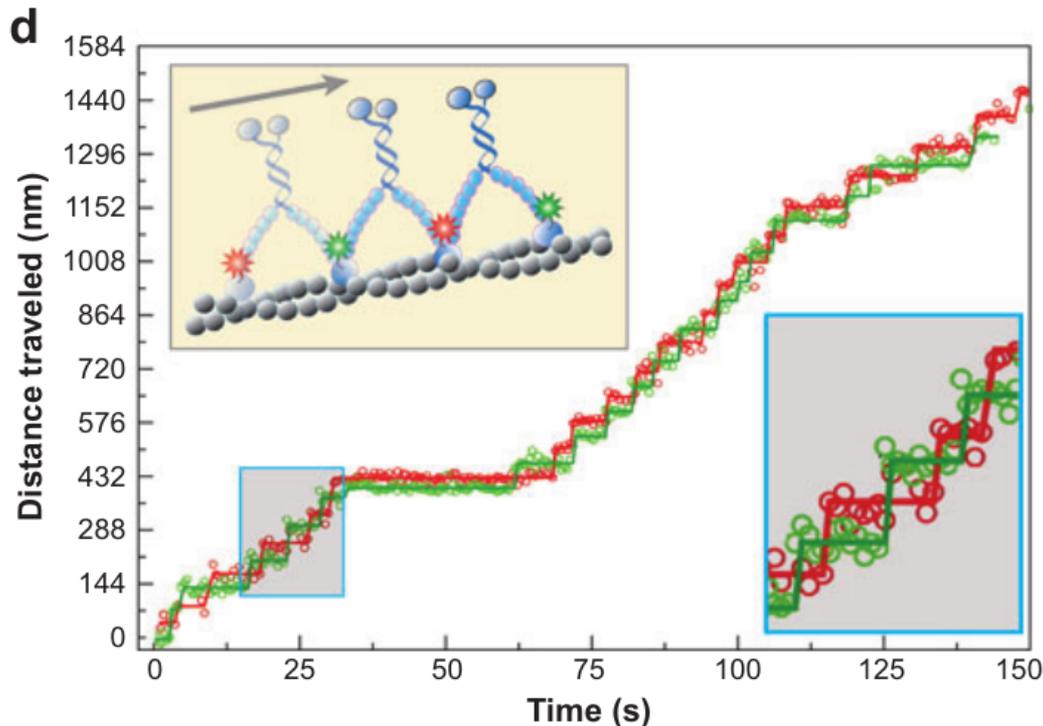
Автор изображения Дубровин Е.В.

# Быстрый АСМ: прогулки миозина

Флюоресцентная микроскопия

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

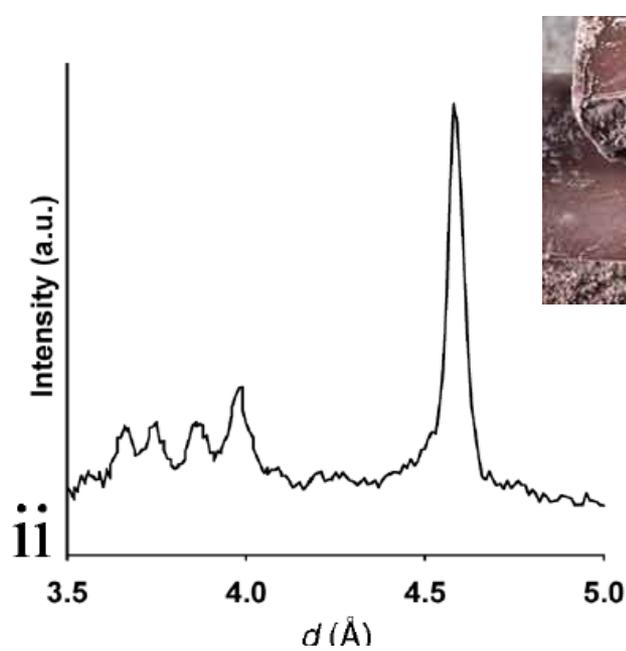
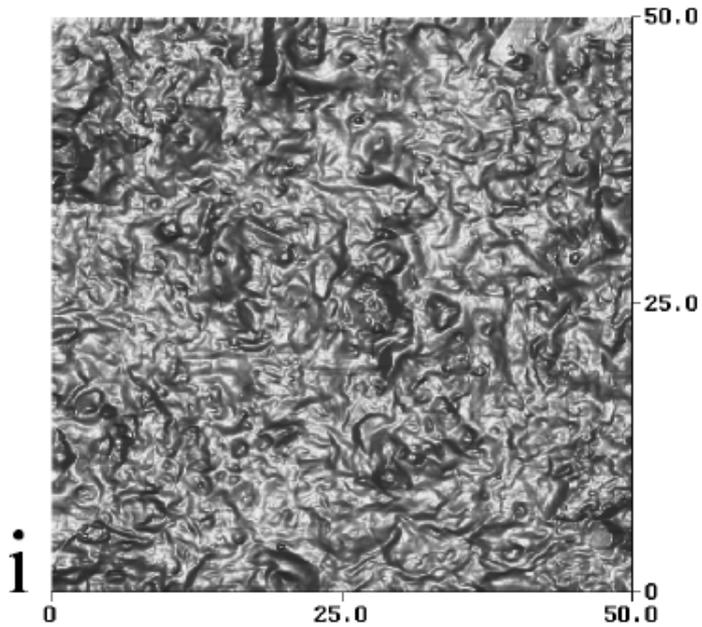
C. Joo, H. Balci, Y. Ishitsuka, C. Buranachai, and T. Ha. *Annu. Rev. Biochem.* 2008. 77:51–76



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

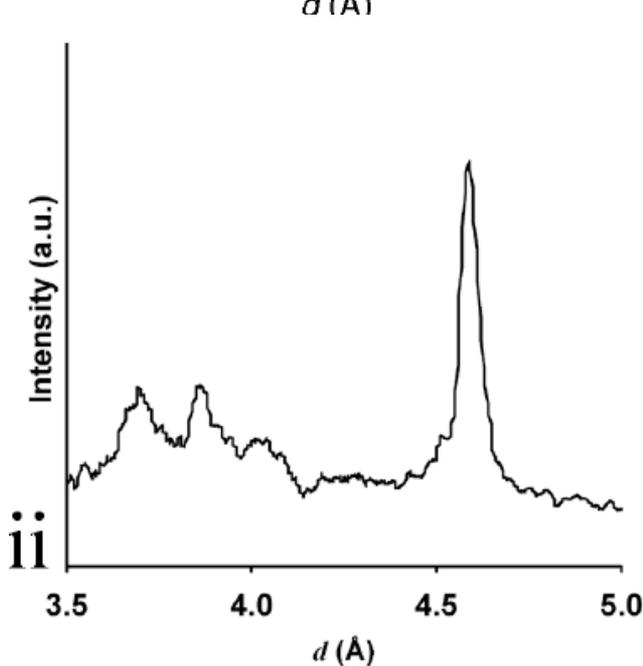
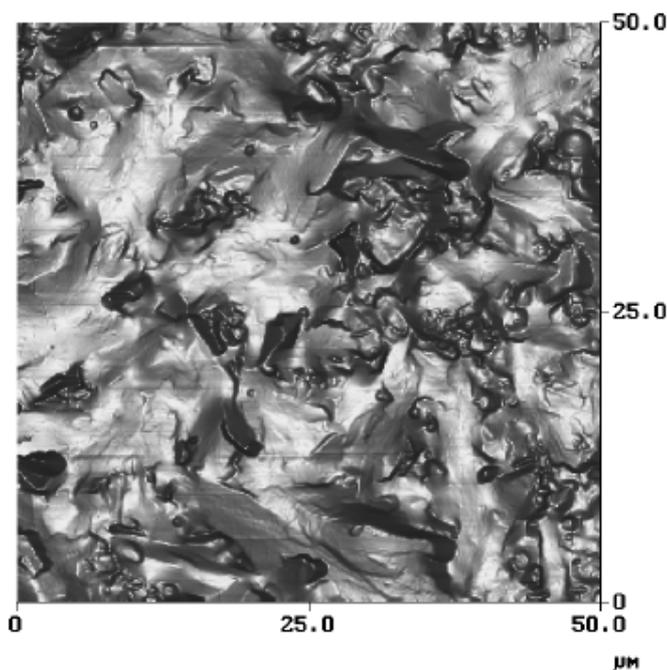


<http://sayva.ru/>

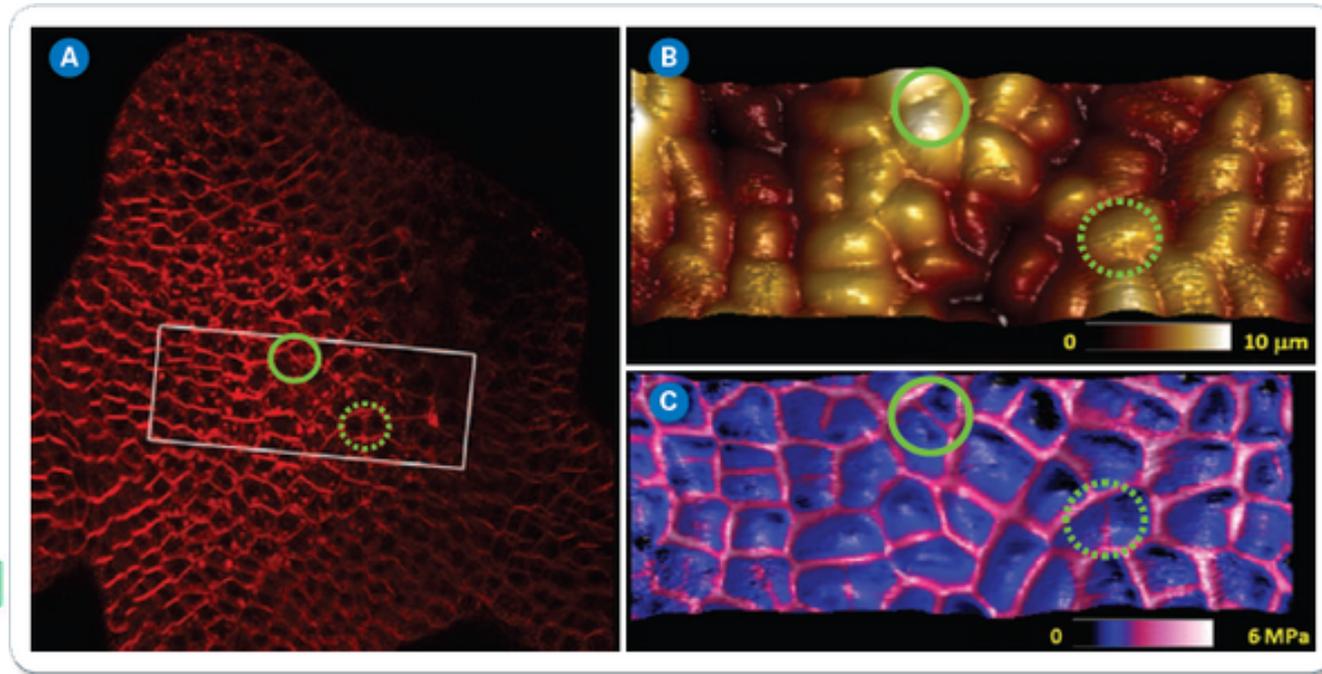
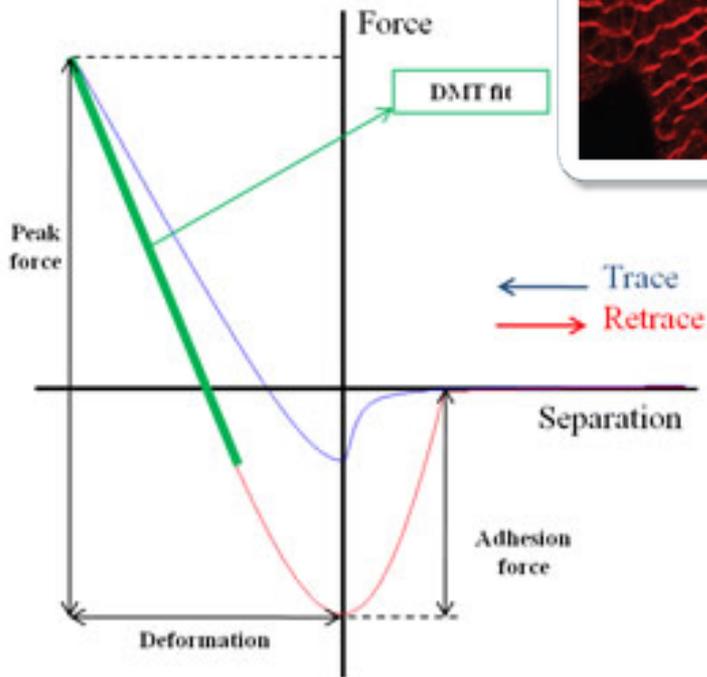
Почему седеет шоколад?

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

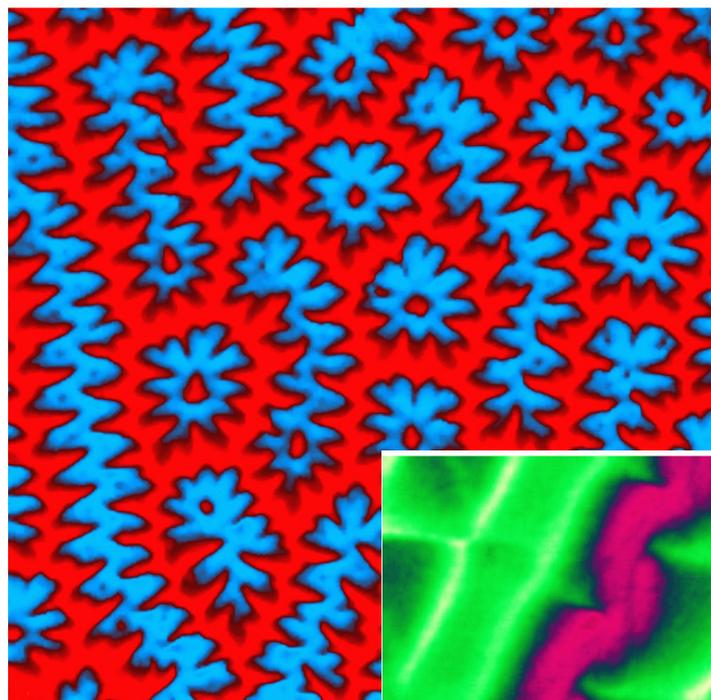
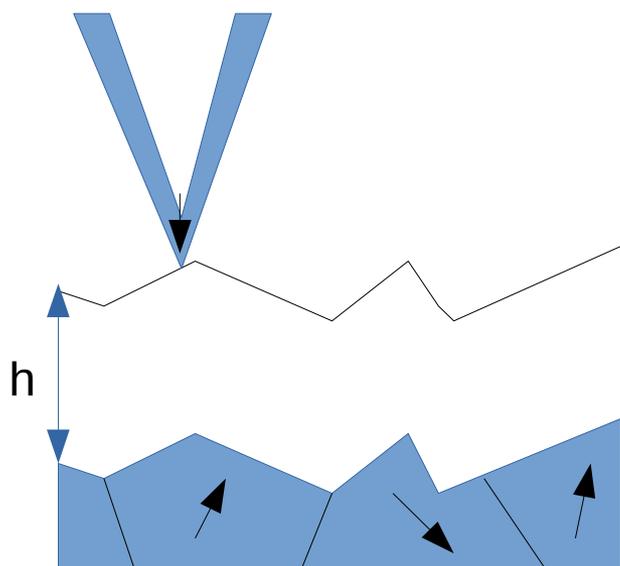
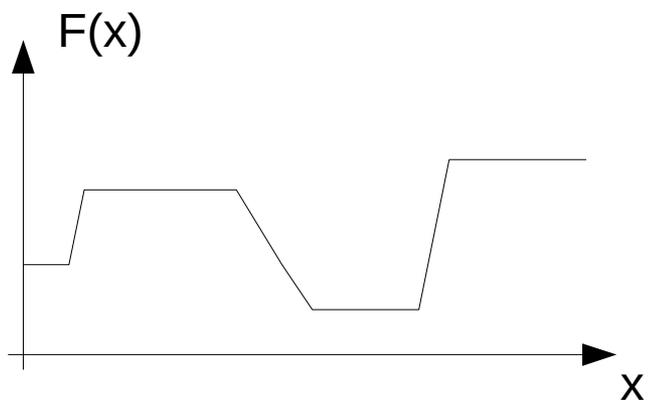


Клетки растения *Arabidopsis Thaliana* (A)  
Конфокальная микроскопия. (B и C)  
Изображения получены методом PeakForce.  
(B) топография, (c) топография + модуль  
жесткости

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

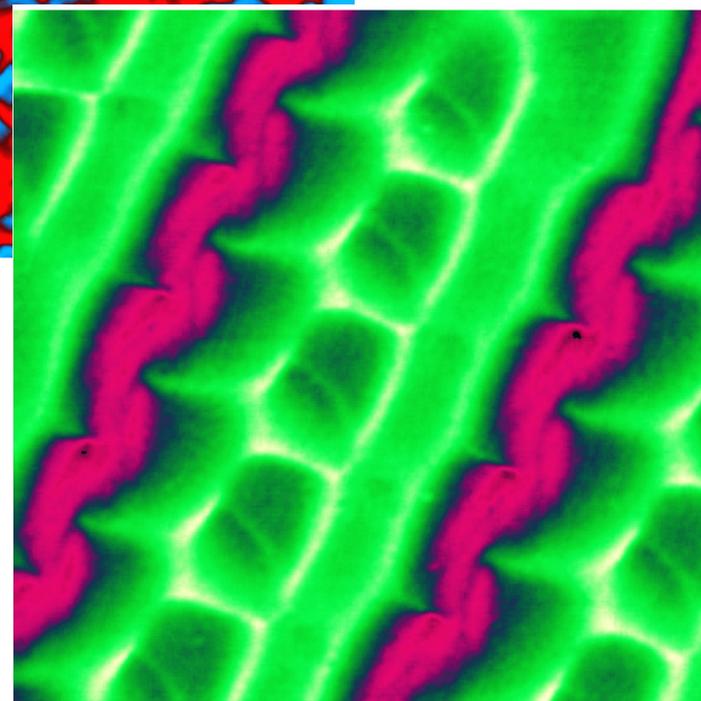
# Двухпроходный режим: магнитно-силовая микроскопия

Иттрий-железистый гранат



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

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

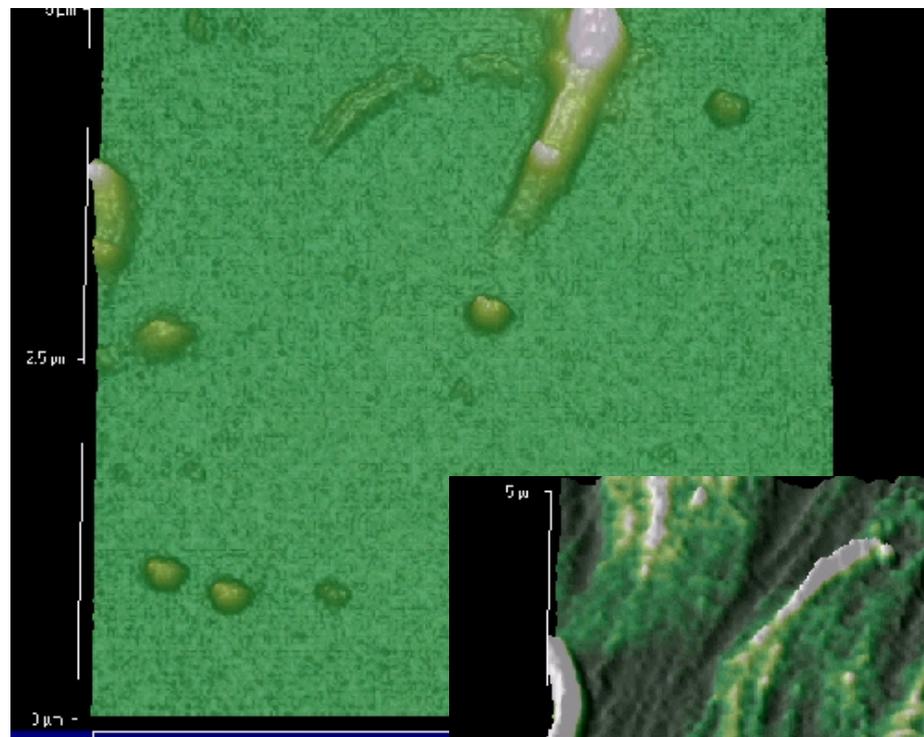


[www.ntmdt-si.ru](http://www.ntmdt-si.ru)

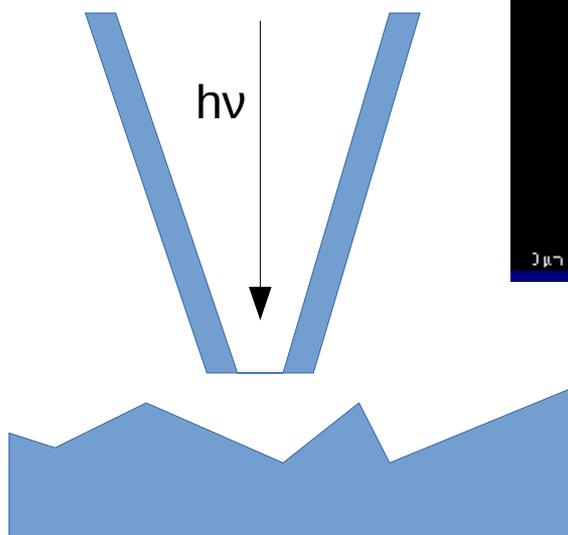
# Ближнепольный оптический микроскоп

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

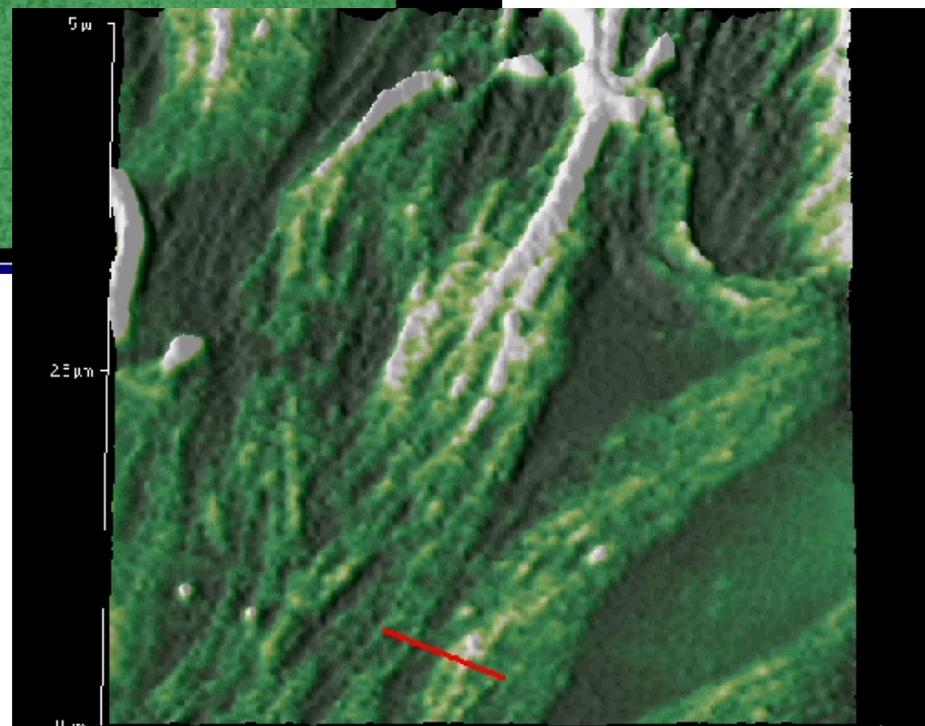
Дитер Польш  
1982 г.



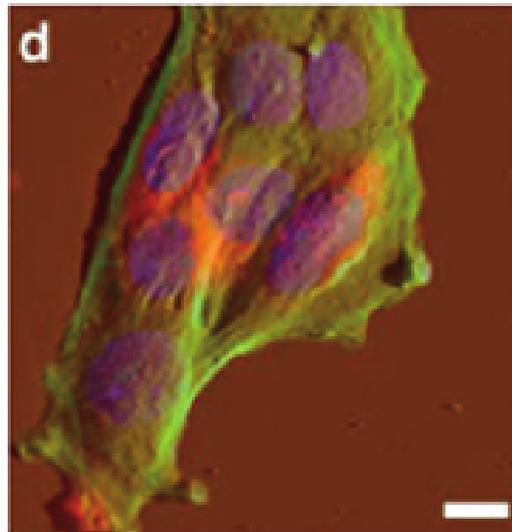
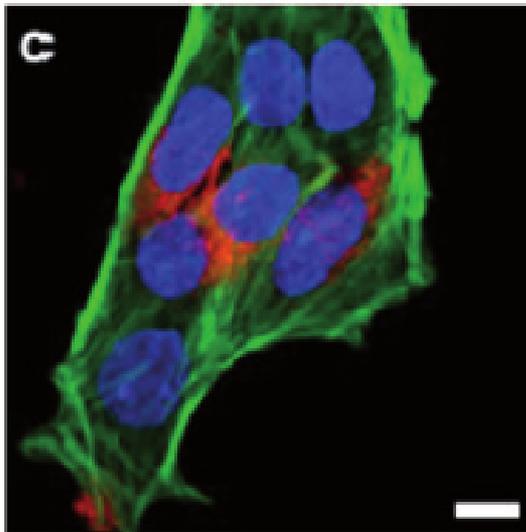
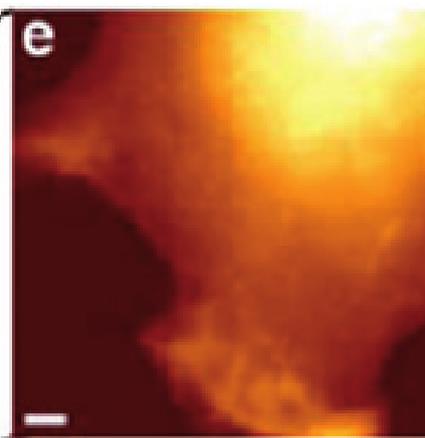
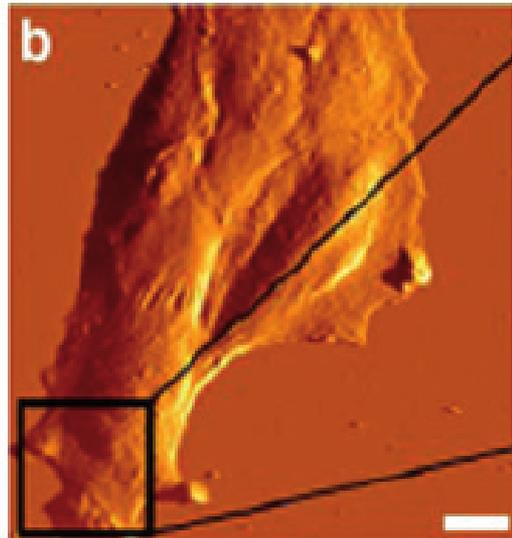
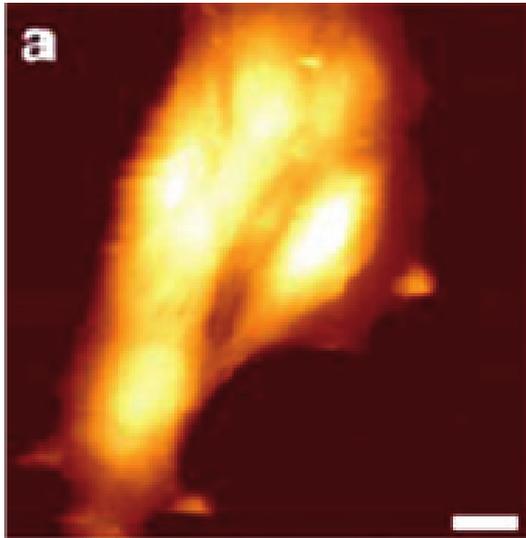
Топография



Оптическое  
изображение



# Совмещение АСМ и конфокальной микроскопии



## Фибробласт

(a) и (б) АСМ

(с) конфокальная микроскопия:

Голубой — ядрышки

Зеленый — актиновые

микрочиламенты

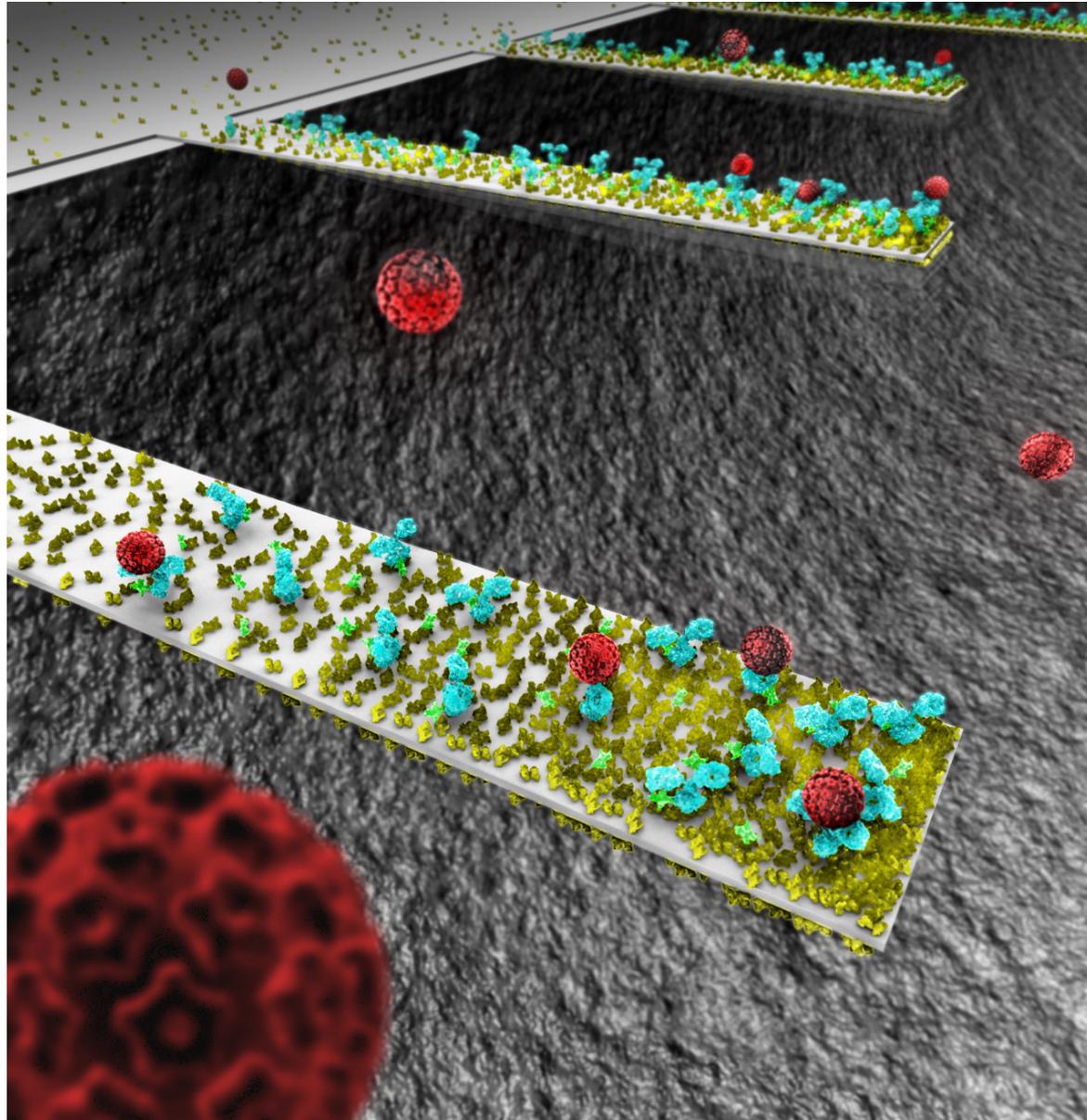
Красный — клатрин

(d) совмещенное изображение

S. M. Flores, J. L. Toca-Herrera.

Nanoscale, 2009, 1, 40–49

# Кантилеверные сенсоры

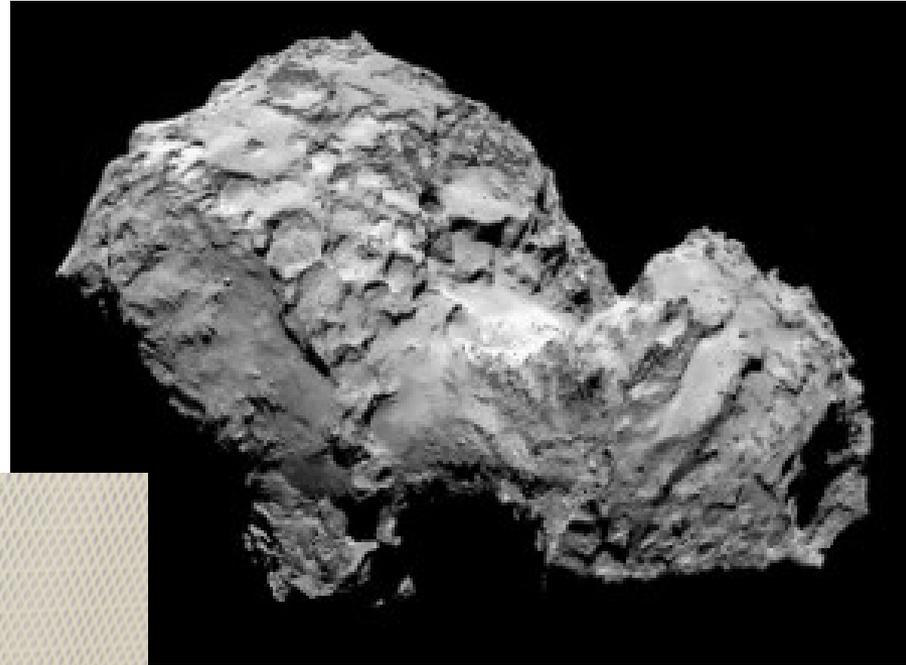


# АСМ покоряет космос

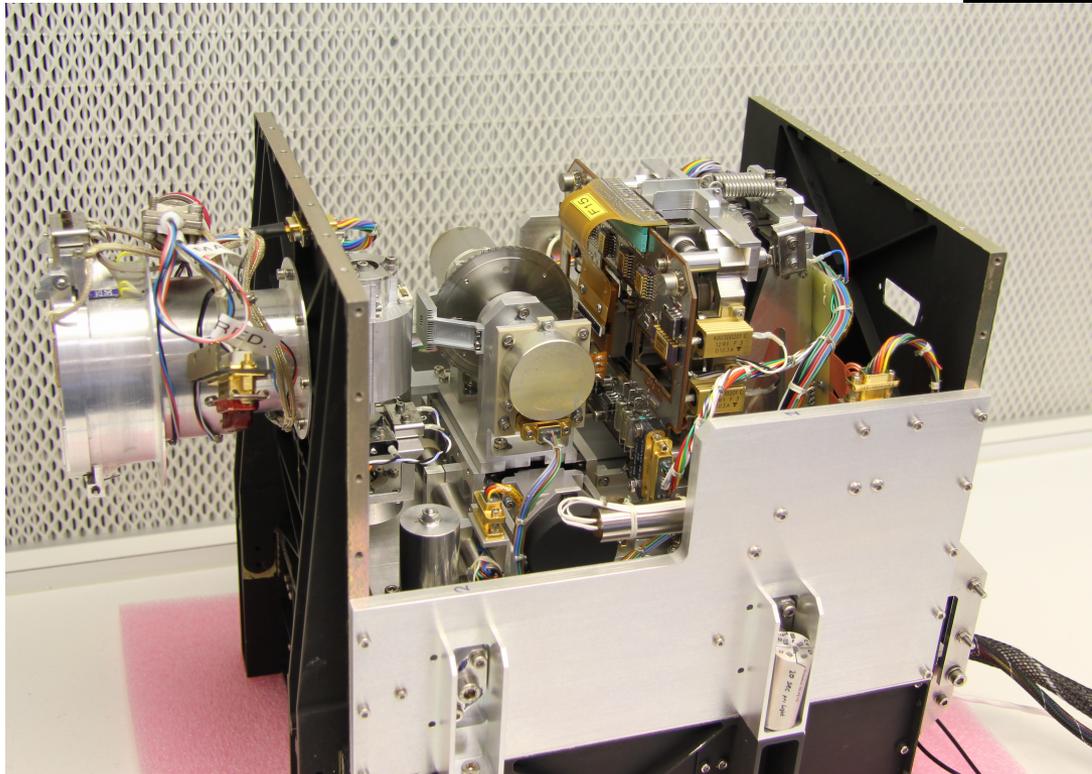
Миссия ROSETTA

2 марта 2004 - 30 сентября 2016

АСМ для исследования  
микрочастиц пыли с кометы  
MIDAS

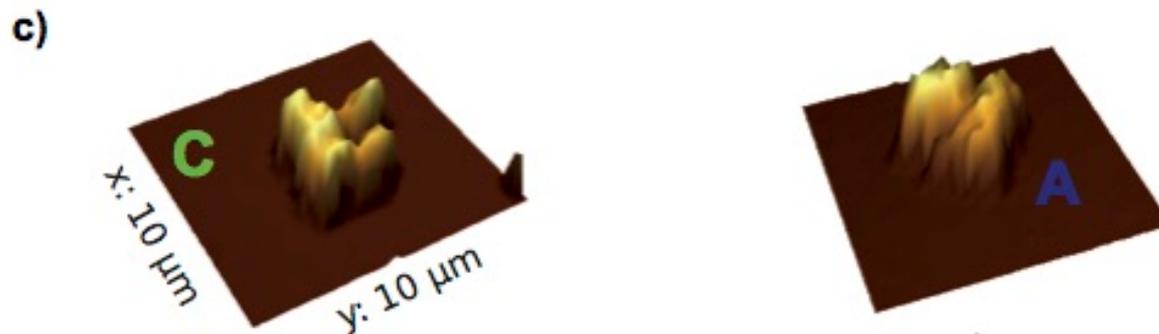
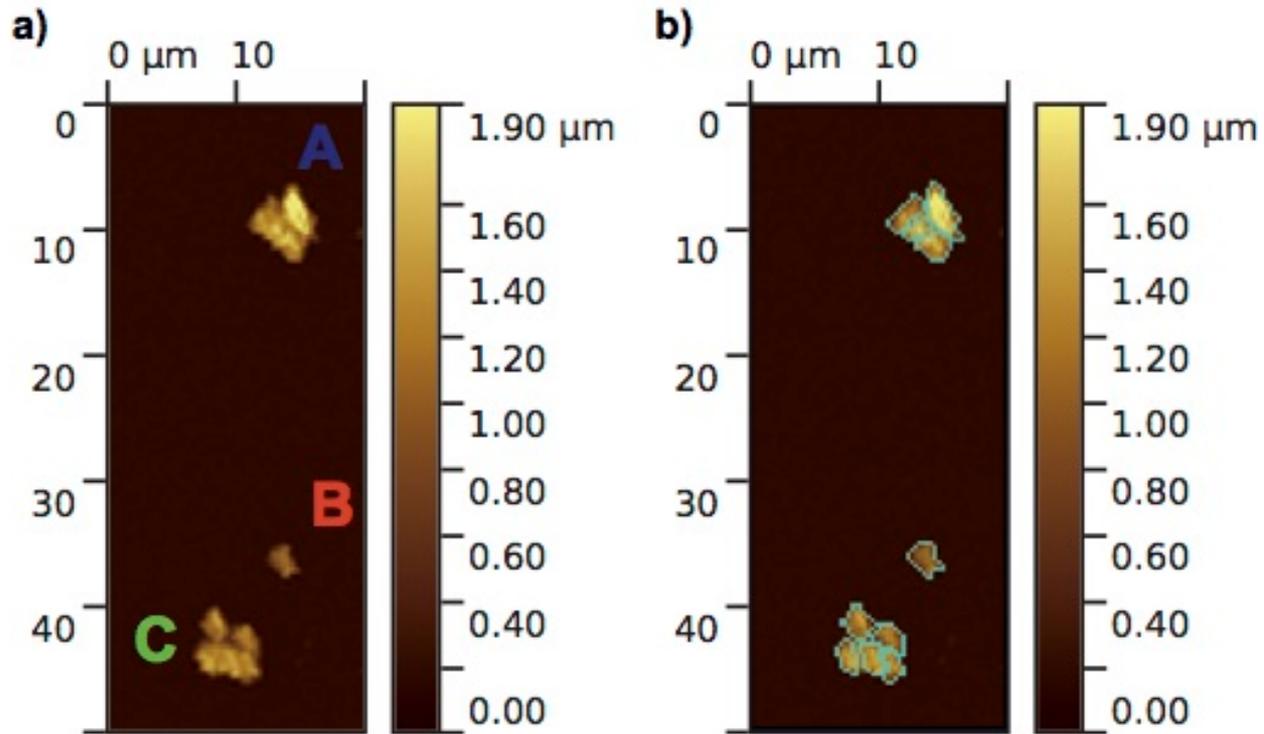


Комета 67P/Churyumov-  
Gerasimenko  
3 августа 2014



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!**