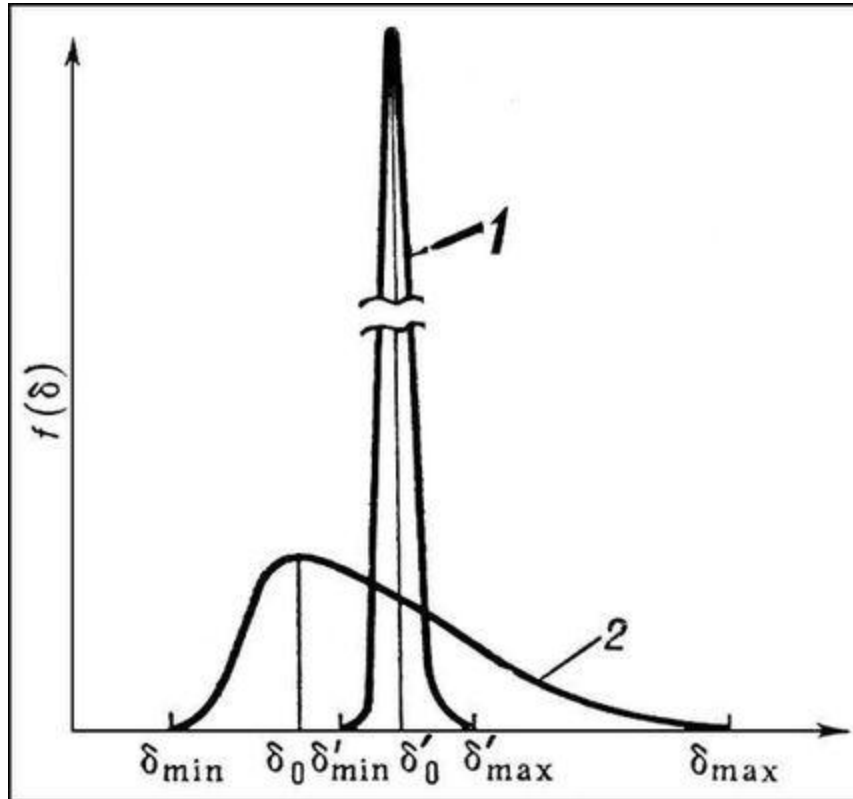


Лекция 5

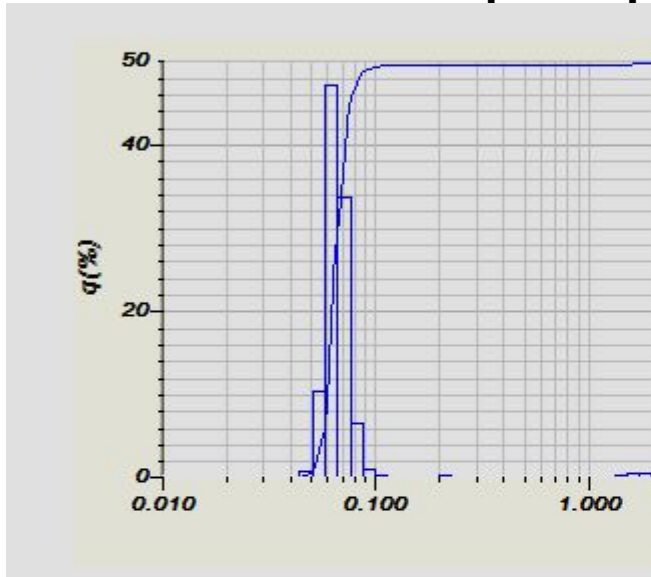
Методы исследования
нанообъектов и нанокompозитов



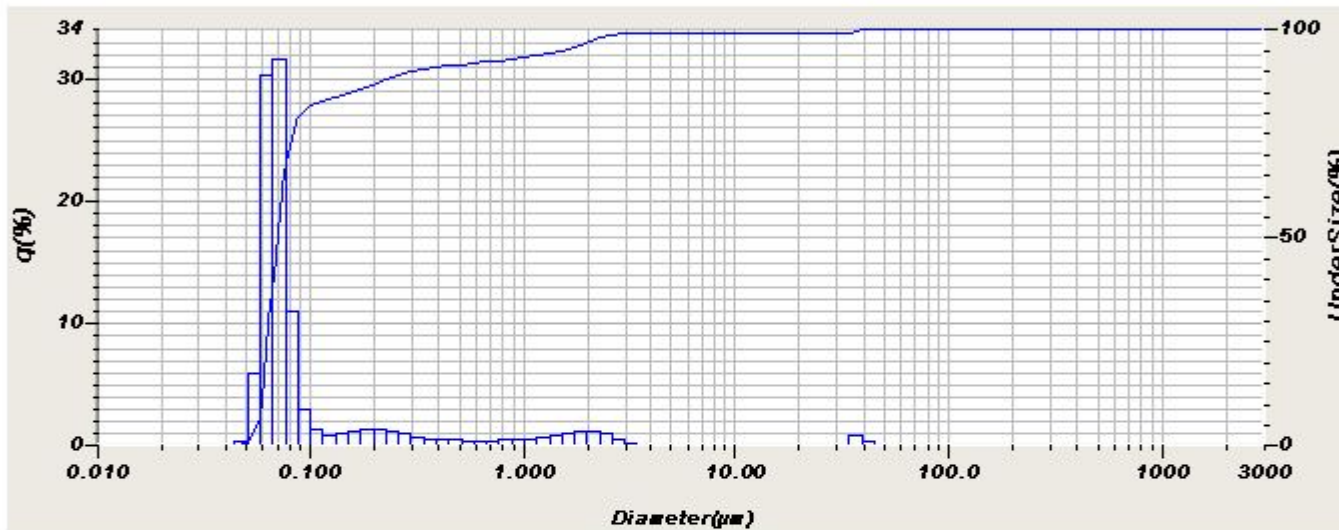
Кривые распределения объёма (массы) частиц по размерам: 1 — монодисперсная система; 2 — полидисперсная система. δ_{\min} , δ_{\max} , δ_0 — соответственно минимальный, максимальный и вероятнейший размер частиц; $f(\delta)$ — функция распределения, доля объёма (или массы)

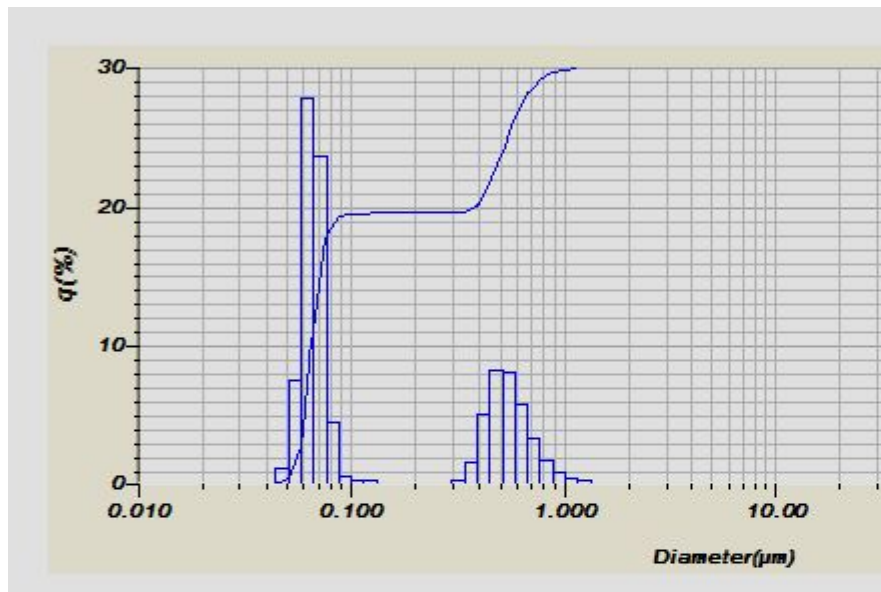
Монодисперсные –
Полидисперсные –
Мономодальное -
Бимодальные –
Полимодальные –

Примеры распределение частиц по размерам (РЧР) наномодификаторов

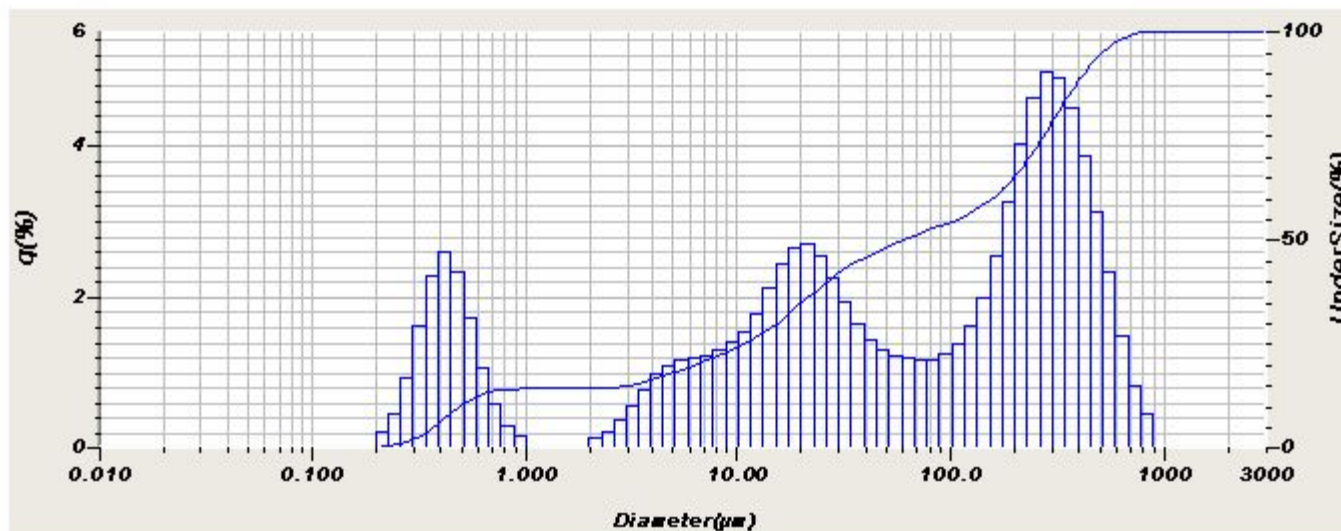


Молотый глауконитовый песок

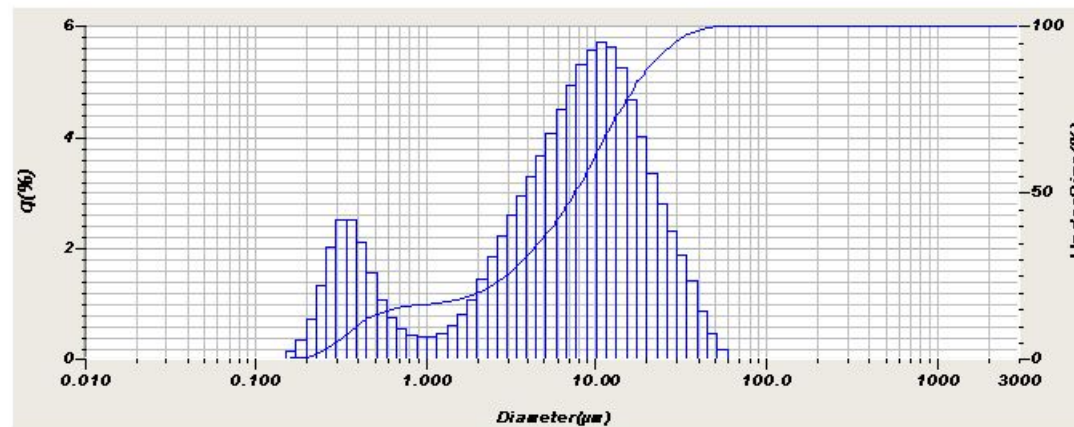
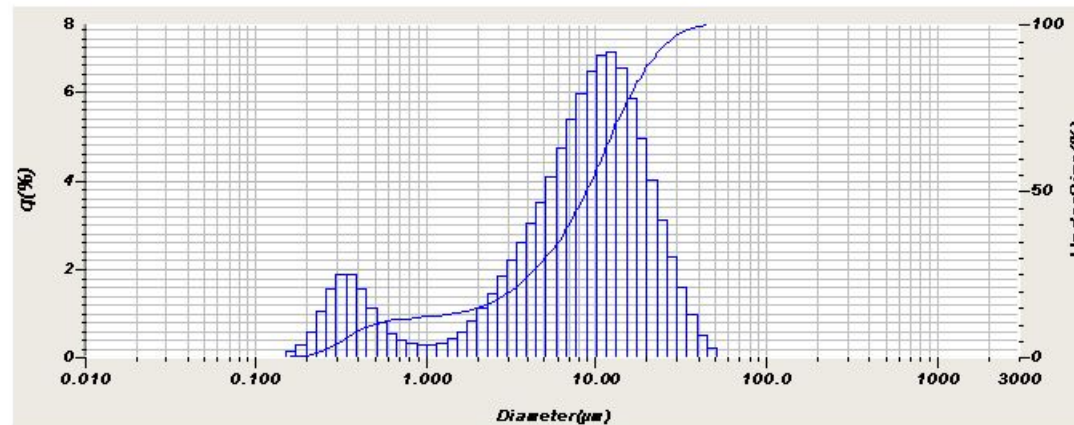
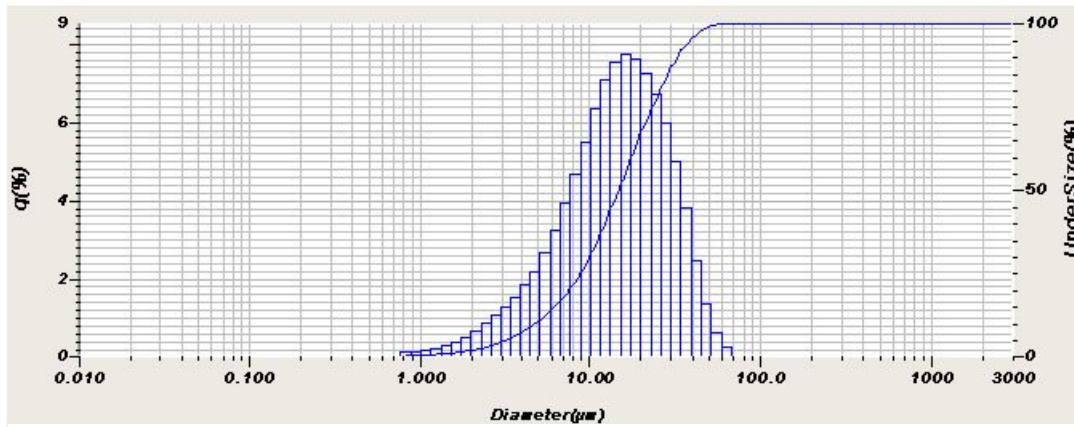




двуокись титана



биокремнезем



Бентонитовая глина

Методы оценки элементного состава:

1. Химические
2. Физические

Химические – превращения нановеществ в новые соединения, которые могут быть оценены (например, титрование)

Физические – спектральные методы, Ик-спектроскопический анализ, масс-спектроскопия и т.д.

Метод оценки фазового состава:

Рентгенодифракционный анализ

Просвечивающая электронная микроскопия

Сканирующая электронная микроскопия

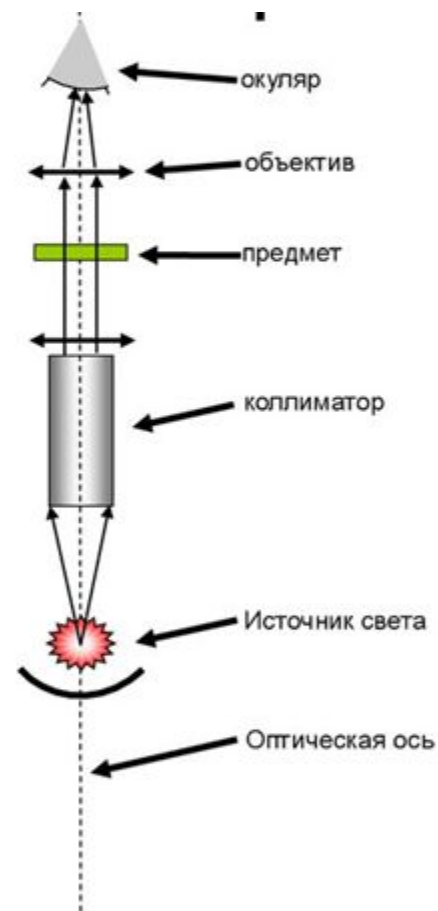
Сканирующая туннельная микроскопия

Атомно-силовая микроскопия

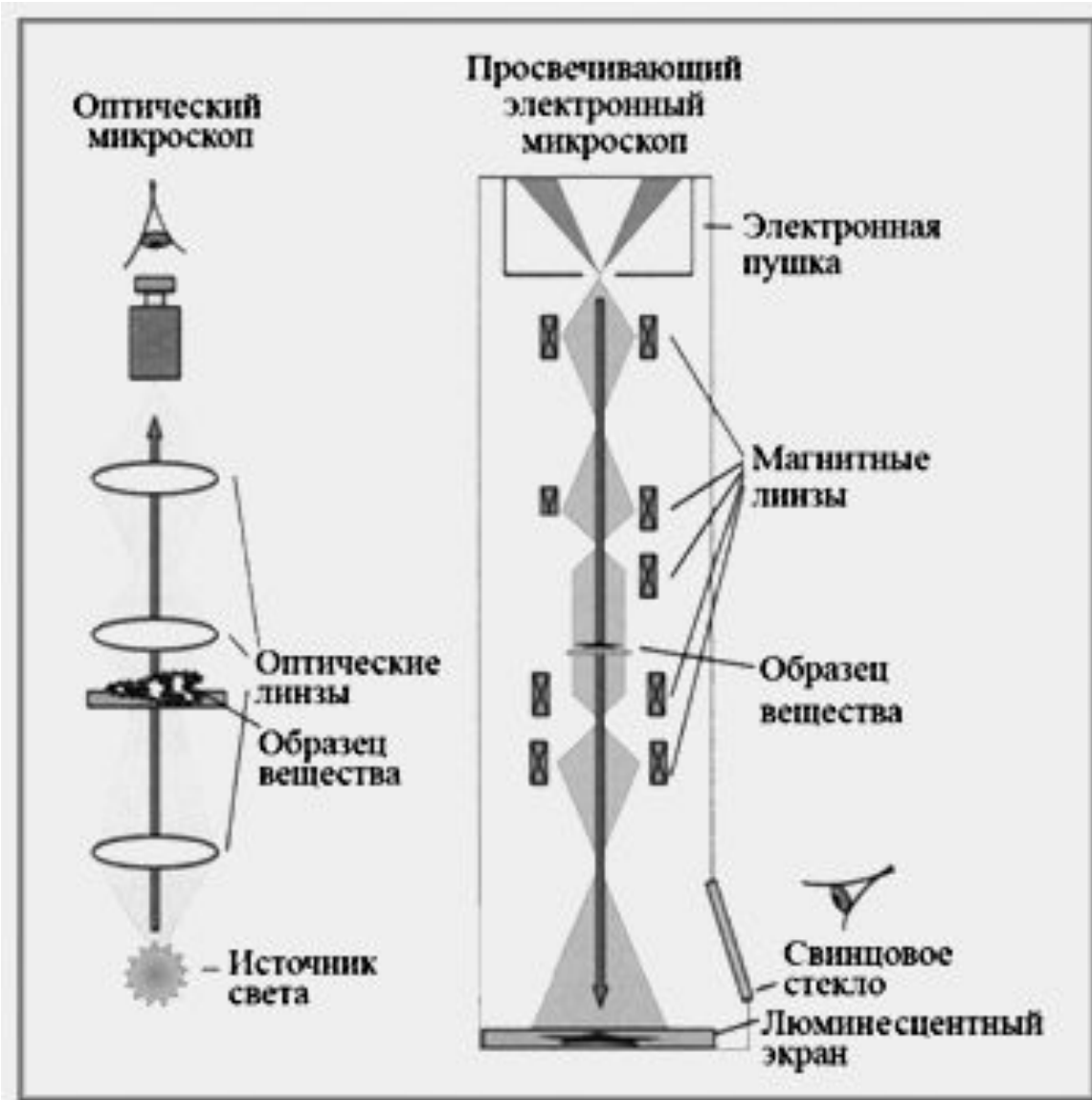
Методы оптической спектроскопии

Если вследствие квантового размерного эффекта наблюдается модификация электронных или колебательных свойств частиц вещества, то они могут быть исследованы методами оптической спектроскопии, а именно:

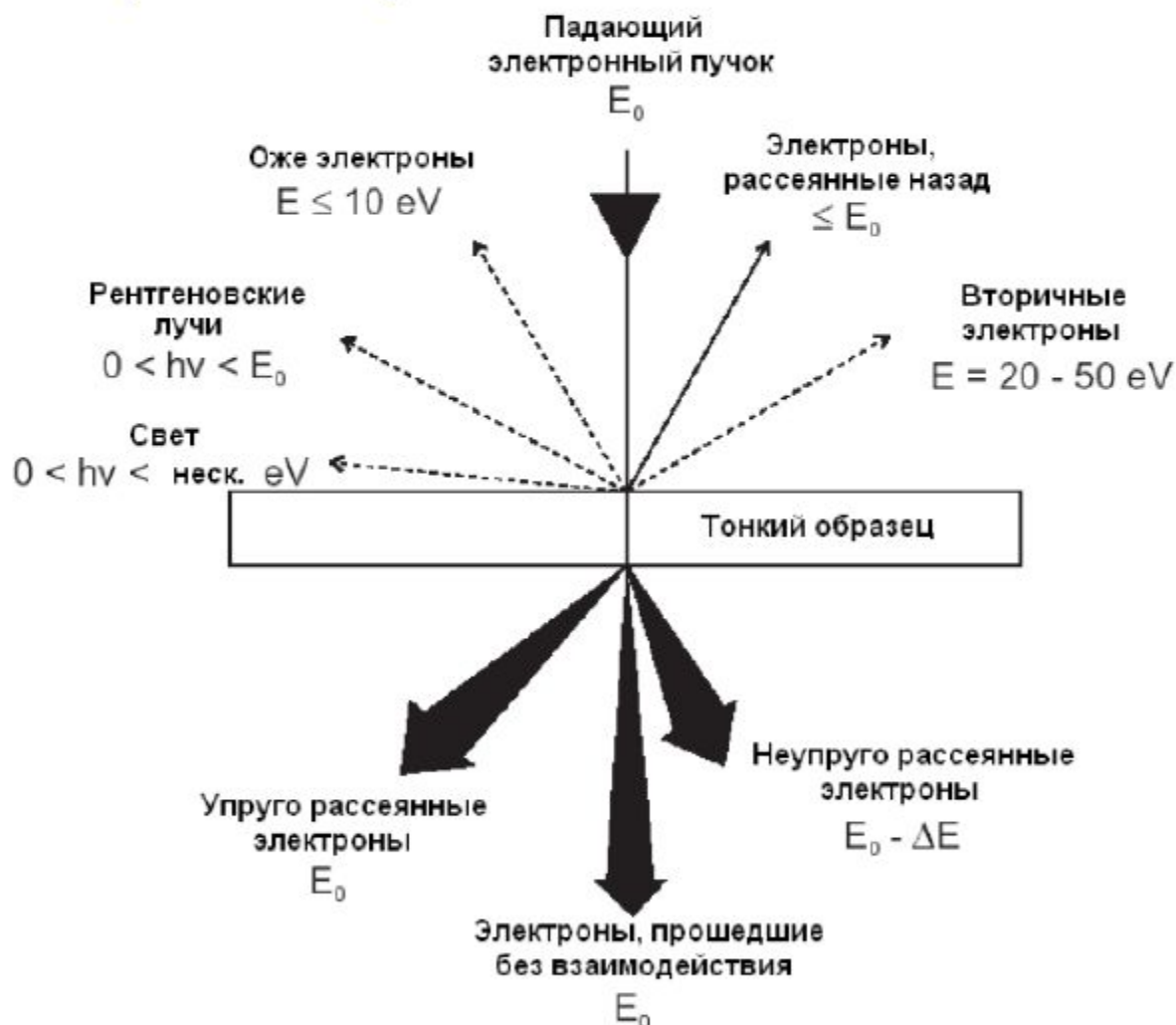
- 1) Люминесцентная спектроскопия;**
- 2) Спектроскопия поглощения и отражения света;**
- 3) Комбинационное рассеяние света;**
- 4) Методы нелинейной оптики (генерация гармоник, смещение частот и др. процессы).**
- 5) Различные методы упругого светорассеяния и т.п.**



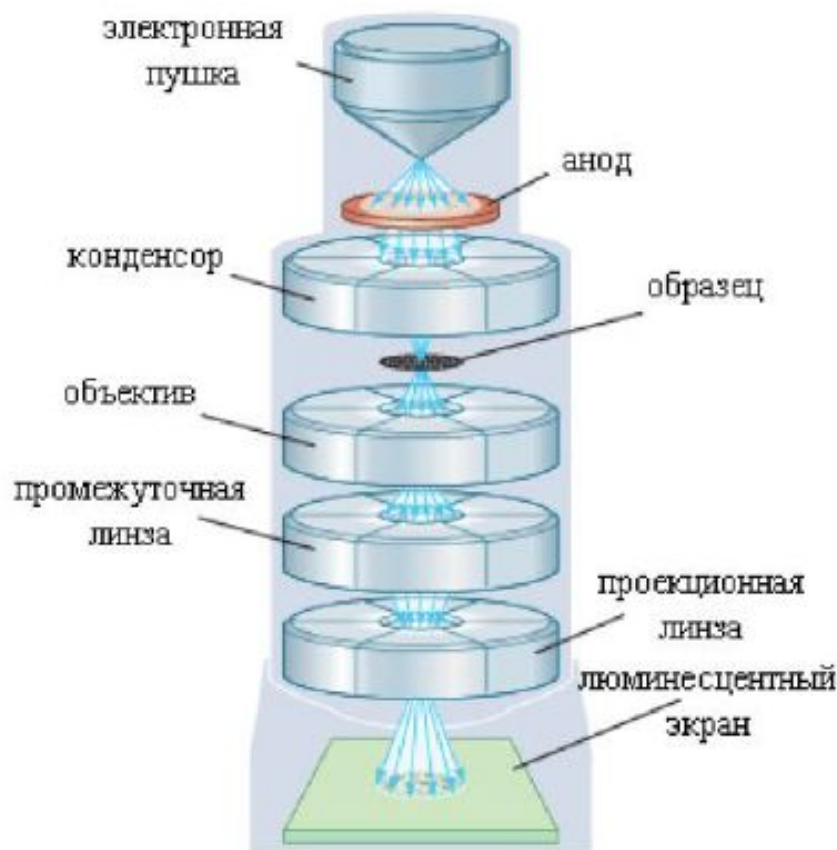
Сравнение оптического и электронного микроскопов



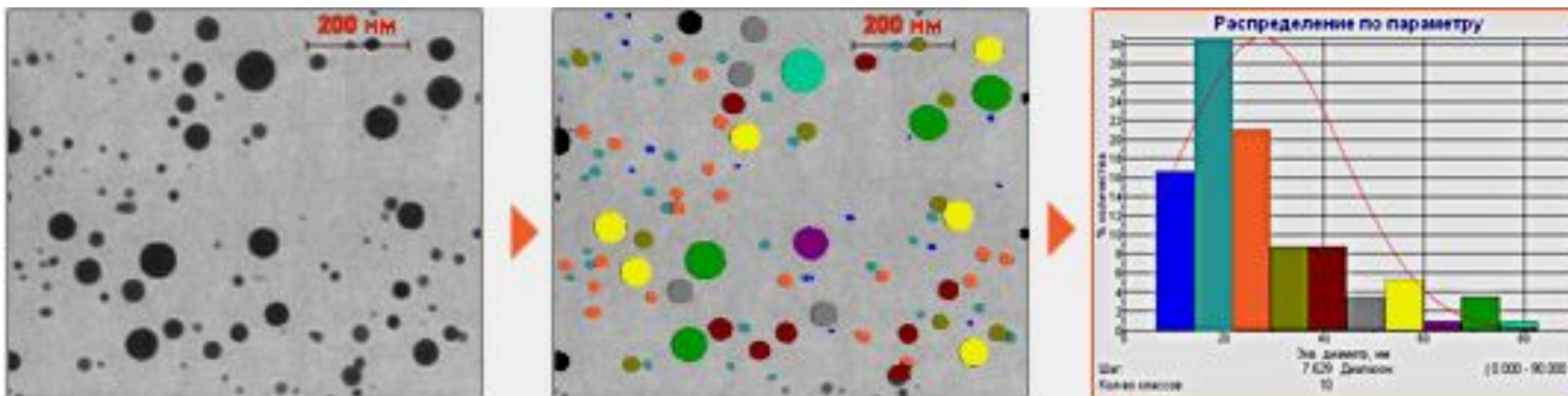
Основные процессы при взаимодействии электронного пучка с тонким слоем вещества



Просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ) *Transmission electron microscopy (TEM)*



Электроны эмитируются в электронном микроскопе посредством термоэлектронной эмиссии из нити накаливания (например, вольфрамовая проволока) либо посредством полевой эмиссии. Затем электроны ускоряются высокой разностью потенциалов (от 100 кВ до 3 МВ) и фокусируются на образце электромагнитными или электростатическими линзами. Прошедший через образец луч содержит информацию об электронной плотности, фазе и периодичности; которые используются при формировании изображения.

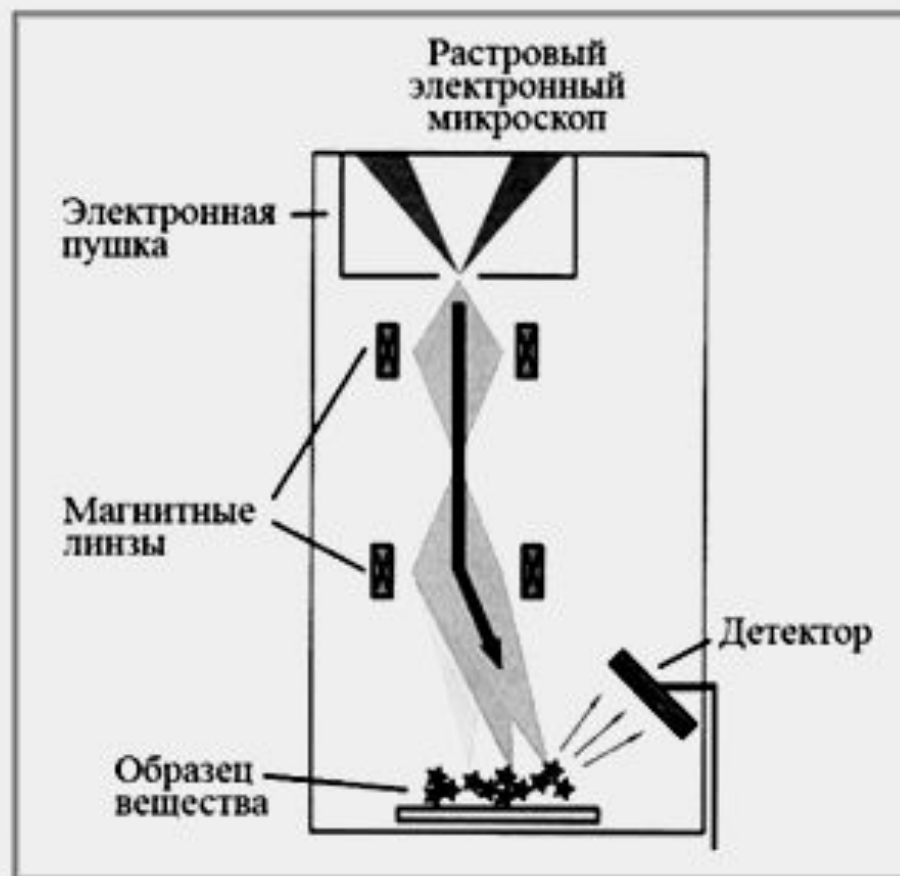


Исходное изображение наноразмерных частиц жидкости (просвечивающая электронная микроскопия)

Анализируемая выборка наночастиц автоматически разбивается на заданное пользователем количество классов по исследуемому параметру (в данном случае, эквивалентному диаметру)

Статистический анализ: гистограмма распределения наноразмерных частиц по эквивалентному диаметру

Схема растрового электронного микроскопа



Сканирующая (растровая) электронная микроскопия (СЭМ, РЭМ), *Scanning electron microscopy (SEM)*



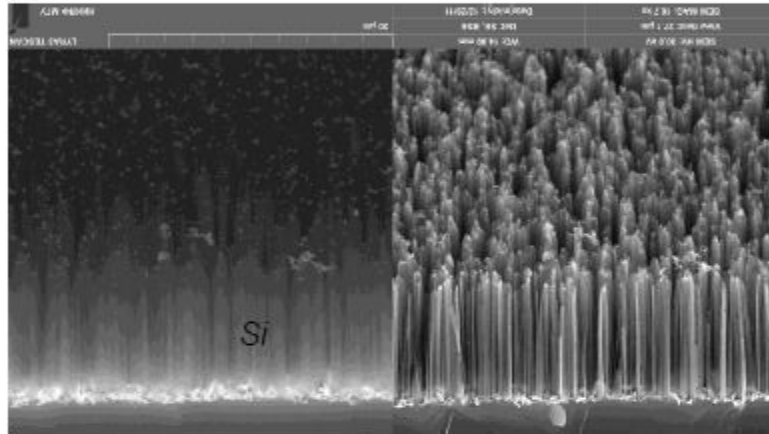
В зависимости от конкретного прибора и параметров эксперимента, может быть получено разрешение от 10 до 0.5 нм. Например, в микроскопе Hitachi S-5500 разрешение составило 0.4 нм (при напряжении 30 кВ)



Наилучшее разрешение может быть получено при использовании вторичных электронов при работе в высоком вакууме.

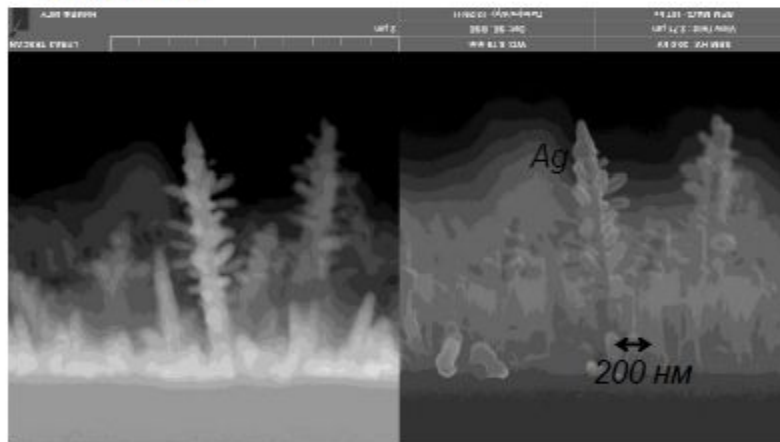
Примеры использования СЭМ

Ag/Si «нано-трава»

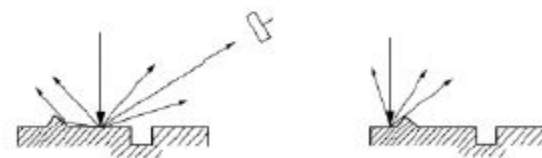
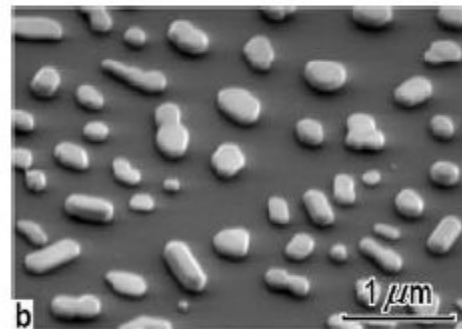
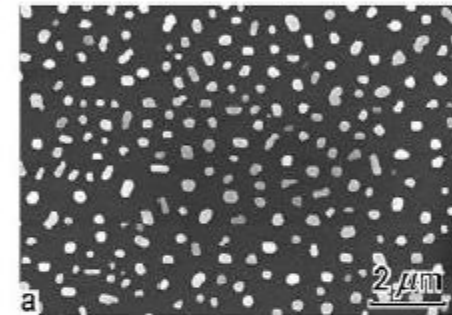


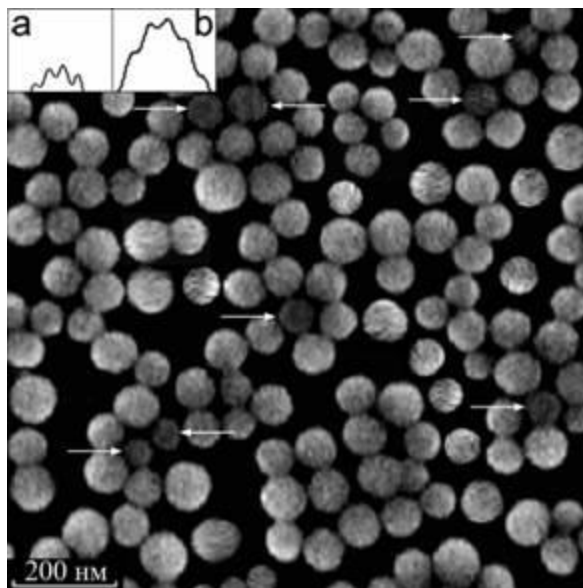
обратно-рассеянные
электроны

вторичные электроны



Островковая пленка золота (Au),
измеренная при нормальном (а) и
наклонном (б) падении электронного
луча

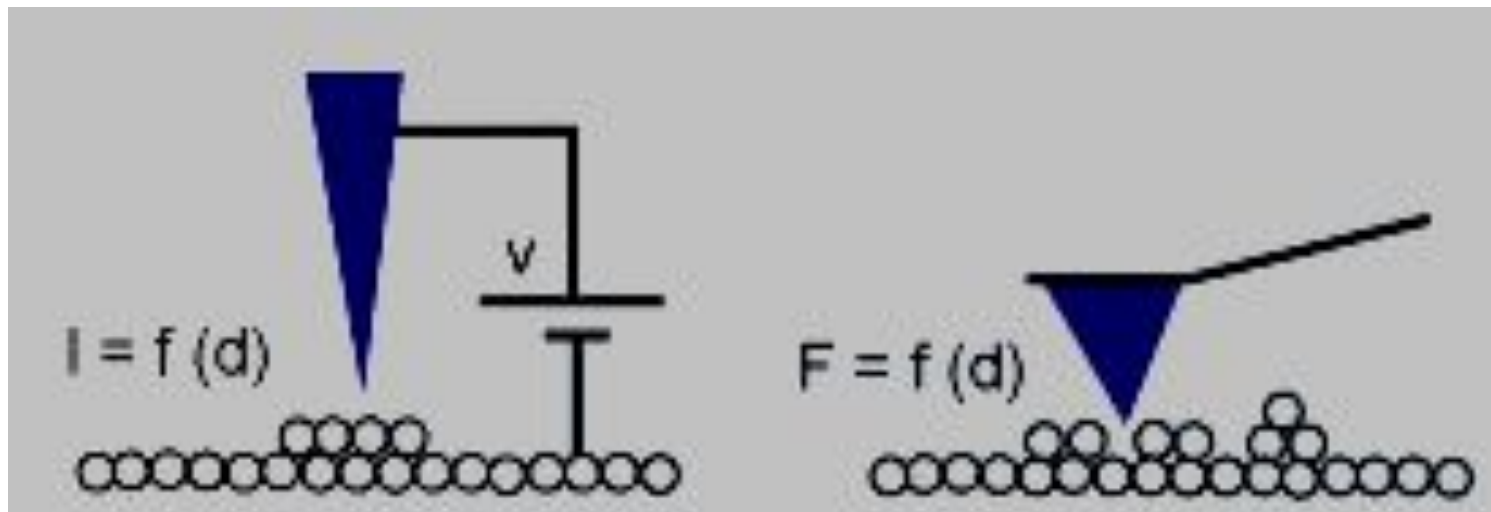




SEM микрофотография массива наночастиц SiO_2 ; стрелками показаны изображения частиц, находящихся в центрах кластеров частиц с размерами, формой и распределения интенсивности отличными от большинства частиц; на врезках:

‘a’ типичное распределение интенсивности в изображении «необычной» частицы, ‘b’ типичное распределением интенсивности в изображении обычных частиц.

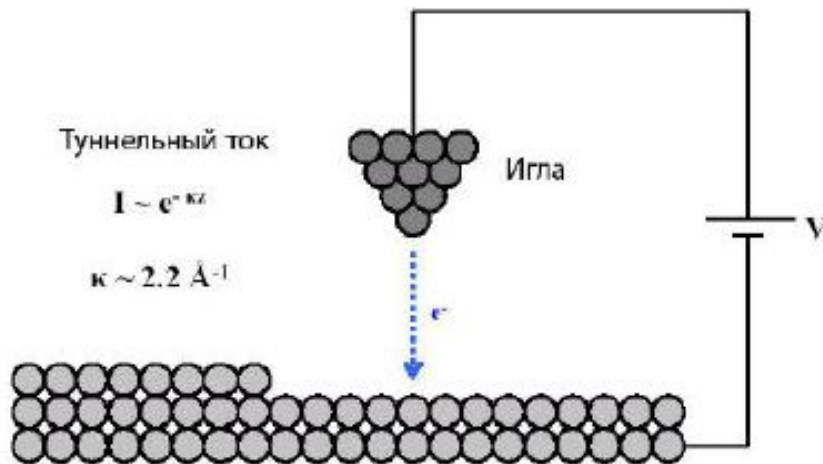
Сканирующий туннельный микроскоп и атомно-силовой микроскоп



СТМ

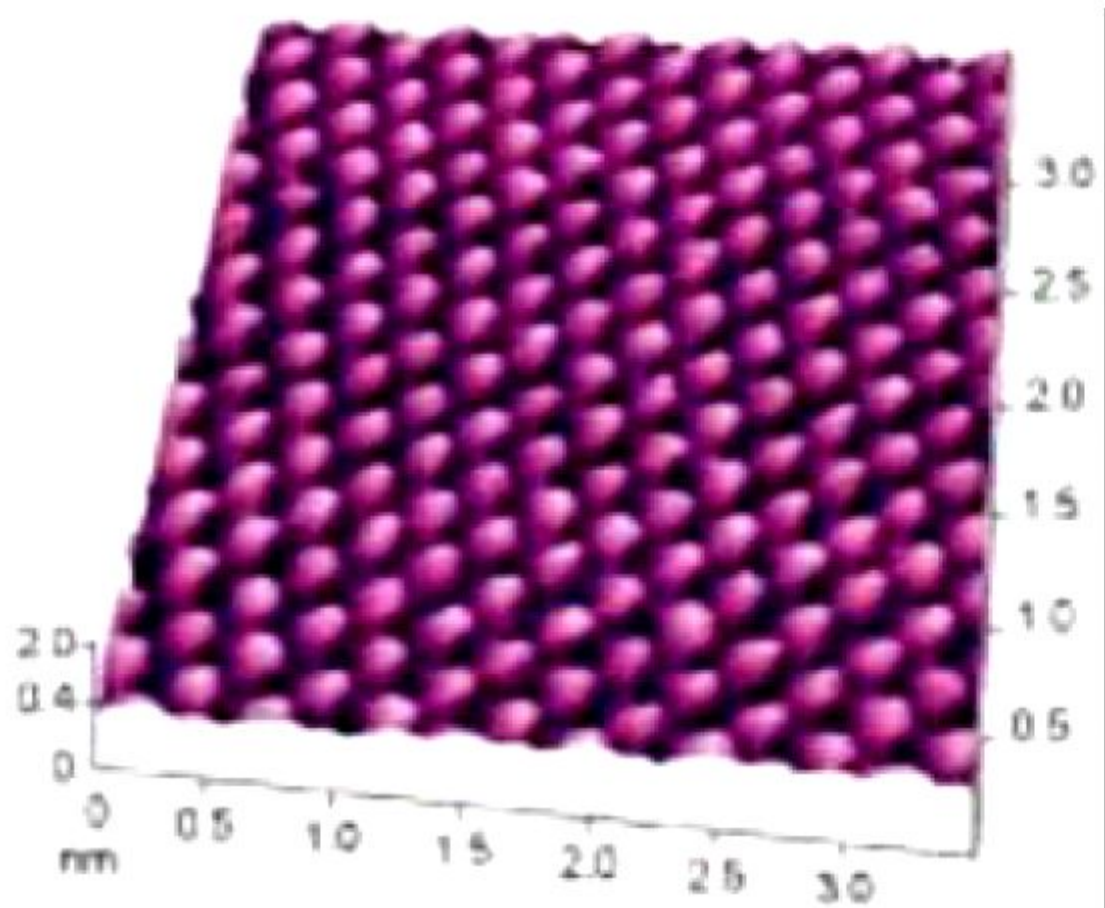
АСМ

Сканирующий туннельный микроскоп (СТМ, STM)

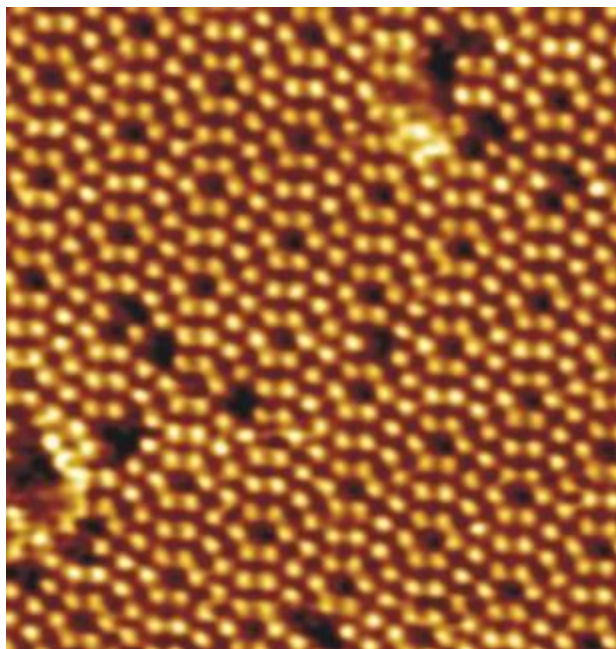


В 1981 г. Генрихом Рехерером и Джердом Карлом Биннигом из компании IBM Corp. создан сканирующий туннельного микроскоп (СТМ). Нобелевская премия по физике 1986 года.

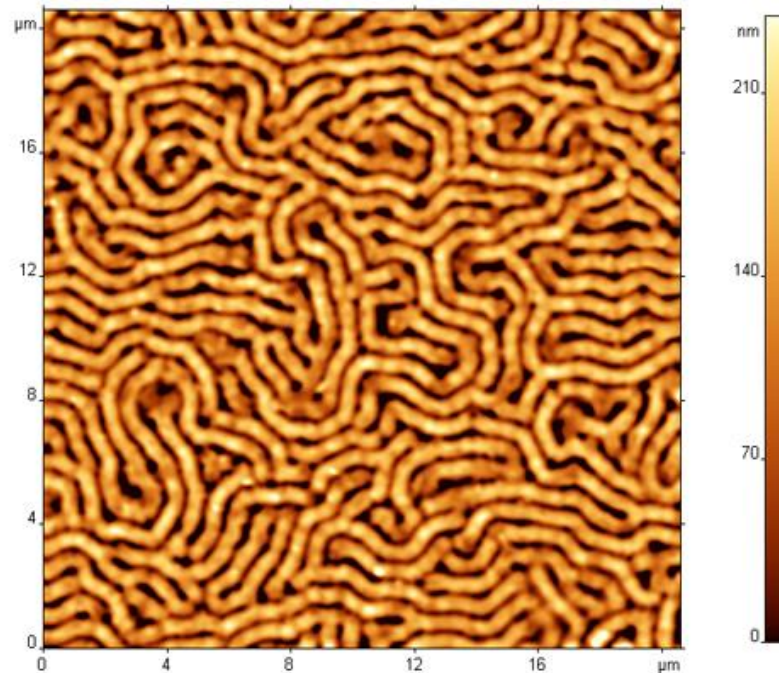
СТМ впервые позволил наблюдать отдельные атомы на поверхности образца.



**Распределение атомов высокоориентированного графита ,
полученное СТМ**

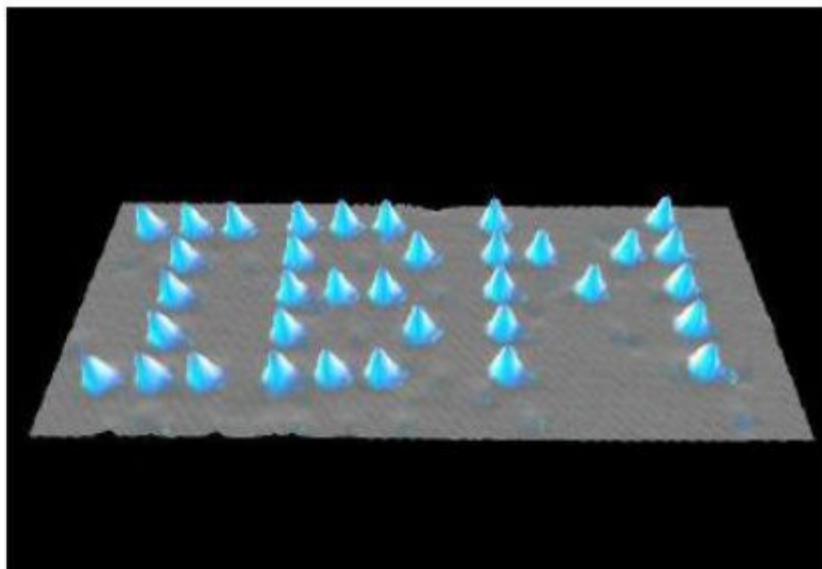
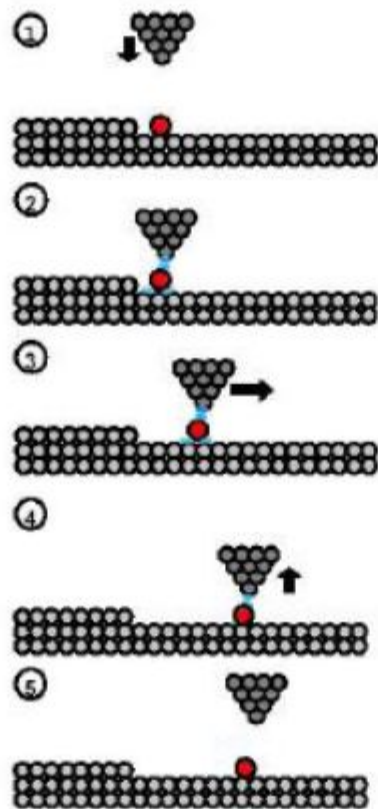


Изображение отдельных атомов кремния – структура Si(111)-(7x7), полученное с помощью сверхвысоковакуумного сканирующего туннельного микроскопа фирмы Omicron.



Полимерный материал, облученный лазером. Образец предоставлен Jan Siegel, PhD, Laser Processing Group, Instituto de Optica – CSIC, Madrid, SPAIN.

Использование СТМ для наноманипуляций



Атомы ксенона на никеле в форме букв IBM, локализованные с помощью иглы СТМ.

Возможности методов СТМ и ЭМ

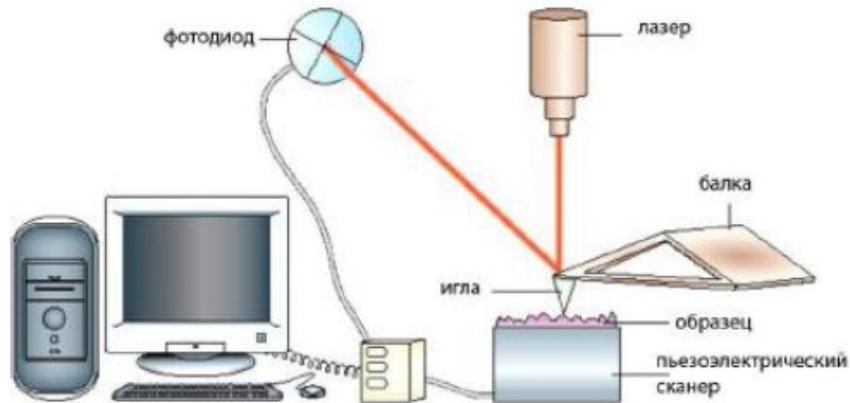
	СТМ	ЭМ
Измерения в вакууме	+	+
Измерения на воздухе	+	-
Измерения в жидкостях	+	-
Разрешение по вертикали	0,001 нм	-
Разрешение по горизонтали	~0,1 нм	~0,1 нм
Трехмерные изображения	+	
Возможность литографии	+	+

Ограничения методов СТМ и ЭМ

Наличие электрической проводимости у образцов

Проблемы возникают с наблюдениями диэлектриков

Сканирующий атомно-силовой микроскоп (АСМ, AFM)



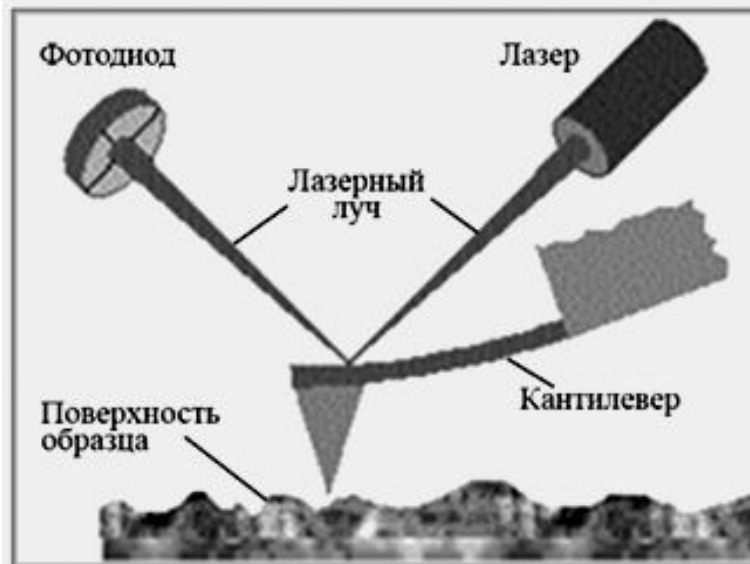
Принцип работы атомно-силового микроскопа основан на регистрации силового взаимодействия между поверхностью исследуемого образца и зондом. В качестве зонда используется наноразмерное остриё, располагающееся на конце упругой консоли, называемой кантиливером.

Изобретен в 1986 году Гердом Биннигом и Кристофом Гербером



Схематическое изображение и электронная микрофотография типичного кантилевера с зондом

Схема системы детектирования изгиба кантилевера оптической системой



Режимы работы АСМ



В зависимости от характера действия силы между кантилевером и поверхностью образца выделяют три режима работы АСМ:

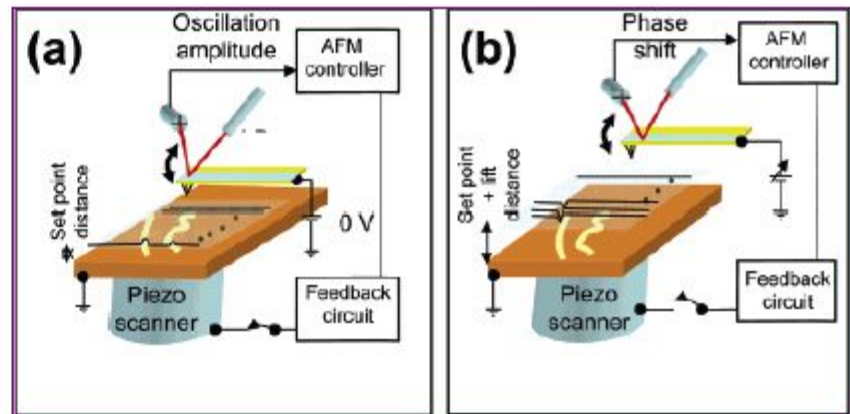
1. **Контактный** (англ. *contact mode*)
2. **«Полуконтактный»** (англ. *semi-contact mode* или *tapping mode*)
3. **Бесконтактный** (англ. *non-contact mode*)

- АСМ способен дать более высокое разрешение, чем СЭМ.
- В условиях сверхвысокого вакуума АСМ в состоянии обеспечить реальное атомное разрешение, т.е. порядка 0.1-0.3 нм по вертикали.
- Сверхвысоковакуумный АСМ по разрешению сравним со СТМ и ПЭМ.

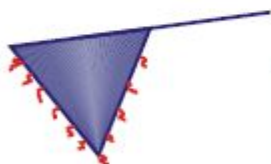
Что такое электросиловая микроскопия?



На первом проходе в полуконтактном режиме (tapping) регистрируется микрорельеф поверхности, затем кантилевер отводится от поверхности на расстояние $\sim 10-100$ нм и проходит над поверхностью по траектории, полученной на первом проходе. При этом на кантилевер подается потенциал $\sim 1-10$ В и регистрируются изменения фазы его колебаний.



Силовая спектроскопия внутримолекулярных взаимодействий



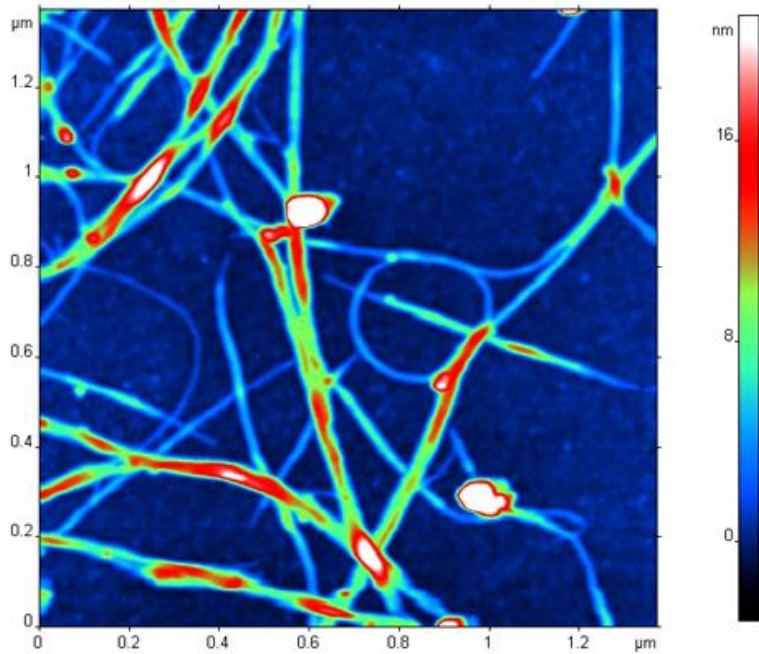
1 1 2 2 2 2

1) Модификация зонда и поверхности линкерами

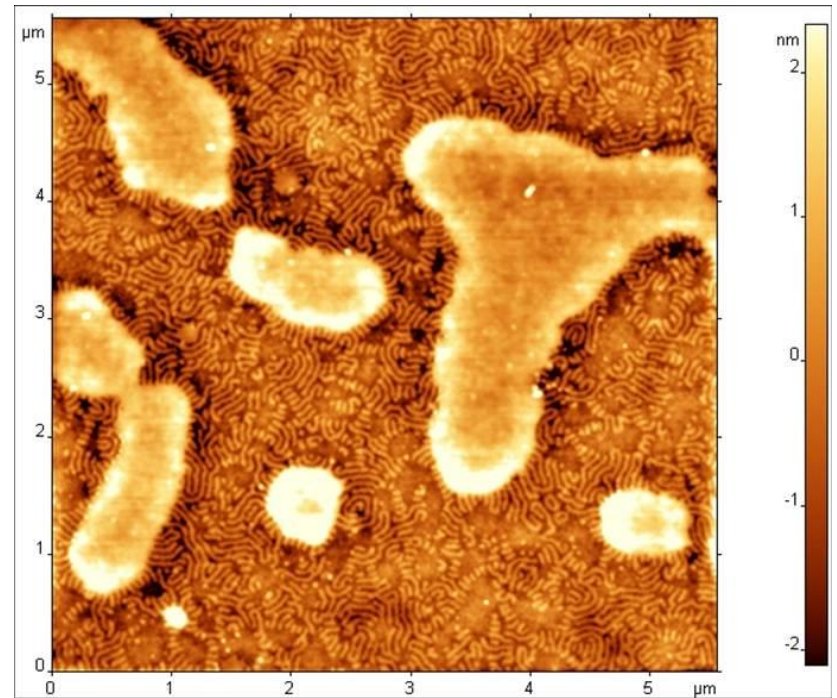
2) Закрепление макромолекулы



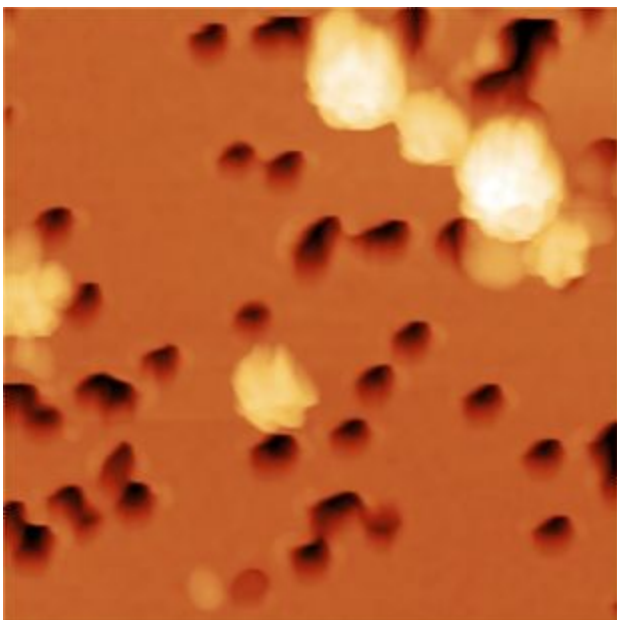
Растяжение одиночных полимерных молекул



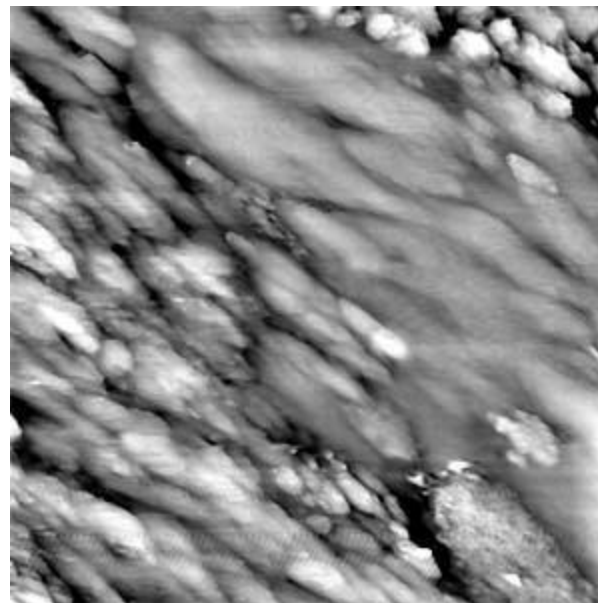
Углеродные нанотрубки на кремниевой подложке. Полуконтактный АСМ метод. Размер скана 1.4 x 1.4 мкм. Зонд fpN01S. Образец предоставлен компанией Nanodevice Technology (Москва, Зеленоград).



Пленка ПС с ПММА. Размер скана: 2.5×2.5 мкм; Бесконтактный метод АСМ; Образец предоставлен Dr. Easan Sivaniah, Texas Tech.



Перемещение частицы холестерина по поверхности мембранного фильтра



**АСМ-изображение
поверхности окисленного
металла.
Размер кадра 200×200 нм.**



Квантовая гетероструктура GaAlAs: светлые вертикальные поверхности высотой ~15 нм представляют собой оксид, созданный на поверхности GaAlAs анодным окислением с помощью атомно-силового микроскопа и образующий барьер для движения двумерного электронного газа.

Источник: Объект и его изображение получил Dr. Andreas Fuhrer (ETH, Zurich, Switzerland), предоставлено <http://www.icmm.csic.es/spmage/>

Визуализация одиночных полимерных молекул

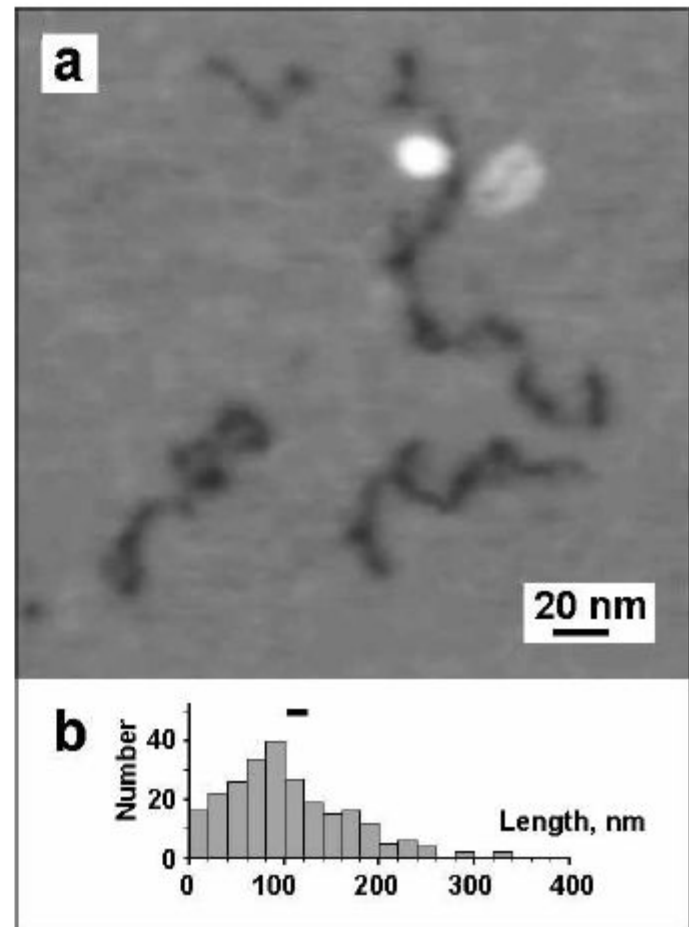
полиэтилен

$M_N=11400$, $M_W/M_N=1,19$

$L = 105$ nm

$H = 0,2-0,5$ nm

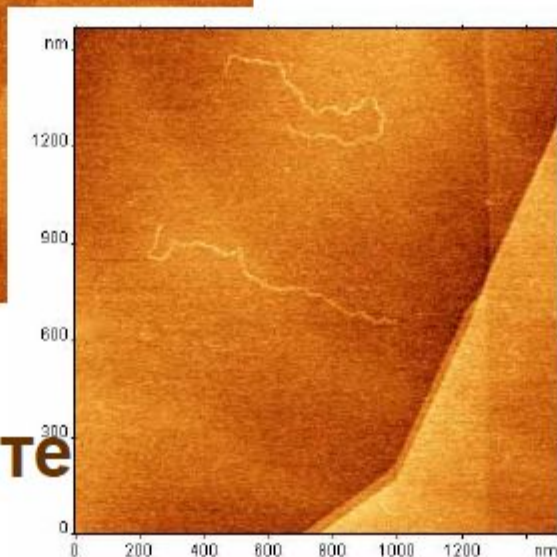
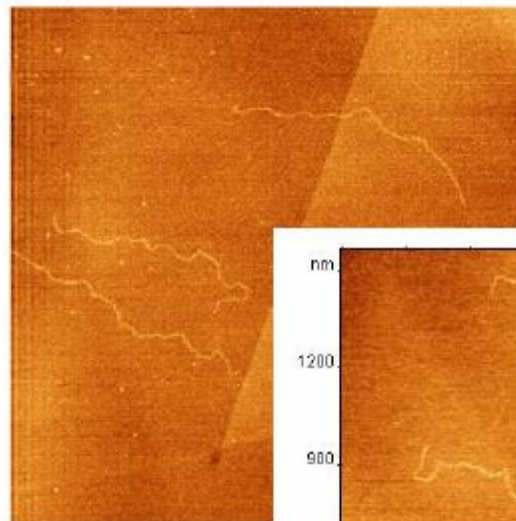
$W = 5$ nm



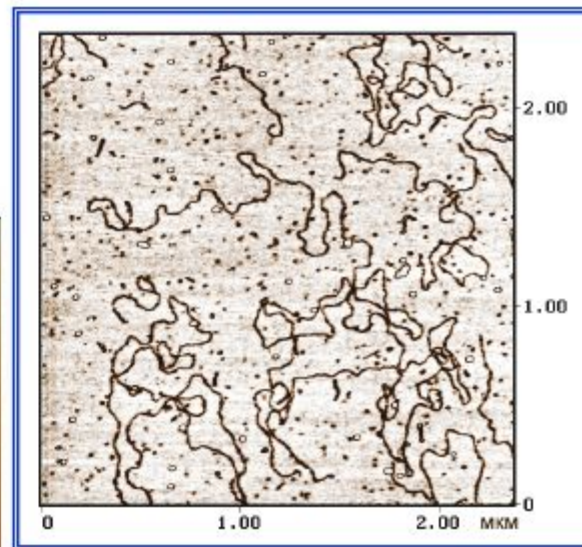
V. V. Prokhorov, I. V. Yaminsky, *The AFM Observation of Single Polyethylene Molecules in Coiled State on Mica* // AIP Conference Proceedings Volume No. 696 (STM'03, Eindhoven University of Technology, July 21-25, 2003 Eindhoven, The Netherlands), pp. 529-536 (2003).

Визуализация одиночных полимерных молекул

ДНК



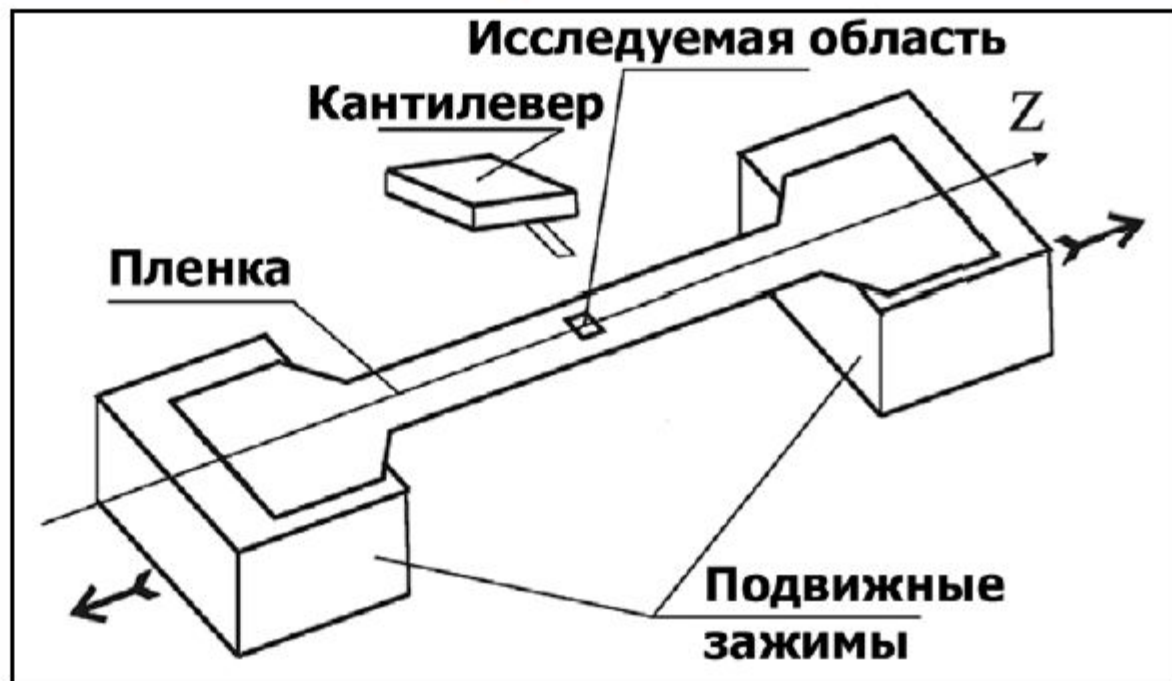
на графите



на слюде

D. V. Klinov, E.V. Dubrovin, I.V. Yaminsky. Scanning probe microscopy of DNA on mica and graphite. AIP Conference Proceedings Volume No. 696, pp. 529-536 (2003).

Атомно-силовая микроскопия деформаций полимерных пленок



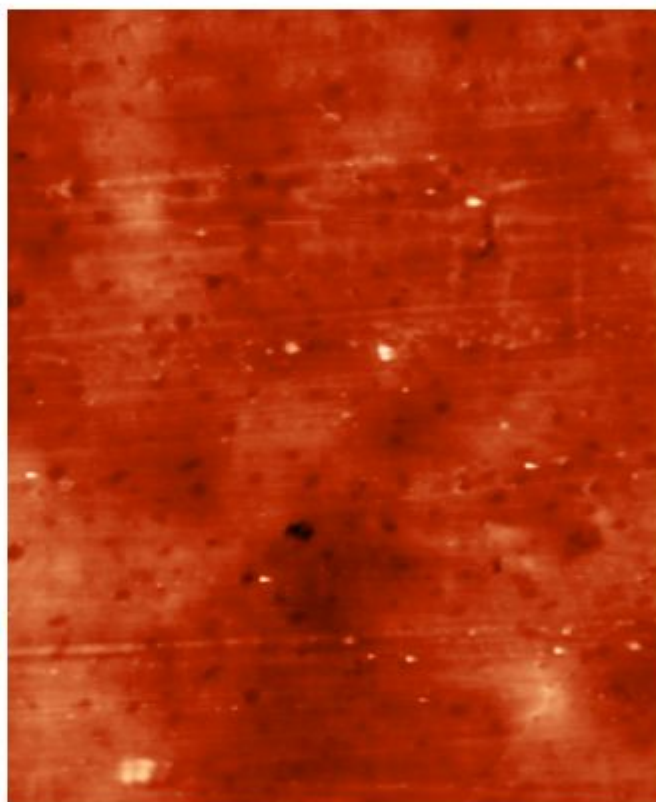
- Возможность следить за изменением структуры поверхности при деформации в области ~ 10 мкм
- Возможность изучать высокоэластичные полимеры в АСМ в напряженном состоянии

Д.В. Багров, И.В. Яминский

Атомно-силовая микроскопия деформаций полимерных пленок

Результат эксперимента – серия изображений одной и той же области поверхности при различных деформациях

Направление
растяжения

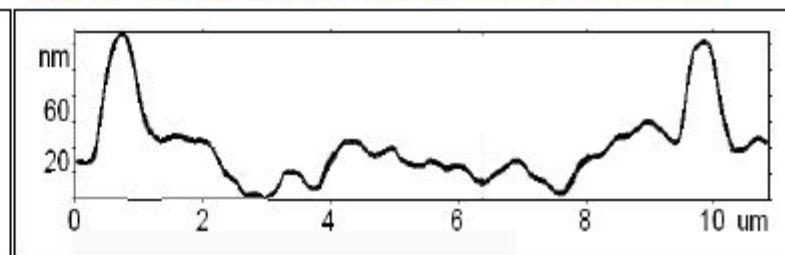
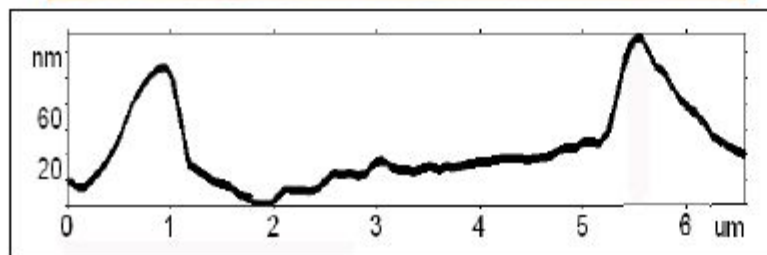
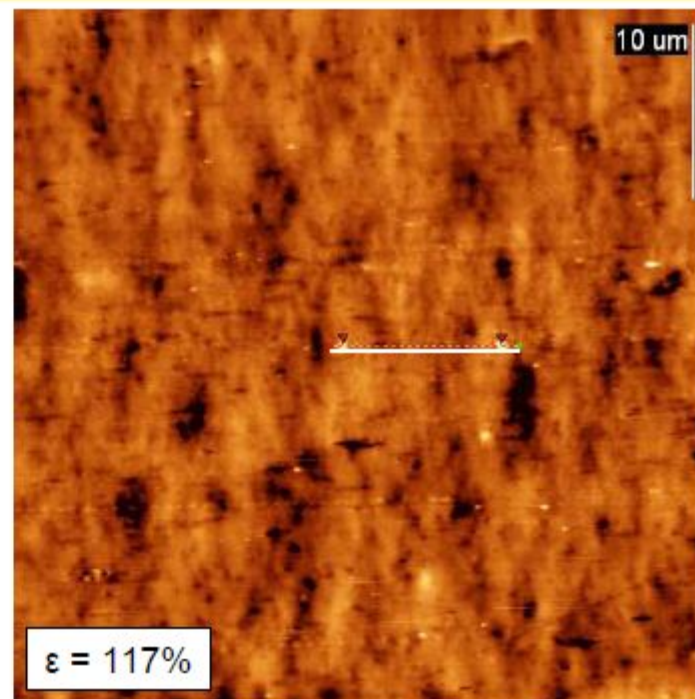
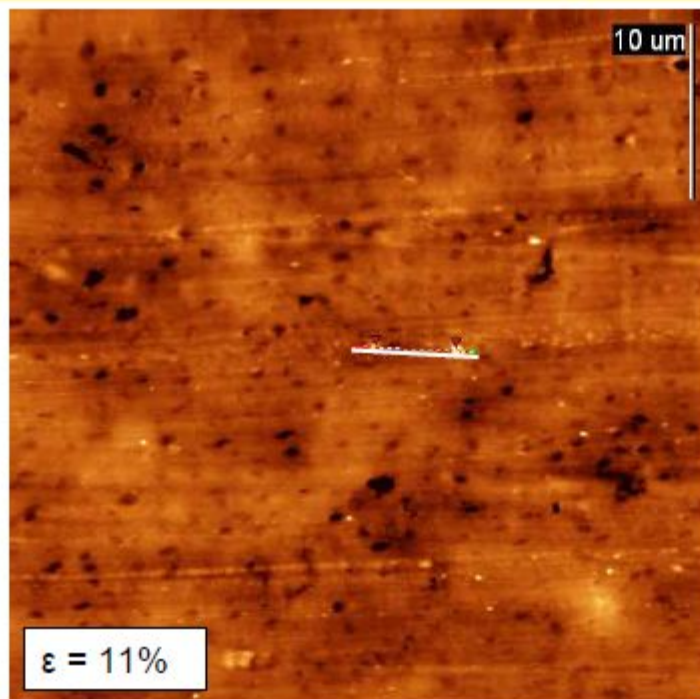


Направление
растяжения



Пластифицированный
поливинилхлорид
Размер кадра
~ 30x35 мкм

Изменение шероховатости поверхности при вытяжке



Вопросы для закрепления

1. Принципиальное различие методов оптической и электронной микроскопии
2. Типы электронной микроскопии