# NANOPHYSIQUE INTRODUCTION PHYSIQUE AUX NANOSCIENCES

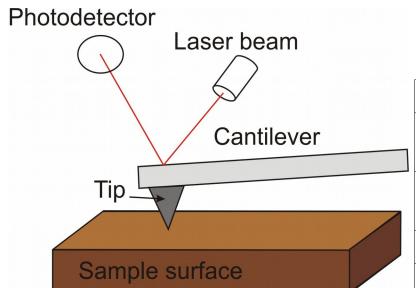
#### 2. PRINCIPALES METHODES DE MICROSCOPIE

James LUTSKO

2020-2021

#### METHODES DE MICROSCOPIE

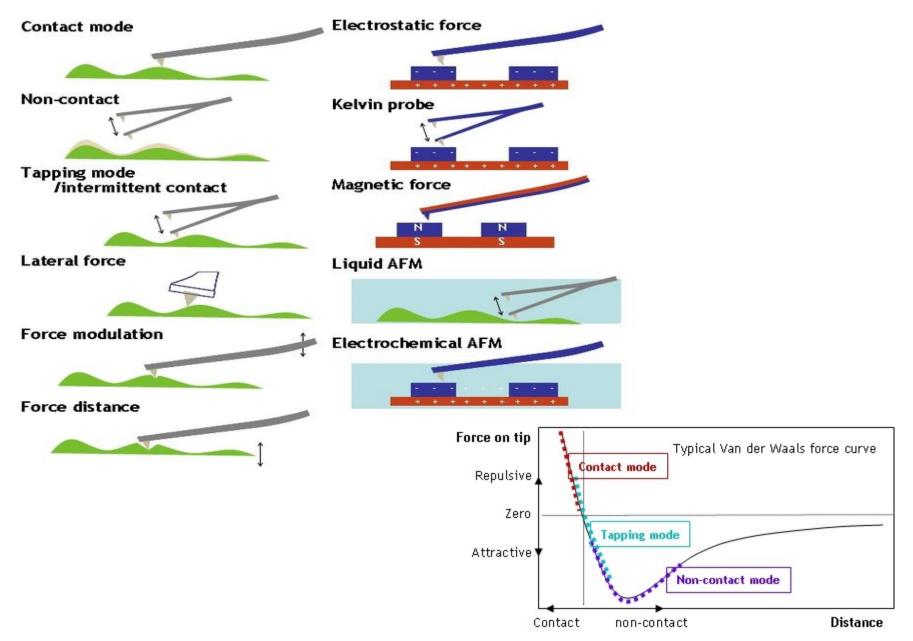
- Paramètres Fondamentaux
- Microscopes Optiques
  - Principe
  - Améliorations: phase contrast, dark field, fluorescent, ...
  - Cristallographe aux Rayon X
- Microscope Electronique
  - à Transmission
  - à Balayage
- Microscope à emission champ
- Microscope à effet tunnel électronique
- Microscope à force atomique
- Optical Tweezere
- Light Sctattering

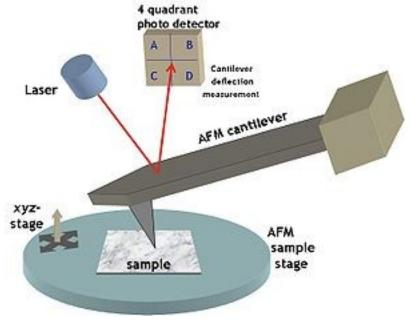


	STM	AFM		
Lateral Resolution	0.5-1 nm	0.5 nm		
Vertical Resolution	2D only	0.05nm 100 x 100 μm		
Field of view	1-2 X 1-2 mm			
Vertical range		<b>100</b> μm		
Preparation	Couche conductrice			
Environment	vide	L'air, liquide		

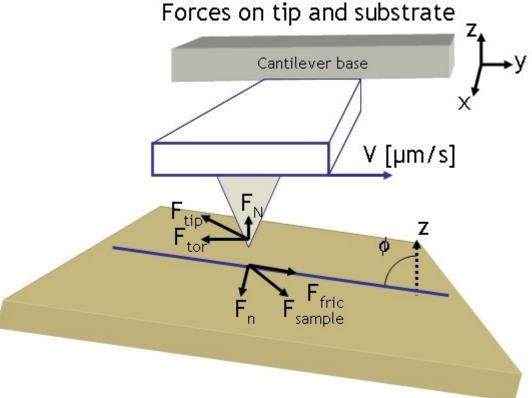
Kurganskaya, I.; Luttge, A.; Barron, A. The Application of VSI (Vertical Scanning Interferometry) to the Study of Crystal Surface Processes, Connexions Web site. http://cnx.org/content/m22326/1.4/, Jul 13, 2009.

### AFM: les modes de fonctionnement





Signal de droit-gauche: A+C-(B+D) Signal de haut en bas: A+B-(C+D)



I. PRINCIPE GÉNÉRAL: UNE OSCILLATEUR CLASSIQUE

$$\ddot{u} + 2\beta \dot{u} + \omega_0^2 u = \gamma \cos \omega t + \frac{1}{m} F(D, u)$$

où

D = distance entre la surface et la position de la pointe quand le cantilever n'est pas défléchi.

z =distance entre la surface et la position de la pointe actuelle

u = z - D = déviation

m = mass effictive

$$\omega_0 = \sqrt{\frac{k}{m}} =$$
la fréquence de résonanance de l'oscillateur

k =la raideur du cantilever

 $\beta =$  un terme de dissipation

 $\gamma =$  l'amplitude de l'excitation

 $\omega =$  fréquence de l'excitation

F(D, u) =la force d'ineteraction pointe-surface

N.B.  $Q \equiv \frac{\omega_0}{2\beta}$  est le facteur de qualité.

#### II. CASE I: CONTACT MODE

Ne pas d'excitation:

$$\ddot{u} + 2\beta \dot{u} + \omega_0^2 u = \frac{1}{m} F(D, u) \Longrightarrow ku = F(D, u)$$

e.g.

$$ku \simeq F(D) + uF'(D) \Longrightarrow u = \frac{F(D)}{k - F'(D)}, \text{ Si } k \gg F'(D), u \simeq \frac{F(D)}{k}$$

III. CASE II: LE MODE RÉSONNANT LINÉAIRE

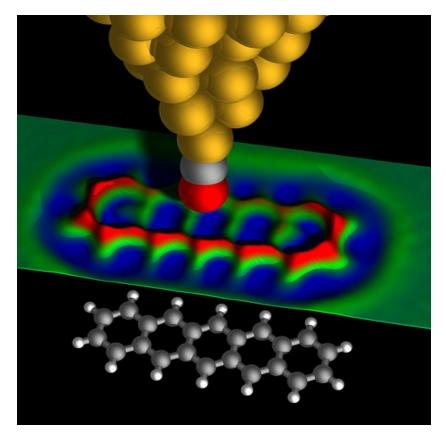
$$\ddot{u} + 2\beta \dot{u} + \omega_0^2 u \simeq \gamma \cos \omega t + \frac{1}{m} F(D) + u \frac{1}{m} F'(D)$$

de sorte que

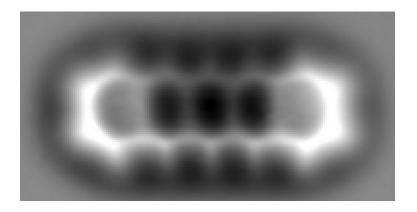
$$\ddot{u} + 2\beta \dot{u} + \omega_0^2 \left( 1 - \frac{1}{k} F'(D) \right) u \simeq \gamma \cos \omega t + \frac{1}{m} F(D)$$

Ca veux dire que il y a un changement de fequence natural de l'oscillateur.

#### AFM Recherche actuelle ...



Imaging the "anatomy" of a pentacene molecule - 3D rendered view: By using an atomically sharp metal tip terminated with a carbon monoxide (CO) molecule, IBM scientists were able to measure in the short-range regime of forces which allowed them to obtain an image of the inner structure of the molecule. The colored surface represents experimental data. (Image courtesy of IBM Research/Zurich)



## Resume

	Optique	Xray	Confocal	TEM/SEM	STM	AFM
Lateral Resolution	200nm	25nm	200nm	0.1nm/3nm	0.1 nm	0.5 nm
Vertical Resolution	2D only		500nm		2D only	0.05nm
Field of view	grande	50μm	grande	Bayalage	1-2 X 1-2 mm	100 x 100 $\mu m$
Vertical range			Limité par le temps (1-1000 sec/mm2/tranche)			100 μm
Preparation				tres mince	Couche conductrice	
Environment	L'air, liquide,	L'air, liquide	liquide	vide	vide	L'air, liquide

#### METHODES DE MICROSCOPIE

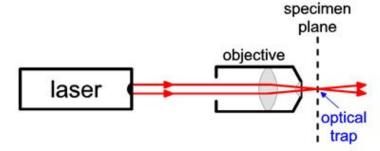
- Paramètres Fondamentaux
- Microscopes Optiques
  - Principe
  - Améliorations: phase contrast, dark field, fluorescent, ...
  - Cristallographe aux Rayon X
- Microscope Electronique
  - à Transmission
  - à Balayage
- Microscope à emission champ
- Microscope à effet tunnel électronique
- Microscope à force atomique
- Optical Tweezers
- Light Scattering

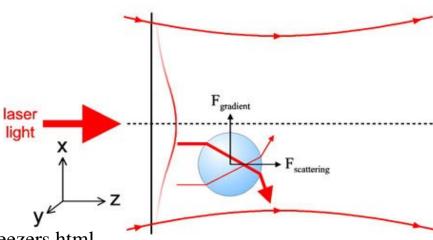
#### **Optical Tweezers**

**Optical Tweezers** use light to manipulate microscopic objects as small as a single atom. The radiation pressure from a focused laser beam is able to trap small particles. In the biological sciences, these instruments have been used to apply forces in the pN-range and to measure displacements in the nm range of objects ranging in size from 10 nm to over 100 mm.

#### 3 regimes:

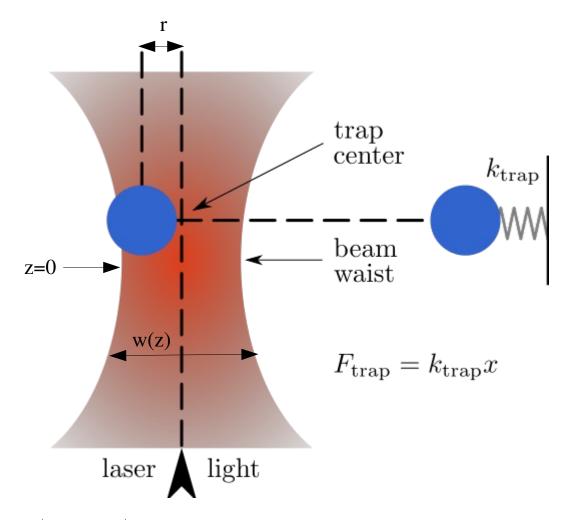
- D >>  $\lambda$  ==> ray optics
- D ~  $\lambda$  ==> Maxwell's equations
- D  $<< \lambda ==>$  Electrostatics





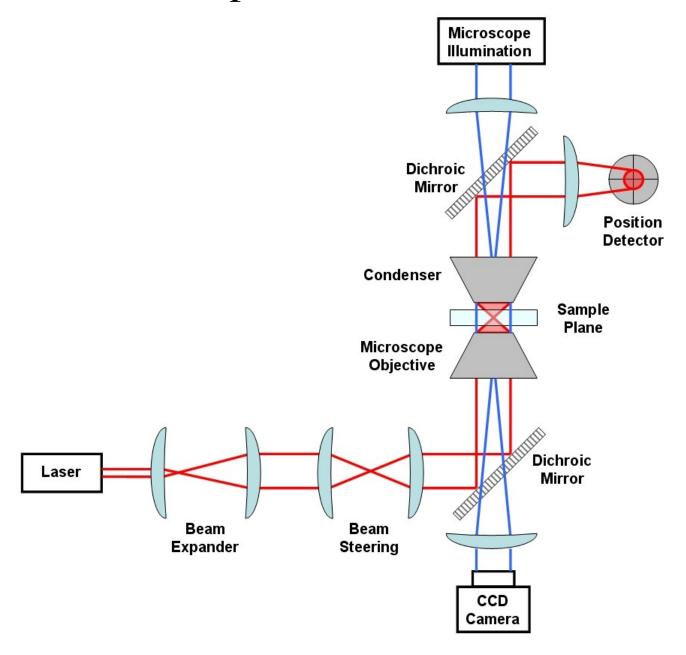
Source: https://blocklab.stanford.edu/optical\_tweezers.html

# Optical Tweezers: gaussian beam profile



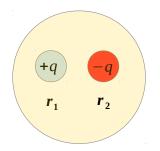
$$I(\mathbf{r}) = \frac{1}{2\eta} E^{2}(\mathbf{r}) = I_{0} \left( \frac{w_{0}}{w(z)} \right)^{2} \exp \left( -\frac{2r^{2}}{w(z)^{2}} \right) \qquad w(z) = w_{0} \sqrt{1 + \left( \frac{z}{z_{R}} \right)^{2}}$$
 
$$z_{R} = \frac{\pi w_{0}^{2}}{\lambda}$$

### Optical Tweezers



#### Optical Tweezers: D $<< \lambda$

Particle is treated as a point (induced) dipole



$$\mathbf{R} = \frac{\mathbf{r}_1 + \mathbf{r}_1}{2} \quad \mathbf{r} = \mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_1 \quad \mathbf{d} = q \mathbf{r}$$

$$\mathbf{F}_i = q_i \{ \mathbf{E}(\mathbf{r}_i) + \frac{d \mathbf{r}_i}{dt} \times \mathbf{B}(\mathbf{r}_i) \}$$

$$F_{total} = q\{r \cdot \nabla E(R) + \frac{dr}{dt} \times B(R)\} + \text{higher order in } r$$

$$= d \cdot \nabla E(R) + \frac{dd}{dt} \times B(R) + \text{higher order in } r$$

Assuming linear dielectric:  $\mathbf{d} = \alpha \mathbf{E}$ 

and using one of Maxwell's equations:  $\nabla \times \mathbf{E} = -\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t}$ 

$$\begin{aligned} & \boldsymbol{F}_{total} = \alpha \{ \boldsymbol{\nabla} E(\boldsymbol{R})^2 + \frac{\partial}{\partial t} (\underline{E(\boldsymbol{R}) \times B(\boldsymbol{R})}) \} + \text{higher order in } r \\ & \langle \boldsymbol{F}_{total} \rangle_T = \alpha \boldsymbol{\nabla} \langle I(\boldsymbol{R}) \rangle_T + \text{higher order in } r \end{aligned}$$

For dielectric sphere  $\alpha = \frac{\pi D^3 \epsilon_0}{2} \frac{\epsilon - \epsilon_0}{\epsilon + 2\epsilon_0}$ 

 $\approx \frac{\pi D^3 \epsilon_0}{2} \frac{n^2 - n_0^2}{n^2 + 2n_0^2}$ 

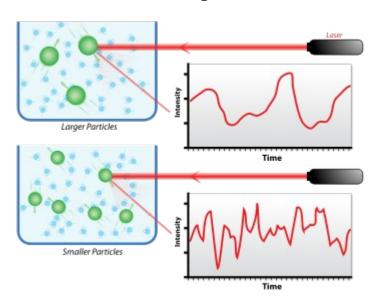
Proof = exercise!

#### METHODES DE MICROSCOPIE

- Paramètres Fondamentaux
- Microscopes Optiques
  - Principe
  - Améliorations: phase contrast, dark field, fluorescent, ...
  - Cristallographe aux Rayon X
- Microscope Electronique
  - à Transmission
  - à Balayage
- Microscope à emission champ
- Microscope à effet tunnel électronique
- Microscope à force atomique
- Optical Tweezers
- Light Scattering

#### Dynamic light scattering

- Typically used for particles diffusing in a liquid bath
- Determines size of particles



Field auto-correlation function (what you want):

$$g_1(q,t) = \frac{\langle E(q,t)E(q,t+\tau)\rangle}{\langle E(q,t)E(q,t)\rangle} \qquad q = \frac{4\pi n_0}{\lambda} \sin\left(\frac{\theta}{2}\right)$$

$$g_1(q,t) = \exp(-q^2 Dt)$$
,  $D = \text{diffusion constant}$ 

$$D = \frac{k_B T}{6 \pi \eta R}$$
 Radius of particles (Stokes-Einstein relation)

Intensity auto-correlation function (what you can easily measure):

$$g_2(q,t) = \frac{\langle I(q,t)I(q,t+\tau)\rangle}{\langle I(q,t)I(q,t)\rangle}$$

$$g_2(q,t) \sim 1 + \operatorname{const} \times [g_1(q,t)]^2$$

# NANOPHYSIQUE INTRODUCTION PHYSIQUE AUX NANOSCIENCES

#### 3. AMAS OU AGREGATS ATOMIQUES

James Lutsko

2019-2020

#### AMAS OU AGREGATS ATOMIQUES

#### • L'auto-assemblage: Nucleation

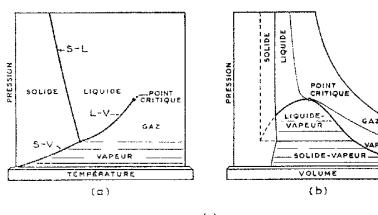
- Modele de l'amas: "capillary model".
- Thermodynamics
- Becker-Doring model
- Zeldovich equation
- Taux de nucléation

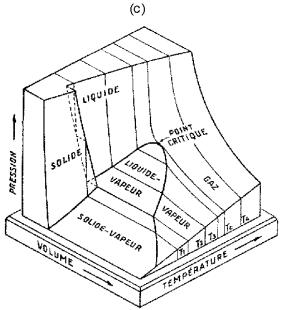
#### Nanoparticules cristalline

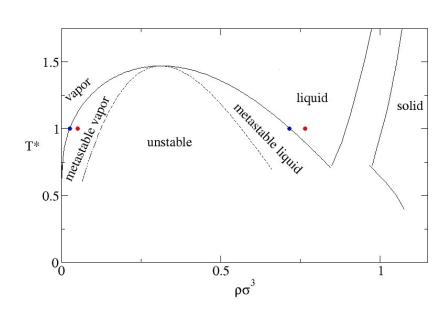
- Structure cristalline
- Indices de Miller
- Tension de surface
- Forme des Cristaux
- Transistions de phase

#### Proprietes electronique des agregats

### A simple but realistic example: Liquid-vapor transition







#### Modele de l'Amas : "Capillary model"

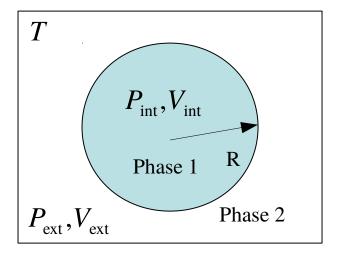
L'energie libre (ensemble généralisé)

$$\Omega = V(R)\omega_1 + S(R)\gamma_{12} + (V - V(R))\omega_2$$

 $\omega$  est l'energie volumique par unite de volume,  $\gamma$  est l'energie surface

Minimisez par rapport à R:

$$0 = \frac{\partial \Omega}{\partial R} \rightarrow S(R)\omega_1 + S'(R)\gamma_{12} = S(R)\omega_2$$



 $S_i \quad \omega_i = \omega(\rho_i)$  on droit minimiser par rapport aux densities:

$$0 = \frac{\partial \Omega}{\partial \rho_i} \rightarrow \frac{\partial \omega(\rho_i)}{\partial \rho_i} = 0$$

Rappelez-vous que  $\omega(\rho) = f(\rho) - \mu \rho \rightarrow \omega'(\rho) = f'(\rho) - \mu$ 

$$f'(\rho_i) = \mu \rightarrow \omega(\rho_i) = f(\rho_i) - f'(\rho_i)\rho_i = -P(\rho_i)$$

$$0 = \frac{\partial \Omega}{\partial R} \rightarrow -P(\rho_1) + \frac{S'(R)}{S(R)} \gamma_{12} = -P(\rho_2)$$

Equation de Laplace: 
$$P_{\text{int}} =$$

$$P_{\text{int}} = P_{\text{ext}} + \frac{2g}{R}$$

#### Modele de l'Amas: "Capillary model"

L'energie libre (ensemble canonique)

$$F = V(R) f_1 + S(R) \gamma_{12} + (V - V(R)) f_2$$

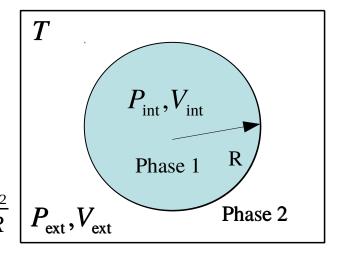
f est l'energie volumique par unite de volume, est c'est N qui est constante:  $\rho_1 V(R) + \rho_2 (V - V(R)) = N$ 

Minimiser par rapport à R:

$$0 = \frac{\partial F}{\partial R} = S(R)f_1 + S'(R)\gamma_{12} - S(R)f_2 + (V - V(R))f'_2 \frac{\partial \rho_2}{\partial R} \left[ P_{\text{ext}}, V_{\text{ex}} \right]$$

$$S(R)f_1 + S'(R)\gamma_{12} = S(R)f_2 + S(R)f'_2(\rho_1 - \rho_2)$$

$$S(R)(f_1 - f'_2\rho_1) + S'(R)\gamma_{12} = S(R)(f_2 - f'_2\rho_2)$$



Minimize par rapport à la premiere densitie:  $0=V(R)\ f_1+(V-V(R))\ f_2\frac{\partial\rho_2}{\partial\rho_1}=V(R)(f_1-f_2)$ 

Puis, c'est la même qu'avant sauf 
$$\rho_2 = \frac{N - \rho_1 V(R)}{(V - V(R))} = \frac{N}{V} + (\frac{N}{V} - \rho_1) \frac{V(R)}{V} + \dots$$

Donc, la deux calcul (dans l'ensemble canonique est dans l'ensemble généralisé) sont équivalent dans la limit  $V \rightarrow \infty$ 

En fait et en general, les ensembles sont equivalent dans ce cas.

#### Modele de l'Amas : "Capillary model"

Équivalence d'ensemble (d'apres Oxtoby et Evans, J. Chem. Phys. 89, 7521 (1988)):

$$\Omega = -PV + \gamma S$$
  $F = -PV + \gamma S + \mu N = \Omega + \mu N$ 

Donc, pour la difference:

$$\begin{split} &\Omega_{1} - \Omega_{2} = -(P_{1} - P_{2}) + \gamma S \\ &F_{1} - F_{2} = -(P_{1} - P_{2})V + \gamma S + (\mu_{1} - \mu_{2})N \end{split}$$

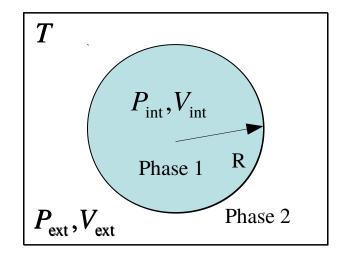
 $\Delta \Omega = \Delta F \Leftrightarrow \mu_1 = \mu_2 \Leftrightarrow$  thermodynamic limit

#### Modele de l'Amas: "Capillary model"

Par ailleurs, un methode plus simple dans l'ensemble canonique:

$$dF = -SdT - PdV + \gamma dA$$

$$dF = -SdT - P_{int} dV_{int} - P_{ext} dV_{ext} + \gamma dA$$



$$V_{\text{int}} = \frac{4\pi}{3} R^3 \qquad dV_{\text{int}} = 4\pi R^2 dR$$

$$V_{\text{ext}} = V - V_{\text{int}} \qquad dV_{\text{ext}} = -dV_{\text{int}}$$

$$A = 4\pi R^2 \qquad dA = 8\pi R dR$$

$$0 = dF = (-P_{int} + P_{ext}) 4 \pi R^2 dR + \gamma 8 \pi R$$

Equation de Laplace:

$$P_{\rm int} = P_{\rm ext} + \frac{2\gamma}{R}$$

#### **Energie libre**

Energie libre de Helmholtz (ensemble canonique):

$$F(\rho;T,V)=f(\rho;T)V$$

Gaz parfait:

$$\beta f(\rho;T) \equiv \beta f_{id}(\rho;T) = \rho \ln \rho - \rho$$

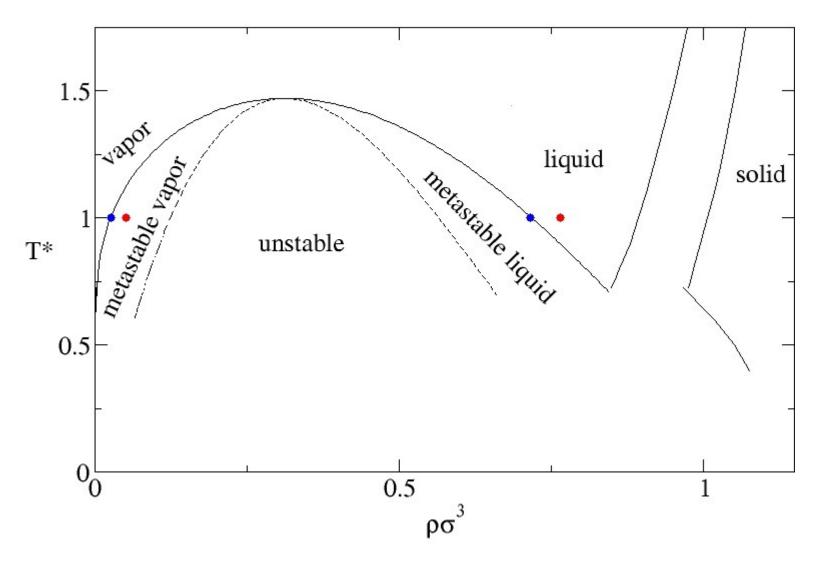
Gaz hard-sphere avec diametre d (Carnahan-Starling approximation):

$$\beta f_{hs}(\rho;T) = \beta f_{id}(\rho;T) + \rho \eta \frac{4-3\eta}{(1-2\eta)^2}, \quad \eta = \frac{4\pi}{3} (d/2)^3 \rho = \frac{\pi}{6} \rho d^3$$

Champ moyenne (van der Waals):

$$\beta f(\rho;T) = \beta f_{hs}(\rho;T) - \frac{1}{2}a\rho^2 \qquad a = \beta \int v_{att}(\mathbf{r}) d\mathbf{r}$$

#### Les transitions de phase

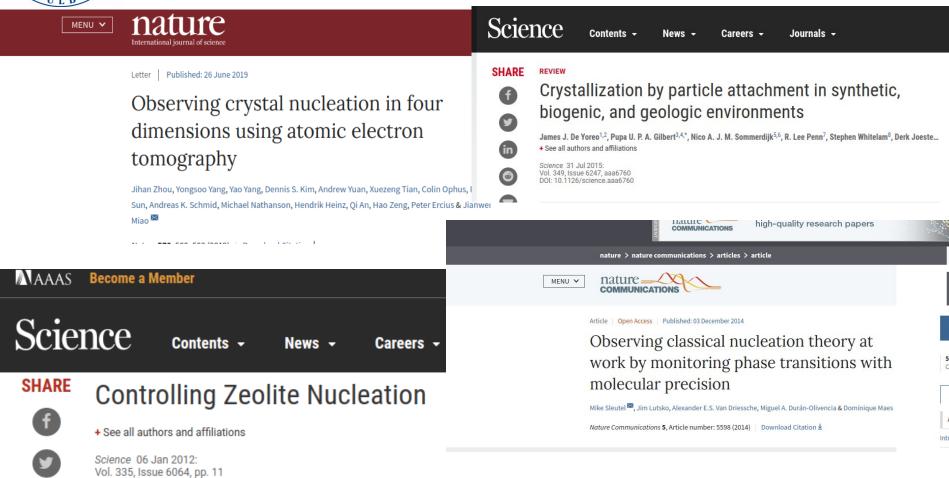


Coexistence de deux phase:  $p_1 = p_2$ ,  $f_1 = f_2$ 



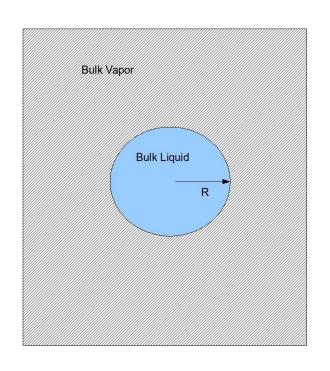
DOI: 10.1126/science.335.6064.11-f

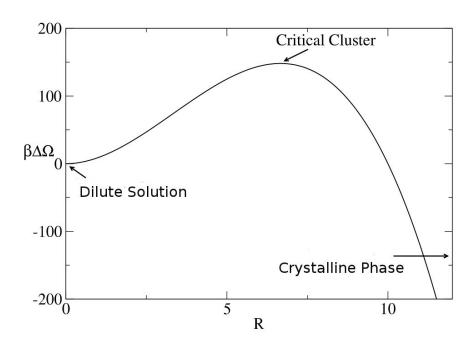
#### Crystallization is a hot topic ...

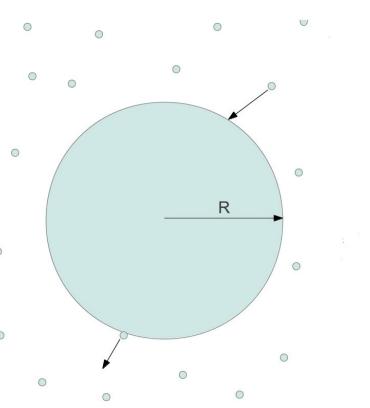


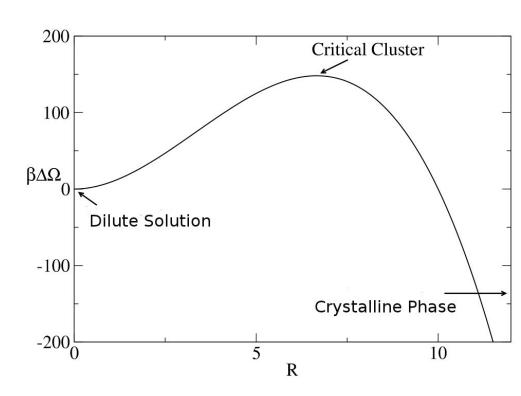


#### Les transitions de phase : le processus

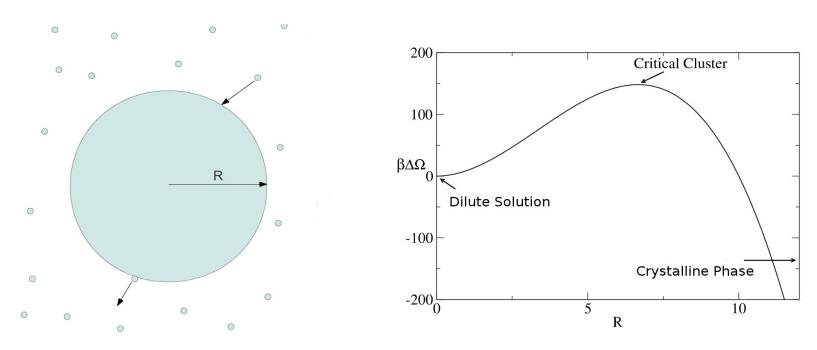








$$\begin{split} &\Omega \!=\! V(R) \omega_2 \!+\! S(R) \gamma \!+\! (V \!-\! V(R)) \omega_1 \\ &=\! V(R) \Delta \omega \!+\! S(R) \gamma \!+\! V \omega_1 \\ &\Delta \Omega \!=\! V(R) \Delta \omega \!+\! S(R) \gamma \end{split}$$



Monomer attachment/detachment (Becker-Doring c. 1930):

$$\frac{dc_n}{dt} = (f_{n-1}c_{n-1}c_1 - g_nc_n) - (f_nc_nc_1 - g_{n+1}c_{n+1})$$

 $f_n, g_n$  sont les taux de fixation et de détachement des monomères

Monomer attachment/detachment (Becker-Doring c. 1930):

$$\frac{dc_n}{dt} = (f_{n-1}c_{n-1}c_1 - g_nc_n) - (f_nc_nc_1 - g_{n+1}c_{n+1})$$

Si l'on developper pour  $n \gg 1$ ,  $c_n(t) \rightarrow c(n, t)$  etc.

$$f(n-1)=f(n)-f'(n)+\frac{1}{2}f''(n)+...$$

on se trouve

$$\frac{dc(n,t)}{dt} = \frac{\partial}{\partial n} \left( |g(n) - f(n)| c(n,t) + \frac{1}{2} \frac{\partial}{\partial n} |f(n) + g(n)| c(n,t) + \dots \right)$$

"Tunitskii equation"

Monomer attachment/detachment (Becker-D' oring c. 1930): Si l'on demande aussi la condition de bilan détaillé ("detailed balance"),

$$f(n)e^{-\beta\Delta\Omega(n)} = g(n+1)e^{-\beta\Delta\Omega(n+1)}$$

est developpe comme

$$g(n) = f(n-1)e^{\beta\Delta\Omega(n) - \beta\Delta\Omega(n-1)}$$

$$= f(n) - \frac{\partial f(n)}{\partial n} + f(n) \frac{\partial \beta\Delta\Omega(n)}{\partial n} + \dots$$

on trouve une resultat trés connu, l'equation de Zeldovich (1942):

$$\frac{dc(n,t)}{dt} = \frac{\partial}{\partial n} \left( -f(n) \frac{\partial \beta \Delta \Omega}{\partial n} + f(n) \frac{\partial}{\partial n} \right) c(n,t)$$

Notez qu'il semble un équation de type Fokker-Planck.

## Classical Nucleation Theory (CNT): Nucleation rates

Si l'on commence avec une solution de monomères, éventuellement un cristal sera nucléée et il va consommer les monomères. C'est une

processus pas soutenu. Mais, si l'on ajouter des monomères est si l'on enleve des amas post-critique, on peut faire une état stationairre. Dans ce cas, la solution de l'equation Zeldovich est facile:

$$0 = \frac{dc(n,t)}{dt} = \frac{\partial}{\partial n} \left( -f(n) \frac{\partial \beta \Delta \Omega}{\partial n} + f(n) \frac{\partial}{\partial n} \right) c(n,t)$$

$$J = -f(n) \frac{\partial \beta \Delta \Omega}{\partial n} c(n,t) + f(n) \frac{\partial}{\partial n} c(n,t)$$

$$= -f(n) e^{-\beta \Delta \Omega} \frac{\partial}{\partial n} e^{\beta \Delta \Omega} c(n,t)$$

$$c(n) = A e^{-\beta \Delta \Omega(n)} + B e^{-\beta \Delta \Omega} \int_{1}^{n} e^{\beta \Delta \Omega(n')} / f(n') dn'$$

Alors, car c (n\*) = 0, la solution est 
$$c(n) = Be^{-\beta\Delta\Omega} \int_{n}^{n} e^{\beta\Delta\Omega(n')} / f(n') dn'$$

## Classical Nucleation Theory (CNT): Nucleation rates

On peut écrire le résultat comme

$$c(n) = c(1)e^{-\beta(\Omega(n)-\Omega(1))} \int_{n}^{n^{*}} e^{\beta\Delta\Omega(n')} / f(n') dn' / \int_{1}^{n^{*}} e^{\beta\Delta\Omega(n')} / f(n') dn'$$

La taux est simplement la flux:

$$J = -f(n)e^{-\beta\Delta\Omega} \frac{\partial}{\partial n} e^{\beta\Delta\Omega} c(n,t)$$
$$= c(1) \left( \int_{1}^{n^{*}} e^{\beta\Delta\Omega(n)} / f(n) dn \right)^{-1}$$

Un évaluation par "steepest descent" donne le resultat

$$J \approx c_1 f(n_c) \sqrt{\frac{1}{2\pi}} \sqrt{|\Delta \beta \Omega''(n_c)|} \exp(-\Delta \beta \Omega(n_c))$$

#### Monomer attachment frequency: Diffusion-limited growth

La taux de fixation de monomères est évidemment determiné par la taux auquel les monomères frappe la surface Pour ca, on suppose que le mouvement des momomères est par la processus de diffusion. Donc,

$$\frac{\partial c_1}{\partial t} = D \nabla^2 c_1 = D \frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} r c_1$$

On suppose que il y a un état de quasi-equilibre,

$$\frac{\partial c_1}{\partial t} = 0 = D \frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} r c_1 \rightarrow c_1(r) = c_1(\infty) + \frac{a}{r}$$

Si chaque molécule qui arrive est fixé, la condition à la limite est c(R) = 0 de sorte que

$$c_1(r) = c_1(\infty)(1 - \frac{R}{r})$$

#### Monomer attachment frequency: Diffusion-limited growth

Parce-que on a une état stationnaire, la nombre total des monomères dans la volume total est constant:

$$\frac{\partial}{\partial t} \int_{V} c_{1}(r;t) d\mathbf{r} = D \int_{V} \nabla^{2} c_{1} d\mathbf{r}$$

$$= D \left( S(R_{max}) c'_{1}(R_{max}) - S(R) c'_{1}(R) \right)$$

Donc, la nombre fixé sur la surface par unité de temps est simplement DS(R)c'(R) de sorte que

$$\begin{aligned} f_n &= f(R(n)) \\ &= D 4 \pi R^2(n) c'(R) \\ &= D 4 \pi R(n) c_1(\infty) \end{aligned} \qquad c_1(r) = c_1(\infty) (1 - \frac{R}{r}) \\ c'_1(r) = c_1(\infty) \frac{R}{r^2} \end{aligned}$$