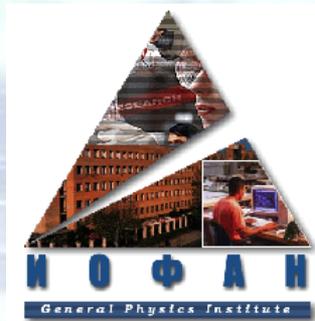
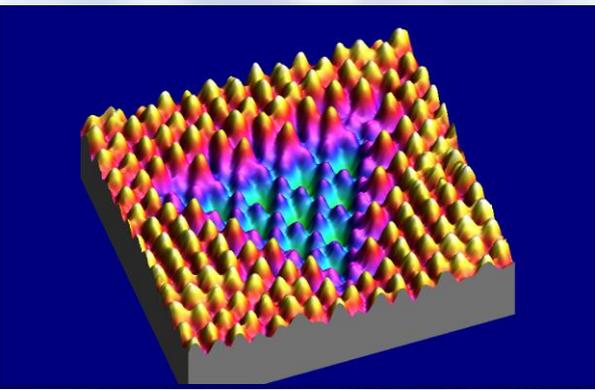


На что способен сканирующий туннельный микроскоп ?!

Б.В.Андрюшечкин

*Отдел технологий и измерений атомного масштаба
Институт общей физики им. А.М.Прохорова
Российской академии наук*



06 февраля 2019 г.

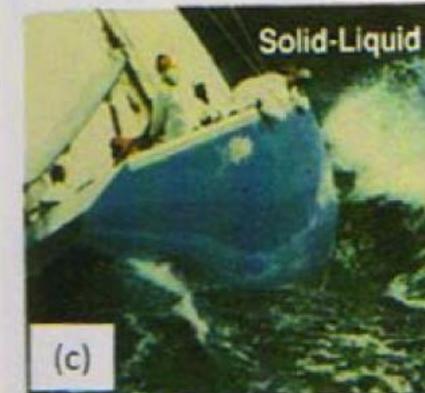
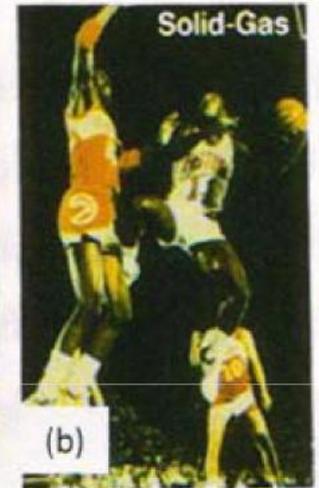
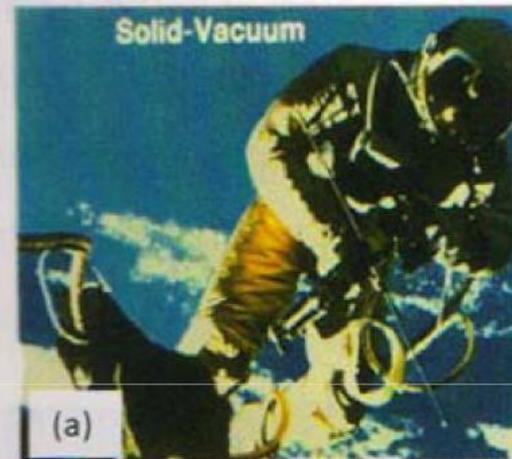


Физика / Химия поверхности Surface Science

Человечество изучает свойства поверхностей и границ раздела между телами с древних времен. Например, еще с античных времен люди знали, что разлитое по поверхности жидкости масло обладает свойством успокаивать волны.

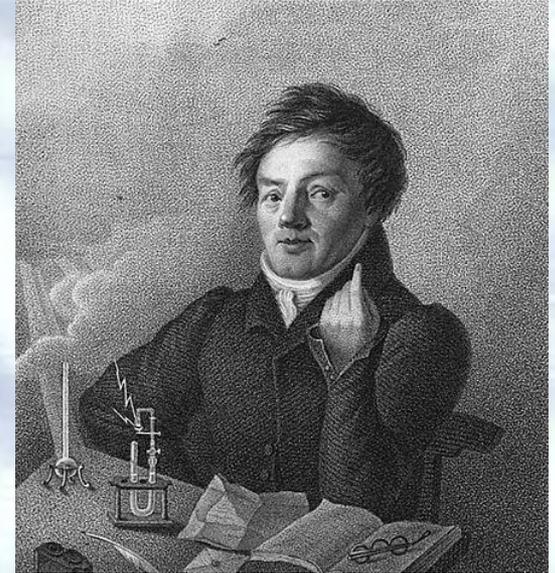
Surface Chemistry
and Catalysis
G. A. Somorjai (1994)

Границы раздела



Химия поверхности Surface Science

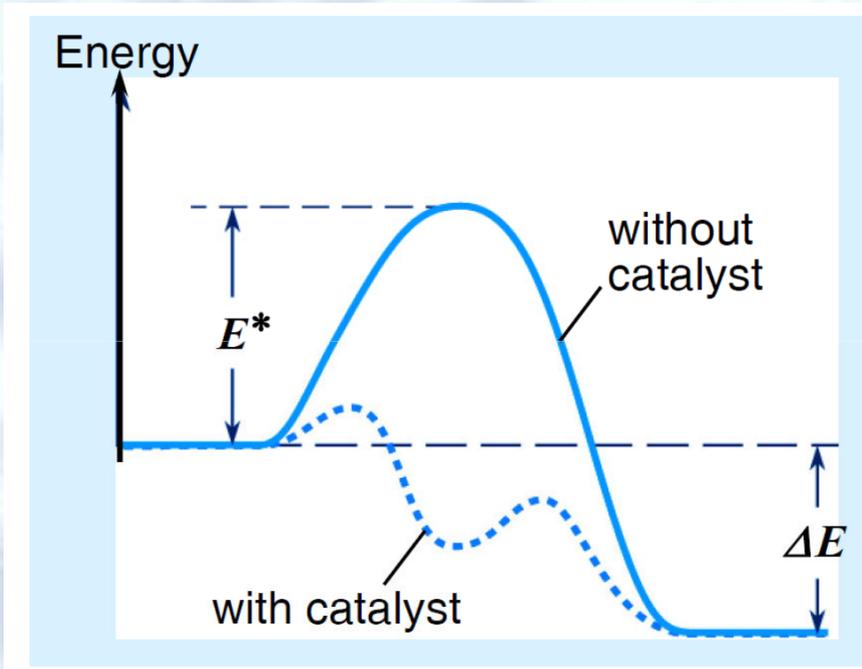
Научный интерес к изучению поверхности возник в химии в 19 веке. В 1823 г. **Иоганн Вольфганг Дёберейнер** сообщил о воспламенении струи водорода, направленной на порошок платины. Причем сама платина оставалась в неизменном виде (реакция происходила на поверхности) → **рождение химии поверхности.**



Позднее это явление было подробно изучено Майклом Фарадеем, а также Йёнсом Якобом Берцелиусом, который и ввел термин - **катализ**

Химия поверхности Surface Science

В.Оствальд: «Катализатором является любое вещество, которое изменяет скорость химической реакции, не появляясь в конечном продукте реакции».



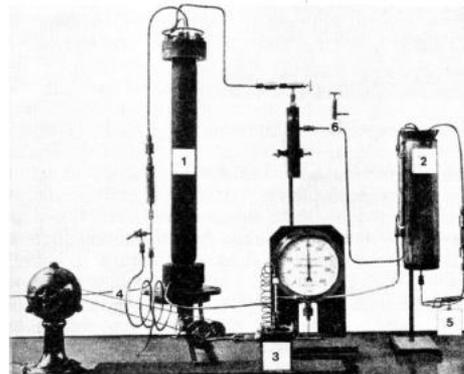
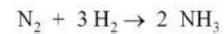
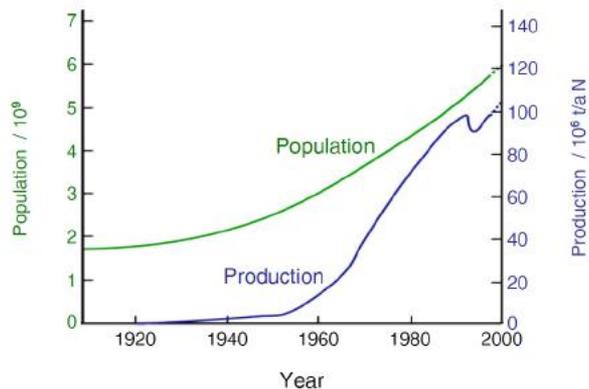
Wilhelm Ostwald
1853 – 1932

Nobel prize in Chemistry in 1909

Химия поверхности

Surface Science

World population and ammonia production



Haber & LeRossignol, 1909



Fritz Haber
1868 - 1934
Nobel Prize 1918



Carl Bosch
1874 - 1940
Nobel Prize 1931



Физика поверхности Surface Science

Основные достижения:

Открытие фотоэмиссии Альбертом Эйнштейном
Nobel Prize in 1921

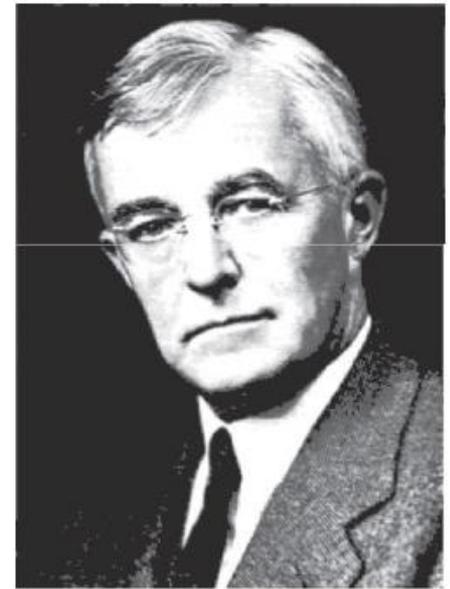


Электронная дифракция:
Дэвисон и Гермер впервые
наблюдали дифракцию
электронов на поверхностной
структуре
Nobel Prize in physics in 1937

Surface Science

Научной дисциплиной наука о поверхности стала в 1922 г., когда Ирвинг Ленгмюр написал:
«Наиболее тонко измельченные катализаторы должны иметь очень сложную структуру. Для того, чтобы упростить наше теоретическое рассмотрение поверхностных реакций, следует концентрироваться на изучении реакций на плоских поверхностях. Если принципы протекания реакций в этом случае будут хорошо изучены, то появится возможность распространить теорию на случай пористых тел.»

I. Langmuir, *Trans. Faraday Soc.* **17** (1922), 607



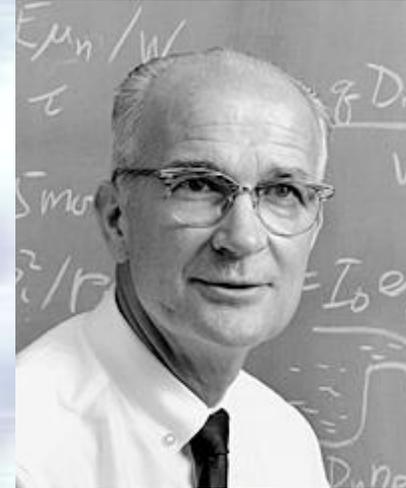
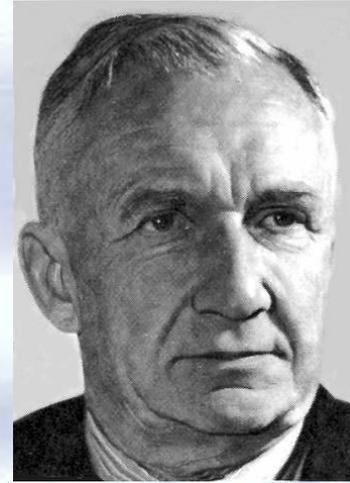
Irving Langmuir

Irving Langmuir
1881 – 1957
Nobel Prize 1932

**Необходимость
использования модельных
систем !!**

Дальнейшее развитие физики поверхности

В 1930 году Игорь Тамм и Вильям Шокли установили существование и свойства поверхностных состояний



В 1949 г. Бардин и Браттайн создали транзистор с точечными контактами, что возбудило новый интерес к физике поверхности и границ раздела полупроводников

Nobel Prize in Physics 1956



Surface Science

Несмотря на развитие науки – изучение поверхности оставалось очень сложной задачей

Поверхности тел – это те области, где проявляются очень мощные силы, о действии которых мы знаем совсем мало.

(Лорд Рэлей)

Поверхность придумал Дьявол.

(Вольфганг Паули)

...до тех пор пока не были разработаны методы контроля и поддержания чистоты поверхности в условиях **сверхвысокого вакуума !!!**

Необходимость СВВ

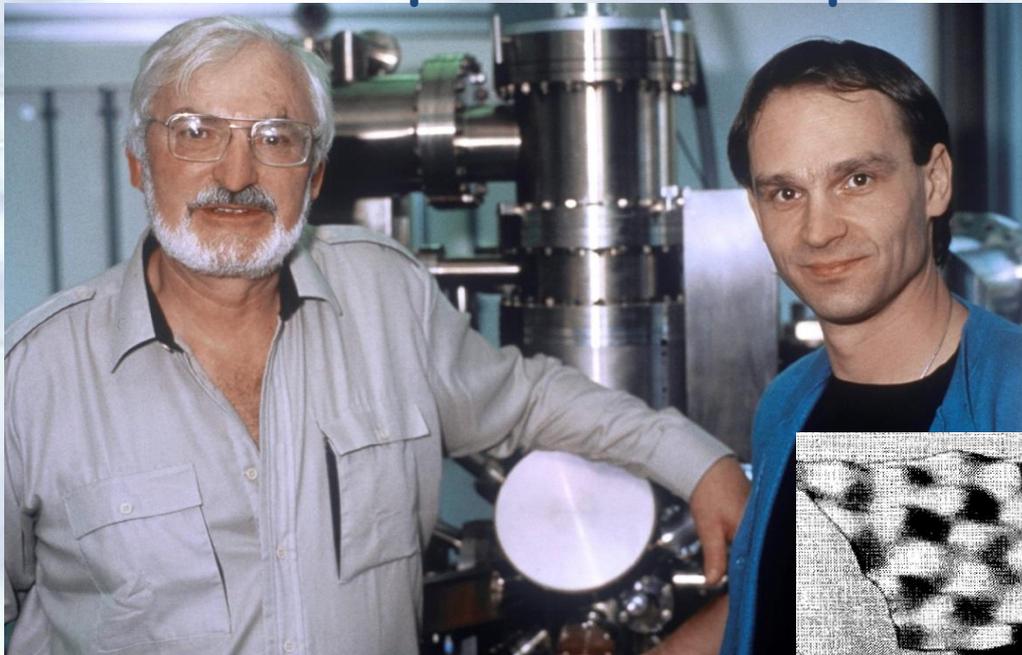
Таблица 2.1. Концентрация n , поток на поверхность I , средняя длина пробега λ и время образования одного монослоя τ для молекул азота при комнатной температуре ($T \approx 293$ К). Коэффициент прилипания принят равным единице. Поверхностная концентрация одного монослоя принята равной $n_0 = 10^{15}$ см⁻² (что в самом деле близко к реальным значениям для поверхностей твердых тел)

Давление p , Торр	Концентрация молекул, n , см ⁻³	Поток молекул на поверхность, I , см ⁻² с ⁻¹	Длина свободного пробега, λ	Время образования монослоя, τ
760	2×10^{19}	3×10^{23}	700 Å	3 ns
1	3×10^{16}	4×10^{20}	50 μm	2 μs
10^{-3}	3×10^{13}	4×10^{17}	5 cm	2 ms
10^{-6}	3×10^{10}	4×10^{14}	50 m	2 s
10^{-9}	3×10^7	4×10^{11}	50 km	1 hour

**При СВВ (1×10^{-10} Торр) – поверхность
заполнится монослоем
только через несколько часов !!**

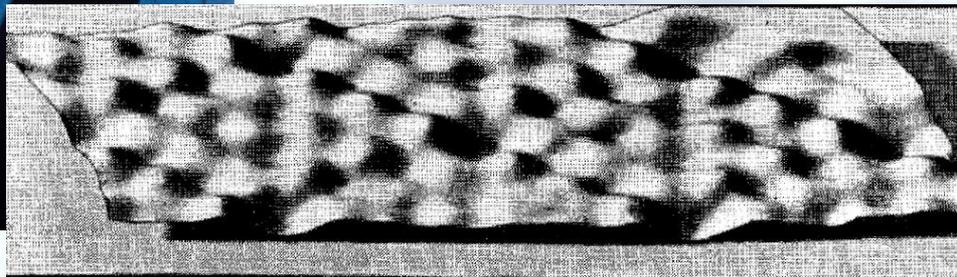


Дальнейшее развитие физики поверхности



Генрих Рорер и Герд Биннинг

СТМ-изображение структуры 7x7 на поверхности кремния



**Нобелевская премия по физике
1986 г.**

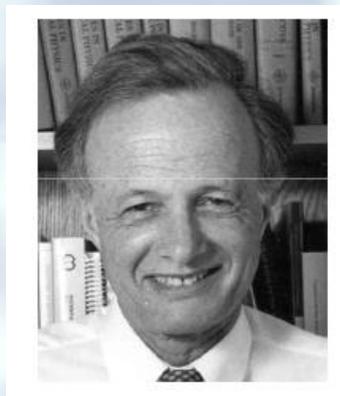
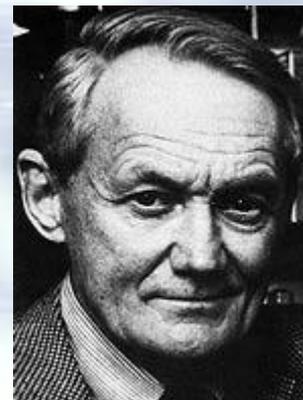
**«За изобретение сканирующего
туннельного микроскопа»**

(for their design of the scanning
tunnelling microscope)



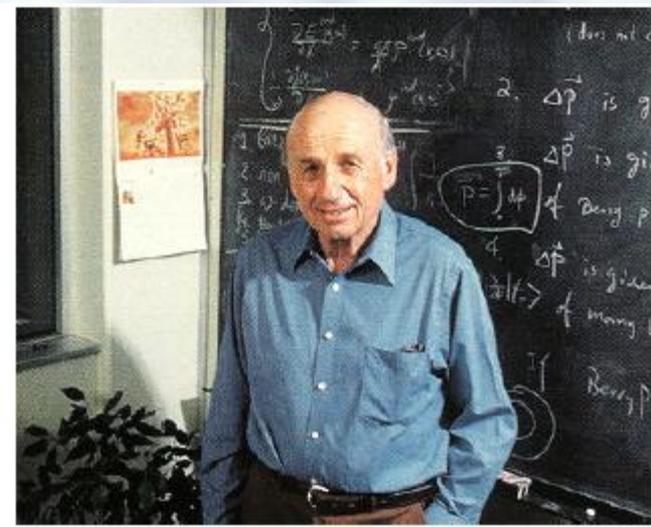
Прорывы в области химии поверхности

Кай Зигбан разрабатывает метод Рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии - ESCA (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis or XPS)
Nobel Prize in Chemistry 1981



Джон Поляни проводит исследования динамики химических реакций на поверхности
Nobel Prize in Chemistry 1986

Вальтер Кон разрабатывает теорию функционала плотности (ТФП)-Density Functional Theory (DFT)
Nobel Prize in Chemistry 1998



Прорывы в области химии поверхности

Герхард Эртль детально исследовал молекулярный механизм каталитического синтеза [аммиака](#) на и каталитического окисления [монооксида углерода](#) на [палладии](#). Он открыл важное явление колебательных реакций на платиновых поверхностях и, используя фотоэлектронный микроскоп, впервые сфотографировал колебательные изменения в структуре поверхности и покрытия, которые происходят в ходе реакции.

Nobel Prize in Chemistry 2007

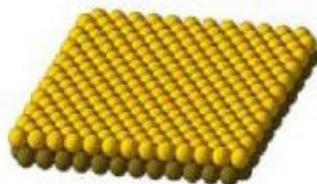


Основные направления, в рамках которых исследуется поверхность твердого тела

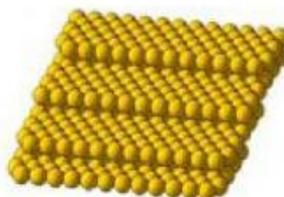
- Чистые поверхности
- Физическая и химическая адсорбция
- Гетерогенные химические процессы (воздействие активных газов и молекул)
- Рост тонких пленок. Зародышеобразование
- Процессы гетерогенного катализа
- Поверхностный магнетизм
- Формирование и изучение низкоразмерных поверхностных структур
- Оптические явления на поверхности

Типы поверхностей

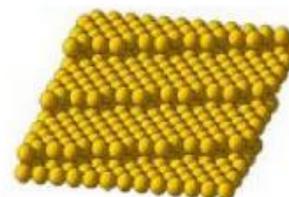
External Surfaces Single Crystal Surfaces



fcc (111)

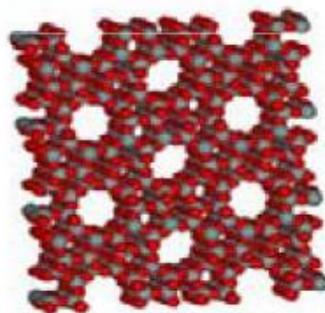


fcc (755)



fcc (10,8,7)

Internal Surfaces



Zeolite (Silicalite)

- Pore size < 2 nm
- Pores are ordered with interconnections

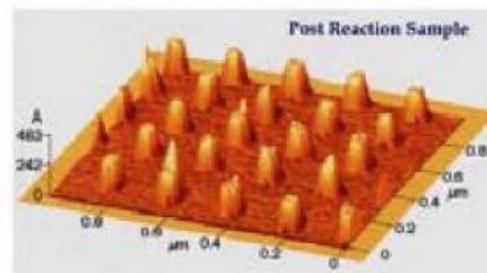


Nanoparticles in Mesoporous Silica (SBA-15)

- Pores of 2 – 50 nm with narrow size distribution
- Pores are ordered

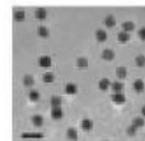
Nanoparticle Surfaces

Atomic Force Microscopy image of Platinum Nanoparticles/SiO₂
Fabricated Using Electron Beam Lithography

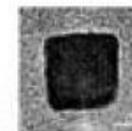


Size: 50 nm

Transmission Electronic Microscopy image of Platinum Nanoparticle
Synthesized by Wet Chemistry



7.16 ± 0.37 nm

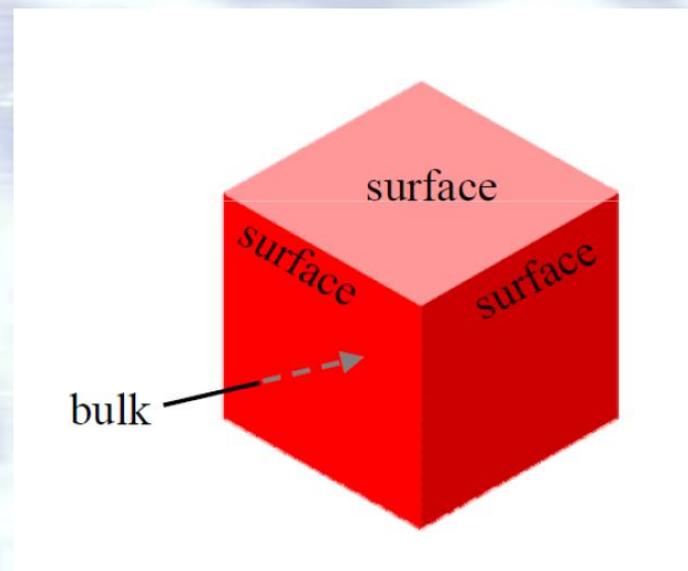


Size: 7.2 nm

Классификация поверхности как объекта

Со стороны твердого тела -
специфический протяженный дефект

Со стороны газовой среды -
потенциальный рельеф (поле) в
котором может происходить
взаимодействие между молекулами
(гетерогенный катализ)



Граница твердого тела, на которой происходит воздействие на твердое тело. Может быть воздействие газообразных молекул (адсорбция, химические гетерогенные реакции), атомов и кластеров твердого тела (осаждение, рост пленок) или фрагментов жидкой среды (травление, осаждение, рост пленок)

Поверхность является границей двух оптических сред и на ней могут случаться специфические оптические явления

Специфический протяженный дефект твердого тела

Обрыв связей у атомов с одной стороны приводит к двум основным последствиям. Исчезновение трансляционной симметрии в направлении, перпендикулярном поверхности.

Как следствие –

1) изменение электронной (зонной) структуры и появление специфических поверхностных состояний и поверхностных резонансов.

2) Изменение структуры поверхности, поскольку атомная конфигурация, минимальная по энергии в объеме, может не быть таковой на поверхности. Как следствие – явление реконструкции и релаксации поверхности.

Кристалл с поверхностью

- Трансляционная симметрия только в двух измерениях из трех

$$\psi(\mathbf{x} + \mathbf{r}) = \exp(i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r})\psi(\mathbf{x})$$

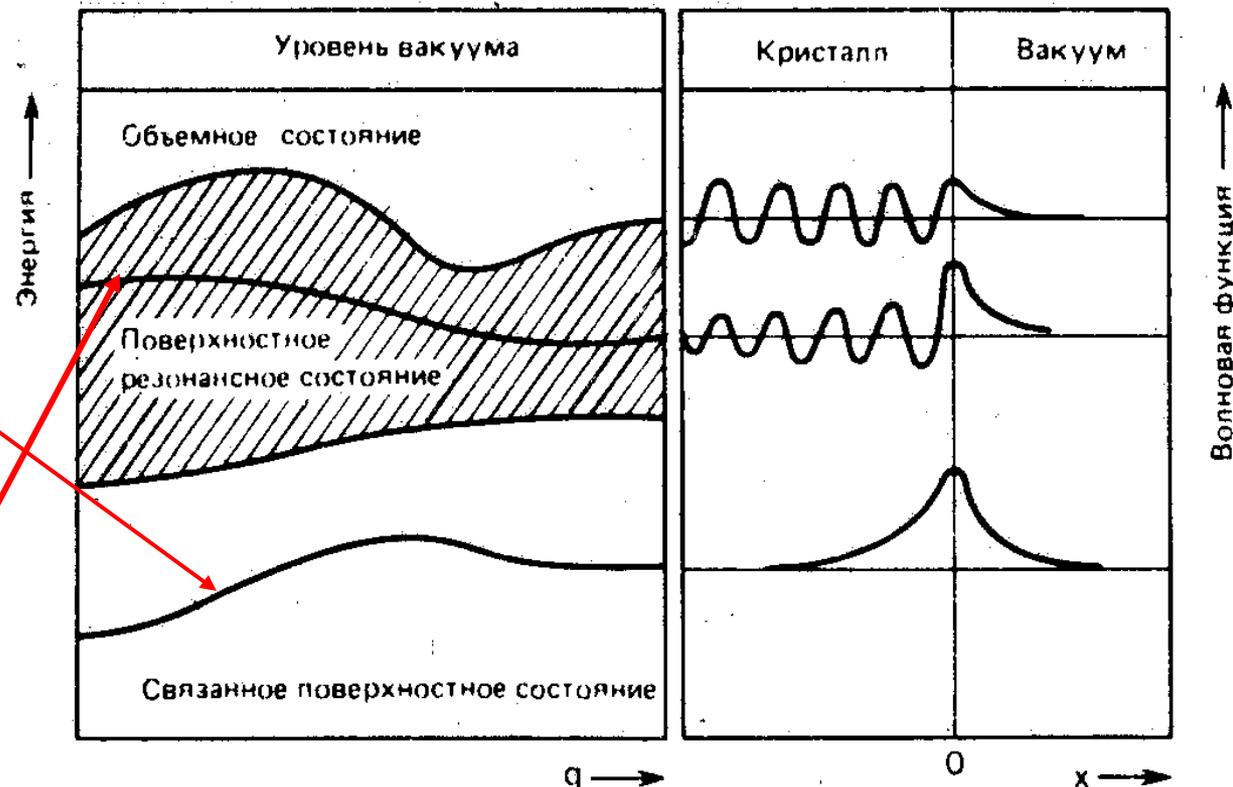
- Элементарная решетка простирается до $-\infty$ в направлении, перпендикулярном поверхности

1. Дискретные собственные значения энергии не отвечают собственным значениям энергии бесконечного кристалла

Связанные поверхностные состояния.

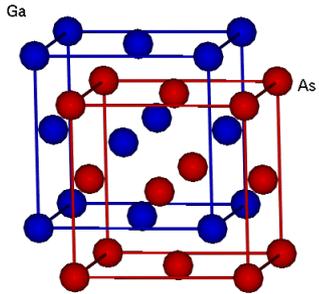
2. Дискретные собственные значения энергии совпадают с собственными значениями энергии бесконечного кристалла

Поверхностные резонансы.



Реконструкция полупроводниковой поверхности

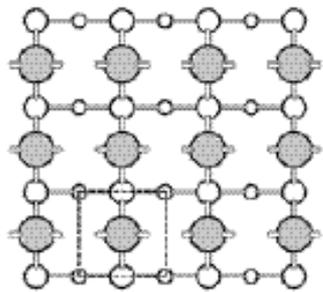
- Грани (100) и (111) в структурах типа алмаза (Si, Ge) и цинковой обманки (A_3B_5) - полярные и испытывают многочисленные реконструкции.



Синими шарами обозначены атомы Ga, красными - As.

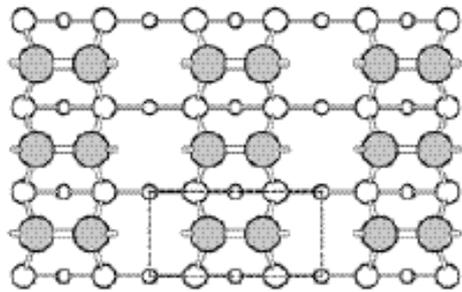
Si(100)2x1

Si(100)1x1 ideal termination



a

Si(100)2x1 dimer reconstruction

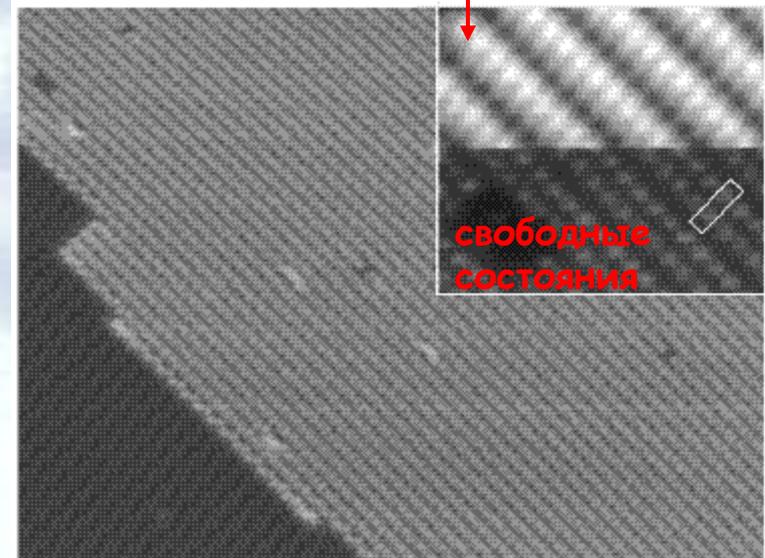


b

$[\bar{1}10]$
[110]

[100]
[110]

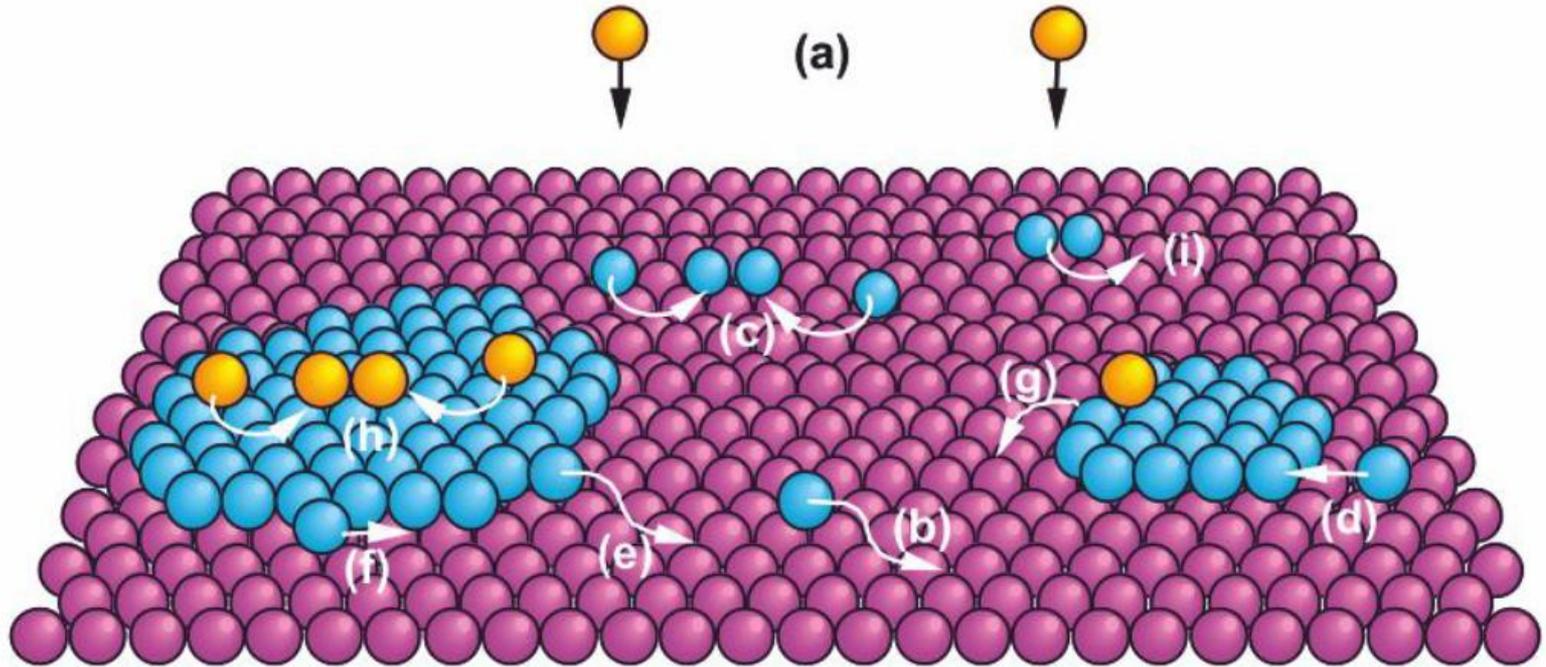
Занятые состояния



СТМ-изображение

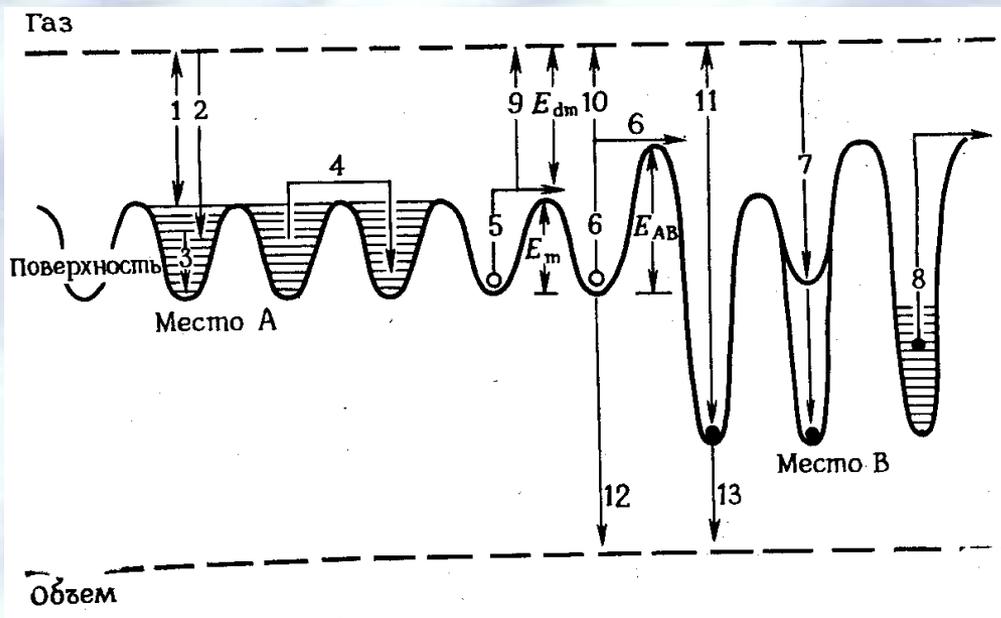
Происходит дегибридизация связей sp^3 .
Сильно уменьшается число оборванных связей

Поверхность - потенциальный рельеф для взаимодействия инородных молекул и атомов



- | | |
|----------------|----------------------------------|
| (a) deposition | (f) edge diffusion |
| (b) diffusion | (g) diffusion down step |
| (c) nucleation | (h) nucleation on top of islands |
| (d) attachment | (i) dimer diffusion |
| (e) detachment | |

Стадии взаимодействия частицы из газовой фазы с поверхностью



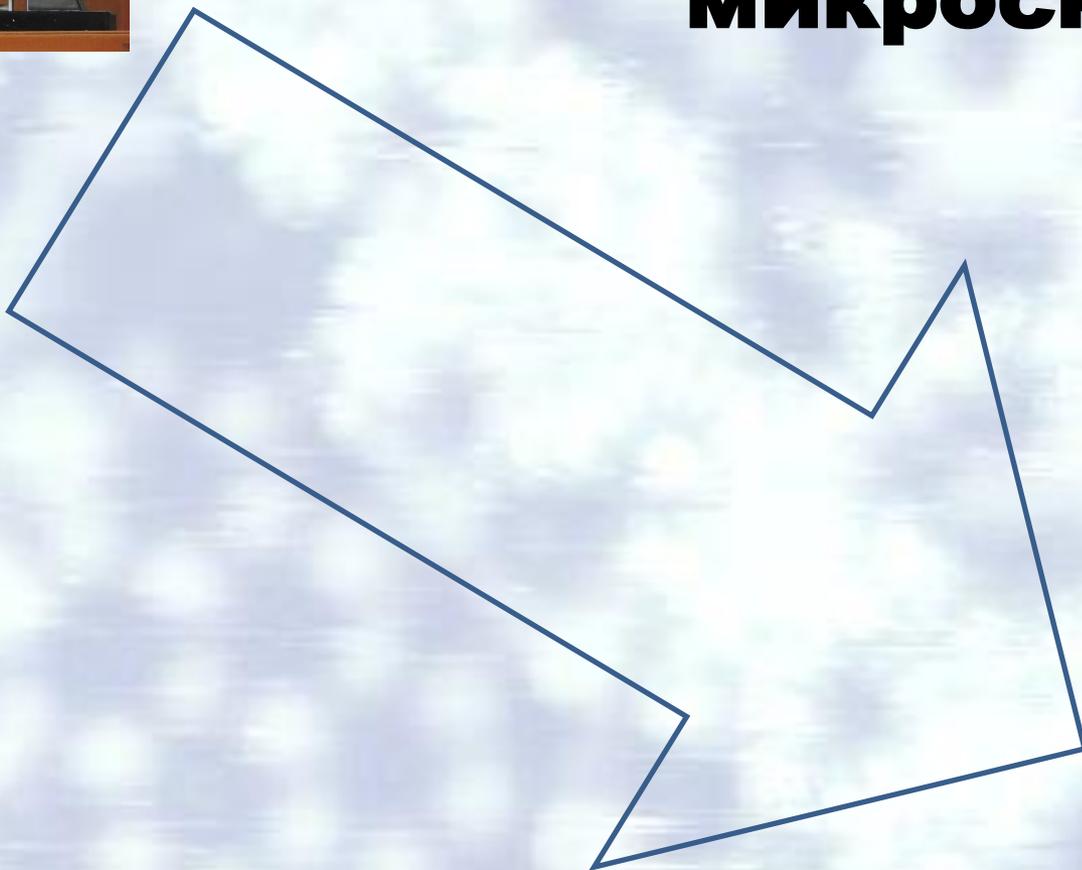
9, 10, 11. Десорбция из разных состояний

12, 13. Диффузия в объем

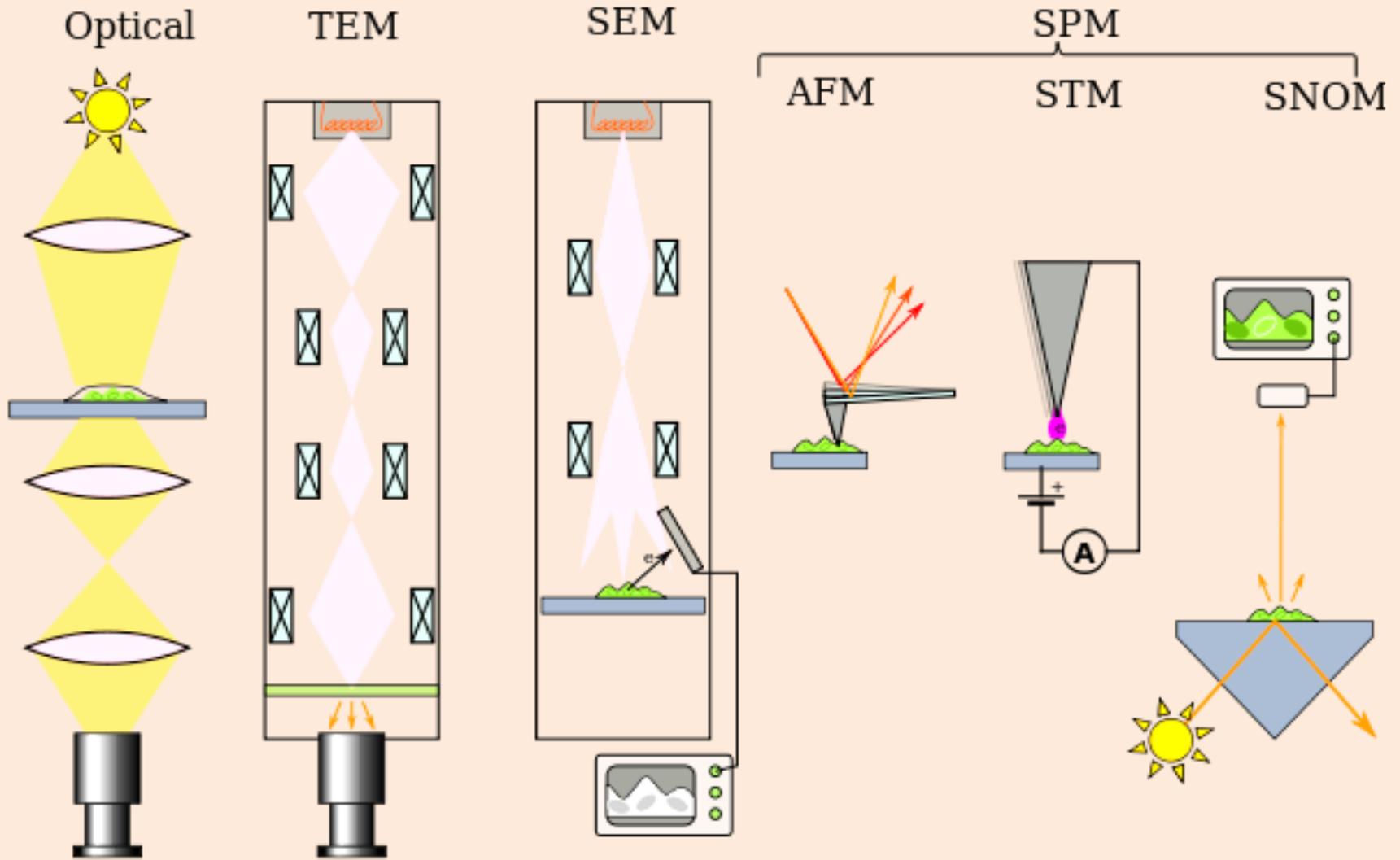
1. Упругое рассеяние
2. Удержание в мелкой потенциальной яме
3. Релаксация на дно ямы
4. Перескок в соседнюю мелкую яму за счет собственной энергии
5. Перескок в соседнюю мелкую яму за счет энергии поверхности
6. Перескок в глубокую яму, получив энергию активации E_{AB}
7. То же, что п.6, но в одной точке пространства
8. Диффузия по поверхности за счет энергии, освобожденной при хемосорбции



На что способен сканирующий зондовый микроскоп

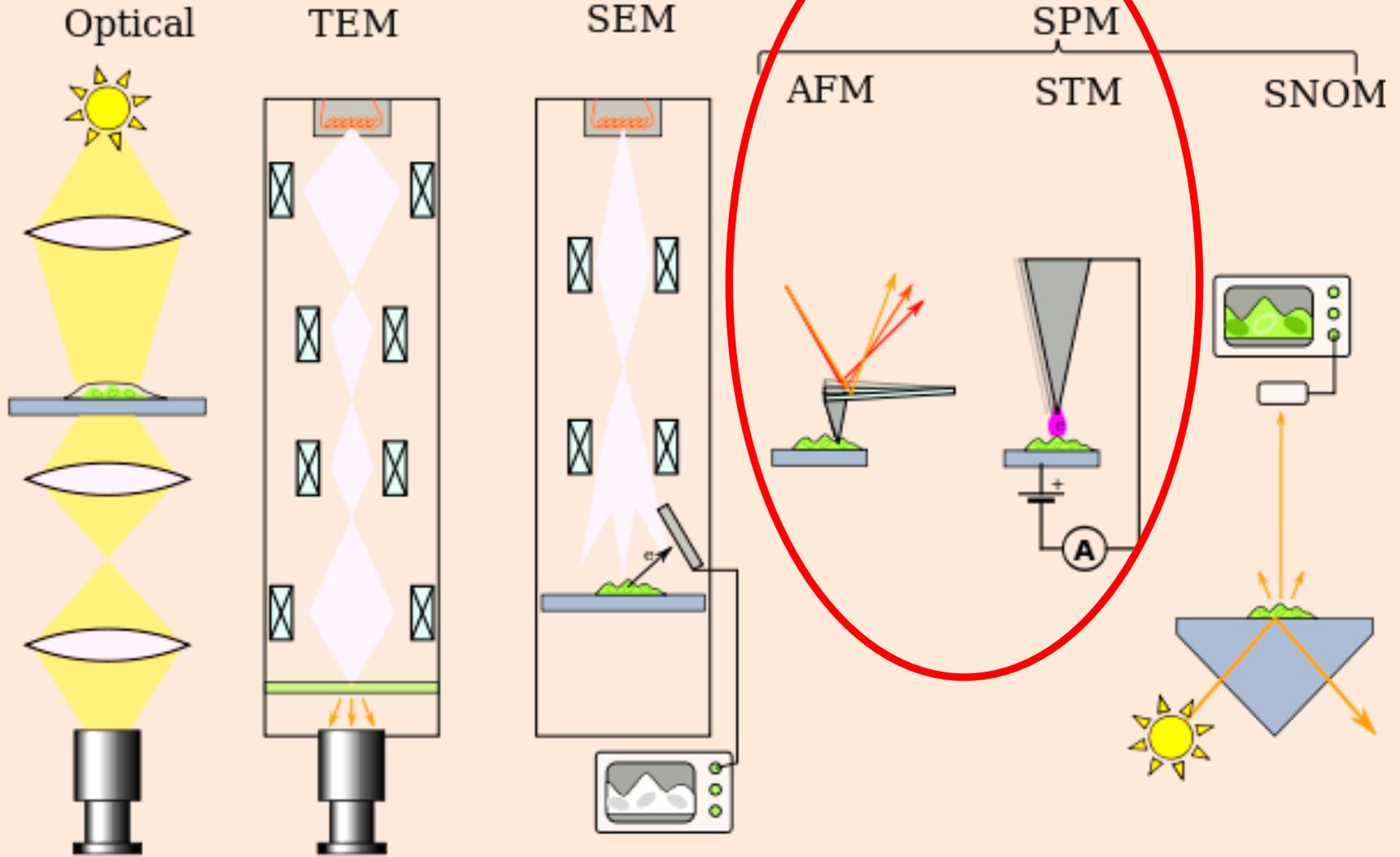


Microscopes



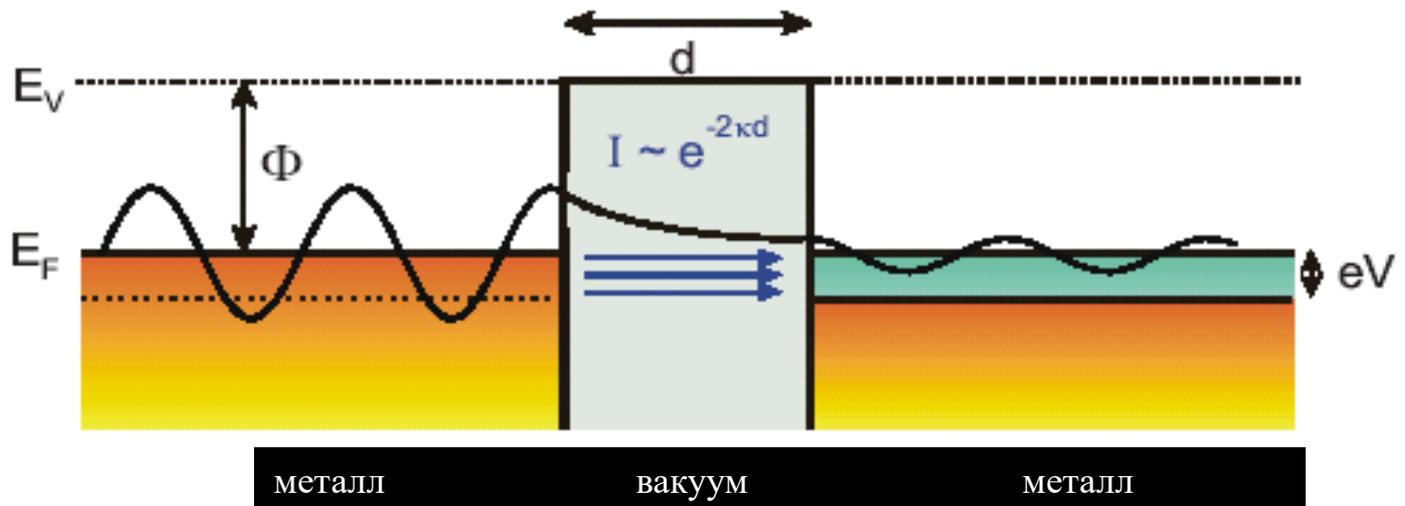
Типы микроскопов

Microscopes



Типы микроскопов

Сканирующий туннельный микроскоп



$$\psi_1(z) = e^{ik_F z} + A \cdot e^{-k_F z} \quad \psi_V(z) = B \cdot e^{-\kappa z} + C \cdot e^{\kappa z} \quad \psi_2(z) = D \cdot e^{k_F z}$$

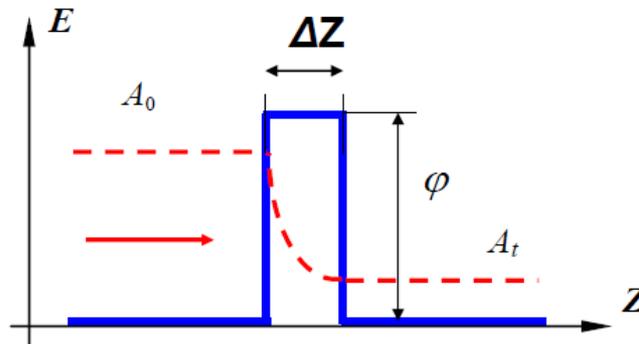
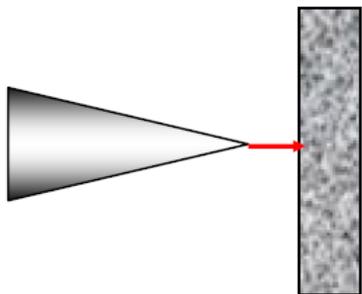
$$I \sim V \cdot \rho_s(E_F) \cdot \rho_t(E_F) \cdot \exp(-2\kappa d)$$

$$(V \ll \Phi)$$

$$\kappa = \frac{\sqrt{2m\Phi}}{\hbar} \approx 1 \text{ \AA}^{-1}$$

Недостатки:

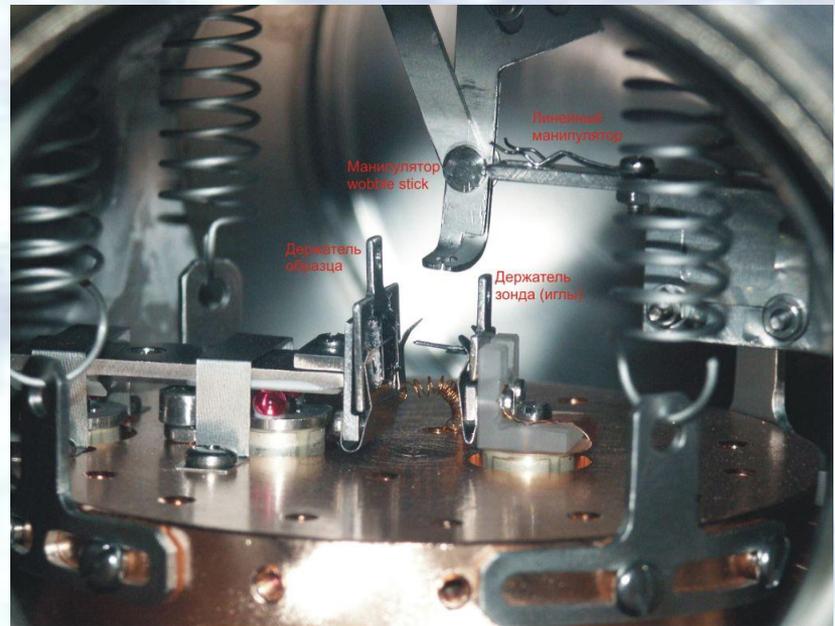
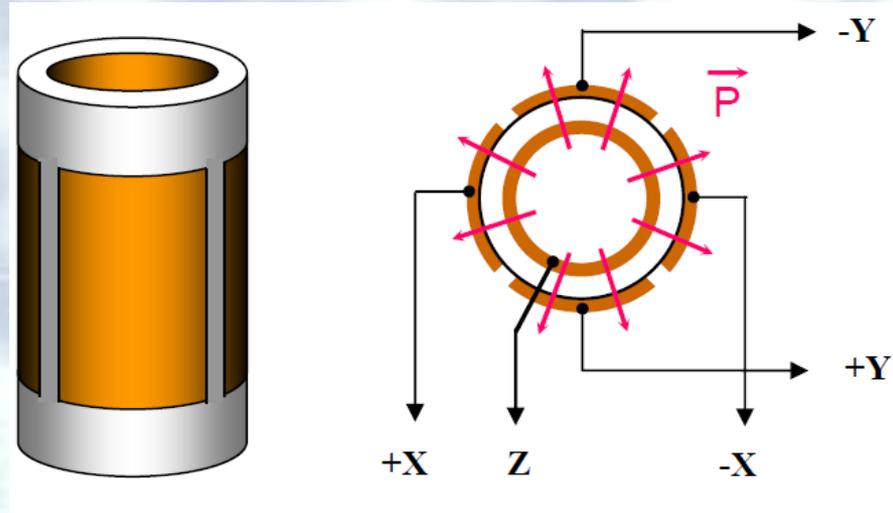
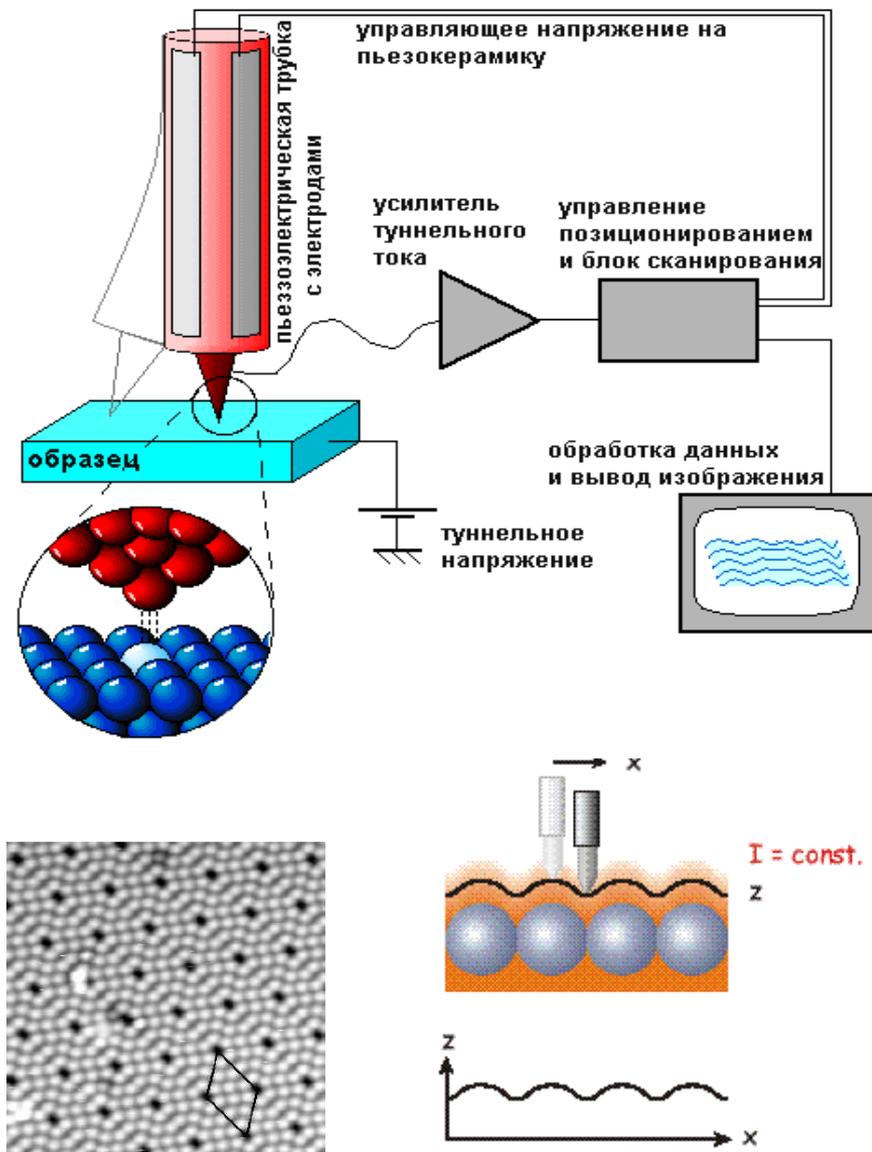
только проводящая поверхность



- высокое разрешение, лучше 0.01 нм
- возможность получать пространств. распределение свободных и заполненных состояний
- спектроскопия электронных и колебательных состояний

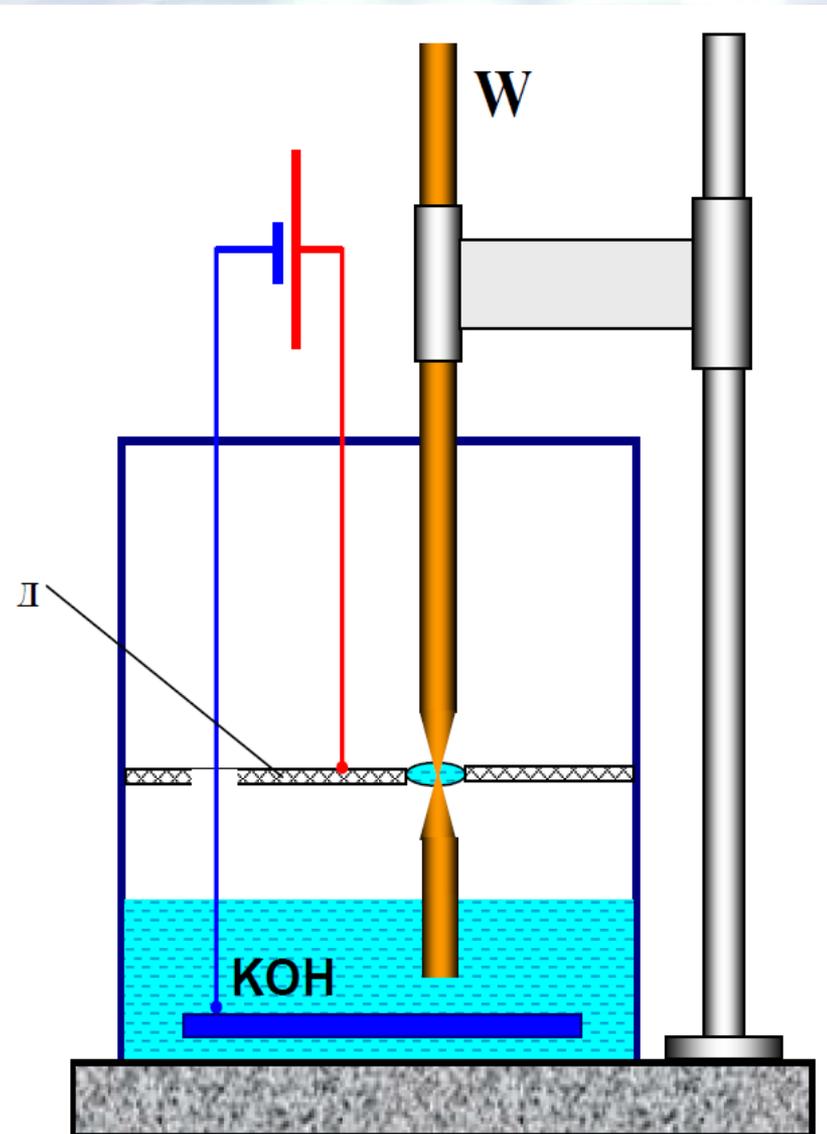
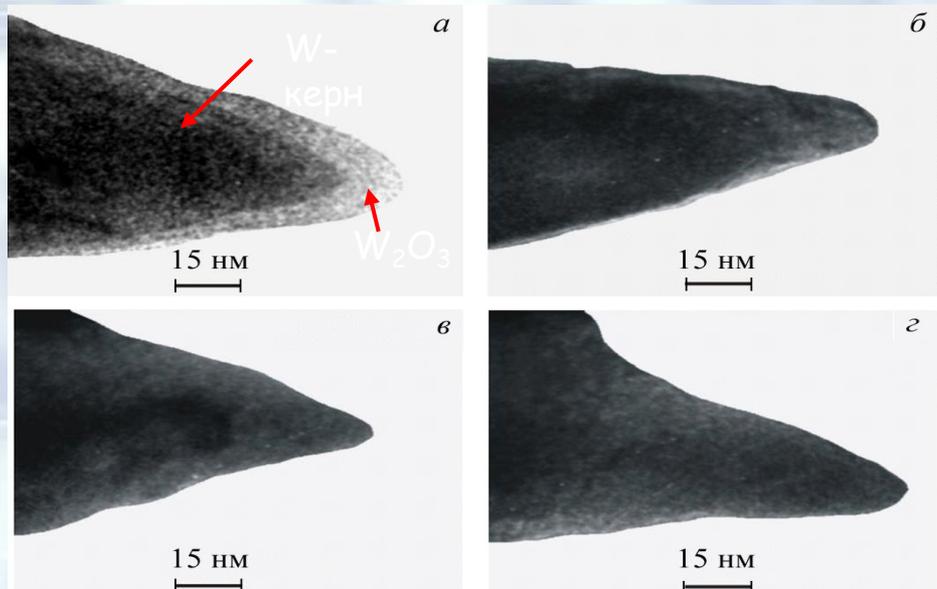
Сканирующий туннельный микроскоп

Формирование СТМ-изображения



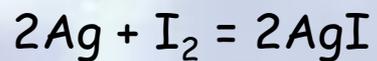
Сканер СТМ GPI-300 внутри вакуумной камеры

Подготовка игл

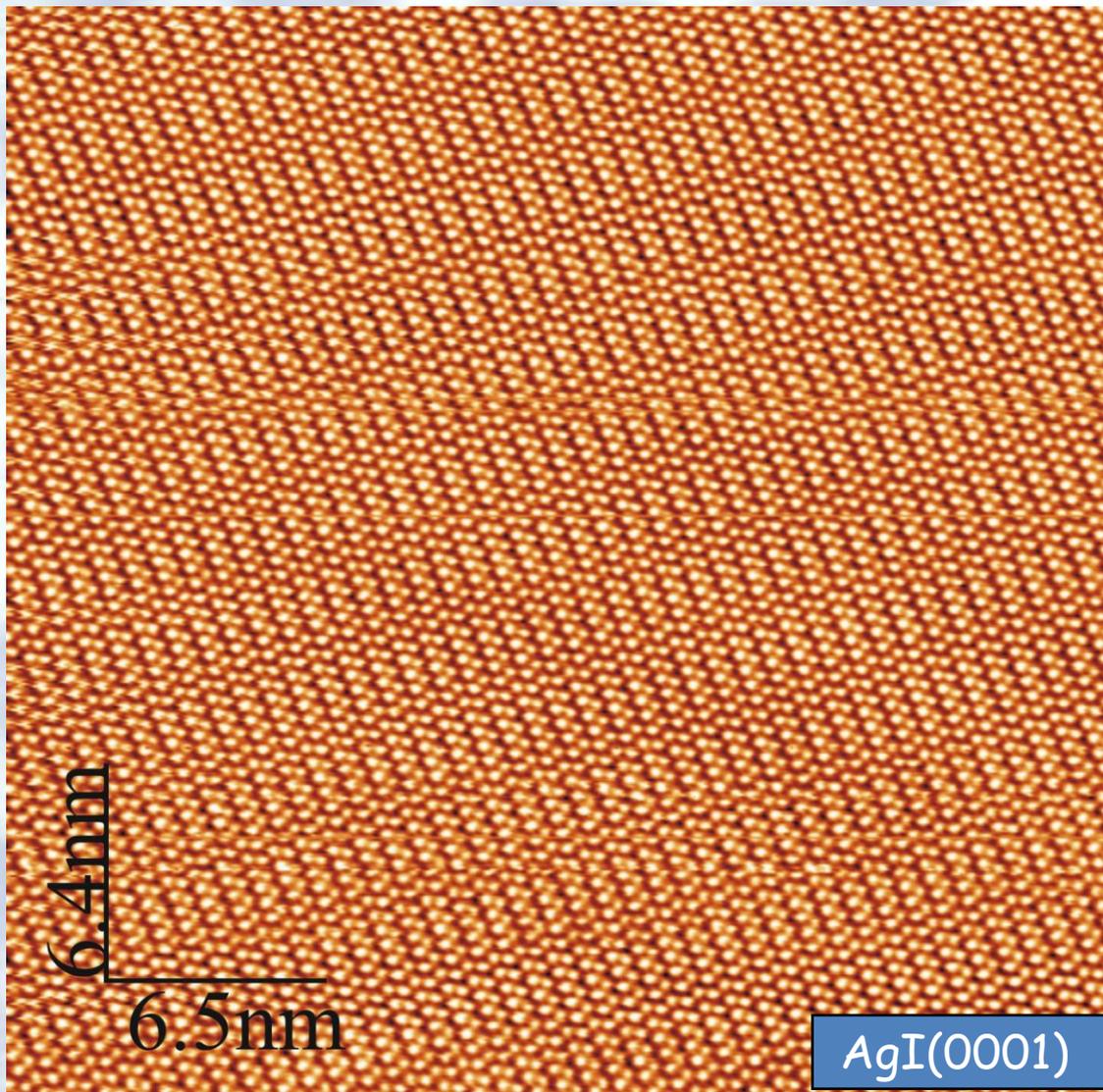
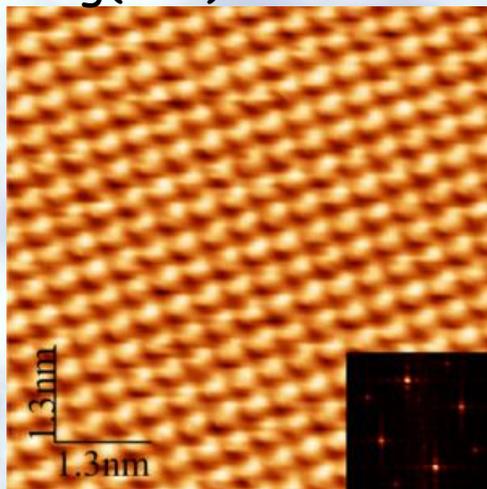


**Изучение атомной
структуры
поверхности
(СТМ)**

Пленка йодида серебра на поверхности Ag(100)



Ag(100)



Атомная структура пленки AgI на поверхности $\text{Ag}(100)$

СТМ

эксперимент



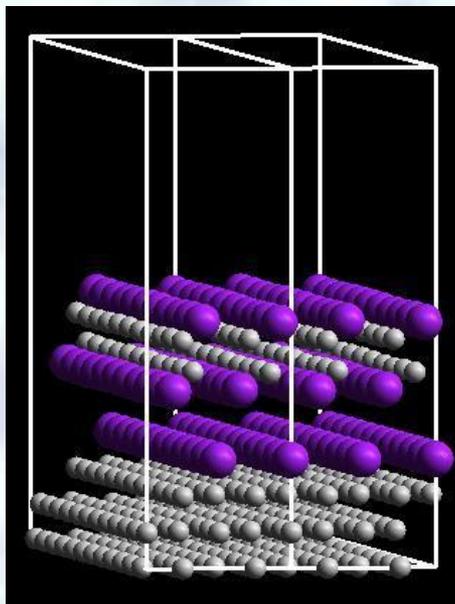
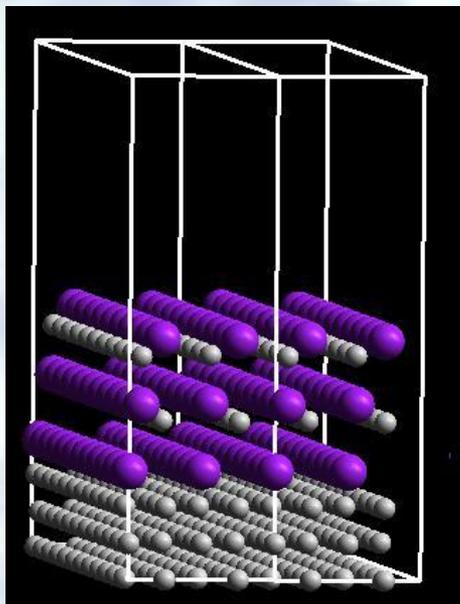
ВЫЧИСЛЕНИЯ

Исходная структура :

Релаксированная структура

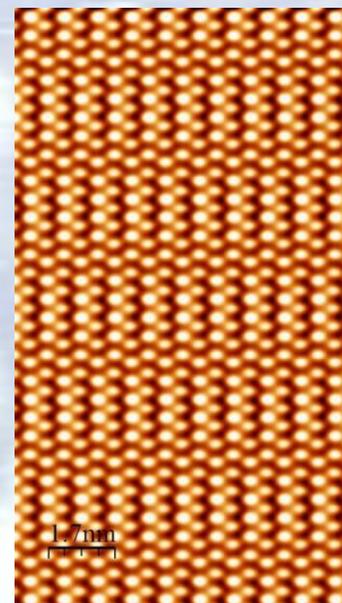
Два бислоя Ag-I в структуре вюрцита на $\text{Ag}(100)$ - $c(2 \times 2)$ - I

(сэндвич): два атомных слоя Ag между двумя слоя I на $\text{Ag}(100)$ - $c(2 \times 2)$ - I

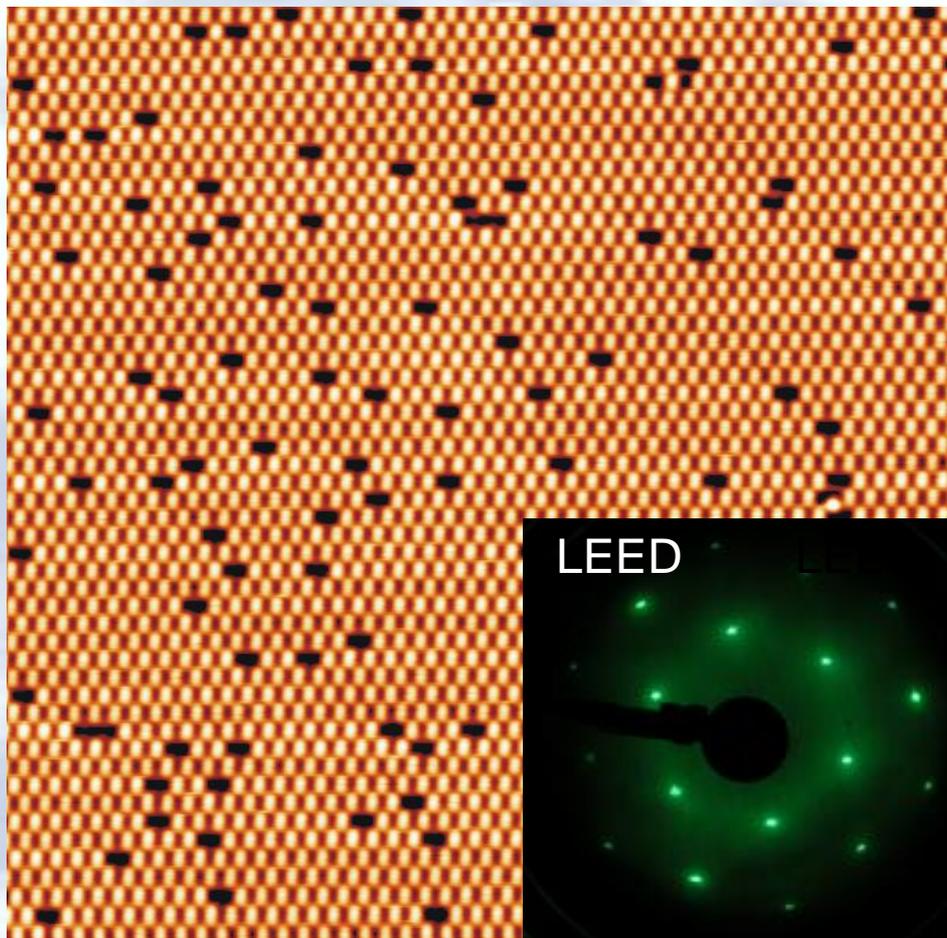


Минимизация энергии

СТМ

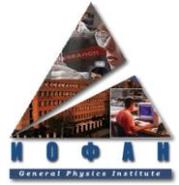


Cl/Ag(111), $\theta=0.33$ ML, $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ$



Как происходит сжатие соразмерной решетки на атомарном уровне ?

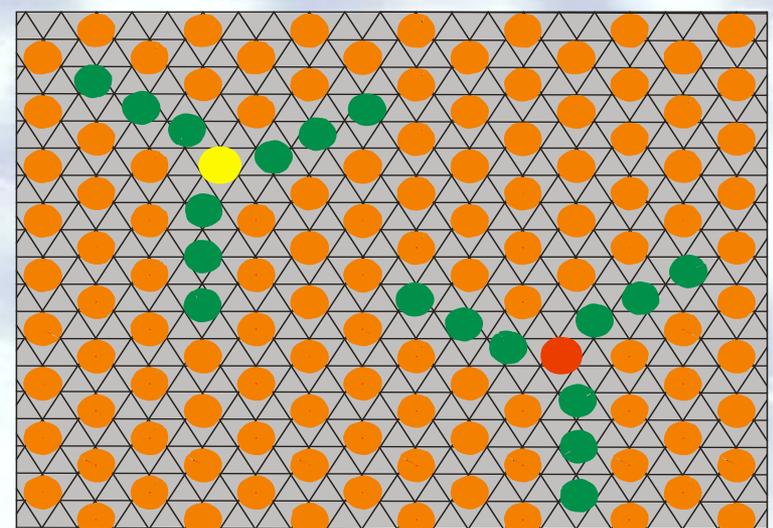
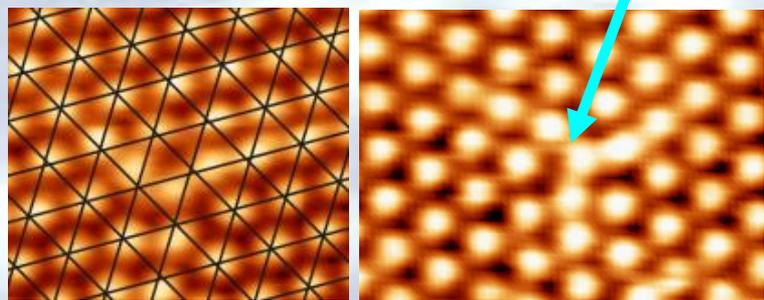
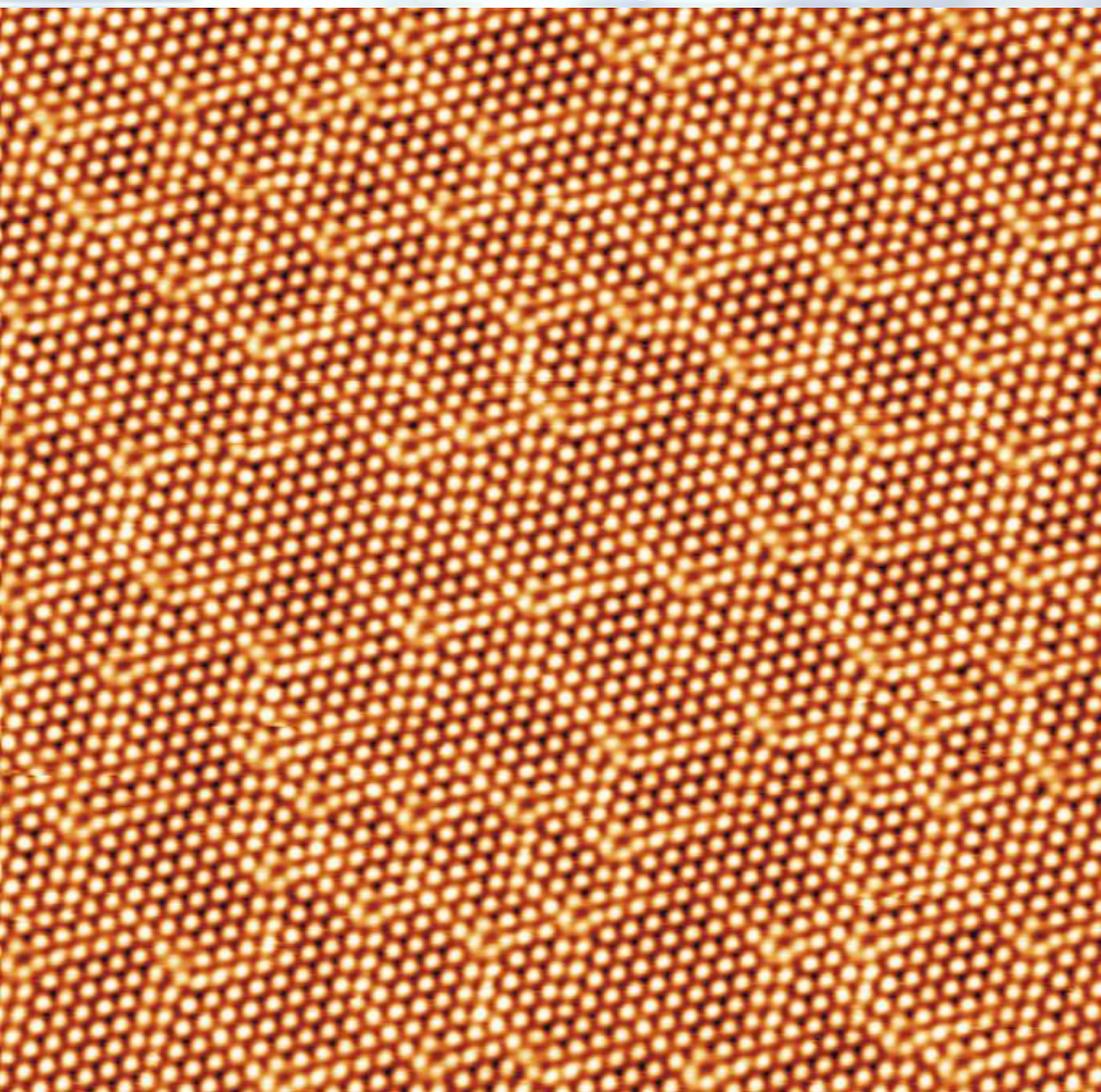
$$(d_{\sqrt{3}\times\sqrt{3}} = 5.0 \text{ \AA}, \varnothing_{\text{Cl}_{\text{vdW}}} = 3.6 \text{ \AA})$$



Локальное сжатие $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ ($\theta=0.34$ ML)

2D газ кроудионов

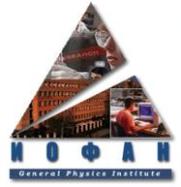
Дополнительный атом хлора



1st sublattice 2nd sublattice 3^d sublattice
  

250x250 Å², 5K

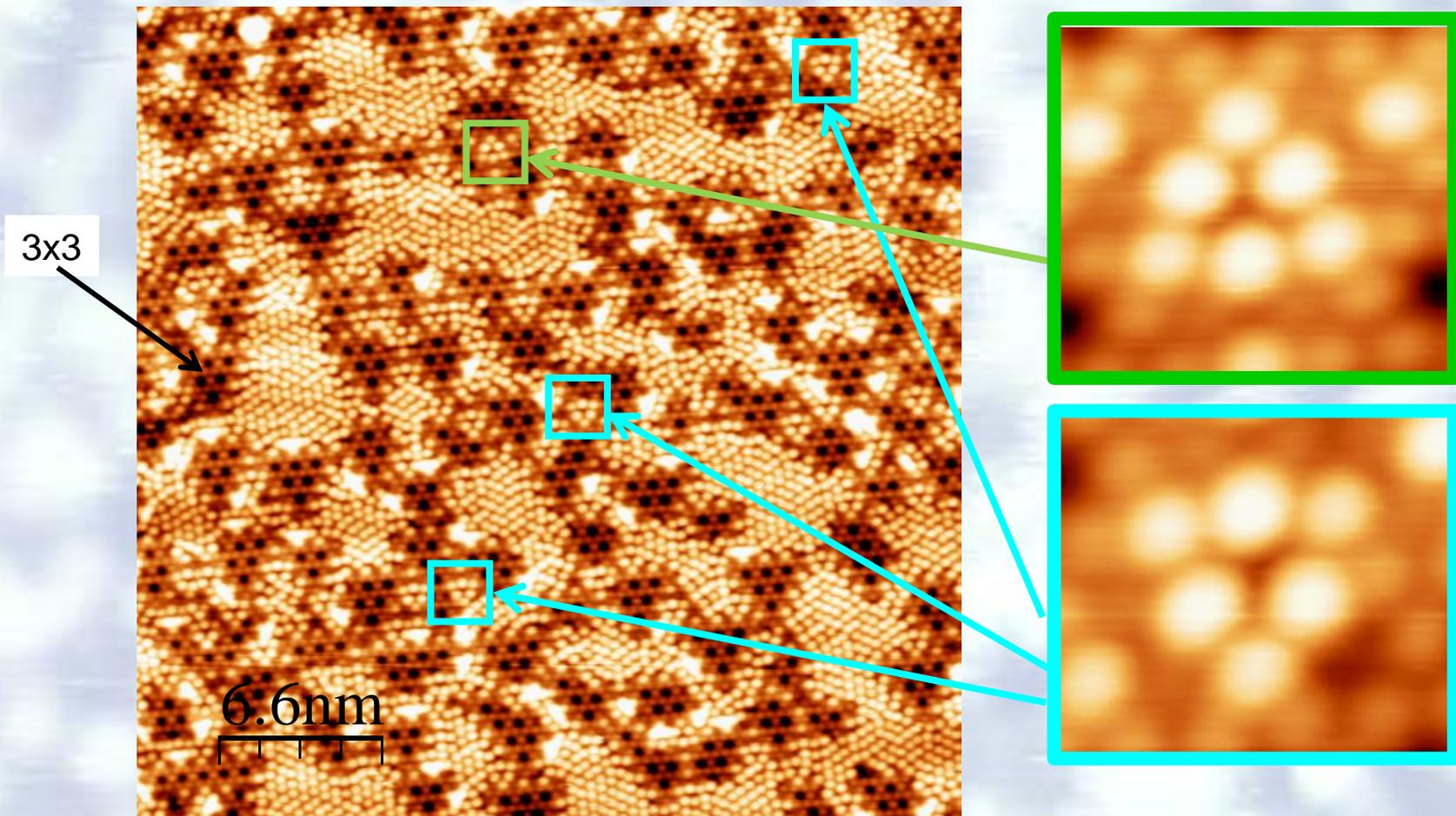
B.V.Andryushechkin et al., Phys. Rev. B 84 (2011) 205422



Хлорирование Ag(111)

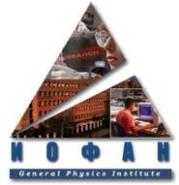
Антифазные домены 3x3 и границы

- Островки (3x3) – антифазные домены
- Возможно существование 9 различных доменов

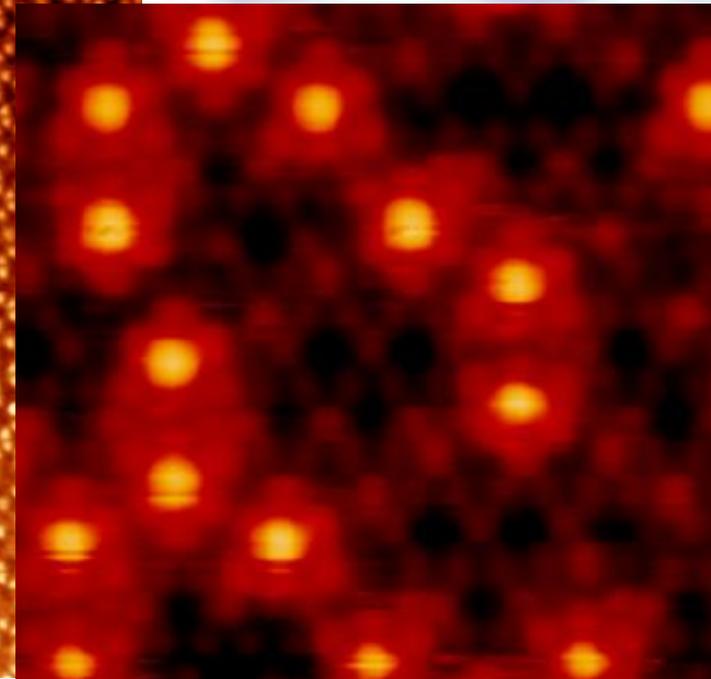
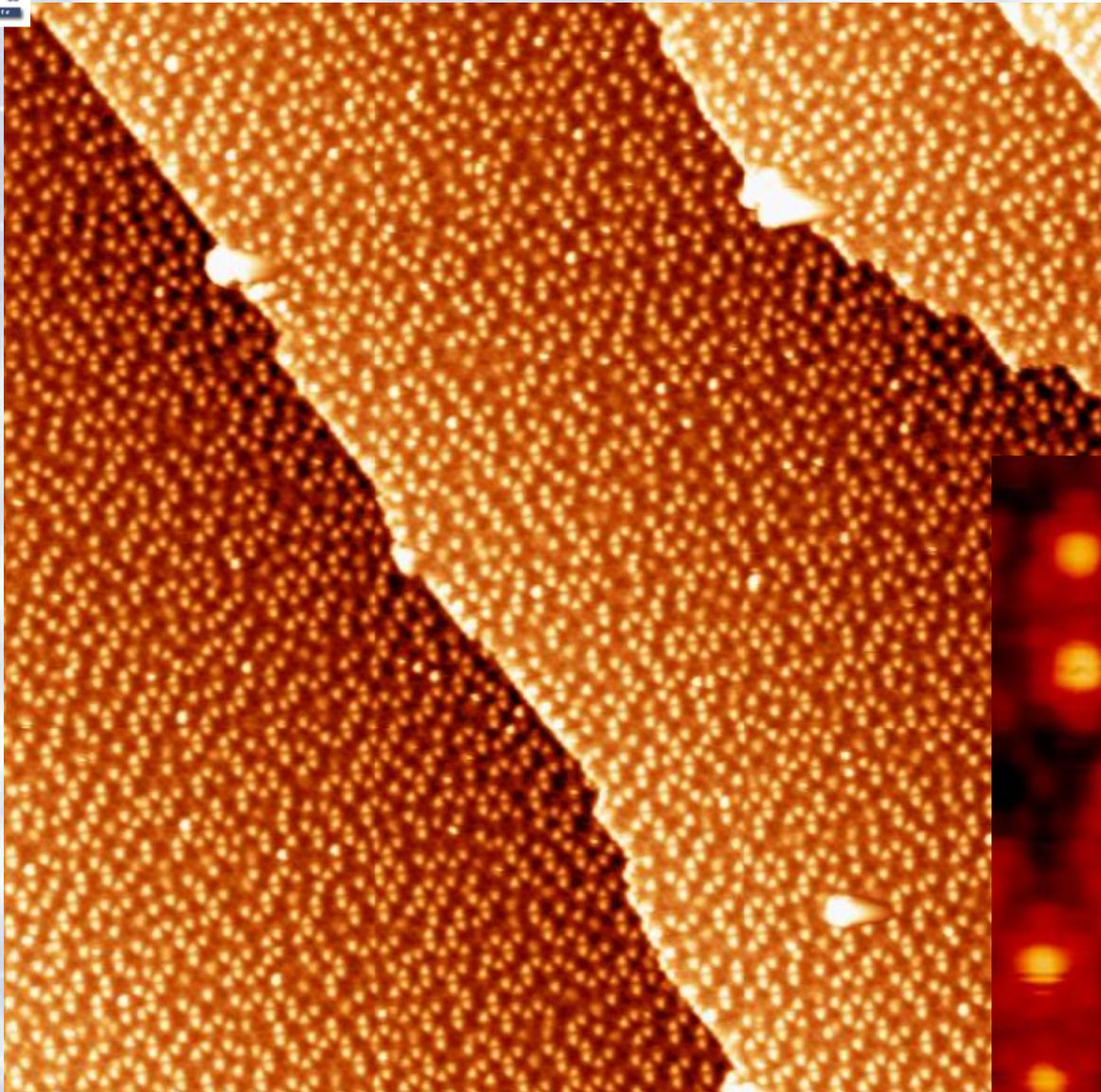


330x330 Å²

B.V.Andryushechkin et al., Phys. Rev. B 84 (2011) 075452

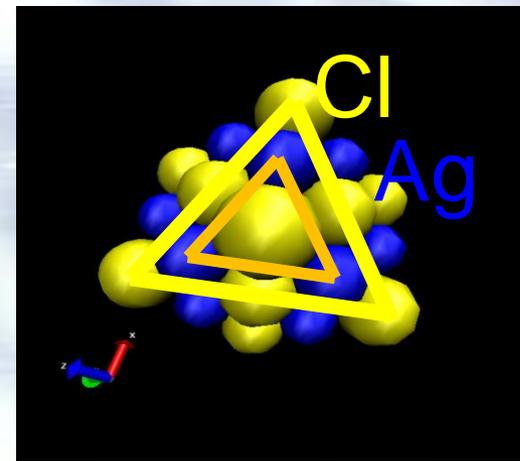
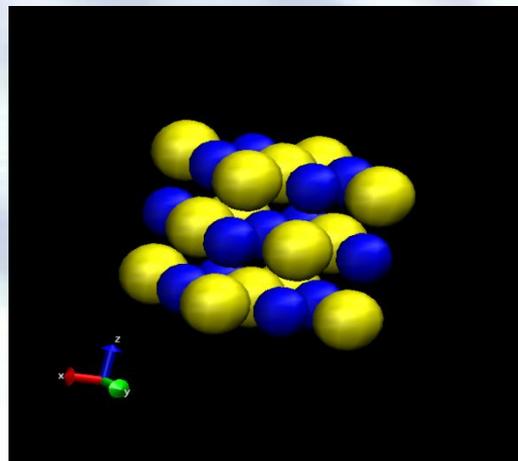


Формирование кластеров Ag_nCl_m при хлорировании $\text{Ag}(111)$



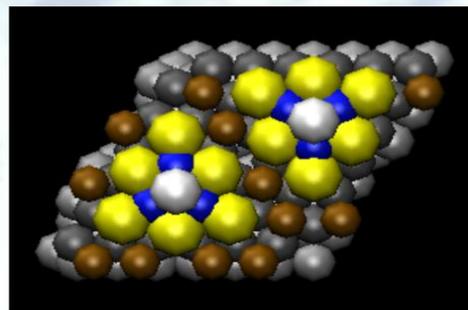
1000x1000 \AA^2

Структура объемного кристалла AgCl



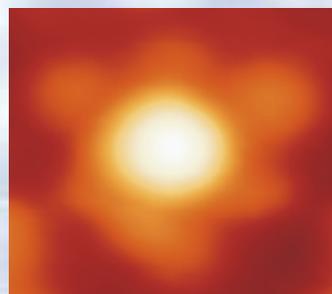
ТФП - моделирование

Вид вдоль направления $\langle 111 \rangle$

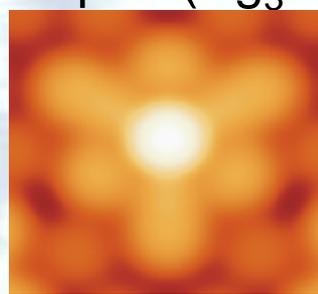


Экс. кластер

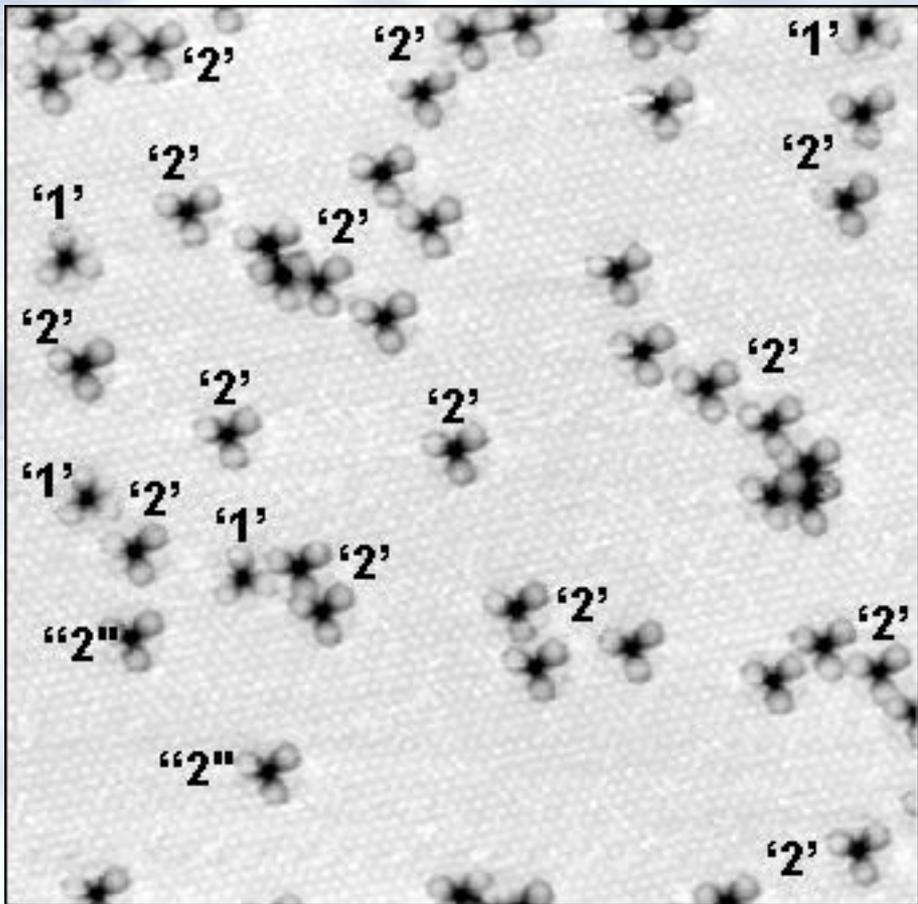
Теория (Ag_3Cl_7)



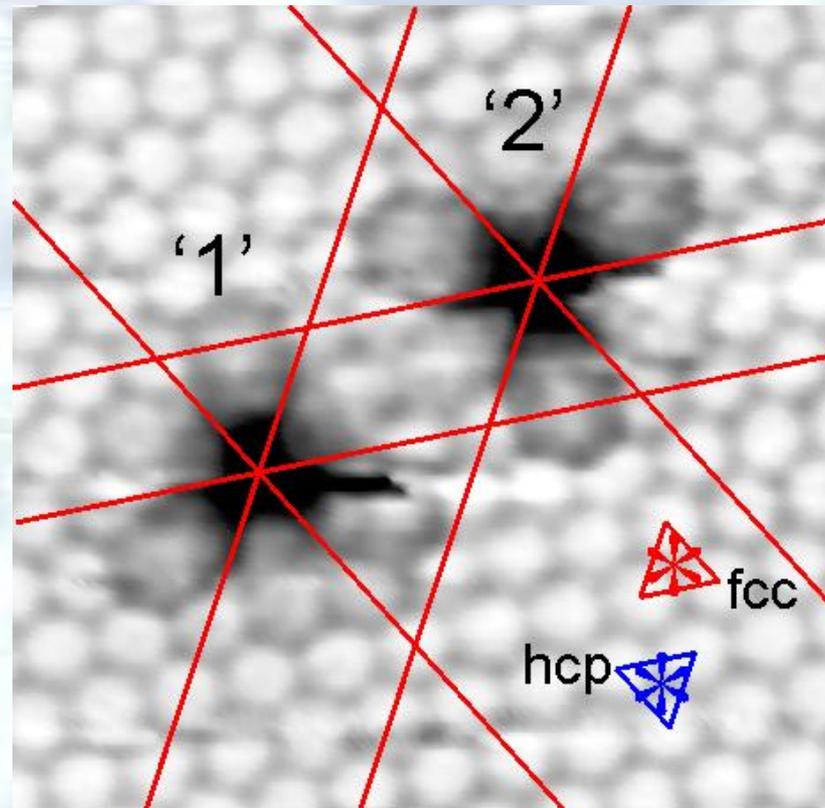
=



Адсорбция кислорода на поверхность Ag(111), 150 К (атомное разрешение)



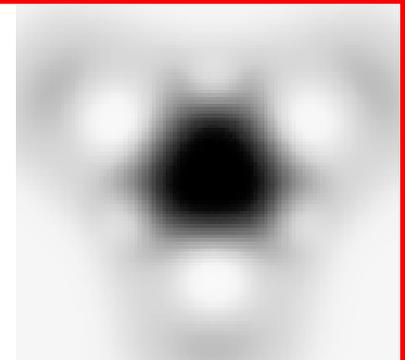
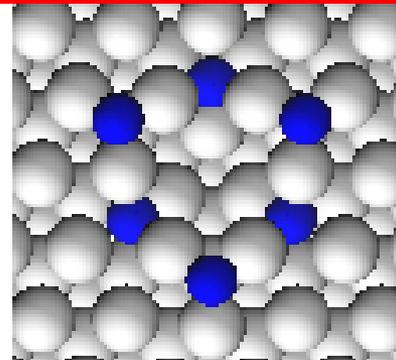
187x187 Å², 77 K



Адсорбция кислорода на поверхность Ag(111) Теоретическое моделирование (теория функционала плотности)

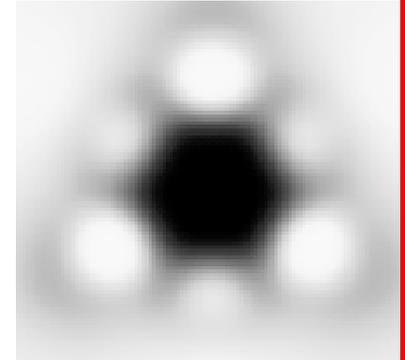
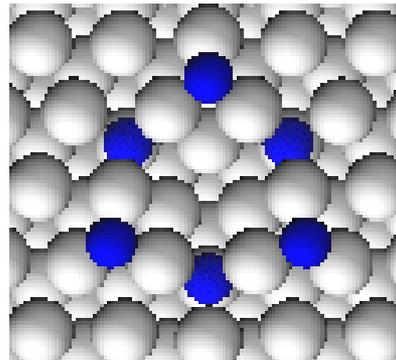
(d) 3O hcp and
3O octa
around vacancy
(oxide ring)

-0.76



(e) 3O fcc and
3O tetra
around vacancy
(reverse oxide ring)

-0.75



**Сканирующая
туннельная спектроскопия
(электронная структура
поверхности)**

Что можно исследовать с использованием СТМ

1. Поскольку упругое туннелирование электронов может происходить как на свободные состояния поверхности, так и из заполненных состояний поверхности, то можно зондировать локальную плотность электронов выше и ниже уровня Ферми (реально в диапазоне ± 3 В) и, тем самым:

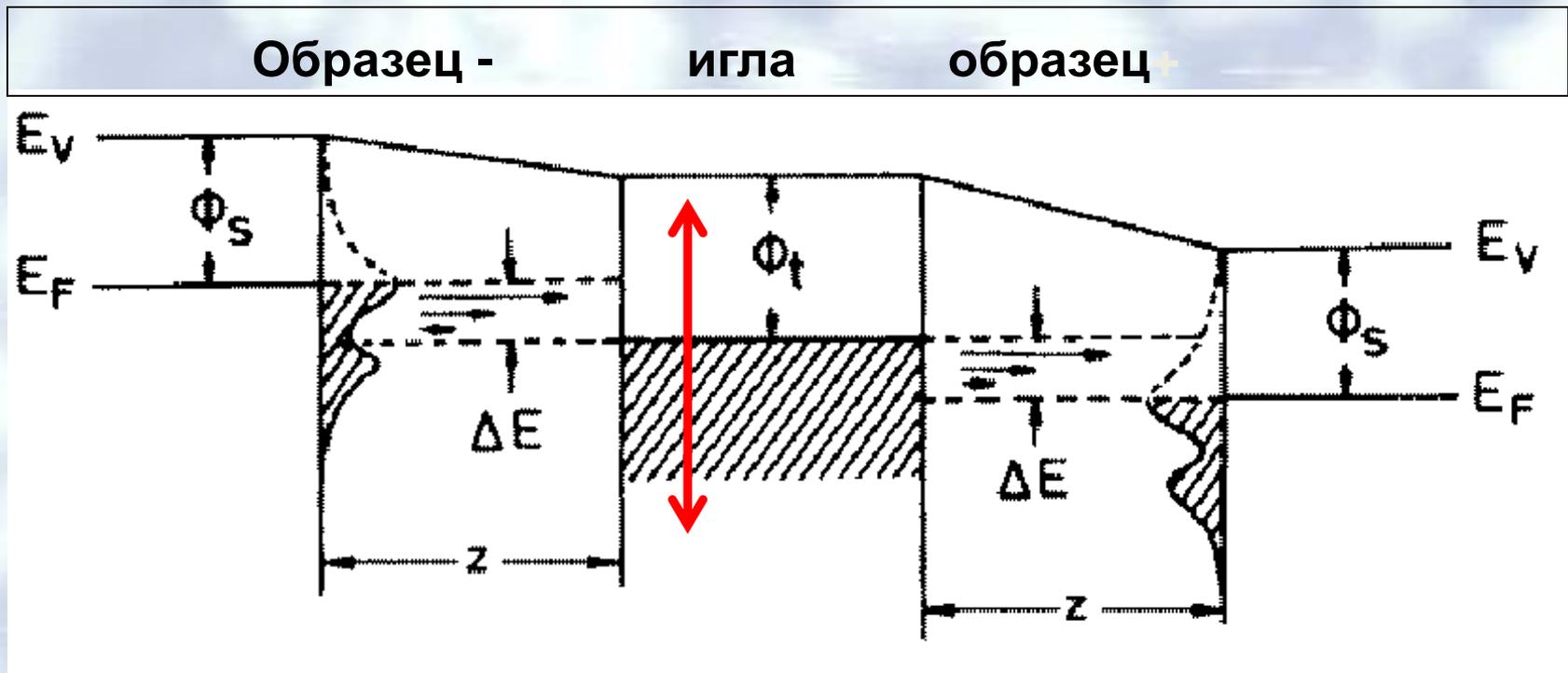
(а) получать изображение пространственного распределения свободных и заполненных электронных состояний,

(б) спектральное распределение электронных состояний $\rho(E)$.

2. Процесс неупругого туннелирования с возбуждением колебательных состояний на поверхности позволяет изучать колебательные спектры адсорбированных молекул и наблюдать за химическими превращениями.

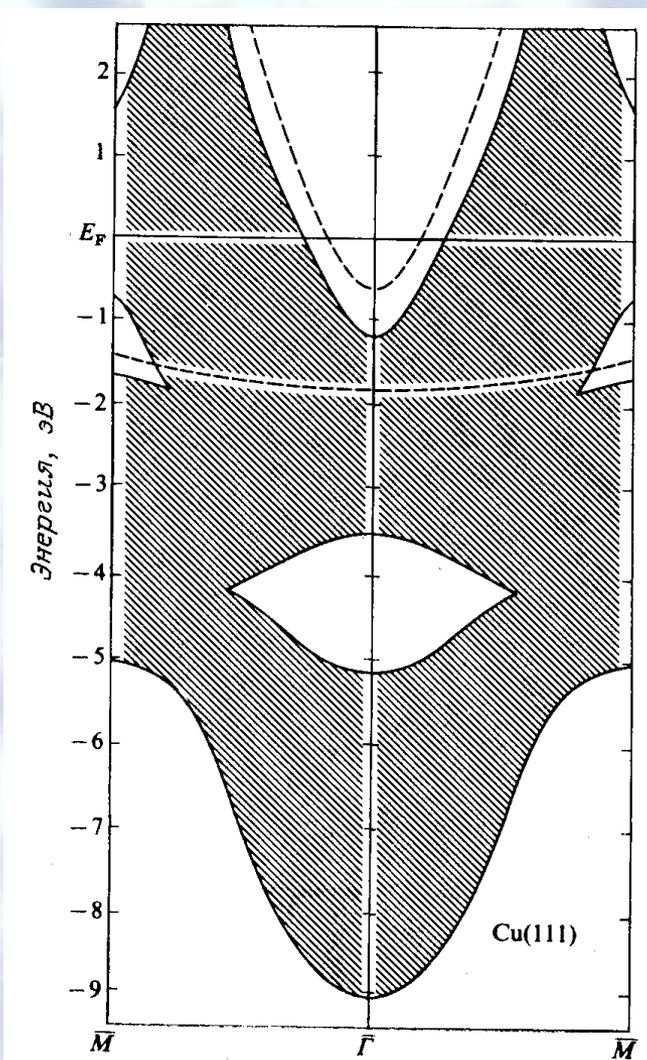
Сканирующая туннельная спектроскопия, $dI/dU(U)$

$$I(V) \propto \int_{-\infty}^{\infty} dE \cdot \rho_s(E) \times \rho_t(E - eV) \cdot g(E, V, T)$$
$$g(E, V, T) = f(E - eV, T) - f(E, T)$$



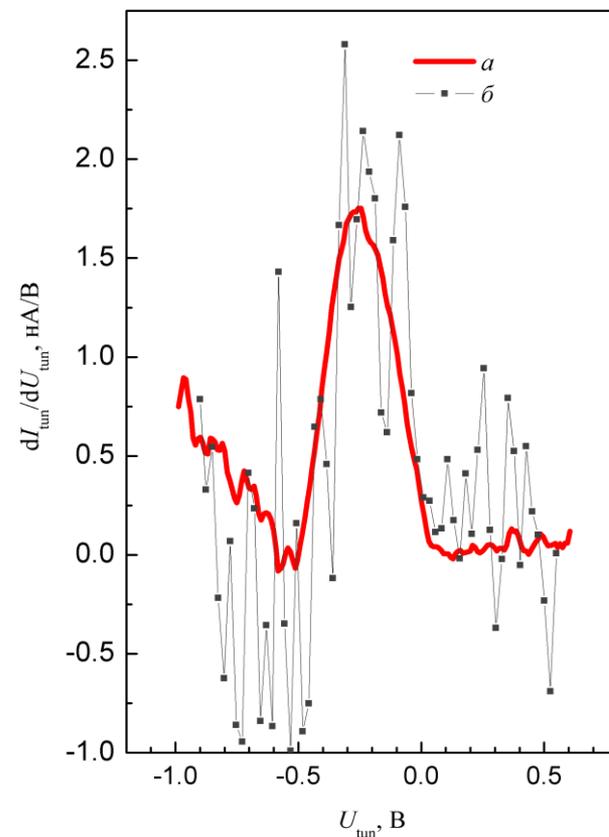
$$dI/dV(V) \sim \rho_s$$

Сканирующая туннельная спектроскопия поверхностные состояния на (111) грани Cu, Ag, Au



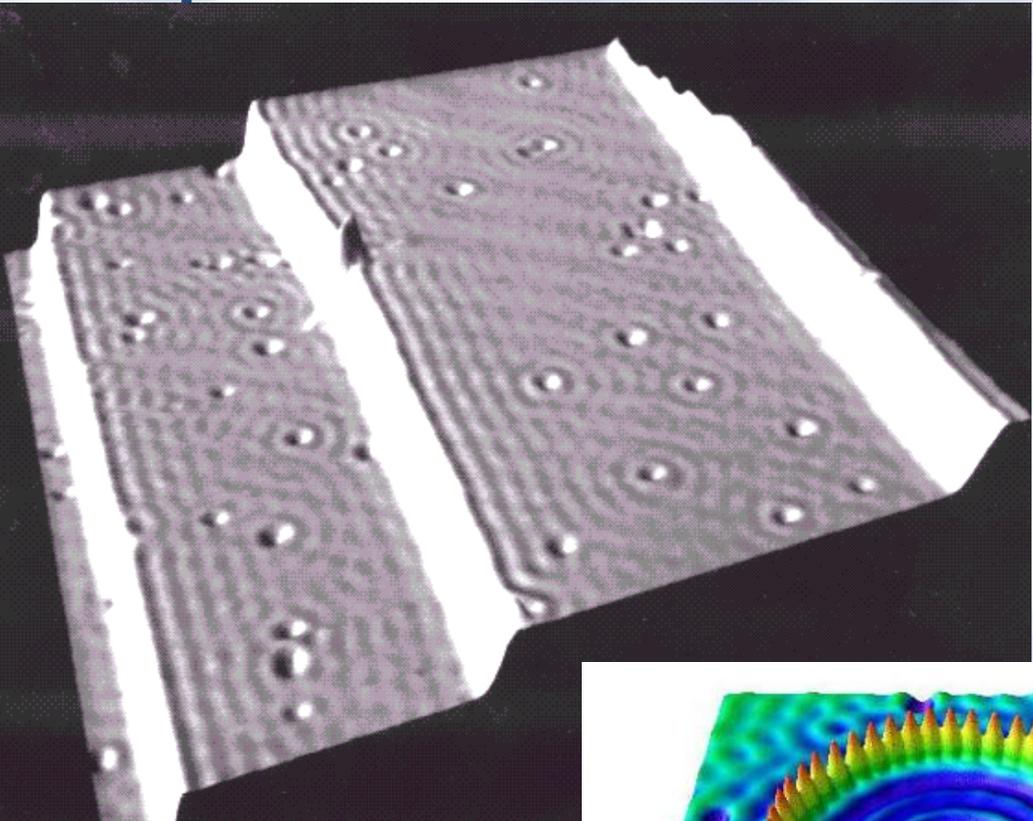
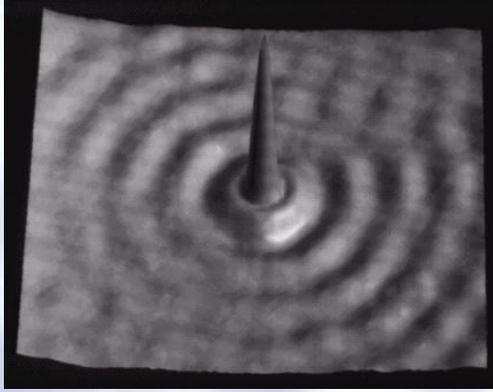
$$\varepsilon(k) = \frac{\eta^2 k_{//}^2}{2m^*}$$

Пик поверхностных состояний Cu(111)

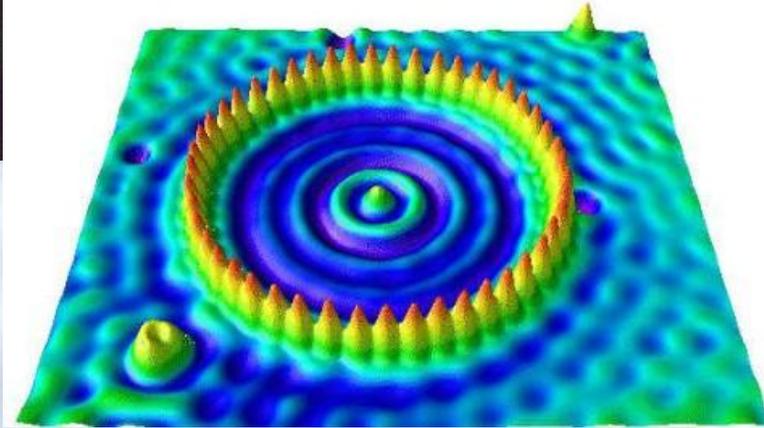


Сканирующая туннельная спектроскопия поверхностные состояния на (111) грани Cu

Одиночный атом Fe

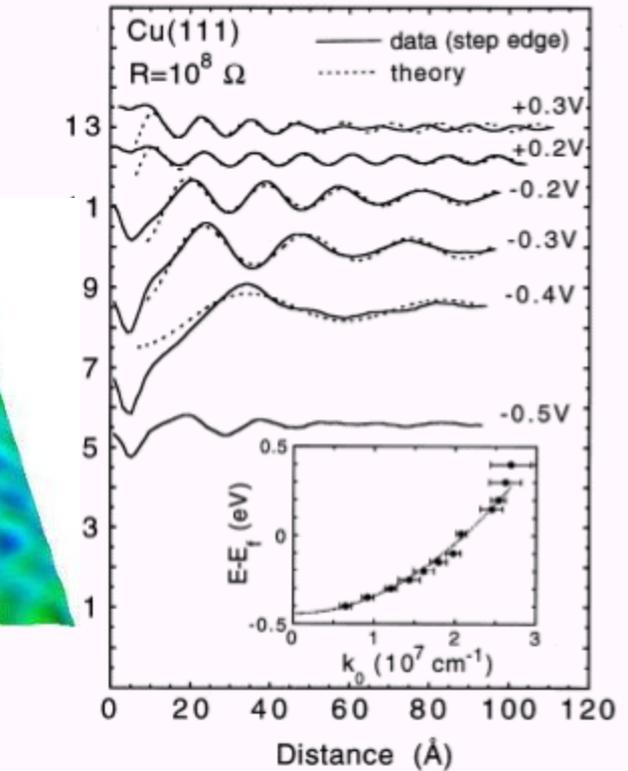


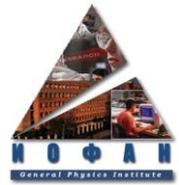
Квантовый загон
(58 атомов Fe)



Grommie M.F., Lutz C.P., Eigler D.M.

Science 262 (1993) 218. Nature 369(1994) 464 и др.





Сканирующая туннельная спектроскопия

СI/Au(111)

100nm

20nm

ЧИСТАЯ ПОВЕРХНОСТЬ



Сканирующая туннельная спектроскопия

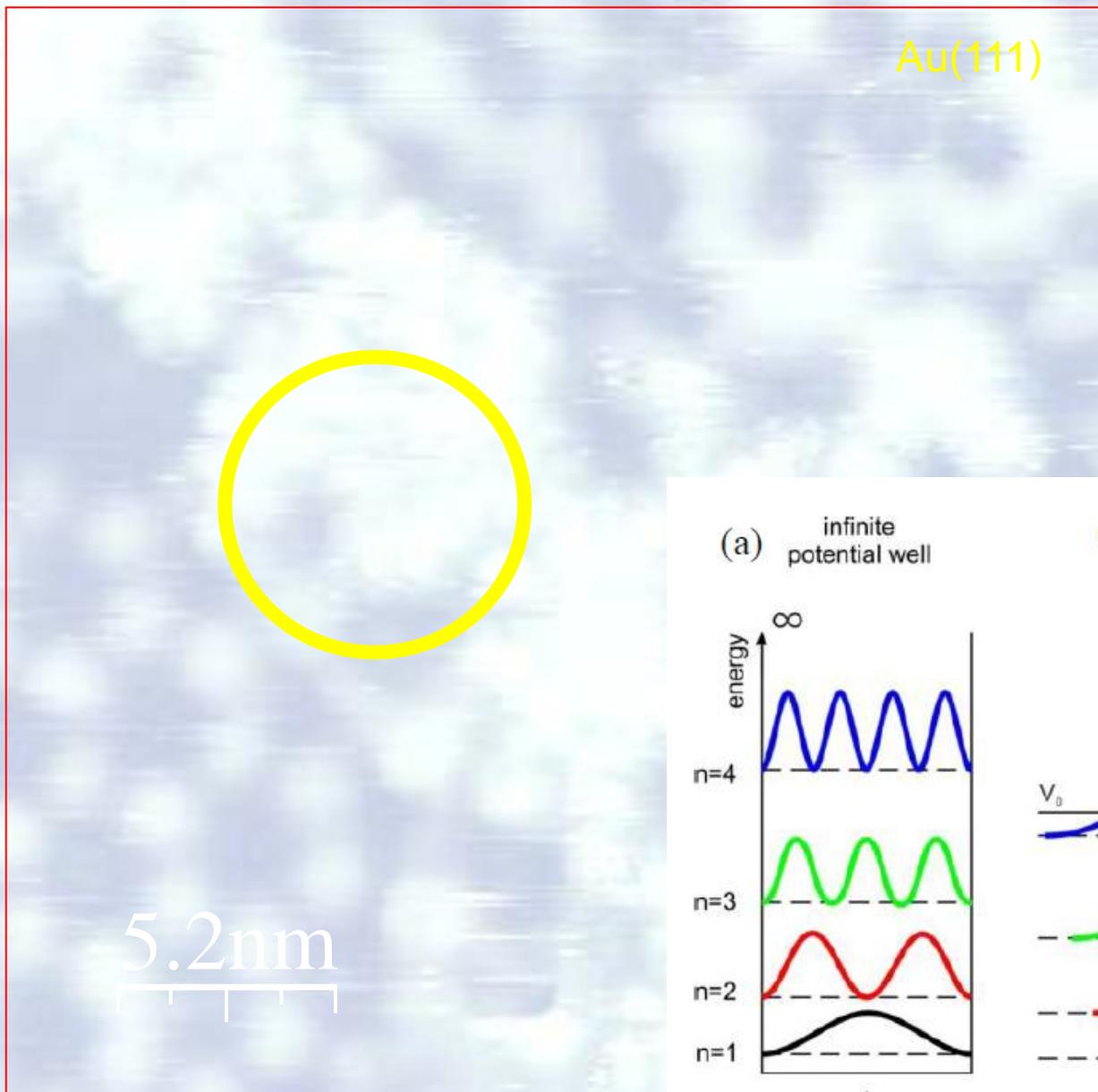
Au(111), адсорбция Cl_2

Места адсорбции – углы дислокаций, г.ц.к домены. Ступеньки уже декорированы

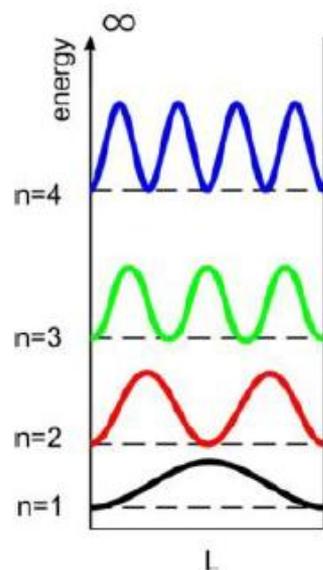
20nm


7.2nm

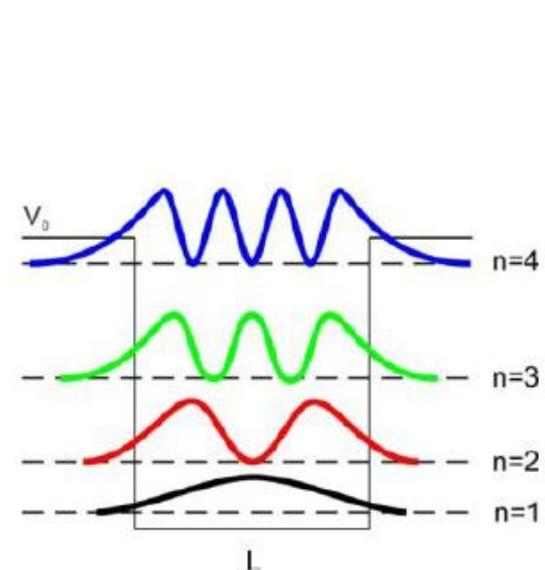

Сканирующая туннельная спектроскопия



(a) infinite potential well



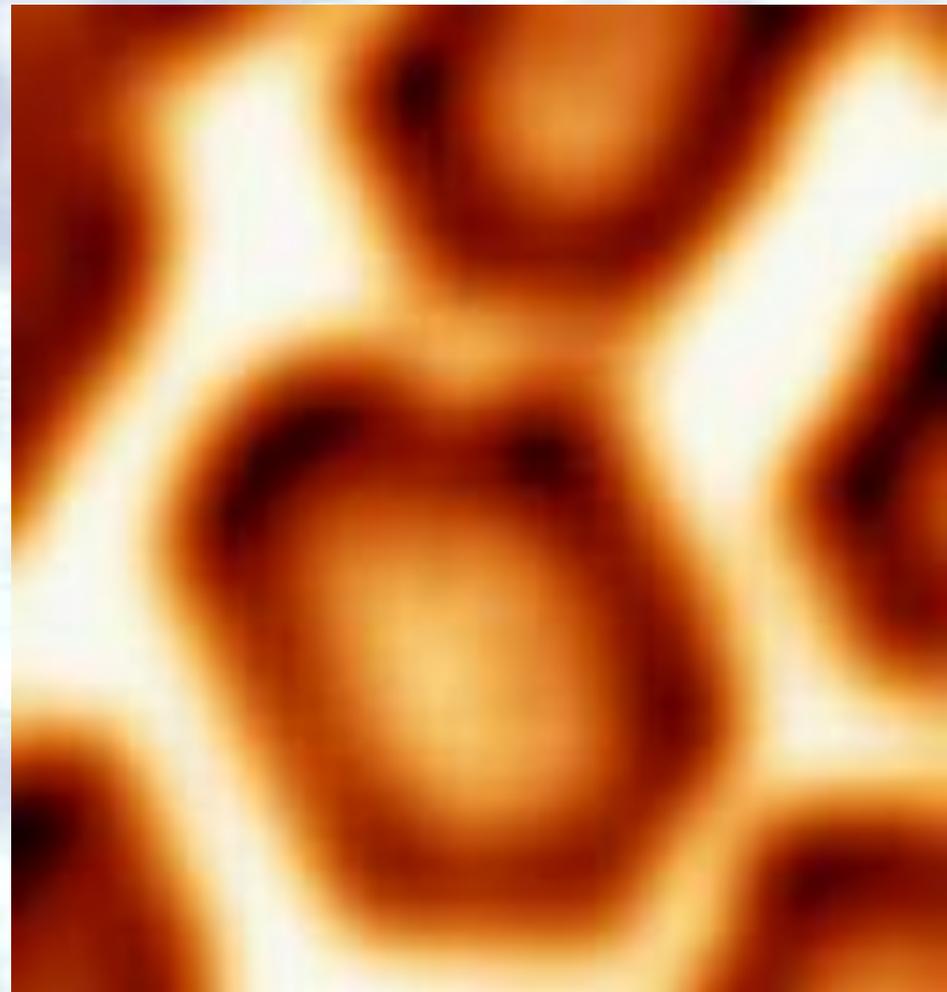
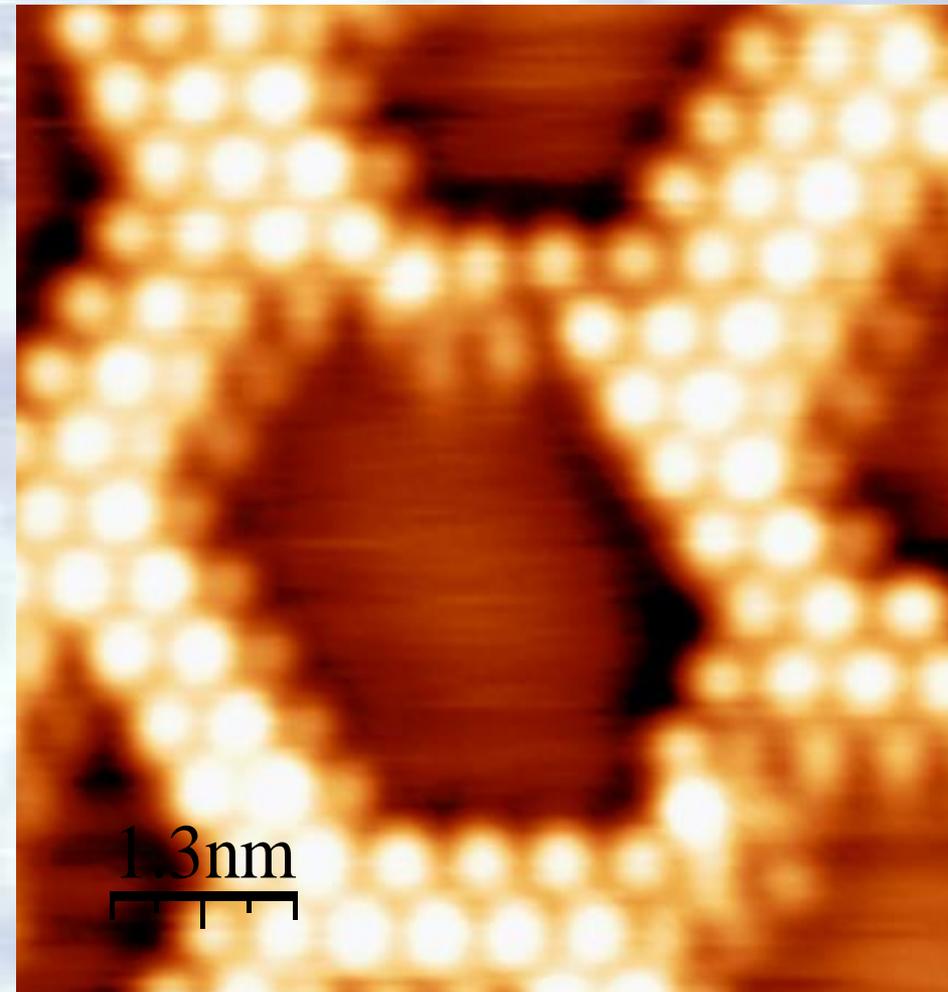
(b) finite potential well





Сканирующая туннельная спектроскопия

Au(111), адсорбция Cl_2



(dI/dV) vs V (от -0.8 В до +0.8 В)

Колебательная туннельная спектроскопия молекул (неупругое туннелирование электронов)

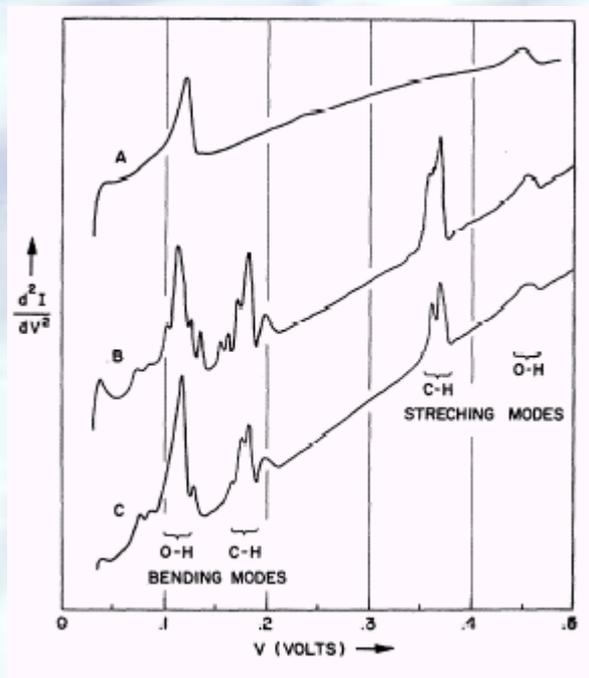
VOLUME 17, NUMBER 22

PHYSICAL REVIEW LETTERS

28 NOVEMBER 1966

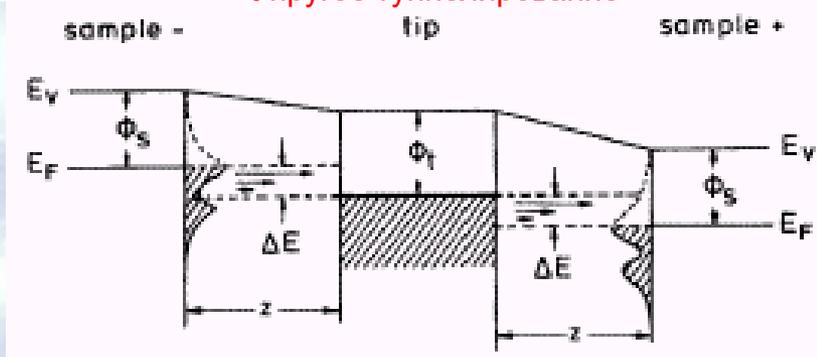
MOLECULAR VIBRATION SPECTRA BY ELECTRON TUNNELING

R. C. Jaklevic and J. Lambe

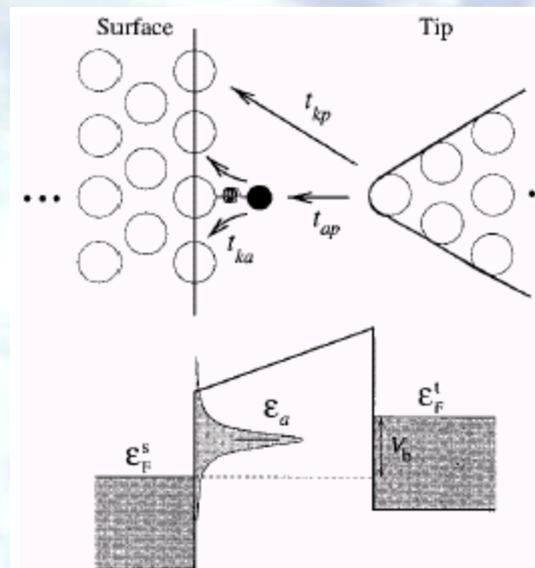


$$eV = h\nu$$

Упругое туннелирование



Неупругое туннелирование

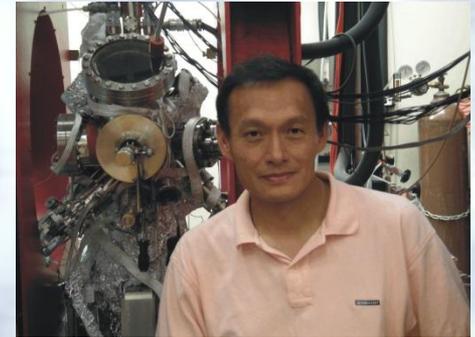


Колебательная туннельная спектроскопия одиночных молекул (неупругое туннелирование электронов)

Single-Molecule Vibrational Spectroscopy and Microscopy

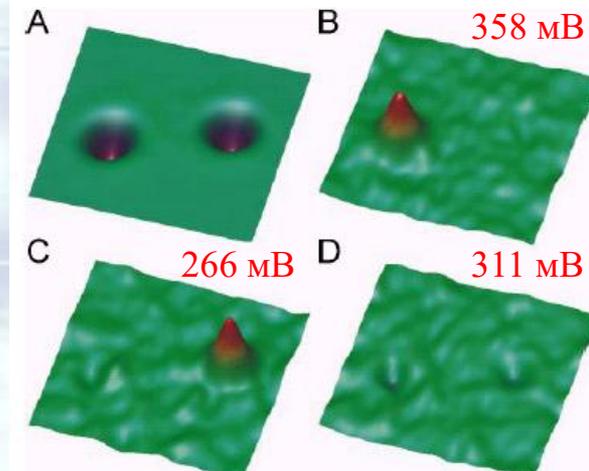
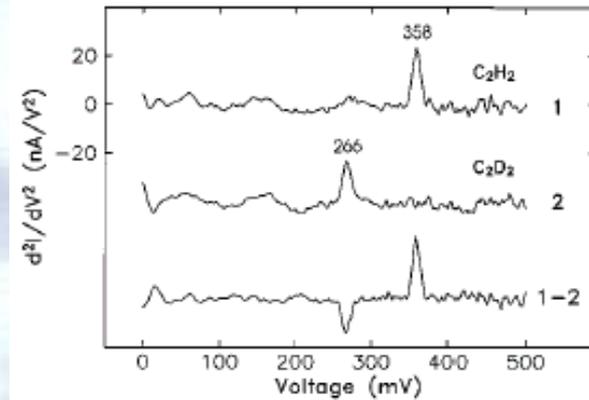
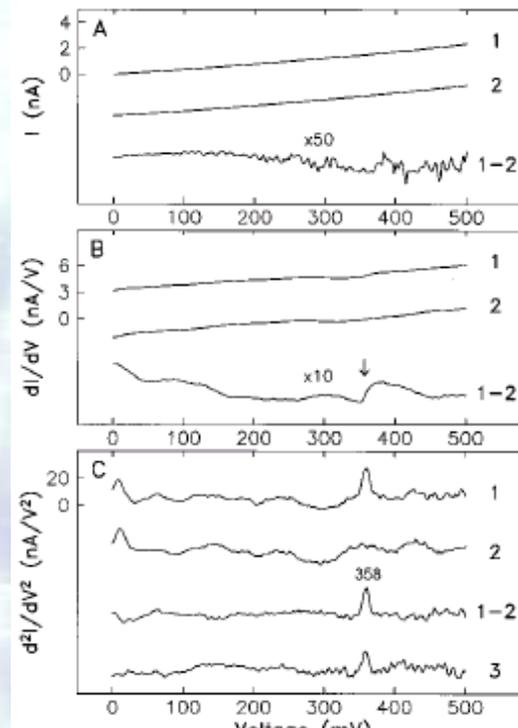
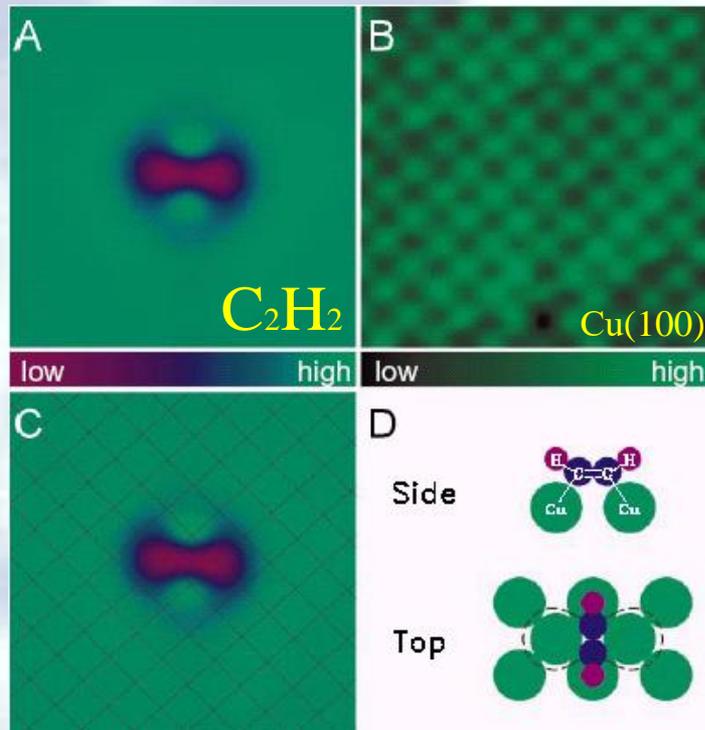
B. C. Stipe, M. A. Rezaei, W. Ho*
SCIENCE • VOL. 280 • 12 JUNE 1998

Wilson Ho



Стабильность СТМ: Z - 0.001; X,Y- 0.01 нм

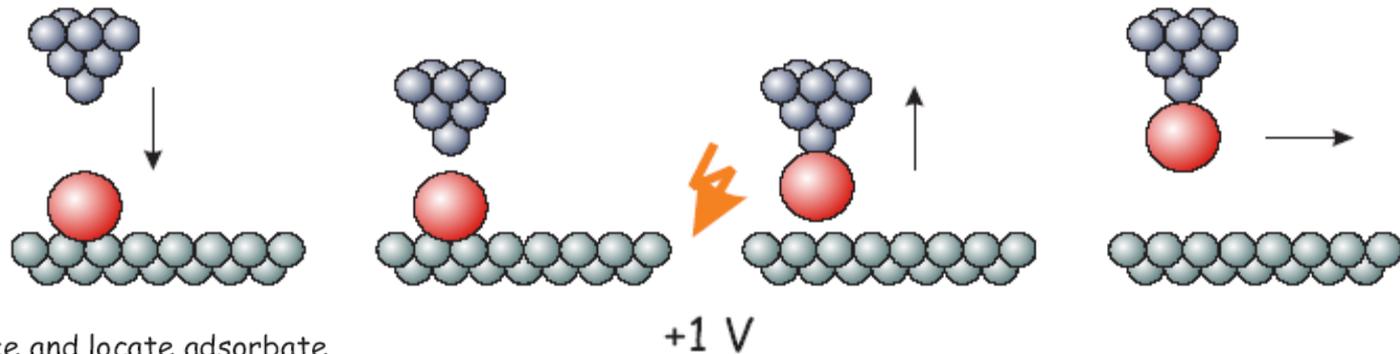
Условия: 8 К, 200 Гц, $V_{p-p} = 2-20$ мВ, 2 мин., 25 скан.
Разрешение: 10 мВ (80 см^{-1})



10 часов !! 2 мВ

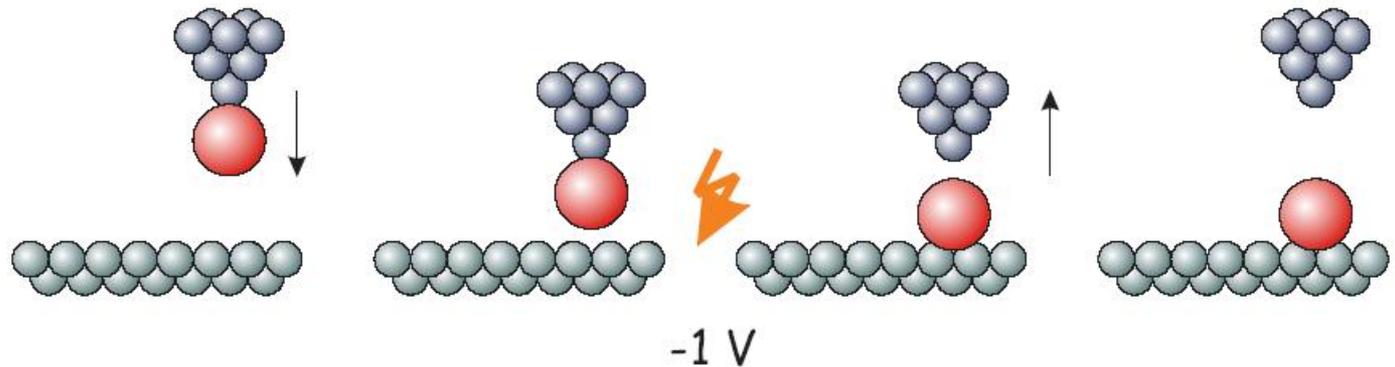
Атомные и молекулярные манипуляции

1



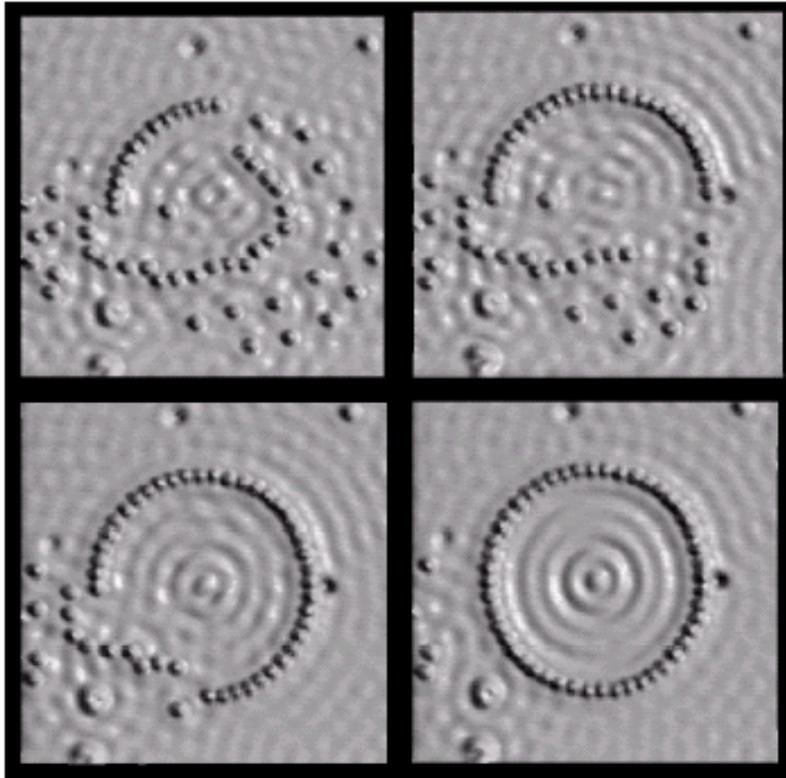
1. Image surface and locate adsorbate
2. Lower tip above adsorbate and open feedback loop
3. Apply voltage pulse to transfer adsorbate to tip
4. Close feedback loop, raise tip and move to target location

2



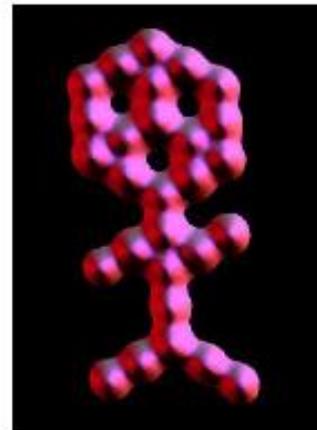
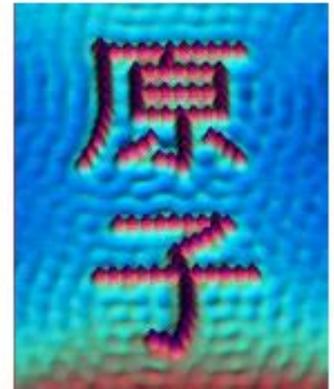
5. Lower tip above adsorbate and open feedback loop
6. Apply reverse pulse to transfer adsorbate to surface
7. Close feedback-loop and retract tip
8. Image surface and check the result

Атомные и молекулярные манипуляции

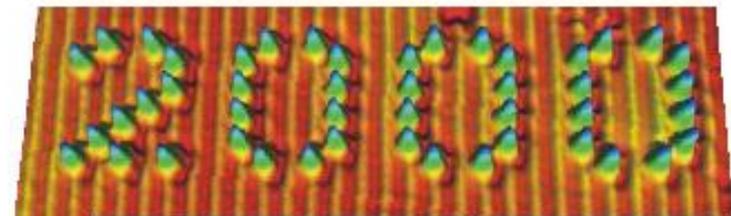


M.F. Crommie, C.P. Lutz, and D.M. Eigler, *Science* 262 (1993) 218

Kanji Atom, Fe/Cu(111)
Lutz and Eigler



CO-man, CO/Pt(111)
Zeppenfeld and Eigler



Y2K - Millennium greetings, CO/Cu(211)
Meyer and Rieder

A boy and his atom

Andreas Heinrich et al., IBM (CO on Cu(111))

Introduction

Topography spectroscopy with SPM

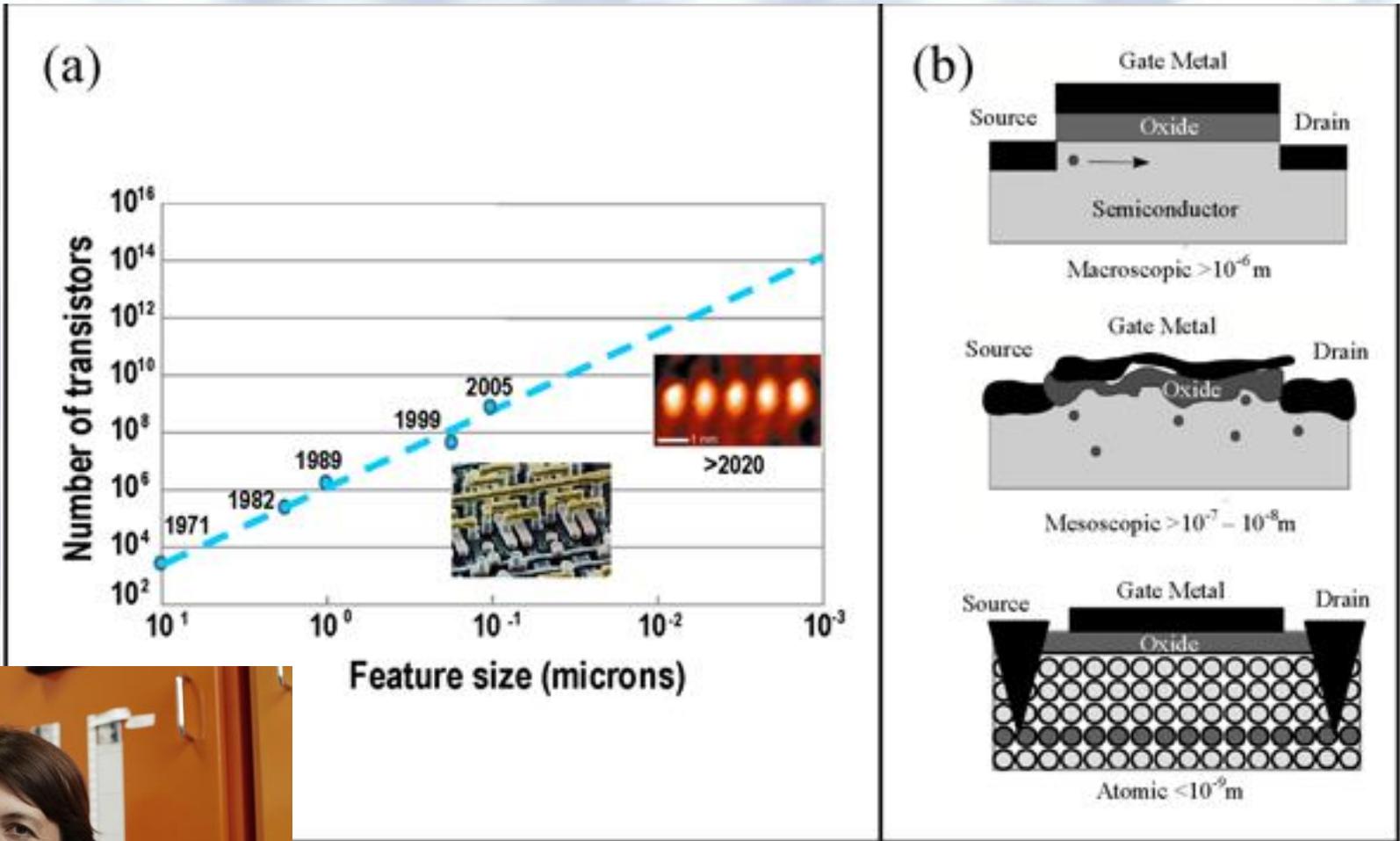
2D functional materials

Atomic manipulations

Electron-stimulated chemical reactions

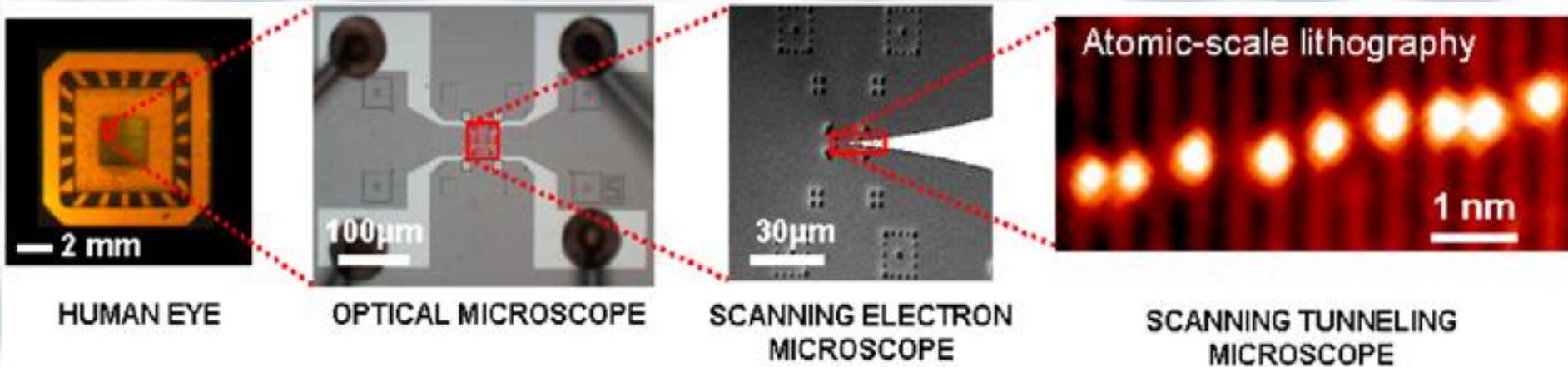
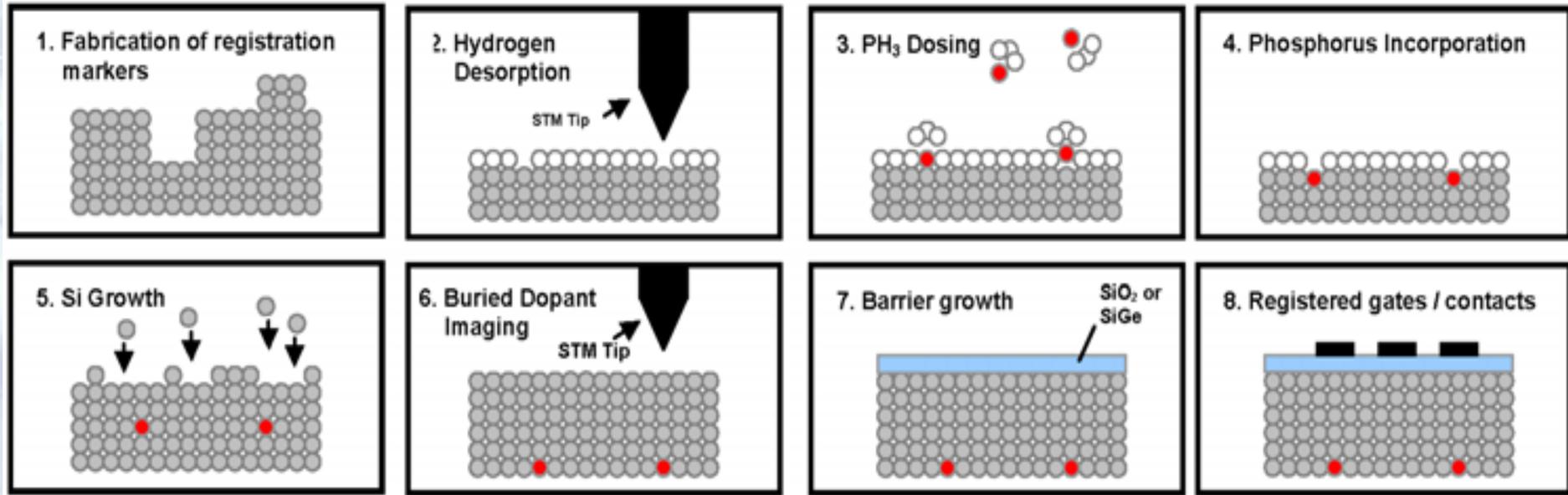
Chemically

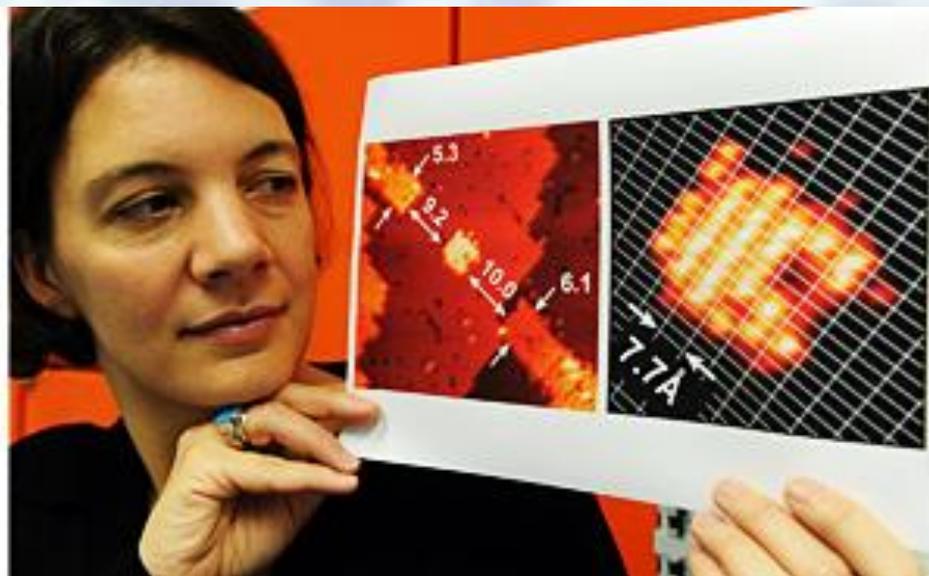
Atomic-scale silicon device fabrication, M.Y. Simmons*, F.J. Ruess and K.E.J. Goh. *Int. J. Nanotechnol., Vol. 5, Nos. 2/3, 2008*

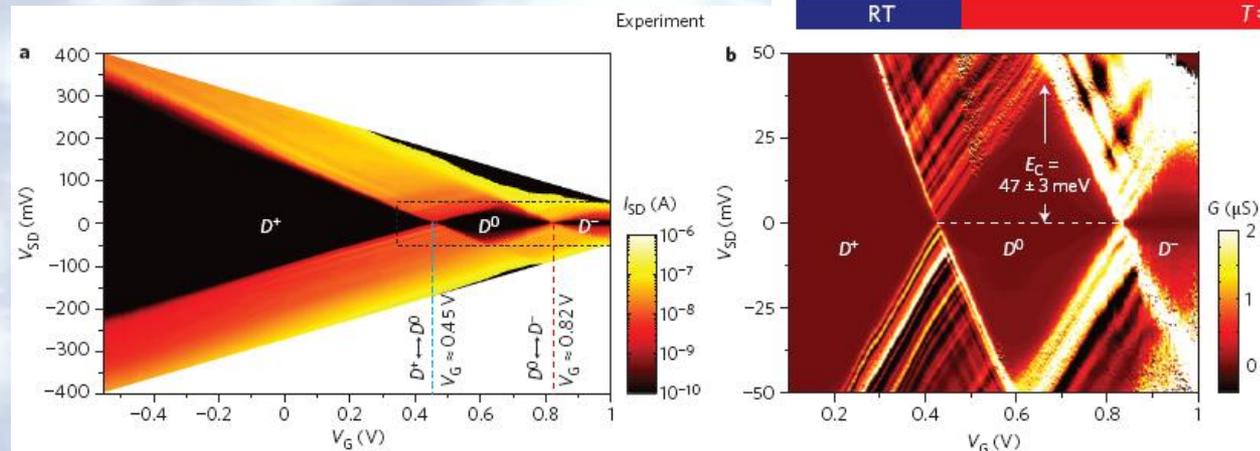
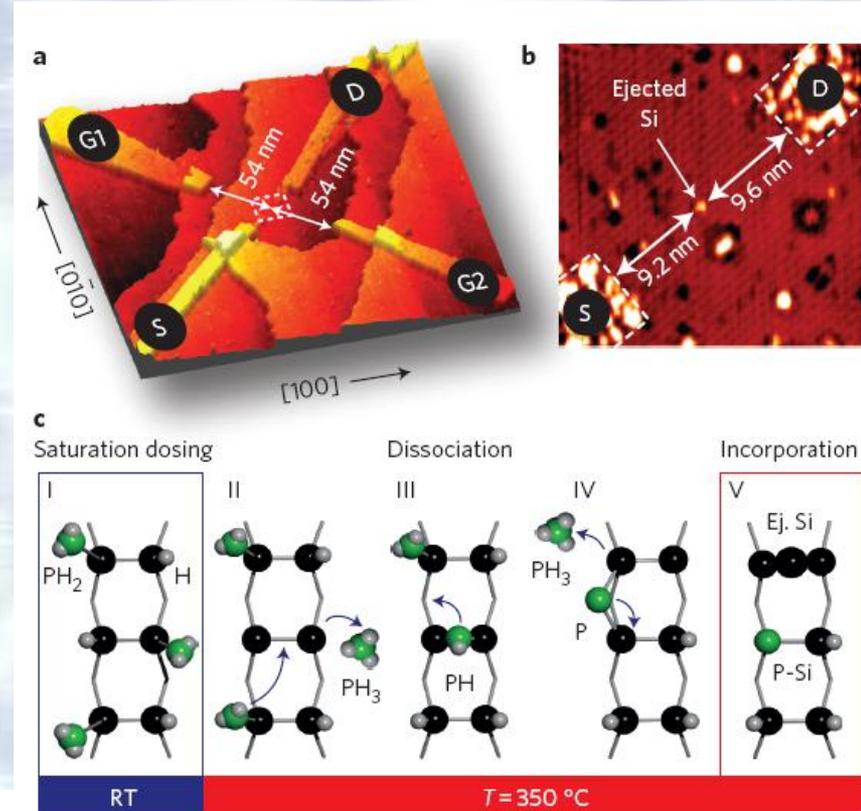
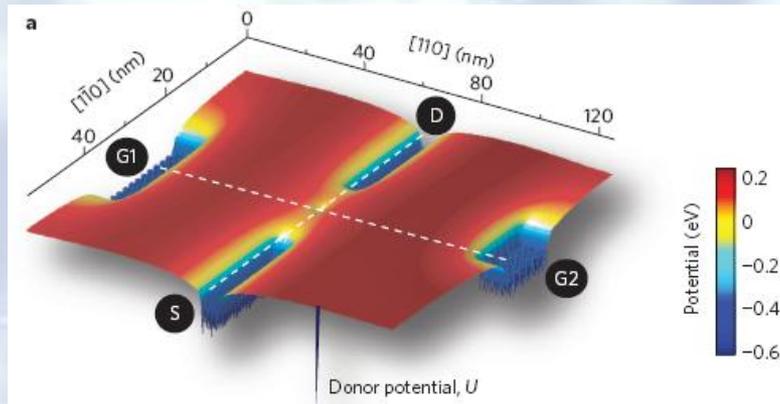


Australian Research Council Centre of Excellence for Quantum Computation and Communication Technology, Sydney, Australia

Atomic-scale silicon device fabrication, M.Y. Simmons*, F.J. Ruess and K.E.J. Goh. *Int. J. Nanotechnol., Vol. 5, Nos. 2/3, 2008*



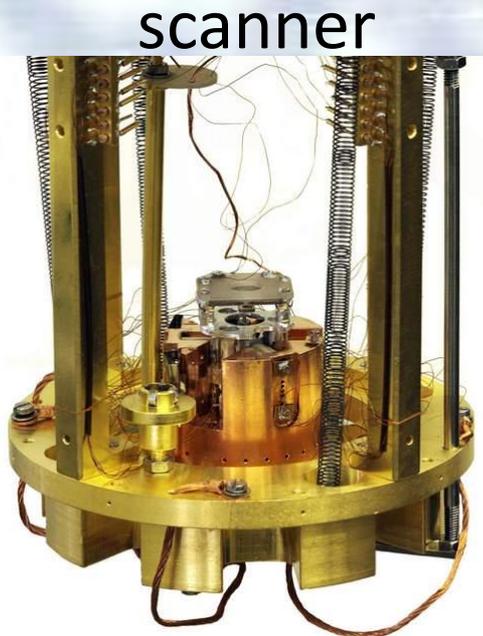




GPI CRYO



electronics



scanner

"SMART" cryosta



Благодарю за внимание !

