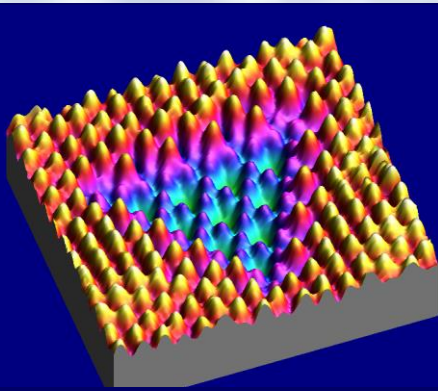


На что способен сканирующий туннельный микроскоп ?

Б.В.Андрюшечкин

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



3 февраля 2020 г.

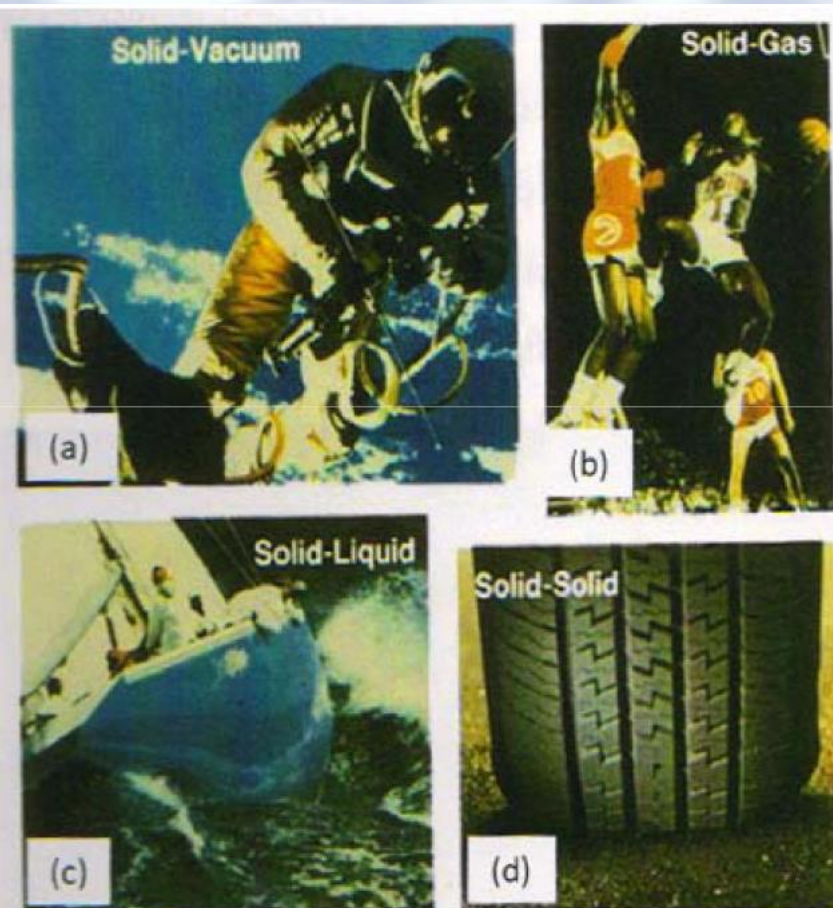


Физика / Химия поверхности Surface Science

Человечество изучает свойства поверхностей и границ раздела между телами с древних времен. Например, еще с античных времен люди знали, что масло способно успокоить волнение на море.

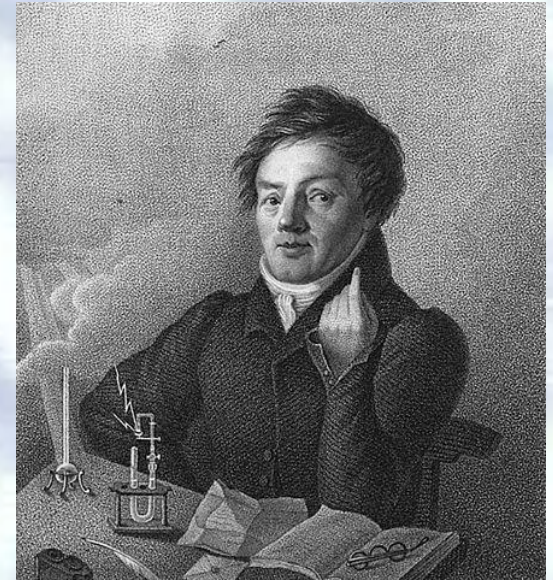
Surface Chemistry
and Catalysis
G. A. Somorjai (1994)

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.**



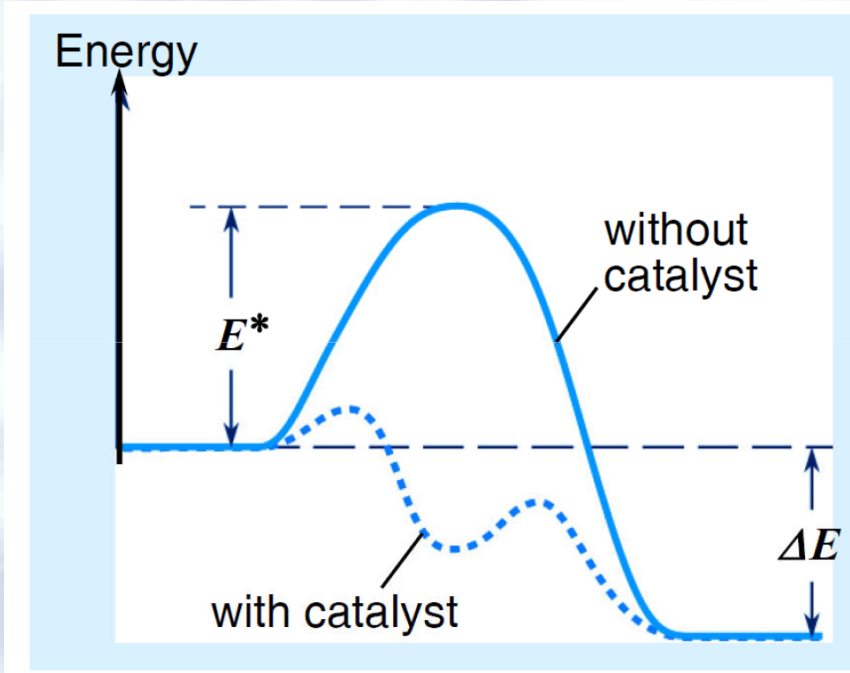
Позднее это явление было подробно изучено Майклом Фарадеем, а также Йёнсом Якобом Берцелиусом, который и ввел термин - **катализ**

Химия поверхности Surface Science

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



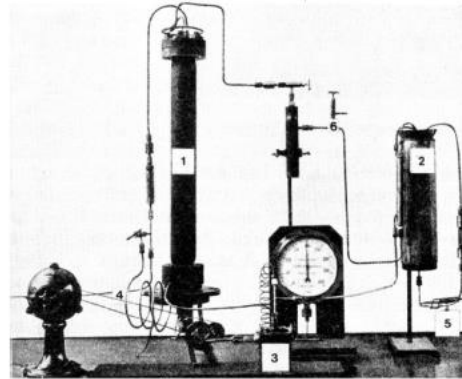
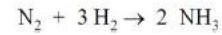
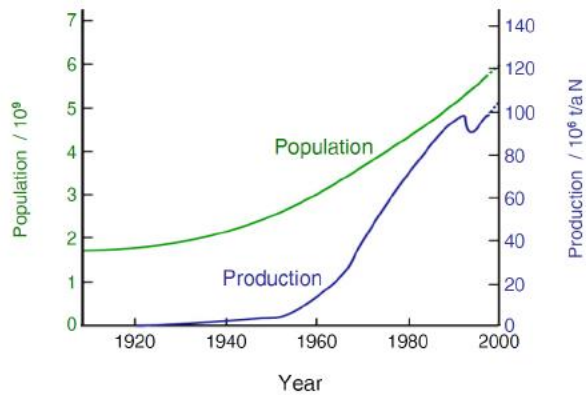
Wilhelm Ostwald
1853 – 1932



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

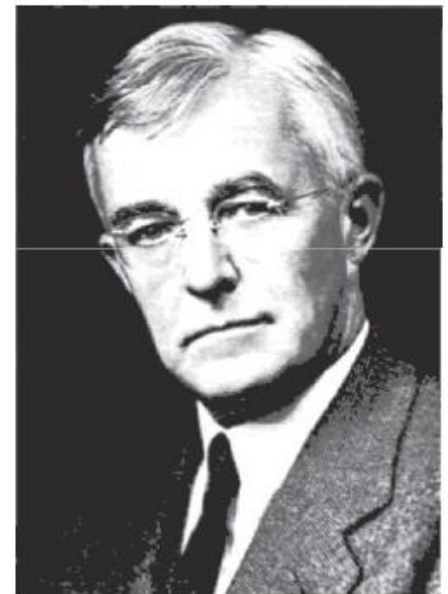


Электронная дифракция:
Дэвисон и Гермер впервые
наблюдали дифракцию
электронов на поверхностной
структуре
Nobel Prize in physics in 1937

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



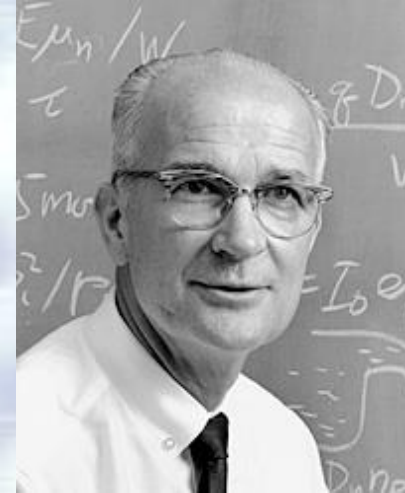
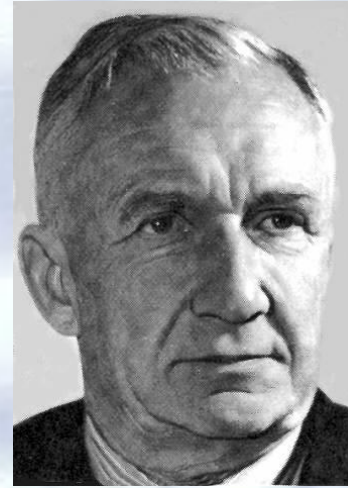
Irving Langmuir

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

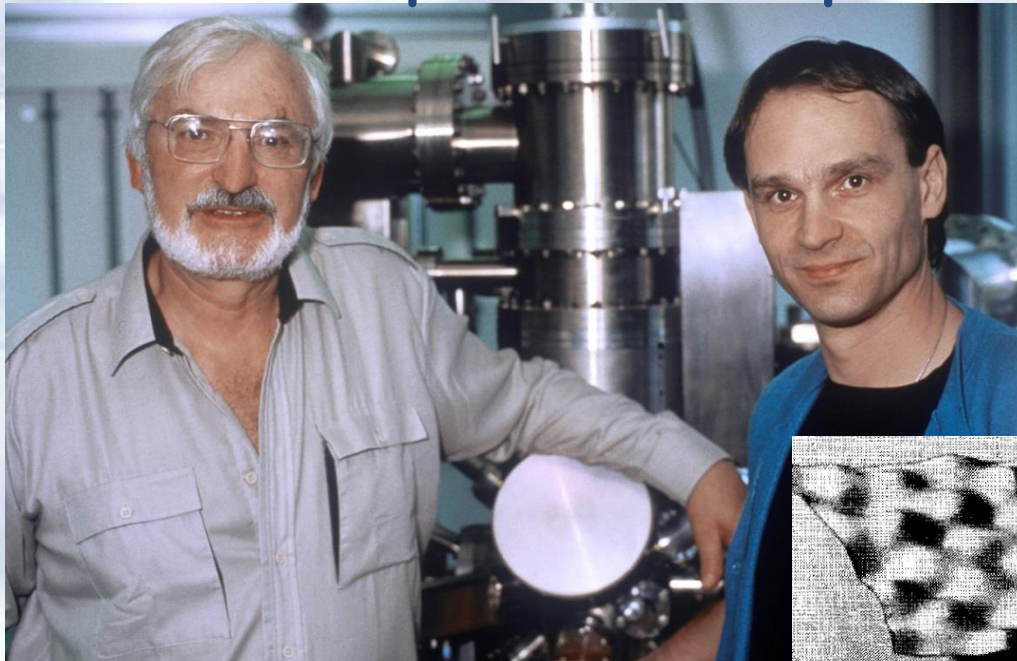
**При СВВ (1×10^{-10} Торр) – поверхность
заполнится монослоем
только через несколько часов !!**



Необходимость СВВ

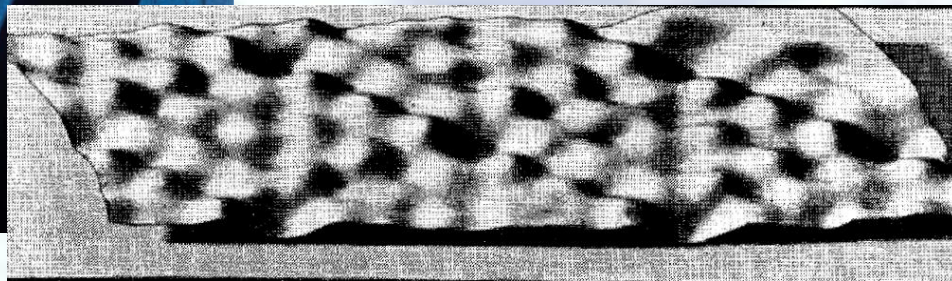


Дальнейшее развитие физики поверхности



Генрих Рорер и Герд Биннинг

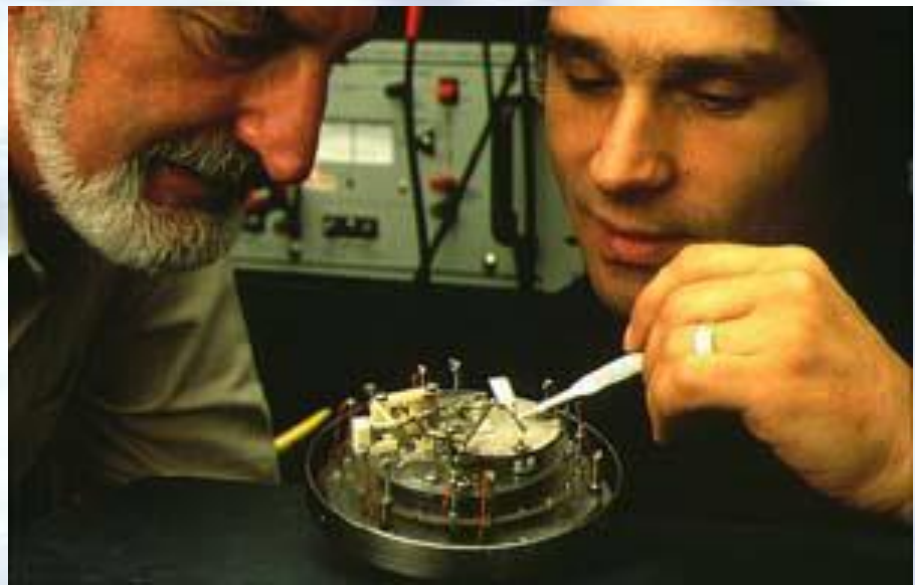
СТМ-изображение структуры 7x7 на поверхности кремния



**Нобелевская премия по физике
1986 г.**

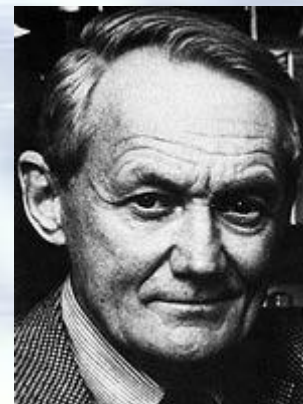
**«За изобретение сканирующего
туннельного микроскопа»**

(for their design of the scanning
tunnelling microscope)



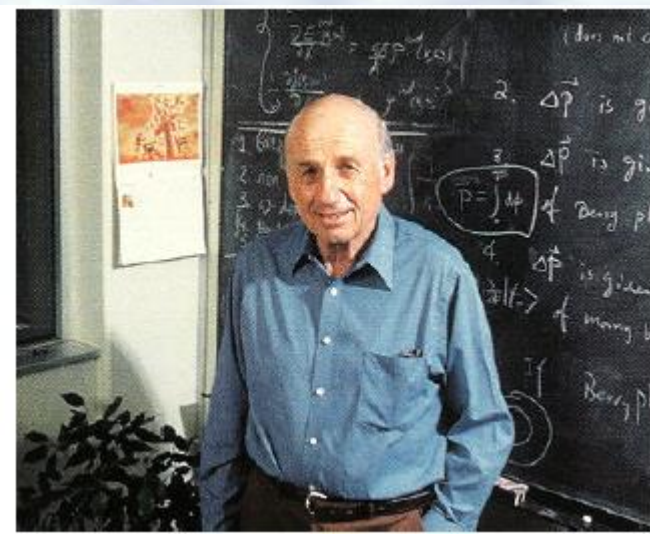
Прорывы в области химии поверхности

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 покрытии, 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

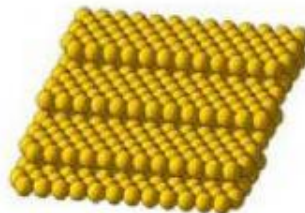
Типы поверхностей

External Surfaces

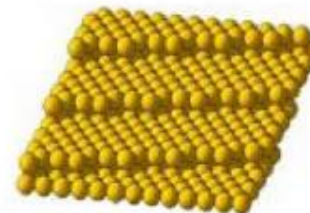
Single Crystal Surfaces



fcc (111)

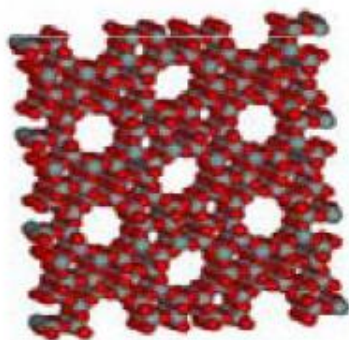


fcc (755)



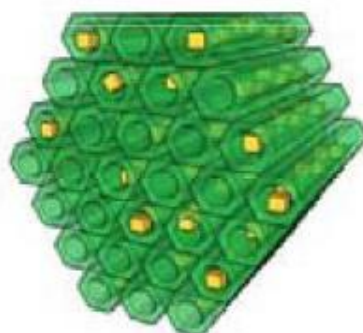
fcc (10,8,7)

Internal Surfaces



Zeolite (Silicalite)

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

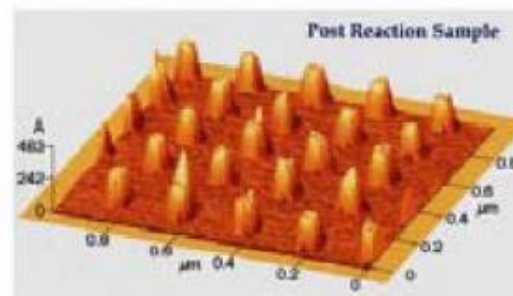


Nanoparticles in Mesoporous Silica (SBA-15)

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

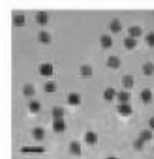
Nanoparticle Surfaces

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

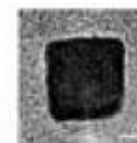


Size: 50 nm

Transmission Electronic Microscopy image of Platinum Nanoparticle
Synthesized by Wet Chemistry

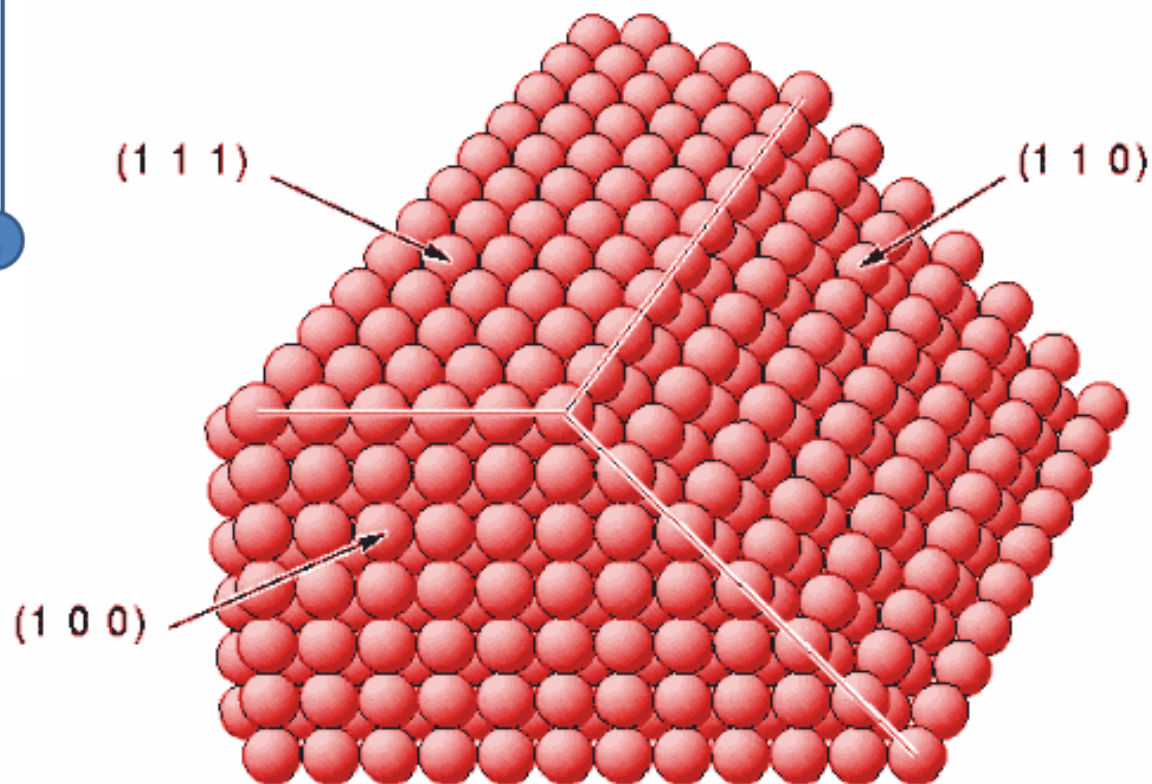
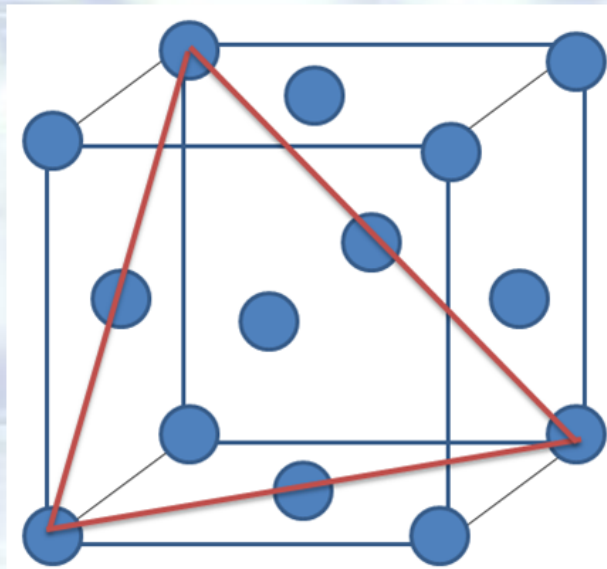


7.16 ± 0.37 nm



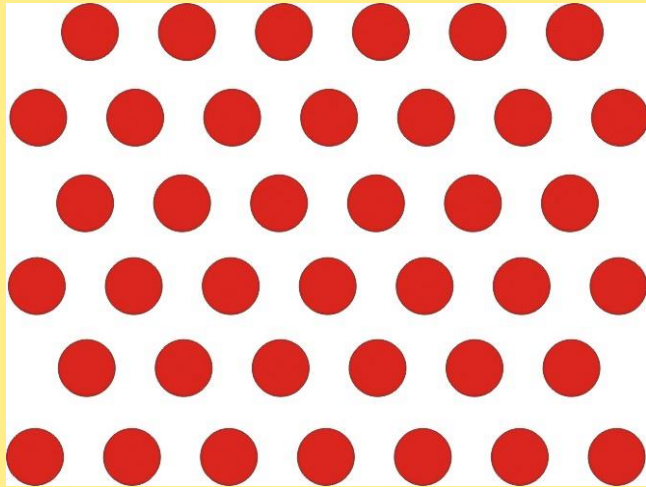
Size: 7.2 nm

Гранецентрированная кубическая решетка Ag, Cu, Au, Ni...

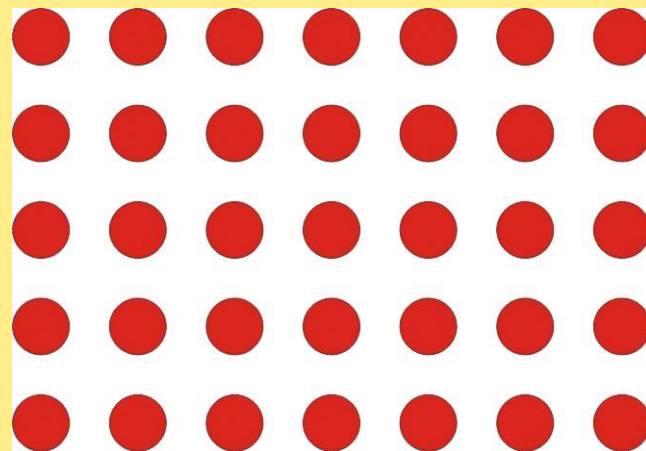


Грани г.ц.к. кристаллов

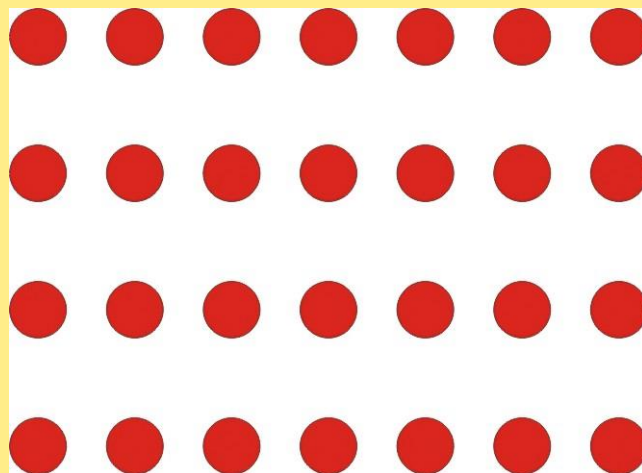
(111)



(100)

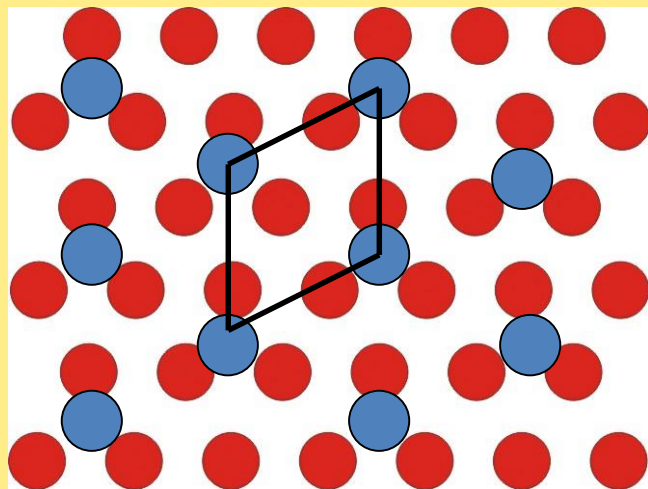


(110)



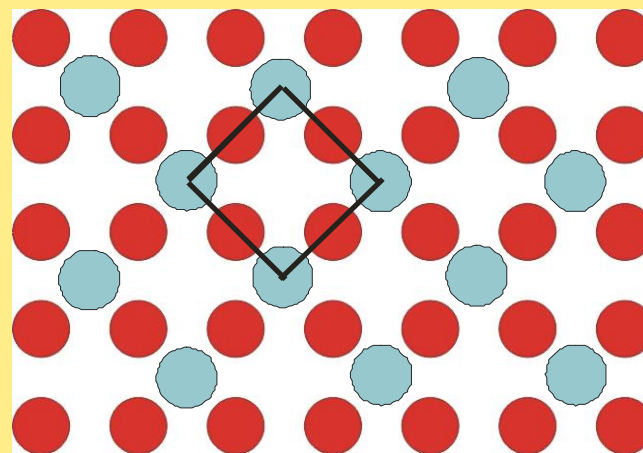
Соразмерные структуры адсорбата

(111)



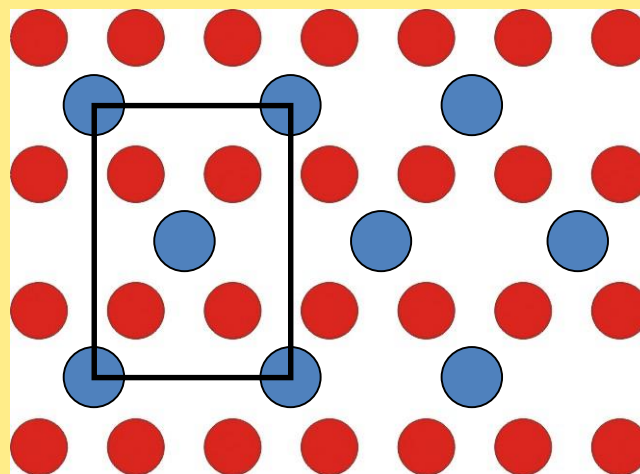
$(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$

(100)



$c(2 \times 2)$

(110)



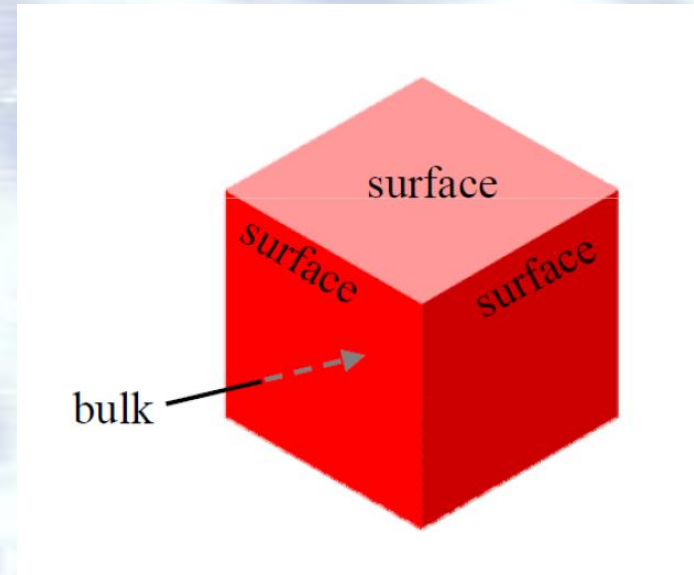
$c(2 \times 2)$

$c(2 \times 2)$

Классификация поверхности как объекта

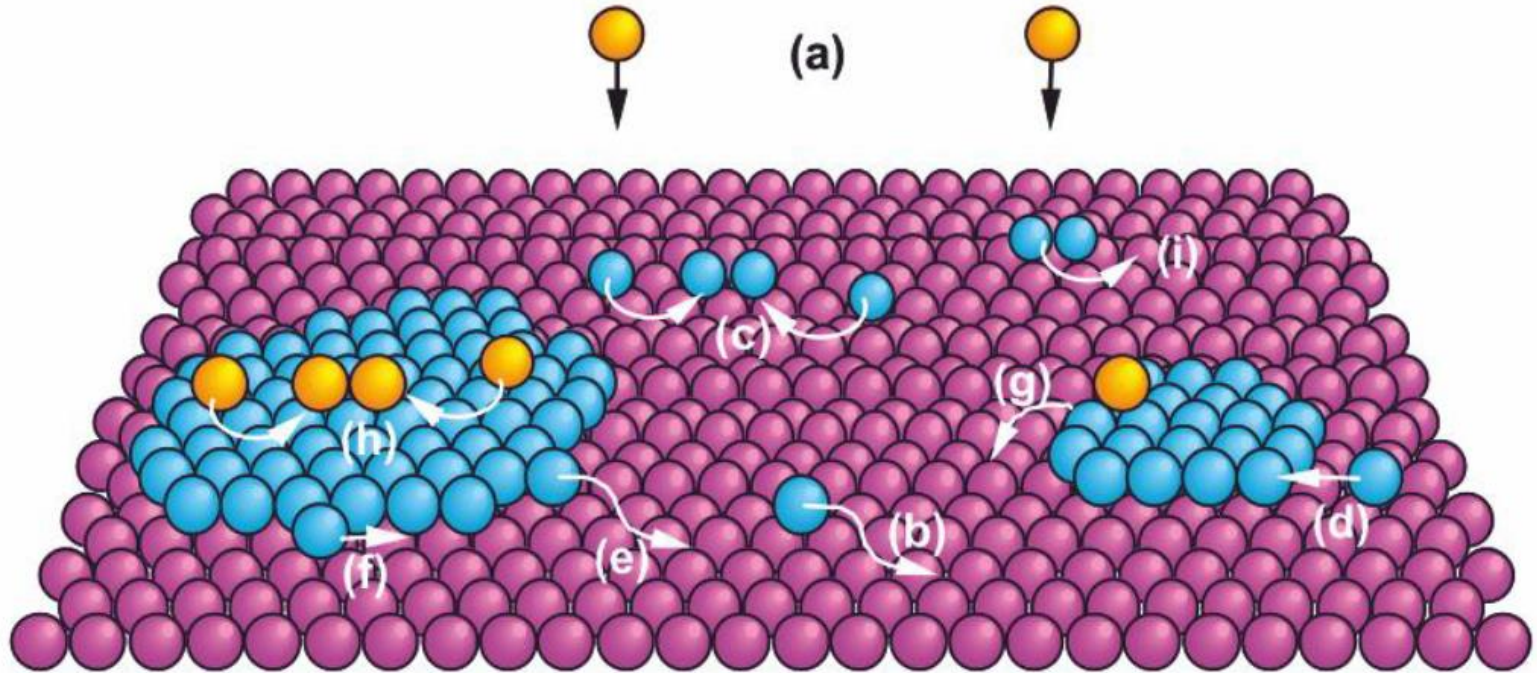
Со стороны твердого тела -
специфический протяженный дефект

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 - 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) dimerdiffusion |
| (e) detachment | |

Как изучать структуру и свойства поверхности ?

Теория



и

эксперимент



Моделирование на
суперкомпьютере –

Квантово-химические расчеты
методом функционала
плотности

Сканирующая туннельная
микроскопия

Теоретическое моделирование



A Blue Gene/P supercomputer at Argonne National Laboratory

Теоретическое моделирование

Растворение NaCl в воде

How does salt really
dissolve in water?

An ab initio molecular dynamics study

www.chem.ucl.ac.uk/ice

Теоретическое моделирование

Процесс **Фишера—Тропша** — химическая реакция, происходящая в присутствии катализатора, в которой монооксид углерода (CO) и водород преобразуются в различные жидкие углеводороды. Обычно используются катализаторы, содержащие железо и кобальт.

The Fischer-Tropsch reaction

*Ivo A.W. Filot, MSc, prof. Emiel J.M. Hensen, PhD,
prof. Rutger A. van Santen, PhD*

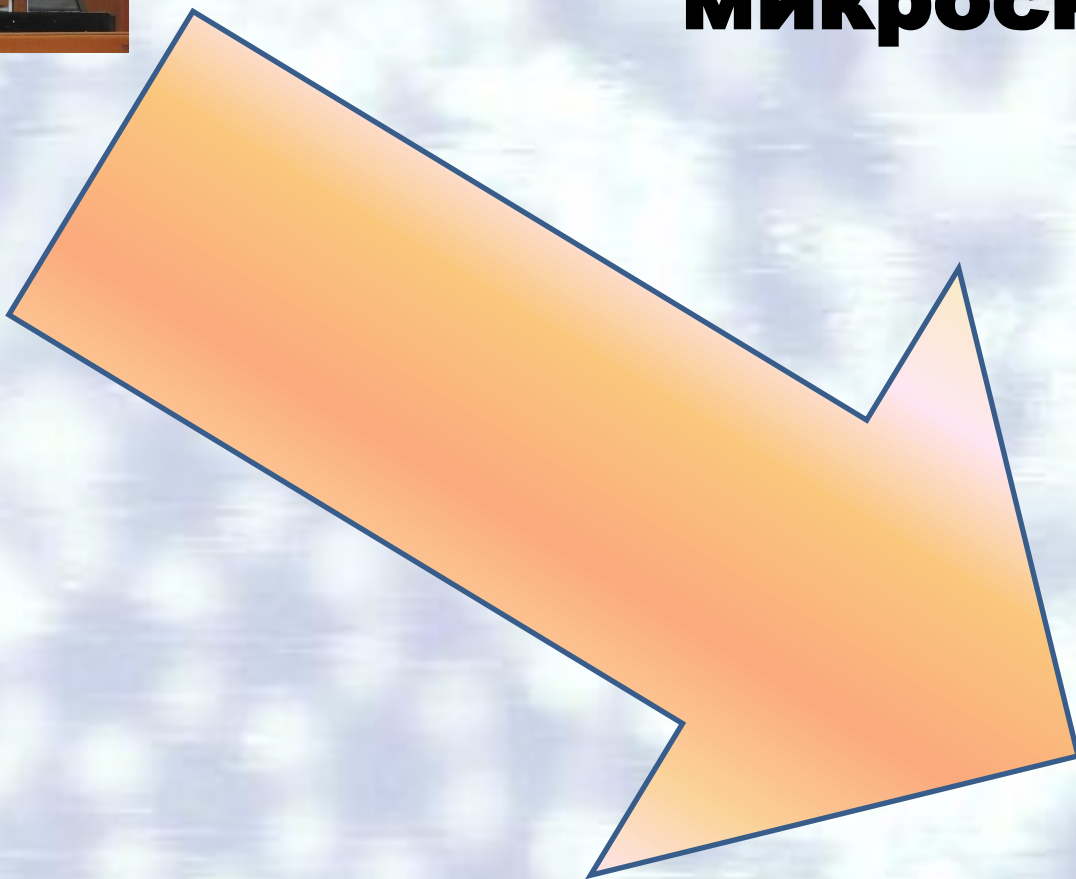
Institute for Complex Molecular Systems
NRSC-Catalysis

TU/e Technische Universiteit
Eindhoven
University of Technology

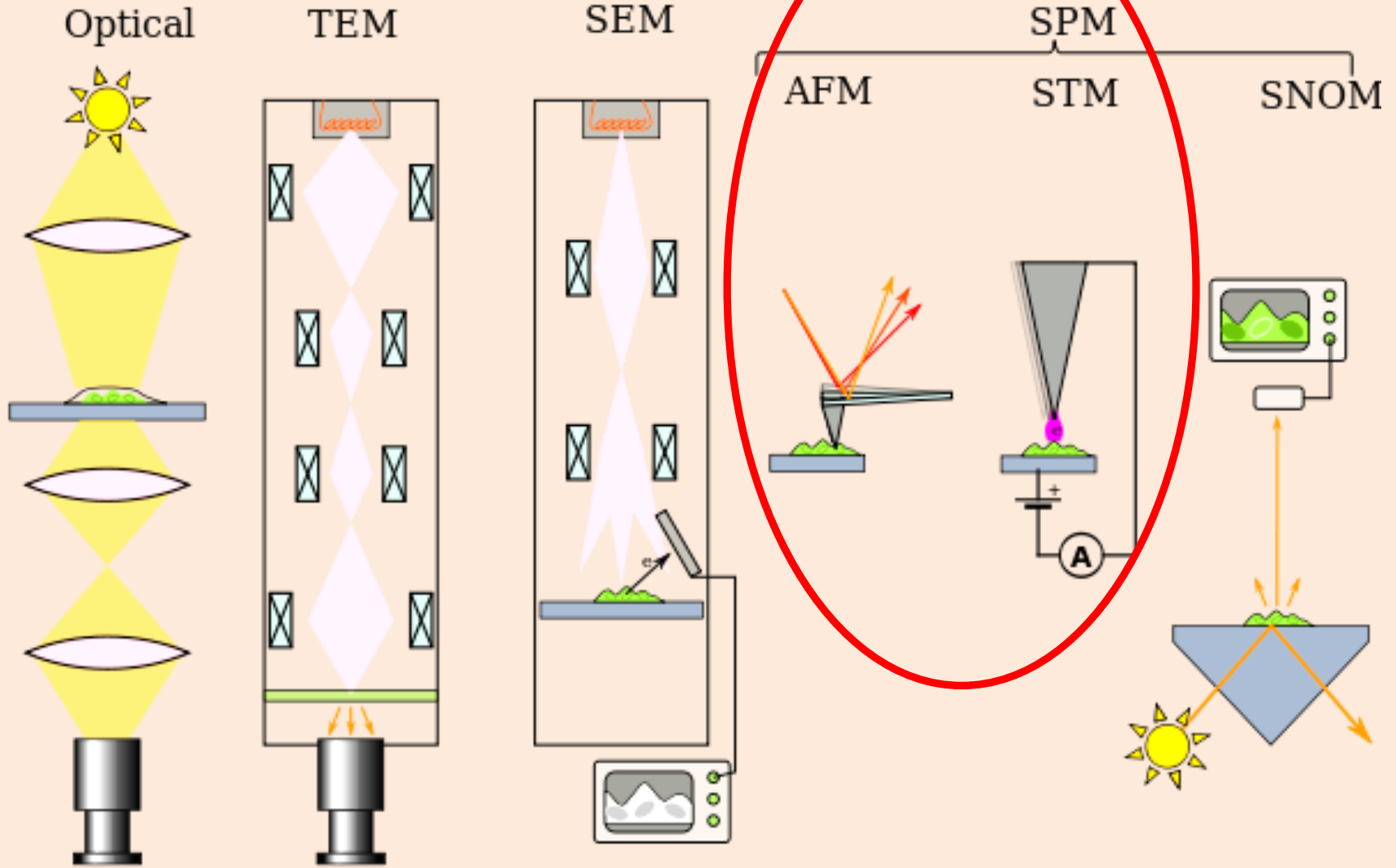
Where innovation starts



На что способен сканирующий зондовый микроскоп



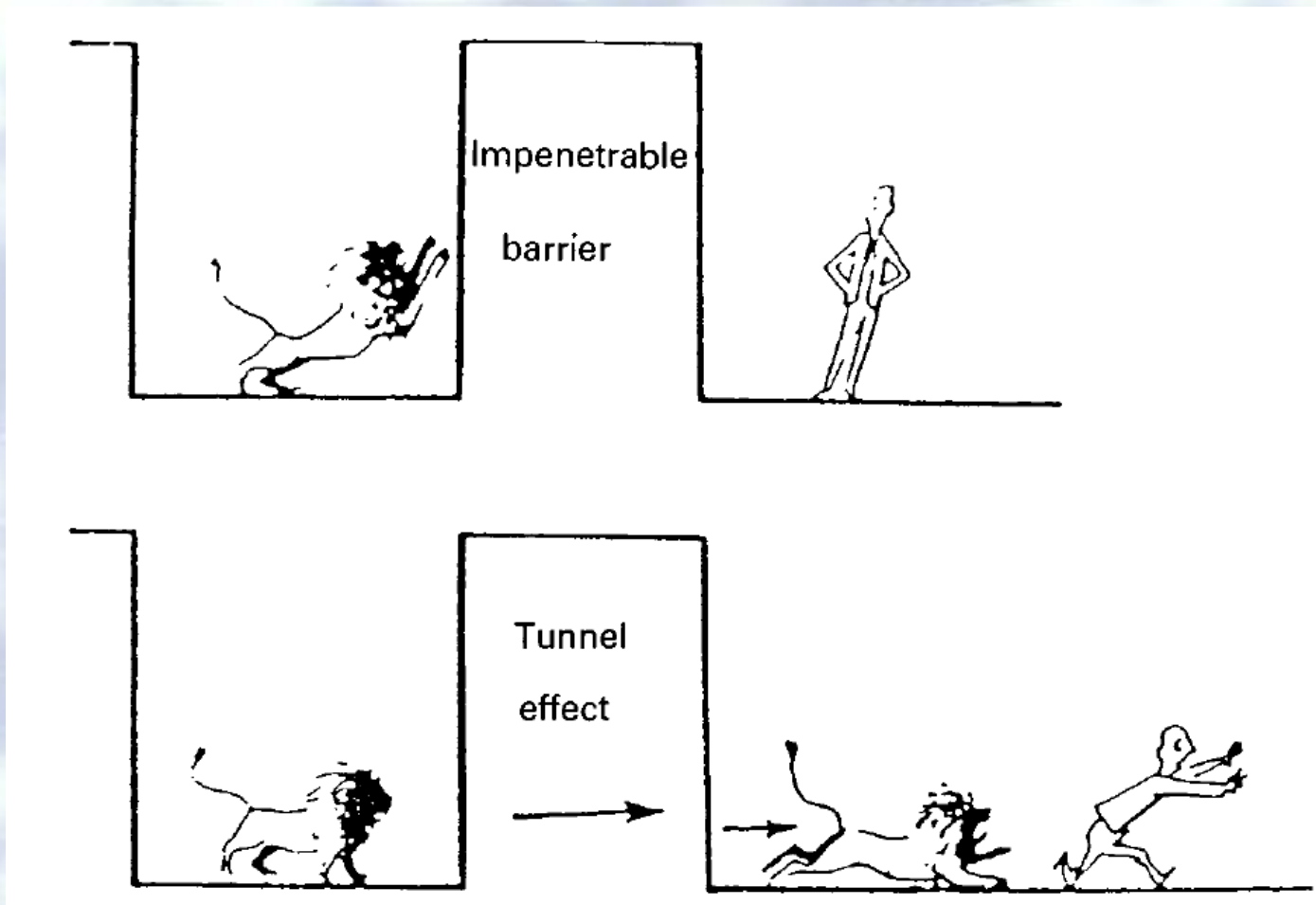
Microscopes



Типы микроскопов

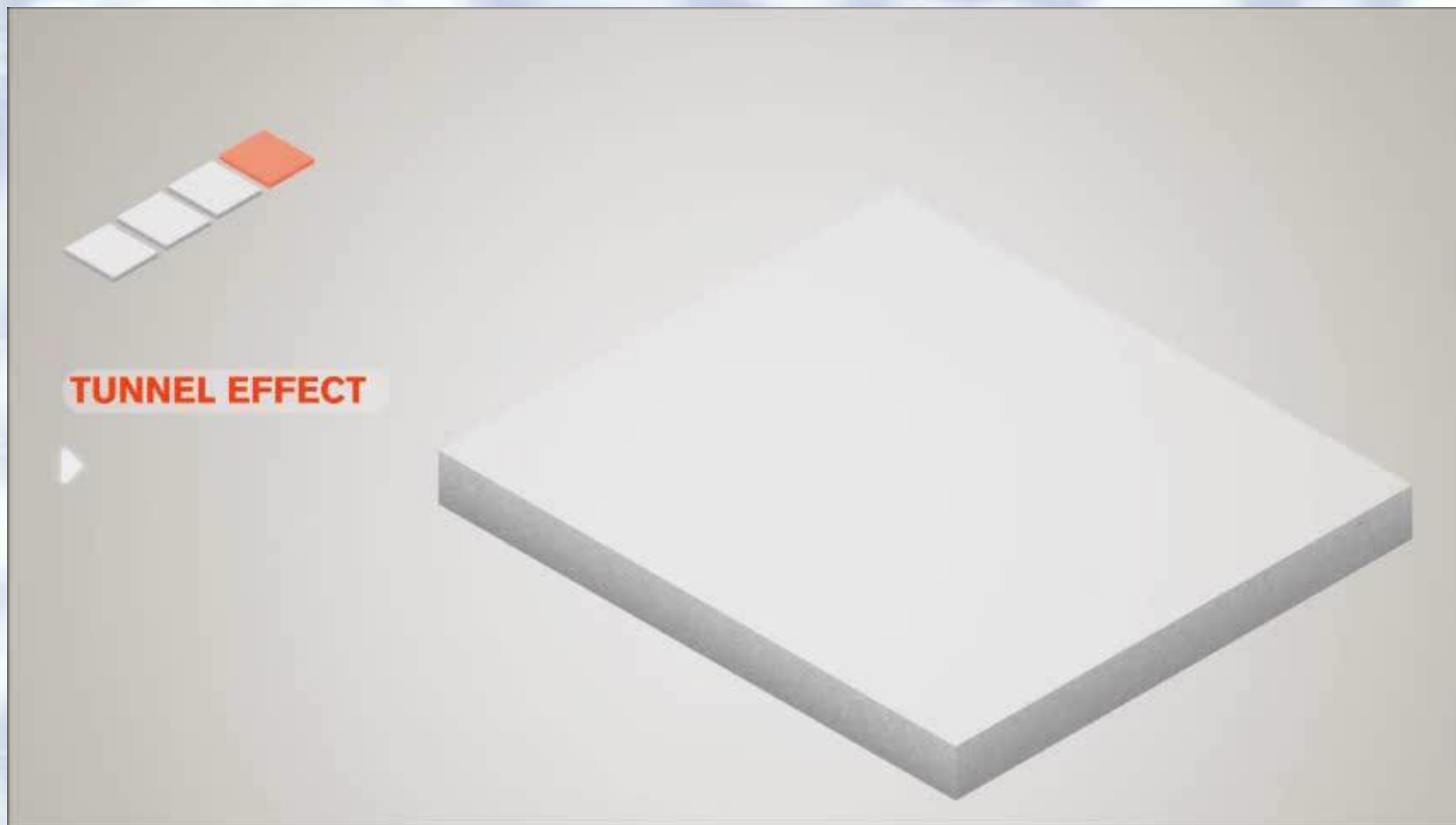
Сканирующий туннельный микроскоп

Туннельный эффект

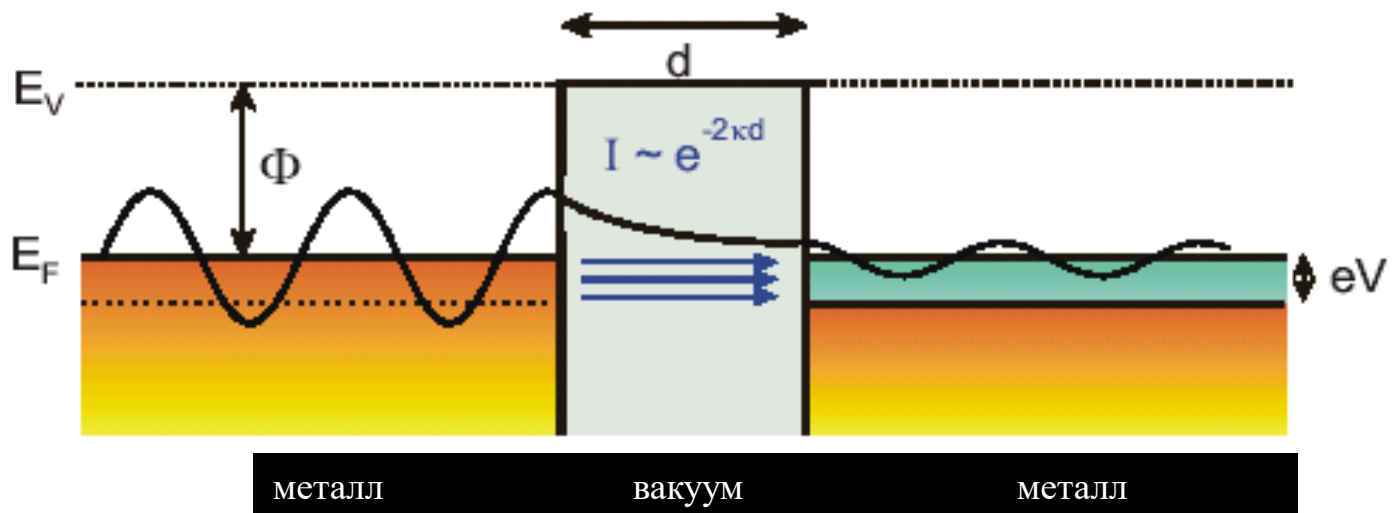


Сканирующий туннельный микроскоп

Туннельный эффект



Сканирующий туннельный микроскоп



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

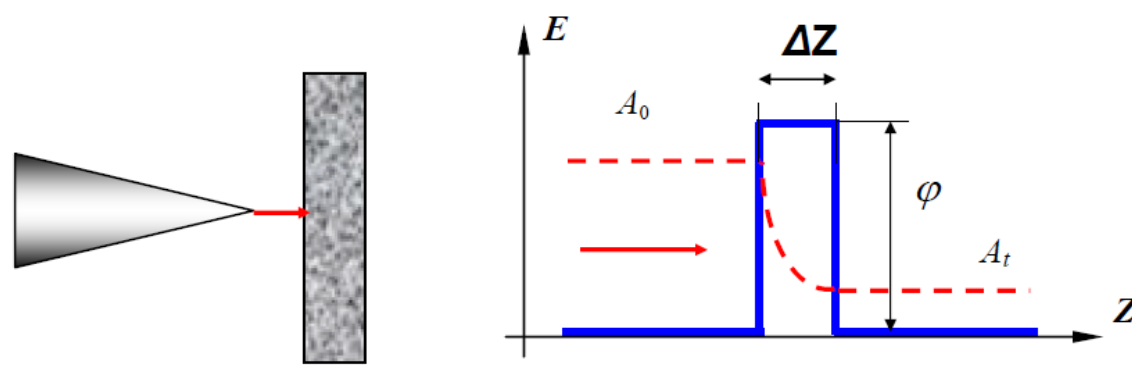
$$I \sim V \cdot \rho_s(E_F) \cdot \rho_t(E_F) \cdot \exp(-2\kappa d)$$

$$(V \ll \Phi)$$

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

Недостатки:

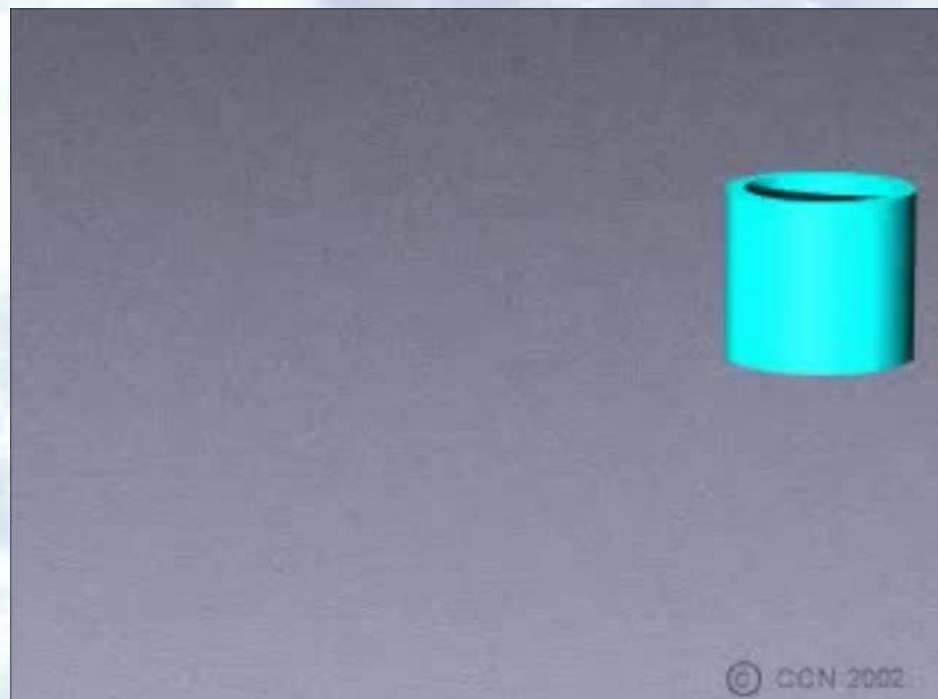
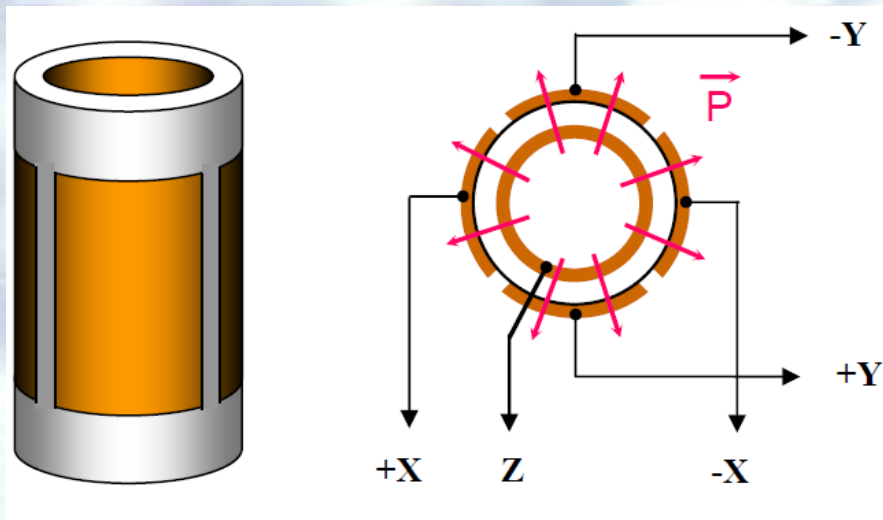
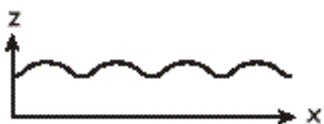
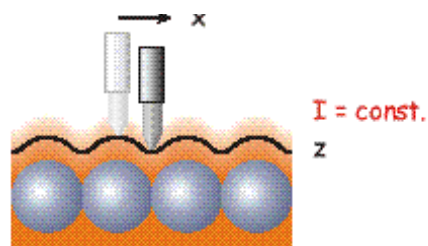
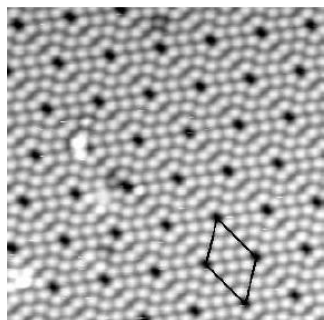
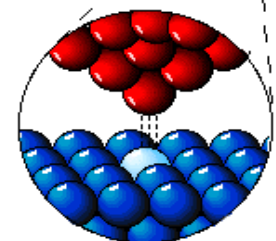
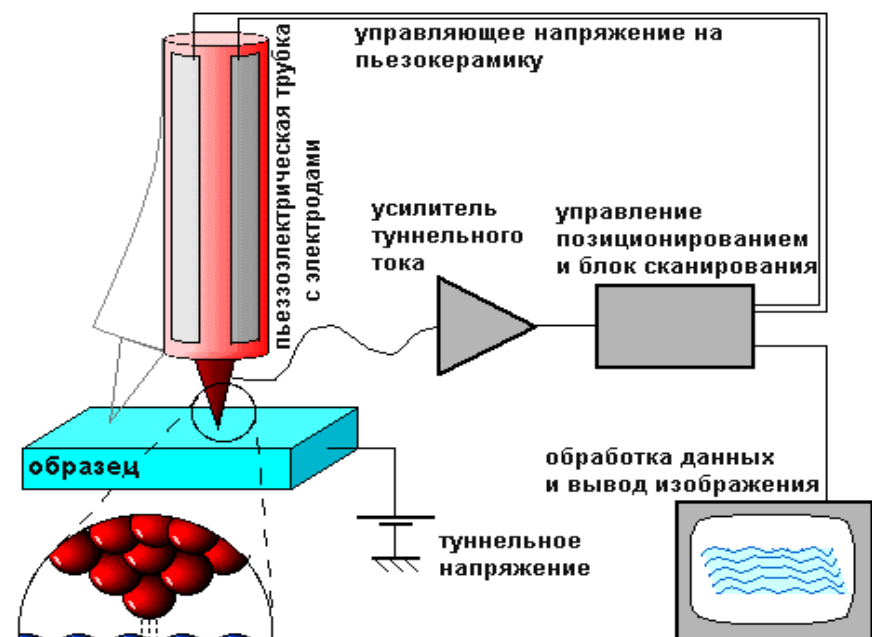
только проводящая поверхность



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

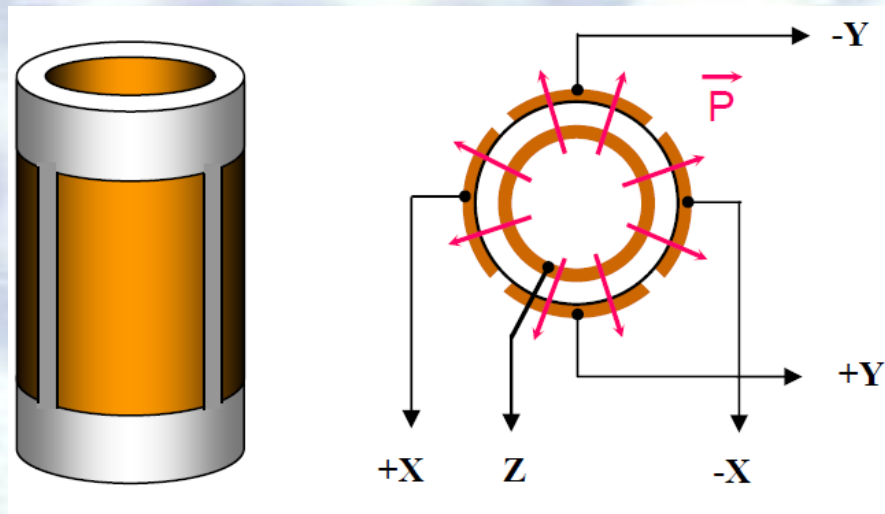
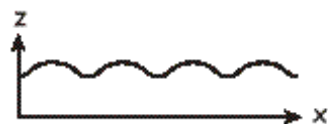
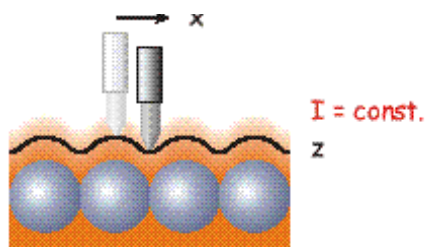
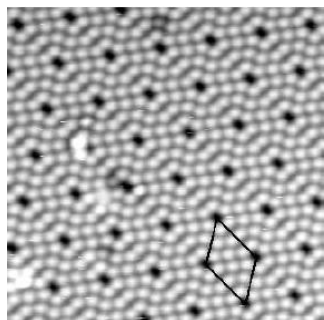
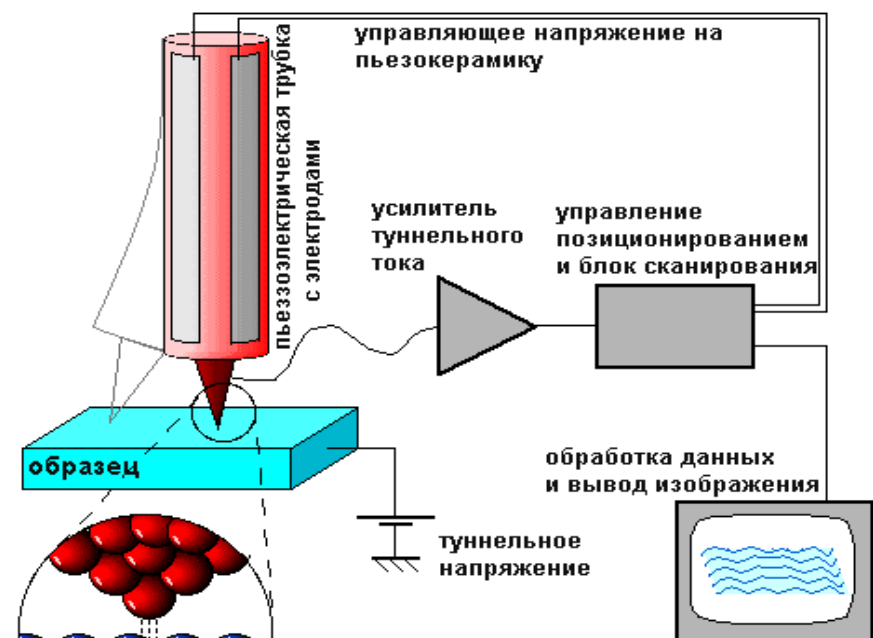
Сканирующий туннельный микроскоп

Формирование СТМ-изображения

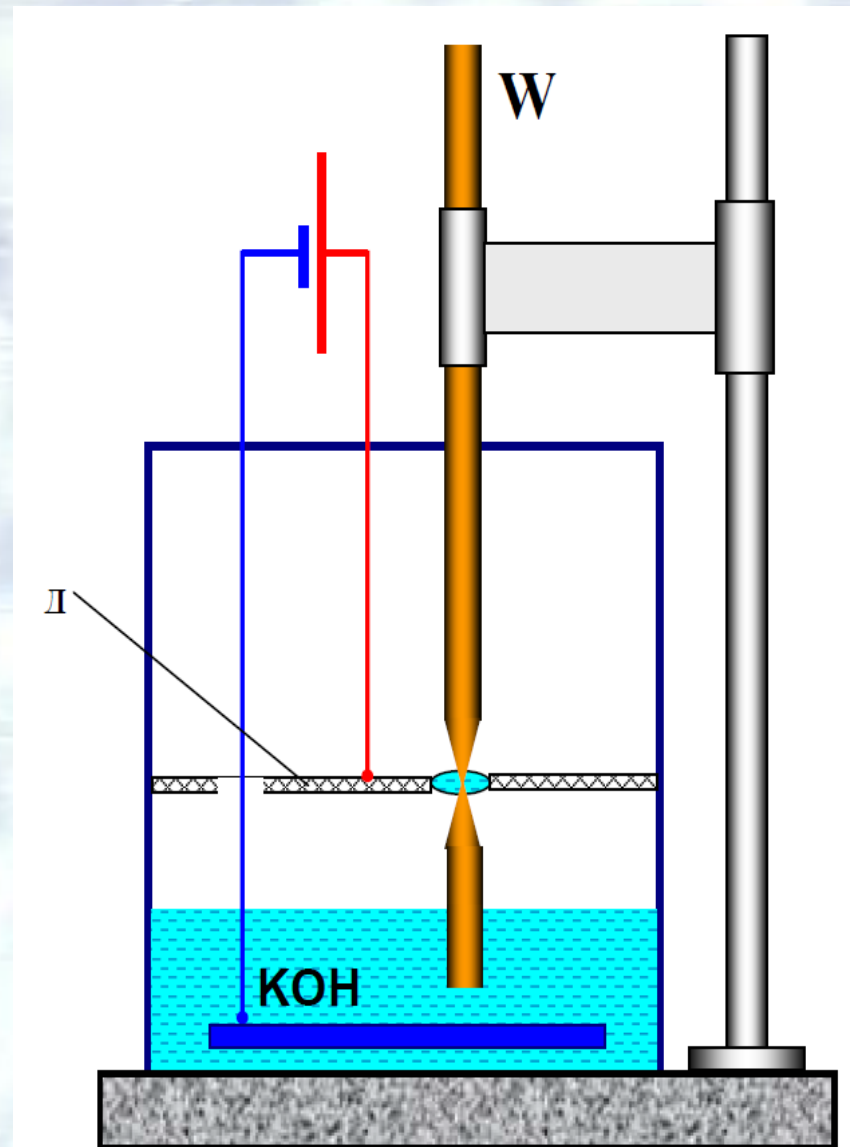
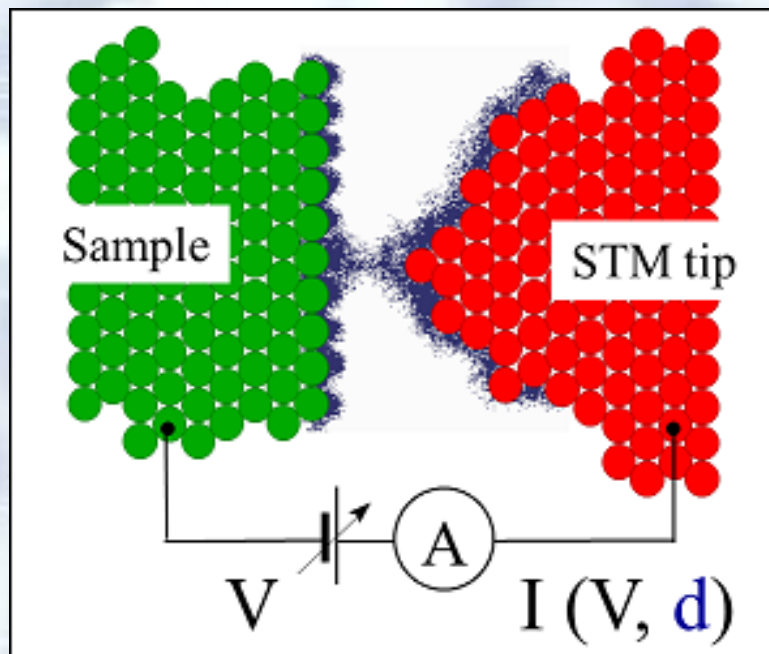


Сканирующий туннельный микроскоп

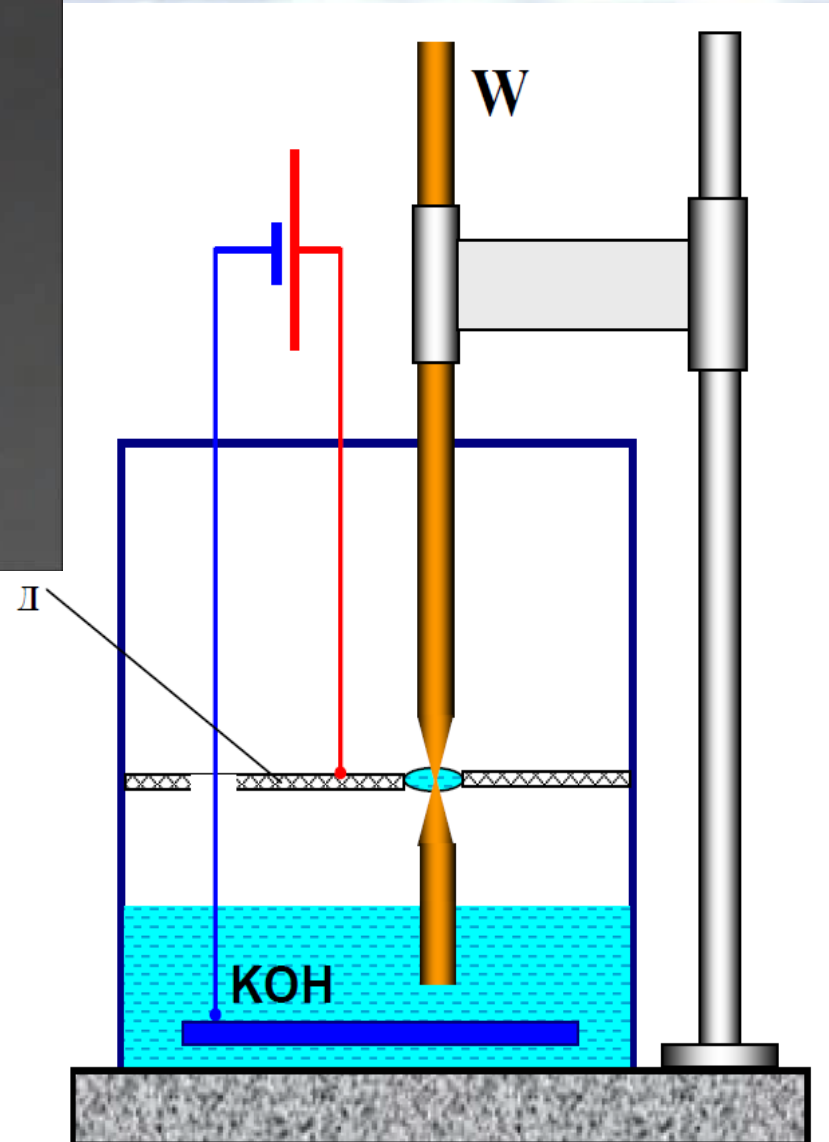
Формирование СТМ-изображения



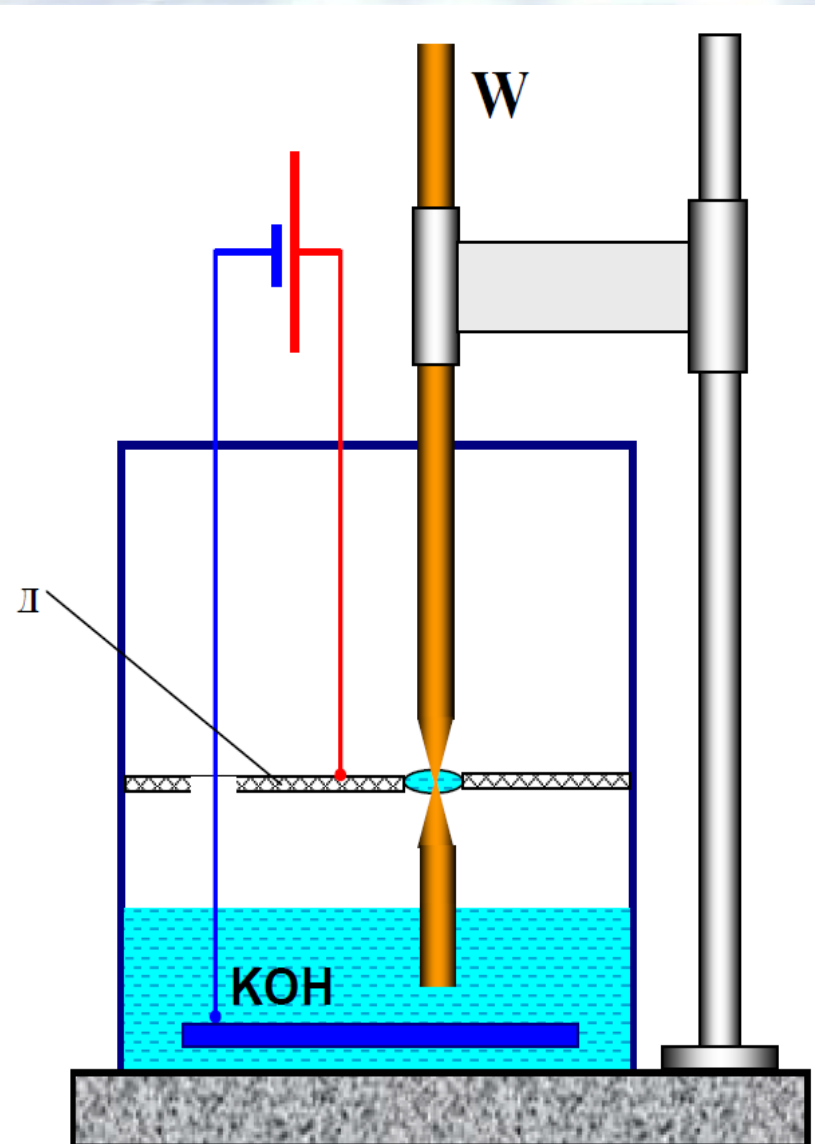
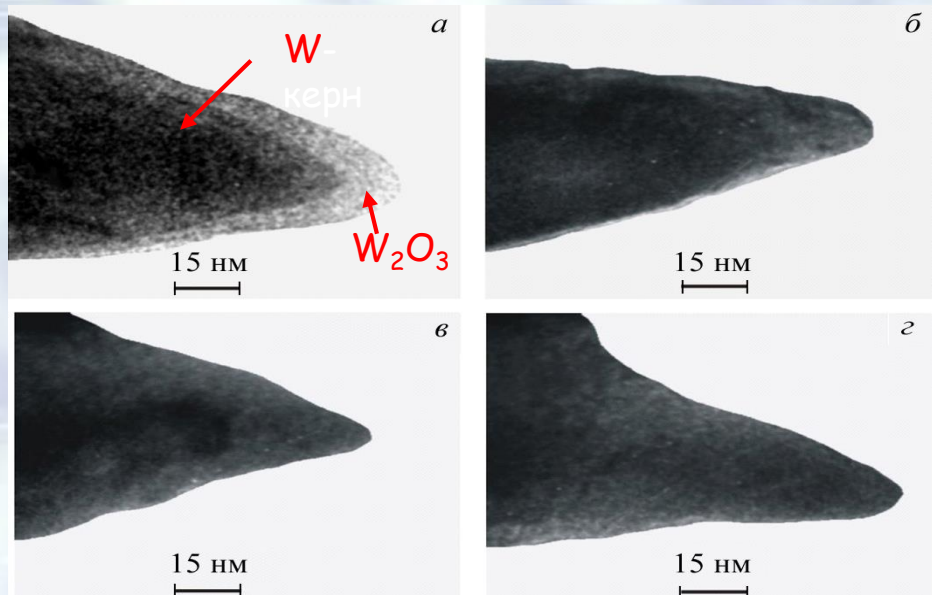
Подготовка игл



Подготовка игл



Подготовка игл



Экспериментальная установка GPI CRYO, 5 K scanner



"SMART" cryostat



СТМ

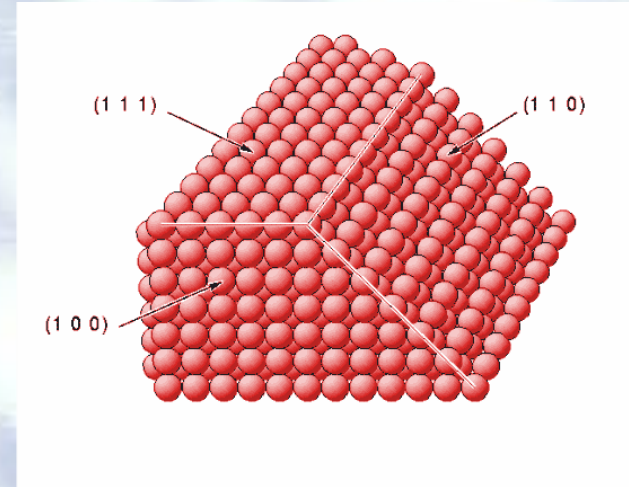
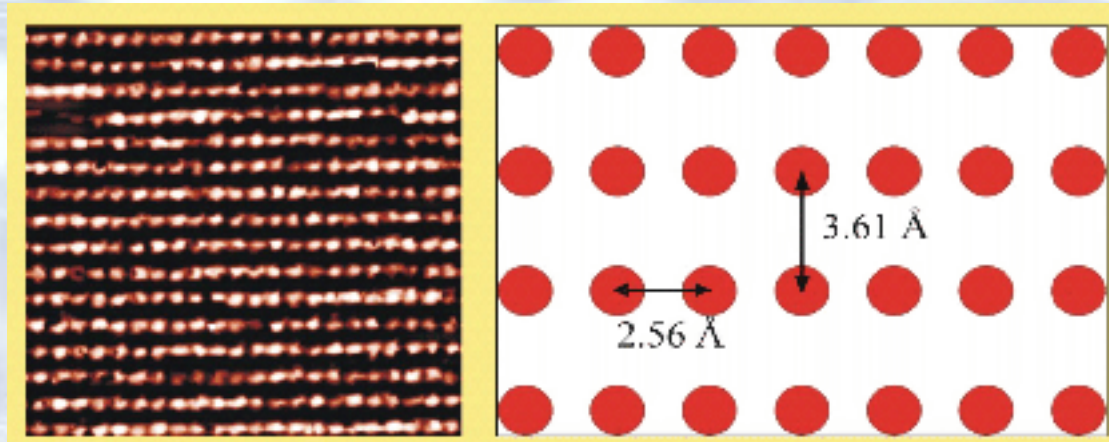
1. Изучение атомной структуры (микроскопия)
2. Изучение электронной структуры (спектроскопия)
3. Атомное манипулирование

**Scanning Tunneling
Microscope**

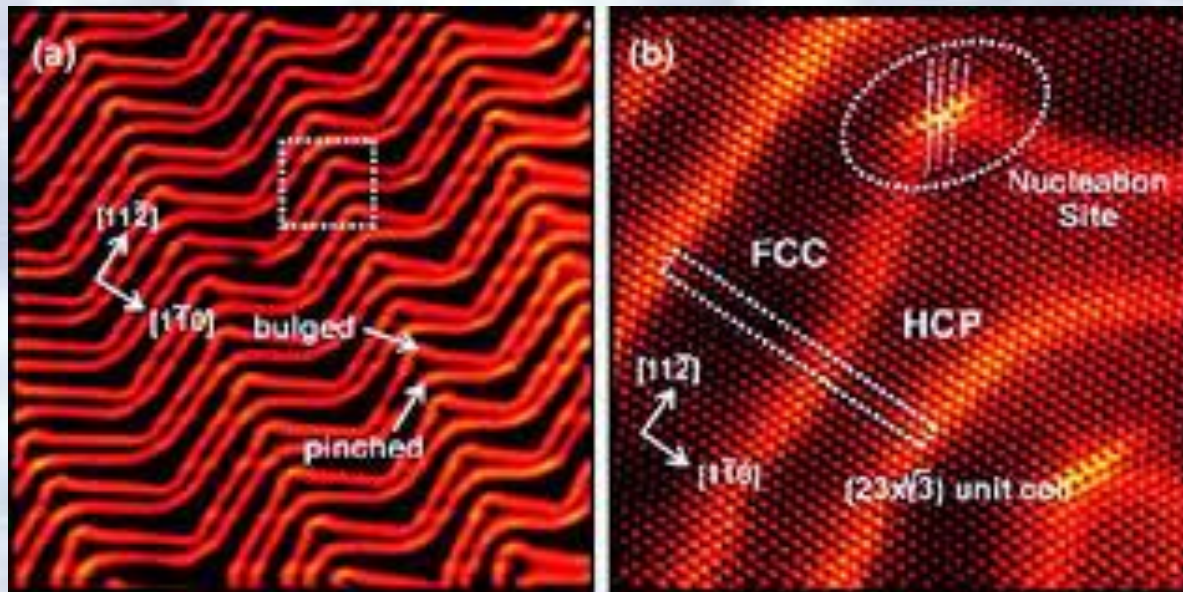
**Изучение атомной
структуры
поверхности
(СТМ)**

Чистые поверхности

Cu(110)

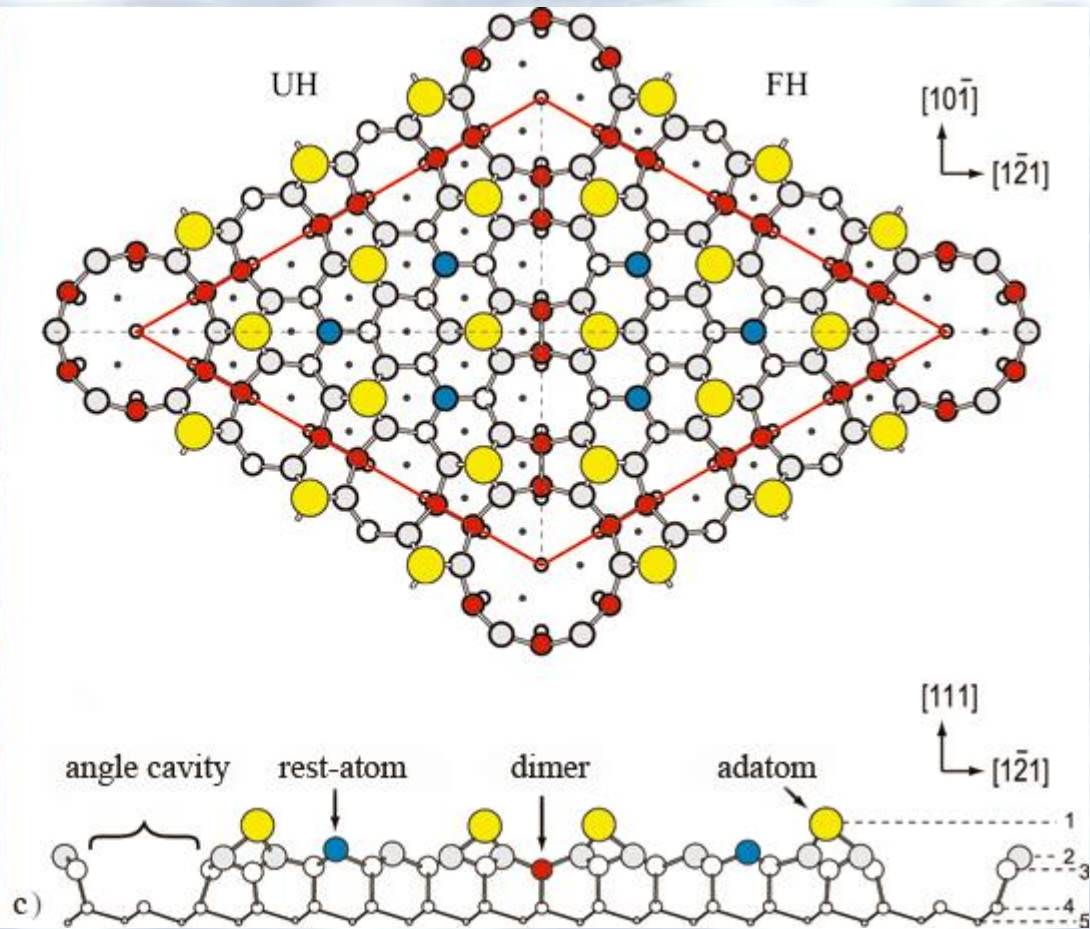
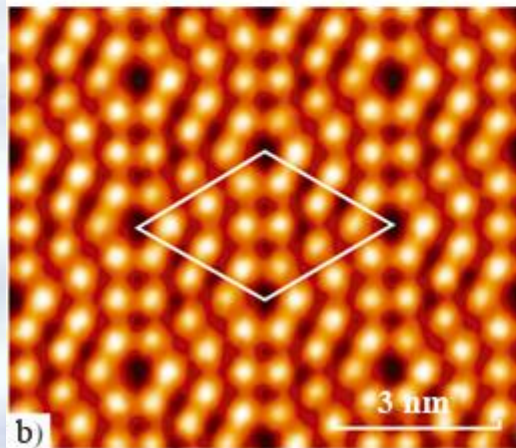
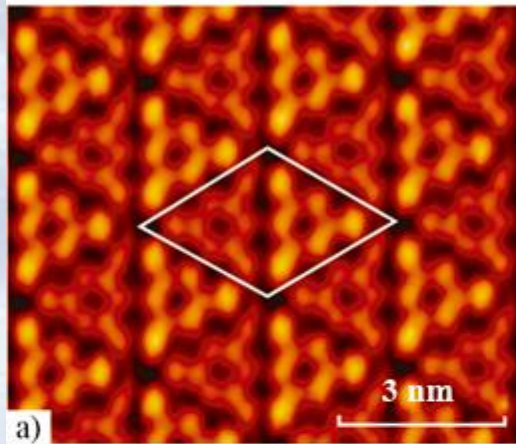


Au(111)

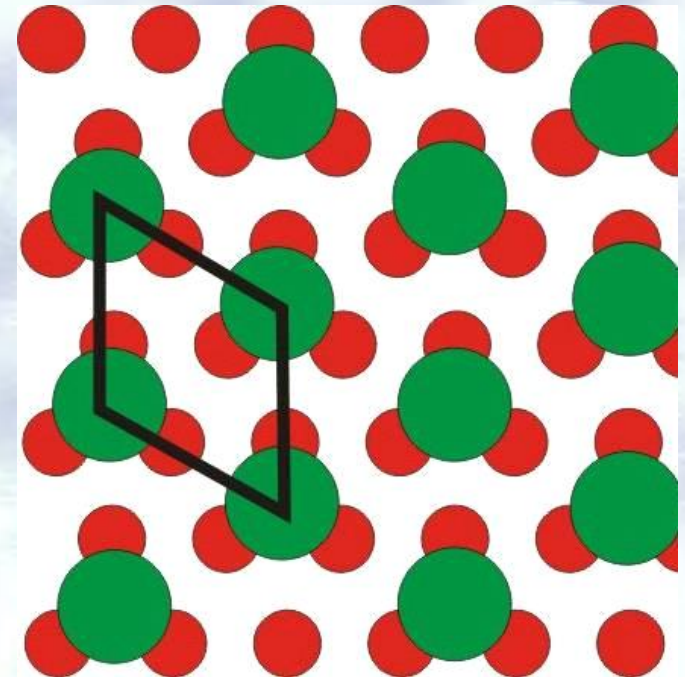
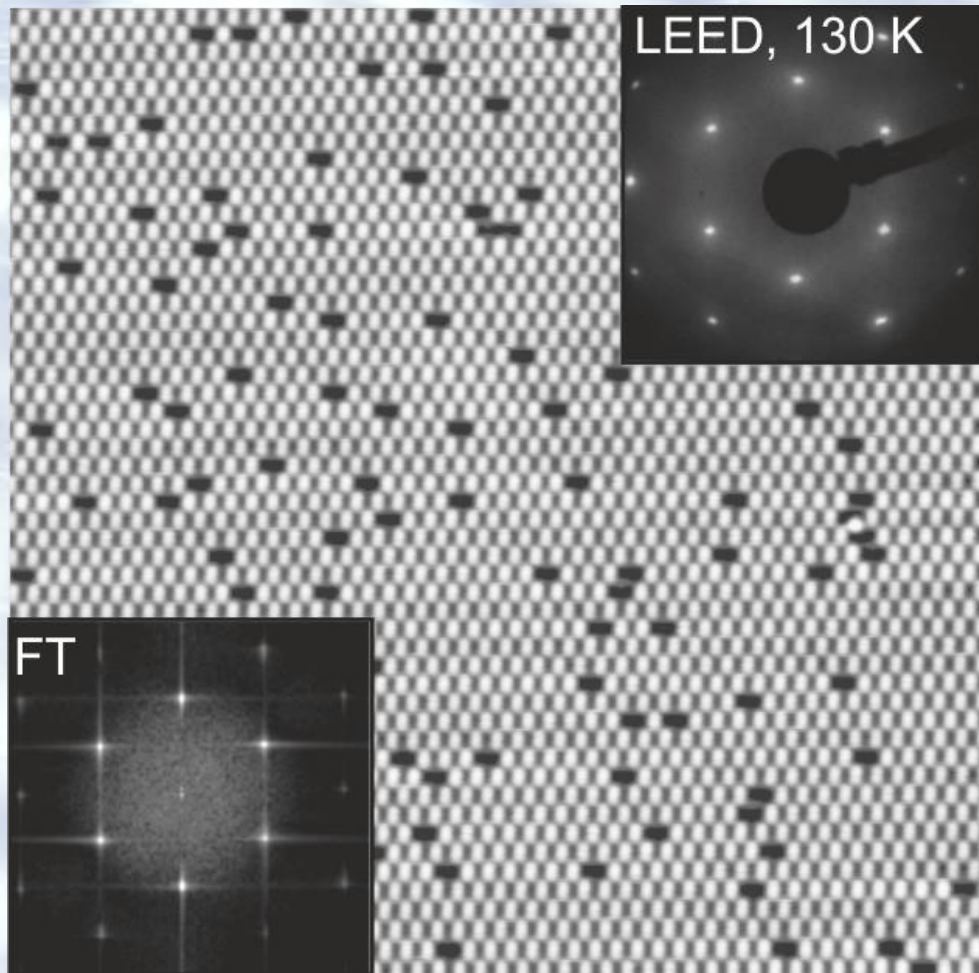


Чистые поверхности

Si(111)-7x7



Формирование упорядоченной структуры Ag(111)- $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Cl

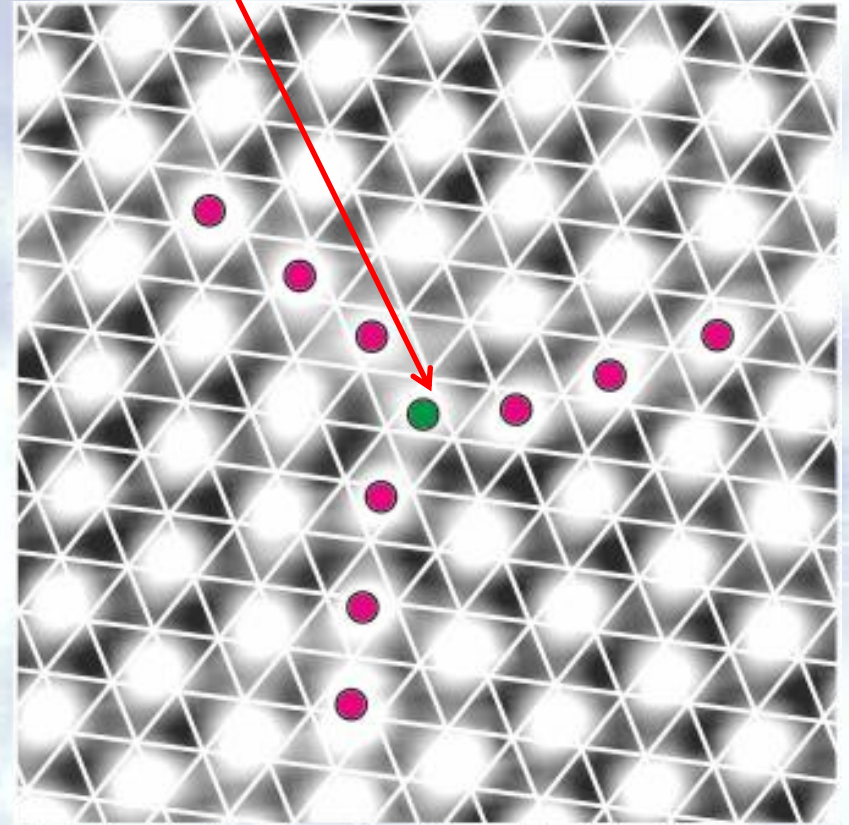
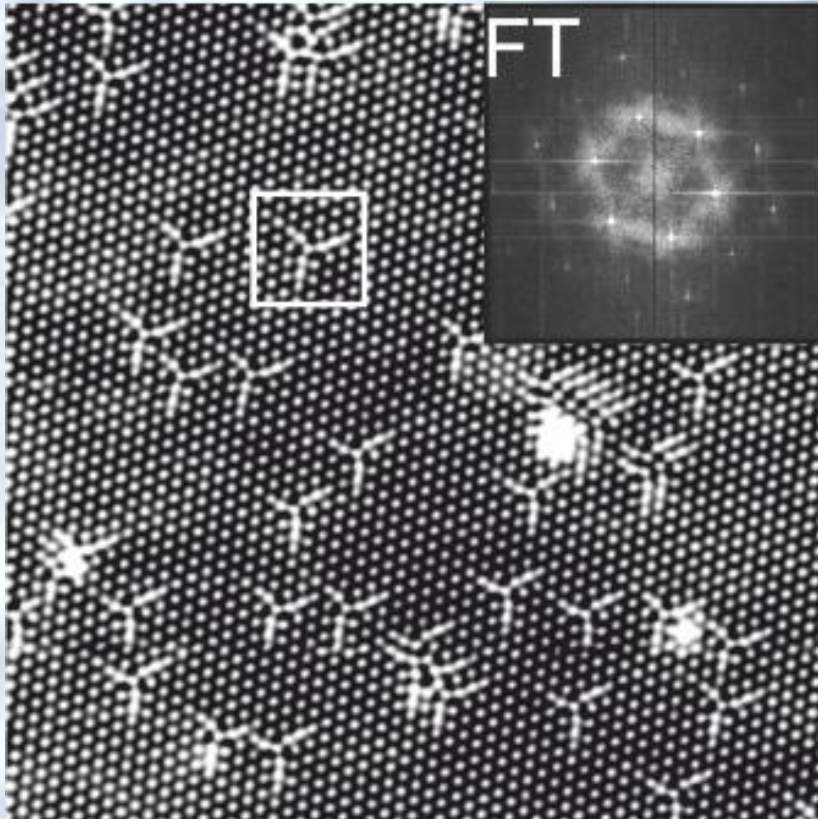


STM @5 K

Фундаментальный вопрос: как происходит сжатие соразмерной решетки на атомном уровне ?

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

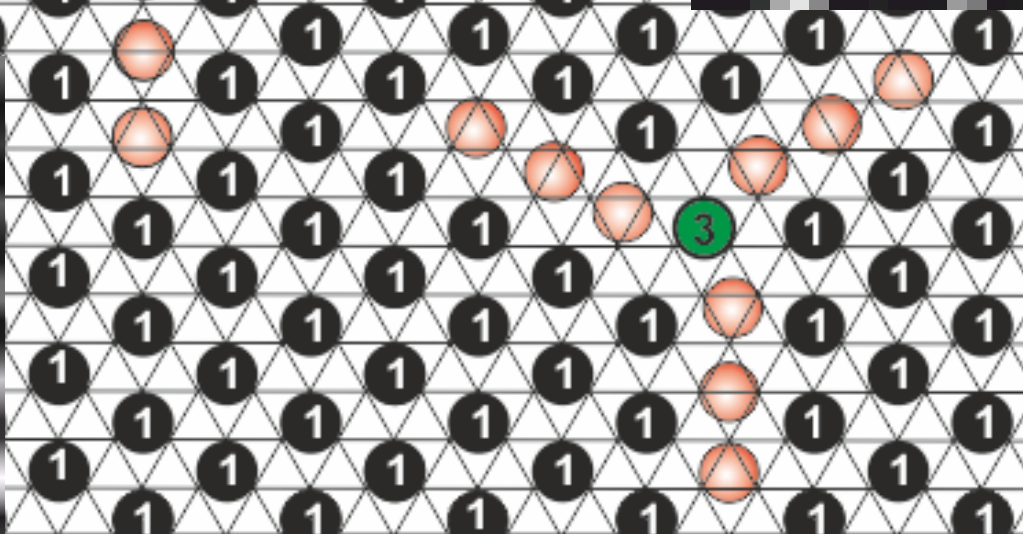
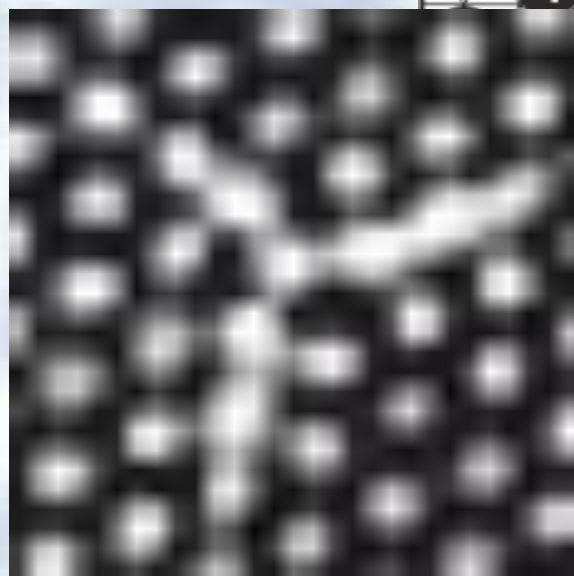
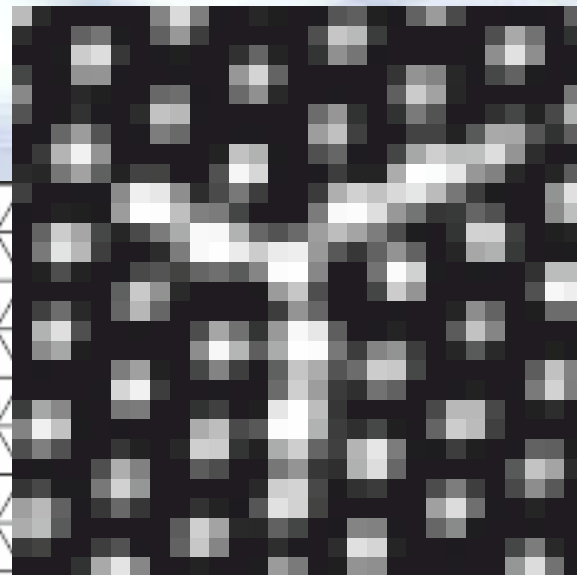
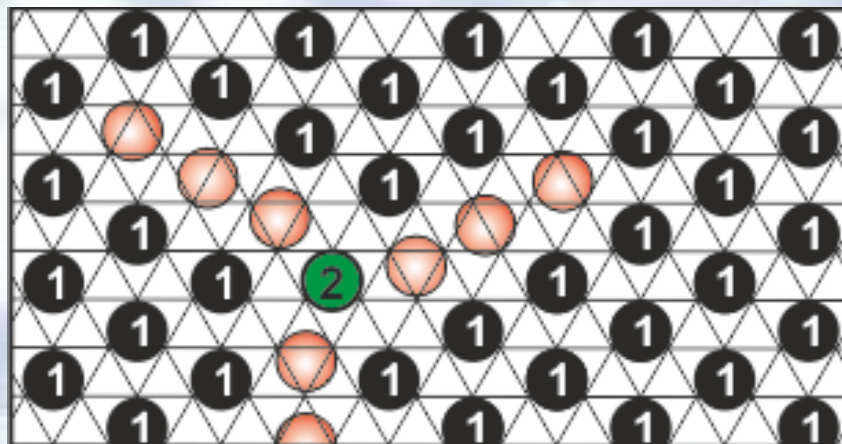
Дополнительный атом



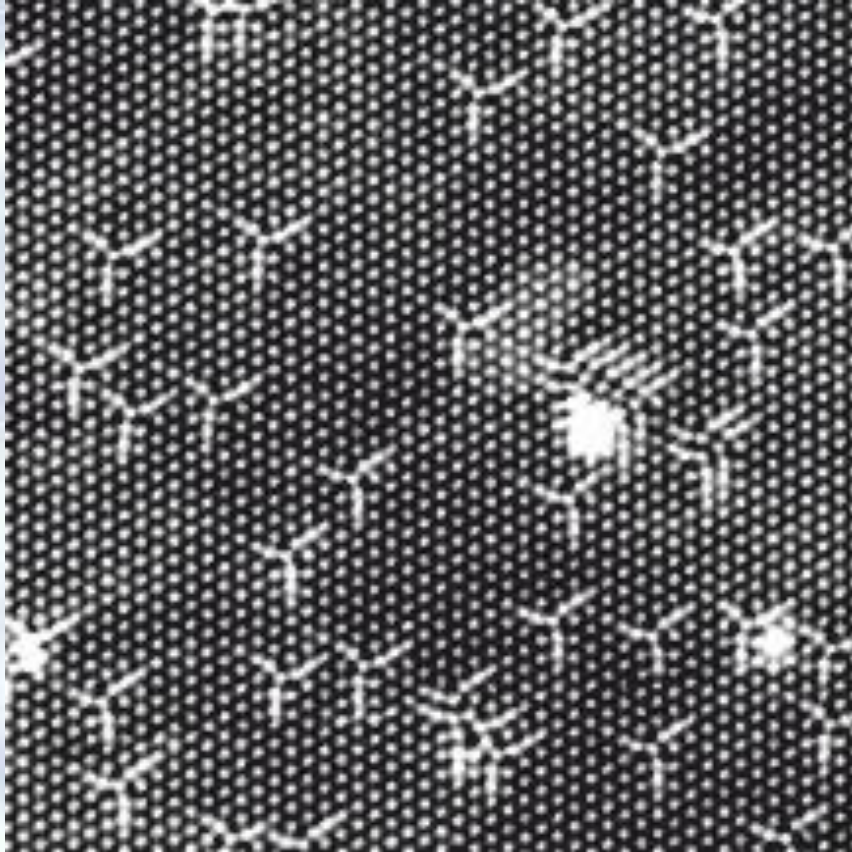
250x250 Å², @ 5K

2D газ дефектов
внедрения – краудионов

Хиральность краудионов



Локальное сжатие решетки ($\sqrt{3}\times\sqrt{3}$)R30° $\theta=0.34$ МС



200x200 Å², @ 5K



МД – моделирование

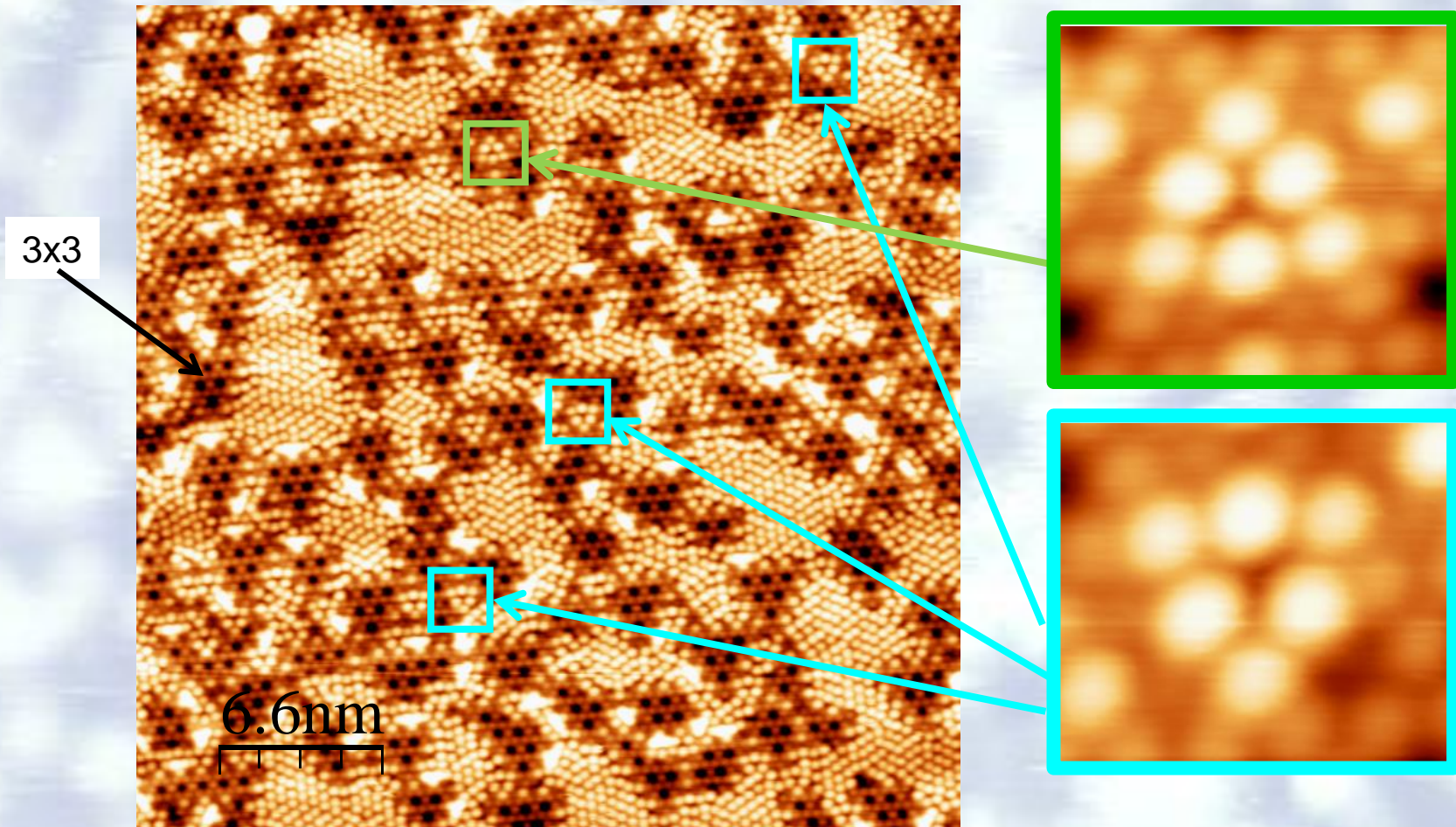
При 77 К краудионы невидны в СТМ



Хлорирование Ag(111)

Антифазные домены 3x3 и границы

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

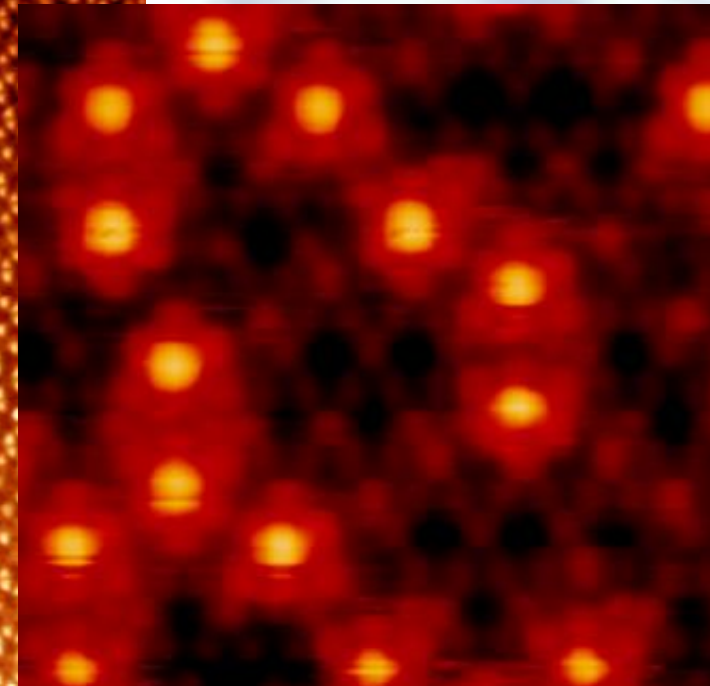
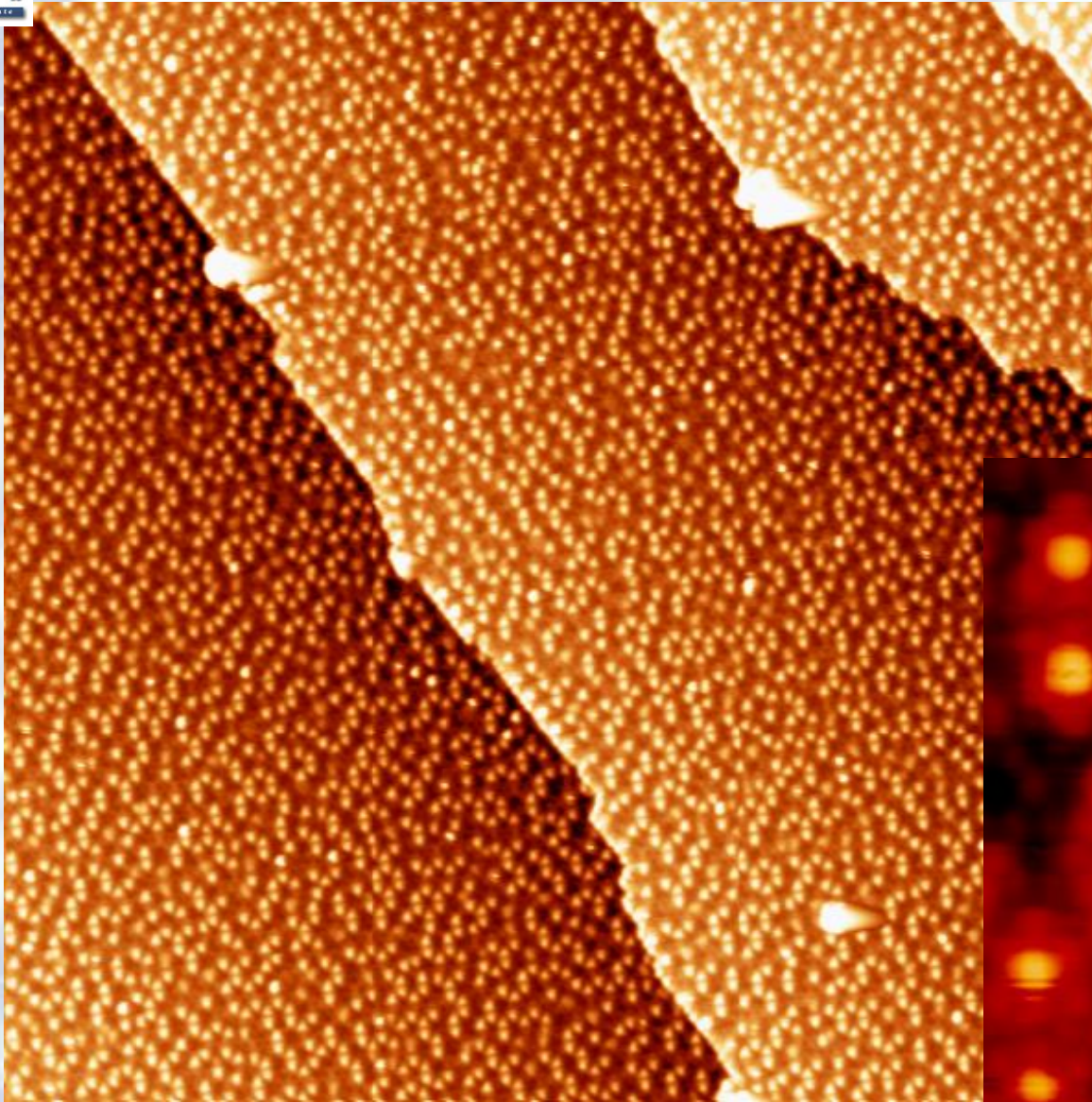


330x330 Å²

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

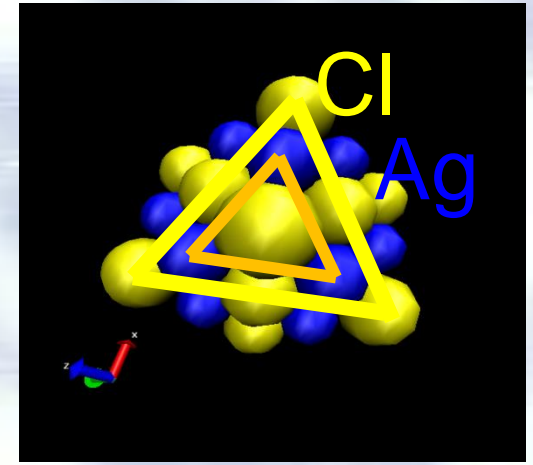
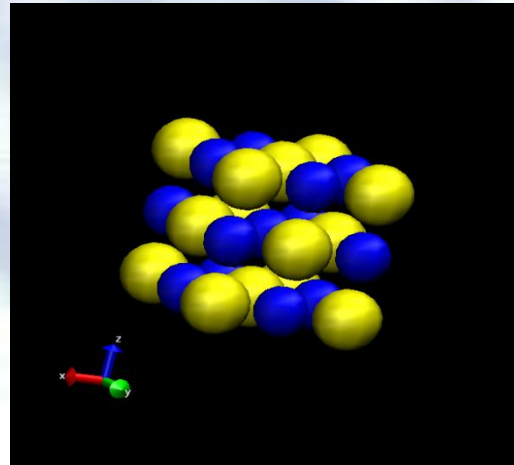


Формирование кластеров Ag_nCl_m при хлорировании $\text{Ag}(111)$



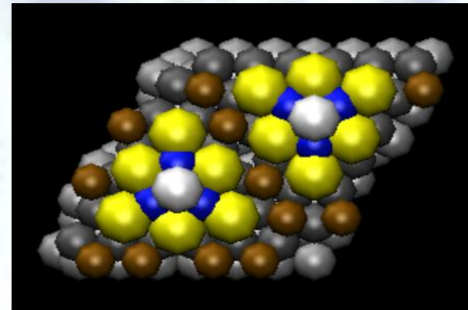
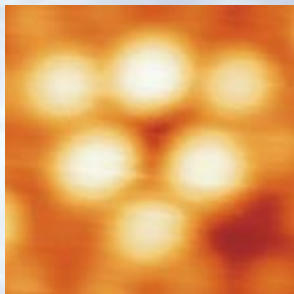
1000x1000 \AA^2

Структура объемного кристалла AgCl



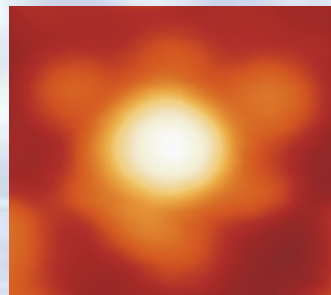
ТФП - моделирование

Вид вдоль направления $\langle 111 \rangle$

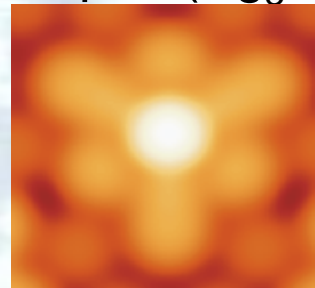


Экс. кластер

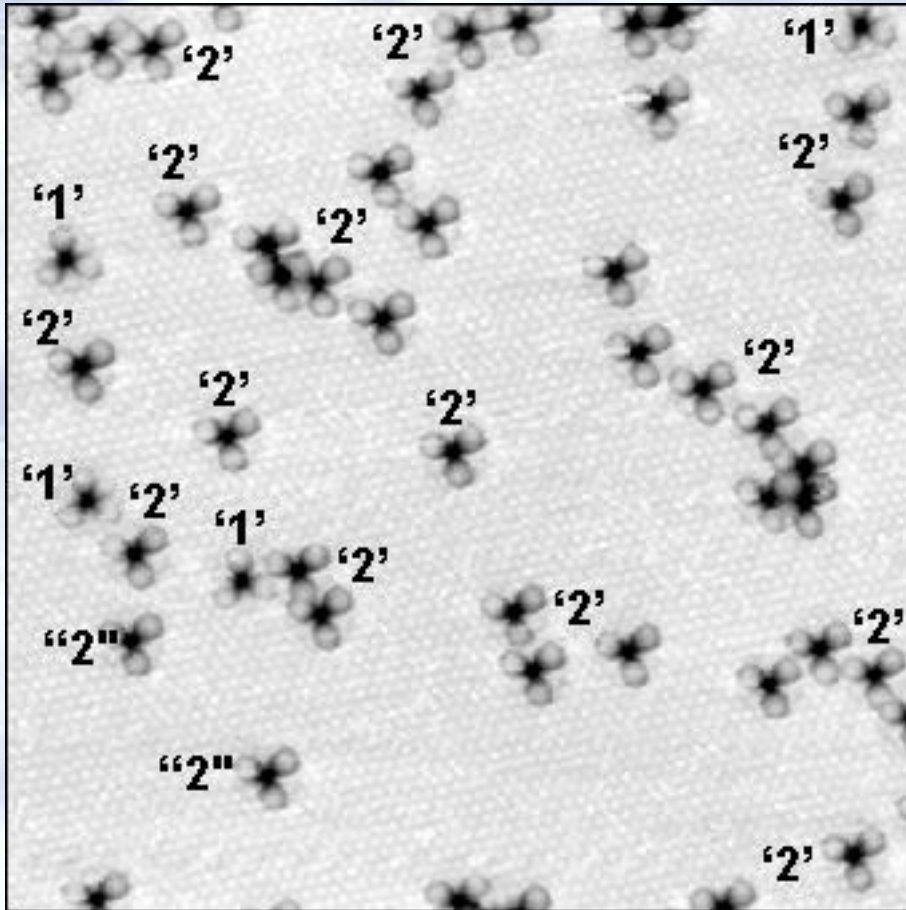
Теория (Ag_3Cl_7)



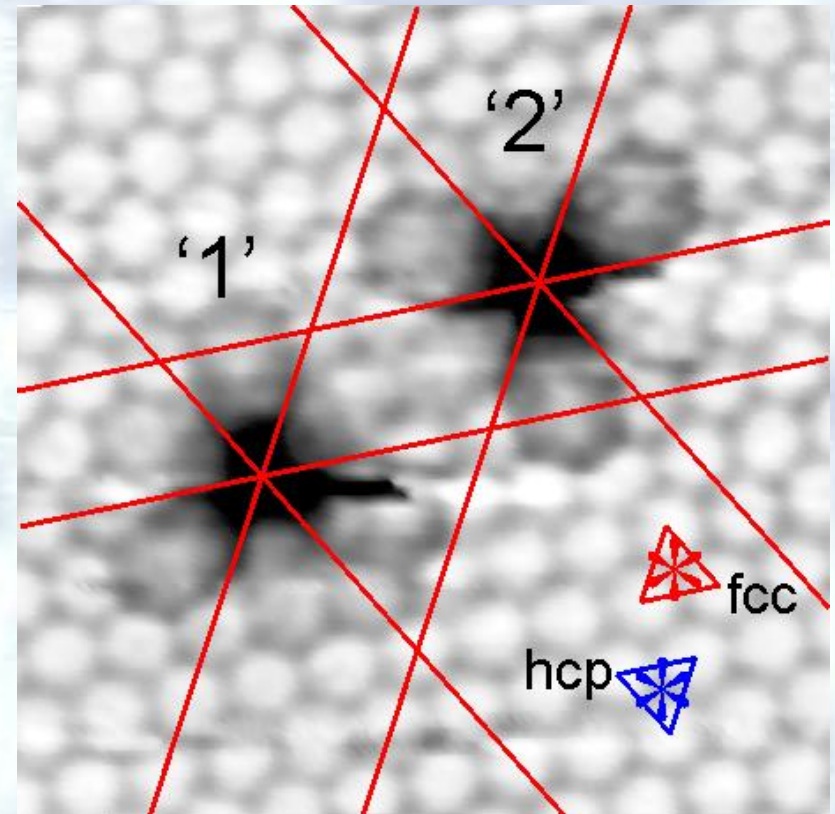
=



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



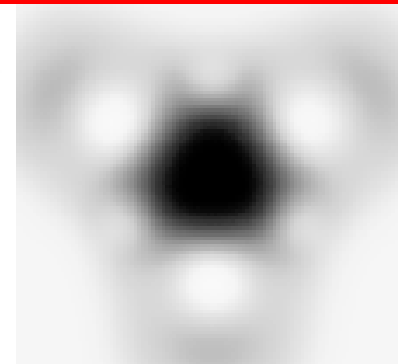
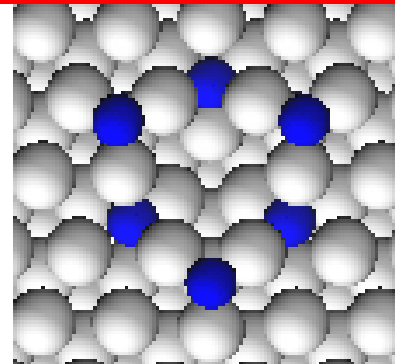
187x187 Å², 77 K



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

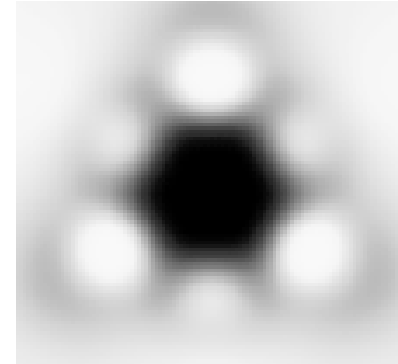
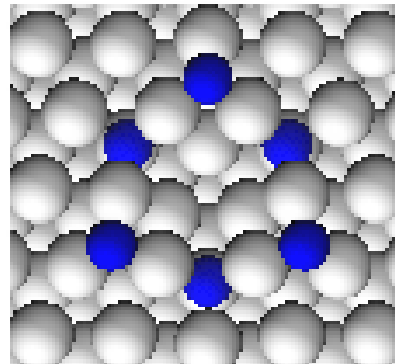
(d) 3O hcp and
3O octa
around vacancy
(oxide ring)

-0.76



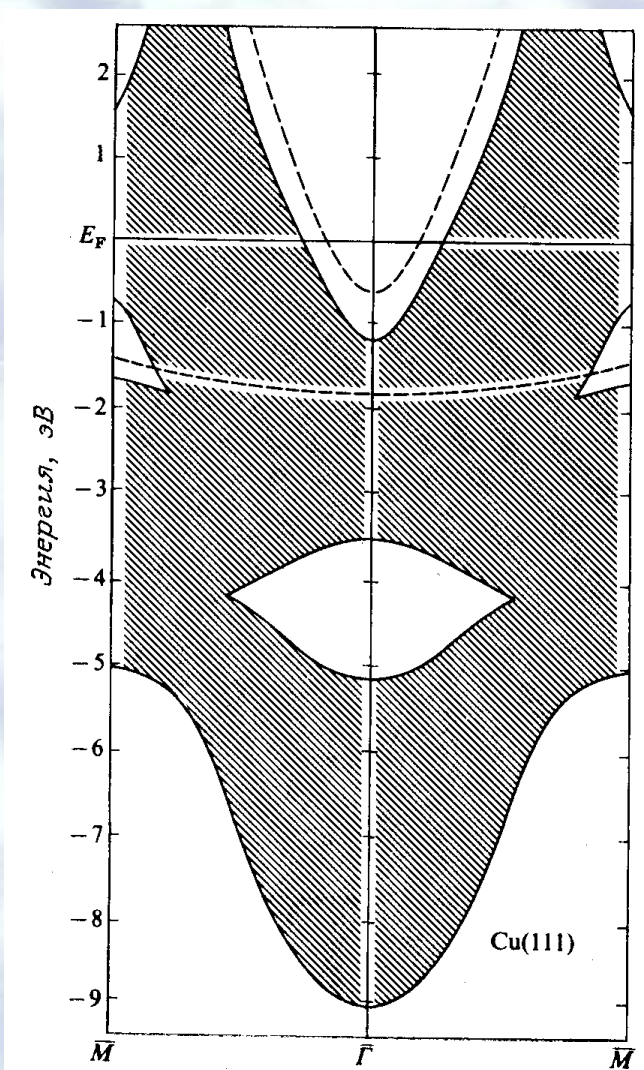
(e) 3O fcc and
3O tetra
around vacancy
(reverse oxide ring)

-0.75



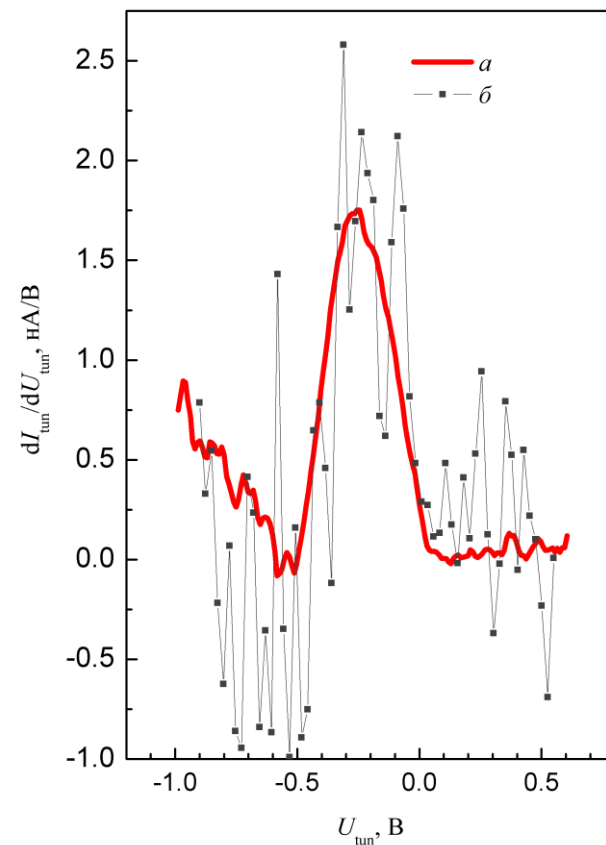
**Сканирующая
туннельная спектроскопия
(электронная структура
поверхности)**

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



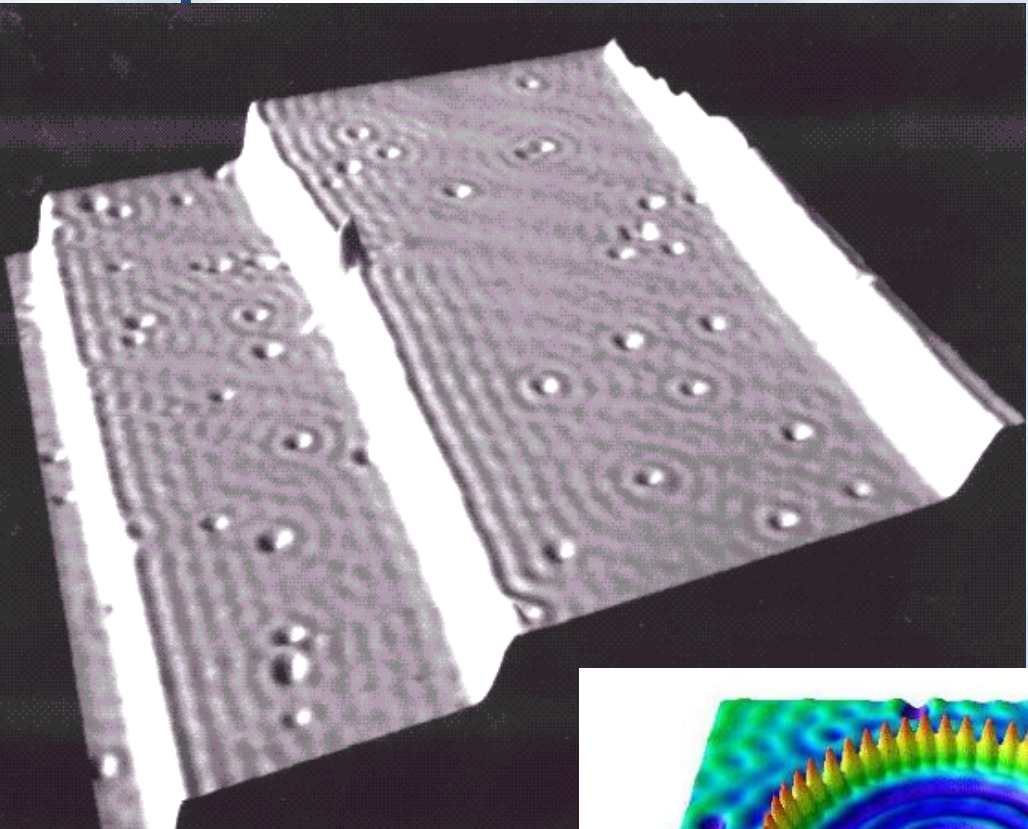
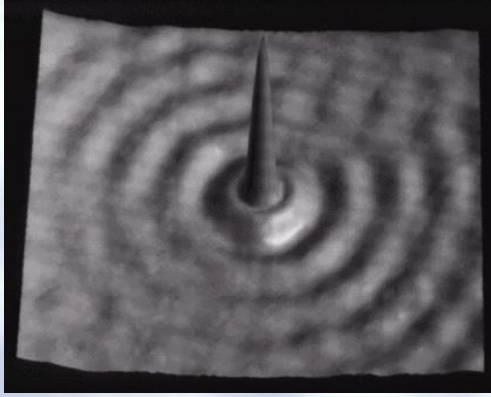
$$\varepsilon(k) = \frac{\hbar^2 k_{\parallel}^2}{2m^*}$$

Пик поверхностных состояний Cu(111)

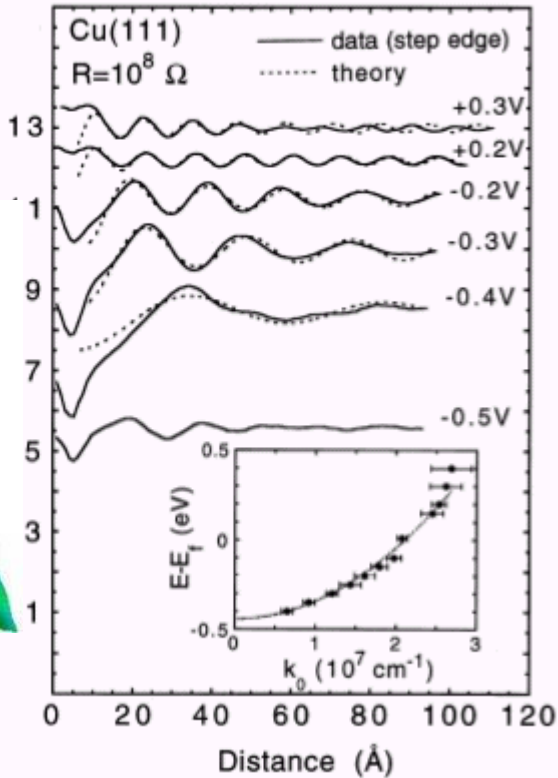
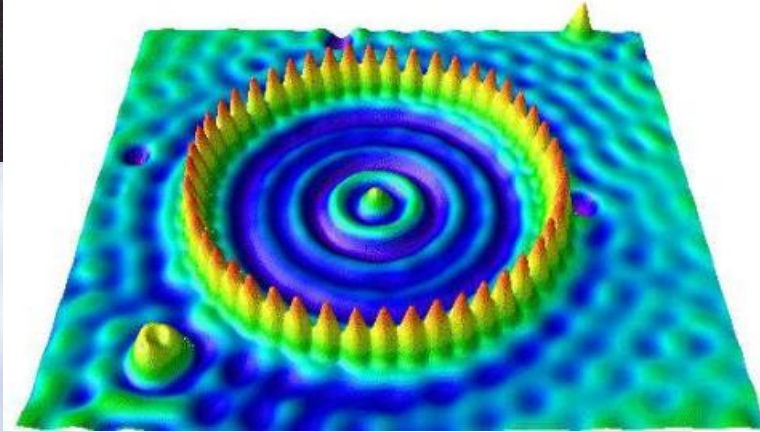


Сканирующая туннельная спектроскопия поверхностные состояния на (111) грани Cu

Одиночный атом Fe



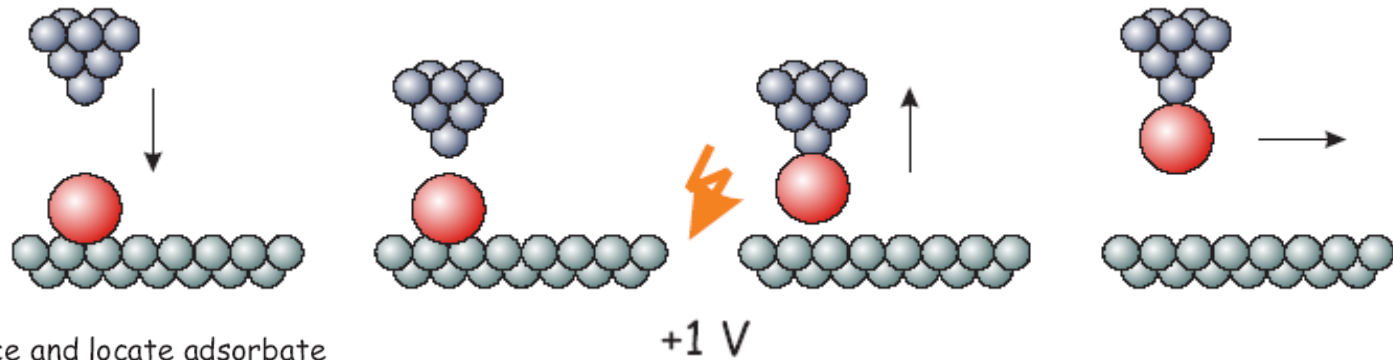
Квантовый загон
(58 атомов Fe)



Grommie M.F., Lutz C.P., Eigler D.M.
Science 262 (1993) 218. Nature 369(1994) 464 и др.

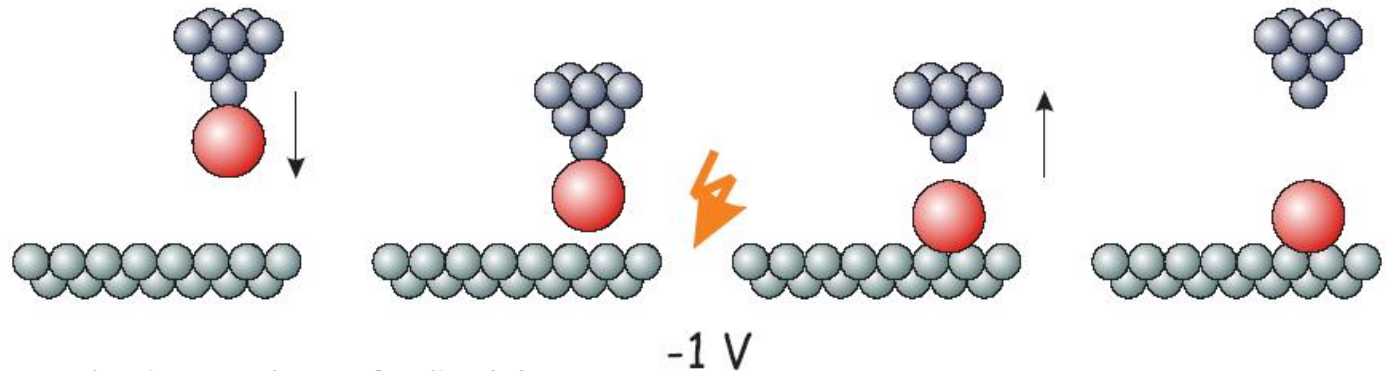
Атомные и молекулярные манипуляции

1



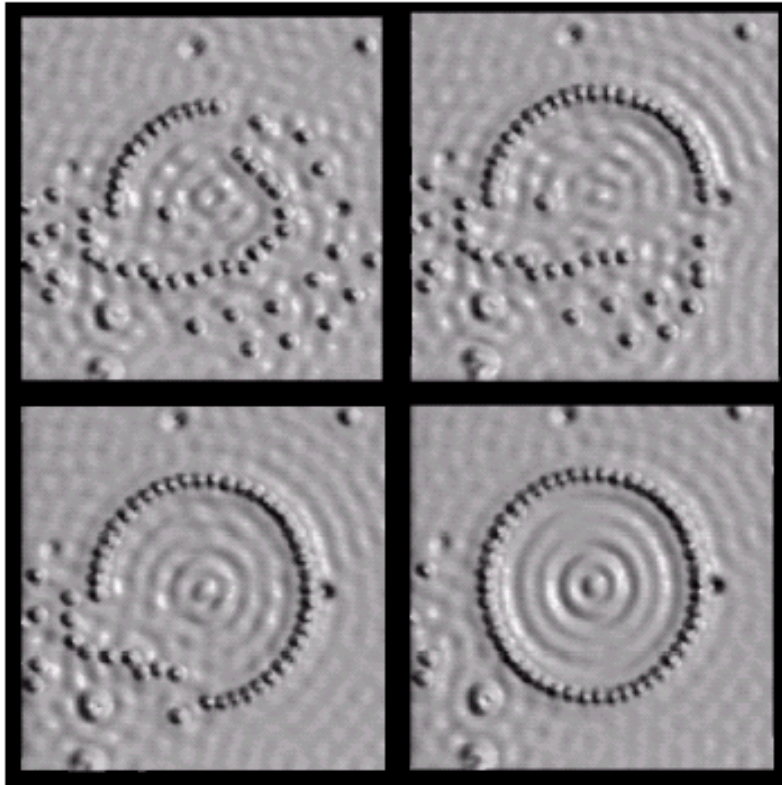
1. Image surface and locate adsorbate
2. Lower tip above adsorbate and open feedback loop
3. Apply voltage pulse to transfer adsorbate to tip
4. Close feedback loop, raise tip and move to target location

2



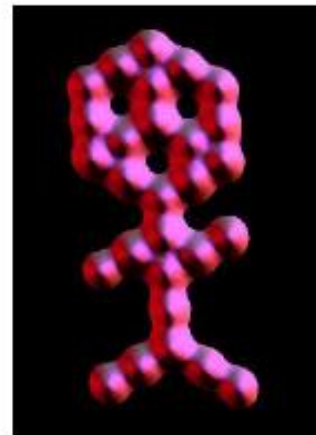
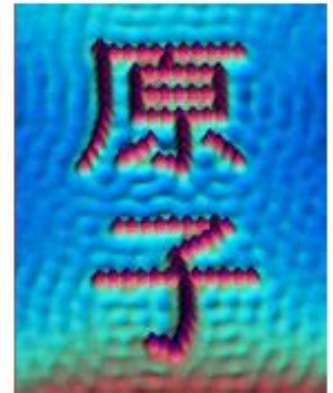
5. Lower tip above adsorbate and open feedback loop
6. Apply reverse pulse to transfer adsorbate to surface
7. Close feedback-loop and retract tip
8. Image surface and check the result

Атомные и молекулярные манипуляции

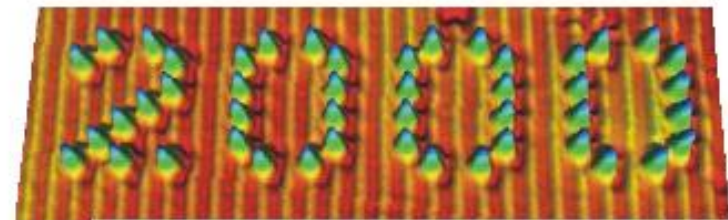


M.F. Crommie, C.P. Lutz, and D.M. Eigler, Science 262 (1993) 218

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

Атомные и молекулярные манипуляции

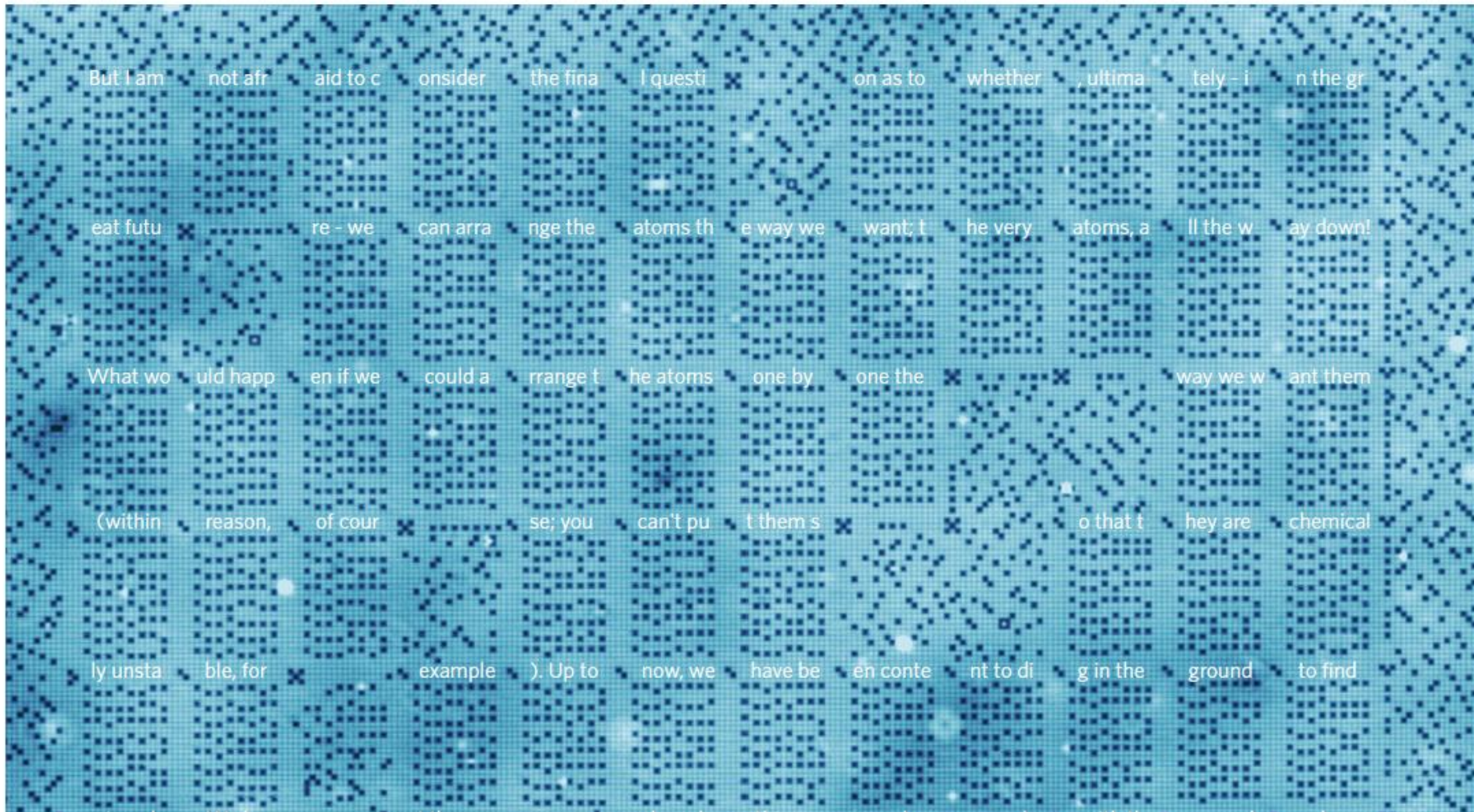
nature
nanotechnology

LETTERS

PUBLISHED ONLINE: 18 JULY 2016 | DOI: 10.1038/NNANO.2016.131

A kilobyte rewritable atomic memory

F. E. Kalfi¹, M. P. Rebergen¹, E. Fahrenfort¹, J. Girovsky¹, R. Toskovic¹, J. L. Lado²,
J. Fernández-Rossier^{2,3} and A. F. Otte^{1*}



Атомные и молекулярные манипуляции

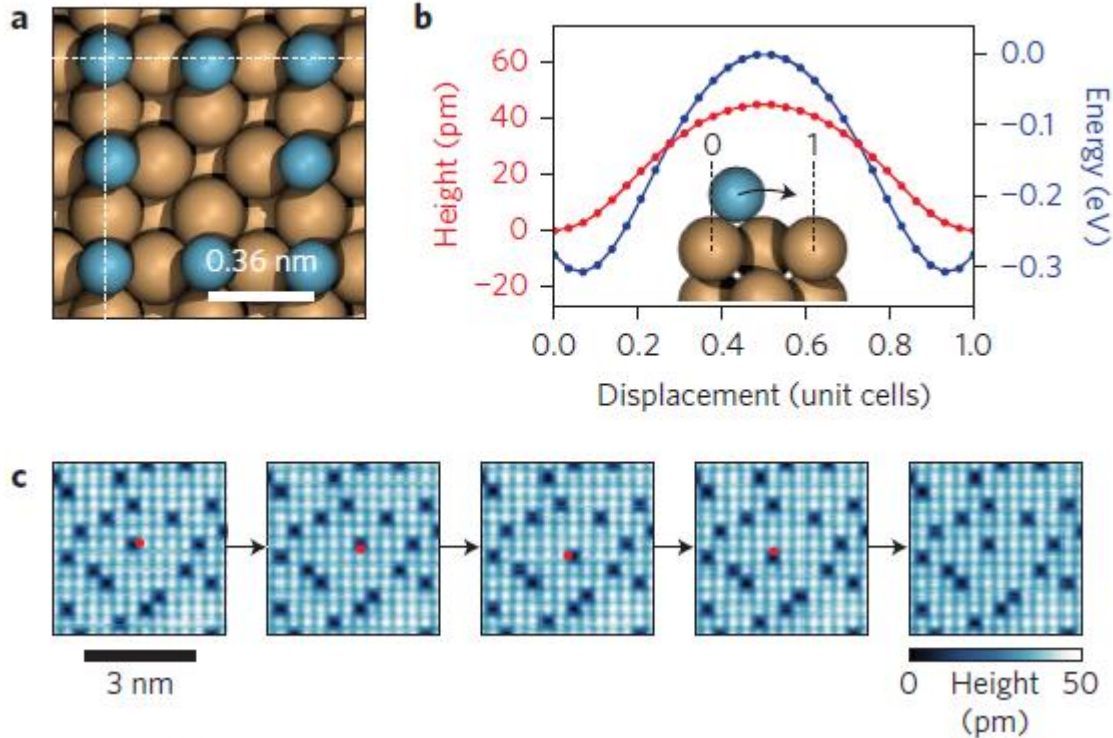
nature
nanotechnology

LETTERS

PUBLISHED ONLINE: 18 JULY 2016 | DOI: 10.1038/NNANO.2016.131

A kilobyte rewritable atomic memory

F. E. Kalfi¹, M. P. Rebergen¹, E. Fahrenfort¹, J. Girovsky¹, R. Toskovic¹, J. L. Lado²,
J. Fernández-Rossier^{2,3} and A. F. Otte^{1*}



A boy and his atom

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

Благодарю за внимание !

