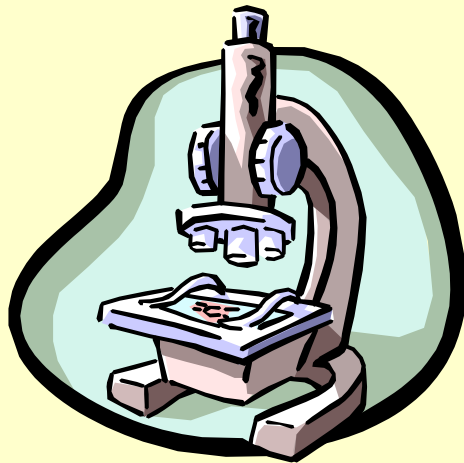


Teravikmikroskoopia

2. osa - STM

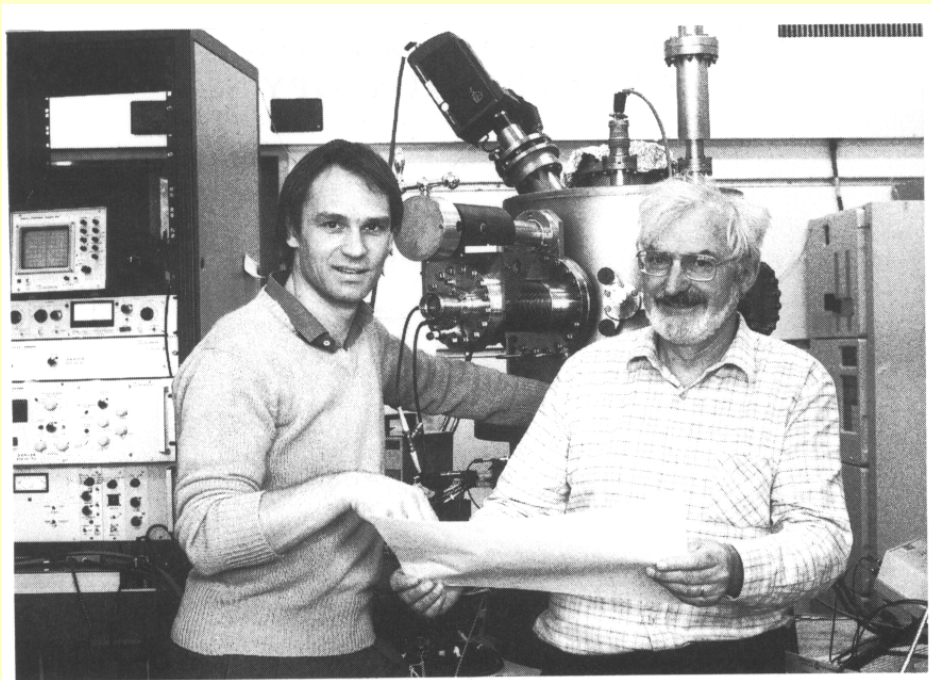


Skaneeriv tunnelmikroskoop – STM/STS

STM- pioneerid:

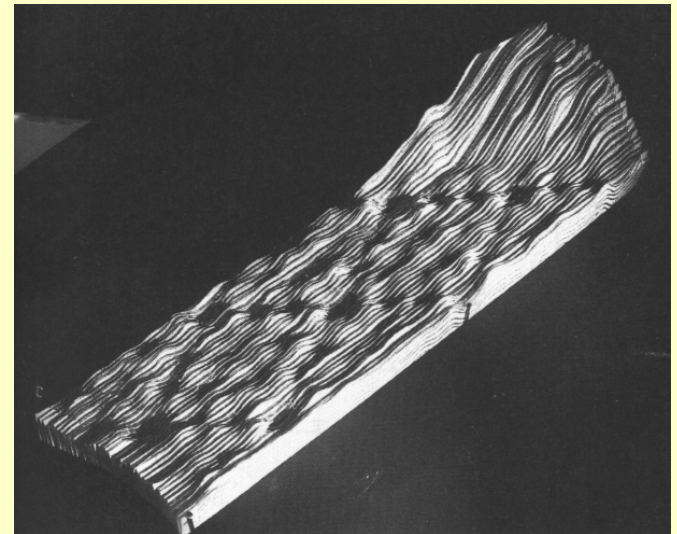
* tunnelmikroskoobi süünd 1981, Gerd Binnig ja Heinrich Rohrer, Nobeli füüsika-preemia 1986,

* aatomjõumikroskoobi süünd 1986, G. Binnig kaastöötajatega

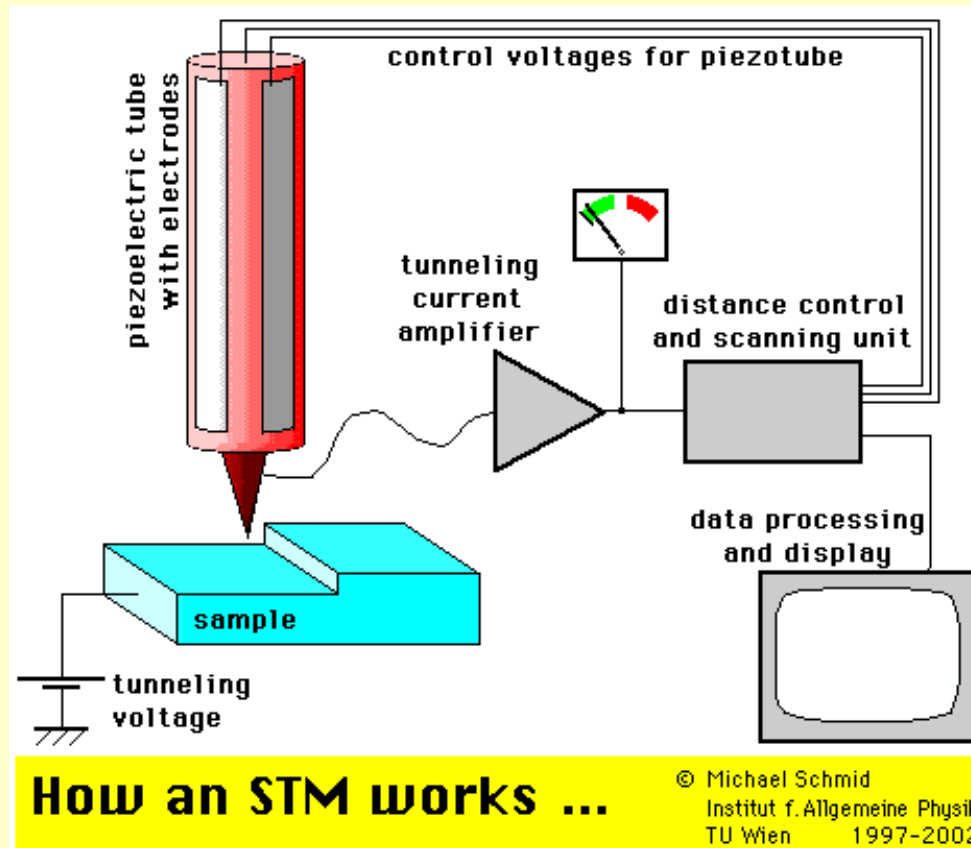


Gerd Binnig (left) and Heinrich Rohrer (right) who were awarded the Nobel Prize for their invention of the scanning tunneling microscope.

Si 7x7 rekonstrueeritud pind ↓



Skaneeriva tunnelmikroskoobi tööpõhimõte

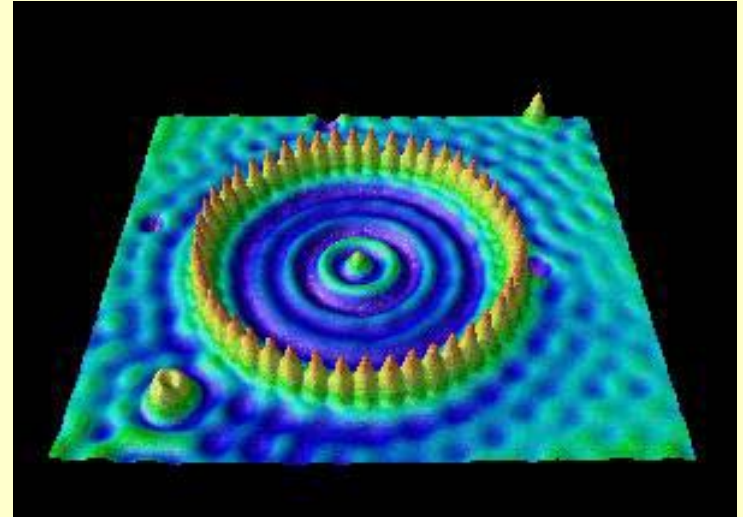


Teravik (monoaatom!), pingelallikas (mV-3V), vooludetektor (pA-nA), vahemik (2-10Å) ja skaneerimissõlm = 3D pinna kujutis. ->

Tunneleffekt

Tunnelvool tekib niisiis elektrit juhtiva pinna kohal hõljuva pingestatud teraviku ja pinna vahel, kui pinge ei ole liiga suur ja vahemik on küllalt väike. Tegemist on kvantnähtusega, elektronid on suutelised läbima teatud kõrguse ja paksusega potentsiaali barjääri, kuna omavad laineomadusi. Nimelt kui teraviku tipuaatomi elektronpilve lainefunktsioon kattub pinnaatomi elektronpilve lainefunktsiooniga, muutub elektroni ülemiku tõenäosus ühest juhust teise suuremaks nullist, kuigi esineb energeetiline barjäär ning juhtide vahel on füüsiline vahemik, näit. vaakumvahemik või/ja isoleeriv oksiidkile. Tekkivat voolu nimetatakse tunnelvooluks.

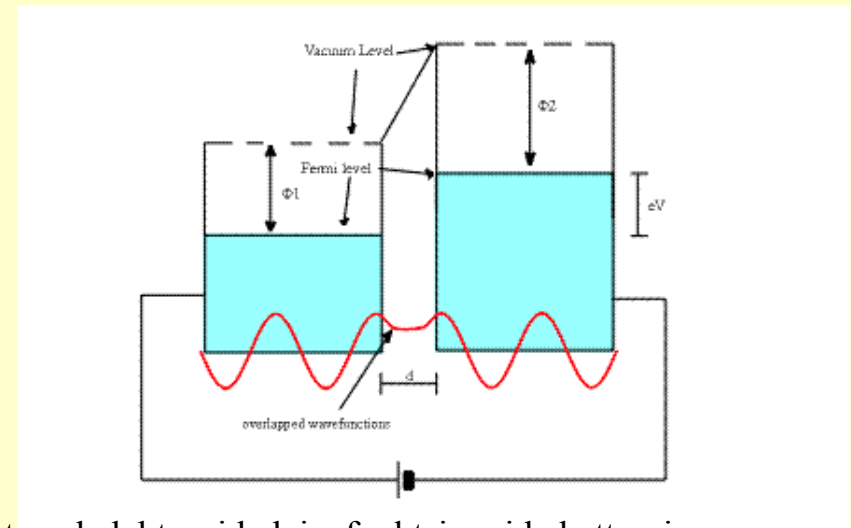
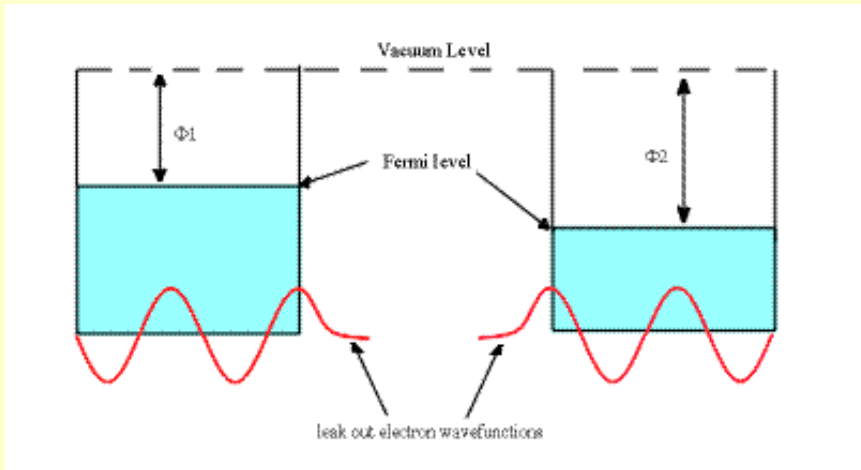
Tunnelvoolu suurus sõltub väga tugevasti (eksponentsiaalselt) vahemiku suurusest, samuti ka objekti pinnaatomite elektronide olekutihedusest (sageli mitte lihtsalt) ning lokaalsetest barjääridest (sõltuvad teraviku ja pinna ainete väljumistöödest). Elektronide olekutiheduse jaotus kirjeldab kindla energiaga elektronide hulka objektis ning määrab seega teatud energiaga objektist väljuvate elektronide hulga. Kui mõõta tunnelvoolu suurust teraviku skaneerimisel objekti pinna kohal saame seega infot pinnaatomite kohta. Selle info interpreteerimine pole aga sageli lihtne, eriti aatomtasandil.



STM pilt kujutab Fe aatomitest moodustatud “aatomkoralli” ja “elektronlaineid” Cu(111) pinnal. Täpsemalt näitab pilt Fermi energial olevate elektronide lokaalse olekutiheduse kontuuri (värv kodeerib ekvitiidusega pindasid).

...veidi teooriat

Järgime suhteliselt lihtsat Bardeen'i tunneleerumisteooria käsitlust, mis on toodud *Tit-Wah Hui* lühiülevaates <http://www.chembio.uoguelph.ca/educmat/chm729/STMpage/> . Põhjalikumalt vt. R. Wiesendangeri raamat, 1994.



Teineteisele lähendatavate juhtide energeetilised skeemid seletavad elektronide lainefunktsioonide kattumisega tekkivat elektronide tunnelleerumise võimalikkust.

Olgu kaks juhti nii lähedal, et lainefunktsioonid kattuvad. Siis Fermi nivool oleva elektroni lainefunktsiooni iseloomustab karakteristik inversne kustumispikkus K :

$$K = \frac{\sqrt{2m\Phi}}{\hbar} \quad (1)$$

Kus m - elektroni mass, Φ - lokaalne tunnelbarjääri kõrgus või teraviku ja pinna keskmine väljumistöö. Kui teraviku ja objekti vahele on rakendatud väike pinge, V , tekib tunnelvahemikus vool : $I \propto \exp(-2Kd)$ (2)

Kus d - vahemik teraviku ja pinna vahel.

...lokaalne barjäärikõrgus

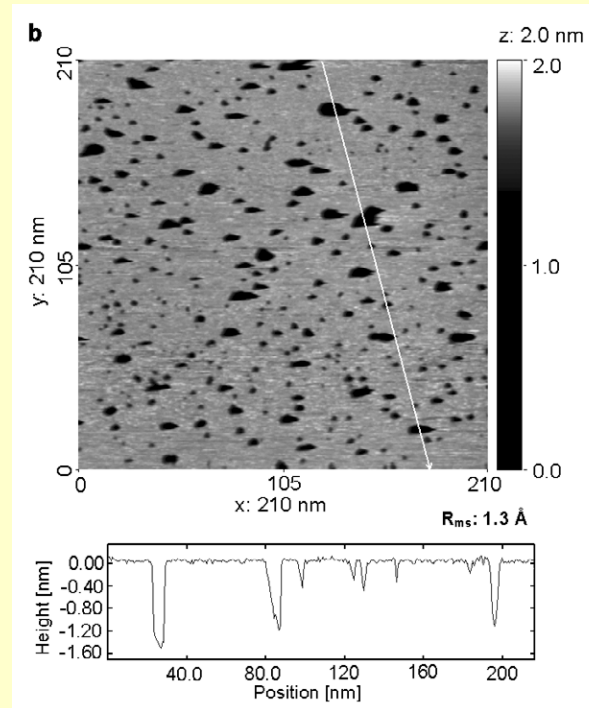
Valemist (2) nähtub, et tunnelvool sõltub nii tunnelvahemikust, kui lokaalsest barjäärikõrgusest. Seega kontrast STM-pildil võib olla tingitud nii pinna korrugatsioonist (topograafiast), kui ka barjääri muutusest pinnal, seega pinna omaduste muutusest. Neid kahte efekti saab eraldada, diferentseerides seose (2), näit. I suhtes konstantsel pingel:

$$\Phi \propto \left(\frac{\partial \ln I}{\partial d} \right)^2 \quad (3)$$

või U suhtes konstantsel voolul.

Eksperimentis pannakse teravik vibreerima ning mõõdetakse/mapitakse lokaalse barjääri muutused pinnal. Tegelikult sisaldab selline jaotuspilt ka topograafilist informatsiooni ja et seda on raske eraldada väljumistöö muutustest, tuleb sellistes eksperimentidesse suhtuda erilise ettevaatusega.

NB! Spektroskoopia jaoks on parem kasutada suht. nürdat teravikku: määramatuse printsiip, loe Wiesendanger, 1994, lk. 155.

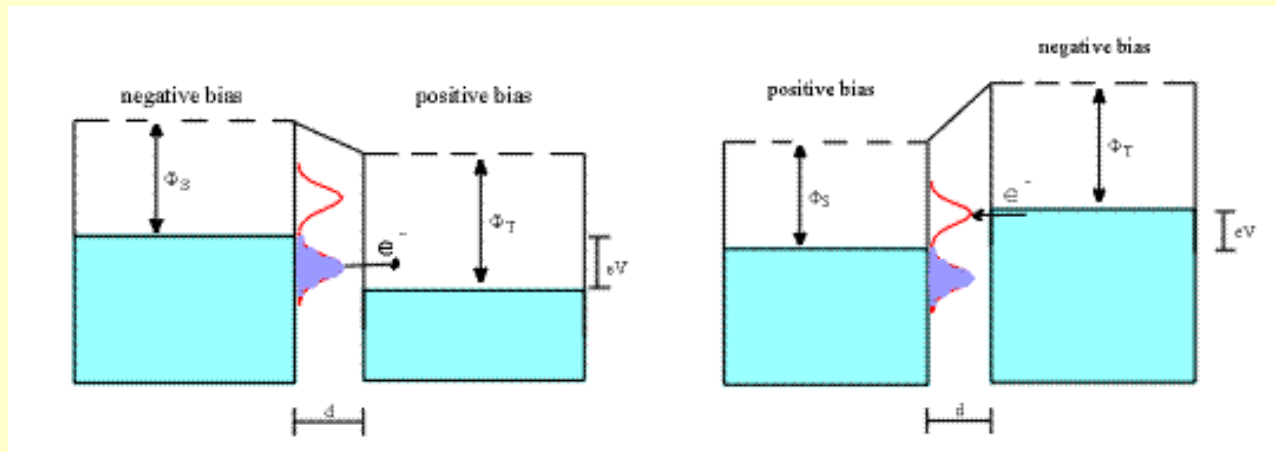


Vedelas N₂-s lõhestatud Bi (111) tahu UHV-STM topograafiline kujutis. Tumedad alad (väiksem tunnelvool) näivad aukudena, on aga tegelikult Bi-oksiidi saarekesed, millel on elektronide väljumistöö tunduvalt suurem, kui puhtal metallil.

...lokaalne olekutihedus- Local Density of States (LDOS)

Nagu eespool mainisime, sõltub tunnelvool elektronide lokaalsest olekutihedusest (kindla energiaga elektronide arv antud ruumpunktis, seega lokaalne tunneljuhtivus (I/U): kus $\rho(r,E)$ - lokaalne olekutihedus.

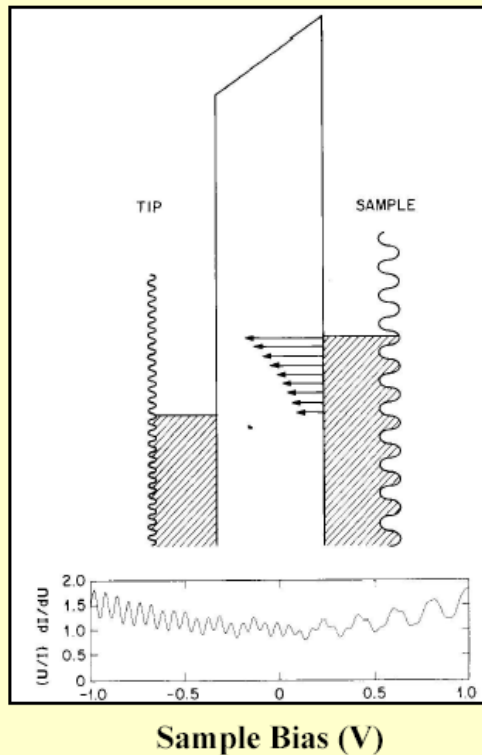
$$\sigma \propto \rho(r_0, E) \quad (4)$$



Hoides tunnelvahemiku konstantse ja mõõtes tunnelvoolu muutust sõltuvalt pinge muutusest saab määrata LDOS objekti punktis, liikudes objektil ringi, saab kaardistada (mappida) vastavaid muutusi pinnal. Muutes pinge polaarsust saab sondeerida täidetud ja taitmata seisundeid pinnal.

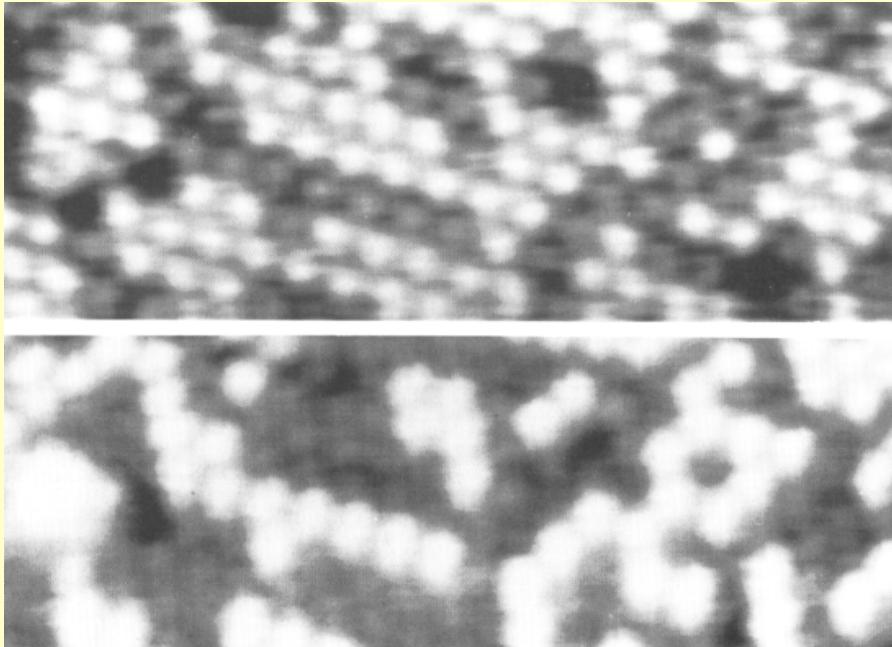
Niisugust eksperimenti nimetatakse tunnelspektroskoopiaks. Seda saab teha aatomtasandil.

...lokaalne olekutihedus- Local Density of States (LDOS)

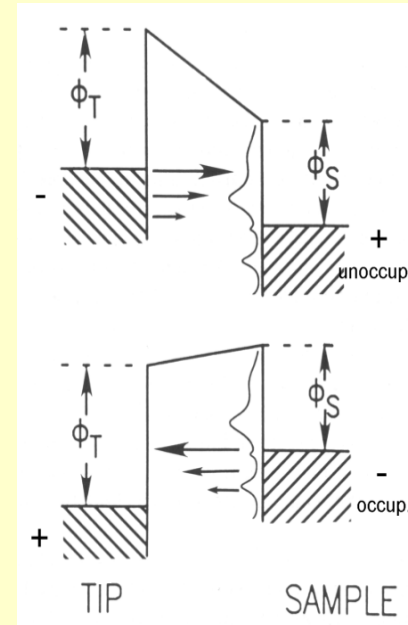


- Tunnelleerumine Fermi nivoo lähedal domineerib.
- Positiivne teraviku pinge (pildil) näitab teraviku täitmata olekute jaotust.
- Positiivne objekti pinge näitab täitmata olekute jaotust objektil.

...täidetud ja taitmata olekud

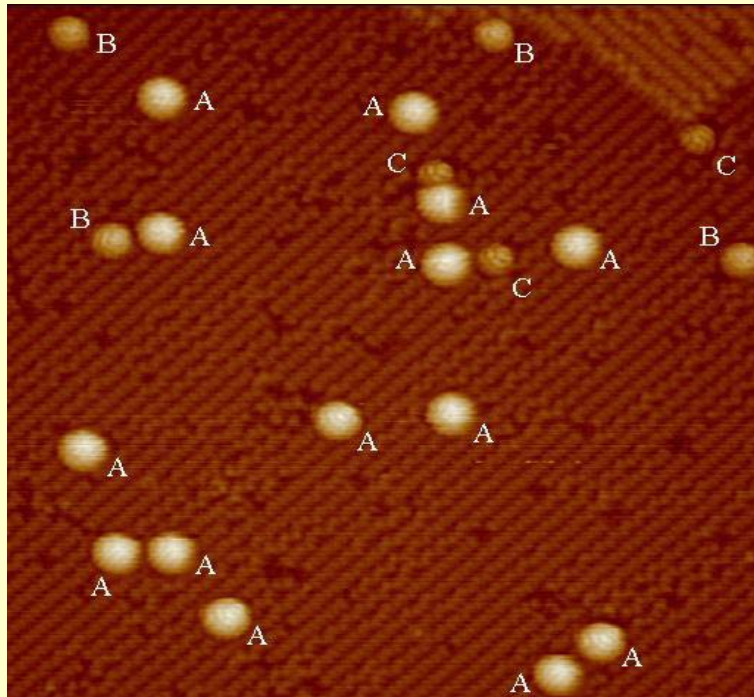


STM topogramm Si/(1/6MLAl).
Ülal heledad Al ad-aatomid (objekt +) ja
all Si ad-aatomid (objekt -). (R. J. Hamers)



Tsoonidiagramm
objekti erineva po-
laarsusega pinge
korral.

...näide- fullereni adsorptsioon Si(100)-2x1 pinnal



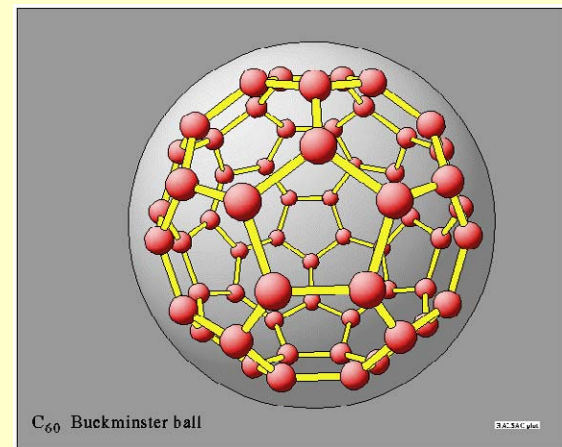
UHV-STM kujutis: A- füsisorbeerunud, B- ja C- kemisorbeerunud C60 molekulid. Pane tähele erinevaid diameetreid, tõsi küll kõik need on suurendatud teraviku tipu sidumefekti tõttu. 30 nm x 30 nm.

NB! STM-kujutis ei näita üldiselt aatomite tuumade asukohti, vaid elektronide lokaalse olekutiheduse muutusi.

www.mobot.org/jwcross/spm/



Fullereni 3D struktuur →



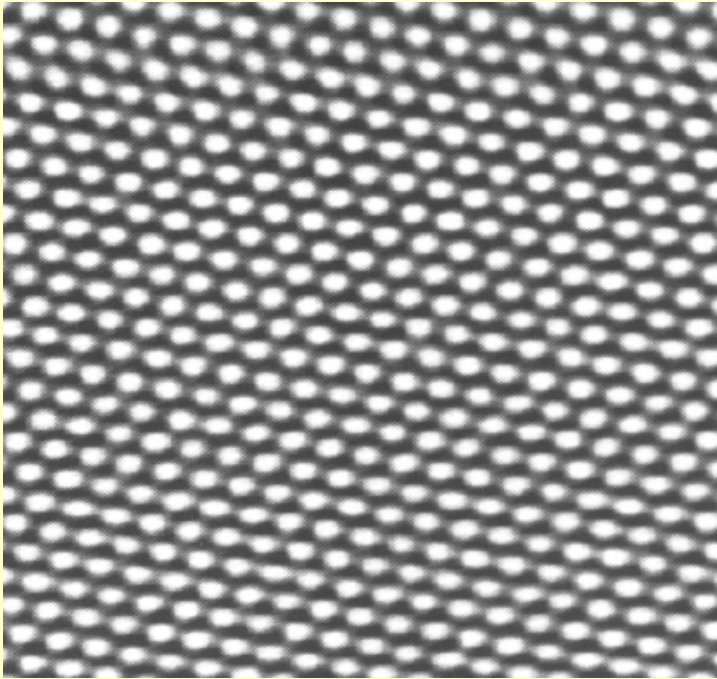
Reaalne eksperiment

Reaalses eksperimendis tuleb arvestada ka pinna seisukorraga, keskkonna mõjuga, jõududega tipu ja pinna vahel, tipu ja pinna deformatsiooniga jne. Samuti võib eksperimentides muutuda elektronide transpordi tüüp: tunnel-, Shottky- (gaasides, vedelikes), ballistilise ja oomilise või väliefektil baseeruva tunnelleerumise vahel, olenevalt d ja U väärtustest ning objekti ja teraviku pinna olekust.

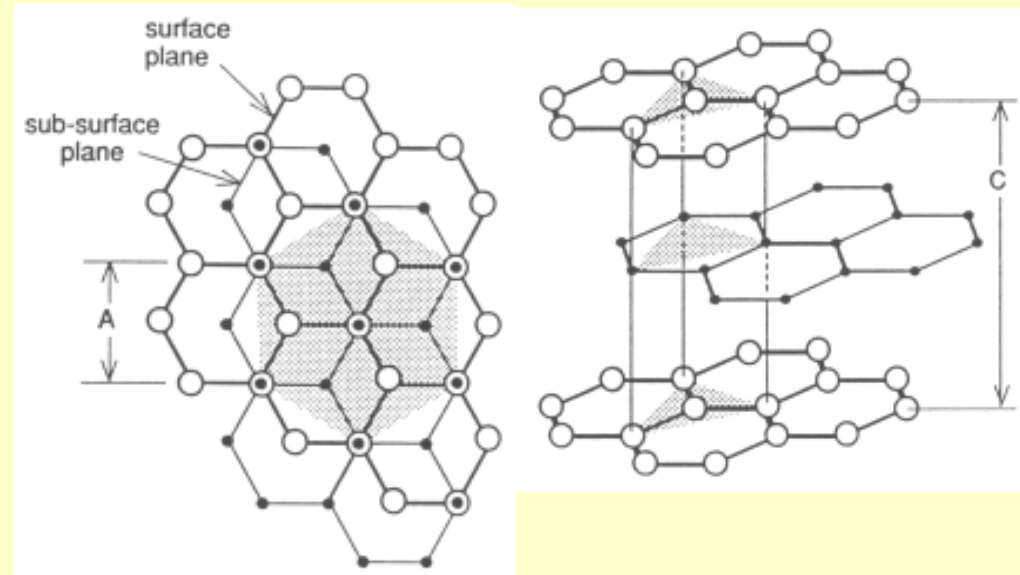
Tänapäeval tehakse põhiline osa STM/STS eksperimentidest kas puhtas kõrgvaakumis või siis elektrolüütides (elektrokeemiline teravikmikroskoopia), millede puhul on võimalik saada suhteliselt hästidefineeritud pindadega objektid ning teravikud.

STM-piltide väärtõlgenduste võimalused

HOPG aatomlahutusega STM-kujutis

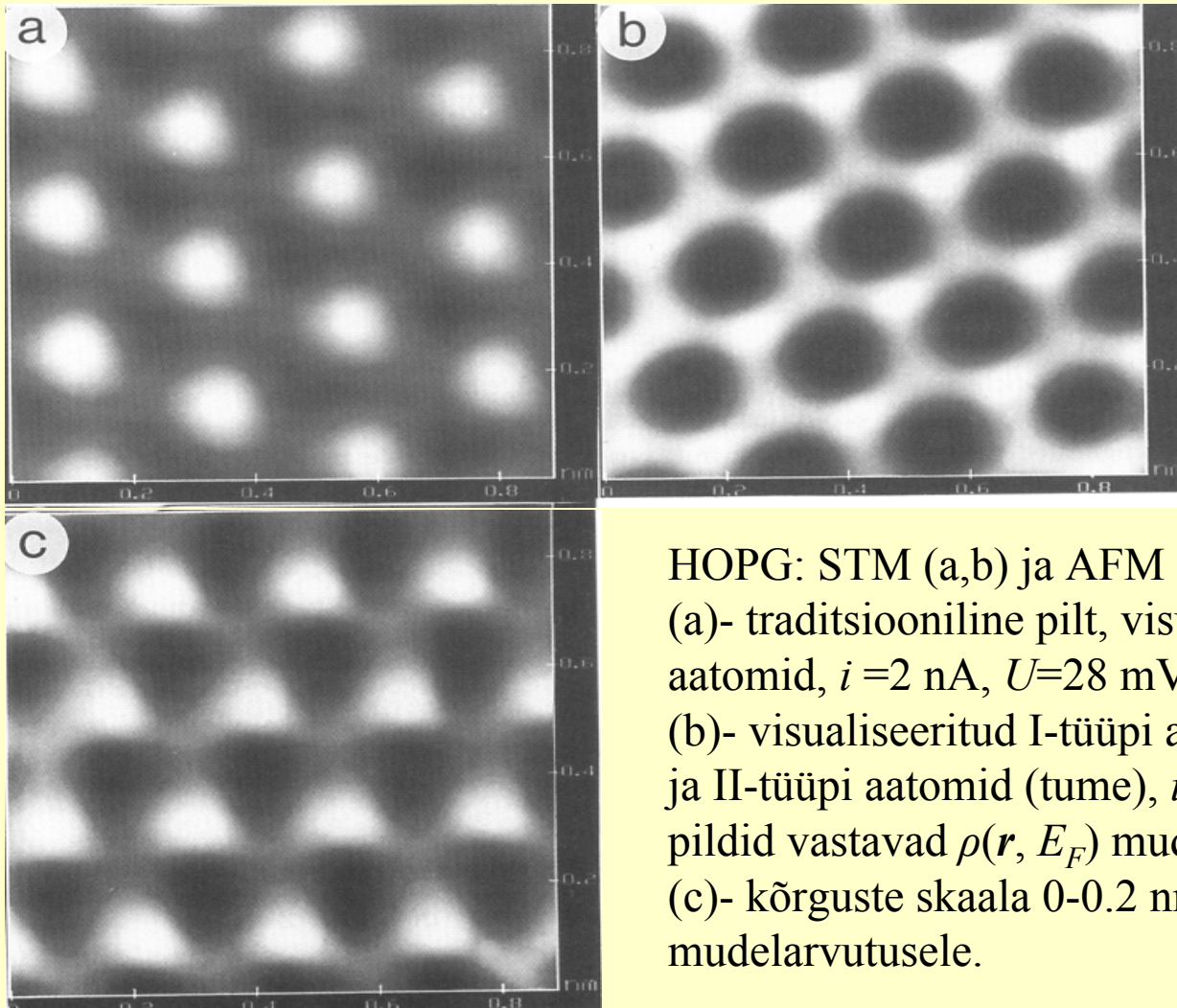


Tavaliselt ei visualiseerita STM-ga mitte kõik pinna ühel tasandil asetsevad aatomid. Nii saadakse aatomitevaheline lähim kaugus $A=2.46 \text{ \AA}$.



Mudelist selgub, et pinna-aatomid ei ole ekvivalentsed oma lähema ümbruse erinevuse tõttu (osa aatomite all on (tüüp I), teiste all ei ole (tüüp II) sub-pinnal aatomit). Lähimate naabrite vaheline kaugus on 1.42 \AA , $C=6.67 \text{ \AA}$.

...erinevad STM kontrastid HOPG objektilt



HOPG: STM (a,b) ja AFM (c);

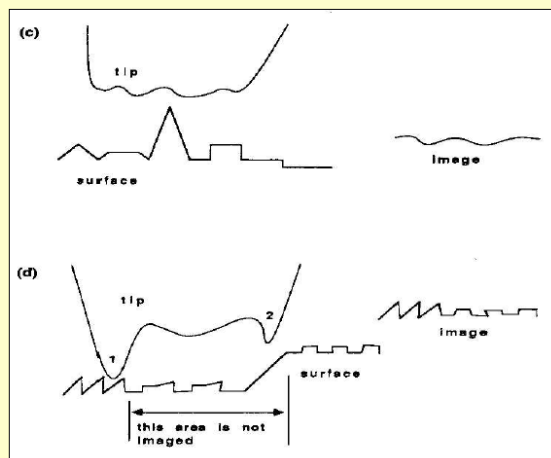
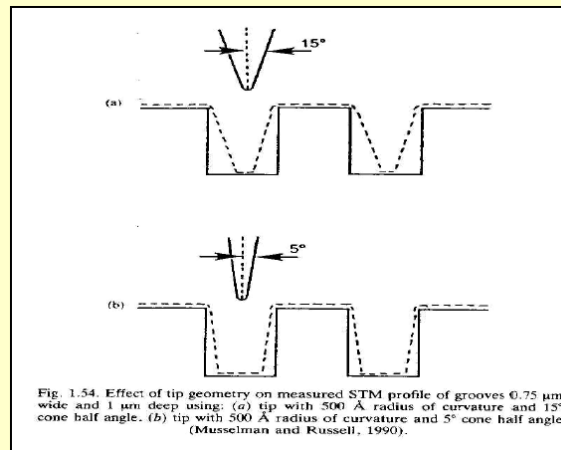
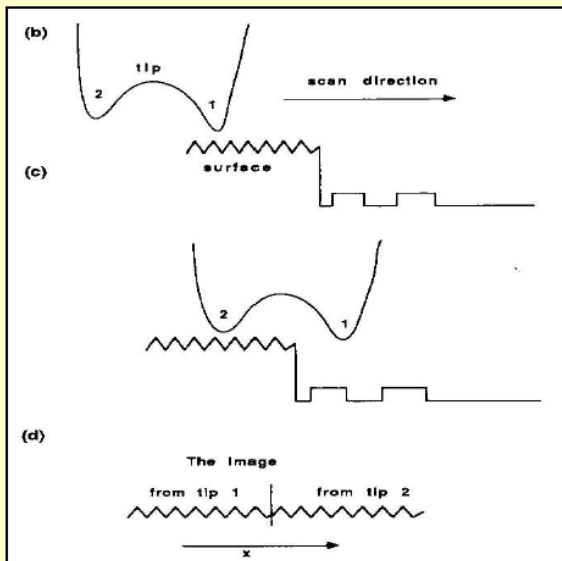
(a)- traditsiooniline pilt, visualiseeritud I-tüüpi aatomid, $i = 2 \text{ nA}$, $U = 28 \text{ mV}$,

(b)- visualiseeritud I-tüüpi aatomid (hele) ja II-tüüpi aatomid (tume), $i = 1 \text{ nA}$, $U = -30 \text{ mV}$;

pildid vastavad $\rho(\mathbf{r}, E_F)$ mudel-arvutusele;

(c)- kõrguste skaala 0-0.2 nm ; pilt ei vasta $\rho(\mathbf{r}, E)$ mudelarvutusele.

Teravikust tingitud väärpildid



Etched Au Tip



Figure 6.3 SEM micrograph showing a tip that comes rapidly to a point. This is an etched gold tip prepared by Stemmer et al.²⁴

Ion milled W Tip

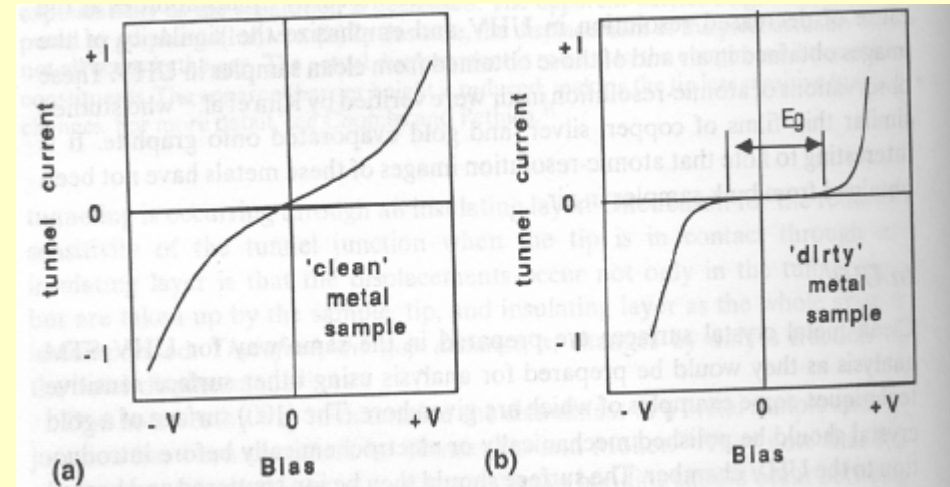
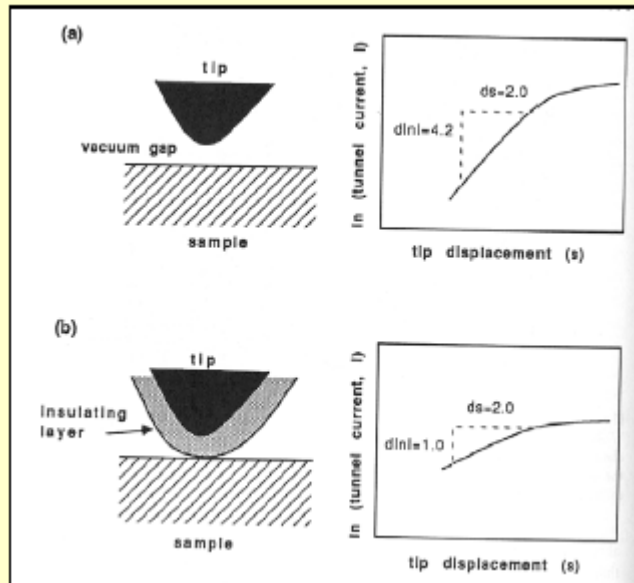


Mechanically cut Pt Tip



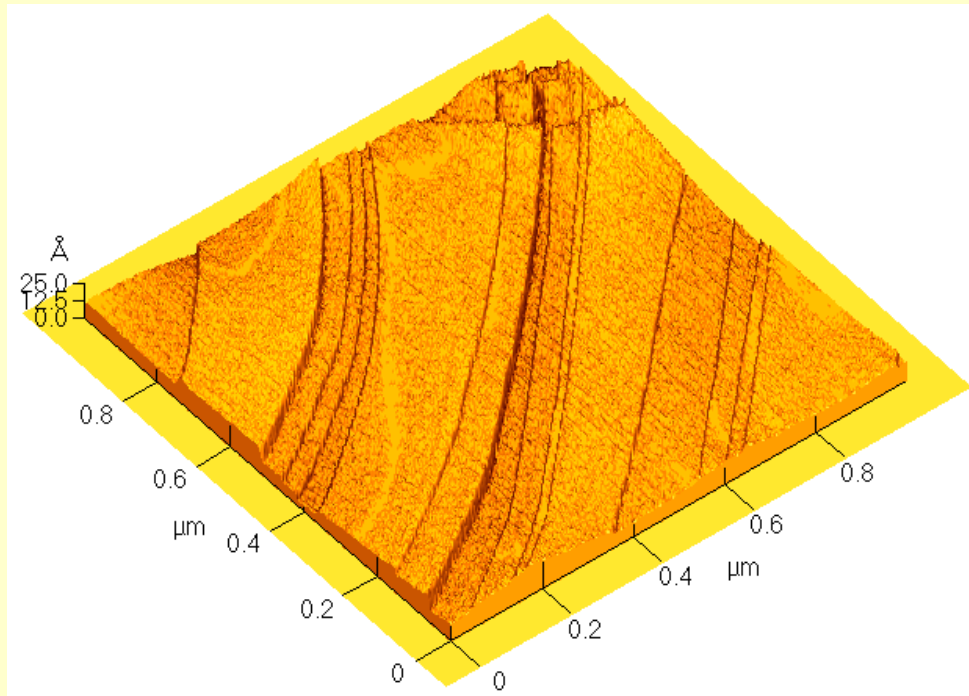
Figure 6.4 (a) TEM micrograph of an ion milled, polycrystalline W tip. Irregularities and minitips are easily observed.²⁵ (b) SEM micrograph at the same magnification as the one in Figure 6.3 showing the rough macrostructure of a mechanically form Pt tip.²⁴

...teraviku ja pinna puhtus



STM rakendused: pinnatopograafia ja aatomlahutus

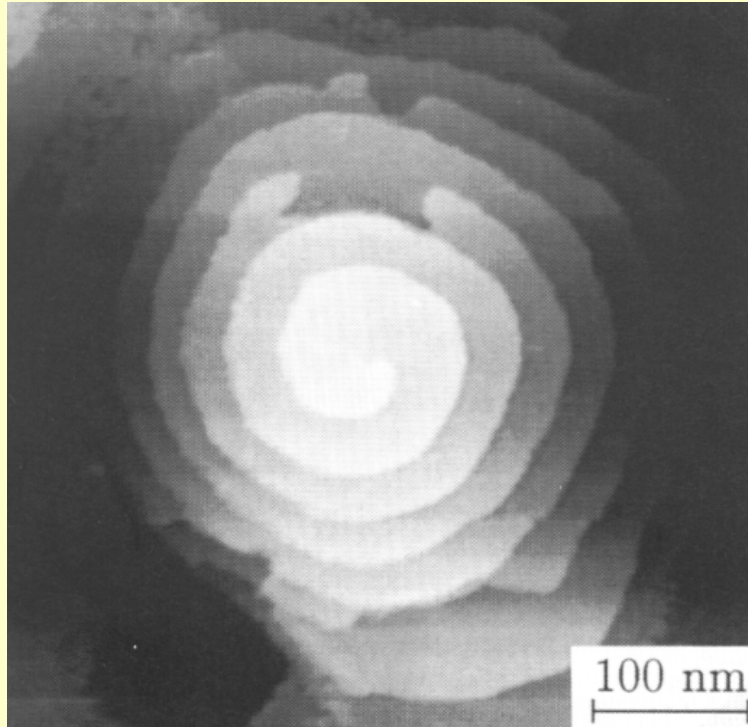
Pinna topograafiline info: pürolüütiline grafiit



STM-pilt värskelt lõhestatud HOPG pinnast; W-teravik, AutoProbe CP mikroskoop, normaalne õhu keskkond.

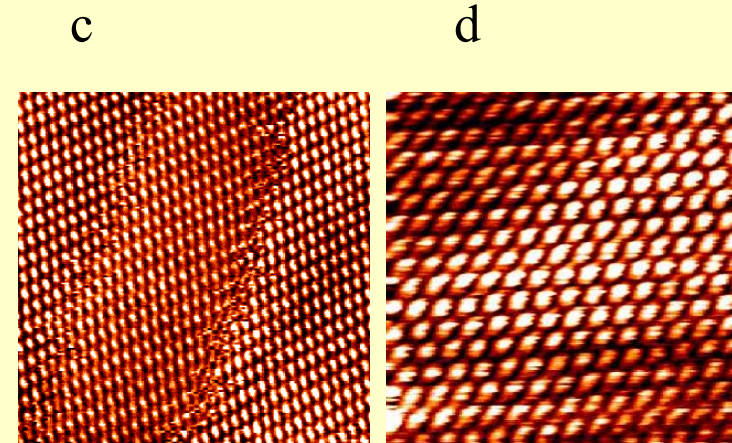
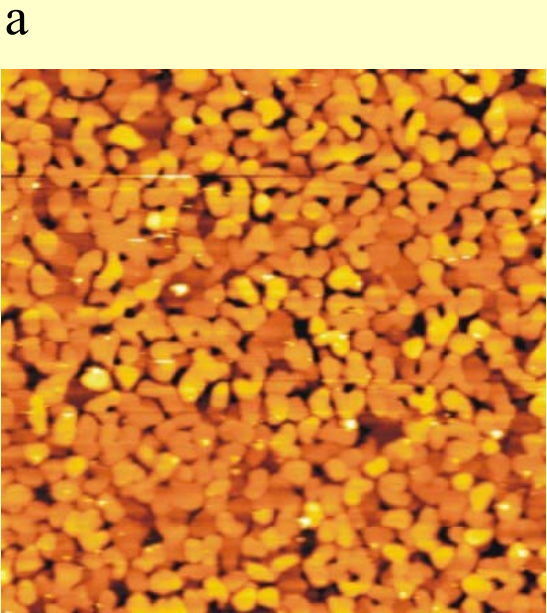
Teravik liigub suhteliselt kiiresti uuritava pinna kohal ning seetõttu keskmistatakse lokaalsete olekutiheduste muutused: saadakse topograafiline kontrast.

...topograafiline info



YBa₂Cu₃O₇ kile topograafia, millel on STM-ga visualiseeritud 3D kasvukõrgendik ja kruvidislokatsioon. (H. P. Lang, et al.)

...Au(111) pind: topograafiline ja aatom-pilt



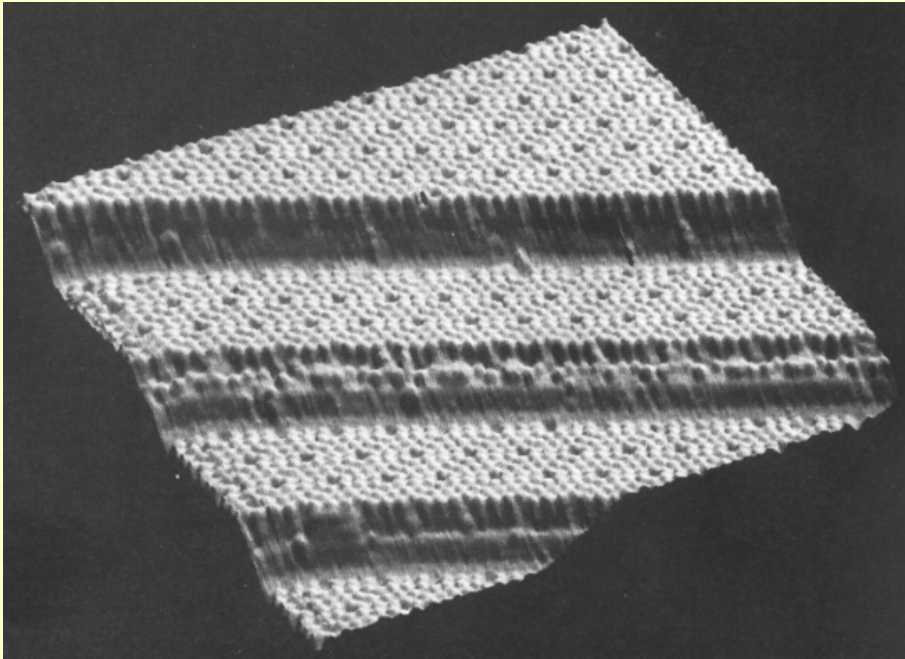
Vilgule sadestatud Au-kile, STM pildid, $1 \times 1 \mu\text{m}$ (a) ja $50 \times 50 \text{ nm}$ (b); aatomtasandite kõrgus 0.235 nm .

G. Rens, Copyright, Katholieke Universiteit Leuven

STM (c) ja CM-AFM (d) pilt Au(111) pinnast;

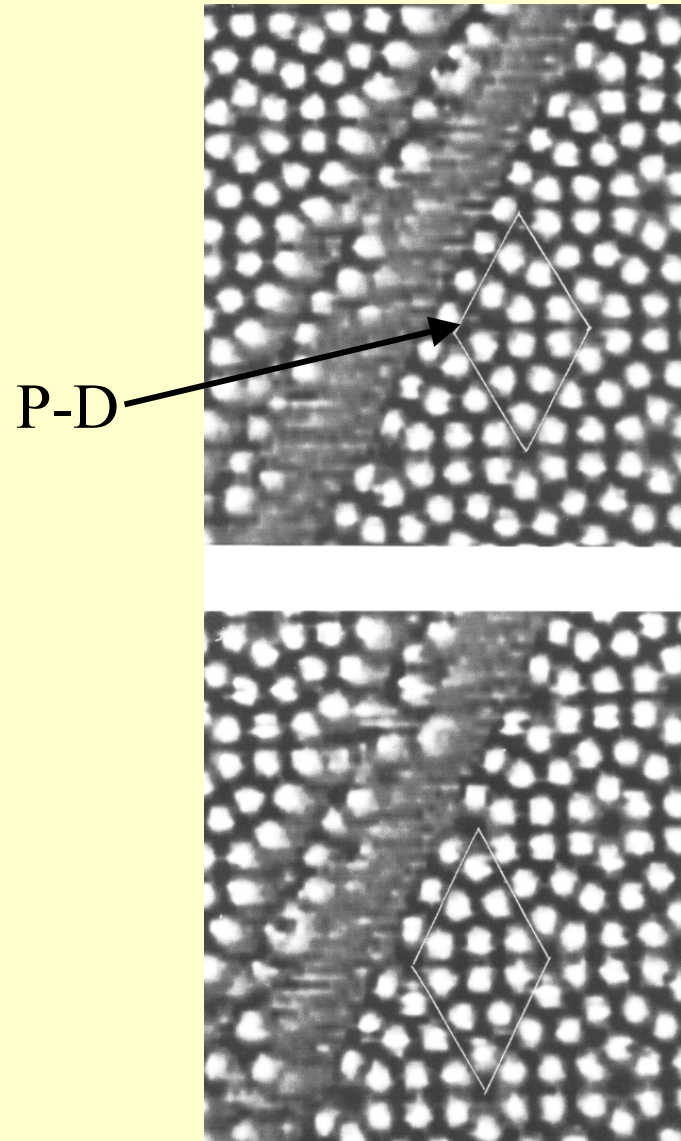
www.omicron.de

Aatomlahutus Si-pindadel

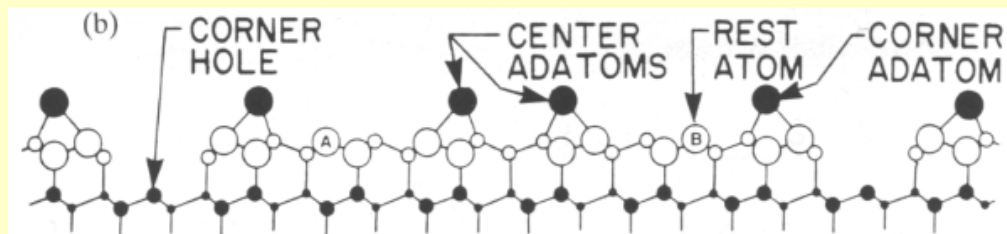
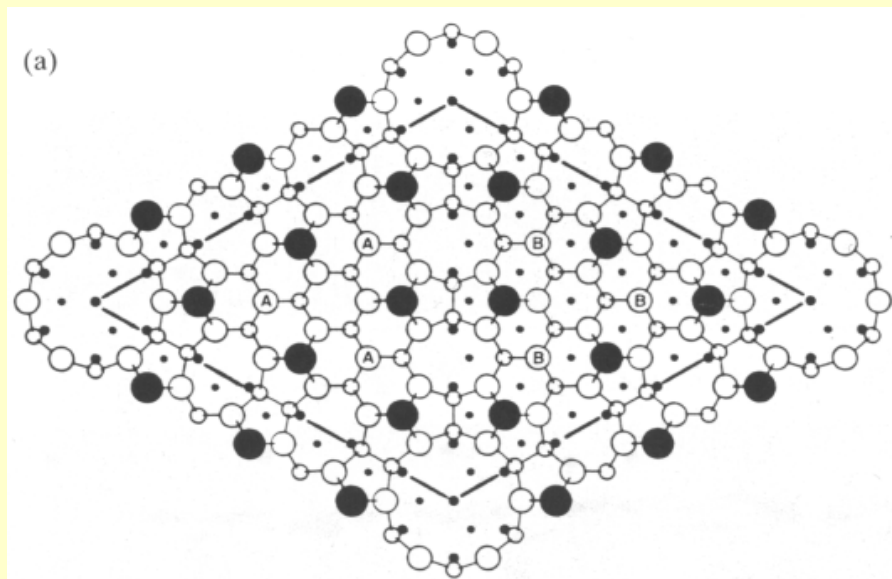
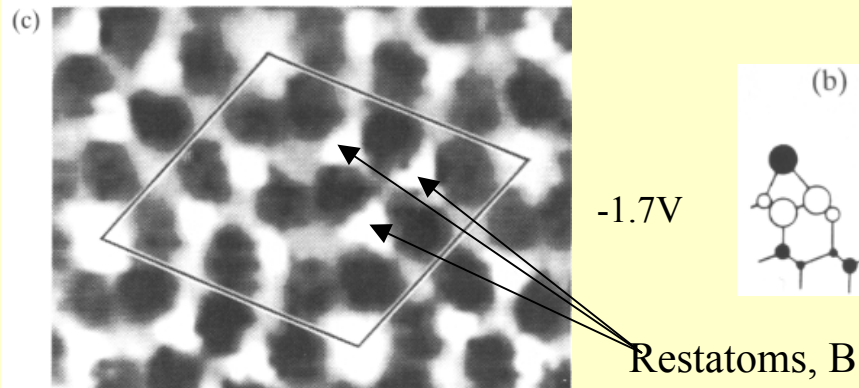
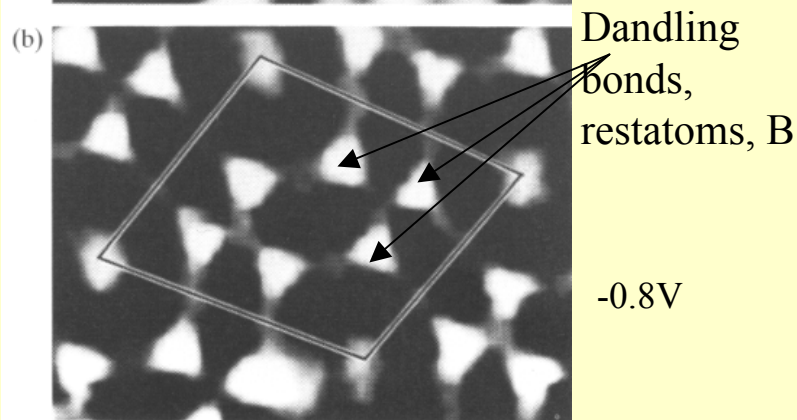
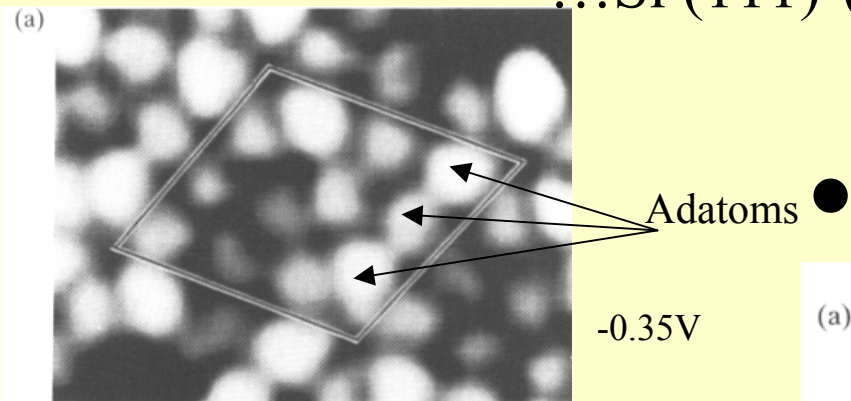


Si(111)-(7x7) rekonstrueeritud pind, 32x36 nm; astangud on 4x kaksik-kihi kõrgused. (R. Wiesendanger, et al.)

Paremal sama objekt detailsemalt; tähistatud ühikrakk ja punkdefekt (P-D).

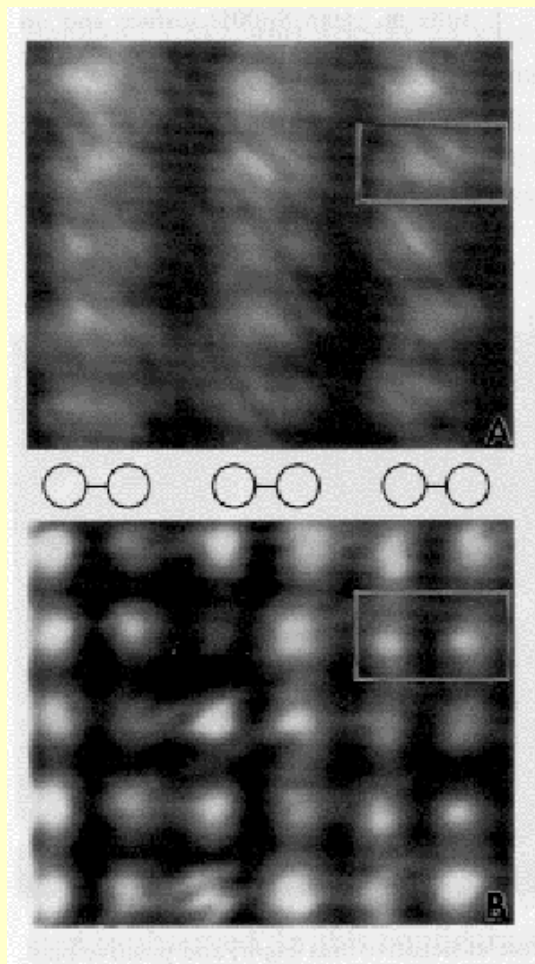


...Si (111)-(7x7) pind eri pingetel (täidetud olekud) ja ühikraku mudel

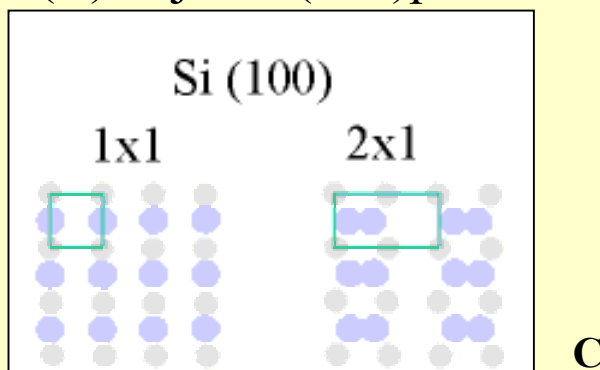


Takayanagi et. Al., 1985; vt. Wiesendanger, 1994, lk. 295

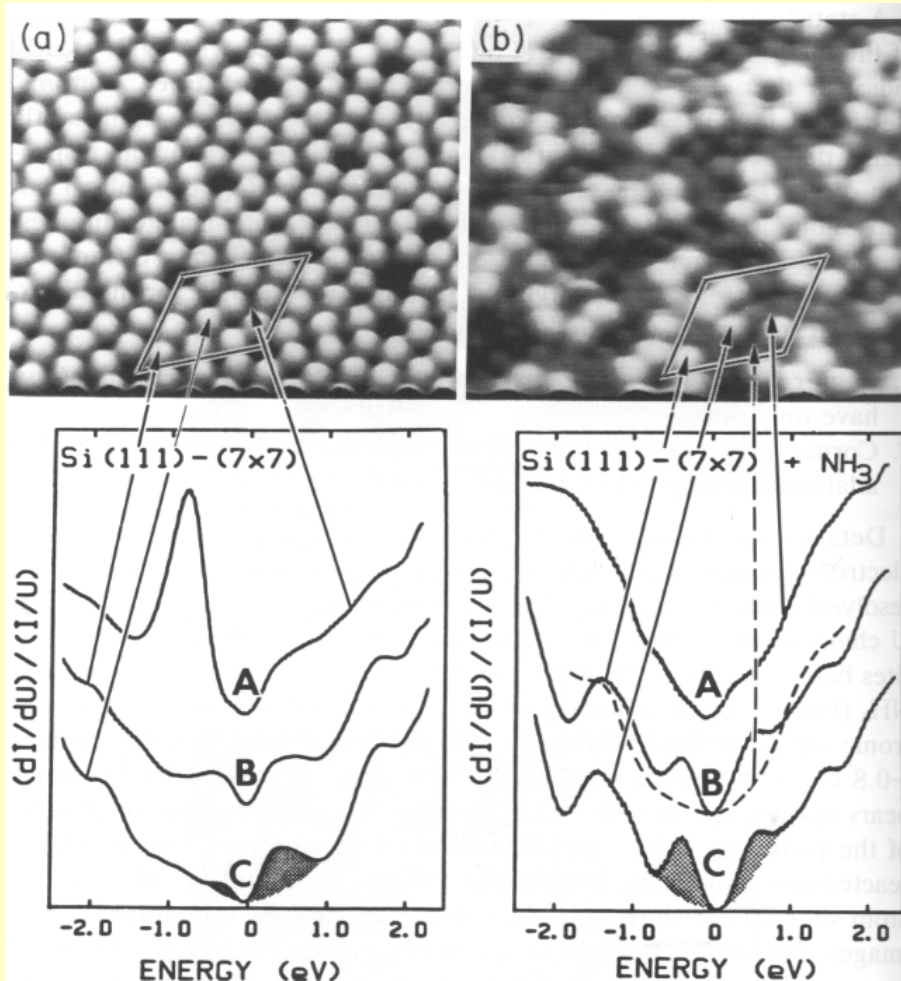
...Si(100)-(2x1) pinna rekonstruktsioon



Si(100) pind rekonstrueerub kõrgvaakumis ja kõrgel temperatuuril dimeeride moodustumise abil moodustades (2x1) pinna (A), selle all asub “naturaalne” (1x1) pind (B). Need STM kujutised on saadud: (A), positiivselt pingestatud teravikuga, mis tunneb täidetud olekuid ja (B), negatiivselt pingestatud teravikuga, mis tunneb mittetäidetud olekuid, siin mitteseotud (antibonding) olekud, mis asuvad dimeeridest eemal, pinnakihi all. Mudel (C) kujutab (2x1)pinna moodustumist.

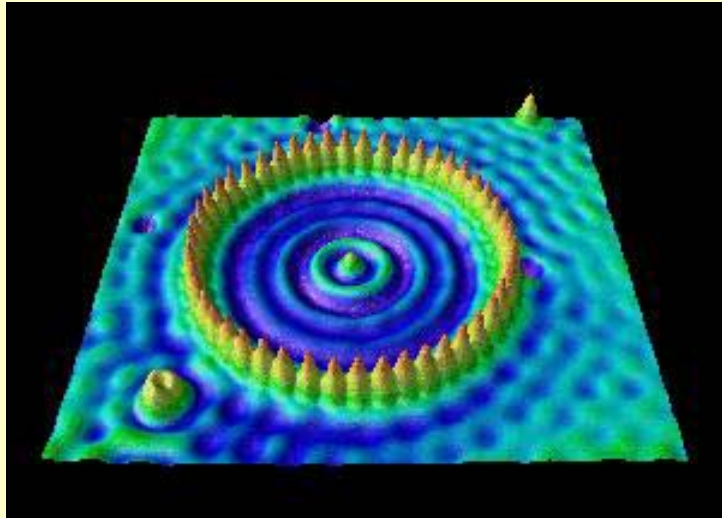


Pinnakeemia lokaalse tunnelsepektroskoopia abil

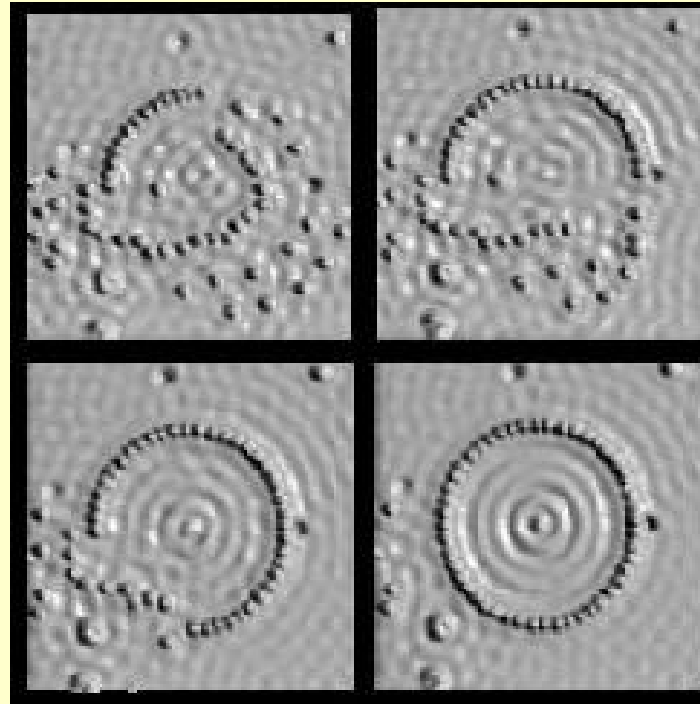


STM ja nanolitograafia

Veelkord “aatomkoralli saar”

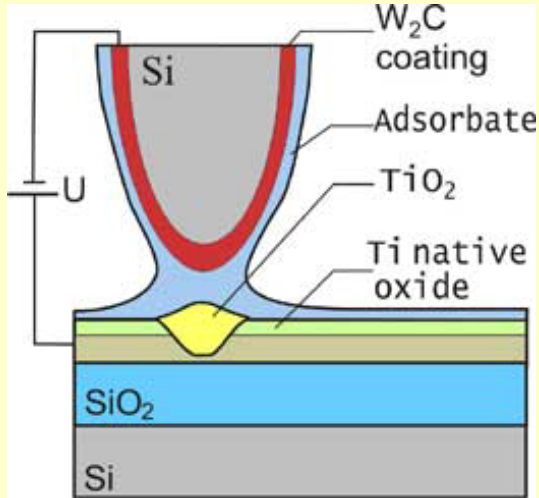


Veelkord STM pilt 48-st Fe aatomist moodustatud “aatomkoralli saarest” Cu(111) pinnal, läbimõõduga 14.3 nm, temperatuuril (4K) ja seisvad “elektronlaineid” saare sees ja väljaspool.



Korallisaare valmistamise etapid; IBM Almaden

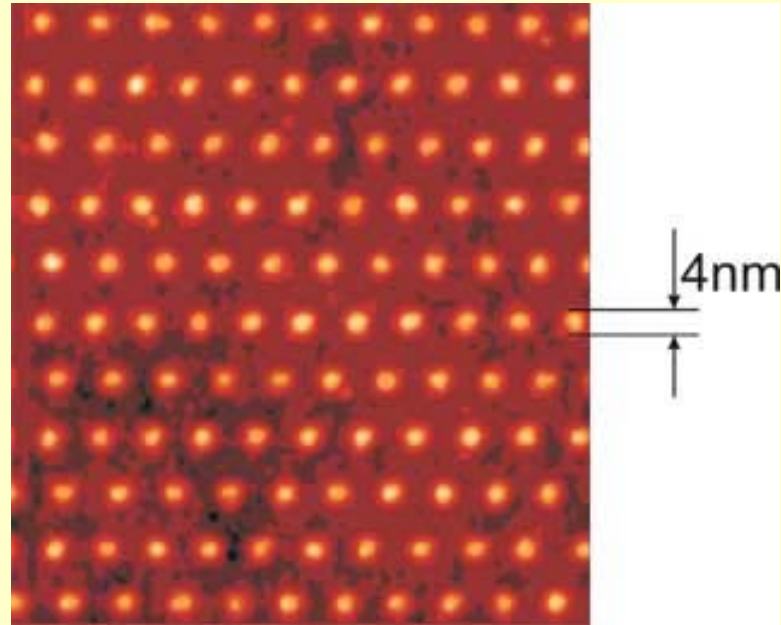
Volt-litograafia



Lokaalse anood-oksüdatsiooni, LAO, (volt-litograafia) põhimõte:



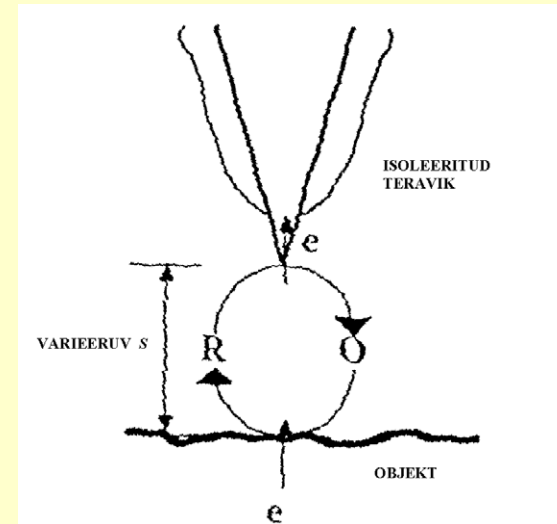
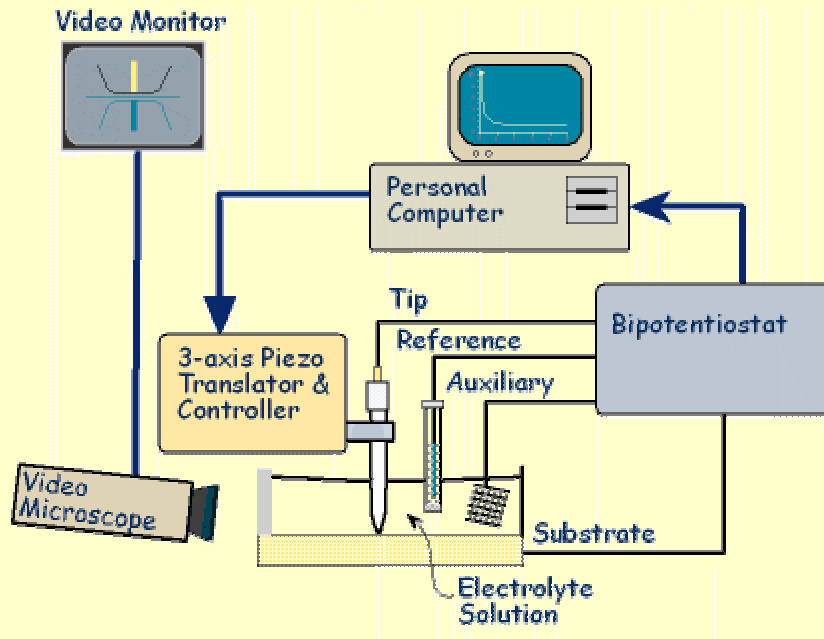
Nobeli preemia laureadi Zh. Alferovi portree



Mittekontaktne AFM kujutis 15nm titaani kilest pärast raster-LAO protsessi (pinge 8V, impulsi kestus igas punktis 0,5ms). Skaneerimise mõõtmed 100x100x2,6nm.

Vt. http://www.ntmdt.ru/Application-Notes/SPM_methodology/Lithography_with_SPM/

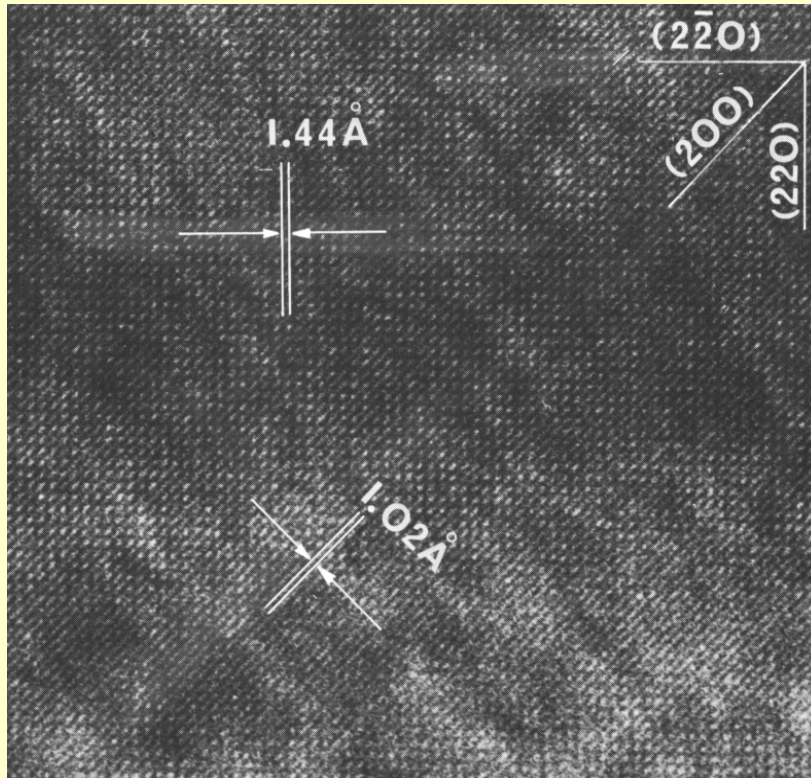
Elektrokeemiline STM



Faraday ja tunnelvoolu komponendid

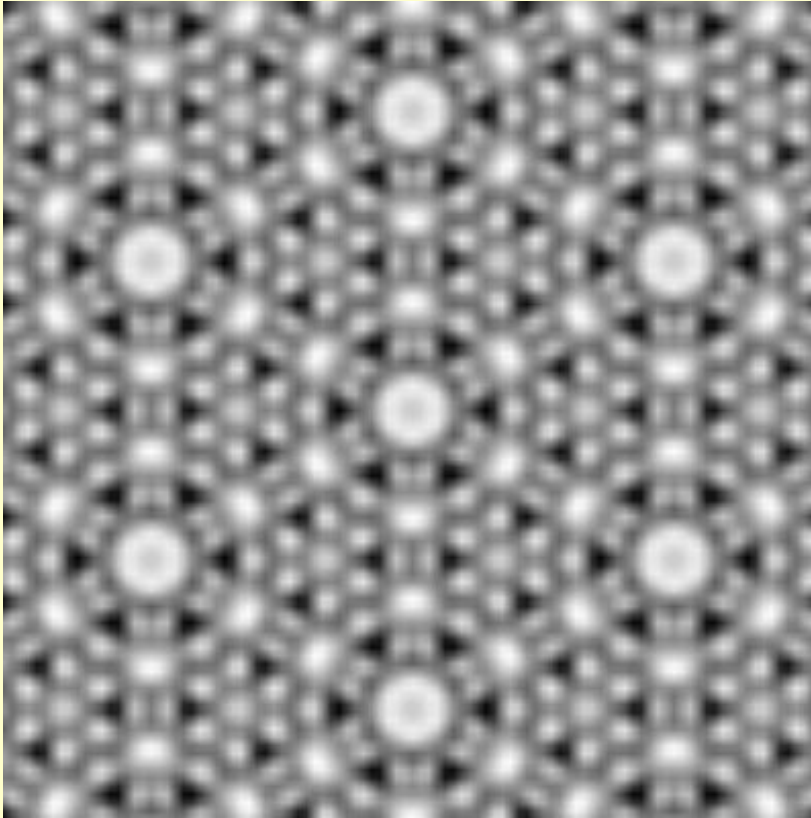
SPM *contra* lainemikroskoopia

HR-TEM-i lateraalne lahutus seni kättesaamatu STM-le



Monokristalliline
Au visualiseeritud
TEM abil, 100 kV,
JEM-100CX;
(K. Shirota, et al.,
1977)

HR-TEM pilt Si(111)-(7x7) pinnast- info sügavamalt kui STM-i piltidel



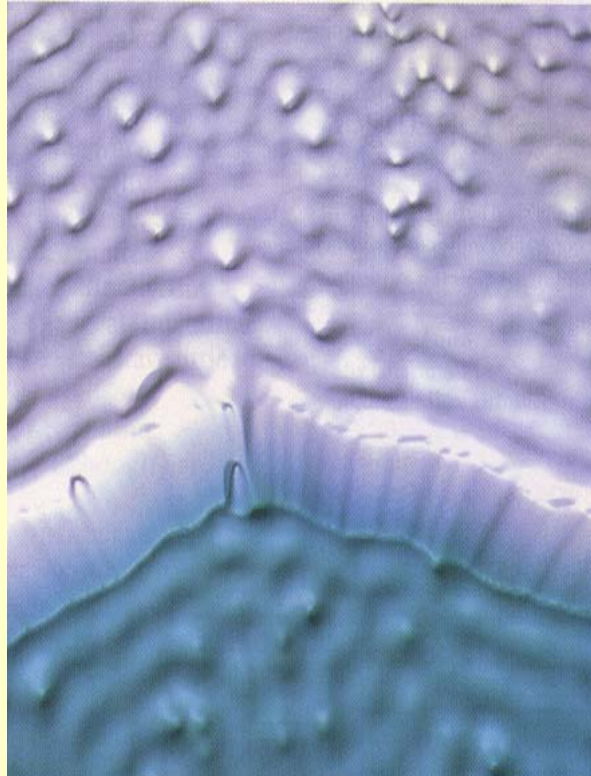
TEM-pildil on näha kolme
ülemise kihi aatomid, ka 3-nda
kihi dimeerid.

Physical Review Letters 77, 4226-4228 (1996)
E. Bengu, R. Plass, L.D. Marks, T. Ichihashi, P.M.
Ajayan, and S. Iijima
High resolution electron microscope images of the
Si(111)-(7x7) surface in the plan-view geometry have
been analyzed, and the overlap of the top and bottom
surfaces has been extracted numerically. The resultant
images show clearly not just the adatoms seen by
scanning tunneling microscopy but all the atoms in the
top three layers, including the dimers in the third layer.

NB! TEM-pilt väga korrapärane, pole
kristalli defekte; võrdle. STM-piltidega eri
töötusega Si-pindadest Wiesendanger, 1994,
lk. 294, 308 ja 351, kus selgelt näha erinevad
punktdefektid.

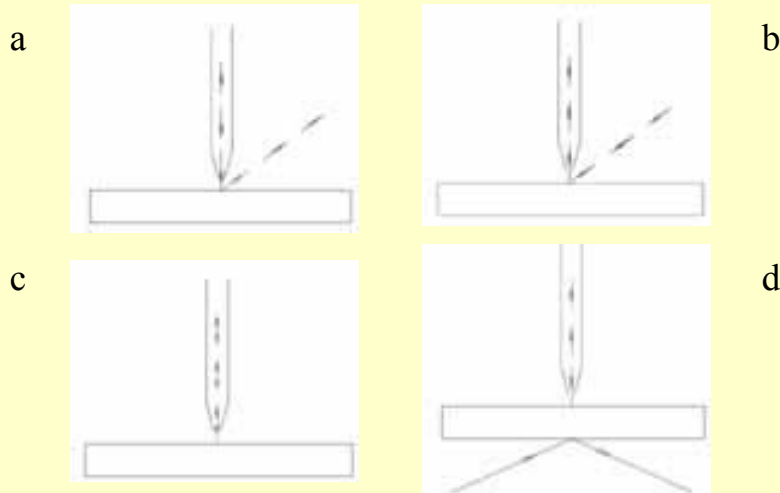
STM kui kvantnähtuste visualiseerija

Kvantlained



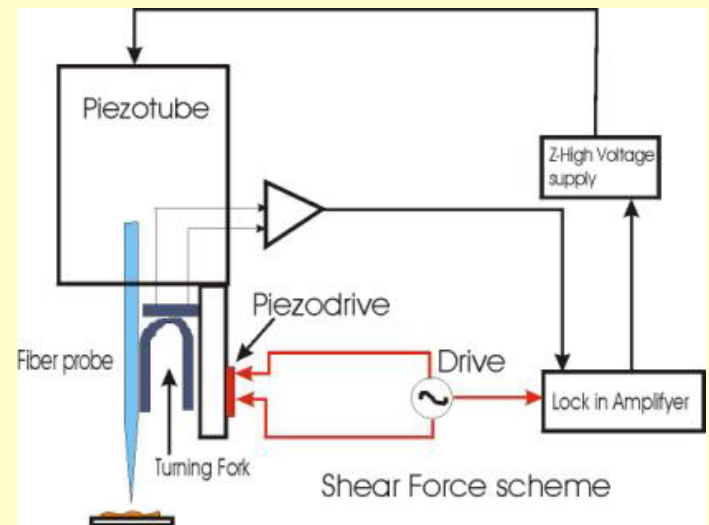
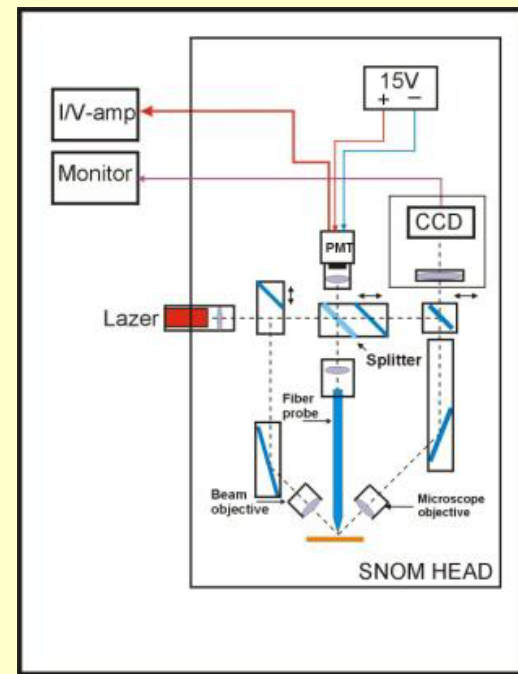
Elektronide kvantlainete difraktsioon aatom-astangul ja
ad-aatomitel, STM kujutis, $T= 4\text{K}$.

SNOM/NSOM – optiline lähivälja mikroskoop

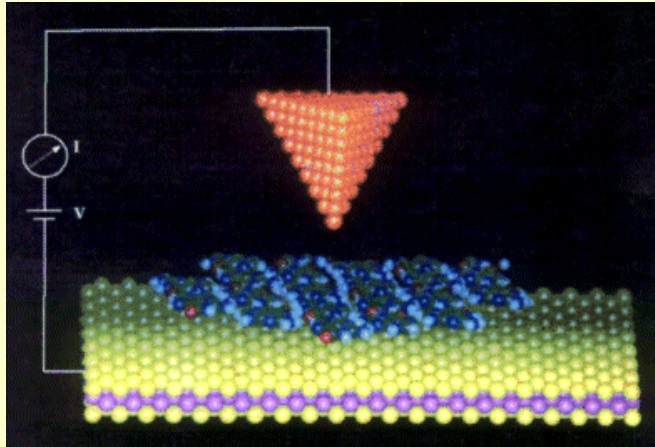


- a) Pinna valgustamine optilise fiibri abil ja valguse kogumine tavalise (kaugvälja) optika abil;
- b) pinna valgustamine kaugvälja optika abil ja valguse kogumine fiibri abil;
- c) pinna valgustamine ja valguse (näit. fluorestsentskiirguse) kogumine fiibri abil;
- d) Pinna valgustamine kaugvälja abil ja valguse kogumine fibri abil.

Vt. <http://www.ntmdt.ru/Application-Notes/>



STM kui lähivälja mikroskoop



Tunnelvool tekib teraviku tipu ja pinna vahele siis, kui nendevaheline kaugus tagab tipu- ja pinna-aatomite elektronkatete elektronide lainete kattumise – elektronlainete lähiväljal!

