

Μικροσκοπία Σάρωσης Σήραγγος (*Scanning Tunneling Microscopy, STM*)

ΜΙΚΡΟΣΚΟΠΙΕΣ

- 1600: Οπτικό Μικροσκόπιο
(*Optical Microscope*)
- 1938: Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Διέλευσης
(*Transmission Electron Microscope, TEM*)
- 1964: Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης
(*Scanning Electron Microscope, SEM*)
- 1982: Μικροσκόπιο Σάρωσης Σήραγγος
(*Scanning Tunneling Microscope, STM*)
(**Rorher-Binnig βραβείο NOBEL 1986**)
- 1984: Οπτικό Μικροσκόπιο Σάρωσης Εγγύς Πεδίου
(*Scanning Near-field Optical Microscope, SNOM*)
- 1986: Μικροσκόπιο Ατομικών Δυνάμεων
(*Atomic Force Microscope, AFM*)
(**Binnig-Quate-Gerber**)

Μικροσκοπίες Σάρωσης
Ακίδας (*Scanning Probe
Microscopies, SPMs*)

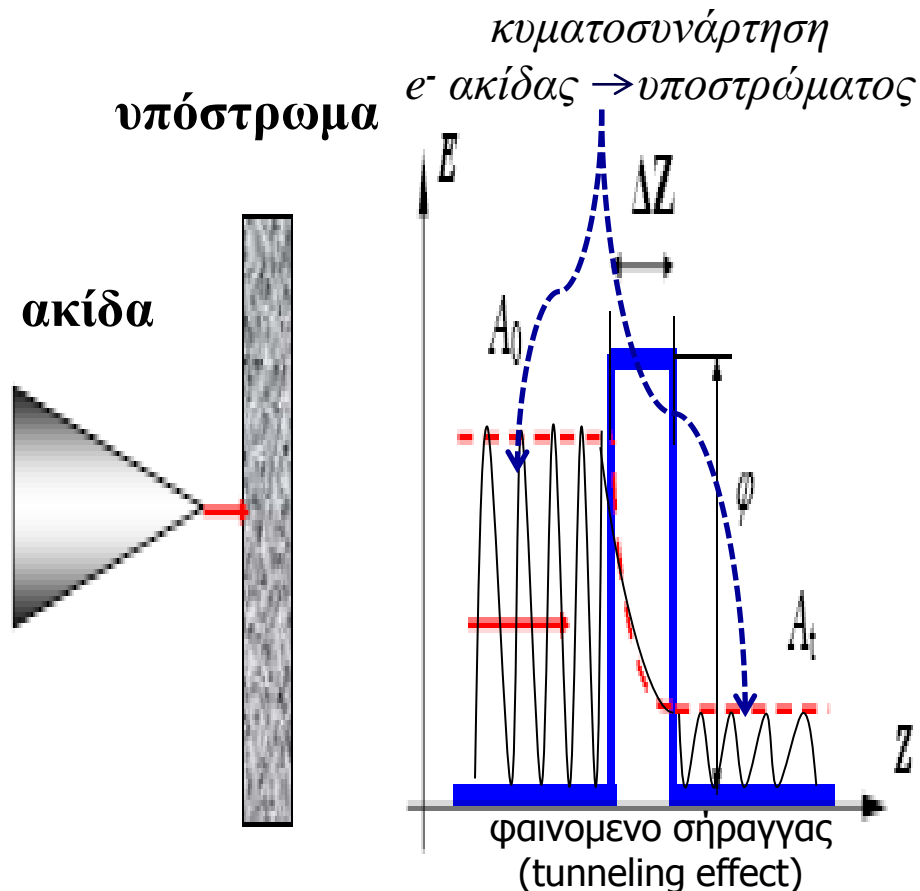
Σωτήρης Σωτηρόπουλος, Τμήμα Χημείας, Α.Π.Θ.



Α.Π.Θ.

Μικροσκοπία Σάρωσης Σήραγγος (Scanning Tunneling Microscopy, STM)

Αρχή Μικροσκοπίας Σάρωσης Σήραγγος (STM)



Ορθογώνιο φρεάτιο δυναμικού (*square potential well*) ύψους ϕ (ϕ : μέση τιμή των συναρτήσεων έργου του e^- στα υλικά εκατέρωθεν του ενεργειακού τείχους A_0, A_t : πλάτος κυματοσυναρτήσεων e^-)

Κλασική φυσική: το σωματίδιο δεν μπορεί να υπερβεί το ϕ

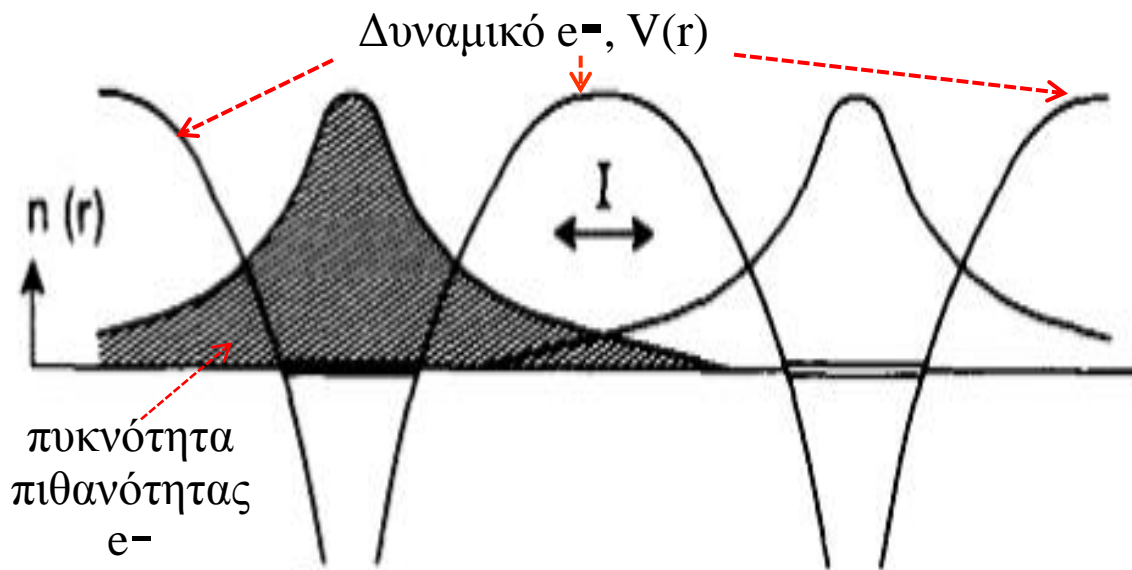
Κβαντική φυσική: για πολύ μικρό Δz , το σωματίδιο έχει πιθανότητα να υπερβεί το ϕ



Φαινόμενο Σήραγγος

Μικροσκοπία Σάρωσης Σήραγγος (Scanning Tunneling Microscopy, STM)

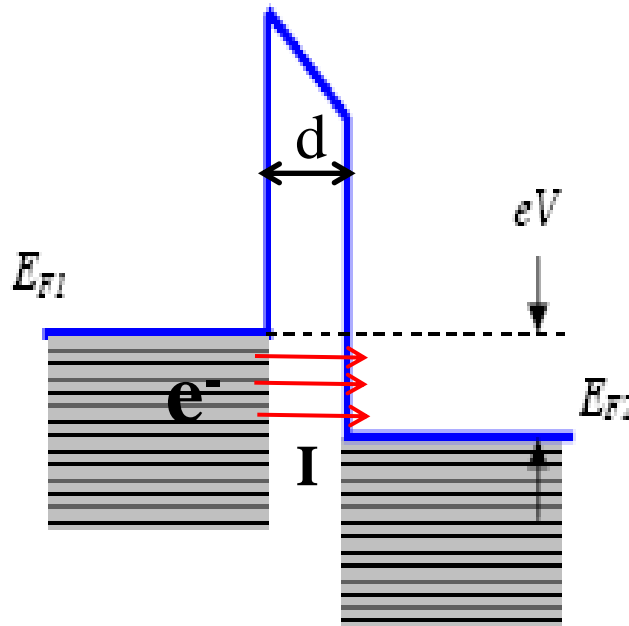
Αρχή Μικροσκοπίας Σάρωσης Σήραγγος (STM)



συμπληρωμένη
στάθμη
ακίδα

κενή στάθμη
υπόστρωμα

Η πιθανότητα του φαινομένου σήραγγος του e^- αυξάνει (οδηγώντας σε ρεύμα σήραγγος, I) για μετάβαση από συμπληρωμένη σε κενή ηλεκτρονιακή στάθμη



Για δύο μέταλλα αυτό συμβαίνει όταν τα επίπεδα Fermi τους διαφέρουν (ή διαφοροποιούνται με την εφαρμογή δυναμικού V) σημαντικά (κατά eV)

$$I = f(V) e^{-2Kd}$$

↑
συνάρτηση Fermi

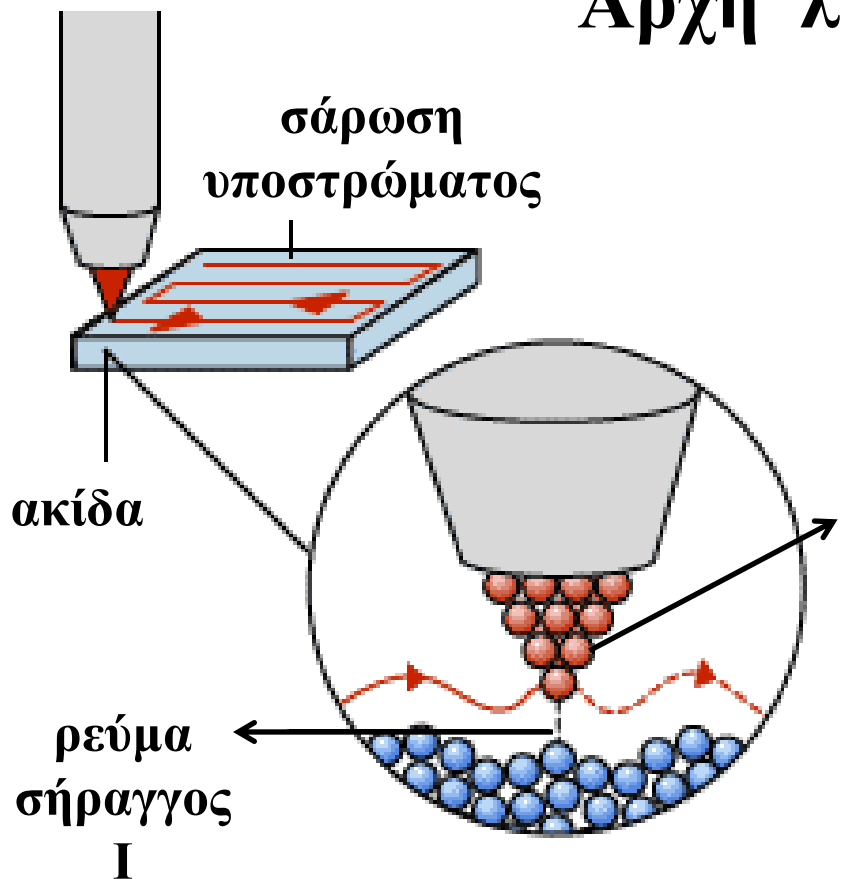


Α.Π.Θ.

Σωτήρης Σωτηρόπουλος, Τμήμα Χημείας, Α.Π.Θ.

Μικροσκοπία Σάρωσης Σήραγγος (Scanning Tunneling Microscopy, STM)

Αρχή λειτουργίας STM



Εξαιρετικά αιχμηρή μεταλλική ακίδα +
απόσταση ατομικών διαστάσεων από
ηλεκτρονικό αγωγό ή ημιαγωγό +
εφαρμογή μικρής διαφοράς δυναμικού



ρεύμα σήραγγος

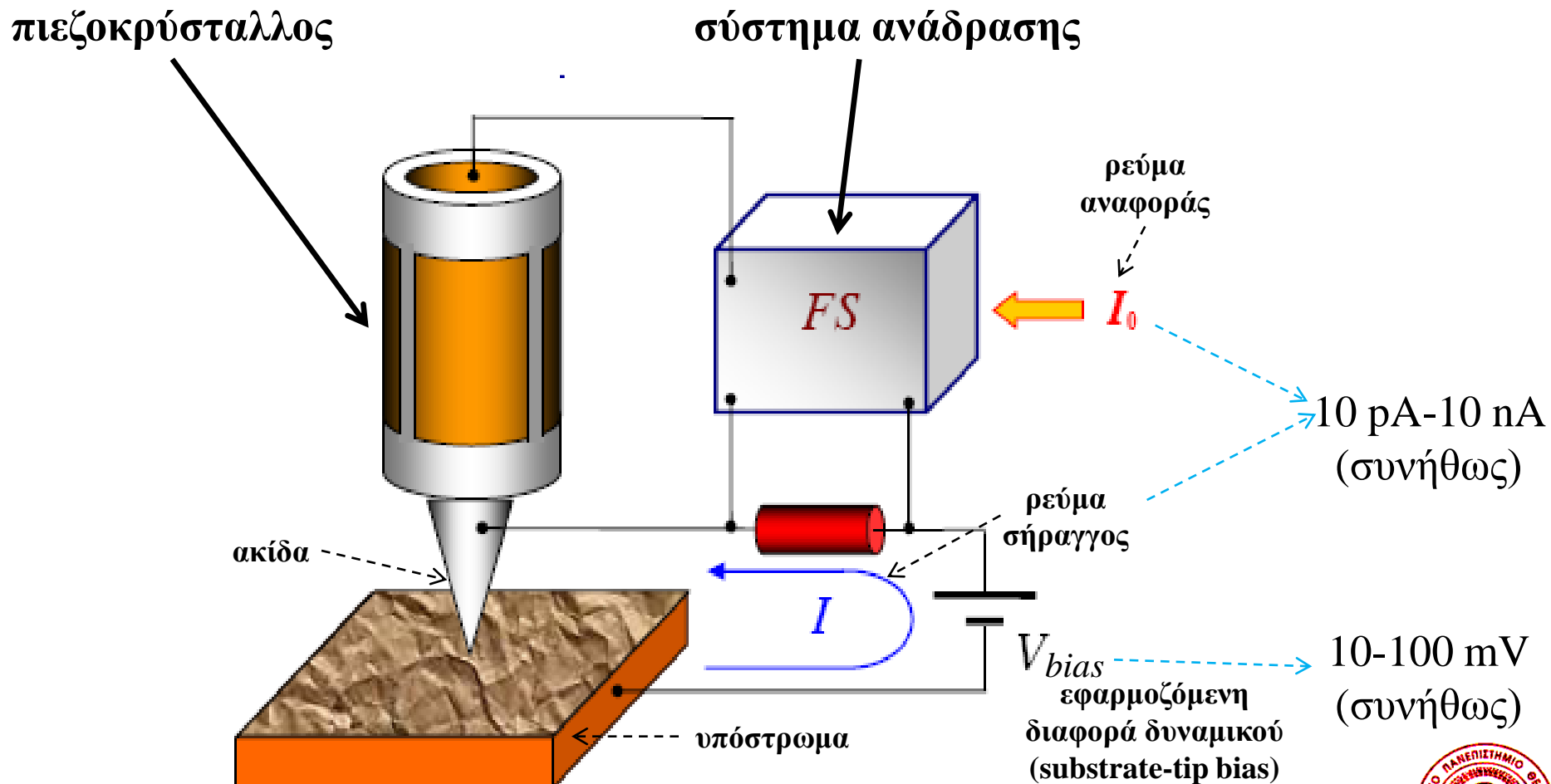
(ισχυρότητα εξαρτώμενο από
την απόσταση ακίδας-
υποστρώματος)

$$I = f(V) e^{-2Kd} \quad K \approx \frac{\sqrt{2m\Phi}}{\hbar}$$

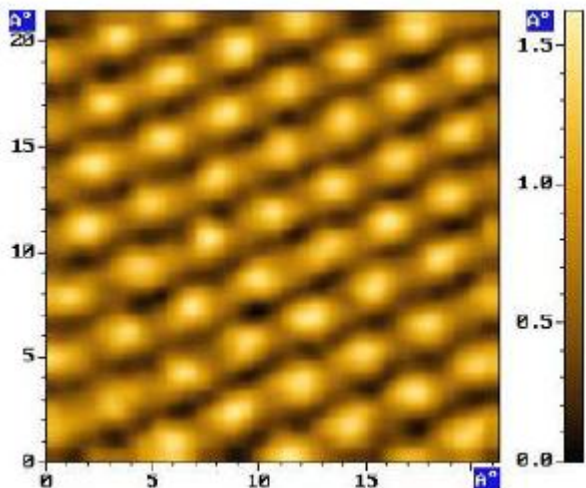
μεταβολή της απόστασης d κατά $1 \text{ \AA} \Rightarrow$
μεταβολή του I κατά 10 φορές

Μικροσκοπία Σάρωσης Σήραγγος (Scanning Tunneling Microscopy, STM)

Βασική Οργανολογία STM

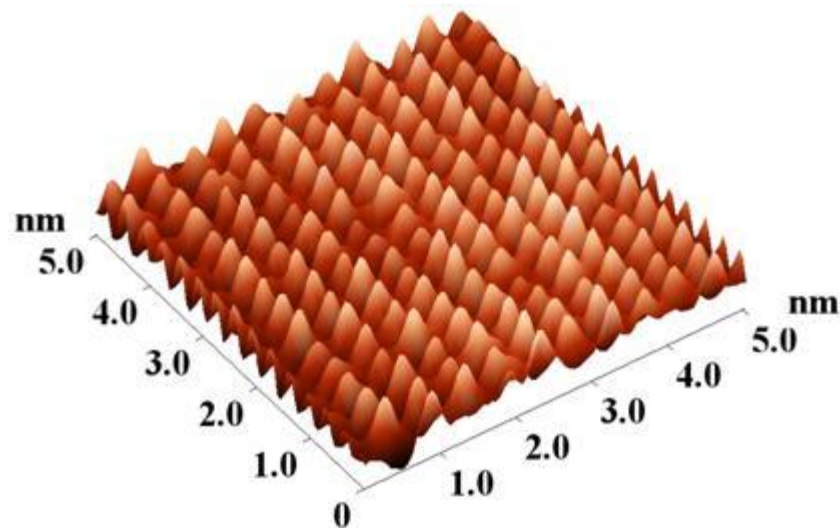


Παραδείγματα μικροσκοπικής εικόνας STM (Ατομική διακριτική ικανότητα (atomic resolution))



Εικόνα STM

πυρολυτικού γραφίτη υψηλού προσανατολισμού
(Highly Oriented Pyrolytic Graphite, HOPG)



Εικόνα STM

ατόμων Cu υποτασικά αποτεθέντων
σε υπόστρωμα Au(111)
(Cu underpotential deposit on Au(111))

Τρόποι λειτουργίας STM-1

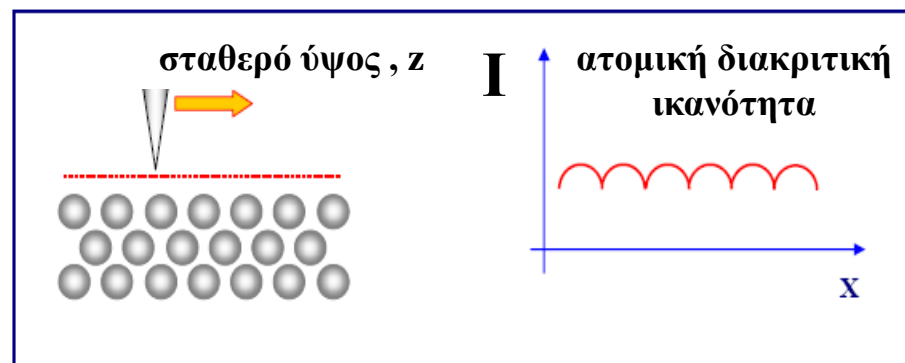
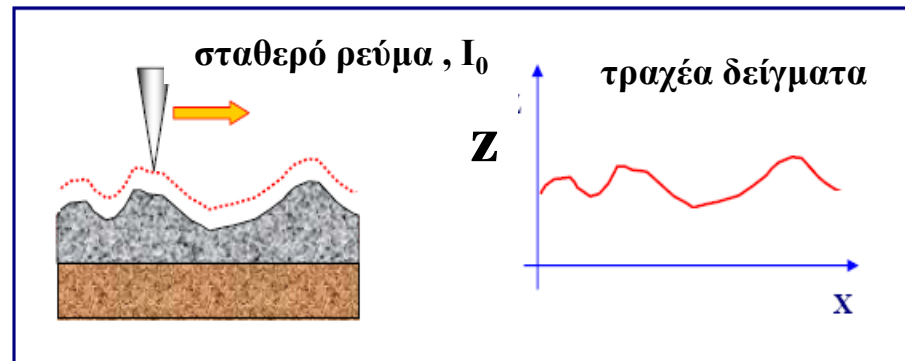
Μορφολογία:

1.1 σταθερό ρεύμα

(συνήθως για τραχέα δείγματα)

1.2 σταθερό ύψος

(συνήθως για λεία δείγματα και μέγιστη διακριτική ικανότητα)



Μικροσκοπία Σάρωσης Σήραγγος (Scanning Tunneling Microscopy, STM)

Τρόποι λειτουργίας STM-2

Φασματοσκοπία-α

(Scanning Tunneling Spectroscopy, STS):

Ταλαντούμενο (τροποποιούμενο /modulated) δυναμικό πιεζοκρυστάλλου $V = V_0 + V_m \sin(\omega t)$

⇒

Ταλαντούμενη θέση ακίδας

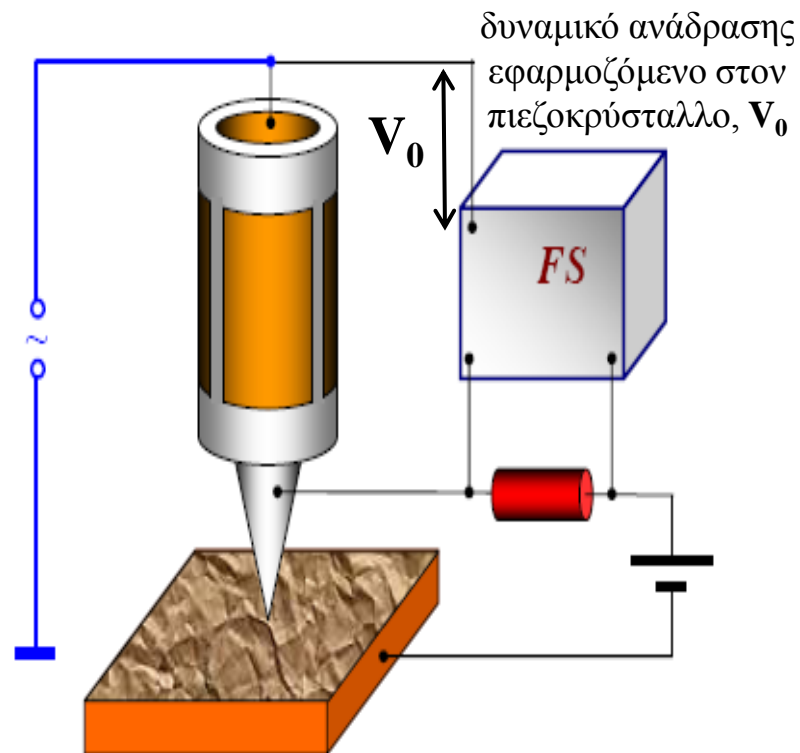
⇒

Ταλαντούμενο ρεύμα σήραγγος

με πλάτος ταλάντωσης, I_ω , ανάλογο της τετραγωνικής ρίζας της τοπικής συνάρτησης έργου ϕ

(ηλεκτρονικές ιδιότητες υποστρώματος)

Ταλαντούμενο δυναμικό συν-εφαρμοζόμενο στον πιεζοκρύσταλλο $V_m \sin(\omega t)$



$$I_\omega \propto \sqrt{\phi}$$



Α.Π.Θ.

Σωτήρης Σωτηρόπουλος, Τμήμα Χημείας, Α.Π.Θ.

Τρόποι λειτουργίας STM-3

Φασματοσκοπία-β

(Scanning Tunneling Spectroscopy, STS):

θέση ακίδας σταθερή+

απενεργοποίηση του βρόγχου ανάδρασης

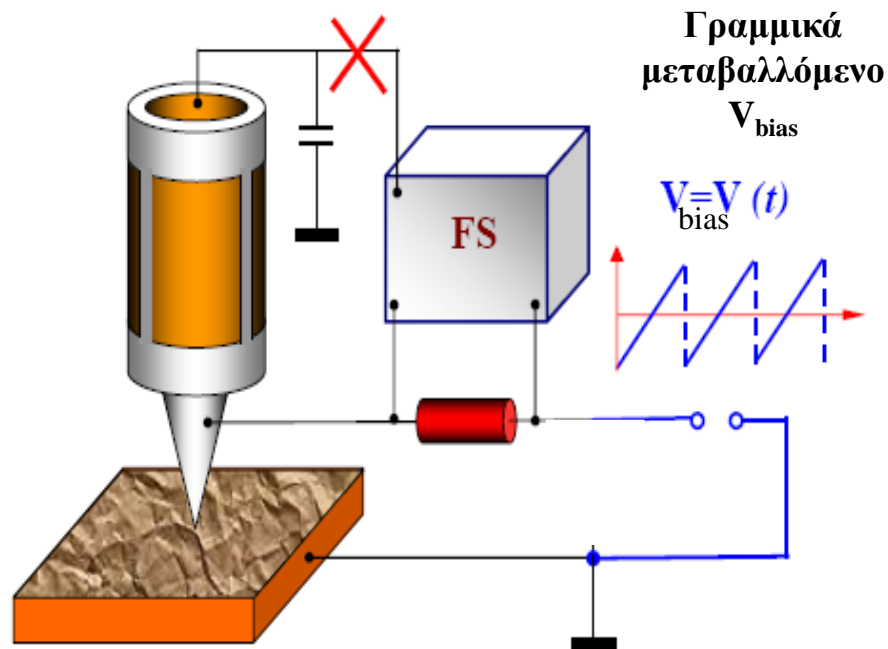
+μεταβολή του V_{bias}

⇒

καμπύλες I vs. V_{bias}

⇒

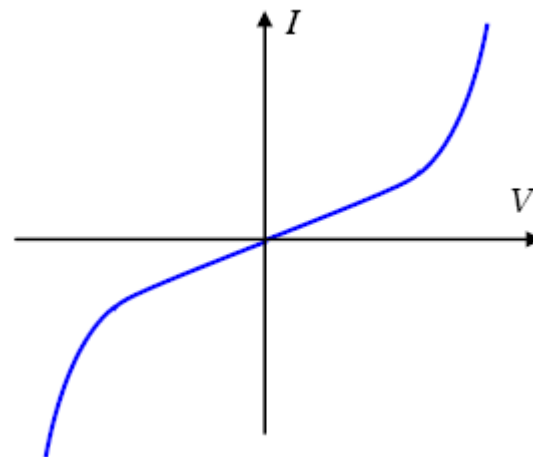
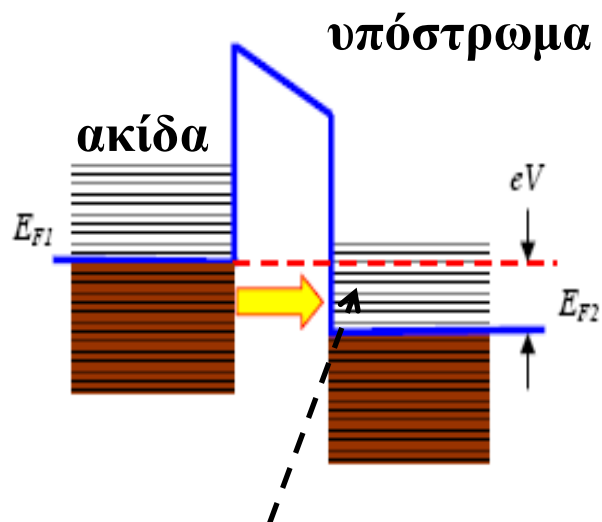
- πυκνότητα ηλεκτρονικών καταστάσεων αγωγίου υποστρώματος (ρ_s)
- δυναμικό ζώνης σθένους (E_v) και αγωγιμότητας (E_c) και προσμίξεων ημιαγωγίου υποστρώματος



Τρόποι λειτουργίας STM-3

Φασματοσκοπία (Scanning Tunneling Spectroscopy, STS):

Ενεργειακές καταστάσεις και ρεύμα σήραγγος
επαφής μετάλλου-μέταλλου



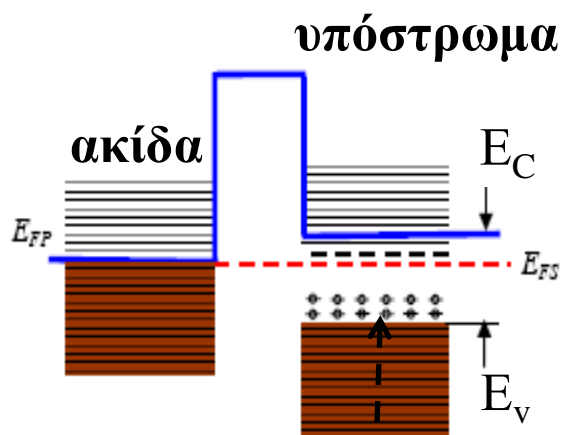
πυκνότητα ηλεκτρονικών καταστάσεων
αγώγιμου υποστρώματος κοντά και πάνω
από το επίπεδο Fermi (ρ_s)

$$\rho_s(eV) \approx \frac{\partial I}{\partial V}$$

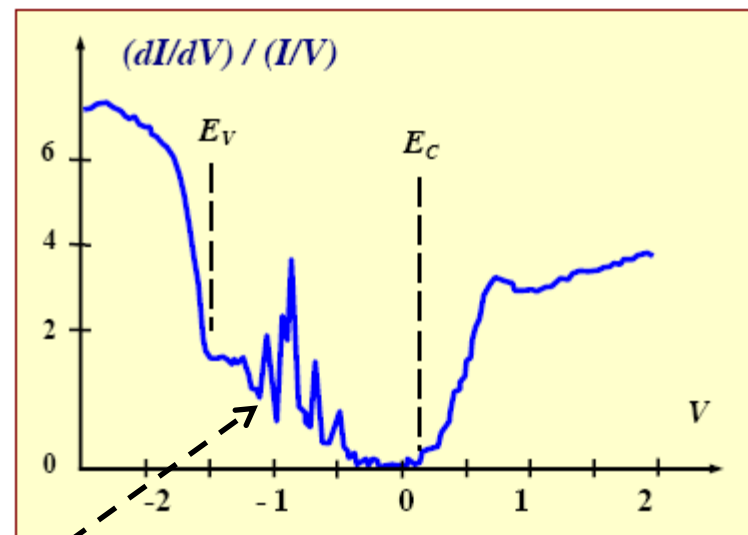
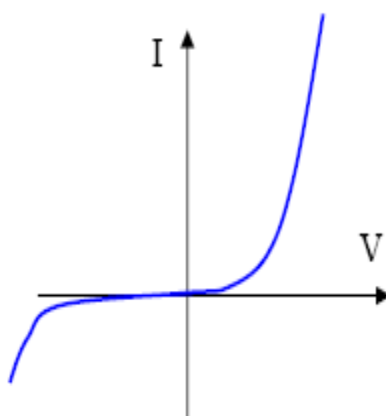
Τρόποι λειτουργίας STM-3

Φασματοσκοπία (Scanning Tunneling Spectroscopy, STS):

Ενεργειακές καταστάσεις και ρεύμα σήραγγος
επαφής μετάλλου-ημιαγωγού



πυκνότητα ηλεκτρονικών
καταστάσεων προσμίξεων
πάνω από το επίπεδο Fermi

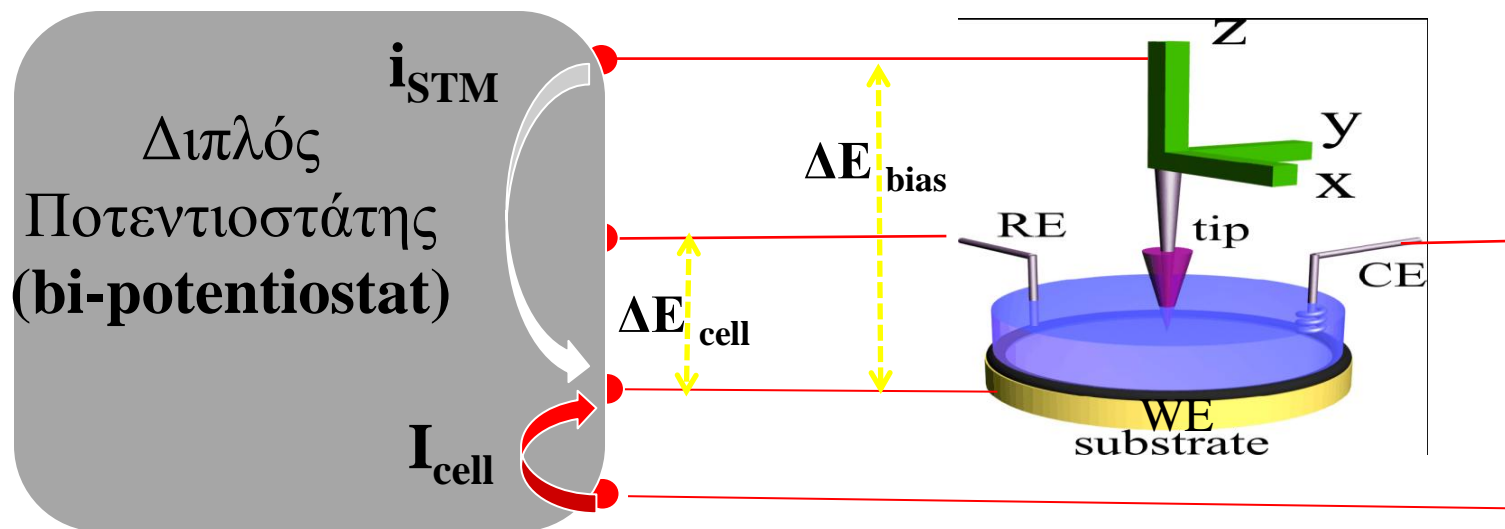


- E_V : δυναμικό ζώνης σθένους (valence band)
- E_C : δυναμικό ζώνης αγωγιμότητας (conduction band)
- Κορυφές: αριθμός ενεργειακών καταστάσεων προσμίξεων

Τρόποι λειτουργίας STM-4

Ηλεκτροχημικό STM (EC STM)

Το δείγμα βρίσκεται υπό ηλεκτροχημικό έλεγχο, αποτελώντας το ηλεκτρόδιο εργασίας (WE) σε κατάλληλη ηλεκτροχημική μικροκυψέλη που περιέχει τον ηλεκτρολύτη και ηλεκτρόδια αναφοράς (RE) και αντίθετο (CE).



Τρόποι λειτουργίας STM-4

Ηλεκτροχημικό STM (EC STM)

Απαιτήσεις / περιορισμοί

- **Διπλός ποτεντιοστάτης:** ταυτόχρονος έλεγχος διαφοράς δυναμικού υποστρώματος-ακίδος (tunneling current-τοπογραφία) και υποστρώματος-ηλεκτροδίου αναφοράς (φαρανταϊκά ρεύματα-ηλεκτροχημεία)
- **Μονωμένη ακίδα STM:** επικάλυψη με μονωτικό φίλμ (nail varnish, πολυαιθυλένιο κ.ά.) για ελαχιστοποίηση ηλεκτροχημικών δράσεων στην μεταλλική ακίδα σε επαφή με το υγρό της κυψέλης, ακόμα και υπό την επίδραση του μικρού δυναμικού ΔE_{bias} .



Ακάλυπτη κορυφή
ακίδος

Τρόποι λειτουργίας STM-4

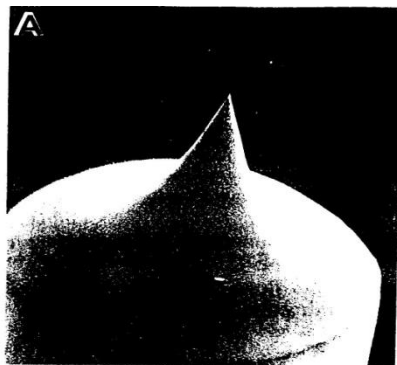
Ηλεκτροχημικό STM (EC STM)

Απαιτήσεις / περιορισμοί

- **Επιλογή προσήμου ΔE_{bias} :** αποφυγή συγκεκριμένων φαρανταϊκών δράσεων στη ακίδα παρουσία υγρού συγκεκριμένης σύστασης (π.χ. παρουσία ιόντων μετάλλου η ακίδα πρέπει να είναι θετικά πολωμένη ώστε να αποφεύγεται η ηλεκτροαπόθεση των ιόντων σε αυτή)
- **Όχι ηλεκτροχημική παραγωγή αερίων στο υπόστρωμα:** αποφυγή μηχανικών αναταράξεων της ακίδας (έτσι αποκλείεται η μελέτη ηλεκτροχημικών δράσεων που εκλύουν αέρια π.χ. έκλυση υδρογόνου ή οξυγόνου κ.ά).

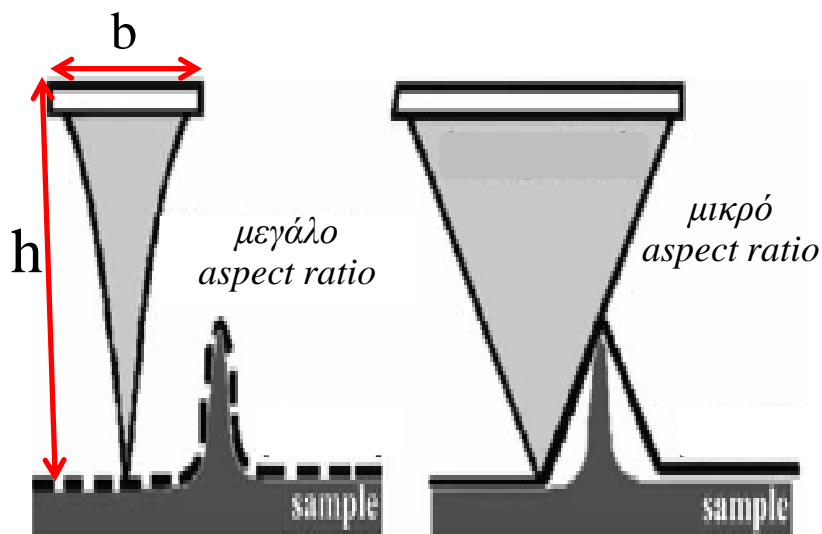
Συστατικά στοιχεία STM: Ακίδα (tip)

Φωτογραφίες SEM ακίδων



PtIr ή W
σύρματα

Γεωμετρία ακίδας



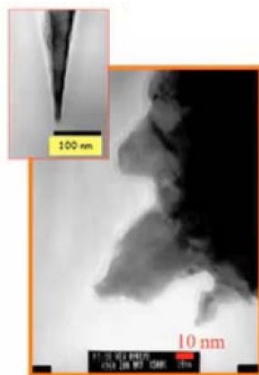
Αναλογία διαστάσεων (*aspect ratio*): h/b

- υψηλό h/b : τραχέα δείγματα
- χαμηλό h/b : σταθερότητα

Μικροσκοπία Σάρωσης Σήραγγος (Scanning Tunneling Microscopy, STM)

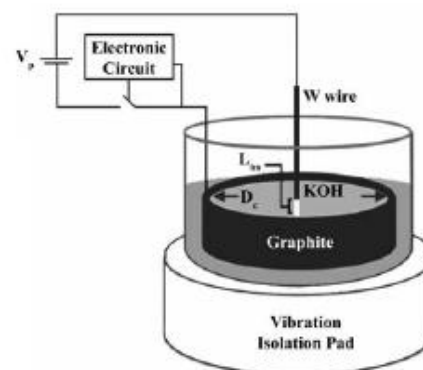
Συστατικά στοιχεία STM: κατασκευή ακίδας

Κοπή
(υπό 45° και έλκυση)

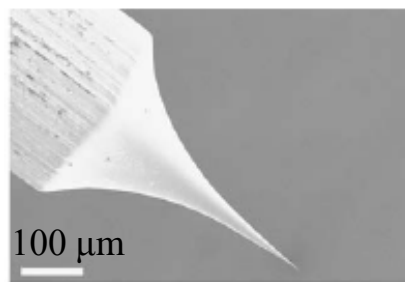


μορφή ακίδας

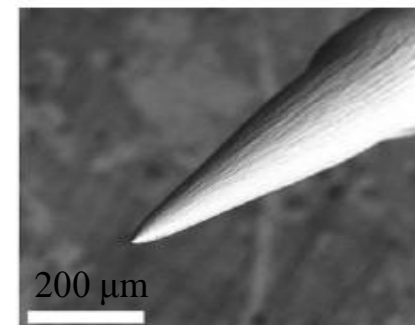
Ηλεκτροχημική απόξυση
(*electrochemical etching*)



ηλεκτροδιάλυση του
βυθισμένου μετάλλου
+ έλκυση λόγω
βάρους



DC απόξυση



AC απόξυση
μορφές ακίδας

Μικροσκοπία Σάρωσης Σήραγγος (Scanning Tunneling Microscopy, STM)

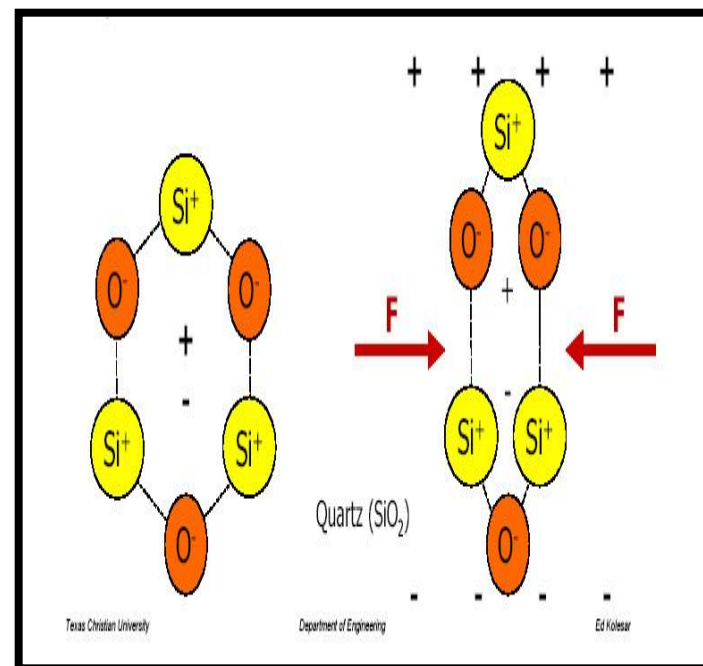
Συστατικά στοιχεία STM:

πιεζοκρύσταλλος (piezocrystal)

Πιεζοηλεκτρικό φαινόμενο:

Μερικοί κρύσταλλοι παρουσιάζουν διαχωρισμό φορτίων στην επιφάνεια τους με την συμπίεση/παραμόρφωση τους ή (αντίστροφα)

η εφαρμογή εξωτερικού πεδίου οδηγεί σε παραμόρφωση/διαχωρισμό φορτίων τους

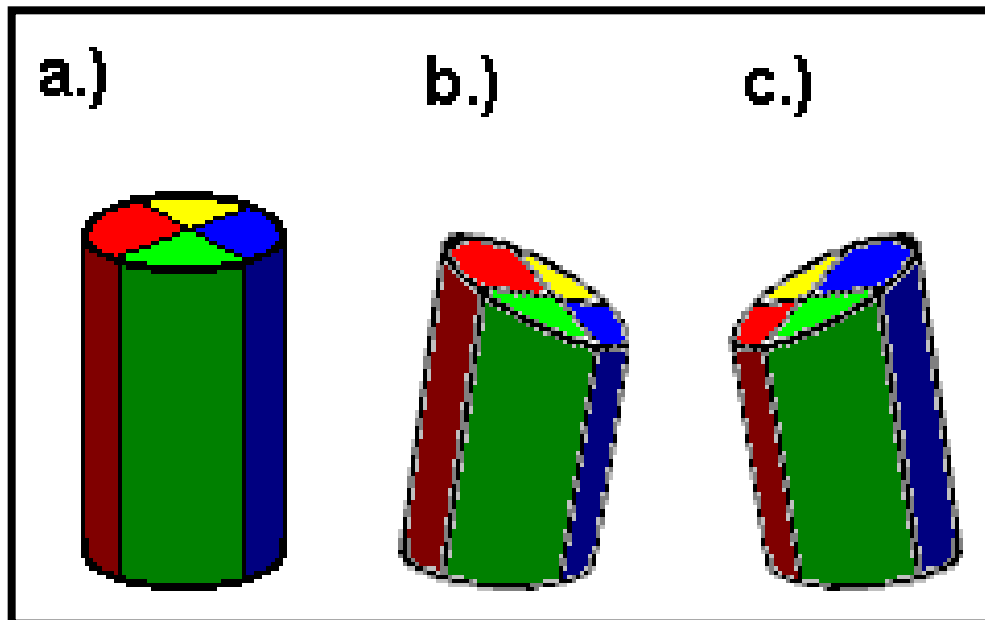


Άσκηση πίεσης στη
μοναδιαία κυψέλη του
κρυστάλλου

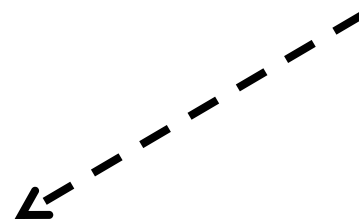
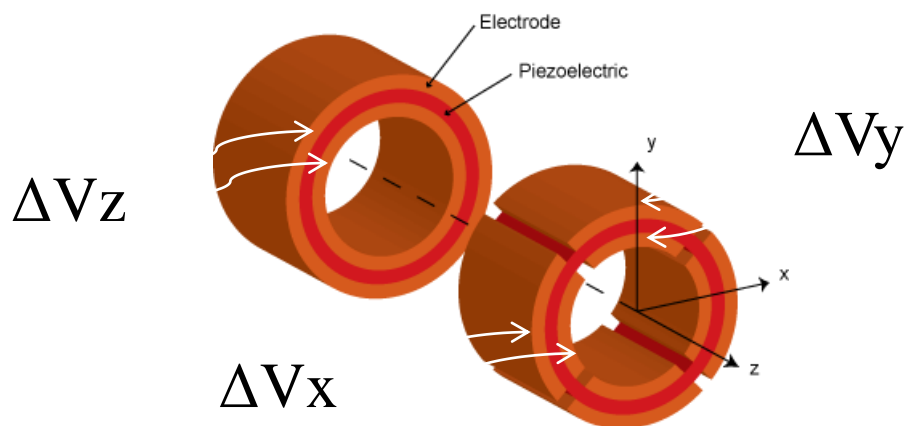
Μικροσκοπία Σάρωσης Σήραγγας (Scanning Tunneling Microscopy, STM)

Συστατικά στοιχεία STM:

πιεζοκρύσταλλος (*piezocrystal*)

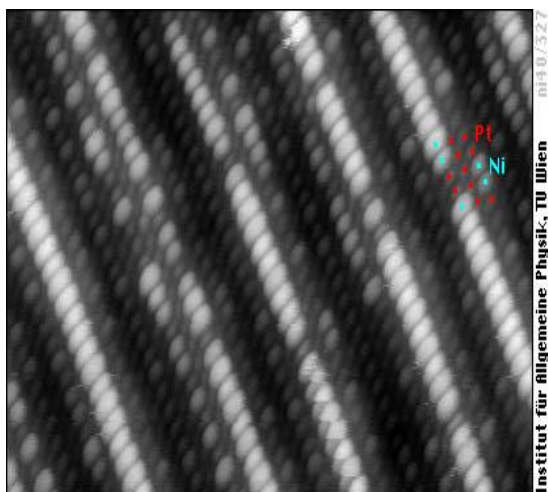


Τρισδιάστατη παραμόρφωση πιεζοκρυστάλλου με εφαρμογή δυναμικών σε διάφορα τμήματα του



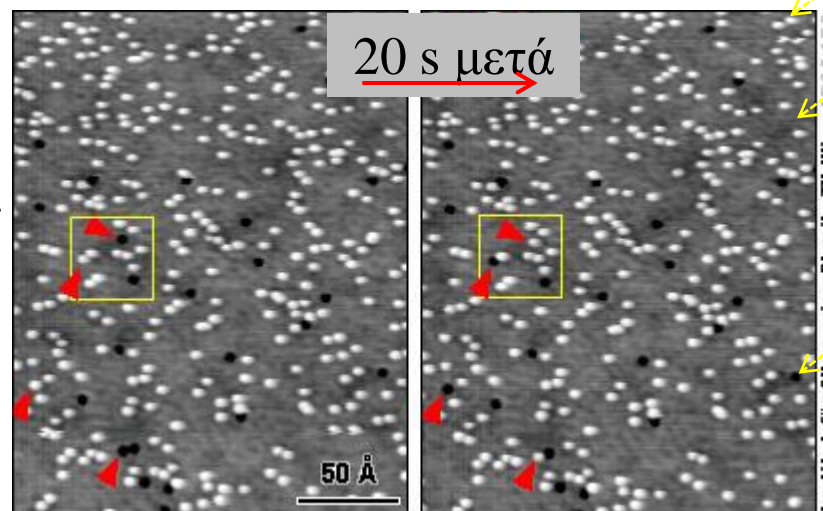
Μικροσκοπία Σάρωσης Σήραγγος (Scanning Tunneling Microscopy, STM)

Ενδεικτικά παραδείγματα STM: Επιστήμη Επιφανειών



(εικόνες με
«χημική
αντίθεση»)

κράμα Pt-Ni (100)



άτομα Pd

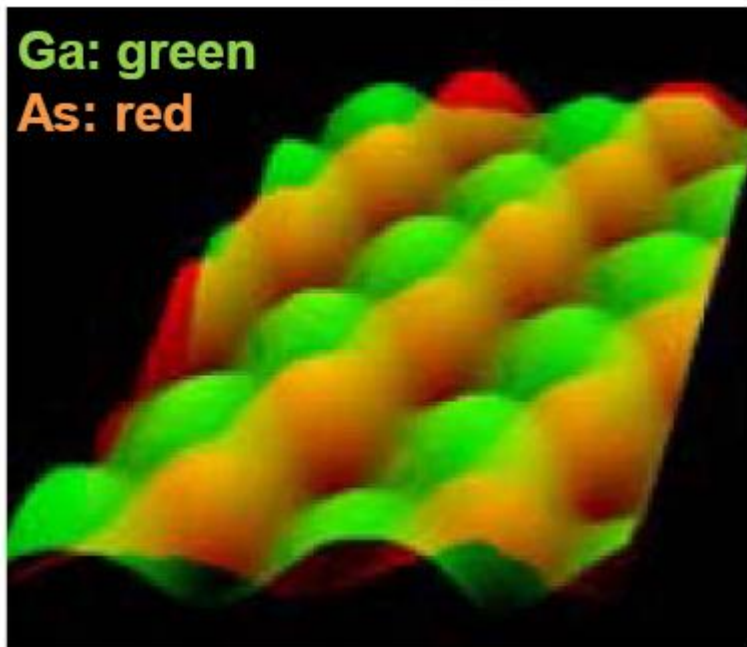
υπόστρωμα
Ag

άτομα O

άτομα O προσροφημένα σε άτομα Pd,
κράματος Ag(95%)Pd(5%)

Ενδεικτικά παραδείγματα STM: Ημιαγωγοί

GaAs (110)



εικόνες με
«χημική αντίθεση»

As: πλούσιο σε e^-

Ga: φτωχό σε e^-

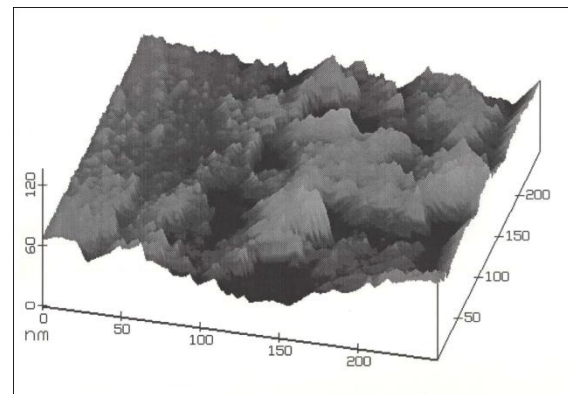
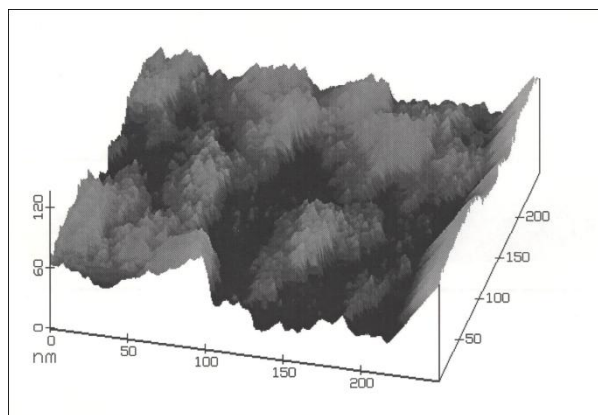
R. M. Feenstra, Phys. Rev. Lett. 58, 1192 (1987)

Μικροσκοπία Σάρωσης Σήραγγος (Scanning Tunneling Microscopy, STM)

Ενδεικτικά παραδείγματα EC STM: Ηλεκτροκατάλυση

Ηλεκτροκαταλύτες Pt-Ru/C στοιχείων καύσης.

STM
καταλύτη
πριν τη
χρήση



STM
καταλύτη
μετά τη
χρήση
(catalyst loss
and
segregation)

(Sotiropoulos, Lakshminarayanan, Srinivasan; unpublished data; 1995)

Στόχος : παρακολούθηση μορφολογίας καταλύτη κατά την λειτουργία του.

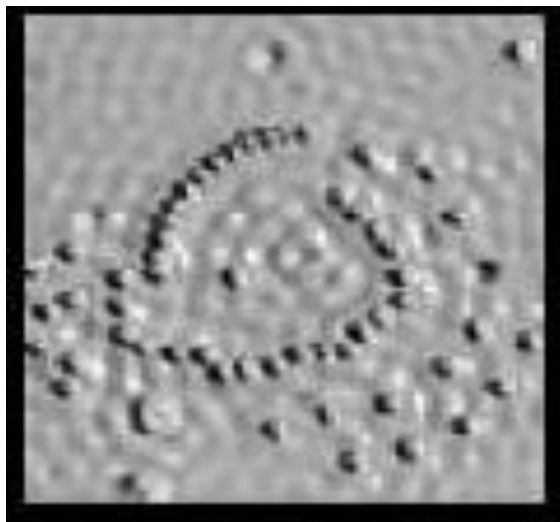
Σωτήρης Σωτηρόπουλος, Τμήμα Χημείας, Α.Π.Θ.



Α.Π.Θ.

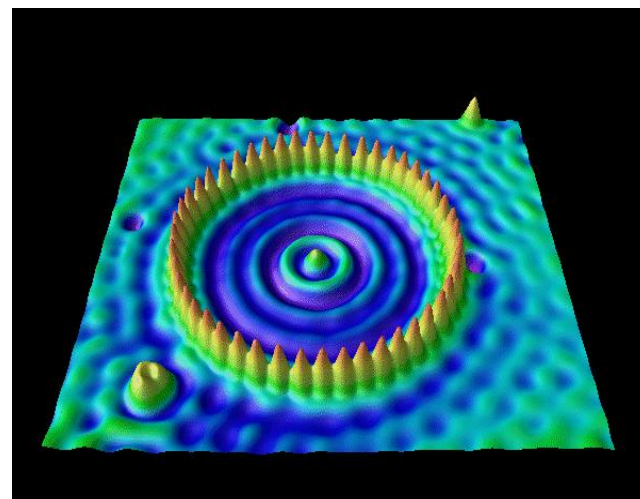
Ενδεικτικά παραδείγματα STM: ατομικές κατασκευές

Ηλεκτροκαταλύτες Pt-Ru/C στοιχείων καύσης.



φυσιο-ροφημένα άτομα
Fe σε Cu

πολύ μεγάλη
προσέγγιση ακίδας +
υψηλό $V_{\text{bias}} \Rightarrow$
έλξη ατόμων Fe και
ακίδας \Rightarrow
μετακίνηση ατόμων Fe
κατά τη σάρωση της
ακίδας



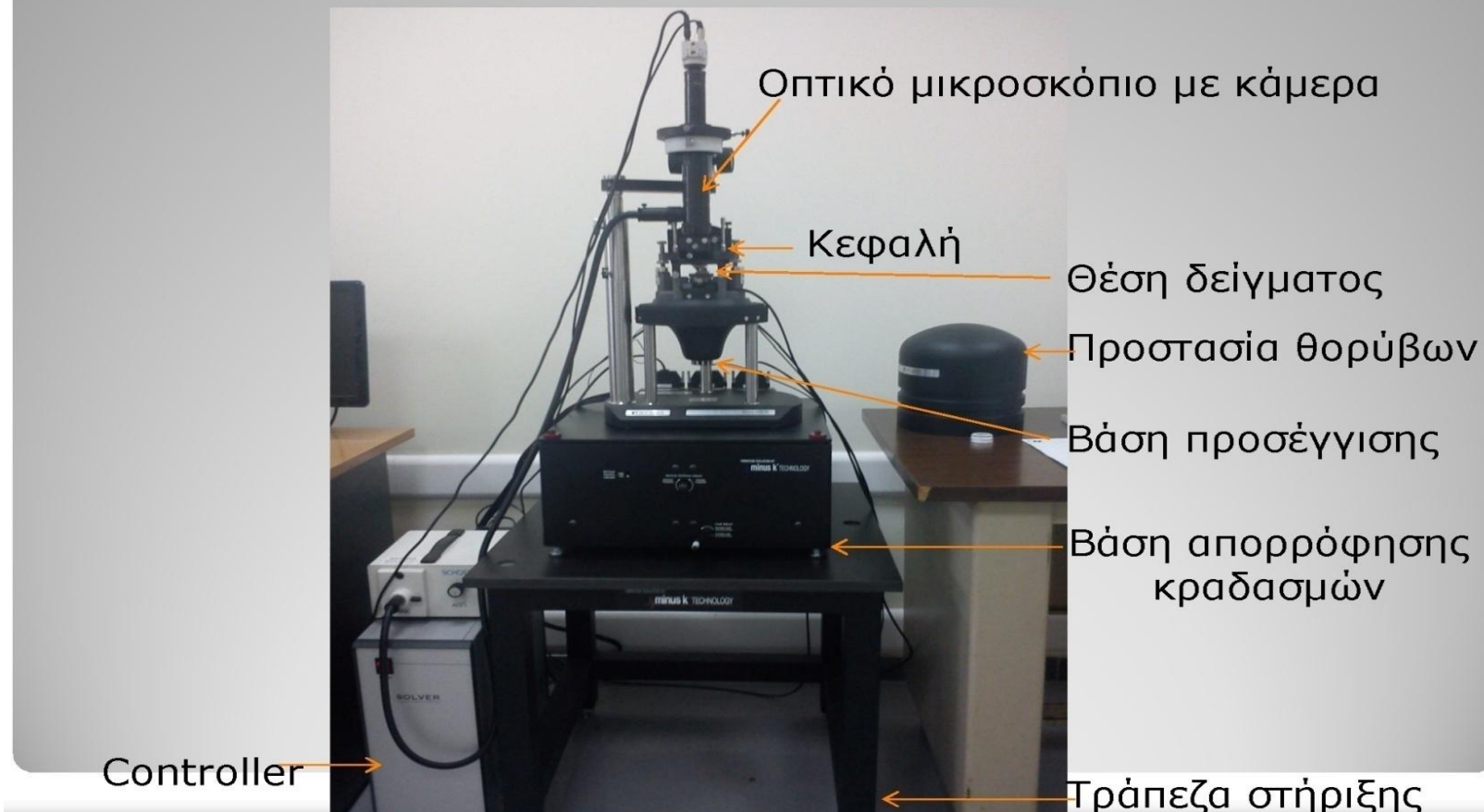
στοίχιση ατόμων Fe σε Cu

(IBM; M.F. Crommie, C.P. Lutz, D.M. Eigler. Confinement of electrons to quantum corrals on a metal surface. *Science* 262, 218-220 (1993).)

Μικροσκοπία Σάρωσης Σήραγγος (Scanning Tunneling Microscopy, STM)

Το STM/AFM του Χημικού Τμήματος: Solver-Pro (NT-MDT)

Βασικά μέρη οργάνου



Σωτήρης Σωτηρόπουλος, Τμήμα Χημείας, Α.Π.Θ.



Α.Π.Θ.

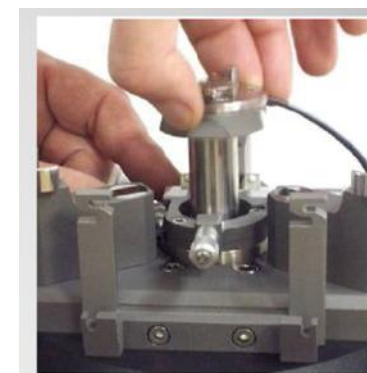
Βασικά εξαρτήματα του STM του Solver-Pro



κεφαλή/φορέας ακίδας
(tip holder)



φορέας υποστρώματος για
μετρήσεις στον αέρα



πιεζοκρύσταλλος/σαρωτής
(piezo-scanner)



κυψέλη για μετρήσεις σε υγρά

Δυνατότητες / Πλεονεκτήματα STM

- Εξαιρετική διακριτική ικανότητα (<1 nm / ατομικό επίπεδο)
- «Φασματοσκοπικές» δυνατότητες (STS και χημική αντίθεση)
- Λειτουργία και υπό μη ελεγχόμενες συνθήκες (ambient) στον αέρα και σε υγρά.
- Πραγματική τριδιάστατη τοπογραφία.
- Μικρό κόστος πολύ απλού συστήματος και αναλώσιμων.

Περιορισμοί / Μειονεκτήματα STM

- Μόνον για μεταλλικούς αγωγούς και ημιαγωγούς (όχι για μη αγώγιμα υλικά)
- Οι ακίδες είναι συνήθως ιδιοκατασκευασμένες (απαιτείται ικανότητα/εμπειρία κατασκευής και κατεργασίας ακίδων).
- Πειράματα (όχι απλές μετρήσεις)-χρονοβόρο.

Βοηθητικά αναγνώσματα / πηγές

http://mina4-49.mc2.chalmers.se/~fogelstr/Linne_Graduate_course/Microscopes_to_probe_the_quantum_world_files/Fundamentals%20of%20SPM%20Mironov%20eng.pdf

<http://afm-stm-measurements.chem.auth.gr/index.php/en/>

