СКАНИРУЮЩАЯ ТУННЕЛЬНАЯ МИКРОСКОПИЯ. ПРОШЛОЕ И БУДУЩЕЕ*

О.Синицына, *к.х.н. /o.sinitsyna@nanoscopy.ru*

В 1981 году ученые из лаборатории IBM в Цюрихе создали сканирующий туннельный микроскоп (СТМ), в котором для получения изображений использовался туннельный эффект. Принцип, положенный в основу работы микроскопа, позволил достигнуть атомарного разрешения. С тех пор изображения атомов стали наполнять страницы научных журналов, книг и интернет-сайтов.

Туннельный эффект заключается в возможности проникновения частицы через потенциальный барьер, высота которого больше ее энергии. В сканирующем туннельном микроскопе туннельный ток возникает при приближении к поверхности образца острой иглы при приложении между иглой и поверхностью образца электрического поля (рис.1). Вакуумный зазор между иглой и образцом определяет ширину потенциального барьера, величина которого составляет единицы ангстрем. Высокое разрешение СТМ по высоте обеспечивает экспоненциальная зависимость туннельного тока (I) от расстояния между зондом и образцом (z):

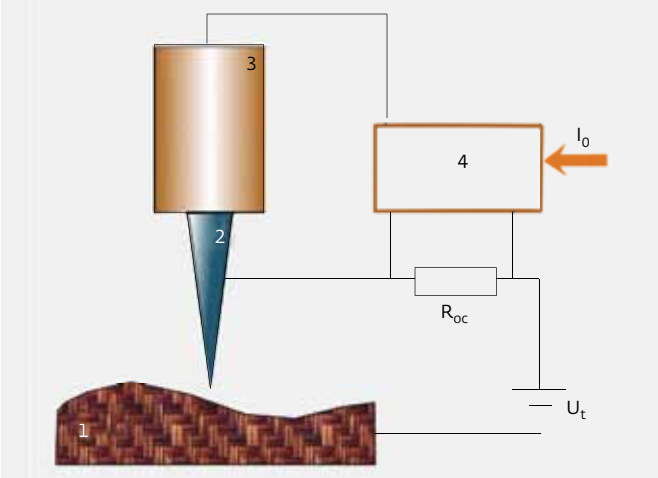

Рис.1. Устройство СТМ: 1 – образец; 2 – игла; 3 – пьезосканер; 4 – система обратной связи

$I \sim \exp(-kz)$, k – константа затухания волновой функции в области потенциального барьера.

Эта зависимость туннельного тока от величины зазора также имеет важное значение для высокого латерального разрешения СТМ, так как большинство электронов туннелируют с ближайшего к поверхности атома на острие иглы.

При сканировании объектов в СТМ необходимо перемещать иглу относительно поверхности с ангстремной точностью. Для этой цели было предложено использовать пьезоэлектрические сканеры. При подаче напряжения на электроды пьезосканера он может менять свои размеры как в плоскости сканирования образца, так и перпендикулярно его поверхности. В результате удалось связать электрическую и механическую схемы микроскопа.

Наиболее простой режим сканирования в СТМ – это режим постоянной высоты. В этой ситуации игла скользит вблизи поверхности на расстоянии порядка 1 Å и регистрируются изменения туннельного тока над атомами поверхности (рис.2). Очевидно, если поверхность не является атомногладкой, игла может быть повреждена при столкновении с "высокими" объектами. Чтобы избежать этого, был предложен режим сканирования при постоянном токе. Для его реализации необходимо включить в электронную схему микроскопа обратную связь. Если поверхность образца однородна и состоит из одного и того же материала, то в режиме постоянного тока игла повторяет профиль поверхности. СТМ позволяет исследовать поверхности с латеральным разрешением в несколько ангстрем, а по вертикали разрешение

* МГУ имени М.В. Ломоносова, ООО "Медицинские нанотехнологии», Центр перспективных технологий.

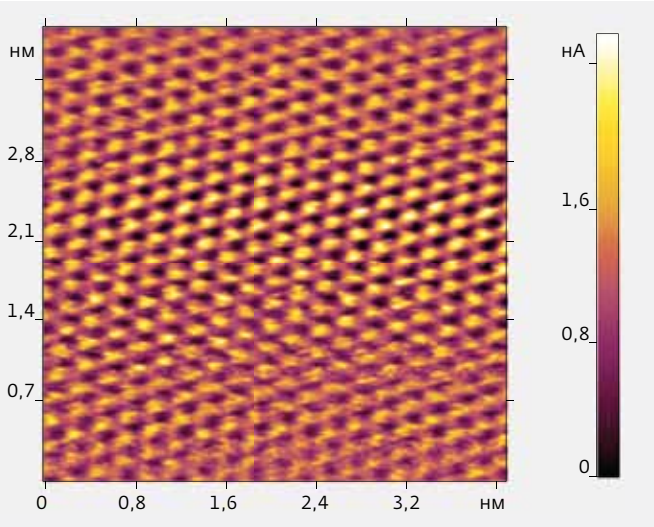

Рис.2. СТМ-изображение с атомным разрешением поверхности графита

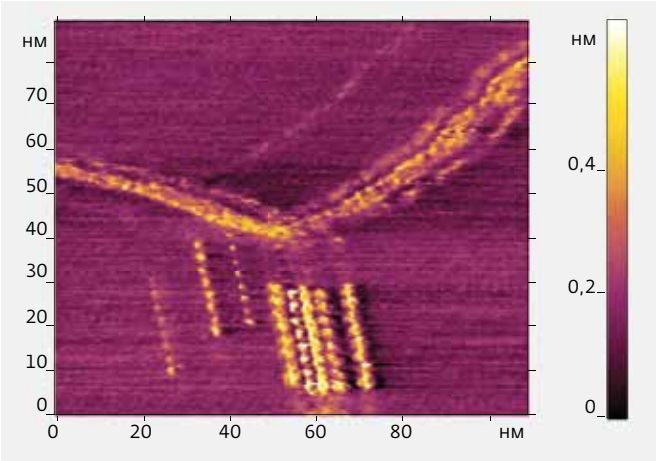

Рис.3. СТМ-изображение границы трех кристаллитов графита с различной ориентацией

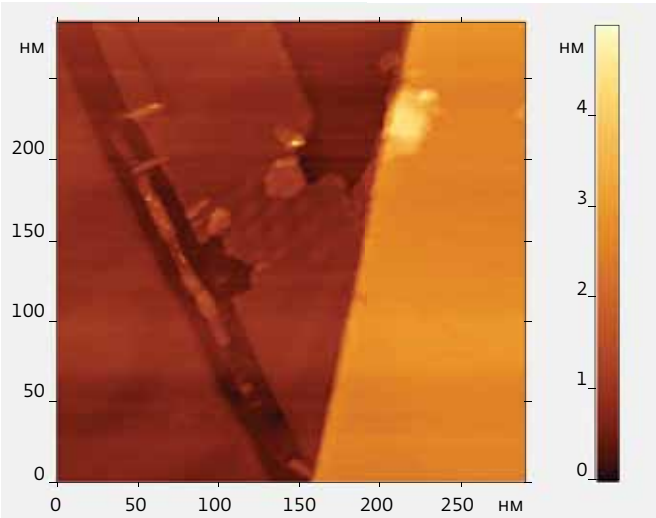

Рис.4. Возникновение муара при повороте фрагмента верхнего слоя графита (графена) относительно низлежащих слоев под действием иглы СТМ (изображение получено Г.Б.Мешковым)

составляет менее 0,1 Å, причем ограничения на размеры образцов не накладываются.

Одним из наиболее ярких экспериментов в ранний период развития СТМ стало разрешение особенностей реконструкции 7×7 поверхности кремния (111) [1]. Данные СТМ не подтвердили ни одну из ранее созданных моделей, но помогли сформировать новый подход, согласно которому наряду с поверхностью перестраиваются более глубокие атомные слои кремния. СТМ быстро получил признание мировой научной общественности, и в 1986 году изобретатели сканирующего туннельного микроскопа были удостоены Нобелевской премии. С помощью СТМ были изучены реконструкции поверхностей кристаллов полупроводников (Si, GaAs, GaN и др.) и металлов (Au, Pt, Pd, Cu, Ag и др.) [2].

Уникальная особенность СТМ заключается в возможности наблюдения не только периодических структур на атомном масштабе, но и отдельных дефектов в них. Например, на рис.3 показана граница между тремя кристаллитами графита с различной ориентацией.

С помощью СТМ были исследованы не только поверхности ряда материалов, но и процессы адсорбции. Еще одно применение метода – изучение химических взаимодействий между индивидуальными молекулами и атомами на поверхности. Г.Эртль в 2007 году был удостоен Нобелевской премии по химии за исследование механизмов реакций, протекающих на поверхности твердых тел. Одним из важных методов в его исследованиях был СТМ, который применялся для изучения реакции между кислородом и угарным газом на поверхности кристаллов благородных металлов [3].

СТМ проявил себя не только как инструмент для исследования поверхности, но также позволил перемещать по ней отдельные атомы. Одним из наиболее ярких примеров возможности манипуляций с отдельными атомами стала надпись IBM из адсорбированных на поверхности никеля атомов ксенона.

Интересные результаты были получены на поверхности графита. Например, в центре кадра (рис.4) показан муар – сверхрешетка, которая возникла при повороте верхнего слоя графита. Сам графит хорошо

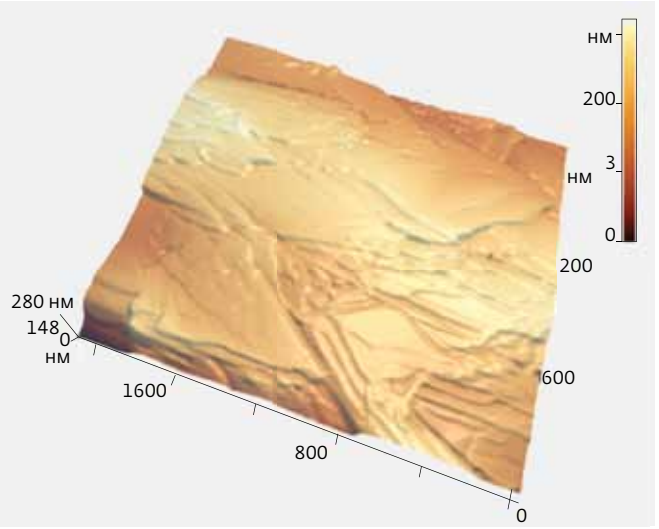

Рис.5. Микроскопическое изображение поверхности грифеля карандаша (атомно-силовая микроскопия)

известен как материал для грифелей карандашей. Способность оставлять след на бумаге связана с тем, что он легко расслаивается на отдельные чешуйки (рис.5). Графит является ценной подложкой для СТМ, так как на поверхности его природных или искусственных кристаллов хорошего качества всегда присутствуют большие по протяженности атомно-гладкие области. Это важно, поскольку чтобы исследовать нанометровые объекты необходима очень гладкая подложка.

СТМ оказался особенно подходящим методом для исследования графена. С его помощью удалось визуализировать индивидуальные атомы примеси в решетке графена [4], а также процессы окисления этого материала кислородом и его восстановления на атомном уровне [5].

Подходы СТМ продолжают активно развиваться. Например, СТМ применен для исследования распределения заряда на единичных молекулах фталоцианинов меди и никеля и его перераспределения при образовании комплексов с атомами Li и K [6]. С его помощью удалось зарегистрировать протекания фототока в индивидуальной молекуле белка фотосинтетической мембраны [7]. Используя СТМ, удается вращать молекулярные моторы. В работе [8] подвижная часть молекулярного мотора имела асимметричное строение. В результате, при неупругом туннелировании электронов через различные части молекулы впервые удалось реализовать поворот мотора по часовой и против часовой стрелки.

Большинство вышеописанных задач требует проведения измерений в условиях высокого вакуума. Вместе с тем, СТМ на воздухе нашла широкое применение в образовательных целях. Лабораторные работы помогают студентам осваивать физические принципы работы сканирующих туннельных микроскопов, приемы подготовки образцов и игл, выбор наиболее подходящих режимов сканирования.

В частности, сотрудниками Центра перспективных технологий создан образовательный курс для студентов и школьников старших классов, который включает задачи по СТМ. Для будущих ученых и специалистов-нанотехнологов подготовлены задачи по программной обработке данных СТМ, измерению высот атомных ступеней, углов поворота атомных плоскостей при появлении муара. Таким образом, была подготовлена методическая база для освоения одного из важнейших инструментов нанотехнологии – сканирующего туннельного микроскопа.

Проект реализован при финансовой поддержке Фонда инфраструктурных и образовательных проектов РОСНАНО (Договор № 2012/05 от 06 августа 2012 года).

ЛИТЕРАТУРА

1. **Бинниг Г., Рорер Г.** Сканирующая туннельная микроскопия — от рождения к юности. – УФН, 1988, т.154, с.261.
2. Справочник по микроскопии для нанотехнологии. Сер. Фундаментальные основы нанотехнологий: справочники./ Под ред. Нан Яо, Чжун Лин Ван. М.: Научный мир, 2011.
3. **G.Ertl.** Reactions at surfaces: from atoms to complexity. Nobel Lecture, December 8, 2007.
4. **L.Zhao, R.He, K.T.Rim et al.** Visualizing Individual Nitrogen Dopants in Monolayer Graphene.– Science, 2011, v.333, p.999.
5. **Md.Z.Hossain, J.E.Johns, K.H.Bevan et al.** Chemically homogeneous and thermally reversibleoxidation of epitaxial graphene. – Nature Chemistry, 2012, v.4, p.305.
6. **C.Krull, R.Robles, A.Mugarza** and **P.Gambardella**. Site- and orbital-dependent charge donation and spin manipulation in electron-doped metalphthalocyanines. – Nature Materials, 2013, DOI: 10.1038/NMAT3547.
7. **N.Plumeré.** A protein in the spotlight. – Nature Nanotechnology, 2012 v.7, p.616.
8. **U.G.E.Perera, F.Ample, H.Kersell1 et al.** Controlled clockwise and anticlockwise rotational switching of a molecular motor. – Nature Nanotechnology, 2013, v.8, p.46.

SCANNING TUNNEL MICROSCOPY. PAST & FUTURE*

O.Sinitsyna, *PhD /o.sinitsyna@nanoscopy.ru*

In 1981 scientists from IBM laboratory in Zurich developed a scanning tunnel microscope (STM), in which images were obtained due to a tunnel effect. The microscope's operating principle allowed to reach an atomic resolution. Since then images of atoms began to fill in the pages of scientific journals, books and Internet sites.

The tunnel effect means a possibility of a particle's penetration through a potential barrier, the height of which exceeds its energy. In a scanning tunnel microscope a tunnel current appears, when a sharp needle approaches a sample's surface, and electric field is applied between the needle and the surface of the sample (Fig.1).

The vacuum gap between the needle and the sample determines the width of a potential barrier, the value of which equals to units of Å. A high resolution of STM by height is ensured by an exponential dependence of the tunnel current (I) on the distance between a probe and a sample (z): $I \sim \exp(-kz)$, k – is a constant of attenuation of the wave function in the field of a potential barrier.

Fig.1. Design of STM: 1 – sample; 2 – needle; 3 – piezoscanner; 4 – feedback system

This dependence of the tunnel current on the size of the gap is also very important for a high lateral resolution of STM, because most electrons are tunneled from the atom, nearest to the surface, to the needle's point.

During scanning of objects in STM it is necessary to move a needle relative to the surface with an angstrom accuracy. For this purpose piezoelectric scanners were proposed. When voltage is supplied to the electrodes of a piezoscanner, it can change its dimensions, both in the plane of scanning of a sample, and also perpendicularly to its surface. As a result it became possible to link the electric and mechanical circuits of a microscope.

The simplest mode of scanning in STM is a mode of constant height. In this position the needle slides near the surface at the distance of about one Å, and the changes of the tunnel current above the surface atoms (Fig.2) are recorded. Obviously, if the surface is not atom smooth, the needle can be damaged as a result of a collision with "high" objects. In order to avoid this, a direct current mode was proposed for scanning.

In order to realize this it is necessary to include a feedback in the electronic circuit of a microscope. If the surface of a sample is homogeneous and consists of one and the same material, then in a direct current mode the needle repeats the profile of the surface. STM allows us to investigate the surfaces with a lateral resolution of several Å, while a vertical resolution is less than 0.1 Å, at that there are no restrictions on the sizes of the samples.

Fig. 2. An STM image of a graphite surface with an atom resolution

During the early period of development of STM one of the brightest experiments was solution of the specific features of reconstruction 7×7 of the surface of silicon (111 [1]. Data of STM did not corroborate any of the previously constructed models, but helped to generate a new approach, according to which alongside with the surface, deeper nuclear layers of silicon are rearranged. STM soon got recognition of the world scientific community, and in 1986 inventors of the scanning tunnel microscope were awarded a Nobel Prize. STM helped to study reconstruction of the surfaces of crystals of semiconductors (Si, GaAs, GaN, etc.) and metals (Au, Pt, Pd, Cu, Ag, etc.) [2].

A unique feature of STM is that it provides opportunity to observe not only periodic structures of an atomic scale, but also separate defects in them. For example, Fig.3 demonstrates a border between three graphite crystallites with different orientation.

Fig.3. STM image of a border of three graphite crystallites with different orientation

STM helped to study not only surfaces of a number of materials, but also adsorption processes. Another application of the method is studying of the chemical interactions between individual molecules and atoms on a surface. In 2007 G.Ertl was awarded a Nobel Prize in chemistry for research of the mechanisms of the reactions proceeding on the surface of solid bodies. STM played an important role in his research and was applied to study the reaction between oxygen and carbon monoxide on the surface of crystals of precious metals [3].

STM proved to be more than just a tool for research of a surface, it also allowed to move separate atoms on it. One of most vivid examples of possible manipulations with separate atoms was "IBM" inscription made from xenon atoms adsorbed on the surface of nickel.

Interesting results were obtained on a graphite surface. For example, in the centre of Fig.4 you see moir – a superlattice, which appeared with a turn of the top layer of graphite. Graphite itself is well-known as a material for slate pencils. Its ability to leave a trace on a paper is explained by the fact that it exfoliates easily in separate scales (Fig.5).

Graphite is a valuable substrate for STM, because on the surfaces of its natural or good quality man-made crystals there always are extended atom-smooth surfaces. This is important, because research of the nanometer-sized objects requires a very smooth substrate.

STM appeared to be especially suitable for research of graphene. With its help it was possible to visualize individual impurity atoms in a graphene lattice [4], and also the oxidation processes of this material by oxygen and its restoration at an atomic level [5].

Fig.4. Appearance of moir during a turn of a fragment of the top layer of graphite (graphene) in relation to the lower layers under the influence of an STM needle. The image was obtained by G.B.Meshkov

Fig.5. A microscopic image of the surface of a slate pencil (atomic-force microscopy)

STM-based approaches continue to develop actively. For example, STM was applied for research of distribution of a charge on individual molecules of phthalocyanines of copper and nickel, and its redistribution during formation of complexes with atoms of Li and K[6]. With its help it became possible to register a photocurrent in an individual molecule of protein of a photosynthetic membrane [7]. With the help of STM it is possible to rotate molecular motors. In work [8] a mobile part of the molecular motor had an asymmetric structure. As a result, during a nonelastic tunneling of electrons through various parts of a molecule for the first time it became possible to realize a clockwise and a counter-clockwise turns a motor.

Most of the above tasks demand measurements in high-vacuum conditions. At the same time in the air STM found wide applications in education. Laboratory works help students to learn the fundamental operating principles of the scanning tunnel microscopes, techniques of preparation of samples and needles, and selection of the most appropriate scanning modes.

In particular, employees of the Center of Perspective Technologies elaborated an educational course for university and high-school students including the tasks involving STM. Tasks were prepared for the future scientists and specialists in nanotechnology on program processing of STM data, measurement of heights of atomic steps, and turn angles of atomic planes during of appearance of moir. Thus, a methodical base was formed for development of one of the major tools of nanotechnology — a scanning tunnel microscope.

The project was realized with the financial support of the Fund of Infrastructural and Educational Projects of ROSNANO Company (Contract N 2012/05 of August, 06th, 2012).

Literature

* MGU named after M.V.Lomonosov, Medical Nanotechnologies Company, Center of Perspective Technologies.