

Fakultet za fizičku hemiju
17-21. januar 2022.

Skenirajuće mikroskopije

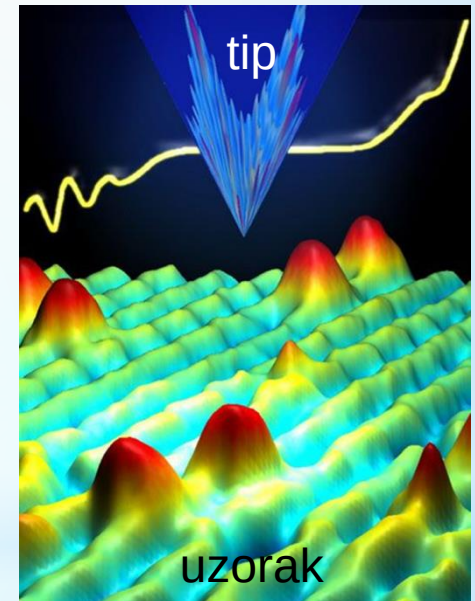
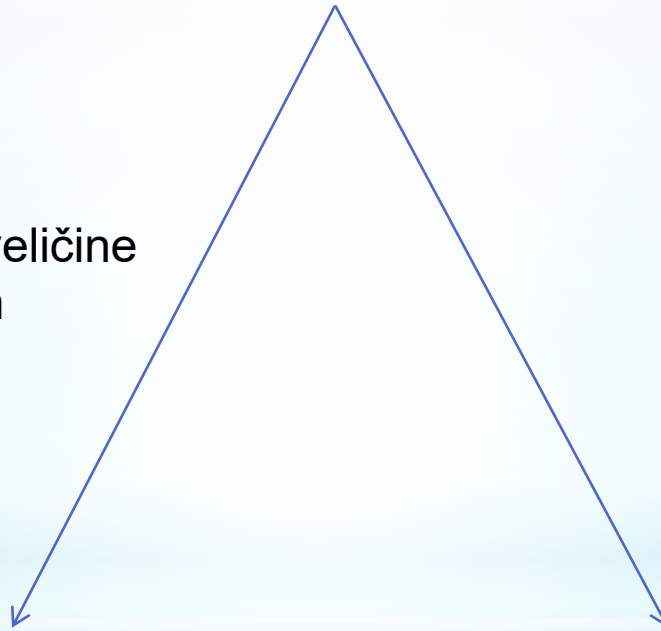
Dr Svetlana Štrbac
IHTM-Centar za elektrohemiju

Mikroskopija skenirajućom sondom

Skenirajuća sondna mikroskopija

Scanning Probe Microscopy (SPM)

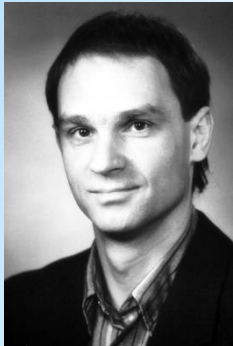
Kretanjem sonde (**tip**)
po površini uzorka (**scanning**)
vrši se merenje neke fizičke veličine
po ravnomerno raspoređenim
tačkama uzorka
-mapiranje (**mapping**)
na nanometarskoj skali
do atomskog nivoa



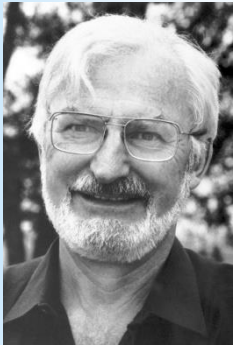
Skenirajuća tunelska mikroskopija
Scanning Tunneling Microscopy (STM)

Mikroskopija atomskih sila
Atomic Force Microscopy (AFM)

STM



Gerd Binnig (Gerd Binning)



Hajnrh Rorer (Heinrich Rohrer)

IBM Zurich Research Laboratory, Switzerland

1981 Napravili su STM uređaj i dobili prve slike površine sa atomskom rezolucijom poluprovodnog Si(111), i provodnog Au(110)

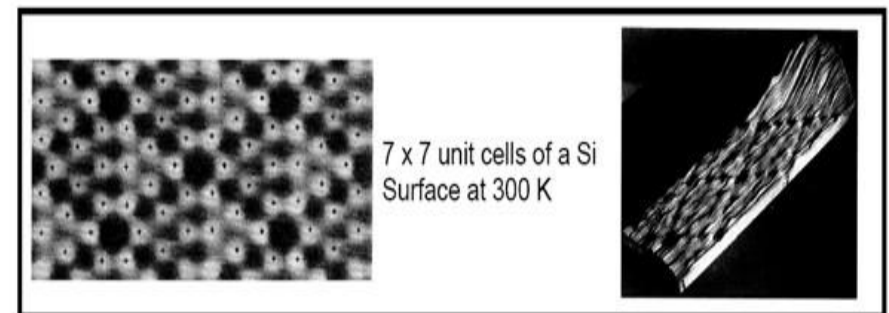
G.Binnig, H.Rohrer

"Scanning tunneling microscopy".

Helvetica Physica Acta, 55 (1982) 726 – 735

Surface Science 126 (1983) 236-244

Nobelova nagrada iz fizike 1986.



AFM

Gerd Binnig (Gerd Binning), Kelvin Kvejt (Calvin Quate) i Kristof Gerber (Christof Gerber)

1986 Slika površine neprovodnih uzoraka sa rezolucijom na nano-skali

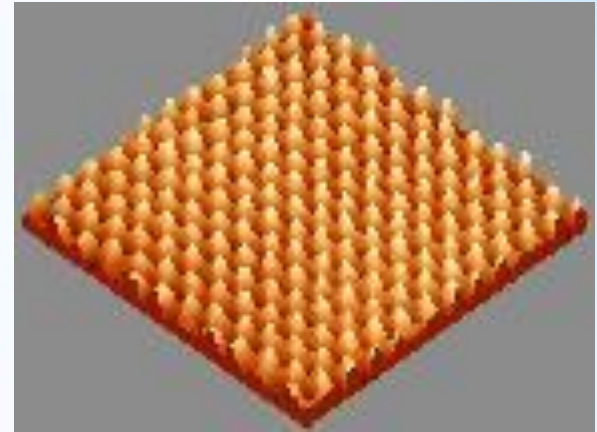
G. Binnig, C. Quate, Ch. Gerber

"Atomic Force Microscope"

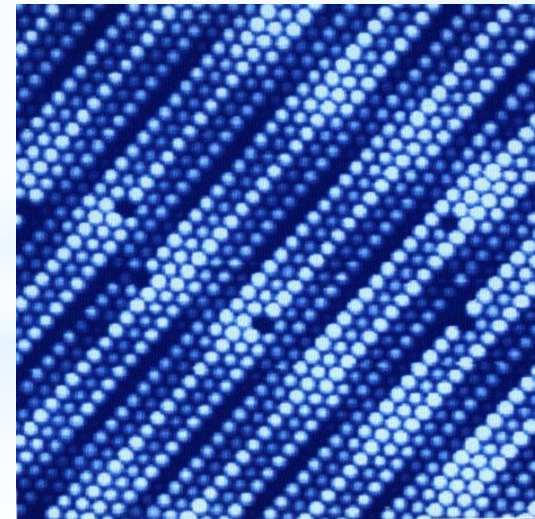
Physical Review Letters, 56 (1986) 930–933.

Skenirajuća tunelska mikroskopija (STM)

STM daje sliku ([image](#)) pojedinačnih atoma na površini provodnih i poluprovodnih uzoraka skeniranjem metalne igle sa oštrim vrhom (tip), po površini uzorka na udaljenosti od svega nekoliko atomskih prečnika. Dok tip skenira po površini, uređaj registruje promene u merenoj fizičkoj veličini, i ova informacija se dalje procesuirala da bi dala topografsku sliku površine.



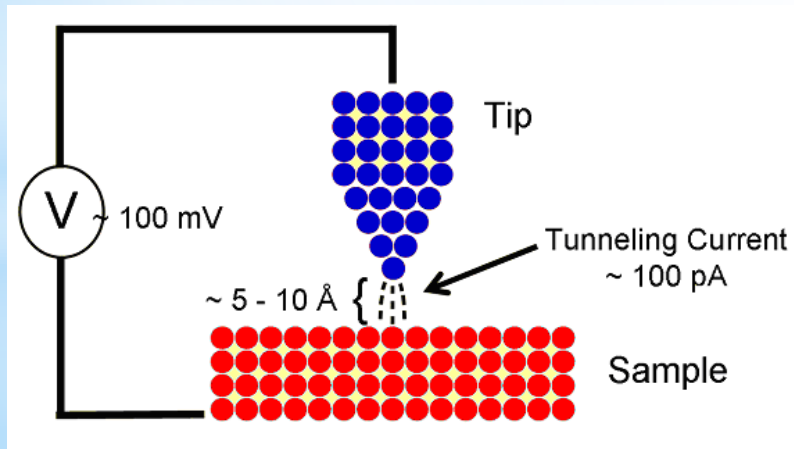
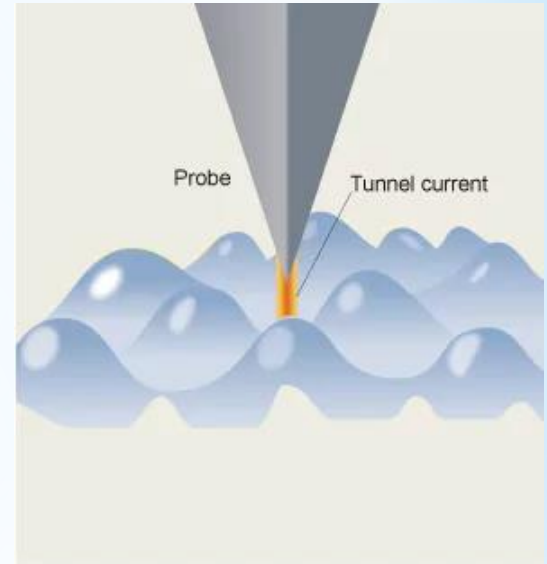
STM slika HOPG-a



STM slika Pt(111)

Princip rada STM-a

STM se zasniva na električnoj interakciji između dve metalne elektrode (tipa i uzorka). Kada se između tipa i uzorka primeni napon ($V < 1$ V), mala električna struja (< 1 nA) prolazi kroz mali vakuumski prostor (< 1 nm). Proticanje struje odigrava se na osnovu kvantno mehaničkog efekta tunelovanja elektrona – struja tunelovanja.



Rad STM-a se zasniva na dva efekta:

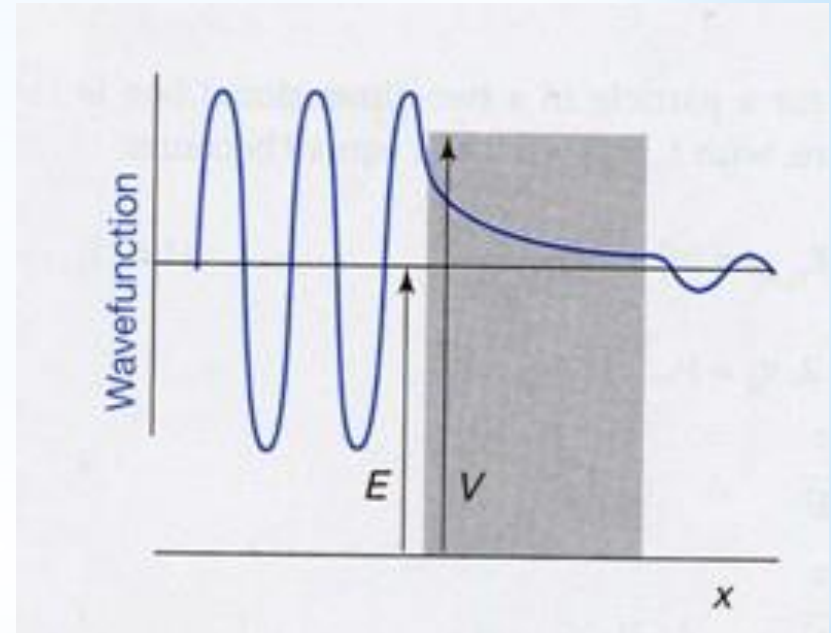
1. Efekat tunelovanja elektrona
2. Piezoelektrični efekat

Tunelovanje elektrona

Princip rada STM-a se zasniva na kvantno mehaničkom fenomenu tunelovanja elektrona, gde zahvaljujući svojim talasnim osobinama elektroni mogu da tuneluju izvan površine čvrstog tela u oblast prostora koji im je zabranjen na osnovu pravila klasične fizike.

Verovatnoća nalaženja takvih tunelujućih elektrona se smanjuje eksponencijalno sa povećanjem udaljenosti od površine.

STM se bazira na ovoj ekstremnoj zavisnosti od udaljenosti.



Struja tunelovanja

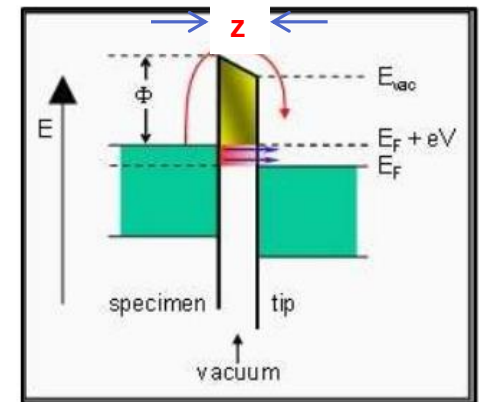
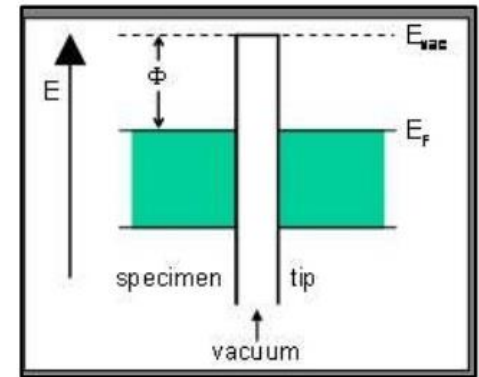
- U metalu su energetske nivoi elektrona popunjeni do određenog nivoa, poznatog kao Fermijev nivo ili Fermijeva energija, E_F .
Da bi jedan elektron napustio metal, potrebna mu je dodatna energija, Φ , koja se zove funkcija rada.
- Da bi elektroni putovali od tipa do uzorka ili obratno potrebno je da pređu barijeru Φ .

Verovatnoća tunelovanja $T(E)$:

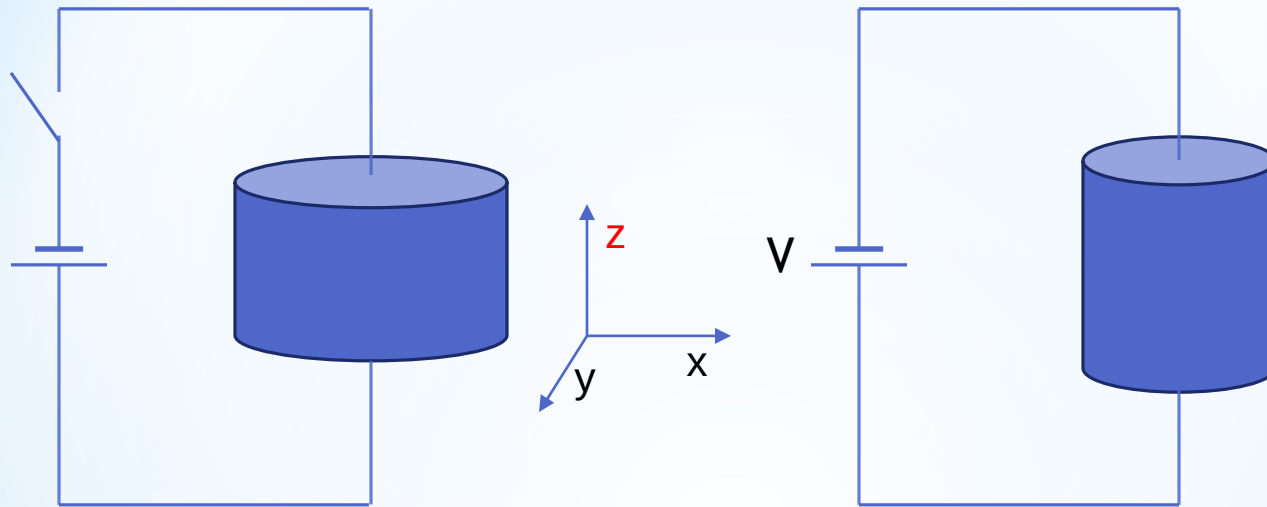
$$T(E) \propto \exp(-C \times z \times \sqrt{\Phi - E})$$

- Kada se oštri metalni tip dovede veoma blizu površine provodnika, može se detektovati struja zbog tunelovanja elektrona kroz prostor između tipa i uzorka koji se smatra barijerom.
- Kada se između tipa i uzorka primeni napon, efekat tunelovanja rezultuje u ukupnoj električnoj struji koja se zove **struja tunelovanja** i veoma je osetljiva na udaljenost tipa od uzorka, z :

$$I \propto \exp(-kz)$$



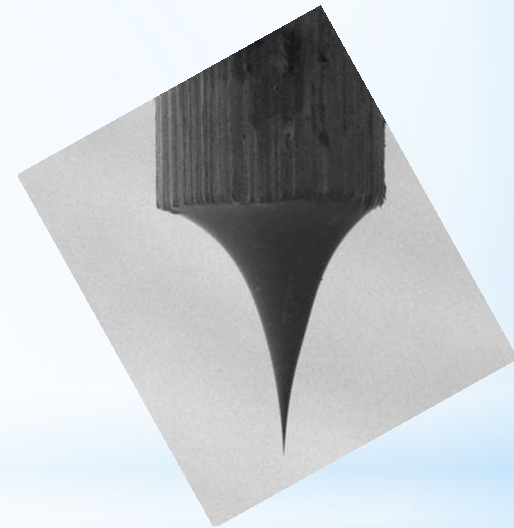
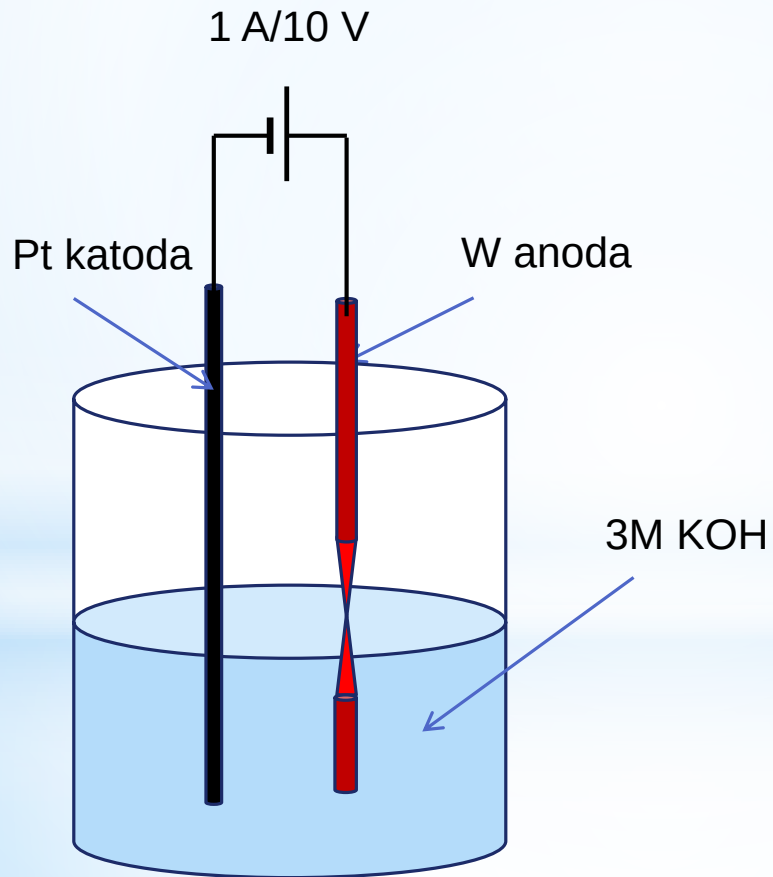
Piezoelektrični efekat



Materijal menja svoje dimenzije, tako da ukupna zapremina ostaje ista, kada se na njega primeni napon.

Osnovne komponente STM-a

1. skenujući tip,
W, PtIr, 0.25 μm
Elektrohemijskim nagrizanjem



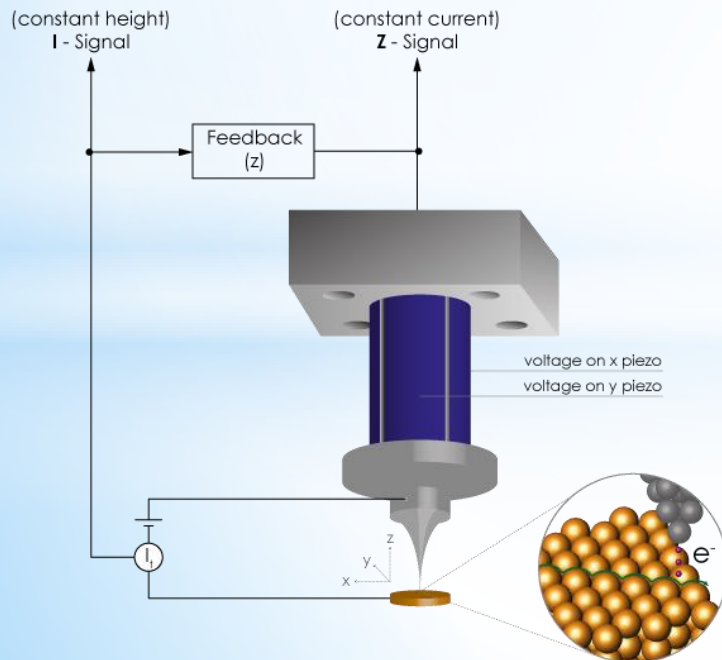
Osnovne komponente STM-a

2. piezoelektrični skener

Skenujući tip se montira na piezoelektrični skener

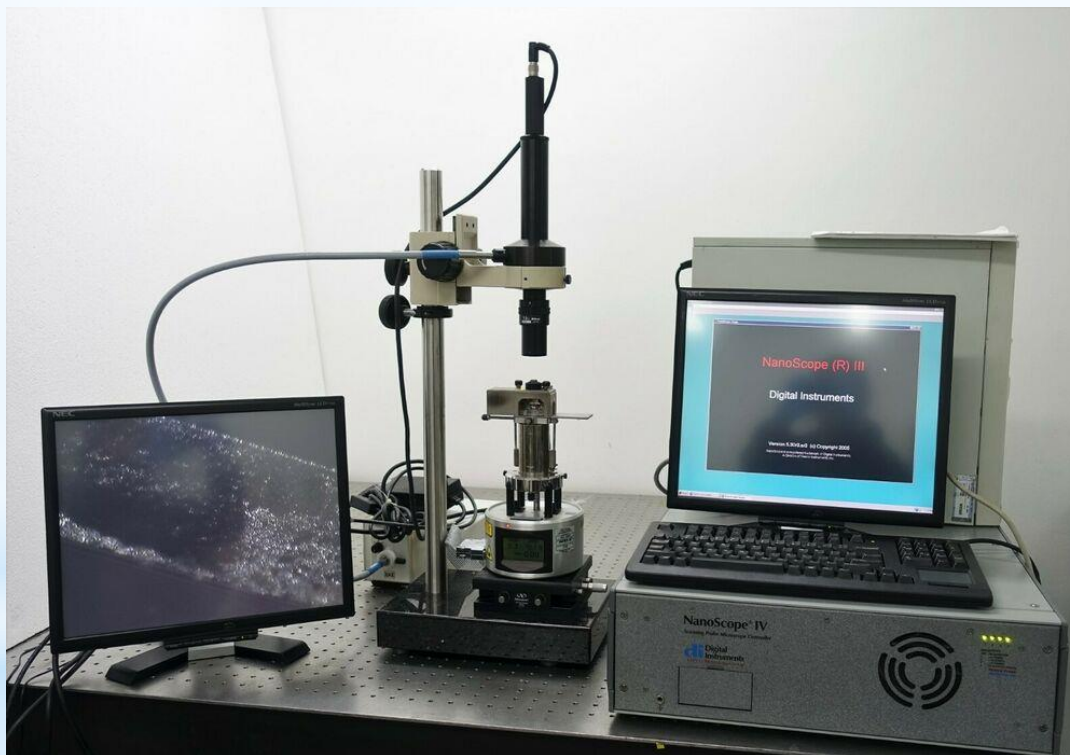
Podešavanjem napona na piezo elementu, podešava se udaljenost između tipa i uzorka

Piezoelektrični kristal se širi i skuplja u zavisnosti od napona i na taj način kontroliše horizontalnu poziciju x, y, kao i vertikalnu z poziciju tipa, odnosno udaljenost tipa od uzorka



Osnovne komponente STM-a

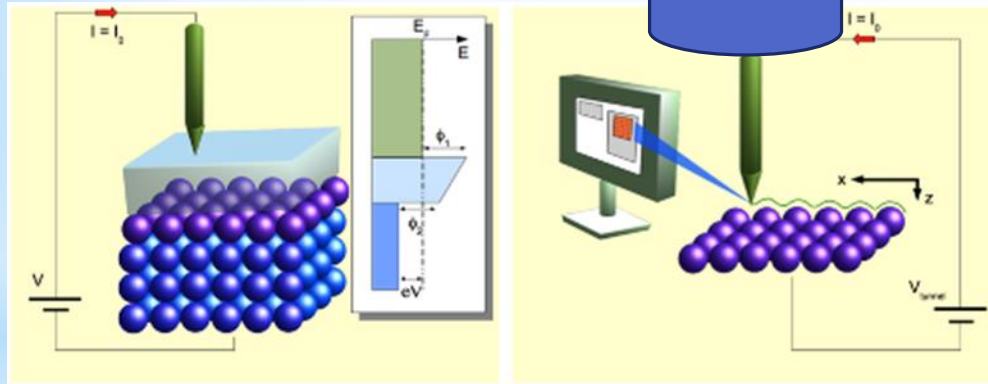
3. kontroler -udaljenost tipa i skeniranje
4. jedinica za procesuiranje podataka-kompjuter
5. sistem za izolaciju vibracija



Kako radi STM?

Tunelski efekat
Piezoelektrični efekat

Piezoelektrični skener



- Tipu i uzorku se zadaju različiti naponi (**tip bias**).
- Kada se tip približava površini struja tunelovanja (**tunneling current**), I_t , počinje da teče na udaljenosti od oko nekoliko desetih delova nm (nekoliko Å).
- Piezo-skenerom se fino podešava pozicija tipa u odnosu na uzorak u sva tri pravca, tako da se udaljenost tip-uzorak održava u oblasti 0.4-0.7 nm.
- Jednom kada počne tunelovanje **tip bias** može da se menja, kao i pozicija tipa skeniranjem, što rezultuje u promeni struje tunelovanja koja se meri.

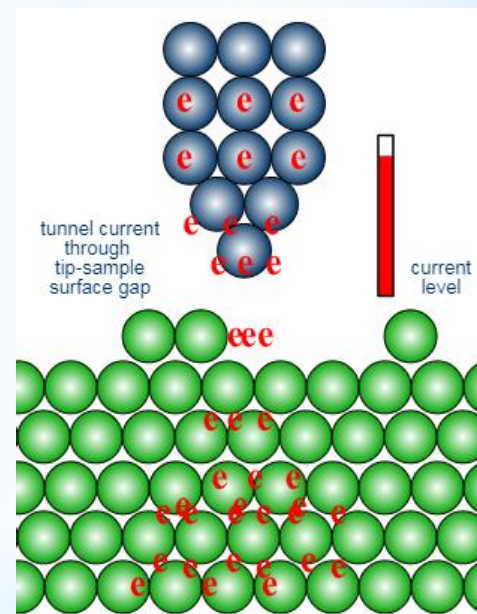
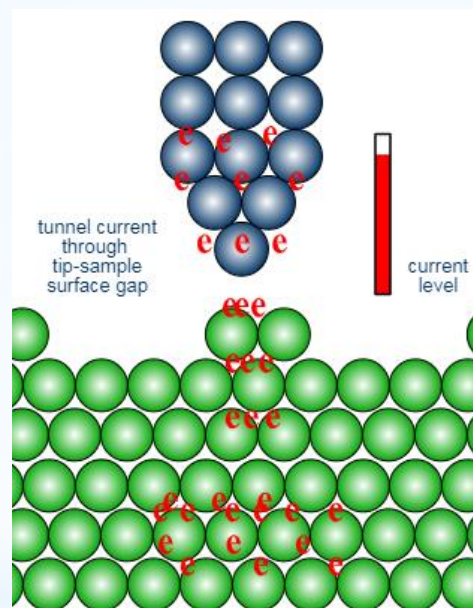
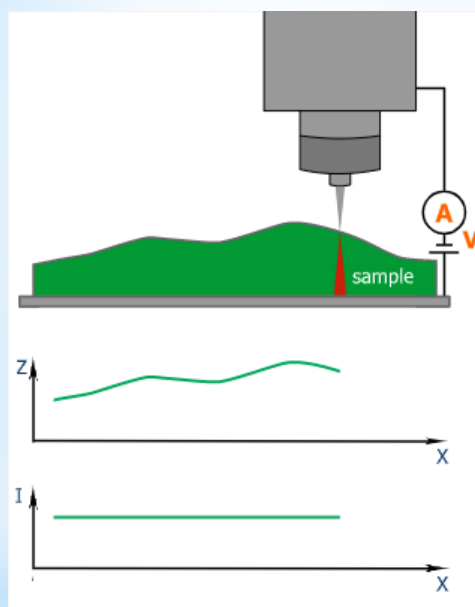
STM – režimi rada

- Kada se tip kreće po uzorku u x-y ravni, može se ili održavati stalna struja tunelovanja, a meriti promena visine tipa ili se može održavati stalna visina tipa, a meriti promena u struji tunelovanja. U zavisnosti od toga postoje dva osnovna načina rada STM-a:

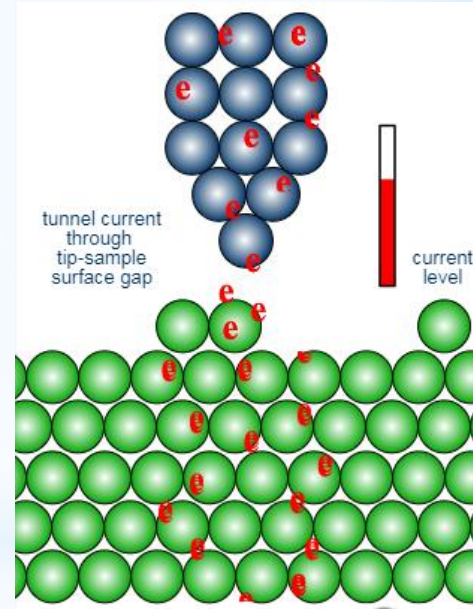
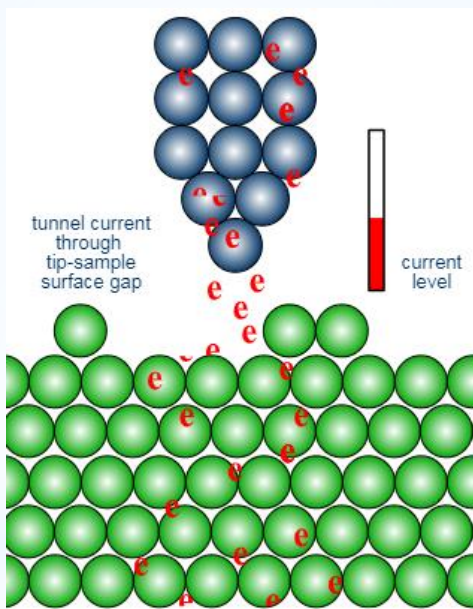
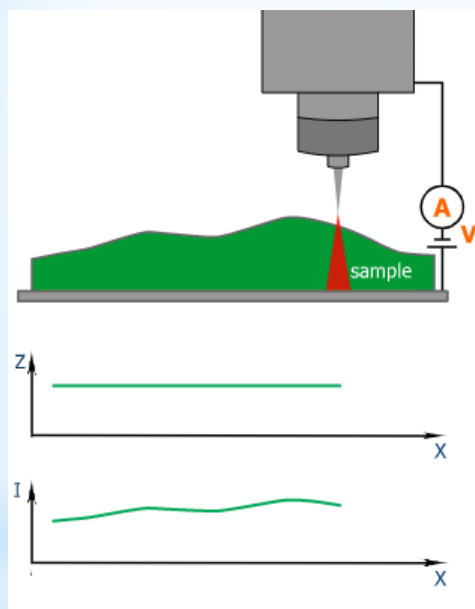
1. Režim konstantne struje - [constant current mode](#)
2. Režim konstantne visine - [constant height mode](#)

Režim konstantne struje

Constant current mode



Režim konstantne visine Constant height mode

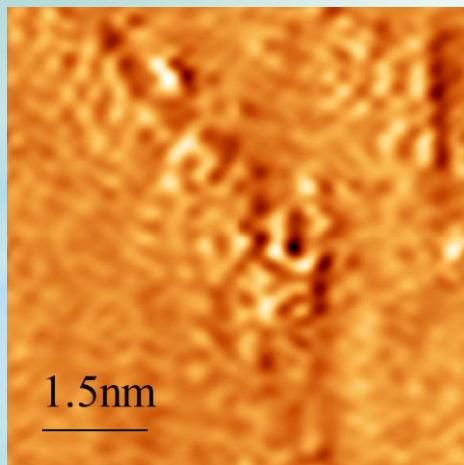
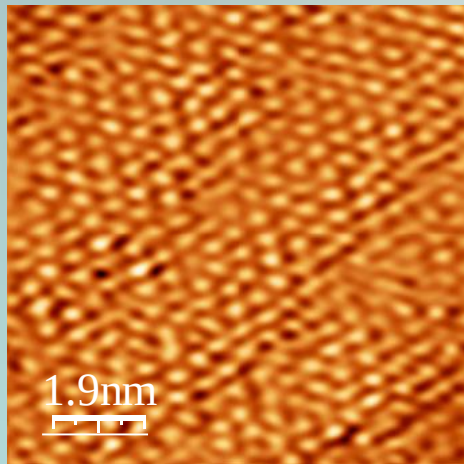


- STM u vazduhu
- Vakuumski STM
- Elektrohemijski STM

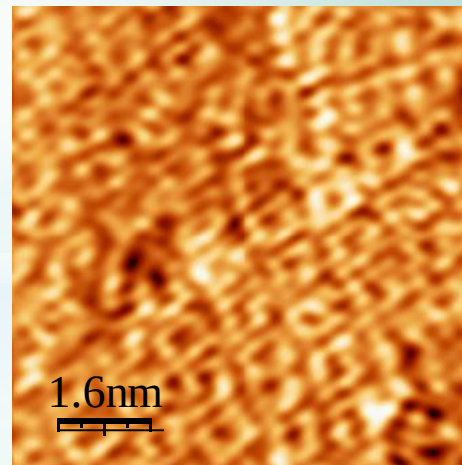
Mehanizam rasta Au/Au(111)

Svetlana Štrbac, Zlatko Rakočević

- Ex situ
- Sputtering
- $R = 0.007 \text{ ML/s}$
- Nanoscope III



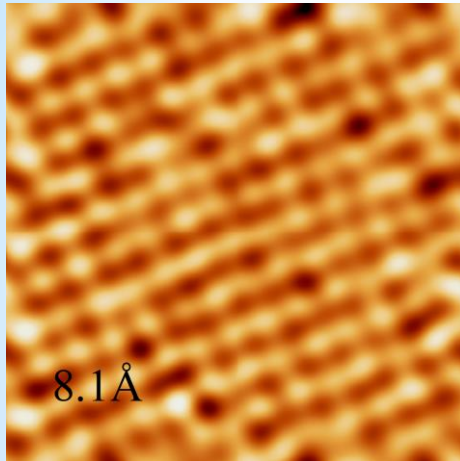
Au/Au(111)
 $\sim 0.01 \text{ ML}$



Au/Au(111)
 $\sim 0.04 \text{ ML}$

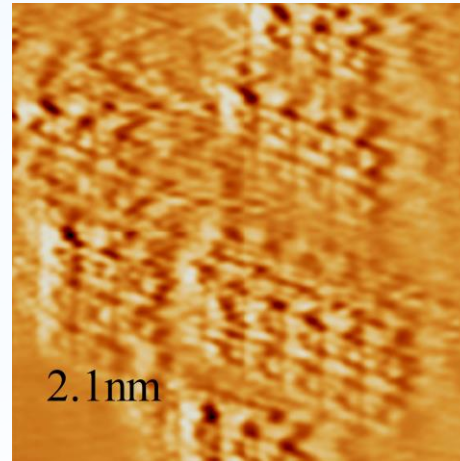
Mehanizam rasta Au/Au (100)

ex situ, sputtering, $R = 0.007$ ML/s, 2D, Nanoscope III



Au (100)

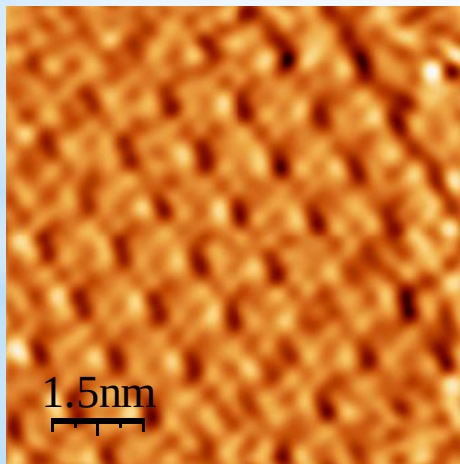
8.1 Å



Au/Au(100)

~ 0.01 ML

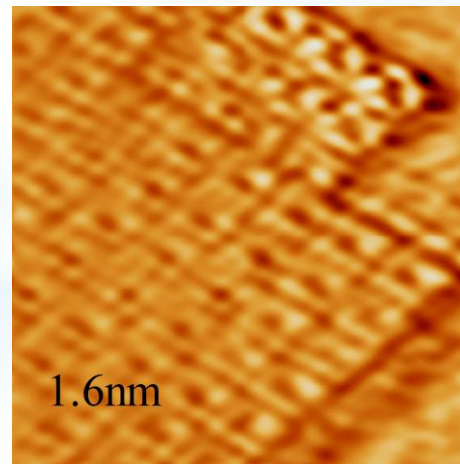
2.1 nm



Au/Au(100)

~ 0.02 ML

1.5 nm



Au/Au(100)

~ 0.04 ML

1.6 nm

Vakuumski STM



UHV komora sa:

RT STM, AES, LEED, MS, MBE

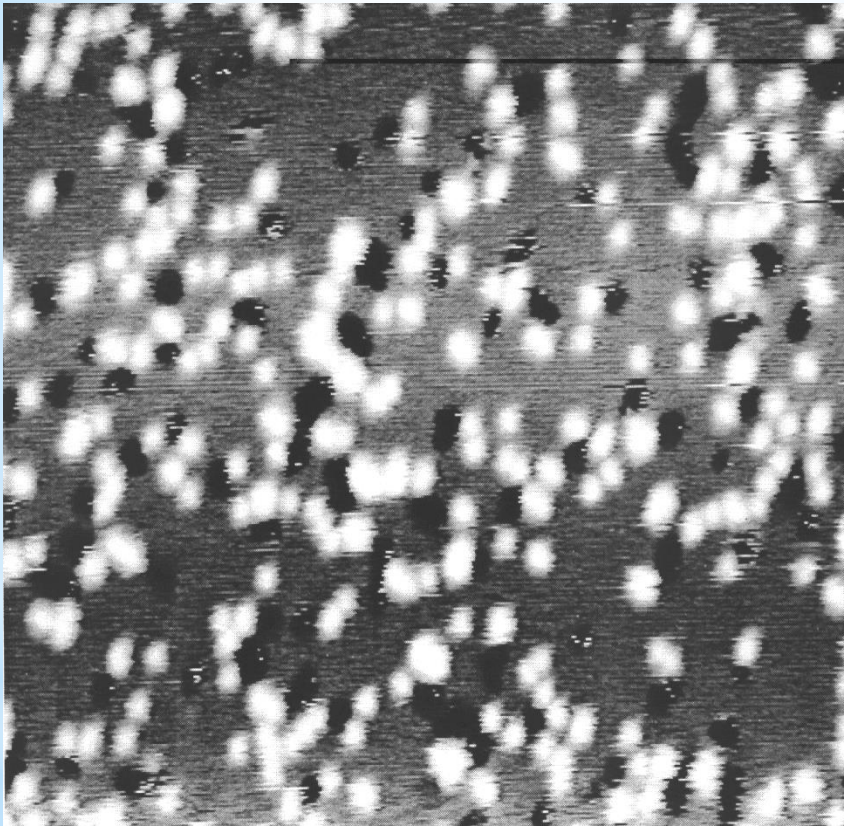
UHV komora sa:

VT STM, XPS, AES, LEED, MS, MBE



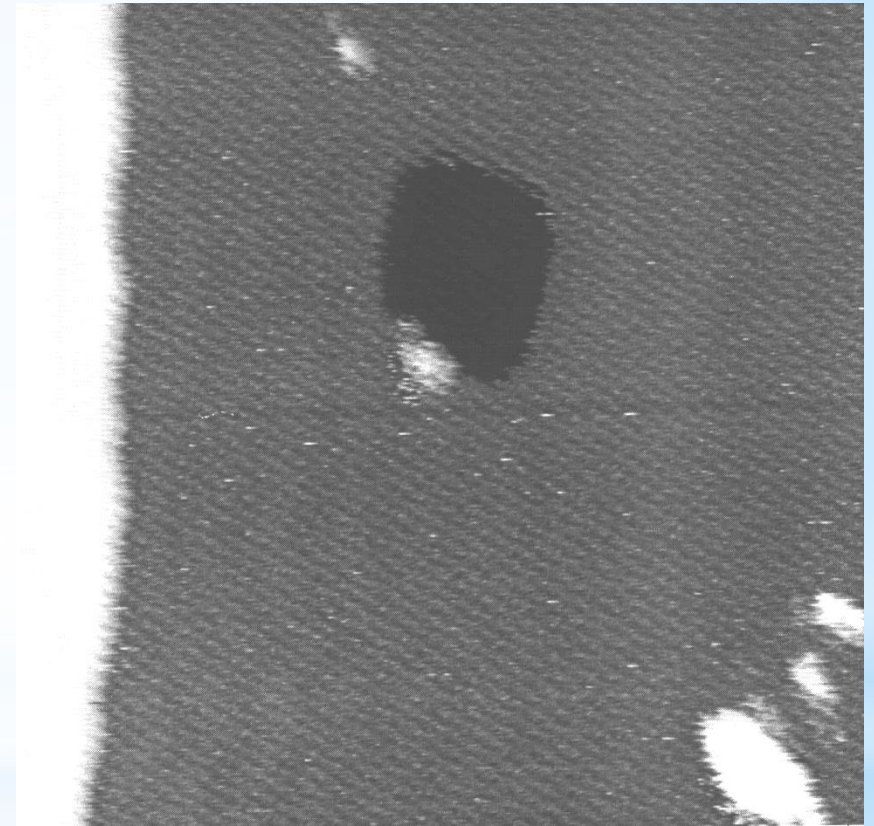
Difuzija adatoms i vakancija na Ag(111)

Zlatko Rakočević, R.J. Behm



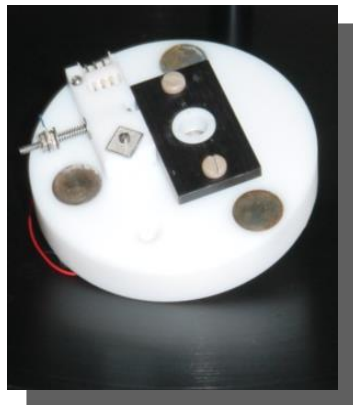
in situ, VT UHV STM, 0.02 ML, $2 \cdot 10^{-10}$ mbar

$\sim 40 \times 30 \text{ nm}^2$, 80K (LN₂)



$\sim 40 \times 30 \text{ nm}^2$, 80K $\rightarrow$ RT (10s) $\rightarrow$ 80K

Elektrohemijski STM

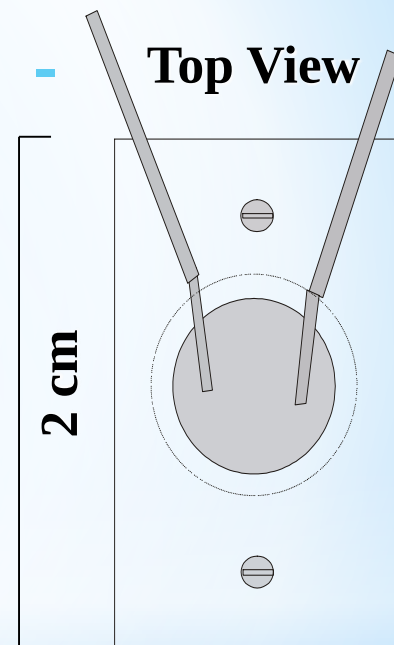


Tip mora da se izoluje zbog Faradejske struje, koja je veća od struje tunelovanja
Potencijal tipa - u oblasti dvojnog sloja
Materijal tipa: Pt/Ir i W
Izolacija tipa: apezon vosak, staklo, lak za nokte

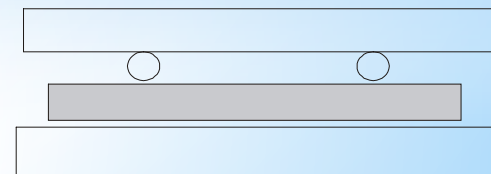
STM tip

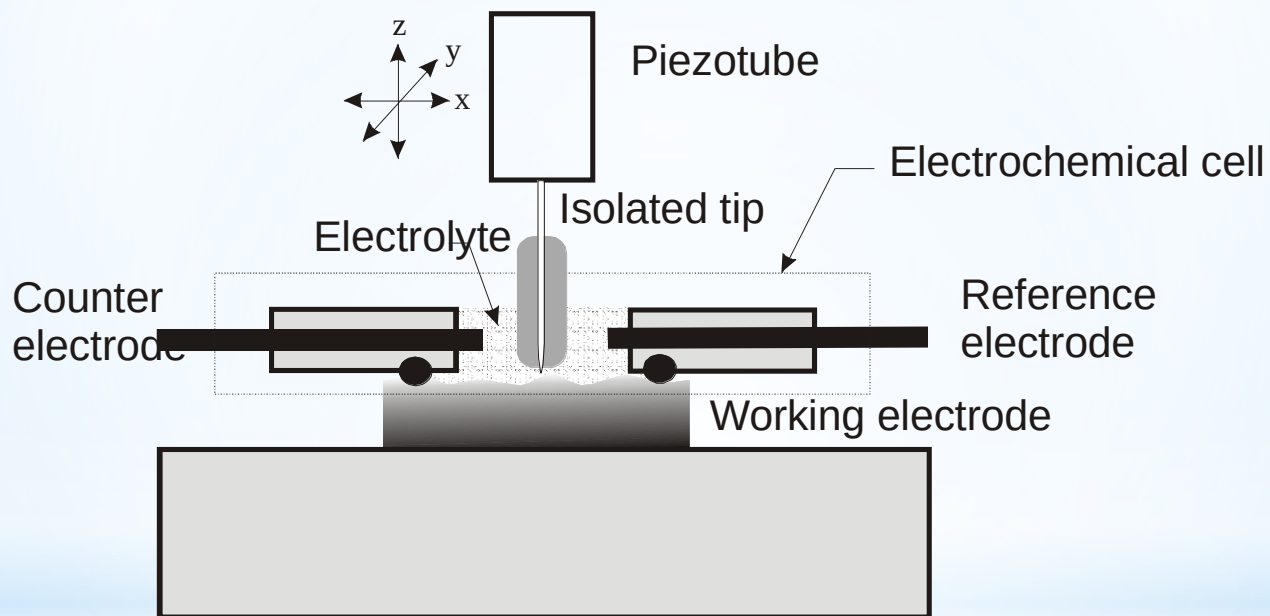


STM ćelija



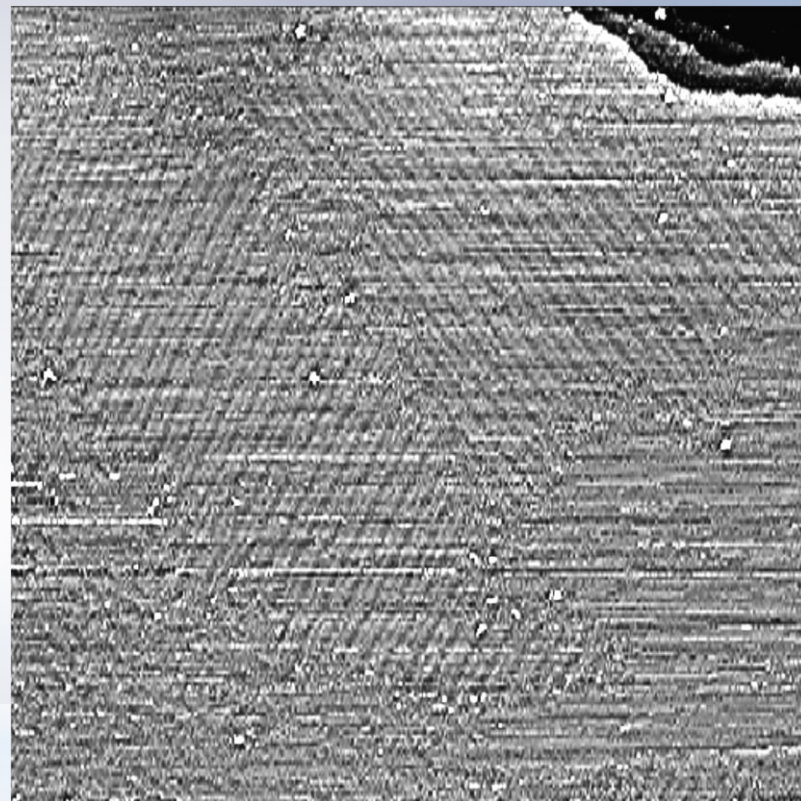
Side View





Nukleacija i rast Ru na rekonstruisanoj Au(111)

Nukleacija prvih ostrva Ru
odigrava se na fcc
domenima rekonstruisane
Au(111) površine



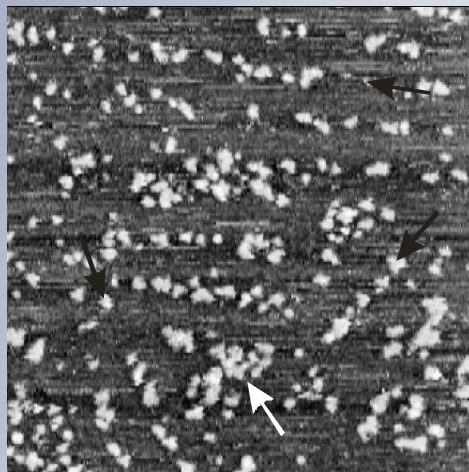
S.Strbac, O.M.Magnussen, R.J.Behm,
Physical Review Letters, 83 (1999) 3246

100 × 100 nm²

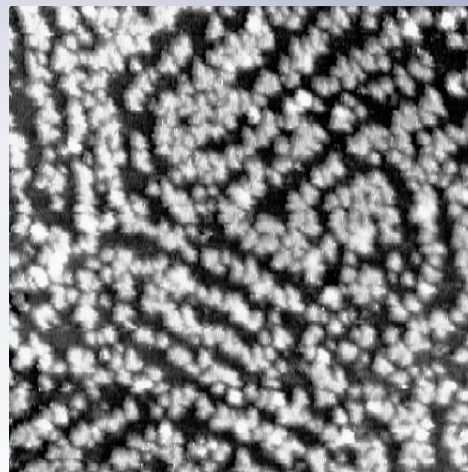
S.Strbac, F.Maroun, O.M.Magnussen, R.J.Behm, *Journal
of Electroanalytical Chemistry*, 500 (2001) 479

Formiranje monosloja Ru na rekonstruisanoj Au(111) površini

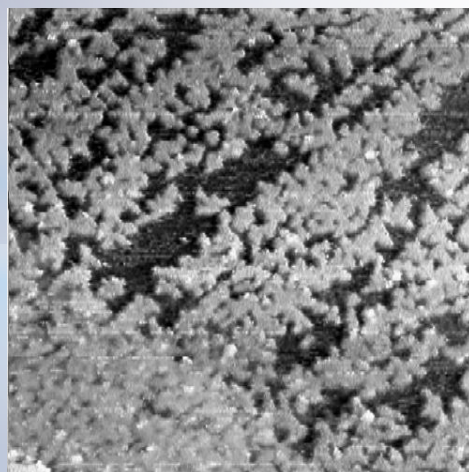
0.07 ML



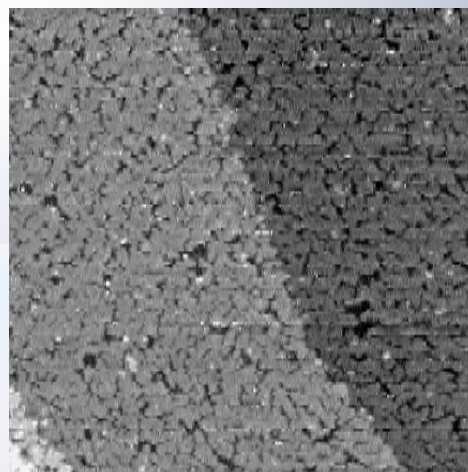
0.3 ML



0.55 ML



0.7 ML



80 x 80 nm²

Nanožice Ru na rekonstruisanoj Au(111)

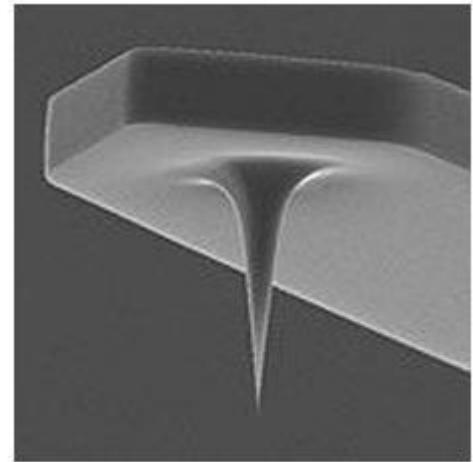
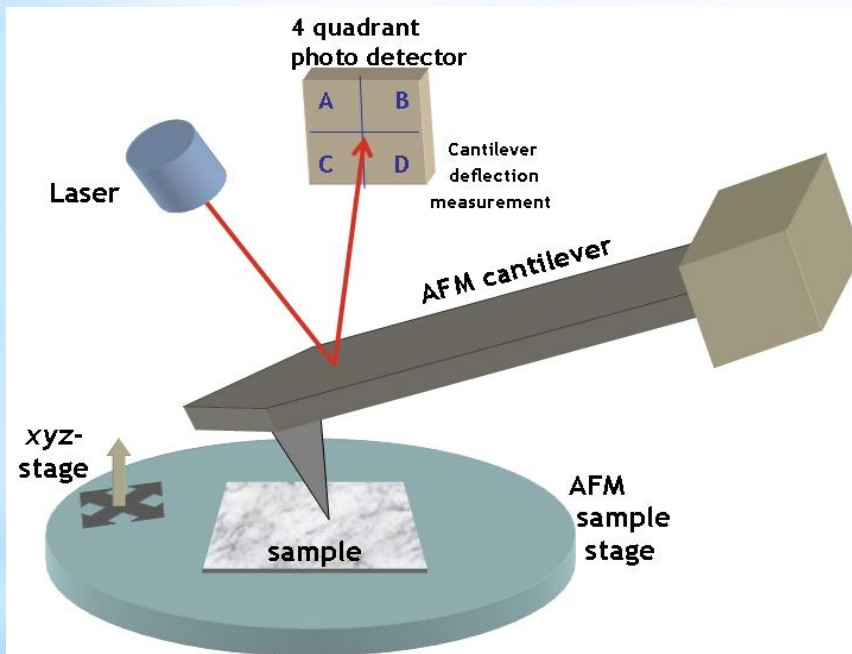


220 x 320 nm²

Mikroskopija atomskih sila (AFM)

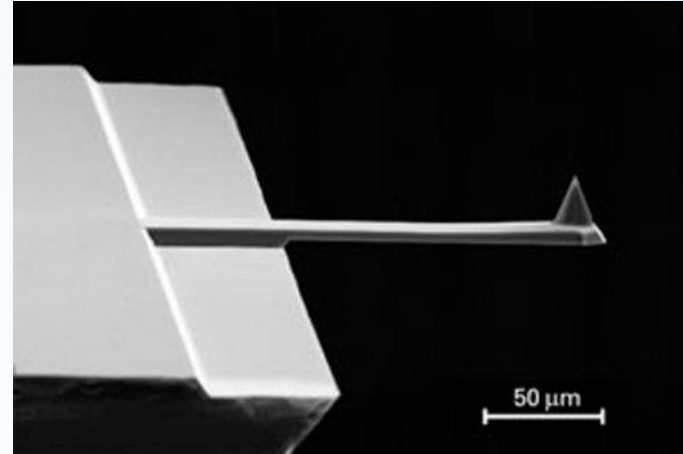
AFM daje topografsku sliku površine provodnih, poluprovodnih i neprovodnih uzoraka.

Skeniranjem sonde (poluge, na kojoj se nalazi oštri tip) po površini uzorka dolazi do interakcije tipa sa površinom uzorka.



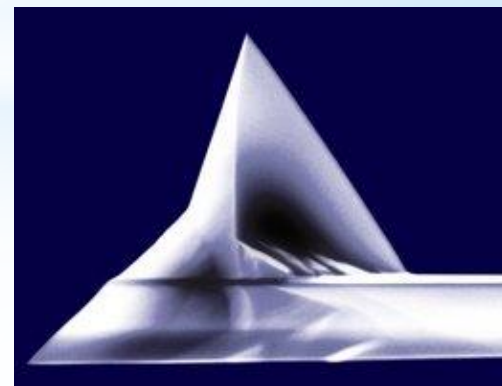
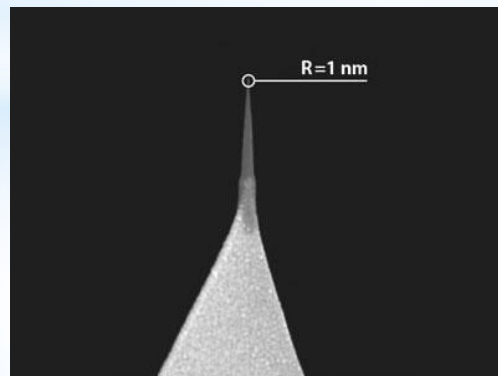
Tip-Si, SiN

AFM sonda



Silikonska poluga sa tip-om od:

Si, SiN, dijamanta,



Dok sonda skenira po površini, sile između tipa i površine dovode do otklona poluge. zbog interakcija tipa sa površinom, prema Hook'ovom zakonu:

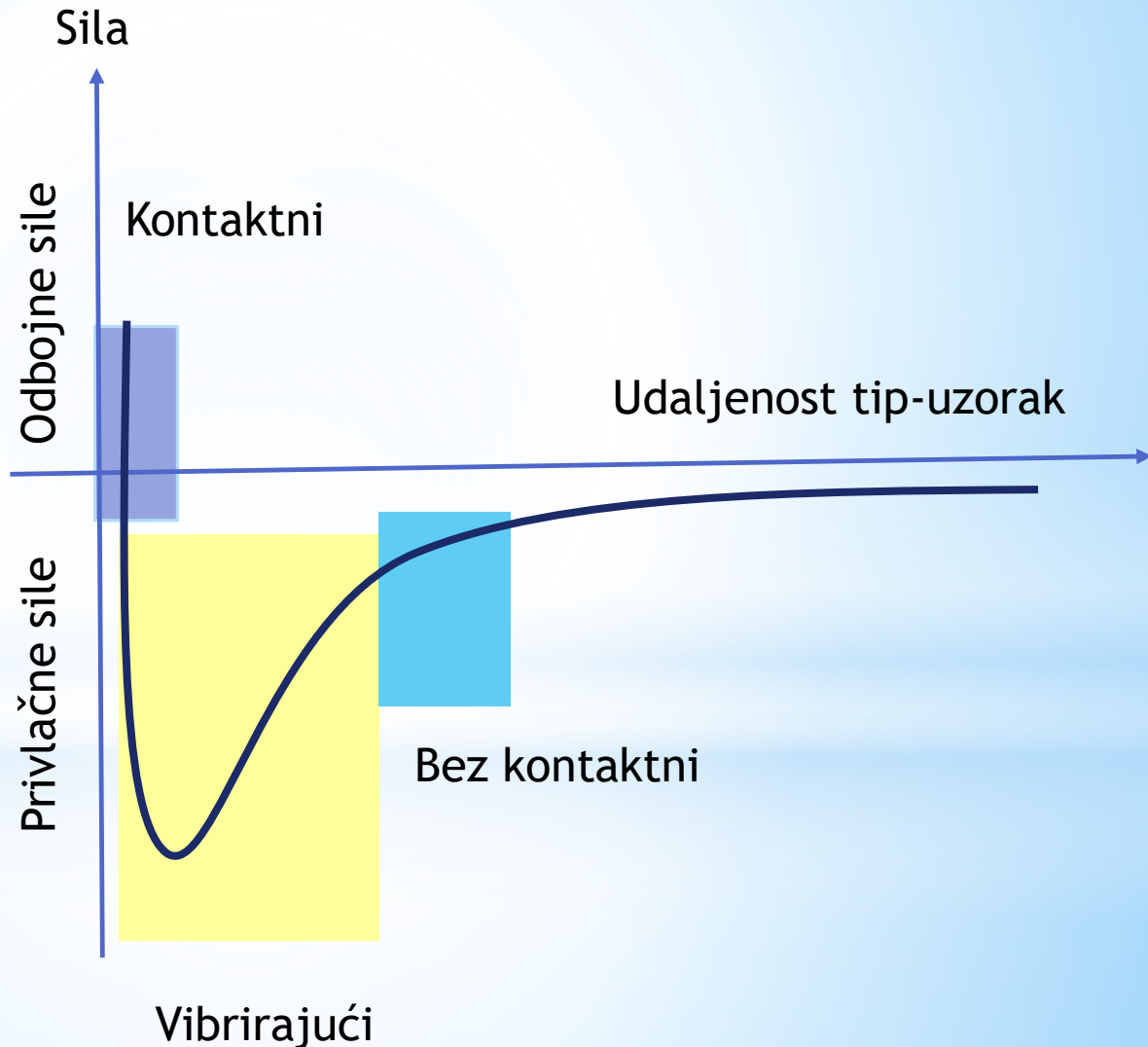
$$F = -kx$$

Režimi rada AFM-a

-Kontakt
(Contact mode)
odbojne sile

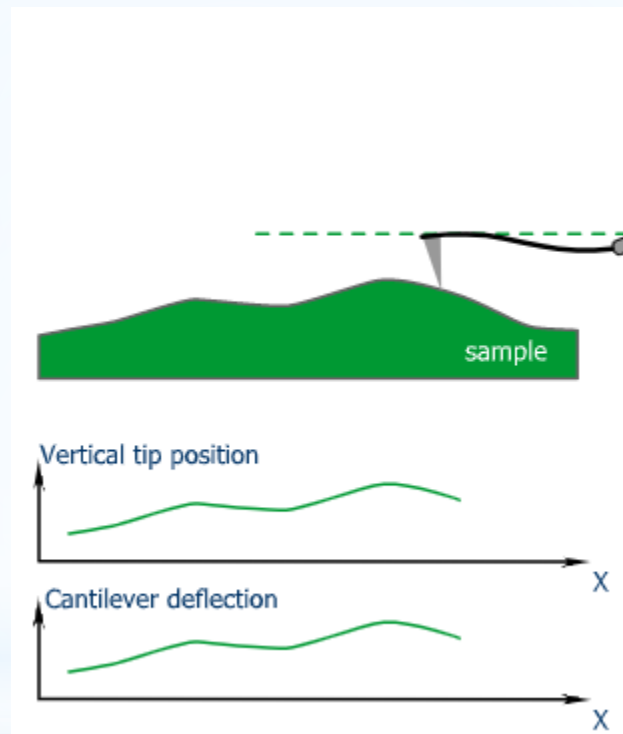
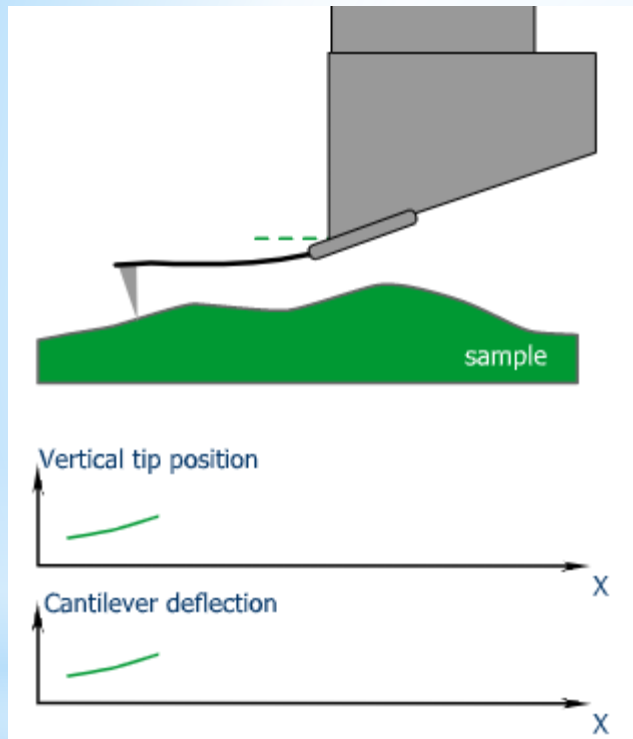
-Bezkontakt
(Non-contact mode)
privlačne Van der
Walls-ove sile

-Vibrirajući
(Tapping mode)
tip vertikalno osciluje
frekvencom od 5000
do 500000 Hz



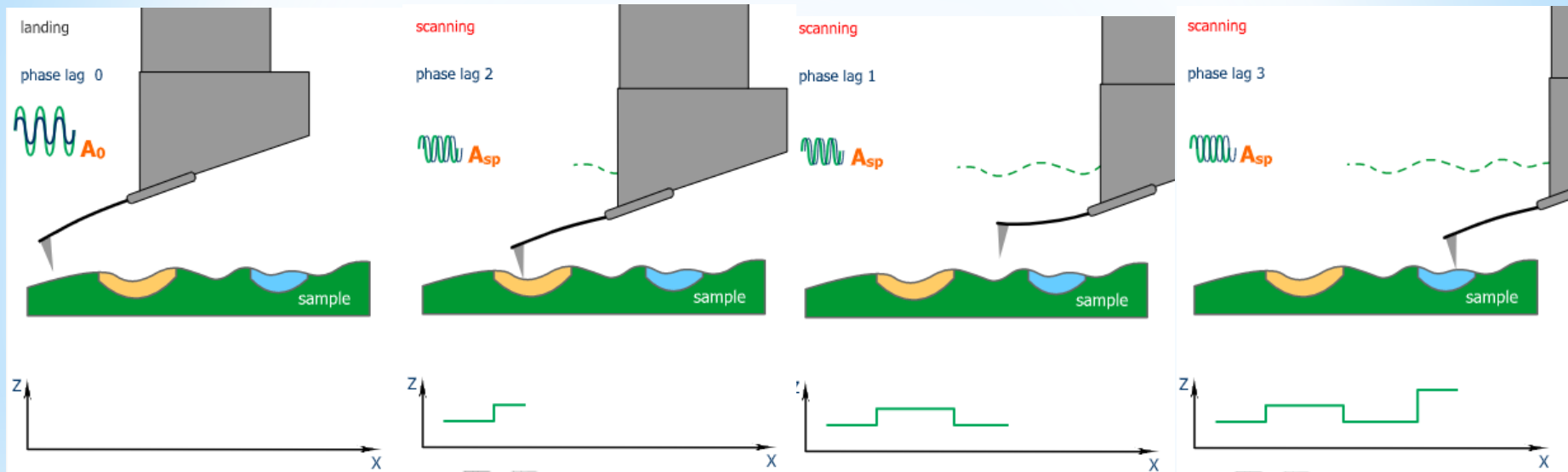
AFM-kontaktni režim

Contact mode



Fazni AFM

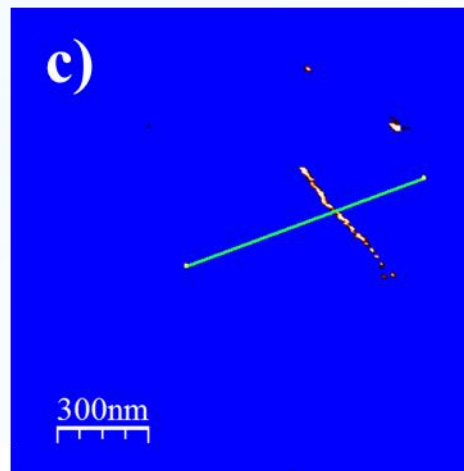
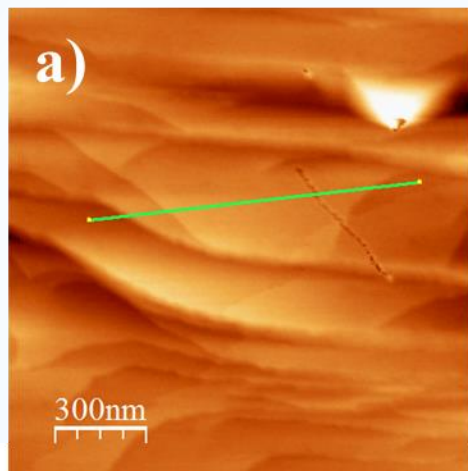
Phase imaging mode



Primena AFM-a u elektrokatalizi

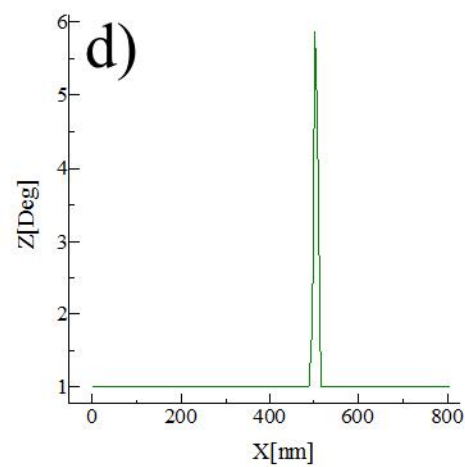
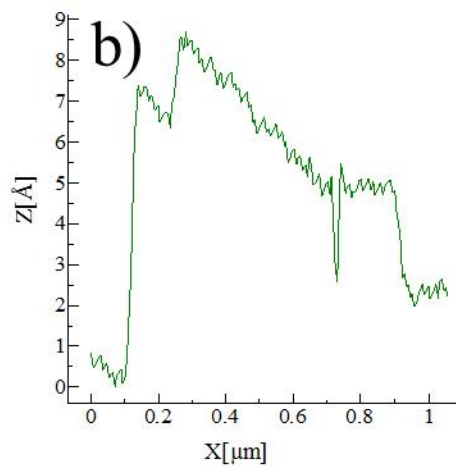
Au(111)

T
o
p
o
g
r
a
f
i
j
a



F
a
z
n
a

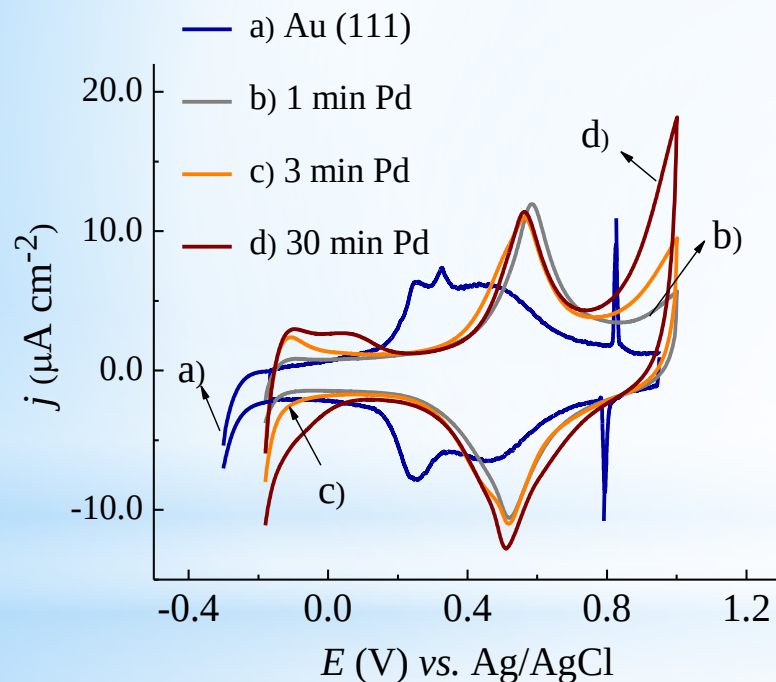
s
l
i
k
a



AFM slike (1.5×1.5) μm^2

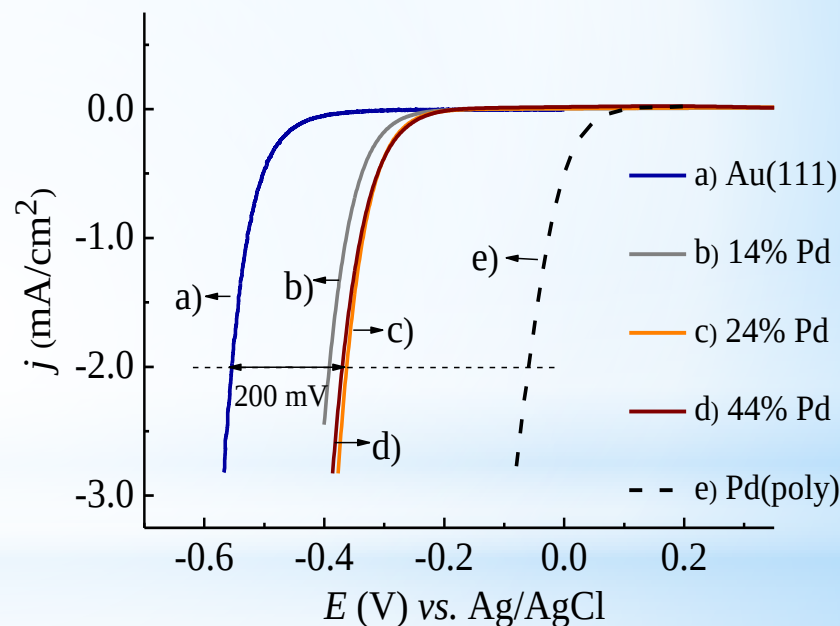
* Elektrohemijska svojstva i aktivnost za izdvajanje vodonika Pd/Au(111) u kiselj sredini

Ciklična voltametrija



Ciklična voltametrija i izdvajanje vodonika na Pd/Au(111) u 0.5 M H_2SO_4 .

Polarizacione krive



- Pd ostrva orijentacije (111)

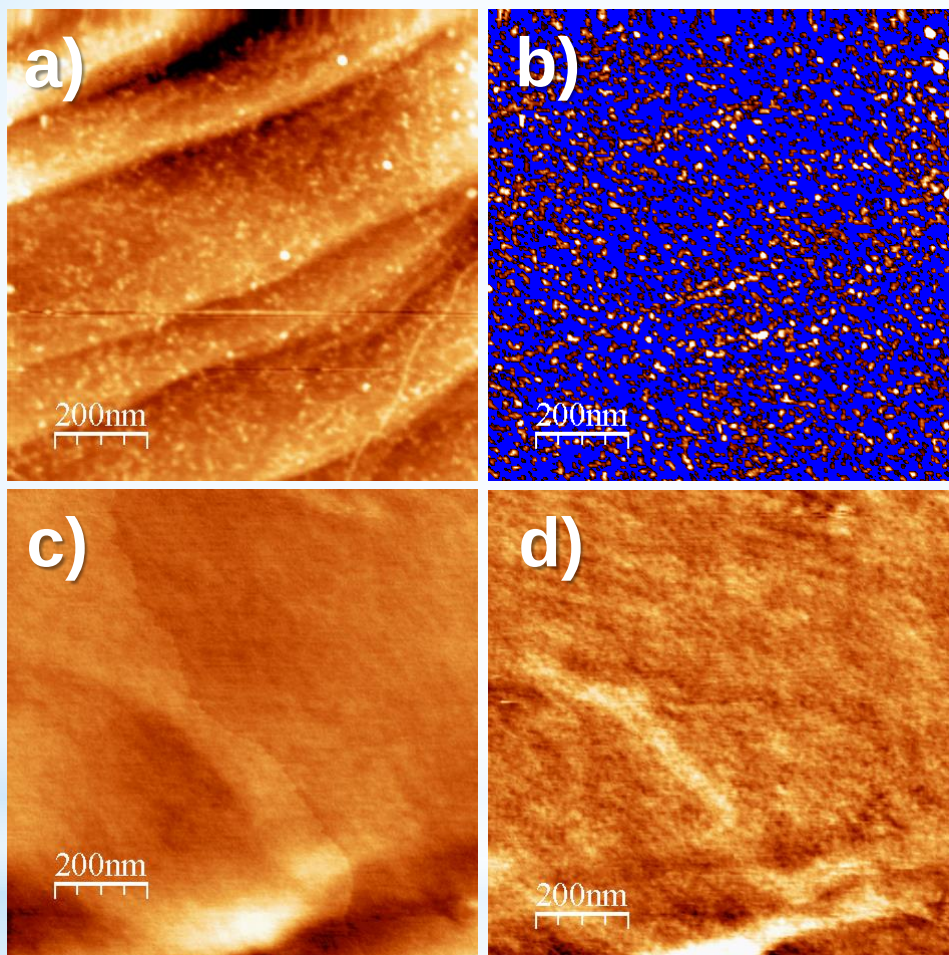
M. Smiljanić, I. Srejić, B. Grgur, Z. Rakočević, S. Štrbac,
Electrocatalysis 3 (2012) 369

Pd/Au(111)

Depozicija iz PdCl_2

3 min Pd depozicija

T
o
p
o
g
r
a
f
i
j
a



$$\theta \approx 30 \pm 5\%$$

Dekoracija
stepenica

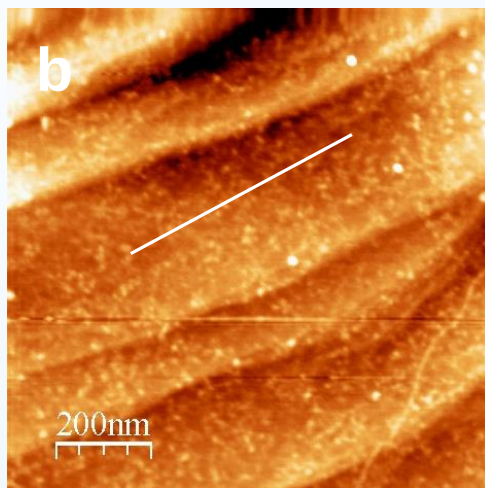
$d=6-15$ nm;
 $h=0.25-0.5$ nm
1- 2 ML visina
ostrva

$$\theta \approx 100\%$$

30 min Pd

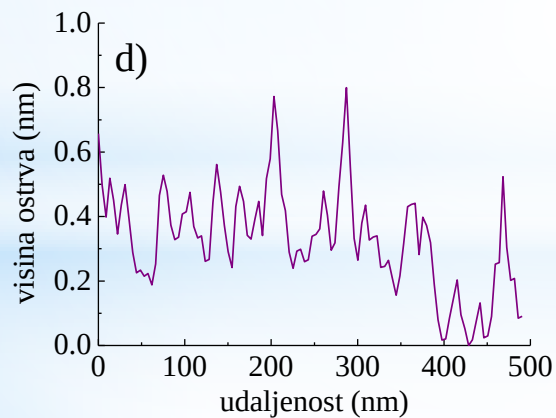
AFM slike $(1 \times 1) \mu\text{m}^2$

Analiza AFM topografske slike



t
o
p
o
g
r
a
f
i
j
a

Preferencijalna
depozicija duž
stepenica

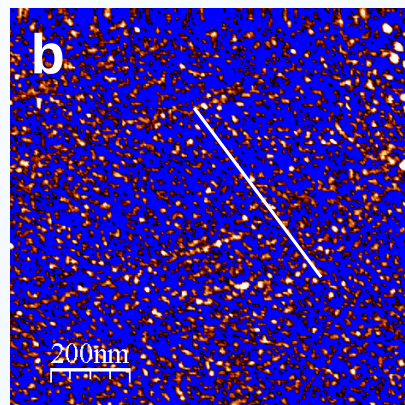


$d=6-15\text{ nm};$
 $h=0.3-0.6\text{ nm}$

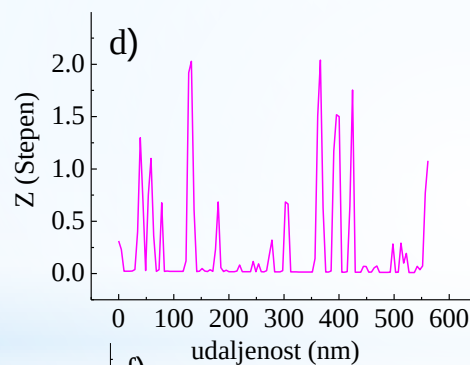


Analiza
preseka

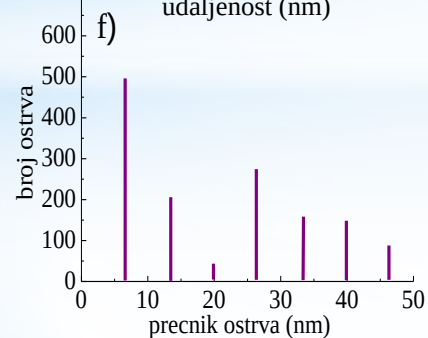
Analiza fazne AFM slike



$$\theta \approx 30 \%$$



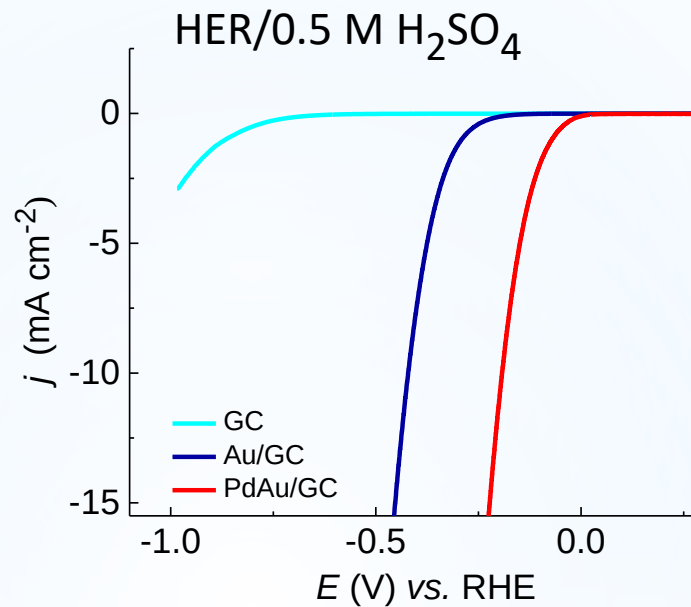
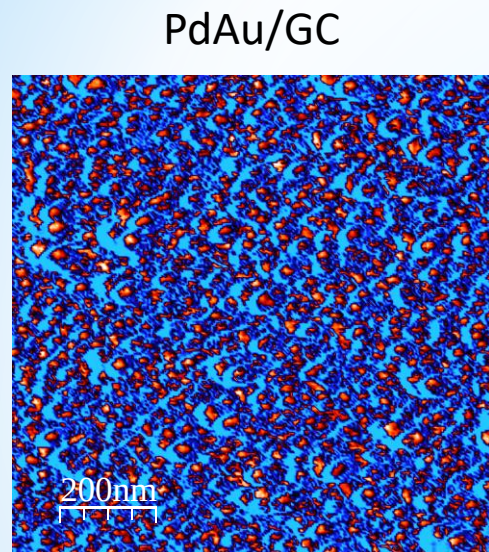
Stepen
hemijske
promene



Raspodela
veličina
ostrva

Analiza
preseka

Aktivnost PdAu/GC za izdvajanje vodonika u kiselj sredini



L. Rakočević, S. Štrbac, I. Srejić,
International Journal of Hydrogen Energy, 46 (2021) 9052.

Zaključak

- Elektrohemijski STM daje informaciju o strukturi površine elektrode na atomskom nivou u elektrohemijskoj sredini – u rastvoru i pod potencijalom.
- Elektrohemijski procesi se mogu pratiti u realnom prostoru i vremenu u toku njihovog odigravanja pod datim potencijalom ili na potencijalu dvojnog sloja pre i nakon odigravanja elektrohemijske reakcije.
- Fazni AFM daje informaciju na nanoskali o hemijskom sastavu površine. Može se odrediti stepen hemijske promene nakon neke reakcije – oksidacije ili metal-depozicije.
- Može se napraviti korelacija između strukture površine elektrode i njene aktivnosti, posebno za dobro definisane površine monokristala.

Literatura

1. Procedures in Scanning Probe Microscopy, R.J. Colton, A. Engel, J.E. Frommer, H.E.Gaub, A.A. Gewirth, R. Guckenberger, J. Rabe, W.M. Heckl, B. Parkinson (Eds.), John Wiley and Sons, 1998, p.625.
2. https://en.wikipedia.org/wiki/Atomic_force_microscopy
3. G.K. Bining, C.F. Quate, and C. Gerber, *Atomic Force Microscope*, Physical Review Letters, 56 (1986) 930.
4. D.Y. Abramovitch, S.B. Andersson, L.Y. Pao, G. Schitter, (2007) A tutorial on the mechanisms, dynamics, and control of atomic force microscopes. Proceedings of the 2007 American Control Conference, pp 3488–3502.
5. MultiMode SPM Instruction Manual, Veeco Instruments Inc. (2004)
6. I. Horcas, R. Fernandez, J.M. Gomez-Rodriguez, J. Colchero, J. Gomez-Herrero, A.M. Baro, WSxM: A software for scanning probe microscopy and a tool for nanotechnology, *Rev. Sci. Instrum.* 78 (2007) art. No. 013705.