Overfladefysik studeret ved Scanning Tunneling Mikroskopi.

Flemming Besenbacher, Erik Lægsgaard og Ivan Stensgaard, Det fysiske Institut, Århus Universitet.

Et fast stofs vekselvirkning med omgivelserne foregår gennem overfladen, og dermed er processer som oxidation, korrosion, adhæsion og katalyse bestemt af overfladens fysik og kemi. Endvidere betyder miniaturiseringen af halvlederkomponenter og den kommende nanoteknologi, at overfladeeffekter får en stigende betydning. I denne sammenhæng er ikke mindst overfladens geometriske og elektroniske struktur, der som oftest afviger fra, hvad man ville have forventet i relation til den underliggende tredimensionale fases struktur, af stor betydning.

Dette har betydet, at der er udviklet en lang række eksperimentelle teknikker til studiet af specielt overfladens geometriske struktur. Disse teknikker har hovedsageligt været baseret på diffraktion af elektroner og røntgenstråler samt spredning af ioner fra overflader. I disse tilfælde har man været i stand til at udlede uhyre detaljeret information om strukturen af rene overflader, adsorbatpositioner på overflader og de ændringer, der sker med strukturen af overfladen, når adsorbater vekselvirker kraftigt med denne. For de ovennævnte teknikker gælder det imidlertid, at man måler middelværdier over store områder, og specielt for diffraktionsteknikkernes vedkommende er man kun følsom overfor velordnede områder på overfladen. Det betyder, at man implicit må antage, at overfladen er statisk og/eller velordnet (fri for defekter). Med Scanning Tunneling Mikroskopet er det blevet muligt at undersøge disse antagelser.

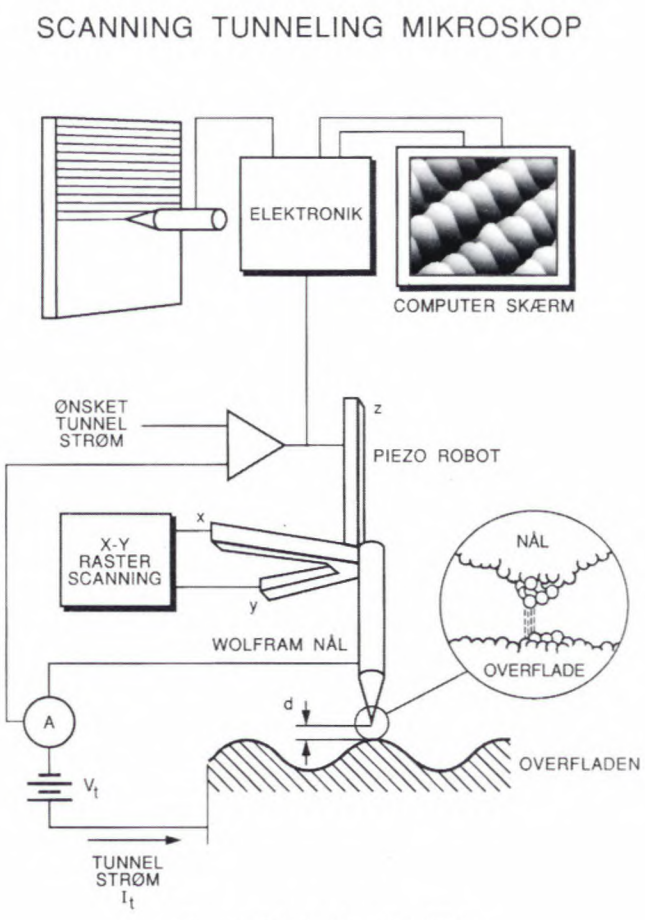
Et Scanning Tunneling Mikroskop (STM) er enestående på flere måder: 1) Det er muligt at bestemme, *se*, positionen af de enkelte atomer på overfladen. 2) Man kan måle forhold omkring den elektroniske struktur med atomar opløsning. 3) I modsætning til andre teknikker til bestemmelse af enkeltatomers positioner er en kompliceret procedure til at udlede informationen i eksperimentet ikke nødvendig. Resultatet, der kommer ud, er et billede af overfladen i det direkte rum. 4) Billeddannelsen foregår hurtigt, så man kan studere dynamiske processer på overfladen.

Det første STM blev udviklet i 1981, og i 1986 blev G. Binnig og H. Rohrer tildelt Nobelprisen i fysik for denne indsats.

Princippet bag et STM.

Et Scanning Tunneling Mikroskop (figur 1) er baseret på den kvantemekaniske effekt kaldet tunneling, der tillader elektroner at passere, *tunnelere* gennem klassisk forbudte områder, hvor elektronerne, ifølge den klassiske mekanik, ikke har energi nok til at trænge ind.

En tynd, spids metalnål (ofte lavet af wolfram) er placeret tæt ved en ledende overflade, der er pålagt en spænding V_t på 0.1 - 5 Volt i forhold til nålen. Ifølge den klassiske fysiks love, vil man ikke forvente at registrere



Figur 1. Principskitse af et STM.

nogen strøm på det viste amperemeter, idet elektroner ikke kan passere energibarrieren (vakuumgabet), der eksisterer mellem nålen og overfladen. Hvis imidlertid afstanden d mellem nålen og overfladen bliver meget lille ($\approx$ 5-10 Å), vil elektronfordelingerne fra nålen og overfladen begynde at overlappe, og der er en vis sandsynlighed for, at elektroner kan trænge gennem energibarrieren, *tunnelere*, og give anledning til en lille strøm $I_t \approx 1$ nA = 10^{-9}A.

Nålen forskydes, *scannes*, hen over overfladen som elektronstrålen i et TV kamera. Scanningen foretages med piezoelektriske elementer, der har den egenskab, at de ændrer dimension, når de pålægges et elektrisk felt; de kan blive længere og tyndere eller kortere og tykkere. Under nålens afsøgning af overfladen vil tunnelstrømmen I_t øges (mindskes), når nålens afstand til overfladen aftager (vokser).

I praksis holdes I_t konstant ved hjælp af et tilbagekoblingskredsløb, der regulerer spændingen på z-piezoelementet og dermed nålens højde over overfladen. Ved at registrere

variationen i spændingen på z-piezoelementet under scanningen får man derfor information om overfladens topografi, eller om elektronfordelingen i overfladen.

Man kunne med rette spørge om, hvorledes det er muligt at *se* enkelte atomer, idet dette kræver, at spidsen af nålen ikke er meget større end et enkelt atom (tænk på et STM som en ''atomar grammofon''). Her hjælper naturlovene os, idet det viser sig, at tunnelstrømmen afhænger eksponentielt af afstanden d mellem nål og overflade

$$I_t \propto V_t \cdot \exp(-A \cdot d \cdot \sqrt{\phi})$$

hvor A er en konstant og ϕ er middelhøjden af potentialbarrieren mellem nål og overflade (typisk nogle få eV). Den eksponentielle afhængighed er så kraftig, at hvis d ændres med 1 Å giver det anledning til en strømændring på en faktor 10. Dette bevirker, at hvis der på en makroskopisk spids nål er et atom, der ''stikker'' 1 Å længere frem end de øvrige, vil dette ene atom bære 90% af tunnelstrømmen.

Selv om princippet bag et STM således er forbløffende simpelt, så er et af hovedproblemerne i konstruktionen, at man skal stabilisere afstanden mellem nålen og overfladen på en sub-Ångstrøm skala ved hjælp af konstruktionselementer, der måske er af størrelsesordenen centimeter. Dette ''mismatch'' på mere end otte størrelsesordener bevirker, at konstruktionen ofte kan være meget følsom over for mekaniske rystelser og termisk drift.

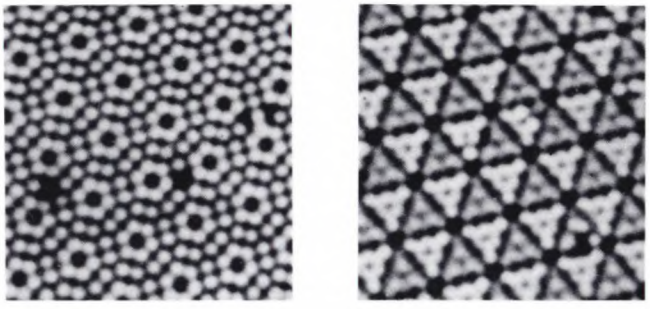
Vi har bygget et kompakt (2×2×2 cm^3) og stift STM, dels for mindske de ovennævnte problemer, dels for at opnå så store scanhastigheder af nålen som muligt. Vi er i stand til at scanne et område på for eksempel 100×100 $Å^2$ på cirka 1 sekund (i modsætning til en typisk værdi på cirka 1 minut for de fleste andre mikroskoper). Det betyder, at vi som en af de eneste grupper i verden er i stand til at følge dynamiske processer på overflader, samt visualisere disse ved STM-film.

STM til overfladefysik.

På Det fysiske Institut ved Aarhus Universitet byggede vi vores første STM i 1987, og siden september 1989 har det været indbygget i et ultra højt vakuum (UHV) kammer med baggrundstryk under 10^{-10} mbar, således at vi kan studere overflader under rene, velkontrollerede forhold. STM teknikken har allerede haft en betydelig indvirkning på overfladefysikfeltet. Langt de fleste STM studier har været koncentreret om studier af halvlederoverflader, og vi vil nedenfor ganske kort diskutere Si(111)7×7 overfladen.

Si(111)7×7.

Si(111) overfladen er, som omtalt i artiklen om krystallografi af Robert Feidenhans'l på side 9, en af de mest velstuderede overfladestrukturer, dels fordi en fuldstændig forståelse af siliciums egenskaber har været ønskelig fra et teknologisk synspunkt, dels fordi overfladen rekonstruerer til den meget store 7×7 struktur, der da har været betragtet som et grundvidenskabeligt testeksempel på, hvor vanskelige strukturer man kunne analysere. Minutiøse diffraktions- og



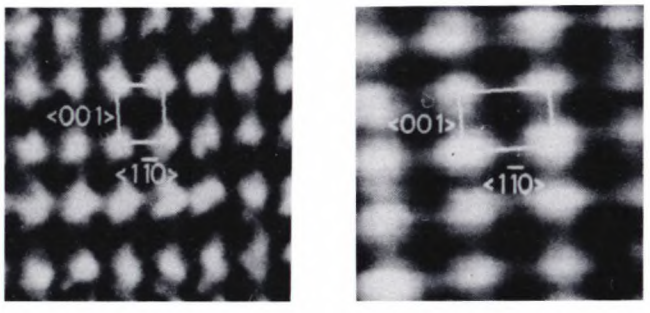
(a) (b)

Figur 2. STM topografibilleder over et område på 140×140 $Å^2$. På figuren er vist en 7×7 enhedscelle, hvilket betyder at enhedscellen på begge sider er 7 gange så stor som den enhedscelle man ville få, hvis overfladen blot var en simpel afslutning af siliciums krystalstruktur; sidelængden er 26.9 Å. Høje(lave) områder er vist lyse(mørke). Se iøvrigt teksten.

ionspredningsstudier havde i midten af firserne ført til en uhyre detaljeret information om 7×7 strukturen, men dataanalysen var kompliceret af brugen af ''trial and error'' metoden, med hvilken man gætter en given struktur og ser, om den passer med dataene, og derefter itererer på modellen. Problemet med en sådan procedure er, at den model, der blandt de undersøgte passer bedst med målingerne, ikke nødvendigvis er den rigtige.

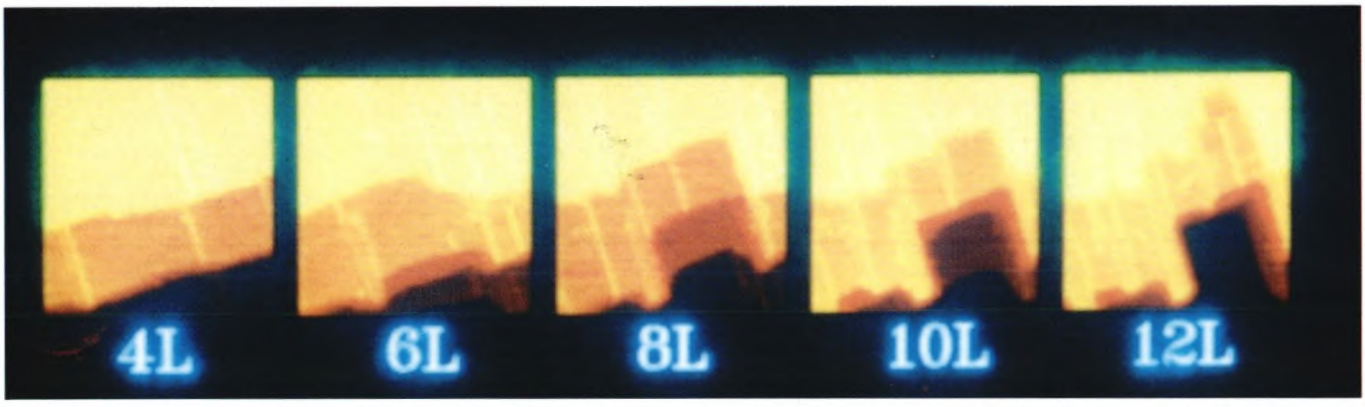
STM teknikken spillede en vigtig rolle i afklaringen af de forskellige modeller, idet det nu var muligt for første gang at *se atomerne* i det direkte rum. Inden vi viser STM billederne, skal man gøre sig klart, at for specielt halvlederoverfladerne er den elektroniske og geometriske struktur tæt relaterede, men med et STM kan man måle den *lokale, atomare* elektroniske struktur. Dette gøres ved at ændre tunnelspændingen V_t, hvorved man kan ændre de tilstande, man tunnelerer til eller fra.

I figur 2a og 2b ses konstant I_t topografibilleder med V_t=+0.74 V (a) og V_t=-2.1V (b), hvorved man prober henholdsvis de ubesatte og besatte overfladetilstande. Man ser meget tydeligt de 12 adatomer samt de fire sorte hjørnehuller for 7×7 strukturen på figur 2a, samt stakkefejlen på figur 2b (se også figur 2 i krystallografi artiklen, side 12).



(a) (b)

Figur 3. STM billeder af (a) en ren Cu(110) og (b) en fuldt udviklet (2×1) overflade over et område på 15×15 $Å^2$.



Figur 4. Fem øjebliksbilleder fra en STM film over et område på 300×300 Å^2. Billederen viser ''step-spisning'' og dannelse af ''added rows'' for stigende ilt eksponering.

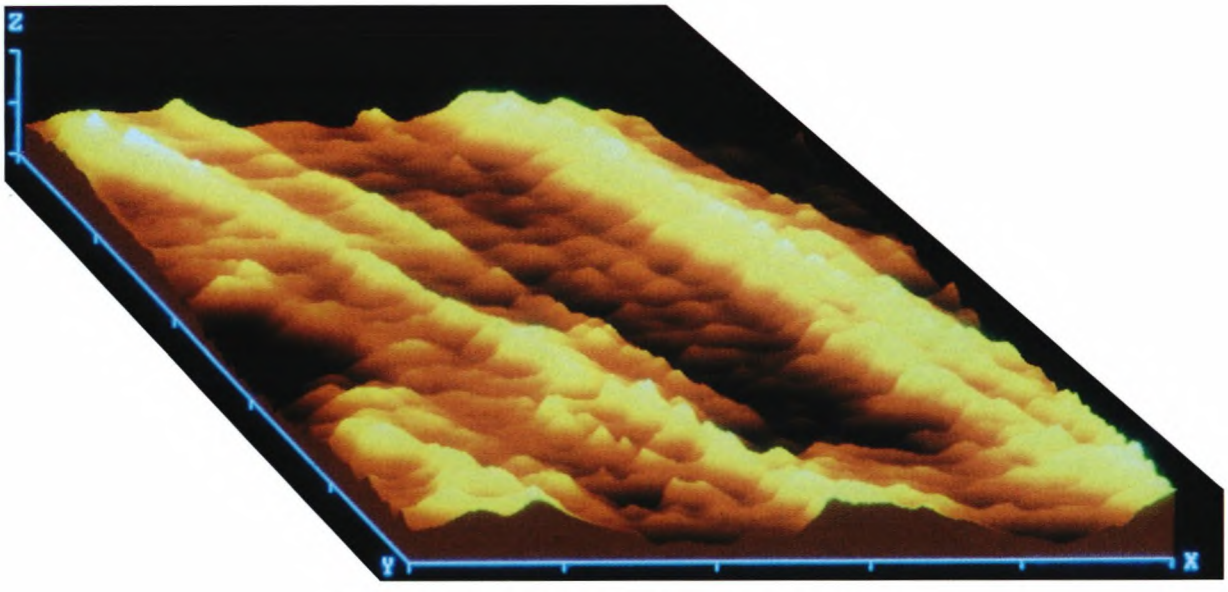
Højdevariationen hen over overfladen er 2.5 Å. STM bekræfter derfor Dimer-Adatom-Stakkefejl modellen, der er omtalt i artiklen om overfladekrystallografi.

Ilt på Cu(110).

Der har været langt færre STM studier på metaloverflader, dels fordi det er langt vanskeligere at opnå atomar opløsning på metaloverflader, idet de har en mere homogen elektronfordeling, dels fordi metaloverfladerne er mere reaktive, og dermed vanskeligere at håndtere rent eksperimentelt. Til gengæld er de uhyre interessante netop for en detaljeret mikroskopisk forståelse af de i indledningen nævnte processer som for eksempel oxidation og katalyse. Beskrivelsen af sådanne processer/reaktioner forudsætter en forståelse af den rene overflade, adsorptions- og dissociationsprocessen for simple molekyler, kemisorption og diffusion af atomare adsorbater og endelig rekombination og desorption. Med et STM kan man undersøge de strukturelle aspekter for disse processer.

Ilts vekselvirkning med kobberoverflader er en prototype på ovennævnte adsorptionsprocesser. Iltmolekylet dissocierer på Cu overfladen og kemisorberes. Vekselvirkningen mellem O og Cu er så kraftig at Cu-Cu bindinger brydes, og overfladens struktur ændres gennem dannelsen af nye Cu-O bindinger. Man siger at overfladen er rekonstrueret, og på Cu(110) overfladen dannes der en (2×1) struktur, hvilket direkte ses fra figur 4, idet periodiciteten er fordoblet i [1$\bar{1}$0] retningen medens den er uændret i [001] retningen. Dette har været kendt i næsten 25 år, og man har forklaret (2×1) strukturen ved enten en ''missing row'' model, hvor hveranden Cu række er fjernet, og ilten er bundet til Cu atomerne i de tilbageblevne rækker, eller ved en ''buckled row'' model, hvor hveranden Cu række forskydes ud fra overfladen. Vore STM resultater viser imidlertid, at ingen af modellerne er korrekte.

Da vi som sagt er i stand til at scanne meget hurtigt, kan vi studere dynamikken i rekonstruktionerne, altså hvorledes den rekonstruerede (2×1) fase nukleeres og gror, og hvad massetransporten er i denne proces. Dette gøres ved at scanne overfladen og optage STM billeder cirka hvert tredje sekund, samtidig med at overfladen udsættes for ilt. I figur 4 er vist fem øjebliksbilleder fra sådan en STM-film. Man



Figur 5. STM billede af en Topsøe KM1 ammoniak katalysator.

ser, at ilten reagerer med Cu overfladen ved at Cu fjernes fra stepkanterne, og disse Cu atomer reagerer med O og danner (lyse) -Cu-O- rækker orienteret i [001] retningen. Disse -Cu-O- rækker ligger som ''added-rows'' ovenpå overfladen. Enkelte isolerede rækker er meget mobile, kan diffundere rundt, vekselvirke med andre tilsvarende -Cu-O- rækker og danne øer, der udviser en lokal (2×1) periodicitet i forhold til den underliggende overflades (1×1) struktur. Denne løbende ''step-spisning'', rækkedannelse, og diffusion til (2×1) områder, resulterer til sidst i, at hele overfladen er rekonstrueret. I denne slutfase er det ikke umiddelbart muligt at skelne mellem en ''missing-row'' og en ''added-row'' model, men med hensyn til den involverede massetransport afviger de signifikant. For missing-row modellen, hvor man skulle fjerne hveranden Cu række, ville man have forventet, at det gav anledning til en opbygning af Cu ved step-kanterne, men præcis det modsatte blev observeret.

Dette er et eksempel på, hvorledes en information om nukleation og vækst af rekonstruerede faser giver vigtig information også om den statiske overfladestuktur, en information det kun er muligt at få ved STM. Vi har også studeret andre ilt-inducerede rekonstruktioner på Cu(110) og Cu(100), i samarbejde med røntgendiffraktionsgruppen på RISØ, samt Karsten Jakobsen og Jens Nørskov, DTH, der har benyttet deres ''effektiv medium teori'' til forudsigelser af rekonstruktionerne. Man kan konkludere, at alle rekonstruktionerne er stabiliseret af -Cu-O- rækker langs [001] retningen. Ilten har størst bindingsenergi til de Cu atomer, der har færrest naboatomer.

Fra de STM studier, vi indtil nu har foretaget, fremstår der en række generelle forhold vedrørende overfladestrukturerne. For det første er overfladerne ikke altid så velordnede, som vi kunne have håbet på. Ofte finder vi defekter, urenheder, fasegrænser eller en sameksistens af to eller flere faser, alle forhold som ikke giver sig tilkende i det velordnede LEED mønster. For det andet må antagelsen om, at overfladen består af statiske atomer, give anledning til revurderinger, når man har set vore dynamiske STM film. Selv ved stuetemperatur, hvor alle målinger indtil nu er foretaget, er der en betydelig mobilitet og dynamik, dels i for eksempel -Cu-O- rækker som ovenfor beskrevet, men også i tilsyneladende fuldtudviklede rekonstruerede faser. Endelig har vi for nylig observeret en betydelig dynamik/-mobilitet ved atomare step på en ren Cu(110) overflade. Middelfluktuationskvadratet i hvert STM billede (3 sek.) for disse flytninger er så stor som $\langle x^2 \rangle \approx 400$ Å^2. Disse forhold studeres p.t. i samarbejde med Per Stoltze (DTH) (se artiklen side 20 i dette nummer af KVANT).

Sammenfattende kan vi sige, at det at studere overfladestrukturer måske ikke er så frygtelig interessant i sig selv, men det er et middel til at forstå en lang række interessante forhold ved overflader, såsom hvorfor og hvordan simple molekyler vekselvirker med metaloverflader, hvordan metal-metal bindinger brydes og nye adsorbat-metal bindinger dannes, samt de dynamiske aspekter i dannelsen af nye rekonstruerede faser. I denne sammenhæng er STM et uhyre vigtigt nyt redskab. Men STM resultaterne kan ikke stå alene, og kombinationen af for eksempel STM, røntgendiffraktion, og teoretiske beregninger har indenfor *Center for Overfladereaktioner* vist sig at være meget slagkraftig.

STM i luft/højt tryk.

Man kan måske undre sig over, at STM også fungerer i luft, men beregner man, hvor mange molekyler, der er tilbage i volumenet mellem nålen og overfladen, er det kun $\approx 10^{-2}$, hvilket betyder, at man stadig kan tale om en form for ''vakuum tunneling''. Hermed åbnes der for en lang række interessante anvendelser, og feltet er eksponentielt voksende. Som eksempler kan nævnes måling af ruheder på mikro- og nanometer skala og undersøgelse af biologiske præparater.

I forbindelse med aktiviteterne indenfor *Center for Overfladereaktioner*, har vi i samarbejde med Haldor Topsøe A/S studeret strukturen af reelle industrielle katalysatorer. På figur 5 er vist et STM billede af en industriel ammoniak katalysator. Billedet er det første af sin art. Man ser, at overfladen består af en karakteristisk ''højderyg'' struktur med en højdevariation på cirka 4 Å. Det generelle problem med katalysatorer er imidlertid, at de oftest er elektriske isolatorer, og derfor er vi p.t. ved at udvikle et *Atomic Force Mikroskop*, netop til måling på ikke-ledende overflader, men herom mere i et senere nummer af KVANT.



Flemming Besenbacher. Lektor ved Det fysiske Institut, Aarhus Universitet. Født i 1952. Har tidligere ved hjælp af channeling teknikken studeret brints vekselvirkning med defekter i metaller, og med metaloverflader.



Erik Lægsgaard. Ingeniør ved Det fysiske Institut, Aarhus Universitet. Født i 1941. Har tidligere arbejdet med udvikling af detektorer, samt stråling fra kanaliserede elektroner.



Ivan Stensgaard. Lektor ved Det fysiske Institut, Aarhus Universitet. Født i 1945. Har tidligere arbejdet med overflade strukturbestemmelse ved hjælp af høj og lav energi ion spredning.