

ONDERZOEK

ATOOM VOOR ATOOM BOUWEN EN BESTUDEREN VAN ELEKTRONISCHE ARTIFICIËLE ROOSTERS



Materialen maken door losse atomen over een oppervlak te bewegen? In een lab in Utrecht worden, atoom voor atoom, kunstmatige roosters gebouwd met een rastertunnelmicroscop om de elektronische eigenschappen van materialen te onderzoeken.

Het periodiek systeem is de krakenloos voor het ontwikkelen van nieuwe materialen. Hierbij worden de elektronische eigenschappen van een materiaal bepaald door meerdere factoren zoals bijvoorbeeld de chemische samenstelling en de ruimtelijke ordening van de atomen (de kristalstructuur). Het is hierdoor ingewikkeld om naar de effecten van de losse factoren te kijken. Daarnaast is het ook chemisch gezien niet eenvoudig en soms zelfs onmogelijk om bepaalde stoffen te maken. Beter controleerbare modelsystemen bieden een uitkomst om de quantummechanische eigenschappen van complexe materialen beter te begrijpen. Er bestaan verschillende type modelsystemen, onder andere gebaseerd op koude atomen, supergeleidende schakelingen en optische roosters. Hier beschouwen we één van die modelsystemen: atomair precieze structuren gebouwd op een oppervlak van een vaste stof. [1,2] In deze zogenoemde kunstmatige roosters kan de onderzoeker aan een aantal 'knoppen draaien' die in gewone vaste stoffen simpelweg een gegeven zijn, bijvoorbeeld de geometrie van een rooster, hoe sterk verschillende atomen koppelen of de symmetrieën van de golf functies. Tevens kunnen dit soort structuren gebruikt worden om nieuwe roosters te maken die van nature niet voorkomen.

Rastertunnelmicroscopie

Kunstmatige roosters kunnen atoom voor atoom worden gebouwd in een raster-tunnelmicroscopie (*scanning tunnelling microscope* (STM)) uitgevonden in 1981 door Gerd Binnig en Heinrich Rohrer. Als de STM-naald dicht bij een geleidend oppervlak (orde van grootte één nanometer) wordt gebracht, kan er een klein stroompje gaan lopen vanwege het quantummechanisch tunnel effect. Deze tunnelstroom hangt exponentieel af van de afstand tussen naald en oppervlak: een verandering in de afstand van 0,1 nm (ongeveer de afmeting van een atoom) zorgt voor een toe- of afname in de stroom met een factor tien. Terwijl de naald het oppervlak afrastert, houdt een regelmechanisme de stroom constant. Door vervolgens op elke laterale positie de hoogte van de naald weer te geven, ontstaat een beeld van het oppervlak, vaak met atomaire resolutie, zie figuur 1a. Naast het maken van afbeel-

dingen kan de STM ook gebruikt worden om de lokale toestandsdichtheid te meten (het aantal quantummechanische toestanden bij een bepaalde energie). Door bij lage temperaturen (4,2 K en lager) en in ultrahog vacuüm ($1 \cdot 10^{-13}$ bar) te werken, worden tegenwoordig routinematig afbeeldingen van oppervlakken gemaakt met atomaire resolutie en wordt de elektronische structuur ervan gemeten.

Atoom voor atoom

De STM-naald kan ook gebruikt worden voor het verplaatsen van atomen en moleculen. In 1990 hebben Eigler en collega's de eerste losse Xe-atomen over een Ni(110)-oppervlak verschoven. [3] Atomen kunnen op twee manieren verplaatst worden via laterale of verticale manipulaties, afhankelijk van de sterkte van de interactie van het op het oppervlak geadsorbeerde atoom, ook wel adatoom genoemd, met enerzijds het oppervlak en de naald anderzijds. Doordat er bij lage temperaturen wordt gemeten, vindt er geen diffusie plaats.

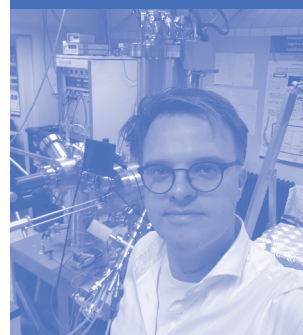
Een laterale manipulatie, zie figuur 2a, kan verdeeld worden in drie stappen: (i) de naald wordt boven een adatoom geplaatst en nog dichterbij gebracht, (ii) de naald wordt verplaatst waarbij het adatoom wordt meegeslept of geduwd over het oppervlak, (iii) de naald wordt weer teruggetrokken tot scanhoogte. Door de korte afstand tussen de naald en het adatoom wordt er een gelokaliseerde potentiaalput gevormd die het adatoom vangt onder de naald. Hierbij wordt de binding tussen het adatoom en het oppervlak niet gebroken, maar wordt de energiebarrière voor het verspringen van het adatoom van adsorptieplek naar adsorptieplek verlaagd.

Figuur 2b toont een verticale manipulatie. Hierbij wordt de binding tussen adatoom en oppervlak wel gebroken en wordt er een nieuwe reversibele binding tussen tip en adatoom gevormd.

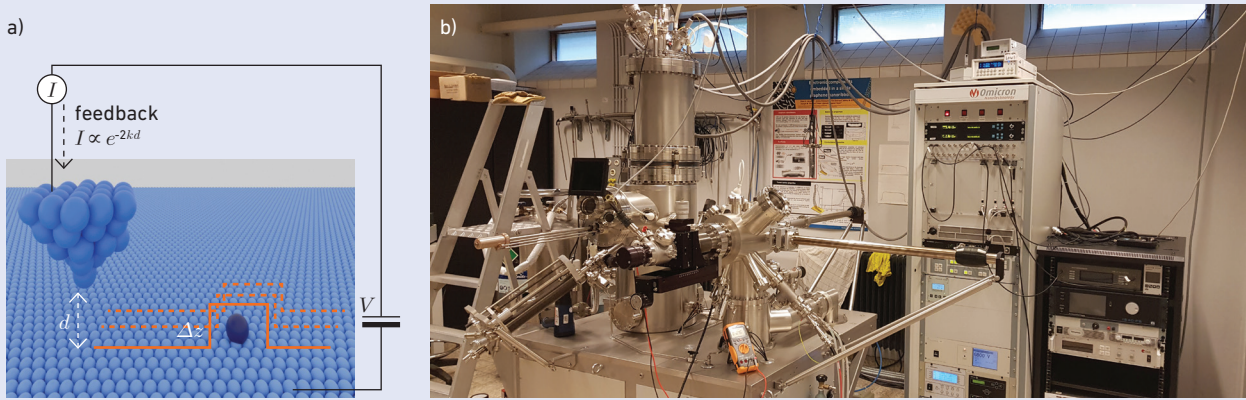
Het oppakken van een adatoom vindt plaats aan de hand van een tip-geïnduceerd elektrisch veld wat wordt aangelegd door middel van een positieve spanning. Het overspringen van het adatoom naar de tip wordt veroorzaakt door vibraties die ontstaan door inelastisch tunnelende elektronen. Als het adatoom is opgepakt kan de tip verplaatst worden naar de ge-



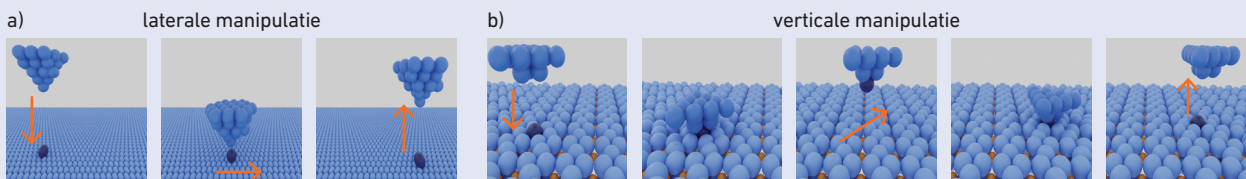
Rian Ligthart heeft haar bachelor en master in de scheikunde aan de Universiteit Utrecht behaald. In 2020 is zij begonnen aan haar promotieonderzoek in de groep van Ingmar Swart. Hierbij focust ze op het bouwen en meten van elektronische kunstmatige structuren in de STM. r.a.m.ligthart@uu.nl



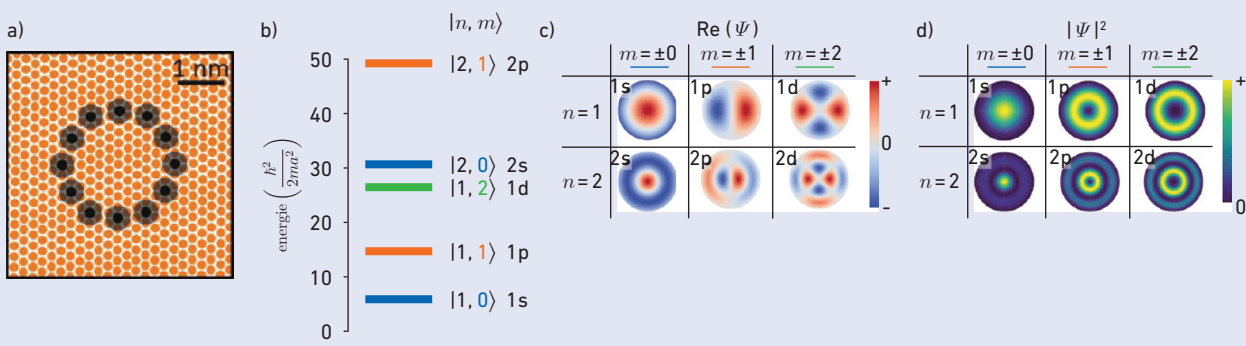
Ingmar Swart (1980) studeerde natuur- en scheikunde aan de Universiteit Utrecht en promoveerde daar in 2008. Daarna ging hij als postdoctoraal onderzoeker naar de Universiteit van Regensburg in Duitsland. Sinds 2012 leidt hij een onderzoeksgroep aan de Universiteit Utrecht.



Figuur 1. a) Schematische weergave van het werkingsmechanisme van de rastertunnelmicroscop. Een regelmechanisme houdt de tunnelstroom constant. Door de hoogte van de naald weer te geven voor elke laterale positie, ontstaat een afbeelding van het oppervlak. b) Een foto van het lab in Utrecht met een 4,2K-rastertunnelmicroscop LT van Scienta Omicron.



Figuur 2. a) Schematische weergave van een laterale manipulatie waarbij een adatoom over een oppervlak wordt geschoven. b) Schematische weergave van een verticale manipulatie waarbij de binding tussen adatoom en oppervlak wordt verbroken en opnieuw wordt gevormd.



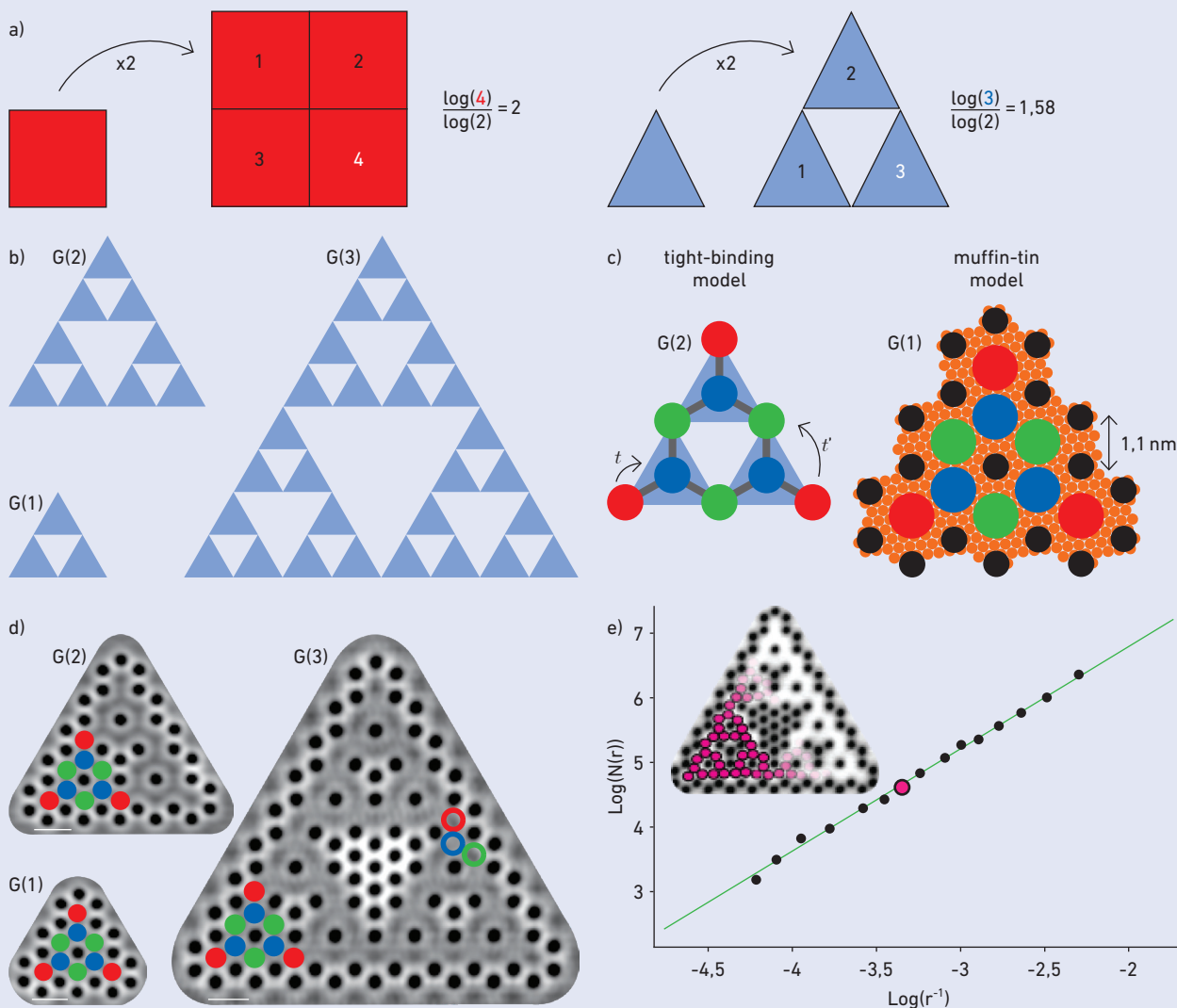
Figuur 3. a) Schematische weergave van een kunstmatig atoom. De repulsieve verstrooiers (zwarte cirkels) omsluiten het vrij-elektronengas dat zich op het oppervlak (oranje cirkels) bevindt. Hierdoor ontstaan discrete energietoestanden in de cirkel. b) Energieschema van de laagste energieniveaus van een kunstmatig atoom gelabeld met het hoofdquantumgetal n en het magnetisch quantumgetal m . c) Analytische oplossing voor het reële gedeelte van de golf functie van een deeltje in een rond doosje zie (a) met quantumgetallen n en m . De orbitaal $n=1$ en $m=0$ komt overeen met een s-orbitaal en $n=1$ en $m=\pm 1$ hebben dezelfde symmetrie als een p-orbitaal. d) De absolute golf functie in het kwadraat om de elektronwaarschijnlijkheid als functie van de positie weer te geven binnen in het ronde doosje voor de eerste zes energieniveaus. Figuur aangepast uit [9].

wenste locatie. De tip wordt weer dicht bij het oppervlak gebracht zodat er opnieuw een binding tussen oppervlak en adatoom wordt gevormd. Voor het neerleggen van adatomen wordt er een negatieve spanning aangelegd en spelen korte-afstands-attractieve krachten een rol. Dit mechanisme werkt door de tip bijna in contact te brengen met het oppervlak.

Deeltje in een doosje: kunstmatige atomen

In 1993 gebruikten Crommie en collega's manipulaties van atomen om een zogenoemde quantumkraal te bouwen van ijzeratomen op Cu(111) [4]. Doordat de periodiciteit van het koperkristal wordt verbroken aan het oppervlak, ontstaat er een elektronische oppervlaktoestand. Bij Cu(111) kan deze

oppervlaktoestand benaderd worden als een 2D-vrij-elektronengas waarbij de elektronen vrij bewegen over het oppervlak. Fe-adatomen op het oppervlak vormen een blokkade voor het vrije elektronengas. Door een gesloten kring van Fe-atomen te vormen zoals in figuur 3a, wordt een afgesloten gebied gecreëerd waarin staande golven ontstaan die overeenkomen met

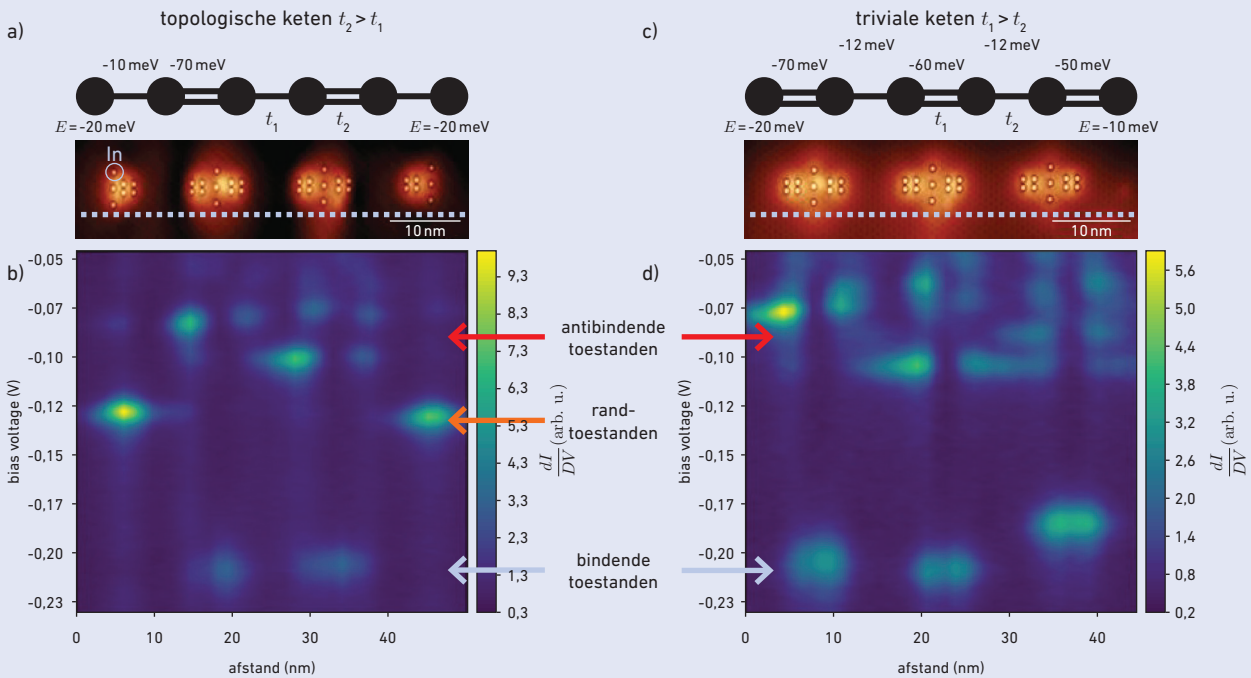


Figuur 4. a) Schematische weergave voor de berekening van de Hausdorff-dimensie voor een vierkant en voor de Sierpinski-driehoek. b) Schematische weergave van drie generaties, G(1)-G(3), van het Sierpinski-fractaal. Drie keer G(1) wordt gebruikt om G(2) te vormen en drie keer G(2) voor G(3). c) Links: schematische weergave van het *tight-binding*-model voor de geometrie G(1) waarbij de kunstmatige atomen zijn weergegeven in rood, groen en blauw. De parameters t en t' geven de *hopping* en *naaste-buren-hopping*-termen weer tussen de sites. Rechts: schematische weergave van het *muffin-tin*-model voor G(1). De kunstmatige sites zijn de rode, groene en blauwe cirkels. De zwarte cirkels representeren de CO-moleculen die de potentiaalbarrière vormen voor de oppervlakelektronen van het Cu(111) (oranje cirkels). d) STM-plaatjes van elektronische Sierpinski-driehoeken. e) De dimensie berekend via de *box-counting*-methode bij $V = -0,325$ V, de dimensie wordt bepaald uit de helling van $\log(N)$ versus $\log(r^{-1})$. De inzet bevat het gemaakte Sierpinski-fractaal gedeeltelijk gevuld met cirkels. Figuur aangepast uit [5].

discrete energieniveaus, zie figuur 3b. Deze quantumkralen kunnen worden beschouwd als een realisatie van het welbekende deeltje-in-een-doosje-model. De golf functie van de laagst energetische toestand is een halve periode van een golf en elk hoger energieniveau gaat gepaard met een extra knooppvlak, weergegeven in figuur 3c. De golf functies in een 2D-kraal hebben

vergelijkbare symmetrieën als de s-, p- en d-orbitalen van echte atomen, zie figuur 3d. Deze quantumkralen kunnen daarom worden beschouwd als kunstmatige atomen. Door een quantumkraal groter of kleiner te maken, kun je bepalen wat de energieën van de verschillende orbitalen zijn. Ook kunnen twee kunstmatige atomen gekoppeld worden

door middel van een opening tussen de kralen waardoor dimeren gevormd worden. De dimeren laten bindende en antibindende toestanden zien. Een groot voordeel van het kunstmatige dimeer is dat de bindingssterkte aangepast kan worden door simpelweg de opening in de barrière tussen de twee kralen groter (sterkere binding) of kleiner (zwakkere binding) te maken.



Figuur 5. a) Schematische weergave van de topologische keten van het SSH-model met zes atomen met berekende *tight-binding hopping*-parameters. Eronder staat een constante-stroom-STM-afbeelding waar vier losse In-adatomen het artificeel atoom vormen dat erboven is weergegeven. b) Contourplot waarbij langs de blauwe stippellijn van (a), dI/dV -spectra zijn genomen die proportioneel zijn aan de lokale toestandsdichtheid. In de contourplot zijn bindende (blauwe pijl), antibindende (blauwe pijl) en randtoestanden (oranje pijl) te zien. c-d) Hetzelfde als (a)(b) maar nu voor de triviale keten, hierbij zijn geen randtoestanden te zien in de contourplot.

Uiteraard kunnen ook meerdere kralen aan elkaar gekoppeld worden om (periodieke) kristalroosters te simuleren. Hiermee wordt een groot speelveld geopend waarmee kunstmatige roosters atoom voor atoom kunnen worden ontworpen en gebouwd. In ons onderzoek gebruiken we koolstofmonoxidemoleculen op Cu(III) en In adatomen op InAs(III)A om kunstmatige roosters te definiëren.

Nieuwe structuren: fractale Sierpinski-driehoek

Modelsystemen kunnen naast bestaande kristalroosters ook structuren simuleren die in de natuur niet voorkomen. Een voorbeeld hiervan is de Sierpinski-driehoek. De Sierpinski-driehoek is een fractaal, wat betekent dat een bepaald motief zich herhaalt op verschillende lengteschalen. Als je inzoomt, zie je steeds weer hetzelfde patroon; in dit geval een gelijkzijdige driehoek met een driehoekig gat in het midden. Fractalen in de natuur zijn bijvoorbeeld sneeuwvlokken, takken van een boom die alsmaar op-

nieuw vertakken of de vorm van een kustlijn. De Sierpinski-driehoek kan gevormd worden door een gelijkzijdige driehoek in vier gelijke driehoeken te verdelen en de middelste weg te nemen, zie figuur 4a. Dit proces kun je blijven herhalen. De Hausdorff-dimensie van een object kan berekend worden met de volgende procedure: neem een bouwsteen, verdubbel de afmetingen in alle relevante richtingen. Tel hoeveel van de originele bouwstenen je nodig hebt om het grote object te maken (N). De dimensie van het object bereken je nu als $\log(N)/\log(2)$. In figuur 4a is het voorbeeld van een vierkant weergegeven, als de zijde van het vierkant dubbel zo groot gemaakt worden, heb je vier van de kleinere vierkanten nodig om het grotere vierkant te vullen. Een vierkant heeft dus dimensie $\log(4)/\log(2) = 2$. In het geval een Sierpinski-driehoek is de dimensie fractaal: $\log(3)/\log(2) = 1,58$. Omdat fractalen niet van nature voorkomen op de schaal van atomen en moleculen, is er nog weinig bekend over hoe elektronen zich gedragen in

fractale dimensies. Sommige fysische fenomenen treden alleen op in specifieke dimensies. Denk hierbij aan het quantumhalleffect in twee dimensies en Luttinger liquids in één dimensie. Elektronen opgesloten in kunstmatige structuren bieden ons nu de mogelijkheid om de eigenschappen van elektronen in fractale dimensies te onderzoeken.

De Sierpinski-driehoek is atoom voor atoom gebouwd door 95 CO-moleculen lateraal te verplaatsen over het Cu(III)-oppervlak, zie figuur 4d. [5] Er zijn drie iteraties van het fractaal gebouwd, waarbij het fractaal steeds toenam in grootte, zoals weergegeven in figuur 4b. Repulsieve CO-moleculen – in de STM-afbeeldingen weergegeven als zwarte cirkels – sluiten de elektronen op in kralen. De repulsieve verstrooiers vormen het antirooster zodat de kunstmatige atomen in de gewenste structuur worden opgesloten, weergegeven in het muffin-tin-model in figuur 4c. Om de dimensie van de gebouwde driehoek te bepalen is er gebruik gemaakt van de zoge-

noemde *box-counting*-methode, zie figuur 4e. Bij deze methode wordt de fractaal bedekt met cirkels van een bepaalde straal. Vervolgens wordt het aantal cirkels geteld dat nodig is om de fractaal helemaal te bedekken. Dit proces wordt een aantal keer herhaald met cirkels met verschillende stralen. Als het aantal cirkels dan logaritmisch wordt uitgezet tegen het logaritme van de inverse straal geeft de helling de dimensie van het rooster. Als we deze analyse uitvoeren op de STM-afbeelding van de Sierpinski-driehoek, wordt er een dimensie gevonden van 1,59. Met andere woorden: we hebben hier werkelijk te maken met elektronen in een fractale dimensie. Dit opent vele mogelijkheden voor verder onderzoek naar de eigenschappen van elektronen in fractale dimensies.

Nieuwe systemen: In/InAs(111)A

Momenteel zijn we ook op zoek naar modelsystemen waarbij een hogere energieresolutie gehaald kan worden. Het vrije-elektronengas op Cu(111) kan namelijk koppelen met bulktoestanden in het kristal. Deze koppeling leidt tot een korte coherente levensduur van de golf functies en daarmee tot een significante verbreding van de energietoestanden. Nieuwe systemen zijn gevonden in Cs-atomen op InSb(110) en In-اداتomen op InAs(111)A [6, 7]. Het InAs(111)A-oppervlak is In-getermineerd en bevat dus van nature een concentratie aan In-اداتomen die via verticale manipulatie kunnen worden verplaatst over het oppervlak. De In-اداتomen doneren een elektron aan het oppervlak en zijn daardoor positief geladen. De positieve In-اداتomen vormen een potentiaalput voor de intrinsieke oppervlaktoestand van InAs(111)A, al zijn er minstens vier In-اداتomen nodig om de potentiaalput diep genoeg te maken om een gelokaliseerde toestand te creëren. Omdat deze elektronische toestanden zich bevinden in de bandkloof van de halfgeleider, kunnen ze niet koppelen met bulktoestanden. Het modelsysteem van In/InAs(111) heeft hierdoor een hogere energieresolutie dan CO/Cu(111).

1D SSH

Kunstmatige roosters kunnen ook gebruikt worden om topologische isolatoren te bestuderen. Net als bij gewone isolatoren is de binnenkant van deze materialen elektrisch isolerend (oftewel: ze hebben een bandkloof). Daarnaast hebben topologische isolatoren ook een robuuste elektronische toestand die als het ware een schil vormt rondom de isolerende binnenkant. De randtoestand is topologisch beschermd, dus robuust, omdat de bandenstructuur niet zomaar verdraaid kan worden naar de triviale bandenstructuur die geen randtoestand in de bandkloof heeft.

Het simpelste model waarin dit soort topologische toestanden voorkomen is de zogenoemde Su-Schrieffer-Heeger(SSH)-keten [8]. Dit is een ééndimensionale keten met afwisselend sterke en zwakke bindingen tussen de (kunstmatige) atomen, zie figuur 5a en c. Zolang de binding tussen het eerste en tweede atoom (t_1) van een eindige keten zwakker is dan die tussen het tweede en het derde (t_2), voorspelt de theorie dat er een topologisch beschermde toestand zou moeten verschijnen die gelokaliseerd is op het eerste en laatste atoom van de keten. In het geval dat $|t_1| > |t_2|$ is zo'n toestand niet aanwezig. De randtoestanden in een SSH-keten zijn topologisch beschermd door de inversiesymmetrie in de Hamiltoniaan, waardoor de toestanden robuust zijn tegen bijvoorbeeld defecten.

Wij hebben een 1D SSH-keten gebouwd met In-اداتomen op InAs(111)A-oppervlak. Een artificieel atoom wordt gevormd door vier In-اداتomen bij elkaar te zetten. De sterkte van de koppeling tussen kunstmatige atomen kan worden ingesteld door de afstand (grotere afstand zorgt voor een zwakkere koppeling). Tussen de sterk gebonden 'atomen' hebben we daarnaast drie extra In-اداتomen in een verticale rij geplaatst. Deze اداتomen verlagen de barrière tussen de twee sites en versterken daarmee de sterke binding verder. Figuur 5a toont de topologische variant van een SSH-keten bestaande uit zes kunstmatige atomen. Figuur 5b geeft een contourplot van de toestands-

dichtheid langs de blauwe stippelijijn in figuur 5a. Bij de laagste energie zijn bindende orbitalen zichtbaar (blauwe pijl) en bij hogere energie zijn er randtoestanden die alleen bij de uiteindes zijn gelokaliseerd (oranje pijl). Bij hogere energie zijn antibindende toestanden zichtbaar (rode pijl). Aan de hand van *tight-binding*-berekeningen zijn de bindingsterktes voor t_1 en t_2 bepaald. Inderdaad vinden we $|t_1| < |t_2|$. Ter controle is ook de keten gebouwd waarvoor geldt $|t_1| > |t_2|$. Zoals voorspeld heeft deze keten geen toestanden gelokaliseerd op de uiteindes, zie figuur 5d. Door In-اداتomen als kunstmatige atomen te gebruiken en een SSH-keten te bouwen is er dus gecontroleerd een robuuste gelokaliseerde toestand op de rand gecreëerd.

Samenvatting

De experimenten met CO/Cu(111) en In/InAs(111)A laten zien dat elektronische kunstmatige roosters een uitstekend platform vormen om de elektronische structuur van materialen beter te begrijpen. De STM geeft de mogelijkheid om modelsystemen met atomaire precisie te bouwen en de elektronische structuur te meten. De variëteit in kunstmatige roosters creëert een groot speelveld waarin een verscheidenheid aan quantummechanische effecten bestudeerd kunnen worden.

REFERENTIES

- 1 K. Gomes, W. Mar en W. Ko et al., *Designer Dirac fermions and topological phases in molecular graphene*, *Nature* **483**, 306-310 (2012).
- 2 A.A. Khajetoorians et al. *Creating designer quantum states of matter atom-by-atom*. *Nat Rev Phys* **1**, 703-715 (2019).
- 3 J.A. Stroscio en D.M. Eigler, *Atomic and molecular manipulation with the scanning tunneling microscope*, *Science* **254**, 1319-1326 (1991).
- 4 M.F. Crommie, C.P. Lutz en D.M. Eigler, *Confinement of Electrons to Quantum Corals on a Metal Surface*, *Science* **262**, 5131, 218-220 (1993).
- 5 S.N. Kempkes et al. *Design and characterization of electrons in a fractal geometry*. *Nat. Phys.* **15**, 127-131 (2019).
- 6 E.Sierda et al., *Emulating quantum chemistry using artificial atoms on a surface*, arXiv:2210.06754 (2022).
- 7 S. Fölsch et al., *Quantum dots with single-atom precision*. *Nature Nanotech* **9**, 505-508 (2014).
- 8 Van Dong Pham et al., *Topological states in dimerized quantum-dot chains created by atom manipulation*, *Phys. Rev. B* **105**, 125418 (2022).
- 9 S.E. Freeney, S.E., *Sculpting on the Nanoscale : Investigating Artificial Atoms, Molecules and Lattices*, proefschrift (2021).