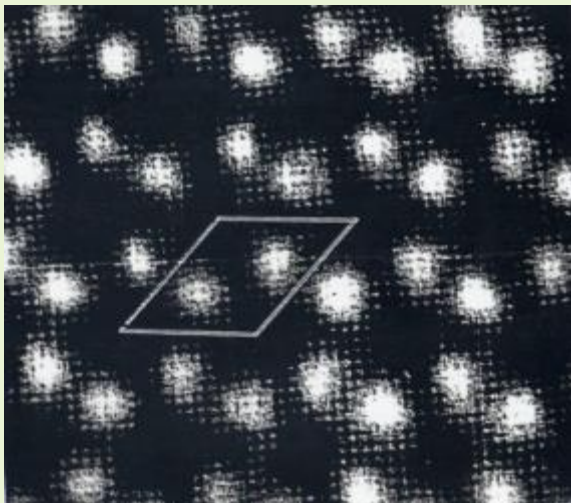


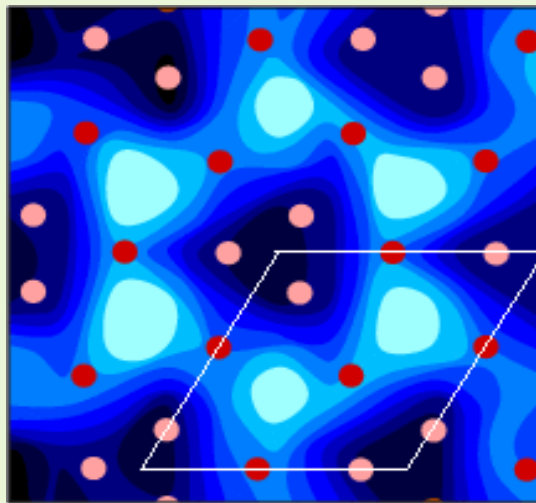
【DFTB】SPMは対象の何をどう見るのか？

Si $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Ag 表面の場合

STM 実験



STM 理論

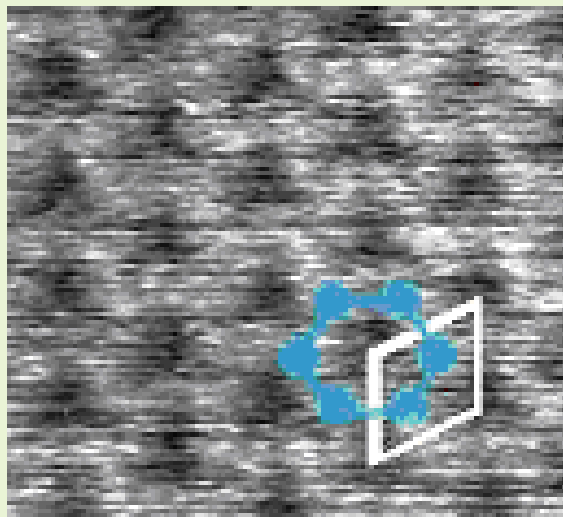


S. Watanabe, M. Aono and M. Tsukada, Phys. Rev. B. 44, 8330 (1991)

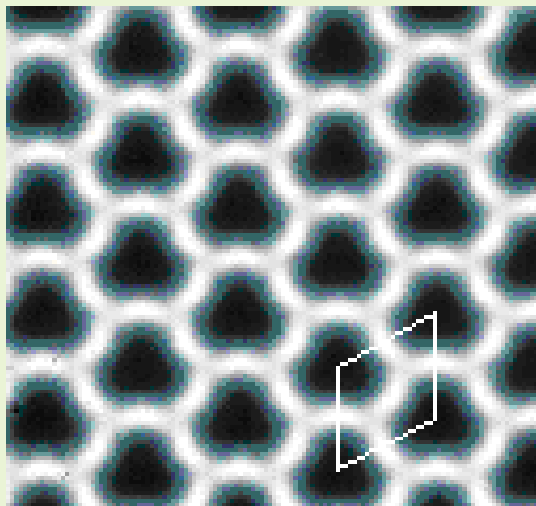
**同じ表面だが
STM像とAFM像は
全く異なる??**

STM 像は、非占有波動関数の
振幅を見ている。

ncAFM 実験



ncAFM 理論

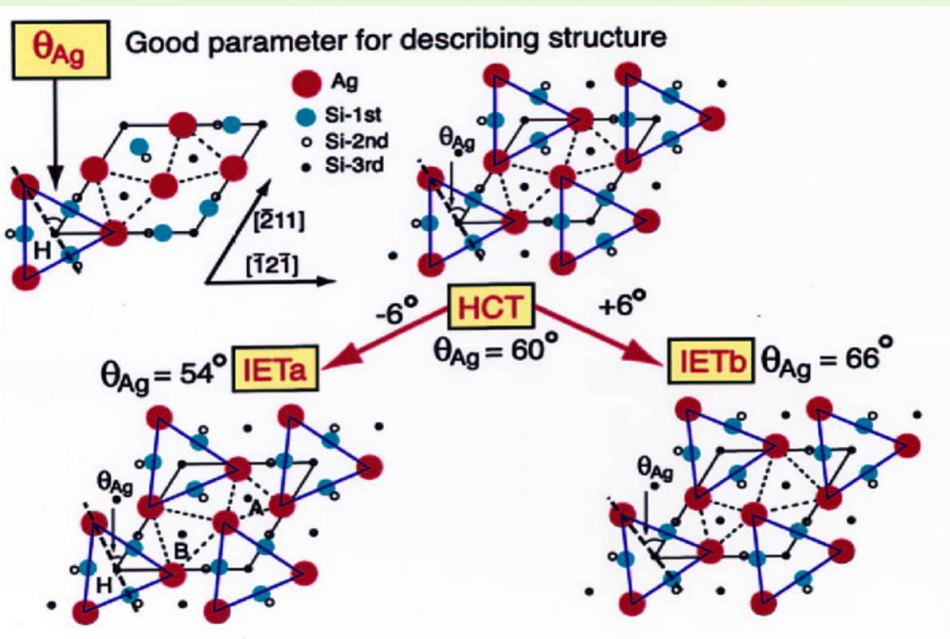


N. Sasaki, S. Watanabe, M. Tsukada, Phys. Rev. Lett. 88, 046106 (2002).

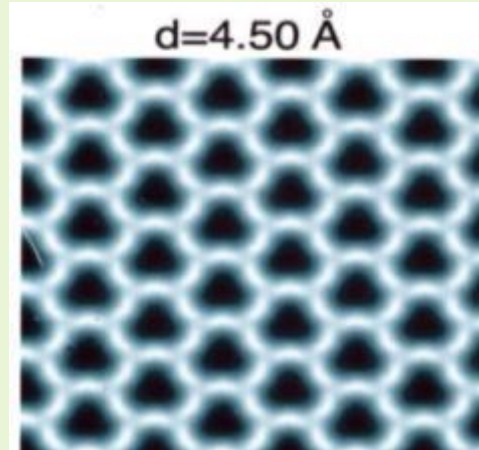
**AFM像の再現は、理論計
算によって再現される
が.....**

【DFTB】Si(111) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ 表面のncAFM像の温度依存性

N. Sasaki, S. Watanabe, M. Tsukada,
Phys. Rev. Lett. 88, 046106 (2002).

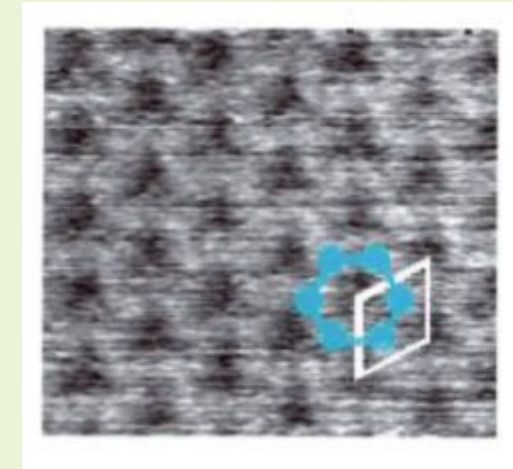


理論

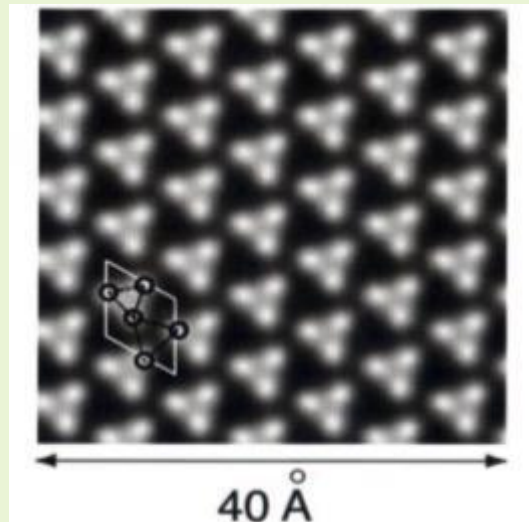


実験

By Prof. Morita $T=300K$

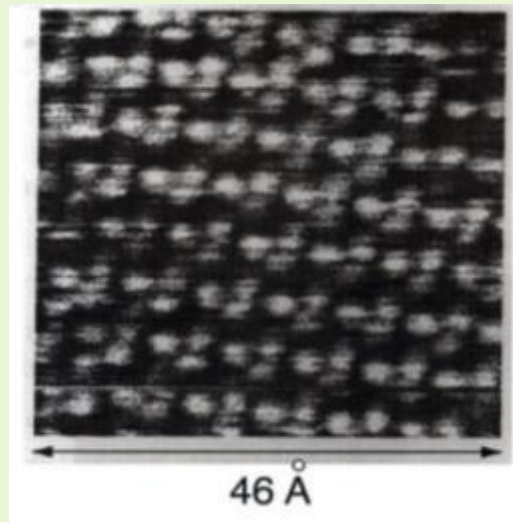


理論



実験

By Prof. Morita $T=6.2K$



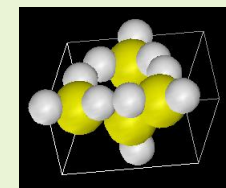
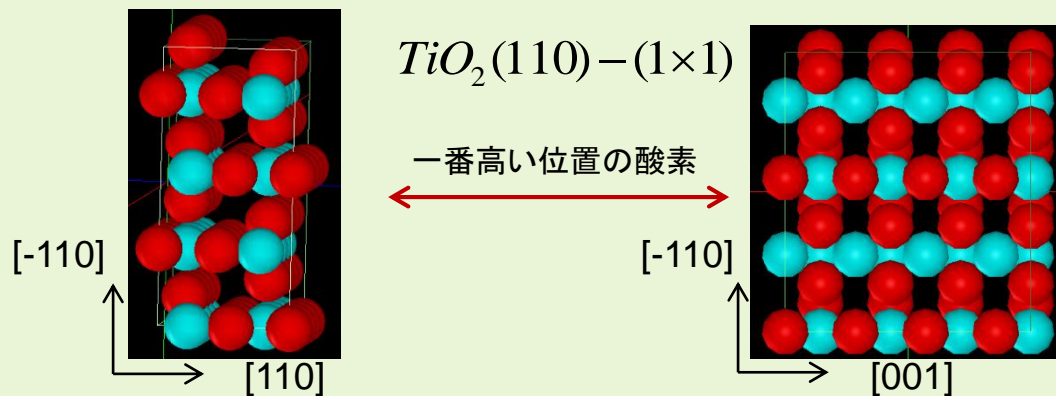
温度依存性は最外層銀原子の
構造揺らぎによって説明できる。



実験と理論の良い
一致が見られた。

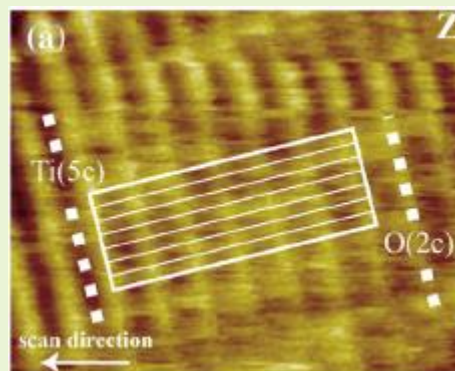
【DFTB】TiO₂(110)面のAFM, KPFM観察とシミュレーション

探針: Si₄H₁₀
試料: TiO₂(110)-(1x1)



Si₄H₁₀
探針

実測画像



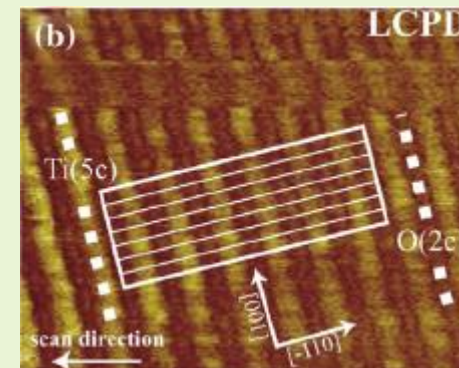
AFM



Surface Science Reports, 66, (2011),1-27

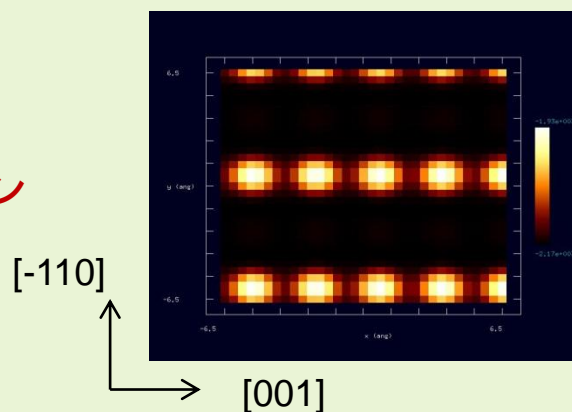


KPFM

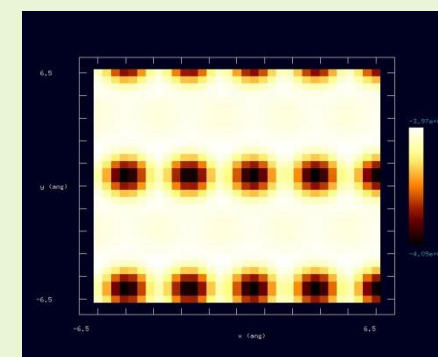
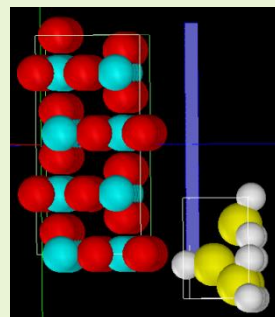


DFTB

シミュレーション 結果



AFM 探針-試料間の距離3.5 Å

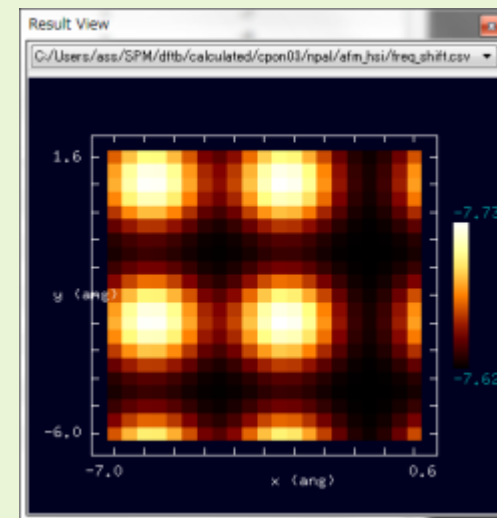
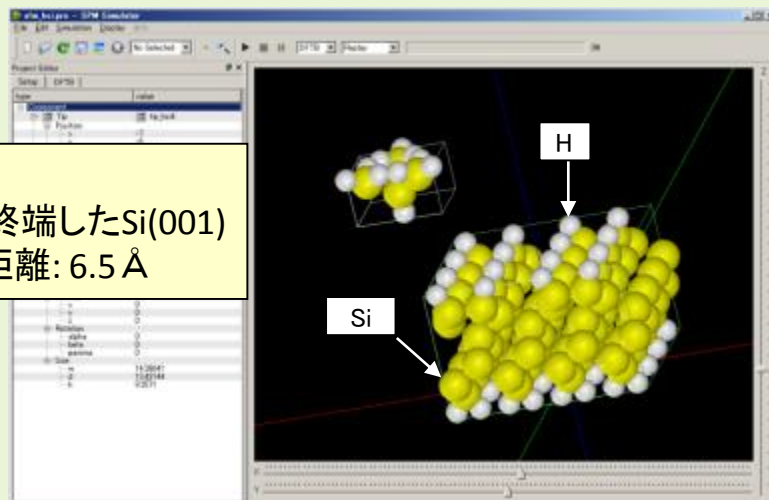


KPFM 探針-試料間の距離2.5 Å

【DFTB】周波数シフトAFM像、KPFM像の計算例

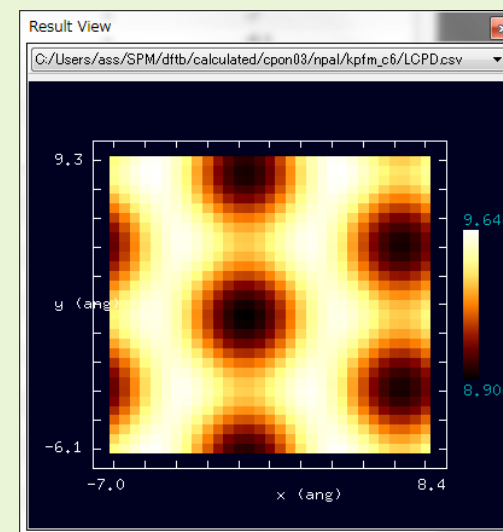
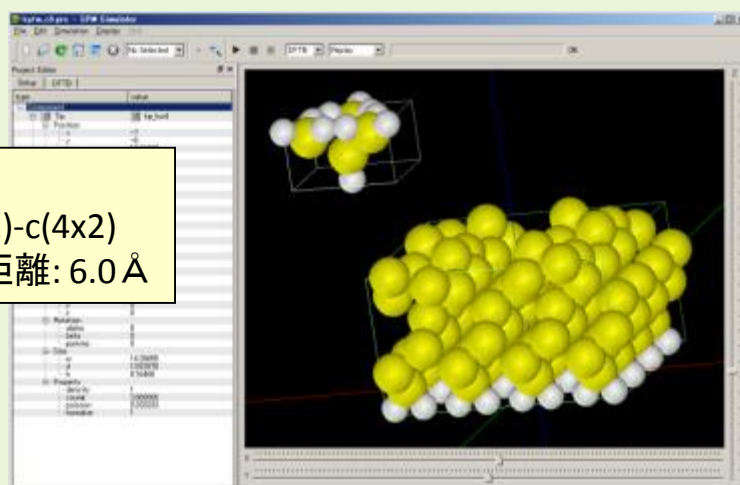
DFTB 周波数シフト像のシミュレーション

探針: Si_4H_{10}
試料表面: 水素終端したSi(001)
探針-試料間の距離: 6.5 \AA



DFTB 接触電位差像のシミュレーション

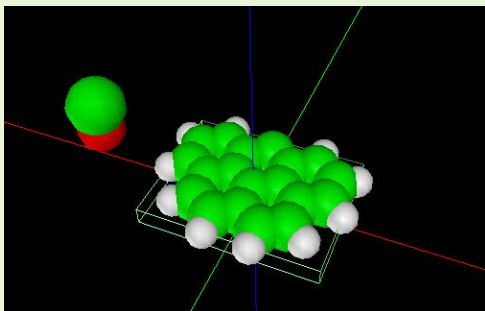
探針: Si_4H_{10}
試料表面: Si(001)-c(4x2)
探針-試料間の距離: 6.0 \AA



表面のアップダイマーを繋ぐようにした電位差の大きい領域が見られる。

【DFTB】Olympiceneの周波数シフトAFMシミュレーション

nc-AFM simulation of an Olympicene radical, $C_{19}H_{12}$



探針: CO

試料: Olympicene radical, $C_{19}H_{11}$

基板は無視

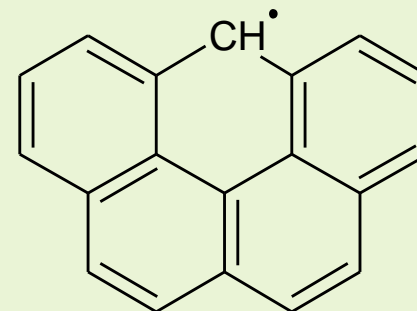
手法: 周波数シフトAFM

探針高さ: 3.4 – 6.4 Å

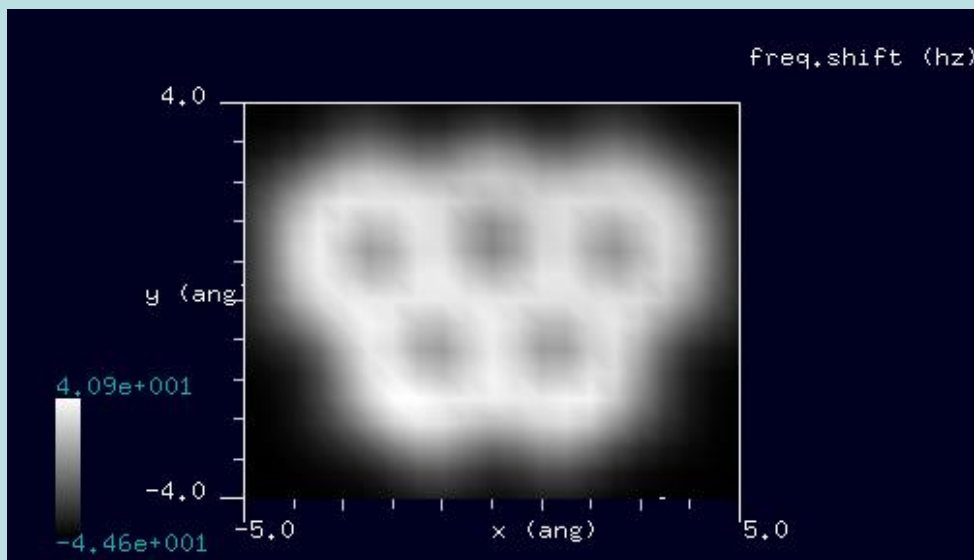
カンチレバーの振幅: 150 Å

ばね定数: 10 N/m

共鳴周波数: 200 kHz

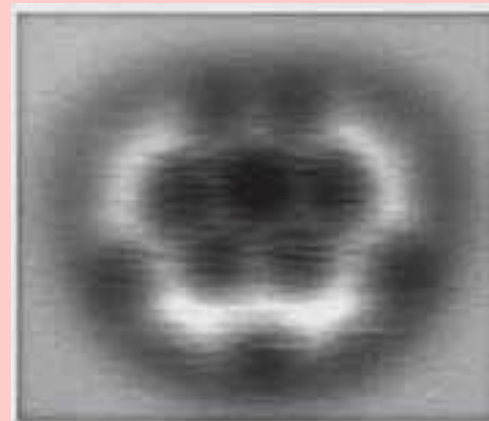


Simulated result



cf. Experiment

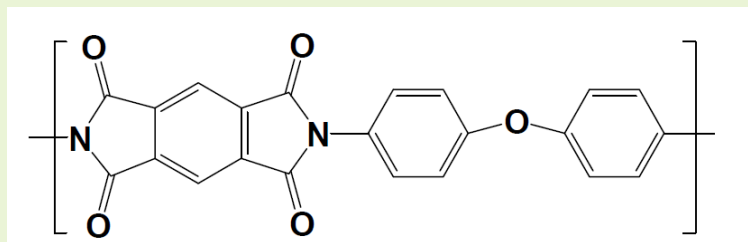
nc-AFM, Olympicene on Cu(111)



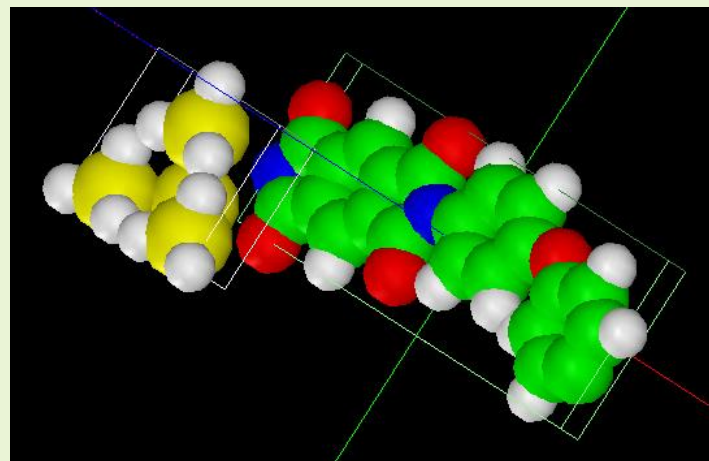
Experiment by Leo Gross et al.

Ed. by Jon Edwards, RSC NEWS, JUNE 2012,
RSC News editorial office, Thomas Graham House

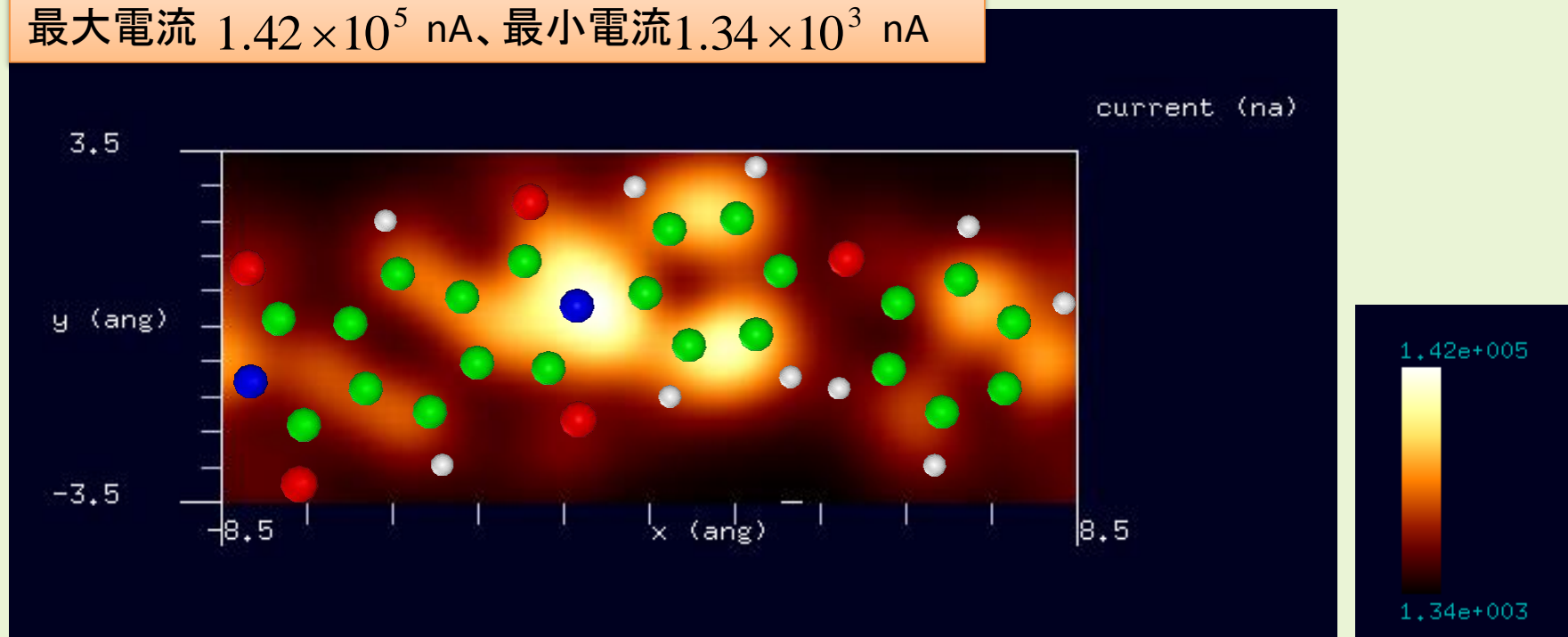
【DFTB】カプトン(Kapton)[ポリイミド(polyimide)の一種]



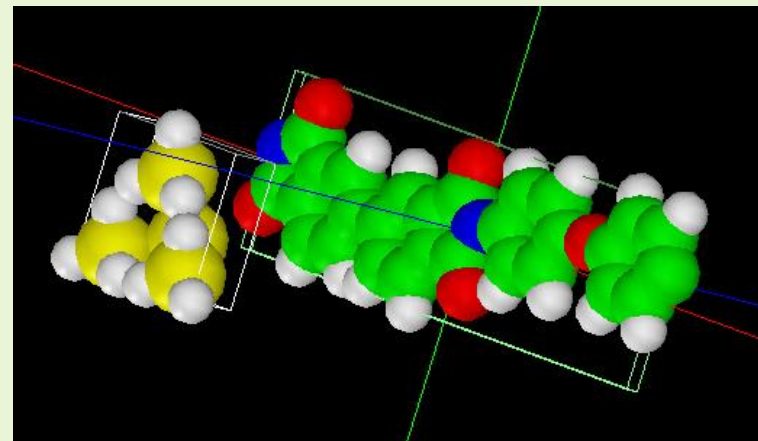
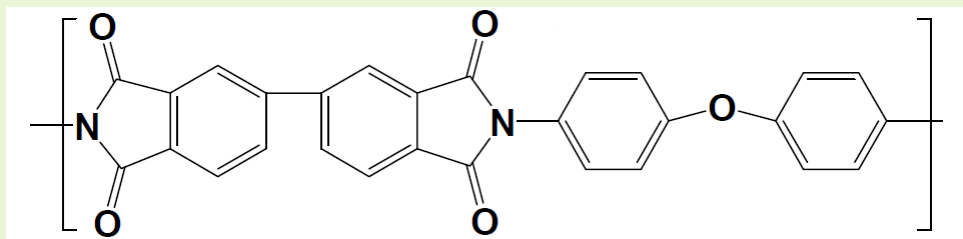
水素終端されたシリコン探針を使用
モノマーに周期的境界条件を課して計算



STM画像: 印加電圧4V, 探針と試料の最短距離2.0 Å
最大電流 1.42×10^5 nA、最小電流 1.34×10^3 nA

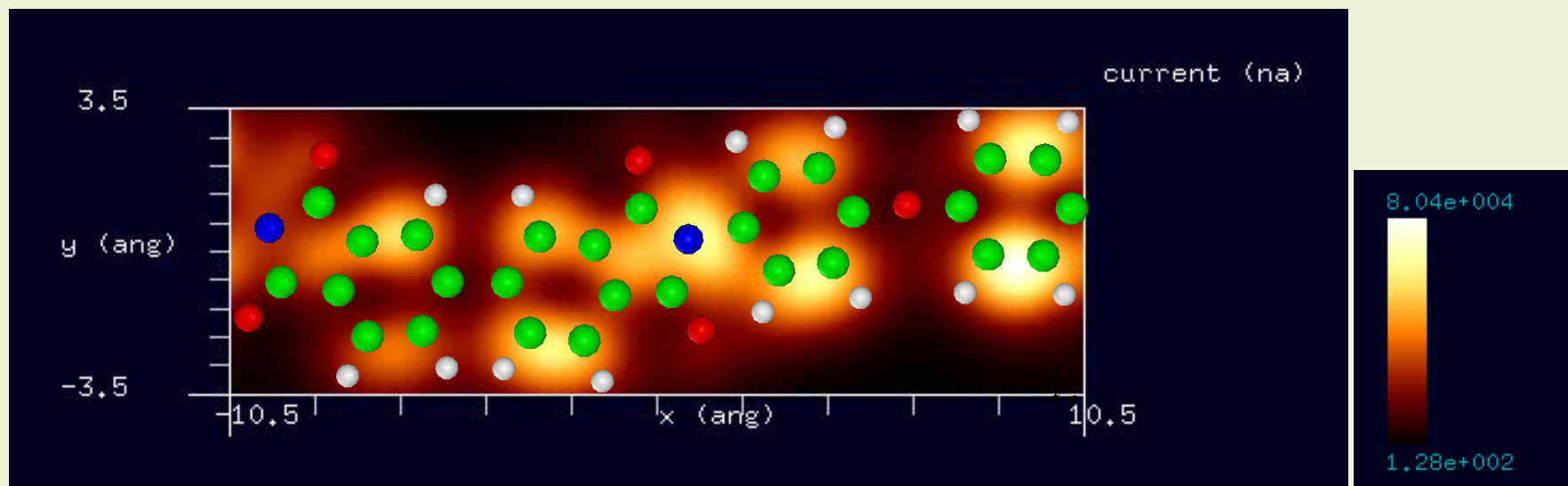


【DFTB】ユーピレックス-RN(Upilex-RN)[ポリイミド(polyimide)の一種]

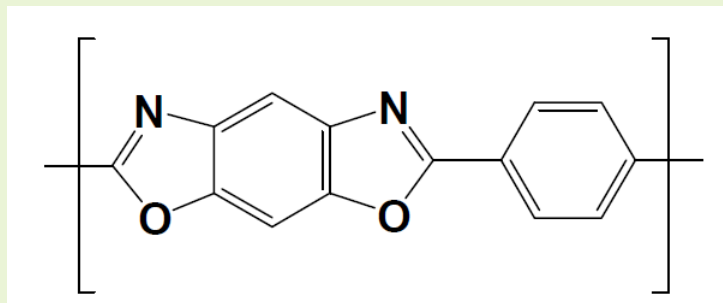


水素終端されたシリコン探針を使用
モノマーに周期的境界条件を課して計算

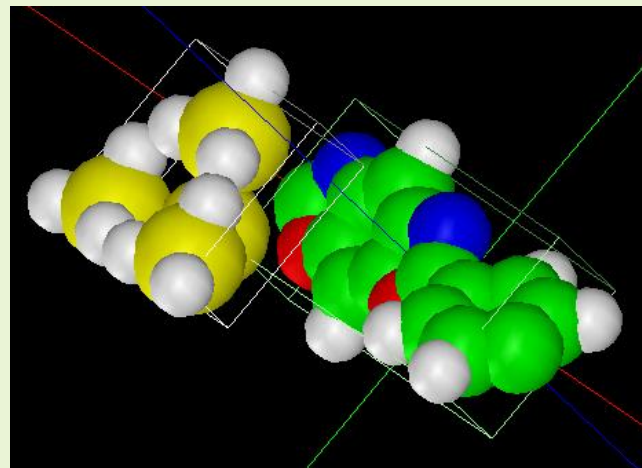
STM画像: 印加電圧4V, 探針と試料の最短距離2.5 Å
最大電流 8.04×10^4 nA、最小電流 1.28×10^2 nA



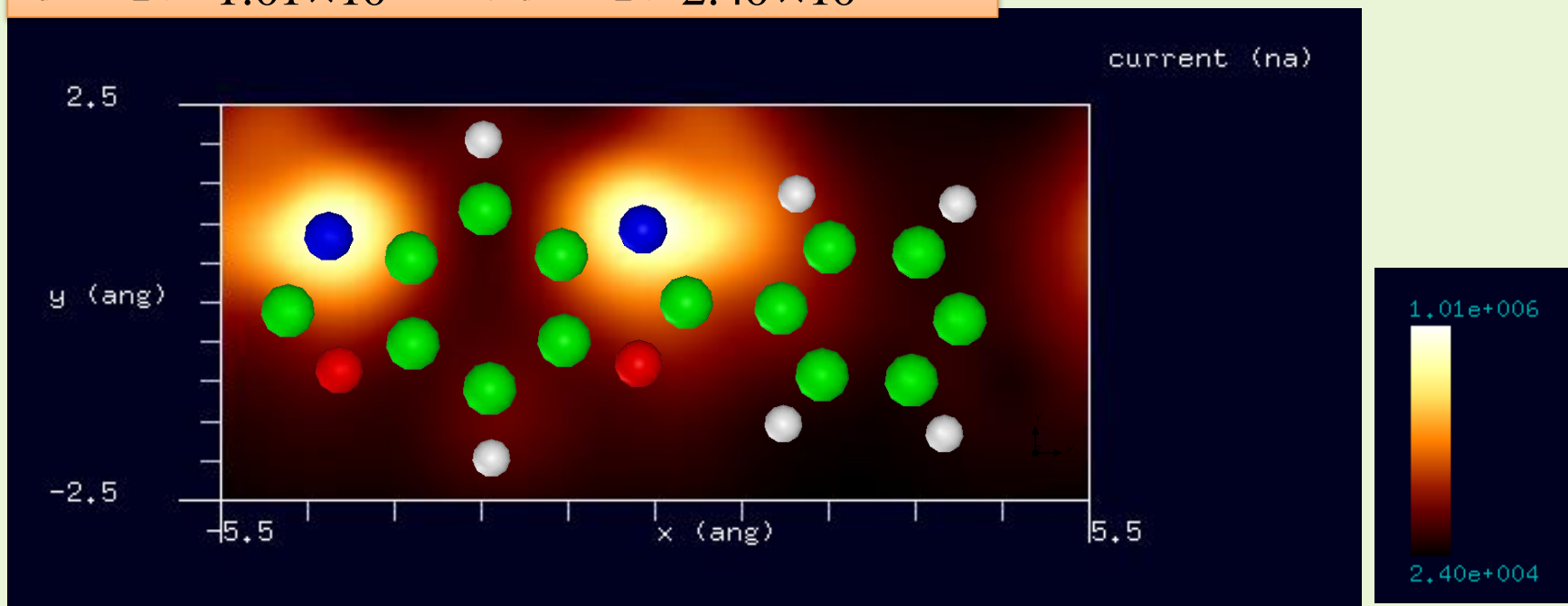
【DFTB】ザイロン(Zylon)[合成繊維の一種]



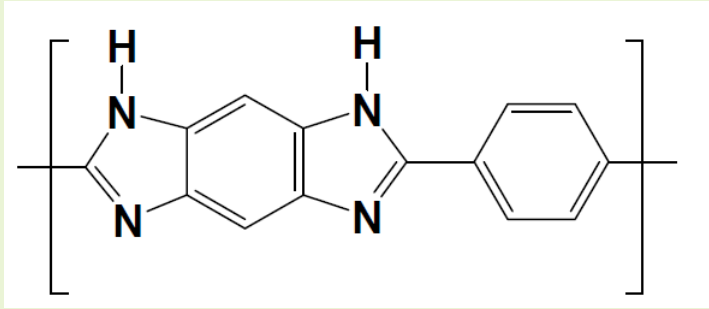
水素終端されたシリコン探針を使用
モノマーに周期的境界条件を課して計算



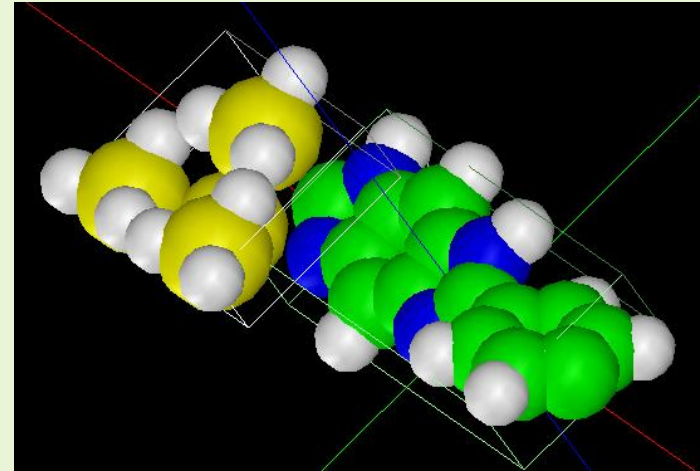
STM画像: 印加電圧4V, 探針と試料の最短距離0.5 Å
最大電流 1.01×10^6 nA、最小電流 2.40×10^4 nA



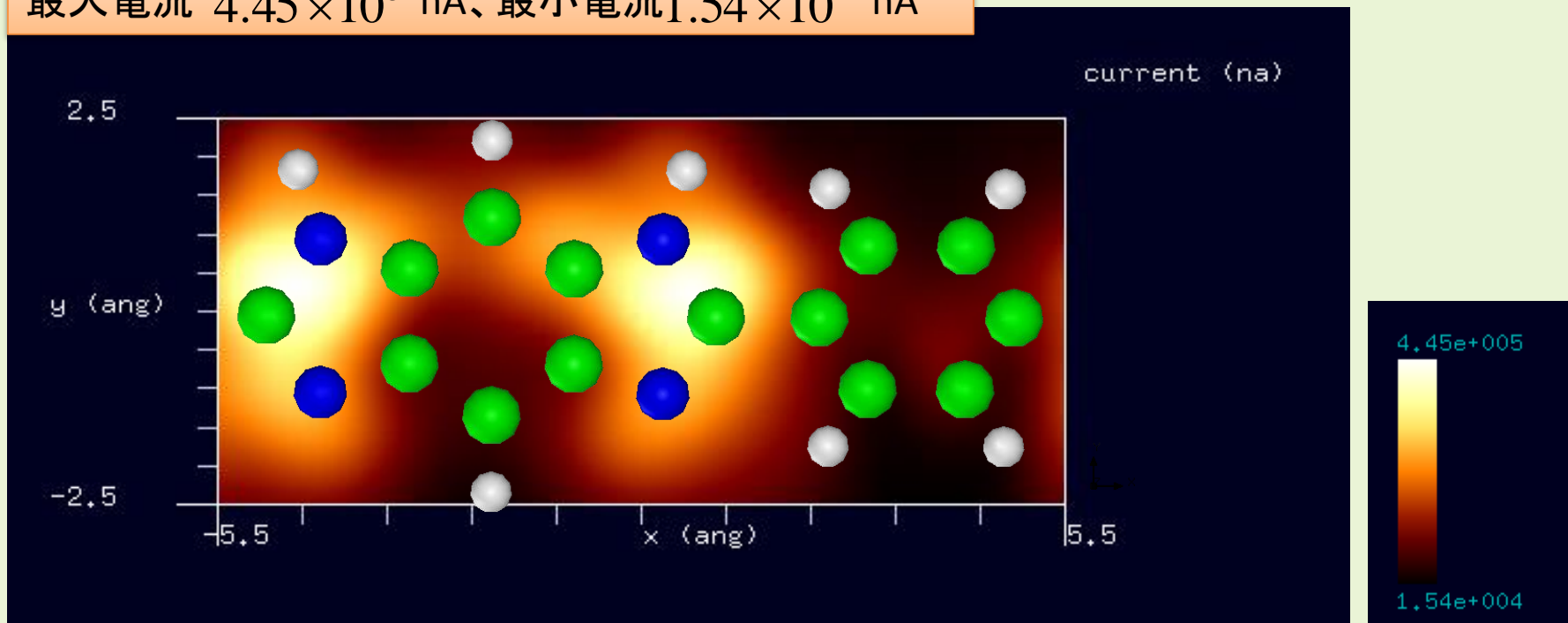
【DFTB】ポリベンゾイミダゾール(PBI)[合成繊維の一種]



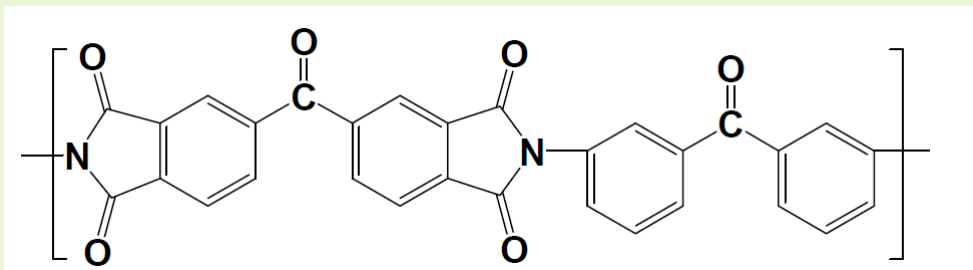
水素終端されたシリコン探針を使用
モノマーに周期的境界条件を課して計算



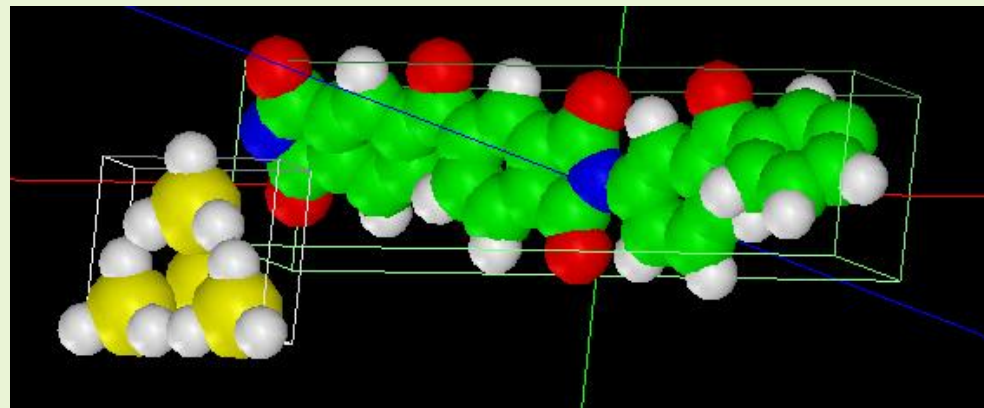
STM画像: 印加電圧4V, 探針と試料の最短距離0.7 Å
最大電流 4.45×10^5 nA、最小電流 1.54×10^4 nA



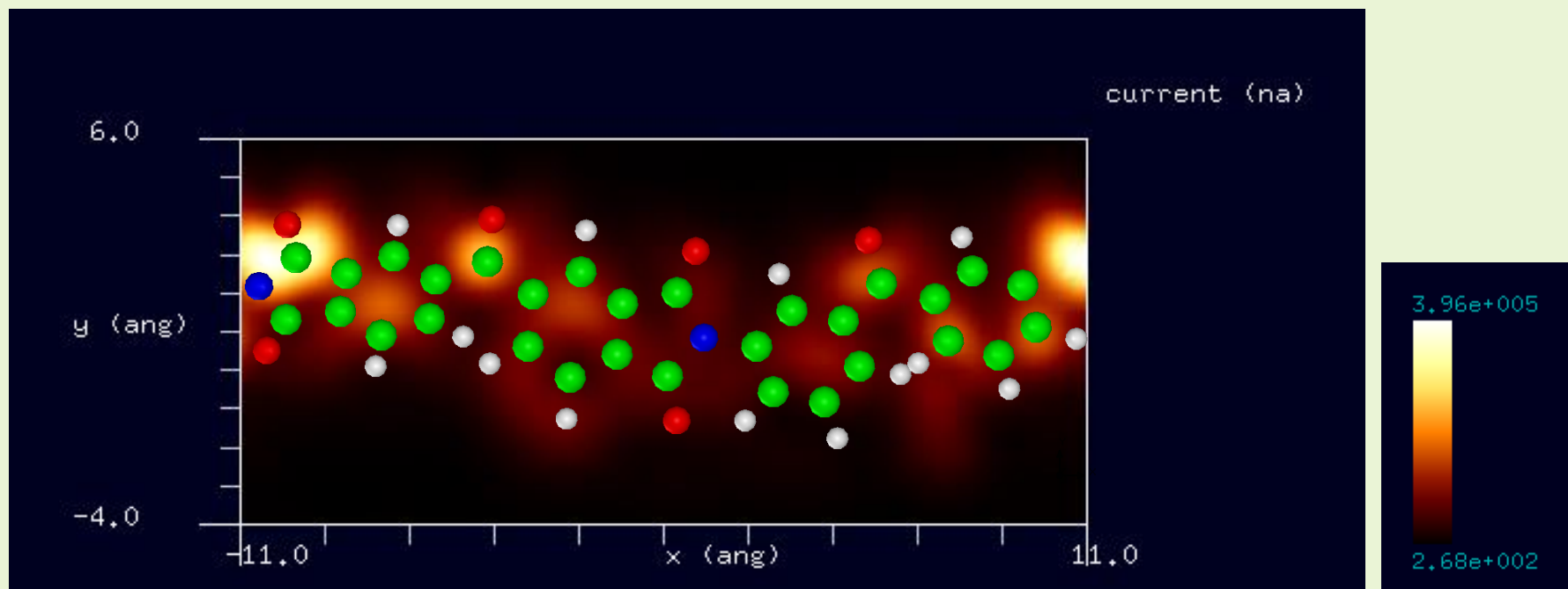
【DFTB】高耐熱性ポリイミド接着剤Larc-TPI



水素終端されたシリコン探針を使用
モノマーに周期的境界条件を課して計算

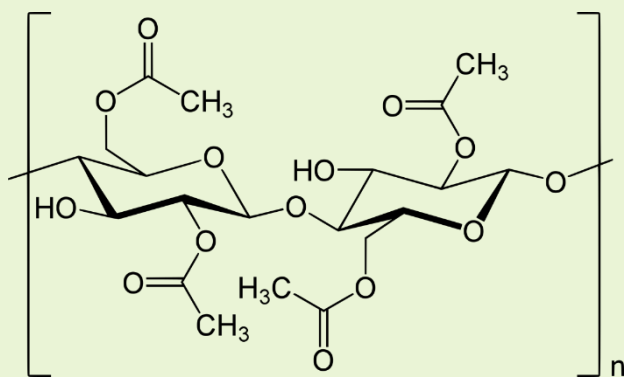


STM画像: 印加電圧4V, 探針と試料の最短距離0.3 Å
最大電流 3.96×10^5 nA、最小電流 2.68×10^2 nA

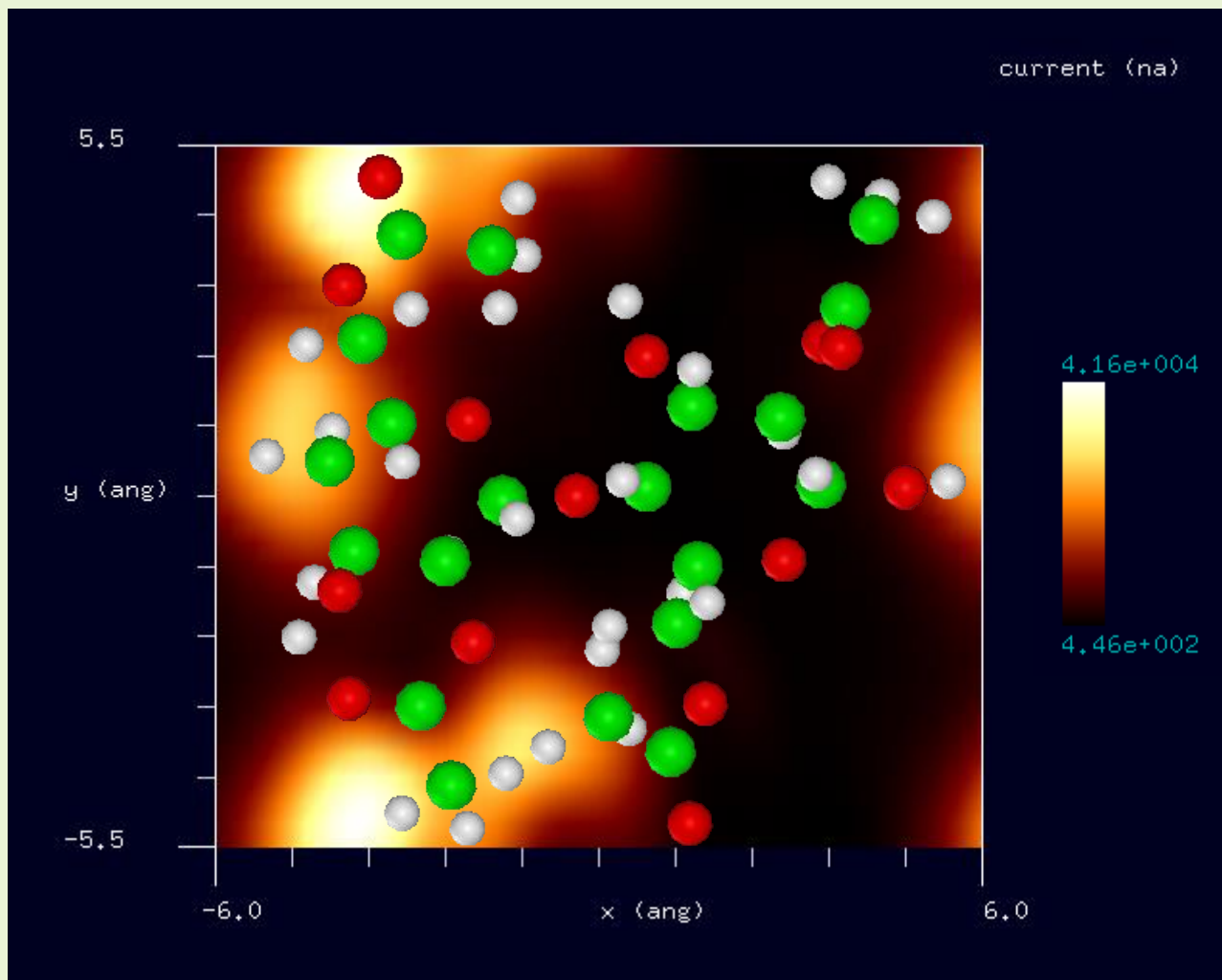
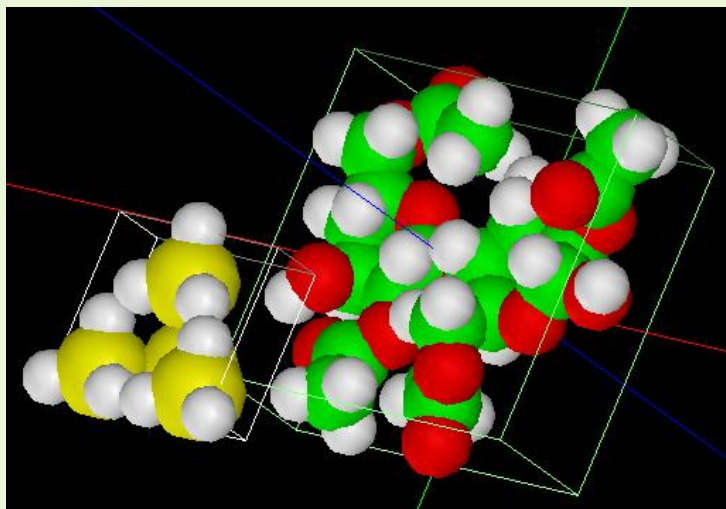


【DFTB】ジアセテート(diacetate)[アセテート繊維の一種]

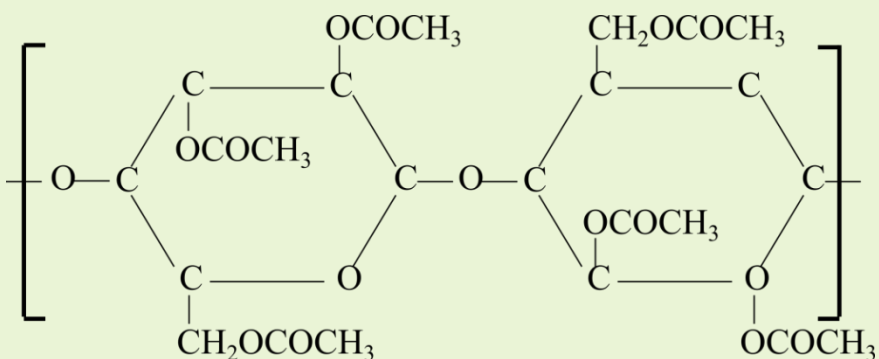
STM画像: 印加電圧4V, 探針と試料の最短距離0.8 Å
最大電流 4.16×10^4 nA、最小電流 4.46×10^2 nA



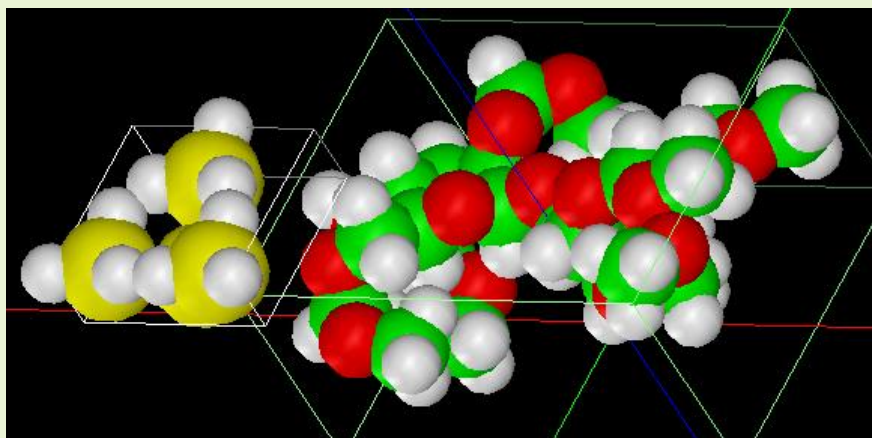
水素終端されたシリコン探針を使用
モノマーで計算



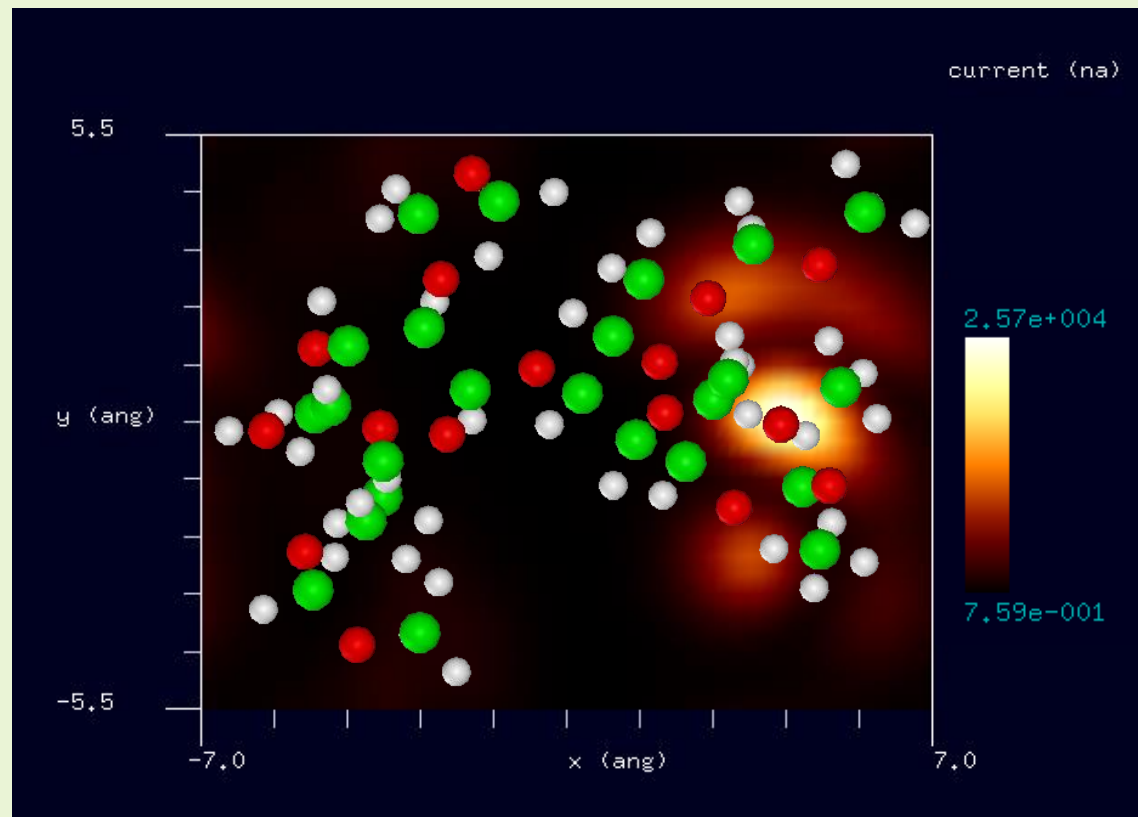
【DFTB】トリアセテート(triacetate)[アセテート繊維の一種]



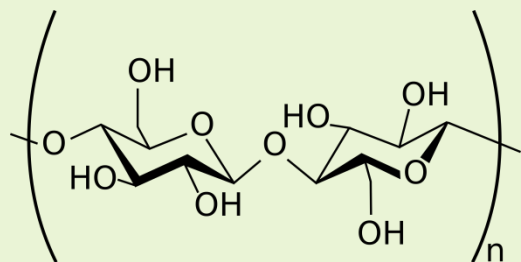
水素終端されたシリコン探針を使用
モノマーで計算



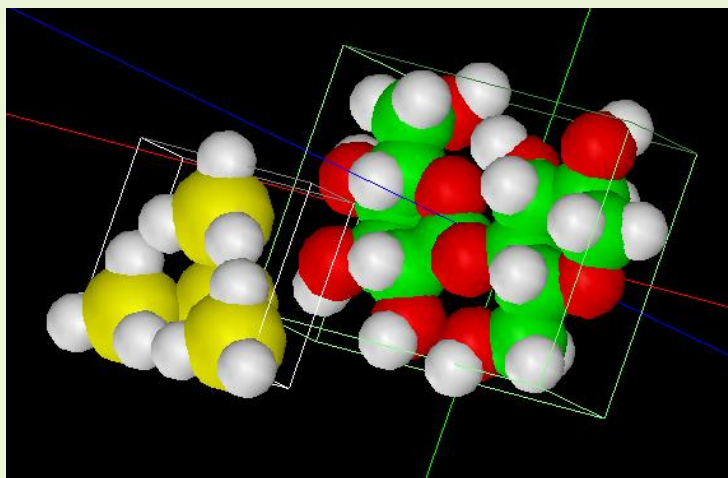
STM画像: 印加電圧4V, 探針と試料の最短距離1.3 Å
最大電流 2.57×10^4 nA、最小電流 7.59×10^{-1} nA



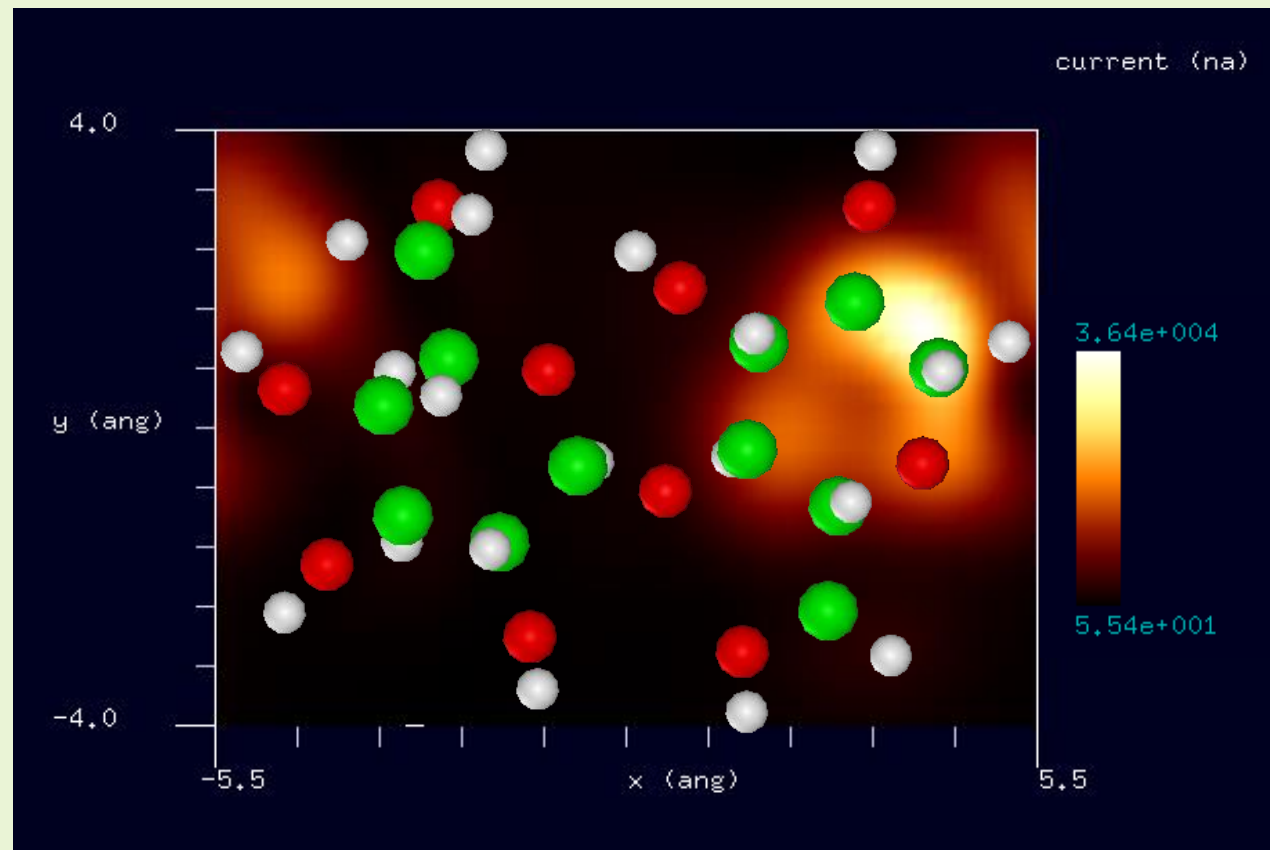
【DFTB】セルロース(cellulose)[アセテート繊維の一種]



水素終端されたシリコン探針を使用
モノマーで計算



STM画像: 印加電圧4V, 探針と試料の最短距離0.9 Å
最大電流 3.64×10^4 nA、最小電流 5.54×10^1 nA



【DFTB】ポリエチレンの周波数シフトAFM像シミュレーション

シミュレートモデル

探針: CO探針

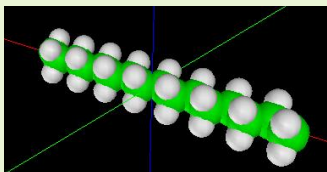
試料: ポリエチレン



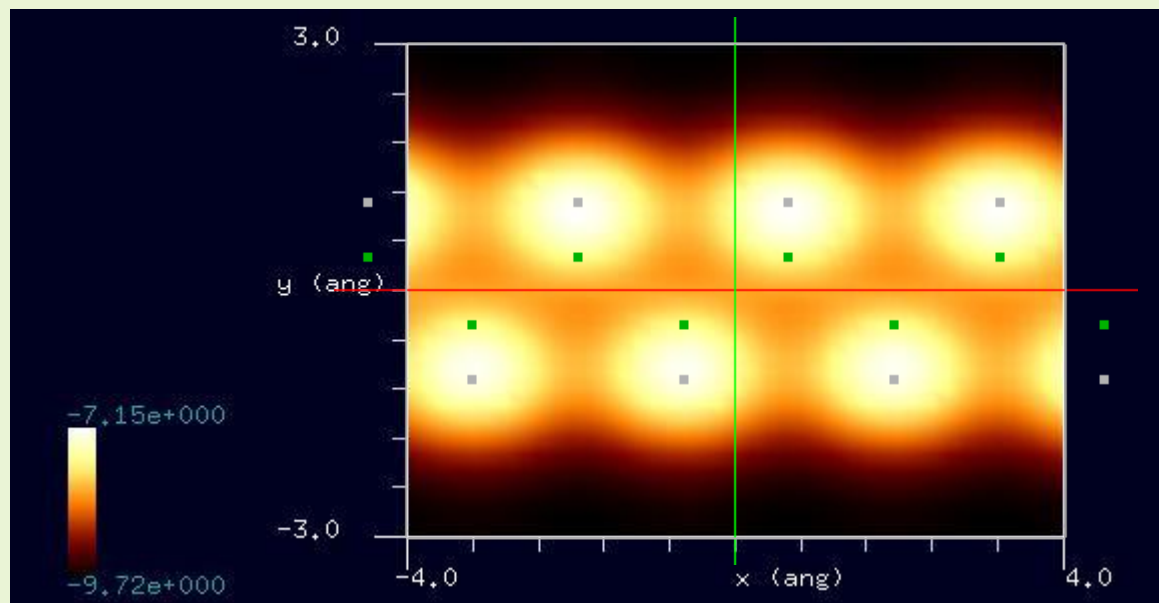
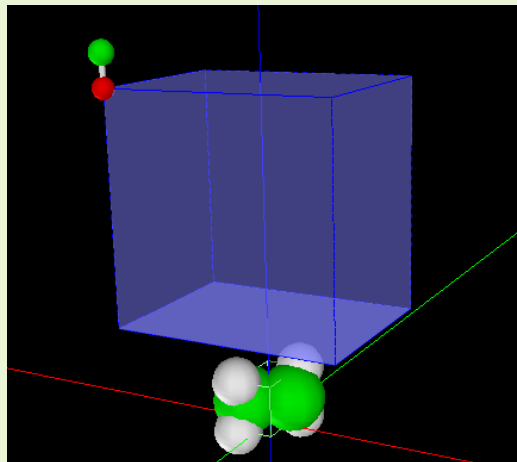
スキャンエリア: $8 \text{ \AA} \times 6 \text{ \AA}$

スキャンモード: 周波数シフトAFM

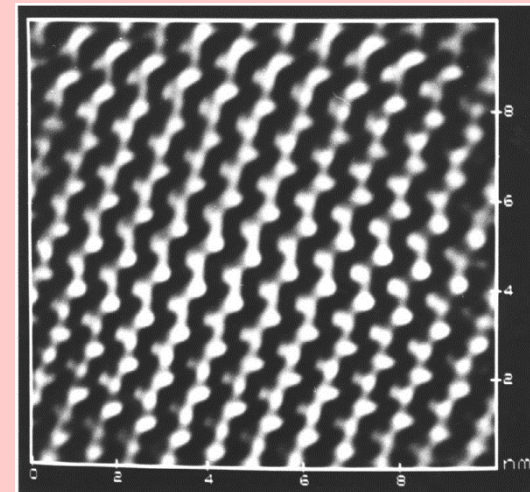
共振周波数: 172 kHz



周期的境界条件を課した
ポリエチレンモデル



cf. Experiment



環状アルカン $C_{48}H_{96}$ のAFM force像。
コントラストは力の変化を相対スケールでカバーする。

環状 $C_{48}H_{96}$ はポリエチレンに対応するモデル化合物である。周期的な明るいスポットは $-(CH_2)-(CH_2)-$ 基と帰属できる。

Sergei N. Magonov and Darrell H. Reneker, Annu. Rev. Mater. Sci. 27, 175-222 (1997). Characterization of polymer surfaces with atomic force microscopy.

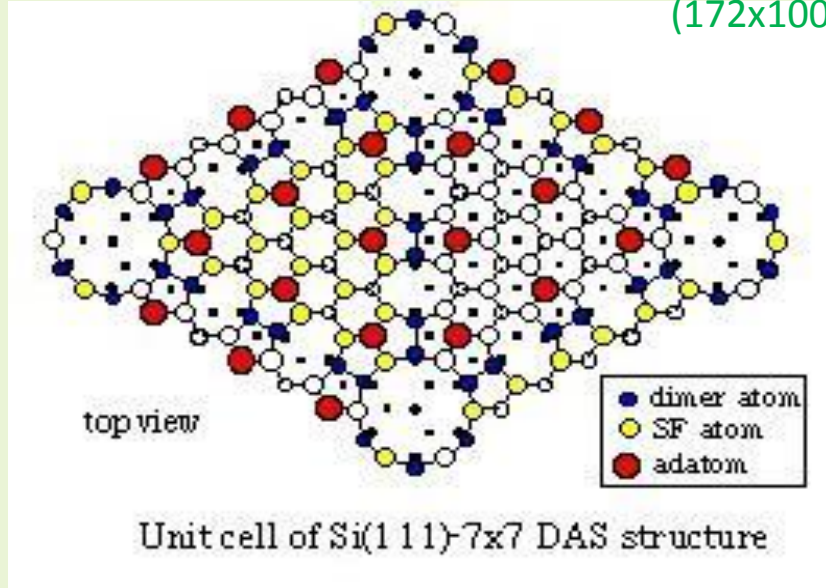
【DFTB】 Bardeenの摂動法とDFTB法によるSTM像のシミュレーション

-トンネル電流の計算-

$$I(\mathbf{R}, V) = \frac{2\pi e}{\hbar} \int_{E_F^L}^{E_F^R} \sum_{ii'jj'} G_{ii'}^S(E) J_{ij'}(\mathbf{R}) G_{jj'}^T(E + eV) J_{ji}(\mathbf{R}) dE$$

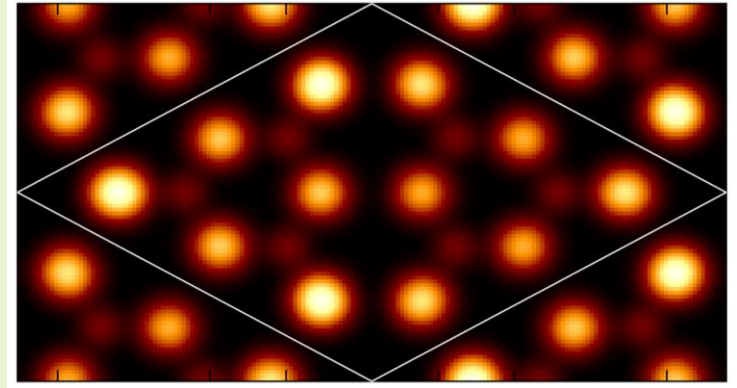
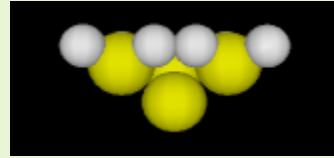
Si(111)-7x7 DAS 構造

計算時間 1.5 時間
(172x100 pixels)

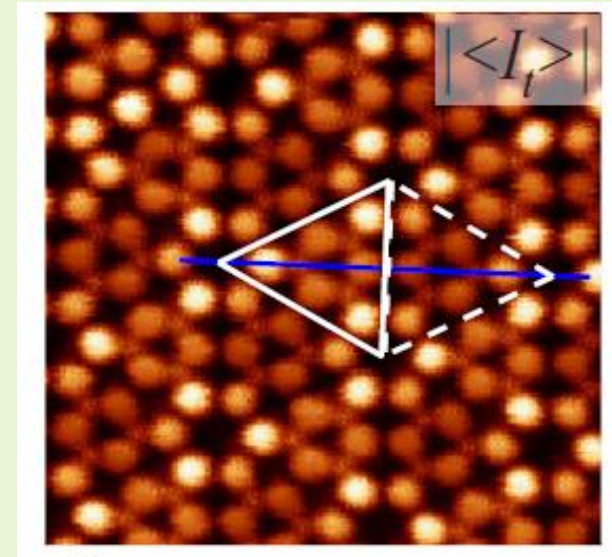


DFTB STMシミュレーション

Si₄H₉ tip; 探針高さ = 4.0 Å



実験 by Sawada et al. (2009)

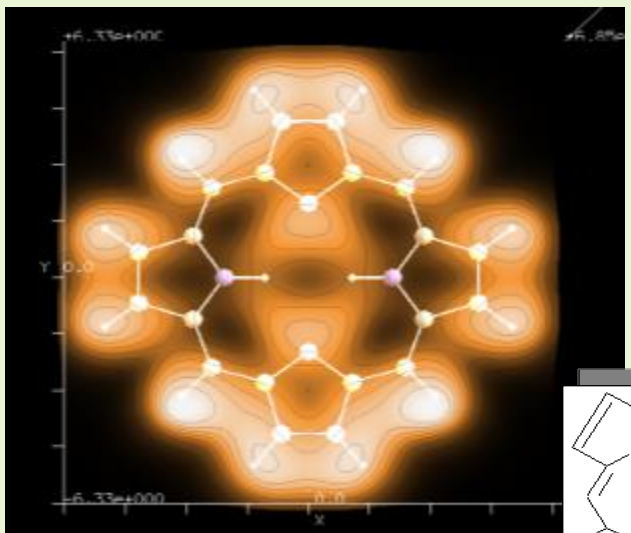
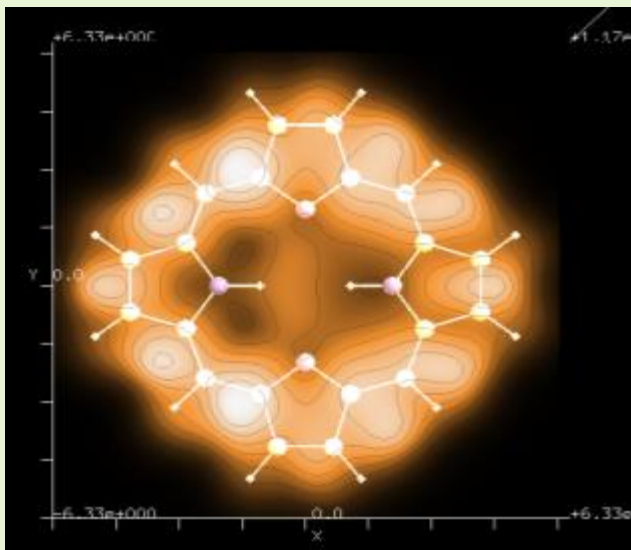


F領域とU領域の明るさの違いを再現
レストアトムがわずかに見えることを再現

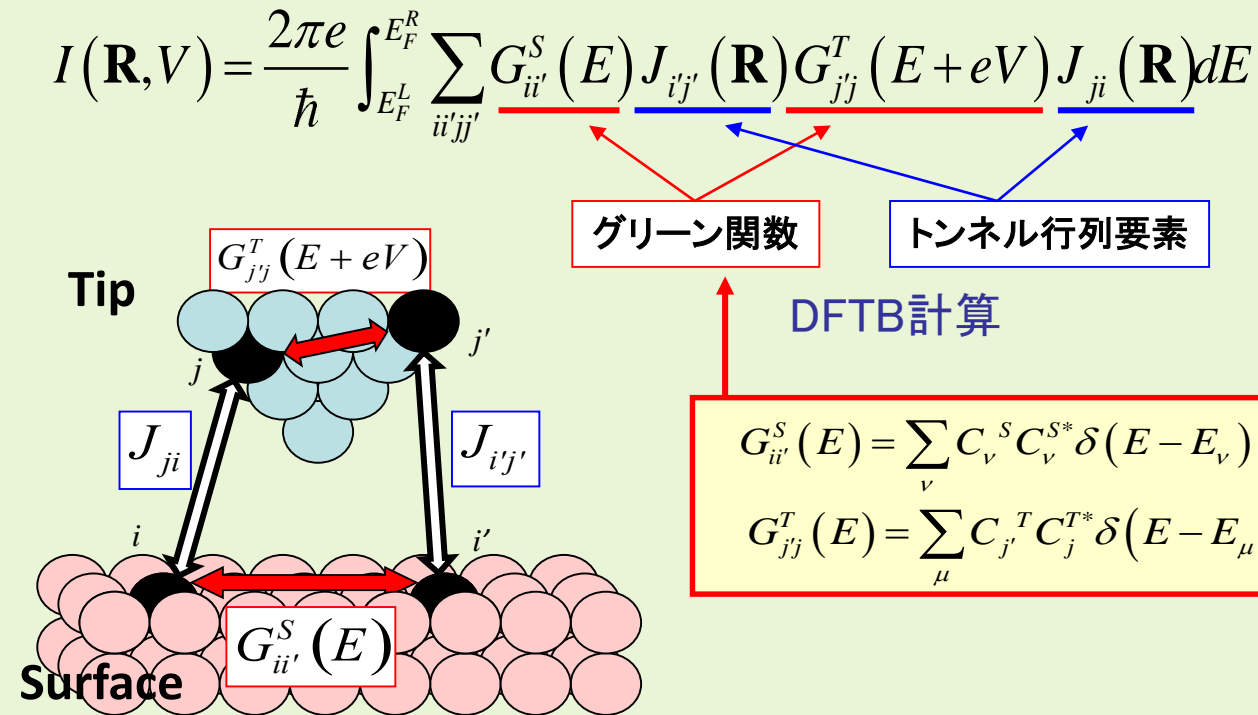
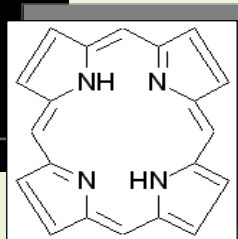
【DFTB】ポルフィリンのSTM像

DFTB (W tip : 6s,5d orbitals)

STM 像のシミュレーション



(W tip: 6s orbital)



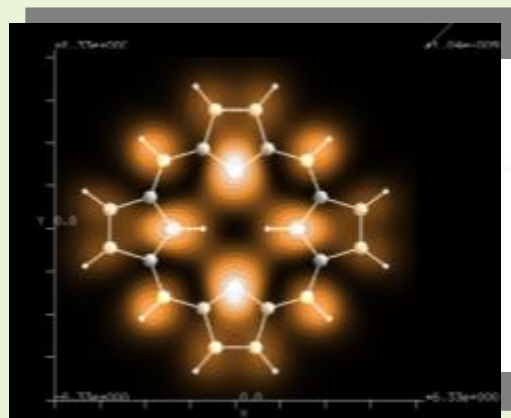
グリーン関数 トンネル行列要素

DFTB計算

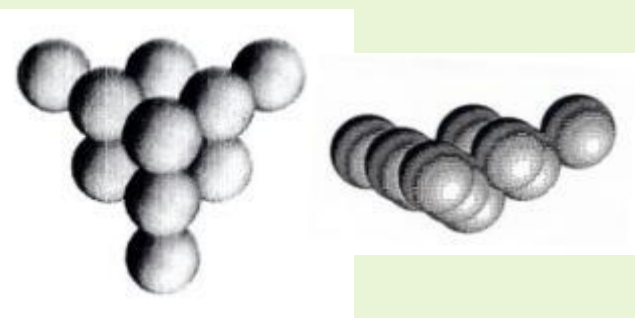
$$G_{ii'}^S(E) = \sum_{\nu} C_{\nu}^S C_{\nu}^{S*} \delta(E - E_{\nu})$$

$$G_{jj'}^T(E) = \sum_{\mu} C_{j'}^{T*} C_j^T \delta(E - E_{\mu})$$

LDOS



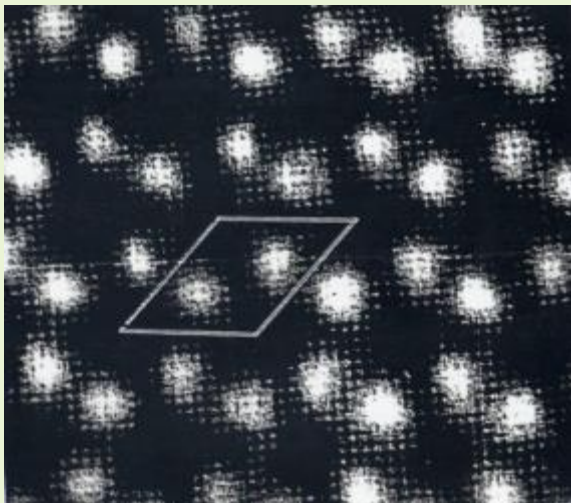
W₁₀[111] 探針模型



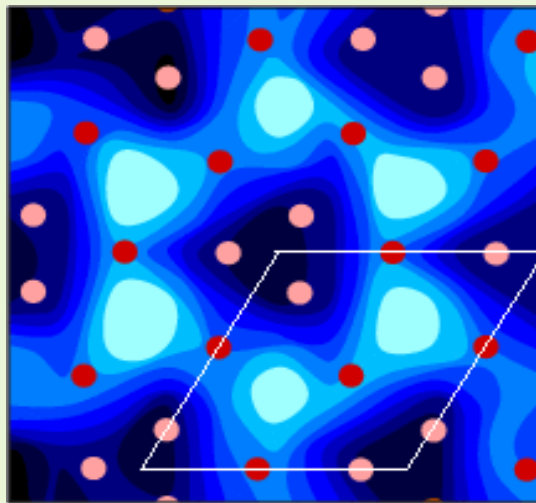
【DFTB】SPMは対象の何をどう見るのか？

Si $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Ag 表面の場合

STM 実験



STM 理論

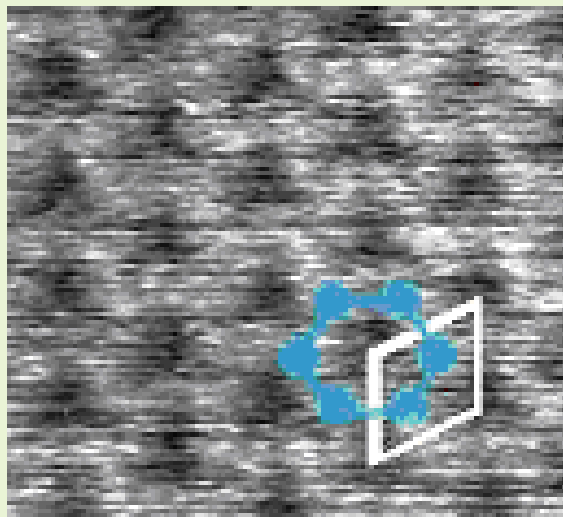


S. Watanabe, M. Aono and M. Tsukada, Phys. Rev. B. 44, 8330 (1991)

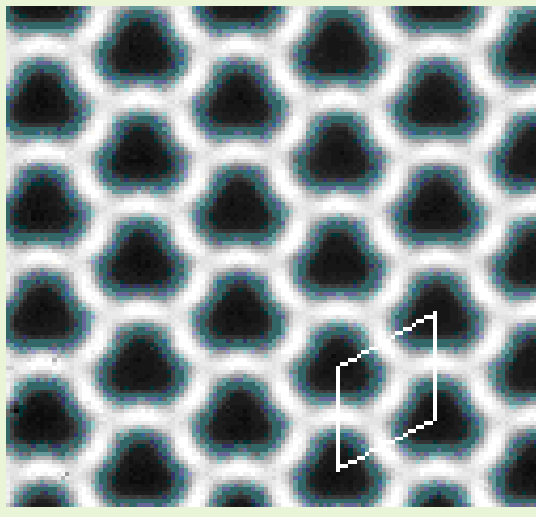
同じ表面だが
STM像とAFM像は
全く異なる??

STM 像は、非占有波動関数の
振幅を見ている。

ncAFM 実験



ncAFM 理論

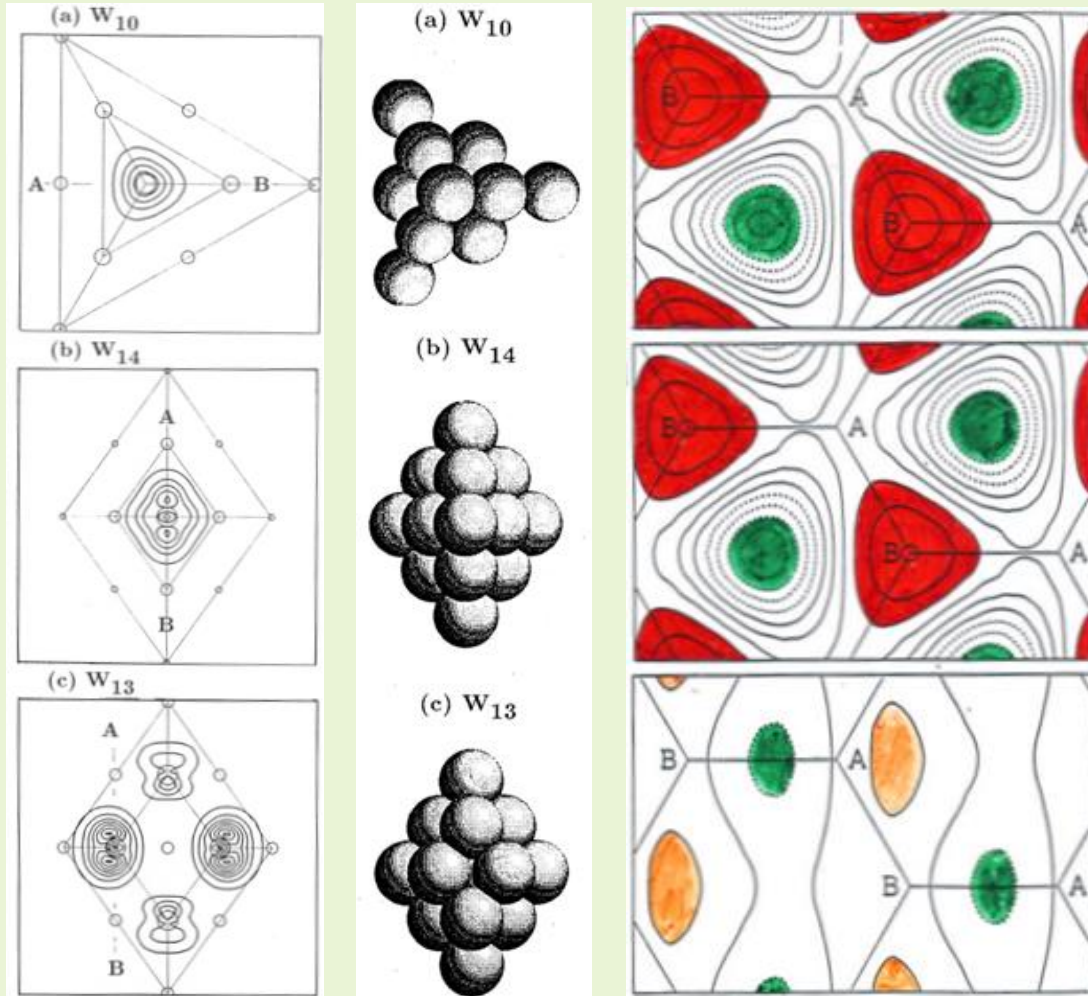


N. Sasaki, S. Watanabe, M. Tsukada, Phys. Rev. Lett. 88, 046106 (2002).

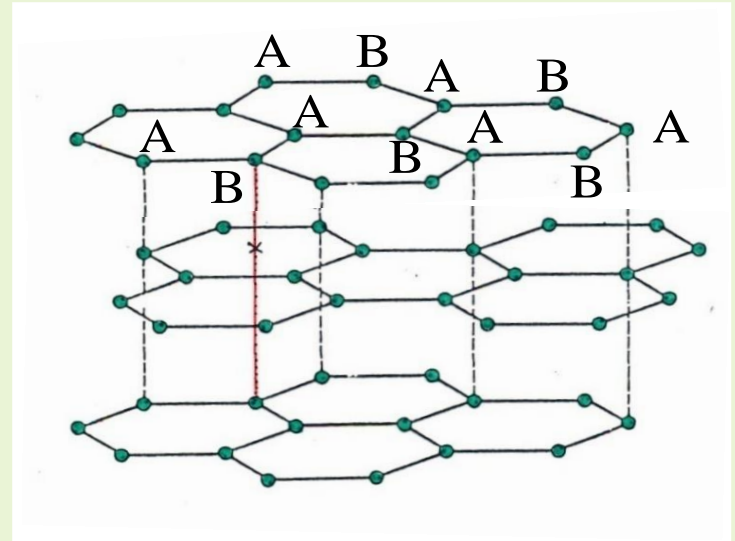
AFM像の再現は、理論計
算によって再現される
が.....

【DFTB】探針形状の効果

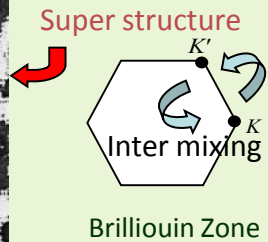
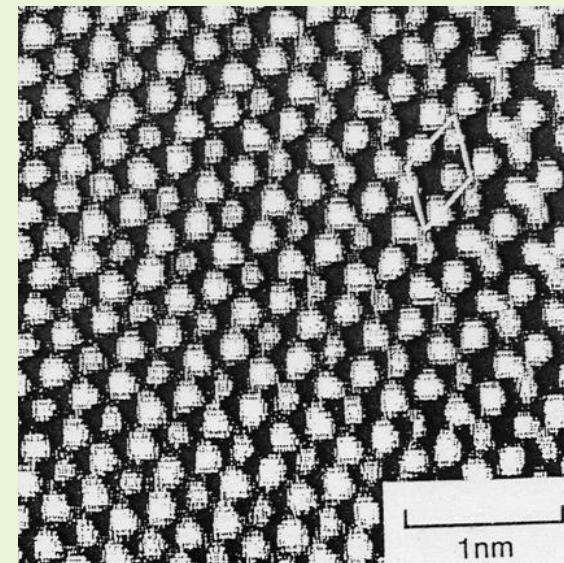
グラファイトのSTM像の場合



N. Isshiki, K. Kobayashi, M. Tsukada,
 J. Vac. Sci. Technol. B 9(2), 475 (1991).



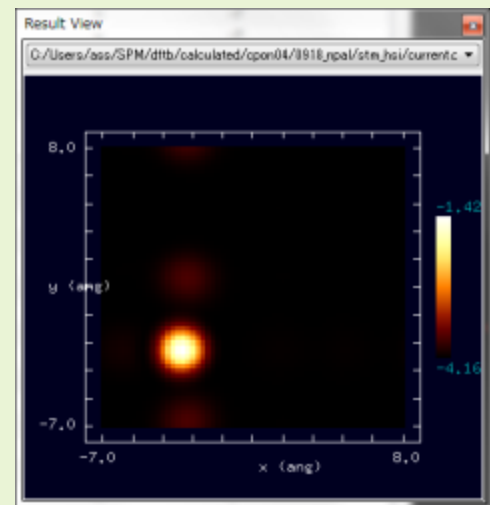
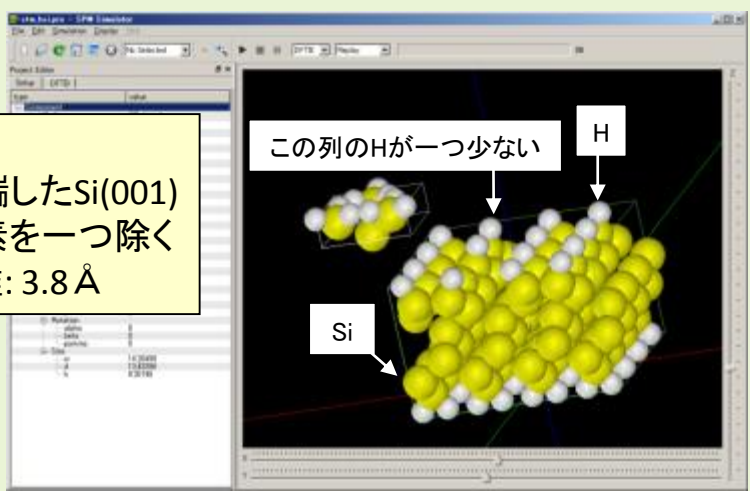
Nakagawa et al., Proc. Ann. Meeting of
 The Phys. Soc. Jpn, (1989) 374



【DFTB】トンネル電流像、トンネル電流スペクトルの計算例

DFTB トンネル電流像 (STM) のシミュレーション

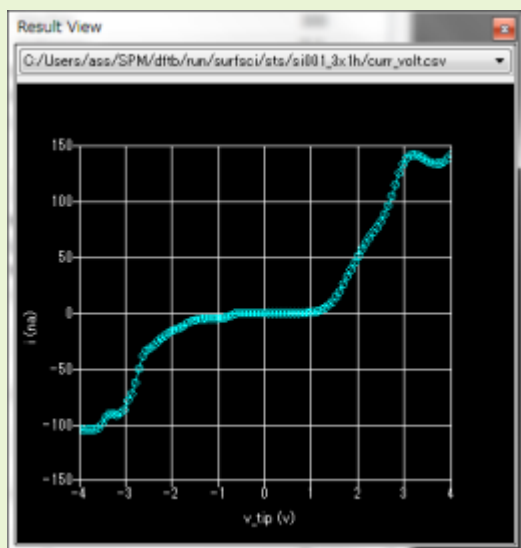
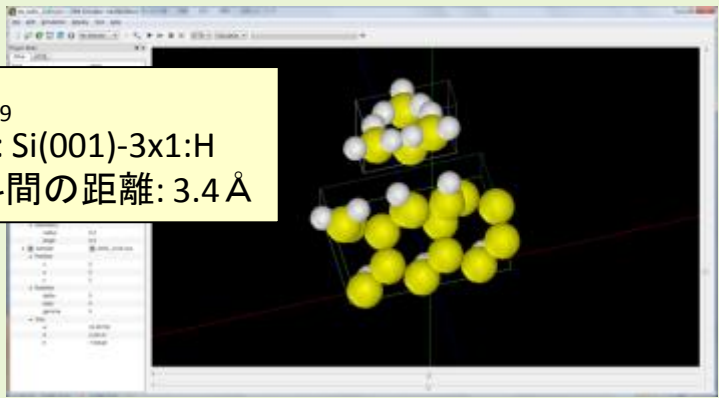
探針: Si_4H_9
 試料表面: 水素終端した $\text{Si}(001)$
 表面から水素を一つ除く
 探針-試料間の距離: 3.8 \AA



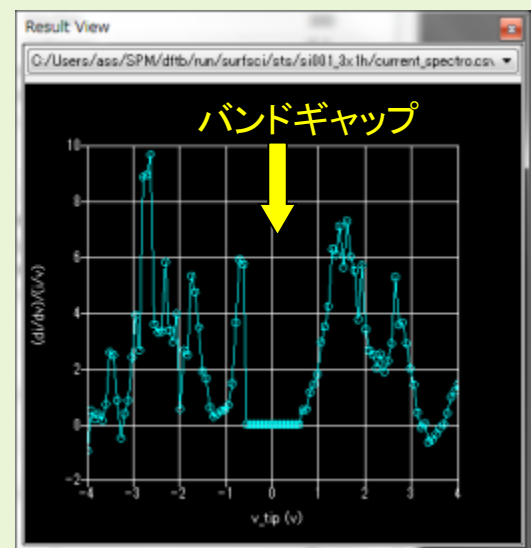
水素が抜けている位置にダングリングボンドがあることにより、電流値が大きくなるのが分かる。

DFTB トンネル電流スペクトル (STS) の計算

探針: Si_4H_9
 試料表面: $\text{Si}(001)-3 \times 1:\text{H}$
 探針-試料間の距離: 3.4 \AA



I-V特性曲線



$(dI/dV)/(I/V)$ vs. V

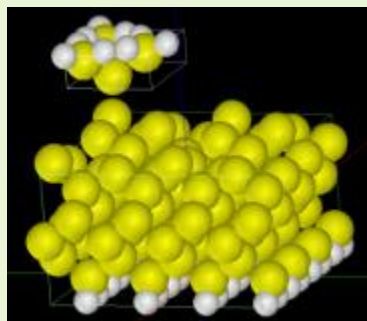
横軸は試料に対する探針の電圧

【DFTB】 Si(001)-c(4x2)表面のSTM観察とシミュレーション

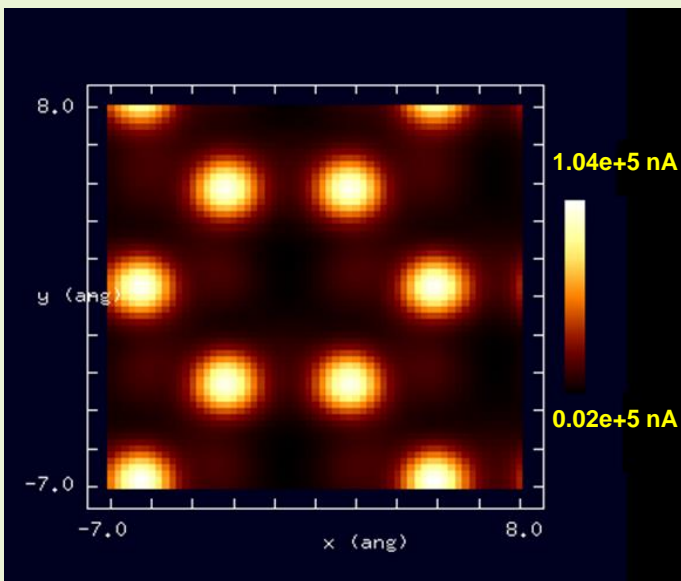
DFTB

探針・試料モデル

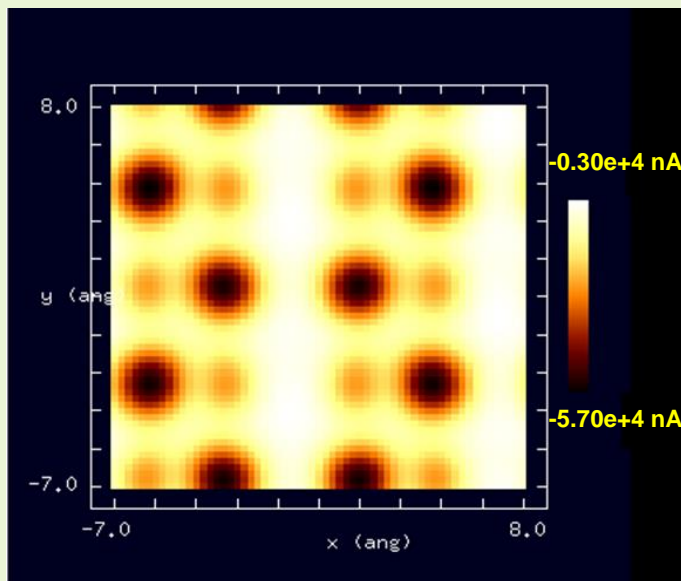
探針: Si_4H_9
試料表面: Si(001)-c(4x2)
探針-試料間の距離: 2.32 Å



STM像の計算結果



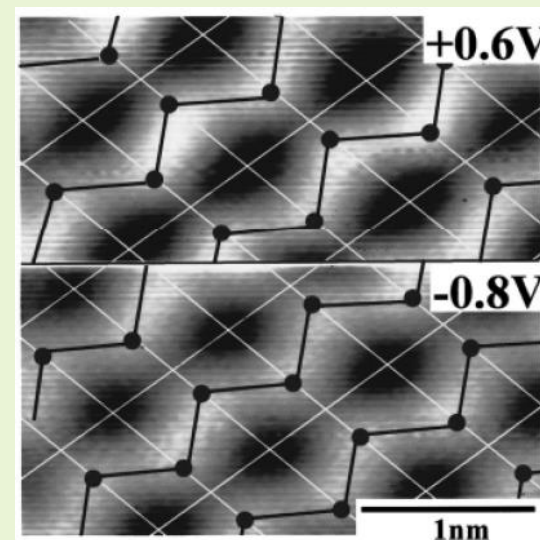
バイアス電圧 +1.0V



バイアス電圧 -1.0V

バイアスによって、蜂の巣構造が反転

実験



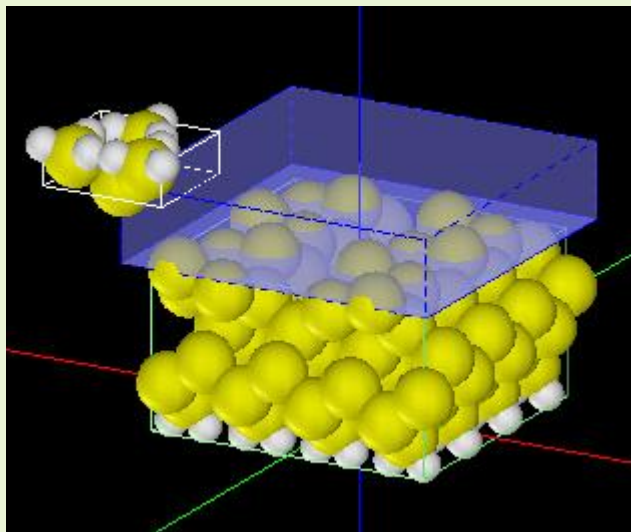
Si(001) 表面のトンネル電流像

バイアスの正負によって蜂の巣構造が反転することが知られている。

K. Hata, S. Yasuda, and H. Shigekawa, Phys. Rev. B **60**, 8164 (1999).

類似

【DFTB】 Constant height STM image of Si(001)-c(4x2)

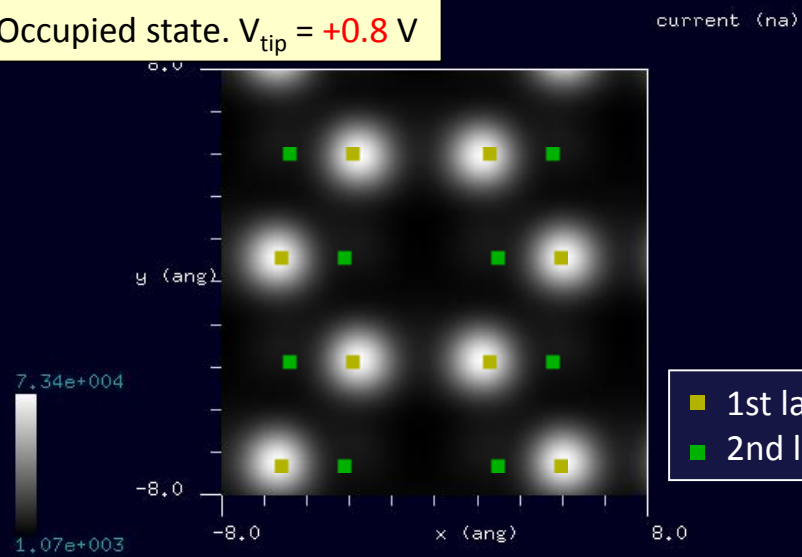


探針: Si_4H_9
試料: Si(001)-c(4x2)結晶表面
探針高さ: 2.6 Å

六角形のハニカム構造がバイアスの正負によって反転することを再現した。

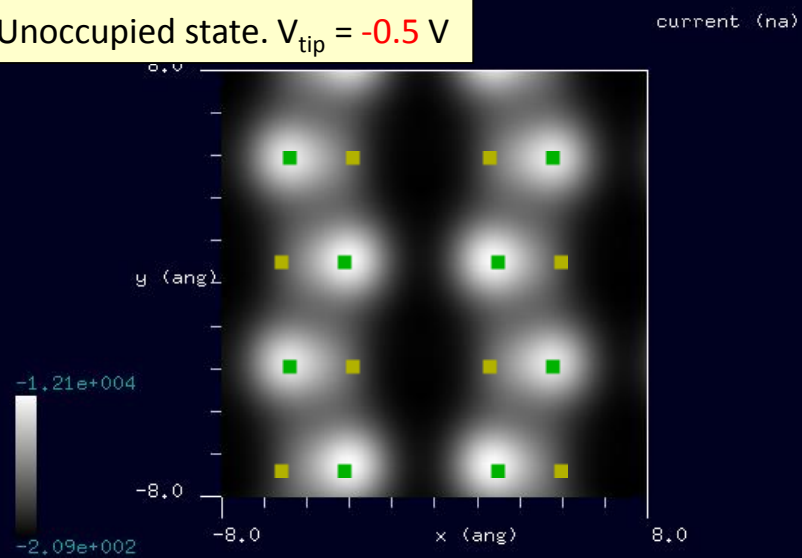
Constant height STM. Current map

Occupied state. $V_{\text{tip}} = +0.8 \text{ V}$



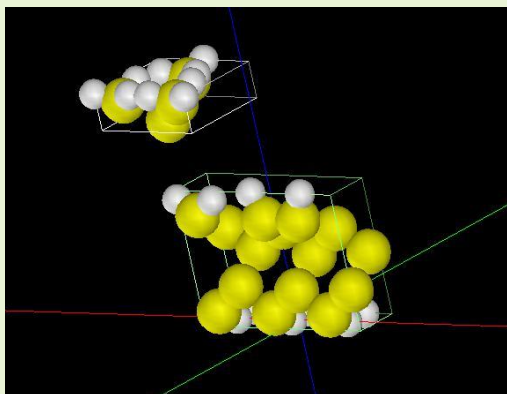
■ 1st layer
■ 2nd layer

Unoccupied state. $V_{\text{tip}} = -0.5 \text{ V}$

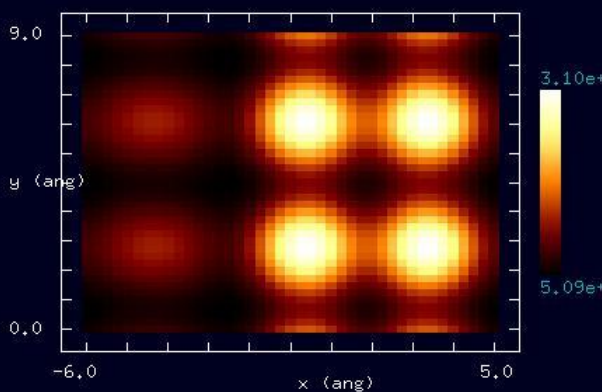


【DFTB】Si(001)-3x1:H表面のconstant height STM像シミュレーション

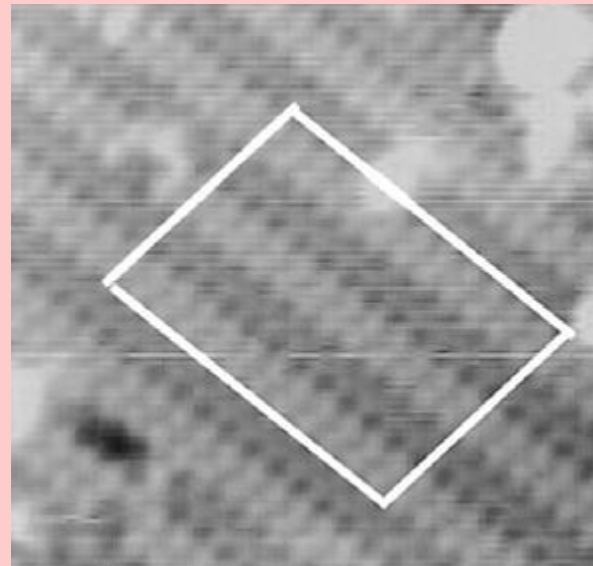
| | |
|------------|--------------------------------|
| 探針: | Si ₄ H ₉ |
| 試料表面: | Si(001)-3x1:H |
| 探針-試料間の距離: | 3.4 Å |
| スキャンモード: | constant height STM |
| 探針バイアス: | 2.73 V |
| スキャンエリア: | 18.0 Å x 11.5 Å |



トンネル電流像



cf. Experiment



STM image of H/Si(100)-3x1 surface taken at 3.5 V bias voltage.

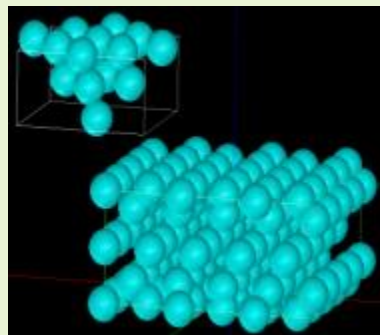
九州工業大学学術機関リポジトリ
Khan, Arifur Rahman,
Reaction of atomic hydrogen and oxygen with
deuteriumcovered silicon(D/Si)surfaces. (2008)

【DFTB】Au(001)再構成表面のSTM観察とシミュレーション

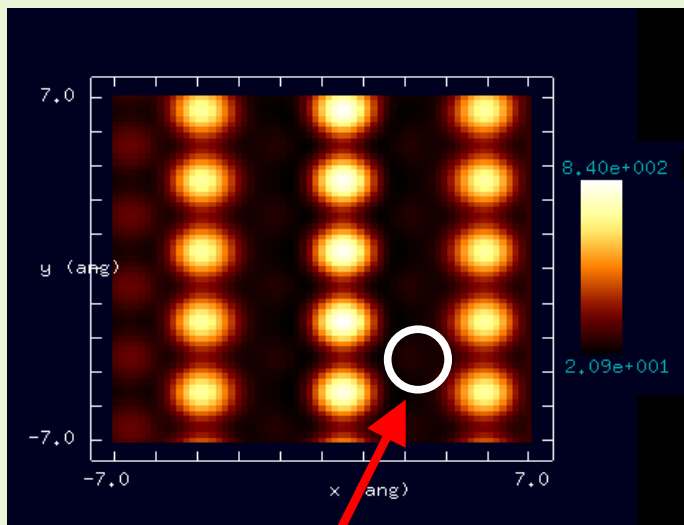
DFTB

探針・試料モデル

探針: Au₁₄
試料表面: Au(001)-5x1 reconstructed
探針-試料間の距離: 4 Å
バイアス電圧(探針の電位): +0.7 V



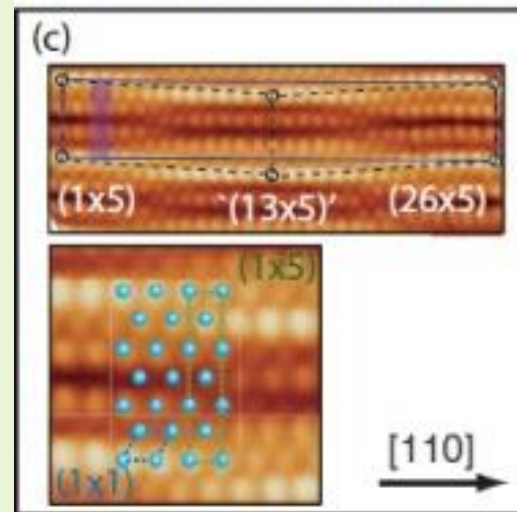
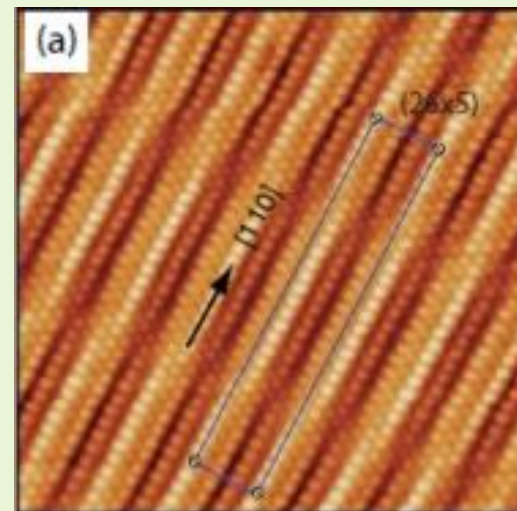
STM像の計算結果



原子は存在するのに、電流があまり流れていない。

電荷の移動が起こっている

実験

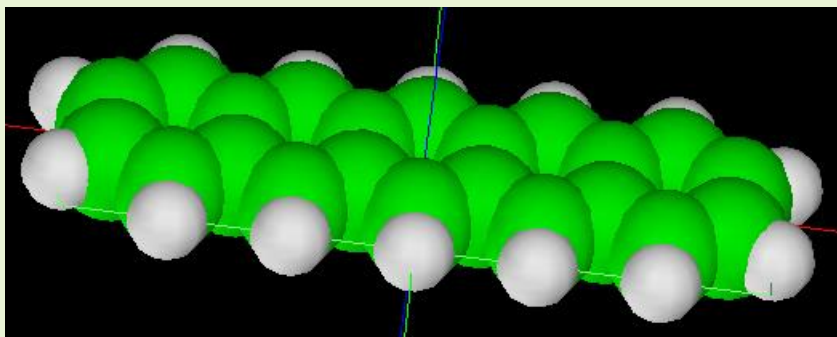


類似

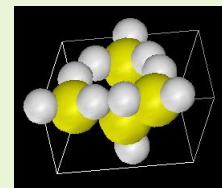
S. Bengiό *et al.*, Phys. Rev. B **86**, 045426 (2012).
Au(100)-26x5 reconstructed

【DFTB】ペンタセン分子のAFM, STM観察とシミュレーション

探針: Si_4H_{10} (AFM, KPFM用)
または Si_4H_9 (STM用)
試料: ペンタセン分子

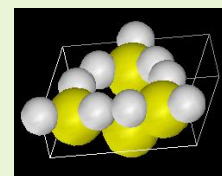


ペンタセン



Si_4H_{10}

AFM, KPFM用探針



Si_4H_9

STM用探針

実測画像



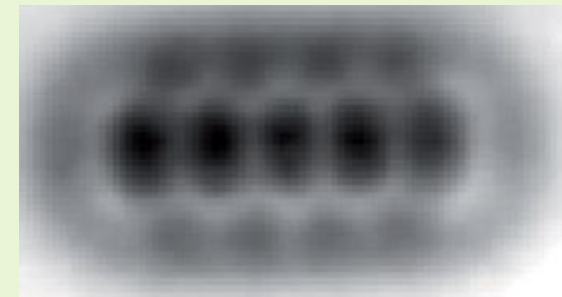
STM HOMO

Phys. Rev. Lett. 94, 026803 (2005)



STM LUMO

同左

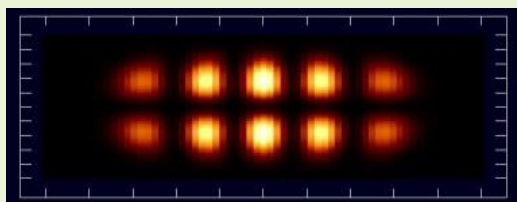


NC-AFM

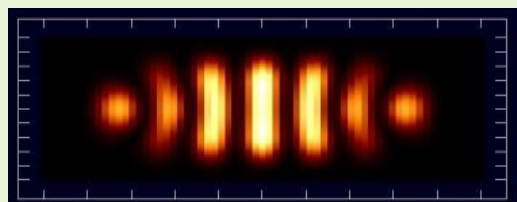
Science 325, 1110–1114 (2009)

DFTB

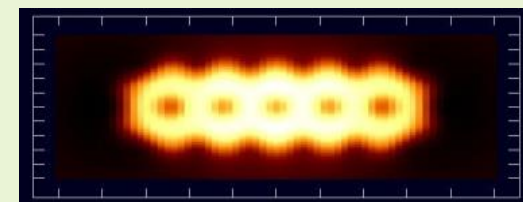
シミュレーション 結果



STM 探針-試料間の距離4.0 Å
探針のバイアス+1.0V



STM 探針-試料間の距離4.0 Å
探針のバイアス-1.0V

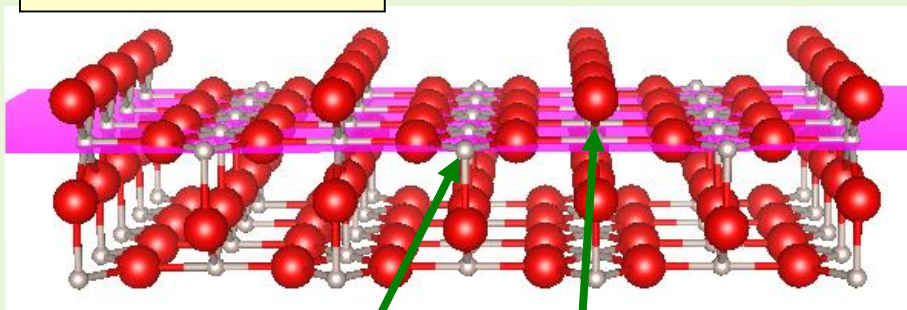


AFM 探針-試料間の距離4.0 Å

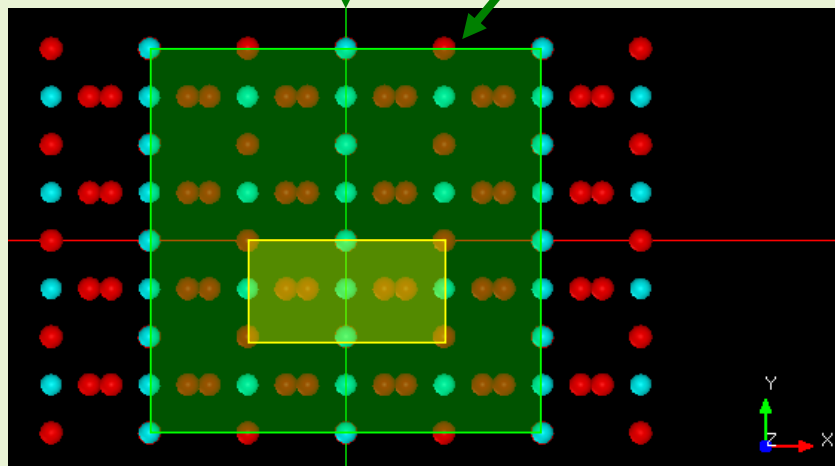
【DFTB】高さ一定モードによるRuO₂(110) 表面のトンネル電流像STMシミュレーション

DFTB

試料表面: RuO₂(110)

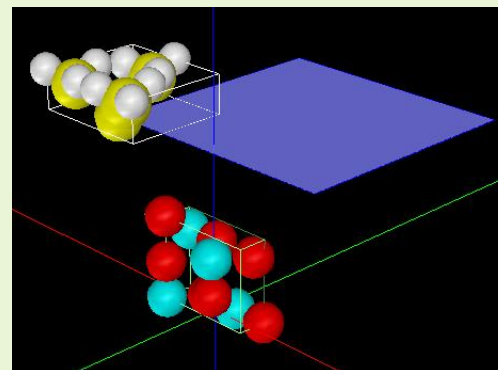


O_{br}: bridging oxygen



並進対称性によって拡張した試料モデルを上から見た図。黄色の枠が単位格子。緑色の枠がスキャンエリアを表す。

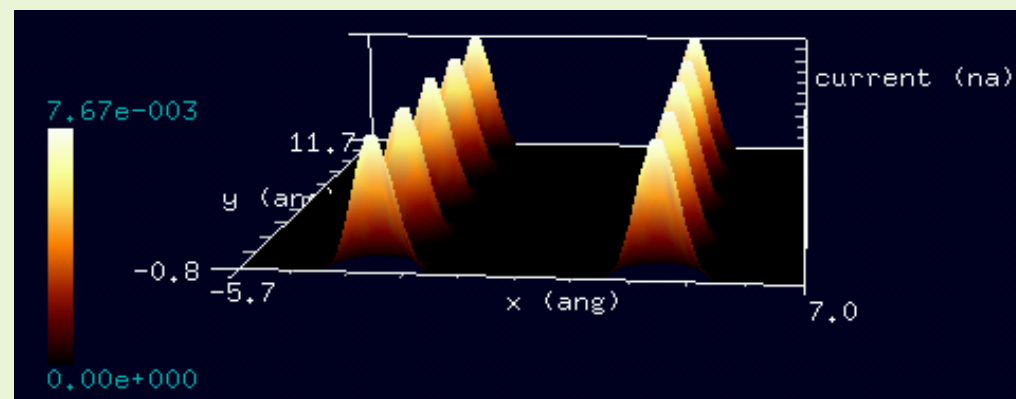
探針・試料モデル



探針: Si₄H₉
試料表面: RuO₂(110)
探針高さ: 8.5 Å
探針バイアス: +0.01 V

試料の原子構造として最小1x1セルだけ用意し、xy方向へは並進ベクトルで自在に拡張する。
(1 fold coordinatively unsaturated sites)

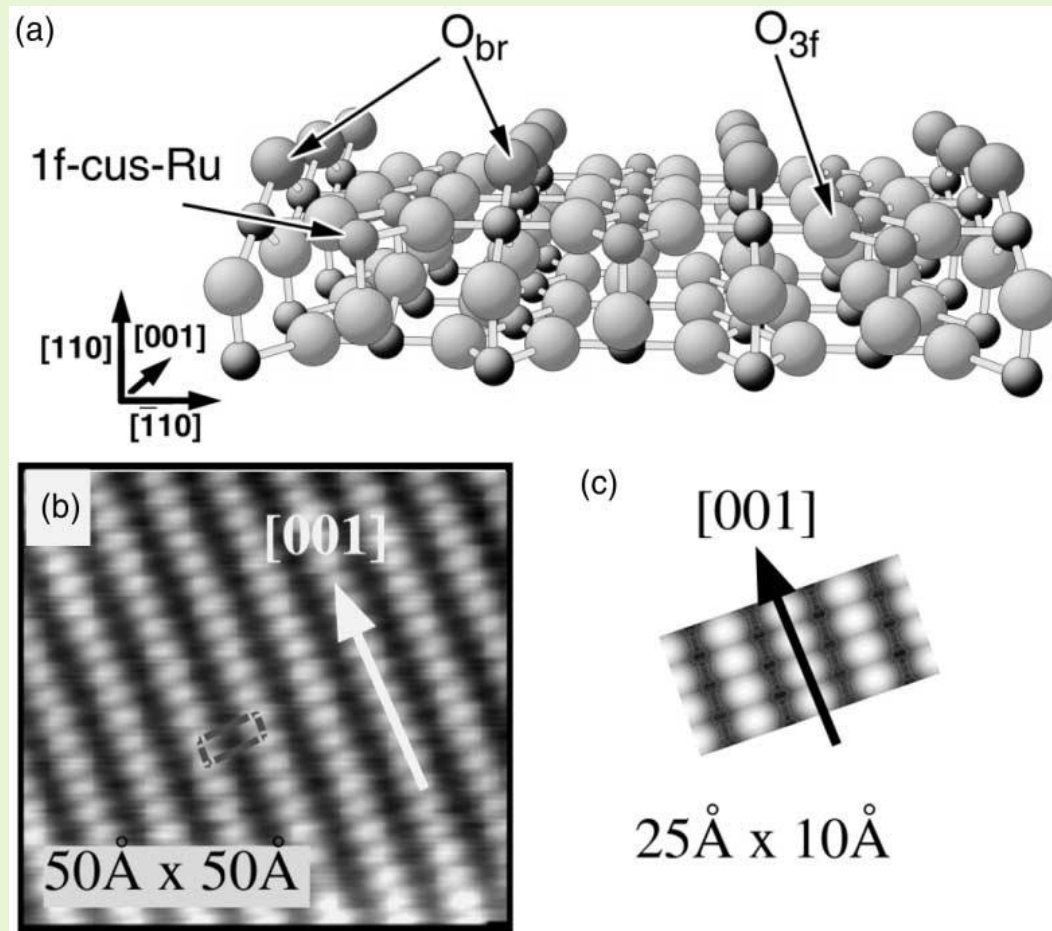
高さ一定モード、トンネル電流像の計算結果



電流値0.0~0.00767 nA

【DFTB】 Constant current モードによるRuO₂(110) 表面のSTM観察

Experiment

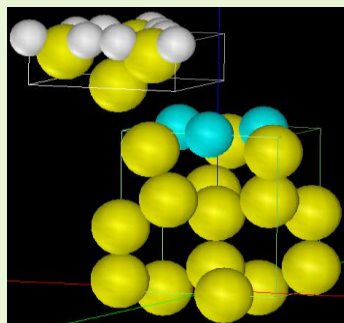


Experimental STM image (constant current mode, taken at RT) of a stoichiometric RuO₂(1 1 0) surface: 50 Å x 50 Å, U = -0.01 V, I = 0.46 nA.

H. Over, A. P. Seitsonen, E. Lundgren, M. Schmid and P. Varga, Surface Science 515 (2002) 143–156.

【DFTB】Si(111) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -AgのSTM像

Si(111) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -AgのSTM像は、正バイアスか負バイアスかで明るく観察されるサイトが変わる。

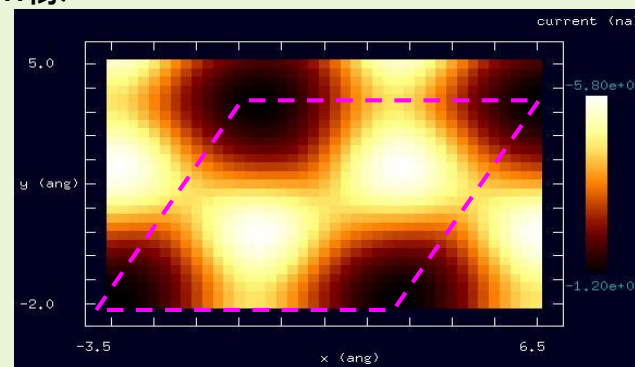


探針 (Si₄H₉) と試料

探針の電圧が負の時のSTM像



文献[1]でのSTM像
(empty state)



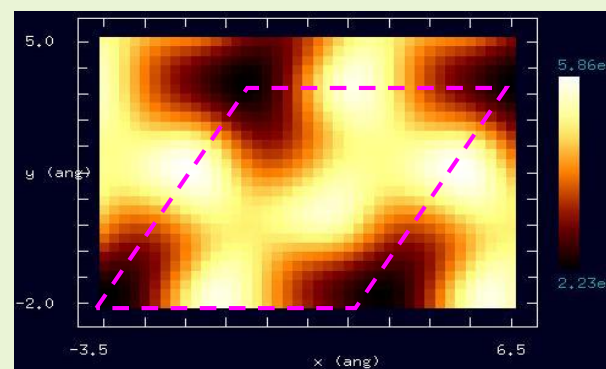
探針電圧:-0.1[V], 探針 - 試料間距離:3.0[Å]でのシミュレーション結果

Ag原子の3量体の成す三角形の中心が明るく観察されている。

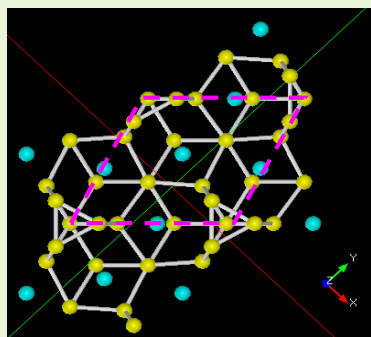
探針の電圧が正の時のSTM像



文献[1]でのSTM像
(filled state)



探針電圧:0.3[V], 探針 - 試料間距離:2.0[Å]でのシミュレーション結果



ピンクの菱形が
単位セル

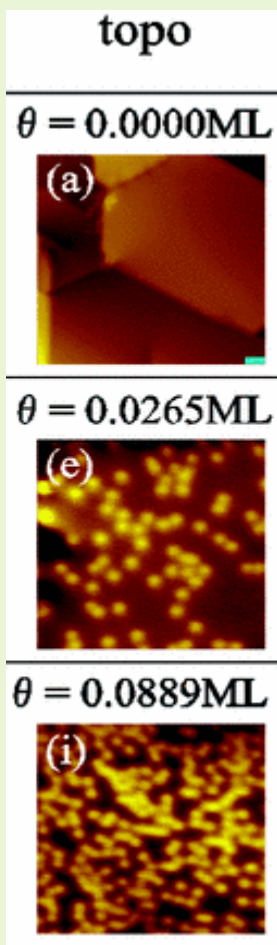
[1]:古橋 隆寿

Ag/Si(111)表面の原子分解能バリアハイトイメージング,

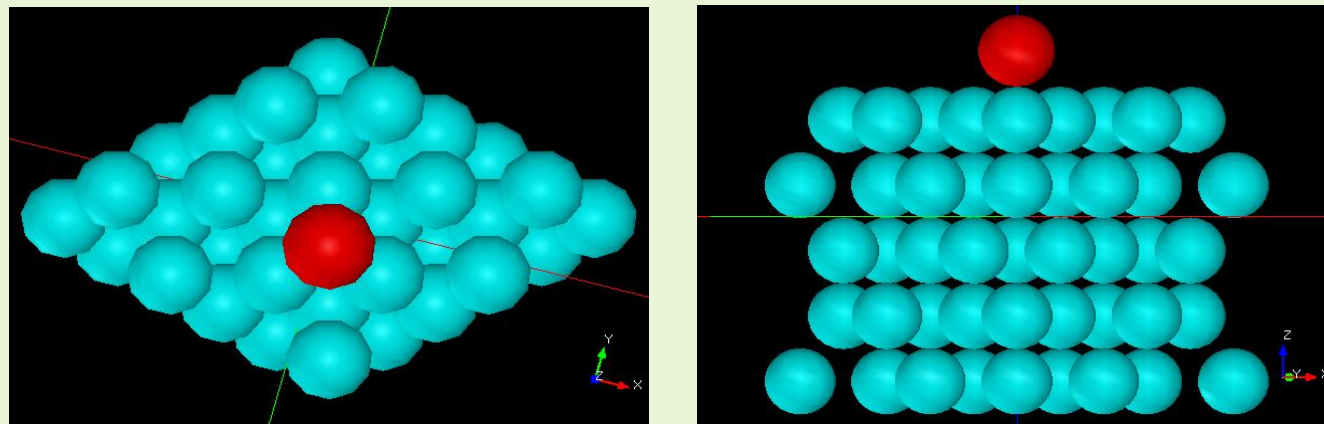
<http://topics.libra.titech.ac.jp/en/recordID/catalog.bib/TT00006729>

【DFTB】Ag(111)上の任意の位置に置かれたBi原子のSTM像(1)

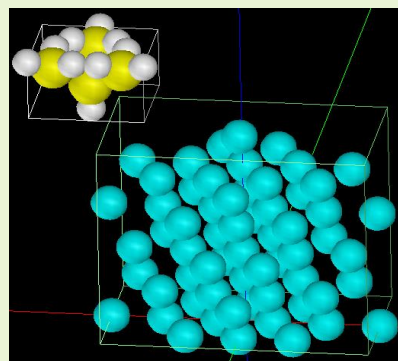
$\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ 構造4単位セルに対して1つのBiがある場合
(Ag(111)上に置いた場合)



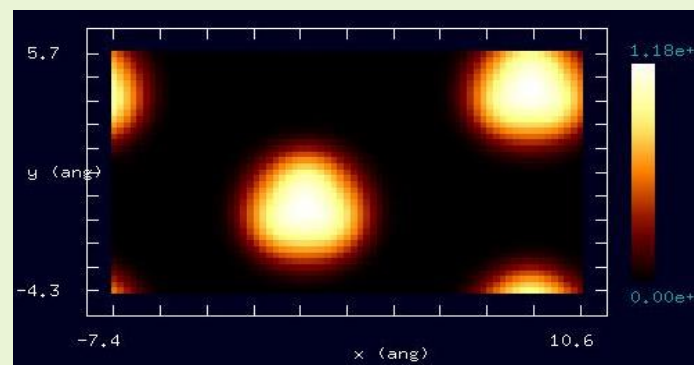
文献[2]でのSTM像
 $V_s = -0.4\text{[V]}$, $I_t = 0.3\text{[nA]}$



シミュレーションに用いたモデルを上から見た図と横から見た図



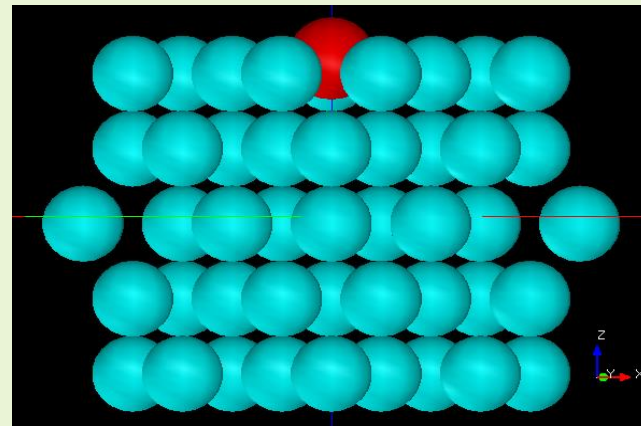
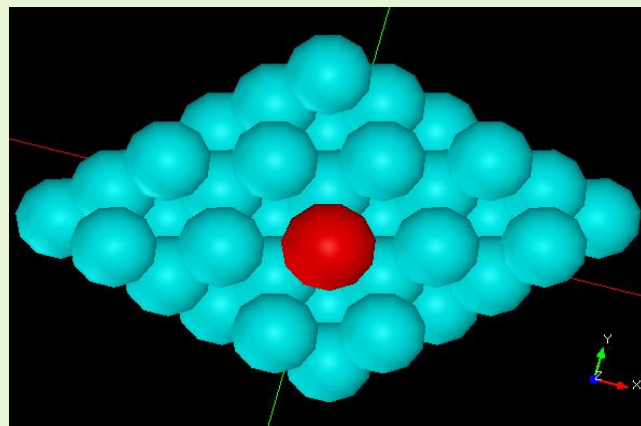
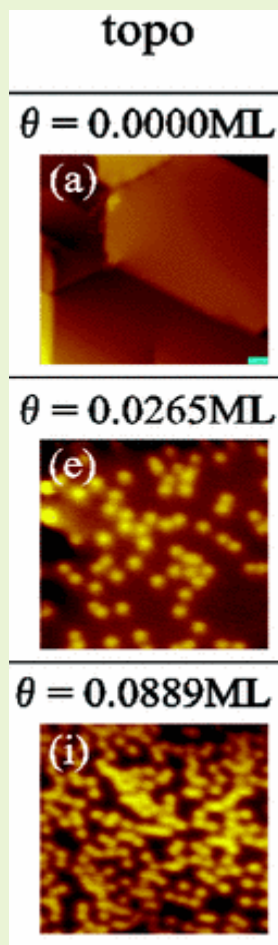
探針(Si_4H_{10})と試料



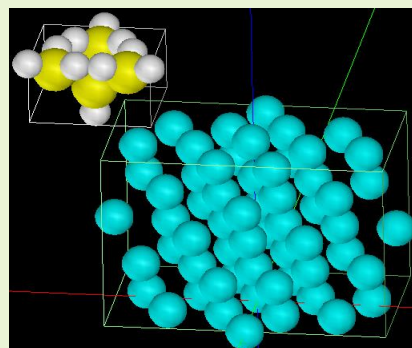
探針電圧: 0.4[V] , 探針 - 試料間距離: 3.0[Å]
でのトンネル電流像のシミュレーション結果

【DFTB】Ag(111)上の任意の位置に置かれたBi原子のSTM像(2)

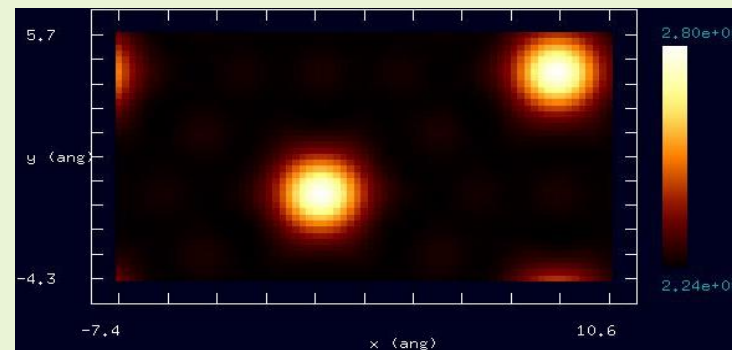
$\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ 構造4単位セルに対して1つのBiがある場合
(表面のAgと置換した場合)



シミュレーションに用いたモデルを上から見た図と横から見た図



探針(Si_4H_{10})と試料

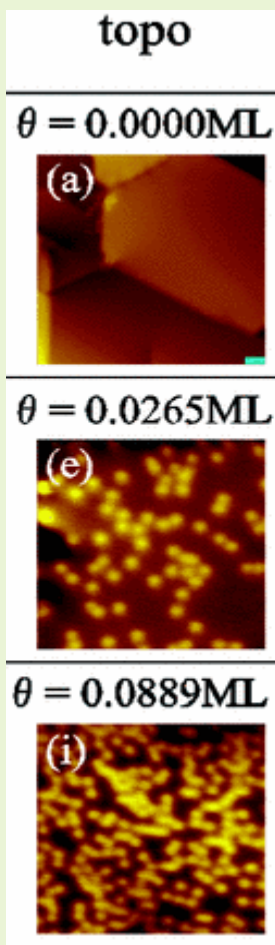


探針電圧:0.4[V], 探針 - 試料間距離:3.0[Å]
でのトンネル電流像のシミュレーション結果

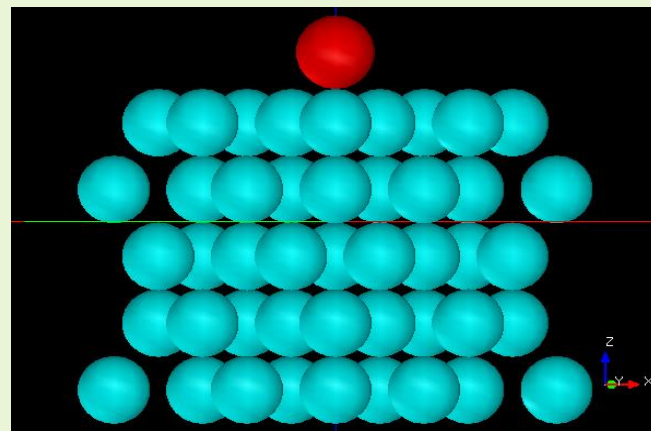
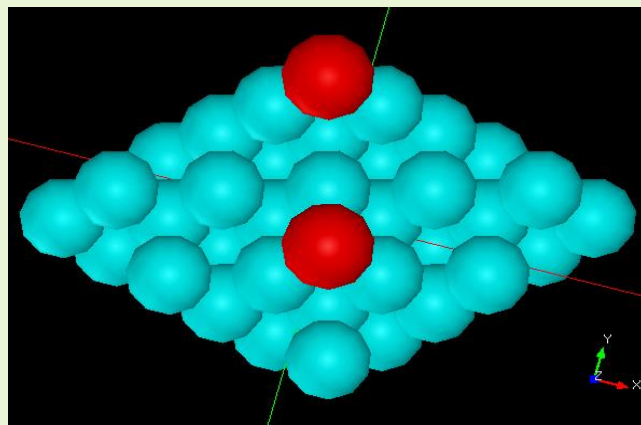
文献[2]でのSTM像
 $V_s = -0.4\text{[V]}$, $I_t = 0.3\text{[nA]}$

【DFTB】Ag(111)上の任意の位置に置かれたBi原子のSTM像(3)

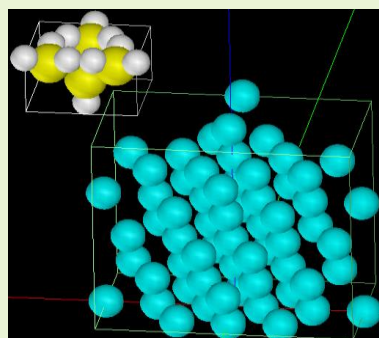
$\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ 構造4単位セルに対して2つのBiがある場合
(Ag(111)上に置いた場合)



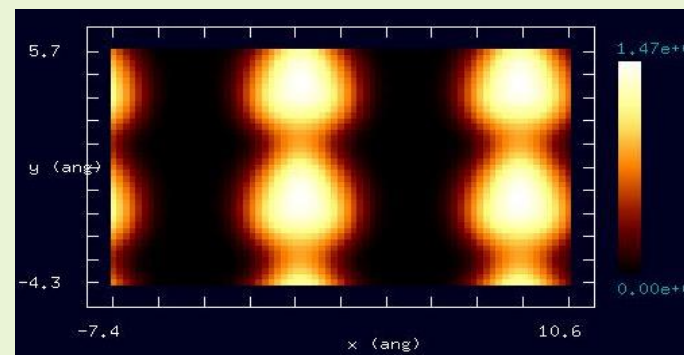
文献[2]でのSTM像
 $V_s = -0.4\text{[V]}$, $I_t = 0.3\text{[nA]}$



シミュレーションに用いたモデルを上から見た図と横から見た図



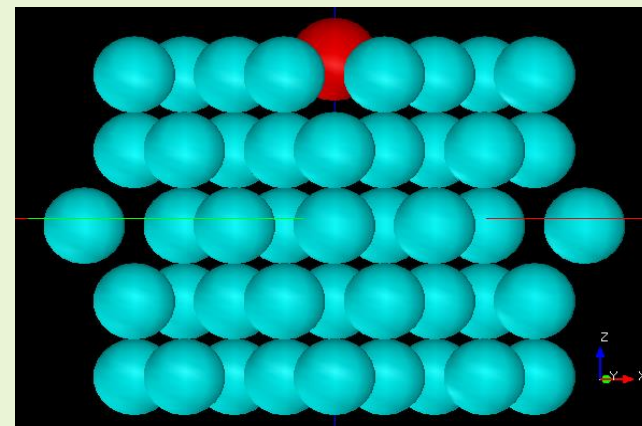
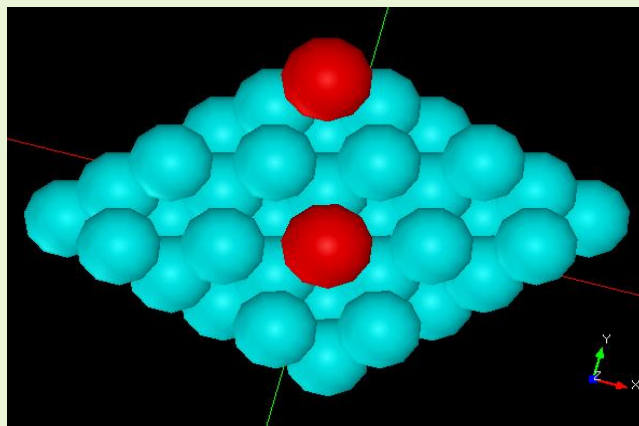
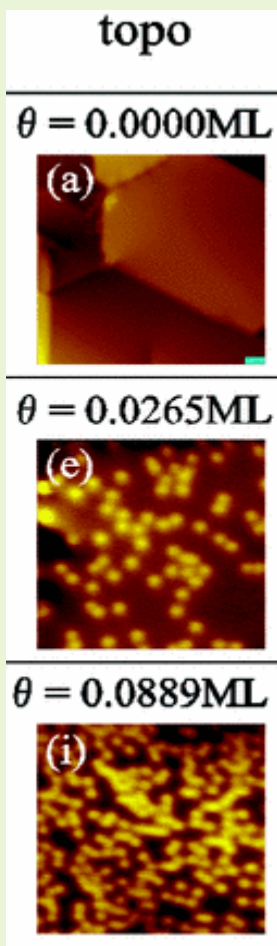
探針(Si_4H_{10})と試料



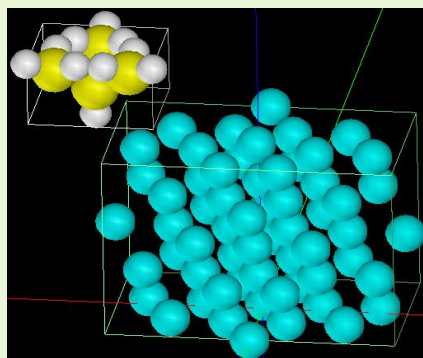
探針電圧: 0.4[V] , 探針 - 試料間距離: 3.0[Å]
でのトンネル電流像のシミュレーション結果

【DFTB】Ag(111)上の任意の位置に置かれたBi原子のSTM像(4)

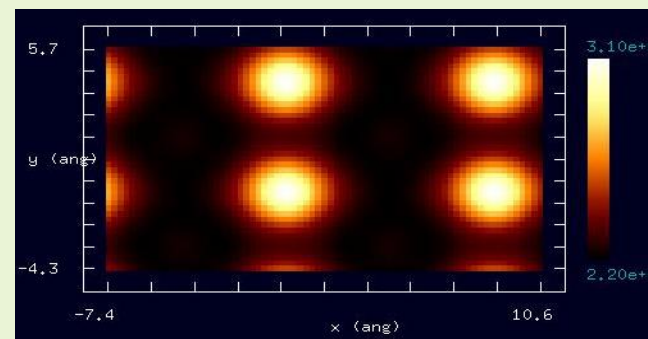
$\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ 構造4単位セルに対して2つのBiがある場合
(表面のAgと置換した場合)



シミュレーションに用いたモデルを上から見た図と横から見た図



探針(Si_4H_{10})と試料

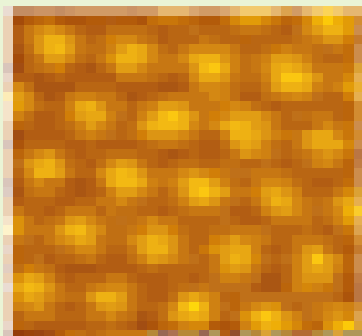


探針電圧:0.4[V], 探針 - 試料間距離:3.0[Å]
でのトンネル電流像のシミュレーション結果

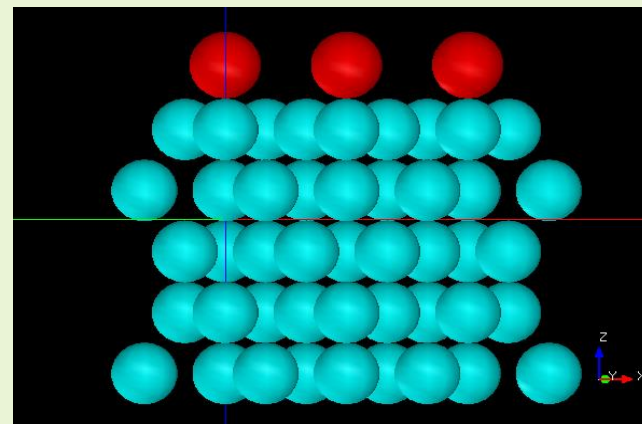
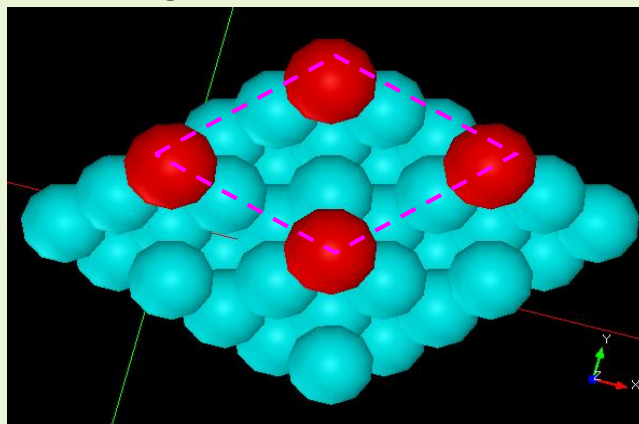
文献[2]でのSTM像
 $V_s = -0.4\text{[V]}$, $I_t = 0.3\text{[nA]}$

【DFTB】Ag(111) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -BiのSTM像(1)

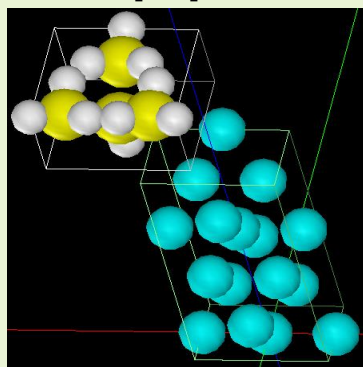
Ag(111)上にBiを置いた場合



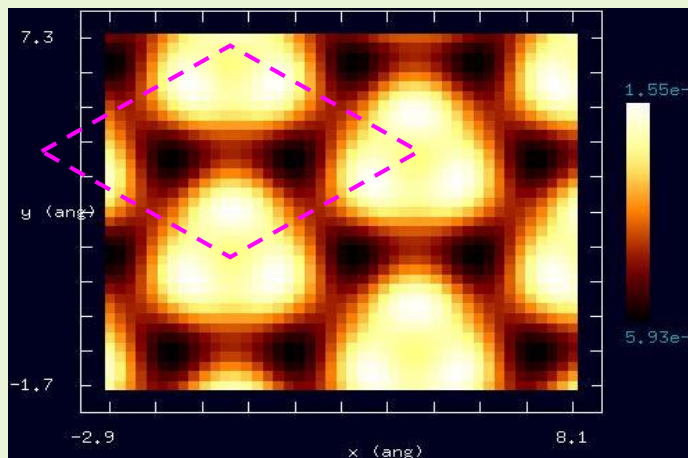
文献[3]でのSTM像
電圧記述なし,
電流0.5[nA]



シミュレーションに用いたモデル(ピンクの破線が単位セル)を上から見た図と横から見た図



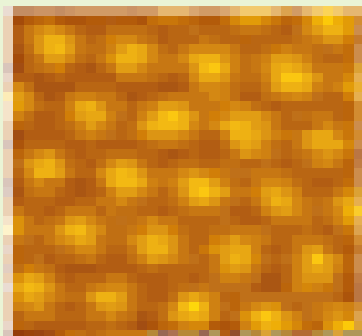
探針(Si₄H₁₀)と試料



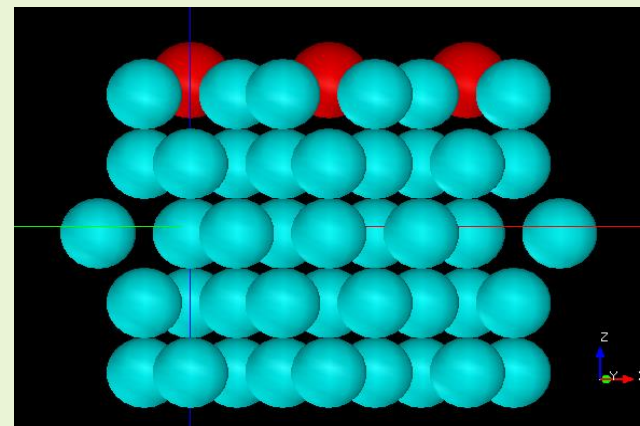
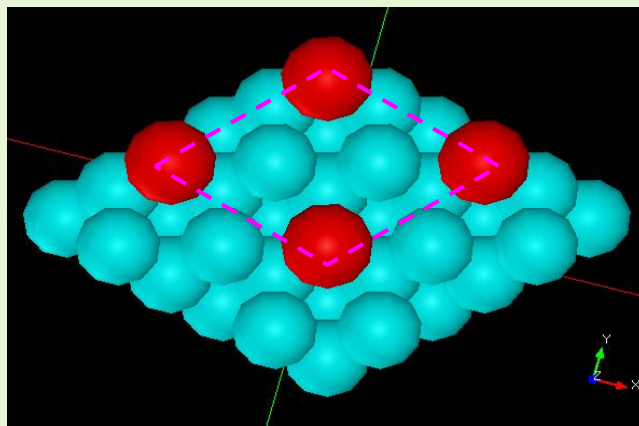
探針電圧:0.003[V],
探針 - 試料間距離:3.0[Å]での
トンネル電流像のシミュレーション結果

【DFTB】Ag(111) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -BiのSTM像(2)

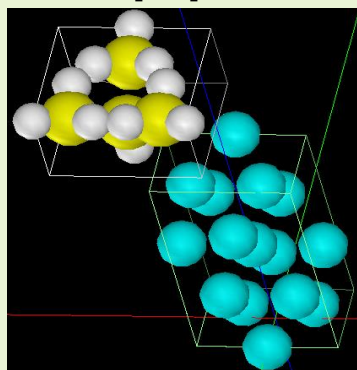
表面のAgとBiが置換した場合



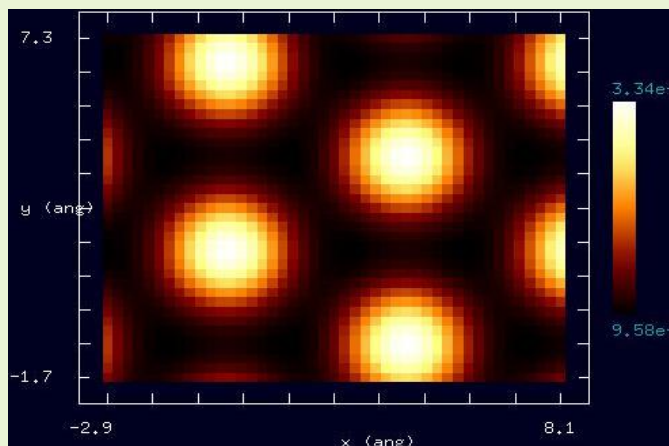
文献[3]でのSTM像
電圧記述なし,
電流0.5[nA]



シミュレーションに用いたモデル(ピンクの破線が単位セル)を上から見た図と横から見た図

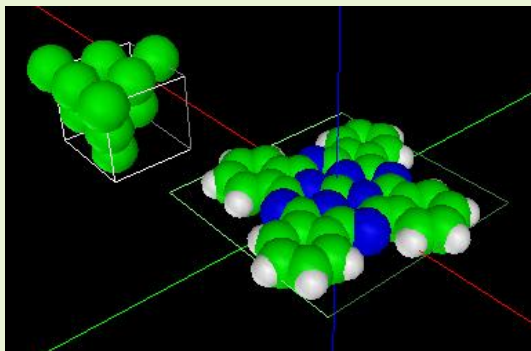


探針(Si₄H₁₀)と試料



探針電圧:0.003[V],
探針 - 試料間距離:3.0[Å]での
トンネル電流像のシミュレーション結果

【DFTB】銅フタロシアニンのトンネル電流像シミュレート



探針: Cu_{10}

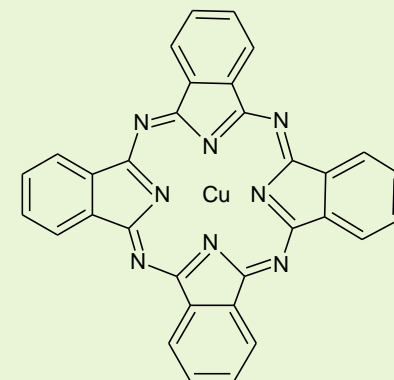
試料: Cu Phthalocyanine, $\text{C}_{32}\text{H}_{16}\text{CuN}_8$.

基板は無視

手法: 高さ一定STM

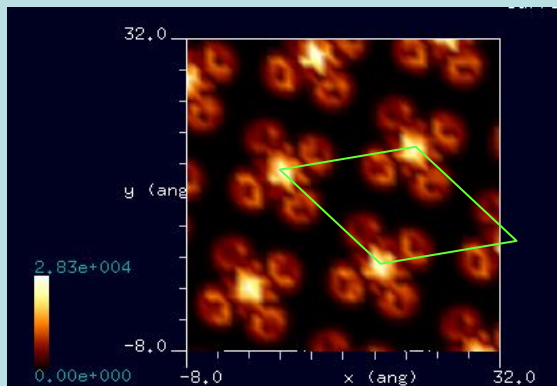
探針高さ: 2.8 \AA

探針バイアス: $+6.0 \text{ V}$

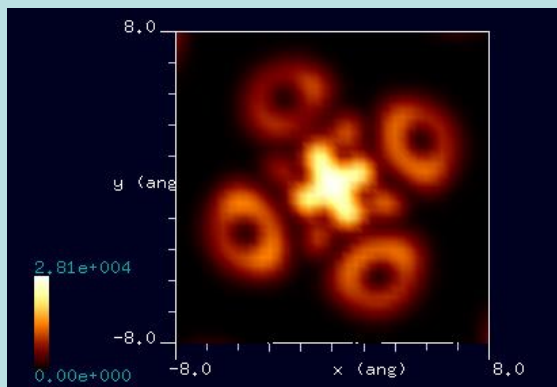


トンネル電流像のシミュレート結果

$40 \text{ \AA} \times 40 \text{ \AA}$



$16 \text{ \AA} \times 16 \text{ \AA}$

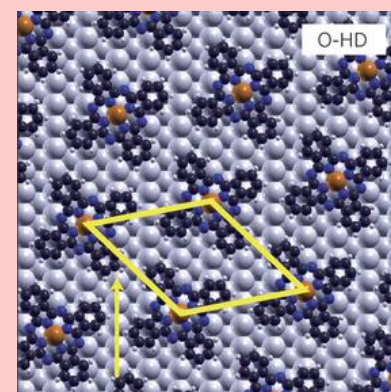
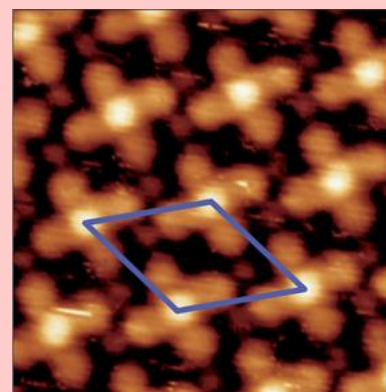


cf. Experiment

探針: Pt/Ir

試料: Iron phthalocyanine on Ag (110)

手法: constant current STM

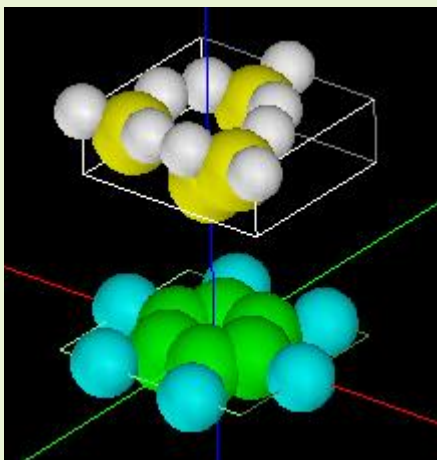


$52 \text{ \AA} \times 52 \text{ \AA}$, $V_{\text{sample}} = -0.029 \text{ V}$, $I = 0.15 \text{ nA}$.

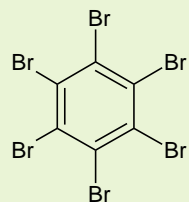
F. Sedona et al., Nature Materials 11, 970–977 (2012).

【DFTB】グラファイト上のC₆Br₆モノレイヤーのSTMシミュレーション

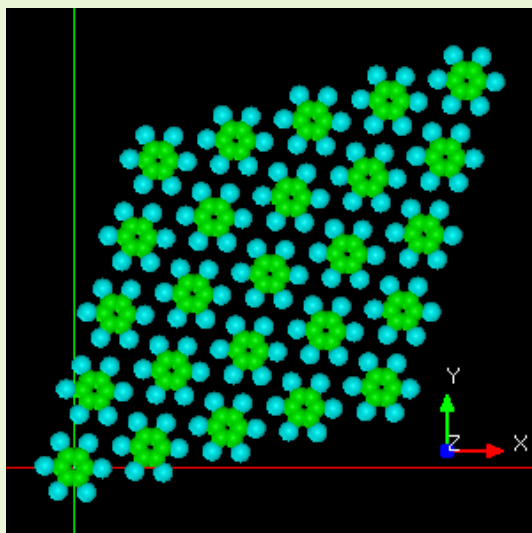
シミュレートに用いた探針・試料モデル



探針: Si₄H₉
試料: C₆Br₆ monolayer
手法: 高さ一定STM および
constant current STM
探針高さ: 2.5 – 5.5 Å
探針バイアス: +2.5 V and -2.5 V



並進対称性を踏まえて拡張した試料モデル

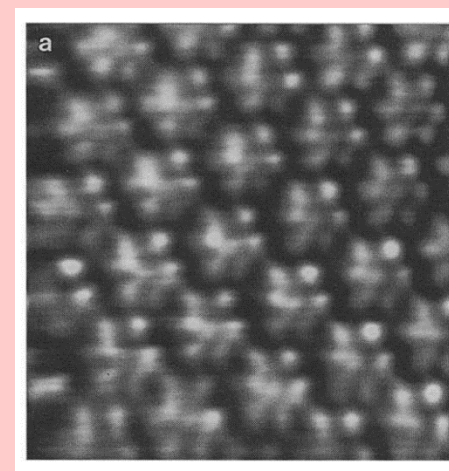


cf. Experiment

探針: Pt/Ir

試料: C₆Br₆ monolayer on graphite

手法: constant current STM



50 Å x 50 Å, $V_{\text{sample}} = -1.8$ V, $I = 1.8$ nA.

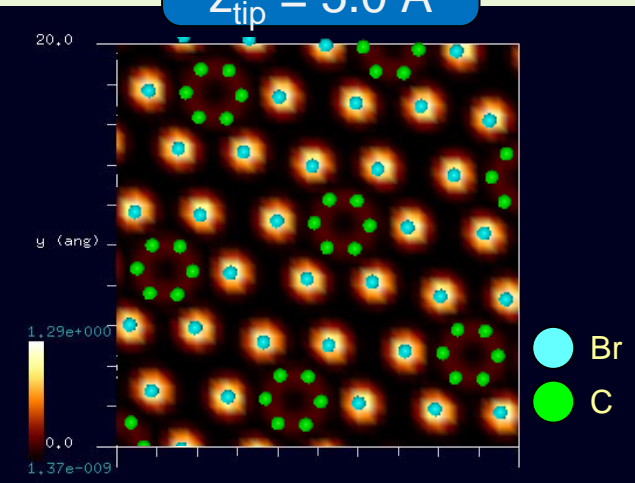
R. Strohmaier et al., Surface Science 318, L1181-L1185 (1994).

計算では基板のグラファイトを除外。Pt/Irの代わりにSi探針を使用。
Constant current モードは開発予定。ここではconstant height STM像を
複数枚用意して、数値処理によってconstant current STM像を計算した。

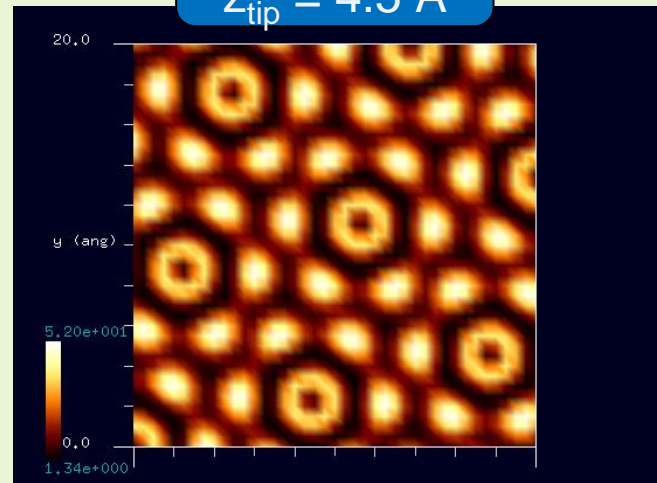
【DFTB】グラファイト上のC₆Br₆モノレイヤーのconstant height STMシミュレーション

$V_{\text{tip}} = +2.5$ V、高さ一定モード、トンネル電流像の計算結果。

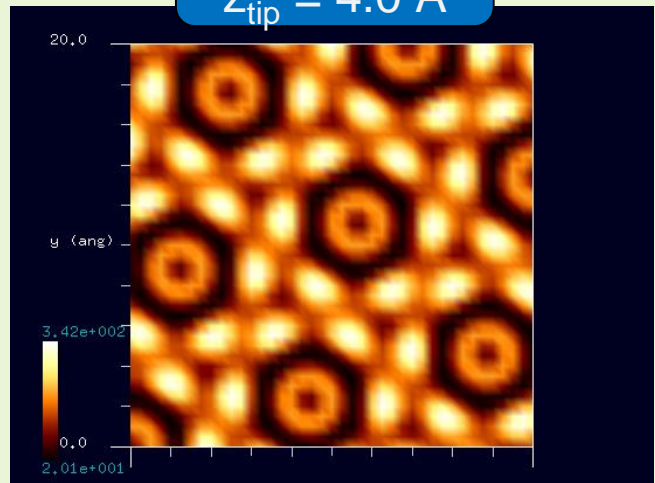
$z_{\text{tip}} = 5.0 \text{ \AA}$



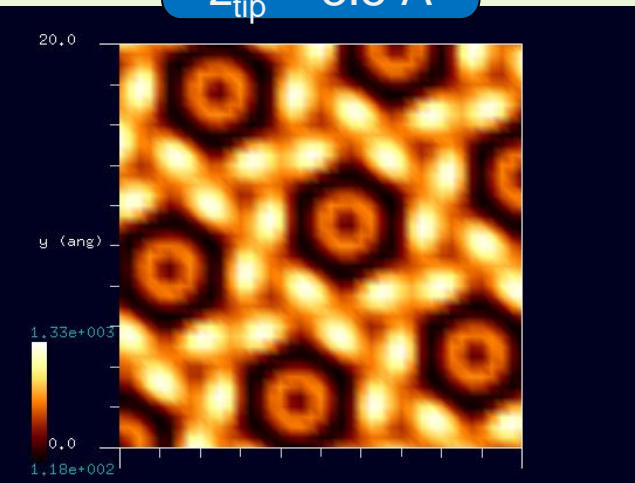
$z_{\text{tip}} = 4.5 \text{ \AA}$



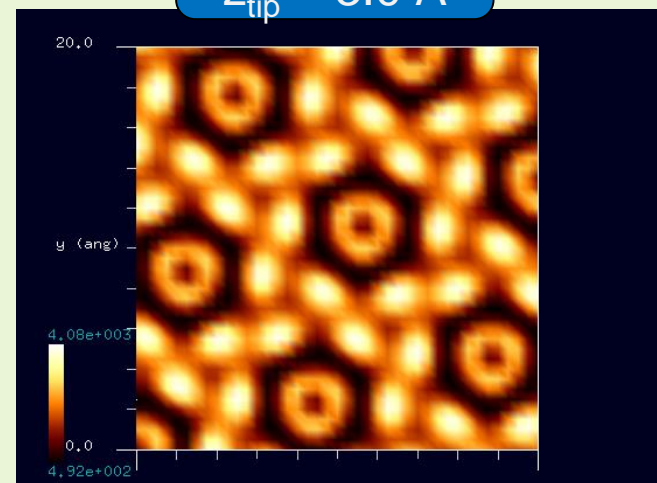
$z_{\text{tip}} = 4.0 \text{ \AA}$



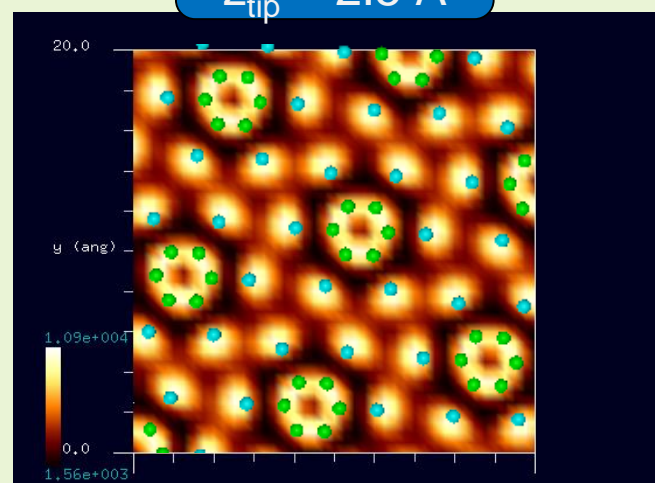
$z_{\text{tip}} = 3.5 \text{ \AA}$



$z_{\text{tip}} = 3.0 \text{ \AA}$



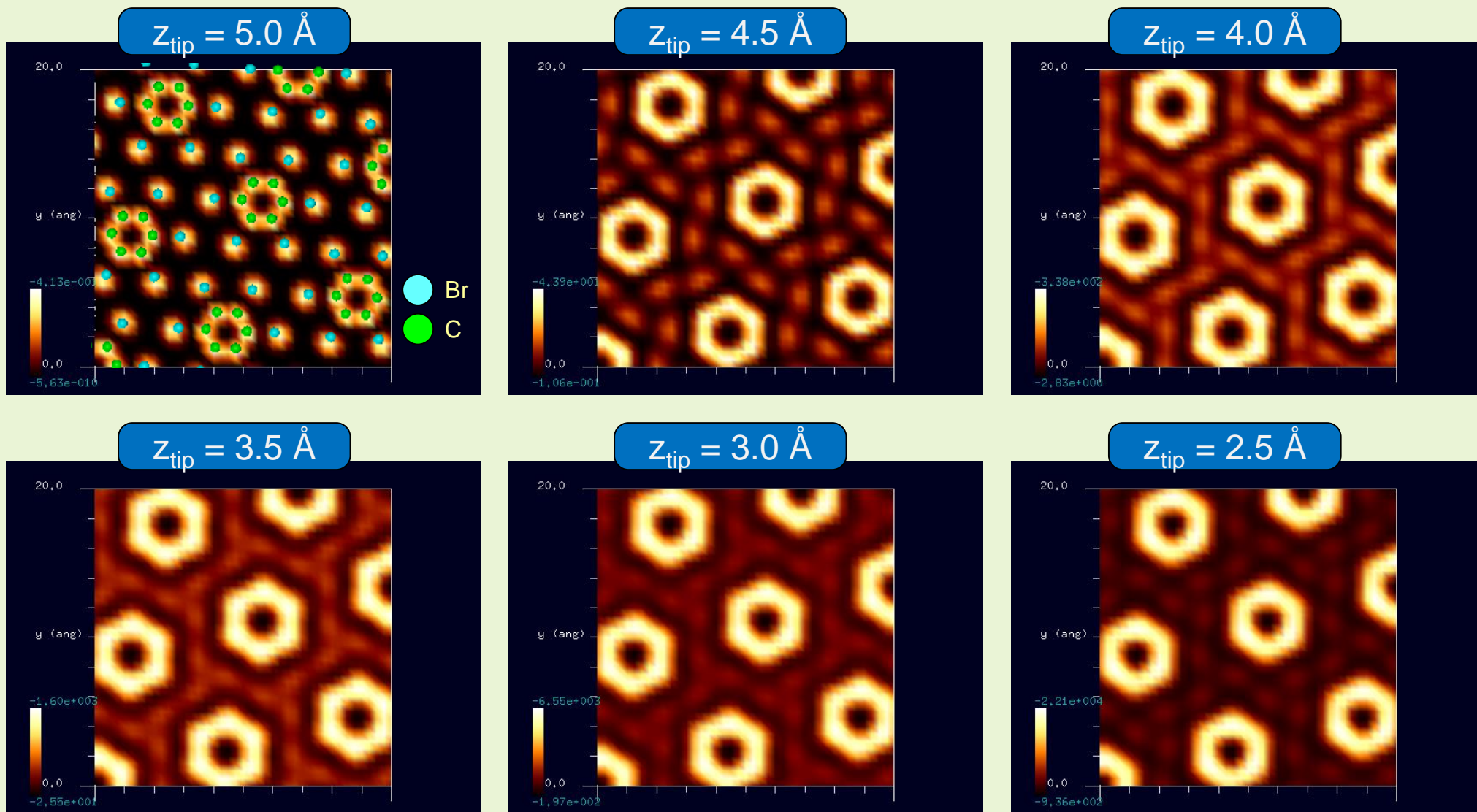
$z_{\text{tip}} = 2.5 \text{ \AA}$



電流の単位 nA. 明るいほど電流の絶対値が大きい。

【DFTB】グラファイト上のC₆Br₆モノレイヤーのconstant height STMシミュレーション

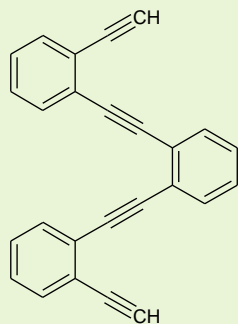
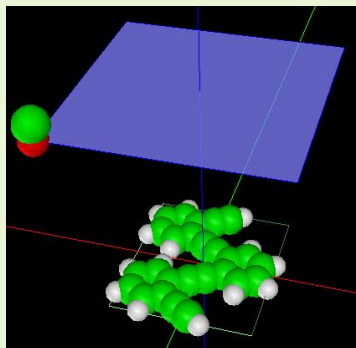
$V_{\text{tip}} = -2.5$ V、高さ一定モード、トンネル電流像の計算結果。



電流の単位 nA. 明るいほど電流の絶対値が大きい。

【DFTB】炭化水素 $C_{26}H_{14}$ のSTMシミュレーション

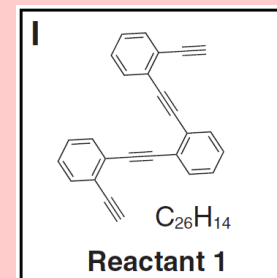
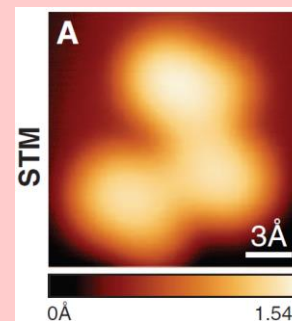
$C_{26}H_{14}$, 1,2-bis[2-(2-ethynylphenyl)ethynyl]benzene



探針: CO
 試料: $C_{26}H_{14}$ molecule
 基板は無視
 探針高さ: 2.5 – 5.0 Å
 探針バイアス: +3.0 V and -3.0 V

cf. Experiment

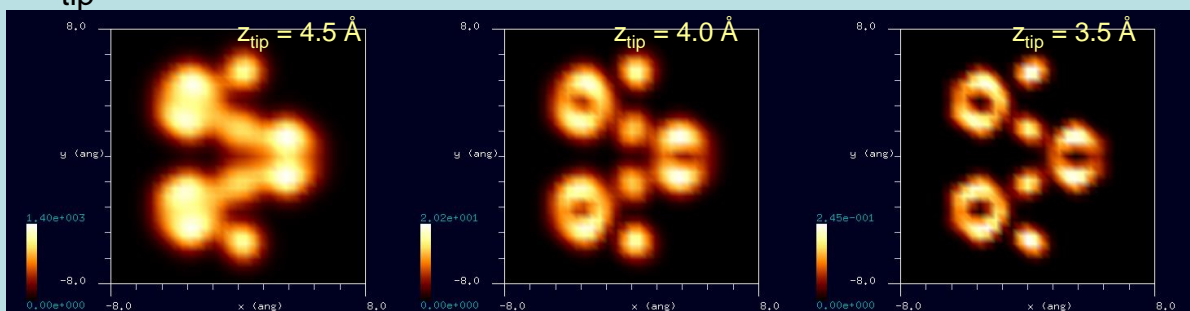
Constant current STM, $I = 25$ pA, $V = 0.1$ V



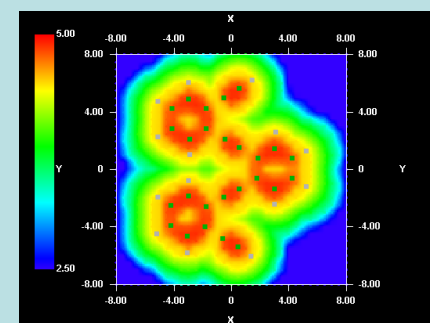
D.G. Oteyza et al., Science 340, 1434-1437 (2013).

Tunneling current images and constant current STM images for positive and negative biases.

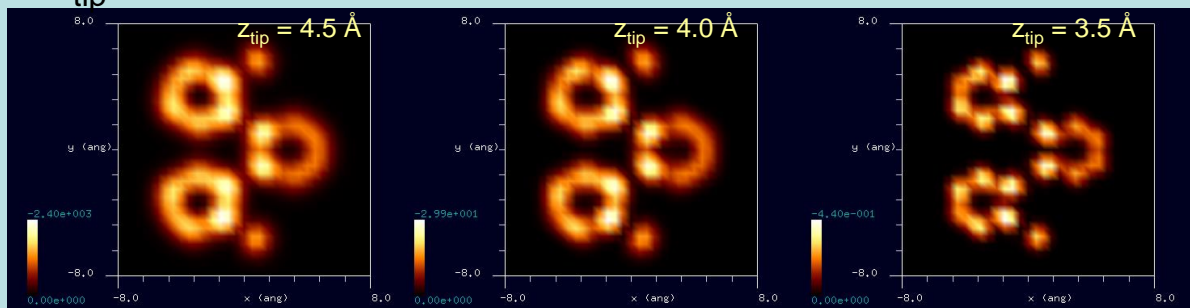
$V_{tip} = +3.0$ V



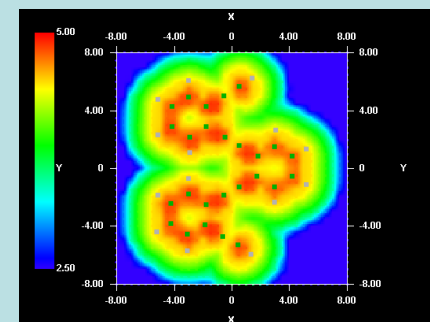
cc-STM for $I = +0.05$ nA



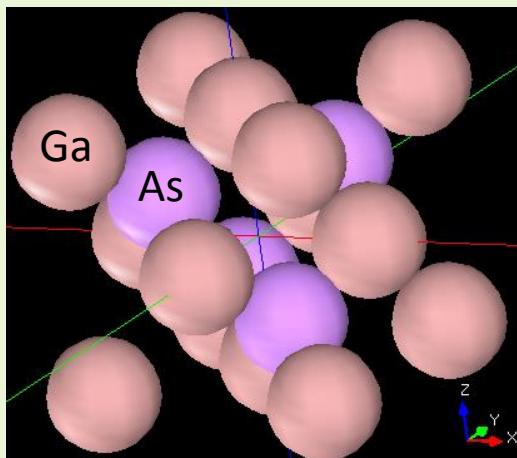
$V_{tip} = -3.0$ V



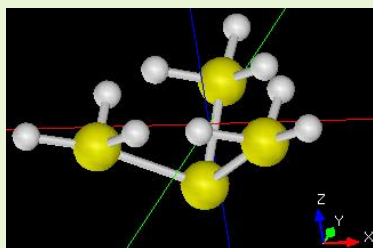
cc-STM for $I = -0.10$ nA



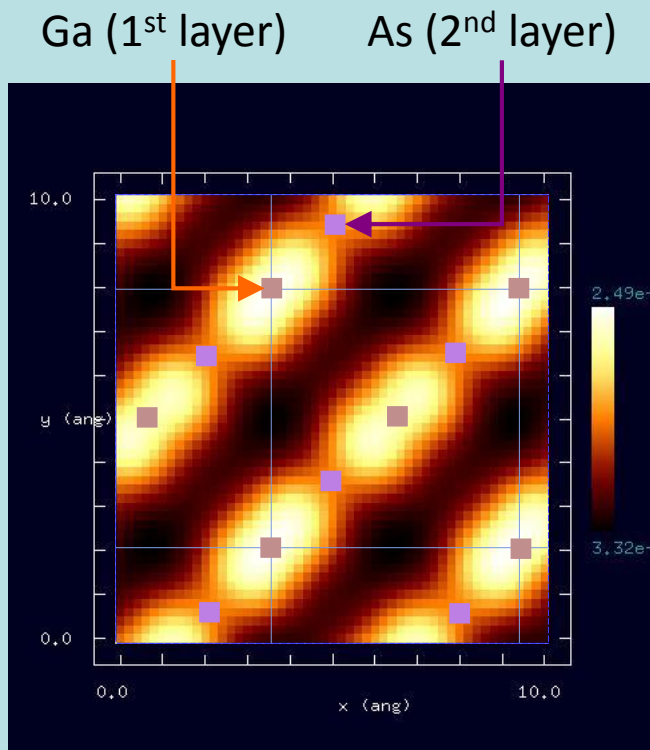
【DFTB】GaAs(100)表面のSTMシミュレーション



試料:GaAs(100)の単位格子



探針:Si₄H₉



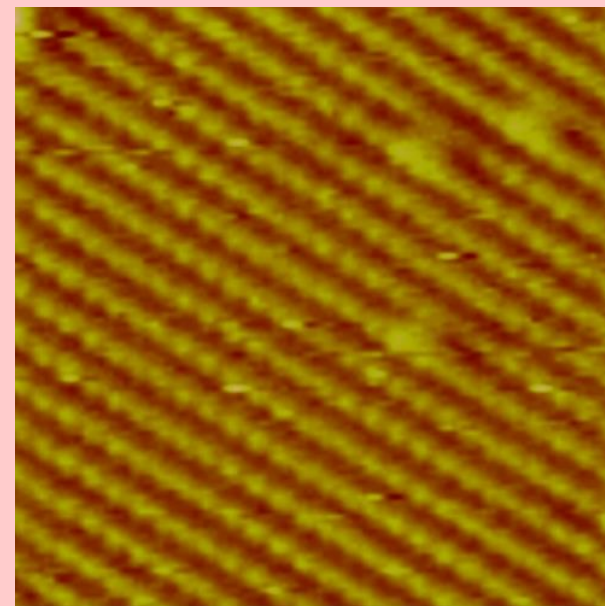
シミュレーション結果

探針 - 試料間の距離: 3.0[Å]

探針バイアス: +2.0[V]

高さ一定STM計算

cf. Experiment



GaAs (100) surface cleaved in UHV (7.2 nm x 7.2 nm) (STM).

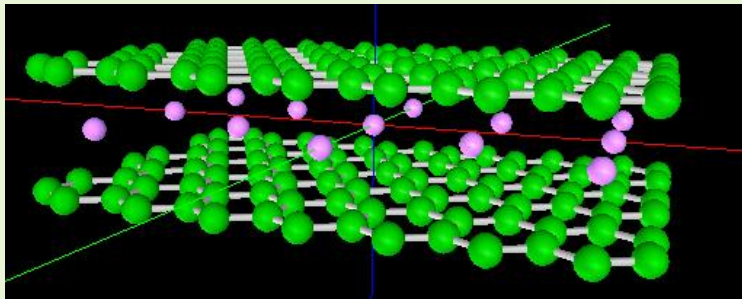
<http://info.ifpan.edu.pl/~wawro/subframes/Surfaces.htm>

探針の種類、スキャンモード、
バイアス、電流の情報なし。

第2層目のAsの影響で電流値の高い領域が斜めになった。

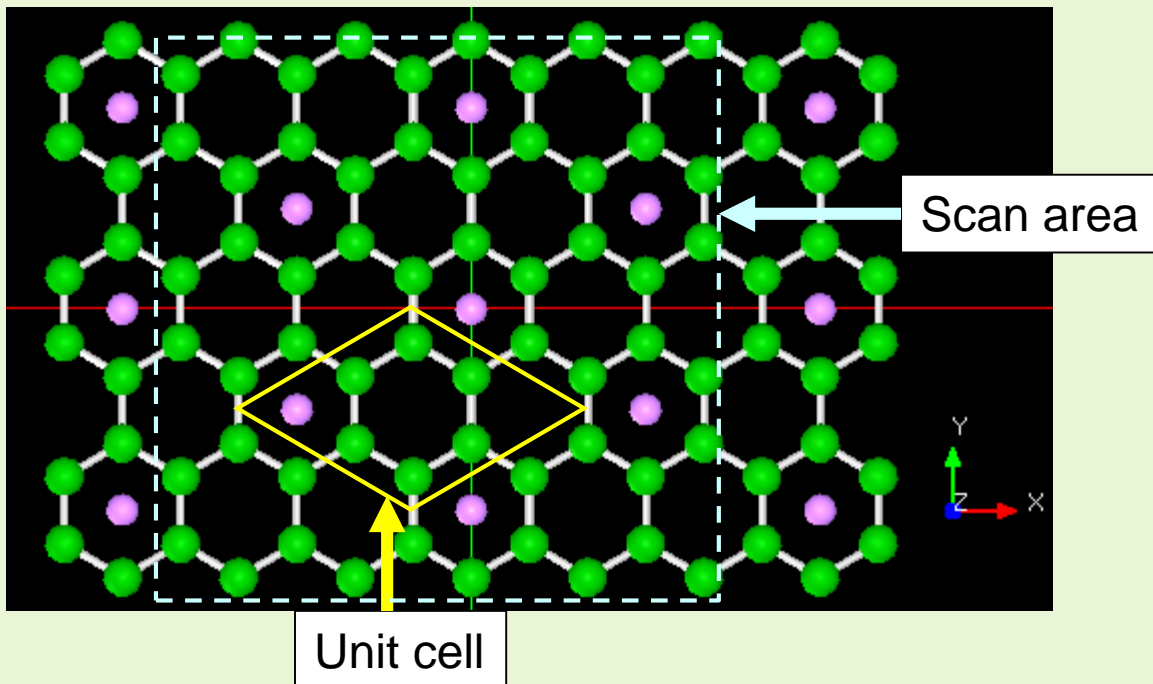
【DFTB】Li-GICのSTM像シミュレーション

Li-GIC: Liイオンのグラファイト層間化合物

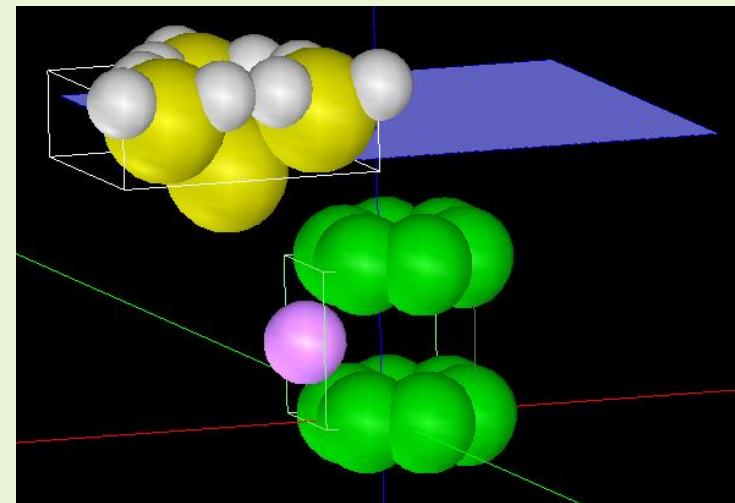


2層のグラフェンシート内に Li 原子を配置
層間距離 3.70 Å

上から見た図



シミュレートモデル



探針: Si₄H₉
試料: Li-GIC
探針高さ: 3.0 Å
スキャンエリア: 12 Å x 12 Å

探針のバイアスを変えつつ、
高さ一定STM像をシミュレート

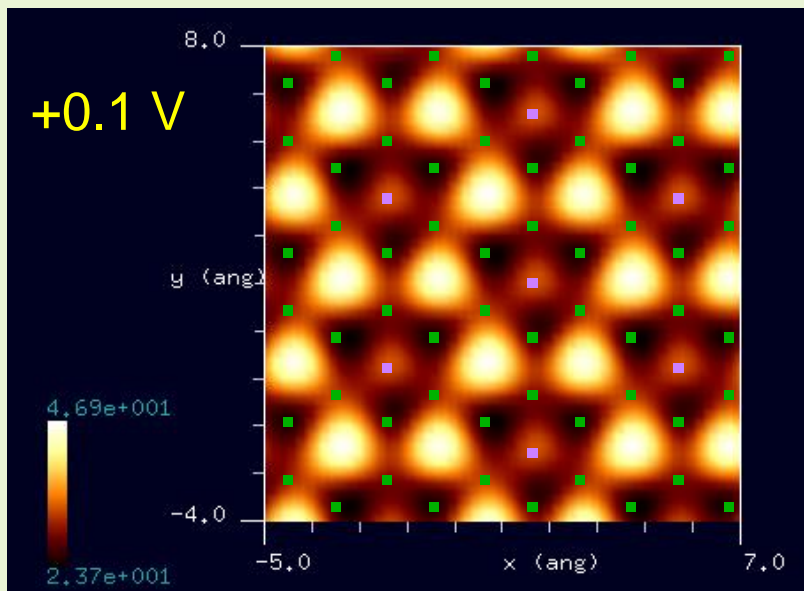
【DFTB】Li-GICのSTM像シミュレーション

探針バイアス

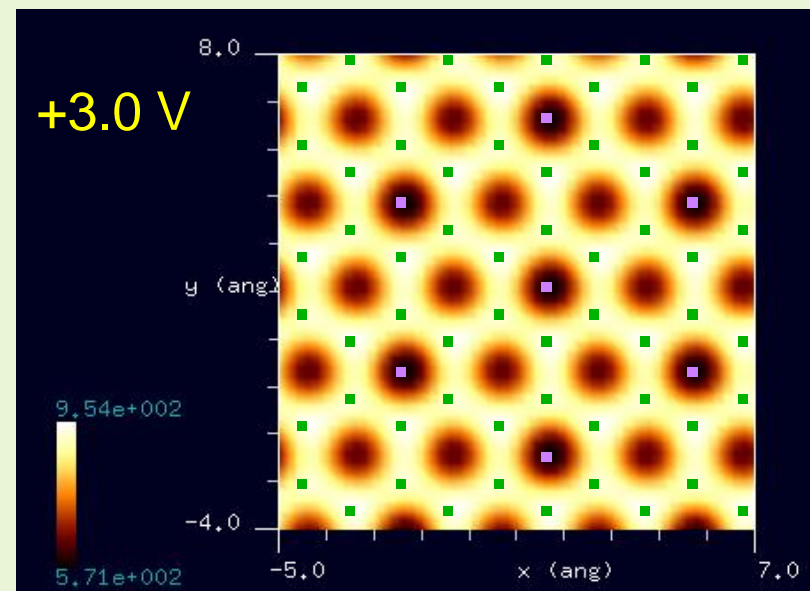
+0.1 V

電流値

強 ↑
弱 ↓



+3.0 V

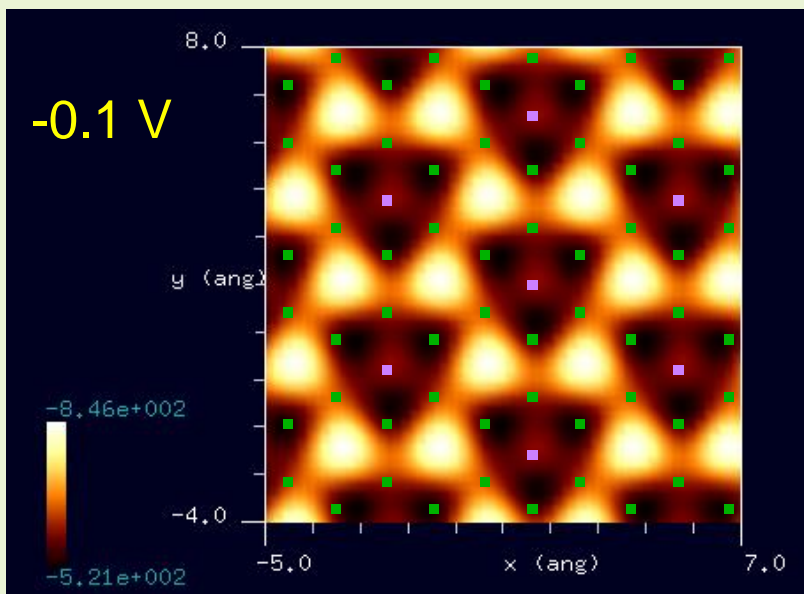


探針バイアス

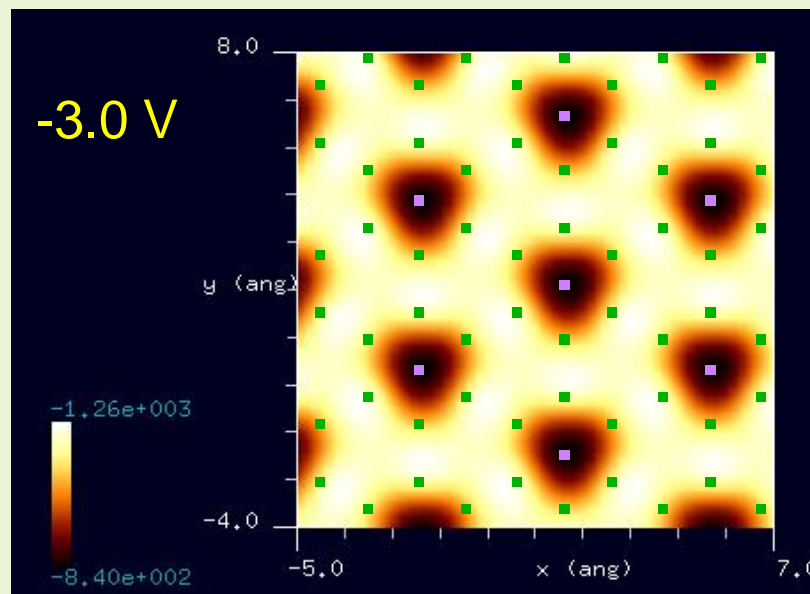
-0.1 V

電流値

強 ↑
弱 ↓



-3.0 V

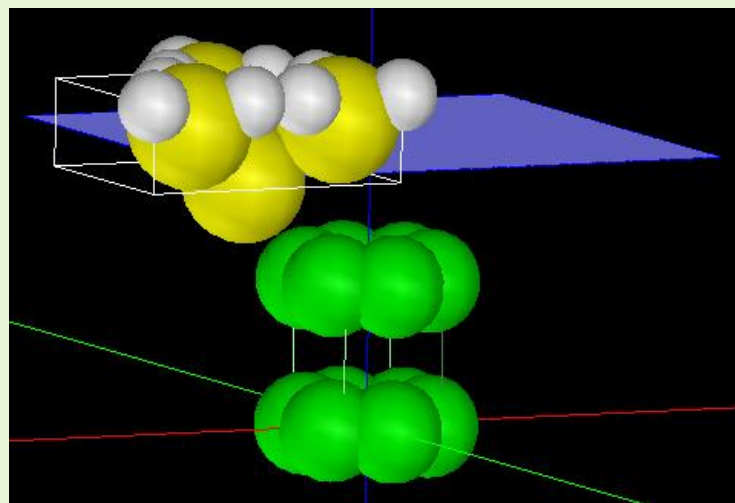


表面から2層目にあるLi原子の位置を敏感に反映したSTM像となった。

【DFTB】Li-GICのSTM像シミュレーション

比較のため、グラフェンシートのみ
のモデルでSTM像を計算した。

シミュレートモデル



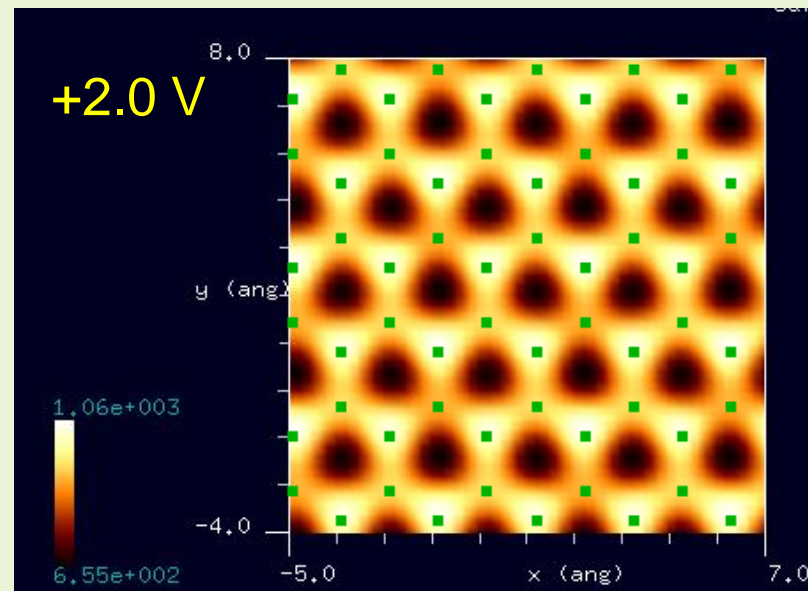
探針: Si_4H_9
試料: 2 graphene sheets
層間距離: 3.34 \AA
探針高さ: 3.0 \AA
スキャンエリア: $12 \text{ \AA} \times 12 \text{ \AA}$

探針のバイアスを変えつつ、
高さ一定STM像をシミュレート

探針
バイアス

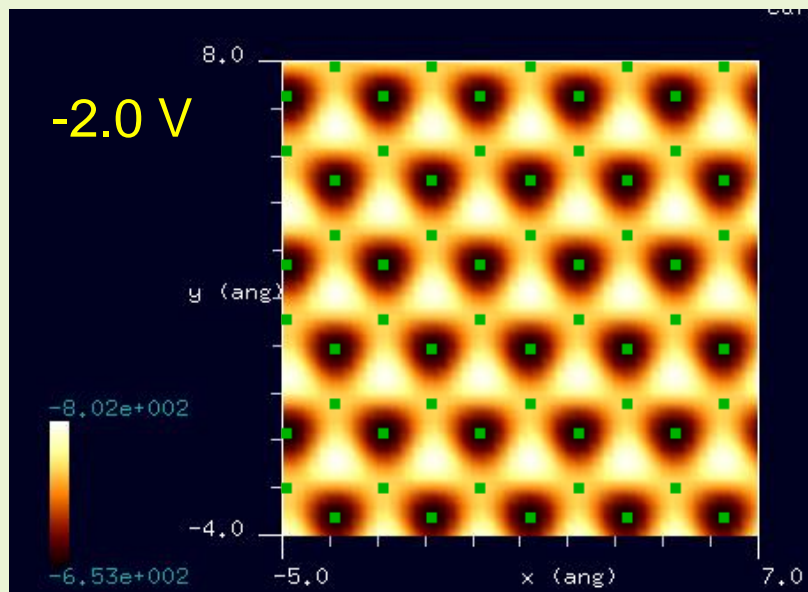
電流値

強 ↑
弱 ↓



電流値

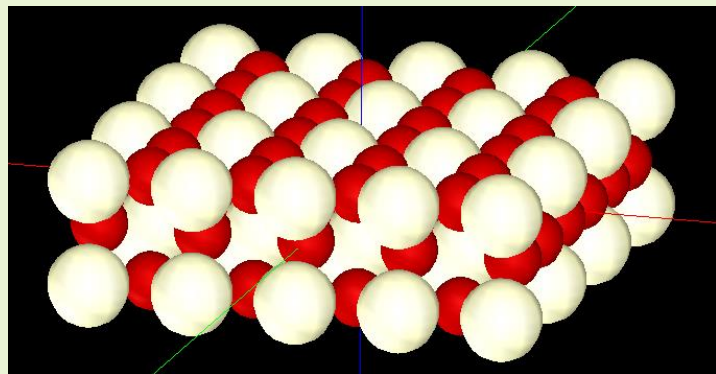
強 ↑
弱 ↓



ハニカム構造を反映したSTM像となった。バイアスの正負で電流値の強度が逆転した。

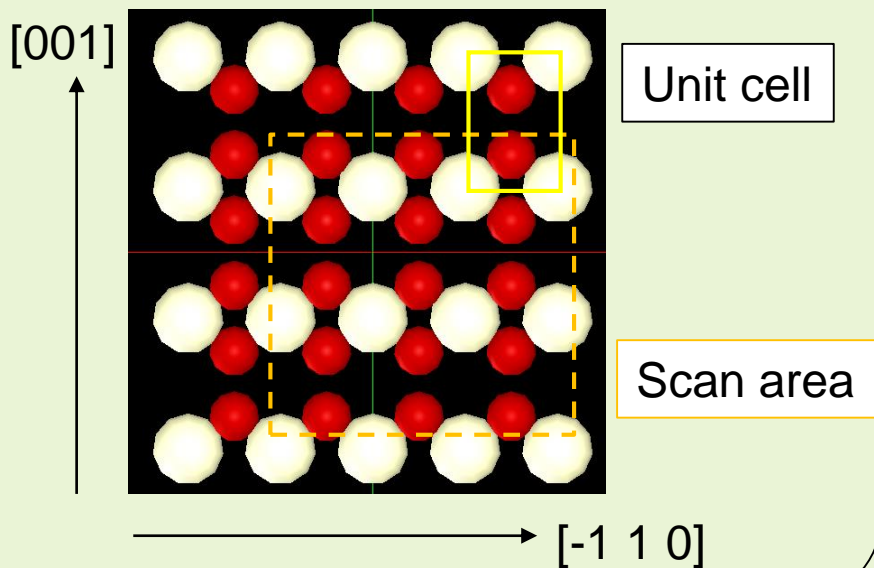
【DFTB】CeO₂ (110) 表面のSTM像シミュレーション

CeO₂ (110) 表面の構造



赤 = 酸素原子。白 = Ce原子。

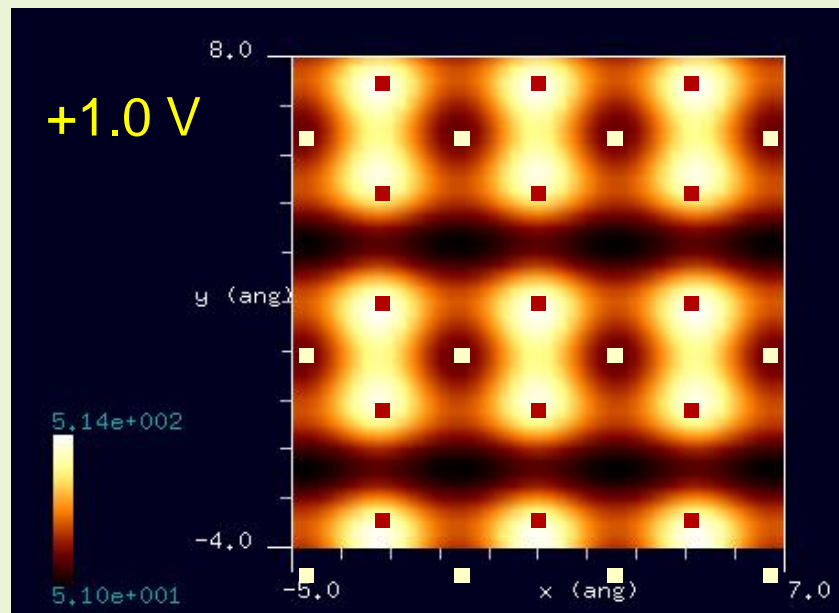
最表面の原子配置



探針
バイアス

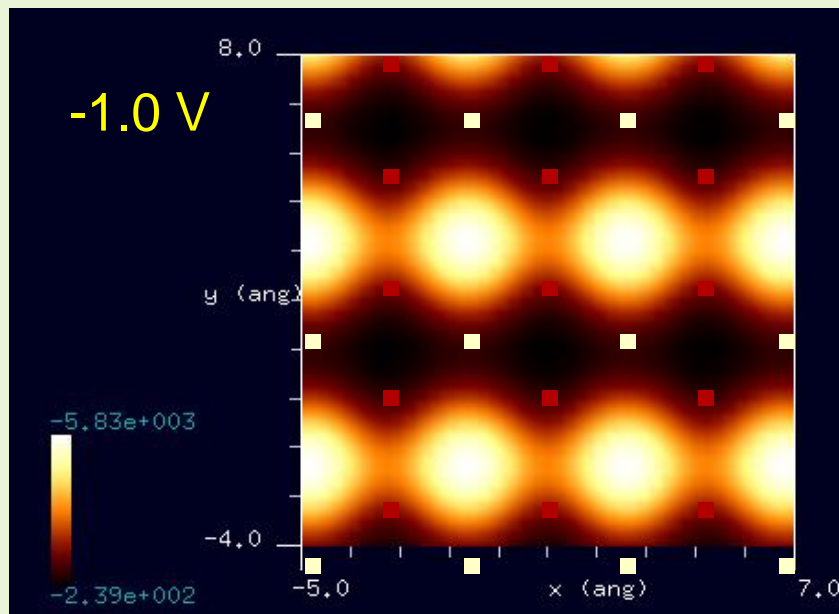
電流値

強 ↑
弱 ↓



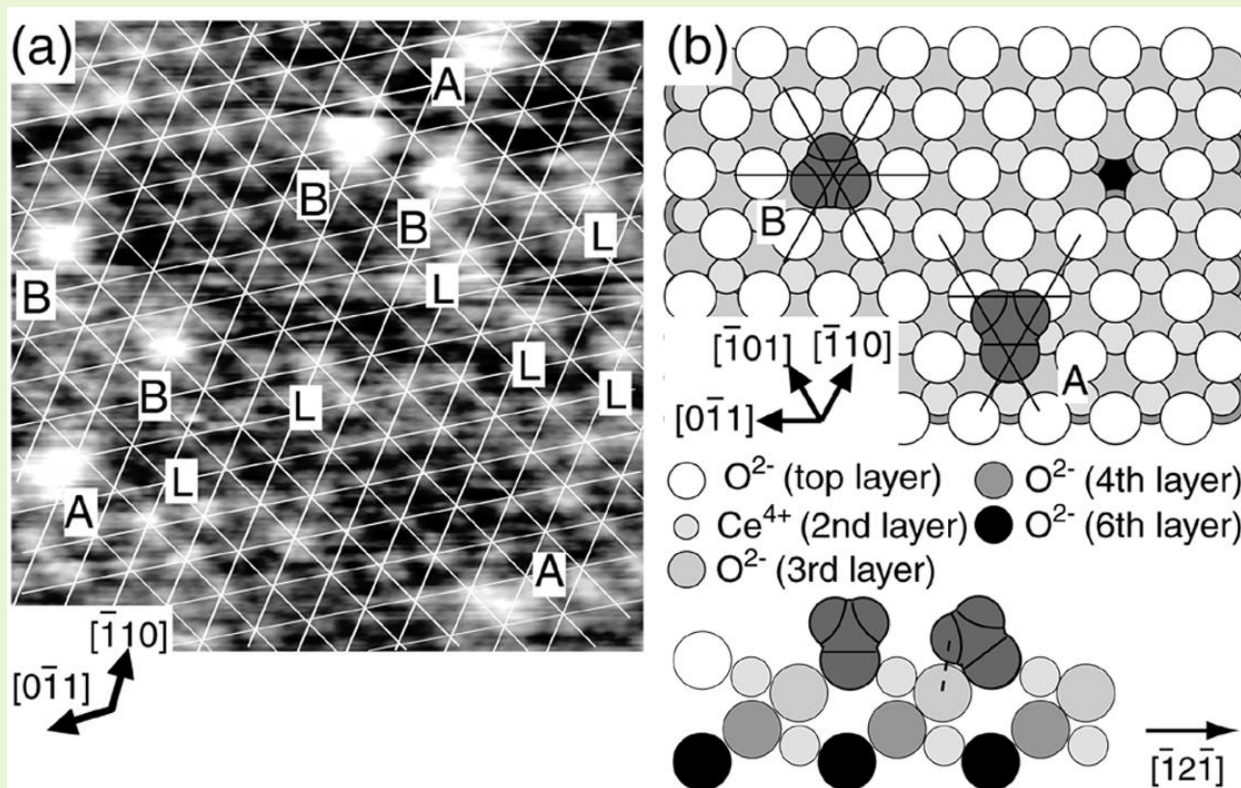
電流値

強 ↑
弱 ↓



バイアスの正負によって、趣の全く異なるSTM像が得られた。

【DFTB】CeO₂(111) 表面のnc-AFM像(参考)



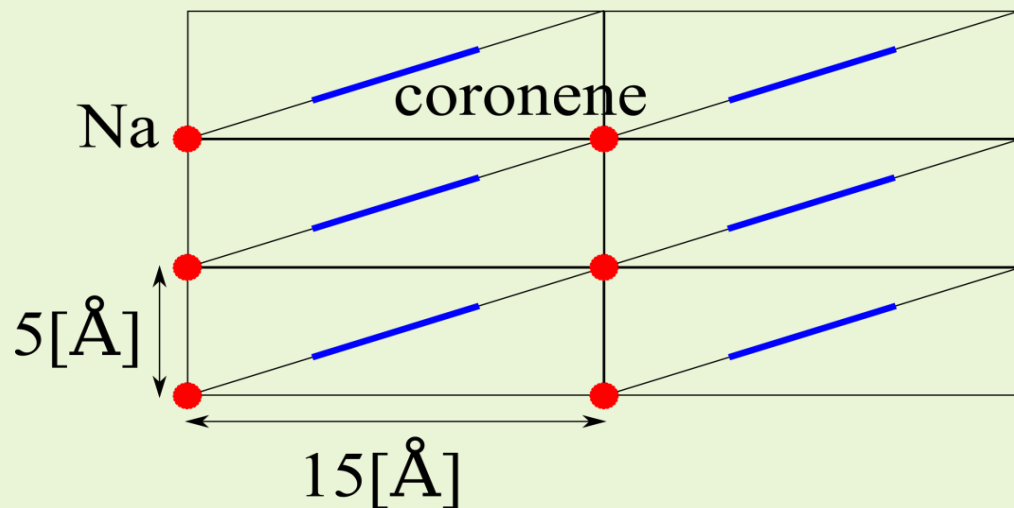
(a)CeO₂(111)表面に室温で4.5 L メタノールを露出した後に観察された原子分解能NC-AFM 像。(5.3 × 5.3 nm², ΔA ~ 6 nm, V_s = -0.677 V, Δf ~ 194 Hz) (b)メキシ種の吸着サイトのモデル。

分子構造総合討論会2004講演要旨集

3B01 NC-AFM 及び STM による CeO₂(111)表面での吸着サイト・吸着分子構造及び新規反応機構に関する研究 (東大院理) ○生井 勝康, 田澤 俊樹, 岩澤 康裕

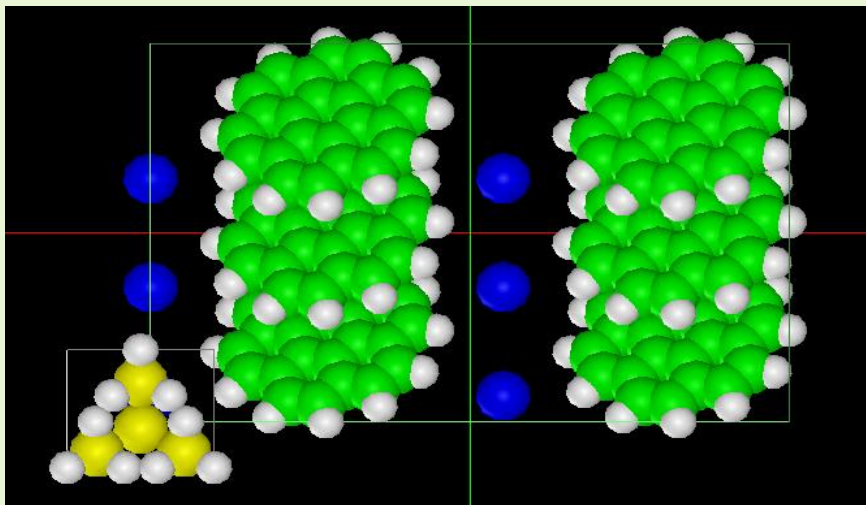
【DFTB】Au(111)面上でのcoronene分子吸着構造のSTMシミュレーション

Coronene分子およびNa原子の位置関係

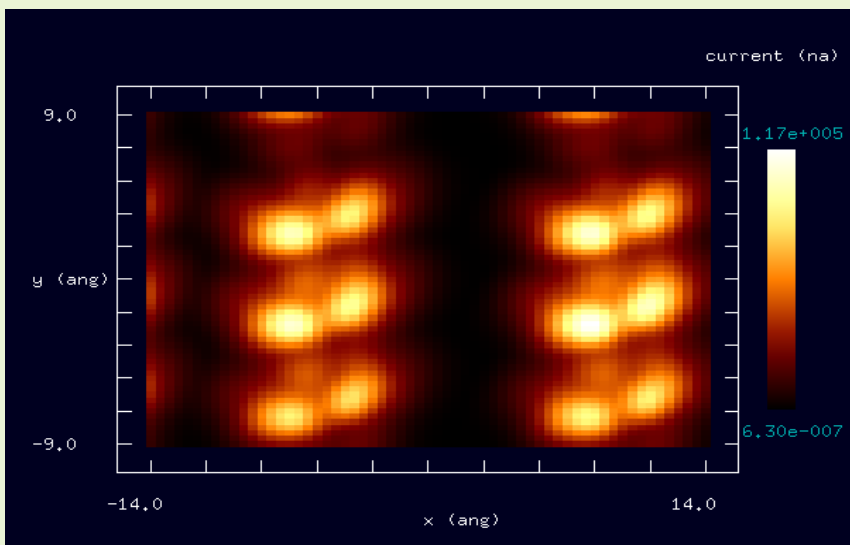


Coronene分子は、Au(111)面に対して 40° 傾いているとする

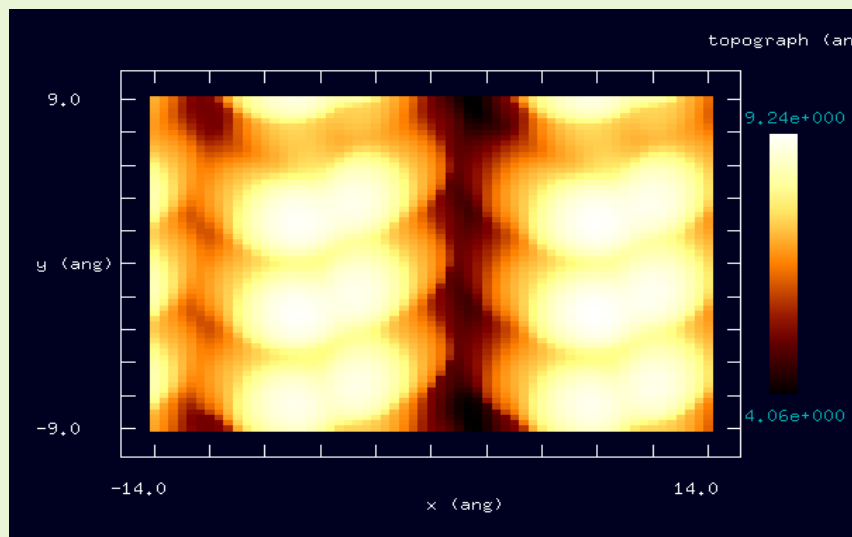
このような条件下でDFTBによりSTMシミュレーションを行う



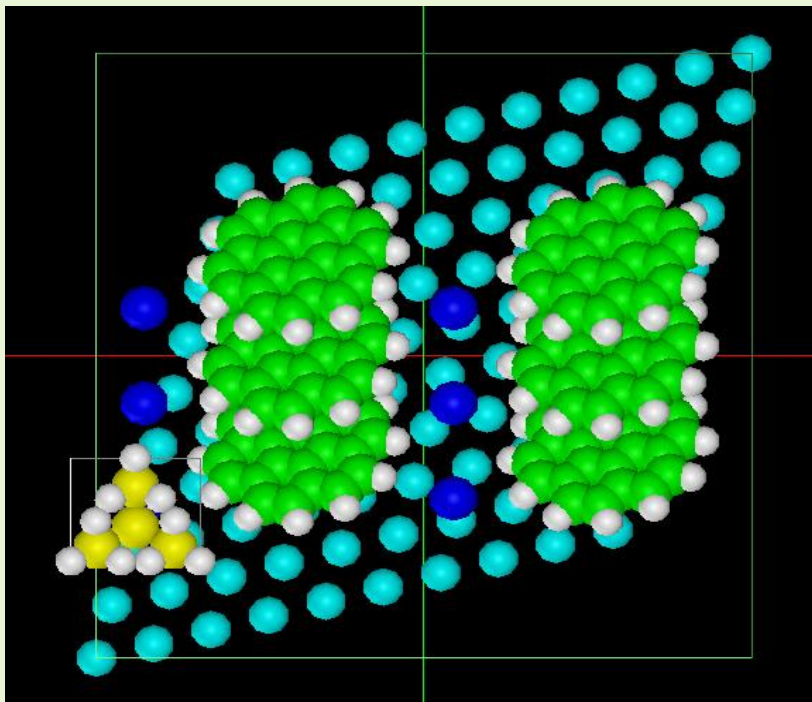
Coronene分子、Na原子を配置した図：
 Au(111)面は考慮に入れずSTMシミュレーションを実行するとする。
 H原子で終端されたSi探針を使用する。



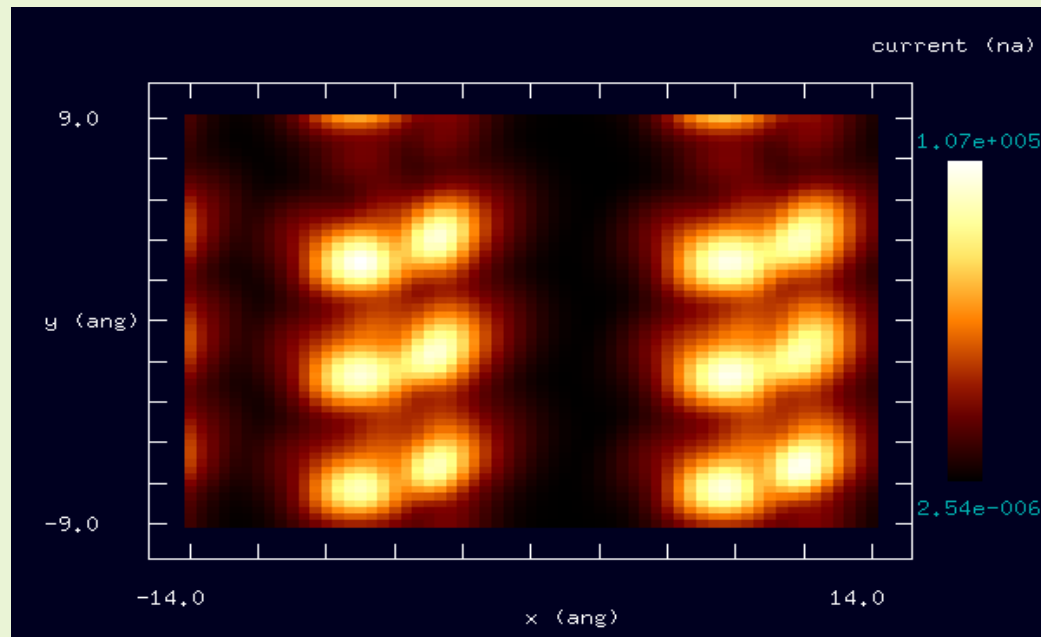
高さ一定モードでのSTMシミュレーション画像



トンネル電流値一定モードでのSTMシミュレーション画像

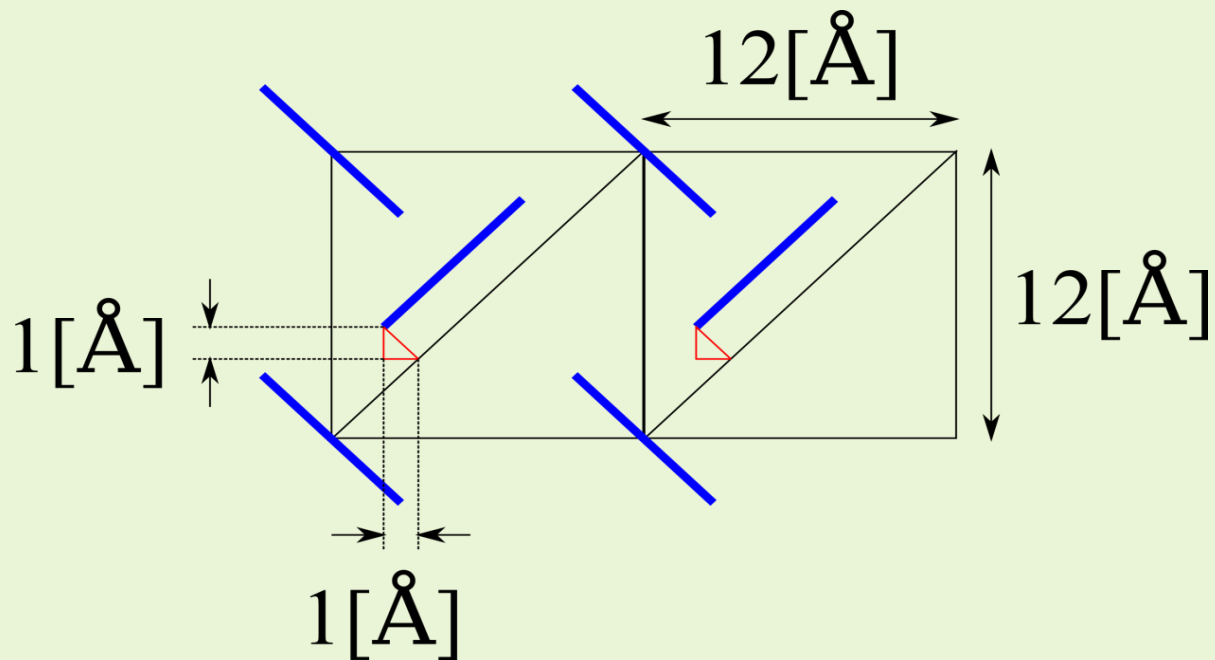


Au(111)面上にCoronene分子、
Na原子を配置した図：
H原子で終端されたSi探針を使っ
てSTMシミュレーションを実行する
とする



高さ一定モードでのSTMシミュレーション画
像

Coronene分子の位置関係

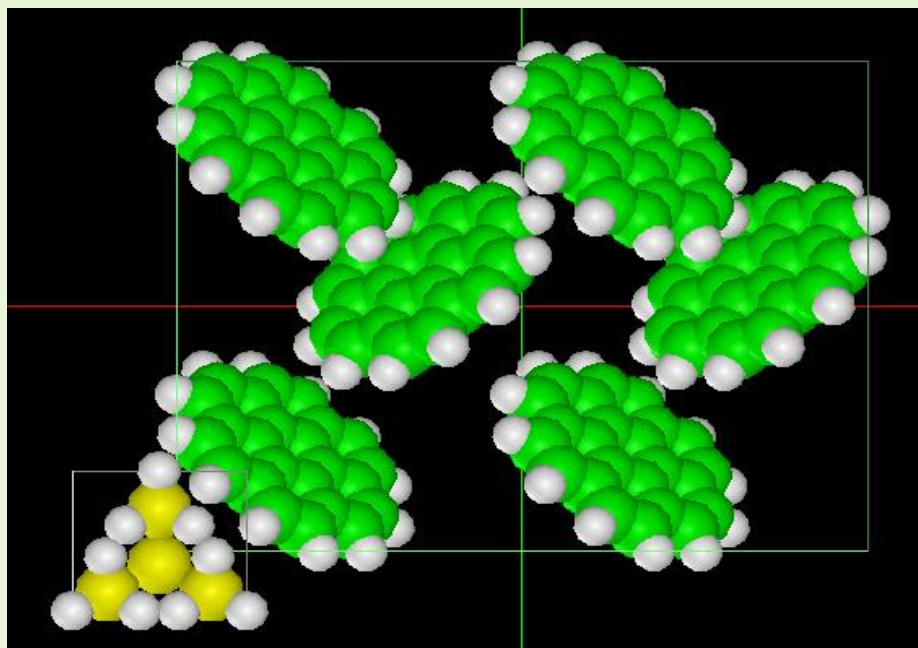


Coronene分子は、Au(111)面に対して 40° 傾いているとする。Coronene分子の下にアルカリ金属原子が配置されているとする。

このような条件下でDFTBによりSTMシミュレーションを行う

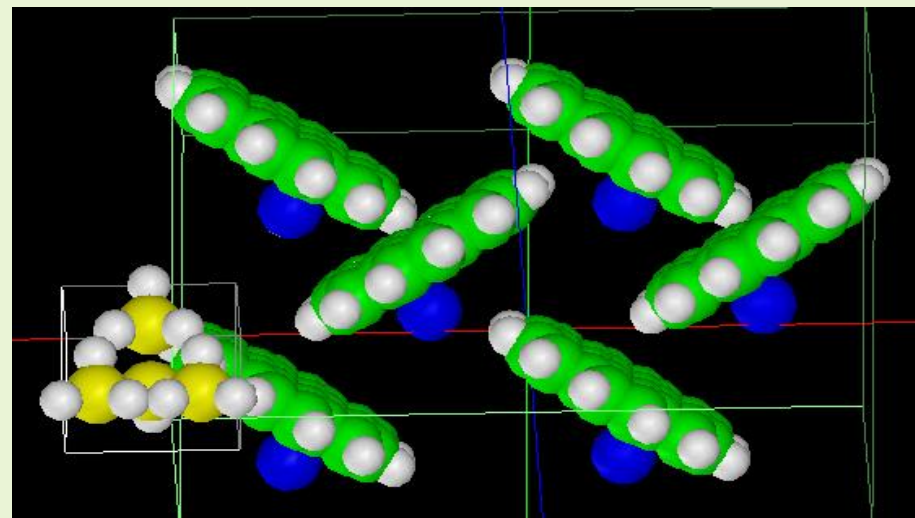
Coronene分子、Na原子を配置した図：
Au(111)面は考慮に入れずSTMシミュレーションを実行するとする。
H原子で終端されたSi探針を使用する。

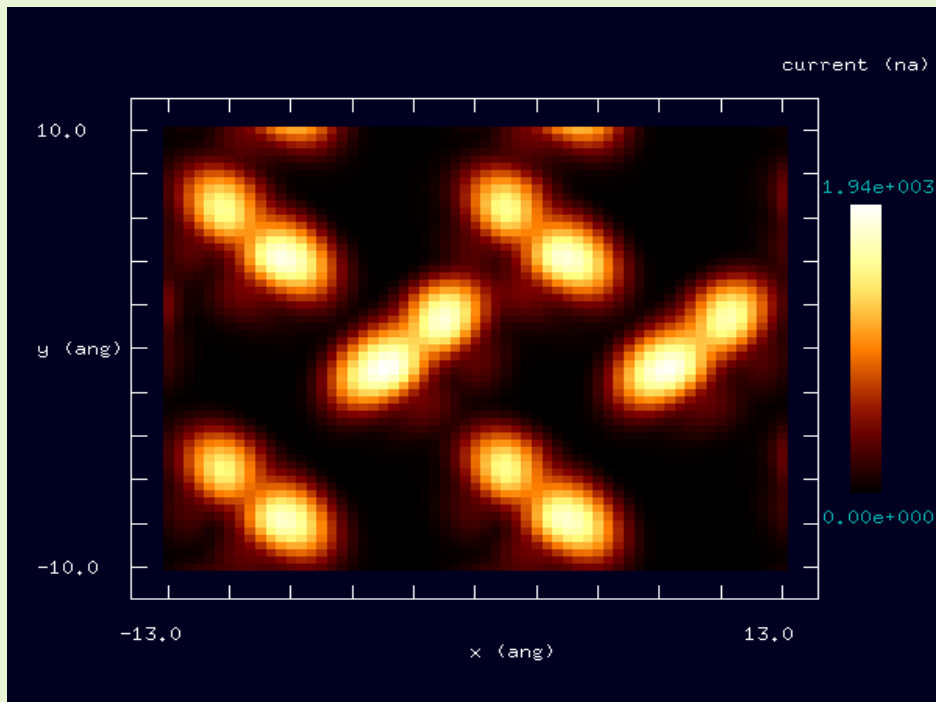
真上から見た図



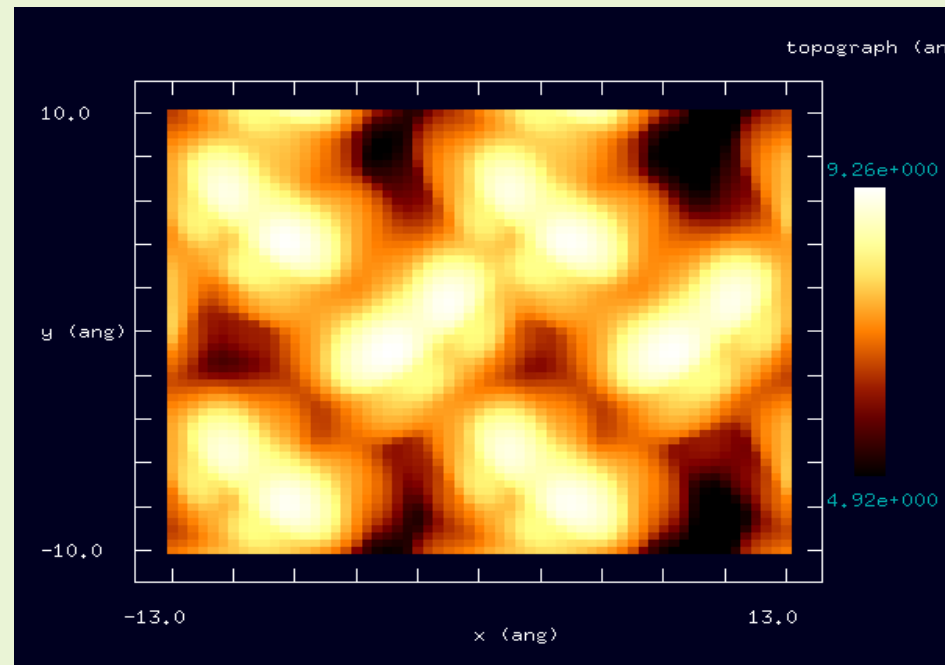
斜めから見た図

Coronene分子の下にNa原子が見えている





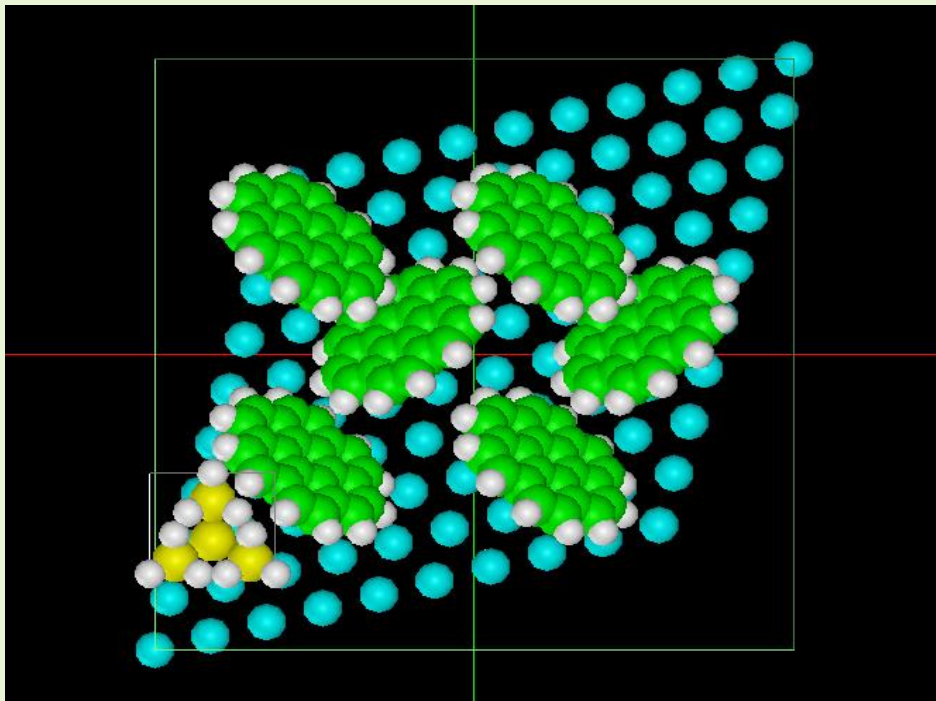
高さ一定モードでのSTMシミュレーション画像



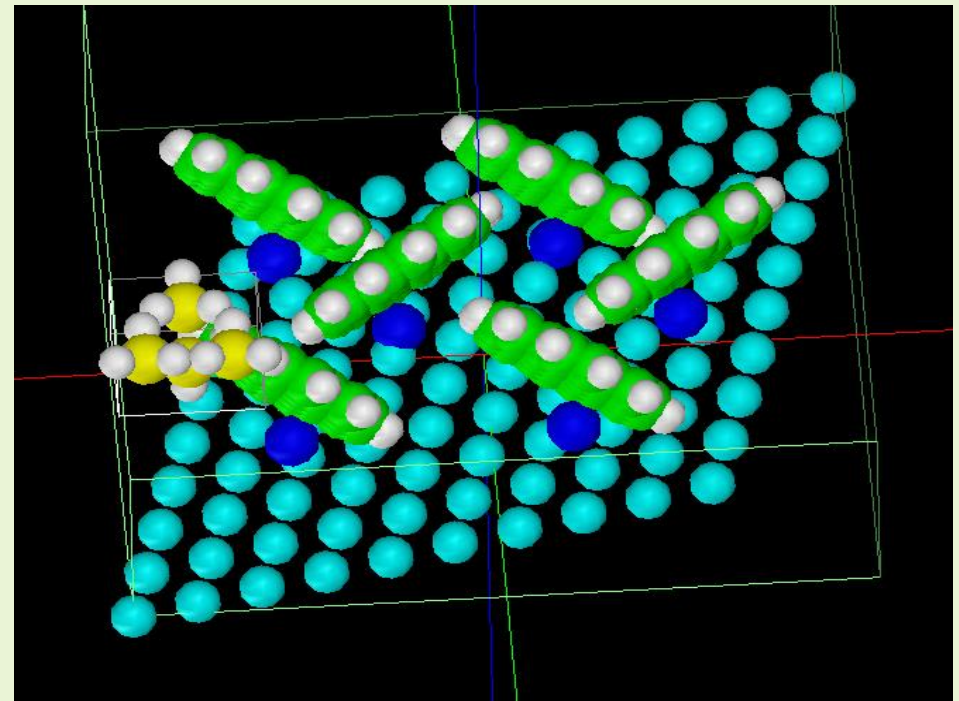
トンネル電流値一定モードでのSTMシミュレーション画像

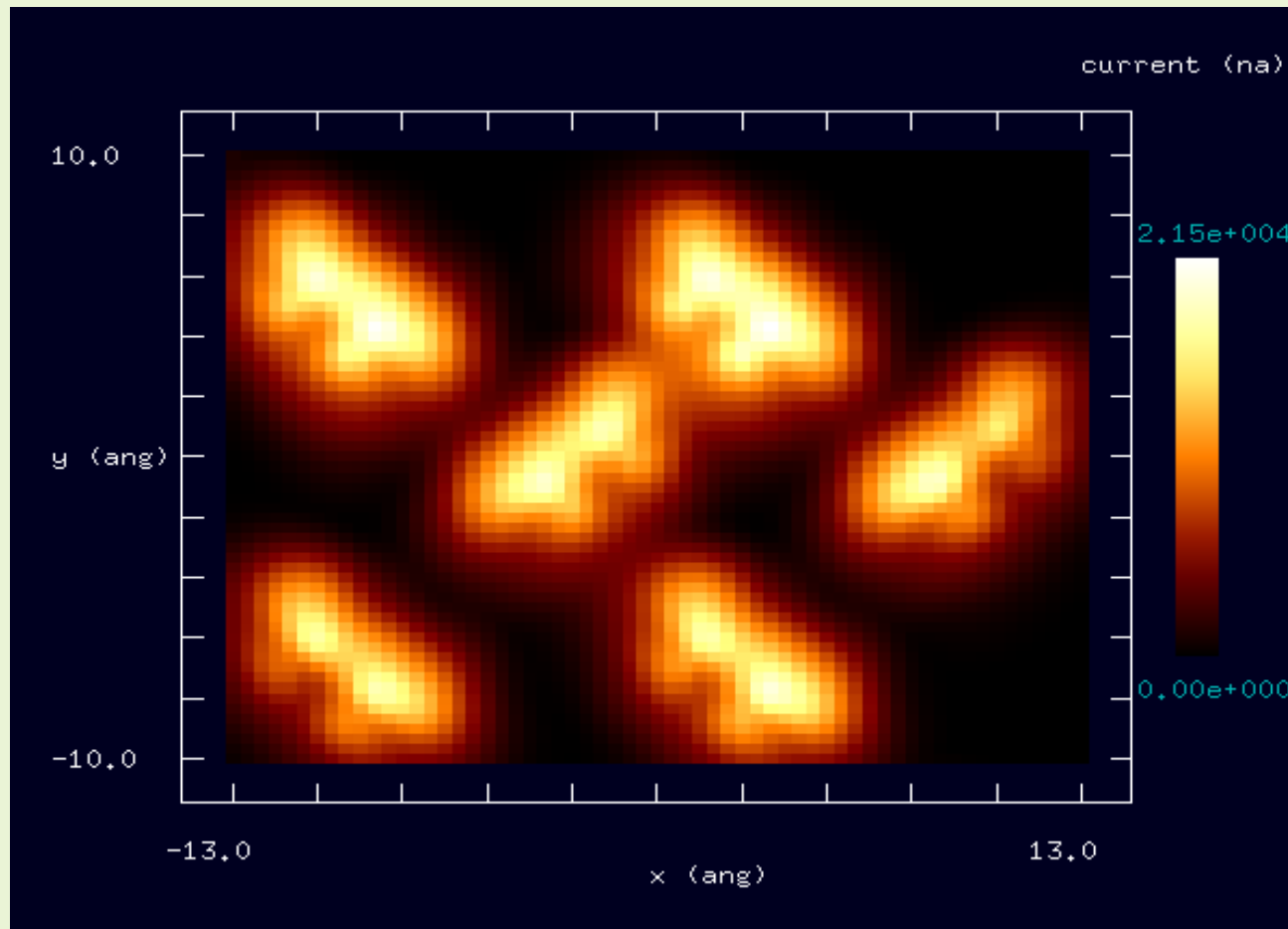
Au(111)面上にCoronene分子、Na原子を配置した図：
H原子で終端されたSi探針を使ってSTMシミュレーションを実行するとする

真上から見た図



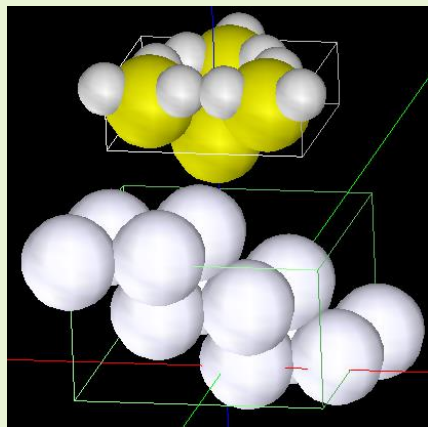
斜めから見た図
Coronene分子の下にNa原子が見えて
いる



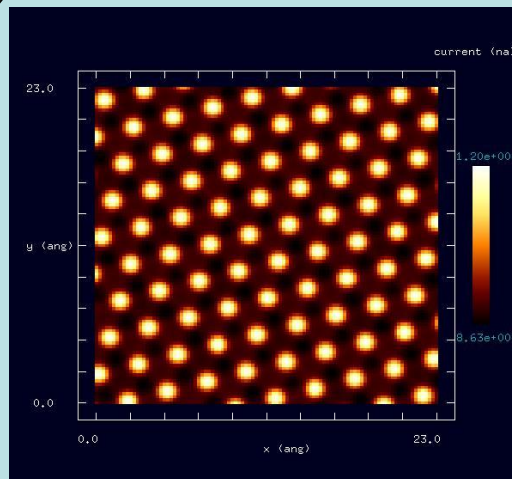


高さ一定モードでのSTMシミュレーション画像

【DFTB】Pt(111)表面のconstant height STMシミュレーション



探針 (Si_4H_9) と試料 (Pt(111))



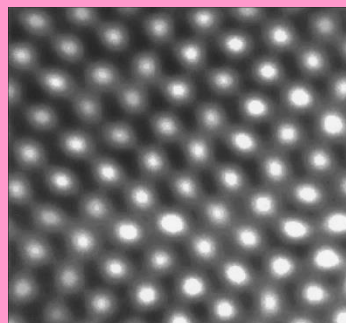
シミュレーション結果

高さ一定モード

探針 - 試料間の距離: $3.0[\text{\AA}]$

探針バイアス: $1.0[\text{V}]$

範囲: $23.0[\text{\AA}] \times 23.0[\text{\AA}]$



実験結果

constant current STM

電流値: $1.0[\text{nA}]$

範囲: $23.0[\text{\AA}] \times 23.0[\text{\AA}]$

sample bias voltages within $\pm 1 \text{ V}$

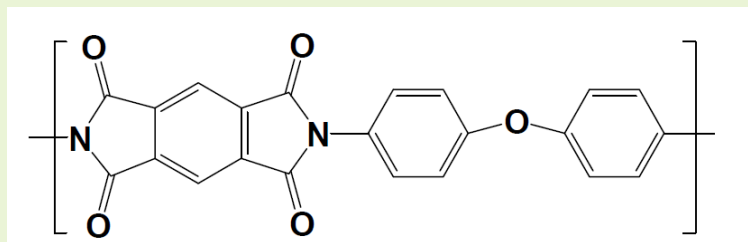
The structure and corrosion chemistry of bromine on Pt(111)

H. Xu, R. Yuro, I. Harrison

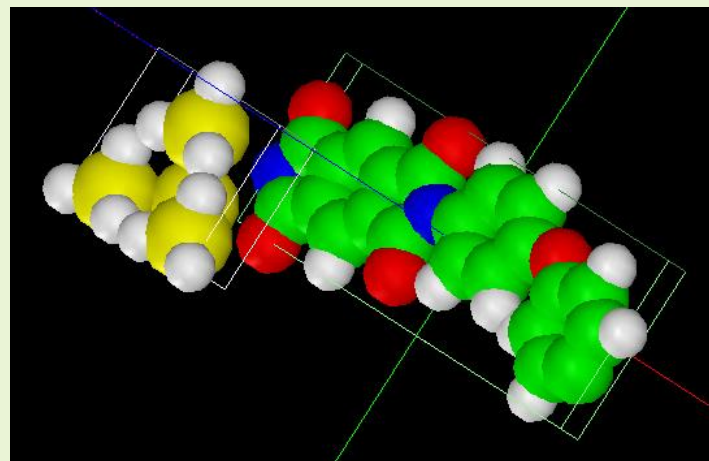
Surface Science 411 (1998) 303-315

実験結果と良く一致した

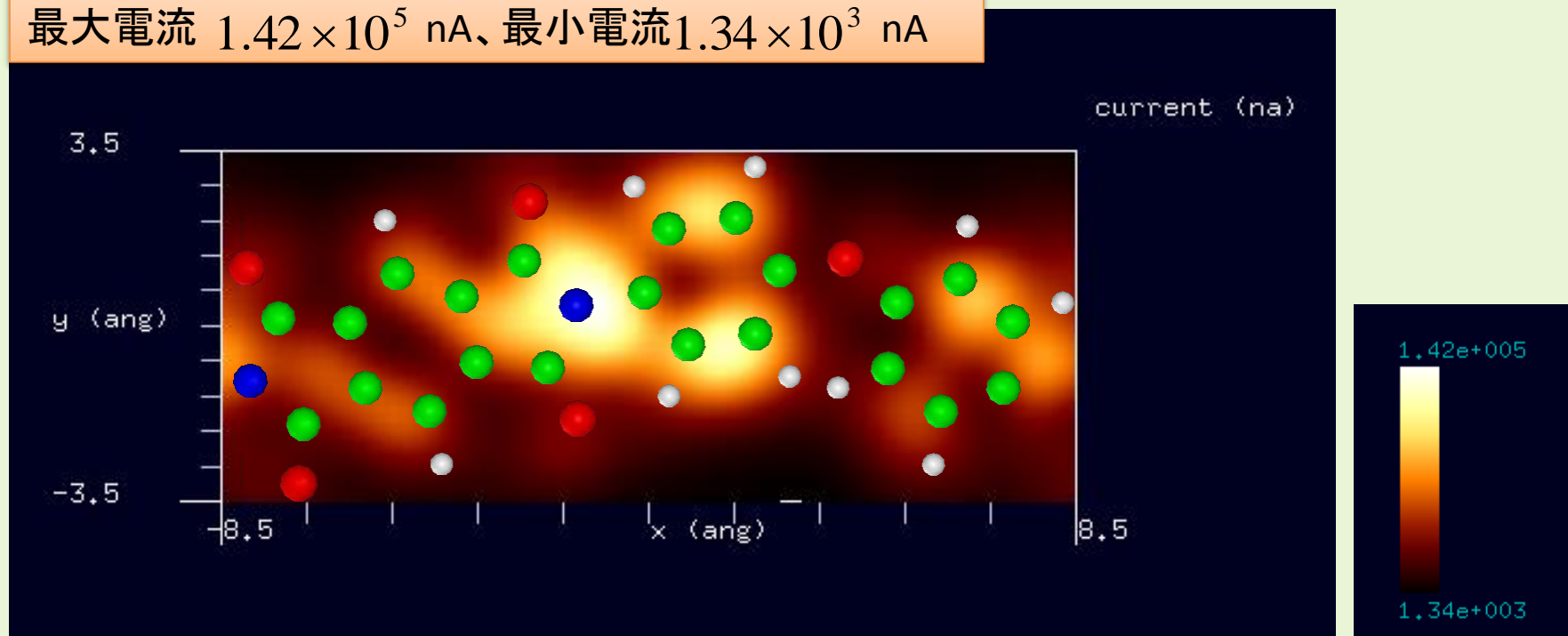
【DFTB】カプトン(Kapton)[ポリイミド(polyimide)の一種]



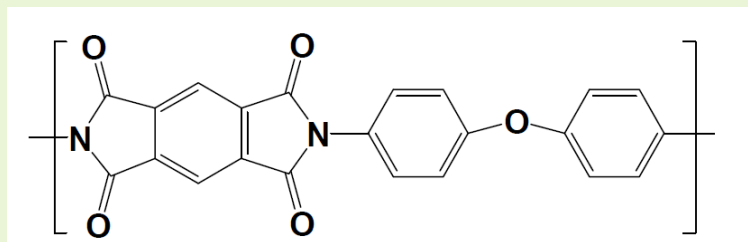
水素終端されたシリコン探針を使用
モノマーに周期的境界条件を課して計算



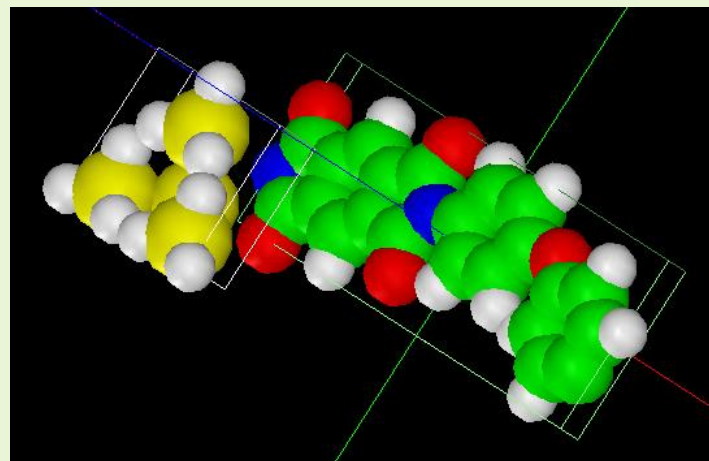
STM画像: 印加電圧4V, 探針と試料の最短距離2.0 Å
最大電流 1.42×10^5 nA、最小電流 1.34×10^3 nA



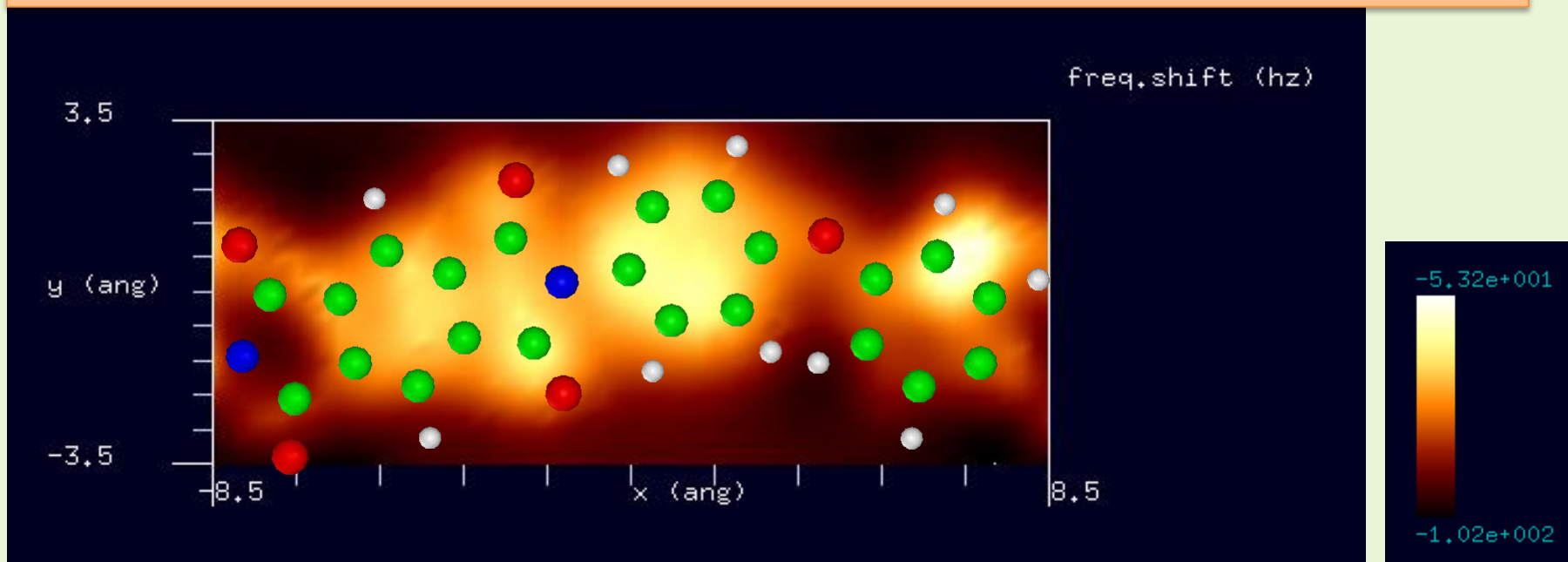
【DFTB】カプトン(Kapton)[ポリイミド(polyimide)の一種]



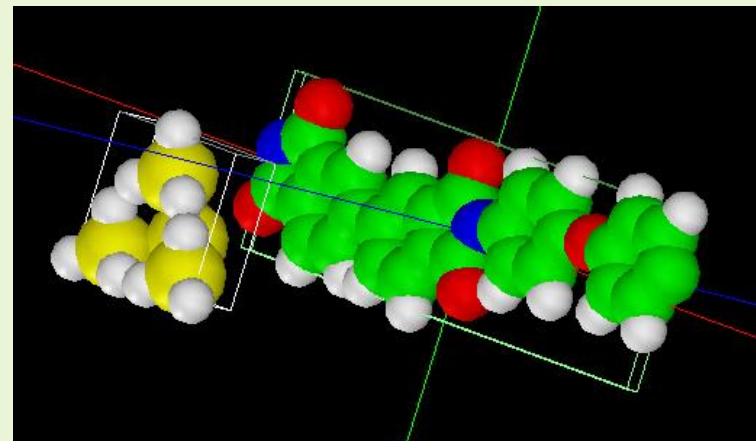
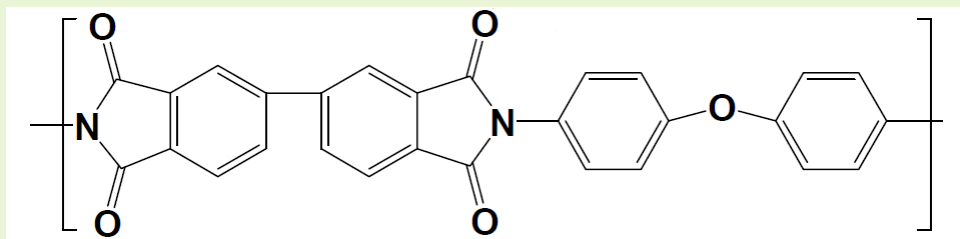
水素終端されたシリコン探針を使用
モノマーに周期的境界条件を課して計算



周波数シフトAFM画像: 探針振動の共鳴周波数170kHz, 探針と試料の最短距離6.0 Å
周波数のずれは -1.02×10^2 Hzから -5.32×10^1 Hz

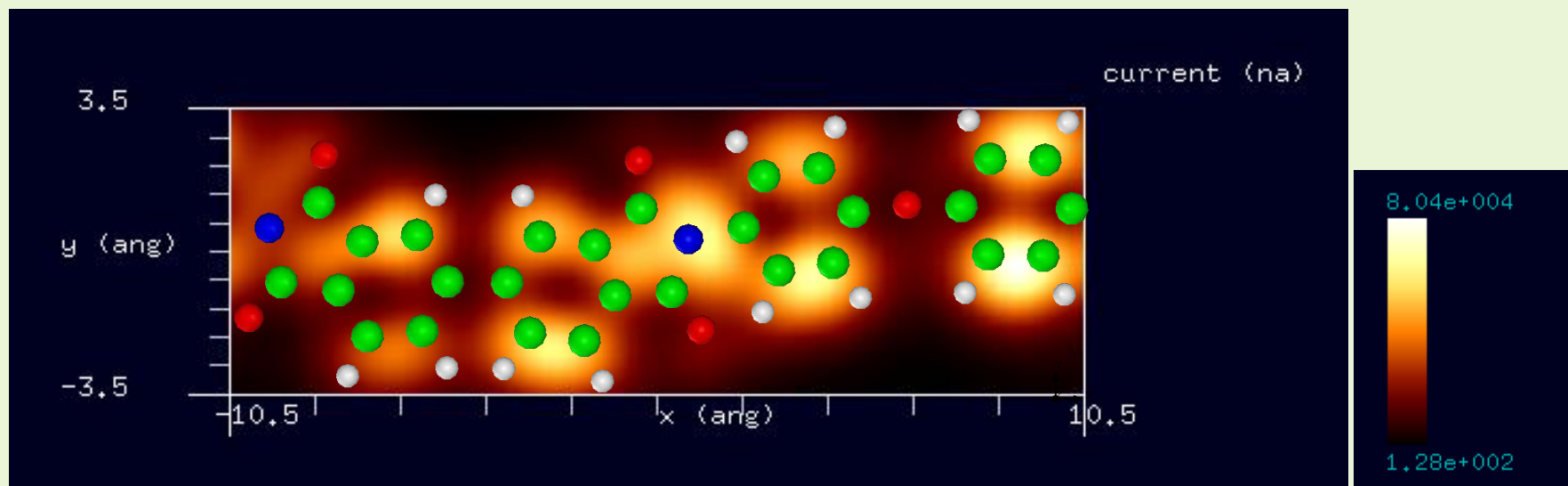


【DFTB】ユーピレックス-RN(Upilex-RN)[ポリイミド(polyimide)の一種]

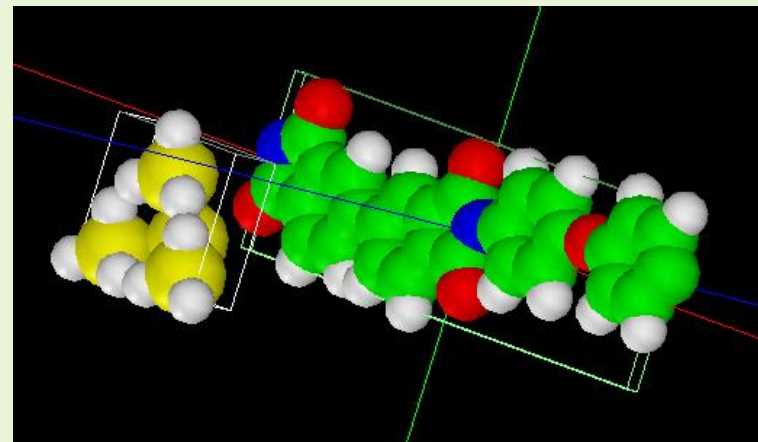
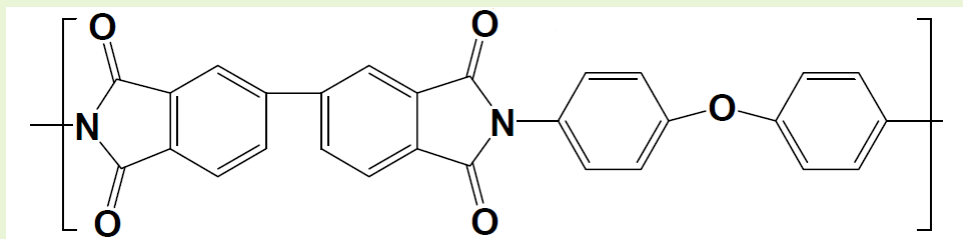


水素終端されたシリコン探針を使用
モノマーに周期的境界条件を課して計算

STM画像: 印加電圧4V, 探針と試料の最短距離2.5 Å
最大電流 8.04×10^4 nA、最小電流 1.28×10^2 nA

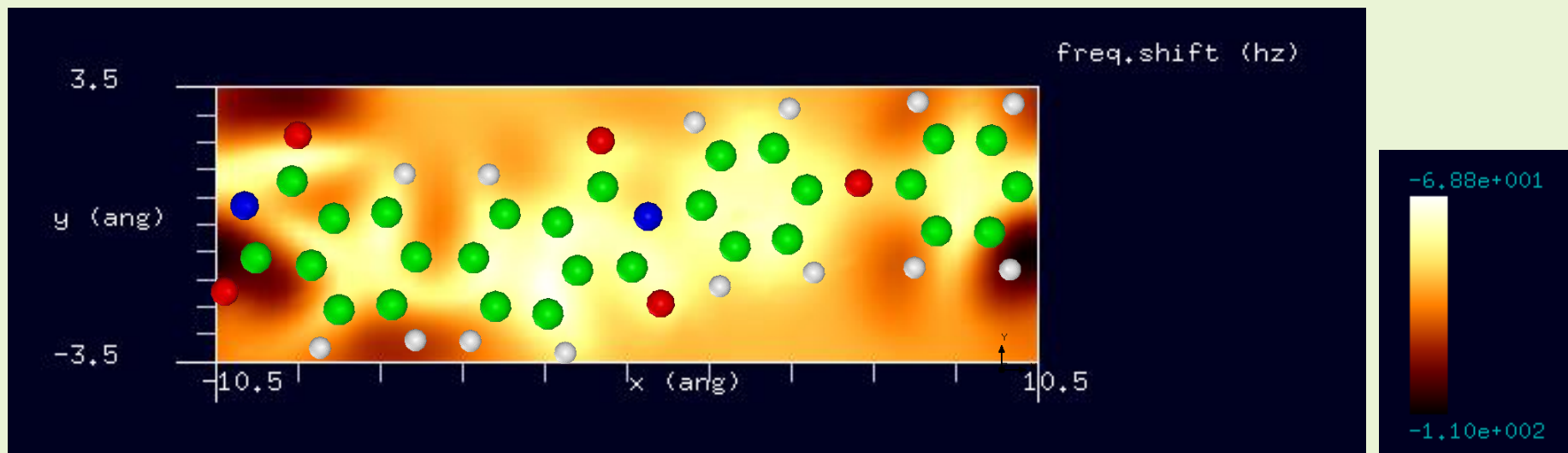


【DFTB】ユーピレックス-RN(Upilex-RN)[ポリイミド(polyimide)の一種]

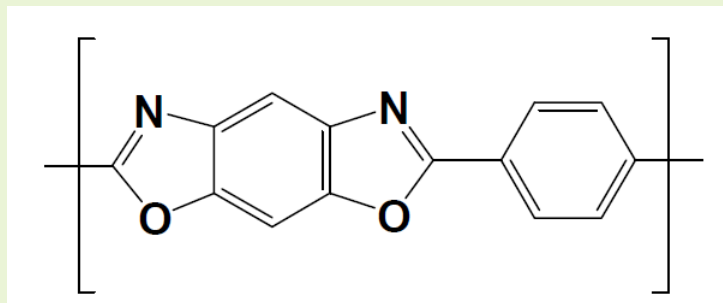


水素終端されたシリコン探針を使用
モノマーに周期的境界条件を課して計算

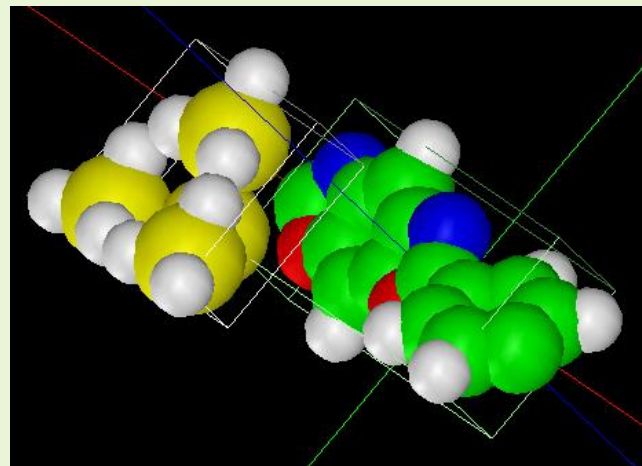
周波数シフトAFM画像: 探針振動の共鳴周波数170kHz, 探針と試料の最短距離6.5 Å
周波数のずれは -1.10×10^2 Hzから -6.88×10^1 Hz



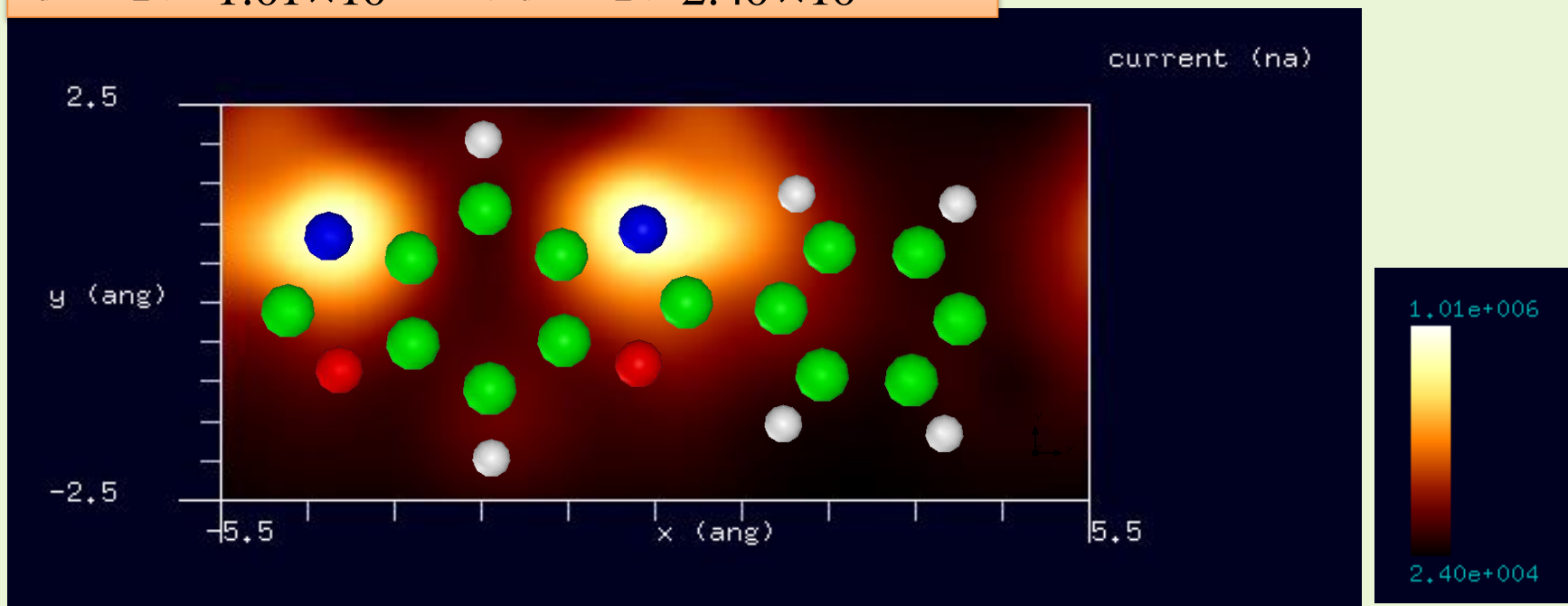
【DFTB】ザイロン(Zylon)[合成繊維の一種]



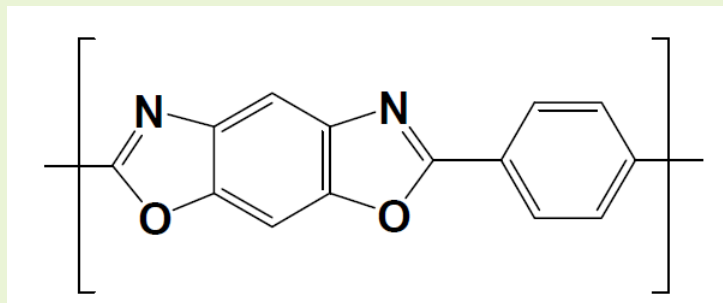
水素終端されたシリコン探針を使用
モノマーに周期的境界条件を課して計算



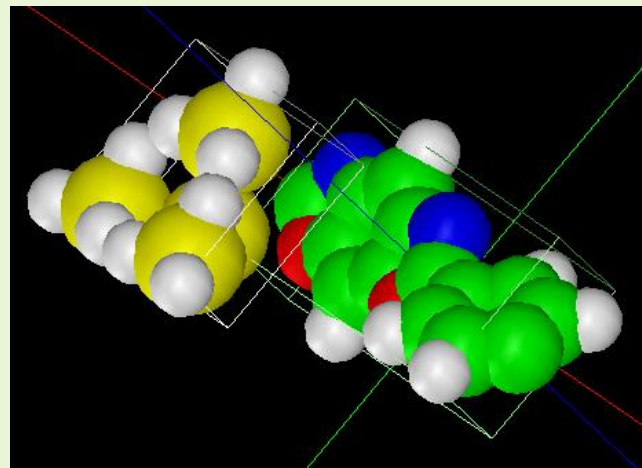
STM画像: 印加電圧4V, 探針と試料の最短距離0.5 Å
最大電流 1.01×10^6 nA、最小電流 2.40×10^4 nA



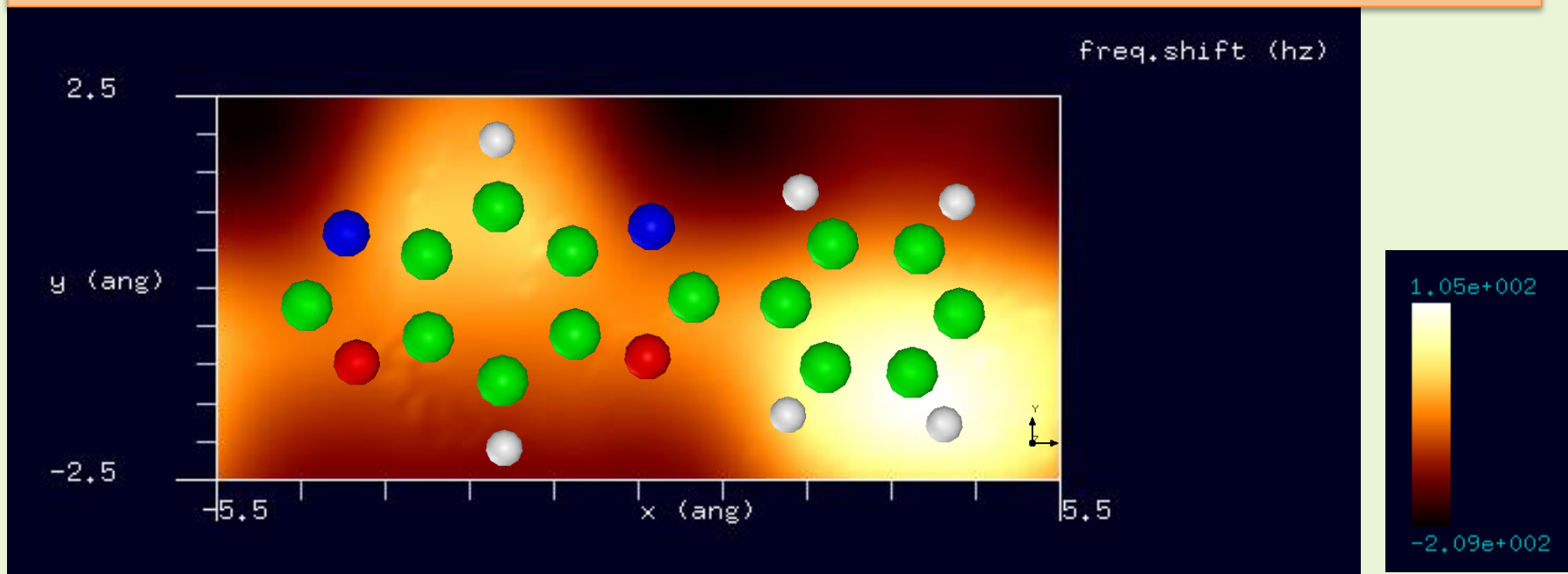
【DFTB】ザイロン(Zylon)[合成繊維の一種]



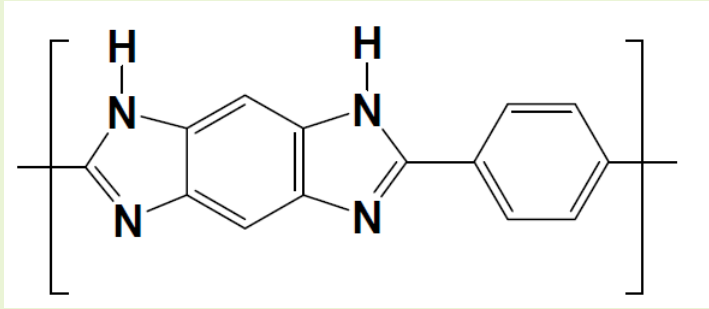
水素終端されたシリコン探針を使用
モノマーに周期的境界条件を課して計算



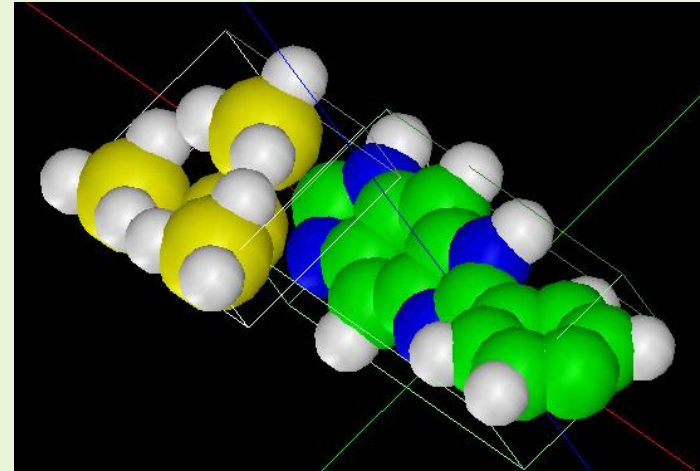
周波数シフトAFM画像: 探針振動の共鳴周波数170kHz, 探針と試料の最短距離4.5 Å
周波数のずれは -2.09×10^2 Hzから 1.05×10^2 Hz



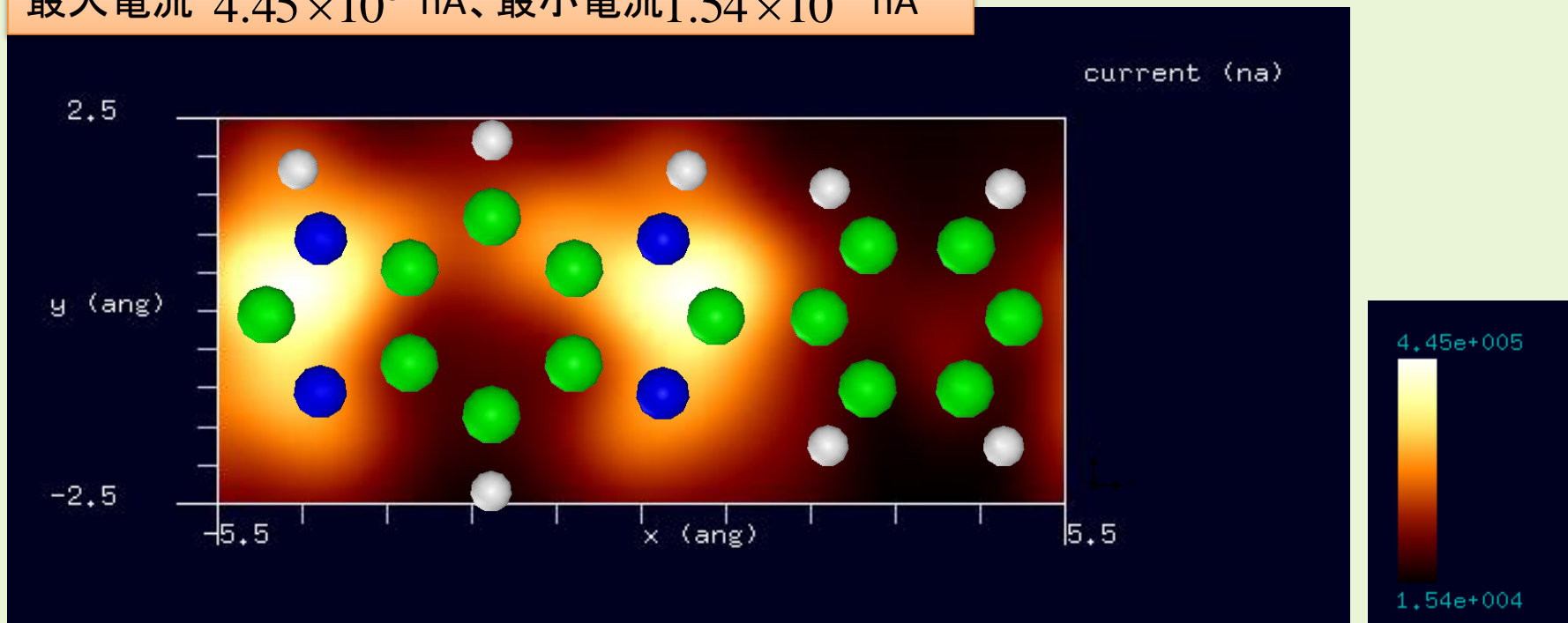
【DFTB】ポリベンゾイミダゾール(PBI)[合成繊維の一種]



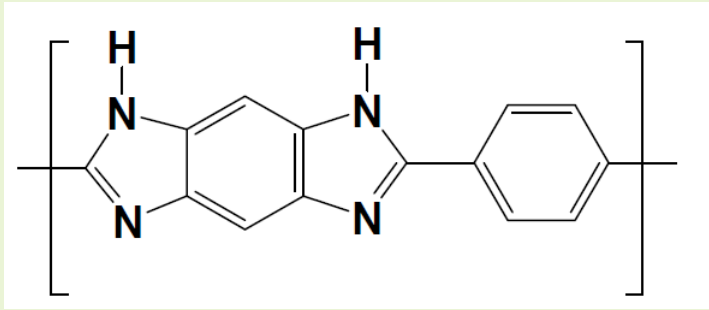
水素終端されたシリコン探針を使用
モノマーに周期的境界条件を課して計算



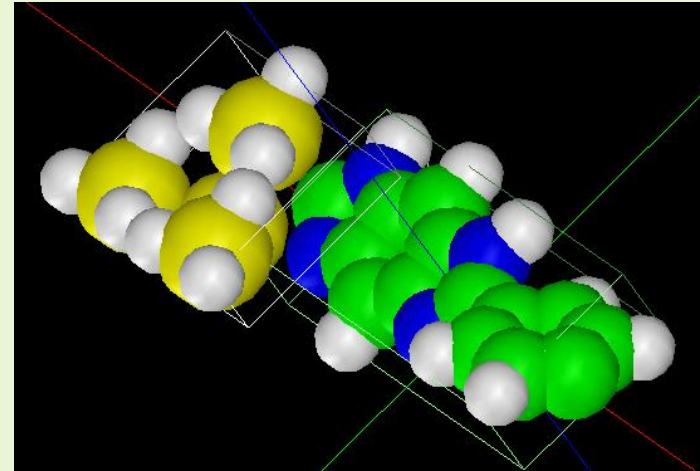
STM画像: 印加電圧4V, 探針と試料の最短距離0.7 Å
最大電流 4.45×10^5 nA、最小電流 1.54×10^4 nA



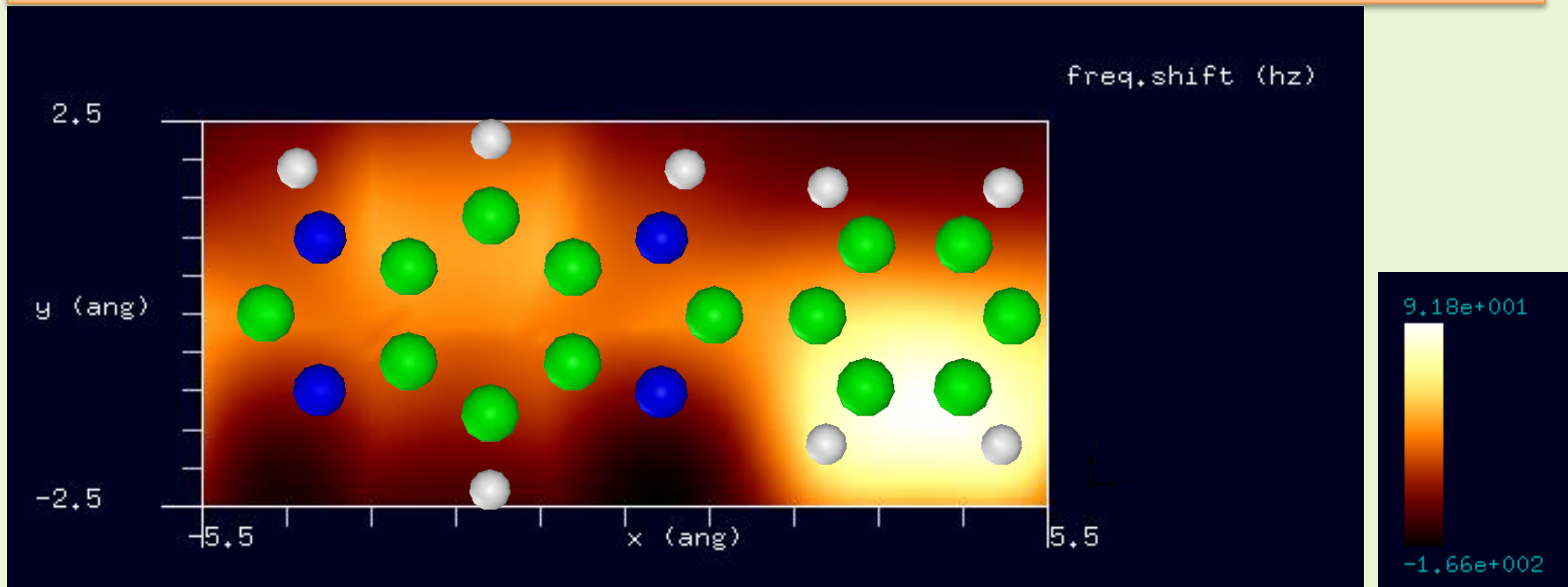
【DFTB】ポリベンゾイミダゾール(PBI)[合成繊維の一種]



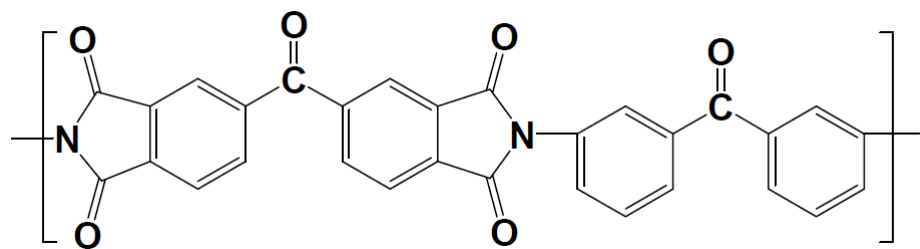
水素終端されたシリコン探針を使用
モノマーに周期的境界条件を課して計算



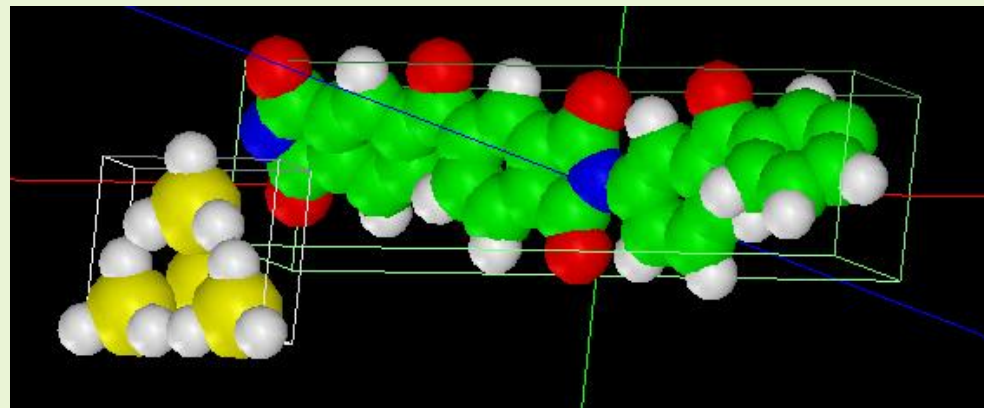
周波数シフトAFM画像: 探針振動の共鳴周波数170kHz, 探針と試料の最短距離4.7 Å
周波数のずれは -1.66×10^2 Hzから 9.18×10^1 Hz



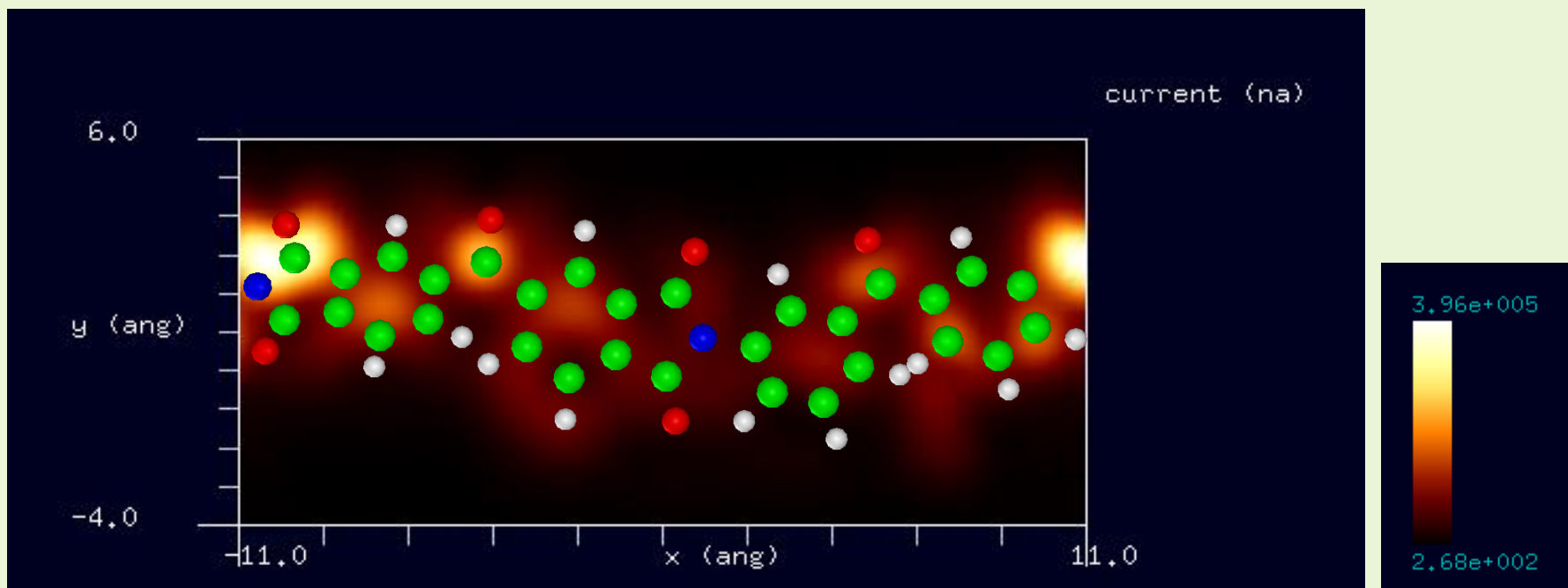
【DFTB】高耐熱性ポリイミド接着剤Larc-TPI



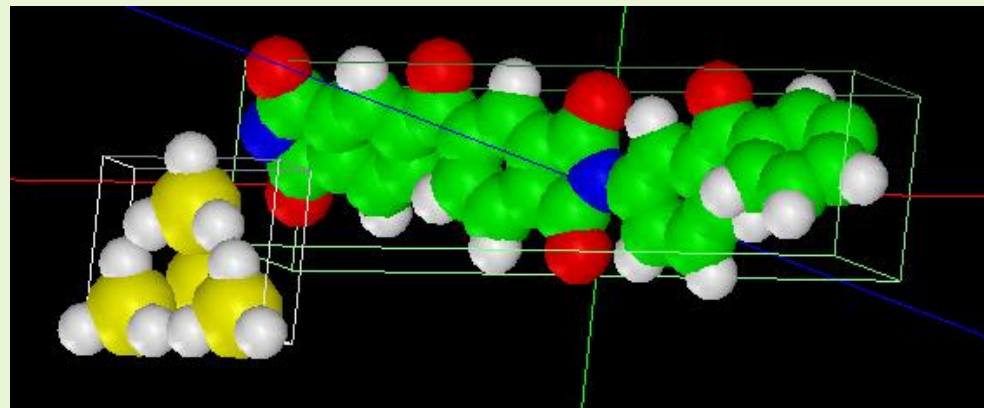
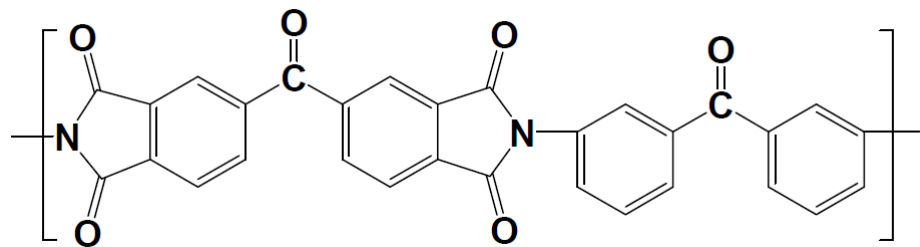
水素終端されたシリコン探針を使用
モノマーに周期的境界条件を課して計算



STM画像: 印加電圧4V, 探針と試料の最短距離0.3 Å
最大電流 3.96×10^5 nA、最小電流 2.68×10^2 nA

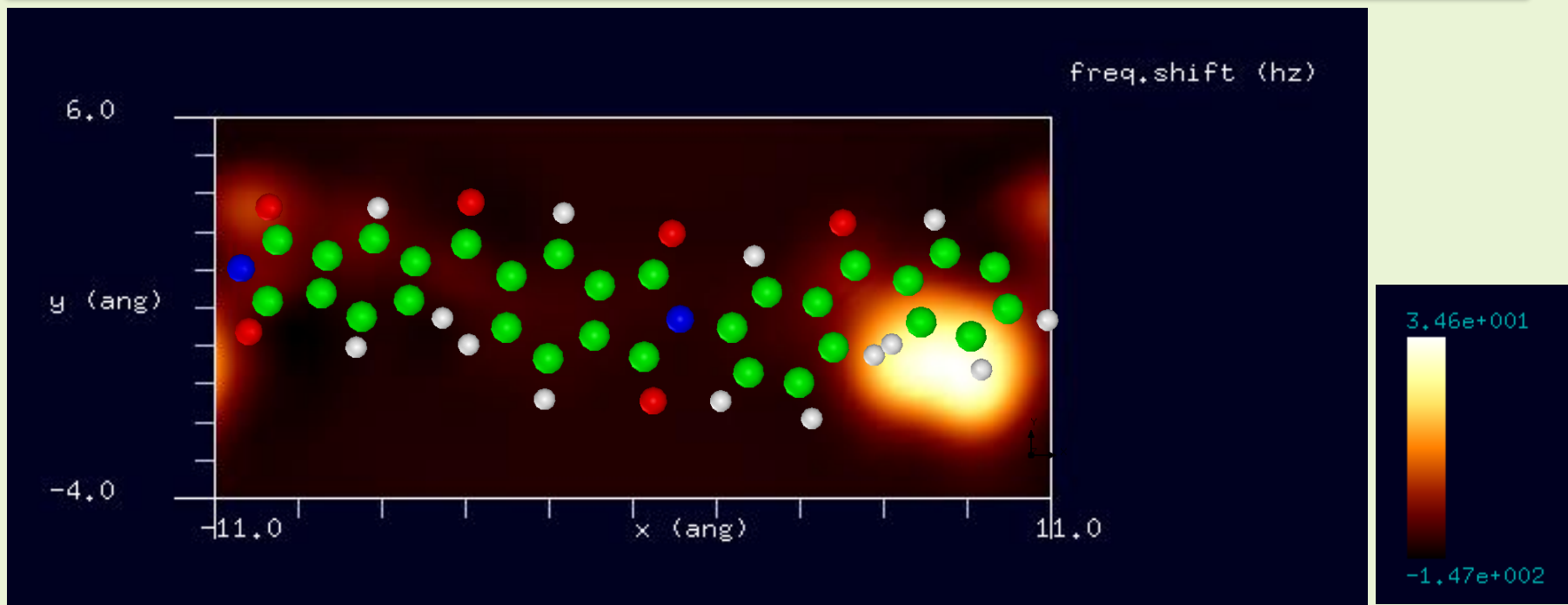


【DFTB】高耐熱性ポリイミド接着剤Larc-TPI



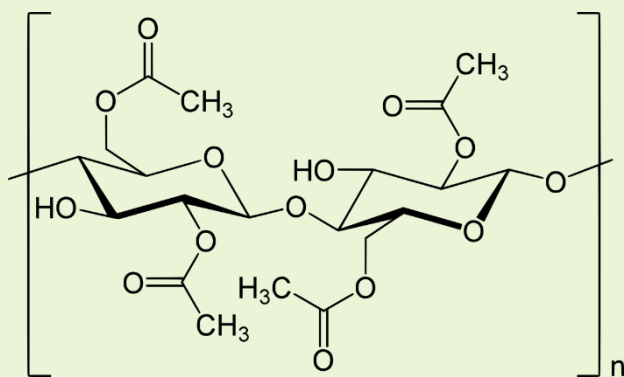
水素終端されたシリコン探針を使用
モノマーに周期的境界条件を課して計算

周波数シフトAFM画像: 探針振動の共鳴周波数170kHz, 探針と試料の最短距離4.8 Å
周波数のずれは -1.47×10^2 Hzから 3.46×10^1 Hz

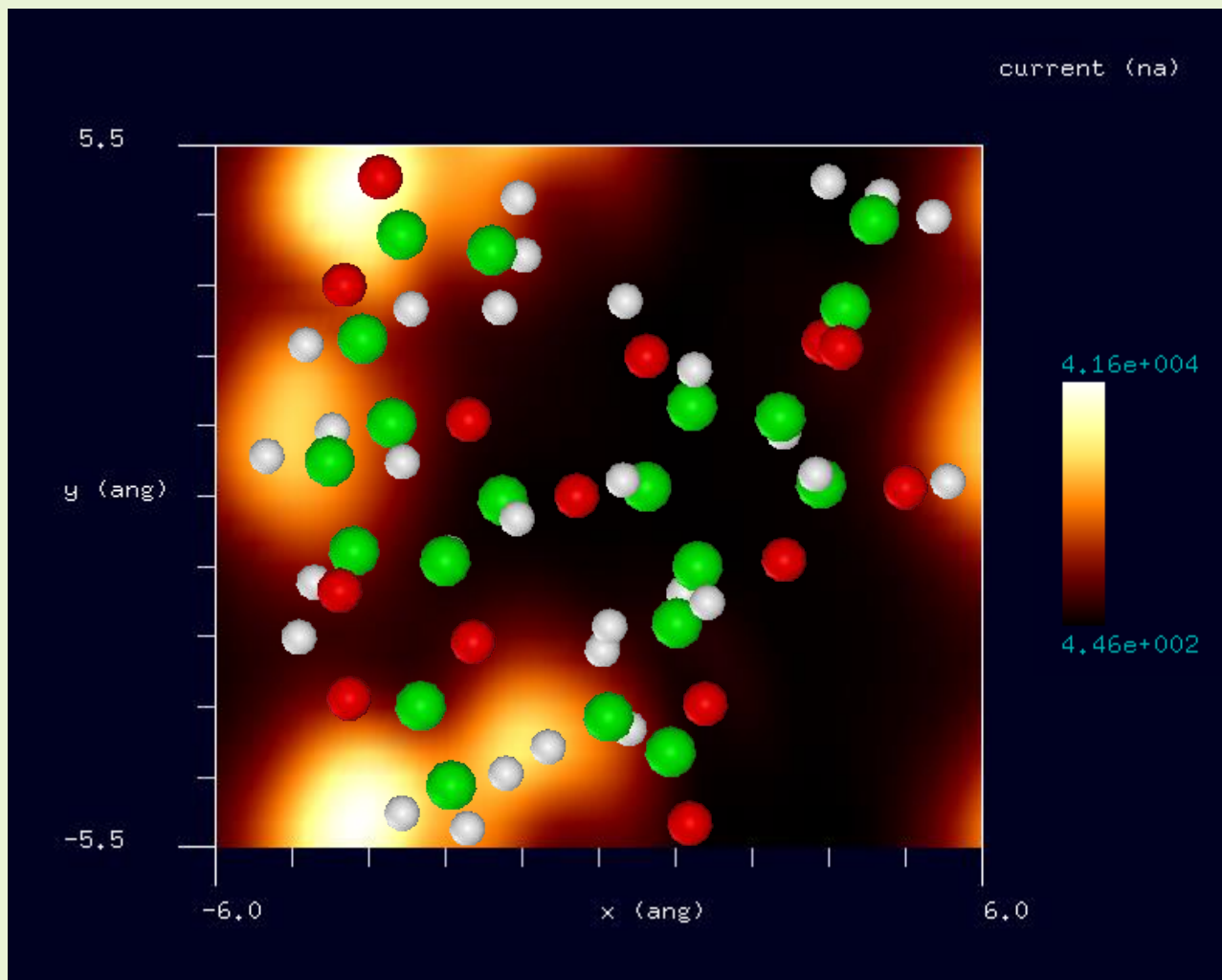
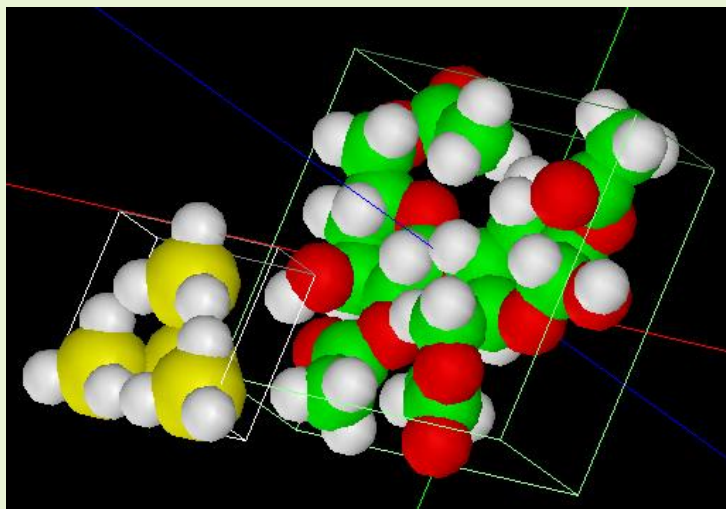


【DFTB】ジアセテート(diacetate)[アセテート繊維の一種]

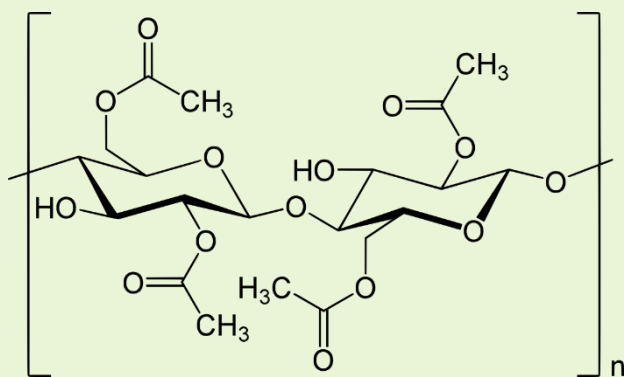
STM画像: 印加電圧4V, 探針と試料の最短距離0.8 Å
最大電流 4.16×10^4 nA、最小電流 4.46×10^2 nA



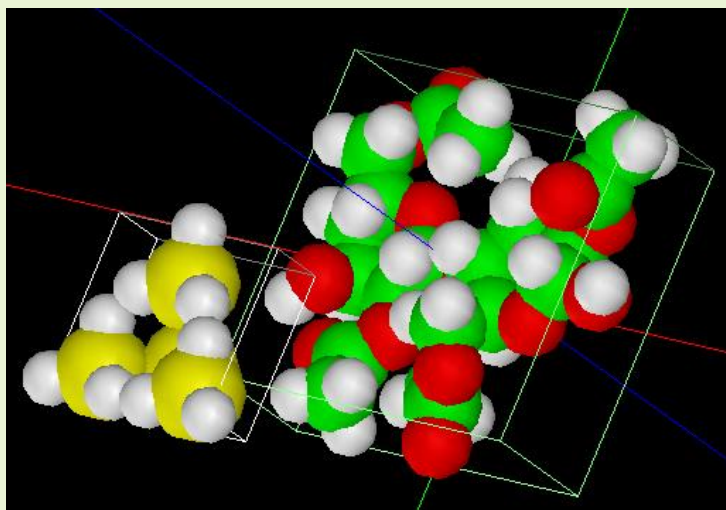
水素終端されたシリコン探針を使用
モノマーで計算



【DFTB】ジアセテート(diacetate)[アセテート繊維の一種]



水素終端されたシリコン探針を使用
モノマーで計算

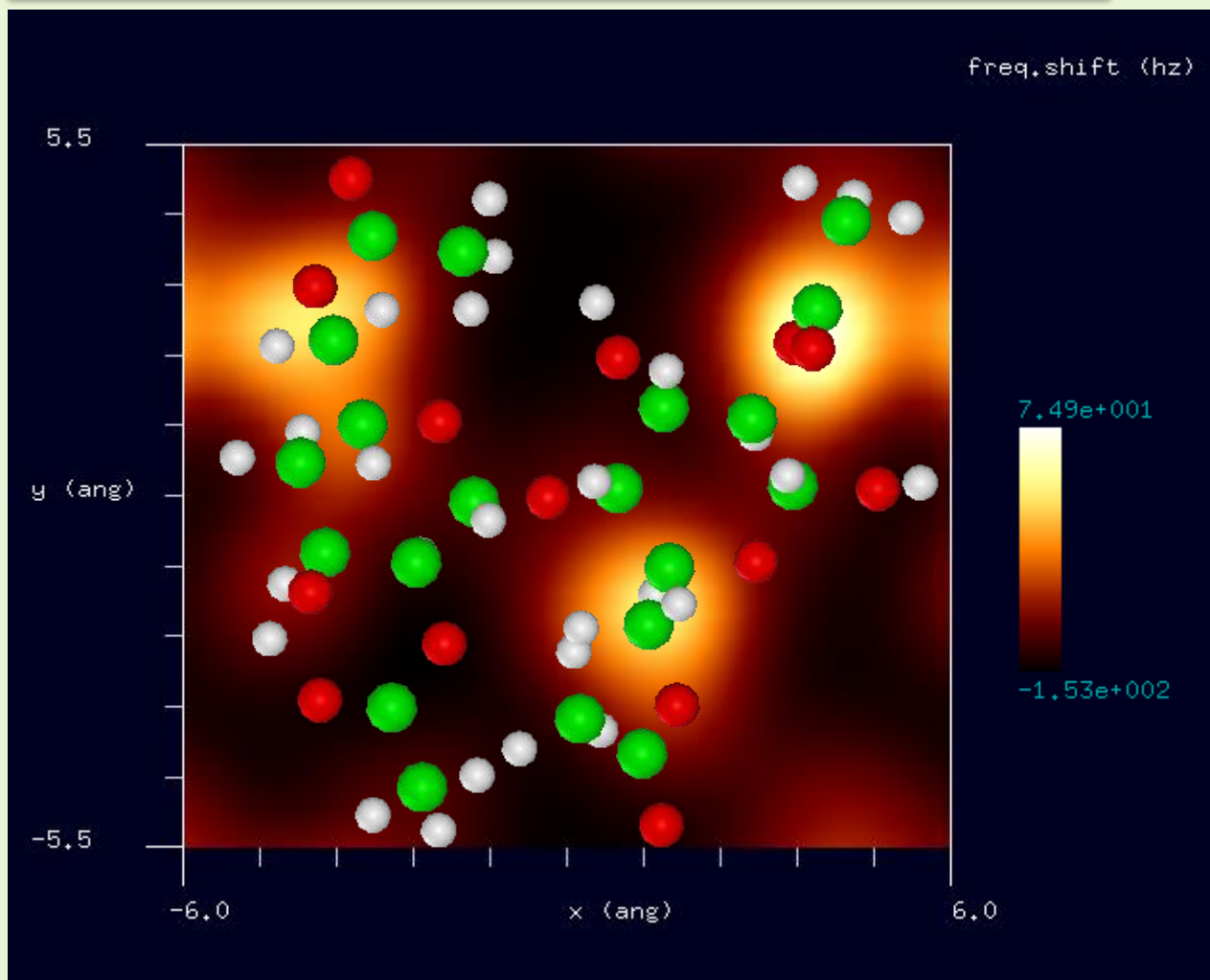


周波数シフトAFM画像:

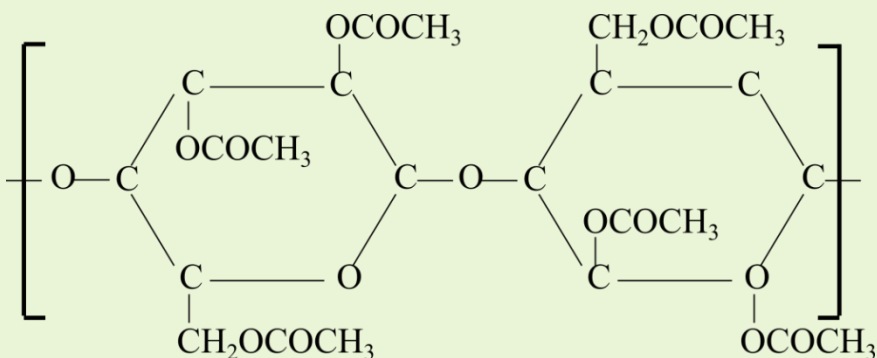
探針振動の共鳴周波数170kHz,

探針と試料の最短距離4.8 Å

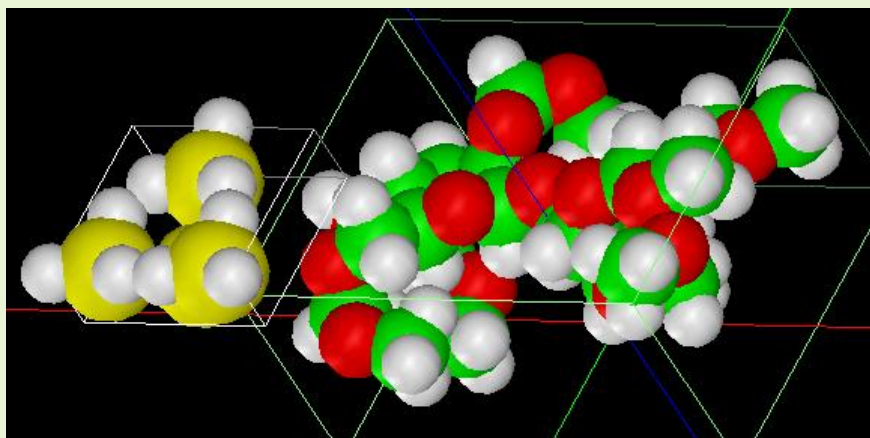
周波数のずれは -1.53×10^2 Hzから 7.49×10^1 Hz



【DFTB】トリアセテート(triacetate)[アセテート繊維の一種]



水素終端されたシリコン探針を使用
モノマーで計算

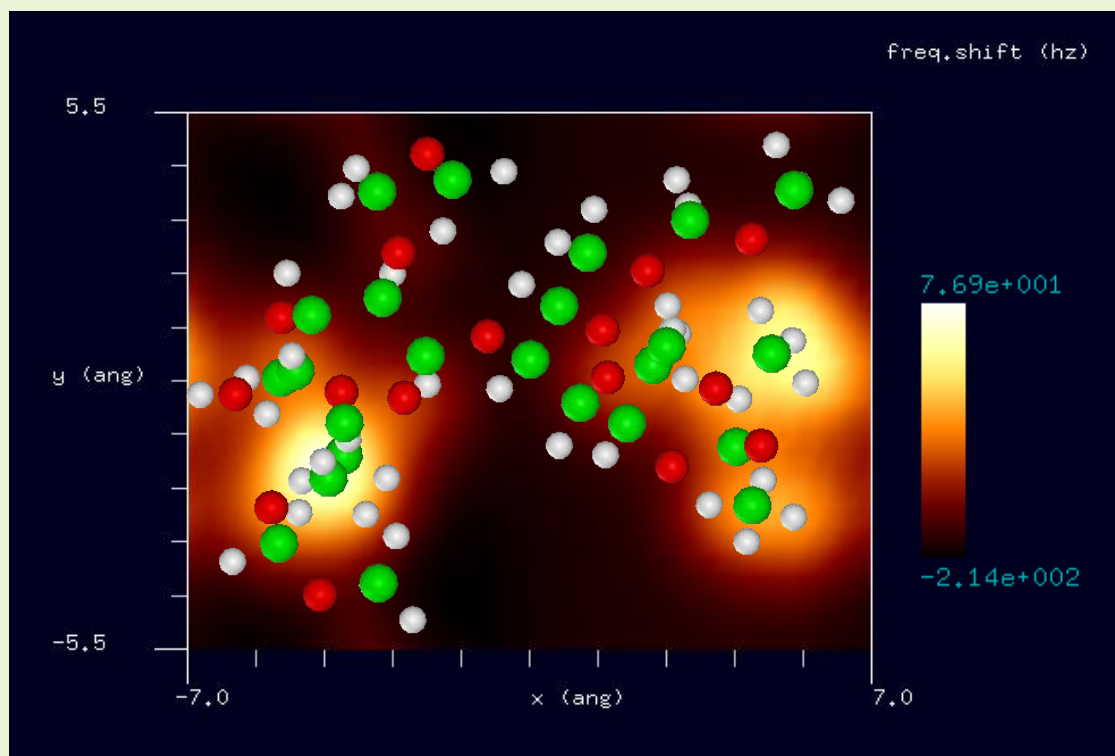


周波数シフトAFM画像:

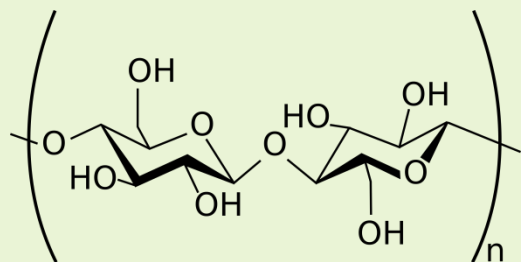
探針振動の共鳴周波数170kHz,

探針と試料の最短距離4.3 Å

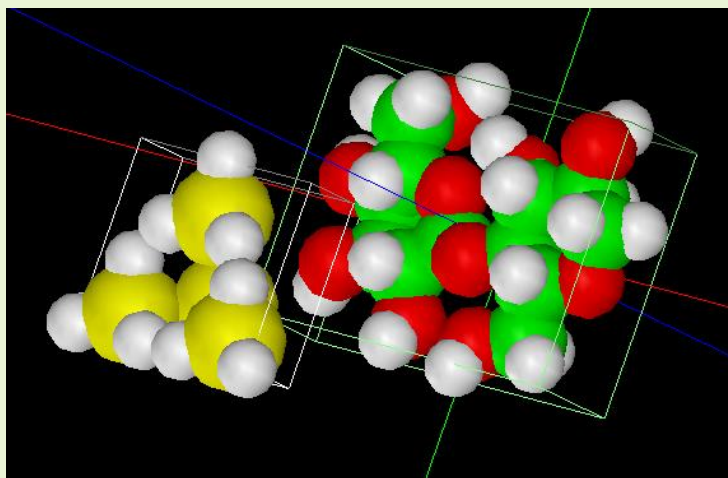
周波数のずれは -2.14×10^2 Hzから 7.69×10^1 Hz



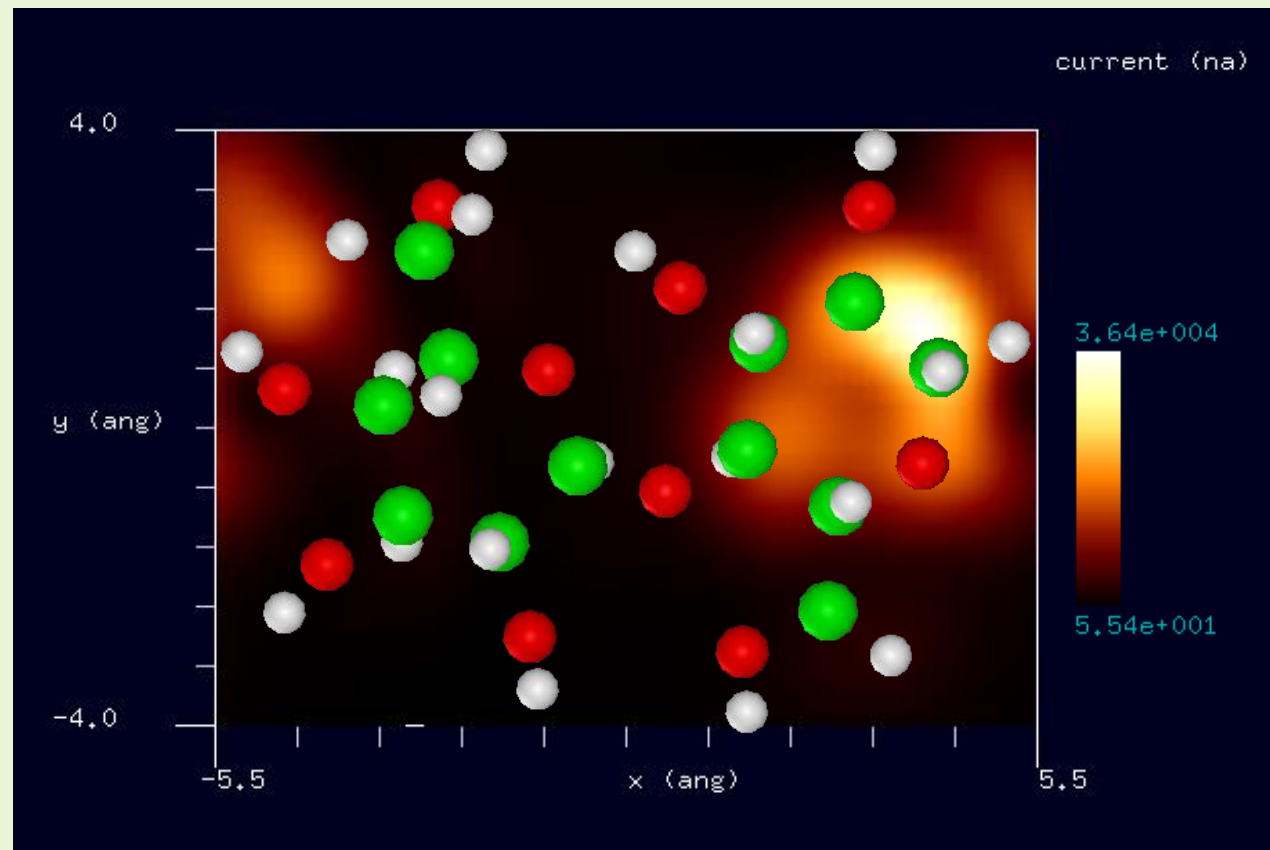
【DFTB】セルロース(cellulose)[アセテート繊維の一種]



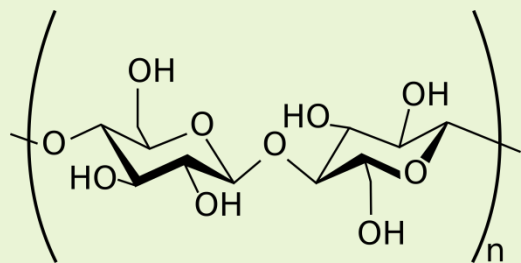
水素終端されたシリコン探針を使用
モノマーで計算



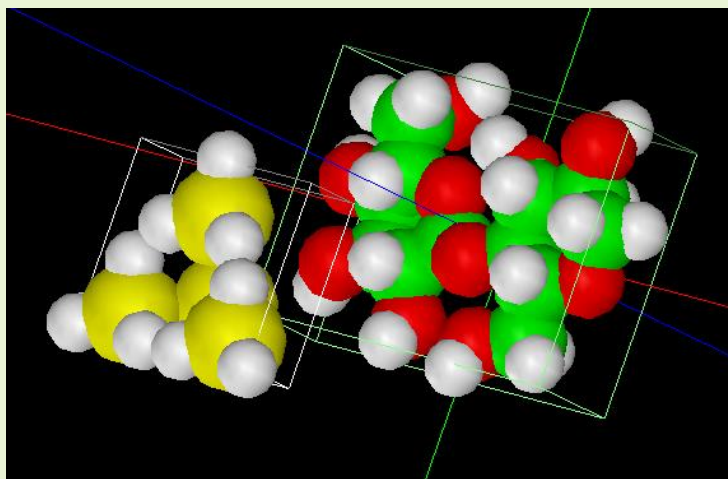
STM画像: 印加電圧4V, 探針と試料の最短距離0.9 Å
最大電流 3.64×10^4 nA、最小電流 5.54×10^1 nA



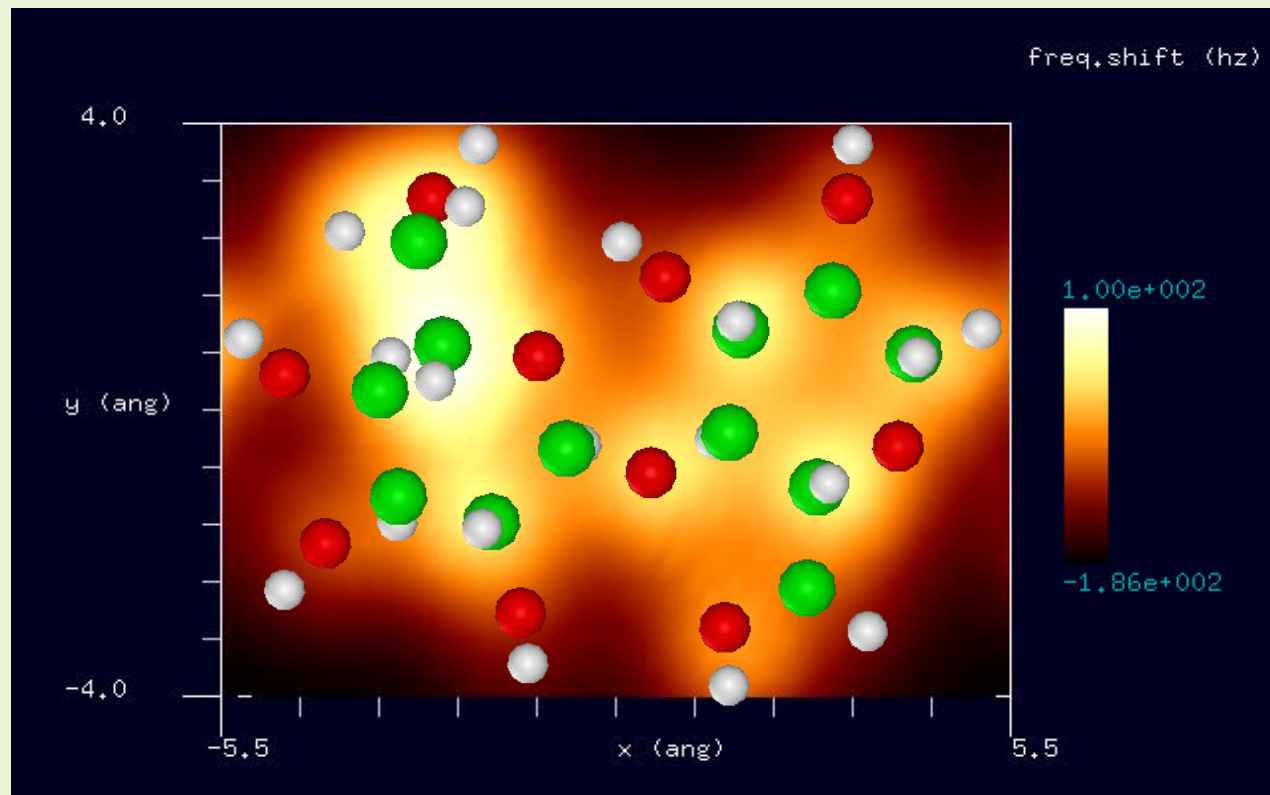
【DFTB】セルロース(cellulose)[アセテート繊維の一種]



水素終端されたシリコン探針を使用
モノマーで計算

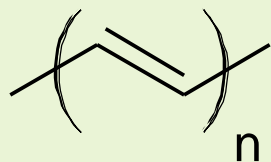


周波数シフトAFM画像:
探針振動の共鳴周波数170kHz,
探針と試料の最短距離4.4 Å
周波数のずれは -1.86×10^2 Hzから 1.00×10^2 Hz



【DFTB】ポリアセチレンのconstant height STMシミュレーション

シミュレートモデル



探針: Si_4H_9 探針

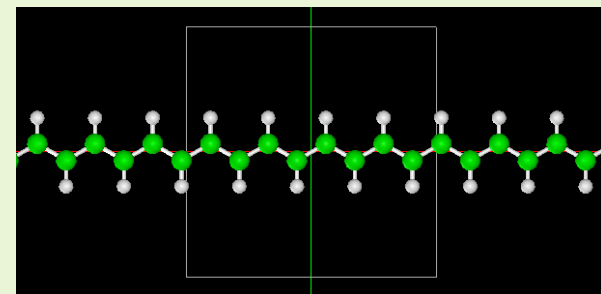
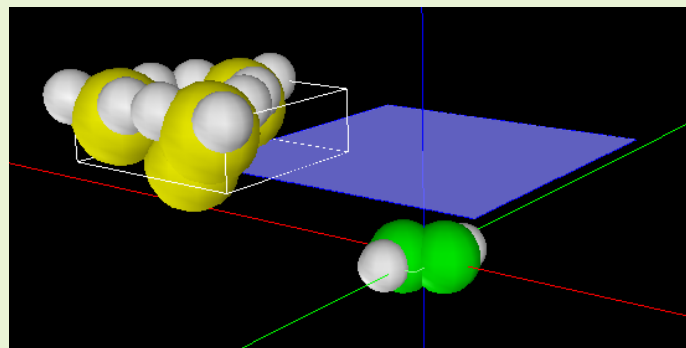
試料: trans-polyacetylene

スキャンエリア: $10 \text{ \AA} \times 10 \text{ \AA}$

スキャンモード:

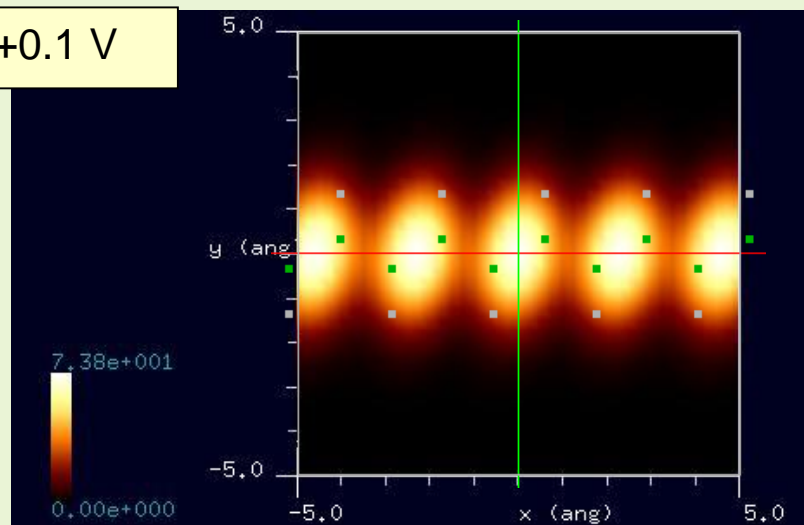
constant height STM

探針-試料間距離: 3.5 \AA

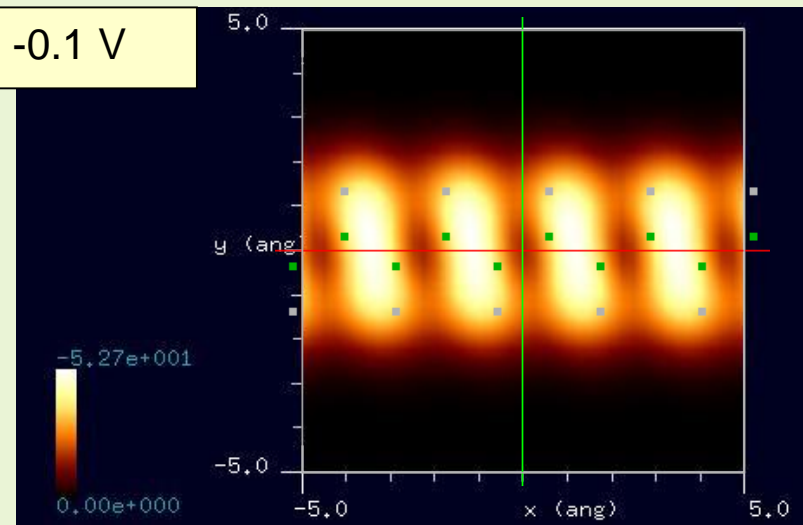


周期的境界条件を課した
trans-polyacetyleneモデル

$V_{\text{tip}} = +0.1 \text{ V}$

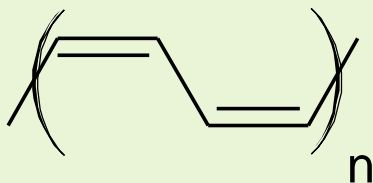


$V_{\text{tip}} = -0.1 \text{ V}$

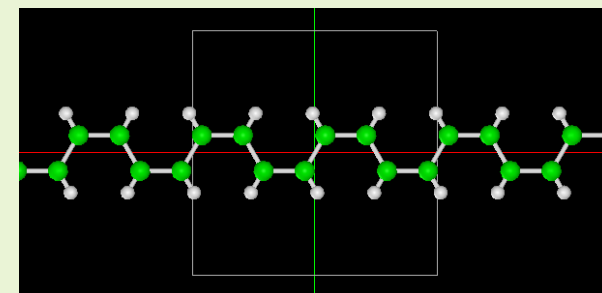
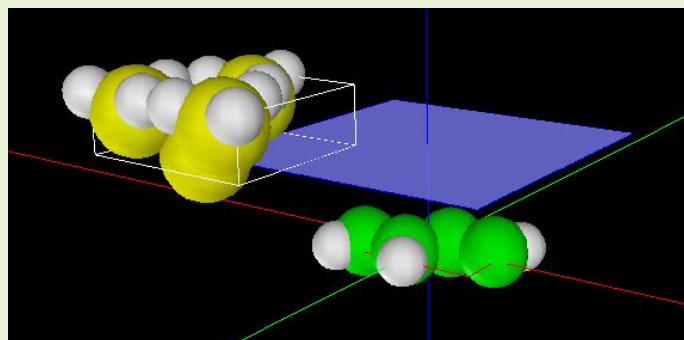


【DFTB】ポリアセチレンのconstant height STMシミュレーション

シミュレートモデル

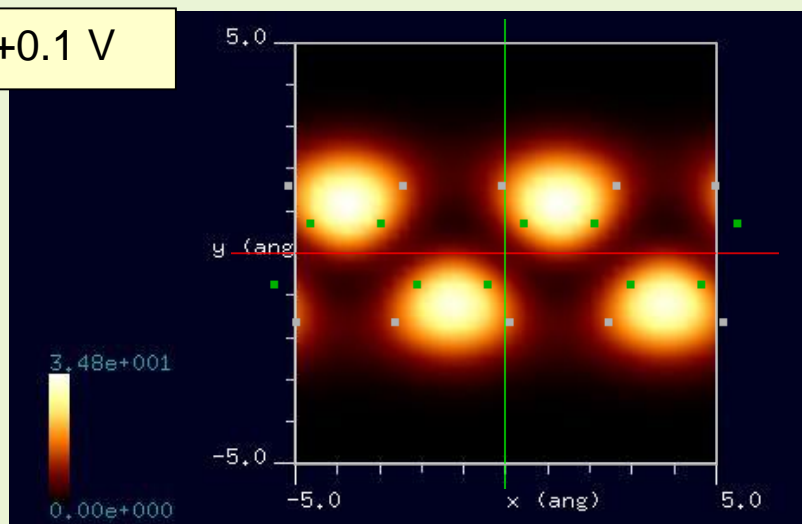


探針: Si_4H_9 探針
試料: cis-polyacetylene
スキャンエリア: $10 \text{ \AA} \times 10 \text{ \AA}$
スキャンモード:
constant height STM
探針-試料間距離: 3.5 \AA

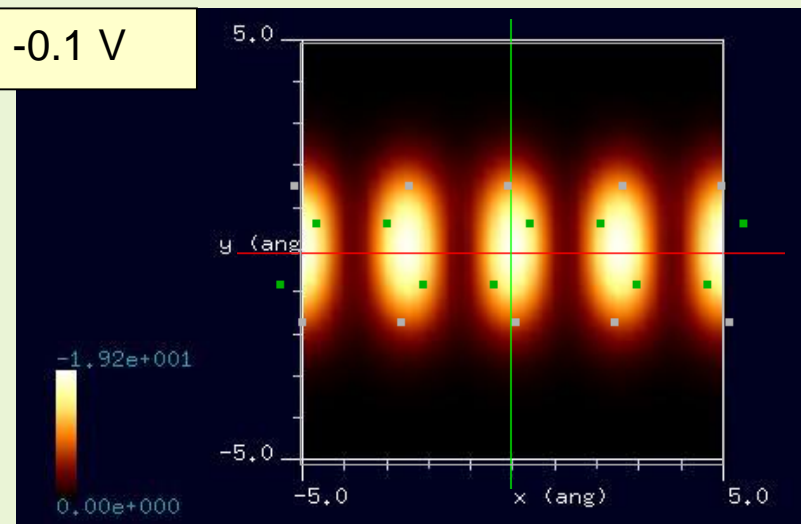


周期的境界条件を課した
cis-polyacetyleneモデル

$V_{\text{tip}} = +0.1 \text{ V}$



$V_{\text{tip}} = -0.1 \text{ V}$

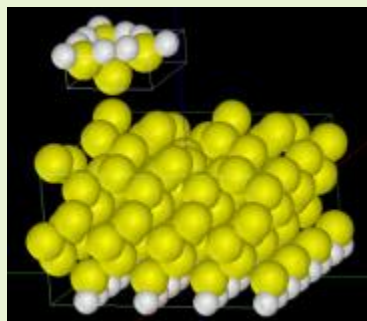


【DFTB】 Si(001)-c(4x2)表面のSTM観察とシミュレーション

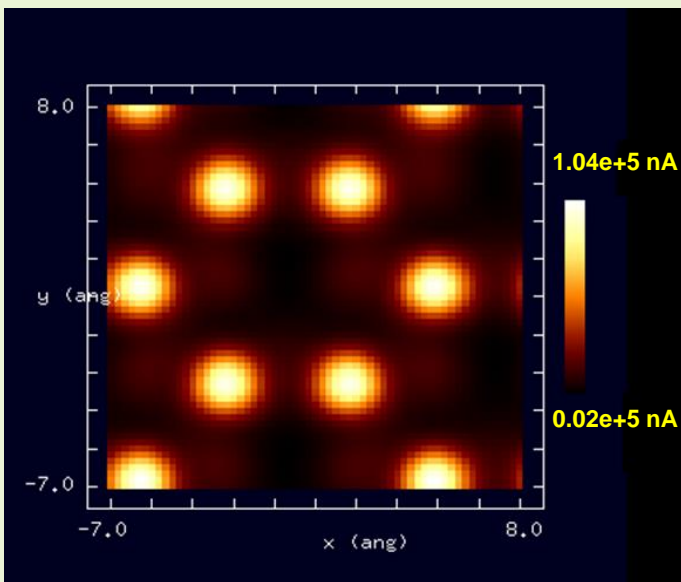
DFTB

探針・試料モデル

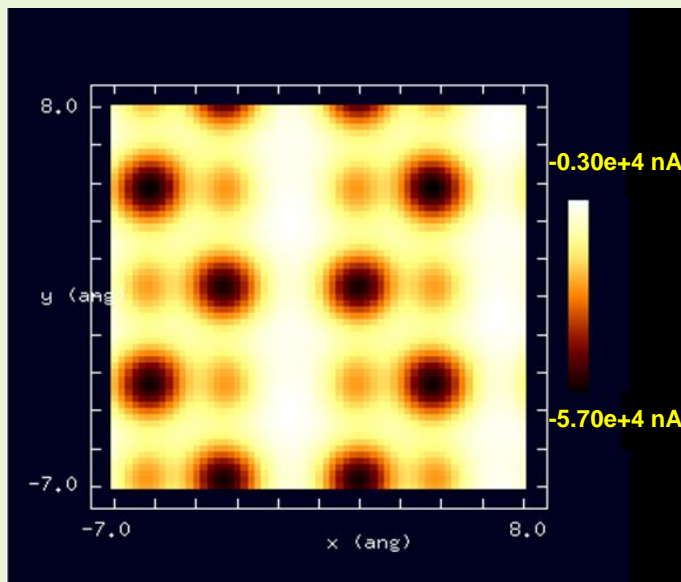
探針: Si_4H_9
試料表面: Si(001)-c(4x2)
探針-試料間の距離: 2.32 Å



STM像の計算結果



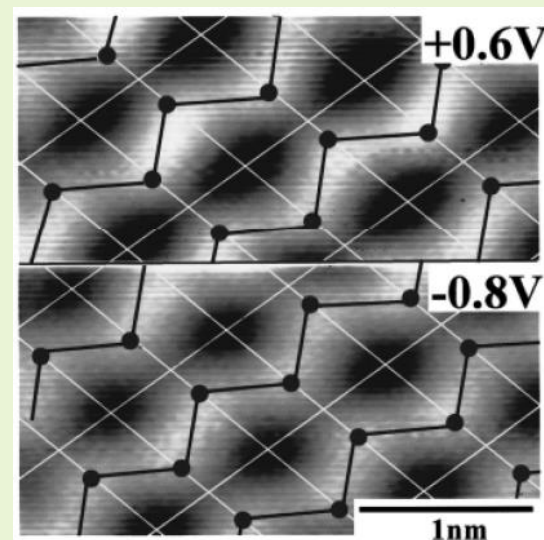
バイアス電圧 +1.0V



バイアス電圧 -1.0V

バイアスによって、蜂の巣構造が反転

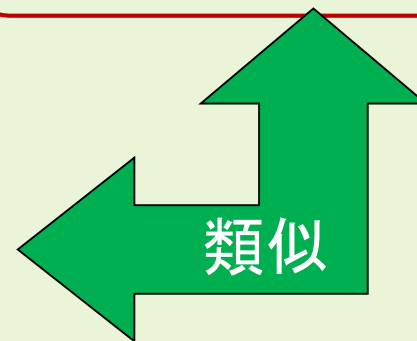
実験



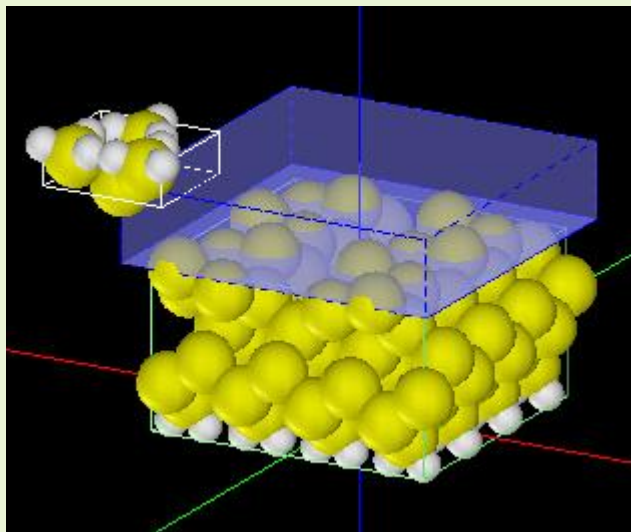
Si(001) 表面のトンネル電流像

バイアスの正負によって蜂の巣構造が反転することが知られている。

K. Hata, S. Yasuda, and H. Shigekawa, Phys. Rev. B **60**, 8164 (1999).



【DFTB】 Constant current STM image of Si(001)-c(4x2)



探針: Si_4H_9

試料: Si(001)-c(4x2)結晶表面

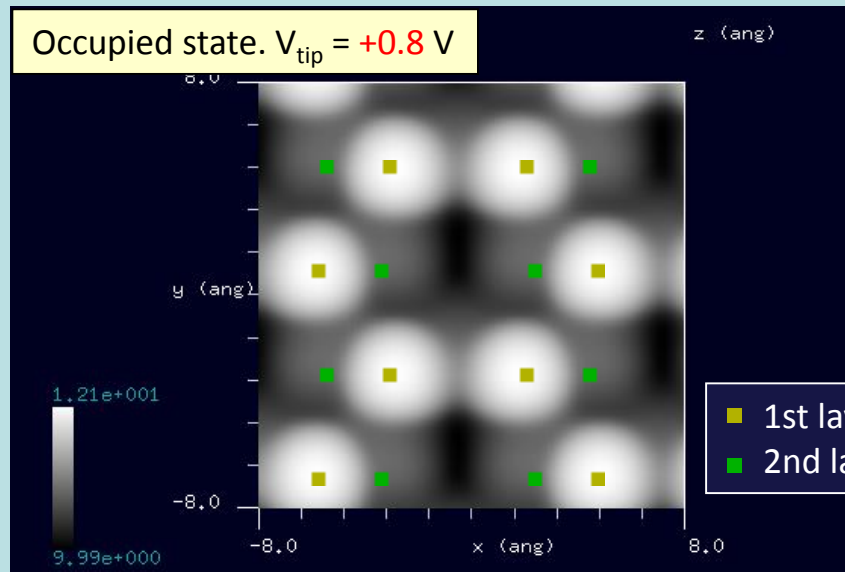
Current = 6000 nA

for both calculations

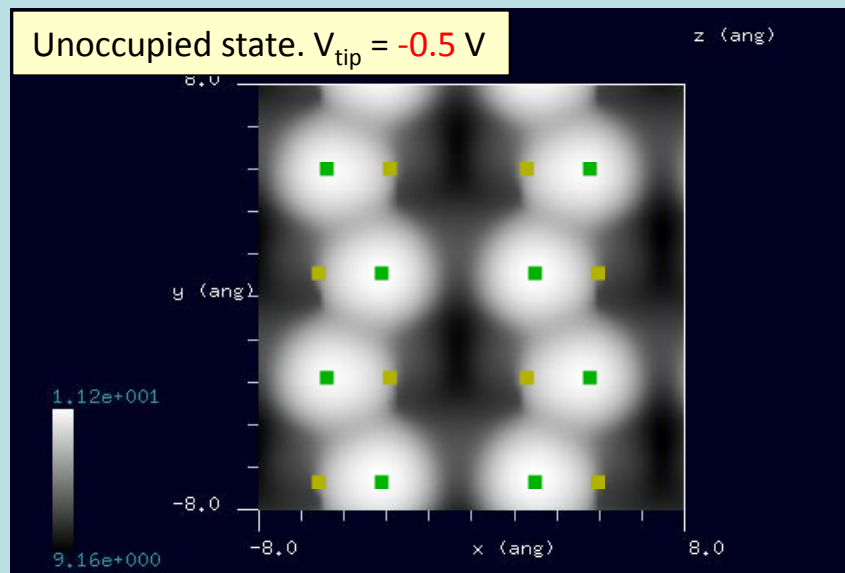
六角形のハニカム構造がバイアスの正負によって反転することを再現した。

Constant current STM topography

Occupied state. $V_{\text{tip}} = +0.8 \text{ V}$

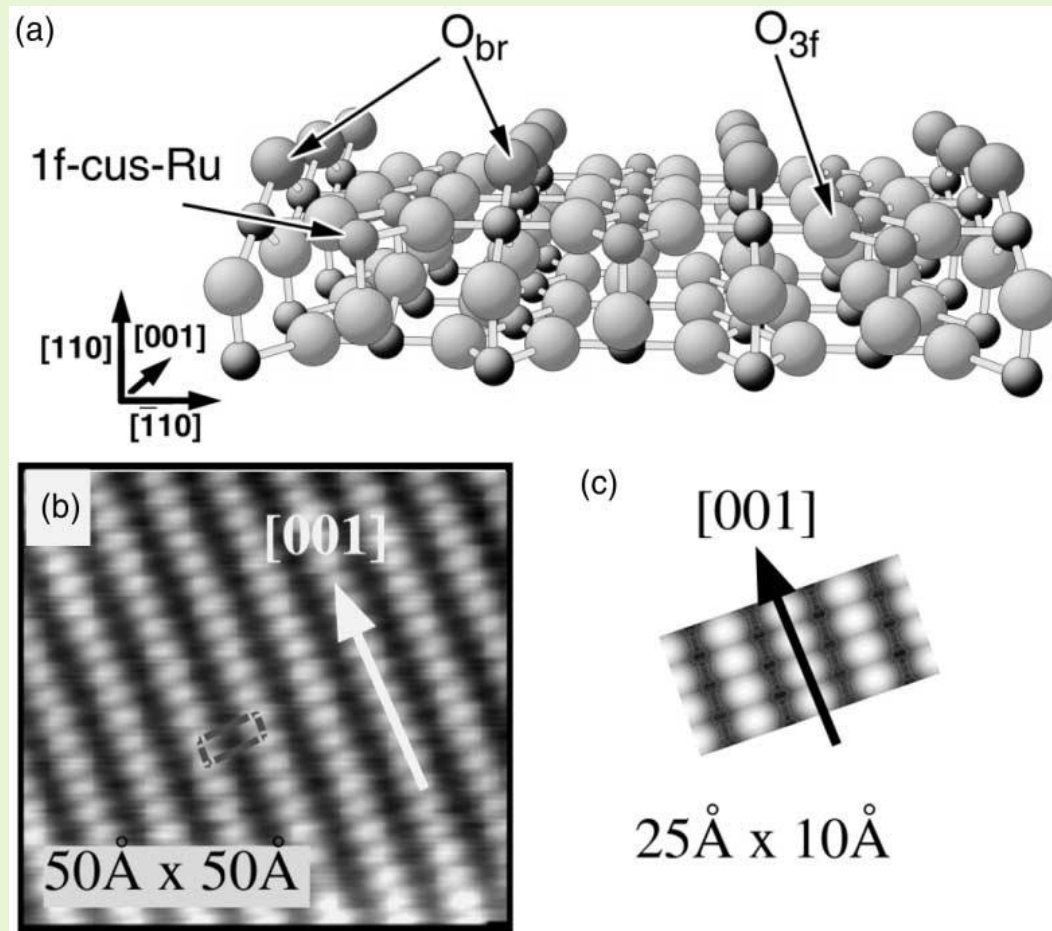


Unoccupied state. $V_{\text{tip}} = -0.5 \text{ V}$



【DFTB】 Constant current モードによるRuO₂(110) 表面のSTM観察

Experiment



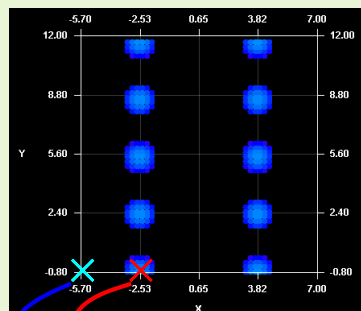
Experimental STM image (constant current mode, taken at RT) of a stoichiometric RuO₂(1 1 0) surface: 50 Å x 50 Å, U = -0.01 V, I = 0.46 nA.

H. Over, A. P. Seitsonen, E. Lundgren, M. Schmid and P. Varga, Surface Science 515 (2002) 143–156.

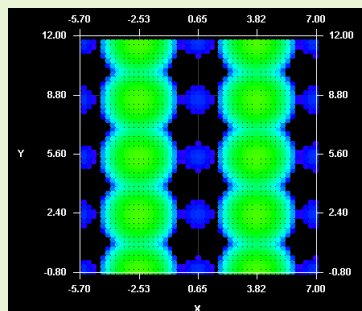
【DFTB】 Constant current モードによるRuO₂(110) 表面のSTMシミュレーション

DFTB

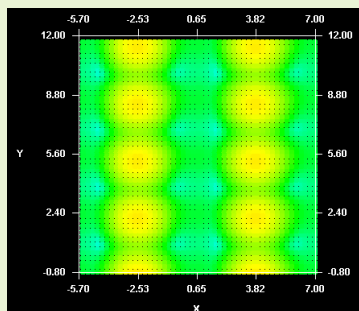
探針高さを8.5 Åから5.0 Åまで0.5 Åずつ変化させながら、バイアス一定 (+0.01 V)、高さ一定モードで得られたトンネル電流像。色の変化は対数スケールに取っており、青が0.001 nA、赤が100.0 nAに対応する。



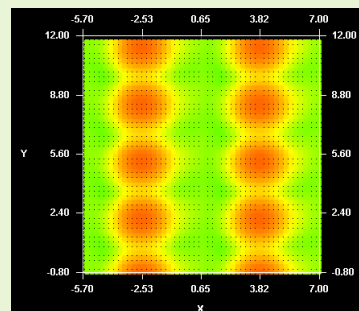
$z = 8.5 \text{ \AA}$



$z = 8.0 \text{ \AA}$

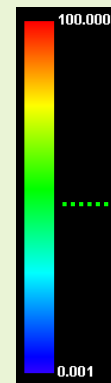


$z = 7.5 \text{ \AA}$



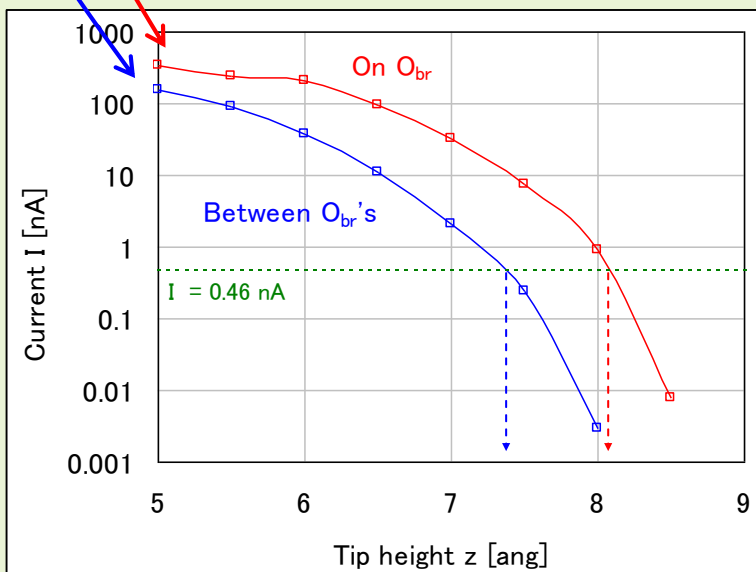
$z = 7.0 \text{ \AA}$

...



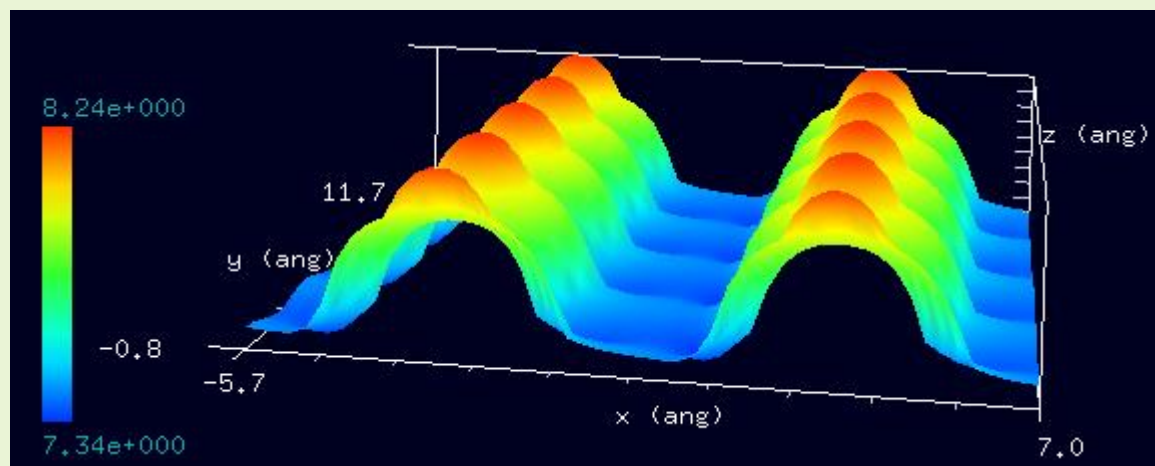
0.46 nA

対数スケール



Current vs. tip height

試験的にプログラムを組み、一定の電流 0.46 nAとなる探針高さを求めた。

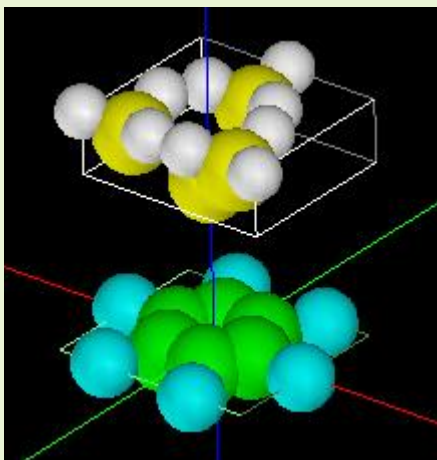


試料形状が直感的に推察できる。

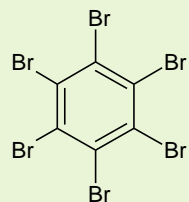
Constant currentモードは今後DFTBソルバーに搭載される予定。

【DFTB】グラファイト上のC₆Br₆モノレイヤーのSTMシミュレーション

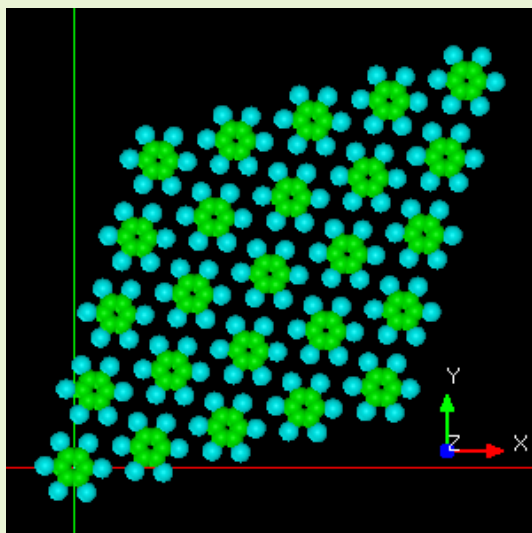
シミュレートに用いた探針・試料モデル



探針: Si₄H₉
試料: C₆Br₆ monolayer
手法: 高さ一定STM および
constant current STM
探針高さ: 2.5 – 5.5 Å
探針バイアス: +2.5 V and -2.5 V



並進対称性を踏まえて拡張した試料モデル

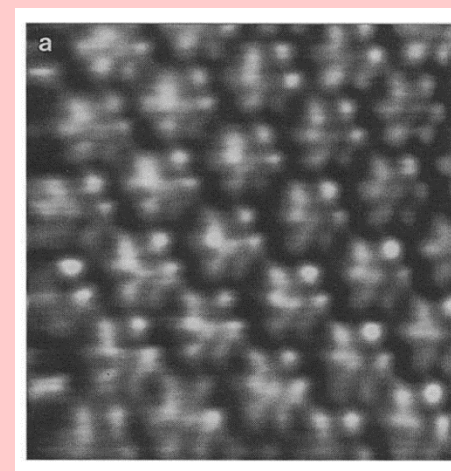


cf. Experiment

探針: Pt/Ir

試料: C₆Br₆ monolayer on graphite

手法: constant current STM



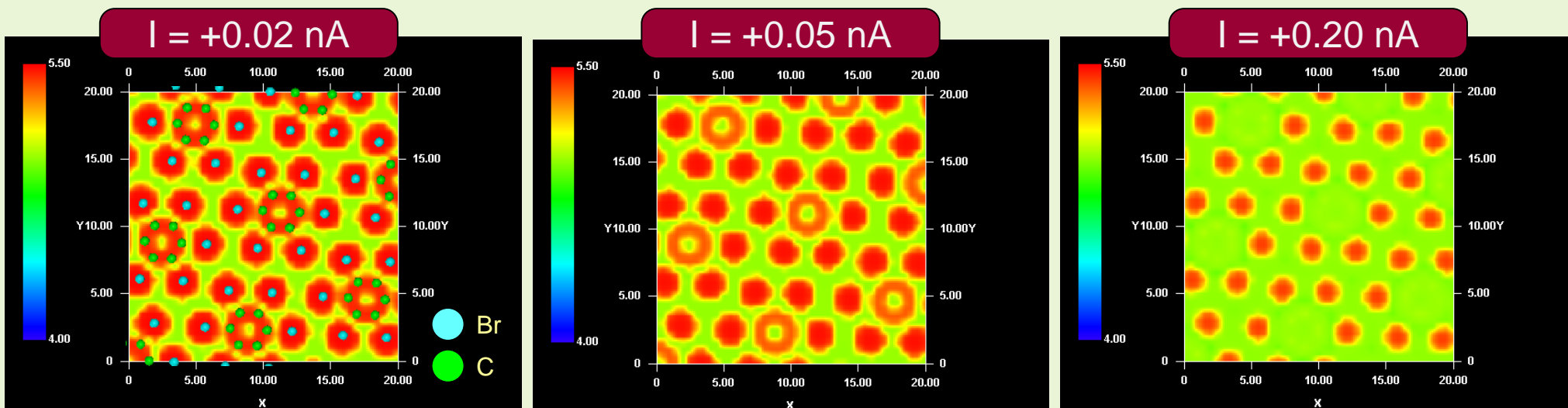
50 Å x 50 Å, $V_{\text{sample}} = -1.8$ V, $I = 1.8$ nA.

R. Strohmaier et al., Surface Science 318, L1181-L1185 (1994).

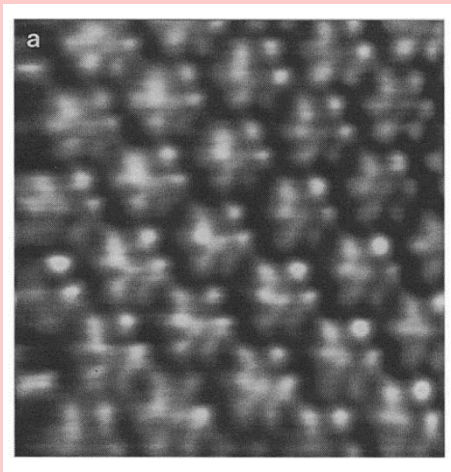
計算では基板のグラファイトを除外。Pt/Irの代わりにSi探針を使用。
Constant current モードは開発予定。ここではconstant height STM像を
複数枚用意して、数値処理によってconstant current STM像を計算した。

【DFTB】グラファイト上のC₆Br₆モノレイヤーのconstant current STMシミュレーション

$V_{\text{tip}} = +2.5 \text{ V}$ のとき、電流値をいくつか選んでconstant current STM像を計算した。



cf. Experiment



$50 \text{ \AA} \times 50 \text{ \AA}$, $V_{\text{sample}} = -1.8 \text{ V}$, $I = 1.8 \text{ nA}$.

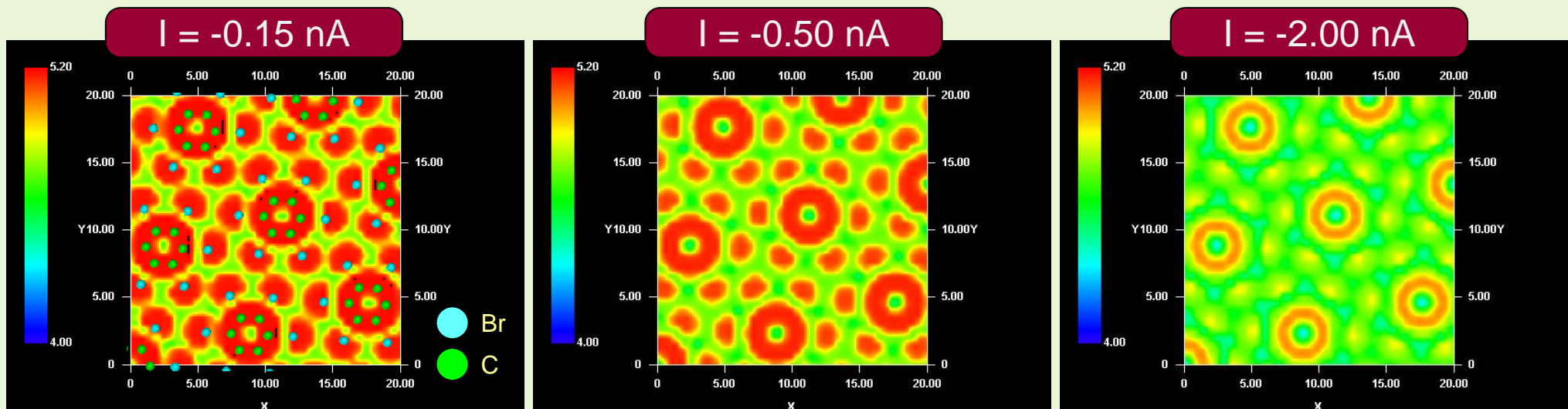
R. Strohmaier et al., Surface Science 318, L1181-L1185 (1994).

小さな電流値を選んだ場合は分子の形状が現れた。

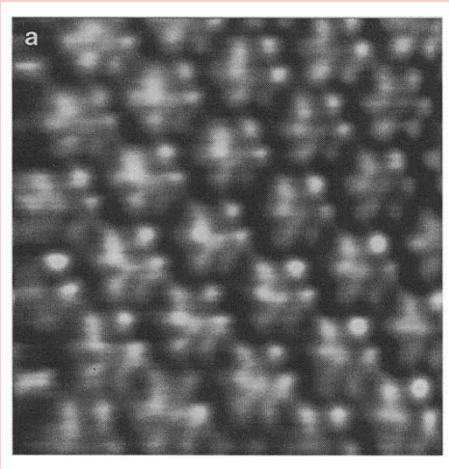
電流値を大きく選ぶとBr原子が強調された。

【DFTB】グラファイト上のC₆Br₆モノレイヤーのconstant current STMシミュレーション

$V_{\text{tip}} = -2.5 \text{ V}$ のとき、電流値をいくつか選んでconstant current STM像を計算した。



cf. Experiment

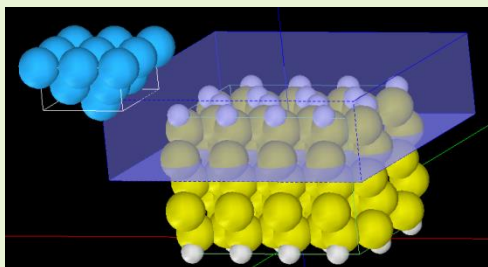


$50 \text{ \AA} \times 50 \text{ \AA}$, $V_{\text{sample}} = -1.8 \text{ V}$, $I = 1.8 \text{ nA}$.

R. Strohmaier et al., Surface Science 318, L1181-L1185 (1994).

小さな電流値を選んだ場合は分子の形状が現れた。
電流値を大きく選ぶとC原子の環が強調された。

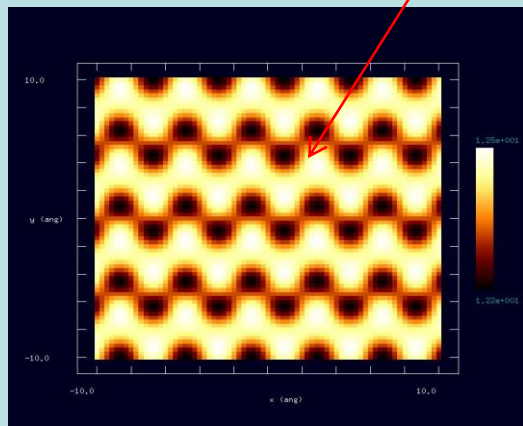
【DFTB】 Constant current STM image of Si(110):H



探針: W_{14}
試料: 水素終端されたSi(110)
手法: constant current STM

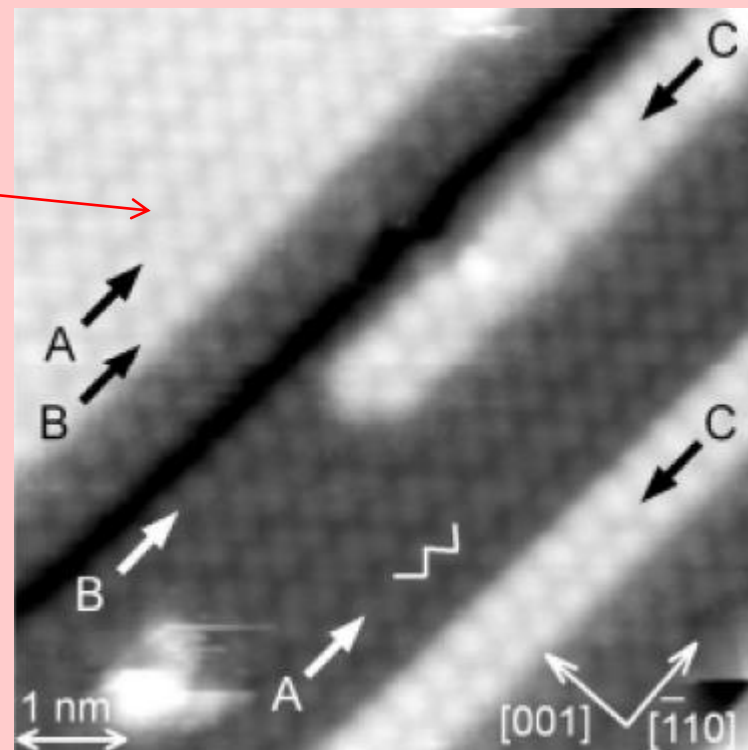
ジグザグの鎖状
構造を再現

Simulated result



探針バイアス+2.0V、電流 2000nA

cf. Experiment

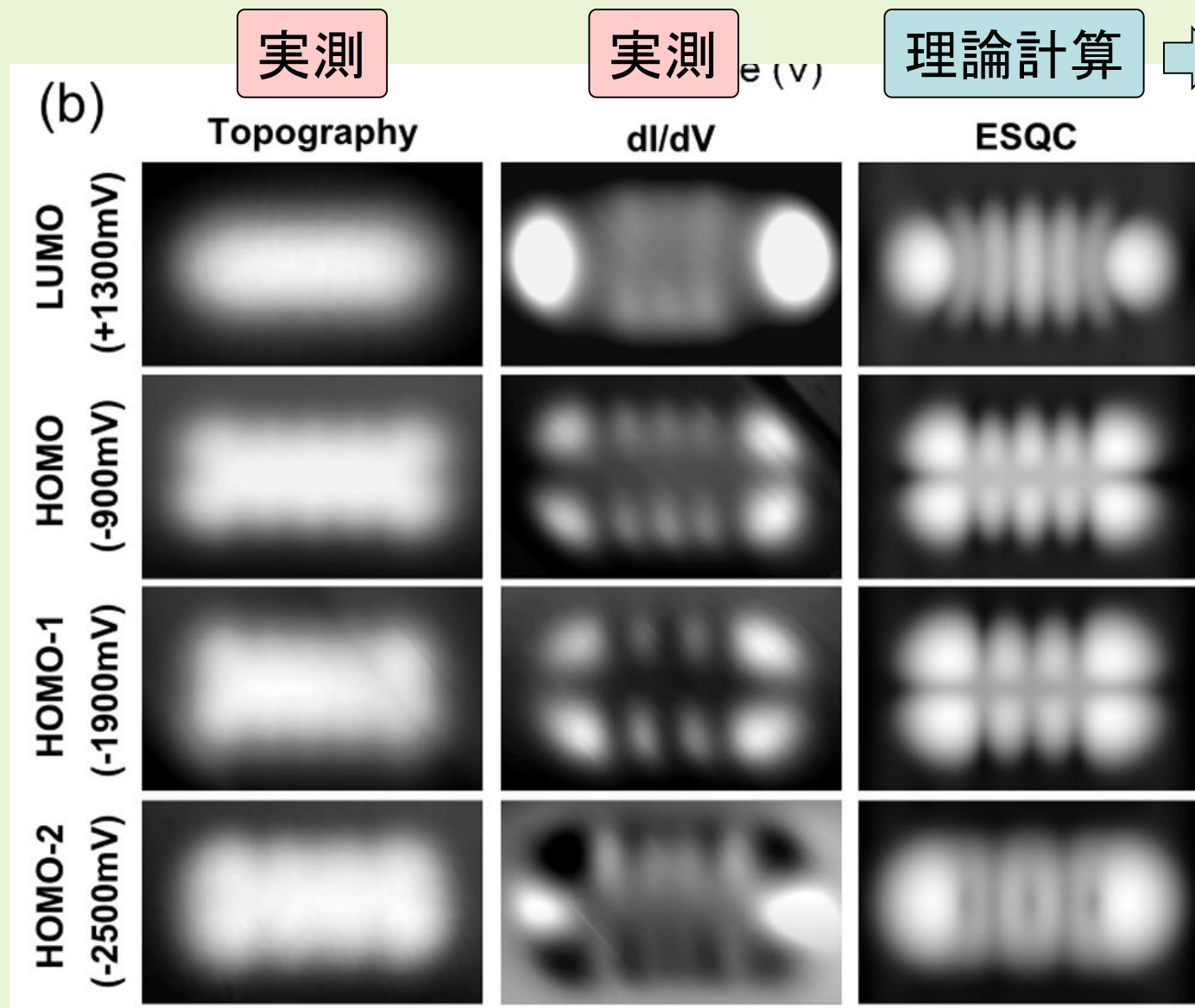


Appl. Phys. Lett. 85, 6254 (2004)

試料バイアス-2.0V、電流 0.3nA

【DFTB】 Constant current STM image of pentacene

文献より、Pentacene on Au(111)のSTM topography像およびdI/dV像



STM-elastic scattering quantum chemistry (ESQC) 分子軌道を使ったconstant current topography 計算。探針効果を含めると実測像と一致する。

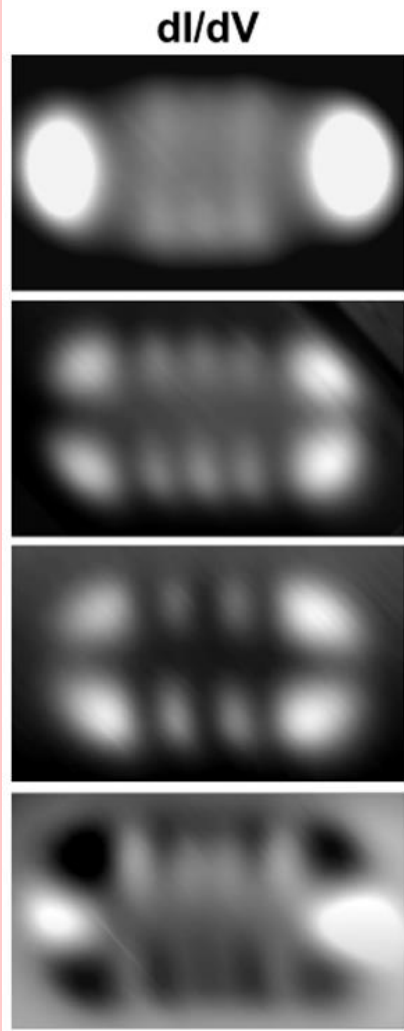
[DFTB] Constant current STM image of pentacene

Ref. Pentacene on Au(111)

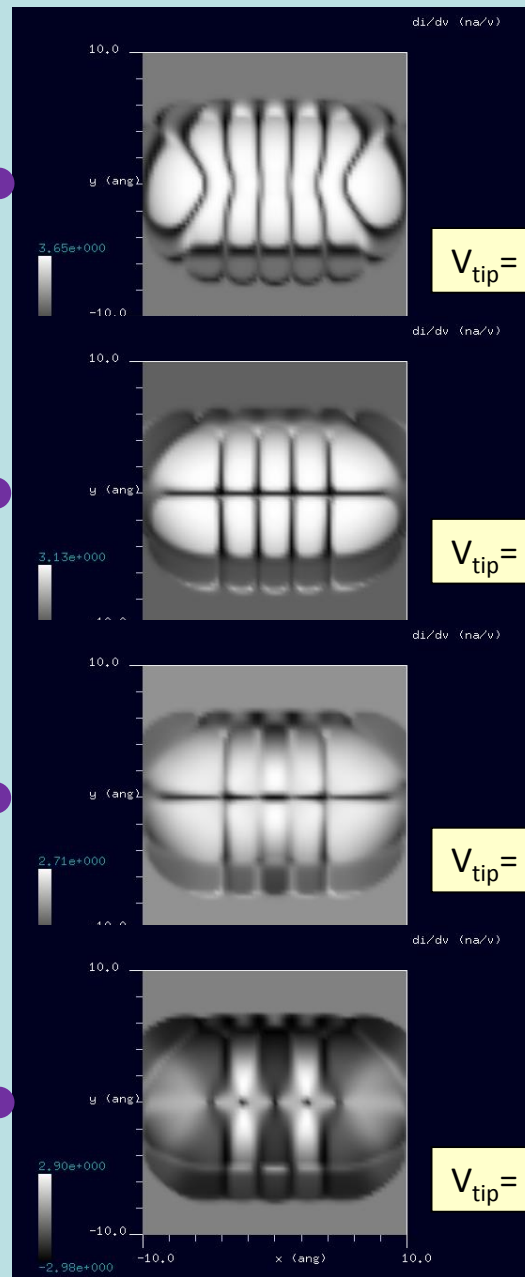
Experiment

(b)

LUMO (+1300mV)
HOMO (-900mV)
HOMO-1 (-1900mV)
HOMO-2 (-2500mV)



W.-H. Soe *et al.*, PRL 102, 176102 (2009).



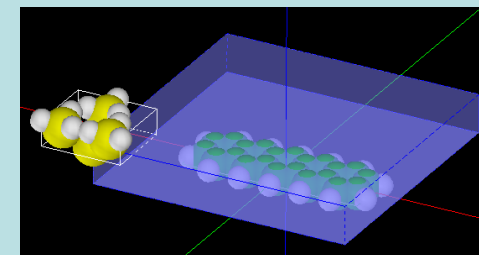
$V_{\text{tip}} = -1.0 \text{ V}$

$V_{\text{tip}} = +1.0 \text{ V}$

$V_{\text{tip}} = +2.0 \text{ V}$

$V_{\text{tip}} = +2.8 \text{ V}$

DFTB dI/dV map



探針: Si_4H_9
試料: Pentacene molecule.
Without substrate.
Current = 5 nA
for all calculations

[DFTB] Constant current STM image of pentacene

DFTB constant current topography

Ref. Pentacene on Au(111)

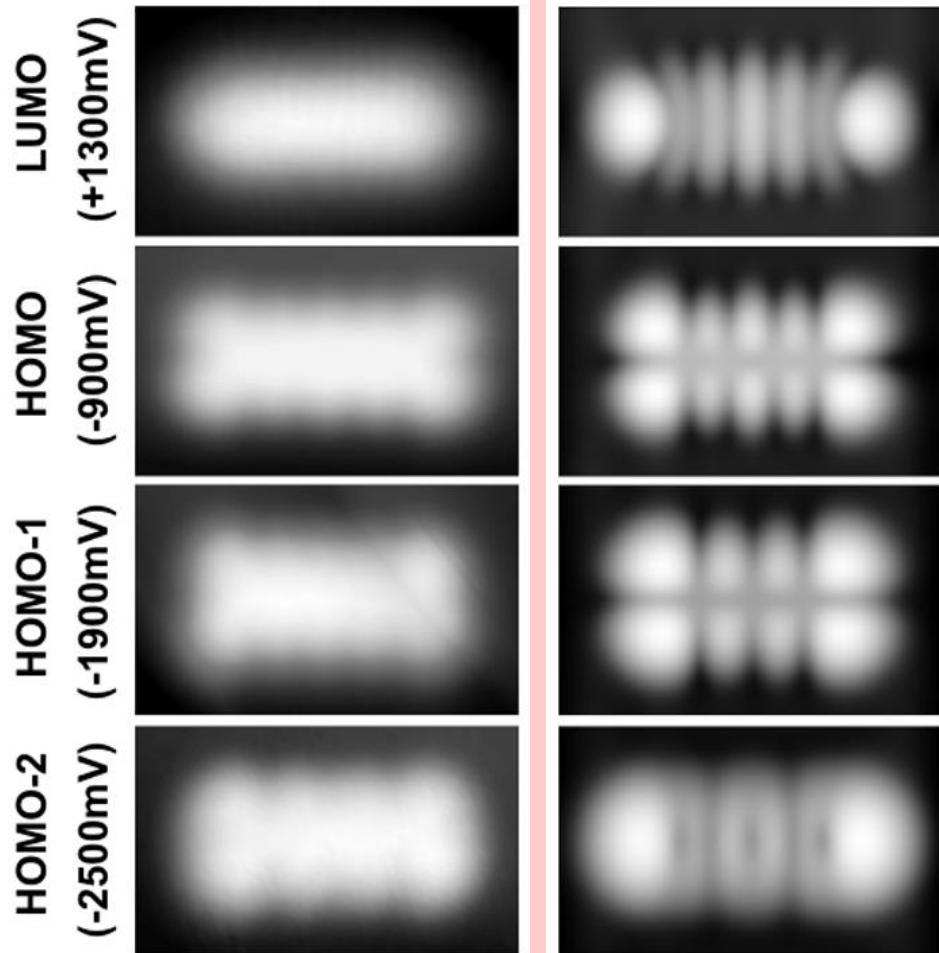
Experiment

Calculation

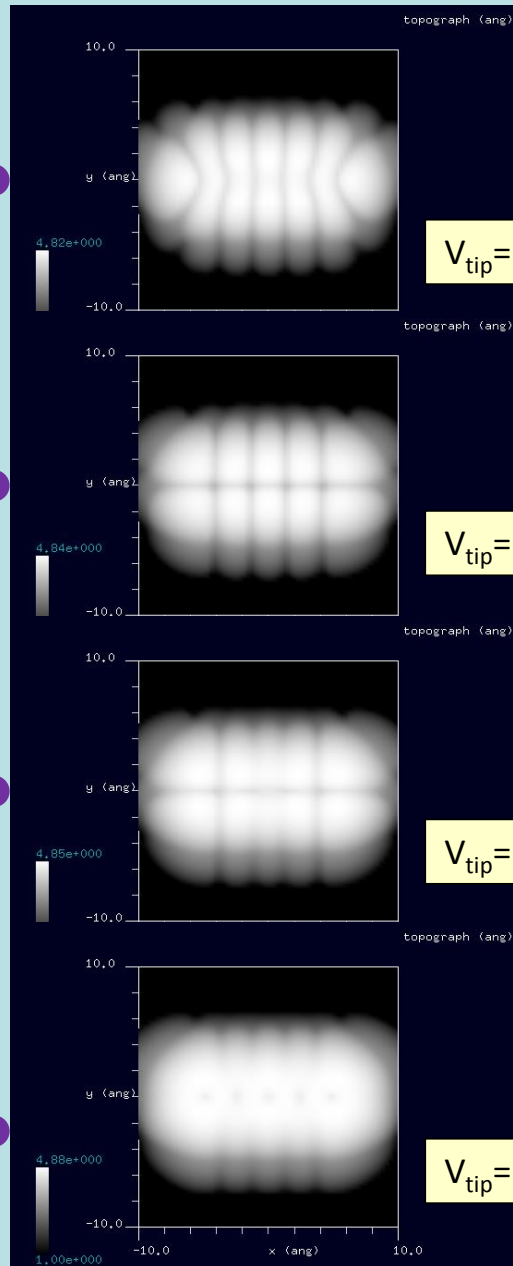
(b)

Topography

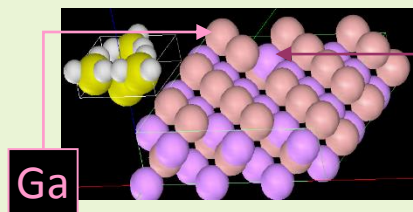
ESQC



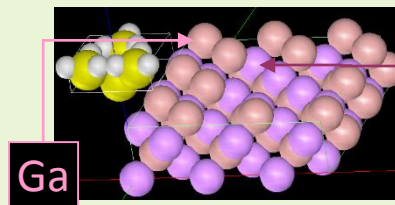
W.-H. Soe *et al.*, PRL 102, 176102 (2009).



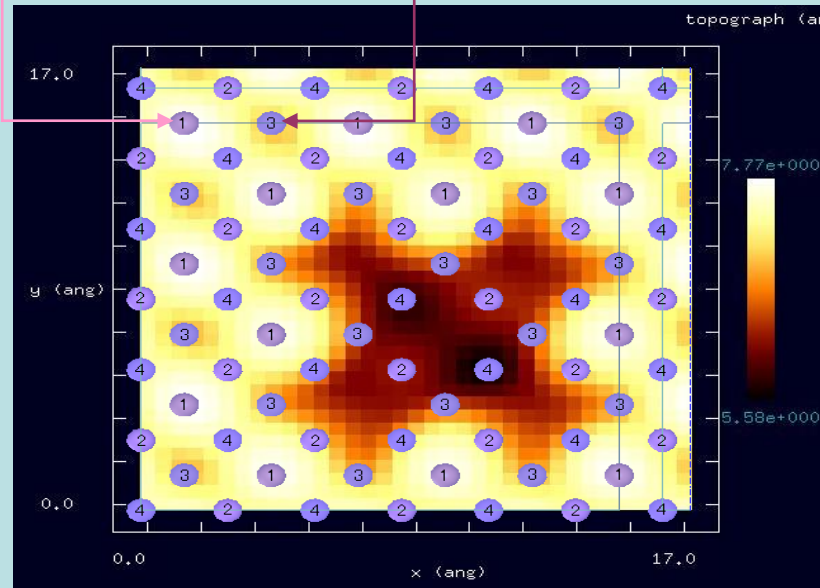
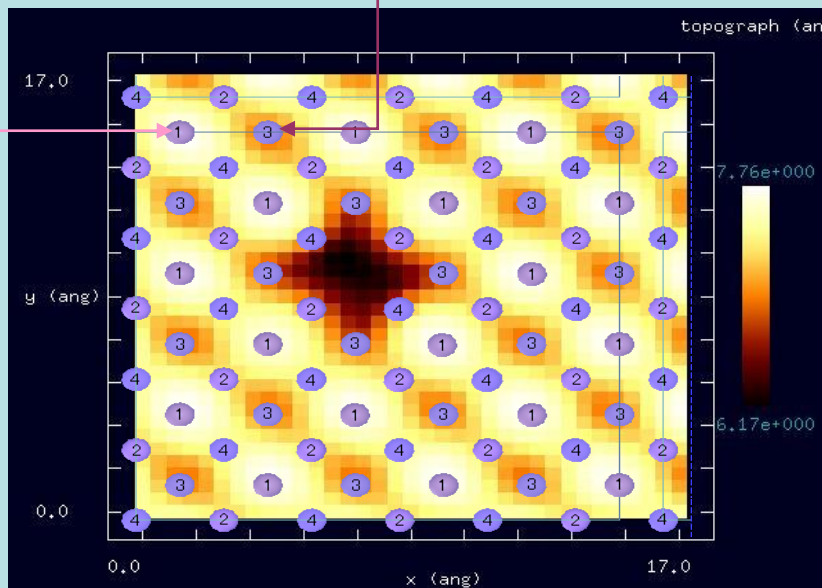
【DFTB】GaAs(100)結晶表面の欠陥のconstant current STMシミュレーション



As
探針: Si_4H_9
試料: GaAs(100)表面の
最表面からGa原子を
1つ除去したモデル



As
探針: Si_4H_9
試料: GaAs(100)表面の
最表面からGa原子を
5つ除去したモデル

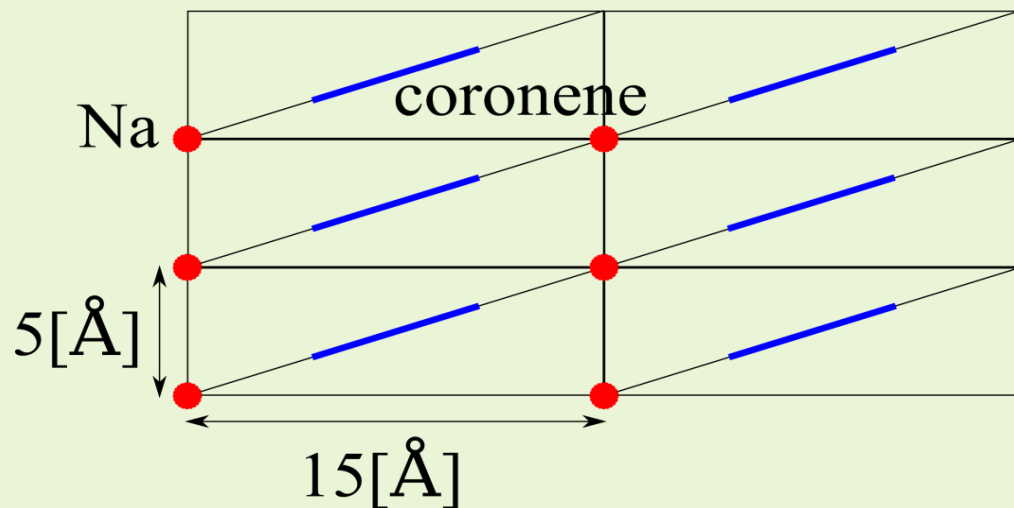


シミュレーション結果
constant current モード
電流値: 10,000[nA]
探針バイアス: 1.0[V]
範囲: 17.0[Å] × 17.0[Å]

最表面からGa原子を5つ除去すると、第2層目のAs原子の凹凸が見える

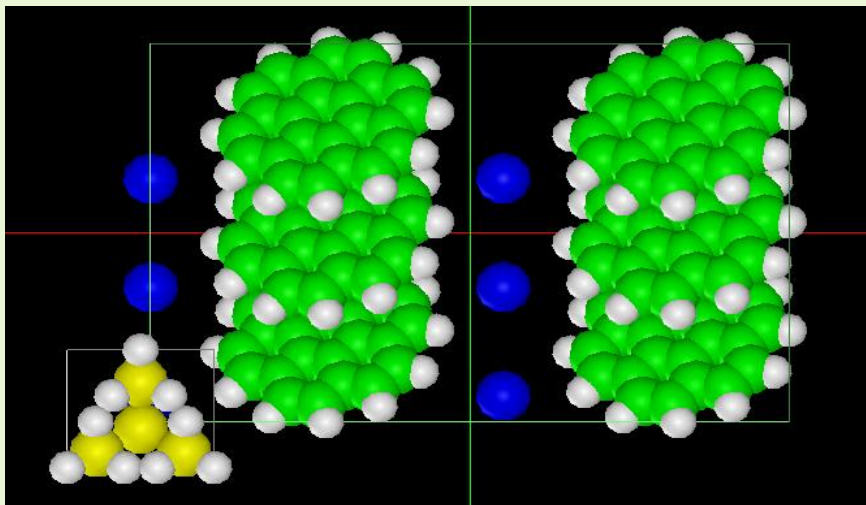
【DFTB】Au(111)面上でのcoronene分子吸着構造のSTMシミュレーション

Coronene分子およびNa原子の位置関係

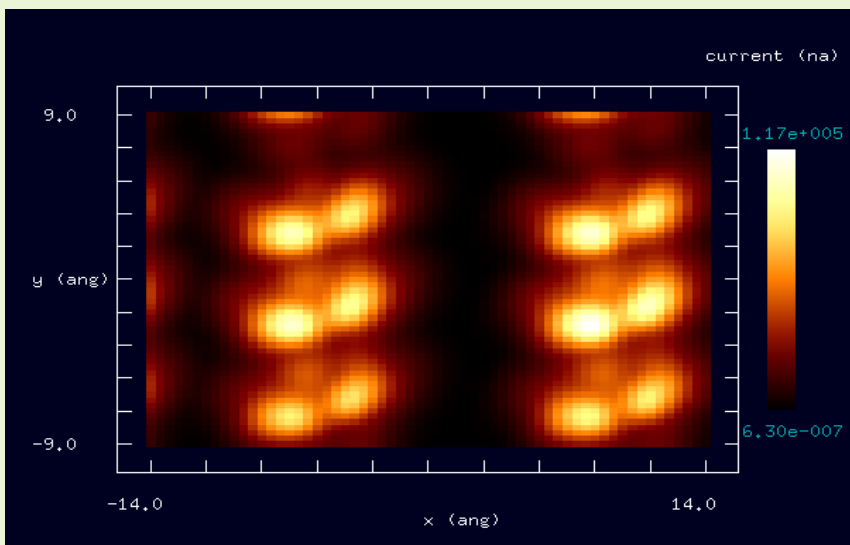


Coronene分子は、Au(111)面に対して 40° 傾いているとする

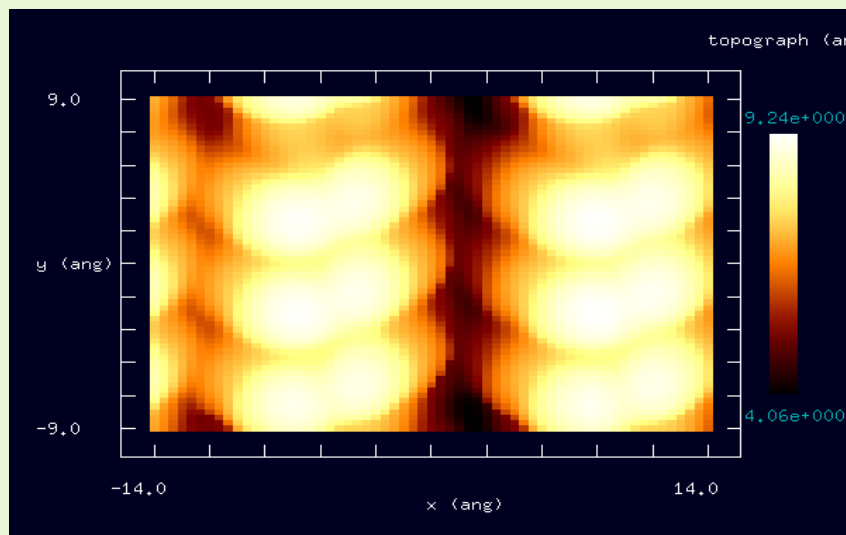
このような条件下でDFTBによりSTMシミュレーションを行う



Coronene分子、Na原子を配置した図：
 Au(111)面は考慮に入れずSTMシミュレーションを実行するとする。
 H原子で終端されたSi探針を使用する。



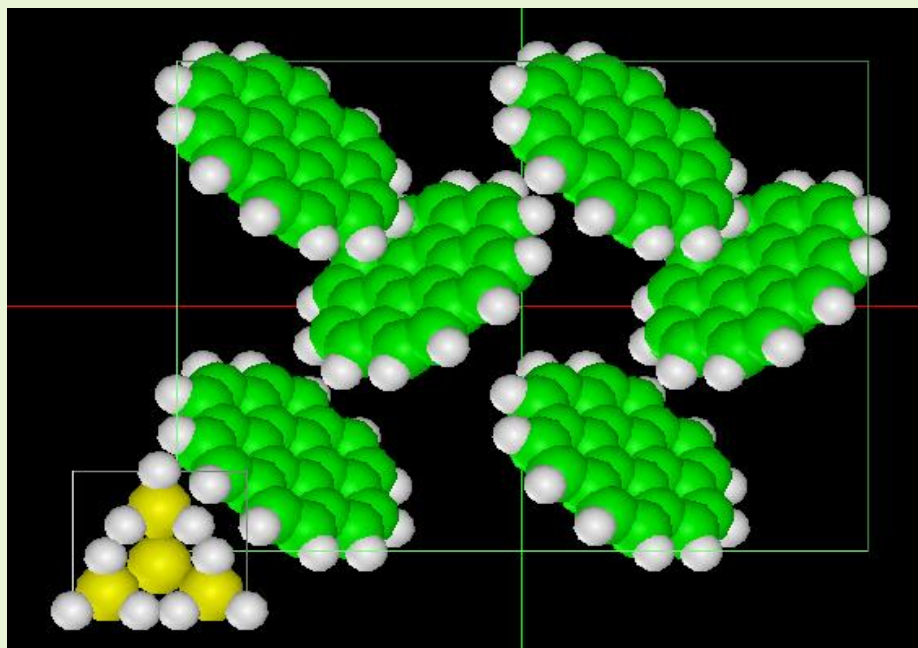
高さ一定モードでのSTMシミュレーション画像



トンネル電流値一定モードでのSTMシミュレーション画像

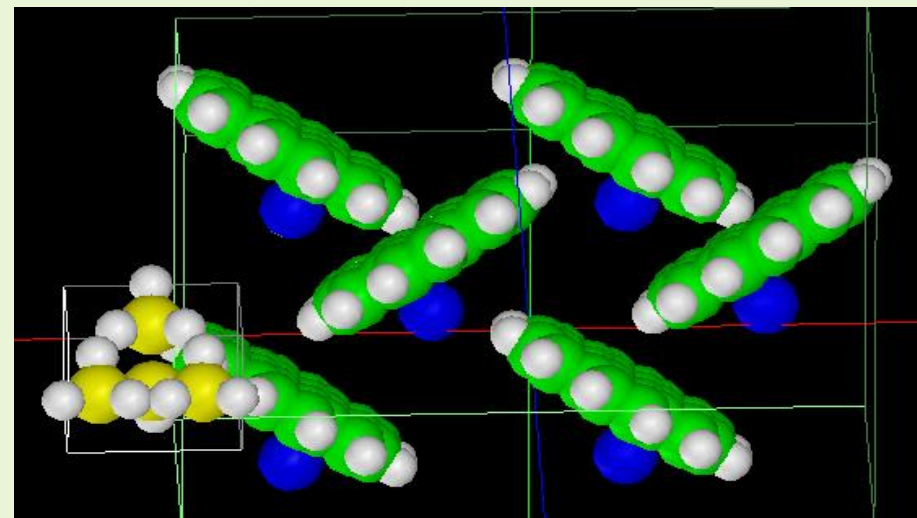
Coronene分子、Na原子を配置した図：
Au(111)面は考慮に入れずSTMシミュレーションを実行するとする。
H原子で終端されたSi探針を使用する。

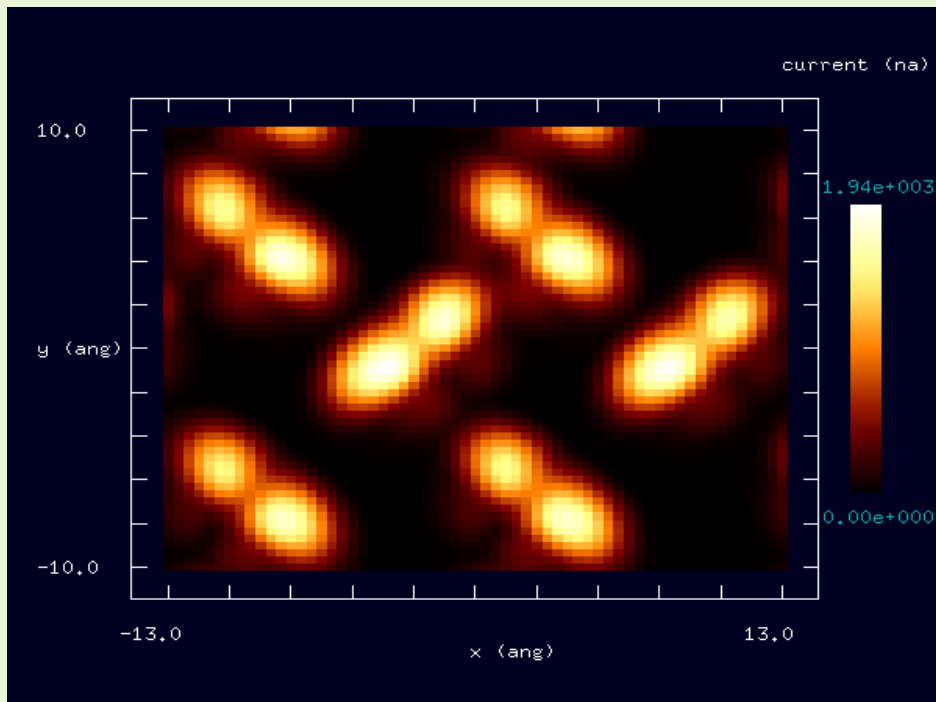
真上から見た図



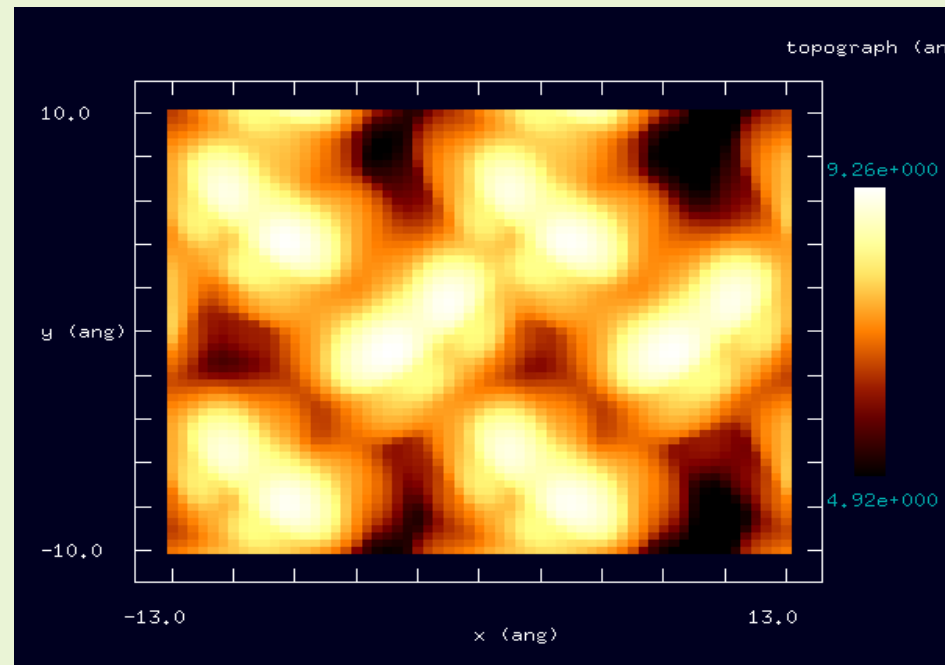
斜めから見た図

Coronene分子の下にNa原子が見えている



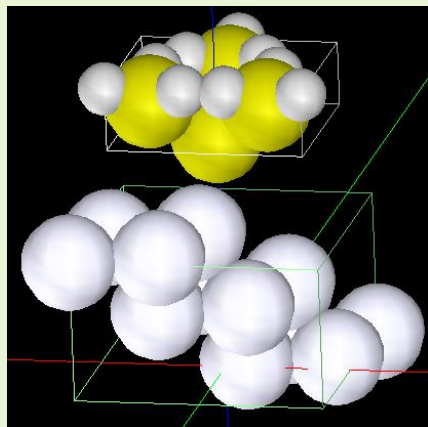


高さ一定モードでのSTMシミュレーション画像

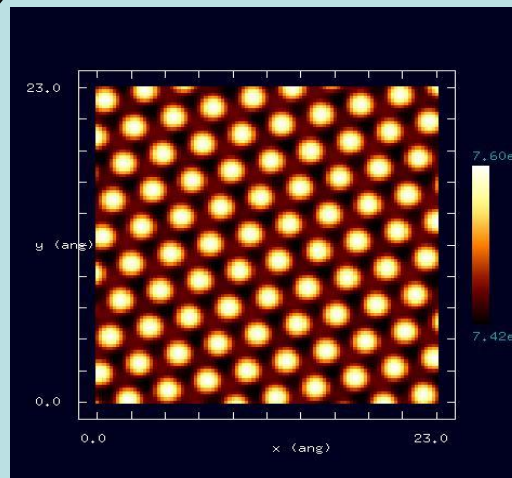


トンネル電流値一定モードでのSTMシミュレーション画像

【DFTB】Pt(111)表面のconstant current STMシミュレーション



探針 (Si_4H_9) と試料 (Pt(111))



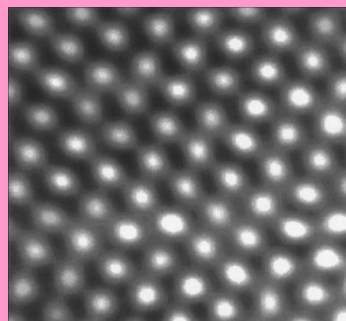
シミュレーション結果

constant current モード

電流値: 10000[nA]

探針バイアス: 1.0[V]

範囲: 23.0[Å] × 23.0[Å]



実験結果

constant current STM

電流値: 1.0[nA]

範囲: 23.0[Å] × 23.0[Å]

sample bias voltages within ± 1 V

The structure and corrosion chemistry of bromine on Pt(111)

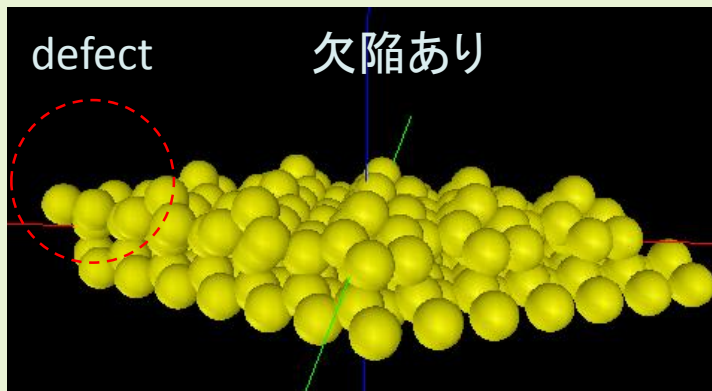
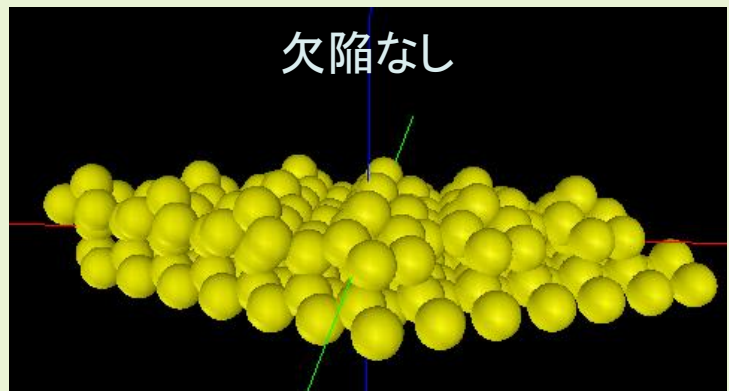
H. Xu, R. Yuro, I. Harrison

Surface Science 411 (1998) 303–315

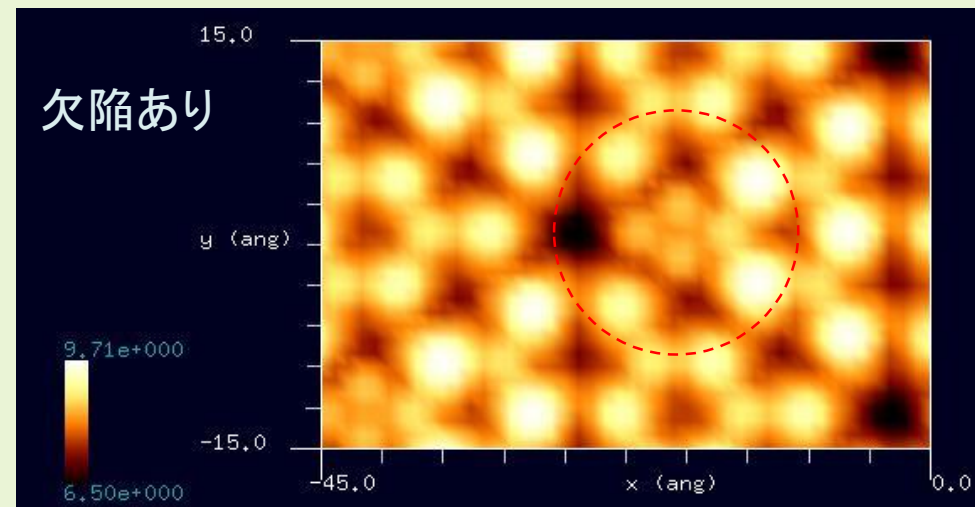
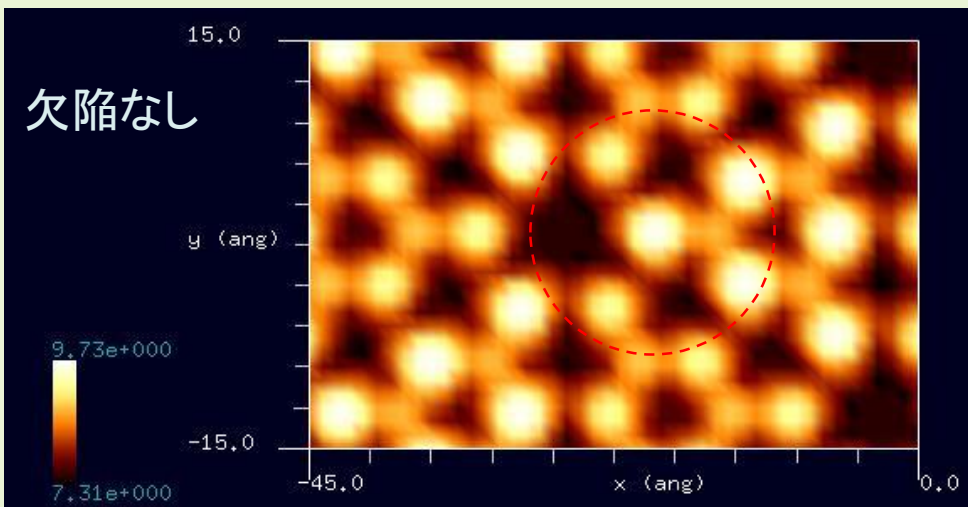
実験結果と良く一致した

【DFTB】Si表面の欠陥のconstant current STMシミュレーション

シミュレートモデル



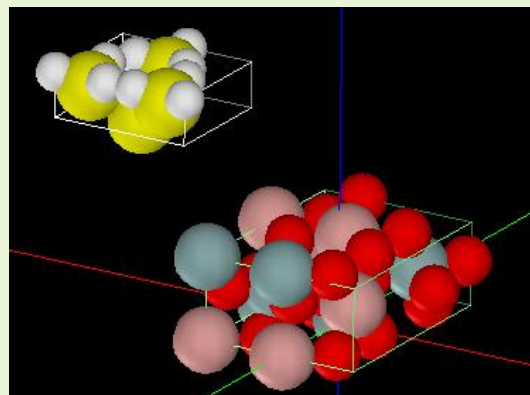
探針: Si_4H_9 探針
試料: Si(111)-DAS構造
スキャンエリア:
45 Å x 30 Å
スキャンモード:
constant current,
探針バイアス: -1.0 V
電流値: 1000 nA



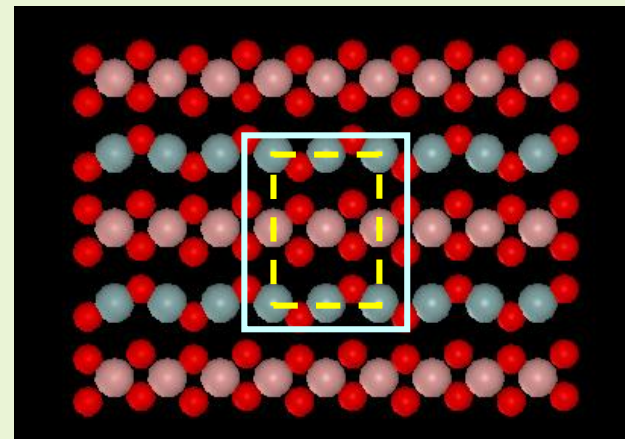
最表面のSi原子の抜けたところに、2層目のSi原子の構造が現れた。

【DFTB】透明導電性フィルム(ITO)のconstant current STMシミュレーション

シミュレートモデル

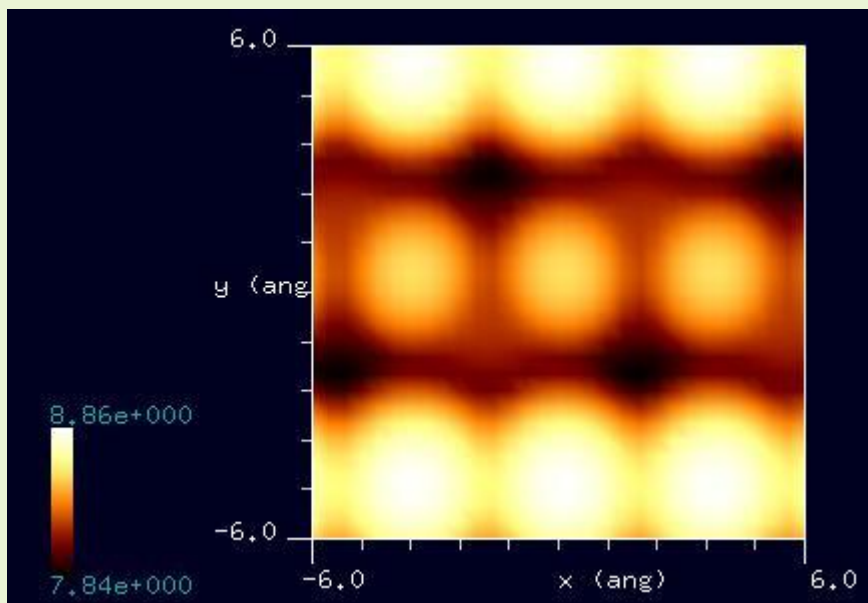


探針: Si_4H_9 探針
試料: $\text{In}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ (110)表面
スキャンエリア:
12 Å x 12 Å
スキャンモード:
constant current,
探針バイアス: +1.0 V
電流値: 10 nA



最表面の原子配置

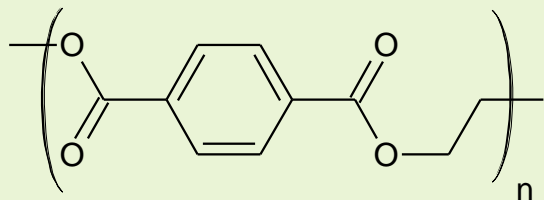
黄色枠は単位格子。水色枠はスキャンエリア。



Sn原子の位置が最も高く、
In原子の位置はやや低く現れた。

【DFTB】ポリエチレンテレフタレート(PET)のconstant current STMシミュレーション

シミュレートモデル



探針: Si_4H_9 探針

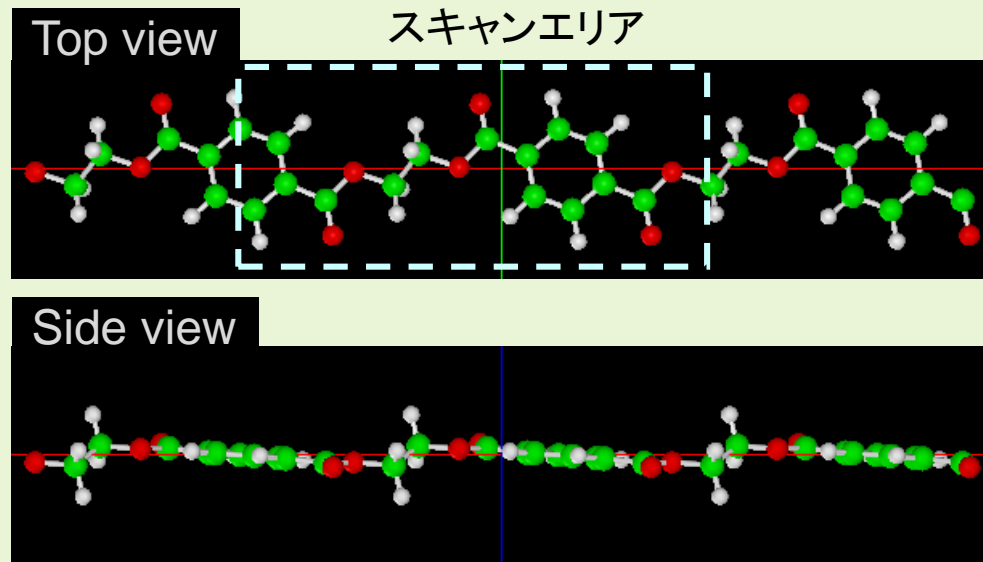
試料: ポリエチレンテレフタレート(PET)

スキャンエリア: $16 \text{ \AA} \times 16 \text{ \AA}$

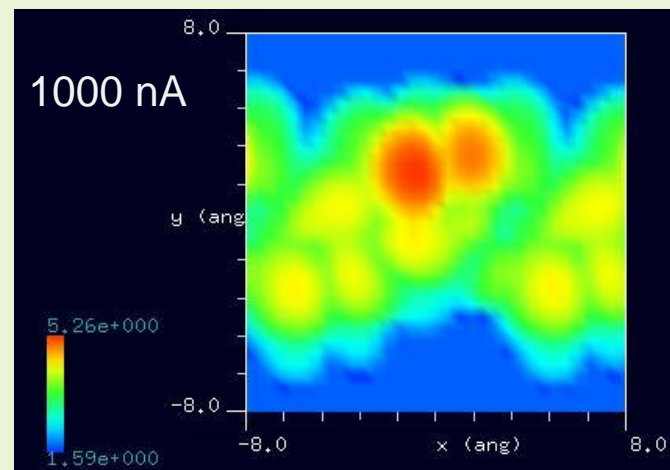
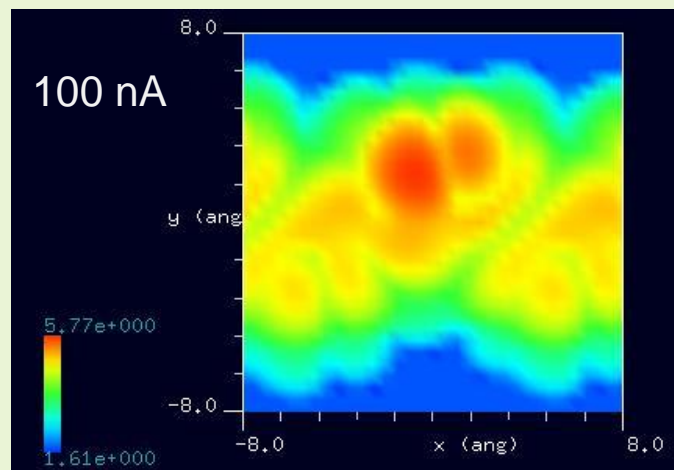
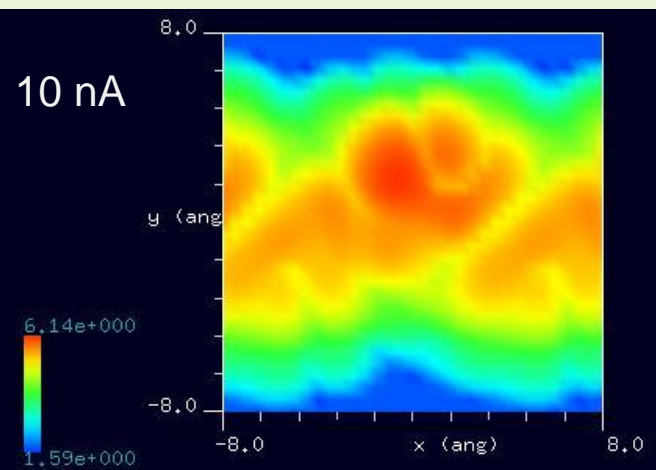
スキャンモード: constant current STM

探針バイアス: $+2.0 \text{ V}$, -2.0 V

電流値: 10, 100, 1000 nA

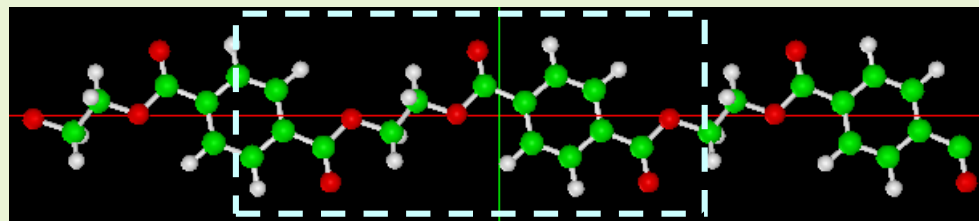


探針バイアス: $+2.0 \text{ V}$



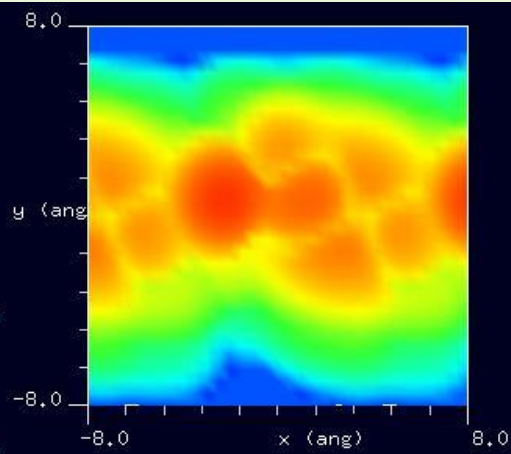
【DFTB】ポリエチレンテレフタレート(PET)のconstant current STMシミュレーション

スキャンエリア

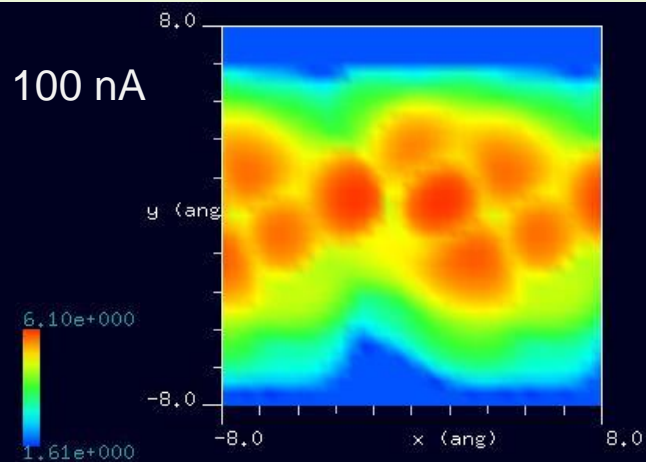


探針バイアス: -2.0 V

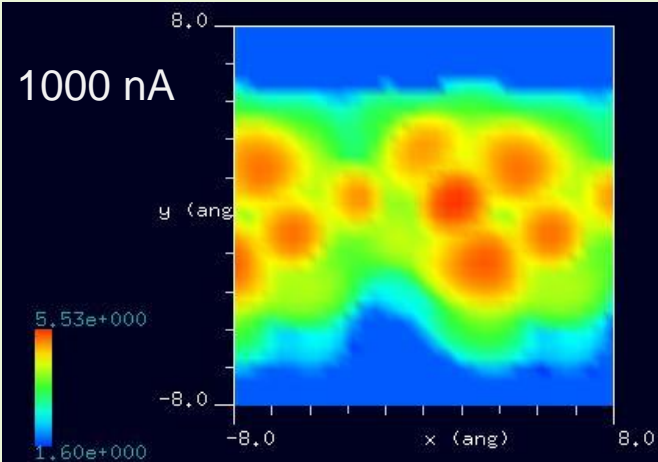
10 nA



100 nA

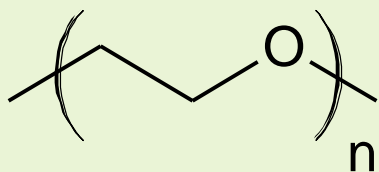


1000 nA



【DFTB】ポリエチレングリコール(PEG)のconstant current STMシミュレーション

シミュレートモデル



探針: Si_4H_9 探針

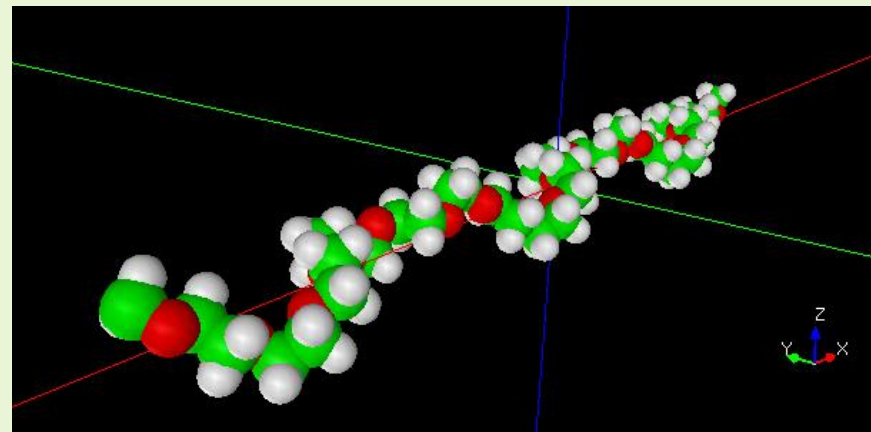
試料: ポリエチレングリコール(PEG)

スキャンエリア: $30 \text{ \AA} \times 20 \text{ \AA}$

スキャンモード: constant current STM

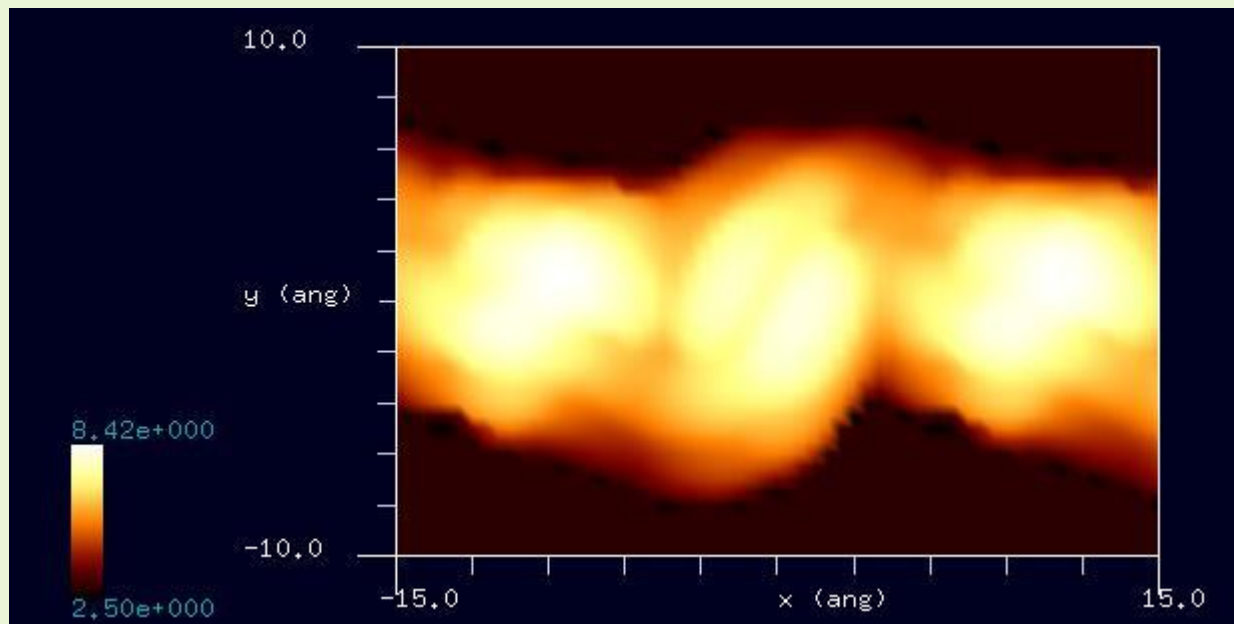
探針バイアス: $+5.0 \text{ V}$

電流値: 1000 nA



$n=7$ で1周期のらせん構造。

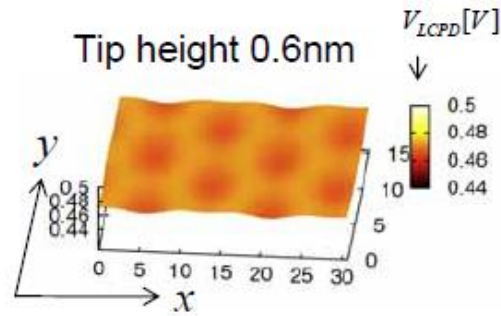
図は $n=21$ (3周期のらせん)のPEGモデル。



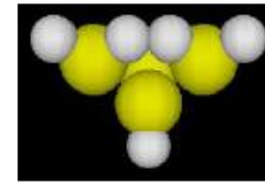
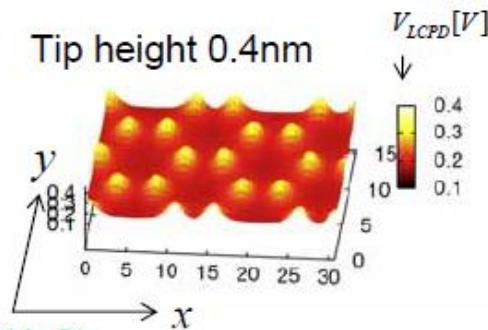
【DFTB】Si(001)-c(4x2)表面の埋め込まれた不純物のKPFM像

DFTB

-局所接触電位差の分布像-

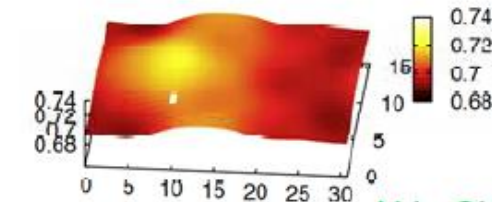
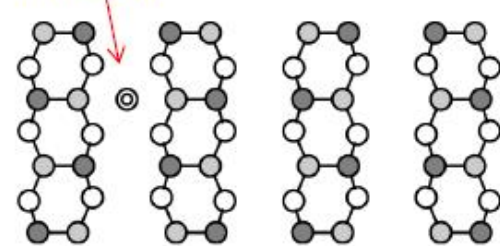


Si(100)c(4x2)

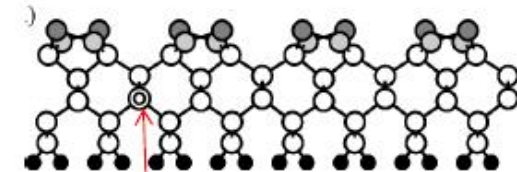
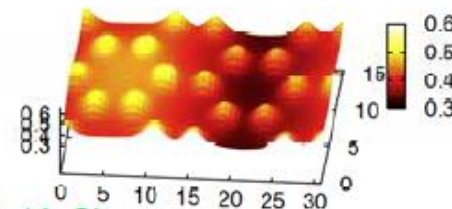


Si₄H₉ tip

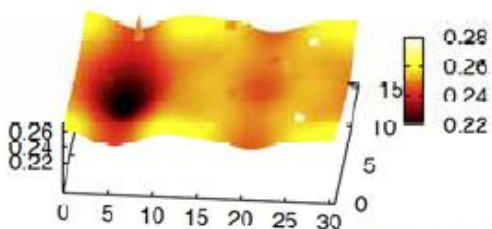
impurity



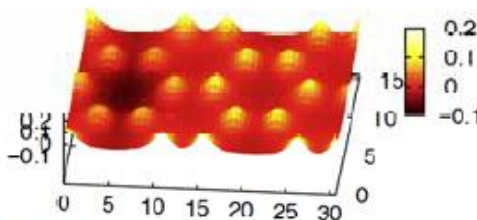
Al in Si(100)c(4x2)



impurity



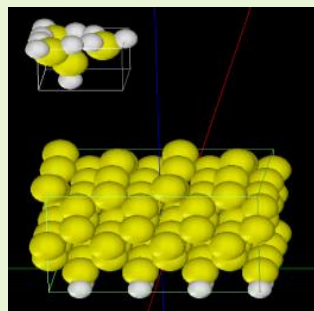
P in Si(100)c(4x2)



A.Masago et al, Phys. Rev. B 82 (2010)195433

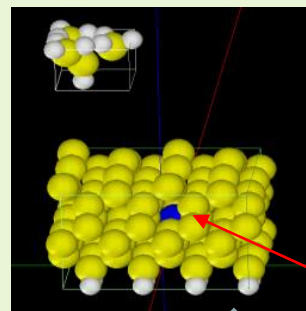
試料表面のごく浅い部分に不純物を持っているとしたシリコン表面を、KPFMで走査したときのシミュレーション結果。不純物の表面位置に原子スケールよりもやや大きいスポットが現れている。また、試料表面の原子によるスポットも確認することができる。

【DFTB】Si(001)-c(4x2)表面の埋め込まれた不純物(N原子)のKPFM像



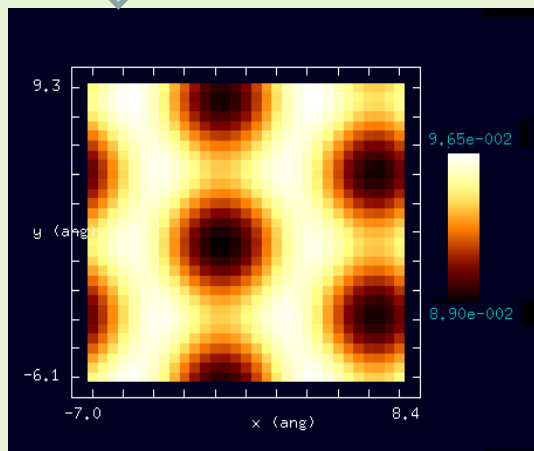
探針: H-Si₄H₁₀
試料表面: Si(001)-c(4x2)

探針-試料間の距離: 6 Å

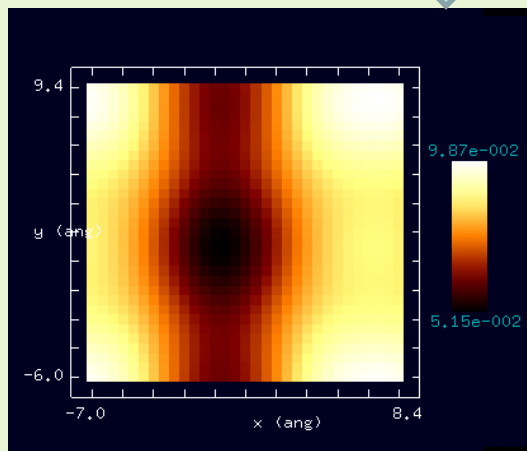


探針: H-Si₄H₁₀
試料表面:
Si(001)-c(4x2)に
窒素原子をドーピングしたもの

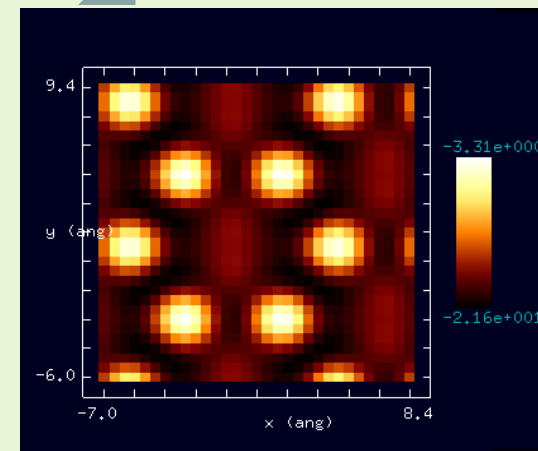
窒素原子



KPFM 局所接触電位差像
窒素原子ドーピングなし



KPFM 局所接触電位差像
窒素原子ドーピングあり
窒素をドーピングすることで、
局所接触電位差が
マイナスにシフトしている。

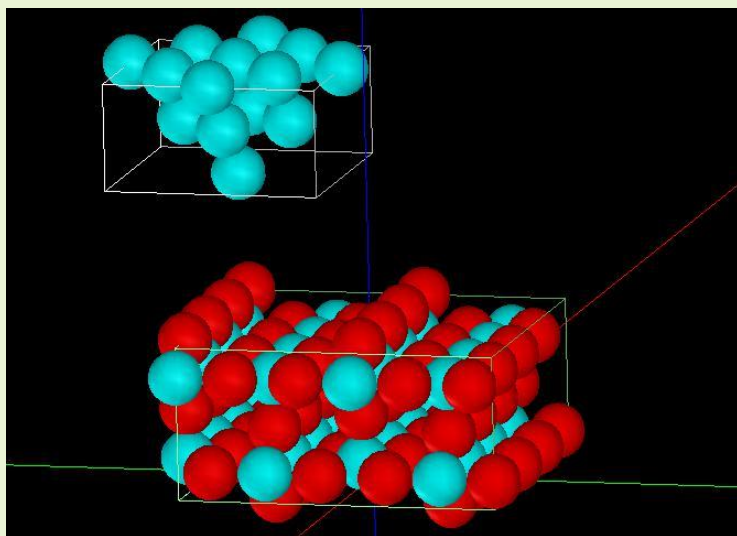


AFM 周波数シフト像
窒素原子ドーピングあり
周波数シフト像では
原子の高さを反映した像が
得られている。

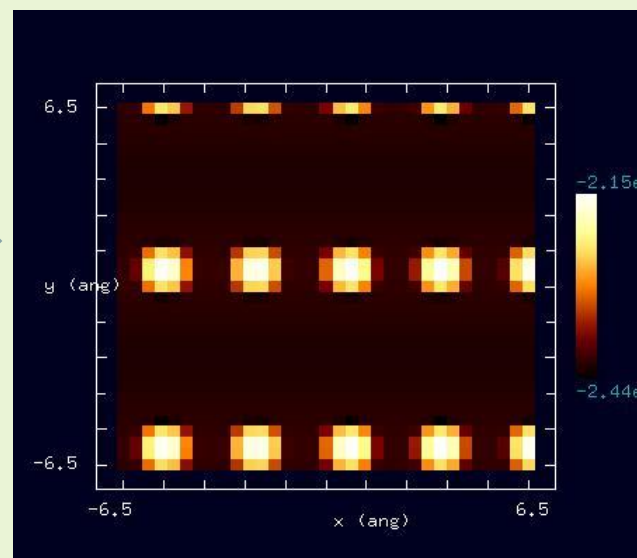
【DFTB】TiO₂(110)表面のLCPD像

DFTB KPFMを用いて、TiO₂(110)表面のLCPD像を計算

探針: Pt₁₄
試料表面: TiO₂(110)



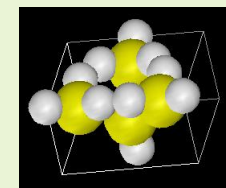
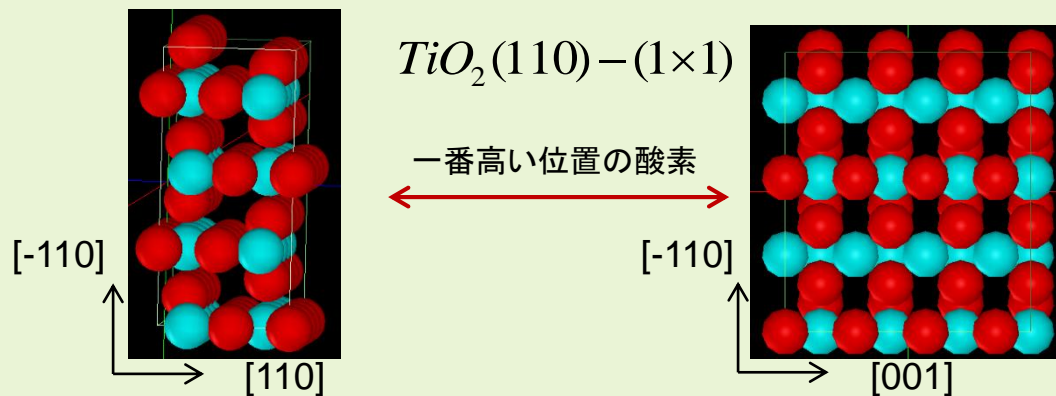
探針・試料モデル



LCPD像のシミュレーション結果

【DFTB】TiO₂(110)面のAFM, KPFM観察とシミュレーション

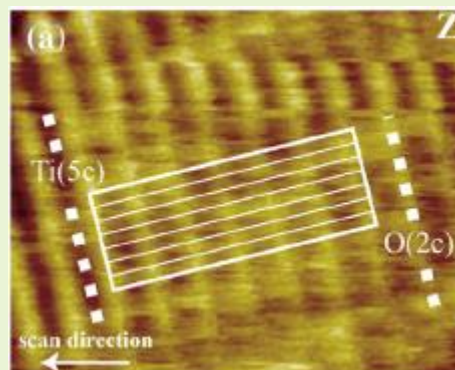
探針: Si₄H₁₀
試料: TiO₂(110)-(1x1)



Si₄H₁₀

探針

実測画像



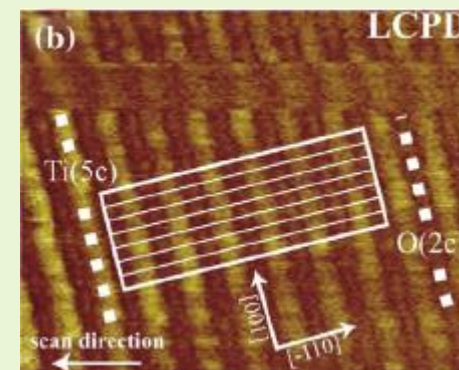
AFM



Surface Science Reports, 66, (2011),1-27

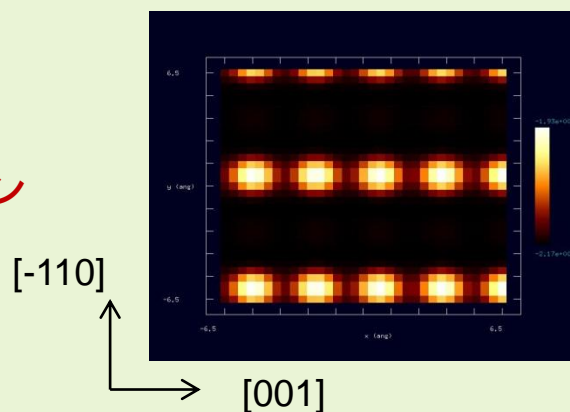


KPFM

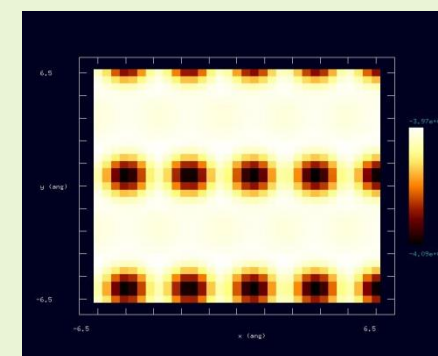
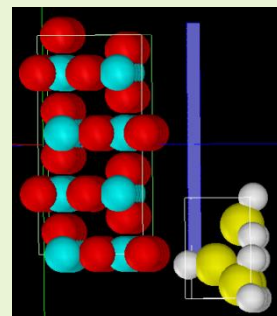


DFTB

シミュレーション
結果



AFM 探針-試料間の距離3.5 Å

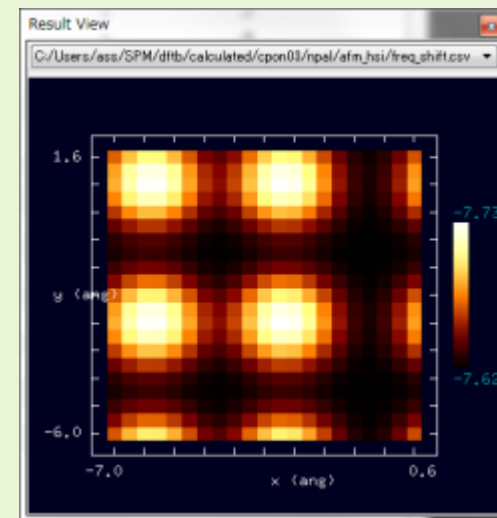
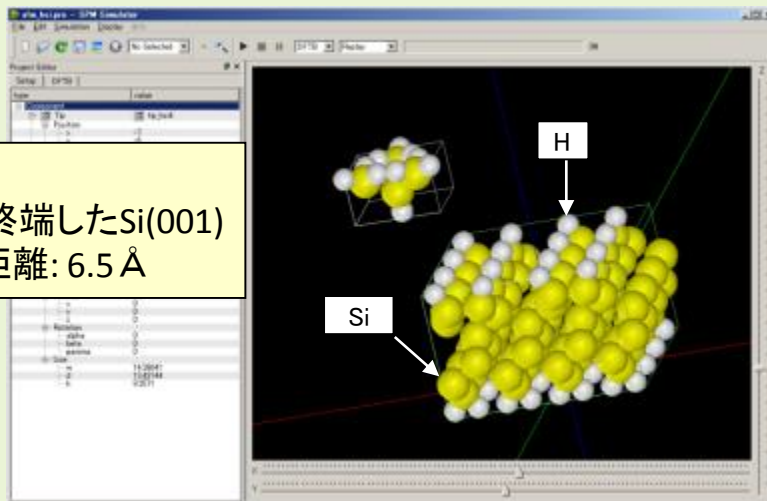


KPFM 探針-試料間の距離2.5 Å

【DFTB】周波数シフトAFM像、KPFM像の計算例

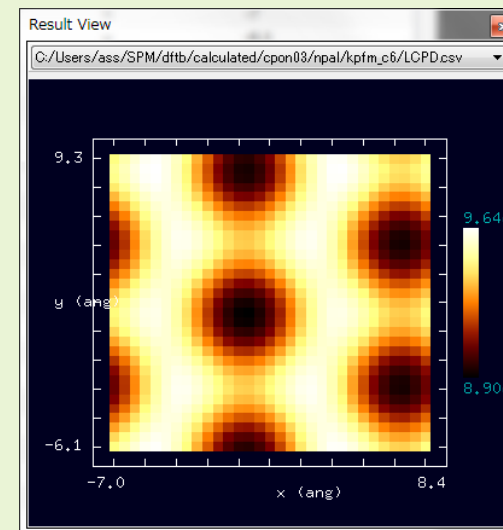
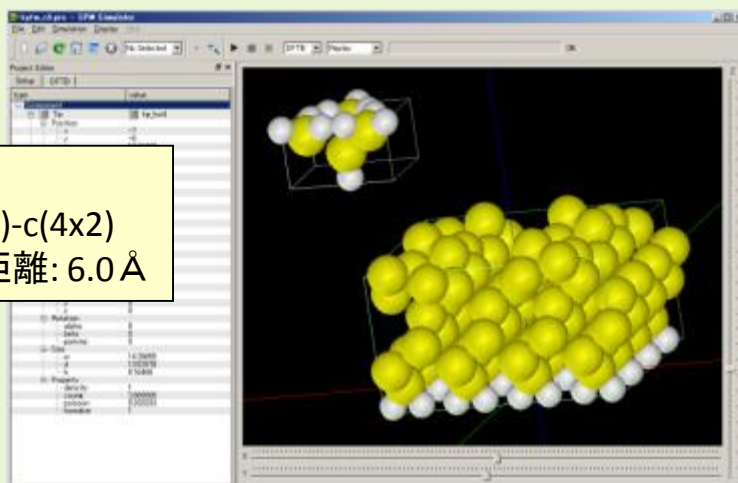
DFTB 周波数シフト像のシミュレーション

探針: Si_4H_{10}
試料表面: 水素終端したSi(001)
探針-試料間の距離: 6.5 \AA



DFTB 接触電位差像のシミュレーション

探針: Si_4H_{10}
試料表面: Si(001)-c(4x2)
探針-試料間の距離: 6.0 \AA

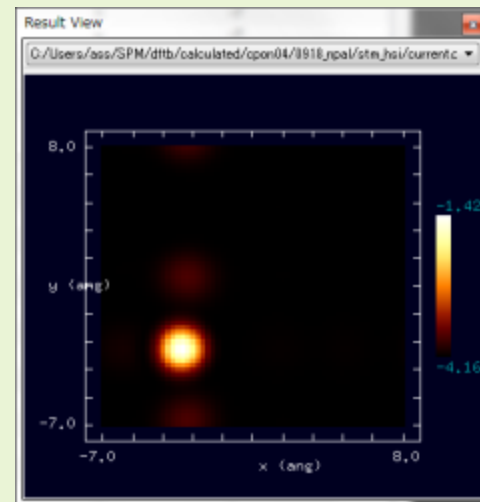
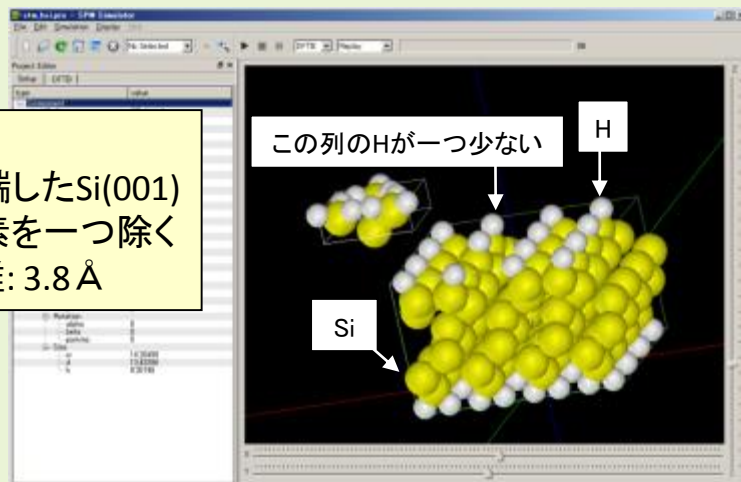


表面のアップダイマーを繋ぐようにした電位差の大きい領域が見られる。

【DFTB】トンネル電流像、トンネル電流スペクトルの計算例

DFTB トンネル電流像 (STM) のシミュレーション

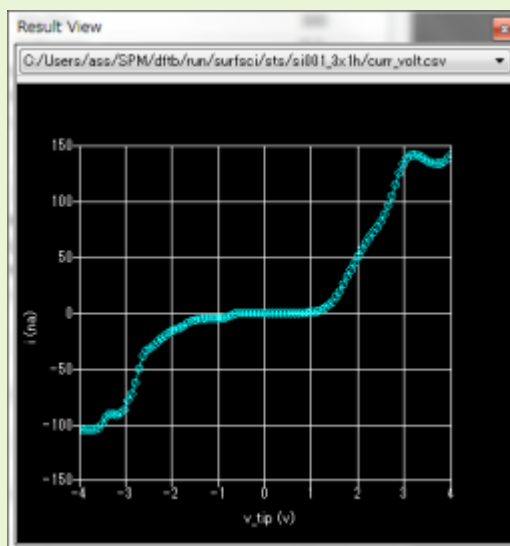
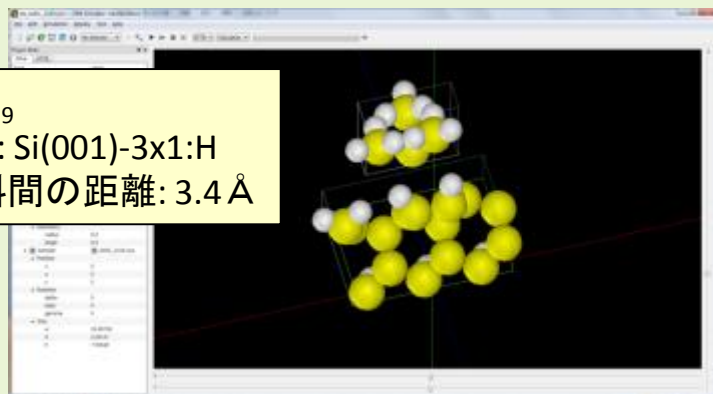
探針: Si_4H_9
試料表面: 水素終端した $\text{Si}(001)$
表面から水素を一つ除く
探針-試料間の距離: 3.8 \AA



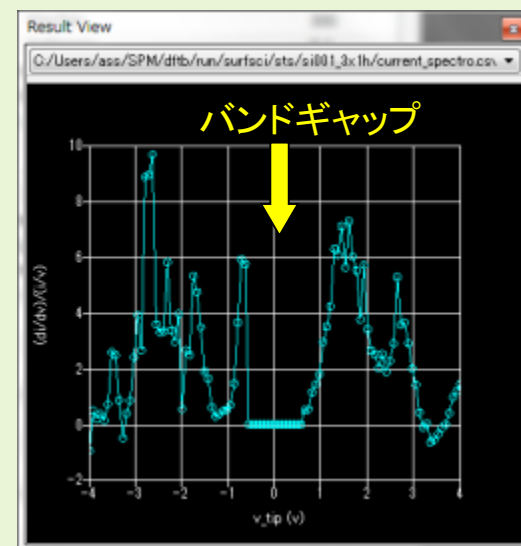
水素が抜けている位置にダングリングボンドがあることにより、電流値が大きくなるのが分かる。

DFTB トンネル電流スペクトル (STS) の計算

探針: Si_4H_9
試料表面: $\text{Si}(001)\text{-}3\times 1\text{:H}$
探針-試料間の距離: 3.4 \AA



I-V特性曲線



$(dI/dV)/(I/V)$ vs. V

横軸は試料に対する探針の電圧