



Záverečná karta projektu

Názov projektu

Evidenčné číslo projektu

APVV-18-0211

AFM: Zobrazovanie, manipulácia, simulácia na atomárnej škále

Zodpovedný riešiteľ **prof. Ing. Ivan Stich, DrSc.**

Príjemca **Fyzikálny ústav SAV, v. v. i.**

Názov pracoviska, na ktorom bol projekt riešený

Fyzikálny ústav SAV, v. v. i.
Dúbravská cesta 9
845 11 Bratislava 45
Slovenská republika

Názov a štát zahraničného pracoviska, ktoré spolupracovalo pri riešení

Veľmi aktívne bola do projektu zapojená Univerzita v Osake:
Dept. of Applied Physics,
Osaka University,
2-1 Yamadaoka, Suita,
Osaka 565-0871,
Japan

Udelené patenty/podané patentové prihlášky, vynálezy alebo úžitkové vzory, ktoré sú výsledkami projektu

Nie je aktuálne, jedná sa o projekt základného výskumu.

Najvýznamnejšie publikácie (knihy, články, prednášky, správy a pod.) zhrňujúce výsledky projektu – uveďte aj publikácie prijaté do tlače

- 1) Y. Adachi, J. Brndiar, M. Konôpka, R. Turanský, Y. Sugawara, L. Kantorovich, I. Stich, and Y.J. Li, Tip-activated single-atom catalysis: CO oxidation on Au adatom on oxidized rutile TiO₂ surface, under review in Science (2022); v druhom kole receného konania.
- 2) Y. Adachi, J. Brndiar, H. F. Wen, Q. Zhang, M. Miyazaki, S. Thakur, Y. Sugawara, H. Sang, Y.J. Li, I. Stich, and L. Kantorovich, Electron dynamics of tip-tunable oxygen species on TiO₂ surface, Comms. Mat. 2, 71 (2021); časopis skupiny Nature.
- 3) Q. Zhang, J. Brndiar, Y. Adachi, M. Konôpka, H.-F. Wen, M. Miyazaki, Y. Sugawara, R. Xu, Z. H. Cheng, H. Sang, Y. J. Li, L. Kantorovich, and I. Stich, Voltage- and Redox State-Triggered Oxygen Adatom Conductance Switch, J. Phys. Chem. C 125, 26801-26807 (2021).

Uplatnenie výsledkov projektu

Nie je aktuálne, jedná sa o projekt základného výskumu. Výsledkami sú najmä publikácie v časopisoch s vysokým impaktom (Science, Nature), ktoré tvoria poznatkovú bázu, ktorú môže využívať a uplatniť ľubovoľný vedec.

Súhrn výsledkov riešenia projektu a naplnenia cieľov projektu v slovenskom jazyku (max. 20 riadkov)

V projekte sme sa venovali najmä štúdiu povrchov oxidov prechodových prvkov SPM metódami. Z tejto oblasti sme publikovali najviac publikácií, aj keď nielen z oblasti chemickej katalýzy, ako sme predpokladali pri koncipovaní projektu. Vyvinuli sme úplne novú metódu merania rýchlosti tunelovania elektrónov (tunnelling rates) medzi hrotom AFM mikroskopu a nanočasticami na povrchu. Pre túto novú metódu sme vyvinuli analytickú teóriu, ktorá sa využíva pri interpretácii experimentálnych meraní. Metóda je minimálne o jeden rád rýchlejšia ako už existujúce metódy, a tak umožňuje merania uskutočniť aj pri vyšších teplotách (explicitne sme uskutočnili merania pri 78K), na rozdiel od existujúcich metód, ktoré vyžadujú ultra-nízke teploty (< 5K). Skonštruovali sme a detailne popísali mechanizmus spínania atomárneho prúdového spínača na báze adatómu kyslíka na TiO₂ povrchu kontrolovaného hrotom AFM mikroskopu. Atomárny spínač spína z dôvodu zmeny redox stavu atómu kyslíka (Oad1- je vodivý/ Oad2- nevodivý). Na rozdiel od často študovaných spínačov na báze molekúl, ktoré obvykle spínajú z dôvodu zmeny konformácie molekuly, t.j. ich spínacie časy sú na atomárnej časovej škále, atomárny spínač spína z na časovej škále tunelovania elektrónu, t.j. o mnoho rádov rýchlejšie. Ukázali sme (experimentálne aj počítačovými simuláciami), že kyslíkový adatóm na TiO₂ povrchu má 3 redox stavy: Oad2-, Oad1- a Oad0. Nábojový ground-state je Oad2-. Oad1- je ~1.5 eV vyššie v energii, ale napriek tomu je bežne pozorovateľný experimentálne, zrejme z dôvodu, že mu chýba v blízkosti polarón, ktorý by ho mohol nabiť na energeticky výhodnejší stav Oad2-. Oad0 predstavuje lokálne minimum na povrchu potenciálnej energie, ktoré je však o ~3.5 eV vyššie v energii ako Oad2- a tento stav sa bežne na povrchu TiO₂ nepozoruje, a na jeho prípravu je potrebné pomerne silné elektrické pole. Ak je adatóm kyslíka privedený do redox stavu Oad0 experimentálne sa pozoruje, že je (meta)stabilný na experimentálnych časových škálach (rádovo desiatok minút). Zaoberali sme sa aj katalýzou CO na nanoklastroch zlata na TiO₂ povrchu, a ukázali, že nanoklastre zlata sú nabité kladne a pomerne silne. Toto pravdepodobne zohráva významnú úlohu v katalytickom procese. Ukázali sme tiež ako je možné nábojový stav zmeniť pomocou triboelektrického efektu. S katalýzou silne súvisí aj práca v recenznom konaní v časopise Science, ktorá sa zaoberá katalýzou CO na (jednom) atóme (single atom catalysis) zlata na povrchu TiO₂. Ukázali sme metódami AFM mikroskopie, že nabíjanie atómov zlata (pozitívne aj negatívne) na oxidovanom povrchu TiO₂ výrazne podporuje adsorpciu CO. Žiadnu adsorpciu nepozorujeme na neutrálnych Au atómoch. Zistili sme dve adsorpčné geometrie CO na Au atómoch. Ukázali sme, že pomocou AFM dokážeme plne kontrolovať redox stav adsorbovaných Au atómov, adsorpčnú geometriu CO a adsorbciu/desorbciu CO hrotom AFM. Na nabitých Au atómoch sme hrotom AFM mikroskopu aktivovali Eley-Rideal reakciu medzi molekulou CO a atómom kyslíka v blízkosti. Dve práce nesúvisia s SPM metódami. V prvej sme študovali koloídne silne dopované, kremíkové kvantové bodky, ktoré majú viaceré pozoruhodné vlastnosti, napr. šírku zakázaného pásu a luminiscenciu závislú od veľkosti nanočastice a od povrchovej terminácie v kombinácii s ich netoxicitou. Malé, sub 2.5 nm, nanočastice sú amorfné vo vonkajších atomárnych šupkách, a preto je ich štruktúra a distribúcia dopantov málo známa. Vyvinuli sme novú metódu na simuláciu týchto systémov z prvých princípov (DFT), ktorá umožňuje modelovanie atomárnej, elektrónovej a fonónovej štruktúry týchto nano bodiek a aplikovali sme ju na generovanie viacerých modelových systémov rôznej veľkosti a rôznej koncentrácie dopantov. V druhej práci sme sa venovali fonónovým vlastnostiam 2D systémov, konkrétne jednovrstvovému a niekoľkovrstvovému (single and few-layer) fosforénu. 2D systémy sú mimoriadne deformovateľné v porovnaní s ich 3D protipólmi a deformácia (strain) má zásadný vplyv na ich vlastnosti. V tejto práci sme analyzovali vplyv kompresívnej a tensilnej deformácie na vibračné vlastnosti. Projekt mal aj výraznú vzdelávaciu dimenziu. V rámci projektu sme sa podieľali na aktivitách súvisiacich s Turnajom mladých fyzikov a Olympiádou mladých vedcov. V čase trvania projektu sa na popularizačných aktivitách zúčastnilo viac ako 1000 účastníkov.

Súhrn výsledkov riešenia projektu a naplnenia cieľov projektu v anglickom jazyku (max. 20 riadkov)

In the project we have mainly studied transition metal oxide surfaces using SPM techniques. Most publications are from this research area, albeit not all on catalysis as assumed when the project was conceived. We have developed an entirely novel method for measurement

of tunnelling rates between the AFM tip and nanoparticles on the surface. We have developed an analytical theory used in interpretation of experimental measurements. The method is at least an order of magnitude faster than the current customary methods, hence making measurements possible at higher temperatures (we have explicitly demonstrated the method at 78K), at variance with alternative methods which require ultra-low temperatures ($< 5\text{K}$). We have constructed and described in detail switching mechanism of atomic current switch based on oxygen adatom on TiO_2 surface controlled by AFM tip. The atomic switch is driven by redox state modification (Oad1- is conducting/ Oad2- nonconducting). At variance with the frequently studied molecular switches which switch due to conformational change (their switching times are on the atomic time scale), atomic switch switches on the time scale of the tunnelling electron, i.e. several orders of magnitude faster. We have shown (experimentally and with computer simulations) that an oxygen adatom on TiO_2 surface has 3 redox states: Oad2-, Oad1- and Oad0. The ground state is Oad2-. Oad1- is $\sim 1.5\text{ eV}$ higher in energy but easily experimentally observable most likely because of dearth of polarons in its vicinity which would recharge it to Oad2-. Oad0 is a local minimum on the potential energy surface which is $\sim 3.5\text{ eV}$ higher in energy than Oad2- and this state is not normally found on the TiO_2 surface. In order to observe it, a fairly strong electric field is needed. If an adatom is brought into the neutral state, it is (meta)stable on experimental time scales of tens of minutes. We have also studied CO catalysis on gold nanoclusters supported on TiO_2 surface and have shown that the gold clusters are all positively and relatively strongly charged. This probably plays a crucial role in the catalytic process. We have also demonstrated how the charge state can be modified with use of triboelectric effect. A work under review (second round of refereeing process) in Science deals with CO catalysis on single-atom Au catalyst supported on TiO_2 surface. Using AFM methods, we have demonstrated that charging the gold atoms (both positively and negatively) on oxidized TiO_2 surface significantly promotes CO adsorption. No adsorption was observed on neutral gold atoms. We have found two CO adsorption geometries on single-atom Au. We have shown that using AFM microscopy we can fully control the redox state of the adsorbed Au atoms, CO adsorption geometry and adsorption/desorption of CO with the AFM tip. On charged Au atoms we have succeeded to activate Eley-Rideal reaction between CO molecule and a nearby O adatom by AFM tip. Two papers do not deal with SPM techniques. In the first we have studied colloidal strongly doped silicon quantum nanodots, which have several unique properties, such as size and termination controlled band gap and luminescence, combined with nontoxicity. Small, sub 2.5 nm, nanoparticles are amorphous in their outer shells and their atomic structure and dopant distribution are unknown. We have developed a novel first-principle (DFT) simulation technique which makes modeling of atomic, electronic, and phononic structure of these nanodots possible and applied them to generation of several model systems of different sized and dopant concentration. In the second paper we modeled phonon properties of 2D systems, specifically of single- and few-layer phosphorene. 2D systems are extraordinarily strainable, compared to their 3D counterparts, and strain has a fundamental effect on their properties. In this paper we analyzed the influence of compressive and tensile strain on vibrational properties. The project had also a prominent education activities. As part of the project we have coorganized the Tournament of young physicists and the International Junior Science Olympiad. More than 1000 participants took part in the popularization activities in the project life time.