

# VRSTIČNA TUNELSKA MIKROSKOPIJA IN ŠTUDIJ POVRŠIN

Marko Viršek, Maja Remškar

Institut "Jožef Stefan", Jamova 39, 1000 Ljubljana

## POVZETEK

Vrstična tunnelska mikroskopija izkorišča tunnelski tok med vzorcem in ostro konico za študij površin z atomsko ločljivostjo. Topografska slika površine je zapletena konvolucija geometrijskih in elektronskih lastnosti površine. Pri *I-V*-spektroskopiji merimo lokalno tunnelsko prevodnost, ki je povezana z lokalno gostoto elektronskih stanj v vzorcu. *I-z*-spektroskopijo uporabljamo pri določanju lokalne vrednosti izstopnega dela. S tokovno tunnelskospektroskopskim slikanjem lahko po energijah mapiramo elektronsko zgradbo površine.

## Scanning tunneling microscopy and surface study

### ABSTRACT

Scanning tunneling microscopy uses tunneling current between a sample and a sharp tip for the atomic resolution surface studies. Topographic image of the surface is a complicated convolution of geometric and electronic properties of the surface. At *I-V* spectroscopy local tunneling conductance is measured, which is connected with local density of electronic states of the sample. *I-z* spectroscopy is used for determining of the work function local value. With current imaging tunneling spectroscopy electronic structure of the surface can be mapped by energies.

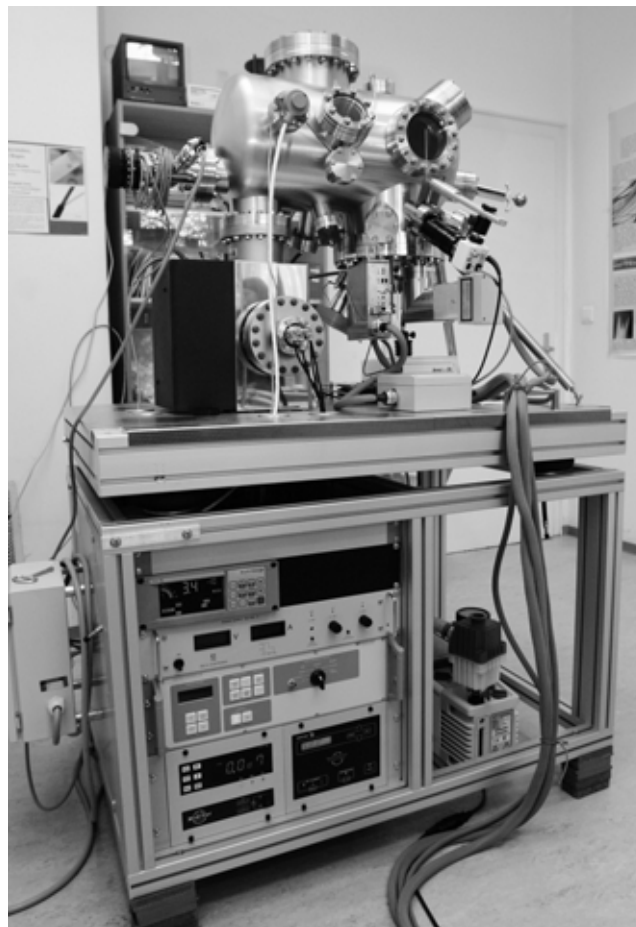
## 1 UVOD

Ta prispevek se sklada z novo pridobitvijo na Institutu "Jožef Stefan", in sicer v Laboratoriju za sintezo anorganskih nanocevk in nanovrvic v Odseku za fiziko trdne snovi (F5). Gre za kombiniran inštrument (slika 1), ki združuje vrstični tunnelski mikroskop in mikroskop na atomsko silo. Mikroskop deluje pri sobni temperaturi v območju ultravisokega vakuuma in z obema načinoma delovanja omogoča slikanje z atomsko ločljivostjo. V tem prispevku se bomo omejili na osnovne načine delovanja vrstičnega tunnelskega mikroskopa.

Pri študiju površin nas zanimata njihova kristalna in elektronska zgradba. Zaradi prekinitve tridimenzionalne periodičnosti na površini kristala so te lastnosti v splošnem drugačne kot v njegovi notranjosti. Vrstična tunnelska mikroskopija (STM, scanning tunneling microscopy) je edina metoda, ki omogoča hkratni študij geometrijskih in elektronskih struktur na površini, čeprav ločevanje med temi informacijami ni enostavno. Z STM lahko raziskujemo prevodniška in polprevodniška površinska stanja z atomsko ločljivostjo. Z drugimi metodami lahko določamo bodisi kristalografsko zgradbo (uklonske metode, npr. uklon nizkoenergijskih elektronov, LEED) bodisi elektronsko strukturo (spektroskopske metode, npr. spektroskopija rentgensko vzbujenih fotoelektronov, XPS). Vse te metode pa merijo pov-

prečja velikega števila atomov na površini (reda  $10^9$ ), medtem ko STM omogoča meritve na posamičnih atomih.

Prvi vrstični tunnelski mikroskop sta v zgodnjih osemdesetih letih sestavila Gerd Binnig in Heinrich Rohrer <sup>(1)</sup>, ki sta za ta dosežek prejela Nobelovo nagrado za fiziko leta 1986. Princip delovanja mikroskopa je enostaven: ostro konico približamo tako blizu vzorca, da se začnejo valovne funkcije atoma na konici in atomov vzorca prekrivati. Ko med konico in vzorec pritisnemo majhno napetost, steče med njima tunnelski tok, ki je močno odvisen tako od razdalje med vzorcem in konico kot tudi od elektronskih stanj na konici oziroma vzorcu. S spreminjanjem razdalje ter napetosti med vzorcem in konico dobimo različne slike površine, ki so odvisne od topografije površine, lokalne gostote elektronskih



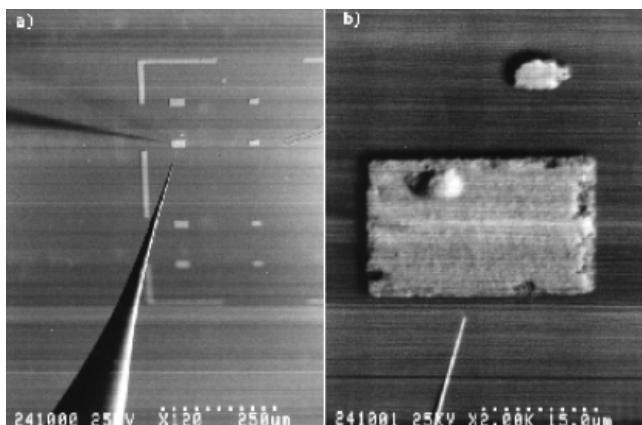
**Slika 1:** Omicronov kombiniran inštrument, ki združuje vrstični elektronski mikroskop in mikroskop na atomsko silo. Je nova pridobitev v Laboratoriju za sintezo anorganskih nanocevk in nanovrvic, v Odseku za fiziko trdne snovi (F5) Instituta "Jožef Stefan".

stanj na površini, elektronskega stanja konice in velikosti izstopnega dela na obeh straneh. Slika, ki jo dobimo z vrstično elektronsko mikroskopijo, vsebuje veliko medsebojno prepletenih informacij, zato je najtežji del mikroskopije interpretacija rezultatov.

## 2 ZGRADBA VRSTIČNEGA TUNELSKEGA MIKROSKOPA

Bistveni element STM-a je ostra **konica** (kovinska, po navadi iz W, slika 2, ali Pt/Ir, lahko pa je tudi polprevodniška) s krivinskim radijem nekaj nanometrov. Idealna konica ima na koncu en sam atom, v naslednji vrsti tri, potem sedem itd. Konica je najbolj problematičen del mikroskopa, saj je fizikalno in kemijsko relativno nestabilna. Sama konica določa lateralno ločljivost mikroskopa (reda 0,2 nm, če tunelski tok teče po prerezu enega samega atoma na konici, slika 5) in preko elektronskega stanja (ki pa ga ne poznamo natančno) vpliva tudi na obliko topološke slike in na rezultat spektroskopije. Konice pripravljajo iz tankih žic z rezanjem, lomljenjem, brušenjem itd. <sup>(2)</sup> Standardna metoda za izdelavo volframovih konic je elektrokemijsko jedkanje v NaOH <sup>(3)</sup>. Dodatno se konico lahko obdeluje s kontroliranim zaletavanjem konice v površino (npr. zlata), z emisijo elektronov v električnem polju, s pregrevanjem, z obstreljevanjem z ioni itd. <sup>(2)</sup> Pomaga tudi vrstičenje konice nad površino, saj napetost v reži pomaga oblikovati konico. Atomi na površini konice imajo zaradi nepopolnega senčenja elektronov po navadi pribitek pozitivnega naboja. Če pritisnemo negativno napetost na vzorec, lahko ta povzroči migracijo atomov proti vrhu konice, kar ponavadi povzroči nastanek zelo ostre konice. Pri topi konici pa se lahko dva ali več atomov nahaja na isti razdalji, tako da dobimo tuneliranje na več mestih naenkrat in s tem večkratno sliko.

Pri mikroskopiranju premikamo bodisi vzorec bodisi konico. Na začetku eksperimenta moramo



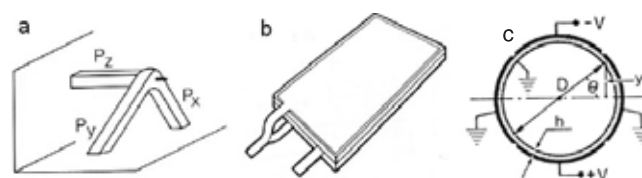
**Slika 2:** Slika volframove konice za STM, posneta z vrstičnim elektronskim mikroskopom (SEM) v bližini mikroelektronskega vezja pri 120-kratni povečavi (a), 2000-kratni povečavi (b) <sup>(4)</sup>

konico pripeljati na razdaljo, ko začne teči tunelski tok. Grobo premikanje lahko dosežemo na različne načine, npr. s koračnim motorjem, z ročnim privijanjem vijakov ali pa z vztrajnostnim drsenjem piezoelektrika <sup>(5)</sup>. Pri zadnjem z uporabo žagaste napetosti primerne oblike piezocevko najprej premaknemo počasi, tako da nosilna ploščica sledi, nato pa cevko vrnemo v začetno lego tako hitro, da ploščica zaradi vztrajnosti zdrsne. Pri finih premikih vedno uporabljamo piezoelektrične skenerje. V piezoelektriku (npr. kremen, cirkonijev titanat) se pri spremembi zunanega električnega polja spremeni razdalja med atomi, kar na zgornji meji omogoča premike do nekaj mikrometrov pri napetostih nekaj sto voltov in na spodnji meji premike reda 0,001 nm pri napetostih pod stotinko volta. Zaradi histereze in relativno nizke Curiejeve temperature piezoelektrik ne smemo preveč segreti, da ne pride do depolarizacije.

Skener je lahko trinožni (slika 3), sestavljen iz treh podolgovatih, medsebojno pravokotnih ( $x$ ,  $y$ ,  $z$ ) piezo kosov, s tipično občutljivostjo 0,5 nm/V. Bimorfni skener je iz dveh zlepljenih trakov in omogoča večje premike. Cevni skener je najbolj tog, napetosti med štirimi pari elektrod na zunanji strani in elektrodo na notranji strani omogočajo premike prostega konca v vseh treh smereh, tipična občutljivost je 4 nm/V v smeri  $z$ . V ravnini se tak skener pomika po obodu krogle, to napako pa se da kompenzirati z dodatnim pomikom v smeri  $z$ .

Pri eksperimentu sta konica in površina tipično odmaknjeni za 0,3–0,6 nm, pri tem pa je tunelski tok eksponentno odvisen od medsebojne razdalje in se pri premiku za 0,1 nm spremeni za približno en red velikosti. S tem je določena vertikalna ločljivost, ki je reda 0,01 nm ali še boljše. Zato je zelo pomembna mehanska stabilnost špranje, ki je odvisna od zunanjih ter notranjih vibracij. Zunanjih vibracij se znebimo z izolacijo z vzmetmi ali z dušenjem z vrtinčnimi tokovi, vibracij pri skeniranju pa s togo izdelanimi komponentami (najboljši je cevni skener) in omejitvijo hitrosti skeniranja pod najnižjo mehansko lastno frekvenco (reda 1 kHz).

Različne izvedbe vrstičnih tunelskih mikroskopov delujejo v različnih temperaturnih območjih, od nizkih



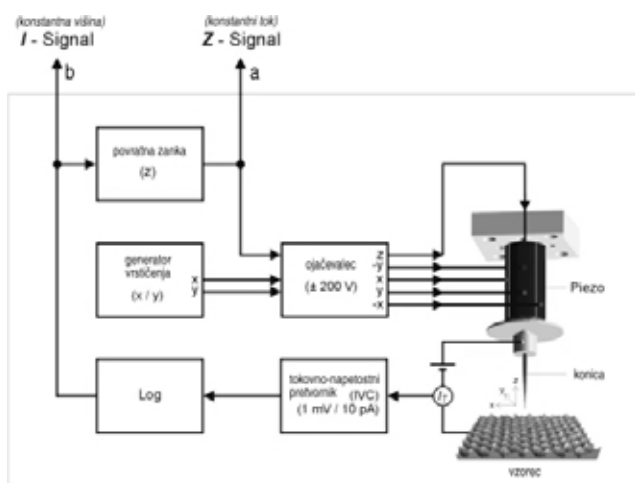
**Slika 3:** Različne izvedbe piezoskennerjev: a) trinožni skener; b) bimorfni skener, c) cevni skener. V zadnjem primeru dosežemo z nasprotno napetostjo na nasprotnih parih elektrod premik vrha cevi <sup>(5)</sup>.

temperatur (tekoči helij) do visokih. Pri nizkih temperaturah je sistem bolj stabilen, močno je zmanjšana difuzija, tako da je nizkotemperaturna izvedba (LT-STM) učinkovito orodje predvsem pri manipulaciji s posamičnimi molekulami <sup>(6)</sup>, kar je v primeru večjih organskih molekul sicer možno tudi pri sobni temperaturi <sup>(7)</sup>. Tunelski mikroskopi lahko delujejo na zraku, vendar se po navadi dela v območju ultravisokega vakuumu (reda  $10^{-10}$  mbar), kar prepreči oksidacijo, adsorpcijsko kontaminacijo površin in poveča ločljivost zaradi zmanjšanja interakcije med konico in molekulami plina v okolici.

### 3 TOPOGRAFSKO SLIKANJE

Z STM merimo tunelski tok med konico in površino vzorca v odvisnosti od lege konice in tunelske napetosti:  $I = I(x, y, z, V)$ . Poleg tega pri samem eksperimentu spreminjamo še parametre, ki prav tako vplivajo na rezultat (število točk, hitrost skeniranja, odzivnost povratne zanke ...). Na tunelski tok in s tem na sliko vplivajo napetost, širina tunelske špranje, izstopno delo  $\Phi$ , gostota elektronskih površinskih stanj na vzorcu in konici ter interakcija med vzorcem in konico.

Najbolj pogost je način slikanja pri **konstantnem tunelskem toku** (slika 4), ki ga nastavimo na željeno vrednost, po navadi od nekaj pikoamperov do nekaj nanoamperov. Poleg tega tudi napetost nastavimo na pametno izbrano vrednost. Konico najprej približamo na razdaljo, pri kateri je ta tok dosežen. Dokler še ni nevarnosti trčenja konice v vzorec, približevanje



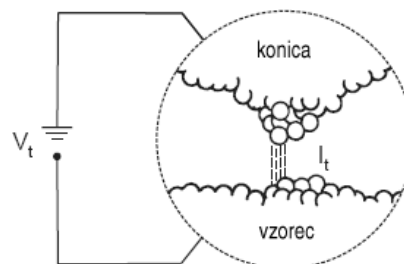
**Slika 4:** Princip topografskega slikanja z vrstičnim tunelskim mikroskopom: a) slikanje pri konstantnem toku: Ko s konico vrstičimo po površini, povratna zanka kontrolira višino konice, tako da tunelski tok ostaja konstanten. Višino konice (signal  $z$  iz piezo skenerja) na računalniku predstavimo kot dvodimenzionalno sliko  $z(x, y)$ . b) slikanje pri konstantni višini: Položaj piezo skenerja v  $z$ -smeri je konstanten. Dvodimenzionalno sliko dobimo iz podatka za tunelski tok, torej  $I(x, y)$ . V obeh primerih je tunelska napetost  $V$  konstantna.

poteka z ročno kontrolo mehanizma, približevanje pri tem opazujemo z optičnim mikroskopom ali CCD-kamero. Na primerni razdalji pa vključimo avtomatsko približevanje, ki ga uravnava elektronika.

Potem začnemo skenirati v ravnini  $x-y$ , pri tem razlika med dejansko in nastavljenno vrednostjo tunelskega toka krmili napetost na pomiku skenerja v  $z$ -smeri ( $V_z$ ) tako, da ostane tunelski tok nespremenjen. To v primeru kemijsko homogenega vzorca z nelokaliziranimi elektronskimi stanji pomeni konstantno razdaljo med vzorcem in konico. Tako konica sledi topografiji površine in dobimo tridimenzionalno sliko površine na podlagi  $V_z = V_z(x, y, z)$ . Zapisujemo lahko tudi razliko med dejanskim in nastavljenim tunelskim tokom, saj popolnoma konstantnega toka zaradi končne hitrosti skeniranja ne moremo doseči. Kot bomo navedli v nadaljevanju, je tunelski tok sorazmeren lokalni gostoti površinskih stanj <sup>(8)</sup>.

Za površine kovin je značilna precej konstantna gostota stanj pri  $E \approx E_f$  in neusmerjenost vezi, tako da je rezultat dejanska slika atomske strukture površine. Zato je oblika topografske slike kovinske površine praktično neodvisna od tunelske napetosti. Interpretacija tunelskih slik polprevodniških kristalov ni tako preprosta, ker se gostota stanj okoli  $E_f$  precej spreminja in tako pri različnih napetostih dobimo različne slike.

Drugi način je slikanje **pri konstantni višini** (slika 4), pri katerem je konstanten položaj skenerja v smeri  $z$ . Pri tem merimo  $I = I(x, y)$ , ki je mera za velikost tunelske špranje in s tem topografske slike površine. Napetost je spet stalna. Metoda je uporabna le pri atomsko gladkih podlagah, kjer ni nevarnosti za trčenje konice ob površino. Hitrost skeniranja pa je lahko do tisočkrat večja kot pri konstantnem toku, saj se izognemo prilagajanju višine preko povratne zanke. Velike hitrosti slikanja omogočajo tudi študij procesov na površinah v realnem času, pa tudi popačenje slike zaradi piezoelektričnega in termičnega lezenja vzorca so manjša.



**Slika 5:** Shematska ilustracija tunelske reže med konico in vzorcem. Zmožnost slikanja z atomsko ločljivostjo je posledica eksponentne odvisnosti tunelskega toka od razdalje med konico in vzorcem. Tako praktično ves tunelski tok teče iz najbolj zunanjega atoma na konici oz. nanj, kar določa lateralno ločljivost reda 0,2 nm.

Osnovne poskusov s tuneliranjem elektronov nam razloži že obravnava enodimenzionalnega primera tuneliranja iz kovine v kovino preko vakuumske špranje <sup>(9)</sup>, torej s potencialno plastjo. Z osnovno kvantno mehaniko pridemo do približnega rezultata, da tok med dvema elektrodama (konico in vzorcem) eksponentno pada z velikostjo vakuumske špranje med njima, razpadna konstanta  $k$  v eksponentu pa je odvisna predvsem od lokalne vrednosti izstopnega dela elektrod. Značilna vrednost izstopnega dela je nekaj elektronvoltov, razpadna konstanta  $k$  pa je reda  $0,1 \text{ nm}^{-1}$ . Tako se tunelski tok pri spremembi vakuumske špranje za  $0,1 \text{ nm}$  spremeni za približno en red velikosti.

V primeru kovinskih elektrod je tok približno sorazmeren tunelski napetosti in lokalni gostoti površinskih elektronskih stanj (LDOS). Pri tem tok vedno izvira iz stanj v okolici Fermijeve energije, pri čemer ključno vlogo igra predznak tunelske napetosti. V primeru ozemljenega vzorca dobimo pri pozitivni napetosti na konici tuneliranje iz zasedenih stanj vzorca v nezasedena stanja konice, medtem ko pri negativni napetosti elektroni tunelirajo iz konice v nezasedena stanja vzorca. Glede na predznak napetosti lahko torej slikamo bodisi zasedena bodisi nezasedena površinska elektronska stanja vzorca v okolici Fermijeve energije. V primeru polprevodnikov je položaj nekoliko drugačen, saj v okolici Fermijeve energije ni elektronskih stanj. Zato tunelski tok steče šele pri napetosti, ki usteza energijski špranji polprevodnika.

Nadaljnje teorije poskušajo rešiti problem tuneliranja v treh dimenzijah z realističnimi potenciali, kar pa je zelo zapleten problem. Drugačen način omogoča Bardeenova perturbacijska teorija <sup>(5)</sup>, pri kateri se poišče ločeni rešitvi Schrödingerjeve enačbe za konico oziroma vzorec, tunelski tok pa je odvisen od prekrivanja valovnih funkcij vzorca in konice. Po tej teoriji lahko s t. i. pravilom odvodov iz rezultatov izvednotimo valovno funkcijo konice, če jo približno poznamo. To je podlaga za simuliranje STM-eksperimentov.

## 5 STM IN SPEKTROSKOPSKE METODE

Lokalno vrednost izstopnega dela lahko določimo z  $I$ - $z$ -spektroskopijo, pri kateri na danem mestu  $(x, y)$  konice nad vzorcem spreminjamo razdaljo  $z$  med konico in vzorcem pri konstantni napetosti, merimo pa spremembo tunelskega toka. Razdaljo  $z$  se po navadi spreminja z izmenično napetostjo, npr. tako da na piezoelektriku povzročimo modulacijo reda  $0,005 \text{ nm}$  pri frekvenci  $\approx 2 \text{ kHz}$ . Rezultat predstavimo v obliki  $d \ln I/dz$ , saj je ta izraz sorazmeren lokalni vrednosti izstopnega dela. Vzemimo, da ima majhno področje

na vzorcu zaradi drugačne kemijske sestave nižje izstopno delo kot okolica. Tako bo gostota tunelskega toka na tem področju večja kot v okolici. Pri slikanju topografije z metodo konstantnega toka bomo zato na izbranem področju dobili navidezno grbo, saj se bo konica odmaknila na večjo razdaljo, da bo tunelski tok ostal nespremenjen. Obe vrsti podatkov  $z = z(x, y)$  in  $d \ln I/dz(x, y)$  je mogoče zbrati istočasno. S primerjavo obeh topografskih slik je potem mogoče razlikovati prave topografske spremembe na površini od navideznih, ki jih povzročajo spremembe izstopnega dela zaradi lokalnih razlik v kemijski sestavi površine <sup>(11)</sup>.

Še pomembnejša tunelska spektroskopska tehnika je  $I$ - $V$ -spektroskopija, ki pomaga pri razlikovanju med stukturinimi in elektronskimi komponentami kontrasta na sliki. Rezultat spektroskopije lahko podamo kot karakteristiko  $I/V$  ali kot  $(dI/dV)/(I/V)$  v odvisnosti od  $e_0V$ , torej energije glede na Fermijev nivo. Pri meritvi  $I$ - $V$ -karakteristike se konica nahaja na stalni oddaljenosti od vzorca, torej je povratna zanka izključena, napetost pa po korakih spreminjamo in merimo tok. Z meritvami gostote stanj na izbranih lokacijah  $r(r = r_0, E)$  je mogoče določiti energijske nivoje površinskih stanj in prikazati prostorsko porazdelitev lokaliziranih stanj  $r(r, E \approx E_0)$  na tunelsko spektroskopskih slikah.

Za slikanje takih spektroskopskih slik je najustreznejša metoda CITS (current imaging tunneling spectroscopy) <sup>(11)</sup>. Pri tej je povratna zanka vključena le približno 25 % časa zadrževanja na posamezni točki  $(x, y)$  med vodenjem konice nad vzorcem. V tem času sta tunelski tok in napetost konstantna ( $I_0, V_0$ ), signal  $V_z$  pa je uporabljen za navadno topografsko sliko površine  $z(x, y)$ . Med preostalim časom, ko je povratna zanka izključena, pa instrument v nekaj milisekundah izmeri karakteristiko  $I-V$  pri več vrednostih napetosti v primernem intervalu okoli  $V_0$ . S takim postopkom dobimo med vodenjem konice nad površino vzorca poleg topografske slike pri  $I_0$  še po eno spektroskopsko sliko  $I_i(x, y)$  za vsako izbrano vrednost  $V_i$ . V  $I-V$ -karakteristiki se pojavijo skoki pri tistih energijah, kjer se nahajajo površinska stanja. Ta stanja lahko z metodo CITS prikažemo kot diferenčne tokovne slike  $\Delta I_{V_i, V_j}(x, y)$ , pri čemer sta  $V_i$  in  $V_j$  tunelski napetosti tik nad opaženim skokom prevodnosti oziroma pod njim.

## 6 FIZIKA POVRŠIN IN STM NA POVRŠINI SILICIJA

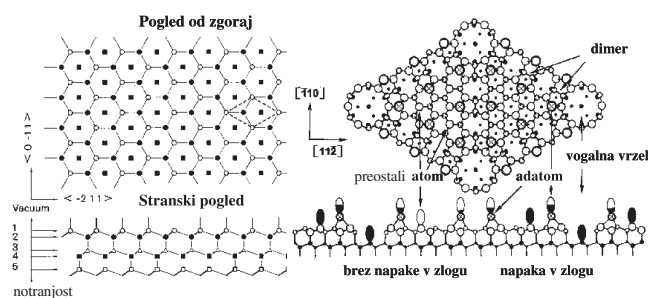
Fizika površin raziskuje strukture na veliki in majhni skali, ki ju ločujemo, saj nekaterih pomembnih makroskopskih pojavov, kot sta npr. kataliza in trenje, na mikroskopski skali še ne razumemo. STM je tehnika, ki preučuje površine na atomski skali. Površina, ki jo opazujemo z STM, mora biti prevodnik

ali polprevodnik. V primeru večjih napetosti in predvsem višjih temperatur je možno eksperimentiranje tudi na nekaterih (slabih) izolatorjih<sup>(12)</sup>. Pri tem pa se moramo zavedati, da se površina kristala praviloma razlikuje od njegove notranjosti.

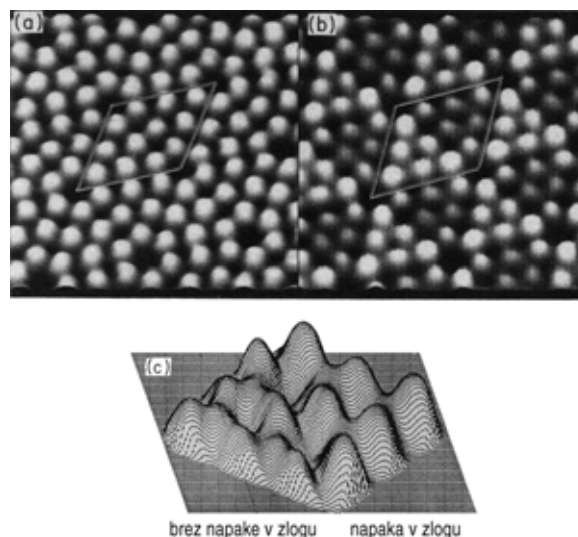
Idealno površino si predstavljamo tako, da popolno translacijsko simetrijo kristala prekinemo z neko ravnino. Taka idealna površina zaradi prostih vezi velikokrat ni stabilna in se po navadi rekonstruira. Atomi se v eni ali več atomskih plasteh na površini kristala preuredijo v konfiguracijo z manjšim številom prostih vezi in zaradi tega z manjšo površinsko energijo glede na nerekonstruirano površino. V večini primerov so parametri osnovnih celic takih površinskih rekonstrukcij mnogokratniki parametrov osnovnih celic kristalne podlage, pogosto pa so celice tudi zasukane za neki kot  $\theta$  glede na podlago. Zato jih v splošnem označujemo kot rekonstrukcije ( $n \times m, \theta$ ). Rekonstrukcija je najbolj značilna za polprevodnike, katerih vezi so močno lokalizirane in usmerjene, kar povzroči nastanek prostih vezi na površini. Pri večini kovin do rekonstrukcije zaradi prevladujočih *s*-orbital ne pride, medtem ko poznamo rekonstrukcije v primerih kovin z lokaliziranimi *d*- ali *f*-elektroni. Na površini potekajo tudi drugi pojavi kot so relaksacija, procesi adsorpcije in desorpcije itd.

STM-slike na površinah polprevodnikov so zelo odvisne od napetosti med konico in vzorcem. Topografski maksimumi so po navadi povezani s prostimi vezmi na površini. Za prikaz metod, ki do neke mere razlikujejo prispevek geometrijske in elektronske strukture k sliki in za razumevanje informacij, ki jih pri tem dobimo, so najprimernejše rekonstruirane površine polprevodnikov.

Površina Si (111) se po kratkem pregrevanju nad 1200 K in nato počasnem ohlajanju v ultravisokem vakuumu rekonstruira v površinsko superstrukturo  $7 \times 7$ , ki ima 49-krat večjo osnovno celico kot notranjost Si. Na sliki 6 sta prikazana idealna in rekonstruirana površina Si (111). Pri tej površinski rekonstrukciji se število prostih vezi glede na osnovno celico rekonstruirane površine zmanjša iz 49 na 19. Prva topografska STM-slika z atomsko ločljivostjo je

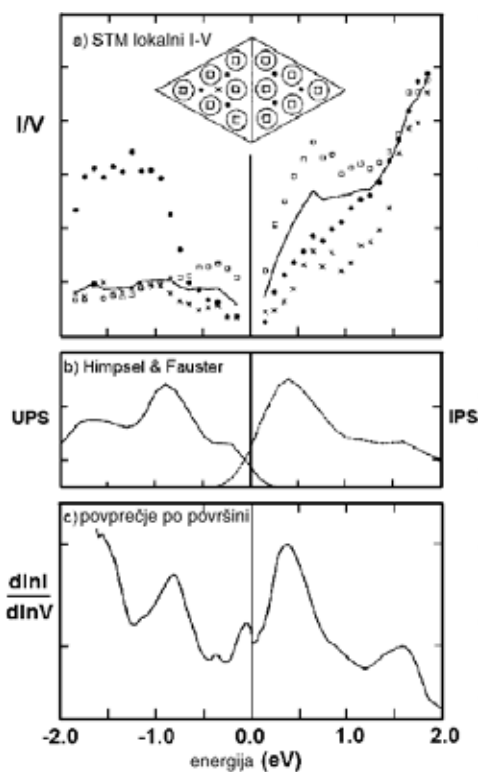


**Slika 6:** Levo: Idealna površina silicija ( $1 \times 1$ ). Desno: model DAS<sup>(5)</sup>, ki opisuje  $7 \times 7$  rekonstrukcijo silicija v ravnini (111).

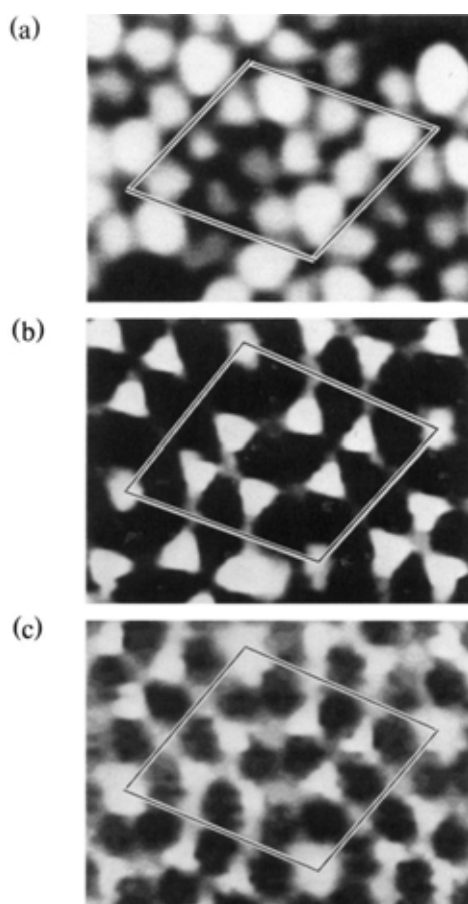


**Slika 7:** Pri STM-slikah na Si (111)  $7 \times 7$ , posnetih pri (a) pozitivni napetosti na vzorcu je kontrast vseh 12 dodanih atomov enak. Pri slikah z (b) negativno napetostjo na vzorcu pa so dodani atomi iz polovice osnovne celice z napako zloga videti višje kot tisti, kjer ni napake zloga. S povečanjem napetosti (c) na vzorcu na  $-3$  V, postanejo vidni tudi preostali atomi<sup>(13)</sup>.

bila dobljena na taki površini Si(111)  $7 \times 7$ .<sup>(14)</sup> Taka topografska slika (slika 7) razkriva 12 maksimumov na osnovno celico, ki jih lahko pripišemo prostim vezem na 12 t. i. dodanih atomih na površini strukture ( $7 \times 7$ ). Vsak dodan atom je povezan s tremi vezmi na



**Slika 8 (levo):** a) Tunelska spektroskopija na posameznih lokacijah znotraj osnovne celice Si (111)  $7 \times 7$ . b) Rezultat ultravijolične fotoemisijne spektroskopije v primerjavi z c) rezultatom tunelske spektroskopije, izpovprečenim čez večje območje



**Slika 9 (desno):** CITS-slika na Si (111)  $7\times 7$ , prispevki površinskih stanj so iz energijskih okolice pri a)  $-0,35$  eV, b)  $-0,8$  eV in c)  $-1,7$  eV <sup>(15)</sup>.

spodaj ležečo plast, ena vez od štirih pa tako ostane prosta. Proste vezi na dodanih atomih vsebujejo po en elektron, torej so polzasedene in lahko prispevajo k toku tako zasedenih kot nezasedenih stanj. V tem primeru se opaženi maksimum ne spremeni pri nasprotno predznačeni napetosti, kar je poseben primer, pri katerem maksimum dejansko pomeni pozicijo atoma na površini. Tako lahko premik maksimuma direktno interpretiramo kot točkovni defekt v razporeditvi dodanih atomov.

STM-raziskave so pokazale, da med strukturnimi modeli, postavljenimi na osnovi rezultatov nizko-energijskega elektronskega uklona (LEED), ustreza dejanski strukturi le model DAS (dimer-atom-stacking fault)<sup>(7)</sup>. Po tem modelu tvorijo atomi Si vzdolž robov rekonstruirane osnovne celice in njene krajše diagonale 9 dimer oz. dvojic (D). V vrhni plasti celice je 12 t. i. dodanih atomov (A), v eni od obeh trikotnih polovic celice pa je tudi napaka v zlogu (S) Si-plasti. Oglišča celice so značilna po tem, da na njih ni dodanih atomov. Na topografski STM-sliki osnovno celico zlahka razpoznamo po manjkajočih dodanih atomih na ogliščih. 19 prostih vezi v osnovni celici se nahaja na 12 dodanih atomih, na 6 t. i. preostalih atomih in na enem atomu na dnu vogalne vrzeli.

Čeprav je glavni prispevek k topografski STM-sliki izvira od dodanih atomov, obstaja še znaten elektronski prispevek h kontrastu iz drugih mest na površini. Pri STM-slikah, posnetih pri pozitivni napetosti na vzorcu (slika 7 a), je kontrast vseh 12 dodanih atomov enak. Pri slikah z negativno napetostjo na vzorcu (slika 7 b) pa so dodani atomi iz polovice z napako zloga videti višje kot tisti, kjer napake zloga ni. Poleg tega so dodani atomi v bližini vogalnih vrzeli videti rahlo višji kot tisti bližje centra celice. S povečanjem napetosti na vzorcu na  $-3$  V, postanejo vidni tudi preostali atomi (slika 7 c).

Te napetostno odvisne topografske STM-slike lahko bolje razumemo z lokalnimi tunnelskimi meritvami. Meritve prevodnosti ( $I/U$  v odvisnosti od  $U$ ), napravljene na različnih točkah znotraj specifičnih lokacij v Si (111)  $7\times 7$  osnovni celici (slika 8 a), kažejo maksimume pri določenih vrednostih napetosti, ki ustrezajo določenim površinskim energijskim stanjem. Dobro ujemanje med ultravijolično fotoemisijno spektroskopijo (UPS) in STM-spektroskopijo, povprečeno preko večjega področja, je prikazano na slikah 8 b in 8 c. Pri energijah površinskih stanj se pojavijo dodatni prispevki k toku, kar spremeni slike.

Te informacije najzornije prikaže slikanje s tokovno tunnelsko spektroskopijo (CITS). Ugotavljamo, da stanja blizu  $-0,35$  eV (slika 9 a) in blizu  $0,5$  eV pripadajo 12 dodanim atomom, medtem ko stanje pri  $-0,8$  eV (slika 9 b) pripada šestim preostalim atomom. Stanje pri  $-1,7$  eV (slika 9 c) pa so pripisali stanjem na plasti silicijevih atomov pod preostalimi atomi. K stanju blizu  $-0,35$  eV očitno tudi prispeva spodaj ležeča plast, ker slika prikazuje asimetrijo med polovicami z napako in brez napake v zlogu.

Zmožnost slikanja elektronskih stanj z atomsko ločljivostjo je edinstvena za STM. Poleg tega je metoda uporabna za karakterizacijo neperiodičnih površinskih struktur, kot so defekti, in njihovo povezavo z lokalno površinsko elektronsko strukturo. Defekti imajo pomemben vpliv na procese na površini, kot so kemične reakcije, naprševanje itd.

## 9 SKLEP

Glede na opisane mikroskopske in spektroskopske zmogljivosti je razumljivo, da je tunnelski mikroskop postal nepogrešljiv pripomoček za študij strukture in elektronskih lastnosti površin. V tem prispevku so opisane samo osnovne funkcije, ki jih lahko opravlja STM pri sobni temperaturi. Z vidika nanoznanosti je pomemben tudi razvoj nizkotemperaturnih tunnelskih mikroskopov <sup>(6)</sup>, hlajenih s tekočim dušikom, katerih delovne temperature so manjše od  $10$  K. Pri nizkih temperaturah se difuzija molekul močno upočasnjuje, zato ti inštrumenti omogočajo načrtno premikanje

atomov in molekul ter druge manipulacije z nanoskopskimi delci. V primeru dovolj velikih molekul je kontrolirano premikanje možno tudi pri sobni temperaturi <sup>(7)</sup>. Možno je tudi dodajanje molekul/ionov na površino in hkratno opazovanje procesov rasti in difuzije na površinah. Nekatere raziskovalne skupine delajo na križanju femtosekundne optične spektroskopije s tunelsko mikroskopijo. Zanimivo je tudi sočasno izvajanje tunelske mikroskopije in mikroskopije na atomsko silo ali pa preseвне elektronske mikroskopije. Taki eksperimenti so pomembni za nadaljnji razvoj karakterizacije materialov z visoko ločljivostjo.

## 10 LITERATURA

<sup>1</sup>G. Binnig, H. Rohrer, *Helv. Phys. Acta* 55 (1982), 726–735

<sup>2</sup>Ian H. Wilson, *Vacuum* 45, 6/7 (1994), 805

<sup>3</sup>R. M. Tromp, R. J. Hamers, J. E. Demuth, *Phys. Rev.* B34 (1986), 1388

<sup>4</sup>Domača stran raziskovalne skupine prof. U. Hartmanna, Universität des Saarlandes: <http://www.uni-saarland.de/fak7/hartmann/group.html>

<sup>5</sup>C. Julian Chen: *Introduction to Scanning Tunneling Microscopy*, Oxford University Press, New York, (1993)

<sup>6</sup>R. Žitko, I. Muševič, *Obzornik za matematiko in fiziko*, (16. 2. 2005)

<sup>6</sup>T. A. Jung, R. R. Schlittler, J. K. Gimzewski, H. Tang, C. Joachim *Science* 271 (5246) (1996), 181–184

<sup>7</sup>J. Tersoff, D. R. Hamann, *Phys. Rev.* B31, (1985) 805

<sup>8</sup>K. Takayanagi, Y. Tanishiro, M. Takahashi, S. Takahashi, *Surf. Sci.* 164 (1985), 367

<sup>9</sup>J. S. Villarubia, J. J. Boland, *Phys. Rev. Lett.* 63 (1989), 306

<sup>10</sup>R. M. Tromp, R. J. Hamers, J. E. Demuth, *Science* 3234, (1986), 404

<sup>11</sup>M. R. Castell, P. L. Wincott, N. G. Condon, C. Muggelberg, G. Thorton, S. L. Dudarev, A. P. Sutton, G. A. D. Briggs, *Phys. Rev. B* 55 (1997), 7859

<sup>12</sup>Ph. Avouris, R. Wolkow *Phys. Rev. B* 39, (1989) 5091–5100

<sup>13</sup>G. Binnig, H. Rohrer, C. Gerber, E. Weibel, *Phys. Rev. Lett.* 50 (1983), 120

<sup>14</sup>R. J. Hamers, R. M. Tromp, J. E. Demuth *Phys. Rev. Lett.* 56 (1986), 1972–1975