

TUNELSKA MIKROSKOPIJA

Dr. Velibor Marinković,

Oddelek za montanistiko FNT in Institut "J. Stefan", Univerza v Ljubljani

SCANNING TUNNELING MICROSCOPY

Povzetek

Tunelska mikroskopija je edina metoda, ki omogoča hkratni študij geometrijske in elektronske strukture površin. V članku so prikazane osnove metode in različni načini slikanja površin z atomsko ločljivostjo.

Abstract

Scanning Tunneling Microscopy is the only method which allows simultaneous studies of geometric and electronic structures of surfaces with atomic resolution. In this paper the basic features of the method and of various imaging modes are presented.

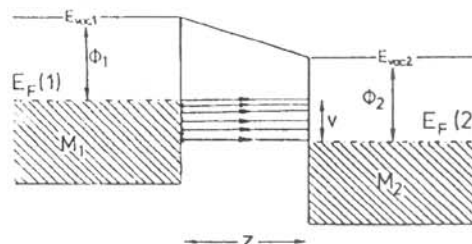
1. UVOD

Osnova za razumevanje lastnosti površin kristalnih snovi je poznavanje njihove kristalne in elektronske zgradbe. Zaradi prekinitve tridimenzionalne periodičnosti na površini kristala sta obe v splošnem drugačni kot v njegovi notranjosti. V zadnjih 20 letih so bile razvite številne metode za kristalografske raziskave in za študij elektronske strukture površin. Prve so v glavnem razne sipalne oz. uklonske metode, kot npr. elektronski uklon (LEED in RHEED), ki dajejo kristalografske informacije v recipročnem prostoru. Čeprav je s temi metodami mogoče določati tudi lege posameznih atomov v osnovni celici, pa so neproblematične predvsem za določevanje velikosti in simetrije površinskih osnovnih celic. Za študij elektronske strukture površin so na razpolago razne spektroskopske metode, kot npr. spektroskopija rentgensko vzbujenih fotoelektronov (XPS). Z nekaterimi spektroskopskimi metodami je sicer mogoče dobiti tudi podatke o načinu vezave posameznih vrst atomov na površini, to je o redu kratkega dosega, ne pa tudi o kristalografskem redu dolgega dosega. Obratno pa uklonske metode ne dajejo nobenih podatkov o elektronski strukturi površin. Ob tem je treba omeniti, da predstavljajo informacije, dobljene z uklonskimi in spektroskopskimi metodami, poprečje čez veliko število (v poprečju okrog 10^9) atomov na površini kristala.

Razvoj tunelskega mikroskopa (TM) v začetku osemdesetih let /1/, za kar sta Gerd Binnig in Heinrich Rohrer prejela l.1986 Nobelovo nagrado za fiziko, je odprl povsem nove možnosti študija kristalnih površin. Tunelski mikroskop ne omogoča le upodabljanje kristalne zgradbe prevodnih površin v realnem prostoru in z atomsko ločljivostjo, ampak tudi študij površinskih elektronskih stanj na polprevodniških kristalih, pri katerih obstaja tesna zveza med geometrijsko in elektronsko zgradbo. Izjemna ločljivost metode pa omogoča zbiranje obeh vrst informacij na specifičnih lokacijah znotraj posameznih površinskih osnovnih celic.

2. Fizikalne osnove

Fizikalni pojav, ki ga izrablja tunelski mikroskop je tuneliranje elektronov med dvema kovinskima elektrodama, ki ju ločuje ozka vakuumsko špranja ali zelo tanka plast izolatorja. Zaradi valovne narave elektronov pade njihova gostota na vrednost nič šele v razdalji nekaj desetink nm od površine kovine. Če torej dve kovini približamo na tako razdaljo, pride do znatnega prekrivanja njunih elektronskih oblakov tako, da potencialna razlika reda 0,1 V povzroči med njima tunelski tok reda nekaj nA. Kot prikazuje sl. 1, prispevajo k toku le elektroni, ki tunelirajo iz zasedenih stanj med $E_{F(1)}$ in $E_{F(1)}-V$ v elektrodi 1 v nezasedena stanja med $E_{F(2)}$ in $E_{F(2)}+V$ v elektrodi 2 (E_F je Fermijeva energija, V - napetost med elektrodama). Tunelski tok je odvisen od prekrivanja valovnih funkcij obeh elektrod v vakuumski špranji ali izolatorju in je torej odvisen od oddaljenosti elektrod in narave njunih elektronskih stanj.



Slika 1. Energijski diagram za kovinski elektrodi (M_1 in M_2), ločeni s tunelsko špranjo širine z (E_F -Fermijev nivo, ϕ -izstopno delo).

Najpreprostejši tunelski spoj je sendvič prevodnik-izolator-prevodnik, pri katerem je izolator navadno oksidna plast, dobljena z oksidacijo ene od elektrod. Gostota toka pri tuneliranju skozi tako planarno špranjo $/2/$ s poprečno višino potencialnega skoka ϕ je pri majhnih napetostih ($V < \phi$):

$$I \approx \frac{\sqrt{\phi}}{z} \cdot V \cdot \exp(-K \cdot z \sqrt{\phi}) \quad (1)$$

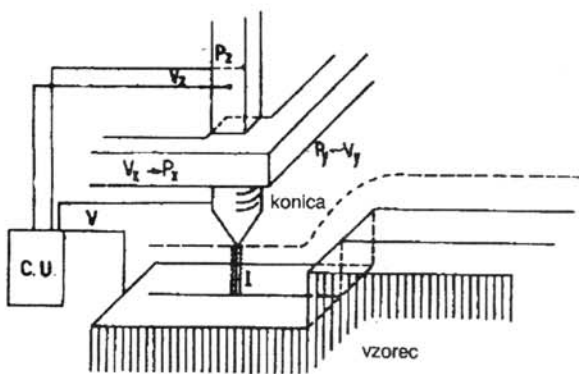
kjer so: z - širina tunelske špranje, $K=1,025$, ϕ - poprečna višina potencialnega skoka, ki je v prvem približku enaka poprečju izstopnih del obeh elektrod ($\phi = (\phi_1 + \phi_2)/2$) in je reda nekaj eV.

Pri večjih napetostih postane ϕ funkcija V . Pri neplanarnih špranjah in vezanih elektronskih gostote toka ne moremo več izraziti v tako preprosti obliki kot z enačbo (1), vendar pa je njena odvisnost od z in ϕ še vedno eksponentna. Zaradi vpliva gostote stanj obeh elektrod se spremeni tudi predeksponentni faktor.

Za delovanje TM je osnovnega pomena ekstremna občutljivost tunelskega toka od razdalje med elektrodama. Iz enačbe (1) sledi, da se pri povečanju razdalje za 0,1 nm tunelski tok zmanjša za velikostni razred. Če eno od obeh elektrod oblikujemo v ostro konico, bo zato tok tekel praktično le med vrhom konice in vzorcem. Pri idealno ostri konici, ki se konča z enim samim atomom, teče tunelski tok po kanalu s presekom atomskih razsežnosti tako, da je lateralna ločljivost tunelskega mikroskopa okrog 0,2 nm. Če je v tunelski špranji med konico in vzorcem vakuum, plin ali tekočina, lahko konico prosto premikamo nad površino vzorca. Spremembe tunelskega toka, ki jih pri tem registriramo, vsebujejo informacije o geometrijski in elektronski strukturi preiskovane površine. Zaradi eksponentne odvisnosti tunelskega toka od širine špranje so pri tem dosegljive vertikalne ločljivosti nekaj stotink nm ali celo boljše.

3. Izvedba

Načelna izvedba tunelskega mikroskopa je prikazana na sl. 2. V izvedbi na sliki je kovinska konica (navadno iz W ali Pt) nameščena na trinožniku iz piezoelektrične keramike, ki omogoča pomike reda 0,2 nm za $\Delta V = 1V$. S spreminjanjem napetosti V_x , V_y in V_z je mogoče konico voditi v treh med seboj pravokotnih smereh glede na vzorec. Po približanju konice površini na razdaljo ≤ 1 nm je njeno premikanje vzdolž smeri x in y računalniško krmiljeno s spreminjanjem napetosti V_x in V_y . Med vodenjem konice nad površino krmili tunelski tok napetost V_z tako, da ostaneta razdalja med konico in površino in s tem tunelski tok nespremenjena (mikroskopija pri konstantnem toku).



Slika 2. Shema tunelskega mikroskopa. S spreminjanjem napetosti V_x in V_y je mogoče voditi konico v ravnini, vzporedni s površino vzorca. Povratna zanka CU samodejno uravnava razdaljo z tako, da ostane tunelski tok konstanten.

Na ta način konica sledi podrobni topografiji površine, spremembe V_z (oziroma z) v odvisnosti od koordinat x in y pa so po ustrezni obdelavi prikazane na računalniškem zaslonu kot tridimenzionalna topografska slika površine. Glavni problemi pri tunelski mikroskopiji so: a) ostrina in fizikalna ter kemijska stabilnost konice in b) mehanska stabilnost širine tunelske špranje.

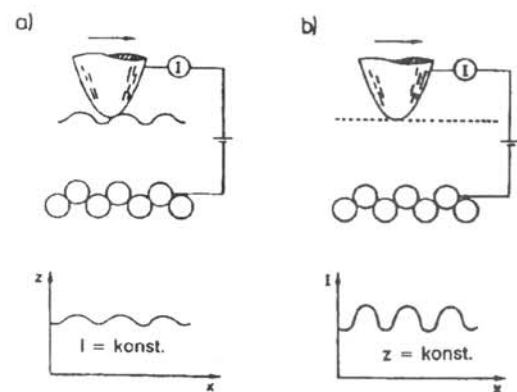
Kvaliteta konice je primarni faktor, ki določa lateralno ločljivost, medtem ko je vertikalna ločljivost odvisna od stabilnosti špranje. Ta je odvisna od vibracij, ki se prenašajo na tunelsko enoto iz okolice, ali nastajajo med mikroskopiranjem. Prve zmanjšamo z ustrezno izolacijo, druge pa s togostjo komponent in ustreznim električnim filtrom v kontrolni zanki za pomik konice, ki omejuje njeno gibanje na frekvence pod najnižjo mehansko lastno frekvenco.

4. Načini slikanja s TM

Iz doslej povedanega sledi, da s TM v osnovi merimo tunelski tok med konico in površino vzorca v odvisnosti od lege konice in tunelske napetosti: $I = f(x, y, z, V)$. Vendar je pri tem možna izbira različnih kombinacij parametrov, kar omogoča različne načine slikanja površin. Pri tem je treba upoštevati, da na tunelski tok in s tem na tunelsko sliko vplivajo širina tunelske špranje, ϕ in gostota površinskih elektronskih stanj. Ti vplivi so na sliki seveda superponirani, zato je eden osnovnih problemov pri interpretaciji TM slik ločitev informacij na sliki na topografske, kemijske in elektronske komponente.

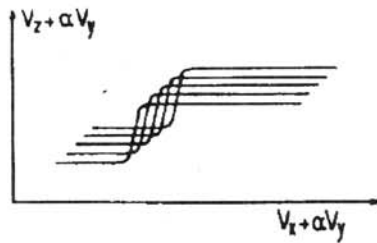
a) Topografske slike

Topografski način slikanja površin, pri katerem registriramo V_z oziroma $z = f(x, y)$ pri konstantnem tunelskem toku in ki je shematično prikazan na sl. 3a, smo v osnovi že spoznali. Prostorski videz takih slik (sl. 4) dosežemo s prikazom $V_z + \alpha V_y$ v odvisnosti od $V_x + \alpha V_y$, pri čemer je α primerno izbran utežni faktor.

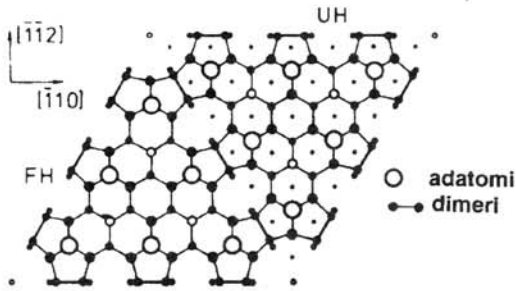


Slika 3. Slikanje površine a) pri konstantnem tunelskem toku z uporabo signala $z \approx V_z = f(x, y)I$; b) pri konstantni višini konice z uporabo signala $I = f(x, y)z$.

Ena prvih teorijskih obravnav tunelske mikroskopije /3/ je pokazala, da je tunelski tok sorazmeren lokalni površinski gostoti stanj v bližini E_F na mestu tunelske konice. Posamezne krivulje na sl. 4 so krivulje konstantne gostote stanj nad površino preiskovanega vzorca. S TM torej ne merimo ali slikamo površinsko strukturo kristala, ampak njene elektronske lastnosti.



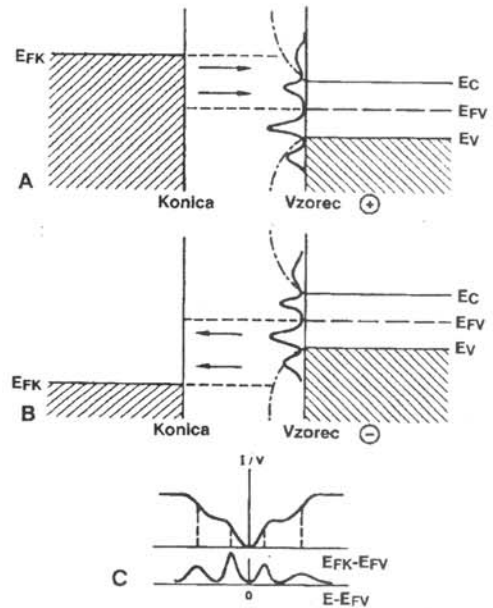
Slika 4. TM slika površine na sliki 2.



Slika 5. DAS model (b) osnovne celice Si(111)-(7x7). V polovici celice označeni s FH, je napaka zloga.

Za površine kovinskih kristalov je, zaradi njihove precej konstantne gostote stanj pri $E \approx E_F$ in neusmerjenih vezi, taka TM slika dejansko slika atomske strukture površine. Pomembno je tudi, da je taka topografska slika kovinske površine praktično neodvisna od spremembe tunelske napetosti. Interpretacija tunelskih slik $z(x,y)$ površin polprevodniških kristalov ni tako preprosta. Pri polprevodnikih z energijsko špranjo in valovnimi funkcijami, ki so pogosto lokalizirane na posameznih atomih oz. vezeh, je energija nekega stanja in njegova prostorska lokacija odvisna od kemijskega stanja in lege atomov na površini. Slika 6 prikazuje, kako tunelska napetost določa, katera stanja prispevajo k tunelskemu toku. Zato se lahko slike iste površine nekega polprevodniškega kristala, dobljene pri različnih tunelskih napetostih, znatno razlikujejo v posameznih podrobnostih. O tem bo več govora pri obravnavi tunelsko spektroskopskih slik.

Pri drugem načinu topografskega slikanja registriramo $I = f(x,y)_z$ (sl. 3b). Ta način, pri katerem je koordinata z konice fiksirana, širina tunelske špranje in tunelski tok pa se spreminjata v skladu z valovitostjo površine, je uporaben le pri atomsko gladkih površinah. Pri teh ni nevarnosti, da pri takem načinu vodenja konica trči ob površino. Hitrost potovanja konice je lahko do tisočkrat večja kot pri slikanju pri konstantnem toku, ki je počasnejše zaradi počasnega odziva piezoelementa "z". Velike hitrosti slikanja omogočajo študij raznih procesov na površinah v realnem času, pa tudi popačenja slike zaradi piezoelektričnega lezenja in termičnega lezenja vzorca so manjša.



Slika 6. Relativni energijski nivoji za vzorec a) na pozitivni in b) na negativni napetosti glede na konico. Slika (c) prikazuje zvezo med energijami površinskih stanj in skoki prevodnosti (E_{FK} in E_{FV} sta Fermijeva nivoja konice in vzorca, E -energija elektronov).

b) Meritve lokalnih sprememb potencialnega skoka na površini vzorca

Iz enačbe (1) sledi, da je tunelski tok odvisen tudi od višine potencialnega skoka ϕ . Vzemimo, da ima neko majhno področje na vzorcu drugačno atomsko sestavo kot okolica, s ϕ manjšim od ϕ okolice. Zato bo gostota tunelskega toka na tem področju večja kot v okolici. Pri slikanju topografije z metodo konstantnega toka se konica samodejno odmakne od površine vzorca, da ohrani konstanten tok. To povzroči seveda na sliki navidezno površinsko strukturo v obliki grbe. V preprostejših primerih lahko take navidezne strukture ugotovimo z meritvijo lokalne vrednosti ϕ . Zaradi zveze:

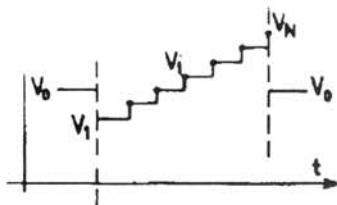
$$\frac{d \ln I}{dz} \approx \sqrt{\phi} \tag{2}$$

ki sledi iz enačbe (1), je mogoče take lokalne spremembe potencialnega skoka ugotoviti z merjenjem $d \ln I$ med hitro periodično modulacijo poprečne širine tunelske špranje \bar{z} za dz . Obe vrsti podatkov - $z = f(x,y)$ in $d \ln I/dz$ - je mogoče zbrati istočasno. S primerjavo obeh slik je potem mogoče razlikovati prave topografske spremembe na površini od navideznih, ki jih povzročajo spremembe ϕ zaradi lokalnih razlik v kemijski sestavi površine /4/.

c) Tunelska spektroskopija in tunelske spektroskopske slike

Bilo je že omenjeno, da je interpretacija TM slik polprevodniških kristalov otežena, ker vplivata na tunelski tok geometrijska in elektronska struktura

površine. Za prikaz metod, ki do neke mere omogočajo razlikovanje teh dveh vrst prispevkov k sliki in za razumevanje informacij, ki jih pri tem dobimo, so najprimernejše rekonstruirane površine polprevodniških kristalov. Te nastanejo s preureditvijo atomov v eni ali več atomskih plasteh na površini kristala v konfiguracije z manjšim številom prostih vezi in vsled tega z manjšo površinsko energijo v primeri z 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 nek kot θ glede na podlago. Zato jih v splošnem označujemo kot rekonstrukcije $(n \times m)R\theta^\circ$. Tako se površina Si(111) po čiščenju z ionskim obstreljevanjem in kratkotrajnem prežarevanju pri 1200 K v ultravisokem vakuumu rekonstruira v površinsko superstrukturo (7x7), ki ima 49 krat večjo osnovno celico kot notranjost Si. Prva TM topografska slika z atomsko ločljivostjo je bila dobljena na taki Si(111)(7x7) površini /5/. Ta je pokazala, da med strukturnimi modeli, postavljenimi na osnovi rezultatov nizkoenergijskega elektronskega uklona, ustreza dejanski strukturi le tki. DAS model /6/. Po tem modelu (sl. 6) tvorijo Si atomi vzdolž robov rekonstruirane osnovne celice in njene krajše diagonale dimere (D). V vrhnji plasti celice je 12 tki. adatomov (A), v eni od obeh polovic celice pa je tudi napaka v zlogu (S) Si plasti. Ogljišča celice so značilna po tem, da na njih ni adatomov. Na TM topografski sliki take rekonstrukcije so vidni le adatomsi Si (sl. 9b), zato so osnovne celice zlahka razpoznavne po manjkajočih adatomih na ogljiščih.



Slika 7. Shematični prikaz časovne sekvence pri slikanju tunelskih spektroskopskih slik. Povratna zanka vzdržuje konstanten tunelski tok I_0 le v časovnem intervalu pred prvo črtkano črto.

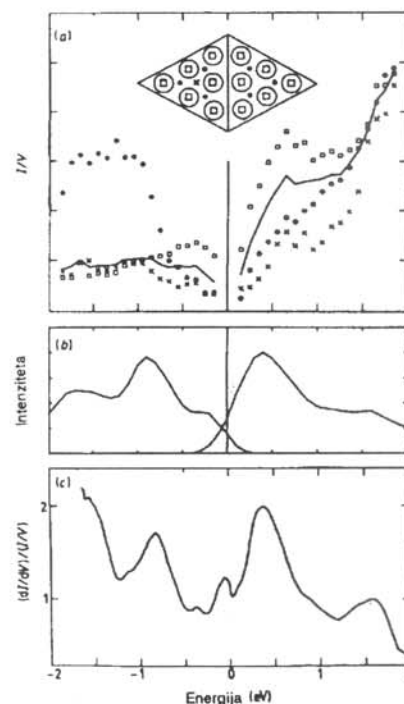
Najenostavnejši način za prikaz površinskih stanj, ki pripadajo različnim komponentam take rekonstruirane površine, so TM topografske slike $z(x,y)$ pri različnih tunelskih napetostih. Pri tem izrabljamo dejstvo, da pri izbrani napetosti prispevajo k tunelskemu toku le elektronska stanja med Fermijevimi nivoji konice in vzorca. To je shematično prikazano na sl. 6 za energijske nivoje kovinske konice in polprevodniškega kristala. V prepovedanem pasu polprevodnika so dodatni energijski nivoji zaradi površinskih strukturnih posebnosti. Na shemi (a) je vzorec pozitiven glede na konico tako, da tečejo elektroni iz zasedenih stanj pod E_F konice v nezasedena stanja nad E_F polprevodnika. Na shemi (b) je vzorec negativen in elektroni tečejo iz zasedenih stanj pod E_F polprevodnika v nezasedena stanja nad E_F konice.

Pri pogojih na sl. (a) opazujemo nezasedena stanja, na sl. (b) pa zasedena stanja na polprevodniški površini. Med večanjem napetosti naraste tunelski tok pri vsakem prehodu Fermijevega nivoja konice čez novo elektronsko stanje vzorca. Zato se pri meritvah tunelske prevodnosti I/V v odvisnosti od V odrazijo površinska stanja kot skoki prevodnosti. Napetosti, pri katerih skoki nastopijo, so sorazmerne energijam površinskih stanj glede na Fermijev nivo vzorca.

Možnost tunelske spektroskopije (TS) - meritev energijskih nivojev in gostote površinskih stanj - s tunelskim mikroskopom je izrednega pomena. To je edina metoda, ki zmore prikazati variacije v porazdelitvi gostote stanj na kristalni površini z atomsko ločljivostjo. Zato je tudi v veliko pomoč pri interpretaciji topografskih $z(x,y)$ slik, saj omogoča razlikovanje med strukturnimi in elektronskimi komponentami kontrasta na sliki. Podatke o lokalni gostoti stanj $N(r,E)$ dobimo iz meritev tunelske prevodnosti I/V , saj velja:

$$N(r,E) \approx d \ln I / d \ln V \quad (3)$$

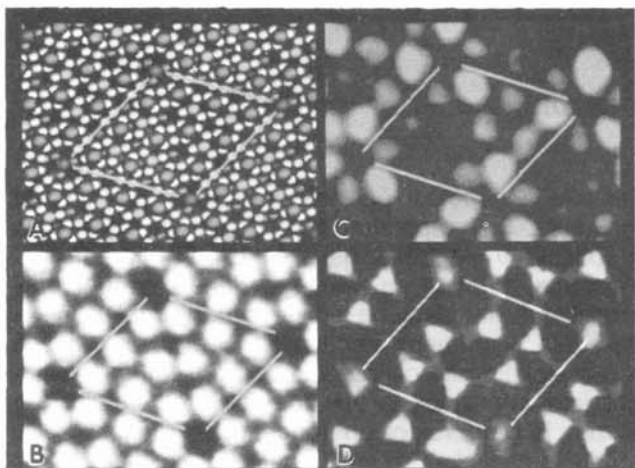
Z meritvami gostote stanj na izbranih lokacijah $N(r=r_0,E)$ je mogoče določiti energijske nivoje površinskih stanj (LTS - lokalna tunelska spektros-



Slika 8. a) Tunelska prevodnost (I/V), izmerjena na posameznih atomih v osnovni celici Si(111)-(7x7): o - adatom, ● - rest-atom, x - centralno mesto.

b) površinska stanja na Si(111)-(7x7), ugotovljena s fotoemisijo in inverzno fotoemisijo.

c) izpoprečeni tunelski spektri s slike (a) (7).



Slika 9. a) Model površine $\text{Si}(111)-(7 \times 7)$; b) topografska slika nezasedenih stanj; c) spektroskopska slika zasedenih stanj na adatomih; d) zasedena stanja na tki. rest-atomih.

kopija) in prikazati prostorsko porazdelitev lokaliziranih stanj $N(r, E \approx E_0)$ na tunelsko spektroskopskih slikah.

Za slikanje takih spektroskopskih slik je najustreznejša tki. metoda CITS (Current Imaging Tunneling Spectroscopy) /7/. Pri tej metodi krmili povratna zanka "z" piezoelement le približno 25% časa zadrževanja na posamezni točki 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 zaradi prekinjene povratne zanke "z" lega konice fiksirana pri vrednosti, ki ustreza I_0 , pa instrument izmeri v nekaj milisekundah karakteristiko I-V pri več vrednostih napetosti v primernem intervalu v okolici V_0 , kot je to shematično prikazano na sl. 7. S takim postopkom dobimo med vodenjem konice nad površino vzorca poleg topografske slike $z(x,y)_0$ še po eno spektroskopsko sliko $I_i(x,y)$ za vsako izbrano vrednost V_i .

Eden od možnih načinov prikaza spektroskopskih podatkov je v obliki I/V karakteristik, posnetih pri fiksnih x,y in z. Na sl. 8 so primerjane (a) tunelske prevodnosti, izmerjene na različnih atomih v celici (7x7), z gostotami površinskih stanj, izmerjenimi s fotoemisijo (PES) in inverzno fotoemisijo (IPES) (b) in s tunelskimi spektri, izpoprečenimi po površini $\text{Si}(111)$ (c). Očitne so znatne razlike med lokalnimi prevod-

nostmi na diagramu (a). Skoki na krivljah prevodnosti ustrezajo površinskim stanjem, ki so znana iz PES in IPES meritev. Primerjava teh rezultatov je omogočila prvič identificirati strukturne lokacije teh površinskih stanj /8/. Poleg tega je iz CITS podatkov mogoče izračunati diferencialne tokovne slike $\Delta I_{V_i, V_j}(x,y)$, pri tem sta V_i in V_j tunelski napetosti tik nad opaženim skokom prevodnosti oziroma pod njim. Na sl. 9 je to prikazano za $\text{Si}(111)-(7 \times 7)$. Diferenčna slika med E_F in $-0,35$ eV na sl. (c) prikazuje zasedena stanja, locirana na tki. adatomih, med $-0,6$ in $-1,0$ V, na sl. (d) pa zasedena stanja na tki. rest-atomih. Na sl. (b) je topografska slika nezasedenih stanj pri $+2V$, na sliki (a) pa model celice $\text{Si}(111)-(7 \times 7)$. Ta stanja pripadajo osemnajstim od devetnajstih prostih vezi v celici 7×7 , devetnajsta prosta vez je locirana na praznini v oglšču osnovne celice /7/.

Velika prednost metode CITS je, da se vse spektroskopske informacije dobijo hkrati tako, da lezenje vzorca in nestabilnosti konice ne povzročajo problemov. Medtem ko so na topografskih posnetkih pri konstantnem toku in pri različnih napetostih zajeta vsa stanja med Fermijevim nivojem in eV, kjer je V tunelska napetost, pa omogoča metoda CITS, da dobimo informacijo o gostoti stanj v poljubnem energijskem intervalu.

5. Zaključek

Glede na opisane mikroskopske in spektroskopske zmogljivosti je razumljivo, da je tunelski mikroskop postal nepogrešljiv pripomoček za študij strukture in elektronskih lastnosti površin. O tem pričajo številni novi rezultati, ki jih ne bi bilo mogoče dobiti z nobeno drugo metodo. Predstava o zmogljivostih TM pa ne bi bila popolna, če ne bi vsaj omenili možnosti njegove uporabe kot orodja za ciljno manipulacijo topografije površin v atomskih razsežnostih.

Literatura:

- /1/ G. Binnig, H. Rohrer, *Helv. Phys. Acta* 55, 726 (1982).
- /2/ J. Simmons, *J. Appl. Phys.* 34, 1793 (1963).
- /3/ J. Tersoff and D.R. Hamann, *Phys. Rev.* B31, 805 (1985).
- /4/ J.S. Villarubia and J.J. Boland, *Phys. Rev. Lett.* 63, 306 (1989).
- /5/ G. Binnig, H. Rohrer, C. Gerber and E. Weibel, *Phys. Rev. Lett.* 50, 120 (1983).
- /6/ K. Takayanagi, Y. Tanishiro, M. Takahashi and S. Takahashi., *Surf. Sci.* 164, 367 (1985).
- /7/ R.M. Tromp, R.J. Hamers and J.E. Demuth, *Science* 234, 404 (1986).
- /8/ F.J. Himpsel and Th. Fanster, *J. Vac. Sci. Technol.* A2, 815 (1984).