

VRSTIČNI TUNELSKI MIKROSKOP

TILEN TOMŠIČ

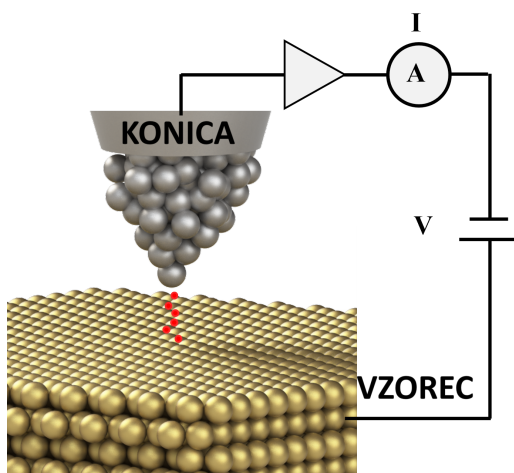
Fakulteta za matematiko in fiziko
Univerza v Ljubljani

Vrstični tunelski mikroskop je vrsta mikroskopa, ki omogoča opazovanje prevodnih materialov z atomsko ločljivostjo in izvajanje spektroskopskih meritev. V članku je postavljena teoretična podlaga kvantnega tuneliranja kot glavnega principa delovanja vrstičnega tunelskega mikroskopa, predstavljena potrebna oprema in primeri uporabe.

SCANNING TUNNELING MICROSCOPE

The scanning tunneling microscope is a type of microscope that allows the observation of conductive materials with atomic resolution and performing spectroscopic measurements. The article sets out the theoretical basis of quantum tunnelling as the main working principle of the scanning tunneling microscope, presents the necessary equipment and examples of applications.

1. Uvod



Slika 1. Shema vrstičnega tunelskega mikroskopa. Na sliki sta vidna konica in vzorec ter z rdečo tok, ki teče med njima.¹

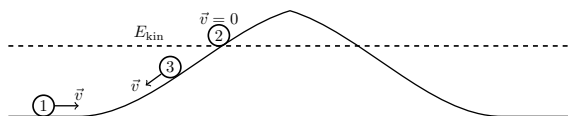


Slika 2. Fotografija postavitve vrstičnega tunelskega mikroskopa na Institutu Jožef Stefan.¹

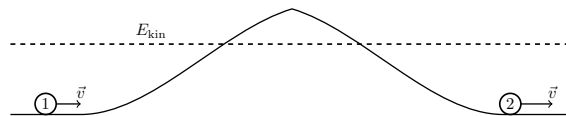
Človeška radovednost in želja po razumevanju nevidnega sveta okoli nas sta gonilni sili mnogih znanstvenih odkritij. Z razvojem znanosti smo pridobili veliko abstraktnih teorij, kompleksnih matematičnih modelov, rešitev za marsikateri problem, s kvantno fiziko pa poleg številnih odgovorov tudi mnogo novih filozofskih vprašanj. Kljub ogromnemu napredku si ob daljnih konceptih in bežnih matematičnih zvezah človek zaželi nekaj bolj konkretnega oziroma otipljivega – rezultat, ki je zaznaven že s preprostim pogledom in ne šele z mučnim računom. Prav mikroskop nam lahko na takšen enostaven način razkrije skrite podrobnosti narave in pokaže svet, ki ga s prostim očesom ne moremo videti.

Skozi zgodovino so bili večino časa v uporabi svetlobni mikroskopi, ki vsebujejo optične leče ter izkoriščajo lom svetlobe, da dosežejo določeno povečavo. Toda ti mikroskopi imajo teoretično

¹Vir: Laboratorij za vrstično tipalno mikroskopijo, Institut Jožef Stefan.



Slika 3. Prikaz žoge s premajhno kinetično energijo, ki se na hribu ustavi in odkotali nazaj.



Slika 4. Pojav žoge s premajhno kinetično energijo na drugi strani hriba klasično ni mogoč.

mejo ločljivosti, povezano z valovno dolžino vidne svetlobe, ki znaša približno $0,2\mu\text{m}$ in je bila do leta 1900 že dosežena. Zaradi tega so bile do današnjega dne izumljene še mnoge druge vrste mikroskopov, kot na primer ultramikroskop, rentgenski mikroskop, fazno kontrastni mikroskop, elektronski mikroskop in še mnogi drugi [1, 2]. V tem članku se bom osredotočil na tako imenovani vrstični tunnelski mikroskop – VTM (angl. *scanning tunneling microscope* – *STM*). Leta 1982 sta Gerd Binnig in Heinrich Rohrer izumila to vrsto mikroskopa [3] in kmalu zatem leta 1986 prejela Nobelovo nagrado za fiziko [4]. Osnovni princip delovanja takšnega mikroskopa je precej enostaven. Izjemno ostra prevodna konica je postavljena v bližino vzorca, med njima pa je vklopljena določena napetost. Zaradi te napetosti pride do tuneliranja elektronov, kar izmerimo kot tunnelski tok. Ta je eksponentno odvisen od razdalje med konico in vzorcem. Shematski prikaz takšnega mikroskopa je prikazan na sliki 1, primer konkretne postavitve pa je viden na sliki 2.

V nadaljevanju bodo najprej prikazane teoretične osnove kvantnega tuneliranja in z različnimi metodami izpeljan izraz za tunnelski tok v različnih primerih. Nato bodo predstavljene osnove izvajanja spektroskopskih meritev. Temu sledi opis opreme, prisotne pri takšnem mikroskopu, vloge posameznih komponent ter njihov princip delovanja. Zatem je krajši pregled možnih načinov izvajanja meritev z mikroskopom, na koncu pa še primeri uporabe takšnega mikroskopa. Veliko informacij za vsa poglavja je bilo pridobljenih iz knjige *Scanning Probe Microscopy and Spectroscopy* [5] ter doktorske disertacije *Scanning Tunneling Spectroscopy of Correlated Electron Materials and Molecular Structures* [6].

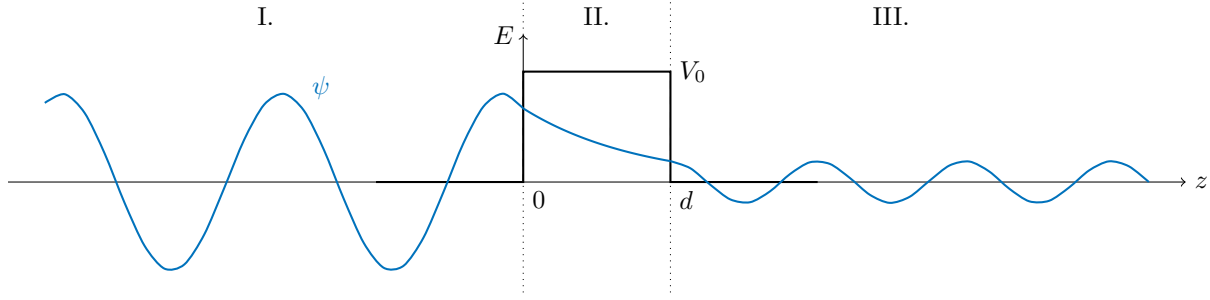
2. Kvantno tuneliranje

Osrednjo vlogo pri vrstičnem tunnelskem mikroskopu – kot nakazuje že ime – igra fizikalni pojav kvantnega tuneliranja. Poglejmo si klasični primer žoge, ki se kotali proti hribu. Če s svojo kinetično energijo ne zmore premagati potencialne ovire, ki jo ta hrib predstavlja, se bo žoga ustavila in odkotalila nazaj, kot prikazuje slika 3. Nikakor ne pričakujemo, da se bo takšna žoga nenadoma pojavila na desni strani hriba, kot je narisano na sliki 4, saj ta del predstavlja nekakšno prepovedano območje, kamor žoga ne more priti. Pri kvantni mehaniki pa lahko prisotnost delcev, ki z ene strani potujejo proti potencialni barieri višji od njihove kinetične energije, izmerimo tudi na drugi strani. S teoretičnimi prijemi lahko tudi izračunamo količino prepuščenega (tunelskega) toka in izpeljemo njegovo odvisnost od oblike potencialne ovire. Ker pa postanejo izrazi z vpeljavo treh dimenzij in dopustitvijo splošnejših oblik ovire precej hitro kompleksni, bom v nadaljevanju začel z enostavnejšimi primeri in jih nato postopoma nadgrajeval.

2.1 Tuneliranje skozi 1D pravokotno potencialno oviro

Za najpreprostejši model kvantnega tuneliranja lahko uporabimo potencial, ki je povsod enak nič, razen na manjšem intervalu, kjer je konstantno enak vrednosti V_0 , ki je večja od energije delca. Skica takšnega potenciala je vidna na sliki 5. Dogajanje lahko v sklopu kvantne mehanike opišemo z uporabo valovne funkcije $\psi(z)$, ki mora rešiti stacionarno Schrödingerjevo enačbo:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dz^2} \psi(z) + V(z) \psi(z) = E \psi(z).$$



Slika 5. Potencialna ovira v obliki pravokotnika. Prikazana je tudi valovna funkcija na vseh treh območjih.

Prostor razdelimo na tri območja, kot je prikazano na sliki 5. V območjih I in III je $V = 0$ in valovna funkcija ima obliko ravnega vala, torej $\psi(z) = e^{\pm ikz}$, kjer je k valovni vektor:

$$k = \sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}}.$$

V območju II, ki bi bilo klasično prepovedano, ima valovna funkcija eksponentno odvisnost $\psi(z) = e^{\pm \kappa z}$, kjer je

$$\kappa = \sqrt{\frac{2m(V_0 - E)}{\hbar^2}}.$$

Tako imamo torej nastavek valovne funkcije iz treh delov. Prvi predstavlja vpadni in odbiti val, drugi eksponentno upadanje in tretji prepušteni val:

$$\psi_{\text{I}}(z) = e^{ikz} + Ae^{-ikz} \quad \psi_{\text{II}}(z) = Be^{\kappa z} + Ce^{-\kappa z} \quad \psi_{\text{III}}(z) = De^{ikz}.$$

Iz pogojev za zveznost in zvezno odvedljivost funkcije $\psi(z)$ lahko dobimo neznane koeficiente A, B, C in D . Ta korak ni matematično zahteven, je pa precej suhoparen, saj imamo sistem štirih enačb s štirimi neznankami. Izračunati želimo transmisivnost $T = \frac{j_p}{j_v}$, ki nam pove kolikšen delež vpadnega toka j_v preide skozi oviro v obliki prepuščenega toka j_p . Količina j predstavlja gostoto verjetnostnega toka [7] in je definirana kot:

$$j = -\frac{i\hbar}{2m} \left(\psi^*(z) \frac{d\psi(z)}{dz} - \psi(z) \frac{d\psi^*(z)}{dz} \right).$$

Ko izračunamo $j_v = \frac{\hbar k}{m}$ ter $j_p = \frac{\hbar k}{m} |D|^2$, ugotovimo, da je transmisivnost $T = |D|^2$, kar se ujema z našo intuicijo, saj smo že prej vedeli, da tretja valovna funkcija predstavlja prepušteni val, verjetnostna gostota pa je enaka kvadratu absolutne vrednosti te funkcije. Ko torej v izraz vstavimo še koeficient D , dobimo [6]

$$T = \left(1 + \frac{(k^2 + \kappa^2)^2}{4k^2\kappa^2} \sinh^2(\kappa d) \right)^{-1}.$$

V približku močne ovire, ko velja $\kappa d \gg 1$, lahko izraz poenostavimo:

$$T = \frac{16k^2\kappa^2}{(k^2 + \kappa^2)^2} e^{-2\kappa d} \propto e^{-2\sqrt{\frac{2m(V_0 - E)}{\hbar^2}} d}.$$

Pomembna ugotovitev je eksponentna odvisnost prepuščenega toka od širine ovire d , ki je značilna pri pojavu tuneliranja. Prav ta velika občutljivost je Binningu in Rohrerju dala zamisel, da bi mikroskop osnovan na tem pojavu omogočal veliko prostorsko resolucijo.

2.2 Tuneliranje skozi 1D potencialno oviro splošnejše oblike

Ker potencial pravokotne oblike ne zadostuje realnim primerom v vrstičnem tunelskem mikroskopu, bi si želeli formulo za izračun tunelskega toka tudi pri potencialih splošnejših oblik. V ta namem pride prav semiklasična metoda WKB (Wentzel-Kramers-Brillouin), ki naredi določene približke. Opis metode se lahko najde v osnovnih učbenikih kvantne mehanike [7]. Najprej si torej pogledjmo kako ta metoda sploh deluje. Zopet začnemo s stacionarno Schrödingerjevo enačbo (tokrat že obrnjeno):

$$\hbar^2 \psi''(z) = 2m(V(z) - E)\psi(z)$$

ter jo soočimo z nastavkom valovne funkcije oblike $\psi(z) = e^{\frac{iS(z)}{\hbar}}$, kjer funkcijske odvisnosti $S(z)$ še ne poznamo. S krajšim računom pridemo do drugega odvoda našega nastavka:

$$\psi'(z) = \frac{i}{\hbar} S'(z) e^{\frac{iS(z)}{\hbar}} \quad \psi''(z) = \left[\frac{i}{\hbar} S''(z) + \frac{i^2}{\hbar^2} (S'(z))^2 \right] e^{\frac{iS(z)}{\hbar}},$$

kar vstavimo v enačbo in dobimo

$$i\hbar S''(z) - (S'(z))^2 = 2m(V(z) - E).$$

Na tem mestu naredimo približek, tako da izrazimo funkcijo $S(z)$ v obliki neskončne vrste $S = S_0 + \hbar S_1 + \hbar^2 S_2 + \dots$ in se odločimo, da bomo enačbo reševali le do linearnega reda kot najvišjega reda v razvoju. Ko vrsto vstavimo v enačbo, jo rešujemo tako, da posebej gledamo člene enakega reda, kar nam da dve novi enačbi:

$$(S'_0(z))^2 = 2m(E - V(z)) := (p(z))^2, \\ S'_1(z) = \frac{iS''_0(z)}{2S'_0(z)}.$$

Prve enačbe ni težko rešiti, saj jo le korenimo z upoštevanjem obeh predznakov ter integriramo:

$$S_0(z) = \pm \int p(z) dz = \pm \int \sqrt{2m(E - V(z))} dz.$$

Ko imamo to rešitev, jo lahko vstavimo še v drugo enačbo in zopet integriramo za pridobitev S_1 :

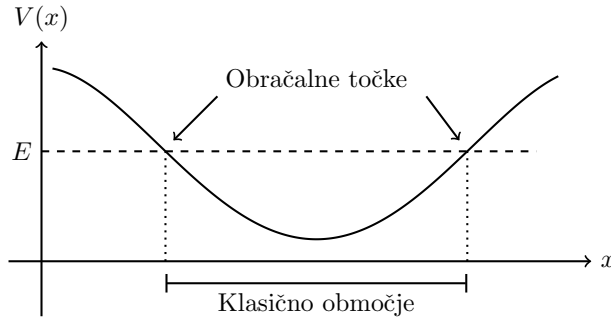
$$S_1(z) = \frac{i}{2} \ln \left(\frac{p(z)}{p_0} \right),$$

kjer je p_0 neka konstanta. Sedaj lahko S_0 in S_1 vstavimo v začetni eksponentni nastavek, kar nam da

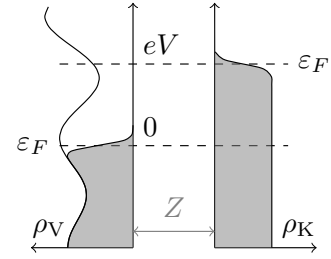
$$\psi(z) = \frac{C}{\sqrt{p(z)}} e^{\pm \frac{i}{\hbar} \int_{z_0}^z p(z') dz'}.$$

Vidimo, da ima valovna funkcija v tem primeru obliko moduliranega vala s krajevno odvisno gibalno količino oziroma krajevnim vektorjem $k(z) = \frac{p(z)}{\hbar}$. Konstanti C in z_0 sta določeni z normalizacijo in z danimi robnimi pogoji. V klasično prepovedanem območju, kjer je $E < V(z)$, je valovni vektor imaginaren, kar nam da eksponentno naraščajočo ali padajočo funkcijo. Čeprav tega ne bom izpeljeval, bi opozoril, da ima metoda WKB zaradi svojih približkov tudi določene omejitve v splošnosti potencialov, ki jih lahko uspešno opiše. Metoda predpostavi, da se potencial počasi spreminja, torej da nima velikih naklonov, prav tako pa ta metoda ne deluje v okolici klasičnih obračalnih točk, ko je $E = V(z)$, kot je prikazano na sliki 6 [8].

Čeprav lahko pri WKB metodi izberemo poljubni red v razvoju funkcije $S(z)$, pogosto zadostuje že linearni člen $\hbar S_1$, ki v bistvu predstavlja najnižji kvantni popravek. V tem primeru imamo valovno



Slika 6. Prikaz klasičnih obračalnih točk, ki so tam, kjer energija delca seka potencial. Povzeto po [9].



Slika 7. Prikaz gostote stanj konice ter vzorca in vpliv dodatne napetosti. Povzeto po [6].

funkcijo oblike $\psi(z) = C(p(z))^{-\frac{1}{2}} e^{i \int_{z_0}^z k(z') dz'}$. Z uporabo lastnosti integrala ter eksponentne funkcije lahko valovno funkcijo tik ob desni strani ovire $\psi(d)$ izrazimo s funkcijo tik ob levi strani ovire $\psi(0)$:

$$\psi(d) = \psi(0) e^{-\int_0^d |k(z')| dz'}, \quad (1)$$

kjer smo že upoštevali, da ima v oviri valovni vektor k imaginarno vrednost in imaginarno enoto izpostavili pred integral. Če definiramo transmisivnost kar kot kvocient verjetnostnih gostot takšne funkcije na obeh straneh ovire, torej kot $T = \frac{|\psi(d)|^2}{|\psi(0)|^2}$, dobimo končni rezultat za verjetnost, da elektron prodre skozi oviro poljubne oblike $V(z)$:

$$T = e^{-\frac{2}{\hbar} \int_0^d \sqrt{2m(V(z)-E)} dz}.$$

Zopet je tu pomemben zaključek, da ima verjetnost eksponentno odvisnost od širine ovire.

Če želimo obdržati definicijo transmisivnosti iz prejšnjega poglavja, potem ta izpeljava ni ravno korektna, čeprav nam da pravilen končni rezultat. Goljufija se skriva v tem, da smo napisali le vpadni val, ne pa tudi odbitega, ki ne bi omogočil uporabe zveze (1), prav tako pa pri izračunu transmisivnosti ne bi mogel uporabiti kar razmerja funkcijskih vrednosti, saj bi v imenovalcu moral biti le kvadrat absolutne vrednosti vpadnega vala. Dodaten problem je še ta, da imamo pri obravnavi tuneliranja območje, kjer je energija delca večja od potenciala in območje, kjer je ta manjša, nekje vmes pa zagotovo stoji točka, kjer sta energija in potencial enaka $E = V(z)$ in predstavlja začetek oziroma konec naše ovire. Omenil sem že, da ravno pri takšnih točkah metoda WKB odpove. Navadno se pri takšnih primerih potencial v okolici obračalnih točk približno oceni z linearno funkcijo. S tem lahko točno rešimo Schrödingerjevo enačbo, njeni rešitvi za linearni potencial pa sta Airyjevi funkciji $Ai(z)$ in $Bi(z)$. Pravilna izpeljava tako ustrezno poveže vsa območja tudi z uporabo teh dveh funkcij, prikaz daljšega postopka pa je viden v zapiskih [8].

2.3 Tuneliranje v 3D

Izpeljava odvisnosti tunelskega toka torej že v eni dimenziji ni prav trivialna, v treh dimenzijah pa se zadeva tudi ne poenostavi. V prejšnjih poglavjih sem sicer uporabljal izpeljave s časovno neodvisnim pristopom, obstaja pa tudi časovno odvisna perturbacijska metoda, kot jo je uporabil Bardeen [10]. V njej definira dve valovni funkciji, pri čemer vsaka pripada eni strani ovire, ter z uporabo prehodnega Hamiltoniana (angl. *transfer Hamiltonian*) izpelje izraz za efektivni matrični element tuneliranja:

$$M_{\mu\nu} = -\frac{\hbar^2}{2m} \int (\psi_\mu^* \nabla \psi_\nu - \psi_\nu \nabla \psi_\mu^*) d\mathbf{S}.$$

Za izračun tega potrebujemo eksplisitne izraze valovnih funkcij, ki opisujejo porazdelitev elektronov na konici ter vzorcu. Ker točna oblika konice navadno ni znana, se za njo uporabi modelske funkcije.

Tersoff in Hamman sta v svoji izpeljavi predpostavila obliko valovne funkcije konice s sferično simetrijo, torej kot da so pomembne le s orbitale atomov konice. Tako sta lahko izraz analitično izračunala, a žal ta račun ne razloži eksperimentalno opažene atomske ločljivosti. Razlog je v tem, da v kovinskih konicah Fermijev nivo dominirajo d orbitale.

2.4 Fermijevo zlato pravilo

Izraz za tunelski tok se da izpeljati tudi z uporabo Fermijevega zlatega pravila. Verjetnost na enoto časa, da elektron v stanju ψ_1 z energijo E_1 preide v stanje ψ_2 z energijo E_2 je enaka

$$p = \frac{2\pi}{\hbar} |M|^2 \delta(E_1 - E_2),$$

kjer je M matrični element tuneliranja, δ pa Diracova delta funkcija [7]. Za izračun tunelskega toka moramo narediti vsoto preko vseh stanj v katera oziroma iz katerih lahko elektron preide, a zaradi njihovega velikega števila lahko vsoto pretvorimo v integral. Elektroni zasedajo prosta stanja glede na Fermi-Diracovo porazdelitev

$$f(E) = \left(1 + e^{\frac{E - E_F}{k_B T}}\right)^{-1}.$$

V ravnovesju je tunelski tok iz konice v vzorec enak toku iz vzorca v konico. Da dobimo merljiv tok, moramo med konico in vzorcem zagotoviti napetostno razliko (V), kar nam da razmere na sliki 7. Tako potem tunelski tok iz konice (K) v vzorec (V) znaša

$$I_{K \rightarrow V} = \frac{4\pi e}{\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} f_K(\varepsilon + eV)(1 - f_V(\varepsilon)) \rho_K(\varepsilon + eV) \rho_V(\varepsilon) |M(\varepsilon, eV)|^2 d\varepsilon,$$

kjer je $\varepsilon = E - E_F$, ρ_K in ρ_V pa lokalni gostoti stanj konice ter vzorca. Ko od te vrednosti odštejemo še tok v nasprotni smeri, torej od vzorca do konice $I(eV) = I_{K \rightarrow V} - I_{V \rightarrow K}$, dobimo naslednji izraz

$$I(eV) = \frac{4\pi e}{\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} [f_K(\varepsilon + eV) - f_V(\varepsilon)] \rho_K(\varepsilon + eV) \rho_V(\varepsilon) |M(\varepsilon, eV)|^2 d\varepsilon.$$

Pri dovolj nizki temperaturi lahko Fermi-Diracovo porazdelitev aproksimiramo kar s stopničasto funkcijo, kar nam da poenostavljen izraz za tunelski tok

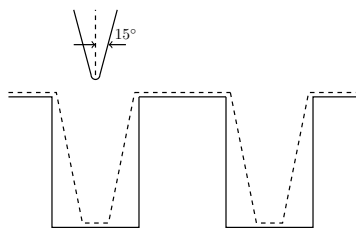
$$I(eV) = \frac{4\pi e}{\hbar} \int_0^{eV} \rho_K(\varepsilon + eV) \rho_V(\varepsilon) |M(\varepsilon, eV)|^2 d\varepsilon.$$

Opazimo lahko, da tok ni le eksponentno odvisen od razdalje med konico ter vzorcem, ki se skriva v matričnem elementu tuneliranja, temveč je tudi sorazmeren z gostoto stanj konice in vzorca. To pomeni, da moramo biti previdni z našo interpretacijo tunelskega toka in jo pri vsakem primeru posebej utemeljiti [6].

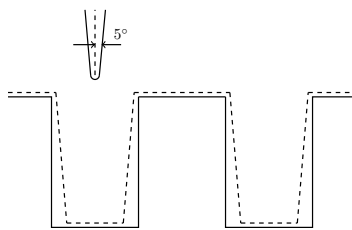
3. Spektroskopija

Ker je tunelski tok odvisen tudi od gostote stanj, kot smo videli v prejšnjem poglavju, se vrstični tunelski mikroskop lahko uporablja za spektroskopske analize in z njim raziskuje lokalno gostoto stanj vzorca na različnih pozicijah. V prvem približku lahko privzamemo, da sta matrični element tuneliranja M ter lokalna gostota stanj konice ρ_K neodvisni od energije ε . Če je poleg tega tudi temperatura dovolj nizka, da za Fermi-Diracovo porazdelitev velja približek s stopničasto funkcijo, velja za tunelski tok naslednja odvisnost:

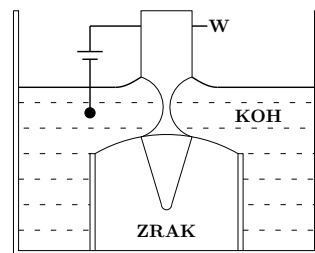
$$I(eV) \propto |M|^2(z) \rho_K(z) \int_0^{eV} \rho_V(\varepsilon) d\varepsilon.$$



Slika 8. Območje, ki ga konica lahko doseže, če se zaključí pod kotom 15° . Povzeto po [5].



Slika 9. Konici dosegljivo območje, če se ta zaključí pod kotom 5° . Povzeto po [5].



Slika 10. Primer načina jedkanja volframove žice. Povzeto po [5].

Od tu lahko hitro vidimo, da je odvod toka glede na napetost, ki jo nastavimo, sorazmeren z lokalno gostoto stanj vzorca pri energiji te napetosti:

$$\left. \frac{dI}{dV} \right|_{V=V_0} \propto \rho_V(eV_0).$$

Odvod toka po napetosti lahko merimo na dva načina. Lahko naredimo več meritev I pri različnih napetostih v okolici V_0 in odvod izračunamo numerično. Ta način je precej hiter, kar omogoča ponavljanje meritev in povprečenje, slabost pa je ta, da je numerično odvajanje precej nestabilno v smislu, da je izjemno občutljivo na šum. Drugi način nam omogoča direktno merjenje odvoda s tem, ko napetost moduliramo z dodatnim izmeničnim prispevkom majhne amplitude. Zaradi tega začne z enako frekvenco nihati tudi tok, njegovo amplitudo in fazno razliko pa lahko izmerimo s fazno občutljivim ojačevalnikom. Takšne meritve so počasnejše, saj je navadno potrebno opazovati večje število nihajev [6].

4. Oprema

V tem poglavju bo predstavljena oprema, ki je potrebna za učinkovito delovanje vrstičnega tunelskega mikroskopa. Opisane bodo le splošne lastnosti in principi delovanja, ne pa natančen načrt.

4.1 Konica

Konica, preko katere merimo tunelski tok, je verjetno najpomembnejša komponenta vrstičnega tunelskega mikroskopa. Izpolnjevati mora določene pogoje, ki so odvisni tudi od vrst študij.

4.1.1 Oblika in sestava

Za meritve z atomsko resolucijo na ravnih površinah se mora konica zaključiti z enim atomom, medtem ko makroskopska oblika konice ni tako pomembna. Ker je tunelski tok eksponentno odvisen od razdalje med konico in vzorcem, bo atom najbližje površini prispeval zdaleč največ. Atom, ki je od površine oddaljen le za 0,3 nm več, bo namreč prispeval le še približno 0,1 %. Če pa sta na koncu konice dva atoma, ki imata skoraj enako oddaljenost do vzorca, lahko pride do popačenj.

Pri raziskovanju večjih struktur in bolj grobih površin pride v poštev tudi makroskopska oblika konice. Če se zaključí pod prevelikim kotom, ne more prodreti v globoka in ozka področja, kar privede do nenamernega glajenja površine na slikah VTМ. Na slikah 8 in 9 je prikazano, katera območja lahko konica doseže glede na kot, pod katerim se zaključí.

Kemična sestava sprednjega dela konice je prav tako zelo pomembna. Oksidi ali druge izolatorske plasti onesnaženja lahko preprečijo tuneliranje, kar lahko privede do kontakta oziroma trka konice v vzorec. Pri študijah z visoko resolucijo je pomembno celo kateri atom oziroma orbitala je na koncu konice [5].

4.1.2 Priprava konice

Eden izmed načinov za pripravo ostrih konic z majhnim krivinskim radijem je jedkanje žice. Obstaja sicer veliko različic tega postopka, primer pa je prikazan na sliki 10. Žica je potopljena v primerno raztopino, odvisno od materiala – pogosto je uporabljen volfram. Del, ki je v raztopini, je izjedkan do te mere, da zarezano območje ne more več podpirati teže spodnjega dela, zato se žica pretrga, kar nam pusti ostro konico na zgornjem delu. Ker postopek jedkanja vključuje kemijske reakcije, ki tvorijo nezaželeno oksidno plast debelo več nanometrov, je konico potrebno še naprej obdelati. To plast se lahko odstrani na primer z ionskim jedkanjem, kjer s fokusiranim obročastim žarkom ionov obstreljujemo sprednji del konice.

V nekaterih primerih se za pripravo konice lahko žico kar mehansko poreže. Tu so bolj primerne žice iz zlitine platine in iridija, saj je ta mehkejša od volframa. Ta metoda se izogne tvorbi oksidne plasti, je pa krivinski radij tako narejene konice izjemno velik in njena oblika nepravilna, kar onemogoča praktične študije grobih površin.

Konico z enim samim atomom na koncu lahko pripravimo s segrevanjem (111) orientirane volframove konice v prisotnosti električnega polja. Površinska difuzija privede do razporeditve atomov v ravnovesno obliko konice, ki se zaključi z enim atomom.

Boljšo ločljivost pri spektroskopiji z vrstičnim tunelskim mikroskopom uspejo doseči superprevodne konice [11]. Lahko je celotna konica izdelana iz superprevodnega materiala, kot je na primer niobij, lahko pa kovinsko konico le prevlečemo s superprevodnikom [6, 12].

Na žalost se oblika konice med skeniranjem lahko hitro spremeni zaradi interakcije s površino, tako da njene resnične oblike ne poznamo, četudi je na začetku dobro definirana. Zato je pomembno, da konico med posameznimi meritvami karakteriziramo na znanem substratu. Pogosto lahko substrat uporabimo tudi za to, da konico popravimo in preoblikujemo, na primer z nadzorovanim potapljanjem v površino [5].

4.2 Priprava vzorca

Če želimo opazovati vzorce čistih površin, jih moramo prej seveda ustrezno pripraviti. Izven mikroskopa se lahko večje nečistoče odpihne stran. V mikroskopu je navadno ultra visok vakuum, ki preprečuje tvorbo neželenih plasti na vzorcu in konici. Znotraj vakuumu lahko vzorec še dodatno očistimo z več cikli obstreljevanja z ioni in žarjenja [6]. Pri prvem vzorec obstreljujemo s curkom ionov inertnega plina, kot je na primer argon, in s tem s površine odstranimo mikroskopske delce. Postopek žarjenja poteka tako, da vzorec segrejemo, ga nekaj časa držimo pri določeni temperaturi in nato pustimo, da se zopet ohladi. Višja temperatura poveča gibljivost atomov, kar jim omogoči prerazporeditev in odpravo defektov [13]. Med skeniranjem je koristno, da je vzorec pri nizki temperaturi, torej da je ohlajen na nekaj kelvinov. S tem se med zajemanjem podatkov atomi ne bodo preveč premikali naokrog in popačili slike, prav tako pa nam to omogoča višjo energijsko resolucijo pri spektroskopiji [14].

4.3 Naprave za pozicioniranje

Konica vrstičnega tunelskega mikroskopa se mora biti zmožna premikati v vseh treh dimenzijah in v idealnem primeru velja to tudi za vzorec. Konici to vedno omogočajo piezoelektrični pogoni, za vzorec pa obstajajo različne rešitve. Naprava za premikanje vzorca ga mora premakniti proti konici od milimetrskih do submikrometrskih razdalj, pri čemer velikost koraka ne sme biti večja od celotnega razpona piezo pogona v osi z konice, da ne pride do nenamernega kontakta med konico in vzorcem med približevanjem. Dodatno je zaželeno tudi dvodimenzionalno premikanje vzorca po xy ravnini, zopet z velikostjo koraka manjšo od razpona okvirja za skeniranje. Naprave za premikanje

vzorca lahko uporabljajo piezoelektrike, magnete, inercialno drsenje ali kar vijak in redukcijski vzvod [5].

4.4 Elektronika

Elektronika mora prav tako biti previdno zasnovana, da se izognemo električnemu šumu in drugim nestabilnostim. Napetost je konici lahko dovajana preko baterije ali računalniško nadzorovanega digitalno-analognega pretvornika (DAC). Tunelski tok je izmerjen z uporabo predojačevalnika, nato pa lahko njegovo eksponentno odvisnost od razdalje med konico in vzorcem lineariziramo z logaritmskim ojačevalnikom, če potrebujemo večje dinamično območje. To pride prav za bolj grobe površine, medtem ko pri atomsko ravnih površinah logaritmskega ojačevalnika ne potrebujemo, temveč eksponentno odvisnost toka linearno aproksimiramo [5].

4.5 Izolacija vibracij

Vibracije so predstavljale eno izmed največjih težav v razvoju delujočega VTM. Izvirajo lahko iz mikroskopskih premikov tal stavbe ali akustičnega hrupa. Če želimo imeti veliko navpično resolucijo, mora biti razdalja med konico in vzorcem točna na nivoju 0,1 pm, kar je več kot šest redov velikosti manj kot tipična amplituda talnih vibracij. Potrebna stabilnost je lahko dosežena s kombiniranjem ustrezne vibracijske izolacije in toge postavitve VTM. Sistemi dušenja so lahko aktivni ali pasivni, a v večini primerov so v uporabi slednji. Za pasivno dušenje se lahko uporabi viskoelastične materiale, kot je na primer guma ali Viton. Takšni materiali so izjemno učinkoviti proti šokom velikih amplitud in visokofrekvenčnih vibracij. V določenih primerih uporabe imajo lahko visoko resonančno frekvenco, kar ni zaželeno, saj so motnje s frekvenco pod to ojačane. Kovinske vzmeti imajo nižjo resonančno frekvenco, a morajo biti zaradi manjšega dušenja združene z drugimi viskoelastičnimi materiali ali sistemi dušenja z vrtničnimi tokovi. Takšne sisteme dušenja se lahko kombinira tudi s pnevmatskimi podpornimi nogami. Poleg zunanjih sistemov dušenja se lahko izrabi tudi dušenje toge strukture. Ta mora zaradi prepuščenih nizkofrekvenčnih motenj zunanjega sistema imeti čim višjo resonančno frekvenco, kar spodbuja k trdi in majhni konstrukciji. Za čim večjo stabilnost se obrestuje izvajanje meritev v kletnih prostorih, kjer so talne vibracije znatno manjše, opremljenih s peno, ki sistem ščiti pred akustičnimi motnjami [5].

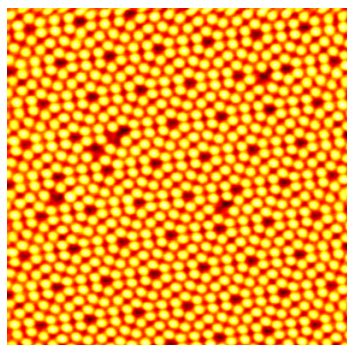
5. Načini delovanja

5.1 Skeniranje pri konstantnem toku

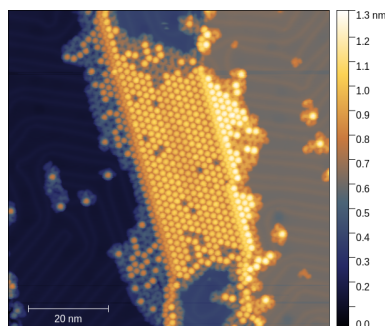
Najpogostejši način skeniranja deluje pri konstantnem toku. Izmerjen tunelski tok se primerja z zahtevanim tokom, ki ga sami določimo, razlika signalov pa je poslana v ojačevalnik, ki ustvari povratni signal, s katerim se popravi višina konice. Če poznamo občutljivosti piezoelektričnih pogonov, ki premikajo konico, lahko iz vrednosti napetosti $U_z(U_x, U_y)$ pridobimo pozicijo konice $z(x, y)$. Če povratni odziv ni dovolj hiter, se višina konice ne prevede direktno v topografijo površine [5].

5.2 Skeniranje pri konstantni višini

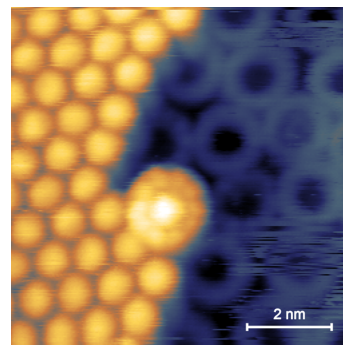
Pomankljivost skeniranja pri konstantnem toku je končen odzivni čas povratne zanke, kar omejuje hitrost skeniranja in nabiranja podatkov. Ko skeniramo pri konstantni višini, povratno zanko izključimo in konica se lahko premika precej hitreje saj ni več omejena s hitrostjo povratnega signala. Spreminjanje tunelskega toka, ki je eksponentno odvisen od razdalje med konico in vzorcem, nam tako lahko da informacije o topografiji površine. Ker pa konica ne dobi povratnega signala, pogosto začne drseti stran od vzorca ali celo proti njemu. Prav tako v tem načinu ne moremo skenirati grobih površin, saj lahko pride do trka med konico in vzorcem [5].



Slika 11. Površina Si(111) posneta z vrstičnim tunelskim mikroskopom. Vir: [15]



Slika 12. Otok molekul [10]CPP ter azafulerena na zlatem substratu.¹



Slika 13. Molekule [10]CPP (obroči) in azafulerena (kroglice). Vir: [16]

6. Primeri uporabe

Z vrstičnim tunelskim mikroskopom lahko lokalno opazujemo površine z ločljivostjo posameznih atomov. To nam omogoča opazovanje rekonstrukcij površin materialov, kar je pomembno tako za razumevanje reakcij na njih kot za razumevanje delovanja katalize [17]. Eden od prvih materialov, katerega rekonstrukcijo so razvozlati prav s pomočjo VTM, je bila površina silicija Si(111) [18]. Na sliki 11 lahko vidimo 7x7 rekonstrukcijo površine, katere romboedrično osnovno celico tvori 12 atomov.

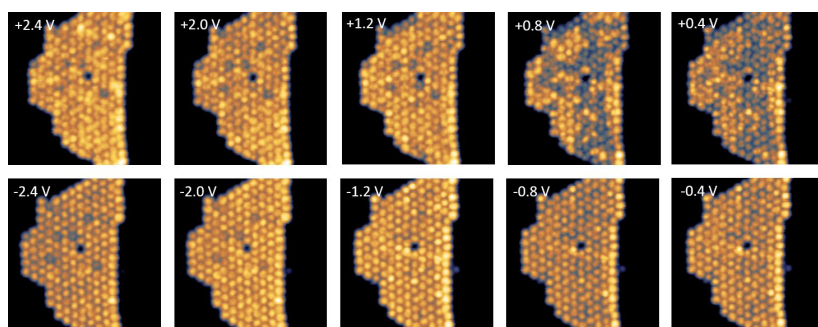
Poleg čistih površin lahko z VTM opazujemo tudi atome ali molekule na površinah. Primer vidimo na sliki 12, kjer lahko opazimo površino zlata Au(111) z značilno rekonstrukcijo ribje kosti [19]. Na sliki lahko vidimo tri atomske stopnice zlata, med njimi pa en večji in več manjših otokov, ki jih sestavljajo molekule. Heksagonalno mrežo tvorijo naparjene molekule [10]cikloparafenilena ([10]CPP), ki so sestavljene iz desetih benzenovih obročev postavljenih v krog, kot je vidno tudi na sliki 13. Na vzorec so bili nato naparjeni molekulski radikali $C_{59}N$, ki imajo – podobno kot C_{60} – obliko nogometne žoge [16], le da imajo zaradi menjave enega C z N nesparjen elektron, katerega spin bi lahko uporabili kot kubit v kvantnem računalništvu [16]. Te molekule se ujamejo znotraj molekul [10]CPP, kar se prav tako vidi na sliki 13, to pa zmanjša njihovo sklopitev s podlago.

S pomočjo VTM lahko tak vzorec ne le opazujemo, temveč tudi izmerimo elektronske lastnosti posameznih molekul. Pokazano je že bilo, da je tunelski tok odvisen tudi od gostote stanj in ne le oddaljenosti konice od vzorca. Na sliki 14 je to izjemno jasno prikazano, saj nam isti vzorec pri različnih napetostih da precej različne slike. Iz tega lahko sklepamo, da kar vidimo ni enostavno samo višina molekul, ampak tudi njihova gostota stanj pri posameznih energijah.

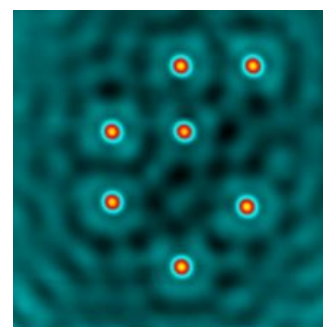
Za razliko od mikroskopov v splošnem, ki omogočajo le opazovanje snovi, lahko s konico VTM posamezne atome, molekule ali defekte na površini tudi premikamo in na ta način celo ustvarimo nova kvantna stanja [20]. Primer manipulacije je prikazan na sliki 15, kjer je logo IJS sestavljen iz posameznih atomov bakra na površini bakra. Okoli atomov, ki jih vidimo kot izbokline, lahko opazimo stoječe valovanje površinsko lokaliziranih elektronov, ki jih najdemo na nekaterih (111) kovinskih površinah [5].

Vrstični tunelski mikroskop ima tudi določene pomanjkljivosti. Ena izmed slabosti je počasno zajemanje slik v primerjavi z drugimi metodami. Poleg tega lahko z VTM preučujemo v glavnem le prevodne materiale, pri katerih sploh lahko pride do tunelskega toka, medtem ko moramo za izolatorje uporabiti drugačen pristop. Obstajajo sicer metode, ki nam omogočajo premagati to oviro, kot je na primer uporaba izmeničnega toka ali pa pomožnega elektronskega curka [21, 22]. Alternativno lahko za opazovanje površin izolatorjev uporabimo na primer mikroskop na atomsko

¹Slika je bila posneta v laboratoriju za vrstično tipalno mikroskopijo Instituta Jožef Stefan.



Slika 14. Slike otoka molekul $C_{59}N$ pri različnih napetostih med vzorcem in konico.¹



Slika 15. Logo IJS iz bakrenih atomov, narejen z uporabo VTM.¹

silo (angl. *atomic force microscope* – *AFM*).

7. Zaključek

Delovanje vrstičnega tunelskega mikroskopa omogoča pojav kvantnega tuneliranja. Eksponentna odvisnost tunelskega toka je že utemeljiteljema VTM Binningu in Rohrerju dala misliti, da lahko takšen mikroskop doseže atomsko ločljivost, kar je bilo tudi eksperimentalno potrjeno. Zaradi dodatne odvisnosti od gostote stanj omogoča poleg raziskovanja topografije tudi spektroskopske študije in to na čisto lokalni ravni. Za popoln izkoristek njegovega potenciala pa moramo seveda poskrbeti za primerno opremo in delovne pogoje. Vrstični tunelski mikroskop je omogočil enostavno opazovanje rekonstrukcij površin, kar je pomembno za razumevanje njihovih lastnosti.

LITERATURA

- [1] *History of microscopes*, <https://www.sciencemuseum.org.uk/objects-and-stories/medicine/microscope>, zadnji dostop: 30. december 2025.
- [2] Sodelavci Wikipedije, *Microscope*, <https://en.wikipedia.org/w/index.php?title=Microscope&oldid=1275754446>, zadnji dostop: 20. februar 2025.
- [3] G. Binnig in H. Rohrer, *Scanning tunneling microscopy*, *Surface Science* **126** (1983), 236-244.
- [4] The Royal Swedish Academy of Sciences, *Press release*, 1986, <https://www.nobelprize.org/prizes/physics/1986/press-release/>, zadnji dostop: 20. februar 2025.
- [5] R. Wiesendanger, *Scanning Probe Microscopy and Spectroscopy*, Cambridge University Press, 1994.
- [6] M. A. van Midden Mavrič, *Scanning Tunneling Spectroscopy of Correlated Electron Materials and Molecular Structures*, Repozitorij Univerze v Ljubljani, 2021.
- [7] A. Ramšak, *Kvantna mehanika*, Založba Univerze v Ljubljani, 2023.
- [8] B. Zwiebach, *Semiclassical approximation*, https://ocw.mit.edu/courses/8-06-quantum-physics-iii-spring-2018/bf207c35150e1f5d93ef05d4664f406d_MIT8_06S18ch3.pdf, zadnji dostop: 7. januar 2025.
- [9] E. Dagotto, *The WKB Approximation*, <https://scs.phys.utk.edu/~dagotto/QuantumMechanics/Lectures/P412-APRIL20.pdf>, zadnji dostop: 5. februar 2025.
- [10] J. Bardeen, *Tunneling from a Many-Particle Point of View*, *Physical Review Letters* **6** (1961).
- [11] L. Zhang et al., *A compact sub-Kelvin ultrahigh vacuum scanning tunneling microscope with high energy resolution and high stability*, *Review of Scientific Instruments* **82** (2011), 103702.
- [12] Y. Uehara et al., *Superconducting niobium tip for scanning tunneling microscope light emission spectroscopy*, *Review of Scientific Instruments* **72** (2001), 2097-2099.
- [13] Sodelavci Wikipedije, *Annealing (materials science)*, [https://en.wikipedia.org/w/index.php?title=Annealing_\(materials_science\)&oldid=1300892813](https://en.wikipedia.org/w/index.php?title=Annealing_(materials_science)&oldid=1300892813), zadnji dostop: 21. julij 2025.
- [14] G. Wittich, *Scanning Tunneling Microscopy and Spectroscopy at Low Temperatures: Development of a 1 K-Instrument and Local Characterization of Heterogenous Metal Systems*, https://www.researchgate.net/publication/30017164_Scanning_Tunneling_Microscopy_and_Spectroscopy_at_Low_Temperatures_development_of_a_1_K-Instrument_and_Local_Characterization_of_Heterogenous_Metal_Systems, zadnji dostop: 21. julij 2025.

¹Slika je bila posneta v laboratoriju za vrstično tipalno mikroskopijo Instituta Jožef Stefan.

- [15] Peter Grünberg Institute, *Si(7×7) surface*, <https://www.fz-juelich.de/en/pgi/pgi-3/groups/research/multi-tip-spm-instrument-development/stm-pictures>, zadnji dostop: 21. februar 2025.
- [16] G. Kladnik et al., *Engineering 2D spin networks by on-surface encapsulation of azafullerene radicals in nanotemplates*, Nature Communications **16** (2025).
- [17] J. Winterlin, *Scanning tunneling microscopy studies of catalytic reactions*, Advances in Catalysis **45** (2000), 131-206.
- [18] G. Binnig et al., *7×7 Reconstruction on Si(111) Resolved in Real Space*, Physical Review Letters **50** (1983).
- [19] P. Li in F. Ding, *Origin of the herringbone reconstruction of Au(111) surface at the atomic scale*, Science Advances **8** (2022).
- [20] A. A. Khajetoorians et al., *Creating designer quantum states of matter atom-by-atom*, Nature Reviews Physics **12** (2019).
- [21] A. S. Blum, A. J. D. Schafer in T. Engel, *An AC-STM Study of Mineral Sulfides and the Tip Induced Oxidation of PbS*, The Journal of Physical Chemistry B **106** (2002), 8197–8205.
- [22] S. Heike et al., *Scanning tunneling microscope measurement of insulator surfaces*, Applied Physics Letters **64** (1994), 1100–1102.