

# KONICA V VRSTIČNEM TUNELSKEM MIKROSKOPU

DAVID FLORJANČIČ

Fakulteta za matematiko in fiziko  
Univerza v Ljubljani

Članek govori o pripravi konic za STM mikroskop. Pri STM mikroskopiji merimo tunelski tok med konico in vzorcem. Uporabljena konica mora zato imeti ustrezne fizikalne in kemijske lastnosti. Opisan je postopek priprave konic iz zlitine platina-iridij in volframovih konic. Razloženo je, kako se da kvaliteto konice izboljšati v vakuumskem sistemu.

## THE TIP IN SCANNING TUNNELING MICROSCOPE

This article is about the preparation of tips for scanning tunneling microscope (STM). With the STM the tunneling current between the STM tip and sample is measured. The tip must have appropriate physical and chemical properties to be used in the STM. The process of preparation platinum/iridium and tungsten tips is described. It is also explained how the quality of the tip can be improved in the vacuum system.

### 1. Uvod

Vrstični tunelski mikroskop (angl. Scanning Tunneling Microscope, STM) je zelo uporaben pri raziskovanju površin. S pomočjo konice STM mikroskopa se lahko posamezne molekule premakne na drugo mesto na površini. S pomočjo premikov atomov ali molekul se tako na površini vzorca lahko izvedejo razne kemijske reakcije [1, 2]. STM je (pri uporabi ustrezne vrste konice) občutljiv na spine tunelskih elektronov, s čimer je mogoče ugotoviti spinsko strukturo površine na atomskem nivoju ter spreminjati spinske strukture na atomskem nivoju. STM mikroskop omogoča meritev lokalne gostote elektronskih stanj atomov, molekul in adsorbantov na površinah. Lahko se tudi raziskuje elektronske lastnosti prevodnikov, izolatorjev in superprevodnikov [1].

Vitalen sestavni del STM-mikroskopa je tanka konica (slika 1), ki se premika nad vzorcem, pri čemer se meri tunelski tok med konico in vzorcem. Na začetku razložim, od česa je odvisen tunelski tok in kakšno informacijo dobimo o površini in kemijski sestavi slikane površine, ko merimo tunelski tok. V nadaljevanju navedem, kakšne lastnosti morajo imeti konice, ki se uporabljajo za delo z STM mikroskopom in zakaj. Razložim, kako se izdelajo konice iz dveh najpogosteje uporabljenih materialov, tj. zlitine platine in iridija ter volframa. Pri volframovih konicah je natančno opisan postopek elektrokemijskega jedkanja. Prikazano je, kako preverimo, da je konica primerna za uporabo v STM mikroskopu in kako se da kvaliteto konice izboljšati v vakuumskem sistemu.

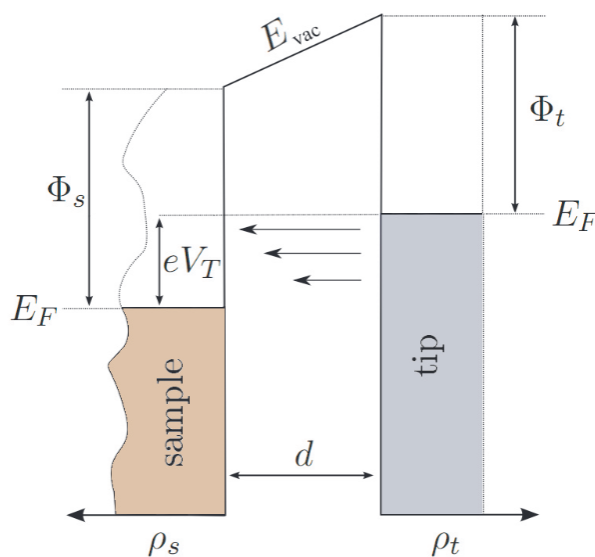
### 2. Konica v vrstičnem tunelskem mikroskopu

S STM mikroskopom pridobimo tridimenzionalno sliko površine vzorca. Sliko dobimo tako, da kovinsko konico premikamo nad vzorcem, pri tem pa zapisujemo vrednosti tunelskega toka med konico in vzorcem pri posameznih legah konice [1]. Poglejmo si nekoliko podrobneje. Ko konico dovolj približamo vzorcu (na razdaljo  $d$ ), se orbitale atomov vzorca in konice začnejo prekrivati. Klasično elektroni ne bi mogli prehajati med konico in vzorcem, saj je med njima energijska bariera zaradi izstopnega dela, ki bi ga moral elektron opraviti, da bi prešel iz konice v vmesni prostor med konico in vzorcem  $\Phi_t$ . V kvantni mehaniki pa elektron tako bariero lahko – z neko verjetnostjo – preide (lahko tunelira). Če med konico in vzorec pritismemo še negativno napetost  $V_T$ , bo s konice na vzorec tekla tunelski tok  $I_T$  [1]. Predpostavimo, da sta konica in vzorec idealni kovini



Slika 1. Slika volframove konice, posneta z vrstičnim elektronskim mikroskopom

z zapolnjenimi elektronskimi stanji do Fermijevega nivoja  $E_F$ , in da je problem enodimenzionalen. Potem lahko razmere, ki vplivajo na tuneliranje elektronov, predstavimo s sliko 1. Ta shematsko prikazuje gostoto elektronskih stanj konice in vzorca kot funkcijo energije elektronov. Verjetnost, da nek elektron, ki je na konici in ima valovno funkcijo  $\Psi$ , preide v vzorec, je [1]



Slika 2. Shematski prikaz tunelskega stika. Na konico je pritisnjena negativna napetost. Zaradi tega se Fermijev nivo  $E_F$  poveča za  $eV_T$  in elektroni iz zasedenih stanj konice tunelirajo v nezasedena stanja vzorca. Elektroni morajo pri tem preiti energijsko bariero zaradi razlike izstopnih del  $\Phi_s$  in  $\Phi_t$  (1).

$$|\Psi(d)|^2 = |\Psi(0)|^2 \exp(-2kd); \quad k = \sqrt{\frac{m_0}{\hbar^2} (\Phi_t + \Phi_s - eV_T)}, \quad (1)$$

kjer je  $\Phi_s$  izstopno delo vzorca. Zaradi eksponentne odvisnosti  $|\Psi|^2$  od razdalje lahko dosežemo izjemno natančno vertikalno ločljivost mikroskopa, tudi do  $\sim 10^{-12}$  m. Energijsko bariero lahko preidejo samo elektroni z energijami med  $E_F$  in  $E_F + eV_T$ . Na strani, kamor elektron potuje, mora biti prost energijski nivo pri isti energiji, kot jo ima potujoči elektron [1].

Tunelski tok med konico in vzorcem se da izraziti s pomočjo lokalnih gostot elektronskih stanj (angl. local density of states, LDOS) vzorca in konice kot [1, 3]:

$$I_T = \frac{4\pi e}{\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} \rho_t(\epsilon - eV_T) \rho_s(\epsilon) (f_t(\epsilon - eV_T) - f_s(\epsilon)) |M(\epsilon - eV_T, \epsilon)|^2 d\epsilon. \quad (2)$$

Vrednost toka je odvisna od LDOS konice  $\rho_t$  in LDOS vzorca  $\rho_s$ .  $f(\epsilon) = [1 + \exp(\epsilon/k_B T)]^{-1}$  je temperaturno odvisna Fermijeva funkcija. Tunelski matrični element  $M(\epsilon_t, \epsilon_s)$  opisuje interakcijo zaradi prekrivajočih se valovnih funkcij atomov vzorca in atomov s konca konice.  $M(\epsilon_t, \epsilon_s)$  je odvisen od vrste atomov, ki so na koncu konice in atomov vzorca, med katerimi teče tunelski tok. Odvisen je tudi od medsebojnih leg atomov na koncu konice ter razdalje med konico in vzorcem. V enodimenzionalnem primeru lahko  $M(\epsilon_t, \epsilon_s)$  aproksimiramo z izrazom [1]

$$|M(\epsilon - eV_T, \epsilon)|^2 = \exp \left[ -2d \sqrt{\frac{m_e}{\hbar^2} (\Phi_t + \Phi_s - eV_T + 2\epsilon)} \right]. \quad (3)$$

Z STM mikroskopom delamo tudi spektroskopske meritve na vzorcu, s čimer pridobimo informacijo o elektronski strukturi atomov, molekul ali adsorbatov, ki so na površini [1]. Če velja  $eV_T \ll \Phi_t, \Phi_s$  in če privzamemo, da je matrični element konstanten (torej, da velja  $eV \ll \Phi_t, \Phi_s$ ) in  $d = \text{konst}$ , lahko tunelski tok izrazimo kot [1, 3]

$$I_T \propto \int_{-\infty}^{\infty} \rho_t(\epsilon - eV_T) \rho_s(\epsilon) (f_t(\epsilon - eV_T) - f_s(\epsilon)) d\epsilon. \quad (4)$$

Če to sedaj odvajamo po  $V_T$ , dobimo izraz, ki je pri dani energiji  $eV_T$  sorazmeren iskani LDOS vzorca  $\rho_s$  (kjer  $\rho_t$  še vedno smatramo za konstantno):

$$\left. \frac{dI_T}{dV_T} \right|_{V_T} \propto \rho_t \int_{-\infty}^{\infty} \rho_s(\epsilon) \delta(\epsilon - eV_T) d\epsilon = \rho_t \rho_s(eV_T). \quad (5)$$

Pri slikanju z STM mikroskopom je slika pridobljena s pomočjo interakcije med konico in vzorcem (tuneliranje elektronov). Slika je narejena v visoki prostorski in energijski ločljivosti. Prostorska ločljivost je odvisna od kvalitete konice, tj. njene ostrine, mehanske stabilosti in kemijske kompozicije, in je ponavadi podatomska. Energijsko ločljivost določa temperatura stika in tipično znaša 4,2 K (temperatura tekočega helija). Če merimo v načinu konstantne višine konice nad vzorcem, bi informacijo o  $\rho_s$  lahko dobili iz strmine krivulje  $I_T(V_T)$ . Pogosto pa raje merimo s pomočjo fazno vpete zanke (Lock-In) kar direktno odvod  $dI_T/dV_T$  [1].

### 3. Lastnosti in vrste konic

Za doseganje čim boljše prostorske ločljivosti bi radi, da je konec konice čim ostrejši. Idealno bi bil na koncu en sam kovinski atom, saj bi tako tunelski tok tekel praktično le med tem atomom in površino pod njim [1, 4]. Radi bi tudi, da je gostota elektronskih stanj konice  $\rho_t$  čim bolj konstantna, saj bo v tem primeru odvod  $dI_T/dV_T$  sorazmeren z iskanim  $\rho_s$  (gl. enačbo 5).  $\rho_t$  je odvisna od oblike konice. Gostota elektronskih stanj je konstantna v primeru ravne kovinske površine; izkaže se, da tudi takrat, ko je konica dovolj ostra, lepo zaobljena in ima en sam vrh, dobro velja  $\rho_t(eV_T) \approx \rho_t$  [1].

Poleg tega mora imeti konica tudi ustrezno kemijsko sestavo. Na površini ne želimo nečistoč, zaradi katerih LDOS konice ni več konstanten. Posledično je kvaliteta slik in spektroskopskih meritev slabša. V skrajnem primeru, če je na koncu konice veliko takih nečistoč, lahko konica vzorec tudi

zadene, saj se med konico in vzorcem zaradi njih ne uspe vzpostaviti predpisani tunelski tok na zadostni višini konice nad vzorcem, zaradi česar povratna zanka, ki višino regulira, konico spusti prenizko. Zaradi tega je lahko konica neuporabna za nadaljnjo uporabo, na mestu trka se poškoduje tudi vzorec [1, 4].

Za doseganje visoke prostorske ločljivosti slike je pomembno tudi, da je konica mehansko stabilna. Ustrezne lastnosti konice so pogojene z izbiro materiala za njihovo izdelavo in z načinom priprave [1, 4].

#### 4. Priprava konic

Za STM mikroskopijo se najpogosteje uporabljajo konice iz zlitine platine in iridija ter volframove konice [1, 4].

##### 4.1 Konice iz zlitine Pt-Ir

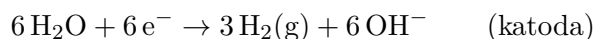
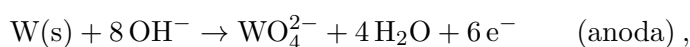
Ker so inertne in neoksidativne, se konice iz zlitine Pt-Ir pogosto uporabljajo. So primerne za uporabo na zraku in v kemijskih okoljih. Dodatek iridija daje zlitini potrebno trdnost. Priprava konice je preprosta: žičko iz zlitine Pt-Ir je potrebno le s škarjami previdno odrezati pod kotom približno 45 stopinj. Pri tem na prerezanem delu žičke nastane več manjših vrhov, od katerih je pri mikroskopiranju v tunelskem stiku z vzorcem (idealno) le eden – najdaljši izmed njih. Slabost Pt-Ir konice je v tem, da je delež pripravljenih konic, za katere se izkaže, da so dovolj dobre za uporabo, majhen. Včasih je s konicami iz Pt-Ir težje izvajati spektroskopske meritve, saj je takrat potrebna izjemna mehanska stabilnost konice, ki je take konice pogosto nimajo. Zlitina Pt-Ir je tudi premehka, da bi bila možna kontrolirana interakcija med konico in vzorcem [1, 4].

##### 4.2 Volframove konice

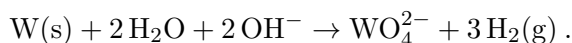
Konice iz volframa se pripravijo z elektrokemijskim jedkanje v raztopini KOH ali NaOH z uporabo enosmerne ali izmenične električne napetosti. Na tak način se da pripraviti ostre, trdne in mehansko stabilne konice. Prednost takih konic je, da jih je možno dokončno očistiti in izboljšati njihovo ostrino in-situ – “pomakanjem” v površino materiala do globine nekaj nm se da konice očistiti nečistoč in jih po potrebi prekriti za materialom vzorca, s čimer se izboljša njihova ostrina [1, 4].

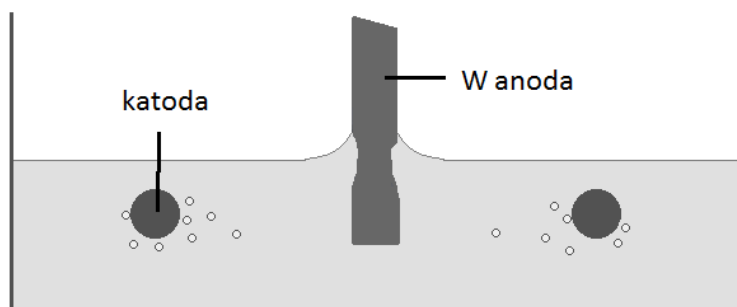
###### 4.2.1 Kemijsko jedkanje volframovih konic

Elektrokemijsko jedkanje je uveljavljen način priprave volframovih konic. Nekaj cm dolg košček volframove žičke pritrdimo na nosilec in ga do zelene globine potopimo v 1–5 M vodno raztopino NaOH. Nekaj cm stran od žičke postavimo okrogel kovinski obroček tako, da je žička na sredini obročka. Obroček in žička služita kot elektrodi, ki ju priključimo na električno napetost, pri čemer se volframova žička začne raztapljati. Celotno kemijsko reakcijo ponazarjata enačbi [1, 4]



oziroma enačba





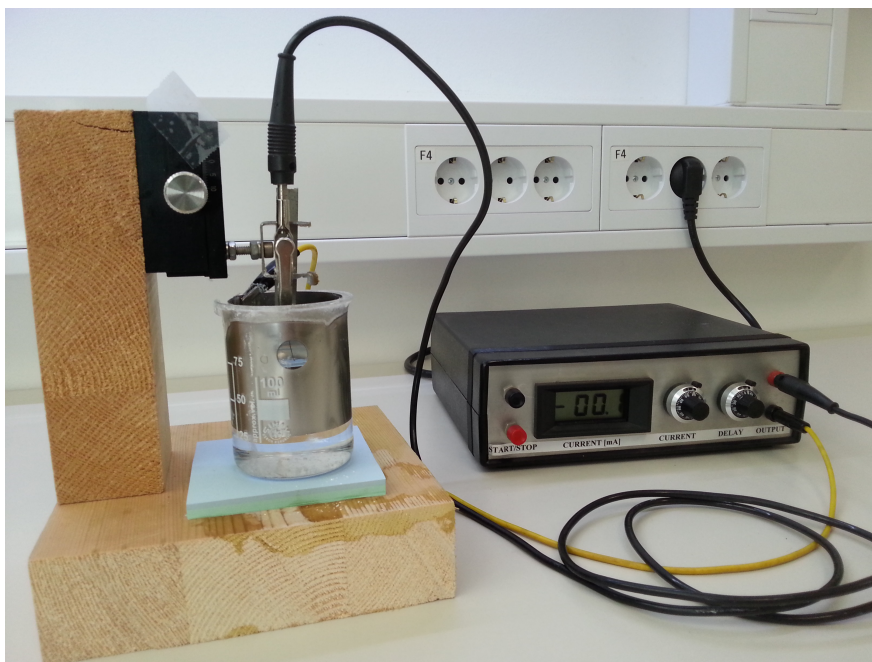
**Slika 3.** Shema elektrokemijskega jedkanja volframove žičke. Okoli žičke je postavljen kovinski obroček. (4)

Hitrost jedkanja je odvisna od koncentracije vodne raztopine NaOH. Če jedkanje poteka prehitro, se v kratkem času tvori veliko mehurčkov  $H_2$ , ki se pogosto pritrdijo na volframovo žičko, s čimer povzročijo nepravilnosti v jedkanju. Del volframove žičke, ki je v bližini vodne gladine, se med jedkanjem oži najhitreje. V nekem trenutku spodnji del žičke odpade, zgornji del pa se uporabi kot konico v STM mikroskopu [1, 4].

Razlog za to, da je jedkanje najintenzivnejše v bližini vodne gladine je povezan s tem, da se gladina raztopine NaOH zaradi površinske napetosti ob konici nekoliko vzdigne (če konico najprej v celoti potopimo v raztopino in jo nato dvignemo na želeno globino) oz. spusti (če nepomočeno konico potopimo samo do zelene globine). Med jedkanjem je koncentracija  $OH^-$  ionov, ki pri procesu nastajajo, na najvišjem delu pomočenega dela konice največja, z globino pa se manjša. Zaradi tega je jedkanje na najvišjem delu manj intenzivno. Po drugi strani se  $WO_4^{2-}$  ioni premikajo od spodnjega dela žičke navzgor: s tem povzročajo viskozen sloj, ki preprečuje, da bi se spodnji del žičke intenzivno jedkal. Jedkanje je zato najintenzivnejše nekje v vmesnem delu potopljenega dela žičke, kjer se na koncu žička tudi odlomi (kakšen milimeter pod najnižje potopljenim delom žičke) [4, 5].

Med jedkanjem se električni tok zaradi vse manjše površine žičke počasi manjša. V trenutku, ko se spodnji del konice odlomi, se tok zelo zmanjša. Konec zgornjega dela žičke je v tem trenutku najtanjši, zaradi nadaljnega jedkanja pa bi se ostrina izgubljala. Kontrolna elektronika zato spremlja časovno odvisnost toka pri jedkanju in, ko zazna velik gradient toka, jedkanje prekine. Tipičen čas med trenutkom, ko se spodnji del konice odlomi, iz izklopom jedkanja, je 160 ns [1, 4]. Slika 4 prikazuje postavitev našega eksperimenta za pripravo konic. Uporabljena je bila volframova žička z deležem volframa 99,95 % debeline 0,375 nm. Elektroliza je potekala v 2 M raztopini KOH. Za jedkanje pri konstantnem toku je bila uporabljena aparatura domače izdelave. Ročno se da nastaviti velikost upora aparature, s čimer reguliramo hitrost jedkanja. Aparatura jedkanje prekine, ko spodnji del konice odpade. Konica je bila pred jedkanjem v celoti pomočena v raztopino, tako da je bila gladina raztopine ob konici nekoliko višje kot drugod. Med jedkanjem je bila konica potopljena do globine 2–3 mm. Jedkanje se je končalo po približno 15 min. Po jedkanju se konico splahne z deionizirano vodo in z etanolom, pri čemer se curek tekočine usmeri na tisti del konice, ki ni bil jedkan, pod čim manjšim kotom glede na konico, saj bi sicer lahko poškodovali koničin konec. Konico se lahko še za nekaj sekund potopi v 40 % raztopino HF, ki s površine odstrani okside, nastale med jedkanjem, s čimer volframove konice ne poškodujemo [1].

Nato se konico pogleda pod optičnim mikroskopom, kjer se vidi, ali ima v grobem lepo in simetrično obliko in ali so na njej večji ostanki po jedkanju. Videti se da tudi, ali je morda njen konec deformiran zaradi mehanskih poškodb. Da je nova konica primerna za uporabo, se pripricamo šele, ko jo vstavimo v STM mikroskop. Izmerimo lahko spekter šuma, v katerem ne smejo biti prisotni vrhovi,

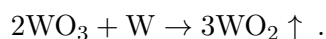


**Slika 4.** Postavitev poskusa v našem laboratoriju. Na aparaturi domače izdelave, ki meri velikost električnega toka pri jedkanju, lahko nastavimo upor aparature. Aparatura skrbi za to, da se jedkanje ustavi, ko spodnji del žičke odpade.

ki bi bili posledica mehanske nestabilnosti konice. Ko s konico slikamo vzorec, na sliki ne smejo biti vidni ponavljajoči se vzorci iz istega dela slikane površine – to bi namreč pomenilo, da konica nima samo enega vrha, ampak več vrhov, ki so v tunelskem stiku s površino. Kvalitetno konico se prepozna po visokoločljivi sliki – z dobro konico ni težko doseči atomske ločljivosti. S pomočjo spektroskopske meritve na kovinski podlagi se preveri, ali je površina konice čista: izmerjeni spekter se mora ujemati s tistim iz literature.

## 5. Obdelava konice v vakuumskem sistemu

Kvaliteto konice lahko v vakuumskem sistemu izboljšamo z obstreljevanjem z ioni kakšnega žlahnega plina (na primer  $\text{Ar}^+$ ). Ione, pospešene na visoko napetost (okoli 1 kV), usmerimo proti površini konice pod majhnim kotom, pri čemer pridejo na površino nečistoče, ki so pod površino, z obstreljevanjem pa odstranimo tudi nečistoče s površine. Volframovo konico se lahko tudi prežari na temperaturi med 750 in 800 K, pri čemer se volframovi oksidi, ki so površini nastali med izdelavo konice, reducirajo in uplinijo:



Pri žarjenju površino očistimo tudi drugih nečistoč, na primer molekul vode. Temperatura žarjenja, potrebna za tako reakcijo, je veliko nižja od temperature tališča volframa (3422 K), torej ne tvegamo, da bi se volfram pri tem talil [1, 4].

Kvaliteto konice lahko izboljšamo tudi in-situ, v mikroskopu. Ostrino konice se izboljša s kontroliranim “pomakanjem” konice v površino vzorca do globine nekaj nm, pri čemer mora biti vzorec iz dovolj mehke kovine (npr. Cu, Au, Ag). S kratkotrajnimi sunki negativne električne napetosti med konico in vzorcem v velikosti nekaj V se doseže, da se s konca konica odlepi nekaj atomov/molekul, s čimer se izboljša ostrina konice in njena kemijska sestava [1, 4]. Če zamenjamo polariteto električnega sunka, pa se na konico prilepijo atomi s površine vzorca, kar tudi včasih pripomore k večji

ločljivosti slike.

## 6. Zaključek

Konica je bistveni del STM mikroskopa, saj pri eksperimentu merimo tunelski tok med konico in površino, ki jo raziskujemo. Pri spektroskopskih meritvah je rezultat odvisen tako od LDOS konice kot vzorca. Za kvalitetno spektroskopsko sliko želimo uporabljati konico s čim bolj konstantnim LDOS, zato mora biti konica ostra, lepo zaobljena, imeti mora tudi ustrezno kemijsko sestavo. Za STM se najpogosteje uporabljajo konice iz zlitine Pt-Ir in volframove konice. Slednje se pripravljajo z elektrokemijskim jedkanjem. Pomembna je ustrezna izbira parametrov jedkanja, kot naprimer koncentracija raztopine in hitrost jedkanja. Kvaliteto konice se pred oz. med uporabo v STM mikroskopu lahko izboljša z žarjenjem, obstreljevanjem z ioni žlahtnih plinov, s sunki električne napetosti ali s kontroliranim pomakanjem v mehko kovinsko površino.

## 7. Zahvala

Za pomoč pri pisanju članka se zahvaljujem dr. Eriku Zupaniču z Inštituta "Jožef Stefan".

## LITERATURA

- [1] E. Zupanič, *Low-temperature STM study and manipulation of single atoms and nanostructures*, doctoral dissertation (2014).
- [2] <http://www.nobelprize.org/educational/physics/microscopes/scanning/>, pridobljeno 1. 9. 2016.
- [3] N. D. Lang, *Spectroscopy of single atoms in the scanning tunneling microscope*, Phys. Rev. B **34** (1986), 5947.
- [4] [http://www2.cpfs.mpg.de/~ernst/ernst\\_da.pdf](http://www2.cpfs.mpg.de/~ernst/ernst_da.pdf), pridobljeno 1. 9. 2016.
- [5] <http://www.physics.mcgill.ca/~peter/theses/lucier.pdf>, pridobljeno 1. 9. 2016.
- [6] C. J. Chen, *Introduction to Scanning Tunneling Microscopy*, Oxford University Press (1993).
- [7] A. D. Gottlieb, L. Wesoloski, *Bardeen's tunnelling theory as applied to scanning tunnelling microscopy: a technical guide to the traditional interpretation*, Nanotechnology **7(8)** (2014), 193–202.
- [8] D. K. Biegelsen, F. A. Ponce, J. C. Tramontan<sup>1</sup>, S. M. Koch, *Ion milled tips for scanning tunneling microscopy*, Appl. Phys. Lett. **50** (1987).
- [9] I. Ekvall, E. Wahlström, D. Claesson, H. Olin, E. Olsson, *Preparation and characterization of electrochemically etched W tips for STM*, Measurement Science and Technology **10(1)** (1999).