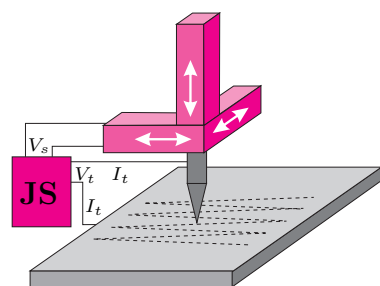


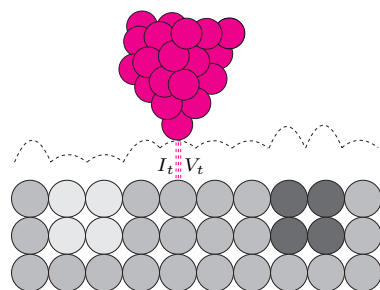
Tunelowe podglądanie atomów powierzchni

Andrzej WAWRO

Instytut Fizyki Polskiej Akademii Nauk



Rys. 1a. Zasada działania STM. Igła mikroskopu skanuje ponad powierzchnią próbki wzdłuż przerywanej linii. Jej ruch w trzech kierunkach jest wymuszany przez piezoelementy, do których przykładane jest napięcie V_s , generowane przez jednostkę sterującą (JS). Wskutek polaryzacji V_t przez złącze tunelowe igła-próbka płynie prąd I_t



Rys. 1b. Mikroskopowy schemat złącza tunelowego. W wyniku stabilizacji prądu tunelowego igła w czasie skanowania porusza się po profilu zaznaczonym przerywaną linią odzwierciedlającą atomową strukturę powierzchni. Obszary o niższej (wyższej) gęstości stanów elektronowych – jaśniejsze (ciemniejsze) atomy – obrazowane są jako pozorne dolki (górkę)

Istnieje wiele technik badania powierzchni materiałów w skali nanometrów. Jednak najbardziej rewolucyjną wśród nich jest *skaningowa mikroskopia tunelowa*, umożliwiająca obrazowanie ułożenia atomów na powierzchni badanego materiału w przestrzeni rzeczywistej oraz lokalne badanie właściwości elektronowych. Do jej funkcjonowania potrzebny jest drut, piezoceramiczna rurka i... kwantowo-mechaniczne zjawisko tunelowania.

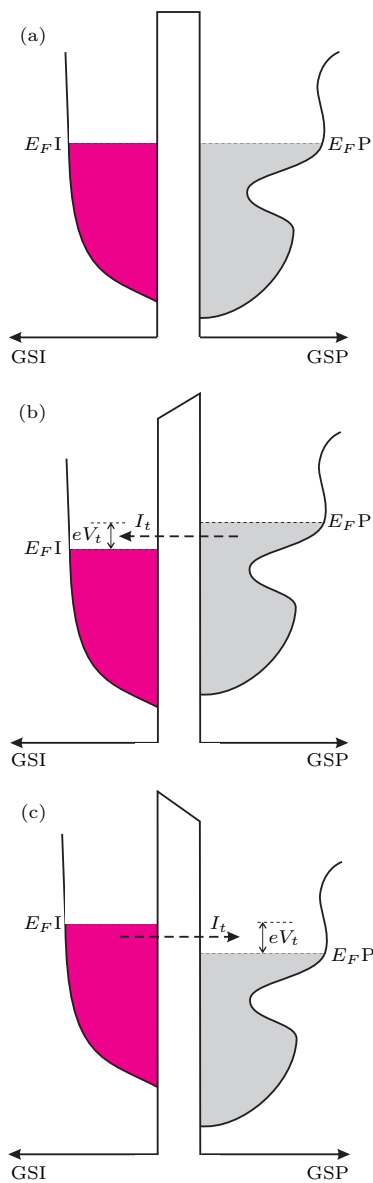
Postępująca miniaturyzacja wymaga umieszczania coraz większej liczby różnych niezawodnie funkcjonujących struktur na coraz mniejszych powierzchniach. Dlatego też umiejętność ich obserwacji oraz badanie ich właściwości w skali nanometrów staje się kluczowym wyzwaniem. Badania powierzchni materiałów można prowadzić za pomocą licznych technik: spektroskopii elektronów wybitych z powierzchni (na przykład przez fotony lub cząstki materii), oddziaływania z nią odbitego światła lub cząstek oraz dyfrakcji elektronowej. Powszechnie używanymi metodami pomiarowymi są: skaningowa mikroskopia elektronowa i nieco trudniejsza w zastosowaniu transmisyjna mikroskopia elektronowa. Jednak badawczą rewolucję wywołała skaningowa mikroskopia tunelowa (STM), która pozwala obserwować ułożenie i właściwości elektronowe pojedynczych atomów budujących powierzchnię badanego materiału. O jej wyjątkowości świadczy Nagroda Nobla w dziedzinie fizyki przyznana twórcom skaningowego mikroskopu tunelowego, Gerdowi Binnigowi i Heinrichowi Rohrerowi, w 1986 roku – zaledwie po czterech latach od uzyskania pierwszych wyników za pomocą tej metody.

Tunelowanie nieustannie towarzyszy fizykom od czasu zaproponowania założeń mechaniki kwantowej na początku XX wieku. Ogólnie ujmując, pozwala ono na przenikanie cząsteczek materii przez bariery o energiach większych niż energie tych cząsteczek. Co to znaczy? Wyobraźmy sobie, że na naszej drodze pojawia się wysoki na 5 metrów betonowy mur. Możemy próbować go przeskoczyć albo przebić się przez niego z rozpędu. Wszystkie te wysiłki są oczywiście skazane na niepowodzenie, ponieważ wysokość, na jaką jesteśmy w stanie podskoczyć (energia potencjalna, jaką możemy osiągnąć), jest zbyt mała, żeby pokonać mur górą, a energia kinetyczna, jaką osiągamy, biegnąc, jest niewystarczająca, żeby go przeniknąć. Okazuje się jednak, że dla cząstek kwantowych, np. elektronów, problem pokonania analogicznego muru (w tym przypadku bariery energii) nie jest zupełnie beznadziejny. Niezależnie od wysokości bariery zawsze występuje pewne (być może bardzo niewielkie) prawdopodobieństwo, że cząstka znajdzie się nagle po drugiej stronie bariery. To tak, jakbyśmy nagle znaleźli się po drugiej stronie muru. Taka możliwość wynika z faktu, że funkcja falowa cząstki materii, będąca miarą prawdopodobieństwa znalezienia się tej cząstki w określonym obszarze, nie zanika skokowo, lecz wykładniczo. To, co nam wydaje się niemożliwe, w świecie kwantowym jest zjawiskiem dość powszechnym, zwanym właśnie tunelowaniem.

Korzystając z idei tunelowania, wyjaśniono m.in. takie zjawiska, jak: emisja polowa z metali (Lilienfeld, 1922), rozpad alfa (Gamov, Gurney, Condon, 1928), działanie mikroskopu polowego (Müller, 1937), mechanizm przewodzenia zdegenerowanych złączy p-n (Esaki, 1958), tunelowanie elektronowych par Coopera (Josephson, 1962), blokada kulombowska (obserwacja: Zeller i Giaever, 1969, teoria: Ben-Jacob i Gefen, 1985). Stosując zjawisko tunelowania, zmierzono przerwę energetyczną w nadprzewodnikach (Giaever, 1960) i zweryfikowano eksperymentalnie efekt Josephsona (Anderson, Powell, Rowell, 1963). Esaki, Giaever i Josephson za swoje badania zostali uhonorowani Nagrodą Nobla w 1973 roku.

Badania z wykorzystaniem efektu tunelowego początkowo prowadzone były w heterostrukturach w postaci dwóch prostopadłych pasków warstw metalicznych oddzielonych cienką warstwą tlenku, stanowiącą barierę tunelową. Tak wytworzone złącza planarne miały stałe parametry bariery, jednak słabo zdefiniowane ze względu na fluktuacje grubości warstwy tlenkowej. Rejestrowana gęstość prądu tunelowego była uśredniona po całej powierzchni złącza.

W marcu 1981 roku w IBM Zurich Research Laboratory przeprowadzono kluczowy eksperyment. Binnig, Rohrer, Gerber i Weibel obserwowali przepływ prądu elektrycznego w próżni pomiędzy ostrą igłą wolframową i powierzchnią platyny, które były oddzielone bardzo wąską przerwą (igła i badana powierzchnia często nazywane są elektrodami złącza tunelowego). Taka przerwa stanowi barierę w tym sensie, że energia elektronu jest zbyt mała, żeby mógł on uwolnić się z sieci krystalicznej igły, przelecieć przez przerwę i znaleźć się w platynowej próbce. Jak już wspomniano, mechanika kwantowa przewiduje jednak, że istnieje pewne niezerowe prawdopodobieństwo, że elektron z igły znajdzie się nagle po drugiej stronie, mimo że jego obecność w przerwie pomiędzy igłą a próbką jest energetycznie zabroniona. Połączenie uzyskanych obserwacji z możliwością kontrolowanego przesuwu igły ponad badaną powierzchnią doprowadziło do narodzin skaningowego mikroskopu tunelowego, pozwalającego na obrazowanie powierzchni z rozdzielczością subatomową (rys. 1a). Oznacza to, że ruch igły ponad powierzchnią musi być kontrolowany z taką właśnie precyzją. Pewnym ograniczeniem STM jest jego stosowalność jedynie do materiałów przewodzących – ze względu na konieczność odprowadzenia prądu tunelowego płynącego pomiędzy igłą mikroskopu a badaną powierzchnią. Natomiast istotną zaletą jest lokalne próbkowanie materii wynikające z punktowej geometrii złącza.

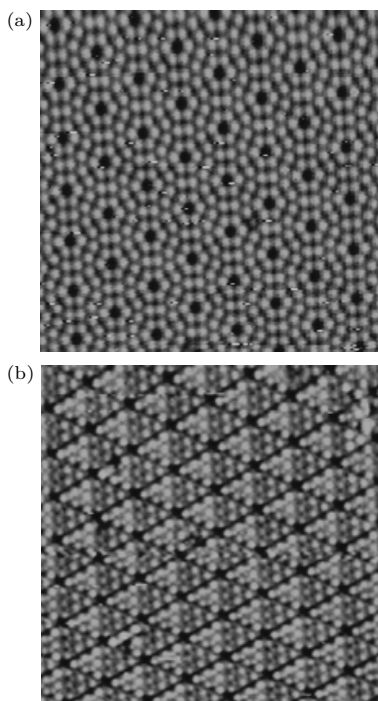


Rys. 2. Schematyczna struktura elektronowa złącza tunelowego z zaznaczonymi gęstościami stanów elektronowych (GS) igły (I) i próbki (P). Bez napięcia polaryzującego poziomy Fermiego (E_F) igły i próbki są wyrównane i prąd tunelowy nie płynie (a). Po przyłożeniu do złącza napięcia polaryzującego V_t poziomy E_F przesuwają się względem siebie o wartość eV_t (e – ładunek elektronu) i prąd tunelowy I_t zaczyna płynąć. Dla ujemnej (b) (dodatniej (c)) polaryzacji próbki względem igły elektrony tunelują z obsadzonych (do pustych) stanów elektronowych próbki

Aby zrozumieć, w jaki sposób mikroskop pozwala na obrazowanie pojedynczych atomów powierzchni, należy wspomnieć o ilościowym aspekcie zjawiska tunelowania. Standardowo w czasie pracy mikroskopu czubek igły znajduje się w odległości mniejszej niż 1 nm (odległość porównywalna z 4 średnicami atomowymi) od badanej powierzchni (rys. 1b). Wielkością mierzoną i stabilizowaną jest natężenie prądu tunelowego. Zazwyczaj w czasie pracy mikroskopu natężenie prądu jest rzędu 1 nA, a polaryzacja złącza, wymuszająca przepływ prądu tunelowego, przyjmuje wartość około 1V. Energia elektronów jest zatem niższa od energii wiązań chemicznych, dlatego nie niszczą one atomowej struktury próbki. W złączu tunelowym natężenie prądu rośnie wykładniczo wraz ze zmniejszającą się odległością pomiędzy igłą i próbką – szerokością bariery tunelowej. Jest to konsekwencja wspomnianej wcześniej właściwości, że prawdopodobieństwo znalezienia się elektronu po drugiej stronie bariery rośnie wykładniczo wraz ze zmniejszaniem się jej szerokości. Zmiana szerokości bariery o 0,1 nm powoduje zmianę natężenia prądu tunelowego o rząd wielkości! To właśnie ta zależność leży u podstaw możliwości obrazowania pojedynczych atomów badanej powierzchni.

W tym miejscu nasuwa się zapewne pytanie, w jaki sposób można stabilnie utrzymywać igłę w tak małej odległości z jednoczesnym jej przesuwaniem (skanowaniem) ponad badaną powierzchnią. Z pomocą przychodzi nam materiał piezoelektryczny. Są to ceramiki, które zmieniają swoje wymiary pod wpływem polaryzacji elektrycznej. Zmiana ta przy różnicach napięcia rzędu mV jest mniejsza niż rozmiar pojedynczych atomów. Igła mikroskopu może być zatem przesuwana za pomocą piezoelementów ponad powierzchnią próbki z precyzją subatomową we wszystkich trzech kierunkach (rys. 1a). W czasie skanowania zmiana odległości igła–powierzchnia jest rejestrowana w postaci silnej zmiany (zależność wykładnicza) natężenia prądu tunelowego. Ta z kolei, poprzez sprzężenie zwrotne elektronicznego układu mikroskopu, koryguje napięcie przykładane do piezoelementów w taki sposób, by utrzymać stałą odległość igła–próbka. Sprzężenie zwrotne pełni zatem podwójną rolę: umożliwia obrazowanie powierzchni z wysoką rozdzielczością i chroni igłę przed uderzeniem w powierzchnię.

Oprogramowanie mikroskopu przekłada zarejestrowane zmiany napięcia na kształt profilu określanego przez czubek igły – profilu skanowanej powierzchni (rys. 1b). Szorstkość atomowo gładkiej powierzchni jest na tyle duża, że prowadzi do wspomnianych korekcji, które umożliwiają obrazowanie pojedynczych atomów. Opisany tryb pracy nazywa się stałoprądowym – w czasie pomiaru stabilizowany jest prąd tunelowy. Innym jest tryb stałej wysokości – wtedy igła przesuwana się nad powierzchnią próbki po linii do niej równoległej. Fluktuacje prądu tunelowego wynikające z lokalnych szorstkości tłumaczone są przez elektronikę mikroskopu na obraz powierzchni. Ten znacznie rzadszy sposób



Rys. 3. Obrazy (20 nm × 20 nm) powierzchni krzemu Si(111) o charakterystycznym ułożeniu atomów, zwanym rekonstrukcją 7 × 7. Oba pokazują ten sam fragment powierzchni w czasie próbkowania stanów nieobsadzonych (a) i obsadzonych (b). Dla stanów obsadzonych widoczna jest różnica w obrazowaniu romboidalnej komórki elementarnej. Lewa jej część charakteryzuje się wyższą gęstością stanów elektronowych i atomy widoczne są jako jaśniejsze (pozwornie wyżej położone)



Rozwiązanie zadania M 1679.

Załóżmy, że istnieje 19-kąt $A_1 A_2 \dots A_{19}$ wpisany w okrąg Ω o środku w punkcie O i spełniający warunki zadania. Niech kąt środkowy 19-kąta odpowiadający łukowi $A_{i-1} A_i$ ma miarę α_i , dla $i = 1 \dots 19$ (przyjmujemy, że $A_0 = A_{19}$). Wtedy łatwo zauważyć, że

$$\sphericalangle A_{i-1} A_i A_{i+1} = \frac{360^\circ - \alpha_i - \alpha_{i+1}}{2},$$

a ponieważ jest to liczba całkowita, to $\alpha_i + \alpha_{i+1}$ jest liczbą całkowitą parzystą. Zatem liczba

$$\begin{aligned} \alpha_1 &= (\alpha_1 + \alpha_2 + \dots + \alpha_{19}) - (\alpha_2 + \alpha_3) - \\ &\quad - (\alpha_4 + \alpha_5) - \dots - (\alpha_{18} + \alpha_{19}) = \\ &= 360 - (\alpha_2 + \alpha_3) - (\alpha_4 + \alpha_5) - \dots \\ &\quad \dots - (\alpha_{18} + \alpha_{19}) \end{aligned}$$

jest również liczbą całkowitą parzystą. Podobnie wykazujemy, że liczby α_i są parzyste dla $i = 2, 3, \dots, 19$.

Boki 19-kąta są różnej długości, więc $\alpha_i \neq \alpha_j$. Wobec tego

$$\begin{aligned} 360 &= \alpha_1 + \alpha_2 + \dots + \alpha_{19} \geq \\ &\geq 2 + 4 + 6 + \dots + 38 = 380, \end{aligned}$$

sprzeczność.

działania mikroskopu może być stosowany jedynie do naprawdę płaskich powierzchni.

Oprócz obrazowania powierzchni mikroskop umożliwia także lokalne badanie jej właściwości, dzięki spektroskopii tunelowej. Zachowanie się ciał stałych w dużej części zdeterminowane jest przez elektrony. W materiałach przewodzących (np. metalach) elektrony o najwyższych energiach nie są zlokalizowane na poszczególnych atomach. Mogą przemieszczać się w miarę swobodnie przez sieć krystaliczną materiału. Ponieważ są one fermionami, muszą spełniać zakaz Pauliego mówiący, że stan kwantowy każdego z elektronów w całym układzie musi być odmienny. W związku z tym każdy z nich ma nieco inną energię, prowadząc do powstania pasmowej struktury energetycznej. Konfiguracja pasm elektronowych i stopień ich zapełnienia decydują o tym, czy materiał jest metalem, półprzewodnikiem, czy izolatorem. Innym istotnym czynnikiem jest gęstość stanów elektronowych, ilustrująca, ile elektronów ma energię w określonym jej przedziale. Jest ona skorelowana z ruchliwością elektronów w materiale. Widac zatem, jak ważne w intencjonalnym projektowaniu właściwości materiałów jest poznanie i zrozumienie zachowania się elektronów. Istotną zaletą omawianej metody badawczej jest możliwość próbkowania stanów elektronowych lokalnie, w skali pojedynczych nanometrów. Skaningowy mikroskop tunelowy staje się więc potężnym narzędziem w badaniach nanostruktur.

Spektroskopia tunelowa wymaga bardzo dużej stabilności mechanicznej układu igła–próbka. Aby przeprowadzić pomiar, należy ułożyć igłę nad badanym obszarem i utrzymywać stałą odległość pomiędzy nimi przy wyłączonym sprzężeniu zwrotnym. Stała szerokość bariery tunelowej jest niezbędna do analizy ilościowej struktury elektronowej. Przy braku polaryzacji poziomy Fermiego (najwyższa energia elektronu w temperaturze 0 K) są wyrównane i nie obserwuje się przepływu prądu przez złącze (rys. 2a). Gdy do układu igła–próbka zostanie przyłożone napięcie, poziomy Fermiego odpowiednio przesuwają się i następuje przepływ elektronów przez barierę ze stanów obsadzonych jednej elektrody do nieobsadzonych drugiej (rys. 2b, c). W procesie tunelowania elektrony zachowują swoją energię.

W czasie ciągłej zmiany przyłożonego napięcia rejestruje się natężenie prądu tunelowego (tzw. charakterystyka I-V). Zależy ono nie tylko od transmisyjności bariery, ale również jest proporcjonalne do gęstości stanów elektronowych obu elektrod (rys. 2). Zmiana polaryzacji złącza powoduje oczywiście zmianę kierunku przepływu prądu. W ten sposób można próbować zarówno stany obsadzone (poniżej poziomu Fermiego), jak i puste (ponad poziomem Fermiego) obu elektrod. Znajac strukturę elektronową jednej z nich – igły – uzyskuje się obraz struktury elektronowej badanej próbki. Ze względu na zależność natężenia prądu tunelowego od gęstości stanów elektronowych pomiary topograficzne niejednorodnych elektronowo obszarów stanowią mieszaninę informacji o geometrii powierzchni i lokalnym przewodnictwie. Efekt ten jest bardzo wyraźny np. w przypadku zróżnicowanego obrazowania powierzchni krzemu Si(111), o typowej rekonstrukcji 7 × 7 (rys. 3). Jeżeli na płaskiej powierzchni znajdzie się obszar o niższej gęstości stanów niż jego otoczenia, to będzie on widoczny jako pozorne zagłębienie, a przy przeciwnej relacji – jako „górką” (rys. 1b). Taki sposób obrazowania powierzchni pokazuje kolejną zaletę mikroskopu tunelowego w badaniu np. nanostruktur, ale też nieco utrudnia jednoznaczna interpretację uzyskanych wyników. Z pomocą przychodzą pomiary z innym parametrem bariery (odległość igła–próbka) i wtedy porównanie zestawu wyników pozwala rozwikłać pojawiającą się zagadkę.

Już opisany tu najprostszy wariant pracy skaningowego mikroskopu tunelowego pokazuje jego olbrzymie zalety badawcze. Dołożenie na przykład możliwości detekcji prądu spolaryzowanego spinowo pozwala identyfikować stany magnetyczne. Wynalezienie skaningowego mikroskopu tunelowego stworzyło również grunt dla gwałtownego rozwoju skaningowej mikroskopii próbnikowej, umożliwiającej – z rozdzielczością nanometrów – pomiary różnych oddziaływań siłowych pojawiających się pomiędzy powierzchnią a odpowiednio dobranymi próbnikami. Czyż można się zatem dziwić, że wynalazcy STM-u zostali uhonorowani Nagrodą Nobla?