

UNIVERZITA PAVLA JOZEFA ŠAFÁRIKA V KOŠICIACH
Prírodovedecká fakulta



Skenovacia tunelová mikroskopia

Tomáš Samuely

Košice 2023

Skenovacia tunelová mikroskopia

Vysokoškolský učebný text

Autor:

Mgr. Tomáš Samuely PhD.

Prírodovedecká fakulta, Univerzita Pavla Jozefa Šafárika v Košiciach

Recenzenti:

RNDr. Jozef Kačmarčík, PhD.

Ústav experimentálnej fyziky Slovenskej akadémie vied

Mgr. Pavol Szabó, CSc.

Ústav experimentálnej fyziky Slovenskej akadémie vied

Tento text je publikovaný pod licenciou Creative Commons 4.0 – Attribution
CC BY NC ND Creative Commons Attribution – NonCommercial – No-derivates
4.0 („Uveďte pôvod – Nepoužívajte komerčne – Nespracováajte“)



Za odbornú a jazykovú stránku tejto publikácie zodpovedajú autori. Rukopis neprešiel redakčnou ani jazykovou úpravou.

Umiestnenie: www.unibook.upjs.sk

Dostupné od: 22.05.2023

ISBN 978-80-574-0202-2 (e-publikácia)

Obsah

Skratky	3
1 Úvod	4
2 Princípy skenovacej tunelovej mikroskopie	5
2.1 Tunelová spektroskopia	8
2.2 Jednorozmerné tunelovanie – kvalitatívny prístup	10
2.3 Jednorozmerné tunelovanie – semikvantitatívny prístup	11
2.4 Tunelovanie a supravodivosť	13
2.5 Modus operandi STM	16
3 Technické aspekty STM	17
3.1 Piezoelektrický jav	17
3.2 Predĺženie piezoelektrického meniča	20
3.3 Piezoelektrická trubica	23
3.4 Hysteréza piezoelementu	25
3.5 Sklz piezoelementu	28
3.6 Teplotný drift	28
3.7 Zotrvačný posun	29
3.8 Výmena hrotu	33
3.9 Formovanie hrotu	33
3.10 Kvantum vodivosti	36
3.11 Izolácia od mechanických vibrácií	37
3.12 Lock-in zosilňovač	38
3.13 Spätná väzba	42
3.14 Spracovanie a zobrazenie dát	44
4 Aplikácie STM	49
4.1 Zobrazenie lokálnej hustoty elektrónových stavov	49
4.2 Spektroskopia výšky potenciálovej bariéry	50
4.3 Analýza zobrazených dát	51
4.4 2D mriežka vo Fourierovej transformácii	52
4.5 Kvázičasticová interferencia	56
4.6 Zobrazenie supravodivých vírov	57
4.7 Dynamické zobrazovanie	59

4.8	STM so supravodivým hrotom.....	60
4.9	Spinovo polarizovaná STM.....	61
4.10	Nanomanipulácia.....	62
	Literatúra	64

Skratky

Å – ångström, jednotka dĺžky zodpovedajúca 10^{-10}m

AFM – mikroskop atómových síl, z angl. Atomic Force Microscope

ARPES – metóda uhlovo rozlíšenej fotoemisnej spektroskopie, z angl. Angle-Resolved Photoemission Spectroscopy

DAC – digitálno-analógový prevodník, z angl. Digital-to-Analog Converter

FT – Fourierova Transformácia

IPES – inverzná fotoelektrónová spektroskopia

NIN – tunelový kontakt tvorený kovom v Normálnom stave, Izolantom a kovom v Normálnom stave

NIS – tunelový kontakt tvorený kovom v Normálnom stave, Izolantom a Supravodičom

PES – fotoelektrónová spektroskopia

PZT – piezoelektrický materiál $\text{Pb}[\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x}]\text{O}_3$

RMS – kvadratický priemer, z angl. Root Mean Square

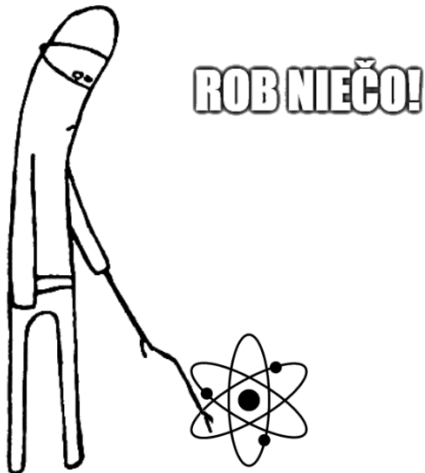
SIS – tunelový kontakt tvorený Supravodičom, Izolantom a Supravodičom

STM – Skenovacia Tunelová Mikroskopia (resp. mikroskop)

STS – Skenovacia Tunelová Spektroskopia

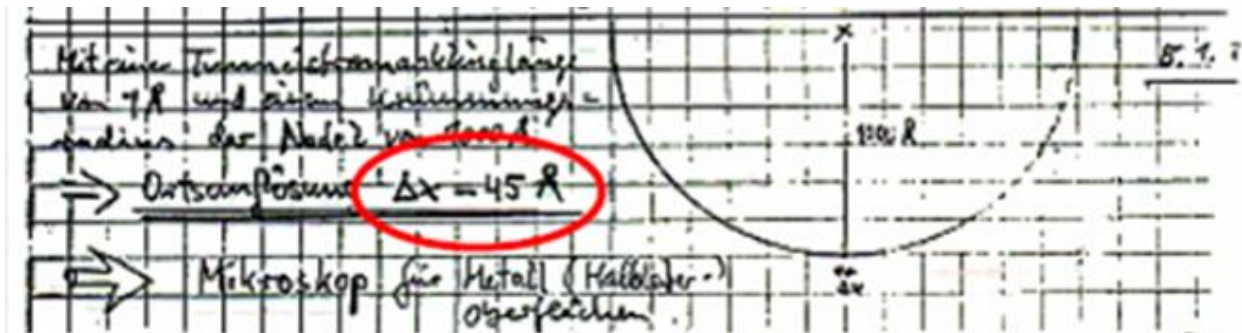
1 Úvod

Skenovacia tunelová mikroskopia (STM) bola vynájdená neskoro. Lepšie neskoro ako nikdy, ale technicky vzaté mohla byť vynájdená skôr. Princíp je prostý: Ak na niečo nevidím a nemôžem sa toho dotknúť prstom, nájdem si palicu a poklepkám po tom (Obr. 1.1). Technické aspekty STM, o ktorých ešte bude reč, boli vynájdené dávno pred rokom 1981, kedy vo švajčiarskom Rüşchlikone skonštruovali prvé STM. Piezoelektrický jav bol objavený na konci 19. storočia. Elektronika pre STM je tiež jednoduchá; len funkčný generátor na skenovanie a regulátor spätnej väzby. Od roku 1930, keď bol vynájdený skenovací elektrónový mikroskop, nič nebránilo zhotoveniu STM.



Obr. 1.1 Meme. Zdroj: Internet.

Chcelo to len nápad. Nakoniec to dobre dopadlo, nápad sa dostavil, dostali ho páni Binnig, Rohrer, Weibel a Gerber. A že to bol nápad vynikajúci, o tom svedčí aj v experimentálnej fyzike zriedkavý úkaz: Pred samotným experimentom si vynálezcovia STM urobili hrubý odhad, aké asi rozlíšenie môžu očakávať, a vyšlo im 45 Å (Obr. 1.2). Výsledok experimentu však netradične predčil očakávania.



Obr. 1.2 Z laboratórneho denníka IBM.

Vynález STM okrem toho, že inicioval udelenie Nobelovej ceny Binnigovi a Rohrerovi, inicioval tiež vznik celej plejády skenovacích sondových mikroskopií, ktoré fungujú na podobnom princípe s využitím piezoelektrického skenera, ale namiesto tunelového prúdu využívajú iné fyzikálne interakcie ako napr. van der Waalsove interakcie, magnetické interakcie, lokálny elektrický potenciál atď.

Tu sú vybrané míľniky v histórii skenovacej sondovej mikroskopie:

1981 Konštrukcia prvého STM od Binniga, Rohrera, Weibela a Gerbera [1].

1982 Prvý obrázok atómovej štruktúry Si(111)-(7×7) povrchu od Binniga, Rohrera, Weibela a Gerbera [2].

1985 Vynález mikroskopu atómových síl (AFM) od Binniga, Quatea a Gerbera [3].

1986 Nobelova cena za fyziku za vynález STM udelená Binnigovi a Rohrerovi [4].

1987 Zobrazovanie GaAs s rozlíšením chemických prvkov od Feenstra [5].

1990 Metóda vychýľovania optického lúča zavedená Meyerom a Amerom [6].

1990 Prvá nanomanipulácia jednotlivých atómov na povrchu pomocou nízkoteplotného STM od Eiglera [7].

1993 Režim „tapping“ pre AFM zavedený Zhong *et al.* [8].

1995 Prvé atómové rozlíšenie pomocou AFM od Giessibla [9].

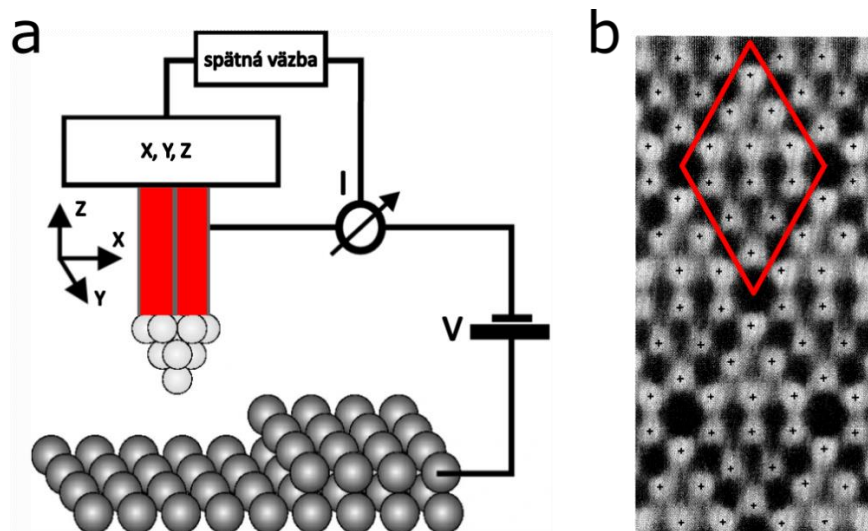
1998 Rozlíšenie izotopov vodíka pomocou vibračnej spektroskopie STM od Stipe, Rezaei a Ho [10].

Dnes sú skenovacie sondové mikroskopy štandardnými nástrojmi v materiálovej vede, fyzike, chémii, biológii a inžinierstve. Tisíce týchto mikroskopov sú v prevádzke po celom svete a sú aspoň také bežné a obľúbené ako skenovacie elektrónové mikroskopy. Napriek obrovskému množstvu novších skenovacích sondových mikroskopií, klasická STM je stále významnou a nenahraditeľnou metódou hojne využívanou napr. vo výskume tuhých látok. V tomto texte sa sústreďujeme na tradičné aj inovatívne techniky STM, ktoré sú dostupné a využívané v laboratóriách Centra fyziky nízkych teplôt v Košiciach.

2 Princípy skenovacej tunelovej mikroskopie

Fungovanie STM spočíva v pohybe ostrého hrotu blízko povrchu za účelom merania rôznych vlastností s priestorovým rozlíšením v nanometrovej alebo dokonca atómovej mierke. Už z prvých topografií získaných pomocou STM bolo zrejmé, že poskytuje rozlíšenie až do atómovej mierky v reálnom priestore (Obr. 2.1). Pre ilustráciu citlivosti týchto meraní, ak by sme kužeľ na konci STM hrotu zväčšili na veľkosť Kriváňa (teda o 7 rádov z ca. 0,25 mm na 2500 m) a rovnako by sme zväčšili atómy vzorky, tie by mali veľkosť zhruba ako snehové vločky (ca. 2,5 mm) [11].

Schéma STM s ostrým kovovým hrotom použitým ako sonda je znázornená na obr. 2.1a. Medzi hrotom a (vodivou) vzorkou je privedené napätie. Špička hrotu sa približuje k povrchu vzorky, kým nepreteká prúd. Prúd (tunelový prúd) sa dá detegovať krátko predtým, ako sa hrot a vzorka dostanú do priameho kontaktu. Dochádza k tomu pri vzdialenostiach medzi hrotom a vzorkou rádovo 0,5 – 1 nm. Tunelový prúd monotónne narastá so zmenšujúcou sa vzdialenosťou medzi hrotom a vzorkou. Konkrétna hodnota tunelového prúdu teda zodpovedá špecifickej vzdialenosti. Pretože tunelový prúd sa prudko (exponenciálne) mení so vzdialenosťou medzi hrotom a vzorkou, túto veličinu možno použiť na veľmi presné meranie (a kontrolu) vzdialenosti medzi hrotom a vzorkou. Neskôr uvidíme, že 20 % zmena tunelového prúdu zodpovedá zmene vzdialenosti hrotu od vzorky iba o 0,1 Å. Hrot je polohovaný s takou vysokou presnosťou pomocou piezoelektrických ovládacích prvkov. Mechanické predĺženie týchto ovládacích prvkov je úmerné napätiu aplikovanému na ich elektródy. Týmto spôsobom je možné hrot posúvať vo všetkých troch smeroch s rozlíšením lepším ako 10^{-10} m (teda lepším ako Å).



Obr. 2.1 a) Schéma skenovacieho tunelového mikroskopu (STM). b) STM snímka povrchu Si(111). Jednotlivé atómy sú pozorované ako svetlé body a označené krížikmi. Elementárna bunka rovnobežníkovej rovinnej mriežky je vyznačená červenými čiarami. Okrem periodického usporiadania atómov možno pozorovať aj defekty, ako sú jednotlivé chýbajúce atómy [2].

Kým hrot skenuje bod po bode povrch v smeroch x a y , mechanizmus spätnej väzby neustále upravuje vzdialenosť hrotu od povrchu vzorky v smere z tak, aby tunelový prúd bol konštantný. Ak je na povrchu atómový schod, ako je znázornené na obr. 2.1a, a hrot sa počas skenovania približuje k jeho okraju, tunelový prúd vzrastie v dôsledku zmenšenia vzdialenosti medzi hrotom a vzorkou. Ako reakcia na to obvod spätnej väzby posunie hrot vyššie, aby udržal konštantný tunelový prúd a vzdialenosť medzi hrotom a vzorkou ostala konštantná. Výsledkom záznamu signálu spätnej väzby (výška hrotu) ako funkcie laterálnej polohy je mapa výšky hrotu, ktorá (pre účely tohto úvodu) zodpovedá topografii povrchu vzorky.

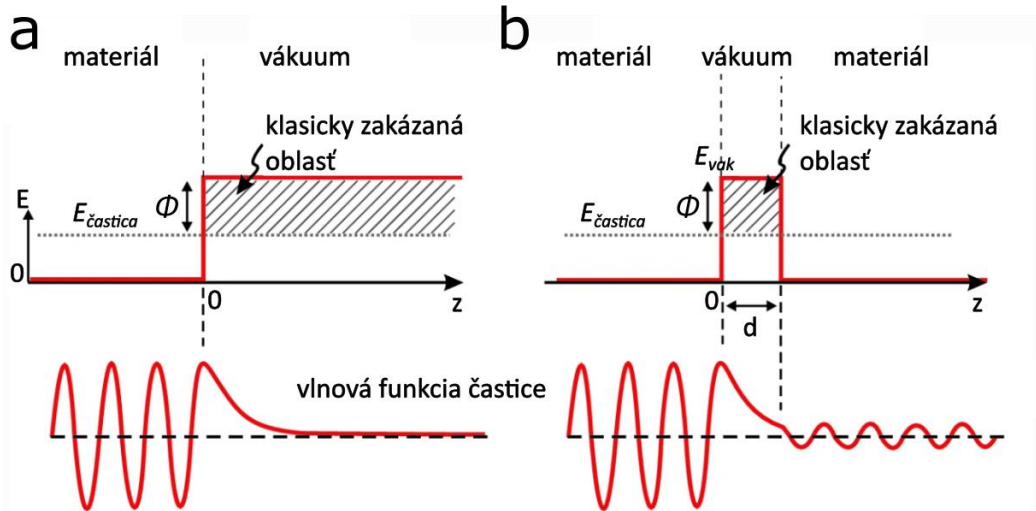
Táto interpretácia, kde výška hrotu pri konštantnom tunelovom prúde zodpovedá topografii povrchu je iba prvou aproximáciou. Rôzne elektronické efekty môžu túto interpretáciu ovplyvniť. Zjednodušeným príkladom sú atómy na povrchu, ktoré majú rovnakú výšku (ich jadier), ale ich elektronické vlastnosti sú odlišné v tom zmysle, že jeden atóm má „vyššiu elektrickú vodivosť“ ako druhý. Atóm s „vyššou vodivosťou“ sa bude javiť ako vyšší (rovnaký tunelový prúd pri väčších vzdialenostiach medzi hrotom a vzorkou), zatiaľ čo v prípade „menej vodivého atómu“ sa hrot musí priblížiť, aby sa zachoval rovnaký tunelový prúd.

Tunelový spoj (vzorka – medzera – hrot) môže byť analyzovaný v rôznych aproximáciách. Tu v úvode uvažujeme o jednoduchej jednorozmernej aproximácii pre tunelovanie jedného elektrónu, aby sme zdôraznili veľmi dôležitú exponenciálnu závislosť tunelového prúdu od vzdialenosti medzi hrotom a vzorkou. Na detailnejšiu teóriu STM sa pozrieme neskôr.

V kvantovej mechanike sú elektróny v tuhej látke opísané vlnovou funkciou $\psi(r)$. Pri aproximácii voľných elektrónov je vlnová funkcia elektrónu s energiou E oscilujúca funkcia. Jednorozmerná Schrödingerova rovnica je riešená (nenormalizovanou) vlnovou funkciou

$$\psi(z) \propto e^{\pm ikz}, \quad k = \sqrt{\left(\frac{2m_e E}{\hbar^2}\right)}. \quad (2.1)$$

Pri kreslení takejto vlnovej funkcie musíme mať na pamäti, že kvantovomechanická vlnová funkcia je komplexná funkcia, ktorú je ťažké nakresliť. Preto sa väčšinou kreslí len reálna alebo imaginárna časť, ako na obr. 2.2. Sínusový vzhľad skutočnej alebo imaginárnej časti vlnovej funkcie nás môže zmiestiť, no absolútna hodnota $|\psi(z)|^2$ takejto vlnovej funkcie e^{ikz} má konštantnú hodnotu jedna pre všetky z .



Obr. 2.2 a) Horný graf znázorňuje potenciálový diagram s bariérou výšky Φ a energiou elektrónu $E_{\text{častica}} = E_F$. Spodný graf znázorňuje reálnu časť elektrónovej vlnovej funkcie s exponenciálnym poklesom vlnovej funkcie v oblasti vákuu. b) Horný graf ukazuje potenciál pre konfiguráciu materiál – vákuum – materiál. Spodný graf ukazuje elektrónovú vlnovú funkciu, ktorá osciluje pred bariérou, exponenciálne klesá vo vnútri bariéry a opäť osciluje za bariérou. Adaptované z [12].

Uvažujme elektróny v materiáli s najvyššou energiou (na Fermiho hladine E_F) a nazvime túto energiu energiou častice $E = E_{\text{častica}}$. Energia týchto elektrónov na Fermiho hladine je nižšia ako energia voľných elektrónov (energia vákuu). Tento energetický rozdiel je približne väzbová energia elektrónov vo vnútri materiálu. Ak by Fermiho energia bola väčšia ako energia vákuu, elektróny by unikli z materiálu do vákuu. Minimálna energia potrebná na odstránenie elektrónu z materiálu sa nazýva výstupná práca Φ . Na povrchu teda existuje bariéra (výstupná práca), ktorá bráni elektrónom opustiť materiál na úroveň vákuu E_{vak} . V klasickej mechanike častice nemôžu preniknúť do bariéry, ktorá je vyššia ako ich energia. V kvantovej mechanike môžu častice preniknúť do oblasti s bariérou vyššou ako ich energia. Ansatz $\psi(z) = \psi(0)e^{-\kappa z}$ s exponenciálne klesajúcou vlnovou funkciou vo vnútri bariéry (vo vákuu) vedie k riešeniu Schrödingerovej rovnice vo vnútri tejto potenciálovej bariéry (Obr. 2.2a). Pravdepodobnosť prítomnosti častice v polohe z vnútri bariéry je približne úmerná $|\psi(z)|^2$

$$|\psi(z)|^2 = |\psi(0)|^2 e^{-2\kappa z}, \quad \kappa = \sqrt{\frac{2m_e \Phi}{\hbar^2}}. \quad (2.2)$$

Ak je po určitej vzdialenosti d vákuum nahradené iným materiálom, táto konfigurácia je už jednorozmerným modelom tunelového spoja (elektroda – medzera – elektroda). Potenciálová schéma takejto tunelovej bariéry je znázornená na obr. 2.2b. Keďže vo vnútri materiálu nie je prítomná vákuová bariéra, riešením vlnovej funkcie je oscilujúca vlna. Tá je teda opäť riešením aj vo vnútri druhého materiálu. To znamená, že v kvantovej mechanike má elektrón konečnú pravdepodobnosť výskytu v oboch materiáloch. V modeli štvorcovej bariéry uvažujeme bariéru s výškou $\Phi = E_{\text{vak}} - E_F$ a šírkou d . Riešením modelu štvorcovej bariéry je možné vypočítať transmisný koeficient pre vlnovú funkciu za bariérou. (K tomu

sa dostaneme v kapitole 2.3.) Pravdepodobnosť pozorovania elektrónu na pravej strane bariéry je úmerná štvorcu vlnovej funkcie na konci bariéry $|\psi(d)|^2$. Transmisný koeficient T možno definovať ako

$$T = \frac{|\psi(d)|^2}{|\psi(0)|^2} \approx e^{-2\kappa d}. \quad (2.3)$$

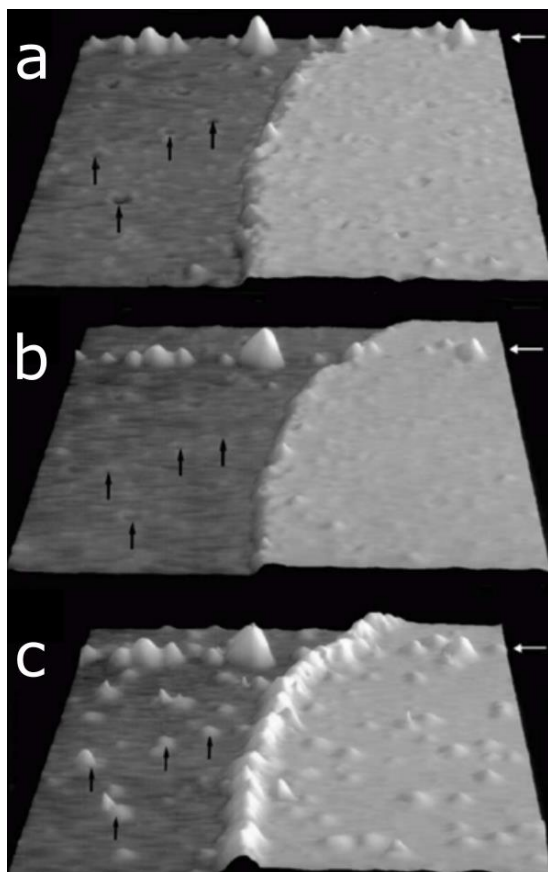
Jeho hlavné charakteristiky sú: transmisný koeficient klesá exponenciálne so vzdialenosťou d medzi hrotom a vzorkou a zároveň klesá exponenciálne s odmocninou výstupnej práce Φ . Ak použijeme ako hrot vhodnú elektródu, meriame hrotom hustotu pravdepodobnosti stavov elektrónov vo vzdialenosti d od povrchu. Neskôr si ukážeme, že tunelový prúd je úmerný transmisnému koeficientu.

Ak do rovnice (2.2) dosadíme hmotnosť voľného elektrónu m_e a typickú hodnotu výstupnej práce kovu ($\Phi \approx 4,5$ eV), pre 2κ dostaneme približne 20 nm^{-1} . Takže zmena hrúbky bariéry o 1 \AA spôsobí rádrový rozdiel v transmisnom koeficiente (~ 7.4). Preto sa tunelový prúd zvýši približne o rád, ak sa hrot priblíži ku vzorke o jeden \AA . Takáto vysoká citlivosť na vzdialenosť medzi hrotom a vzorkou je dôvodom extrémne vysokého vertikálneho rozlíšenia STM, ktoré môže siahať až do oblasti pikometrov. Atómy pri špičke hrotu, ktoré sú len $2,5 \text{ \AA}$ (\sim jedna atómová vzdialenosť) ďalej od povrchu ako samotná špička, prenášajú 150 krát menší prúd ako atóm na špičke. To znamená, že väčšina tunelového prúdu je prenášaná „posledným atómom“, čo tiež vysvetľuje veľmi vysoké (v konečnom dôsledku atómové) laterálne rozlíšenie STM.

2.1 Tunelová spektroskopia

Už v úvode tohto textu sme spomenuli, že výška hrotu pri konštantnom tunelovom prúde zodpovedá topografii povrchu iba v prvej aproximácii. Rôzne elektronické efekty môžu túto interpretáciu ovplyvniť. I keď tento fakt môže komplikovať interpretáciu nameraných dát a teda je zdanlivo nevýhodou, pri hlbšej analýze, ktorú popíšeme v nasledujúcom texte, to môže byť naopak výhoda, ktorá nám umožní získať okrem topografie aj ďalšie informácie o elektronických vlastnostiach študovaného materiálu.

Už jedny z prvých vedeckých prác pomocou STM [2] ukázali, že zobrazenie atómovej štruktúry povrchu Si(111)-(7x7) silne závisí na napätí medzi vzorkou a hrotom STM. Táto závislosť naznačuje, že v závislosti na aplikovanom napätí, k tunelovému prúdu prispievajú rôzne elektrónové stavy povrchu Si vzorky. Odvtedy sú známe mnohé ďalšie príklady, ktoré potvrdzujú že zobrazenie povrchu pomocou STM sa líši v závislosti na aplikovanom napätí. Príkladom je zoxidovaná vrstva titánu (Obr. 2.3). Pri rôznych napätiach pozorujeme zmenu v zobrazení štruktúr prislúchajúcich molekulám kyslíku. Niektoré z týchto štruktúr sú v obr. 2.3 označené čiernymi šípkami. Pri zápornom napätí sa javia ako výrazné vyvýšeniny, zatiaľ čo pri opačnej polarite sa javia ako mierne priehlbiny. Taktiež sa mení zobrazenie schodov pokrytých kyslíkovými atómami. Zatiaľ čo na kvantitatívnu analýzu pozorovaných kyslíkových štruktúr je potrebný teoretický popis, elektrónová spektroskopia umožní ich kvalitatívnu interpretáciu. Väzba medzi O_2 s $3d$ elektrónmi Ti vytvorí väzbové orbitály ležiace pod E_F a antiväzbové orbitály ležiace nad E_F . Fotoelektrónová spektroskopia (PES) a inverzná fotoelektrónová spektroskopia (IPES) [13,14] ukazujú, že tento proces zníži, resp. zvýši hustotu elektrónových stavov v oblasti energií zaznamenaných STM. To vysvetľuje fakt, že sa tieto štruktúry javia ako priehlbiny, resp. vyvýšeniny pri rôznych napätiach.



Obr. 2.3 Závislosť STM obrázkov zoxidovanej vrstvy titánu na napätí. Oblasť $300 \text{ \AA} \times 300 \text{ \AA}$ je zobrazená ako séria pseudo-3D obrázkov. Dve terasy sú v strede predelené schodom o hrúbke jedného atómu. Prúd $I = 1 \text{ nA}$, napätie privedené na hrot $V =$ (a) $3,5 \text{ V}$, (b) $0,3 \text{ V}$, (c) $-3,6 \text{ V}$. Výškový rozsah je 7 \AA . Čierne šípky ukazujú na rovnaké miesta na povrchu v (a), (b) a (c). Biela šípka označuje čiaru na ktorej bol hrotom vytvorený sled vyvýšení. Ten slúži na presnú identifikáciu miesta na povrchu, ak by medzi skenovaním jednotlivých obrázkov došlo k teplotnému driftu. Taktiež tieto vyvýšeniny, na rozdiel od miest označených čiernymi šípkami, nevykazujú žiadnu závislosť na napätí. Je teda zrejmé, že v texte popísaná napäťová závislosť nie je spôsobená zmenou hrotu [15].

Zo závislosti STM obrázkov na napätí bezprostredne vyplýva, že v mnohých prípadoch nie je možné určiť pozíciu atómov priamo na základe obrázku. Správna interpretácia STM obrázkov vyžaduje aj znalosť lokálnej hustoty elektrónových stavov skúmanej vzorky, ako aj hrotu STM. S týmto zdanlivým nedostatkom STM je však spojená aj spomínaná výhoda. Z merania tunelového prúdu v závislosti na napätí je možné určiť lokálnu hustotu elektrónových stavov vzorky ako funkciu energie. Tým sa skenovacia tunelová spektroskopia (STS) významne líši od iných povrchových metód, ako napr. PES, IPES alebo infračervená spektroskopia, pretože týmito metódami je možné získať iba priemer hustoty elektrónových stavov na určitej oblasti povrchu. Mnohé fyzikálne a chemické vlastnosti sú určené štruktúrami, ako sú atómové schody medzi rovinami povrchu, doménové steny či atómové defekty. Tieto štruktúry sú však priestorovo vymedzené, pokrývajú iba veľmi malú oblasť povrchu. Z tohto hľadiska je táto metóda obzvlášť vhodná na študovanie rozdielov elektrónovej štruktúry napr. neekvivalentných atómov elementárnej bunky rekonštruovaného povrchu kryštálu alebo štruktúry supravodivých vírov. Vďaka úzkej lokalizácii dráhy tunelového prúdu na povrchu vzorky (ca. 5 \AA [16]) je možné získať spektroskopické údaje o takýchto štruktúrach, ba dokonca o jednotlivých atómoch. Ďalšou významnou vlastnosťou STM je, že vzdialenosť hrotu od vzorky sa dá meniť s presnosťou na pikometre. Takýmto spôsobom sa dá priamo študovať tunelová bariéra. Okrem toho sa dá STM použiť aj ako elektrónový interferometer citlivý na stacionárne vlny tunelujúcich elektrónov (pozri kapitolu 4.5). Naviac STM umožňuje už pred samotným spektroskopickým experimentom cielene vybrať štruktúru na študovanie, dokonca takúto štruktúru vytvoriť pomocou manipulácie s atómami (pozri kapitolu 4.10). V nasledujúcom texte si uvedieme popis modelu jednorozmerného tunelovania, pomocou ktorého budeme môcť interpretovať výsledky STM

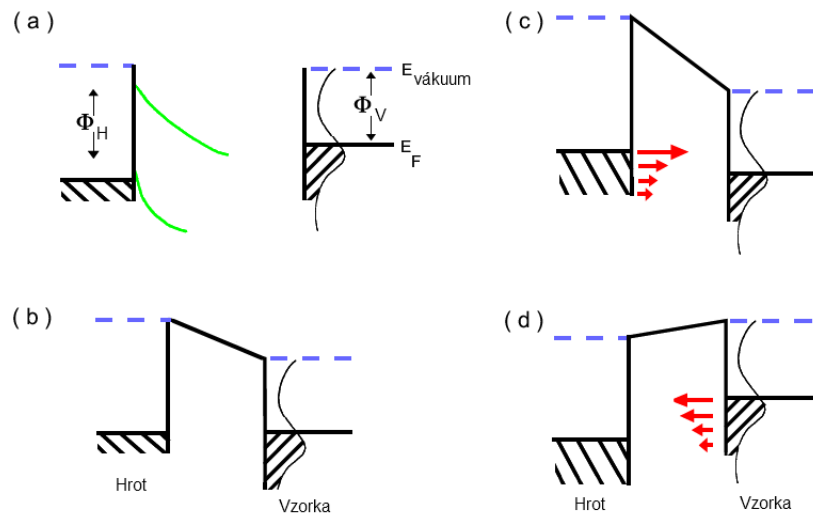
experimentov. Tento popis bol motivovaný početnými experimentmi na planárnych tunelových kontaktoch. (Zväčša kov – oxid – kov.) Z historického hľadiska sa drvivá väčšina STS experimentov zozatiaťku zaoberala povrchni polovodičov, kde zakázaný pás, defekty či adsorbáty vytvárajú výrazný spektroskopický signál. Zaujímavé výsledky boli však dosiahnuté aj spektroskopiou na supravodičoch a materiáloch s vlnami nábojovej hustoty (pozri kapitoly 4.5 až 4.8).

2.2 Jednorozmerné tunelovanie – kvalitatívny prístup

Schéma na obr. 2.4 znázorňuje energetický diagram vákuovej tunelovej bariéry medzi kovovým hrotom a kovovou vzorkou. Pre zjednodušenie budeme uvažovať hustotu elektrónových stavov hrotu za konštantnú, a teda len hustota elektrónových stavov vzorky bude závisieť na energii. Pred utvorením kontaktu (a) sú energetické hladiny vákuu pre vzorku aj hrot zhodné. Hodnota ich Fermiho energií E_F je nižšia práve o hodnotu zodpovedajúcej výstupnej práce Φ_V resp. Φ_H . Rozmazanie Fermiho hladiny v dôsledku nenulovej teploty kvôli jednoduchosti zanedbáme. Na energetickom diagrame hrotu sú znázornené amplitúdy dvoch vlnových funkcií, obe klesajú vo vákuu exponenciálne

$$\psi \sim e^{(-\kappa s)}, \quad \kappa = \frac{2\sqrt{-2mE}}{\hbar} \quad (2.4)$$

s je vzdialenosť hrotu od povrchu vzorky, E je energia vzhľadom na energiu vákuua, m je hmotnosť elektrónu. Dosah elektrónových stavov s nižšou energiou, znázornený zelenými čiarami na obr. 2.4a, je podstatne kratší v porovnaní so stavmi s vyššou energiou, čo vyplýva z rovnice (2.4).



Obr. 2.4 Energetický diagram vákuovej tunelovej bariéry medzi kovovým hrotom a kovovou vzorkou. a) Hrot oddelený od vzorky. b) hrot a vzorka v tepelnej rovnováhe. c) Záporné napätie privedené na hrot (d) Kladné napätie privedené na hrot.

Pri vytvorení kontaktu medzi hrotom a vzorkou (Obr. 2.4b) sa v termodynamicky rovnovážnom stave vyrovnajú ich Fermiho hladiny. Ak je tunelová bariéra dostatočne tenká, môžu medzi hrotom a vzorkou tunelovať elektróny v oboch smeroch. Až po privedení napätia dostaneme merateľný tunelový prúd. Dôsledkom napätia V privedeného na hrot dôjde k posunutiu elektrónových stavov hrotu oproti elektrónovým stavom vzorky o hodnotu eV . Pri zápornom napätí (Obr. 2.4c) tunelujú elektróny z obsadených stavov hrotu do neobsadených stavov vzorky. Pri kladnom napätí (Obr. 2.4d) naopak, tunelujú elektróny z obsadených stavov vzorky do neobsadených stavov hrotu. Horizontálne šípky v obr. 2.4c,d

znázorňujú, že dominantný príspevok k tunelovému prúdu majú obsadené elektrónové stavy v blízkosti Fermiho hladiny. To vyplýva z energetickej závislosti klesania amplitúdy vlnových funkcií (rovnic (2.4)). Zmenou napätia V v obr. 2.4c sa tak dajú skúmať rôzne neobsadené elektrónové hladiny vzorky. Z obr. 2.4d vyplýva, že nižšie položené obsadené energetické hladiny prispievajú k tunelovému prúdu len málo a preto je ťažšie získať ich spektroskopický signál.

Pri STM experimentoch je zdrojom informácie tunelový prúd I , ktorý je funkciou

- laterálnej pozície hrotu na vzorke
- vzdialenosti s medzi hrotom a povrchom vzorky
- a napätia V medzi hrotom a vzorkou

Na základe týchto funkčných závislostí je možné realizovať celý rad spektroskopických techník, z ktorých si niektoré predstavíme. Aby sme však mohli lepšie porozumieť ich vlastnostiam, najprv sa budeme zaoberať potrebnými teoretickými základmi.

2.3 Jednorozmerné tunelovanie – semikvantitatívny prístup

Na základe Tersoffovho-Hamannovho modelu [17], ktorý uvažuje nízke napätia V , nízku teplotu a hrot s s vlnovým charakterom, platí pre tunelový prúd I :

$$I \sim U \rho_H(E_F) \rho_V(\vec{r}_0, E_F) \quad (2.5)$$

kde $\rho_H(E_F)$ je hustota stavov hrotu pri Fermiho energii E_F a $\rho_V(r_0, E_F)$ je hustota stavov vzorky v počiatku s -vlny označenom r_0 .

STM obrázky snímané pri konštantnom prúde I sa tak dajú interpretovať ako plochy konštantnej hustoty stavov blízko pri Fermiho energii. Pri mnohých experimentoch – najmä pri tunelovej spektroskopii – však nie je splnená podmienka nízkeho napätia. Bežne sa používajú napätia aj niekoľko voltov. Teoretické práce ukazujú, že pre všeobecný prípad trojrozmerného tunelovania a nezanedbateľného napätia sa prúd nedá vyjadriť ako jednoduchá konvolúcia hustoty stavov hrotu a vzorky, ale vyjadruje sa ako prvok tunelovej matice. Napriek tomu sa tunelová prúdová hustota J najčastejšie vyjadruje ako

$$J(s, V) \cong \frac{2\pi e}{\hbar} \left(\frac{\hbar^2}{2m}\right)^2 \int_{-\infty}^{\infty} \rho_H(E - eV) \rho_V(E) T(s, V, E) [f(E - eV) - f(E)] dE \quad (2.6)$$

J teda závisí od hustôt ρ_H a ρ_V stavov hrotu a vzorky, ich obsadení, ktoré závisí na teplote podľa Fermiho funkcie f a od pravdepodobnosti transmisie T cez tunelovú bariéru. Podmienky, za ktorých je výraz (2.6) ekvivalentný so všeobecným výrazom pre tunelovú prúdovú hustotu

$$J \sim \int_{-\infty}^{\infty} \sum_{m,n} |M_{m,n}|^2 \delta(E - E_m) \delta(E - E_n) [f(E - eV) - f(E)] dE \quad (2.7)$$

sú nad rámec tohto textu. Referencie na nich sú napr. v [18]. Ak sa obmedzíme na prípad lichobežníkovej bariéry v jednom rozmere (t.j. planárny kontakt), potom pravdepodobnosť transmisie v semiklasickom WKB priblížení bude

$$T(s, V, E) \cong \exp \left\{ -2s \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2} \left(\Phi + \frac{eV}{2} - (E - E_{||}) \right)} \right\} \quad (2.8)$$

$\Phi = (\Phi_H + \Phi_V)/2$ je priemer výstupnej práce hrotu a vzorky. Podľa očakávania je T funkcia exponenciálne klesajúca so vzdialenosťou s . Keďže k tunelovaniu elektrónu prispievajú len vlnové komponenty k_{\perp} kolmé na tunelovú bariéru, nevstupuje do transmisnej pravdepodobnosti celá energia, ale iba časť, ktorá zodpovedá k_{\perp} a teda $E - E_{||}$. Pričom $E_{||} = \hbar^2 k_{||}^2 / 2m$. Pravdepodobnosť tunelovania preto silne závisí na vlnovom vektore. Vo väčšine prípadov však prispievajú stavy s veľkým $k_{||}$ k prúdu minimálne a tak ich môžeme zanedbať. Preto môžeme $\rho_V(E)$ nahradiť hustotou stavov pre $k_{||} = 0$. Takto dostaneme zjednodušený vzťah

$$T(s, V, E) \cong \exp \left\{ -2s \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2} \left(\Phi + \frac{eV}{2} - E \right)} \right\} \quad (2.9)$$

V mnohých prípadoch má zmysel použiť zjednodušenie rovnice (2.9) pre nízke teploty, tzn. $k_B T \ll eV$ (kde k_B je Boltzmannova konštanta). Tým dostaneme namiesto Fermiho – Diracovho rozdelenia schodovú funkciu a z rovnice (2.6)

$$J(s, V) \cong \frac{2\pi e}{\hbar} \left(\frac{\hbar^2}{2m} \right)^2 \int_{-\infty}^{\infty} \rho_H(E - eV) \rho_V(E) T(s, V, E) dE \quad (2.10)$$

Tunelový prúd teda podľa rovnice (2.10) závisí na hustote stavov vzorky ρ_V . Práve o túto veličinu sa najčastejšie zaujímate pri experimente. Keďže ρ_V vystupuje pod integrálom, je vhodné vyjadriť namiesto I diferenciálnu vodivosť dI/dV , ktorá závisí na ρ_V nasledovne:

$$\frac{dI(s, V)}{dV} \cong A([e\rho_H(E - eV)\rho_V(E)T(s, V, E)]_{E=eV} + \quad (2.11)$$

$$+ \int_0^{eV} \frac{d\rho_H(E - eV)}{dV} \rho_V(E) T(s, V, E) dE + \quad (2.12)$$

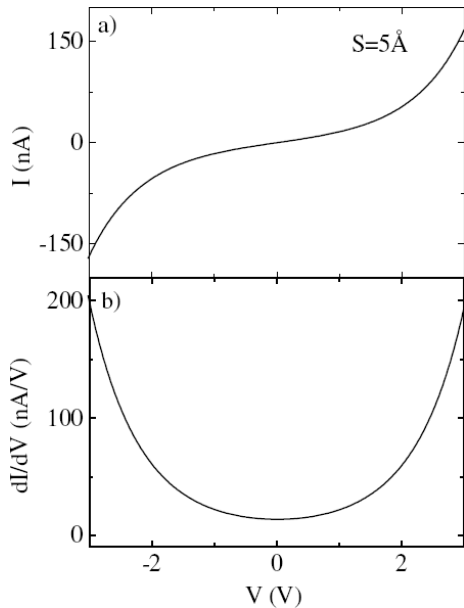
$$+ \int_0^{eV} \rho_H(E - eV) \rho_V(E) \frac{dT(s, V, E)}{dV} dE) \quad (2.13)$$

A je konštanta úmernosti, ktorá zodpovedá efektívnej ploche tunelového kontaktu. Za bežných podmienok môžeme zanedbať členy (2.12) a (2.13). Potom

$$\frac{dI}{dV} \sim \rho_H(0) \rho_V(E) T(s, V, eV) \quad (2.14)$$

Zanedbanie spomenutých členov sa zjednodušene zakladá na nasledujúcom: Hustota stavov „dobrého“ hrotu nezávisí na energii, člen (2.12) je teda malý. Pravdepodobnosť transmisie T sa síce mení s napätím V , ako je uvedené v rovnici (2.9), táto závislosť je ale monotónna. „Štruktúra“ pozorovaná v dI/dV meraniach ako funkcia napätia je teda daná štruktúrou ρ_V . Tým sme sa zbavili aj člena (2.13). V praxi sa porovnávaním rôznych hrotov snažíme dosiahnuť aby člen (2.12) nevykazoval žiadnu spektrálnu štruktúru. Výnimkou sú napr. merania, kde poznáme spektrálnu štruktúru supravodivého hrotu a môžeme ju využiť na presnejšiu analýzu spektrálnej štruktúry skúmanej vzorky [19]. Taktiež pri malých použitých napätiach je člen (2.13)

zanedbateľný. Pri týchto zjednodušeníach sa teda dá povedať, že dI/dV krivka zodpovedá lokálnej hustote elektrónových stavov vzorky ρ_V . Obr. 2.5 znázorňuje $I(V)$ krivku vypočítanú na základe vzťahov (2.9, 2.10, 2.11) pre konštantnú hustotu stavov hrotu aj vzorky. V takomto prípade je dominantný príspevok závislosti pravdepodobnosti transmisie T na napätí V . Ďalšie zjednodušenia, ako napr. zanedbanie členov vo výraze (2.11) už môže viesť ku chybnjej interpretácii $I - V$ spektier. Na záver teda môžeme skonštatovať, že ak predpokladáme hore uvedené zjednodušenia, meranie I resp. dI/dV vs. V nám umožní priamo skúmať lokálnu hustotu elektrónových stavov vzorky.



Obr. 2.5 $I - V$ a dI/dV krivky vypočítané z uvedených výrazov.

2.4 Tunelovanie a supravodivosť

Z predošlej analýzy vyplýva, že závislosť tunelového prúdu medzi kovovým hrotom a kovovou vzorkou v normálnom stave, teda dvoma elektródami s konštantnou hustotou elektrónových stavov (tzv. NIN kontakt), zodpovedá Ohmovmu zákonu. Omnoho zaujímavejšia situácia nastáva, ak jedna alebo obe elektródy vykazujú štruktúru v hustote stavov. Takýmto prípadom je aj tunelovanie medzi normálnym kovom a supravodičom (NIS), resp. medzi dvoma supravodičmi (SIS). Všetky tri spomenuté situácie (NIN, NIS a SIS) sa dajú demonštrovať napríklad na tunelovom kontakte medzi nióбом, ktorý je supravodivý pri $T < 9$ K, a olovom, supravodivým pri $T < 7$ K. Pri teplote nad 9 K máme N_1IN_2 kontakt, pri teplote medzi 7 K a 9 K máme NIS kontakt a pod 7 K máme S_1IS_2 kontakt. Pre všetky tieto prípady sa predošlé rovnice v princípe nemenia. Pri NIS kontakte, napr. kovový hrot a supravodivá vzorka, však dosadíme za ρ_V supravodivú hustotu elektrónových stavov vzorky. Fermiho – Diracove funkcie ostávajú nezmenené. Na dosiahnutie merateľného prúdu takisto privedieme napätie V medzi obe elektródy. Hustota elektrónových stavov v supravodiči ρ_S v pomere k hustote stavov v normálnom kove ρ_N pri Fermiho energii E_F je daná vzťahom

$$\frac{\rho_S}{\rho_N} = \begin{cases} \frac{E}{(E^2 - \Delta^2)^{\frac{1}{2}}}, & |E| \geq \Delta \\ 0, & |E| < \Delta \end{cases} \quad (2.15)$$

kde E je energia meraná od E_F a Δ je energetická medzera v supravodivej hustote stavov. Po dosadení ρ_S za ρ_V dostávame vzťah pre tunelový prúd

$$I_{NIS}^q = \frac{2\pi}{\hbar} |T|^2 \int_{-\infty; |E| > \Delta}^{\infty} \rho_H(0) \rho_V(E_F) \frac{|E|}{|E^2 - \Delta^2|^{\frac{1}{2}}} (f(E) - f(E + eV)) dE \quad (2.16)$$

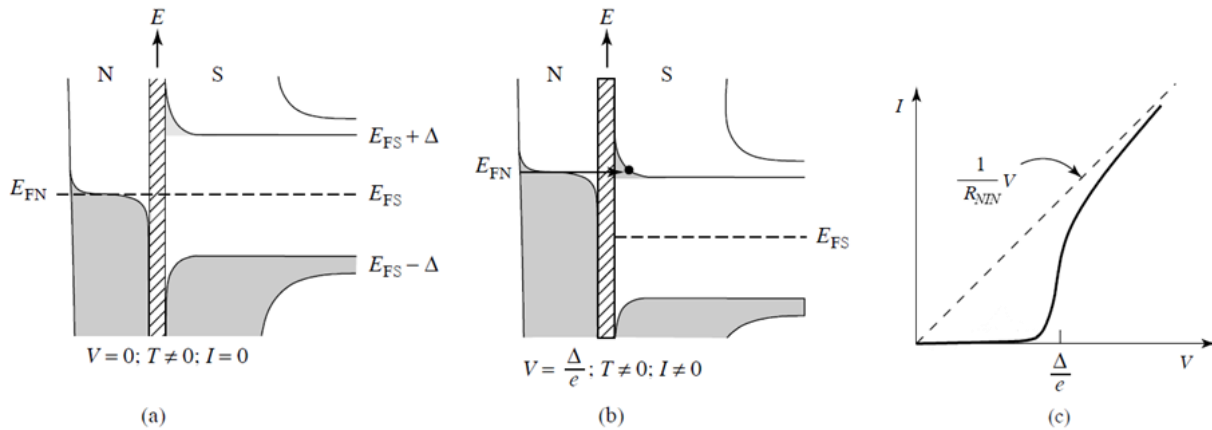
kde q nám pripomína, že uvažujeme výlučne tunelovanie elektrónov (kvázičastíc) a označenie $|E| > \Delta$ pri integráli naznačuje že vynechávame interval $|E| < \Delta$. V porovnaní s NIN prípadom sa rovnica zjednoduší na

$$I_{NIS}^q = \frac{G_{NIN}}{e} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{|E|}{|E^2 - \Delta^2|^{\frac{1}{2}}} (f(E) - f(E + eV)) dE \quad (2.17)$$

kde $G_{NIN} = 1/R_{NIN}$ vodivosť tunelového kontaktu pre obe elektródy v normálnom stave. Tento integrál je analyticky riešiteľný iba pre teplotu $T = 0$

$$I_{NIS}^q = \begin{cases} \frac{G_{NIN}}{e} [(eV)^2 - \Delta^2]^{\frac{1}{2}}, & |eV| \geq \Delta \\ 0, & |eV| < \Delta \end{cases} \quad (2.18)$$

teda prúd je nulový pre $|V| < \Delta/e$ a pri $|V| = \Delta/e$ prudko narastá a pre vyššie napätia konverguje k Ohmovmu zákonu. Pre konečnú teplotu $T > 0$ narastá prúd aj pre $|V| < \Delta/e$, čo je spôsobené termálne excitovanými elektrónmi nad E_F a im zodpovedajúcimi dierami pod E_F v normálnom kove, teda v hrote. Pri $|V| = \Delta/e$ je nárast prúdu rozmazaný vďaka teplotnému rozmazaniu hrany Fermiho – Diracovho rozdelenia so šírkou $\sim 3,5 k_B T$ (Obr. 2.6). Naopak, pri nulovej teplote tento prudký nárast prúdu presne určuje veľkosť supravodivej medzery Δ .



Obr. 2.6 Kvalitatívne znázornenie NIS tunelovania pri konečnej teplote. a) Pri nulovom napätí elektróny nemajú kam tunelovať – prúd nie je merateľný. b) Elektrónové stavy posunuté o hodnotu Δ – optimálne podmienky pre tunelovanie elektrónov z N do S. E_{FN} , resp. E_{FS} sú Fermiho energie normálneho kovu, resp. supravodiča. c) Výsledná I/V charakteristika pre NIS. Adaptované z [20].

Dôležitým poznatkom, ktorý príkladne využili Giaever a spol. [21], je nasledujúci vzťah pre diferenciálnu vodivosť

$$\frac{dI_{NIS}}{dV} = G_{NIN} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\rho_S(E)}{\rho_N(E_F)} \left[\frac{-\partial f(E + eV)}{\partial(eV)} \right] dE \quad (2.19)$$

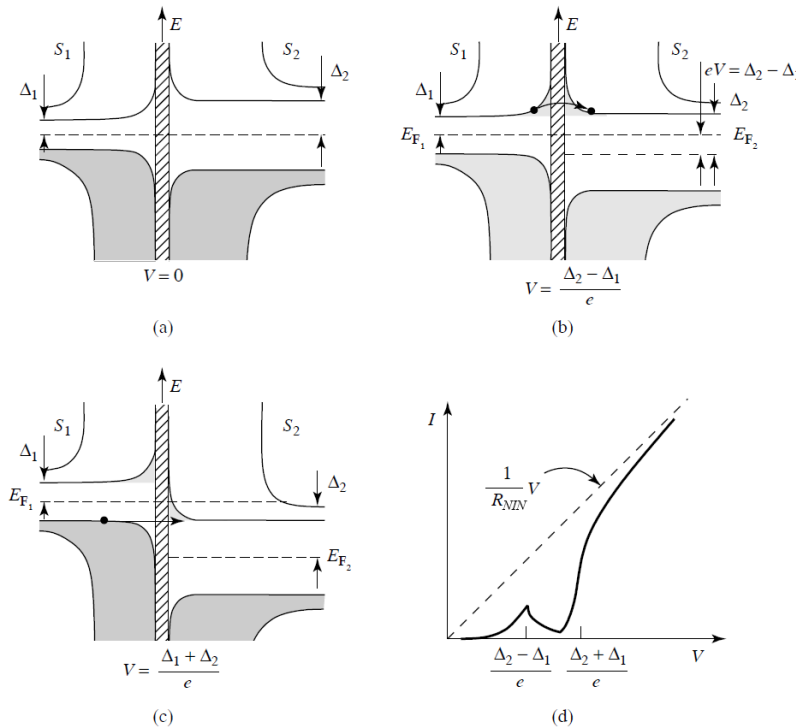
Pre nízke teploty, tzn. $k_B T \ll eV$ dostaneme namiesto derivácie $df/d(eV)$ Diracovu delta funkciu. Pri konečných teplotách nadobúda táto funkcia formu Gaussovho rozdelenia so šírkou rádovo $k_B T$. Pre teplotu $T = 0$ platí

$$\frac{dI_{NIS}}{dV} = G_{NIN} \frac{eV}{[(eV)^2 - \Delta^2]^{\frac{1}{2}}} = G_{NIN} \rho_S(E = eV) \quad (2.20)$$

To znamená, že meraním dI_{NIS}/dV priamo skúmame supravodivú hustotu elektrónových stavov. Pri SIS kontakte máme hrot aj vzorku v supravodivom stave. V porovnaní s predošlým prípadom NIS tunelovania stačí vo výraze pre prúd nahradiť aj druhú hustotu elektrónových stavov supravodivou. A teda pre prípad S_1IS_2 platí

$$I_{S_1IS_2}^q = \frac{G_{NIN}}{e} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{|E|}{|E^2 - \Delta_1^2|^{\frac{1}{2}}} \frac{|E + eV|}{((E + eV)^2 - \Delta_2^2)^{\frac{1}{2}}} (f(E) - f(E + eV)) dE \quad (2.21)$$

kde Δ_1 , resp. Δ_2 , je supravodivá energetická medzera supravodiča S_1 , resp. S_2 .



Obr. 2.7 Kvalitatívne znázornenie S_1IS_2 tunelovania pri $T \neq 0$. a), b) a c) Rôzne napätia uvedené v obrázku. d) Výsledná I/V charakteristika pre S_1IS_2 . Adaptované z [20].

Interval integrovania je opäť mimo oblasti supravodivej medzery. Tento prúd sa dá vypočítať len numericky, uvedieme si však názorný kvalitatívny popis (Obr. 2.7). Pri teplote $T = 0$ pre napätia $|V| < (\Delta_1 + \Delta_2)/e$ je tunelový prúd nulový. Pri $|V| = (\Delta_1 + \Delta_2)/e$ prúd prudko narastá, čo umožňuje presné určenie hodnoty $\Delta_1 + \Delta_2$. Pri nenulových teplotách tento prudký nárast ostáva nezmenený, keďže tam dochádza ku konvolúcii singularít v oboch supravodivých hustotách stavov. Navyiac, termálne excitované elektróny a im zodpovedajúce diery supravodiča s menšou energetickou medzerou majú za následok nárast prúdu pri $|V|$

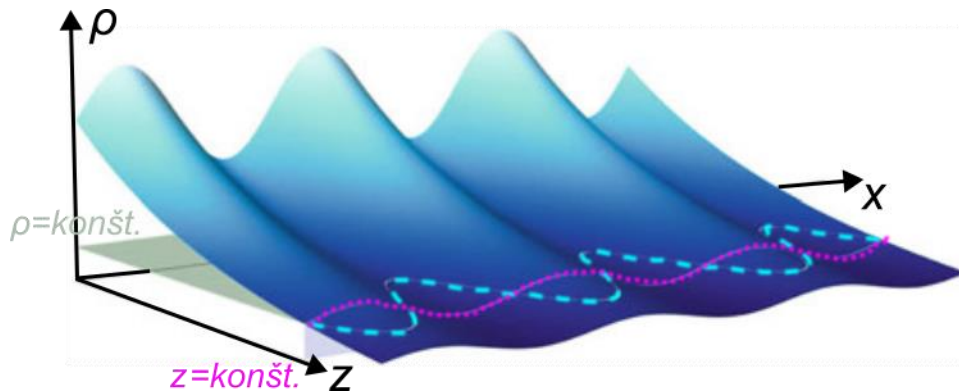
$= |\Delta_1 - \Delta_2|/e$. Pre absolútne hodnoty napätia tesne nad $|\Delta_1 - \Delta_2|/e$ sú hodnoty diferenciálnej vodivosti dI/dV záporné, pretože I/V krivka v tejto oblasti klesá.

Treba však mať na zreteli, že uvedené vzťahy zodpovedajú modelovej situácii, konkrétne BCS teórii, ktorá obsahuje zjednodušenia a idealizácie a teda nemôže dokonale popisovať reálny experiment. Napriek tomu, tieto vzťahy popisujú výsledky experimentov s vysokou presnosťou napríklad aj pre nenulové teploty. Taktiež je nutné poznamenať, že v tejto kapitole sme sa zaoberali iba tunelovaním elektrónov. V SIS prípade však môže dôjsť aj k tunelovaniu Cooperových párov, čo sa využíva napr. v Scanning Josephson Tunneling Microscopy [22].

2.5 Modus operandi STM

Najbežnejší modus operandi – režim prevádzky STM je režim konštantného prúdu. V tomto režime sa tunelový prúd udržiava konštantný nastavením vhodnej výšky hrotu nad povrchom vzorky prostredníctvom spätnej väzby. Tento režim je znázornený na obr. 2.8. Lokálna hustota stavov vzorky pri E_F (absolútna hodnota štvorca vlnovej funkcie pri Fermiho energii) má na povrchu (t. j. $z = 0$) oscilačný charakter pozdĺž súradnice x rovnobežnej s povrchom. Predpokladáme tu, že táto modulácia lokálnej hustoty stavov vzniká v dôsledku štruktúry atómového povrchu s vysokou hustotou stavov v polohách, kde sa nachádza atóm, a nižšou hustotou stavov v polohách medzi atómami. Ako sme videli v predchádzajúcom texte, vlnové funkcie (a s nimi aj hustota stavov) exponenciálne klesajú so vzdialenosťou od povrchu, keď sa dostanú do oblasti bariéry mimo tuhú látku, teda pre $z > 0$. Prerušovaná čiara na obr. 2.8 znázorňuje kontúru konštantnej hustoty stavov (závislú na z), ktorá je ďalej od povrchu v miestach (súradniciach x), v ktorých sa nachádza atóm a bližšie k povrchu v polohách medzi atómami. Takýto obrys konštantnej hustoty stavov zobrazuje topografiu atómovej štruktúry.

Ďalším režimom prevádzky STM je režim konštantnej výšky. V tomto režime je spätná väzba vypnutá a hrot skenuje v konštantnej výške nad povrchom, pričom sa zaznamenáva tunelový prúd. Tento režim je znázornený na obr. 2.8 rôznymi hodnotami hustoty stavov ρ pri konštantnej vzdialenosti od povrchu ($z = \text{konšt.}$). Keďže tunelový prúd je úmerný (lokálnej) hustote stavov vzorky pri Fermiho energii, táto veličina sa meria v režime konštantnej výšky. Hoci tento režim má koncepčne jednoduchú interpretáciu, v praxi existuje niekoľko prekážok pri jeho realizácii. Udržať konštantnú výšku počas skenovania na atómovo plochej terase je veľmi ťažké kvôli účinkom teplotného driftu a sklzu. Z týchto dôvodov sa režim konštantnej výšky väčšinou používa pri nízkoteplotných STM experimentoch, kde sú tieto efekty zanedbateľné. Okrem toho skenovanie cez hranu atómového schodu zmení vzdialenosť medzi hrotom a vzorkou o niekoľko Å. To vedie k zmene tunelového prúdu o niekoľko rádov. Dva atómové schody sa už blížia k typickej vzdialenosti medzi hrotom a vzorkou a môžu viesť k ich kolízii. Okrem toho aj náklon medzi vzorkou a skenerom, ktorý je vždy prítomný, sťažuje praktickú realizáciu režimu konštantnej výšky. Z týchto dôvodov sa režim konštantnej výšky zvyčajne obmedzuje na skenovanie veľmi malých oblastí povrchu na atómovo plochej terase. Praktickou výhodou režimu konštantnej výšky je, že ide o rýchly režim získavania údajov STM, ktorý je obmedzený len šírkou pásma prúdového zosilňovača a nie (nižšou) šírkou pásma spätnej väzby.



Obr. 2.8 Lokálna hustota stavov vzorky pri E_F s oscilačnou moduláciou, o ktorej predpokladáme, že vzniká v dôsledku atómovej štruktúry na povrchu pre $z = 0$. Táto modulácia hustoty stavov je periodická pozdĺž povrchu (v smere x) a exponenciálne klesá s rastúcou vzdialenosťou od povrchu (smer z). Obrys konštantnej hustoty stavov zaznamenaný v režime konštantného prúdu je znázornený ako prerušovaná čiara. Režim konštantnej výšky je zobrazený ako zmena hustoty stavov v konštantnej vzdialenosti od povrchu ($z = \text{konšt.}$) a vyznačený bodkovanou čiarou. Adaptované z [12].

Tieto dva režimy sa dajú aj kombinovať, napríklad na rýchle skenovanie. V tomto prípade sa sleduje priemerná výška hrotu nad povrchom (relatívne pomaly) pomocou spätnej väzby v režime konštantného prúdu. Keďže spätná väzba sleduje topografiu povrchu len pomaly, odchýlky v tunelovom prúde zostávajú na kratších časových škálach, ktoré nie je možné kompenzovať pomalou spätnou väzbou. Tieto zmeny tunelového prúdu na kratšej časovej škále (chybový signál) zodpovedajú režimu konštantnej výšky a zvyčajne obsahujú informácie o atómovej štruktúre alebo všeobecnejšie informácie na malých časových a dĺžkových škálach (menších, ako môže sledovať spätná väzba konštantného prúdu).

3 Technické aspekty STM

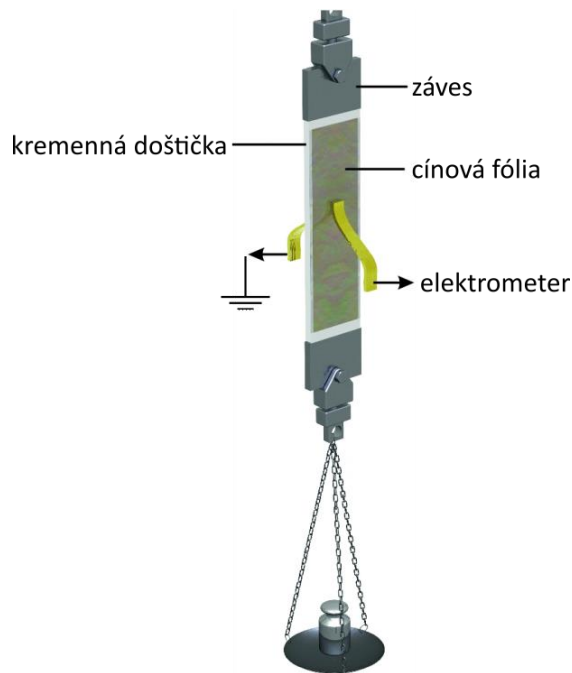
3.1 Piezoelektrický jav

Na polohovanie hrotu alebo skúmanej vzorky sa využívajú piezoelektrické meniče. Práve piezoelektrický jav je fundamentálny princíp technológií, ktoré umožnili vznik STM. Objavili ho bratia Curieovci v roku 1880. Náčrt ich experimentu je znázornený na obr. 3.1. Cínové fólie boli pripevnené ako elektródy na dve strany kremennej doštičky. Jedna cínová fólia bola uzemnená a jedna pripojená k elektrometru. Kým pôsobila sila, ktorá spôsobovala vertikálnu deformáciu, elektrometer detegoval elektrický náboj. Piezoelektrický jav sa využíva napríklad pri zapalovaní vreckových zapalovačov (generovanie napätia, ktoré vytvára iskru) a v mnohých ďalších technických aplikáciách, ako je napríklad senzorová technika.

Na aplikáciu vonkajšieho elektrického poľa do vnútra (elektricky izolovaného) piezoelektrického materiálu sa používajú kovové elektródy na povrchu. Napätie privedené na elektródy indukuje v piezoelektrickom materiáli elektrické pole (ako v kondenzátore s dielektrikom), čo nakoniec vedie k predĺženiu piezoelektrického materiálu. A naopak, mechanická deformácia piezoelektrického materiálu vedie k povrchovému náboju, a tým k náboju na elektródach a nakoniec k napätiu medzi elektródami.

Piezoelektrický jav sa vyskytuje len v kryštáloch, ktoré nie sú centrosymetrické, t. j. nemajú stred inverzie. Ak by mali stred inverzie, nebolo by možné indukovať elektrický dipólový moment vo vnútri elementárnej bunky namáhaním kryštálu. V takom prípade totiž platí, že ak je dipólový moment prítomný v polohe r vnútri elementárnej bunky, opačný dipól je prítomný aj v polohe $-r$ v dôsledku inverznej symetrie a celkový

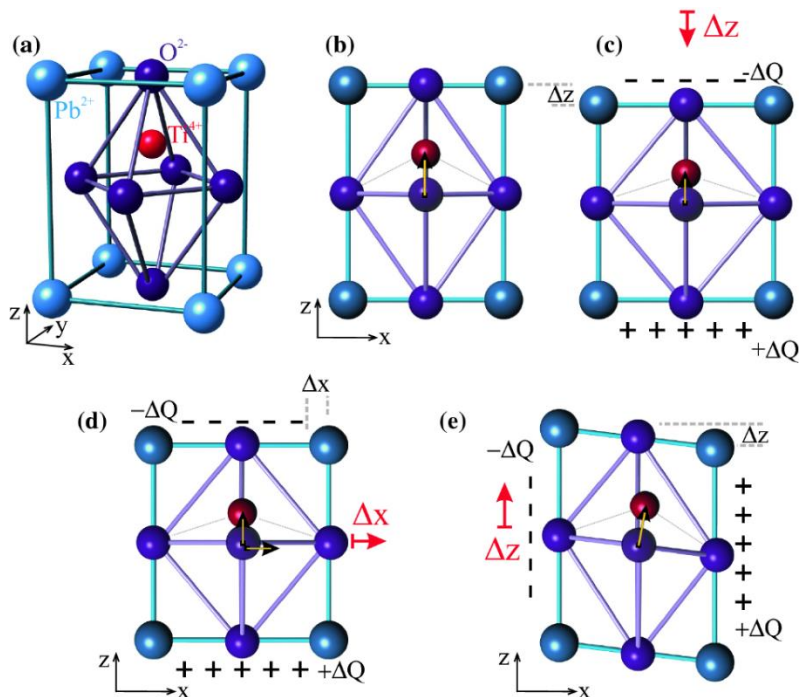
dipólový moment jednotkovej bunky je nulový. V piezoelektrickom materiáli však smerová deformácia vedie k nekompenzovaným mikroskopickým dipólom vo vnútri kryštalografickej elementárnej bunky. Tieto mikroskopické dipóly vedú k náboju na povrchu kryštálu a k zodpovedajúcemu elektrickému poľu vo vnútri kryštálu. Pri inverznom piezoelektrickom jave sa elementárna bunka kryštálu deformuje vonkajším elektrickým poľom. Príkladom piezoelektrického materiálu je kryštalický kremeň. Ďalším príkladom piezoelektrického materiálu používaného v piezoelektrických meničoch je keramika PZT ($\text{Pb}[\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x}]\text{O}_3$). PZT je piezoelektrický a zároveň feroelektrický, čo znamená, že má trvalý elektrický dipól aj bez akéhokoľvek vonkajšieho mechanického napätia.



Obr. 3.1 Experiment bratov Curieovcov, ktorým demonštrovali piezoelektrický jav. Adaptované z [12].

Opačný jav nastáva, ak sa na fólie prikladá premenlivé napätie, čím dochádza k deformácii kryštálu. Inverzný piezoelektrický jav sa využíva v piezoelektrických meničoch. Keďže táto deformácia je veľmi malá a spojitá, pri primerane malých napätiach (rádovo mV) možno dosiahnuť deformácie oveľa menšie ako priemer atómu.

V nasledujúcom texte vysvetlíme princíp piezoelektrického javu na atómovej úrovni na príklade elementárnej bunky PZT. Elementárna bunka, ktorá je schematicky znázornená na obr. 3.2a, pozostáva z Pb^{2+} vo vrcholoch elementárnej bunky, O^{2-} v stredoch stien elementárnej bunky, ktoré tvoria osemsten, a Ti^{4+} blízko ale mimo stredu elementárnej bunky. Na obr. 3.2b je elementárna bunka znázornená z boku so šípkou vyznačujúcou smer a veľkosť permanentného elektrického dipólového momentu. Výsledkom elektrického dipólu vo vnútri jednotkovej bunky je nenulový náboj na povrchoch (rovinách xy) piezoelektrického materiálu PZT, podobne ako v prípade kondenzátora s dielektrickým materiálom vo vnútri. Smer, pozdĺž ktorého smeruje permanentný dipólový moment označíme ako z a teda materiál je polarizovaný pozdĺž smeru z.

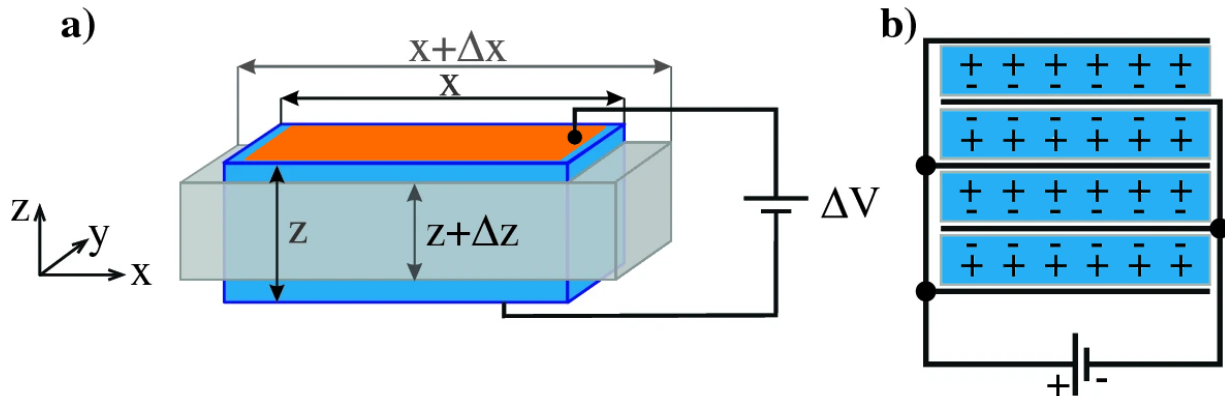


Obr. 3.2 a) Schéma elementárnej bunky PZT. B) Bočný pohľad na elementárnu bunku PZT s dipólom indukovaným excentrickým Ti^{4+} . c) Pozdĺžny piezoelektrický jav: pri stlačení jednotkovej bunky pozdĺž osi z sa veľkosť dipólu zníži, čo vedie k zodpovedajúcej zmene povrchového náboja. d) Priečný piezoelektrický jav: deformácia pozdĺž osi x vedie v dôsledku Poissonovho javu k zmene dipólu pozdĺž smeru z a k zodpovedajúcej zmene povrchového náboja. e) Šmykový piezoelektrický jav: šmyková deformácia pozdĺž smeru z vedie k zmene zložky x dipólu a k zodpovedajúcej zmene povrchového náboja. Adaptované z [12].

Keď sa piezoelektrický materiál deformuje v smere polarizácie (napr. stlačí, ako je znázornené na obr. 3.2 c), veľkosť elektrického dipólového momentu sa zníži a zodpovedajúco sa zníži elektrické pole vo vnútri materiálu aj povrchový náboj. Tento prípad, keď sa deformácia aplikuje pozdĺž smeru polarizácie (smer z), čo vedie k vzniku napätia medzi dvoma protíľahlými rovinami povrchu xy, sa nazýva pozdĺžny piezoelektrický jav. Prípad, v ktorom sa vonkajšia deformácia aplikuje kolmo na smer polarizácie (smer x), je znázornený na obr. 3.2d. Napriek tomu, že kryštál je stlačený v smere x, kvôli zrkadlovej symetrii nevzniká v smere x (ani v smere y) žiadny dipólový moment. Pre každý atóm vnútri elementárnej bunky existuje atóm so súradnicou $-x$, ktorý zruší celkový dipólový moment v smere x. V dôsledku Poissonovho javu však každá deformácia v smere x vedie aj k zodpovedajúcej priečnej deformácii v smere z (ako aj v smere y). Táto deformácia v smere z vedie k zmene dipólového momentu v smere z a k zodpovedajúcej zmene povrchového náboja na rovinách povrchu xy. Tento piezoelektrický jav, pri ktorom deformácia v smere x vedie k zmene dipólového momentu v smere z, sa nazýva priečný piezoelektrický jav. Ak sa v smere z aplikuje tzv. šmyková deformácia, ako je znázornené na obr. 3.2e, dipól sa stočí a vyvolá zmenu zložky dipólového momentu v smere x a príslušné nahromadenie povrchového náboja. Tento jav sa nazýva šmykový piezoelektrický jav. V prvom priblížení sa dipólový moment v smere z nemení.

Doteraz sme sa venovali piezoelektrickému javu. Pre inverzný piezoelektrický jav, pri ktorom napätie privádzané na vonkajšie kovové elektródy vedie k deformácii piezoelektrického materiálu, platí presne obrátená úvaha [23]. Náboj na vonkajších kovových elektródach vedie k zmene dipólového momentu vo feroelektrickom materiáli. To zodpovedá kondenzátoru s dielektrikom, kde náboj na doskách kondenzátora vyvoláva polarizáciu a príslušný povrchový náboj. V prípade piezoelektrického materiálu je dielektrikum

polarizované už bez aplikovaného vonkajšieho elektrického poľa. Zmena dipólového momentu (zmena polarizácie) vyvoláva v piezoelektrických materiáloch zodpovedajúcu deformáciu. Táto aplikácia piezoelektrického javu je dôležitá pre piezoelektrické meniče. V nasledujúcom texte opíšeme deformáciu vznikajúcu v rôznych typoch piezoelektrických meničov vyvolanú napätím privedeným na ich elektródy.



Obr. 3.3 a) Náčrt piezoelektrickej platne polarizovanej v smere z. Ak vezmeme do úvahy pozdĺžny piezoelektrický jav, elektrické pole v smere z indukované napätím ΔV v smere z vyvoláva deformáciu Δz v smere z. Ak vezmeme do úvahy priečny piezoelektrický jav, napätie v smere z vyvoláva deformáciu aj v smere x a samozrejme aj v smere y. V tomto prípade je piezoelektrická konštanta úmerná dĺžke x platne. b) Keďže pri pozdĺžnom piezoelektrickom jave piezoelektrický koeficient nezávisí od hrúbky platne z, na ladenie (zvýšenie) piezoelektrickej konštanty je potrebné uložiť niekoľko platní na seba.

3.2 Predĺženie piezoelektrického meniča

Ak je napätie ΔV privedené na obdĺžnikový kus piezoelektrického materiálu (Obr. 3.3a) s rozmermi x , y a z (polarizovaný v smere z), vonkajšie elektrické pole je vzhľadom na konfiguráciu doskového kondenzátora $E_3 = \Delta V / z$. Z praktického hľadiska sa pole aplikuje na kus piezoelektrického materiálu prostredníctvom kovových elektród na povrchoch platne. Smery x , y a z sa často označujú ako 1, 2 a 3. Smer polarizačného poľa sa označuje ako smer 3 alebo ako kladný smer z . V dôsledku pôsobenia elektrického poľa vzniká deformácia v smere z a prostredníctvom priečného predĺženia materiálu (Poissonov jav) aj priečna deformácia v smere x (ako aj v smere y). Ak je piezoelektrická platňa s hrúbkou z (Obr. 3.3a) deformovaná v smere z o Δz , zodpovedajúca deformácia je $S_3 = \Delta z / z$. Deformácia v smere x je $S_1 = \Delta x / x$. To isté platí aj pre smer y .

Mechanická deformácia vyvinutá v piezoelektrickom materiáli je úmerná pôsobiacemu elektrickému poľu, pričom piezoelektrické koeficienty sú konštanty úmernosti. Piezoelektrické koeficienty sú materiálové konštanty, ktoré však závisia od smeru, v ktorom sa elektrické pole aplikuje, a od smeru, v ktorom sa uvažuje deformácia. Piezoelektrické koeficienty sú definované ako pomery zložiek deformácie (v určitom smere) k zložke aplikovaného elektrického poľa (v určitom smere), napríklad pre pozdĺžny piezoelektrický koeficient

$$d_{33} = \frac{S_3}{E_3}, \text{ zatiaľ čo } d_{31} = \frac{S_1}{E_3} \quad (3.1)$$

je piezoelektrický koeficient, ktorý platí v prípade priečného piezoelektrického javu. Keďže deformácia je bezrozmerná veličina, piezoelektrické koeficienty majú rozmery meter/volt. Ich hodnoty sú veľmi malé. Pre bežné aplikácie v STM je prirodzenou jednotkou Å/V. Keďže rozdiel napätí na elektródach a zodpovedajúci rozdiel nábojov súvisia s prácou ΔU , ktorú je potrebné dodať na privedenie náboja na elektródy, podľa

vzťahu $\Delta V = \Delta U / \Delta Q$, ekvivalentné jednotky pre piezoelektrické koeficienty sú tiež Coulomb/Newton. To je tiež ekvivalentné hustote indukovaného náboja (C/m^2) na aplikované napätie (N/m^2). Zatiaľ čo piezoelektrické koeficienty sú materiálové vlastnosti, piezoelektrická konštanta je priradená konkrétnemu prvku meniča s konkrétnymi rozmermi, pričom elektrické pole pôsobí v konkrétnom smere a deformácia sa uvažuje v konkrétnom smere. Piezoelektrická konštanta meniča je pomer medzi veľkosťou deformácie v určitom smere a napätím aplikovaným medzi elektródami, napr. $\Delta z / \Delta V$. Ako prvý príklad, piezoelektrická platňa znázornená na obr. 3.3a posluží ako náš piezoelektrický menič, pričom elektrické pole je aplikované v smere z (smer polarizácie) a deformáciu uvažujeme tiež v smere z. Dochádza aj k deformácii v smere x, tú však budeme analyzovať neskôr. Piezoelektrickú konštantu $\Delta z / \Delta V$ možno vypočítať takto

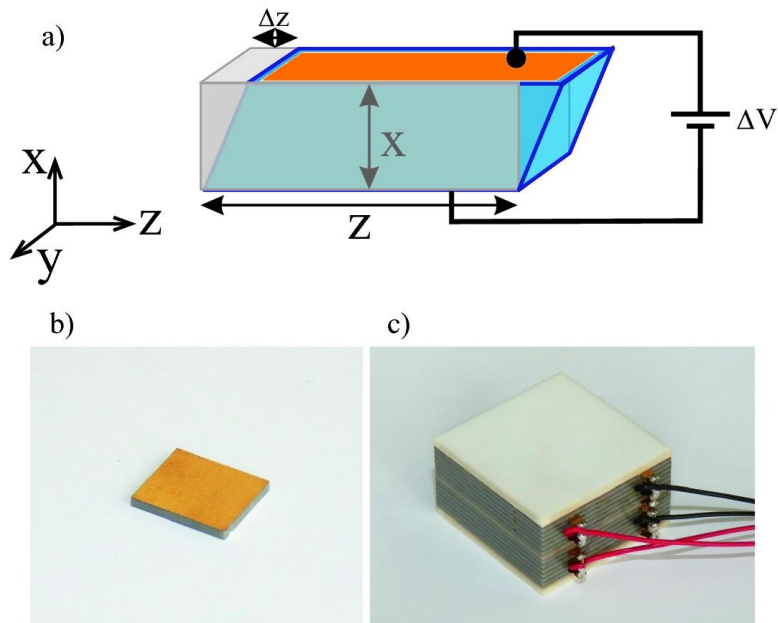
$$\frac{\Delta z}{\Delta V} = \frac{\Delta z / z}{\Delta V / z} = \frac{S_3}{E_3} = d_{33}. \quad (3.2)$$

Piezoelektrická konštanta pre pohyb platne v smere z (vyvolaný pozdĺžnym piezoeffektom) nezávisí od hrúbky platne z. Závislosť od z v (3.2) sa ruší v dôsledku rovnakej závislosti elektrického poľa aj deformácie od z. To znamená, že piezoelektrický koeficient platne nemožno ladiť zmenou jej hrúbky (alebo priemeru). Jediný spôsob, ako ladiť, resp. zvýšiť predĺženie v závislosti na napätí, je poskladať niekoľko piezoelektrických platní na seba, ako je schematicky znázornené na obr. 3.3b. Pri spoločných elektródach medzi platňami musia mať susedné platne opačnú polarizáciu a elektrické kontakty na elektródy musia byť také, ako je naznačené na obr. 3.3b. Celkové predĺženie je súčtom predĺžení jednotlivých piezoelektrických platní. Rozmery takýchto batérií piezoelektrických meničov sú veľmi flexibilné. Typické rozmery sú v rozsahu mm pre hrúbku jednej dosky a v rozsahu cm alebo dokonca decimetrov pre výšku batérie. Týmto spôsobom možno dosiahnuť pomerne veľké piezoelektrické konštanty (zodpovedajúce posunu 10 μm pri výške 10 mm).

Iný druh piezoelektrického meniča využíva predĺženie piezoelektrickej platne v smere x v dôsledku priečného piezoelektrického javu (Obr. 3.3a). Piezoelektrickú konštantu pre pohyb pozdĺž osi x možno získať ako

$$\frac{\Delta x}{\Delta V} = \frac{\Delta x / x}{\Delta V / z} = \frac{S_1}{E_3} \frac{x}{z} = d_{31} \frac{x}{z}. \quad (3.3)$$

V tomto prípade piezoelektrická konštanta závisí od rozmerov dosky. Je úmerná dĺžke x piezoelementu a nepriamo úmerná jeho hrúbke z. Pomocou priečného piezoelektrického javu možno piezoelektrickú konštantu meniča ladiť využitím jeho rozmerov. Na dosiahnutie veľkej konštanty sa môže použiť dlhý piezoelektrický prvok alebo tenký piezoelektrický prvok. Ich použitie však vedie k nízkym rezonančným frekvenciám ohybových vibrácií, čo je nevýhodné pre stabilnú prevádzku STM. Navyac, pri malej hrúbke elektrické pole stúpa a môže sa priblížiť k limitom materiálu. Hoci sme tu uvažovali piezoelektrickú platňu, najčastejšie používaným tvarom piezoelektrického meniča založeného na priečnom piezoelektrickom jave je piezoelektrická trubica, ktorej sa budeme podrobne venovať neskôr. Piezoelektrickú trubicu si možno predstaviť ako zrolovanú dosku.



Obr. 3.4 a) Náčrt šmykovej piezoelektrickej platne pracujúcej s využitím piezoelektrického javu. b) Fotografia jednej piezoelektrickej platne (6 mm × 7 mm). c) Fotografia batérie šmykových piezoelektrických platní. (15 mm × 15 mm)

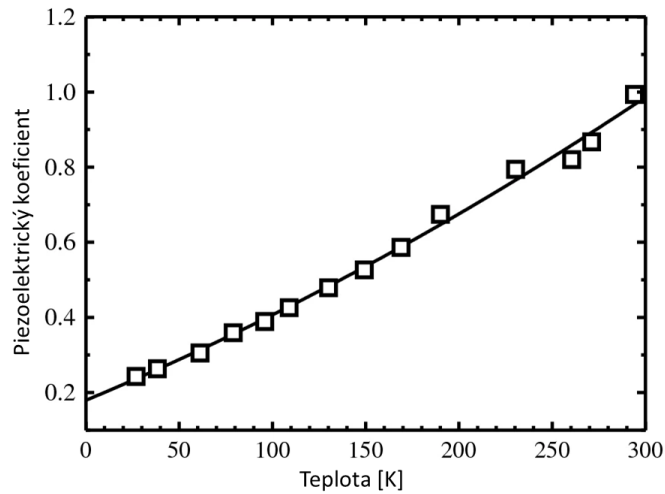
Samozrejme, v piezoelektrickej platni sa oba piezoelektrické javy (pozdĺžny aj priečny) vyskytujú súčasne. V obidvoch predchádzajúcich prípadoch sa zameriavame na jeden jav a druhý zanedbávame vzhľadom na špecifický smer predĺženia, ktorý sledujeme. Pri diskusii o pozdĺžnom piezoelektrickom účinku sa zameriavame na zmenu hrúbky platne a neuvažujeme o zmene šírky platne v dôsledku priečného účinku. Na druhej strane, keď sa zameriavame na priečne rozšírenie platne, neuvažujeme o zmene jej hrúbky.

Na obr. 3.4a je znázornená piezoelektrická platňa, ktorá je polarizovaná v smere z (v tomto prípade horizontálne), zatiaľ čo elektrické pole (napätie) je aplikované pozdĺž smeru x , t. j. vertikálne. Ako sme videli na obr. 3.2e, táto konfigurácia vedie k šmykovej deformácii v smere z s $S_{šmyk} = \Delta z/x$. Piezoelektrickú konštantu možno napísať ako

$$\frac{\Delta z}{\Delta V} = \frac{\Delta z/x}{\Delta V/x} = \frac{S_{šmyk}}{E_1} = d_{15}. \quad (3.4)$$

Zodpovedajúci piezoelektrický koeficient sa nazýva (kvôli konvenciám) d_{15} . Piezoelektrická konštantu sa teda vypočíta ako $\Delta z/\Delta V = d_{15}$. Rovnako ako v prípade pozdĺžneho javu konštantu nezávisí od rozmerov platne. Preto sa aj tu často používajú batérie piezoelektrických prvkov. Šmykové piezoelementy sú v praxi veľmi rozšírené, pretože vyvolávajú rovnomerný laterálny pohyb povrchu. Ako je znázornené na obr. 3.4b, šmykové piezoelementy majú veľkosť len niekoľko milimetrov. Ak sa naskladajú na seba a časť z nich otočí o 90° , možno pomocou nich vykonávať pohyby v dvoch kolmých smeroch, ako je znázornené na obr. 3.4c.

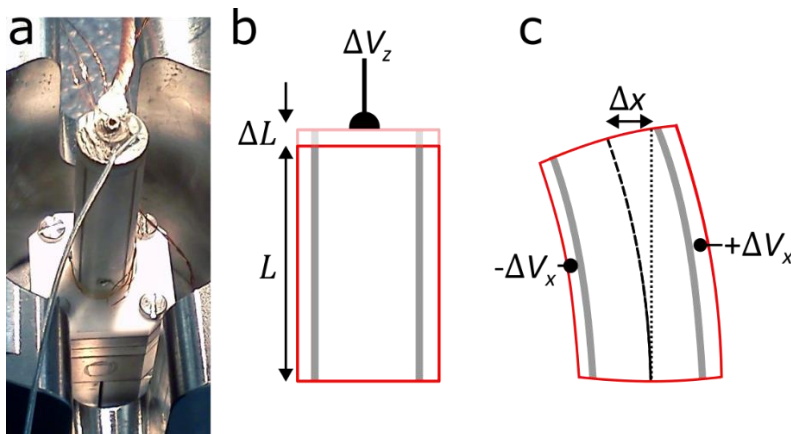
Vlastnosti piezoelektrických materiálov sú tiež závislé od teploty. Najdôležitejšie je, že piezoelektrické koeficienty sa pri prevádzke pri nízkych teplotách znižujú, ako je znázornené na obr. 3.5 na príklade PZT-5A. Spravidla sú piezoelektrické konštanty pre väčšinu piezoelektrických materiálov pri teplote kvapalného hélia približne päťkrát nižšie ako pri izbovej teplote.



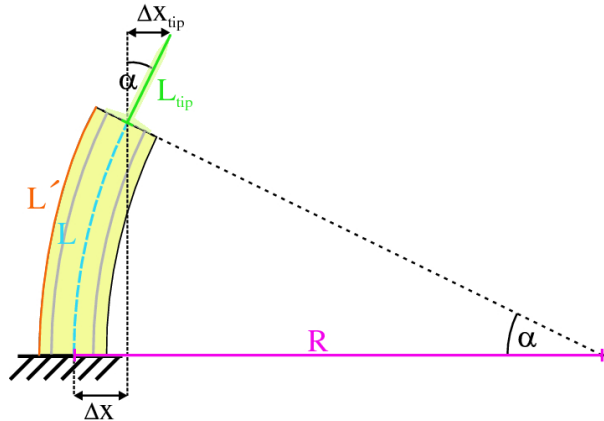
Obr. 3.5 Závislosť piezoelektrickej konštanty d_{31} od teploty pre piezokeramický materiál PZT-5A normalizovaná hodnotou pri izbovej teplote [24].

3.3 Piezoelektrická trubica

Jednou z najdôležitejších úloh pri používaní STM je kontrolovať polohu hrotu s presnosťou menšou ako jedna desatina ångströmu vo všetkých troch rozmeroch. Piezoelektrická trubica (alebo trubicový skener) je najpoužívanejším typom meniča pre pohyb hrotu alebo vzorky s cieľom skenovať povrch (tzv. jemný pohyb). Trubicový skener umožňuje vykonávať pohyby v troch ortogonálnych smeroch súčasne. Ďalšími výhodami sú vysoké piezoelektrické konštanty a vysoké rezonančné frekvencie. Trubicový skener pozostáva z trubice vyrobenej z piezokeramiky (polarizovanej v radiálnom smere), ktorá je zvnútra aj zvonka pokrytá kovovými elektródami. Vonkajšia elektróda je rozdelená na štyri kvadranty, ako je znázornené na obr. 3.6. Pohyb v smere z (pozdĺžnej osi) možno dosiahnuť privedením napätia medzi vnútornú a všetky vonkajšie elektródy (Obr. 3.6b). Vychýlenie v smere xy sa vyvolá napätím opačnej polarita privedeným na dve protiľahlé vonkajšie elektródy obr. 3.6c. V dôsledku priečného piezoelektrického efektu sa jeden segment trubice predlžuje a jemu protiľahlý segment zmršťuje pozdĺž osi trubice, čím vzniká ohyb hornej časti trubice, ako je znázornené na obr. 3.6c. Keď sa na skenovanie STM používa trubicový skener, hrot (držiak) je namontovaný na hornej časti trubicového skenera v smere stredovej osi.



Obr. 3.6 a) Fotografia trubicového piezoelektrického skenera. b) Schematický bočný pohľad na trubicový skener zobrazujúci vertikálne predĺženie pozdĺž z . c) Schéma bočného pohybu v smere x .



Obr. 3.7 Náčrt geometrie ohnutej piezoelektrickej trubice s príslušnými parametrami.

Vertikálny posun $\Delta L = \Delta z$ vrcholu piezoelektrickej trubice sa vypočíta pomocou (3.3) (zámenou smerov x a z), čo vedie k nasledujúcej piezoelektrickej konštante

$$\frac{\Delta z}{\Delta V} = d_{31} \frac{L}{h}. \quad (3.5)$$

Na získanie bočného posunu trubice Δx predpokladáme, že ohyb prebieha po kruhovom oblúku, ako je znázornené na obr. 3.7. Z tohto obrázku určíme (vzhľadom na definíciu dĺžky oblúka) uhol ohybu ako

$$\alpha = \frac{L}{R}. \quad (3.6)$$

Ďalej definujeme $L' = L + \Delta L$, čo možno zapísať aj ako

$$L' = \alpha \left(R + \frac{D_m}{2} \right) = L + \alpha \frac{D_m}{2}. \quad (3.7)$$

Odtiaľ dostávame

$$\alpha = 2 \frac{\Delta L}{D_m}, \quad (3.8)$$

kde D_m je priemer trubice. Z obr. 3.7 tiež vyplýva, že kosínus uhla ohybu možno zapísať ako

$$\frac{R - \Delta x}{R} = \cos \alpha \approx 1 - \frac{\alpha^2}{2}. \quad (3.9)$$

ohyb trubice v smere x je teda daný vzťahom

$$\frac{R - \Delta x}{R} = \cos \alpha \approx 1 - \frac{\alpha^2}{2}. \quad (3.10)$$

Nahradením R pomocou (3.6) a (3.8) dostaneme nasledujúci výraz pre x -ovú výchylku trubice

$$\Delta x = \frac{\Delta L L}{D_m}. \quad (3.11)$$

Pre predĺženie piezoelektrickej trubice ΔL môžeme zjednodušene predpokladať, že ide o vertikálne predĺženie Δz podľa (3.5). Pri tomto predpoklade je piezoelektrická konštanta pre ohyb v smere x nasledovná

$$\frac{\Delta x}{\Delta V} = \frac{d_{31} L^2}{D_m h}, \quad (3.12)$$

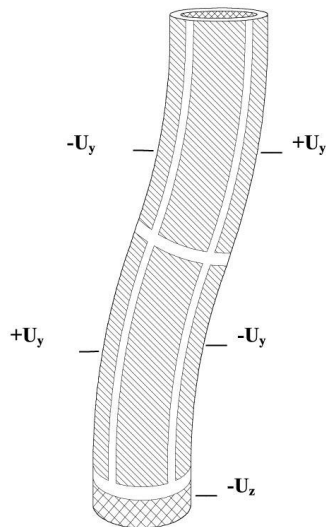
h je hrúbka piezoelementu. Táto rovnica zodpovedá bipolárnej prevádzke trubice, kde napätie $-\Delta V$ a $+\Delta V$ sú privedené na protilahlé elektródy. Presnejší výraz sa dá získať priamym vyjadrením ΔL zohľadňujúcim

nerovnomerné pnutie v segmentoch v dôsledku ohybu [12] a zahrnutím dĺžky samotného STM hrotu Δx_{tip} [25]. Výsledkom je celková piezoelektrická konštanta pre horizontálnu výchylku

$$\frac{\Delta x_{tot}}{\Delta V} = \frac{2\sqrt{2}}{\pi} \frac{d_{31} L_{piezo}}{D_m h} (L_{piezo} + 2L_{tip}), \quad (3.13)$$

kde L_{piezo} je dĺžka samotnej trubice.

Jednou z nevýhod trubicového skenera je skutočnosť, že pohyby x , y a z nie sú úplne nezávislé. Pohyb x , y opisuje povrch gule. Preto každý laterálny pohyb má za následok aj mierne skreslenie v smere z a naopak. Je to preto, že trubicový skener využíva ohyb a nie lineárny posun. Existuje metóda, ako tomuto spojeniu zabrániť. Ako je znázornené na obr. 3.8, posunu v smere z možno zabrániť počas pohybu v smere xy opačným ohybom v hornej časti piezoelektrickej trubice, ktorá má na vonkajšej strane osem elektród. Týmto trikom sa eliminuje závislosť výchylky xy na výchylke z . Nevýhodou tohto typu skenera je, že rozsah skenovania v smere x a y sa pri danej dĺžke piezoelektrického snímača zníži na polovicu. Takisto zapojenie elektród je komplikovanejšie. Presné polohovanie skenera je obmedzené vplyvom nelineárnych efektov. Najdôležitejšie sú popísané v nasledujúcom texte.

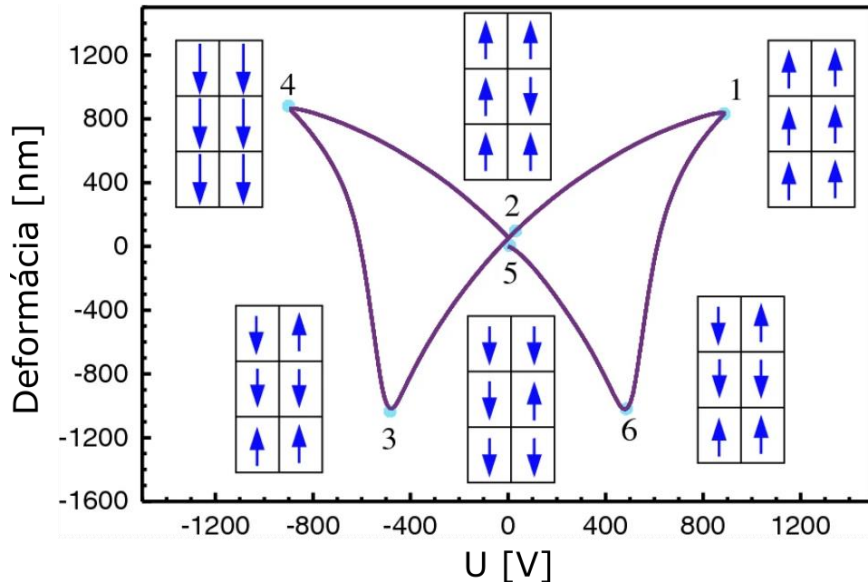


Obr. 3.8 Namiesto vonkajšej elektródy rozdelenej na štyri segmenty má vonkajšia elektróda osem segmentov. Horná časť trubice je ohnutá v opačnom smere, aby sa zabránilo posunu v smere z [26].

3.4 Hysteréza piezoelementu

Deformáciu piezoelektrickej keramiky v prítomnosti vonkajšieho elektrického poľa spôsobujú najmä dva efekty. Intrinický efekt vyplýva z posunu iónov vo vnútri kryštálovej mriežky v prítomnosti elektrického poľa, ako je znázornené na obr. 3.2. Tento efekt je približne lineárny a bez hysterézy. Druhý extrinický efekt vyplýva z reorientácie feroelektrických domén prítomných v kryštálovej mriežke. Feroelektrická keramika pozostáva zo spekaných kryštálikov, ktoré majú náhodnú orientáciu kryštalickej mriežky. Vo vnútri kryštáliku existujú feroelektrické domény s rôznou orientáciou. Ako je vidieť na obr. 3.2, ión Ti v kryštálovej mriežke sa môže pohybovať v šiestich rôznych smeroch a v kryštálovej mriežke môžu existovať domény so šiestimi rôznymi orientáciami (feroelektrické domény). Feroelektrické domény s vnútorným elektrickým poľom v smere nahor majú najnižšiu energiu a domény s antiparalelnou orientáciou majú najvyššiu energiu. Existuje teda energetická tendencia k zmene orientácie domén rovnobežne s aplikovaným elektrickým poľom. Existuje však aj vnútorná energetická bariéra, ktorú musí atóm Ti prekonať pri skoku z jedného zo šiestich smerov do druhého. S rastúcim a klesajúcim elektrickým poľom sa menia veľkosti jednotlivých domén.

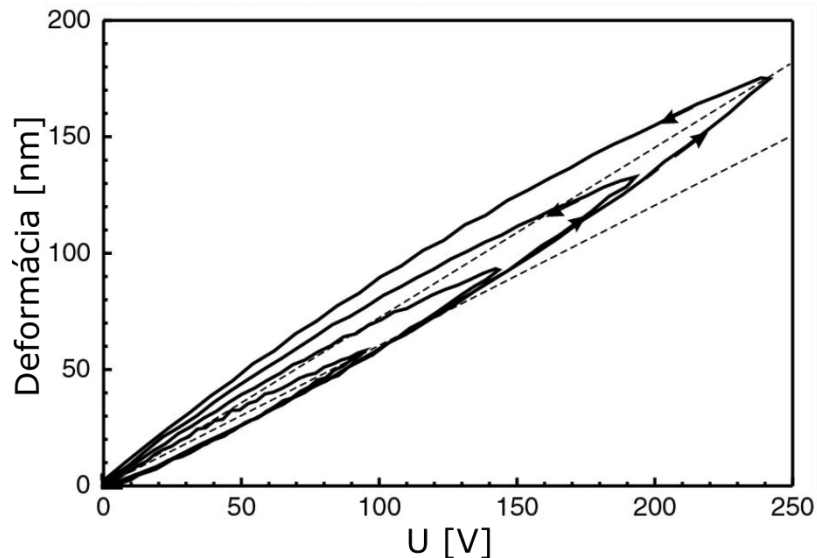
Vzhľadom na bariéry, ktoré je potrebné prekonať na dosiahnutie nízkoenergetického stavu, vnútorný stav systému (zhruba zodpovedajúci objemu jednotlivých orientácií domén) závisí od histórie systému, čo vedie k hysterickému správaniu. V tejto zjednodušenej úvahe sme vynechali energiu tvorby doménových stien, ktorá vedie k tvorbe väčších domén. Väčšie domény znamenajú menšiu energiu doménových stien. Ďalším príspevkom v energetickej bilancii je vznik mechanického napätia vo vnútri domén pri pôsobení vonkajšieho elektrického poľa.



Obr. 3.9 Motýľia krivka piezoelektrického materiálu PIC 151 pre aplikované pole a deformáciu, oboje v smere 3. Deformácia je znázornená v závislosti od aplikovaného elektrického poľa pre veľké elektrické polia. V zjednodušenej schéme je uvedená aj príslušná polarizácia feroelektrických domén. [12]

Hysteretické správanie vo všeobecnosti znamená, že odozva systému (predĺženie piezoelementu) nezávisí len od vonkajších podmienok (v našom prípade od aplikovaného elektrického poľa), ale aj od vnútorného stavu systému (t. j. jeho histórie a tu konkrétne od stavu doménovej štruktúry). Hysterézne správanie piezoelektrickej keramiky sa zvyčajne znázorňuje pomocou motýľej krivky, kde je vynesena deformácia v závislosti od aplikovaného elektrického poľa (Obr. 3.9). Na tomto obrázku je tiež schematický náčrt polarizácie v doménach. Uvažujeme štvorcové domény zarovnané vzhľadom na aplikované pole. Taktiež uvažujeme len dve zo šiestich možných orientácií domén. Bod 1 zodpovedá nasýtenej polarizácii, kde sú všetky domény zarovnané a zodpovedá aj maximálnej deformácii. Ak sa následne elektrické pole zníži na nulu, dosiahne sa bod remanentnej polarizácie (bod 2), kde je väčšina dipólov stále orientovaná rovnobežne s vonkajším poľom. Tento stav zodpovedá určitej remanentnej deformácii. Medzi bodom 1 a bodom 2 je deformácia vyvolaná najmä intrinzickým piezoelektrickým efektom. Keď elektrické pole zmení orientáciu, aj domény začnú meniť svoju orientáciu a deformácia je čoraz viac spôsobená aj reorientáciou domén. V blízkosti bodu 3 je celková polarizácia domén nulová. Pri zvýšení elektrického poľa v opačnom smere sa domény začnú orientovať do opačného smeru a zodpovedajúcim spôsobom sa deformácia opäť zvýši na svoju maximálnu hodnotu (bod 4). Keď sa následne elektrické pole opäť obráti, deformácia sleduje inú krivku od bodu 4 cez bod 5 až po bod 6 a bod 1. To znamená, že deformácia vyvolaná reorientáciou domény podlieha hysteréze, t. j. závisí nielen od vonkajšieho aplikovaného elektrického poľa, ale aj od histórie alebo vnútorného stavu systému.

Motýlia krivka ukazuje citlivú odozvu piezoelektrickej keramiky na aplikovaný signál. Pracovný rozsah piezoelektrických materiálov je medzi bodom 1 a bodom 2 pre unipolárnu prevádzku. Pri bipolárnej prevádzke, ktorá sa používa pre trubicové skenery v STM, sa nesmie dosiahnuť bod 3, pretože by došlo k depolarizácii piezoelektrického materiálu. Zvyčajne by sa mali používať len elektrické polia podstatne nižšie ako bod depolarizácie.



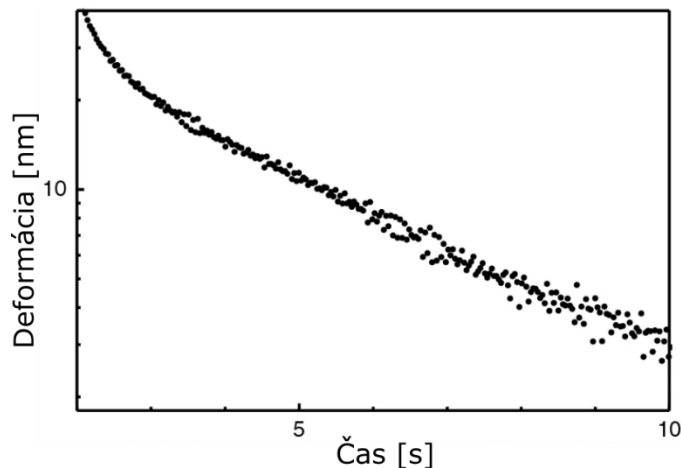
Obr. 3.10 Posunutie vyvolané privedeným napätím vykazuje hysterézu pre aplikované pole a deformáciu, oboje v smere 3. Priemerná piezoelektrická konštanta vyznačená prerušovanými čiarami sa zvyšuje pri zvyšujúcich sa amplitúdach napätia. Vďaka tomu sa piezoelektrické konštanty a zodpovedajúce posuny môžu líšiť o 10 - 25 % [12].

Na obr. 3.10 sú zobrazené menšie napätové signály, ktoré sa používajú pri skenovaní, spolu s príslušným posunom hrotu. Aj tu je viditeľná hysteréza, krivky, ktoré zodpovedajú napätovým skokom od nuly k maximálnemu napätiu a späť k nule (naznačené šípkami), nadobúdajú tvar elipsy. Takýto skok napätia zodpovedá skenovaniu jednej čiary. Dajú sa tu pozorovať dva efekty: po prvé, posun je odlišný pre rastúce a klesajúce napätie a po druhé, táto hysteréza sa zvyšuje so zväčšovaním amplitúdy napätia. V dôsledku tohto hysterézneho správania piezoelektrická konštanta (posunutie delené napätím) už nie je konštantná. Piezoelektrická "konštanta" závisí od použitého napätia a tiež od histórie systému (aké napätia boli použité predtým). Ak definujeme maximálny posun vydelený maximálnym napätím počas jedného napätového merania ako priemernú piezoelektrickú konštantu pre dané meranie napätia, vidíme, že táto priemerná hodnota sa zvyšuje s amplitúdou napätia. Tento efekt vyplýva z rastúcich príspevkov spôsobených extrinzičnou doménovou reorientáciou pri väčších napätiach. Priemerné konštanty pre dve napätové merania s najmenšou a najväčšou amplitúdou sú na obr. 3.10 vyznačené prerušovanými čiarami a líšia sa približne o 18 %. To znamená, že v dôsledku vplyvu hysterézy sa piezoelektrická konštanta a tomu zodpovedajúce deformácie líšia o 10 - 25 % pre rôzne napätia.

Táto zmena (nárast) piezoelektrickej konštanty pri väčších napätiach vedie k výraznému skresleniu obrazu pri skenovaní väčších rozmerov, ktoré je viditeľné napríklad pri zobrazovaní dobre definovaných mriežok v rozsahu niekoľkých mikrometrov. Piezoelektrické koeficienty uvádzané výrobcami piezoelektrických prvkov sú platné iba v medziach malých napätí.

3.5 Sklz piezoelementu

Pri analýze hysterézy (t. j. orientácie domén v závislosti od aplikovaného elektrického poľa) sa vždy uvažovala veľmi pomalá, kvázi-statická zmena elektrického poľa. Keďže reorientácia domény je energeticky aktivovaný proces, tento proces závisí aj od času. V prípade okamžitej zmeny elektrického poľa nedochádza k reorientácii domény (pohyb doménovej steny) a následnému nárastu deformácie (predĺženie piezoelementu) okamžite, ale trvá určitý čas po vytvorení elektrického poľa. V dôsledku náhleho skoku v napätí aplikovanom na piezoelektródy zmena polohy teda nie je okamžitá, dochádza k časovému sklzu. Meranie sklzu (posun v závislosti od času) pre krátke časy po okamžitom skoku napätia je znázornené na obr. 3.11. V prípade ideálneho piezoelektrického meniča bez sklzu by sa posun prejavil len v čase skoku napätia a potom by sa už nemenil.



Obr. 3.11 Sklz je časová závislosť posunu piezoelektrického snímača po skokovej zmene napätia [12].

V STM má sklz za následok pozorovateľný efekt v bodoch obratu skenovacích pohybov každej skenovacej čiary. V dôsledku sklzu dochádza k pozitívnemu piezoelektrickému predĺženiu, aj potom ako zmena napätia obrátila svoj smer. Vo vertikálnom smere dochádza k sklzu po (rýchlom) priblížení hrotu ku vzorke, pretože počas procesu približovania sú obvyklé veľké zmeny polohy z. Sklz a hysteréza sú tiež dôvodom, prečo by sa pri STM nemali skenovať dva po sebe idúce riadky v opačných smeroch (prvý riadok: +x, druhý riadok -x, ...), ale vždy v rovnakom smere (prvý riadok: +x, druhý riadok +x, ...) (pri návrate na začiatok riadku v smere -x sa signál nezaznamenáva). Pri riadkoch skenovaných v opačných smeroch by v dôsledku sklzu a hysterézy došlo k vzájomnému posunu až o 20 %.

3.6 Teplotný drift

Teplotný drift mechanického aparátu vedie k deformáciám obrazu. Tento efekt vplýva na všetky mechanické súčasti mikroskopu, a neobmedzuje sa len na piezoelektrické prvky; prejavuje sa najmä vtedy, ak bola vzorka predtým žiňaná (napríklad v procese čistenia vzorky). Zvyčajne trvá nejaký čas po priblížení hrotu ku vzorke, kým sa tepelný drift zníži dostatočne na to, aby nedochádzalo k skresleniu. Pri experimentoch pri nízkych teplotách je tepelný drift výrazne potlačený.

Vzhľadom na všetky uvedené obmedzenia piezoelektrických skenerov, nie je STM vo všeobecnosti vhodným nástrojom na kvantitatívne meranie vzdialeností v mikrometrovom rozsahu (bez dôkladnej samostatnej kalibrácie). Nezávislá kalibrácia piezoelektrických meničov v STM sa získava pomocou komerčne dostupných kalibračných mriežok na horizontálnu a vertikálnu kalibráciu. Pri skenovaní týchto štruktúr so známou výškou a šírkou možno piezoelektrické aktuátory priamo okalibrovať. Pri STM s

atómovým rozlíšením sa piezoelektrické meniče dajú okalibrovať v laterálnom smere pomocou parametrov známej povrchovej štruktúry, resp. mriežkovej konštanty. Vertikálna kalibrácia sa môže vykonať na jednoatómových schodoch oddeľujúcich atómovo hladké terasy. Absolútna kalibrácia skenerov je možná aj pomocou interferometrických alebo kapacitných polohových snímačov. V tomto prípade sa môže realizovať meranie s uzavretým regulačným obvodom. To znamená, že poloha skenera sa meria nezávisle (nie na základe úmernosti medzi privedeným napätím a posunom). Spätná väzba tak reaguje na skutočnú neskreslenú polohu skenera. Nezávislé meranie piezoelektrického posunu má však za následok väčšie rozmery skenera a zložitejšie zapojenie elektroniky a káblov.

3.7 Zotrvačný posun

Vzhľadom na obmedzený rozsah piezoelektrických meničov je potrebná osobitná metóda na hrubšie polohovanie hrotu do vzdialenosti, kde už je možné použiť (trubicový) skener na jemný pohyb (do niekoľkých mikrometrov) počas skenovania. Rovnako sa táto metóda dá využiť na laterálnu zmenu polohy presahujúcu možnosti skenera. V počiatkoch STM sa na hrubé polohovanie hrotu často používali skrútkové mechanizmy. Niekedy sa tieto mechanizmy kombinovali s pákovými mechanizmami, aby sa obmedzil pohyb hrotu a vzorky vzhľadom na pohyb skrútky. V súčasnosti sa toto makromechanické polohovanie často nahrádza mikromechanickým zotrvačným posunom pomocou piezoelektrických meničov [27].

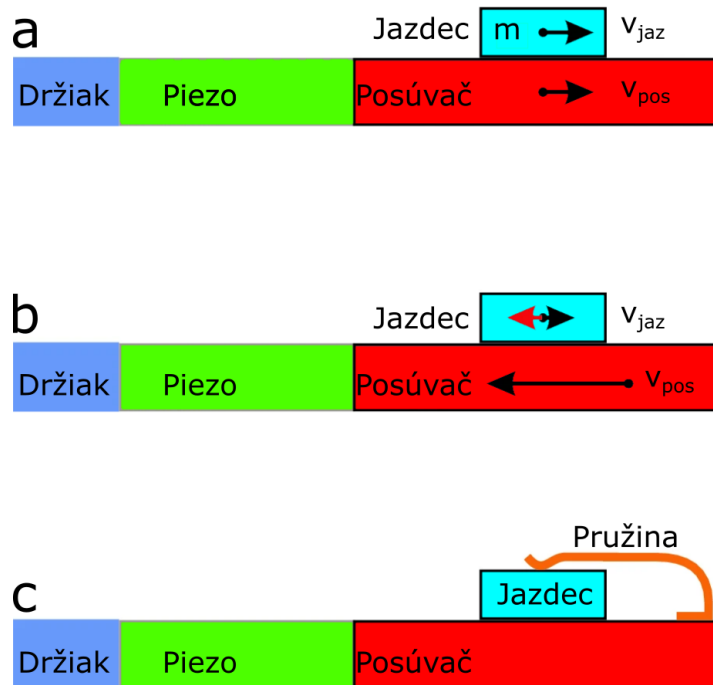
Princíp fungovania zotrvačného posunu možno ľahko pochopiť pomocou nasledujúceho experimentu: Položte na stôl list papiera a položte naň mincu. Ak chcete posúvať mincu po papieri bez toho, aby ste sa jej dotkli, trhnite papierom rýchlo v jednom smere a pomaly ho posuňte v opačnom smere. Mince sa počas pomalého pohybu bude pohybovať spolu s papierom vďaka treniu. Počas trhnutia sa však trečí kontakt medzi mincou a papierom v dôsledku zotrvačnosti rozpojí a minca sa voči stolu nepohne (alebo sa pohne len mierne). Tento jednoduchý princíp je základom mnohých nanopolohovačov.

Všetky takéto inerciálne posúvače sa skladajú z dvoch základných častí: samotného posúvača, ktorý sa vychýľuje piezoelektrickým meničom vzhľadom na vzťažnú sústavu, a objektu, ktorý sa má pohybovať, nazývaného ďalej jazdec. Táto všeobecná konfigurácia inerciálneho posúvača je znázornená na obr. 3.12a. Zotrvačnosť môžeme pre účely tohto popisu chápať ako "odpor" hmoty pri zmene jej pohybového stavu. Prvý Newtonov zákon, ktorý sa nazýva aj zákon zotrvačnosti, hovorí, že ak na hmotu nepôsobí žiadna sila, táto hmota v dôsledku svojej zotrvačnosti nezmení svoju rýchlosť. V nasledujúcom texte opíšeme pohyby z pohľadu vonkajšej nehybnej vzťažnej sústavy. Predpokladáme tiež, že trecie sily nezávisia od rýchlosti, ale že sú úmerné normálovej sile, ktorou jazdec pôsobí na pohybujúci sa posúvač.

Sila urýchľujúca jazdca sa prenáša z hnacieho mechanizmu cez treciu plochu na jazdca. Jazdec zostáva v trecom kontakte s posúvačom, ak statická trecia sila $F_{\text{trec}}^{\text{stat}}$ je väčšia ako sila pôsobiaca na jazdca v dôsledku jeho zrýchlenia

$$m a_{\text{pos}} = m a_{\text{jaz}} < F_{\text{trec}}^{\text{stat}} = \mu_{\text{stat}} m g, \quad (3.14)$$

kde μ_{stat} je koeficient statického trenia trecej plochy, m hmotnosť jazdca a g gravitačné zrýchlenie. Keďže μ_{stat} je rádovo rovné jednej, zrýchlenie posúvača musí byť približne menšie ako g , aby sa udržal v trecom kontakte. V tejto fáze pohybu, nazývanej "posuvná fáza", sa jazdec pohybuje spolu s posúvačom.



Obr. 3.12 Princíp činnosti inerciálneho posúvača. a) Posuvná fáza. b) Fáza kĺzania c) Zotrvačný jazdec s pružinou.

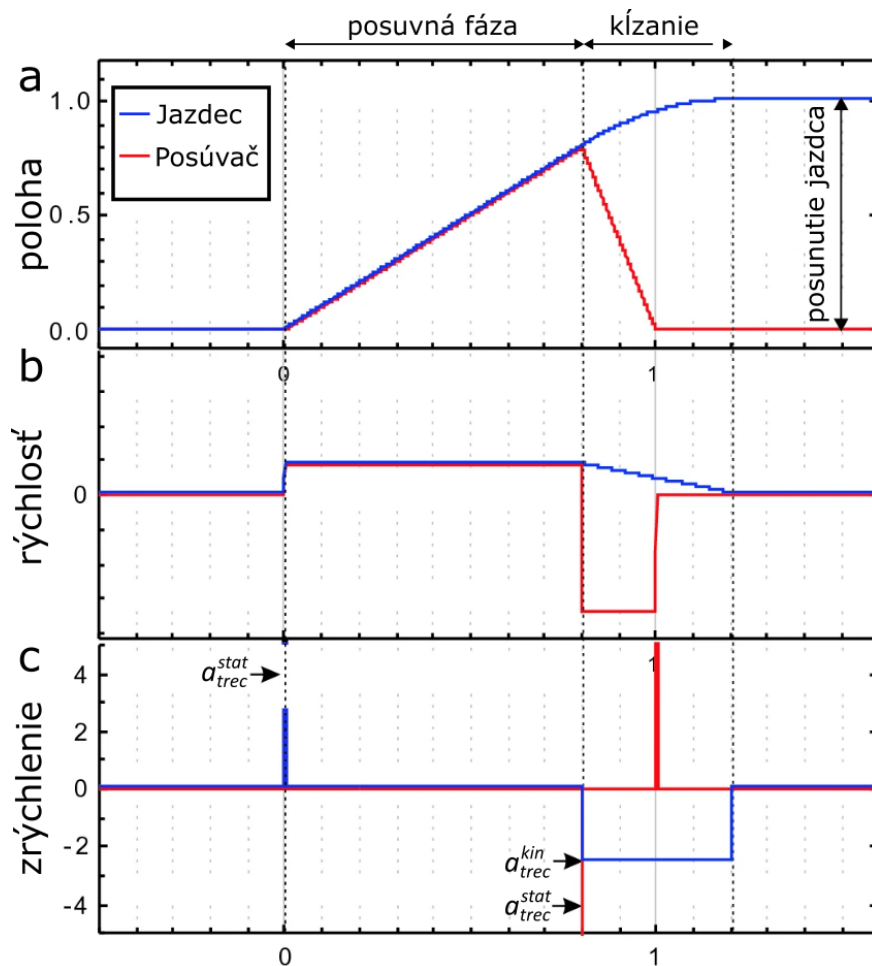
Trecí povrch zostáva v statickom trecom kontakte, ak pôsobia sily menšie ako limitná sila F_{trec}^{stat} . Ak je však $m a_{pos} > F_{trec}^{stat}$, trecí kontakt sa rozpojí, zmení sa na klzný kontakt a jazdec sa nebude pohybovať spolu s posúvačom (Obr. 3.12b). Potrebné zrýchlenia väčšie ako g možno dosiahnuť piezoelektrickými meničmi s rezonančnými frekvenciami v rozsahu kHz. Ak zanikne statický trecí kontakt, koeficient trenia sa zmení na menší – kinetický μ_{kin} a sila pôsobiaca na jazdca sa zníži na

$$m a_{jaz} = F_{trec}^{kin} = \mu_{kin} m g. \quad (3.15)$$

Smer tejto sily spôsobenej kinetickým trením (kladný/záporný) zodpovedá znamienku relatívnej rýchlosti $v_{pos} - v_{jaz}$.

Na obr. 3.13 sú znázornené poloha, rýchlosť a zrýchlenie posúvača a jazdca vzhľadom na vonkajšiu vzťažnú sústavu počas "posuvnej fázy" a "fázy kĺzania". Pílový signál, ktorý sa používa na pohyb posúvača, je grafe polohy znázornený ako rastúca lineárna závislosť s malou deriváciou a klesajúca lineárna závislosť s veľkou deriváciou. Ostré zmeny derivácie (ktoré sú v skutočnosti zaoblené) spôsobujú zrýchlenie v týchto bodoch. Vzhľadom na malý sklon zmeny polohy v posuvnej fáze je vrchol zrýchlenia v čase nula menší ako limitné zrýchlenie a_{trec}^{stat} a jazdec zostáva v trecom zábere s posúvačom. Počas posuvnej fázy sú teda posúvač a jazdec v statickom trecom kontakte a pohybujú sa rovnakou konštantnou rýchlosťou. Zrýchlenie je nulové a poloha sa mení lineárne pre posúvača aj jazdca. Keď sa pílový signál zmení z rastúceho na klesajúci, posúvač na krátky čas prudko zrýchli (záporný skok v zrýchlení, obr. 3.13c) a statický trecí kontakt zanikne.

Po tomto prechodnom stave je zrýchlenie posúvača opäť nulové a má vysokú (konštantnú) rýchlosť, jeho poloha sa mení lineárne s veľkou deriváciou. Počas maximálneho zrýchlenia posúvača, ktoré je (oveľa) väčšie ako limitné zrýchlenie a_{trec}^{stat} , jazdec stráca statický trecí kontakt. Teraz na jazdca pôsobí záporná sila spôsobená kinetickým trením podľa (3.15). To vedie k lineárne klesajúcej rýchlosti jazdca. Počas tohto spomalenia v dôsledku kinetického trenia sa poloha jazdca vyvíja ako na obr. 3.13a.



Obr. 3.13 Poloha, rýchlosť a zrýchlenie posúvača a jazdca počas zotrvačného pohybu ako funkcia času vzhľadom na vonkajšiu pevnú vzťažnú sústavu.

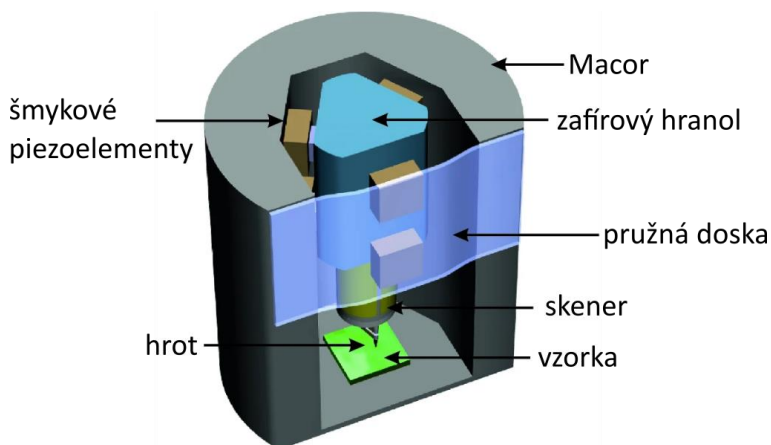
Keď sa rýchlosť posúvača zastaví (v čase 1 na obr. 3.13), nastane ďalší prudký (tentoraz kladný) skok v zrýchlení pohybu. Jazdec pokračuje v spomaľovaní z rýchlosti, ktorú nadobudol počas posuvnej fázy, až kým sa nezastaví. Teraz sa jazdec opäť spojí s posúvačom statickým trením. Po ukončení celej sekvencie sa jazdec posunul vzhľadom na posúvača o určitú vzdialenosť, ako je znázornené na obr. 3.13a. V skutočnosti sa fáza posúvania uskutoční za oveľa kratší čas v porovnaní s fázou jazdy. Taktiež prechody medzi jednotlivými oblasťami nie sú ostré, ale zaoblené a zrýchlenie počas úseku strmého sklonu píloveho signálu nezaniká.

Všimnime dva body vyplývajúce z podrobnej analýzy. Po prvé, pohyb jazdca nie je počas fázy klzania nulový, ale spomaľuje sa z rýchlosti počas posuvnej fázy do pokoja. Toto spomalenie je vyvolané kinetickou trecou silou, ktorá pôsobí počas fázy klzania. Druhým bodom je, že počas fázy klzania sa nevyžaduje žiadne zrýchlenie posúvača (okrem počiatočného prechodného javu). Aj pri nulovom zrýchlení počas fázy klzania sa jazdec pohybuje vzhľadom na posúvača. Vo väčšine inerciálnych posúvačov je sila normálna k trecej ploche F_{\perp} vyvolaná nie gravitáciou (ako sme predpokladali doteraz), ale inými prostriedkami, ako sú pružiny alebo magnety, ako je znázornené na obr. 3.12c. To má tú výhodu, že zotrvačný posúvač môže pracovať v ľubovoľnej orientácii, ak $F_{\perp} \gg mg$. V tomto prípade je maximálna statická trecia sila $F_{trec}^{stat} = \mu_{stat} F_{\perp}$ je nezávislá od hmotnosti presúvaného predmetu a statický trecí kontakt zanikne, ak

$$m a_{pos} > F_{trec}^{stat} = \mu_{stat} F_{\perp}. \quad (3.16)$$

Aby sa stratil trecí kontakt (aby sa prešlo do fázy kĺzania), $m a_{\text{pos}}$ musí byť väčšia ako statická trecia sila $F_{\text{trec}}^{\text{stat}}$. To znamená, že buď hmotnosť m jazdca alebo zrýchlenie posúvača a_{pos} musí byť veľké, aby sa splnil vzťah $m a_{\text{pos}} > \mu_{\text{stat}} F_{\perp}$. Existujú však aj určité limity zrýchlenia posúvača. Prvým základným obmedzením je, že posúvačom nemožno pohybovať pri frekvenciách vyšších, ako je rezonančná frekvencia posúvača (alebo skôr sústavy piezoelektrického meniča a posúvača). Ďalším efektom, ktorý obmedzuje zrýchlenie posúvača, je rýchlosť, akou môže napájací zdroj meniť náboj na piezoelektrickom meniči. Rýchlosť prebehu je daná maximálnou zmenou napätia za čas, ktorú dokáže zabezpečiť napájací zdroj pre určitú kapacitu piezomeniča. Ak predpokladáme určitú maximálnu hodnotu zrýchlenia posúvača (danú rezonančnou frekvenciou alebo rýchlosťou prebehu napájacieho zdroja), hmotnosť jazdca m ostáva ako voľný parameter, ktorý možno nastaviť (zvýšiť), aby sa zvýšila sila $m a_{\text{pos}}$ nad $\mu_{\text{stat}} F_{\perp}$. To znamená, že na prevádzku zotrvačného posúvača je potrebná určitá (minimálna) hmotnosť jazdca. V praktických aplikáciách pre nanopolohovacie systémy má vysoká hmotnosť jazdca niekoľko nevýhod. V ideálnom prípade by veľkosť inerciálnych jazdcov používaných v nanotechnológiách mala byť čo najmenšia. Na fungovanie inerciálneho pohybu je však potrebná určitá hmotnosť (zodpovedajúca aj určitej veľkosti jazdca), ako sa uvádza vyššie. Ďalším dôvodom pre malú hmotnosť jazdca je, že veľká hmotnosť tiež prirodzene vedie k nežiaducim nízkym vlastným frekvenciám ($\omega_0 = \sqrt{k/m}$). Preto je veľká hmotnosť potrebná na fungovanie zotrvačného pohybu v rozpore s požiadavkou malej hmotnosti pre malé zariadenia s vysokými vlastnými frekvenciami a je potrebné nájsť vhodný kompromis medzi týmito protichodnými požiadavkami.

Ako príklad si uvedieme dizajn STM, ktorý vyvinuli Pan et al. Ich zotrvačný posúvač má veľmi vysokú tuhosť, preto sa využíva najmä vo vákuu a kryogénnom prostredí. Pohyblivou časťou je zafírový hranol na ktorom je upevnený trubicový piezoelektrický skener. Hrubý krokový posun je aktivovaný šiestimi batériami šmykových piezoelementov, ako je znázornené na obr. 3.14. Štyri zo šmykových batérií sú namontované na vnútornej strane konštrukcie z materiálu Macor. Zvyšné dve batérie sú pritlačené k zafírovému hranolu pomocou pružnej dosky. Pri tejto konštrukcii je tlak na šesť piezoelektrických batérií približne vyrovnaný. Princípom činnosti tohto posúvača je tiež zotrvačný pohyb. Najprv sa rýchlo pohybujú šmykové piezoelektrické prvky, takže hranol sa nepohybuje (fáza kĺzania). Potom sa piezoelektrické prvky pohybujú pomaly (posuvná fáza jazdy). Oxid hlinitý použitý ako trecia plocha na povrchu šmykových batérií umožňuje spoľahlivý a reprodukovateľný pohyb. Zatiaľ čo pôvodná konštrukcia neumožňovala hrubý laterálny pohyb vzorky vzhľadom na polohu hrotu, je možné ju doplniť napr. o pohyblivý držiak vzorky, ktorého pohyb sa dá tiež ovládať zotrvačnými posúvačmi.



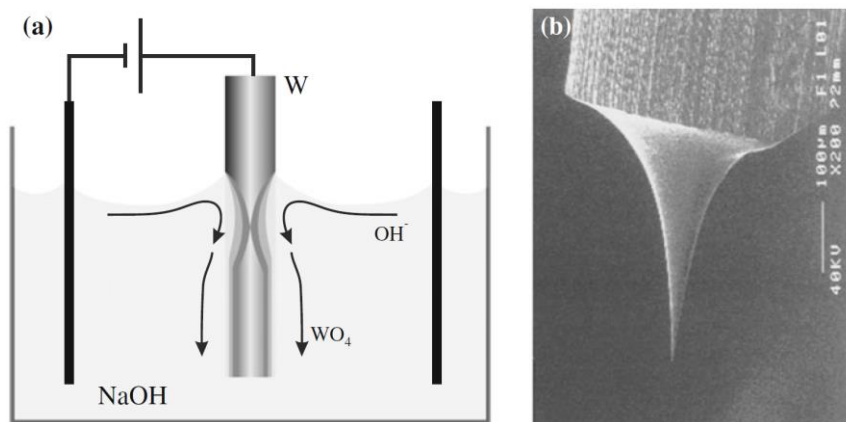
Obr. 3.14 Konštrukcia STM podľa Pan et al. využíva šmykové piezoelektrické prvky na pohyb zafírového hranola, na ktorom je upevnený trubicový skener. (Patent WO 93/19494)

3.8 Výmena hrotu

Povrch hrotu STM, po určitom čase zdegraduje. Ak sa hrot STM používa v bežných podmienkach pri izbovej teplote, možno ho jednoducho vymeniť pomocou pinzety. Pri práci vo vákuu nemožno manipulovať so samotným (napr. volfrámovým alebo zlatým) drôtom, ale drôt hrotu je namontovaný v držiaku, ktorý možno preniesť do vákuu a uchopiť ho tam, zvyčajne pomocou na to upravenej prenosky. Nakoniec sa držiak hrotu (s hrotom) vloží do STM vo vákuu pomocou manipulátora. Najjednoduchší spôsob vloženia držiaka hrotu do STM je, ak úchyt na STM obsahuje malý magnet, ktorý vedie držiak hrotu (vyrobený z magnetického materiálu) do požadovanej polohy. Často sa používa vidlicový mechanizmus na uvoľnenie držiaka hrotu z manipulátora. Namiesto magnetických síl, ktoré by mohli interferovať so vzorkou sa tiež môže na upevnenie držiaka hrotu v STM použiť aj pružinový mechanizmus. V prípade kryogénnej aparatury bez prístupu pomocou manipulátora je možné hrot vymeniť len po vybratí STM z kryostatu.

3.9 Formovanie hrotu

Príprava hrotu je dôležitým bodom, ktorý určuje rozlíšenie skenovacieho tunelového mikroskopu a kvalitu snímok. Hrot by mal mať minimálny polomer zakrivenia na konci a úzky priemer, aby prenikol do priehĺbín a jamiek na povrchu. Materiál hrotu by mal byť stabilný vo vysokých elektrických poliach. Hroty pre STM v bežných podmienkach sú zvyčajne vyrobené z platiny alebo Pt-Ir drôtu, aby sa zabránilo oxidácii materiálu hrotu na vzduchu. Viac alebo menej ostrý hrot sa dá vyrobiť rezaním a/alebo brúsením. Tieto hrubé techniky prípravy hrotu sa používajú len na snímanie veľmi plochých povrchov, ako je napríklad grafit. Na STM vo vákuu sa najčastejšie používajú elektrochemicky leptané volfrámové alebo mechanicky formované zlaté hroty. Najbežnejším postupom **elektrochemického leptania** je metóda „DC drop-off“ [28]. Volfrámový drôt (priemer ca. 0,25 mm) sa vloží do roztoku NaOH (napr. 5 g NaOH v 50 ml vody) a udržiava sa na kladnom potenciáli voči protielektrode z nehrdzavejúcej ocele (Obr. 3.15a). Proces leptania prebieha prevažne v blízkosti povrchu roztoku. V dôsledku konvekcie čerstvé OH^- dodáva rozhranie elektrolytu zo vzduchom. Prúdenie ťažkých aniónov W smerom nadol chráni spodnú časť drôtu v elektrolyte pred prísunom čerstvého OH^- . Tieto špecifické podmienky automaticky vedú k vytvoreniu úzkeho hrdla znázorneného na obr. 3.15a. Keď je hrdlo dostatočne tenké, drôt sa vplyvom gravitácie zlomí. Aby sa zabránilo ďalšiemu leptaniu, riadiaca elektronika vypne leptacie napätie. Zostávajúca horná časť sa použije ako hrot (Obr. 3.15b) a musí sa vyčistiť deionizovanou vodou. Najčastejšie je hrot pokrytý vrstvou oxidu a nečistotami z leptadla. Preto sa často používajú ďalšie úpravy hrotu vo vákuu, ako je žihanie alebo napäťové pulzy.



Obr. 3.15 a) Schéma elektrochemického leptania hrotu. b) Obrázok leptaného hrotu zaznamenaný pomocou skenovacieho elektrónového mikroskopu. Pôvodný priemer drôtu 0,25 mm.

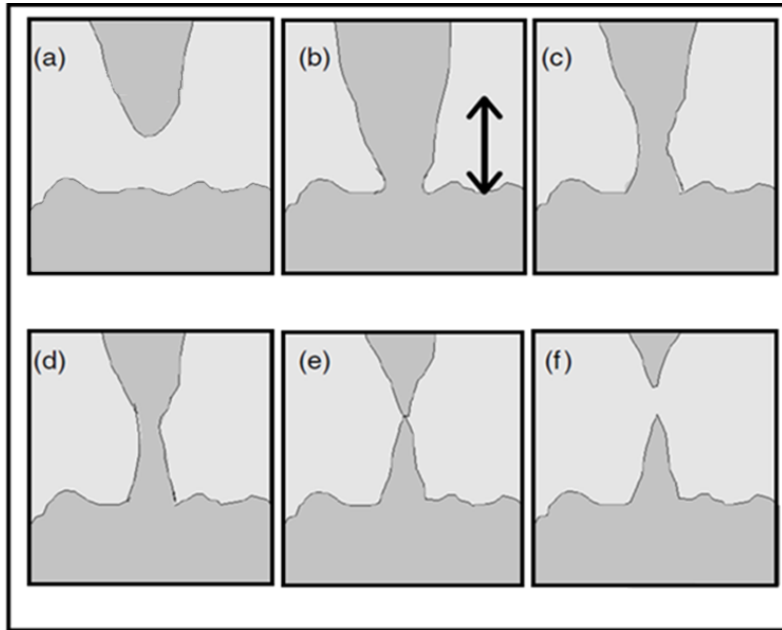
Častokrát je omnoho praktickejšia, najmä z časového hľadiska, úprava hrotu *in-situ*. Existuje niekoľko rôznych typov reformovania hrotov vo vákuu bez nutnosti demontáže. Vzhľadom na skutočnosť, že ostrosť hrotu na atómovej úrovni nie je zvyčajne možné overiť *in-situ*, majú tieto úpravy často charakter vysoko empirických postupov. V nasledujúcom texte sú uvedené niektoré príklady ďalšieho čistenia a charakterizácie vo vákuu.

Žihanie. Čerstvo vyleptaný hrot sa upevní do špeciálneho držiaka a vloží sa do komory na prenos do vákuu. Na odstránenie vrstvy oxidu a iných nečistôt, ktoré zostali po chemickom leptaní, sa môže vykonať odporový ohrev špičky hrotu [29]. Medzi hrotom a volfrámovým drôtom, ktorý sa dotýka drôtu hrotu v bode blízko vrcholu hrotu, sa aplikuje jednosmerný prúd. Hrot by sa mal zahriať na teplotu nad 800 °C počas niekoľkých sekúnd. Ostrosť hrotu sa riadi hodnotou použitého napätia potrebného na dosiahnutie určitej hodnoty prúdu emisného poľa z vrcholu hrotu. Zistilo sa, že na dosiahnutie emisného prúdu 1 nA by aplikované napätie nemalo prekročiť 600 V. Ak sa vyžaduje vyššie napätie ako 600 V, hrot je tupý a musí sa vymeniť. Tlak počas tejto operácie by mal ostať menší ako približne 10^{-8} mbar. Po tomto druhom kroku prípravy hrotu sa hrot zavedie do tunelového mikroskopu pomocou prenosového systému. Ďalším spôsobom ohrevu hrotu je napr. ohrev elektrónovým bombardovaním.

Odprašovanie. Na čistenie a ostrenie hrotu sa môže použiť bombardovanie hrotu iónmi vo vákuu (napríklad iónmi Ar pri napätí niekoľko sto voltov). Ar je inertný plyn a tak pri kolízii iónov s povrchom hrotu nedochádza k chemickým reakciám iba k mechanickému ostráreniu materiálu na povrchu.

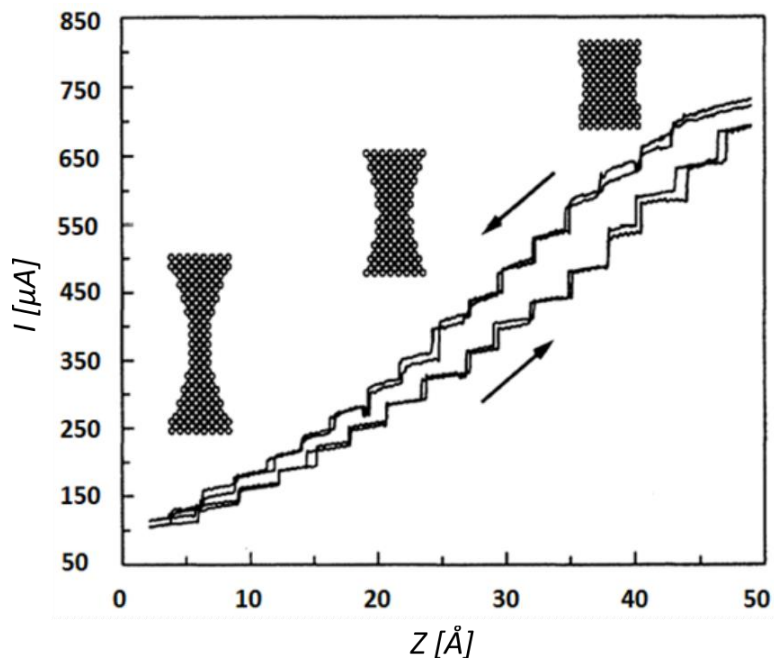
Úprava vysokým napätím. Hrot je možné naostriť aj počas tunelovania. Predpätie sa na krátky čas (na niekoľko skenovacích riadkov) zvýši na niekoľko voltov (záporné na vzorke). Pri tomto ošetrení môžu niektoré atómy W difundovať k vrcholu hrotu v dôsledku nerovnomerného elektrického poľa a vytvoriť atómovú ostrú špičku. Alternatívne môžeme hrot presunúť na časť povrchu, ktorú môžeme poškodiť, a aplikujeme pulzy vysokého napätia (desiatky V) v trvaní zlomku sekundy. Je to stochastický proces, pri ktorom môže časť hrotu, napr. adsorbované molekuly, odpadnúť.

Studené zváranie. Tupý hrot je možné pretvarovať vo vákuu aj vtlačením (zatlačením) niekoľko nm do vzorky mäkkého kovu. Pri tom dochádza k javu tzv. studeného zvárania. Tento jav v bežnom živote nepozorujeme, pretože na vzduchu sú dva oddelené kovové objekty vždy pokryté oxidom, resp. tenkou vodnou vrstvou. Vo vákuu povrchy kovov nie sú pasivované a teda pri ich priložení môžu splynúť. Môže k tomu dôjsť aj v otvorenom vesmíre, čím sa tento jav asi najviac preslávil, keď v roku 1991 došlo k poruche na vesmírnej sonde Galileo. Kvôli nečakanému studenému zvaru na jej komponentoch sa nepodarilo rozvinúť anténu tejto sondy [30]. Týmto spôsobom však možno vytvoriť nový mikrohrot. To je tiež dôvod, prečo sa pri práci s kovovými vzorkami hrot vymieňa len zriedka. Napr. pri použití zlatého hrotu si môžeme vopred pripraviť zlatý povrch, ktorý je k dispozícii *in-situ*. Zlatý hrot sa zatlačí do vzorky z toho istého materiálu a následne sa pomaly vytiahne. Výsledkom je vytvorenie nanomostíka. Pri jeho rozpojení sa vytvorí ostrý hrot s niekoľkými atómami na konci (Obr. 3.16). Na dosiahnutie najlepšieho rozlíšenia mikroskopu je však potrebný jednoatómový ostrý hrot. Na jeho získanie proces opakujeme.



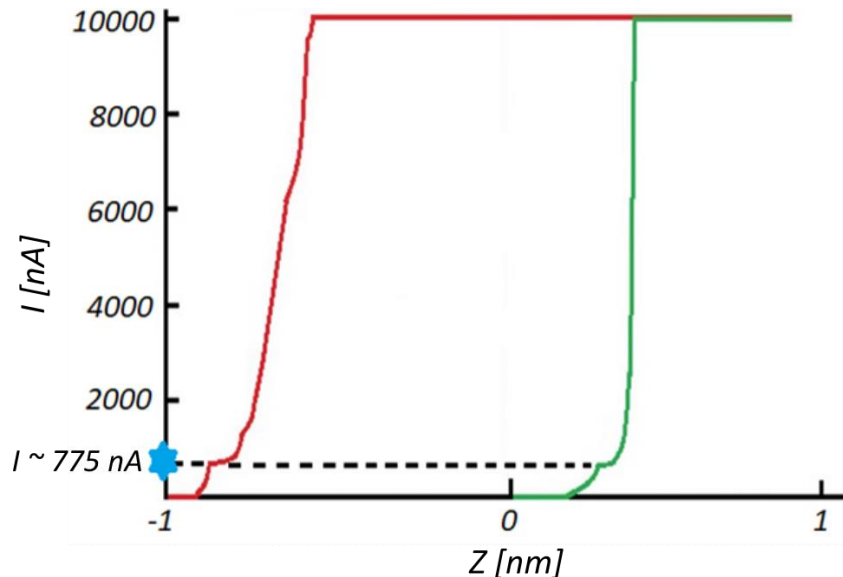
Obr. 3.16 Schéma studeného zvráania. a) Hrot a vzorka sú v tunelovom kontakte. b) Hrot sa pritlačí k vzorke, obe elektródy sa plasticky deformujú a vytvoria hrdlo na spoji. (c) - (e) Cyklus zatlačanie – vyťahovanie, čím sa plastické hrdlo predlžuje. f) Nastáva roztrhnutie nanomostíka [31].

Ako však zistíme pri tomto stochastickom procese, že po roztrhnutí mostíka sme získali ostrý hrot? Vývoj Au hrdla možno sledovať meraním prúdu, ktorý prechádza hrdlom pri zatlačaní a vyťahovaní hrotu (Obr. 3.17). Schodovitý tvar I - z krivky naznačuje zmenu hrúbky hrdla [32,33]. Najnižší schod zodpovedá minimálnej hrúbke hrdla, t. j. jednoatómovému kontaktu [34]. Ďalšie schody pribúdajú po rozšírení hrdla pripojením ďalších atómov.



Obr. 3.17 Schematické zobrazenie závislosti prúdu od zasúvania resp. vyťahovania hrotu. Náčrty zobrazujú odhadované tvary hrdla v rôznych fázach pozdĺž kriviek I - z [31].

Na obr. 3.18 je znázornený prúd meraný pri zasúvaní hrotu (červená krivka) a pri vyťahovaní (zelená krivka). Najnižšie schody na oboch krivkách zodpovedajú hodnotám prúdu $I = 780$ nA nameranom pri vytvorení kontaktu medzi hrotom a vzorkou a $I = 765$ nA pri roztrhnutí hrdla. Pri použitom napätí 10 mV zodpovedajú tieto hodnoty približne jednému kvantu vodivosti $G_0 \sim 77,5 \mu\text{S}$, čo naznačuje jednoatómový kontakt. Najlepšie topografické rozlíšenie poskytujú hroty, na ktorých boli pri takejto opakovanej kontrolovanej kolízii reprodukovateľne merané schody zodpovedajúce kvantu vodivosti.



Obr. 3.18 Prúd bol meraný pri napätí 10 mV. Najnižší schod na oboch krivkách (červená zodpovedá zatláčaniu a zelená je vyťahovaniu hrotu) vznikol pri vytvorení a roztrhnutí kontaktu medzi vzorkou a hrotom.

3.10 Kvantum vodivosti

Aby sme pochopili, čo sú vlastne schody vodivosti a prečo sa vyskytujú pri celočíselných násobkoch G_0 , použijeme zjednodušené vysvetlenie tohto komplikovaného javu pomocou častice v „boxe“ (potenciálovej jame) dĺžky L . Prúd je definovaný ako tok náboja, teda $I = Q/t$. Náboj Q je počet častíc N krát náboj q každej prispievajúcej častice. Čas môžeme vyjadriť pomocou vzdialenosti L , ktorú prejde častica rýchlosťou v , teda

$$I = vq \frac{N}{L} \quad (3.14)$$

Vodivosť G je obrátená hodnota odporu:

$$G = \frac{I}{V} = \frac{vqN}{LV} \quad (3.15)$$

Pokles potenciálnej energie pre každú časticu je jednoducho jeho náboj vynásobený napätím na vzorke.

$$\Delta E = qV \quad (3.16)$$

Z 3.15 a 3.16 môžeme vyvodiť, že vodivosť G závisí od počtu častíc, ich náboja, rýchlosti a poklesu potenciálnej energie, ako aj od dĺžky vodiča. Avšak, kľúč k tomuto problému spočíva v nájdení počtu častíc N , ktoré prispievajú k vodivosti.

$$G = \frac{vq^2N}{L\Delta E} \quad (3.17)$$

Podľa kvantovej mechaniky pre „box“ s dĺžkou L , de Broglieho vlnová dĺžka častice môže nadobúdať iba hodnoty:

$$\lambda_n = \frac{2L}{n}; n = 1, 2, 3 \dots \quad (3.18)$$

de Broglieho vlnovú dĺžku vieme vyjadriť ako

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{mv}, \quad (3.19)$$

kde h je Planckova konštanta, p je hybnosť a m je hmotnosť častice. Ale pretože vieme, že vlnová dĺžka môže nadobúdať len diskkrétne hodnoty, aj rýchlosť bude nadobúdať iba diskkrétne hodnoty:

$$v_n = \frac{nh}{2Lm}. \quad (3.20)$$

Teda na jednej energetickej hladine je n častíc, ktoré môžu prispieť k vodivosti pri prechode medzi dvoma hladinami s rozdielom potenciálov $\Delta E = eV$, pre najmenšiu vodivosť je teda

$$N = \frac{\Delta v 2Lm}{h}. \quad (3.21)$$

Rozdiel kinetickej energie pri prechode častice potenciálovým rozdielom ΔE môžeme vo všeobecnosti vyjadriť ako

$$\Delta K = m \frac{\Delta v}{\Delta t} \Delta L = m \Delta v v = \Delta E. \quad (3.22)$$

Z rovníc 3.17, 3.21 a 3.22 tak dostávame kvantum vodivosti

$$G_0 = \frac{vq^2 \Delta v 2Lm}{L \Delta E h} = \frac{vq^2 \Delta v 2m}{m \Delta v v h} = \frac{2q^2}{h}. \quad (3.23)$$

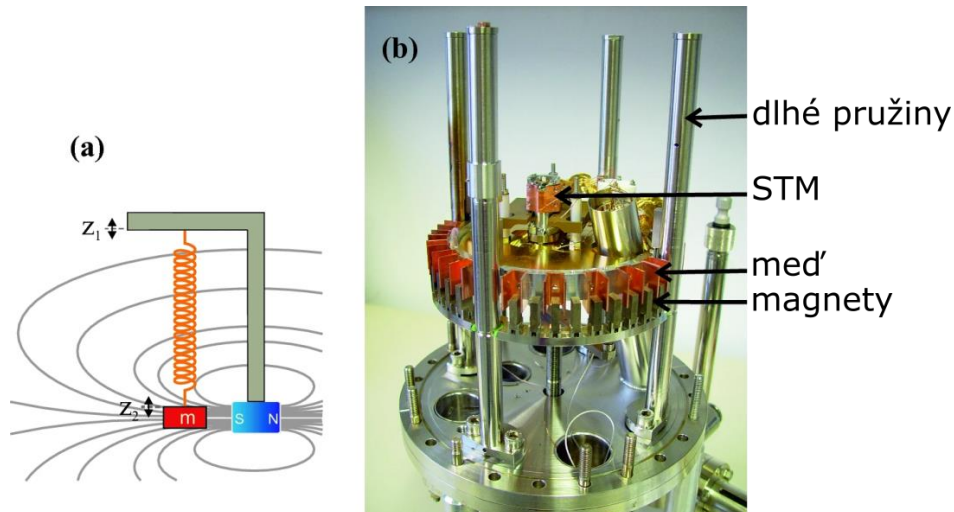
Pre elektrón $q = e$

$$G_0 = \frac{2e^2}{h}. \quad (3.24)$$

3.11 Izolácia od mechanických vibrácií

Aby sa udržala stabilita STM hrotu vzhľadom na vzorku s presnosťou menšou ako 0,1 Å, vyžadovalo by to úroveň vibračného šumu približne desaťnásobne nižšiu, ako je táto hodnota pre relatívny pohyb medzi hrotom a vzorkou, t. j. 1 pm. V takom prípade by sa bežné amplitúdy vibrácií budov $\sim 0.1 \mu\text{m}$ museli znížiť 100000 krát. Na dosiahnutie tak nízkeho šumu je potrebné skombinovať dobrú mechanickú izoláciu vibrácií aj pevnú konštrukciu samotného mikroskopu. Pružinové zavesenie STM pôsobí ako low-pass filter pre vibrácie s frekvenciami menšími ako rezonančné frekvencie použitých pružín, zatiaľ čo tlmí vibrácie s väčšími frekvenciami. Na druhej strane samotný korpus STM pôsobí ako high-pass filter pre vibrácie s frekvenciou väčšou ako rezonančná frekvencia korpusu, pričom tlmí vibrácie s nižšími frekvenciami. Celková prenosová funkcia mechanických vibrácií je súčinom prenosových funkcií pružinového zavesenia a korpusu STM. Aby bola celková prenosová funkcia nízka pri všetkých frekvenciách, je potrebná nízka rezonančná frekvencia vibračnej izolácie, ako aj vysoká frekvencia korpusu mikroskopu. Limitujúci faktor pre tuhosť korpusu sú zväčša piezoelektrické meniče. Potrebné tlmenie pružinového systému odpruženia sa často vykonáva pomocou tlmenia vírivými prúdmi. Keď sa vodič (zvyčajne meď) pohybuje v magnetickom poli, tlmiace sily sa vytvárajú vírivými prúdmi vo vnútri vodiča, ako je znázornené na schéme na obr. 3.19a. Príklad systému tlmenia vírivými prúdmi je znázornený na obr. 3.19b. Nevýhodou pružinového tlmiaceho

systému sú veľké rozmery. Iným spôsobom tlmenia je napr. použitie sústavy kovových doštičiek oddelených kúskami gumy (napr. Viton®), ktoré pôsobia súčasne ako pružiny aj tlmiče. Ďalším spôsobom izolácie vibrácií je montáž STM na pneumatické izolačné podstavce (používané aj pre optické stoly). Typická rezonančná frekvencia takéhoto stola je 1 - 2 Hz a pri frekvenciách väčších ako 10 Hz možno dosiahnuť prenosovú funkciu menšiu ako 0,01. Potlačenie akustického hluku možno dosiahnuť umiestnením STM do akustického krytu alebo akustickej clony.



Obr. 3.19 a) Princíp systému tlmenia vírivými prúdmi s magnetom vedľa vodiča, v ktorom sa energia vibrácií rozptyľuje vo forme vírivých prúdov. b) Fotografia systému tlmenia vírivými prúdmi s izoláciou STM od vonkajších vibrácií.

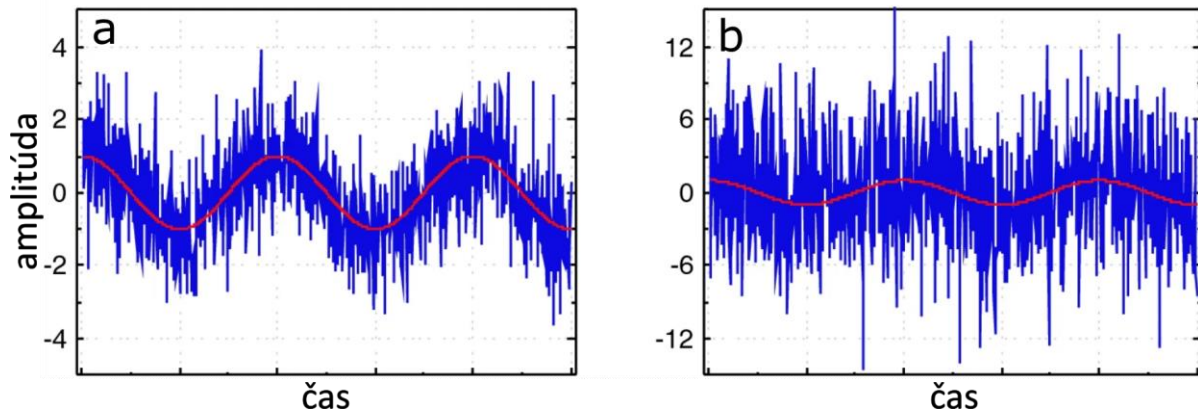
Vibrácie budov môžu byť ovplyvnené vonkajšími podmienkami, ako sú blízke železničné trate alebo diaľnice. Aj vo vnútri budovy zvyšujú vibrácie kompresory, veľké stroje a ventilačné systémy. Vlastné vibrácie budovy sú spravidla výraznejšie na vyšších poschodiach a zodpovedajúco najnižšie v suteréne budovy. Z tohto dôvodu sa prístroje citlivé na mechanické vibrácie často nachádzajú v suteréne.

3.12 Lock-in zosilňovač

Ďalší faktor, ktorý prispieva k degradácii meraného signálu, najmä v prípade STM, je elektronický šum. Dlhé káble a uzemňovacie slučky pôsobia ako antény, ktorými je do systému vnášaný elektromagnetický šum z okolia prístroja. Na jeho odstránenie je potrebné optimalizovať elektromagnetické tienenie a uzemnenie. Všeobecné princípy zapojenia zosilňovačov sú nad rámec tohto textu. Navyše, optimalizácia elektroniky závisí nie len na konkrétnom dizajne prístroja, ale napr. aj na zapojení elektrickej siete v budove, kde sa prístroj nachádza.

V prípade nízkeho pomeru signálu a šumu sa dá použiť lock-in zosilňovač. Pri použití lock-in techniky môže byť šum dokonca oveľa väčší ako signál, ktorý sa napriek tomu dá presne merať. Využíva sa pri tom striedavá modulácia na meranie signálu vo veľmi úzkom frekvenčnom rozsahu. Pre znázornenie úlohy lock-in zosilňovača je na obr. 3.20 znázornený striedavý signál s rôznymi úrovňami šumu. Pôvodný signál je znázornený červenou farbou a k signálu z obr. 3.20a, b je pridaný šum s rastúcou amplitúdou. Na prvý pohľad sa môže zdať beznádejné pokúsiť sa získať amplitúdu pôvodného signálu na obr. 6.1b, ktorý je úplne prekrytý šumom. Pre splnenie tejto úlohy pomocou lock-in techniky musia byť splnené dve zásadné požiadavky. Po prvé, musí byť známa frekvencia striedavého (modulovaného) signálu a po druhé, fáza

signálu musí byť stabilná. Ak je signál, ktorý sa má merať, jednosmerný, musí sa modulovať, t. j. vynásobiť referenčným striedavým signálom, aby sa získal fázovo stabilný striedavý signál so známou frekvenciou.



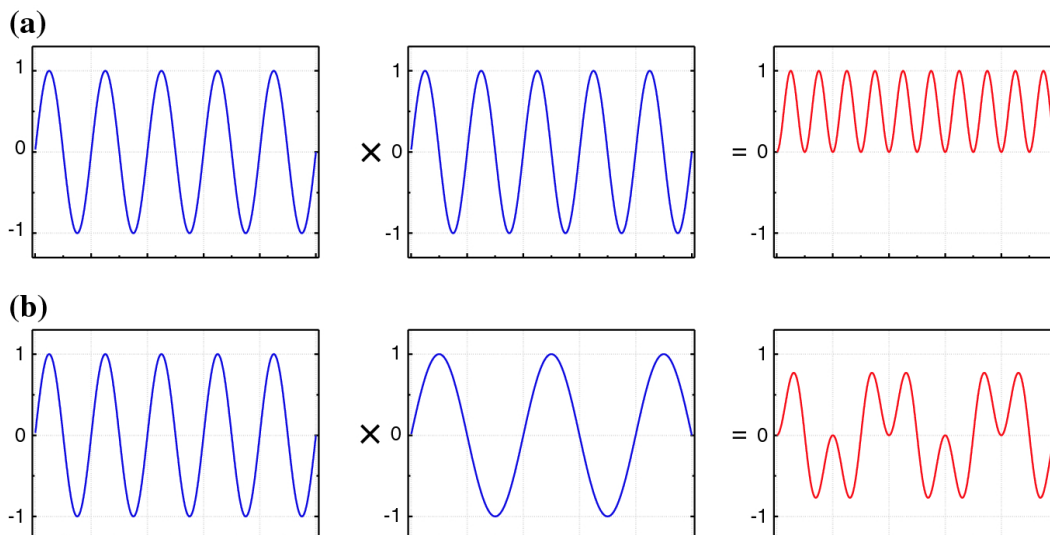
Obr. 3.20 Sínusový striedavý signál (červená) a sínusový signál plus šum (modrá). Šum v b) je vyšší ako v a). Amplitúda harmonického signálu je vždy 1.

Aby sme vysvetlili, ako lock-in zosilňovač funguje, pozrieme sa na súčin dvoch harmonických signálov. Pre súčin dvoch harmonických funkcií pri dvoch rôznych frekvenciách platí nasledujúca matematická identita

$$A \cos(\omega_1 t + \varphi) \times B \cos(\omega_2 t) = \frac{1}{2} AB \{ \cos[(\omega_1 + \omega_2)t + \varphi] + \cos[(\omega_1 - \omega_2)t + \varphi] \}, \quad (3.25)$$

kde A a B sú amplitúdy oboch harmonických funkcií, ω_1 a ω_2 sú príslušné uhlové frekvencie a φ je fázový rozdiel. Výsledok teraz rozoberieme pre dva prípady.

Ak $\omega_1 = \omega_2$ prvý \cos člen vedie k harmonickému signálu (striedavá zložka) s frekvenciou $\omega_1 + \omega_2 = 2\omega_1$. Člen \cos obsahujúci rozdiel frekvencií vedie k jednosmernej zložke s hodnotou $\frac{1}{2} AB \cos \varphi$. Súčet oboch členov (striedavá zložka a jednosmerná zložka), ktorý zodpovedá súčinu dvoch harmonických funkcií, je tiež znázornený na obr. 3.21a. Výsledkom súčinu dvoch harmonických signálov rovnakej frekvencie je teda jednosmerná zložka plus harmonický signál.



Obr. 3.21 a) Výsledkom súčinu dvoch fázovo koherentných harmonických funkcií s rovnakou frekvenciou $\omega_1 = \omega_2$ je jednosmerná zložka plus harmonická zložka. b) Výsledkom súčinu dvoch fázovo koherentných harmonických funkcií s rôznymi frekvenciami $\omega_1 \neq \omega_2$ je harmonický signál bez jednosmernej zložky.

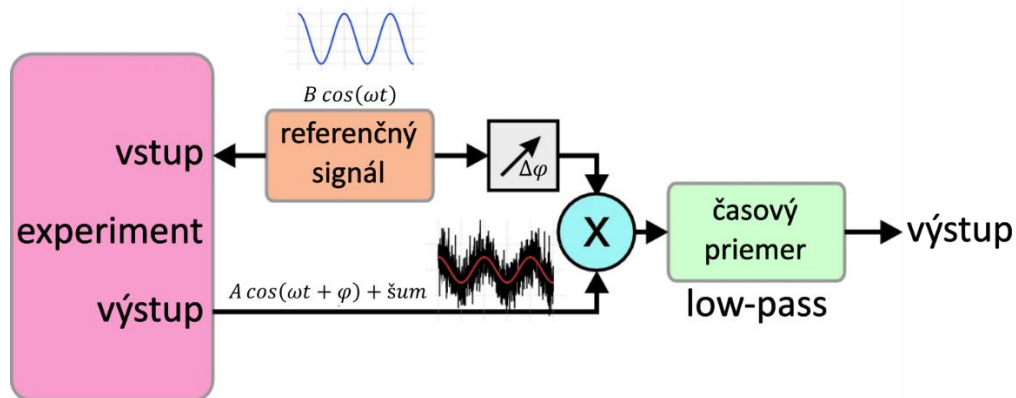
Ak $\omega_1 \neq \omega_2$, súčin dvoch harmonických signálov možno zapísať ako súčet dvoch harmonických signálov kmitajúcich so súčtom a rozdielom ω_1 a ω_2 . V tomto prípade výsledný signál nemá jednosmernú zložku, ako je znázornené na obr. 3.21b.

V ďalšom kroku detekcie technikou lock-in sa jednosmerná zložka signálu produktu extrahuje časovým priemerovaním alebo low-pass filtráciou signálu produktu:

$$\lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T A \cos(\omega_1 t + \varphi) \times B \cos(\omega_2 t) dt = \begin{cases} \frac{1}{2} AB \cos \varphi, & \omega_1 = \omega_2 \\ 0, & \omega_1 \neq \omega_2 \end{cases} \quad (3.26)$$

Pre prípad $\omega_1 \neq \omega_2$ je signál harmonický bez jednosmernej zložky. Výsledkom priemerovania je preto úplné vymiznutie signálu. V prípade $\omega_1 = \omega_2$ časové spriemerovanie odfiltruje len jednosmernú zložku signálu súčiny $\frac{1}{2}AB\cos\varphi$ ktorá je úmerná signálu A ktorý chceme merať. Okrem toho je výsledok úmerný fázovému rozdielu medzi vstupným a referenčným signálom. Z tohto dôvodu sa technika lock-in nazýva aj fázovo citlivá detekcia.

Záver: časovým priemerovaním sa všetky (šumové) frekvenčné zložky s $\omega_1 \neq \omega_2$ odfiltrujú a ostane len frekvenčná zložka s referenčnou frekvenciou ω_2 a s amplitúdou úmernou meranému signálu. Frekvenčné zložky šumu (napríklad frekvencie elektrického vedenia 50/60 Hz) sa takto pomocou lock-in zosilňovača dajú odfiltrovať. Schéma lock-in zosilňovača je znázornená na obr. 3.22. V prvom stupni lock-in zosilňovača sa vstupný signál A (čo je silne zašumená amplitúda meraného signálu modulovaná referenčným signálom) vynásobí referenčným signálom (so známou amplitúdou B). V druhom stupni sa časovým priemerovaním odfiltruje vysokofrekvenčná zložka.

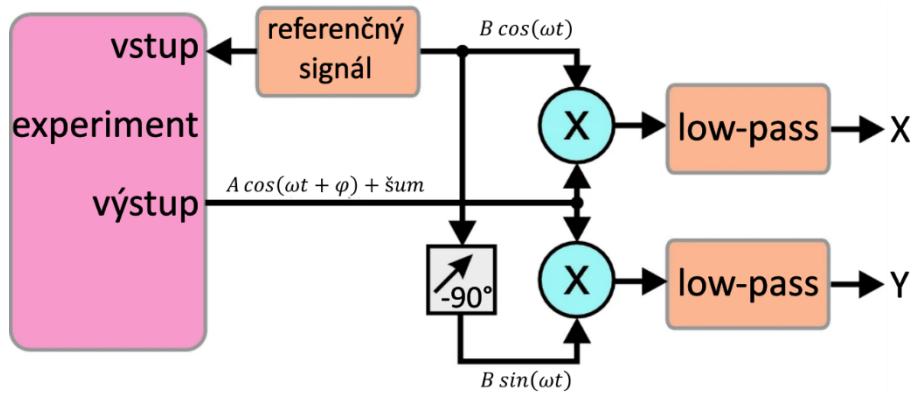


Obr. 3.22 Schéma lock-in zosilňovača pozostávajúceho z referenčného oscilátora, ktorý moduluje (prostredníctvom experimentálnej aparatury) výstupný signál systému. Tento signál slúži ako vstup pre lock-in zosilňovač a je vynásobený referenčným signálom a následne filtrovaný low-pass filtrom. Vďaka tomu ostane len frekvenčná zložka blízka modulačnej frekvencii a všetky zložky šumu na iných frekvenciách sú touto modulačnou technikou potlačené.

Hoci je lock-in zosilňovač veľmi účinný pri redukcii šumu, zložky šumu s frekvenciou blízkou referenčnej frekvencii majú za následok nízkofrekvenčné príspevky v signáli súčiny $\sim(\omega_1 - \omega_2)$. Na priemerovanie týchto nízkofrekvenčných zložiek sú potrebné dlhé integračné časy približne $2\pi/(\omega_1 - \omega_2)$. Referenčná frekvencia lock-in zosilňovača sa zvyčajne volí vo frekvenčnom rozsahu, v ktorom má šumový signál najmenšiu spektrálnu hustotu. To platí iba pre koherentný šum. Zložky šumu s nestabilnou fázou $\varphi_{noise} \neq konst.$ sa spriemerujú, aj keď sú na referenčnej frekvencii.

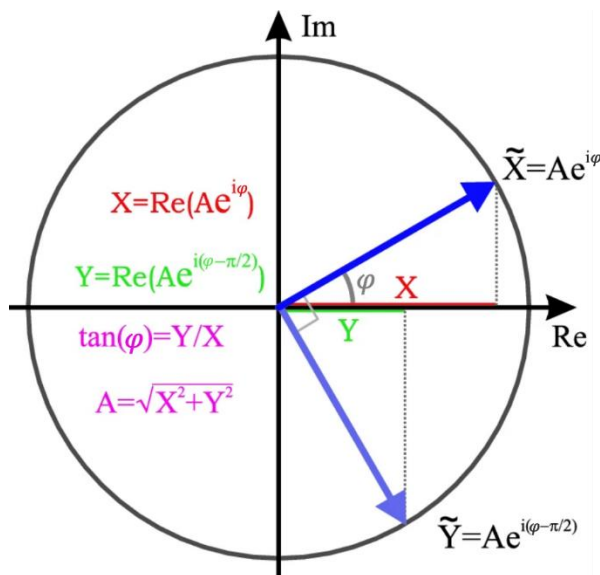
Lock-in technika potláča aj jednosmerný posun pridaný do meracieho signálu experimentálnym prístrojom. Ak sa táto konštantná zložka signálu vynásobí referenčným signálom, vznikne harmonický signál oscilujúci okolo nuly, ktorý sa spriemeruje v čase.

Ak má meraný signál fázový posun φ voči referenčnému signálu spôsobený experimentálnou aparatórou, výstup lock-in zosilňovača je tiež úmerný $\cos\varphi$. Tento fázový posun možno kompenzovať zodpovedajúcim fázovým posunom referenčného signálu v lock-in zosilňovači, ako je znázornené na obr. 3.22. Fázový posun sa optimalizuje tak, aby sa dosiahla maximálna amplitúda výstupného signálu.



Obr. 3.23 Schéma dvojkanalového lock-in zosilňovača. Meranie X a Y a následné použitie niektorých aritmetických výpočtov vedie k súčasnému určeniu absolútnej hodnoty amplitúdy a fázy.

Absolútna hodnota amplitúdy a fázy sa dá merať aj súčasne. Schéma takéhoto merania je znázornená na obr. 3.23. V jednom kanáli sa vykonáva bežné meranie (kanál X), zatiaľ čo v druhom kanáli sa fáza referenčného signálu dodatočne posunie o 90° (kanál Y). Ak zanedbáme konštantný faktor $\frac{1}{2}B$ dostaneme výsledok $X = A\cos\varphi$ a $Y = A\cos(\varphi - \pi/2)$. Rozšírenie na komplexné premenné $\tilde{X} = Ae^{i\varphi}$ a $\tilde{Y} = Ae^{i\varphi - \pi/2}$ ako je znázornené na obr. 3.24, nám pomôže vypočítať amplitúdu a fázu. Absolútna hodnota amplitúdy A a fázový posun φ možno určiť z nameraných hodnôt X a Y ako $A = \sqrt{X^2 + Y^2}$ a $\varphi = \arctan(Y/X)$. V digitálnych lock-in zosilňovačoch sú namerané hodnoty X a Y čísla a výpočet sa môže vykonať aritmeticky.



Obr. 3.24 Súčasné určenie amplitúdy A a fázového posunu φ signálu meraním s dodatočným fázovým posunom 90° pomocou dvojkanalového lock-in zosilňovača.

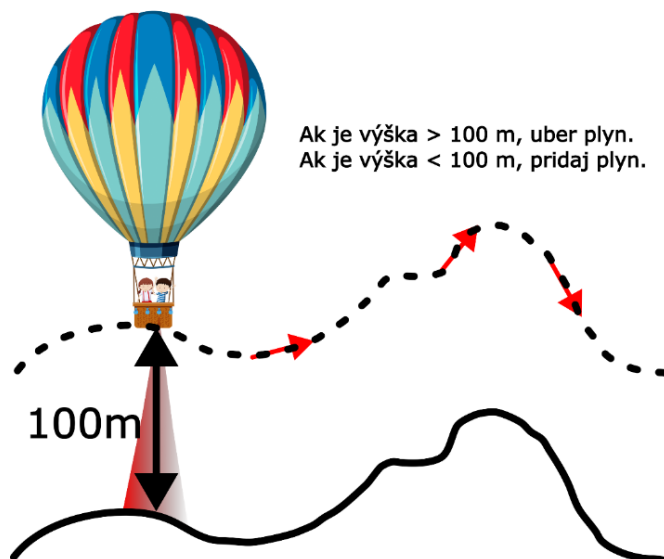
Lock-in zosilňovač sa používa na meranie malých striedavých signálov s prakticky ľubovoľnou redukciou šumu (určenou integračným časom) za predpokladu, že striedavý signál je koherentný (stabilná fáza) a frekvencia je známa.

3.13 Spätaná väzba

Systém spätnej väzby používaný na riadenie interakcie medzi hrotom a vzorkou a vykresľovanie obrázkov musí byť optimalizovaný pre každú novú vzorku. To sa dosiahne nastavením parametrov proporcionálneho (P) a integrálneho (I) zosilnenia v spätnej väzbe STM obvodu. Táto časť textu sa zaoberá týmito parametrami a ich vplyvom na skenovanie. Obmedzíme sa v nej len na kvalitatívny popis princípov, keďže absolútne hodnoty parametrov citlivo závisia nie len od samotného STM systému, ale aj od konkrétnej skenovanej vzorky. Ich výpočet by bol zložitý a nepraktický. Pravidlo palca vraví, že parametre P a I najprv znížime na minimum (tak aby nedošlo ku kolízii hrotu s povrchom) a potom počas skenovania postupne dvíhame až dôjde k tzv. samoosciláciám, keď hodnoty meraného signálu začnú prudko kmitať vysoko nad a hlboko pod požadovanú hodnotu, ktorú si popíšeme v ďalšom. Následne hodnoty P a I znížime tesne pod hranicu pri ktorej dochádza k samoosciláciám.

Aby sme lepšie pochopili princípy proporcionálnej a integrálnej spätnej väzby a spôsob, akým ovládajú STM, použijeme analógiu s teplovzdušným balónom, ktorý vezie dvoch pilotov. Každý pilot ovláda samostatný ventil na plynovom horáku balóna. Ventily sú namontované paralelne tak, že ak je otvorený ktorýkoľvek ventil, plyn prúdi do horákov a balón stúpa. Podobne môže každý pilot vypnúť svoj horák, aby znížil výšku. Pod gondolou balóna je namontovaná kamera, ktorá automaticky vyhotovuje fotografie zemského povrchu pod ním. Cieľom balóna je získať podrobné fotografie povrchu. Na získanie čo najvyššieho rozlíšenia fotografií musí balón sledovať povrch čo najpresnejšie bez toho, aby doňho narazil. Pretože balón sa vplyvom vetra a teploty mierne pohybuje nahor a nadol, piloti musia stanoviť určitú minimálnu výšku ako bezpečnú zónu. Nazvime ju "setpoint" (prednastavená požadovaná hodnota) a predpokladajme, že je nastavená na výšku 100 m.

Poznámka: V záujme zjednodušenia sa "setpoint" v tejto analógii vzťahuje na výšku balóna. Avšak v STM sa setpoint vzťahuje na meranú interakciu medzi hrotom a vzorkou, čo je tunelový prúd a nemusí zodpovedať práve výške hrotu nad povrchom vzorky.



Obr. 3.25 Peter a Irena riadia balón.

Nad rovinou je problém zjednodušený. Piloti musia len zabezpečiť konštantný prísun plynu do horákov balóna, aby sa udržal vo vzduchu. Keď sa terén zmení na kopcovitý, úloha sa stáva zložitejšou. Ak terén stúpa, piloti musia reagovať otvorením horákov, aby balón vyletel vyššie. Keď sa balón dostane nad kopec a terén klesá, piloti musia vypnúť horáky, aby znížili výšku a pokračovali v sledovaní terénu. Spôsob, akým piloti reagujú na zmenu terénu, možno modelovať pomocou spomínaných dvoch typov spätnej väzby a ich parametrov: proporcionálnej a integrálnej.

Proporcionálna spätná väzba znamená, že korekcia sa vykonáva úmerne v závislosti od chybového signálu. V prípade nášho prvého pilota Petra to znamená, že dodáva horúci vzduch úmerne k výške balóna. Tam, kde terén prudko stúpa, Peter použije veľké množstvo plynu, aby balón zdvihol. Tam, kde je terén relatívne rovný, Peter dodáva malé, stabilné množstvo plynu na udržanie výšky balóna.

Táto analógia zodpovedá jednoduchej spätnej väzbe: povedzme, že Peter používa výškomer každých 30 s na určenie vzdialenosti medzi balónom a zemou. Ak je balón pod svojou požadovanou výškou (setpoint), otvorí horáky. Ak je balón nad požadovanou výškou, vypne horáky, aby balón klesol. Čím vyššie je proporcionálne zosilnenie P , tým viac Peter reaguje na zmeny výšky. Napríklad pri $P = 1$, ak je balón o 20, 30, 40 metrov nad setpointom, zvýši prietok plynu napr. o 10, 15 a 20 litrov za sekundu. Ak je proporcionálne zosilnenie 2, prietok zvýši dvojnásobne, teda o 20, 30 a 40 litrov za sekundu. Hoci tento druh spätnej väzby a zosilnenia je dostatočný pre jednoduché situácie, v zložitejších situáciách prestáva fungovať. Pri použití iba proporcionálnej spätnej väzby môže zostať určitá zostatková chyba. Balón sa môže priblížiť k setpointu 100 m ale nie úplne, alebo sa môže stať, že sa jeho výška bude periodicky meniť v rozmedzí mierne nad a pod nastavenou hodnotou. Zvyškovú chybu možno odstrániť inými metódami spätnej väzby.

Integrálna spätná väzba je založená na kumulatívnom chybovom signáli. Peter (proporcionálna spätná väzba) reguluje horák na základe chybového signálu. Ak sa balón pohybuje nad náhodne zvrásneným povrchom, bude výška balóna nad povrchom náhodne buď príliš veľká alebo príliš malá, takže chybový signál bude náhodne kladný alebo záporný. Peter bude nastavovať svoj ventil tak, aby sa pokúsil znížiť chybový signál na nulu. My však už vieme, že Peter, ktorý robí všetko, čo je v jeho silách, sa zvyčajne trochu odchyli od cieľovej nastavenej hodnoty s v jednom alebo druhom smere (t. j. väčšinou bude príliš vysoko alebo väčšinou príliš nízko). Irena, druhá pilotka, bude sledovať túto tendenciu a použije ju na odvodenie integrálnej spätnej väzby, ktorá sa použije na korekciu Petrovej odchýlky (zostatková chyba proporcionálnej spätnej väzby). Predpokladajme, že Irena kontroluje výškomer každých 30 sekúnd a pozerá sa na rozdiel medzi údajom a setpointom 100 metrov. Keďže Peter v náhodnom teréne robí, čo môže, signály chyby sú zvyčajne pomerne malé a pohybujú sa v rozmedzí +5 až -5 metrov. (Vzdialenosť 105 a 95 metrov). Keď sa Irena pozrie na priemer posledných 10 meraní, dostane integrálny signál chyby spätnej väzby -1 (v priemere mal balón výšku 99 metrov). Irena reaguje otvorením ventilu, aby poslala viac plynu do horáka a opravila integrálnu chybu spätnej väzby. Po ďalších 30 sekundách sa Irena pozrie na priemer posledných 10 chýb a nastaví horák tak, aby korigoval novú integrálnu chybu spätnej väzby. Vplyv integrálnej spätnej väzby spätnej väzby je zníženie celkovej chyby tým, že sa chyby riešia počas dlhšieho časového obdobia. Integrálna spätná väzba má tendenciu vyhladiť krátkodobé, kolísavé účinky a zvyškovú chybu proporcionálneho zosilnenia, čo znižuje odchýlku od setpointu. Podobne ako Peter, aj Irena má návod, ako reagovať na integrálnu chybu a rovnako ako Peter, tento pokyn je "zosilnenie". Integrálne zosilnenie funguje na základe integrálnej spätnej väzby rovnako ako proporcionálne zosilnenie na základe proporcionálnej

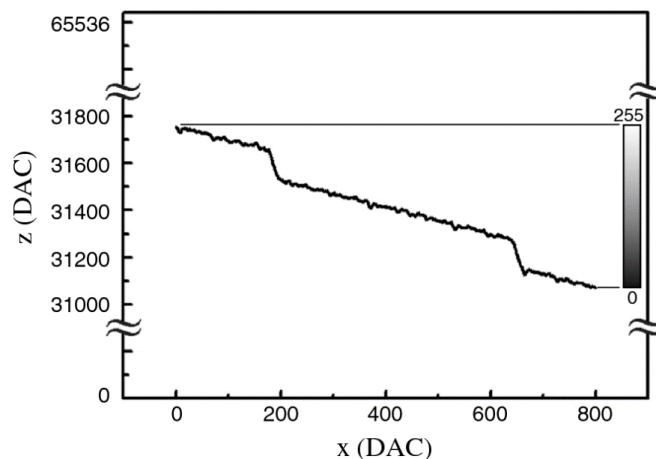
spätnej väzby. Ak je nastavené integrálne zosilnenie príliš vysoké, vzniká tendencia k prekročeniu setpointu. Integrálne zosilnenie je veľmi citlivé a musí byť používané opatrne.

Parametre spätnej väzby používané na ovládanie hrotu STM sú podobné ako v analógii s teplovzdušným balónom. V prípade hrotu je cieľ podobný cieľu balóna: operátor priradí žiadanú hodnotu zodpovedajúcu veľkosti tunelového prúdu, potom nastaví zosilnenia P a I tak, aby hrot čo najpresnejšie sledoval povrch a zároveň udržiaval nastavenú hodnotu. Namiesto plynového spaľovania piezoelektrický skener v osi Z využíva na dvíhanie a spúšťanie hrotu elektrické napätie. Rýchlosť skenovania sa tiež musí zohľadniť. Rovnako ako pre pilota by bolo ťažké sledovať nerovnosti terénu v rýchlo sa pohybujúcom balóne, "pilot" STM bude mať problémy so zobrazovaním, keď je rýchlosť skenovania príliš vysoká. Ak je požadovaná výška balóna príliš malá, hrozí havária. Ak je setpoint STM nastavený nesprávne, mohlo by dôjsť k zobrazeniu so slabým rozlíšením alebo k poškodeniu hrotu či vzorky.

3.14 Spracovanie a zobrazenie dát

Dáta získané pomocou STM majú zvyčajne podobu matice, v ktorej sa meria topografia (výška) alebo iný signál, napríklad tunelový prúd alebo vodivosť, ako funkcia laterálnych súradníc xy na povrchu. Úlohou reprezentácie dát je optimálne zobrazenie nameraných výšok (hodnôt) vo forme mapy, resp. rastra. Metódy spracovania obrazu sa používajú s cieľom zlepšiť reprezentáciu dát, t. j. odstrániť artefakty, ako sú vysokofrekvenčný šum, šumové pixely alebo šumové čiary. Reprezentácia údajov pomocou 256 odtieňov sivej (8-bitov, od 0 (čierna) po 255 (biela)) je viac ako dostatočná, pretože ľudské oko dokáže rozlíšiť len menej ako sto úrovni sivej. Tieto údaje sa zobrazujú ako mapa s rozmermi zvyčajne 512×512 pixelov.

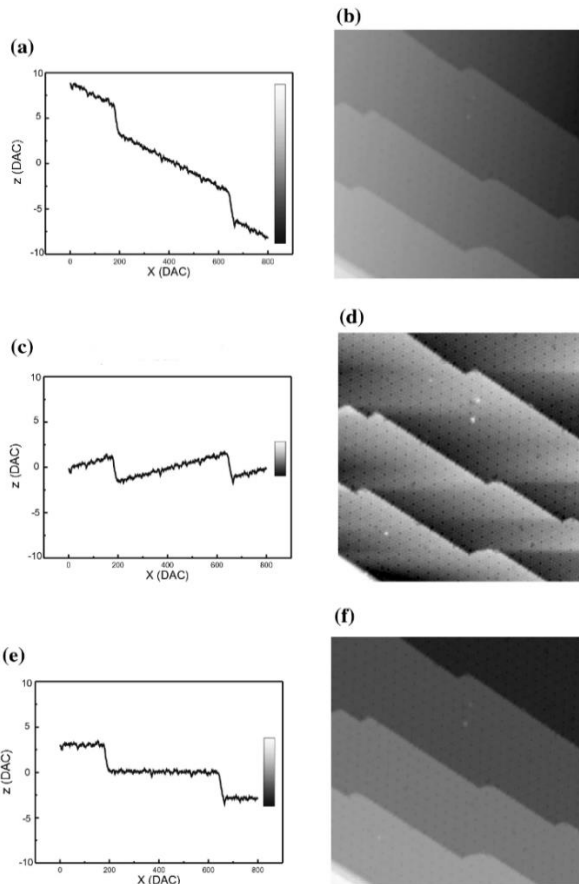
Originálne dáta z-súradnice STM (výstupný signál digitálnej spätnej väzby) sa zvyčajne získavajú pomocou digitálno-analógových prevodníkov (DAC) s určitým rozlíšením. V nasledujúcom texte uvažujeme ako príklad 16-bitové prevodníky (~ 65000 možných hodnôt). Úlohou reprezentácie údajov je teda efektívne mapovať dáta, ktoré pokrývajú určitý rozsah týchto 65000 hodnôt (jednotiek DAC), na 256 odtieňov sivej. Táto úloha sa nazýva aj odčítanie pozadia. Ako príklad si ju najskôr rozoberieme pre jeden riadok skenovania. Rovnaká stratégia však platia aj pre celý obraz. Podľa konvencie pre úrovne sivej sa čierna farba priradí k najnižšej hodnote a biela k najvyššej. Ak by sa 16-bitový rozsah údajov lineárne mapoval od najnižšej po najvyššiu úroveň na 8-bitovú stupnicu šedej od čiernej po bielu, nebolo by vidno veľa zo štruktúry povrchu. Jeden riadok skenovania zvyčajne pokrýva len malý rozsah zo 65000 možných hodnôt. Ako príklad možno uviesť skenovaciu čiaru znázornenú na obr. 3.26, ktorá obsahuje rozsah približne 800 výškových hodnôt (jednotiek DAC). Ak by sa 256 úrovni sivej mapovalo na celý rozsah 65000 hodnôt digitálno-analógového prevodníka (úroveň 0 je čierna a úroveň 65000 je biela), rozsah $65000/256 = 256$ výškových hodnôt by zodpovedalo jednému odtieňu sivej. Väčšina informácií obsiahnutých v originálnych dátach by sa takýmto neefektívnym mapovaním stratila. V prípade našej skenovacej čiary na obr. 3.26 by sa 800 hodnôt, v ktorých sú obsiahnuté obrazové informácie, zobrazilo len ako 3 rôzne odtiene sivej ($800/256 \sim 3$). Preto by sa stupnica sivej mala mapovať na menší rozsah zo všetkých 65000 možných hodnôt digitálno-analógového prevodníka, ktoré obsahujú (výškové) údaje skenovacieho riadku, ako je znázornené na obr. 3.26.



Obr. 3.26 Pre optimálnu reprezentáciu dát sa musí 256 odtieňov sivej správne mapovať na 65 000 hodnôt DAC [12].

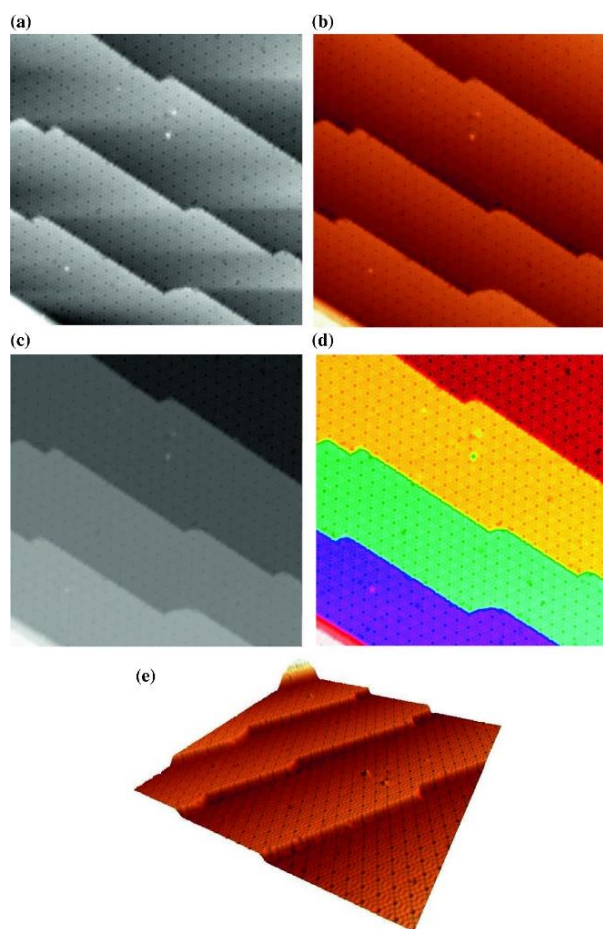
Ďalším efektom je, že skutočné topografické dáta sú často skryté kvôli pomerne veľkému sklonu skenovacej čiary. Tento sklon vzniká preto, lebo rovina skenovania je zvyčajne mierne naklonená vzhľadom na povrch vzorky. Tento sklon vzniká v dôsledku nedokonalého zarovnaní vzorky so súradnicovým systémom skenera. V ďalšom texte to označujeme ako sklon skenovania, ktorý môže byť až niekoľko stupňov. Tento sklon skenovania sa v údajoch prejavuje ako naklonená základná čiara, ako je znázornené na obr. 3.26. Zvyčajne, a konkrétne pri snímkach s atómovým rozlíšením, je rozsah meranej výšky veľmi malý (len niekoľko Å) a rozsahu nameraných dát o výške dominuje sklon skenovania. Tu uvádzame dva kvantitatívne príklady, v ktorých uvažujeme relatívne veľký uhol sklonu 3° medzi povrchom a skenerom. Ak uvažujeme obraz s veľkosťou $1 \mu\text{m}$, výškový rozdiel vyvolaný týmto sklonom naprieč obrazom je $\Delta h = \Delta x \tan \alpha \approx 500 \text{ Å}$. Týchto 500 Å na obraze veľkosti $1 \mu\text{m}$ zodpovedá sklonu skenovania, ktorý bude prítomný vo všetkých obrázkoch. Ak máme v signále napríklad 5 atómových schodov, každý s výškou 3 Å , signál, ktorý chceme merať (15 Å), sa nachádza na pozadí so sklonom 500 Å . To znamená, že zmena výšky pozadia spôsobená sklonom je 30-krát väčšia ako skutočná topografia (schody). V druhom príklade vezmeme atómovo rozlíšený obraz s veľkosťou 500 Å , čo zodpovedá výškovému rozdielu spôsobenému sklonom pozadia 26 Å . Ak je zvlnenie atómov na jednej atómovej terase 1 Å , pomer signálu k pozadiu je v tomto prípade $1/26$.

Vidíme, že aj malý náklon medzi vzorkou a skenerom vedie k výraznému sklonu v obrázkoch. Tento sklon sa dá odstrániť odčítaním pozadia. Zvyčajne sa to robí fitovaním priamky na údaje každej skenovacej línie a zobrazením len odchýlok dát od tohto fitu, ako je znázornené na obr. 3.27c, d. Toto odčítanie pozadia zvyšuje kontrast obrazu, ale vedie aj k artefaktom, ako sú napr. tiene. Tie vznikajú v dôsledku niektorých vyšších oblastí na skenovacej čiare, ktoré umelo zvyšujú hodnoty fitovanej priamky. Ďalšou vyššou aproximáciou je fitovanie kvadratickej funkcie na pozadie. Tým sa dá odstrániť artefakt, ktorý vzniká pri veľkých skenoch, kedy skener namiesto priamky opisuje oblúk (pozri kapitolu 3.3).



Obr. 3.27 STM dáta získané na stupňovitom povrchu Si(111) s atómovo rozlíšenou (7×7) rekonštrukciou. Porovnanie rôznych druhov odčítania pozadia pre jeden riadok skenu (ľavý panel) a celý obraz (pravý panel). a) a b) Zobrazujú originálne dáta bez odčítania pozadia. Na obrázkoch c) a d) bolo použité odčítanie pozadia po riadkoch. Na obrázkoch e) a f) bolo použité plošné odčítanie vzhľadom na jednu z terás, medzi susednými schodmi o výške jedného atómu. Veľkosť snímky je 600 Å. Na tejto snímke sklon snímania v smere x zodpovedá uhlu $0,7^\circ$ medzi vzorkou a skenerom [12].

Ďalším spôsobom odčítania pozadia je zohľadnenie celej matice nameraných dát ako jedného celku a nie každého riadku zvlášť. V tomto prípade sa na dáta fituje rovina alebo štvorcová funkcia (paraboloid). Iný prístup spočíva v tom, že definujeme body v dátach, o ktorých je vieme, že prislúchajú jednej konkrétnej výške (napríklad sa nachádzajú na jednej atómovej terase). Odčítanie pozadia sa potom vykonáva vzhľadom na túto rovinu definovanú používateľom. Príklad takéhoto odčítania pozadia vzhľadom na rovinu definovanú používateľom je znázornený na obr. 3.27f. Každá z rôznych metód odčítania pozadia má svoje výhody aj nevýhody. Výhodou odčítania (používateľom definovanej) roviny je, že miesta s rovnakou výškou na povrchu sa zobrazia rovnakým odtieňom sivej. Výhodou odčítania po riadkoch je, že kontrast je vyšší a drobné zvlnenia spôsobené atómovou štruktúrou sú lepšie viditeľné. Ako ďalší variant môžeme pre jednu atómovú terasu použiť celý kontrastný rozsah od čiernej po bielu. Všetky nižšie terasy sa potom zobrazia ako čierne a všetky vyššie ako biele. Tento postup sa tiež nazýva clipping. Ak na obrázku vidíte väčšie oblasti buď biele alebo čierne, skutočné dáta sú mimo rozsahu kontrastu.



Obr. 3.28 STM topografia Si(111)-7 × 7 povrchu zobrazená v rôznych reprezentáciách. Odčítanie pozadia po riadkoch s použitím a) sivej škály a b) farebnej škály. Rovinné odčítanie pozadia na jednej terase c) s použitím sivej škály a d) farebnej škály s rôznymi farbami pre jednotlivé atómové terasy. e) Trojrozmerné zobrazenie toho istého povrchu [12].

Okrem odtieňov sivej je samozrejme možné pri reprezentácii obrazu použiť aj iné farby. Vo falošnej farebnej reprezentácii je 8-bitová paleta odtieňov sivej nahradená farebnou paletou. Na obr. 3.28a je znázornená reprezentácia obrazu stupňovitého povrchu Si(7 × 7) v odtieňoch sivej (odčítaná po riadkoch), zatiaľ čo na obr. 3.28b je použitá falošná farebná reprezentácia. Na obr. 3.28c je zobrazená reprezentácia toho istého obrazu v odtieňoch sivej po odčítaní sklonu jednej roviny a na obr. 3.28d je zobrazená falošná farebná reprezentácia s paletou zvolenou tak, že každá terasa má odlišnú farbu. Na obr. 3.28e je znázornená 3D reprezentácia toho istého obrazu. Hoci takéto obrázky vyzerajú ako skutočná morfológia povrchu, treba mať na pamäti, že výškové rozmery sú na obrázkoch STM takmer vždy zveličené v porovnaní s laterálnou mierkou. V prípade príkladu na obr. 3.28e je výškový rozsah len 12 Å, zatiaľ čo veľkosť obrazu je 600 Å. Pri všetkých týchto reprezentáciách netreba zabúdať, že ide len o rôzne zobrazenia tej istej počítačovej matice dát. Na príslušný účel by sa mala vždy zvoliť vhodná reprezentácia obrazu. Prepracovaná obrazová reprezentácia s množstvom farieb môže dobre zapôsobiť na laikov, ale môže zakryť dôležité detaily. Preto na sprostredkovanie vedeckých informácií často stačí jednoduchá reprezentácia v odtieňoch sivej.

Zvýšiť kontrast zobrazenia obrazu sa dá aj pomocou filtrov. Filtre dokážu navyše aj odstrániť obrazové artefakty, ako sú vysokofrekvenčný šum, šumové pixely alebo šumové čiary. Tie sa často odstraňujú pomocou jednoduchých maticových filtrov. Tieto filtre pozostávajú zo súčtu súčinov hodnôt blízkych pixelov s prvkami váhovej matice. Maticové alebo konvulčné filtre sa používajú (a) na odstránenie šumu z obrázkov, (b) na ich doostrenie (high-pass) alebo (c) na ich vyhladenie (low-pass). Nasledujúci algoritmus

opisuje 3×3 konvolúciu obrazových pixelov. Nameraná hodnota obrazového pixelu v obrazovej matici $z(x,y)$ sa nahradí upravenou hodnotou $z'(x,y)$

$$z'(x,y) = \frac{\sum_{i=x-1}^{x+1} \sum_{j=y-1}^{y+1} W_{(i-x+2,j-y+2)} z(i,j)}{\sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^3 |W(i,j)|}. \quad (3.27)$$

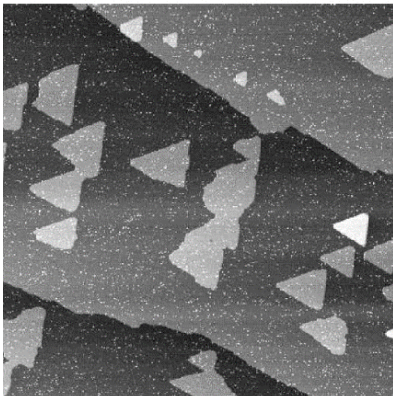
V závislosti od vlastností matice W možno realizovať high-pass, low-pass a iné druhy filtrov.

Ďalším veľmi jednoduchým a účinným filtrom je mediánový filter. Odstraňuje šum vo forme škvŕn na obrázkoch, t. j. osamotené pixely, ktoré majú veľmi odlišnú hodnotu ako ich susedné pixely. Výhodou tohto filtra je, že nevedie k výraznému rozmazaniu ostrých hrán v obraze, ako to robia iné priemerovacie filtre. Pri mediánovom filtri uvažujeme 8 pixelov obklopujúcich jeden pixel plus stredový (pôvodný) pixel (9 pixelov) a ako novú (sivú) hodnotu pre stredový pixel použijeme medián týchto deviatich pixelov. Medián nie je stredná hodnota 9 pixelov, ale piata najvyššia hodnota (t. j. stredná hodnota, ktorá v príklade na obr. 3.29a zodpovedá hodnote 68). Rovnaký postup sa použije na všetky pixely v obrázku. Mediánové filtrovanie je robustné vzhľadom na odľahlé pixely, ktoré by inak výrazne ovplyvnili strednú hodnotu, no nie medián. Na obr. 3.29b je obrázok, ktorý obsahuje biely šum a na obr. 3.29c je znázornený tento obrázok po mediánovom filtrovaní.

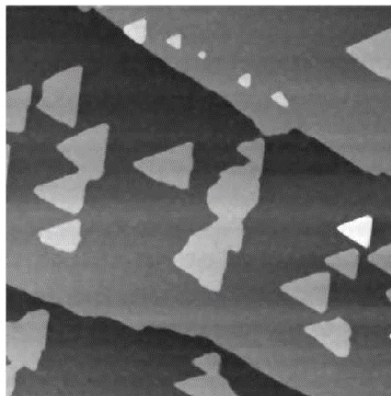
(a)

63	68	74
55	255	27
69	70	66

(b)



(c)



Obr. 3.29 a) Príklad mediánového filtra zobrazujúceho hodnoty odtieňov sivej v matici 8 pixelov okolo stredového pixelu. Pri použití mediánového filtra sa hodnota stredového pixelu nahradí piatou najvyššou hodnotou (v tomto príklade 68). Odľahlá hodnota 255 sa teda nahradí primeranejšou hodnotou 68. b) STM obrázok trojuholníkových Si ostrovov na Si(111) so šumom, ktorý sa prejavuje ako biele škvŕny. c) Pomocou mediánového filtra sa škvŕn zbavíte ľahko a rýchlo [12].

Ďalšou často používanou metódou filtrovania STM obrázkov je Fourierova filtrácia. Tento druh filtrovania však nie je veľmi vhodný na "vylepšenie" obrázkov. Z 2D Fourierovej transformácie obrázku sa odstraňujú niektoré časti považované za šum a vykoná sa spätná transformácia. Týmto postupom sa odstráni aj informácia v príslušnom frekvenčnom rozsahu. Pri Fourierovej filtrácii sa kladie dôraz na zlepšenie periodickej zložky obrázku, zatiaľ čo pri STM sú často zaujímavé práve chyby a odchýlky od periodickej ideálnej mriežky. Silná Fourierova filtrácia môže zvýrazniť periodickú zložku natoľko, že atómy sú umelo "vyrobené" Fourierovou filtráciou a miesta defektov sú "vyplnené" atómami.

Jednou z užitočných aplikácií Fourierovej analýzy pre STM obrázky je identifikácia periodického signálu, ktorý môže byť v originálnom obrázku ťažko viditeľný napr. kvôli šumu. Ďalšou aplikáciou Fourierovej transformácie je kvantitatívne porovnanie dvoch rôznych periodicít, ktoré sú prítomné v jednom obraze, napríklad atómovej mriežky a ďalšej periodickej modulácie dlhého dosahu, ako je napríklad Moiré vzor. Identifikáciu parametrov mriežky pomocou Fourierovej transformácie preberieme podrobne v nasledujúcej kapitole. V prezentáciách a publikáciách je dôležité podrobne uviesť, aké algoritmy spracovania obrazu boli použité na originálne dáta.

4 Aplikácie STM

4.1 Zobrazenie lokálnej hustoty elektrónových stavov

V kapitole 2.3 sme ukázali, že sa tunelový prúd I a jeho derivácia dI/dV dajú využiť na skúmanie lokálnej hustoty elektrónových stavov ako funkcie polohy a napätia (energie). Zobrazenie priestorového rozloženia hustoty stavov pri zvolenej energii E môžeme dosiahnuť tak, že budeme súčasne so zobrazovaním povrchu vzorky pomocou STM v režime konštantného prúdu merať aj diferenciálnu vodivosť dI/dV , pričom na hrot bude privedené napätie $V = -E/e$ voči vzorke. Ako sme si ukázali, laterálne zmeny v dI/dV priamo súvisia s laterálnymi zmenami v hustote stavov. (Na zreteli treba mať fakt, že podľa rovnice (2.14) vstupuje do dI/dV aj pravdepodobnosť transmisie T a teda topografia a elektronická štruktúra sú v dI/dV signáli zmiešané.) Diferenciálnu vodivosť môžeme prakticky merať tak, že k privedenému napätiu V pridáme pomocou lock-in zosilňovača malú sínusovú moduláciu a v tunelovom prúde meriame zodpovedajúce komponenty frekvencií (cf. kapitola 3.12). „Malá“ v tomto prípade znamená približne 1% z privedeného napätia V . Táto hodnota je zvolená tak, aby pri experimentoch pri izbovej teplote modulácia prispievala čo najmenej k teplotnému rozmazaniu spektier. Pri nízkych teplotách sa preto používajú nižšie modulačné amplitúdy. Pri extrémne malých amplitúdach je však už komplikované dosiahnuť vhodný pomer signálu a šumu. Modulačná frekvencia by mala byť aspoň o niečo vyššia ako je frekvencia spätnej väzby regulujúcej STM, aby nedošlo k zmene polohy hrotu spôsobenej napäťovou moduláciou. Vhodná je čo najvyššia frekvencia, aby v každom bode STM obrázku zotrval hrot niekoľko modulačných periód. Na druhej strane, pri nižších modulačných frekvenciách sa dá jednoduchšie doceliť dobrý pomer signálu a šumu. (Nižší kapacitný šum, presluch.)

Ak nás zaujíma závislosť hustoty stavov od energie, zvyčajne meriame tzv. IV spektrum pri konštantnej vzdialenosti s hrotu od vzorky. V praxi to znamená, že sa dočasne preruší spätná väzba regulujúca polohu hrotu, lineárne sa mení napätie V a meria sa tunelový prúd I . Musíme však mať na zreteli dve dôležité experimentálne obmedzenia. Na to aby sme dosiahli presne požadovanú a skutočne konštantnú vzdialenosť s počas celého merania spektra, potrebujeme čo najkvalitnejší elektronický systém vzorkovania (a zapamätania) signálu, ktorý riadi prerušenie spätnej väzby STM. Navyše musí proces vzorkovania a zapamätania prebehnúť čo najrýchlejšie, aby sa meranie príliš nepredlžovalo. Napr. pri meraní spektrálnych máp sa meria IV spektrum v každom bode STM obrázka. Ďalšie obmedzenie prameň

z exponenciálnej závislosti I na V (pozri obr. 2.5). Preto je rozsah, v ktorom meníme napätie, daný dynamickým rozsahom prúdovo – napäťového prevodníka STM, značne obmedzený. Tomuto obmedzeniu sa dá čiastočne vyhnúť tak, že zároveň s lineárnou zmenou napätia meníme aj vzdialenosť hrotu od vzorky, čo nám čiastočne kompenzuje zmenu prúdu [35]. Vplyv zmeny vzdialenosti na spektrum sa zohľadní dodatočne pri vyhodnocovaní pomocou vzťahu (2.9). Veľkosť tunelovej bariéry Φ , ktorá vstupuje do tohto vzťahu, môžeme určiť napr. z merania dI/ds charakteristiky (pozri nasledujúcu kapitolu).

Pri meraní spektrálnych máp, ako sme spomenuli vyššie, v každom bode STM obrázka meriame IV spektrum. Celý proces prebieha nasledovne: Elektronický systém vzorkovania a zapamätania nám striedavo vypína a zapína spätnú väzbu regulujúcu vzdialenosť s hrotu od vzorky. Keď je spätná väzba zapnutá, medzi hrot a vzorku je privedené napätie V_0 a vzdialenosť hrotu je upravená aby sa dosiahla predvolená hodnota prúdu (setpoint). Pri vypnutej spätnej väzbe sa lineárne mení napätie medzi dvoma predvolenými hodnotami a zaznamená sa IV spektrum pri konštantnej vzdialenosti hrotu s . Následne sa napätie nastaví späť na hodnotu V_0 a zapne sa spätná väzba. Rýchle zaznamenanie IV spektra s vypnutou spätnou väzbou, počas toho ako pomaly presúvame hrot nad povrchom vzorky pri zapnutej spätnej väzbe, nám umožní simultánne zaznamenať topografiu vzorky pri konštantnom prúde a priestorové rozloženie IV charakteristík. Na základe získaných IV charakteristík si môžeme zobrazit prúd pri nejakom napätí $V_1 \neq V_0$ v každom bode vzorky a získať tak „prúdový obraz“ pre V_1 . Napätie V_0 je vhodné zvoliť tak, aby pri jeho hodnote bola hustota stavov na celej mape homogénna. Tým pádom bude mať každá meraná IV krivka spektrálnej mapy rovnaké počiatočné podmienky. Pre supravodiče je zvyčajne táto podmienka splnená pre $V_0 \gg \Delta/e$.

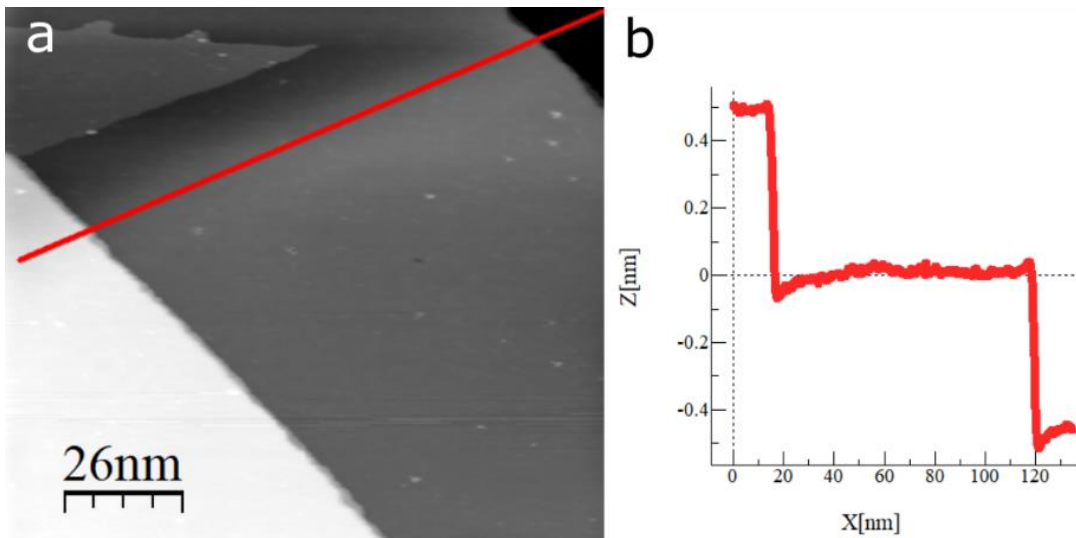
4.2 Spektroskopia výšky potenciálvej bariéry

V konvenčnej spektroskopii sa tunelový prúd a dI/dV merajú ako funkcia aplikovaného napätia, čo poskytuje mieru hustoty stavov vzorky. Jednou z neistôt pri takýchto experimentoch je, že efektívna výška a šírka tunelovej bariéry sú vo všeobecnosti neznáme. Výšku tunelovej bariéry je však možné experimentálne zmerať. Ak sa tunelový prúd meria ako funkcia vzdialenosti medzi hrotom a vzorkou, priemernú výška bariéry $\bar{\Phi}$ možno určiť z exponenciálneho poklesu tunelového prúdu s rastúcou vzdialenosťou hrotu od vzorky z v dôsledku transmisného koeficientu $T(z, V, E)$. Pri nízkych napätiach ($\bar{\Phi} \gg V$) transmisný koeficient nezávisí od tunelového napätia. Vo výraze pre tunelový prúd (2.10) ho môžeme teda vybrať pred integrál ako konštantu. V tomto prípade je tunelový prúd úmerný transmisnému koeficientu. Priemerná tunelová bariéra $\bar{\Phi} = (\Phi_H + \Phi_V)/2$ sa dá vypočítať z experimentálne nameranej exponenciálnej závislosti tunelového prúdu od vzdialenosti z . Pri experimentoch sa vypne spätná väzba a tunelový prúd sa meria ako funkcia z , teda ako krivka $I(z)$. Tunelová bariéra $\bar{\Phi}$ (priemerná výška bariéry) sa získa fitovaním nameranej krivky $I(z)$ exponenciálnou funkciou. Do tejto analýzy vstupuje len relatívna zmena vzdialenosti hrotu od vzorky, nie absolútna. Absolútna vzdialenosť medzi hrotom a vzorkou sa dá merať priblížením hrotu k vzorke, až kým nedôjde k mechanickému kontaktu. V tom momente sa pôvodne veľký odpor rádovo $G\Omega$ klesne približne na obrátenú hodnotu kvanta vodivosti (približne $12\text{ k}\Omega$, kapitola 3.10). Keďže tento prechod do stavu nízkeho odporu je pomerne ostrý, možno ním identifikovať bod kontaktu. Treba však vziať do úvahy, že pri takejto malej vzdialenosti môže dôjsť k deformácii hrotu (kapitola 3.9). Naviac, akýkoľvek sklz alebo teplotný drift môže zmeniť nameranú hodnotu výšky bariéry a skresliť výsledok experimentu.

4.3 Analýza zobrazených dát

Existuje celý rad postupov analýzy STM obrázkov. Ak sa napríklad pri štúdiu epitaxného rastu analyzuje výskyt ostrovčekov, hľadajú sa odpovede na otázky ako napr.: Aká je hustota ostrovčekov na plochu? Ďalšie otázky o rozložení objemu, šírky alebo výšky ostrovčekov možno tiež zodpovedať pomocou STM dát. V zásade možno odpovedať na všetky otázky týkajúce sa morfológie povrchu. Niektoré typy analýz sa dajú vykonávať viac-menej automaticky. Takéto postupy analýzy dát sú však veľmi špecifické pre konkrétny posudzovaný problém a nebudeme sa tu nimi ďalej zaoberať.

Pre najčastejšie používané postupy analýzy STM dát je možné využiť voľne dostupný softvér, napr. wsxm.eu, alebo gwyddion.net. Jednoduchý a všeobecne použiteľný postup analýzy dát je napr. čiarový profil. Interaktívnym kliknutím myšou sa v obraze na obrazovke počítača definuje čiara a zobrazí sa výškový profil pozdĺž tejto čiary, ktorý sa môže použiť na vysoko presné merania topografických údajov, ako je znázornené na obr. 4.1, alebo horizontálnych rozstupov objektov, ako napr. vzdialenosť medzi atómami kryštalickej mriežky. Takisto z neho možno určiť napr. sklony hrán nanoostrovčekov a pod.



Obr. 4.1 a) Obrázok atómovo hladkých terás kryštálu InBi. b) Výškový profil pozdĺž červenej čiary v a).

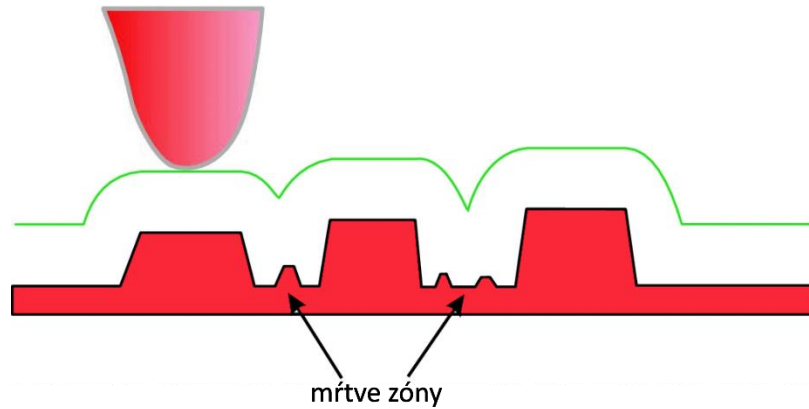
Druhým príkladom analýzy dát je meranie drsnosti povrchu. Obvyklá veličina charakterizujúca drsnosť povrchu je tzv. RMS (root mean square) drsnosť definovaná ako štandardná odchýlka výšok $h(x,y)$

$$\sigma = \sqrt{\langle (h(x,y) - \bar{h})^2 \rangle} = \sqrt{\frac{\sum_{x=1}^L \sum_{y=1}^W (h(x,y) - \bar{h})^2}{LW}}, \quad (4.1)$$

kde L a W sú dĺžka a šírka obrazu (počet pixelov) a \bar{h} je priemerná výška. Ďalšia veličina opisujúca drsnosť je definovaná ako:

$$R_a = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N |h(x,y) - \bar{h}|. \quad (4.2)$$

Nevyhnutnou požiadavkou na správne určenie drsnosti je dobré odčítanie pozadia sklonu snímky. Navyac, drsnosť na vzdialenostiach väčších, ako je obrázok použitý pre jej vyhodnotenie, nie je zahrnutá v týchto veličinách. Naopak na veľmi malých vzdialenostiach STM hroty nedokážu zaznamenať korugácie menšie ako polomer hrotu (Obr. 4.2).



Obr. 4.2 Schéma znázorňujúca výskyt "mŕtvych zón" v dôsledku tupého hrotu.

Pri skenovaní povrchov kovových kryštálov pomocou STM je pomerne jednoduché získať topografie s atómovým rozlíšením. To umožňuje získať detailné informácie o kryštálovej mriežke skúmaného materiálu, resp. o dvojrozmernej mriežke skenovaného povrchu. Vzdialenosti medzi jednotlivými atómami mriežky a uhly medzi nimi sa dajú odčítať aj priamo z obrázku. Avšak kryštalická mriežka tvorí periodickú zložku zobrazenej topografie a preto jednoduchší a presnejší spôsob určenia mriežkových konštánt je využitie Fourierovej transformácie, ktoré si v nasledujúcom texte rozoberieme podrobnejšie.

4.4 2D mriežka vo Fourierovej transformácii

V matematike diskretná Fourierova transformácia (FT) transformuje konečnú postupnosť rovnomerne rozmiestnených bodov funkcie na rovnako dlhú sekvenciu rovnomerne rozmiestnených bodov frekvenčných zložiek. Pri použití FT na spektrálnu analýzu funkcia $f(x)$ zvyčajne reprezentuje konečnú postupnosť rovnomerne rozostúpených časových vzoriek signálu $x(t)$, kde t reprezentuje čas. Výsledkom takéhoto použitia FT sú koeficienty zastúpených frekvencií v danej vzorke signálu $f(k)$.

Fourierova transformácia pre spojitú funkciu $f(x)$ je zadefinovaná nasledovne:

$$f(k) = \int_{-\infty}^{\infty} f(x) e^{-i 2\pi x k} dx \quad (4.3)$$

Konverzia zo spojitého priestoru do priestoru s diskretnými bodmi zmení FT na:

$$F(k) = \sum_{x=0}^{X-1} f(x) e^{-\frac{i2\pi}{X} kx} \quad (4.4)$$

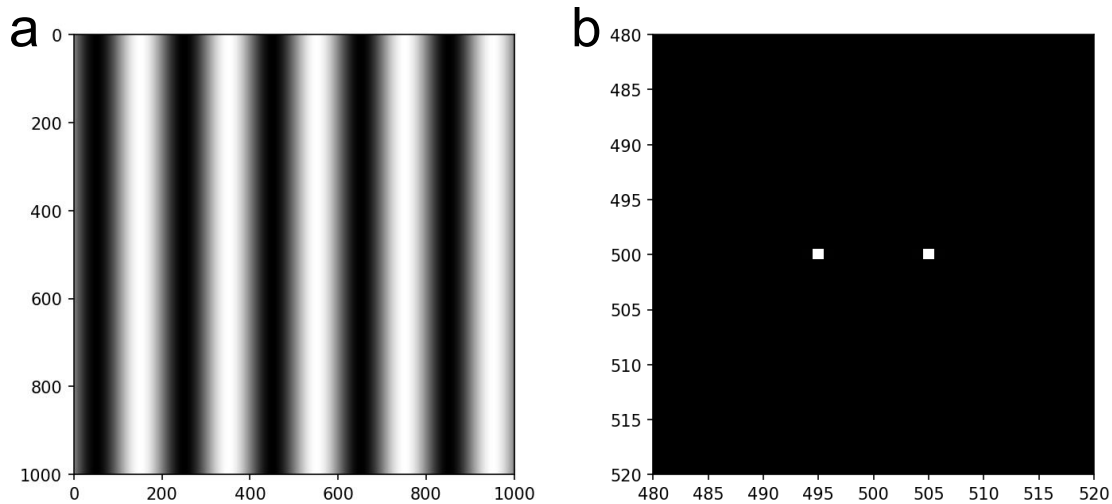
kde $f(x)$ bude postupnosť diskretných bodov. Zavedením druhého priestorového rozmeru dostaneme:

$$F(k, l) = \frac{1}{XY} \sum_{x=0}^{X-1} \sum_{y=0}^{Y-1} f(x, y) e^{-i2\pi(\frac{k}{X}x + \frac{l}{Y}y)} \quad (4.5)$$

kde X, Y je rozsah 2D matice dát, x, y sú súradnice v reálnom priestore a k, l sú frekvencie vo výslednom frekvenčnom spektre. V našom prípade použijeme FT na spektrálnu analýzu periodických modulácií povrchu $z = f(x, y)$, kde x, y sú priestorové súradnice. V prípade FT obrazu atómovej mriežky, teda reálneho priestoru, dostaneme obraz v recipročnom priestore, k a l budú v tom prípade recipročné vektory. STM experiment je realizovaný v spojitom priestore, kde signál môže byť modulovaný s ľubovoľnou priestorovou presnosťou. Avšak z povahy získavania signálu pomocou STM vyplýva, že si musíme zvoliť, ktoré body v

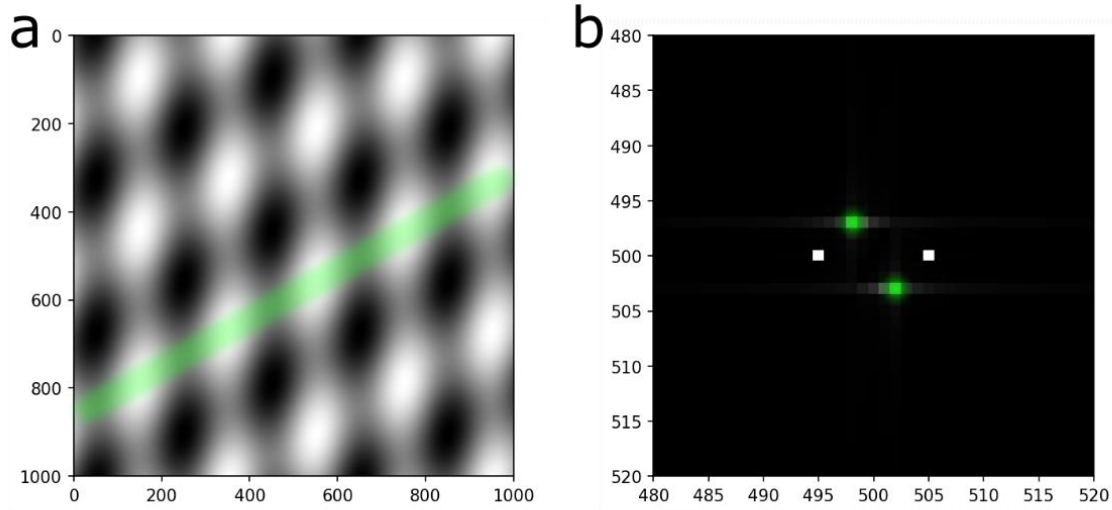
reálnom priestore budeme merať. Prirodzenou voľbou je meranie v rovnomerne rozmiestnených bodoch. Dôležitá je tiež správna voľba hustoty bodov (rozstup bodov v reálnom priestore) vzhľadom na skúmané frekvencie povrchových modulácií, pri skenovaní atómovej mriežky teda potrebujeme mať body niekoľkokrát hustejšie ako je hustota atómov.

Pre názornosť najprv aplikujeme FT na jednoduchú mriežku, ktorej každý riadok tvorí rovnaká sínusová funkcia (Obr. 4.3a). Jej FT na obr. 4.3b tvoria dva body, ktoré zodpovedajú dvom navzájom opačným recipročným vektorom mriežky s počiatkom v strede obrázka. Ich veľkosť je obrátená hodnota vlnového vektora sínusovej funkcie, čiže vzdialenosti medzi najbližšími maximami. Všimnime si, že mriežku v reálnom priestore tvoria zvislé pruhy, kdežto orientácia recipročných vektorov je horizontálna. FT obrázok je stredovo symetrický, oba recipročné vektory zodpovedajú rovnakému vlnovému vektoru v reálnom priestore.

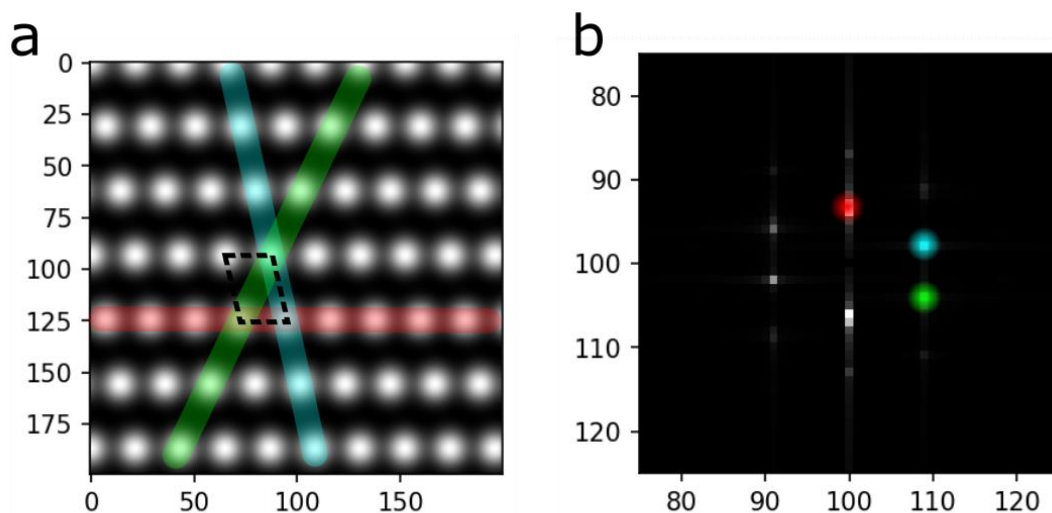


Obr. 4.3 a) Mriežka, ktorej každý riadok tvorí rovnaká sínusová funkcia. b) 2D Fourierova transformácia obrázku a).

Ak k tejto mriežke pripočítame rovnakú mriežku, no pootočenú o 60° , vznikne mriežka tvorená dvoma sínusovými funkciami zobrazená na obr. 4.4a. Táto sa už podobá na atómovú mriežku. Vektory primitívnej bunky takejto atómovej mriežky by zodpovedali vzdialenostiam medzi najbližšími maximami na obrázku. Všimnime si, že tieto vzdialenosti sú väčšie ako vlnové vektory sínusových funkcií (cf. obr. 4.3a). V prislúchajúcej FT sú štyri body, vodorovné dva zodpovedajú pôvodnej zvislej mriežke, ďalšie dva, zvýraznené zelenou farbou, zas pootočenej mriežke. (Tieto body nie sú dokonale ostré, čo je spôsobené výpočtovými obmedzeniami a pre túto diskusiu to je irelevantné, takže to budeme ignorovať.) Opäť, recipročné vektory pootočenej mriežky sú kolmé na jej maximá paralelné so zelenou čiarou v obr. 4.4a.



Obr. 4.4 a) Mriežka tvorená súčtom dvoch pootočených sínusových mriežok. b) 2D Fourierova transformácia obrázka a).

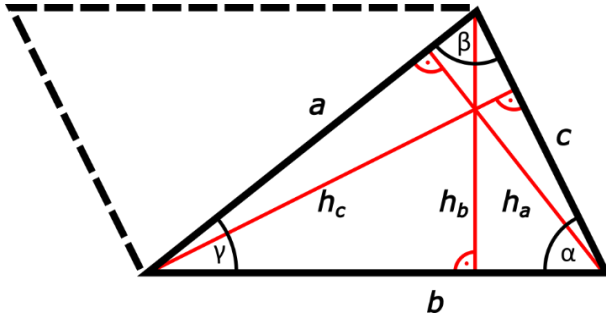


Obr. 4.5 a) Rovnobežníková mriežka atómov, ktoré sú modelované pomocou 2D Gaussovej funkcie. Primitívna bunka s najmenšími vektormi je vyznačená čiarkovaným rovnobežníkom. Farebne sú vyznačené rady susediacich atómov pozdĺž vektorov primitívnej bunky a jej diagonály b) 2D Fourierova transformácia obrázku a) s vyznačenými Braggovými píkami.

V dvojrozmernom priestore existuje 5 Bravaisových mriežok, v ďalšom si ukážeme analýzu všeobecnej rovnobežníkovej jednoatómovej mriežky. Pre ostatné mriežky je postup analogický. Na obr. 4.5a je simulácia rovnobežníkovej mriežky atómov, ktoré sú modelované pomocou 2D Gaussovej funkcie. Najmenšia primitívna bunka je vyznačená čiarkovaným rovnobežníkom. Farebne sú vyznačené rady susediacich atómov pozdĺž vektorov primitívnej bunky a jej diagonály. FT tejto atómovej mriežky (Obr. 4.5b) obsahuje viacero bodov, no najvýraznejšie sú 3 (v jednom smere vyznačené farebne), ktoré zodpovedajú práve mriežkam tvoreným z atómových radov vyznačených rovnakou farbou a sú na nich kolmé. Nazývame ich Braggove píky. Opäť platí, že vzdialenosti medzi atómami sú väčšie ako vzdialenosti medzi vyznačenými

atómovými radmi. Keďže recipročné vektory (Braggove píky) vo FT zodpovedajú atómovým radom, ich obrátená hodnota nezodpovedá vzdialenosti medzi atómami a teda ani vektorom primitívnej bunky. Pomocou pár známych viet o trojuholníku si však dokážeme vektory primitívnej bunky odvodiť.

Primitívnu bunku pomocou diagonály rozdelíme na dva trojuholníky ako je to znázornené na obr. 4.6. Trojuholník abc spája tri najbližšie atómy mriežky. Strany b a c sú teda najmenšie medziatómové vzdialenosti v mriežke a spolu s uhlom α definujú primitívnu bunku mriežky. Výšky tohto trojuholníka sú vzdialenosti medzi rovnobežnými radmi susediacich atómov v obr. 4.5a, Braggove píky v 4.5b teda zodpovedajú ich obráteným hodnotám.



Obr. 4.6 Primitívna bunka rovnobežníkovej mriežky. Ľubovoľné dve strany trojuholníka abc tvoria primitívnu bunku tejto mriežky. Strany b a c zodpovedajú najmenším vektorom primitívnej bunky, uhol α medzi nimi je najväčší uhol, aký zvierajú dva vektory ľubovoľnej primitívnej bunky tejto mriežky. h_a , h_b a h_c sú výšky trojuholníka abc na strany označené horným indexom.

Keďže súčin každej strany trojuholníka a výšky na ňu sa rovná dvojnásobku obsahu trojuholníka, platí

$$a * h_a = b * h_b = c * h_c = 2A \Rightarrow a : b : c = \frac{1}{h_a} : \frac{1}{h_b} : \frac{1}{h_c} = r_a : r_b : r_c, \quad (4.6)$$

kde A je obsah trojuholníka a r_a , r_b , r_c sú obrátené hodnoty výšok trojuholníka, ktoré vieme určiť priamo z polohy Braggových píkov vo FT obrázku atómovej mriežky. Trojuholník abc je teda podobný trojuholníku $r_a r_b r_c$, majú totožné uhly, ktoré určíme pomocou kosínusovej vety:

$$\begin{aligned} \cos(\alpha) &= \frac{r_b^2 + r_c^2 - r_a^2}{2r_b r_c}, \\ \cos(\beta) &= \frac{r_c^2 + r_a^2 - r_b^2}{2r_c r_a}, \\ \cos(\gamma) &= \frac{r_a^2 + r_b^2 - r_c^2}{2r_a r_b}. \end{aligned} \quad (4.7)$$

(Samozrejme, takto prácne stačí vypočítať iba dva z týchto uhlov, keďže súčet uhlov trojuholníka je 180° .) Keď máme obrátené hodnoty výšok a uhly trojuholníka abc , jeho strany určíme jednoducho z nasledovných vzťahov:

$$\begin{aligned} \sin(\alpha) &= \frac{h_c}{b} = \frac{1}{r_c b}, \\ \sin(\beta) &= \frac{h_a}{c} = \frac{1}{r_a c}, \\ \sin(\gamma) &= \frac{h_b}{a} = \frac{1}{r_b a}. \end{aligned} \quad (4.8)$$

Dve najmenšie vypočítané strany zvierajú najväčší z troch získaných uhlov a spolu definujú primitívnu bunku atómovej mriežky.

4.5 Kvázičasticová interferencia

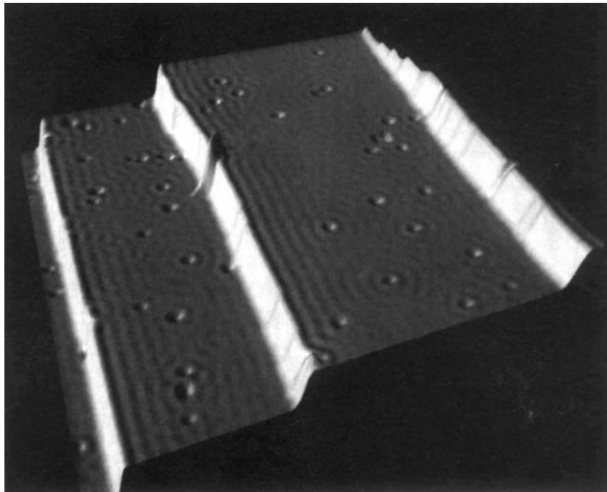
Výsledkom tienenia bodového defektu v kove je priestorovo oscilujúca hustota náboja, známa ako Friedelove oscilácie [36]. Pozorovanie takýchto oscilácií vznikajúcich v okolí atómových defektov alebo atómových schodov [37] bolo jedným z prvých prelomových objavov STM. Na topografii na obr. 4.7 sú zreteľné vlnové modulácie hustoty stavov na okrajoch schodov, a okrem toho aj bodové defekty na terasách obkolesené sústrednými kruhovými vlnami. Posledné menované možno ešte lepšie pozorovať na obr. 4.8a. Na modelovanie takejto energeticky závislej modulácie hustoty stavov sa zvyčajne uvažuje scenár, pri ktorom je elektrón spätne rozptýlený na hrane schodu alebo na bodovom defekte, čo vedie k vlnovej interferencii dopadajúceho a odrazeného elektrónu, čo má za následok vznik stojatej elektrónovej vlny s vlnovým vektorom q . V prípade hrany schodu je hustota stavov

$$\rho(E, x) \propto \{1 - J_0[2q(E)x]\}, \quad (4.8)$$

s energiou E , vzdialenosťou od hrany schodu x a dĺžkou vlnového vektora modulácie q závislého na energii. J_0 je Besselova funkcia nultého rádu. Pre bodové defekty je výsledok

$$\rho(E, r) \propto 1 + \frac{2}{\pi qr} \left[\cos^2 \left(qr - \frac{\pi}{4} + \eta_0 \right) - \cos^2 \left(qr - \frac{\pi}{4} \right) \right], \quad (4.9)$$

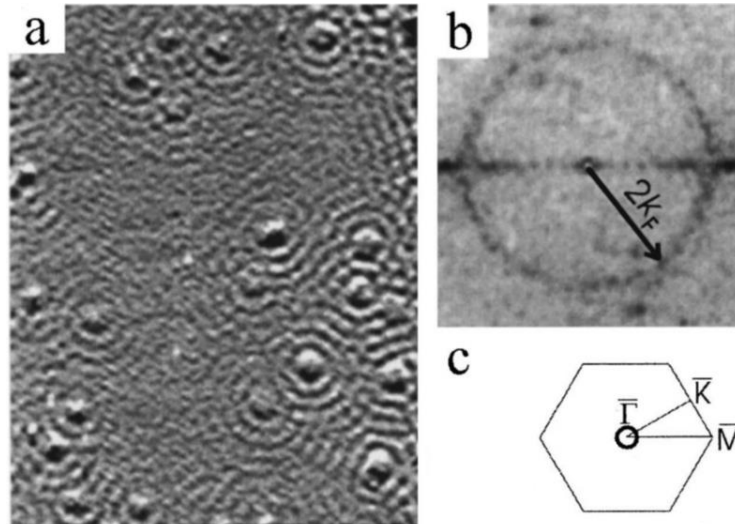
kde r je radiálna vzdialenosť od nečistoty a η_0 je fázový posun.



Obr. 4.7 STM obrázok povrchu Cu(111) skenovaný v režime konštantného prúdu ($50 \text{ nm} \times 50 \text{ nm}$, $U = 0,1 \text{ V}$, $I_{set} = 1 \text{ nA}$). Viditeľné sú tri atómové schody a približne 50 bodových defektov. Priestorové oscilácie s periodicitou $\sim 15 \text{ \AA}$ sú tu jasne viditeľné. Vertikálna mierka bola zväčšená, aby boli priestorové oscilácie výraznejšie [37].

Ako sme uviedli vyššie, q je (elastický) vlnový vektor rozptylu medzi dvoma elektrónovými stavmi s opačnými hybnosťami $\pm k$, t. j. $q = 2k$. Na určenie rozptylového vlnového vektora z dát v reálnom priestore (Obr. 4.8a), je výhodné skúmať ich Fourierovu transformáciu (pozri kapitolu 4.2), znázornenú na obr. 4.8b. Je na nej vidieť prstenec s polomerom, ktorý sa rovná dvojnásobku Fermiho vlnového vektora, t. j. $2k_F$. To vyplýva z toho, že dáta v reálnom priestore boli zaznamenané pri energii (teda napätí) veľmi blízko Fermiho hladiny. Samozrejme, priestorové mapovanie Friedelových oscilácií je v zásade možné aj pri vyšších napätiach. Okrem toho Fourierova analýza umožňuje získať nielen dĺžku, ale aj smer rozptylového vlnového vektora q . To je dôležité v situácii, keď sa Fermiho plocha, alebo všeobecnejšie, elektrónové kontúry konštanty energie nie sú izotropné, na rozdiel od Cu(111). Skúmanie Friedelových oscilácií pomocou STM tak umožňuje experimentálne pozorovanie pásovej štruktúry vzorky podobne ako metóda uhlovo rozlíšenej fotoemisnej spektroskopie (ARPES) [38]. Výhodou STM merania v porovnaní s ARPES je, že umožňuje

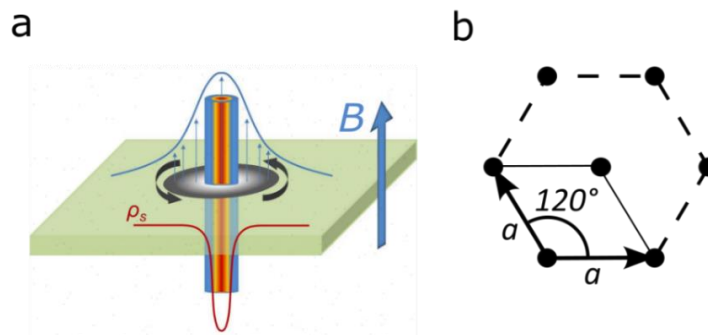
zobrazenie aj neobsadených stavov. Jeho nevýhodou však je, že elektrónový rozptyl môže spájať rôzne kontúry konštanty energie a tak nemusí platiť $q = 2k$. V tom prípade je interpretácia dát komplikovaná a vyžaduje teoretický model. V prípade supravodivých materiálov takéto oscilácie spôsobuje rozptyl kvázičastíc, preto sa nazývajú kvázičasticová interferencia.



Obr. 4.8 a) STM obrázok zaznamenaný v režime konštantného prúdu ($42,5 \text{ nm} \times 55 \text{ nm}$) povrchu Cu(111) pri napätí -5 mV , $T = 150 \text{ K}$, ktorý zobrazuje komplikovaný vzor kruhových vln vychádzajúcich z bodových defektov. b) 2D Fourierova transformácia obrázka a). c) Schéma Brillouinovej zóny povrchu Cu(111) s Fermiho kontúrou (krúžok v strede) [39].

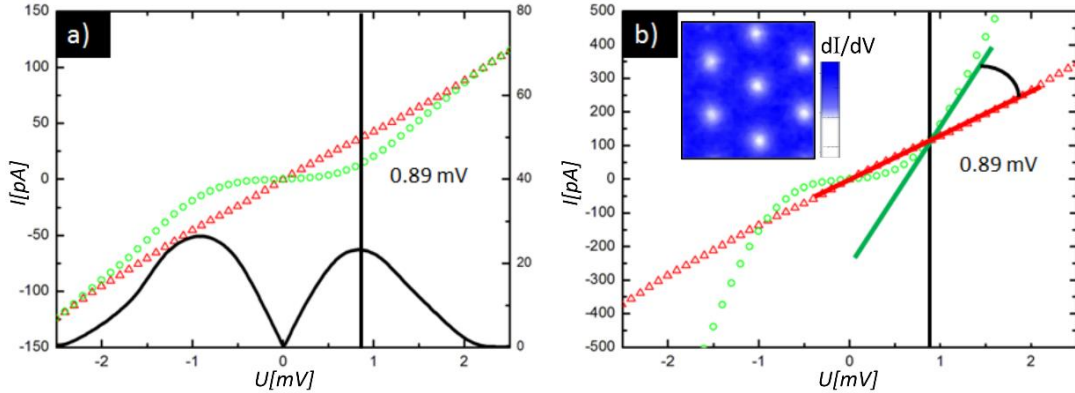
4.6 Zobrazenie supravodivých vírov

Na udržanie konštantného tunelového prúdu spätná väzba neustále upravuje vzdialenosť medzi hrotom a vzorkou. Ak je hustota stavov na mapovanej ploche homogénna, tento profil zodpovedá konštantnej vzdialenosti medzi hrotom a vzorkou. Vykreslením spätnej väzby riadeného napätia ako funkcie polohy možno získať obraz topografie povrchu. Pri použití dostatočne silného jednosmerného magnetického poľa B (v našom prípade orientovaného kolmo na skenovaný povrch) vniknú do supravodivej vzorky (ak je to supravodič typu II) víry. Tieto víry sú malé tokotrúbice, z ktorých každá nesie jedno kvantum magnetického toku, a ktoré vyvolávajú silné nehomogenity v lokálnej hustote stavov. Pri prechode od kraja víru do jeho stredu je supravodivosť postupne potláčaná, v jeho strede je potlačená úplne (Obr. 4.9).



Obr. 4.9 a) Supravodivý vír sa skladá z jadra, v ktorom supravodivý parameter usporiadania ρ_s klesne na nulu. Okolo jadra cirkulujú tieniace prúdy. Rozmer jadra zodpovedá približne supravodivej koherenčnej dĺžke, ktorá je v supravodičoch typu II oveľa menšia ako magnetická hĺbka vniky (rozmer do ktorého vniká magnetické pole B [40,41]. b) Víry sa správajú ako magnetické objekty a navzájom sa odpudzujú. Usporiadajú sa zvyčajne do trojuholníkovej mriežky, ktorej parameter a závisí iba na magnetickej indukčii B .

Tunelový prúd ako funkcia napätia IV v normálnom kovovom centre víru (Obr. 4.10, červené symboly) je daný priamkou. Naopak, závislosť IV supravodivého stavu na periférii jadra víru (Obr. 4.10, zelené symboly) je závislá od energie a riadi sa supravodivou hustotou stavov (2.17). Tento rozdiel v tunelových spektrách (čierna krivka na obr. 4.10a) možno využiť na detekciu vírov pomocou STM buď priamo (pomocou rôznych hodnôt prúdu) alebo pomocou máp diferenciálnej vodivosti, čo si popíšem v nasledujúcom texte.



Obr. 4.10 IV spektrá namerané nad supravodivou oblasťou (zelené krúžky) a nad jadrom víru (červené trojuholníky) [42]. a) IV spektrá namerané v režime konštantnej výšky. Čierna krivka znázorňuje rozdiel medzi hodnotami prúdu dvoch spektier s lokálnymi maximami pri $\pm 0,89$ mV. b) IV spektrá získané pri rôznych vzdialenostiach hrotu od vzorky. Inset – mriežka vírov. Popis v texte.

Spektrá na obr. 4.10b boli získané nasledovne: Pred meraním IV , keď bola spätná väzba aktívna, bolo napätie nastavené na hodnotu 0,89 mV. Pri tomto napätí sa hustota stavov výrazne líši pri tunelovaní v normálnej kovovej oblasti (jadro víru) a nad supravodivou oblasťou. Výška hrotu, pri ktorej sa získavajú obe krivky IV , je preto odlišná. Keďže hustota stavov je v supravodivej oblasti potlačená v porovnaní s normálnou kovovou oblasťou, hrot sa musí priblížiť ku vzorke, aby sa udržal setpoint. Krivka IV sa teda po vypnutí spätnej väzby získava nad supravodivou oblasťou pri menšej vzdialenosti hrotu od vzorky v porovnaní s krivkou získanou nad normálnou kovovou oblasťou. To má za následok odlišný tunelový odpor (sklon kriviek) pri napätí nad supravodivou medzerou. Krivky sa pretínajú v setpoint hodnote. Pri tejto hodnote prúdu sa hodnoty diferenciálnej vodivosti dI/dV líšia, ako naznačujú dotyčnice zodpovedajúcich farieb. Zelená čiara, ktorá predstavuje supravodivú oblasť, má väčší sklon ako červená, ktorá predstavuje jadro víru. Preto napriek konštantnému tunelovému prúdu sú hodnoty diferenciálnej vodivosti sú v jadrách vírov odlišné ako v ich okolí. Ak teda pri skenovaní v režime konštantného prúdu zaznamenáme aj hodnoty dI/dV pomocou lock-in zosilňovača, v ich mape budú viditeľné víry (inset obr. 1b).

Magnetická indukcia B je hustota magnetického toku. Magnetický tok na ploche S viem teda vyjadriť ako

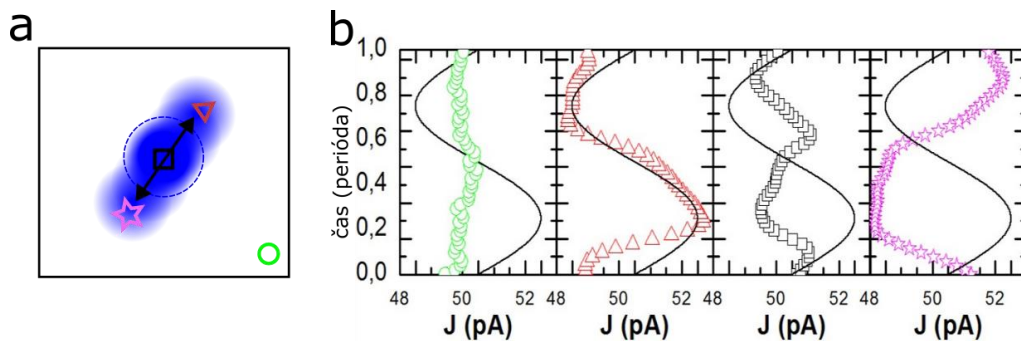
$$\Phi = B \cdot S. \quad (4.9)$$

Každý vír predstavuje jedno kvantum magnetického toku $\Phi_0 \approx 2.07 \times 10^{-15} \text{ Wb} = 2.07 \times 10^{-15} \text{ T} \cdot \text{m}^2$. Ak máme magnetické pole $B = 1 \text{ T}$, tak na jednom μm^2 sa bude nachádzať $B/\Phi_0 \approx 500$ vírov. Jednému víru zároveň prislúcha plocha rovnobežníka v obr. 4.9b, $S = a^2 \cdot \sin(120^\circ)$. Po dosadení do 4.9 môžeme vyjadriť vzdialenosť medzi vírmi

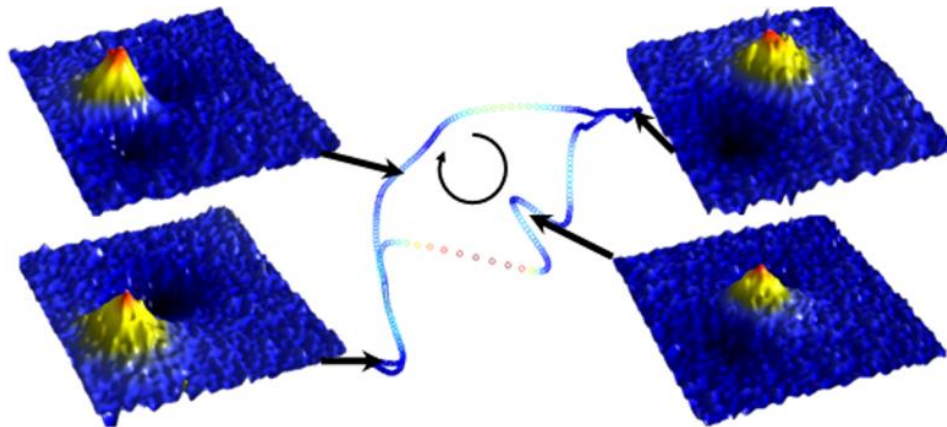
$$a = \left(\frac{4}{3}\right)^{\frac{1}{4}} \sqrt{\frac{\Phi_0}{B}} \approx \frac{49}{\sqrt{B}}. \quad (4.10)$$

4.7 Dynamické zobrazovanie

STM má vynikajúce priestorové rozlíšenie, avšak časové rozlíšenie je obmedzené, bežné trvanie jedného skenu (obrázku) predstavuje rádovo minúty až desiatky minút. Preto bežné STM nie je vhodné na štúdium dynamických procesov. V tejto kapitole popíšeme metódu, ktorá umožní zobrazovať periodické procesy pomocou STM s minimálnym obmedzením časového rozlíšenia. Demonstrujeme ju na zobrazení trajektórie periodicky oscilujúceho víru. Tento prístup však možno rozšíriť na akúkoľvek skenovaciu sondovú mikroskopiu na skúmanie dynamických procesov, ktoré sú periodické buď spontánne, alebo kde sa dá periodicitu vyvolať vonkajšími vplyvmi. Ako sme uviedli v predošlej kapitole, pri použití dostatočne silného jednosmerného magnetického poľa B (napr. 100 mT) vzniknú do supravodivej vzorky víry, ktoré vytvoria statickú trojuholníkovú mriežku. Ak k tomuto poľu pridáme ešte malé striedavé magnetické pole, stačí aj 0,1 mT, víry začnú vykonávať periodický oscilačný pohyb. Schematicky je znázornený na obr. 4.11a, štvorček je počiatočná poloha, trojuholník a hviezdička označujú extrémne polohy oscilácií.



Obr. 4.11 a) Schéma oscilácií víru. Čiarkovaná kružnica zobrazuje pôvodnú polohu víru, ktorý osciluje v smere šípok. b) Tunelový prúd meraný v bodoch obrázku a) vyznačených rovnakými symbolmi. Čierna sínusoida je referenčný signál totožný s amplitúdou striedavého magnetického poľa [42].



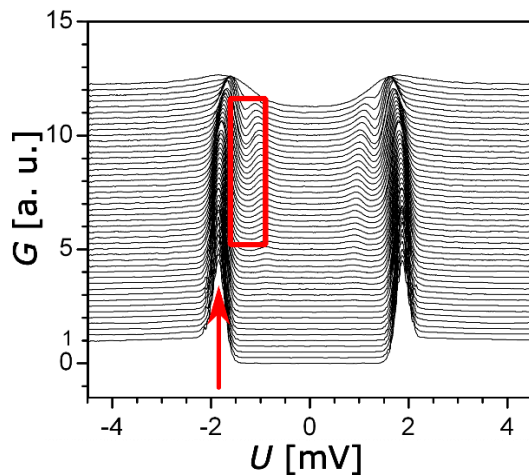
Obr. 4.12 Trajektória oscilujúceho víru (v strede) a vybrané snímky z časovej sekvencie [42].

Obr. 4.11b) zobrazuje tunelový prúd meraný počas jednej periódy striedavého magnetického poľa, čiže počas jednej oscilácie víru. Tunelový prúd meraný ďaleko od oscilujúceho víru (zelený krúžok v obr. 4.11b) je konštantný. V ďalších troch bodoch tunelový prúd klesá, ak je vír blízko a naopak rastie, ak sa vzdaluje. V bode označenom trojuholníkom je tunelový prúd vo fáze s referenčným signálom, v bode označenom hviezdičkou zas v protifáze, čo je v súlade s tým, že sú to extrémne polohy oscilácie. Takéto časové priebehy môžeme zaznamenať v každom bode skenovaného povrchu. Podobne ako pri spektrálnych mapách zaznamenávame v každom bode závislosť tunelového prúdu od napätia, ibaže v tomto prípade

zaznamenáme závislosť prúdu od času. Je vhodné v každom bode zaznamenať prúd počas viac ako jednej periódy. Navyše, ak na každej nameranej krivke označíme fázu referenčného signálu, napr. označením začiatku pomocou spúšťacieho impulzu generátora signálu, môžeme všetky krivky po meraní synchronizovať. Tak získame synchronizovaný časový priebeh tunelového prúdu v každom bode skenu. Ak postupne vykreslíme jednotlivé mapy v závislosti od času, získame „video“ pohybu víru, ktorého časové rozlíšenie je obmedzené len elektronikou STM zosilňovača, ktorý zaznamenáva prúd. Získame tak podrobné informácie o trajektórii pohybu víru (Obr. 4.12).

4.8 STM so supravodivým hrotom

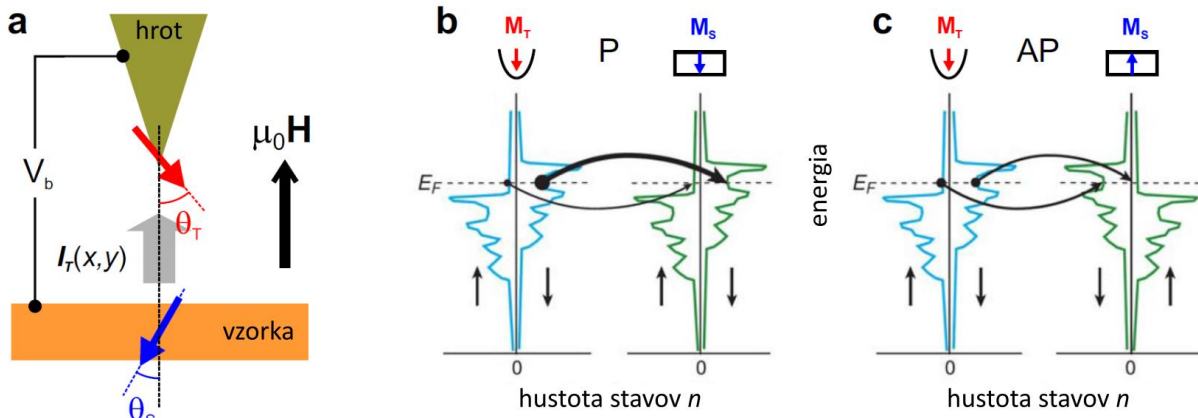
Pri použití hrotu s netriviálnou hustotou stavov sa interpretácia dát komplikuje. Napriek tomu sú situácie, kedy má použitie supravodivého hrotu výhody. Typickým príkladom je použitie supravodivého hrotu na skúmanie supravodivej vzorky. Princíp SIS tunelovania sme popísali v kapitole 2.4. Dochádza pri ňom ku konvolúcii singularít v oboch supravodivých hustotách stavov, a teda namerané spektrá neodrážajú priamo lokálnu hustotu stavov vzorky. Obrovská výhoda takéhoto experimentu ale je omnoho lepšie spektroskopické rozlíšenie vďaka singularite v hustote stavov na okraji supravodivej medzery. Tým sa výrazne znižuje teplotné rozmazanie v dôsledku Fermiho-Diracovej distribúcie v porovnaní s normálnym kovovým hrotom. Ostrý pík vzniká v spektrách pri energiách rovných súčtu supravodivých energetických medzier hrotu a vzorky $\Delta_h + \Delta_v$. Ak poznáme supravodivú medzeru hrotu, dokážeme veľmi presne určiť medzeru vzorky. Navyac, ak sú hrot aj medzera konvenčné supravodiče s „plnou“ medzerou (keď pri nulovej teplote nie sú vnútri medzery merateľné excitácie), pri konečnej teplote má meraná diferenciálna vodivosť v oblasti napätí $|\Delta_1 - \Delta_2|/e$ zápornú hodnotu, ako je zobrazené na obr. 4.13.



Obr. 4.13 Normalizované spektrá diferenciálnej vodivosti G na vzorke SrPd_2Ge_2 merané oloveným hrotom pri rôznych teplotách od 0,45 K (najnižšia krivka) do 2,7 K s krokom 0,05 K (krivky sú kvôli prehľadnosti posunuté nahor). V červenom rámciku sú záporné hodnoty diferenciálnej vodivosti, šípka označuje pík pri $\Delta_h + \Delta_v$ [43].

4.9 Spinovo polarizovaná STM

Spinovo polarizovaná STM je vhodná na skúmanie magnetizmu vo feromagnetických nanoštruktúrach a v antiferomagnetoch. Obrázok 4.14a schematicky znázorňuje tunelovanie elektrónov v spinovo polarizovanej STM. Elektróny majú spin aj náboj, preto je tunelovanie elektrónov závislé aj od spinu [44–46]. Ak sa pre hrot aj vzorku použijú magneticky usporiadané materiály, tunelový prúd závisí od parametrov magnetického usporiadania hrotu aj vzorky (v tomto prípade od lokálnej magnetizácie, M_V , resp. M_H). Okrem toho spinovo polarizovaná STM v externom poli umožňuje kontrolovať orientáciu M_V a M_H .



Obr. 4.14 Tunelovanie v spinovo polarizovanej STM. a) Schematické znázornenie tunelového prúdu medzi magnetickou vzorkou a magnetickým hrotom vo vonkajšom magnetickom poli $\mu_0 H$. b, c) Zjednodušená schéma spinovo polarizovaného tunelovania v rámci modelu spinovo rozdelenej hustoty stavov v paralelnej (P) a antiparalelnej (AP) orientácii magnetizácie. Predpokladá sa, že spinová orientácia tunelujúcich elektrónov sa počas tunelovania zachováva, t. j. elektróny so spinom hore sa vždy tunelujú do stavov so spinom hore a elektróny so spinom dole sa vždy tunelujú do stavov so spinom dole. Spodné šípky označujú hustotu stavov so spinom hore a spinom dole. Smer spinu je antiparalelný k magnetickému momentu. M_H a M_V (červené a modré šípky) označujú orientáciu magnetizácie hrotu a vzorky. b) P a c) AP vzájomná orientácia magnetizácie hrotu a vzorky [47].

Priestorovo rozlíšené meranie diferenciálnej vodivosti dI/dV tunelového prúdu poskytuje priestorovú mapu elektronických informácií relevantných pre lokálny magnetický poriadok. Na obr. 4.14b,c sú schémy opisujúce spinovo závislé tunelovanie v paralelnej (P) a antiparalelnej (AP) konfigurácii medzi M_H a M_V . Elektrónová hustota stavov feromagnetov sa v dôsledku výmennej interakcie medzi elektrónmi [48] rozštiepi na majoritné (n^\uparrow)- a minoritné (n^\downarrow)-spinové hustoty stavov, čím vzniká spinová polarizácia $P(E)$ pri danej energii E .

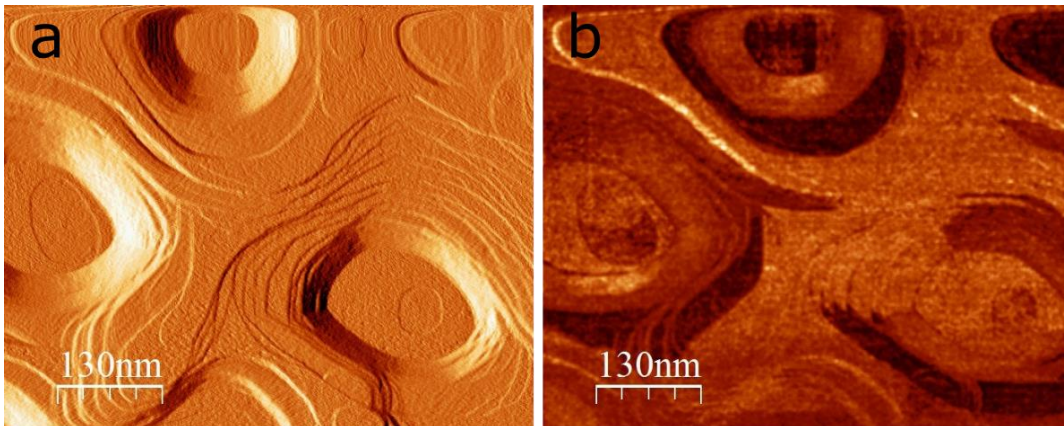
$$P(E) = \frac{n^\uparrow(E) - n^\downarrow(E)}{n^\uparrow(E) + n^\downarrow(E)} \quad (4.11)$$

Za predpokladu (i) rovnakej hustoty stavov pre vzorku aj hrot a (ii) zachovania spinovej orientácie počas procesu tunelovania, zo schémy vyplýva, že tunelový prúd bude závisieť od konfigurácií magnetizácie (P alebo AP), ako je znázornené hrúbkou zakrivených čiernych šípok. Za predpokladu, že sa elektróny vo vodivostnom pásme správajú ako voľné a pri malých napätiach, možno vyjadriť tunelový prúd ako

$$I = I_0 [1 + P_V P_H \cos \theta] \quad (4.12)$$

kde I_0 je prúd bez spinovej polarizácie (spinovo spriemerovaný) a P_V a P_H sú spinové polarizácie hrotu a vzorky a $\theta = \theta_H - \theta_V$ je uhol medzi M_H a M_V . Na obr. 4.15 je zobrazená STM s antiferomagnetickým Cr

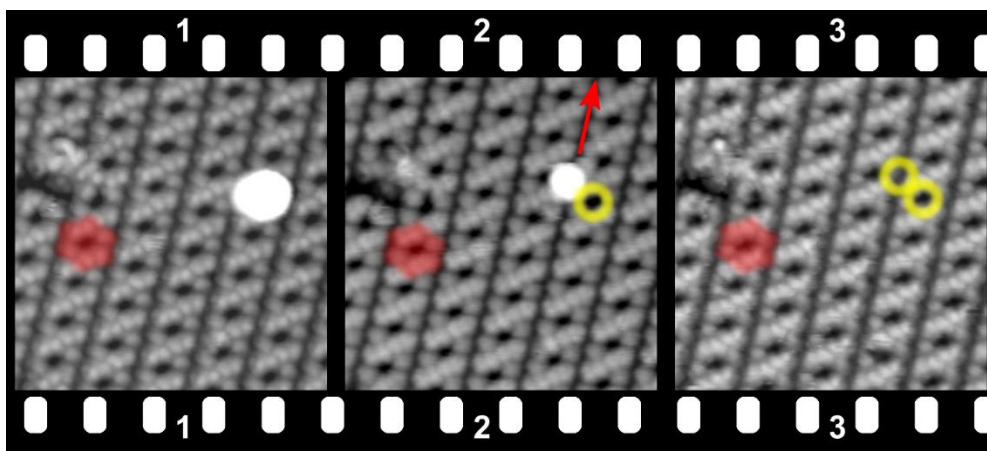
hrotom spinovo polarizovaného povrchu bez spinového rozlíšenia (meraná pri energiách s malou polarizáciou) a so spinovým rozlíšením.



Obr. 4.15 a) Povrch kryštálu Cr(100) s terasovitými ostrovčekmi. b) Spinovo polarizovaná STM rovnakého povrchu, tmavšie oblasti majú opačnú magnetizáciu ako svetlejšie.

4.10 Nanomanipulácia

Interakcie medzi vzorkou a skenovacím hrotom môžu viesť k modifikácii skenovaného povrchu. Týka sa to najmä adsorbátov (atóm, molekula), ktoré sú viazané na povrch nekovalentne. Ak sa tieto modifikácie vykonávajú kontrolovaným spôsobom, nazývajú sa (nano)manipulácia. Existuje päť hlavných metód manipulácie [49,50]. Pri prvých dvoch metódach sa elektrostatické interakcie medzi hrotom a adsorbátom využívajú na bočný posun. Tieto interakcie, ktoré môžu byť buď príťažlivé, alebo odpudivé, využíva aj mikroskopia atómových síl [3]. Pri tretej metóde, tzv. kľazovom režime, sa hrot umiestni nad adsorbát, ktorý je "stlačený" medzi hrotom a povrchom. Tým sa pod hrotom vytvorí tzv. van-der-Waalsova pasca. To núti adsorbát nasledovať pohyb hrotu. Pri štvrtej metóde sa na vertikálnu manipuláciu využíva elektrické pole medzi hrotom a substrátom [51]. Na tento účel sa hrot umiestni nad adsorbát, vypne sa spätná väzba a aplikuje sa napätový pulz. Tým sa adsorbát môže preniesť na hrot. Rovnaký postup, ale s opačnou polaritou napätia, sa môže použiť na opätovné umiestnenie adsorbátu na povrch. Nakoniec sa ten istý postup môže použiť na lokálne vyvolanie excitácie adsorbátu, ktorý tak v závislosti od druhu excitácie môže zmeniť svoj elektronický stav alebo konformáciu [52,53]. Nie všetky adsorbáty sa však dajú manipulovať všetkými metódami.



Obr. 4.16 Sekvencia STM obrázkov v režime konštantného prúdu ($14 \times 14 \text{ nm}^2$, 10 pA, 0.5 V, 77 K) zobrazujúca tri štádiá nanomanipulácie odpudivou elektrostatickou interakciou [54].

Na obr. 4.16 je zobrazené posúvanie molekuly buckminsterfullerénu (C_{60}) po sieti organických molekúl pomocou odpudivej elektrostatickej interakcie. Na prvom obrázku je C_{60} viditeľný ako biely kruh a nachádza sa na jednej z organických molekúl (zobrazených sivou), ktoré tvoria substrát. Červenou farbou je zobrazená molekula substrátu v blízkosti defektu. Takýto defekt je vhodný indikátor polohy. Po zaznamenaní prvého obrázka bol hrot presunutý do pozície vpravo pri C_{60} , následne bol zvýšený setpoint a teda hrot sa priblížil k substrátu. Po vypnutí spätnej väzby bol hrot posunutý o pár nm smerom vľavo. Na nasledujúcom obrázku vidieť, že C_{60} sa už nenachádza na pôvodnej pozícii označenej žltým krúžkom, ale „zapadol“ vľavo medzi molekuly substrátu. Na tomto obrázku vidieť rovnaký defekt ako na predošlom, čo naznačuje, že nedošlo k posunutiu na iné miesto na povrchu vzorky a teda sledujeme rovnaký C_{60} . Nasledoval rovnaký postup, ale hrot bol umiestnený zo spodnej strany C_{60} a posunutý v smere šípky. Na treťom obrázku sekvencie je stále rovnaký defekt a tak môžeme ľahko identifikovať predošlé pozície C_{60} označené žltými krúžkami. Samotný buckminsterfullerén už nevidieť, keďže bol posunutý mimo rozsah obrázka. Odchodom buckminsterfullerénu z (nano)scény zároveň končí tento náučný text o skenovacej tunelovej mikroskopii.

Literatúra

- [1] G. Binnig, H. Rohrer, C. Gerber, and E. Weibel, Tunneling through a controllable vacuum gap, *Appl Phys Lett* **40**, 178 (1998).
- [2] G. Binnig, H. Rohrer, C. Gerber, and E. Weibel, 7×7 Reconstruction on Si(111) Resolved in Real Space, *Phys Rev Lett* **50**, 120 (1983).
- [3] G. Binnig, C. F. Quate, and C. Gerber, Atomic force microscope, *Phys Rev Lett* **56**, 930 (1986).
- [4] The Nobel Prize in Physics 1986 - NobelPrize.org.
- [5] R. M. Feenstra, J. A. Stroscio, J. Tersoff, and A. P. Fein, Atom-selective imaging of the GaAs(110) surface, *Phys Rev Lett* **58**, 1192 (1987).
- [6] G. Meyer and N. M. Amer, Novel optical approach to atomic force microscopy, *Appl Phys Lett* **53**, 1045 (1998).
- [7] D. M. Eigler and E. K. Schweizer, Positioning single atoms with a scanning tunnelling microscope, *Nature* 1990 344:6266 **344**, 524 (1990).
- [8] Q. Zhong, D. Inniss, K. Kjoller, and V. B. Elings, Fractured polymer/silica fiber surface studied by tapping mode atomic force microscopy, *Surf Sci* **290**, L688 (1993).
- [9] F. J. Giessibl, Atomic Resolution of the Silicon (111)-(7×7) Surface by Atomic Force Microscopy, *Science* (1979) **267**, 68 (1995).
- [10] B. C. Stipe, M. A. Rezaei, and W. Ho, Localization of Inelastic Tunneling and the Determination of Atomic-Scale Structure with Chemical Specificity, *Phys Rev Lett* **82**, 1724 (1999).
- [11] T. Harimaya, H. Kodama, and K. I. Muramoto, Regional Differences in Snowflake Size Distributions, *Journal of the Meteorological Society of Japan. Ser. II* **82**, 895 (2004).
- [12] B. Voigtländer, *Scanning Probe Microscopy* (Springer Berlin Heidelberg, 2015).
- [13] R. Konishi, S. Ikeda, T. Osaki, and H. Sasakura, Inverse photoemission spectroscopy study on the oxidation of titanium thin film, *Jpn J Appl Phys* **29**, 1805 (1990).
- [14] B. M. Biwer and S. L. Bernasek, A photoelectron and energy-loss spectroscopy study of Ti and its interaction with H₂, O₂, N₂ and NH₃, *Surf Sci* **167**, 207 (1986).
- [15] R. Berndt, J. K. Gimzewski, and R. R. Schlittler, Bias-dependent STM images of oxygen-induced structures on Ti(0001) facets, *Surf Sci* **310**, 85 (1994).
- [16] N. D. Lang, Theory of Single-Atom Imaging in the Scanning Tunneling Microscope, *Phys Rev Lett* **56**, 1164 (1986).
- [17] J. Tersoff and D. R. Hamann, Theory of the scanning tunneling microscope, *Phys Rev B* **31**, 805 (1985).
- [18] T. E. Feuchtwang, P. H. Cutler, and N. M. Miskovsky, A theory of vacuum tunneling microscopy, *Phys Lett A* **99**, 167 (1983).

- [19] J. G. Rodrigo, H. Suderow, and S. Vieira, On the use of STM superconducting tips at very low temperatures, *The European Physical Journal B - Condensed Matter and Complex Systems* 2004 40:4 **40**, 483 (2004).
- [20] K. Fosshem and A. Sudbø, *Superconductivity: Physics and Applications* (John Wiley & Sons, Ltd, 2005).
- [21] I. Giaever, H. R. Hart, and K. Megerle, Tunneling into Superconductors at Temperatures below 1°K, *Physical Review* **126**, 941 (1962).
- [22] S. M. O'Mahony, W. Ren, W. Chen, Y. X. Chong, X. Liu, H. Eisaki, S. Uchida, M. H. Hamidian, and J. C. S. Davis, On the electron pairing mechanism of copper-oxide high temperature superconductivity, *Proc Natl Acad Sci U S A* **119**, e2207449119 (2022).
- [23] W. Heywang, K. Lubitz, and W. Wersing, *Piezoelectricity*, **114**, (Springer Berlin Heidelberg, 2008).
- [24] K. G. Vandervoort, R. K. Zasadzinski, G. G. Galicia, and G. W. Crabtree, Full temperature calibration from 4 to 300 K of the voltage response of piezoelectric tube scanner PZT-5A for use in scanning tunneling microscopes, *Review of Scientific Instruments* **64**, 896 (1998).
- [25] C. Wei, H. Zhang, L. Tao, W. Li, and H. Shi, A circular arc bending model of piezoelectric tube scanners, *Review of Scientific Instruments* **67**, 2286 (1998).
- [26] M. Hanns, W. Naumann, and R. Anton, Performance of a tilt-compensating tube scanner in atomic force microscopy, *Scanning* **20**, 501 (1998).
- [27] D. W. Pohl, Dynamic piezoelectric translation devices, *Review of Scientific Instruments* **58**, 54 (1998).
- [28] J. P. Ibe, P. P. B. Jr., S. L. Brandow, R. A. Brizzolara, N. A. Burnham, D. P. DiLella, K. P. Lee, C. R. K. Marrian, and R. J. Colton, On the electrochemical etching of tips for scanning tunneling microscopy, *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films* **8**, 3570 (1998).
- [29] C. J. Chen, *Introduction to Scanning Tunneling Microscopy: Second Edition*, 1 (Oxford University Press, 2007).
- [30] M. R. Johnson, The Galileo high gain antenna deployment anomaly, NASA. Lewis Research Center, The 28th Aerospace Mechanisms Symposium (1994).
- [31] J. G. Rodrigo, H. Suderow, S. Vieira, E. Bascones, and F. Guinea, Superconducting nanostructures fabricated with the scanning tunnelling microscope, *Journal of Physics: Condensed Matter* **16**, R1151 (2004).
- [32] C. Untiedt, G. Rubio, S. Vieira, and N. Agraït, Fabrication and characterization of metallic nanowires, *Phys Rev B* **56**, 2154 (1997).
- [33] N. Agraït, J. G. Rodrigo, C. Sirvent, and S. Vieira, Atomic-scale connective neck formation and characterization, *Phys Rev B* **48**, 8499 (1993).
- [34] N. Agraït, Quantum properties of atomic-sized conductors, *Phys Rep* **377**, 81 (2003).

- [35] R. M. Feenstra, Scanning tunneling spectroscopy, *Surf Sci* **299–300**, 965 (1994).
- [36] J. M. Ziman, *Principles of the Theory of Solids* (Cambridge University Press, 1972).
- [37] M. F. Crommie, C. P. Lutz, and D. M. Eigler, Imaging standing waves in a two-dimensional electron gas, *Nature* 1993 363:6429 **363**, 524 (1993).
- [38] R. T. Leriche, A. Palacio-Morales, M. Campetella, C. Tresca, S. Sasaki, C. Brun, F. Debontridder, P. David, I. Arfaoui, O. Šofranko, T. Samuely, G. Kremer, C. Monney, T. Jaouen, L. Cario, M. Calandra, and T. Cren, Misfit Layer Compounds: A Platform for Heavily Doped 2D Transition Metal Dichalcogenides, *Adv Funct Mater* 2007706 (2020).
- [39] L. Petersen, P. Sprunger, P. Hofmann, E. Lægsgaard, B. Briner, M. Doering, H.-P. Rust, A. Bradshaw, F. Besenbacher, and E. Plummer, Direct imaging of the two-dimensional Fermi contour: Fourier-transform STM, *Phys Rev B Condens Matter Mater Phys* **57**, R6858 (1998).
- [40] M. Tinkham, *Introduction to Superconductivity: Second Edition (Dover Books on Physics) (Vol i)*, 2nd ed. (Dover Publications, 2004).
- [41] H. Suderow, I. Guillamón, J. G. Rodrigo, and S. Vieira, Imaging superconducting vortex cores and lattices with a scanning tunneling microscope, *Supercond Sci Technol* **27**, 063001 (2014).
- [42] M. Timmermans, T. Samuely, B. Raes, J. Van de Vondel, and V. V. Moshchalkov, Dynamic Visualization of Nanoscale Vortex Orbits, *ACS Nano* **8**, 2782 (2014).
- [43] T. K. Kim, A. N. Yaresko, V. B. Zabolotnyy, A. A. Kordyuk, D. V. Evtushinsky, N. H. Sung, B. K. Cho, T. Samuely, P. Szabó, J. G. Rodrigo, J. T. Park, D. S. Inosov, P. Samuely, B. Büchner, and S. V. Borisenko, Conventional superconductivity in SrPd₂Ge₂, *Phys Rev B* **85**, 014520 (2012).
- [44] M. Julliere, Tunneling between ferromagnetic films, *Phys Lett A* **54**, 225 (1975).
- [45] R. Meservey, P. M. Tedrow, and P. Fulde, Magnetic Field Splitting of the Quasiparticle States in Superconducting Aluminum Films, *Phys Rev Lett* **25**, 1270 (1970).
- [46] P. M. Tedrow and R. Meservey, Spin Polarization of Electrons Tunneling from Films of Fe, Co, Ni, and Gd, *Phys Rev B* **7**, 318 (1973).
- [47] S. H. Park and D. Sander, Spin-polarized scanning tunneling microscopy with quantitative insights into magnetic probes, *Nano Converg* **4**, 1 (2017).
- [48] C. Kittel, Physical Theory of Ferromagnetic Domains, *Rev Mod Phys* **21**, 541 (1949).
- [49] H. Tang, M. T. Cuberes, C. Joachim, and J. K. Gimzewski, Fundamental considerations in the manipulation of a single C₆₀ molecule on a surface with an STM, *Surf Sci* **386**, 115 (1997).
- [50] F. Moresco, G. Meyer, K. H. Rieder, H. Tang, A. Gourdon, and C. Joachim, Low temperature manipulation of big molecules in constant height mode, *Appl Phys Lett* **78**, 306 (2001).
- [51] D. M. Eigler, C. P. Lutz, and W. E. Rudge, An atomic switch realized with the scanning tunnelling microscope, *Nature* 1991 352:6336 **352**, 600 (1991).

- [52] N. Henningsen, K. J. Franke, I. F. Torrente, G. Schulze, B. Priesch, K. Rück-Braun, J. Dokić, T. Klamroth, P. Saalfrank, and J. I. Pascual, Inducing the Rotation of a Single Phenyl Ring with Tunneling Electrons, *Journal of Physical Chemistry C* **111**, 14843 (2007).
- [53] J. Repp, G. Meyer, F. E. Olsson, and M. Persson, Controlling the charge state of individual gold adatoms, *Science* (1979) **305**, 493 (2004).
- [54] T. Samuely, S.-X. Liu, M. Haas, S. Decurtins, T. A. Jung, and M. Stöhr, Self-Assembly of Individually Addressable Complexes of C 60 and Phthalocyanines on a Metal Surface: Structural and Electronic Investigations, *The Journal of Physical Chemistry C* **113**, 19373 (2009).

Skenovacia tunelová mikroskopia

Vysokoškolský učebný text

Autori: Mgr. Tomáš Samuely PhD.

Vydavateľ: Univerzita Pavla Jozefa Šafárika v Košiciach
Vydavateľstvo ŠafárikPress

Rok vydania: 2023
Počet strán: 70
Rozsah: 4,3 AH
Vydanie: prvé



ISBN 978-80-574-0202-2 (e-publikácia)