# Vrstična tunelska mikroskopija in spektroskopija Načini merjenja

Marion A. van Midden Mavrič

7. marec 2023

## 1 Vrstični tunelski mikroskop (VTM)

Vrstični tunelski mikroskop (VTM) spada med tipalne eksperimentalne tehnike, kjer se za preučevanje površine uporablja tipalo, s katerim "vrstičimo" po površini in tako posnamemo sliko površine. V primeru VTM je tipalo atomsko ostra konica, ki jo približamo dovolj blizu površini (pol-) prevodnega vzorca. Ko med njiju pritisnemo napetost V, med njima steče majhen, a merljiv, tunelski tok. Ta je odvisen od lokalne elektronske gostote stanj vzorca  $\rho_{\rm v}$  in konice  $\rho_{\rm k}$  ter prek matričnega elementa M eksponentno odvisen od razdalje z med njima. Zasedenost stanj konice in vzorca opišemo s Fermijevo porazdelitvijo  $f(\varepsilon) = \frac{1}{1+\exp(\varepsilon/k_{\rm B}T)}$ , kjer je z  $\varepsilon$  označena energija glede na Fermijevo energijo  $\varepsilon = E - E_{\rm F}$ , T pa je temperatura tunelskega stika. Tunelski tok lahko tako zapišemo kot:

$$I(eV) = \frac{4\pi e}{\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} \left[ f_{\mathbf{k}}(\varepsilon + eV) - f_{\mathbf{v}}(\varepsilon) \right] \rho_{\mathbf{k}}(\varepsilon + eV) \rho_{\mathbf{v}}(\varepsilon) |M(\varepsilon, eV)|^2 \mathrm{d}\varepsilon .$$
(1)

Z upoštevanjem WKB (Wentzel–Kramers–Brillouin) approksimacije matričnega elementa  $M(\varepsilon, eV)$ , lahko odvisnost toka od razdalje z v Tersoff-Hamannovem približku zapišemo eksplicitno. Enačba za tunelski tok je v tem primeru:

$$I(eV) = \frac{4\pi e}{\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} \left[ f_{\mathbf{k}}(\varepsilon + eV) - f_{\mathbf{v}}(\varepsilon) \right] \rho_{\mathbf{k}}(\varepsilon + eV) \rho_{\mathbf{v}}(\varepsilon) \\ \exp\left\{ -2z \left[ \frac{2m}{\hbar} \left( \frac{\phi_{\mathbf{v}} + \phi_{\mathbf{k}}}{2} + \frac{eV}{2} - \varepsilon \right) \right]^{1/2} \right\} \mathrm{d}\varepsilon \quad (2)$$

pri čemer sta  $\phi_k$  in  $\phi_v$  izstopni deli konice in vzorca.

Odvisnost tunelskega toka I od lokalne gostote stanj vzorca  $\rho_v$ , omogoča merjenje  $\rho_v$ . Kako sta I in  $\rho_v$  povezana, najenostavneje vidimo v približku zelo nizkih temperatur, ko lahko Fermijevi porazdelitvi nadomestimo s stopničastima funkcijama. V majhnem območju okoli  $\varepsilon = 0$  lahko predpostavimo, da je prispevek matričnega elementa neodvisen of energije, saj sta izstopni deli vzorca  $\phi_v$  in konice  $\phi_k$  pri tipičnih kovinah velikostnega reda nekaj eV. Izraz v eksponentu bo torej konstanten, zaradi krajšega zapisa pa ga označimo s  $\kappa$ . V primeru, da je gostota stanj konice v relevantnem energijskem intervalu konstantna, lahko v okviru teh približkov izraz za tunelski tok poenostavimo v:

$$I(eV) \propto \exp\left(-\kappa z\right) \rho_{\rm k} \int_0^{eV} \rho_{\rm v}(\varepsilon) \,\mathrm{d}\varepsilon.$$
(3)

Z odvajanjem tega izraza po napetosti V lahko pokažemo, da je odvod toka po napetosti  $dI/dV |_{V=U}$  pri napetosti U kar sorazmeren z lokalno gostoto stanj vzorca  $\rho_{\rm v}(U)$ :

$$\frac{\mathrm{d}I}{\mathrm{d}V}|_{V=U} \propto \rho_{\mathrm{sample}}(eU). \tag{4}$$

Ravno približki, ki smo jih uporabili v tej izpeljavi, pa vodijo do sistemskih napak, ki se lahko pojavljajo pri merjenju. Zato si najprej oglejmo, kako potekajo meritve z VTM.



Slika 1: Shematski prikaz tuneliranja v VTM.

### 1.1 Slikanje z VTM

Za slikanje z VTM se uporabljata dva glavna načina merjenja. V načinu konstantnega toka med skeniranjem površine pri konstantni tunelski napetosti U s povratno zanko uravnavamo razdaljo med konico in vzorcem tako, da je tunelski tok I konstanten. V načinu konstantne višine pa velja ravno obratno, saj med slikanjem površine pri konstantni napetosti izklopimo povratno zanko ter merimo tunelski tok. Oba načina merjenja sta shematsko prikazana na sliki ??.



Slika 2: Primerjava meritev v načinu konstantnega toka in konstantne višine.

Običajno slikamo v sicer počasnejšem načinu konstantnega toka, saj je ta manj občutljiv

na mehanske motnje iz okolice. Primernejši je tudi za slikanje površin z velikimi korugacijami površine, saj bi v načinu konstantne višine obstajala možnost, da se konica "zaleti" vanje.

#### 1.2 Meritve lokalne gostote stanj vzorca

Meritve lokalne gostote stanj vzorca izvajamo prek merjenja odvoda tunelskega toka, pri čemer moramo za določitev gostote stanj vzorca v odvisnosti od energije v eni točki, odvod dI/dV pomeriti pri različnih napetostih U. Temu načinu merjenja rečemo **točkovna spektroskopija** (ang. point spectroscopy) ali na kratko kar **spektroskopija**. Meritev zaradi boljšega razmerja med signalom in šumom običajno izvedemo s fazno občutljivim ojačevalcem (FOO) [1]. V enačbi 4 smo si ogledali zelo poenostavljen izraz. V resnici pa v enačbi za tunelski tok nastopa več členov, tako da pri odvajanju celotnega izraza dobimo:

$$\frac{\mathrm{d}I}{\mathrm{d}V} = \frac{4\pi e}{\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\mathrm{d}f_{\mathrm{kv}}(\varepsilon, eV)}{\mathrm{d}V} \rho_{\mathrm{k}}(\varepsilon + eV) \rho_{\mathrm{v}}(\varepsilon) |M(z, \varepsilon, eV)|^{2} \mathrm{d}\varepsilon + \frac{4\pi e}{\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} f_{\mathrm{kv}}(\varepsilon, eV) \frac{\mathrm{d}\rho_{\mathrm{kv}}(\varepsilon + eV)}{\mathrm{d}V} \rho_{\mathrm{v}}(\varepsilon) |M(z, \varepsilon, eV)|^{2} \mathrm{d}\varepsilon + \frac{4\pi e}{\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} f_{\mathrm{kv}}(\varepsilon, eV) \rho_{\mathrm{k}}(\varepsilon + eV) \rho_{\mathrm{v}}(\varepsilon) \frac{\mathrm{d}|M(z, \varepsilon, eV)|^{2}}{\mathrm{d}V}.$$
 (5)

Ta izraz je potrebno nato izvrednotiti za vsako napetost U. Poleg napetosti pri kateri merimo, se v izrazu skriva tudi odvisnost od začetnega tunelskega toka  $I_{\text{set}}$  in napetosti  $U_{\text{set}}$  s katerima določimo razdaljo med konico in vzorcem  $z_{\text{set}}$  med meritvijo  $dI/dV |_{V=U}$ .

Običajno nas bolj kot točna meritev odvoda tunelskega toka po napetosti v neki točki zanima variacija dI/dV po prostoru. Če spektroskopijo pomerimo v več točkah, ki ležijo vzdolž premice na vzorcu, to imenujemo **linijska spektroskopija** (ang. line spectroscopy). Točke lahko razporedimo tudi po mreži. Tak način imenujemo **mrežna spektroskopija** (ang. grid spectroscopy).

Ker se gostota stanj konice med meritvami praviloma ne spreminja in lahko z ustrezno pripravo konice dejansko zagotovimo, da je približno konstantna v energijskem intervalu, ki nas zanima, drugi člen običajno zanemarimo. Z uporabo WKB približka za matrični element smo pokazali, da je le-ta v energijskem območju do nekaj eV približno konstanten. Če odvod izvrednotimo pri določeni napetosti U, lahko modro podčrtani člen razumemo kot konvolucijo gostote stanj konice in vzorca pri tej napetosti U. Če odvod pomerimo pri več različnih napetostih U, bi (če tretjega člena ne bi bilo) dobili le zaradi temperature razmazano konvolucijo gostote stanj konice in vzorca. Pri merjenju v eni točki tretji člen k meritvi dI/dV doprinese neko ozadje. Pomembnejši pa postane, ko merimo spremembe dI/dV po površini, ker se v tem primeru prispevek ozadja od točke do točke merjenja spreminja. Z uporabo WKB približka lahko pokažemo, da je ta prispeveksorazmeren s tunelskim tokom  $I_{set}$ , ki smo ga uporabili za določitev razdalje med konico in vzorcem  $z_{set}$ v dani točki pred začetkom meritve [2]:

$$\frac{4\pi e}{\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} f_{\rm kv}(\varepsilon, eV) \ \rho_{\rm k}(\varepsilon + eV) \ \rho_{\rm v}(\varepsilon) \ \frac{\mathrm{d}T(\varepsilon, eV)}{\mathrm{d}V} = \frac{e \ z_{\rm set}}{\left[\frac{\hbar^2}{m} \left(\phi_{\rm v} + \phi_{\rm k} + eV\right)\right]^{1/2}} \ I_{\rm set}(eU_{\rm set}).$$
(6)

Ker lahko iz slik vrednosti odvoda dI/dV pri določeni napetosti po površini dobimo dodatne informacije o elektronski strukturi vzorca, so take meritve zelo pomembne. Tako kot slike, lahko tudi te meritve izvajamo v različnih načinih, ki se razlikujejo glede na to, kako določimo višino konice v posamezni točki (x, y) pri določeni napetosti U pred samo meritvijo odvoda.



Slika 3: Shematski prikaz različnih načinov merjenja dI/dV z VTM.

V primeru mrežne spektroskopije si izberemo določen stabilizacijski tunelski tok  $I_{\text{set}}$  in napetost  $U_{\text{set}}$  s katerima bomo v vsaki točki (x, y) določili višino konice  $z_{\text{set}}(x, y)$ preden bomo izklopili povratno zanko in pomerili  $dI/dV \mid_{V=U}(x,y)$  pri vnaprej izbranih napetostih (tipično izberemo minimalno ter maksimalno napetosti in število napetosti v tem intervalu, pri katerih nato izvedemo meritev). Ko konico premaknemo v novo točko, jo moramo torej najprej stabilizirati pri  $U_{\text{set}}$  in  $I_{\text{set}}$  (tipično nekaj ms s povratno zanko prilagajamo višino, da se konica ustali pri željeni razdalji), nato povratno zanko odpremo, k tunelski napetosti prištejemo modulacijo napetosti z amplitudo  $U_{\rm mod}$  in s fazno občutljivim ojačevalcem pomerimo  $dI/dV \mid_{V=U}(x,y)$  pri vseh vnaprej določenih napetostih. Dober način, da preverimo, da se višina konice med meritvijo ne spreminja je, da meritev izvedemo najprej od na primer pozitivnih napetosti k negativnim, nato pa še v obratni smeri. Če je šuma veliko, lahko meritve tudi večkrat ponovimo in jih povprečimo, vmes pa vsakič preverimo, da se višina konice ni (preveč) spremenila. Nato se premaknemo v naslednjo točko in postopek ponovimo. Ker je taka meritev v posamezni točki dolgotrajna (traja okoli 10 s), bi za sliko dI/dV po površini, ki bi imela le na primer le 10  $\times$  10 točk, potrebovali kar 1000 s, za sliko z  $2 \times$  več točkami v vsaki smeri pa kar 4000 s.

Meritve spreminjanja dI/dV po površini vzorca pri določeni napetosti U lahko pridobimo tudi s slikanjem t.i. **map pri konstantnem toku** ali **konstantni višini**. V tem primeru kar med samim slikanjem tunelsko napetost moduliramo z dodajanjem sinusnega signala z majhno amplitudo (tipično 5–10 mV) pri določeni frekvenci (v našem primeru 733 Hz). Poleg tunelskega toka in višine med slikanjem z lock-in ojačevalcem merimo še odvod toka po napetosti. V primeru map pri različnih napetostih U posnetih pri konstnantnem toku, bo za vsako mapo  $U_{set} = U$ , kar pomeni, da bodo vrednosti dI/dV v isti točki (x, y) v mapah pri različnih napetostih U posledično posnete pri različnih višinah  $z_{set}$ . Če snemamo v **načinu konstantne višine** pa bomo višino konice stabilizirali vsakokrat v isti točki. Zato bo  $z_{set}$  za mape istega območja pri različnih višinah enak. Prednost pridobivanja informacij hkrati s slikanjem je, da lahko hitreje pridobimo sliko dI/dV večjega območja z boljšo prostorsko ločljivostjo pri določeni napetosti U. Za prostorsko porazdeljene informacije dI/dV pri veliko različnih napetostih pa bo tudi ta način, neodvisno od načina slikanja, dokaj dolgotrajen.

Vpliv načina slikanja na informacije, pridobljene iz dI/dV slik smo natančneje preučevali v poglavju z naslovom Interferenca kvazi delcev.

# 2 Interferenca kvazi delcev

Kadar so na površini materiala prisotni defekti, ki sipajo površinska elektronska stanja, lahko nastanejo stoječa valovanja. Pogoj za nastanek stoječega valovanja je, da se elektroni elastično sipljejo na nečistočah, atomskih stopnicah ipd. Vpadno in odbito valovanje z valovnima vektorjema k in -k lahko tvorita stoječe valovanje z valovnim vektorjem  $q_s = \frac{k - (-k)}{2} = k$ , če imata njuni pripadajoči stanji enako energijo  $\varepsilon(k)$ . Ker z VTM-jem merimo lokalno gostoto stanj, ki je sorazmerna kvadratu valovne funkcije pri določeni energiji, bomo v meritvah dI/dV opazili stoječe valovanje z valovnim vektorjem q = 2k iz česar lahko pridobimo informacije o lokalni pasovni strukturi materiala. To je shematsko predstavljeno na sliki 4. Za analizo z interferenco kvazi delcev moramo najprej posneti slike dI/dV dovolj velikega dela površine na katerem se površinska stanja sipljejo na defektih ali atomskih stopnicah. S Fourierjevo analizo lahko nato iz teh podatkov dobimo interferenčni vzorec v k-prostoru, ki nam omogoča, da izluščimo informacije o pasovni strukturi materiala. Ti podatki so podobni meritvam s kotno ločljivo fotoemisijsko spektroskopijo (ang. Angle Resolved PhotoEmission Spectroscopy ali ARPES) [3, 4]. Za razliko od nje, lahko podatke pri interferenci kvazi delcev pridobimo hkrati kot informacije o topografiji vzorca. Poleg tega je energijska ločljivost podatkov pridobljenih prek interference kvazi delcev s tunelskim mikroskopom neodvisna od tega ali merimo zasedena ali nezasedena stanja.

Ker preučevanje pasovne strukture prek sipanih kvazi delcev predstavlja pomemben način preučevanja kvantnih materialov, kot so na primer topološki izolatorji [5, 6, 7], visokotemperaturni superprevodniki [8, 9], je potrebno razumeti kako različni načini merjenja vplivajo na dobljene rezultate.



Slika 4: Disperzija površinskih stanj površin z orientacijo (111) v 3D (a) in (b) prerez parabole. S spreminjanjem napetosti, lahko dobimo informacije o prerezih pri različnih energijah  $\varepsilon = eU$ . Označena je še energija Fermijevega nivoja  $\varepsilon_{\rm F}$  s pripadajočim valovnim vektorjem  $k_{\rm F}$  in nastopna energija površinskega stanja  $\varepsilon_0$ .

Najprej si oglejmo primer meritev pasovne strukture površinskega stanja na dobro znani površini Cu(111), ki ima lokalizirano površinsko stanje z nastopno energijo  $\varepsilon_0 =$ -440 mV. S primerjavo meritev narejenih v načinu konstantne višine in v načinu konstantnega toka, lahko potrdimo ugotovitve iz literature [10], da je dodatni obroč, ki ga vidimo pri merjenju v načinu konstantnega toka posledica spreminjanja  $z_{\text{set}}$  po površini. Primerjava meritev opravljenih v obeh načinih pri napetosti pod Fermijevo energijo in nad njo je prikazana na slikah 5 in 5.



Slika 5: Primerjava meritev dI/dV po površini v načinu konstantnega toka (a) in konstantne višine (b), ter njuni Fourierovi transformiranki (c) in (d).

Dodaten obroč smo opazili tudi v meritvah, kjer smo slike dI/dV pridobili iz meritev mrežne spektroskopije. Ta je posledica različne višine  $z_{\text{set}}$  v točkah mreže, saj kot smo opisali v uvodu, konico v vsaki točki stabiliziramo pri  $I_{\text{set}}$  in  $U_{\text{set}}$ . Spreminjanje višine po površini je torej enako, kot pri slikah dI/dV posnetih pri  $U = U_{\text{set}}$ . Za razliko od map posnetih pri konstantnem toku pa se med različnimi napetostmi U ne spreminja, temveč ostaja enako. Zato je tudi polmer dodatnega obroča v vseh meritvah konstanten, kar lahko vidimo na sliki 7f, kjer je prikazan prerez diskretnih Fourierovih transformacij pri različnih napetostih. Na sliki 7 pa lahko opazimo še eno glavnih pomanjkljivosti mrežne spektroskopije. Ker je celotna meritev dolgotrajna in ker merimo točko po točko, bo zaradi majhnih razlik v temperaturi med posameznimi deli merilnega dela mikroskopa prišlo do "lezenja"konice napram vzorca. Posledica tega je asimetričnost krogov, ki jih lahko vidimo v diskretni Fourierovi transformaciji.



Slika 6: Primerjava meritev dI/dV po površini v načinu konstantnega toka (a) in konstantne višine (b), ter njuni Fourierovi transformiranki (c) in (d).



Slika 7: Spektroskopija na 45 nm × 22.5 nm veliki mreži, posneta v 100×50 točkah. Uporabljeni parametri:  $U_{\text{set}} = 150 \text{ mV}$ ,  $I_{\text{set}} = 270 \text{ pA}$ ,  $U_{\text{mod}} = 5 \text{ mV}$ . Za razliko od zgornjih slik, je tukaj uporabljena definicija  $k = 2\pi/l$ .

Podobne meritve smo naredili tudi na topološki polkovini Sb(111), ki ima precej drugačno disperzijo površinskih stanj kot običajne kovine, zato so bili tudi opaženi vzorci kvazidelčne interference precej drugačni. Dva primera sta prikazana na sliki 8.



Slika 8: Shema pasovne strukture Sb(111) (a) in spektroskopija na Sb(111) (b). Shematski prikaz pričakovanih sipanj med stanji na površini v različnih energijskih območjih (c-e). Primera Fourierjevih transformirank izmerjene dI/dV(x, y, U), pomerjenih v načinu konst. toka. Sheme so povzete po [11].

Iz izmerjenih interferenčnih vzorcev lahko rekonstruiramo pasovno strukturo Sb(111), ki se ujema z napovedano. Primerjava slike posnete v načinu konstantne višine s topografijo, ki je bila posneta hkrati, nakazuje, da bi bile lahko sistemske napake opažene pri višjih napetostih podobne oblike kot pasovna struktura. V primeru Sb(111) to ni tako pomembno, ker je njegova pasovna struktura dobro znana. Ker pa so take sistemske napake v preteklosti že vodile do napačni interpretacij ([12, 13]) celo v primeru dobro znanih (111) površin kovin, je pomembno, da razumemo kako se pojavljajo v primeru bolj kompleksnih pasovnih struktur. Interpretacija opaženih vzorcev je namreč že brez tega dovolj



Slika 9: Primerjava Fourierove transformacije dI/dV mape in Fourierove transformacije topografije, nakazuje na možne dodatne vzorce, ki so posledica načina merjenja. Ti so označeni z rumenimi puščicami.

zahtevna. Ker je pasovna struktura Sb(111) dobro znana, je tako dober testni sistem, kjer bi se splačalo preučevati obnašanje sistemskih napak meritev. Meritve opravljene do sedaj so bile zaradi omejitev merilnega sistema preveč zašumljene, da bi lahko obliko sistemskih napak natančno preučili. Eksperimenti pri katerih bomo v boljših pogoji posneli dI/dV slike z boljšo ločljivostjo, bodo pomagali dokončno razkriti vpliv načinov merjenja.

### Literatura

- Principles of lock-in detection and the state of the art. https://www.zhinst.com/sites/ default/files/li\_primer/zi\_whitepaper\_principles\_of\_lock-in\_detection.pdf, 2016.
- [2] B. Koslowski, C. Dietrich, A. Tschetschetkin, and P. Ziemann. Evaluation of scanning tunneling spectroscopy data: Approaching a quantitative determination of the electronic density of states. *Physical Review B*, 75(3):035421, January 2007. Publisher: American Physical Society.
- [3] Hans Lüth. Surfaces and Interfaces of Solid Materials. Springer, 3rd ed edition, 1995.
- [4] C. R. Brundle, Charles A. Evans, and Shaun Wilson, editors. Encyclopedia of materials characterization: surfaces, interfaces, thin films. Materials characterization series. Butterworth-Heinemann; Manning, Boston: Greenwich, CT, 1992.
- [5] Haim Beindenkopf, Pedram Roushan, and Ali Yazdani. Chapter 7 Visualizing Topological Surface States and their Novel Properties using Scanning Tunneling Microscopy and Spectroscopy. In Marcel Franz and Laurens Molenkamp, editors, *Contemporary Concepts of Condensed Matter Science*, volume 6 of *Topological Insulators*, pages 175–198. Elsevier, January 2013.
- [6] Jungpil Seo, Pedram Roushan, Haim Beidenkopf, Y. S. Hor, R. J. Cava, and Ali Yazdani. Transmission of topological surface states through surface barriers. *Nature*, 466(7304):343–346, July 2010.
- [7] Pedram Roushan, Jungpil Seo, Colin V. Parker, Y. S. Hor, D. Hsieh, Dong Qian, Anthony Richardella, M. Z. Hasan, R. J. Cava, and Ali Yazdani. Topological surface states protected from backscattering by chiral spin texture. *Nature*, 460(7259):1106–1109, August 2009.
- [8] Jennifer Eve Hoffman. A Search for Alternative Electronic Order in the High Temperature Superconductor  $Bi_2Sr_2CaCu_2O_{8+\delta}$  by Scanning Tunneling Microscopy. PhD thesis, 2003.
- [9] Ali Yazdani, Eduardo H. da Silva Neto, and Pegor Aynajian. Spectroscopic Imaging of Strongly Correlated Electronic States. Annual Review of Condensed Matter Physics, 7(1):11–33, March 2016. Publisher: Annual Reviews.
- [10] A. J. Macdonald, Y.-S. Tremblay-Johnston, S. Grothe, S. Chi, P. Dosanjh, S. Johnston, and S. A. Burke. Dispersing artifacts in FT-STS: a comparison of set point effects across acquisition modes. *Nanotechnology*, 27(41):414004, September 2016. Publisher: IOP Publishing.
- [11] Anjan Soumyanarayanan and Jennifer E. Hoffman. Momentum-resolved stm studies of rashbasplit surface states on the topological semimetal sb. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 201:66–73, 2015. Special issue on electron spectroscopy for Rashba spinorbit interaction.
- [12] Paolo Sessi, Vyacheslav M. Silkin, Ilya A. Nechaev, Thomas Bathon, Lydia El-Kareh, Evgueni V. Chulkov, Pedro M. Echenique, and Matthias Bode. Direct observation of manybody charge density oscillations in a two-dimensional electron gas. *Nature Communications*, 6(1):8691, October 2015. Number: 1 Publisher: Nature Publishing Group.
- [13] K. Schouteden, P. Lievens, and C. Van Haesendonck. Fourier-transform scanning tunneling microscopy investigation of the energy versus wave vector dispersion of electrons at the Au(111) surface. *Physical Review B*, 79(19):195409, May 2009. Publisher: American Physical Society.