

О НАБЛЮДЕНИИ В ЭКСПЕРИМЕНТАХ СО СКАНИРУЮЩИМ ТУННЕЛЬНЫМ МИКРОСКОПОМ ЕДИНИЧНЫХ ПАРАМАГНИТНЫХ ЦЕНТРОВ

Ф.И.Далидчик, С.А.Ковалевский

Институт химической физики им. Н.Н.Семенова РАН

117977 Москва, Россия

Поступила в редакцию 24 апреля 1998 г.

Показано, что при наличии в контакте СТМ парамагнитного центра в спектре автоэмиссионных резонансов наблюдается обменное расщепление. Эффект позволяет детектировать единичные электронные спины.

PACS: 73.40.Gk

Сканирующий туннельный микроскоп (СТМ) широко используется в современных исследованиях токопроводящих материалов [1]. Общеизвестны впечатляющие достижения методов СТМ в решении проблем физики и химии поверхности. Создание этого прибора позволило не только получать изображения поверхностных структур, но и целенаправленно менять состав, строение, места локализации единичных поверхностных комплексов [2]. В последние годы прямому наблюдению стали доступны многие элементарные акты фундаментальных гетерогенных процессов – адсорбции [3], десорбции [4], диссоциации [5] и др. Известны вместе с тем и недостатки современных методов СТМ. Прежде всего, их нечувствительность к химическому строению поверхностных комплексов. Проблема распознавания топографических образов, в особенности образов точечных дефектов и адсорбированных частиц, по-прежнему одна из центральных в физике СТМ. Решение этой проблемы теоретическими методами затруднительно. Трудности связаны и с недостатком информации о строении работающего острия СТМ и с отсутствием достаточно точных методов вычисления электронных волновых функций поверхности на больших расстояниях ($z \geq 5 \text{ \AA}$) в сильных полях ($f \geq 10^7 \text{ В/см}$). В настоящее время для идентификации единичных точечных дефектов и адсорбированных частиц необходимы новые "динамические" методы сканирующей туннельной спектроскопии (СТС), чувствительные к спектрам колебаний, спинам, энергиям электронных переходов поверхностных комплексов. Поиски таких методов интенсивно ведутся в последние годы [2,6].

Одно из направлений этих поисков представлено попытками прямого повторения в экспериментах с СТМ спектроскопических измерений, обычно используемых при изучении макросистем. Такой подход, однако, до сих пор был недостаточно результативным. Попытки измерения колебательных спектров по схеме колебательной туннельной спектроскопии [7], то есть посредством регистрации пороговых особенностей токов СТМ при напряжениях $eV = \hbar\omega \leq 0,5 \text{ эВ}$ ($\hbar\omega$ – колебательный квант), не привели к успеху [6]. Попытки регистрации сигналов ЭПР от единичных парамагнитный центр (ПЦ) окисленного кремния предпринимались в работах [8–10]. В этих работах сообщалось, что слабые радиочастотные изменения туннельных токов СТМ наблюдались при комнатных температурах на расстояниях 3–6 \AA от единичного точечного дефекта. Механизм возникновения "одноатомного" ЭПР при равной засе-

ленности зеemanовских уровней в настоящее время не известен. Координатная зависимость эффектов, описанных в работах [8–10], представляется аномальной. Вопрос о возможности детектирования единичных ПЦ с помощью ЭПР остается открытым.

Цель настоящего сообщения – предложить новый способ регистрации единичных ПЦ в экспериментах с СТМ. В основе метода, описанного ниже, лежит размерно-квантовый эффект, в макроскопических условиях ненаблюдаемый.

Известно (см., например, [11–13]), что в экспериментах с СТМ размерно-квантовый эффект обычно проявляется осцилляциями проводимости $\sigma(V) = \partial J / \partial V$, возникающими при напряжениях $eV > \phi \sim 5$ эВ (ϕ – работа выхода острия). Периодический рост проводимости СТМ, работающего в автоэмиссионном режиме, наглядно объясняется формированием стоячих электронных волн (СЭВ) в наномасштабном резонаторе, образованном поверхностью и полевым барьером, ограничивающим область классически разрешенного движения со стороны острия (поляриность образца считаем положительной). Учет взаимодействий электронов с колебательными и внутренними степенями свободы поверхностных атомов приводит к новым эффектам. Особенности токов СТМ, обусловленные колебательными переходами, были предсказаны и обнаружены в работах [14–17]. В этих работах, в частности, было показано, что при достаточно большой задержке электрона в резонаторе (при $\omega\tau_e \geq 1$, τ_e – время задержки) взаимодействие СЭВ с локальными поверхностными колебаниями проявляется сериями электронно-колебательных автоэмиссионных резонансов, которые были наблюдаемы на вольт-амперных характеристиках СТМ, сканировавшего поверхность окисленного титана. Эффект, обнаруженный при измерениях $J(V)$ "на воздухе" [14, 17], впоследствии наблюдался и в высоковакуумных условиях [16, 18].

Поверхности оксидов и окисленных металлов содержат небольшое количество ПЦ [19]. Некоторые из них играют в катализе роль "активных центров" и интенсивно изучаются на порошках методом ЭПР [20]. Такой подход дает спектроскопическую информацию, усредненную по ансамблю частиц, число которых $N \geq 10^{12}$. Спектроскопическая информация о единичных ПЦ доступна только методам, использующим СТМ. Покажем, что в экспериментах с СТМ единичные ПЦ могут быть обнаружены по очень простому признаку – обменному расщеплению автоэмиссионных резонансов. Для этого заметим, что спектр СЭВ определяется не только полем сил, отталкивающих электрон от острия, но и амплитудами (фазами) рассеяния электронов поверхностными атомами. Для парамагнитных частиц из-за вкладов обменного механизма амплитуды рассеяния зависят от полного спина $j = s \pm 1/2$ (s – спин парамагнитной частицы) [21]. Для кислорода, например, при энергиях электрона $\epsilon \sim (eV - \phi) \sim 2 - 5$ эВ амплитуды $A_j(\epsilon)$ могут различаться в несколько раз [22].

Отсюда следует, что при наличии под острием СТМ ПЦ в спектре СЭВ должно наблюдаться обменное расщепление, $\delta\epsilon_{j,n}$ (n – номер электронного уровня в резонаторе). Его величину нетрудно оценить, воспользовавшись приближением псевдопотенциала Ферми [21]:

$$\delta\epsilon_{j,n} \sim 2\pi\delta A_j(0)|\Phi_n(\mathbf{R})|^2 \geq 2\pi\delta A_j(0)/\Omega. \quad (1)$$

Здесь $\delta A_j(0) = |A_{s+1/2} - A_{s-1/2}(0)|$, Φ_n – волновая функция электрона в состоянии n -ой стоячей волны, \mathbf{R} – координата ПЦ, Ω – объем резонатора:

$$\Omega \sim \frac{eV - \phi}{eV} dS. \quad (2)$$

Здесь d – расстояние между острием и поверхностью, S – характерный масштаб сканируемой поверхности. Примем $S \sim a_x a_y$ ($a_{x,y}$ – периоды поверхностной решетки). Тогда для $\delta A_j(0) \sim (0,5 - 1) \text{ \AA}$, $V = 8 \text{ В}$, $\phi = 5 \text{ эВ}$, $a_x \approx 3 \text{ \AA}$, $a_y \approx 6,5 \text{ \AA}$, что соответствует оксиду титана [23], имеем

$$\delta\epsilon_{j,n} \geq (0,1 - 0,2) \text{ эВ}, \quad (3)$$

что больше (или соизмеримо) с полуширинами автоэмиссионных резонансов, наблюдавшихся в работах [14–17] ($\Gamma \leq 0,05 - 0,1 \text{ эВ}$). Большая длительность задержки электрона около поверхности оксида ($\tau_e \sim \hbar/\Gamma \sim 10^{-14} \text{ с}$), не наблюдавшаяся в экспериментах с пучками (плотности токов $\sim 10^{-1} \text{ электрон/\AA}^2$), указывает на значительную роль в экспериментах с СТМ (плотности токов $\sim 10^{11} \text{ электрон/\AA}^2$) объемного заряда, который накапливается в слое оксида под острием и релаксирует за времена $\tau_Q > 10^{-11} \text{ с}$.

Захват электрона резонатором, то есть его локализация на расстояниях $l_z \sim d(eV - \phi)/eV \sim 2 \text{ \AA}$ от образца, меняет поле сил, $U(R)$, в котором движутся поверхностные атомы. Оценим параметры электронно-колебательной связи

$$\alpha = \omega(\delta R)^2 \quad \text{и} \quad \beta = \delta\omega/\omega, \quad (4)$$

которыми определяются вероятности неупругих переходов и точность измерений колебательных спектров с помощью СТМ (δR – смещение равновесного положения поверхностного атома, $\delta\omega$ – изменение частоты колебаний в присутствии электрона). Учтем механизм штарк-эффекта:

$$\delta U(R) = U_e(R) - U_0(R) \sim f_n D(R). \quad (5)$$

Здесь $U_e(R)$ – потенциал, определяющий спектр колебаний в присутствии электрона, $U_0(R)$ – то же, для состояния пустого резонатора ($U_0(R) = M\omega^2 R^2/2$), $D(R)$ – дипольный момент поверхностного атома. Тогда при $V = 8 \text{ В}$, $d \approx 10 \text{ \AA}$, $D \sim 1 \text{ а.е.}$, $D'(D'') \sim 1 \text{ а.е.}$ для $\hbar\omega \sim 0,2 \text{ эВ}$ имеем

$$\alpha \sim 1, \quad \beta \sim 0,1. \quad (6)$$

Отсюда следует, что в адиабатическом приближении (когда частота колебаний меньше частоты электронных переходов) с точностью $\sim 10\%$ спектры резонансных значений энергии электронов, захваченных резонатором и взаимодействующих с колебательными и спиновыми степенями свободы поверхностного атома, имеют вид

$$\epsilon_{j,m,v}(V, d) = -eV + \epsilon_n^0(V, d) + \hbar\omega(v + 1/2) + \delta\epsilon_{j,n}(V, d), \quad (7)$$

где $j = s \pm 1/2$, $n = 1, 2, \dots$, $v = 0, 1, 2, \dots$, $\epsilon_n^0(V, d) \approx c(nV/d)^{2/3}$ – энергия n -го электронного уровня в резонаторе [14], v – колебательное квантовое число ($\hbar\omega \ll \partial\epsilon_n^0/\partial n$). Согласно (7), спектр состоит из электронно-колебательно-спиновых серий с энергиями электронных переходов, $\partial\epsilon_n^0/\partial n \sim 1 - 2 \text{ эВ}$, с зависящим от n обменным расщеплением, $\delta\epsilon_{j,n} \sim 0,1 - 0,2 \text{ эВ}$, и с не зависящими от j и n энергиями колебательных переходов $\hbar\omega \sim 0,1 - 0,2 \text{ эВ}$.

В экспериментах с СТМ, работающем в автоэмиссионном режиме (то есть при $eV > \phi \sim 5 \text{ эВ}$), спектр резонансных состояний (7) может быть измерен посредством сканирования зависимости тока, J , от V и(или) d . Нетрудно показать, что в

случае чистых "затупленных" [11–13] острий (с бесструктурными электронными плотностями, $\rho_t(\epsilon) \approx \text{const}$) автоэмиссионные резонансы (7) проявляются максимумами проводимости, $\partial J/\partial V$, возникающими при значениях V и d , являющихся корнями уравнения

$$\epsilon_F = \epsilon_{j,n,v}(V, d). \quad (8)$$

Здесь ϵ_F – уровень Ферми электронов острия.

В экспериментах с чистыми "одноатомными" остриями или с остриями, содержащими адсорбированные частицы, автоэмиссионные резонансы (7) могут проявляться максимумами полных токов $J(V, d)$. Действительно, электронные плотности таких острий имеют узкие пики

$$\rho_t(\epsilon) = \rho_t(\epsilon_F) + \rho_0 \frac{\gamma^2}{(\epsilon - \epsilon_0)^2 + \gamma^2}, \quad \epsilon_0 \leq \epsilon_F, \quad (9)$$

с полуширинами $\gamma \leq 0,1$ эВ [21–26], которые приводят к росту токов при значениях V и d , являющихся корнями уравнения

$$\epsilon_0 = \epsilon_{j,n,v}(V, d). \quad (10)$$

В резонансном приближении зависимости $J(V, d)$ для таких острий описываются выражением

$$J(V, d) = J_0 \sum_{j,n,v} \frac{\Gamma_{j,n,v}^l \gamma_{j,n}^r(V, d)}{(\epsilon_{j,n,v}(V, d) - \epsilon_0)^2 + (\Gamma + \gamma)^2} \quad (11)$$

$(\epsilon_F - \epsilon_0) > (\Gamma + \gamma)$. Здесь

$$\Gamma_{j,n,v}^l(V, d) = \gamma_{j,n}^l(V, d) P_{0v}, \quad (12)$$

$$\gamma_{j,n}^r(V, d) = \gamma_0 \exp\left(-\frac{4}{3} \frac{\phi^{3/2}}{V} d\right) \quad (13)$$

– вероятности переходов электрона из острия в резонатор, P_{0v} – факторы Франка-Кондона (колебательные степени свободы ПЦ считаются невозбужденными), $\gamma_{j,n}^r(V, d)$ – вероятности переходов электрона из резонатора в образец, $\Gamma = \hbar/\tau_e$. (При выводе выражения (11) использовалась формула (20) работы [27] и было учтено, что при достаточно больших напряжениях, когда $eV \gg \alpha\omega$, пороговыми эффектами можно пренебречь.)

Согласно выражениям (11) и (7) спектр резонансных особенностей ВАХ СТМ, работающего в автоэмиссионном режиме, определяется выражением

$$eV_{j,n,v} = -\epsilon_0 + \epsilon_n^0(V_0, d) + \delta\epsilon_{j,n} + \hbar\omega(v + 1/2), \quad (14)$$

$\hbar\omega \ll eV_0, eV_0 = \epsilon_0, j = s \pm 1/2, n = 1, 2, \dots, v = 1, 2, \dots$, то есть имеет вид электронно-колебательно-спиновых серий с огибающими, определяемыми факторами Франка – Кондона $P_{0v} \sim \frac{\alpha^v}{v!} \exp(-\alpha)$.

Используем полученные результаты с целью идентификации поверхностных комплексов окисленного титана, автоэмиссионные спектры которых были измерены с помощью СТМ в работе [17]. Фрагменты двух спектров (см. рис.1 и рис.3 работы [17]), содержащие интересующий нас эффект, в увеличенном масштабе приведены

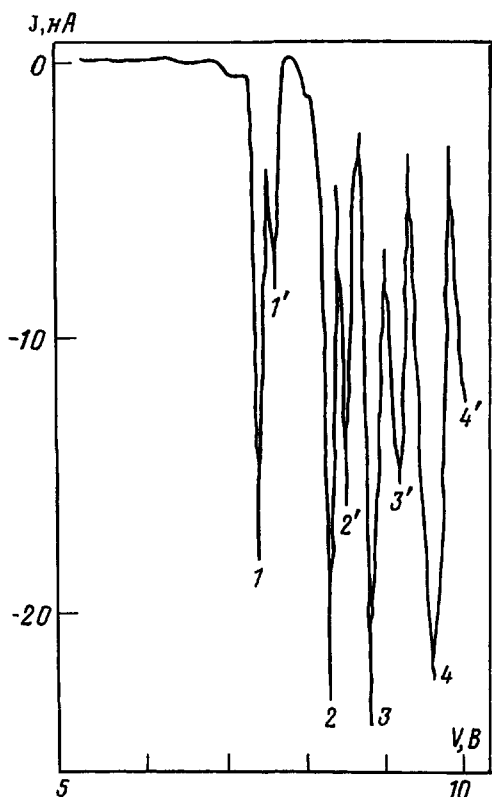


Рис.1. Электронно-спиновая серия автоэмиссионных СТМ резонансов окисленного титана

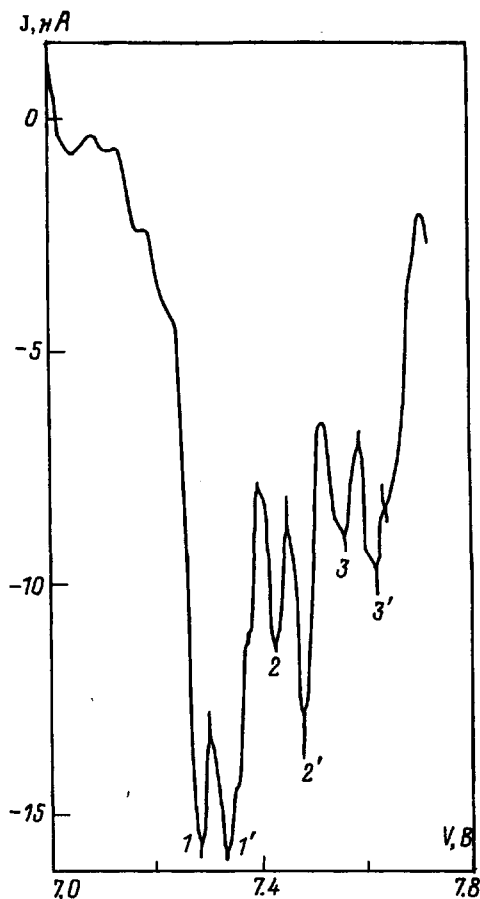


Рис.2. Колебательно-спиновая серия автоэмиссионных СТМ резонансов окисленного титана

ниже на рис.1 и рис.2. В обоих случаях спектры содержат расщепленные пики, величина расщеплений соответствует оценке (3). Легко заметить общие характеристики сравниваемых спектров. Значения пороговых напряжений, V_1 , и соответствующих им токов, $J(V_1)$, для этих спектров практически совпадают (7,4 В и 7,3 В, 18 нА и 16 нА, соответственно). Полуширины пиков также близки. Эти характеристики относятся к электронным состояниям и определяются резонатором. Можно отметить и принципиальные различия двух спектров, измеренных в различных точках поверхности, т.е. относящихся к различным поверхностным комплексам. Если отвлечься от обменного расщепления, то можно видеть, что первый спектр представлен последовательностью неумещающихся по высоте неэквидистантно расположенных пиков:

$$J(V_n) \approx 20 \text{ нА}, \quad V_{n+1} - V_n \neq \text{const}, \quad n = 1, 2, 3, 4. \quad (15)$$

Расстояния между пиками соответствуют частотам электронных переходов в резонаторе ($e(V_{n+1} - V_n) \sim 1$ эВ). В соответствии с оценкой (1) обменное расщепление различных пиков различно ($\delta\epsilon_{I,4} \sim 0,4$ эВ, $\delta\epsilon_{I,3} \sim 0,3$ эВ, $\delta\epsilon_{I,2} \approx \delta\epsilon_{I,1} \sim 0,1$ эВ).

Колебательные линии на этом спектре отсутствуют, параметр α мал, то есть мало значение дипольного момента D . Малость дипольного момента характерна для точечных дефектов, не связанных с адсорбцией. Парамагнитные центры оксида титана, не связанные с адсорбцией, известны [20]. Это ионы Ti^{3+} (О вакансии).

Теперь рассмотрим спектр, приведенный на рис.2. В нем можно выделить две сдвинутые на

$$\delta V_I = V_{1'} - V_1 = V_{2'} - V_2 = V_{3'} - V_3 \approx 0,07 \text{ В} \quad (16)$$

серии эквидистантно расположенных и монотонно убывающих максимумов, расстояния между которыми

$$\delta V_v = V_{v+2} - V_{v+1} = V_{v'+2} - V_{v'+1} = 0,15 \text{ В} \quad (v, v' = 0, 1, 2, \dots) \quad (17)$$

соответствуют колебательному кванту адсорбированного парамагнитного ион-радикала O_2^- , измеренному методом ИК спектроскопии ($\hbar\omega = 1180 \text{ см}^{-1} = 0,15 \text{ эВ}$ [19]). Эффект обменного расщепления автоэмиссионных резонансов может быть положен в основу сканирующей туннельной спиновой спектроскопии, позволяющей наблюдать единичные ПЦ оксидов и окисленных металлов.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект 96-03-34129).

1. *Scanning Tunnelling Microscopy*, I, Eds. H.-J.Günterrod and R.Wiesendanger, Springer Series in Surface Science, V.20, Springer-Verlag, Berlin, 1992.
2. Ph.Avoiris, Ed. *Atomic and Nanometer Scale Modification of Materials: Fundamentals and Applications*, Klumer, Dordrecht, Netherland, 1993.
3. I.Zambelli, J.V.Barth, J.Wintterlin and G.Ertl, *Nature* **390**(4), 495 (1997).
4. T.-C.Shen, C.Wang, G.C.Abeln et al., *Science* **268**, 1590 (1995).
5. B.C.Stipe, M.A.Rezæi, W.Ho et al., *Phys. Rev. Lett.* **78**(23), 4410, (1997).
6. Ph.Avoiris, *J. Phys. Chem.* **94**, 2246 (1990).
7. J.Lambe and R.C.Jaklevi, *Tunnelling Phenomena in Solids*, New York.: Plenum Press, 1969, p.243.
8. Y.Manassen, E.Ter-Ovanesyan, and D.Shadal, *Phys. Rev. Lett.* **62**, 2531 (1989).
9. D.Shadal and Y.Manassen, *Phys. Rev.* **B44**, 11528 (1991).
10. Y.Manassen, E.Ter-Ovanesyan, and D.Shadal, in *Bioradicals Detected by ESR Spectroscopy*, Eds. H.Ohya-Nishiguchi and L.Packer, Birkhäuser Verlag Basel, Switzerland, 1995, p.49.
11. G.Binnig, K.H.Frank, and H.Fuchs, *Phys. Rev. Lett.* **55**, 991 (1985).
12. R.C.Becker, I.A.Golovchenko, and B.S.Swartzentruller, *Phys. Rev. Lett.* **55** (1985).
13. Y.Kuk, in:[1], p.17.
14. Ф.И.Далидчик, М.В.Гришин, С.А.Ковалевский, Н.Н.Колченко, *Письма в ЖЭТФ* **65**(4), 306 (1997).
15. F.I.Dalidchick, M.V.Grishin, N.N.Kolchenko, and S.A.Kovalevskii, *Surf. Sci.* **387**, 50 (1997).
16. Ф.И.Далидчик, М.В.Гришин, С.А.Ковалевский и др., *Письма в ЖЭТФ* **66**(1), 37 (1997).
17. F.I.Dalidchick, M.V.Grishin, S.A.Kovalevskii et al., *Spectroscopy Letters* **30**(7), 1429 (1997).
18. S.A.Kovalevskii, F.I.Dalidchick, M.V.Grishin et al., *Appl. Phys.* **A66**, 51 (1998).
19. О.В.Крылов, В.Ф.Киселев, *Адсорбция и катализ на переходных металлах и их оксидах*, М.: Химия, 1981.
20. А.Б.Ройцин, В.М.Маевский, *УФН* **159**, 297 (1989).
21. Б.М.Смирнов, *Атомные столкновения и элементарные процессы в плазме*, М.: Атомиздат, 1968.
22. F.J.da Paixao and M.A.P.Lima, *Phys. Rev. Lett.* **68**, 1698 (1992).
23. M.V.Hugenschmidt, L.Gamble, and Ch.T.Campbell, *Surf. Sci.* **302**, 329 (1994).
24. Jn.Whan Lyo and Ph.Avoiris, *Science* **245**, 1369 (1989).
25. A.Yazdani, D.M.Eigler, and N.D.Lang, *Science* **272**, 1921 (1996).
26. N.D.Lang, *Phys. Rev.* **B55**(15), 9364 (1997).
27. Ф.И.Далидчик, *ЖЭТФ* **87**, 1384 (1984).