

КОЛЕБАТЕЛЬНЫЕ ПЕРЕХОДЫ В ЭКСПЕРИМЕНТАХ С СТМ.

Ф.И.Далидчик, М.В.Гришин, С.А.Ковалевский, Н.Н.Колченко

Институт химической физики им. Н.Н.Семенова РАН

117977 Москва, Россия

Поступила в редакцию 27 декабря 1996 г.

После переработки 29 января 1997 г.

Предложен метод внутривибрационной сканирующей туннельной спектроскопии, позволивший наблюдать ярко выраженные спектры электронно-колебательных автоэмиссионных резонансов.

PACS: 61.16.Ch

Сканирующая туннельная (СТ) микроскопия и спектроскопия единственные из современных методов, позволяющие изучать электронную структуру поверхностей проводящих материалов с атомным разрешением [1]. Известны многочисленные применения сканирующего туннельного микроскопа (СТМ) для топографических и спектроскопических измерений строения и свойств самых различных систем (см., например, [2,3]). Обычно эти измерения проводятся при $eV < \phi$, где $\phi \approx 5$ эВ – работа выхода электронов.

Топографические измерения дают прямую информацию о геометрии поверхностных структур. Спектроскопические измерения дают возможность восстанавливать распределения электронной плотности вблизи исследуемых поверхностей, но информация о динамике поверхностных комплексов традиционным методам СТ микроскопии недоступна. Многочисленные попытки наблюдения колебательных переходов адсорбированных атомов методами СТ микроскопии, повторяющими схему макроскопической туннельной неупругой спектроскопии [4], как сообщалось [5], оказались безуспешными.

Можно отметить две причины этих неудач. Во-первых, это малость вероятности возбуждения колебательных степеней свободы молекул и адатомов при нерезонансных условиях взаимодействия частиц с электронами. (Последняя не превышает значений $\sim (a_0/R_0)^{6u} \leq 10^{-2}$, a_0 – амплитуда нулевых колебаний, R_0 – равновесное значение колебательной координаты, $6u$ – изменение колебательного квантового числа). Вторая причина – трудности поиска систем, в которых реализуются условия сильного резонансного взаимодействия [6] $E^0 \approx E_F$, $\Gamma \leq \omega$, $\alpha \geq 1$, необходимые для возбуждения достаточно интенсивных колебательных переходов (E^0 – энергия резонансного уровня, E_F – энергия Ферми, Γ – обратное время жизни резонансов, ω – частота колебаний, α – константа электронно-колебательного взаимодействия в резонансном комплексе).

Указанные трудности можно преодолеть, используя СТМ, работающий в автоэмиссионном режиме, то есть при напряжениях $V > \phi \approx 5$ В [7]. В этих условиях путь электрона от острия до поверхности содержит участок классически разрешенного движения, $l_k \sim (1 - \frac{\phi}{V})d$ (d – расстояние между острием и поверхностью, полярность напряжения на образце положительная). При выполнении условия $l_k \sim n\lambda/2$, λ – длина волны электрона, $n = 1, 2, 3, \dots$

в объемном резонаторе, образованном потенциальным барьером и исследуемой поверхностью, формируется стоячая волна, полевой (автоэмиссионный) резонанс (ПР), n - номер резонанса [8,9]. При напряжениях

$$V_n = E_n + \phi, \quad E_n > 0 \quad (1)$$

(E_n - уровень энергии n -ого ПР, отсчитанный от вакуумного уровня поверхности) вероятность туннельного перехода максимальна. В этих условиях акт перехода электрона сквозь вакуумный зазор включает этап образования промежуточного короткоживущего состояния, время жизни которого, τ_n , определяется периодом движения электрона в СТМ-резонаторе, $T_n \approx (\partial E_n / \partial n)^{-1}$, и коэффициентом отражения электрона от поверхности, $K(E_n)$:

$$\tau_n \sim T_n / (1 - K), \quad e = \hbar = m = 1. \quad (2)$$

При наличии в резонаторе адсорбированной частицы (или поверхностных локальных колебаний) электронные переходы (из острия в "резонатор" и из "резонатора" в образец) будут встряхивать колебательную подсистему, индуцируя (при $\Gamma \leq \omega$, $\alpha > 1$ [6]) интенсивные многоквантовые переходы. В экспериментах с СТМ это должно проявляться характерными особенностями туннельных токов, аналогичными тем, которые в экспериментах по рассеянию электронов на газовых мишенях наблюдаются в трансмиссионных измерениях [10,11].

Действительно, пусть напряжение, приложенное в СТМ, близко к значению, определяемому формулой (1). Будем считать, что выполняются условия

$$\Gamma \left. \frac{\partial \rho^{i,s}}{\partial E} \right|_{E_F} \ll 1, \quad (3)$$

$$\alpha \omega \ll V, \quad (4)$$

то есть особенности токов, которые нас интересуют, не связаны ни с изменениями плотности электронных состояний острия (ρ^i) или образца (ρ^s), ни с пороговыми эффектами, существенными лишь при $V \sim \alpha \omega < \phi$. Пренебрежем для простоты нерезонансными туннельными переходами и выпишем выражение для тока СТМ, в котором предусмотрено усреднение по колебательному распределению $f(u_i)$. (Для достаточно сильных токов и при достаточно медленной релаксации колебательного возбуждения это распределение может отличаться от равновесного.) Согласно формулам (22)-(25) работы [6] имеем

$$J(V, d) = \text{const} \int_{E_F} \sum_{u_i} f(u_i) \sum_u \frac{\Gamma_n^i(u_i, u, V, d) \Gamma_n^s(u, V, d)}{(E + \omega_0(u_i + 1/2) - E_n(u, V, d))^2 + \Gamma_n^2(u, V, d)} dE. \quad (5)$$

Здесь E_F - уровень Ферми острия, ω_0 - частота колебательной подсистемы СТМ-резонатора (локального поверхностного колебания или адсорбированной частицы),

$$E_n(u, V, d) = E_n(V, d) + \omega_n(V, d)(u + 1/2), \quad u = 0, 1, 2, \dots, \quad (6)$$

- энергетические уровни комплекса, образованного электроном, захваченным резонатором и колебательными степенями свободы резонатора, $\omega_n(V, d)$ - соответствующая частота колебаний комплекса, $\Gamma_n^i(u_i, u, V, d)$ - вероятность перехода электрона с острия в резонатор, $\Gamma_n^s(u, V, d)$ - вероятность перехода

электрона в образец ($\Gamma_n^s(u, V, d) = \sum_{u_f} \Gamma_n^s(u, u_f, V, d)$, $\Gamma_n^s(u, u_f, V, d)$ – парциальная вероятность распада комплекса (n, u) , соответствующая переходу колебательной подсистемы в состояние u_f , $\Gamma_n(u, V, d) = \Gamma_n^s(u, V, d) + \Gamma_n^t(u, V, d)$ – обратное время пребывания электрона в резонаторе, $\Gamma_n^t(u, V, d) = \sum_{u_i} \Gamma_n^t(u_i, u, V, d)$).

Энергетические параметры комплекса зависят, очевидно, от V и d . Эти зависимости приводят к появлению у токов СТМ, $J(V, d)$, резонансных особенностей, спектры которых определяются корнями уравнения

$$V = \phi - \omega_0(u_i + 1/2) - E_n(u, V, d), \quad (7)$$

которое соответствует условию совпадения уровня комплекса с уровнем Ферми острия.

Частоты колебаний в комплексе должны быть близкими к частотам локальных колебаний изолированного образца ($\omega_0 \approx \omega_n(V, d)$), поскольку поле в СТМ обычно значительно меньше атомного (при $V \leq 10$ В, $d \geq 10$ Å, $F \approx V/d \leq 10^{-2}$ а.е.). Наиболее существенными для формирования особенностей функций $J(V, d)$ являются зависимости $E_n(V, d)$ и $\Gamma_n^{s,t}(V, d)$. Зависимости $E_n(V, d)$ определяются геометрией СТМ-резонатора и коэффициентом отражения электрона от поверхности. В рамках простейшей 1D модели треугольной потенциальной ямы

$$E_n(V) \approx \left(\frac{cVn}{d} \right)^{2/3}, \quad c \sim 1. \quad (8)$$

Зависимости $\Gamma_n^t(V, d)$ определяются проницаемостью полевого барьера, отделяющего СТМ-резонатор от острия

$$\Gamma_n^t(V, d) \sim \exp\left(-\frac{4E_F^{3/2}d}{3V}\right).$$

Зависимости $\Gamma_n^s(V, d)$ определяются коэффициентом прохождения электроном поверхностных слоев образца.

Положим ниже для определенности $d = \text{const}$. Тогда согласно (7) и (8) спектр резонансных значений напряжений имеет вид

$$V_n(u, u_i) = \phi + \alpha n^{2/3} + \omega_0(u - u_i), \quad V_n(u, u_i) - \phi \ll \phi \quad (n = 1, 2, \dots; u, u_i = 0, 1, 2, \dots) \quad (9)$$

$$\alpha \approx \left(c \frac{\phi}{d} \right)^{2/3} \quad (10)$$

Частоты поверхностных колебаний, ω_0 , соответствуют энергиям $\sim 0.05 - 0.5$ эВ, частоты электронных переходов при характерных значениях ϕ и d (~ 5 эВ и 10 Å, соответственно) согласно оценке (10) при $n \sim 1$ составляет $1-2$ эВ, то есть спектры резонансных особенностей токов СТМ, работающих в автоэмиссионном режиме, должны иметь вид электронно-колебательных полос, в которых могут наблюдаться как "стоксовы" ($u > u_i$), так и "антистоксовы" ($u < u_i$) линии.

Анализ выражения (5) показывает, что вид резонансной особенности может быть различным. Она определяется соотношениями между шестью энергетическими параметрами:

$$\Gamma_n^{s,t}, \quad \left(\frac{\partial}{\partial E} \ln \Gamma_n^{s,t} \right)^{-1}, \quad \omega_0 \text{ и } \alpha\omega_0 \quad (11)$$

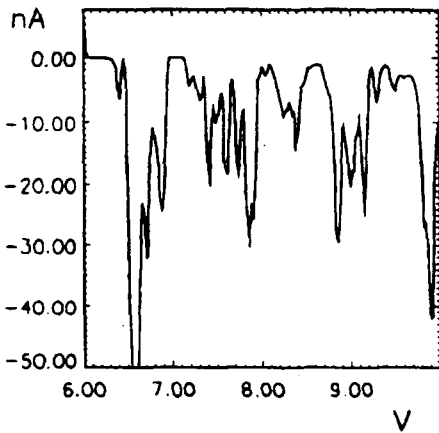


Рис.1. Электронно-колебательные серии автоэмиссионных резонансов

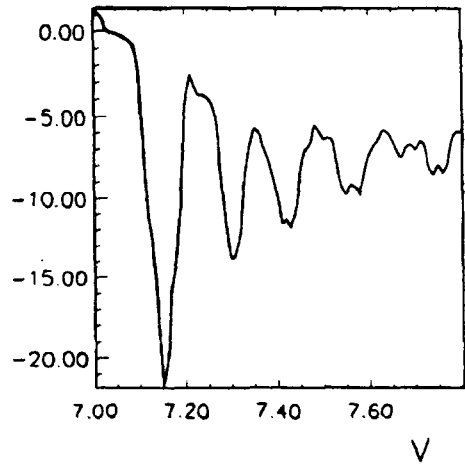


Рис.2. Тонкая структура электронно-колебательной серии, соответствующей $V_n(u_i = u_f = 0) \simeq 7.2$ В ($\omega_0 \simeq 0.1$ эВ)

Анализ формы линий резонансных особенностей СТМ, работающего в автоэмиссионном режиме, выходит за рамки настоящей работы. Мы ограничимся лишь указанием условий, при которых эти особенности имеют вид резонансных максимумов. Для этого необходимо

$$\Gamma_n < \omega_0 \quad (12)$$

$$\omega_0 \tau_m \geq 1 \quad \left(\tau_m = \max \left(\frac{\partial \ln \Gamma_n^{s,t}}{\partial E} \right)_{E_F} \right) \quad (13)$$

Естественно предположить, что условие образования долгоживущих комплексов, то есть неравенство (12), может быть выполнено для поверхности металлов, покрытых тонким слоем диэлектрика, например, соответствующего оксида. Для чистых металлов, содержащих одиночные адсорбированные частицы, $\Gamma \geq \omega_0$ [8,9]. Анализ выражения (5) показывает, что в этих условиях резонансные особенности могут наблюдаться в проводимости СТМ, которая должна иметь полосы уширенных (до $\alpha\Gamma$) максимумов с мелкомасштабной осцилляторной структурой на обоих склонах. Пример таких особенностей можно найти в работе [8], в которой измерялась проводимость СТМ, сканировавшего поверхность Ni(100), содержащую одиночные атомы кислорода (см. рис.2 работы [8], кривая C).

С целью обнаружения полос электронно-колебательных автоэмиссионных резонансов мы провели систематические измерения зависимостей $J(V)$ СТМ "Omicron", сканировавшего платиновым острием на воздухе поверхность титана. Измерение спектров $J(V)$ осуществлялось в 10^4 различных точках поверхности размерами 10×10 нм в диапазоне изменений V от -10 до 10 эВ. Шаг измерений по V варьировался в пределах от 0.01 В, что было необходимо для разрешения тонкой (колебательной) структуры полос (в последнем случае для устранения мелкомасштабных флуктуаций тока проводилось усреднение по двум - четырем соседним значениям V). Различные значения d , при

которых измерялись $J(V)$, задавались выбором тока J_0 при максимальном значении напряжения V_{max} . Электронно-колебательные полосы, примеры которых приведены на рис.1, 2, измерены для $J_0(10В) = 10$ нА. В подавляющем большинстве случаев расстояния между соседними колебательными линиями были близки к 0.1 эВ, что соответствует частоте локальных колебаний оксида титана ($\omega_0 = 0.09$ эВ [12]). Обычно в каждой полосе можно было выделить 3, 4 эквидистантных колебательных линии (см. рис.2), соответствующие одно-квантовым и многоквантовым "стоксовым" переходам. В отдельных точках на поверхности в колебательных полосах были также видны линии одноквантовых "антистоксовых" переходов. Пример таких спектров приведен на рис.1. Помимо серий с $\omega_0 \approx 0.1$ эВ, мы также получали спектры с частотами ω_0 , близкими к частотам химически адсорбированных молекул CO (2185 см^{-1}), OH (3650 см^{-1}), O₂ (1680 см^{-1}) [13]. Данные этих измерений будут опубликованы отдельно.

Таким образом, в статье продемонстрировано наблюдение эффектов электронно-колебательных взаимодействий в экспериментах с СТМ. Эти эффекты могут быть использованы для изучения динамики движения одиночных адсорбированных частиц, занимающих на поверхности различные, но строго определенные (по данным топографических измерений) положения.

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

-
1. G.Binnig, H.Rohrer, Ch. Gerber, E.Weibel, *Phys. Rev. Lett.* **49**, 57 (1982).
 2. *Scanning Tunnelling Microscopy I*, Eds. by H.-J. Günterrodt and R.Wiesendanger, Springer Series in Surface Science, V.20., Springer-Verlag, Berlin, 1992.
 3. *Scanning Tunnelling Microscopy II*, Eds. by H.-J.Günterrodt and R.Wiesendanger, Springer Series in Surface Science, V.28., Springer-Verlag, Berlin, 1992.
 4. J.Lambe, R.C.Jaklevic, *Tunnelling Phenomena in Solids*, New York.: Plenum Press. 1969, p.243.
 5. Ph.Avoris, *J. Chem. Phys.* **94**, 2246 (1990).
 6. Ф.И.Далидчик, ЖЭТФ **87**, 1384 (1984).
 7. F.I.Dalidchik, M.V.Grishin, N.N.Kolchenko, and S.A.Kovalevskii, 43-rd International Field Emission Symposium, Moscow, Russia, July 14-19, 1996, Abstract p-25.
 8. G.Binnig, K.H.Frank, and H.Fuchs H, *Phys. Rev. Lett.* 1985. **55**, p.991 (1985).
 9. R.C.Becker, I.A.Golovchenko, B.S.Swartzentruller, *Phys. Rev. Lett.* 1985. **55**, 987 (1985).
 10. G.Schultz, *Rev. Mod. Phys.* **45**, 378 (1973).
 11. R.E.Kennerly, *Phys. Rev. A* **21**, 1876 (1980).
 12. S.Eriksen and R.G.Egdell, *Surf. Sci.* **180**, 263 (1987).
 13. А.А.Давыдов, Адсорбция и адсорбенты **5**, 83 (1977).