

Tunnelointimikroskopia, STM

LuK-tutkielma

26.4.2020

Kati Asikainen

Fysiikan koulutusohjelma

Oulun yliopisto

Sisältö

1	Johdanto	3
2	Tunneloitumis-ilmiö	5
2.1	Tunneloituminen	5
2.2	Tunneloituminen STM:ssa	7
3	STM:n teoria	9
3.1	Bardeenin tunneloitumisteoria	10
3.2	Tersoff-Hamann-malli	12
4	Tunnelointimikroskooppi	14
4.1	Värinän eristäminen	15
4.2	Mittauskärki	16
4.3	Pietsosähköinen skanneri	18
4.4	Mikroskoopin elektroniset komponentit	19
5	STM-kuvan muodostaminen	19
5.1	STM-kuvan mittaaminen	19
5.2	Kuvan laskennallinen simulointi	21
6	STM:n sovellukset	22
7	Yhteenveto	25

Tiivistelmä

Tunnelointimikroskopia (Scanning Tunneling Microscopy, STM) on kokeellinen pintatutkimusmenetelmä, jonka avulla pystytään kuvantamaan materiaalien pintojen atomitasoisen rakennetta. STM-kuvan muodostamisessa hyödynnetään kärjen ja pinnan välillä havaittavaa kvanttimekaanista tunneloitumista. Kokeellisten kuvien teoreettinen ja laskennallinen mallintaminen on avain niiden ymmärtämiseen ja tulkitsemiseen.

Tässä tutkielmassa tutustutaan tunnelointimikroskopiaan. Tarkoitus on perehtyä tutkimusmenetelmään kokonaisvaltaisesti. Selvitetään mikroskoopin toiminta ja rakenne sekä siihen liittyvä teoreettinen tausta. Ennen syventymistä tunnelointimikroskopian osuuteen käsitellään tunneloitumisilmiöön liittyvä teoria kvanttimekaniikan avulla.

1 Johdanto

Tunnelointimikroskoopin kehittivät IBM:n tutkijat, saksalainen Gerd Binnig ja sveitsiläinen Heinrich Rohrer. Vuonna 1981 he havaitsivat elektronien tyhjiötunneloitumisen volframista valmistetun kärjen ja platinapinnan välillä [1]. Binnig ja Rohrer rakensivat ensimmäisen tunnelointimikroskoopin, joka hyödynsi heidän havaitsemaansa elektronien tunneloitumista. Lisäksi mikroskooppiin oli rakennettu mittauskärkeä liikuttava järjestelmä. Tunnelointimikroskooppi oli ensimmäinen menetelmä, jolla pystyttiin saamaan kuva tutkittavan pinnan atomitasoisen rakenteesta.

STM:n todellinen läpimurto tapahtui vuotta myöhemmin, 1982, kun Binnig ja Rohrer kollegoidensa kanssa onnistuivat kuvaamaan puhtaan piin, Si(111)-7x7, pinnan rakenteen [2]. Kuva alkuaineen pinnasta vahvasti teoreettisesti ennustetun 7x7-rakenteen. Tunnelointimikroskopian keksimisen merkityksestä kertoo Binnigille ja Rohrerille jaettu Nobelin palkinto 1986. Nykyään STM on yksi tärkeimmistä modernin pintatutkimuksen tekniikoista [3]. [1, 2]

STM mahdollistaa tutkittavan näytteen pinnan rakenteen kolmiulotteisen kuvantamisen. Etuna menetelmässä on, että mittaukset voidaan suorittaa reaaliavaruudessa. Menetelmä perustuu kvanttimekaaniseen tunneloitumiseen. Ilmiö aiheuttaa sähkövirran kärjen ja pinnan välille, kun kärjen ja pinnan välille lisätään bias-jännite. Kuva muodostetaan liikuttamalla kärkeä hyvin lähellä pintaa ja mittaamalla syntyvää tunneloitumisvirtaa. Mittattaessa kärki ja pinta eivät siis ole kosketuksissa toisiinsa. Mittaustulosten avulla saadaan muodostettua STM-kuva, joka on kuva pinnan atomitasoisen rakenteesta.

Tunnelointimikroskopiassa kärkeä liikutetaan pinnan päällä muutaman Ångströmin, noin 5 Å etäisyydellä. STM operoidaan siis niin kutsutulla lähikenttä alueella (near-field regime [2]), jossa kärjen ja pinnan välinen etäisyys on pienempi kuin elektronin aallonpituus. Tällöin spatiaalinen resoluutio ei ole enää riippuvainen aallonpituudesta. [2]

Yleisesti STM kuuluu scanning probe microscopy-menetelmiin (lyhenne SPM), joissa mittausanturilla operoidaan lähellä tutkittavaa kohdetta, jolloin jokin fysiikaalinen ilmiö tapahtuu [4]. Tämän avulla voidaan kuvata ja tutkia pinnan ominaisuuksia. Yksi SPM-menetelmiin kuuluvista menetelmistä, atomivoimamikroskooppi (atomic force microscopy, AFM), kehitettiin tunnelointimikroskoopin keksimisen jälkeen. Yksi merkittävä ero AFM:n ja STM:n välillä on, että AFM:lla operoitaessa tutkittavan kohteen ei tarvitse olla johtava. STM:n tapauksessa sekä kärjellä että pinnalla tulee olla johtavuusominaisuuksia.

Atomivoimamikroskoopilla voidaan tutkia sekä johtavia että eristepintoja. AFM perustuu kärjen ja pinnan atomien välillä mitattavaan voimaan. Kärki on kiinnitetty tukivarteen, joka taipuu kärjen ja pinnan vuorovaikutuksen aiheuttaman voiman vaikutuksesta. Mittaustuloksena saadaan vastaavanlainen topografinen kuva kuin tunnelointimikroskopialla. Kuvasta voidaan havainnoida kärjen ja pinnan välistä vuorovaikutusta. [5]

Tutkielman runko on seuraava. Kappaleessa 2 käsitellään tunneloitumisilmiöön yleisesti liittyvää teoriaa ja kuinka ilmiö voi tapahtua mikroskoopin kärjen ja pinnan välillä. Kolmannessa kappaleessa esitetään kärjen ja pinnan välistä tunneloitumista käsittelevä STM:n teoria, jossa käytetään hyväksi Bardeenin lähestymistapaa ja Tersoff-Hamann-approksimaatiota. Näin saadaan tulkinta STM-kuville. Kappaleessa 4 käydään läpi tunnelointimikroskoopin fyysinen rakenne, jonka jälkeen tarkastellaan lähemmin STM-kuvia, sekä niiden tulkintaa että simulointia. Lopuksi esitellään tunnelointimikroskoopin mahdollisia sovelluskohteita.

2 Tunneloitumis-ilmiö

Tunneloituminen on kvanttimekaaninen ilmiö, jossa hiukkanen läpäisee potentiaalivallina toimivan esteen, jonka potentiaali on suurempi kuin hiukkasen energia. Klassisen fysiikan mukaan hiukkanen ei voi päästä vallin toiselle puolelle, jos hiukkasen energia on vallin potentiaalia pienempi. Kvanttimekaniikassa hiukkasella on sekä hiukkas- että aaltoluonnetta, ja juurikin aaltoluonteen takia potentiaalivallia kohti tulevalla hiukkasella on jokin todennäköisyys päästä vallin toiselle puolelle.

2.1 Tunneloituminen

Tarkastellaan tunneloitumista yksiulotteisen äärellisen potentiaalivallin läpi. Oletetaan hiukkasen, jonka energia on E , tulevan x -askelia pitkin vasemmalta kohti suorakulmion muotoista potentiaalivallia [6]

$$V(x) = \begin{cases} V_0, & -a < x < a \\ 0, & \text{muulloin,} \end{cases}$$

jonka leveys on $2a$.

Potentiaalın ollessa ajasta riippumaton, voidaan hiukkasen yleinen ajasta riippumaton Schrödingerin yhtälö kirjoittaa muodossa

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi(x)}{dx^2} + V(x)\psi(x) = E\psi(x), \quad (2.1)$$

missä $-\infty < x < \infty$.

Oletetaan, että hiukkasen energia on pienempi kuin potentiaalivallin energia, $E < V$. Jaetaan x -akseli kolmeen alueeseen ja kirjoitetaan hiukkasen Schrödingerin yhtälö jokaisessa alueessa:

Alueessa I Schrödingerin yhtälö

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi_I(x)}{dx^2} = E\psi_I(x), \quad (2.2)$$

missä $x < -a$. Alueessa II, potentiaalivallin sisällä,

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi_{II}(x)}{dx^2} + V_0\psi_{II}(x) = E\psi_{II}(x), \quad (2.3)$$

missä $-a < x < a$. Alueessa III

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi_{III}(x)}{dx^2} = E\psi_{III}(x), \quad (2.4)$$

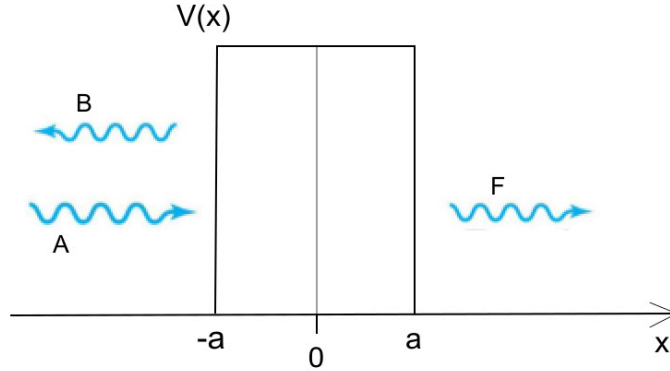
missä $x > a$.

Alueessa I yhtälö (2.2) saadaan muokattua muotoon

$$\frac{d^2\psi_I(x)}{dx^2} = -k^2\psi_I(x),$$

missä $k = \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}$ on aaltovektori. Tämän yhtälön yleinen ratkaisu on muotoa

$$\psi_I(x) = Ae^{ikx} + Be^{-ikx}, \quad (2.5)$$



Kuva 1: Yksiulotteinen äärellinen potentiaalivalli. Vallia kohti tulevan aallon amplitudi on A , vallista heijastuvan aallon amplitudi B ja vallin läpäisseen aallon amplitudi F .

missä hiukkasen aaltofunktion ensimmäinen termi kuvaa läpi mennyttä aaltopakettia ja toinen heijastunutta. Vakio A on läpi menneen aallon amplitudi ja vakio B heijastuneen aallon amplitudi [7].

Alueessa II yhtälö (2.3) saadaan muotoon

$$\frac{d^2\psi_{II}(x)}{dx^2} = \kappa^2\psi_{II}(x),$$

missä $\kappa = \frac{\sqrt{2m(V_0-E)}}{\hbar}$ on määritelty siten, että se on reaalinen, kun $E < V_0$ [8]. Tästä saadaan aaltofunktion yleiseksi ratkaisuksi potentiaalivallin sisällä

$$\psi_{II}(x) = Ce^{\kappa x} + De^{-\kappa x} \quad (2.6)$$

Alueessa III yhtälö (2.4) saadaan muokattua vastaavaan muotoon kuin alueessa I, jolloin kyseisessä alueessa Schrödingerin yhtälön yleiseksi ratkaisuksi saadaan

$$\psi_{III}(x) = Fe^{ikx} + Ge^{-ikx}, \quad (2.7)$$

missä vakio F on oikealle jatkavan, vallin läpäisseen aallon amplitudi ja G oikealta saapuvan aallon amplitudi.

Tässä tapauksessa, kun hiukkanen saapuu vasemmalta ja jatkaa matkaansa oikealle, voidaan valita $G = 0$. Nyt saadut aaltofunktiot kaikissa kolmessa alueessa ovat muotoa

$$\begin{aligned} \psi_I(x) &= Ae^{ikx} + Be^{-ikx}, \\ \psi_{II}(x) &= Ce^{\kappa x} + De^{-\kappa x}, \\ \psi_{III}(x) &= Fe^{ikx}. \end{aligned}$$

Hiukkasen aaltofunktion tulee noudattaa yleisiä reunaehtoja eli aaltofunktion ja sen ensimmäisen derivaatan on oltava jatkuvia. Näiden reunaehtojen avulla voidaan ratkaista hiukkasen aaltofunktion kertoimet eri alueissa [6].

Potentiaalivallin läpäisevän aallon läpäisyamplitudiksi F saadaan

$$F = \frac{e^{-2ika}}{\cos(\kappa a) - i\frac{\kappa^2+k^2}{2k\kappa} \sin(2\kappa a)} A. \quad (2.8)$$

Läpäisyamplitudin F ja potentiaalivallia kohti tulevan aallon amplitudin A avulla voidaan määrittää läpäisykerroin

$$T = \left(\frac{F}{A}\right)^* \left(\frac{F}{A}\right) = \frac{|F|^2}{|A|^2} = \frac{1}{\cos^2(2\kappa a) - i\frac{(\kappa^2+k^2)^2}{4k^2\kappa^2} \sin^2(2\kappa a)}, \quad (2.9)$$

joka kertoo kuinka suuri osa hiukkasta kuvaavasta aaltojoukosta läpäisee potentiaalivallin. Kun sijoitetaan kertoimet k ja κ yo. yhtälöön, läpäisykerroin saadaan esitettyä energian E ja vallin korkeuden V_0 avulla

$$T = \frac{4E(V_0 - E)}{4E(V_0 - E) + V_0^2 \sin^2\left(\frac{2a}{\hbar} \sqrt{2m(V_0 - E)}\right)} \quad (2.10)$$

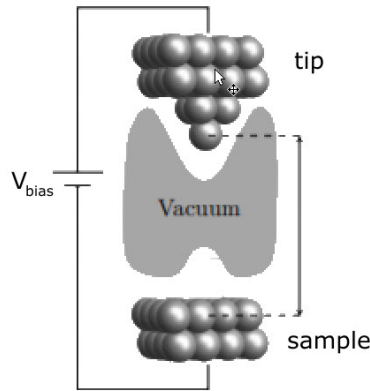
Huomataan, että läpäisykerroin $T = 1$, kun $\sin^2\left(\frac{2a}{\hbar} \sqrt{2m(V_0 - E)}\right) = 0$ eli kun

$$\frac{2a}{\hbar} \sqrt{2m(V_0 - E_n)} = n\pi \quad \Leftrightarrow \quad V_0 - E_n = \frac{n^2\pi^2\hbar^2}{2m(2a)^2}, \quad (2.11)$$

missä $n = 1, 2, 3, \dots$. Saadut energiat ovat äärettömän potentiaalikuopan energia-arvoja. Hiukkanen siis läpäisee potentiaalivallin täydellisesti, kun sen energia vastaa jotain äärettömän potentiaalikuopan sallittua energiaa. [7]

2.2 Tunneloituminen STM:ssa

Tunnelointimikroskopian toiminta perustuu mittauskärjen (tip) ja tutkittavan pinnan (sample) välillä tapahtuvaan tunneloitumis-ilmiöön. Kärjen ja pinnan väliin jäävä väli-tila, esimerkiksi ohut vakuumerkerros, toimii potentiaalivallina, jonka läpi elektronit voivat tunneloitua (Kuva 2). Jotta tunneloitumista voi tapahtua ja STM-kuva saadaan muodostettua, täytyy tutkittavalla pinnalla ja kärjellä olla johtavuusominaisuuksia.



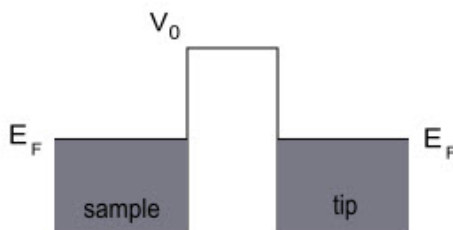
Kuva 2: Tunnelointimikroskopian toimintaperiaate. Kärjen ja pinnan välille luodaan bias-jännite. Kärjen ja pinnan välissä oleva tyhjiö toimii potentiaalivallina. Kuva muokattu lähteestä [9].

Kiinteiden aineiden sähköjohtavuusominaisuuksia voidaan selittää energiakaistarakenteen avulla, joka saadaan johdettua tarkastelemalla kiinteän aineen elektroneja jaksollisessa

potentiaalissa. Kiinteissä aineissa elektronit asettuvat energiakaistoille, sallituille energia-alueille. Johteissa johtavuuskaista on osittain täyttynyt, minkä vuoksi ne ovat hyvin sähköä johtavia. Joissain tapauksissa sekä aineen valenssi- että johtavuuskaista voivat olla täynnä, mutta kyseiset kaistat menevät päällekkäin [10]. Tällöin kumpikaan kaista ei ole täynnä, jolloin aine on myös johde.

Puolijohteissa valenssikaista on täynnä ja johtavuuskaista tyhjä, kuten eristeilläkin. Lisäksi valenssi- ja johtavuuskaistan välillä on energiarako. Energiaraossa on kiellettyjä energiatiloja, joita elektronit eivät voi miehittää. Puolijohteiden energiarako on huomattavasti kapeampi kuin eristeillä, joten elektronien siirtymisiä valenssikaistalta johtavuuskaistalle voi tapahtua, jos elektroni saa riittävästi energiaa. Usein terminen energia voi riittää virittämään elektroneja. Tällöin johtavuuskaistan elektronit voivat kuljettaa sähkövirtaa puolijohteessa.

Tunneloituminen kärjen ja pinnan välillä on mahdollista, jos potentiaalivallin, tässä kärjen ja pinnan välisen alueen, toisella puolella on tyhjiä tiloja, joiden energiat vastaavat potentiaalivallin toisella puolella olevien miehittyneiden tilojen energioita. Tällainen tilanne saadaan aikaiseksi, kun kärjen ja pinnan välille luodaan bias-jännite [6].

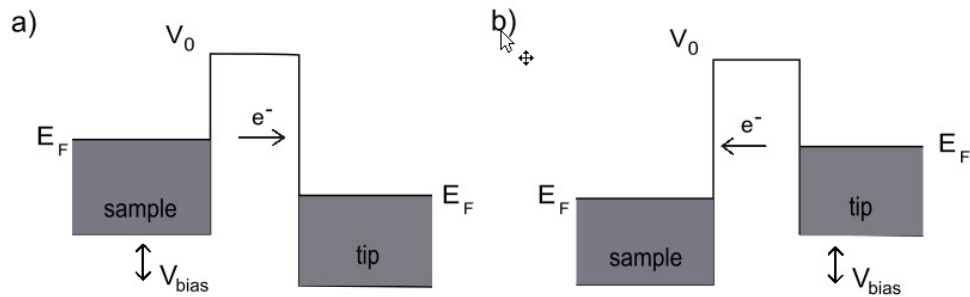


Kuva 3: Metallinen pinta ja kärki ovat samassa sähköisessä potentiaalissa, kun niiden välillä ei ole bias-jännitettä. Tunneloitumista ei voi tapahtua.

Tarkastellaan kahden metallikappaleen muodostamaa systeemiä [6], joiden välillä on tyhjiä. Kun metallien välillä ei ole bias-jännitettä, ne ovat keskenään samassa sähköisessä potentiaalissa, jolloin niiden Fermi-tasot ovat samalla korkeudella (Kuva 3) [6]. Tällöin tunneloitumista ei voi tapahtua, sillä kummallakaan puolella ei ole tyhjiä energiatiloja, joita tunneloituvat elektronit voisivat miehittää.

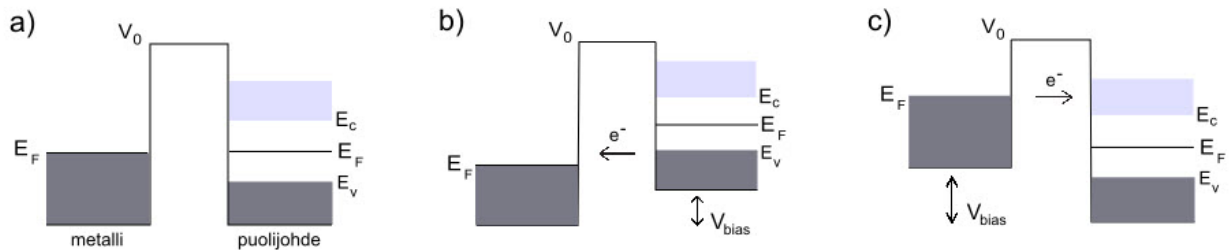
Kun metallien välille luodaan bias-jännite (Kuva 4), se nostaa potentiaalivallin toisen puolen metallin elektronitasot korkeampaan energiaan, jolloin kyseisen metallin Fermi-taso suhteessa toisen metallin tasoon on korkeammalla. Tällöin toiselle puolelle syntyy tyhjiä energiatiloja, joiden energiat vastaavat toisella puolella olevien miehittyneiden tilojen energioita. Nyt elektronien tunneloitumista voi tapahtua miehityiltä tiloilta potentiaalivallin läpi tyhjille tiloille. Kaikki elektronit välillä $[E_F, E_F + e \cdot V_{bias}]$ voivat osallistua tunneloitumisprosessiin [1]. Samalla jokaisella elektronilla on kuitenkin oma tunneloitumistodennäköisyytensä [1]. Elektroneilla, jotka ovat lähempänä Fermi-tasoa, on suurempi todennäköisyys tunneloitua potentiaalivallin läpi. Riippuen bias-jännitteen suunnasta elektronien tunneloitumista voidaan saada tapahtumaan kärjestä pintaan tai pinnasta kärkeen.

Tunneloitumista voi tapahtua myös tilanteessa, jossa systeemi koostuu puolijohteesta ja metallista (Kuva 5) [6]. Puolijohteissa Fermi-taso sijaitsee energia-aukossa, jolloin sen alapuolella oleva korkein miehitty valenssivyö on täynnä ja yllä oleva johtavuusvyö täysin tyhjä. Kuten edellä mainittiin, virittymisten johdosta elektroneja voi olla johtavuuskaistalla.



Kuva 4: Bias-jännite metallien välillä mahdollistaa elektronien tunneleutumisen. a) Bias-jännite nostaa pinnan Fermi-tasoa suhteessa kärjen tasoon. Tunneleutumista voi tapahtua pinnasta kärkeen. b) Bias-jännite nostaa kärjen Fermi-tasoa, jolloin tunneleutumista tapahtuu kärjestä pintaan.

Elektroneja voi tunneleoitua metallista puolijohteeseen, kun niiden välille luodaan bias-jännite, joka nostaa metallin Fermi-tason puolijohteen johtavuusvyön minimienergian yläpuolelle. Elektronit voivat tunneleoitua puolijohteeseen ja miehittää sen johtavuuskaistan tyhjiä tiloja. Tunneleotuminen puolijohteesta metalliin saadaan tapahtumaan, kun metallin Fermi-taso lasketaan puolijohteen valenssivyön energiamaksimin alapuolelle. Tunneleotumisvirran suunta on vastakkainen elektronien liikkeelle. [6]



Kuva 5: a) Metallin ja puolijohteen Fermi-tasot samat, kun ei bias-jännitettä. Elektroneja tunneleoituu puolijohteesta johteeseen kohdassa b), kun metallin fermi-taso on puolijohteen valenssivyön energiamaksimin E_v alapuolella. c) Kun metallin Fermi-taso on puolijohteen johtavuusvyön minimin E_c yläpuolella, elektroneja voi tunneleoitua metallista puolijohteeseen.

3 STM:n teoria

Tunneleotuvat elektronit luovat kärjen ja pinnan välille sähkövirran, jota STM:ssä mitataan. Tunneleotumisvirran avulla voidaan muodostaa kuva pinnan atomitason rakenteesta. Vaikka itse kuvan muodostaminen on suhteellisen yksinkertainen prosessi, sen tulkitseminen vastaavasti ei ole. Saatu topografinen kuva ei suoraan kerro atomien paikoista pinnalla [6].

Käsitellään seuraavaksi STM:n teoria, joka soveltaa Bardeenin tunneleotumisteoriaa tunneleotintimikroskoopin tunneleotumisprosessiin [11]. Bardeenin teoria johtaa häiriöteorian avul-

la kärjen ja pinnan väliselle tunneloitumisvirralle lausekkeen. Sen ratkaisemiseksi tarvitaan approksimaatio, jolla arvioidaan kärjen aaltofunktiota. Tähän kärjen approksimointiin voidaan käyttää Tersoff-Hamann-mallia. Mallin avulla saadaan yksinkertainen tulkinta STM-kuville.

Bardeenin teoria ei ole ainoa, jonka avulla tunneloitumisvirta saadaan johdettua kärjen ja pinnan välille. Yksi mahdollisista muista lähestymistavoista on epätasapainoinen Greenin funktio [3], mutta käsitellään tässä tutkielmassa vain Bardeenin lähestymistapa.

3.1 Bardeenin tunneloitumisteoria

Tunneloitumisilmiö aiheuttaa tunneloitumisvirran kärjen ja tutkittavan pinnan välille. Bardeenin tunneloitumisteoria tarkastelee tunneloitumisvirtaa potentiaalivallin läpi nettovirtana. Virta koostuu useista toisistaan riippumattomista siroamisista, joissa elektroni tunneloituu vallin läpi. Tunneloituminen STM:n tapauksessa on monen elektronin ongelma. Aluksi keskitytään tarkastelemaan vain yksittäisen hiukkasen tunneloitumista, ja lopulta yleistään teoria koskemaan kaikkia sirontatapahtumia tunneloitumisvirran johtamiseksi. [11]

Bardeenin lähestymistapa tukeutuu useisiin approksimaatioihin [11]. Yksi niistä koskee systeemin elektroneja. Systeemin elektronien välillä vaikuttaa repulsiivinen vuorovaikutus, josta aiheutuu systeemin hamiltonin operaattoriin tätä vuorovaikutusta kuvaava termi. Kyseinen termi on kuitenkin usein ongelmallinen ratkaistaessa Schrödingerin yhtälöä. Siksi tunneloitumisprosessin käsittelyä yksinkertaistetaan jättämällä elektronien välinen repulsiio huomiotta. Tämän lisäksi yhtenä Bardeenin oletuksista on, että tunneloituminen kärjen ja pinnan välillä on heikkoa. Tällöin tunneloituminen ei vaikuta kärjen eikä pinnan aaltofunktioihin. Kyseinen oletus mahdollistaa häiriöteorian hyödyntämisen tunneloitumisprosessin teoreettisessa käsittelyssä.

Jättämällä elektronien välinen repulsiivinen vuorovaikutus huomiotta, elektronit voidaan olettaa riippumattomiksi toisistaan. Tällöin voidaan keskittyä tarkastelemaan vain yksittäisen elektronin ajasta riippumatonta Schrödingerin yhtälöä

$$\hat{H}\psi = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi(r) + V(r)\psi(r) = E\psi \quad (3.1)$$

Schrödingerin yhtälö pystytään ratkaisemaan analyttisesti vain harvassa tilanteessa. Yhden elektronin tapauksessa analyttinen ratkaiseminen voi olla mahdollista, mutta se saattaa olla kovinkin työlästä.

Bardeenin teorian perusajatuksena oli hyödyntää tietoa sekä kärjen että pinnan elektronirakenteesta erikseen. Elektronirakenteita ja edelleen kärkeä ja pintaa käsiteltäisiin siis erotettuina toisistaan, jolloin alueiden energiatilat E_t ja E_s ja aaltofunktiot ψ_t ja ψ_s ovat erilliset [3]. Tällöin voidaan molemmille, sekä kärjelle että pinnalle, kirjoittaa Schrödingerin yhtälöt

$$\hat{H}_t\psi_t = E_t\psi_t, \quad (3.2)$$

$$\hat{H}_s\psi_s = E_s\psi_s. \quad (3.3)$$

Kuten äärellisen potentiaalikuopan tapauksessa, tässä tunneloitumisprosessiin liittyvä systeemi jakautuu kolmeen alueeseen: kärjen ja pinnan muodostamiin alueisiin sekä niiden välillä olevan potentiaalivallin muodostamaan alueeseen. Kärjen ja pinnan välisessä alueessa

aaltofunktiot ψ_t ja ψ_s menevät limittäin. Kärjen alueella $\psi_s = 0$ ja pinnan alueella $\psi_t = 0$ [4].

Tarkastelemalla yksittäisen elektronin tunneloitumista tutkittavasta pinnasta kärkeen ajasta riippuvalla häiriöteorialla saadaan johdettua Fermi kultainen sääntö

$$P = \frac{2\pi}{\hbar} \rho_t(E_t) |M_{st}|^2 \quad (3.4)$$

missä $\rho_t(E_t)$ on kärjen tilatiheys ja M_{st} on kärjen ja pinnan välinen matriisielementti [1], joka määritellään yhtälössä (3.10). Yhtälö (3.4) kuvaa transitionopeutta, siirtymän todennäköisyyttä aikayksikköä kohti, jolla elektronit siirtyvät pinnalta vastaavan energian omaavan kärjen tilaan. Yhtälö pätee tilanteessa, missä kaikki tutkittavan pinnan tilat on miehitetty ja kaikki kärjen tilat vapaita. Tämä ei kuitenkaan vastaa todellista tilannetta STM:ssa. Todellisuutta vastaava transitionopeus saadaan, kun yhtälö (3.4) kerrotaan kärjen energiaa E_t vastaavien ei-miehitettyjen tilojen osuudella $(1 - f(E_t))$ ja pinnan energiaa E_s vastaavien miehitettyjen tilojen osuudella $f(E_s)$ [1]. Transitionopeudeksi pinnalta kärkeen saadaan nyt

$$P_{st} = \frac{2\pi}{\hbar} (1 - f(E_t)) f(E_s) \rho_t(E_t) |M_{st}|^2, \quad (3.5)$$

missä kärjen ja pinnan miehitysluvut energiatilassa E_t ja E_s saadaan Fermi-Dirac-jakaumasta $f(E_i)$,

$$f(E_i) = \frac{1}{e^{(E_i - \mu)/k_B T} + 1}, \quad i = t, s. \quad (3.6)$$

[1, 11]

Absoluuttisessa nollassa atomit ovat perustilassa eikä elektronivirityksiä ole. Tällöin kaikki Fermi-tason alapuolella olevat tilat on miehitettyjä ja yläpuolella olevat tyhjiä, jolloin Fermi-Dirac-jakauma voidaan kirjoittaa muotoon

$$f(E_i) = \frac{1}{e^{(E_i - E_F)/k_B T} + 1},$$

missä E_F on Fermi-tason energia.

Matriisielementin symmetrisyyden vuoksi yhtälöä (3.4) voidaan pitää myös transitionopeutena, jolla elektronit siirtyvät kärjen tiloilta pinnan tilaan. Tämä pätee, jos kaikki kärjen tilat ovat miehitettyjä. Mutta koska vain osa tiloista on miehitetty, kertomalla nyt yhtälö (3.4) kärjen miehitystodennäköisyydellä ja pinnan ei-miehitettyjen tilojen osuudella transitionopeudeksi kärjestä pintaan saadaan

$$P_{ts} = \frac{2\pi}{\hbar} (1 - f(E_s)) f(E_t) \rho_t(E_t) |M_{ts}|^2. \quad (3.7)$$

[1, 11]

Summaamalla kaikkien kärjen ja pinnan energiatilojen yli saadaan pinnan kärjen väliseksi tunneloitumisvirraksi

$$I = \frac{2\pi e}{\hbar} \sum_{t,s} [f(E_t)(1 - f(E_s)) - (1 - f(E_t))f(E_s)] |M_{ts}|^2 \rho_t(E_t), \quad (3.8)$$

missä e on elektronin varaus. Oletetaan tunneloituminen elastiseksi, jolloin elektroni tunneloituu kärjestä (pinnasta) pinnan (kärjen) energiatilalle vain, jos tilojen energiat ovat samat. Lisäksi oletetaan käänteinen tunneloituminen hyvin vähäiseksi. Tällöin tunneloitumisvirran lauseke saadaan muotoon

$$I = \frac{2\pi e}{\hbar} \sum_{t,s} [f(E_t)(1 - f(E_s + e \cdot V))] |M_{st}|^2 \rho_t(E_t) \delta(E_t - E_s), \quad (3.9)$$

missä $\delta(E_t - E_s)$ on deltafunktio, joka kuvaa elastisessa tunneloitumisessa säilyvää energiaa [2, 12]. Suure V on bias-jännite, joka siirtää kärjen ja pinnan Fermi-tasoa termin $e \cdot V$ verran toisiinsa nähden. Tämä yhtälö kuvaa tunneloitumisvirtaa pinnasta mittauskärkeen. [1]

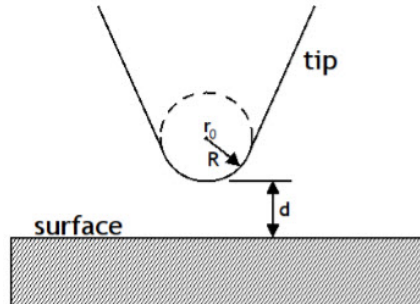
Tunneloitumisvirran laskemiseksi on selvitettävä pinnan ja kärjen välinen matriisielementti M_{st} . Bardeen esitti matriisielementin kolmessa ulottuvuudessa muodossa

$$M_{st} = -\frac{\hbar^2}{2m} \int (\psi_t^* \nabla \psi_s - \psi_s \nabla \psi_t^*) \cdot dS, \quad (3.10)$$

missä ψ_t ja ψ_s ovat kärjen ja pinnan aaltofunktiot. Yhtälössä lasketaan pinnan ja kärjen aaltofunktioiden pintaintegraali komponentteja erottavan alueen, tässä potentiaalivallin, yli. Suluissa oleva termi $(\psi_t^* \nabla \psi_s - \psi_s \nabla \psi_t^*)$ on virtatiheysoperaattori. Matriisielementin laskemiseksi riittää tieto kärjen ja pinnan häiriöttömistä aaltofunktioista potentiaalivallin alueella. Kun mittauksissa käytetään pientä bias-jänniteväliä, matriisielementti voidaan olettaa vakioksi. [6, 12]

3.2 Tersoff-Hamann-malli

Bardeenin tunneloitumisteorian johtama tunneloitumisvirta on riippuvainen kärjen ja pinnan välisestä matriisielementistä M_{st} . Sen laskemiseksi tarvitaan tietoa kärjen ja pinnan aaltofunktioista. Ongelmaksi osoittautuu kärjen aaltofunktio. Kärjen tarkkaa elektronirakennetta ei tiedetä, eikä siten myöskään sen aaltofunktiota. Mallintamalla kärjen elektronirakennetta yksinkertaisella mallilla johdetulle tunneloitumisvirran yhtälölle (3.9) saadaan analyttinen ratkaisu. Tersoff ja Hamann olivat ensimmäiset, jotka sovelsivat Bardeenin tunneloitumisteoriaa STM:n tapaukseen [1]. Tersoff-Hamann-mallissa käytetään hyväksi oletusta kärjen pallosymmetrisyydestä matriisielementin laskemiseksi (Kuva 6).



Kuva 6: Tersoff-Hamann-mallin mukainen kärki, joka on päästä R -säteinen pallo. Kärjen paikka on r_0 . Kärki liikkuu etäisyydellä d tutkittavan pinnan päällä. Kuva lähteestä [3].

Tersoff-Hamann-mallissa kärjen uloin atomi oletetaan pallosymmetriseksi. Täten kärkeä voidaan mallintaa pyöreällä potentiaalkuopalla [6]. Pallosymmetrisyysoletuksen perusteella kärjen atomissa elektronit miehittävät vain s-orbitaaleja. Tällöin kärjen aaltofunktiota voidaan approksimoida s-tyypin aaltofunktiolla, jonka muoto tiedetään. Voidaan olettaa, että muiden atomien antama kontribuutio tunneleittumiseen on vähäistä, jolloin riittää tarkastella tunneleittumista kärjen uloimpaan atomiin.

Käyttämällä kärjen s-tyypin aaltofunktiota matriisielementti voidaan laskea ja sijoittaa tunneleittumivirran lausekkeeseen (3.9). Alhaisessa lämpötilassa ja pienen bias-jännitteen tapauksessa saadaan

$$I \propto V \cdot e^{2\kappa R} \cdot \rho_t(E_F) |\psi_s(r_0)|^2 \delta(E_s - E_F), \quad (3.11)$$

missä $\kappa = \frac{\sqrt{2m\phi}}{\hbar}$, ϕ on työfunktio, R on kärjen efektiivinen säde ja r_0 kärjen paikka. Termi $|\psi_s(r_0)|^2 \delta(E_s - E_F)$ määrittää pinnan paikallisen tilatiheyden $\rho_s(E_F, r_0)$. [1]

Yllä olevasta yhtälöstä havaitaan yhteys tunneleittumisvirran ja pinnan Fermi-tason paikallisen tilatiheyden välillä. Tämä antaa tavan tulkita tunneleittumisvirran avulla saatua STM-kuvaa. STM-kuva on ns. topografinen ”kartta” pinnan paikallisista tilatiheyksistä Fermi-tasolla. STM-kuvasta saadaan siis tietoa sekä elektronitiheydestä että näytteen pinnan muodoista. Tersoff-Hamann-mallissa STM-kuvien tulkintaa on yksinkertaistettu olettamalla, että tietyissä olosuhteissa virta I on riippumaton kärjen elektronitiloista ρ_t . Tällöin tunneleittumisvirta riippuu vain pinnan tilatiheydestä. [1, 3, 4]

Potentiaalivallin sisällä pinnan aaltofunktion neliö on eksponentiaalisesti verrannollinen kärjen ja pinnan väliseen leveyteen,

$$|\psi_s(r_0)|^2 \propto e^{-2\kappa d}, \quad (3.12)$$

missä d on kärjen ja pinnan välinen etäisyys [1]. Tunneleittumisen todennäköisyys riippuu siis potentiaalivallin paksuudesta. Mitä ohuempi valli on, sitä suurempi todennäköisyys elektronilla on tunneleittua sen läpi. Koska tunneleittumisvirta I on verrannollinen aaltofunktion neliöön, siten myös tunneleittumisvirta riippuu eksponentiaalisesti etäisyydestä d . Tarkasteltaessa tilannetta yhdessä ulottuvuudessa tunneleittumisvirta voidaan kirjoittaa

$$I \propto e^{-2\kappa d}. \quad (3.13)$$

Tersoff-Hamann-mallin hyvyys

Tersoff-Hamann-malli antaa tavan tulkita tunnelointimikroskoopilla saatuja mittaustuloksia. Metallien ja puolijohdeiden, joilla on pieni energiarako, tapauksessa mallin on todettu onnistuvan melko hyvin STM-kuvien tulkinnassa [4]. Malli ei kuitenkaan ole käyttökelpoinen aivan kaikissa tapauksissa. Malli on johdettu pienen bias-jännitteen ja suuren kärjen ja pinnan välisen etäisyyden tapaukselle. Seostettuja puolijohdeita tutkittaessa Tersoff-Hamann-mallia ei pystytä hyödyntämään, koska elektronien tunneleittumisen aikaansaamiseksi tarvitaan suurempi jännite. Suurempia bias-jännitteitä käytetään myös tunnelointispektroskopian mittauksissa. [11]

Kärjen ja pinnan välisen etäisyyden ollessa pieni, kärjen ja pinnan aaltofunktiot limityvät ja näin vuorovaikuttavat toistensa kanssa. Kärjen ja pinnan välillä vaikuttaa tällöin repulsio. Bardeenin teoriaa johdettaessa oletettiin, että kärki ja pinta eivät aiheuta häiriötä toistensa aaltofunktioihin, mikä ei enää päde, kun kärki ja pinta ovat hyvin lähellä toisiaan. [1]

STM-resoluutio

Joissain STM-kuvissa atomiresoluution havaitaan olevan suurempi kuin mitä Tersoff-Hamann-malli ennustaa. Erityisesti tiiviisti pakattujen metallipintojen tapauksessa, joissa atomien väliset etäisyydet ovat pienet ja elektronit pääsevät liikkumaan laajemmin metallissa, havaittavalle resoluutiolle ei saada selitystä [2].

Yleisesti tunnelointimikroskoopin kärkimateriaalina käytetyllä volframilla Fermi-tasolla tilatiheyttä hallitsevat d-orbitaalien tilat, eivät niinkään Tersoff-Hamann-mallissa oletetut s-tilat. Näin STM-kuvien resoluutio voi olla korkeampi kuin pallosymmetrisen kärjen avulla ennustettu. [1]

Kärjen pallosymmetrisyysoletuksesta ja pienestä bias-jännitevaatimuksesta johdettu tunneloitumisvirta on riippumaton kärjen energiatiloista, jolloin virta kuvataan vain tutkitavan pinnan ominaisuuksien avulla. C.J Chen kehitti Tersoff-Hamann-mallia eteenpäin käyttämällä kärkenä d-tyyppin aaltofunktion omaavaa kärkeä [1], jolloin aaltofunktio on myös kulmariippuvainen. Tällöin matriisielementti (3.10), joka halutaan selvittää tunneloitumisvirran arvioimiseksi, riippuu myös kärjen energiatiloista.

Matriisielementti voidaan laskea useille eri kärkimalleille Chenin derivaattasääntöjen (eng. derivative rules) avulla [11]. Ideana on, että kärjen aaltofunktion kulmariippuvuus kirjoitetaan paikkakoordinaattien x, y ja z avulla, joille tehdään muunnos

$$x \longrightarrow \frac{\partial}{\partial x}, \quad y \longrightarrow \frac{\partial}{\partial y}, \quad z \longrightarrow \frac{\partial}{\partial z} \quad [2]. \quad (3.14)$$

Näillä muunnoksilla operoidaan pinnan aaltofunktioon. Näiden kärkimallien avulla pystytään tulkitsemaan korkeamman resoluution STM-kuvia. [2, 4, 11]

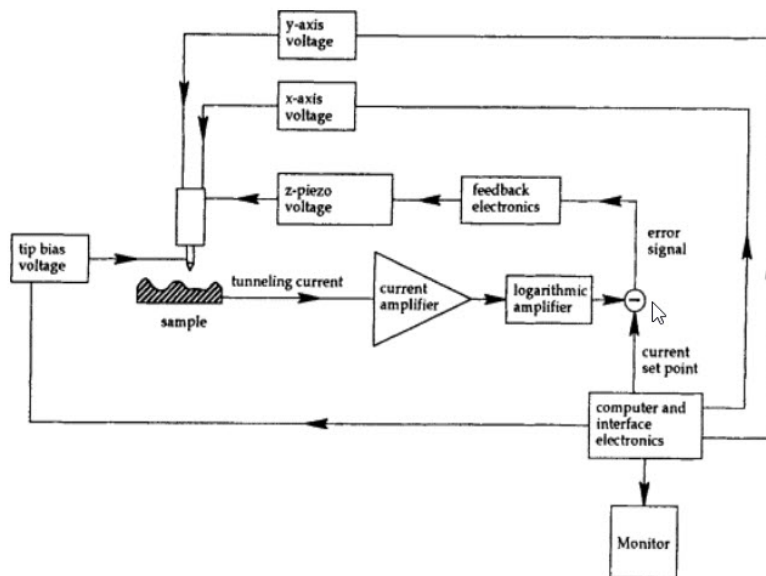
4 Tunnelointimikroskooppi

Tunnelointimikroskooppi on teknisesti hyvin haastava kokonaisuus. Sen komponenteilta vaaditaan suurta tarkkuutta, jotta atomitason resoluutio voidaan saavuttaa. Tyypillinen tunnelointimikroskooppi muodostuu värinänieristys-järjestelmästä, mittauskärjestä, pietsosähköisestä skannerista sekä muista elektronisista komponenteistä, kuten vahvistimesta ja takaisinkytkentäjärjestelmästä. Kuvassa 7 on tunnelointimikroskoopilla tehtävän mittauksen koejärjestely.

Mikroskoopin toiminta on yksinkertaistettuna seuraava. Mittauskärkeä liikutetaan tutkitavan pinnan päällä. Kärjen liikuttaminen tapahtuu pietsosähköisen skannerin avulla. Mittauksessa mitatun tunneloitumisvirran avulla voidaan muodostaa kuva pinnan atomitasosta. Mitattaessa vakiokorkeustilassa STM-kärki asetetaan vakiokorkeudella, jolla se mittaa tunneloitumisvirtaa pinnan jokaisessa pisteessä [6]. Vakiovirtatilassa mitattava tunneloitumisvirta pyritään pitämään vakiona, jolloin kärjen korkeus pinnan päällä muuttuu.

Kärjen tulee operoida hyvin lähellä pintaa virran eksponentiaalisen etäisyysriippuvuuden takia. Kärjen ja pinnan välinen etäisyys mittauksen aikana on noin 5 Å, jolloin saadaan mitattua nanoampeerien suuruista tunneloitumisvirtaa. Tunneloitumisvirta on hyvin herkkä etäisyyden muutokselle, joka mahdollistaa suuren z-suuntaisen resoluution. Esimerkiksi, kun kärjen ja pinnan välinen etäisyys kasvaa 1 Å, virta pienenee kymmenesosaan alkuperäisestä.

Yleensä STM-mittaukset suoritetaan tyhjiössä, UHV-olosuhteissa (ultra-high vacuum). Koska tunnelointimikroskopia ei käytä hyväksi vapaita elektroneja, se on käytännössä riip-



Kuva 7: Tunnelointimikroskoopilla tehtävän mittauksen koejärjestely. Kuva lähteestä [13].

pumaton kärjen ja pinnan välisestä väliaineesta [13]. Siksi mittauksia voidaan suorittaa myös erilaisissa fluidiympäristöissä, kuten ilmassa ja vedessä sekä muissa kaasuissa ja nesteissä.

UHV-olosuhteita käytetään erityisesti, kun tutkitaan puhtaita pintoja. Tällä pyritään välttämään epäpuhtauksia pinnalla ja reagoimista muiden aineiden kanssa. UHV-olosuhteissa on myös mahdollista saavuttaa stabiilimpi mittaussympäristö ja näin atomitason resoluutio mikroskoopilla. Toisaalta esimerkiksi biomolekyylejä tutkittaessa on sopivampaa operoida ilmassa, koska tyhjiössä tutkittava näyte voi hajota. Yleisesti ottaen UHV-olosuhteissa operointi on monimutkaista verrattuna ilmassa tehtävään mittaukseen, jossa operointi on huomattavasti yksinkertaisempaa. [13, 14]

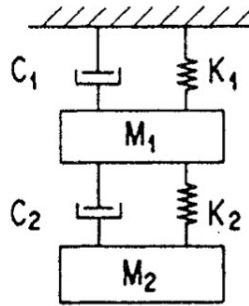
Tunnelointimikroskoopilla voidaan tehdä mittauksia lähes missä tahansa lämpötilassa. Alhaisimmillaan mittauksia voidaan tehdä lähellä absoluuttista nolapistettä, joka vaaditaan tutkittaessa suprajohteiden ominaisuuksia. Korkeimmillaan voidaan operoida jopa 1000°C:een lämpötilassa. [13]

Seuraavaksi esitellään tarkemmin tunnelointimikroskoopin komponentteja.

4.1 Väriin eristäminen

Tunnelointimikroskooppi vaatii stabiilisuutta komponenteiltaan atomitason resoluution saavuttamiseksi. Koska tunneloitumisvirta on eksponentiaalisesti verrannollinen etäisyyteen, on tärkeää, että kärkeä pystytään liikuttamaan hyvin lähellä pintaa hyvin tarkasti. Se vaatii mikroskoopin pitämisen hyvin vakaana.

Yhdeksi merkittäväksi ongelmaksi vakauden saavuttamiseksi osoittautuu sekä ulkoiset että mikroskoopin sisäiset värinät. Ne voivat aiheuttaa kärjen osumisen näytteeseen tai muuten häiritä tunneloitumisprosessia niin että kunnollista STM-kuvaa ei saada muodostettua. Haitallisia värähtelyjä ovat ne, joiden taajuus on 1 Hz ja muutamien kilohertsien välillä [13]. Jotta pystysuorassa suunnassa voidaan saavuttaa 0,01 Å resoluutio, kärjen ja näytteen väliseltä etäisyydeltä vaaditaan 0,1 pm vakautta mittauksessa [2]. Tarvittava stabiilisuus on mahdollista saavuttaa värähtelyjä eristävien systeemien avulla.



Kuva 8: Kaksitasoinen jousisarjasysteemi värinän eristämiseksi mikroskoopista. Systemi koostuu kahdesta kappaleesta, jotka roikkuvat kuvan esittämällä tavalla kahden jousen ja kahden vaimentavan mekanismin varassa [15]. Kuva lähteestä [15].

Itse tunnelointimikroskoopista pyritään tekemään mahdollisimman jäykkä sisäisten värinöiden minimoimiseksi. Eniten ongelmia tuottavat kuitenkin ulkoiset värinät taajuuksilla 10 – 200 Hz [2]. Ulkoisten värinöiden aiheuttamaa häiriötä mikroskooppiin pyritään vähentämään jousisarjoilla ja erilaisten vaimennusmekanismien avulla. Usein tunnelointimikroskoopissa käytetään passiivista vaimennusjärjestelmää [2], jossa käytetään viskoelastisia materiaaleja, metallijousia tai niiden yhdistelmiä vaimennuksessa. Kaksitasoinen jousisarjasysteemi on yksi esimerkki passiivisesta vaimennusjärjestelmästä, joka on esitetty kuvassa 8. Kyseinen systeemi on yksi parhaiten värinää eristävästä jousisarjasysteemeistä [15].

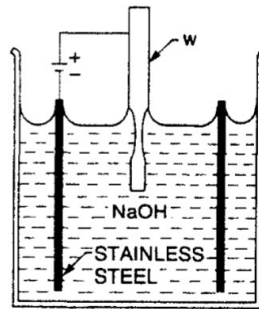
4.2 Mittauskärki

Tunnelointimikroskoopissa käytettävä kärki valmistetaan yleisesti metallista. Hyviä kärkimateriaaleja ovat mm. wolframi (W), platina (Pt) ja iridium (Ir), koska ne pystyvät tarjoamaan atomitason erotuskyvyn. Kovista metalleista eniten käytetty on volframi, josta valmistettua kärkeä käytetään erityisesti UHV-olosuhteissa [2]. Volframi reagoi ilman hapen kanssa, mutta UHV-olosuhteissa ja pienessä lämpötilassa sen hapettuminen on hyvin vähäistä eikä tällöin tuota ongelmia mittauksessa. Myös puolijohde piitä (Si) voidaan käyttää mikroskoopin kärjen materiaalina.

Mittauskärki pyritään valmistamaan mahdollisimman teräväksi. Mitä terävämpi kärki on, sitä pienemmältä alueelta tunneloitumista voidaan havaita. Tällöin mikroskoopin resoluutio on suuri, mikä mahdollistaa jopa yksittäisistä atomeista tunneloituvien elektronien mittaamisen. Ideaalitulanteessa kärjen päässä on vain yksi atomi [6], jonka kautta tunneloituminen tapahtuu. Jos käytetään Tersoff-Hamann-mallin approksimaatiota kärjen pallosymmetrisyydestä, resoluutio on riittävän hyvä, kun kärjen kaarevuussäde on alle 50nm.

Eräs menetelmä, jota voidaan käyttää kärjen valmistamiseen, on sähkökemiallinen etsaus eli syövytys. Prosessissa metallilanka, josta kärki valmistetaan, upotetaan osittain elektrolyyttiliuokseen. Käytetty liuos, kuten NaOH tai KOH, toimii etsauksessa katodina ja metalli anodina. Metallilangan ja katodin välille luodaan potentiaaliero, joka saa aikaan etsausprosessin ilman ja liuksen rajapinnassa. Metallipala ohenee rajapinnalla olevasta kohdasta, kun siitä irtoaa ioneja liuokseen. Kuvassa 9 on havainnollistettu wolframin etsausta NaOH-liuoksessa, jossa katodina toimii ruostumaton teräs. Kun metallin syöpyneet kohta on tarpeeksi ohut, kärkiosa syntyy, kun metalli katkeaa ja liuoksessa oleva osa putoaa pois.

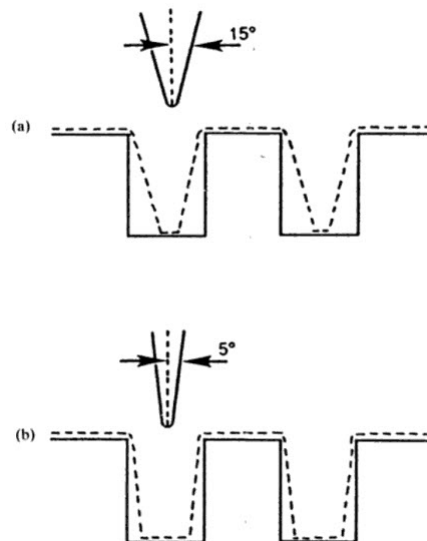
Etsausprosessilla valmistetun kärjen kaarevuussäde voidaan saada alle 10nm. [15]



Kuva 9: Wolframipalan sähkökemiallinen etsaus NaOH-liuoksessa. Kuva lähteestä [15].

Kun kärki on muodostunut, etsausprosessi tulisi lopettaa mahdollisimman nopeasti, jotta kärjen pää saadaan teräväksi. Mitä kauemmin etsausta jatketaan, kun kärki on muodostunut, sitä tylsempi kärjestä tulee. Tällöin resoluutio huononee, koska kärjen pinta-alan ollessa suurempi, tunnelloitumista voi tulla havaituksi laajemmalta alueelta, esimerkiksi kahdesta eri atomista samanaikaisesti. [15]

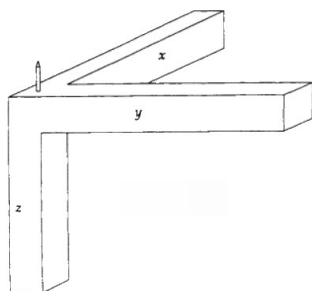
Myös kärjen makroskooppinen muoto on tärkeässä roolissa erityisesti mittauksissa, joissa STM:llä tutkitaan pinnan topografiaa. Kuvassa 10 on havainnollistettu kärjen geometrian vaikutusta mittaustulokseen. Rosoisten pintojen tapauksessa, jos kärjen kartiokulma (cone angle) on suuri, kärki ei onnistu täysin seuraamaan tutkittavan pinnan muotoja. Kapeamman kartiokulman omaavalla kärjellä pystytään myötäilemään pinnan muotoja suuremmalla tarkkuudella. [2]



Kuva 10: Kärjen makroskooppisen muodon vaikutus STM-kuvien tarkkuuteen. Kartion muotoisen kärjen pään kaarevuussäde on 50 nm. Kärjen kulkema reitti pinnalla, kun kärjen puolikulma on a) 15° b) 5°. [2] Kuva lähteestä [2].

4.3 Pietsosähköinen skanneri

Pietsosähköinen skanneri on STM:n komponentti, johon mittauskärki on kiinnitetty. Sen avulla kärkeä pystytään ohjaamaan kolmiulotteisesti tutkittavan pinnan päällä. Skannerin ohjaamiseen käytetään hyväksi pietsosähköistä ilmiötä, jossa materiaaliin kytketyn jännitteen, tarkemmin jännitteen materiaalin sisälle aiheuttaman sähkökentän, seurauksena materiaalin muoto muuttuu [10]. Skanneri valmistetaan pietsosähköisestä materiaalista. Yleensä käytetään lyijy-zirkonaatti-titanaatti-monikiteisiä keraameja niiden hyvien pietsosähköisten ominaisuuksien vuoksi [13].



Kuva 11: Pietsosähköinen kolmijalkaskanneri. Kuva lähteestä [13].

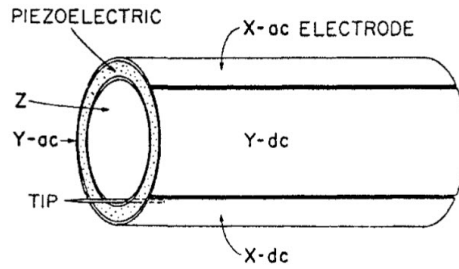
Yleisimmät skannerityypit on putkiskanneri ja kolmijalkaskanneri. Kuvassa 11 on havainnollistettu kolmijalkaskanneria. Se muodostuu kolmesta toisiaan vastaan kohtisuorasti olevasta tankoelementistä. Johtamalla jännite x-suuntaiseen pietsotankoon, kärjen siirtymä x-dimensiossa on

$$\Delta x = d_{31} \frac{l}{h} V, \quad [15] \quad (4.1)$$

missä d_{31} on pietsosähköinen kerroin [2] ja V on jännite. Edellä olevasta yhtälöstä voidaan huomata, että siirtymä on suoraan verrannollinen jännitteeseen. Suuremmalla jännitteellä saadaan liikutettua kärkeä pidempi matka. l ja h ovat pietsotangon pituus ja paksuus. Vastaavasti voidaan johtaa siirtymät Δy ja Δz . Johtamalla jokaiseen elementtiin oma jännite, skannerin ja siten kärjen kolmiulotteinen liikuttaminen mahdollistuu.

Putkiskanneri on muodoltaan ontto ympyräsylinteri. Kolme putkiskanneria voidaan yhdistää kolmijalkaskannerin muotoon, jolloin kärkeä voidaan liikuttaa kolmessa dimensiossa, x-,y- ja z-suunnassa. Kolmiulotteinen liikkuvuus on mahdollista saavuttaa myös yhdellä putkiskannerilla. Tällöin putkiskannerin uloin elektrodi on jaettu neljään osaan, jotka ovat putken akselin suuntaisia (Kuva 12). Ne mahdollistavat skannerin liikkeen (x,y)-tasossa. Kun jännite kohdistetaan yksittäiseen elektrodiin, se venyy ja putki taipuu kyseisestä elektrodista poispäin. z-suuntaista liikettä säädellään skannerin akselin suuntaisella venymisellä kohdistamalla jännite skannerin sisempään elektrodiin. Kyseisen pietsosähköisen skannerin rakenteen ja muodon ansiosta sillä on hyvät pietsosähköiset ominaisuudet. [2, 15]

Pietsosähköiseltä skannerilta vaaditaan suurta tarkkuutta. Jotta saadaan atomitasoinen resoluutio STM-kuviin, skannerin resoluutio täytyy olla vähintään vaakasuorassa, (x,y)-tasossa 1 Å ja vertikaalisessa, z-suunnassa 0,05 Å [14].



Kuva 12: Putkiskannerin rakenne, kun kärkeä liikutetaan yhden putkiskannerin avulla. Kuva lähteestä [15].

4.4 Mikroskoopin elektroniset komponentit

Tyypillisesti tunnelointimikroskopiassa mitattava tunneloitumisvirta on $0,01 - 50$ nA. Elektronien tunneloitumisesta aiheutuva virta kärjen ja pinnan välille on siis pieni. Virran vahvistinta (current amplifier) käytetään vahvistamaan mitattua tunneloitumisvirtaa. Vahvistin on tarkemmin transimpedanssivahvistin, joka muuntaa mitattavan virran jännitteeksi. [15]

Yhtälön (3.13) mukaisesti tunneloitumisvirta muuttuu eksponentiaalisesti kärjen ja pinnan välisen etäisyyden funktiona. Logaritmisien vahvistimen avulla virta saadaan lineaariseksi etäisyyden suhteen. Linearisointi on tärkeää tutkittaessa rosoisia pintoja. Suhteellisen tasaisten pintojen tapauksessa voidaan approksimoida virran riippuvuus etäisyydestä lineaariseksi, jolloin logaritmisia vahvistinta ei tarvita. [2, 15]

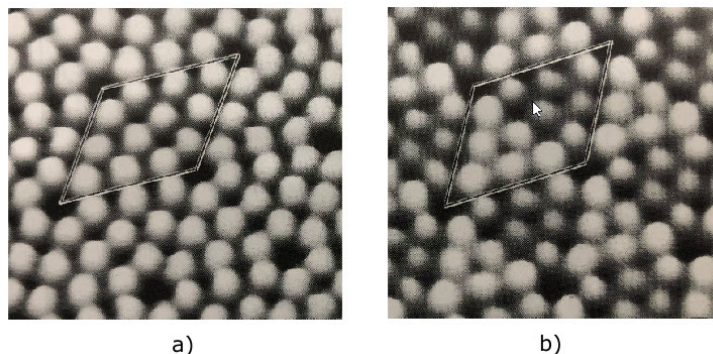
Vakiovirta- toimintatilassa tarvitaan negatiivista takaisinkytkentäjärjestelmää (negative feedback loop) muuttamaan mittauskärjen korkeutta tutkittavan pinnan yllä. Mitattava tunneloitumisvirta kulkee virran ja logaritmisien vahvistimen läpi. Logaritmisien vahvistimen outputtia verrataan asetettuun referenssijännitteeseen. Jos jännitteissä havaitaan eroa, muodostuu virhesignaali, joka etenee takaisinkytkentäjärjestelmälle. Takaisinkytkentäjärjestelmä on liitetty pietso sähköisen skannerin z-dimension pietsoelementtiin. Virhesignaalin perusteella järjestelmä säätelee pietsoelementtiin menevää jännitettä joko pienentämällä tai kasvattamalla sitä ja näin nostaa tai laskee kärkeä. Jos tunneloitumisvirran havaitaan kasvavan, kun kärjen ja pinnan välinen etäisyys pienenee, virhesignaalin perusteella negatiivinen takaisinkytkentäjärjestelmä pyrkii nostamaan kärkeä etäisyyden kasvattamiseksi ja virran pitämiseksi vakiona. [2, 14, 15]

5 STM-kuvan muodostaminen

5.1 STM-kuvan mittaaminen

Liikuttamalla STM-kärkeä tutkittavan pinnan päällä saadaan aikaan elektronien tunneloituminen, joka aiheuttaa tunneloitumisvirran. Mittaustulosten avulla muodostetaan STM-kuva. Kuva on mahdollista muodostaa vakiovirta- tai vakio korkeus- mittaussuunnitelmilla. Vakiovirta-menetelmässä (constant current imaging [2]) STM-kärjellä mitattava tunneloitumisvirta pyritään pitämään vakiona muuttamalla kärjen korkeutta tarvittaessa lateraalisen, (x,y)-tason, skannauksen aikana [9]. Kärjen korkeutta säädellään takaisinkytkentäjärjestelmän avulla. Tässä toimintatilassa havaitaan kärjen korkeuden muutokset paikan funktiona.

Mitattu tunneloitumisvirta muutetaan $U_z(U_x, U_y)$, signaaliksi, jossa U_x, U_y ja U_z ovat pietsoskannerin elementteihin johdetut jännitteet. Tämä jännitesignaali voidaan muuttaa korkeuskäyräksi $z(x, y)$, joka tulkitaan STM-kuvaksi, joka antaa informaatiota pinnan tilatiheyksistä. [2]



Kuva 13: STM-kuva piin, Si(111) 7x7-rakenteesta a) positiivisen ja b) negatiivisen bias-jännitteen tapauksessa. Kuva muodostettu virtavakio-menetelmällä. Kuva muokattu lähteestä [2]

Merkittävä haittapuoli vakiovirta- menetelmässä on takaisinkytkentäjärjestelmän reaktioaika. Mitattaessa kärki siis liikkuu nopeammin pinnan päällä kuin mitä järjestelmä ehtii virran muutoksiin reagoimaan [2]. Tämä rajoittaa mittausnopeutta. Vakiokorkeus- menetelmä on huomattavasti nopeampi mittausmenetelmä. Kyseisessä toimintatilassa STM-kärki asetetaan tietylle vakiokorkeudelle, jolla se käy tutkittavan pinnan läpi. Kärjen ja pinnan etäisyyden vaihdelta havainnoidaan tunneloitumisvirran muutosta paikan funktiona.

Koska kärjen korkeutta ei mittauksen aikana muuteta, pietsosähköisen skannerin z-dimension pietsoelementtiin johdettava jännite on vakio. Tällöin ei tarvita takaisinkytkentäjärjestelmää, eikä vakiokorkeus-toimintatilassa aiheudu haittaa sen reaktioajasta. Kuitenkin, jotta atomitason STM-kuva saavutetaan, virran vahvistimen täytyy reagoida nopeammin kuin millä nopeudella mitataan. Vakiokorkeus-menetelmää voidaan hyödyntää vain pinnoille, jotka ovat atomitasolla suhteellisen tasaisia. Muuten on vaarana, että kärki törmää pinnan rakenteisiin. Lisäksi kyseisellä menetelmällä ei saada suoraa tietoa vertikaalisesta korkeudesta [2]. Korkeudesta saadaan informaatiota mittausdatasta vain jos tiedetään tunneloitumisprosessissa kärjen ja pinnan välisen paikallisen potentiaalivallin absoluuttinen arvo paikan funktiona.

Tunnelointimikroskoopilla voidaan saada sekä harmaan sävyisiä että värillisiä STM-kuvia. Vakiovirta-menetelmällä mitatuissa STM-kuvissa havaitaan pinnan vaihtelua. Vaaleat alueet kuvaavat kohoumia ja tummat alueet painaumuksia pinnalla. Vakiokorkeus-menetelmässä pinnan kohdat, joista mitataan suuri tunneloitumisvirta, näyttävät kuvissa kirkkailta ja vaaleilta. Tummissa alueissa tunneloitumisvirran arvo on pienempi. [3]

Mittauskärjen osalta hyvä resoluutio on mahdollista saavuttaa, kun kärki on hyvin terävä ja sen päässä on vain yksi atomi. Aina kärjen päähän ei onnistuta saamaan vain yhtä atomia. Poikkeavia STM-kuvia voi muodostua, jos esimerkiksi kaksi atomia on lähes samalla tasolla kärjen päässä. Tunneloitumista voi nyt tapahtua molempiin kärjen atomeihin. Tällöin STM-kuva on summa molempien kärjen atomien muodostamista kuvista [14]. Voidaan käyttää termiä 'double image' [2].

Riippuen valitusta bias-jännitteen suunnasta, elektroneja saadaan tunnelloitumaan joko kärjestä pintaan tai pinnasta kärkeen. Tällöin myös saatavat STM-kuvat eroavat toisistaan (Kuva 13). Operoitaessa negatiivisella bias-jännitteellä pinnan Fermi-taso on suhteessa kärjen Fermi-tasoon korkeammalla. Elektroneja tunnelloituu pinnan miehityiltä alueilta kärkeen. Tällöin saadaan siis tietoa pinnan miehityistä tiloista. Positiivisen jännitteen tapauksessa elektronit liikkuvat kärjestä pinnan miehittämättömille energiatiloille. Diplomityössä *Galliumarsenidipintojen pistevirheiden tunnellointimikroskooppikuvien mallintaminen* Viitala tutki galliumarsenidipintoja. Negatiivisen jännitteen tapauksessa STM-kuvissa saatiin näkyviin miehitytetyt tilat ja arseniidiatomit, jotka ovat elektronegatiivisempia kuin gallium-atomit. Positiivisella jännitteellä taas saatiin näkyviin tyhjät tilat ja gallium-atomit. Muuttamalla bias-jännitteen suuntaa voidaan tutkia eri atomeja rakenteissa.

Kappaleessa 3.2 käsiteltiin Tersoff-Hamann-mallia, jonka avulla saadaan peruskäsitys kärjen ja pinnan välillä tapahtuvasta tunnelloitusprosessista. STM:n teorian avulla STM-kuvia voidaan mallintaa ja tulkita. Mitatusta STM-kuvasta saadaan tietoa sekä pinnan topografiasta että sen elektronirakenteesta.

Mutta, kuten aikaisemmin mainittiin, STM-kuvien tulkitseminen voi olla haastavaa, koska kuvista ei suoraan nähdä kuvattavan kohteen rakennetta tai suoraan atomien paikkoja. Käsitellään seuraavaksi STM-kuvien simulointia, jota tarvitaan kokeellisten tulosten ymmärtämiseksi.

5.2 Kuvan laskennallinen simulointi

Simulaatiossa on tarkoitus konstruoida laskennallisen teorian avulla kokeellisia tuloksia vastaava pinnan rakenne. Luodaan siis malli, joka sekä geometrisesti että elektronirakenteelta vastaisi mahdollisimman paljon todellista tutkittavan pinnan rakennetta. Tämän pinnan elektronirakenteen konstruointi vaatii Schrödingerin yhtälön, yleensä ajasta riippumattoman osan, ratkaisemisen. Kiinteiden aineiden tapauksessa kyseessä on monen elektronin muodostama systeemi, jonka Schrödingerin yhtälö pystytään ratkaisemaan vain numeerisesti. Schrödingerin yhtälön ratkaisemiseksi käytetään approksimatiivisia menetelmiä, joilla pinnan elektronirakenne lasketaan. [3]

Kiinteiden aineiden elektronirakenteen simulointiin voidaan käyttää tiheysfunktionaliteoriaa (density functional theory, DFT). Hohenberg-Kohn-teoreeman mukaan systeemin elektronitiheys määrittää kaikki systeemin perustilan ominaisuudet [4]. Täten systeemin perustilan energia riippu elektronitiheydestä $\rho(\vec{r})$ avaruuden pisteessä \vec{r} ja näin energia voidaan kirjoittaa sen funktionaalina, $E(\rho(\vec{r}))$ [3]. Siis systeemin kokonaisenergia ja muut ominaisuudet pystytään yksiselitteisesti määrittämään elektronitiheyden avulla. Kun tehdään laskelmia viritystiloille, joudutaan turvautumaan aikariippuvaan tiheysfunktionaliteoriaan [3], koska läsnä oleva ajasta riippuva potentiaali tulee huomioida laskuissa.

Tiheysfunktionaliteorian laskut kiinteille aineille suoritetaan ab initio-periaatteetta käyttämällä. Tällöin laskentaan ei tarvita tietoa aineen ominaisuuksista tai muista parametrien arvoista. Laskuissa käytetään kvanttimekaniikan yhtälöitä, joissa edetään eteenpäin tekemällä sopivia approksimaatioita. [6]

Pinnan todellisen rakenteen löytämiseksi luotua simulaatiota verrataan kokeellisiin tuloksiin. Simulaation tulisi olla sopusoinnussa STM-kuvan kanssa, mutta myös esimerkiksi vakiovirta-toimintatilassa mitatun kärjen z-komponentin mittaustulosten kanssa. Simulaatiota voidaan luoda useita ja sitä kautta vertailemalla löytää tutkittavaa pintaa parhaiten

kuvaava rakenne. Siitä pystytään näkemään atomien sijainnit ja myös se, minkälainen atomirakenne pinnalla näyttää olevan.

6 STM:n sovellukset

STM on menetelmänä suhteellisen nuori, mutta nykyään sillä on useita sovelluskohteita eri tieteenaloilla. Sitä voidaan hyödyntää niin materiaalitutkimuksessa, kemiassa kuin biologiassa. Esitellään seuraavaksi joitain tunnelointimikroskoopin sovelluksia.

Pinnan rakenteen määrittäminen

Kuten Binnig ja Rohrer tekivät, tunnelointimikroskooppia voidaan käyttää kondensoitujen materiaalien rakenteen määrittämiseen. Materiaalitutkimuksessa sitä käytetään juuri johteiden ja puolijohteiden kuvantamiseen. Aikaisemmin pintatutkimusta tehtiin diffraktion avulla, joka pystyi tarjoamaan informaatiota vain suhteellisen yksinkertaisista ja jaksollisista pintarakenteista. Tunnelointimikroskoopin avulla saatavan paikallisen atomitasen resoluution informaation ansioista päästään käsiksi pinnan elektronirakenteeseen, joka voi olla hyvinkin kompleksinen. Tämän informaation perusteella pinnan rakenne voidaan määrittää.

Todelliset materiaalit harvoin ovat täydellisiä. Usein niiden rakenteista löytyy kidevirheitä, epäpuhtauksia tai muita jaksottomia rakenteita. Tunnelointimikroskoopilla voidaan tutkia näitä pinnan erilaisia epätäydellisyyksiä. STM-kuvista on mahdollista määrittää atomien sijainnit pinnalla. Jos pinnassa on esimerkiksi kidevirhe, yksi atomi puuttuu muuten täydellisestä kiteestä, se pystytään selkeästi havaitsemaan atomitasen resoluution STM-kuvasta. [15]

Pinnan sähkökemialliset prosessit

Erilaiset sähkökemialliset prosessit elektrolyytin ja kiinteiden aineiden pinnoilla ovat yksi kiinnostava tutkimuksen kohde. Jotta näitä prosesseja pystytään ymmärtämään tarvitaan tietoa pintojen atomitasolta. Itse asiassa STM on ainoa menetelmä [5], jolla pystytään tutkimaan sähkökemiallisella rajapinnalla kemiallisten reaktioiden aiheuttamia topografisia muutoksia. Tunnelointimikroskoopilla voidaan operoida fluidissa elektrolyytin ja kiinteän aineen rajapinnassa, ja näin hyödyntää korroosio ja sen esto tutkimuksissa sekä esimerkiksi akkuteknologiassa. Akkuja ja pattereita, kuten litiumioniakkuja, pyritään parantelemaan koko ajan niin materiaalien kuin prosessien suhteen. Tunnelointimikroskoopilla voidaan saada informaatiota rajapinnoilla tapahtuvista muutoksista myös patterin ollessa toiminnassa.

Magneettiset ominaisuudet

Magnetismin tiedetään olevan puhtaasti kvanttimekaaninen ilmiö, joka voidaan selittää aineen atomien magneettisten momenttien avulla. Tunnelointimikroskoopilla on mahdollista tutkia materiaalien magneettisia ominaisuuksia. Ideana on nyt liikuttaa magnetoitua kärkeä pinnan päällä ja hyödyntää tietoa pinnan elektronien spineistä. Pinnan kohdissa, joissa spin on samansuuntainen kärjen magnetoituman kanssa, tunneloitumisvirran havaitaan kasvavan. Näin virta-vakio-toimintatilassa mitatusta STM-kuvasta saadaan tietoa materiaalin magneettisista alueista.

Orgaaniset tutkimuskohteet

STM on avannut uuden tavan tutkia biologisia, orgaanisia materiaaleja tai kohteita, kuten biomolekyylejä. Kohteita voidaan kuvata niille ominaisissa olosuhteissa tunnelointimikroskoopin monipuolisuuden ansioista ja näin päästä käsiksi mikroskooppisen tason ominaisuuksiin. Usein ongelmaksi osoittautuu kuitenkin biologisten pintojen huono sähkönjohtavuus ja niiden pehmeys. Yksi ratkaisu tähän on laittaa johtavan kappaleen päälle ohut kerros tutkittavaa biologista pintaa, jolloin elektronit tunneloituvat johtavasta pinnasta orgaanisten molekyylien läpi STM-kärkeen. Toiseksi ongelmaksi osoittautuu saatujen STM-kuvien ymmärtäminen. Haasteena on topografisen, kemiallisen ja elektronisen informaation erottaminen toisistaan STM-kuvasta [5]. Tämä rajoittaa huomattavasti STM hyödyntämistä orgaanisiin materiaaleihin [2]. On tärkeää ymmärtää mistä STM-kuvien kontrastit ovat peräisin, jotta niitä voidaan tulkita oikein.

STM-manipulaatio

STM ei ole destruktiivinen menetelmä, joten tutkittavat materiaalit eivät vaurioidu operoitaessa. Tunnelointimikroskoopilla on kuitenkin mahdollista tehdä tarkoituksella muutoksia tutkittavaan pintaan. Tästä käytetään nimitystä STM-manipulaatio, jossa siis muokataan pinnan elektronirakennetta halutunlaiseksi. Tunnelointimikroskoopilla pystytään manipuloimaan yksittäisiä atomeja ja molekyylejä, liikuttamaan niitä ja näin tekemään muutoksia pinnan rakenteisiin. Rakenteen muokkaaminen onnistuu joko laskemalla kärki kiinni tutkittavaan pintaan tai kasvattamalla tunnelointijännitettä [5]. Kuvantamalla pintaa ennen ja jälkeen manipulaation tehdyt muutokset pystytään havaitsemaan.

STM-manipulaatiota hyödynnetään nanoteknologiassa. Nanoteknologiassa nimensä mukaisesti valmistetaan nanometriä mittakaavan nanorakenteita. Niiden valmistamisessa tarvitaan siis suurta tarkkuutta. STM-kärjellä pystytään rakentamaan nanorakenteita vaaditulla tarkkuudella ja kuva muodostamalla tutkimaan ovatko rakenteet halutunlaisia.

Dynaamiset prosessit

STM-menetelmä on ottanut kehitysaskelita eteenpäin. Tunnelointimikroskoopin nopeutta on pystytty kasvattamaan huomattavasti, mikä on mahdollistanut dynaamisten prosessien tutkimisen mikroskoopilla. Vakiokorkeus-toimintatilassa kärjellä voidaan nopeasti skannata tutkittavaa pintaa, joten sen avulla voidaan niin sanotusti videoida, ottaa kuvasarja aktiivisesta prosessista. Näin pystytään saamaan tietoa prosessien mekanismeista ja niiden aiheuttamista muutoksista atomitasolla.

Diffuusio on yksi dynaamisista prosesseista, jotka STM:lla pystytään tutkimaan. Voidaan tutkia epäpuhtauksien diffuusiota kiinteissä aineissa tai pinnan itsediffuusiota. STM-tulosten avulla on saatu myös tietoa pinta-absorptiotapahtumista. Galliumarsenidipinnoilla on tutkittu hapettumista, happiatomin absorboitumista pinnan rakenteeseen [5]. STM-kuvasta pystytään selvittämään mihin pinnan rakenteisiin absorptio on tapahtunut. Lisäksi mikroskoopin nopea skannaus tarjoaa mahdollisuuden havainnoida tapahtumaa hetki hetkeltä ja selvittää millä mekanismeilla molekyyli tunkeutuu pintaan. STM:n avulla on saatu selville, että happi absorboituu GaAs-pinnalle yksittäisinä atomeina eikä kokonaisuutena molekyylinä [5].

Tunnelointispektroskopia

Tunnelointimikroskoopilla on mahdollista suorittaa myös spektroskooppisia mittauksia, jolloin menetelmästä käytetään nimitystä tunnelointispektroskopia (scanning tunneling spectroscopy, STS). Tunnelointispektroskopiassa mitataan tunneloitumisvirtaa tai differentiaalista johtavuutta, dI/dV , tietyssä pinnan pisteessä eri bias-jännitteen arvoilla. Mittaustulokset voidaan esittää IV-käyränä sekä dI/dV -käyränä, jossa johtavuus esitetään bias-jännitteen funktiona. Koska dI/dV vastaa suoraan pinnan tilojen elektronitiheyttä mitattavassa pisteessä, näin saadaan tarkempaa tietoa kyseisen pinnan kohdan paikallisesta tilatiheydestä [5].

Tunnelointimikroskoopin spektroskooppisten mittausten avulla voidaan määrittää puolijohteen energiaraon suuruus. Määrittäminen onnistuu tutkimalla dI/dV -käyrää. Energiaraossa Fermi-tason lähellä johtavuus laskee nollaan. Havaitsemalla siis energia-arvo, jolloin johtavuus pienenee lähes nollaan, ja toinen energia-arvo, jolloin johtavuus taas kasvaa, voidaan energiaraon suuruus saada selville näiden energia-arvojen erotuksesta.

Johteiden ja puolijohteiden lisäksi tunnelointimikroskoopilla voidaan tutkia myös suprajohteita. Suprajohteiden tutkiminen mahdollistuu UHV-olosuhteissa, jossa sen energiaraon voidaan määrittää samalla tavalla kuin puolijohteille. STM-menetelmällä pystytään myös tutkimaan muun muassa II-tyypin puolijohteita. II-tyypin puolijohteissa, jossa normaali- ja supratilan välillä havaitaan niin sanottu sekatiila [10], juuri tässä sekatilassa havaitaan magneettikentän keskittyminen vuoviivojen kohdalle. Kun kuvannetaan suprajohteen pintaa sekatilassa, saadusta STM-kuvasta pystytään havaitsemaan vuoviivojen muodostama hila.

7 Yhteenveto

Verrattuna aikaisempiin tutkimusmenetelmiin STM tarjoaa tarkan ja korkean erotuskyvyn kuvantamismenetelmän, ja näin pääsyn tutkittavien materiaalien mikroskooppiselle tasolle. Mittauksia pystytään tekemään jopa yksittäisten atomien tarkkudella. Kvanttamisen avulla pystytään tutkimaan pintojen atomirakennetta ja elektronisia ominaisuuksia.

Alkuun saattaisi vaikuttaa siltä, että STM-kuvasta nähtäisiin suoraan atomien paikat pinnalla. Todellisuudessa näin ei ole. Kappaleessa 3 käsiteltiin tunneloinimikroskopiaan liittyvää teoriaa. Sen avulla saatiin tarkempi ja yksinkertainen tulkinta STM-kuvalle. Se on kuva pinnan tilatiheyksistä. Vieläkin tarkempien tulkintojen tekemiseksi vaadittaisiin pinnan systeemin tarkka kvanttimekaaninen käsittely, mikä kuitenkin usein osoittautuu liian haastavaksi tai jopa mahdottomaksi.

Mahdollisuus operoida monenlaisissa ympäristöissä tekee tunnelointimikroskoopista hyvin monikäyttöisen. Pintatutkimuksessa STM on yksi tärkeimmistä tutkimusmenetelmistä. Monipuolisuutensa ansiosta sillä on myös useita sovellutuksia eri tieteenaloilla. Tunnelointimikroskoopin nopeuden kasvun seurauksena ei välttämättä tarvitse tyytyä yksittäisiin otetuihin STM-kuviin, vaan mikroskoopilla pystytään myös ottamaan lähes tulkoon videota. Tämä ominaisuus on mahdollistanut dynaamisten prosessien seuraamisen hetki hetkeltä ja näin tapahtumien jokaisen yksityiskohdan havaitsemisen. Yksi STM:n huonoista puolista on, että se vaatii johtavan pinnan, jotta STM-kuva voidaan muodostaa. Lisäksi tunnelointimikroskooppi on kokonaisuutena hyvin haastava. Se vaatii hyvän värinäestöjärjestelmän, terävän kärjen ja sen tarkan liikuttamisen pietsosähköisellä skannerilla onnistuneen STM-kuvan saamiseksi.

Viitteet

- [1] Jesse van Vollenhoven, *Scanning Tunneling Microscopy on $Pb_{0.4}Bi_{1.6}Sr_2CaCu_2O_{8+\delta}$* , First experiment with the Low Temperature STM, van der Waals-Zeeman Institute, Universiteit van Amsterdam, 2006
- [2] Roland Wiesendanger, *Scanning Probe Microscopy and Spectroscopy, Methods and Applications*. Gambridge University Press, United Kingdom, 1994
- [3] Tiia Tikkanen, *Computer Simulations of Scanning Tunneling Microscopy of Adsorbate Molecules on Metal Surface*, Master of Science Thesis, Teknis-luonnontieteellinen koulutusohjelma, Tampereen teknillinen yliopisto, 2012. Saatavilla <http://urn.fi/URN:NBN:fi:tty-201208301255>
- [4] Daniel Wortmann, *Interpretation of Scanning Tunneling Microscopy and Spectroscopy of Magnetic Metal Surfaces by Electron Theory*, Universität Dortmund, Institut für Festkörperforschung Forschungszentrum Jülic, 2000
- [5] Laiho R., Kajander J., Jaakkola J., *Tunnelointimikroskopia materiaalien analyysissa ja käsittelyssä*, Tekes, Helsinki, 1989
- [6] Matti Viitala, *Galliumarsenidipintojen pistevirheiden tunnelointimikroskooppikuvien mallintaminen*. pro gradu-tutkielma, Tampereen teknillinen yliopisto, 2006. Saatavilla <http://urn.fi/URN:NBN:fi:tty-200911097065>
- [7] Jani Tuorila, Kvanttimekaniikka I. Luentomoniste, 30.6.2017, Fysiikan laitos, Oulun Yliopisto, 2017.
- [8] *Chapter 4, Scattering in one dimension*, Washington University. Saatavilla: <https://faculty.washington.edu/seattle/physics227/reading/ch4-virtual-book.pdf> (viitattu 31.12.2019).
- [9] Alexander Gustafsson, *Theoretical modeling of scanning tunneling microscopy*, Ph.D Thesis, Linnaeus University, Sweden, 2013-2017
- [10] Erkki Thuneberg, *Kiinteän aineen fysiikka*. Luentomoniste, Fysiikan laitos, Oulun yliopisto, 2018.
- [11] Alex D. Gottlieb, Lisa Wesoloski, *Bardeen's tunneling theory as applied to scanning tunneling microscopy: a technical guide to the traditional interpretation*. IOP publishing LTD, Nanotechnology, volume 17, 2006
- [12] S. Lounis, *Theory of Scanning Tunneling Microscope.*, Peter Grünberg Institut and Institute for Advanced Simulation, Forschungszentrum Jülich GmbH, 2014
- [13] *Vibration Isolation*, ScienceDirect, <https://www.sciencedirect.com/topics/physics-and-astronomy/vibration-isolation>(viitattu 25.2.2020)
- [14] Joseph A. Stroscio, William J. Kaiser, *Scanning Tunneling Microscope*. Methods of experimental physics, v. 27. Boston, Academic Press, 1993.

- [15] Chen, C. J. *Introduction to Scanning Tunneling Microscopy.*, New York: Oxford University Press (Oxford Series in Optical and Imaging Sciences), 1993.