

ОБ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ВОЗМОЖНОСТЯХ НАБЛЮДЕНИЯ ОДИНОЧНЫХ СПИНОВ В СТМ

М.А.Кожушнер¹⁾, Б.Р.Шуб, Р.Р.Мурясов

Институт химической физики им. Н.Н.Семенова РАН

117977 Москва, Россия

Поступила в редакцию 26 февраля 1998 г.

Предложен метод наблюдения спинов одиночных частиц с помощью комбинации ЭПР- и СТМ-методов с использованием ферромагнитной иглы или парамагнитного острия.

PACS: 07.79.Cz, 76.30.-v

1. Введение. Использование сканирующего туннельного микроскопа для детектирования одиночных парамагнитных центров (ПМЦ) уже в течение ряда лет является предметом внимания как экспериментаторов, так и теоретиков [1–7]. Этот интерес связан с общей проблемой наноскопии поверхности – ее использование для качественного и количественного химического анализа поверхности. До сих пор приписывание определенных ”пятен” в СТМ-картине каким-то атомам или молекулам на поверхности носит в основном эвристический характер. В работе [1] наблюдался пик в спектральном распределении флуктуаций тока на частоте ларморовской прецессии ω_0 в постоянном поле H_0 , $\omega_0 = \gamma_s H$, где γ_s – гиромагнитное отношение для ПМЦ. В экспериментах [2] кроме постоянного поля H_0 имелось еще переменное поле $H_1 \perp H_0$ с частотой ω , воздействующее на спин на поверхности. Наблюдалось изменение фурье-компоненты тока на частоте ω при прохождении поля через резонанс. Большой уровень дробового шума на частотах $\geq \omega_0$ затрудняет измерение эффекта. Теоретические модели, объясняющие эксперименты [1, 2], были предложены в статьях [3–6]. В работе [4] рассматривался эффект корреляции спин-зависящего рассеяния туннелирующих электронов на ПМЦ, приводящей к модуляциям тока [1]. В [3, 5, 6] были предложены одночастичные механизмы модуляции тока, ответственным за которую является учет в рассеянии на ПМЦ недиагональных элементов спиновой матрицы плотности. Заметим, что вращение спина может быть зафиксировано с помощью тока лишь при заметной поляризации туннелирующих электронов.

В работе [7] было показано, что туннельный ток в СТМ может модулироваться спиновыми переходами в бирадикале на поверхности. Этот случай вряд ли можно считать достаточно общим, так как бирадикалы на поверхности встречаются редко.

2. Физические основы эффекта. Мы будем рассматривать ПМЦ на поверхности немагнитного материала и так же, как в [2], классическую экспериментальную схему ЭПР. Стационарный туннельный ток через область поверхности, содержащую ПМЦ, может зависеть от средней поляризации δ_s спина ПМЦ. Характерное время τ измерения тока в СТМ составляет $10^{-4} - 10^{-5}$ с, это время существенно больше всех релаксационных времен спина ПМЦ, в течение которого устанавливается стационарная поляризация спина. За время τ около ПМЦ проходит (при токе $\sim 10^{-9}$ А)

¹⁾ e-mail: kozhush@center.chph.ras.ru

$10^4 \div 10^5$ электронов. Поэтому с большой точностью можно утверждать, что наблюдаемый ток зависит именно от стационарных спиновых заселенностей.

Рассмотрим физические причины возможной зависимости тока от направления спина ПМЦ на поверхности. Туннельный барьер $U(\mathbf{r})$ изменяется в месте, где расположен ПМЦ. Величина и форма изменения туннельного барьера δU_s зависит от того, каково спиновое состояние системы "электрон + ПМЦ" – триплетное или синглетное. Амплитуда туннельного перехода, согласно [8], пропорциональна подбарьерной функцией Грина $G(\mathbf{r}, \mathbf{r}', E)$ туннелирующего электрона, соединяющей область поверхности (\mathbf{r}) и область иглы (\mathbf{r}'):

$$G(\mathbf{r}, \mathbf{r}', E) \sim \exp \left\{ \int_{\mathbf{r}}^{\mathbf{r}'} \sqrt{2[|E| + U(\mathbf{r}'') + \delta U_s(\mathbf{r}'')]d\mathbf{r}''} \right\}. \quad (1)$$

Здесь использованы атомные единицы, E – энергия туннелирующего электрона, интеграл берется вдоль "туннельной траектории" [8]. Амплитуда спиново-упругого (без изменения направления спина частиц) туннельного перехода электрона может быть записана в виде.

$$A = A_0(1 + a), \quad (2)$$

где A_0 – амплитуда перехода в отсутствие ПМЦ, а a – относительная величина спиново-зависящей части амплитуды, связанной с ПМЦ на поверхности. Она проявляется лишь в случае, когда игла находится над ПМЦ, то есть когда "туннельная траектория" проходит вблизи ПМЦ. При положительном δU a отрицательна, при отрицательном δU a положительна. Соответственно, мы должны наблюдать ослабление или усиление вероятности туннелирования электрона. Заметим, что адсорбированная частица может изменять туннельный ток не только из-за изменения туннельного барьера. Ее взаимодействие с электронами проводимости изменяет плотность состояний вблизи энергии Ферми [9], что также меняет туннельный ток. Однако для немагнитных материалов такое изменение не зависит от направления спина ПМЦ.

Обозначим относительные амплитуды перехода электрона со спином, параллельным или антипараллельным ПМЦ, a_t и a_s , соответственно. Кроме спиново-упругого, возможен спиново-обменный туннельный переход при антипараллельных спинах электрона и ПМЦ, относительную амплитуду такого процесса обозначим b . Нетрудно заметить, что для наблюдения изменений туннельного тока, связанных с изменением поляризации спина ПМЦ, необходимо одно из двух: либо туннелирующие электроны должны быть поляризованы, либо острие в СТМ должно быть спиновочувствительным, то есть "конечный" атом на острие должен быть парамагнитным, чтобы туннельная амплитуда зависела еще и от спина острия (точно так же в оптике для того, чтобы наблюдать поворот поляризатора, надо либо пропускать через него поляризованный свет, либо анализировать прошедший свет с помощью второго поляризатора). Рассмотрим обе возможности.

В магнитном поле H_0 равновесная поляризация ПМЦ

$$\delta_s = \frac{n_+ - n_-}{n_+ + n_-} = \text{th} \left(\frac{\omega_0}{2T} \right), \quad (3)$$

где n_+ , n_- – заселенности спиновых состояний по и против поля, T – температура. Даже в поле ~ 1 Тл δ_s становится заметной только при гелиевых температурах, а при комнатной температуре $\delta_s \sim 10^{-3}$. Равновесная поляризация электронов

проводимости немагнитных металлов в энергетическом слое, равном V , – напряжению в СТМ, существенно меньше, $\delta_s \approx \omega_0/V$. При характерных $V \sim (0.1 - 1) \text{ В}$ $\delta \sim 10^{-4} \div 10^{-5}$. Поэтому поляризацией туннелирующих электронов в таких металлах можно пренебречь. Но в ферромагнетиках, таких как Fe, Co, Ni и их сплавы, поляризация d -электронов близка к единице. С учетом немагнитных s -электронов поляризация электронов с энергиями, близкими к E_f , δ_f , порядка десятых. Такова же по порядку величины будет и поляризация электронов, туннелирующих из ферромагнетика.

Рассмотрим ток в СТМ с ферромагнитной иглой. Учитывая формулу (2), нетрудно выделить в выражении для полного туннельного тока J_0 часть J_1 , зависящую от поляризации ПМЦ δ_s . Получаем:

$$\frac{J_1}{J_0} = \delta_f \delta_s \frac{\delta J_s}{J_0} \frac{\alpha - 1}{\alpha + 1}. \quad (4)$$

Здесь $\delta J_s/J_0$ – относительное изменение туннельного тока, связанное с присутствием ПМЦ на поверхности. Обычно $\delta J_s/J_0 \sim 10^{-1} - 1$. Мы ввели отношение амплитуд туннелирования α :

$$\alpha = a_s/a_t. \quad (5)$$

При выводе (4) не учитывалась неупругая амплитуда b , так как она обычно меньше, чем a . Для случая с парамагнитным центром на игле вместо (4) получаем:

$$\frac{J_1}{J_0} = \frac{\delta_s \cdot \delta_t}{2} \frac{\delta J_s}{J_0} \frac{\delta J_t}{J_0} \frac{\alpha - 1}{\alpha + 1} \frac{\beta - 1}{\beta + 1}. \quad (6)$$

Здесь δ_t – поляризация спина на игле, $\beta = a_s^t/a_t^t$ – отношение амплитуд для ПМЦ на игле, $\delta J_t/J_0$ – относительное изменение тока, связанное с ПМЦ на игле.

Чтобы измерить эффект (4), (6), надо изменять поляризацию δ_s . Переменное поле $H_1(t)$, перпендикулярное $H_0(t)$, имеющее частоту ω , близкую к ω_0 , может заметно уменьшить δ_s (насытить линию ЭПР ПМЦ). Если модулировать поле H_0 так, чтобы оно с частотой модуляции ω_m , проходило через резонанс ($\omega_0 = \omega$), то поляризация δ_s будет изменяться с частотой модуляции. Необходимым условием возможности наблюдения этой модуляции по току J_1 является неравенство

$$\omega_m < \tau^{-1}. \quad (7)$$

3. Возможности наблюдения. Амплитуда модуляционного изменения тока в СТМ пропорциональна разности стационарного значения δ_s , $\bar{\delta}_s$ и δ_s в режиме насыщения, $\bar{\delta}_s$, $\bar{\delta}_s - \bar{\delta}_t$. Неравенство $(\bar{\delta}_s - \delta_s)/\bar{\delta}_s \ll 1$ достигается при условии [10]:

$$\tau_1 \gamma_s H_1 \gg 1, \quad (8)$$

где τ_1 – время спиновой релаксации.

Время τ_1 для ПМЦ на поверхности металла при комнатной температуре очень мало, так как спин-решеточная релаксация обусловлена спин-обменным рассеянием электронов проводимости на ПМЦ, $\tau_1 < 10^{-10}$ с, так что невозможно существенно уменьшить δ_s . Для этого H_1 должно быть порядка 1000 Э. Только при гелиевых температурах τ_1 может стать достаточно большим, чтобы было выполнено условие (8) и можно было сделать δ_s близким к нулю. При этих условиях равновесные

значения δ_s и δ_f в полях ~ 1 Тл могут составить величины $\sim 10^{-1}$. Тогда амплитуда модуляционного изменения J_1/J_0 может оказаться $\sim 10^{-2}$ и может быть обнаружена экспериментально.

На наш взгляд, гораздо перспективнее для обнаружения ЭПР в СТМ использование ферромагнитной иглы и ПМЦ на поверхности полупроводников. Плотность носителей тока в слабодопированных полупроводниках может быть $\sim (10^{14} - 10^{15}) \text{ см}^{-3}$. При таких плотностях электронов в основе различных механизмов спин-решеточной релаксации лежит спин-фононное взаимодействие, и даже при комнатных температурах $\tau_1 \geq 10^{-7}$ с. В этих случаях спиново-обменный туннельный переход с амплитудой b может вносить заметный вклад в спиновую кинетику ПМЦ. Нетрудно получить для обратного времени такого перехода

$$\tau_{1s}^{-1} \approx b^2 \cdot \delta J_s. \quad (9)$$

При обычных в СТМ токах $\sim 10^{-9}$ А и разумных значениях $b^2 \sim 10^{-2} \div 10^{-3}$ получаем $\tau_{1s} \leq 10^{-8} \div 10^{-7}$ с. С учетом времен τ_1, τ_{1s} получаем кинетическое уравнение для δ_s :

$$\frac{d\delta_s}{dt} = -\frac{1}{\tau_1}(\delta_s - \delta_s^0) - \frac{1}{t_{1s}}(\delta_s - \delta_f), \quad (10)$$

где δ_s^0 – равновесное значение δ_s , а δ_f – спиновая поляризация туннелирующих из ферромагнитной иглы электронов. Тогда стационарная поляризация $\bar{\delta}_s$, фигурирующая в (4), равна

$$\bar{\delta}_s = (\tau_1^{-1} + \tau_{1s}^{-1})(\delta_f \tau_{1s}^{-1} + \delta_s^0 \tau_1^{-1}). \quad (11)$$

Если

$$\tau_{1s}/\tau_1 \ll 1, \quad (12)$$

то получаем $\bar{\delta}_s \approx \delta_f$. Обратим внимание, что в отличие от δ_s^0 , δ_f не зависит от магнитного поля H_0 . Такой эффект значительного, на несколько порядков, увеличения стационарной поляризации по сравнению с равновесной δ_s^0 , связанный с характером спин-обменной релаксации, аналогичен эффекту Оверхаузера [11] увеличения стационарной ядерной поляризации.

Если выполнены условия (8) и (12), амплитуда модуляционного изменения тока (4) при прохождении поля H_0 через резонанс

$$\frac{J_1}{J_0} \approx \delta_f^2 \frac{\delta J_s}{J_0} \frac{\alpha_s - 1}{\alpha_s + 1} \quad (13)$$

и может составить заметную величину порядка нескольких процентов.

Заметим, что: 1) модуляционный сигнал (13) слабо зависит от температуры, пока выполняется (12) и $T < T_C$, где T_C – температура Кюри ферромагнитного материала иглы; 2) сигнал не зависит от поля H_0 , и в качестве H_0 может быть использовано магнитное поле, создаваемое иглой; 3) сигнал будет большим только при одной полярности тока в СТМ, когда электроны туннелируют из иглы в поверхность, то есть к игле должен быть приложен отрицательный потенциал. При изменении полярности тока амплитуда модуляционного сигнала резко уменьшается, так как тогда $\bar{\delta}_s = \delta_s^0$.

Если металлическая поверхность покрыта тонкой пленкой кристаллического изолятора, то изучение ПМЦ на такой пленке также возможно. Для этого разность потенциалов в СТМ должна быть такой, чтобы туннелирующие электроны попадали

в зону проводимости изолятора. Тогда они могут пролетать без захвата и рассеяния расстояния порядка λ , длины свободного пробега, и обеспечивать ток в СТМ в так называемом баллистическом режиме. Если толщина пленки изолятора меньше λ , то мы можем изучать ПМЦ на его поверхности, используя формулы (4),(6). Выражаем искреннюю благодарность Ф.И.Далидчику и Г.К.Иванову за плодотворные обсуждения.

Работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (гранты РФФИ 96-03-34052 и 96-03-34442).

-
1. Y.Manassen.,R.J. Hamers,J.E. Demoth. et. al., Phys. Rev. Lett.**62**, 2531 (1989).
 2. A.W.McKinnon, W.E. Welland, T.Rayment et. al., Abstr. Intern. conf. on STM, Interlaken, Switzerland, 1991.
 3. D.Shachal, Y.Manassen, Phys.Rev. B. **46**, 4795 (1992).
 4. S.N. Molotkov, Surf. Sci. **294**, 264 (1992).
 5. S.N.Molotkov, Surf. Sci. **302**, 235 (1994).
 6. С.Н.Молотков, Письма в ЖЭТФ **5**, 178 (1994).
 7. Ф.И.Далидчик, А.А.Лундин, Б.Р.Шуб, Хим. физ., в печати.
 8. G.K.Ivanov and M.A.Kozhushner, Chem. Phys. **170**, 303 (1993).
 9. D.Lang, Com. Cond. Matter Physics **14**, 253 (1989).
 10. С.А. Альтшуллер, Б.М.Козырев, *Электронный парамагнитный резонанс*, М.: Физматгиз, 1961.
 11. A.Overhauser, Phys. Rev. **92**, 411 (1953).