Письма в ЖЭТФ, том 55, вып.10, стр.570 - 573 25 мая 1992 г.

ЭЛЕКТРОННЫЙ ПАРАМАГНИТНЫЙ РЕЗОНАНС В СКАНИРУЮЩЕМ ТУННЕЛЬНОМ МИКРОСКОПЕ

С.Н.Молотков

Институт физики твердого тела РАН

142432, Черноголовка, Московская обл.

Поступила в редакцию 15 апреля 1992 г.

Показано, что сканирующий туннельный микроскоп может быть использован для наблюдения ЭПР с атомным разрешением.

Сканирующий туннельный микроскоп (СТМ) как спектроскопический прибор кроме измерения локальной плотности состояний с атомарным разрешением был успешно применен для детектирования отдельных спинов на парамагнитных центрах вблизи поверхности. В работе Demuth et al. [1] в постоянном магнитном поле измерялся частотный спектр мощности туннельного тока. При позиционировании иглы над парамагнитным центром на поверхности Si(111) в частотном спектре наблюдался достаточно резкий максимум на частоте, соответствующей частоте прецессии локализованного спина. Данный метод позволяет локализовать парамагнитные центры с атомарным разрешением. Недавно в работе McKinnon et al. [2] была продемонстрирована другая постановка эксперимента, когда кроме постоянного магнитного поля имелось небольшое перпендикулярное к нему вращающееся с частотой ω поле (такая конфигурация полей отвечает экспериментам по ЭПР). В работе [2] с помощью lock-in-детектора проводились измерения временной зависимости туннельного тока. В качестве образца использовалась органическая молекула, где имеются свободные радикалы-центры с локализованными спинами. Когда частота вращающегося поля отвечает частоте ЭПР локализованного спина, и игла позиционирована над центром, обнаруживаются колебания туннельного тока на частоте поля. При отводе иглы от центра (и неизменной частоте) сигнал исчезает. Причина модуляции тока до конца непонятна. В данной работе предлагается одно из возможных объяснений этого явления.

Исчезновение сигнала при сдвиге иглы от центра указывает на то, что частота ЭПР делокализованных электронов и спина на центре отличаются. Это обстоятельство упрощает построение теории (хотя и не является принципиальным). Будем далее считать, что частота поля ω близка к частоте ЭПР спина на центре.

Задача сводится к вычислению туннельного тока как функции времени. Для описания туннелирования между кристаллом и иглой воспользуемся методом туннельного гамильтониана, который в базисе локализованных орбиталей имеет вид

$$\hat{H}_t = \sum_{\substack{j,n,\sigma \\ j',n'}} [T^{jn\sigma}_{j'n'\sigma} c^+_{cjn\sigma} c_{tj'n'\sigma} + \text{эс}], \tag{1}$$

индексы c, t – отвечают кристаллу и игле, $T^{jn\sigma}_{j'n'\sigma}$ – описывает перескоки электронов с орбитали $|\varphi_{n\sigma}(\vec{r} - \vec{R}_j) >$ в кристалле на орбиталь $|\varphi_{n'\sigma}(\vec{r} - \vec{R}_{j'}) >$ в игле. Будем считать, что взаимодействие локализованного спина $\vec{S}$ с делокализованными электронами описывается обменным взаимодействием

$$\hat{H}_{ex} = \sum_{\sigma,\sigma'} [J_{j_0 n_0} (\vec{\sigma}_{\sigma\sigma'} \vec{S}(t)) c^+_{cj_0 n_0 \sigma} c_{cj_0 n_0 \sigma'} + \text{эс}], \tag{2}$$

где $J_{j_0 n_0}$ – константа обменного взаимодействия электронов со спином на центре $\vec{R}_{j_0}$. При наличии внешнего магнитного поля, зависящего от времени, поведение локализованного спина может быть определено из уравнений Блоха

$$\frac{dS_\pm(t)}{dt} \pm i\omega_L S_\pm + \frac{S_\pm}{\tau_2} = \pm iS_z h_1 e^{\pm i\omega t},$$

$$\frac{dS_z(t)}{dt} - \frac{S_z}{\tau_2} = \frac{1}{2}ig[S_+e^{-i\omega t} - S_-e^{i\omega t}]h_1 + \frac{S_{z0}}{\tau_1}, \qquad (3)$$

где $\omega_L = gH_z$ – ларморовская частота, $g - g$-фактор, τ_1, τ_2 – продольное и поперечное времена релаксации, S_{z0} – равновесная намагниченность в постоянном поле H_z, h_1 – перпендикулярная компонента вращающегося поля ($h_1 \ll H_z$), ω – частота поля.

Зависящий от времени туннельный ток может быть представлен через келдышевские функции Грина (ФГ) [3,4]

$$I(t) = \frac{e}{h}\mathrm{Sp}\{\int dt'[\hat{T}\hat{g}_t^+(t,t')\hat{T}^+\hat{G}_c^-(t',t) - \hat{T}^+\hat{G}_c^+(t,t')\hat{T}\hat{g}_t^-(t',t)]\}, \qquad (4)$$

Sp проводится по орбитальным, узельным и спиновым индексам. ФГ кристалла $\hat{G}_c^\pm(t',t)$ должны быть вычислены с учетом взаимодействия с локализованным спином. Будем считать, что спин-орбитальное взаимодействие в кристалле пренебрежимо мало. В этом случае недиагональные по спину компоненты к $\hat{G}_c^\pm(t',t)$ появляются за счет поля $\vec{h}_1(t)$ и взаимодействия со спином $\vec{S}(t)$ (за счет процессов с переворотом). Считая, что частота поля отвечает ЭПР локализованного спина, и имеется расстройка резонансов спина на центре и спинов делокализованных электронов (например, за счет отличающихся g-факторов), то недиагональные компоненты $\hat{G}_c^\pm$ за счет взаимодействия с локализованным спином более существенны. Имеем

$$\hat{G}_c^{\pm\uparrow\downarrow}(t,t') = \qquad (5)$$

$$\int dt_1[\hat{g}_c^{R\uparrow\uparrow}(t,t_1')\hat{J}S_+(t_1)\hat{g}_c^{\pm\downarrow\downarrow}(t_1,t') + \hat{g}_c^{\pm\uparrow\uparrow}(t,t_1')\hat{J}S_+(t_1)\hat{g}_c^{A\downarrow\downarrow}(t_1,t')].$$

Функции Грина невзаимодействующих иглы и кристалла в базисе локализованных орбиталей представляются в виде

$$\hat{g}_{c,t}^\pm = \{g_{c,tj'n'\sigma'}^{\pm jn\sigma}\} =< \varphi_{n\sigma}(\vec{r}-\vec{R}_j)|\hat{g}_{c,t}^\pm(\epsilon)|\varphi_{n'\sigma'}(\vec{r}-\vec{R}_{j'}) >= 2\pi i\rho_{c,tj'n'\sigma'}^{jn\sigma}\begin{cases} f_{c,t}(\epsilon) \\ f_{c,t}(\epsilon) - 1, \end{cases} \qquad (6)$$

$$\rho_{j'n'\sigma'}^{jn\sigma}(\epsilon) = \sum_\mu A_\mu^{jn\sigma}\delta(\epsilon - \epsilon_\mu)A_\mu^{*j'n'\sigma'},$$

где A – матрица разложения собственных векторов кристалла или иглы по локализованным орбиталям, $\hat{\rho}$ – матрица плотности состояний, и

$$|\Psi_\mu >= \sum_{j,n,\sigma} A_\mu^{jn\sigma}|\varphi_{n\sigma}(\vec{r}-\vec{R}_j) > . \qquad (7)$$

Считаем также, что электроны в игле находятся вне резонанса. Как следует из (4) из-за наличия Sp функция Грина иглы должна иметь недиагональные по проекциям спина компоненты. Реальная экспериментальная ситуация такова, что в качестве материала иглы используют тяжелые металлы (W, Pt, Ir, Au и их сплавы), где велико спин-орбитальное взаимодействие ($\lambda_{so} = 1$ эВ). Поэтому недиагональные компоненты по спину за счет спин-орбитального взаимодействия более существенны, чем поправки за счет $\vec{h}_1(t)$. Считаем, что спин-орбитальное взаимодействие уже учтено в формуле (6).

Осциллирующая добавка в туннельный ток может быть представлена в виде (спиновые индексы выделены явно)

$$\delta I(t) = \frac{2\pi e}{\hbar}\mathrm{Sp}\{\int d\epsilon[S_+^0 e^{i\omega t}(\hat{T}\hat{\rho}_t^{\downarrow\uparrow}(\epsilon)\hat{T}^+\hat{\rho}_c^{\uparrow\uparrow}(\epsilon+\omega)\hat{J}\hat{\rho}_c^{\downarrow\downarrow}(\epsilon)+$$
$$+\hat{T}\hat{\rho}_t^{\downarrow\uparrow}(\epsilon)\hat{T}^+\hat{\rho}_c^{\uparrow\uparrow}(\epsilon)\hat{J}\hat{\rho}_c^{\downarrow\downarrow}(\epsilon-\omega))f_t(\epsilon)[1-f_c(\epsilon)]-$$
$$S_+^0 e^{i\omega t}(\hat{T}^+\hat{\rho}_c^{\uparrow\uparrow}(\epsilon+\omega)\hat{J}\hat{\rho}_c^{\downarrow\downarrow}(\epsilon)\hat{T}\hat{\rho}_t^{\downarrow\uparrow}(\epsilon)+ \tag{8}$$
$$+\hat{T}^+\hat{\rho}_c^{\uparrow\uparrow}(\epsilon)\hat{J}\hat{\rho}_c^{\downarrow\downarrow}(\epsilon-\omega)\hat{T}\hat{\rho}_t^{\downarrow\uparrow}(\epsilon))f_c(\epsilon)[1-f_t(\epsilon)]]+$$
$$+(\uparrow\rightleftharpoons\downarrow, S^+\to S^-, \omega\to-\omega)\}.$$

Во второй части формулы следует сделать указанные замены. Приложенное напряжение включено в $f_{c,t}(\epsilon)$. Считая, что $\omega \cong \omega_L$ и меньше характерных энергий, на которых изменяются $\rho_{c,t}(\epsilon)$, то получаем

$$\delta I(t) = \frac{8\pi e}{\hbar}\mathrm{Re}\{S_+^0 e^{i\omega t}\}\mathrm{Sp}\{\int d\epsilon[\hat{T}\hat{\rho}_t^{\sigma-\sigma}(\epsilon)T^+\hat{\rho}_c^{-\sigma-\sigma}(\epsilon)\hat{J}\hat{\rho}_c^{\sigma\sigma}(\epsilon)][f_t-f_c]. \tag{9}$$

Амплитуда S_+^0 должна быть найдена из уравнений Блоха (3). Как правило, прохождение резонанса (например, за счет изменения поля H_z и фиксированном положении иглы) происходит адиабатически медленно, в этом случае имеем [5]

$$S_\pm^0 = gh_1S_z\frac{e^{\pm i\omega t}}{\omega-\omega_L\mp i/\tau_2},$$
$$S_z = S_{0_z}\frac{1+(\omega-\omega_L)^2\tau_2^2}{1+(\omega-\omega_L)^2\tau_2^2+g^2h_1^2\tau_1\tau_2}. \tag{10}$$

Непосредственно в резонансе $\omega=\omega_L$, находим

$$\delta I(t) = \frac{16\pi e}{\hbar}V|T_{j_0n_0}^{jn}|^2\rho_{tjn}^{in\uparrow\downarrow}(\epsilon_F)(\rho_{j_0n_0}^{j_0n_0}(\epsilon_F))^2\frac{Jgh_1\tau_2\sin(\omega_L t)}{1+(\omega-\omega_L)^2\tau_2^2+g^2h_1^2\tau_1\tau_2}. \tag{11}$$

При получении (11) считали, что $f_{c,t}$ – фермиевские функции, ϵ_F – энергия Ферми в игле, $\rho_{j_0n_0}^{j_0n_0}(\epsilon_F)$ – локальная плотность делокализованных электронов на парамагнитном центре (пренебрегаем поправками от H_z, $\rho_c^{\uparrow\uparrow}=\rho_c^{\downarrow\downarrow}=\rho_c$, $\rho_{tjn}^{jn\uparrow\downarrow}(\epsilon_F)$ – парциальная плотность состояний на атоме иглы, ближайшем к парамагнитному центру, $|T_{j_0n_0}^{jn}|\propto e^{-a|\vec{R}_{j_0}-\vec{R}_j|}$ – интеграл перекрытия орбиталей на центре и крайнем атоме иглы, V – приложенное напряжение. При сдвиге иглы от центра $\delta I(t)$ экспоненциально убывает с расстоянием.

Решение (3) для $S^\pm(t)$ при адиабатически медленном прохождении через резонанс имеют место, если $1/\tau_1h_1 \ll 1$ [5], поэтому в постоянном магнитном поле относительная величина осциллирующей добавки $\delta I(t)$ на фоне стационарной составляющей туннельного тока I_0 имеет порядок – $\delta I(t)/I_0 \propto \sin(\omega_L t)(J/w)/\tau_1h_1$, и мала по параметру τ_1h_1 (здесь w – имеет порядок ширины зоны делокализованных электронов, $w\propto 1/\rho_c$). В случае быстрого прохождения через резонанс ($1/\tau_1 \ll |dH_z/dt|/H_z \ll gh_1$ - быстрое изменение поля H_z) в качестве $S^\pm(t)$ из уравнений (3) следует, что [5]

$$S^\pm \propto \frac{gh_1S_{0_z}}{\omega-\omega_L}e^{\mp i\omega t} \tag{12}$$

и имеет место резкий резонанс.

В случае постоянного во времени подмагничивающего поля (что и имеет место в эксперименте) и вращающегося $\vec{h}_1(t)$ с неизменной частотой относительная величина $\delta I(t)/I_0$ будет всегда ограничена величиной $1/\tau_1 h_1 \ll 1$. В случае, когда частоты ЭПР для локализованного спина и делокализованных электронов одинаковы (отличаются на величину, меньшую ширины резонанса для спина на центре), то осцилляции тока останутся, но исчезнет пространственная чувствительность (при сдвиге от центра осцилляции не исчезают).

Качественно причину осцилляций тока можно понять следующим образом. Пренебрежем подмагничиванием делокализованных электронов в кристалле и игле магнитным полем H_z и h_1. Учтем влияние поля только на локализованный спин. При рассеянии на центре электрон приобретает перпендикулярную H_z компоненту спина за счет эффективного поля спина с амплитудой $\propto h_1/(\omega - \omega_L)$. Матрица плотности при этом становится недиагональной по спину, $\rho_c^{\uparrow\downarrow} \propto \rho_c^{\uparrow}\rho_c^{\downarrow} h_1/(\omega - \omega_L)$. Вероятность туннелирования в иглу электрона, имеющего компоненту, перпендикулярную спина, отлична от нуля, если в игле матрица плотности также имеет недиагональные компоненты по проекциям спина (эти компоненты обеспечиваются спин-орбитальным взаимодействием). Величина разворота спина промодулирована с частотой ω за счет поля h_1. Это обстоятельство и приводит к модуляции тока.

Автор благодарит Б.А.Волкова, С.В.Иорданского, С.С.Назина за обсуждения.

1. Y.Manassen, R.J.Hamres, J.E.Demuth, and A.J.Castellano, Phys. Rev. Lett. **62**, 2531 (1989).
2. A.W.McKinnon et al., Proceedings STM-91, Interlaken, p.51.
3. Л.В.Келдыш, ЖЭТФ **47**, 1515 (1964).
4. C.Caroli, R.Combescot, P.Nozieres, and D.Saint-James, J. Phys. C **5**, 21 (1972).
5. А.Абрагам, Б.Блини, Электронный парамагнитный резонанс, М.: Мир, 1972, **1**, гл.2.