



TDK DOLGOZAT

KÍSÉRLETI FIZIKA SEKCIÓ

Differenciális vezetőképesség spektrum
szimulációja Co/Ag(111) moiré strukturált
felületen

Szerző:

SERESS Mátyás

Témavezető:

Dr. PALOTÁS Krisztián

2013

Tartalom

1. Bevezetés	3
2. Elméleti alapok.....	4
2a. A moiré struktúra	4
2b. Kilépési munka (elmélet)	5
2c. Differenciális vezetőképesség (elmélet)	6
2d. Az elektronszerkezet-számítás technikai részletei.....	10
3. A vizsgált elrendezés	10
4. Átlagos kilépési munka	17
4a. Kilépési munka – az illesztés menete	18
4b. Kilépési munka-térkép	20
5. dI/dV spektrum szimuláció eredmények	24
6. Összefoglalás	32
7. Függelék	33
8. Köszönetnyilvánítás	35
9. Hivatkozások.....	36

1. Bevezetés

A pásztázó alagútmikroszkóppal (STM) végzett mérések az STM feltalálása óta egyre nagyobb teret hódítanak a szilárdtestfizikai kutatások közt. A vezető felületek igen nagy, akár atomi felbontású letapogatását teszi lehetővé a szakavatott kezek által működtetett, jó minőségű STM. Azonban még a legkörülményesebb módon végzett mérés esetén is bizonyos esetekben igen nagy kihívást jelent értelmezni a kapott eredményeket. Ennek többek között az az oka, hogy az STM működésének alapját adó alagútáram igen nagymértékben függ a letapogató tű minőségétől – ami gyakorlatilag még napjainkban sem reprodukálható pontosan, így minden mérés némileg más eredményt ad. Ezért nagy szükség van az olyan szilárdtestfizikai szimulációkra, melyek a kísérleti eredmények megértését teszik lehetővé.

Munkámban az $\text{Ag}_6 \times 6\text{-Co}_7 \times 7$ felület szimulációjával foglalkoztam, az (111) orientációban lévő ezüst szubsztrátra helyezett egy, ill. két monoréteg kobalt esetén. A motivációt az [1]-ben elvégzett és kiértékelt kísérlet adta. Ebben a kísérletben 7 K-en működtetett STM-et használtak 10^{-9} Pa nyomáson. Az $\text{Ag}(111)$ felület és az elektrokémiai úton hegyezett volfrám tűk argonion bombázással voltak megtisztítva. Erre a felületre kobaltot párologtattak 0,1 ML/min sebességgel, elektronsugaras párologtató és 99,99%-os tisztaságú párologtatott anyag használatával. Monoréteg (ML) esetén definíció szerint egy atomi réteg vastag a Co az Ag szubsztráton. A dI/dV spektrumokat és a térképeket a minta feszültségére szuperponált szinuszos moduláció segítségével mérték meg (5-10 mV_{rms}, 8 kHz), és a válaszjel főharmonikusát mérték lock-in erősítővel.

Azt találták, hogy a vizsgált ún. moiré szerkezetnek köszönhetően bizonyos helyeken a kobalt d állapotoknak térben periodikus módon rendkívül nagy volt az állapotsűrűsége. Ezenkívül a moiré felületen elhelyezkedő mágneses molekulák elrendeződése elektronikus minta effektusra utal.

Az elsődleges cél a kísérleti eredmények elméleti, szimulációból származó eredményekkel való összevetése volt.

Az említett felület STM-mel való letapogatása során ún. moiré-struktúrát [1] tapasztaltak. Ezt a VASP [2],[3] szimulációs programcsomaggal végzett sűrűségfunkcionál-számítások segítségével meg tudtuk erősíteni, azaz a relaxált struktúrában megjelent a moiré-szerkezet. Teljes energia számítások segítségével meghatároztuk a kobalt rétegek növesztésének kristálytani struktúráját. Ezenkívül az említett cikkben beszámoltak róla, hogy a vas-ftalocianin (FePc) molekulák a felületen jellemzően milyen helyeken és milyen irányban kötődnek meg. Ez a felületre jellemző, helyfüggő elektrosztatikus potenciálnak köszönhető. A

felületre jellemző kilépési munka-térképpel szemléltetni és jellemezni tudtam a kérdéses helyeket.

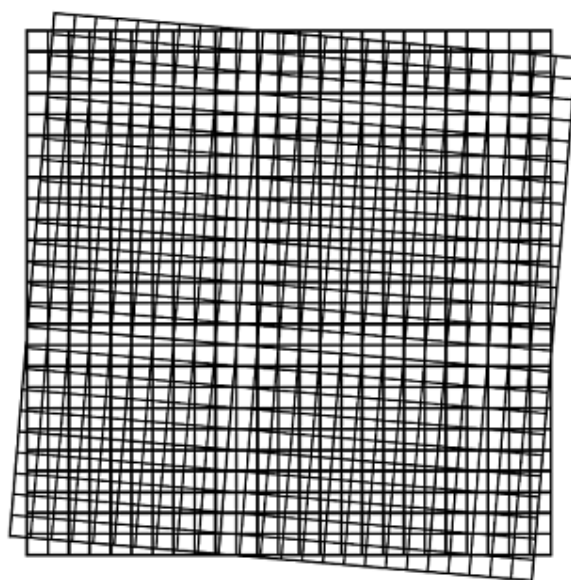
A cikkben beszámoltak róla, hogy a felület három jellegzetes pontja fölött milyen differenciális vezetőképesség (dI/dV)-spektrumot mértek [1]. Ezeket szimuláltam – a [4]-ben leírt módszer alapján –, és az eredmények azt mutatják, hogy a dI/dV csúcsok közel azonos feszültség értékeknél jelentek meg, mint a kísérleti eredményekben.

A kísérlet során az STM-mérést ionbombázással tisztított volfrám-tűvel végezték, én a dI/dV szimuláció során szintén volfrám tűmodellt használtam.

2. Elméleti alapok

2a. A moiré struktúra

A moiré-mintázat egy olyan másodlagos mintázat, mely legalább két, áttetsző, azonos vagy különböző mintázatú felület egymásra helyezése és egymáshoz képesti kis elmozdítása esetén válik láthatóvá (lásd 1. ábra).



1. ábra: A két, egymáshoz képest kissé elforgatott, azonos rácsállandójú rács moiré-mintázatot alkot

Szilárdtestfizikai szempontból a különböző mintázatú, egymásra helyezett felületek lehetnek különböző rácsállandójú, fématomokból álló kristályrácsok – mint ahogy jelen esetben is ez a helyzet, hiszen a kobalt rácsállandója $2,5071 \text{ \AA}$, az ezüsté pedig $2,8887 \text{ \AA}$ [5]. Ez azt jelenti, hogy a rácsállandó-különbség közel 15%-os, azaz 6 ezüst atomra 7 kobalt atom jut. Ebből adódik az $\text{Ag}_6\text{x}_6\text{-Co}_7\text{x}_7$ struktúra. Az ezüst (111) felületre növesztett kobalt rétegben periodikus geometriai mintázat jelent meg, mely az atomok z -iránybeli kitüremkedését és

besüllyedését eredményezte – amennyiben a felületből kifelé mutató normálisnak megfelelően vesszük fel a z -irányt. Ezenkívül a felületen lévő kobalt atomok a z -irányra merőleges síkban helyenként közelebb, ill. távolabb kerültek egymástól.

Ennek oka nem pusztán a matematikai geometriában gyökerezik, hanem abban is, hogy az egyes atomok elektronszerkezetei kölcsönhatnak, ezáltal köztük erő ébred, és a rendszer úgy relaxál, hogy végeredményben az energiaminimum elve valósul meg.

2b. Kilépési munka (elmélet)

A kilépési munka (angolul *work function*, WF) definíció szerint az az energia, amely ahhoz szükséges, hogy az electron kiszabaduljon a fémbe kötött állapotából [6]:

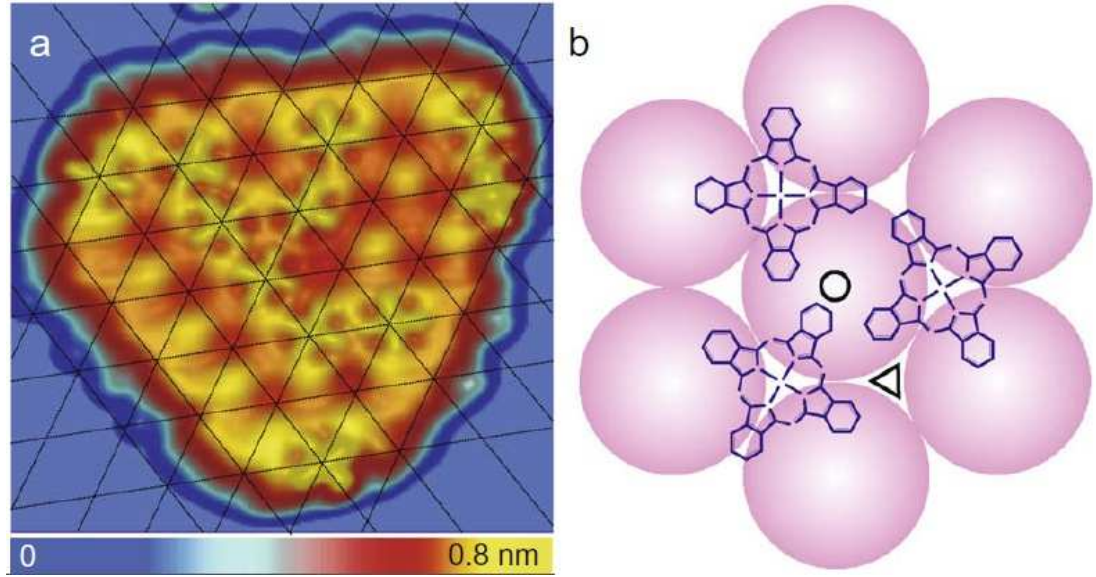
$$WF = E_{vac} - E_F^S \quad (1)$$

ahol E_{vac} a vákuum energiaszintje, és E_F^S a mintára jellemző Fermi-energia.

A kilépési munka tipikusan eV nagyságrendű, pl. Ag (111) felületen 4,74 eV, kobalt esetén 5 eV [6]. Itt azonban meg kell jegyezni, hogy ahogyan az E_{vac} függhet (x,y) -től – ahol (x,y) -nal jelöljük a felület normálisára merőleges síkot leíró Descartes-koordinátákat –, úgy ezen keresztül a WF is helyesebben $WF(x,y)$. Amikor kilépési munkát mérnek kísérletileg egy adott homogén felületen, akkor általában a felületre jellemző *átlagos* $\overline{WF}$ kilépési munkát határozzák meg. A kilépési munka abszolút módon való mérésének több fajtája van: történhet fotoemisszió útján (azaz fotonabszorpció során elektronok lépnek ki a felületből), magas hőmérsékletű (termionikus) emisszióval, elektromos mező hatására történő emisszióval, ill. az elektronok alagúteffektusának kihasználásával [6].

Ha ϕ -vel jelöljük az elektrosztatikus potenciált a felületen, akkor mondhatjuk, hogy a $\phi(x,y)$ -függés következménye az ún. elektronikus minta effektus (angolul: *electronic template effect*) [1]. Ez azt jelenti, hogy a felületre érkező, egyéb atomok ill. molekulák azokon a helyeken fognak megkötődni, ahol a térerősség nagyobb, azaz ahol az $|\text{grad } \phi|$ nagyobb. Ezt [1]-ben kísérletileg is igazolták FePc molekulák esetén (lásd 2. ábra).

A továbbiakban az általunk vizsgált mintán jelöljük α -val a korrugációs maximumok középpontjait, β -val a 2. ábrán háromszöggel jelölt helyet, γ -val pedig azokat a pozíciókat, ahol a FePc molekulák középpontjai vannak az ábrán. Az [1]-ben leírt kísérletben azt tapasztalták, hogy míg a FePc molekulák központi vas ionja a γ -helyeken való megkötődést preferálta, az α (kör) és β (háromszög) helyek szabadon maradtak.



2. ábra: (a) Háromrétegű Co sziget konstans áramú STM képe Ag(111)-en, adszorbeált FePc molekulákkal, melyek ligandumjai kitüremkedésként jelennek meg. (b) A FePc molekulák megfigyelt adszorpciós geometriájának vázlata. A rózsaszín gömbök a moiré felület korrugációk maximumait jelölik. Forrás: [1].

2c. Differenciális vezetőképesség (elmélet)

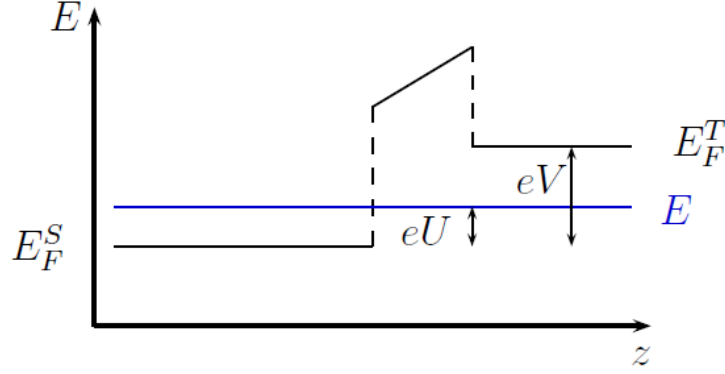
Az alagútáramot (I), a differenciális vezetőképességet (dI/dV) és ezek nem spinpolarizált (TOPO) és spinpolarizált (MAGN) komponenseit egy atomi szuperpozíciós módszer keretein belül határozzuk meg a [7] szerint. Itt feltételezzük, hogy az elektronok egyetlen csúcsatomról alagutaznak át, és felösszegezzük az egyes átmeneteket ezen csúcsatom és minden felületi atom között az egydimenziós (1D) Wentzel-Kramers-Brillouin (WKB) közelítést feltételezve az elektronalagutazási folyamatra minden átmenet esetén. Az alagútáramot $R_{TIP}(x, y, z)$ túpozíció és V előfeszültség esetén a következőképpen kapjuk:

$$I_{TOTAL}(x, y, z, V) = I_{TOPO}(x, y, z, V) + I_{MAGN}(x, y, z, V) \quad (2)$$

ahol a TOPO és MAGN tagok formálisan:

$$I_{TOPO}(x, y, z, V) = \int_0^V \frac{dI_{TOPO}}{dU}(x, y, z, U, V) dU \quad (3)$$

$$I_{MAGN}(x, y, z, V) = \int_0^V \frac{dI_{MAGN}}{dU}(x, y, z, U, V) dU \quad (4)$$



3. ábra: Az ábrán E az adott elektron energiája, E_F^S a minta-, E_F^T a tű Fermi-energiája. V a minta és a tű közé kapcsolt feszültség, eU pedig az az energia, amennyivel az elektron energiája nagyobb a minta Fermi-energiájánál.

Az integrandusok az ún. virtuális differenciális vezetőképességek,

$$\frac{dI_{TOPO}}{dU}(x, y, z, U, V) = \frac{\varepsilon^2 e^2}{h} \sum_{\alpha} e^{-2\kappa(U, V)d_{\alpha}(x, y, z)} n_T(E_F^T + eU - eV) n_S^{\alpha}(E_F^S + eU) \quad (5)$$

$$\frac{dI_{MAGN}}{dU}(x, y, z, U, V) = \frac{\varepsilon^2 e^2}{h} \sum_{\alpha} e^{-2\kappa(U, V)d_{\alpha}(x, y, z)} \mathbf{m}_T(E_F^T + eU - eV) \mathbf{m}_S^{\alpha}(E_F^S + eU) \quad (6)$$

Itt e az elemi töltés, h a Planck-állandó, E_F^T a tű és E_F^S a minta Fermi-energiája. Az $\frac{\varepsilon^2 e^2}{h}$ faktor biztosítja, hogy a dI/dV helyesen A/V (Siemens) mértékegységű legyen. Az ε 1 eV-nak lett választva, de igazi értékét a szimulációk és a kísérletek összehasonlítása alapján kell meghatározni. A 3. ábra szemlélteti a minta és a tű közti elektronenergia-átmenetet pozitív előfeszítés esetén ($V > 0$). Látható, hogy mivel a tűnek magasabb az Fermi-szintje, az alagútáram onnan folyik a mintába. Az α -ra végzett összegzés az atomi szuperpozíciónak felel meg, és elviekben minden felületi atomra el kell végezni. A konvergencia-tesztek azonban megmutatták, hogy aránylag kis számú atomra végzett összegzés már konvergált dI/dV értékeket ad [8]. A tű és a minta elektronszerkezete ebben a modellben az atomokra projektált állapotsűrűségek (PDOS) útján van figyelembe véve, azaz az $n_T(E)$ és az $n_S^{\alpha}(E)$ a tűre és az α -ik felületi atomra projektált töltés-állapotsűrűséget jelölik, míg az $\mathbf{m}_T(E)$ és az $\mathbf{m}_S^{\alpha}(E)$ a megfelelő atomi gömbökre projektált mágneszettség állapotsűrűség vektorokat. Ezek kollineáris elektronszerkezet-számításokból kaphatók meg az ebben a dolgozatban vizsgált rendszerre [7].

Az elektronok alagutazási valószínűsége (transzmisszió) az α -ik felületi atom és a tű között az alábbi alakba írható:

$$T(E_F^S + eU, V, d_\alpha(x, y, z)) = e^{-2\kappa(U, V)d_\alpha(x, y, z)} \quad (7)$$

Ez az elektron-hullámfüggvények szférikus lecsengésének felel meg. Itt $d_\alpha(x, y, z) = |\mathbf{R}_{TIP}(x, y, z) - \mathbf{R}_\alpha|$ a távolság a tű csúcsatomja és az α -val jelzett, $\mathbf{R}_\alpha$ helyvektorú atom között. Téglalap alakú effektív potenciálgátat feltételezve a tű és minden felületi atom között a κ vákuum-lecsengési tényező a következőképpen írható:

$$\kappa(U, V) = \frac{1}{\hbar} \sqrt{2m \left(\frac{\phi_S + \phi_T + eV}{2} - eU \right)} \quad (8)$$

ahol m az elektron tömege, $\hbar$ a redukált Planck-állandó, ϕ_S az elektron átlagos kilépési munkája a felületről, míg ϕ_T a lokális kilépési munka a tücsúcs atomnál. A κ -t független pályaközelítés [9],[10],[11] értelmében számítjuk, mely azt jelenti, hogy minden típusú elektronpályára ugyanolyan szférikus lecsengést veszünk. Ezen közelítés miatt a szimuláció eredményének értelmezését körültekintően kell végezni a kísérletekkel összehasonlított kvantitatív megbízhatóság szempontjából.

Az alagútáramhoz hasonlóan a teljes (TOTAL) fizikai differenciális vezetőképességet is egy nem spinpolarizált (TOPO) és egy spinpolarizált (MAGN) részre lehet bontani, és ez egy $\mathbf{R}_{TIP}(x, y, z)$ tüpozíció és V előfeszültség esetén így írható:

$$\frac{dI_{TOTAL}}{dV}(x, y, z, V) = \frac{dI_{TOPO}}{dV}(x, y, z, V) + \frac{dI_{MAGN}}{dV}(x, y, z, V) \quad (9)$$

ahol a járulékok a következők (lásd [12]/A appendix, A10 egyenlet):

$$\frac{dI_{TOPO}}{dV}(x, y, z, V) = \frac{dI_{TOPO}}{dU}(x, y, z, V, V) + B_{TOPO}(x, y, z, V) + D_T^{TOPO}(x, y, z, V) \quad (10)$$

$$\frac{dI_{MAGN}}{dV}(x, y, z, V) = \frac{dI_{MAGN}}{dU}(x, y, z, V, V) + B_{MAGN}(x, y, z, V) + D_T^{MAGN}(x, y, z, V) \quad (11)$$

Itt B és D_T a háttér és a tű-derivált tagok, ebben a sorrendben (lásd [12]/A appendix). A háttér tagot, mely tartalmazza a transzmissziós függvény feszültség szerinti deriváltját, a modern STS elméletekben figyelembe veszik [12],[14],[15] míg a tű állapotsűrűségének energia szerinti deriváltját tartalmazó tű-derivált tagot csak ritkán veszik számításba a szakirodalomban. Nyilvánvalóan a teljes differenciális vezetőképesség szintén írható a következő alakban:

$$\frac{dI_{TOTAL}}{dV}(x, y, z, V) = \frac{dI}{dU}(x, y, z, V, V) + B(x, y, z, V) + D_T(x, y, z, V) \quad (12)$$

ahol

$$\frac{dI}{dU}(x, y, z, V, V) = \frac{dI_{TOPO}}{dU}(x, y, z, V, V) + \frac{dI_{MAGN}}{dU}(x, y, z, V, V) \quad (13)$$

$$B(x, y, z, V) = B_{TOPO}(x, y, z, V) + B_{MAGN}(x, y, z, V) \quad (14)$$

$$D_T(x, y, z, V) = D_T^{TOPO}(x, y, z, V) + D_T^{MAGN}(x, y, z, V) \quad (15)$$

A háttértag kiszámítása érdekében szükség van a transzmissziós függvény feszültség szerinti deriváltjára. A (7) egyenlet és a (8) egyenletben megadott vákuumbeli lecsengés felhasználásával azt kapjuk, hogy

$$\begin{aligned} \frac{\partial T}{\partial V}(E_F^S + eU, V, d_\alpha(x, y, z)) \\ = -\frac{me}{\hbar^2} d_\alpha(x, y, z) \frac{T(E_F^S + eU, V, d_\alpha(x, y, z))}{\kappa(U, V)} \end{aligned} \quad (16)$$

Ezt, valamint az 1D WKB modellbeli dI/dV komponenseket figyelembe véve a [12]/A appendix A12 és A13 egyenletével együtt a háttér- és a tú-derivált tagok így írhatók:

$$\begin{aligned} B_{TOPO}(x, y, z, V) = -\frac{\varepsilon^2 m e^3}{2\pi \hbar^3} \\ \cdot \sum_{\alpha} d_{\alpha}(x, y, z) \int_0^V \frac{e^{-\kappa(U, V) d_{\alpha}(x, y, z)}}{\kappa(U, V)} n_T(E_F^T + eU - eV) n_S^{\alpha}(E_F^S + eU) dU \end{aligned} \quad (17)$$

$$\begin{aligned} B_{MAGN}(x, y, z, V) = -\frac{\varepsilon^2 m e^3}{2\pi \hbar^3} \\ \cdot \sum_{\alpha} d_{\alpha}(x, y, z) \int_0^V \frac{e^{-\kappa(U, V) d_{\alpha}(x, y, z)}}{\kappa(U, V)} \mathbf{m}_T(E_F^T + eU - eV) \mathbf{m}_S^{\alpha}(E_F^S + eU) dU \end{aligned} \quad (18)$$

$$\begin{aligned} D_T^{TOPO}(x, y, z, V) = -\frac{\varepsilon^2 e^2}{h} \\ \cdot \sum_{\alpha} d_{\alpha}(x, y, z) \int_0^V \frac{e^{-\kappa(U, V) d_{\alpha}(x, y, z)}}{\kappa(U, V)} \frac{\partial n_T}{\partial U}(E_F^T + eU - eV) n_S^{\alpha}(E_F^S + eU) dU \end{aligned} \quad (19)$$

$$\begin{aligned} D_T^{MAGN}(x, y, z, V) = -\frac{\varepsilon^2 e^2}{h} \\ \cdot \sum_{\alpha} d_{\alpha}(x, y, z) \int_0^V \frac{e^{-\kappa(U, V) d_{\alpha}(x, y, z)}}{\kappa(U, V)} \frac{\partial \mathbf{m}_T}{\partial U}(E_F^T + eU - eV) \mathbf{m}_S^{\alpha}(E_F^S + eU) dU \end{aligned} \quad (20)$$

Így megadtuk a differenciális vezetőképesség minden komponensét a mágneses alagútátmenetben az atomi szuperpozíció keretein belül a minta és a tű első elvekből számított elektronszerkezetét felhasználva. Az $I(x, y, z, V)$ és a $dI/dV(x, y, z, V)$ kiszámolható egy háromdimenziós (3D) rácson egy véges térfogatban a felület felett. Egy lokális differenciális vezetőképesség spektrum egy $dI/dV(x_0, y_0, z_0, V)$ -nak felel meg rögzített (x_0, y_0, z_0) tűpozícióval.

2d. Az elektronszerkezet-számítás technikai részletei

Az elektronszerkezet számításokat a sűrűségfukcionál-elmélet keretein belül az általánosított gradiens (GGA) közelítésben a VASP kód [2],[3] használatával végeztük. A mag-elektron kölcsönhatás leírásához a projektor-augmentált hullám (PAW) módszert használtuk [16]. A kicserélődési-korrelációs funkcionált a PW91 módszer [17] használatával parametrizáltuk.

A W(110) tűt egy szupercellába helyezett véges, 7 atomi réteg vastagságú lemezzel (angolul: *slab*), és annak mindkét oldalára helyezett W atommal modellezzük. A legfelső W atomi réteg és a tű csúcs szerepét játszó W atom geometriáját relaxáljuk. A szomszédos szupercellákban lévő tű csúcs atomok közötti kölcsönhatást minimalizálva egy 3x3-as felületi cellát választunk, valamint a felületre normális z irányban 16 Å vastag vákuum réteg választja el a szomszédos szupercellában lévő W lemezeket. Az elektron kilépési munkája a tű csúcs atom felett $\phi_T = 4,36$ eV. A tű csúcs atomra projektált elektron állapotsűrűséget ($n_T(E)$) 11x11x1-es Monkhorst-Pack [18] k -pont rácson számoljuk a Brillouin-zónában. Mivel a volfrám tű nem mágneses, ezért $m_T(E) = 0$.

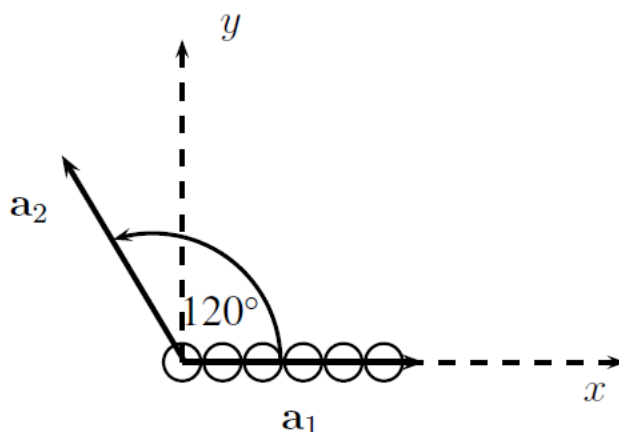
3. A vizsgált elrendezés

Az általunk vizsgált Co/Ag(111) felületet egy szupercellába helyezett véges, négy atomi réteg vastagságú Ag hordozóra helyezett egy, ill. két monoréteg (1ML ill. 2 ML) Co lemezzel modellezzük. A monoréteg elnevezés arra utal, hogy az ezüst hány százaléka van befedve a ránövesztett másik anyaggal. Jelen esetben az 1ML 100%-os, a 2ML 200%-os fedettséget jelent.

1 ML Co esetén a legfelső két (Ag+Co) atomi réteg geometriáját relaxáljuk, míg 2 ML Co esetén a legfelső három (Ag+Co+Co) réteget. A relaxáció során az atomok tetszőlegesen (x, y, z) irányban relaxálhatnak, ezáltal nem csak a felületre merőleges, hanem a felülettel párhuzamos relaxációt is figyelembe tudjuk venni, ami egy felületi moiré-struktúránál elengedhetetlen. A felületre normális z irányban 11 Å vastag vákuum réteg választja el a

szomszédos szupercellában lévő Co/Ag(111) lemezeket. A projektált elektron állapotsűrűségeket ($n_s(E)$ és $m_s(E)$) a Brillouin-zóna Gamma pontjában számoljuk, ez a k -felbontás elegendő a szupercella nagy mérete miatt.

Az ezüstatom nagyobb, mint a kobalt, – a kobalt rácsállandója 2,5071 Å, az ezüsté pedig 2,8887 Å [5] –, ezért 6 ezüstatomra 7 kobalt jutott, azaz a négy, egymás felett lévő atomi ezüstrétegben egyenként 6 · 6 db ezüstatom volt, valamint 7 · 7 db kobalt a legfelső, ötödik ill. hatodik rétegben. Az ezüst- és a kobaltatom méreteit illető irodalmi adatoknak ez jó közelítéssel megfelel.



4. ábra: Az ezüst atomok elhelyezkedése a szupercellában, $\mathbf{a}_1$ és $\mathbf{a}_2$ a szupercella (x,y) -síkból lévő bázisvektorai, $|\mathbf{a}_1|=|\mathbf{a}_2|$. 6 db ezüst atom jut egy sorba. Az $\mathbf{a}_3$ bázisvektor merőlegesen mutat ki a síkból, $\mathbf{a}_1$ -gyel és $\mathbf{a}_2$ -vel jobbsodrású rendszert alkotva.

A modell felépítésekor először a kobalt rétegek növesztésének kristálytani struktúráját kellett meghatározni – ez ugyanis az [1] cikkből nem derült ki, így elektronszerkezet-számítást kellett végezni annak érdekében, hogy eldönthető legyen, hogy melyik szerkezet teljes energiája minimális. Azt feltételeztük, hogy a minimális teljes energiájú szerkezet volt jelen a kísérlet során is.

A számításokat a VASP programcsomag [2],[3] segítségével kétféle rácsállandóra is elvégeztük: A Webelements oldalon található kísérletileg meghatározott 2,8887 Å-ös, és a sűrűségfunkcionál-számítás segítségével meghatározott 2,94 Å-ös ezüst rácsállandóra is.

Az elemi cellát leíró rácsvektorok az alábbi mátrixban láthatók:

$$\begin{pmatrix} \mathbf{a}_1 \\ \mathbf{a}_2 \\ \mathbf{a}_3 \end{pmatrix} = a_{2D} \cdot \begin{pmatrix} 6 & 0 & 0 \\ -3 & 6 \cdot \frac{\sqrt{3}}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 7,413 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 17,332 & 0 & 0 \\ -8,666 & 15,010 & 0 \\ 0 & 0 & 21,413 \end{pmatrix}$$

A képletben szereplő $\mathbf{a}_i$ vektorok a rácsvektorok, amelyek segítségével leírható az elemi cella. A 4. ábrán az elemi cella (x,y) síkban lévő bázisvektorai vannak ábrázolva. Az a_{2D} pedig a ráczállandó, azaz a távolság két ezüst atom középpontja között. Ezt a szimulációkban a már említett 2,8887 Å-re, ill. 2,94 Å-re állítottuk be, ugyanis 2,94 Å a tömbi anyag preferált ráczállandója a használt kicserélődési-korrelációs sűrűségfüggővel (PW91) [17]. Az utolsó mátrixban Å egységekben láthatóak a rácsvektorok, $a_{2D}=2,8887$ Å ráczállandót feltételezve.

1 ML esetén három szerkezetet vizsgáltunk: FCC, HCP és TOP elrendezésben. Az egyes szerkezetek magyarázata az alábbi táblázat alapján válik világosabbá:

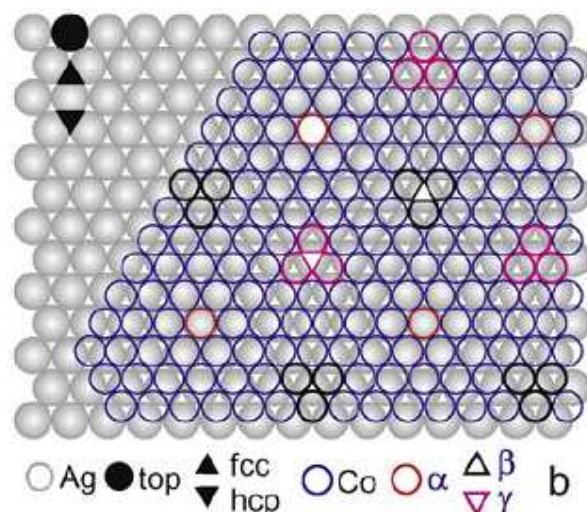
rétegek	FCC	HCP	TOP
Co(R)	A	A	A
Ag(R)	C	B	A
Ag(NR)	B	A	C
Ag(NR)	A	C	B
Ag(NR)	C	B	A

1. táblázat: 1ML Co esetén a különböző kristálytani elrendezések

A, B, C jelentik a különböző típusú atomi rétegeket, amelyeknél a referencia-atom különböző vektorokkal van eltolva a réteg síkjában a (0,0) (A) típusú réteghez képest. Lásd 2. táblázat.

Ezekre az elrendezés relaxálása előtti kezdeti geometria megadásánál volt szükség. Látható a táblázatokból, hogy a viszonyítási pont mindig a legfelső kobalt réteg volt: ez mindig A típusú réteg volt, a többi ehhez lett hozzáigazítva. Ennek csak annyi a jelentősége, hogy így könnyebb volt áttekinteni a struktúrákat. Az „R” index arra utal, hogy a szimuláció során az adott rétegben lévő atomok relaxációját megengedtük mindhárom bázisvektor irányában, az „NR” index esetén pedig az atomok végig rögzítve voltak.

Az [1] forrásban közöltek egy szemléltető ábrát, mely áttekinthetővé teszi a vizsgált struktúrát. Az ábra csak a legfelső kobalt- és az alatta lévő ezüst réteget mutatja:



5. ábra: Az [1] cikkből átvett ábra, az IML Co esetét ábrázolja. Jól látható a moiré szerkezet periodicitása, ill. a három kiemelt (α , β , γ) hely, melyeket a dI/dV szimulációk során megvizsgáltunk.

A 2. táblázat tartalmazza, hogy relatív koordinátákban az A-B-C pozíciók minek felelnek meg. A relatív koordinátákat a már említett $\mathbf{a}_i$ bázisvektorok egységében kell érteni.

jelölés	(x,y) koordináta	(x,y)/6 koordináta
A	(0, 0)	(0, 0)
B	(2/3, 1/3)	(2/18, 1/18)
C	(1/3, 2/3)	(1/18, 2/18)

2. táblázat: Az ABC-jelzés magyarázata. 6-tal azért kellett leosztani a koordinátákat, mert 6 db ezüst atom van egy sorban, és a réteg legszélső atomjainak relatív koordinátái $\mathbf{a}_1$ és $\mathbf{a}_2$ irányban is 0-tól 1-ig mennek.

Annak eldöntésére, hogy milyen kristálytani struktúra szerint növesztve pozícionáljuk a kobalt réteget az ezüstre, a különböző alternatívák mindegyikére egy teljes energia számítást végeztünk. A számítások az ezüstre vonatkozó mindkét rácsállandó (2,8887 Å és 2,94 Å) felhasználásával megtörténtek. Ezen számítások eredményei a 3. és 4. táblázatban láthatók.

A teljes energia alatt az összes atomra felösszegzett kinetikus és helyzeti energiák összegét értjük. A helyzeti energia az e^-e^- , e^- -mag, Coulomb-, Hartree- és kicserélődési korrelációs potenciálból áll.

A táblázatokban a #min és a #max jelölés a legfelső Co rétegben a minimális és maximális z koordinátájú atomok számára utal.

szerkezet	korrugáció [Å]	#min	#max	E _{TOT} [eV]
FCC	0,94	1	3	-659,725
HCP	0,93	1	3	-659,741
TOP	0,73	3	1	-659,672
TOP	0,67	3	6	-659,725

3. táblázat: 1ML Co, rácsállandó: 2.94 Å

2,94 Å-ös rácsállandó esetén TOP helyzetben az energetikai számítás két állapotba konvergált be, de végül a HCP-növekedést választottuk ki, mert egyértelműen ez az energetikailag legkedvezőbb elrendezés.

Korrugáció alatt a legfelső kobalt réteg legalacsonyabban és legmagasabban lévő atomja közti z-iránybeli távolságot értjük. Sem a 2,8887 Å-ös, sem a 2,94 Å-ös ezüst rácsállandó esetében nem az a struktúra volt az energetikailag legkedvezőbb, amelynél a legnagyobb vagy a legkisebb volt a korrugáció.

szerkezet	korrugáció [Å]	#min	#max	E _{TOT} [eV]
FCC	1,11	1	3	-661,497
HCP	1,09	1	3	-661,508
TOP	0,79	3	6	-661,469

4. táblázat: 1ML Co, rácsállandó: 2,8887 Å=4.0853/√2 Å

rétegek	FCC-FCC	FCC-HCP	HCP-HCP	HCP-FCC
Co(R)	A	A	A	A
Co(R)	C	B	C	B
Ag(R)	B	A	A	C
Ag(NR)	A	C	C	B
Ag(NR)	C	B	B	A
Ag(NR)	B	A	A	C

5. táblázat: 2 ML Co esetén a különböző kristálytani elrendezések

Az 5. táblázatban az R és NR jelzések ugyanazt jelentik, mint az első táblázatban.

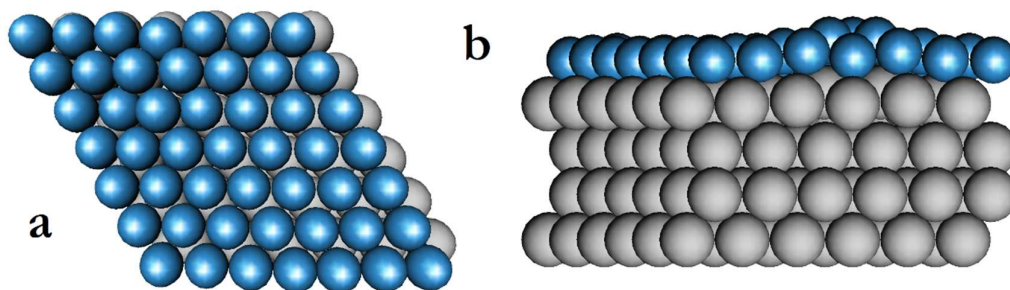
A teljes energia számításokat 2ML Co-ra is elvégeztük az 5. táblázatban megadott geometriákra mindkét ezüst rácsállandóval. A kapott eredmények a 6. táblázatban találhatók.

rácsállandó [$\text{\AA}$]	szerkezet	korrugáció [$\text{\AA}$]	E_{TOT} [eV]
2,94	FCC-FCC	0,54	-1010,165
	FCC-HCP	0,55	-1010,139
	HCP-FCC	0,52	-1010,128
	HCP-HCP	0,53	-1010,174
2,8887	FCC-FCC	0,51	-1010,965
	FCC-HCP	0,52	-1010,945
	HCP-FCC	0,50	-1010,943
	HCP-HCP	0,50	-1010,978

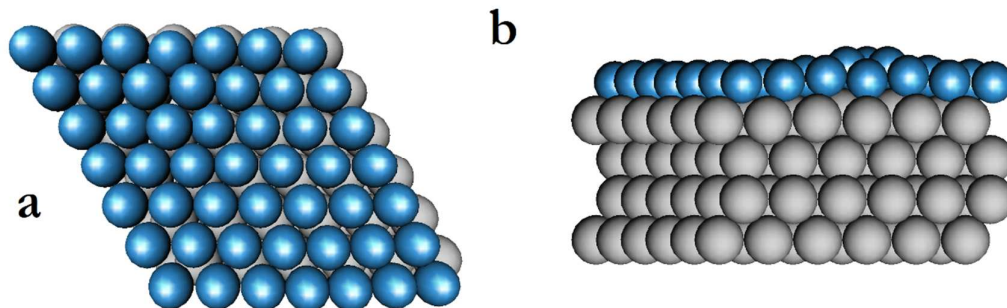
6. táblázat: A teljes energia számítás eredményei összefoglalva 2 ML Co esetén

A 6. táblázatban félkövér betűvel szedve látható az energetikailag legkedvezőbb elrendezés. Látható, hogy az energetikailag legkedvezőbb állapot a HCP-HCP rétegnövesztés volt. Ezenkívül összehasonlítva a 3. táblázatot a 4. táblázattal látható, hogy 2 ML Co esetén a korrugáció jóval kisebb, kb. fele akkora volt, mint 1 ML Co esetén.

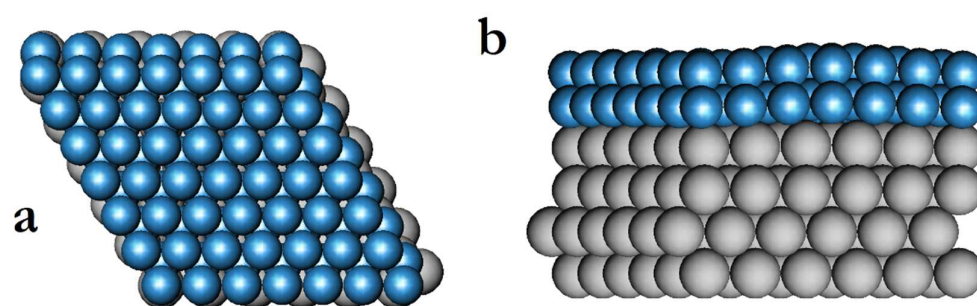
Az 1 ML Co szupercellában $4 \cdot 6^2 + 7^2 = 193$ db atom volt, a 2 ML Co szupercellában pedig $4 \cdot 6^2 + 2 \cdot 7^2 = 242$ db. [1]-ben d/dV méréseket végeztek 3 ML-Co esetén is. A számítási igény növekedése miatt mi ezt az esetet nem vizsgáltuk. Másrészt a moiré-szerkezet korrugációja az 1 ML Co esetén a legnagyobb, 2 ML Co esetén feleakkora, és több réteg növesztésével a felületen kevésbé detektálható moiré-szerkezetet várunk.



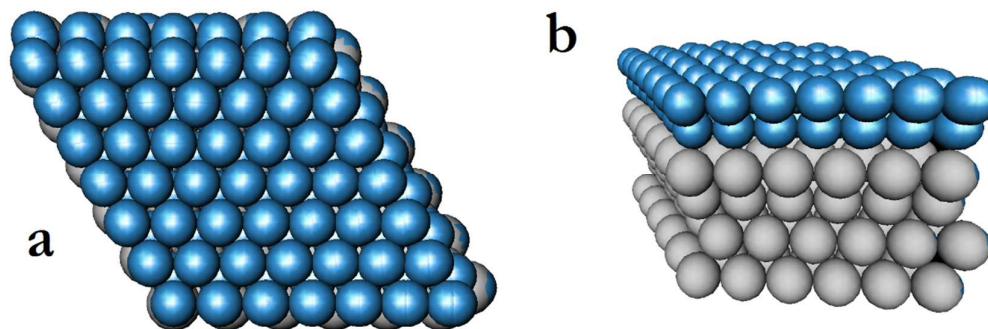
6. ábra: A relaxált struktúra 1 ML Co, 2,8887 $\text{\AA}$ ezüst rácsállandó esetén (a) felülnézetből és (b) oldalnézetből



7. ábra: A relaxált struktúra 1ML Co, 2,94 Å ezüst rácsállandó esetén (a) felülnézetből és (b) oldalnézetből



8. ábra: A relaxált struktúra 2ML Co, 2,8887 Å ezüst rácsállandó esetén (a) felülnézetből és (b) oldalnézetből



9. ábra: A relaxált struktúra 2ML Co, 2,94 Å ezüst rácsállandó esetén (a) felülnézetből és (b) oldalnézetből

Az ábrákon látható, hogy a legfelső Co réteg atomjai helyenként egymáshoz közelebb, ill. egymástól távolabb kerültek a relaxáció során. Az 6. és 7. ábrán észrevehető, hogy a Co atomok közötti hézagok nagyobbak mint a 2ML Co esetet ábrázoló 8. ill. 9. ábrán. Ugyanezen ábrák esetén a (b) képeket összehasonlítva a z irányú korrugációk mértékére is ugyanezt mondhatjuk el: 1ML Co esetén jelentősebb, mint a 2ML esetben.

4. Átlagos kilépési munka

Az adott szimulált szupercellában egy finom felbontású rácson az (x,y,z) pontokon kiszámítottuk a VASP program segítségével a $\phi(x,y,z)$ elektrosztatikus potenciált és a felületre jellemző E_F Fermi-energiát eV egységekben. Az (x,y) -felbontás $126 \cdot 126$ volt, a z -irányú pedig 1ML Co-nál 160, és 2ML Co-nál 162. Ezután minden $z = \text{const}$ felületre kiszámítottuk a $\bar{\phi}$ átlagos elektrosztatikus potenciált a következő módon:

$$\bar{\phi}(z) = \frac{1}{N_x N_y} \sum_{i=1}^{N_x} \sum_{j=1}^{N_y} \phi(x_i, y_j, z) \quad (21)$$

ahol i és j a diszkrét pontokból álló adatsor x_i és y_j komponensein futó indexeket jelentik. Az így kapott $\bar{\phi}(z)$ függvényre a z vákuumtartományba eső részében lévő potenciálgátra egyenest illesztettünk, melynek egyenlete: $\phi(z) = a + b \cdot z$. Az illesztett egyenest levontuk a $\bar{\phi}(z)$ görbéből, majd ennek kerestük a maximumát, melyet a $z = z_{\max}$ helyen vett fel. Az átlagos kilépési munkát a következőképpen számítottuk:

$$\overline{WF} = \bar{\phi}(z_{\max}) - E_F \quad (22)$$

A periodikus szupercellákban lévő atomtömbök (angolul: *slab*) közötti vákuum nagysága mind a négy esetben 11 Å volt. 1ML és 2ML Co esetén is mindkét ráczállandóval elvégeztük a számításokat. A kisebb ráczállandó úgy is értelmezhető, mintha a felületre nyomás hatna, aminek hatására a kristályrácsban lévő atomok egymáshoz közelebb kerülnek.

A számítási eredmények a 7. táblázatban találhatóak, ahol a és b az $a + b \cdot z$ egyenletű illesztett egyenes paraméterei, R^2 az illesztés jóságát megadó tényező – ideális esetben értéke 1. A „#illesztett adatok” az illesztett adatok számát jelenti, azaz azon adatpontok számát, amelyekre az egyenesillesztés történt. A 8. táblázatban $z_{\max}$ a $\bar{\phi}(z)$ maximumának helye, E_F a Fermi-energia, $\overline{WF}$ pedig az átlagos kilépési munka. Az illesztésnek természetesen volt hibája, mely megjelenik az a és b paraméterekben, és ezeken keresztül a további, számított adatokban, azonban értékük olyan kicsi volt – ez az R^2 -ekből is látható –, hogy elhanyagoltuk őket.

adatsor	a [eV]	b [eV/ Å]	R^2	#illesztett adatok
1ML-2,8887 Å	6,14068	-0,09375	0,99810	45
1ML-2,94 Å	5,98380	-0,09526	0,99528	48
2ML-2,8887 Å	6,51855	-0,07293	0,99651	39
2ML-2,94 Å	6,12071	-0,06291	0,99595	39

7. táblázat: Az illesztett paraméterek

adatsor	z_{max} [Å]	$\bar{\phi}(z_{max})$ [eV]	E_F [eV]	$\overline{WF}$ [eV]
1ML-2,8887 Å	16,72932	4,57699	-0,07000	5,014514
1ML-2,94 Å	17,16067	4,35791	-0,18830	4,954705
2ML-2,8887 Å	18,17281	5,19810	0,56760	4,86395
2ML-2,94 Å	18,45838	4,96418	0,37920	4,804029

8. táblázat: A kiértékelt adatok

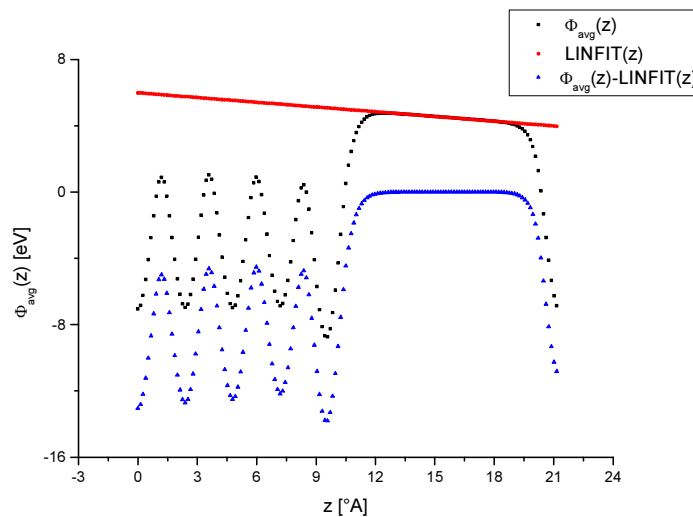
A kobltra jellemző, kísérletileg meghatározott kilépési munka irodalmi értéke 5 eV, mi e körüli értékeket kaptunk. Az ideális 5 eV-tól való eltérés az ezüst szubsztrát jelenléte miatt van. Az is látható, hogy 2 ML Co esetén kisebb kilépési munkát kapunk, mint 1 ML Co esetén. Ezenkívül a kisebb rácsállandó valamivel nagyobb kilépési munkát eredményez, mint a nagyobb rácsállandó, vagyis az elektron nehezebben tud kilépni a felületből tömörebb, ill. összenyomott felület esetén.

4a. Kilépési munka – az illesztés menete

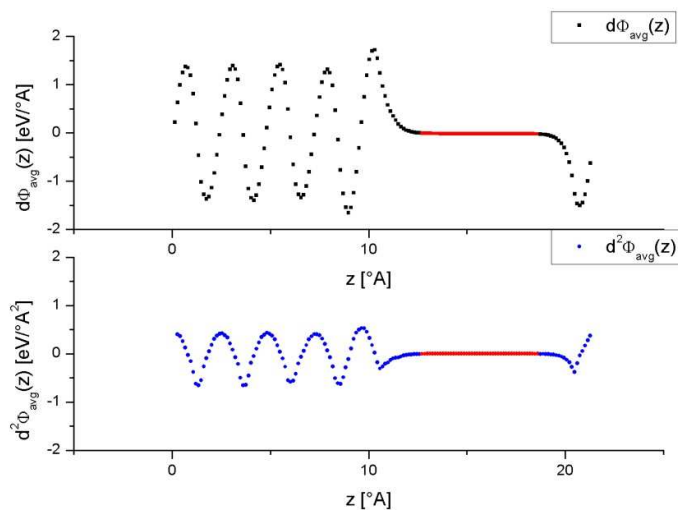
Egy diszkrét adatpontokból álló adatsorunk volt. Jelöljük az egyes pontokat $\bar{\phi}_i = \bar{\phi}(z_i)$ módon. Az egyenesillesztést a következőképpen végeztük:

1. Kiszámítottuk a numerikus differencia adatsort, azaz $\bar{\phi}_i - \bar{\phi}_{i-1}$ -et. A továbbiakban ezt $d\bar{\phi}_i$ -nek nevezzük.
2. A potenciálgát lineáris szakaszán megnéztük, hogy hol vált negatívba a $d\bar{\phi}_i$ -adatsor – ugyanis az első negatív adattól kezdődik az egyenes illesztése. Ez $d\bar{\phi}_n$ -nél következett be.
3. Ezután kiszámítottuk a $d\bar{\phi}_i - d\bar{\phi}_{i-1}$ -adatsort (ezt második differenciának hívjuk, és $d^2\bar{\phi}_i$ -vel jelöljük). A második deriválnak maximuma van a kérdéses tartományon. Ezért megnéztük, hogy mekkora a $d^2\bar{\phi}_n$ érték, majd az illesztendő adatsort addig a legnagyobb indexű adatig jelöltük ki, amire még $d^2\bar{\phi}_m > d^2\bar{\phi}_n$.

4. Így, az n , m indexek meghatározásával már az Originnel elvégeztük az egyenes-illesztést az adatsor megfelelő pontjaira.



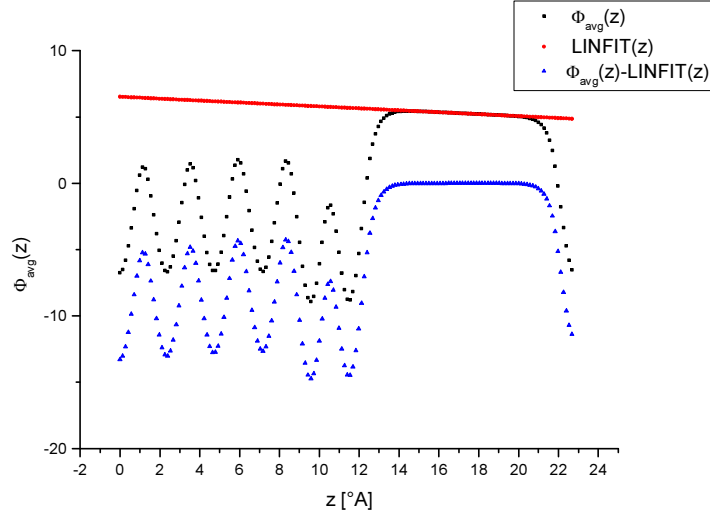
10. ábra: A $\bar{\Phi}(z)$, a $LINFIT(z)$ és a $\bar{\Phi}(z) - LINFIT(z)$ egy grafikonon ábrázolva az 1ML-2,8887 Å adatsor esetén. Látható, hogy az egyenes levonása után csaknem konstans lett a potenciálgát.



11. ábra: A $d\bar{\Phi}(z)$ és a $d^2\bar{\Phi}(z)$ egymás alatt ábrázolva az 1ML-2,8887 Å adatsor esetén. A pirosra színezett adatok jelzik, hogy melyeket jelöltünk ki az illesztésre – persze itt még csak az indexük volt a fontos, nem az értékük.

A 10. ábrán látható, hogy a z növekedésével az elektrosztatikus potenciál először oszcillál, majd egy potenciálgát következik. Az oszcillálás annak felel meg, hogy bizonyos z értékeknél átlagosan van egy atom, itt lecsökken a potenciál értéke. Ez a magyarázata annak, hogy 5 minimumot látunk: az első 4 ezüstatom, az utolsó kobalt – illetve 2ML Co esetén 6

minimum van, az első 4 ezüst, az utolsó 2 kobalt (lásd 12. ábra). Látható, hogy a minimum értéke az ezüst- atomok esetén abszolút értékben kisebb, mint a kobalt atomoknál.



12. ábra: A $\bar{\phi}(z)$, a $LINFIT(z)$ és a $\bar{\phi}(z) - LINFIT(z)$ egy grafikonon ábrázolva a 2ML-2,8887 Å adatsor esetén. Itt összesen 6 lokális minimuma látható az elektrosztatikus potenciálnak.

4b. Kilépési munka-térkép

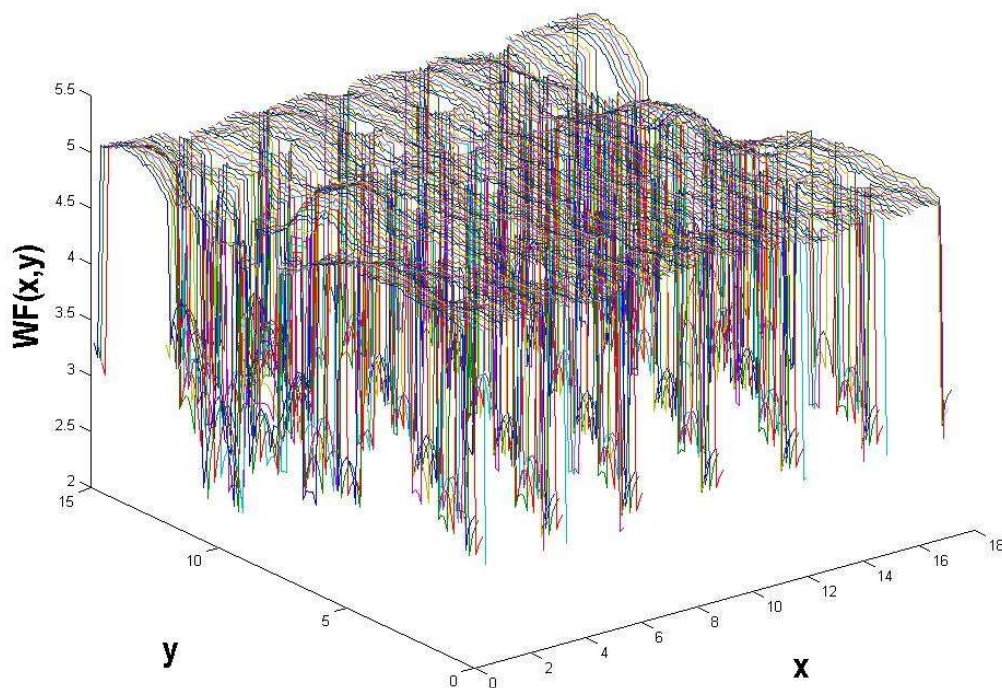
A kilépési munka-térképet a következőképpen határoztuk meg.

1. Az (x,y,z) rácstra kiszámított elektrosztatikus potenciál adatoknál minden egyes rögzített (x_i,y_j) pont felett vettük a z -függő potenciált $(i,j \in \{1, \dots, 126\})$.
2. Ebből levontuk az átlagos kilépési munkára illesztett egyenes pontjait a megfelelő z -helyeken.
3. Az így kapott adatsornak megkerestük a maximumát, majd levontuk belőle az adott kristályrácsra jellemző, kiszámított Fermi-energiát. Azaz:

$$WF(x_i, y_j) = \left(\phi(x_i, y_j, z) - (a + b \cdot z) \right)_{z=z_{max}} + a + b \cdot z_{max} - E_F.$$

4. Az így kapott kilépési munka-térképet ábrázoltuk az (x,y) síkban színekódolással.

A szimulációk elvégzése és kiértékelése során fontos tanulságként vonhattuk le, hogy a vákuumtartományt kellően nagyra kell választani, illetve a z -irányú rácsosztást elég sűrűre kell választani, különben a $WF(x,y)$ -térkép nagyon zajos lesz, sok kiugró értékkel, nagy szórással, ráadásul nem lesz megbízhatóan egyező a kísérleti eredményekkel (lásd 13. ábra). Mindez abból ered, hogy az illesztéskor kiszemelt potenciálgát nem igazán lineáris, így a szélsőérték-kereséskor sem a helyes helyen adódik a maximum.



13. ábra: Egy korábbi számolásból eredő $WF(x,y)$ ábrázolása x és y függvényében. 1ML Co, 2,94 Å rácsállandó, 6,5 Å vákuummagasság esetére lett kiszámolva. Látható, hogy a $WF(x,y)$ igen nagy szórással bír, kb. 2,5 eV és 5,5 eV között vesz fel értékeket.

Az (x,y) -függő kilépési munka meghatározásához a szimulált szupercella z -irányú magasságát így végül nagyobbra vettük az atomok közti távolságot a relaxált adatokkal megtartva, azaz a vákuumtartomány méretét növeltük 11 Å-re. Ez már elegendőnek bizonyult ahhoz, hogy a kilépési munka minimum- és maximum értéke közt adódó különbség ne legyen olyan nagy. Ennek a vákuumnövelésnek a segítségével a kísérleti eredményeknek megfelelő 5 eV körüli kilépési munkát kaptunk.

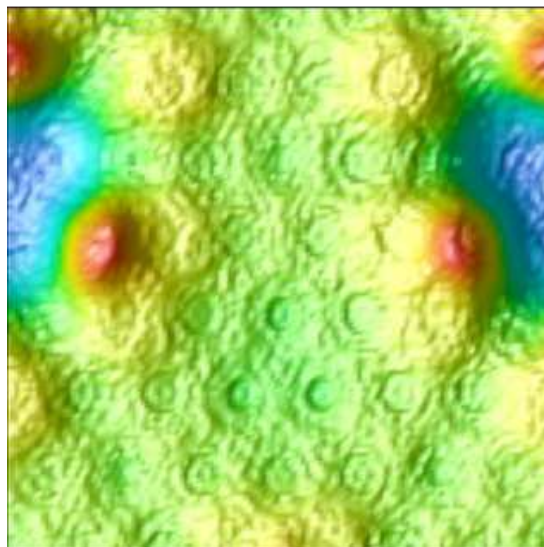
adatsor	$WF(x,y)_{min}$ [eV]	$WF(x,y)_{max}$ [eV]	ΔWF [eV]
1ML-2,8887 Å	4,7870	5,1890	0,402
1ML-2,94 Å	4,7883	5,1193	0,331
2ML-2,8887 Å	4,7804	4,9264	0,146
2ML-2,94 Å	4,7188	4,8648	0,146

9. táblázat: Az egyes struktúrákon kiszámolt kilépési munka-térképek minimum- és maximum értékei

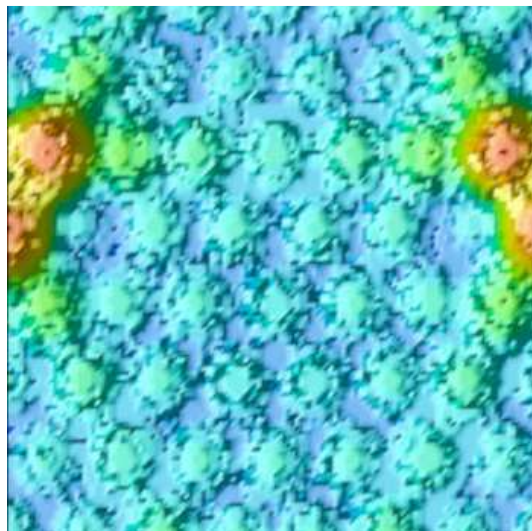
adatsor	$z_{max}(x, y)_{min}$ [Å]	$z_{max}(x, y)_{max}$ [Å]	Δz_{max} [Å]
1ML-2,8887 Å	11,6463	13,5173	1,8737
1ML-2,94 Å	11,7065	13,3028	1,5963
2ML-2,8887 Å	13,6648	14,7918	1,1270
2ML-2,94 Å	13,6677	14,9358	1,2681

10. táblázat: Az egyes struktúrákon kiszámolt z_{max} -térképek minimum- és maximum értékei

A 10. táblázatban a z_{max} azt a z értéket jelöli, ahol a $\phi(x, y, z) - LINFIT(z)$ felveszi a maximumát.



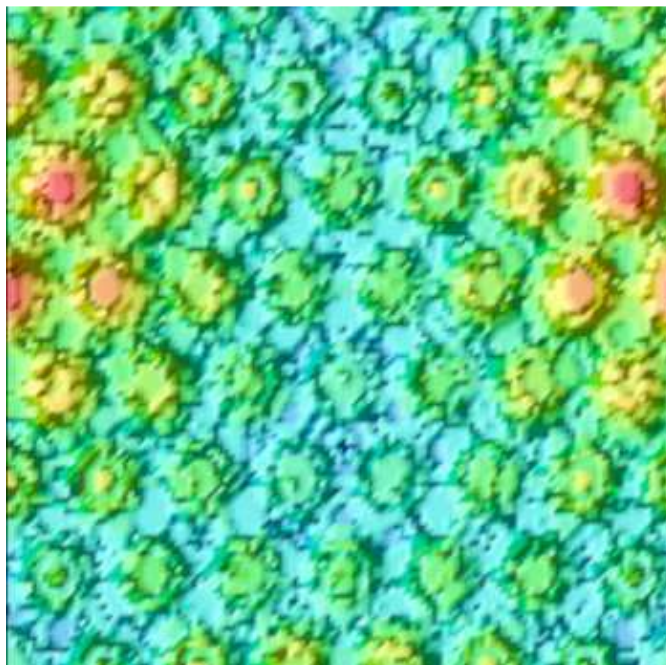
14. ábra: A kilépési munka-térkép 1ML Co, és 2,8887 Å-ös rácsállandó mellett.



15. ábra: A z_{max} -térkép 1ML Co, és 2,8887 Å-ös rácsállandó mellett.



16. ábra: A kilépési munka-térkép 2ML Co, és 2,94 Å-ös rácsállandó mellett.



17. ábra: A z_{max} -térkép 2ML, és 2,94 Å-ös rácsállandó mellett.

A 14-15. ábrán, valamint a 16-17. ábrán látható, hogy a leginkább kitüremkedő részeken csökkent le leginkább a kilépési munka.

1ML és 2ML Co esetén az itt nem mellékelte, más rácsállandóval számolt kilépési munka- és z_{max} -térképek kvalitatíve ugyanúgy néznek ki, ezért nem volt értelme itt

megjelentetni őket. Látható a 9. és 10. táblázatban, valamint a 14-17. ábrán, hogy 2ML esetén a ΔWF ill. Δz_{max} értékek kisebbek, mint 1ML esetén. Ez azzal magyarázható, hogy minél több ML-t veszünk a kobaltból, annál inkább a tömbi kobaltra fog hasonlítani a struktúra fizikai szempontból, így ezek a moiré szerkezetből származó hatások is lecsengenek.

5. dI/dV spektrum szimuláció eredmények

A dI/dV számításánál a teljes energia minimumának megfelelő kristálystruktúrákat használtam: 1ML Co esetén HCP, 2ML Co esetén HCP-HCP (lásd 3., 4. és 6. táblázat). Összesen 24 db dI/dV spektrum szimulációt készítettem. 1ML és 2ML Co esetén, 2,8887 Å és 2,94 Å rácsállandóval is a 5. ábrán bejelölt α , β és γ pozíciók felett volfrám- és ideális tüvel is. Így ez – a felsorolás sorrendjében véve – összesen $2 \cdot 2 \cdot 3 \cdot 2 = 24$ db szimulációt jelentett.

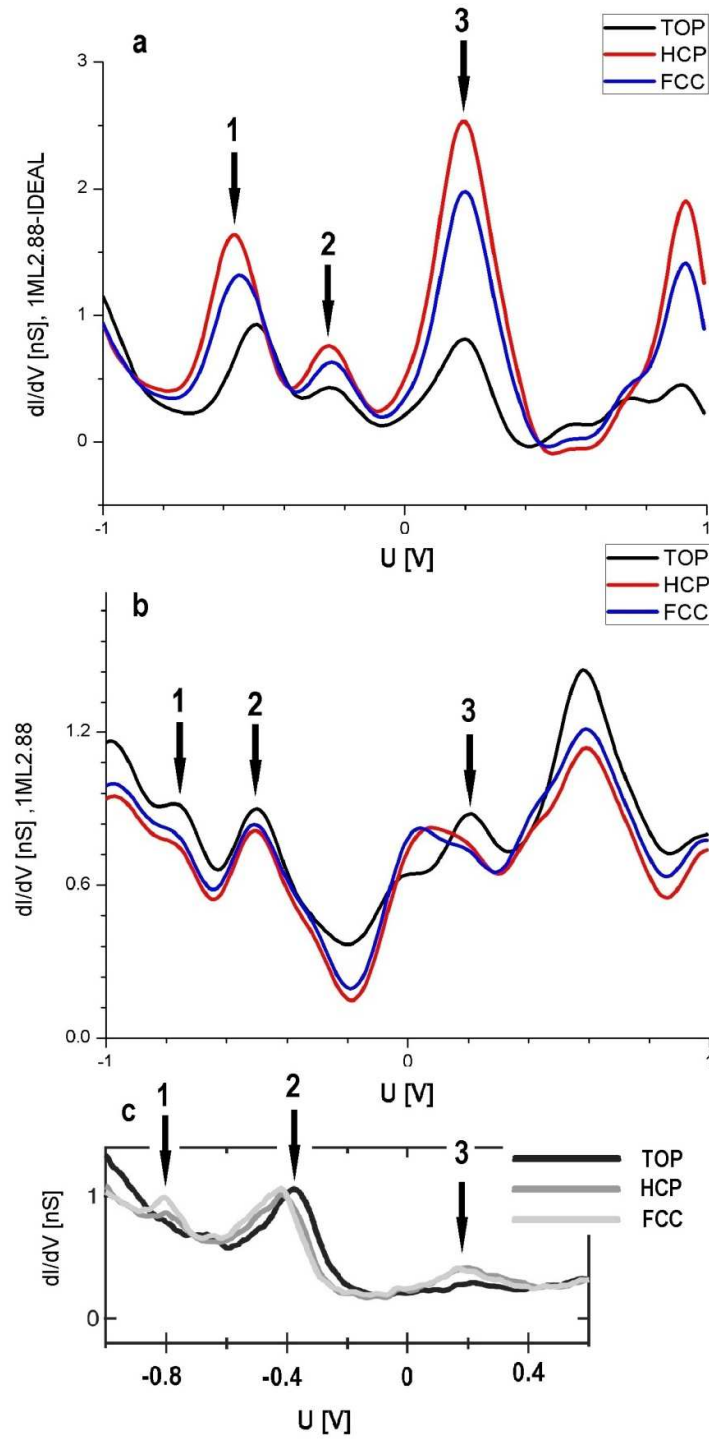
Minden esetben a minta és a tű közé kapcsolt előfeszültség -1 V és $+1$ V között változott. Ennek függvényében számoltam ki a dI/dV -t. A szimuláció során valójában a $dI/dV(V, z)$ adatsort kaptam meg az adott felületi pozíció felett, ahol z jelentette a tű csúcsát adó atom középpontja és a legnagyobb korrugációt mutató felületi Co atom középpontja z -koordinátájának különbségét. Mivel az alagútáram a tű-minta távolság növelésével exponenciálisan lecseng, azonban a megjelenő csúcsok helye nem változik, elég volt egyetlen kiválasztott z magasság esetén ábrázolni a dI/dV -spektrumot. Ezt a z magasságot úgy választottam ki, hogy a differenciális vezetőképesség spektrum -1 V feszültségnél felvett értékét véve megnéztem, hogy a szimuláció szerint milyen z magasságnál kaptam jó közelítéssel ugyanannyi nS vezetőképesség értéket, mint amennyit az [1]-ben mértek, majd minden további feszültségértéknél ugyanennek a z magasságnak megfelelő adatot vettem ki. Ezt az adatsor-illesztést elvégeztem a α , β és γ helyeknél egyaránt.

A szimulációk lefuttatása után ábrázolva a spektrumokat, és kigyűjtve azon feszültség értékeket, melyeknél a dI/dV -nek jellegzetes lokális maximuma van összehasonlítottam az egyes szimulációk eredményeit az [1]-ben kísérletileg mért eredményekkel.

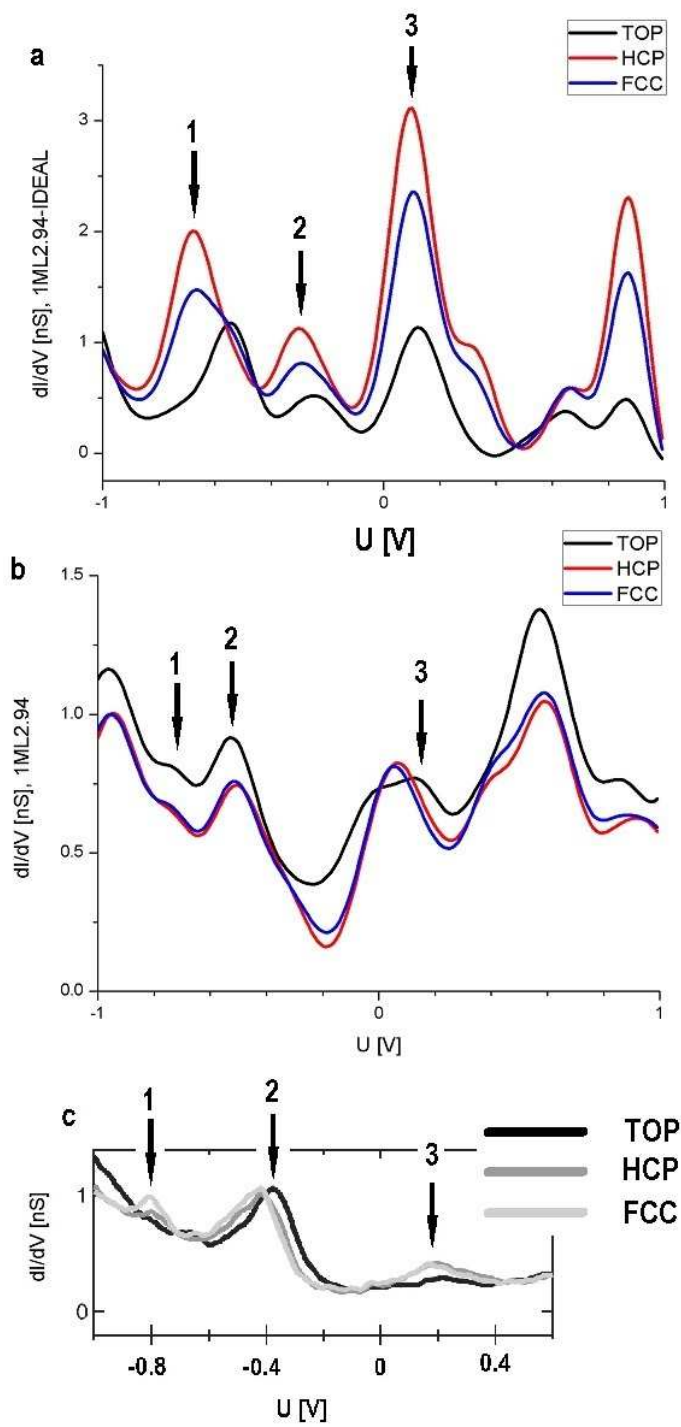
A 18. ábrán az 1, 2, 3 számokkal és a hozzájuk tartozó nyilakkal bejelölve láthatók azok a dI/dV csúcsok, melyek megjelentek az [1]-ben elvégzett kísérlet során. A 18/(c) ábrán lévő csúcsoknak úgy lehet megfeleltetni a szimuláció során nyert csúcsokat, hogy először összehasonlítjuk az ideális- és a volfrám tüvel szimulált eseteket, melyből megkapható, hogy mely csúcsok azok, amik a volfrám tűből erednek, és melyek azok, amelyek az 1ML Co felületből. Az ideális tüvel végzett szimuláció során ugyanis semmilyen járulék nem adódik volfrámból – mivel az ideális tű állapotsűrűsége energiában konstans.

A 18/(c) ábrán az egyes csúcsoknak megfelelő körülbelüli feszültségértékek a következők: 1: $-0,8$ V, 2: $-0,4$ V, 3: $0,2$ V. Azt lehet észrevenni, hogy a 18/(b) ábrán a volfrám tűvel végzett kísérletnél ezek a csúcsok közel azonos feszültségértékekkel jelentek meg (1: $-0,77$ V, 2: $-0,5$ V, 1: $0,21$ V) – ez tehát jó egyezés a kísérlettel –, míg az (a) ábrán ezek a pozitív irányba el voltak tolódva (1: $-0,57$ V, 2: $-0,25$ V, 3: $0,19$ V), de nem mind. Csak a negatív feszültség értékeknel vehető észre lényeges eltolódás, a pozitív feszültségnél lévő – az ábrán 3-as – csúcsnál nem.

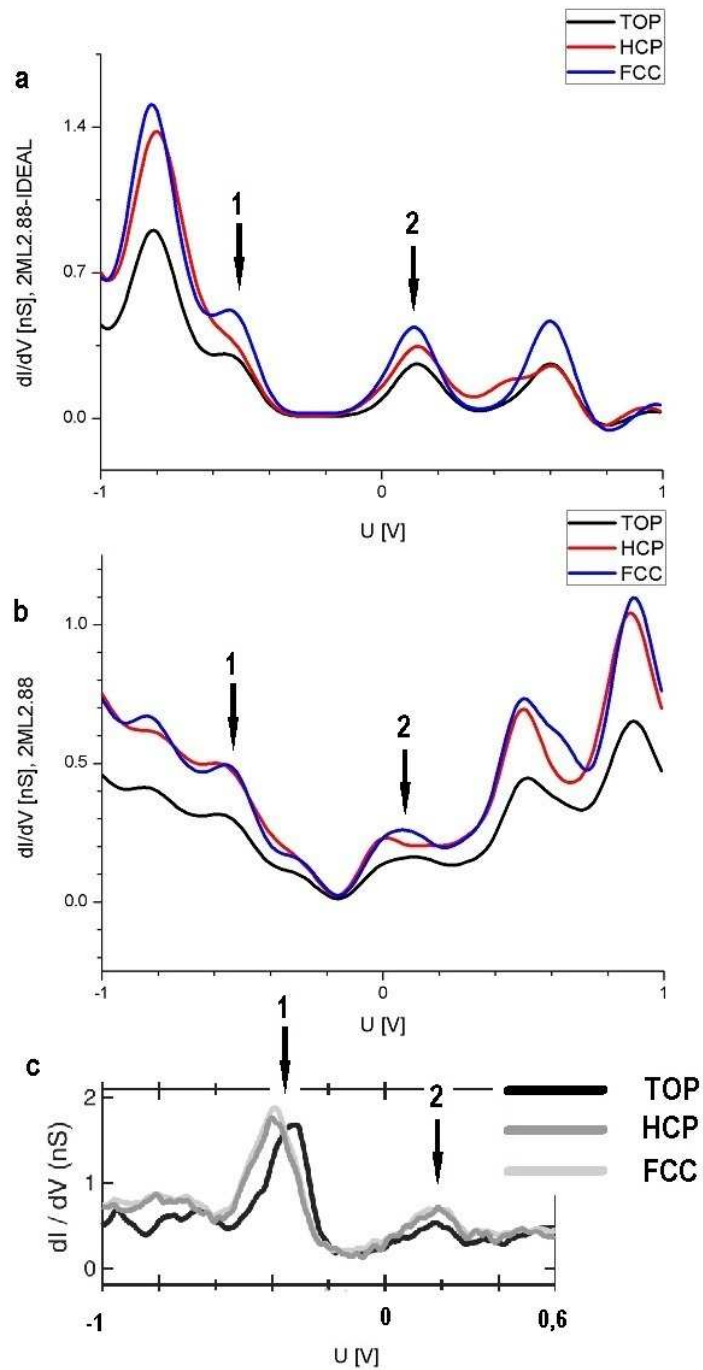
A 2ML Co esetben csak két csúcs jelent meg az [1]-ben végzett kísérletben 1: TOP pozícióban kb. $-0,3$ V, FCC és HCP esetben $-0,4$ V, a 2. csúcs viszont mindhárom esetben kb. $0,2$ V-nál volt, így én is csak az ezeknek megfelelő csúcsokkal foglalkoztam. Alább láthatók az összehasonlítások (lásd 18-21. ábra), és a dI/dV csúcsokat összefoglaló táblázatok (lásd 11-13. táblázat).



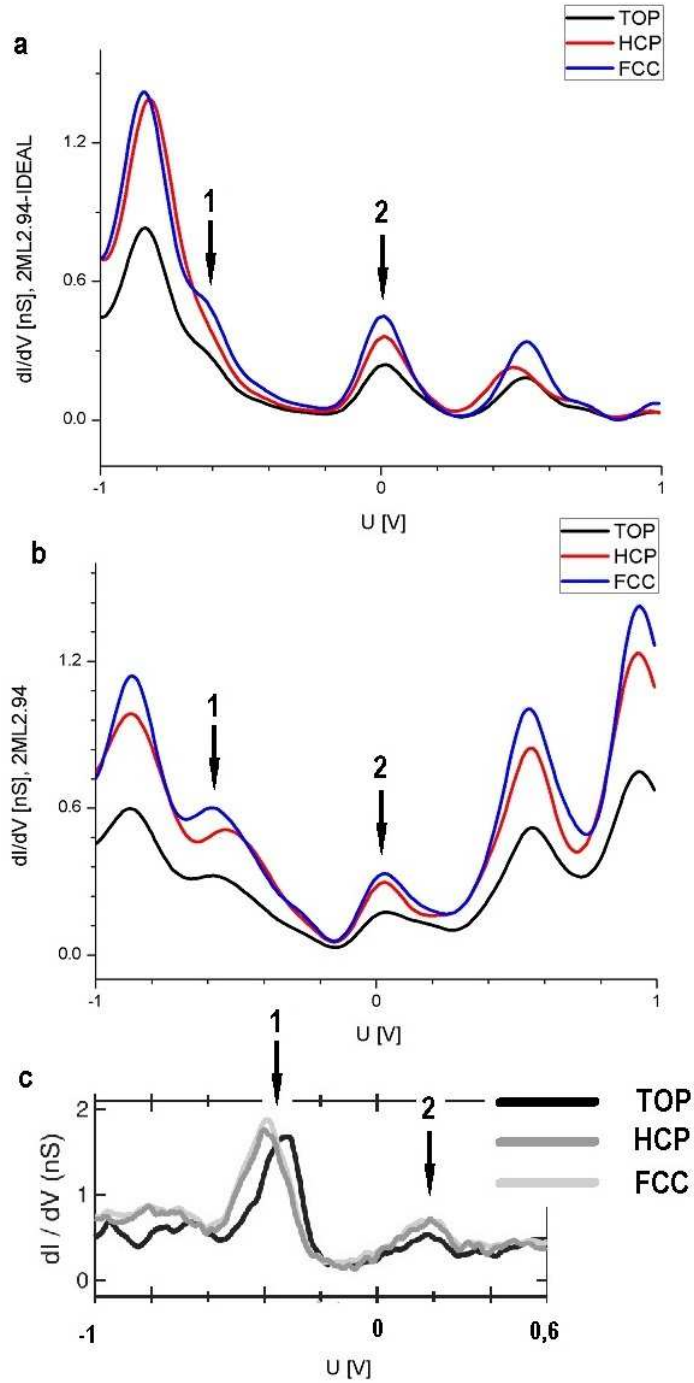
18. ábra: Az ábra 1ML Co esetén a szimulált dI/dV -spektrumokat ábrázolja α (TOP), β (HCP) és γ (FCC) pozíciókban, 2,8887 Å-ös rácsállandóval (a) ideális tű esetén, valamint (b) volfrám tű esetén. A (c) ábrán az [1]-ben kapott, kísérletileg mért dI/dV spektrum látható.



19. ábra: Az ábra 1ML Co esetén a szimulált dI/dV -spektrumokat ábrázolja α (TOP), β (HCP) és γ (FCC) pozíciókban, 2,94 Å-ös rácsállandóval (a) ideális tű esetén, valamint (b) volfrám tű esetén. A (c) ábrán az [1]-ben kapott, kísérletileg mért dI/dV spektrum látható.



20. ábra: Az ábra 2ML Co esetén a szimulált dI/dV -spektrumokat ábrázolja α (TOP), β (HCP) és γ (FCC) pozíciókban, 2,8887 Å-ös rácsállandóval (a) ideális tű esetén, valamint (b) volfrám tű esetén. A (c) ábrán az [1]-ben kapott, kísérletileg mért dI/dV spektrum látható.



21. ábra: Az ábra 2ML Co esetén a szimulált dI/dV -spektrumokat ábrázolja α (TOP), β (HCP) és γ (FCC) pozíciókban, 2,94 Å-ös rácsállandóval (a) ideális tű esetén, valamint (b) volfrám tű esetén. A (c) ábrán az [1]-ben kapott, kísérletileg mért dI/dV spektrum látható.

elrendezés	TOP _{ID} (1)	TOP _W (1)	TOP _{ID} (2)	TOP _W (2)	TOP _{ID} (3)	TOP _W (3)
1ML-2,8887 Å	-0,49	-0,77	-0,25	-0,5	0,2	0,21
1ML-2,94 Å	-0,55	-0,76	-0,25	-0,53	0,12	0,13
2ML-2,8887 Å	-0,52	-0,59	0,13	0,11	-	-
2ML-2,94 Å	-0,62	-0,58	0,01	0,04	-	-

11. táblázat: A vizsgált elrendezések esetén TOP helyzetben a dI/dV spektrumban megjelent, az [1]-ben kimért csúcsoknak megfeleltethető, szimulációból eredő csúcsok az adott feszültségértékekénél. A táblázatban lévő feszültségértékeket V egységekben kell érteni. Az „ID” index az ideális tümodell-, a „W” index a volfrám tümodell szimulációban való használatára utal.

elrendezés	HCP _{ID} (1)	HCP _W (1)	HCP _{ID} (2)	HCP _W (2)	HCP _{ID} (3)	HCP _W (3)
1ML-2,8887 Å	-0,57	-0,74	-0,25	-0,51	0,19	0,08
1ML-2,94 Å	-0,68	-0,79	-0,30	-0,52	0,10	0,07
2ML-2,8887 Å	-0,52	-0,59	0,13	0,16	-	-
2ML-2,94 Å	?	-0,54	0,01	0,03	-	-

12. táblázat: A vizsgált elrendezések esetén HCP helyzetben a dI/dV spektrumban megjelent, az [1]-ben kimért csúcsoknak megfeleltethető, szimulációból eredő csúcsok az adott feszültségértékekénél. A táblázatban lévő feszültségértékeket V egységekben kell érteni. Az „ID” index az ideális tümodell-, a „W” index a volfrám tümodell szimulációban való használatára utal. A „?” esetben nem volt észrevehető csúcs.

elrendezés	FCC _{ID} (1)	FCC _W (1)	FCC _{ID} (2)	FCC _W (2)	FCC _{ID} (3)	FCC _W (3)
1ML-2,8887 Å	-0,55	-0,75	-0,24	-0,51	0,2	0,04
1ML-2,94 Å	-0,67	-0,76	-0,29	-0,51	0,11	0,05
2ML-2,8887 Å	-0,54	-0,56	0,11	0,07	-	-
2ML-2,94 Å	-0,62	-0,59	0,01	0,04	-	-

13. táblázat: A vizsgált elrendezések esetén FCC helyzetben a dI/dV spektrumban megjelent, az [1]-ben kimért csúcsoknak megfeleltethető, szimulációból eredő csúcsok az adott feszültségértékekénél. A táblázatban lévő feszültségértékeket V egységekben kell érteni. Az „ID” index az ideális tümodell-, a „W” index a volfrám tümodell szimulációban való használatára utal.

Az ábrák és a táblázatok alapján a következő tanulságok vonhatók le:

- Az ideális tü esetén a negatív előfeszültségre eső csúcsok pozitívabb feszültségekhez tartoztak, mint a volfrám tü esetén. Tehát megfigyelhető egy dI/dV -spektrumbeli eltolódás, mely a letapogató tűnek tulajdonítható.
- Megfigyelhető a TOP, HCP és FCC helyeken egymáshoz képest a csúcsok eltolódása. Ez a szimulációk közül az ideális tüvel 1ML Co esetben végzett vizsgálat során, ill. az

- [1]-ben végzett kísérletben 2ML Co (és 3 ML Co) esetén volt a legjelentősebb. Az eltolódás olyan jellegű volt, hogy a TOP helyen volt a csúcs a legnagyobb feszültség értéknél, ezt követte a HCP helyen lévő dI/dV , végül pedig az FCC helyen lévő. Ezt a jelenséget kvalitatíve helyesen adták vissza a szimulációk.
- [21]-ben beszámoltak róla, hogy Ru(0001) szubsztrátra növesztett grafén monoréteg esetén megfigyelhető a lokális elektrosztatikus potenciálgát magasságának (angolul: *local barrier height*) a minta és a pásztázó tű közé előfeszített feszültség polaritásától való függése. Ez a jelenség a mi esetünkben tanulmányozott felületen is fellép, ennek tulajdonítható az, hogy a dI/dV csúcsok pozitív feszültségnél nem tolódtak el annyira az ideális- és a volfrám tűvel végzett szimulációkban.
 - Az, hogy a szimulációkat a kétféle rácsállandóval is elvégeztük az eredményekben nem okozott jelentős eltérést. A felületekre jellemző átlagos kilépési munkák meghatározásánál a 2,8887 Å-ös rácsállandóval végzett szimulációk egyeztek jobban az irodalmi értékekkel, azonban a dI/dV -szimulációk esetén nem lehet határozottan megállapítani, hogy melyik áll közelebb a kísérleti eredményekhez.
 - Az eltolódások abból erednek, hogy az egyes vizsgált helyeken más az elektron-állapotsűrűség, így az alagútáram – ill. annak deriváltja – is eltérő mértékben függ az előfeszültségtől – azaz végső soron az alagutazó elektronok energiájától.
 - A kísérlettől a szimuláció tbk. abban tér el, hogy a szimulációban mesterséges módon zajmentes környezetet tudtunk teremteni, melyben jól megfigyelhetőek a kisebb, kevésbé jelentős csúcsok a spektrumban. Ezzel szemben a kísérletben használt tű(k) pontos geometriája ismeretlen volt, és a zavaró tényezők miatt durvább a felbontás, így csak a legkarakteresebb csúcsok láthatók.

6. Összefoglalás

Összefoglalva elmondható, hogy a szimulációk a valósággal bizonyos esetekben meglehetősen jó egyezést mutattak, és ha egy méréssel párhuzamosan lefuttatva és kiértékelve kerülnek használatra a tudományos kutatásban, akkor nagymértékben segítik bizonyos effektusok megértését, pl. a pásztázó tű szerepét a kapott dI/dV spektrumban.

A kilépési munka térkép jól szemlélteti az felületi elektrosztatikus potenciál helyfüggését, mely segítségével közelebb kerülünk annak megértéséhez, hogy mi módon adszorbeálódnak bizonyos molekulák a valós, tiszta felületeken végzett kísérletek során.

A jövőben tervezem, hogy más, pl. mágneses tűmodellekkel is elvégzem a számításokat, mivel a tűnek fontos szerepe van a dI/dV spektrum kialakításában [19]. Ekkor már a pályafüggő alagutazást [20] is figyelembe fogom venni. Ezek az eredmények, ill. maga a szimulációs módszer olcsó és hatékony segítséget nyújthat az STM-mel végzett mérések kiértékelésénél.

7. Függelék

2a. Saját munka körülhatárolása

A TDK-témámban végzett kutatás során több programot is kellett írnom, melyek a szimulációk során kiszámolt, nekünk kellő adatokat az adatsorból kinyerték, kiértékeltek, és ábrázolták. Az egyes feladatok elvégzésére mindig olyan, általam ismert programot ill. programnyelvet használtam, amely véleményem szerint a legkényelmesebbé tette a feladat ellátását.

Az elektronszerkezet-számítást témavezetőm végezte el a VASP programcsomag használatával. A dI/dV szimulációkat a témavezetőm által Fortran nyelven írt programkód segítségével végeztem el.

A használt nyelvek és programok: Microsoft Visual C#, VASP, V-Realm Builder, OriginPro, MATLAB, Fortran.

2b. A dolgozat bírálója által feltett kérdések és a rájuk adott válaszok

1. K: *Az FCC, HCP és TOP struktúrákra közölt energiaértékek csak néhány század elektronvolt eltérést mutatnak egymáshoz képest. Eközben a rácsállandó változtatásával közel 2 eV energiakülönbség látható kobalt egyréteg (1ML Co) esetén (3-4. táblázatok). Mennyire vehető komolyan a struktúrák közötti eltérés a rácsállandó optimalálása nélkül?*

V: A szupercella térfogata a rácsállandóval változik, ezért nem hasonlítható össze a két rácsállandónál kapott érték. $\Delta E = 10$ meV-os energiakülönbség kb. $\Delta T = 100$ K hőmérsékletkülönbségnek felel meg ($\Delta E = k_B \Delta T$). A kísérletet 7 K-en végezték.

A rácsállandó optimalizálása megtörtént, hiszen egy kísérleti, és egy elméleti úton számolt rácsállandóval is le lett szimulálva minden, ennél többet ebben a kérdésben nem lehet tenni.

2. K: *A síkhullámbázisú DFT kódok nehézkesen kezelik a vákuumot. Erre a dolgozat is felhívja a figyelmet a 13. ábrával és a hozzá kapcsolódó elemzésben. A kérdésem a következő: a szórás csökkenésén kívül hogyan változik meg a kiszámolt kilépési munka (térkép) a vákuumtartomány szélességét változtatva? Lehet-e ebben konvergenciát látni vagy extrapolálni a „végtelen vákuum” értéket?*

V: Egyszerűen belátható, hogy minél messzebből nézünk egy felületet, annál simábbnak látszik. Ha végtelen vákuum lenne a felület felett, az azt jelentené, hogy a potenciálgát konstans lenne, és ekkor a potenciálgátra illesztett egyenes tengelymetszete éppen a vákuumszintet adná meg. Ebből kifolyólag igen, lehet extrapolálni, ha a

vákuumréteget egyre nagyobbra választjuk, akkor a vákuumszinthez fog konvergálni a már említett tengelymetszet.

3. K: *A 14. (15.) illetve 16. (17.) ábrán komoly eltérések láthatóak, amelyek elvileg csak különböző rácsállandók mellett lettek számolva. Mi a szemre jelentős eltérés oka? Nem lehetne javítani a számolást egy rácsállandó optimalálással?*

V: A bíráló valószínűleg nem olvasta el figyelmesen az ábrák címét, mert akkor látta volna, hogy a 14. (15.) ábrán az 1ML, a 16. (17.) ábrán pedig a 2ML struktúrára kapott kép szerepel. A különböző rácsállandók mind 1ML, mind 2ML esetén ugyanolyan jellegű képet adtak, csak helytakarékoság és relevancia szempontjából nem kerültek be azok is a dolgozatba. A rácsállandó optimalizálása megtörtént – mint ahogyan azt az 1. kérdésre adott válaszütemben is jeleztem.

8. Köszönetnyilvánítás

Ezúton szeretnék köszönetet mondani Dr. Palotás Krisztiánnak a végzett kutatás során nyújtott segítségéért.

9. Hivatkozások

- [1] T. G. Gopakumar et al., „Spatial modulation of d states in a nanoscale Co island”, Chemical Physics Letters, 484 (2009), 59-63
- [2] G. Kresse és J. Furthmüller, „Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set”, Comput. Mater. Sci., 6 (1996) 15.
- [3] G. Kresse és J. Furthmüller, „Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set”, Phys. Rev. B, 54 (1996) 11169
- [4] K. Palotás et al, „Simulation of spin-polarized scanning tunneling spectroscopy on complex magnetic surfaces: Case of a Cr monolayer on Ag(111),” Physical Review B, 85 (2012), 205427
- [5] <http://webelements.com/>
- [6] Apagyi Barnabás, „Kvantummechanika”, Műegyetemi Kiadó (1996), 7.o.
- [7] K. Palotás, W. A. Hofer és L. Szunyogh, „Simulation of spin-polarized scanning tunneling microscopy on complex magnetic surfaces: Case of a Cr monolayer on Ag(111)”, Phys. Rev. B 84, (2011) 174428
- [8] K. Palotás, W. A. Hofer és L. Szunyogh, „Theoretical study of the role of the tip in enhancing the sensitivity of differential conductance tunneling spectroscopy on magnetic surfaces”, Phys. Rev. B 83, (2011) 214410
- [9] S. Heinze, „Simulation of spin-polarized scanning tunneling microscopy images of nanoscale non-collinear magnetic structures”, Appl. Phys. A 85, (2006) 407
- [10] J. Tersoff és D. R. Hamann, „Theory and application of the Scanning Tunneling Microscope”, Phys. Rev. Lett. 50, (1983) 1998
- [11] J. Tersoff és D. R. Hamann, „Theory of the scanning tunneling microscope”, Phys. Rev. B 31 (1985) 805
- [12] K. Palotás et al, „Simulation of spin-polarized scanning tunneling spectroscopy on complex magnetic surfaces: Case of a Cr monolayer on Ag(111),” Physical Review B, 85 (2012), 205427
- [13] M. Passoni, F. Donati, A. Li Bassi, C. S. Casari és C. E. Bottani, „Recovery of local density of states using scanning tunneling spectroscopy”, Phys. Rev. B 79, (2009) 045404
- [14] F. Donati, S. Piccoli, C. E. Bottani és M. Passoni, „Three-dimensional approach to scanning tunneling spectroscopy and application to Shockley states”, New J. Phys. 13, (2011) 053058

- [15] M. Passoni és C. E. Bottani, „Transfer Hamiltonian analytical theory of scanning tunneling spectroscopy”, Phys. Rev. B 76, (2007) 115404
- [16] G. Kresse, D. Joubert, From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method, Phys. Rev. B, 59 (1999), 1758.
- [17] J. P. Perdew és Y. Wang, „Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy", Physical Review B, 45 (1992) 13244
- [18] H. J. Monkhorst, J. D. Pack, „Special points for Brillouin-zone integrations”, Phys. Rev. B, 13 (1976), 5188.
- [19] W. A. Hofer et al, „Differential tunneling spectroscopy simulations: Imaging surface states”, Physical Review B, 71 (2005), 085401
- [20] K. Palotás, G. Mándi et al., „Orbital-dependent electron tunneling within the atom superposition approach: Theory and application to W(110)”, Physical Review B, 86 (2012), 235415
- [21] Wei Feng, Shulai Lei, Qunxiang Li és Aidi Zhao, „Periodically Modulated Electronic Properties of the Epitaxial Monolayer Graphene on Ru(0001)”, The Journal of Physical Chemistry C 115, (2011) 24858