

ЭФФЕКТ УВЕЛИЧЕНИЯ РАЗМЕРОВ ПЕНТАМЕРОВ ПРИ СКАНИРУЮЩЕЙ ТУННЕЛЬНОЙ МИКРОСКОПИИ: РОЛЬ ПОВЕРХНОСТНЫХ РАДИКАЛОВ

Р. А. Жачук^{a}, Ж. Кутиньо^{b**}*

^a *Институт физики полупроводников им. А. В. Ржанова Сибирского отделения Российской академии наук
630090, Новосибирск, Россия*

^b *IZN, Department of Physics, University of Aveiro, Campus Santiago
P-3810-193, Aveiro, Portugal*

Поступила в редакцию 7 июля 2018 г.,
после переработки 6 августа 2018 г.
Принята к публикации 9 августа 2018 г.

Сканирующая туннельная микроскопия (СТМ) является одним из наиболее мощных инструментов для определения атомной структуры поверхности. Однако интерпретация изображений микроскопии с высоким разрешением не однозначна. В этой статье мы описываем физический механизм формирования СТМ-изображений, исходя из которого можно предположить такие положения атомов, которые будут существенно отличаться от наблюдаемых. Описанный эффект часто не учитывается экспериментаторами, работающими с СТМ. Показано, что такие искаженные СТМ-изображения формируются в присутствии поляризованных поверхностных радикалов, наклоненных под значительным углом к нормали к поверхности. В этой работе эффект проиллюстрирован на примере увеличения размеров пентамеров, наблюдаемых на поверхностях (110), (113) и (331) с помощью СТМ.

DOI: 10.1134/S0044451019010085

Изучение атомной структуры поверхности кристалла часто начинается с исследований методом сканирующей туннельной микроскопии (СТМ). При этом положения ярких пятен на СТМ-изображениях высокого разрешения связывают с точными координатами атомов на исследуемой поверхности. Несмотря на то, что такая интерпретация является общепринятой, она справедлива лишь приблизительно и известны примеры, когда она полностью ошибочна. Таким примером могут служить СТМ-изображения, полученные на поверхностях Si(111) и Ge (111), покрытых висмутом [1, 2]. В то время как при отрицательной полярности приложенного напряжения и при больших значениях напряжений положительной полярности яркие пятна наблюдаются на вершинах тримеров Bi, при малых значениях напряжений положительной полярности яркие пятна наблюдаются между тримерами, где нет атомов.

* E-mail: zhachuk@gmail.com

** J. Coutinho

Из приведенного примера ясно, что интерпретация СТМ-изображений высокого разрешения не является однозначной. Согласно упрощенному представлению, СТМ-изображения, полученные в режиме постоянного тока, представляют собой комбинацию топографии поверхности и локальной плотности электронных состояний (ЛПЭС) [3, 4]. Следовательно, корректная интерпретация таких изображений возможна только при знании атомной структуры поверхности (которая часто неизвестна) и при помощи расчетов электронной структуры *ab initio*.

В то время как связь между положениями атомов на поверхности и яркими пятнами на СТМ-изображениях часто является правильной и приводит к верной модели поверхности, ниже мы покажем, что такая упрощенная интерпретация может приводить к ошибочным выводам для поверхностей, на которых наблюдается значительная поляризация и гибридизация электронных состояний. Мы проиллюстрируем значительное расхождение положений ярких пятен на СТМ-изображениях и соответствующих атомных ядер на модельной системе. А именно, будет продемонстри-

ровано увеличение видимых размеров пентамеров на СТМ-изображениях поверхности Si(331) [5]. Аналогичные атомные структуры в виде пентамеров наблюдаются также на поверхностях (110) и (113) кремния и поверхности (110) германия [6–8].

Измерения проводились в сверхвысоковакуумной камере ($7 \cdot 10^{-11}$ Торр), оборудованной СТМ (Omicron). Для получения атомарно-чистой поверхности Si(331) образец отжигался при температуре 1250°C в течение одной минуты и затем охлаждался со скоростью 2°C в диапазоне температур $400\text{--}850^\circ\text{C}$. СТМ-изображения были получены при комнатной температуре в режиме постоянного тока с использованием вольфрамового острья, полученного с помощью электрохимического травления.

Расчет электронной структуры проводился с использованием программного кода VASP, основанного на представлении волновых функций в виде комбинации плоских волн [9–12]. Многочастичные обменно-корреляционные взаимодействия учитывались в приближении полулокального обобщенного градиента (generalized gradient approximation, GGA) [13]. В расчетах использовался метод проекционных присоединенных волн (projector-augmented wave, PAW) [14,15]. Состояния Кона – Шэма валентных электронов были представлены плоскими волнами с энергиями до 250 эВ.

Для расчетов использовались периодически расположенные слои кремния, состоящие из десяти атомных бислоев, разделенных вакуумными промежутками толщиной 25 \AA . Нижняя сторона слоя кремния была пассивирована атомами водорода, а структура верхней стороны задавалась в соответствии с моделью 8P структуры 12×1 [5]. Атомные координаты верхних восьми бислоев кремния оптимизировали до тех пор, пока силы Хеллмана – Фейнмана не стали меньше 0.015 эВ/\AA . Для интегрирования по зоне Бриллюэна мы использовали решетку $4 \times 4 \times 1$ из \mathbf{k} -точек, заданных по схеме Монкхорста – Пака [16] со сдвигом $(0.5 \ 0.5 \ 0.5)$ обратных векторов (центр зоны Бриллюэна был исключен из расчетов). ЛПЭС на поверхности была получена из собственных значений и собственных функций уравнения Кона – Шэма. СТМ-изображения в режиме постоянного тока были рассчитаны в приближении Терсофа – Хамана [3]. Для обработки экспериментальных и расчетных СТМ-изображений использовался программный пакет WSXM [17].

На рис. 1а представлено экспериментальное СТМ-изображение высокого разрешения поверхности Si(331)- 12×1 . На этом изображении, полученном при положительной полярности приложенного

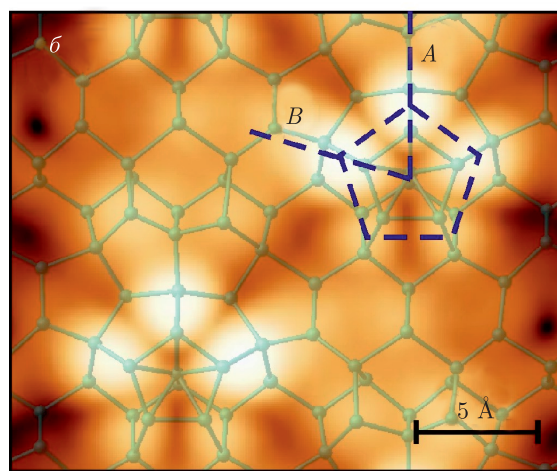
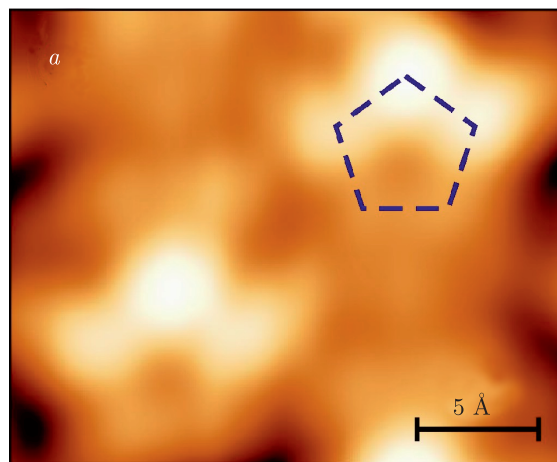


Рис. 1. а) Экспериментальное СТМ-изображение поверхности Si(331)- 12×1 высокого разрешения: $U = +0.8 \text{ В}$, $I = 0.024 \text{ нА}$. б) Расчетное СТМ-изображение поверхности Si(331)- 12×1 в модели 8P (схема модели наложена сверху), предложенной в работе [5]. Напряжение соответствует электронным уровням до $+0.8 \text{ эВ}$ выше рассчитанного уровня Ферми. Пентагоны, обозначенные штриховой линией на рис. а и б, иллюстрируют видимый размер пентамеров, полученный соединением центров ярких пятен. Штриховые линии, обозначенные А и В, являются вспомогательными и используются в тексте для обсуждения. Вертикальные и горизонтальные края изображений расположены соответственно вдоль направлений $[\bar{1}\bar{1}6]$ и $[\bar{1}10]$

напряжения ($U = +0.8 \text{ В}$), видны пентамеры [5]. Яркие пятна в углах одного из пентамеров соединены штриховыми линиями. Из экспериментального СТМ-изображения на рис. 1а было получено, что расстояние между двумя ближайшими яркими пятнами составляет примерно 3.5 \AA .

На рис. 1б показаны атомная модель 8P поверхности Si(331)- 12×1 [5], а также соответствующее ей СТМ-изображение, полученное из рассчитанной

ЛПЭС при положительной полярности приложенного напряжения в приближении Терсофа – Хамана (учитывая электронные состояния от уровня Ферми до +0.8 эВ выше уровня Ферми) [3]. Изображение на рис. 1б представляет собой высоту контура с постоянной ЛПЭС, интегрированной между +0.8 эВ и уровнем Ферми для Si(331). Данное изображение дает представление о том, как должно выглядеть СТМ-изображение с максимально острым острием, т. е. с острием, состоящим лишь из одного атома с электронной *s*-орбиталью. Расстояние между ближайшими яркими пятнами в пентамерах на рис. 1б хорошо согласуется с аналогичным расстоянием, полученным из экспериментального СТМ-изображения на рис. 1а. Однако из атомной модели, показанной на рис. 1б, следует, что фактическое расстояние между ближайшими атомами Si в каждом пентамере составляет 2.3 Å, что соответствует отклонению более чем на 50% по отношению к экспериментально измеренным положениям атомов. Большое расхождение теоретических и экспериментально измеренных размеров пентамеров было использовано в качестве аргумента против атомных моделей поверхностей кремния (110) и (331), содержащих пентамеры [18–20].

На рис. 2 показано вертикальное сечение ЛПЭС (интегрированной между +0.8 эВ и уровнем Ферми) вдоль штриховой линии *A* на рис. 1б (направление $[\bar{1}\bar{1}6]$) вместе с проекцией атомной структуры пентамера. Наиболее яркое пятно в правом верхнем углу на рис. 2 соответствует высокой интенсивности незаполненной ЛПЭС, расположенной вблизи радикала Si на вершине пентамера на рис. 1б. Очевидно, что это электронное состояние не направлено строго вверх (вдоль направления [331]), а направлено от центра пентамера и под углом примерно 22° к нормали поверхности. Так как СТМ чувствительна к ЛПЭС-поверхности [3] и поскольку острие обычно сканирует на высоте от 4 Å до 10 Å над поверхностью [4], очевидно, что наклонные радикалы будут приводить к увеличенному изображению пентамера. Это объясняет кажущееся противоречие между размером пентамеров в атомных моделях и данными, полученными непосредственно из СТМ-изображений (см. [18, 19]).

Искажение размеров пентамеров, наблюдаемое в СТМ-изображениях, не следует путать с другим эффектом, который возникает из-за конечного размера острия СТМ. Измеряемая методом СТМ топография поверхности может быть представлена в виде свертки реальной топографии поверхности и формы острия СТМ [21]. В случае тупого острия

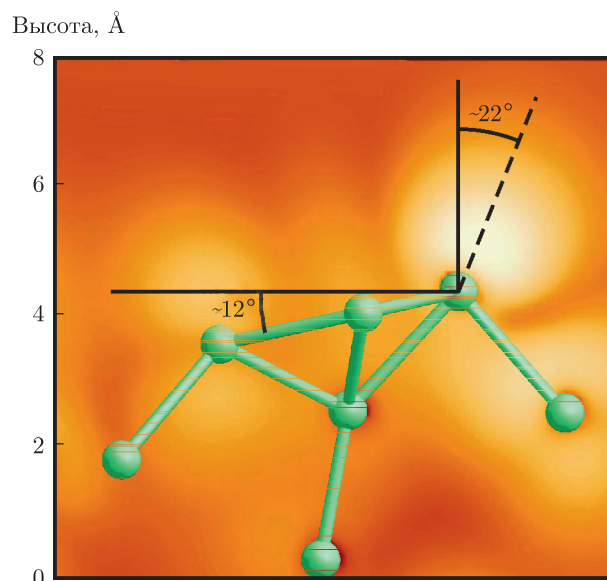


Рис. 2. Вертикальное сечение ЛПЭС вдоль штриховой линии *A* на рис. 1б. ЛПЭС интегрирована в интервале энергий шириной 0.8 эВ над рассчитанным уровнем Ферми. Интенсивность (яркость) представлена в логарифмической шкале. На рисунок наложена проекция атомной структуры пентамера. Сплошные темные линии показывают горизонтальное и вертикальное направления относительно поверхности (соответственно $[\bar{1}\bar{1}6]$ и [331]). Штриховая линия проведена из атома на вершине пентамера в направлении максимальной интенсивности ближайшего яркого пятна. Значения углов, показанные на рисунке, получены из расчетных данных

это приводит к уширению видимых размеров объектов, выступающих на поверхности. Сравнивая экспериментальные и расчетные СТМ-изображения на рис. 1а и 1б, можно видеть, что на рис. 1а действительно заметно влияние этого эффекта, так как экспериментальное изображение более размытое, чем расчетное. Однако вклад эффекта конечного размера острия в увеличение размеров пентамеров на СТМ-изображениях является незначительным. Пятидесятипроцентное увеличение видимого размера пентамера (как показано на рис. 1б) привело бы к значительному уширению ярких пятен на СТМ-изображениях, несовместимому с экспериментальными данными.

На рис. 3 показаны профили, измеренные на ярких пятнах на расчетном СТМ-изображении на рис. 1б. Горизонтальная ось на рис. 3 проходит от центра пентамера в направлениях *A* или *B*, указанных штриховыми линиями на рис. 1б. Вертикальная штриховая линия на рис. 3 показывает фактическое положение ядер атомов кремния в пентамере, которое не совпадает с положениями миниму-

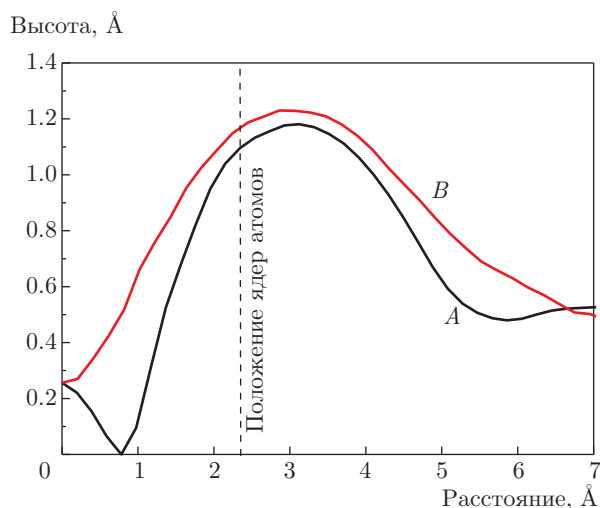


Рис. 3. Профили поверхности вдоль стриховых линий A и B на рис. 1б с началом в центре пентамера. Положение атомных ядер в вершинах пентамера обозначено штриховой линией

мов на профилях. Боковое яркое пятно пентамера вдоль направления B более вытянуто, чем пятно на вершине пентамера в направлении A. Эта особенность, наблюдаемая также и на экспериментальных СТМ-изображениях, связана с наклоном плоскости пентамера к поверхности (331) образца примерно на 12° в направлении $[11\bar{6}]$ (рис. 2).

Наблюдение искаженных СТМ-изображений, подобных описанным выше, не ограничивается случаем пентамеров на поверхностях (110), (113), (331) кремния и германия. Такие изображения должны наблюдаться практически на любой поверхности с направленными радикалами, оси которых не перпендикулярны к исследуемой поверхности. Детали искажения СТМ-картин будут существенно зависеть от конкретных характеристик структуры поверхности и связей на ней, которые, в свою очередь, могут быть изучены с помощью расчетов *ab initio*.

Установление прямой связи между положениями ярких пятен на СТМ-изображениях и положениями атомных ядер на поверхности может привести к значительным ошибкам в определении размеров наблюдаемых объектов и интерпретации экспериментальных данных. В качестве примера можно привести ошибочное определение ориентации поверхности кремния, состоящей из периодически расположенных террас с ориентацией (111) и тройных ступеней. При первом СТМ-исследовании этой поверхности ее ориентация была определена как (557) (отклонена на 9.5° от плоскости (111)) [22]. Однако последую-

щее изучение этой поверхности, включая эксперименты с использованием дифракции высокого разрешения, показало, что ориентация этой поверхности (7 7 10) (отклонена на 10.0° от плоскости (111)) [23–29].

Ранее мы исследовали поверхность Si(331)- 12×1 в модели 8P [5] с помощью программного пакета SIESTA [30] с использованием корреляционно-обменного функционала в приближении локальной электронной плотности (local density approximation, LDA). Ниже представлено сравнение этих результатов с расчетными данными, полученными с помощью пакета VASP. В качестве базисного набора функций в программном пакете SIESTA используются атомные орбитали, которые строго равны нулю за пределами некоторого критического радиуса. Основное преимущество использования атомных орбиталей в качестве базисных функций заключается в их эффективности, при этом для достижения сопоставимой точности результатов требуется меньшее число функций для описания электронного состояния по сравнению с программными пакетами, в которых базисные функции реализуются в виде плоских волн.

Полученная в ходе расчетов атомная структура поверхности Si(331)- 12×1 по существу одинакова при использовании обоих программных пакетов. Длины связей в расчетах с использованием VASP примерно на 1% больше, чем при использовании SIESTA. Это различие, однако, вызвано использованием LDA-функционала в расчетах с использованием SIESTA [31], в то время как в расчетах с использованием VASP применялся GGA-функционал [13].

Для дальнейшего сравнения методов на основе атомных орбиталей и плоских волн мы вычислили энергию поверхности Si(331)- 12×1 с помощью программного пакета VASP с использованием LDA-функционала для обменно-корреляционной энергии [32]. Схема расчета описана в работах [33, 34]. Было получено, что энергия поверхности Si(331)- 12×1 в модели 8P составляет $91.7 \text{ мэВ}/\text{Å}^2$ при использовании VASP/LDA, в то время как при использовании SIESTA/LDA она составляла $98.6 \text{ мэВ}/\text{Å}^2$ [5]. Несколько более высокая энергия поверхности при использовании базиса на основе атомных орбиталей является следствием недостаточной вариационной свободы этого базиса для учета электронных поверхностных состояний, существенно протяженных в сторону вакуума. Эта проблема хорошо известна и описана в литературе, при этом были предложены несколько способов для ее преодоления [35].

В заключение мы продемонстрировали, что положения ярких пятен на СТМ-изображениях с высоким разрешением и фактические координаты атомных ядер на поверхности могут существенно различаться. Такие искаженные СТМ-изображения могут формироваться на поверхностях с оборванными связями, чьи направления не перпендикулярны исследуемой поверхности и могут приводить к ошибочной интерпретации экспериментальных данных. Описанный эффект продемонстрирован на основе пентамеров, наблюдаемых на поверхности Si(331). Показано, что при учете этого эффекта снимается противоречие между теоретическим и экспериментально измеренным размером пентамеров, наблюдающихся на поверхностях (110), (113) и (331) кремния и германия.

Авторы выражают благодарность С. Тийсу за предоставленное СТМ-изображение. Работа Р. А. Ж. выполнена при финансовой поддержке РФН (проект № 14-22-00143), Ж. К. — при поддержке фондов науки и технологии (контракт UID/СТМ/50025/2013) и FEDER в рамках программы COMPETE 2020.

ЛИТЕРАТУРА

1. J. Myslivecek, F. Dvorák, A. Strózecka, and B. Voigtländer, *Phys. Rev. B* **81**, 245427 (2010).
2. R. Zhachuk and J. Coutinho, *Phys. Rev. B* **84**, 193405 (2011).
3. J. Tersoff and D. R. Hamann, *Phys. Rev. B* **31**, 805 (1985).
4. W. A. Hofer, *Progr. Surf. Sci.* **71**, 147 (2003).
5. R. Zhachuk and S. Teys, *Phys. Rev. B* **95**, 041412 (2017).
6. J. Dąbrowski, H.-J. Müssig, and G. Wolff, *Surf. Sci.* **331–333**, 1022 (1995).
7. T. An, M. Yoshimura, I. Ono, and K. Ueda, *Phys. Rev. B* **61**, 3006 (2000).
8. A. A. Stekolnikov, J. Furthmüller, and F. Bechstedt, *Phys. Rev. B* **70**, 045305 (2004).
9. G. Kresse and J. Hafner, *Phys. Rev. B* **47**, 558 (1993).
10. G. Kresse and J. Hafner, *Phys. Rev. B* **49**, 14251 (1994).
11. G. Kresse and J. Furthmüller, *Phys. Rev. B* **54**, 11169 (1996).
12. G. Kresse and J. Furthmüller, *Comp. Mater. Sci.* **6**, 15 (1996).
13. J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865 (1996).
14. P. E. Blöchl, *Phys. Rev. B* **50**, 17953 (1994).
15. G. Kresse and D. Joubert, *Phys. Rev. B* **59**, 1758 (1999).
16. H. J. Monkhorst and J. D. Pack, *Phys. Rev. B* **13**, 5188 (1976).
17. I. Horcas, R. Fernández, J. M. Gómez-Rodríguez, J. Colchero, J. Gómez-Herrero, and A. M. Baro, *Rev. Sci. Instr.* **78**, 013705 (2007).
18. K. Sakamoto, M. Setvin, K. Mawatari, P. E. J. Eriksson, K. Miki, and R. I. G. Uhrberg, *Phys. Rev. B* **79**, 045304 (2009).
19. С. А. Тийс, Письма в ЖЭТФ **105**, 469 (2017).
20. Р. Жачук, Ж. Кутиныо, Письма в ЖЭТФ **106**, 322 (2017).
21. U. D. Schwarz, H. Haefke, P. Reimann, and H. J. Güntherodt, *J. Microsc.* **173**, 183 (1994).
22. A. Kirakosian, R. Bennewitz, J. N. Crain, T. Fauster, J.-L. Lin, D. Y. Petrovykh, and F. J. Himpsel, *Appl. Phys. Lett.* **79**, 1608 (2001).
23. S. A. Teys, K. N. Romanyuk, R. A. Zhachuk, and B. Z. Olshanetsky, *Surf. Sci.* **600**, 4878 (2006).
24. R. Zhachuk and S. Pereira, *Phys. Rev. B* **79**, 077401 (2009).
25. R. Zhachuk, S. Teys, J. Coutinho, M. J. Rayson, and P. R. Briddon, *Appl. Phys. Lett.* **105**, 171602 (2014).
26. Р. А. Жачук, Ж. Кутиныо, М. Ж. Рэйсон, П. Р. Бриддон, ЖЭТФ **147**, 729 (2015).
27. G. Prévot, F. Leroy, B. Croset, Y. Garreau, A. Coati, and P. Müller, *Surf. Sci.* **606**, 209 (2012).
28. C. P. León, H. Drees, S. M. Wippermann, M. Marz, and R. Hoffmann-Vogel, *J. Phys. Chem. Lett.* **7**, 426 (2016).
29. C. P. León, H. Drees, S. M. Wippermann, M. Marz, and R. Hoffmann-Vogel, *Phys. Rev. B* **95**, 245412 (2017).
30. J. M. Soler, E. Artacho, J. D. Gale, A. García, J. Junquera, P. Ordejón, and D. Sánchez-Portal, *J. Phys.: Condens. Matter* **14**, 2745 (2002).
31. J. P. Perdew and Y. Wang, *Phys. Rev. B* **45**, 13244 (1992).
32. J. P. Perdew and A. Zunger, *Phys. Rev. B* **23**, 5048 (1981).
33. R. Zhachuk, S. Teys, and J. Coutinho, *J. Chem. Phys.* **138**, 224702 (2013).
34. R. Zhachuk, J. Coutinho, A. Dolbak, V. Cherepanov, and B. Voigtländer, *Phys. Rev. B* **96**, 085401 (2017).
35. S. García-Gil, A. García, N. Lorente, and P. Ordejón, *Phys. Rev. B* **79**, 075441 (2009).