

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

Р. А. Жачук<sup>a\*</sup>, Ж. Кутиньо<sup>b\*\*</sup>

<sup>a</sup> *Институт физики полупроводников им. А. В. Ржанова Сибирского отделения Российской академии наук  
630090, Новосибирск, Россия*

<sup>b</sup> *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.

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-

\* E-mail: zhachuk@gmail.com

\*\* J. Coutinho

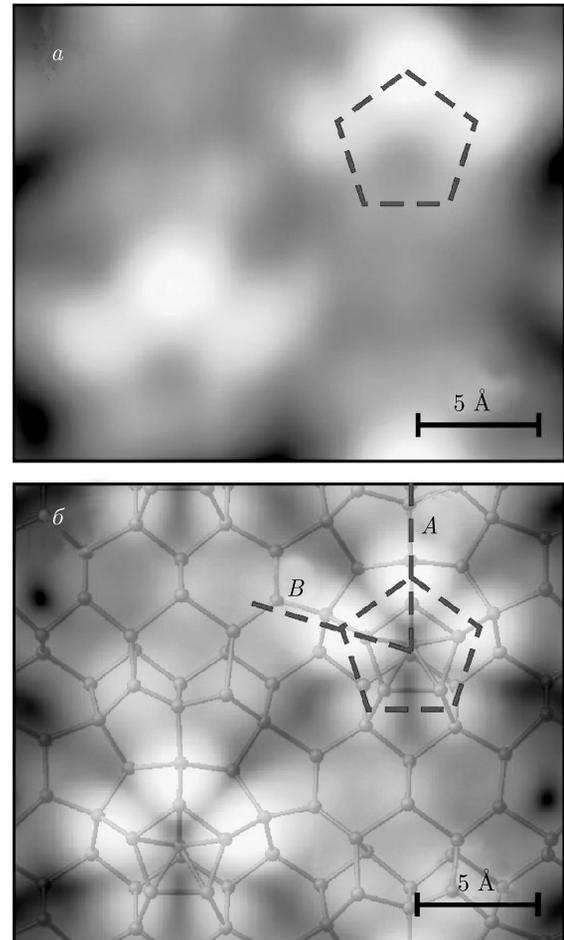
ровано увеличение видимых размеров пентамеров на СТМ-изображениях поверхности Si(331) [5]. Аналогичные атомные структуры в виде пентамеров наблюдаются также на поверхностях (110) и (113) кремния и поверхности (110) германия [6–8].

Измерения проводились в сверхвысоковакуумной камере ( $7 \cdot 10^{-11}$  Торр), оборудованной СТМ (Omicron). Для получения атомарно-чистой поверхности Si(331) образец отжигался при температуре  $1250^\circ\text{C}$  в течение одной минуты и затем охлаждался со скоростью  $2^\circ\text{C}$  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  $25 \text{ \AA}$ . Нижняя сторона слоя кремния была пассивирована атомами водорода, а структура верхней стороны задавалась в соответствии с моделью 8P структуры  $12 \times 1$  [5]. Атомные координаты верхних восьми бислоев кремния оптимизировали до тех пор, пока силы Хеллмана – Фейнмана не стали меньше  $0.015 \text{ эВ/\AA}$ . 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)- $12 \times 1$ . На этом изображении, полученном при положительной полярности приложенного



**Рис. 1.** а) Экспериментальное СТМ-изображение поверхности Si(331)- $12 \times 1$  высокого разрешения:  $U = +0.8 \text{ В}$ ,  $I = 0.024 \text{ нА}$ . б) Расчетное СТМ-изображение поверхности Si(331)- $12 \times 1$  в модели 8P (схема модели наложена сверху), предложенной в работе [5]. Напряжение соответствует электронным уровням до  $+0.8$  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  $3.5 \text{ \AA}$ .

На рис. 1б показаны атомная модель 8P поверхности Si(331)- $12 \times 1$  [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

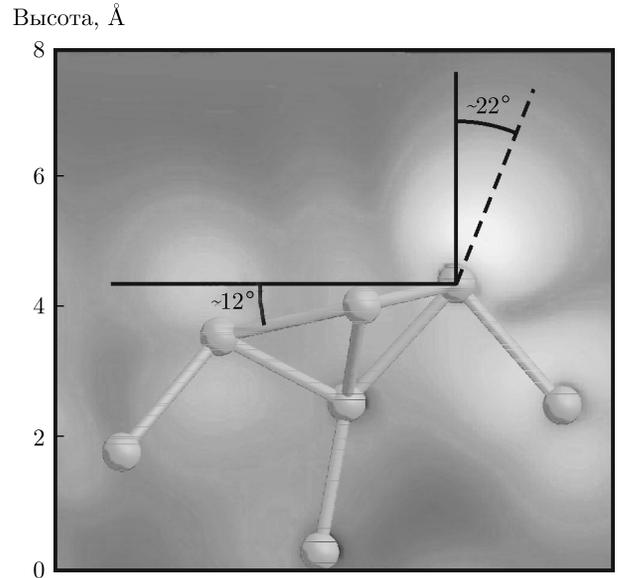
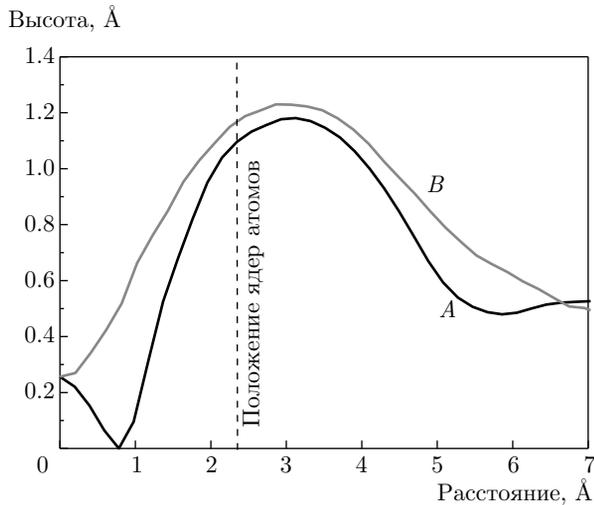


Рис. 2. Вертикальное сечение ЛПЭС вдоль штриховой линии *A* на рис. 1б. ЛПЭС интегрирована в интервале энергий шириной 0.8 эВ над рассчитанным уровнем Ферми. Интенсивность (яркость) представлена в логарифмической шкале. На рисунок наложена проекция атомной структуры пентамера. Сплошные темные линии показывают 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 максимумов



**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 стриховой 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  $12^\circ$  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  $9.5^\circ$  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  $10.0^\circ$  от плоскости (111)) [23–29].

Ранее мы исследовали поверхность Si(331)- $12 \times 1$  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)- $12 \times 1$  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)- $12 \times 1$  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)- $12 \times 1$  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. Dvorač, A. Stróžecka, 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. Кутино, 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. Кутино, 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).