Письма в ЖЭТФ, том 95, вып. 5, с. 283 – 289 © 2012 г. 10 марта

Природа контраста в слоях Ge/Si(111) в сканирующей туннельной микроскопии в присутствии сурфактантов Bi и Sb

Р. А. Жачук, Б. З. Ольшанецкий[1]*, Ж. Кутиньо*[×]

Институт физики полупроводников СО РАН, 630090 Новосибирск, Россия

[×]*I3N, Department of Physics, University of Aveiro, Campus Santiago, P-3810-193 Aveiro, Portugal*

Поступила в редакцию 2 февраля 2012 г.

Известно, что использование сурфактанта Bi (в отличие от Sb) при росте слоев Ge на Si(111) увеличивает контраст между атомами Ge и Si в сканирующей туннельной микроскопии. Это позволяет различать поверхности Ge и Si. Мы исследовали этот эффект с помощью компьютерного моделирования на основе теории функционала плотности. С целью объяснения наблюдаемой разности высот слоев Ge и Si были рассмотрены как структурные, так и электронные эффекты. Для каждой из поверхностей были рассчитаны локальная плотность электронных состояний и относящаяся к ней длина затухания в вакуум. Проведено сравнение результатов моделирования с экспериментальными данными, полученными ранее с помощью сканирующей туннельной спектроскопии.

Использование сурфактантов позволяет изменять свойства поверхности таким образом, что становится возможным выращивать относительно толстые эпитаксиальные слои Ge на подложке Si(111). Роль сурфактантов при этом двоякая: всплывая на поверхность слоев во время роста, они подавляют как перемешивание атомов Ge и Si, так и формирование многослойных островков. Изначально в качестве сурфактантов использовали в основном элементы As и Sb [1]. Позднее было обнаружено, что Bi обладает еще одним полезным свойством. При использовании Bi в качестве сурфактанта при росте Ge на поверхности Si(111) стало возможным различать слои Si и Ge посредством сканирующей туннельной микроскопии (СТМ) [2]. Это важное свойство было использовано для контролируемого создания Ge/Si-наноструктур на поверхности Si(111) [2–4]. Оно также позволило изучать перемешивание Ge и Si на атомном уровне [5]. Наблюдаемый контраст высот между слоями Ge и Si помог понять природу нарушения симметрии во время роста двумерных островков Ge на поверхности Si(111) [6] и исследовать формирование кластеров Ge на поверхности Si(111)-$\sqrt{3}\times\sqrt{3}$-Bi при комнатной температуре [7].

Можно назвать несколько возможных причин наблюдаемого в СТМ контраста при использовании Bi. Эти причины могут быть как структурной, так и электронной природы. Во-первых, Ge обладает большей постоянной решетки по сравнению с Si, что должно вызывать искажение решетки в вертикальном направлении для уменьшения механического напряжения. Однако измеряемая в СТМ разность высот поверхностей со слоями Ge и Si, $\Delta H_{\rm tot}$ (рис. 1), достигающая 1.0 Å, на порядок больше значения, по-

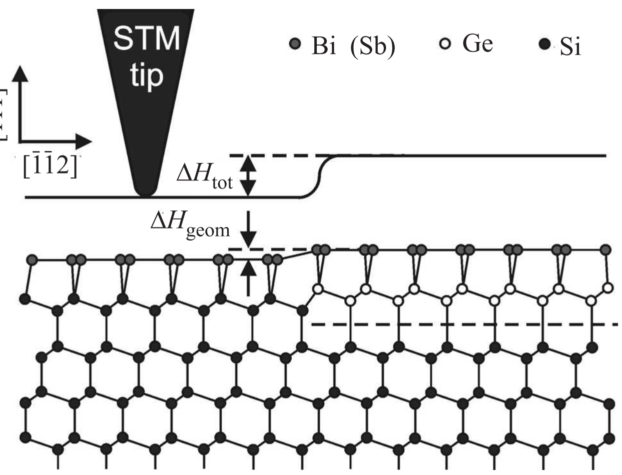

Рис. 1. Структурная модель поверхности Si(111) со слоями Ge и Si и сурфактантом Bi: $\Delta H_{\rm geom}$ – геометрическая разница высот поверхностей со слоями Ge и Si, $\Delta H_{\rm tot}$ – полная разница высот поверхностей (включая электронный вклад), измеряемая в СТМ. Ломаная линия над поверхностью представляет траекторию движения острия СТМ

лученного из теории упругости, $\Delta H_{\rm geom}$. Во-вторых, наблюдаемый в СТМ контраст может возникать из-за различных поверхностных структур, индуцируемых атомами Bi на поверхностях слоев кремния и германия. Однако мы должны исключить и эту причину, так как было выяснено, что атомы Bi, как и атомы Sb, при покрытии в 1 МС (монослой,

[1])e-mail: olshan@isp.nsc.ru

плотность атомов в одном атомном слое поверхности Si(111)) индуцируют формирование поверхностной структуры $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$, состоящей из периодически расположенных тримеров на поверхностях Si(111) и Ge(111) в положениях T_4 [2, 8, 9]. Таким образом, наблюдаемая в СТМ разница высот между слоями Si(111) и Ge(111) должна иметь электронную природу.

В недавно опубликованной работе [10] приведены результаты исследования системы Ge/Si(111) в присутствии Bi с помощью сканирующей туннельной спектроскопии (СТС). Эксперименты, в частности, показали, что при туннелировании электронов из острия в пустые электронные состояния поверхности наблюдаемый контраст значительно превышает контраст, наблюдаемый при туннелировании из заполненных электронных состояний поверхности в острие. Это также свидетельствует о том, что контраст в СТМ имеет в значительной степени электронную природу. Кроме того, было обнаружено, что разница высот слоев Ge и Si, измеренная при туннелировании из заполненных электронных состояний поверхности, почти не зависит от величины приложенного напряжения между острием СТМ и образцом.

Так как СТМ по своей природе чувствителен только к локальной плотности электронных состояний (ЛПЭС) поверхности [11], с его помощью невозможно получить реальную геометрическую разницу высот поверхностных слоев Ge/Si (между отдельными атомными ядрами). Кроме того, измеряемые в СТМ электронные состояния лежат в пределах нескольких эВ от уровня Ферми, где из-за делокализации электронных состояний сопоставление уровней энергии с отдельными атомами затруднено. Именно поэтому успешное применение метода СТС с данной целью встречается редко [12, 13]. Исследования с помощью моделирования на основе теории функционала плотности (ТФП) могут играть, дополнительную и даже ключевую роль в преодолении некоторых из этих сложностей. В данной работе мы использовали ТФП для расчета ЛПЭС и относящейся к ней длины затухания в вакуум для слоев Si и Ge, покрытых Sb и Bi. Целью работы было установление связи между электронной структурой поверхности и наблюдаемой в СТМ разницей высот слоев Ge и Si.

Расчеты на основе ТФП были выполнены с помощью программного обеспечения Siesta, использующего атомные орбитали в качестве базисных функций [14]. Электроны внутренних оболочек учитывались посредством псевдопотенциалов [15]. Был применен корреляционно-обменный функционал в приближении локальной плотности (*local-density approximation*, LDA) [16]. В расчетах использовался следующий набор базисных функций для описания валентных электронов: для атомов Si, Ge, Sb и Bi применялось по два набора s- и p-орбиталей плюс один набор d-орбиталей (13 функций на атом), а для используемых при моделировании атомов H – два набора s-орбиталей плюс один набор p-орбиталей (5 функций на атом).

Ячейка для моделирования представляла собой повторяющиеся слои Si толщиной в 16 атомных бислоев и вакуумное пространство толщиной 18 Å. На одной из поверхностей кристаллической решетки Si задавалась структура $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$, состоящая из тримеров Bi (Sb) в положениях T_4 на поверхности (111). Оборванные связи на противоположной нереконструированной поверхности насыщали атомами водорода. Интегрирование по зоне Бриллюэна проводилось с использованием решетки из $8\times8\times1$ $\mathbf{k}$-точек, заданных по схеме Монкхорста–Пака [17]. Более полное описание технических деталей расчетов можно найти в работах [18–20].

Как показано в работе [10], при малых значениях приложенного напряжения, $-3.0 < U < +3.0$ (В), главный вклад в туннельный ток определяется ЛПЭС поверхности и высотой локального туннельного барьера, который может быть описан в терминах длины затухания ЛПЭС λ. В соответствии с работой [21] туннельный ток I через вершину острия СТМ на высоте h над поверхностью может быть записан как

$$I \propto \exp\left(-\frac{2h}{\lambda}\right) \int\limits_{E_\mathrm{F}}^{E_\mathrm{F}\pm eU} \nu(E)dR, \qquad (1)$$

где ν – ЛПЭС поверхности, E – энергия электронов, а интегрирование ведется в пределах eU выше или ниже уровня Ферми E_F в зависимости от полярности приложенного напряжения. Нужно заметить, что в уравнении (1) не учитываются форма острия, его ЛПЭС и транспортные свойства и предполагается, что зависимость ЛПЭС поверхности от высоты h и энергии можно разделить на экспоненциальный множитель и интегральное выражение соответственно. Однако при расчете ЛПЭС поверхности с помощью ТФП зависимости от энергии и от высоты получаются явно, без использования последнего предположения.

Значения ЛПЭС были рассчитаны в узлах решетки по всему объему ячейки моделирования с шагом 0.2 эВ по энергии. Затем эти значения были проинтегрированы в слое толщиной 5.0 Å с центром, приходящимся на слой сурфактанта. В отличие от метода Терсофа–Хамана [22], где ЛПЭС вычисляется на высоте острия СТМ, мы использовали для моделирования СТМ-изображений упрощенный подход. В нашей работе мы брали значения ЛПЭС в непосредственной близости к атомам поверхности. Использование упрощенного подхода вызвано техническими трудностями при вычислении ЛПЭС на значительном удалении от исследуемой поверхности с помощью только лишь ТФП (8–12 Å для изучаемой системы [10]). Это требует привлечения дополнительных методов [23]. Тем не менее использованный нами метод широко применяется и обычно демонстрирует хорошее качественное согласие с результатами экспериментов [18, 24, 25]. Так, нами были проведены тестовые расчеты спектров ЛПЭС поверхностей хорошо изученных систем: Si(100)-2×1 и As/Si(111). Наши результаты продемонстрировали хорошее соответствие данным, опубликованным в работах [12, 26], в которых для моделирования спектров СТС использовались реалистичные положения острия над поверхностью.

Интегрирование ЛПЭС в слое приближенно соответствует СТС-спектрам, полученным с помощью острия СТМ с радиусом, большим, чем расстояние между тримерами. Рассчитанные спектры ЛПЭС для поверхностей Si(111) и Ge/Si(111) (см. рис. 1) с поверхностными структурами $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$-Bi и -Sb приведены на рис. 2a и c. Спектр на рис. 2a интересно сравнить с экспериментальным СТС-спектром на рис. 3a в работе [10]. Если проигнорировать небольшую разницу в спектрах, обсуждаемую ниже, то можно заключить, что экспериментальный и теоретический спектры весьма похожи, особенно если мы примем во внимание, что в эксперименте были использованы единственное вольфрамовое острие и сильно легированные As образцы Si(111). Такая значительная схожесть спектров говорит в пользу модели расположения Bi на поверхности в виде тримеров в местах T_4 на поверхности (111) (модель *milkstool* при 1 МС Bi), так как ЛПЭС-спектры, рассчитанные для модели α-$\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ при покрытии 1/3 МС Bi, состоящем из атомов Bi, имели совершенно иную форму [8].

На рис. 2a присутствуют все пики, которые наблюдались в экспериментальных спектрах СТС в работе [10], а именно пики $v1$ и $v2$ в валентной зоне и пики $c1$, $c2$ и $c3$ в зоне проводимости. В запрещенной зоне у потолка зоны проводимости можно видеть небольшую отличную от нуля ЛПЭС, вызванную электронными состояниями, локализованными на поверхности. Это согласуется с зонной диаграммой поверхности Si(111)-$\sqrt{3}\times\sqrt{3}$-Bi, опубликованной в работе [8]. Как упоминалось выше, контраст в СТМ должен проявляться при туннелировании электронов в пустые состояния поверхности. В положительной

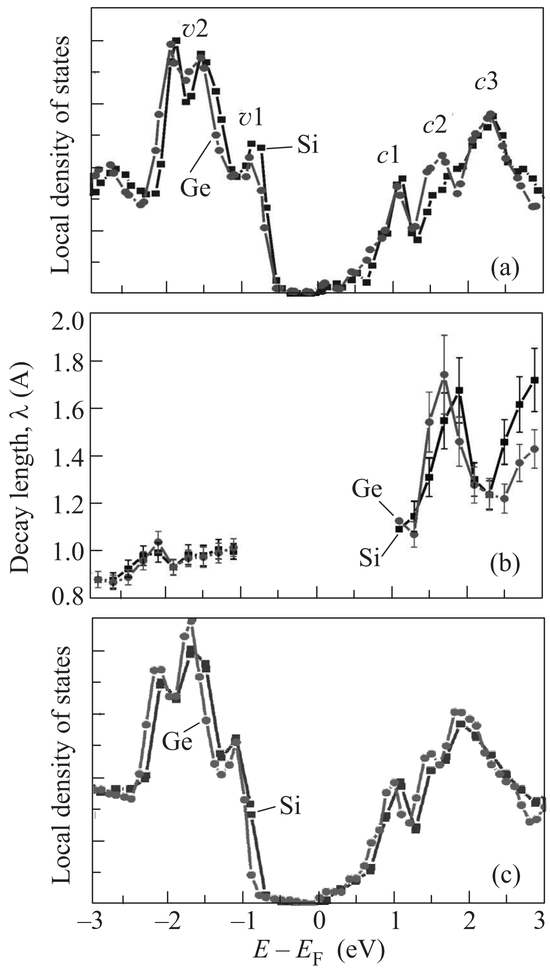

Рис. 2. (a) – Рассчитанный спектр ЛПЭС для поверхностей со слоями Si и Ge и сурфактантом Bi. Пики в валентной зоне ($v1$ и $v2$) и зоне проводимости (c1, c2 и $c3$) ЛПЭС обозначены в соответствии с работой [10]. (b) – Зависимость длины затухания ЛПЭС λ от энергии электронов для поверхностей со слоями Si и Ge и сурфактантом Bi. (c) – Рассчитанный спектр ЛПЭС для поверхностей со слоями Si и Ge и сурфактантом Sb

области спектра на рис. 2a нет существенных отличий между спектрами от поверхностей Ge и Si, за исключением формы ЛПЭС вблизи пика $c2$. Все другие видимые отличия ниже точности проведенных расчетов. Усиление пика $c2$ в присутствии слоя Ge может быть причиной наблюдаемого в СТМ контраста между поверхностями Ge и Si в присутствии сурфактанта Bi. К сожалению, исследование одноэлектронных состояний в области пика $c2$ не прояснило причины возникновения этого эффекта. Важно заметить, что в случае использования Sb в качестве сурфактанта спектры ЛПЭС от пустых электронных состояний от поверхностей со слоями Ge и Si были идентичны (рис. 2c). Это согласуется с отсутстви-

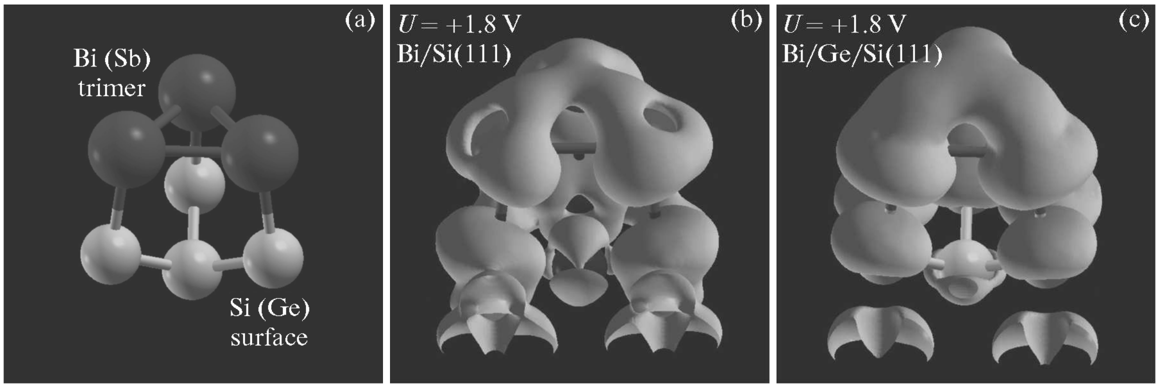

Рис. 3. (a) – Схема тримера Bi (Sb) на поверхности (111) кремния или германия в положении T_4. (b) – Контур ЛПЭС при $U = +1.8$ эВ на тримере Bi на поверхности Si(111). (c) – Контур ЛПЭС при $U = +1.8$ эВ на тримере Bi на поверхности Ge/Si(111)

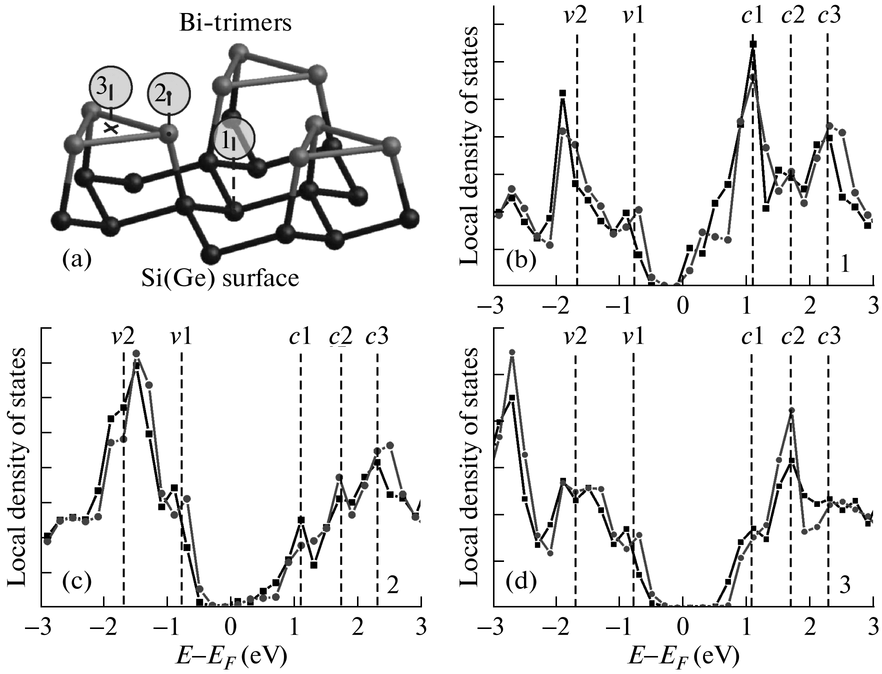

Рис. 4. (a) – Расположение сфер интегрирования на поверхности (111)-$\sqrt{3}\times\sqrt{3}$-Bi. (b)–(d) – Спектры ЛПЭС, полученные интегрированием ЛПЭС в сферах 1–3 рис. 4a соответственно. Квадраты – спектры от поверхности Si(111)-$\sqrt{3}\times\sqrt{3}$-Bi, кружки – от поверхности Ge/Si(111)-$\sqrt{3}\times\sqrt{3}$-Bi. Штриховыми линиями показаны положения пиков $v1$, $v2$ в валентной зоне и $c1$, $c2$, $c3$ в зоне проводимости

ем контраста в слоях Ge/Si на экспериментальных СТМ-изображениях при использовании Sb во время роста [2].

На рис. 2b показана зависимость длины затухания ЛПЭС λ в вакуум от напряжения между острием СТМ и поверхностью при использовании Bi. Эта зависимость была получена путем усреднения ЛПЭС $\nu(E,x,y,z)$ в плоскости (xy) и последующей аппроксимации хвоста зависимости $\nu(E,z)$ в вакуум экспоненциальной функцией. Большая погрешность длины затухания λ для электронных состояний в зоне проводимости вызвана значительным отклонением формы зависимости $\nu(z)$ от экспоненциальной. Из рис. 2b видно, что электронные состояния при $E - E_{\mathrm{F}} = +1.8$ эВ наиболее вытянуты в вакуум. Это также видно на контурах ЛПЭС на рис. 3: значительная часть ЛПЭС сосредоточена над тримером. Из рис. 3 также видно, что если заменить атомы Si на Ge, то происходит перераспределение плотности электронных состояний к вершине тримера Bi. Зна-

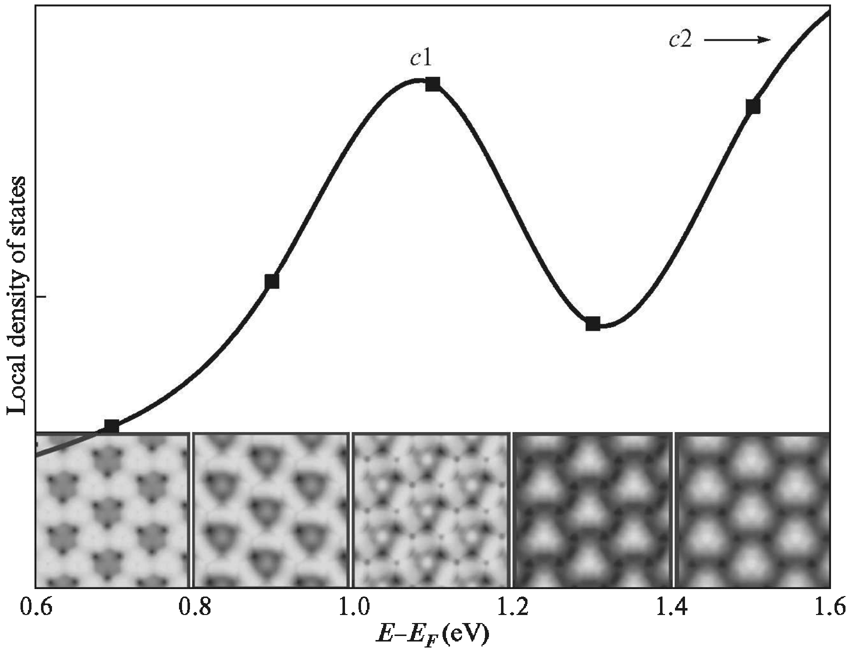

Рис. 5. Часть спектра ЛПЭС с пиком $c1$. Точки – расчетные данные. Линия проведена для наглядности. Снизу показаны соответствующие смоделированные СТМ-изображения, полученные с помощью программы WSXM [27] для режима постоянного тока (размер 20×20 Å^2). На рисунке показаны данные для Si(111)-$\sqrt{3} \times \sqrt{3}$-Bi, которые справедливы для сурфактантов Bi и Sb с поверхностными слоями Si и Ge

чение энергии 1.8 эВ, при котором наблюдается пик в зависимости на рис. 2b, в точности соответствует энергии пика $c2$ на рис. 2a. Отсюда мы можем заключить, что электронные состояния, дающие вклад в пик $c2$, должны давать значительный вклад в контраст, наблюдаемый в СТМ, так как они находятся ближе к острию.

Из рис. 2a и b видно, что при $E - E_{\rm F} < 0$ спектры ЛПЭС и длины затухания λ от поверхностей Si и Ge, покрытых Bi, одинаковы. Это согласуется с экспериментами СТС и подчеркивает важность роли электронных состояний зоны проводимости в формировании контраста [10]. Следовательно, при отрицательной полярности приложенного напряжения наблюдаемая в СТМ разность высот должна в основном соответствовать геометрической разнице высот атомных слоев Ge и Si. Действительно, согласно результатам наших расчетов, атомы тримеров Bi над слоем Ge выше соответствующих атомов Bi на поверхности Si(111) на 0.22 Å. Это значение хорошо согласуется с экспериментально измеренной разницей высот в 0.2–0.3 Å и почти полной независимостью этой величины от приложенного напряжения при отрицательной полярности [10]. Соответствующая геометрическая разница высот для случая Sb составляет 0.19 Å.

Чтобы определить, какие области поверхности с тримерами Bi являются источниками пиков ЛПЭС на рис. 2a, мы интегрировали ЛПЭС внутри сфер радиусом 1.0 Å. Эта процедура эквивалентна использованию более острой иглы СТМ. В результате становится возможным получить локальные спектры ЛПЭС. На основании формы контуров ЛПЭС при различных напряжениях было выбрано несколько положений центров таких сфер (рис. 4a): 1) центр треугольника, образуемого тремя ближайшими тримерами Bi; 2) на высоте 1.0 Å над атомом Bi; 3) на высоте 1.0 Å над центром тримера Bi. При интегрировании ЛПЭС в положении 1, наиболее выделяющимися пиками являются $c1$ и левая часть $v2$ (рис. 4b). Правая часть пика $v2$ доминирует в спектрах ЛПЭС при интегрировании в положении 2 (рис. 4c). Следовательно, пик $v2$ на рис. 2a не расщеплен, а состоит из двух пиков, возникающих от различных областей поверхности, находящихся на расстоянии примерно 4 Å друг от друга. Так как область 1 на 1.0 Å ниже области 2, ее относительный вклад в спектр СТС должен быть ниже. Только из-за упрощенного подхода, принятого в этой работе (интегрирования в слое постоянной толщины), на рис. 2a видна левая часть пика $v2$. Это объясняет отличие спектра ЛПЭС на рис. 2a от экспериментального спектра СТС в работе [10].

Известно, что в зависимости от приложенного напряжения тримеры в поверхностной структуре $\sqrt{3} \times \times \sqrt{3}$ выглядят на СТМ-изображениях существенно по-разному [8]. Так, на рис. 5 при $U > 1.2$ В тримеры выглядят яркими, а их окружение – более темное. При $U < 1.0$ В, напротив, окружение тримеров выглядит ярким, а сами тримеры – темные. Это справедливо как для Bi, так и для Sb, а также для поверхностей Si(111) и Ge/Si(111). На рис. 5 приведена также часть спектра ЛПЭС, соответствующая картинам СТМ, приведенным ниже. Таким образом, рис. 5 показывает, что существует корреляция между появлением пика $c1$ и сменой характера СТМ-изображений при увеличении напряжения. Это наблюдение согласуется с относительным увеличением пика $c1$, когда интегрирование ведется в положении 1 (рис. 4b).

Если проинтегрировать ЛПЭС в положении 3 (рис. 4d), т.е. над тримерами Bi, то пик $c2$ становится наиболее интенсивным в спектре ЛПЭС, а его амплитуда для поверхности Ge/Si(111)-Bi оказывается выше, чем для Si(111)-Bi. Это указывает на то, что пустые электронные состояния, усиливающие контраст между Ge и Si, локализованы в основном над тримерами Bi. Так как эти состояния находятся на удалении от поверхности, они вызывают пик на зависимости длины затухания λ при 1.8 эВ (рис. 2b).

На рис. 6 мы приводим смоделированные СТМ-изображения одного участка поверхности Si(111) с чередующимися бислойными полосками Si и Ge в присутствии на поверхности сурфактанта Bi. На рис. 6a показано СТМ-изображение, полученное при $U = -1.8$ эВ, когда имеется только структурный вклад в измеряемую в СТМ разность высот. На рис. 6b показано СТМ-изображение в случае, когда, кроме структурного, присутствует также и электронный вклад.

Таким образом, в данной работе с помощью моделирования ЛПЭС изучаемой поверхности в рамках ТФП исследована природа контраста между слоями Ge и Si в СТМ при наличии на поверхности сурфактантов Bi и Sb. В случае Bi показано, что когда туннелирование происходит из заполненных электронных состояний поверхности (отрицательная полярность), наблюдаемая разность высот вызвана большей частью геометрической разницей высот поверхностных слоев. При туннелировании же в пустые электронные состояния поверхности (положительная полярность) можно наблюдать усиление пика $c2$ на графике ЛПЭС от поверхности со слоем Ge. Соответствующие пику $c2$ электронные состояния локализованы над тримерами Bi. Они коррелируют с большой длиной затухания в вакуум (1.6–1.8Å). В согласии с экспериментом этот эффект отсутствовал при использовании в качестве сурфактанта Sb. Значит, в этом случае наблюдаемая в СТМ разница высот должна быть вызвана исключительно структурными факторами. Было также обнаружено, что появление пика $c1$ на графике ЛПЭС от поверхности со слоем сурфактанта сопровождается изменением характера СТМ-картин тримеров Bi (Sb) в структуре $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ при увеличении напряжения.

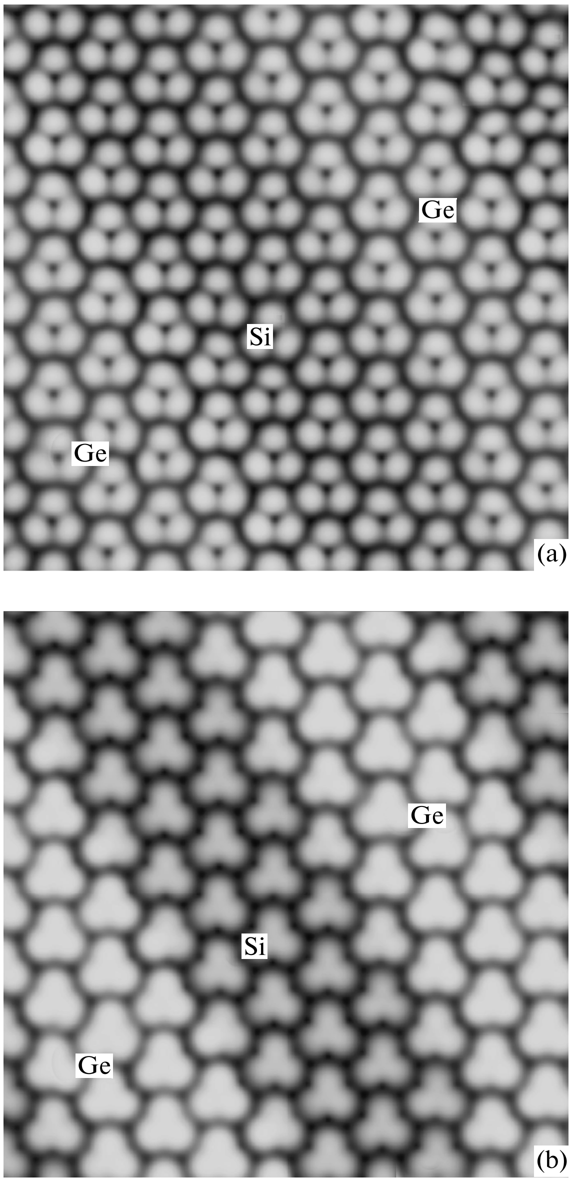

Рис. 6. Смоделированные СТМ-изображения размером $60 \times 60\,\text{Å}^2$ поверхности Si(111) с бислойными полосками Ge в присутствии сурфактанта Bi при $U = -1.8$ В (a) и $U = +1.8$ В (b)

Авторы выражают благодарность Информационно-вычислительному центру НГУ за предоставление доступа к вычислительным ресурсам кластера. Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант # 10-02-00199).

---

1. M. Copel, M. C. Reuter, M. Horn von Hoegen et al., Phys. Rev. B **42**, 11682 (1990).
2. M. Kawamura, N. Paul, V. Cherepanov et al., Phys. Rev. Lett. **91**, 096102 (2003).
3. K. Romanyuk, J. Myslivecek, V. Cherepanov et al., Phys. Rev. B **75**, 241309(R) (2007).
4. K. Romanyuk, J. Brona, and B. Voigtländer, Phys. Rev. Lett. **103**, 096101 (2009).
5. N. Paul, S. Filimonov, V. Cherepanov et al., Phys. Rev. Lett. **98**, 166104 (2007).
6. K. Romanyuk, V. Cherepanov, and B. Voigtländer, Phys. Rev. Lett. **99**, 126103 (2007).
7. К. Н. Романюк, А. А. Шкляев, Б. З. Ольшанецкий и др., Письма в ЖЭТФ **93**, 740 (2011).
8. R. H. Miwa, T. M. Schmidt, and G. P. Srivastava, J. Phys. Condens. Matter. **15**, 2441 (2003).
9. P. Martensson, G. Meyer, N. M. Amer et al., Phys. Rev. B **42**, 7230 (1990).
10. J. Myslivecek, F. Dvorak, A. Strozecka et al., Phys. Rev. B **81**, 245427 (2010).
11. F. Bechstedt, *Principles of Surface Physics*, Springer, Berlin, 2003.
12. J. K. Garleff, M. Wenderoth, K. Sauthoff et al., Phys. Rev. B **70**, 245424 (2004).
13. M. Dubois, L. Perdigao, C. Delerue et al., Phys. Rev. B **71**, 165322 (2005).
14. J. M. Soler, E. Artacho, J. D. Gale et al., J. Phys. Condens. Matter. **14**, 2745 (2002).
15. N. Troullier and J. L. Martins, Phys. Rev. B **43**, 1993 (1991).
16. J. P. Perdew and A. Zunger, Phys. Rev. B **23**, 5048 (1981).
17. H. J. Monkhorst and J. D. Pack, Phys. Rev. B **13**, 5188 (1976).
18. R. Zhachuk, B. Olshanetsky, J. Coutinho et al., Phys. Rev. B **81**, 165424 (2010).
19. Р. А. Жачук, С. А. Тийс, Б. З. Ольшанецкий, ЖЭТФ **140**, 1113 (2011).
20. R. Zhachuk and J. Coutinho, Phys. Rev. B **84**, 193405 (2011).
21. J. A. Stroscio, R. M. Feenstra, D. M. Newns et al., J. Vac. Sci. Technol. A **6**, 499 (1988).
22. J. Tersoff and D. R. Hamann, Phys. Rev. Lett. **50**, 1998 (1983).
23. O. Paz, I. Brihuega, J. M. Gomez-Rodriguez et al., Phys. Rev. Lett. **94**, 056103 (2005).
24. A. A. Stekolnikov, J. Furthmuller, and F. Bechstedt, Phys. Rev. B **70**, 045305 (2004).
25. B. V. Andryushechkin, V. V. Cherkez, E. V. Gladchenko et al., Phys. Rev. B **81**, 205434 (2010).
26. A. Antons, R. Berger, K. Schroeder, and B. Voigtlander, Phys. Rev. B **73**, 125327 (2006).
27. I. Horcas, R. Fernández, J. M. Gómez-Rodríguez et al., Rev. Sci. Instrum. **78**, 013705 (2007).