Письма в ЖЭТФ, том 104, вып. 11, с. 820 – 825

Энергетическая щель в туннельной спектроскопии: влияние сдвига уровня химического потенциала

Н. И. Федотов, С. В. Зайцев-Зотов[1)]

Институт радиотехники и электроники им. В.А. Котельникова РАН, 125009 Москва, Россия

Поступила в редакцию 14 сентября 2016 г.

После переработки 7 октября 2016 г.

Изучено влияние положения уровня химического потенциала на спектры туннельной проводимости. Показано, что при исследовании объектов, имеющих спектры с энергетической щелью, в зависимости от положения уровня химического потенциала, в области щели возникают существенные искажения производной dI/dV вольтамперной характеристики туннельного промежутка. Эти искажения могут приводить к ошибочным выводам при использовании стандартных подходов к сканирующей туннельной спектроскопии. В частности, при попадании уровня химического потенциала в валентную зону или зону проводимости в области энергетической щели возникают ненулевые или даже отрицательные значения dI/dV, что обычно связывают с локальной плотностью состояний. Поправка к dI/dV, связанная со сдвигом уровня химического потенциала, практически линейно зависит от расстояния z между туннельным зондом и поверхностью и исчезает при $z \to 0$.

DOI: 10.7868/S0370274X16230119

Введение. Сканирующая туннельная спектроскопия (СТС) широко используется для исследования энергетической структуры атомно-чистых поверхностей твердых тел с пространственным разрешением на масштабах вплоть до атомного. Так, большой интерес вызывает изучение (в том числе методами СТС) двумерного электронного газа на поверхностях полупроводников [1, 2], моноатомных слоев разнообразных слоистых соединений [3], а также сверхпроводящих поверхностей [4]. В последние годы интерес к изучению поверхностных состояний существенно возрос в связи с открытием нового класса материалов – топологических изоляторов [5]. Во многих случаях принципиальную роль играет наличие или отсутствие щели в энергетическом спектре поверхностных состояний и ее зависимости от параметров синтеза, уровня легирования, наличия адсорбата и др.

В методе СТС в качестве меры локальной плотности состояний $\rho_s(eV)$ используется дифференциальная проводимость туннельного промежутка dI/dV (иногда нормированная на I/V) [6–10]. Считается, что $\rho_s(eV) \propto dI/dV$, и, следовательно, ненулевое значение дифференциальной туннельной проводимости свидетельствует о ненулевом значении локальной плотности состояний, и наоборот. Однако на практике использование метода СТС приводит к противоречивым результатам. В одних случаях (сверхпроводники) области энергетической щели действительно соответствует нулевое значение туннельной дифференциальной проводимости (с точностью до температурного размытия). В других (в топологическом изоляторе Bi_2Se_3) туннельная спектроскопия атомарно чистых поверхностей не дает нулевого значения дифференциальной проводимости в точке Дирака [11], причем значения в этой точке, полученные на различных образцах, существенно различаются [12].

Тем не менее известно, что соотношение $\rho_s(eV) \propto$ $\propto dI/dV$ выполняется с ограниченной точностью, и восстановлению $\rho_s(E)$ из характеристик $I(V)$ туннельного промежутка посвящена обширная литература ([13–15] и ссылки в них). Для целей данной работы достаточно рассмотреть простейшую модель [16], в которой изучена проводимость планарного туннельного перехода в приближении трапецеидального барьера. Многочисленные уточнения этой модели, учитывающие заряды отражения, форму туннельного зонда и другие факторы [6–10, 13], не изменяют принципиально выводов настоящей работы. Туннельный ток в рамках этой модели описывается следующим выражением

$$I = A \int_{-\infty}^{\infty} \rho_s(E)\rho_t(E-eV)T(E,V,z) \times \\ \times \left(f(E-eV) - f(E)\right) dE, \tag{1}$$

1)e-mail: serzz@cplire.ru

где $\rho_t(E)$ – плотность состояний туннельного зонда, $T(E, V, z)$ – прозрачность туннельного барьера, $f(E)$ – функция распределения, e – элементарный заряд.

Положим для простоты $e = 1$, и, кроме того, будем рассматривать случай нулевой температуры. Тогда выражение для тока (1) примет вид

$$I = A \int_0^V \rho_s(E)\rho_t(E-V)T(E,V,z)dE,$$

а для дифференциальной туннельной проводимости имеем:

$$\frac{dI}{dV} = A\rho_s(V)\rho_t(0)T(V,V,z) +$$
$$+A\int_0^V \rho_s(E)\frac{\partial}{\partial V}\left[\rho_t(E-V)T(E,V,z)\right]dE, \qquad (2)$$

здесь первое слагаемое связано непосредственно с локальной плотностью состояний образца, но содержит в качестве множителя величину $T(V, V, z)$, зависящую от V и сильно зависящую от z. В простейшем случае зависимостью $T(V)$ пренебрегают, полагая $T = e^{-\kappa z}$, и dI/dV нормируют на T или просто на величину dI/dV в некоторой точке. Часто для учета зависимости $T(V)$ используют нормировку на I/V, которая при наличии щели приводит к расходимости результата нормировки на краю щели, поэтому в таких случаях I/V усредняют по некоторому промежутку ΔV [17]. Записав уравнение (1) в симметричном относительно зонда и образца виде, А.В. Украинцев [15] предложил использовать асимметричную функцию туннельной прозрачности $F = A_tT(V,V,z) + A_sT(0,V,z)$ в качестве нормировки туннельной проводимости dl/dV, что дает плотность незаполненных состояний образца при положительных V и плотность незаполненных состояний иглы при отрицательных V. Второе слагаемое в (2) – вклад, обусловленный как изменением прозрачности барьера при изменении напряжения на туннельном промежутке, так и непостоянством плотности состояний туннельного зонда. На практике этот член обычно отбрасывают, считая его малым или гладким фоном, несущественным при определении положения максимумов плотности состояний. Более точному определению $\rho_s(E)$ с учетом этого слагаемого посвящены, например, работы [13, 14]. Авторы [14], основываясь на приближении WKB для трапецеидального барьера, свели задачу к системе интегральных уравнений и предложили итерационную процедуру для ее решения. Определение параметров WKB приближения и эффекты, связанные с непостоянством плотности состояний зонда, проанализированы в работе [13].

Авторов данной статьи интересуют различия в спектрах туннельной проводимости (помимо сдвига по оси напряжений), возникающие в системах, отличающихся лишь положением уровня химического потенциала изучаемого объекта. Из уравнения (2) следует, что если уровень химического потенциала не выходит за пределы энергетической щели, то в этом случае как ток, так и поправка к нему равны нулю и наличие щели в плотности состояний с помощью метода туннельной спектроскопии определяется корректно. Этим объясняется, например, успешное использование СТС для исследования сверхпроводников, в которых энергетическая щель открывается на уровне Ферми. Как будет показано далее, совершенно иная ситуация может возникнуть при изучении полупроводниковых поверхностей, уровень химического потенциала которых может принимать различные значения и выходить за пределы энергетической щели.

В данной работе проанализировано влияние положения уровня химического потенциала на туннельную проводимость. Показано, что влияние сдвига химического потенциала не сводится только к сдвигу характеристик $\frac{dI}{dV}(V)$ по оси напряжений. Получено выражение для поправки к проводимости туннельного перехода, которая оказывается в ряде случаев не малой, и принимающей как положительные (при $V < 0$), так и отрицательные (при $V > 0$) значения. Исследована зависимость поправки от расстояния зонд–образец и на основании этой зависимости предложен метод выяснения наличия и устранения поправки.

Влияние сдвига уровня химического потенциала. Рассмотрим условия возникновения такой ненулевой поправки и ее влияние на результаты, полученные при различных уровнях химического потенциала. Для этого вычислим изменение дифференциальной проводимости туннельного промежутка при сдвиге уровня химического потенциала на $\delta\mu$.

Рассмотрим две одинаковые системы, отличающиеся лишь значением химического потенциала (рис. 1). Параметры систем связаны соотношениями:

$$\tilde{E} = E - \delta\mu,$$
$$\tilde{V} = V - \delta\mu,$$
$$\tilde{\phi}_s = \phi_s - \delta\mu,$$
$$\tilde{\phi}_t = \phi_t,$$
$$\tilde{\rho_s}(\tilde{E}) = \rho_s(E),$$
$$\tilde{\rho}_t(\tilde{E}-\tilde{V}) = \rho_t(E-V),$$
$$\tilde{T}(\tilde{E},\tilde{V}) = T(E,V),$$

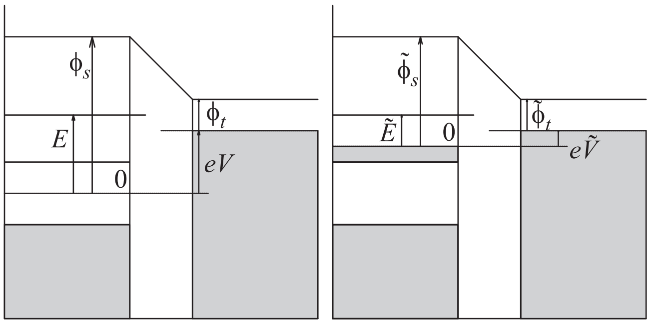

Рис. 1. Энергетические диаграммы туннельных систем с различными уровнями химического потенциала

где ϕ_t и ϕ_s – работы выхода туннельного зонда и изучаемой поверхности. Туннельный ток во второй системе может быть выражен через туннельный ток первой:

$$\tilde{I} = I - A\int_0^{\delta\mu} \rho_s(E)\rho_t(E-V)T(E,V,z)dE.$$

Отметим, что различие между туннельными токами связано лишь с состояниями, заключенными в интервале межу уровнями химического потенциала двух систем. Дифференцируя, получаем

$$\frac{d\tilde{I}}{d\tilde{V}} = \frac{dI}{dV} + A\int_0^{\delta\mu} \rho_s(E)\frac{d\rho_t(E-V)}{dV}T(E,V,z)dE - \\ - A\int_0^{\delta\mu} \rho_s(E)\rho_t(E-V)\frac{\partial T}{\partial V}(E,V,z)dE,$$

откуда следует, что сдвиг химического потенциала не только приводит к сдвигу зависимости туннельной дифференциальной проводимости, $G(V) = dI/dV$, вдоль оси напряжений на величину $\delta\mu/e$, но и к появлению поправки ΔG, изменяющей величину dI/dV. Эта поправка состоит из части, обусловленной непостоянством плотности состояний зонда, и части, вызванной изменением прозрачности туннельного барьера с изменением напряжения на туннельном промежутке. Сосредоточимся на второй из них, положив $\rho_t \equiv 1$. Тогда

$$\Delta G = -A\int_0^{\delta\mu} \rho_s(E)\frac{\partial T}{\partial V}(E,V,z)dE, \tag{3}$$

и так как $\partial T(E,V,z)/\partial V \le 0$, то знак ΔG совпадает со знаком $\delta\mu$.

Рассмотрим на нескольких примерах влияние этой поправки на результаты спектроскопических измерений.

Примеры. При вычислениях будем пользоваться приближением WKB для трапецеидального барьера, изображенного на рис. 1

$$T \approx \exp\left(-z\frac{2\sqrt{2m}}{\hbar}\sqrt{\phi + \frac{V}{2} - E}\right) \tag{4}$$

и

$$\frac{\partial T}{\partial V} \approx -z\frac{\sqrt{2m}}{2\hbar\sqrt{\phi + \frac{V}{2} - E}}T, \tag{5}$$

где $\phi = \frac{\phi_s+\phi_t}{2}$ – средняя работа выхода зонда и образца. Подставляя (5) в (3) и считая, что $V \ll \phi$ и прозрачность барьера слабо изменяется на масштабах щели в плотности состояний, получаем приближенное выражение для $d\tilde{I}/dV$

$$\frac{d\tilde{I}}{dV} \approx \left(\rho_s(V) + z\sqrt{\frac{m}{2\hbar^2\phi}}\int_0^{\mu} \rho_s(E)dE\right)AT, \tag{6}$$

которое можно использовать для количественных оценок поправки.

V-образная плотность состояний. Рассмотрим V-образную плотность состояний, изображенную на рис. 2a. Такое поведение поверхностной плот-

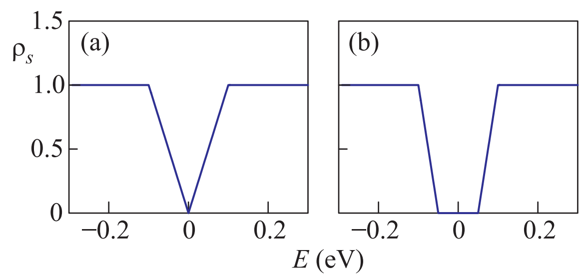

Рис. 2. (Цветной онлайн) Модельные плотности состояний с V-образной особенностью шириной 0.2 эВ (a) и с энергетической щелью 0.1 эВ (b)

ности реализуется вблизи точки Дирака трехмерных топологических изоляторов. По-прежнему считаем температуру равной нулю, плотность состояний зонда – константой, а сдвиг химического потенциала будем отсчитывать от минимума плотности состояний (т.е. от положения точки Дирака в случае трехмерных топологических изоляторов).

На рис. 3 показан набор зависимостей $\frac{dI}{dV}(V)$, полученный при указанных предположениях для различных значений $\delta\mu$: $\frac{dI}{dV}(V=0)|_{\delta\mu=0} = 0$ в соответствии с обычной интерпретацией результатов СТС. Однако при сдвиге уровня химического потенциала в зону проводимости значение туннельной дифференциальной проводимости в минимуме плотности состояний увеличивается и больше не равно нулю, в то

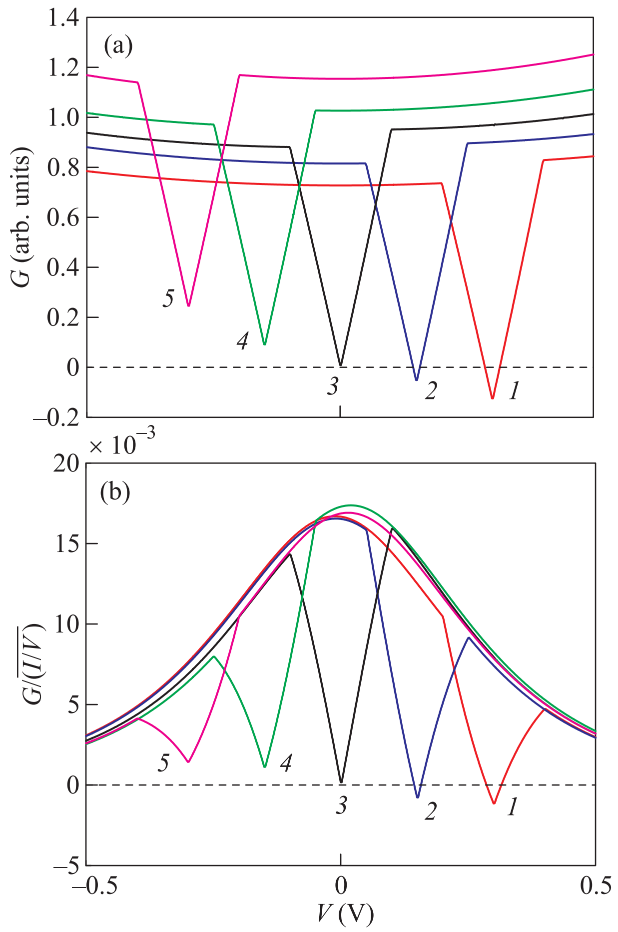

Рис. 3. (Цветной онлайн) Дифференциальная туннельная проводимость $G = dI/dV$ (a) и нормированная дифференциальная туннельная проводимость $G/(\overline{I/V})$ (b) для плотности состояний, изображенной на рис. 2a, при $\delta\mu = -0.3$, -0.15, 0, 0.15 и 0.3 эВ – кривые *1–5* соответственно; $\phi_s = 3.0$ эВ, $\phi_t = 5.0$ эВ, $z = 0.6$ нм

время как при сдвиге уровня химического потенциала в валентную зону в области минимума плотности состояний наблюдается отрицательная дифференциальная проводимость, которую в СТС часто рассматривают как свидетельство плохого качества туннельного зонда. Также видно, что эффект не мал и кажущаяся плотность состояний может составлять заметную долю от максимальной плотности. Очевидно, что нормировка на I/V не приведет к исчезновению ненулевой поправки. Из рис. 3b следует, что и при часто используемой нормировке дифференциальной проводимости на I/V этот эффект зависимости $\frac{dI}{dV}|_{eV=-\delta\mu}$ от $\delta\mu$ сохраняется.

На рис. 4 показана зависимость $\frac{dI}{dV}(\delta\mu)$ в точке минимума плотности состояний ($eV = -\delta\mu$) от сдвига уровня химического потенциала, откуда следует, что данная зависимость нелинейная, имеет выпола-

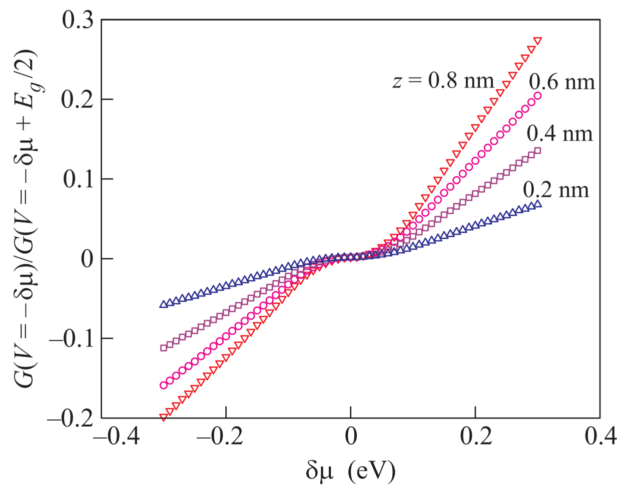

Рис. 4. (Цветной онлайн) Значение дифференциальной туннельной проводимости $G = dI/dV$ в минимуме потенциала (рис. 2a), нормированное на dI/dV на краю щели, при различных расстояниях z между зондом и поверхностью

живание в области пониженной плотности состояний, а при выходе уровня химического потенциала за пределы V-образной щели эта зависимость усиливается.

Плотность состояний с щелью. Пусть теперь в V-образном спектре открылась щель как на рис. 2b. Подобная плотность состояний отвечает, например, диэлектрической поверхности полупроводника, а также поверхности тонкого слоя трехмерного топологического изолятора с гибридизацией топологически защищенных состояний верхней и нижней сторон. На рис. 5 представлен ряд туннельных спектров, смоделированных для такой плотности состояний. Видно, что нулевой плотности состояний в щели соответствует ненулевая дифференциальная туннельная проводимость: положительная при нахождении химпотенциала в зоне проводимости (что можно было бы ошибочно трактовать как появление состояний внутри щели) и отрицательная при его нахождении в валентной зоне (что можно было бы ошибочно трактовать как плохое качество туннельного зонда). Отрицательная дифференциальная проводимость наблюдалась в туннельных экспериментах на тонких органических пленках и была соотнесена в том числе и с изменением прозрачности туннельного барьера [18].

Как и в случае V-образной плотности состояний, нормировка туннельных спектров dI/dV на значение проводимости I/V (рис. 5b) не устраняет поправку. Также возникникает небольшой наклон на зависимостях $\frac{dI}{dV}(V)$ и $(dI/dV)/(\overline{I/V})$ в области щели при нахождении уровня химического потенциала вне энер-

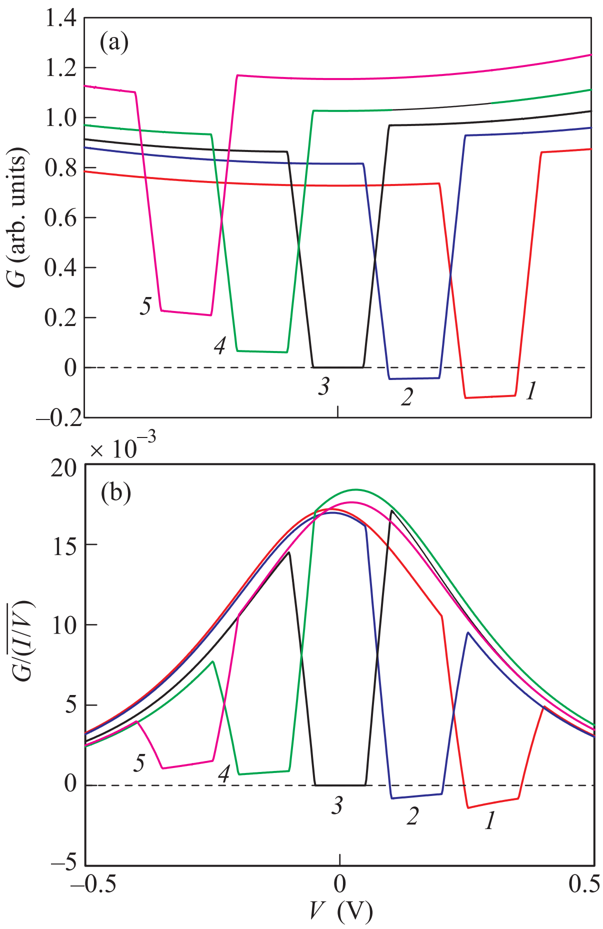

Рис. 5. (Цветной онлайн) Дифференциальная туннельная проводимость $G = dI/dV$ (a) и нормированная дифференциальная туннельная проводимость $G/(\overline{I/V})$ (b) для плотности состояний, изображенной на рис. 2b, при $\delta\mu = -0.3$, -0.15, 0, 0.15 и 0.3 эВ – кривые *1–5* соответственно; $\phi_s = 3.0$ эВ, $\phi_t = 5.0$ эВ, $z = 0.6$ нм

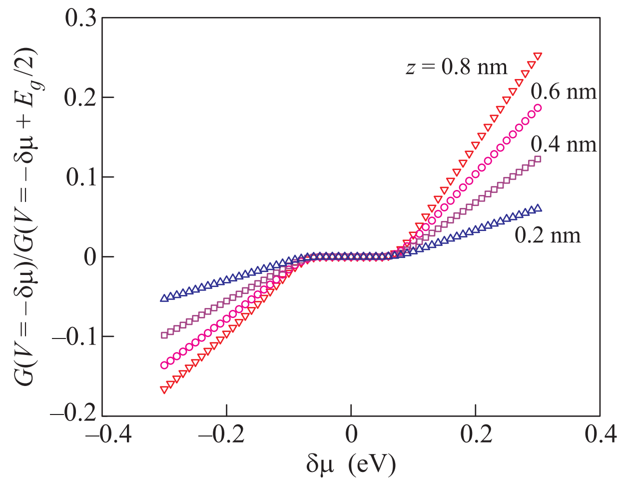

Рис. 6. (Цветной онлайн) Значение дифференциальной туннельной проводимости dI/dV в середине щели (рис. 2b), нормированное на ее значение на краю щели, при различных расстояниях z между зондом и поверхностью

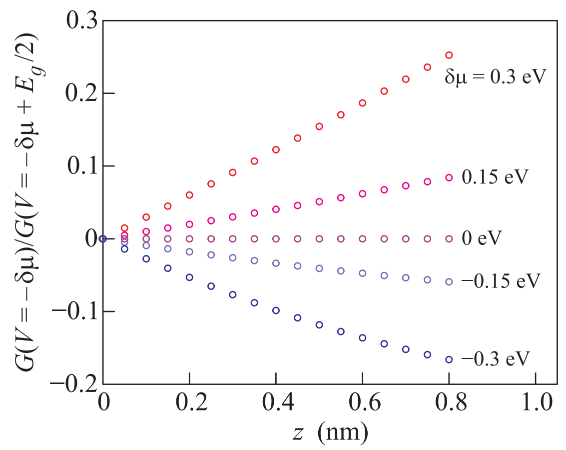

Рис. 7. (Цветной онлайн) Значение дифференциальной туннельной проводимости dI/dV в середине щели (рис. 2b), нормированное на ее значение на краю щели в зависимости от расстояния между туннельным зондом и поверхностью при различных сдвигах $\delta\mu$ химического потенциала

гетической щели, причем этот наклон имеет противоположный знак для $\frac{dI}{dV}(V)$ и $(dI/dV)/(\overline{I/V})$. Наличие такого наклона может рассматриваться в качестве индикатора возникновения ненулевой поправки ΔG. Как и следовало ожидать, нулевой плотности состояний в щели соответствует нулевая дифференциальная туннельная проводимость только при условии, что уровень Ферми находится внутри запрещенной зоны.

Зависимость поправки от z. Как следует из рис. 4, 6, относительное значение поправки зависит от расстояния между туннельным зондом и поверхностью. На рис. 7 эта зависимость показана при различных положениях уровня химического потенциала: в соответствии с уравнением (5) относительное значение поправки к dI/dV практически линейно уменьшается при приближении туннельного зонда к изучаемой поверхности, причем $\lim_{z\to 0}\Delta G = 0$. Такое обстоятельство может использоваться как для установления самого факта наличия вклада (3), так и для его минимизации и практически полного устранения.

Отметим, что близкая к линейной зависимость относительной поправки от расстояния не является следствием конкретного вида потенциала (4). Так как на практике зависимость туннельного тока от расстояния между туннельным зондом и образцом близка к экспоненциальной [6–10], то прозрачность может быть представлена в виде $T \propto \propto \exp(-zf(E,V,z))$, где $f(E,V,z)$ слабо зависит от z. В этом случае $\partial T/\partial V \propto -z(\partial f/\partial V)T$, т.е. зависимость относительной поправки от z действительно должна быть близка к линейной.

Заключение. Итак, зависимость прозрачности туннельного барьера от приложенного к туннельному промежутку напряжения может приводить к появлению добавки к дифференциальной туннельной проводимости в области энергетической щели. Если при измерении вольт-амперной характеристики туннельного промежутка край энергетической щели достигается при ненулевом значении туннельного тока, то изменение прозрачности туннельного барьера при изменении потенциала в области щели приводит к изменению этого тока и возникновению ненулевого значения dI/dV, которое при обычном подходе интерпретируется как ненулевая плотность состояний. В частности, этим может объясняться существенно различное значение нормированной проводимости в точке Дирака поверхностных состояний топологического изолятора Bi_2Se_3 в туннельных спектрах [12]. Другим примером является изучение поверхностных состояний в полупроводниках с помощью низкотемпературного сканирующего туннельного микроскопа. Обычной практикой в этом случае является использование сильно легированных вырожденных полупроводников, так как в них не происходит вымораживания носителей тока. Именно в таких полупроводниках можно ожидать возникновение существенного вклада от поправок, связанных со сдвигом уровня химического потенциала за пределы щели в плотности состояний. Для выяснения наличия данного вклада и его устранения можно использовать близкую к линейной зависимость его нормированной величины от расстояния между туннельным зондом и изучаемой поверхностью. С другой стороны, если щель образуется на уровне Ферми, как это происходит в сверхпроводниках, квазиодномерных проводниках с волнами зарядовой или спиновой плотности, а также при кулоновской блокаде, подобной добавки к нулевому значению дифференциальной туннельной проводимости в запрещенной зоне не возникает.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект # 16-02-0067716), а также программ ОФН и Президиума РАН.

1. I. Barke, R. Bennewitz, J. N. Crain, S. C. Erwin, A. Kirakosian, J. L. McChesney, and F. J. Himpsel, Solid State Commun. **142**, 617 (2007).
2. I. Matsuda and Sh. Hasegawa, J. Phys.: Condens. Matter **19**, 355007 (2007).
3. H. Liu, H. Zheng, F. Yang, L. Jiao, J. Chen, W. Ho, Ch. Gao, J. Jia, and M. Xie, ACS Nano,**9**(6), 6619 (2015).
4. T. Zhang, P. Cheng, W.-J. Li, Y.-J. Sun, G. Wang, X.-G. Zhu, K. He, L. Wang, X. Ma, X. Chen, Y. Wang, Y. Liu, H.-Q. Lin, J.-F. Jia, and Q.-K. Xue, Nature Physics **6**, 104 (2010).
5. *Contemporary Concepts of Condensed Matter Science*, ed. by E. Burstein, A. H. Macdonald, and P. J. Stiles, v. 6, *Topological Insulators*, ed. by M. Franz, L. Molenkamp, Elsevier, Oxford (2013).
6. R. M. Feenstra, Surface Science **299/300**, 965 (1994).
7. Ch. Bai, *Scanning Tunneling Microscopy and Its Applications*, Springer Series in Surface Science (2000).
8. C. J. Chen, *Introduction to Scanning Tunneling Microscopy*, Oxford University Press (2008).
9. A. L. Vázquez de Parga and R. Miranda, *Scanning Tunneling Spectroscopy, Encyclopedia of Nanotechnology*, Springer Science+Business Media Dordrecht (2015).
10. B. Voigtlaender, *Scanning Probe Microscopy*, Springer (2015).
11. S. Urazhdin, D. Bilc, S. H. Tessmer, S. D. Mahanti, Th. Kyratsi, and M. G. Kanatzidis, Phys. Rev. B **66**, 161306 (2002).
12. J. Dai, D. West, X. Wang, Y. Wang, D. Kwok, S.-W. Cheong, S. B. Zhang, and W. Wu, Phys. Rev. Lett. **117**, 106401 (2016).
13. M. Passoni, F. Donati, A. Li Bassi, C. S. Casari, and C. E. Bottani, Phys. Rev. B **79**, 045404 (2009).
14. B. Koslowski, C. Dietrich, A. Tschetschetkin, and P. Ziemann, Phys. Rev. B **75**, 035421 (2007).
15. V. A. Ukraintsev, Phys. Rev. B **53**, 11176 (1996).
16. J. G. Simmons, J. Appl. Phys. **34**, 2581 (1963).
17. R. M. Feenstra, Phys. Rev. B **50**, 4561 (1994).
18. C. Wagner, R. Franke, and T. Fritz, Phys. Rev. B **75**, 235432 (2007).