

дить к некоторому уменьшению заряда в приповерхностной области и в то же время к накоплению заряда между "слоем" натрия и верхним слоем кремния из подложки. Вследствие этого, казалось бы, проводимость через приповерхностный слой должна уменьшиться, а по поверхности (т.е. через ПФ Si(100) 2×3 –Na), наоборот, должна увеличиваться. Но из-за того, что взаимодействие между атомами Na в ПФ слабое и система Na/Si(100) при субмонослойных покрытиях металла, меньших 1 МС, не обладает металлическими свойствами [10], присутствие поверхностной фазы Si–Na уменьшает величину поверхностной проводимости по сравнению с ПФ Si(100) 2×1 . На величину проводимости ПФ Si–Na может оказывать влияние шероховатость поверхности [11].

Необходимо отметить и то, что формирование других ПФ Si–Me (например, Si–Au [8, 9]) приводит к увеличению проводимости по сравнению с чистой поверхностью кремния.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект 99-02-16833), Министерства науки и технологий РФ (проект 2.12.99) и ФЦП "Интеграция" (проект А0026).

Список литературы

- Ландау Л Д, Лифшиц Е М *Статистическая физика* (М.: Наука, 1964)
- Лифшиц В Г *Электронная спектроскопия и атомные процессы на поверхности кремния* (М.: Наука, 1985)
- Lifshits V G, Saranin A A, Zотов A V *Surface Phases on Silicon* (Chichester: J. Wiley, 1994)
- Saranin A A et al. *Phys. Rev. B* **58** 4972 (1998)
- Saranin A A et al. *Surf. Sci.* **429** 127 (1999)
- Glander G S, Webb M B *Surf. Sci.* **224** 60 (1989)
- Zотов A V et al. *Phys. Rev. B* **57** 12492 (1998)
- Hasegawa S et al. *Surf. Rev. Lett.* **5** 803 (1998)
- Tsukanov D A, Ryzhkov S V, Hasegawa S, Lifshits V G *Phys. Low-Dim. Struct.* (7/8) 149 (1999)
- Batra I P *Phys. Rev. B* **39** 3919 (1989)
- Luo E Z et al. *Phys. Rev. B* **49** 4858 (1994)

PACS numbers: 61.16.Ch, 61.50.Ks, 64.70.-p

Сканирующая туннельная микроскопия фазовых переходов "сопразмерная – несопразмерная структура" в хемосорбированных слоях галогена

Б.В. Андрюшечкин, К.Н. Ельцов, В.М. Шевлюга

Процесс химического взаимодействия галогенов с поверхностью металлов обычно проходит в две стадии: формирование моноатомного хемосорбированного слоя на первом этапе реакции и затем, после заполнения хемосорбированного слоя, образование собственно химического соединения — галогенида металла. При формировании монослойного покрытия атомы подложки остаются в своей кристаллической решетке, хотя при этом происходит сильное возмущение электронной подсистемы металла, в результате чего в валентной зоне поверхности металла возникают дополнительные пики локальной плотности электронных состояний как выше, так и ниже уровня Ферми [1]. На второй стадии реакции атомы металла удаляются из решетки подложки и,

соединяясь галогеном, образуют новое химическое соединение со своей кристаллической структурой и соответствующими спектральными характеристиками.

Экспериментально в контролируемых условиях сверхвысокого вакуума поверхностные химические реакции изучаются с 70-х годов, т.е. сразу же после появления первых методов анализа поверхности — дифракции медленных электронов (ДМЭ) и электронной оже-спектроскопии (ЭОС) [1–3]. Именно первая стадия реакции галогенирования металлов — формирование адсорбатом поверхностной решетки — была подробно изучена с точки зрения кристаллографии поверхности. Было установлено, что сопразмерные структуры ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)R30°–Hal, сформированные на грани (111), p(2 × 2)–Hal или c(2 × 2)–Hal — на грани (100), c(2 × 2)–Hal — на грани (110), трансформируются достаточно сложным образом при увеличении степени покрытия, причем все изменения происходят в пределах одноатомного слоя. Получаемые сложные дифракционные картины сильно различались для различных комбинаций адсорбат/подложка даже при одной и той же ориентации поверхности. Для интерпретации результатов ДМЭ наряду с моделью однородного изотропного сжатия [1–4] в литературе обсуждалась также модель регулярных доменных стенок [1, 5–8], разделяющих домены сопразмерной структуры. В первом случае все атомы адсорбата находятся в несопразмерной однородной решетке, в то время как во втором случае несопразмерными являются только те атомы, которые расположены в доменных стенках. Обе поверхностные структуры дают одну и ту же картину дифракции [1, 4, 8, 9], что не позволяет, используя только дифракционные методы, определить реальную атомную структуру поверхности.

Практически во всех работах по адсорбции галогенов на металлах, сделанных методами ДМЭ, в качестве правильной принималась первая модель. Основным аргументом против второй модели являлись слишком маленькие межатомные расстояния в доменных стенках при той средней плотности атомов адсорбата, которая наблюдалась в экспериментах. Простые оценки давали межатомные расстояния в доменных стенках существенно меньше ван-дер-ваальсова диаметра атома галогена, что считалось физически невозможным [1, 3, 4]. В случае однородного сжатия межатомное расстояние в решетке галогена было примерно равно ван-дер-ваальсову диаметру [1, 3]. Тем не менее EXAFS измерения (Extended X-ray Adsorption Fine Structure) в некоторых случаях показывали расстояния между атомами галогена внутри слоя существенно меньшие, чем ван-дер-ваальсов диаметр. Например, в слое хлора ($R_{vdW} = 3,60 \text{ \AA}$) на поверхности Ag(111) [10] или Ag(110) [11] они оказались равными 2,95 Å и 3,14 Å соответственно. Однако должного объяснения эти данные до сих пор не получили.

Развитие методов локальной зондовой микроскопии с высоким пространственным разрешением (вплоть до атомного) и их широкое использование в физике и химии поверхности в 90-х годах позволило непосредственно наблюдать реальную структуру поверхности и, тем самым, правильно понять происходящие на ней структурные превращения.

В данном докладе представлены атомно-разрешенные изображения реальной структуры поверхности Cu(111) на разных стадиях формирования хемосорбиро-

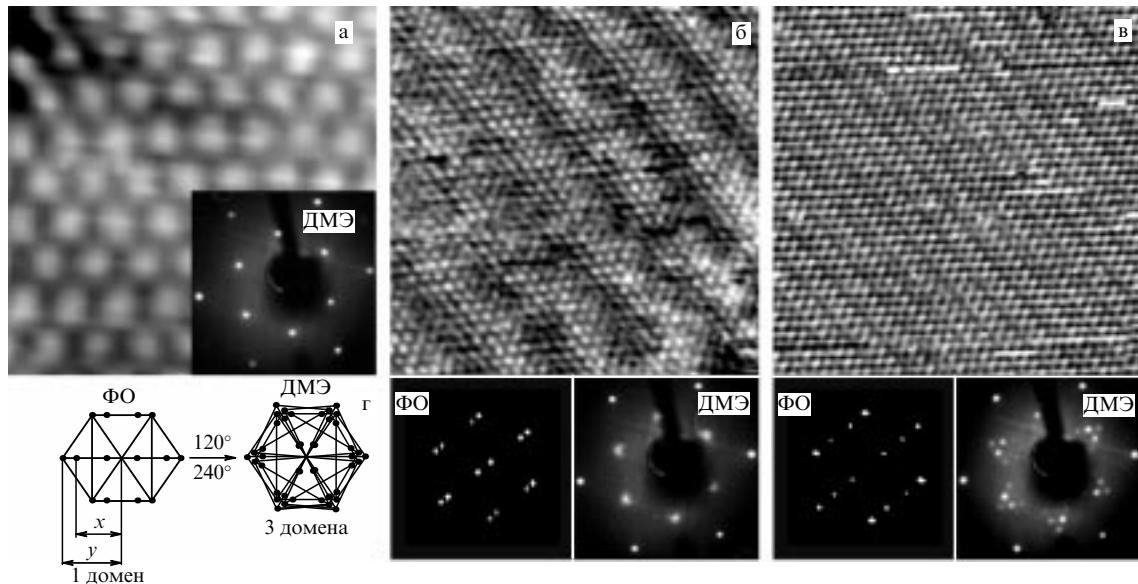


Рис. 1. СТМ изображения (а, б, в), полученные дляmonoатомного слоя хлора, хемосорбированного на поверхности Cu(111): (а) $\theta \approx 1/3$; (б) $\theta \approx 0.35$; (в) $\theta \approx 0.41$. Параметры записи: $I_t = 0.5$ нА, $U_t = 400$ мВ. Фурье-образы СТМ изображений и картины ДМЭ показаны на вставках. (г) Схема соответствия фурье-образов и картин ДМЭ.

ванных слоев хлора и иода, однозначно показывающие, что переход "сопразмерная – несопразмерная структура" типа $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ \rightarrow (n\sqrt{3} \times n\sqrt{3})R30^\circ$ происходит путем образования и развития линейных доменных стенок.

Все эксперименты проводились на сверхвысоковакуумной четырехкамерной установке, подробно описанной в [12]. Установка оснащена сканирующим тунNELьным микроскопом GPI-300¹, квадрупольным масс-спектрометром, анализатором типа "цилиндрическое зеркало" для электронной оже-спектроскопии, трехсеточным анализатором электронов для дифракции медленных электронов, ионной пушкой и системой напуска газов. Базовое давление в установке не превышало 2×10^{-10} Торр. Для подготовки образцов Cu(111) и Ag(111) размерами $6 \times 10 \times 2$ мм с разориентацией плоскости поверхности не хуже 0.5° в сверхвысоком вакууме использовались повторяющиеся циклы ионного травления (Ar^+ , 1 кэВ) и отжига при температуре 950 К (Cu) и 850 К (Ag). Концентрация загрязнений (O, C, S) на подготовленной поверхности, оцениваемая из данных ЭОС, не превышала 1 %. В результате такой подготовки получаемые поверхности демонстрировали (1×1) -картины ДМЭ высокого качества и СТМ изображения с атомногладкой поверхностью. Адсорбция галогена (хлор и иод в молекулярном виде) и СТМ измерения проводились при комнатной температуре. Для определения степени покрытия поверхности адсорбатом использовались данные ЭОС, ДМЭ, термодесорбционной масс-спектрометрии (ТДМС) и СТМ. Структурный анализ поверхности и идентификация дифракционных картин ДМЭ проводилась на основании СТМ изображений и их фурье-образов.

Cu(111)/Cl₂. На первой стадии адсорбции хлора наблюдалась четкая картина ДМЭ, соответствующая структуре Cu(111)– $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ –Cl (вставка к

рис. 1а). СТМ изображение для данного покрытия ($\theta = 1/3$) представляет собой структуру гексагональной симметрии, развернутую на 30° по отношению к структуре подложки, с межатомными расстояниями около 4,4 Å (рис. 1а). Данная поверхностная решетка однозначным образом интерпретируется как структура $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ –Cl с одним атомом адсорбата в атомной ячейке. Фурье-образ (ФО)² СТМ изображения имеет тот же вид, что и картина ДМЭ на рис. 1а. Дальнейшая адсорбция хлора приводила к расщеплению каждого пятна в обратной решетке адсорбата на картине ДМЭ в треугольники, состоящие из шести пятен.

Анализ последовательно записанных картин ДМЭ показал, что расщепление происходит *непрерывным* образом. На вставках к рис. 1б, в показаны начальная и конечная картины ДМЭ, полученные в процессе сжатия решетки адсорбата. Соответствующие СТМ изображения показаны на рис. 1б, в. Оба кадра представляют собой атомно-разрешенные изображения поверхности с сильной модуляцией интенсивности в виде ярких и темных полос. В первом случае период модуляции составляет около 20 Å, во втором — около 10 Å. Измеренные межатомные расстояния остаются без изменений только вдоль полос (4,4 Å), в то время как в перпендикулярном направлении они меняются периодическим образом. Соответствующие фурье-образы (вставки к рис. 1б, в) демонстрируют расщепление рефлексов решетки $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ –Cl в направлении, перпендикулярном полосам.

² Из-за высокой подвижности атомов хлора при степени покрытия $\theta = 1/3$ не удается получить атомно-разрешенное изображение поверхности достаточно большого размера. Приведенный на рис. 1а кадр записан на узкой террасе, где ограниченное пространство не позволяет атомам хлора двигаться под воздействием зонда СТМ. Соответствующий фурье-образ состоит из сильно уширенных рефлексов и мы не приводим его на рисунке. Хорошего качества СТМ изображения были получены при большей степени покрытия поверхности, начиная с $\theta \approx 0.35$.

¹ Сверхвысоковакуумный сканирующий туннельный микроскоп GPI-300 в настоящее время производится в ИОФ РАН.

Отметим, что на СТМ изображениях (см. рис. 1) представлено только одно из трех возможных эквивалентных направлений сжатия (0° , 120° , 240°), в то время как на картинах ДМЭ в силу низкого латерального разрешения видны все ориентации сжатия. Чтобы сравнивать фурье-образ СТМ изображения поверхности с картиной ДМЭ, следует использовать сумму фурье-образов для всех эквивалентных направлений сжатия, как показано на рис. 1г.

Как известно из теории [9], такая ДМЭ картина расщепления структуры ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)R 30° -Cl в обратном пространстве (вставки к рис. 1б, в) в рамках модели одноосного сжатия соответствует формированию либо сверхплотных (super heavy), либо разреженных (light) доменных стенок. Для определения типа доменных стенок и точного положения атомов в доменной стенке на рис. 2а, б приведены фрагменты СТМ изображений, взятых из рис. 1б, в, которые совмещены с атомной сеткой подложки Cu(111) (пересечения соответствуют положениям атомов меди). Наложение решеток адсорбата и подложки было сделано с учетом следующих фактов: а) атомы хлора в структуре ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)R 30° -Cl занимают fcc-центры адсорбции [1, 4]; б) сдвиг фазы между доменами, разделенными доменными стенками, постоянен, т.е. каждый третий домен сфазирован [8]. Оказалось, что яркие пятна (атомы) в СТМ изображении соответствуют положениям атома в структуре ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)R 30° -Cl и образуют идеальный гексагон (рис. 2а), а темные пятна занимают несимметричные адсорбционные центры и образуют искаженный, сжатый гексагон (рис. 2а). Таким образом, именно менее яркие пятна в СТМ изображении соответствуют атомам в доменной стенке. Поскольку расстояния между атомными рядами в доменной стенке оказываются меньше соответствующих расстояний в домене, указанные доменные стенки классифицируются нами как сильно релаксированные сверхплотные доменные стенки. Было установлено, что при степени покрытия ($1/3 < \theta < 0,38$) доменные стенки состоят из трех-четырех атомных рядов (рис. 2а), а при больших степенях покрытия

($\theta > 0,4$) мы наблюдали два или три атомных ряда (рис. 2б) в доменной стенке.

Было установлено, что процесс уплотнения слоя прекращается при степени покрытия ($\theta \approx 0,41$), когда в домене ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)R 30° -Cl остается только один атомный ряд. Наименьшее межатомное расстояние составляет 3,5 Å, что несколько меньше ван-дер-ваальсова диаметра атома хлора (3,60 Å).

Cu(111)/I₂. Для хемосорбированного слоя иода на поверхности Cu(111) мы наблюдали то же самое одноосновное неоднородное сжатие с формированием доменных стенок. На рисунке 3 представлены СТМ изображения поверхности Cu(111) для двух разных покрытий иодом: $\theta \approx 1/3$, структура ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)R 30° -I (рис. 3а) и насыщенный слой, $\theta \approx 0,36$ (рис. 3б). На рисунке 3б отчетливо видны полосы шириной три-четыре атомных ряда каждая с периодом следования примерно 36 Å. Используя процедуру, описанную для построения на рис. 2, мы установили, что расстояния между рядами в полосе оказываются меньше, чем для атомов, расположенных в доменах со структурой ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)R 30° -I (между полос). Это означает, что доменные стенки могут быть либо плотные (heavy), либо сверхплотные (super heavy). Соответствующие фурье-образы и картины ДМЭ представлены на вставках к рис. 3. Наблюдаемое одноосновное расщепление в фурье-образе (рис. 3б) однозначно подтверждает механизм сжатия через доменные стенки.

Для насыщенного покрытия нам удалось также наблюдать расщепление рефлексов от поверхности решетки иода (обычно наблюдается лишь небольшое уширение [13]). В расщепленном рефлексе видны три пятна (рис. 3б) вместо расположенных шести, как следует из [9]. Только тщательный анализ СТМ изображений, подробно описанный в [14], позволил нам определить, что сжатие слоя иода происходит через формирование плотных (heavy) доменных стенок. Как и в случае адсорбции хлора, доменные стенки оказываются сильно релаксированы, и ближайшие атомы в центре доменной стенки находятся на расстоянии около 3,3 Å.

Ag(111)/Cl₂. Как было установлено нами в [15], при комнатной температуре насыщенный слой хлора на поверхности Ag(111) действительно представляет собой однородно сжатую изотропную несоразмерную решетку Ag(111)-(17 × 17)-Cl, в которой элементарная ячейка хлора из 144 (12 × 12) атомов занимает область на поверхности серебра, состоящую из 289 (17 × 17) атомов (рис. 4а, б). Измеренные межатомные расстояния Cl-Cl оказались равными 4,1 Å, а фурье-образ данной структуры (рис. 4в) хорошо совпадает с картинами ДМЭ (рис. 4г), полученными другими авторами [2, 16]. Все наши попытки получить атомно-разрешенные изображения поверхности при меньших покрытиях были неудачны из-за высокой подвижности адсорбированных атомов хлора в рыхлой поверхностной решетке. То, что атомы хлора при покрытиях, меньше насыщенного, подвижны, подтверждается и данными ДМЭ. Получаемые при температурах выше 240 К рефлексы от адсорбционной решетки при $\theta \sim 0,35-0,4$ представляли собой диффузные пятна в положении ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)R 30° [2, 16].

К сожалению, никаких структурных данных для адсорбции хлора при меньших температурах получено не было. Тем не менее определенные предположения о процессе формирования несоразмерной структуры типа Me(111)-(n × n)-Hal можно сделать на основании тем-

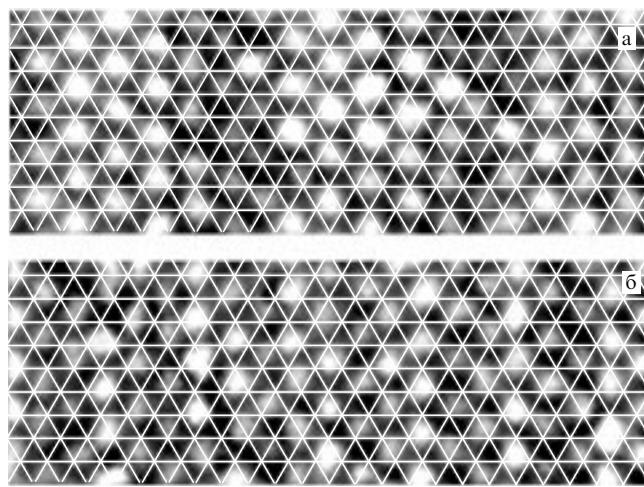


Рис. 2. Фрагменты СТМ изображений для слабо сжатой (а) и сильно сжатой (б) структуры, взятые из рис. 1б, в и наложенные на структурную сетку подложки Cu(111). Пересечения в структурной сетке соответствуют положениям атомов меди в верхнем атомном слое.

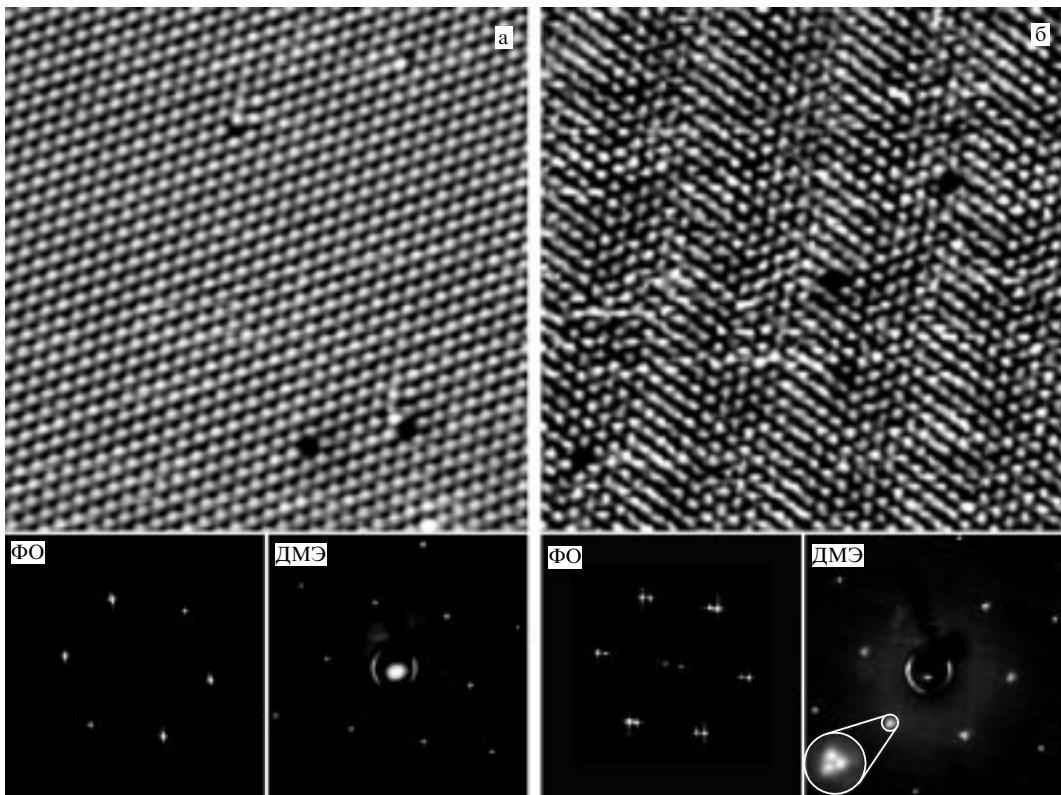


Рис. 3. СТМ изображения 132×132 Å, полученные для моноатомного слоя иода, хемосорбированного на поверхности Cu(111): (а) $\theta = 1/3$; (б) $\theta \approx 0,36$. Параметры записи: $I_t = 0,3$ нА, $U_t = 500$ мВ. Соответствующие фурье-образы СТМ изображений и картины ДМЭ показаны на вставках.

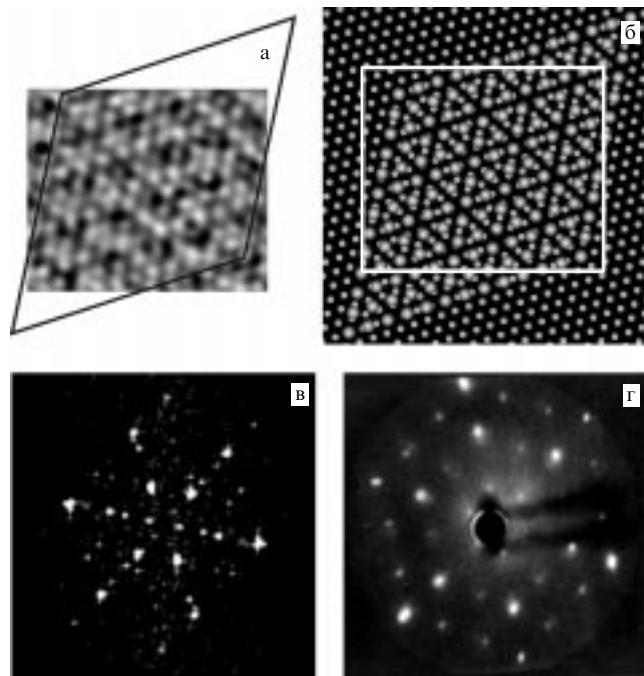


Рис. 4. (а) СТМ изображение 48×40 Å ($I_t = 0,2$ нА, $U_t = 500$ мВ); (б) структурная модель адсорбционной решетки; (в) фурье-образ [15]; (г) картина ДМЭ [2] для насыщенного слоя хлора на поверхности Ag(111). Степень покрытия $\theta \approx 0,50$.

пературной зависимости данных ДМЭ по адсорбции брома на поверхности Ag(111) [17], который так же, как

и хлор, при $T \sim 300$ К формирует несоразмерную структуру Ag(111)-(4×4)-Br [17]. При степени покрытия брома $\theta > 1/3$ изменение температуры в области ~ 250 К приводило к структурному переходу типа "порядок–беспорядок". Каждое диффузное пятно в структуре $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ при охлаждении расщеплялось на шесть пятен, составляющих правильный треугольник. Полученная картина ДМЭ оказывается близкой к наблюдаемой нами для адсорбции хлора на Cu(111) (см. рис. 1).

Для объяснения указанных результатов в работе [17] использовалась модель однородного изотропного сжатия. Принимая во внимание представленные в настоящей работе результаты, мы считаем, что существует критическая температура, ниже которой кинетическая энергия адсорбированных атомов оказывается меньше глубины потенциального рельефа подложки и процесс сжатия слоя происходит одноосно, через формирование доменных стенок.

Диффузные картины ДМЭ со структурой $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$, наблюдаемые при комнатной температуре для слоев хлора и брома, адсорбированных на Ag(111), можно объяснить сильными флуктуациями доменных стенок, или, возможно, даже их разрушением. По-видимому, при температурах выше критической адсорбат слабо чувствует потенциальный рельеф подложки, и сжатие слоя может происходить однородно. Влияние кристаллической структуры подложки проявляется в ориентации несоразмерной решетки адсорбата, которая совпадает с ориентацией подложки. Мы полагаем, что критическая температура перехода для слоя хлора на поверхности Ag(111) должна быть ниже

240 К. Аналогично можно предположить, что для слоев хлора и иода на поверхности Cu(111) критическая температура должна быть выше комнатной.

Таким образом, нами впервые показано, что наблюдаемые в картинах дифракции электронов структуры Me(111)–($n\sqrt{3} \times n\sqrt{3}$)R30°–Hal представляют собой одноосноскжатые неоднородные решетки, состоящие из доменов со структурой ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)R30°–Hal, которые разделены линейными доменными стенками. Внутри доменных стенок атомы галогена расположены более плотно и занимают адсорбционные центры менее глубокие, чем в домене. Установлено, что сжатие структуры Me(111)–($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)R30°–Hal может происходить как через формирование сверхплотных доменных стенок (случай Cu(111)/Cl₂), так и через формирование плотных доменных стенок (случай Cu(111)/I₂). Высказано предположение, что наблюдаемые несоразмерные структуры Me(111)–($n \times n$)–Hal могут формироваться при температурах поверхности выше критической, т.е. в условиях, когда кинетическая энергия атома адсорбата становится больше глубины потенциального рельефа подложки и сжатие происходит однородно и изотропно, без формирования доменных стенок. Предполагается, что такой температурой для Ag(111)/Br₂ является $T = 250$ К, для Ag(111)/Cl₂ температура перехода должна быть ниже 240 К, а для Cu(111)/Cl₂ и Cu(111)/I₂ — выше 300 К.

Данная работа была выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и технологий РФ (проект № 1.7.99).

Список литературы

1. Jones R G *Prog. Surf. Sci.* **27** 25 (1988)
2. Rovida G, Pratesi F *Surf. Sci.* **51** 270 (1975)
3. Goddard P J, Lambert R M *Surf. Sci.* **67** 180 (1977)
4. Jones R G, Kadodwala M *Surf. Sci.* **370** L219 (1997)
5. Конторова Т А, Френкель Я И ЖЭТФ **8** 1340 (1938)
6. Frank F C, van der Merwe J H *Proc. R. Soc. London* **198** 205 (1949)
7. Frank F C, van der Merwe J H *Proc. R. Soc. London* **198** 216 (1949)
8. Bak P *Rep. Prog. Phys.* **45** 587 (1982)
9. Kern K et al. *Solid State Commun.* **62** 391 (1987)
10. Lamble G M et al. *Phys. Rev B* **34** 2975 (1986)
11. Holmes D J et al. *J. Vac. Sci. Technol. A* **5** 703 (1987)
12. Eltsov K N et al. *Phys. Low-Dim. Struct.* (7/8) 115 (1996)
13. Inukai J, Osawa Y, Itaya T *J. Phys. Chem. B* **102** 10034 (1998)
14. Andryushchkin B V, Eltsov K N, Shevlyuga V M *Phys. Rev B* (послано в печать)
15. Andryushchkin B V et al. *Surf. Sci.* **407** L633 (1998)
16. Bowker M, Waugh K C *Surf. Sci.* **134** 639 (1983)
17. Holmes D J, Panagiotides N, King D A *Surf. Sci.* **222** 285 (1989)

PACS numbers: 61.16.Ch, 68.35.-p, 78.50.-w

Туннельная спектроскопия локализованных состояний единичных примесных атомов на поверхности полупроводников

Н.С. Маслова, В.И. Панов, С.В. Савинов

Примесные состояния и атомные дефекты играют ключевую роль при формировании электронных систем на поверхности и границах раздела полупроводников.

С уменьшением размеров и с понижением размерности системы влияние изолированных локализованных состояний становится определяющим и требует детального изучения их взаимодействия с поверхностной структурой кристалла [1]. Сканирующая тунNELьная микроскопия и спектроскопия (СТМ/СТС) [2] является, по нашему мнению, наиболее совершенным методом для такого рода исследований, поскольку позволяет изучать свойства единичных локализованных состояний и их взаимодействие на поверхности и дает принципиальную возможность идентифицировать изолированную атомную примесь по особенностям в спектре тунNELьной проводимости и СТМ изображению. Вместе с тем, особенности тунNELирования в СТМ контактах, масштабы которых сопоставимы с межатомными расстояниями, приводят к существенно неравновесным процессам, что вызывает появление эффектов, искажающих первоначальную (невозмущенную) плотность состояний и затрудняет интерпретацию результатов измерений. Основные из этих эффектов были изучены нами в работах [3–9] и последовательно учитываются при анализе экспериментов.

В настоящем сообщении представлены результаты исследований изолированных локализованных и взаимодействующих примесных состояний единичных атомов на поверхности полупроводников A₃B₅. Измерения проводились на чистой поверхности (110) монокристаллов GaAs и InAs с различными легирующими примесями при температуре 4 К.

На рисунке 1 в качестве характерного примера приведено СТМ изображение примесных атомов Si и Zn на поверхности GaAs (110), которые различаются симметрией и радиусом локализации примесного состояния. Основное различие атомов примеси определяется по особенностям в спектрах тунNELьной проводимости. На рисунке 2а–в приведены СТМ изображения и СТС

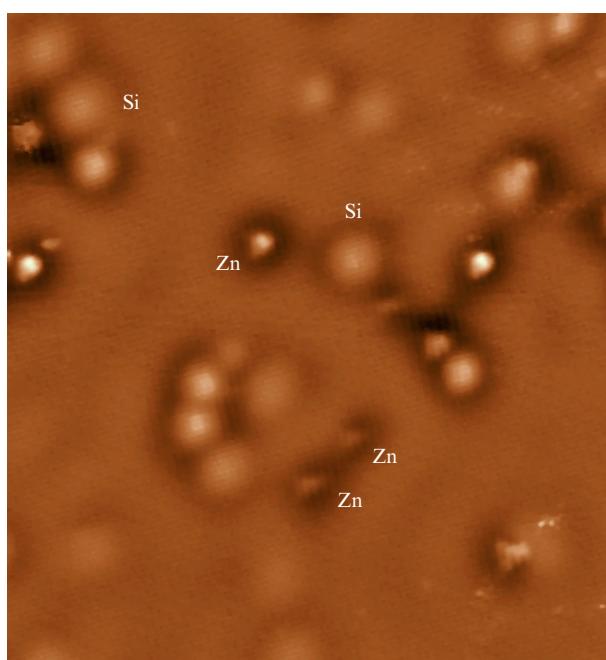


Рис. 1. СТМ изображение участка поверхности GaAs (110) с двойным легированием атомами Si и Zn. Размер изображения 40,8 × 40,8 нм, тунNELьное напряжение на образце $V_t = 1,5$ В.