

ВЛИЯНИЕ РЕКОНСТРУКЦИИ ПОВЕРХНОСТИ Si(111)-7 × 7 НА ДИФфуЗИЮ АТОМОВ СТРОНЦИЯ

*Р. А. Жачук, С. А. Тийс, Б. З. Ольшанецкий**

*Институт физики полупроводников Сибирского отделения Российской академии наук
630090, Новосибирск, Россия*

Поступила в редакцию 14 марта 2011 г.

Методами сканирующей туннельной микроскопии и моделированием с использованием теории функционала плотности и метода Монте-Карло исследована диффузия атомов стронция по поверхности Si(111) при комнатной температуре. Найдено, что на процесс диффузии значительное влияние оказывает реконструкция чистой поверхности кремния со структурой 7 × 7. Определена средняя скорость движения атома стронция в ячейке структуры 7 × 7. Определены основные пути диффузии атома стронция и соответствующие им энергии активации. Показано, что на формирование полученных с помощью сканирующего туннельного микроскопа изображений поверхности Si(111)-7 × 7 с адсорбированными атомами стронция значительное влияние оказывает смещение электронной плотности от атома стронция к ближайшим адатомам кремния в структуре 7 × 7.

1. ВВЕДЕНИЕ

Диффузия адсорбированных атомов на поверхностях кристаллов — это фундаментальный физический процесс, определяющий формирование наноструктур и рост тонких пленок. Ранее было установлено, что на диффузию адатомов влияет реконструкция поверхности [1, 2]. Потенциальная энергия адсорбированного атома зависит от его положения в ячейке реконструированной поверхности. Таким образом, пространственное распределение потенциальной энергии определяет предпочтительные места адсорбции и диффузионные барьеры [3]. В литературе можно найти ряд примеров влияния реконструкции на диффузию адатомов на поверхности Si(111)-7 × 7. После адсорбции малого количества свинца на поверхности кремния можно было наблюдать характерные яркие пятна в половинках ячеек (ПЯ) структуры 7 × 7 с помощью сканирующего туннельного микроскопа (СТМ) [4]. Было установлено, что яркие пятна на СТМ-изображениях вызваны тепловым движением атомов свинца между различными местами адсорбции в пределах ПЯ-7 × 7, более быстрым, чем сканирующее движение острия СТМ. Диффузионные прыжки между соседними ПЯ-7 × 7 были намного более редкими из-за высо-

кого диффузионного барьера в области димеров на границе ячеек. Позднее сообщалось о сходном поведении других адсорбированных атомов на поверхности Si(111)-7 × 7 после адсорбции атомов Si [5–7], Al [8], Tl [9], Sn [10], Ag [11], Y [12].

Таким образом, поверхность Si(111)-7 × 7 представляет собой удобную модельную систему для изучения блуждания адсорбированного атома по дискретной и хорошо упорядоченной поверхности. Большинство исследований было посвящено изучению прыжков адатомов между ПЯ-7 × 7 и связанному с ними росту атомных кластеров, в то время как движение адсорбированных атомов внутри ячеек структуры 7 × 7 детально не рассматривалось. Было опубликовано всего несколько работ, в которых поведение адсорбированных атомов в ячейке структуры 7 × 7 изучали с помощью расчетов *ab initio* [13–15]. Так, в работе [13] авторы использовали ячейку размером 4 × 4 для моделирования локальной периодичности 2 × 2 кремниевых адатомов в структуре Si(111)-7 × 7. Они нашли, что наиболее предпочтительные места для адсорбции или центры притяжения для атомов K, Mg, Ga и Ge расположены вокруг рест-атомов Si в ячейках 7 × 7, в то время как области с оборванными связями кремния энергетически невыгодны. Проведенные расчеты с использованием ячейки размером 7 × 7 показали, что при адсорбции атомов Pb и Si области, расположенные

*E-mail: olshan@isp.nsc.ru

в центре притяжения и ближе к центру $\text{ПЯ-}7 \times 7$, более энергетически выгодны, чем расположенные ближе к угловым вакансиям [14, 15].

Хотя адсорбцию и диффузию адатомов на поверхности $\text{Si}(111)\text{-}7 \times 7$ изучали ранее экспериментально и теоретически, не было сделано попыток оценить среднюю скорость диффузионного движения атома в пределах $\text{ПЯ-}7 \times 7$. Не было также проанализировано влияние изменения электронной структуры поверхности, вызванного адсорбцией адатомов, на получаемые СТМ-изображения. Это привело к ошибочной интерпретации распределения интенсивности в некоторых экспериментальных СТМ-изображениях, полученных ранее. В представленной ниже работе приведены результаты изучения адсорбции и диффузии атомов стронция по поверхности кремния $(111)\text{-}7 \times 7$ с помощью СТМ, расчетов на основе теории функционала плотности и моделирования Монте-Карло.

2. УСЛОВИЯ ЭКСПЕРИМЕНТА И ДЕТАЛИ МОДЕЛИРОВАНИЯ

Эксперименты проводили в сверхвысоковакуумной камере с давлением остаточных газов около $9 \cdot 10^{-11}$ мм рт. ст., оборудованной системой СТМ производства фирмы OMICRON. Образцы кремния с ориентацией $(111) (\pm 0.5^\circ)$ прогревали пропусканьем постоянного тока. Калибровку температуры образца осуществляли с помощью оптического пирометра. Процедура очистки поверхности образца в вакуумной камере состояла из отжига образца при температуре $T = 600^\circ\text{C}$ и давлении в камере $(1\text{--}2) \cdot 10^{-10}$ мм рт. ст. в течение 4 ч и последующего отжига при $T = 1250^\circ\text{C}$ в течение нескольких секунд. Затем образец охлаждали со скоростью примерно $50^\circ\text{C}/\text{мин}$ в температурном диапазоне $900\text{--}350^\circ\text{C}$ путем ступенчатого уменьшения величины прогревающего тока.

Источником атомов Sr служила танталовая трубка с помещенным внутрь кусочком стронция. Трубку прогревали прямым пропусканьем постоянного тока. После осаждения малого количества стронция (около 10^{-3} монослоя) на поверхности $\text{Si}(111)$ при комнатной температуре отдельные атомы Sr можно было распознать по характерным ярким пятнам на СТМ-изображениях, вызванным быстрым тепловым движением атомов Sr в пределах $\text{ПЯ-}7 \times 7$. Количество осажденного стронция можно было оценить, непосредственно подсчитывая количество характерных ярких пятен на СТМ-изображениях, которые

записывали в режиме постоянного туннельного тока. В качестве зондов СТМ использовали вольфрамовые иглы, полученные электролитическим травлением в растворе КОН. Для быстрого отключения схемы травления использовали схему электронного ключа, которая реагирует на резкое уменьшение тока в момент разрыва вольфрамовой проволоки и предотвращает дальнейшее травление и затупление иглы. Для очистки иглы от окисла и других загрязнений, присутствующих на поверхности, ее прогревали в вакууме. На СТМ-изображениях, приведенных в данной работе, мы указываем полярность приложенного напряжения на образце. Таким образом, положительная полярность свидетельствует о том, что туннелирование электронов происходит из острия СТМ в пустые электронные состояния образца и наоборот.

Расчеты на основе теории функционала плотности были выполнены с помощью программного обеспечения Siesta, использующего атомные орбитали в качестве базисных функций [16]. Электроны внутренних оболочек учитывали с помощью псевдопотенциалов [17]. Нами был использован корреляционно-обменный функционал в приближении обобщенного градиента (generalized gradient approximation, GGA) [18]. Ранее было показано [19], что при описании адсорбции на поверхности, в особенности в районе седловых точек, где происходят разрыв старых связей и образование новых, приближение GGA дает более точные результаты, чем приближение локальной плотности (local-density approximation, LDA). Интегрирование по зоне Бриллюэна проводилось только в точке Г. Использование одной лишь точки Г для интегрирования оправдано в данном случае из-за больших латеральных размеров ячейки 7×7 . Это приближение было использовано в нескольких работах по изучению реконструкции структуры 7×7 [14, 15]. Для численного интегрирования была использована однородная сетка в прямом пространстве с шагом $0.126 \text{ \AA}$ вдоль сторон ячейки 7×7 и шагом $0.116 \text{ \AA}$ по высоте.

Ячейка для моделирования представляла собой повторяющиеся слои кремния толщиной в четыре атомных слоя и вакуумное пространство толщиной $11 \text{ \AA}$. Такая толщина слоя Si была использована при изучении адсорбции Pb и Si на поверхности $\text{Si}(111)\text{-}7 \times 7$ [14, 15]. На одной из поверхностей кристаллической решетки кремния задавалась структура 7×7 в соответствии с DAS-моделью (dimer adatom stacking-fault), предложенной в работе [20]. Адсорбированный атом Sr добавляли на реконструированную поверхность 7×7 , в то время как обо-

рванные связи Si на противоположной, нереконструированной, поверхности кремния насыщали атомами водорода с длиной связи Si–H примерно 1.5 Å. Таким образом, в ячейке для моделирования насчитывалось 446 атомов. Во всех расчетах верхние три атомных слоя кремния могли свободно релаксировать, а положения атомов нижнего слоя кремния и атомов водорода были фиксированы. Для вычисления зависимости потенциальной энергии адсорбированного атома Sr от положения в ячейке Si(111)-7×7 атом Sr помещали на высоте 3 Å над поверхностью решетки кремния, при этом его координата z (высота над слоем кремния) могла свободно изменяться, а координаты в плоскости xy были фиксированы. Система релаксировала до тех пор, пока силы, действующие на атомы, не становились менее 0.04 эВ/Å.

Поскольку число атомов в ячейке достаточно большое, для того чтобы задача могла быть решена в разумное время, мы использовали различный набор базисных функций для атомов разного типа и атомов Si различных слоев. Так, для атомов H(1s¹) и атомов Si(3s²3p²) в объеме кристалла (два нижних атомных слоя) была использована одна радиальная функция на каждую проекцию углового момента m заполненной валентной орбитали, т. е. всего одна функция на каждый атом H и четыре функции на атом Si в объеме кристалла. Для атомов Si на поверхности (два верхних атомных слоя и адатомы кремния в структуре 7×7) мы использовали по две функции на каждую проекцию углового момента m заполненной валентной орбитали (s и p) плюс одна функция на каждую проекцию углового момента m следующей пустой d -орбитали (13 функций на атом). Для атома Sr(5s²) использовали по три радиальные функции для каждой проекции углового момента заполненной валентной s -орбитали и следующих двух пустых p - и d -орбиталей (27 функций на атом Sr). Для сравнения были проведены вычисления при использовании других наборов базисных функций для атома Sr, а также при использовании LDA-приближения для корреляционно-обменной энергии [21].

3. РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

3.1. Определение скорости движения атома Sr в ячейке Si(111)-7×7

На рис. 1 приведены два СТМ-изображения одной области поверхности Si(111), полученные последовательно, одно за другим, после напыления строн-

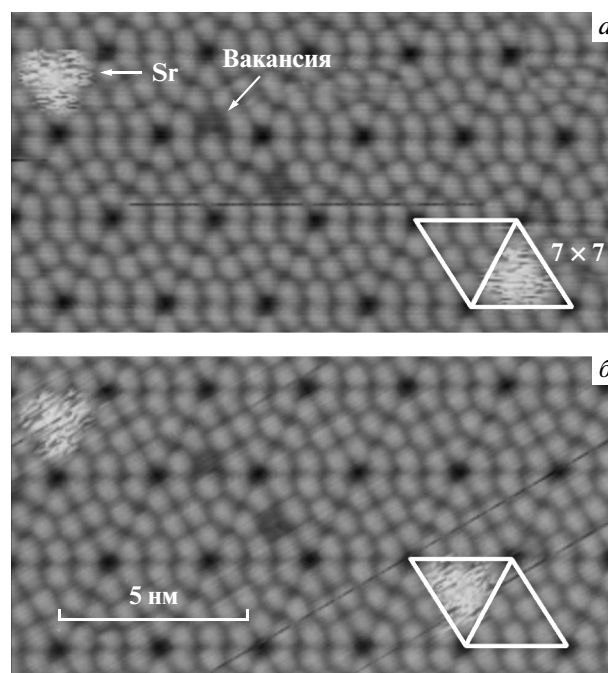


Рис. 1. Два последовательных СТМ-изображения одного участка поверхности Si(111) с адсорбированными атомами Sr. Атом Sr в нижнем правом углу рис. а перепрыгивает в соседнюю ПЯ-7×7 на рис. б; $U = 1.9$ В, $I = 0.02$ нА

ция. Две вакансии, наблюдаемые на обоих изображениях, служат в качестве ориентира. На рисунках можно видеть яркие пятна в ПЯ структуры 7×7, которые свидетельствуют о присутствии в этих местах отдельных атомов Sr на поверхности кремния. Рисунок, в частности, показывает отдельный диффузионный скачок атома Sr между соседними ПЯ структуры 7×7. Так, можно видеть, что атом Sr в правом нижнем углу рис. 1а переместился из одной ПЯ-7×7 в соседнюю половину на рис. 1б.

На рис. 2а показано увеличенное СТМ-изображение яркого пятна от атома Sr в ПЯ Si(111)-7×7, полученное при скорости движения острия $v_{tip} = 7$ нм/с. На профиле этого пятна вдоль направления x на рис. 2б видны следы высокочастотных флуктуаций сигнала. На рис. 3а–г приведены экспериментальные СТМ-изображения атома Sr в ПЯ структуры 7×7, полученные при скоростях движения острия от 7 до 292 нм/с. Из рисунков видно, что длина штрихов в направлении x непрерывно увеличивается при увеличении скорости движения острия (т. е. от рис. 3а к рис. 3г).

Для того чтобы правильно интерпретировать упомянутые выше наблюдения, нужно заметить,

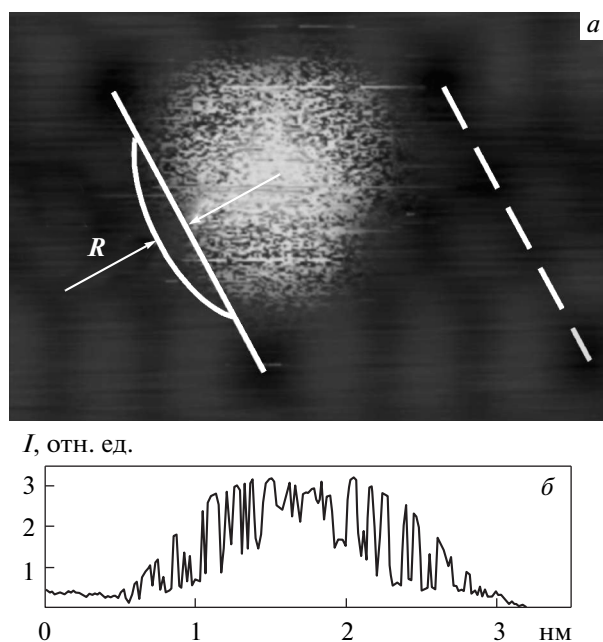


Рис. 2. а) Увеличенное СТМ-изображение атома Sr на поверхности Si(111). Размер области $5.7 \times 4.0 \text{ нм}^2$, $v_{tip} = 7 \text{ нм/с}$, $U = 1.6 \text{ В}$, $I = 0.03 \text{ нА}$. б) Профиль яркого пятна на рис. а в направлении x

что время отклика системы обратной связи СТМ при использованных параметрах сканирования составляло около 6 мс [22]. Для оценки времени отклика системы обратной связи мы сканировали одноатомную ступень на поверхности Si(111) перпендикулярно ее краю в направлении лежащей ниже террасы в режиме постоянного тока при нескольких значениях скорости острия. При больших скоростях движения острия можно было наблюдать уменьшение туннельного тока непосредственно после пересечения острием края ступени. Время, необходимое системе обратной связи для восстановления предустановленного значения туннельного тока, — это и есть время отклика системы обратной связи СТМ.

Таким образом, время отклика системы обратной связи СТМ больше, чем время, необходимое для записи одного штриха, входящего в состав светлого пятна от атома Sr на СТМ-изображениях: $\tau = L/v_{tip} \approx 1.5\text{--}2.5 \text{ мс}$, где L — средняя длина штриха. Наблюдаемые штрихи на СТМ-изображениях не отражают топографию поверхности, так как система обратной связи СТМ слишком инертна, чтобы адекватно реагировать на быстро меняющийся входной сигнал. Поэтому вертикальное положение острия можно считать постоянным во время скани-

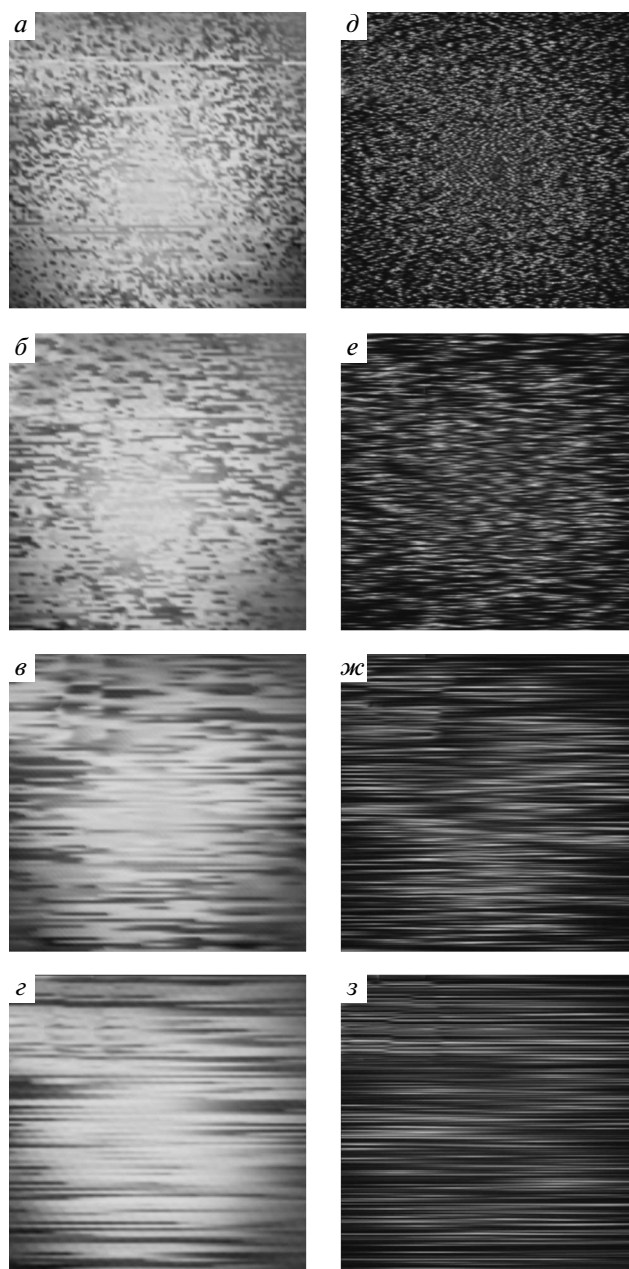


Рис. 3. Экспериментальные СТМ-изображения движущегося в пределах ПЯ-7 $\times$ 7 атома Sr, полученные при скоростях острия $v_{tip} = 7 \text{ нм/с}$ (а), 28 нм/с (б), 125 нм/с (в), 292 нм/с (г) ($U = 1.6 \text{ В}$, $I = 0.03 \text{ нА}$, размер области сканирования $1.8 \times 1.8 \text{ нм}^2$), а также результаты компьютерного моделирования, использующего модель независимо движущихся атома Sr и сканирующего острия $v_{tip}/v_{Sr} = 0.02$ (д), 0.1 (е), 0.4 (ж), 1.0 (з) ($L = 1.8 \text{ нм}$, $R = 0.3 \text{ нм}$)

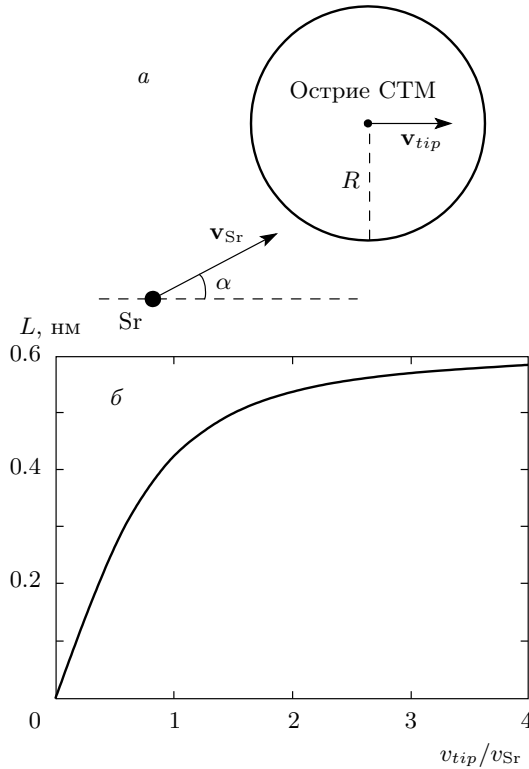


Рис. 4. Схематические изображения острия СТМ и атома Sr (а) и вид аналитической зависимости длины штрихов на СТМ-изображениях от отношения скоростей острия и атома Sr (б)

рования области с адсорбированным атомом Sr.

Приблизительный вид зависимости средней длины штриха от скорости острия СТМ можно получить аналитически. В нашей модели острие имеет конечный радиус R , а атом Sr считаем точечным. Пусть острие движется в направлении оси x со скоростью v_{tip} (рис. 4а). Атом Sr движется хаотически, пересекая область острия под разными углами по отношению к оси x (для простоты все углы равновероятны). Область, в которой движется атом Sr, будем считать бесконечной, т. е. мы пренебрегаем влиянием отражения атома Sr от границ ячейки 7×7 на длину штриха. Длина штриха определяется скоростью острия v_{tip} и временем τ , в течение которого атом Sr пересекает область острия (временем взаимодействия):

$$L = v_{tip}\tau. \quad (1)$$

В свою очередь, время взаимодействия τ зависит от радиуса острия R и скорости v_{rel} движения атома стронция относительно острия:

$$\tau \approx 2R/v_{rel}. \quad (2)$$

Проекции скорости v_{rel} на оси x и y равны

$$\begin{aligned} v_{rel,x} &= v_{tip} - v_{Sr} \cos \alpha, \\ v_{rel,y} &= v_{Sr} \sin \alpha, \end{aligned} \quad (3)$$

где α — угол между вектором скорости $\mathbf{v}_{Sr}$ атома стронция и осью x . При усреднении по углам удобно использовать квадрат длины штриха:

$$\langle L^2 \rangle_\alpha = v_{tip}^2 \langle \tau^2 \rangle_\alpha = 4v_{tip}^2 (R^2 / \langle v_{rel}^2 \rangle_\alpha). \quad (4)$$

Далее, используя выражения (3), получаем

$$\begin{aligned} \langle v_{rel}^2 \rangle_\alpha &= \langle v_{rel,x}^2 + v_{rel,y}^2 \rangle_\alpha = \\ &= \langle v_{tip}^2 - 2v_{tip}v_{Sr} \cos \alpha + v_{Sr}^2 \rangle_\alpha = v_{tip}^2 + v_{Sr}^2, \end{aligned} \quad (5)$$

поскольку $\langle 2v_{tip}v_{Sr} \cos \alpha \rangle_\alpha = 0$. В результате для средней длины штриха имеем выражение

$$L = 2R \sqrt{\frac{(v_{tip}/v_{Sr})^2}{(v_{tip}/v_{Sr})^2 + 1}}. \quad (6)$$

Вид этой зависимости для $R = 0.3$ нм представлен на рис. 4б. Величина L монотонно растет при увеличении v_{tip}/v_{Sr} и стремится к насыщению, $L \rightarrow 2R$, при $v_{tip}/v_{Sr} \rightarrow \infty$.

Более точное описание эффекта можно получить с помощью моделирования Монте-Карло. В модели атом Sr движется случайным образом с постоянной скоростью в пределах области размером, равным размеру ПЯ-7 $\times$ 7. При этом острие СТМ сканирует, линия за линией, квадратную область, вмещающую в себя область с движущимся атомом Sr. Для простоты предположим, что величина сигнала или яркость на СТМ-изображениях пропорциональна $\exp(-r/R)$, где r — расстояние от острия СТМ до атома Sr в плоскости сканирования xy . Таким образом, смоделированное изображение зависит от трех параметров: размера W области, в которой происходит хаотическое движение атома стронция, отношения скорости острия к скорости атома стронция, v_{tip}/v_{Sr} , и от радиуса острия R . Параметр W в модели был равен 1.8 нм в соответствии с размером центральной части ПЯ-7 $\times$ 7, где наблюдалось хаотическое движение атома Sr (рис. 3а–г).

Величину параметра R в модели оценивали из рис. 2а, на котором показано увеличенное СТМ-изображение атома Sr на поверхности Si(111). Справа штриховая линия соответствует границе ячейки 7×7 между двумя угловыми вакансиями. В левой части изображения на аналогичную линию наложено яркое пятно от движущегося атома Sr. Перекрытие яркого пятна с соседней ячейкой 7×7 составляет примерно 0.3 нм.

Перекрытие на рис. 2а может быть вызвано несколькими факторами, наиболее очевидными из которых являются конечный радиус острия и конечный размер атома Sr. Точная причина перекрытия на рис. 2а несущественна для определения средней скорости атома Sr. В нашей модели мы считали атом Sr точечным, а острие имело определенный радиус R . Данная модель была выбрана исключительно из-за простоты ее программной реализации. Таким образом, величина R в реальности относится как к атому, так и к острию, и только в модели сделано упрощение, не влияющее, однако, на получаемые результаты.

Смоделированные СТМ-изображения, идентичные представленным на рис. 3д–з, получаются, если, наоборот, считать, что острие является точечным, а атом Sr имеет конечный радиус, так что, в конечном счете, СТМ-изображение определяется сверткой функций, описывающих формы острия и атома Sr. Нужно заметить, что радиусы атомов стронция (0.22 нм) и острия из вольфрама (0.14 нм) в сумме составляют 0.36 нм, что близко к величине перекрытия на рис. 2а. В нашей модели мы положили радиус острия равным величине перекрытия, $R = 0.3$ нм.

На рис. 3д–з показаны результаты моделирования СТМ-изображений. Изменение смоделированных СТМ-картин в зависимости от скорости острия согласуется с экспериментальными результатами (рис. 3а–г). Когда острие движется очень медленно ($v_{tip}/v_{Sr} = 0.02$, рис. 3а), флуктуации сигнала вызывают точечные выбросы, которые на СТМ-изображениях сравнимы с размером пикселя. Они почти изотропны по форме и отражают тот факт, что при неподвижном острие атомы Sr приближаются к нему со всех сторон одинаковым образом, т.е. в модели нет выделенного направления. При увеличении скорости острия точечные выбросы превращаются в штрихи в направлении быстрого сканирования. Причина этого в следующем: если атом Sr движется сонаправленно с острием СТМ, то он взаимодействует с ним дольше, чем если бы атом двигался перпендикулярно или навстречу острию. Поэтому на изображении доминируют штрихи. Можно сказать, что СТМ становится более чувствителен к атомам, которые движутся в том же направлении, что и острие. В пределе, при очень высокой скорости острия ($v_{tip}/v_{Sr} > 1000$), с помощью моделирования можно было получить изображение атома Sr в определенном положении. Однако такую ситуацию нельзя было воспроизвести экспериментально, так как максимальная скорость острия в нашей системе СТМ составляет 1700 нм/с.

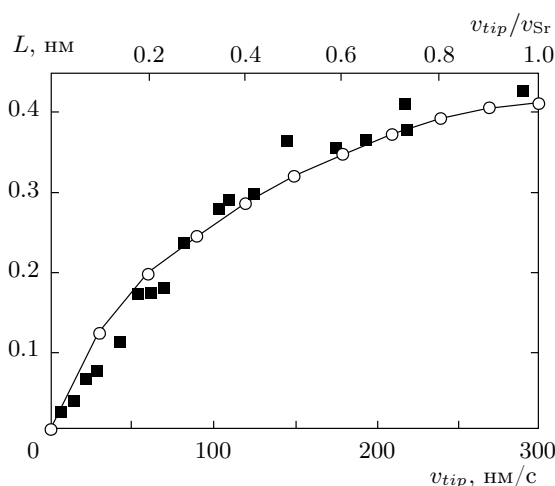


Рис. 5. Зависимость средней длины штриха на СТМ-изображениях от скорости острия: ■ — экспериментальные данные; ○ — результаты моделирования. Нижняя ось абсцисс предназначена для экспериментальных данных, а верхняя — для результатов моделирования

Для того чтобы оценить среднюю скорость атома Sr в ПЯ-7 × 7, мы сравнили среднюю длину штрихов на экспериментальных и смоделированных СТМ-изображениях. Для нахождения средней длины штриха с каждым изображением была проведена операция автокорреляции, а затем профиль получившегося штриха аппроксимирован гауссовой кривой (обработка изображений осуществлялась с помощью программного обеспечения WSXM) [23]. Ширина гауссовой кривой на полувысоте была взята за длину штриха. Соответствие между набором экспериментальных и смоделированных СТМ-изображений устанавливали, сравнивая среднюю длину штриха на этих изображениях. Поскольку средняя длина штриха зависит от v_{tip} в эксперименте и от v_{tip}/v_{Sr} в модели, установленное соответствие экспериментальных и смоделированных данных позволяет оценить скорость v_{Sr} атома стронция. Таким образом, проблема сводится к нахождению таких параметров моделирования, при которых кривая $L(v_{tip}/v_{Sr})$ наилучшим образом аппроксимирует экспериментальную зависимость $L(v_{tip})$. Результаты показаны на рис. 5. Видно, что при выбранных параметрах моделирования теоретическая кривая хорошо аппроксимирует экспериментальные точки. Следовательно, исходя из рис. 5, можно заключить, что средняя скорость атома Sr составляет примерно 300 нм/с. При скорости $v_{tip} = 300$ нм/с достигается равенство скоростей острия СТМ и атома Sr, при этом средняя длина штриха равна примерно 0.4 нм. Тот же

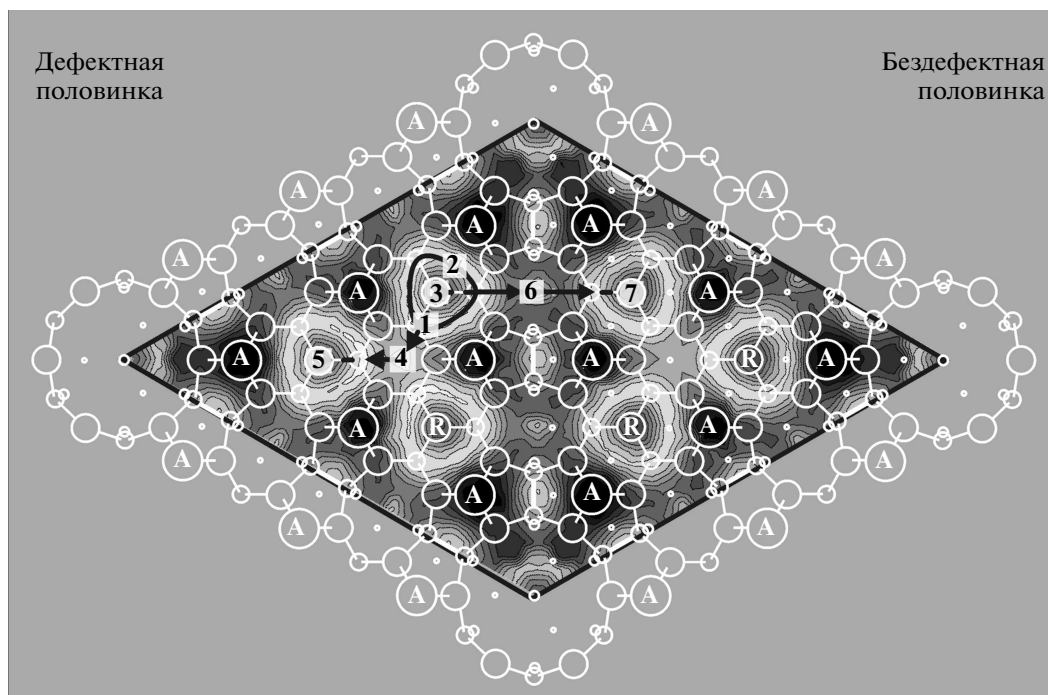


Рис. 6. Рельеф потенциальной энергии для адсорбции атома Sr на поверхности Si(111)- 7×7 . Также показана DAS-модель структуры 7×7 : большие кружки — атомы верхнего слоя, маленькие — атомы лежащих ниже слоев; A — адатомы Si; R — рест-атомы Si. Контурные линии отделяют уровни энергии на 0.2 эВ. Яркие (темные) области соответствуют минимумам (максимумам) энергии и, следовательно, предпочтительным местам адсорбции (переходным состояниям). Стрелки указывают на основные пути миграции атома Sr

результат получается при использовании аналитического выражения (6), а именно, $L = 0.4$ нм при $v_{tip}/v_{Sr} = 1$.

Нужно заметить, однако, что полностью исключить влияние сканирующего острия на движение атома Sr нельзя. Тем не менее мы получили серию экспериментальных СТМ-изображений при обеих полярностях приложенного напряжения, а также при различных значениях туннельного тока и напряжения. Было найдено, что средняя длина штриха практически не зависит от этих параметров, что свидетельствует, по-видимому, о слабом влиянии острия СТМ. Описанный метод оценки средней скорости атома, может быть использован для измерения скоростей атомов других адсорбатов на различных поверхностях кристаллов при разных температурах подложки.

3.2. Рельеф потенциальной энергии для атома Sr в ячейке Si(111)- 7×7

На рис. 6 показан рассчитанный рельеф потенциальной энергии для адсорбции атома Sr на поверхности Si(111) со структурой 7×7 . В соответствии с DAS-моделью структуры 7×7 оборванные связи

Si расположены на адатомах кремния, рест-атомах и атомах Si в угловой вакансии. Светлые (темные) области на рисунке соответствуют минимумам (максимумам) энергии и, следовательно, предпочтительным местам адсорбции (седловым точкам и неустойчивым местам адсорбции). Из этого рисунка можно определить наиболее энергетически выгодные места адсорбции атома Sr в ячейке 7×7 и основные пути миграции адсорбированного атома между ними. Наиболее предпочтительные места адсорбции или центры притяжения расположены вокруг рест-атомов (путь $1 \rightarrow 2 \rightarrow 1$ на рис. 6). В каждой ПЯ- 7×7 имеются три таких центра притяжения, которые соединены между собой путями типа $3 \rightarrow 4 \rightarrow 5$. Положение номер 4 на рис. 6 является седловой точкой и расположено в центре ПЯ- 7×7 . Центры притяжения, расположенные в соседних ПЯ структуры 7×7 (дефектной и бездефектной), соединены между собой путями типа $3 \rightarrow 6 \rightarrow 7$. На этом пути имеется метастабильное состояние (положение 6), расположенное между димерами кремния на границе ПЯ- 7×7 . Заметим, что хотя оборванные связи кремния расположены на адатомах кремния, рест-атомах и атомах Si в угловых вакансиях, эти ме-

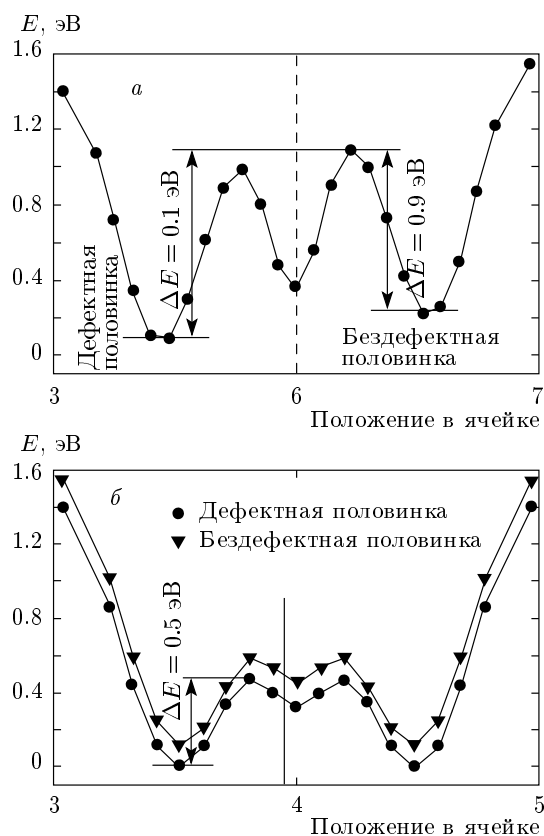


Рис. 7. Профили рельефа потенциальной энергии вдоль путей $3 \rightarrow 6 \rightarrow 7$ (а) и $3 \rightarrow 4 \rightarrow 5$ (б), указанных стрелками и линиями на рис. 6

ста обладают локальным либо глобальным максимумом потенциальной энергии для адсорбированного атома Sr. Неустойчивость адсорбции в этих местах вызвана валентностью 2 атомов Sr, поэтому положения, где формируется лишь одна связь, являются энергетически невыгодными. Пути типов $1 \rightarrow 2 \rightarrow 1$, $3 \rightarrow 4 \rightarrow 5$ и $3 \rightarrow 6 \rightarrow 7$ образуют сеть, которая покрывает поверхность Si(111)- 7×7 целиком. Энергетические барьеры вдоль этих путей определяют динамику атомов Sr на поверхности Si(111)- 7×7 . Нужно заметить, что предпочтительные места адсорбции атома Sr в ячейке 7×7 поверхности Si(111) совпадают с местами, найденными ранее для атомов K, Mg, Ga, Ge, Si и Pb [13–15].

На рис. 7а показан профиль рельефа потенциальной энергии вдоль пути $3 \rightarrow 6 \rightarrow 7$. На нем можно видеть минимум потенциальной энергии стронция в положении 6, соответствующий метастабильному состоянию между димерами кремния. Энергетический барьер для перескока атома Sr из дефектной в бездефектную ПЯ- 7×7 составляет 1.0 эВ, а обратно —

0.9 эВ. На рис. 7б показан профиль рельефа потенциальной энергии вдоль пути $3 \rightarrow 4 \rightarrow 5$. Энергетический барьер для такого диффузионного скачка между двумя центрами притяжения одной ПЯ- 7×7 (как дефектной, так и бездефектной) составляет 0.5 эВ. Энергетический барьер между положениями 1 и 2 (см. рис. 6) в пределах одного центра притяжения составляет всего 0.1 эВ, при этом положение 1 энергетически более выгодно, чем положение 2. Это наблюдали также ранее в случае адсорбции атомов Si [15] и Pb [14]. В соответствии с нашими расчетными данными потенциальная энергия между положениями 1 и 2 меняется монотонно.

Очевидно, что низкий энергетический барьер вдоль пути $1 \rightarrow 2 \rightarrow 1$ вызван высокой концентрацией оборванных связей Si в этой области. При движении атома Sr по этому пути одна из связей Sr–Si образуется с рест-атомом, а вторая — с атомом Si. Во время такого движения связь Sr–рест-атом сохраняется, в то время как вторая связь переключается с одного адатома Si на другой. Поскольку адатомы Si в DAS-модели структуры 7×7 расположены близко друг к другу, разрыв одной связи и образование другой происходят одновременно, и это приводит к низкому энергетическому барьеру. При движении вдоль путей $3 \rightarrow 4$ и $3 \rightarrow 6$ связь Sr–рест-атом рвется, и это приводит к высоким энергетическим барьерам вдоль этих путей (рис. 7а,б).

Предполагая тепловую природу движения атома Sr, можно оценить частоту перескоков атома вдоль различных путей при комнатной температуре. Частота перескоков дается выражением

$$\nu = \nu_0 \exp(-\Delta E/k_B T), \quad (7)$$

где ΔE — высота диффузионного барьера, k_B — постоянная Больцмана, T — температура подложки, а ν_0 — характерная частота фононов системы [3]. Частоту ν_0 можно взять равной дебаевской частоте в кремнии, $\nu_0 = 14$ ТГц. Таким образом, для прыжков из дефектной ПЯ структуры 7×7 в бездефектную половину частота перескоков равна $\nu = 2.4 \cdot 10^{-4}$ Гц ($t = 1/\nu = 4200$ с), а обратно — $\nu = 1.1 \cdot 10^{-2}$ Гц (90 с). Для прыжков между центрами притяжения одной ПЯ- 7×7 (путь $3 \rightarrow 4 \rightarrow 5$) имеем $\nu = 57.8$ МГц ($t = 1.73 \cdot 10^{-5}$ с). Выражение (7) неприменимо для движения атома Sr внутри центра притяжения, поскольку величина энергетического барьера 0.1 эВ сравнима с $k_B T = 0.03$ эВ при комнатной температуре. При таком низком энергетическом барьере при комнатной температуре атом Sr может двигаться почти свободно вокруг рест-атома вдоль пути $1 \rightarrow 2 \rightarrow 1$. Принимая во внимание тот факт, что

типичное время получения одного изображения в СТМ составляет примерно 100 с, мы можем заключить, что во время получения СТМ-изображений атом Sr успевает побывать во всех трех центрах притяжения ПЯ-7×7. Напротив, прыжки атома Sr между ПЯ-7×7 происходят намного реже. Такое поведение действительно наблюдали в эксперименте [22].

Пути миграции атома Sr в бездефектной ПЯ-7×7 те же, что и в дефектной половине. Однако потенциальные энергии адсорбированного атома Sr в бездефектной ПЯ-7×7 примерно на $\Delta E = 0.1$ эВ выше, чем соответствующие энергии дефектной половины. Таким образом, атомы Sr должны преимущественно аккумулироваться в дефектной ПЯ-7×7. Предпочтительную адсорбцию атомов в дефектной ПЯ структуры Si(111)-7×7 при низких покрытиях наблюдали ранее для атомов различных металлов, таких как Pb, Tl, Sn, Ag, Pd, и наши результаты показывают, что тот же эффект имеет место в случае адсорбции атомов Sr.

3.3. Электронные эффекты при формировании СТМ-изображений ячеек Si(111)-7×7 с адсорбированными атомами Sr

На рис. 8а,б показаны экспериментальные СТМ-изображения атома Sr в ПЯ-7×7, полученные при комнатной температуре при обоих полярностях приложенного напряжения. Можно выделить несколько характерных особенностей СТМ-изображений. Во-первых, штрихи, вызванные движением атома Sr, ярче на СТМ-изображениях пустых электронных состояний (рис. 8а), чем на изображениях заполненных состояний (рис. 8б). Во-вторых, на СТМ-изображениях заполненных электронных состояний адатомы Si в ячейке 7×7 с атомом Sr внутри ярче, чем адатомы Si ячейки 7×7 без атома Sr. Более того, три адатома Si, расположенных ближе к центру ПЯ-7×7 (центральных адатомов), на этих изображениях выглядят ярче, чем адатомы, расположенные рядом с угловой вакансией (угловые адатомы). Ниже представлены результаты моделирования СТМ-изображений и обсуждаются причины их характерных особенностей.

На рис. 8в,г показаны смоделированные СТМ-изображения дефектной ПЯ-7×7 с атомом Sr, адсорбированным в положении 1 (см. рис. 6). Изображения смоделированы для режима постоянной высоты при использовании приближения Терсофа–Хамана [24,25]. Они представляют собой локальную плотность электронных состояний

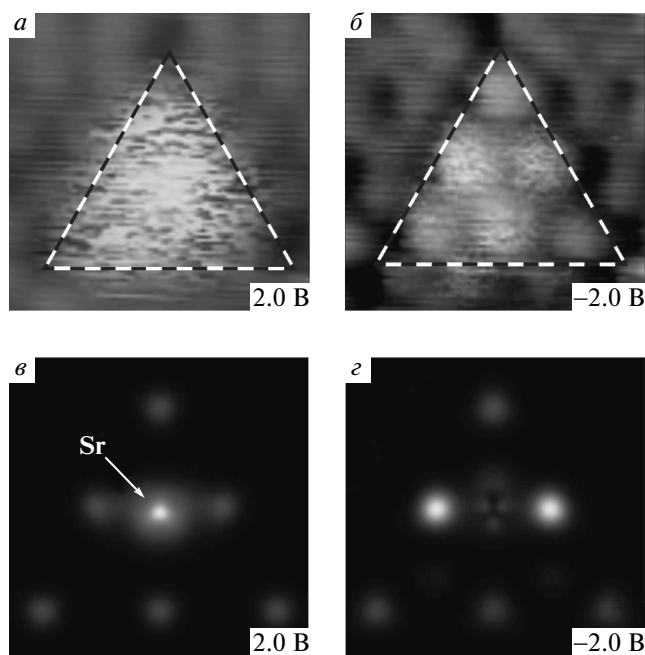


Рис. 8. Экспериментальные СТМ-изображения пустых (а) и заполненных (б) электронных состояний атома Sr, движущегося в ПЯ-7×7 ($I = 0.03$ нА), а также смоделированные СТМ-изображения пустых (в) и заполненных (г) электронных состояний атома Sr, адсорбированного в положении 1 (см. рис. 6)

на определенной высоте над поверхностью, интегрированную между уровнем Ферми и уровнем, соответствующим приложенному напряжению. На рис. 8в,г адатомы кремния видны как яркие пятна в углах и на серединах сторон равносторонних треугольников.

Видно, что атом Sr намного ярче на СТМ-изображениях пустых электронных состояний (рис. 8в), чем на изображениях заполненных состояний (рис. 8г). При этом ближайшие к атому стронция адатомы Si становятся темнее на СТМ-изображениях пустых состояний и ярче на изображениях заполненных. Другими словами, пустые электронные состояния локализованы большей частью на атоме Sr, а заполненные — на адатомах Si, ближайших к атому Sr, т. е. происходит передача заряда от атома Sr к ближайшим к нему адатомам Si. Также в расчетах было обнаружено, что часть заряда от атома Sr передается к рест-атому Si. Однако последний факт слабо влияет на получаемые СТМ-изображения, так как рест-атомы находятся ниже уровня адатомов Si в ячейке 7×7 примерно на 1 Å.

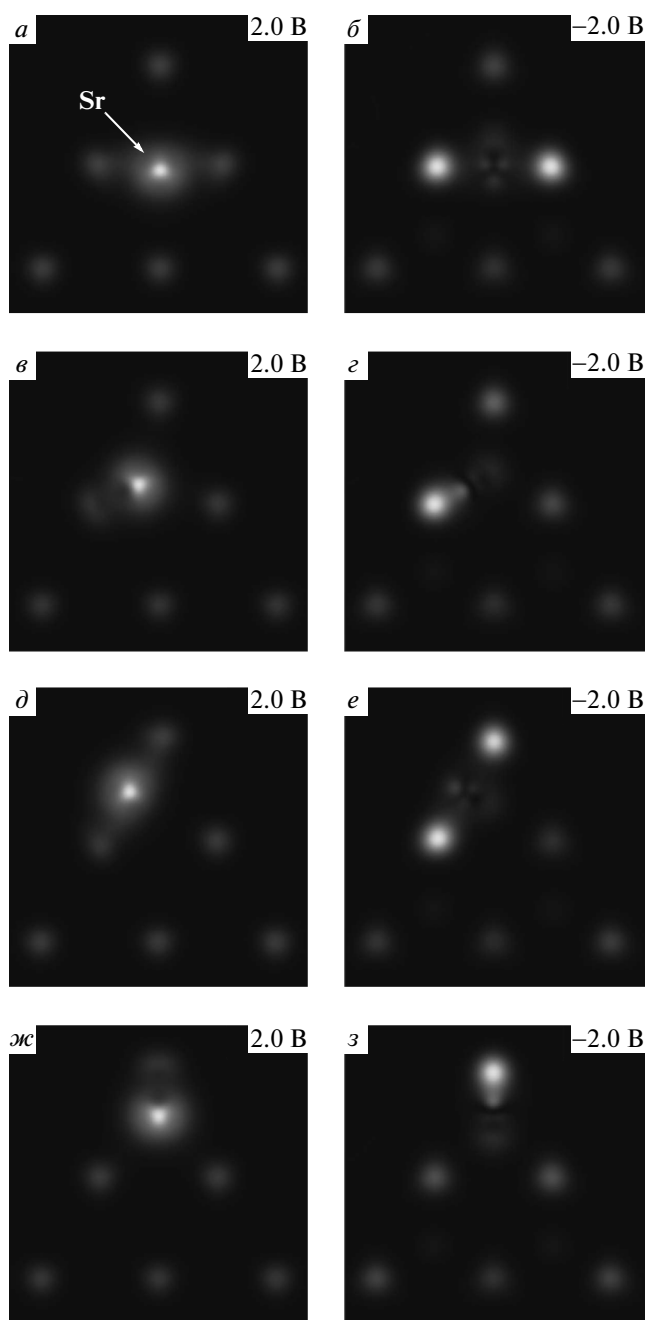


Рис. 9. Смоделированные СТМ-изображения атома Sr, находящегося в четырех различных положениях вдоль пути $1 \rightarrow 2$ в ПЯ- 7×7 : *а, б* — атом Sr в положении 1 на рис. 6; *жс, з* — атом Sr в положении 2 на рис. 6; *в-е* — промежуточные положения атома Sr

Рест-атом окружен тремя адатомами Si вдоль пути $1 \rightarrow 2 \rightarrow 1$ (см. рис. 6). На рис. 9*а, в, д, жс* можно видеть, что при движении атома Sr вокруг рест-атома на СТМ-изображениях заполненных со-

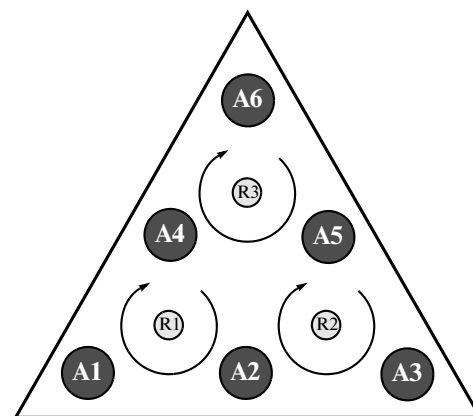


Рис. 10. Схематичный рисунок, поясняющий, почему атом Sr в среднем может быть в два раза чаще обнаружен вблизи центральных адатомов Si, чем вблизи угловых адатомов

стояний последовательно изменяется яркость разных групп адатомов Si. В частности, становится понятно, почему три центральных адатома Si выглядят ярче угловых адатомов на экспериментальных СТМ-изображениях заполненных состояний. Во-первых, в соответствии с рельефом потенциальной энергии на рис. 6, положение 1 более энергетически выгодно, чем положение 2. Вторая причина геометрическая: у центральных адатомов Si есть два ближайших рест-атома, а у угловых адатомов — только один. Таким образом, рассматривая вращение атома Sr последовательно вокруг каждого из рест-атомов, можно видеть, что он находится в два раза чаще вблизи центральных адатомов, чем вблизи угловых. Это проиллюстрировано схематически на рис. 10.

Интерпретация распределения интенсивности на СТМ-изображениях, основанная на передаче заряда от атома Sr к соседним адатомам Si в структуре 7×7 , может быть применена к случаям адсорбции атомов других химических элементов. Например, на рис. 5 из работы [5] опубликованы СТМ-изображения поверхности Si(111)- 7×7 с адсорбированными атомами Si, аналогичные приведенным на рис. 8*а, б*. Авторы интерпретировали более высокую яркость на этих СТМ-изображениях как относительно более длительное время пребывания в этом месте диффундирующего атома Si. Однако СТМ-изображения на рис. 5 работы [5] значительно отличаются от рельефа потенциальной энергии для адсорбированного атома Si, приведенного на рис. 1 работы [15]. Этих различий не должно было быть, если бы интерпретация была верной. Аналогично слу-

чаю со стронцием, на распределение интенсивности на СТМ-изображениях при адсорбции кремния оказывает влияние передача заряда от адсорбированного атома Si к адатомам Si в составе структуры 7×7 . Такое перераспределение заряда возможно, так как из-за различного локального окружения эти атомы будут химически различаться. Это было проверено с помощью моделирования. Мы помещали атом Si в положение 1 ячейки 7×7 на рис. 6 и моделировали СТМ-изображения пустых и заполненных электронных состояний. На получившихся изображениях четко виден эффект передачи заряда, хотя он и был менее выражен, чем в случае адсорбции стронция. Следовательно, прежняя интерпретация распределения яркости на СТМ-изображениях, основанная на относительной длительности пребывания адсорбированного атома, должна считаться неверной.

4. ВЫВОДЫ

Диффузия атомов Sr по реконструированной поверхности Si(111)- 7×7 была исследована экспериментально (СТМ) и теоретически (метод Монте-Карло, теория функционала плотности). Показано, что диффузия в значительной мере определяется реконструкцией этой поверхности. Хаотическое тепловое движение атома Sr в пределах ячейки 7×7 приводит к появлению штрихов на СТМ-изображениях. Получено аналитическое выражение для зависимости средней длины штриха от отношения скоростей острия СТМ и атома Sr. Проведено моделирование СТМ-изображений на основе модели независимо движущихся атома Sr и острия СТМ. Из сопоставления длин штрихов на экспериментальных и смоделированных СТМ-изображениях получена средняя тепловая скорость движения атома Sr в ячейке Si(111)- 7×7 , равная 300 нм/с.

Рассчитан рельеф потенциальной энергии для диффундирующего атома Sr на поверхности Si(111)- 7×7 . Наиболее глубокие минимумы энергии или центры притяжения находятся вокруг рест-атомов. Главный диффузионный путь между центрами притяжения одной ПЯ- 7×7 проходит через ее центр. Соответствующий энергетический барьер составляет 0.5 эВ. Пути миграции атомов Sr между центрами притяжения, расположенными в соседних ПЯ- 7×7 , пролегают между димерами Si на границе ячейки. Энергетические барьеры для перескоков из дефектной в бездефектную ПЯ- 7×7 и в обратном направлении составляют соответственно 1.0 эВ и 0.9 эВ.

С помощью компьютерного моделирования проанализированы отдельные стадии движения атома Sr на поверхности Si(111)- 7×7 . Предложена интерпретация распределения интенсивности на СТМ-изображениях поверхностей Si(111) с адсорбированными атомами Sr, основанная на передаче заряда от адсорбированного атома к соседним атомам Si в структуре 7×7 , которая может быть применена к случаям адсорбции атомов других химических элементов.

Авторы выражают благодарность информационно-вычислительному центру НГУ за предоставление доступа к вычислительным ресурсам кластера. Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 10-02-00199).

ЛИТЕРАТУРА

1. Ю. Л. Гаврилюк, В. Г. Лифшиц, *Поверхность* **4**, 82 (1983).
2. A. E. Dolbak, R. A. Zhachuk, and B. Z. Olshanetsky, *Central Europ. J. Phys.* **2**, 254 (2004).
3. F. Bechstedt, *Principles of Surface Physics*, Springer, New York (2003).
4. J. M. Gómez-Rodríguez, J. J. Sáenz, A. M. Baró et al., *Phys. Rev. Lett.* **76**, 799 (1996).
5. T. Sato, S. Kitamura, and M. Iwatsuki, *Surf. Sci.* **445**, 130 (2000).
6. H. Uchida, S. Watanabe, H. Kuramochi et al., *Phys. Rev. B* **66**, 161316(R) (2002).
7. H. Uchida, S. Watanabe, H. Kuramochi et al., *Surf. Sci.* **532**, 737 (2003).
8. H. Uchida, T. Kuroda, F. B. Mohamad et al., *Phys. Stat. Sol. B* **241**, 1665 (2004).
9. L. Vitali, M. G. Ramsey, and F. P. Netzer, *Phys. Rev. Lett.* **83**, 316 (1999).
10. O. Custance, I. Brihuega, J. M. Gómez-Rodríguez, and A. M. Baró, *Surf. Sci.* **482**, 1406 (2001).
11. J. Mysliveček, P. Sobotík, I. Ošťádal, and T. Jarošímek, *Phys. Rev. B* **63**, 045403 (2001).
12. C. Polop, E. Vasco, J. A. Martín-Gago, and J. L. Sacedón, *Phys. Rev. B* **66**, 085324 (2002).
13. K. Cho and E. Kaxiras, *Surf. Sci.* **396**, L261 (1998).
14. O. Custance, S. Brochard, I. Brihuega et al., *Phys. Rev. B* **67**, 235410 (2003).

15. C. M. Chang and C. M. Wei, Phys. Rev. B **67**, 033309 (2003).
16. J. M. Soler, E. Artacho, J. D. Gale et al., J. Phys.: Condens. Matter **14**, 2745 (2002); <http://www.icmab.es>.
17. N. Troullier and J. L. Martins, Phys. Rev. B **43**, 1993 (1991).
18. J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. **77**, 3865 (1996).
19. B. Hammer, M. Scheffler, K. W. Jacobsen, and J. K. Nørskov, Phys. Rev. Lett. **73**, 1400 (1994).
20. K. Takayanagi, Y. Tanishiro, and M. Takahashi, Surf. Sci. **164**, 367 (1985).
21. R. Zhachuk, B. Olshanetsky, J. Coutinho, and S. Pereira, Phys. Rev. B **81**, 165424 (2010).
22. R. Zhachuk, S. Teys, B. Olshanetsky, and S. Pereira, Appl. Phys. Lett. **95**, 061901 (2009).
23. <http://www.nanotec.es>; I. Horcas, R. Fernandez, J. M. Gómez-Rodríguez et al., Rev. Sci. Instr. **78**, 013705 (2007).
24. J. Tersoff and D. R. Hamann, Phys. Rev. Lett. **50**, 1998 (1983).
25. J. Tersoff and D. R. Hamann, Phys. Rev. B **31**, 805 (1985).