

13

Структурный и фазовый анализ поверхностей $\text{Ge}(111)c(2 \times 8)$, $\text{Si}(100)(2 \times 1)$ и $\text{BaO/Si}(100)$ с помощью гистограмм высот в сканирующей туннельной микроскопии

© М.В. Кузьмин, Д.А. Мальков

ФТИ им. А.Ф. Иоффе, Санкт-Петербург, Россия
E-mail: m.kuzmin@mail.ioffe.ru

Поступило в Редакцию 3 февраля 2025 г.

В окончательной редакции 3 февраля 2025 г.

Принято к публикации 2 марта 2025 г.

Показано, что с помощью количественного анализа распределения высот рельефа в сканирующей туннельной микроскопии можно получать данные не только о шероховатости, но и об атомном строении, морфологической структуре и фазовом составе исследуемых образцов. Приведены результаты такого анализа для хорошо известных модельных поверхностей $\text{Ge}(111)c(2 \times 8)$ и $\text{Si}(100)(2 \times 1)$, а также пленочной системы $\text{BaO/Si}(100)$ при различных температурах.

Ключевые слова: сканирующая туннельная микроскопия, морфология поверхности, гистограмма высот, атомная структура, фазовый состав.

DOI: 10.61011/PJTF.2025.11.60484.20272

В сканирующей туннельной микроскопии (СТМ) в качестве объектов исследования наиболее часто выбирают поверхности, для которых характерен дальний порядок или регулярно повторяющиеся особенности в виде вакансий, ступеней, кластеров, атомных цепочек, нанопроволок и т. п. Для них можно получить не только карту локальной плотности состояний, но и другие важные данные, касающиеся, например, взаимодействия ступеней [1], явлений массопереноса [2], осцилляций Фриделя [3], реакций на поверхности [4], кинетики и энергетики атомных процессов [5,6]. В то же время для поверхностей, на которых регулярная структура отсутствует, в частности для аморфных пленок, метод СТМ считается менее информативным. В этом случае, как правило, оценивают лишь параметры шероховатости, например среднее значение высоты профиля поверхности, среднеквадратичное отклонение, асимметрию (скошенность, skewness) и эксцесс (пикообразность, kurtosis) распределения высот.

Цель настоящей работы — показать, что путем количественного анализа рельефа, а именно гистограмм высот на изображениях СТМ, может быть получена гораздо более ценная информация, чем приведенные выше топографические характеристики. Так, указанные гистограммы содержат в себе сведения об атомном строении, морфологической структуре и фазовом составе кристаллических и аморфных поверхностей. Для проведения экспериментов использовался сверхвысоковакуумный микроскоп Omicron STM 1, работающий при комнатной температуре. Полученные с его помощью изображения регистрировались в режиме постоянного туннельного тока. Острия были изготовлены из вольфрама. В качестве подложек использовались поверхности $\text{Si}(100)(2 \times 1)$ и $\text{Ge}(111)c(2 \times 8)$. Их очистка произво-

дилась кратковременными прогревами при 1200–1230 °С (для кремния) или бомбардировкой ионами Ag^+ с энергией 1.0 keV и последующим отжигом при 630 °С (для германия).

Изображения СТМ, полученные в режиме постоянного тока, представляют собой совокупности значений $z(x, y)$ — вертикальных положений (высот) острия в точках поверхности с декартовыми координатами x и y . Эти данные могут быть представлены в виде гистограмм распределения высот $F(z)$, иллюстрирующих частоту повторения величин z на выбранном участке образца. В наиболее простом случае идеальной бесструктурной поверхности такое распределение будет иметь вид дельта-функции. Для реальной поверхности его можно представить как линейную комбинацию нескольких функций $f_i(z)$, описывающих распределения высот для каждого структурного элемента (building block) элементарной ячейки, т.е. $F(z) = \sum_i f_i(z)$. Если поверхность образована не одной, а несколькими фазами, то гистограмма высот будет иметь вид $F(z) = F_1(z) + F_2(z) + \dots + F_n(z)$, где n — число фаз. Из указанного следует, что, анализируя форму зависимости $F(z)$ и раскладывая кривую на отдельные компоненты, можно получать данные о структуре поверхности даже тогда, когда невозможно ее прямая визуализация на СТМ-изображении. Рассмотрим далее несколько конкретных примеров.

На рис. 1, а представлено изображение поверхности $\text{Ge}(111)c(2 \times 8)$ с атомным разрешением в режиме незаполненных состояний. Ее геометрическая и электронная структура была подробно исследована ранее [7]. Выступы на приведенном изображении (максимумы плотности состояний) находятся вблизи так называемых адатомов (обозначены А), т.е. атомов Ge, которые образуют

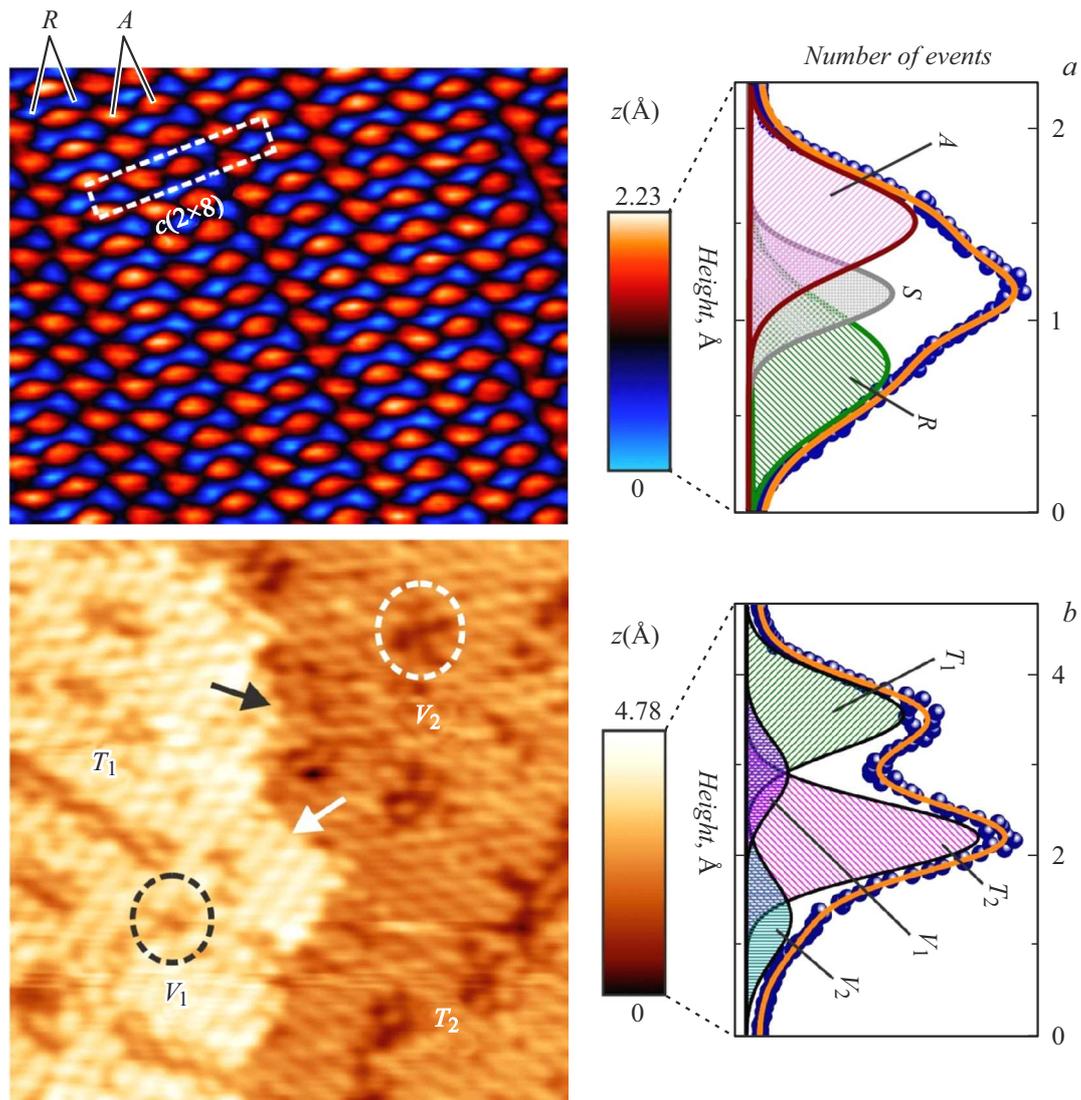


Рис. 1. СТМ-изображения (слева) и гистограммы высот (справа) для поверхностей $\text{Ge}(111)c(2 \times 8)$ (a) и $\text{Si}(100)(2 \times 1)$ (b). Напряжение смещения (разность потенциалов между образцом и острием), туннельный ток и размер изображения соответственно: a — 2.0 V, 0.98 nA, 7.8×6.4 nm; b — 1.9 V, 0.18 nA, 16.4×16.7 nm. На гистограммах точками (столбцы не отображены) показаны распределения высот, а сплошными линиями — результаты подгонки этих распределений. Подробности в тексте.

верхний слой реконструкции $c(2 \times 8)$. Впадины (минимумы плотности состояний) расположены вблизи рест-атомов (rest atoms, R) или атомов, локализованных во втором слое реконструкции и не образующих связи с адатомами. Справа на рис. 1, a показана гистограмма высот, соответствующая рассмотренному изображению. Для простоты восприятия результаты на ней отображены не в форме столбцов, а представлены точками (круглыми символами). Приведенная зависимость имеет весьма непростую асимметричную форму. Как показал анализ, она образована как минимум тремя компонентами — пиками гауссовой формы. Пики A и R при $z = 1.51$ и 0.76 Å обусловлены адатомами и рест-атомами соответственно. Пик S , наблюдающийся при промежуточных высотах, соответствует участкам

поверхности между выступами и впадинами. Расстояние от максимума A до R по оси z составляет 0.75 Å. Эта величина согласуется с различием положений адатомов и рест-атомов по вертикали [7]. Обращает на себя внимание и примерное равенство площадей пиков R и A . Оно коррелирует с количественным отношением адатомов и рест-атомов (1:1) в ячейке $c(2 \times 8)$. Все это означает, что, анализируя форму кривой на гистограмме высот рельефа поверхности, можно получать подробные сведения об особенностях ее атомного строения.

Участок поверхности германия, изображенный на рис. 1, a, является атомно-гладким и не содержит ступеней, дефектов и т.п. Очевидно, что при усложнении морфологической структуры соответствующие изменения должны наблюдаться и на гистограмме высот. Так,

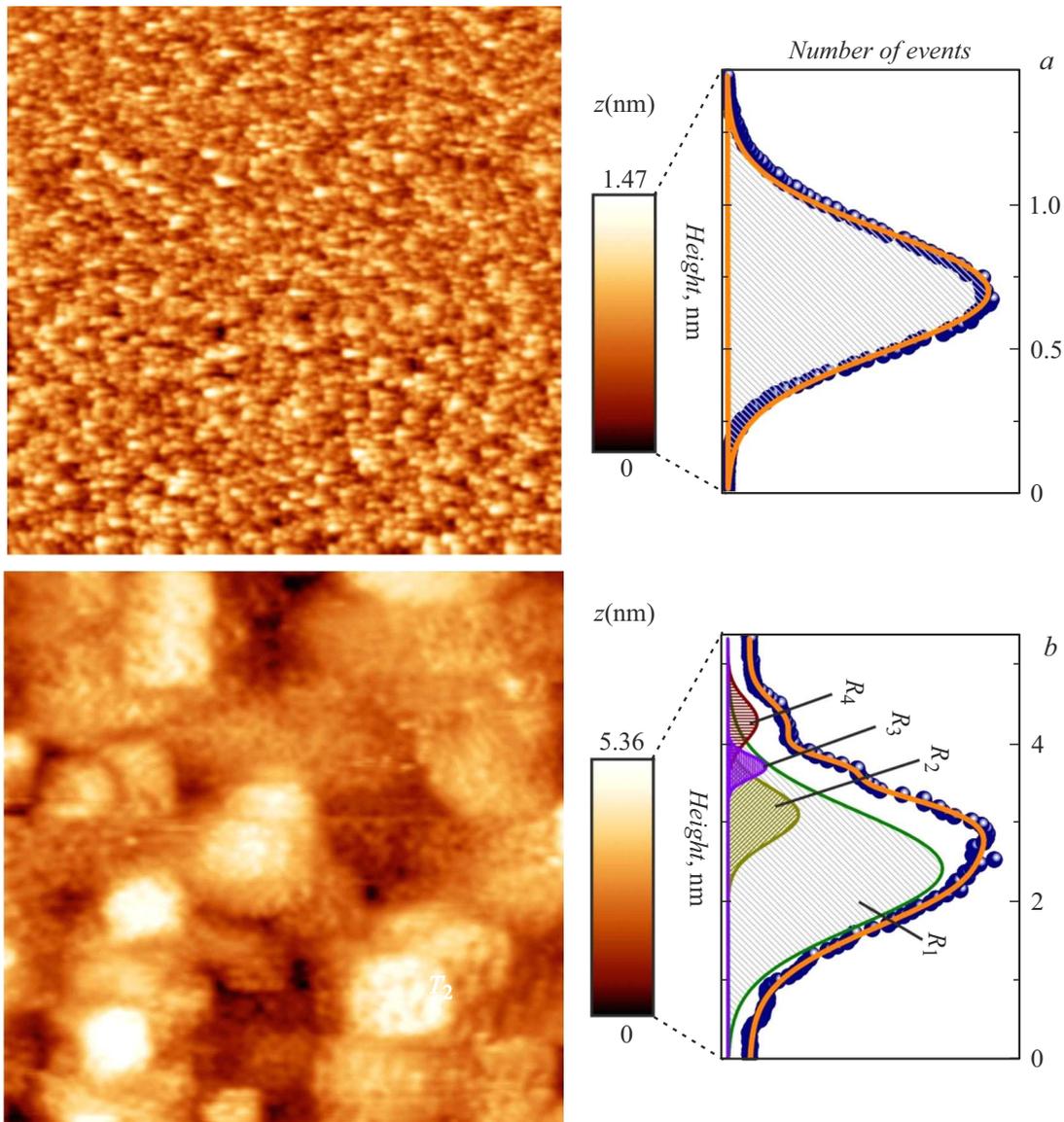


Рис. 2. То же, что и на рис. 1, но для пленочной системы BaO/Si(100), сформированной при комнатной температуре (a) и 580 °C (b). Параметры, при которых получены СТМ-изображения: a — 2.2 V, 0.01 nA, 160 × 160 nm; b — 4.0 V, 0.18 nA, 270 × 270 nm.

например, при формировании локального кластера на реконструкции Ge(111)c(2 × 8) кривая распределения высот имеет два максимума (не показано). Один из них, смещенный в область меньших значений z , может быть приписан непокрытой поверхности c(2 × 8), а другой, смещенный в область больших значений z , обусловлен трехмерным кластером.

Еще одним примером, иллюстрирующим взаимосвязь вида кривой на гистограмме высот и морфологической структуры поверхности, являются результаты, приведенные на рис. 1, b. На нем показана топография поверхности Si(100)(2 × 1) с двумя террасами, разделенными ступенью моноатомной высоты (отмечена стрелками). Также на приведенном СТМ-изображении видны локальные темные участки (впадины) на террасах. Они помечены

ны овалами. Это естественные, спонтанно образующиеся для уменьшения поверхностного натяжения вакансии в рядах кремниевых димеров структуры (2 × 1) [8]. Все перечисленные особенности находят свое отражение на гистограмме высот, представленной на рис. 1, b. Показанная зависимость включает четыре компоненты. Две из них (T_1 и T_2) обусловлены регулярной структурой (2 × 1) на верхней и нижней террасах. Расстояние между этими компонентами составляет $\Delta z = 1.35 \text{ \AA}$, что фактически равно высоте ступени. Две другие компоненты (V_1 и V_2) связаны с вакансиями на обеих террасах. Соотношение интенсивностей максимумов T_1 , T_2 , V_1 и V_2 равно 3.8:5.5:1:1.3, что примерно соответствует отношению площадей, занимаемых соответствующими особенностями на СТМ-изображении.

Отличительной особенностью картин СТМ, приведенных на рис. 1, является то, что они даже без гистограмм высот могут дать ясное представление о структурных свойствах исследуемых поверхностей. Ситуация усложняется, когда на изображении нет упорядочения. В этом случае прояснить свойства исследуемого объекта могут гистограммы высот. На рис. 2 приведены результаты для пленок монооксида бария, выращенных на Si(100). Это соединение имеет простую кубическую решетку типа NaCl, является *high-k* диэлектриком и представляет практический интерес как кандидат для замены изолирующих слоев SiO₂ в MOSFET-транзисторах [9]. В настоящей работе эпитаксиальные слои BaO были получены на кремниевой подложке при комнатной температуре с помощью метода, предложенного в [10]. Дальний порядок в пленках был подтвержден с помощью дифракции медленных электронов. На рис. 2, *a* приведено СТМ-изображение кристаллической пленки BaO толщиной 8 nm. Как видно, она имеет довольно низкую шероховатость, но регулярная структура на ее поверхности не просматривается. Гистограмма высот этой пленки представляет собой нормальное (гауссово) распределение, которое может быть описано с помощью единственной компоненты. Это дает основание полагать, что пленка химически однородна и не включает каких-либо иных фаз, кроме монооксида бария.

Свойства пленки BaO коренным образом меняются после прогрева при 580 °C. Трансформация прежде всего видна на СТМ-изображении (рис. 2, *b*). Но еще более важные изменения наблюдаются на гистограмме высот. Она приобретает значительно более сложный вид, чем при комнатной температуре, и включает как минимум четыре компоненты (R_1 – R_4). Это свидетельствует о том, что прогретая пленка становится многофазной. Действительно, по данным [10] при указанной температуре в пленку диффундируют атомы из кремниевой подложки, что приводит к образованию нескольких силикатоподобных соединений BaSi_xO_y. Обращает на себя внимание положение пиков R_2 – R_4 на шкале высот гистограммы. По-видимому, соответствующие им фазы имеют тенденцию к сегрегации на поверхности пленочной структуры. Таким образом, результаты, представленные на рис. 2, указывают на то, что гистограммы высот СТМ могут применяться для исследования фазового состава различных пленочных систем.

В заключение отметим, что вопрос о выборе модельной функции для подгонки гистограмм высот выходит за рамки настоящей работы и поэтому подробно не обсуждается. Известно, что нормальное распределение Гаусса (а также смесь нормальных распределений) применяется во многих задачах анализа данных в физике, биологии, машиностроении, экономике и финансах [11,12]. В настоящей работе кроме гауссиана также тестировались и другие, более сложные функции, в частности профиль Фойгта. Результаты, полученные в этом случае, качественно не отличались от тех, которые приведены выше.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] L. Persichetti, A. Sgarlata, M. Fanfoni, M. Bernardi, A. Balzarotti, Phys. Rev. B, **80**, 075315 (2009). DOI: 10.1103/PhysRevB.80.075315
- [2] Y.P. Zhang, K.S. Yong, H.S.O. Chan, G.Q. Xu, S. Chen, X.S. Wang, A.T.S. Wee, Phys. Rev. B, **75**, 073407 (2007). DOI: 10.1103/PhysRevB.75.073407
- [3] K. Sotthewes, M. Nijmeijer, H.J.W. Zandvliet, Phys. Rev. B, **103**, 245311 (2021). DOI: 10.1103/PhysRevB.103.245311
- [4] P.J. Keenan, R.M. Purkiss, T. Klamroth, P.A. Sloan, K.R. Rusimova, Nat. Commun., **15**, 10322 (2024). DOI: 10.1038/s41467-024-54677-1
- [5] X.-Y. Ren, C.-Y. Niu, W.-G. Chen, M.-S. Tang, J.-H. Cho, Phys. Chem. Chem. Phys., **18**, 18549 (2016). DOI: 10.1039/C6CP01919F
- [6] O. Ochs, N. Martsinovich, W.M. Heckl, M. Lackinger, J. Phys. Chem. Lett., **11**, 7320 (2020). DOI: 10.1021/acs.jpcclett.0c01882
- [7] N. Takeuchi, A. Selloni, E. Tosatti, Phys. Rev. Lett., **69**, 648 (1992). DOI: 10.1103/PhysRevLett.69.648
- [8] J. Wang, T.A. Arias, J.D. Joannopoulos, Phys. Rev. B, **47**, 10497 (1993). DOI: 10.1103/PhysRevB.47.10497
- [9] Y. Segal, J.W. Reiner, A.M. Kolpak, Z. Zhang, S. Ismail-Beigi, C.H. Ahn, F.J. Walker, Phys. Rev. Lett., **102**, 116101 (2009). DOI: 10.1103/PhysRevLett.102.116101
- [10] M. Kuzmin, P. Laukkanen, M.P.J. Punkkinen, M. Yasir, M. Tuominen, J. Dahl, J.J.K. Lång, J. Mäkelä, K. Kokko, Phys. Rev. B, **90**, 235405 (2014). DOI: 10.1103/PhysRevB.90.235405
- [11] J. Wang, M.R. Taaffe, INFORMS J. Comput., **27**, 193 (2015). DOI: 10.1287/ijoc.2014.0616
- [12] Y. Li, K.-T. Fang, P. He, H. Peng, Mathematics, **10**, 3952 (2022). DOI: 10.3390/math10213952