

扫描隧道显微镜分辨能力的研究： 对 Si(111)-(7×7)表面的观察

王业亮¹ 郭海明¹ 刘虹雯¹ 张绳百² 高鸿钧^{1,†}

(1 中国科学院物理研究所纳米物理与器件实验室 北京 100080)

(2 美国再生能源国家实验室 科罗拉多 80401)

摘要 用超高真空扫描隧道显微镜首次同时清晰地分辨出 Si(111)-(7×7) 表面每个元胞中的 12 个顶戴原子和 6 个静止原子,这 6 个静止原子的亮度与无层错半元胞内中心顶戴原子的亮度基本相同. 第一性原理计算图像和 STM 实验结果完全符合,针尖的尺度小于 7Å 时,可以完全同时分辨出 Si(111)-(7×7) 表面的静止原子.

关键词 Si(111)-(7×7) 静止原子,扫描隧道显微镜,第一性原理计算

The "ultimate" scanning tunneling microscopy images of the Si(111)-(7×7) surfaces

WANG Ye-Liang¹ GUO Hai-Ming¹ LIU Hong-Wen¹ ZHANG Sheng-Bai² GAO Hong-Jun^{1,†}

(1 *Nanoscale Physics & Devices Laboratory, Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080, China*)

(2 *National Renewable Energy Laboratory, Colorado 80401, USA*)

Abstract Both the 12 adatoms and the 6 rest atoms of the Si(111)-(7×7) unit cell are obtained clearly with the highest resolution to date using ultrahigh vacuum scanning tunneling microscopy (STM). It is found that the 6 rest atoms have the same brightness as the center adatoms in the unfaulted half unit of the Si(111)-(7×7). The very sharp tip of less than 7Å can clearly resolve the rest atoms. The total-energy calculated from first-principles is in remarkable agreement with the experimental results.

Key words Si(111)-(7×7), rest atoms, scanning tunneling microscopy, first-principles total-energy calculations

硅(111)表面一直是当今科学与技术界最重要的研究对象之一. 扫描隧道显微镜(STM)的发明,促使人们对 Si(111) 表面(7×7)重构的精细结构进行系统的研究^[1-6]. 然而,在纯净 Si(111)-(7×7)的 STM 成像过程中,广泛被采用的是多晶 W 或 Pt/Ir 针尖,获得的图像一般只显示出每个元胞中的 12 个顶戴原子^[1],一直未能同时分辨出所有的 6 个静止原子和 12 个顶戴原子. 例如,Avouris 等^[2]在较大样品偏压下也仅仅观察到对应于静止原子位置的 3 个鞍形突起. 最近,Sutter 等^[3]采用特殊的半导体单晶针尖,在一定的偏压下,抑制来自顶戴原子悬挂键态的电子隧穿,用 STM 选择性地对顶戴原子和静止原子进行了成像,也没能清晰地分辨出顶戴原子和静止原子. 在 Si(111)-(7×7)表面,顶戴原子的悬挂键态位于费米面(E_F)以下 0.4eV 附近,而静止原

子对应的悬挂键态位于 E_F 以下 0.8 eV 附近^[4]. 通常 STM 图像给出一种“失真”的图像,即 STM 只观察到顶戴原子,却观察不到静止原子,这种观测能力的不足使人们认为 STM 测量到的半导体表面的隧穿电流绝大部分来自处于 E_F 附近的电子态^[5]. 我们采用自制的金属钨针尖对 Si(111)-(7×7) 表面进行 STM 研究,同时清晰地观察到每个(7×7)元胞中的 12 个顶戴原子和 6 个静止原子.

实验设备采用 Omicron 公司生产的超高真空扫描隧道显微镜(UHV-STM)系统,本底压强好于 1×10^{-8} Pa. 硅片为锑掺杂的 N 型 Si(111),电阻约

* 国家自然科学基金(批准号:60125103;90201036)资助项目
2004-09-07 收到

† 通讯联系人. Email: hjgao@aphy.iphy.ac.cn

0.03Ω·cm. 在超高真空环境下,把样品加热到600℃左右保持12小时除去表面吸附气体.然后在保证真空度优于 1×10^{-7} Pa条件下,多次加热样品到1200℃,除去表面氧化层,然后快速降温到约900℃,再以1—2℃/s的速度降到室温,Si(111)表面可得到完美的(7×7)重构.实验所用的钨针尖是用直径为0.18 mm的钨丝在NaOH溶液中电化学腐蚀得到的.所有STM图像均在室温下获得.

关于Si(111)(7×7)表面的结构模型,现在普遍接受的是DAS(二聚体-顶戴原子-层错)模型^[6].如图1所示,在每个(7×7)元胞内有9个二聚体,12个顶戴原子,一个层错和一个顶角空洞.在有层错半元胞和无层错半元胞内,均匀分布12个顶戴原子和6个静止原子,在它们上面各有一个悬挂键.一般而言,Si(111)(7×7)表面的STM形貌像,随所加偏压不同而显示差异,由于静止原子悬挂键态离样品 E_F 较远,用STM清晰观察到静止原子十分困难.当样品偏压为正时,每个元胞中的12个顶戴原子的亮度和大小完全一致,无法区分有层错和无层错半元胞,如图2(a)所示.当样品偏压为负时,可以看到有层错一侧的原子明显比无层错一侧的原子亮,两个半元胞间存在明显的明暗对比度,而且无论在有层错一侧还是无层错一侧,顶角顶戴原子比中心顶戴原子都要稍亮一些,如图2(b)所示.原子间这种亮度差异表明,不同位置的顶戴原子的悬挂键态分布在 E_F 以下不同的能级.

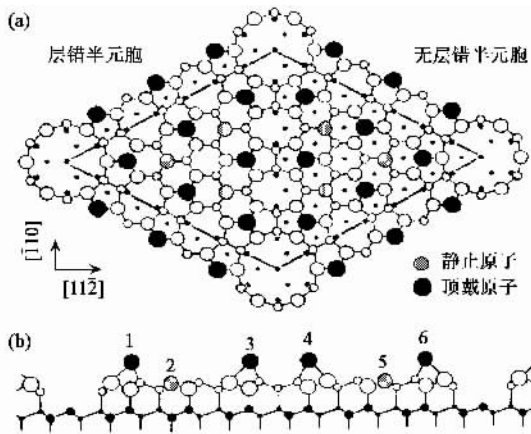


图1 Si(111)(7×7)重构的DAS原子结构模型,圆越大表示所在位置的Si原子离读者越近.(a)顶视图:实心大黑圆表示顶戴原子,灰色大圆表示静止原子,小圆圈表示第二层原子,小黑圆点表示体原子.(b)侧视图:(7×7)单胞长轴在 $[110]$ 方向的投影

我们获得了图3(a)所示的STM图像,样品偏

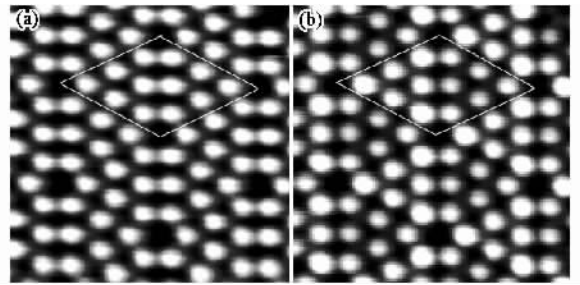


图2 Si(111)(7×7)表面STM像显示顶层12个顶戴原子,图像大小为7.5 nm×7.5 nm,(7×7)元胞用白色细线标示图中.样品偏压:(a)0.57 V (b)-0.57 V

压为-1.5 V,图像大小为30nm×30 nm.此图像除具有图2(b)所示的对比度特征之外,还有一个明显特征是,每个(7×7)元胞中还显示出了6个静止原子.图3(b)是8 nm×8 nm范围的放大图像,具有更高的分辨率和对比度,在每个(7×7)元胞中,可以清楚地分辨12个顶戴原子和6个静止原子.另外,所有静止原子和无层错半元胞内的中心顶戴原子亮度基本相同.

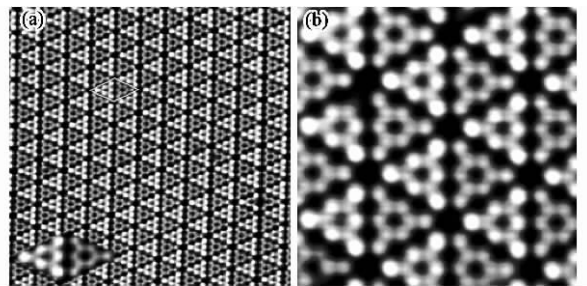


图3 Si(111)(7×7)表面STM像,样品偏压-1.5 V,每个元胞显示出12个顶戴原子和6个静止原子.(a)图像大小为30nm×30 nm,(7×7)元胞用白色细线标示并放大嵌于图中;(b)图像大小为8nm×8 nm,静止原子和无层错半元胞内的中心顶戴原子亮度基本相同

采用金属针尖对Si(111)(7×7)表面成像时,由于顶戴原子悬挂键态离样品的费米能级近一些,所以通常认为仅能观察到顶戴原子,而不容易观察到静止原子.而我们采用金属钨针尖在样品偏压为-1.5V左右,观察到静止原子,一种可能的解释是,钨针尖末端可能吸附了少量的Si原子(扫描过程中是可能发生的),引起针尖末端性质的改变.假如所使用的针尖性质发生了变化,从金属性质变为半导体性质,扫描得到的图像会各有不同.例如,Sutter等^[3]采用的就不是通常的W或Pt/Ir针尖,而是半导体性质的InAs(111)单晶针尖,对顶戴原子和静止原子进行了选择性成像.然而,针尖末端吸附了

少量的 Si 原子,也并不能改变 W 针尖末端的性质(由金属态变为半导体态)。据文献[7]报道,金属很容易穿透半导体介质(几层厚度),显示出金属性质而不是半导体介质性质。所以即使钨针尖末端吸附了 Si 原子,吸附的 Si 厚度也不会超过 Si 对 W 金属态的有效屏蔽长度(几个原子层厚度),针尖仍然表现金属性质而不是半导体性质。因此,针尖末端可能的吸附物改变针尖性质的解释,对本实验结果不成立。当然,针尖末端可能的吸附物使得针尖变得更加尖锐,针尖产生隧穿的有效尺寸减小了,是会影响针尖成像的分辨率。例如,在原子力显微镜(AFM)对 Si(111)(7×7)表面成像的报道中^[8],研究者认为,W 针尖末端吸附了一个 Si 原子,相当于得到了与样品表面垂直的更尖锐的针尖。

另一种解释源于针尖的尺寸大小(针尖末端的曲率半径)对所得图像的影响。因为针尖的尺寸大小会影响针尖成像的分辨率。考虑到 Si(111)(7×7)表面静止原子离最近的顶戴原子垂直于表面方向的距离只有 0.8 Å,而水平方向的距离有 4.5 Å,可以想象,只要 W 针尖足够细,在 STM 的恒电流模式下,使针尖逼近静止原子,顶戴原子将不会影响到来自静止原子的隧穿,从而实现静止原子成像。我们采用第一性原理计算来进行验证。第一性原理计算采用了密度泛函理论^[9,10]和 Vanderbilt 的超软赝势方法^[11],截断能量为 170 eV,布里渊区里一个特殊的 k 点用于平面波积分。计算中采用的表面包含 6 个 Si 原子层的薄片和一个由 6 个 Si 原子层组成的真空层,薄片的前端表面含有 DAS 模型中的(7×7)重构^[6]板块的后端表面用 H 原子钝化。除了真空底层,所有的 Si 原子被完全弛豫到系统总能最低状态。并且通过 Tersoff 和 Hamann 公式计算得到了模拟的 STM 图像^[12,13]。计算结果表明,针尖的尺寸大小(针尖末端的有限尺寸)将对扫描的 STM 图像的形貌产生影响^[14]。图 4 是当针尖的尺寸大小为 7 Å 样品偏压为 -1.5 V 时计算得到的 Si(111)(7×7)表面实空间电荷分布图像,该图像和 STM 扫描的图像一致, Si(111)(7×7)表面的 6 个静止原子和 12 个顶戴原子完全可以同时分辨。

本文报道了在国际上首次同时得到的 Si(111)(7×7)表面每个元胞中 12 个顶戴原子和 6 个静止原子的 STM 像。第一性原理方法计算结果表明,针尖的尺度小于一定值后,完全可以同时分辨出

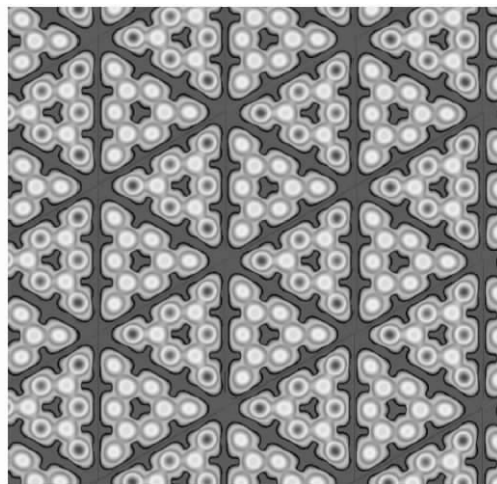


图4 第一性原理计算的 Si(111)(7×7)表面的图像,样品偏压 -1.5 V,针尖末端尺寸为 7 Å,可清楚分辨所有的顶戴原子和静止原子

Si(111)(7×7)表面的顶戴原子和静止原子,理论计算图像和 STM 实验结果完全符合。这一结果的更为深刻的意义是:在 STM 的针尖上仍大有学问可做,特殊的 STM 针尖能得到更高分辨的和更为精细的表面电子态结构信息,这对纳米结构与特性及其在纳米科技中的应用有重要的意义。

致谢 感谢杜世萱博士、陈东敏教授和谢心澄教授给予的有益讨论与建议。

参 考 文 献

- [1] Binnig G, Rohrer H, Gerber Ch *et al.* Phys. Rev. Lett., 1983, 50 : 120
- [2] Avouris Ph, Wolkow R. Phys. Rev. B, 1989, 39 : 5091
- [3] Sutter P, Zahl P, Sutter E *et al.* Phys. Rev. Lett., 2003, 90 : 166101
- [4] Hamers R J, Tromp R M, Demuth J E. Phys. Rev. Lett., 1986, 56 : 1972
- [5] Becker R S, Swartzentruber B S, Klitsner T. Phys. Rev. B, 1989, 39 : 1633
- [6] Takayanagi K, Tanishiro Y, Takahashi M *et al.* J. Vac. Sci. Technol., 1985, A3 : 1502
- [7] Zhang S B, Cohen M L, Louie S G. Phys. Rev. B, 1986, 34 : 768
- [8] Giessibl Franz J, Hembacher S, Bielefeldt H *et al.* Science, 2000, 289 : 422
- [9] Hohenberg P, Kohn W. Phys. Rev., 1964, 136 : B864
- [10] Kohn W, Sham L J. Phys. Rev., 1965, 140 : A1133
- [11] Vanderbilt D. Phys. Rev. B, 1985, 32 : 8412
- [12] Tersoff J, Hamann D R. Phys. Rev. B, 1985, 31 : 805
- [13] Zhang S B, Zunger A. Phys. Rev. Lett., 1996, 77 : 119
- [14] Wang Y L, Gao H J, Guo H M *et al.* Phys. Rev. B, 2004 : 70 : 073312