

ИЗ ТЕКУЩЕЙ ЛИТЕРАТУРЫ

537.533,35

**СКАНИРУЮЩАЯ ТУННЕЛЬНАЯ МИКРОСКОПИЯ
АТОМНОЙ СТРУКТУРЫ, ЭЛЕКТРОННЫХ СВОЙСТВ
И ПОВЕРХНОСТНЫХ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ***Н. С. Маслова, В. И. Панов*

(Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова)

СОДЕРЖАНИЕ

1. Введение	185
2. Адсорбция кислорода на поверхности GaAs (110)	185
3. Реконструированная поверхность Si (111)-(7 × 7)	187
4. Электронная структура реконструированной поверхности Si (111)-(7 × 7)	190
5. Химические реакции на поверхности Si (111)-(7 × 7)	192
Список литературы	195

1. Введение. В последние годы интенсивно развивается новый метод исследования поверхности, позволяющий изучать ее микротопографию и электронные свойства с атомным пространственным разрешением ¹. Метод основан на явлении туннелирования электронов между двумя электродами, одним из которых служит изучаемая поверхность, другим — зондирующее острие малого радиуса. Чрезвычайно высокое разрешение, реализуемое в этом методе, вызвано экспоненциальной зависимостью туннельного тока от параметров барьера — его ширины, определяемой расстоянием между электродами, и его высоты, связанной с работой выхода материалов острия и поверхности.

Использование метода СТМ (сканирующей туннельной микроскопии) дает возможность детально исследовать характер электронных свойств чистых поверхностей, изменение электронных свойств при адсорбции и катализе, а также позволяет определить характер этих изменений при поверхностных химических реакциях, тем самым способствуя решению принципиальных вопросов о роли электронных свойств поверхности в формировании химических связей и образовании поверхностных структур.

2. Адсорбция кислорода на поверхности GaAs (110). Метод СТМ был использован для исследования адсорбции атомов кислорода на поверхности GaAs (110) *n*-типа ². Степень легирования GaAs атомами Si составляла 10^{18} см^{-3} .

В результате экспериментов была обнаружена сильная зависимость изображения адсорбированного кислорода (O) от напряжения, приложенного к образцу V_s , особенно от знака V_s .

При отрицательных напряжениях, приложенных к образцу, атомы O видны в виде выступов, а при положительных — в виде провалов (рис 1) Это связано с тем, что туннельный ток при данном положении зондирующего острия туннельного микроскопа зависит как от рельефа поверхности так и

от энергетической структуры локальной плотности состояний.

$$I \sim \frac{2\pi e}{\hbar} \int dE D(E, V_s, d(\mathbf{r}_0)) v_t(E) v_s(E, \mathbf{r}_0) [f(E) - f(E + eV_s)] \sim \frac{2\pi e}{\hbar} D(E_t, d(\mathbf{r}_0)) v_t(E_F) \int_{E_F - eV_s}^{E_F} dE v_s(E, \mathbf{r}_0);$$

где v_t — плотность состояний острия, v_s — плотность состояний исследуемой поверхности, $d(\mathbf{r}_0)$ — расстояние от поверхности до острия, если острие находится в точке \mathbf{r}_0 .

Если сканирующий туннельный микроскоп работает в режиме, при котором туннельный ток поддерживается постоянным, то изменение положения

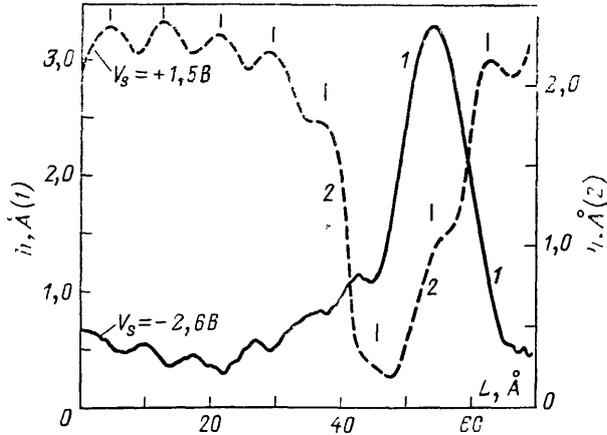


Рис. 1 СТМ-изображение адсорбированного кислорода на поверхности GaAs n-типа, полученное при различных напряжениях на образце

острия, а следовательно, и получаемое СТМ-изображение определяется как рельефом поверхности, так и изменением плотности электронных состояний вдоль образца. Энергетическая зависимость локальной плотности состояний

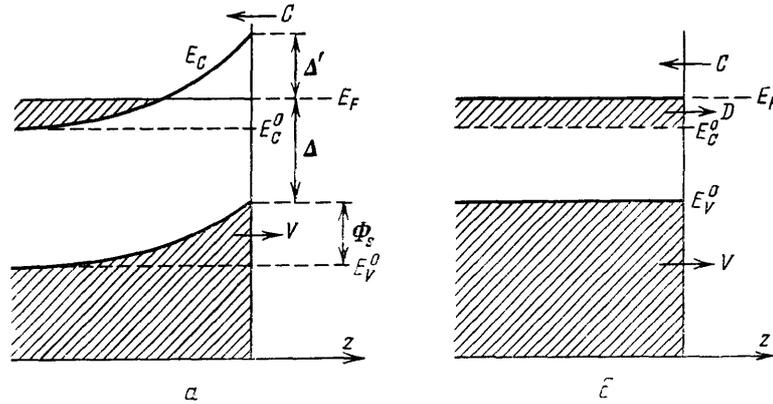


Рис. 2. Зонная структура вблизи поверхности GaAs при наличии адсорбированного кислорода (а) (нижняя кривая — E_V^d) и в его отсутствие (б)

на поверхности исследуемого образца определяет, при каких напряжениях V_s появится изображение адсорбированных атомов тех или иных элементов.

Кислород имеет 2p-состояния, которые лежат ниже E_F для GaAs. В результате этого в полупроводниках n-типа адсорбированный атом O имеет отрицательный заряд. Возникающий на поверхности избыточный отрицательный заряд приводит к изгибу зон вблизи поверхности, и непосредственно над уровнем Ферми появляется щель в спектре плотности состояний (рис. 2, а). Казалось бы, что поперечный размер области, в которой существен

изгиб зон, составляет величину порядка электронного радиуса $2p$ -оболочки атома O в $GaAs$. На самом деле происходит следующее. Область, в которой важен изгиб зон, определяется характерным радиусом действия потенциала, создаваемого отрицательным зарядом, сосредоточенным около адсорбированного O , т. е. длиной дебаевского экранирования:

$$L_D = \left(\frac{2\pi e^2 n}{\epsilon kT} \frac{\Phi_{-1/2}(E_F/kT)}{\Phi_{1/2}(E_F/kT)} \right)^{-1/2},$$

где $\Phi_m(E_F/kT)$ — фермиевский интеграл порядка m .

Отсюда для концентрации $Si \sim 10^{18} \text{ см}^{-3}$ $L_D \sim 56 \text{ \AA}$. Об этом свидетельствуют изображения атомов O , полученные с помощью СТМ и имеющие характерный поперечный размер $L \sim 50 \text{ \AA}$ (см. рис. 1).

Подтверждением наличия изгиба зон при адсорбции O может служить также сравнение ВАХ туннельного контакта для чистой поверхности и для поверхности с адсорбированным кислородом, полученных в работе ² (рис. 3).

Для чистой поверхности при малых отрицательных напряжениях, приложенных к образцу, туннелирование идет из заполненных электронных состояний зоны проводимости образца (D — составляющая туннельного тока (см. рис. 2, б)). При этом уровень Ферми лежит в зоне проводимости вследствие легирования. Если $|eV_s| > E_F - E_V$, то в туннельном токе принимают участие также электроны валентной зоны (V — составляющая (туннельного тока)). Для чистой поверхности условию

$$|eV_s| = E_F - E_V, V_s < 0$$

соответствует точка, в которой изменяется наклон ВАХ.

При положительных напряжениях на образце ток определяется туннелированием электронов в свободные состояния зоны проводимости над уровнем Ферми (C -составляющая тока).

При наличии на поверхности адсорбированного кислорода происходит изгиб зон (см. рис. 2, а). Если $V_s < 0$ и $|eV_s| < \Delta$, то туннельный ток отсутствует, так как из-за изгиба зон уровень Ферми вблизи поверхности лежит в запрещенной зоне. При

$$|eV_s| = \Delta,$$

где $\Delta = E_F - E_V + \Phi_s$ (Φ_s — характерная величина изгиба зон), возникает ток за счет туннелирования электронов валентной зоны (V -компонента тока). В этом случае атомы адсорбата хорошо проявляются в СТМ изображении.

Если к образцу приложено положительное напряжение $V_s > 0$:

$$|eV_s| < \Delta',$$

то туннельный ток отсутствует, так как из-за изгиба зон в спектре плотности состояний непосредственно над E_F образуется щель.

При

$$|eV_s| \geq \Delta',$$

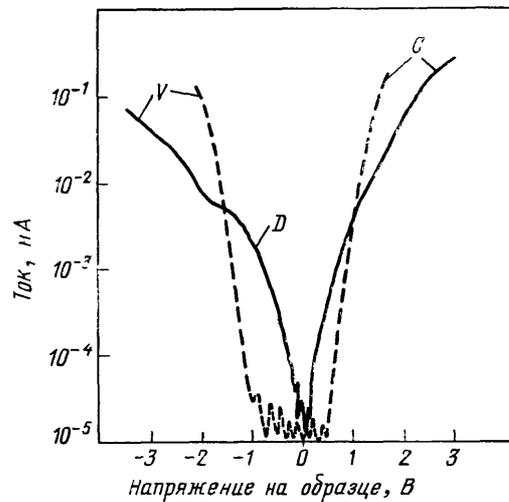


Рис. 3. ВАХ туннельного контакта для чистой поверхности $GaAs$ (сплошная линия) и при наличии адсорбированного кислорода (штриховая). C , D , V — различные компоненты туннельного тока

туннелирование электронов происходит в незаполненные состояния зоны проводимости образца, лежащие в интервале $\sim eV_s$ над уровнем Ферми. Но эффективное число таких состояний меньше, чем в случае прямых зон для чистой поверхности.

Уменьшение туннельного тока при $V_s > 0$:

$$|eV_s| > \Delta',$$

за счет изменения плотности состояний, вследствие изгиба зон в окрестности адсорбированного атома, может компенсировать его увеличение из-за возвышения, создаваемого атомом О на реальной поверхности. Поэтому для поддержания $I = \text{const}$ острие приближается к образцу в окрестности адсорбированного атома. В результате этого в изображении поверхности, получаемом с помощью СТМ, адсорбированные атомы кислорода появятся в виде провалов, а не в виде выступов. Это происходит вследствие изменения локальной плотности состояний в окрестности адсорбированного атома О, который в GaAs (n-типа) имеет отрицательный заряд.

В GaAs p-типа ситуация иная. Адсорбированный кислород — электронейтрален, поэтому изгиб зон отсутствует. Об этом свидетельствуют результаты работы³, согласно которым адсорбированные атомы О на поверхности GaAs p-типа всегда видны в виде выступов. Поперечный размер изображения атомов О составляет 5–10 Å, что указывает на отсутствие дебаевского экранирования. Этот простой пример с адсорбцией кислорода позволяет понять ту важную роль, которую играет локальная плотность состояний при исследовании адсорбции методом сканирующей туннельной микроскопии

3. Реконструированная поверхность Si (111)-(7 × 7). Реконструкция поверхности Si(111)-(7 × 7) давно привлекает внимание теоретиков и экспериментаторов. Вызвано это несколькими причинами. С одной стороны, теоретические и экспериментальные исследования сложных элементарных решеток, таких как Si(111)-(7 × 7), образующихся на чистых поверхностях твердого тела, позволяют понять механизм их формирования. С другой — уменьшение размеров элементов микроэлектроники, где роль поверхности становится определяющей, требует точного знания ее атомной и электронной структуры.

Сложность элементарной решетки Si (111)-(7 × 7) (содержащей 102 атома) и отсутствие экспериментальных методов, позволяющих детально изучать атомную и электронную структуру внутри самой ячейки, долгое время оставляло значительный произвол в выборе теоретической модели, адекватно описывающей реконструкцию Si(111)-(7 × 7).

Создание метода СТМ позволило проводить количественное исследование структурных и электронных свойств поверхности с продольным разрешением ~ 1 Å и тем самым дало возможность выделить из большого числа теоретических моделей реконструкции Si(111)-(7 × 7) те, которые наиболее близко соответствуют эксперименту.

На рис. 4, а–д представлены СТМ-изображения, вычисленные для основных теоретических моделей, претендовавших на правильное описание реконструкции (7 × 7).

Вычисления проведены с помощью метода суперпозиции атомных зарядовых плотностей⁴. Согласно этому методу, каждому атому в кристалле соответствует экспоненциально затухающая сферически симметричная плотность заряда. Плотность заряда в произвольной точке может быть найдена путем суммирования плотностей заряда от различных атомов, находящихся достаточно близко от этой точки. Но в этом методе не учитывается вклад поверхностных состояний в структуру электронной плотности. Вместе с тем, получаемое при этом распределение плотности заряда вблизи поверхности довольно хорошо соответствует изображению, наблюдаемому с помощью СТМ, если

приложенное напряжение выбрано так, что поверхностные состояния не дают существенного вклада в туннельный ток.

Для сравнения на рис. 4, *d, e* показано СТМ изображение рельефа поверхности Si (111)-(7 × 7), полученное экспериментально при разности потенциалов между зондирующим острием и поверхностью 2В, с положительным потенциалом на образце. В нижней части рисунков сплошной линией показаны контуры рельефа вдоль длинной и короткой диагонали элементарной ячейки (7 × 7), вычисленные из моделей³⁻⁹. Штриховой линией представлена

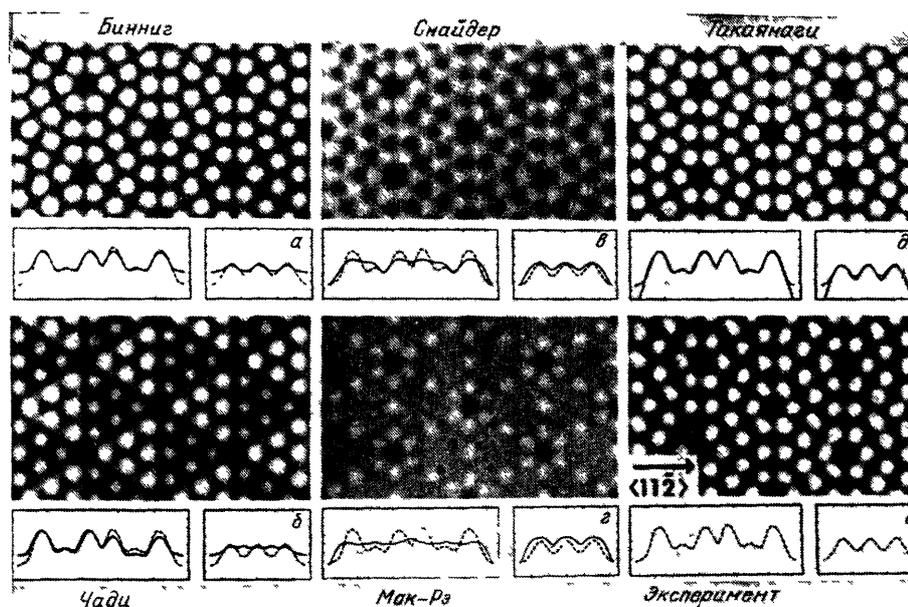


Рис. 4. СТМ-изображения поверхности Si (111)-(7 × 7), вычисленные для различных теоретических моделей. *a* — Модель⁶. *b* — Модель⁷. *в* — Модель⁸. *г* — Модель⁹. *д* — Модель³. *е* — Экспериментальная кривая

экспериментальная запись. Из этих результатов следует, что эксперименту наиболее близко соответствует теоретическая модель, предложенная Такаянаги (см. ³).

Некоторое различие в экспериментальном и теоретическом графике вблизи угловых ямок, скорее всего, вызвано влиянием конечной величины радиуса острия зондирующей иглы, поскольку острие конечного радиуса не может опуститься слишком глубоко из-за малого диаметра угловой ямы. Вместе с тем, чрезвычайно высокая точность совпадений изображения теоретически вычисленного и полученного в эксперименте, позволяет сделать вывод о правильности именно этой модели реконструированной поверхности Si (111)-(7 × 7).

Согласно модели Такаянаги (см. ³), реконструированная поверхность Si (111)-(7 × 7) устроена следующим образом (рис. 5).

На верхнем слое элементарной ячейки имеется 12 адатомов, каждый из которых связан с тремя атомами первого поверхностного слоя (1 × 1), которые в свою очередь образуют связь с тремя атомами нижележащего димерного слоя.

В результате адатомы имеют одну «болтающуюся» связь (dangling bond), а непосредственно связанные с ними атомы первого поверхностного слоя не имеют «болтающихся» связей.

«Болтающиеся» связи существуют также на 6 атомах первого поверхностного слоя (rest-атомах), не связанных непосредственно с адатомами.

В углах элементарной ячейки (7×7) отсутствуют атомы первого поверхностного слоя, образуя угловую ямку с «болтающейся» связью.

Характерной особенностью модели Такаянаги является наличие димерных цепей по бокам элементарной ячейки и вдоль малой диагонали.

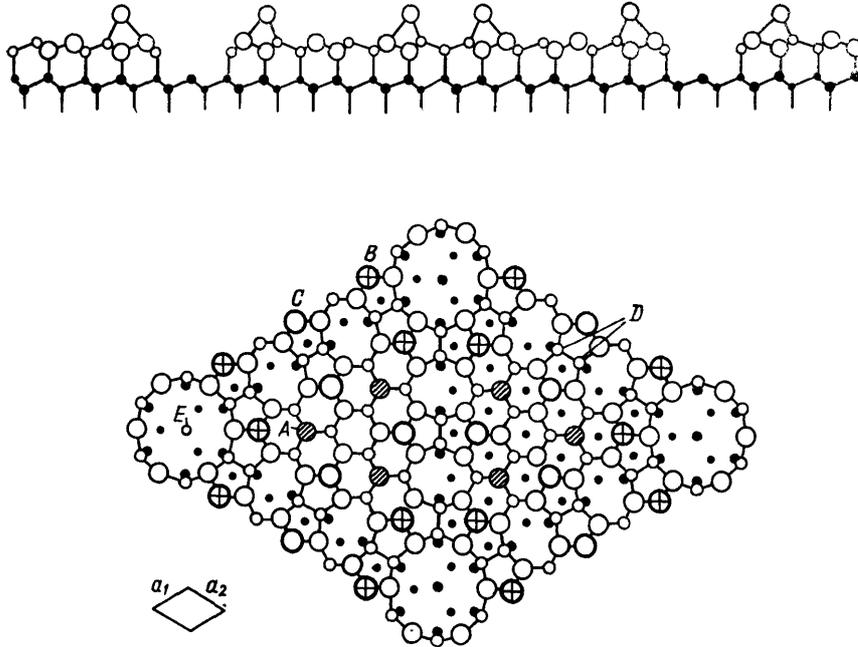


Рис. 5. Модель реконструированной поверхности $\text{Si}(111)-(7 \times 7)$ ⁵. Адатомы — В (угловые) и С (центральные), А — rest-атомы, D — димеры, E — угловая ямка

Таким образом, в каждой элементарной ячейке реконструированной поверхности $\text{Si}(111)-(7 \times 7)$ имеется 19 электронов, образующих «болтающиеся» связи, которые создаются 12 адатомами, 6 rest-атомами и одной угловой ямкой.

4. Электронная структура реконструированной поверхности $\text{Si}(111)-(7 \times 7)$. Использование СТМ позволяет исследовать также электронные поверхностные состояния $\text{Si}(111)-(7 \times 7)$. Сопоставление изображений одного и того же участка поверхности, полученных при различных напряжениях V_s и величины $(dI/dV_s) I/V_s$, пропорциональной локальной плотности состояний, измеренной в различных точках поверхности при атомном разрешении, дает возможность определить электронную структуру поверхности $\text{Si}(111)-(7 \times 7)$.

Согласно результатам работ^{10,11}, можно выделить три типа заполненных или частично заполненных электронных состояний, обладающих различной энергией:

а) Состояния, имеющие максимум плотности в окрестности адатомов, которые образуют частично заполненную зону поверхностных состояний, соответствующую «болтающимся» связям на адатомах. Характерная энергия этих состояний — $0,35 \dots -0,45$ эВ.

б) Состояния, локализованные преимущественно на rest-атомах, имеющие энергию $\sim -0,8$ эВ, отсчитанную от уровня Ферми — E_F . Это — состояния с «болтающимися» связями на rest-атомах, которые заполнены практически полностью. На каждом из rest-атомов находится по 2 «болтающихся» электрона.

в) Электронные заполненные состояния, образующие валентные связи Si — Si (backbonds), имеющие энергию $-1,7$ эВ.

Для этих состояний максимум электронной плотности расположен в промежутке между адатомами.

На рис. 6 приведены изображения поверхности Si при различных напряжениях, приложенных к образцу¹⁰.

При отрицательных напряжениях на образце ток определяется туннелированием электронов из заполненных состояний образца. Изображение

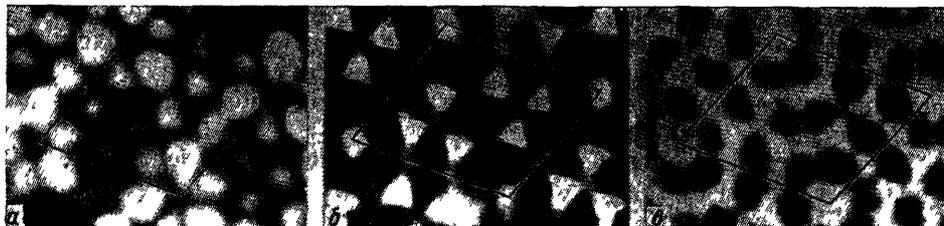


Рис 6 СТМ-изображения поверхности Si (111)-(7 × 7) при различных напряжениях на образце V_s . V_s (В) = -0,35 (а), -0,8 (б) и -1,7 (в)

поверхности при $V_s = -0,35$ В позволяет проследить за структурой электронной плотности на 12 адатомах (рис. 6, а). На угловых адатомах (В-атомах) плотность заполненных электронных состояний больше, чем на центральных (С-атомах). Кроме того, имеется асимметрия в электронной плотности в двух треугольных подъячейках элементарной поверхностной решетки (7 × 7).

При $V_s = -0,8$ В (рис. 6, б) основной вклад в туннельный ток дают «болтающиеся» электроны, находящиеся на rest-атомах, а также на угловой ямке.

При $V_s = -1,7$ В изображение поверхности связано с распределением плотности электронных состояний, соответствующих валентным связям Si - Si (рис. 6, в).

Эти результаты полностью согласуются с энергетической зависимостью локальной плотности состояний на адатомах и на rest-атомах, которая приведена на рис. 7.

На кривой А показана плотность состояний на rest-атомах. Характерной особенностью этой кривой является наличие интенсивного максимума при энергии -0,8 эВ, который соответствует практически целиком заполненной зоне поверхностных состояний, локализованных на rest-атомах.

Существует также поверхностная зона с максимумом локальной плотности состояний в окрестности адатомов (кривые В и С на рис. 7). Кривая В соответствует угловым адатомам, а С — центральным.

Кривые В и С имеют максимумы при энергии $E_1 = -0,4$ эВ ниже уровня Ферми, и при энергии $E_2 = 0,5$ эВ над уровнем Ферми, которые соответствуют частично заполненной зоне поверхностных состояний «болтающихся» связями на адатомах. Максимум в плотности состояний при энергии -0,4 эВ соответствует ситуации, в которой на каждом узле — адатоме находится не более одного электрона. При наличии на одном адатоме двух эле-

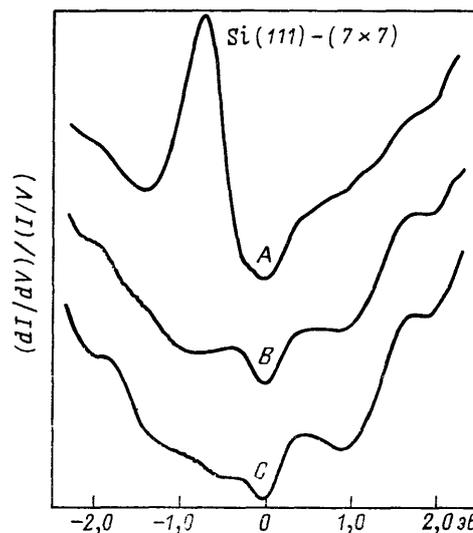


Рис 7 Спектр плотности электронных состояний на rest-атомах (кривая А), на угловых адатомах (В), на центральных адатомах (С)

ктронов с противоположными спинами энергия каждого из электронов увеличивается на характерную величину кулоновского отталкивания, в результате чего в плотности состояний появляется второй максимум, имеющий энергию 0,5 эВ над уровнем Ферми. Максимумы в плотности состояний при энергиях $-1,7$ и $+1,5$ эВ соответствуют поверхностным зонам для электронов, образующих валентные связи Si — Si.

Если угловая ямка электронейтральна, то 19 электронов, образующих «болтающиеся» связи, имеют следующее распределение: один электрон находится в угловой ямке, двенадцать из восемнадцати оставшихся электронов образуют целиком заполненную зону «болтающихся» связей на 6 rest-атомах; последние 6 электронов соответствуют частично заполненной зоне «болтающихся» связей на двенадцати адатомах.

В этой ситуации можно говорить о переходе заряда (charge transfer) от адатомов к rest-атомам.

Поскольку интенсивность максимума электронной плотности у угловых адатомов (кривая *B*) больше, чем у центральных (кривая *C*), а незаполненных меньше, можно считать, что переход заряда происходит преимущественно от центральных адатомов. Центральные адатомы имеют по два соседних rest-атома, а угловые — по одному, поэтому переход заряда от центральных адатомов более вероятен.

Степень заполнения электронных состояний с «болтающимися» связями на угловых адатомах выше, чем на центральных.

5. Химические реакции на поверхности Si (111)-(7 × 7). Как уже отмечалось, использование СТМ предоставляет уникальную возможность для исследования процессов протекания химических реакций на поверхности, оп-

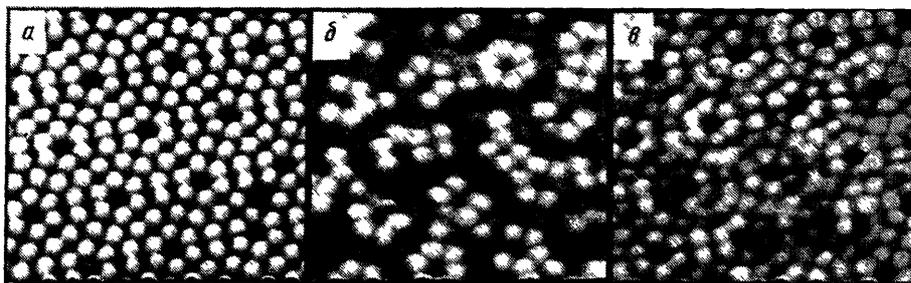


Рис 8 СТМ-изображение чистой поверхности Si (111)-(7 × 7) при $V_s = 0,8$ В (а), а также частично прореагировавшей с NH_3 поверхности Si (111)-(7 × 7) при $V_s = 0,8$ В (б) и 3 В (в)

ределения пространственного распределения прореагировавших атомов, а также выявления взаимосвязи электронной структуры поверхности с реакционной способностью различных поверхностных атомов.

В работе ¹¹ с помощью СТМ было проведено изучение химической реакции на поверхности Si (111)-(7 × 7), взаимодействующей с NH_3 .

Из результатов эксперимента было определено, что различные атомы реконструированной поверхности не являются химически эквивалентными. На рис. 8, а приведена топография чистой поверхности Si при напряжении $V_s = 0,8$ В. Ток в этом случае определяется туннелированием в незаполненные состояния образца, имеющие энергию, лежащую в интервале от E_F до $E_F + 0,8$ эВ. При этих условиях на СТМ изображении отчетливо видны все 12 адатомов (рис. 8, а).

На рис. 8, б представлено изображение того же участка поверхности после взаимодействия с NH_3 при экспозиции $\sim 1L \sim 10^{-6}$ торр/с, также полученное при 0,8 В на образце.

В этом случае изображение части адатомов, в основном центральных, исчезает. Исчезновение изображения адатомов в результате реакции с NH_3 является следствием изменения электронной структуры поверхности в процессе реакции. При увеличении напряжения на образце до $+3$ эВ все адатомы становятся опять видны, однако в изображении поверхности присутствует небольшое число дефектов (рис. 8, в).

Сохранение основной топографической структуры поверхности $\text{Si}(111)-(7 \times 7)$ при напряжении 3 В указывает на то, что атомы на поверхности образуют химические связи в первую очередь за счет «болтающихся» электронов, а не за счет разрыва валентной связи $\text{Si}-\text{Si}$.

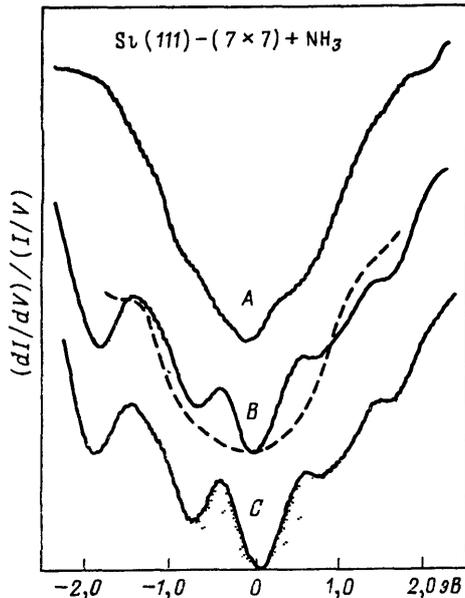


Рис. 9. Спектр плотности электронных состояний поверхности $\text{Si}(111)-(7 \times 7)$ после реакции с NH_3 . Кривая *A* соответствует прореагировавшим rest-атомам, *B* (штриховая линия) — прореагировавшим угловым адатомам, *B* и *C* (сплошные) — непрореагировавшим угловым и центральным адатомам

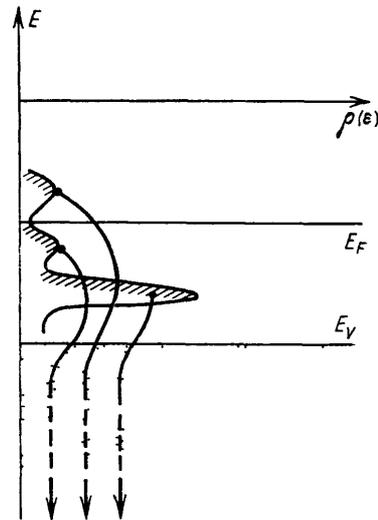


Рис. 10

Чтобы понять характер протекания этой реакции, следует сопоставить топографическое изображение и энергетическую зависимость локальной плотности состояний при атомном разрешении для чистой и прореагировавшей поверхности Si .

Если о реакции NH_3 с адатомами можно судить по топографическому изображению поверхности, то для того, чтобы проследить за реакцией на rest-атомах, необходимо исследовать изменения в спектре плотности состояний после реакции, при атомном разрешении. По результатам работы¹¹ на рис. 9 приведена энергетическая зависимость локальной плотности состояний частично прореагировавшей поверхности Si на rest-атомах (кривая *A*), на прореагировавших угловых адатомах (*B* — штриховая) и на непрореагировавших адатомах (*B* и *C* — сплошные).

После реакции с NH_3 в спектре плотности состояний на rest-атомах отсутствует характерный для чистой поверхности максимум при энергии $-0,8$ эВ, соответствующий полностью заполненной зоне поверхностных состояний с «болтающимися» связями (рис. 9, кривая *A*).

На прореагировавших адатомах также исчезают максимумы плотности состояний при энергиях $-0,4$ и $+0,5$ эВ, соответствующие частично заполненной зоне «болтающихся» электронов на адатомах. Это объясняется

тем, что в процессе реакции «болтающиеся» электроны на реагирующих атомах Si образуют валентные связи с NH_3 . Максимумы в спектре плотности состояний соответствующих поверхностных зон понижаются на величину энергии связи, смещаются вниз (рис. 10) и перемешиваются с объемными состояниями. Энергия этих состояний после реакции лежит ниже E_F более чем на 2 эВ, поэтому они не видны на рис. 9.

Исчезновение изображения прореагировавших адатомов на поверхности Si при напряжении 0,8 эВ связано с понижением энергии соответствующих зон поверхностных состояний и отсутствием максимума в спектре плотности состояний, лежащего в интервале от E_F до $E_F + 0,8$ эВ. В результате этого процесса туннельный ток уменьшается, и прореагировавшие адатомы проявляются в изображении как провалы.

На непрореагировавших адатомах (сплошные *B* и *C* кривые на рис. 9) максимумы в плотности состояний увеличиваются. Из рис. 8 и 9 следует, что только часть адатомов вступает в реакцию с NH_3 , в то время как все rest-атомы оказываются прореагировавшими.

Как уже отмечалось, химическая связь образуется за счет «болтающихся» электронов на поверхностных атомах. Подтверждением этому является восстановление изображения структуры поверхности Si при увеличении положительного напряжения на образце. В то же время «болтающиеся» связи на rest-атомах образуют полностью заполненную зону поверхностных состояний. Поэтому для того, чтобы rest-атомы могли интенсивно реагировать с NH_3 , в процессе реакции должен произойти обратный переход заряда от rest-атомов к адатомам.

При осаждении NH_3 на поверхность Si изменяется потенциал, в котором находятся электроны на атомах азота (N), не образующие валентных связей с водородом (H): вакуумный потенциальный барьер заменяется на периодический потенциал поверхности Si. У атома N имеется два электрона, не образующие валентные связи с H. Если молекула NH_3 находится на поверхности Si, то один из этих электронов может перейти в состояние непрерывного спектра частично заполненной поверхностной зоны, т. е. перейти к адатому за счет уширения уровня связанного состояния, вызванного наличием периодического потенциала на поверхности.

При этом на N появляется избыточный положительный заряд. Далее существует два возможных варианта протекания реакции:

а) Один из атомов N переходит к адатому или к соседнему rest-атому, образуя связь Si — N. Один из электронов rest-атома переходит к N, так как на N есть избыточный положительный заряд. Последняя стадия реакции — образование валентной связи Si — NH_2 оставшимся на rest-атоме «болтающимся» электроном и одним из электронов азота.

б) После появления на N избыточного положительного заряда один из «болтающихся» электронов на rest-атоме переходит к атому азота, избыточный отрицательный заряд на rest-атоме исчезает. После этого наиболее вероятно, что происходит образование химической связи валентного электрона азота с «болтающимся» электроном на rest-атоме и диссоциация NH_3 на H и NH_2 с образованием химической связи Si — N на адатоме или на соседнем rest-атоме. Вероятнее всего образование Si — NH_2 на rest-атомах, а Si — N — на адатомах.

В результате реакции исчезает избыточный отрицательный заряд на поверхностных rest-атомах.

Обратный переход заряда совершается преимущественно к центральным адатомам, так как rest-атомы имеют по два соседних центральных адатома и по одному угловому. Поэтому центральные адатомы обладают большей реакционной способностью, чем угловые. После обратного перехода заряда «болтающиеся» связи существуют как на rest-атомах, так и на адатомах. Но rest-атомы обладают значительно большей реакционной способностью, чем адатомы: непрореагировавших rest-атомов практически не остается. Дело

в том, что «болтающиеся» электроны на адатомах значительно больше делокализованы, чем на rest-атомах из-за сильного взаимодействия с атомами второго поверхностного слоя, лежащими непосредственно под адатомами; интенсивность максимума локальной плотности состояний на адатомах значительно меньше, чем на rest-атомах, а ширина его больше.

Таким образом, использование СТМ впервые дало возможность наблюдать пространственное распределение прореагировавших атомов на поверхности Si и позволило установить, что реакционная способность различных атомов поверхности непосредственно связана с наличием локализованных «болтающихся» связей.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- ¹ Binnig G., Rohrer H.//*Helv. Phys. Acta.* 1982. V. 55. P. 726.
- ² Stroscio J.A., Feenstra R.M., Fein A.P.//*Phys. Rev. Lett.* 1987. V. 58. P. 1668.
- ³ Stroscio J.A., Feenstra R.M., Fein A.P.//*Phys. Rev. Ser. B.* 1987. V. 36. P. 7718.
- ⁴ Tersoff J., Hamann D.R.//*Ibidem.* 1985. V. 31. P. 805.
- ⁵ Takayanagi K., Tanishiro Y., Takahashi M., Takahashi S.//*J. Vac. Sci. and Technol. Ser. A.* 1985. V. 3. P. 1502.
- ⁶ Binnig G., Rohrer H., Gerber C., Weibel E.//*Phys. Rev. Lett.* 1983. V. 50. P. 120.
- ⁷ Chadi D.J.//*Phys. Rev. Ser. B.* 1984. V. 30. P. 4470.
- ⁸ Snyder L.C.//*Surf. Sci.* 1984. V. 140. P. 101.
- ⁹ Mc Rae E.G., Petroff P.M.//*Ibidem.* V. 147. P. 385.
- ¹⁰ Hamers R.J., Tromp R.M., Demuth J.E.//*Ibidem.* 1987. V. 181. P. 346.
- ¹¹ Wolkow R., Avouris Ph.//*Phys. Rev. Lett.* 1988. V. 60. P. 1049.