Письма в ЖЭТФ, том 99, вып. 12, с. 843 – 855

ПО ИТОГАМ ПРОЕКТОВ
РОССИЙСКОГО ФОНДА ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ
Проекты РФФИ # 11-02-01256

Визуализация электронных орбиталей в сканирующей туннельной микроскопии

А. Н. Чайка[1)]

Институт физики твердого тела РАН, 142432 Черноголовка, Россия

Centre for Research on Adaptive Nanostructures and Nanodevices, School of Physics, Trinity College Dublin, Dublin 2, Ireland

Поступила в редакцию 5 мая 2014 г.

Сканирующая туннельная микроскопия (СТМ) является одной из основных методик прямой визуализации электронной структуры поверхности и химического анализа многокомпонентных поверхностей на атомном уровне. В обзоре представлены результаты, демонстрирующие роль орбитальной структуры острия и взаимодействия атомов зонда и поверхности в формировании СТМ-изображений с пикометровым пространственным разрешением. Показана возможность создания зондов с известной структурой острия и селективной визуализации отдельных электронных орбиталей в СТМ-экспериментах с контролируемыми величиной туннельного промежутка и структурой зонда.

DOI: 10.7868/S0370274X14120121

1. Введение. Сканирующая туннельная микроскопия (СТМ) [1, 2] позволяет исследовать электронную и магнитную структуры проводящих поверхностей с атомным разрешением [3–5], изучать химический состав поверхностей на атомном уровне [6, 7], создавать нанообъекты из отдельных атомов и молекул [8–12]. Она основана на квантовом эффекте туннелирования электронов через вакуумный промежуток, разделяющий острие зонда и поверхность исследуемого образца. Зонд сканирующего туннельного микроскопа закрепляется на пьезосканере, что позволяет перемещать острие вдоль поверхности образца с пикометровой точностью. При нанометровых расстояниях между острием и поверхностью электроны могут туннелировать через вакуумный промежуток из заполненных состояний поверхности в незаполненные состояния иглы, или наоборот, в зависимости от полярности напряжения между зондом и образцом (рис. 1a и b).

Величина туннельного тока I между зондом и образцом определяется по формуле [15]

$$I = \frac{4\pi e}{h} \int\limits_0^{eV} \rho_t(E_\mathrm{F} - eV + \varepsilon)\rho_s(E_\mathrm{F} + \varepsilon)|M|^2 d\varepsilon, \quad (1)$$

где $\rho_t(E)$ и $\rho_s(E)$ – плотности электронных состояний иглы и образца соответственно, V – разность потенциалов между зондом и образцом, M – матричный элемент туннелирования, E_F – энергия Ферми.

Вероятность туннелирования электронов через вакуумный промежуток экспоненциально зависит от расстояния d между зондом и образцом:

$$|M|^2 \propto e^{-kd}, \quad (2)$$

$$k = \frac{\sqrt{2m\phi}}{h}, \quad (3)$$

где m – масса электрона, h – постоянная Планка, ϕ – работа выхода электрона.

Оценки при типичных значениях работы выхода в металлах и полупроводниках (4–5 эВ) показывают, что ток уменьшается примерно в 10 раз при увеличении расстояния на 1 Å. Экспоненциальная зависимость приводит к тому, что бо́льшая часть туннельного тока протекает через два ближайших друг к другу атома иглы и поверхности. Изменение туннельного тока при перемещении зонда вдоль исследуемого образца позволяет визуализировать особенности атомной и электронной структур поверхности с высоким латеральным и вертикальным разрешением, которое может составлять порядка нескольких пикометров [16] и менее 1 пм [17] соответственно.

1) e-mail: chaika@issp.ac.ru

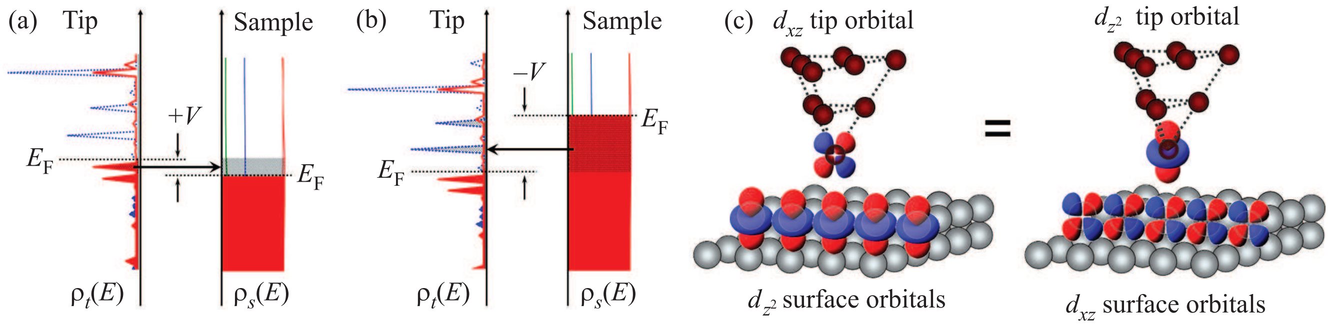

Рис. 1. Схематическое изображение процесса туннелирования электронов из заполненных состояний иглы в незаполненные состояния образца (a) и из заполненных состояний образца в незаполненные состояния иглы (b) [13]. (c) – Принцип обратимости (*reciprocity principle*) СТМ-изображений [14]. Свертка электронных d_{xz}-состояний иглы и d_z^2-состояний поверхности эквивалентна свертке d_{z^2}-орбиталей иглы и d_{xz}-орбиталей поверхности

Тем не менее вопросы о пределе пространственного разрешения и физических причинах особенностей в СТМ-изображениях остаются открытыми.

Если туннельный ток протекает через один атом на острие, предел пространственного разрешения определяется электронной структурой этого атома. Как правило, суммарный вклад различных электронных орбиталей атома острия дает симметричное распределение плотности электронных состояний. Это позволяет использовать для симуляции СТМ-изображений модель сферически-симметричной иглы [18, 19]. При доминировании в плотности электронных состояний атомов острия или поверхности орбиталей с определенными квантовыми числами возможна прямая визуализация электронной структуры отдельных атомов зонда [13, 20–22] или образца [23] с субангстремным разрешением.

Как следует из формулы (1), туннельный ток зависит в равной степени от плотностей электронных состояний иглы и образца в выбранном интервале энергий. Это является основой принципа обратимости (*reciprocity principle*) СТМ-изображений [14], который проиллюстрирован на рис. 1c. Изображения СТМ с атомным разрешением несут информацию как об орбитальной структуре атома острия, так и об электронной структуре атомов поверхности. Как следствие, изменения парциальных плотностей электронных состояний орбиталей атомов острия и поверхности не изменяет свертку электронных состояний и получаемое в эксперименте изображение.

В случае доминирования на атоме острия орбиталей с ненулевыми проекциями орбитального момента на ось z (нормаль к поверхности образца) в СТМ-изображениях поверхности могут наблюдаться инверсия контраста и асимметричные особенности с несколькими субатомными максимумами [24, 25], которые отвечают визуализации электронных орбиталей острия с помощью электронных орбиталей атомов поверхности. Интерпретация СТМ-изображений может дополнительно осложняться из-за изменения электронной структуры взаимодействующих атомов иглы и образца при малых (2.0–5.0 Å) величинах туннельного промежутка [26–30]. Согласно теоретическим расчетам, выполненным для нескольких систем зонд–поверхность [13, 26, 30], самыми чувствительными к расстоянию оказываются наиболее протяженные вдоль оси острия электронные состояния с нулевой проекцией орбитального момента на ось z (p_z, d_{z^2}).

В настоящем обзоре представлены результаты исследований роли электронной структуры зонда и взаимодействия зонд–образец в экспериментах с субангстремным разрешением. Обсуждается возможность использования монокристаллических зондов с известной структурой для анализа поверхностей с высоким разрешением и селективной визуализации электронных орбиталей в СТМ-экспериментах.

2. Монокристаллические вольфрамовые зонды для СТМ высокого разрешения. Из-за экспоненциальной зависимости от расстояния бóльшая часть туннельного тока протекает через один (ближайший к исследуемой поверхности) атом на острие зонда. Это позволяет получать атомное разрешение на низкоиндексных поверхностях полупроводников и металлов даже при использовании неидеальных зондов с большим радиусом закругления острия. Форма зонда и его атомная структура особенно важны в экспериментах на поверхностях со сложной атомной структурой и высокоиндексных (ступенчатых) поверхностях. Согласно (1)–(3) в случае идеальной пирамиды на острие до 90 % туннельного тока может протекать через один ближайший к поверхности атом острия. В связи с этим умение контролировать структуру зонда может позволить получить детальную информацию об электронных состояниях, отвечающих за формирование СТМ-изображений. Это, в свою очередь, способно привести к улучшению пространственного разрешения в эксперименте и облегчить интерпретацию изображений с атомным разрешением.

В большинстве СТМ-экспериментов используются зонды, полученные из поликристаллической вольфрамовой проволоки с помощью электрохимического травления [31]. После травления они очищаются и заостряются в условиях сверхвысокого вакуума (СВВ) с помощью высокотемпературного отжига [32] или ионной бомбардировки [33–36]. Также применяется реструктуризация острия с помощью электрического поля, приложенного между зондом и образцом [37–43]. Этот метод основан на росте наноострий на вершине вольфрамового зонда при больших (~ 10 В) отрицательных напряжениях, приложенных к образцу относительно иглы [42]. В ряде работ использовалась функционализация вольфрамовых зондов молекулами и атомами легких элементов (углерод, кислород, водород) [44–55]. Несмотря на достигаемое высокое разрешение, такие зонды имеют непредсказуемую структуру и при малых величинах туннельного зазора работают нестабильно [49].

Вольфрамовые зонды из поликристаллической проволоки, как правило, ориентированы вдоль кристаллографических направлений $\langle 011 \rangle$ [33]. Тем не менее их структура не может считаться достоверно известной из-за возможного формирования у вершины нескольких острий [33]. Одноострийные зонды с известной ориентацией могут быть получены при использовании монокристаллов тугоплавких металлов [34, 35, 37, 56]. Вольфрамовые зонды для СТМ-экспериментов, представленных в данном обзоре, были изготовлены из монокристаллических заготовок, ориентированных вдоль кристаллографических направлений [001] и [111]. Заготовки в форме параллелепипеда ($0.5 \times 0.5 \times 10$ мм^3) вырезались из монокристалла вольфрама с помощью электроискровой резки. Для получения острия с малым радиусом закругления использовалось электрохимическое травление в двухмолярном растворе NaOH с контролируемым отключением по производной тока. Длина заготовки, погруженной в раствор, не превышала 2.5–3 мм. Напряжение между электродами при травлении устанавливалось в диапазоне 4.0–4.5 В. При таких параметрах травления удается получить вольфрамовые острия с минимальным радиусом закругления [31]. Дальнейшее заострение зондов и очистка острия от окислов осуществлялись *in-situ* в СВВ-камере сканирующего туннельного микроскопа.

На рис. 2 показаны результаты исследований структуры острия зонда W[001] с помощью просвечивающей электронной микроскопии [22]. Светлопольное изображение (рис. 2a) демонстрирует формирование пирамиды нанометрового размера на острие после электронной и ионной бомбардировки в условиях СВВ. Дифракционная картина, снятая с острия, показывает рефлексы, типичные для монокристалла вольфрама. Темнопольные изображения (рис. 2c и d), полученные из рефлексов C и D дифракционной картины (рис. 2b), иллюстрируют контраст, отвечающий огранке плоскостями $\{001\}$ вдали от вершины, и угол 90° на вершине острия, что отвечает пирамиде, ограненной плоскостями $\{011\}$. Расщепленные дифракционные рефлексы на рис. 2b свидетельствуют о небольшом развороте острия относительно кристаллографического направления [001], который может быть связан с деформацией в конце электрохимического травления. Тем не менее разворот острия не превышает нескольких градусов, что позволяет говорить о контролируемости структуры острия зонда.

3. Изменение вклада электронных орбиталей при уменьшении расстояния между зондом W[001] и поверхностью графита. Согласно исследованиям [22] острие монокристаллических зондов W[001] стабильно даже при малых величинах туннельного промежутка, при которых в СТМ-изображениях могут наблюдаться субатомные орбитальные эффекты. Стабильность острия позволяет достичь более высокого пространственного разрешения на поверхностях со сложной атомной структурой [57, 58] и облегчить интерпретацию СТМ-изображений. Рис. 3 демонстрирует возможность контроля относительного вклада электронных орбиталей в СТМ-экспериментах с ориентированными монокристаллическими вольфрамовыми зондами [13, 21, 22]. Изображения на рис. 3b, полученные зондом W[001] на поверхности высокоориентированного пиролитического графита HOPG(0001), качественно воспроизводят форму электронных d-орбиталей с различными проекциями орбитального момента (d_{z^2}, d_{xz} и d_{xy}). Реализованные в СТМ-экспериментах [13, 22] ситуации отвечают прямой визуализации электронных орбиталей атома вольфрама на острие зонда с помощью электронных орбиталей атомов углерода поверхности в соответствии с принципом обратимости СТМ-изображений [14], как это показано на рис. 3a. Исследования зависимостей СТМ-изображений от сопротивления туннель-

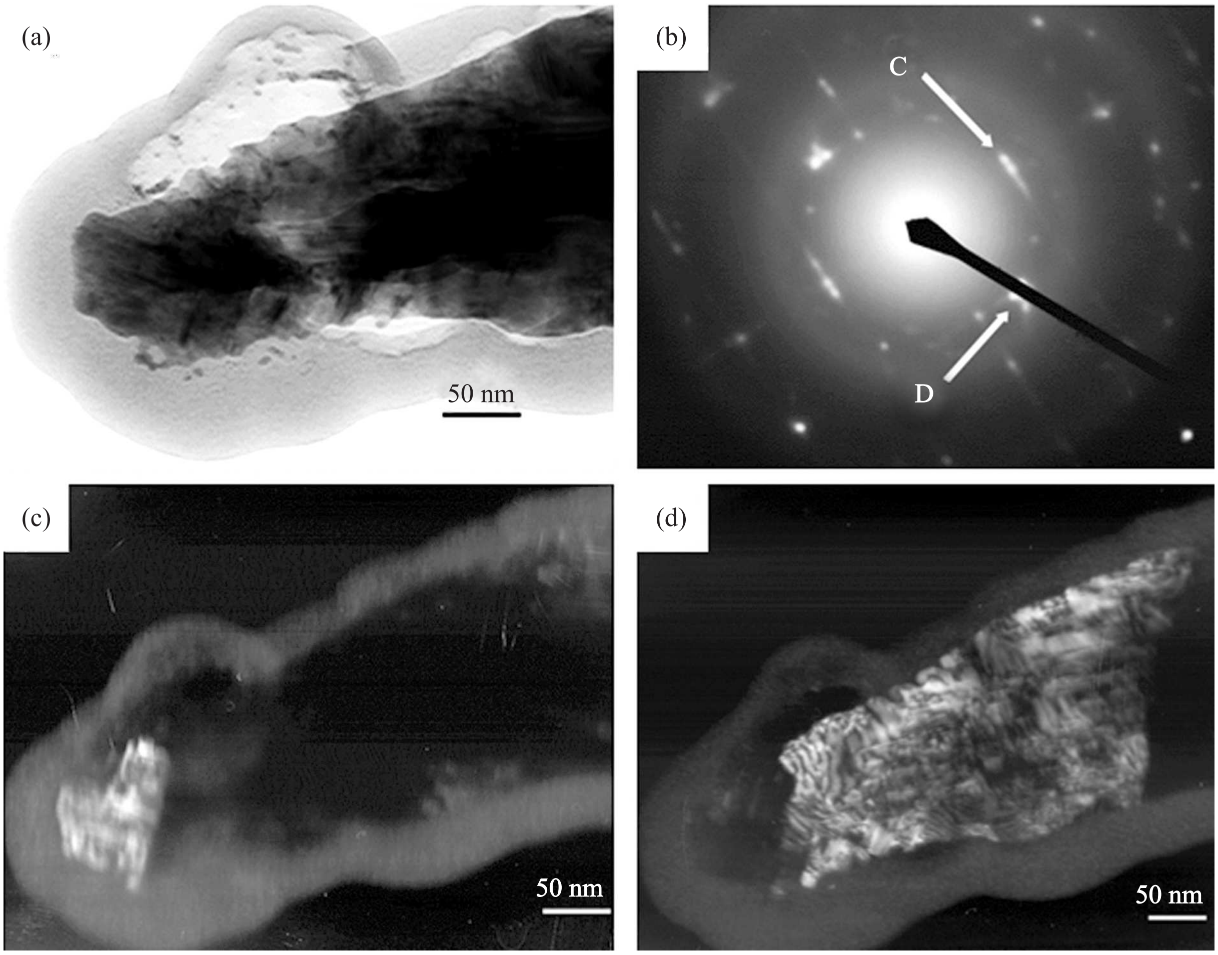

Рис. 2. Изображения зонда W[001] после электронной бомбардировки и соосного ионного травления, полученные с помощью просвечивающего электронного микроскопа [22]. (a) – Светлопольное изображение острия. (b) – Дифракционная картина, полученная с острия зонда. (c, d) – Темнопольные изображения, демонстрирующие огранку плоскостями {011} и {001}

ного промежутка [13] демонстрируют, что орбитальные эффекты становятся заметными при уменьшении расстояния между иглой и образцом (рис. 3d). При малых туннельных токах (больших расстояниях) наблюдаются типичные изображения поверхности графита с гексагональной симметрией, что может отвечать визуализации одного из двух неэквивалентных атомов поверхности [59] или центра сотовой ячейки [60]. При увеличении тока (уменьшении расстояния) симметричные атомные особенности трансформируются в асимметричные с двумя, тремя или четырьмя субатомными максимумами. Этот эффект воспроизводимо наблюдался в ряде СТМ-экспериментов с использованием зондов W[001]. Существенного изменения формы острия после экспериментов с субатомным разрешением не обнаруживалось [22], что подтверждает правильность пирамидальной модели острия (рис. 3a). Изменение формы субатомных особенностей наблюдалось в достаточно узком интервале сопротивлений туннельного промежутка (расстояний игла–образец). В соответствии с формулами (1)–(3) изменение туннельного тока примерно в 3 раза при постоянном напряжении (рис. 3d) отвечает изменению расстояния между иглой и образцом 0.2–0.3 Å. Последнее подчеркивает исключительную важность контроля величины туннельного зазора для достижения высокого пространственного разрешения и селективной визуализации электронных состояний различной симметрии с помощью СТМ. Трансформация симметричных особенностей в асимметричные не была обнаружена в экспериментах с использованием монокристаллических зондов W[111], что может быть связано с различной электрон-

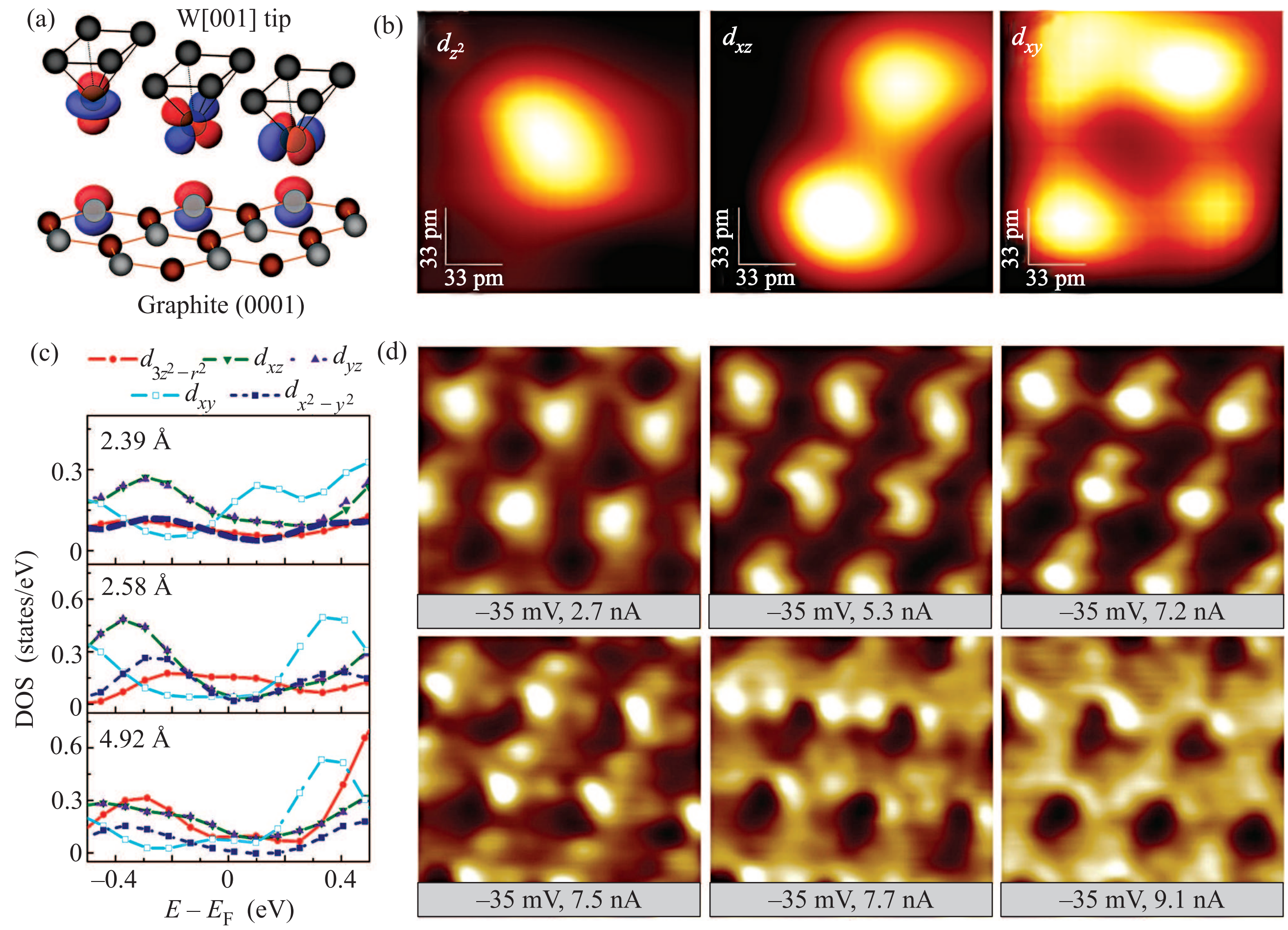

Рис. 3. (a) – Модель зонда W[001], взаимодействующего с поверхностью графита. (b) – СТМ-изображения электронных орбиталей атома вольфрама, полученные с помощью орбиталей атома углерода поверхности HOPG(0001) при $V = -0.1$ В, $I = 0.7$ нА (левая панель), $V = -35$ мВ, $I = 7.2$ нА (центральная панель), $V = -0.1$ В, $I = 1.8$ нА (правая панель). Размер изображений $1.7 \times 1.7\,\text{Å}^2$. (c) – Парциальные плотности электронных состояний атома зонда W[001] при различных расстояниях зонд–поверхность (указаны на соответствующих панелях) [21]. (d) – Зависимость СТМ-изображений HOPG(0001) от сопротивления туннельного промежутка, измеренная зондом W[001] при постоянном напряжении $V = -35$ мВ (величины тока указаны на изображениях) [13]. Размер изображений $7 \times 7\,\text{Å}^2$

ной структурой атомов острий зондов W[001] и W[111], взаимодействующих с поверхностью графита.

Ранее субатомные особенности с симметрией второго, третьего и четвертого порядков наблюдались только в изображениях, полученных с помощью атомно-силовой микроскопии (АСМ) [61]. Они были объяснены формированием острий с ориентациями [011], [111] и [001] на вершине поликристаллического вольфрамового зонда. Изображения СТМ, полученные с помощью монокристаллического зонда W[001], демонстрируют, что изменение симметрии изображений связано с изменением электронной структуры атома вольфрама на острие при уменьшении расстояния между иглой и поверхностью, а не структуры острия и его кристаллографической ориентации, как это предполагалось ранее [61].

Для объяснения поведения электронной структуры острия в системе зонд W[001]–HOPG(0001) были выполнены расчеты электронной структуры взаимодействующих атомов иглы и поверхности [13, 21] в рамках теории функционала плотности (ТФП) с использованием программы VASP (Vienna *Ab-initio* Simulation Package) [62]. Проведенные расчеты показали опустошение наиболее протяженной вдоль нормали к поверхности d_{z^2}-орбитали иглы вблизи E_F при величинах туннельного зазора $d < 2.5$ Å из-за ее перекрытия с электронными орбиталями атомов углерода поверхности. На рис. 3c приведены результа-

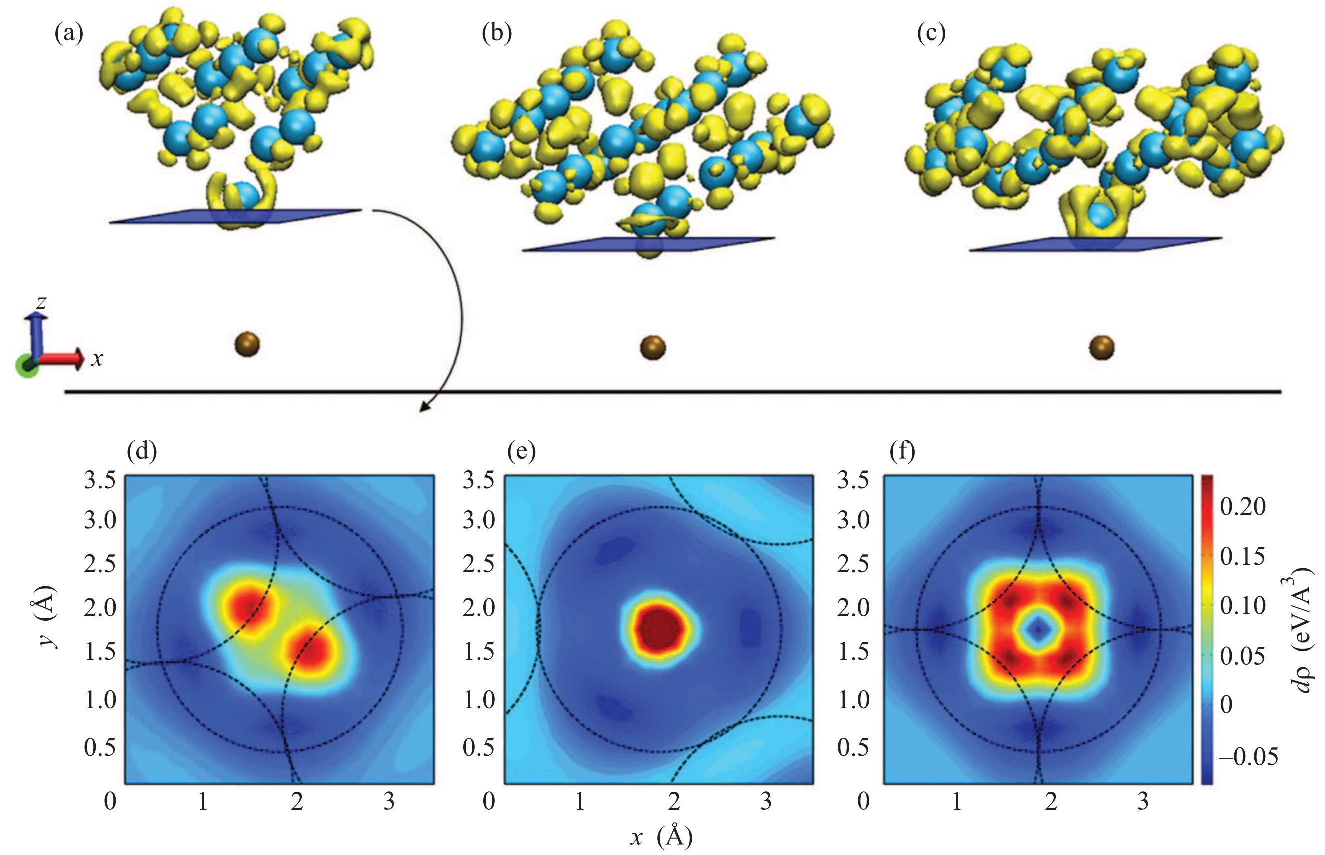

Рис. 4. Поверхности постоянной плотности электронных состояний взаимодействующих систем He–W[011] (a), He–W[111] (b), He–W[001] (c). Атом гелия находится под вершинным атомом острия на расстоянии $d = 4.0$ Å для иглы W[011] и $d = 3.5$ Å для игл W[111] и W[001]. (d–f) – Карты плотности электронных состояний в плоскостях, перпендикулярных оси острия (показаны на панелях a–c). Черными кружками обозначены положения атомов вольфрама в двух слоях атомов иглы, ближайших к атому гелия. Результаты расчетов взяты из [28]

ты расчетов плотности электронных состояний атома острия для трех величин туннельного зазора [21]. При больших расстояниях игла–образец и малых туннельных напряжениях (рис. 3d) пространственное разрешение определяется набором d-состояний с различной симметрией. Улучшение разрешения может ожидаться при $d = (2.5{-}4.0)$ Å, т.к. при этих расстояниях d_{z^2}-орбиталь доминирует в плотности электронных состояний острия вблизи E_{F}. При меньших расстояниях (2.2–2.5 Å) пространственное разрешение в эксперименте определяется электронными состояниями иглы с ненулевыми проекциями орбитального момента на ось z (d_{xz} и d_{xy}), которые имеют большую плотность состояний около E_{F}. Полученные результаты [13, 22] согласуются с результатами работ [63, 64], подтвердившими асимметричную структуру зонда W[001] при малых расстояниях между атомами острия и поверхностью графита. Эффекты опустошения наиболее протяженных вдоль оси острия p_z- и d_{z^2}-орбиталей иглы и поверхности при малых ($d < 4.0$ Å) величинах туннельного зазора были теоретически предсказаны в работах [26, 28, 30, 65] для нескольких взаимодействующих систем игла–образец.

Изменение электронной структуры вольфрамовых зондов различных кристаллографических ориентаций при малых расстояниях между острием и поверхностью теоретически исследовалось в работах [28, 63, 64]. Рис. 4 иллюстрирует асимметричное распределение плотности электронных состояний атома острия зондов W[011] и W[001], взаимодействующих с одиночным атомом гелия, при $d < 2.5$ Å [28]. Согласно расчетам (рис. 4) в случае вольфрамовых зондов с ориентацией острия вдоль кристаллографических направлений [011] и [001] при малых величинах туннельного зазора можно ожидать появления субатомных особенностей с двумя и четырьмя максимумами соответственно. Вместе с тем распределение заряда вокруг атома иглы W[111] остается симметричным даже при достаточно малых расстояни-

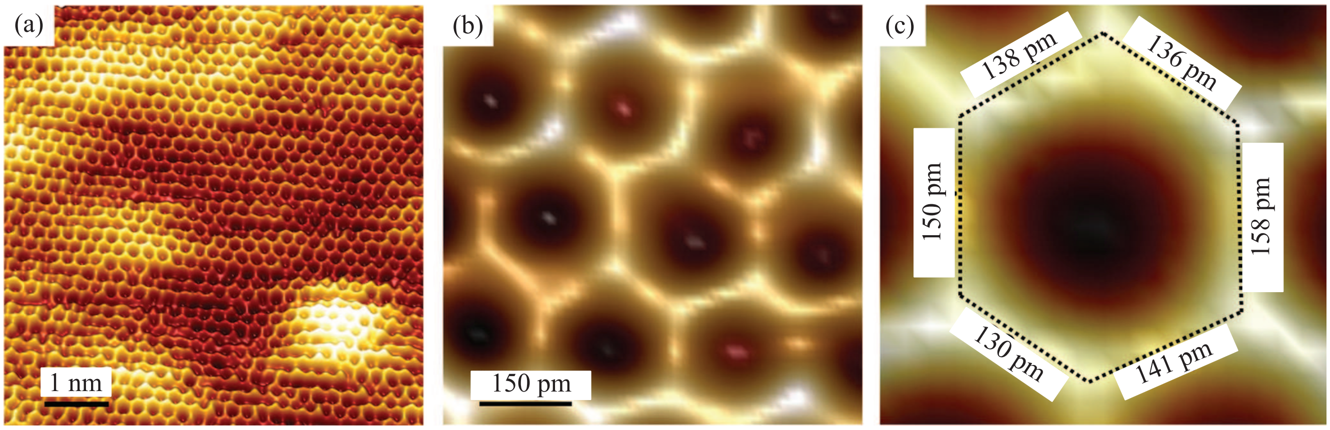

Рис. 5. СТМ-изображения графена на поверхности кубического карбида кремния SiC(001), полученные с помощью монокристаллического зонда W[111] при $V = 22$ мВ, $I = 70$ пА (a) и $V = 22$ мВ, $I = 65$ пА (b, c). Изображения иллюстрируют типичные искажения решетки квазисвободного графена

ях между взаимодействующими атомами и не демонстрирует трех субатомных максимумов (рис. 4e), как предполагалось в работе [61]. Теоретические расчеты [28] также показали, что атомная структура зондов W[001] остается стабильной даже при очень малых расстояниях между атомами иглы и поверхности (~ 1.5 Å), тогда как зонды W[011] и W[111] испытывают существенные изменения атомной структуры и, по-видимому, не могут стабильно функционировать при расстояниях менее 2.25 и 2.5 Å соответственно. Эти результаты подтверждают, что селективная визуализация электронных d-состояний различной симметрии может иметь место только при очень малых ($d < 2.5$ Å) расстояниях игла–образец, и показывают преимущества вольфрамовых зондов определенных ориентаций. Можно предполагать, что зонды W[001] способны дать преимущества при исследованиях методом сканирующей туннельной спектроскопии (СТС), требующей большей стабильности острия. Зонды же W[111] могут позволить достичь более высокого пространственного разрешения при СТМ-исследованиях поверхностей со сложной атомной структурой, не внося в изображения дополнительных субатомных особенностей, связанных с электронной структурой вершинного атома острия.

4. Визуализация углеродных связей в решетке квазисвободного графена на SiC(001). Примеры СТМ-исследований поверхности со сложной атомной структурой с помощью зондов W[111] приведены в работах [14, 66]. Рис. 5 демонстрирует пикометровое латеральное разрешение, достигнутое при исследовании наноструктурированного трехслойного графена на поверхности кубического карбида кремния SiC(001) с помощью монокристаллических зондов W[111]. Верхний слой графена на SiC(001) состоит из нанодоменов, соединенных между собой по границам раздела [14, 66]. Внутри доменов СТМ-изображения демонстрируют волнистую поверхность (рис. 5a), что типично для свободного монослоя графена [67]. Латеральные и вертикальные размеры неровностей составляют примерно 3–5 нм и 1 Å соответственно, что хорошо согласуется с теоретическими расчетами [67]. Пространственное разрешение, достигнутое в ходе СТМ-экспериментов на SiC(001), позволяет пронаблюдать не только волнистость поверхности графена нанометрового масштаба, но и случайные пикометровые искажения длин углеродных связей. Для иллюстрации искажений поверхностной решетки графена на SiC(001) на рис. 5b показан небольшой участок СТМ-изображения поверхности на гребне одной из волн. Этот участок может рассматриваться как плоский, что видно по примерно одинаковой яркости углеродных связей в структуре типа пчелиных сот. Длины углеродных связей на рис. 5b искажены случайным образом. Для наглядности на рис. 5c показан один из деформированных шестиугольников с указанием длин его сторон. Последние отличаются от значения в идеальной решетке графена (142 пм) на величины от 1 до 16 пм, что согласуется с результатами работы [67]. Пикометровое латеральное разрешение, полученное при исследовании системы графен–SiC(001), не уступает разрешению, достигнутому в недавних исследованиях методом бесконтактной АСМ [68].

5. Атомное разрешение в СТМ-экспериментах с алмазным зондом. В силу принципа обратимости СТМ-изображений (см. рис. 1c) эксперименты с монокристаллическими зондами W[001] на поверх-

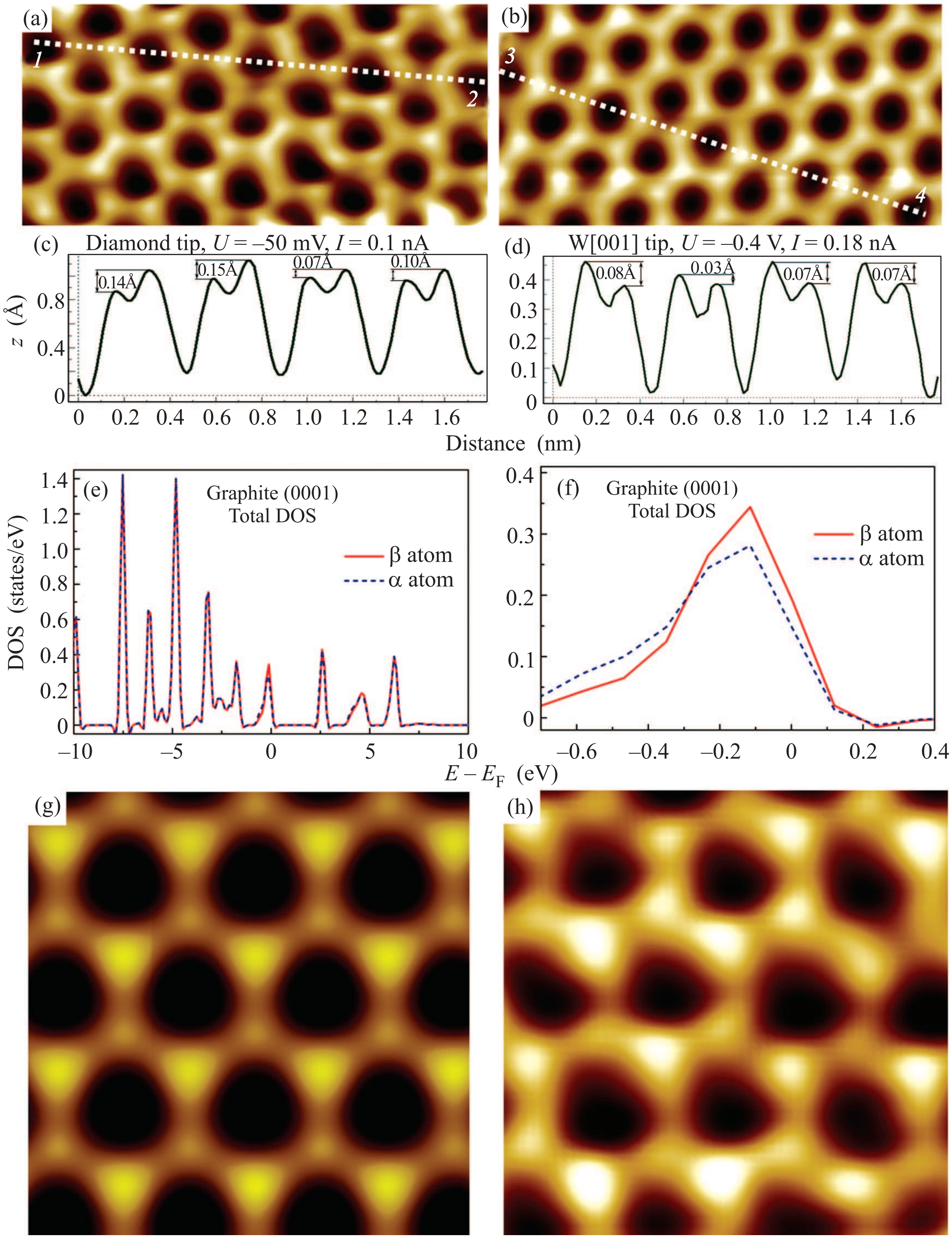

Рис. 6. СТМ-изображения поверхности графита HOPG(0001), измеренные алмазным зондом при $V = -50$ мВ, $I = 0.1$ нА (a) и зондом W[001] при $V = -0.4$ В, $I = 0.18$ нА (b). Размер изображений 18×9 Å^2. Поперечные сечения *1–2* (c) и *3–4* (d) изображений на панелях a и b. (e, f) – Плотность электронных состояний α- и β-атомов поверхности графита [69]. Карта плотности электронных состояний поверхности графита в интервале энергий $[E_F - 0.2$ эВ; $E_F]$ (g) и СТМ-изображение, полученное с помощью алмазного зонда при $V = -50$ мВ, $I = 0.8$ нА (h)

ности графита (см. рис. 3) демонстрируют возможность улучшения пространственного разрешения при использовании зонда с атомом углерода на острие. В этом случае изображения поверхности будут полу-

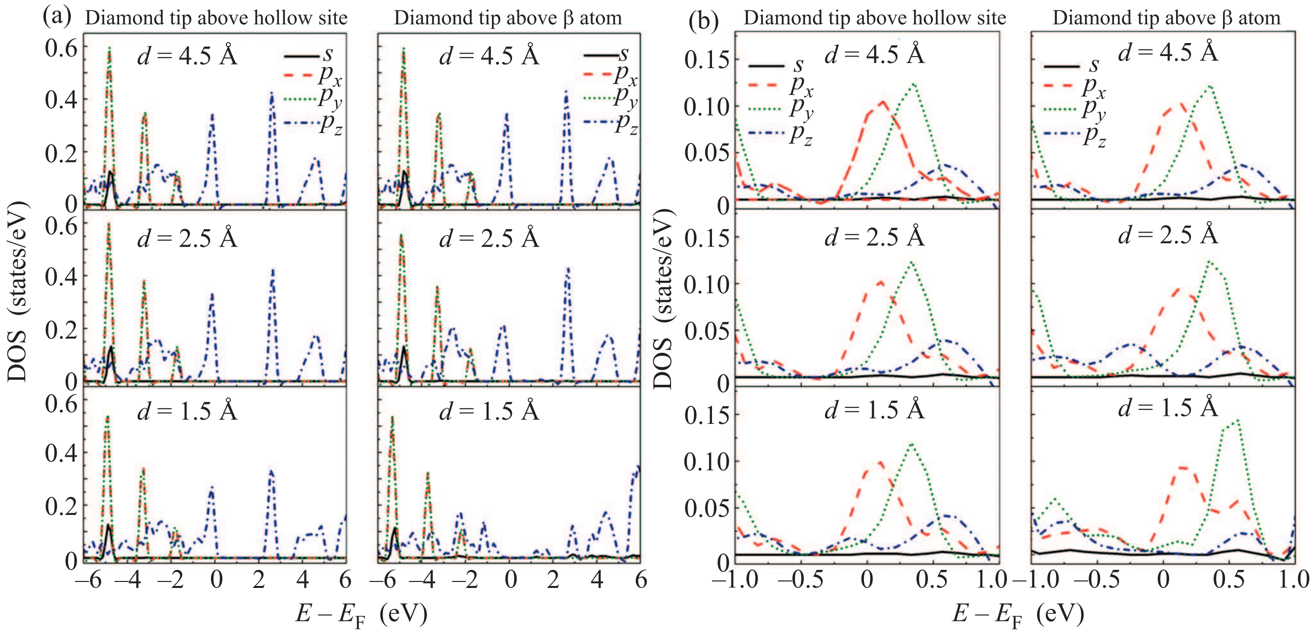

Рис. 7. Парциальные плотности электронных состояний β-атома поверхности графита, ближайшего к атому алмазного зонда (a), и вершинного атома острия (b) при различных величинах туннельного промежутка при положениях зонда над центром сотовой ячейки (левые панели) и над β-атомом (правые панели) [69]

чаться с использованием более локализованных s- и p-орбиталей. Указанная ситуация реализуется в случае вольфрамовых зондов, функционализированных молекулами, состоящими из атомов углерода, кислорода и водорода [44–55]. Несмотря на возможность достижения субангстремного латерального разрешения [49], такие зонды редко бывают стабильными при малых величинах туннельного промежутка. Большей стабильности и контролируемости электронной структуры острия в СТМ-эксперименте можно достичь при использовании проводящих (легированных атомами бора) алмазных зондов [69]. Применение алмазных зондов может представлять интерес как для исследования топографии поверхности с высоким пространственным разрешением, так и для СТС-исследований, требующих повышенной стабильности острия. Отметим, что при сильном легировании алмаз проявляет сверхпроводящие свойства [70], что предполагает возможность использования алмазных зондов при низкотемпературных исследованиях сверхпроводящих наноструктур.

Рис. 6 иллюстрирует высокое пространственное разрешение, полученное с помощью монокристаллического алмазного зонда с ориентацией острия вдоль кристаллографического направления [111], и его преимущества по сравнению с зондом W[001], использовавшимся в работах [19, 20, 57, 58]. Изображения СТМ, измеренные алмазным и вольфрамовым зондами, демонстрируют истинную структуру поверхности графита типа пчелиных сот. Как показывают поперечные сечения СТМ-изображений (рис. 6c и d), минимумы в центрах гексагонов значительно глубже при использовании алмазного зонда. Это связано с различной пространственной протяженностью орбиталей атомов вольфрама и углерода, отвечающих за формирование изображений в каждом из экспериментов. Сравнение поперечных сечений на рис. 6c и d показывает, что проводящие алмазные зонды позволяют достичь более высокого латерального и вертикального разрешения по сравнению с традиционными зондами из d-металлов. На сечениях обоих изображений прослеживается неэквивалентность α- и β-атомов поверхности графита (с ближайшим соседом во втором слое атомов и без него). Вместе с тем атомы в гексагонах лучше разрешены на изображении, полученном с помощью алмазного зонда. Как показывают результаты расчетов в рамках ТФП [69], неэквивалентность атомов поверхности в СТМ-экспериментах с алмазным зондом при $d > 3.0$ Å отвечает различной плотности электронных состояний для α- и β-атомов. Рис. 6f демонстрирует, что плотность состояний на E_F примерно на 25 % больше у β-атомов. Это согласуется с наблюдающейся в эксперименте разницей в высоте атомных особенностей порядка 0.1–0.2 Å. На рис. 6g и h показаны карта плотности электронных состояний поверхности гра-

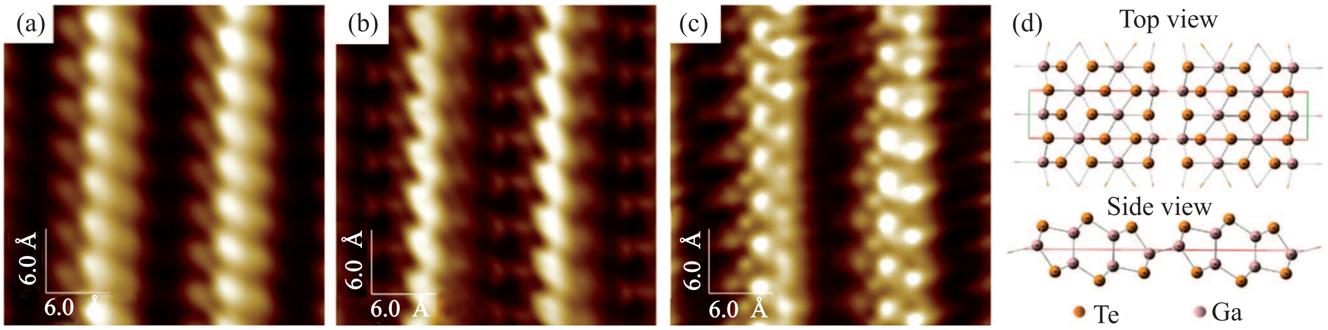

Рис. 8. СТМ-изображения поверхности GaTe(10$\overline{2}$), измеренные иглой W[001] при $V = -1.0$ В, $I = 120$ пА (a), $V = -1.0$ В, $I = 50$ пА (b) и $V = -0.9$ В, $I = 50$ пА (c). Размер изображений 3×3 нм^2. (d) – Модель поверхности GaTe(10$\overline{2}$) [30]

фита, рассчитанная при расстоянии между зондом и поверхностью $d = 4.5$ Å, и СТМ-изображение, полученное с помощью алмазного зонда. Теоретическое и экспериментальное изображения хорошо согласуются друг с другом, что подтверждает возможность визуализации особенностей электронной структуры поверхности с высоким пространственным разрешением в интервале расстояний 3.5–4.5 Å при использовании легированных алмазных зондов. При таких расстояниях положения и электронная структура атомов иглы и поверхности не изменены существенно из-за взаимодействия. Это позволяет получить изображение, отвечающее идеальной карте плотности электронных состояний поверхности графита (рис. 6h).

Расчеты парциальной плотности электронных состояний атомов алмазного зонда и поверхности графита при различных величинах туннельного промежутка (рис. 7) показывают, что электронная структура взаимодействующих атомов начинает изменяться при расстояниях $d < 3.0$ Å. Перекрытие электронных орбиталей атомов иглы и поверхности приводит к уменьшению плотности состояний, связанной с p_z-орбиталью атома поверхности, если атом иглы находится непосредственно над атомом поверхности (рис. 7a, правая панель). Эффект опустошения p_z-орбитали атома поверхности при малых расстояниях между зондом и образцом ($d < 2.5$ Å) качественно согласуется с результатами теоретических расчетов плотности электронных состояний адатома поверхности Si(111)7×7, взаимодействующего с атомом острия вольфрамового зонда [30]. Если атом иглы смещается в центр гексагона (“hollow site”, левые панели рис. 7a и b), перекрытие орбиталей вершинного атома иглы и атомов поверхности оказывается несущественным. Как следствие изменения парциальных плотностей электронных состояний минимально даже при очень малых величинах туннельного промежутка ($d = 1.5$ Å на рис. 7). Согласно результатам расчетов [69] электронная структура атома алмазного острия определяется p-состояниями атома углерода с преобладанием p_x- и p_y-орбиталей. Изображения СТМ на рис. 6a и h могут отвечать ситуациям, когда p_z-орбитали атомов поверхности графита визуализируются с помощью $p_{x,y}$-орбиталей атома острия, что демонстрирует преимущества p-орбиталей на острие зонда по сравнению с d-орбиталями традиционных металлических зондов. Отметим, что в экспериментах с монокристаллическим алмазным зондом [69] вероятность появления d-орбитали на острие исключена, чего нельзя утверждать в случае вольфрамовых зондов, функционализированных атомами легких элементов [44–55].

6. Химический контраст в СТМ-изображениях GaTe(10$\overline{2}$). На рис. 8a–c приведены СТМ-изображения поверхности скола GaTe(10$\overline{2}$) (рис. 8d), полученные с помощью монокристаллического зонда W[001] [58]. Изображения на рис. 8a и b демонстрируют предпочтительную визуализацию электронных особенностей, отвечающих подрешеткам атомов теллура и галлия соответственно. На рис. 8c приведена более сложная картина, отвечающая визуализации электронной структуры обеих подрешеток. Все три изображения заполненных состояний поверхности получены при практически одинаковом туннельном напряжении. Расчеты [58] показывают, что плотность заполненных электронных состояний поверхности GaTe(10$\overline{2}$) в диапазоне энергий, отвечающем туннельным напряжениям в СТМ-эксперименте, определяется главным образом $5p$-состояниями теллура. Изображения с предпочтительной визуализацией подрешеток теллура и галлия не могут быть объяснены особенностями электронной структуры поверхности без учета ее взаимодействия с иглой. Можно предположить, что химический контраст в изображениях связан с изменением локальной электронной структуры атомов поверхности при малых величинах туннельного промежутка. При уменьшении расстояния может происходить опустошение p-орбиталей атомов поверхности GaTe($10\overline{2}$), как это наблюдалось для p_z-орбиталей атомов Si(111)7×7 [30] и графита (рис. 7) при взаимодействии с иглой, а также d_{z^2}-орбитали атома вольфрама иглы при взаимодействии с поверхностью графита (см. рис. 3). В силу различной протяженности электронных орбиталей $4p$ у Ga и $5p$ у Te их опустошение из-за перекрытия с орбиталями атома вольфрама на острие может происходить при различных величинах туннельного зазора. Это может уменьшать относительный вклад электронных состояний теллура при малых расстояниях зонд–поверхность и приводить к химической селективности в СТМ- изображениях поверхности GaTe($10\overline{2}$) (рис. 8a и b).

7. Заключение. Разрешение отдельных атомных орбиталей отвечает пределу пространственного разрешения в СТМ-эксперименте. В последние годы опубликован ряд работ, демонстрирующих прямую визуализацию электронных орбиталей атомов иглы или поверхности. Один из примеров прямой визуализации орбиталей приведен на рис. 3. Появление субатомных особенностей в этих экспериментах связано с изменением электронной структуры атома вольфрама, взаимодействующего с атомом углерода поверхности графита. Теоретические расчеты демонстрируют опустошение наиболее протяженных орбиталей иглы при малых расстояниях из-за перекрытия волновых функций зонда и образца. В силу принципа обратимости СТМ-изображений похожие результаты могут быть получены при исследовании поверхностей d-металлов с помощью зонда, сохраняющего симметричное распределение плотности электронных состояний при малых величинах туннельного зазора. Результаты, полученные с помощью монокристаллических алмазных и вольфрамовых зондов с ориентацией острия вдоль направления [111], показывают возможность достижения пикометрового латерального разрешения даже на поверхностях со сложной структурой и изучения электронной структуры поверхности без эффектов электронной структуры острия на субатомном уровне. Представленные в настоящем обзоре результаты демонстрируют важность точного контроля расстояния зонд–образец и структуры иглы для селективной визуализации электронных орбиталей в эксперименте. Знание роли взаимодействия зонд–образец и величины туннельного промежутка может позволить объяснить селективную визуализацию атомных особенностей в СТМ-изображениях, полученных при одинаковых туннельных напряжениях, и способствовать развитию химического анализа поверхностей на атомном уровне.

Автор признателен С.Н. Молоткову, С.И. Божко, С.С. Назину, В.Н.Семенову, А.М.Ионову, В.Ю.Аристову, Н.Н. Орловой, М.Г. Лазареву, С.А. Красникову, Ш. Мёрфи, О. Люббену, Б.Е. Мёрфи, К. Радикану, И.В. Швецу, Л.В. Яшиной и А.А. Волыхову за сотрудничество и обсуждение результатов. Работа выполнена при поддержке грантов РФФИ # 11-02-01256 и 14-02-01234, а также гранта Марии Кюри Европейской рамочной программы FP7. Для обработки СТМ-изображений использовалась программа WSxM [71].

1. G. Binnig, H. Rohrer, Ch. Gerber, and E. Weibel, Appl. Phys. Lett. **40**, 178 (1982).
2. G. Binnig and H. Rohrer, Helv. Phys. Acta **55**, 726 (1982).
3. G. Binnig, H. Rohrer, Ch. Gerber, and E. Weibel, Phys. Rev. Lett. **49**, 57 (1982).
4. R. Wiesendanger, H.-J. Güntherodt, G. Güntherodt, R. J. Gambino, and R. Ruf, Phys. Rev. Lett. **65**, 247 (1990).
5. R. Wiesendanger, Rev. Mod. Phys. **81**, 1495 (2009).
6. R. M. Feenstra, J. A. Stroscio, J. Tersoff, and A. P. Fein, Phys. Rev. Lett. **58**, 1192 (1987).
7. M. Schmid, H. Stadler, and P. Varga, Phys. Rev. Lett. **70**, 1441 (1993).
8. D. M. Eigler and E. K. Schweizer, Nature **344**, 524 (1990).
9. M. F. Crommie, C. P. Lutz, and D. M. Eigler, Science **262**, 218 (1993).
10. A. A. Khajetoorians, J. Wiebe, B. Chilian, and R. Wiesendanger, Science **332**, 1062 (2012).
11. A. A. Khajetoorians, J. Wiebe, B. Chilian, S. Lounis, S. Blügel, and R. Wiesendanger, Nat. Phys. **8**, 497 (2012).
12. S. A. Krasnikov, O. Lübben, B. E. Murphy, S. I. Bozhko, A. N. Chaika, N. N. Sergeeva, B. Bulfin, and I. V. Shvets, Nano Res. **6**, 929 (2013).
13. A. N. Chaika, S. S. Nazin, V. N. Semenov, S. I. Bozhko, O. Lübben, S. A. Krasnikov, K. Radican, and I. V. Shvets, EPL **92**, 46003 (2010).
14. C. J. Chen, J. Vac. Sci. Technol. A **6**, 319 (1988).
15. C. J. Chen, *Introduction to Scanning Tunneling Microscopy*, Oxford University Press, N.Y. (2008).
16. A. N. Chaika, O. V. Molodtsova, A. A. Zakharov, D. Marchenko, J. Sanchez-Barriga, A. Varykhalov, I. V. Shvets, and V. Yu. Aristov, Nano Res. **6**, 562 (2013).
17. H. Gawronski, M. Mehlhorn, and K. Morgenstern, Science **319**, 930 (2008).

18. J. Tersoff and D. R. Hamann, Phys. Rev. Lett. **50**, 1998 (1983).
19. J. Tersoff and D. R. Hamann, Phys. Rev. **B 31**, 805 (1985).
20. A. N. Chaika, V. N. Semenov, S. S. Nazin, S. I. Bozhko, S. Murphy, K. Radican, and I. V. Shvets, Phys. Rev. Lett. **98**, 206101 (2007).
21. A. N. Chaika, S. S. Nazin, V. N. Semenov, N. N. Orlova, S. I. Bozhko, O. Lübben, S. A. Krasnikov, K. Radican, and I. V. Shvets, Appl. Surf. Sci. **267**, 219 (2013).
22. A. N. Chaika, N. N. Orlova, V. N. Semenov, E. Yu. Postnova, S. A. Krasnikov, M. G. Lazarev, S. V. Chekmazov, V. Yu. Aristov, V. G. Glebovsky, S. I. Bozhko, and I. V. Shvets, Sci. Rep. **4**, 3742 (2014).
23. A. N. Chaika, S. S. Nazin, and S. I. Bozhko, Surf. Sci. **602**, 2078 (2008).
24. C. J. Chen, Phys. Rev. Lett. **69**, 1656 (1992).
25. W. Sacks, Phys. Rev. B **61**, 7656 (2000).
26. M. Polok, D. V. Fedorov, A. Bagrets, P. Zahn, and I. Mertig, Phys. Rev. B **83**, 245426 (2011).
27. H. Choi, R. C. Longo, M. Huang, J. N. Randall, R. M. Wallace, and K. Cho, Nanotechnology **24**, 105201 (2013).
28. C. A. Wright and S. D. Solares, J. Phys. D: Appl. Phys. **46**, 155307 (2013).
29. W. A. Hofer, Prog. Surf. Sci. **71**, 147 (2003).
30. P. Jelinek, M. Shvec, P. Pou, R. Perez, and V. Chab, Phys. Rev. Lett. **101**, 176101 (2008).
31. J. P. Ibe, P. P. Bey, S. L. Brandow, R. A. Brizzolara, N. A. Burnham, D. P. DiLella, K. P. Lee, C. R. K. Marrian, and R. J. Colton, J. Vac. Sci. Technol. **8**, 3570 (1990).
32. Z. Q. Yu, C. M. Wang, Y. Du, S. Thevuthasan, and I. Lyubinetsky, Ultramicroscopy **108**, 873 (2008).
33. D. K. Biegelsen, F. A. Ponce, J. C. Tramontana, and S. M. Koch, Appl. Phys. Lett. **50**, 696 (1987).
34. D. K. Biegelsen, F. A. Ponce, and J. C. Tramontana, Appl. Phys. Lett. **54**, 1223 (1989).
35. S. Morishita and F. Okuyama, J. Vac. Sci. Technol. A **9**, 167 (1991).
36. K. N. Eltsov, V. M. Shevlyuga, V. Y. Yurov, A. V. Kvit, and M. S. Kogan, Phys. Low-Dim. Struct. **9–10**, 7 (1996).
37. H.-W. Fink, IBM J. Res. Develop. **30**, 460 (1986).
38. J. A. Stroscio, R. M. Feenstra, and P. A. Fein, Phys. Rev. Lett. **58**, 1668 (1987).
39. H. Neddermeyer and M. Drechsler, J. Microsc. **152**, 459 (1988).
40. J. Wintterlin, J. Wiechers, H. Brune, T. Gritsch, H. Hofer, and R. J. Behm, Phys. Rev. Lett. **62**, 59 (1989).
41. C. J. Chen, J. Vac. Sci. Technol. A **9**, 44 (1991).
42. S. Heike, T. Hashizume, and Y. Wada, J. Vac. Sci. Technol. B **14**, 1522 (1996).
43. A. Castellanos-Gomez, G. Rubio-Bollinger, M. Garnica, S. Barja, A. L. Vazquez de Parga, R. Miranda, and N. Agrait, Ultramicroscopy **122**, 1 (2012).
44. H. Dai, J. H. Hafner, A. G. Rinzler, D. T. Colbert, and R. E. Smalley, Nature **384**, 147 (1996).
45. K. F. Kelly, D. Sarkar, G. D. Hale, S. J. Oldenburg, and N. J. Halas, Science **273**, 1371 (1996).
46. J. Repp, G. Meyer, S. M. Stojkovic, A. Gourdon, and C. Joachim, Phys. Rev. Lett. **94**, 026803 (2005).
47. Z. T. Deng, H. Lin, W. Ji, L. Gao, X. Lin, Z. H. Cheng, X. B. He, J. L. Lu, D. X. Shi, W. A. Hofer, and H.-J. Gao, Phys. Rev. Lett. **96**, 156102 (2006).
48. R. Temirov, S. Soubatch, O. Neucheva, A. C. Lassise, and F. S. Tautz, New J. Phys. **10**, 053012 (2008).
49. C. Weiss, C. Wagner, C. Kleimann, M. Rohlfing, F. S. Tautz, and R. Temirov, Phys. Rev. Lett. **105**, 086103 (2010).
50. L. Gross, N. Moll, F. Mohn, A. Curioni, G. Meyer, F. Hanke, and M. Persson, Phys. Rev. Lett. **107**, 086101 (2011).
51. Z. Cheng, S. Du, W. Guo, L. Gao, Z. Deng, N. Jiang, H. Guo, H. Tang, and H.-J. Gao, Nano Res. **4**, 523 (2011).
52. J. I. Martinez, E. Abad, C. Gonzalez, F. Flores, and J. Ortega, Phys. Rev. Lett. **108**, 246102 (2012).
53. F. Mohn, L. Gross, N. Moll, and G. Meyer, Nat. Nano. **7**, 227 (2012).
54. C. Chiutu, A. M. Sweetman, A. J. Lakin, A. Stannard, S. Jarvis, L. Kantorovich, J. L. Dunn, and P. Moriarty, Phys. Rev. Lett. **108**, 268302 (2012).
55. A. J. Lakin, C. Chiutu, A. M. Sweetman, P. Moriarty, and J. L. Dunn, Phys. Rev. B **88**, 035447 (2013).
56. H.-W. Fink, W. Stocker, and H. Schmid, J. Vac. Sci. Technol. B **8**, 1323 (1990).
57. A. N. Chaika, V. N. Semenov, V. G. Glebovskiy, and S. I. Bozhko, Appl. Phys. Lett. **95**, 173107 (2009).
58. L. V. Yashina, R. Püttner, A. A. Volykhov, P. Stojanov, J. Riley, S. Yu. Vassiliev, A. N. Chaika, S. N. Dedyulin, M. E. Tamm, D. V. Vyalikh, and A. I. Belogorokhov, Phys. Rev. B **85**, 075409 (2012).
59. M.-H. Whangbo, W. Liang, J. Ren, S. N. Magonov, and A. J. Wawkuschewski, J. Phys. Chem. **98**, 7602 (1994).
60. M. Ondracek, P. Pou, V. Rozsival, C. Gonzalez, P. Jelinek, and R. Perez, Phys. Rev. Lett. **106**, 176101 (2011).
61. S. Hembacher, F. J. Giessibl, and J. Mannhart, Science **305**, 380 (2004).
62. G. Kresse and J. Furthmüller, Phys. Rev. **B 54**, 11169 (1996).
63. C. A. Wright and S. D. Solares, Nano. Lett. **11**, 5026 (2011).
64. C. A. Wright and S. D. Solares, Appl. Phys. Lett. **100**, 163104 (2012).
65. M. Ternes, C. Gonzalez, C. P. Lutz, P. Hapala, F. J. Giessibl, P. Jelinek, and A. J. Heinrich, Phys. Rev. Lett. **106**, 016802 (2011).

66. A. N. Chaika, O. V. Molodtsova, A. A. Zakharov, D. Marchenko, J. Sanchez-Barriga, A. Varykhalov, S. V. Babenkov, M. Portail, M. Zielinski, B. E. Murphy, S. A. Krasnikov, O. Lübben, I. V. Shvets, and V. Y. Aristov, Nanotechnology **25**, 135605 (2014).
67. A. Fasolino, J. H. Los, and M. I. Katsnelson, Nature Mater. **6**, 858 (2007).
68. L. Gross, F. Mohn, N. Moll, B. Schuler, A. Criado, E. Guitian, D. Pena, A. Gourdon, and G. Meyer, Science **337**, 1326 (2012).
69. V. Grushko, O. Lübben, A. N. Chaika, N. Novikov, E. Mitskevich, A. Chepugov, O. Lysenko, B. E. Murphy, S. A. Krasnikov, and I. V. Shvets, Nanotechnology **25**, 025706 (2014).
70. E. A. Ekimov, V. A. Sidorov, E. D. Bauer, N. N. Mel'nik, N. J. Curro, J. D. Thompson, and S. M. Stishov, Nature **428**, 542 (2004).
71. I. Horcas, R. Fernandez, J. M. Gomez-Rodriguez, J. Colchero, J. Gomez-Herrero, and A. M. Baro, Rev. Sci. Instrum. **78**, 013705 (2007).