

Атомная структура поверхности Cu(410)-O: визуализация атомов кислорода и меди с помощью СТМ

А. Н. Чайка, С. И. Божко

Институт физики твердого тела РАН, 142432 Черноголовка, Московская обл., Россия

Поступила в редакцию 25 июля 2005 г.

При помощи сканирующего туннельного микроскопа (СТМ) исследована структура поверхности Cu(410)-O с атомным разрешением. Реализовано туннелирование при различных состояниях вольфрамового зонда СТМ, что позволило визуализировать атомы кислорода и меди по отдельности.

PACS: 68.35.Rh, 68.37.Ef, 68.43.Fg, 73.40.Gk

Знание процессов окисления важно для понимания процессов коррозии, а также развития технологий, использующих оксидные слои в качестве интерфейсов. Интерес к упорядоченным кислородным структурам на поверхностях меди обусловлен также развитием исследований по высокотемпературной сверхпроводимости. Упорядоченные структуры, возникающие при адсорбции кислорода на поверхности Cu(100) и вицинальных поверхностях меди, исследовались с помощью различных методик [1–10], включая и сканирующую туннельную микроскопию (СТМ) [1–7]. Одной из наиболее исследованных кислородных структур на вицинальных поверхностях меди является (410)-O. Однако полученные экспериментальные результаты не позволяют окончательно выбрать определенную модель атомной структуры этой поверхности. Целью данной работы было исследование методом СТМ атомной структуры поверхности Cu(410)-O, полученной при фасетировании поверхности Cu(511).

Образец Cu(511) вырезался на электроискровом станке из монокристаллического медного слитка, который предварительно отжигался при температуре 1050 °C (чуть ниже температуры плавления) в атмосфере кислорода ($p = 5 \cdot 10^{-4}$ торр) в течение 30 ч. При отжиге кислород внедрялся в объем кристалла и связывал электрически активные примеси, что приводило к увеличению эффективной длины свободного пробега электронов [11]. Образец представлял собой диск диаметром 8 мм и толщиной 3 мм, плоскость поверхности которого совпадала с плоскостью (511). Ориентация поверхности определялась с помощью рентгеноструктурных методов с точностью 1°. Перед проведением исследований образец предварительно полировался механически и электрохимически для удаления нарушенного слоя поверхности. Очистка поверхности Cu(511) от загрязнений (угле-

род, сера) осуществлялась с помощью нескольких последовательных циклов ионной (Ar^+) бомбардировки ($p = 5 \cdot 10^{-5}$ торр, $E = 550$ эВ) и прогрева в сверхвысоком вакууме (СВВ) при температурах 400–450 °C в течение 20–30 мин. Базовый вакуум в камере СТМ не хуже $1 \cdot 10^{-10}$ торр. При этих температурах диффузия атомов кислорода из объема образца к поверхности несущественна. Контроль элементного состава осуществлялся при помощи оже-электронной спектроскопии (ОЭС). Отжиг образца при температурах 550–600 °C в СВВ приводил к диффузии кислорода к поверхности образца, где в течение 15–20 мин достигалась его равновесная концентрация. По данным ОЭС, дальнейший прогрев образца не изменял содержания кислорода на поверхности. Соотношение интенсивностей линий кислорода и меди в оже-спектрах после прогрева образца составляло $I_{\text{O}(512)}/I_{\text{Cu}(920)} = 0.16 \pm 0.03$, что соответствует покрытию 0.5 монослоя кислорода на поверхности [12]. В этих условиях происходило фасетирование поверхности (рис.1) и образование хорошо упорядоченных структур на каждой из граней фасеток. Наличие упорядоченной кристаллической структуры на фасетированной поверхности контролировалось при помощи дифракции медленных электронов. Интерпретация дифракционной картины была весьма затруднительна, так как она представляла собой наложение дифракционных картин от трех плоскостей фасеток, однако по наличию острых рефлексов можно было судить об атомном упорядочении граней. Характерные размеры фасеток определялись температурой и временем отжига и в наших экспериментах варьировались от нескольких сотен до нескольких тысяч ангстрем. Одна из граней фасеток (обозначена на рис.1) совпадала с плоскостью (410).

Исследование атомной структуры грани (410) фасетки с помощью СТМ было выполнено при комнатной температуре в условиях СВВ. В качестве зон-

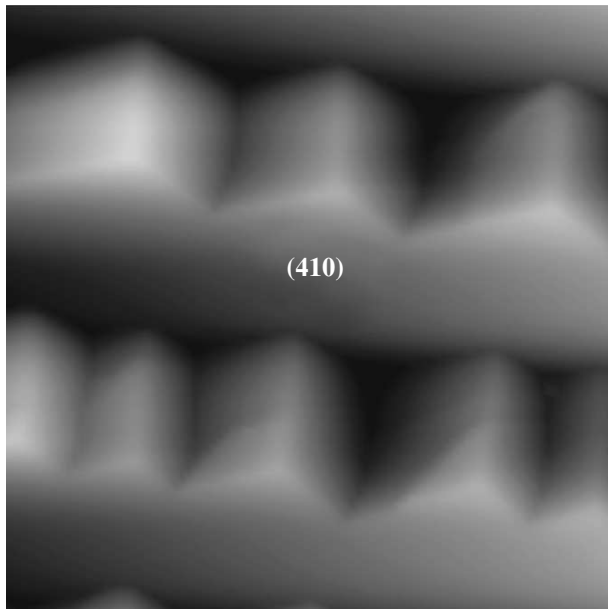


Рис.1. СТМ изображение ($776 \times 792 \text{ нм}^2$) фасетированной поверхности $\text{Cu}(511)\text{-O}$. Изображение получено в режиме постоянного туннельного тока при $U_{\text{tun}} = -700 \text{ мВ}$ и $I_{\text{tun}} = 0.15 \text{ нА}$. Индексами обозначена одна из плоскостей (410)

да использовались вольфрамовые иглы. Острие иглы получалось путем электрохимического перетравливания поликристаллической проволоки диаметром 0.3 мм . Качество полученных игл (диаметр острия и отношение длины острия к его диаметру) контролировалось с помощью просвечивающего электронного микроскопа. Для удаления окислов с кончика иглы и получения более тонкого острия применялись высокотемпературный прогрев в камере подготовки ($20\text{--}30 \text{ с}$ при $t = 800 \text{ }^\circ\text{C}$, $p = 1 \cdot 10^{-9} \text{ торр}$) и ионная (Ar^+) бомбардировка иглы в камере СТМ ($E = 600 \text{ эВ}$, $p = 5 \cdot 10^{-5} \text{ торр}$). При ионном травлении расфокусированный пучок ионов аргона был направлен приблизительно вдоль оси острия. При таком соотношении расположения иглы и падающего пучка (отклонение не превышает $10\text{--}12^\circ$) происходит затачивание острия. Перед выполнением измерений на поверхности меди иглы и сканер СТМ предварительно тестировались и калибровались на поверхности графита НОРГ(0001).

Чтобы избежать неконтролируемого температурного дрейфа, исследования атомной структуры фасетированной поверхности $\text{Cu}(511)\text{-O}$ методом СТМ проводились через несколько часов после отжига образца. Время от прогрева до измерений варьировалось от 2 до 70 ч. В этих условиях температурный дрейф не превышал $4 \text{ \AA}/\text{мин}$. Отметим, что при та-

ких больших временных интервалах между подготовкой образца и измерениями на поверхности сохранялись хорошо упорядоченные структуры, что говорит об их стабильности в СВВ.

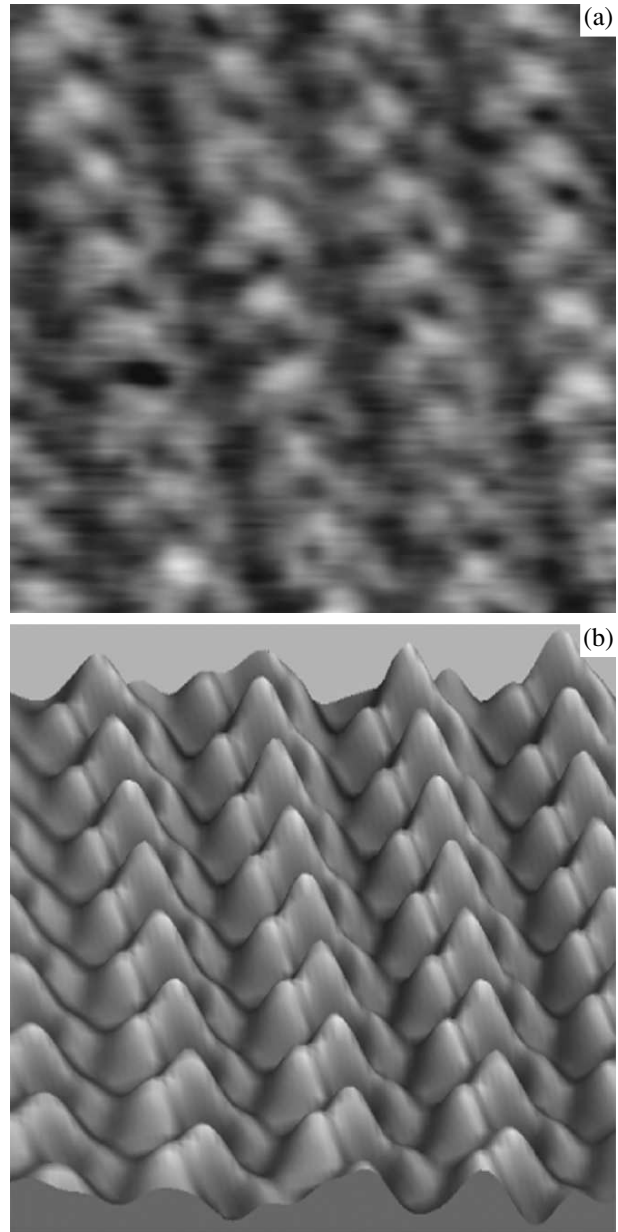


Рис.2. (а) СТМ изображение поверхности $\text{Cu}(410)\text{-O}$ размером $30 \times 28 \text{ \AA}^2$, на котором визуализированы три ряда атомов меди в пределах террасы ($U_{\text{tun}} = -10 \text{ мВ}$, $I_{\text{tun}} = 0.2 \text{ нА}$), (б) соответствующее 3D-изображение после фурье-фильтрации шумов

В изображениях топографии поверхности (410)-O с атомным разрешением (режим постоянного туннельного тока) наблюдались три типичные структу-

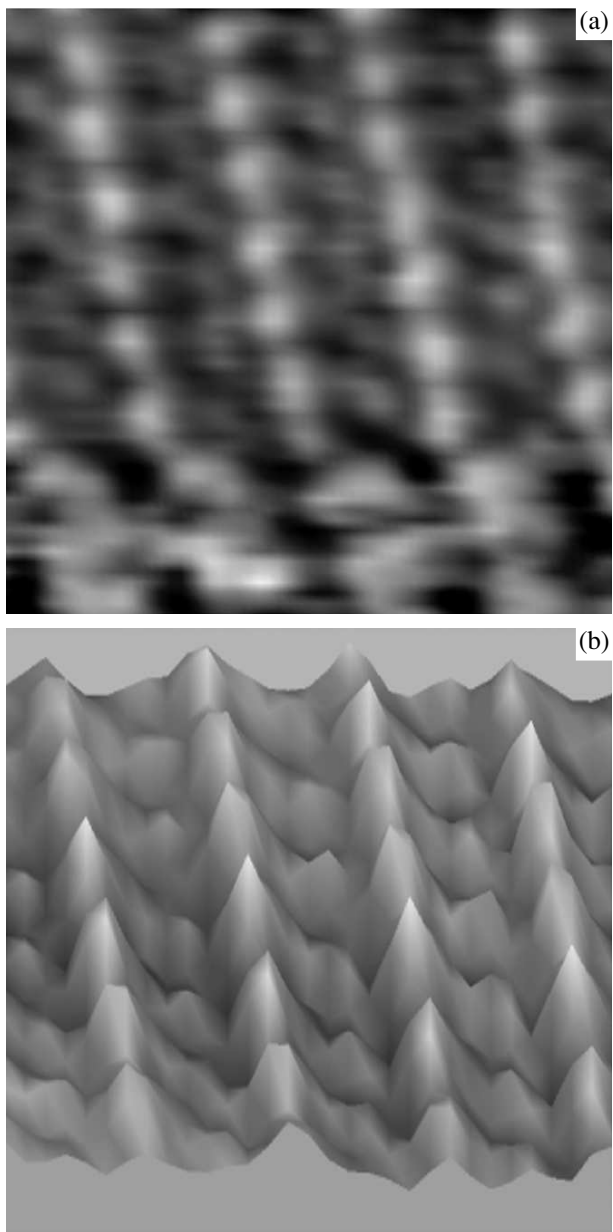


Рис. 3. (а) СТМ изображение размером $30 \times 28 \text{ \AA}^2$, демонстрирующее два ряда атомов меди в пределах террасы ($U_{\text{tun}} = -5 \text{ мВ}$, $I_{\text{tun}} = 0.1 \text{ нА}$), (b) 3D-изображение верхней части кадра после Фурье-фильтрации ($30 \times 21 \text{ \AA}^2$)

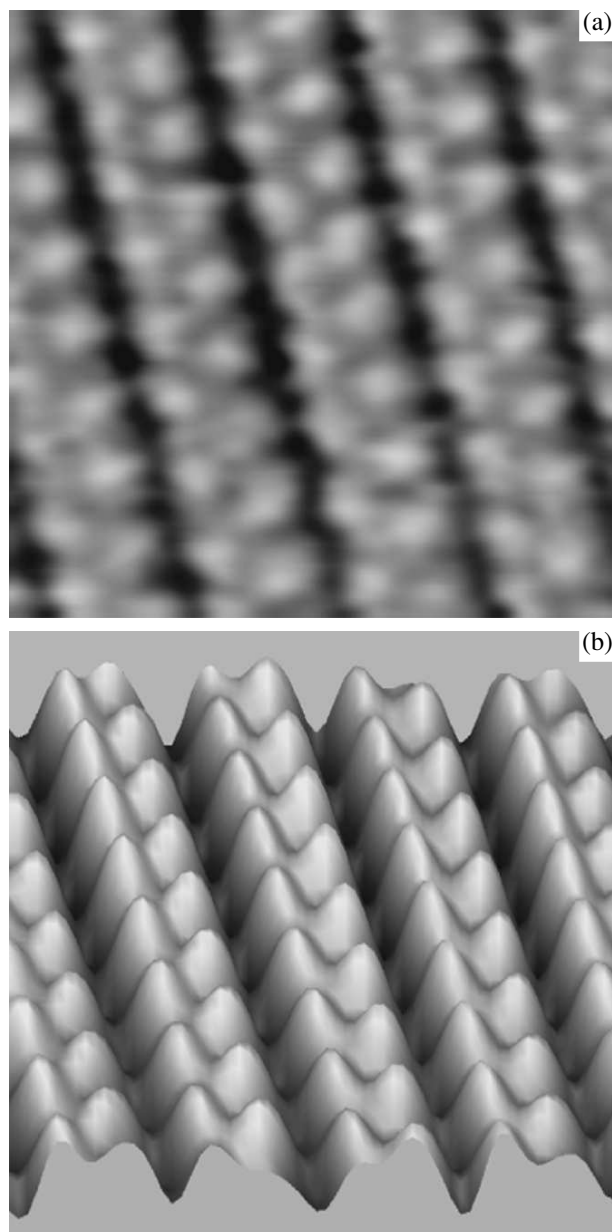


Рис. 4. (а) Изображение размером $30 \times 28 \text{ \AA}^2$, демонстрирующее расположение атомов кислорода на поверхности $\text{Cu}(410)\text{-O}$ ($U_{\text{tun}} = -2 \text{ мВ}$, $I_{\text{tun}} = 0.12 \text{ нА}$); (b) соответствующее 3D изображение после фурье-фильтрации

ры (рис.2а, 3а, 4а), которые соответствовали различным состояниям острия зонда. Все три структуры были получены на одном и том же участке поверхности в разное время. На всех изображениях видна регулярная структура ступеней, направленных вдоль $[001]$ и разделенных террасами шириной $7.2 \pm 0.2 \text{ \AA}$. Такое расстояние между ступенями соответствует террасам с четырьмя атомными рядами. Расстояние между соседними атомами вдоль ступени составляет

$3.6 \pm 0.2 \text{ \AA}$. Измеренные расстояния хорошо согласуются с размерами нереконструированной поверхности $\text{Cu}(410)$ с террасами (100) , содержащими 4 атомных ряда в направлении $[001]$. Тем не менее, каждое из представленных на рис. 2а, 3а, и 4а СТМ изображений несет различную информацию о структуре террас на вицинальной поверхности. На рис.2а видно изображение трех атомных рядов – тримеров (рис.2b демонстрирует соответствующее квази-3D изображе-

ние после фурье-фильтрации шумов). На рис.4а и верхней части рис.3а изображения поверхности состоят из димеров, расстояние между которыми также соответствует периоду нереконструированной поверхности Cu(410), а расстояние между рядами в пределах структуры димеров составляло $3.1 \pm 0.2 \text{ \AA}$ (рис.3а) и $3.3 \pm 0.2 \text{ \AA}$ (рис.4а). Разницу приводимых димерных структур подчеркивают 3D-изображения на рис.3b и 4b. В одном из них (рис.4b) амплитуды атомных корругаций в рядах сравнимы по величине, тогда как в другом (рис.3b) существенно различаются, в результате чего один из рядов оказывается более ярко выраженным.

Атомная структура реконструированной поверхности Cu(410)-O была объектом ряда исследований [3–5, 7, 9]. В соответствии с данными рентгеновской дифракции [9] и СТМ [3, 7] были предложены различные модели структуры Cu(410)-O с пропущенным рядом атомов меди в середине террасы и вблизи ступени, а также модель без пропущенного ряда, однако точная структура поверхности так и осталась спорной. Во всех моделях предполагалось, что атомы кислорода расположены между атомами меди в первом и третьем рядах террас таким образом, что происходит образование цепочек атомов кислорода и меди в направлении [001]. Подобные приведенным на рис.2–4 СТМ изображения поверхности Cu(410)-O были получены авторами работ [3, 7] и интерпретированы в пользу модели с пропущенным рядом в предположении, что атомы кислорода невидимы в СТМ изображениях. Согласно этой предпосылке, наиболее геометрически совершенные иглы демонстрируют (подобно изображению на рис.2а) расположение атомов меди внутри террасы с тремя заполненными рядами и одним пропущенным. Впоследствии, однако, были опубликованы данные рентгеновской дифракции и расчетов методом функционала плотности [9], свидетельствующие о предпочтительности модели поверхности Cu(410)-O без пропущенного ряда атомов меди по сравнению с моделями пропущенного ряда.

Нам удалось получить изображения, соответствующие трем различным состояниям острия зонда во время сканирования одного кадра (рис.5). При сканировании туннельное напряжение и ток, а также скорость записи кадра не менялись, поэтому изменение структуры террас (с двух рядов на один, затем на три и обратно на два) может быть связано лишь с изменением состояния иглы во время сканирования. К сожалению, нам не удалось подобрать параметры сканирования, при которых получалось бы одинаково хорошее изображение атомов для разных

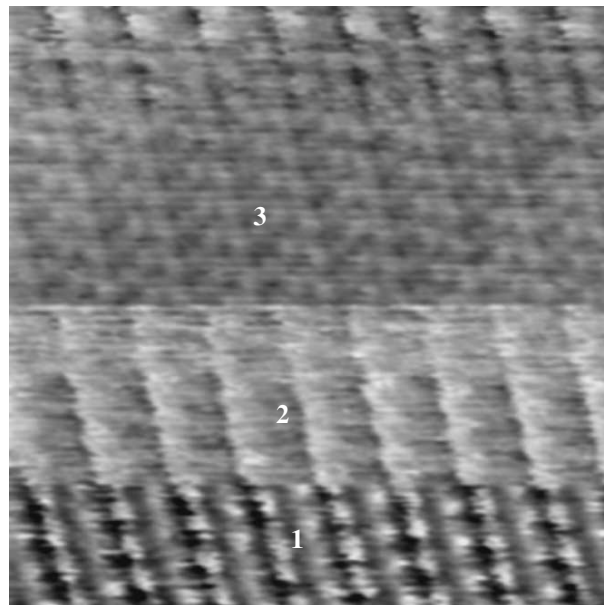


Рис.5. СТМ изображение размером $61 \times 61 \text{ \AA}^2$ ($U_{\text{tun}} = -2 \text{ мВ}$, $I_{\text{tun}} = 0.12 \text{ нА}$), демонстрирующее смену контраста, связанную с изменением состояния иглы. В нижней части кадра (1) видны два ряда атомов, на участке (2) – один ярко выраженный ряд, на участке (3) – три ряда атомов в пределах террас

состояний зонда в пределах одного кадра. Тем не менее, из приведенного рисунка видно, что положения двух рядов структуры на участке 1 рис.5 совпадает (с точностью до небольших латеральных смещений) с первым и третьим рядами атомов на участке 3, а положение одного ряда на участке 2 при совмещении соответствующих участков СТМ изображения совпадает с минимумами на участках 1 и 3. Похожее поведение видно и на рис.3а, демонстрирующем террасы с одним ярко выраженным рядом после переключения состояния зонда. Так как структура участка поверхности (рис.5) не зависит от состояния зонда и не изменяется существенно со временем (о чем свидетельствуют воспроизводимые изображения на рис.2–4), мы считаем, что в данном случае верно предположение о возможности дискриминации атомов того или иного сорта в связи с изменением состояния кончика иглы, сделанное на основе исследований систем O/Cu(100) [13], S/Cu(110) и O/Cu(110) [14]. В таком случае можно ожидать, что при различных состояниях иглы СТМ изображения поверхности Cu(410)-O отражают расположение атомов меди и кислорода на поверхности. Полагая, что зонд в различных состояниях визуализирует разные атомы поверхности, мы наложили изображения рис.2–4 на соответствующие участки рис.5 и получили модель поверхности, пред-

№ ряда	атомы	Δx (Å)	XRD[9]	
			Δx (Å)	Δz (Å)
1	Cu	-0.2	-0.1	0.15
1	O	0.4	0.06	0.04
2	Cu	0	0.17	0.27
3	Cu	0.4	0.14	0.07
3	O	0.6	0.20	0.59
4	Cu	0.5	0.02	-0.08

Положения атомов меди и кислорода на террасах структуры $\text{Cu}(410)\text{-O}$ из данных СТМ (рис.5) и сравнение с результатами дифракционных исследований [9]. Приведены смещения атомов относительно положений на нереконструированной поверхности (410) [9].

ставленную на рис.6. Сравнивая полученную модель

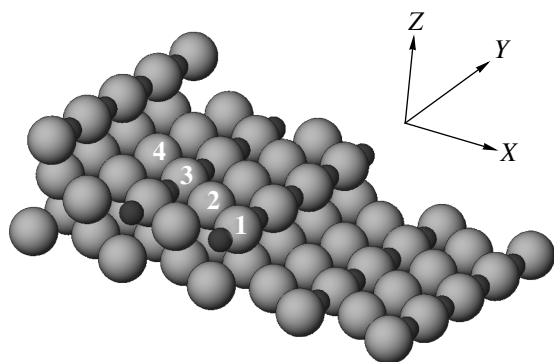


Рис.6. Модель структуры поверхности $\text{Cu}(410)\text{-O}$. Светлыми кружками обозначены атомы меди, черными – атомы кислорода

с ранее предлагавшимися моделями [3, 9] и структурой идеальной поверхности $\text{Cu}(410)$, можно сделать вывод, что на рис.2а представлено изображение 3-х первых рядов медных атомов, на рис.3а – четвертый ряд атомов меди, а на рис.4а изображены атомы кислорода, которые располагаются с небольшими латеральными смещениями относительно положений узлов объемной кристаллической решетки в первом и третьем рядах. Поскольку длины связей Cu-O в оксидах и на реконструированных поверхностях меди составляют 1.8–1.95 Å [10, 15], можно предположить, что атомы кислорода в рядах располагаются между атомами меди, образуя цепочки Cu-O-Cu-O в первом и третьем рядах террас.

Таким образом, представленные результаты свидетельствуют в пользу модели поверхности без пропущенного ряда атомов меди. По результатам наложения были определены положения различных атомов в плоскости поверхности (см. таблицу). Для сравнения в правой колонке приведены координаты

атомов в модели без пропущенного ряда, полученной на основании данных рентгеновской дифракции [9]. Несмотря на расхождение абсолютных величин смещений, вычисленных по СТМ изображению на рис.5, видно удовлетворительное согласие с результатами работы [9]. Корректное положение атомов по нормали к плоскости поверхности из результатов наложения получить невозможно, так как при смене состояния зонда: 1) вероятно вертикальное смещение изображения участка поверхности как целого из-за изменения условий туннелирования, 2) атомы, находящиеся в неэквивалентных положениях, проявляются в СТМ изображениях по-разному, о чем свидетельствуют наши данные и результаты исследований при различных состояниях иглы [16]. На реконструированной поверхности $\text{Cu}(410)\text{-O}$ имеют место существенные относительные вертикальные смещения атомов кислорода и меди. Например, атомы кислорода, расположенные в третьем ряду, в изображениях выше тех, что расположены в первом ряду, а второй ряд атомов меди примерно на 0.2 Å выше первого. Относительные латеральные смещения атомов в пределах отдельных участков изображения на рис.5 могут быть определены достаточно точно (0.2 Å). Точность определения относительных смещений атомов, визуализированных на различных участках рис.5, существенно ниже в силу несовершенства процесса наложения.

Различные состояния зонда и, как следствие, визуализация атомов того или иного сорта в СТМ изображениях, по-видимому, связаны с наличием на кончике острия адсорбированных атомов кислорода. В условиях сверхвысокого вакуума появление кислородного атома на кончике острия маловероятно. В данном случае атомы кислорода попадают на поверхность образца вследствие диффузии из объема и впоследствии могут перескакивать на кончик иглы. Обмен кислородом приводит к переключению режимов изображения во время сканирования. По-видимому, в наших экспериментах состояние зонда в заданный момент определялось количеством атомов кислорода, адсорбированных на кончике иглы. При этом изменялось состояние электронной системы, а туннелирование осуществлялось через тот же атом на острие, что позволило корректно восстановить модель поверхности.

Таким образом, нами была исследована структура поверхности $\text{Cu}(410)\text{-O}$. Реализованы режимы получения СТМ изображений, соответствующие разным состояниям зонда. Предложена методика восстановления атомной структуры поверхности. Показано, что атомная структура поверхности $\text{Cu}(410)\text{-O}$ соот-

ветствует модели без пропущенного ряда атомов меди в направлении [001].

Данная работа была выполнена при поддержке Фонда содействия отечественной науке, программы РАН “Влияние атомно-кристаллической и электронной структуры на свойства конденсированных сред”, программы Министерства образования и науки и программы научных школ НШ # 2169.2003.2. Авторы выражают глубокую признательность В.Н.Матвееву и Н.А.Виноградовой за помощь в приготовлении и ориентации образца, а также С.Н.Молоткову, С.С.Назину, А.М.Ионову и М.Г.Лазареву за полезные дискуссии и неоценимую помощь при проведении эксперимента.

-
1. F. Jensen, F. Besenbacher, E. Laegsgaard, and I. Stensgaard, *Phys. Rev. B* **42**, 9206 (1990).
 2. Ch. Woll, R. J. Wilson, S. Chiang et al., *Phys. Rev. B* **42**, 11926 (1990).
 3. P. J. Knight, S. M. Driver, and D. P. Woodruff, *J. Phys.: Condens. Matter* **9**, 21 (1997).
 4. P. J. Knight, S. M. Driver, and D. P. Woodruff, *Chemical Physics Letters* **259**, 503 (1996).
 5. P. J. Knight, S. M. Driver, and D. P. Woodruff, *Surface Science* **376**, 374 (1997).
 6. E. Taglauer, St. Reiter, A. Liegl, and St. Schomann, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* **118**, 456 (1996).
 7. S. Reiter and E. Taglauer, *Surface Science* **367**, 33 (1996).
 8. M. Sotto, *Surface Science* **260**, 235 (1992).
 9. E. Vileg, S. M. Driver, P. Goettkindt et al., *Surface Science* **516**, 16 (2002).
 10. I. K. Robinson, E. Vileg, and S. Ferrer, *Phys. Rev. B* **42**, 6954 (1990).
 11. В. Ф. Гантмахер, В. А. Гаспаров, Т. И. Кулеско, В. Н. Матвеев, *ЖЭТФ* **63**, 1752 (1972).
 12. M. Wuttig, R. Franchy, and H. Ibach, *Surface Science* **213**, 103 (1989).
 13. F. M. Leibsle, *Surface Science* **337**, 51 (1995).
 14. L. Ruan, F. Besenbacher, I. Stensgaard, and E. Laegsgaard, *Phys. Rev. Lett.* **70**, 4079 (1993).
 15. G. Dorenbos, M. Breeman, D. O. Boerma, *Phys. Rev. B* **47**, 1580 (1993).
 16. A. R. H. Clarke, J. B. Pethica, J. A. Nieminen et al., *Phys. Rev. Lett.* **76**, 1276 (1996).