

Энергетическая щель в туннельной спектроскопии: влияние сдвига уровня химического потенциала

Н. И. Федотов, С. В. Зайцев-Зотов¹⁾

Институт радиотехники и электроники им. В.А. Котельникова РАН, 125009 Москва, Россия

Поступила в редакцию 7 сентября 2016 г.

После переработки 14 сентября 2016 г.

Изучено влияние положения уровня химического потенциала на спектры туннельной проводимости. Показано, что при исследовании объектов, имеющих спектры с энергетической щелью, в зависимости от положения уровня химического потенциала, в области щели возникают существенные искажения производной dI/dV вольтамперной характеристики туннельного промежутка. Эти искажения могут приводить к ошибочным выводам при использовании стандартных подходов к сканирующей туннельной спектроскопии. В частности, при попадании уровня химического потенциала в валентную зону или зону проводимости в области энергетической щели возникают ненулевые или даже отрицательные значения dI/dV , что обычно связывают с локальной плотностью состояний. Поправка к dI/dV , связанная со сдвигом уровня химического потенциала, практически линейно зависит от расстояния z между туннельным зондом и поверхностью и исчезает при $z \rightarrow 0$.

DOI: 10.7868/S0370274X16230119

Введение. Сканирующая туннельная спектроскопия (СТС) широко используется для исследования энергетической структуры атомно-чистых поверхностей твердых тел с пространственным разрешением на масштабах вплоть до атомного. Так, большой интерес вызывает изучение (в том числе методами СТС) двумерного электронного газа на поверхностях полупроводников [1, 2], моноатомных слоев разнообразных слоистых соединений [3], а также сверхпроводящих поверхностей [4]. В последние годы интерес к изучению поверхностных состояний существенно возрос в связи с открытием нового класса материалов – топологических изоляторов [5]. Во многих случаях принципиальную роль играет наличие или отсутствие щели в энергетическом спектре поверхностных состояний и ее зависимости от параметров синтеза, уровня легирования, наличия адсорбата и др.

В методе СТС в качестве меры локальной плотности состояний $\rho_s(eV)$ используется дифференциальная проводимость туннельного промежутка dI/dV (иногда нормированная на I/V) [6–10]. Считается, что $\rho_s(eV) \propto dI/dV$, и, следовательно, ненулевое значение дифференциальной туннельной проводимости свидетельствует о ненулевом значении локальной плотности состояний, и наоборот. Однако на практике использование метода СТС приводит к противоре-

чивым результатам. В одних случаях (сверхпроводники) области энергетической щели действительно соответствует нулевое значение туннельной дифференциальной проводимости (с точностью до температурного размытия). В других (в топологическом изоляторе Bi_2Se_3) туннельная спектроскопия атомарно чистых поверхностей не дает нулевого значения дифференциальной проводимости в точке Дирака [11], причем значения в этой точке, полученные на различных образцах, существенно различаются [12].

Тем не менее известно, что соотношение $\rho_s(eV) \propto dI/dV$ выполняется с ограниченной точностью, и восстановлению $\rho_s(E)$ из характеристик $I(V)$ туннельного промежутка посвящена обширная литература ([13–15] и ссылки в них). Для целей данной работы достаточно рассмотреть простейшую модель [16], в которой изучена проводимость планарного туннельного перехода в приближении трапециевидного барьера. Многочисленные уточнения этой модели, учитывающие заряды отражения, форму туннельного зонда и другие факторы [6–10, 13], не изменяют принципиально выводов настоящей работы. Туннельный ток в рамках этой модели описывается следующим выражением

$$I = A \int_{-\infty}^{\infty} \rho_s(E) \rho_t(E - eV) T(E, V, z) \times (f(E - eV) - f(E)) dE, \quad (1)$$

¹⁾e-mail: serzz@cplire.ru

где $\rho_t(E)$ – плотность состояний туннельного зонда, $T(E, V, z)$ – прозрачность туннельного барьера, $f(E)$ – функция распределения, e – элементарный заряд.

Положим для простоты $e = 1$, и, кроме того, будем рассматривать случай нулевой температуры. Тогда выражение для тока (1) примет вид

$$I = A \int_0^V \rho_s(E) \rho_t(E - V) T(E, V, z) dE,$$

а для дифференциальной туннельной проводимости имеем:

$$\frac{dI}{dV} = A \rho_s(V) \rho_t(0) T(V, V, z) + A \int_0^V \rho_s(E) \frac{\partial}{\partial V} [\rho_t(E - V) T(E, V, z)] dE, \quad (2)$$

здесь первое слагаемое связано непосредственно с локальной плотностью состояний образца, но содержит в качестве множителя величину $T(V, V, z)$, зависящую от V и сильно зависящую от z . В простейшем случае зависимостью $T(V)$ пренебрегают, полагая $T = e^{-\kappa z}$, и dI/dV нормируют на T или просто на величину dI/dV в некоторой точке. Часто для учета зависимости $T(V)$ используют нормировку на I/V , которая при наличии щели приводит к расходимости результата нормировки на краю щели, поэтому в таких случаях I/V усредняют по некоторому промежутку ΔV [17]. Записав уравнение (1) в симметричном относительно зонда и образца виде, А.В. Украинцев [15] предложил использовать асимметричную функцию туннельной прозрачности $F = A_t T(V, V, z) + A_s T(0, V, z)$ в качестве нормировки туннельной проводимости dI/dV , что дает плотность незаполненных состояний образца при положительных V и плотность незаполненных состояний иглы при отрицательных V . Второе слагаемое в (2) – вклад, обусловленный как изменением прозрачности барьера при изменении напряжения на туннельном промежутке, так и непостоянством плотности состояний туннельного зонда. На практике этот член обычно отбрасывают, считая его малым или гладким фоном, несущественным при определении положения максимумов плотности состояний. Более точно определению $\rho_s(E)$ с учетом этого слагаемого посвящены, например, работы [13, 14]. Авторы [14], основываясь на приближении WKБ для трапецидального барьера, свели задачу к системе интегральных уравнений и предложили итерационную процедуру для ее решения. Определение параметров WKБ приближения и эффекты, связанные с непостоянством плотности состояний зонда, проанализированы в работе [13].

Авторов данной статьи интересуют различия в спектрах туннельной проводимости (помимо сдвига по оси напряжений), возникающие в системах, отличающихся лишь положением уровня химического потенциала изучаемого объекта. Из уравнения (2) следует, что если уровень химического потенциала не выходит за пределы энергетической щели, то в этом случае как ток, так и поправка к нему равны нулю и наличие щели в плотности состояний с помощью метода туннельной спектроскопии определяется корректно. Этим объясняется, например, успешное использование СТС для исследования сверхпроводников, в которых энергетическая щель открывается на уровне Ферми. Как будет показано далее, совершенно иная ситуация может возникнуть при изучении полупроводниковых поверхностей, уровень химического потенциала которых может принимать различные значения и выходить за пределы энергетической щели.

В данной работе проанализировано влияние положения уровня химического потенциала на туннельную проводимость. Показано, что влияние сдвига химического потенциала не сводится только к сдвигу характеристик $\frac{dI}{dV}(V)$ по оси напряжений. Получено выражение для поправки к проводимости туннельного перехода, которая оказывается в ряде случаев не малой, и принимающей как положительные (при $V < 0$), так и отрицательные (при $V > 0$) значения. Исследована зависимость поправки от расстояния зонд–образец и на основании этой зависимости предложен метод выяснения наличия и устранения поправки.

Влияние сдвига уровня химического потенциала. Рассмотрим условия возникновения такой ненулевой поправки и ее влияние на результаты, полученные при различных уровнях химического потенциала. Для этого вычислим изменение дифференциальной проводимости туннельного промежутка при сдвиге уровня химического потенциала на $\delta\mu$.

Рассмотрим две одинаковые системы, отличающиеся лишь значением химического потенциала (рис. 1). Параметры систем связаны соотношениями:

$$\begin{aligned} \tilde{E} &= E - \delta\mu, \\ \tilde{V} &= V - \delta\mu, \\ \tilde{\phi}_s &= \phi_s - \delta\mu, \\ \tilde{\phi}_t &= \phi_t, \\ \tilde{\rho}_s(\tilde{E}) &= \rho_s(E), \\ \tilde{\rho}_t(\tilde{E} - \tilde{V}) &= \rho_t(E - V), \\ \tilde{T}(\tilde{E}, \tilde{V}) &= T(E, V), \end{aligned}$$

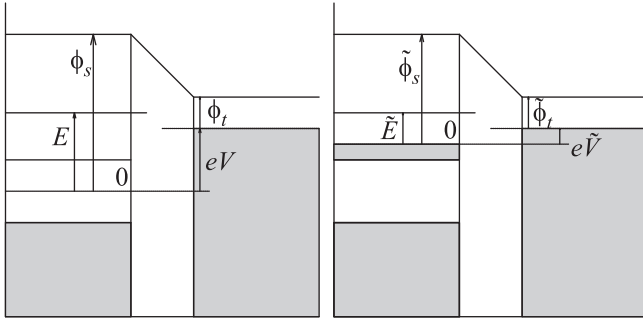


Рис. 1. Энергетические диаграммы туннельных систем с различными уровнями химического потенциала

где ϕ_t и ϕ_s – работы выхода туннельного зонда и изучаемой поверхности. Туннельный ток во второй системе может быть выражен через туннельный ток первой:

$$\tilde{I} = I - A \int_0^{\delta\mu} \rho_s(E) \rho_t(E - V) T(E, V, z) dE.$$

Отметим, что различие между туннельными токами связано лишь с состояниями, заключенными в интервале между уровнями химического потенциала двух систем. Дифференцируя, получаем

$$\begin{aligned} \frac{d\tilde{I}}{d\tilde{V}} &= \frac{dI}{dV} + A \int_0^{\delta\mu} \rho_s(E) \frac{d\rho_t(E - V)}{dV} T(E, V, z) dE - \\ &- A \int_0^{\delta\mu} \rho_s(E) \rho_t(E - V) \frac{\partial T}{\partial V}(E, V, z) dE, \end{aligned}$$

откуда следует, что сдвиг химического потенциала не только приводит к сдвигу зависимости туннельной дифференциальной проводимости, $G(V) = dI/dV$, вдоль оси напряжений на величину $\delta\mu/e$, но и к появлению поправки ΔG , изменяющей величину dI/dV . Эта поправка состоит из части, обусловленной непостоянством плотности состояний зонда, и части, вызванной изменением прозрачности туннельного барьера с изменением напряжения на туннельном промежутке. Сосредоточимся на второй из них, положив $\rho_t \equiv 1$. Тогда

$$\Delta G = -A \int_0^{\delta\mu} \rho_s(E) \frac{\partial T}{\partial V}(E, V, z) dE, \quad (3)$$

и так как $\partial T(E, V, z)/\partial V \leq 0$, то знак ΔG совпадает со знаком $\delta\mu$.

Рассмотрим на нескольких примерах влияние этой поправки на результаты спектроскопических измерений.

Примеры. При вычислениях будем пользоваться приближением WKB для трапециевидального барьера, изображенного на рис. 1

$$T \approx \exp\left(-z \frac{2\sqrt{2m}}{\hbar} \sqrt{\phi + \frac{V}{2} - E}\right) \quad (4)$$

и

$$\frac{\partial T}{\partial V} \approx -z \frac{\sqrt{2m}}{2\hbar \sqrt{\phi + \frac{V}{2} - E}} T, \quad (5)$$

где $\phi = \frac{\phi_s + \phi_t}{2}$ – средняя работа выхода зонда и образца. Подставляя (5) в (3) и считая, что $V \ll \phi$ и прозрачность барьера слабо изменяется на масштабах щели в плотности состояний, получаем приближенное выражение для $d\tilde{I}/dV$

$$\frac{d\tilde{I}}{dV} \approx \left(\rho_s(V) + z \sqrt{\frac{m}{2\hbar^2\phi}} \int_0^\mu \rho_s(E) dE \right) AT, \quad (6)$$

которое можно использовать для количественных оценок поправки.

V-образная плотность состояний. Рассмотрим V-образную плотность состояний, изображенную на рис. 2а. Такое поведение поверхностной плот-

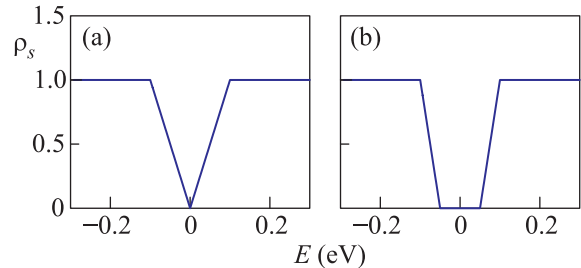


Рис. 2. (Цветной онлайн) Модельные плотности состояний с V-образной особенностью шириной 0.2 эВ (а) и с энергетической щелью 0.1 эВ (б)

ности реализуется вблизи точки Дирака трехмерных топологических изоляторов. По-прежнему считаем температуру равной нулю, плотность состояний зонда – константой, а сдвиг химического потенциала будем отсчитывать от минимума плотности состояний (т.е. от положения точки Дирака в случае трехмерных топологических изоляторов).

На рис. 3 показан набор зависимостей $\frac{dI}{dV}(V)$, полученный при указанных предположениях для различных значений $\delta\mu$: $\frac{dI}{dV}(V=0)|_{\delta\mu=0} = 0$ в соответствии с обычной интерпретацией результатов СТС. Однако при сдвиге уровня химического потенциала в зону проводимости значение туннельной дифференциальной проводимости в минимуме плотности состояний увеличивается и больше не равно нулю, в то

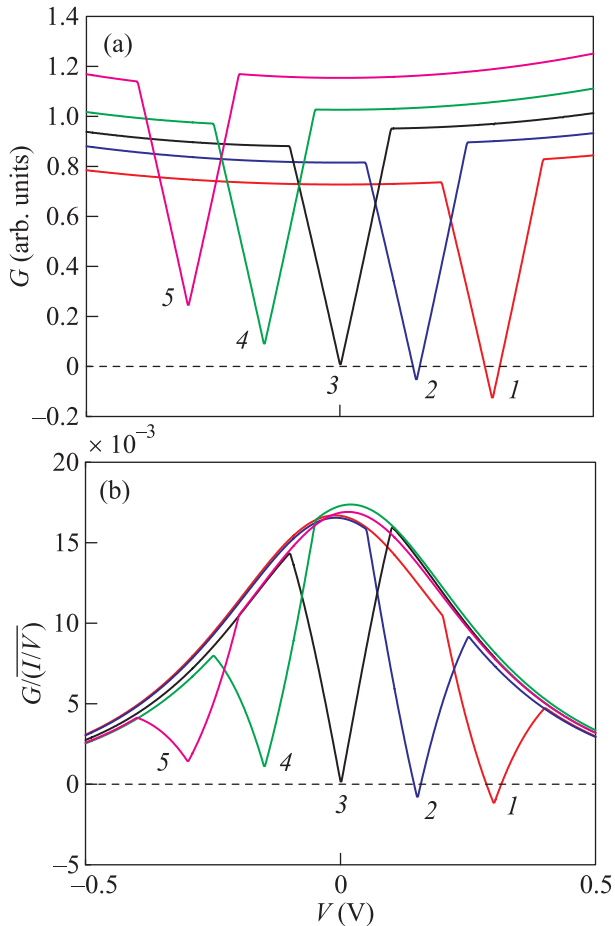


Рис. 3. (Цветной онлайн) Дифференциальная туннельная проводимость $G = dI/dV$ (a) и нормированная дифференциальная туннельная проводимость $G/(I/V)$ (b) для плотности состояний, изображенной на рис. 2а, при $\delta\mu = -0.3, -0.15, 0, 0.15$ и 0.3 эВ – кривые 1–5 соответственно; $\phi_s = 3.0$ эВ, $\phi_t = 5.0$ эВ, $z = 0.6$ нм

время как при сдвиге уровня химического потенциала в валентную зону в области минимума плотности состояний наблюдается отрицательная дифференциальная проводимость, которую в СТС часто рассматривают как свидетельство плохого качества туннельного зонда. Также видно, что эффект не мал и кажущаяся плотность состояний может составлять заметную долю от максимальной плотности. Очевидно, что нормировка на I/V не приведет к исчезновению ненулевой поправки. Из рис. 3b следует, что и при часто используемой нормировке дифференциальной проводимости на I/V этот эффект зависимости $\frac{dI}{dV}|_{eV=-\delta\mu}$ от $\delta\mu$ сохраняется.

На рис. 4 показана зависимость $\frac{dI}{dV}(\delta\mu)$ в точке минимума плотности состояний ($eV = -\delta\mu$) от сдвига уровня химического потенциала, откуда следует, что данная зависимость нелинейная, имеет выпола-

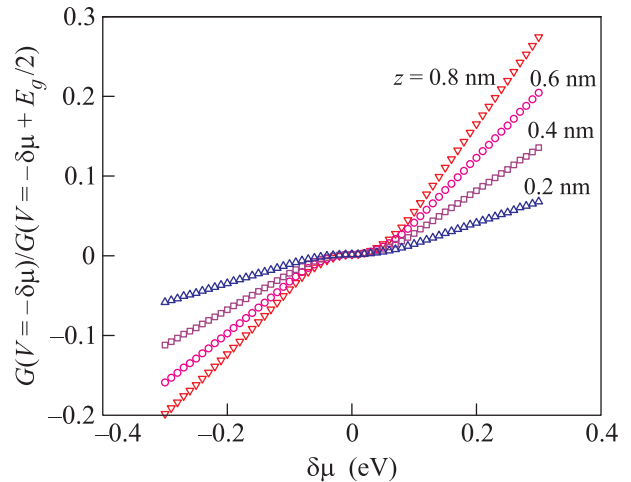


Рис. 4. (Цветной онлайн) Значение дифференциальной туннельной проводимости $G = dI/dV$ в минимуме потенциала (рис. 2а), нормированное на dI/dV на краю щели, при различных расстояниях z между зондом и поверхностью

живание в области пониженной плотности состояний, а при выходе уровня химического потенциала за пределы V-образной щели эта зависимость усиливается.

Плотность состояний с щелью. Пусть теперь в V-образном спектре открылась щель как на рис. 2b. Подобная плотность состояний отвечает, например, диэлектрической поверхности полупроводника, а также поверхности тонкого слоя трехмерного топологического изолятора с гибридизацией топологически защищенных состояний верхней и нижней сторон. На рис. 5 представлен ряд туннельных спектров, смоделированных для такой плотности состояний. Видно, что нулевой плотности состояний в щели соответствует ненулевая дифференциальная туннельная проводимость: положительная при нахождении химического потенциала в зоне проводимости (что можно было бы ошибочно трактовать как появление состояний внутри щели) и отрицательная при его нахождении в валентной зоне (что можно было бы ошибочно трактовать как плохое качество туннельного зонда). Отрицательная дифференциальная проводимость наблюдалась в туннельных экспериментах на тонких органических пленках и была соотнесена в том числе и с изменением прозрачности туннельного барьера [18].

Как и в случае V-образной плотности состояний, нормировка туннельных спектров dI/dV на значение проводимости I/V (рис. 5b) не устраняет поправку. Также возникает небольшой наклон на зависимостях $\frac{dI}{dV}(V)$ и $(dI/dV)/(I/V)$ в области щели при нахождении уровня химического потенциала вне энер-

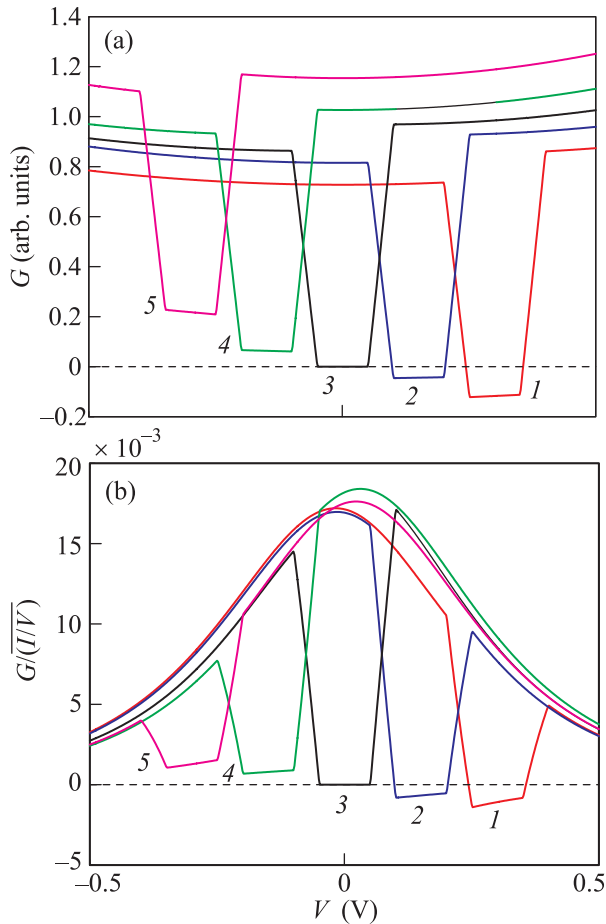


Рис. 5. (Цветной онлайн) Дифференциальная туннельная проводимость $G = dI/dV$ (a) и нормированная дифференциальная туннельная проводимость $G/(I/V)$ (b) для плотности состояний, изображенной на рис. 2b, при $\delta\mu = -0.3, -0.15, 0, 0.15$ и 0.3 эВ – кривые 1–5 соответственно; $\phi_s = 3.0$ эВ, $\phi_t = 5.0$ эВ, $z = 0.6$ нм

гетической щели, причем этот наклон имеет противоположный знак для $\frac{dI}{dV}(V)$ и $(dI/dV)/(I/V)$. Наличие такого наклона может рассматриваться в качестве индикатора возникновения ненулевой поправки ΔG . Как и следовало ожидать, нулевой плотности состояний в щели соответствует нулевая дифференциальная туннельная проводимость только при условии, что уровень Ферми находится внутри запрещенной зоны.

Зависимость поправки от z . Как следует из рис. 4, 6, относительное значение поправки зависит от расстояния между туннельным зондом и поверхностью. На рис. 7 эта зависимость показана при различных положениях уровня химического потенциала: в соответствии с уравнением (5) относительное значение поправки к dI/dV практически линейно уменьшается при приближении туннельного зонда к изучаемой поверхности, причем $\lim_{z \rightarrow 0} \Delta G = 0$. Та-

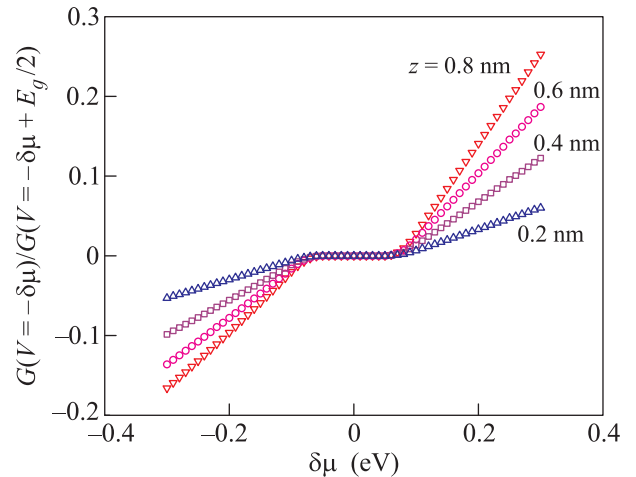


Рис. 6. (Цветной онлайн) Значение дифференциальной туннельной проводимости dI/dV в середине щели (рис. 2b), нормированное на ее значение на краю щели, при различных расстояниях z между зондом и поверхностью

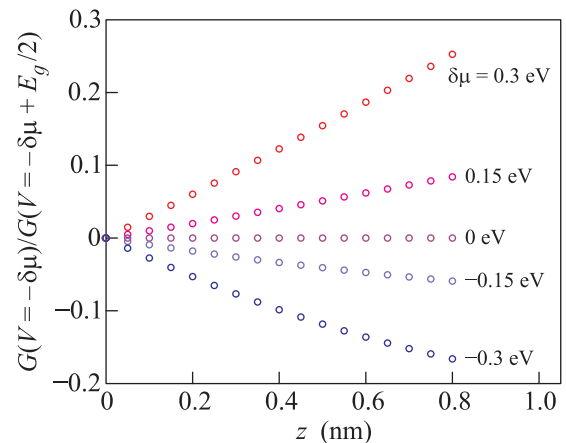


Рис. 7. (Цветной онлайн) Значение дифференциальной туннельной проводимости dI/dV в середине щели (рис. 2b), нормированное на ее значение на краю щели в зависимости от расстояния между туннельным зондом и поверхностью при различных сдвигах $\delta\mu$ химического потенциала

кое обстоятельство может использоваться как для установления самого факта наличия вклада (3), так и для его минимизации и практически полного устранения.

Отметим, что близкая к линейной зависимость относительной поправки от расстояния не является следствием конкретного вида потенциала (4). Так как на практике зависимость туннельного тока от расстояния между туннельным зондом и образцом близка к экспоненциальной [6–10], то прозрачность может быть представлена в виде $T \propto \exp(-zf(E, V, z))$, где $f(E, V, z)$ слабо зависит от z . В этом случае $\partial T/\partial V \propto -z(\partial f/\partial V)T$, т.е. зави-

симось относительной поправки от z действительно должна быть близка к линейной.

Заключение. Итак, зависимость прозрачности туннельного барьера от приложенного к туннельному промежутку напряжения может приводить к появлению добавки к дифференциальной туннельной проводимости в области энергетической щели. Если при измерении вольт-амперной характеристики туннельного промежутка край энергетической щели достигается при ненулевом значении туннельного тока, то изменение прозрачности туннельного барьера при изменении потенциала в области щели приводит к изменению этого тока и возникновению ненулевого значения dI/dV , которое при обычном подходе интерпретируется как ненулевая плотность состояний. В частности, этим может объясняться существенно различное значение нормированной проводимости в точке Дирака поверхностных состояний топологического изолятора Bi_2Se_3 в туннельных спектрах [12]. Другим примером является изучение поверхностных состояний в полупроводниках с помощью низкотемпературного сканирующего туннельного микроскопа. Обычной практикой в этом случае является использование сильно легированных вырожденных полупроводников, так как в них не происходит вымораживания носителей тока. Именно в таких полупроводниках можно ожидать возникновение существенного вклада от поправок, связанных со сдвигом уровня химического потенциала за пределы щели в плотности состояний. Для выяснения наличия данного вклада и его устранения можно использовать близкую к линейной зависимость его нормированной величины от расстояния между туннельным зондом и изучаемой поверхностью. С другой стороны, если щель образуется на уровне Ферми, как это происходит в сверхпроводниках, квазиодномерных проводниках с волнами зарядовой или спиновой плотности, а также при кулоновской блокаде, подобной добавки к нулевому значению дифференциальной туннельной проводимости в запрещенной зоне не возникает.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект # 16-02-0067716), а также программ ОФН и Президиума РАН.

1. I. Barke, R. Bennwitz, J. N. Crain, S. C. Erwin, A. Kirakosian, J. L. McChesney, and F. J. Himpsel, *Solid State Commun.* **142**, 617 (2007).
2. I. Matsuda and Sh. Hasegawa, *J. Phys.: Condens. Matter* **19**, 355007 (2007).
3. H. Liu, H. Zheng, F. Yang, L. Jiao, J. Chen, W. Ho, Ch. Gao, J. Jia, and M. Xie, *ACS Nano*, **9**(6), 6619 (2015).
4. T. Zhang, P. Cheng, W.-J. Li, Y.-J. Sun, G. Wang, X.-G. Zhu, K. He, L. Wang, X. Ma, X. Chen, Y. Wang, Y. Liu, H.-Q. Lin, J.-F. Jia, and Q.-K. Xue, *Nature Physics* **6**, 104 (2010).
5. *Contemporary Concepts of Condensed Matter Science*, ed. by E. Burstein, A. H. MacDonald, and P. J. Stiles, v. 6, *Topological Insulators*, ed. by M. Franz, L. Molenkamp, Elsevier, Oxford (2013).
6. R. M. Feenstra, *Surface Science* **299/300**, 965 (1994).
7. Ch. Bai, *Scanning Tunneling Microscopy and Its Applications*, Springer Series in Surface Science (2000).
8. C. J. Chen, *Introduction to Scanning Tunneling Microscopy*, Oxford University Press (2008).
9. A. L. Vázquez de Parga and R. Miranda, *Scanning Tunneling Spectroscopy, Encyclopedia of Nanotechnology*, Springer Science+Business Media Dordrecht (2015).
10. B. Voigtlaender, *Scanning Probe Microscopy*, Springer (2015).
11. S. Urazhdin, D. Bilc, S. H. Tessmer, S. D. Mahanti, Th. Kyratsi, and M. G. Kanatzidis, *Phys. Rev. B* **66**, 161306 (2002).
12. J. Dai, D. West, X. Wang, Y. Wang, D. Kwok, S.-W. Cheong, S. B. Zhang, and W. Wu, *Phys. Rev. Lett.* **117**, 106401 (2016).
13. M. Passoni, F. Donati, A. Li Bassi, C. S. Casari, and C. E. Bottani, *Phys. Rev. B* **79**, 045404 (2009).
14. B. Koslowski, C. Dietrich, A. Tschetschetkin, and P. Ziemann, *Phys. Rev. B* **75**, 035421 (2007).
15. V. A. Ukraintsev, *Phys. Rev. B* **53**, 11176 (1996).
16. J. G. Simmons, *J. Appl. Phys.* **34**, 2581 (1963).
17. R. M. Feenstra, *Phys. Rev. B* **50**, 4561 (1994).
18. C. Wagner, R. Franke, and T. Fritz, *Phys. Rev. B* **75**, 235432 (2007).