



**MATEMATICKO-FYZIKÁLNÍ
FAKULTA**
Univerzita Karlova

DIPLOMOVÁ PRÁCE

Peter Slezák

**Kovalentně provázané molekulární sítě na kovem
pasivovaných površích**

Katedra fyziky povrchů a plazmatu

Vedoucí diplomové práce: doc. RNDr. Pavel Kocán, Ph.D.

Studijní program: Fyzika

Studijní obor: Fyzika povrchů a ionizovaných prostředí(FPIP)

Praha 2022

Rád by som týmto poďakoval vedúcemu mojej diplomovej práce doc. RNDr. Pavlovi Kocánovi, Ph.D. za jeho cenné rady a čas, ktorý mi venoval pri riešení a spracovania diplomovej práce. Taktiež ďakujem svojej starej mame doc. RNDr. Denise Nikodmovej, PhD. a kolegyni Mgr. Miroslave Kassayovej za ich pomoc a podporu pri tvorbe tejto práce.

Prohlašuji, že jsem tuto diplomovou práci vypracoval samostatně a výhradně s použitím citovaných pramenů, literatury a dalších odborných zdrojů.

Beru na vědomí, že se na moji práci vztahují práva a povinnosti vyplývající ze zákona č. 121/2000 Sb., autorského zákona v platném znění, zejména skutečnost, že Univerzita Karlova má právo na uzavření licenční smlouvy o užití této práce jako školního díla podle § 60 odst. 1 autorského zákona.

V Praze dne 5. května 2022

podpis

Název práce: Kovalentně provázané molekulární sítě na kovem pasivovaných površích

Autor: Peter Slezák

Katedra: Katedra fyziky povrchů a plazmatu

Vedoucí diplomové práce: doc. RNDr. Pavel Kocán, Ph.D., KFPP - MFF UK

Abstrakt:

Tvorba elektronických zariadení len z atómov, prípadne molekúl by mohol byť ďalším krokom pri tvorbe pokročilejších nanotechnológií. Prvotné pokusy už prebehli a vieme, že na niektorých povrchoch je to možné. V tejto práci sme sa pokúsili o tvorbu podobných jednoduchých molekulárnych štruktúr na povrchoch s kremíkovým substrátom. Substrát sme prvotne upravili depozíciou Bizmutu, India a ich kombináciou. Metódy tvorby týchto povrchov sme optimalizovali a následne sme vytvorili jednoduché štruktúry za pomoci deponovaných molekúl Ditieryl-ditiropyropyrolu, pričom sa nám úspešne podarilo na viacerých povrchoch vytvoriť zamýšľané štruktúry a usporiadané zoskupenia molekúl na povrchoch Si(111)/In $\sqrt{3} \times \sqrt{7}$, Si(111)/Bi($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$) aj na Si(111)/Bi-In($\sqrt{7} \times \sqrt{7}$). K týmto štruktúram sme následne vytvorili modely interakcií molekúl na substráte.

Klíčová slova: STM, Si(111), In, 4×1 , $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$, DTDTP

Title: Covalently linked molecular networks on metal-passivated surfaces

Author: Peter Slezák

Department: Department of Surface and Plasma Physics

Supervisor: doc. RNDr. Pavel Kocán, Ph.D., KFPP - MFF UK

Abstract:

The creation of electronic devices only from atoms or molecules could be the next step in the creation of more advanced nanotechnologies. Initial experiments have already taken place and we know that it is possible on some surfaces. In this work, we tried to create similar simple molecular structures on surfaces with a silicon substrate. We initially modified the substrate by depositing Bismuth, Indium and a combination of both. We optimized the methods of formation of these surfaces and subsequently created simple structures with the help of deposited Dithienyl-dithiopyrrolopyrrole molecules, while we successfully managed to create the intended structures on several surfaces and arranged groupings of molecules on the surfaces Si(111)/In $\sqrt{3} \times \sqrt{7}$, Si(111)/Bi($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$) and on Si(111)/Bi-In($\sqrt{7} \times \sqrt{7}$). We subsequently created a model of interaction molecules in these structures on substrate

Keywords: STM, Si(111), In, 4×1 , $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$, DTDTP

Obsah

1	Úvod.....	1
2	STM	3
2.1	Princíp činnosti.....	3
2.1.1	Mód konštantného prúdu	5
2.1.2	Mód konštantnej výšky	5
2.1.3	Interpretácia výsledného obrazu.....	6
2.1.4	Chyby merania	8
2.2	Príprava merania.....	9
2.3	STS meranie a Lock in.....	9
3	Aparatúra STM.....	11
3.1	Vonkajšia časť	12
3.1.1	Tlmiaci podstavec	13
3.1.2	Iónovo-Sorpčné čerpadlo	13
3.1.3	Sublimačná titánová výveva.....	14
3.1.4	Ionizačný vákuometer.....	14
3.1.5	Topné pásy	14
3.1.6	Vhľad do vnútornej časti aparatury	15
3.1.7	Naparovacia časť	15
3.2	Vnútoraná časť	15
3.2.1	Naparovadlá	15
3.2.2	Kryštálový merač hrúbky depozície	16
3.2.3	Hrot	17
3.2.4	Otočný mechanizmus so vzorkami.....	21
3.2.5	Inchworm	22
3.3	Softvérová časť	22
3.4	Určovanie teploty vzoriek a kalibrácia	23
4	Použité molekuly	23

5	Substrát Si(111)-7x7 a jeho príprava	24
5.1	Substrát Si(111)	24
5.2	Príprava Si(111)-7x7	26
6	Si(111)/In	28
6.1	Tvorba Si(111)/In	28
6.1.1	Si(111)/In 7x3	28
6.1.2	Si(111)/In 4x1	32
7	Si(111)/Bi	34
7.1	Príprava Si(111)/Bi	36
7.2	Depozícia molekúl	37
8	Si(111)/Bi-In	38
8.1	Tvorba Si(111)/Bi-In	39
8.2	Depozícia molekúl	40
9	Záver	44
10	Citované diela	45
11	Zoznam použitých skratiek	49
12	Zoznam obrázkov	49

1 Úvod

Termín nanotechnológie je v dnešnej dobe už dostatočne známy termín aj medzi bežnou verejnosťou. Tento termín je tiež často zneužívaný aj v marketingu, pretože aj keď sa často používa len málokto si skutočne pod ním vie niečo predstaviť a to aj napriek tomu, že je prakticky s nanotechnológiami v bežnom kontakte. V skutočnosti už niekoľko rokov hľadáme spôsoby ako stále viac zmenšovať jednotlivé súčiastky prakticky až do atomárnych rozmerov, z čoho aj vyplýva názov nanotechnológie. [1] Tento trend zmenšovania a honby za menšími a stále viac efektívnymi zariadeniami je obrovskou motiváciou pre ďalšie štúdium nanotechnológií a s ňou spojenej fyziky, a potom následného aplikovania týchto poznatkov. Pomaly prichádzame do bodu, kde zistíme, či môžeme poskladať konkrétne súčiastky a obvody, alebo dokonca celé zariadenia zložené z jednotlivých atómov. Aj napriek tomu, že je len málo metód ako podobné výsledky s dostatočnou spoľahlivosťou získať, tak k týmto limitom sa pomaly dostávame už dnes. V poslednej dobe sa v komerčnom nasadení už môžeme stretnúť so súčiastkami, ktorých časti už sa blížia piatim nanometrom a dokonca IBM nedávno vydalo správu, že sú schopní úspešne vytvoriť čip so súčiastkami v ktorých veľkosť tranzistora dosahuje len 2 nm [2]. Taktiež pokrokový je aj experiment ktorého výsledkom bol tranzistor s najmenšími časťami o veľkosti iba jedného nanometra [3]. Ako je z týchto príkladov jasné, hranice znižovania veľkosti sa stále posúvajú a ako na začiatku [3] je spomínané, pôvodne sa predpokladalo, že toto zmenšovanie tranzistorov sa zastaví pri 5 nm.

Práve z tohto dôvodu sa zväčšuje aj potreba špecializovaných techník, ktoré by boli schopné pracovať v takom extrémnom rozlíšení ako je schopnosť pozorovať a interagovať s jednotlivými atómami. Jedna z mála techník, ktorá toho je schopná je technika STM scanning tunneling microscope - Skenovací tunelový mikroskop), ktorú budeme využívať pri experimentoch v rámci tejto práce. Viac o tejto technike si povieme v samostatnej kapitole o STM.

Základným substrátom použitým pri tejto práci je zároveň aj základným kameňom modernej elektroniky. Je to kremík. Tento polovodič je najzákladnejšou stavebnou jednotkou všetkých elektronických čipov už takmer jedno storočie. V dnešnej dobe je

najčastejšie používaný v čípoch alebo polovodičových diódach. Patrí do IV skupiny v rámci periodickej tabuľky prvkov a podobne ako ostatné prvky v tejto skupine vytvára plošne centrovanú kubickú kryštálovú štruktúru diamantového typu s mriežkovou konštantou $a = 5,43 \text{ \AA}$.

Konkrétnejšie budeme pracovať s nanoštruktúrami, ktoré na kremíku vznikajú v kombinácii s inými látkami. Povrch, ktorým sa v našej práci zaoberáme je konkrétne Si (111) spolu s ďalšími nadeponovanými látkami ako indium bizmut alebo následne nadeponovanými molekulami. Si(111) môžeme získať rezom kryštálu kremíka kryštalografickou rovinou (111). [4]

V rámci každej definovanej štruktúry sa vyskytujú aj defekty. Tieto defekty alebo prípadne aj atomárne schody v danom mieste lokálne menia povrchové vlastnosti daného materiálu. Väčšinou sú takéto anomálie spôsobené prípravou daného povrchu, alebo nejakou nečistotou v aparátúre. Avšak tieto zmeny sa dajú aj využiť a to tak, že konkrétny defekt vytvoríme sami v mieste, kde upraví povrchovú štruktúru tak, ako potrebujeme. To sa dá naparením malého množstva modifikačných častíc, napríklad molekúl, ktoré sa na povrch naviažu len slabo, takže s dobrou mobilitou. Potom v prípade, že by sme boli schopný takéto molekuly usporadúvať, alebo inak organizovať, budeme schopný efektívne manipulovať s povrchovými stavmi takéhoto materiálu.

Molekulárne siete sú tiež veľmi zaujímavým krokom vo svete nanotechnológií. Ešte zaujímavejšia je potom metóda tepelnej aktivácie chemických väzieb na povrchu tak, aby sa molekuly pospájali a usporiadali do nejakého konkrétneho tvaru. Podobné experimenty sa dajú nájsť na kovových povrchoch, kde s podobnými technikami boli zaznamenané značné úspechy. Napríklad v [5] sa popisujú metódy, ktorými sa tepelne aktivujú brómové časti molekúl tak, že vytvoria rôzne povrchové štruktúry ako napríklad diméry, retiazky, či priamo celé siete, ktoré sú medzi sebou pevne kovalentne previazané, ale so substrátom interagujú len slabo, čo umožňuje aj manipuláciu už s konkrétnymi vytvorenými štruktúrami. Je to práve táto práca, ktorá bola motiváciou k tomu aby sme v našej práci zistili, či je niečo podobné možné aj na polovodičových substrátoch. A o čo viac na kovom pasivovaných polovodičových substrátoch by tieto molekulárne štruktúry mohli meniť už tak zaujímavé vlastnosti jednotlivých povrchov. Za týmto účelom bolo najskôr v rámci našej práce potrebné

zistiť, či je vôbec možné takýto experiment realizovať. Ako základné povrchy ktoré by sme mohli skúmať sme si zvolili sú $\text{Si}(111)/\text{In}$, $\text{Si}(111)/\text{Bi}$ and $\text{Si}(111)/\text{In-Bi}$. Tieto povrchy potom budeme analyzovať a následne sa na ne pokúsime napařit molekuly a prípadne ich podobne ako v [5] aktivovať a pozorovať, či vytvoríme molekulárne siete, alebo retiazky s kovalentnými väzbami. Každému povrchu venujeme samostatnú kapitolu kde budeme diskutovať jednotlivé výsledky.

Na začiatku práce sme sa pokúsili pracovať aj s porfírinmi Br_4TPP , ale nanešťastie sa nám nepodarilo akokoľvek tepelne aktivovať na našich povrchoch tak, aby vytvorili silné interakcie, preto sme hľadali iné možnosti, pri ktorých by takéto interakcie a tvorba molekulárnych sietí bola možná. Z toho dôvodu sme si zvolili alternatívnu molekulu ditieryl-ditiropyrolopyrol (DTP), ktorá by mohla mať schopnosť vytvoriť dostatočne silné vodíkové väzby. S tým nám pomohli kolegovia z chémie v rámci práce [6].

2 STM

2.1 Princíp činnosti

Ako sme už naznačili, STM mikroskopia nevyužíva žiarenie ani žiadny typ šošoviek ako väčšina iných mikroskopov. STM zameranie je veľmi špecifické a to dosiahnuť priblíženie na úrovni atómov pomocou hrotu pohybujúceho sa len niekoľko angströmov nad tiež vodivým povrchom. Pri tomto usporiadaní prechádza z hrotu do vzorky alebo naopak tunelový prúd skrz bariéru (väčšinou vákuum), ktorý je veľmi malý a jeho veľkosť závisí na vzdialenosti od povrchu exponenciálne (1). Väčšinou je tento mechanizmus zavretý vo vákuovom systéme a keďže sa jedná o tak extrémne priblíženie, je nutné utlmiť akékoľvek vibrácie, čo sa väčšinou robí niekoľkými stupňami mechanického odpruženia. Ďalej pre funkčný systém potrebujeme 3D piezopolohovací systém, ktorý s dostatočnou citlivosťou prechádza ponad vzorkou po riadkoch. Preto sa v slovenčine označuje aj ako riadkovací tunelový mikroskop. Nakoniec už je len potreba zosilňovač pre prevod signálu do vhodnej podoby. Jednoduché schéma týchto prvkov v aparátúre môžeme pozorovať na Obrázok 5.

Prúd môžeme kvantitatívne vyjadriť pomocou Wentzel-Kramers-Brillouinovy aproximácie [7] nasledujúci vzťah nám ukazuje tunelový prúd I pri napätí U medzi vzorkou a hrotom:

$$I(r_0, U) = \int_0^{eU} \rho_s(r_0, E) \rho_t(r_0, E - eU) T(E, eU, r_0) dE \quad (1)$$

Kde ρ_s je hustota elektrónových stavov vzorky, ρ_t je hustota elektrónových stavov hrotu, $T(E, eU, r_0) \propto \exp(-2d\sqrt{\chi})$ je transmisný koeficient pre priechod elektrónov bariérou, d je vzdialenosť hrotu a vzorky a χ je efektívna výška tunelovej bariéry.

Za najjednoduchší prípad tunelového javu sa považuje jednorozmerné tunelovanie potenciálovým valom konečnej výšky a šírky. Na tomto jednoduchom modeli sa najčastejšie prezentuje tento prípad, kde ide zjednodušenú formu rozhrania vodič-bariéra-vodič, kde v našom prípade tvorí bariérovú časť vákuum, ktoré bráni voľnému prúdeniu elektrónov. Pre takýto systém by platila stacionárna schrödingerova rovnica pre vodič:

$$\psi_V = Ae^{ik_0x} + Be^{-ik_0x} \quad (2)$$

kde koeficient A je amplitúda dopadajúcej vlny a B amplitúda vlny odrazenej a k_0 je vlnový vektor.

Pre oblasť bariéry sa by vyzerala rovnica nasledovne:

$$\psi_B = Ae^{i\kappa x} + Be^{-i\kappa x}, \quad (3)$$

Kde pre vlnový vektor platí $\kappa = \frac{\sqrt{2m(E-\chi)}}{\hbar}$, kde $E < \chi$.

Riešenie pre oblasť za bariérou by potom vyzeralo:

$$\psi = C_T e^{ik_0x} + C_R e^{-ik_0x} \quad (4)$$

A pretože v oblasti za bariérou nás zaujíma len vlna ktorá prešla tak môžeme položiť $C_R = 0$.

Potom pravdepodobnosť priechodu a odrazu môžeme vyjadriť pomocou koeficientov R a tiež T , ktoré môžeme zdefinovať ako pomer toku hustoty pravdepodobnosti častice, ktorá by sa prešla, resp. odrazila voči hustote toku pravdepodobnosti častice dopadajúcej, teda:

$$R = \left| \frac{B}{A} \right|^2 \text{ a } T = \left| \frac{C}{A} \right|^2 \quad (5)$$

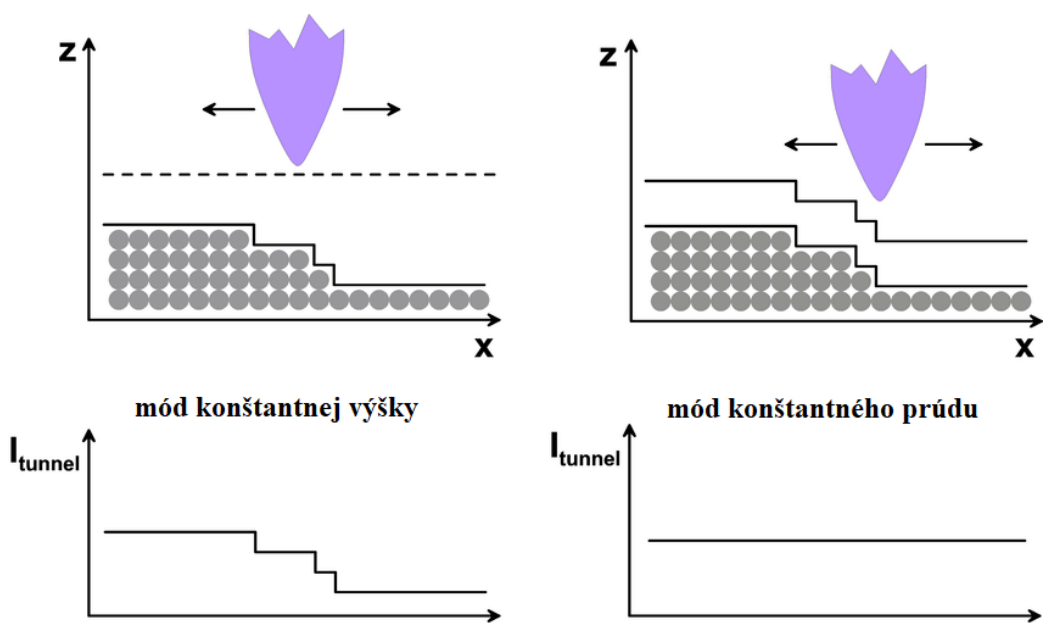
2.1.1 Múd konštantného prúdu

Pri tomto móde je hodnota merania prúdu udržiavaná pomocou spätnoväzobnej slučky tak, že hodnota z ponad povrchu kopíruje reliéf povrchu. Pri takomto meraní dostávame mapu veľkosti výšok hrotu nad vzorkou. Keďže prúd prechádzajúci bariérou je exponenciálna funkcia prúdu v závislosti od vzdialenosti, tento spôsob spätnej väzby udržiava bariéru takmer konštantnú. Tento režim sa považuje za bezpečnejší, pretože je schopný zabrániť kolízií hrotu pred prípadným prudkým zvýšením reliéfu povrchu. Preto sa najčastejšie začína merať v tomto móde.

2.1.2 Múd konštantnej výšky

Pri tomto móde je hlavným rozdielom oproti predchádzajúcemu rozpojenie spätnoväzobnej slučky skutočnosť, takže vertikálna poloha hrotu je jasne zafixovaná a sledujeme len výchylky prúdu. Toto meranie je rýchlejšie, ale hrozí pri ňom poškodenie hrotu o náhodnú prekážku. Preto sa tento mód používa hlavne na dobre definovaných povrchoch, ktoré sú najskôr skontrolované metódou konštantného prúdu a následne na rovných plochách povrchu sa využíva táto metóda. Takže zmena prúdu nám ukazuje členitosť povrchu.

Obrazy takto vytvorené pozostávajú z máp $z(xy)$ a $I(xy)$, kde získavame hodnoty súradnice z /prúdu hrotu nad povrchom a zároveň jednotlivé pásy x , ktorými hrot prechádza. Po dokončení pásu preskočí hrot na začiatok nového riadku a vytvorí ďalší pás, čím sa tvorí obraz v osi y . Výsledný 3D obraz pozostáva z vázenej kombinácie súradnice z/I a y voči x . Pre lepšiu predstavu sa schematický náčrt nachádza na Obr. 1 v pravom stĺpci. [8]



Obrázok 1- – Schematické znázornenie dvoch základných skenovacích metód, kde v ľavom stĺpci je „mód konštantnej výšky“ a v pravom stĺpci je „mód konštantného prúdu“

2.1.3 Interpretácia výsledného obrazu

V našej štúdii sme v súlade so zadáním diplomovej práce využili vyššie popísané modely zobrazenia pomocou STM mikroskopie a pokúsili sa vytvoriť kovalentne viazané molekulárne siete na inom povrchu ako zlato [5]. Využitie kremíka, indiu a bizmutu boli kľúčovou výzvou pre zostavovanie molekúl do požadovaných silných spojení, ktoré umožňujú efektívny transport elektrónov a vysokú stabilitu.

Zobrazenie STM poskytuje informáciu v dvoch zložkách:

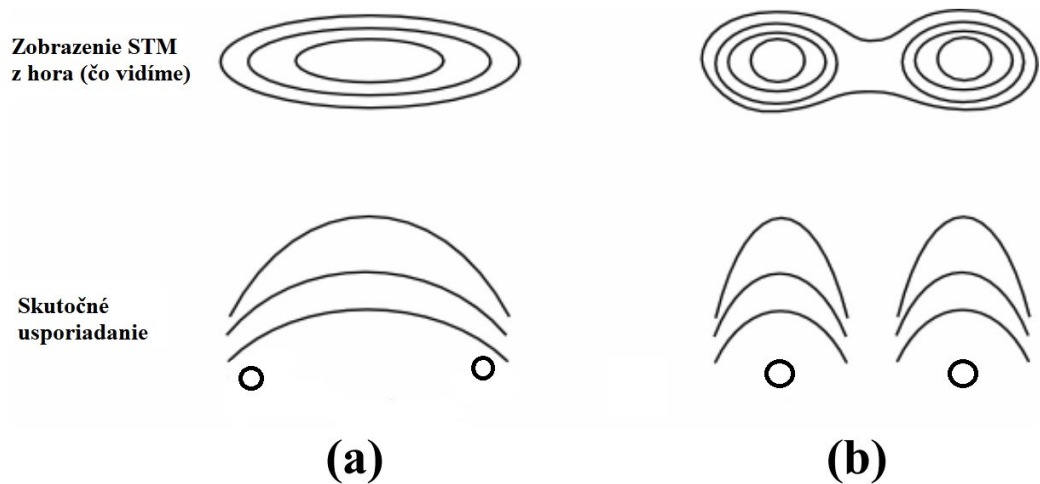
- topografickej, ktorá súvisí s usporiadaním atómov na povrchu a
- elektronickej, pri ktorej je hodnota merania prúdu udržiavaná pomocou spätnoväzobnej slučky tak, že hodnota z nad povrchom kopíruje reliéf povrchu.

Pri takomto meraní dostávame mapu veľkosti výšok hrotu nad vzorkou. Keďže prúd prechádzajúci bariérou je exponenciálnou funkciou prúdu v závislosti od vzdialenosti ku hrotu, tento spôsob spätnej väzby udržiava bariéru takmer konštantnú.

Nevýhodou tohto modelu je, že veľkosť tunelového prúdu nezávisí len na vzdialenosti vzorky a hrotu, ale aj na konvolúcii hustôt elektrónových stavov hrotu a vzorky.

Z tohto dôvodu v tomto modeli neurčujeme priamo topografiu povrchu, ale skôr len rozloženie vlnových funkcií atómov. V konečnom dôsledku však dokážeme vo väčšine prípadov určiť topografiu povrchu na základe povrchových stavov a zároveň aj lokálnu elektrónovú štruktúru povrchu.

Objekty, ktoré sa nám štandardne zobrazujú vyššie než približne 1 Å vo väčšine prípadov patria do topologickej zložky merania, a teda pravdepodobne ide o atomárne roviny alebo adsorbované častice. V prípade nižších objektov už nemôžeme tak jednoznačne interpretovať dané informácie ako topológiu, pretože topologická informácia sa už kombinuje s lokálnou elektronickou štruktúrou. V prípade, že by bola štruktúra hustoty stavov zložitejšia, tak sa tieto jemné štruktúry pri iných napätiach líšia o výrazne viac. Elektronické stavy nám opisujú špecifické pozície, v ktorých sa elektróny v povrchových vrstvách môžu nachádzať. Teda stav je potom popísaný množinou kvantovo mechanického usporiadania. Ako príklad uvedieme Obrázok 2. Na obrázku vidíme, že väčšina tunelového prúdu môže prechádzať cez oblasť zloženú z dvoch atómov, čo môže viesť k maximálnemu prúdu medzi týmito atómami, alebo v druhom prípade, prúd prechádza priamo cez jednotlivé atómy, čo potom vytvára zobrazenie skutočného usporiadania atómov v priestore. Ľavá časť obrázku by mohla odpovedať diméru Si=Si s π molekulárnym orbitálom, kde by všetok prúd pri zapojení záporného napätia išiel cez stred tohto diméru, pretože sa tam nachádza najväčšia hustota elektrónov a pravá časť obrázku by mohla odpovedať prípadu π^* antiväzobnému orbitálu, v prípade opačnej polarít, kde by stredom diméru prakticky netiekol prúd. Takže ako môžeme vidieť, že pri rovnakom usporiadaní atómov môže byť výsledná STM mapa rozdielna. Avšak aj takéto prípady sa dajú experimentálne odlíšiť zmenou napätia pri meraní a pozorovaní zmien zobrazenia.



Obrázok 2 – zobrazenie dvoch prípadov zobrazenia diméru pod STM

2.1.4 Chyby merania

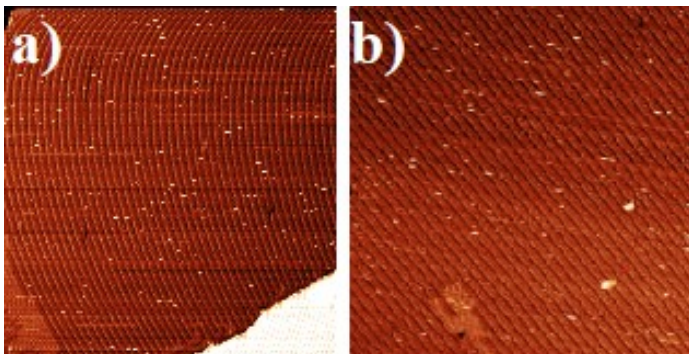
2.1.4.1 Teplotný drift

Teplotný drift je pohyb vzorku v dôsledku tepelnej rozťažnosti jak materiálu vzorku tak aparatury, keďže pracujeme v rádoch nanometrov. Tieto problémy často tvoria časti mikroskopu, ktoré menia svoju teplotu. Prejavuje sa tak, že nami meraná oblasť vzorku sa môže pohybovať vo všetkých troch smeroch. Najčastejšie sa s týmto problémom stretávame po žíhaní hrotu, alebo pri zmene teplote v miestnosti. Tento problém však vieme riešiť udrzovaním stabilnej teploty laboratória. Následné drobné tepelné driftы vieme potom už pomerne jednoducho korigovať pomocou softwaru.

2.1.4.2 Piezocreep – drift spôsobený posuvnou keramikou

Tento typ driftu nastáva po nastavení novej hodnoty napätia na piezokeramike a prejavuje sa po posunutí skenovacej hlavy s hrotom. Ide vlastne o nelineárnu odozvu piezokeramiky na zmenu napätia. V konečnom dôsledku dochádza pri skenovaní deformácií obrazu ako môžeme vidieť na Obrázok 3 nižšie. Takže prakticky pri každej zmene polohy hrotu vzniká táto vada. Problém je, že dokonale sa korigovať nedá, pretože sa pohybuje samotný hrot a rýchlosť zmeny jeho polohy tzv. dotekanie nemá konštantnú rýchlosť. Z toho dôvodu sa nedá úplne zabrániť, aby tento defekt nikdy nevznikal. Najefektívnejšie je skenovať stále tú istú oblasť, a nepohybovať

s keramikou, ale v takom prípade často samotný hrot interakciou s povrchom začne ovplyvňovať meranú oblasť a môžu vznikať iné defekty.



Obrázok 3 – ukážka dotekania keramiky – piezocreep: konkrétne v tomto obrázku ide o rekonštrukciu 4x1, takže naľavo a) vidno deformáciu obrázku oproti b) kde je vidieť tá istá rekonštrukcia bez deformácie.

2.2 Príprava merania

Prvým krokom prípravy merania je hrubý posuv hrotu k vzorke. Toto je robené nejakým lineárnym motorom. V našom prípade pomocou inchvorm mechanizmu. Tento pohyb je čisto mechanický a po dostatočnom priblížení jeho rýchlosť spomalíme. Stav hrubého priblíženia kontrolujeme pomocou kamery nad mikroskopom. Keď hrot priblížime dostatočne, pohyb zastavíme a ďalej pokračujeme pomocou funkcie autoaprach, ktorá posúva hrot po extrémne malých krokoch a po každom posune skontroluje, či už netečie tunelový prúd. Tento posuv by sa dal použiť už od začiatku ale v takom prípade by celkový posun trval veľmi dlho. To sa opakuje až pokiaľ nedôjde ku kontaktu.

2.3 STS meranie a Lock in

STS je označenie pre skenovaciu tunelovú spektroskopiu. Táto technika využíva skenovací tunelový mikroskop (STM) na meranie lokálnej hustoty elektronických stavov a zakázaného pásma povrchov a materiálov na povrchoch pri atomárnom rozlíšení. Vďaka STS môžeme skúmať lokálnu elektronickú štruktúru rôznych materiálov ako sú kovy, polovodiče a v prípade dostatočne malej hrúbky aj tenké izolanty.

Tunelové spektrá je možné merať dvoma spôsobmi. Meraním voltampérovej charakteristiky a jej následným numerickým derivovaním a normovaním, alebo priamym meraním derivácie pomocou modulačnej techniky. Je možné použiť oba spôsoby. Prvá je rýchlejšia a umožňuje meranie v každom bode obrazu, za cenu menšieho rozlíšenia spektier. Druhá metóda je pomalšia, ale spektrá sú dobre prekreslené. Počas merania spektra je späťoväzobná slučka neaktívna. Na túto dobu musíme byť na oblasti vzorky bez členitého reliéfu a takmer úplne kompenzovať všetky driftы.

Pri týchto meraniach je pre nás najdôležitejšia tzv. normalizovaná vodivosť, ktorá sa vyjadruje ako:

$$\frac{dI/dV}{I/V} \quad (6)$$

Na základe tejto veličiny sme potom schopný merať lokálne hustoty stavov. Podľa [9] platí relácia

$$\frac{dI/dV}{I/V} \propto \frac{\rho_s(eU)}{\frac{1}{eU} \int_0^{eU} \rho_s(E) dE}, \quad (7)$$

na základe ktorej si môžeme všimnúť, že dobre určuje vlastnosti lokálnej hustoty stavov vzorky.

Lock in je definované ako meracia technika pri meraniach s vysokým šumom. Vďaka tejto technike sme schopný získať signál z merania často krát aj v prípade, že šum je silnejší ako samotný užitočný signál. V zásade na vstupe použijeme harmonický referenčný signál a potom ešte signál s vysokým šumom z merania. Tieto signály sú potom medzi sebou vynásobené a časovo vystredované. V prípade meraní pomocou skenovacej tunelovej mikroskopie (STM) sa táto operácia používa ako spôsob mapovania diferenciálnej vodivosti (dI/dV) vzorky pri konštantnej energii.

STS meranie pomocou lock-in techniky. Pri tomto spôsobe sa k napätiu na hrot pripočíta modulačný harmonický signál o amplitúde desiatok mV a zodpovedajúca frekvencia je detekovaná v prúdovom signáli pomocou lock-in zosilňovača. My budeme používať prístroj EG& G 5209.

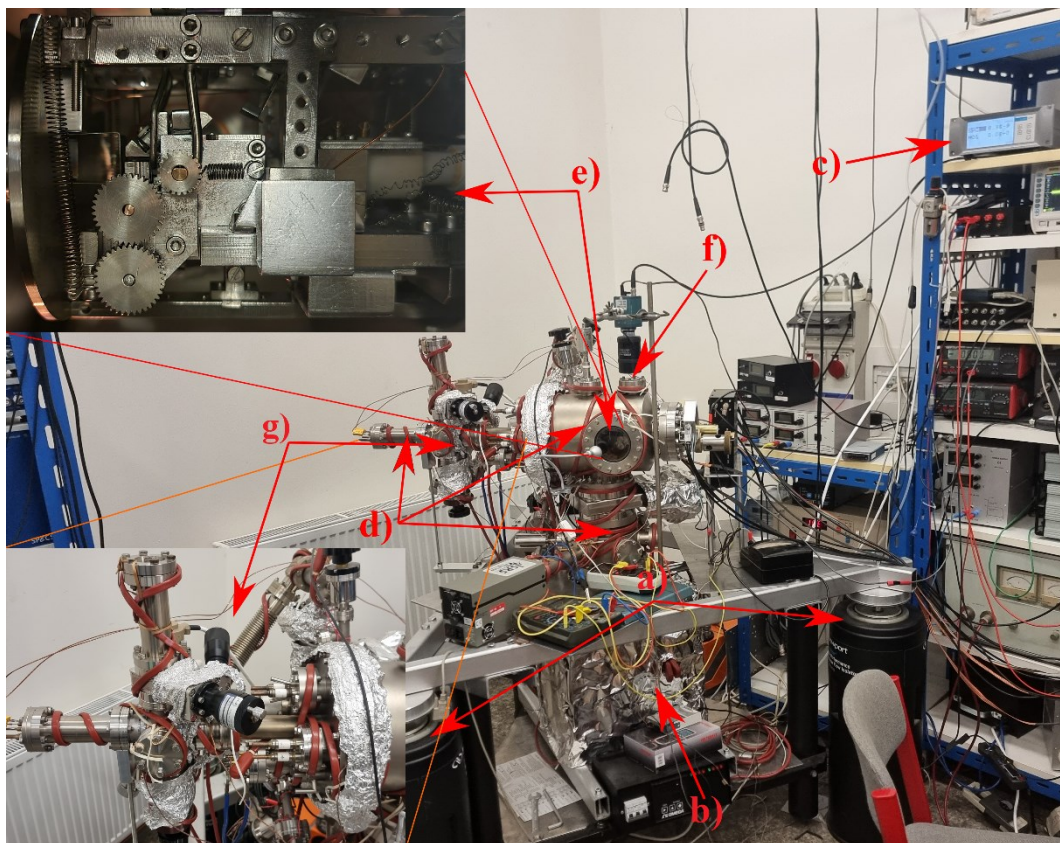
Žiadaným výsledkom STS spektroskopie je získanie informácie o obsadení elektronických stavov v okolí Fermiho medze a vzhľadom k polarite tunelovania sa

jedná jednak o obsadené stavy pod Fermiho medzou a neobsadené nad Fermiho medzou. Pre to energetické rozmedzie je limitujúca výška tunelovej bariéry, takže nejde očakávať, že by sme získali užitočné výsledky pre väčší rozsah energií než je asi zhruba $\pm 2\text{V}$ od Fermiho medze. Na rozdiel od štandardných elektrónových spektroskopii, kde jednak to energetické pásmo je oveľa väčšie a dokonca umožňuje chemicky rozlišovať medzi atómami v povrchových vrstvách, je výhodou STM, že túto informáciu aj keď nie tak chemicky dobrú máme lokálnu a s atomárnym rozlíšením, zatiaľ čo elektrónové spektroskopie dávajú nelokálne informácie – je to integrálna veličina, ktorá zasahuje stovky tisíc atómov, takže tam ide o spriemerovaný výsledok.

3 Aparatúra STM

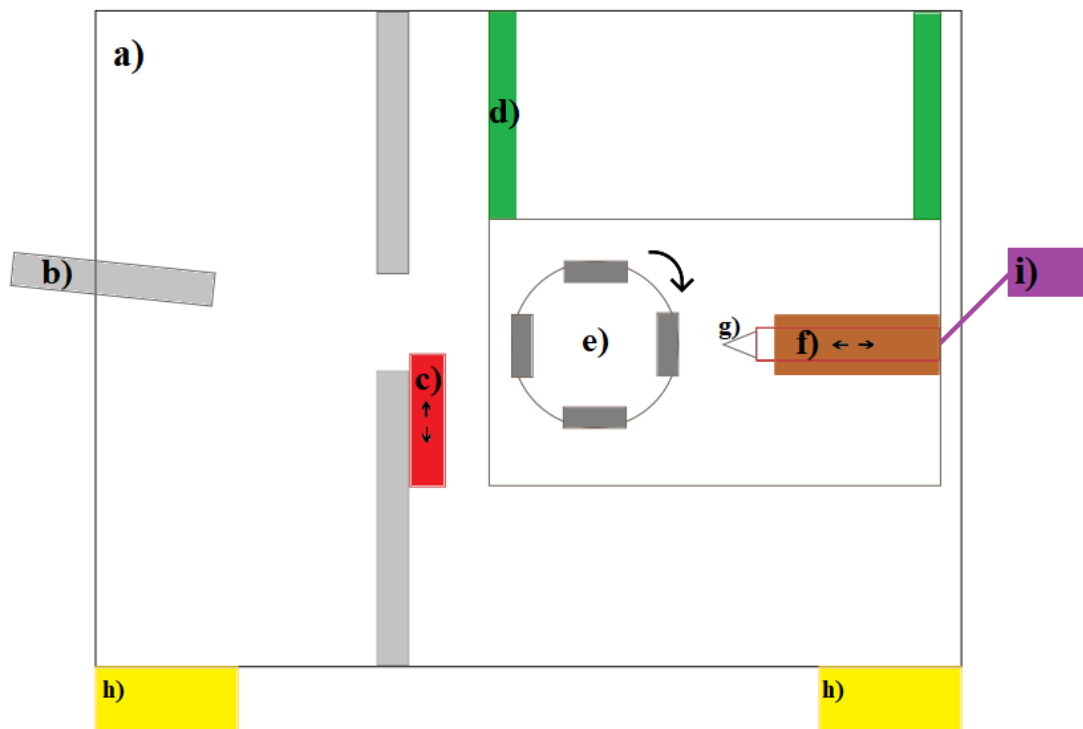
Používaná aparatúra nie je komerčná ale bola zostavená podľa možností a potrieb nášho oddelenia na Katedre povrchů a plazmatu Matematicko-fyzikální fakulty Univerzity Karlovy v Prahe. Zásluhy za poskladanie STM aparatúry nesie doc. RNDr. Ošřádal Ivan, CSc a doc. RNDr. Pavel Sobotík, CSc. V aparatúre je počas merania vždy udržiavané UHV (ultra high vacuum) s tlakom medzi $10^{-8} - 10^{-9}\text{Pa}$, ktoré zabezpečuje čistotu jednotlivých meraných substrátov. Jednotlivé časti aparatúry budem ďalej postupne opisovať. Pre zjednodušenie sme zloženie aparatúry rozdelili na bežne dostupnú (vonkajšiu) časť a časť vnútornú, ku ktorej sa za bežných okolností nedostaneme:

3.1 Vonkajšia časť



Obrázok 4 – zobrazenie aparatury a) Tlmiace podstavce, b) Iontovo-Sorbčné čerpadlo, c) Ionizačný vakuometer, d) Topné pásy, e) Vhľad do vnútornej časti aparatury, f) Náhľad na hrot s kamerou, g) časť s naparovačmi

V tejto časti popíšeme časti aparatury viditeľné z vonku. Všetky označenia obrázkov v tejto podkapitole sa budú vzťahovať k Obrázok 4 a budú v lomených zátvorkách. Schematický model pre lepšiu predstavu môžeme vidieť na Obrázok 5 nižšie.



Obrázok 5 a) vákuová komora, b) naparovadlo, c) kryštálový merač naparenia/zaťažovateľná clona, d) mechanické odpruženie karoselu, e) otočný zásobník so vzorkami, f) inchwormový posúvač hrotu, g) hrot, h) mechanické odpruženie celej aparatury

3.1.1 Tlmiaci podstavec

Ako sme vyššie spomínali zariadenie ako STM potrebuje byť maximálne izolované od všetkých otrasov, preto sa vždy pred umiestnením takejto aparatury musí zmerať prostredie v akom sa bude nachádzať. Tieto vzduchové pneumatické tlmiace podstavce by mali odizolovať tie hrubšie otrasy a vibrácie, ku ktorým bežne v budove dochádza. Má tri pneumatické nohy na ktorých stojí podstavec s aparátúrou. Keďže STM experimenty prebiehajú v prostredí, kde sa hrot nachádza len zlomok nanometru nad povrchom, čo znamená, že aj najjemnejšie vibrácie prostredia môžu spôsobiť kolíziu hrotu a povrchu, čo môže viesť k znečisteniu hrotu.

3.1.2 Iónovo-Sorpčné čerpadlo

Zabezpečuje ultravysoké vákuum počas všetkých experimentov. Funguje tak, že pomocou katódy sú emitované elektróny v dôsledku pôsobenia elektrického poľa. V dôsledku prítomnosti magnetického poľa sa pohybujú po dlhých špirálových trajektóriách, čo zvyšuje pravdepodobnosť kolízie s molekulami plynu vo vnútri článku čerpadla. Po kolízií s elektrónom vo väčšine prípadov dochádza ku vzniku

kladného iónu, ktorý je anódovým napätím urýchlenný až na niekoľko kV a vzápätí sa začne pohybovať smerom ku katóde. Vplyv magnetického poľa môžeme viac menej zanedbať, pretože pôsobenie poľa je dostatočne malé kvôli relatívne veľkej atómovej hmotnosti iónu v porovnaní s hmotnosťou elektrónu.

3.1.3 Sublimačná titánová výveva

Využíva sa na viazanie plynov sorpčnej schopnosti čerstvo sublimovanej vrstvy titánu. Tá sa dá vytvárať zahrievaním titánového drôtu priechodom elektrického prúdu na teplotu, pri ktorej titán vo vákuu sublimuje v potrebnom množstve, takže funguje na princípe reakcií zvyškovej atmosféry v aparátúre s titánom, čo znamená, že nečistoty sú zabudovávané do steny tejto vývevy. Funguje to tak, že prúdom sa vlákno zohreje, časť z neho začne sublimovať a následne sublimovaný titán dopadá na chladné okraje vývevy, čím sa vytvára nová vrstva titánu, ktorá reaguje s plynmi v aparátúre a zatláča ich do steny vývevy.

3.1.4 Ionizačný vákuometer

Zabezpečuje kontrolu tlaku počas merania.

Ionizačný vákuometer funguje tak, že meria prúd medzi elektródami, ktoré sú umiestnené vo vákuu. Priechodom elektricky nabitých častíc medzi elektródami je tvorený prúd, ktorý sa dá následne zmerať. Elektricky nabité častice sa v ňom tvoria pomocou zrážok s prúdom elektrónov.

3.1.5 Topné pásy

Sú to jednoduché zariadenia, ktoré sa používajú len po zavzdušnení pre dosiahnutie UHV. Po zavzdušnení je aparátúra vždy kontaminovaná časticami z atmosféry, ktoré by inak znižovali kvalitu vákua. Pri prietoku prúdu cez ne sa aparátúra zahrieva na približne 120–150°C. Toto zahriatie umožňuje uvoľnenie nečistôt z jednotlivých dielov aparátúry, ktoré sa tam dostali zo vzduchu počas údržby. Ide hlavne o molekuly vody a zvyškové zlúčeniny v materiáli aparátúry. Tento proces výrazne urýchlňuje dobu odplyňovania.

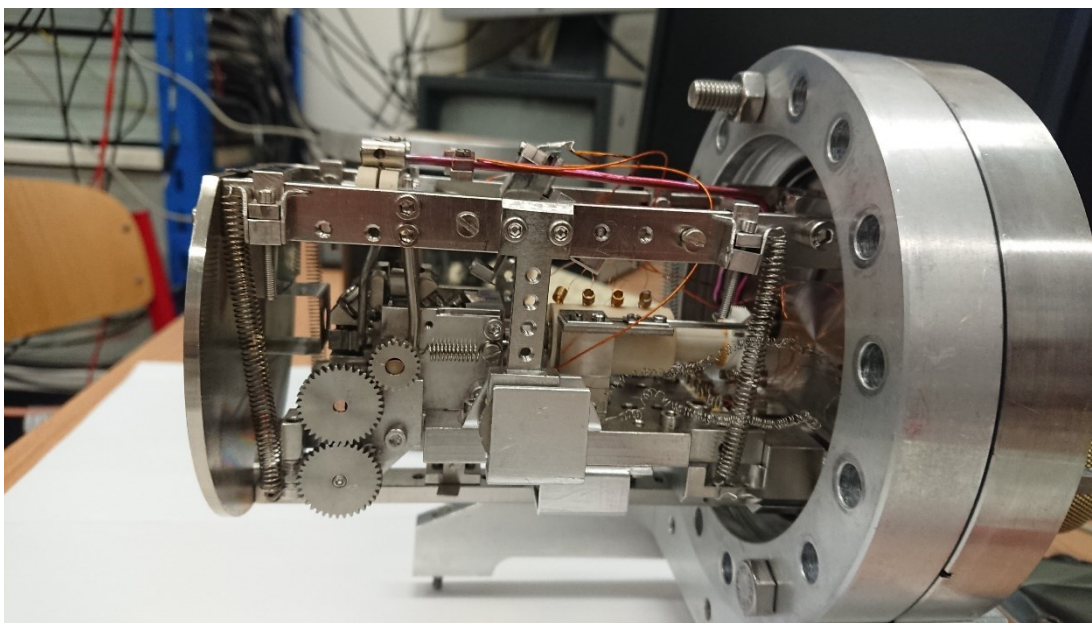
3.1.6 Vhľad do vnútornej časti aparatury

Je to najnákladnejšia základná spätná väzba pre experimentátora. Je cez neho vidieť niektoré mechanické časti. Je potrebná pre správnu kontrolu umiestnenia vzoriek pre meranie a pre naparovanie. Tiež môže byť nápomocná pri identifikácii porúch.

3.1.7 Naparovacia časť

Je to oddelená časť mikroskopu, ktorá sa dá odizolovať od zvyšku mikroskopu tak, že pri výmene materiálu vo vyparovačoch sa zavzdušní iba táto časť. Obsahuje tri vyparovač s kovmi a dva s molekulami. Tým sa budeme podrobnejšie venovať v ďalších kapitolách.

3.2 Vnúterná časť



Obrázok 6 – zobrazenie vnútornej časti mikroskopu – konkrétne karosel sinchwormom

3.2.1 Naparovadlá

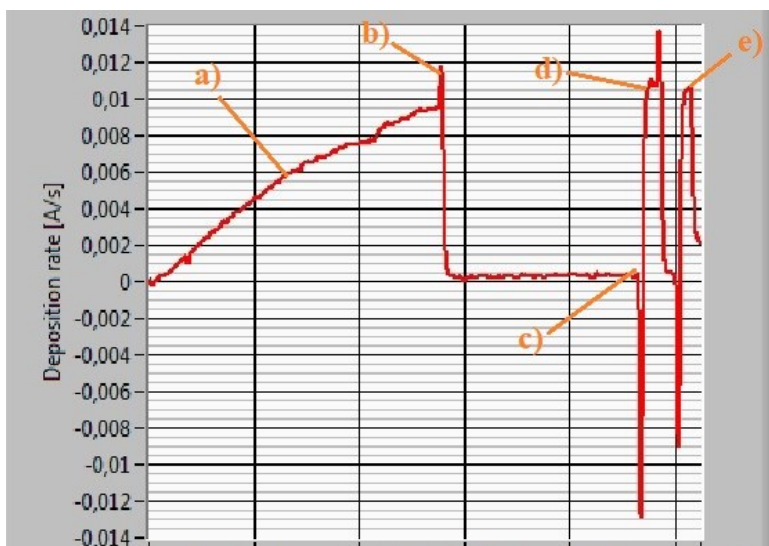
Zabezpečujú depozíciu látok na substráty. Ako je spomenuté vyššie, nachádzajú sa v oddelenej časti mikroskopu, tak aby bola možná údržba vyparovadiel nezávisle na údržbe celého systému.

3.2.2 Kryštálový merač hrúbky depozície

Pomocou tohto kryštálového merača meriame naparenú vrstvu na tienidle, takže slúži ako kontrolný mechanizmus pre naparovací systém. Funguje na princípe oscilácií monokryštálu, na základe čoho sme schopný veľmi presne určiť deponované množstvo materiálu na vzorke. Funguje tak, že počas depozície naparujeme naparovaný materiál aj na tento kryštál, ktorý je umiestnený na clone medzi vyparovadlom a vzorkou. Keďže tento kryštál kmitá, tak naparenie látky mení frekvenciu jeho kmitov. Bohužiaľ, nikdy nemeríme naparovanie priamo. Meriame len hrúbku kryštálu a čas, čo nám v konečnom dôsledku udáva rýchlosť naparovania, z čoho potom presne určujeme naparenú hodnotu.

3.2.2.1 Meranie depozície

Ako príklad uvediem meranie depozície India na povrch Si(111), kde ako aj budeme uvádzať priamo v kapitole o tomto povrchu. Po začatí zahrievania vyparovadla sa vyparovadlo nahrieva až do doby, kým depozičná rýchlosť prestane príliš prudko stúpať a ustáli na aspoň približnej hodnote. Tento priebeh môžeme vidieť v úseku a). Medzi vzorkou a vyparovadlom sa na clone nachádza kontrolný kryštál, o ktorom sme hovorili v kapitole vyššie. Ale keďže sa nachádza na clone, tak nie sme schopní merať rýchlosť depozície počas naparovania, preto najskôr naparujeme na uzavretú clonu, pri čom zisťujeme rýchlosť a po ustálení clonu otvoríme. Ako vidíme na Obrázok 7 a), po ustálení b) rýchlosti vyparovania otvoríme clonu medzi vzorkou a vyparovadlom, takže začne naparovanie na vzorku namiesto clony, avšak počas otvorenej clony nemeríme rýchlosť depozície. Na základe údajov získaných po bod b) vypočítame dobu potrebnú pre depozíciu približne jednej monovrstvy (inak označovanej ML - MonoLayer). Počítame aj s miernym nárastom depozičnej rýchlosti, pretože aj keď už rýchlosť depozície nestúpa tak prudko ako pri začiatku zahrievania, tak stále mierne stúpa. Po dobe, ktorú sme spočítali znovu zatvoríme clonu c) a skontrolujeme o koľko stúpila rýchlosť a v prípade, že ešte nie je nadeponované dostatočné množstvo tak prepočítame čas ktorý je potrebný na dodeponovanie materiálu, znovu otvoríme clonu a dokončíme depozíciu [10].



Obrázok 7 - Zobrazenie priebehu merania, kde sa v oblasti a) nachádza počiatočné zahriatie vyparovadla, pík b) nám zobrazuje otvorenie clony – začiatok depozície. Opačný pík c) je znázornené uzatvorenie clony, kvôli kontrole depozície. Pík d) znázorňuje zatvorenie clony pre kontrolu rýchlosti vyparovania a ďalej sa už len opakuje otvorenie clony dodeponovanie a znovu uzatvorenie e).

3.2.3 Hrot

V tejto kapitole sa budeme pojednávať z veľkej časti o výrobe hrotu. Taktiež môže v budúcnosti slúžiť ďalším študentom ako oporný bod pri tvorbe ich vlastných hrotov. Je vytvorený na základe úspešných kombinácií postupov pri predchádzajúcich tvorbách hrotu.

3.2.3.1 Výroba hrotu

Pre hrot treba čo najrovnejší kus drôtu. Používali sme približne 13 mm dlhé kusy volfrámového drôtu, ktoré sme v prípade nutnosti ešte narovnávali.

Hrubé leptanie (leštenie hrotu)Príprava

Na očistenie hrotu od nečistôt a prípravu jeho povrchu sme použili roztok NaOH. Potom sme hrot pomocou elektrolýzy oleptali. Po oleptaní sme vždy hroty omývali v teplej destilovanej vode.

Leštenie

Leštenie prebiehalo tak, že sme vložili drôt do NaOH na 15 s. Po 15 s sme ho vytiahli a opláchli v destilovanej vode. Tento proces sa 3-krát opakoval. Počas tohto procesu bolo vidieť prudké bublanie okolo drôtu.

Príprava

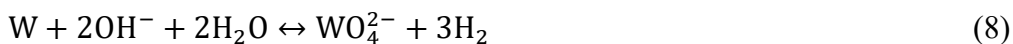
Na prípravu pomocou leptania hrotu sme použili špeciálnu ihlu, v ktorej sa dal uchopiť hrot a dala sa z neho jednoduchšie urobiť elektróda. Zapojenie pre leptanie má opačnú polaritu ako na leštenie.

Príprava tupého konca (hrotu)

Pripevnili sme hrot do ihly a zapojili do obvodu (na zdroj 12 V). Po zapojení sme nastavili výšku hrotu nad hladinou NaOH tak, aby sa dotýkala povrchu kvapaliny (tak, že sa vytvoril meniskus okolo hrotu). Potom sme mohli s istotou pomocou špeciálneho nástavca vsunúť hrot presne 1,5 mm pod hladinu. S týmto nastavením sme zapli zdroj a oleptali túto časť hrotu. Pri tomto kroku sa vytvorí časť hrotu, ktorou sa bude uchytávať v mikroskope.

Príprava časti pre hrot

Pri hrotovej časti sme používali 24 V zdroj. Tupým koncom sme zasunuli drôt do ihly a ponorili do NaOH 4 mm pod hladinu. Ponárame rovnakým spôsobom ako v predchádzajúcom bode. Po zapojení na leptanie (– na mriežke a + na drôte) sme pustili zdroj. Začalo leptanie, ktoré sa riadilo rovnicou:



V oblasti meniskusu je najväčšia koncentrácia aniónov OH^- , takže tam sa začne hrot najviac odleptávať. Potom sme počkali až sa koniec drôtu úplne odleptá (5-10 s). Takto pripravený základ hrotu sme ešte raz opláchli v destilovanej vode.

Príprava použiteľného hrotu

Konečná tvorba hrotu sa môže robiť vždy len s nepoužitým NaOH. Na leptanie sme používali kovový prstenec a zdroj určený na finálne leptanie hrotu. Ten slúži na upravenie menisku. Tvar a polomer hrotu je totiž určený meniskom, ktorý sa vytvorí po vnorení hrotu do elektrolytu. Čím je meniskus kratší, tým je výsledný hrot tupší. Kruhovú elektródu teda slúžila k vyššej kontrole nad ostrosťou hrotu. Pri leptaní bola aparátúra zapojená tak, že na prstenci bude záporné napätie a na hrote kladné. Drôt sme vložili opäť do ihly tupým koncom. Aparatúru sme usporiadali tak, že v banke s NaOH bol vložený prstenec a ihlica s pripraveným základom hrotu bola umiestnená presne do stredu tohto prstenca. Prstenec sme pomaly priblížili k hladine tak, že sa jej len dotkne a naberie si do seba NaOH (podobne ako pri bublifuku). Potom sme

priblížili hrot presne do stredu prstenca. Po vytvorení meniskusu okolo hrotu sme hrot o trochu povytiahli. Potom sme hrot opäť posunuli o 1,5 mm pod hladinu.

Leptanie

Po príprave aparatury na leptanie, môžeme pustiť zdroj. V prípade, že sme všetko urobili správne, na voltmetri sme uvideli hodnotu okolo 7,2 V. V prípade nižšieho napätia je hrot málo ponorený. V opačnom prípade by bol príliš. Takže hneď ako sme našli správnu polohu a videli sme, že hodnota je približne 7,2 V, znížili sme ju na 5,75 V. Tento posledný krok s overovaním správneho ponoru bolo treba robiť rýchlo, lebo v momente, keď už sme mali v obvode napätie, tak už sme leptali, takže zdržanie by mohlo vytvoriť nežiaduce schody na hrote.

Zdroj na toto finálne leptanie bol špeciálne upravený, aby sa po prudšej zmene prietoku prúdu vypol, aby sa koniec hrotu nezaoblil. Po úspešnom zapnutí zdroja a overení ponoru hrotu, sme už len čakali a sledovali napätie. Bolo dôležité sa pri tomto procese pokiaľ možno nehýbať, nehovoriť ani nevykonávať žiadnu inú činnosť. Taktiež sme sa nesmeli dotýkať dosky na ktorej je aparatura, keďže je na ňu pripojená zem a zdroj by sa automaticky vypol pri akejkol'vek malej výchylke napätia alebo pri akejkol'vek vibrácií sa mohla vytvoriť vlnka v roztoku, ktorá môže viac alebo menej obmyť prstenec a zmeniť tak priebeh prúdu cez roztok, čo by malo za následok predčasné vypnutie zdroja.

Napätie sa pomaly znižovalo až sa hrot nakoniec vyleptá a jeho zvyšok odpadne. To nastane v najužšom bode vplyvom tiažovej sily čím vznikne veľmi ostrý hrot. V tomto momente sa vypol zdroj. Nastávalo to okolo napätia 2 V. Po vypnutí zdroja sme hrot okamžite vytiahli. Hotový hrot sme opakovane opláchli vo vode a liehu. Oplachovali sme tak, že hrot vždy ide cez hladinu prvý, takže pri ponore sme vkladali drôt hrotom do kvapaliny a pri vynorení zase hrotom z kvapaliny.

3.2.3.2 Chyby hrotu

3.2.3.2.1 Znečistený hrot

Rozdiel pri vzdialenosti hrot – vzorka je veľmi malý, rádovo niekoľko angströmov, a tým môže dochádzať k výmene hmoty medzi hrotom a vzorkou. Problémom pred začatím používania nového hrotu je zvyčajne počiatočné nečistoty na hrote (napríklad oxidy, organické nečistoty atď.). Väčším problémom je neskôr prenos spomínanej

hmoty medzi vzorkou a hrotom, vzhľadom na to, že hrot musí byť kovový. Nečistoty môžu spôsobiť rozšírenie potenciálnej bariéry pre tunelovanie, zmenu hustoty stavov na konci hrotu atď.

3.2.3.2.2 Viacnásobný hrot

Pravdepodobnosť vytvorenia ostrého, ideálne atómového hrotu sa znižuje tým, čím tupší má STM hrot. Vytvoriť sa môže nie len jeden ostrý koniec, ale aj dva alebo viac ostrých koncov na jednom hrote. To má za následok niekoľkých tokov prúdu naraz, a teda aj niekoľkonásobné zobrazenie naraz. V skutočnosti ostré konce jedného hrotu takmer nikdy nie sú v rovnakej výške, čím sa povrchové útvary s výškou väčšou ako je výškový rozdiel zakončení zobrazujú viackrát (najmä najvyšším zakončením hrotu a následne ostatnými zakončeniami). To má za následok vytvorenia takzvaných „ghost features“ na snímkach STM.

3.2.3.2.3 Tupý hrot

Šírka oblasti, cez ktorú ide tunelový prúd je veľmi dôležitá, pretože je princíp STM založený na tunelovom jave a mal by mať rozlíšenie na úrovni atómov. Hroty, ktoré využívame my, sú väčšinou vyrobené chemickým leptaním v hydroxide a následne žíhané vo vákuu, a teda pri začatí používania by mali byť čo najostrejšie. Čím dlhšie sa hrot používa, tým je opotrebovanejší a tupší, čo sa stalo následkom interakcie s povrchom. Aj napriek tomu sme schopní takýto hrot použiť, pretože závislosť tunelového prúdu je exponenciálna. Stačí upraviť iba malý počet atómov na hrote, aby sme mohli uviesť STM späť do prevozu, pretože prúd tečie takmer výhradne cez najvyššie atómy v hrote. Poznáme niekoľko typov procedúr, ktoré nám umožňujú upravovať hrot počas merania. Sú to vysokonapäťové I-V spektrá, približovanie hrotu k povrchu, rýchly presun hrotu nad povrchom, alebo ich kombinácia. Výsledkom týchto metód je presun atómov z hrotu na povrch alebo naopak, čo v konečnom dôsledku upraví hrot. Žiaľ výsledky týchto procedúr sú však náhodné a teda hrot svoj stav môže aj zhoršiť.

3.2.3.3 *Príprava/oprava hrotu v aparátúre*

Pri znečistení alebo nejakom poškodení hrotu už vloženom v aparátúre ho bolo potreba pripraviť na meranie tak, aby bol pokiaľ možno čo najostrejší. Čistenie hrotu sme robili pomocou elektrónového bombardu. Následne sme hrot pritavili k wolframovému pliešku, a hrot odtiahli. Tento postup by mal aj u poškodeného hrotu

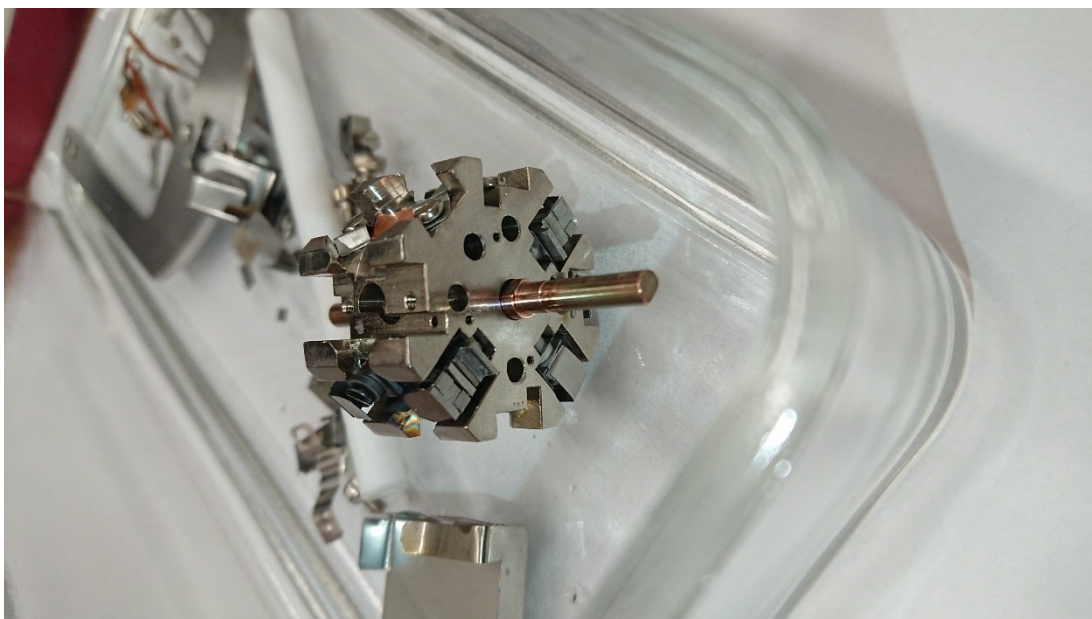
zabezpečiť zaostrenie, aj keď táto metóda sa používa, až keď je hrot vo veľmi zlom stave a nezaostří ho to na úroveň na akej bol po vytvorení.

Zapojenie vyzeralo nasledujúco: kladná elektróda bola pripojená na hrot a záporná na wolfrámový pliešok. Použili sme zdroj vysokého napätia. Potrebovali sme ešte druhý zdroj s nízkym napätím, ktorý sme pripojili na wolfrámové vlákno. Keď sme spustili nízkonapätový zdroj, vlákno sa začalo žhaviť a následne emitovať elektróny. Keď sme pustili vysokonapätový zdroj (približne 1 kV), tak elektróny boli priťahované ku kladnej elektróde, teda hrotu. Týmto spôsobom sme hrot bombardovali/čistili.

Následne sme hrot priblížili k pliešku na veľmi malú vzdialenosť, rádovo na μm a pustili sme do neho prúd, aby sa rozžhavl. To spôsobilo, že sa pliešok prehne k hrotu a pritaví sa k nemu. Potom sme hrot takto teplý „na silu“ odtiahli, čo by malo spôsobiť zašpicatenie hrotu na použiteľnú úroveň.

3.2.4 Otočný mechanizmus so vzorkami

Slúži na to aby sa v aparátúre mohlo nachádzať vždy viac vzoriek, resp. nástrojov na úpravu hrotu. Môže byť v dvoch módoch. Buď pripevnený k aparátúre, takže pomocou otočného mechanizmu s ním môžeme manipulovať, alebo je vyvesený na tlmiacich pružinách v režime pre skenovanie. Štandardne sa na ňom nachádzajú tri vzorky a kúsok wolfrámu na opravy hrotu. Tento otočný mechanizmus máme zobrazený na Obrázok 8 nižšie:



Obrázok 8 – vybraný otočný držiak so vzorkami.

3.2.5 Inchworm

Inchworm sa používa na lineárny posuv v osi z merania mikroskopu. Obsahuje piezoelektrický motor, ktorý tento pohyb zabezpečuje. Používa sa na hrubé priblíženie a oddialenie hrotu od vzorku. Jeho posun môže byť až v rádoch nanometrov.

3.3 Softvérová časť

Software pre špecifické ovládanie našej aparatury STM naprogramoval Doc. RNDr. Pavel Sobotík, CSc. Tento software pre ovládanie mikroskopu sa nazýva ToroSTM.exe.

V rámci prípravy vzoriek používame ešte malé programy naprogramované vo vedeckom v developerskom prostredí pre vedecké účely „Labview 2016“.

Mikroskop pri skenovaní vytvára špecifický formát *.IMG, ktorý je čitateľný len za pomoci špeciálneho pluginu do programu Gwyddion [11]. Tento formát obsahuje jednak informácie o napätí tak súradnice xyz polôh hrotu. Tiež sme schopní zaznamenávať aj STS spektra. Pomocou spomínaného Gwyddionu potom upravujeme naskenované dáta do zrozumiteľnejšej podoby.

3.4 Určovanie teploty vzoriek a kalibrácia

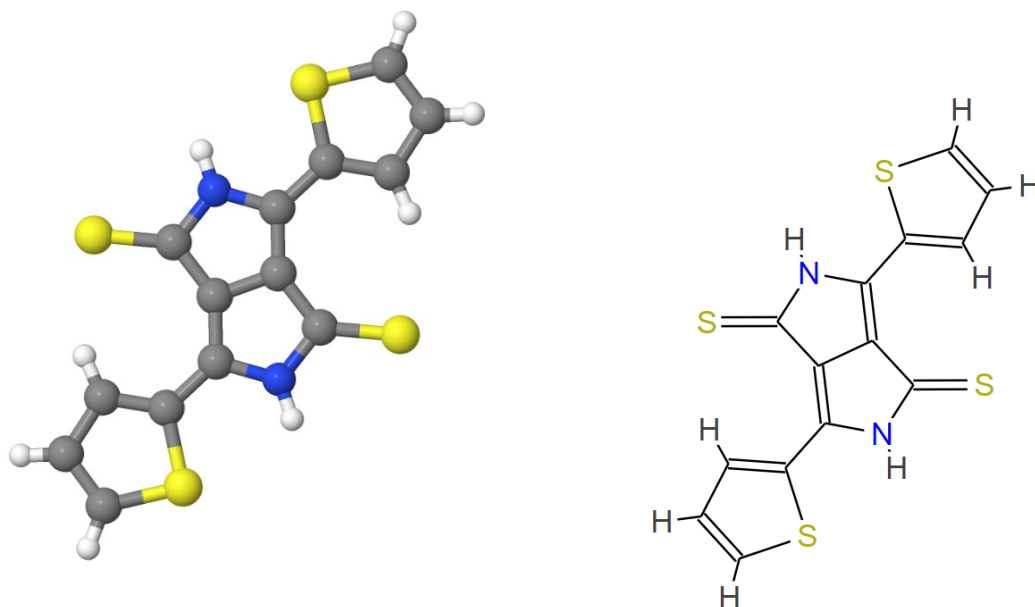
Ohrev vzoriek prebieha vždy priamym prechodom jednosmerného prúdu cez vzorku, prípadne cez drôt. Takže nevykonávame pri prípravách vzoriek žiadne priame meranie. Počas merania získavame údaje o teplote na základe kalibračných tabuliek a hodnôt napätia a prúdu, z čoho následne počítame príkon. Kalibračné tabuľky sú priložené k mikroskopu a teda teploty ohrevu môžeme jednoducho dopočítať z týchto dát. Do kalibračných tabuliek sa dáta väčšinou doplňujú na konci experimentálneho obdobia pomocou termočlánkov tak, že termočlánok sa pripevní k substrátovej vzorke a priradia sa teploty k hodnotám príkonu. Dôvod je, že pri takomto kalibračnom meraní sa vzorka znehodnotí. Pomocou týchto kalibračných grafov následne určujeme teplotu použitej vzorky. Chyba určovania teploty je približne 20 °C, pričom relatívna chyba sa pohybuje medzi 1-5 %.

4 Použité molekuly

V poslednom čase je Diketopyrrolopyrol (DPP) často používaný ako stavebný prvok pre vysokomobilné ambipolárne polovodiče. Celkom nedávno sa zistilo, že vodíková väzba N-nesubstituovaných DPP je schopná slúžiť ako nástroj na riadenie tejto molekulárnej štruktúry v pevnom stave a vlastností polovodivých povrchov [12]. Nanešťastie o supramolekulárnom usporadúvaní H-viazaných derivátov DPP zatiaľ ešte nie je dosť poznatkov. Tieto molekuly sa tiež dlhú dobu používali v priemysle ako rôzne druhy pigmentačných farbív. Takže tieto molekuly sú zatiaľ pomerne málo preskúmané a zatiaľ existuje len niekoľko prác, ktoré ich skúmajú ale o to zaujímavejšie sú, pretože sa ukazuje, že by mohli mať veľmi zaujímavé účinky na polovodičové substráty a zaujímavým spôsobom meniť ich elektronickú štruktúru. Dokonca v [12] je už objavené, že arylové substituenty môžu silne ovplyvniť zostavenie H-väzieb derivátov DPP, čo pravdepodobne ovplyvní ich vlastnosti prenosu náboja. Našou motiváciou pre použitie tejto molekuly je možnosť vytvárania vodíkových väzieb medzi jednotlivými molekulami, čo by sa dalo využiť v našom prípade na molekulárnych štruktúr.

Naša alternatíva tohto ditiopyrrolopyrolu je zobrazená na Obrázok 9. konkrétne ide o dithienyl-dithiopyrrolopyrrole inak označovaný ako DTDTPP. Na rozdiel od normálneho diketopyrrolopyrolu je použitý ako väzobný prvok nie kyslík ale síra.

V kontakte medzi sebou predpokladáme, že sa budú využívať najmä väzby medzi sírou a dusíkom, medzi ktorými bude vodík. Takže z jednej strany dusík-vodík-síra a z druhej strany síra-vodík-dusík, čím sa vytvorí pevné spojenie medzi molekulami a teda môžu vytvárať molekulárne bloky. V našom prípade by sa mali poskladať do dlhej molekulárnej retiazky. Potom následne v kontakte s povrchom je niekoľko možností ako by mohli interagovať. Z nich sú najpravdepodobnejšie hlavne buď cez van der Waalovu interakciu slabo alebo znovu cez vodík. V prípade, že by však išlo o van der Waalovu väzbu, tak pravdepodobne budeme vidieť pomerne vysokú mobilitu týchto molekúl.



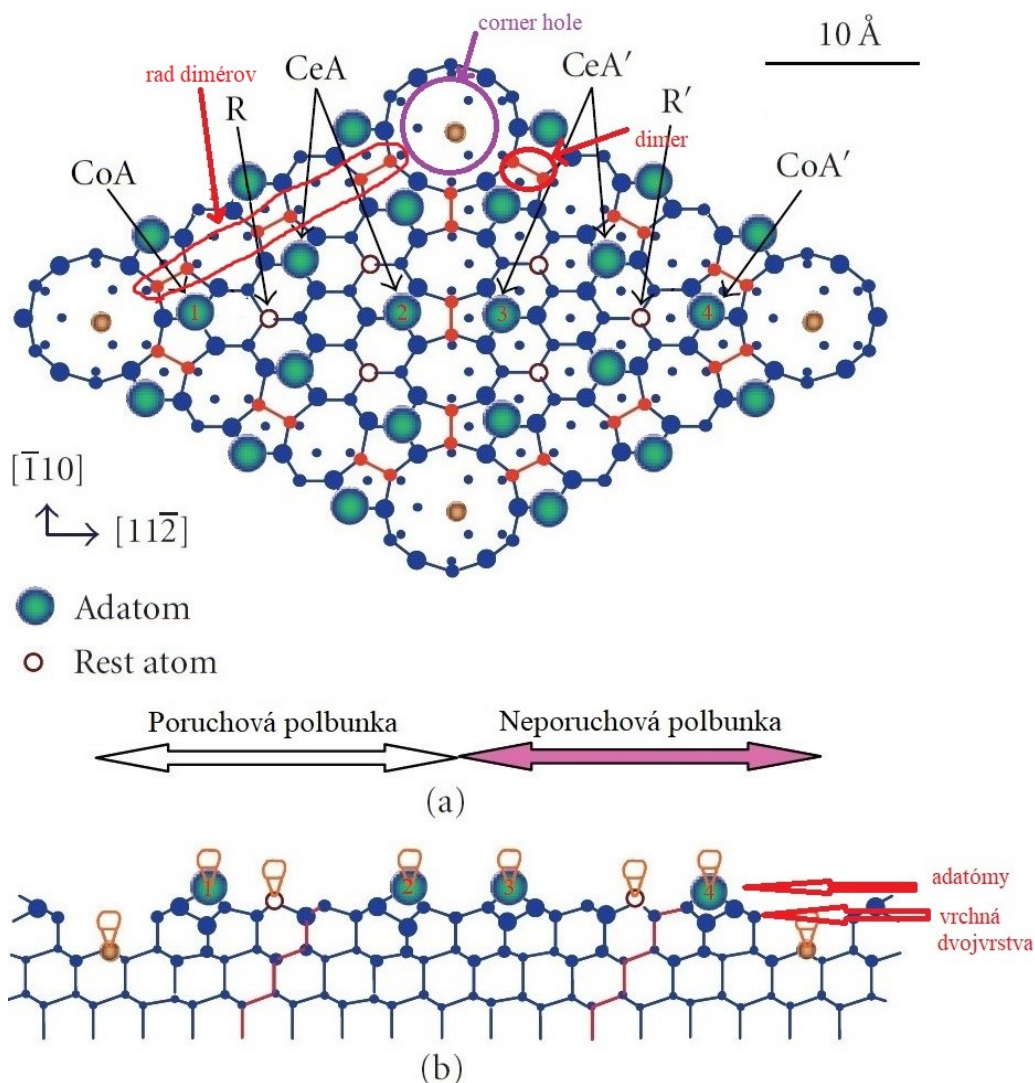
Obrázok 9 – zobrazenie ditieryl-ditiropyrolopyrrolu: 3D molekula a na pravej strane štruktúrny vzorec

5 Substrát Si(111)-7x7 a jeho príprava

5.1 Substrát Si(111)

Ako východzí povrch pre všetky kovy použité v tejto práci budeme používať Si(111) s rekonštrukciou 7x7. Je to energeticky asi najvhodnejšia a najstabilnejšia rekonštrukcia zo všetkých pre povrch Si(111) [13]. Patrí medzi najkomplexnejšie, ale zároveň najlepšie zmapované rekonštrukcie na Si(111). Taktiež vyžaduje najvyššiu teplotu na prípravu zo všetkých rekonštrukcií na Si(111). Oproti ostatným

rekonštrukciám je 7x7 odlišné tým, že touto štruktúrou sú ovplyvnené aj atómy hlbšie v objeme. Základ tejto rekonštrukcie je tvorený usporiadaním párov susedných atómov kremíka, ktoré majú medzi sebou kovalentnú väzbu. Je tu trojuholníková symetria, takže existujú tri možné orientácie týchto dimérových radov, čo znamená, že máme 60° medzi každými dvoma radmi. Periodicitu v tomto prípade určuje kríženie radu dimérov, čo je v tomto prípade každý tretí dimér (približne 2,7nm [13]). Keďže každý dimér je tvorený na jednej strane šesťuholníkovej bunky a rady dimérov sú hranicami medzi každou susednou polovičnou jednotkovou bunkou (polobunkou). Takže susedná polobunka nemá rovnakú štruktúru vzhľadom k objemu. Rozlišujeme dva typy polobuniek, poruchové a neporuchové. Neporuchové si zachovávajú objemovú štruktúru a neporuchové sú posunuté vzhľadom na objemovú štruktúru, čo je vidieť z pohľadu zhora na Obrázok 10. Značná stabilita tohto povrchu vychádza z nízkej hustoty nenasýtených väzieb. Napríklad oproti rekonštrukciám (1x1) s jednou nenasýtenou väzbou na bunku a $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ s 1/3 nenasýtenej väzby má (7x7) až 19 nenasýtených väzieb pre jednu bunku, čo by odpovedalo asi 0,39 nenasýtených väzieb na oblasť (1x1), čo je ešte delené do troch vrstiev Si, pričom najhlbšia nenasýtená väzba je v poslednej vrstve a pokiaľ je povrch bez defektu tak leží v strede rohového otvoru štruktúry. Keďže kremík má 4 valencie, tak každý atóm pridáva jednu nenasýtenú väzbu, čo znamená že 9 nenasýtených väzieb na jednu polobunku [13].

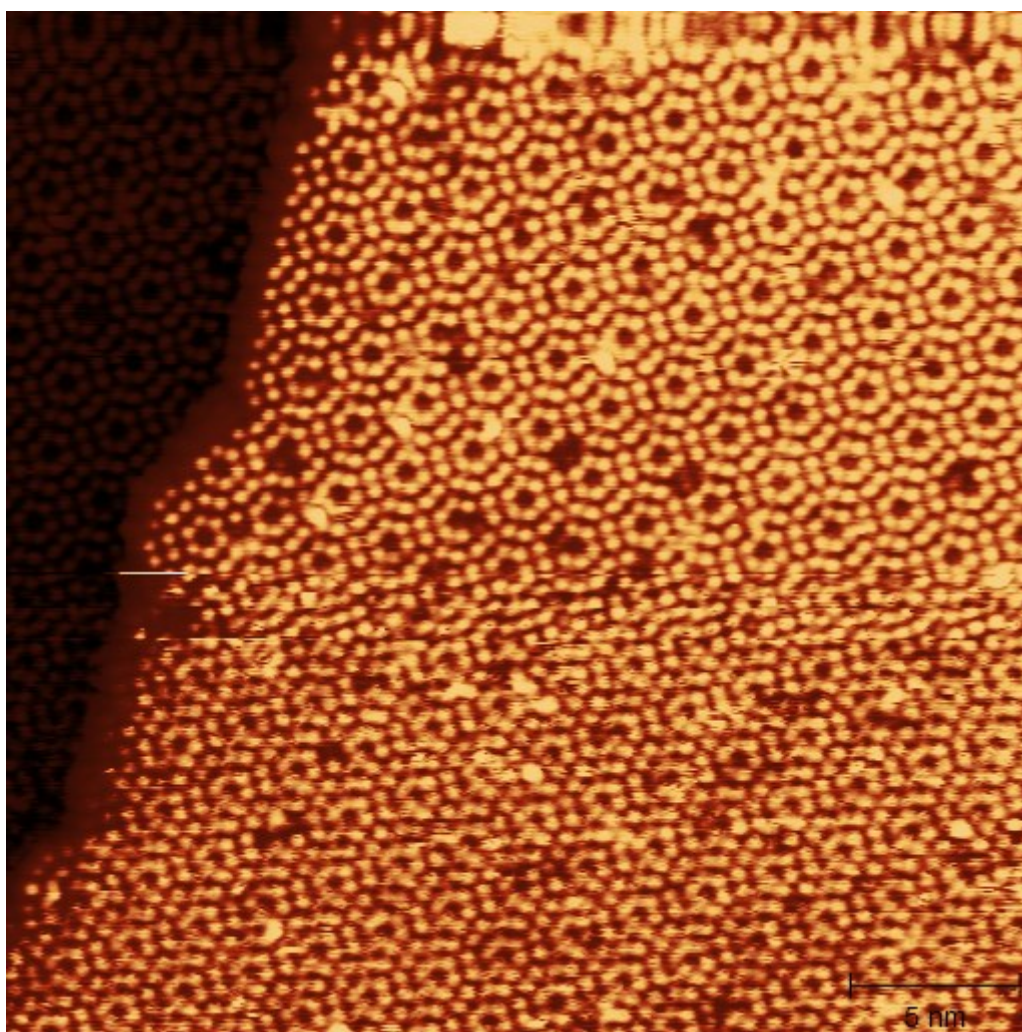


Obrázok 10 - schematický diagram pre model Si(111) – 7x7. (a) pohľad z hora: atómy na (111), kde dĺžka je znázornená veľkosťami atómov. Čím väčšie, tým vyššie. Rohový, stredový adatóm a zvyšný atóm v polobunke sú označené CoA, CeA a R a v bezporuchovej polobunke analogicky s apostrofmi. (b) bočný pohľad: nenasýtené väzby sú umiestnené na vrchole všetkých adatómov, zvyšných atómov a otvorov [13]

5.2 Príprava Si(111)-7x7

Všetky ďalej popisované experimenty boli robené na aparátúre, ktorej sme venovali kapitolu vyššie. Tlak v aparátúre sme udržiavali na úrovni v rozmedzí $4 \times 10^{-9} - 3 \times 10^{-8} \text{ Pa}$. Naším cieľom bolo vytvoriť čo najväčšie roviny s rekonštrukciou 7x7 s čo najmenším počtom defektov. Postupovali sme s prihliadnutím k skúsenostiam s aparátúrou a k predtým urobeným experimentom [13]. Takže začali sme žiňaním vzorku narezaného v rovine (111) na približne teplotu 1200 °C. Žiňanie sme opakovali celkom tri krát, pričom sme po každom žiňnutí menili polaritu. Menenie polaritu medzi jednotlivými žiňaniami sa ukázalo ako dobrý spôsob ako zabezpečiť nízky počet schodov na povrchu. Pri poslednom z týchto troch žiňaní

sme znižovali teplotu postupne a to tak, že sme skokovo znížili príkon na 7,5 W a potom sme postupne znižovali až na 0, pričom sa väčšinou skôr ako sme sa dostali na 0 aktivovala tlaková poistka pri 5×10^{-8} Pa. Pretože príprava tohto povrchu je dobre známa, stačilo nám rýchle overenie tejto metódy tvorby aby sme potvrdili, že povrch bol úspešne vytvorený a môžeme pokračovať ďalej k zaujímavejším povrchom. Náš testovací obrázok je znázornený na Obrázok 11.

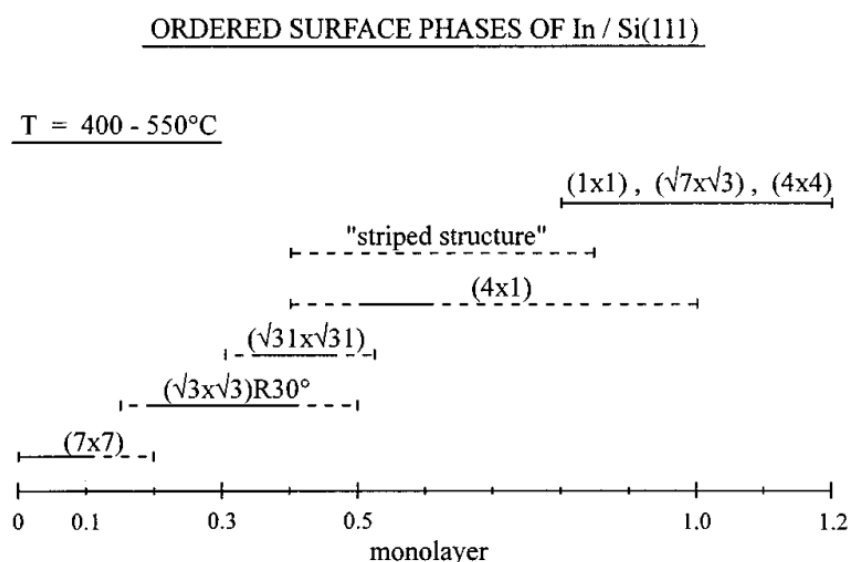


Obrázok 11 - ukážka vytvoreného Si(111)- 7x7

6 Si(111)/In

6.1 Tvorba Si(111)/In

Na správnu tvorbu povrchu musíme najskôr nájsť optimálne podmienky pre tvorbu na základe dostupnej literatúry a následne potom experimentálne zistiť špecifické podmienky, ktoré budú platiť pre nás v našej aparátúre. Ako môžeme vidieť na Obrázok 12, z [14] optimalizácia tvorby povrchu nie je jednoduchá a prakticky skoro nie je možné vytvoriť jednu rekonštrukciu bez toho aby sme nemali zároveň aj nejakú inú. Tento postup sa však dá zdokonaľiť natoľko, že vo výsledku budeme mať jednu majoritnú rekonštrukciu a zvyšok bude dostatočne minoritný, aby sme s daným povrchom mohli pokračovať smerom k ďalšiemu experimentu.

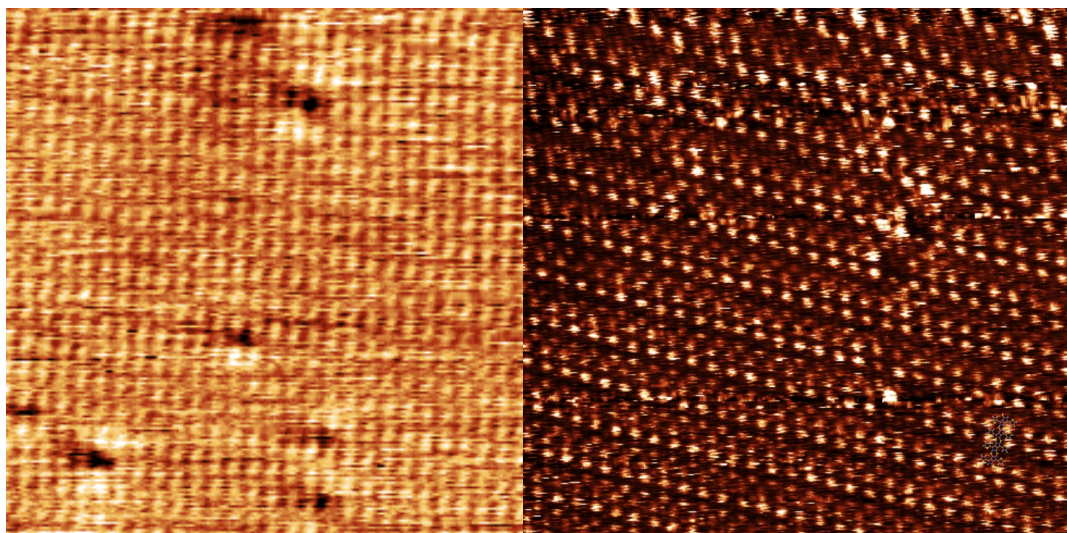


Obrázok 12 – zoradené rekonštrukcie In na kremíkovom substráte podľa množstva napareného india [14]

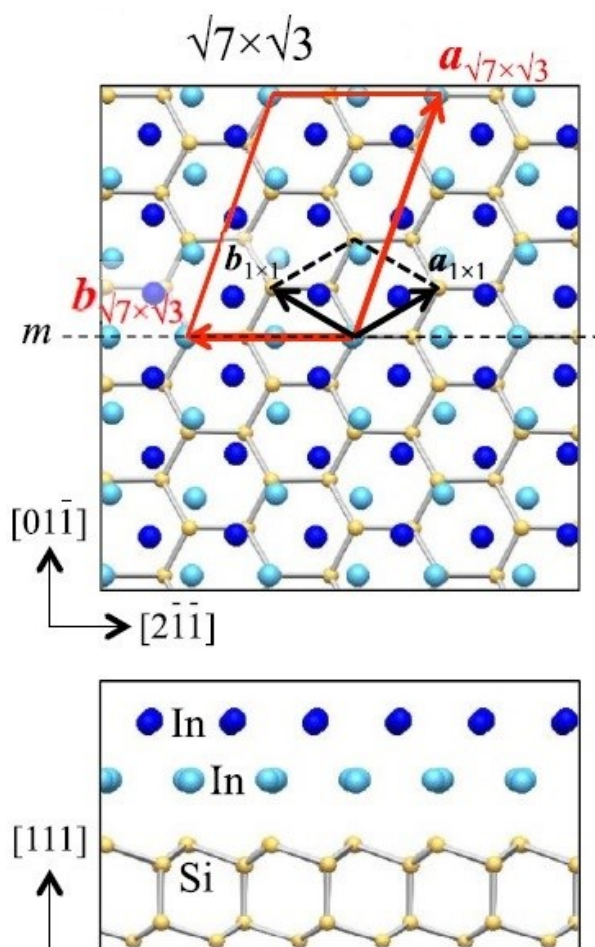
6.1.1 Si(111)/In $\sqrt{7} \times \sqrt{3}$

Pri tomto povrchu bolo overenie povrchu veľmi ťažké. Hlavným dôvodom bolo vysoké rušenie, pri ktorom sme sa domnievali, že je tak výrazné, pretože signál z povrchu bol v porovnaní s ním slabý. Inak povedané, jednalo sa o hladký povrch, pri ktorom viac vynikalo rušenie ako samotný povrch. Zaujímavé však je, že na základe deponovaného množstva In sa dalo čakať viditeľné aj oblasti so štruktúrou 4×1 , ktoré

by mali mať výrazne členitejší povrch a teda mali by byť viditeľné aj cez dané rušenie. Našťastie nakoniec sa nám podarilo získať optimálny hrot a namerať obrázok aj bez výraznejšieho rušenia, čo mohlo znamenať, že rušenie bolo pravdepodobne spôsobené nejakým externým zdrojom ako prístroj v okolí. V rámci skenovacieho programu je aj podprogram na analýzu rušenia, pomocou ktorého sa nám bohužiaľ nepodarilo identifikovať zdroj, ale len, že podstatnú zložku tohto rušenia robí signál o približne 120 Hz. Avšak keďže tento povrch samotný je celkom dobre známy, tak sme nepotrebovali tento povrch podrobne skúmať a mohli sme pokračovať v experimente. Takže náš povrch je zobrazený na Obrázok 13. Na ľavej strane je zobrazená štruktúra $\sqrt{7} \times \sqrt{3}$ a napravo $\sqrt{7} \times \sqrt{3}$ -hex. Potom na obrázku je zobrazený detailný model tejto štruktúry [15].



Obrázok 13 – namerané Si(111)/In $\sqrt{7} \times \sqrt{3}$ rozmer 20,3x20,3 nm pri napätí 1 V



Obrázok 14 - zobrazenie modelu $\text{Si}(111)/\text{In } \sqrt{7} \times \sqrt{3}$. Plné a prerušované rovnobežníky označujú jednotkové bunky rekonštrukcie a substrátu. V pohľadoch zhora je pre substrát zobrazená iba najvrchnejšia Si dvojvrstva. [15]

Tento povrch je tiež zaujímavý aj z pohľadu jeho špecifických vlastností. Už v roku 2012 v rámci teoretickej práce predpokladali, že môže byť supravodivý [16]. Avšak takýto jednovrstvový kov nie je pravdepodobným kandidátom na 2D supravodič, pretože vo všeobecnosti tvorí zvláštne atómové usporiadanie a elektronické stavy odlišné od štruktúry objemového kovu v dôsledku silnej interakcie so substrátom. Ale objav supravodivosti štruktúry $\text{Si}(111)-\sqrt{7} \times \sqrt{3}\text{-In}$, atómovej vrstvy india na substráte $\text{Si}(111)$, túto predstavu úplne zmenil [17, 18]. V takomto povrchovom supravodiči by mala byť inverzia priestorovej symetrie inherentne narušená, čo by malo viesť k Rashba efektu [19, 15]. V rámci nášho experimentu sa pokúsime sledovať zmeny tohto povrchu naparením ditieryl-ditiropyrolopyrolu. Taktiež nám interakcia s povrchom môže dať zaujímavé porovnanie interakcii týchto molekúl s rôznymi povrchmi.

6.1.1.1 *Príprava povrchu*

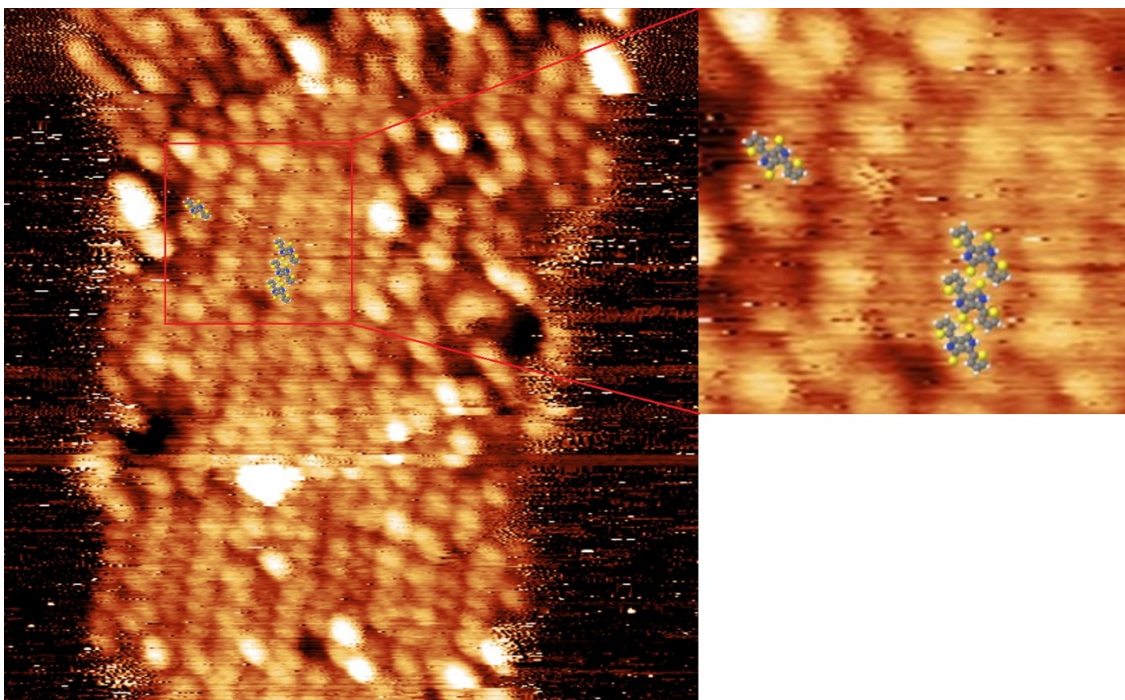
Na substrát pripravený tak ako sme popísali v kapitole 5.2 sme museli napariť indium. To sme robili vákuovým naparovaním. Tlak sme mali pri tomto experimente $p = 9,8 \cdot 10^{-9}$ Pa. Po 4 minútach sme dosiahli rýchlosť naparovania približne 7.7 mÅ/s. Na povrch sme nakoniec naparili približne 1,4 Å, čo odpovedá približne 1,5 monovrstvy. Povrch sme zahrievali odporovým zahrievaním s príkonom 3,5 W. Povrch sme zahrievali na približne 500 °C po dobu 35 s pričom nábeh na túto teplotu trval 20 s.

6.1.1.2 *Depozícia ditieryl-ditiropyropyrolu na Si(111)/In $\sqrt{3} \times \sqrt{7}$*

Po pripravení Si(111)/In $\sqrt{3} \times \sqrt{7}$ sme mohli začať deponovať molekuly. Tlak pri začiatku depozície bol $p = 9 \cdot 10^{-9}$ Pa. Molekulové vyparovadlo sme pomocou odporu wolframového drátku zahriali na približne 240 °C, pričom sme merali depozíciu pomocou kryštálu pre meranie depozície. Doba zahrievania vyparovadla bola 14 minút. Po zahriatí sme namerali depozičnú rýchlosť 0,25 mÅ/s. Celkovo sme na povrch naparili približne 0,5 Å ditieryl-ditiropyropyrolu.

6.1.1.3 *Analýza vytvoreného povrchu Si(111)/In $\sqrt{3} \times \sqrt{7}$ -ditieryl-ditiropyropyrol*

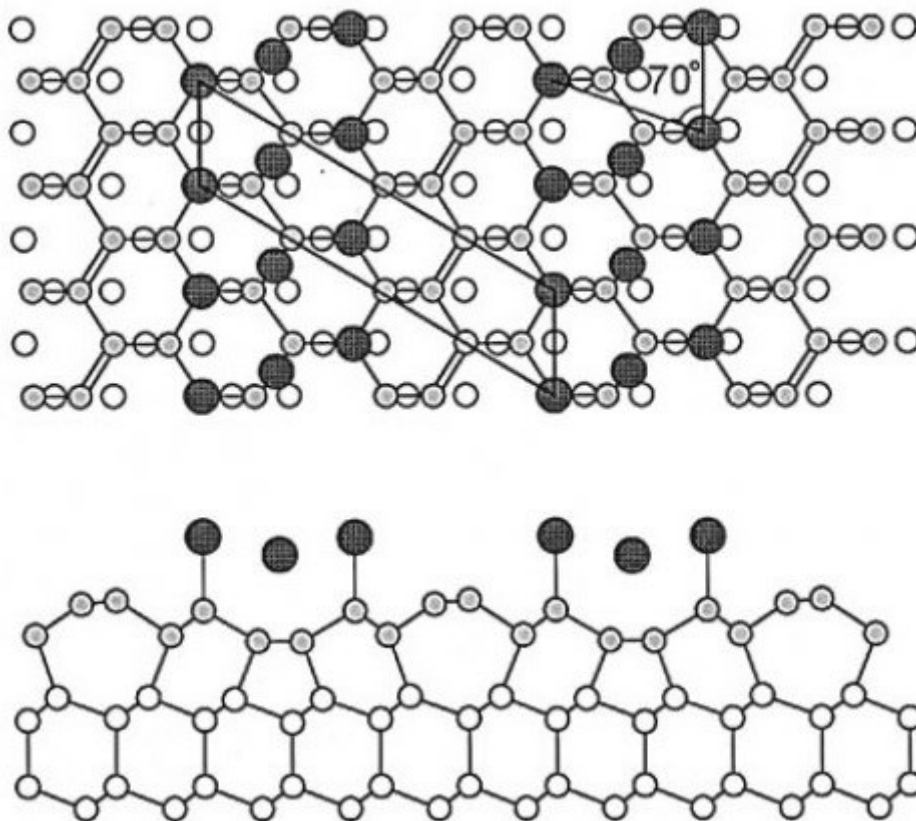
Po depozícii sme začali merať. Nameraný obrázok je zobrazený nižšie ako Obrázok 15. Na obrázku môžeme vidieť jasné pásy molekúl. Nanešťastie po krajoch nie sme schopný identifikovať štruktúru okolia ani pod molekulami. Pomocou kalibrácie dĺžok sa nám ale jasne podarilo identifikovať molekuly a ako sú do seba zapojené. Tiež na základe viacerých po sebe idúcich meraniach je viditeľné, že molekuly sa po depozícii prakticky vôbec nepohybujú. Je to pravdepodobne spôsobené, mnohonásobnou interakciou medzi sebou, takže vytvárajú väčšie ostrovy ako je vidieť nižšie. Pravdepodobne sú molekuly spojené pomocou vodíkových väzieb medzi vodíkom a sírou. Spôsob zapojenia naznačuje nákresem molekúl v Obrázok 15. Ako môžeme vidieť na obrázku sú aj oblasti buď presvetlené alebo čierne. Tieto body sú pravdepodobne spôsobené defektami na substráte, alebo v prípade okrajových častí začiatok schodu. Ako je vidieť v pravom hornom rohu, tak štruktúra tam mení smer o 120°, čo naznačuje že substrát na ktorom sa molekuly uchytili je $\sqrt{3} \times \sqrt{7}$ – hex.



Obrázok 15 – namerané $\text{Si}(111)/\text{In } \sqrt{3} \times \sqrt{7}$ pri napätí -1V s rozmermi $27 \times 15\text{nm}$ v pravej časti je približená oblasť s vloženými molekulami

6.1.2 $\text{Si}(111)/\text{In } 4 \times 1$

Tento povrch je o niečo ťažšie vytvoriť, pretože nadeponované množstvo so zahriatím typicky vytvára hneď niekoľko rekonštrukcií a teda je pravdepodobné, že aj keby sa nám podarilo vytvoriť na väčšine povrchu rekonštrukciu 4×1 , tak určite sa budeme stretávať s tzv. striped rekonštrukciou alebo v menšej miere s rekonštrukciami $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$, $(\sqrt{31} \times \sqrt{31})_1 1 \times 1$ alebo 4×4 . Preto sa v tejto podkapitole budeme snažiť primárne sústrediť len na 4×1 . Tento povrch bol tiež skúmaný ako prototyp jednorozmerného elektrónového systému samo-zostavených indiových nanodrôtov na povrchu $\text{Si}(111)$, poháňajú prechod kov-izolátor tvorbou CDW (charge density wave – vlny s hustoty náboja) v dôsledku vnorenia Fermiho povrchu [20]. Pre tento povrch sú zaujímavé prechody do nízkoteplotných stavov, avšak v našom prípade je to medzikrok smerom k povrchu $\text{Si}(111)/\text{Bi-In}$, u ktorého sú zaujímavé vlastnosti ako to, že v niektorých prípadoch môže tvoriť topologický izolátor. Model tohto povrchu je znázornený na Obrázok 16 [21].

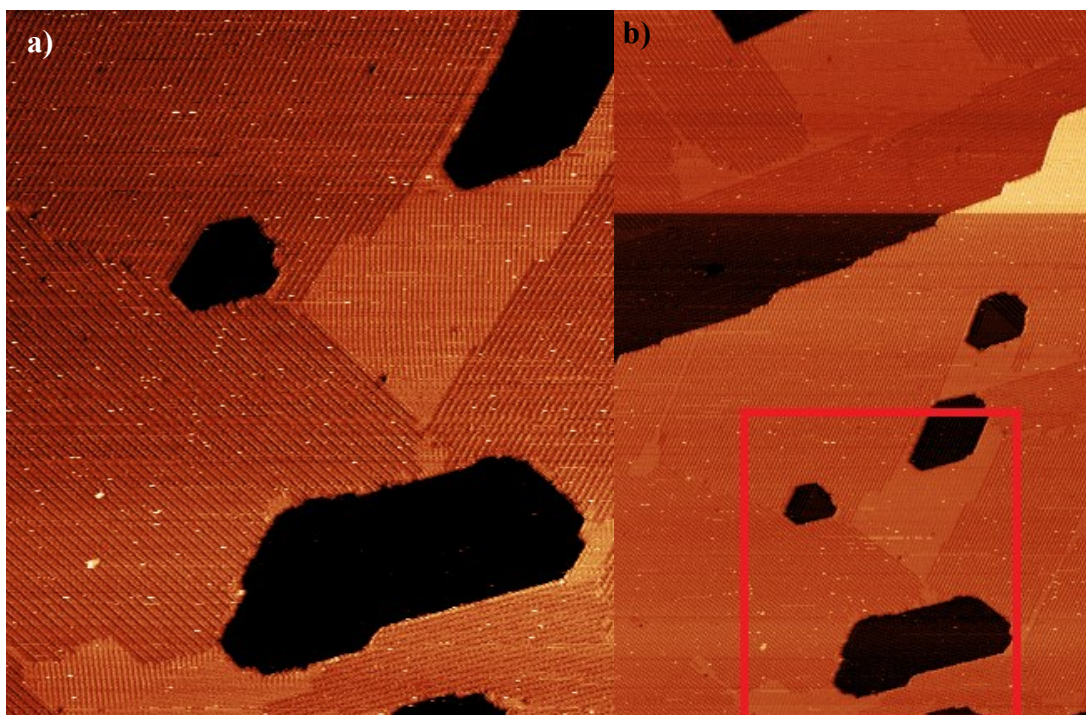


Obrázok 16 - zobrazenie modelu Si(111)/In 4×1 . Otvorené kruhy sú atómy Si v objeme, šrafované kruhy sú atómy Si v rekonštruovanej vrstve, tmavé kruhy sú atómy In [21].

6.1.2.1 Príprava povrchu

Podobne ako v predchádzajúcom prípade na substrát pripravený tak ako sme popísali v kapitole 5.2 sme museli napariť indium. Tlak sme mali pri tomto experimente $p = 7 \cdot 10^{-9}$ Pa. Po 8 minútach sme dosiahli depozičnú rýchlosť približne 8 mÅ/s . Na povrch sme nakoniec naparili približne $1,05 \text{ Å}$, čo odpovedá približne 1,1 monovrstvy. Povrch sme zahrievali odporovým zahrievaním s príkonom $2,35 \text{ W}$ čo by malo približne odpovedať teplote 400 °C . Ohrievanie trvalo po dobu 6 minút pričom nábeh na túto teplotu trval asi 20 s.

Výsledný povrch sme následne pre overenie namerali a je zobrazený na Obrázok 17.



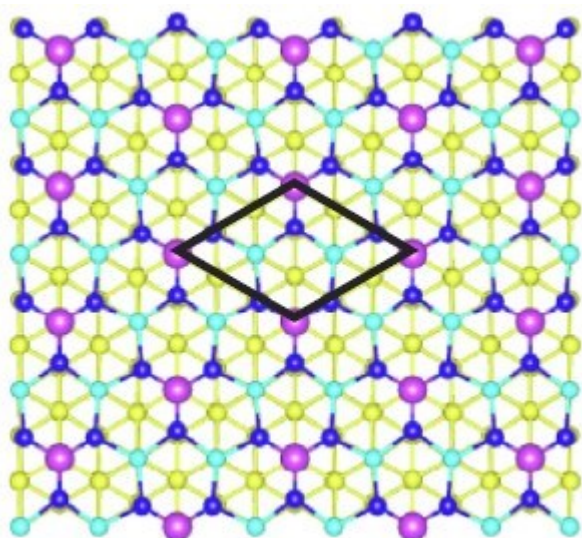
Obrázok 17 – namerané Si(111)/In 4x1 pri napätí 2V a) má rozmer 80x100 nm, b) 230x140 nm

Na obrázku môžeme vidieť na väčšine povrchu štruktúru 4x1, pričom na malých častiach sa vytvorila „striped“ štruktúra. 4x1 nám viditeľne vytvorila 3 domény, ktoré medzi sebou zvierajú uhol 60° . Kontrast na obrázku je nastavený tak, aby bolo čo najlepšie vidieť štruktúru na najväčšej časti obrázku, ale aj v čiernych oblastiach obrázku sa nachádza 4x1. Povrch aj postup výroby môžeme považovať za veľmi dobrý, nakoľko nikde na viditeľnom povrchu nie sú prakticky žiadne defekty až na malé bodové defekty, ktoré pokrývajú zanedbateľnú časť povrchu.

7 Si(111)/Bi

Dvojrozmerné materiály s veľkou spin-orbitovou väzbou nie sú zaujímavé len pre základné štúdie, ale sú tiež užitočnými kandidátmi pre technologické aplikácie. Zatiaľ čo β -fázový Bi trimér s $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ R30° povrchovou rekonštrukciou možno pripraviť depozíciou pri izbovej teplote s následným dodatočným žiňaním pri 450°C , α -fázový Bi monomér sa objavuje až pri 550°C v dôsledku tepelnej desorpcie. Pretože monomér α -fáza Bi predstavuje izotropnú symetriu mriežky so zriedenou hustotou Bi, môže slúžiť ako potenciálna šablóna na vyladenie Rashba efektu začlenením s viacerými prvkami [22]. Tento Rashba efekt pritiahol veľkú pozornosť vďaka možnosti riadenia elektrónového spinu bez vonkajšieho magnetického poľa v

spintronickej zariadeniach. V rámci systémov so spin-split elektronickými štruktúrami sa uvádza, že povrch $\text{Si}(111)/\text{Bi}(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ vytvorený adsorpciou 1 ML Bi (ďalej len β -fáza) vykazuje nielen obrovské Rashba štiepenie [23, 24], ale aj zvláštne Rashba štiepenie, ktoré nemožno vysvetliť jednoduchým Rashba efektom [24]. Keďže zvláštne rozdelenie pochádza z 2D symetrie povrchu, tak to naznačuje, že na úplné pochopenie Rashba efektu na povrchu polovodiča je potrebné úplné pochopenie povrchovej atómovej štruktúry. Zistilo sa, že energetická hladina stavu valenčného pásma má parabolickú závislosť ako funkciu vzdialenosti od okraja rekonštrukcie. Toto správanie jasne naznačuje, že laterálne ohýbanie pásu riadi lokálnu elektronickú štruktúru v blízkosti hranice rekonštrukcie, čo bolo pravdepodobne vyvolané určitou akumuláciou náboja v blízkosti tohto okraja. Pochopenie laterálnych zmien elektronických štruktúr v blízkosti okraja môže pomôcť pri dosahovaní požadovaných charakteristík pre nanozariadenia pomocou dopovania [25]. Aj α -fáza má možnosť ukázať zaujímavé Rashba štiepenie avšak v predchádzajúcej fotoemisnej štúdii na nešťastie nebolo objavené žiadne Rashba štiepenie [26]. Dalo by sa to vysvetliť tým Rashba štiepenie na α -fáze je malé a bolo pod detekčným limitom experimentálneho nastavenia aparatury alebo kvalita vzorky v danom výskume bola príliš nízka, a preto bolo pozorovanie štiepenia rozmazané tak výrazne, že nebolo zahrnuté v štúdii [27]. Ako je teda naznačené v [22, 25] dopovaním, alebo inými úpravami by sme mohli dosiahnuť na tomto povrchu zaujímavé elektronické vlastnosti. Model štruktúry bizmutu je zobrazený na Obrázok 18 [28].

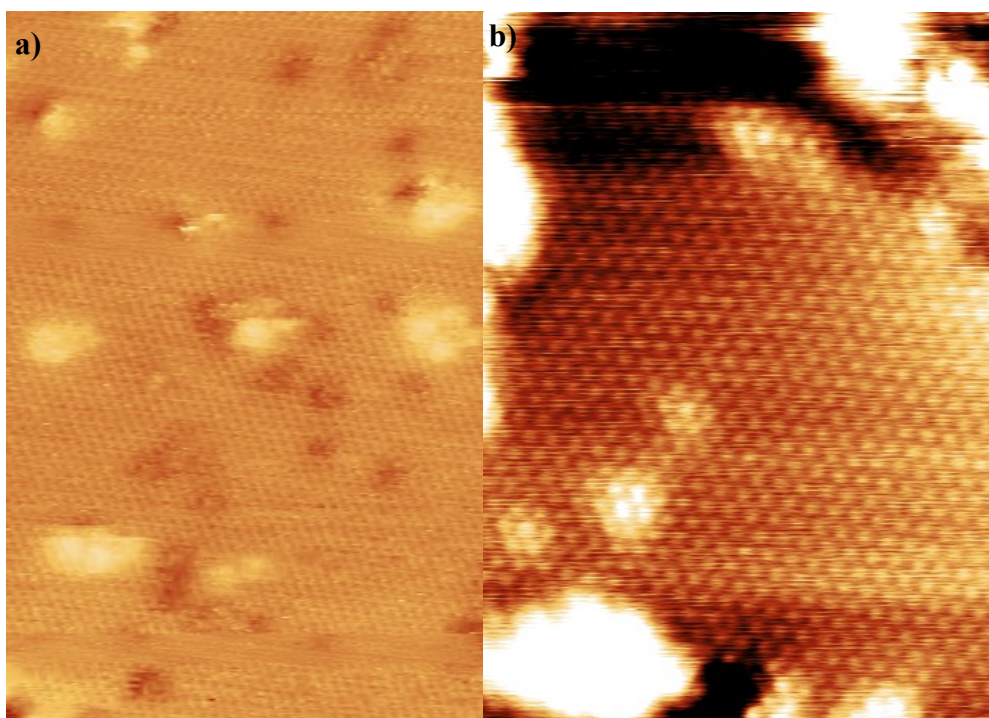


Obrázok 18 - zobrazenie modelu $\text{Si}(111)/\text{Bi}(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$. Čierny kosoštvorec označuje jednotkovú bunku $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ [28].

7.1 Príprava Si(111)/Bi

Znovu sme substrát pripravili tak ako sme popísali v kapitole 5.2 a následne sme začali s naparováním Bizmutu. Tlak v aparátúre sme mali pri tomto experimente $p = 1 * 10^{-8}$ pa. Po 11 minútach sme dosiahli depozičnú rýchlosť približne 5 mÅ/s. Clonu s kryštálom sme otvorili už počas zahrievania a potom sme ešte odmerali depozičnú rýchlosť po depozícií a z rýchlostí sme urobili priemer. Na povrch sme nakoniec neparili približne 1,1 monovrstvy. Povrch sme zahrievali odporovým zahrievaním s príkonom 3 W čo by malo približne odpovedať teplote 450 °C. Ohrievanie trvalo po dobu 10 minút pričom nábeh na túto teplotu trval asi 20 s. Po 10 minútach sme začali postupne znižovať teplotu až na nulu. Toto znižovanie trvalo ešte ďalšie 3 minúty.

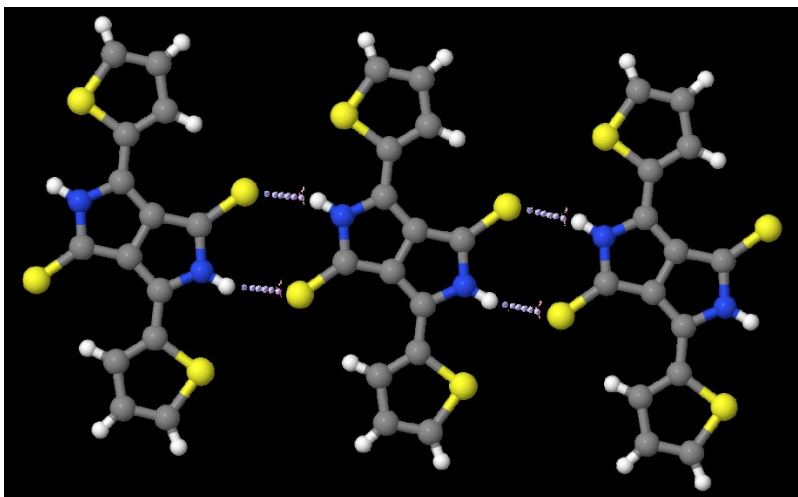
Výsledný povrch sme následne pre overenie namerali a je zobrazený na Obrázok 19. Obrázok, bol pôvodne zaťažený pomerne silným rušením a preto sme sa snažili čo najviac odfiltrovať toto rušenie. Na filtráciu sme použili nástroj 1D FTT (fast fourier transform), pri ktorom sa dajú filtrovať konkrétne frekvencie interferujúce s našim meraním. Na obrázku sa pomerne dobre dá identifikovať rekonštrukciu $\sqrt{3}x\sqrt{3}$.



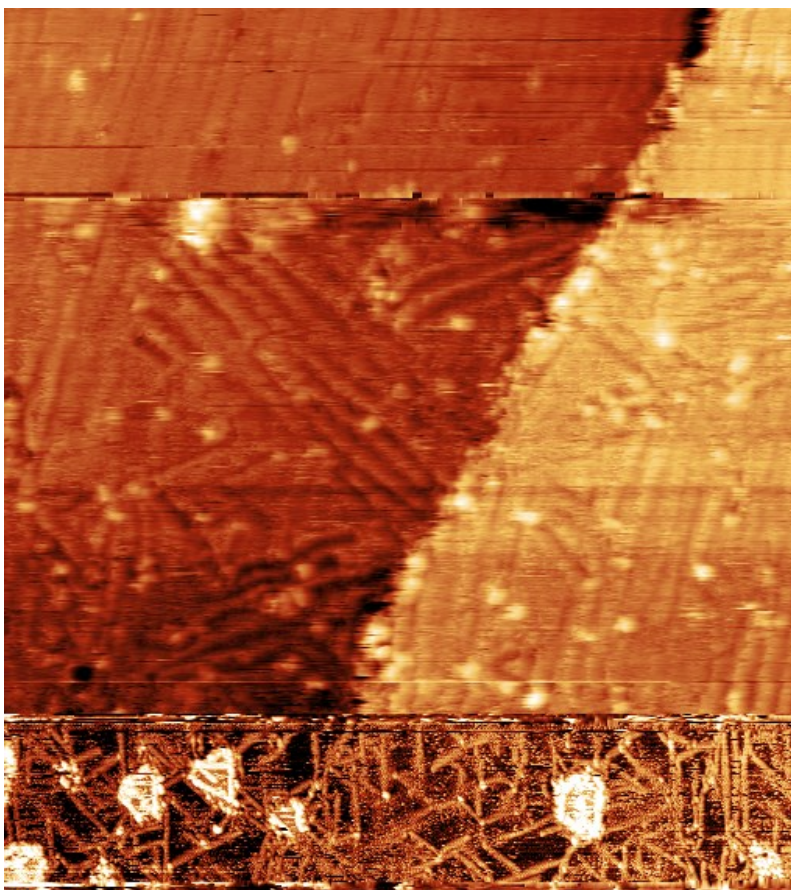
Obrázok 19 – zobrazenie povrchu Si(111)/Bi($\sqrt{3}x\sqrt{3}$) a) zobrazenie 40x28 nm pri -1V a 0,23 nA b) zobrazenie 13x10 nm pri 0,8 V a 0,8 nA.

7.2 Depozícia molekúl

Najskôr sme na základe postupu uvedeného v kapitole 7.1 vyššie pripravili povrch Si(111)/Bi $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$, na ktorý sme následne mohli začať deponovať ditietyl-ditiropyropyrol. Tlak pri začiatku depozície sme namerali $p = 7,3 \cdot 10^{-9}$ Pa. Molekulové vyparovadlo sme pomocou odporu wolframového drôtku zahriali na približne 240 °C, pričom sme merali depozíciu pomocou kryštálu pre meranie depozície. Doba zahrievania vyparovadla bola 15 minút. Po zahratí sme namerali depozičnú rýchlosť 0,25 mÅ/s. Celkovo sme na povrch naparili približne 0,24 Å ditietyl-ditiropyropyrolu. Tlak počas naparovania stúpol až na hodnotu $p = 1,2 \cdot 10^{-8}$ Pa. Meranie bolo bohužiaľ opakovane zaťažené silným rušením a teda výsledné obrázky nie sú príliš ostré. Môžeme však vidieť, že molekuly sa zhľukujú do pásov. Na základe rozmerov a tvaru týchto pásov predpokladáme sa spájajú ako sme predpokladali cez vodíkové väzby N-H...S a z druhej strany opačne S...H-N, avšak neboli sme schopný dostať lepšie rozlíšenie. Z rozmerov nám vychádza, že by sa molekuly mohli viazať spôsobom ako je navrhnutý na Obrázok 20.



Obrázok 20 - model vytvorenia pásu ditietyl-ditiropyropyrolu na základe merania na povrchu Si(111)/Bi($\sqrt{3}\times\sqrt{3}$)



Obrázok 21 - namerané $\text{Si}(111)/\text{Bi}(\sqrt{3}\times\sqrt{3})$ s deponovanými molekulami. Vrchná časť obrázku je 80×80 nm pri napätí 2 V. Spodná časť obrázku je 200×40 nm pri 2 V

8 $\text{Si}(111)/\text{Bi-In}$

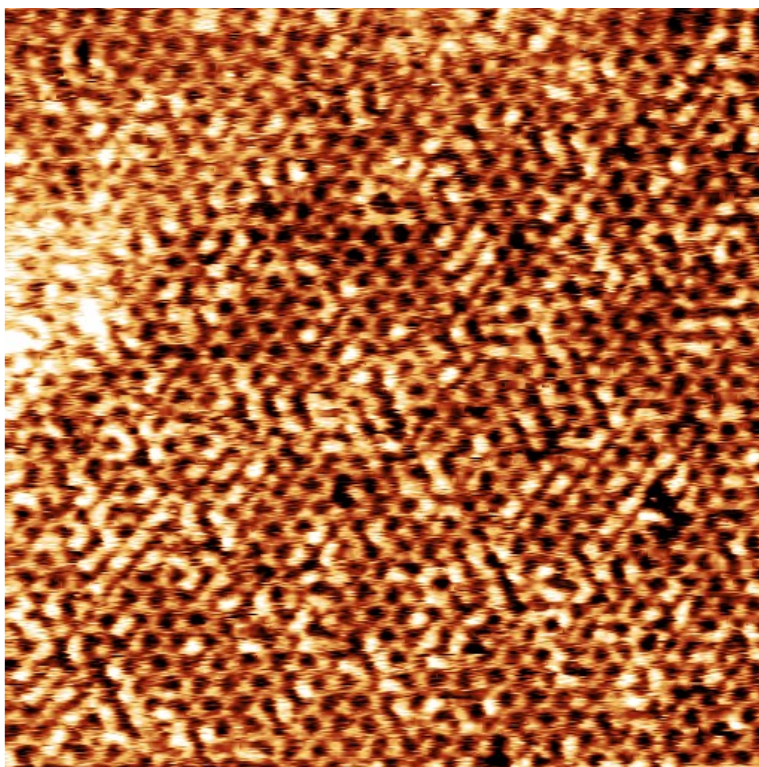
Ako sme v predchádzajúcich kapitolách uviedli, doteraz skúmané povrchy mali velice zaujímavé elektronické vlastnosti, ale len viedli k ešte zaujímavejšiemu povrchu, ktorý ale bohužiaľ nie je dostatočne preskúmaný. Avšak podľa nedávnych výskumov [29] kombinácia bizmutu a india na kremíkovom substráte má potenciál na tvorbu topologických izolátorov, spinových filtrov alebo iných spintronických alebo kvantových zariadení. Je to veľkou motiváciou k skúmaniu tohto povrchu, pretože 2D topologické izolátory v poslednom desaťročí priťahujú stále väčší záujem pre svoju fascinujúce fyzikálne princípy a čo viac, svoje možné aplikácie v spintronických a kvantových výpočtových zariadeniach ako napríklad kvantové počítače, čo môže byť spôsobené aj ich výrazne nižším elastickým rozptylom elektrónov [30]. Tieto materiály, tiež známe ako izolátory s kvantovým spinom Hall (QSH), prekvapivo majú spinovo polarizované okrajové stavy bez gapov s lineárnou disperziou energie podobnou Diracovmu kužeľu (Dirac-cone-like). Sú to vlastne tenké materiály s hrúbkou len jednej vrstvy (preto 2D), ktoré vykazujú časovo-symetricky-chránené

(time-symmetry-protected) kovové okrajové stavy s tým, že v povrchu by takýto materiál mal izolovať [31]. Takéto vlastnosti sa preukázali na rôznych honeycomb štruktúrach. Konkrétne sa prevádzal výskum Si(111)/Bi-In a jeho možností pre topologickú izoláciu v rámci ktorého sa niektoré z týchto vlastností potvrdili ale aj teoreticky predpovedali zakázanú zónu až do 70 meV pre β -fázu a ukázali, že dopovaním Si(111)/Bi-In by sa malo dať ladiť topologické stavy tohto materiálu [32]. V našom prípade to budeme robiť pomocou depozície ditietyl-ditiopyrolopyrolu.

8.1 Tvorba Si(111)/Bi-In

Tvorba tohto povrchu je zatiaľ najkomplexnejšia a pozostáva z prípravy pôvodného povrchu popísaného v kapitole 6.1.2.1 a ešte následného naparenia bizmutu. Tlak v aparátúre sme mali pri tomto experimente $p = 6,5 \cdot 10^{-9}$ Pa. Po 21 minútach sme dosiahli depozičnú rýchlosť približne 7.34 mÅ/s. Clonu s kryštálom sme opäť otvorili počas zahrievania a potom sme ešte odmerali depozičnú rýchlosť po depozícií a z rýchlostí sme urobili priemer. Na povrch sme nakoniec naparili približne 1 monovrstvu. Povrch sme zahrievali odporovým zahrievaním s príkonom 3 W čo by malo približne odpovedať teplote 500 °C. Ohrievanie trvalo 60 sekúnd pričom nábeh na túto teplotu trval asi 20 s.

Ako môžeme na Obrázok 22 vidieť výsledný povrch je úspešne vytvorený Si(111)/Bi-In($\sqrt{7} \times \sqrt{7}$). na obrázku je vidieť aj defekty, ktoré sú pravdepodobne tvorené Si adatómami. Na takto pripravený povrch môžeme pokračovať deponovaním molekúl.



Obrázok 22 – nameraný povrch $\text{Si}(111)/\text{Bi-In}(\sqrt{7} \times \sqrt{7})$. Rozmer je $27 \times 27 \text{ nm}$. $U = 2,2 \text{ V}$

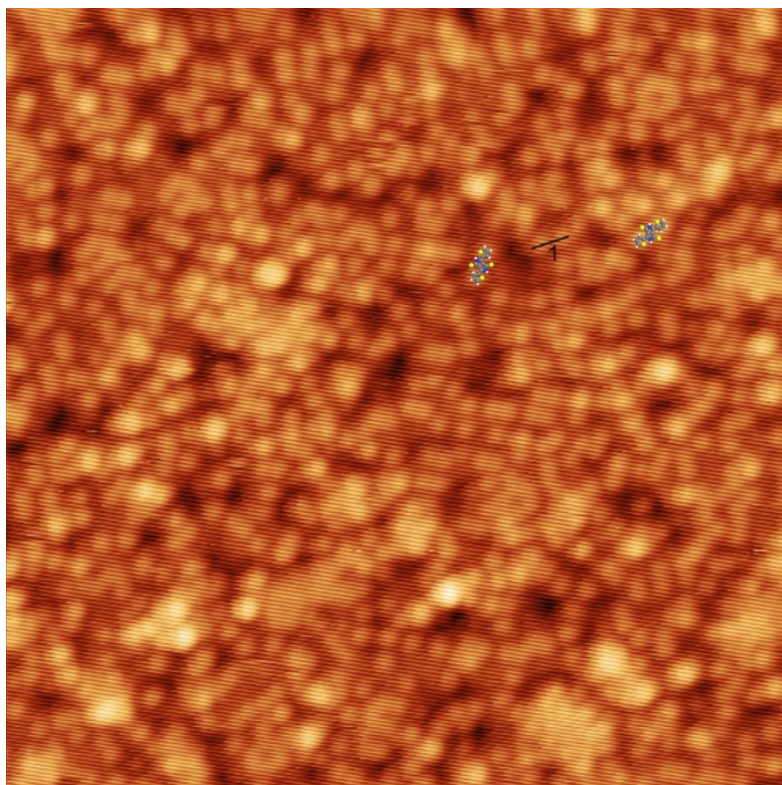
8.2 Depozícia molekúl

Po príprave povrchu $\text{Si}(111)/\text{Bi-In}(\sqrt{7} \times \sqrt{7})$ sme mohli začať naparovať molekuly. Pri tomto povrchu sme ale mali dva druhy naparovania. Jeden, objemný, pri ktorom sme pokryli povrch molekulami a sledovali sme ako budú interagovať vo väčšom množstve a druhý pri ktorom nás zaujímalo hlavne aké majú molekuly preferované pozície. Takže sme naparili len zhruba pätinu monovrstvy. Postup oboch naparovaní sa prakticky líšil len v množstve naparených molekúl a v čase depozície.

Tlak pri začiatku depozície sme približne namerali $p = 6.6 \cdot 10^{-9} \text{ Pa}$. Molekulové vyparovadlo sme pomocou odporu wolframového drátku zahrialievali na 240°C , pričom sme merali depozíciu pomocou kryštálu pre meranie depozície. Vyparovadlo sme zahrievali približne 13,5 minúty. Po zahriatí sme namerali depozičnú rýchlosť $0,3 \text{ mÅ/s}$. Celkovo sme na povrch naparili približne 24 mÅ ditiényl-ditiopyrolopyrolu v prípade, že sme chceli pokryť celý povrch tak sme naparovali približne $0,15 - 0,2 \text{ Å}$ molekúl.

Ako môžeme vidieť na Obrázok 23 skalibrovali sme veľkosť molekuly a podľa toho sme ich identifikovali na povrchu. Číslo 1 môžeme je označená úsečka o veľkosti

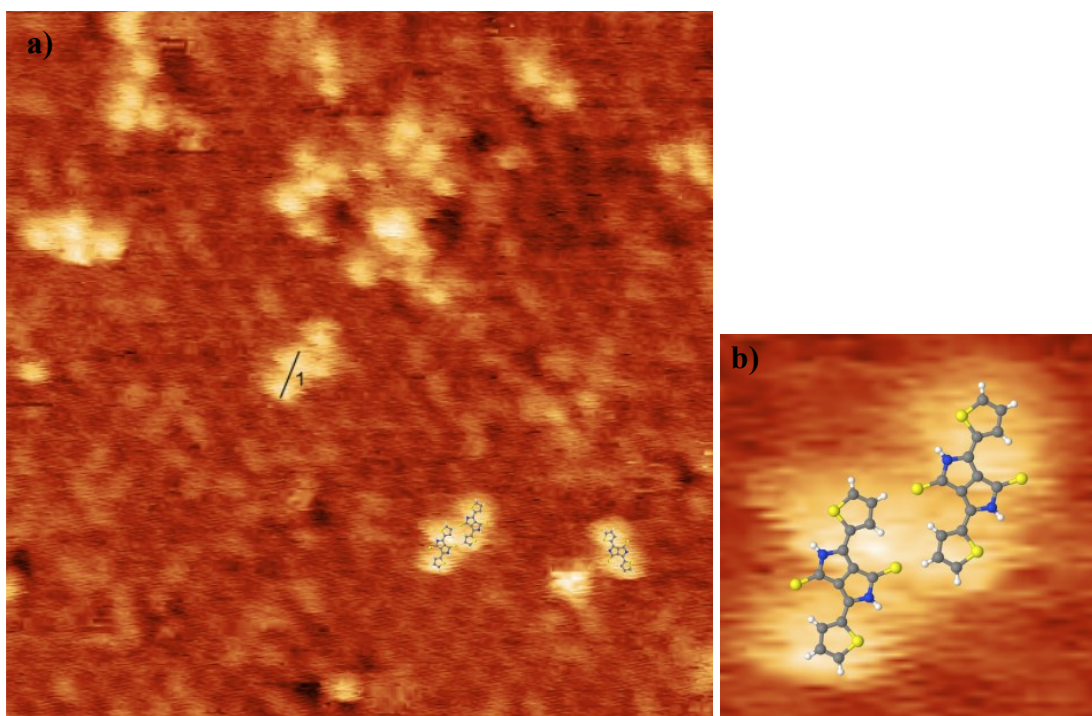
molekuly. Je zjavné, že v tomto prípade molekuly na povrchu nepreferujú žiadny smer. Taktiež nepozorujeme ako v predchádzajúcich prípadoch nejaké viazanie sa do retiazok. Skôr vidíme len spojenie molekúl po dvoch, ale nie je to dostatočne pravidelné.



Obrázok 23 - nameraný povrch $\text{Si}(111)/\text{Bi-In}(\sqrt{7}\times\sqrt{7})$. Rozmer je $27\times 27\text{nm}$. $U=2,2\text{ V}$

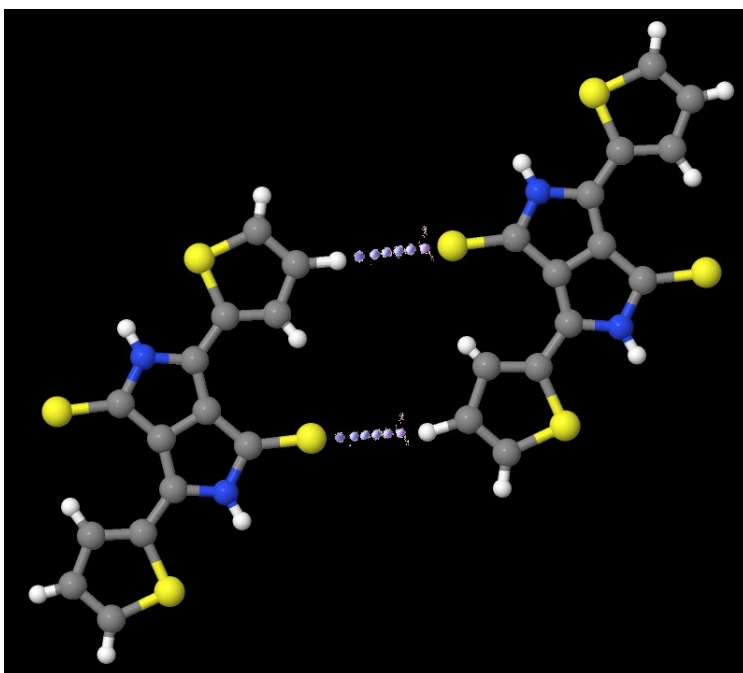
V druhom prípade pri menšej depozícii môžeme na Obrázok 24 vidieť, že predsa len molekuly majú nejakú tendenciu aj interakcie molekula-molekula aj molekula-povrch. Môžeme si všimnúť, že molekuly majú tri charakteristické smery ktorými sa orientujú, zatiaľ čo preferujú najmä spojenie vo dvojiciach a keďže zhľuky molekúl sú vo väčšine

prípadoch uložené takto, budeme to považovať za ich preferovaný spôsob ukladania. Pri tomto spojení ako je vidieť na priblíženej časti b) sa pravdepodobne molekuly medzi sebou spájajú iným mechanizmom ako sme predpokladali a videli na povrchoch pred tým. Podľa rozloženia v priestore to vyzerá, že sa spájajú v spojení $\text{S}\cdots\text{H}-\text{C}$. Pričom absencia strednej časti molekuly naznačuje, že na povrch sú naviazané práve touto strednou časťou a teda molekula je v priestore nejako zdeformovaná tak, že siera aj dusík interagujú nie len medzi sebou ale aj s povrchom.



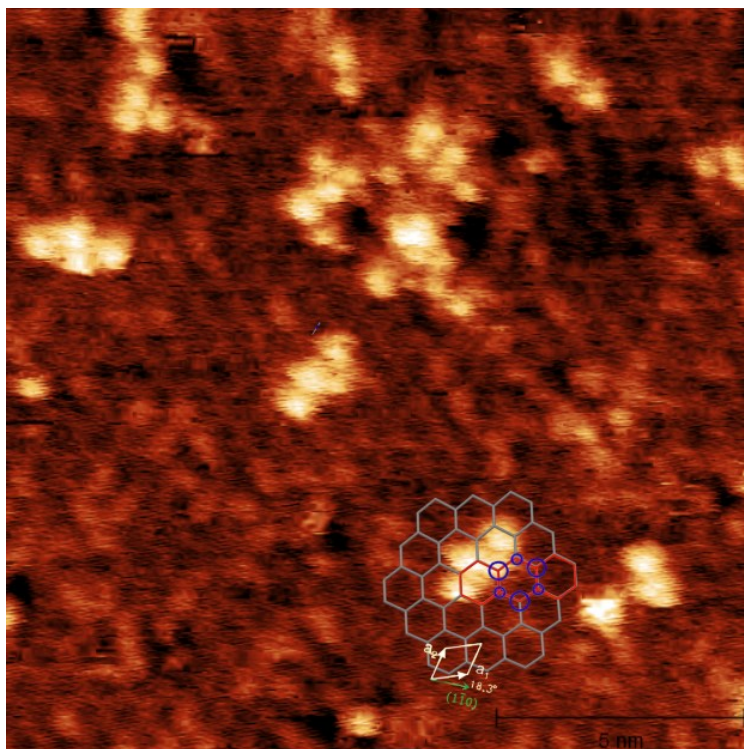
Obrázok 24 – a) nameraný povrch $\text{Si}(111)/\text{Bi-In}(\sqrt{7}\times\sqrt{7})$. Rozmer je $20,3\times 20,3$ nm. $U=1,4$ V b) približené molekuly – výrez z a)

Podľa polohy molekúl by sa dalo predpokladať, že aj keď je to neočakávané, tak sa spojili cez síru priamo so substrátom podobne ako je to zobrazené na Obrázok 25.



Obrázok 25 - model vytvorenia pásu ditiényl-ditiopyrrolu na základe merania na povrchu $\text{Si}(111)/\text{Bi}(\sqrt{3}\times\sqrt{3})$

Potom na Obrázok 26 sme preložili nami nameraný obrázok modelom z [32], aby sme mali lepšiu predstavu o tom ako môže molekula interagovať so substrátom.



Obrázok 26 - nameraný povrch $\text{Si}(111)/\text{Bi-In}(\sqrt{7}\times\sqrt{7})$ s preloženým modelom [32]. Rozmer je $20,3\times 20,3\text{ nm}$. $U=1,4\text{ V}$

9 Záver

Cieľom bolo v prvom rade si osvojiť a porozumieť pokročilým postupom techník riadkovej tunelovej mikroskopie, čo sme zvládli a vďaka čomu sme boli schopní úspešne optimalizovať metódy tvorby a analýzy jednotlivých povrchov v tejto práci. Na to nadväzuje splnenie aj druhej časti zadania práce, kde sa nám podarilo pripraviť vhodné kovom pasivované povrchy ako Si(111)/In, Si(111)/Bi, Si(111)/Bi-In s ich jednotlivými užitočnými rekonštrukciami, s ktorými potom v práci ďalej pracujeme.

Úspešne sme použili velice špecifické molekuly ditietyl-ditiopyrolopyrolu, ktoré by mohli mať potenciál vo fyzike povrchov a v rámci práce sme preukázali, že sa vedia spájať pomocou vodíkových väzieb a teda vedia vytvárať povrchové štruktúry podobne ako porfiríny a teda v niektorých prípadoch pri podobných experimentoch by ich mohli aj nahradiť.

Ditietyl-ditiopyrolopyrol sme otestovali a nadeponovali na rôzne povrchy a prišli sme k zaujímavým výsledkom a možnostiam tvorby interakcií medzi sebou aj povrchom a to, že spolu neinteragovali len tak ako sme spočiatku očakávali, ale výsledky našej práce naznačujú aj na netriviálne interakcie, ktoré sme nepredpokladali. Pri interakcií s povrchom sme zistili že majú dobrú mobilitu po povrchu. Obzvlášť zaujímavý je aj výsledok s nízkym počtom molekúl, kde sme zistili, že molekuly v nižšom počte na Si(111)/Bi-In nezačnú vytvárať retiazky ako na predchádzajúcich povrchoch, ale začnú sa zoskupovať po dvojiciach bez toho aby sa zhluovali. Taktiež zaujímavý výsledok je, že pôvodne sme očakávali najmä interakciu N-H...S, avšak zistili sme, že molekuly sa viažu aj pomocou vodíkovej väzby C-H...S.

Tiež sme pospájali náš výsledný povrch s teoretickými modelmi a ukázali sme možnosti interakcie molekúl molekula-molekula na základe našich meraní. Táto práca potom okrem zaujímavých výsledkov ďalej speje k ďalšiemu výskumu, pretože výsledky tejto práce by mohli byť v ďalšom výskume overené inými metódami aby sa hypotézy v rámci jednotlivých výsledkov potvrdili alebo vyvrátili.

Citované diela

- [1] P. K. Hansma a J. Tersoff, „Scanning tunneling microscopy,“ *Journal of Applied Physics*, zv. 61, %1. vyd.2, pp. R1-R23, 1987.
- [2] IBM, „IBM Unveils World's First 2 Nanometer Chip Technology, Opening a New Frontier for Semiconductors,“ 6 5 2021. [Online]. Available: <https://newsroom.ibm.com/2021-05-06-IBM-Unveils-Worlds-First-2-Nanometer-Chip-Technology,-Opening-a-New-Frontier-for-Semiconductors>. [Cit. 11 10 2021].
- [3] S. B. Desai, S. R. Madhvapathy, A. B. Sachid, J. P. Llinas, Q. Wang, G. H. Ahn, G. Pitner, M. J. Kim, J. Bokor, C. Hu, H. S. Wong a A. Javey, „MoS2 transistors with 1-nanometer gate lengths,“ *Science*, zv. 354, %1. vyd.6308, pp. 99-102, 10 2016.
- [4] W. C. O'Mara, R. B. Herring a L. P. (P. Hunt, Handbook of semiconductor silicon technology, Noyes Publications, 1990, p. 795.
- [5] L. Grill, M. Dyer, L. Lafferentz, M. V. Peters a S. Hecht, „Nano-architectures by covalent assembly of molecular building blocks,“ *Nature Nanotech* 2, p. 687–691, 2007.
- [6] M. C. C. Y. H. S. Matous Kratochvil, „Near-infrared absorbing hydrogen-bonded dithioketopyrrolopyrrole,“ *Dyes and Pigments*, zv. 197, 2022.
- [7] C. Dupas, P. Houdy a M. Lahmani, Nanoscience : nanotechnologies and nanophysics, Springer, 2007.
- [8] B. G. a R. H., „Scanning tunneling microscopy,“ *Surface Science*, zv. 126, %1. vyd.1-3, pp. 236-244, 3 1983.
- [9] W. K. Joseph Stroscio, Scanning Tunneling Microscopy, Academic Press., 1993.
- [10] P. Slezák, *Příprava povrchu Si(110)-Tl pro depozici organických molekul*, Praha: MFF UK, Karlova Univerzita, 2018.

- [11] P. K. David Nečas, „Gwyddion: an open-source software for SPM data analysis,“ *Central European Journal of Physics*, zv. 10, %1. vyd.1, pp. 181-188, 2012.
- [12] C. Fu, P. J. Beldon a D. F. Perepichka, „H-Bonding Control of Supramolecular Ordering of Diketopyrrolopyrroles,“ *Chemistry of Materials*, zv. 29, %1. vyd.7, pp. 2979-2987, 4 2017.
- [13] H. J. Gao, Wang, Ye Liang, Guo, Hai Ming, Qin, Zhi Hui a Ma, Hai Feng, „Toward a detailed understanding of Si(111)- 7×7 surface and adsorbed ge nanostructures: Fabrications, structures, and calculations,“ *Journal of Nanomaterials*, 2008.
- [14] J. Kraft, M. G. Ramsey a F. P. Netzer, „Surface reconstructions of In on Si(111),“ *PHYSICAL REVIEW B*, zv. 55, %1. vyd.8, pp. 5384-5393, 1997.
- [15] T. Shirasawa, S. Yoshizawa, T. Takahashi a T. Uchihashi, „Structure determination of the Si(111)- 7×3 -In atomic-layer superconductor,“ *Physical Review B*, zv. 99, %1. vyd.10, 3 2019.
- [16] J. W. Park a M. H. Kang, „Double-layer in structural model for the in/si(111)- $\sqrt{7}\times\sqrt{3}$ surface,“ *Physical Review Letters*, zv. 109, %1. vyd.16, 10 2012.
- [17] T. Uchihashi, P. Mishra, M. Aono a T. Nakayama, „Macroscopic superconducting current through a silicon surface reconstruction with indium adatoms: Si(111)-($\sqrt{7}\times\sqrt{3}$)-in,“ *Physical Review Letters*, zv. 107, %1. vyd.20, 11 2011.
- [18] M. Yamada, T. Hirahara a S. Hasegawa, „Magnetoresistance Measurements of a Superconducting Surface State of In-Induced and Pb-Induced Structures on Si(111),“ *Physical Review Letters*, zv. 110, %1. vyd.23, 6 2013.
- [19] Y. A. Bychkov a É. I. Rashba, „Properties of a 2D electron gas with lifted spectral degeneracy,“ *Journal of Experimental and Theoretical Physics Letters*, zv. 39, pp. 78-81, 1984.

- [20] S. W. Kim a J. H. Cho, „Origin of the metal-insulator transition of indium atom wires on Si(111),“ *Physical Review B*, zv. 93, %1. vyd.24, 6 2016.
- [21] A. Z. K. I. V. L. T. N. O. K. H. T. M. K. K. O. A.A. Saranin, „New structural model for the Si(111)/4=1–In reconstruction,“ *Applied Surface Science*, p. 96–100, 1997.
- [22] S. C. Hsieh, C. H. Hsu, H. D. Chen, D. S. Lin, F. C. Chuang a P. J. Hsu, „Extended α -phase Bi atomic layer on Si(1 1 1) fabricated by thermal desorption,“ *Applied Surface Science*, zv. 504, 2 2020.
- [23] I. Gierz, T. Suzuki, E. Frantzeskakis, S. Pons, S. Ostanin, A. Ernst, J. Henk, M. Grioni, K. Kern a C. R. Ast, „Silicon Surface with Giant Spin Splitting,“ *Physical Review Letters*, zv. 103, %1. vyd.4, 8 2009.
- [24] K. Sakamoto, H. Kakuta, K. Sugawara, K. Miyamoto, A. Kimura, T. Kuzumaki, N. Ueno, E. Annese, J. Fujii, A. Kodama, T. Shishidou, H. Namatame, M. Taniguchi, T. Sato, T. Takahashi a T. Oguchi, „Peculiar Rashba Splitting Originating from the Two-Dimensional Symmetry of the Surface,“ *Physical Review Letters*, zv. 103, %1. vyd.15, 10 2009.
- [25] K. Nagaoka, T. Uchihashi a T. Nakayama, „Observation of lateral band-bending in the edge vicinity of atomically-thin Bi insulating film formed on Si(111) surface,“ *Surface Science*, zv. 644, pp. 41-45, 2 2016.
- [26] Y. Kim, J.-S. Kim, C. C. Hwang, S. Shrestha a C. Park, „Angle-resolved ultraviolet photoelectron spectroscopy study on the α -Si(1 1 1)-Bi surface,“ *Surface Science*, zv. (s 1–2), %1. vyd.498, p. 116–122, 2002.
- [27] T. Kuzumaki, T. Shirasawa, S. Mizuno, N. Ueno, H. Tochihara a K. Sakamoto, „Re-investigation of the Bi-induced Si(111)-(sqrt(3) $\times$ sqrt(3)) surfaces by low-energy electron diffraction,“ *Surface Science*, zv. 604, %1. vyd.11-12, pp. 1044-1048, 6 2010.

- [28] C.-H. H. H.-D. C. D.-S. L. F.-C. C. P.-J. H. Shin-Ching Hsieh, „Extended α -phase Bi atomic layer on Si(1 1 1) fabricated by thermal,“ *Applied Surface Science*, zv. 504, 2020.
- [29] C. Y. Lin, C. H. Hsu, Y. Z. Huang, S. C. Hsieh, H. D. Chen, L. Huang, Z. Q. Huang, F. C. Chuang a D. S. Lin, „Controlling the Polarity of the Molecular Beam Epitaxy Grown In-Bi Atomic Film on the Si(111) Surface,“ *Scientific Reports*, zv. 9, %1. vyd.1, 12 2019.
- [30] L. Kou, Y. Ma, Z. Sun, T. Heine a C. Chen, „Two-Dimensional Topological Insulators: Progress and Prospects,“ *Journal of Physical Chemistry Letters*, zv. 8, %1. vyd.8, pp. 1905-1919, 4 2017.
- [31] C. L. Kane a E. J. Mele, „Z₂ topological order and the quantum spin hall effect,“ *Physical Review Letters*, zv. 95, %1. vyd.14, 9 2005.
- [32] C. H. Hsu, Z. Q. Huang, C. Y. Lin, G. M. Macam, Y. Z. Huang, D. S. Lin, T. C. Chiang, H. Lin, F. C. Chuang a L. Huang, „Growth of a predicted two-dimensional topological insulator based on InBi-Si(111)- 7×7 ,“ *Physical Review B*, zv. 98, %1. vyd.12, 9 2018.
- [33] J. Kraft, S. L. Surnev a F. P. Netzer, „The structure of the indium-Si(111) ($\sqrt{7} \times \sqrt{7}$) monolayer surface,“ 1995.
- [39] S. Y. T. T. U. Tetsuroh Shirasawa, „Structure determination of the Si(111)- $\sqrt{7} \times \sqrt{3}$ -In atomic-layer superconductor,“ *Phys. Rev. B*, zv. 99, %1. vyd.10, p. 5, 2019.

10 Zoznam použitých skratiek

STM – scanning tunneling mikroskop(y) – skenovacia tunelová mikroskopia

UHV – ultra high vacuum – ultra vysoké vákuum

ML – monolayer – monovrstva

BL – bilayer - dvojvrstva

DMS - Dilute Magnetic Semiconductor –polovodiče dopované magnetickými látkami

MOS – Metal Oxide Semiconductor

CMOS - Complementary Metal Oxide Semiconductor

MOSFET tranzistor - Metal Oxide Semiconductor Field-Effect Transistor – tranzistor ktorý je na základe napätia schopný meniť vodivosť súčiastky

FinFET - Fin Field-Effect Transistor – variácia MOSEF

RB - Rashba-Bychkov – model o podobe elektrónových pásov a spinových štruktúrach

DC – direct current – jednosmerný prúd

11 Zoznam obrázkov

Obrázok 1- – Schematické znázornenie dvoch základných skenovacích metód, kde v ľavom stĺpci je „mód konštantnej výšky“ a v pravom stĺpci je „mód konštantného prúdu“.....6

Obrázok 2 – zobrazenie dvoch prípadov zobrazenia diméru pod STM.....8

Obrázok 3 – ukážka dotekania keramiky – piezocreep: konkrétne v tomto obrázku ide o rekonštrukciu 4x1, takže naľavo a) vidno deformáciu obrázku oproti b) kde je vidieť tá istá rekonštrukcia bez deformácie.....9

Obrázok 4 – zobrazenie aparatury a) Tlmiace podstavce, b) Iontovo-Sorbčné čerpadlo, c) Ionizačný vakuometer, d) Topné pásy, e) Vhľad do vnútornej časti aparatury, f) Náhl'ad na hrot s kamerou, g) časť s naparovadlami12

Obrázok 5 a) vákuová komora, b) naparovadlo, c) kryštálový merač naparenia/zat'ahovateľná clona, d) mechanické odpruženie karoselu, e) otočný

zásobník so vzorkami, f) inchwormový posúvač hrotu, g) hrot, h) mechanické odpruženie celej aparatury	13
Obrázok 6 – zobrazenie vnútornej časti mikroskopu – konkrétne karosel sinchwormom	15
Obrázok 7 - Zobrazenie priebehu merania, kde sa v oblasti a) nachádza počiatočné zahriatie vyparovadla, pík b) nám zobrazuje otvorenie clony – začiatok depozície. Opačný pík c) je znázornené uzatvorenie clony, kvôli kontrole depozície. Pík d) znázorňuje zatvorenie clony pre kontrolu rýchlosti vyparovania a ďalej sa už len opakuje otvorenie clony dodeponovanie a znovu uzatvorenie e).....	17
Obrázok 8 – vybraný otočný držiak so vzorkami.	22
Obrázok 9 – zobrazenie ditieryl-ditiropyropyrolu: 3D molekula a na pravej strane štruktúrny vzorec	24
Obrázok 10 - schematický diagram pre model Si(111) – 7x7. (a) pohľad zhora: atómy na (111), kde dĺžka je znázornená veľkosťami atómov. Čím väčšie, tým vyššie. Rohový, stredový adatóm a zvyšný atóm v polobunke sú označené CoA, CeA a R a v bezporuchovej polobunke analogicky s apostrofmi. (b) bočný pohľad: nenasytené väzby sú umiestnené na vrchole všetkých adatómov, zvyšných atómov a otvorov [13]	26
Obrázok 11 - ukážka vytvoreného Si(111)- 7x7	27
Obrázok 12 – zoradené rekonštrukcie In na kremíkovom substráte podľa množstva napareného india [14]	28
Obrázok 13 – namerané Si(111)/In $\sqrt{7} \times \sqrt{3}$ rozmer 20,3x20,3 nm pri napätí 1 V	29
Obrázok 14 - zobrazenie modelu Si(111)/In 7x3. Plné a prerušované rovnobežníky označujú jednotkové bunky rekonštrukcii a substrátu. V pohľadoch zhora je pre substrát zobrazená iba najvrchnejšia Si dvojvrstva. [15].....	30
Obrázok 15 – namerané Si(111)/In 3x7 pri napätí -1V s rozmermi 27x15nm v pravej časti je priblížená oblasť s vloženými molekulami	32
Obrázok 16 - zobrazenie modelu Si(111)/In 4x1. Otvorené kruhy sú atómy Si v objeme, šrafované kruhy sú atómy Si v rekonštruovanej vrstve, tmavé kruhy sú atómy In [21].....	33
Obrázok 17 – namerané Si(111)/In 4x1 pri napätí 2V a) má rozmer 80x100 nm, b) 230x140 nm.....	34
Obrázok 18 - zobrazenie modelu Si(111)/Bi3x3. Čierny kosoštvorec označuje jednotkovú bunku 3x3 [28].....	35

Obrázok 19 – zobrazenie povrchu Si(111)/Bi ₃ x ₃ a) zobrazenie 40x28 nm pri -1V a 0,23 nA b) zobrazenie 13x10 nm pri 0,8 V a 0,8 nA.	36
Obrázok 20 - model vytvorenia pásu ditietyl-ditiopyrolopyrolu na základe merania na povrchu Si(111)/Bi ₃ x ₃	37
Obrázok 21 -namerané Si(111)/Bi ₃ x ₃ s deponovanými molekulami. Vrchná časť obrázku je 80x80 nm pri napätí 2 V. Spodná časť obrázku je 200 x40 nm pri 2 V ...	38
Obrázok 22 – nameraný povrch Si(111)/Bi-In ₇ x ₇ . Rozmer je 27x27 nm. U=2,2 V.	40
Obrázok 23 - nameraný povrch Si(111)/Bi-In ₇ x ₇ . Rozmer je 27x27nm. U=2,2 V ..	41
Obrázok 24 – a) nameraný povrch Si(111)/Bi-In ₇ x ₇ . Rozmer je 20,3x20,3 nm. U=1,4 V b) priblížené molekuly – výrez z a).....	42
Obrázok 25 - model vytvorenia pásu ditietyl-ditiopyrolopyrolu na základe merania na povrchu Si(111)/Bi ₃ x ₃	42
Obrázok 26 - nameraný povrch Si(111)/Bi-In ₇ x ₇ s preloženým modelom [32]. Rozmer je 20,3x20,3 nm. U=1,4 V.....	43