

Univerzita Karlova v Praze
Matematicko-fyzikální fakulta

DIPLOMOVÁ PRÁCE



Michael Kučera

Studium růstu 1-D struktur obsahujících atomy kovů III. a IV. skupiny pomocí STM

Katedra fyziky povrchů a plazmatu

Vedoucí diplomové práce: doc. RNDr. Ivan Ošťádal, CSc.

Studijní program: Fyzika

Studijní obor: Fyzika povrchů a ionizovaných
prostředí

Praha 2011

Můj největší dík patří mému vedoucímu, Ivanu Ošťádalovi. Tato práce by nikdy nevznikla, nebýti jeho podnětných rad při zpracování dat a při plánování experimentů, důrazu kladeného na samostatnou práci a v neposlední řadě trpělivosti při opravování mé práce. Můj dík patří rovněž Pavlu Kocánovi a Pavlu Sobotíkovi za konzultace týkající se kinetických Monte Carlo simulací a Martinu Setvínovi za pomocnou ruku při experimentech.

Prohlašuji, že jsem tuto diplomovou práci vypracoval(a) 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 v Praze má právo na uzavření licenční smlouvy o užití této práce jako školního díla podle §60 odst. 1 autorského zákona.

V Praze dne 25. srpna 2011

Podpis autora

Název práce: Studium růstu 1-D struktur obsahujících atomy kovů III. a IV. skupiny pomocí STM

Autor: Michael Kučera

Katedra: Katedra fyziky povrchů a plazmatu

Vedoucí diplomové práce: doc. RNDr. Ivan Ošřádal, CSc.

Abstrakt: Práce se zabývá studiem struktur Al a Sn na povrchu Si(100) s rekonstrukcí 2×1 pomocí STM. Jsou studovány zvláštnosti zobrazování a morfologie kovových struktur. Z STM měření jsou pro Al a Sn získány růstové charakteristiky pro různá pokrytí a pro různé teploty povrchu při depozici. Je ukázáno, že rozdělení velikostí ostrůvků pro oba kovy je škálovatelné a má pro Al a Sn kvalitativně odlišný charakter. Pro interpretaci růstových charakteristik a získání neznámých mikroskopických parametrů byl vytvořen programový nástroj pro kinetické Monte Carlo (kMC) simulace růstu hliníku.

Klíčová slova: STM, růst tenkých vrstev, rozdělení délek ostrůvků, škálování

Title: Study of growth of 1-D structures containing atoms from III. and IV. group of metals by STM

Author: Michael Kučera

Department: Department of Surface and Plasma Science

Supervisor: doc. RNDr. Ivan Ošřádal, CSc.

Abstract:

In the presented work we study Al and Sn on a Si(100) 2×1 surface by means of STM. Peculiarities of displaying and morphology of metallic structures are investigated. Utilizing the STM to investigate Al and Sn, we obtain the growth characteristics for various coverage and temperatures at deposition. It is shown, that island size distribution is scalable for both metals and has a qualitatively different character. In order to interpret the growth characteristics and obtain unknown microscopic parameters, a new software tool for kinetic Monte Carlo (kMC) simulations of aluminum was conceived.

Keywords: STM, growth of thin films, island size distribution, scaling

Obsah

Úvod	1
1 Skenovací tunelová mikroskopie	3
1.1 Historie STM	3
1.2 Principy práce STM	3
1.2.1 In-vivo měření	4
1.3 Konstrukce STM	5
1.4 Techniky STM měření	7
1.4.1 Mód konstantní výšky	7
1.4.2 Mód konstantního proudu	8
1.4.3 Mapování výstupní práce	8
1.4.4 Měření hustoty elektronových stavů - Skenovací tunelová spektroskopie (STS)	9
1.5 Interpretace obrazu STM	9
1.6 Deformace obrazu	10
2 Povrch křemíku (100) s rekonstrukcí 2×1	12
2.1 Nerekonstruovaný povrch křemíku (100)	12
2.2 Povrchové rekonstrukce Si(100)	13
2.3 Schody	16
2.4 Defekty na povrchu Si(100) 2×1	17
3 Kovy III. a IV. skupiny na povrchu Si(100)2×1	19
3.1 Povrchová polymerizační reakce	19
3.2 Hliník na Si(100) 2×1	20
3.2.1 Elektronové vlastnosti	23
3.3 Cín na povrchu Si(100) 2×1	24
3.3.1 Elektronové vlastnosti	25
4 Bimetalické kombinace kovů III. a IV. skupiny na Si(100)2×1	27
4.1 Kombinace In a Sn	27
4.2 Kombinace Al a Sn	28
5 Růstové charakteristiky a jejich škálování	30
6 Experimentální zařízení	33

7	Výsledky experimentů	34
7.1	Hliník	34
7.1.1	Tmavé a světlé dimery	36
7.1.2	Kolena	38
7.1.3	Pokrytí a napařovací rychlost	39
7.1.4	Růstové charakteristiky	41
7.1.5	Shrnutí výsledků	48
7.2	Cín	49
7.2.1	Zakončení řetízků dimerem a monomerem	49
7.2.2	Růstové charakteristiky	50
7.2.3	Nukleace na C-defektech	55
7.2.4	Shrnutí výsledků	56
8	Kinetické Monte Carlo (KMC) simulace	58
8.1	Fyzikální model růstu Al	58
8.2	Popis základních parametrů počítačového modelu	59
8.3	Simulace	62
9	Diskuze	64
9.1	Hliník	64
9.1.1	Výsledky kMC simulací v porovnání s exepri- mentem	64
9.1.2	Světlé a tmavé dimery	65
9.1.3	Růstové charakteristiky	66
9.2	Cín	66
9.2.1	Růstové charakteristiky	66
10	Závěr	68
	Literatura	69

Úvod

Kovy III. skupiny (In, Ga, Al) a IV. skupiny (Sn, Pb) vytváří na anizotropním povrchu Si(100) 2×1 orientované nano-struktury, kterým je pro jejich potenciální využití v oblasti nanotechnologií věnována značná pozornost. Tyto struktury jsou intenzivně zkoumány posledních cca 20 let a v současné době se do popředí zájmu dostávají bimetalické kombinace kovů III. a IV. skupiny. Experimentální studium probíhá především pomocí techniky skenovací tunelové mikroskopie (STM). Právě STM je pro studium těchto struktur nenahraditelným experimentálním nástrojem, neboť umožňuje dosažení atomárního rozlišení povrchu a lokální studium elektronových vlastností vzorku metodou tunelové spektroskopie (STS). Teoretické studium pak vychází především z ab-initio výpočtů.

Chceme-li předvídatelně ovlivňovat růst výše zmiňovaných nanostruktur vznikajících v prvních fázích depozice a s určitou přesností předpovídat jejich charakter a složení na základě znalosti podmínek experimentu, je třeba detailně prozkoumat růstové charakteristiky vytvářených objektů a procesy doprovázející jejich růst - např. migraci atomů po povrchu.

Veličiny, kterými lze dobře charakterizovat migraci atomů, jsou difúzní bariéry. Naneštěstí jejich přímé určení z experimentů není snadné a vyžaduje často experimentální zařízení umožňující ochlazení vzorku na teploty v některých případech v řádu desítek Kelvinů. Všechny dosavadní práce zabývající se určením difúzních bariér pro kovy III. a IV. skupiny jsou pouze teoretické, opírající své výsledky o výpočty mapy potenciální energie povrchu (PES).

Další veličinou, která umožňuje předvídat charakter útvarů vznikajících v prvních fázích depozice je aktivační energie odpojení atomu od ostrůvku. Ačkoliv pro případ In byly hodnoty aktivačních energií získány přímo z experimentu, pro ostatní kovy jsou tyto veličiny opět známy pouze z výpočtů.

Cíle práce

Zadání diplomové práce vyžadovalo splnění následujících cílů:

1. Zvládnutí experimentálních technik STM pro studium povrchových struktur a procesů v ultravakuových podmínkách.

2. Příprava povrchu Si(001)2×1 a jeho analýza pomocí STM
3. Příprava vypařovače pro současnou depozici dvou kovů pod hrot STM (jeden z kovů: In, Al, Ga v kombinaci s Sn)
4. Studium adsorpce atomů kovu na povrchu, povrchové difuze a růst dimerových řádků především přímým pozorováním růstu během depozice kovu – STM in-vivo

Poslední dva cíle počítaly se zprovozněním experimentů na nově konstruovaném nízkoteplotním STM. Vypařovač pro současnou depozici Al a Sn bylo sice úspěšně zkonstruováno a nainstalováno do nového mikroskopu, ale bohužel z technických důvodů nebylo a dosud není možné na mikroskopu provádět žádné experimenty. Z toho důvodu nebylo provedeno žádné in-vivo měření. Absenci in-vivo experimentů jsme vykompenzovali zahrnutím kMC simulací.

1. Skenovací tunelová mikroskopie

1.1 Historie STM

Fyzikální jevy, kterých využívá tunelová mikroskopie - tunelový proud mezi dvěma elektrodami a jeho exponenciální závislost na vzdálenosti elektrod - byl znám již v roce 1963 [1]. Byl to však Russel D. Yung, kterého v roce 1972 napadlo zkonstruovat zobrazovací přístroj využívající těchto jevů. Jednu z plošných elektrod nahradil ostrým hrotem a druhá sloužila jako zkoumaný vzorek. Zpětnovazební smyčka pak udržovala konstantní hodnotu tunelového proudu změnou vzájemné vzdálenosti elektrod. Laterální rozlišení jeho „topografineru“ však bylo vinnou mechanického rušení v řádu nm.

Nobelovu cenu za využití stejného mapovacího principu proto dostali až Binnig a Rohrer, kterým se deset let po prvním Youngově „topografineru“ podařilo utlumit vibrace a okolní rušení natolik, že dokázali dosáhnout poprvé v historii atomárního rozlišení povrchu přímým mapováním [2].

1.2 Principy práce STM

Skenovací tunelový mikroskop je historicky prvním z rodiny sondových mikroskopů. Skenovací sondou v STM je kovový hrot¹, který řádek po řádku mapuje zkoumaný vodivý nebo polo-vodivý povrch vzorku. Hrot se vzorkem nejsou v kontaktu a mezera mezi nimi vytváří potenciálovou bariéru. Přiložením napětí v řádu jednotek voltů mezi hrot a vzorek dojde v důsledku tunelového jevu k tunelování elektronů mezi oběma elektrodami. V závislosti na polaritě napětí tunelují elektrony buď z obsazených elektronových stavů vzorku do neobsazených stavů hrotu, nebo z obsazených stavů hrotu do neobsazených stavů vzorku.

Velikost tunelového proudu v závislosti na vzájemné vzdálenosti hrotu a vzorku je možné užitím aparátu kvantové mechaniky vyjádřit

¹Typicky se jedná o leptaný wolframový hrot s poloměrem křivosti 20-30 nm.

zjednodušeně v jedné dimenzi jako [3] str. 5:

$$I = Vf(V) \exp\left(-z\sqrt{\frac{2m_e\phi}{\hbar^2}}\right), \quad (1.1)$$

kde:

V : napětí mezi hrotem a vzorkem

z : nejmenší vzdálenost mezi hrotem a vzorkem

ϕ : efektivní výška potenciálové bariéry

m_e : hmotnost elektronu

$f(V)$: funkce, zachycující závislost proudu na geometrických faktorech hrotu a hustotách stavů hrotu a vzorku

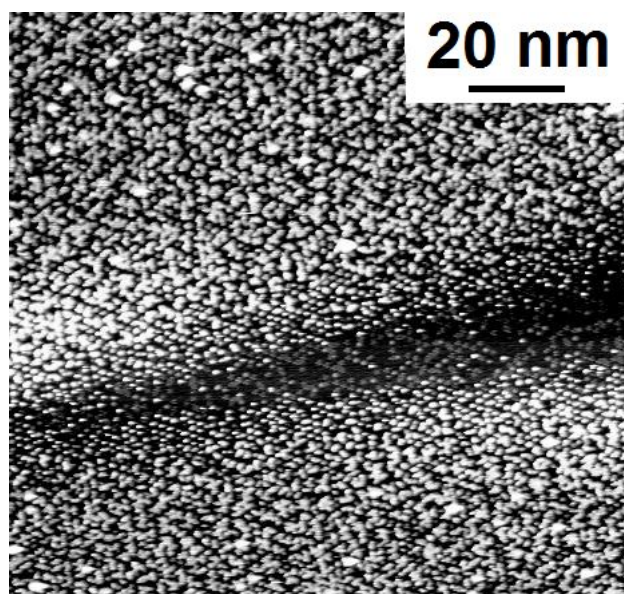
Dosažením hmotnosti elektronu $9,109 \times 10^{-31}$ kg, efektivní výšky bariéry typicky v jednotkách eV a vzdálenosti hrotu a vzorku v jednotkách Å dostaneme změnu tunelového proudu o jeden řád při změně vzdálenosti o jeden Å. Tunelování se tedy prakticky účastní jeden atom nejbližší k povrchu. Atomárního rozlišení je proto možné dosáhnout i s makroskopicky tupým hrotem, nachází-li se na jeho konci malý shluk atomů vytvářejících nový hrot.

1.2.1 In-vivo měření

Potřeba skutečně ostrého hrotu s poloměrem křivosti ≈ 20 nm se objevuje až ve chvíli, kdy chceme provádět experimenty, při nichž pozorujeme růst struktur v průběhu depozice („in-vivo“ experimenty). V uspořádání takového experimentu jsou atomy deponovány přímo pod skenující hrot. Není-li hrot dostatečně ostrý, brání deponovaným atomům v dosažení povrchu a vytváří tzv. „stín“ (viz obrázek 1.1). Jedná se o část pozorované oblasti, kam vinou hrotu blokujícího depozici nedopadnou téměř žádné atomy.

Je-li skenovaná oblast dostatečně velká v porovnání s velikostí stínu, pohyb hrotu při skenování zajistí, že každá část povrchu je v průběhu času vystavena depozičnímu proudu atomů a existence stínu nemusí být vůbec patrná.

Stejným efektem působí vysoká difuzivita atomů, které díky rychlé migraci do zastíněné oblasti difundují z okolních částí vzorku.



Obrázek 1.1: Na obrázku je patrná oblast vzorku odstíněná hrotem od depozice atomů. S laskavým svolením P. Sobotíka.

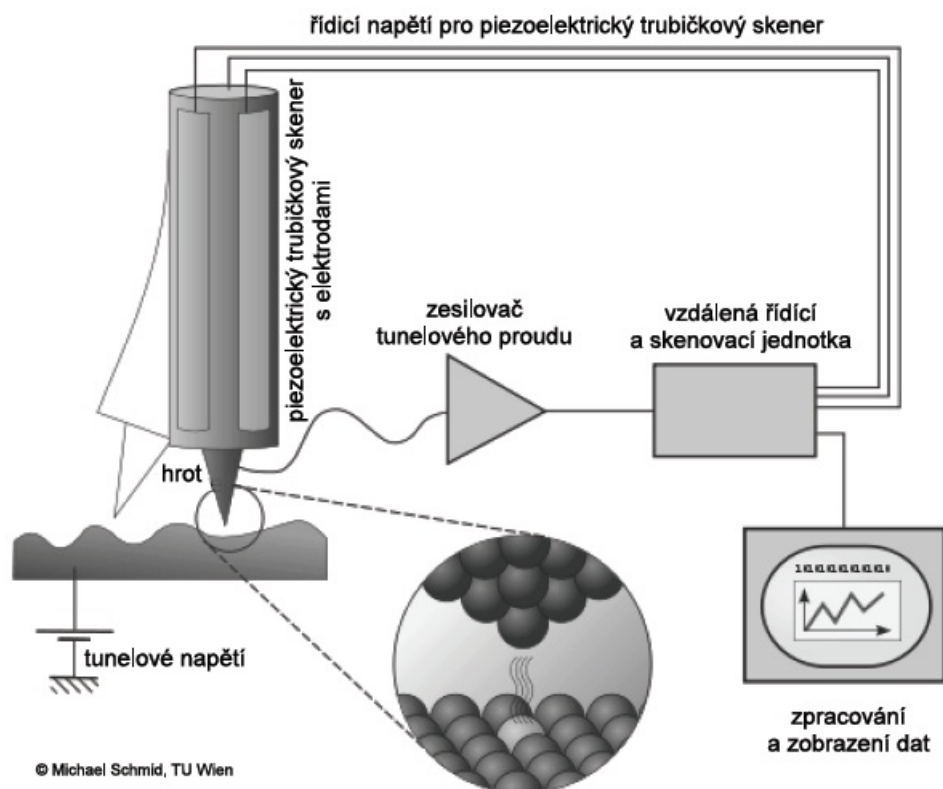
1.3 Konstrukce STM

Schéma konstrukce STM je vyobrazeno na obrázku 1.2. V principu obsahuje mikroskop skenovací „hlavu“ s hrotem, držák vzorku, přívodní vodiče a potřebnou elektroniku.

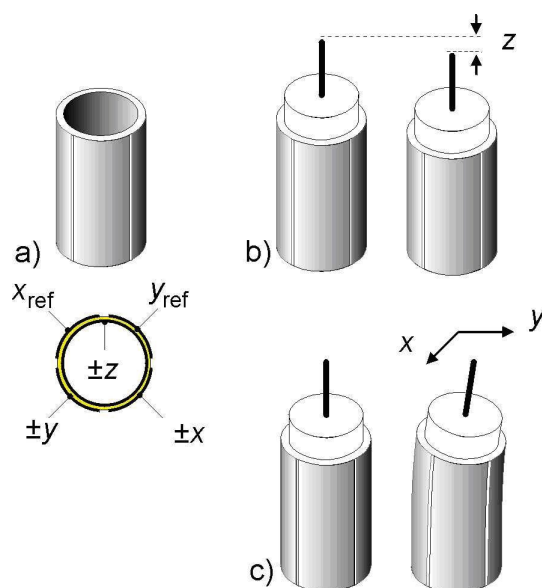
Elektronika ovládající STM musí obsahovat předzesilovač tunelového proudu umožňující jeho měření v rozsahu 0,01 nA až 10 nA. Dále pak elektroniku ovládající pohyb skenovací hlavy nad vzorkem a v neposlední řadě obvod zpětnovazební smyčky kontrolující vzájemnou vazbu mezi tunelovým proudem a vzdáleností hrotu od vzorku.

Skenovací hlava STM musí zajistit laterální a axiální pohyby hrotu v řádu setin Å. V tomto ohledu se ukázalo být výhodné použití piezoelektrických měničů. Jedna z možností konstrukce skenovací hlavy s využitím piezo-elektrického měniče ve tvaru válce je na obrázku 1.3.

Ve schématu konstrukce mikroskopu není zachyceno tlumení celého systému. V dnešní době se pro utlumení otřesů budov a podlahy nejčastěji využívá systému pružin odlišných tuhostí pro utlumení co nejširšího spektra vibračních frekvencí. S výhodou se také užívá tlumení pomocí vířivých proudů.



Obrázek 1.2: Schéma konstrukce STM a zapojení ovládací elektroniky. S laskavým svolením I. Ošťádal.



Obrázek 1.3: (a) skenovací hlava STM sestávající z piezo-keramického válečku polepeného kontakty pro ovládání pohybu hrotu (b) v ose z (c) v rovině XY . S laskavým svolením I. Ošťádal.

1.4 Techniky STM měření

Možnost různého nastavení zpětné vazby umožňuje provádět STM měření v několika režimech. Stejně tak existuje mimo zobrazování povrchu možnost využití STM k lokálnímu měření některých význačných vlastností povrchu.

1.4.1 Mód konstantní výšky

V tomto pracovním módu je zpětnovazební smyčka rozpojena a hrot má stálou polohu v ose z . V průběhu skenování se tak mění vzdálenost hrotu od vzorku a s ní i tunelový proud.

Výhodou této metody je vysoká rychlost skenování, kterou umožňuje vypnutí zpětnovazební smyčky, protože měření není omezeno rychlostí její odezvy. Díky tomu je možné sledovat dynamiku některých rychlých procesů probíhajících na povrchu.

Nevýhodou této metody je její omezené využití na atomárně hladké povrchy s přítomností nejvýše jednoho atomárního schodu. V opačném případě je vysoká pravděpodobnost kolize hrotu se vzorkem nebo přerušení tunelového kontaktu. Další nevýhodou je fakt, že výstu-

pem je proudová mapa povrchu. Prostorová mapa povrchu se získá až po kalibraci závislosti tunelového proudu na vzdálenosti hrotu a vzorku, k čemuž je v souladu s rovnicí (1.1) potřeba samostatné určení $\phi^{1/2}$.

1.4.2 Mód konstantního proudu

V tomto pracovním módu je udržován konstantní přednastavený tunelový proud změnou vzdálenosti hrotu a vzorku, kterou má na starosti zpětnovazební smyčka.

Měření v tomto módu má tu výhodu, že výstupem je přímo prostorová mapa povrchu (viz kapitola 1.5 - Interpretace obrazu STM) bez nutnosti jakékoliv kalibrace. Zároveň umožňuje tato metoda skenovat topograficky pestré povrchy bez nebezpečí kolize hrotu se vzorkem.

Nevýhodou tohoto módu je relativně malá rychlost skenování v porovnání s módem konstantní výšky. Ta je dána maximální rychlostí odezvy zpětnovazební smyčky. Při jejím překročení může i přes výše řečené dojít ke kolizi hrotu se vzorkem.

1.4.3 Mapování výstupní práce

STM je možno využít i k měření lokální výstupní práce. Principem této metody je měření změny tunelového proudu v závislosti na vzdálenosti hrotu od vzorku [2, 5]. Podle rovnice (1.1) je tato závislost exponenciální s konstantou poklesu k :

$$k = \sqrt{\frac{2m\phi}{\hbar^2}}$$

Ze změřené závislosti $I = I(z)$ je možné určit konstantu poklesu $k = \frac{dI}{dz}/I$ a následně pak určit ϕ :

$$\phi = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{1}{I} \frac{dI}{dz} \right)^2$$

ϕ je obvykle srovnáváno s průměrnou výstupní prací $\phi_{avg} = \frac{1}{2}(\phi_{hrot} + \phi_{vzorek})$, kde ϕ_{hrot} značí výstupní práci hrotu a ϕ_{vzorek} výstupní práci vzorku. Experimenty však ukazují, že ϕ a ϕ_{avg} nejsou stejné. Zpravidla bývá ϕ menší než ϕ_{avg} . Přesto však má ϕ úzký vztah k lokální výstupní práci a je jejím dobrým měřítkem.

1.4.4 Měření hustoty elektronových stavů - Skenovací tunelová spektroskopie (STS)

Jednou z jedinečných vlastností tunelového mikroskopu je možnost jeho využití k lokálnímu (atomárně rozlišenému) studiu elektronických vlastností vzorku. Konkrétně pak k lokálnímu studiu hustoty elektronových stavů (LDOS - Local Density Of electronic States) vzorku. Teoretické studie ukazují [3] str. 37-38, že veličina:

$$\frac{d \ln I}{d \ln V}, \quad (1.2)$$

kde V je přiložené napětí mezi hrotem a vzorkem a I je tunelový proud, úzce souvisí s kombinovanou hustotou stavů vzorku a hrotu. Jednoduchou matematickou úpravou (1.2) je možno dostat častější vyjádření:

$$\frac{dI}{dV} / \frac{I}{V}. \quad (1.3)$$

Za předpokladu kovového charakteru hrotu s přibližně konstantní hustotou elektronových stavů v okolí Fermiho meze lze ukázat, že platí proporční vztah [6]:

$$\frac{dI}{dV} / \frac{I}{V} \propto \frac{\rho_{vzorek}(eV)}{\frac{1}{eV} \int_0^{eV} \rho_{vzorek}(E) dE}. \quad (1.4)$$

Je tedy zřejmé, že (1.3) je dobrou charakterizací výrazných vlastností LDOS vzorku.

1.5 Interpretace obrazu STM

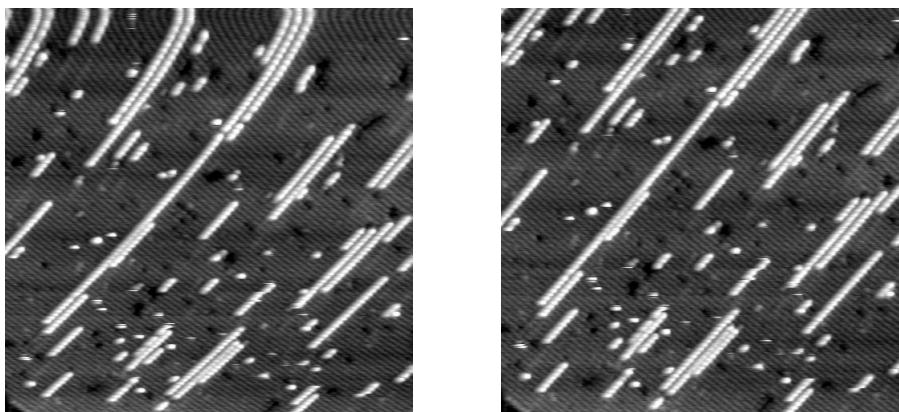
Z rovnice (1.1) plyne, že tunelový proud závisí nejen na vzdálenosti hrotu od vzorku, ale také na hustotě elektronových stavů hrotu a vzorku. Informaci získanou z STM je proto třeba považovat za více-složkovou. Jednou složkou je informace o topografii zkoumaného povrchu, druhou je pak informace o elektronové struktuře povrchu. Atomárně hladký povrch se může v STM jevit zvlněný v důsledku proměnné hustoty elektronových stavů. Exaktně řečeno: STM v módu konstantního proudu zobrazuje hladinu konstantní hustoty elektronových stavů.

Přesná interpretace obrazu z STM vyžaduje teoretické modely a výpočty elektronových struktur zkoumaného systému případně použití dodatečných povrchových metod jakými jsou LEED, RHEED, XPS apod.

1.6 Deformace obrazu

I při dobrém rozlišení mikroskopu nemusí být výsledný obraz optimální. Z několika důvodů může být obraz geometricky deformovaný. Dvěma hlavními důvody jsou:

Teplotní drift vzorku vůči hrotu. Ten vzniká v důsledku žíhání vzorku před měřením. Spolu se vzorkem se zahřívají a postupem času během experimentu chladnou i okolní části mikroskopu. Pod vlivem těchto teplotních změn dochází k jejich rozpínání/smršťování, což má za následek laterální drift vzorku vůči hrotu. Ačkoliv se tento drift pomalu mění v čase, v krátkých časových intervalech (řádově minuty) jej lze aproximovat lineární funkcí času a během měření snadno eliminovat přičtením lineárně se měnícího napětí v čase k ovládacímu napětí piezo-keramik.



Obrázek 1.4: Vlevo obraz deformovaný creepem piezo-keramiky v důsledku jejího posunu z koncové polohy (pravý dolní roh) do polohy počáteční (levý horní roh). Vpravo stejný obraz po nelineární logaritmické transformaci provedené námi vyvinutým programem (viz níže). Na obrázku jsou cínové řetízky na povrchu Si(100)2×1. Napětí na hrotu -2 V.

Deformace výsledného obrazu vinou plastického chování piezo-keramik - tzv. creep. Ta se výrazně projevuje při rychlé změně polohy - trvajících méně než 1 s - o vzdálenost v řádu desítek nm a větší. V takovém případě keramika „dotéká“ do výsledné polohy, což má za následek nelineární - logaritmickou - deformaci obrazu [7]. Tečení keramiky v důsledku záměrného posunu o velkou vzdálenost je možné eliminovat rozdělením posunu na několik kroků. Tečení keramiky

v důsledku nezáměrného posunu, který nastává vždy, když se keramika po naskenování oblasti vrací z koncové polohy do polohy výchozí (viz obr. 1.4), je možné eliminovat několika-vteřinovým čekacím intervalem mezi dvěma po sobě následujícími obrázky.

V průběhu práce jsme naprogramovali prostředí umožňující odstranit creep piezo-keramiky vzniklý v důsledku návratu skenovací hlavy z koncové pozice do pozice výchozí. Tento program je k práci přiložen na CD.

2. Povrch křemíku (100) s rekonstrukcí 2×1

Rekonstruovaný povrch Si(100) 2×1 je v dnešní době nejčastěji užívaným povrchem v elektronickém průmyslu. V porovnání s povrchy jiných hlavních rovin je jeho rekonstrukce jednoduchá, a z toho důvodu detailně prozkoumaná a popsána. Anizotropie, kterou vykazuje, dává možnost základního výzkumu růstu jednodimenzionálních (1-D) objektů, které na tomto povrchu některé látky samo-organizovaně vytvářejí a které by mohly hypoteticky sloužit jako vodiče v nanoelektronických součástkách.

2.1 Nerekonstruovaný povrch křemíku (100)

Elektronová konfigurace atomu křemíku v základním stavu podle nejbližšího vzácného plynu je $[\text{Ne}]3s^23p^2$. V průběhu růstu krystalu Si dochází k excitaci elektronů v atomech a následné hybridizaci atomových orbitalů [8]. Atomy křemíku přechází ze základního stavu do stavu $[\text{Ne}]sp^3sp^3sp^3sp^3$, kde každý atom disponuje čtyřmi rovnocennými sp^3 orbitaly. Pomocí nich se atomy Si v krystalu váží silně směrovými kovalentními σ vazbami. Křemík krystalizuje stejně jako většina prvků IV. skupiny v krystalové mříži diamantového typu. Mřížová konstanta elementární FCC buňky krystalu křemíku je $a = 5.43 \text{ \AA}$ a vzdálenost mezi nejbližšími sousedy $\sqrt{3}a/4 = 2.45 \text{ \AA}$ [9].

Štípeme-li krystal podél hlavní krystalické roviny (100), dostaneme nerekonstruovaný povrch s čtvercovou symetrií a mřížkovou konstantou $a/\sqrt{2} = 3.84 \text{ \AA}$ (viz obrázek 2.1 (a)). Ze tří hlavních rovin (111, 100, 110) má rovina (100) nejmenší hustotu atomů, ale nejvyšší povrchovou energii (viz tabulka 2.1). Důvodem vysoké povrchové energie jsou dvě přerušené nenasycené vazby na jeden povrchový atom křemíku, které vzniknou při štípání krystalu. Jednou z možností snížení povrchové energie je rekonstrukce povrchu, která má na rozdíl od relaxace za následek změnu symetrie povrchu.

	(100)	(110)	(111)
Atomová hustota [$10^{14}/\text{cm}^2$]	6,78	9,59	15,66
Povrchová energie [J/cm^2]	2,13	1,51	1,23

Tabulka 2.1: Hustota atomů a povrchová energie některých hlavních rovin. Převzato z [10].

2.2 Povrchové rekonstrukce Si(100)

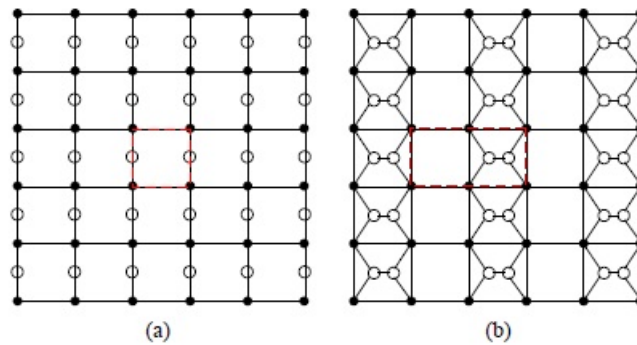
Snížení počtu nenasycených vazeb (tzv. „dangling bonds“) je průvodním jevem rekonstrukce povrchu Si(100).

Zahřátím krystalu nad kritickou teplotu (≈ 1200 °C) dojde v důsledku tepelných kmitů k přiblížení dvou sousedních povrchových atomů. Zároveň dojde k překryvu jejich z poloviny zaplněných sp^3 orbitalů. Silná interakce mezi orbitály způsobí jejich dehybridizaci na orbitály typu p ($p_x + p_y$) a orbitály typu s ($s + p_z$) [11]. Orbitály typu p ležící v rovině povrchu vytvoří můstkovou σ vazbu, zatímco orbitály typu s ležící kolmo k povrchu vytvoří slabou π vazbu (viz obrázek 2.2(a)). Takto vázané dvojice atomů se označují jako symetrické dimery a na povrchu se formují do dlouhých dimerových řádků. Vzniká tak symetrická rekonstrukce povrchu 2×1 (viz obrázek 2.1 (b)).

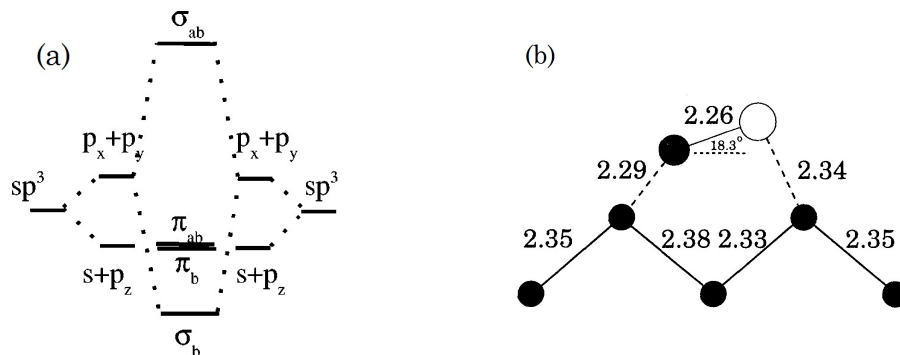
Snížení povrchové energie procesem dimerizace je výraznější než její zvýšení v důsledku elastické deformace vazeb při přiblížení atomů. Výsledné snížení energie činí 1.8 ± 0.1 eV na dimer [12].

Ukazuje se [13], že symetrická konfigurace dimerů není energeticky stabilní a že systém přechází do energeticky stabilního stavu deformací symetrického dimeru a vytvořením asymetrického dimeru. Jeden z atomů se při tomto procesu přiblíží k druhé vrstvě atomů, zatímco druhý atom se od druhé vrstvy vzdálí (viz obrázek 2.2(b)). Zároveň dojde v rámci dimeru k přeskupení náboje z atomu položeného níže na atom položený výše, což se dá popsat jako vyprázdnění sp^3 orbitalu jednoho atomu a zaplnění sp^3 orbitalu druhého atomu. Povrchová energie se tímto procesem sníží o dalších 0.12 ± 0.01 eV na dimer [12]. Přeskupením náboje získá π vazba částečně iontový charakter. V důsledku toho dojde k rozestoupení π vazebného a π^* antivazebného stavu a vzniku $0,9$ eV širokého zakázaného pásu [14] a přechodu od kovového k polovodivému charakteru povrchu. Tuto situaci ilustruje obrázek 2.3 porovnávající vypočtené pásové struktury a LDOS změřené pomocí STS.

Vytvoření asymetrických dimerů vede k mechanickému pnutí po-



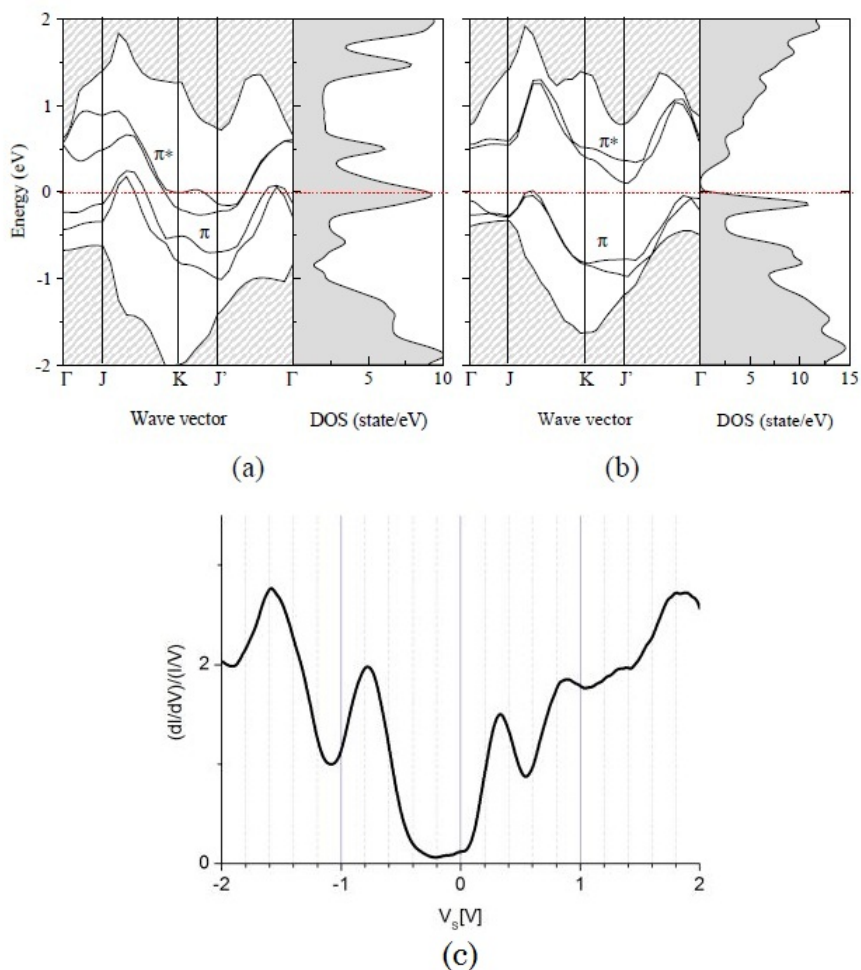
Obrázek 2.1: V obrázcích prázdné kroužky značí atomy 1. vrstvy a černé kroužky atomy v druhé vrstvě. (a) Symetrický nerekonstruovaný povrch roviny Si(100). (b) Rekonstruovaný povrch se symetrií 2×1 a patrnými dimerovými řádky. Převzato z [15].



Obrázek 2.2: (a) Schéma dehybridizace atomových orbitalů a vytvoření σ a π vazby při formování symetrických dimerů. Převzato z [16]. (b) Geometrie asymetrického dimeru. Převzato z [12].

vrchu. Pnutí může být částečně sníženo periodickým střídáním asymetrických dimerů s opačným sklonem - 0,08 eV na dimer [15]. Periodickým opakováním asymetrických dimerů s opačnými sklony můžeme dostat dvě různé symetrie povrchu. Dochází-li k periodické změně sklonu pouze v rámci dimerových řádků, je výsledkem povrch s rekonstrukcí $p(2 \times 2)$. Dochází-li k periodickému střídání sklonu dimerů i kolmo k dimerovým řádkům, jedná se o rekonstrukci $c(4 \times 2)$. Výše jmenované jsou dvě nejstabilnější rekonstrukce povrchu Si(100). Energetický rozdíl mezi oběma rekonstrukcemi je $\approx 0,002$ eV na dimer ve prospěch rekonstrukce $c(4 \times 2)$.

Při teplotách nad 120 K dochází v průběhu času v rámci jednotli-

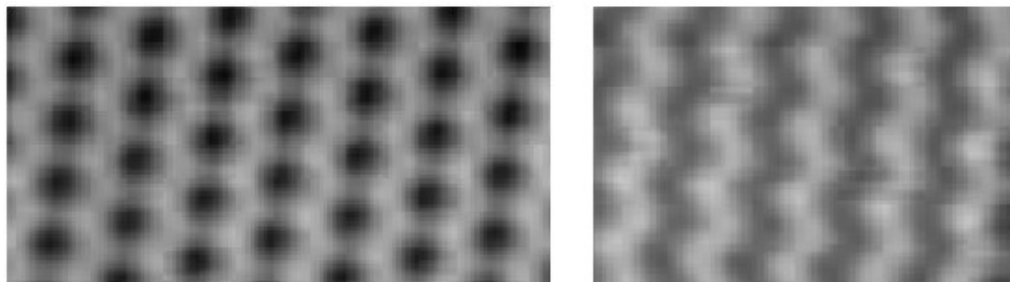


Obrázek 2.3: (a) Pásová struktura a DOS rekonstruovaného povrchu se symetrickými dimery (b) Pásová struktura a DOS rekonstruovaného povrchu asymetrickými dimery (c) LDOS křemíkového dimeru. Obrázky (a),(b) jsou převzaty z [15]. (c) s laskavým svolením M. Setvína

vých dimerů ke změně jejich sklonu tzv. „flip-flop motion“. Při pokojové teplotě je frekvence překlápění vyšší než skenovací rychlost STM. To způsobuje, že v STM pozorujeme v čase vystředovanou polohu atomů v dimerech a povrch se jeví s rekonstrukcí $p(2 \times 1)$.

Při teplotách pod 120 K začíná být na povrchu pozorovatelné naklonění některých dimerů a s klesající teplotou počet pozorovaných nakloněných dimerů přibývá. Hovoří se o vratném fázovém přechodu druhého druhu [17], kdy rekonstrukce $p(2 \times 1)$ přechází postup-

ně v $p(2 \times 2)$. Okolo 4 K dochází k přechodu na rekonstrukci $c(4 \times 2)$. Obě „nizkotepelné“ rekonstrukce mohou být pozorovány i při vyšších teplotách, a to v důsledku „zamrznutí“ překlápění dimerů v blízkosti schodů nebo některých povrchových defektů [14].



Obrázek 2.4: Zobrazení rekonstrukcí při nízkých teplotách pomocí STM. Vlevo rekonstrukce $c(4 \times 2)$. Vpravo rekonstrukce $p(2 \times 2)$. Převezato z [15].

2.3 Schody

V důsledku malé úhlové odchylky (řádově desetiny stupně) od směru podél požadované roviny při štípání krystalu (tzv. „miscut“) není reálný povrch tvořen jednou velkou rovinou, ale souborem teras a schodů. Podle orientace dimerových řádků vzhledem k hranám teras se rozlišují dva typy teras a čtyři druhy schodů [18, 19]:

Terasa typu A Terasa tvořená dimerovými řádky, které jsou rovnoběžné se schodem vytvořeným terasou.

Terasa typu B Terasa tvořená dimerovými řádky, které jsou kolmé na schod vytvořený terasou.

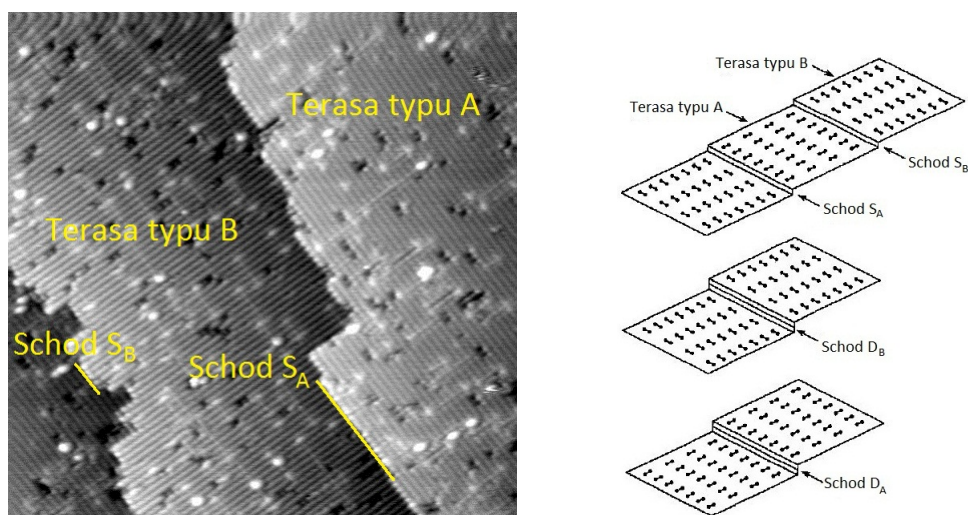
Schod S_A Atomární schod vytvořený terasou typu A, rovnoběžný s dimerovými řádky terasy.

Schod S_B Atomární schod vytvořený terasou typu B, kolmý k dimerovým řádkám terasy.

Schod D_A Dvě atomární roviny vysoký schod mezi dvěma terasami typu A, rovnoběžný s dimerovými řádky.

Schod D_B Dvě atomární roviny vysoký schod mezi dvěma terasami typu B, kolmý k dimerovým řádkům.

V [18] se ukazuje, že nejnižší energii formování mají schody typu S_A a že energetičtěji výhodnější oproti kombinaci schodů S_A+S_B jsou schody D_B .



Obrázek 2.5: Vlevo STM obraz povrchu křemíku s vyznačenými některými schody a terasami. Vpravo schéma jednotlivých typů schodů a teras - obrázek převzat z [19].

2.4 Defekty na povrchu $\text{Si}(100)2 \times 1$

Reálný povrch křemíku kromě teras a schodů obsahuje také řadu defektů. Ty můžeme rozdělit na strukturní defekty a defekty vzniklé kontaminací. Strukturní defekty jsou výsledkem snahy povrchu snižovat pnutí vzniklé rekonstrukcí. Defekty vzniklé kontaminací pak mají svůj původ převážně ve zbytkové atmosféře v experimentální aparatuře. V UHV podmínkách lze nejčastěji pozorovat čtyři základní typy defektů [14, 20]:

A defekt Strukturní defekt. Jedná se o jeden chybějící dimer v dimerové řádce.

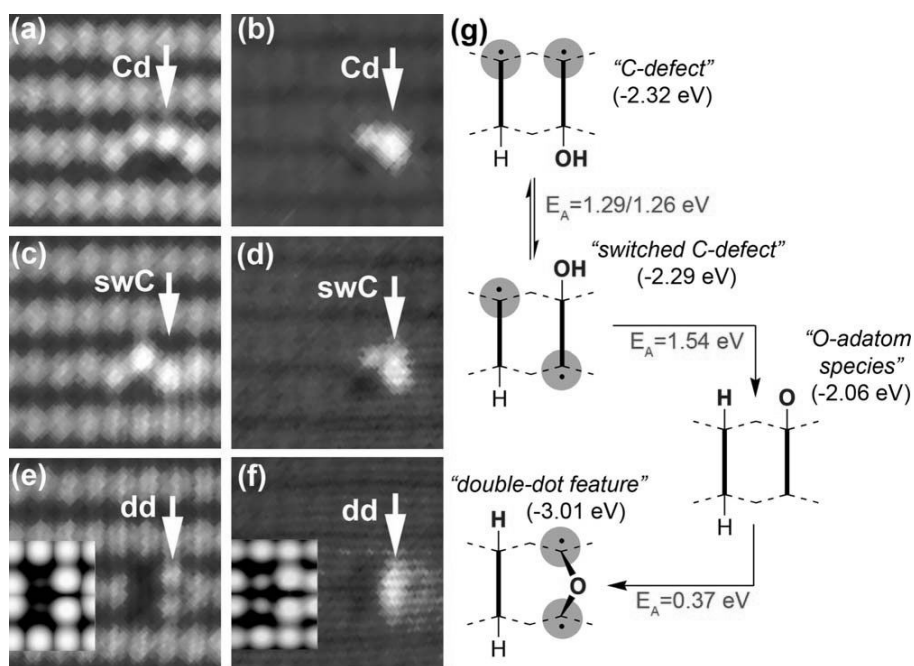
B defekt Strukturní defekt. Jedná se o dva chybějící dimery v dimerové řádce.

Split-off defekt Defekt vzniklý kontaminací vzorku atomy Ni nebo W. V STM se jeví jako A defekt oddělený od B defektu jedním dimerem. Blíže o struktuře tohoto defektu viz [20].

C defekt Defekt vzniklý kontaminací. Jedná se o disociativně adsorbovanou molekulu vody. Hydroxilová skupina OH a vodík H jsou na stejné straně dimerové řádky navázány na dvou sousedních dimerech [21, 22, 23].

Obrázky 2.6 (a), (b), (g) ukazují vedle struktury C-defektu i jeho zobrazení pomocí STM. Ostatní obrázky pak zachycují různé modifikace C-defektu, které se na povrchu Si(100)2×1 mohou vyskytovat a které se liší vzhledem, strukturními a fyzikálními vlastnostmi. „Přepínání“ mezi jednotlivými konfiguracemi může být aktivováno buď tepelně nebo interakcí C-defektu s hrotem STM [24].

Na rozdíl od A, B a split-off defektů hrají C-defekty důležitou roli při epitaxním růstu některých kovů - mohou totiž sloužit jako nukleační centra [25]. V jejich blízkosti dochází rovněž často k „zamrznutí“ zvlnění dimerových řádků.



Obrázek 2.6: Různé modifikace C-defektů včetně aktivačních energií přechodu mezi jednotlivými modifikacemi. Převzato z [23].

3. Kovy III. a IV. skupiny na povrchu Si(100)2×1

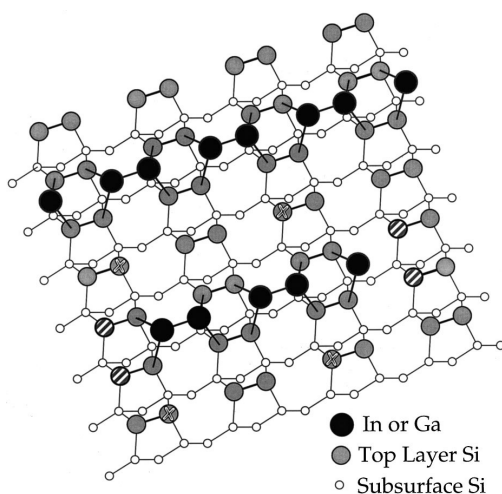
Společným rysem kovů III. skupiny (Al, In, Ga) a IV. skupiny (Sn, Pb) deponovaných na povrch Si(100)2×1 je samo-organizovaný růst dlouhých atomárních řetízků při pokrytích menších než 0,5 mono-vrstvy (1 mono-vrstva = $6,8 \times 10^{14}$ atomů·cm⁻²). Tyto řetízky rostou kolmo k dimerovým řádkům povrchové rekonstrukce. Řetízky jsou tvořeny dvojicemi atomů - dimery. Jejich lokální hustota elektronových stavů (LDOS) se vyznačuje existencí zakázaného pásu. Vznik zakázaného pásu má stejně jako u křemíkových dimerů původ v zaplnění resp. vyprázdňení elektronových orbitalů atomů v rámci dimeru.

Jednotlivé kovy se navzájem liší ve vlastnostech jako jsou: stabilita konců řetízků tvořených monomerem, nukleace řetízků na C-defektech, míra anizotropie difúzních bariér, aktivační energie odpojení atomu od řetízku apod.

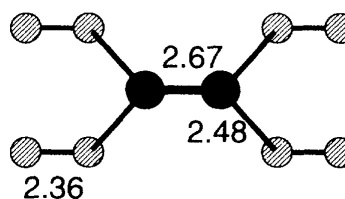
3.1 Povrchová polymerizační reakce

Model vysvětlující růst 1-D atomárních řetízků navrhli Brocks et al. [26] a proces růstu nazvali „povrchovou polymerizační reakcí“:

Dva atomy migrující po povrchu mají vysokou pravděpodobnost vytvoření stabilnějšího útvaru - dimeru. Dimery vznikají v brázdách mezi dimerovými řádky rekonstrukce a každý atom kovového dimeru je navázán na dva sousední dimery rekonstrukce povrchu (viz obrázek 3.1). Vytvořením dimeru a jeho navázáním k povrchu dojde k přerušení π vazeb mezi křemíkovými atomy ve všech 4 zúčastněných křemíkových dimerech. Ty atomy zúčastněných křemíkových dimerů, které se nepodílí na vazbě se vzniklým kovovým dimerem, díky tomu disponují jedním valenčním elektronem a působí jako záchytná místa pro další migrující atomy adsorbátu. Třetí atom tímto místem zachycený působí sám jako záchytné místo pro další atom, s kterým opět vytvoří dimer.



Obrázek 3.1: Schéma růstu 1-D atomárních řetízků principem povrchové polymerizační reakce. Šrafované atomy křemíkové rekonstrukce označují místa pro záchyt dalších migrujících atomů. Převzato z [27].



Obrázek 3.2: Geometrický model hliníkového dimeru včetně délek jednotlivých vazeb. Obrázek převzat z [26].

3.2 Hliník na $\text{Si}(100)2 \times 1$

Několik studií zabývajících se adsorpcí kovů III. a IV. skupiny na povrchu $\text{Si}(100)2 \times 1$ [16, 26, 28, 29, 30, 31] se zabývalo určením adsorpčních pozic atomů a dimerů, stabilitou vzniklých útvarů a v neposlední řadě určením difúzních bariér pro migraci atomů po povrchu.

Jedna z prvních teoretických studií [26] zkoumající adsorpci a první fáze růstu hliníku na $\text{Si}(100)2 \times 1$ kromě zavedení modelu povrchové polymerizační reakce určila geometrické parametry hliníkového dimeru (viz obrázek 3.2) a stanovila hodnoty difúzních bariéry. Difúzní bariéry vykazovaly značnou anizotropii (0, 1 eV a 0, 3 eV), přičemž nižší byla bariéra pro přeskok atomu ve směru kolmém na dimerové řádce povrchové rekonstrukce.

V nedávno publikované podrobné ab-initio studii od Albao et al. [29] byly na základě vypočtené mapy povrchové potenciální energie atomu hliníku na povrchu $\text{Si}(100)2 \times 1$ rovněž stanoveny difúzní bariéry, které jsou však v přímém rozporu s [26] - jako nižší je stanovena bariéra pro přeskok podél dimerových řádků rekonstrukce. Potenciální energie atomu hliníku na povrchu $\text{Si}(100)$ vypočtená v [29] je

zobrazena na obrázku (3.3). Absolutní minima odpovídající stabilním adsorpčním pozicím jsou označena písmenem M. Potenciální energie atomu v této pozici je položena do nuly a slouží jako reference pro potenciální energie v jiných místech povrchu (viz níže):

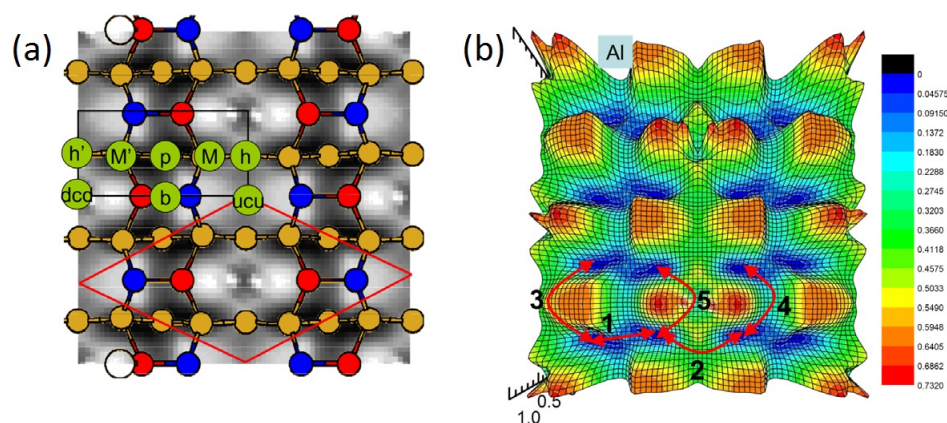
ucu: Pozice v ose mezi dimerovými řádky mezi dvěma dimery. Bližší atomy sousedních křemíkových dimerů jsou v nakloněném dimeru položeny výše - „*cave site*“

dcd: Pozice v ose mezi dimerovými řádky mezi dvěma dimery. Bližší atomy sousedních křemíkových dimerů jsou v nakloněném dimeru položeny níže - „*cave site*“

p: Pozice v ose křemíkového dimerového řádku mezi dvěma dimery - „*pedestal site*“

b: Můstková pozice nad křemíkovým dimerem - „*bridge site*“

h: Pozice v ose mezi dimerovými řádky ve středu mezi polohami ucu a dcd - „*hollow site*“



Obrázek 3.3: (a) Význačná minima a maxima potenciální energie atomu hliníku na povrchu Si(100) (b) Potenciální energie atomu hliníku na povrchu Si(100) s vyznačenými 5 možnými cestami pro přeskok atomu z jedné adsorpční pozice M do druhé. Převzato z [29].

Výpočty dávají 5 možných difúzních cest pro přeskok atomu Al z jedné pozice M do sousední pozice M. Odpovídající efektivní bariéry jednotlivých cest shrnuje tabulka 3.1.

Pro přeskok atomu do ekvivalentní pozice kolmo k dimerovým řádkům musí atom projít vždy cestami 1 a 2. Proto je za efektivní difúzní bariéru zvolena vyšší bariéra, která pohyb nejvíce brzdí. Pro přeskok atomu do ekvivalentní pozice podél dimerových řádků vychází nejvýhodněji střídání cest 1-4-1 a 4. Z těchto dvou cest je za efektivní difúzní bariéru opět zvolena hodnota nejvyšší, která nejvíce pohyb brzdí.

Pozice	E (eV)
M	0,000
p	0,036
ucu	0,476
dcd	0,310
b	0,305
h	0,431

Cesta	E(eV)
1 (M-p-M)	0,175
2 (M-h-M)	0,466
3 (M-h-ucu-h-M)	0,499
4 (M-p-b-p-M)	0,305
5 (M-h-dcd-h-M)	0,626

Tabulka 3.1: Hodnoty potenciální energie atomu hliníku na povrchu Si(100) ve vybraných bodech povrchu a efektivní difúzní bariéry pro vybrané migrační cesty

Výsledné difúzní bariéry pro pohyb atomu ve směru kolmo a podél dimerových řádků shrnuje tabulka 3.2.

Difúzní bariéra	E(eV)
E_{\perp}	0,466
E_{\parallel}	0,305

Tabulka 3.2: Difúzní bariéry ve směru kolmém na dimerové řádky E_{\perp} a podél dimerových řádek E_{\parallel} . Převzato z [29].

Výraznou anizotropií difúzních bariér se hliník liší od india a galia, u nichž se dá hovořit o izotropních difúzních bariérách.

Odlišné chování vykazuje hliník i v případě stability zakončení řetězců monomerem. Během žádného experimentu nebylo takové zakončení pozorováno, což ukazuje na jeho nízkou stabilitu. Toto tvrzení je podpořeno výpočty z výše citované práce [29], z nichž plyne vysoká

stabilita dimerových konců a nestabilita konců monomerových (viz tabulka 3.3). Výpočty však nadsazují nestabilitu monomerových zakončení, a proto je třeba považovat je pouze za kvalitativně správné odhady. Sami autoři řeší tento problém nulovou hodnotou aktivační energie pro odpojení monomeru od řetízku.

	ΔE_1	ΔE_2	ΔE_3	ΔE_4
Řetízek vázaný k C-defektu	0.229	-0.964	0.061	-0.758
Řetízek nevázaný k C-defektu	0.594	-0.745	0.056	-0.750

Tabulka 3.3: Vazebné energie (eV) koncových atomů hliníkových řetízků pro různě dlouhé řetízky. Uvedeny jsou hodnoty pro řetízek nukleovaný na C-defektu a řetízek „volný“. Hodnoty energií byly vypočteny podle rovnice $\Delta E_n = E_n - E_{n-1} - \mu_{metal}$, kde E_i značí celkovou energii řetízku délky i (E_0 je tedy energie čistého povrchu Si) a μ_{metal} značí objemovou hodnotu elektrochemického potenciálu hliníku. Převezato z [29].

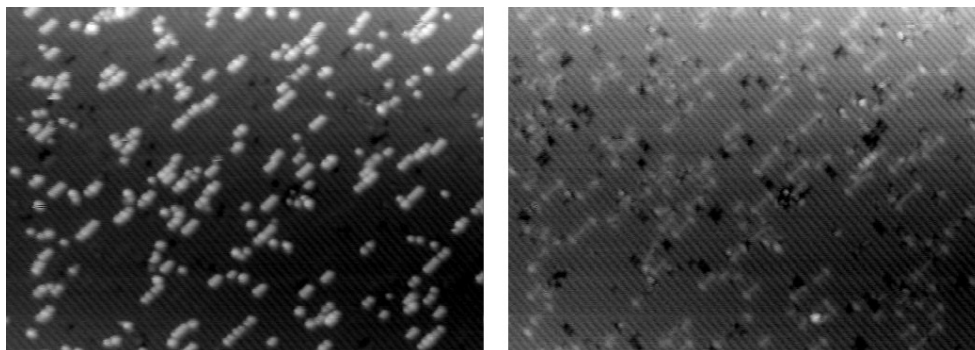
Vůči C-defektům je hliník inertní a nukleuje homogenně (viz tabulka 3.3). To je v kontrastu s chováním In a Ga, které nukleují i heterogenně na C-defektech.

3.2.1 Elektronové vlastnosti

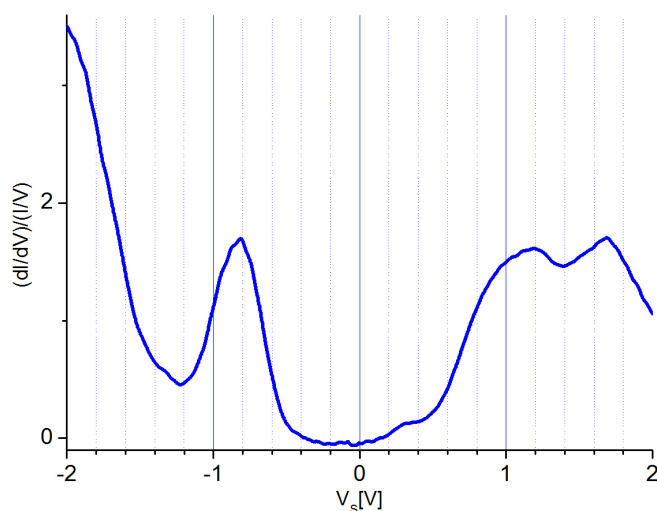
Elektronová konfigurace hliníku podle nejbližšího vzácného plynu je $[\text{Ne}]3s^23p^1$. Při procesu růstu hliníkových řetízků dochází k hybridizaci atomových orbitalů. Místo jednoho valenčního elektronu disponuje pak hliníkový atom 3 valenčními elektrony. Dvěma se váže na dva sousední atomy povrchové rekonstrukce a pomocí třetího vytvoří σ vazbu s druhým hliníkovým atomem, s kterým tvoří dimer. Elektronová konfigurace atomu hliníku v dimery je velmi blízká $[\text{Ne}]sp^2sp^2sp^23p$, přičemž všechny tři sp^2 orbitály jsou zužitkovány na nasycení tří σ vazeb a hliníkovému atomu v dimery zůstává prázdný p orbital. Překryvem prázdných p orbitalů dvou atomů v dimery dochází ke vzniku prázdného π vazebného stavu a prázdného π^* anti-vazebného stavu. Ty jsou zodpovědné za odlišný kontrast při zobrazování hliníkových dimerů pomocí STM v prázdných a plných stavech [32]. V prázdných stavech, kdy elektrony tunelují z hrotu do vzorku se hliníkové dimery zobrazují jako výrazně světlé objekty. V plných stavech se naopak jeví

nevýrazné (viz obrázek 3.4).

LDOS hliníku pořízené pomocí STS je zobrazeno na obrázku 3.5.



Obrázek 3.4: Vlevo je obrázek hliníkových řetízků na povrchu $\text{Si}(100)2 \times 1$ v prázdných stavech (-2 V na hrotu). Vpravo obrázek téže oblasti v plných stavech (+2 V na hrotu).



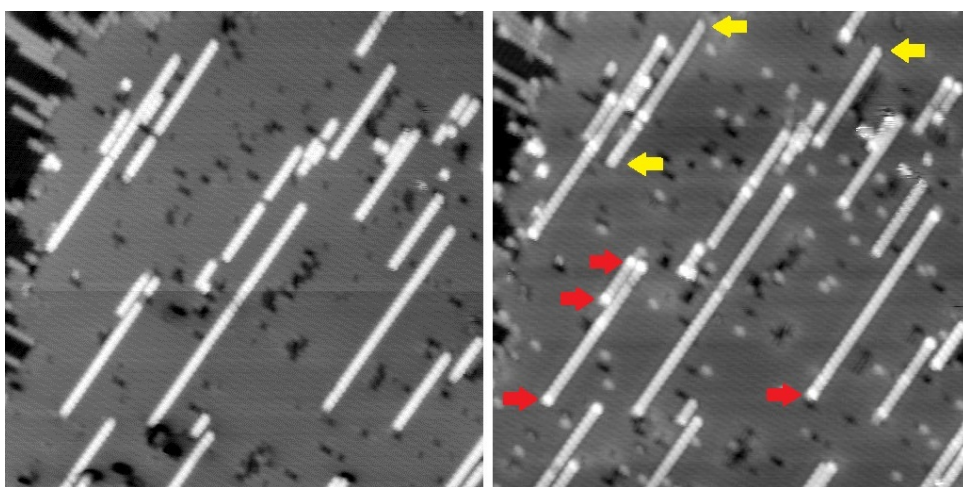
Obrázek 3.5: LDOS spektrum hliníkového dimeru. S laskavým svolením M. Setvína.

3.3 Cín na povrchu $\text{Si}(100)2 \times 1$

Experimentální a teoretické studie [33, 34] zabývající se růstem cínu na povrchu $\text{Si}(100)2 \times 1$ se podrobně věnovaly elektronové a geometrické struktuře vznikajících objektů od pokrytí menších než 0,5 ML

až po pokrytí 2 ML. Žádná doposud publikovaná práce se nezabývala stabilitou vznikajících objektů ani difúzními bariérami. Pouze v [29] jsou zmiňovány nepublikované výsledky naznačující stejnou anizotropii difúzních bariér jako v případě hliníku. Vztah nukleace k C-defektům je okrajově zmiňován v [28] kde se hovoří o heterogenní nukleaci stejně jako v případě india a galia.

V [34] bylo v STM pozorováno zakončení cínových řetízku odlišné od zakončení řetízku dimerem. Jednalo se o maximum vyšší než maxima příslušející dimerům posunuté blíže ke středu řetízku. Toto zakončení bylo identifikováno jako zakončení monomerem (viz obrázek 3.6).



Obrázek 3.6: Cínové řetízky na povrchu Si(100)2×1. Vpravo je obrázek v prázdných stavech. Žluté šipky ukazují na zakončení řetízku dimerem. Červené šipky ukazují na zakončení identifikovaná v [34] jako zakončení monomerem. Vlevo obrázek stejné oblasti v plných stavech. V plných stavech není rozdíl mezi různými typy zakončení řetízku tak patrný. Obrázek byl pořízen během našich experimentů.

3.3.1 Elektronové vlastnosti

Elektronová konfigurace cínu podle nejbližšího vzácného plynu je [Kr]-4d¹⁰5s²5p². Při růstu cínových řetízku a vytváření dimerů dochází stejně jako při růstu krystalu Si k hybridizaci atomových orbitalů a vytvoření čtyř z poloviny zaplněných sp³ orbitalů. Dva se využijí na vytvoření dvou σ vazeb s dvěma atomy sousedních dimerů substrátu. Zbylé pak dehybridizují na orbitály typu s ($s + p_z$) a p ($p_x + p_y$) a podílí se

na vytvoření σ a π vazby s druhým atomem cínu v dimeru. Obsazený π vazebný stav a neobsazený π^* anti-vazebný stav ovlivňují stejně jako u hliníku kontrast cínových dimerů při zobrazování v prázdných a plných stavech. Cínové dimery se jeví jako světlé objekty při zobrazení v obou případech (viz obrázek 3.6).

Z experimentů [34] a teoretických výpočtů [35] vyplývá, že v rámci řetízků dochází k naklopení jednotlivých dimerů stejným procesem, jako dochází k naklopení dimerů v rámci křemíkových dimerových řádek - přesun náboje na jeden atom za jeho současného vyzdvižení. Řetízky nejsou tvořeny pouze asymetrickými dimery, ale jsou tvořeny směsicí asymetrických a symetrických dimerů [34]. U cínových řetízků nedochází v průběhu času ke změně sklonu dimerů.

4. Bimetalické kombinace kovů III. a IV. skupiny na Si(100)2×1

Odlišný počet valenčních elektronů v atomech kovů III. a IV. skupiny dal vzniknout hypotéze o možné vodivosti řetězků obsahujících smíšené dimery:

V rámci smíšeného dimeru nemůže dojít k přesunu náboje z jednoho atomu na druhý za účelem zaplnění/vyprázdnění orbitalů, protože kov III. skupiny disponuje prázdným orbitalem a kov IV. skupiny disponuje z poloviny zaplněným orbitalem. Mezi vazebným π a anti-vazebným π^* stavem tak nevzniká zakázaný pás a hypoteticky by elektronová struktura smíšeného dimeru měla vykazovat kovový charakter.

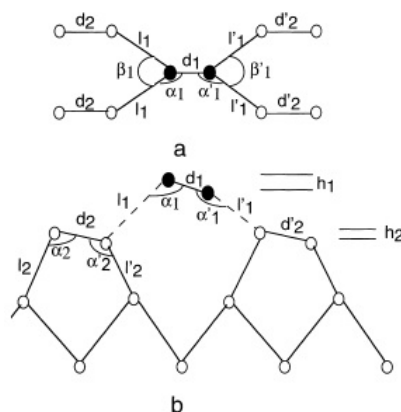
Téma je to poměrně nové a neexistuje zatím mnoho publikací, které by se jím zabývaly [16, 32, 35].

4.1 Kombinace In a Sn

Výsledky ab-initio výpočtů geometrie homogenních a heterogenních dimerů obsahujících kovy Sn a In [35] shrnuje tabulka 4.1. Na první pohled je zřejmé, že cínový dimer je asymetrický s výškovým rozdílem mezi atomy 0,71 Å, indiový dimer je v podstatě vodorovný, s výškovým rozdílem 0,02 Å a smíšený In-Sn dimer je asymetrický s výškovým rozdílem 0,29 Å s indiovým atomem položeným níže a cínovým atomem položeným výše. Při adsorpci dimerů dojde ke změně sklonu křemíkových dimerů substrátu, které z asymetrického stavu přejdou do stavu symetrického. Výsledky jsou ve shodě s jednoduchou představou geometrie atomových orbitalů při zaplnění/vyprázdnění „dangling bond“ orbitalu [36].

V úvodu této kapitoly bylo vysvětleno, proč v rámci smíšeného dimeru nemůže dojít k přesunu náboje z jednoho atomu na druhý. Případný přesun náboje by vyžadoval zapojení dvou smíšených dimerů. V [35] provedli ab-initio výpočty pro systém dvou smíšených In-Sn dimerů pro případy In-Sn|In-Sn a In-Sn|Sn-In. Překvapivý výsledek naznačuje, že v obou konfiguracích jeden z asymetrických dimerů přejde do symetrického stavu, zatímco druhý dimer zvětší své naklopení. Takové chování naznačuje, že dochází k transferu náboje, a to z cínového atomu v jednom dimeru na cínový atom v druhém dimeru. Ten

	Si-Si	Sn-Sn	In-In	Sn-In
d [Å]	2,30	3,04	2,92	2,98
l [Å]	2,39	2,80	2,71	2,73
l' [Å]	2,33	2,69	2,70	2,71
h [Å]	0,60	0,71	0,71	0,71
α [°]	89,1	98,2	117,2	107,4
α' [°]	122,4	130,3	115,5	123,2
β [°]	107,8	79,2	86,2	84,1
β' [°]	112,0	85,1	86,2	85,5



Tabulka 4.1: Geometrické parametry homogenních a heterogenních dimerů.

Obrázek 4.1: Elementární buňka krystalu křemíku.

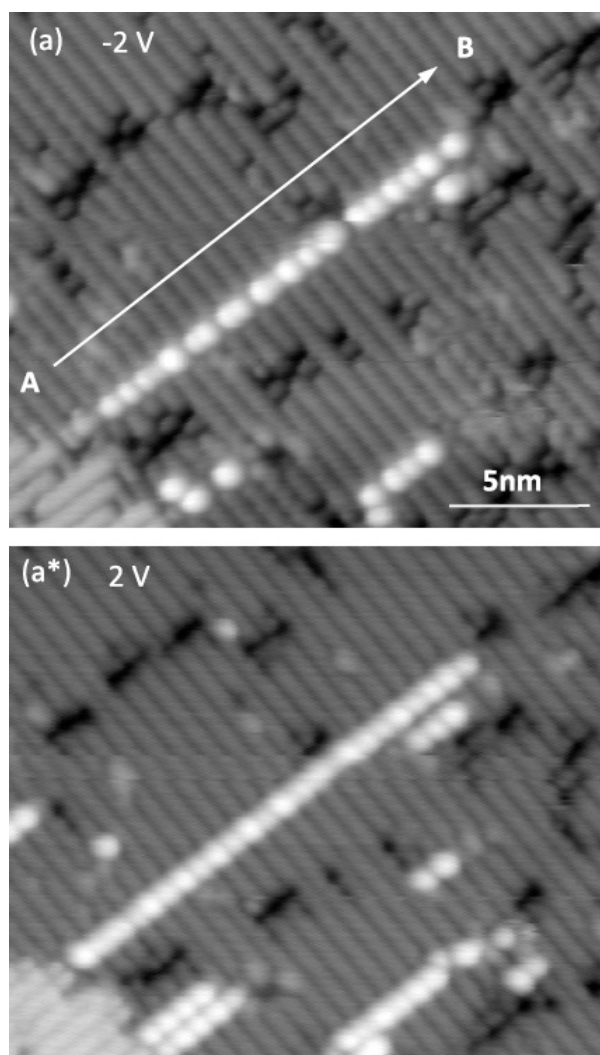
dimer, jehož cínový atom vyprázdní svůj orbital přechází do symetrického stavu, dimer s cínovým atomem se zaplněným orbitalem naopak zvětšuje naklopení. Důsledkem tohoto procesu je přechod od kovového charakteru smíšených dimerů k charakteru polovodivému.

4.2 Kombinace Al a Sn

Dosud nebyly publikovány žádné studie heterogenních dimerů obsahujících hliník a cín. Jediná nám známá práce, která se touto kombinací zabývala, byla diplomová práce P. Zimmermanna [37], v níž jsou zároveň zmiňovány předběžné teoretické výpočty prof. L. Jurczyszyna.

V této diplomové práci byly využity poznatky o systému In-Sn a úspěšně aplikovány na systém Al-Sn pro identifikaci homogenních a heterogenních symetrických a asymetrických dimerů. Řetězec obsahující homogenní a heterogenní dimery s různým sklonem dimerů je na obrázku 4.2. Spolu s ním je uveden diagram ukazující dimery obsažené v řetězku spolu s informací o jejich symetrii/asymetrii.

Předběžné výpočty ukazují, že řetězky by měly obsahovat převážně smíšené dimery Al-Sn.



Obrázek 4.2: Řetízek obsahující smíšené dimery Al-Sn. Nahoře záznam v plných stavech, dole pak v prázdných stavech. Převzato z [37].

Níže je uvedeno atomární složení řetízku z obrázku 4.2 od bodu A do bodu B čteno po řádcích. Hvězdička označuje jednak asymetrický dimer a dále pak, který atom v asymetrickém dimeru je výše položený. Pro podrobný rozbor viz [37].

A	AlAl	SnSn*	SnSn*	SnSn*	AlSn	*SnAl	AlSn	*SnAl	B
	AlSn	*SnAl	AlSn*	SnSn	*SnAl	*SnSn	*SnSn	AlAl	
	AlSn*	SnSn	SnSn*	SnSn*	AlSn*	AlSn	*SnAl	Cdefekt	

5. Růstové charakteristiky a jejich škálování

Tenké vrstvy v prvních fázích růstu, kdy se na povrchu vyskytují osamocené ostrůvky různé velikosti (rozuměj s různým počtem atomů), je možné charakterizovat několika veličinami. Tyto tzv. růstové charakteristiky jsou jedinečné pro každý zkoumaný systém a mohou poskytnout informace o takových parametrech systému jakými jsou velikosti difúzních bariér nebo interakční energie mezi atomy. Mezi nejčastěji užívané růstové charakteristiky patří: střední velikost ostrůvku, střední hustota ostrůvků a rozdělení velikostí ostrůvků.

Cílem různých škálovacích teorií [38, 39, 40, 41] bylo nalezení funkčních závislostí („škálování“) mezi těmito růstovými charakteristikami a parametry jako pokrytí Θ a poměr difuzivity atomů ku rychlosti depozice \mathcal{R} . Pro střední velikost ostrůvku $\langle s \rangle$ a střední hustotu ostrůvků N_{avg} (vztaženo na počet difúzních pozic) byly odvozeny poměrně přesné a jednoduché mocninné závislosti

$$\langle s \rangle \approx \Theta^{-\omega} \mathcal{R}^\chi \quad (5.1)$$

$$N_{avg} \approx \Theta^{\omega+1} \mathcal{R}^{-\chi}, \quad (5.2)$$

kde exponenty χ a ω přímo souvisí s velikostí kritického ostrůvku¹. Pro rozdělení velikostí ostrůvků platí mnohem komplikovanější vyjádření. Bartelt a Evans [39] pomocí kMC simulací zkoumali velmi jednoduchý zato velmi častý případ růstu tenkých vrstev - ireversibilní růst bez nukleace na defektech s izotropní resp. anizotropní difúzí, která je několika-řádově vyšší než depoziční rychlost - a navrhli vyjádření pro rozdělení velikostí ostrůvků N_s ve tvaru:

$$N_s \approx \frac{\Theta}{\langle s \rangle^2} g\left(\frac{s}{\langle s \rangle}\right), \quad (5.3)$$

kde s je velikost ostrůvku a $\langle s \rangle$ je střední velikost ostrůvku a pro funkci g platí normovací podmínky $\int_0^\infty g(x) dx = 1$ a $\int_0^\infty xg(x) dx = 1$.

¹Velikost kritického ostrůvku je taková velikost, kdy přidáním dalšího atomu už se ostrůvek nerozpadá. Pro ireversibilní růst je velikost kritického ostrůvku rovna 1

Vlastnosti škálovací funkce g

V [39] bylo ukázáno, že funkce g vystupující ve vztahu 5.3 je pro malá pokrytí² na něm nezávislá a má jedno dobře definované maximum kolem hodnoty 1 (tzv. mono-modální charakter).

Několik prací se snažilo najít matematické vyjádření funkce g na základě řešení kinetických rovnic růstu tenkých vrstev. První výsledky dávaly funkci g , která měla v bodě 1 singularitu. Až v [39] došli autoři k matematickému předpisu pro funkci g , který dával v bodě 1 dobře definované maximum a v celém svém průběhu se dobře shodovala s daty z kMC simulací. Nutno zmínit i práci [41], která je zaměřena čistě na určení matematických předpisů funkce g pro různé mechanismy růstu tenkých vrstev.

Další studie pak ukázaly, že škálovací vztah platí i pro mnohem obecnější systémy. Bylo například ukázáno, že platí i pro reversibilní růst [40].

Stroscio [42] pozoroval změnu g s měnící se teplotou substrátu při homoepitaxi Fe. Tuto změnu připsal stejně jako Ratsch [40] změně velikosti kritického ostrůvku.

Dále bylo zjištěno, že funkce g nemusí mít pouze mono-modální charakter. Při studiu Ga [43] a In [44] na Si(100)2×1 bylo ukázáno, že funkce g může mít monotónně klesající charakter.

V principu existuje několik důvodů k tomu, aby systém vykazoval monotónně klesající rozdělení velikostí ostrůvků :

- Prvně může pro daný systém v průběhu růstu tenké vrstvy dominovat nukleace nových ostrůvků nad připojováním atomů k již existujícím ostrůvkům. To má za výsledek zvýšení populace malých ostrůvků, a tedy monotónní pokles rozdělovací funkce velikosti ostrůvků.
- Nebo se může systém nacházet v termodynamické rovnováze (TR) nebo ve stavu velmi blízkém TR. To, jak ukazuje [45], má rovněž za následek monotónně klesající charakter rozdělovací funkce g . V TR se může systém nacházet již v průběhu depozice.
- Monotónně klesající charakter rozdělovací funkce g může rovněž souviset s heterogenní nukleací ostrůvků na povrchových defektech [46].

²Pojem malá pokrytí nelze jednoznačně kvantifikovat, protože se liší systém od systému a navíc záleží na definici pokrytí odpovídajícího jedné mono-vrstvě. Obecně však lze říci že pokrytí menší než 0,05 ML je malé pro všechny systémy.

Odpojování atomů od ostrůvků v průběhu depozice - reversibilní růst - přibližuje systém termodynamické rovnováze. Ačkoliv Ratsch došel pro reversibilní růst k mono-modálnímu rozdělení, u jeho výsledků se nedá hovořit o dosažení TR, a to z důvodu pomalého odpojování atomů od ostrůvků v porovnání s depoziční rychlostí v simulacích, spolu s faktem, že systém po depozici nerelaxoval.

Monotónní pokles g pro In [44] je způsoben kombinací reversibilního růstu [4] a heterogenní nukleace na C-defektech.

V případě Ga se je příčinou monotónního poklesu funkce g anizotropie difúzních bariér a heterogenní nukleace na C-defektech [46].

6. Experimentální zařízení

Příprava vzorků a následné in-situ experimenty byly prováděny v ultra-vysokém vakuu (UHV) na STM zařízení vyvinutém na Katedře fyziky povrchů a plazmatu ve skupině tenkých vrstev. Tlak v aparatuře během experimentů byl lepší než 1×10^{-8} Pa a byl měřen ionizačním vakuometrem.

Aparatura je vyrobena z nerezové oceli s malou teplotní roztažností. Příruby jsou pak těsněny měděnými těsněními. Z atmosférického tlaku do UHV je aparatura čerpána primární membránovou vývěvou v kombinaci se sekundární turbo-molekulární vývěvou. Zároveň je aparatura čerpána iontově-sorpční vývěvou, která aparaturu čerpá i po dosažení UHV a odpojení prvních dvou vývěv. Komora STM je dále vybavena pomocnou titanovou sublimační vývěvou, která se na začátku každého experimentu spouští na 1 minutu.

Používané vzorky o plošných rozměrech $6,5 \text{ mm} \times 2 \text{ mm}$ a tloušťce $0,5 \text{ mm}$ byly nalámány z křemíkových waferů. Křemík je typu n dopovaný Sb s měrným odporem $< 1,4 \times 10^{-2} \Omega\text{m}$. Po vložení do aparatury je vzorek 2 dny odplyňován ohřevem na $400 \text{ }^\circ\text{C}$. Před každým experimentem je pak žíhnut na teplotu $\approx 1200 \text{ }^\circ\text{C}$ průchodem proudu o velikosti $6,50 \text{ A}$, a to nejprve průchodem proudu v jednom směru po dobu 25 s a po 10 minutách relaxace průchodem proudu v opačném směru po dobu 5 s . Rekonstrukce 2×1 vzniká v průběhu chladnutí vzorku. Tlak v aparatuře nesmí během žíhání přesáhnout $1 \times 10^{-7} \text{ Pa}$, aby nedošlo k nevratnému zhrubnutí povrchu.

Aparatura je vybavena několika vypařovacími kovy - cín, hliník, indium, thalium. Všechna vypařovací fungují na principu vypařování materiálu ohřevem pomocí průchodu proudu. V indiovém vypařovací je wolframovou spirálou ohříváno přímo malé množství india. V případě cínu resp. hliníku jsou wolframovou spirálou ohřívány tantalová resp. korundová trubička obsahující daný materiál.

Pouze vypařovací pro indium a cín umožňují měření depoziční rychlosti pomocí kmitajícího křemenného krystalu.

Konstrukce indiového vypařovací navíc umožňuje depozici materiálu přímo pod hrot STM a dovoluje tak provádět in-vivo experimenty.

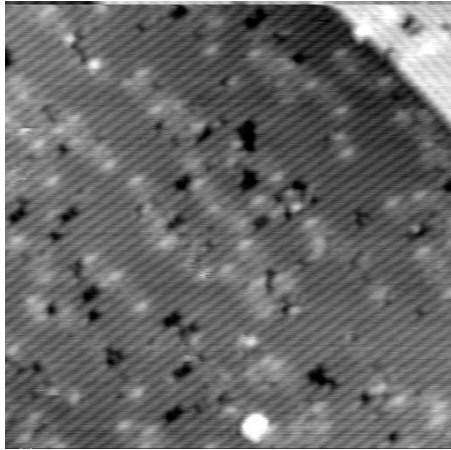
7. Výsledky experimentů

7.1 Hliník

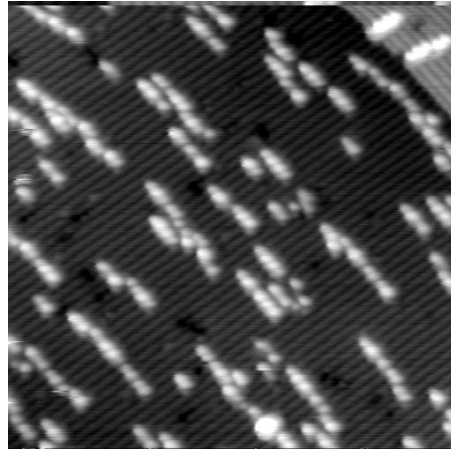
Jako kov III. skupiny byl zvolen hliník. Hliníkové vypařovací bylo žhaveno proudem cca 8,54 A a doba depozice se pohybovala od 1 do 6 minut. Při experimentech zkoumajících růst tenkých vrstev za vyšších teplot byl vzorek během depozice zahříván průchodem stejnosměrného proudu. Teplota vzorku byla určena z kalibračních křivek na základě příkonu vzorku. Zkoumaný teplotní interval byl 300 až 600 K.

Příklad vzorku s hliníkovými strukturami v plných a prázdných stavech pro dvě různé teploty při stejném pokrytí je na obrázku 7.1. Na základě analýzy dat z STM bylo učiněno několik závěrů:

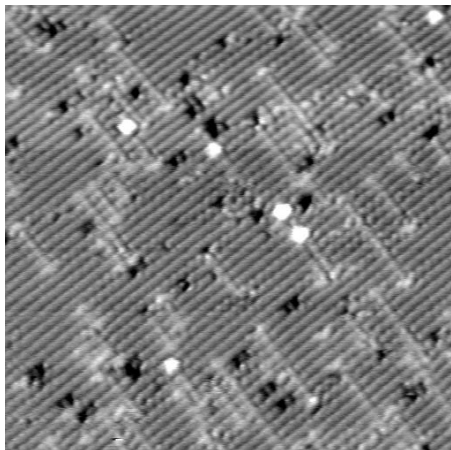
1. Při pokojové teplotě roste větší množství kratších řetězků v porovnání s růstem při vyšších teplotách pro stejné pokrytí.
2. V prázdných stavech jsou řetězky tvořeny světlými a tmavými objekty. Vzhledem k tomu, že kovové řetězky jsou dle [26] tvořeny dimery, v dalším textu budeme pro tyto objekty používat označení světlé a tmavé dimery.
3. Nezanedbatelné množství řetězků při pokojové teplotě má tendenci vytvářet tzv. „kolena“ [47] - jedná se o typ sousedství dvou řetězků, které vypadá jako rozpojení delšího řetězku na dva fragmenty, z nichž jeden je posunut ve směru dimerových řádek substrátu o jednu mřížovou konstantu povrchu. Pro lepší ilustraci viz obrázek 7.2.
4. Téměř všechna kolena jsou tvořena sousedstvím dvou tmavých dimerů, případně jednoho tmavého a jednoho světlého dimeru.
5. Četnost výskytu kolen klesá s rostoucí teplotou
6. Hliníkové řetězky v průběhu experimentů nemění svou délku a jsou vždy zakončeny dimerem - tzn. obsahují pouze sudý počet atomů
7. Hliníkové řetězky nenukleují na C-defektech



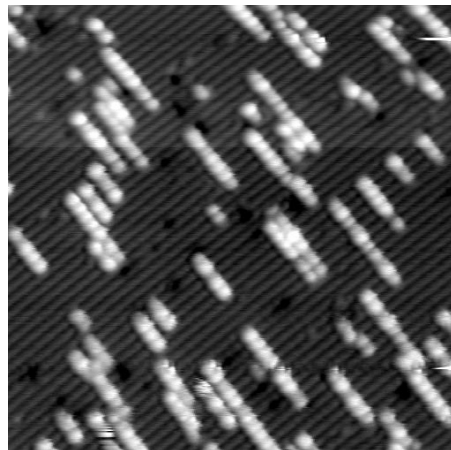
(a) Pokojová teplota, plné stavy, 0,06 ML



(b) Pokojová teplota, prázdné stavy, 0,06 ML

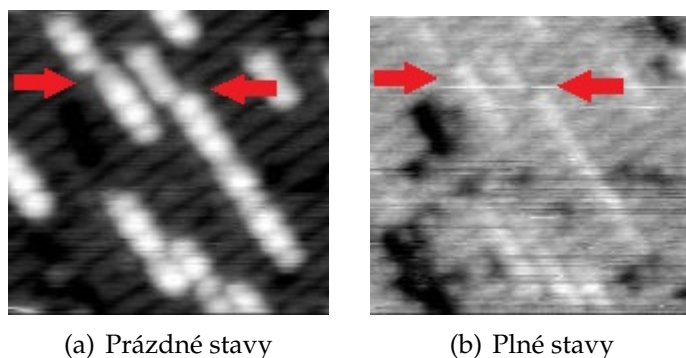


(c) 250 °C, plné stavy, 0,06 ML



(d) 250 °C, prázdné stavy, 0,06 ML

Obrázek 7.1: Hliníkové struktury pro dvě různé teploty (pokojová teplota a 250 °C) při stejném pokrytí 0,06 ML. Napětí na hrotu ± 2 V.



Obrázek 7.2: Hliníkové řetízky s „koleny“, která jsou označena červenými šipkami.

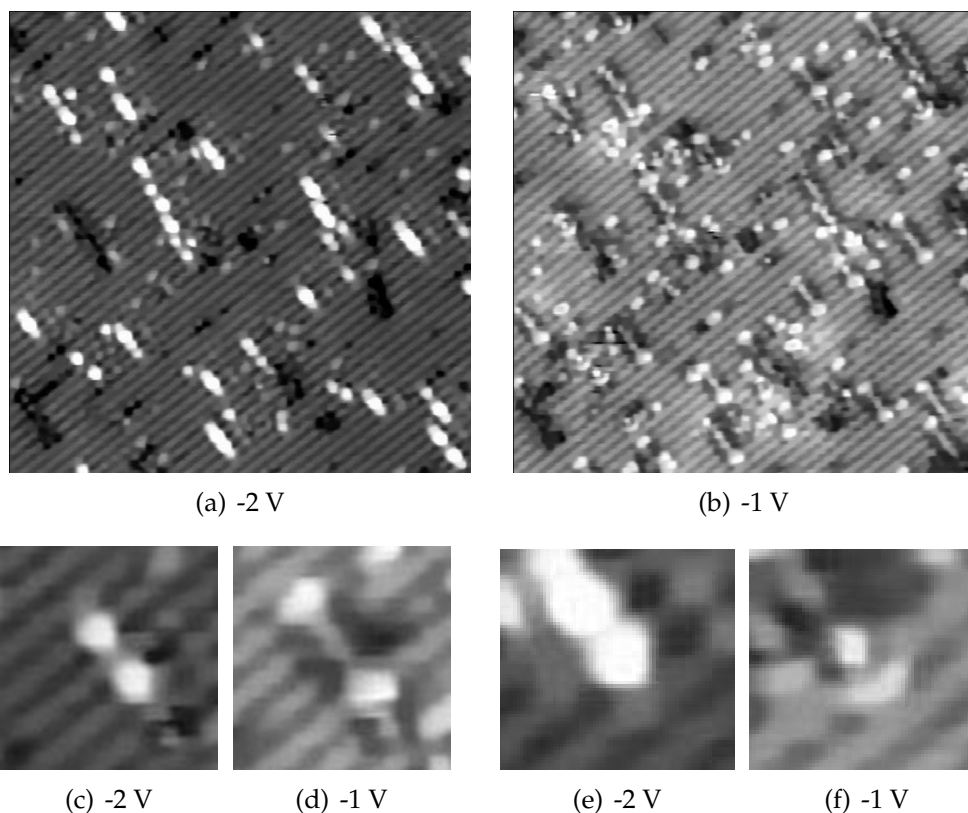
7.1.1 Tmavé a světlé dimery

Apriori před zpracováním dat pro určení rozdělení délek řetízků bylo třeba vypořádat se s otázkou složení světlých a tmavých dimerů. Kdyby jeden z těchto typů nebyl homogenní Al dimer, potom by analýza dat byla komplikovaná, ne-li nemožná. V [48] byly světlé a tmavé dimery zkoumány pro případ hliníkových struktur rostoucích za vyšších teplot. Na základě STM a STS měření byla vyslovena hypotéza, že oba typy dimerů jsou homogenní Al dimery a odlišný vzhled tmavého dimeru je důsledkem přítomnosti smíšených dimerů (Al-Si) v rekonstrukci povrchu v blízkém sousedství hliníkového dimeru.

Nedá se ale očekávat, že za pokojové teploty bude v povrchu zabudováno takové množství smíšených dimerů, jaké je pozorované množství tmavých dimerů. Předpoklad výše vyřčené hypotézy není tedy pravděpodobnou příčinou odlišného vzhledu tmavých a světlých dimerů. Na základě experimentálních výsledků v [48] se však dá předpokládat, že oba typy dimerů jsou skutečně homogenní hliníkové dimery. V dalším zpracování dat jsme k nim tedy takto přistupovali.

Sami jsme se pokoušeli zjistit další informace o světlých a tmavých dimerech. V STM obrázcích při nízkém napětí (viz obrázek 7.3) jsme pozorovali rozdíl při zobrazení křemíkových dimerů rekonstrukce, k nimž je navázán koncový dimer hliníkového řetízku. Jak bylo popsáno v kapitole 3 při vysvětlení principu povrchové polymerizační reakce: při vytvoření kovového dimeru dojde k rozrušení π vazeb v rámci zúčastněných dimerů povrchové rekonstrukce. Ty pak slouží jako zachytná místa pro další migrující atomy.

Rozrušené π vazby je možno při vhodném napětí na STM hrotu (-1



Obrázek 7.3: Na obrázcích a) a b) jsou zachyceny hliníkové řetízky na povrchu $\text{Si}(100)2 \times 1$ v prázdných stavech pro dvě různá napětí na hrotu STM. Na obrázcích c) a d) je detail hliníkového řetízku, jehož konce jsou tvořeny tmavými dimery - rozrušené π vazby povrchové rekonstrukce pozorované při menším záporném napětí se zde jeví jako světlé ovály. Na obrázcích e) a f) je detail konce hliníkového řetízku, tvořeného světlým dimerem. Rozrušené π vazby povrchové rekonstrukce se zobrazují jako světlý půlměsíc.

V) pozorovat jako světlé „půlměsíce“. Takováto zakončení byla pozorována v případě, že řetízek byl zakončen světlým dimerem.

V případě zakončení řetízku tmavým dimerem jsme rovněž pozorovali struktury svědčící o rozrušení π vazeb mezi křemíkovými dimery rekonstrukce. Nejednalo se však o „půlměsíce“, ale o nesymetrické světlé ovály, které měly jednu stranu světlejší.

7.1.2 Kolena

V průběhu zpracování dat vyvstala rovněž otázka, jak vysvětlit existenci „kolen“. Tato otázka má hlubší fyzikální význam:

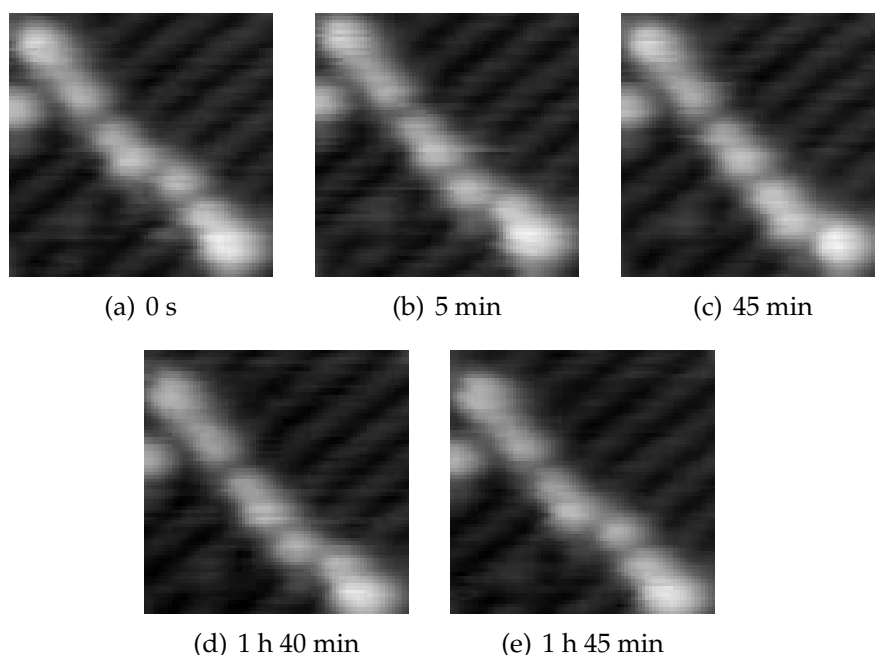
- Vznik kolen může být pouze pravděpodobnostní záležitost, a to v tom smyslu, že vznikají náhodně jen v okamžiku, kdy se „potkají“ konce dvou odrůstajících řetízků, které jsou posunuty ve směru dimerových řádek substrátu o jednu mřížkovou konstantu.
- Nebo mohou pro záchyt hliníkových atomů v průběhu růstu řetízků na povrchu existovat další dvě pozice přímo sousedící s pozicí, která zodpovídá za přímé prodlužování řetízku. O této hypotéze hovoří i Albao v [43], kde se snaží vysvětlit monotónně klesající charakter funkce g pro případ Ga na Si(100) 2×1 . Dochází k závěru, že existence takových pozic výrazně podpoří růst existujících řetízků¹ oproti nukleaci a vzniku nových řetízků. Takové zvýšení agregace na úkor nukleace má pak za následek mono-modální charakter rozdělovací funkce g . Pro Ga, jehož rozdělovací funkce délek řetízků má monotónně klesající charakter, je proto existence takových pozic nepravděpodobná.

Na tomto místě připomeneme experimenty a pozorování z práce [47]. V této práci byl zkoumán vliv STM hrotu na pozorované hliníkové struktury. Konkrétně byly metodou skenování pouze jednoho řádku hledány takové parametry měření (tunelový proud, napětí na hrotu, skenovací rychlost), které by měly za následek rozrušení pozorovaných struktur. Parametry měření, při nichž by došlo k odpojení atomů či dimerů od hliníkového řetízku, který s jinými řetízky nesousedil kolenem, nebyly ve zkoumaném intervalu nalezeny. Naopak kolena se ukázala jako místa, která byla poměrně snadno rozrušitelná vyšším tunelovým proudem (1 nA) při skenování kolmo na hliníkové řetízky, případně vyšším napětím (−8 V) při skenování podél řetízků.

V předkládané práci jsme z nasnímané sekvence STM obrázků (40 obrázků za 3 hodiny a 45 minut) zjistili, že tmavé dimery v kolenech mění svou polohu. Sousedí-li dva řetízky kolenem, které, jak bylo řečeno výše, je tvořeno jedním nebo dvěma tmavými dimery, pak tmavé dimery se jeví býti střídavě součástí jednoho a potom druhého řetízku

¹Ačkoliv v případě zachycení atomů nově uváženými pozicemi nedochází k přímému prodlužování řetízku, ale k odrůstání nového řetízku od kolene, přesto se jedná o proces agregace a nikoliv nukleace

(viz obrázek 7.4). Takové chování dimerů v rámci kolene pravděpodobně přímo koresponduje s jejich snadnou rozrušitelností. V plánu je měření frekvence změn polohy dimerů v kolenech, na jejichž základě bychom mohli stanovit bariéru, kterou musí atomy při takovém chování překonávat.



Obrázek 7.4: Sekvence snímků zachycující změnu polohy tmavých dimerů v koleni. Volba snímků a jim příslušných časů nekoresponduje s jedinými změnami poloh dimerů, ke kterým v zobrazeném koleni došlo. Na vybraných snímcích jsou různé konfigurace kolene, které bylo možné v průběhu experimentu pozorovat.

7.1.3 Pokrytí a napařovací rychlost

Hliníkové vypařovací nemíří na krystalový měřič tloušťky a nebylo tak možné okamžité měření rychlosti depozice ani pokrytí. Určovali jsme proto pokrytí zpětně z STM obrázků a následně z doby depozice i napařovací rychlost.

Určení pokrytí z STM obrázku probíhalo v několika krocích:

- Vzhledem k tomu, že vinou deformace obrazu STM nemusí vždy

skutečná velikost zobrazené oblasti korespondovat s velikostí udávanou počítačem, počítali jsme velikost oblasti sami, a to na základě počtu zobrazených křemíkových řádků, úhlu jejich natočení v obrázku a znalosti mřížové konstanty.

- Z velikosti oblasti byl určen počet křemíkových dimerů substrátu ve zobrazené oblasti
- Byl určen počet všech zobrazených dimerů adsorbátu, bez ohledu na to, jednalo-li se o světlý či tmavý dimer
- Z poměru počtu dimerů adsorbátu a počtu křemíkových dimerů bylo určeno pokrytí
- Pro každý experiment bylo takto zpracováno 5 až 10 obrázků různých oblastí povrchu za účelem zmenšení statistické odchylky
- Z určeného pokrytí a doby depozice pak byla vypočtena napařovací rychlost.

Výsledky pro všechny experimenty shrnuje tabulka 7.1.

č. exp.	t [s]	Θ [ML]	σ_{Θ} [ML]	R [ML·s ⁻¹]	σ_R [ML·s ⁻¹]
1	270	0,022	0,007	0,00008	0,00003
2	300	0,03	0,01	0,00010	0,00003
3	90	0,013	0,007	0,00014	0,00008
4	240	0,06	0,01	0,00025	0,00004
5	180	0,045	0,007	0,00025	0,00004
6	270	0,06	0,01	0,00022	0,00004
7	360	0,095	0,007	0,00026	0,00002
8	240	0,022	0,007	0,00009	0,00003

Tabulka 7.1: Hodnoty spočtených pokrytí Θ a z doby depozice t určené napařovací rychlosti R . Tabulka rovněž obsahuje chyby σ pokrytí i napařovacích rychlostí. Chyby pokrytí jsou statistické, vycházející z průměrování hodnot pokrytí získaných zpracováním několika STM obrázků. Chyby depoziční rychlosti pak vycházejí přímo z těchto chyb.

Odlišnosti v depozičních rychlostech mají několik důvodů:

Pro první dva experimenty č. 1 a 2 je důvodem systematická chyba při přípravě experimentu. Vzorek byl při depozici natočen tak, že na

něj dopadala jen velmi malá část svazku atomů. Tato chyba byla naštěstí odhalena a v dalších experimentech odstraněna.

V případě experimentu č. 3 je důvodem nižší žhavicí proud vypařovač než byl používán pro pozdější experimenty.

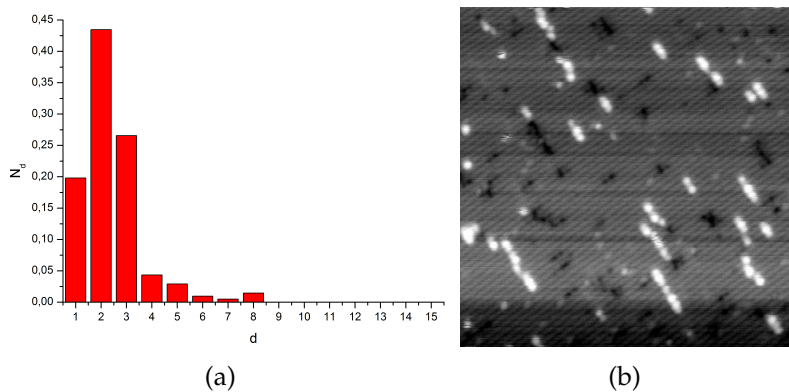
V případě posledního experimentu č. 8 bylo použito nové vypařovač pro hliník (bor-nitridový kelímek ohříváný wolframovým vláknem), jehož přibližná depoziční rychlost pro žádný žhavicí proud nebyla předem známa.

7.1.4 Růstové charakteristiky

Z naměřených STM obrázků jsme nejprve sestavili histogramy rozdělení délek řetízků. Pro každý experiment bylo zpracováno stejně jako při určování pokrytí 5 až 10 obrázků (celkově 200 až 1000 řetízků na experiment). Experimentů bylo pro hliník provedeno celkem 8. Z toho 4 pro různá pokrytí za pokojové teploty a zbylé 4 pro různá pokrytí a různé teploty vyšší než pokojová teplota.

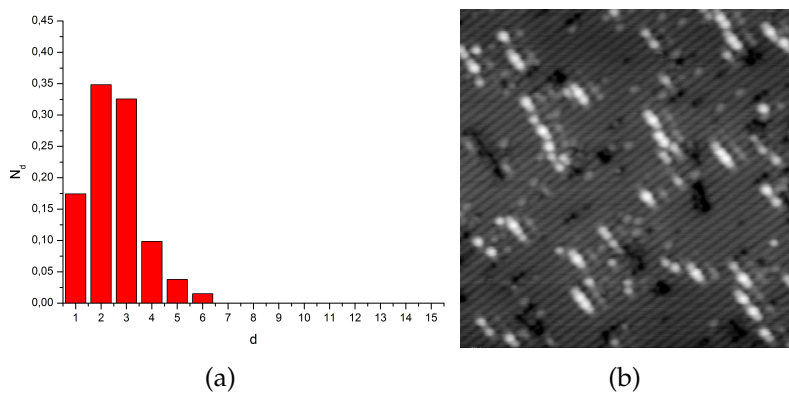
Histogramy pro jednotlivé experimenty jsou zobrazeny na obrázcích 7.5 až 7.12. S ohledem na pozorování uvedené v úvodu kapitoly 7, že hliníkové řetízky jsou tvořeny pouze dimery, jsou v histogramech délky řetízků uváděné v počtech dimerů. Ke každému histogramu je připojen obrázek, reprezentující zpracovávané obrázky daného experimentu. Vždy se jedná o zobrazení v prázdných stavech, které jsme k určování délek řetízků používali. Stejně tak je připojena tabulka obsahující informace o pokrytí, teplotě vzorku při depozici, střední délce a střední hustotě řetízků. Všechny histogramy jsou normovány na celkový počet řetízků.

Θ [ML]	T [°C]	$\langle s \rangle$	N_{avg}
0,013	RT	4,5	0,006



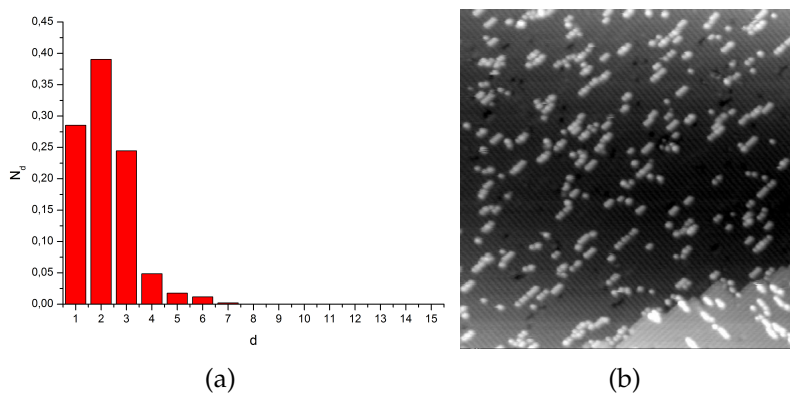
Obrázek 7.5: a) Histogram rozdělení délek řetízků. Délky řetízků jsou uváděny v počtech dimerů. b) Repräsentativní obrázek povrchu pro daný experiment.

Θ [ML]	T [°C]	$\langle s \rangle$	N_{avg}
0,022	RT	4,9	0,009



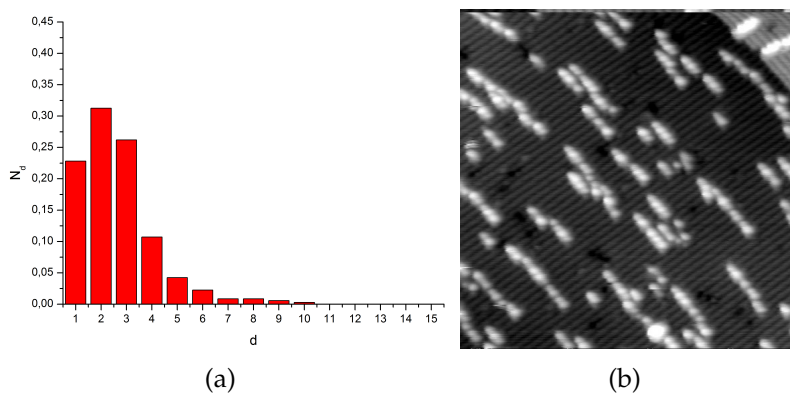
Obrázek 7.6: a) Histogram rozdělení délek řetízků. Délky řetízků jsou uváděny v počtech dimerů. b) Repräsentativní obrázek povrchu pro daný experiment.

Θ [ML]	T [°C]	$\langle s \rangle$	N_{avg}
0,045	RT	4,3	0,021



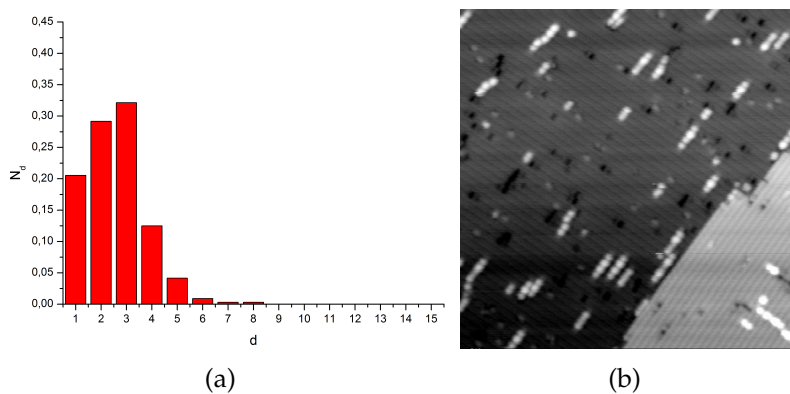
Obrázek 7.7: a) Histogram rozdělení délek řetízků. Délky řetízků jsou uváděny v počtech dimerů. b) Repräsentativní obrázek povrchu pro daný experiment.

Θ [ML]	T [°C]	$\langle s \rangle$	N_{avg}
0,060	RT	5,2	0,023



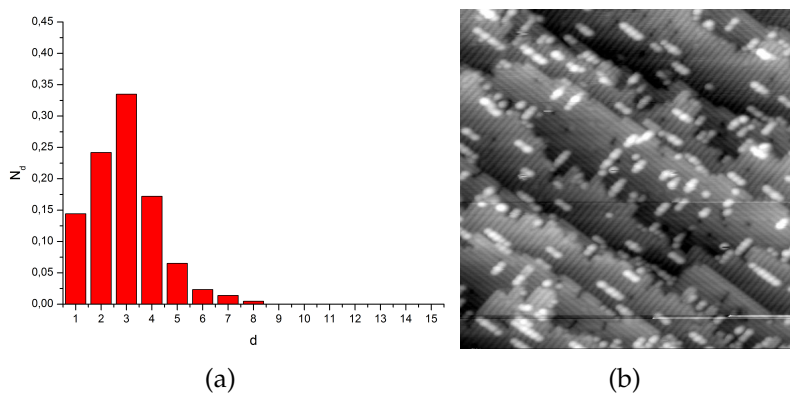
Obrázek 7.8: a) Histogram rozdělení délek řetízků. Délky řetízků jsou uváděny v počtech dimerů. b) Repräsentativní obrázek povrchu pro daný experiment.

Θ [ML]	T [°C]	$\langle s \rangle$	N_{avg}
0,022	60	5,3	0,008



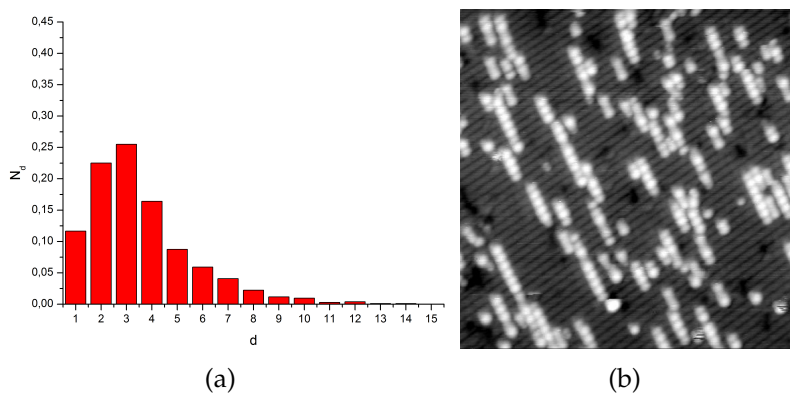
Obrázek 7.9: a) Histogram rozdělení délek řetízků. Délky řetízků jsou uváděny v počtech dimerů. b) Repräsentativní obrázek povrchu pro daný experiment.

Θ [ML]	T [°C]	$\langle s \rangle$	N_{avg}
0,030	60	5,7	0,010



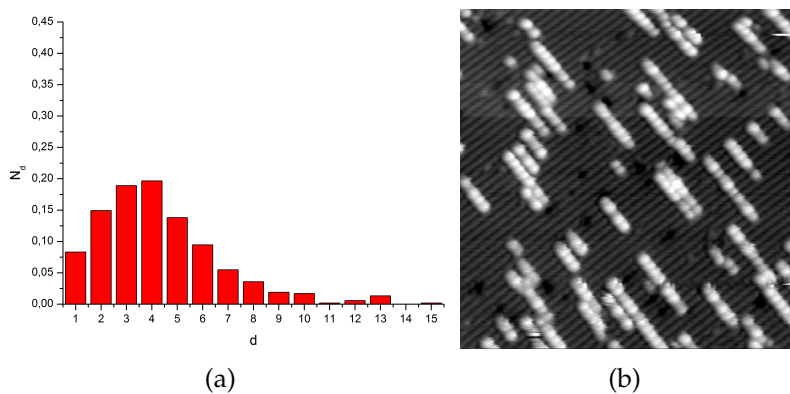
Obrázek 7.10: a) Histogram rozdělení délek řetízků. Délky řetízků jsou uváděny v počtech dimerů. b) Repräsentativní obrázek povrchu pro daný experiment.

Θ [ML]	T [°C]	$\langle s \rangle$	N_{avrg}
0,095	95	7,1	0,027



Obrázek 7.11: a) Histogram rozdělení délek řetízků. Délky řetízků jsou uváděny v počtech dimerů. b) Repräsentativní obrázek povrchu pro daný experiment.

Θ [ML]	T [°C]	$\langle s \rangle$	N_{avrg}
0,060	250	8,6	0,014



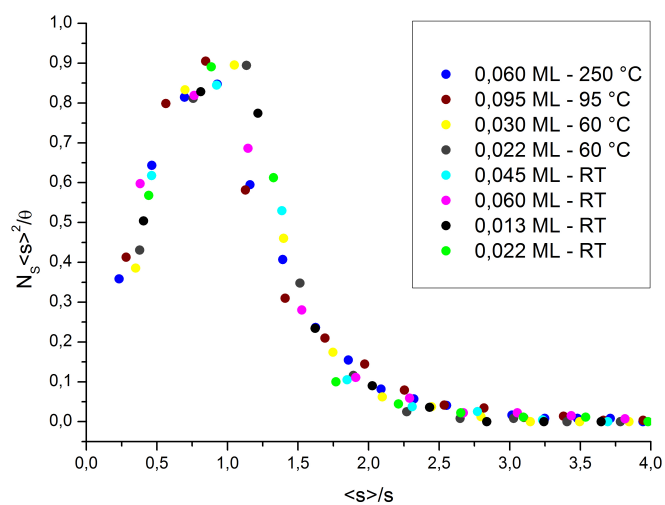
Obrázek 7.12: a) Histogram rozdělení délek řetízků. Délky řetízků jsou uváděny v počtech dimerů. b) Repräsentativní obrázek povrchu pro daný experiment.

Z vývoje histogramů je možno udělat několik závěrů: při stejné teplotě se pro vyšší pokrytí posouvá maximum k delším řetízkům, ale šířka rozdělení zůstává stejná. Pro stejná pokrytí dochází pro vyšší teploty rovněž k posunu maxima k delším řetízkům, ale zároveň dochází ke zvětšení šířky rozdělení.

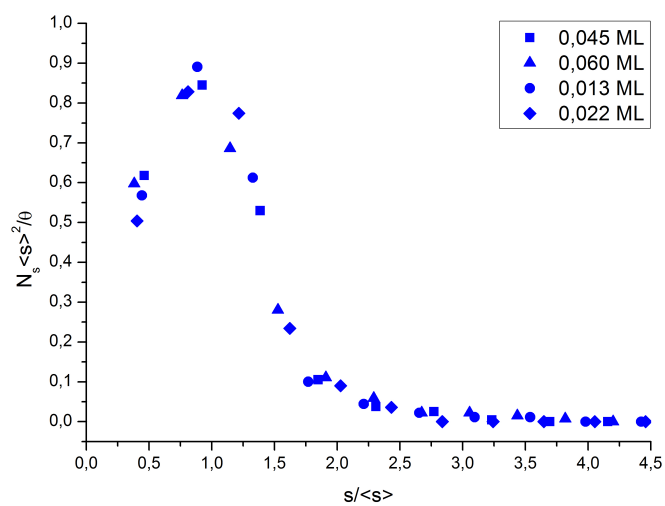
Experiment reprezentovaný obrázkem 7.10 (b) se od ostatních liší velkým počtem krátkých teras (resp. hrubším povrchem). Lze argumentovat, že takový povrch mění statistiku rozdělení délek řetízků v tom smyslu, že na terasách, na nichž probíhá růst řetízků kolmo ke schodům, je délka řetízků omezena malou šířkou terasy a tím se zvyšuje populace kratších řetízků. Pečlivější analýza obrázku 7.10 (b) dává tomuto argumentu za pravdu. Přestože ale střední délka řetízku pro tento experiment je takovou chybou zatížena, škálované rozdělení délek řetízků uvedené níže se neliší od jiných experimentů.

Výsledky rozdělení délek řetízků pro všechny experimenty byly vyneseny do grafu 7.13 na základě škálovací rovnice (5.3). Stejným způsobem byly do samostatných grafů vyneseny výsledky rozdělení délek pro všechny experimenty při pokojové teplotě (viz graf 7.14) a všechny experimenty při vyšších teplotách (viz graf 7.15).

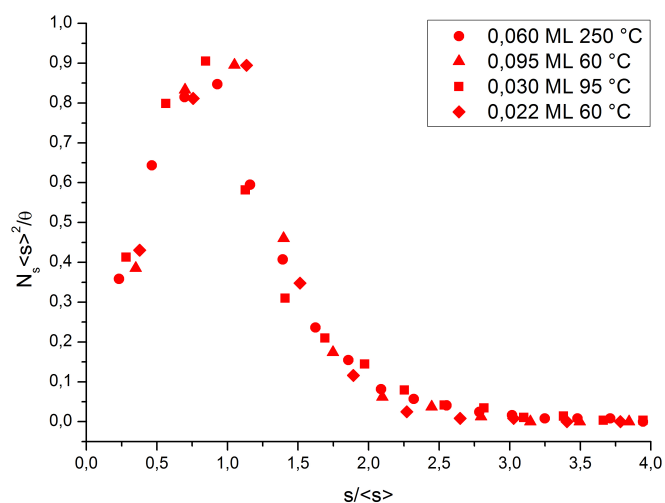
Na první pohled je zřejmé, že data podléhají škálování. Dále je patrné, že rozdělovací funkce délek řetízků g bude mít mono-modální charakter s dobře definovaným maximem v okolí bodu 1 a bude nezávislá na pokrytí. Výška maxima bude přibližně 0,9 a zdá se, že bude platit $g(0) \neq 0$, což je v souladu s výsledky [39]. Navíc se jeví, že nenastává žádná výrazná změna rozdělovací funkce v intervalu použitých teplot.



Graf 7.13: Škálované rozdělení délek řetízků pro různá pokrytí a různé teploty. RT značí pokojovou teplotu.



Graf 7.14: Škálované rozdělení délek řetízků pro různá pokrytí při pokojové teplotě.



Graf 7.15: Škálované rozdělení délek řetízků pro různá pokrytí při teplotách vyšších než pokojová.

7.1.5 Shrnutí výsledků

Na závěr kapitoly o hliníku zopakujeme a shrneme všechna pozorování a výsledky včetně vývoje střední délky řetízku a střední hustoty řetízků s pokrytím a teplotou vzorku při depozici (viz tabulka 7.3):

1. Při pokojové teplotě roste větší množství kratších řetízků v porovnání s růstem při vyšších teplotách pro stejná pokrytí
2. Řetízky jsou tvořeny světlými a tmavými dimery
3. Nezanedbatelné množství řetízků při pokojové teplotě má tendenci vytvářet tzv. „kolena“ - typ sousedství dvou řetízků, které vypadá jako rozpojení delšího řetízku na dva fragmenty, z nichž jeden je posunut ve směru dimerových řádek substrátu o jednu mřížovou konstantu povrchu
4. Téměř všechna kolena jsou tvořena sousedstvím dvou tmavých dimerů, případně jednoho tmavého a jednoho světlého dimeru.
5. Tmavé dimery v kolenu za pokojové teploty mění v průběhu času polohu v rámci kolene
6. Četnost výskytu kolen klesá s rostoucí teplotou

7. Hliníkové řetízky v průběhu STM měření za pokojové teploty nemění svou délku a jsou vždy zakončeny dimerem - tzn. obsahují pouze sudý počet atomů
8. Hliníkové řetízky nenukleují na C-defektech ani na jiných povrchových defektech
9. Rozdělení délek řetízků je škálovatelné a mono-modální charakter až do teplot substrátu 250°C při depozici

č. exp.	$\langle s \rangle$	N_{avg}	Θ [ML]	T [°C]
1	4,9	0,009	0,022	RT
2	5,7	0,010	0,03	60
3	4,5	0,006	0,013	RT
4	8,6	0,014	0,06	250
5	4,3	0,021	0,045	RT
6	5,2	0,023	0,06	RT
7	7,1	0,027	0,095	95
8	5,3	0,008	0,022	60

Tabulka 7.2: Střední délky řetízků a střední hustoty řetízků pro různá pokrytí a různé teploty substrátu při depozici. RT značí pokojovou teplotu.

7.2 Cín

Jako kov IV. skupiny jsme zvolili Sn. Cínové vypařovací bylo žhaveno proudem 4,85 A. Doba depozice se pohybovala mezi 1 až 3 minutami. Rychlost depozice byla měřena krystalovým měřičem tloušťky. Z doby depozice bylo následně určeno pokrytí. Vysokoteplotní experimenty byly připravovány stejně jako v případě hliníku. Teplota vzorku při nich byla volena v rozmezí 300 až 400 K.

7.2.1 Zakončení řetízků dimerem a monomerem

Protože rozlišení mikroskopu neumožňovalo pokaždé na základě rozdílu v zobrazení monomerového a dimerového zakončení řetízku (viz

kapitola 3.3) s jistotou určit, je-li cínový řetízek zakončen dimerem, nebo monomerem, přistupovali jsme ke všem cínovým řetízkům jako by byly tvořeny pouze dimery (stejněho přístupu použil Albao v případě Ga [43].). Experimenty s dobrým rozlišením ukázaly, že pravděpodobnosti zakončení cínového řetízku dimerem nebo monomerem jsou přibližně stejné. Náš přístup k experimentálním datům proto systematicky posouvá hodnoty středních délek řetízků o $\approx 0,5$ k hodnotám větším.

7.2.2 Růstové charakteristiky

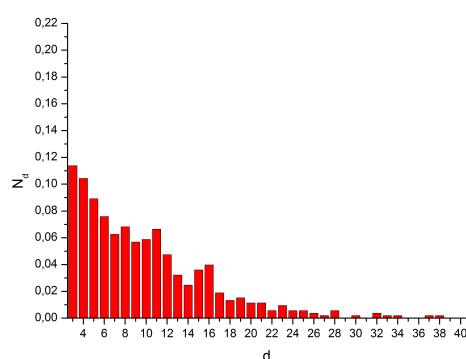
Stejně jako v případě hliníku jsme z STM obrázků sestavili histogramy rozdělení délek řetízků. Celkem bylo provedeno 5 experimentů, z nichž 3 byly při pokojové teplotě pro různá pokrytí a 2 pro různá pokrytí za vyšší teploty než pokojová.

Histogramy pro jednotlivé experimenty jsou zobrazeny na obrázcích 7.16 až 7.20. S ohledem na náš přístup, kdy jsme cínové řetízky považovali za složené pouze z dimerů, je v histogramech délka řetízků uváděna v počtech dimerů. Ke každému histogramu je jako v případě Al připojen reprezentativní obrázek. Zda se jedná o zobrazení v prázdných či plných stavech záleží na tom, při kterém zobrazení byly délky řetízků snadno počítatelné. K obrázkům je rovněž připojena tabulka obsahující informace o pokrytí, teplotě vzorku při depozici, střední délce řetízku a střední hustotě řetízků. Všechny histogramy jsou normovány na celkový počet řetízků.

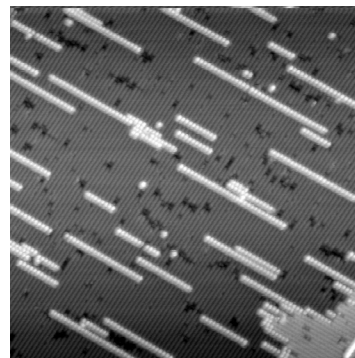
V histogramech jsou vynechány hodnoty pro první dvě délky řetízků. Důvod byl následující: cínový dimer i monomer jsou v STM obrázcích velmi podobné objekty které nelze jednoznačně rozlišit. Stejně potíže činí jednoznačná identifikace C-defektů s navázaným atomem a dvojice dimerů.

I tento náš přístup mění střední délku řetízku a její hodnotu posouvá k hodnotám vyšším. Střední hustotu řetízků naopak tento přístup snižuje.

Θ [ML]	T [°C]	$\langle s \rangle$	N_{avg}
0,061	RT	19,5	0,007



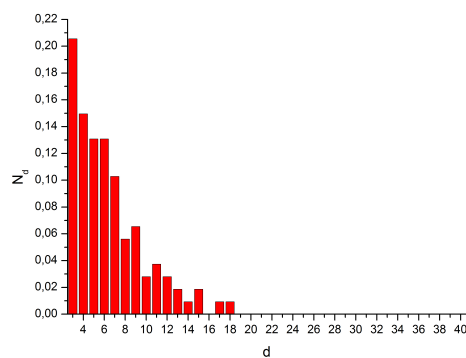
(a)



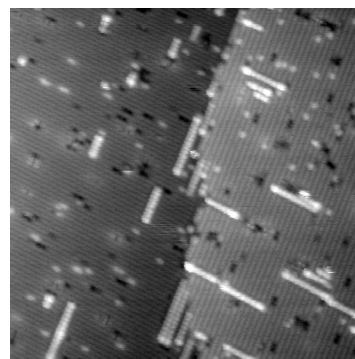
(b) plné stavy

Obrázek 7.16: a) Histogram rozdělení délek řetízků. Délky řetízků jsou uváděny v počtech dimerů. b) Repräsentativní obrázek povrchu pro daný experiment.

Θ [ML]	T [°C]	$\langle s \rangle$	N_{avg}
0,020	RT	12,8	0,004



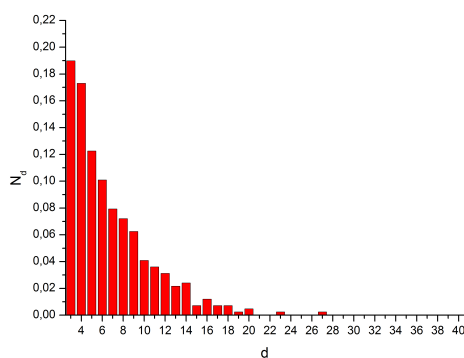
(a)



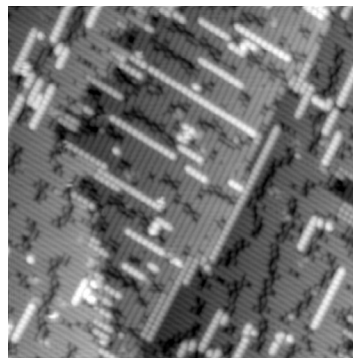
(b) prázdné stavy

Obrázek 7.17: a) Histogram rozdělení délek řetízků. Délky řetízků jsou uváděny v počtech dimerů. b) Repräsentativní obrázek povrchu pro daný experiment.

Θ [ML]	T [°C]	$\langle s \rangle$	N_{avg}
0,068	RT	13,6	0,010



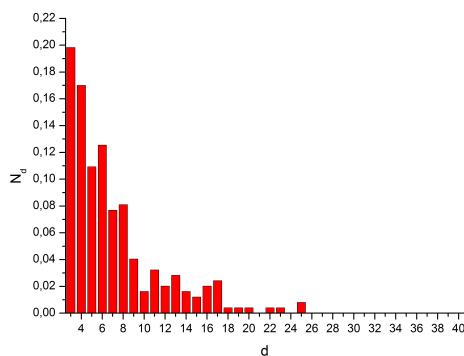
(a)



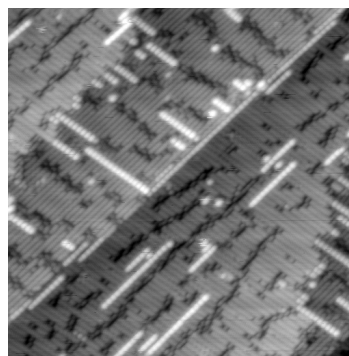
(b) plné stavy

Obrázek 7.18: a) Histogram rozdělení délek řetízků. Délky řetízků jsou uváděny v počtech dimerů. b) Repräsentativní obrázek povrchu pro daný experiment.

Θ [ML]	T [°C]	$\langle s \rangle$	N_{avg}
0,045	50	14,0	0,008



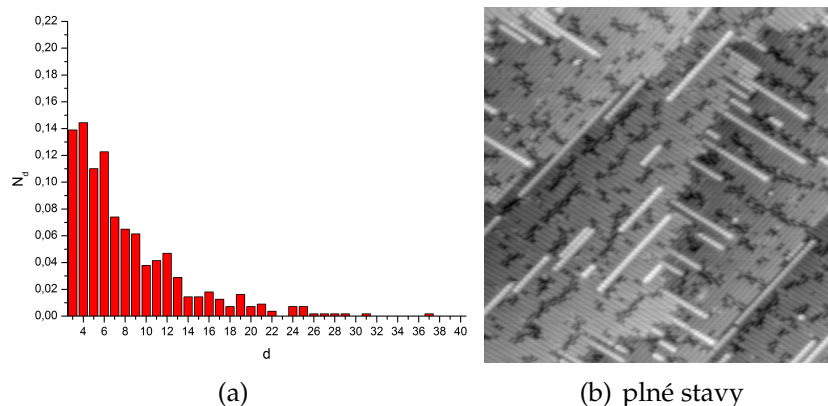
(a)



(b) plné stavy

Obrázek 7.19: a) Histogram rozdělení délek řetízků. Délky řetízků jsou uváděny v počtech dimerů. b) Repräsentativní obrázek povrchu pro daný experiment.

Θ [ML]	T [°C]	$\langle s \rangle$	N_{avg}
0,053	100	16,2	0,007

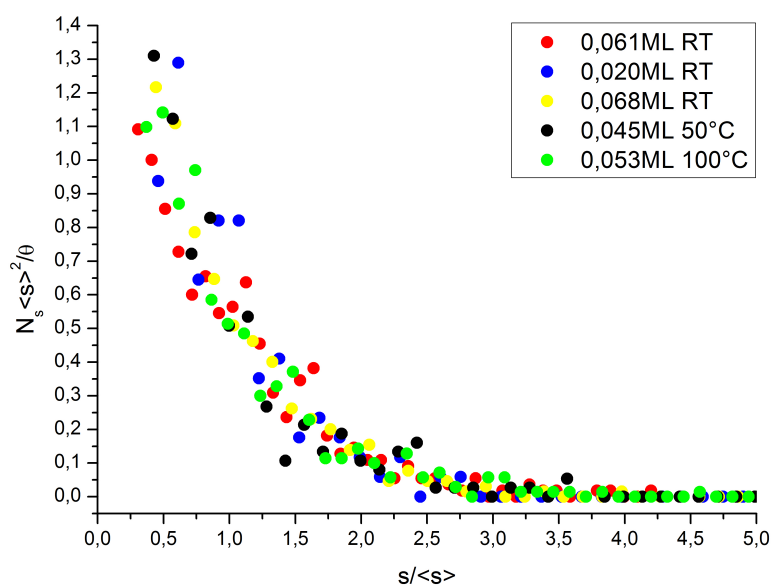


Obrázek 7.20: a) Histogram rozdělení délek řetízků. Délky řetízků jsou uváděny v počtech dimerů. b) Reprezentativní obrázek povrchu pro daný experiment.

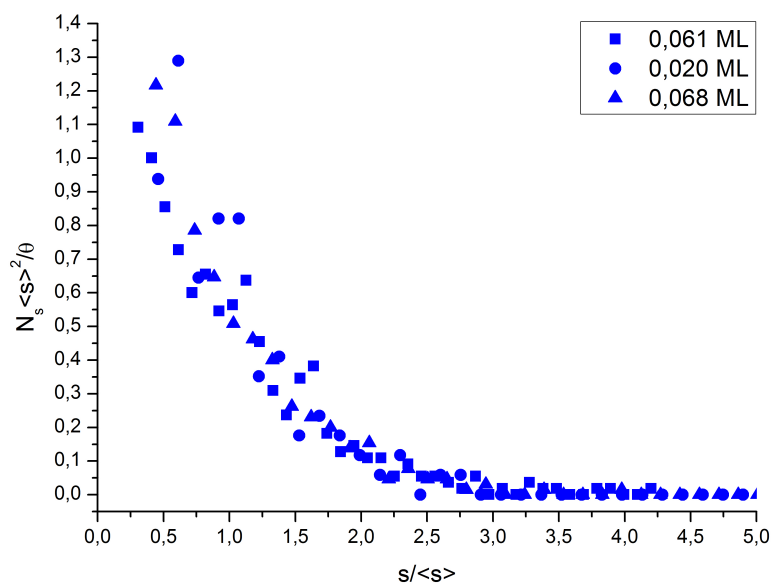
Pro poslední tři experimenty byl použit jiný vzorek Si(100) 2×1 než pro první dva experimenty. Z reprezentativních obrázků je vidět, že nový vzorek se oproti staršímu vyznačoval kratšími terasami a velkým množstvím „split-off“ defektů, které se seskupovaly do dlouhých řad. Dá se očekávat, že povrch s takovou morfologií bude mít nezanedbatelný vliv na rozdělení délek řetízků. Níže se ukazuje, že data všech experimentů zkolabují na jednu rozdělovací funkci. Vliv morfologie povrchu se tak v našich výsledcích pravděpodobně promítá pouze do hodnot střední délky řetízku a střední hustoty řetízků. Míru tohoto vlivu bohužel nejsme schopni posoudit.

Výsledky rozdělení délek řetízků pro všechny experimenty byly vyneseny do grafu 7.21 na základě škálovací rovnice (5.3). Stejným způsobem byly do samostatných grafů vyneseny výsledky rozdělení délek řetízků pro všechny experimenty při pokojové teplotě (viz graf 7.22) a všechny experimenty při vyšších teplotách (viz graf 7.23).

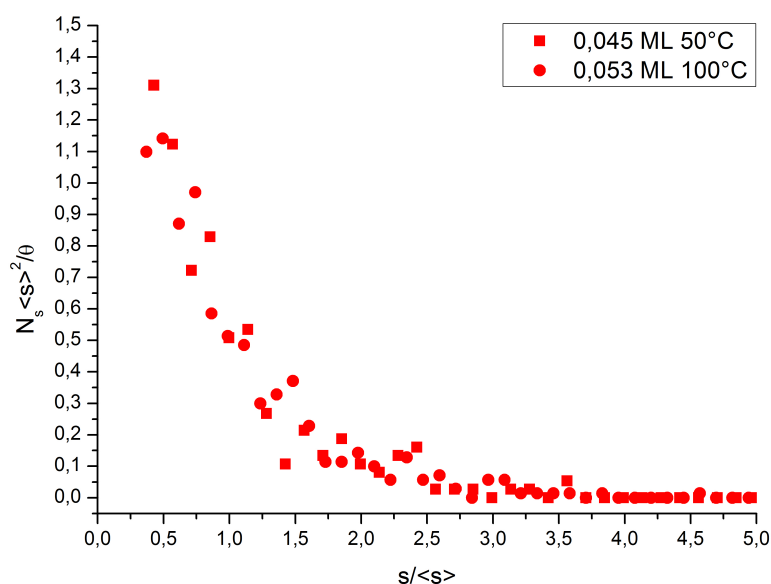
Na první pohled je zřejmé, že i data pro cín podléhají škálování. Rozdělení je výrazné svým monotónně klesajícím charakterem pro všechna zkoumaná pokrytí a všechny zkoumané teploty. Není vyloučena existence maxima v blízkosti malých hodnot argumentu $s/\langle s \rangle$, jak o něm hovoří Albao [43]. Výše diskutované vynechání prvních dvou bodů rozdělení nám ale nalezení takového maxima neumožňuje.



Graf 7.21: Škálované rozdělení délek řetízků pro různá pokrytí a různé teploty. RT značí pokojovou teplotu.



Graf 7.22: Škálované rozdělení délek řetízků pro různá pokrytí při pokojové teplotě.

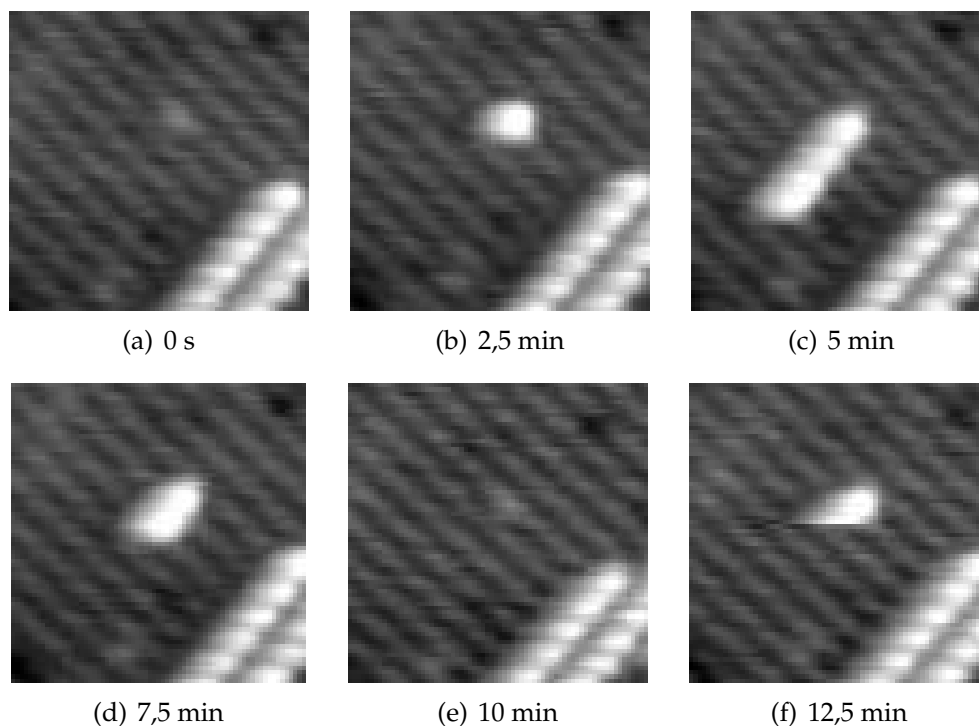


Graf 7.23: Škálované rozdělení délek řetízků pro různá pokrytí při teplotách vyšších než pokojová.

7.2.3 Nukleace na C-defektech

Provedli jsme dva experimenty, při nichž byl substrát v průběhu depozice i v průběhu měření udržován na teplotě 90°C a 120°C. V rámci experimentu jsme pak nasníмали sekvenci snímků jedné oblasti (v obou případech cca 90 snímků za 3 h 45 min). Z této sekvence bylo patrné, že při vyšších teplotách vykazují cínové struktury vysokou dynamiku - mezi dvěma následujícími STM obrázky se některé cínové řetízky zkrátily dokonce o několik dimerů. Zároveň byl patrný záchyt cínových atomů na C-defektech a následné odrůstání řetízků od nich. Při této teplotě však docházelo i k rozpadu těchto řetízků (viz obrázek 7.24).

Nutno poznamenat, že méně dynamičtější odpojování atomů od řetízků bylo pozorováno i za pokojové teploty. To svědčí o reversibilitě růstu cínových řetízků i za pokojové teploty.



Obrázek 7.24: Sekvence snímků zachycující změnu délky cínového řetízku nukleovaného na C-defektu, jeho zánik a nukleaci nového řetízku. Obrázky včetně časů jsou řazeny za sebe tak jak byly skutečně naměřeny. Sekvence pochází z měření s lepším rozlišením, které probíhalo při 120°C. Stejná dynamika však byla pozorována i u experimentu probíhajícího při 90°C.

7.2.4 Shrnutí výsledků

Na závěr kapitoly o cínu zopakujeme a shrneme všechna pozorování a výsledky včetně vývoje střední délky řetízku a střední hustoty řetízků s pokrytím a teplotou vzorku při depozici (viz tabulka 7.3):

1. Cínové řetízky vykazují reversibilní růst
2. Počet řetízků zakončených dimerem a monomerem je přibližně stejný
3. Cínové řetízky nukleují na C-defektech
4. Při teplotě $\approx 100^\circ\text{C}$ vykazují cínové řetízky vysokou dynamiku

5. Rozdělení délek řetízků je škálovatelné a má monotónně klesající charakter

č. exp.	$\langle s \rangle$	N_{avg}	Θ [ML]	T [°C]
1	4,9	0,009	0,022	RT
2	5,7	0,010	0,03	60
3	4,5	0,006	0,013	RT
4	8,6	0,014	0,06	250
5	4,3	0,021	0,045	RT

Tabulka 7.3: Střední délky řetízků a střední hustota řetízků pro různá pokrytí a různé teploty substrátu při depozici. RT značí pokojovou teplotu.

8. Kinetické Monte Carlo (KMC) simulace

Kinetické Monte Carlo simulace byly prozatím prováděny pouze pro Al struktury. Na základě poznatků získaných z experimentů uvedených výše jsme navrhli fyzikální model pro růst hliníkových řetízků. Ten jsme se snažili co nejvěrohodněji převést do počítačového modelu. Vhodnou volbou parametrů v počítačovém modelu jsme se snažili dosáhnout dobré shody výsledků simulací s experimentem, a to především co se týče rozdělovací funkce g . Kostra programu byla převzata z modelu S. Haviára, který byl původně použit k simulacím růstu india na povrchu $\text{Si}(100)2 \times 1$ [46]. Vzhledem k tomu, že indium nukleuje na C-defektech, jsou tyto v programu zahrnuty. Ačkoliv hliník na C-defektech nenukleuje, ponechali jsme C-defekty v počítačovém modelu abychom lépe simulovali reálný povrch. Program bylo dále nutno pro simulace růstu Al struktur netriviálně rozšířit (viz níže kapitola 8.2).

8.1 Fyzikální model růstu Al

Na základě analýzy experimentálních dat jsme navrhli následující scénář růstu: Hliníkový atom adsorbovaný na povrchu $\text{Si}(100)2 \times 1$ migruje po povrchu anizotropně, a to rychleji podél dimerových řádek rekonstrukce. Potká-li druhý atom mezi stejnými dimerovými řádky tak, že spolu sousedí ve směru křemíkových dimerů, potom spolu vytvoří dimer. Atomy v dimeru jsou vázány natolik silně, že nedochází k rozpadu dimeru na dva atomy ani při vysokých teplotách (250°C). Třetí atom, který k takovému dimeru doputuje a sousedí s ním ve směru dimeru, je k němu slabě vázán (v porovnání s vazbou mezi atomy v dimeru). Domigruje-li k takovému atomu do sousedství ve směru dimeru další (již čtvrtý) atom, dříve než se třetí atom odpojí a odmigruje pryč, vytvoří opět oba stabilní dimer. Slabá vazba mezi atomem a dimerem způsobí, že se na povrchu po depozici a relaxaci, která je dána časovou prodlevou mezi přípravou experimentu a samotným experimentem, nevyskytují řetízky s monomerovým zakončením, ale pouze stabilní řetízky tvořené dimery.

Atom, který domigruje k záchytnému místu C-defektu není k ně-

mu vázán. C-defekty tak hrají pouze roli překážek.

Ve fyzikálním modelu neuvažujeme existenci dalších dvou záchytných míst sousedících se záchytným místem na konci řetízku. Tím v prvním přiblížení předpokládáme, že vznik kolen je čistě náhodná záležitost.

8.2 Popis základních parametrů počítačového modelu

V následující kapitole je popsán počítačový model, kterým jsme se pokusili vystihnout výše popsaný fyzikální model.

Povrch Si(100)2×1 je v modelu reprezentován maticí $M \times N$, kde M je počet sloupců a N počet řádků. Na každé pozici se může nacházet nejvýše jeden objekt. V modelu se rozlišují celkem 4 objekty: C-defekt otevřený nahoru, C-defekt otevřený dolů, „single“ atom (pro další použití v textu jej budeme označovat jako S), atom navázaný v dimeru (budeme dále označovat jako D). Pohyb po povrchu je povolen pouze S a D atomům. Ty se pohybují přeskoky mezi nejbližšími sousedními pozicemi - tzn. diagonální přeskoky nejsou povoleny. Frekvence přeskoků f mezi sousedními pozicemi je počítána podle Arrheniovy rovnice

$$f = \nu \exp(-E/k_B T) \quad (8.1)$$

kde:

- ν Prefaktor, který je běžné klást roven 10^{-13}
- E Celková energetická bariéra pro přeskok atomu v daném směru zahrnující difúzní bariéru v daném směru a vazebnou energii
- k_B Boltzmanova konstanta
- T Teplota substrátu

Celková energetická bariéra pro přeskok vybraného atomu v daném směru je určena jeho „konfigurací“ (uspořádáním sousedů). Konfigurace, v níž se atom nachází, je v modelu reprezentována prvními 10 bity 16 bitového čísla. Význam jednotlivých bitů je vysvětlen v tabulce 8.1.

Vazebná energie se může uplatnit pouze mezi dvěma atomy sousedícími vertikálně nebo vertikálně sousedícím atomem a vhodně ote-

Bit	Hodnota	Význam
-	0	Žádný souseď
0	1	S atom, nebo D atom nebo, C-defekt nalevo
1	2	S atom, nebo D atom, nebo C-defekt napravo
2	4	S atom nad
3	8	S atom pod
4	16	C-defekt otevřený dolů nad
5	32	C-defekt otevřený nahoru pod
6	64	C-defekt otevřený nahoru nad
7	128	C-defekt otevřený dolů pod
8	256	D atom nad
9	512	D atom pod

Tabulka 8.1: Význam jednotlivých bitů konfigurace atomu

vřeným C-defektem ¹(netečnost hliníkových atomů vůči C-defektům už předem znamená nulovou hodnotu vazebné energie mezi atomem a C-defektem). Při horizontálním sousedství atomu s jakýmkoliv jiným objektem se uplatňuje odpuzivá interakce reprezentovaná kladnou hodnotou vazebné energie, která je stejná pro všechny typy sousedů. Takto je v počítačovém modelu docílen růst 1-D řetízků ve vertikálním směru, jejichž nejmenší vzdálenost je dvojnásobek mřížové konstanty.

V počítačovém modelu jsou rozlišeny čtyři druhy vazebných energií - mezi dvěma S atomy, mezi dvěma D atomy, mezi S a D atomem, mezi libovolným atomem a vhodně otevřeným C-defektem.

Dále je zavedena zvlášť proměnná pro horizontální difúzní bariéru a zvlášť pro vertikální difúzní bariéru. To umožňuje simulaci izotropní i anizotropní difúze.

Souhrn všech parametrů, které je možné v počítačovém modelu měnit je uveden v tabulce 8.2.

Pro lepší ilustraci je uveden modelový výpočet konfigurace a celkové energetické bariéry.

Příklad: Počítejme s přeskokem D atomu v horizontálním směru. D atom musí mít pod sebou nebo nad sebou jiný D atom, jinak by se nemohlo jednat o atom v dimeru. Nechť je tedy dán D atom s druhým D atomem nad a S atomem pod. Nechť dále vlevo od daného D atomu

¹Atom nad C-defektem otevřeným nahoru. Atom pod C-defektem otevřeným dolů.

je C-defekt otevřený dolů. Podle tabulky 8.1 se atom nachází v konfiguraci s číslem $1 + 256 + 8 = 265$. Pro celkovou energetickou bariéru E potom s užitím značení z tabulky 8.2 platí:

$$E = E_H + E_{DD} + E_{SD} + E_{repuls}$$

Přičemž E_H , E_{DD} a E_{SD} jsou záporné a E_{repuls} je kladné.

Nyní popíšeme klíčovou vlastnost počítačového modelu, která se snaží napodobit povrchovou polymerizační reakci růstu Al řetízků na základě fyzikálního modelu. Dva po sobě následující řádky - sudý a lichý v tomto pořadí - odpovídají adsorpčním pozicím mezi dimerovými řádky reálného povrchu. Proto vyskytnou-li se v jeden okamžik dva S atomy v takové konfiguraci, že spolu vertikálně sousedí, přičemž horní atom je na sudém řádku a dolní na lichém, pak oba změň svůj stav na D atomy. Sousedí-li však vertikálně dva S atomy, z nichž horní je na lichém řádku a dolní na sudém, jejich typ zůstává S. Stejně tak si zachovávají svůj typ vertikálně sousedící atomy typu S a D pro libovolnou paritu řádku obou atomů. Takové chování a rozlišení atomů umožňuje simulovat růst řetízků složených z dimerů a vhodným nastavením hodnot vazebných energií E_{DD} a E_{SD} je možno simulovat vysokou stabilitu dimerů a malou stabilitu monomerových konců řetízků.

N	Počet řádků
M	Počet sloupců
T	Teplota povrchu
R_A	Rychlost depozice atomů
R_C	Rychlost depozice C-defektů
t_{depo}	Doba depozice
t_{relax}	Doba relaxace
Θ_C	Pokrytí C-defektů před experimentem
E_{DD}	Interakční energie mezi dvěma atomy D
E_{SS}	Interakční energie mezi dvěma atomy S
E_{SD}	Interakční energie mezi atomem S a D
E_{repuls}	Odpudivá interakce pro horizontální sousedství dvou atomů nebo atomu a C-defektu
E_H	Difúzní bariéra v horizontálním směru
E_V	Difúzní bariéra ve vertikálním směru

Tabulka 8.2: Přehled měnitelných parametrů modelu

8.3 Simulace

V této sekci je uveden podrobný popis simulačního procesu. V tabulce 8.3 je uveden souhrn všech akcí, ke kterým může během simulací dojít a z nichž se na základě pravděpodobnosti jejich uskutečnění vybírá ta, která nastane (viz níže).

Akce 0	Přeskok S atomu vlevo
Akce 1	Přeskok S atomu vpravo
Akce 2	Přeskok S atomu nahoru
Akce 3	Přeskok S atomu dolů
Akce 4	Depozice atomu (vždy typu S)
Akce 5	Depozice C-defektu
Akce 6	Přeskok D atomu vlevo
Akce 7	Přeskok D atomu vpravo
Akce 8	Přeskok D atomu nahoru
Akce 9	Přeskok D atomu dolů

Tabulka 8.3: Přehled akcí, které mohou nastat během kMC simulací.

1. Je-li nastaveno nenulové pokrytí povrchu C-defekty před experimentem Θ_C , vyberou se náhodně pozice v odpovídajícím množství, kam jsou umístěny C-defekty, jejichž orientace otevření je rovněž volena náhodně.
2. Četnost akce 4 je dána parametrem R_A , četnost akce 5 parametrem R_C .
3. Akcím 0 až 3 a 6 až 9 jsou přiděleny četnosti f_{akce} na základě vzorce

$$f_{akce} = \sum_{konfig} (N_{konfig} \cdot f_{konfig})$$

kde N_{konfig} je počet atomů v konfiguraci, která umožňuje danou akci (například přeskok atomu vlevo vyžaduje pouze takové konfigurace, kde není vlevo žádný objekt) a f_{konfig} je četnost přeskoků atomu v dané konfiguraci ve směru daném akcí. f_{konfig} je počítána podle vzorce (8.1).

4. Je vypočten součet četností všech akcí $F = \sum_{akce} f_{akce}$.

5. Je určen časový krok Δt simulace podle vzorce $\Delta t = -\ln(u)/F$, kde u je náhodné číslo z intervalu $(0, 1)$. Ten se přičte k aktuálnímu času simulace t_{simul} .
6. V závislosti na četnostech procesů, které přímo souvisí s pravděpodobností jejich uskutečnění, je náhodně vybrána akce, která nastane.
7. Nejedná-li se o depozici, je z konfigurací, které umožňují takovou akci, jedna náhodně vybrána. Náhodný výběr probíhá na základě četností $N_{konfig} \cdot f_{konfig}$, které přímo souvisí s pravděpodobností uskutečnění vybrané akce atomem v dané konfiguraci.
8. Náhodně je vybrán atom s takovou konfigurací a je provedena příslušná změna matice $M \times N$. Zároveň dojde k přepočtu konfigurací všech atomů, jejichž okolí se provedením akce změnilo.
9. Pokud platí $t_{simul} < t_{depo} + t_{relax}$, začíná se opět bodem 3. Pokud platí $t_{depo} < t_{simul} < t_{depo} + t_{relax}$, je akcím 4 a 5 přiřazena nulová četnost a opět se pokračuje od bodu 3. Pokud platí $t_{depo} + t_{relax} < t_{simul}$, je simulace ukončena.

9. Diskuze

9.1 Hliník

9.1.1 Výsledky kMC simulací v porovnání s experimentem

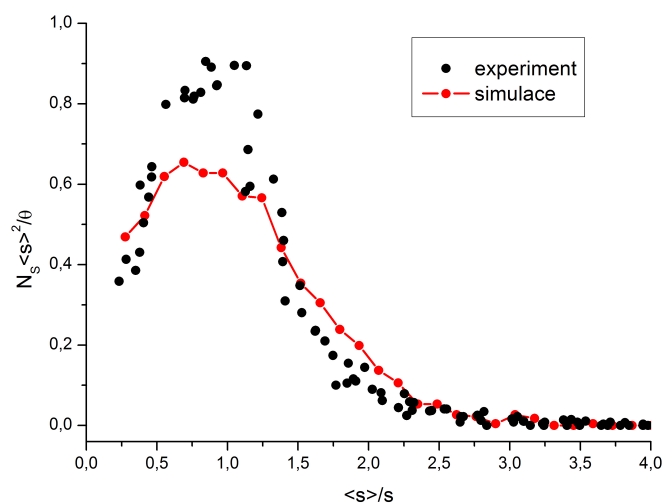
Vhodná volba parametrů počítačového modelu, která by měla za výsledek rozdělení délek řetízků v dobré shodě s experimentem, se ukázala být náročným úkolem, který si vyžádá delší čas. Nicméně i dosavadní výsledky simulací daly cenné poznatky, které vedly k lepší představě o chování rozdělení délek řetízků pro různé hodnoty parametrů modelu.

Simulace probíhaly pro depoziční rychlost $0,0002 \text{ ML}\cdot\text{s}^{-1}$ (podobnou jako v experimentech). Dobu depozice jsme volili 300 s a doba relaxace po depozici byla zvolena 200 s. V prvních simulacích jsme difúzní bariéry zafixovali na hodnotách $E_H = 0,45 \text{ eV}$ a $E_V = 0,40 \text{ eV}$. Vazebnou energii mezi hliníkem a C-defekty jsme volili nulovou s ohledem na netečnost hliníku vzhledem k C-defektům. Vazebnou energii mezi dvěma atomy v dimeru jsme zafixovali na $0,70 \text{ eV}$. Tato hodnota zajistila, že se hliníkové dimery v průběhu simulací nerozpadaly na dva atomy. Jediným laditelným parametrem tak zůstala vazebná energie E_{SD} mezi atomem a dimerem.

Hodnoty energie E_{SD} jsme měnili v krocích po $0,05 \text{ eV}$ až do hodnoty $0,35 \text{ eV}$. Hodnoty menší než $0,15 \text{ eV}$ měly za následek monotónně klesající rozdělení délek řetízků, což neodpovídalo našim experimentálním výsledkům pro hliník. Hodnoty vyšší než $0,25 \text{ eV}$ měly zase za následek nezanedbatelné množství monomerem zakončených řetízků na konci simulací. Tento jev rovněž nekorespondoval s našimi experimentálními poznatky. Pro hodnoty vazebné energie E_{SD} v intervalu $0,15 \text{ eV}$ až $0,25 \text{ eV}$ dávaly simulace rozdělení délek řetízků s mono-modálním charakterem a se zanedbatelným množstvím monomerů zakončených řetízků. V dobré shodě s experimentem však toto rozdělení nebylo.

Z grafu 9.1, který prezentuje výsledek simulací s nejlepší shodou s experimentálními daty, je vidět, že rozdělení dané simulacemi má nižší maximum a má větší polo-šířku.

Pro lepší shodu výsledků simulací s experimentem možná bude stačit zjemnit krok, s nímž jsme testovali různé vazebné energie E_{SD} .



Graf 9.1: Porovnání výsledků simulací pro volbu vazební energie mezi atomem a dimerem $E_{SD} = 0, 20$ eV s experimentálními daty. Hodnoty ostatních parametrů viz text práce.

Může se ale taky ukázat, že pro žádnou hodnotu dobré shody nedosáhneme. Pak bude potřeba vrátit se zpět k formulaci fyzikálního modelu a znovu zvážit oprávněnost předpokladu náhodného vzniku kolene.

O kolenech z experimentů zatím víme, že bariéra pro přeskok atomů v kolenu je dostatečně nízká na to, aby umožnila pozorovatelné přeskoky tmavých dimerů za pokojové teploty v průběhu skenování (je třeba poznamenat, že vliv hrotu nelze zcela vyloučit). Přesto na základě takového pozorování nelze přímočaře říci, že by existovala vedle konců hliníkových řetízků záchytná místa umožňující odrůstání dalších řetízků od kolene. Snížení bariéry pro přeskok atomů v kolenu nemusí vůbec souviset s existencí záchytného místa. Přesto je tento efekt důkazem silné interakce mezi Al atomy a povrchem.

O silné interakci mezi hliníkovými atomy a povrchem svědčí i obrázek 7.3. Při nižším napětí (-1 V) je patrné ztmavnutí okolí všech hliníkových řetízků.

9.1.2 Světlé a tmavé dimery

Na základě výše popsaných experimentů (kapitola 7) si můžeme dovolit učinit několik závěrů o struktuře světlých a tmavých dimerů:

Vzhledem ke skutečnosti, že v plných stavech není mezi těmito dvěma typy dimerů žádný pozorovatelný rozdíl, dá se předpokládat,

že π vazebný stav mezi dimery je pro světlý i tmavý dimer prázdný. Tento předpoklad automaticky vylučuje možnost, že by jeden z dimerů byl smíšený. Jediné smíšené dimery, které by se na povrchu v takovém množství, v jakém se vyskytují světlé a tmavé dimery, mohly tvořit, jsou Al-Si dimery. Si je ovšem kov IV. skupiny a po vytvoření dimeru s Al by disponoval jedním z poloviny zaplněným sp^3 orbitalem. To by se v plných stavech projevilo výraznou světlostí v porovnání s nevýraznými homogenními Al dimery.

Naše předpoklady o neobsazeném π stavu založené na experimentálním pozorování vylučují i jiné možné vysvětlení odlišné světlosti dimerů, a to přenos náboje na dimery ze substrátu. Nejpravděpodobnější vysvětlení odlišné světlosti obou typů dimerů je tedy prozatím takové, že tmavý dimer je navázán blíže povrchu než světlý dimer.

V experimentech, které pozorovaly změnu polohy tmavých dimerů v koloni byla jasně patrná rekonstrukce povrchu v obou polohách tmavých dimerů. Toto pozorování vylučuje možnost, že by tmavé dimery vznikaly nad chybějícími dimery povrchu (A a B defekty).

9.1.3 Růstové charakteristiky

To že data pro rozdělení délek řetízků podléhají škálování a rozdělovací funkce má mono-modální charakter naznačuje, že růst hliníku probíhá dalek termodynamické rovnováhy, a to až do teplot substrátu 250 °C při depozici. Vysvětlením takového charakteru růstu jsou závěry, které jsme ohledně hliníkových struktur učinili:

- Růst hliníkových řetízků je ireversibilní v tom smyslu, že sice dochází k odpojování monomerových konců, ale vzniklé dimery už se nerozpadají.
- Hliník nenukleuje na C-defektech.

Na základě těchto závěrů mohl být apriori před zpracováním rozdělení délek řetízků vysloven předpoklad o jeho mono-modálním charakteru.

9.2 Cín

9.2.1 Růstové charakteristiky

Z našich experimentů vyplynulo, že:

- Cínové řetízky vykazují reversibilní růst
- Cínové řetízky nukleují na C-defektech

Na základě těchto dvou závěrů se dal očekávat monotónně klesající charakter rozdělovací funkce g . Zpracování experimentálních dat ukázalo, že rozdělení délek řetízků pro cín podléhá škálování a že rozdělovací funkce má skutečně monotónně klesající charakter. Ten se dá vysvětlit právě na základě výše zmíněných dvou vlastností cínových řetízků.

10. Závěr

V rámci diplomové práce byly studovány struktury kovů III. skupiny (Al) a IV. skupiny (Sn) na povrchu Si(100) 2×1 metodou STM. Ačkoliv nebyly provedeny původně plánované in-vivo experimenty, bylo získáno několik jedinečných výsledků a současně s experimenty byl upraven program pro kMC simulace v souladu s formulací fyzikálního modelu pro růst Al struktur.

Experimenty ukázaly rozdíl ve zobrazení rozrušených π vazeb na koncích hliníkových řetízků zakončených tmavým a světlým dimerem. V případě světlého dimeru se jednalo o symetrický půlměsíc, zatímco v případě tmavého dimeru šlo o asymetrický ovál.

Speciální sousedství dvou řetízků - v této práci označované jako koleno - se ukázalo jako místo se sníženou bariérou umožňující dimerům změnu polohy v rámci kolene.

Pro Al a Sn byly vůbec poprvé změřeny růstové charakteristiky včetně rozdělení délek řetízků. Bylo ukázáno, že pro oba kovy je rozdělení škálovatelné a výrazně se kvalitativně liší.

V případě Al má rozdělovací funkce mono-modální charakter s poměrně ostrým maximem v bodě 1.

V případě Sn má rozdělovací funkce monotónně klesající charakter.

Na základě provedených experimentů byly diskutovány fyzikální vlastnosti systémů vedoucích k oběma typům rozdělení.

Výsledky kMC simulací růstu hliníkových řetízků daly první cenné informace - interval přitažlivé energie mezi hliníkovým „sigle“ atomem a dimerem (0,15 eV až 0,25 eV).

Bylo naprogramováno prostředí umožňující odstraňování deformace STM obrázků v důsledku creepu piezo-keramiky.

Výhledově do budoucna je v plánu:

- Pokračování v kMC simulacích
- Provedení měření frekvence přeskoků tmavých dimerů v rámci kolene a stanovení efektivní aktivační energie tohoto procesu
- Provedení měření hliníkových struktur pomocí Q-plus ve spolupráci s oddělením tenkých vrstev a nanostruktur FZU AV. Tato měření by mohla pomoci s vysvětlením rozdílného zobrazení tmavých a světlých dimerů.

Literatura

- [1] J. G. Simmons: *Generalized formula for the electric tunnel effect between similar electrodes separated by a thin insulating film*, J. Appl. Phys. **34** (1963) 1793–1803.
- [2] G. Binnig, H. Rohrer: *Scanning tunneling microscopy*, Surface Science **126** (1983) 236–244.
- [3] Ch. Bai: *Scanning Tunneling Microscopy and its Application*, Volume 32 of Springer Series in Surface Science, Springer, 1992.
- [4] J. Javorsky: *Studium heteroepitaxe koviř na povrchu Si(100) 2×1 pomocí STM*, Diplomová práce, MFF UK, Praha, 2006.
- [5] L. E. C. van de Leemput, H. van Kempen: *Scanning tunnelling microscopy*, Rep. Prog. Phys. **55** (1992) 1165–1240.
- [6] J. A. Stroscio, & W. J. Kaiser: *Scanning tunneling microscopy*, Volume 27 of Methods of experimental physics, Academic Press, 1993.
- [7] E. P. Stoll: *Restoration of STM images distorted by time-dependent piezo driver aftereffects*, Ultramicroscopy **42-44** (1992) 1585–1589.
- [8] A. Baiser: *Úvod do moderní fyziky*, Academia, Praha, 1978.
- [9] Ch. Kittel: *Úvod do fyziky pevných látek*, Academia, Praha, 1985.
- [10] X. G. Zhang: *Electrochemistry of silicon and its oxide*, Kluwer Academic Publishers, New York, Boston, Dordrecht, London, Moscow, 2004.
- [11] J. A. Appelbaum, G. A. Baraff, D. R. Hamann: *The Si(100) surface. III - Surface reconstruction*, Phys. Rev. B **14** (1976) 588–601.
- [12] A. Ramstad, G. Brocks, P. J. Kelly: *Theoretical study of the Si(100) surface reconstruction*, Phys. Rev. B **51** (1995) 14504–14523.
- [13] D. J. Chadi: *Atomic and Electronic Structures of Reconstructed Si(100) Surfaces*, Phys. Rev. Lett. **43** (1979) 43–47.
- [14] Hammers: *Determination of the local electronic structure of atomic-sized defects on Si(100) by tunneling spectroscopy*, J. Vac. Sci. Technol. A **4** (1989) 2854–2859.

- [15] M. Hortamani: *Theory of Adsorption, Diffusion and Spinpolarization of Mn on Si(001) and Si(111) Substrates*, Dissertation, Fritz-Haber Institute der Max-Planck Gesellschaft and Freie Universität Berlin, 2006.
- [16] L. Magaud, A. Pasturel, L. Jure, P. Mallet, J.Y. Veuillen: *In, Sn dimers on Si(100) 2×1 surface ab initio calculations and STM experiments*, Surface Science **454-456** (2000) 489–493.
- [17] T. Tabata, T. Aruga, Y. Murata: *Order-disorder transition on Si(100) 2×1 : c(4×2) to (2×1)*, Surf. Sci **179** (1987) L63–L70.
- [18] D. J. Chadi: *Stabilities of Single-Layer and Bilayer Steps on Si(001) Surfaces*, Phys. Rev. Lett. **59** (1987) 1691–1694.
- [19] S. Clark, M. R. Wilby, D. D. Vvedensky: *Theory of homoepitaxy on Si(100)*, Surf. Sci. **255** (1991) 91–110.
- [20] S. R. Schofield, N. J. Curson, J. L. O'Brien, M. Y. Simmons, R. G. Clark, N. A. Marks, H. F. Wilson, G. W. Brown, M. E. Hawley: *Split-off dimer defects on the Si(100) 2×1 surface*, Phys. Rev. B **69** (2004) 085312-1–085312-8.
- [21] Y. J. Chabal, S. B. Christman: *Evidence of dissociation of water on the Si(100) 2×1 surface*, Phys. Rev. B **29** (1984) 6974–6976.
- [22] M. Z. Hossain, Y. Yamashita, K. Mukai, J. Yoshinobu: *Model for C defect on Si(100): The dissociative adsorption of a single water molecule on two adjacent dimers*, Phys. Rev. B **67** (2003) 153307-1–153307-4.
- [23] O. Warschkow, S. R. Schofield, N. A. Marks, M. W. Radny, P. V. Smith, D. R. McKenzie: *Water on silicon (100): C defects and initial steps of surface oxidation*, Phys. Rev. B **77** (2008) 201305-1–201305-4.
- [24] D. Turčínková: *Bakalářská práce*, 2007 [
- [25] P. Kocán, L. Jurczyszyn, P. Sobotík, I. Ošťádal: *Defects on the Si(100) 2×1 surface: Anchoring sites of the surface polymerization reaction of In atoms*, Phys. Rev. B **77** (2008) 113301-1–113301-4
- [26] G. Brocks, P. J. Kelly, R. Car: *Adsorption of Al on Si(100) - A surface polymerization reaction*, Phys. Rev. Lett. **70** (1993) 2786–2789
- [27] M. M. R. Evans, J. Nogami: *Indium and gallium on Si(001): A closer look at the parallel dimer structure*, Phys. Rev. B **59** (2000) 7644–7648

- [28] M. A. Albao, M. M. R. Evans, J. Nogami, D. Zorn, M. S. Gordon, and J. W. Evans: *Monotonically decreasing size distributions for one-dimensional Ga rows on Si(100)*, Phys. Rev. B **72** (2005) 035426-1–035426-8
- [29] M. A. Albao, Ch.-H. Hsu, D. B. Putungan, F.-Ch. Chuang: *Room-temperature deposition of group III metals on Si(100) A Comparative study of nucleation behavior*, Surface Science **604** (2010) 396–403
- [30] N. Takeuchi: *Adsorption of group III and group V metals on Si(001): One-dimensional versus two-dimensional growth*, Phys. Rev. B **63** (2000) 035311-1–035311-5
- [31] J. Javorský, M. Setvím, I. Ošťádal, P. Sobotík: *Heterogenous nucleation and adatom detachment at one-dimensional growth of In on Si(100)*, Phys. Rev. B **79** (2009) 165424-1–165424-9
- [32] L. Juré, L. Magaud, P. Mallet, J.-Y. Veuillen: *Co-deposition of In and Sn on the Si(100) 2x1 surface*, Applied Surface Science **162-163** (2000) 638–643
- [33] A. A. Baski, C. F. Quate: *Tin induced reconstructions of the Si(100) surface*, Phys. Rev. B **44** (1991) 11167–11177
- [34] J. C. Glueckstein, M. M. R. Evans, J. Nogami: *Growth of Sn on Si(100) at room temperature*, Surface Science **51** (1998) 80–94
- [35] L. Magaud, A. Pasturel, J.-Y. Veuillen: *Instability of metallic In-Sn dimer lines on Si(100)2x1 surface*, Phys. Rev. B **65** (2002) 245306-1–245306-5
- [36] M. Lanoo, P. Friedel: *Atomic and Electronic Structure of Surfaces: Theoretical Foundations*, volume 16 of Surface Sciences. Springer, (1991)
- [37] P. Zimmermann: *Studium vlastností bimetalických nanostruktur na povrchích křemíku metodami STM a STS*, Diplomová práce, MFF UK, Praha, 2010 59–72
- [38] Y. W. Mo, J. Kleiner, M. B. Webb, and M. G. Lagally: *Activation Energy for Surface Diffusion of Si on Si(001): A Scanning-Tunneling-Microscopy Study*, Phys. Rev. Lett. **66** (1991) 1998–2001

- [39] M. C. Bartelt, M. C. Tringides, J. W. Evans: *Nucleation and growth of square islands during deposition - sizes, coalescence, separations and correlations*, Phys. Rev. B **47** (1993) 13891–13894
- [40] C. Ratsch, A. Zangwill, P. Šimauler, D. D. Vvedensky: *Saturation and Scaling of Epitaxial Island Densities*, Phys. Rev. B **49** (1994) 3194–3197
- [41] D. D. Vvedensky: *Scaling functions for island-size distributions*, Phys. Rev. B **62** (2000) 15435–15438
- [42] J. A. Stroscio, D. T. Pierce: *Scaling of diffusion-mediated island growth in iron-on-iron homoepitaxy*, Phys. Rev. B **49** (1994) 8522–8525
- [43] M. A. Albao, M. M. R. Evans, J. Nogami, D. Zorn, M. S. Gordon, and J. W. Evans: *Monotonically decreasing size distributions for one-dimensional Ga rows on Si(100)*, Phys. Rev. B , **72** (2005) 035426-1–035426-8
- [44] I. Ošřádal, J. Javorský, P. Kocán, P. Sobotík, M. Setvín: *Stability of In rows on Si(100) during STM observation*, Surf. Sci. **601** (2007) 4506–4509
- [45] I. Ošřádal, J. Javorský, P. Kocán, P. Sobotík, M. Setvín: *Scaling in the equilibrium size distribution of one-dimensional surface clusters*, Phys. Rev. B. **74** (2006) 115414-1–115414-5
- [46] P- Kocán, P. Sobotík, I. Ošřádal, M. Setvín, S. Haviar: *Modeling growth of one-dimensional islands: Influence of reactive defects*, Phys. Rev. B **80** (2009) 061603-1–061603-7
- [47] M. Kučera: *Manipulace s atomy na povrchu křemíku pomocí rastrovacího tunelového mikroskopu*, Bakalářská práce, (2009)
- [48] M. Setvín, I. Ošřádal, J. Pudl, P. Sobotík: *Aluminum Structures on Si(100)2×1: STM/STS Study*, WDS, (2010)

Seznam tabulek

2.1	Hustota atomů a povrchová energie některých hlavních rovin. Převzato z [10].	13
3.1	Hodnoty potenciální energie atomu hliníku n povrchu Si(100) ve vybraných bodech povrchu a efektivní difúzní bariéry pro vybrané migrační cesty	22
3.2	Difúzní bariéry ve směru kolmém na dimerové řádky E_{\perp} a podél dimerových řádek E_{\parallel} . Převzato z [29].	22
3.3	Vazebné energie (eV) koncových atomů hliníkových řetízků pro různě dlouhé řetízky. Uvedeny jsou hodnoty pro řetízek nukleovaný na C-defektu a řetízek „volný“. Hodnoty energií byly vypočteny podle rovnice $\Delta E_n = E_n - E_{n-1} - \mu_{metal}$, kde E_i značí celkovou energii řetízku délky i (E_0 je tedy energie čistého povrchu Si) a μ_{metal} značí objemovou hodnotu elektrochemického potenciálu hliníku. Převzato z [29].	23
4.1	Geometrické parametry homogenních a heterogenních dimerů.	28
7.1	Hodnoty spočtených pokrytí Θ a z doby depozice t určené napařovací rychlosti R . Tabulka rovněž obsahuje chyby σ pokrytí i napařovacích rychlostí. Chyby pokrytí jsou statistické, vycházející z průměrování hodnot pokrytí získaných zpracováním několika STM obrázků. Chyby depozici rychlosti pak vycházejí přímo z těchto chyb.	40
7.2	Střední délky řetízků a střední hustoty řetízků pro různá pokrytí a různé teploty substrátu při depozici. RT značí pokojovou teplotu.	49
7.3	Střední délky řetízků a střední hustota řetízků pro různá pokrytí a různé teploty substrátu při depozici. RT značí pokojovou teplotu.	57
8.1	Význam jednotlivých bitů konfigurace atomu	60
8.2	Přehled měnitelných parametrů modelu	61
8.3	Přehled akcí, které mohou nastat během kMC simulací.	62