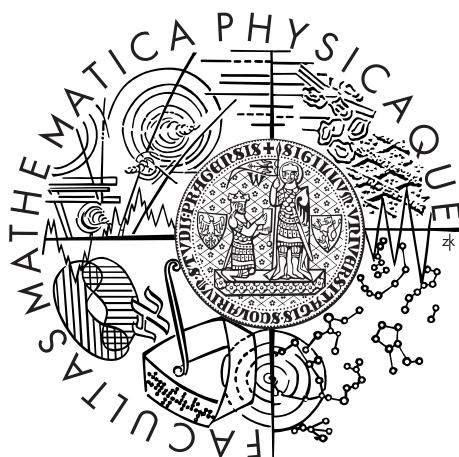


Univerzita Karlova v Praze  
Matematicko-fyzikální fakulta

## BAKALÁŘSKÁ PRÁCE



Jiří Doležal

### Vliv snižování teploty povrchu křemíku Si(100) na morfologii růstu kovu při malém pokrytí

Katedra fyziky povrchů a plazmatu

Vedoucí bakalářské práce: Doc. RNDr. Ivan Ošťádal, CSc.

Studijní program: Fyzika

Studijní obor: Obecná fyzika

Praha 2015

Chtěl bych poděkovat zejména svému vedoucímu, Ivanu Ošťádalovi, za mé seznámení s metodou STM, plánování a přípravu experimentů, diskuzi dosažených výsledků a věnovaný čas při opravování mé práce. Nemenší dík patří Karlu Majerovi, který dozoroval všem časově náročným měřením, naučil mě pracovat s ovládacím softwarem STM a poskytl mi cenné rady k vyhodnocení výsledných dat. I všichni další členové skupiny tenkých vrstev zaslouží poděkování za ochotu, s jakou odpovídali na jakýkoliv můj dotaz.

Prohlašuji, že jsem tuto bakalářskou 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 29.7.2015

Podpis autora

Název práce: Vliv snižování teploty povrchu křemíku Si(100) na morfologii růstu kovu při malém pokrytí

Autor: Jiří Doležal

Katedra: Katedra fyziky povrchů a plazmatu

Vedoucí bakalářské práce: Doc. RNDr. Ivan Ošťádal, CSc.

Abstrakt: Práce se zabývá studiem růstu cínových řetízků na povrchu Si(100) připravovaných napařováním při teplotách nižších než pokojová. Pomocí skenovací tunelové mikroskopie (STM) byly získány obrázky povrchu, které umožnily určení růstových charakteristik. Srovnání charakteristik pro různé teploty a dvě různá množství deponovaného kovu ukazuje, že ve všech studovaných případech převládá při růstu stejný mechanismus. Je popsán a diskutován vliv ohřívání povrchu na rozdělení délek řetízků připravených při nízké teplotě. Dále je diskutován vliv C-defektů na růst řetízků a tvar škálovací funkce pro rozdělení délek. Byla ověřena použitelnost aparatury chlazené kapalným dusíkem k nízkoteplotním měřením a úspěšně testován nový systém čerpání dusíku do kryopanelu uvnitř STM aparatury.

Klíčová slova: STM, Si(100), růst cínových řetízků, Sn, rozdělení délek řetízků

Title: Influence of decreasing surface temperature of Si(100) on metal growth morphology at low coverage

Author: Jiří Doležal

Department: Department of Surface and Plasma Science

Supervisor: Doc. RNDr. Ivan Ošťádal, CSc.

Abstract: The thesis is focused on study of growth of tin chains on Si(100) surface deposited by vacuum evaporation at temperatures below room temperature. Scanning tunneling microscopy (STM) was used for surface imaging and growth characteristics were determined from the data. Comparison of the characteristics for different deposition temperatures and two different coverages shows a dominant role of the same growth mechanism in all cases. An influence of heating toward room temperature on chain length distribution of structures prepared at low temperatures is described and discussed. A role of C-defects at the chain growth and a corresponding influence on shape of a scaling function of the chain length distribution is discussed as well. Properties of the STM system with liquid nitrogen cooling were successfully tested together with developed pumping of nitrogen into a container inside the STM vacuum chamber.

Keywords: STM, Si(100), Sn chains growth, Sn, chain length distribution

# Obsah

Úvod	2
<b>1 Skenovací tunelová mikroskopie</b>	<b>4</b>
1.1 Historie STM	4
1.2 Princip STM	4
1.3 Konstrukce STM	5
1.3.1 Měníče polohy – piezokeramika	5
1.3.2 Hrot	6
1.3.3 Tlumení vibrací	7
1.4 Techniky měření STM	7
1.5 Interpretace obrazu	8
<b>2 Růst tenkých vrstev</b>	<b>10</b>
2.1 Základní procesy doprovázející epitaxní růst	10
2.2 Podmínky ovlivňující epitaxní růst	10
2.3 Kinetický model růstu	11
2.4 Povrchová migrace	11
2.5 Nukleace a růst ostrůvků	11
<b>3 Povrch Si(100)</b>	<b>13</b>
3.1 Rekonstrukce povrchu Si(100)	13
3.2 Nejdůležitější defekty na Si(100)	14
<b>4 Sn na Si(100)</b>	<b>17</b>
4.1 Povrchová polymerizační reakce	17
4.2 Charakteristika Sn řetízků	17
4.3 Škálování růstových charakteristik	18
<b>5 Experimentální zařízení</b>	<b>20</b>
5.1 Konstrukce aparatury	20
5.2 Chladicí zařízení a měření teploty	20
<b>6 Experiment</b>	<b>23</b>
6.1 Postup měření	23
6.2 Metodika zpracování výsledků	25
6.2.1 Zpracování obrázků	25
6.2.2 Určení pokrytí	26
6.2.3 Škálování histogramu	27
6.3 Výsledky	27
6.4 Diskuze	34
<b>7 Závěr</b>	<b>38</b>
<b>Seznam použité literatury</b>	<b>40</b>
<b>Seznam použitých zkratk</b>	<b>46</b>

# Úvod

Kovy IV. (Sn a Pb) a III. (Al, In, Ga) skupiny vytvářejí na anizotropním povrchu Si(100)  $2 \times 1$  při pokrytí menším než 0,5 ML (monovrstvy) samoorganizované struktury – jednorozměrné řetízky. Studiu růstových charakteristik je věnována velká pozornost zejména kvůli jejich možnému využití v nanotechnologii.

K experimentálnímu výzkumu těchto struktur je velmi vhodné užít skenovací tunelovou mikroskopii (STM). I přes některá úskalí spojená s měřením je nám schopná poskytnout unikátní výsledky – atomární rozlišení a dále i lokální studium elektronových vlastností vzorku metodou skenovací tunelové spektroskopie (STS). Proto se již od konce 80. let po vynálezu STM započalo po celém světě se zkoumáním výše zmíněných struktur.

Pro řízenou přípravu kovových struktur je důležitá znalost mechanismů, které řídí růst a způsob, jak parametry růstu (teplota povrchu, rychlost depozice, výběr z množství naneseného materiálu) ovlivňují morfologii. Cílem experimentálního studia je vytvoření modelu růstu, ve kterém vystupují mikroskopické parametry: vazebné energie, resp. aktivační energie pro přeskoky adsorbovaných atomů (adatomů) kovu mezi adsorpčními pozicemi, a energie pro odpojení adatomů z narostlých řetízků.

K tomu slouží studium morfologie růstu za různých podmínek, zejména při různých teplotách (a jeho vyjádření pomocí růstových charakteristik). Vývoj charakteristik odráží uplatňování základních mechanismů a umožňuje odhadnout scénář růstu. Pro ověření růstového modelu a získání neznámých aktivačních energií se využívají simulace růstu metodou kinetické Monte Carlo.

Snížení teploty výrazně zpomalí děje na povrchu jako difúze (přeskakování atomů) a sníží pravděpodobnost odpojování atomů z konců řetízků. Růst je silně nerovnovážený a prakticky ireverzibilní (řetízky se nezkracují odpojováním).

Experimentální studium morfologie cínových řetízků připravených depozicí na povrch Si(100) za nízké teploty nebylo dosud realizováno. Pro získání uceleného obrazu o mechanismu růstu je ale nutné. Při pokojové a vyšších teplotách je rozdělení délek řetízků monotónně klesající funkce, která je škálovatelná [15]. Předpokládá se, že za nízké teploty by tomu tak nemuselo být, což by odpovídalo jinému mechanismu růstu.

Tato práce je součástí dlouholetého výzkumu růstu kovů III. a IV. skupiny na povrchu Si(100) probíhajícího ve skupině tenkých vrstev na KFPP. Navazuje na měření Mgr. Michaela Kučery, který zkoumal růst cínových řetízků za pokojové i vyšší teploty. Získané růstové charakteristiky při různých teplotách a pokrytích jsou pak podkladem pro fitování parametrů modelu růstu pomocí kinetických Monte Carlo simulací.

## Cíle práce:

Práce se zabývá experimentálním studiem cínových struktur – jednodimenzionálních (1D) řetězků na povrchu Si(100) po depozici za nízké teploty. Studium probíhá na mikroskopu STM s možností zchlazení vzorku na nízkou teplotu. Zadány byly následující cíle:

1. Seznámení se s technikou STM a metodikou experimentu s depozicí Sn (In) na Si(100).
2. Příprava vzorků s pokrytím  $< 0,1$  ML při několika teplotách menších než pokojová a získání zobrazení morfologie pomocí STM.
3. Zpracování dat z STM a získání růstových charakteristik.
4. Diskuze výsledků s ohledem na kinetiku růstu.

# 1. Skenovací tunelová mikroskopie

## 1.1 Historie STM

Tunelový jev byl popsán kvantovou mechanikou již ve 20. letech 20. století, ale jeho využití v mikroskopii je aplikováno až v roce 1971 Russelem D. Youngem, který sestrojil tzv. Topografiner [1]. Topografiner je předchůdcem dnešního STM. Jeho princip je podobný, využívající autoemisní proud. Topografiner na rozdíl od dnešního STM měl elektrody ve vzdálenosti 1000 Å a nebyl schopný dosáhnout atomárního rozlišení. Prvního atomárního rozlišení bylo dosaženo už předtím FIM (field ion microscope) mikroskopem vynalezeným v r. 1951[2]. V roce 1981 sestrojili G. Binnig a H. Rohrer v IBM v Zurichu první STM, které funguje na principu tunelového proudu procházejícího mezi vodivým vzorkem a hrotem, jímž se jim podařilo zobrazit povrch Si(111) s rekonstrukcí  $7 \times 7$  s atomárním rozlišením. Ocenění jejich unikátního vynálezu na sebe nenechalo dlouho čekat a v r. 1986 dostali Nobelovu cenu za návrh skenovacího tunelového mikroskopu.

## 1.2 Princip STM

Skenovací tunelová mikroskopie je založená na tunelovém jevu. Představíme-li si částici, která má hmotnost  $m$ , je před energetickou obdélníkovou bariérou o výšce  $\phi_0$ , která je větší než její kinetická energie  $E$ , takže nemá možnost ji klasickým způsobem překonat, je zde díky kvantové povaze částic nemulová pravděpodobnost, že částice projde na druhou stranu bariéry. Pravděpodobnost  $P$  průchodu zmíněné částice bariérou o tloušťce  $d$  je dána vzorcem dle [3]

$$P \propto e^{-2kd} \quad (1.1)$$

kde

$$k = \sqrt{2m(\phi_0 - E)/\hbar^2} \quad (1.2)$$

kde  $\hbar$  je redukovaná Planckova konstanta. Důležitým prvkem STM je kovový hrot, který udržujeme v těsné vzdálenosti (typicky 1 nm) od vodivého povrchu a skenujeme s ním. V případě, že mezi hrot a vzorek přiložíme napětí v řádu jednotek voltů, bude vlivem tunelového jevu u elektronů protékat obvodem hrot – vzorek tunelový proud. Při kladném napětí na hrotu tunelují elektrony z obsazených elektronových stavů vzorku do neobsazených elektronových stavů hrotu. V opačném případě pak z obsazených stavů hrotu do neobsazených stavů vzorku. Tunelový proud je úměrný pravděpodobnosti průchodu elektronů bariérou a přiloženému napětí a můžeme jej vyjádřit jako:

$$I = Vf(V)e^{-2\frac{\sqrt{2m_e\phi}}{\hbar}d} \quad (1.3)$$

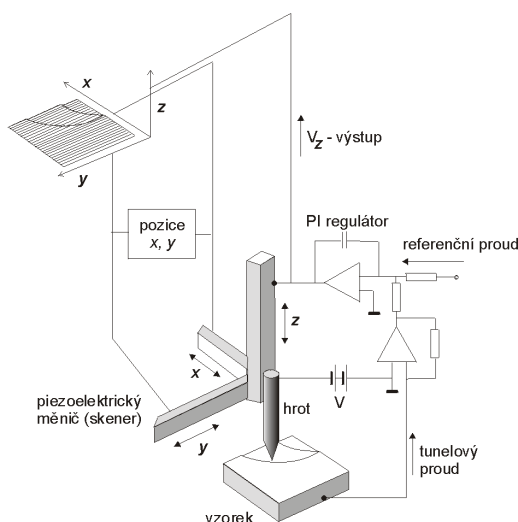
kde  $V$  je napětí mezi hrotem a vzorkem,  $m_e$  je hmotnost elektronu a  $f(V)$  je funkce popisující závislost tunelového proudu na napětí (závisí mimo jiné na hustotách stavů vzorku i hrotu, čímž se zabývá STS – skenovací tunelová spektroskopie). Z této závislosti je zřejmé, že se vzrůstající vzdáleností hrotu od vzorku  $d$  exponenciálně ubývá proud. To je velmi výhodné z hlediska rozlišení STM, kdy při malé



změně vzdálenosti se nám výrazně změní tunelový proud. Po dosazení hmotnosti elektronu  $m_e = 9,109 \times 10^{-31}$  kg, výšky efektivní bariéry  $\phi$  (v řádu jednotek eV) a vzdálenosti hrotu od vzorku (v řádu jednotek Å) do rovnice (1.3) zjistíme, že při změně vzdálenosti o jeden Å se změní tunelový proud o jeden řád. V praxi to znamená, že hrot nemusí být makroskopicky úplně ostrý, stačí když je jeho vrchol tvořen klastrem atomů, kterým pak prochází více než 70 % celkového tunelového proudu.

## 1.3 Konstrukce STM

Schéma konstrukce STM je načrtnuto na obr.1.1.

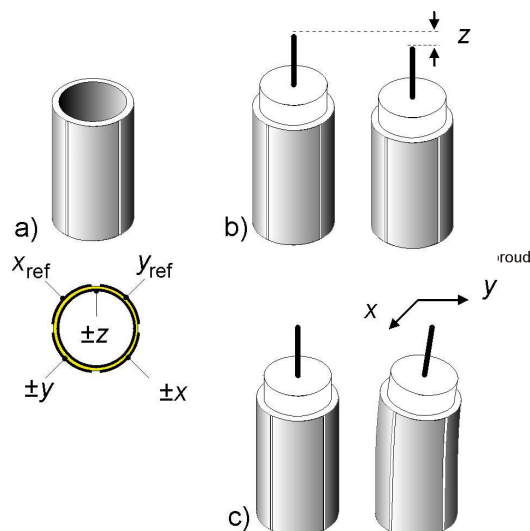


Obrázek 1.1: Schéma STM aparatury. Tunelový proud je veden do zpětnovazební smyčky, která upravuje vzdálenost  $z$  hrotu od vzorku. Výsledkem měření je 3D mapa závislosti souřadnice  $z$  na souřadnicích  $x$  a  $y$ . Převzato od doc. Ošťádal.

Fyzikální princip činnosti STM nepatří k těm nejsložitějším, ale zdárné sestavení celé aparatury s eliminací všech nežádoucích jevů a dosažení atomárního rozlišení není vůbec jednoduché. Nutnost přesné změny polohy na zlomek meziatomových vzdáleností byla pro předchůdce Binniga a Rohrera velkým oříškem.

### 1.3.1 Měníče polohy – piezokeramika

Pro STM měření potřebujeme rozlišení polohy lepší než  $1 \text{ Å}$  v horizontálním směru a pro vertikální směr je třeba ještě o řád lepší. Z tohoto důvodu se využívá piezoelektrických keramik. Tyto materiály v přítomnosti vnějšího elektrického pole mění svůj tvar – smršťují se nebo se protahují. Vhodně zvoleným napětím na elektrodách měniče (o velikostech až několik stovek voltů v obou polaritách a s minimálním rozlišením v řádu milivoltů) se měnič deformuje tak, že vrchol hrotu upevněného na měniči se pohybuje v prostoru nad vzorkem jasně definovaným způsobem s požadovanou přesností. Pro potřeby STM byly vyvinuty trubičkové keramiky z materiálu PZT, což je  $[Pb(Ti.Zr)O_3]$ . Keramika je znázorněna na obr. 1.2. Výhoda trubičkové keramiky oproti jiným tvarům spočívá v redukci



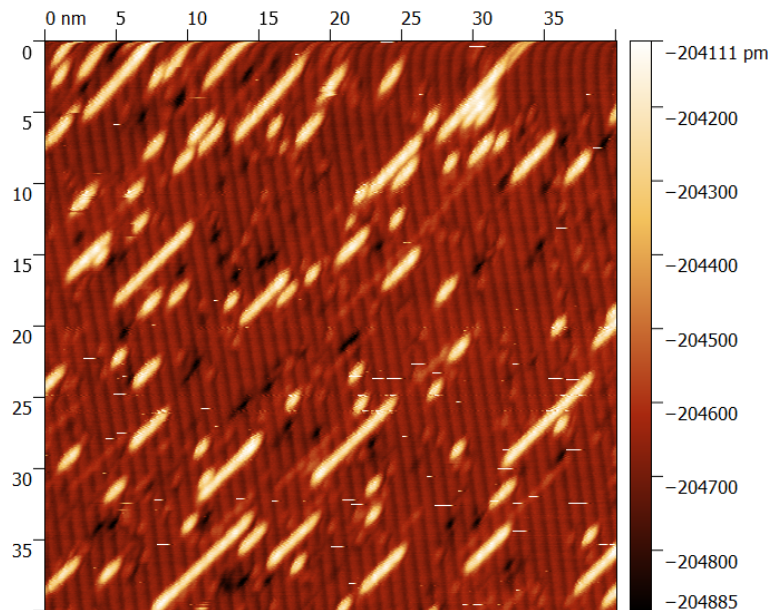
Obrázek 1.2: Piezoelektrický měnič ve tvaru trubičky, a) schéma zapojení elektrod na piezokeramice, b) elektrické pole ve směru  $z$  způsobuje posun hrotu v axiálním směru, c) kombinace el. pole ve směru  $x$  a  $y$  způsobuje náklon trubičky a skenování hrotem po povrchu.

přeslechu mezi elektrodami a zvýšení rezonanční frekvence [3]. Nevýhodou každé piezokeramiky je tzv. creep – dotékání keramiky po prudké změně napětí. Při přesunu na větší vzdálenost než je skenovaná oblast se po změně napětí poloha hrotu nezmění skokově, ale nelineárně s nějakou časovou prodlevou v řádu desítek vteřin až minut. Stejně tak vzniká creep i při skenování dané oblasti, kdy se hrot přesouvá ze spodního okraje obrázku na horní, viz obr. 1.3. Tento jev lze eliminovat určitou časovou prodlevou ve skenování, případně tzv. up-down scany, kdy se hrot nepřesouvá přes celý obrázek, ale skenuje v opačném směru zpátky k hornímu okraji obrázku.

### 1.3.2 Hrot

V případě, že máme jádro STM chráněné od vnějších vibrací a celého spektra frekvencí, je výsledný obraz závislý jen na tvaru a vlastnostech hrotu. V ideálním případě chceme mít hrot ostrý a na jeho vrcholu klastr atomů uspořádaný tak, aby jen vrcholovým atomem procházel tunelový proud, viz obr.1.4. Ostrost hrotu musí být co největší při zachování mechanické stability v průběhu skenování. Tato vlastnost je důležitá zejména při in-vivo měření, kdy dochází při skenování k současné depozici adsorbátu na povrch a hraje zde roli stínění hrotem, které musí být co nejmenší. Pro běžné měření nemusíme nutně mít ideální hrot, ale postačuje nám podmínka na jeden klastr atomů tvořící vrchol hrotu a jeho co nejlepší uspořádání. Hrot se tedy může jevit jako makroskopicky ne zcela ostrý. Pokud má hrot více klastrů atomů, tzn. více vrcholů, pozorujeme vícenásobný obraz. Výsledný obraz je dán geometrickou konvolucí hrotu a povrchu.

Pokud se hrot v průběhu měření ztupí, je možné jeho tvar upravit. K tomu se používá několik metod. Přímou při skenování můžeme hrot přiblížit na definovanou vzdálenost k povrchu (prakticky jej „zapíchneme“ do povrchu) při současném napěťovém pulsu. Tím může dojít k přeuspořádání klastrů tvořících vrchol hrotu a



Obrázek 1.3: Řetízky Sn na povrchu Si(100) za pokojové teploty v prázdných stavech. Viditelný creep v horní části obrázku. Patrný je i nezkompenzovaný teplotní drift, který se projeví protažením obrazu v určitém směru. Při vykompenzovaném driftu je úhel mezi cínovými řetízky a dimerovými řádky  $90^\circ$ .

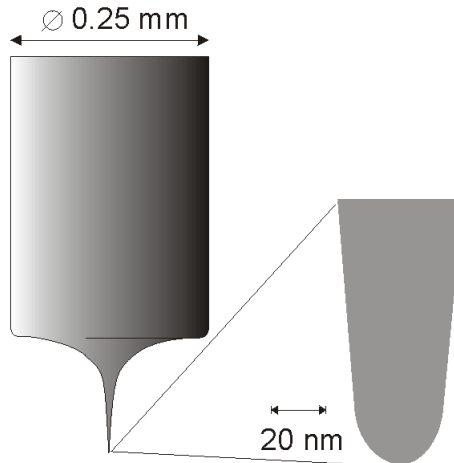
zlepšení jeho vlastností. Napěťový puls je účinný i bez přiblížení hrotu k povrchu. Při vypnutém skenování lze zvýšit tunelový proud při snížené úrovni zpětnovazební smyčky, což také ovlivní vlastnosti hrotu. Možné jsou i další úpravy, které vyžadují oddálení hrotu od povrchu a přerušování měření.

### 1.3.3 Tlumení vibrací

Bez účinného tlumení vibrací by nám ani sebelepší hrot neposkytl kýžené rozlišení. Aby nedošlo k znehodnocení měření, musíme změnu vzdálenosti hrot – vzorek, která je způsobena vibracemi, eliminovat na hodnotu menší než  $0,001 \text{ nm}$  [3]. Mechanická smyčka hrot – vzorek je velmi pevně spojená kvůli kompenzaci teplotních driftů a má vysokou rezonanční frekvenci. Vysoké frekvence v řádu kHz utlumíme použitím tlumících prvků s nízkou rezonanční frekvencí. Problémem jsou zejména vibrace v rozmezí  $1\text{--}100 \text{ Hz}$ , které pocházejí od vlastních kmitů budovy, akustického ruchu, např. od větráků či lidské chůze okolo STM. K utlumení slouží zavěšení hlavy STM na pružinách s rozdílnou tuhostí a tlumením pomocí vířivých magnetických proudů. Celá aparatura je pak položena na nohách s pneumatickými tlumiči.

## 1.4 Techniky měření STM

Měření probíhá ve dvou základních módech. V módu konstantní výšky nebo v módu konstantního proudu. V módu konstantní výšky je udržovaná stejná výška hrotu tím, že se nemění vertikální poloha piezokeramicky. Tato metoda zajišťuje velmi rychlé skenování, ale vyžaduje mít dobře srovnanou rovinu na povrchu bez schodů a jiných nerovností, na kterých by mohlo dojít ke kolizi. V módu



Obrázek 1.4: Skutečný tvar wolframového hrotu získaného elektrochemickým leptáním. V praxi je toto ideální hrot, který se měřením a úpravami postupně ztupí. Převzato od doc. Ošťádala.

konstantního proudu potřebujeme mít elektrické řízení zpětnovazební smyčky, která vyhodnocuje odchylku aktuálního od námi nastaveného tunelové proudu a udržuje jeho stálou hodnotu (naše měření probíhalo při konstantním proudu 0,3 nA), tudíž i stejnou vzdálenost hrotu od povrchu. Tato metoda zobrazuje na rozdíl od metody konstantní výšky v reálném prostoru. Nehrozí nám zničení hrotu kolizí s povrchem, ale skenování je pomalejší.

## 1.5 Interpretace obrazu

Pro naše účely bychom potřebovali získat přesnou informaci o polohách atomů. STM nám ale nedává přímo topografickou mapu povrchu, nýbrž elektronovou hustotu stavů. Jak plyne z rovnice (1.3), vystupuje zde člen  $f(V)$ , který zohledňuje lokální hustoty elektronových stavů. Tento člen je funkcí napětí, takže při našem měření musíme vhodně zvolit napětí, protože Si(100) má zakázaný pás. V našem případě při zkoumání Sn na polovodivém Si(100) sejevilo ideální napětí  $\pm 2$  V, které je mimo zakázaný pás a s pomocí něhož bylo možné dosáhnout dobrého topografického kontrastu. Lokální hustotou stavů (LDOS) vzorku se zabývá tunelová spektroskopie (STS) a právě profily řetízků Sn získané metodou STS nám dají cennou informaci při jakém napětí měřit.

S napětím souvisí i zobrazení v plných a prázdných stavech. Liší se od sebe polaritou napětí, ale výsledný obraz může být značně rozdílný vzhledem k rozdílné poloze a hustotě obsazených a neobsazených stavů. Můžeme se setkat i s tím, že se nám nepodaří pozorovat např. prázdné stavy za nízké teploty. Voltampérová charakteristika má nesymetrický, v jedné polaritě uzavřený tvar, takže při určitém napětí neprochází mezi hrotem a vzorkem ani minimální tunelový proud.

Při skenování může kromě creepu docházet i k teplotnímu driftu. Pokud mají různé části jádra mikroskopu jinou teplotu, tj. vyskytuje se zde teplotní gradient, posouvá se v čase vzorek oproti hrotu o nezanedbatelnou vzdálenost. Když si představíme vzájemný pohyb skenujícího hrotu a driftujícího vzorku, dochází

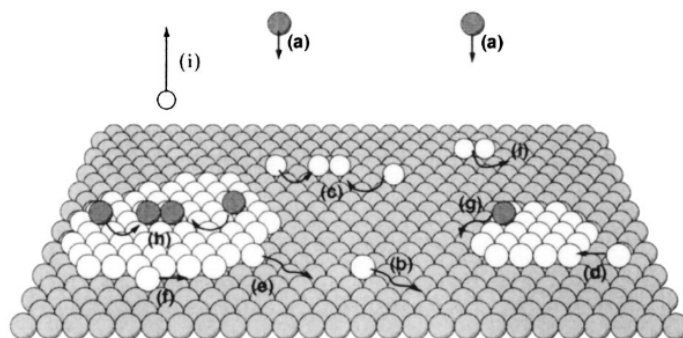
kromě posuvu skenované oblasti i k její deformaci. Pokud se teplotní drift v čase nemění, můžeme jej vykompenzovat tím, že nastavíme pohyb piezokeramiky po směru tohoto driftu. To je ale možné, jen pokud se drift pohybuje v řádu setin nm/s. Piezokeramika má omezený rozsah (v řádu  $\mu\text{m}$ ) daný maximálním možným napětím a pokud je kompenzace driftu v řádu desetin nm/s, za několik minut se dostaneme na konec rozsahu piezokeramiky.

## 2. Růst tenkých vrstev

Tenké vrstvy na površích mají velmi široké spektrum využití v různých oborech průmyslu. Pro dosažení požadovaných vlastností tenkých vrstev je důležité znát jejich mechanismus růstu.

### 2.1 Základní procesy doprovázející epitaxní růst

Růst tenké vrstvy napařováním probíhá v určitém zjednodušení následovně. Nejprve dopadají atomy z vypařovadla na povrch. Tento jev se nazývá adsorpce. V našem případě je to náhodný proces a energie atomů je dána teplotou vypařovadla. Dále dochází k termalizaci, což je proces, při kterém se atomy interakcí s povrchem dostávají do termodynamické rovnováhy s povrchem. Ztrácí část své kinetické energie na úkor ohřívání povrchu. Po několika přeskocích, kdy atom nemá dostatek energie k dalšímu pohybu, se jeho pohyb může zastavit v nějakém lokálním potenciálovém minimu na povrchu. U některých atomů dochází k desorpci – uvolnění od povrchu. Dále dochází k povrchové migraci. Atomy musí být dostatečně energetické na to, aby překonaly difúzní bariéry. Pravděpodobnost migrace roste exponenciálně s teplotou. Atomy se zachycují v minimech potenciálu, např. na defektech nebo na schodech atomárních teras. Se vzrůstajícím množstvím materiálu se na povrchu vytvářejí různé útvary (ostrůvky) a dochází ke spojování – koalescenci jednotlivých ostrůvků (v jednodimenzionálním případě řetízků). Atomární procesy, které mohou epitaxní růst doprovázet, jsou znázorněny na obr. 2.1.



Obrázek 2.1: Atomární procesy při epitaxním růstu: a) adsorpce, b) povrchová migrace, c) tvorba dimeru, d) připojení atomu k existujícímu ostrůvku, e) odpojení atomu od ostrůvku, f) migrace podél hrany ostrůvku, g) přeskok přes atomární schod, h) nukleace v další vrstvě, i) desorpce z povrchu, j) rozpad dimeru. Převzato z [5].

### 2.2 Podmínky ovlivňující epitaxní růst

Epitaxní růst je ovlivněn několika faktory. Jedním ze zásadních faktorů je teplota substrátu. S rostoucí teplotou se zvyšuje pohyblivost atomů na povrchu a

růst je blíže termodynamické rovnováze. Důležitá je také depoziční rychlost. Příliš vysoká rychlost způsobuje nerovnováhu a může změnit mód růstu, což je pro naše případy nežádoucí. Chemické vazby mezi substrátem a adsorbátem nejvíce ovlivňují tvar výsledných ostrůvků. S nimi bezprostředně souvisí krystalografická rovina substrátu. Dalším faktorem je typ a koncentrace defektů na povrchu, které mohou působit jako nukleační centra pro adsorbát. Koncentraci defektů ovlivňuje mimo jiné kvalita vakua při přípravě adsorbátu. Čím menší tlak, tím méně je molekul zbytkových plynů a je menší pravděpodobnost chemické interakce s povrchem. Stejně tak důležitá je i kvalita vakua v průběhu depozice.

## 2.3 Kinetický model růstu

Při malých pokrytích, kdy se jednotlivé ostrůvky navzájem příliš neovlivňují, lze pomocí kinetických rovnic popsat rychlost změny koncentrace adatomů a ostrůvků (řetízků), které adatomy na povrchu vytvářejí [5]. Kinetické rovnice uvažují růst jako po sobě jdoucí adsorpci jednotlivých atomů a zohledňují při tom depoziční rychlost, pohyblivost atomů a další děje. Podrobnější popis rovnic přesahuje rámec naší práce, a proto jejich znění nebudeme uvádět. Uvedeme matematický předpis pouze pro dva děje, které jsou v naší práci podstatné.

## 2.4 Povrchová migrace

Adsorbovaný atom na povrchu se pohybuje pomocí přeskoků mezi jednotlivými minimy potenciální energie na povrchu. Frekvence přeskoků je úměrná teplotě a můžeme ji vyjádřit Arrheniovým zákonem jako:

$$\nu = \frac{1}{z} \nu_0 \exp\left(\frac{-E_{\text{diff}}}{kT}\right) \quad (2.1)$$

kde  $z$  je počet volných sousedních pozic,  $\nu_0$  je frekvenční prefaktor vyjadřující četnost atomárních vibrací  $E_{\text{diff}}$  je aktivační energie přeskoků,  $k$  je Boltzmannova konstanta a  $T$  je termodynamická teplota. Dále lze zavést difúzní koeficient vztahem

$$D \propto a^2 \exp\left(\frac{-E_{\text{diff}}}{kT}\right) \quad (2.2)$$

kde  $a$  je efektivní vzdálenost mezi dvěma minimy potenciální energie na povrchu. Difúzní koeficient odpovídá průměrné vzdálenosti, kterou urazí adsorbovaný atom na povrchu, než se připojí k nějakému ostrůvku [6]. Migrace může probíhat i podél schodů nebo přes ně. V některých případech může existovat na rozhraních atomárních teras větší bariéra, která zapříčiňuje odrůstání ostrůvků (řetízků) od teras. Stejně tak je pro adatom energeticky výhodnější mít okolo sebe více sousedů, což způsobuje další růst ostrůvků [6].

## 2.5 Nukleace a růst ostrůvků

Při růstu si vzájemně konkurují dva procesy. Nové adatomy se totiž podílí jednak na nukleaci nových ostrůvků, ale také se připojují již ke stávajícím ostrůvkům.

Pro hustotu ostrůvků  $N$  lze napsat předpis:

$$N \propto \frac{F^p}{D^q} \quad (2.3)$$

kde  $F$  je depoziční rychlost a  $D$  je difuzní koeficient,  $p$  a  $q$  jsou kladná čísla závislé na parametrech růstu [6]. S rostoucí depoziční rychlostí se zvyšuje hustota řetízků, v případě řetízků se tak snižuje jejich střední délka. Naopak s rostoucím difuzním koeficientem  $D$ , který je exponenciálně závislý na teplotě, se atomy snáze připojí k již existujícím řetízkům, a zvyšuje se tak střední délka řetízku.

Při růstu ostrůvků hraje roli volná energie ostrůvku. Ta se minimalizuje, z čehož plyne existence *kritické velikosti ostrůvku*  $i$ . Ostrůvky obsahující méně nebo rovno než  $i$  atomů mají tendenci se rozpadat, zatímco ostrůvky s  $i + 1$  atomy jsou stabilní. Hodnota  $i$  závisí na teplotě a nasycení daného systému [6].

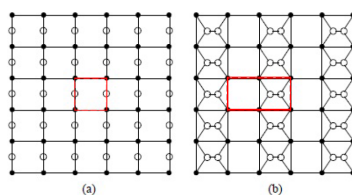


## 3. Povrch Si(100)

Povrch Si(100) je nejpoužívanějším povrchem v polovodičovém průmyslu. Používá se k výrobě waferů – tenkých desek, které slouží jako substrát pro mikročipy. Na rozdíl od jiných povrchů křemíku je jeho rekonstrukce jednoduchá a velmi dobře prozkoumaná. Pro naše měření je důležitá jeho anizotropie, která zapříčiňuje růst samoorganizovaných struktur, v našem případě cínových řetízků. Křemík krystalizuje v krystalové mřížce diamantové struktury. To je FCC mřížka s mřížkovou konstantou  $a = 5,43 \text{ \AA}$ , kde je každý atom křemíku vázán ke svým sousedům čtyřmi směrovými kovalentními vazbami, díky nimž má daný krystal unikátní mechanické vlastnosti. Při následném štípnutí krystalu podél hlavní roviny (100) vznikne povrch s uspořádáním  $1 \times 1$  a čtvercovou symetrií. Mřížková konstanta bude rovna  $\frac{a}{\sqrt{2}} = 3,84 \text{ \AA}$ . Tato rovina má ze třech hlavních krystalografických rovin ((111), (110), (100)) nejmenší plošnou hustotu atomů a zároveň největší povrchovou energii. Štípnutím totiž přerušíme dvě vazby na atom křemíku, které zůstanou nenasycené. Snížení povrchové energie je možno buď relaxací, nebo rekonstrukcí povrchu.

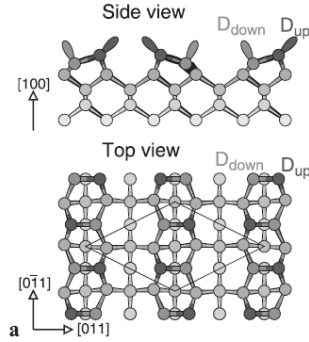
### 3.1 Rekonstrukce povrchu Si(100)

K rekonstrukci povrchu dochází v důsledku minimalizace volné energie  $F$ . Základní je snížení počtu volných vazeb mířících do prostoru (v anglické literatuře *dangling bonds*). Pokud zahřejeme křemíkový povrch na kritickou teplotu, což je cca  $1200 \text{ }^\circ\text{C}$ , dojde vlivem tepelných kmitů k přiblížení dvou sousedních atomů křemíku. Následkem překryvu orbitalů se sousedními atomy spojí  $\sigma$  vazbou a slabou  $\pi$  vazbou do tzv. dimerů a ty se pak formují do dlouhých řádků. Vzniká rekonstruovaný povrch  $2 \times 1$ , který je symetrický, viz obr. 3.1.



Obrázek 3.1: Bílé kruhy jsou atomy 1. vrstvy, černé kruhy pak atomy druhé vrstvy. Červeným rámečkem je označena základní buňka mříže, a) symetrický nerekonstruovaný povrch  $1 \times 1$  Si(100), b) rekonstruovaný povrch se symetrií  $2 \times 1$ . V první vrstvě jsou jasně viditelné dimery, které tvoří dimerové řádky. Převzato z [8].

Jak je vidět z obrázku 3.2, atomy v dimerech nejsou uspořádány symetricky. Boční pohled ukazuje, že je jeden výše – *up* a druhý níže – *down*. Přesto se při pokojové teplotě jeví až na výjimky při experimentech pomocí LEED i STM symetricky ve výše zmíněné rekonstrukci  $2 \times 1$  [9], [10]. Jejich symetrie je zapříčiněna tzv. flip-flop pohybem, při kterém se velmi rychle mění poloha atomů *up* a *down*. Jelikož je frekvence změny polohy za pokojové teploty výrazně vyšší než skenování STM, zobrazuje se nám nikoliv aktuální, ale průměrná (vystředovaná)



Obrázek 3.2: Rekonstrukce  $c(4 \times 2)$  povrchu Si(100). Asymetrické dimery jsou uspořádány do řádků. Ve spodním obrázku je vyznačena základní buňka mřížky. Převzato z [9].

poloha atomů. Při nižší teplotě mezi 200–120 K dochází k fázovému přechodu a vznikají rekonstrukce  $p(2 \times 2)$  a při teplotě 4 K pak i  $c(4 \times 2)$ , která se považuje za rekonstrukci s nejnižší energií. Je to díky zamrnutí flip-flop pohybu. Dimerový řádek je pak asymetrický a má tvar klikaté čáry (zigzag). Je nutné připomenout, že štípnutím krystalu nedostaneme nekonečně dlouhou rovinu, protože vždy máme nějakou malou úhlovou odchylku od směru roviny. Na povrchu se v důsledku toho vyskytují terasy a schody. Na schodech se pak nejvýhodněji navazují dimerové řádky kolmo na sebe.

## 3.2 Nejdůležitější defekty na Si(100)

Mimo teras a schodů se na povrchu Si(100) vyskytuje řada defektů. Jsou dvojího typu. Jedny, tzv. strukturní, jsou důsledkem snižování pnutí povrchu vzniklého rekonstrukcí. Druhé jsou defekty vzniklé kontaminací. Ty jsou způsobeny převážně kontaminací zbytkovou atmosférou v UHV (ultra vysoké vakuum) aparatuře.

### A defekt

Je jeden chybějící dimer v dimerové řádce. Patří mezi strukturní defekty. V STM obrazu se zobrazí jako prohlubeň.

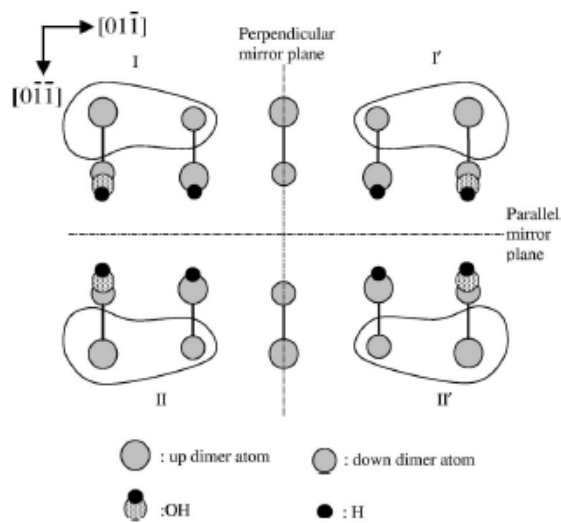
### B defekt

Je typ defektu, kdy chybí 2 dimery v dimerové řádce za sebou. Také patří mezi strukturní defekty. V STM obrazu se zobrazí jako prohlubeň.

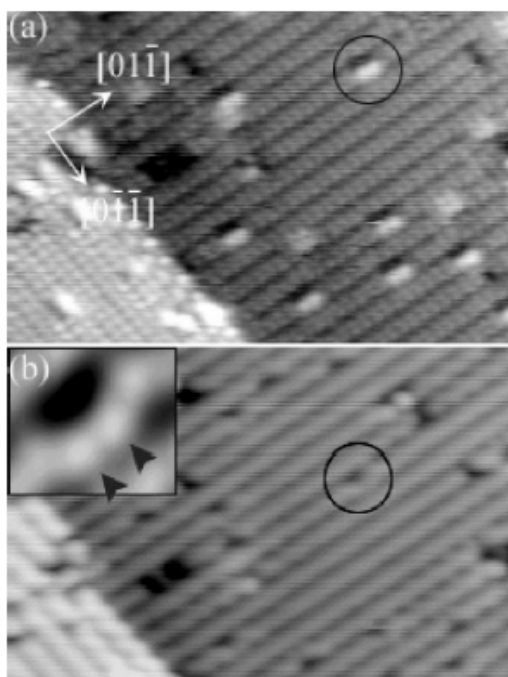
### C-defekt

Je defekt vzniklý kontaminací. Dlouho nebylo známo o co přesně se jedná, až Hossain [11] ukázal, že se jedná o disociovaně adsorbovanou molekulu vody. Na dva sousední dimery se naváže hydroxylová skupina  $-OH$  a vodík H. Na obr. 3.3 jsou znázorněny různé modifikace podle toho, na jaké straně dimerové řádky jsou skupiny navázány. C-defekty na rozdíl od A a B defektů ovlivňují růst kovů (v našem případě cínových řetízků). Můžou sloužit jako nukleační centra a za

nízkých teplot často oddělují fáze  $p(2 \times 2)$  od  $c(4 \times 2)$ . V plných stavech se zobrazí jako prohlubeň a v prázdných stavech jako vyvýšenina, jak můžeme vidět na obrázku 3.4.



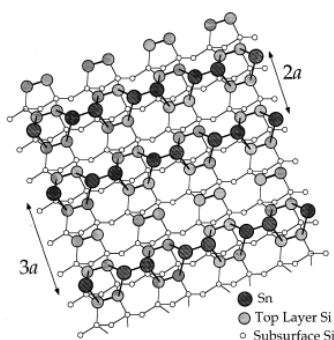
Obrázek 3.3: 4 různé konfigurace C defektů. Převzato z [11].



Obrázek 3.4: STM obrázky povrchu Si(100) v prázdných a) a v plných b) stavech. C-defekt je zakroužkován. V rohu je zobrazen detail. Převzato z [11].

## 4. Sn na Si(100)

Cín stejně jako další prvek IV. skupiny Pb a prvky III. skupiny (In, Ga, Al) má při depozici na anizotropní povrch Si(100) charakteristické uspořádání. Při pokrytích do 0,5 ML (1 ML značí 1 atom adsorbátu na 1 atom substrátu,  $0,5\text{ML} = 3,4 \times 10^{14} \text{atom} \cdot \text{cm}^{-2}$  odpovídá pokrytí jednou vrstvou atomů Sn) se na povrchu tvoří dimerové řetízky – 1D struktury, které rostou kolmo k dimerovým řádkům křemíku. Jejich znázornění je na obr. 4.1. Růstové charakteristiky jednotlivých kovů se liší v nukleaci na C-defektech, stabilitě konců řetízků tvořených monomernem a v dalších vlastnostech.



Obrázek 4.1: Atomová struktura paralelních cínových řetízků na povrchu Si(100). Nejbližší možná vzdálenost mezi dvěma řetízky je  $2a$  kde  $a = 3,84 \text{ \AA}$  je mřížková konstanta. Převzato z [12]

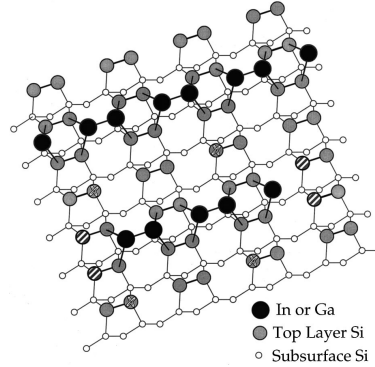
### 4.1 Povrchová polymerizační reakce

Model, který vysvětluje růst jedno-dimenzonálních atomárních řetízků, navrhli Brocks a kol. [13]. Proces růstu nazvali „povrchovou polymerizační reakcí“. Dva atomy pohybující se po povrchu se s vysokou pravděpodobností spojí do stabilnějšího útvaru – dimeru. Dimery vznikají v mezerách mezi dimerovými řádky rekonstrukce Si(100) a každý atom kovového dimeru je navázán na dva sousední dimery rekonstrukce povrchu, jak je znázorněno na obrázku 4.2. Vytvořením dimeru a jeho navázáním k povrchu dojde k přerušení  $\pi$  vazeb mezi křemíkovými atomy ve všech čtyřech zúčastněných křemíkových dimerech. Atomy křemíkových dimerů, které se nepodílí na vazbě s nově vzniklým kovovým dimerem, díky tomu disponují jedním valenčním elektronem a zachytávají další pohybující se atomy adsorbovaného kovu. Zachycený atom pak působí sám jako záchytné místo pro další atom, se kterým opět vytvoří dimer.

### 4.2 Charakteristika Sn řetízků

Zakončení řetízků monomernem a dimerem se v STM zobrazuje rozdílně, což při dobrém rozlišení umožňuje tato dvě různá zakončení od sebe odlišit. Rozdílné

zakončení je patrné zejména v plných stavech. Na obr. 4.3 je ukázán rozdíl v zobrazení sudých a lichých konců. Ve skupině tenkých vrstev se studiu růstu cínových řetízků věnoval Mgr. Michael Kučera ve své diplomové práci [15]. Jeho měření byla při depozici za pokojové teploty (dále jen RT z anglického room temperature) a za teploty vyšší než RT. Uvádí, že při RT a vyšší teplotě se z konců cínových řetízků mohou uvolňovat atomy, řetízky nukleují na C-defektech a rozdělení jejich délek je škálovatelné a má monotónně klesající charakter. Jeho zpracování délek řetízků je pouze na počet dimerů, nikoliv atomů, protože se mu nepodařilo mít dostatečnou kvalitu obrázků na rozlišení sudých a lichých konců.



Obrázek 4.2: Schéma růstu jedno-dimenzionálních řetízků principem povrchové polymerizační reakce. Šrafované atomy značí atomy křemíkové rekonstrukce, které působí jako záchytná místa pro záchyt migrujících atomů adsorbátu. Převzato z [14].

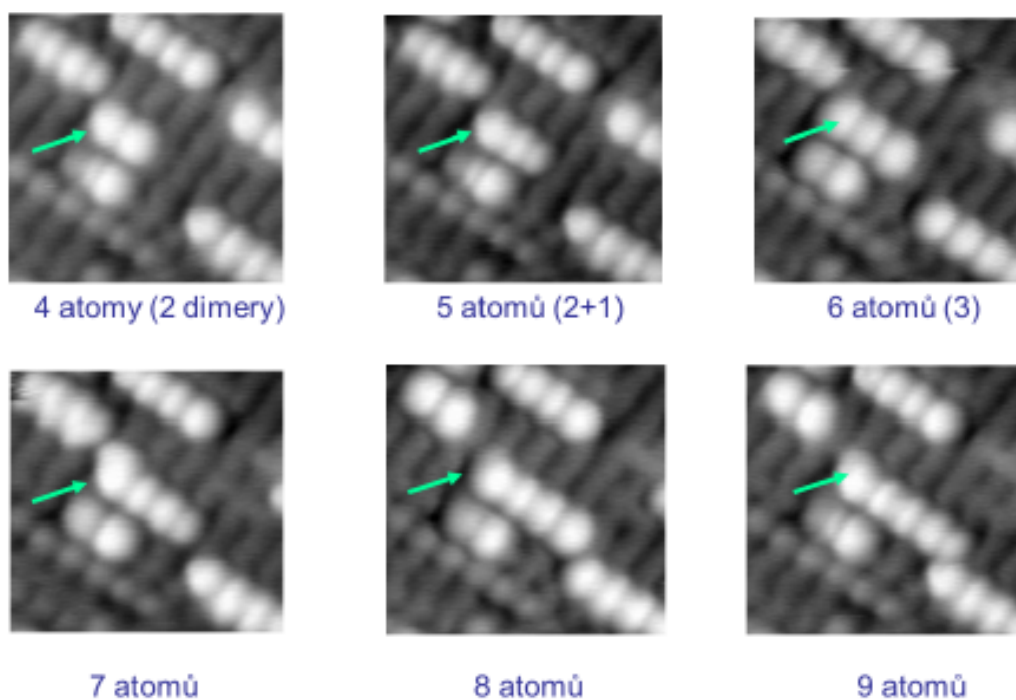
### 4.3 Škálování růstových charakteristik

Bylo zjištěno, že rozdělení velikostí řetízků je škálovatelné s teplotou a pokrytím, což znamená, že mechanismus růstu je pro různé teploty i pokrytí stejný. Bartelt a Evans [16] vzali v úvahu speciální případ růstu pro nízká pokrytí, kdy nedochází k vzájemné interakci mezi jednotlivými řetízky, a odvodili pro něj škálovací vztah:

$$n_s \sim \frac{\Theta}{s_{av}^2} f\left(\frac{s}{s_{av}}\right) \quad (4.1)$$

kde  $s_{av} = \frac{\sum_s s n_s}{\sum_s n_s}$  je střední délka řetízku,  $\Theta$  je pokrytí povrchu a  $f\left(\frac{s}{s_{av}}\right)$  je škálovací funkce, která musí splňovat normovací podmínku

$$\int f(x) dx = \int x f(x) dx = 1 \quad (4.2)$$



Obrázek 4.3: Růst cínového řetízku v průběhu času – při měření in-vivo. Šipkou je označen konec, který je stabilní a dále na něj atomy nepřirůstají. Lichý konec – monomer – má v zobrazení STM vyšší jas než sudý konec – dimer. Obrázek je v plných stavech. Autorem je doc. Sobotík.

## 5. Experimentální zařízení

Experimenty probíhaly na ultravakuové (UHV) aparatuře s možností nízkoteplotního měření, která byla vyvinuta na Katedře fyziky povrchů a plazmatu ve skupině tenkých vrstev.

### 5.1 Konstrukce aparatury

Celá aparatura, jak je na obr. 5.1, je vyrobena z nerezové oceli. Každá příruba je utěsněná měděným těsněním. Aparatura je tvořena dvěma vakuovými komorami, z nichž menší slouží jako přechodová komora pro vkládání nových vzorků a hrotů bez porušení vakua v hlavní komoře. Při měření musí být uvnitř hlavní komory tlak v řádu  $10^{-9}$  Pa. Toho je dosaženo vícestupňovým vakuovým systémem. Hlavní komora, ve které je hlava STM, je čerpána iontově sorpční a titanovou sublimační vývěvou. Menší komora je čerpána turbomolekulární vývěvou s předřazenou spirálovou vývěvou. Ústí do ní zavzdušňovací ventil. Tlak je měřen ionizačním vakuometrem.

Vzorky umístěné v aparatuře byly nalámány z waferů typu n dopovaných Sb s měrným odporem  $< 1,4 \times 10^{-2} \Omega\text{m}$ . Křemíkový vzorek je uchycen v držáku, který může být v několik pozicích. V pozici pod hrotem, kde zároveň dochází i k depozici. Dále ve dvou pozicích, kde je odstaven, a v pozici pro žíhání. K jejich přesunu uvnitř aparatury slouží mechanický manipulátor. Ten se ovládá zvenku a má na svém druhém konci v aparatuře otočnou pinzetu, kterou se vzorek uchytí.

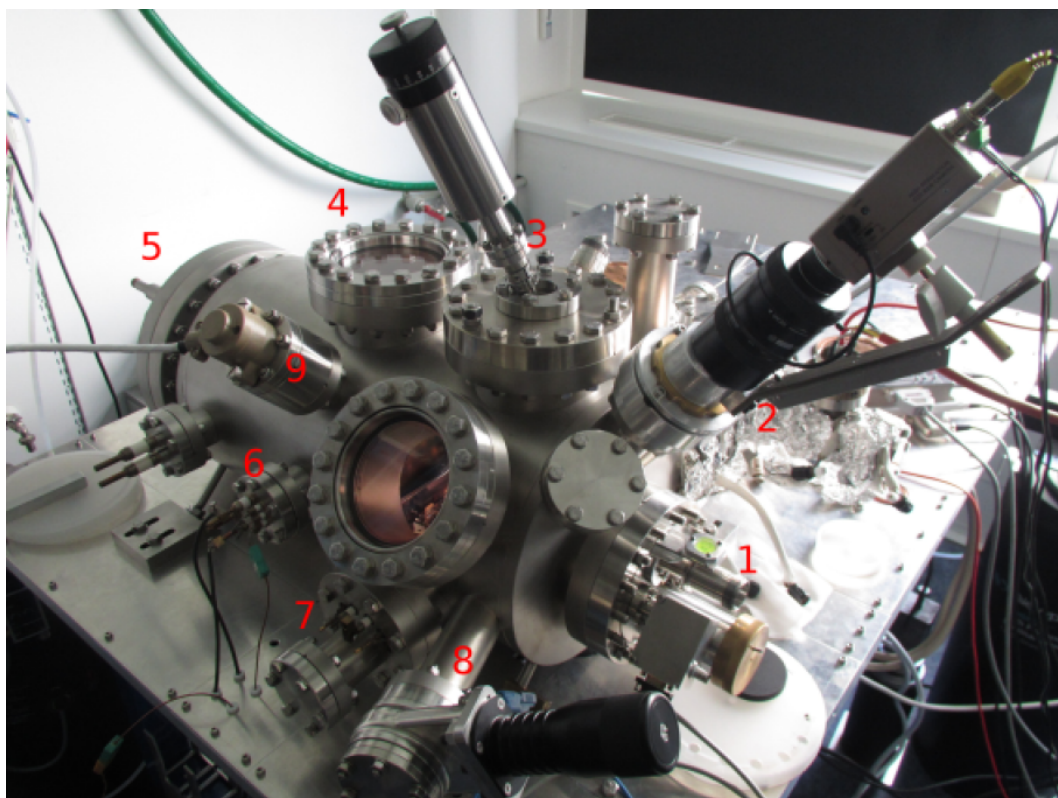
V aparatuře jsou dvě vypařovadla. Pro cín a hliník. Vypařovadlo pro cín je tvořeno tantalovým kelímkem izolovaným v trubičce ze safírové keramiky a vypařovadlo pro hliník je tvořeno safírovým kelímkem. Jsou žhavana wolframovými spirálami, kterými prochází proud. Depoziční rychlost je závislá na příkonu, tato závislost však není lineární. Depozice probíhá při poloze vzorku pod hrotem. V našem případě depozice bylo vždy hrotem odjeto do větší vzdálenosti hrubým posuvem. Vypařovadla jsou kryta magneticky ovládanými clonami. Ty slouží k tomu, že se nejprve vypařovadlo zahřeje na potřebnou teplotu a poté se otevře clona a začne s depozicí. Při depozici není možné měřit depoziční rychlost. Vychází se z hodnot pokrytí, které byly určeny z předchozích měření.

Hrubý posuv (v řádu milimetrů) hrotu ke vzorku zajišťuje Inchworm – lineární piezoelektrický motor. Nejprve se tento motor zapne s definovanou rychlostí a sleduje se odraz hrotu na vzorku CCD kamerou. Poté, co je mezera mezi hrotem a vzorkem malá a při dalším pohybu hrotu by hrozila okem nerozlišitelná kolize, zapne se automatický, o řád až dva pomalejší, pohyb se zpětnou vazbou na velikost tunelového proudu.

### 5.2 Chladicí zařízení a měření teploty

Chlazení vzorku se dosahuje nastavitelným tepelným kontaktem s kryopanelem naplněným kapalným dusíkem. Tepelný kontakt je realizován přes tepelný výměník, který je od kryopanelu elektricky izolován safírovými destičkami, aby se nepřeneslo na vzorek rušení. Na výměník je napojen měděný svazek spojený s





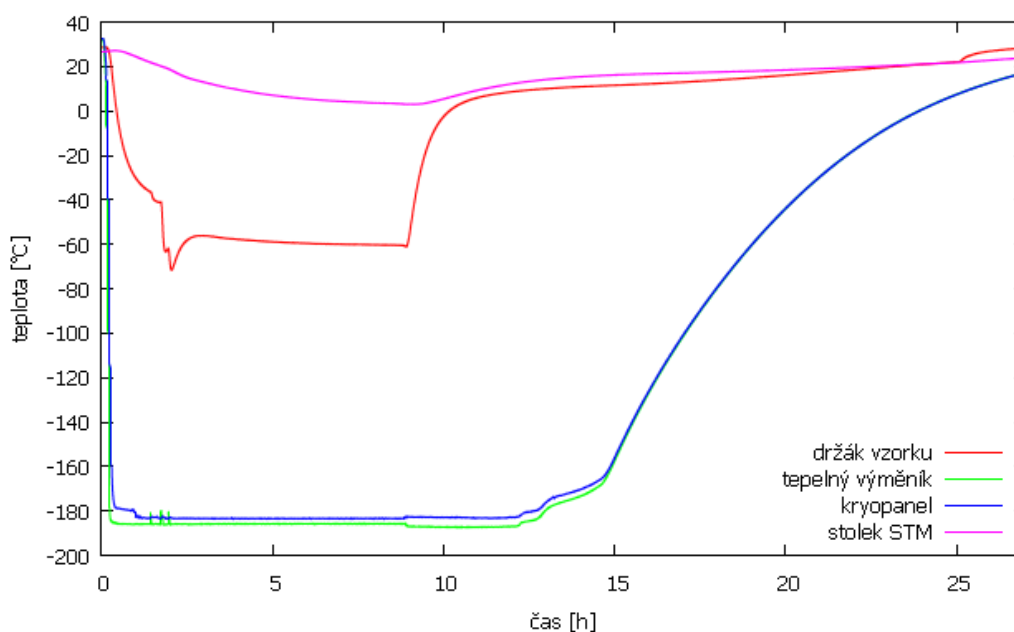
Obrázek 5.1: Nízkoteplotní UHV aparatura. Jednotlivé části jsou označeny číslicemi: 1. STM hlava, 2. průzor mířící na hrot STM s instalovanou CCD kamerou, 3. manipulátor k přenášení vzorků, výměně hrotů a propojení svazku, 4. příruba pro umístění systému LEED, 5. kryopanel, 6. průchodky pro termočlánky, 7. průchodky pro žhání vzorku a hrotu STM, 8. příruba pro připojení přípravné komory, 9. ionizační vakuometr. Převzato s popisem z [17].

držákem hrotu. Tento svazek je v aparatuře volně prověšen pro potlačení přenosu mechanického rušení a je odpojitelý od výměníku. Teplota na vzorku se dá regulovat mírou přitlaku na spojku svazku s výměníkem. Přítlak je nastavován šroubem, kterým se otáčí pomocí manipulátoru. Pro případ měření za vyšší než RT je možné regulovat teplotu ohřevem vzorku topnou spirálou. Tou by se dala i regulovat nižší teplota při konstantním přitlaku svazku. V našem měření jsme toho ale nevyužili.

Kapalný dusík je čerpán přímo z dusíkové nádoby mimo aparaturu speciální kovovou trubkou, jejíž konec je ponořen do kapalného a okolo nějž je žhavana topná spirála. Dusíkové páry vytvářejí potřebný tlak nad hladinou dusíku a kapalným plynem je tlačeno propojovacím potrubím do nádoby kryopanelu ve vakuové komoře. Tento druh čerpání byl vytvořen přímo před naší sérií měření a byl poprvé úspěšně testován.

Měření teploty probíhá na 4 místech – držáku vzorku, tepelném výměníku, stolku STM a kryopanelu. Slouží k němu chromel-alumelové termočlánky. Jak je vidět z grafu 5.2, minimální teplota na tepelném výměníku byla  $-186\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Není důvod, aby měl tepelný výměník jinou teplotu, než je teplota kapalného dusíku  $-195,8\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Termočlánek jen není zkalibrovaný, proto byla provedena korekce naměřené teploty lineární interpolací na teplotu kapalného dusíku.

Průběh teploty při nízkoteplotním měření je znázorněn v grafu 5.2.



Obrázek 5.2: Průběh chlazení při STM experimentu (5. měření). Rozdíl v teplotě na tepelném výměníku a na kryopanelu je dán nesprávnou kalibrací termočlánků.

## 6. Experiment

Na UHV STM aparatuře byla provedena série měření a celkem 6 měření nám poskytlo použitelné a dále uváděné výsledky. Před samotným měřením je potřeba vyžhání povrchu Si(100) na 1200 °C . To slouží k odstranění deponovaného kovu z předchozího měření, vyčištění povrchu od plynů ze zbytkové atmosféry, odstranění defektů a vytvoření povrchové rekonstrukce  $2 \times 1$ . Na vyžháný povrch Si(100) jsme deponovali po stanovený čas se stanoveným proudem cín a následně, po ustálení teplotního driftu (cca 2 hodiny), jsme započali se skenováním. Při měřeních za nízkých teplot se objevily problémy se získáním potřebného rozlišení pro zobrazení povrchové rekonstrukce křemíku. To je potřebné pro spolehlivé odečítání délek řetízků a identifikaci defektů na povrchu. Nedostatečné rozlišení v důsledku nárůstu rušení, pravděpodobně mechanického původu, jsme se pokusili eliminovat odpojením chladicího kontaktu a měřením připravené struktury po ustavení pokojové teploty v systému (cca po 15 hod). Poté se započalo s opětovným skenováním, které poskytlo ve všech případech rozlišení se zobrazením povrchové rekonstrukce, a měření mohlo být vyhodnoceno. Je důležité zmínit, že k měření po téměř 24 h od depozice by nemohlo dojít bez velmi vysokého vakua v aparatuře v řádu  $10^{-9}$  Pa. Při těchto podmínkách se zpomalí proces pokrytí vzorku plyny zbytkové atmosféry a po 24 h je povrch stále kvalitní. Celý proces relaxace během ohřívání povrchu blíže neznámým způsobem ovlivní morfologii cínových řetízků vytvořených na povrchu v průběhu depozice za nízké teploty. Naštěstí se při jednom nízkoteplotním měření podařilo zobrazit rekonstrukci povrchu a následně vyhodnotit rozdělení délek řetízků. Poté byla připravená struktura proměřena i po ohřátí na pokojovou teplotu. Máme tak informaci o tom, do jaké míry dochází při relaxaci během ohřívání povrchu k odpojování atomů z řetízků.

Pro studium vlivu teploty povrchu na morfologii řetízku byla provedena měření při třech různých teplotách a depozici stejného množství kovu. Pro srovnání bylo množství kovu při následných měřeních zvýšeno zhruba na dvojnásobek. Čas depozice byl u všech měření stejný, tudíž v případě vyššího pokrytí musel být zvýšen příkon vypařovačla, a tím pádem zvýšena i depoziční rychlost. Při depozici není možnost měření depoziční rychlosti. Tu určíme až po vyhodnocení obrázků a stanovení pokrytí.

### 6.1 Postup měření

Nejprve byl vyžhán vzorek. Kvůli podmínce na co nejnižší koncentraci defektů a dostatečně široké atomární terasy, byl v laboratoři vyvinut ovládací program v prostředí Labview, který automatizoval žihací proces. Přípravě vzorků a žiháním na této aparatuře se více věnoval Mgr. Karel Majer ve své diplomové práci [17]. Zdůraznil bych, že se nejlépe osvědčilo žihání krátkým průchodem proudem, střídavě vždy s opačnou polaritou napětí. Ovládací program pak kontroloval tlak v aparatuře a při překročení určité hodnoty ( $1 \times 10^{-8}$  Pa) byl ohřev zastaven. Důležitým parametrem žihání byl příkon, který ovlivňuje teplotu vypařovačla a depoziční rychlost. Příkon jsme měnili změnou proudu, který je snadno regulovatelný a zároveň jsme měřili úroveň napětí na vzorku.

Jednotlivé skenování probíhalo, pokud nebude dále řečeno jinak, při napětí  $\pm 2$  V na hrotu (napětí +2 V na hrotu poskytuje zobrazení v plných stavech a  $-2$  V zobrazení v prázdných stavech) a při proudu 0,3 nA. Pokojová teplota byla na základě měření teploty v laboratoři určená jako:  $RT = (25 \pm 5) ^\circ\text{C}$ .

## 1. měření s depozicí za pokojové teploty

Depozice probíhala při proudu 6 A a napětí 2,5 V. Po třech minutách byla otevřena clona vypařovadla a následně se deponovalo 20 minut. V průběhu měření bylo dosaženo nejlepšího rozlišení ze všech prováděných měření. Byly viditelné prázdné i plné stavy. Zpracováno bylo celkem 5 obrázků o rozměrech oblasti  $40 \times 40$  nm a 377 cínových řetízků. Z nich bylo 352 celých v dané oblasti a 22 zasahovalo mimo oblast. Pouze v tomto měření byly viditelné některé řetízky odrůstající z C-defektů. Měření bylo naneštěstí ukončeno kolizí hrotu s povrchem a v dalším se už nepodařilo s poškozeným hrotem získat žádoucí rozlišení a hrot byl vyměněn.

## 2. měření s depozicí za teploty $-68 ^\circ\text{C}$

Depozice probíhala při teplotě  $(-68 \pm 2) ^\circ\text{C}$  stejně jako při předchozím měření. Chyba teploty je dána rozdílem teplot na začátku a konci měření. První měření za nízké teploty se nezdařilo, nebyly vidět řetízky ani rekonstrukce, kvůli mechanickému rušení přenášenému chladícím měděným svazkem. Po odpojení svazku a relaxaci povrchu se již podařilo získat podobné rozlišení jako v 1. měření. Zpracováno bylo celkem 5 obrázků o rozměrech oblasti  $35 \times 35$  nm a 560 cínových řetízků. Z nich 16 zasahovalo mimo oblast skenované oblasti a jejich délka byla počítána jen na počet viditelných atomů ve skenované oblasti.

## 3. měření s depozicí za teploty $-109 ^\circ\text{C}$

Depozice probíhala stejně jako v předchozích měřeních. První měření za nízké teploty nám neposkytlo dostatečné rozlišení. Hrot viděl pouze v plných stavech. Následně po relaxaci provázal celé měření velký teplotní drift, který nešel příliš zkorigovat. Hrot viděl sice v obou stavech, ale zobrazení bylo částečně dvojitě kvůli vícenásobnému hrotu. Určení délek řetízků bylo složitější, ale s jistou obezřetností možné bez chyby. Zpracovány byly celkem 4 obrázky o rozměrech oblasti  $35 \times 35$  nm a 401 cínových řetízků. Z nich 7 zasahovalo mimo oblast. Na některých obrázcích byly atomové terasy. Ke zpracování jsme použili jen ty řetízky, které se nacházely na terase, která zabírala většinu obrázku. K určení pokrytí jsme tyto obrázky nepoužili.

## 4. měření s depozicí za pokojové teploty

Depozice probíhala oproti předchozím měřením při zvýšeném proudu 6,3 A a napětí 2,5 V. Po pěti minutách byla otevřena clona vypařovadla a následně se deponovalo 20 minut. Přestože to tak za pokojové teploty na této aparatuře nebývá, bylo problematické upravit hrot tak, aby viděl v prázdných i plných stavech. Nakonec byl snížen proud na 0,02 nA a napětí zvýšeno na  $\pm 2,5$  V. Zpracovány byly pouze 2 obrázky o rozměrech oblasti  $35 \times 35$  nm s nejlepším rozlišením, kde se nacházelo 458 řetízků. Usoudili jsme, že se dopustíme menší chyby v růstové

charakteristice, když zpracujeme řetízky pouze ze dvou obrázků, než kdybychom je zpracovávali z více obrázků s horším rozlišením, kde v některých případech nejsme schopni určit přesně jejich délku.

## 5. měření s depozicí za teploty $-64\text{ }^{\circ}\text{C}$

Depozice probíhala podobně jako v předchozím případě, jen po 9 minutách byl omylem vypnut průchod proudem. Po cca pětiminutové pauze byl proud znovu zapnut už bez clony a deponovalo se dalších 11 minut, aby byla dodržena doba depozice 20 minut. Při měření za nízké teploty se podařilo zobrazit rekonstrukci povrchu na několika obrázcích. Hrot zobrazoval povrch pouze v plných stavech. Vyhodnocena byla část jednoho obrázku s jasnou terasou na níž se nacházelo 97 řetízků.

Po relaxaci byly viditelné taktéž jen plné stavy. Zpracovány byly 2 obrázky a celkem 275 řetízků. Z nich 12 zasahovalo mimo vyhodnocovanou oblast.

## 6. měření s depozicí za teploty $-114\text{ }^{\circ}\text{C}$

Chladicí svazek byl přitlačen na maximum a bylo dosaženo teploty  $-114\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Depozice probíhala stejně jako při 4. měření. Při měření za nízké teploty se nepodařilo dosáhnout dostatečného rozlišení. Hrot zobrazoval povrch jen v plných stavech. Po relaxaci byly viditelné opět jen plné stavy. Celé měření provázela velký teplotní drift, který se obtížně kompenzoval. Zpracovány byly 2 obrázky a celkem 475 řetízků. Z nich 25 zasahovalo mimo vyhodnocovanou oblast.

U některých měření se vyskytoval elektrický šum o frekvenci 50 Hz, který byl částečně kompenzován zvýšením skenovací rychlosti. Ta se pohybovala v rozmezí 100–180 s/obrázek. V průběhu všech měření byla zvýšena celková úroveň mechanického i elektrického šumu z důvodu probíhající rekonstrukce budovy, v jejímž přízemí se laboratoř nachází. Během snímání povrchu bylo často nutné pro lepší rozlišení upravovat hrot STM pomocí řízených manipulací. Nejvíce se osvědčily tzv. I-Z úpravy hrotu. Jde o přiblížení hrotu k povrchu při současném napěťovém pulzu. Přiblížení bylo typicky o 0,5–4 nm a napěťový pulz byl volen 3–5 V. Čas přiblížení se pohyboval v řádu stovek milisekund.

## 6.2 Metodika zpracování výsledků

### 6.2.1 Zpracování obrázků

Z každého měření byly ovládacím programem vygenerovány 4 soubory. Soubor .inf obsahující textové informace konkrétních nastavených parametrech každého obrázku, dva soubory .jpg se zobrazením *forward* a *backward* skenování, (při *forward* dopředném pohybu skenování bylo na hrotu nastaveno napětí V a při zpětném *backward* skenování bylo napětí  $-V$ , takže byly zobrazeny oba stavy, které sloužily k aktuálnímu pozorování při měření, ale k dalšímu zpracování výsledků se nehodily. Nejdůležitější byl soubor .inf, který byl dále zpracován speciálním softwarem

pro skenovací mikroskopii programem *Gwyddion*. V něm je možno odečíst rovinu, srovnat řádky podle mediánu, odstranit horizontální šrámy a zvýšit kontrast obrazu a vybrat si jeden z mnoha barevných motivů. Tento proces úprav obrázku byl automatizován pomocí programu napsaného Mgr. Filipem Rozbořilem.

Ze všech obrázků, které jsme po úpravách považovali za kvalitní, jsme vytvořili histogramy délek řetízků. K statistice jsme použili jen snímky plných stavů, a jelikož jsme ve většině případů nedokázali rozlišit, zda je konec zakončen monomermem nebo dimerem, jak je znázorněno na obr. 4.3, určovali jsme délku řetízků jen na počet dimerů, tj. sudý počet atomů. Cínový dimer v plných stavech je zobrazen jako světlý bod mezi křemíkovými dimerovými řádky, a identifikování délky řetízku je tak ve většině případů snadné. Pokud není rozlišitelné, kolik dimerů obsahuje daný řetízek, určovala se délka řetízku podle počtu křemíkových řádků, přes který dimer ležel.

Odrůstání řetízků na C-defektech nebylo možné pro statistické účely spolehlivě určovat v důsledku nedostatečného rozlišení STM. Pokud jsme měli v daném souboru z měření dostatečný počet obrázků, nezpracovávali jsme ty, kde se nacházely hrany atomárních teras. V případě, že jsme neměli dostatek kvalitních obrázků bez teras, zpracovali jsme daný obrázek a počítali jsme jen ty řetízky, které neodrůstají přímo od teras. Při horším rozlišení jsou totiž cínové dimery na spodní terase snadno zaměnitelné za křemíkové dimery horní terasy. Na terasách nejspíše dochází k preferenčnímu růstu, ale vzhledem k tomu, že jich na povrchu není mnoho a koncentrace C-defektů je vysoká (C-defekty vykazují silnější preferenční pozice), nedopustili jsme se výraznější chyby v určování pokrytí, když jsme řetízky z odrůstající z teras nevyhodnocovali. Toto téma dále rozebereme v diskuzi.

Řetízky zasahující mimo danou oblast vyhodnocování jsme do statistiky započítávali, ale jejich délku jsme určili pouze takovou, kterou zasahují do zpracovávané oblasti. Tyto řetízky jsme evidovali samostatně, abychom mohli určit na kolik ovlivňují a zkreslují výsledné histogramy.

## 6.2.2 Určení pokrytí

Koncentraci  $n_s$ , která vystupuje ve škálovacím vztahu (4.1) a má význam hustoty ostrůvků (řetízků) velikosti  $s$  na 1 adsorpční pozici, lze spočítat dle následujícího vztahu:

$$n_s = N_s \frac{a^2}{A} \quad (6.1)$$

kde  $N_s$  je počet řetízků velikosti  $s$ ,  $a = 3,84 \text{ \AA}$  je mřížková konstanta povrchu křemíku a její druhá mocnina představuje plochu jedné adsorpční pozice a  $A$  je velikost skenované plochy. Pokrytí  $\Theta$  určíme z celkového počtu adatomů  $N$  jako:

$$\Theta = N \frac{a^2}{A} \quad (6.2)$$

Důležitým parametrem k výpočtu pokrytí je tak plocha skenované oblasti  $A$ . Ovládacím softwarem STM tuto plochu nastavíme, ale nastavená hodnota nemusí odpovídat reálné hodnotě. Nastavení slouží totiž jen pro určení rozsahu piezokeramiky a reálné hodnotě nemusí odpovídat ze dvou důvodů. Prvním je teplotní drift a druhým creep. Teplotní drift způsobuje posouvání skenované plochy a v případě, že je lineární (v průběhu 100–180 s skenování jednoho obrazu se

za lineární dá považovat) způsobuje posuv počátečního místa skenování dvou po sobě jdoucích obrázků o neznámý vektor. Skenovaná plocha, která se softwarem zobrazí jako čtverec, představuje ve skutečnosti kosodélník. Projevem deformace vzniklé teplotním driftem je změna úhlu, který mezi sebou svírají cínové řetízky a dimerové řádky. Na povrchu je tento úhel  $90^\circ$ , zatímco na obrázku získaném softwarem je tento úhel jiný. Nelineární creep se projevuje jen na začátku obrazu a výrazné zkreslení plochy nepředstavuje. Problémem je, že samotná znalost úhlu není dostačující parametr k výpočtu původní plochy kosodélníku, který se deformací zobrazil jako čtverec. Proto jsme k výpočtu pokrytí použili jen ty obrázky, na kterých byl teplotní drift v rámci možností zkompenzovaný a jako plochu  $A$  jsme uvažovali plochu nastavenou ovládacím softwarem. Z každého měření bylo vypočteno pokrytí  $\Theta$  jako aritmetický průměr pokrytí jednotlivých obrázků. Hodnoty  $\Theta$  pro každé měření jsou uvedeny v tabulce 6.1. Na základě faktu, že pro 1.–3. měření a 4.–6. měření byl čas depozice i příkon vypařovačla stejný, bylo vypočteno výsledné pokrytí pro každou sérii (jako aritmetický průměr) a relativní chyba byla odhadnuta dle rozptylu jednotlivých hodnot jako 25 %.

### 6.2.3 Škálování histogramu

Tvar škálovací funkce pro jednotlivá měření je důležitý k určení mechanismu růstu. Ve vztahu (4.1) vystupuje pokrytí, jehož odhad není zcela přesný. Bylo užito úvahy, kterou ukázal Majer [17], podle které lze škálovací funkci odvodit jen z dat v histogramu a znalost pokrytí není nutná. Vyjádříme-li si z 4.1  $f\left(\frac{s}{s_{av}}\right)$  o dosadíme za  $\Theta$  z (6.2) a za  $n_s$  z (6.1), dostaneme po vykrácení  $\frac{a^2}{A}$  vztah:

$$f\left(\frac{s}{s_{av}}\right) \sim \frac{N_s s_{av}^2}{N} \quad (6.3)$$

Střední délka řetízku je dána vztahem:

$$s_{av} = \frac{\sum_s s N_s}{\sum_s N_s} \quad (6.4)$$

kde v čitateli je suma značící celkový počet adatomů  $N$  a v jmenovateli celkový počet řetízků. Po dosazení (6.4) do (6.3) a úpravě získáme finální vztah pro škálovací funkci:

$$f\left(\frac{s}{s_{av}}\right) \sim N_s \frac{s_{av}}{\sum_s N_s} \quad (6.5)$$

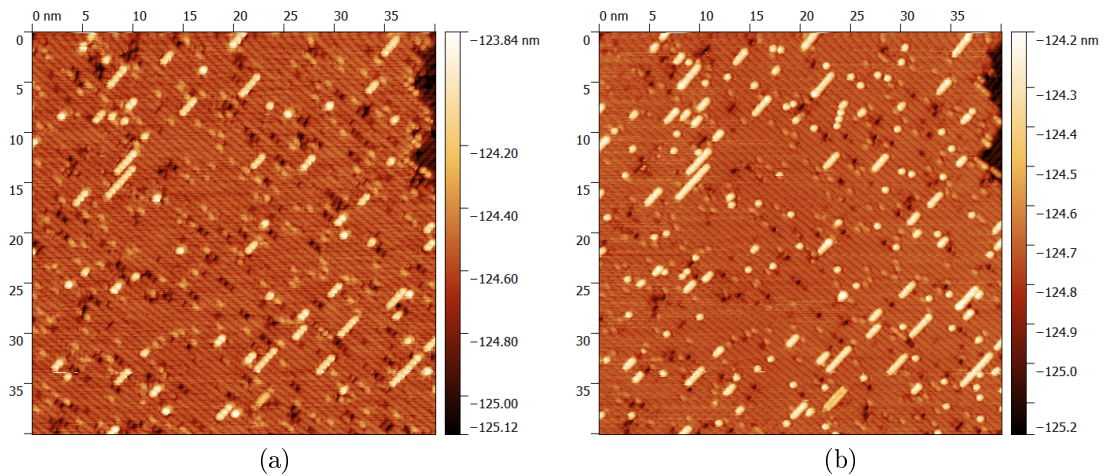
## 6.3 Výsledky

V tabulce 6.1 jsou uvedeny parametry jednotlivých měření a základní růstové charakteristiky. Na obr. 6.1–6.3 a 6.5–6.7 jsou ukázky snímků, které byly vždy v daném měření vyhodnocovány. K obr. 6.6 je navíc přiložen histogram, který ukazuje, jak ohřev vzorku na RT po depozici za LT (teplota nižší než pokojová) ovlivnilo rozdělení řetízků.

Na obrázcích 6.4 a 6.8 jsou pro snadné srovnání histogramy s třemi měřeními o různých teplotách pro stejná pokrytí. Na obrázku 6.9 jsou pak 3 histogramy, které zobrazují vždy různé pokrytí pro stejnou teplotu. Výsledky rozdělení délek řetízků pro všechna měření byly vyneseny do grafu 6.10 podle škálovací funkce v níž už přímo nevystupuje pokrytí 6.5.

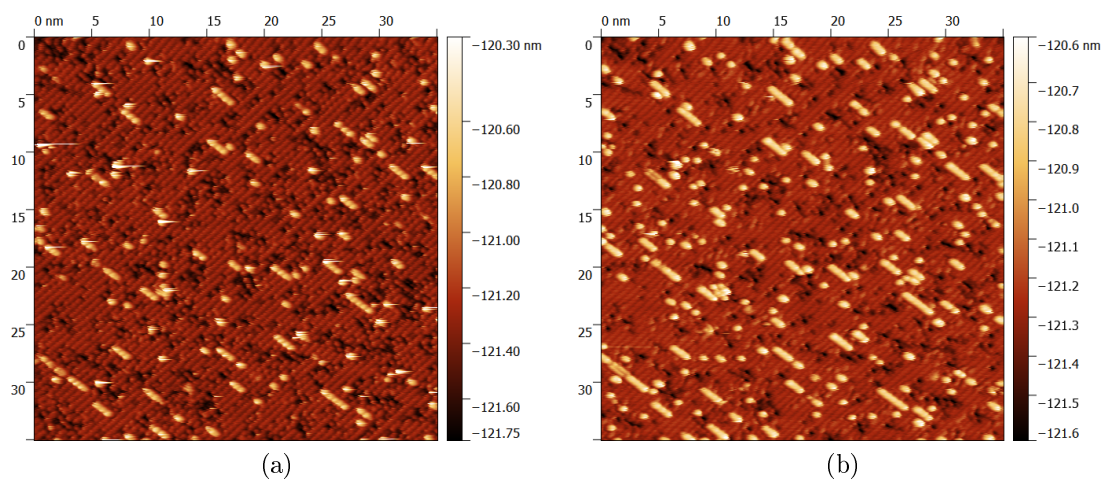
č. měř.	$t_d$ [°C]	$t_m$ [°C]	$\Theta$ [ML]	$R$ [ML · s <sup>-1</sup> ]	$N$	$N_{out}$	$s_{av}$ [at.]
1	RT	RT	0,032	$0,00003 \pm 0,00001$	377	25	4,6
2	$-68 \pm 5$	RT	0,047		560	16	3,5
3	$-109 \pm 5$	RT	0,038		401	7	3,1
4	RT	RT	0,13	$0,00010 \pm 0,00003$	458	36	4,5
5.a	$-67 \pm 5$	RT	0,1		275	12	3,7
5.b	$-67 \pm 5$	LT	–		97	0	3
6	$-114 \pm 5$	RT	0,13		475	25	3,2

Tabulka 6.1: Přehled všech měření Sn na Si(100). Teplota povrchu při depozici je označena jako  $t_d$  a  $t_m$  značí teplotu při měření.  $\Theta$  je pokrytí určené přímo z vyhodnocení obrázků. Pokrytí spočtené pro 1.–3. měření je:  $\Theta_1 = (0,04 \pm 0,01)$  ML. Pokrytí spočtené pro 4.–6. měření je:  $\Theta_2 = (0,12 \pm 0,03)$  ML.  $R$  je z něho spočtená rychlost depozice na základě znalosti doby depozice.  $N$  je celkový zpracovaný počet řetízků v daném měření a  $N_{out}$  je počet řetízků, které zasahovaly mimo vyhodnocovanou oblast.

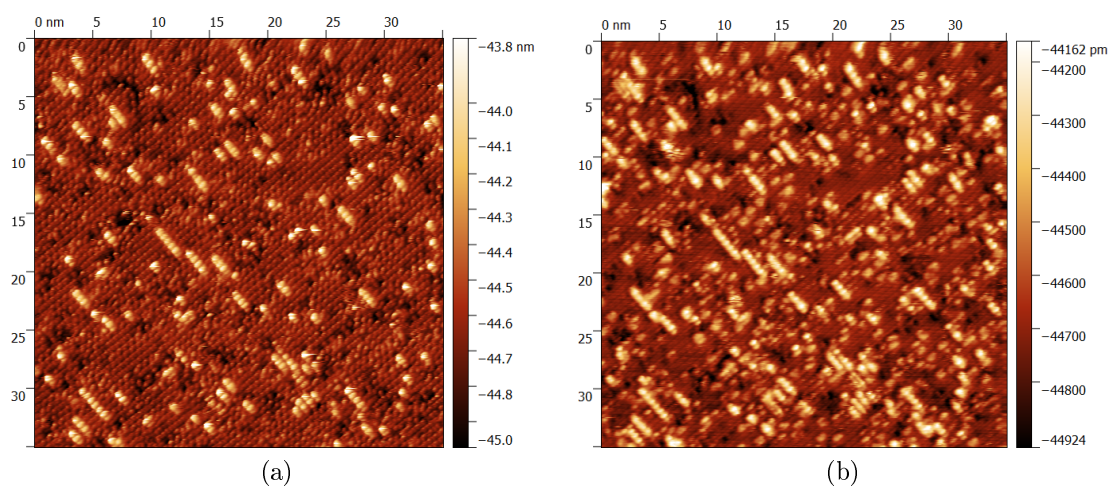


Obrázek 6.1: Vybraný obrázek z 1. měření,  $\Theta = (0,12 \pm 0,03)$  ML a) napětí na hrotu 2 V, proud 0,3 nA, zobrazení v plných stavech, b) napětí na hrotu  $-2$  V, proud 0,3 nA zobrazení v prázdných stavech.

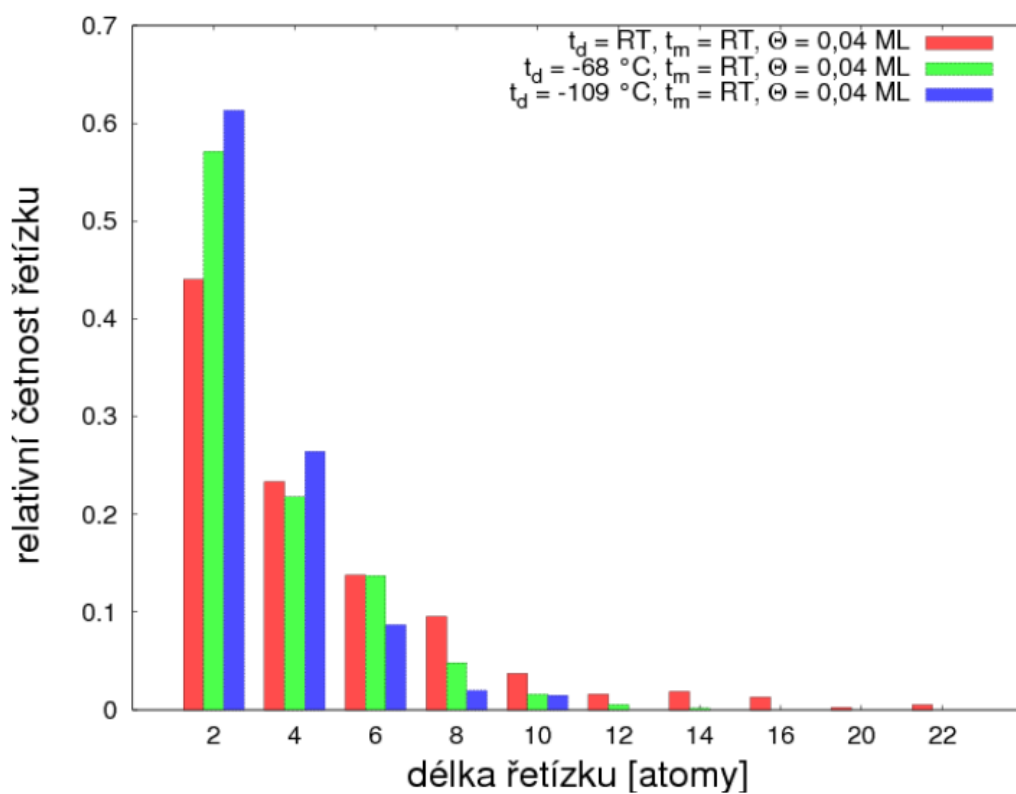




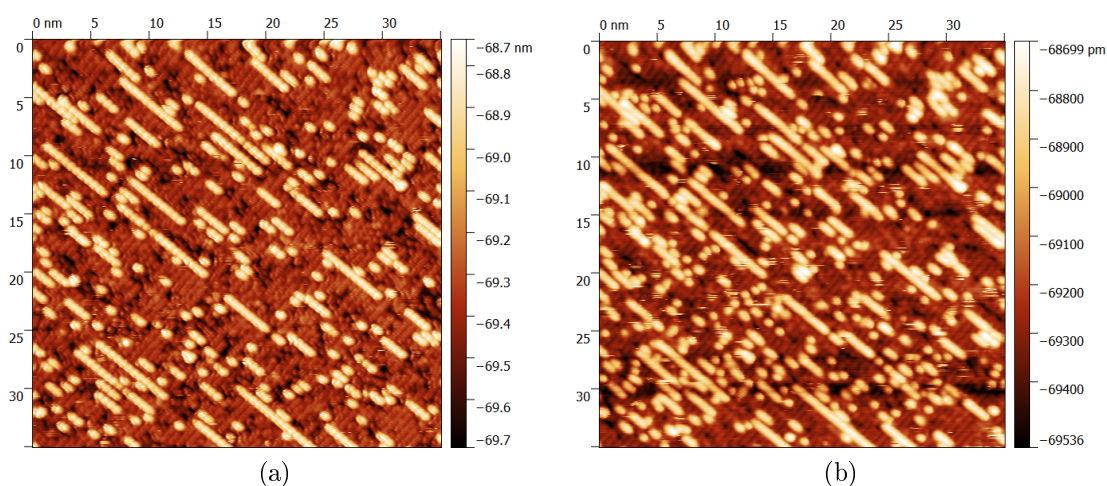
Obrázek 6.2: Vybraný obrázek z 2. měření, a) napětí na hrotu napětí na hrotu 2 V, proud 0,3 nA, zobrazení v plných stavech, b) napětí na hrotu -2 V, proud 0,3 nA, zobrazení v prázdných stavech.



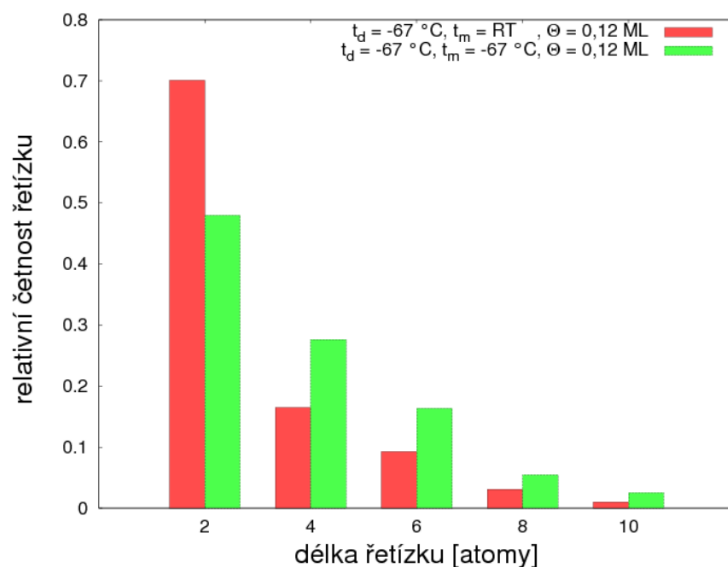
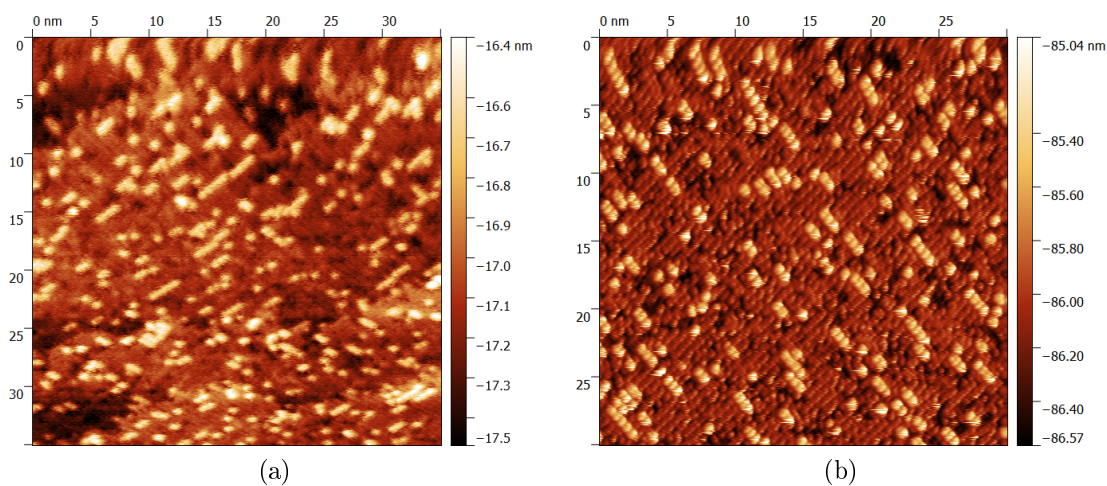
Obrázek 6.3: Vybraný obrázek z 3. měření, a) napětí na hrotu 2 V, proud 0,3 nA, zobrazení v plných stavech, b) napětí na hrotu -2 V, proud 0,3 nA, zobrazení v prázdných stavech.



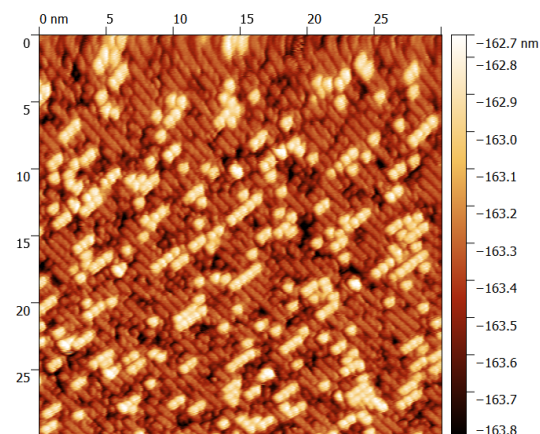
Obrázek 6.4: Souhrnný histogram rozdělení délek řetízků pro 3 různé teploty depozice při stejném pokrytí ( $0,04 \pm 0,01$ ) ML.



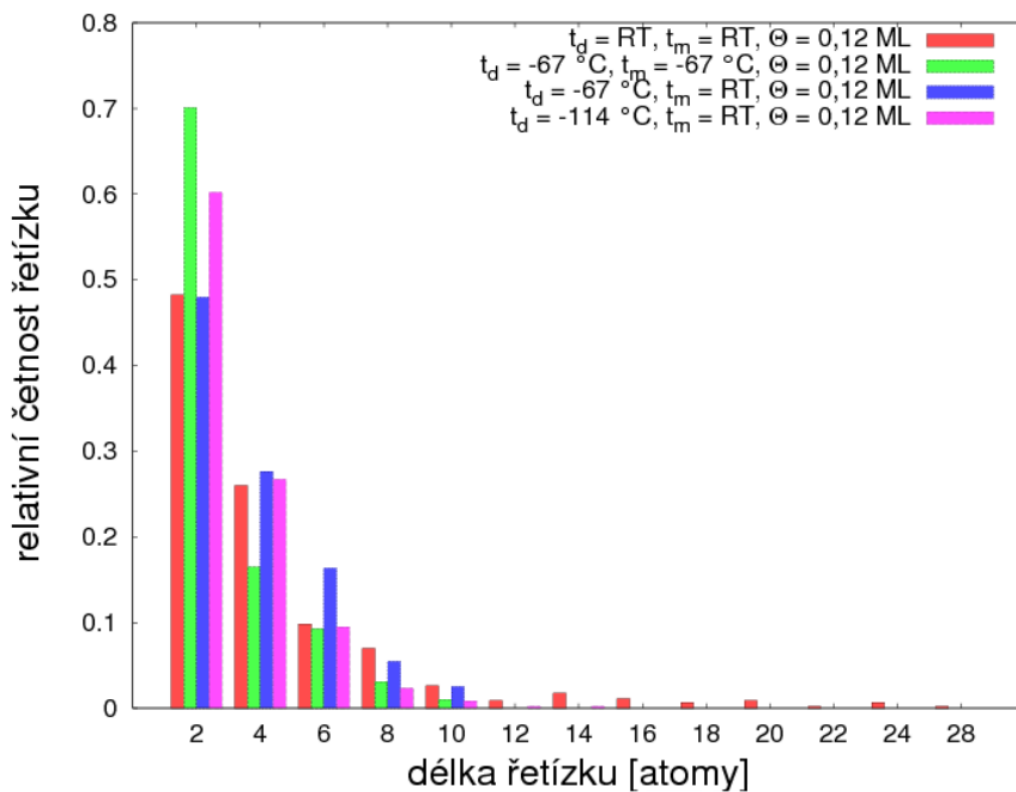
Obrázek 6.5: Vybraný obrázek z 4. měření, a) napětí na hrotu 2,5 V, proud 0,02 nA, zobrazení v plných stavech, b) napětí na hrotu -2 V, proud 0,02 nA, zobrazení v prázdných stavech.



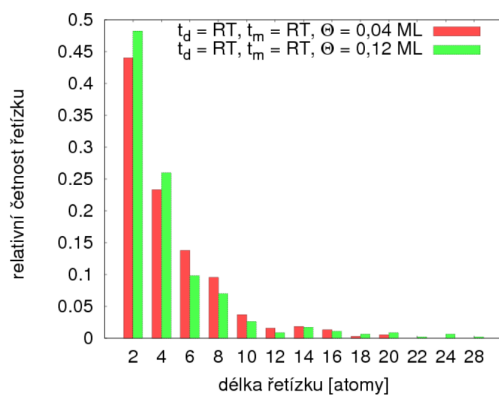
Obrázek 6.6: Vybraný obrázek a histogram rozdělení délek řetízků z 5. měření, a) depozice i měření při LT, napětí na hrotu 2 V, proud 0,3 nA, zobrazení v plných stavech, b) depozice při LT a následné měření při RT, napětí na hrotu 2 V, proud 0,3 nA, zobrazení v plných stavech, c) srovnání histogramů rozdělení délek řetízků pro měření za nízké a pokojové teploty.



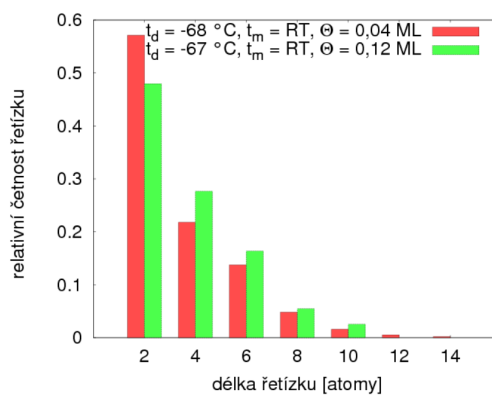
Obrázek 6.7: Vybraný obrázek z 6. měření. Napětí na hrotu 2 V, proud 0,3 nA, zobrazení v plných stavech.



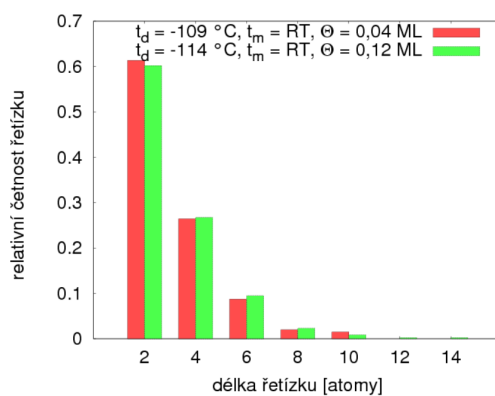
Obrázek 6.8: Souhrnný histogram rozdělení délek řetízků pro 3 různé teploty depozice při stejném pokrytí ( $0,12 \pm 0,03$ ) ML.



(a)

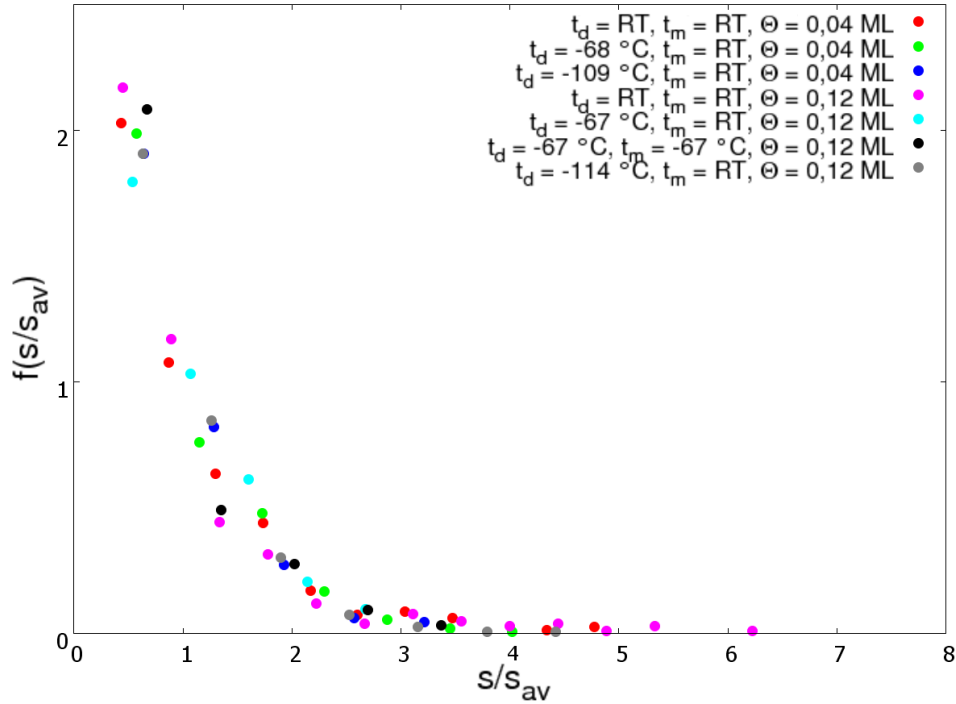


(b)



(c)

Obrázek 6.9: Souhrnné histogramy rozdělení délek řetízku vždy pro 2 různá pokrytí:  $(0,04 \pm 0,01)$  ML a  $(0,12 \pm 0,03)$  ML při stejné teplotě depozice a RT při měření.



Obrázek 6.10: Škálované rozdělení délek řetízků spočtené dle (6.5) pro všechny experimenty s různými pokrytími a teplotami.

## 6.4 Diskuze

Měření s výjimkou 5. měření při teplotě  $-67\text{ °C}$  a pokrytí  $(0,12 \pm 0,03)$  ML nebylo možné provést při nízké teplotě s dostatečným rozlišením a vyhodnocovali jsme až měření provedené po relaxaci během ohřívání povrchu. Musíme počítat s tím, že se během zvyšování teploty vzorku mohou odpojovat atomy Sn z řetízků a rozdělení jejich délek se může při relaxaci měnit.

Jedna z důležitých otázek, kterou jsme si kladli v průběhu měření, proto zní: Jak se změní morfologie cínových řetízků, které vznikly při depozici kovu při LT, po ohřevu povrchu v průběhu 10–20 hodin na RT. Z obrázku 6.6c je patrná vyšší četnost samostatných dimerů při měření za LT než při měření za RT. Hodnota střední délky řetízku 3 atomy určená z měření při LT se zvýší na hodnotu 3,7 atomů po relaxaci. Odpovídalo by to tomu, že se v systému, který není v rovnováze, zvýší difuzivita a atomy se začnou od řetízků odpojovat. Zvýší se také četnost odpojování atomů od konců řetízků. Relaxace v průběhu ohřátí vzorku deponovaného za LT může měnit rozdělení délek řetízků, přesto výrazný rozdíl v rozdělení délek řetízků pro depozici při LT oproti depozici při RT zůstává. Je nutné zmínit, že při jediném zdařilém nízkoteplotním měření bylo zpracováno jen 97 řetízků z části jednoho obrázku, kde byla vidět rekonstrukce povrchu. Zjištěné rozdíly tak nemusí být příliš statisticky průkazné a k určení konečného závěru, jak vypadá morfologie růstu řetízků při nízkých teplotách, je nutné provést další měření při různých teplotách a pokrytích. Na základě dalších měření je pak potřeba s větší přesností popsat vliv relaxace během ohřívání povrchu na rozdělení řetízků. Experimentální studium relaxace může být výhodné pro ověřování růsto-

vého modelu Monte Carlo simulací.

Srovnáme-li sadu měření charakterizovanou stejným pokrytím a různou teplotou depozice, jak je tomu na obr. 6.4 a 6.8 při stejném pokrytí, je patrné, že se rozdělení délek řetízků mění. S klesající teplotou depozice se zvyšuje relativní četnost kratších řetízků a naopak ubývá těch nejdelších. Střední délka řetízku se s klesající teplotou snižuje. To odpovídá snížené difuzivitě. Rozdělení je ale nadále klesající a hustoty rozdělení délek řetízků pro všechna měření po přeškálování poměrně dobře kolabují do monotónně klesající škálovací funkce, jak je vidět na obr. 6.10. Pokud srovnáme dvojici měření o různých pokrytích, ale stejné teplotě depozice, jak je tomu na obr. 6.9, zjistíme, že měření s nižším pokrytím má vyšší četnost nejkratších řetízků oproti měření s vyšším pokrytím. Tento rozdíl ale není příliš výrazný. Střední délky řetízků u obou pokrytí se téměř nemění.

Růst cínových řetízků může výrazně ovlivnit koncentrace C-defektů. Při našem měření bylo potvrzeno, že cínové řetízky nukleují na C-defektech, viz obrázek 6.11. V případě, že se cínový atom při depozici uchytí na C-defektu, má vzniklý řetízek vázaný jeden konec, na který se nemůžou napojovat další atomy. Je velká pravděpodobnost toho, že tento řetízek bude kratší, než kdyby narostl mimo C-defekt. Navíc nevíme, jak se v STM zobrazují samotné atomy zachycené na C-defektu. Při našem měření se nám nepodařilo spolehlivě určovat řetízky odrůstající na C-defektech, protože to nebylo vždy z rozlišení obrázků patrné. V dalších měřeních by bylo vhodné nukleaci na C-defektech vyhodnocovat. Při 1. měření při RT, kdy jsme dosáhli nejlepšího rozlišení, se ukazuje rozdíl v zobrazení některých objektů. Některé světlé body, které se v prázdných stavech jeví jako dimer, nejsou v plných vidět. Tento jev může souviset s C-defekty.

Jisté chyby při zpracování jsme se dopustili počítáním řetízků na dimery, nikoliv atomy. Z nejlepších obrázků 1. měření není patrný výrazný rozdíl v jasu konců jednotlivých řetízků v plných stavech, který by poukazoval na zakončení dimerem nebo zakončení monomerem, jak je tomu ukázáno na obr. 4.3. V prázdných stavech je patrný rozdíl v jasu některých konců. Tím, že všechny svítivé objekty v mezerách mezi křemíkovými dimerovými řádky v plných stavech považujeme za cínové dimery, bychom se měli dopustit systematické chyby, a to zvětšení hodnoty střední délky řetízku. Svítivý objekt může být monomer, což nedokážeme rozlišit a nevíme s jakou pravděpodobností se řetízky zakončují dimery a s jakou pravděpodobností monomery.

Další chybou přenášenou do výsledného histogramu naším zpracováním je počítání řetízků, které zasahují mimo vyhodnocovanou oblast. Pokud započítáme délku jen části řetízku, která zasahuje do oblasti, zmenšíme tím střední délku řetízku a přerozdělíme delší řetízky na kratší. Pokud bychom tyto řetízky vynechali, dopustíme se zřejmě větší chyby, protože řetízky zasahující mimo vyhodnocovanou oblast jsou z principu častěji delší. Vyhodnocovali jsme oba typy řetízků zvlášť a rozdělení jejich délek pro ilustraci z 1. měření je na obrázku 6.12. Domníváme se, že počet řetízků, které zasahovaly mimo oblast a byly při vyhodnocování zapsány jako kratší, než ve skutečnosti jsou, je zanedbatelný a rozdělení délek řetízků to výrazně neovlivní.

Albao [18] uvádí, že není vyloučeno, aby za nízkých teplot mohla mít škálovací funkce mono-modální charakter, tzn. měla by pro určitou hodnotu délky řetízků maximum, podobně jako má hliník [15]. Naše měření ale vykazuje monotónně

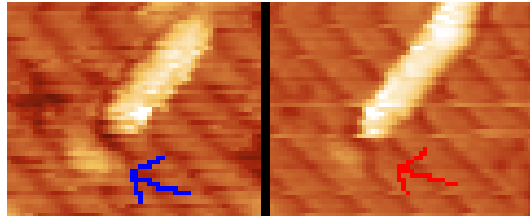
klesající tvar škálovací funkce i rozdělení délek řetízků. Je pravděpodobné, že se mono-modální charakter neobjevil kvůli vysoké koncentraci C-defektů, protože stejně jako v případě india, cínové atomy při adsorpci preferenčně nukleují na C-defektech a je pravděpodobné, že C-defekty do značné míry ovlivňují zastoupení nejkratších řetízků.

Studiu růstových charakteristik cínu se věnoval Mgr. Michael Kučera ve své diplomové práci [15]. Statistiku prováděl s rozlišením na dimery, přičemž jako nejmenší řetízek počítal dvoudimerový se 4 atomy. Provedl celkem 3 měření při RT s různými pokrytími a 2 měření při vyšší teplotě. Jím zjištěný tvar škálovací funkce je taktéž monotónně klesající. Z jeho histogramů je patrné, že při podobném pokrytí a stejné teplotě – RT (ale o řád vyšší depoziční rychlosti v případě měření Kučery), se v jeho případě objevují delší řetízky a větší je i střední délka řetízku než v našem případě. Je pravděpodobné, že to do určité míry souvisí s větší koncentrací C-defektů při našem měření než při měření Kučery.

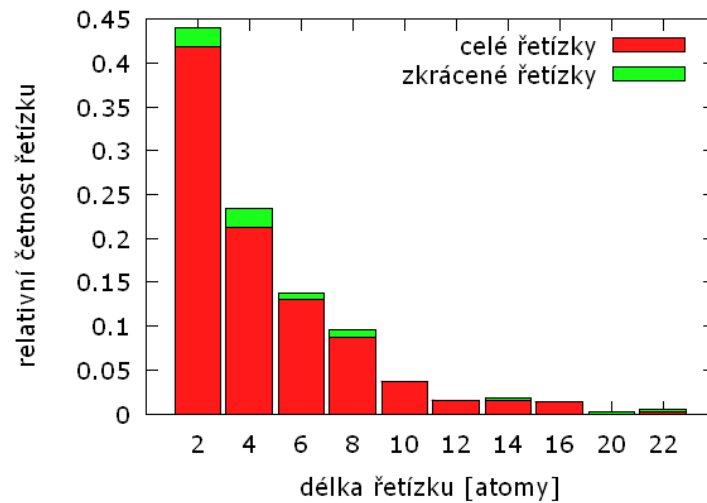
Měření bylo zároveň testováním nízkoteplotní STM UHV aparatury, která je stále ve vývoji. V jeho průběhu se ukázalo několik problémů. Jedním z nich bylo problematické uchycení chladičho svazku. Svazek přenášel mechanické rušení, které ve většině případů znehodnotilo měření. Teplotní drift se neukázal jako nepřekonatelný problém, po několika hodinách od počátku chlazení došlo k ustálení teploty a drift se dal softwarem kompenzovat. Menší problém představoval pouze drift ve směru osy  $z$ . Při poklesu teploty odjížděl hrot od povrchu a při jejím růstu naopak přijížděl blíže k povrchu, což může být potenciálně nebezpečné. Při nedostatečné pozornosti může dojít ke kolizi a poškození hrotu, tím pádem i ke ztrátě rozlišení. Drift ve směru osy  $z$  nejde kompenzovat a vždy po určité době skenování je potřeba manuálním ovladačem rozsahu piezokeramiky dojet do nebo vyjet z kontaktu. Hrot nikdy při nízké teplotě nezobrazoval v prázdných stavech. Tento fakt nedokážeme vysvětlit, ale může souviset se změnou vlastností hrotu i vzorku (Si(100) s deponovaným Sn) při nízké teplotě. Možnost úpravy a čištění hrotu v průběhu měření byla omezená a v případě nekvalitního hrotu na začátku měření se většinou jeho výrazného zlepšení, které by poskytlo dimerové rozlišení, nedosáhlo. Při posledním experimentu se vyskytl problém s nedostatečným těsněním přívodného kabelu kapalného dusíku. Na samotné měření mělo vliv pouze ve zpomalení transportu dusíku do kryopanelu. Docházelo ale ke ztrátám kapalného dusíku, což není žádoucí. Navíc je už pro další měření přívodný kabel nepoužitelný.

Na základě zmíněných poznatků z měření se již započalo s některými úpravami aparatury a v nejbližší době bude dokončen nový způsob čištění wolframového hrotu přímo na skeneru STM. Po vyčištění hrotu bude možné znovu pokračovat v měření. Přívodný kabel bude nahrazen novým, který bude lépe utěsněn. Cu chladičí svazek bude ukotven tak, aby se eliminovalo rušení jím přenášené.





Obrázek 6.11: Cínový řetízek odrůstající z C-defektu – označen šipkou. Obrázek z 1. měření, vlevo při napětí na hrotu 2 V, proudu 0,3 nA v plných stavech, vpravo při napětí na vzorku -2 V, proudu 0,3 nA v prázdných stavech.



Obrázek 6.12: Histogram rozdělení délek řetízků pro 1. měření s rozdělením celých řetízků a řetízků, které zasahovaly mimo oblast vyhodnocování.

## 7. Závěr

Na STM UHV aparatuře s možností dusíkového chlazení bylo provedeno celkem 6 experimentů s rozlišením vhodným k vyhodnocení růstových charakteristik. První série zahrnovala měření při třech různých teplotách depozice (RT,  $-68\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $-109\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) a pokrytí  $(0,04 \pm 0,01)$  ML. Druhá série zahrnovala měření při třech různých teplotách depozice (RT,  $-67\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $-114\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) depozice a vyšší pokrytí  $(0,12 \pm 0,03)$  ML. Při nízkoteplotní depozici se podařilo pouze při teplotě  $-67\text{ }^{\circ}\text{C}$  a pokrytí  $(0,12 \pm 0,03)$  ML pozorovat rekonstrukci povrchu a vyhodnotit rozdělení délek řetízků. V ostatních případech se podařilo úspěšné měření jen po relaxaci vzniklé ohřátím povrchu na RT. Bylo zjištěno, že při relaxaci se snižuje četnost nejkratších dvouatomových řetízků a naopak zvyšuje četnost delších řetízků, což odpovídá odpojování atomů Sn z řetízků, které je doprovázené zvýšenou difuzivitou. Ta stále není dostatečně velká na to, aby se atomy na povrchu výrazně přeskupily do delších řetízků, jaké tvoří za RT. Navíc přítomnost C-defektů na povrchu udržuje populaci krátkých řetízků, které slouží jako efektivní záchytné pozice pro uvolněné adatomy. Je totiž patrný velký rozdíl mezi měřeními s depozicí při nízké teplotě a po relaxaci oproti měřením s depozicí při RT při stejném pokrytí.

Naše měření ukázalo, že se mono-modální charakter neobjevil. Škálovací funkce nebyla teplotou ovlivněna a má monotónně klesající tvar. Růst byl ovlivněn nezanedbatelným množstvím C-defektů na povrchu, na kterých nukleují cínové řetízky.

S výjimkou 5. měření se nepodařilo zobrazit rekonstrukci povrchu při nízké teplotě. Vnější podmínky experimentu nebyly dobré, z důvodu probíhající rekonstrukce budovy v jejímž přízemí je laboratoř umístěna. Mechanický i elektrický šum byl z tohoto důvodu na vyšší než běžné úrovni. Chladicí měděný svazek přenášel do systému mechanické rušení, které se projevilo znehodnocením obrazu (pravidelné pruhy přes celý obraz). Při některých měřeních bylo pozorováno elektrické rušení o frekvenci 50 Hz, které bylo částečně kompenzováno zvýšením skenovací rychlosti. V žádném z nízkoteplotních měření se nepodařilo zobrazit povrch v prázdných stavech.

Nově instalovaný systém chlazení se osvědčil. Na základě nízkoteplotních měření, která byla prvními svého druhu na novém UHV STM systému, budou provedeny některé úpravy, které odstraní objevené problémy. Část úprav byla již připravena a během krátké doby budou provedeny další. Jedná se zejména o rekonstrukci přívodu kapalného dusíku s menšími ztrátami, zlepšení fixace Cu svazku pro přenos chlazení, přípravek pro čištění wolframového hrotu přímo na skeneru STM, bez nutnosti vyjímání držáku se vzorkem z měřicí hlavy STM, t.j. s možností pokračovat v měření po vyčištění hrotu. Pro další potlačení koncentrace C-defektů na povrchu Si(100) byla upravena procedura žíhání vzorků.

### Naplnění cílů práce (viz str. 3):

- První cíl práce byl bezesbýtku naplněn. Seznámení se s měřením STM a metodikou experimentu s depozicí Sn na Si(100) proběhlo úspěšně.
- U druhého cíle se sice podařila příprava vzorku dokonce při dvou různých pokrytích, ale pouze v jednom případě bylo možné zobrazit morfologii za stejně nízké teploty jako teplota depozice. Proto byl povrch zobrazen i po relaxaci během ohřívání povrchu na pokojovou teplotu. Z jednoho měření za nízké teploty máme informaci o tom, jaký vliv má relaxace na změnu morfologie řetízků. Pro srovnání byla provedena 2 měření s depozicí za pokojové teploty při stejných pokrytích jako následná měření s depozicí za nízké teploty. (autor společně se školitelem a doktorandy)
- Třetí cíl byl také naplněn. Všechna data byla autorem zpracována a posloužila k získání růstových charakteristik.
- Čtvrtý cíl, diskuze výsledků s ohledem na kinetiku růstu, byl splněn. Navíc byla data srovnána s výsledky Mgr. Michaela Kučery, které uvádí ve své diplomové práci [15].

# Seznam použité literatury

- [1] J. S. Villarrubia: *The Topografiner: An Instrument for Measuring Surface Microtopography*. <http://nvlpubs.nist.gov/nistpubs/sp958-lide/214-218.pdf>, navštíveno 15.5.2015.
- [2] E. W. Muller: *Field Ion Microscopy* Science **149** (3684): 591–601, 1965.
- [3] Ch.Bai: *Scanning Tunneling Microscopy and Its Applications*. Springer Series in Surface Sciences 32. New York, 2000. ISBN 3-540-65715-0.
- [4] C. Julien Chen: *Introduction to scanning tunneling microscopy*. 2. vydání. Oxford University Press, 2008.
- [5] C. Ratsch, J. A. Venables: *Nucleation theory and the early stages of thin film growth*. Sci. Technol. A **21**(5), S96–S109, (2003).
- [6] Z. Zhang, M. Lagally: *Atomistic Processes in the Early Stage of Thin-Film Growth*. Science **276**, 377–383 (1997).
- [7] X. G. Zhang: *Electrochemistry of silicon and its oxide*. Kluwer Academic Publishers, New York, Boston, Dordrecht, London, Moscow, 2004.
- [8] M. Hortamani: *Theory of Adsorption, Diffusion and Spinpolarization of Mn on Si(001) and Si(111) Substrates*. Dissertation, Fritz-Haber Institute Max-Planck Gesellschaft der Freie Universität Berlin, 2006.
- [9] M. Wienelt, M. Kutschera, R.Schmidt, C. Orth, T.Fauster. M.Rohlfing: *Electronic structure and electron dynamics at Si(100)*. Appl. Phys. A **80**, 995-1003, (2005).
- [10] Y. Kondo, T. Amakusa, M.Iwatsuki, H.Tokumoto: *Phase transition of the Si(001) surface below 100K*. Surface Science Letters **453** (2000)L318-L322.
- [11] M. Z. Hossain, Y. Yamashita, K. Mukai, and J. Yoshinobu: *The dissociative adsorption of a single water molecule on two adjacent dimers*. Phys. Rev. B **67**, 153307 (2003).
- [12] J. C. Glueckstein 1, M. M. R. Evans 2, J. Nogami: *Growth of Sn on Si(001) at room temperature*. Surface Science **415** (1998) 80–94.
- [13] G. Brocks, P. J. Kelly, R. Car: *Adsorption of Al on Si(100) – A surface polymerization reaction*. Phys. Rev. Lett. **70** (1993) 2786–2789.
- [14] 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.
- [15] M. Kučera: *Studium růstu 1-D struktur obsahujících atomy kovů III. a IV. skupiny pomocí STM*. Diplomová práce. Univerzita Karlova v Praze, Matematicko-fyzikální fakulta. Praha 2011.

- [16] 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.
- [17] K. Majer: *Studium adsorpce a mobility atomů Al na povrchu Si(100)*. Diplomová práce. Univerzita Karlova v Praze, Matematicko-fyzikální fakulta. Praha 2013.
- [18] M. A. Albao, M. M. R. Evans, J. Nogami, D. Zorn, M. S. Gordon, J. W. Evans: *Monotonically decreasing size distributions for onedimensional Ga rows on Si(100)*, Phys. Rev. B **72** (2005) 035426-1–035426-8.

# Seznam obrázků

1.1	Schéma STM aparatury. Tunelový proud je veden do zpětnovazební smyčky, která upravuje vzdálenost $z$ hrotu od vzorku. Výsledkem měření je 3D mapa závislosti souřadnice $z$ na souřadnicích $x$ a $y$ . Převzato od doc. Ošťádala. . . . .	5
1.2	Piezoelektrický měnič ve tvaru trubičky, a) schéma zapojení elektrod na piezokeramice, b) elektrické pole ve směru $z$ způsobuje posun hrotu v axiálním směru, c) kombinace el. pole ve směru $x$ a $y$ způsobuje náklon trubičky a skenování hrotem po povrchu. . . .	6
1.3	Řetízky Sn na povrchu Si(100) za pokojové teploty v prázdných stavech. Viditelný creep v horní části obrázku. Patrný je i nezkompensovaný teplotní drift, který se projeví protažením obrazu v určitém směru. Při vykompenzovaném driftu je úhel mezi cínovými řetízky a dimerovými řádky $90^\circ$ . . . . .	7
1.4	Skutečný tvar wolframového hrotu získaného elektrochemickým leptáním. V praxi je toto ideální hrot, který se měřením a úpravami postupně ztupí. Převzato od doc. Ošťádala. . . . .	8
2.1	Atomární procesy při epitaxním růstu: a) adsorpce, b) povrchová migrace, c) tvorba dimeru, d) připojení atomu k existujícímu ostrůvku, e) odpojení atomu od ostrůvku, f) migrace podél hrany ostrůvku, g) přeskok přes atomární schod, h) nukleace v další vrstvě, i) desorpce z povrchu, j) rozpad dimeru. Převzato z [5]. . . . .	10
3.1	Bílé kruhy jsou atomy 1. vrstvy, černé kruhy pak atomy druhé vrstvy. Červeným rámečkem je označena základní buňka mřížky, a) symetrický nerekonstruovaný povrch $1 \times 1$ Si(100), b) rekonstruovaný povrch se symetrií $2 \times 1$ . V první vrstvě jsou jasně viditelné dimery, které tvoří dimerové řádky. Převzato z [8]. . . . .	13
3.2	Rekonstrukce $c(4 \times 2)$ povrchu Si(100). Asymetrické dimery jsou uspořádány do řádků. Ve spodním obrázku je vyznačena základní buňka mřížky. Převzato z [9]. . . . .	14
3.3	4 různé konfigurace C defektů. Převzato z [11]. . . . .	15
3.4	STM obrázky povrchu Si(100) v prázdných a) a v plných b) stavech. C-defekt je zakroužkován. V rohu je zobrazen detail. Převzato z [11]. . . . .	16
4.1	Atomová struktura paralelních cínových řetízků na povrchu Si(100). Nejblíže možná vzdálenost mezi dvěma řetízky je $2a$ kde $a = 3,84 \text{ \AA}$ je mřížková konstanta. Převzato z [12] . . . . .	17
4.2	Schéma růstu jedno-dimenzionálních řetízků principem povrchové polymerizační reakce. Šrafované atomy značí atomy křemíkové rekonstrukce, které působí jako záchytná místa pro záchyt migrujících atomů adsorbátu. Převzato z [14]. . . . .	18

4.3	Růst cínového řetízku v průběhu času – při měření in-vivo. Šipkou je označen konec, který je stabilní a dále na něj atomy nepřirůstají. Lichý konec – monomer – má v zobrazení STM vyšší jas než sudý konec – dimer. Obrázek je v plných stavech. Autorem je doc. Sobotík.	19
5.1	Nízkoteplotní UHV aparatura. Jednotlivé části jsou označeny číslicemi: 1. STM hlava, 2. průzor mířící na hrot STM s instalovanou CCD kamerou, 3. manipulátor k přenášení vzorků, výměně hrotů a propojení svazku, 4. příruba pro umístění systému LEED, 5. kryopanel, 6. průchodky pro termočlánky, 7. průchodky pro žíhání vzorku a hrotu STM, 8. příruba pro připojení přípravné komory, 9. ionizační vakuometr. Převzato s popisem z [17].	21
5.2	Průběh chlazení při STM experimentu (5. měření). Rozdíl v teplotě na tepelném výměníku a na kryopanelu je dán nesprávnou kalibrací termočlánků.	22
6.1	Vybraný obrázek z 1. měření. , $\Theta = (0,12 \pm 0,03)$ ML a) napětí na hrotu 2 V, proud 0,3 nA, zobrazení v plných stavech, b) napětí na hrotu -2 V, proud 0,3 nA zobrazení v prázdných stavech.	28
6.2	Vybraný obrázek z 2. měření, a) napětí na hrotu 2 V, proud 0,3 nA, zobrazení v plných stavech, b) napětí na hrotu -2 V, proud 0,3 nA, zobrazení v prázdných stavech.	29
6.3	Vybraný obrázek z 3. měření, a) napětí na hrotu 2 V, proud 0,3 nA, zobrazení v plných stavech, b) napětí na hrotu -2 V, proud 0,3 nA, zobrazení v prázdných stavech.	29
6.4	Souhrnný histogram rozdělení délek řetízků pro 3 různé teploty depozice při stejném pokrytí $(0,04 \pm 0,01)$ ML.	30
6.5	Vybraný obrázek z 4. měření, a) napětí na hrotu 2,5 V, proud 0,02 nA, zobrazení v plných stavech, b) napětí na hrotu -2 V, proud 0,02 nA, zobrazení v prázdných stavech.	30
6.6	Vybraný obrázek a histogram rozdělení délek řetízků z 5. měření, a) depozice i měření při LT, napětí na hrotu 2 V, proud 0,3 nA, zobrazení v plných stavech, b) depozice při LT a následné měření při RT, napětí na hrotu 2 V, proud 0,3 nA, zobrazení v plných stavech, c) srovnání histogramů rozdělení délek řetízků pro měření za nízké a pokojové teploty.	31
6.7	Vybraný obrázek z 6. měření. Napětí na hrotu 2 V, proud 0,3 nA, zobrazení v plných stavech.	32
6.8	Souhrnný histogram rozdělení délek řetízků pro 3 různé teploty depozice při stejném pokrytí $(0,12 \pm 0,03)$ ML.	32
6.9	Souhrnné histogramy rozdělení délek řetízků vždy pro 2 různá pokrytí: $(0,04 \pm 0,01)$ ML a $(0,12 \pm 0,03)$ ML při stejné teplotě depozice a RT při měření.	33
6.10	Škálované rozdělení délek řetízků spočtené dle (6.5) pro všechny experimenty s různými pokrytími a teplotami.	34
6.11	Cínový řetízek odrůstající z C-defektu – označen šipkou. Obrázek z 1. měření, vlevo při napětí na hrotu 2 V, proudu 0,3 nA v plných stavech, vpravo při napětí na vzorku -2 V, proudu 0,3 nA v prázdných stavech.	37

6.12	Histogram rozdělení délek řetízků pro 1. měření s rozdělením celých řetízků a řetízků, které zasahovaly mimo oblast vyhodnocování.	37
------	--	----



# Seznam tabulek

- 6.1 Přehled všech měření Sn na Si(100). Teplota povrchu při depozici je označena jako  $t_d$  a  $t_m$  značí teplotu při měření.  $\Theta$  je pokrytí určené přímo z vyhodnocení obrázků. Pokrytí spočtené pro 1.–3. měření je:  $\Theta_1 = (0,04 \pm 0,01)$  ML. Pokrytí spočtené pro 4.–6. měření je:  $\Theta_2 = (0,12 \pm 0,03)$  ML.  $R$  je z něho spočtená rychlost depozice na základě znalosti doby depozice.  $N$  je celkový zpracovaný počet řetízků v daném měření a  $N_{out}$  je počet řetízků, které zasahovaly mimo vyhodnocovanou oblast. . . . . 28

# Seznam použitých zkratek

- 1D – jednorozměrný
- CCD – charge-coupled device
- FIM – field ion microscope
- KFPP – Katedra fyziky povrchů a plazmatu
- LDOS – lokální hustota stavů
- LEED – difrakce nízkoenergetických elektronů
- LT – teplota nižší než pokojová
- ML – monovrstva
- RT – pokojová teplota
- STM – skenovací tunelový mikroskop
- STS – skenovací tunelová spektroskopie
- UHV – ultra vysoké vakuum