

Univerzita Karlova v Praze
Matematicko-fyzikální fakulta

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE



Petr Zimmermann

**Mapování lokální hustoty stavů
lineárních kovových řetězků na povrchu Si(100)-(2×1)
metodou STM/STS**

Katedra fyziky povrchů a plazmatu

Vedoucí bakalářské práce: Doc. RNDr. Pavel Sobotík, CSc.
Studijní program: fyzika

Chtěl bych poděkovat svému vedoucímu, Doc. RNDr. Pavlu Sobotíkovi, CSc., za konzultace, četné rady, asistenci při experimentech a vedení mé práce.

Můj dík patří rovněž celému týmu STM na Katedře fyziky povrchů a plazmatu za podporu při vytváření této práce.

Prohlašuji, že jsem svou bakalářskou práci napsal samostatně a výhradně s použitím citovaných pramenů. Souhlasím se zapůjčováním práce a jejím zveřejňováním.

V Praze dne 28. května 2007

Petr Zimmermann

Obsah

1. Úvod	5
1.1. O práci.....	5
1.2. Cíle práce	5
1.3. Stručný historický vývoj STM.....	5
1.4. Vlastnosti STM.....	6
2. Základní principy STM	7
2.1. Módy zobrazení	7
2.2. Tunelový proud.....	7
2.3. Lokální hustota stavů	9
2.4. Použití metody synchronní detekce (lock-in zesilovače) pro spektroskopické účely.....	10
3. Konstrukce mikroskopu	11
3.1. Vakuová část	11
3.2. Mechanická část.....	12
4. Hrot	13
4.1. Ideální hrot	13
4.2. Reálný hrot	13
4.3. Výroba hrotu.....	13
5. Vlastnosti povrchu Si(100)	14
5.1. Nerekonstruovaný povrch.....	14
5.2. Rekonstruovaný povrch s rekonstrukcí (2×1)	14
5.3. Defekty na povrchu Si(100)-(2×1).....	16
6. Heteroepitaxe india na povrchu Si(100)-(2×1)	17
7. Příprava experimentu	18
8. Výsledky experimentů	19
8.1. Indium na povrchu Si(100)-(2×1)	19
8.2. Výsledky bodových měření lokální hustoty stavů.....	21
8.3. Mapy lokální hustoty stavů	29
9. Závěr	32
10. Citovaná literatura	33

Název práce: Mapování lokální hustoty stavů lineárních kovových řetězků na povrchu Si(100)-(2×1) metodou STM/STS

Autor: Petr Zimmermann

Katedra (ústav): Katedra fyziky povrchů a plazmatu

Vedoucí bakalářské práce: Doc. RNDr. Pavel Sobotík, CSc.

e-mail vedoucího: sobotik@mbox.troja.mff.cuni.cz

Abstrakt: V přiložené práci studujeme lokální hustotu stavů indiových řetězků, C defektů a křemíku na povrchu Si(100)-(2×1) metodou řádkovací tunelové mikroskopie/spektroskopie.

Klíčová slova: lokální hustota stavů, řádkovací tunelová mikroskopie / spektroskopie, indium, křemík, C defekt

Title: LDOS mapping of linear metal chains on Si(100)-(2×1) surface by STM/STS method

Author: Petr Zimmermann

Department: Department of Surface and Plasma Science

Supervisor: Doc. RNDr. Pavel Sobotík, CSc.

Supervisor's e-mail address: sobotik@mbox.troja.mff.cuni.cz

Abstract: In the present work we study local density of states upon indium chains, C defects and silicon on the surface Si(100)-(2×1) using the method of scanning tunnelling microscopy/spectroscopy.

Keywords: local density of states, scanning tunnelling microscopy / spectroscopy, indium, silicon, C defect

1. Úvod

1.1. O práci

Tenké vrstvy a povrchy mají nejrůznější technické využití a aplikace a jejich význam neustále narůstá. Vývoj nových aplikací a technologií předchází rozsáhlý základní výzkum, týkající se jak přípravy nových povrchů a tenkých vrstev, tak i jejich analýzy.

Předmětem této práce je studium indiových řetízků na povrchu křemíku Si(100)-(2×1) metodou řádkovací tunelové mikroskopie/spektroskopie, pro které se používají zkratky STM/STS odvozené od anglických názvů názvu *scanning tunnelling microscopy/spectroscopy*.

Práce začíná úvodem do historie STM, dále shrnuje vlastnosti a základní principy mikroskopie a spektroskopie, na které navazuje kapitola o konstrukci mikroskopu. Následující kapitoly se zabývají vlastnostmi Si povrchu a růstu india na něm, čímž je teoretická část uzavřena.

Na teoretickou část navazují výsledky experimentů. Na začátku jsou uvedeny STM obrázky připravených vzorků pro různá napětí. Navazuje kapitola, která shrnuje výsledky studia lokální hustoty stavů v různých místech vzorku. Na konec jsou uvedeny mapy lokální hustoty stavů, které spolu se závěrem práci zakončují.

1.2. Cíle práce

- Detailní seznámení se s technikou STM/STS.
- Seznámení se s přípravou rekonstruovaného povrchu Si(100)-(2×1) a se způsobem depozice vybraného kovu.
- Zobrazení topografie získaných nanostruktur pomocí STM.
- První pokusy o sejmnutí map lokální hustoty při různých napětích hrotu.
- Vyhodnocení experimentů a návrhy případných změn experimentálního uspořádání.

1.3. Stručný historický vývoj STM

S jistou mírou nadsázky lze říci, že *řádkovací tunelový mikroskop*, pro který se v české odborné literatuře vžila zkratka STM, provázal podobný osud jako laser — teoretický princip byl znám dlouho předtím, než se podařilo vlastní přístroj zkonstruovat. Jak již název samotné mikroskopie napovídá, její princip je založen na tunelovém jevu, respektive na měření tunelového proudu.

Předchůdcem STM se stal tzv. *topografier*, zkonstruovaný Russelem D. Youngem a spol. v roce 1972, se kterým se podařilo zobrazit topografii povrchu s rozlišením několika set ångströmů. Deset let trvalo, než se Gerdu Binnigovi a Heinrichu Rohrerovi podařilo vypořádat s otřesy a v roce 1982 zkonstruovali první funkční řádkovací tunelový mikroskop, jehož rozlišení činilo jednotky ångströmů, a poprvé v historii se podařilo přímo zobrazit jednotlivé atomy. Význam tohoto objevu dokládá i krátká doba čtyř let, za jakou Binning s Rohrerem dostali za objev STM Nobelovu cenu, uvedeno v Soethout a kol. (1990).

Od té doby se STM pro své vlastnosti, stal nedocenitelným nástrojem analýzy povrchů a zažívá dynamický rozvoj, se kterým se může poměřovat jen málo fyzikálních odvětví.

1.4. Vlastnosti STM

Výhody STM oproti jiným metodám analýzy povrchů lze shrnout v těchto bodech:

- silně povrchová metoda,
- lokální metoda (oproti difrakčním metodám),
- zobrazuje v reálném prostoru,
- atomární rozlišení,
- umožňuje zkoumání elektronové struktury povrchu (spektroskopie),
- umožňuje řízenou manipulaci s jednotlivými atomy a molekulami.

Má však i určité nevýhody, například

- ji lze použít pouze pro vodiče a polovodiče,
- je velmi citlivá na vlastnosti hrotu.

2. Základní principy STM

2.1. Módy zobrazení

Základní funkční princip STM je v podstatě velmi jednoduchý a lze jej charakterizovat dvěma klíčovými slovy — *tunelovým proudem* a *řádkujícím hrotem*. Mezi hrot a vzorek je přivedeno napětí a měřen tunelový proud, který mezi nimi protéká. Pomocí piezokeramických elementů je hrot polohován nad vzorkem a řádek po řádku sonduje jeho povrch, jak již český název mikroskopu napovídá. STM může pracovat ve dvou módech, viz obrázek 1:

Mód konstantní výšky: V tomto módu je fixována výška hrotu nad vzorkem a měřen tunelový proud v jednotlivých místech vzorku. Výsledkem je mapa velikosti tunelového proudu.

Mód konstantního proudu: V tomto módu je fixován tunelový proud a pomocí zpětné vazby je regulována výška hrotu nad vzorkem. Výsledkem je mapa, která zobrazuje výšku hrotu nad vzorkem.

2.2. Tunelový proud

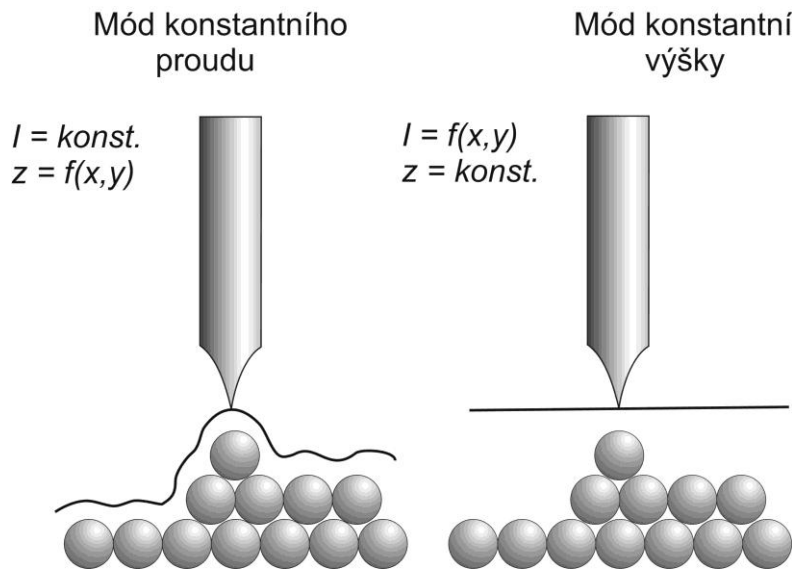
Tunelový proud je v STM ta fyzikální veličina, která nese a zprostředkovává informaci o zkoumaném vzorku. Vlnový charakter mikročástic umožňuje, že částice mohou proniknout skrz potenciálovou bariéru, aniž by měly energii potřebnou pro její překonání. Jedná se o kvantový jev, který nemá v makrosvětě analogii. Rozlišujeme dva druhy tunelování: *elastické* a *neelastické*, přičemž v případě elastického tunelování částice průchodem bariérou svou původní energii neztrácejí, v případě neelastického tunelování naopak o část své energie přicházejí. Nachází-li se hrot dostatečně blízko vzorku, elektrony mohou tunelovat ze vzorku do neobsazených hladin hrotu a obráceně, takže výsledný tunelový proud je nulový. Je-li mezi vzorek a hrot přivedeno elektrické napětí (řádově několik voltů), pak jeho působením nastane mezi hrotem a vzorkem asymetrie v obsazených a neobsazených stavech, převáží tunelování elektronů jedním směrem a mezi hrotem a vzorkem teče tunelový proud (řádově desítky nanoampérů), viz obr. 2.

Závislost tunelového proudu mezi dvěma *kovovými* elektrodami, kterými jsou v našem případě povrch a hrot, závisí na tvaru elektrod, jejich vzdálenosti a výšce potenciálové bariéry, nicméně ji lze ve WKB aproximaci dobře popsat vztahem, viz Soethout a kol. (1990)

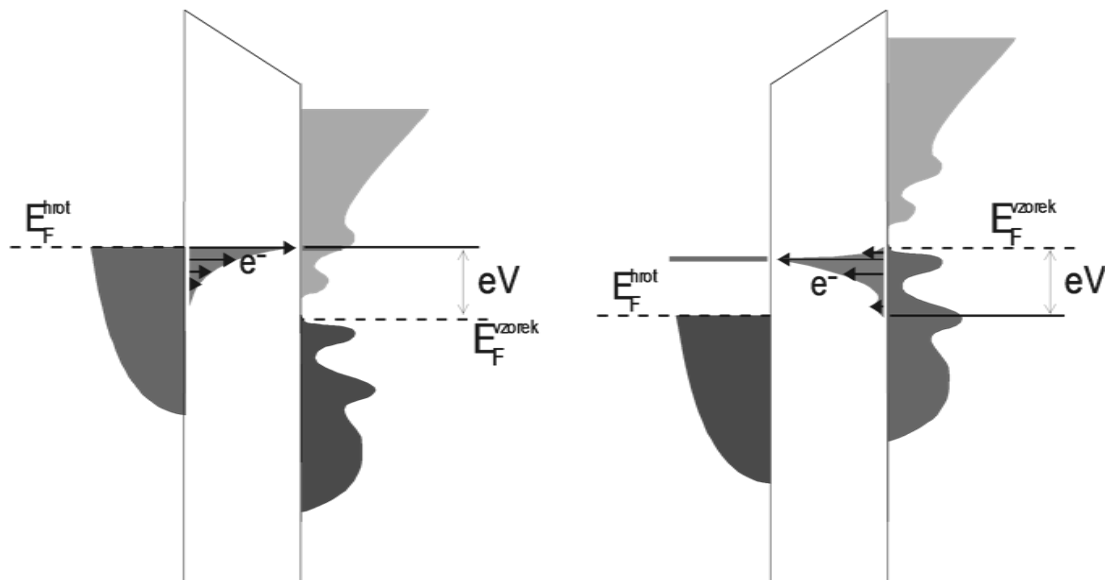
$$I = UA(U) \exp \left[-2s \sqrt{\frac{2m_e \phi}{\hbar^2}} \right], \quad (1)$$

ve kterém s zastupuje vzdálenost mezi elektrodami, ϕ efektivní výšku bariéry, m_e hmotnost elektronu, U přivedené napětí mezi vzorkem a hrotem, $A(U)$ popisuje závislost tunelového proudu na napětí a \hbar značí redukovanou Planckovu konstantu.

Z této závislosti plyne, že tunelový proud exponenciálně klesá se vzdáleností hrotu od povrchu vzorku. Tato skutečnost umožňuje výborné vertikální rozlišení STM, protože drobná změna ve výšce hrotu nad vzorkem vyvolá prudkou změnu velikosti tunelového proudu, takže zpětnovazební polohovací zařízení může rychle reagovat a udržovat hrot v konstantní vzdálenosti od vzorku.



Obrázek 1: Měřící módy STM, převzato z Javorský (2006)



Obrázek 2: Schéma tunelování elektronů mezi vzorkem a hrotem pro různé polarizace napětí na vzorku — *Schéma vlevo*: Napětí na vzorku vůči hrotu je kladné, elektrony tunelují z hrotu do neobsazených hladin vzorku nad Fermiho mezí. *Schéma napravo*: Opačná situace, napětí na vzorku vůči hrotu je záporné, elektrony tunelují ze vzorku z hladin pod Fermiho mezí do neobsazených hladin hrotu nad Fermiho mezí. (©Sobotík P., KFPP, MFF UK)

2.3. Lokální hustota stavů

Závislost tunelového proudu tekoucího mezi hrotem a vzorkem je obecně velmi složitá a kromě tvaru potenciálové bariéry závisí rovněž na elektronové struktuře obou elektrod. K vyhodnocování naměřených dat je proto nutné přistupovat s jistou dávkou obezřetnosti, neboť tunelový proud nenesou pouze informaci o topografii povrchu, ale i o *lokální hustotě stavů* (*local density of states* — *LDOS*), což otevírá možnosti využití STM i pro spektroskopické účely.

Tunelový proud lze pro plošné tunelování vyjádřit vztahem, uvedeno v Hamers (1994)

$$I = \int_0^{eV} \rho_s(r, E) \rho_t(r, E - eV) T(E, V, r) dE, \quad (2)$$

ve kterém $\rho_s(r, E)$ značí hustotu stavů vzorku v bodě r při energii E vztažené vůči Fermiho mezi vzorku, $\rho_t(r, E)$ zastupuje hustotu stavů hrotu v bodě r a pro energii E vůči Fermiho mezi hrotu a $T(E, V, r)$ je pravděpodobnost tunelování v bodě r pro elektrony s energií E a přivedeném napětí V .

Z teorie vyplývá, viz. Stroscio (1993), že derivace voltampérové charakteristiky vydělená voltampérovou (VA) charakteristikou, tedy vztah

$$\frac{dI/dV}{I/V} \propto \frac{\rho_s(eV)}{\frac{1}{eV} \int_0^{eV} \rho_s(E) dE} \quad (3)$$

je veličina, často označovaná jako *normalizovaná vodivost*, která dobře vystihuje výrazné vlastnosti lokální hustoty stavů. Její vztah k LDOS se dobře blíží přímé úměrnosti, přičemž výhoda této veličiny oproti faktické lokální hustotě stavů spočívá v tom, že ji lze pomocí STM měřit přímo. Bude-li dále v textu řeč o LDOS, bude tím míněna právě veličina určená na základě vztahu (3).

Při měření pomocí STM je možné v jednotlivých místech vzorku měřit voltampérovou charakteristiku, přičemž je po dobu měření zablokována zpětná vazba, která by kvůli změnám proudu upravovala polohu hrotu nad vzorkem. Derivaci VA charakteristiky lze později určit numericky, anebo ji zároveň s charakteristikou přímo měřit lock-in zesilovačem (viz kap. 2.4). Použitím vzorce (3) pak lze získat průběh lokální hustoty stavů ve zvolených bodech.

Lokální hustotu stavů na vzorku je možné mapovat tak, že se v každém místě vzorku změří voltampérová charakteristika, která se následně numericky zderivuje a použije se vztah (3). Získaná mapa lokální hustoty stavů je prostorově rozlišená. Charakteristiky je nutné změřit velmi rychle, tzn. snížit počet měřených bodů, a je nutné snížit rozlišení mapy. Měření není dobře reprodukovatelné, neboť numerické derivování nedovoluje eliminovat šum.

Druhá možnost je derivaci měřit pomocí lock-in zesilovače při zvoleném napětí V podložky přímo během řádkování nad povrchem. Zpětnovazební

smyčka je přitom velmi pomalá, aby sledovala pouze rovinu vzorku. Vynese-li do obrázku hodnotu derivace měřenou v každém bodě dělenou hodnotami proudu snímanými současně s derivací, dostaneme obrázek rozložení lokální hustoty stavů při energii eV v okolí Fermiho meze.

Měření poskytne jen jeden řez prostorové mapy LDOS, ale mnohem lépe reprodukovatelný a méně zašuměný.

2.4. Použití metody synchronní detekce (lock-in zesilovače) pro spektroskopické účely

Kvůli nevýhodám, které skýtá numerické derivování voltampérových charakteristik, se v řádkovací tunelové spektroskopii využívá lock-in zesilovače. Jedná se o zařízení, které implementuje tzv. metodu synchronní detekce. Je založeno na jednoduchém matematickém principu. Do lock-inu zesilovače jsou přivedeny dva signály, jeden vstupní (měřený) a druhý referenční, harmonický. Dochází k jejich vynásobení a časovému středování. Výstupní signál je úměrný amplitudě signálu s fází a frekvencí danou referenčním signálem.

V praxi to znamená, že napětí mezi hrotem a vzorkem je modulováno malým harmonickým napětím V_m , takže proud je potom $I = I(V + V_m \cos \omega t)$. Rozvineme-li proud I do Taylorovy řady, dostáváme vztah

$$I = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{V_m^k}{k!} \frac{d^k I(V)}{dV^k} \cos^k \omega t = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{V_m^k}{k!} \frac{d^k I(V)}{dV^k} \sum_{l=0}^k a_l \cos l\omega t. \quad (4)$$

Pro potřeby tunelové spektroskopie potřebujeme určit $dI(V)/dV$, takže zvolením referenční frekvence ω měříme signál úměrný této derivaci. Příspěvek vyšších derivací k signálu $dI(V)/dV$, spočívající v přepisu k -té mocniny (viz poslední suma ve vztahu (4)), je zanedbatelný.

Referenční signál je před vynásobením se vstupním signálem fázově posunut tak, aby signál na výstupu odpovídal pouze ohmické složce tunelového přechodu.

Zároveň s derivací je pro zvolené napětí měřena závislost $I(V)$. Použitím vztahu (3) lze tedy pro aplikované napětí získat výslednou mapu lokální hustoty stavů.

Mapování LDOS je ve srovnání s vytvořením běžného obrázku v STM kvůli středování v lock-inu nesrovnatelně časově náročnější. Pro získání optimálních výsledků je důležité nalézt vhodnou dobu středování, neboť ačkoliv teoreticky delší doba středování slibuje přesnější a lepší výsledky, může se stát, že díky teplotním driftům a změnám na povrchu vzorku bude k závěru měření měřena úplně jiná povrchová struktura než na začátku měření. Po skončení měření lock-inem je vhodné vybranou oblast opět zobrazit a zkontrolovat, jestli v průběhu měření nedošlo ke změnám na povrchu.

3. Konstrukce mikroskopu

3.1. Vakuová část

Přestože se jednotlivé mikroskopy STM od sebe často značně odlišují, jsou všechny založeny na stejném funkčním principu — vychylování/polohování hrotu (sondy) detekujícího tunelový proud s přesností na 0,01 nm, čemuž musí být podřízena konstrukce mikroskopu.

Aby byly zaručeny dobré pracovní podmínky, musí být aparatura evakuována do ultra-vysokého vakua (UHV) s tlakem v řádu 10^{-8} Pa nebo nižším. Tlak v naší aparatuře byl lepší než 5×10^{-9} Pa. Kdyby tato podmínka nebyla splněna, adsorpce molekul ze zbytkové atmosféry by znečistila zkoumaný povrch a znemožnila jeho zkoumání. Před každým experimentem se vzorky křemíku definovaně žíhají průchodem proudem, aby se vyčistily a obnovila se (nebo změnila) povrchová rekonstrukce.

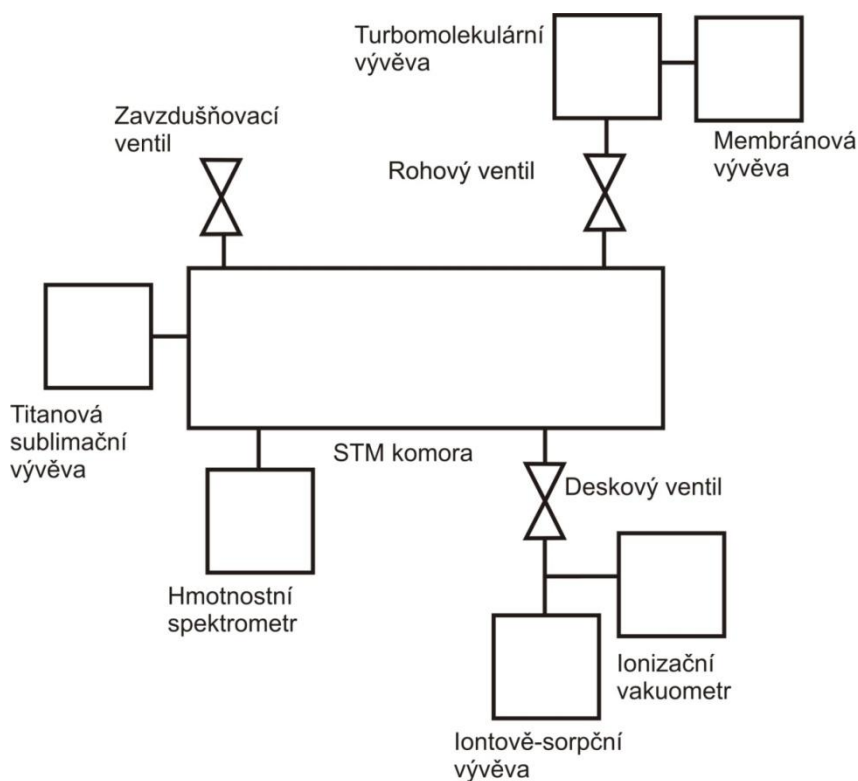
V této souvislosti lze říci, že rychlost tvorby monovrstvy (ML) adsorpcí molekul ze zbytkové atmosféry pro tlak 10^{-7} Pa činí přibližně 4×10^{-4} ML/s (pro ideální plyn a za předpokladu, že se všechny dopadající molekuly adsorbují na povrch). Pro tlak v komoře STM, který je o ještě o dva řády nižší, lze horní mez rychlosti tvorby monovrstvy odhadnout na 4×10^{-6} ML/s, což bohatě dostačuje pro veškeré prováděné experimenty.

Dosažení ultra-vysokého vakua klade specifické požadavky na konstrukční materiály a vakuovou techniku. Aparatura je vyrobena ze speciální nerezové oceli s malou teplotní roztažností a příruby jsou těsněny měděnými těsněními.

Z atmosférického tlaku do UHV je aparatura čerpána membránovou vývěvou (primární) v kombinaci s turbomolekulární vývěvou (sekundární). Souběžně s nimi aparaturu čerpá iontově-sorpční vývěva, která zůstává v chodu i po dosažení UHV a odpojení turbomolekulární a membránové vývěvy. Komora STM je navíc vybavena pomocnou titanovou sublimační vývěvou, viz obr. 3.

Při odplyňování je aparatura ohřívána pomocí topných pásů. Přitom není teplota aparatury ve všech místech stejná, u hlavy mikroskopu se termočlánkem hlídá teplota 120 °C, neboť by se při vyšší teplotě mohly poškodit použité piezokeramiky a lepidla. Teplota ve zbytku komory stoupá až na 150 °C.

Po vyčerpání aparatury do UHV se vzorky odplyňují ohřevem na 450 °C po dobu zhruba 48 hodin. Plyn rozpuštěný v objemu by jinak způsobil nežádoucí nárůst tlaku v komoře STM o několik řádů. Vzorky proto musí být odplyněny před odstraněním povrchové oxidové vrstvy, která povrch chrání, jinak by se při vytváření rekonstrukce nevratně poškodily.



Obrázek 3: Vakuové schéma aparatury, převzato z Javorský (2006).

3.2. Mechanická část

Na měřící hlavě se nachází otočný karusel se vzorky, který rovněž nese systém umožňující žíhání hrotu elektronovým bombardem. Vzorky na karuselu jsou monokrystal Pt(111), který slouží k čištění hrotu, a monokrystalické vzorky Si(100) a Si(111).

Proti karuselu je umístěn hrot upevněný do piezokeramického trubičkového skeneru. Ten zajišťuje polohování hrotu ve všech třech směrech. Princip polohování hrotu spočívá v přivedení napětí na piezokeramické elementy, které se deformují úměrně s napětím. Citlivost používaného skeneru je 18 nm/V. Skener je ovládán digitální elektronikou řízenou počítačem, která zajišťuje sběr a ukládání dat. Měřící hlava je zavěšena na pružinách a všudypřítomné otřesy jsou magneticky tlumeny vířivými proudy.

V komoře STM jsou dále umístěna vypařovadla, z nichž je možné na zrekonstruovaný povrch deponovat materiály.

Další informace o konstrukčních principech lze nalézt například v článku Soethout a kol. (1990).

4. Hrot

4.1. Ideální hrot

Kvalita měření na STM závisí na vlastnostech měřícího hrotu. Ideální hrot vykazuje kovový charakter, je bez výrazné elektronové struktury (tunelování se účastní pouze *s*-orbitály, nemá zakázaný pás), je velice ostrý (v ideálním případě zakončený jediným atomem, poloměr křivosti špičky 1–10 nm), v čase se nemění a chemicky ani mechanicky neinteraguje se vzorkem.

4.2. Reálný hrot

Všechny vlastnosti ideálního hrotu nelze splnit. Reálný hrot není neměnný v čase. Během měření může na špičce hrotu ulpět klastr atomů, z hrotu může nějaká část upadnout, hrot se může ztupit apod.

Dále jeho špička může být zakončena více než jedním atomem a poloměr křivosti konce hrotu bývá zpravidla větší než ideální, což vede k nižší ostrosti obrázku.

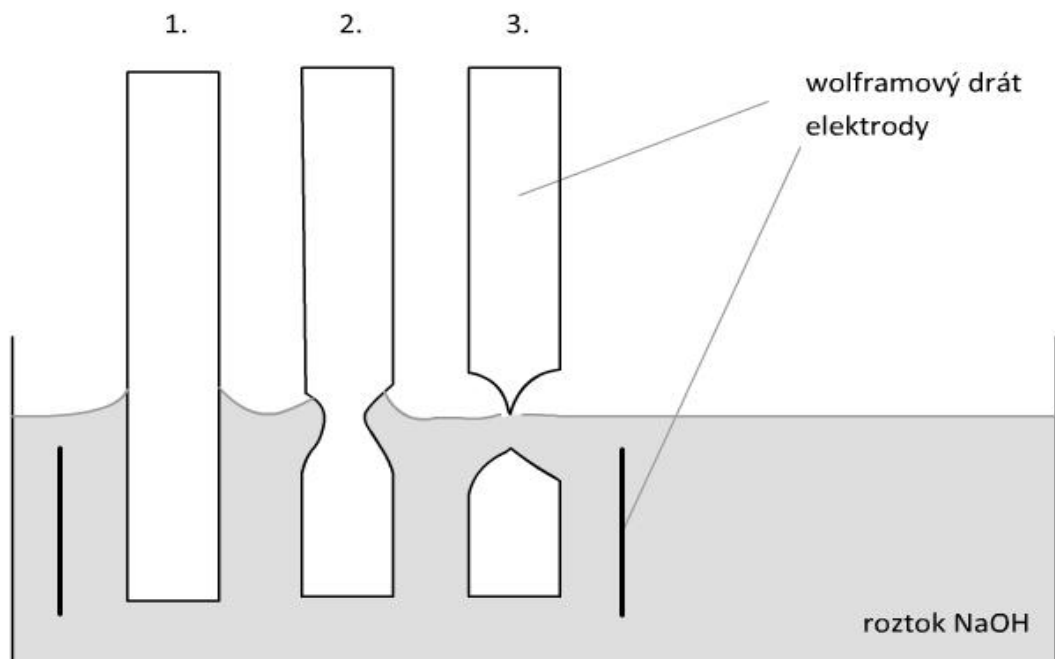
Hrot může také mít několik špiček, jinak řečeno míst, kudy teče tunelový proud, které způsobí rozdělení (roztrojení atd.) obrázku.

Kvalitu zobrazení může výrazně změnit posun byť i jediného atomu na konci hrotu.

4.3. Výroba hrotu

Hrot používaný při měření byl vyroben elektrolytickým leptáním wolframového drátku ve vodném roztoku NaOH. Postup při výrobě je znázorněn na obrázku 4.

1. Wolframový drát je vložen mezi elektrody do vodného roztoku NaOH a připojen na řídicí obvod.
2. V místě smáčení drátku roztokem dochází k leptání wolframu.
3. V okamžiku přerušení drátu je leptání automaticky přerušeno řídicím obvodem, drát je z roztoku vytažen a připraven pro prozkoumání na mikroskopu a použití v STM.



Obrázek 4: Výroba wolframového hrotu pro použití v STM elektrolytickým leptáním v roztoku NaOH.

5. Vlastnosti povrchu Si(100)

5.1. Nerekonstruovaný povrch

Je-li monokrystal křemíku rozříznut v rovině označené Millerovými indexy (100), dojde k porušení periodické krystalické struktury a přerušení vazeb mezi atomy. Po rozříznutí krystalu periodičita povrchu odráží periodicitu struktury krystalu a mluvíme o tzv. nerekonstruovaném povrchu (viz obrázek 5).

5.2. Rekonstruovaný povrch s rekonstrukcí (2×1)

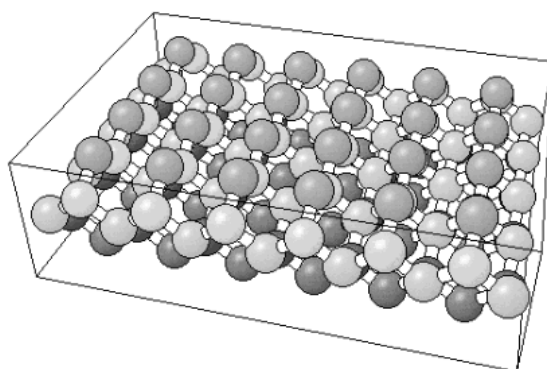
Zahřátím krystalu nad určitou kritickou teplotu přejdou povrchové atomy do nového stabilního stavu, zrelaxují — dojde k tzv. povrchovému fázovému přechodu a vytvoří se řetízky dimerů, které již neodrážejí periodicitu objemového uspořádání krystalu. Mluvíme o tzv. rekonstruovaném povrchu, který si své uspořádání uchová i po zchlazení na pokojovou teplotu.

Každý křemíkový atom u nerekonstruovaného povrchu disponuje dvěma nenasycenými vazbami. Ohřátím křemíku nad kritickou teplotu získají atomy dodatečnou energii. Dva sousední atomy spolu vytvoří vazbu a zkrátí se jejich meziatomová vzdálenost, čímž vznikne dimer, přičemž každému atomu zůstává jedna nenasycená vazba. Dimery se uspořádávají do řádků.

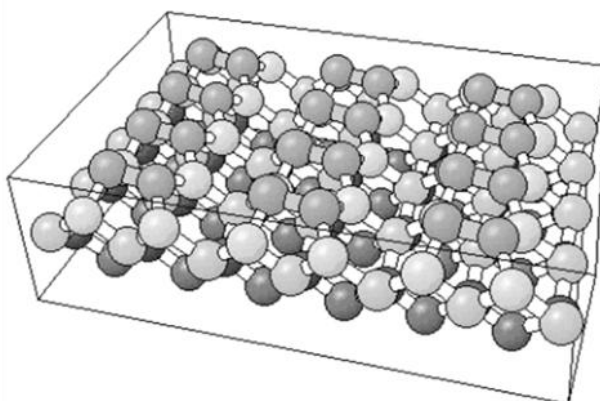
Jeden z atomů v dimeru je výš než ten druhý. V této poloze se oba atomy za pokojové teploty neustále střídají a teprve hlubokým ochlazením vzorku nebo např. vznikem C defektu (viz kap. 5.3) se toto neustálé střídání zastaví — tzv. „zamrzne“ oscilace dimerů a dimerový řádek pak pozorujeme jako zvlněný, viz obr. 7. Mluvíme o vzniku další rekonstrukce označované $c(4\times 2)$.

Bylo zjištěno, viz Hamers (1994), že elektronická struktura dimerů je tvořena jedním vazebným stavem π pod Fermiho mezí a neobsazeným antivazebným stavem π^* nad Fermiho mezí. Energie těchto stavů vůči Fermiho mezi byly určeny na základě maxim v grafech LDOS a jejich hodnoty činí $-0,85$ eV pro π -stav a $0,35$ eV pro π^* -stav. Hamers dále cituje, že šířka povrchového zakázaného pásu činí $0,7$ eV.

Modely nerekonstruovaného a rekonstruovaného povrchu jsou zobrazeny na obrázcích 5 a 6, na kterých je vidět, že se povrchové rekonstrukce účastní první dvě vrstvy atomů. Povrchové atomy vytvářejí dimerové řetízky. Obrázek 11 byl utvořen pomocí STM a zobrazuje krystalové schody, které se pravidelně liší v orientaci dimerových řetízků. V této souvislosti stojí za zmínku, že právě STM sehrálo důležitou roli při potvrzování modelů povrchových rekonstrukcí.



Obrázek 5: Povrch Si(100) bez rekonstrukce.



Obrázek 6: Model povrchu Si(100)- (2×1)

5.3. Defekty na povrchu Si(100)-(2×1)

Na povrchu Si(100)-(2×1) se vyskytují různé defekty.

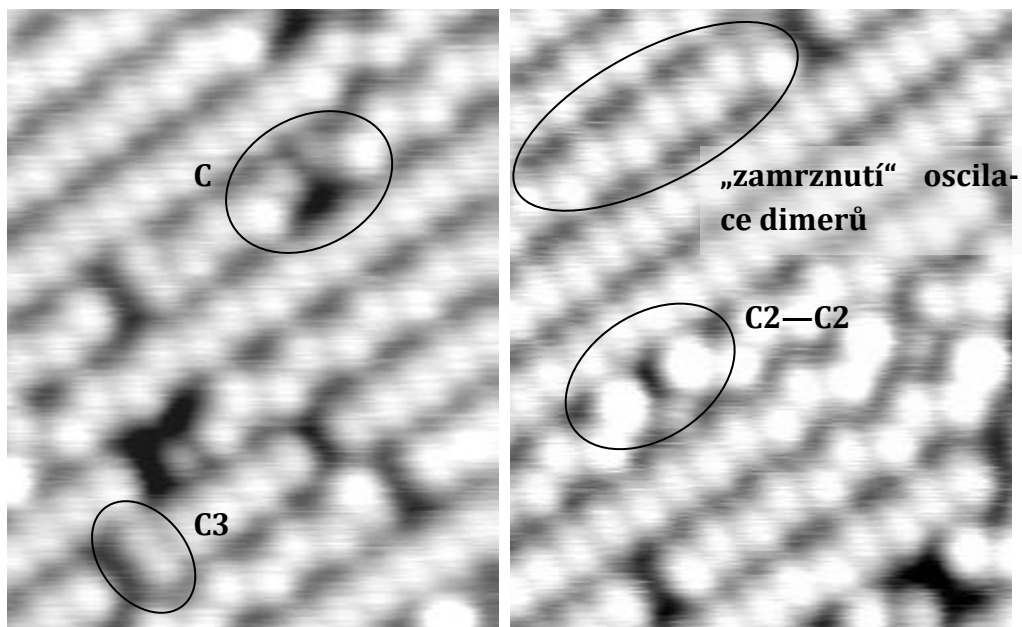
A defekt: Jako A defekt označujeme absenci jednoho dimeru v dimerovém řádku.

B defekt: Jako B defekt označujeme absenci dvou dimerů v dimerovém řádku.

C defekt: Jako C defekt označujeme defekt tvarem připomínající písmeno C. Předpokládá se, že jej způsobuje molekula vody, která při reakci s povrchem disociuje na H a OH skupinu, viz např. Okano a kol. (2004), Nishizawa (2002).

Existují další defekty typu C lišící se strukturním uspořádáním, viz obr. 7. Jejich označení není sjednoceno. Hata zavádí značení C2 (není na obrázku) a C2—C2 (Hata, 1999). Na našem STM bylo pozorováno, jak se jednotlivé typy C defektů přeměňují a často končí v dalším stavu na obr. 7 označeném jako C3.

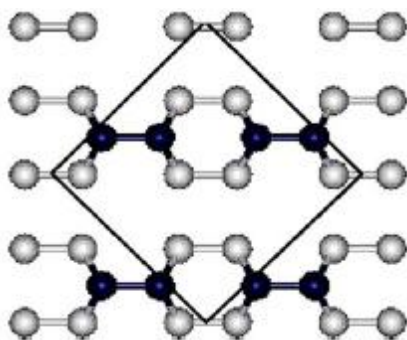
Defekty typu C vykazují zajímavé vlastnosti — například slouží jako nukleární centra pro růst indiových řetízků, nebo v jejich blízkosti „zamrzne“ oscilace dimerů. Z toho důvodu jsou předmětem teoretického i experimentálního zkoumání.



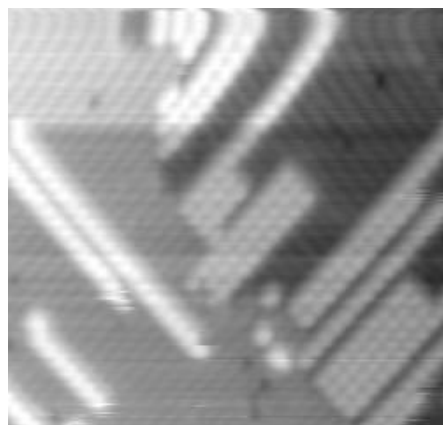
Obrázek 7: Typy C defektů, pozorované na naší STM aparatuře při napětí na vzorku -2V.

6. Heteroepitaxe india na povrchu Si(100)-(2×1)

Indium napařené na povrch Si(100) s rekonstrukcí (2×1) vytváří tzv. dimerové řetězky, které rostou kolmo vůči dimerovým řádkům křemíku. Indiové dimery se usazují mezi dimerovými řádky křemíku. Schéma tohoto uspořádání popisuje obr. 8 spolu se snímkem z STM — obr. 9.



Obrázek 8: Schéma indiového dimeru adsorbovaného na povrchu Si(100)-(2×1). Čtverec označuje buňku $p(\sqrt{8}\times\sqrt{8})R45^\circ$. Tmavé body reprezentují indiové atomy, světlé body reprezentují atomy křemíkového substrátu, převzato z Dai (2004).



Obrázek 9: STM snímek indiových řetězků na povrchu Si(100)-(2×1) vytvořený při napětí 2 V vzorku vůči hrotu.

7. Příprava experimentu

Nejprve byl hrot žíhán, tzn. čištěn elektronovým bombardem, v žíhací komoře karuselu.

Před každým experimentem byl vzorek křemíku Si(100) několikavteřinovým průchodem proudem (velikost proudu 7 A) zahřát na teplotu okolo 1200 °C, tedy blízko ke své teplotě tání. Ohřevem byla znovu vytvořena povrchová rekonstrukce (2×1) a zároveň s povrchu desorbovaly molekuly plynu adsorbované ze zbytkové atmosféry.

Dále bylo na vzorek metodou vakuového vypařování z wolframové spirály deponováno indium, které vytvořilo zkoumané struktury.

Před vlastním měřením byl hrot testován na platinovém vzorku, a když správně nezobrazoval krystalické schody, byl zvýšen proud tekoucí hrotem tak, aby se hrot dotknul vzorku. Vlastnosti hrotu byly následně zlepšovány řízeným dotykem vzorku hrotem. Když hrot začal správně vykreslovat platinové schody a ve voltampérových charakteristikách vykazoval kovové chování, pokračovalo se dalším měřením na vzorku Si(100).

Nakonec bylo kontrolováno, jestli hrot správně zobrazuje známé struktury, a pokud ne, zkoušeli jsme jeho vlastnosti zlepšit změněním voltampérové charakteristiky pro velký rozsah napětí: např. -6 až 6 V. Často z hrotu přitom „odpadla“ nějaká část nebo se posledních pár atomů na špičce hrotu vhodně uspořádalo tak, že hrot začal poskytovat správné výsledky.

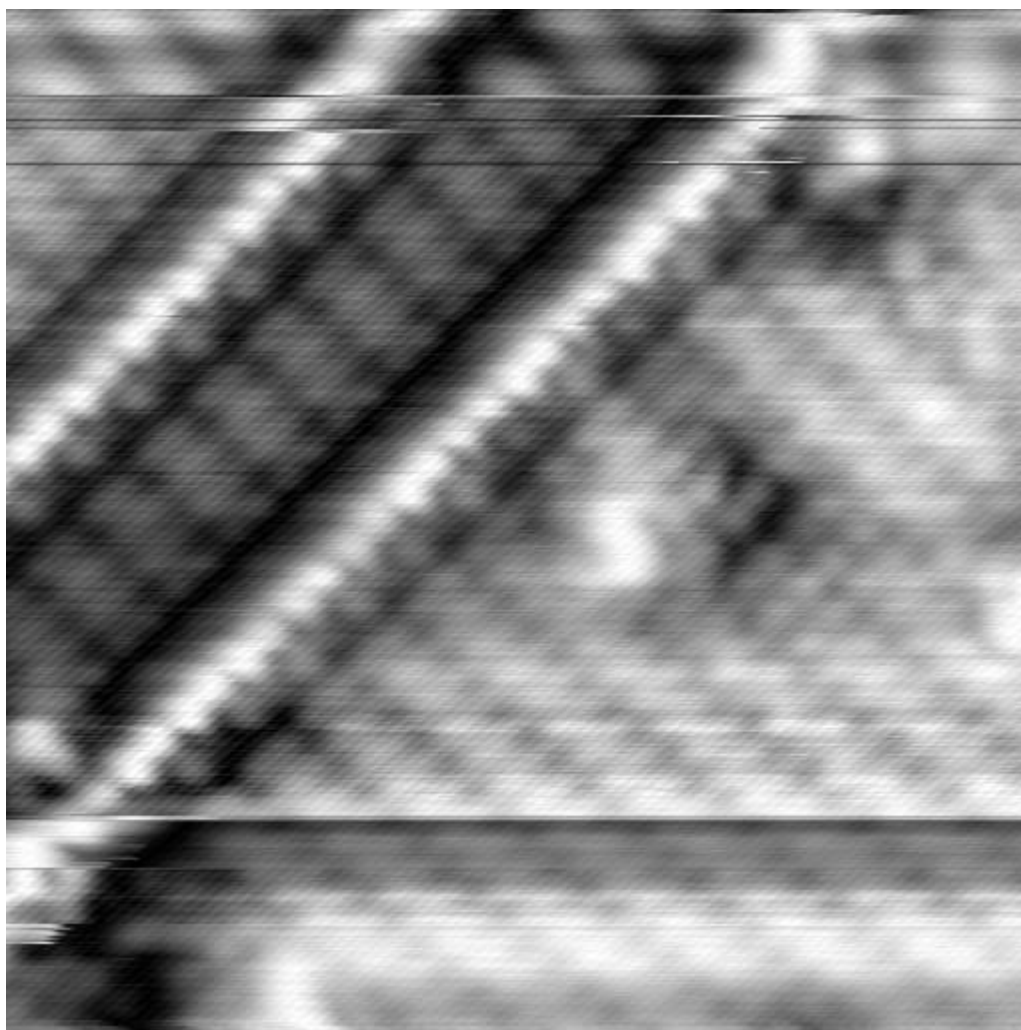
V průběhu experimentu byl generováním vhodných signálů na vychylovacích keramikách eliminován drift vzorku.

8. Výsledky experimentů

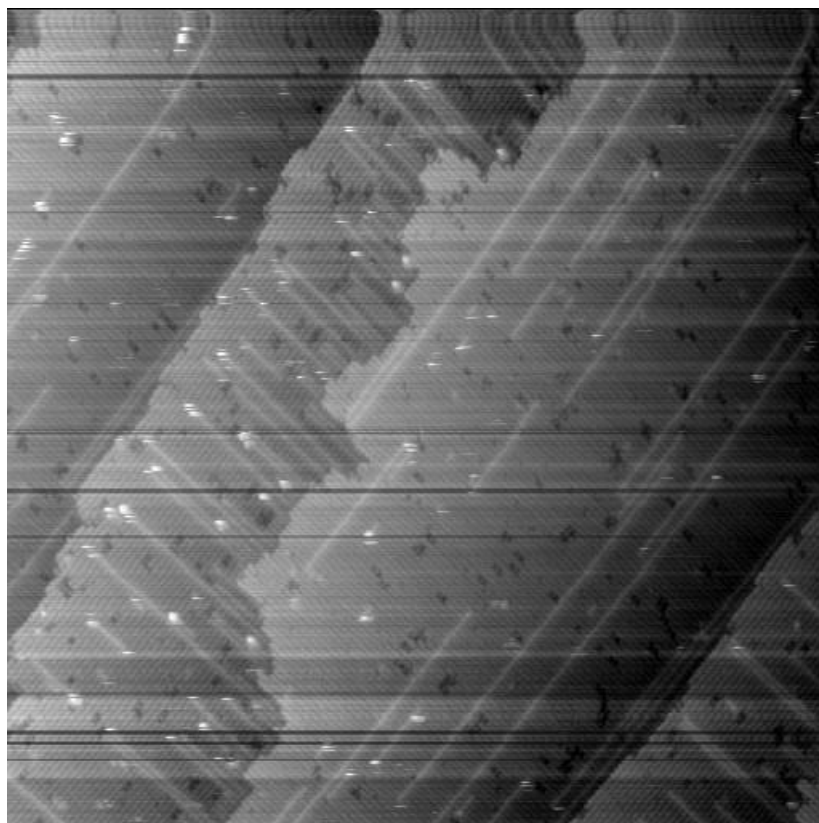
8.1. Indium na povrchu Si(100)-(2×1)

Obrázek 10 zobrazuje dva indiové řetízky na povrchu Si(100)-(2×1) při napětí 0,3 V (nebude-li řečeno jinak, bude vždy myšleno napětí vzorku vůči hrotu), které odpovídá π^* -anitivazebnému stavu křemíkových dimerů (viz kap. 5.2). Obrázek znázorňuje detailní uspořádání křemíkových atomů v bezprostřední blízkosti řetízků.

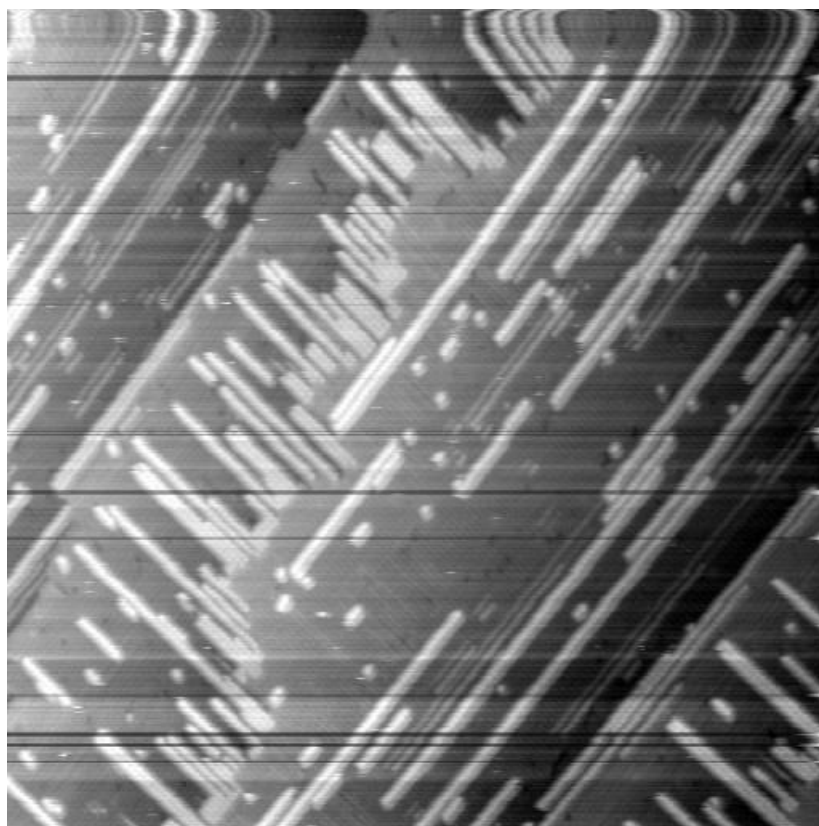
Obrázky 11 a 12 zobrazují totéž místo povrchu při opačných polaritách napětí, tedy při -2 V a 2 V. Z obr. 12 plyne, že indiové dimery mají při 2 V výrazně větší vodivost než při -2 V. Rozdílné zobrazení vyplývá z rozdílu hustot stavů nad a pod Fermiho mezí. Obrázky dále zobrazují krystalické schody, které se liší orientací křemíkových řádků — vznik schodu se dvěma různými orientacemi nebyl během experimentů pozorován. Místa předělu krystalových schodů jsou velmi reaktivní, čímž lze vysvětlit, že v tomto místě se často začínají tvořit indiové řetízky.



Obrázek 10: Dva indiové řetízky na povrchu Si(100)-(2×1). Měřeno při napětí 0,3 V.



Obrázek 11: Povrch Si(100)-(2×1) s krystalickými schody a indiovými řetízky. Měřeno při napětí -2 V.



Obrázek 12: Povrch Si(100)-(2×1) s krystalickými schody a indiovými řetízky. Měřeno při napětí +2 V.

8.2. Výsledky bodových měření lokální hustoty stavů

Grafy v této kapitole znázorňují závislost hustoty stavů, resp. normalizované vodivosti $(dI/dV)/(I/V)$, na napětí, a to v různých význačných místech vzorku. Normalizovaná vodivost je uváděna v poměrných jednotkách, napětí ve voltech.

Průběh grafu nalevo od nuly znázorňuje hustotu stavů vzorku pod Fermiho mezí, průběh napravo znázorňuje hustotu stavů vzorku nad Fermiho mezí, přičemž energie dané hladiny vůči Fermiho mezi je dána vztahem eV , kde e je elementární náboj a V napětí na vzorku.

Graf 1 demonstruje způsob, jakým byly zpracovány všechny následující grafy: tenké plné černé čáry představují výsledky jednotlivých bodových měření, oranžová čára je průměr ze všech naměřených hodnot.

Prerušovanou čarou je vyznačeno měření, které se svým průběhem značně vymyká ze souboru, a proto z něj bylo před průměrováním vyloučeno. To zřejmě souvisí se změnou hrotu nebo povrchu během měření.

Viz kapitoly 2.3 a 2.4, zároveň s voltampérovou charakteristikou byla lock-in zesilovačem měřena derivace dI/dV . Změřené závislosti I/V a dI/dV byly dle vztahu (3) zpracovány v programu Origin. U závislosti I/V však před tím bylo nutné v okolí nuly provést tzv. „rozmazání, viz Stroschio (1993) — v okolí nulového napětí byly naměřené hodnoty proudu někdy tak malé, že graf v okolí nuly divergoval. Drobným „rozmazáním“ I/V dat byla v některých případech divergence eliminována.

Pokud nebude explicitně uvedeno, veškeré obrázky v této kapitole byly vytvořeny při napětí na vzorku -2 V a tunelový proud udržovaný zpětnou vazbou činil $0,6$ nA.

Místa na vzorku, ve kterých byla prováděna měření hustoty stavů, jsou vyznačena na obrázcích — kroužky označují místa, která byla pro zpracování použita, čtverečkem jsou označena místa, jež ze zpracování byla vyloučena.

Graf 1 zobrazuje průběh LDOS měřené mezi dimerovými řádky. Obrázek 13 zobrazuje body, ve kterých byla provedena měření.

Graf 2 srovnává průběh hustoty stavů měřené nad a mezi dimerovými řádky, přičemž průběh LDOS mezi dimerovými řádky je převzat z grafu 1. Obrázek 14 zobrazuje body, ve kterých byla provedena měření.

Obrázky 13 a 14 byly vytvořeny přímo po sobě, takže lze předpokládat, že podmínky při měření lokálních hustot stavů, které byly měřeny v průběhu vytváření obrázků, byly rovnocenné, a křivky tedy lze porovnat v jednom grafu.

Graf 3 ještě jednou srovnává průběhy LDOS měřené tentokrát nad, mezi a na kraji dimerových řádků. Obrázky 15, 16 a 17 představují odpovídající snímky STM.

Graf 4 zobrazuje dva průběhy hustoty stavů měřené nad indiovými řetízky. Obrázky 18 a 19 zastupují příslušné STM snímky, během jejichž utváření byla měření provedena. Mezi oběma obrázky však vzniklo pět jiných snímků, mírně se změnila experimentální podmínky, a proto se zobrazené křivky nepřekrývají. Průběhy obou křivek se však velmi přesně shodují, což svědčí o tom, že používanou metodou lze výsledky měření dobře reprodukovat.

Graf 5 zobrazuje průběh hustoty stavů měřené nad C2—C2 defektem. Odpovídající STM snímek je obrázek 20.

Hustota stavů měřená *mezi* dimerovými řádky (viz graf 2) má maxima pro tyto hodnoty napětí: $-1,45$ V, $-0,80$ V, $0,35$ V a $1,15$ V.

Hustota stavů měřená *nad* dimerovými řádky (viz graf 2) má výrazná maxima pro tyto hodnoty napětí: $-1,40$ V, $-0,80$ V, $0,30$ V a $1,20$ V.

Vztah k elektronické struktuře dimerů: Maxima pro napětí $-0,80$ V a $0,30$ V (nad řádky), resp. $0,35$ V (mezi řádky) výborně odpovídají energetickým hodnotám π vazebného stav ($-0,85$ eV) a π^* antivazebného stavu ($0,35$ eV, srov. kap. 5.2).

Pro napětí $0,35$ V mají větší vodivost mezery mezi dimerovými řádky, pro napětí větší než 1 V mají naopak větší vodivost dimerové řádky. Snímky polovodičů v STM se tak liší i podle přivedeného napětí, neboť jako světlejší pozorujeme místa s větší vodivostí.

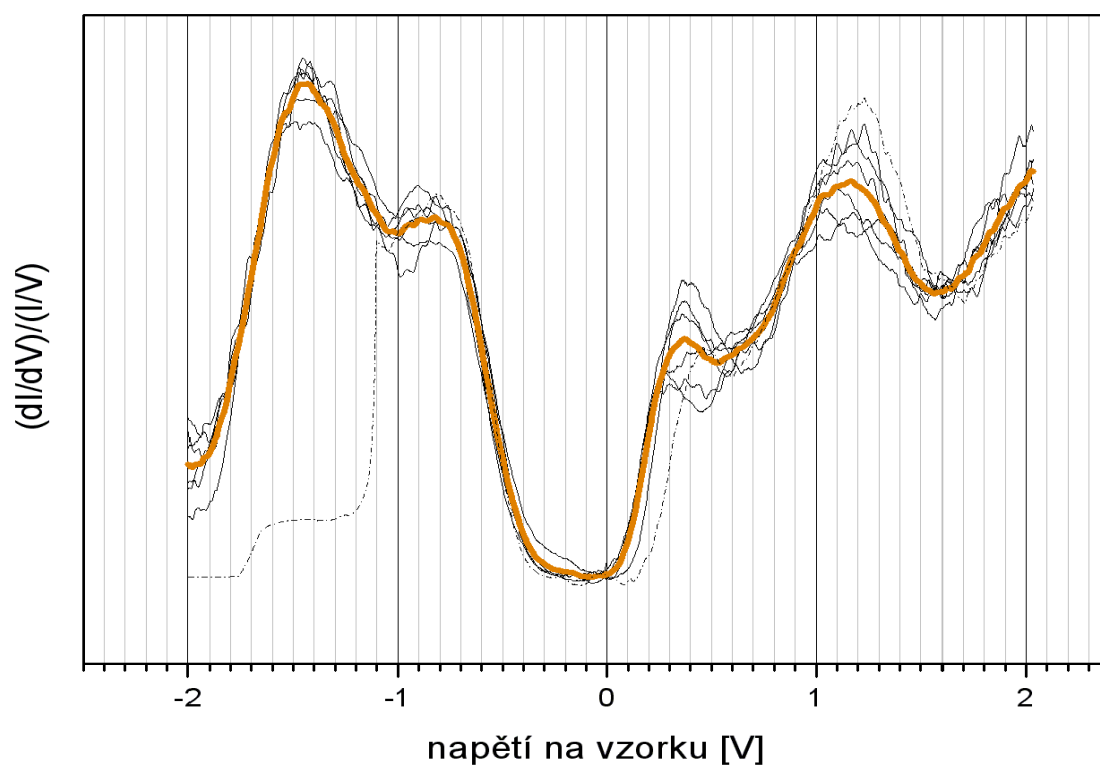
Literaturou uváděná šířka zakázaného pásu $0,7$ eV (Hamers, 1994) slouží jako vodítko pro vyhodnocování šířky zakázaného pásu v nadcházejících případech.

Tvar křivek zobrazených v grafu 3 velmi dobře koresponduje s křivkami v grafu 2. Antivazebný stav π^* je stejně jako v předchozím případě lokalizován pro napětí $0,3$ V (na kraji a mezi dimerovými řádky), resp. $0,4$ V (nad dimerovými řádky). Vazebný stav π již není tak ostře lokalizován ($-0,9$ V) jako v předchozím případě, což lze přisuzovat menšímu počtu měření, z nichž byly křivky sestrojeny (viz související obrázky 15, 16 a 17), než jak je tomu u grafu 2.

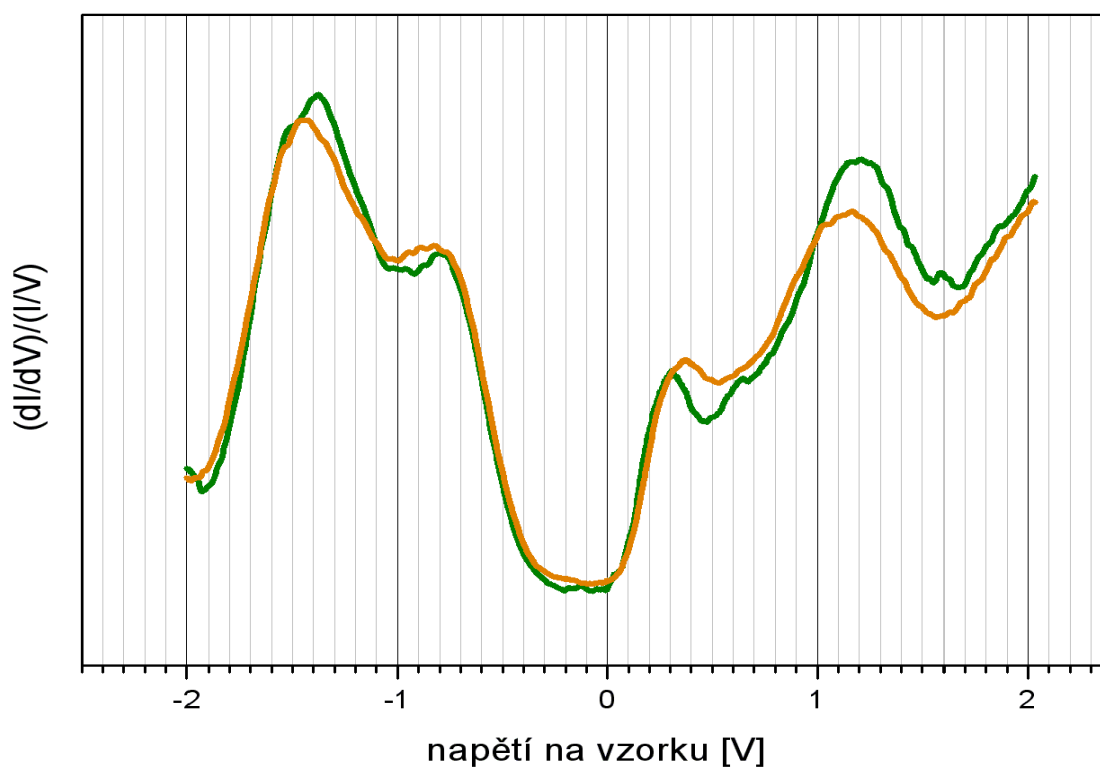
LDOS měřená nad indiovým řetízkem má výrazné maximum pro napětí $1,00$ V. Méně výrazné maximum má pro $-1,15$ V, viz graf 5. Oproti LDOS křemíkových atomů je šířka povrchového zakázaného pásu větší, zhruba 1 eV.

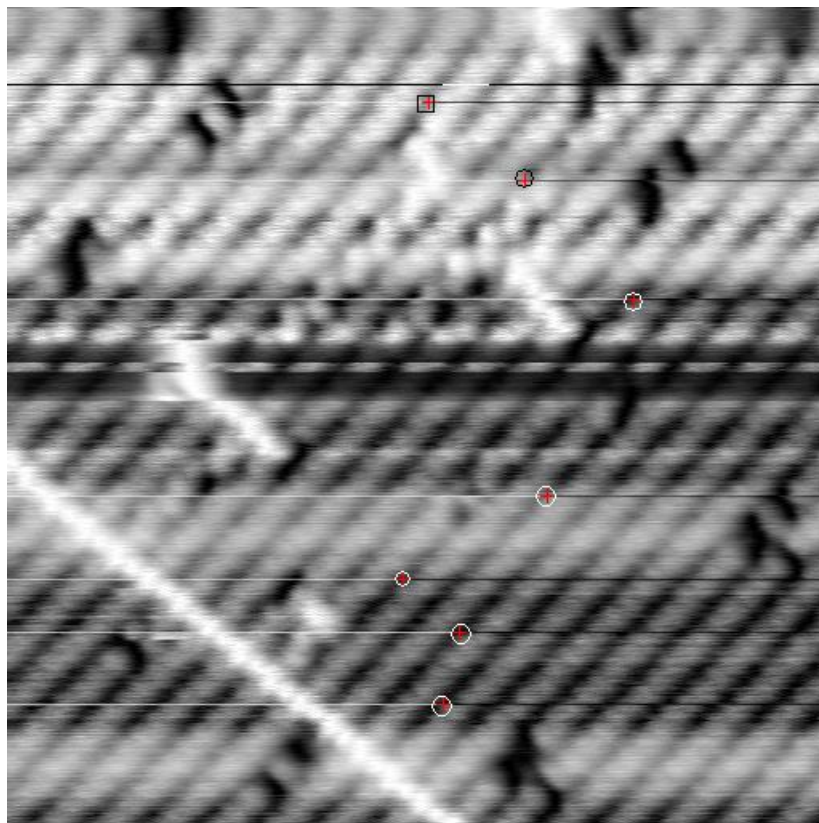
Z grafu 5 plyne, že C2—C2 defekt se vyznačuje jedním výrazným stavem s energií $-0,65$ eV. Ve srovnání s LDOS nad křemíkovými dimery lze říci, že C defekt v oblasti povrchového zakázaného pásu vytváří další stavy, a je tak vodivější než čistý povrch.

Graf 1: Závislost LDOS mezi dimerovými řádky.

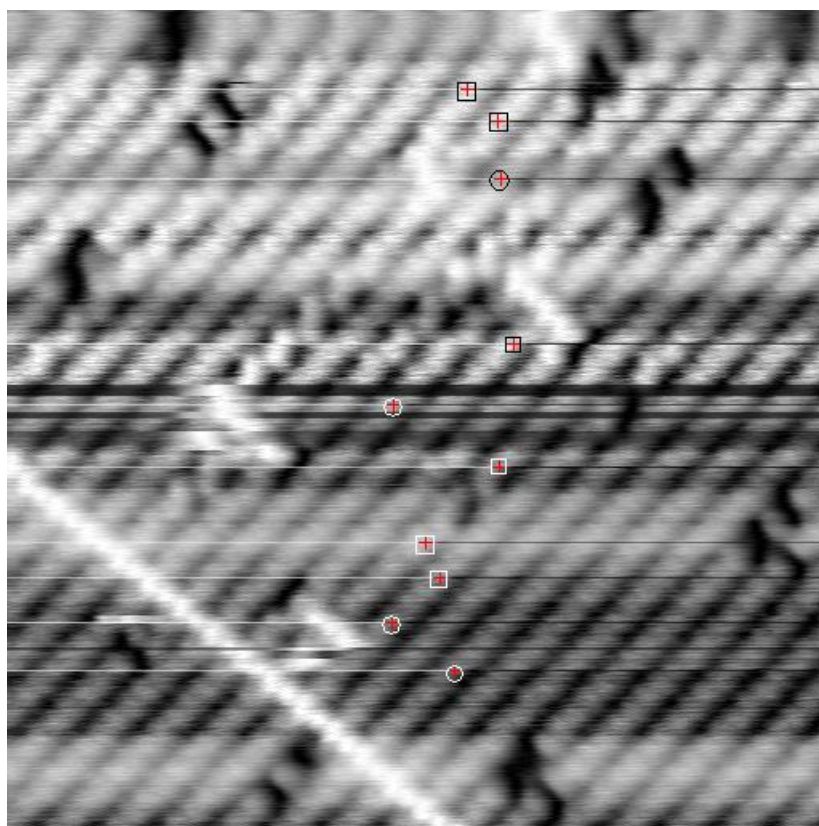


Graf 2: Srovnání průběhu LDOS nad (zelená) a mezi (oranžová) dimerovými řádky.



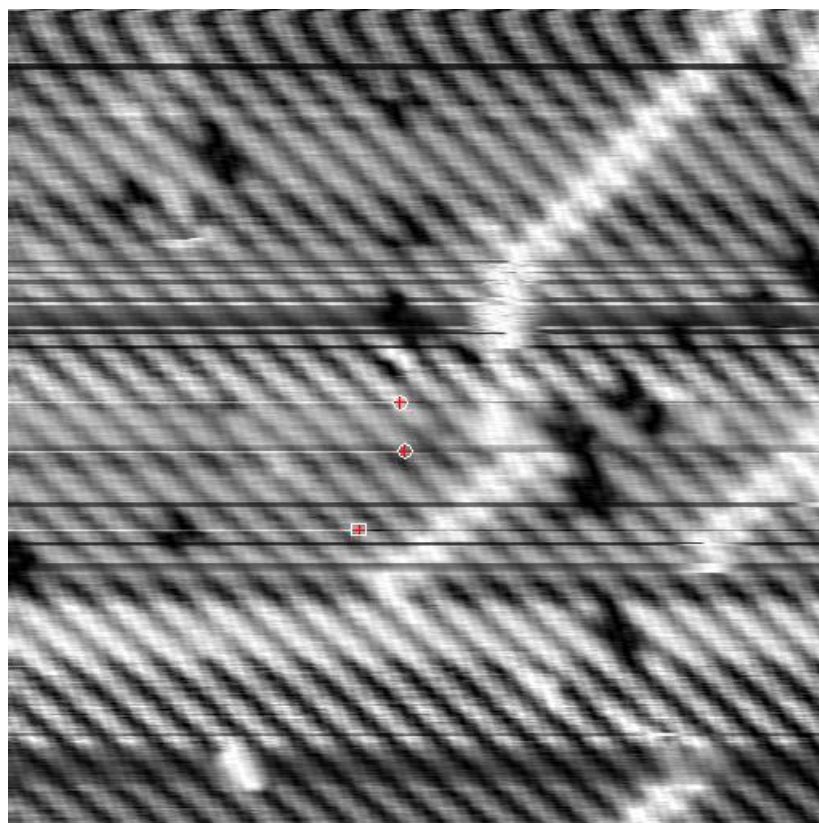
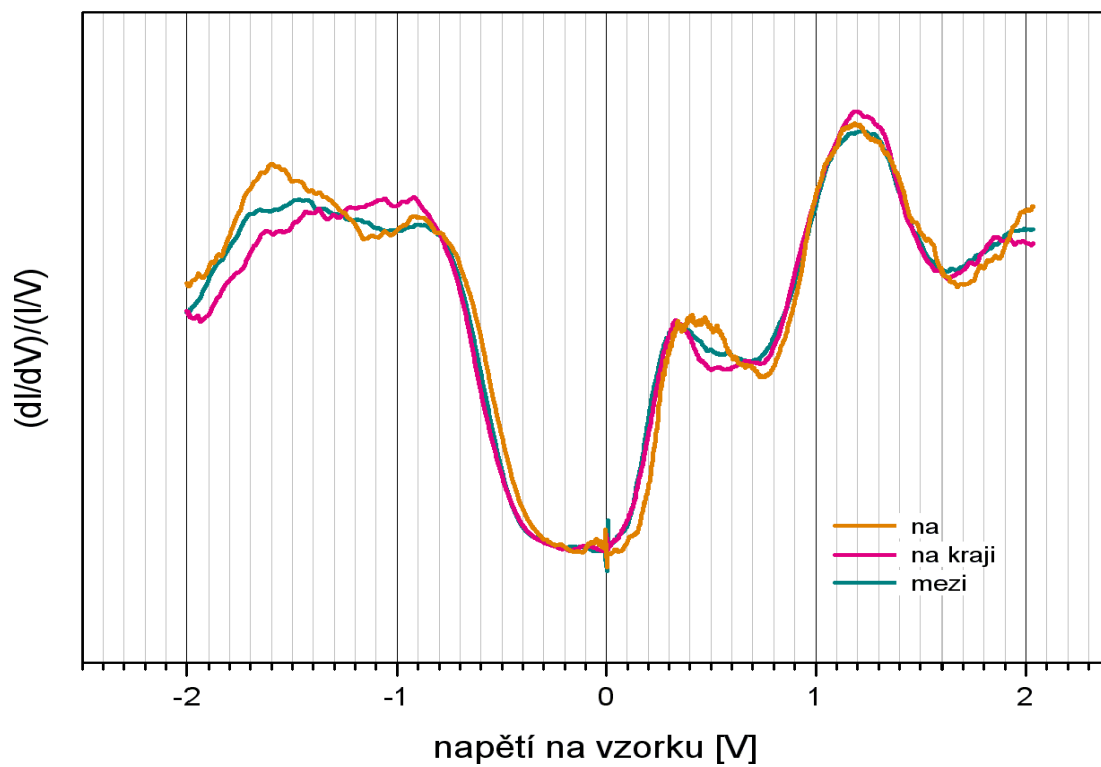


Obrázek 13: Místa měření LDOS mezi dimerovými řádky. Zpracováno v grafu 1 a 2.

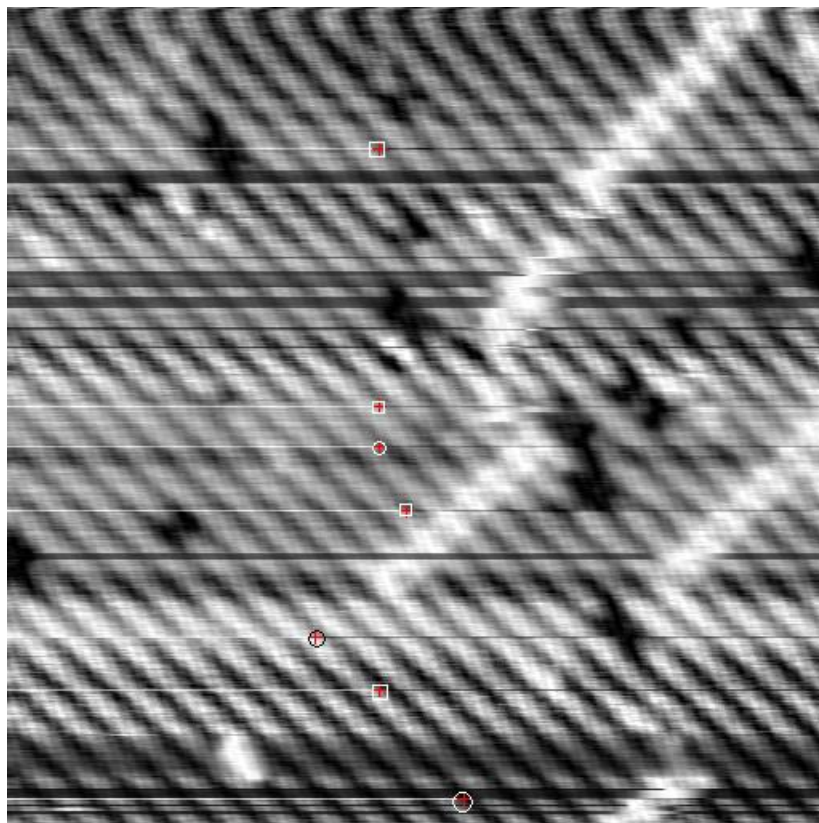


Obrázek 14: Místa měření LDOS nad dimerovými řádky. Zpracováno v grafu 2.

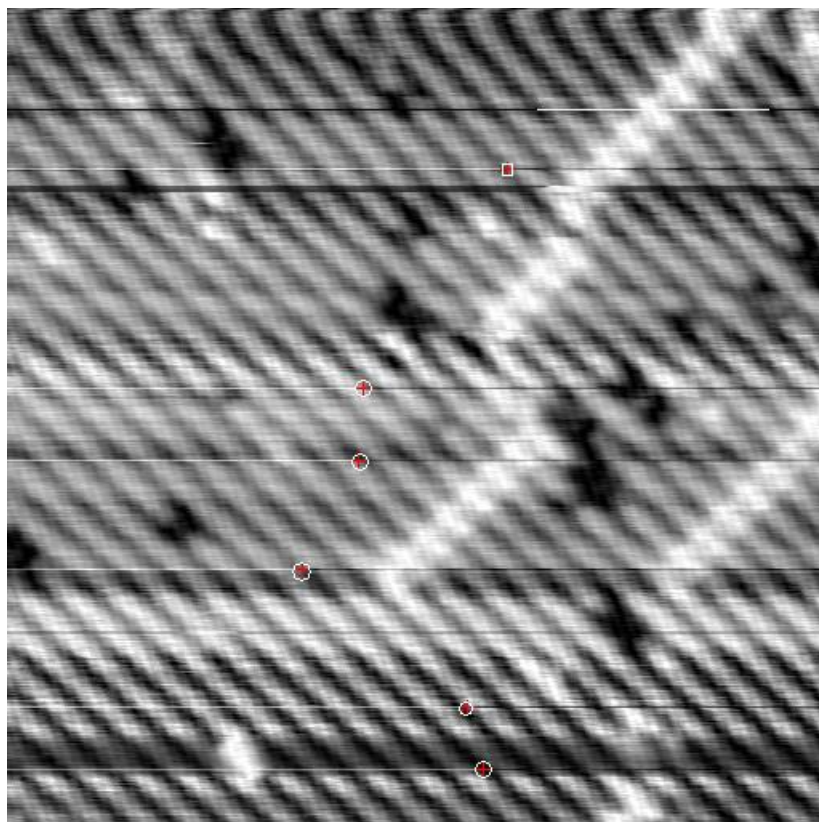
Graf 3: Závislost LDOS v různých místech vůči dimerovým řádkům



Obrázek 15: Místa měření LDOS nad dimerovými řádky. Zpracováno v grafu 3.

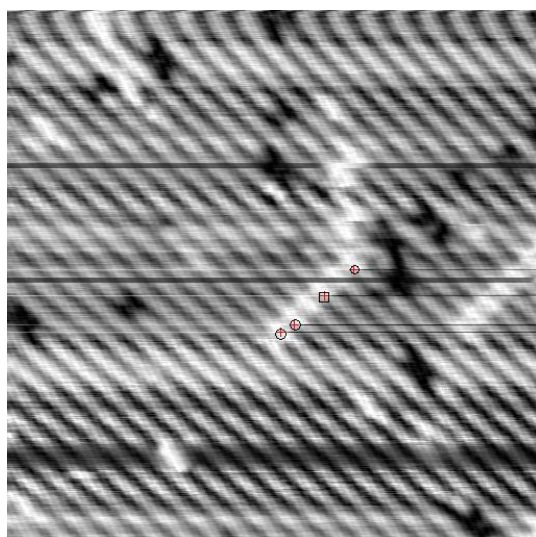
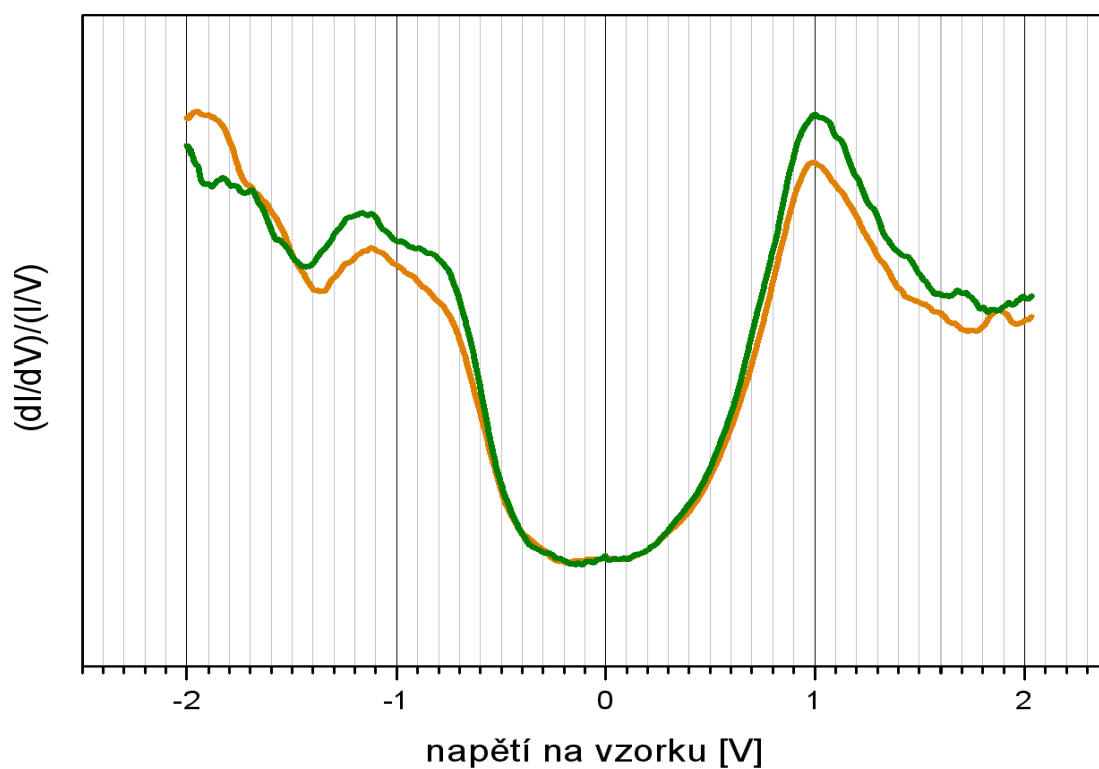


Obrázek 16: Místa měření LDOS na kraji dimerových řádků. Zpracováno v grafu 3.

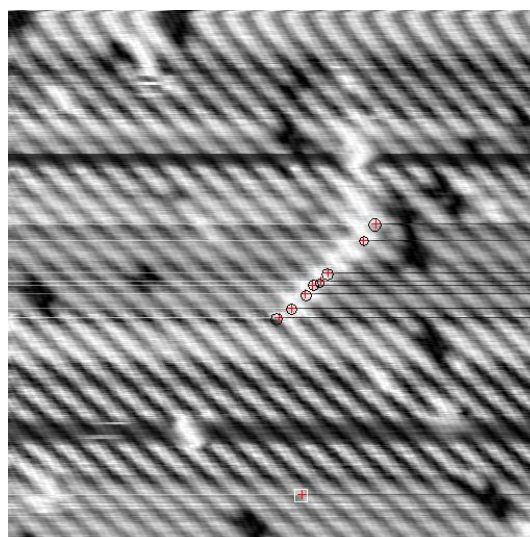


Obrázek 17: Místa měření LDOS mezi dimerovými řádky. Zpracováno v grafu 3.

Graf 4: Závislost LDOS nad indiovým řetízkiem — zelená čára: místa měření nad indiovým řetízkiem, viz obr 18; oranžová čára: místa měření nad indiovým řetízkiem viz obr. 19.

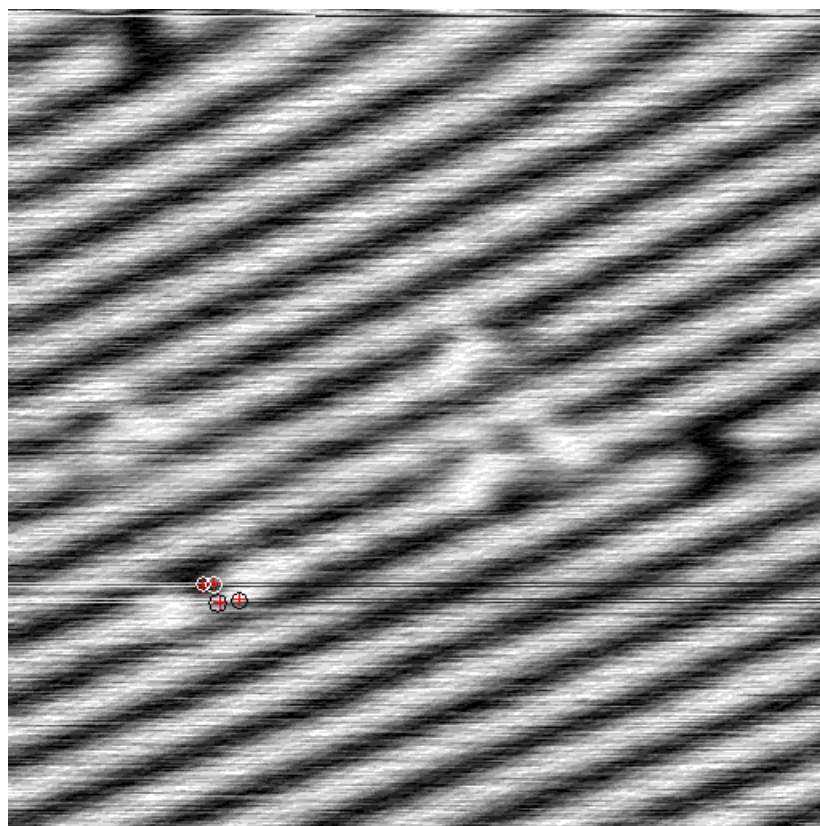
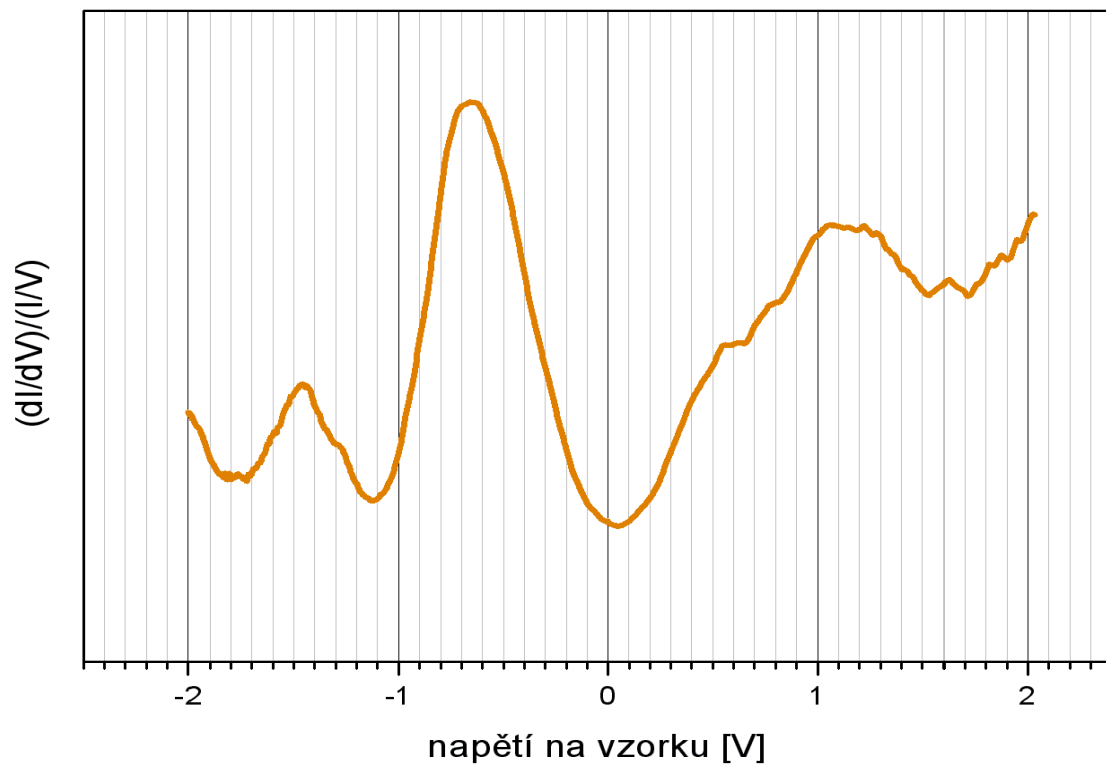


Obrázek 18: Místa měření LDOS nad indiovým řetízkiem. Zpracováno v grafu 4.



Obrázek 19: Místa měření LDOS nad indiovým řetízkiem. Zpracováno v grafu 4.

Graf 5: Závislost LDOS nad C2—C2 defektem



Obrázek 20: Místa měření LDOS nad C2—C2 defektem. Zpracováno v grafu 5.

8.3. Mapy lokální hustoty stavů

Jak již bylo dříve zmíněno (viz kapitoly 2.3 a 2.4) mapování lokální hustoty stavů je experimentálně náročnější než vytvoření standardního STM snímku. Jedna mapa se vytvářela zhruba 12 minut, řádově tedy desetkrát déle než standardní STM snímek. Pro získání optimálních výsledků byl nejprve kompenzován drift vzorku a měření bylo zahájeno v okamžiku, kdy se hrot jevil jako poměrně stálý.

Obrázek 21 je mapa lokální hustoty stavů povrchu Si(100)-(2×1) s C2—C2 defekty vytvořená při napětí na vzorku $-0,3$ V, tedy měřená v povrchovém zakázaném pásu křemíku. Světlé fleky v místě C2—C2 defektů potvrzují, že defekty v povrchovém zakázaném stavu vytváří další stavy. V průběhu utváření mapy se výrazně zhoršily vlastnosti hrotu, a proto není připojen STM snímek po vzniku LDOS mapy.

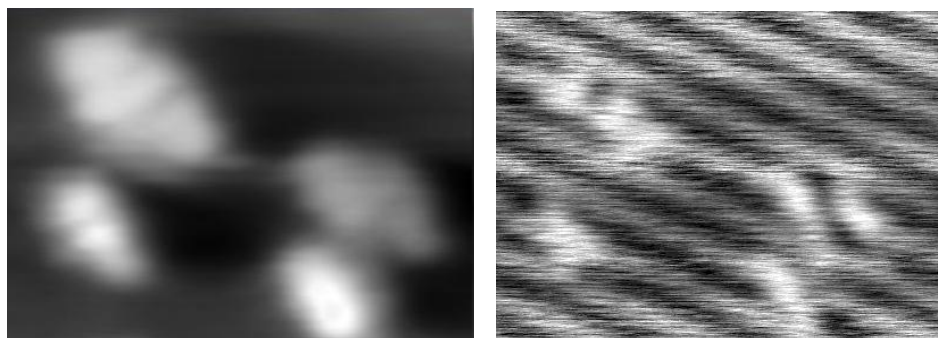
Obrázek 22 je mapa lokální hustoty stavů povrchu Si(100)-(2×1) s C2—C2 defekty vytvořená při napětí na vzorku -2 V. Pod mapou se nacházejí obr. 22 a 23, které jsou standardními STM snímky vytvořenými při stejném napětí před a po vzniku LDOS mapy, a slouží pro kontrolu, jestli v průběhu vytváření mapy nedošlo ke změnám na povrchu.

Na obrázku 22 jsou rovněž vyznačeny A defekty a C2—C2 defekty. Jak je vidět, defekt C2—C2 označený 1 v průběhu vytváření mapy změnil svou strukturální konfiguraci — pravděpodobně k tomu došlo v důsledku interakce s hrotem. C2—C2 defekt označený 2 v průběhu měření svou konfiguraci pravděpodobně nezměnil.

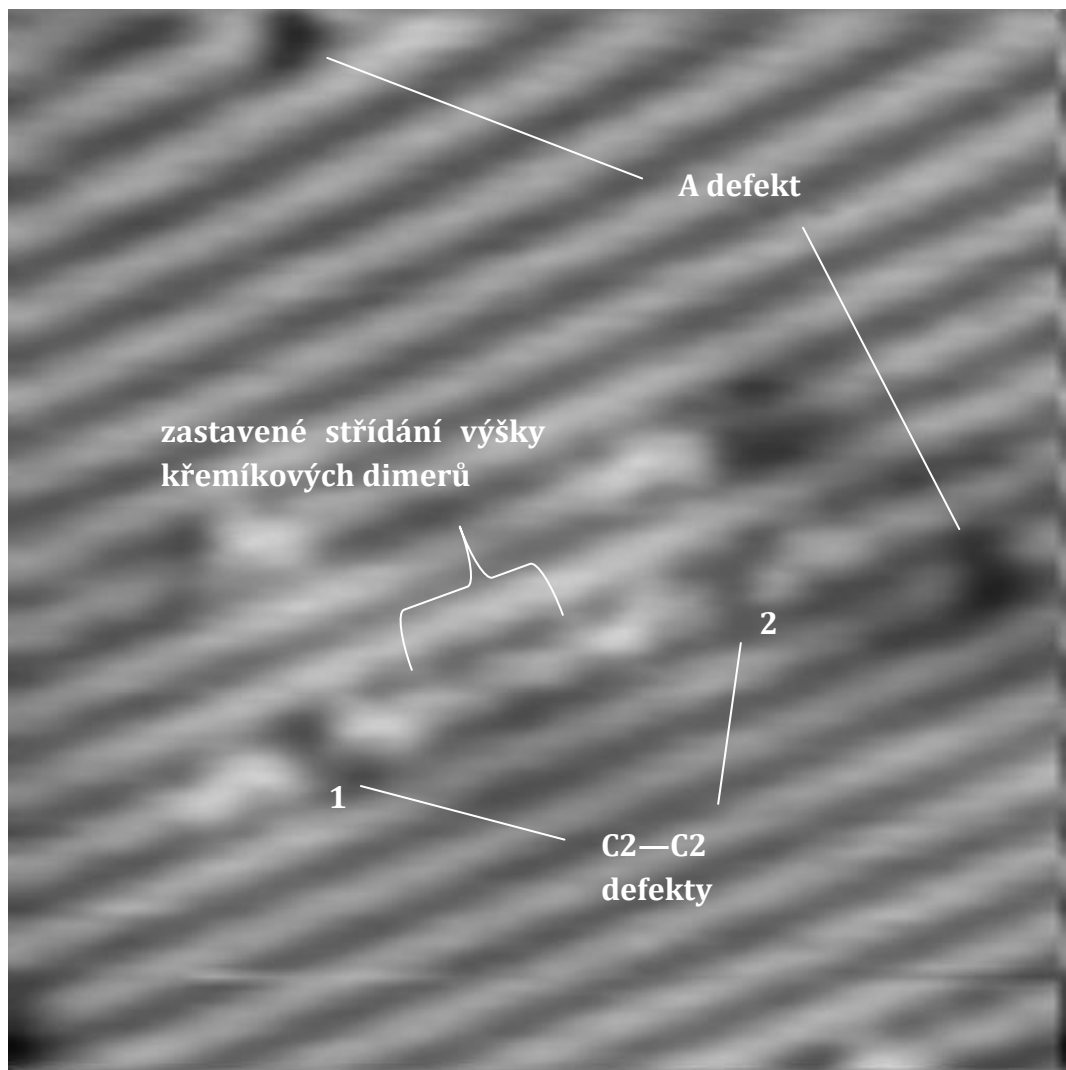
V úseku dimerového řádku mezi oběma C defekty je navíc možné pozorovat, že „zamrzla“ oscilace křemíkových dimerů (srovnej kap. 5.2). Tato oblast však ve standardních snímcích není vidět — mapování lokální hustoty stavů je totiž méně citlivé na kvalitu hrotu než vytváření standardního STM snímku.

Obrázek 25 je mapa lokální hustoty stavů vytvořená nad indiovým řetízkiem při napětí na vzorku $-0,8$ V. V okolí řetízku lze pozorovat tři C3 defekty. Pod LDOS mapou se nalézají STM snímky (obr. 26 a 27) vytvořené před a po mapě. Z obr. 27 je vidět, že se při vytváření LDOS mapy zhoršila kvalita hrotu.

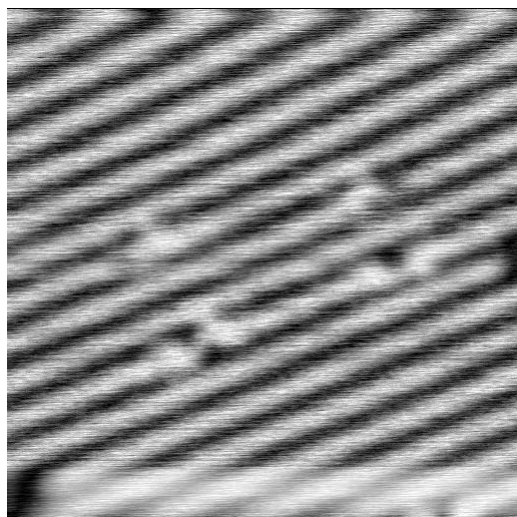
Při měření LDOS nad indiovými řetízky se řetízky velmi často rozpadají, což bohužel znesnadňuje mapování jejich lokální hustoty stavů.



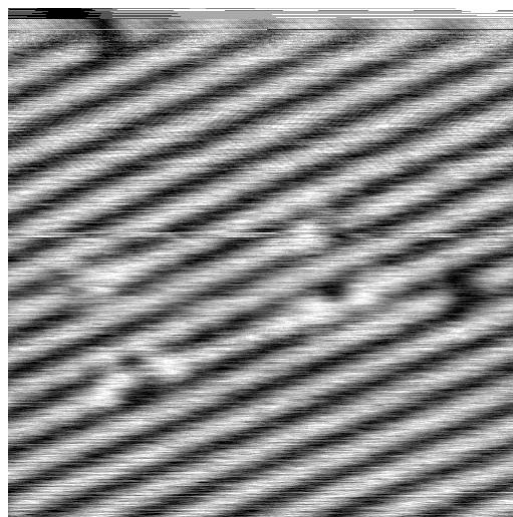
Obrázek 21: vlevo — LDOS mapa nad C2—C2 defekty vytvořená při napětí $-0,3$ V; vpravo — snímek STM při napětí $-0,3$ V předcházející vytvoření LDOS mapy.



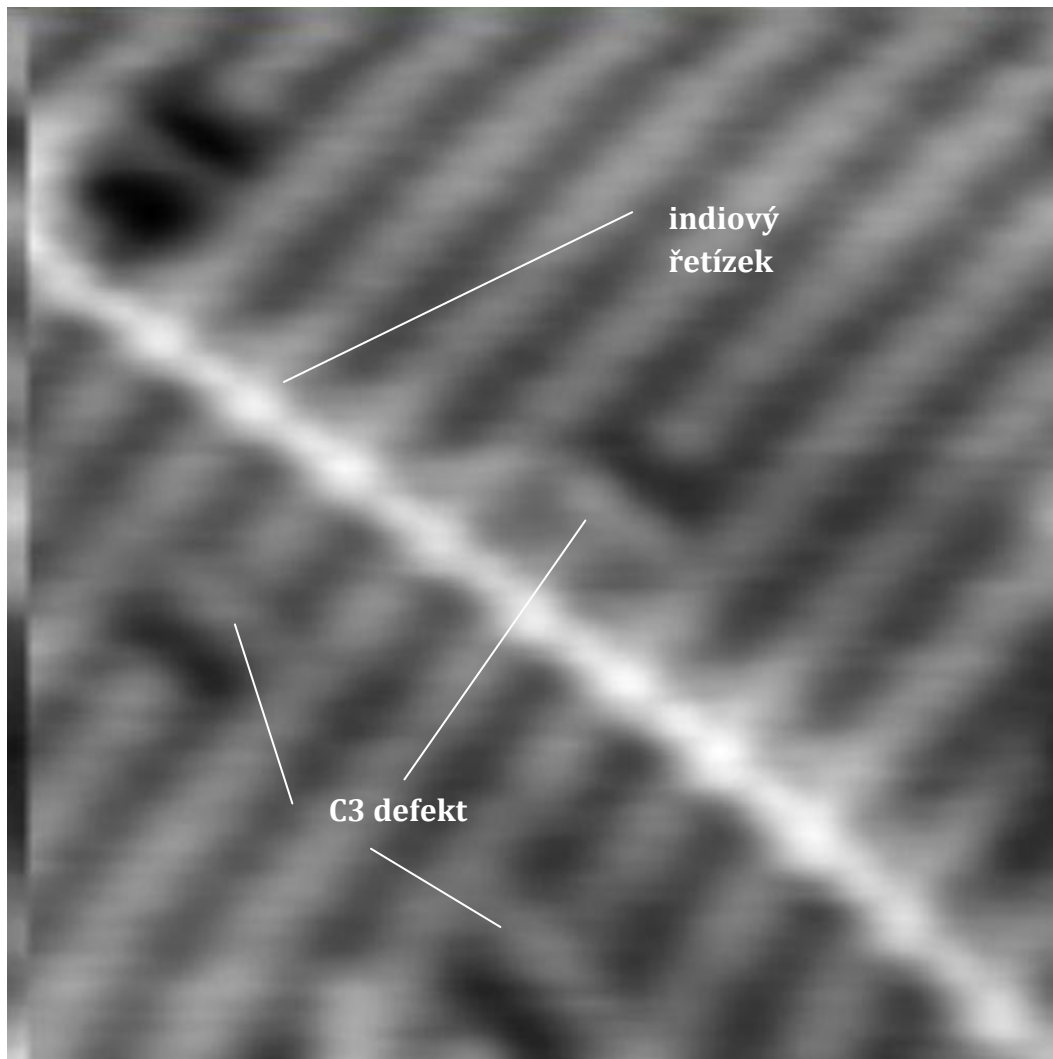
Obrázek 22: Mapa lokální hustoty stavů vytvořená nad A a C2—C2 defekty při napětí -2 V. Defekt označený 1 změnil v průběhu měření svou konfiguraci, defekt 2 se pravděpodobně v průběhu měření nezměnil.



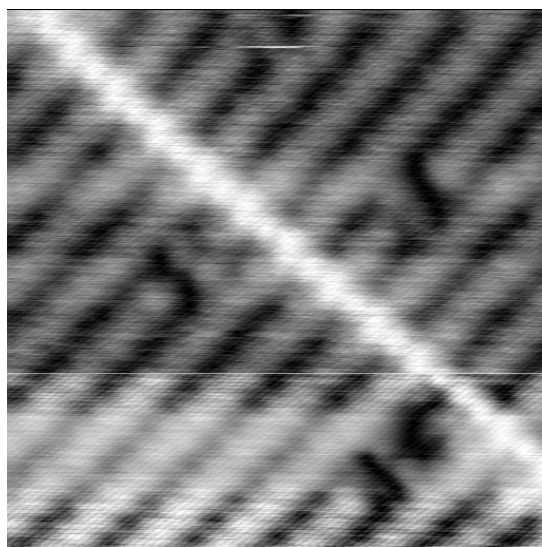
Obrázek 23: Snímek STM předcházející vytváření LDOS mapy (obr. 21).



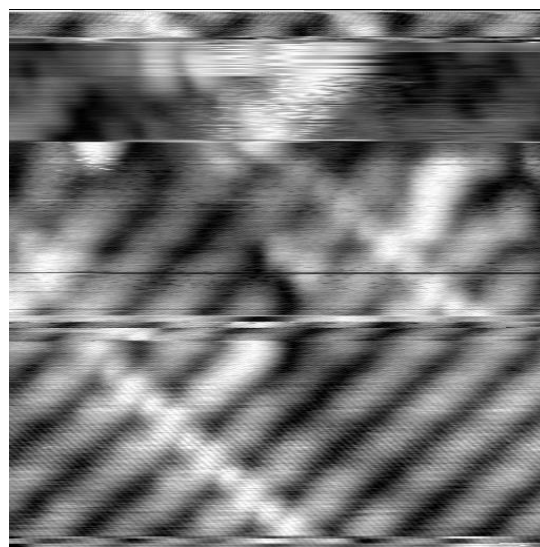
Obrázek 24: Snímek STM vytvořený po vzniku LDOS mapy (obr. 21).



Obrázek 24: Mapa lokální hustoty stavů měřená nad indiovým řetízkem při napětí $-0,8$ V.



Obrázek 25: Snímek z STM předcházející vytvoření mapy LDOS (obr. 24).



Obrázek 26: Snímek z STM vytvořený po mapě LDOS (obr. 24).

9. Závěr

Nejprve jsme metodou STM zkoumali připravený vzorek india na povrchu Si(100)-(2×1). V průběhu zkoumání tohoto povrchu jsme v různých místech měřili lokální hustoty stavů. Ty byly graficky zpracovány a na jejich základě byla diskutována elektronická struktura křemíku, indiových řetízků a C defektů. Elektronická struktura křemíku se výborně shodovala s dřívějšími experimenty.

Bylo zjištěno, že indiové řetízky mají širší zakázaný pás než čistý povrch a jsou tedy nevodivé, zatímco defekty typu C v povrchovém zakázaném pásu vytváří další stavy a jsou tedy vodivější než čistý povrch.

Nakonec se podařilo vytvořit mapy lokální hustoty stavů nad C2—C2 defekty a nad indiovým řetízem. Při měření LDOS map nad indiovými řetízky však velmi často docházelo k rozpadu řetízků.

Během studia a získávání dat a jejich analýzy jsem se blíže seznámil s vlastnostmi povrchů, jejich elektronickou strukturou, způsobem vyhodnocování moderních experimentů, přičemž jsem si prohloubil znalosti práce s programem Origin, a samozřejmě s metodou STM/STS.

Mapování hustoty stavů se dostává do popředí zájmu v analýze povrchů a lze očekávat, že významným způsobem přispěje k lepšímu pochopení jejich vlastností. Pro svou vysokou časovou náročnost, tedy požadavky na stabilitu hrotu, však jejímu vývoji bude muset předcházet (nebo souběžně s ním probíhat) zdokonalování přípravy hrotů.

10. Citovaná literatura

- Dai X.-Q., Ju W.-W., Wang G.-T., Xie M. H. (2004): First-principles study of indium on silicon (100)—the structure, defects and interdiffusion. *Surface Science* , str. 78.
- Hamers R. J. (1994): STM on Semiconductors. (Güntherodt H. J., Wiesendanger R., Editoři) v *Scanning Tunneling Microscopy I — General Principles and Applications to Clean and Adsorbate-Covered Surfaces*, 78—95.
- Hata K., Ozawa S., Shigekawa H. (1999): Metastable and excited states of the C defects of Si(001). *Surface Science*, 140—148.
- Javorský J. (2006): Diplomová práce. 2006
- Nishizawa, M. (2002): Origin of type-C defects on the Si(100)-(2x1) surface. *Physical Review B*.
- Okano S., Oshiyama A. (2004): A new alternative model of type-C defects on Si(100) surfaces. *Surface Science*, 272—279.
- Soethout L. L., van Kempen H., van de Walle G. F. (1990): *Scanning Tunneling Microscopy: A mature Surface-Science Technique*. Academic Press, Inc.
- Stroscio J. A. (1993): *Scanning Tunneling Microscopy*. Academic, San diego.
- The Si(100)-(2x1) Reconstruction*. (2003). Získáno 27. května 2007, z An Introduction to Surface Chemistry:
http://www.chem.qmul.ac.uk/surfaces/scc/scat1_6a.htm