



**MATEMATICKO-FYZIKÁLNÍ  
FAKULTA**  
Univerzita Karlova

## **BAKALÁŘSKÁ PRÁCE**

Michal Szabo

**Studium adsorpce a pohyblivosti molekul ftalocyaninů na  
pasivovaném povrchu křemíku při snížené teplotě pomocí STM**

Katedra fyziky povrchů a plazmatu

Vedoucí bakalářské práce: doc.RNDr.Ivan Ošťaďal, CSc.

Studijní program: Obecná fyzika

Studijní obor: Fyzika

Praha 2019

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

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

V ..... dne..... podpis

Ďakujem Doc. RNDr. Ivanovi Ošťádalovi, CSc. za veľkú trpezlivosť, strávený čas a každú radu, ktorú mi počas experimentov a písania tejto práce dal. Ďalej ďakujem Doc. RNDr. Pavlu Sobotíkovi, CSc. a Doc. RNDr. Pavlu Kocánovi, PhD za všetky praktické rady počas merania.

Název práce: Studium adsorpcie a pohyblivosti molekul ftalocyaninů na pasivovaném povrchu křemíku při snížené teplotě pomocí STM

Autor: Michal Szabo

Katedra / Ústav: Katedra fyziky povrchů a plazmatu

Vedoucí bakalářské práce doc.RNDr.Ivan Ošřádal, CSc.

Abstrakt: Práce sa zaoberá prípravou experimentu pre štúdium adsorpcie molekul ftalocyanínu na povrchu křemíka pasivovaného cínovou rekonštrukciou. Hlavnou používanou experimentálnou technikou je zobrazovanie povrchu skenovacím tunelovým mikroskopom (STM). Okrem úvodu do študovanej problematiky sa práca venuje metóde a konštrukcii STM, charakteristike experimentálneho ultravakuového (UHV) systému a jednotlivým krokom pri príprave vzoriek pre meranie v STM. V rámci prípravy vzoriek boli prvýkrát na inovovanom zariadení testované všetky potrebné operácie, prevedené kalibrácie žihania křemíkového substrátu a depozičnej rýchlosti. Pomocou STM bola skúmaná štruktúra povrchu Si(111) 7×7 a spresnené podmienky pre prípravu v novom systéme. Pomocou STM boli vyhodnotené výsledky pri optimalizácii prípravy pasivovaného povrchu. Získané výsledky sú dôležité pre pokračovanie experimentov v rámci výskumu v oblasti prípravy molekulárnych štruktúr na povrchu křemíka.

Klíčová slova: Povrch Si(111)7×7, rekonštrukcia Si(111)-Sn( $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ ) R30°, STM, vakuové naparovanie, adsorpcia, ftalocyanín

Title: STM study of adsorption and mobility of phthalocyanine molecules on passivated silicon surfaces at lower temperatures

Author: Michal Szabo

Department: Department of Surface and Plasma Science

Supervisor: doc.RNDr.Ivan Ošřádal, CSc., Department of Surface and Plasma Science

Abstract: The thesis deals with an experiment for studying adsorption of phthalocyanine molecules on silicon surface passivated by a tin reconstruction. The main technique used for imaging surface is scanning tunneling microscopy (STM). The work contains a brief introduction to the studied problem. It deals with the STM method and STM construction. The used ultra-vacuum experimental system is characterized together with particular steps at sample preparation for STM measurements. During the sample preparation all necessary operations were tested on the newly modified system and calibration measurements of sample annealing and tin deposition were performed. A structure of the prepared surface Si(111) 7×7 was investigated by STM and conditions for the preparation in the new system were specified. STM images were used for an evaluation of results at optimizing preparation of the passivated surface. Obtained results are important for further experiments in frame of a research focused on growing molecular structures on silicon surfaces.

Keywords: Surface Si(111)7×7, reconstruction Si(111)-Sn( $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ ) R30°, STM, vakuové naparovanie, adsorption, phthalocyanine

# Obsah

Úvod	6
<b>1 Skenovací tunelový mikroskop</b>	<b>9</b>
1.1 Princíp funkcie	9
1.2 Konštrukcia STM	10
1.3 Priebeh merania a spracovanie obrázkov	13
1.4 Hroty a ich výroba	14
1.5 Čistenie a príprava hrotu na povrchu monokryštálu Pt	16
<b>2 Kremík</b>	<b>17</b>
2.1 Povrch kremíku Si(111)	17
2.2 Rekonštrukcia Si(111)7×7	18
2.3 Pasivovaný povrch Si (111)-( $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ )R30°	19
<b>3 Ftalocyaníny</b>	<b>20</b>
3.1 Základné vlastnosti	20
3.2 Ftalocyaníny na povrchu	21
<b>4 Experiment</b>	<b>23</b>
4.1 Odplynenie aparatury	23
4.2 Príprava vzorky	24
4.2.1 Príprava rekonštrukcie Si(111)7×7	25
4.2.2 Príprava povrchu kremíku pasivovaného cínom s rekonštrukciou ( $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ )R30°	30
<b>5 Záver</b>	<b>34</b>
<b>Zoznam použitej literatúry</b>	<b>35</b>
<b>Zoznam skratiek</b>	<b>36</b>

# Úvod

Progresívny výskum v oblasti nanotechnológií umožnil rýchlejší vývoj v niektorých oblastiach ako napríklad v elektronike alebo medicíne. V elektronike platí tzv. Moorov zákon, podľa ktorého sa hustota tranzistorov na čipe zdvojnásobí každých 18 mesiacov. Dnes sme svedkom rozvoja tzv. molekulárnej elektroniky, ktorá sa zaoberá náhradou klasických polovodičových štruktúr za využitia vhodných molekúl. Dôvodom tohto záujmu je možnosť ďalšej minimalizácie rozmerov aktívnych prvkov na čipe.

Keďže sa dnešná elektronika zakladá hlavne na kremíkových technológiách, je vhodné skúmať molekulárne štruktúry, ktoré môžu tvoriť napríklad molekuly ftalocyanínov na povrchu kremíku.

Štúdium vytvárania molekulárnych štruktúr a ich vlastností spadá do oblasti fyziky povrchov. Opiera sa o množstvo experimentálnych techník v podmienkach UHV (ultra high vacuum - ultravysoké vákuum). Ide hlavne o metódy prípravy definovaných povrchov vákuovým naparovaním a metódy pre skúmanie morfológie molekulárnych štruktúr s atomárnym rozlíšením. Pri príprave usporiadaných molekulárnych štruktúr je nevyhnutné pasivovanie vysokej chemickej reaktivity povrchu kremíku, aby sa zachovala povrchová pohyblivosť molekúl nanesených na povrch. Toto sa dá dosiahnuť vhodnou rekonštrukciou povrchu s účasťou atómov kovu (napr. Tl, In, Sn).

Vhodnou metódou pre získanie informácií o povrchu je skenovacia tunelová mikroskopia (STM – scanning tunneling microscopy), ktorá umožňuje zobrazovanie povrchových štruktúr s potrebným rozlíšením a tiež pozorovanie (záznam) povrchových procesov v časovom okne danom rýchlosťou skenovania, respektíve šírkou frekvenčného pásma zosilňovača tunelového prúdu.

Táto práca nadväzuje na doteraz získané výsledky vo skupine tenkých vrstiev na KFPP. Molekuly ftalocyanínov na pasivovaných povrchoch sú pri izbovej teplote vysoko pohyblivé medzi plytkými minimami adsorpčnej energie a pri malom pokrytí sa adsorbujú na povrchových defektoch. Keďže je povrchová difúzia tepelne aktivovaný proces, je pri dostatočnom znížení teploty vzorky možné preskoky molekúl na danom povrchu dostatočne spomaliť a to aspoň do takej miery, aby sme ich boli schopní zaznamenávať v reálnom čase. Niektoré typy ftalocyanínov sa na povrchových defektoch neviažu úplne stabilne a pri izbovej teplote sa v STM zobrazujú ako rozmazané objekty (tzv. „fuzzy“ zobrazenie) a nie je možné jednoznačne identifikovať adsorpčnú konfiguráciu na povrchovom defekte. Ak je príčinou daného javu tepelne aktivovaný pohyb molekuly medzi dvoma adsorpčnými minimami, je šanca pri nízkej teplote pozorovať tieto preskoky spomalene.

Práca je zameraná na štúdium adsorpcie ftalocyanínov obsahujúcich v centre atóm medi (CuPc) na povrchu kremíku pasivovanom atómami cínu vo forme rekonštrukcie  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ . Nadväzuje na diplomovú prácu Mgr. Jiriho Doležala [2], ktorá obsahuje niekoľko experimentálnych výsledkov a meranie pomocou STM pri izbovej teplote. V rámci bakalárskej práce bol zároveň testovaný novo upravený experimentálny systém, umožňujúci prevedenie všetkých čiastočných operácií súvisiacich s prípravou povrchov a depozíciou organických molekúl. Ultravákuová aparátúra s manipulátormi umožňuje priebežnú kontrolu

pomocou STM a zároveň finálne meranie pri znížených teplotách. Behom testovania bolo nutné previesť niekoľko kalibrácií a hľadať optimálne režimy operácií. Postupy používané v STM systéme, v ktorom boli prevádzané doterajšie experimenty, je možno použiť len ako orientačné údaje, vzhľadom k úplne inému riešeniu držiaku vzorky a usporiadaniu vyparovadiel molekúl. Výsledky majú zásadnú dôležitosť pre efektívne využívanie nového zariadenia v budúcnosti.

## Zadání práce

Téma práce vychází z řady výsledků získaných v laboratoři STM během studia ftalocyaninů na kovem (In, Sn, Tl) pasivovaných povrchích. Planární molekuly Pc jsou při pokojové teplotě na pasivovaných povrchích značně pohyblivé mezi mělkými minimy adsorpční energie a stabilně se adsorbují výlučně na povrchových defektech. Pro zkoumání mechanismu samouspořádání a stability adsorpce je potřebné mít informaci o vazbě molekuly k povrchu. Po depozici molekul na povrch při snížené teplotě je možné pomocí STM zobrazovat a zkoumat již nepohyblivé molekuly nebo jejich „zpomalené“ přeskoky mezi adsorpčními pozicemi. Konkrétní cíle práce jsou :

1. Porozumět principu měření pomocí STM a interpretaci obrazu.
2. Seznámení se s průběhem ultravakuového experimentu (příprava vzorku s pasivovaným povrchem, chlazení vzorku a měření pomocí STM).
3. Příprava a měření pro vybranou kombinaci Pc a povrchu.
4. Analýza získaných výsledků.



# 1 Skenovací tunelový mikroskop

## 1.1 Princíp funkcie

Skenovací tunelový mikroskop (STM – scanning tunneling microscop) je veľmi dobrý nástroj ku štúdiu povrchu pevných látok, ktorý bol prvý krát zostrojený G.Binnigom a H. Rohrerem, ktorí dostali v roku 1986 Nobelovu cenu za fyziku.

STM je založený na tunelovom jave. Priblížením vodivého hrotu ku vodivému povrchu vzorku na vzdialenosť niekoľkých desiatin nanometrov začne po aplikácii napätia medzi hrotom a vzorkou tiecť tunelový prúd. Pre veľkosť tunelového prúdu  $I$  platí [12]

$$I = UA(U) \exp\left(-2h \frac{\sqrt{2m\varphi}}{h}\right), \quad (1)$$

kde  $U$  je napätie medzi elektródami,  $A(U)$  vyjadruje závislosť tunelového prúdu na napätí,  $h$  je vzdialenosť elektród a  $\varphi$  je stredná výška bariéry, ktorú musia elektróny o hmotnosti  $m$  prekonať.

Exponenciálna závislosť prúdu na vzdialenosti elektród umožňuje veľmi vysoké vertikálne rozlíšenie, a to asi  $10^{-3}$  nm. Ak sa zväčší vzdialenosť medzi oboma elektródami o 0,1 nm, poklesne tunelový prúd o jeden rád.

Hrot je pripevnený na piezoelektrické meniče polohy, ktoré umožňujú nezávislý pohyb vo smeroch  $x, y$  a  $z$ .  $Z$ -ová piezokeramika je zapojená do obvodu spätnej väzby. Podľa toho, ako meranie prebieha, rozlišujeme dva základné módy, a to:

**A, mód konštantnej výšky** Pri tomto móde je konštantná  $z$ -ová súradnica hrotu a napätie medzi oboma elektródami. Výhodou oproti módu konštantného prúdu je jeho väčšia rýchlosť rastrovania povrchu, keďže pri ňom nie je použitá spätná väzba. Nevýhodou je, že pri tomto móde je väčšie riziko kolízie hrotu so vzorkou. Toto riziko sa ale dá odstrániť zrovnaním roviny  $xy$ .

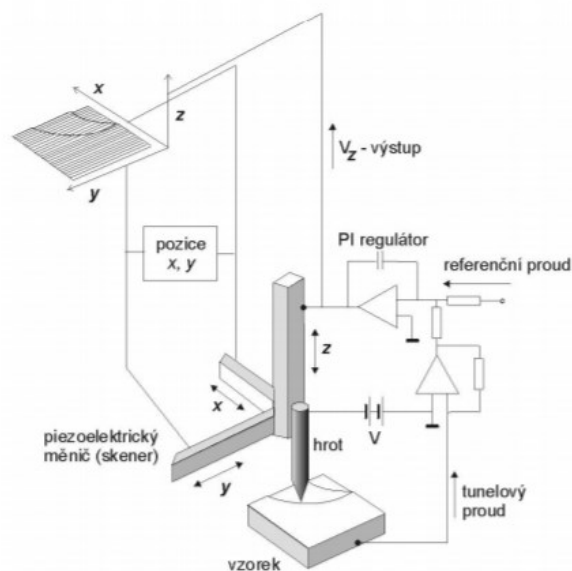
**B, mód konštantného prúdu** pracuje s konštantnou hodnotou tunelového prúdu medzi hrotom mikroskopu a sledovaným povrchom vzorku. Kompenzácia zmeny prúdu v priebehu skenovania sa prevádza zmenou vzdialenosti hrotu od povrchu pomocou meniča polohy – skeneru riadeného elektronickými obvodmi spätnej väzby. Záznam polohy hrotu pri tomto režime odpovedá približne topografii povrchu – STM zobrazuje povrch v reálnom priestore. Táto interpretácia je správna len do istej miery, pretože veľkosť prúdu tunelujúcich elektrónov závisí okrem vzdialenosti aj na hustote elektrónových stavov hrotu a vzorky pri danej energii, ktorá je určená zvoleným napätím. Zobrazenie v STM teda obsahuje súčasne topografickú a elektronickú informáciu o povrchu.

Vlastnosti STM :

- Veľké rozlíšenie (až atomárne rozlíšenie vzorku)
- Možnosť využitia v rôznych prostrediach
- Vytváranie 3D obrazu v reálnom priestore
- Vysoká citlivosť na vibrácie okolia
- Výsledný obrázok je malý

## 1.2 Konštrukcia STM

Zariadenie STM sa skladá z meracej hlavy, elektronickej jednotky pre tvorbu ovládacích signálov, ktoré riadia činnosť hlavy a programového vybavenia, ktoré ovláda všetky funkcie elektronickej jednotky. Súčasťou hlavy je piezoelektrický skener s hrotom, lineárny motor (Inchworm) pre hrubé priblíženie hrotu k povrchu vzorky, držiak vzorky, pružinový systém s magnetickým tlmením pre elimináciu vibrácií z okolia. Meracia hlava STM spolu s popismi je zobrazená na obr.4 a obr.5. Skener zabezpečuje pohyb hrotu nad vzorkou. Napätia na elektródy skenera sa generujú v elektronickej jednotke, výška hrotu nad povrchom vzorky je riadená regulačnou slučkou na základe porovnania tunelového prúdu s hodnotou nastavenou v ovládacom programe.

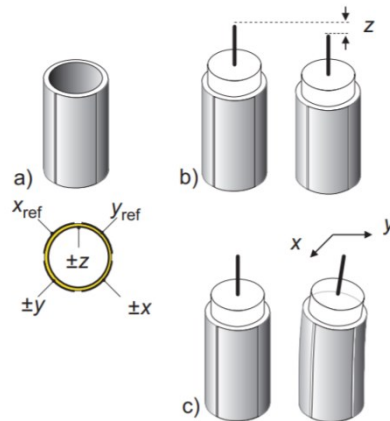


Obr.1: Schéma zapojenia STM. Hrot, ktorý je pripevnený na tri piezokeramické meniče umožňujúce pohyb vo smere os x,y a z. Z – ová piezokeramika je zapojená do obvodu so spätnou väzbou. Prevzaté od doc. Ošťádala.

Elektronika ovládajúca STM zahrnuje predzosilňovač tunelového prúdu umožňujúci jeho meranie v rozsahu 0,01 až 10nA. Ďalej musí obsahovať elektroniku ovládajúcu pohyb hrotu nad vzorkou a spätnoväzobná slučka je realizovaná digitálne pomocou samostatnej procesorovej karty.

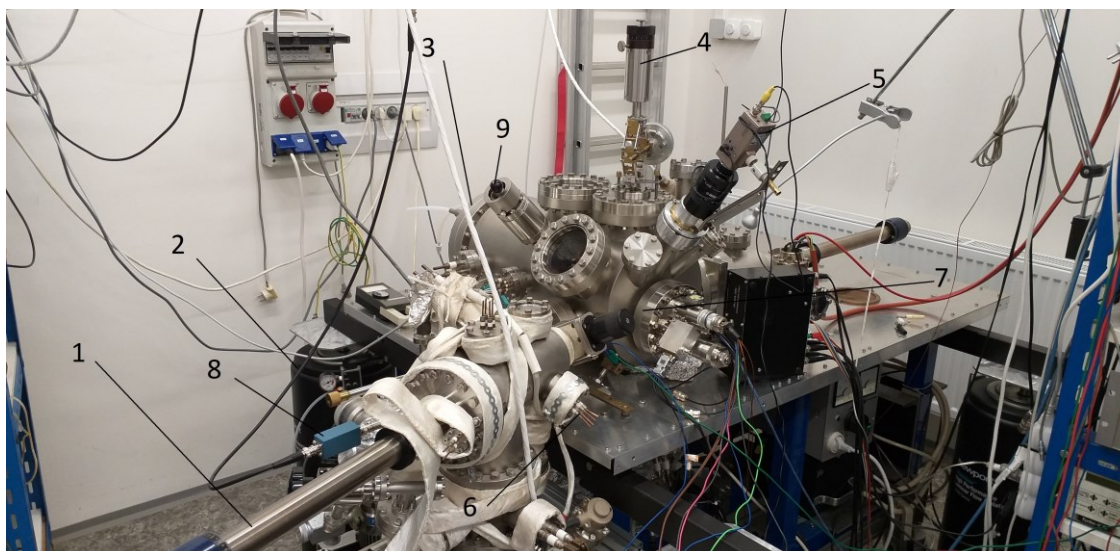
Problém pri každom meraní s STM sú mechanické otrasy, ktoré sa prenášajú na vzorku a hrot. Pružinové tlmiče vibrácií sú ešte doplnené pneumatickými tlmiacimi „nohami“, na ktorých stojí celý experimentálny systém (viď.obr.3).

Systém, na ktorom boli experimenty realizované, bol zhotovený v skupine tenkých vrstiev na Katedre fyziky povrchov a plazmy na MFF UK.



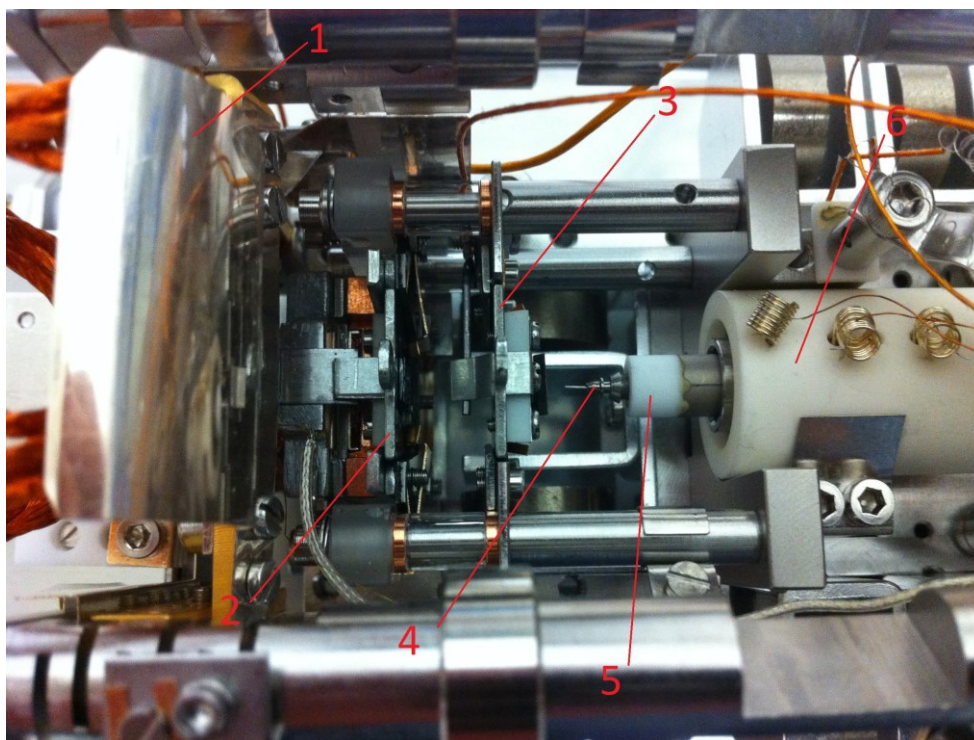
Obr.2: Piezoelektrický trubičkový menič(skener) – (a) usporiadanie elektród, ktoré umožňuje pohyb v smere osy  $z$  (b) a v rovine  $xy$  (c).

Prevzaté od doc. Ošťaďala.



Obr.3: Aparatúra zhotovená skupinou tenkých vrstiev na KFPP MFF, prevzaté od doc. Ošťaďala

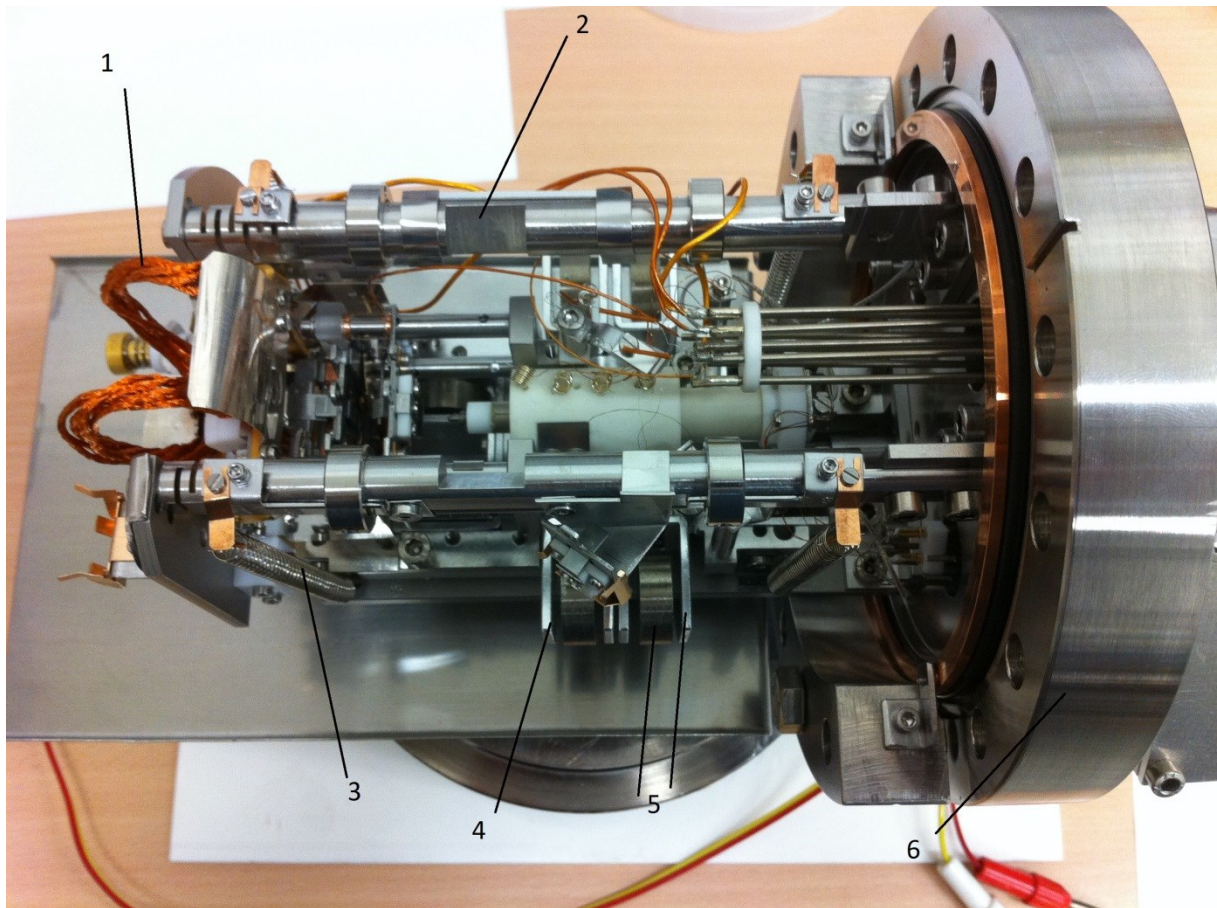
Popis obrázku: 1 - prípravná komora, 2 – tlmič vibrácií, 3 – kryopanel, 4 –manipulátor , 5 – kamera, 6 – vyparovadlá pre ftalocyanín, 7 – hlava STM, 8 - zariadenie pre meranie hmotnosti deponovanej látky (kmitajúci kryštál) , 9 – ionizačný vakuomer



Obr.4: Meracia hlava STM, popis :

1 – teplotný štít, 2 – držiak so vzorkou, 3 – Pozícia pre čistenie hrotu elektrónovým bombardom, 4 – feromagnetická kapsľa s volfrámovým hrotom, 5 – skener, 6 – Inchworm  
Prevzaté od doc. Ošťaďala





Obr.5: Meracia hlava STM, popis:

1 – Medené zväzky chladiaceho systému, 2 – nosné tyče pre zavesenie stolíku so systémom STM , 3 – špirály pružinového zavesenia stolíku mikroskopu , 4 – magnetické tlmenie, 5 – CoSm magnety, 6 – nosná príruha DN 100 CF

Prevzaté od doc. Ošťaďala

### 1.3 Priebeh merania a spracovanie obrázkov

Ovládací program v počítači, ktorý komunikuje prostredníctvom elektronickej jednotky s meracou hlavou STM, nám umožňuje nastaviť všetky dôležité parametre pre sledovanie daného povrchu. Ako prvé je nutné priblížiť sa hrotom ku vzorke. Posuv nahrubo umožňuje lineárny motor, tzv. Inchworm. V programovom prostredí je možné nastaviť presne definovanú rýchlosť približovania. Ak sa hrot priblíži ku vzorke na vzdialenosť, v ktorej už dokáže operovať skener, odpojí sa lineárny motor (sme v „kontakte“) a regulačné obvody udržiavajú hrot v pozícii danej nastavením tunelového prúdu. Potom je možné vybrať na ploche povrchu miesto, na ktorom chceme skenovať. Charakteristicky má toto miesto plochu  $200 \times 200 \text{ nm}$ , a po nájdení vhodného miesta je možné plochu zmenšiť, ideálne až na rozmery  $20 \times 20 \text{ nm}$ . Počas celého merania môžeme meniť miesto, na ktorom skenujeme, rýchlosť skenovania, hodnotu tunelového prúdu, hodnotu napätie, sklon roviny a iné parametre. Program, v ktorom celé skenovanie prebieha, nám nakoniec dá 4 súbory, z ktorých dva s príponou .jpg vyjadrujú „forward“ a „backward“ zobrazenie, s príponou .inf v ktorom sú

uložené všetky dôležité informácie ako použité napätie a prúd a nakoniec s príponou .jpg, ktorý sa ďalej spracováva pomocou prostredia pre úpravu obrazových dát zvaného Gwyddion. Tento program nám umožňuje zvýšiť kontrast vzorky, vyrovnat' riadky alebo doladiť detaily ako je pridanie mierky a popisu obrázku. Týmto spôsobom sme spracovali obrázky pri každom meraní.

## 1.4 Hroty a ich výroba

Významnou časťou celého mikroskopu je hrot, od ktorého závisí presnosť celého merania. Najčastejší materiál z ktorého sa hrot vyrába je volfrám, respektíve zliatina platiny a irídia (PtIr).

Volfrám – oceľovo sivý až biely tvrdý kov – je významný hlavne kvôli svojej teplote tavenia, ktorá je asi 3400 °C [10]. Jedna z nepriaznivých vlastností volfrámu je jeho pokrývanie vrstvičkou oxidu volframičitého ( $WO_2$ ) na vzduchu.

Medzi používané metódy prípravy hrotu z volfrámu patrí chemické leptanie, elektrochemické leptanie a príprava hrotu mechanickým strihaním. Posledná spomínaná metóda je síce najrýchlejšia, ale málo efektívna, keďže je malá pravdepodobnosť, že pripravený hrot bude vhodný na meranie (bude mať vhodný polomer krivosti).

Bežne využívaná metóda pre prípravu hrotu je elektrochemické leptanie. Na rozdiel od chemického leptania je celý proces riadený elektrickým napätím privedením medzi hrot (anódu) a nerezovú elektródu (katódu) ponorenú v chemickom roztoku. Polomer krivosti je charakteristicky asi 10 až 50nm a v ideálnom prípade je hrot zakončený jedným atómom.

Podľa toho, či v priebehu leptania dochádza k výmene roztoku, rozlišujeme tieto dva druhy metódy elektrochemického leptania

**Konvenčná statická metóda** – u tejto metódy nedochádza k výmene roztoku, čo vedie ku zníženiu koncentrácie roztoku v oblasti leptania hrotu – zníženie leptacej rýchlosti.

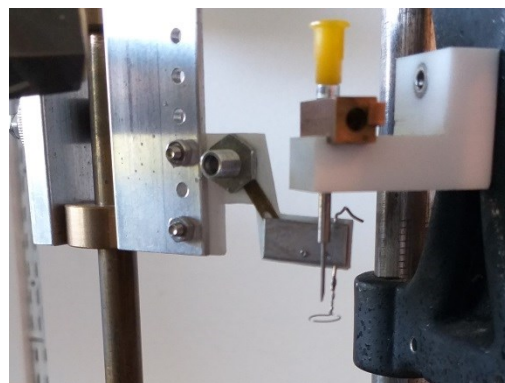
**Dynamická metóda** : táto metóda spočíva v plynulom prietoku roztoku, čo zabraňuje poklesu koncentrácie roztoku v oblasti leptania hrotu – zvýšenie leptacej rýchlosti oproti statickej metóde.

Skupina Tenkých vrstiev disponuje zariadením, ktoré umožňuje presne definovaný a opakovateľnú výrobu hrotov leptaním. Ako leptací prostriedok sa používa dvojmolárny roztok NaOH a priebeh leptania je možné sledovať lupou (viď. obr.6).

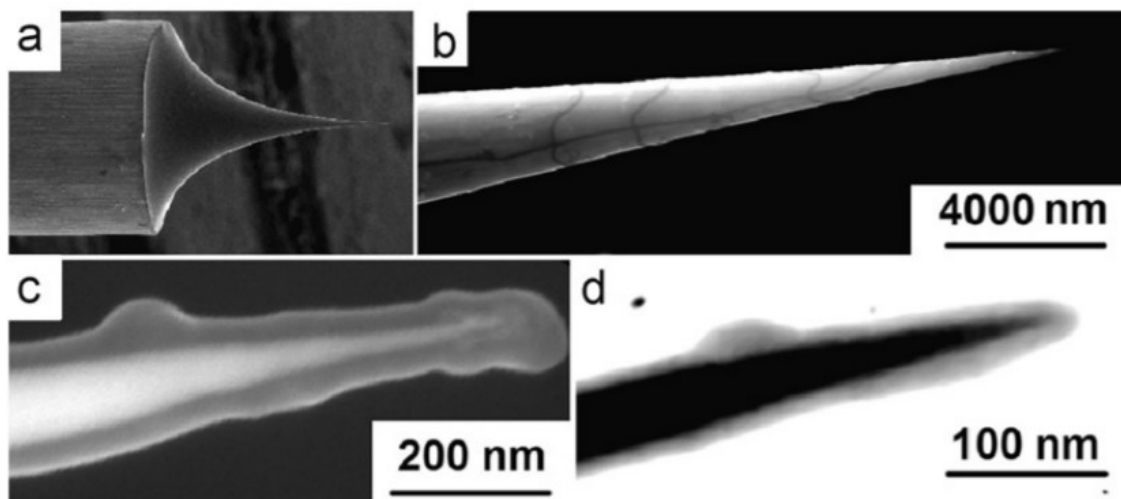
Proces výroby hrotu statickou metódou je nasledovný :

0. Pred samotnou prípravou hrotov je nutné vyrobiť tzv. polotovary, z ktorých sa následne vyrábajú hroty určené k ďalšiemu meraniu. Najprv sa nastrihajú 7,2 mm dlhé kúsky wolfrámoveho drôtu. Zúžia sa konce na tej strane, kde nebude hrot a jeden koniec sa ponorí 1,5 mm do roztoku a nechať sa leptať 20 až 40 sekúnd na napätí 12V. Opačný koniec sa ponorí do roztoku 4 mm a odleptáva sa na napätí 24V. Po každej operácii sa hrot oplachuje v horúcej destilovanej vode.

1. Pripravíme si tri kadičky s destilovanou vodou a dve s liehom. Tieto kadičky uložíme do pece s nastaviteľnou teplotou.
2. Pripravený polotovár sa vloží do nerezového injekčnej ihly s vnútorným priemerom 0,4mm a privádza sa na neho kladné napätie. Záporné napätie sa privádza na nerezové očko o priemere 0,5mm s nožičkou. Celé leptanie prebieha vo stojane ktorý umožňuje definovaný vertikálny posuv.
3. Očkom sa dotkneme hladiny a trocha ho povytiahneme nahoru, aby hladina v ňom bola vyššie než okolo. Drôtik by mal mieriť doprostred očka a kolmo k hladine, aby bol hrot symetrický. Polotovár sa ponára asi 1,5mm pod hladinu. Pripravené hroty musia mať presnú dĺžku 5,5 mm.
4. Pre zapnutie leptacieho obvodu je nutné mať stiahnutý potenciometer. Po spustení a rozsvietení zelenej kontrolky vytočíme potenciometer na maximum, pričom voltmeter by mal ukázať asi 7,2V. Potenciometrom nastavíme 5,75V a necháme leptať. Do obvodu je zapojená el.obvod, ktorý reaguje na náhlu zmenu prúdu ku ktorej pride v momente odpadnutia špičky. Správne vyleptaný hrot obvykle vypína pri napätí okolo 2V.
5. Ihned po ukončení leptania je treba hrot vybrať z rozotku a umyť ho v niekoľkých lázniach zahriatych tesne pod bodom varu. Používa sa nasledovný sled kadičiek: voda – etanol – voda – voda – etanol. Posledná lázeň musí byť liehová, pretože sa lieh rýchlejšie odparuje. Presnosť tejto metódy závisí na koncentrácií použitého roztoku, použitom napätí a, čo je najdôležitejšie, na rýchlosti odpojenia leptacieho obvodu. Prerušenie leptiaceho procesu je dosiahnuté pomocou elektronického obvodu, ktorý reaguje na náhlu zmenu prúdu po preleptaní volfrámového drôtku. Ideálny hrot by mal byť zakončený klastrom.



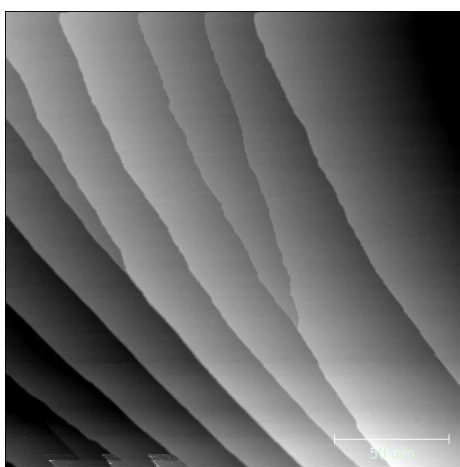
Obr.6: Zaradenie pre leptanie hrotu, vpravo detail nerezovej injekčnej ihly



Obr.7: Ukážky reálneho tvaru hrotu (a) snímok hrotu zhotovený pomocou SEM, ktorého polomer má veľkosť 0,3nm.  
 (b) – mikrokryštalická štruktúra vzorky zobrazená pomocou SEM  
 (c) a (d) – snímky hrotov s polomerom krivosti menším než 5nm znázorňujúce pokrytie hrotu vrstvičkou oxidu pomocou SEM a TEM. Prevzaté z [7].

## 1.5 Čistenie a príprava hrotu na povrchu monokryštálu Pt

Pre očistenie hrotu v podmienkach vákuá sme previedli opakovaný priechod hrotu nad atomárnymi schodmi na platinovom monokryštále, ktorý sa vo forme vzorky umiestni na hlavu STM. Tento povrch monokryštálu platiny sme získali opakovaním žihaním na teplotu 1 000 - 1200°C. Opakovaným priechodom hrotu nad hranami atomárnych schodov má za následok odstránenie nečistôt z vrcholu hrotu. Kvalita hrotu sa dá bezprostredne overiť podľa zobrazenia kovového povrchu.



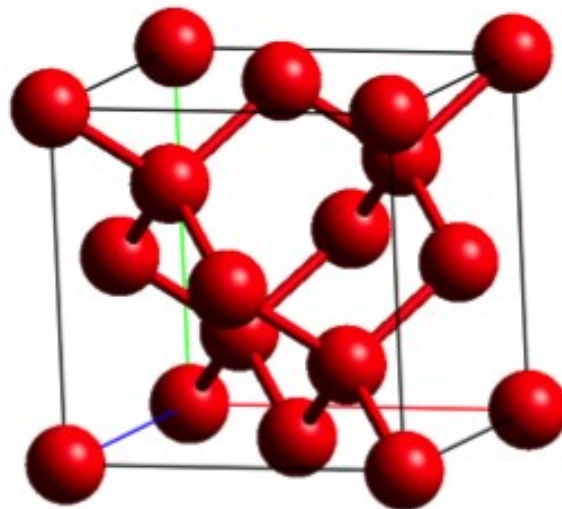
Obr.8: Atomárne schody na povrchu platiny. Obrázok vznikol skenovaním povrchu o rozmeroch 200×200nm a napätí 2 V



## 2. Kremík

### 2.1 Povrch kremíku Si (111)

Kremík je prvkom 4.skupiny a nachádza sa v tretej perióde periodickej tabuľky prvkov. Vďaka svojej dôležitosti pri výrobe skla a ako základný materiál pre výrobu elektronických súčiastok sa stal záujmom širokého výskumu. Má diamantovú kubickú kryštalovú štruktúru (viď.obr.9). Jeho mriežková konštanta  $a = 0,3571$  podľa [3]. Rezom kryštálu rôznymi kryštalografickými rovinami získame rôzne povrchy kremíku, napríklad Si (111), Si(100) alebo Si(110). Povrch Si(111) získame rezom kryštalografickou rovinou (111), teda hlavnou uhlopriečkou.



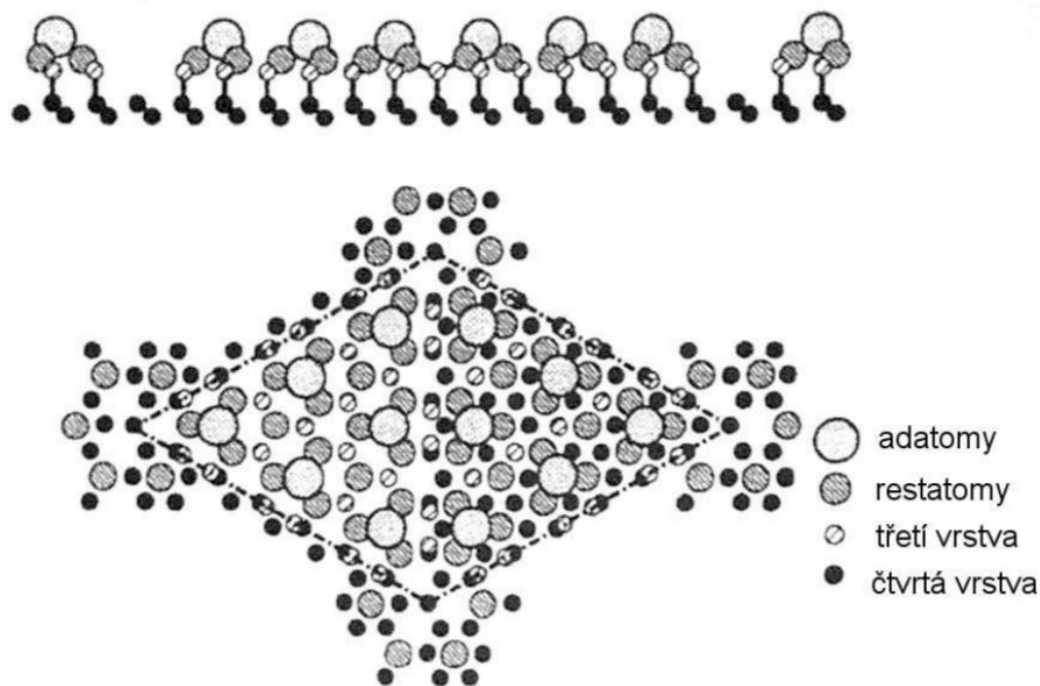
Obr.9: Diamantová kubická kryštalová mriežka kremíku, prevzaté z [6]

## 2.2 Rekonštrukcia Si(111)7×7

Wafery, z ktorých získavame povrch Si(111), sú z jednej strany pokryté presne definovanou oxidovou vrstvou, ktorá chráni tento povrch. Najideálnejší povrch, aký získame z tohto waferu po odstránení danej vrstvy oxidu je rekonštrukcia Si(111) – 7×7.

Jeden z modelov popisujúcich rekonštrukciu atómovo čistého povrchu kremíku Si (111) – 7×7 navrhol v roku 1985 Kunio Takayanagi. Ide o energeticky najvýhodnejšiu povrchovú štruktúru Si(111). Celý povrch je rozdelený na dve trojuholníkové polcely (Half Unit Cell - HUC), ktoré sa nazývajú U – unfaulted a F – faulted polcely. Tieto polcely nie sú rovnaké (čo je vidieť v STM a je spôsobené vyššou hustotou elektrónových stavov v F cele) ale sú pootočené o 180°. Každý adatom má jednu voľnú vrstvu (dangling bond), ktorá vyčnieva nad povrch vzorku. Rekonštrukcia 7×7 má celkovo 14 voľných väzieb na dve polcely, čo je dôvodom jej vysokej reaktivity.

Na obr.10 vidíme štruktúrny DAS (dimer-atom-stacking fault) model.



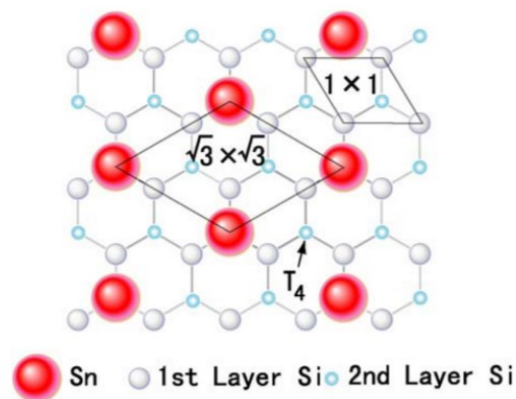
Obr.10: DAS model rekonštrukcie 7×7, medzi najvýznamnejšie atómy poslednej vrstvy sú atómy prvej vrstvy nazývané rohové (corner), respektíve stredové (center) adatomy, atómy druhej vrstvy nazývané restatomy. Stredové diery (corner holes) a miesta na spojnici adatomov susedných polciel stredovými a rohovými dimérmi. Obrázok a i popis je prevzatý z [1].

Keďže tento povrch má relatívne veľké množstvo nenasýtených väzieb, je veľmi reaktívny. Aby sa táto reaktivita znížila, pasivuje sa povrch vrstvou kovu, v našom prípade cínu (Sn).

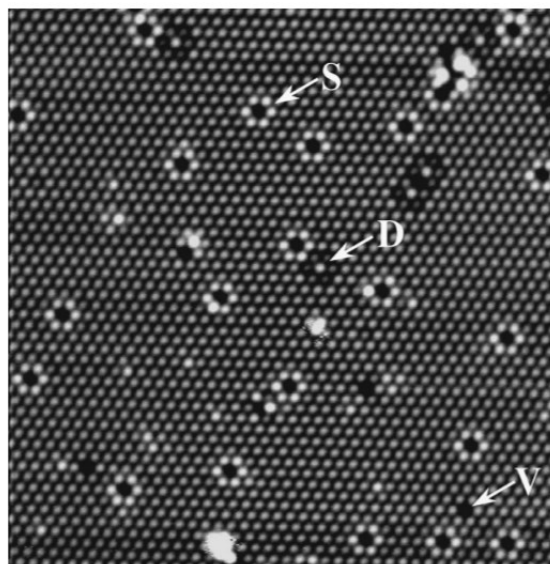
## 2.3 Pasivovaný povrch Si (111)-( $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ )R30°

Rekonštrukcia  $7\times 7$  povrchu Si(111) je význačná tým, že obsahuje 19 tzv. dangling bonds, čo znamená, že má voľných 19 väzieb. Tieto voľné väzby spôsobujú to, že povrch je vysoko reaktívny. V našom prípade budeme pasivovať povrch Si(111) cínom. Cín je, rovnako ako germánium a kremík, prvkom 4.A skupiny. Okrem Sn sa často krát deponuje na povrch kremíku B, Ag, Al, In, Tl atď. Na obr.11 je vidieť rekonštrukciu ( $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ ) na povrchu kremíku, ktorú získame tak, že kremíkový substrát presunieme do prípravnej komory, nanesieme požadované množstvo kovu pre vytvorenie rekonštrukcie a následne tento substrát s kovom zahrievame. Vznik rekonštrukcie overíme pomocou STM.

Tri najčastejšie typy defektov, s ktorými sa stretávame na spomenutom povrchu, sú zobrazené na obr. 12.



Obr.11: rekonštrukcia ( $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ )na povrchu kremíku Si (111), prevzaté z [8].



Obr.12:

3 základné typy defektov na povrchu Sn/Si(111) pri napätí  $U_s = -1V$  (plné stavy). Substitučné Si atómy (S), substitučné Sb atómy (D) a vakancie (V). Prevzaté z [11].

# 3 Ftalocyaníny

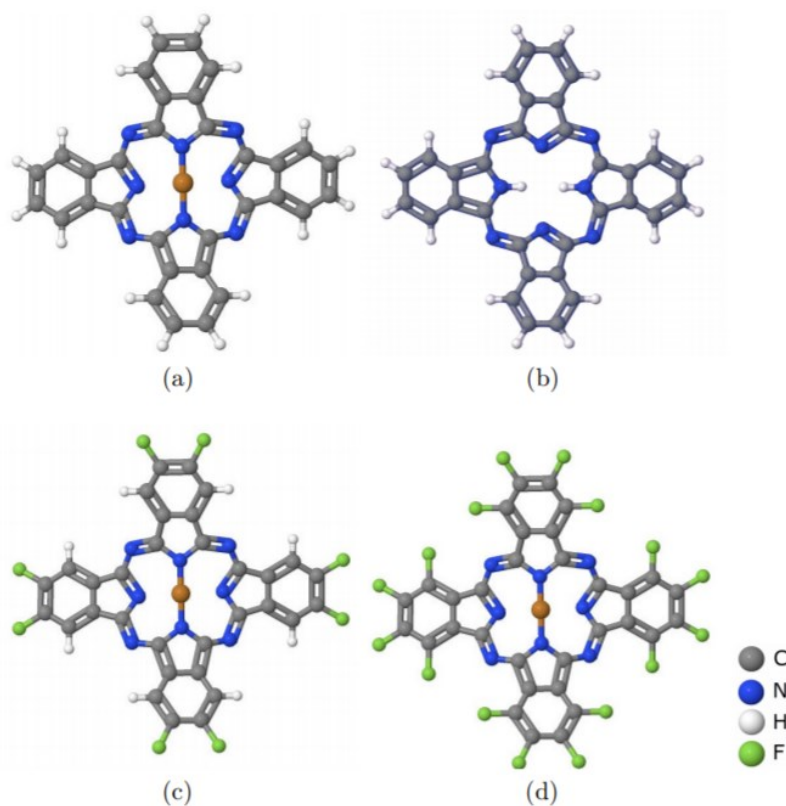
## 3.1 Základné vlastnosti

Ftalocyaníny sú makromolekulové, organické aromatické zlúčeniny, ktoré sú využívané ako farbivá. Všetky ftalocyaníny sa odvodzujú od vzorca  $(C_8H_4N_2)_4H_2$

Medzi základné spoločné vlastnosti patrí :

1. Nie sú rozpustné vo vode
2. Nie sú rozpustné v organických zlúčeninách (CuPc je rozpustné len v koncentrovanej kyseline sírovej)
3. Substituované ftalocyaníny majú väčšiu rozpustnosť – sú menej tepelne stabilné
4. Majú vysokú termálnu stabilitu (CuPc sublimuje až pri 550 stupňoch)
5. Majú 18  $\pi$  elektrónov
6. Pohlcujú svetlo s vlnovou dĺžkou v intervale 600 až 700nm, preto je tento materiál často modrý a zelený (CuPc má typicky modrú farbu)

Na obr.13 sú znázornené niektoré štruktúrne vzorce ftalocyanínov. V závislosti na centrálnom atóme a substitúcií periférnych atómov vodíka atómami halových prvkov sa môžu značne meniť vlastnosti celej molekuly.



Obr.13: Štruktúry vzorec ftalocyanínov. a) CuPc b) H<sub>2</sub>Pc c) F<sub>8</sub>CuPc d) F<sub>16</sub>CuPc  
Prevzaté z [2]

## 3.2 Ftalocyaníny na povrchu

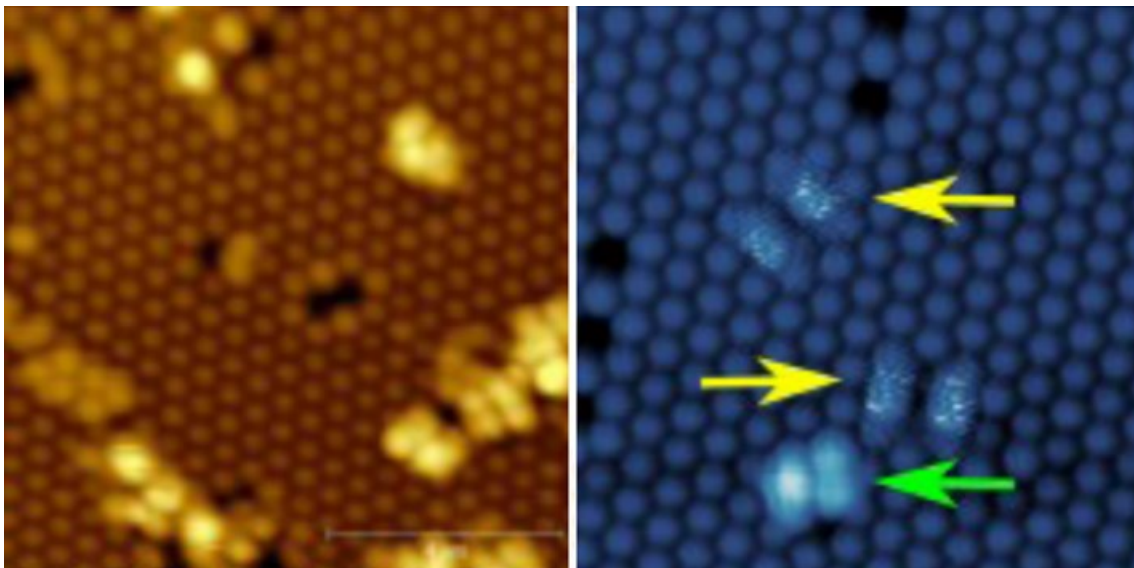
Pri pokojovej teplote molekuly adsorbované na kovových povrchoch (napríklad Ag a Au) alebo na pasivovaných polovodičových povrchoch sú veľmi pohyblivé a je nemožné ich vidieť na konkrétnych miestach. Zníženie teploty na hodnotu 100 až 150 kelvinov spôsobí to, že molekuly už nemajú takú termálnu aktivitu prekonať difúzne bariéry a zostanú na určitých pozíciách.

V prípade polovodičových povrchov má povrch mnoho voľných väzieb, čo znamená to, že s ním môžu interagovať  $\pi$  molekulové orbitály a vytvorí sa kovalentná väzba s väzbovou energiou rádovo väčšou než má van der Wallsova interakcia.

Nevýhodou je, že adsorpcia molekúl na nepasivovaných povrchoch zmení značne elektrónovú štruktúru daného povrchu a adsorbovaná molekula stráca svoju symetriu, čo sa napríklad nestáva v prípade kremíkového povrchu pasivovaného vodíkom [13].

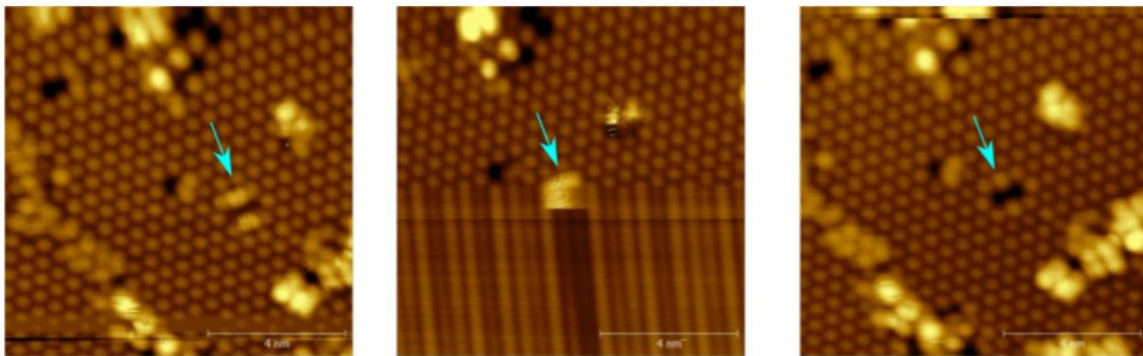
V skupine tenkých vrstiev na KFPP je adsorpcia molekúl na kremíkových pasivovaných povrchoch aktuálnou tematikou. Doteraz boli skúmané molekuly CuPc,  $F_{16}CuPc$  a  $H_2Pc$  na povrchu Sn/Si(111) ( $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ ) a  $H_2Pc$  na Tn/Si(111) ( $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ )R30°. Ukázalo sa, že sa molekuly adsorbujú len na defektoch a „fuzzy“ obrázky CuPc a  $H_2Pc$  boli pozorované na Sn/Si(111) – ( $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ )R30°.

Pri priblížení hrotu na vzdialenosť 0,8nm sa podarilo „fuzzy“ molekulu odstrániť a na pôvodnom mieste sa objavil dvojité Si substitučný defekt, ako je vidieť na obr.15.

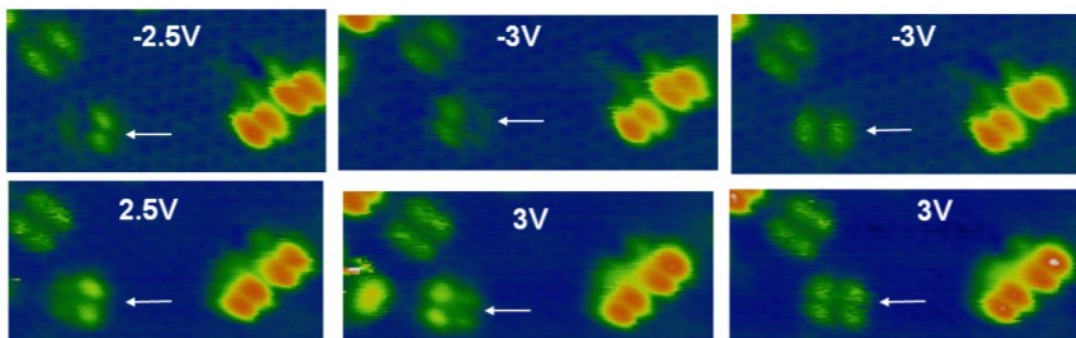


Obr.14: Povrch Si(111) pasivovaný atómami Sn s molekulami CuPc zobrazený v STM. Na ľavo sú molekuly zachytené v defektoch, na pravo je zobrazenie troch molekúl na defektoch – stabilná (zelená šípka) a nestabilná „fuzzy“ (žltá šípka) adsorpcia, Prevzaté i s popisom z [4]





Obr.15: Odstránenie „fuzzy“ zobrazenej molekuly CuPc (označenej modrou šípkou) z Si substitučného defektu na povrchu Sn/Si(111)  $-(\sqrt{3}\times\sqrt{3})$ . Prevzaté z [2].



Obr.16: Preskok molekuly CuPc (označenej bielou šípkou) z jedného adsorbovaného miesta na iné, nakoniec „fuzzy“obrázok konečnej pozície. Sledované na povrchu Sn/Si(111)  $-(\sqrt{3}\times\sqrt{3})$  pri napätí vyznačenom v jednotlivých obrázkoch. Prevzaté s popisom z [2].

## 4 Experiment

Všetky experimenty a merania boli prevádzané na inovovanom experimentálnom systéme. Súčasne boli testované všetky upravené komponenty, hlavne meracia hlava STM, prípravná komora pre depozíciu materiálov, nový systém výmeny hrotov STM a manipulátory pre prenos vzoriek medzi komorami a pozíciami pre jednotlivé operácie.

**Experimentálny cyklus sa skladá z nasledujúcich častí :**

1. Odčerpávanie vákuovej komory, odplyňovanie (vypekanie) s kontrolou teploty vnútri pomocou riadeného príkonu horoko vzdušnej pece.
2. Odplyňovanie kremíkových substrátov a platinového monokryštálu – pre čistenie hrotov STM.
3. Odplyňovanie vyparovadiel pre cín a CuPc.
4. Žihanie Pt monokryštálu v držiaku pre prípadné testovanie a čistenie hrotov STM.
5. Žihanie hrotu STM na teplotu pre odstránenie oxidovej vrstvy a nečistôt.
6. Príprava kremíkového substrátu s orientáciou (111): žihanie odplyných substrátov na teplotu 1200°C pre odstránenie vrstvy oxidu, opakovane so zmenou polaroty prířdu pri tlaku  $<1 \times 10^{-7}$  Pa, definované chladnutie pre vytvorenie rekonštrukcie 7x7, overenie pomocou STM.
7. Presun kremíkového substrátu do prípravnej komory a nanosenie požadovaného množstva kovu pre vytvorenie rekonštrukcie.
8. Zahriatie substrátu s kovom na teplotu potrebnú pre vytvorenie rekonštrukcie.
9. Presun vzorky a overenie rekonštrukcie v STM.
10. Depozícia CuPc na pripravený povrch v prípravnej komore.
11. Prenos vzorky na meraciu hlavu STM, overenie morfológie a výskytu adsorbovaných molekúl s „fuzzy“ zobrazením.
12. Ochladenie držiaku so vzorkou a po stabilizácii nastavenej teploty meranie a zobrazenie pomocou STM.

### 4.1 Odplynenie aparatury

Pre správne prevedenie experimentu je nutné dosiahnuť v aparaturě podmienky UHV (ultra vysoké vákuum). Na to, aby sme dosiahli tento stav, sme museli odplyniť aparaturu. Pred vlastným odplyňovaním bol systém odčerpáný turbolomolekulárnou vývevou  $10^{-3}$  Pa, pri ktorom bolo možné zapnúť iontovú sorpčnú vývevu ktorá tento tlak znížila na hodnotu v rádoch pascalov. Ohrievanie umožňuje urýchliť uvoľňovanie plynov z vnútorných stien nádoby. Nech E je energia potrebná na desorpciu častice z povrchu,  $\tau$  je stredná doba pohybu častice na povrchu,  $\tau_0$  je stredná perióda kmitov viazanej častice v smere kolmom ku povrchu, k je Boltzmanova konštanta a T termodynamická teplota. Platí potom tzv. Frenkelov vzťah [13]

$$\tau = \tau_0 e^{-\frac{E}{kT}}, \quad (2)$$

z ktorého je možné vidieť, že už len čiastočné zvýšenie teploty veľmi skrátí strednú dobu pobytu častice na povrchu. Teplota vypekania je ale obmedzená materiálmi nachádzajúcimi sa vo vnútri aparatury (napríklad piezokeramické časti, lepidlá a magnety) a preto je asi približne 120°C. Takto nastavené vypekanie trvalo 48 hodín. Proces vypekania bol riadený regulačnou automatikou. Po vychladnutí experimentálnych systémov a použití titanových sublimačných výjev klesol tlak pod hodnotu  $1 \times 10^{-8}$  Pa (pod dolnú hranicu použiteľnosti ionizačných vakuomerov).

Na obr.17 je fotografia aparatury obklopená ohrievacími prvkami.



Obr.17: Aparatúra počas ohrievania, prevzaté od doc. Ošťaďala

## 4.2 Príprava vzorky

### 4.2.1 Príprava rekonštrukcie Si (111)

Vzorky o rozmeroch  $7,4 \times 2 \times 0,3$  mm boli narezané z Si „wafery“ typu N s orientáciou (111), ktorý je dopovaný antimónom (Sb). Kremíkový „wafery“ je z výroby pokrytý ochrannou vrstvou oxidu, ktorá musí byť pred prípravou vzorky odstránená. Pre odstránenie oxidu je potrebné kremíkový substrát zahriať na teplotu 1200°C. Postupne flashujeme po dobu 3 až 9 sekúnd (vid'. tabuľka č.1) a súčasne dávame pozor, aby nám nevyšiel tlak v aparaturé nevystúpil nad hodnotu  $3 \times 10^{-8}$  Pa. Potom sa vzorka rýchlo ochladí na 900°C poklesom prúdu



na odpovedajúcu hodnotu a následne sa prúd lineárne znižuje až na nulovú hodnotu („ramp down“ proces). Rekonštrukcia 7×7 sa začína vytvárať práve od teploty 900°C.

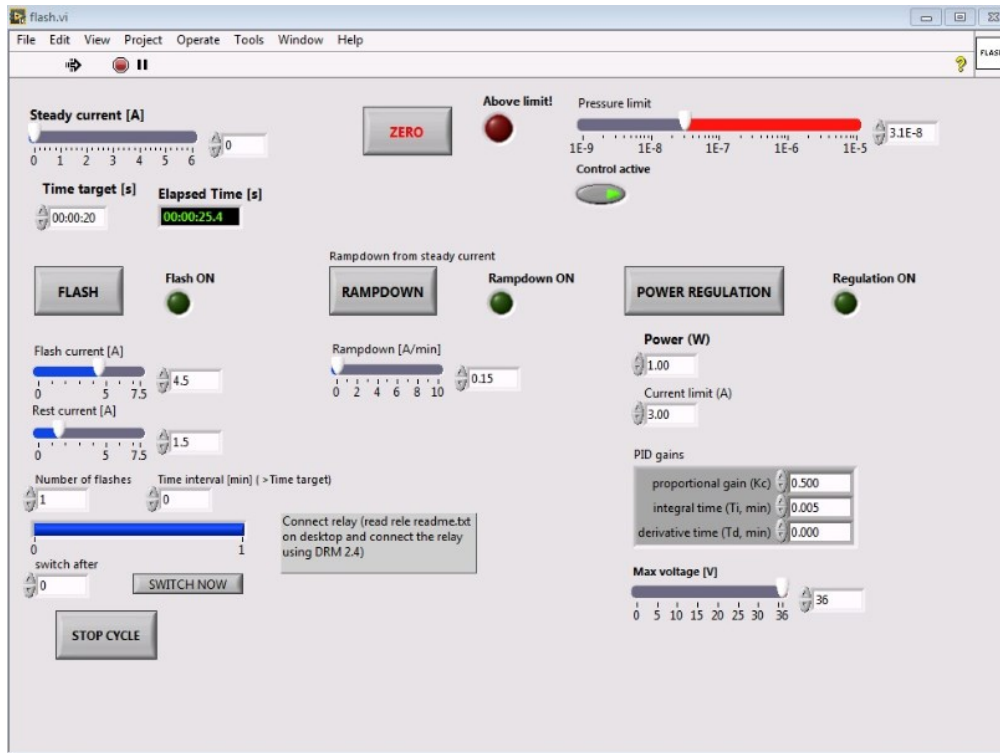
Všetky spomínané procesy musia prebiehať v podmienkach UHV. Z tohto dôvodu musíme dozrieť na to, aby tlak v aparátúre výrazne neprekročil hodnotu  $1 \times 10^{-7}$  Pa. V prípade rizika prekročenia nastavenej hodnoty medzného tlaku sa „flashovanie“ ukončilo.

Programové prostredie umožňujúce vyššie popísaný proces je znázornené na obr.18. V tab.1 sú uvedené pre ilustráciu hodnoty zaznamenané počas flashovania. Kremíkový substrát mal odpor  $R = 23\Omega$  a prúd, ktorý ním pretekal, mal hodnotu  $I = 4A$ .

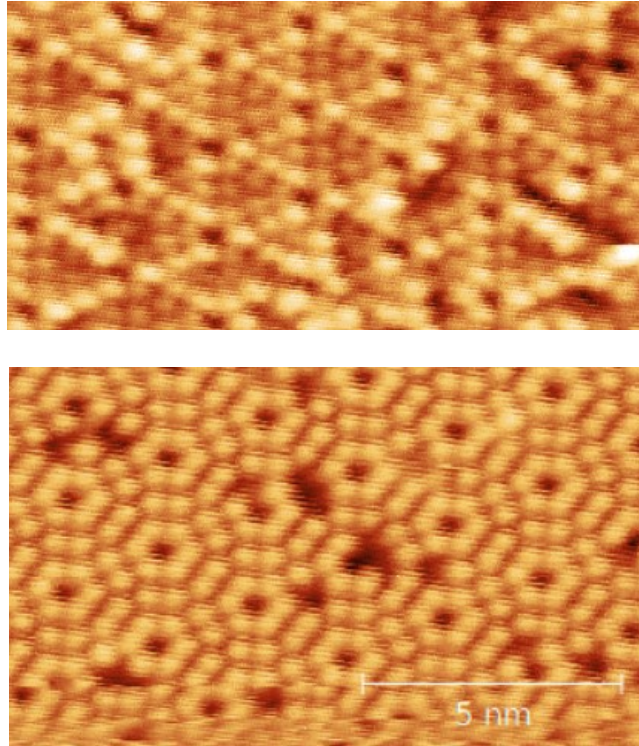
Čas  $t_n$  je čas nami prednastavený v programe a čas  $t_p$  je čas, ktorý určuje, ako dlho skutočne flashovanie prebiehalo. Zmena polarita bola použitá preto, aby sa neuplatnil efekt elektromigrácie.

Tab.1 : Hodnoty zaznamenané počas žihania vzorku.

poradie	polarita	$t_n$ [s]	$t_p$ [s]	P[Pa]
1	+	3	1,5	$4,4 \times 10^{-8}$
2	+	3	1,3	$3,5 \times 10^{-8}$
3	-	3	1,1	$1,7 \times 10^{-8}$
4	+	3	2,7	$3 \times 10^{-8}$
5	-	3	3	$< 1 \times 10^{-8}$
6	+	5	5	$1,7 \times 10^{-8}$
7	-	5	5	$< 1 \times 10^{-8}$
8	+	7	6,6	$3 \times 10^{-8}$
9	-	7	7	$1,4 \times 10^{-8}$
10	+	7	7	$1,2 \times 10^{-8}$
11	-	9	9	$3 \times 10^{-8}$
12	+	9	9	$6 \times 10^{-8}$



Obr.18: programové prostredie umožňujúce žíhanie vzorku, prevzaté od doc. Ošťaďala



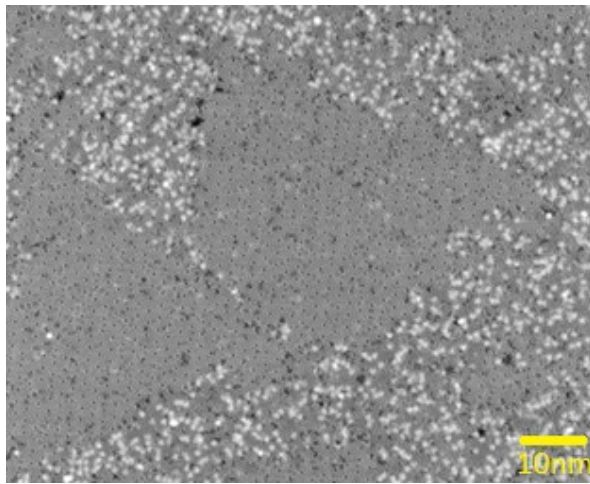
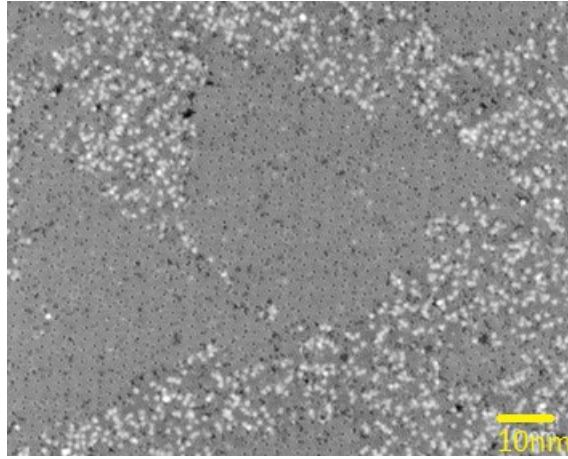
Obr.19: Povrch kremíku Si(111) s rekonštrukciou  $7 \times 7$  zobrazený v plných (obrázok hore) a prázdnych (obrázok dole) stavoch pri napätí +2V, respektíve -2V na hrote. Na dolnom obrázku vidíme očakávanú rekonštrukciu ako na obr.10. Na hornom obrázku je možno rozlíšiť oba typy „polciel“, polcela so štruktúrnou chybou (FHUC) sa zobrazuje ako svetlejší trojuholník. Skenovalo sa na ploche  $20\text{nm} \times 20\text{nm}$ .

Behom experimentov a meraní sa ukázalo, že pri použití predbežne vyskúšaných parametrov pre žihanie a riadenie chladnutia nie je výsledný povrch kremíkových vzoriek rovinný a obsahuje oblasti veľkých nerovností. Napriek tomu boli na pripravených vzorkách nájdené veľké oblasti povrchu s rekonštrukciou  $7 \times 7$ .

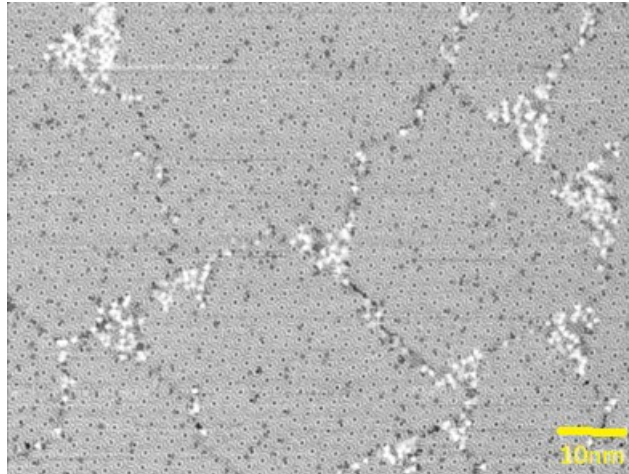
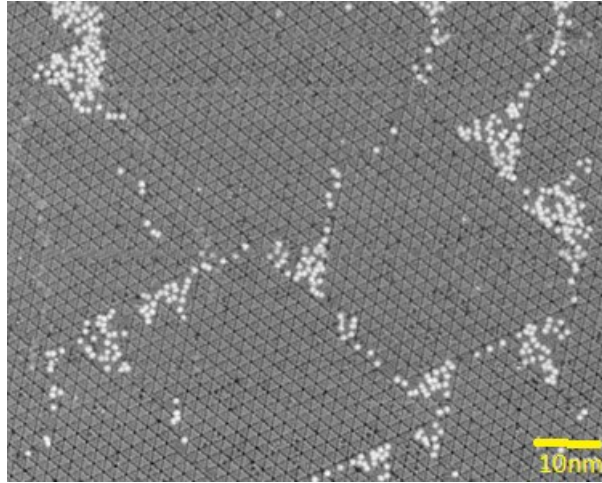
Režim prípravy bol preto overený pomocou optického pyrometru a na základe meraní boli upravené parametre pre žihanie a „ramp down“. Hodnota prúdu pre dosiahnutie teploty  $1200^\circ\text{C}$  bola zmenená z pôvodnej hodnoty 4,6A na 6,2A a teplotnú hranicu  $900^\circ\text{C}$ , od ktorej je vzorka riadene ochladzovaná, odpovedá prúdu 2A. Vzorka pripravená podľa uvedeného postupu mala už rovný povrch a atomárne terasy s povrchovou rekonštrukciou mala šírku asi 500nm.

Takto pripravený povrch bol už vhodný pre pasiváciu deponovaným cínom. Zvýšená hodnota žihacieho prúdu zmenšila časový interval pre bezpečný ohrev pri tlaku  $<1 \times 10^{-7}\text{Pa}$ . Pri odplyňovaní ďalších vzoriek je preto nutné použiť vyššie teploty (do  $600^\circ\text{C}$ ) a prípadne i dlhšie doby ohrevu, aby vzorky, držiaky a príslušná časť interiéru experimentálnej komory pre žihanie boli zbavené hlavne adsorbovanej vody.

Pre posúdenie vplyvu chladnutia kremíkoveho substrátu na výslednú povrchovú rekonštrukciu bol v STM preskúmaný povrch získaný bez riadneho chladnutia a povrch pripravený s nedokončeným riadeným chladnutím pod  $900^\circ\text{C}$ . Výsledky sú na obr.20 a 21.



Obr.20: Povrch Si(111) s čiastočne rekonštruovanými oblasťami, ktoré sú výsledkom rýchleho chladnutia vzorky. Obrázok bol získaný skenovaním oblasti o rozmeroch  $100\text{nm}\times 100\text{nm}$ . Horný obrázok demonštruje povrch v plných stavoch pri hodnote napätia 2V a dolný obrázok povrch v prázdnych stavoch pri napätí -2V. Na obrázkoch je veľmi dobre vidieť rekonštruované domény a oblasti obsahujúce nadbytočné atómy kremíku.



Obr.21: Povrch Si(111) s čiastočne rekonštruovanými oblasťami pripravený s neukončeným procesom „ramp down“. Obrázok bol získaný skenovaním oblasti o rozmeroch  $100\text{nm}\times 100\text{nm}$ . Horný obrázok demonštruje povrch v plných stavoch pri hodnote napätia 2V a dolný obrázok povrch v prázdnych stavoch pri napätí -2V. Rovnako ako na predošlej dvojici obrázkov je i tu dobre vidieť hraničné oblasti dekorované nadbytočnými atómami kremíku.

## 4.2.2 Príprava povrchu kremíku pasivovaného cínom s rekonštrukciou ( $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ )R30°

Pre dosiahnutie požadovanej rekonštrukcie na povrchu (viď obr.9) je nutné deponovať za izbovej teploty potrebné množstvo cínu na kremíkový substrát Si(111) s dopredu odstráneným oxidom a pripraveným povrchom  $7\times 7$ . Po depozícií je nutné zahriať vzorku na teplotu, pri ktorej dôjde k interakcii cínových atómov s kremíkovým povrchom. Predchádzajúce experimente v inom experimentálnom systéme boli úspešné pri ohreve na cca 350°C (viď. diplomová práca J.Doležala [2]) po dobu 3 až 5 minút. Požadovaný ohrev vzorky priechodom prúdu bol dosiahnutý pri príkone 3W.

Pre ohrev v prípravnej komore neboli doteraz k dispozícii žiadne závislosti teploty vzorky v držiaku na príkone resp. prúdu. V rámci práce boli namerané kalibračné závislosti. Teplota vzorky bola určovaná pomocou infračerveného pyrometru Reytek, ktorý umožnil meranie v teplotnom rozsahu 100-600°C.

### Kalibrácia vyparovadiel

Pred zahájením experimentov bolo nutné zistiť parametre ohrevu vyparovadiel – ohrievacie prúdy potrebné pre dosiahnutie daných naparovacích rýchlostí. Kalibrácia vyparovadiel bola zároveň využitá pre ich odplynenie a rovnako pre odplynenie príslušnej časti prípravnej komory. Súčasne boli stanovené pozície manipulátoru pre depozíciu na vzorku alebo na kryštálový senzor pre meranie deponovaného množstva z jednotlivých vyparovadiel. Pre cín bolo spočítané, že pre požadovanú rekonštrukciu ( $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ ) odpovedá potrebné množstvo nanoseného kovu hmotnostnej hrúbke 0,07nm. Ak ide o molekuly CuPc, optimálna povrchová koncentrácia by mala byť porovnateľná alebo o málo vyššia než koncentrácia defektov – tj zhruba 0,01 -0,02 ML (ML – monovrstva).

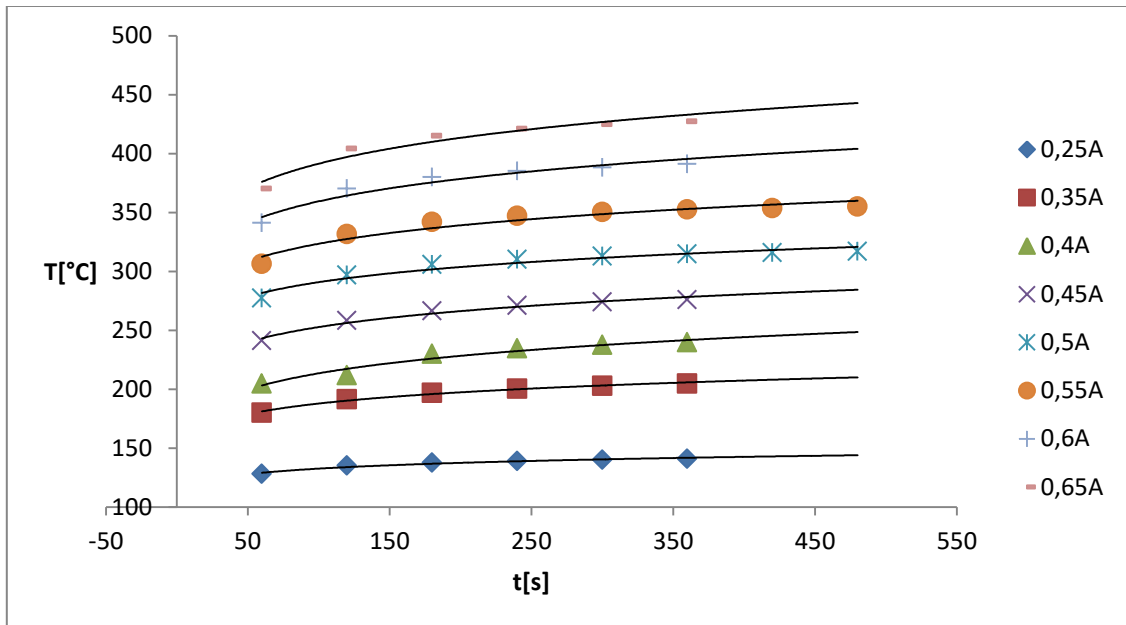
Pre spoľahlivé stanovenie množstva deponovaného materiálu je nutné použiť malých depozičných rýchlostí, aby potrebná doba naparovania bola v rádoch minút. Pri kalibrácií a rovnako i samotnej depozícií na kremíkový substrát bol vyhotovený časový záznam údajov senzoru deponovaného množstva a rýchlosti pre konečné stanovenie hodnoty a jej chyby. Frekvenční drift a nestability kryštálového senzoru spôsobené tepelnou radiáciou rozžeraveného vyparovadla alebo obyčajným zapnutím nejakého sieťového spotrebiča v rozvode laboratória, môžu značne ovplyvniť okamžité namerané a odčítané hodnoty.

### Kalibrácia žihania kremíkoveho substrátu

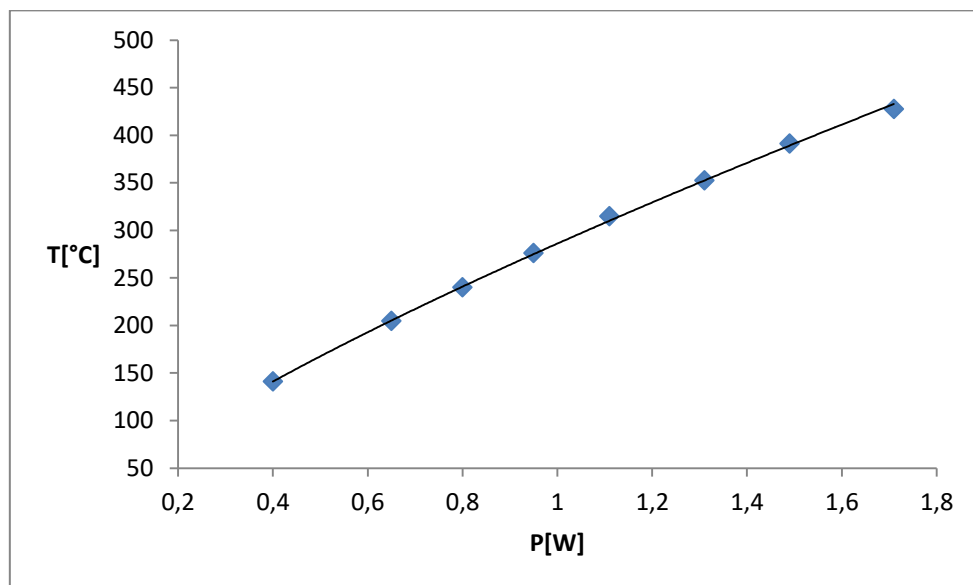
Na získanie vhodnej rekonštrukcie je nutné vyžihať kremíkový substrát. Kremíkový substrát sa ohrieva priechodom elektrického prúdu. Kalibračné merania nám umožnili určiť príkon potrebný k zahriatiu vzorky na danú teplotu.

Vzorkou sme nechali tiecť prúd a sledovali sme, ako sa s časom mení teplota. Toto sme robili pre rôzne hodnoty prúdu (od 0,25 až po 0,65 A) po dobu 360, respektíve 480 sekúnd, pričom sme zaznamenali hodnotu teploty každých 60 sekúnd. Meranie teploty bolo prevádzané infračerveným pyrometrom RAYTEK, ktorý umožňuje zaznamenať teploty v intervale od 100°C do 600°C.

Na grafe 1 je vidieť závislosť teploty kremíkového substrátu v závislosti na čase pre rôzne hodnoty prúdu. Je na ňom dobre vidieť, že po dobe asi 6 minút sa teplota už veľmi nemení. Na grafe 2 je znázornená závislosť teploty na príkone, pričom hodnota teploty na zvislej osi odpovedá hodnote nameranej po 6 minútach.



Graf.1 : Kalibrácia teploty kremíkového substrátu pre rôzne hodnoty prúdu.

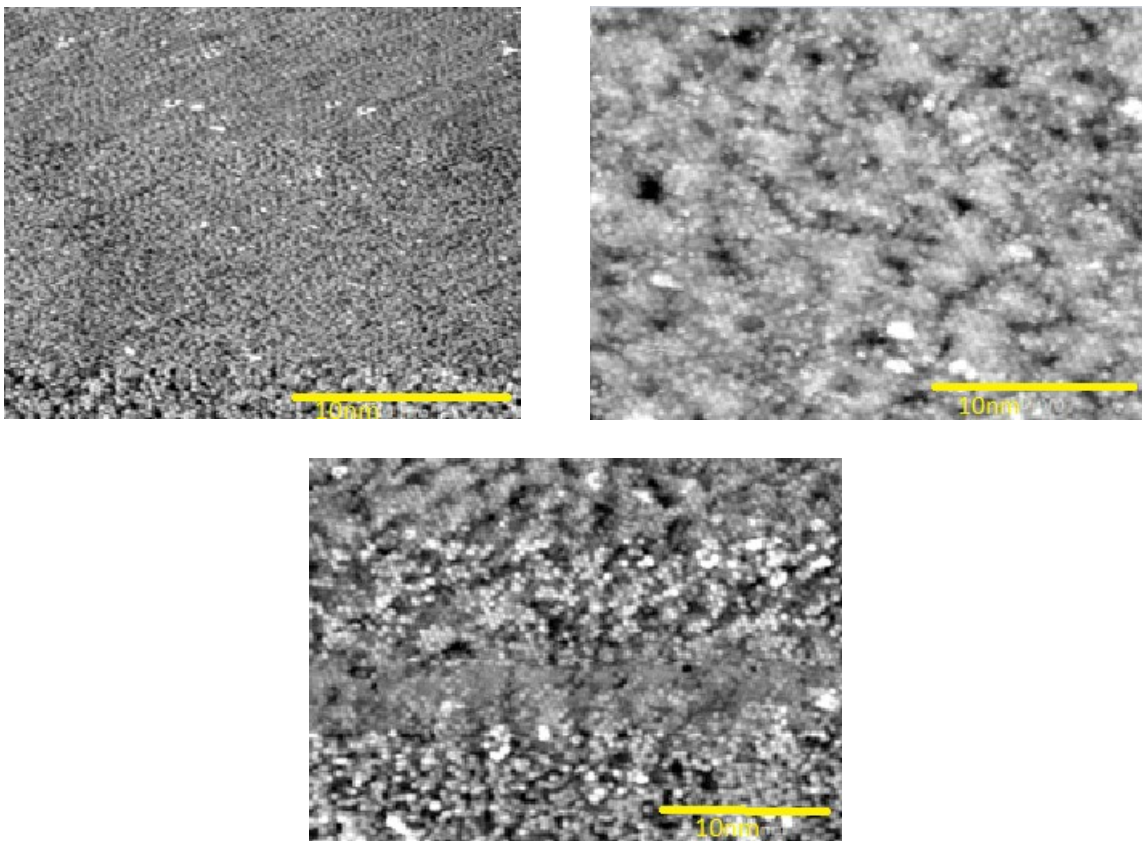


Graf.2 : Závislosť teploty kremíkového substrátu na teplote.

Príprava povrchu za podmienok daných prevedenými kalibráciami a následné meranie v STM umožňuje overiť správnosť predpokladaného postupu a prípadne ďalej spresniť jeho parametre.

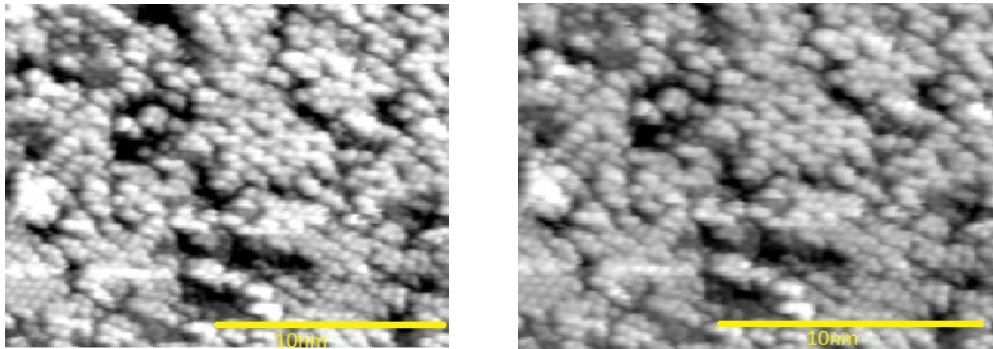


Zobrazenie povrchu STM ukázalo, že požadovaná rekonštrukcia ( $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ )R30° sa nevyvinula plošne na celom povrchu. S postupným zvyšovaním teploty ohrevu ( príkon 3W, 3.25W, 3.5W a 4W) sa zväčšujú „ostrovčeky“ s povrchovou rekonštrukciou, ale nedochádza ku plošnému rozvinutiu rekonštrukcie. Zdá sa, že na príčine je nedostatočné množstvo deponovaného cínu (vid' údaje získané difrakčnými meraniami RHEED v práci [9]). Nedá sa vylúčiť ani vplyv “nadbytočných ” atómov Si, ktoré sa objavia na povrchu pri rýchlom ochladení substrátu (bez riadeného ochladzovania postupným snižovaním prúdu pre ohrev nasledujúci po skokovej zmene prúdu na odpovedajúcich 900°C – tzv. Ramp – down). Ak je množstvo týchto atómov, ktoré sa nedokázali zabudovať pri rýchlom ochladení do rekonštrukcie 7×7, veľké, pri ohreve povrchu s naneseným cínom môže prísť ku zložitejšej interakcii medzi povrchovými atómami Si a Sn. Prebytočné atómy Si sa stanú značne pohyblivými ešte pred narušením rekonštrukcie 7×7 a výsledná štruktúra nemá plošný charakter. Definitívne odhalenie skutočnej príčiny môže poskytnúť depozícia Sn na povrch tvorený pokiaľ možno úplnou rekonštrukciou 7×7 s minimálnym množstvom domén na ktorých hraniciach sa “nadbytočné” atómy Si nachádzajú už len v malom množstve.



Obr.22: Povrch Si(111) s čiastočne rekonštruovanými oblasťami. Sériu obrázkov demonštruje zväčšujúce sa „ostrovčeky“ s usporiadanou štruktúrou v závislosti na zvyšovaní teploty ohrevom odpovedajúceho príkonu 3W (ľavý horný obrázok), 3,25W (pravý horný obrázok) a 3,5W (spodný obrázok).





Obr.23: Povrch Si(111) s čiastočne rekonštruovanými oblasťami. Obrázok bol získaný skenovaním oblasti o rozmeroch 20nm×20nm. Ľavý obrázok demonštruje zobrazenie v plných a pravý obrázok zobrazenie v prázdnych stavoch pri napätí 2V. Povrch odpovedá žihaniu vzorky pri príkone 4W.

## 5 Záver

V priebehu práce som sa zoznámil s technikou skenovacej tunelovej mikroskopie (STM) a metódami experimentálneho štúdia vo fyzike povrchov. Naučil som sa používať zariadenie STM pre meranie povrchových štruktúr na kremíku a mal so možnosť spoluúčasti na príprave experimentálneho systému od zahájenia čerpania až po samotné meranie pomocou STM.

Zoznámil som sa s prípravou kremíkových vzoriek s povrchovou rekonštrukciou Si(111)-7×7 a metódami depozície materiálov v ultravakuu. Urobil som kalibračné merania nevyhnutné pre nastavenie definovaných podmienok pre depozíciu cínu a žihania vzoriek. V priebehu práce som nestačil pripraviť pasivovaný povrch ( $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ ) s cínom v podobe vhodnej pre sledovanie chovania molekúl ftalocyanínu. Všetky experimentálne kroky boli zároveň testovaním modifikovaného experimentálneho systému a zdokonalenej STM hlavy. Okrem overenia mechanickej funkčnosti bolo nutné overiť a spresniť parametre používaných experimentálnych operácií. Táto časovo náročná činnosť spôsobila zdržanie pri plnení naplánovaných úloh.

Behom testovania som mal možnosť lepšie spoznať celý experimentálny systém a výsledky získané v práci budú dôležité pre ďalšie využitie systému. Jedná sa hlavne o stanovenie spoľahlivých podmienky prípravy rekonštruovaného povrchu (7×7) a vplyv kvality kremíkoveho povrchu na tvorbu rekonštrukcie s cínom.

Napriek tomu, že neboli uskutočnené všetky plánované činnosti v dôsledku časovej tiesne, podarilo sa získať niekoľko nových poznatkov cenných pre experimentálne pokračovanie v danej problematike na novom experimentálnom systéme. Ten bol v rámci práce úspešne otestovaný v celom potrebnom rozsahu.

# Zoznam použitej literatúry

- [1] Ch.Bai: Scanning tunneling Microscopy and its Application, Springer: Verlag, Berlin, 1995
- [2] J.Doležal, diplomová práca, MFF UK, 2018
- [3] Dostupné z internetu (online, 12.4.2019)  
<http://fi.muny.cz/data/VB006/VB006-vypracovane-kolokvium2.pdf>
- [4] Dostupné z internetu (online, 19.4.2019)  
<https://physics.mff.cuni.cz/kfpp/php/bak-abs.php?id=273&langen=0>
- [5] Andrey V. Zotov, Alexander A. Saranin. DAS model  
<http://eng.thesaurus.rusnano.com/wiki/article14156> ( 2019 – 05 – 04)
- [6] Dostupné z internetu (online. 12.4.2019)  
<https://crystallography365.wordpress.com/2014/05/20/silicon-an-element-that-is-everywhere/>
- [7] M.Setvín, J.Javorský, D.Turčínková, I.Matolínová, P.Sobotík, P.Kocán, I.Ošťádal, ultrasharp tungsten tips: characterization and nondestructive cleaning,
- [8] S.T.Jemander, N.Lin, H.M.Zhang,R.I.G. Uhrberg, G.V.Hansson: An STM study of the surface defects of the  $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})\text{-Sn/Si}$  (111) surface
- [9] Ichikawa Toshikiro: Structural study of ultrathin Sn layers deposited onto Ge(111) and Si(111) surfaces by rheed, The Research institute for Iron. Steel and Other Metals, Thoku University, Sendai 980, Japan, 1984
- [10]Dostupné z internetu (online, 1.5.2019)  
<https://en.wikipedia.org/wiki/Tungsten>
- [11] S.T. Jemander, N. Lin, H.M. Zhang, R.I.G. Uhrberg, and G.V. Hansson.: An STM study of the surface defects of the  $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})\text{-Sn/Si}$ (111) surface. Surface Science, 475(1):181 – 193, 2001.
- [12] Ošťádal I., Sobotík P.: Riadkovaná tunelová mikroskopia – STM – historia, princíp, kontrukcia a průbuzné techniky, Československý časopis pre fyziku, 1998
- [13] P.Matvija, Bakalárska práca, MFF UK, 2011

## Zoznam skratiek

STM	Scanning tunneling microscope (skenovací tunelový mikroskop)
UHV	Ultra high vacuum (ultra vysoké vákuum)
HUC	Half unit cell
SEM	Scanning electron microscope
TEM	Transmission electron microscope
KFPP	Katedra fyziky povrchov a plazmy
MF	Matematicko – fyzikálna fakulta
ML	Monolayer (monovrstva)
DAS	Dimer-atom-stacking fault
RHEED	Reflection high-energy electron diffraction