

UNIVERZITA KARLOVA V PRAZE
MATEMATICKO–FYZIKÁLNÍ FAKULTA



DIPLOMOVÁ PRÁCE

Jan Steffl

Rastrovací tunelová spektroskopie kovových nanostruktur
na površích Si

Katedra fyziky povrchů a plazmatu
Vedoucí diplomové práce: *Doc. RNDr. Pavel Sobotík, CSc.*
Konzultant: *Doc. RNDr. Ivan Oštládal, CSc.*
Studijní program: *fyzika*
Studijní plán: *fyzika povrchů a ionizovaných prostředí*

Děkuji především Doc. RNDr. Pavlu Sobotíkovi, CSc. za příkladné vedení diplomové práce, cenné rady a konzultace, podporu při měření a za nezměrnou trpělivost. Dále pak Doc. RNDr. Ivanu Ošťádalovi, CSc. za sestavení aparatury, motivaci a inspiraci při studiu i při práci v laboratoři Skupiny TV. Jsem vděčný i RNDr. Pavlu Kocánovi, Ph.D. za přípravu aparatury a kolegům Mgr. Martinu Setvínovi a Mgr. Jakubu Javorskému za přípravu hrotů. A v neposlední řadě děkuji svým rodičům a Adélce za podporu při studiu i při psaní této práce.

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

V Praze dne 18.4.2008

Jan Steffl

Obsah

Úvod	6
I Teoretická část	7
1 Tunelová mikroskopie	8
1.1 Fyzikální princip metody	9
1.2 Zobrazovací techniky STM	10
1.2.1 Mod konstantního proudu	10
1.2.2 Mod konstantní výšky	11
1.3 Interpretace STM informace	11
1.4 Rozlišení STM	12
1.4.1 Vertikální rozlišení	12
1.4.2 Laterální rozlišení	12
2 Tunelová spektroskopie	13
2.1 Interpretace STS informace	13
2.2 Experimentální metody STS	14
2.2.1 Voltampérová charakteristika tunelového přechodu	14
2.2.2 Diferenciální vodivost	14
2.2.3 Proudová rastrovací tunelová spektroskopie	15
2.2.4 Neelastická tunelová spektroskopie	15
2.2.5 Spektroskopie za změny vzdálenosti hrotu od vzorku	16
2.3 Rozlišení a podmínky použití metod STS	16
3 Systémy kov/křemík	18
3.1 Si(111)	18
3.2 Si(111)-(7×7)	18
3.3 Známé systémy kov/Si(111)-(7×7)	19
3.4 STS na systémech Si(111)-(7×7)	20

II	Experimentální část	25
4	Měřicí aparatura	26
4.1	Příprava hrotů	27
4.2	Příprava vzorků	28
4.3	Řídicí elektronika	29
4.4	Měření dI/dV charakteristik	30
5	Metody zpracování STS měření	31
5.1	Zobrazovací programy	31
5.2	Zpracování souborů dat	32
5.2.1	Zpracování I-V křivek	32
5.2.2	Zpracování dI/dV křivek	34
5.3	Automatizace zpracování spekter	34
6	Výsledky měření	36
6.1	Čistý povrch Si(111)-(7×7)	37
6.2	Systém Ag/Si(111)-(7×7)	39
6.2.1	Půlcela s jedním Ag atomem	40
6.2.2	Půlcela se dvěma Ag atomy	42
6.2.3	Půlcela obsazená magickým ostrůvkem	43
6.2.4	Systém s vyšším pokrytím než 0.5 ML	46
7	Diskuze	49
7.1	Rozbor měření na čistém povrchu Si(111)-(7×7)	49
7.2	Rozbor měření na systému Ag/Si(111)-(7×7)	50
7.3	Zhodnocení použité STS techniky	51
	Závěr	53
	Literatura	54

Abstrakt

Název: Rastrovací tunelová spektroskopie kovových nanostruktur na površích Si

Autor: Jan Steffl

Katedra: Katedra fyziky povrchů a plazmatu

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

E-mail vedoucího: pavel.sobotik@mff.cuni.cz

Abstrakt: Naše dosavadní znalosti elektronové struktury povrchů se odvíjí od měření za pomoci integrálních spektroskopických metod. Tyto nemohou poskytnout informaci o lokálním rozložení elektronových stavů vzhledem k pozicím atomů na povrchu. Metoda STS umožňuje získat tuto informaci s laterálním rozlišením v nanometrové oblasti. Tato práce je úvodem do systematického zkoumání systémů kov/křemík metodou STS. Obsahuje shrnutí teoretických východisek pro interpretaci STS měření a podává přehled o metodách vyhodnocování výsledků. Jako modelový povrch byl zvolen Si(111)-(7×7). Z naměřených dat jsme získali referenční průběhy povrchově lokalizovaných hustot elektronových stavů. Stejnou metodu jsme uplatnili i při zkoumání systémů Ag/Si(111)-(7×7). Z výsledků jsou patrné změny v energii povrchových elektronových stavů v okolí Fermiho meze pro různá pokrytí substrátu stříbrem. Pro stabilní ostrůvky Ag jsme ukázali rozdílný projev interakce adsorbátu s jednotlivými atomy povrchu. Při pokrytí 0.7 monovrstvy jsme nad stříbrnými ostrůvky pozorovali metodou STS polovodivý charakter hustoty elektronových stavů. Klíčová slova: STS, STM, Si(111), Ag

Abstract

Title: Scanning tunneling spectroscopy of metal nanostructures on Si surfaces

Author: Jan Steffl

Department: Department of Surface and Plasma Science

Supervisor: Doc. RNDr. Pavel Sobotík, CSc.

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

Abstract: Our present knowledge about electron structure of surfaces is based on measuring by integral spectroscopic methods. These cannot provide information about local density of electron states in coherence with position of surface atoms. STS method allows local characterisation of density of electron states with lateral resolution in nanometric area. This work is introduction to systematic study of metal/silicon systems by STS. It consists of theoretical base for interpretation of STS measurements and provides overview of data processing methods. As model surface was taken Si(111)-(7×7). From measured data we obtained local reference spectra for clean Si(111)-(7×7). We used the same method for investigation of systems Ag/Si(111)-(7×7) with various coverage. In results we observed changes in energy of surface electron states near the Fermi level for different silver nanostructures. We show for stable silver islands different express of interaction between adsorbate and surface atoms. For silver structures grown at coverages of 0.7 ML we observed using STS method semiconductor-like character of surface density of electron states.

Keywords: STS, STM, Si(111), Ag

Úvod

Kvantové struktury s redukováným jedním (tenká vrstva), dvěma (kvantový drát) či třemi rozměry (kvantová tečka) mají z teoretického hlediska zcela specifické a unikátní vlastnosti. Takové nanostruktury si vyžadují nejen nové výrobní postupy (velmi čisté a bezporuchové materiály, práce v podmínkách ultravysokého či lépe extrémně vysokého vakua atd.), ale také nové metody pro zkoumání jejich vlastností.

Rastrovací tunelová mikroskopie (STM - z anglického *Scanning Tunneling Microscopy*) je moderní metoda zkoumání povrchů v nanometrové oblasti. Jejím hlavním rysem je atomární rozlišení v reálném prostoru, což ji předurčuje k použití při výzkumu detailního uspořádání nanostruktur na vodivých či polovodivých površích. Její druhou výhodou je možnost získání informace o lokální hustotě elektronových stavů okolo Fermiho meze. Na rozdíl od běžných spetrokopických metod je rastrovací tunelová spektroskopie (STS) schopna zkoumat hustotu elektronových stavů lokalizovaně s vysokým laterálním rozlišením, což integrální metody neumožňují.

Povrch křemíku je pro své bohaté využití v elektronice jedním z nejkoumanějších povrchů. Technologická výroba čistých monokrystalických povrchů křemíku patří mezi nejvíce zvládnuté vůbec. S postupnou miniaturizací integrovaných elektronických součástek roste zájem o nahrazení starých litografických metod novými metodami z oblasti nanotechnologií. V tomto ohledu se upírá pozornost k systémům kov/křemík s nízkým pokrytím (menším než jedna monovrstva) v souvislosti s vytvářením samouspořádaných polí kvantových teček či orientovaných kvantových drátů. Tyto systémy by mohli být základem budoucích nanoelektronických součástek typu LED diod či FET tranzistorů. Pro jejich další výzkum je ale nutná co nejdůkladnější znalost elektronové struktury těchto objektů.

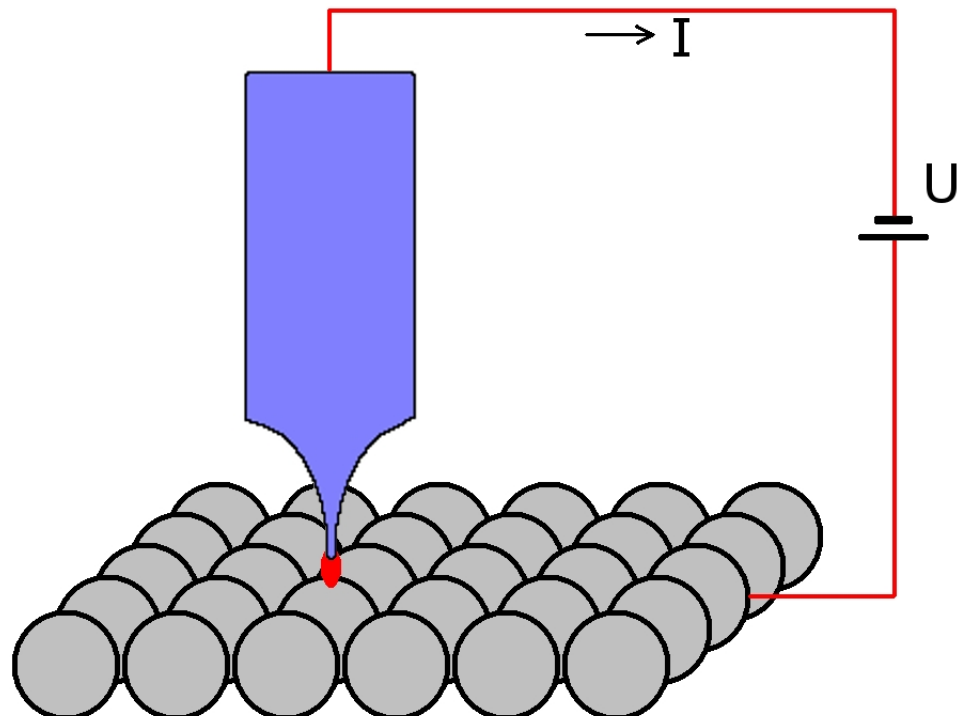
Cílem této práce je úvod do systematického měření tunelových spekter na modelovém povrchu Si(111)-(7×7). Jako nejvhodnější reprezentant systému kov/křemík bylo zvoleno stříbro na tomto povrchu. Úkolem práce bylo zvládnutí měření reprodukovatelných tunelových spekter a pořizování topografických map lokální hustoty elektronových stavů na zkoumaných površích za pokojových teplot. Jako součást řešení tohoto úkolu byl vyvinut speciální datový formát a nástroje pro automatické zpracování výsledků.

Část I
Teoretická část

Kapitola 1

Tunelová mikroskopie

Řádkovací tunelová mikroskopie je poměrně mladá metoda zkoumání povrchů vyvinutá roku 1981 Binningem a Rohrerem v laboratořích IBM [1]. Spolu s příbuznými metodami jako je např. AFM (*Atomic Force Microscopy* - mikroskopie atomárních sil) patří mezi tzv. rastrovací sondové mikroskopie. Jejich společnou vlastností je vysoké rozlišení v reálném prostoru. Z tohoto důvodu zaznamenaly v posledních dvaceti letech bouřlivý rozvoj především v oblasti výzkumu povrchů a rozhraní.



Obr. 1 Princip metody STM

1.1 Fyzikální princip metody

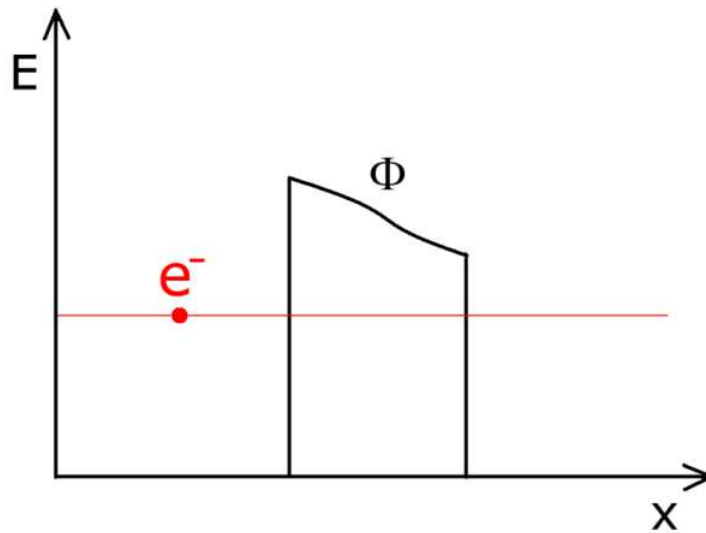
Metoda STM je založena na kvantověmechanickém tunelovém jevu. Při přiblížení kovového hrotu k vodivému povrchu pozorujeme po přiložení napětí makroskopický jev tunelového proudu a hovoříme o vzniku tzv. tunelového kontaktu (obrázek 1). Již první pokusy s měřením tunelového proudu ukázaly, že exponenciálně závisí na vzdálenosti hrotu a vzorku z (Fisher [2] nebo Young [3]). V prvním přiblížení můžeme použít jednorozměrný model volného elektronu tunelujícího potenciálovou bariérou (obr. 2). Pro pravděpodobnost průniku platí (v tzv. Wentzel-Kramers-Brillouin aproximaci, viz [4]):

$$P \propto e^{-2\kappa z}, \quad (1.1)$$

kde

$$\kappa = \sqrt{2m(\Phi - E)/\hbar} \quad (1.2)$$

značí koeficient útlumu, m hmotnost tunelujícího elektronu, Φ průměrnou potenciální energii bariéry, E energii elektronu a \hbar redukovanou Planckovu konstantu.



Obr. 2 Elektron tunelující potenciálovým valem

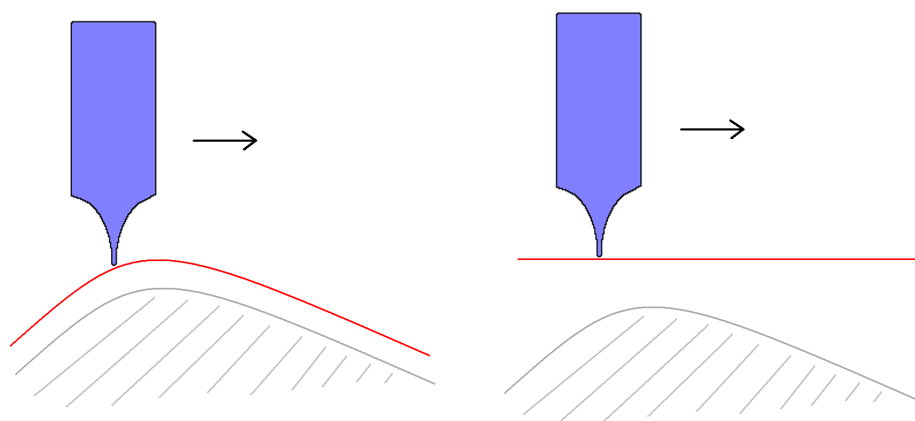
Pro vznik tunelového proudu I mezi dvěma elektrodami za přítomnosti elektrického napětí V odvodili Fowler a Nordheim [5] vztah, který lze přepsat jako

$$I = VA(V)e^{-2\kappa z}, \quad (1.3)$$

kde funkce $A(V)$ shrnuje obecně závislost vodivosti tunelového přechodu na napětí. Do té se promítá především elektronová struktura hrotu a povrchu. Pokud dosadíme do výrazu (1.2) za $(\Phi - E)$ běžnou velikost výstupní práce elektronu v kovech 4 eV , dostáváme pro κ^{-1} hodnotu přibližně $0,9 \text{ \AA}$. Při uvážení exponenciální závislosti vztahu (1.3) je jasné, že změna vzdálenosti o jeden \AA znamená řádový pokles tunelového proudu. Tato vlastnost byla využita při zrodu techniky STM.

1.2 Zobrazovací techniky STM

Pokud jsme schopni polohovat hrot nad povrchem s přesností menší než je jeden \AA , můžeme zařazením zpětné vazby citlivé na změnu tunelového proudu docílit takřka konstantní hodnoty proudu při pohybu nad vzorkem. Pro tento účel se využívají piezoelektrické elementy polohující hrot nad povrchem ve všech třech osách. Základní dva módy činnosti rastrovacího tunelového mikroskopu ukazuje obrázek 3.



Obr. 3 Zobrazovací módy STM: mod konstantního proudu a mod konstantní výšky

1.2.1 Mod konstantního proudu

V tomto modu pohybujeme hrotem nad povrchem s přednastavenou hodnotou tunelového proudu. Tu se snaží udržovat zpětnovazební člen tím, že každou změnu proudu kompenzuje změnou vzdálenosti hrotu nad povrchem. Ze vztahu (1.3) vyplývá, že změna proudu o 2% znamená změnu polohy o zhruba $0,01 \text{ \AA}$. Topografickou informaci o povrchu nám pak poskytuje hodnota výchylky hrotu v každém bodě rastrovaného obrazu.

1.2.2 Mod konstantní výšky

Pokud nemáme v obvodě zapojený zpětnovazební člen, nabízí se možnost rastrovat v konstantní vzdálenosti od povrchu a topografickou informaci získávat z hodnoty tunelového proudu. Tato metoda však selhává u nerovných povrchů. Pokud jsme blízko povrchu, vystavujeme se riziku kontaktu hrotu s povrchem. Naopak jsme-li daleko, rozdíly v signálu v různých částech vzorku mohou dosahovat i řádu 10^3 a více, což zatěžuje měření velkým šumem. Proto se až na výjimečně rovné povrchy využívá modu konstantního proudu.

1.3 Interpretace STM informace

Interpretace prvních STM obrázků byla založena na *Fowler-Nordheimově teorii tunelové emise* a vztahu (1.3). Velmi rychle se rozvíjející fyzikální metoda si ale žádala přesnější teoretický aparát a tak Tersoff, Hamann [6, 7, 8, 9], Lang [10] a další rozpracovali podrobný kvantověmechanický model elastického tunelového jevu v STM. Ten je založen na modelu volného elektronu v prostředí dvou nezávislých elektrod. Základní vztah popisující tunelový proud v prvním přiblížení poruchového počtu a Bardeenově formulaci [11], má tvar

$$I = \frac{2\pi e}{\hbar} \sum_{\mu, \nu} f(E_\mu) [1 - f(E_\nu + eV)] |M_{\mu\nu}|^2 \delta(E_\mu - E_\nu), \quad (1.4)$$

kde μ, ν značí prostor všech vlnových funkcí elektronu v hrotu respektive vzorku, $f(E)$ Fermiho rozdělovací funkci a $M_{\mu\nu}$ element matice přechodu mezi elektronovými stavy hrotu a vzorku. Ten lze vyjádřit obecně jako

$$M_{\mu\nu} = \frac{\hbar^2}{2m} \int (\psi_\mu^* \vec{\nabla} \psi_\nu - \psi_\nu \vec{\nabla} \psi_\mu^*) \cdot d\vec{S}, \quad (1.5)$$

kde integrujeme přes jakoukoliv plochu v oblasti tunelového přechodu mezi elektrodami a výraz v závorce značí element matice hustoty elektronových stavů.

Aby byla rovnice (1.4) řešitelná, musíme klást další předpoklady na výpočet. Zanedbáme-li teplotní rozmazání Fermiho rozdělovací funkce (limita nízkých teplot), omezíme se na malá napětí a považujeme elektronové stavy hrotu za dobře lokalizované (např. bodová sonda), dostáváme

$$I \propto \rho_\nu(\vec{r}_0, E_F), \quad (1.6)$$

kde $\rho_\nu(\vec{r}, E)$ značí lokální hustotu elektronových stavů (užívá se zkratky *LDOS* - z anglického *local density of states*) v bodě \vec{r} při energii E . Hrot tedy v modu konstantního proudu opisuje Fermiho sféru. Pro interpretaci

STM obrázků na vyšších napětí toto přiblížení ovšem selhává. Efekt ovlivnění LDOS vzorku pro vhodné uspořádání elektrod napodobující STM (sférický hrot o poloměru R a plochý vzorek) se podařilo Langovi [12] zahrnout do integrálního vztahu (celé odvození lze nalézt též v [13])

$$I(\vec{r}_0, V, R) \propto \int_0^{eV} e^{(-2\kappa R)} \rho_\mu(\vec{r}_0, E - eV) \rho_\nu(\vec{r}_0, E) T(E, V, \vec{r}_0) dE. \quad (1.7)$$

1.4 Rozlišení STM

1.4.1 Vertikální rozlišení

Jak vyplývá z teorie tunelového proudu, vertikální rozlišení STM je dáno šumem tunelového proudu na který má zásadní vliv systém mikroskopu. Při snížení tepelného šumu chlazením a snížení šumu tunelového přechodu provozováním STM v podmínkách ultravysokého vakua (omezení neelastického a rezonančního tunelového jevu za přítomnosti adsorbátu) jsme schopni omezit šum tunelového proudu (který činí typicky stovky pikoampér až jednotky nanoampér) na jednotky procent a tím dosáhnout teoretického rozlišení pod desetinu Å. V praxi se pohybuje vertikální rozlišení okolo 0,1 Å.

1.4.2 Laterální rozlišení

Na rozlišení ve směru rovnoběžném s povrchem má největší vliv lokalizace tunelujících elektronů. Jak ukazují teoretické práce (Tersoff [8, 14]), souvisí laterální rozlišení s tvarem zakončení hrotu a se vzdáleností od povrchu. Pro hroty s poloměrem křivost deset nanometrů činí rozlišení povrchových struktur řádově jednotky Å. Podrobný přehled o dosažitelném rozlišení techniky STM včetně vlivu tvaru hrotu na vznik parazitního signálu přináší Bai [15].

Kapitola 2

Tunelová spektroskopie

Myšlenka měření lokální hustoty elektronových stavů stála již u zrodu metody STM (Binnig [16]). Jak bylo ukázáno v části věnované teoretické interpretaci, topografická informace, kterou při měření získáváme, je úměrná lokální hustotě elektronových stavů v oblasti tunelového přechodu. Proto se nabízí měřit lokální závislost tunelového proudu na napětí (nebo vzdálenosti hrotu od vzorku) a tím získat informaci o LDOS povrchu. To je myšlenka rastrovací tunelové spektroskopie (STS – *Scanning Tunneling Spectroscopy*).

2.1 Interpretace STS informace

Rozbor informace obsažené v tunelovém proudu protékajícím mezi vzorkem a hrotem mikroskopu je založen na rovnicích (1.6) respektive (1.7). Nyní ukažme, jaká kombinace měřitelných veličin má význam hledané LDOS vzorku.

Hlavní úskalí, proč nelze přímo užít rovnice (1.7), je v závislosti integrandu na LDOS hrotu a koeficientu tunelového přechodu $T(E, V, \vec{r}_0)$. Proto se zavádí aproximace na konstantní hustotu stavů hrotu v okolí Fermiho energie (což je dobře splněno pro kovové hroty) a zanedbání slabé závislosti koeficientu T na napětí kterou předpovídá Fowler-Nordheimova teorie vztahem (1.3) (viz [17]). Jednoduchou diferenciací dostáváme

$$dI/dV \propto \rho_\nu(\vec{r}_0, eV) T(E, V, \vec{r}_0), \quad (2.1)$$

a dosazením z (1.3)

$$\frac{dI/dV}{I/V} \propto \rho_\nu(\vec{r}_0, eV). \quad (2.2)$$

Z poslední rovnice je patrné, že za poměrně silných předpokladů lze ztotožnit

normovanou diferenciální vodivost tunelového přechodu s LDOS na energii tunelujících elektronů eV .

Při reálném měření je nutné dbát na splnění těchto předpokladů nebo je nutno zavést opravný semiempirický člen pro zohlednění závislosti T na napětí. Pro měření na polovodičích v rozmezí napětí ± 2 volty není nutné tuto opravu zavádět, jak ukazuje např. Feenstry v přehledu [18].

2.2 Experimentální metody STS

Vzhledem k závislosti tunelového proudu na více faktorech je užíváno různých spektroskopických tunelových metod. Jejich výčet lze nalézt v [15] nebo [13], zde je uvedeno několik základních.

2.2.1 Voltampérová charakteristika tunelového přechodu

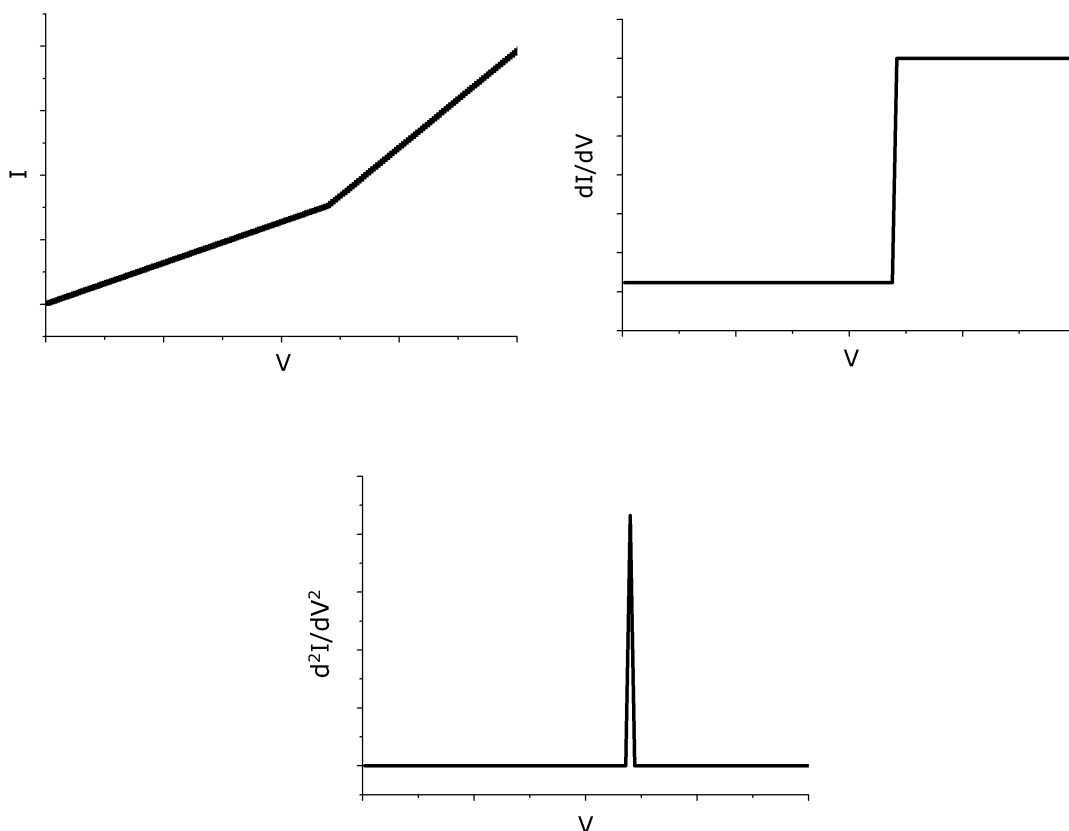
Základní a přímočarou metodou jak získat tunelová spektra je v daném bodě a konstantní vzdálenosti (tj. v prostorově jednoznačně určeném bodě vzhledem ke vzorku) změřit s neaktivní zpětnou vazbou závislost tunelového proudu na napětí. Aby mělo smysl numericky derivovat takovou křivku a dostat informaci o LDOS, je nutné měření opakovat vícekrát a teprve středované výsledky derivovat. I tak ukazuje numerická derivace svoji hlavní nectnost, velkou citlivost na šum. Pro dosažení lepších výsledků je nutno použít standartních numerických filtrů (viz [19]).

2.2.2 Diferenciální vodivost

Vzhledem k prokázané souvislosti normované diferenciální vodivosti a LDOS vzorku (2.2) se někdy v literatuře rozumí tunelovým spektrem právě tato charakteristika. Lze se k ní dostat buď numerickou derivací a následným normováním volt-ampérové charakteristiky a nebo přímou metodou měření signálu úměrného dI/dV . To lze realizovat modulováním harmonické napěťové složky do signálu a použít tzv. synchronní detekce (lock-in technika, viz. [20]). Následná normalizace se provede dělením integrální charakteristikou nebo simultánně snímanou voltampérovou charakteristikou. Oproti předešlé metodě je o několik řádů zlepšen odstup signálu a šumu v derivovaných charakteristikách. Značnou nevýhodou však je časová náročnost měření a s tím spojené nároky na udržení přesné polohy hrotu s rozpojenou zpětnovazební smyčkou nad povrchem. Při modulaci s frekvencí 1 kHz trvají měření řádově 10-30 s.

2.2.3 Proudová rastrovací tunelová spektroskopie

Tato metoda (*Current Imaging Tunneling Spectroscopy* - CITS) je kombinací mapování topografické struktury v modu konstantní výšky a měření voltampérové charakteristiky v každém bodě. Jinou možností je detekovat proudový obrázek při rastrování za pomoci lock-in techniky. Při prvním postupu získáme komplexní informaci o povrchu v širokém intervalu napětí, můžeme dále analyzovat proudové řezy, odečtením dvou sousedních získáme informaci o diferenciální vodivosti a po normování i o LDOS v každém bodě. Nevýhodou je časová náročnost takového měření a z toho plynoucí nároky na kompenzaci driftu. Metoda snímání dI/dV map pomocí lock-in zařízení má oproti této výhodě řádově lepšího odstupu signálu a šumu, výsledný obrázek však dává představu o LDOS jen při daném napětí.



Obr. 4 Projev neelastického tunelového jevu ve voltampérové charakteristice

2.2.4 Neelastická tunelová spektroskopie

Za účelem zkoumání vibračních stavů adsorbátu byla vyvinuta neelastická tunelová spektroskopie. Pro tento děj již neplatí teorie odvozená v předešlé kapitole,

tunelující elektron totiž může během tunelování interagovat s dalšími částicemi a tím pádem se mění návaznost počátečního a cílového stavu vlnové funkce (s čímž model WKB nepočítá). Pro běžné situace lze tento jev zanedbat, ale v některých případech je sledování počátku neelastického tunelování dobrou metodou, jak měřit energetické stavy adsorbovaných atomů a molekul. Ve měřených charakteristikách se to projeví skokem v první derivaci dI/dV a píkem v druhé derivaci d^2I/dV^2 (viz obrázek 4). Pro měření se užívá synchronní detekce s využitím vyšších harmonických frekvencí (příklad viz [21]).

2.2.5 Spektroskopie za změny vzdálenosti hrotu od vzorku

Pokud měníme vzdálenost hrotu od vzorku, měníme tím překryv elektronových stavů hrotu a vzorku v oblasti tunelového přechodu a tím i získáváme spektroskopickou informaci o zkoumaném povrchu. Této metody jako samotné se využívá zřídka, jejích vlastností se však využívá při tzv. rampování (viz níže).

2.3 Rozlišení a podmínky použití metod STS

Pro energetické rozlišení všech tunelových spektroskopických metod platí, že je určováno tepelným rozmazáním impulsu tunelujících elektronů a interakcí obou elektrod - hrotu a vzorku. Pro pokojové teploty činí tepelné rozmazání dané Fermiho rozdělovací funkcí přibližně 0,1 eV (viz [22]), pro běžné parametry vzdáleností hrotu od vzorku jsou poruchy indukované hrotem pod touto hranicí (např. Feenstovo shrnutí v [18]). Hlavní výhoda STS metod je v možnosti určení hustoty povrchových elektronových stavů s atomární přesností.

Pro úspěch tunelových spektroskopických metod v určování LDOS je několik nutných podmínek.

- definovaný stav hrotu (musí mít kovový charakter, tj. vliv hrotu na detekci struktur v LDOS vzorku musí být co nejmenší)
- eliminace otřesů systému pod hranici šumu v detekci tunelového proudu
- reprodukovatelnost výsledků při měření s různými hroty
- zvládnutí dynamického rozsahu signálu (dle (1.3) činí změny v napětí řádu voltů odezvu ve změnách tunelového proudu v řádu 10^2 - 10^3)

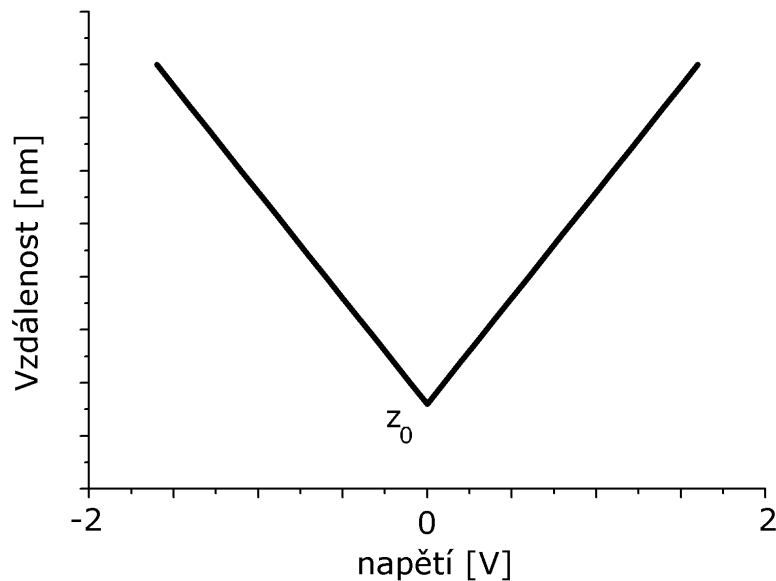
Pro výběr spektroskopicky vhodného hrotu existují předpovědi dávající do souvislosti jeho mezní laterální a energetické rozlišení ("princip neurčitosti v STM" viz Kuk a Silverman [23]). V praxi se za dobrý spektroskopický hrot

považuje ten, kterým lze měřit reprodukovatelná spektra v závislosti na poloze nad krystalickým povrchem, nejčastěji kovovým.

Pro zvládnutí velkého dynamického rozsahu spektroskopických měření (závislosti $I(V, z=z_0)$, $dI/dV(V, z=z_0)$ atd.) byla vyvinuta metoda rampování. Teoretický rozbor výsledků (2.1) a (2.2) ukázal, že normovaná diferenciální vodivost nezmění svůj význam, pokud při měření charakteristiky s neaktivní zpětnou vazbou měníme definovaným způsobem vzdálenost od vzorku. Pro odstranění nepoměru v užitečném signálu v oblastech blízko a daleko od Fermiho hladiny se osvědčilo přibližování hrotu ke vzorku podle předpisu

$$z = z_0 + a |V|. \quad (2.3)$$

Konstanta a se pro přibližování hrotu ke vzorku s klesající absolutní hodnotou měněného napětí volí záporná (obrázek 5). Typická hodnota činí -1 \AA/V , více lze nalézt v [18].



Obr. 5 Průběh vzdálenosti hrotu od vzorku na napětí při rampování

Kapitola 3

Systemy kov/křemík

Tato kapitola je věnována shrnutí dosavadních znalostí o povrchu křemíku Si(111)–(7×7), na který jsem se v práci soustředil.

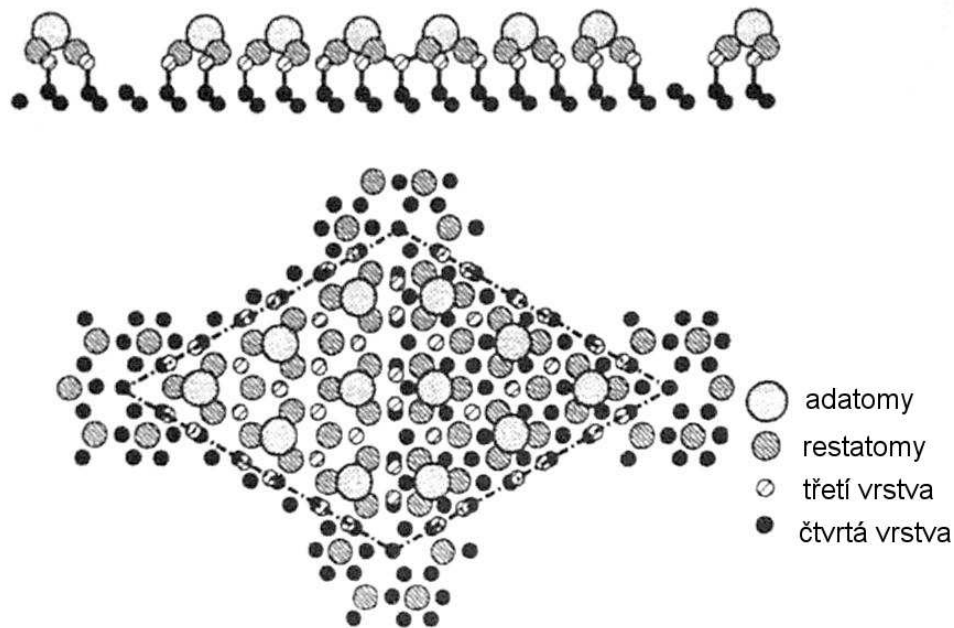
3.1 Si(111)

Povrch monokrystalického křemíku je možné zkoumat v závislosti na orientaci roviny řezu vůči hlavním krystalografickým směrům. Vedeme-li řez ve směru hlavní roviny (111), obdržíme povrch s velkým počtem nenasycených vazeb. Pokud dáme systému příležitost změnit své uspořádání (například zvýšením teploty), zaujmou atomy na povrchu energeticky výhodnější konfiguraci. Tomuto jevu říkáme rekonstrukce povrchu. Na Povrchu Si(111) bylo pozorováno velké množství rekonstrukcí: 2×1 , $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$, 2×2 , 3×3 , 5×5 , 7×7 , 9×9 a jiné (viz [17]). Nejvíce prozkoumanou je rekonstrukce 7×7 , která se používá jako standartní povrch pro STM měření.

3.2 Si(111)–(7×7)

Strukturní symetrie této rekonstrukce byla poprvé pozorována roku 1959 Schlie-rem a Farnsworthem pomocí metody LEED [26]. Vyniká při teplotě okolo 860°C . Uspokojivý strukturní model (DAS - *dimer-adatom-stacking fault* model) podal Takayanagi se spolupracovníky v [27]. Povrch je rozdělen na velké trojúhelníkové půlcely (tzv. Half Unit Cell - HUC) z nichž vždy jedna je orientována ve směru [111] a druhá je pootočena o 180° . Mluvíme o 'U' - *unfaulted* respektive 'F' - *faulted* půlcele. Strukturní model ukazuje obrázek 6. Při výpočtech i měřeních se ukazuje, že obě půlcely nejsou ekvivalentní. Půlcela se strukturní chybou se jeví při měření v STM o několik desetin Å výše nad spodní vrstvou než unfaulted půlcela. Toto je způsobeno vyšší hustotou elektronových stavů v F půlcele. Obě půlcely společně vytváří přirozenou síť adsorpčních pozic pro dopadající atomy.

V poslední vrstvě rekonstrukce proto rozlišujeme význačné pozice: atomy první vrstvy nazýváme rohové (*corner*) resp. středové (*center*) adatomy, atomy druhé vrstvy nazýváme restatomy, oblasti v rozích trojúhelníkových půlcel středové díry (*corner holes*) a místa na spojnici adatomů sousedních půlcel středovými a rohovými dimery.



Obr. 6 DAS model rekonstrukce 7×7 s vyznačenými pozicemi (převzato z [15])

Rekonstrukce 7×7 na povrchu Si(111) je stálá v oboru ultravysokého vakua. Protože je dobře znám její strukturální parametr (2,69 nm) a nenasycené vazby adatomů se šíří daleko do prostoru, stal se tento povrch kalibračním a zároveň standartním povrchem pro provoz STM v podmínkách UHV.

3.3 Známé systémy kov/Si(111)–(7×7)

Pomocí STM i jiných technik bylo provedeno velké množství experimentů s růstem kovových TV na Si(111)–(7×7). Namátkou uvedme Ag, Pb, Co, Mg, K, Na, Au, Ti, In, Sn, Ga, Al. Za náš modelový systém ke spektroskopickým měřením jsme zvolili stříbro. Z publikovaných poznatků [28, 29, 30, 31, 32, 33] vyplývá pro růst vrstvy stříbra s malým konečným pokrytím na Si(111)–(7×7) toto:

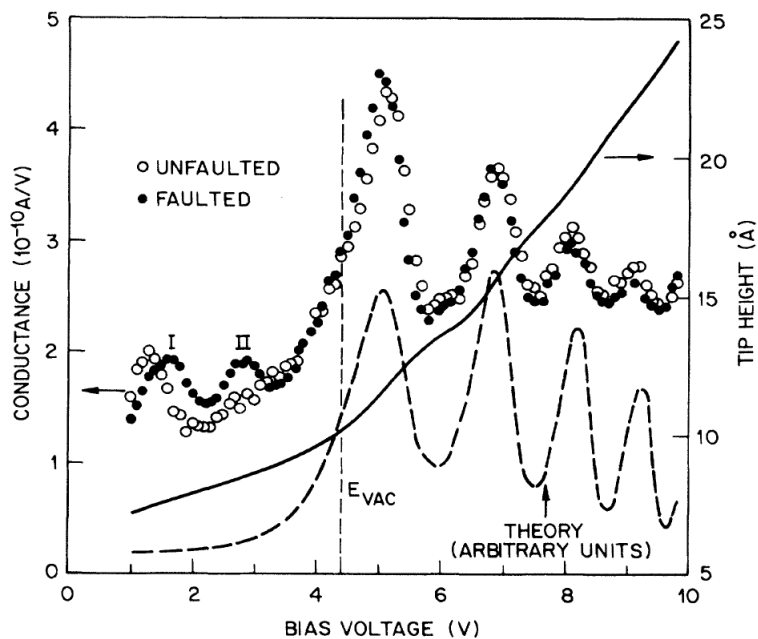
- Za pokojových teplot atomy nedesorbují z povrchu.
- Atomy Ag nenahrazují křemíkové atomy substrátu, zůstávají na povrchu.

- Pro malá pokrytí je patrná preference půlcel se strukturní chybou (FHUC).
- Za pokojové teploty nejsou takřka pozorovatelné přeskoky mezi půlcelami a byla pozorována migrace pouze jednotlivých atomů. Stříbrný dimer však není stabilní a může se rozpadat přeskokem jednoho z atomů do sousední půlcely.
- Při zahřátí podložky nad kritickou teplotu 380° se v důsledku aktivované difuze mění morfologie napařované vrstvy - vznikají stabilní ostrůvky.
- S velikostí útvarů klesá preference FHUC.
- Pro úzký interval napařovacích rychlostí a teplot substrátu byly pozorovány 'magické' ostrůvky - velmi stabilní útvary s tendencí se nerozpadat ani nepřibírat další atomy. Pro homoepitaxy i pro mnoho kovových a polovodivých adsorbátů byla publikována pozorování samouspořádaných polí takovýchto ostrůvků (Al, In, Ge, Mn, Ag ve [34] a [35], Al ve [36], Pb ve [37], Sn a In ve [38], Si homoepitaxe viz [39])
- Souběžně s objekty velikosti jedné půlcely vynikají větší útvary zahrnující několik půlcel a takové ostrůvky existují souběžně s menšími útvary v širokém rozsahu pokrytí 0.07 - 1.5 ML
- Při vyšším pokrytí vytváří stříbrný adsorbát kvazispojitou 2D vrstvu na níž vznikají zárodky 3D útvarů (viz například [40]).

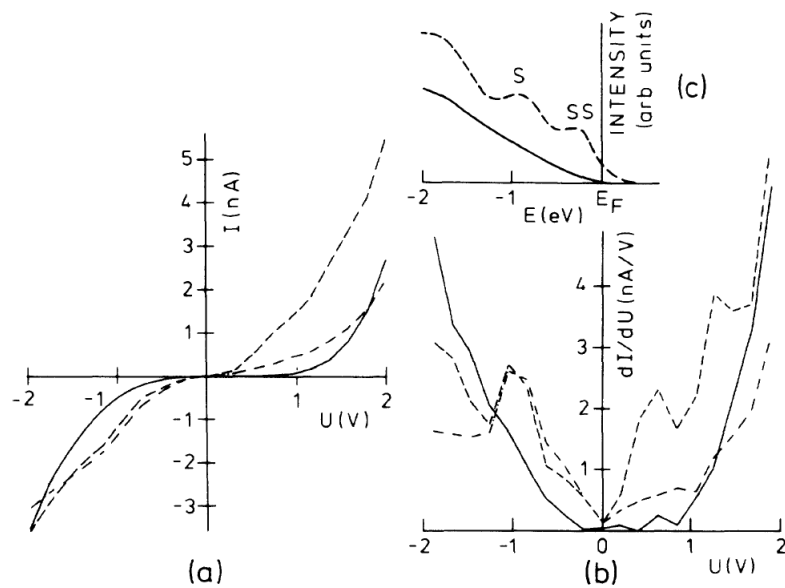
3.4 STS na systémech Si(111)–(7×7)

Povrch Si(111)–(7×7) byl zkoumán pomocí tunelové spektroskopie od samotného počátku rozvoje STM. Becker se spolupracovníky publikoval první povrchově lokalizovaná tunelová spektra čistého povrchu Si(111)–(7×7) již v roce 1985. Prostorová lokalizace se omezovala na rozlišení F a H půlcel (viz obrázek 7).

Výsledky podobného měření publikovali Tosch a Neddermeyer v roce 1988 [28]. Kromě tunelových spekter čistého povrchu Si(111)–(7×7) pořídili i spektra stříbrných ostrůvků (obrázek 8). Jak je patrné, tunelová spektra nad adsorbátem vykazují na rozdíl od čistého povrchu nevodivý pás bez zřetelných povrchových stavů.

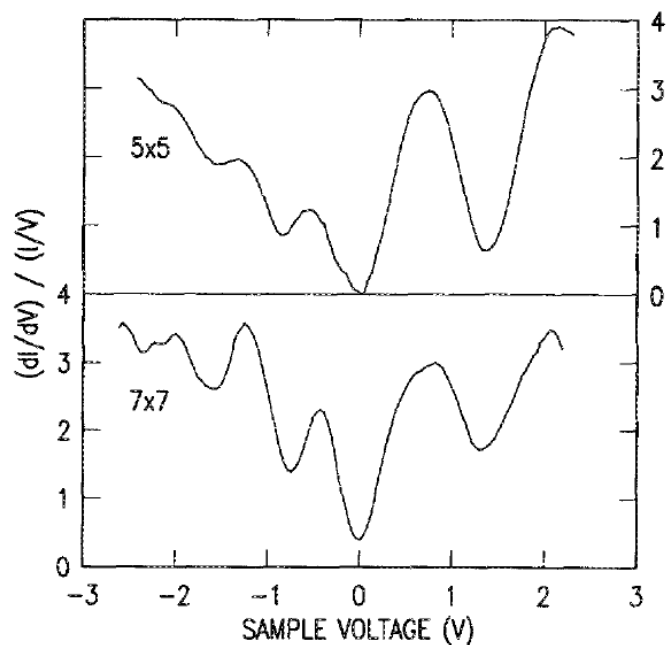


Obr. 7 dI/dV charakteristika čistého povrchu $\text{Si}(111)-(7 \times 7)$ podle [41]



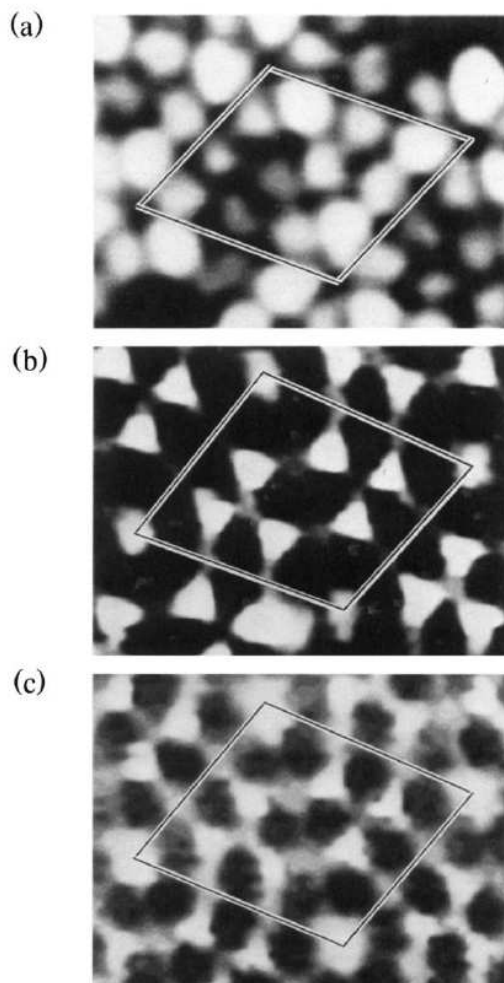
Obr. 8 a) a b) - I - V a dI/dV křivky charakterizující povrch $\text{Si}(111)-(7 \times 7)$. Přerušovaná čára značí měření na čistém povrchu, plná měření nad stříbrným adsorbátem. V obrázku c) pro srovnání výsledků měření fotoelektronovou spektroskopií.

Integrální charakteristiku čistého povrchu Si(111)-(7×7) měřeného technikou STS publikovali Feenstra a Lutz [42]. Jejich výsledek shrnuje obrázek 9.



Obr. 9 STS charakteristika povrchů Si(111)-(5×5) a Si(111)-(7×7)

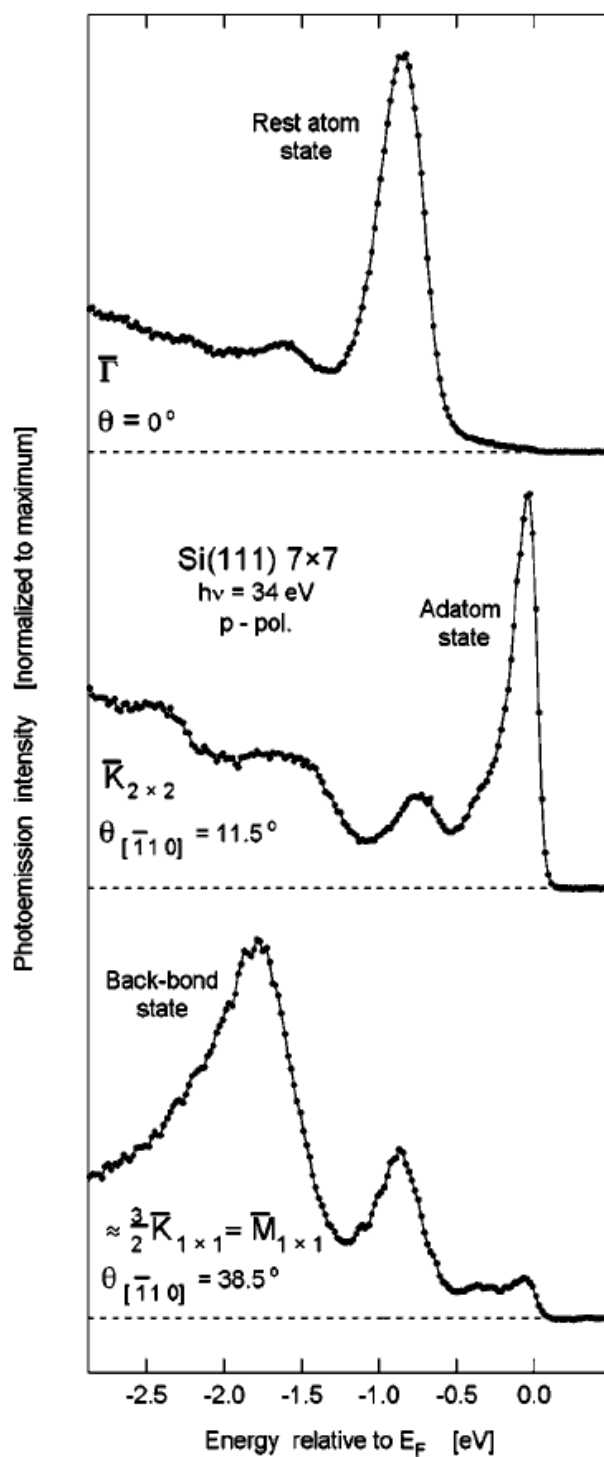
V roce 1986 publikoval Hamers se spolupracovníky první pokusy o CITS zobrazení čistého povrchu [43] (obr. 10). I přes slabé rozlišení naměřených obrázků se podařilo identifikovat pozice rekonstrukce s hlavními maximy známými z dřívějších měření pomocí fotoelektronové spektroskopie.



Obr. 10 CITS mapy povrchu $\text{Si}(111)-(7 \times 7)$ při napětích **a)** -0.35 V , **b)** -0.80 V a **c)** -1.7

Dnes je měření atomárně rozlišených tunelových spekter pokládáno za hlavní podmínku k porozumění uspořádání rekonstrukcí na krystalických površích (viz [44]). Slouží také k sledování charakteru interakce mezi substrátem a adsorbátem nebo dynamiky povrchového nevodivého pásu okolo Fermiho meze při změně pokrytí (viz [38]).

Spektra valenčního pásu povrchu $\text{Si}(111)-(7 \times 7)$ jsou dobře známa z měření fotoemisní spektroskopii s úhlovým rozlišením. Hlavní stavy značené S_1 , S_2 a S_3 jsou na základě rozboru STM/STS měření a teoretického modelu této rekonstrukce pojmenovány postupně stav adatomu (*adatom state*), stav restatomu (*restatom state*) a 'back-bond' stav. Takové měření ukazuje obrázek 11 převzatý z [45].



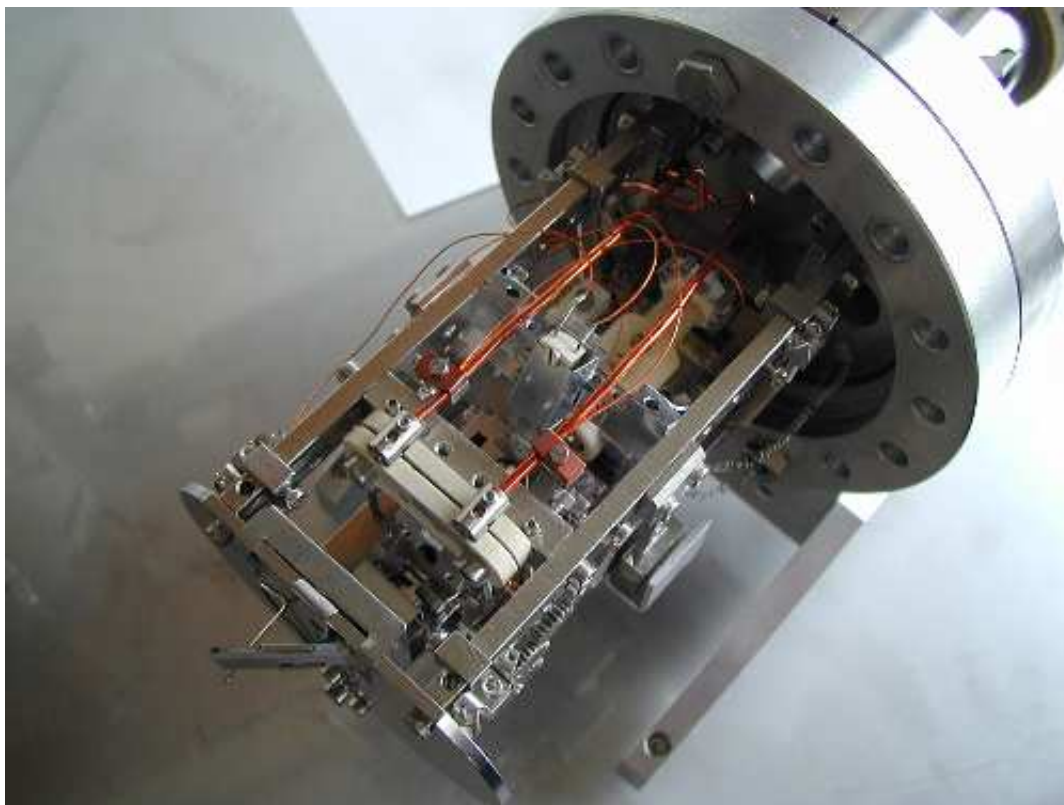
Obr. 11 Výsledky měření úhlově rozlišenou fotoelektronovou spektroskopií na povrchu Si(111)-(7×7)

Část II
Experimentální část

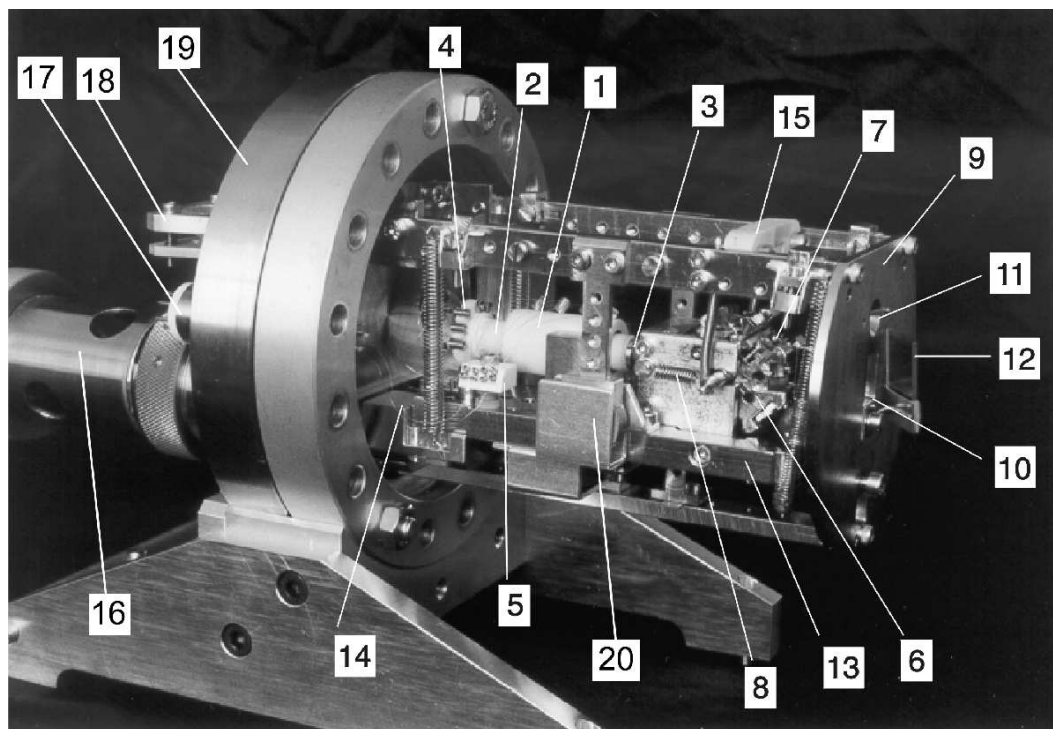
Kapitola 4

Měřicí aparatura

Měření byla uskutečněna na UHV STM zařízení zkonstruovaném a provozovaném na pracovišti Skupiny tenkých vrstev Katedry fyziky povrchů a plazmatu MFF UK. Vakuová a mechanická část jsou detailně popsány v [47] a [33]. Na obrázcích 12 a 13 jsou fotografie hlavy STM zařízení i s popisem nejdůležitějších částí.



Obr. 12 Hlava STM při pohledu zhora.



Obr. 13 Hlava STM při pohledu z boku.

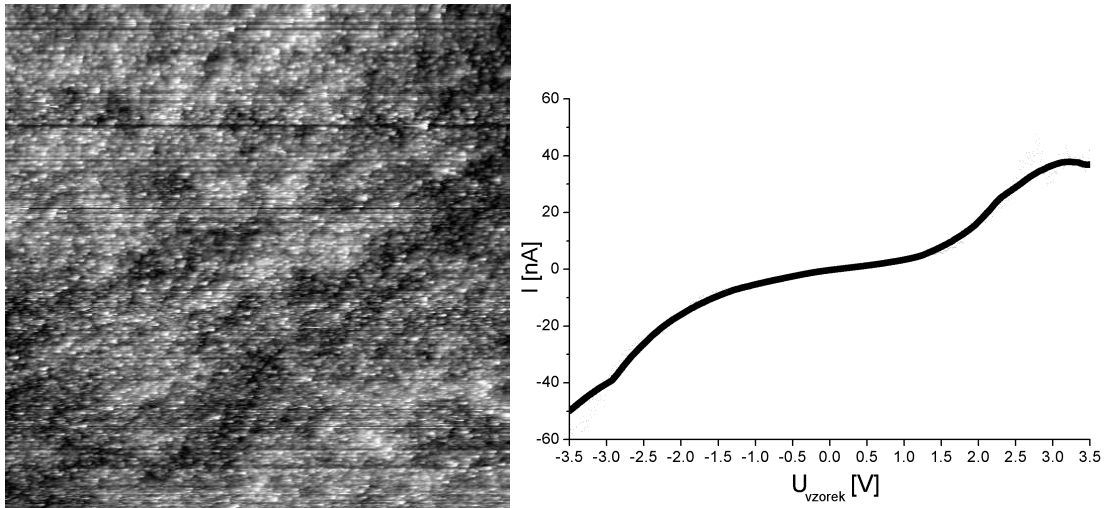
Popis: 1 – lineární motor, 2 – posuvná část motoru, 3 – nerezový límec, 4 – keramický límec s pružinovými svorkami pro uchycení vodičů, 5 – keramický blok s pružinovými svorkami, 6 – otočný karusel se vzorky, 7 – pozice na karuselu pro patronu s náhradním hrotem, 8 – pružina přitlačující karusel k dosedacímu čelu, 9 – stínící čelo, 10 – otvor pro napařování na vzorky, 11 – otvor pro napařování na krystalový měřič tlouštěk, 12 – zrcátko pro sledování vypařovadel, 13 – stolek, 14 – blok s otvory pro dosedání stolku, 15 – keramický držák pro svislé tyče, sloužící k přívodu proudu do vzorku, 16 – manipulátor, 17 – průchodky, 18 – vodováha, 19 – otočná příruba, 20 – magnetické tlumení. Obrázek i popis převzaty z [48].

4.1 Příprava hrotů

Pro STS měření bylo použito standartních wolframových hrotů připravených elektrolytickým leptáním ve vodném roztoku NaOH. Proces je řízen elektronickým obvodem se stíněním a stabilizovaným zdrojem stejnosměrného napětí, aby nedošlo k předčasnému vypnutí leptání v důsledku proudové nestability (přerušované leptaný hrot je nepoužitelný). Pro výběr hrotu byl použit optický mikroskop a TEM.

Pro získání správných spektroskopických vlastností byl hrot v UHV aparatuře testován autoemisí. Ukázalo se, že velmi ostrý hrot s autoemisí pod 200 V není při opakovaných experimentech dostatečně stálý a je problém s měřením repro-

dukovatelných tunelových spekter na stejném druhu povrchu. Naopak tupý hrot s autoemisí nad 900 V není vhodný k získání atomárního rozlišení. Před každým měřením byl hrot čištěn nad monokrystalickým povrchem Pt(111). K dosažení kovového charakteru spekter bylo použito mnohonásobně opakované snímání voltampérových charakteristik v rozsahu několika voltů. Obrázek 14 a) ukazuje povrch Pt(111), b) potom voltampérovou charakteristiku.

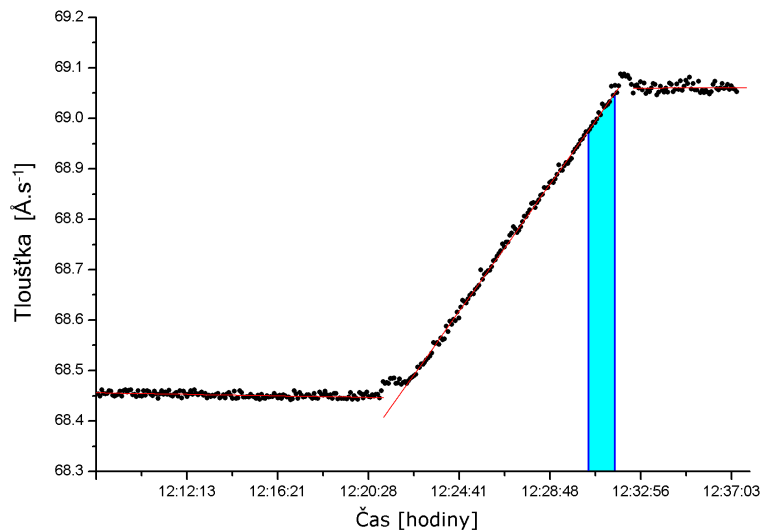


Obr. 14 a) Povrch platinového krystalu ($100\text{nm} \times 100\text{nm}$) **b)** voltampérová charakteristika na povrchu Pt(111).

4.2 Příprava vzorků

Jako substrátu bylo použito podložky Si(111) dopované Sb ($0,01 - 0,05 \Omega\text{cm}$) o rozměrech $2 \times 8 \text{ mm}^2$ a tloušťce $0,3 \text{ mm}$. Pro odplynění v podmínkách UHV byl vzorek ohříván několik hodin na 600°C . Rekonstrukce 7×7 byla připravována "in situ" před každým měřením. Několika krátkými (5 - 10 sekund) průchody stejnosměrného proudu byl vzorek zahřát na teplotu přes 1100°C . Poté byl průchod proudu vzorkem kontrolovaně snižován po dobu zhruba 15 minut až k nule. Tímto postupem bylo docíleno dostatečně pomalého chladnutí vzorku z teplot okolo 900°C na pokojovou teplotu a vytvoření rekonstrukce.

Tenké vrstvy stříbra s pokrytím menším než jedna monovrstva byly připravovány metodou vakuového napařování. V aparatuře bylo k dispozici wolframové vypařovací zařízení se stříbrem, žhavené průchodem elektrického proudu. Pro měření napařovacích rychlostí bylo použito krystalového měřiče s výstupem na A/D převodník. Po ustálení napařovací rychlosti byla na definovaný časový úsek otevřena clona mezi vypařovací komorou a vzorkem a tím bylo docíleno požadovaného pokrytí. Přesnost této metody dosahuje zhruba 15%, průběh napařování v záznamu krystalového oscilátoru ukazuje obrázek 15.



Obr. 15 Záznam z měření napařovací rychlosti krystalovým oscilátorem s vyznačenou dobou napařování

Pro zvýšení difuze stříbra na substrátu byl vzorek při napaření zahříván průchodem stejnosměrného proudu na teplotu okolo 130°C

4.3 Řídicí elektronika

Pro kombinované měření STM a STS byla zásadně změněna elektronická část mikroskopu. Celý experiment řídí osobní počítač vybavený procesorem třídy Pentium 4 a vyorkovací kartou rodiny Matador od firmy Inovative Integration ([49]) řízenou digitálním signálovým procesorem (DSP). Karta je schopna zpracovávat až 16 vstupních a 16 výstupních kanálů s šestnáctibitovou hloubkou a frekvencí 250 kHz. Řídicí kód DSP procesoru i samotné prostředí pro ovládání všech funkcí mikroskopu vyvinul Doc. RNDr. Pavel Sobotík, CSc v prostředí ANSI C a Borland C++ Builder 6. Pro ukládání komplexní informace z STM i STS části měření jsem nadefinoval specifický datový formát a vyvinul knihovnu "img_io" která v současné době pracuje ve verzi 1.5. Tato knihovna obstarává všechny funkce nutné pro import, export a vnitřní správu datových objektů s STM a STS informací.

Výstup vzorkovací karty je připojen k nově sestavenému zesilovači pro řízení napětí na piezokeramickém vychylovači hrotu a také k elektronice zesilující tunelový proud. Současné zapojení umožňuje snímání STM obrázku s rozlišením až 4096×4096 bodů, pracuje v modu konstantního proudu i konstantní vzdálenosti od vzorku, snímá současně dva topografické obrázky (každý řádek je měřen při průchodu hrotu tam i zpět) a dva proudové. Kompenzace tepelných driftů je

dělána softwareově, program je schopen korigovat drift pro každý obrázek ve všech třech osách včetně vypočtené predikce pro další obrázek v serii.

STS část obsahuje měření voltampérových charakteristik v rozsahu ± 10 V, možnost statistického středování až tisíce spekter v jediném bodě, mod výběru měřicích bodů i měření v každém bodě STM a rampování až ± 1 nm/V. Pro kompenzaci konečné rychlosti reakce piezokeramických elementů na napěťový signál je možné přidávat před, za i mezi každé měření v sérii časovou prodlevu.

4.4 Měření dI/dV charakteristik

Pro měření dI/dV v závislosti na napětí byl použi lock-in zesilovač EG&G 5209. Před každým měřením byla nastavena frekvence modulace, k výběru vhodné hodnoty bylo využito výkonové spektrum proudové hustoty signálu v tunelovém kontaktu. Rychlou Fourierovou transformací v řídicím programu byla získána frekvenční charakteristika a z ní určena pracovní frekvence s ohledem na co nejnižší rušení od parazitních signálů v systému. Poté jsme mimo kontakt určili fázi na níž byl detekován užitečný signál (zařízení je vybaveno automatickým vyhledáváním fáze). K pevnému nastavení lock-in zařízení pro dané měření se dále počítají amplituda modulace (typicky 20–80 mV), citlivost detekce (1–10 mV) a časová konstanta synchronní detekce (10–30 ms).

Lock-in zesilovač snímá signál úměrný první derivaci původního signálu v poměrné škále. Pro získání reálných křivek je nutné provést kalibraci. Za tímto účelem je pro dané nastavení parametrů změřena bodová voltampérová charakteristika s neměnnou vzdáleností hrotu od vzorku a k ní příslušná derivace. Po integraci lock-in signálu hledáme lineární transformaci tak, aby byla co nejbližší voltampérové charakteristice. Při numerickém výpočtu jsem užil metody nejmenších čtverců. Takto provedená kalibrace má tu výhodu, že je možno ji použít i na měření rampovaných spekter.

Kapitola 5

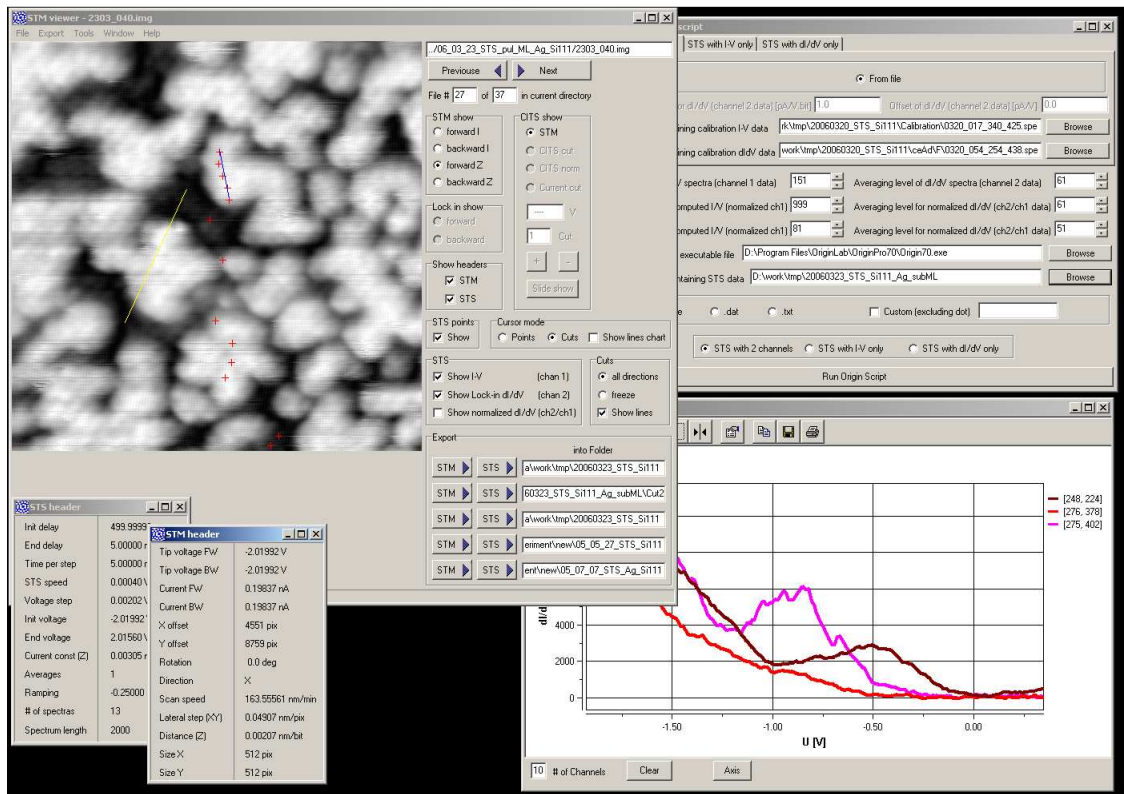
Metody zpracování STS měření

5.1 Zobrazovací programy

Pro účely zobrazení STM a STS dat jsem vyvinul vlastní program "STSviewer". Knihovna "img_io" byla za účelem snadné přenosnosti mezi různými operačními systémy navržena podle normy ANSI C++ která je podporována oběma majoritními proudy operačních systémů pro PC: Win32 i Unix/Linux. Pro potřeby použití ve skupině TV jsem použil pro vývoj zobrazovacího programu prostředí MS Windows a kompilátoru C++ Builder 6 firmy Borland. To mi umožnilo nad objektovou strukturou dat vyvinout grafické uživatelské rozhraní (viz obrázek 16), které poskytuje jak zobrazovací funkce (komplementární k funkcím řídicího programu mikroskopu), tak řadu vyhodnocovacích funkcí:

- Zobrazení všech 4 STM obrázků.
- Zobrazení parametrů STM měření.
- Výpočet a zobrazení histogramu daného STM obrázku.
- Možnost zobrazení řezu v daném STM obrázku.
- Export STM informace do textového i grafického (bitmap, jpg) formátu.
- Zobrazení počtu a lokalizace bodů STS měření.
- Zobrazení parametrů STS měření.
- Zobrazení naměřených STS křivek (v závislosti na obsahu dat zobrazení jednoho nebo dvou kanálů včetně výpočtu příslušné DOS).
- Zobrazení CITS řezů pro měření voltampérové charakteristiky v každém bodě s funkcí "slide show" - simulace dynamické závislosti řezu na napětí.

- Možnost exportu STS informace (bodová spektra v textovém formátu, CITS obrázky v grafickém formátu).
- Volitelné volání externího skriptu pro automatické zpracování v šabloně pro program OriginPro.



Obr. 16 Ukázka programu STSviewer verze 1.53

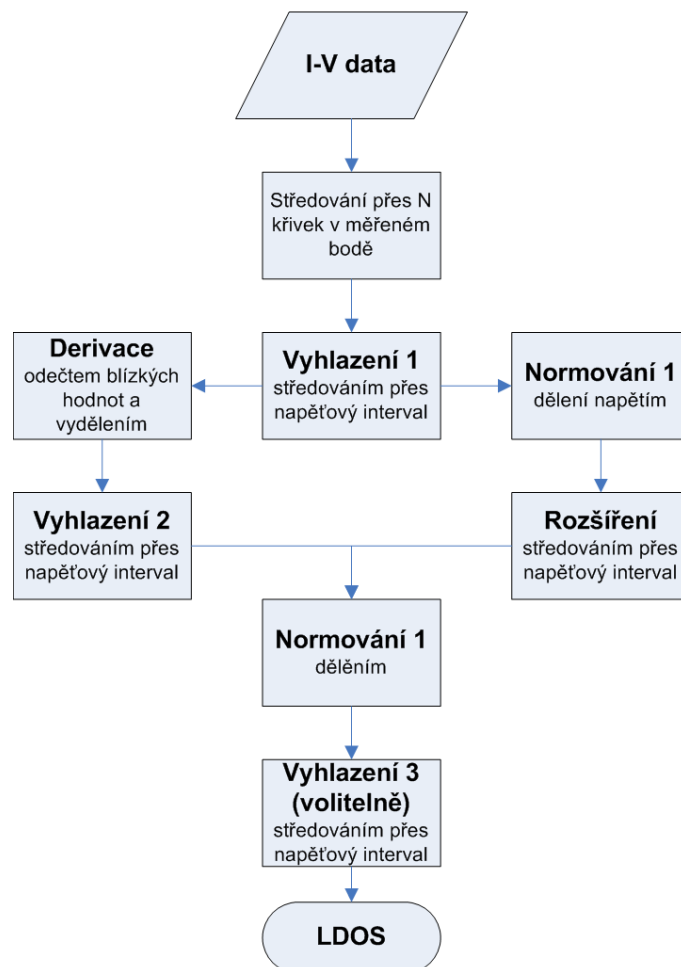
5.2 Zpracování souborů dat

5.2.1 Zpracování I-V křivek

Pro zpracování velkého množství dat získaných při jednom měření bylo nutno vypracovat jednotné schema postupu a jeho automatizaci. Uvažujme nejdříve případ měření prosté voltampérové charakteristiky jako řadu dvojic proud–napětí. Z hlediska tunelové spektroskopie a vztahu normované diferenciální vodivosti k LDOS dané vztahem (2.2) je nutné provést jednu diferenciaci a dvě dělení (normování). Vzhledem k vlastnostem numerické derivace je nutné data vyhladit. První středování je provedeno při měření mnohačetným opakováním a následným středováním. Druhý stupeň vzhlazení je potom středování přes různá měření

nad strukturně totožnými místy. Bohužel ani tyto dvě metody nejsou dostatečné a při numerickém zpracování je nutno voltampérové charakteristiky vyhladit středováním přes dostatečně velký interval napětí.

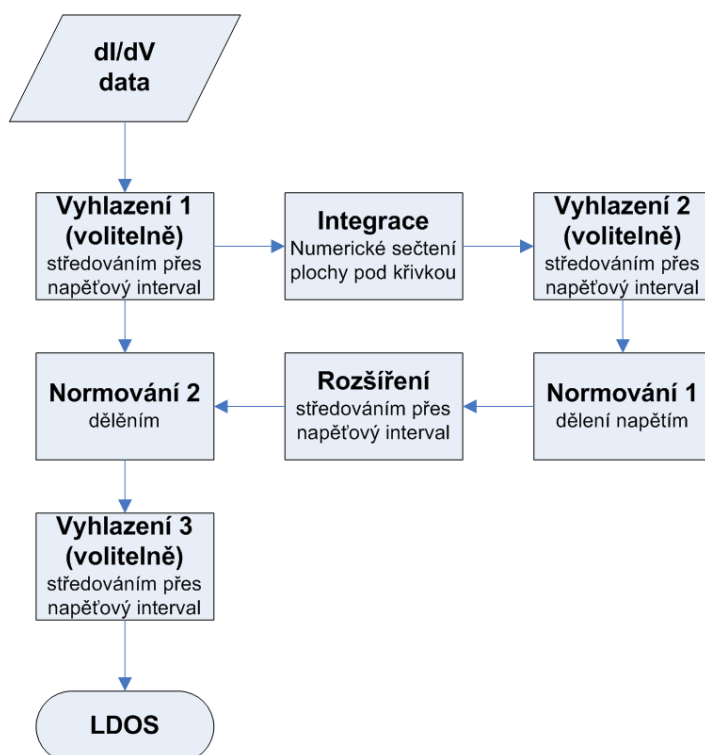
Druhý problém nastává při numerickém výpočtu vodivosti I/V ve jmenovateli vztahu (2.2). V okolí nulového napětí klesá proud pod hranici šumu a po vydělení dochází k nespojitostem a divergenci výsledné křivky. Osvědčeným způsobem, jak se vyhnout tomuto efektu, je opět "rošíření" výsledné funkce středováním (viz [50]) případně s použitím váhové funkce (viz [18]). Celé schema zpracování vypadá následovně:



Obr. 17 Numerické zpracování STS informace v případě měření voltampérové charakteristiky

5.2.2 Zpracování dI/dV křivek

Pokud namísto I-V křivky měříme přímo diferenciální vodivost jako první derivaci, vyhneme se diferenciaci z předchozího schematu. Integrace, která je použita k výpočtu chybějící voltampérové charakteristiky, má opačný efekt než numerická derivace a měřená data vyhlazuje. Problém výpočtu vodivosti u nízkých napětí však zůstává a je nutné použít rozšíření výsledné křivky. Pozměněné schema pro zpracování vypadá takto:



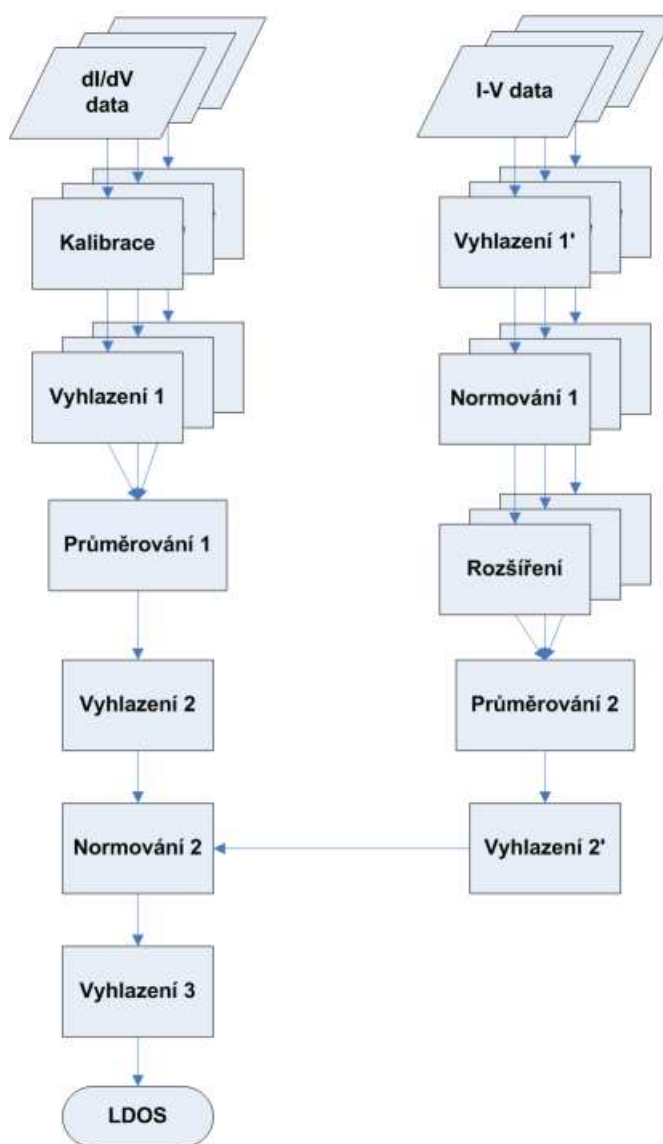
Obr. 18 Numerické zpracování STS informace v případě měření lock-in technikou

Pokud měříme s první derivací zároveň voltampérovou charakteristiku, mohli bychom se vyhnout některým vyhlazovacím krokům z předchozích schemat. Pokud ale použijeme pro měření lock-in detekci, musíme počítat s dramatickým zvýšením šumu voltamperových charakteristik v důsledku napěťové modulace. Proto je nutné použít vyhlazení přes dostatečně velký interval napětí.

5.3 Automatizace zpracování spekter

Zpracování statistického souboru STS měření ze strukturně stejné pozice povrchu vyžaduje automatizaci výše uvedených schemat. Za tímto účelem jsem vy-

pracoval vzorový projekt pro statistický program OriginPro¹. Jeho součástí je soubor funkcí naprogramovaných v prostředí OriginC, které jsou následně automaticky volány z aktivních prvků projektu pomocí skriptovacího jazyka Origin LabTalk. Pro potřebu diplomové práce se ukázalo výhodné volání instalace OriginPro přímo ze zobrazovacího programu STSviewer v podobě dávky vyexportovaných STS dat pro stejnou lokalizaci na povrchu. Celé schéma automatického zpracování ukazuje obrázek 19.



Obr. 19 Automatické zpracování dávky STS dat

¹Testováno s verzí 7.0

Kapitola 6

Výsledky měření

STS měření na čistém substrátu i na povrchu s adsorbátem byla provedena za pokojové teploty. Tlak v UHV aparatuře byl nižší než 5×10^{-9} Pa. Bylo použito metody současného snímání voltampérových křivek i lock-in spekter v bodech odpovídajících význačným místům modelu rekonstrukce 7×7 . Nastavení elektroniky tunelového mikroskopu i nastavení lock-in detektoru shrnuje Tabulka 1. Výsledky byly získány postupem popsáním v části 5. Chybu výpočtu odhaduji z chyby měření na 10–20%. Energetické rozlišení STS spekter za pokojové teploty jsem odhadl na $\pm 0,05$ eV a přizpůsobil tomu použité středování. Pro kalibraci byla použita vždy nerampovaná I-V charakteristika změřená nad středovým adatomem F půlce rekonstrukce.

napětí vůči vzorku	2,0 V
tunelový proud	0,20 nA
rychlost řádkování	157 mn.s^{-1}
prodleva před STS měřením	500 ms
prodleva po STS měření	500 ms
počáteční napětí STS křivek (vůči vzorku)	2,0 V
koncové napětí STS křivek (vůči vzorku)	-2,0 V
počet bodů v STS křivkách	2000
rampovací konstanta	-0,20 nm/V
frekvence lock-in modulace (pro jednotlivá měření se liší)	960 - 1050 Hz
amplituda lock-in modulace	80 mV
citlivost lock-in detektoru	10 mV
časová konstanta lock-in detekce	30 ms

Tabulka 1 STM a STS nastavení experimentu

6.1 Čistý povrch Si(111)–(7×7)

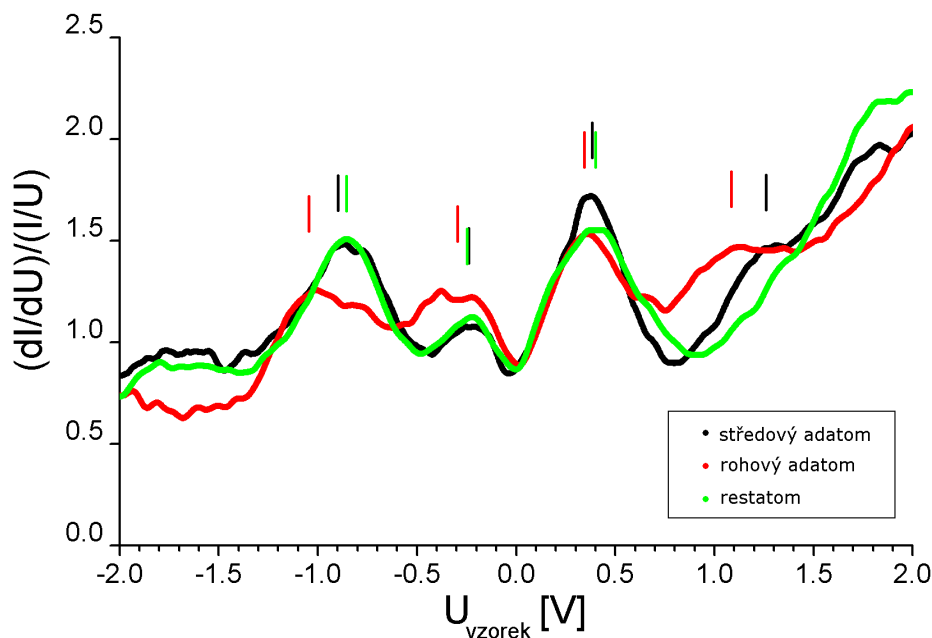
Počty středovaných měření a středovací parametry (podle schematu na obrázku 18) udávají Tabulky 2 a 3. Vypočtené hodnoty $(dI/dV)/(I/V)$ pro pozice v F i U půlcele shrnují Grafy 1 a 2.

Pozice	Počty měření
středový atom v F půlcele	10
rohový atom v F půlcele	8
restatom v F půlcele	10
středový atom v U půlcele	11
rohový atom v U půlcele	15
restatom v U půlcele	12

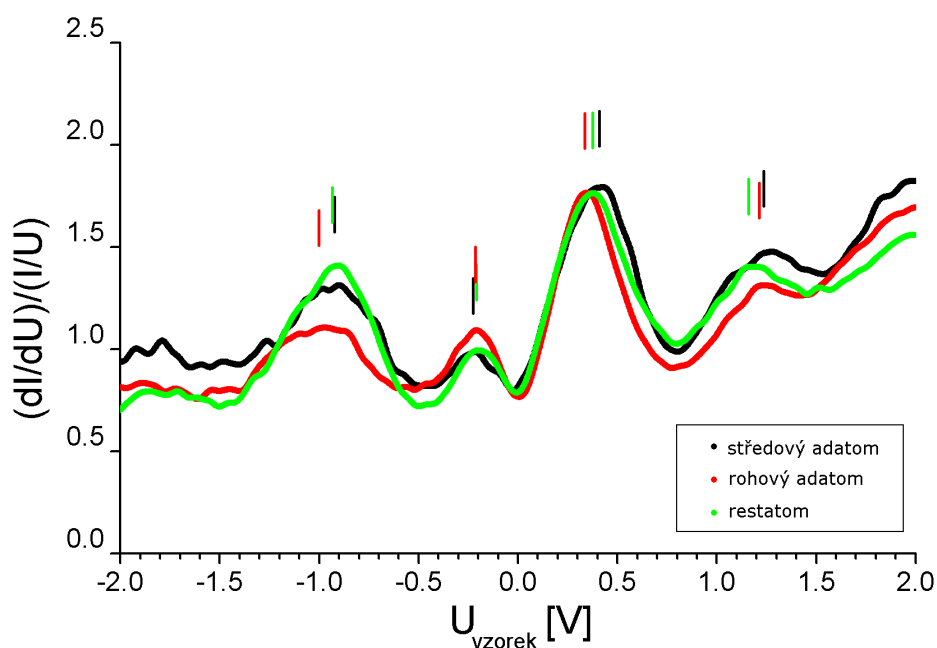
Tabulka 2 Počty STS měření v jednotlivých pozicích půlcele čistého substrátu Si(111)–(7×7)

Vyhlazení 1	0,05 V
Vyhlazení 2	nepoužito
Rozšíření	1 V
Vyhlazení 3	0,05 V

Tabulka 3 Statistické parametry pro měřené pozice na čistém povrchu



Graf 1 Normované diferenciální vodivosti pro F půlcele na čistém povrchu Si(111)–(7×7)



Graf 2 Normované diferenciální vodivosti pro U půlcelu na čistém povrchu $\text{Si}(111)-(7 \times 7)$

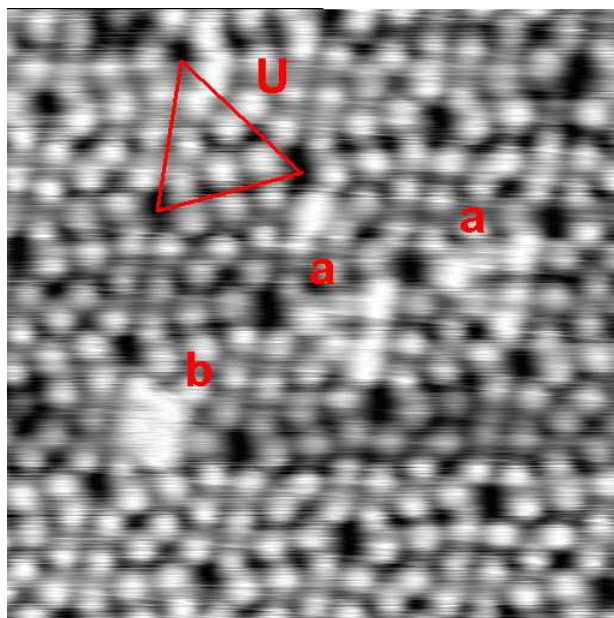
Pro dobře lokalizovaná maxima v Grafech 1 a 2 jsem odečetl polohu na energetické ose. Hodnoty včetně chyb udává Tabulka 4. Označení jednotlivých stavů ponechávám v souladu s [51].

STS pík	středový adatom v F půlcele	rohový adatom v F půlcele	restatom v F půlcele
S_2	-0.90 eV	-1.14 eV	-0.85 eV
S_1	-0.26 eV	-0.29 eV	-0.26 eV
U_1	0.38 eV	0.35 eV	0.40 eV
U_2	1.25 eV	1.08 eV	–
STS pík	středový adatom v U půlcele	rohový adatom v U půlcele	restatom v U půlcele
S_2	-0.92 eV	-1.00 eV	-0.93 eV
S_1	-0.22 eV	-0.21 eV	-0.21 eV
U_1	0.41 eV	0.34 eV	0.37 eV
U_2	1.23 eV	1.21 eV	1.15 eV

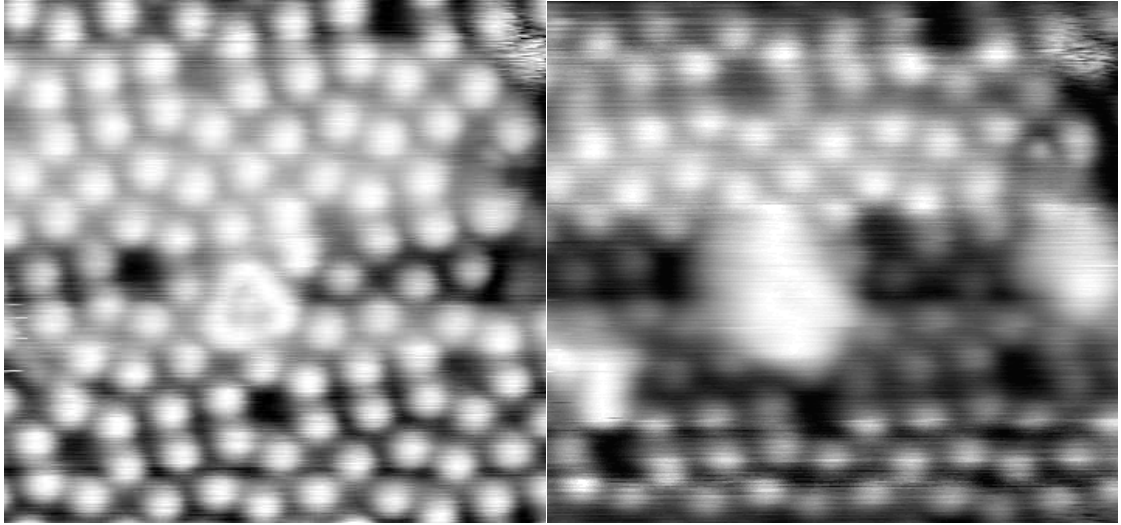
Tabulka 4 Energie stavů odečtených z STS křivek na povrchu $\text{Si}(111)-(7 \times 7)$

6.2 Systém Ag/Si(111)-(7×7)

Výsledky na systému stříbro-křemík jsou uspořádány podle velikosti měřených nanostruktur. Díky dobře zdokumentované morfologii stříbrných ostrůvků za nízkého pokrytí jsem mohl měřit na pozicích v půlcelách obsazených jedním, dvěma a šesti atomy stříbra (uváděnými také jako magický ostrůvek). Obrázek 20 ukazuje dvě F půlcely se stříbrným atomem a jednu U půlcelu se dvěma atomy. Obrázek 21 ukazuje STM obrázek magického ostrůvku při kladném a záporném napětí. Jako poslední měření jsem provedl integrální tunelovou spektroskopii na systému s vyšším pokrytím než je půl monovrstvy (obrázek 23). Všechny struktury byly připraveny vakuovým napařováním rychlostí $(0,0010 \pm 0,0001) \text{ ML}\cdot\text{s}^{-1}$, při přípravě magických ostrůvků a vrstvy s větším pokrytím jsem zároveň ohříval vzorek na 130°C .



Obr. 20 STM zobrazení povrchu se zaplněnou půlcelou jedním (a) respektive dvěma atomy stříbra (b). Obrázek je pořízen pro apětí $U_{vzorek} = 2.0 \text{ V}$ zobrazující prázdné stavy.



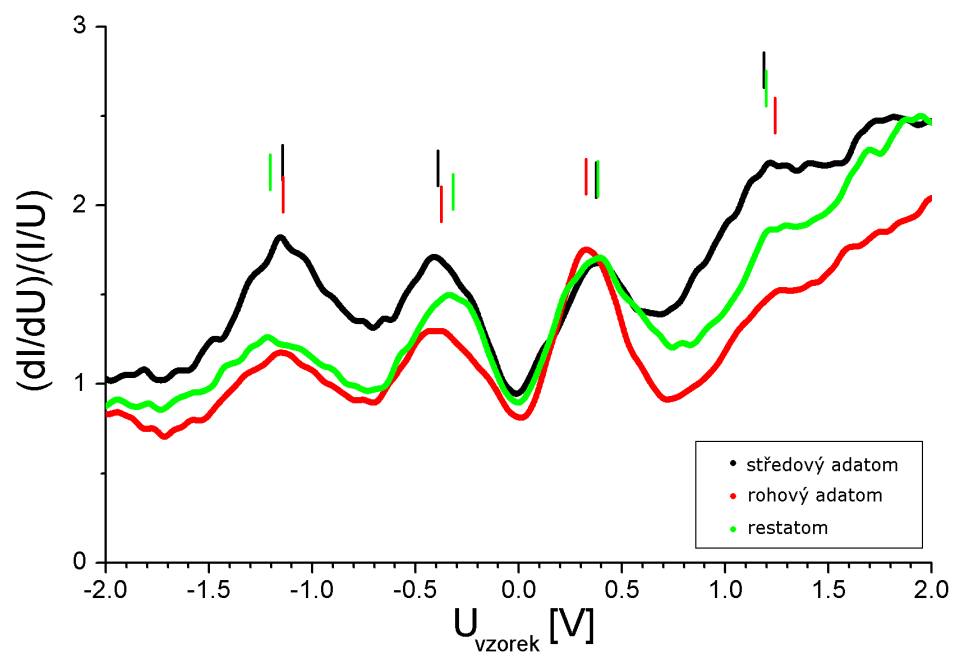
Obr. 21 STM zobrazení magického ostrůvku a) v prázdných ($U_{vzorek} = 2.0$ V) respektive b) v plných stavech ($U_{vzorek} = -2.0$ V).

6.2.1 Půlcela s jedním Ag atomem

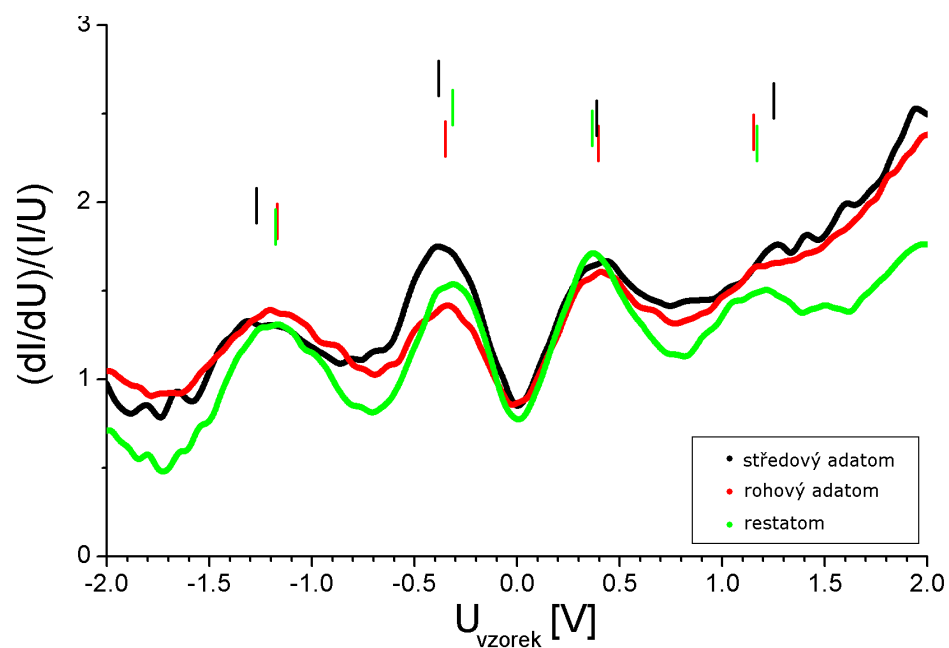
Spektra byla pořízena stejně jako na čistém povrchu metodou současněho měření voltampérové charakteristiky i její první derivace lock-in technikou. Pro výpočet normované diferenciální vodivosti pro hlavní body v F a U půlce s jedním atomem stříbra byly použity stejné statistické parametry jako pro čistý substrát. Počty měření započtených do statistiky jednotlivých pozic udává Tabulka 5, výsledky shrnují Grafy 3–4. Pro polohy stavů odečtených z grafů jsem užil značení S_1^{Ag1} , S_2^{Ag1} , U_1^{Ag1} a U_2^{Ag1} abych je odlišil od stavů změřených na čistém povrchu. Hodnoty shrnuje Tabulka 6.

Pozice	Počty měření
středový atom v F půlce	4
rohový atom v F půlce	10
restatom v F půlce	5
středový atom v U půlce	4
rohový atom v U půlce	2
restatom v U půlce	8

Tabulka 5 Počty STS měření v jednotlivých pozicích půlce s jedním atomem Ag



Graf 3 Normované diferenciální vodivosti pro F půlcelu s jedním atomem Ag



Graf 4 Normované diferenciální vodivosti pro U půlcelu s jedním atomem Ag

STS pík	středový adatom v F pólce s atomem Ag	rohový adatom v F pólce s atomem Ag	restatom v F pólce s atomem Ag
S_2^{Ag1}	-1.15 eV	-1.15 eV	-1.20 eV
S_1^{Ag1}	-0.40 eV	-0.38 eV	-0.42 eV
U_1^{Ag1}	0.45 eV	0.31 eV	0.46 eV
U_2^{Ag1}	1.17 eV	1.22 eV	1.18 eV
STS pík	středový adatom v U pólce s atomem Ag	rohový adatom v U pólce s atomem Ag	restatom v U pólce s atomem Ag
S_2^{Ag1}	-1.28 eV	-1.18 eV	-1.18 eV
S_1^{Ag1}	-0.40 eV	-0.36 eV	-0.34 eV
U_1^{Ag1}	0.39 eV	0.40 eV	0.37 eV
U_2^{Ag1}	1.40 eV	1.14 eV	1.15 eV

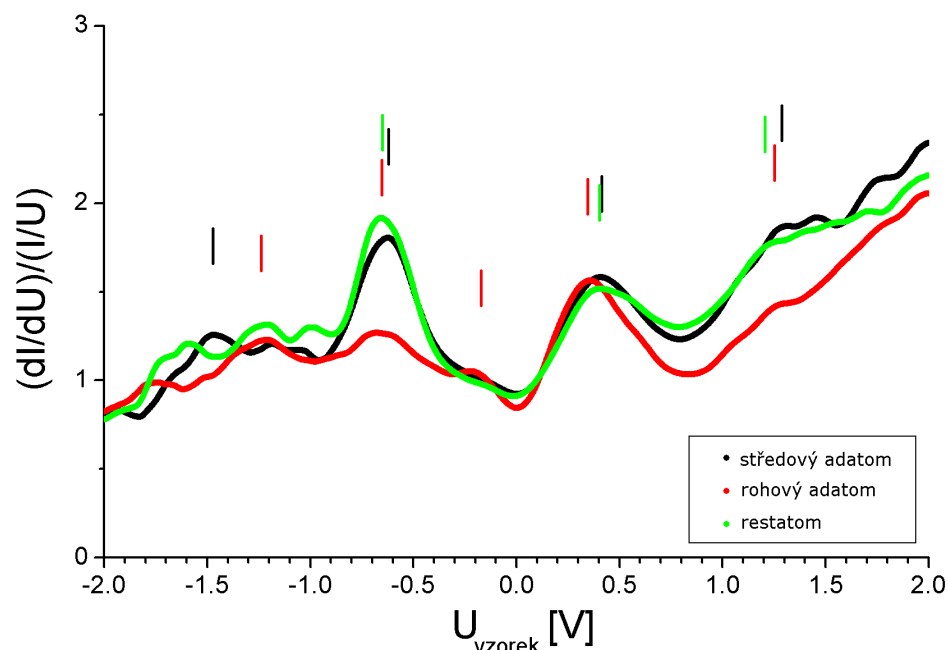
Tabulka 6 Energie stavů odečtených z STS křivek na povrchu Si(111)-(7×7) s jedním atomem Ag v pólce

6.2.2 Pólcela se dvěma Ag atomy

Měření pro dva atomy stříbra v jedné pólce se zdařilo pouze pro U pólce. Z důvodu většího nevodivého pásu okolo nulového napětí bylo nutno zvětšit rozšíření I/V křivek na 1,5 V. Počty křivek v jednotlivých pozicích shrnuje Tabulka 7, výsledky Graf 5 a Tabulka 8.

Pozice	Počty měření
středový atom v U pólce	10
rohový atom v U pólce	16
restatom v U pólce	12

Tabulka 7 Počty STS měření v jednotlivých pozicích pólce se dvěma atomy Ag



Graf 5 Normované diferenciální vodivosti pro U půlcelu se dvěma atomy Ag

STS pík	středový adatom v U půlcele se dvěma Ag atomy	rohový adatom v U půlcele se dvěma Ag atomy	restatom v U půlcele se dvěma Ag atomy
S_2^{Ag2}	-1.47 eV	-1.22 eV	—
S_1^{Ag2}	-0.61 eV	-0.65 eV	-0.65 eV
U_1^{Ag2}	0.41 eV	0.35 eV	0.41 eV
U_2^{Ag2}	1.28 eV	1.24 eV	1.20 eV

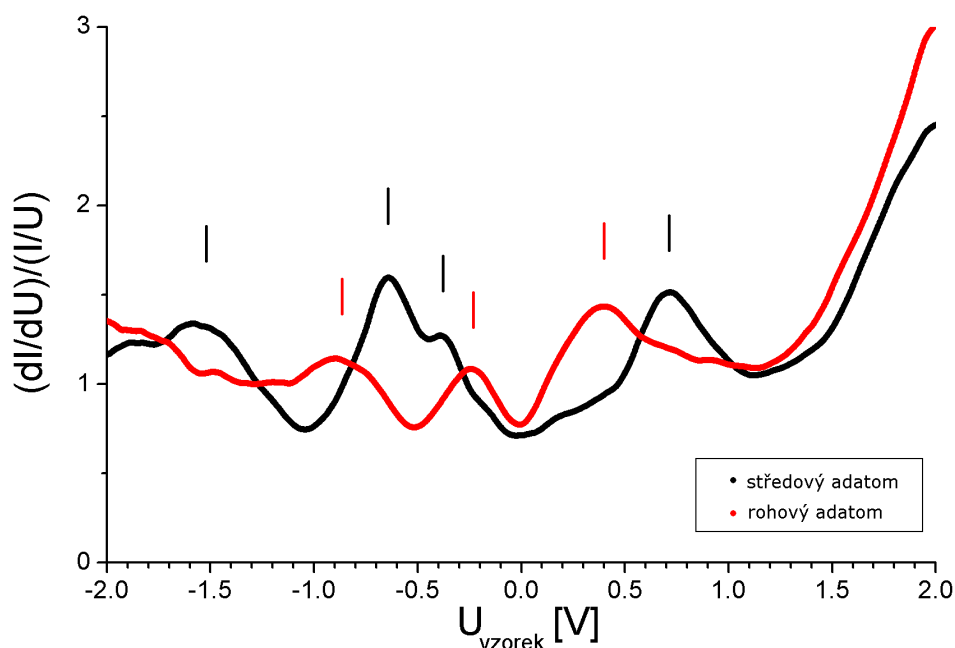
Tabulka 8 Energie stavů odečtených z STS křivek na povrchu Si(111)-(7×7) se dvěma atomy Ag v půlcele

6.2.3 Půlcela obsazená magickým ostrůvkem

Magické ostrůvky vznikající zahřátím podložky při depozici materiálu v tloušťce do půl monovrstvy. Při nízkých pokrytích obsazují preferenčně F půlcelu, z tohoto důvodu nebyl změřen ostrůvek v U půlcele. Kvůli špatné lokalizaci pozic v STM obrázku snímaném v zaplněných stavech ($U_{vzorek} = 2.0$ V) nebyl změřen restatom. Počty měření v jednotlivých pozicích shrnuje Tabulka 9. Stejně jako pro předchozí měření na dvojici stříbrných atomů bylo použito větší rozšíření I/V křivek (1,5 V), ostatní parametry výpočtu byly shodné s měřením na čistém povrchu. Výsledky shrnují Graf 6 a Tabulka 10.

Pozice	Počty měření
středový atom v F půlcele	4
rohový atom v F půlcele	7

Tabulka 9 Počty STS měření v jednotlivých pozicích půlcele s magickým ostrůvkem Ag

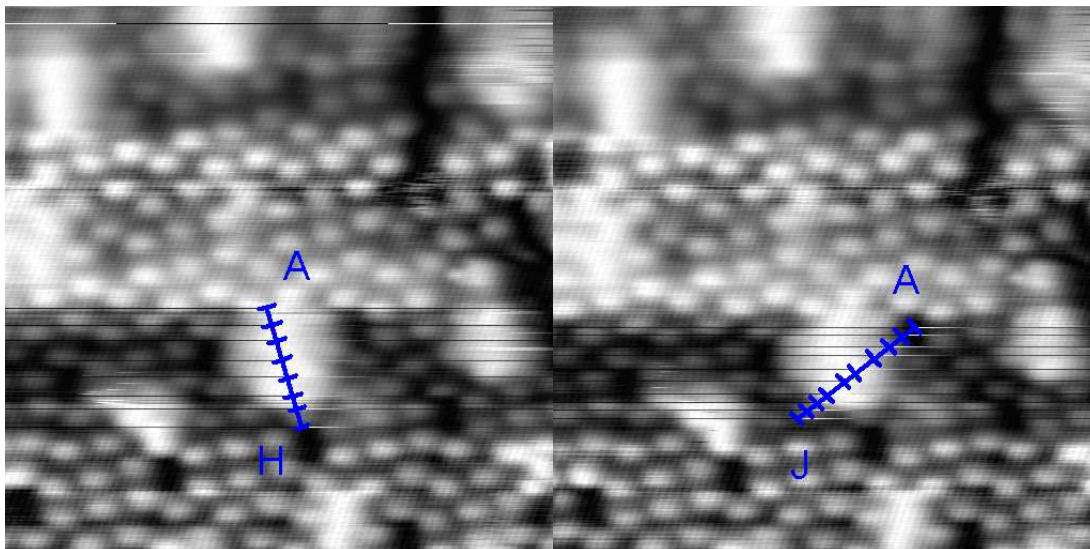


Graf 6 Normované diferenciální vodivosti pro F půlcelu s magickým ostrůvkem Ag

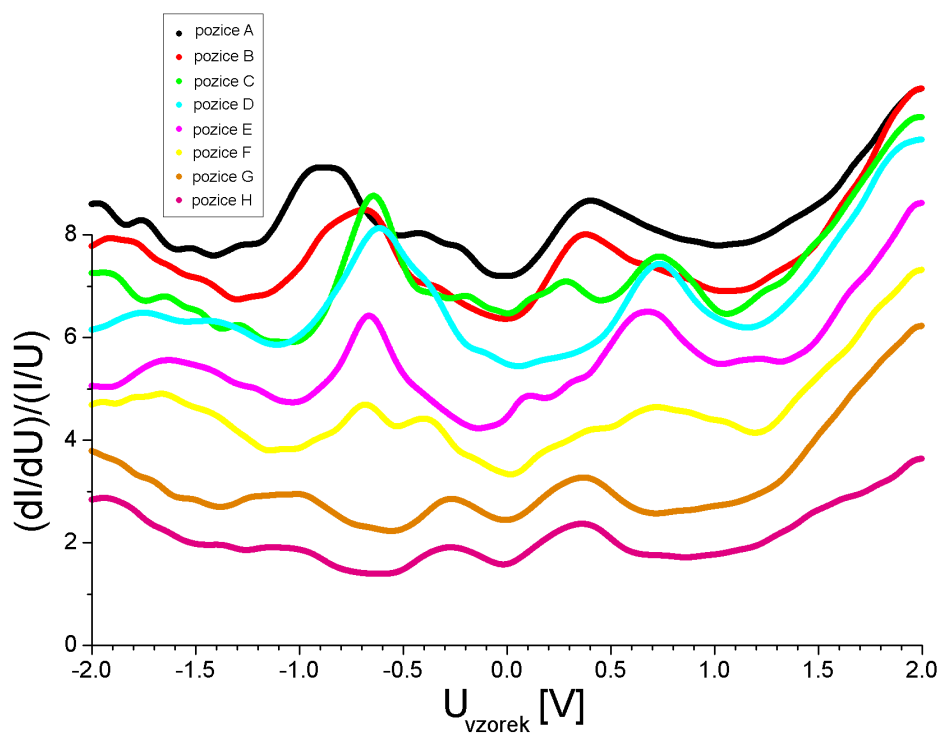
STS pík	středový adatom v F půlcele s magickým ostrůvkem	rohový adatom v F půlcele s magickým ostrůvkem
S_2^{Ag6}	-1.51 eV	-0.76 eV
S_1^{Ag6}	-0.64 eV	-0.24 eV
U_1^{Ag6}	0.71 eV	0.40 eV
U_2^{Ag6}	—	—

Tabulka 10 Energie stavů odečtených z vypočtených STS křivek na povrchu Si(111)-(7×7) s magickým ostrůvkem

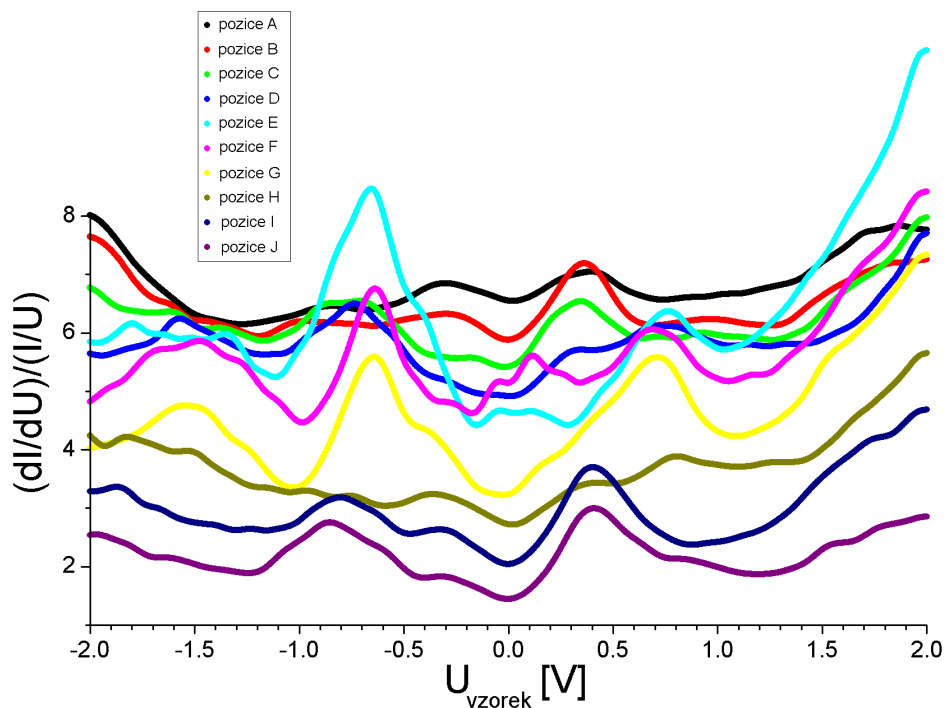
Pro lepší charakterizaci rozložení hustoty elektronových stavů v půlcele s magickým ostrůvkem jsem provedl měření podél dvou osových řezů. Přesné polohy ukazuje obrázek 22. Výsledky jsem vynesl vždy do jednoho grafu s konstantním posunutím křivek v Y ose - Grafy 7 a 8.



Obr. 22 Poloha řezů I a II půlcelou s magickým ostrůvkem. Podél řezů bylo naměřeno 8 respektive 10 bodových STS křivek v pozicích označených A–H (A–J).



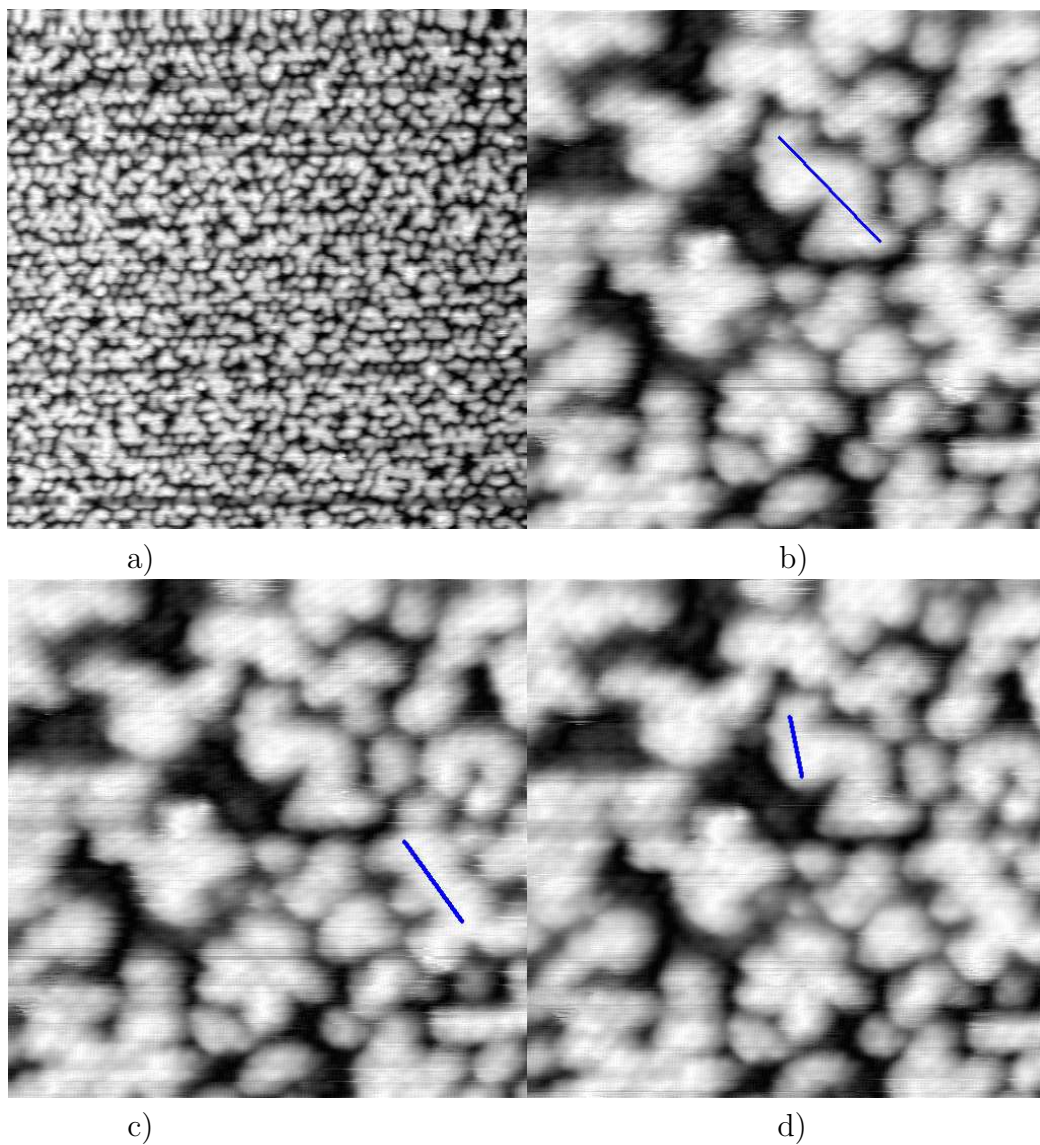
Graf 7 Normované diferenciální vodivosti podél řezu I půlcelou s magickým ostrůvkem Ag



Graf 8 Normované diferenciální vodivosti podél řezu II půlcelou s magickým ostrůvkem Ag

6.2.4 Systém s vyšším pokrytím než 0.5 ML

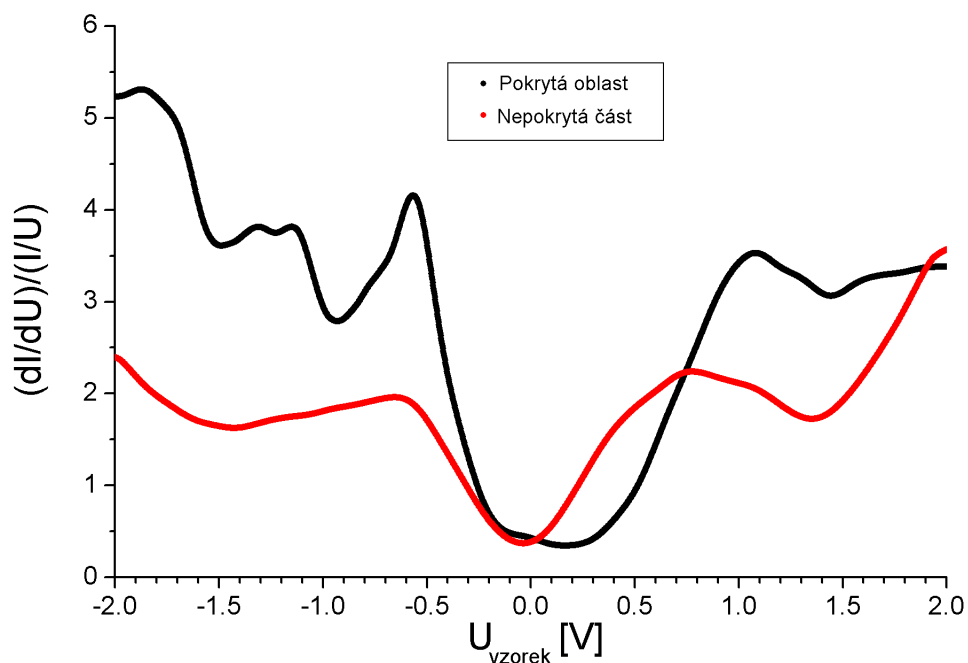
Při měření systémů s vyšším pokrytím je velmi obtížná lokalizace STS křivek vzhledem ke strukturní mříži substrátu. Po napaření vrstvy o tloušťce $(0,7 \pm 0,1)$ ML při teplotě 130° vznikly ostrůvky o velikosti jedné až několika desítek půlcel (obrázek 23). Techniky STS bylo použito k integrálnímu zkoumání oblastí pokrytých stříbrem a pro srovnání byla změřena i integrální charakteristika nepokrytého substrátu. Jako dopňková metoda byla změřena integrální spektra i podél tří řezů přes ostrůvky o délce 5–10 nm (obrázky 23 b)–d)). Počty měření započtených do statistiky udává Tabulka 11, výsledné normované diferenciální vodivosti shrnují Grafy 9 a 10.



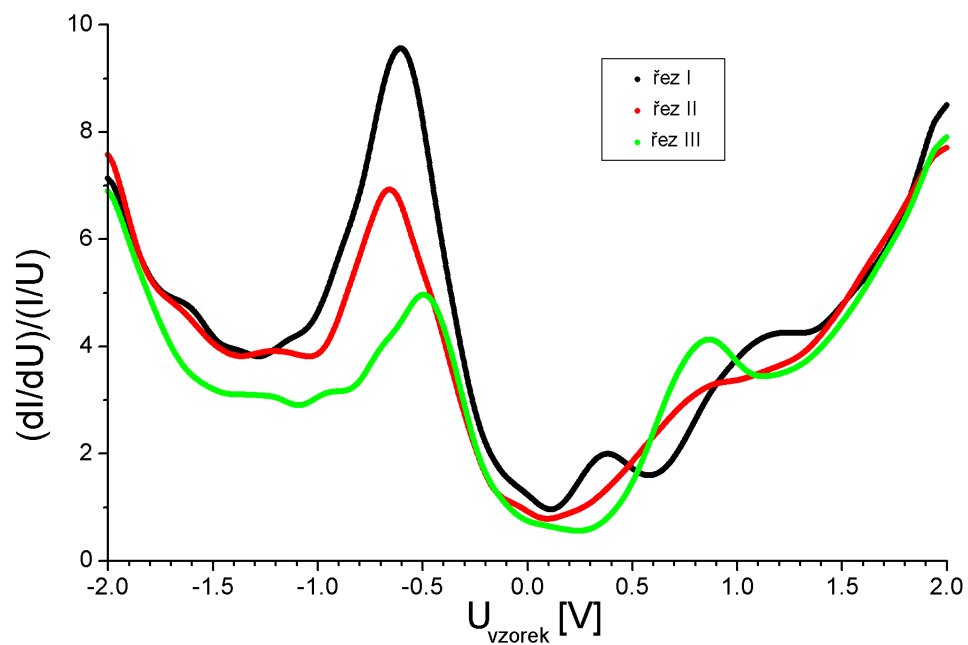
Obr. 23 Morfologie povrchu s pokrytím Ag vrstvou tloušťky $(0,7 \pm 0,1)$ ML deponované při teplotě 130°C , **a)** oblast o velikosti $100 \times 100 \text{ nm}^2$, obrázky **b)** až **d)** ukazují STS řezy I až III na oblasti o velikosti $25 \times 25 \text{ nm}^2$.

Pozice	Počty měření
nad Ag ostrůvky	29
nad substrátem	16
řez I	8
řez II	7
řez III	5

Tabulka 11 Počty STS měření nad vrstvou Ag s pokrytím $(0,7 \pm 0,1)$ ML



Graf 9 Normované diferenciální vodivosti na povrchu s vrstvou stříbrného adsorbátu s pokrytím $(0,7 \pm 0,1)$ ML



Graf 10 Normované diferenciální vodivosti podél řezů I–III na povrchu s vrstvou stříbrného adsorbátu s pokrytím $(0,7 \pm 0,1)$ ML

Kapitola 7

Diskuze

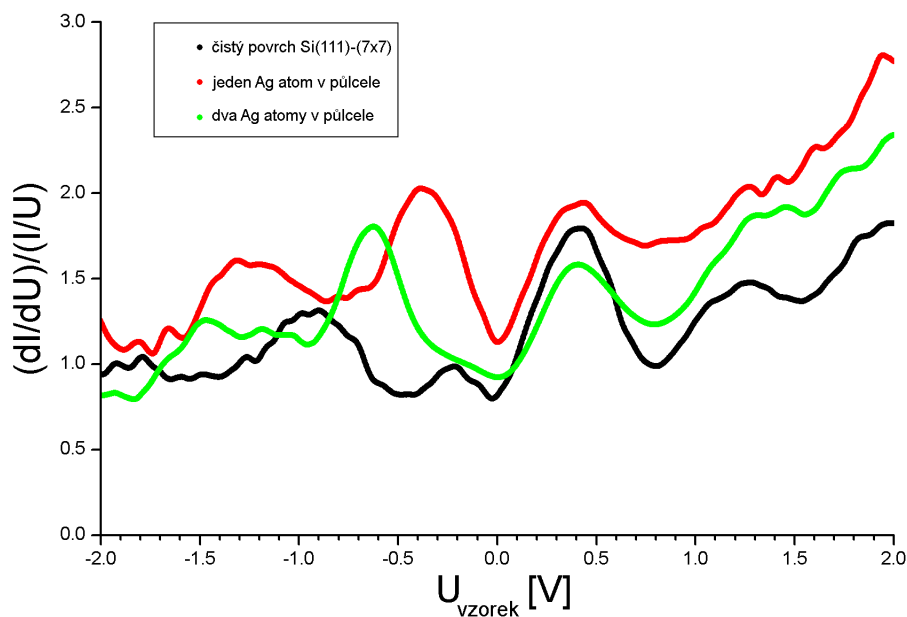
7.1 Rozbor měření na čistém povrchu Si(111)–(7×7)

Výsledky uvedené v Grafech 1 a 2 můžeme dle teoretického základu STS metody interpretovat jako rozložení lokální hustoty elektronových stavů v rozmezí energií ± 2 eV okolo Fermiho meze. Pro čistý povrch s rekonstrukcí 7×7 jsem v STS křivkách pro všechny měřené pozice identifikoval 4 stavy. V soulase s citovanými STS studiemi [43] a [28] i s fotoemisním měřením [45] jsem popsal stavy pod Fermiho mezí jako S_1 a S_2 s energiemi $(-0,25 \pm 0,05)$ eV respektive $(-0,90 \pm 0,05)$ eV. Pro stavy nad Fermiho mezí jsem užil označení U_1 a U_2 . Energii stavu U_1 jsem určil na $(+0,40 \pm 0,05)$ eV což odpovídá výsledkům studie [52]. Stav označený pro zachování notace jako U_2 svojí polohou již odráží hustotu elektronových stavů ve vodivostním pásu a neidentifikuji jej s žádnou povrchovou strukturou.

Energie určených stavů jsou blízké publikovaným hodnotám, není však patrná jejich předpovídaná lokalizace v jednotlivých pozicích. Stav U_1 odpovídající stavu adatomů je dobře patrný i v pozici pro restatom. Naopak stav S_2 připisovaný restatomu je dobře patrný i ve spektru pro středový adatom. Jak ukazují závěry nízkoteplotních měření presentovaných v [53] spolu s měřeními za pokojové teploty provedenými na stejné aparatuře jako zde publikované výsledky, je za nízkých teplot patrná detailnější struktura stavů S_1 a U_1 připisovaným středovým a rohovým adatomům. Ani tyto stavy značené jako S_1' , U_1' a U_1'' nebyly identifikovány v hustotách elektronových stavů presentovaných v Grafech 1 a 2. To může být způsobeno několika faktory. Především ztěžuje lokalizaci měřených pozic v půlce rekonstrukce velký drift. Ten při měřeních činil 0,02–0,05 nm/s a ikdyž byl softwareově korigován, při několikasekundových měřeních ovlivňoval laterální lokalizaci bodů měření. Výsledky jsou potom ovlivněny stavy lokalizovanými nad sousedními pozicemi, to platí zejména pro restatomy. Druhým faktorem může být rozdílný stav hrotu pro obě srovnávaná měření.

7.2 Rozbor měření na systému Ag/Si(111)–(7×7)

Charakter křivek hustot elektronových stavů prezentovaných v Grafech 3, 4 a 5 pro měření nad půlcelou s jedním a dvěma atomy stříbra odpovídá referenčním křivkám vypočteným pro čistý substrát. Identifikované stavy jsme z důvodu odlišení od stavů na čistém křemíku označili indexem Ag. Při porovnání energií se stavy na čistém povrchu je zřetelný posun energie stavů S_1 a S_2 směrem k nižším energiím. Pro S_1 v půlcele s jedním atomem Ag činil $(-0,15 \pm 0,05)$ eV a v půlcele se dvěma atomy $(-0,40 \pm 0,05)$ eV vůči hodnotám pro čistý povrch. Stav S_2 se pro půlcelu se dvěma atomy Ag nepodařilo lokalizovat, pro půlcelu s jedním atomem činil jeho posun vůči hodnotám pro čistý substrát $(-0,30 \pm 0,05)$. Naproti tomu stav U_1 nevykazoval pro půlcely s adsorbátem žádný posun v energii. Tyto závěry jsou dobře patrné pokud vyneseme vypočtené křivky pro stejné pozice v půlcele do jednoho grafu, jako ukazuje Graf 11 pro středový adatom v U půlcele.



Graf 11 Normované diferenciální vodivosti pro středový adatom v U půlcele s různými pokrytím

Interpretace tohoto posunu energie povrchových stavů je obtížná bez detailní znalosti adsorbčních pozic a energií pro stříbrný atom a dimer na povrchu Si(111)–(7×7). Křivky pro středový a rohový adatom v půlcele s magickým ostrůvkem Ag dávají větší možnosti pro přímou interpretaci. Z Grafu 6 je patrné,

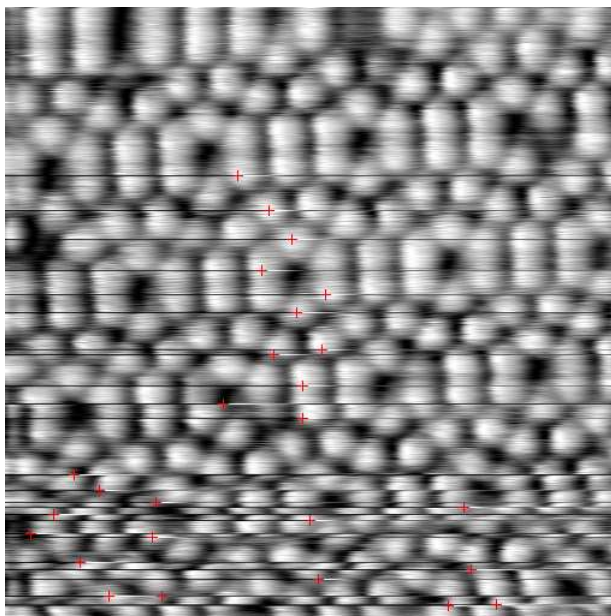
že křivka pro rohový adatom nevykazuje žádný posun v energii stavů zatímco křivka pro středový adatom ukazuje posun ve všech stavech S_1 , S_2 i U_1 směrem k energiím vzdálenějším od Fermiho meze. To lze vysvětlit interakcí stříbrného ostrůvku pouze se středovými atomy. To je v souladu se závěry měření i výpočtů uveřejněných v [34] a [35]. Tento závěr podporují i výsledky na osových řezech půlcelou s magickým ostrůvkem.

Z výsledků získaných pro povrch s vysokým pokrytím stříbra je patrný pokles povrchové vodivosti nad oblastmi adsorbátu (v souladu s [28]) a vzniku povrchového nevodivého pásu okolo Fermiho meze. Z hodnot odečtených z Grafů 9 a 10 jsem určil šířku tohoto pásu na $(0,50 \pm 0,10)$ eV.

7.3 Zhodnocení použité STS techniky

Výsledky práce ukazují, že je technika současného měření I-V i dI/dV -V signálu s použitím popsané kalibrační metody vhodná pro zkoumání lokální hustoty elektronových stavů v bodech s laterálním rozlišením pod 1nm. Energetické rozlišení je limitováno za pokojové teploty kvantověmechanickými principy na hodnotu $\pm 0,05$ eV. To je sice řádově horší rozlišení, než dosahují jiné spektroskopické metody schopné zobrazit stavy okolo Fermiho meze, ale STS je schopná lokalizovat tyto stavy vzhledem k jednotlivým strukturním elementům povrchu. Závěry měření na stříbrných nanostrukturách ukazují, že interpretace STS křivek není možná bez detailnější znalosti adsorpčních pozic a druhu interakce mezi adsorbátem a povrchem. To se při měření na pokojových teplotách ukazuje jako problém, pohyblivost stříbrných atomů v půlcele je o několik řádů vyšší než jsme schopni v současnosti sledovat technikou STM.

STS měření na površích s menším strukturním parametrem než je hodnota pro Si(111)-(7×7) bude vyžadovat laterálního rozlišení v lokalizaci hustot elektronových stavů v řádu 1Å. Hodnoty driftů způsobených tepelným šumem je možno pro běžná STM měření kompenzovat dostatečně. Při snímání STS dat je však nutné pracovat s neaktivní zpětnou vazbou, což u měření lock-in technikou může trvat i více jak deset sekund. Jevy jako "dotékání" piezokeramických elementů polohujících hrot nebo nekompenzovaný drift povrchu vzhledem k hrotu znehodnocuje lokalizaci vypočtených křivek které mají potom význam průměrné hustoty elektronových stavů. Rozměr oblasti průměrování je dán velikostí celkového driftu a dobou měření. Příklad takového znehodnoceného měření lze nalézt na obrázku 24.



Obr. 24 Bodová STS měření na povrchu s nedostatečně kompenzovaným driftem

Z výše zmíněných důvodů se nepodařilo změřit dI/dV mapy a to ani lock-in technikou, ani metodou I-V křivek v každém bodě. Jako náhrada bylo použito měření v bodech podél linie řezu, ale vzhledem k prostorové lokalizaci některých stavů (pro názornost viz mapy stavů na obrázku 10 změřené Hamersem) nemůže mapy hustot stavů plnohodnotně nahradit. Řešením je pouze lepší kompenzace driftu přímo v řídicí elektronice mikroskopu. Problém s driftem a nízkým energetickým rozlišením lze také řešit přechodem na měření při nízkých teplotách. To ale jak ukazuje publikovaná práce [53] přináší nové zkreslení do vypočtených hustot elektronových stavů a je nutné experiment kombinovat s měřením při pokojových teplotách za účelem získání reálné energetické škály.

Závěr

Při řešení mého diplomového úkolu jsem provedl první systematická STS měření na STM aparatuře Skupiny tenkých vrstev KFPP. Za tímto účelem byla upravena řídicí elektronika mikroskopu tak, aby bylo možno snímat zároveň I-V křivky i průběh dI/dV lock-in technikou. Pro výpočet a zobrazení STS křivek v daných bodech STM měření byl vyvinut nový zobrazovací a vyhodnocovací program.

Výsledkem měření je soubor reprodukovatelných STS křivek změřených na referenčním povrchu $\text{Si}(111)-(7 \times 7)$ a na systémech $\text{Ag}/\text{Si}(111)-(7 \times 7)$ s různým pokrytím. V práci jsem zmapoval povrchové elektronové stavy známé z dřívějších měření a provedl srovnání se stavy pozorovanými na povrchu s adsorbovaným stříbrem. Pozoroval jsem posun stavů pod Fermiho mezí směrem k nižším energiím a pomocí výsledků STS měření na povrchu se stabilními Ag ostrůvky jsem popsal rozdílnou interakci těchto ostrůvků s adatomy substrátu. Pro vyšší hodnoty pokrytí stříbrem jsem metodou STS zkoumal vznik nevodivého pásu v povrchové hustotě elektronových stavů.

V dalším rozvoji metody je nutné se zaměřit především na možnost snímání dI/dV map povrchu s laterálním rozlišením blízkým STM obrázkům. Nutnou podmínkou pro toto měření je dostatečná kompenzace driftů vzorku vůči hrotu mikroskopu. Přínosem může být možnost provádět STS měření za dusíkových nebo heliových teplot. Při zkoumání povrchů metodou STS za pokojových teplot je vhodné se zaměřit na další kovy adsorbované na povrchu křemíku (ať už $\text{Si}(111)-(7 \times 7)$ nebo například $\text{Si}(100)-(2 \times 1)$), z publikovaných pramenů se jeví zajímavé In, Ti, Al, Mn, Au a jejich možné bimetalické povrchové slitiny.

Literatura

- [1] G. Binning, H. Rohrer, *Helv. Phys. Acta* **55**, str. 726, 1982
- [2] J. C. Fisher and I. Giaever, *J. Appl. Phys.* **32**, str. 172, 1961
- [3] R. Young, J. Ward, and F. Scire, *Rev. Sci. Instrum.* **43**, str. 999, 1972
- [4] A. S. Davydov: *Kvantová mechanika*, SPN, Praha, 1987
- [5] R. H. Fowler and L. Nordheim, *Proc. Roy. Soc. London, Ser. A* **117**, str. 193, 1928
- [6] J. Tersoff and D.R. Hamann, *Phys. Rev. B* **31**, str. 805, 1985
- [7] J. Tersoff, *Phys. Rev. Lett.* **57**, str. 440, 1986
- [8] J. Tersoff, *Phys. Rev. B* **39**, str. 1052, 1989
- [9] J. Tersoff, *Phys. Rev. B* **40**, str. 11990, 1989
- [10] N. D. Lang, *Phys. Rev. Lett.* **56**, str. 1164, 1986
- [11] J. Bardeen, *Phys. Rev. Lett.* **6**, str. 57, 1961
- [12] J. Lang, *Phys. Rev. B* **34**, str. 5947, 1986
- [13] V. Cháb, *Studium povrchů pomocí mikroskopie s rastrovací sondou*, editoři L. Frank, J. Král, *Metody analýzy povrchů: Iontové, sondové a speciální metody*, Academia, Praha, 2002
- [14] J. Tersoff, *Phys. Rev. B* **41**, str. 1235, 1990
- [15] Ch. Bai: *Scannig Tunneling Microscopy and its Application*, Springer-Verlag, Berlin, 1995
- [16] G. Binning, *Nobel lecture*, 1986
- [17] H.-J. Güntherodt, R. Wiesendanger: *Scannig Tunneling Microscopy I, Sec. edition*, Springer-Verlag, Berlin, 1995

- [18] R. M. Feenstra, *Phys. Rev. B* **50**, str. 4561, 1994
- [19] V. Malát, *Digitalizace a numerické zpracování spekter*, ed. L. Eckertová, Metody analýzy povrchů: Elektronová spektroskopie, Academia, Praha, 1990
- [20] J. Pavluch, *Analogové obvody elektronových spektrometrů*, ed. L. Eckertová, Metody analýzy povrchů: Elektronová spektroskopie, Academia, Praha, 1990
- [21] B. C. Stipe, M. A. Rezaei, W. Ho, *Science* **280**, str. 1732, 1998
- [22] L. Eckertová a kol., *Fyzikální elektronika pevných látek*, Univerzita Karlova, Praha, 1992
- [23] Y. Kuk, P. J. Silverman, *Rev. Sci. Instrum.* **60**, str. 165, 1989
- [24] L. Eckertová, *Fyzika tenkých vrstev*, SNTL, Praha, 1973
- [25] L. Eckertová, *Physics of Thin Films*, Plenum, New York, 1989
- [26] R. E. Schlier and H. E. Farnsworth, *J. Chem. Phys.* **30**, str. 917, 1959
- [27] K. Takayanagi, Y. Tenishiro, M. Takahashi, and S. Takahashi, *J. Vac. Sci. Technol. A* **3**, str. 1502, 1985
- [28] St. Tosch and H. Neddermeyer, *Phys. Rev. Lett.* **61**, str. 349, 1988
- [29] H. Hirayama, H. Okamoto and K. Takayanagi, *Phys. Rev. B* **60**, str. 14260, 1999
- [30] T. Jarolímek, J. Mysliveček, P. Sobotík, I. Ošádal, *Surf. Science* **482**, str. 386, 2001
- [31] P. Sobotík, I. Ošádal, J. Mysliveček, T. Jarolímek, *Surf. Science* **454**, str. 847, 2000
- [32] P. Sobotík, P.Kocán, I. Ošádal, *Surf. Science* **537**, str. L442, 2003
- [33] P.Kocán, P. Sobotík, *Diplomová práce*, MFF UK, 2001
- [34] J. F. Jia et. al., *Phys. Rev. B* **66**, str. 165412, 2002
- [35] J. L. Li et. al., *Phys. Rev. Lett.* **88**, str. 066101, 2002
- [36] M. Yoshimura, K. Takaoka, and T. Yao, *Phys. Rev. B* **47**, str. 13930, 1993
- [37] S. C. Li et. al., *Phys. Rev. Lett.* **93**, str. 116103, 2004
- [38] M. Yoon et. al., *Phys. Rev. B* **64**, str. 085321, 2001

- [39] B. Voigtländer, M. Kästner, and P. Šmilauer, *Phys. Rev. Lett.* **81**, str. 858, 1998
- [40] L. Huang, S. J. Chey, and J. H. Weaver, *Surf. Sci. Lett.* **416**, str. L1101, 1998
- [41] R. S. Becker et. al., *Phys. Rev. Lett.* **55**, str. 2032, 1985
- [42] R. M. Feenstra, and M. A. Lutz, *J. Vac. Sci. Technol. B* **9**, str. 716, 1991
- [43] R. J. Hamers, R. M. Tromp, J. E. Demuth, *Phys. Rev. Lett.* **56**, str. 1972, 1986
- [44] R. M. Feenstra et. al., *Phys. Rev. B* **71**, str. 125316, 2005
- [45] R. Losio, K. Altmann, and F. J. Himpsel, *Phys. Rev. B* **61**, str. 10845, 2000
- [46] A. R. Atwell, and J. K. Zuo. *Surf. Sci.* **417**, str. 261, 1998
- [47] J. Myslivček, *Ph. D. Thesis*, MFF UK, 2000
- [48] F. Lavický, P. Sobotík, *Diplomová práce*, MFF UK, 2000
- [49] Inovative Integration, Matador family User Guide
- [50] M. Švec, P. Sobotík, *Diplomová práce*, MFF UK, 2003
- [51] Winfried Mönch, *Semiconductor Surfaces and Interfaces*, Springer-Verlag, 2000
- [52] J. M. Nicholls, and B. Reihl, *Phys. Rev. B* **36**, str. 8071, 1987
- [53] J. Mysliveček, A. Strážacka, J. Steffl, P. Sobotík, I. Ošťádal, and B. Voigtländer, *Phys. Rev. B* **73**, str. 161302(R), 2006