

Univerzita Karlova v Praze
Matematicko-fyzikální fakulta

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE



Michael Kučera

Manipulace s atomy na povrchu křemíku pomocí rastrovacího tunelového mikroskopu

Katedra fyziky povrchů a plazmatu

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

Studijní program: Obecná fyzika

2009

Chtěl bych poděkovat všem, kteří stáli za vznikem a dokončením mé bakalářské práce. V první řadě bych chtěl poděkovat svému vedoucímu Doc. RNDr. Ivanu Ošťádalovi, CSc. za jeho trpělivost, podnětné rady jak při experimentech, tak při zpracování dat, za důraz kladený na samostatnou práci a za čas strávený korekcí mé práce. Můj velký dík patří i Mgr. Martinu Setvínovi, s jehož pomocí a díky jehož trpělivosti a nadšení jsem se naučil ovládat STM a samostatně řídit experiment.

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

V Praze dne 4. srpna 2009

Michael Kučera

Obsah

1	Úvod	7
2	Historie a základy metody STM	9
2.1	Fyzikální princip STM	9
2.2	Uspořádání STM experimentu	10
2.3	Pracovní módy STM	12
2.3.1	Mód konstantní výšky - CHM (constant high mod)	13
2.3.2	Mód konstantního proudu - CCM (constant current mod)	14
2.4	Tunelová spektroskopie - STS	15
2.5	Interpretace obrázků	15
2.6	Hroty	16
2.7	Teplotní drift	17
2.8	Tečení a creep piezokeramiky	17
3	Povrch křemíku Si(100) a jeho vlastnosti	18
3.1	Rekonstrukce povrchu křemíku Si(100) 2×1	19
3.2	Rekonstrukce povrchu křemíku Si(100) $c(4\times 2)$ a Si(100) $p(2\times 2)$	20
3.3	Defekty	21
4	Hliník na povrchu Si(100)2×1	22
4.1	Hliníkové řetízky	22
5	Vliv hrotu STM na měření	24
5.1	Laterální přemísťování atomů	24
5.2	Manipulace s atomy pomocí elektrického pole	25
5.3	Manipulace s atomy pomocí tunelového proudu	26

6 Experiment	27
6.1 Příprava experimentu	27
6.2 Experimentální metoda - metoda řádkových skenů	28
6.3 Struktury hliníku pozorované na povrchu Si(100)2×1	29
6.4 Výsledky měření	31
6.4.1 Závislost interakce hrotu s atomy na povrchu Si(100)2×1 na napětí	32
6.4.2 Závislost destruktivní interakce hrotu s atomy na po- vrchu Si(100)2×1 na proudu	34
6.5 Shrnutí výsledků	35
6.6 Diskuze výsledků	37
7 Závěr	38
Literatura	40

Název práce: Manipulace s atomy na povrchu křemíku pomocí rastrovacího tunelového mikroskopu

Autor: Michael Kučera

Katedra (ústav): Katedra fyziky povrchů a plazmatu

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

e-mail vedoucího: ivan.ostadal@mff.cuni.cz

Abstrakt: Metodou kolmých a podélných řádkových skenů jsme studovali interakci hrotu STM se strukturami hliníku naadsorbovanými na povrchu Si(100)2×1. Zkoumali jsme závislost „destruktivní“ interakce, tj. takové, jež má za následek rozrušení vazeb mezi atomy, na napětí na hrotu a na velikosti tunelového proudu. Ukazuje se, že samostatně stojící hliníkový řetízek je vysoce stabilní útvar, jehož vazby s povrchem Si(100)2×1 ani vazby mezi jednotlivými atomy, jež ho tvoří, se nám nepodařilo rozrušit. Podélnými řádkovými skeny za zvýšeného napětí a kolmými řádkovými skeny za zvýšeného tunelového proudu se nám podařilo rozrušit vazby mezi atomy ve struktuře, již jsme označili jako koleno. V průběhu měření byl objeven v literatuře dosud nepopsaný objekt námi označený jako kolenovitě sousedící dimery.

Klíčová slova: STM, Al na Si(100)2×1, interakce, řádkové skenování

Title: Manipulation with atoms on silicon surface by means of STM

Author: Michael Kučera

Department: Department of Surface and Plasma Science

Supervisor: Doc. RNDr. Ivan Ošřádal, CSc.

Supervisor's e-mail address: ivan.ostadal@mff.cuni.cz

Abstract: By means of perpendicular and lengthwise row scans we studied the interaction between an STM tip and aluminium structures adsorbed on Si(100)2×1 surface. We investigated dependance of a destructive interaction, i.e. one resulting in desintegration of the bonds between atoms, on voltage on the tip and on magnitude of the tunnel current. It turns out that the solitary aluminium chain is a highly stable formation whose bonds with the surface of Si(100)2×1 or bonds between its single atoms were unsuccessfully disrupted. By way of lengthwise row scans at an increased voltage and perpendicular row scans at an increased tunnel current we managed to disrupt bonds between atoms in a structure which we denoted knee. Over the course

of the measurement there was discovered in literature yet unknown object that we denoted knee-like abutting dimers.

Keywords: STM, Al on Si(100) 2×1 , interaction, linescanning

Kapitola 1

Úvod

Adsorpci kovů ze třetí skupiny periodické tabulky na povrchu krystalografické roviny křemíku $\text{Si}(100)2 \times 1$ a spontánnímu růstu organizovaných struktur těchto kovů je v poslední době věnována značná pozornost. Nejen díky neobvyklým strukturám, jež tyto prvky na povrchu křemíku vytvářejí, ale rovněž díky jejich významu pro budoucí technologické využití, je účelné umět tyto struktury kontrolovatelně vytvářet a upravovat. Manipulace s jednotlivými atomy pomocí hrotu rastrovacího tunelového mikroskopu (STM) je jedním z možných přístupů.

Výhodou použití STM je, že jedním přístrojem se může provádět jak manipulace tak zobrazování získaných struktur.

Manipulace s jednotlivými atomy pomocí hrotu STM za účelem vytvoření umělých struktur je metodou časově extrémně náročnou a případné využití takového postupu v průmyslové výrobě je nereálné. Na druhou stranu se takto dají cíleně vytvářet konfigurace atomů, jejichž vznik na povrchu je sice možný, ale málo pravděpodobný. V tomto ohledu je manipulace s jednotlivými atomy pomocí STM nenahraditelnou metodou.

Za určitých podmínek (velikost tunelového proudu a napětí na hrotu) může vést interakce mezi hrotem a adsorbovanými atomy k hrotem indukovanému pohybu atomů po povrchu. Jsou-li tyto interakce nechtěné, potom znehodnocují výsledky měření. Je tedy dobré vědět, kdy k nezanedbatelným interakcím dochází. Určení podmínek, kdy je interakce hrotu s adsorbovanými atomy významná je zároveň prvním krokem k úspěšné kontrolované manipulaci s jednotlivými atomy.

Cíle práce byly

- seznámení se s problematikou STM experimentu v ultravakuu

- příprava rekonstruovaného povrchu Si(100)2×1
- depozice hliníku na povrch
- vytvoření vzorků s nízkým i vysokým pokrytím a zobrazení získaných struktur v STM
- navržení experimentu pro studium interakce, jeho provedení a vyhodnocení

Vzhledem k tomu, že jedním z cílů práce bylo seznámení se s metodikou STM experimentu, je této problematice věnován v práci dostatečný prostor, a to kapitoly 2 až 5. V nich je zároveň podrobněji pojednáno o používaném povrchu Si(100)2×1, dále potom o vlastnostech a chování hliníku na tomto povrchu a celá teoretická část je uzavřena statí o možnostech manipulace s jednotlivými atomy pomocí STM.

Samotnému experimentu se věnuje kapitola 6. Ta obsahuje podrobný popis podmínek a průběhu měření a dále jsou v ní prezentovány získané výsledky, jejich vyhodnocení a diskuze.

Práce ve své teoretické části opakuje známá fakta, která jsou vybírána a řazena tak, aby i člověku neznalému dané problematiky umožnila orientaci ve výsledcích experimentů a jejich pochopení.

Kapitola 2

Historie a základy metody STM

V roce 1981 Binnig a Rohrer ve výzkumné laboratoři firmy IBM v Zurychu vynalezli rastrovací tunelový mikroskop, za což byli v roce 1986 odměněni Nobelovou cenou. Nápaditým využitím tunelového jevu sestrojili přístroj s možností atomárního rozlišení zkoumaného povrchu, kterého v té době bylo možno dosáhnout jinými metodami jen za velmi specifických podmínek, které značně omezovaly výběr zkoumaného materiálu. Položili tak základy nového přístupu ke zkoumání povrchů a nastartovali jeho rychlý vývoj.

Cesta Binniga a Rohrera k vynálezu STM nebyla, jak to u velkých fyzikálních objevů bývá, přímočará; o to více však byla zajímavější. Její popis ale není cílem této práce a zvědavého čtenáře odkazujeme na Binnigovu nobelovskou přednášku [4].

2.1 Fyzikální princip STM

V STM přejíždí vodivý hrot nad vodivým nebo polovodivým vzorkem. Hrot skenuje povrch po jednotlivých řádcích - proto taky někdy *řádkovací* resp. *skenovací* tunelový mikroskop. Složením těchto řádků za sebe pak vzniká výsledný obraz. Nejedná se však o topografickou mapu povrchu (viz níže) a interpretace obrázků pořízených pomocí STM není vždy přímočará.

Hrot a vzorek nejsou v kontaktu, nýbrž je mezi nimi mezera vytvářející potenciálovou bariéru. Po přiložení napětí mezi hrot a vzorek začnou touto bariérou tunelovat elektrony z obsazených stavů jedné elektrody do neobsazených stavů elektrody druhé. Vzniká tak tunelový proud jehož závislost na

vertikální vzdálenosti hrot-vzorek je základem metody STM.

Vznik tunelového proudu je možno vysvětlit užitím aparátu kvantové mechaniky (podrobněji viz například [14, 23]).

Omezíme-li se na jednu dimenzi namísto fyzikálně správnějších tří dimenzí, dostaneme pro tunelový proud přibližný výraz [18]

$$I(U) \approx \int_{E_F}^{E_F+eU} g_{hrot}(E - eU) g_{vzorek}(E) \exp(-A\sqrt{\overline{\phi(U)}}s) dE, \quad (2.1)$$

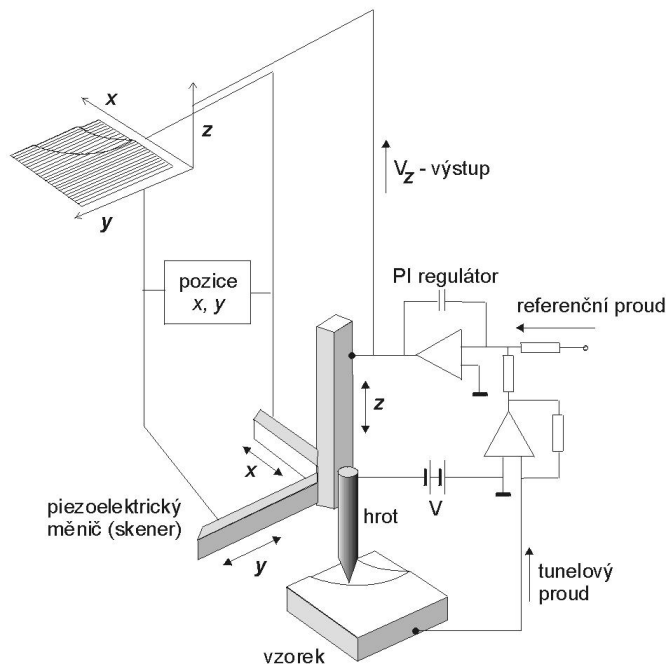
kde:

- U [V] je napětí mezi hrotem a vzorkem
- E_F [eV] je Fermiho energie
- g_{hrot} resp. g_{vzorek} [$\text{m}^{-3}\text{eV}^{-1}$] je hustota elektronových stavů hrotu resp. vzorku
- $\overline{\phi(U)}$ [eV] je průměrná výška potenciálové bariéry mezi oběma elektrodami, která je při nízkých napětích dána výstupními pracemi hrotu a vzorku
- s [Å] je šířka potenciálové bariéry, jež je dána vzdáleností mezi oběma elektrodami
- $A = 1,025$ [Å $^{-1}$ eV $^{-1/2}$]

Výstupní práce látek se pohybuje v jednotkách eV. Proto při nízkých napětích i $\overline{\phi(U)}$ bude v jednotkách eV a výraz $A\sqrt{\overline{\phi(U)}}$ v exponenciále se bude pohybovat řádově v jednotkách Å $^{-1}$. Při vzdálenostech ≈ 5 Å se změna o 1 Å projeví změnou tunelového proudu o jeden řád. Je tedy patrné, že tunelování se na hrotu bude prakticky účastnit jediný atom nejbližší zkoumanému povrchu. Zároveň tak vysoká citlivost tunelového proudu na vzdálenosti hrot-vzorek poskytuje jedinečný nástroj pro mapování povrchu s vysokým rozlišením.

2.2 Uspořádání STM experimentu

Na obrázku 2.1 vidíme schématické zapojení STM. V principu se skládá ze skenovací hlavy s hrotem, držáku vzorku, přívodních vodičů a elektroniky.

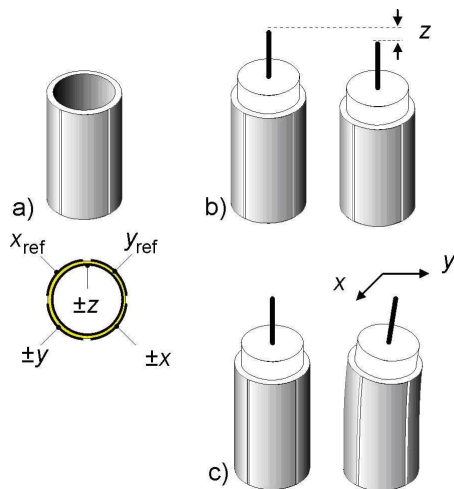


Obrázek 2.1: Schéma zapojení STM. Hrot je připevněn na tři piezokeramické měniče umožňující pohyb ve směrech os X, Y, Z. Z-ová piezokeramika je zapojena do obvodu se zpětnou vazbou. Obrázek převzat z archivu doc. Ošťádala.

Elektronika ovládající STM musí v sobě zahrnovat předzesilovač tunelového proudu umožňující jeho měření v rozsahu 0,01 – 10 nA. Dále elektroniku ovládající pohyb skenovací hlavy s hrotem nad vzorkem a zpětnovazební smyčku umožňující kontrolu vzájemné vazby mezi tunelovým proudem a vzdáleností hrotu od vzorku.

Skenovací hlava nesoucí hrot je srdcem STM. Musí zajistit možnost laterálního pohybu hrotu s přesností setin Å. V tomto ohledu se ukázalo být výhodné využití piezoelektrických měničů - piezokeramik. Možností konstrukce piezokeramické hlavy je velké množství. Od tří na sebe kolmých piezokeramik (viz obrázek 2.1) po jedinou piezokeramickou trubičku se 4 elektrodami vyobrazenou na obrázku 2.2. Přiložením napětí na elektrody dochází k deformaci piezokeramiky, a to umožňuje pohyb hrotu v rovině XY. Pohyb

v ose Z probíhá taktéž pomocí deformace piezokeramického měniče.



Obrázek 2.2: Piezokeramický měnič. a) Napojení elektrod na piezokeramický měnič umožňující pohyb v rovině XY a ose Z. b) Pohyb v ose Z. c) Pohyb v rovině XY. Obrázek převzat z archivu doc. Ošťádala

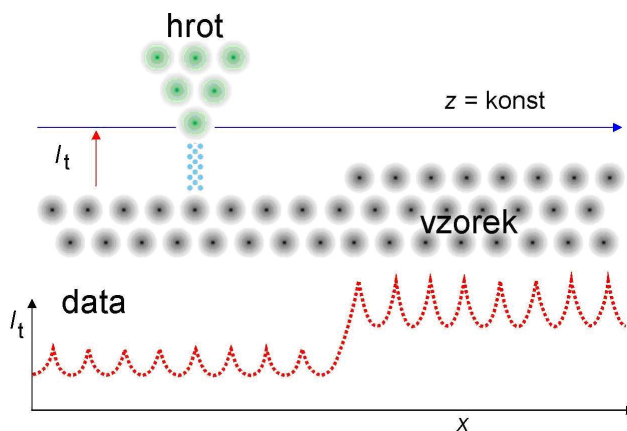
V [4] se dočteme, že jedním z největších problémů prvních STM experimentů byly mechanické otřesy aparatury, které se přenášely na hrot a vzorek a způsobovaly jejich vzájemný pohyb. To jednak znehodnocovalo výsledky a jednak mělo často za následek zničení hrotu. Pro tlumení bylo v prvním STM využito levitace vzorku s měřicí hlavou v magnetickém poli. Tato metoda však znamenala obrovskou spotřebu tekutého helia. Další experimenty již využívaly k tlumení otřesů pocházejících od chvění budov nebo otřesů podlahy pružin v kombinaci s tlumením vířivými proudy.

2.3 Pracovní módy STM

Výše bylo řečeno, že k STM patří zpětnovazební smyčka umožňující kontrolu vzájemné vazby mezi tunelovým proudem a vzdáleností hrotu od vzorku. Různá nastavení této zpětnovazební smyčky umožňují provádět měření různými způsoby - tzv. pracovní módy. Jednotlivé módy mají své výhody, ale rovněž nevýhody, a je vždy třeba zvážit, který mód je pro dané měření nejvhodnější. Pro ilustraci uveďme dva základní módy:

2.3.1 Mód konstantní výšky - CHM (constant high mod)

Při daném módu je zpětnovazební smyčka vypnuta a skenovací hlava má stálou polohu v ose Z bez ohledu na vzdálenost hrotu od vzorku. Měří se tedy závislost tunelového proudu na poloze. Ilustrativně je tento mód zobrazen na obrázku 2.3.



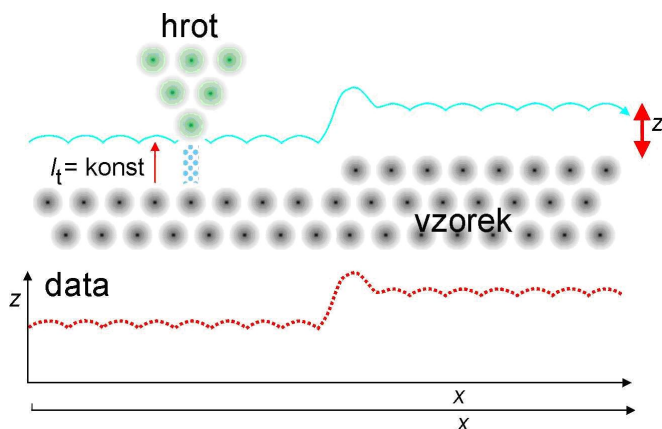
Obrázek 2.3: Mód konstantní výšky. Obrázek převzat z archivu doc. Ošťádala

Tento pracovní mód má tu výhodu, že umožňuje velice rychlá měření. Zpětnovazební smyčka je zde totiž vypnuta a měření není limitováno rychlostí její odezvy. Dá se tedy s výhodou použít ke zkoumání rychlých procesů probíhajících na povrchu. Díky vysoké rychlosti skenování je rovněž minimalizován škodlivý vliv teplotního driftu a creepu piezokeramiky (obojí viz níž).

Na druhou stranu musí být zkoumaný povrch velice hladký - konkrétně se na něm může vyskytovat maximálně atomární schod - viz vztah 2.1 a diskuze k němu. Další nevýhodou je fakt, že informaci o topografické výšce musíme získávat z naměřené informace proudové. Ke kalibraci závislosti vzdálenosti hrotu od vzorku na tunelovém proudu je však třeba samostatně určit $\phi^{1/2}$ [3].

2.3.2 M3d konstantn3ho proudu - CCM (constant current mod)

Tento m3d byl pouz3v3n p3i prvn3ch experimentech a s v3hodou se pouz3v3 d3nes. P3i tomto pracovn3m m3du udržuje zp3etnovazebn3 smy3ka st3ly tunelov3 proud zm3nou vzd3lenosti hrotu od vzorku. Jak3koliv nerovnost na povrchu m3a za n3sledek p3ibl3žení resp. odd3len3 hrotu od povrchu a tedy i zv3šení resp. sn3žení tunelov3ho proudu. Zp3etnovazebn3 smy3ka na to zareaguje odd3len3m resp. p3ibl3žen3m hrotu od vzorku tak, aby tunelov3 proud dos3hl sv3 p3vodn3 hodnoty. Ilustrativn3 je tento m3d zobrazen na obr3zku 2.4.



Obr3zku 2.4: M3d konstantn3ho proudu. Obr3zku p3evzat z archivu doc. Oš33dala

S v3hodou se tento pracovn3 m3d d3 pouz3t ke skenovan3 topograficky pestr3ch povrch3, neboť zp3etnovazebn3 smy3ka zabr3n3 destrukci hrotu jak by tomu bylo v m3du konstantn3 v3šky.

Na druhou stranu je takov3to m3ření v3razn3 pomalejš3. Je omezeno časovou odezvou zp3etnovazebn3 smy3ky. Kdybychom se snažili skenovat v3š3 rychlost3, nemusela by zp3etnovazebn3 smy3ka dostatečně odd3lit hrot a op3t by došlo k jeho destrukci.

2.4 Tunelová spektroskopie - STS

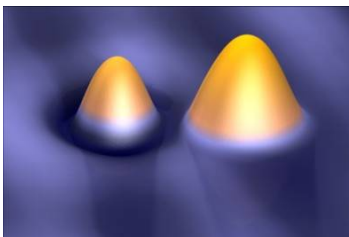
STM se může použít k získání tunelových spekter resp. hustot elektronových stavů povrchu s atomárním rozlišením. Derivací tunelového proudu (2.1) podle napětí $\frac{dI}{dV}$ dostaneme

$$\frac{dI}{dV} \approx g_{hrot}(E_F)g_{vzorek}(E_F + eU) \quad (2.2)$$

Za účelem získání informací pouze o g_{vzorek} se používají kovové hroty s prakticky konstantní hustotou elektronových stavů $g_{hrot}(E_F)$.

2.5 Interpretace obrázků

Tunelový proud závisí jednak na vzdálenosti hrot-vzorek, ale zároveň závisí na lokální hustotě obsazených resp. neobsazených elektronových stavů (viz výše). Laicky řečeno rovinný povrch se bude v STM jevit jako zvlněný v místech, kde se bude měnit hustota obsazených elektronových stavů a kde se tedy následně bude měnit tunelový proud. Obrázek 2.5 dokumentuje tento fakt na dvou atomech zlata, které se díky různým nábojovým stavům jeví v STM odlišně.



Obrázek 2.5: Dva atomy zlata v odlišných nábojových stavech na povrchu Cu(111) pokrytém tenkou vrstvou NaCl. Pravý atom Au je nabitý, levý atom Au je neutrální. Různé nábojové stavy jsou stabilní díky velké polarizovatelnosti NaCl. Obrázek převzat z [24].

Pomocí STM tedy zobrazujeme lokální hustotu náboje. Podle toho, zda je na hrotu vyšší, resp. nižší potenciál než na vzorku, se zobrazují obsazené, resp. neobsazené stavy elektronů vzorku.

Tyto skutečnosti ve většině případů značně komplikují interpretaci STM

obrázků. Správná interpretace si žádá hlubší porozumění zkoumanému povrchu a teprve tehdy se metoda STM stává nenahraditelným způsobem vyšetřování povrchů a dějů na něm. Nutno však dodat, že mnohdy není správná interpretace možná bez teoretických výpočtů elektronové struktury povrchu.

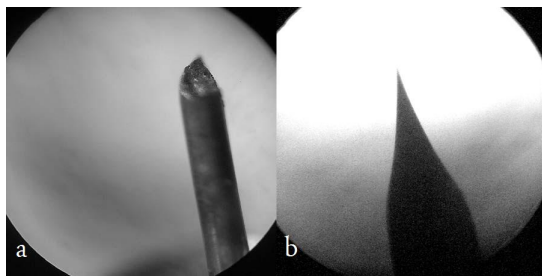
2.6 Hroty

Z výrazu (2.1) je patrné, že tunelový proud je závislý na konvoluci elektronových stavů hrotu a vzorku. Je tedy nejpodstatnější částí hrotu jeho vrchol. Za účelem dosažení atomárního rozlišení je třeba, aby hrot byl dostatečně ostrý a v nejlepším případě zakončen jediným atomem.

Dalšími požadavky kladenými na hrot jsou jeho stabilita - hrot nesmí během skenování měnit svůj tvar ani interagovat s atomy na povrchu zkoumaného vzorku - a jeho čistota, čili jeho kovovost - což je zvláště důležité při STS (viz výše).

Nejčastější materiály na výrobu STM hrotů jsou drátky W, PtIr, Ag, Au, Pt. Hroty se z drátků vyrábí nejčastěji stříháním nebo elektrochemickým leptáním. Doostrůjí a čistí se potom autoemisí, elektronovým bombardem apod.

Ve skupině fyziky tenkých vrstev na Katedře fyziky povrchů a plazmatu se hroty připravují z wolframového drátku o průměru 0,3 mm leptáním v dvoumolárním roztoku NaOH. Po vložení do aparatury se doostřují autoemisí.



Obrázek 2.6: a) Stříhaný PtIr hrot. b) Wolframový hrot elektrochemicky leptaný v dvoumolárním roztoku NaOH. Oba hroty jsou ukázány 100x zvětšené. Obrázek převzat z [18].

2.7 Teplotní drift

Teplotní drift vzorku vůči hrotu vzniká jednak rozpínáním, případně smršťováním jednotlivých součástí aparatury v důsledku i nepatrných změn teploty. Mnohem výraznější vliv na teplotní drift vzorku vůči hrotu má teplotní relaxace vzorku. Ta vzniká důsledkem toho, že se vzorek před měřením odplyňuje zahřáním na vysokou teplotu a mnohdy se úmyslně ohřívá i během měření. Malý teplotní drift lze snadno kompenzovat ovládací elektronikou. Ta na základě porovnání poloh dvou totožných bodů ve dvou po sobě jdoucích obrázcích určí směr a velikost rychlosti teplotního driftu. K napětí ovládajícímu pohyb skenovací hlavy ve směru driftu potom přičítá časově proměnné napětí tak, aby rychlost změny napětí byla úměrná rychlosti driftu.

2.8 Tečení a creep piezokeramiky

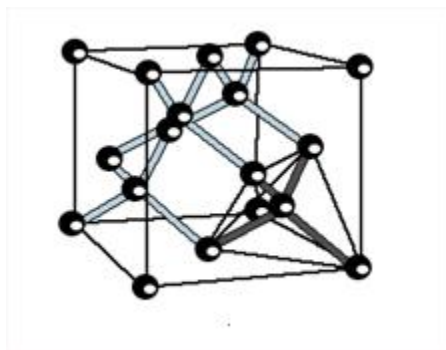
Tečení piezokeramiky je označení pro jev, který nastává po její velké deformaci. Piezokeramika se v ten okamžik chová plasticky a postupně se vrací - říká se že *dotéká* - do svého původního tvaru. Proto posuneme-li se na skenované oblasti o velkou vzdálenost, bude obraz deformovaný v důsledku tohoto tečení. Takovýto drift se dá vyloučit velice snadno. Stačí počkat několik minut, keramika doteče a obraz se sám spraví. Doba čekání se dá výrazně zkrátit budeme-li se místo velkých posuvů skenovací hlavy ve skenované oblasti posunovat s malým krokem.

Creep piezokeramiky je označení pro přeuspořádávání krystalických rovin v piezokeramice v důsledku mechanického pnutí vlivem přiloženého napětí. Přeuspořádávání krystalických rovin má za důsledek hysterézní chování piezokeramiky.

Kapitola 3

Povrch křemíku Si(100) a jeho vlastnosti

Křemík krystalizuje v kubické plošně centrované mřížce diamantového typu [13](viz obrázek 3.1) s mřížkovou konstantou $a = 5,4173 \text{ \AA}$ [17]. V objemu jsou atomy křemíku vázány kovalentní vazbou. To znamená, že valenční elektrony atomů, jež tuto vazbu vytvářejí, se na její existenci podílejí stejným dílem. Křemík má díky hybridizaci 4 z poloviny zaplněné sp^3 orbitály a tedy se v objemu podílí na 4 kovalentních vazbách. Kovalentní vazby jsou jak známo silně směrované.



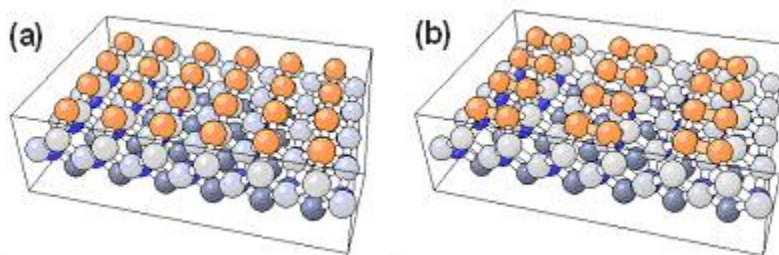
Obrázek 3.1: Kubická plošně centrovaná mřížka diamantového typu. Báze vztahovaná k primitivní buňce obsahuje dva totožné atomy. Obrázek převzat z [13].

3.1 Rekonstrukce povrchu křemíku $\text{Si}(100)2 \times 1$

Povrch $\text{Si}(100)$ by dle výše řečeného měl vytvářet čtvercovou mřížku s mřížkovou konstantou $\frac{a}{\sqrt{2}} = 3.83 \text{ \AA}$. Takovýto povrch by měl po použití metody LEED dát obrazec (1×1) . Tento byl skutečně pozorován, ale zároveň byly v závislosti na teplotě pozorovány obrazce (2×1) , $c(4 \times 2)$, $p(2 \times 2)$, případně jejich domény a obrazce jiné.

J. Levine pečlivou analýzou výsledků vlastních experimentů a různých experimentů svých kolegů navrhl model, který byl se všemi výsledky vztahujícími se k obrazci (2×1) a jeho doménám konzistentní [17].

Atomy na povrchu křemíku jsou pouze dvěma kovalentními vazbami vázány na dva atomy nacházející se v druhé vrstvě. Dvě zbylé kovalentní vazby tak mají nenasycené a tyto vyčnívají do prostoru (tzv. dangling bonds). Tento stav však není energeticky nejvýhodnější. Nenasycené vazby mají tendenci získat chybějící elektron. Dva sousední atomy se tedy za účelem snížení povrchové energie párují a vytváří tzv. dimery čímž dochází k rekonstrukci povrchu (viz obrázek 3.2).



Obrázek 3.2: a) Nerekonstruovaný povrch $\text{Si}(100)$. Atomy v první vrstvě jsou znázorněny oranžovou barvou. Atomy v druhé vrstvě jsou označeny šedou barvou. b) Rekonstrukce $\text{Si}(100)2 \times 1$. Atomy v první vrstvě jsou sdruženy do dimerů.

Jednotlivé dimery vznikají ve směru $[011]$ resp. $[0\bar{1}1]$ a vytvářejí dimerové řádky ve směru $[0\bar{1}1]$ resp. $[011]$. Jelikož pravděpodobnost vzniku dimerových řádků ve směru $[0\bar{1}1]$ je stejná jako pravděpodobnost vzniku řádků ve směru $[011]$, tvoří reálný povrch schody - atomární terasy - lišící se střídavě orien-

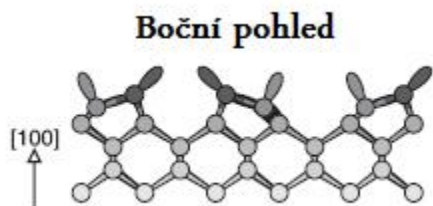
tací dimerových řádků. Dimerové řádky dvou sousedních teras jsou k sobě kolmé.

Rozlišujeme dva typy jednoduchých teras podle směru křemíkových dimerů vůči hraně terasy [12]. Je-li směr křemíkových dimerů na vyšší terase kolmý na její hranu, potom hovoříme o schodu typu S_A . Je-li směr křemíkových dimerů na vyšší terase paralelní s její hranou, potom hovoříme o schodu typu S_B .

Pozorování výše řečeného v přímém prostoru provedli pánové Tromp, Hammers a Demuth [27], kteří zkoumali povrch křemíku pomocí STM. Rovněž jako první pozorovali v přímém prostoru rekonstrukce $c(4 \times 2)$ a $p(2 \times 2)$.

3.2 Rekonstrukce povrchu křemíku $\text{Si}(100)c(4 \times 2)$ a $\text{Si}(100)p(2 \times 2)$

Obrázek 3.2 dává pouze zjednodušený náhled na skutečnou podobu rekonstrukce povrchu křemíku $\text{Si}(100)$. Ve skutečnosti nejsou atomy v dimerech symetricky ve stejné výšce nad povrchem, ale jeden je vždy níže a druhý výše (viz obrázek 3.3). Při teplotě nad 200 K se tyto polohy dimeru mění - tzv. flip-flop motion. Vzhledem k tomu, že frekvence změn je mnohem větší než skenovací rychlost STM, jeví se dimery v obrázcích symetrické a vytváří charakteristický (2×1) obrazec.



Obrázek 3.3: Boční pohled na antisymetrické uspořádání dimerů. Zobrazeny jsou i do prostoru vyčnívající sp^3 orbitály. Obrázek převzat z [29]

Při snižování teploty dochází při 200 K k vratnému fázovému přechodu druhého druhu [25, 2]. Dimery ve svých polohách „zamrzají“. V jednom di-

merovém řádku vykazují sousední dimery antiferomagnetickou interakci a vytváří tak „zig-zag“ obrazec. Mezi dvěma dimerovými řádky může být interakce rovněž antiferomagnetická. To odpovídá rekonstrukci $c(4 \times 2)$. Nebo může být interakce feromagnetická, čemuž odpovídá rekonstrukce $p(2 \times 2)$ [19].

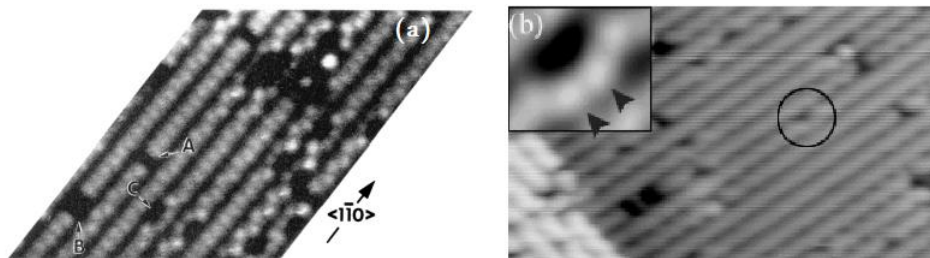
Nemalou roli hrají na povrchu Si defekty. Dimery, jež ve svých polohách zamrzly jsou pozorovány i při teplotách vyšších než 200 K. K jejich zamrznutí dochází často právě v okolí defektů.

3.3 Defekty

Na povrchu $\text{Si}(100)2 \times 1$ se podle [8] vyskytují tři typické defekty. Tyto označujeme písmeny A, B, C (viz obrázek 3.4). A a B defekty patří do skupiny strukturních defektů, zatímco C defekt do skupiny defektů vzniklých kontaminací.

A defekt je chybějící dimer. B defekt jsou dva chybějící dimery za sebou. C defekt je molekula vody disociovaná na H a OH skupinu.

Struktura C defektu nebyla dlouho známa a objevili ji až Hossain et al. [11]. Následně Hatta et al. [9] rozlišili tři modifikace C defektu - C, C2, C2-C2 a zkoumali přechody mezi nimi. C defekty hrají při adsorpci kovů ze třetí skupiny periodické tabulky na povrch $\text{Si}(100)2 \times 1$ význačnou roli (viz níže). Vzhledem k jejich původu (disociovaná molekula vody) roste jejich hustota na povrchu s rostoucím parciálním tlakem v aparatuře. Dodržováním podmínek UHV se tak jejich výskyt dá omezit.



Obrázek 3.4: (a) Tři typické defekty na povrchu křemíku - A, B, C. Další viditelné defekty jsou kombinací těchto tří. Obrázek převzat z [8]. (b) C defekt a jeho detail. Obrázek převzat z [11].

Kapitola 4

Hliník na na povrchu Si(100)2×1

Studiu adsorpce kovů ze 3. skupiny periodické tabulky (Al, Ga, In) bylo a stále je věnováno velké úsilí (např. [7], [22], [26], [21] a další). Tyto kovy mají některé význačné společné vlastnosti - tvorba dimerů a jejich uspořádávání do jednodimenzionálních (1-D) řetízků, růst ve Stranski-Krastanově módu apod. Významně se pak liší ve stabilitě útvarů, jež na povrchu vytváří, ve vztahu k C defektům a v ochotě difundovat po povrchu.

4.1 Hliníkové řetízky

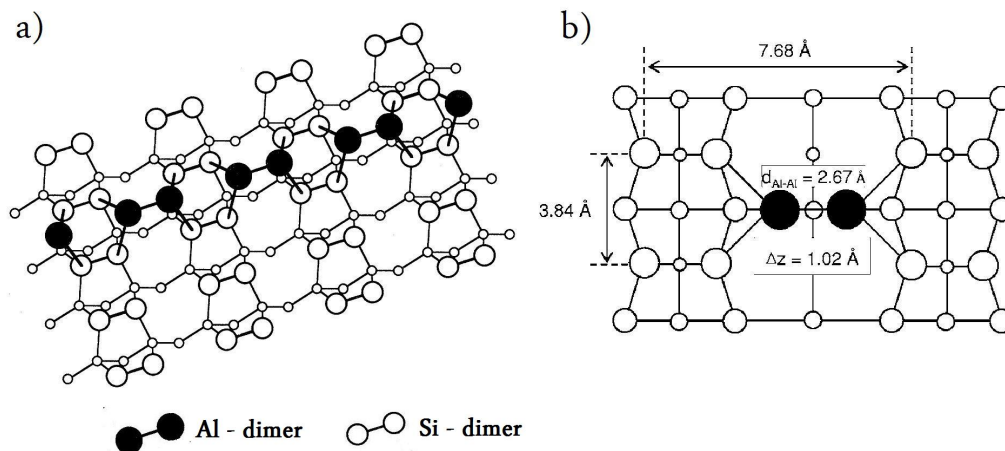
Hliník při malém pokrytí - mnohem menší než 0,5 ML (Jedna monovrstva je definována jako povrchová hustota atomů Si(100)1×1; 1ML= $6,8 \cdot 10^{14}$ atomů cm^{-2}) - vytváří za pokojové teploty na povrchu Si(100) 1-D řetízky [26]. Při pokrytí větším, jdoucím až do 0,5 ML, začíná hliník vytvářet 2-D oblasti se symetrií (2×n). Při pokrytí 0,5 ML vykazuje celý povrch symetrii 2×2. 3-D clustery začíná hliník vytvářet až při překročení tohoto pokrytí [22].

Zásadně se liší hliník při růstu řetízků od indina. Bylo totiž zjištěno, že při růstu indiových řetízků je jejich nukleace vázána na C defekty [5]. U hliníku žádná vazba nukleace řetízků na C defekty pozorována nebyla.

Při vyšších teplotách vytváří hliník mnohem rozmanitější fáze, které jsou objektem intenzivního zkoumání. Blíže například v [15].

1-D řetízky, které hliník na povrchu Si vytváří, jsou kolmé na dime-rové řádce křemíku a samy jsou tvořeny hliníkovými dimery [20]. Zakončení

řetízku monomerem nebylo pozorováno. Hliníkové dimery jsou paralelní s dimery křemíkovými [22]. To vše je podpořeno výpočty celkové energie systému [26]. Schéma uspořádání spolu s charakteristickými rozměry je na obrázku 4.1.



Obrázek 4.1: a) Nerekonstruovaný povrch Si(100). Atomy v první vrstvě jsou znázorněny oranžovou barvou. Atomy v druhé vrstvě jsou označeny šedou barvou. b) Rekonstrukce Si(100)2×1. Atomy v první vrstvě jsou sdruženy do dimerů.

Hliník má elektronovou konfiguraci $[\text{Ne}]3s^23p^1$ a tedy 1 valenční elektron. Stejně jako u jiných látek dochází však i u hliníku k hybridizaci orbitalů a vytvoření čtyř sp^3 orbitalů, z nichž tři jsou zaplněné z poloviny a jeden je prázdný. Celkově tak má hliník k dispozici tři valenční elektrony. Dvěma valenčními elektrony je kovalentní vazbou vázán na dva atomy Si a jedním je rovněž kovalentní vazbou vázán na atom Al, s nímž tvoří dimer. Prázdný sp^3 orbital vyčnívá do prostoru. Při pozorování pomocí STM se tedy atomy hliníku v prázdných stavech zobrazují jako světlé body.

Kapitola 5

Vliv hrotu STM na měření

V závislosti na podmínkách skenování - tunelový proud, napětí na hrotu, rychlost skenování, apod. - může hrot STM zkoumanou oblast nejen zobrazovat, ale zároveň i pozměňovat. Interakce hrotu STM se zkoumaným povrchem tak může nežádoucím způsobem zkreslovat měření. Zároveň se však dá použít k manipulaci s atomy na povrchu. Určení podmínek, při nichž je taková interakce zanedbatelná resp. nezanedbatelná, je tedy přínosné ve dvou směrech:

1. Získáme rozmezí hodnot tunelového proudu a napětí na hrotu, v němž není měření zkreslováno interakcí s hrotem.
2. Mimo toto rozmezí leží hodnoty tunelového proudu a napětí, pomocí nichž můžeme v principu manipulovat s atomy na povrchu.

Interakce hrotu s atomy na povrchu může být způsobena buď atomárními silami působícími mezi atomy na hrotu a atomy na povrchu nebo elektrickým polem mezi hrotem a povrchem, případně tunelovým proudem.

5.1 Laterální přemísťování atomů

Atomárních sil působících mezi hrotem a atomy na povrchu se dá využít k laterálnímu posunu atomů po povrchu. První, kdo tohoto mechanismu použil, byli pánové Eigler a Schweizer [6], kteří z atomů xenonu na povrchu Ni(110) sestavili logo IBM. Následovala řada prací prezentujících manipulace s atomy různých prvků na různých substrátech a jejich sestavování do nejrůznějších útvarů [10, 16].

Energetická bariéra pro laterální pohyb - difúzní bariéra - silně závisí na povaze povrchu a adsorpčních vazbách. Pro kovy je difúzní bariéra typicky 5 – 20% energie adsorpční vazby. Pro polovodiče je difúzní bariéra srovnatelná s energií vazby [1].

Při běžném skenování je vzdálenost hrot-vzorek řádově $\approx 0,5 - 1$ nm. Při této vzdálenosti jsou síly působící na atomy na povrchu vzorku dalekosahové van der Wallsovy síly řádu 10^{-10} N. Závislost potenciální energie adsorbovaných atomů na jejich poloze na povrchu není hrotem výrazně ovlivněna [1].

Přiblížením hrotu k atomu, s nímž chceme manipulovat vzniká v průběhu závislosti potenciální energie na poloze hluboké minimum v oblasti pod hrotem. Pohyb hrotu nad povrchem tak současně indukuje pohyb atomu. Obvykle se takovéto laterální manipulaci s atomy říká *atom sliding* [1].

5.2 Manipulace s atomy pomocí elektrického pole

Kruciální význam při manipulaci s neutrálními atomy adsorbovanými na povrchu pevné látky pomocí elektrického pole má jejich polarizovatelnost α a dipólový moment \mathbf{p} . Potenciální energie W je potom závislá na vnějším elektrickém poli \mathbf{E} podle vztahu $W = -\mathbf{p} \cdot \mathbf{E} - \frac{1}{2}\alpha E^2$. Gradient elektrického pole tak má za následek silové působení na adsorbovaný atom. Vhodnou volbou směru \mathbf{E} můžeme zajistit, aby síla působící na atom směřovala pod hrot. Potom stejně jako výše indukuje pohyb hrotu i pohyb atomu.

Elektrické pole umožňuje kromě laterálního přemísťování i přemísťování vertikální. Při běžném skenování existují v závislosti potenciální energie na vzdálenosti atomu od povrchu dvě minima. Jedno minimum odpovídá poloze atomu na vzorku, druhé minimum odpovídá poloze atomu na hrotu. Minima jsou oddělená výrazným maximem určujícím aktivační energii desorpce atomu na hrot. Ta klesá s klesající vzdáleností hrotu a vzorku. Přiblížením hrotu k vzorku a vytvořením silného elektrického pole, díky němuž dochází k přerozdělení náboje, můžeme tedy atom z povrchu „odsát“. Následně jej můžeme stejným mechanismem na jiném místě „shodit“ [1].

5.3 Manipulace s atomy pomocí tunelového proudu

Velikost tunelového proudu přímo souvisí se vzdáleností hrotu od vzorku (viz rovnice 2.1). Zvýšení tunelového proudu má v módu CCM za následek přiblížení hrotu k povrchu a tedy umožňuje laterální manipulaci s atomy popsanou v odstavci 5.1.

Tunelový proud však umožňuje i novou metodu manipulace s atomy, a to díky neelastickému tunelování elektronů. Neelasticky tunelující elektrony ztrácí svou energii excitací vibračních stavů adsorbovaných atomů. Vzhledem k vysoké hustotě tunelového proudu dochází k mnohonásobné excitaci a ta může mít za následek desorpci adsorbovaného atomu, „odsátí“ adsorbovaného atomu na hrot, disociaci adsorbované molekuly a další [1].

Kapitola 6

Experiment

6.1 Příprava experimentu

Příprava vzorků a experimenty byly prováděny v ultravakuové komoře, která je čerpána iontovou sorpční vývěvou a titanovou sublimační vývěvou a která je vybavena vypařovacími kovů a STM postaveným skupinou fyziky tenkých vrstev na Katedře fyziky povrchů a plazmatu. Používaný monokrystal křemíku je typu n dopovaný Sb, s měrným odporem $\leq 1,4 \times 10^{-2} \Omega\text{m}$. Po vložení do aparatury je vzorek 2 dny odplyňován žíháním při teplotě $\approx 400^\circ\text{C}$. Před každým experimentem je křemíkový krystal odplyňován zahřáním na teplotu $\approx 1200^\circ\text{C}$ průchodem proudu o velikosti 6,55 A, a to nejprve průchodem proudu v jednom směru po dobu 25 s, poté se počká 10 min, aby vzorek zchladl, a následně se vzorek zahřívá průchodem proudu v opačném směru po dobu 5 s. Rekonstrukce Si(100)2×1 vzniká během chladnutí vzorku. Tlak v aparatuře během žíhání nesmí přesáhnout 1×10^{-7} Pa.

Na povrch Si(100)2×1 jsme napařili 0,2 ML hliníku. Napařovací rychlost jsme měřili metodou kmitajícího křemenného krystalu. Po napařování jsme nechali vzorek 1 až 2 hodiny tepelně relaxovat, abychom zmírnili teplotní drift, a poté jsme experimentovali. Všechny pokusy s hliníkem probíhaly za pokojové teploty

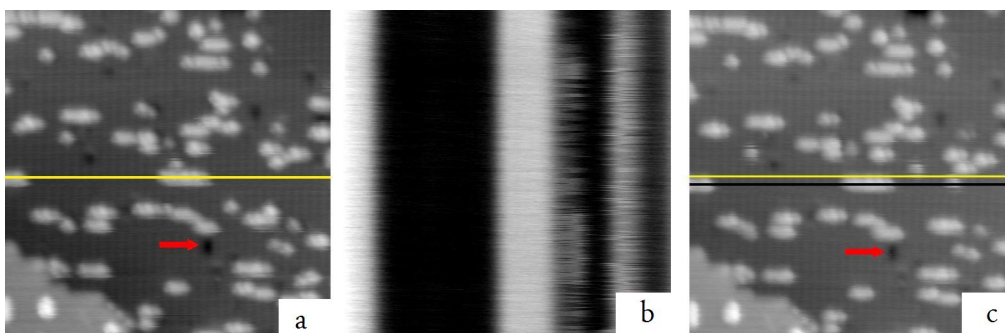
6.2 Experimentální metoda - metoda řádkových skenů

Ve zkoumané oblasti se vybere jeden konkrétní řádek, střed skenované oblasti se nastaví nad tento řádek (to proto, aby byl během skenování eliminován drift vlivem tečení piezokeramiky) a zastaví se pohyb skenování ve směru kolmém na zkoumaný řádek, zatímco skenování ve směru podél řádku stále probíhá.

V průběhu řádkového skenování je možno měnit napětí na hrotu i tunelový proud. Tohoto postupu je v naší práci užito.

STM postavené skupinou fyziky tenkých vrstev na Katedře fyziky povrchů a plazmatu umožňuje oproti mnohým komerčně vyráběným STM změnu orientace směru skenování vůči povrchu. Díky tomu není problém orientovat směr skenování vůči povrch tak, aby skenování probíhalo paralelně s hliníkovými řetízky, nebo kolmo na ně.

Probíhá-li skenování paralelně s řetízky a zároveň nad řetízkem, umožňuje tato metoda zkoumání většího počtu interakcí daného řetízku, než je možné zachytit během zobrazování zkoumané oblasti. Konkrétně obsahuje jeden obrázek STM 512 řádků, proto řádkový sken umožňuje 512 krát častější sledování zkoumaného řetízku. Příklad řádkového skenu viz obrázek 6.1.



Obrázek 6.1: Ilustrační obrázek pro metodu řádkových skenů. Všechny obrázky zachycují oblast 50×50 nm s pokrytím $\approx 0,2$ ML hliníku na povrchu Si(100) 2×1 . a - Zobrazení oblasti před řádkovým skenováním při napětí -2 V na hrotu a tunelovém proudu $0,3$ nA. b - Posloupnost řádkových skenů. c - Zobrazení oblasti po řádkovém skenování při napětí -2 V na hrotu a tunelovém proudu $0,3$ nA.

V obrázcích ukazuje červená šipka na defekt, který slouží jako orientační bod. Žlutou čarou je znázorněna poloha skenovaného řádku vzhledem k soustavě spojené s rastrující hlavou STM. Černou čarou je znázorněna poloha řádku, nad nímž skenování začalo vzhledem k soustavě spojené se vzorkem. Vzorek se vlivem teplotního driftu pohyboval a spolu s ním se tedy pohybovalo i místo, nad nímž skenování započalo. Výsledné posunutí je patrné z c. Tohoto uvedeného značení (žlutá čára, červená čára, červená šipka) se budeme držet v celém následujícím textu.

6.3 Struktury hliníku pozorované na povrchu $\text{Si}(100)2 \times 1$

Analýzou snímků z STM se ukázalo, že hliník napařený na povrch křemíku za pokojové teploty vytváří velké množství rozmanitých a různě stabilních objektů. Na obrázku 6.2 jsou některé z nich zachyceny. Všechny snímky zachycují oblast 50×50 nm s pokrytím $\approx 0,2$ ML hliníku na povrchu $\text{Si}(100)2 \times 1$. Snímky a, b, c jsou pořízeny při napětí -2 V na hrotu a tunelovém proudu $0,3$ nA. Snímky d, e, f jsou pořízeny při napětí $+2$ V na hrotu a tunelovém proudu $0,3$ nA.

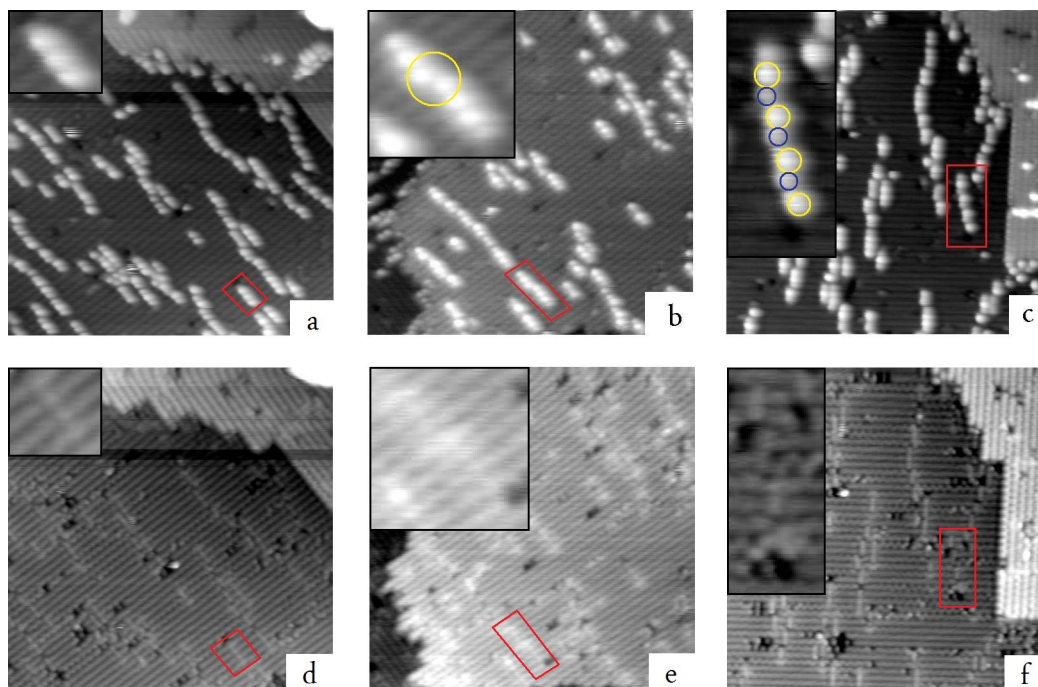
Dvojice snímků pod sebou zobrazuje vždy tutéž oblast. Horní snímek je zobrazení oblasti v prázdných stavech, dolní snímek je zobrazení oblasti v plných stavech. Horší rozlišení mikroskopu v plných stavech, které je patrné při porovnání snímků pořízených při opačných polaritách, nás vedlo k tomu, že v experimentu jsme zkoumali pouze záporná napětí.

Významné postavení mezi pozorovanými objekty zaujímá samostatně stojící hliníkový řetízek (viz snímek 6.2 a), jenž se v pozdějším zkoumání (viz níže) ukázal jako nejstabilnější ze zkoumaných objektů.

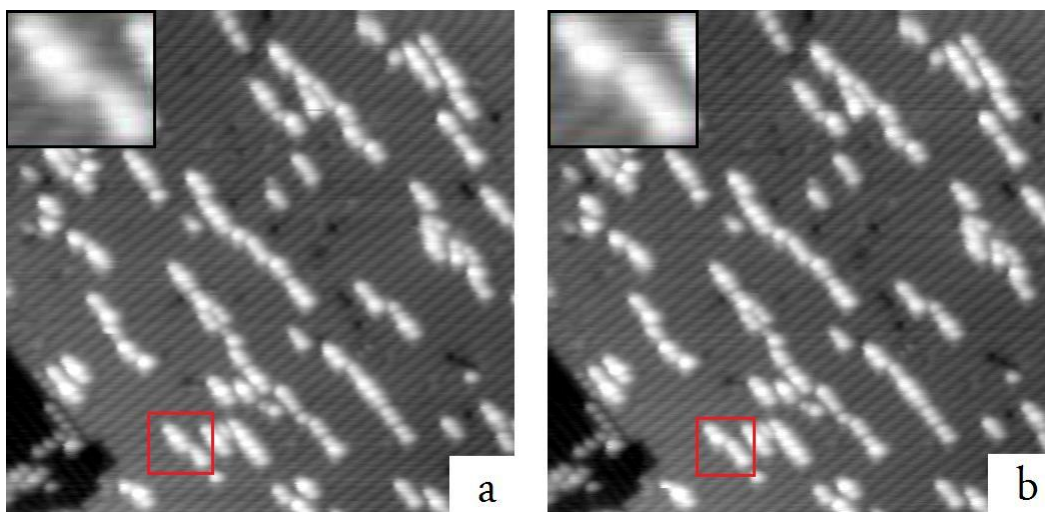
Většina objektů pak byla tvořena vždy několika hliníkovými řetízky vzájemně různě sousedícími. Významné postavení mezi nimi zaujímají takové objekty, v nichž hliníkové řetízky sousedí způsobem zobrazeným v detailu na snímku 6.2 b. Takovýto způsob sousedství budeme dále pro zjednodušení označovat jako *koleno*. V nasnímané sekvenci docházelo v některých *kolenech* k přeskupování hliníkových atomů (viz obrázek 6.3), z čehož jsme usoudili, že kolena budou metastabilní a že tedy bude snadnější rozrušit v nich vazby mezi atomy.

Zajímavým objevem potom byl objekt složený z hliníkových dimerů ko-

lenovitě sousedících (viz snímek 6.2 c). V těchto objektech se vždy jeden z atomů hliníku v dimeru zobrazoval světlejší než ten druhý. Tento objekt pokud je nám známo nebyl zatím prozkoumán a popsán v literatuře.



Obrázek 6.2: Struktury hliníku pozorované na povrchu $\text{Si}(100)2\times 1$. a, d - červeným obdelníkem je zvýrazněn hliníkový řetízek. b, e - červeným obdelníkem jsou znázorněny hliníkové řetízky tvořící tzv. *koleno*. V detailu v prázdných stavech je toto *koleno* zvýrazněno žlutým kroužkem. c, f - červeným obdelníkem je zvýrazněna sada dimerů kolenovitě sousedících. V detailu v prázdných stavech jsou žlutými kroužky zvýrazněny ty dimery, jež se jeví světlejší, a modrými kroužky ty dimery, jež se jeví tmavší.



Obrázek 6.3: Přeskupování atomů v kolenu. V a i b jsou červeným obdelníkem zvýrazněny hliníkové řetízky tvořící koleno. Z a i b je patrné přeskupení hliníkových atomů v tomto *kolenu*. Pro větší názornost jsou v a i b zobrazeny detaily *kolena*.

6.4 Výsledky měření

Pozornost jsme zaměřili na objekty tvořené několika různě sousedícími hliníkovými řetízky, zvláště potom na ty, jež obsahovaly kolena, a na stabilní řetízky. U všech těchto útvarů jsme v experimentech hledali podmínky (tunelový proud a napětí na hrotu), při nichž dochází k interakci hrotu s atomárními strukturami a rozrušení vazeb mezi atomy.

Za tím účelem jsme prováděli řádkové skeny jednak podélně s řetízky a jednak kolmo na řetízky. Nejprve jsme vždy nasnímali celou oblast před řádkovým skenem, poté jsme provedli sadu řádkových skenů, během nichž jsme měnili napětí na hrotu resp. tunelový proud a nakonec jsme pro možnost srovnání nasnímali opět celou oblast.

Skenování pro získání obrazu oblasti probíhalo při napětí -2 V na hrotu a tunelovém proudu $0,3$ nA. Sady kolmých řádkových skenů probíhaly:

1. při zkoumání napěťové závislosti v rozsahu napětí 0 až -10 V při tunelovém proudu $0,3$ nA .

2. při zkoumání proudové závislosti v rozsahu tunelového proudu 0,3 nA až 10 nA při napětí -2 V .

Řádkové skeny podélné probíhaly:

1. při zkoumání napěťové závislosti v rozsahu napětí 0 až -10 V při tunelovém proudu 0,3 nA .

Napětí jsme měnili s krokem 0,5 V, proud jsme měnili s krokem 0,5 nA. Po každém kroku jsme nechali 5 – 10 s probíhat řádkové skenování, což při rychlosti skenování 512 řádků za 90 s dává ≈ 30 řádkových skenů. Pokud v této době nedošlo ke zjevným interakcím hrotu s povrchem, navýšili jsme napětí na hrotu, resp. tunelový proud. Pokud ke zjevným interakcím došlo, nechali jsme probíhat řádkové skenování při daných hodnotách napětí a proudu 20–30 s (≈ 140 řádkových skenů), abychom zvýšili pravděpodobnost interakce „destruktivní“.

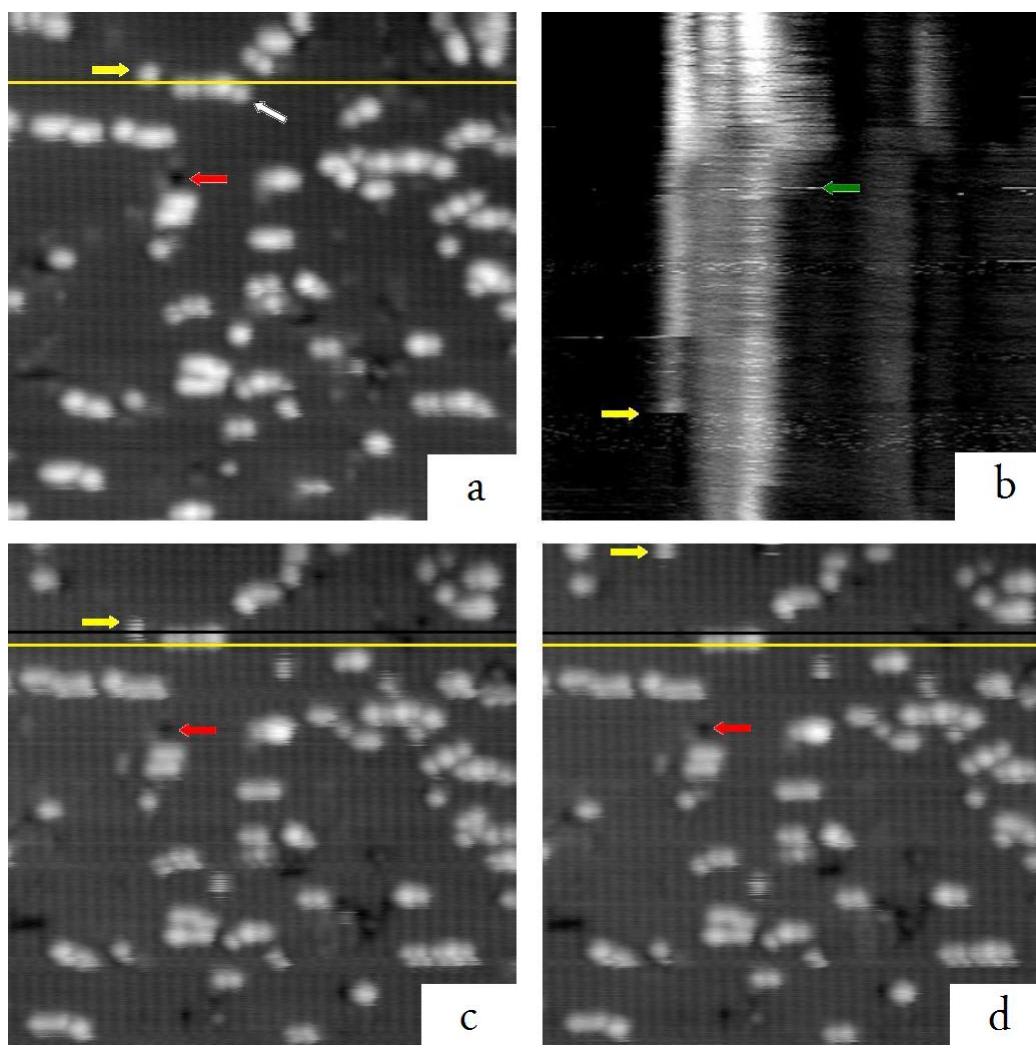
Neprozkoumali jsme napěťovou závislost pro kladná napětí, neboť horší rozlišení v plných stavech znemožňovalo vyhodnocení výsledků (viz výše).

6.4.1 Závislost interakce hrotu s atomy na povrchu Si(100) 2×1 na napětí

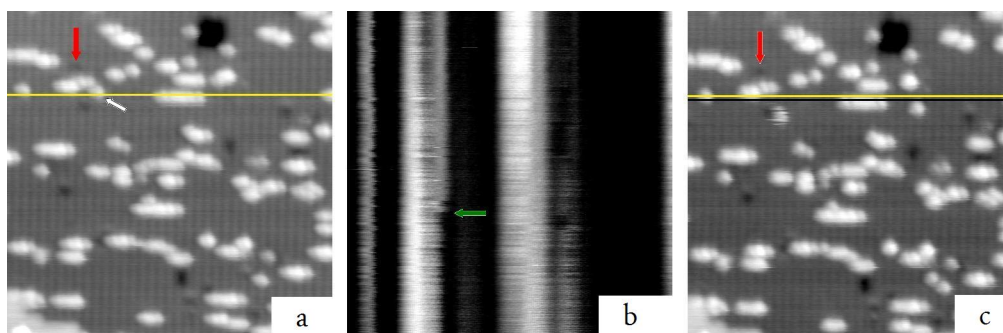
Během našich měření se nám opakovaně podařilo rozrušit vazby mezi atomy, a to prováděním podélných řádkových skenů nad *koleny*. K rozrušení vazeb došlo u jednoho *kolena* při napětí -8 V na hrotu a tunelovém proudu 0,3 nA, u jiného *kolena* při napětí $-6,5$ V na hrotu a tunelovém proudu 0,3 nA. Obrázky z provedených experimentů viz 6.5 a 6.4.

Na snímku 6.5 b je v sadě řádkových skenů patrné rozrušení vazeb mezi atomy ve sledovaném objektu, které nastalo při napětí -8 V na hrotu. Toto rozrušení je označeno zelenou šipkou. V 6.5 a označuje bílá šipka fragment, jenž se podařilo od sledovaného útvaru oddělit řádkovými skeny.

V obrázku 6.4 je použito stejného značení. K rozrušení vazeb mezi atomy resp. dimery došlo při řádkovém skenování při napětí $-6,5$ V na hrotu a tunelovém proudu 0,3 nA. V 6.4 b je v sadě řádkových skenů žlutou šipkou označena událost, jež vypadá jako „destruktivní“ interakce. Ze snímků 6.4 c, d je však vidět, že se tato událost vztahuje k útvaru, jenž na povrchu mění polohu nejen při řádkových skenech ale i při zobrazování oblasti. Interpretace toho, co způsobilo a způsobuje jeho pohyb proto není jednoznačná.



Obrázek 6.4: Ukázka úspěšného destruktivního řádkového skenu. Všechny obrázky zachycují oblast o velikosti 50×50 nm s pokrytím $\approx 0,2$ ML. a, c až e jsou pořízeny při napětí -2 V na hrotu a tunelovém proudu $0,3$ nA. b - je sada řádkových skenů pořízená při tunelovém proudu $0,3$ nA a při měnícím se napětím na hrotu. a - oblast před řádkovým skenem. c, d - oblast po provedení řádkového skenu.



Obrázek 6.5: Ukázka úspěšného destruktivního řádkového skenu. Všechny obrázky zachycují oblast o velikosti 50×50 nm s pokrytím $\approx 0,2$ ML. a, c až e jsou pořízeny při napětí -2 V na hrotu a tunelovém proudu $0,3$ nA. b je sada řádkových skenů pořízená při tunelovém proudu $0,3$ nA a při měnícím se napětím na hrotu. a - oblast před řádkovým skenem. c až e - oblast po provedení řádkového skenů.

Z našich měření dále vyplynulo, že samostatně stojící hliníkové řetízky není možno rozrušit podélným ani kolmým řádkovým skenováním při zvyšování napětí na hrotu v rozsahu -2 V až -10 V a tunelovém proudu $0,3$ nA.

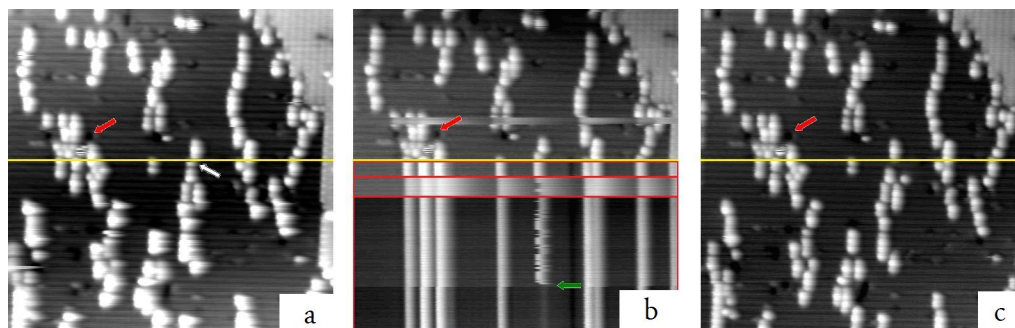
Rovněž se nám nepodařilo kolmým řádkovým skenováním při tunelovém proudu $0,3$ nA a měnícím se napětí na hrotu v rozsahu -2 V až -10 V rozrušit *kolena*.

6.4.2 Závislost destruktivní interakce hrotu s atomy na povrchu $\text{Si}(100)2 \times 1$ na proudu

Během našich měření se nám řádkovými skeny podařilo rozrušit vazby mezi atomy, a to prováděním kolmých řádkových skenů nad *koleny*. K rozrušení vazby došlo při tunelovém proudu 1 nA a napětí na hrotu -2 V. Ukázka provedení experimentu viz obrázek 6.6.

Snímek 6.6 b je kombinace morfologické mapy povrchu a sady řádkových skenů. Žlutá čára v něm zobrazuje místo, kde STM přešlo z módu zobrazování zkoumané oblasti do módu řádkových skenů. Červené obdelníky potom zvýrazňují sady řádkových skenů, jež byly prováděny za stejného tunelového proudu. Morfologická mapa povrchu byla pořízena při napětí -2 V na hrotu a tunelovém proudu $0,3$ nA. První sada řádkových skenů byla pořízena při týchž hodnotách. Druhá sada potom při hodnotě tune-

lového proudu 0,5 nA a napětí na hrotu -2 V. Třetí sada byla pořízena při hodnotě tunelového proudu 1 nA a a napětí na hrotu -2 V. Ve třetí sadě řádkových skenů (1 nA, -2 V) je patrné rozrušení vazby mezi atomy ve sledovaném objektu. Toto rozrušení je označeno zelenou šipkou. V 6.6 a, c označuje bílá šipka fragment, jenž se podařilo od sledovaného útvaru oddělit řádkovými skeny.



Obrázek 6.6: Úspěšný destruktivní řádkový sken. Všechny obrázky zachycují oblast 50×50 nm s pokrytím $\approx 0,2$ ML. a, c jsou pořízeny při napětí -2 V na hrotu a tunelovém proudu 0,3 nA. b - kombinace morfologické mapy a sady řádkových skenů. a - oblast před řádkovým skenem. c - oblast po provedení řádkových skenů.

Z našich měření dále vyplynulo, že prováděním kolmých řádkových skenů v rozsahu tunelového proudu 0,3 nA až 10 nA při tunelovém proudu -2 V nelze rozrušit samostatně stojící hliníkové řetízky.

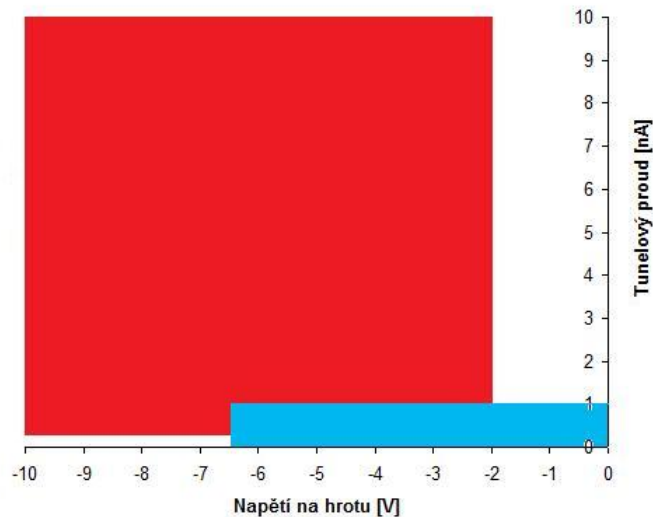
6.5 Shrnutí výsledků

- Na povrchu křemíku jsme identifikovali některé význačné struktury hliníku - hliníkový řetízek, *koleno* tvořené dvěma hliníkovými řetízky, dimery kolenoitě sousedící z nichž jeden se v STM jeví světlejší než druhý
- Podélným řádkovým skenováním jsme rozrušili vazbu mezi atomy v *kolenech* při hodnotách napětí na hrotu $-6,5$ V a -8 V a tunelovém

proudu 0,3 nA.

- Kolmými řádkovými skeny jsme rozrušili vazbu mezi atomy v *kolenech* při hodnotě tunelového proudu 1 nA a napětí na hrotu -2 V.
- Kolmými řádkovými skeny nelze rozrušit vazby mezi atomy v samostatně stojícím hliníkovém řetízku v rozsahu tunelového proudu 0,3 nA - 10 nA při napětí na hrotu -2 V.
- Podélnými řádkovými skeny nelze rozrušit vazby mezi atomy v samostatně stojícím hliníkovém řetízku v rozsahu tunelového proudu 0,3 nA - 10 nA při napětí na hrotu -2 V.
- Podélnými řádkovými skeny nelze rozrušit vazby mezi atomy v samostatně stojícím hliníkovém řetízku v rozsahu napětí na hrotu -2 V až -10 V při tunelovém proudu 0,3 nA.

Samostatně stojící hliníkový řetízek je tedy extrémně stabilní objekt na povrchu Si(100)2×1.



Obrázek 6.7: Diagram zobrazující oblasti tunelového proudu a napětí, v nichž je resp. není rozrušení vazby mezi atomy pravděpodobné.

Pro názornost je na obrázku 6.7 zobrazen diagram znázorňující oblasti tunelového proudu a napětí, v nichž je resp. není rozrušení vazby mezi atomy pravděpodobné. Červeně je zobrazena oblast, v níž může docházet k rozrušení vazby mezi atomy. Modře je zobrazena oblast, v níž k takovému rozrušení prakticky nedochází. V oblasti „modrých“ hodnot napětí a proudu je interakce hrotu s povrchovými atomy nevýznamná.

Je třeba mít na paměti, že uvedený diagram je pouze ilustrativní. Ve skutečnosti by měl diagram bodům určujícím tunelový proud a napětí na hrotu přidělovat pravděpodobnost, s jakou dojde k interakci mezi hrotem a atomy na povrchu.

6.6 Diskuze výsledků

Zvýšením tunelového proudu dochází v módu CCM k přiblížení hrotu k povrchu. V důsledku toho vzniká v okolí hrotu silnější elektrické pole a mezi hrotem a naadsorbovanými atomy působí větší atomární síly (viz kapitola 5). Tento mechanismus má pravděpodobně za následek destruktivní interakci hrotu při kolmých řádkových skenech za zvýšeného tunelového proudu.

Záporné napětí na hrotu znamená, že elektrony tunelují z hrotu do vzorku. Zvýšením napětí na hrotu do záporných hodnot tak má za následek zvýšení energie tunelujících elektronů. Ty potom mají dostatek energie k rozrušení vazby mezi naadsorbovaným atomem a substrátem resp. vazby mezi naadsorbovanými atomy. Tento mechanismus má pravděpodobně za následek destruktivní interakci hrotu při podélných řádkových skenech za zvýšeného napětí na hrotu.

Kapitola 7

Závěr

V průběhu měření jsem splnil všechny vytyčené cíle:

- seznámil jsem se s problematikou STM experimentu v ultravakuu
- naučil jsem se připravovat rekonstruovaný povrch Si(100)2×1 a na tento povrch deponovat vzorky hliníku s různým pokrytím
- naučil jsem se samostatně ovládat STM a řídit na něm experiment
- navrhl jsem experimenty pro studium interakce, které jsem následně provedl a vyhodnotil

Experimenty byly zaměřeny na zkoumání „destruktivní“ interakce hrotu STM s hliníkovými objekty naadsorbovanými na povrchu Si(100)2×1. Závislost „destruktivní“ interakce na hodnotě napětí na hrotu a velikosti tunelového proudu byla zkoumána metodou řádkových skenů, a to podélných a kolmých.

Z výsledků experimentů vyplývá, že kolmými řádkovými skeny je možno rozrušit vazbu mezi atomy resp. dimery v *kolenech* při hodnotě tunelového proudu 1 nA a napětí na hrotu -2 V. Stejně tak je možné podélnými řádkovými skeny rozrušit vazbu mezi atomy v *kolenech* při hodnotách napětí na hrotu $-6,5$ V a -8 V a tunelovém proudu 0,3 nA.

Z výsledků experimentů dále vyplývá že kolmými řádkovými skeny nelze rozrušit samostatně stojící hliníkový řetízek v rozsahu tunelového proudu 0,3 nA - 10 nA při napětí na hrotu -2 V a že podélnými řádkovými skeny nelze rozrušit samostatně stojící hliníkový řetízek v rozsahu tunelového proudu 0,3 nA - 10 nA při napětí na hrotu -2 V a v rozsahu napětí

na hrotu -2 V až -10 V při tunelovém proudu $0,3$ nA.

Interakcí STM hrotu s indiovými strukturami podobnými metodami se zabývala i Bc. Dana Turčínková ve své bakalářské práci [28]). Experimentální data ukazují, že v porovnání s hliníkem dochází v případě In struktur k interakci za „mírnějších“ podmínek, že za pokojové teploty jsou jednodimenzionální In řetízky mnohem méně stabilnější a že mohou končit jediným atomem. Diametrální odlišnost chování In a Al na povrchu $\text{Si}(100)2 \times 1$, ačkoliv oba prvky jsou ze stejné skupiny, je pravděpodobně způsobena rozdílnou velikostí atomů.

Literatura

- [1] Avouris P.: *Manipulation of matter at the atomic and molecular levels*, Acc. Chem. Res. **28** (1995) 95–102
- [2] Badt D., Wengelnik H., Neddermeyer H.: *Scanning tunneling microscopy at low temperatures on $c(4\times 2)/(2\times 1)$ phase transition of Si(100)*, J. Vac. Sci. Technol. B **12** (1994) 2015
- [3] Bai Ch.: *Scanning tunneling microscopy and its application*, Springer, 1995.
- [4] Binnig G., Rohrer H.: *Scanning tunneling microscopy - from birth to adolescence*, Nobel lecture, December 8, 1986
- [5] Dai X.-Q.: *First-principles study of indium on silicon (100) - the structure, defects and interdiffusion*, Surf. Sci. **572** (2004) 77–83
- [6] Eigler D. M., Schweizer E. K.: *Positioning single atoms with a scanning tunnelling microscopy*, Nature(London) **344** (1990) 524–526
- [7] Evans M., Nogami J.: *Indium and gallium on Si(001): A closer look at the parallel dimer structure*, Phys. Rev. B **59** (1999) 7644–7648
- [8] Hamers R. J., Köhler U. K.: *Determination of the local electronic structure of atomic-sized defects on Si(001) by tunneling spectroscopy*, J. Vac. Sci. Technol. A **7** (1987) 2854–2859
- [9] Hata K., Ozawa S., Shigekawa H.: *Metastable and excited states of the C defects of Si(001)*, Surf. Sci. **441** (1999) 140–148
- [10] Hla S.-W., Braun K.-F., Rieder K.-H.: *Single atom manipulation mechanisms during a quantum corral construction*, Phys. Rev. B **67** (2003) 201402

- [11] Hossain M. Z., Yamashita Y., Mukai K., Yoshinobu J.: *Model for C defect on Si(100): The dissociative adsorption of a single water molecule on two adjacent dimers*, Phys. Rev. B **67** (2003) 153307-1–153307-4
- [12] Chadi D. J.: *Stabilities of singel-layer and bilayer steps on Si(001) surfaces*, Phys. Rev. Lett. **59** (1987) 1691–1694
- [13] Kittel Ch.: *Úvod do fyziky pevných látek*, Academia, Praha, 1985
- [14] Klíma J., Velický: *Kvantová teorie I*, Academia, Praha, 1984.
- [15] Kotlyar V.G., Saranin A.A., Zotov A.V., Lifshits V.G., Kubo O., Ohnishi H., Katayama M., Oura K.: *High-temperature interaction of Al with Si(100) surface at low Al coverages*, Surf. Sci. **506** (2002) 80–86
- [16] Kühnle A., Meyer G., Hla S.-W., Rieder K.-H.: *Controlled lateral manipulation of single diiodobenzene molecules on Cu(111) surface with the tip with a scanning tunnelling microscope*, Surf. Sci. **499** (2002) 15–23
- [17] Levine J. D.: *Structural and electronic model of negative electron affinity on the Si/Co/O Surface*, Surf. Sci. **34** (1987) 90-107
- [18] MacLeod J. M.: *A beetle-type scanning tunneling microscope for studies of nano-structured surfaces*, Queen's University Kingston, Ontario Canada, November, 2001.
- [19] Masanori O., Kamoshida A., Matsuura N., Eguchi T., Hasegawa Y.: *Dimer structure of the Si(100)2×1 surface observed by low-temperature scanning tunneling microscope*, Physica B **34** (2005) 156
- [20] Nogami J., Baski A. A., Quate C. F.: *Aluminium on the Si(100) Surface: Growth of the first monolayer*, Phys. Rev. B **44** (1991) 1415–1418
- [21] Nogami J., Evans M. M. R.: *In situ growth studies of In and Ga on Si(100) using STM*, Surf. Rev. and Lett., **6** (1999) 1067–1071
- [22] Park J. Y., Seo J. H., Whanga C. N., Kim S. S., Choi D. S., Chae K. H.: *Structural determination of the low-coverage phase of Al on Si(100) surface*, The Journal of Chem. Phys., **122** (2005) 244723-1–244723-4
- [23] Pišút J., Gomolčák L., Černý V.: *Úvod do kvantovej mechaniky*, SNTL, Praha, 1983.

- [24] Repp J., Meyer G., Olsson F. E., Persson M.: *Controlling the charge state of individual gold adatoms*, Science **305** (2004) 493.
- [25] Tabata T., Aruga T., Murata Y.: *Order-disorder transition on Si(100): c(4×2) to (2×1)*, Surf. Sci. **179** (1987) 63
- [26] Noboru T.: *Adsorption of group III and group V metals on Si(001): One-dimensional versus two-dimensional growth*, Phys. Rev. B, **63**, 035311-1–035311-5
- [27] Tromp R. M., Hamers R. J., Demuth J. E.: *Dimer structure observed with scanning tunneling microscopy*, Phys. Rev. Lett. **55** (1985) 1303–1306
- [28] Turčínková D.: *Bakalářská práce*, (2007)
- [29] Weinelt M., Kutschera M., Schmidt R., Orth C., Fauster T., Rohlfing M.: *Electronic structure and electron dynamics at Si(100)*, Appl. Phys. A **80** (2005) 995—1003