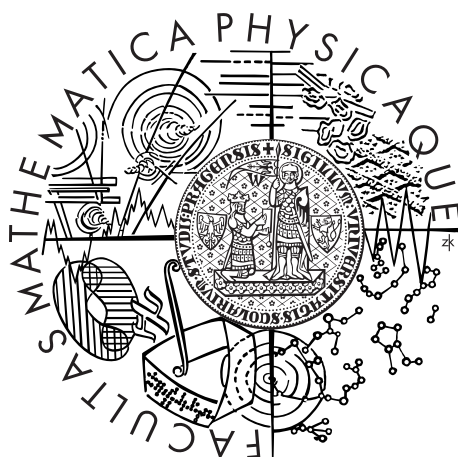


Univerzita Karlova v Praze  
Matematicko-fyzikální fakulta

## BAKALÁŘSKÁ PRÁCE



Ondřej Krejčí

## Teoretické výpočty stability a elektronové struktury povrchů Si

Katedra fyziky povrchů a plazmatu

Vedoucí bakalářské práce: RNDr. Pavel Kocán Ph.D.

Studijní program: Fyzika

Studijní obor: Obecná fyzika

Praha ROK 2011

Na tomto místě bych rád poděkoval svému vedoucímu RNDr. Pavlu Kocánovi, Ph.D., za uvedení do problematiky povrchů křemíku, za podporu, za vyhledání článků pro tuto práci a za pomoc se sepsáním této práce.

Dále bych chtěl poděkovat svému konzultantovi Ing. Pavlu Jelínkovi, Ph.D., za uvedení do problematiky *ab-initio* výpočetních metod, za poskytnutí simulačních programů Fireball a STM a za možnost pracovat v jeho skupině na FZÚ AV ČR, v.v.i. Dále bych mu chtěl také projevit vděčnost za vyhledání dalších článků nezbytných pro tuto práci a za pomoc s opravami a radami ohledně této práce.

Také bych chtěl poděkovat Ing. Prokopovi Hapalovi, za pomoc s programem Fireball a za vytvoření grafických programů pro zpracování a porovnání výsledků. Za pomoc s Fireballem bych chtěl také poděkovat Ing. Vladimíru Zobáčovi.

Další poděkování patří Dr. Ing. Pingovi Mutombovi, za pomoc se simulačním kódem STM a za podnětné diskuse a také Mgr. Martinu Ondráčkovi, Ph.D., za diskusi některých problémů vzniklých během výpočtů.

Rovněž bych chtěl poděkovat FZÚ AV ČR, v.v.i. za poskytnutí přístupu k výpočetnímu clusteru Dorje, díky němuž bylo možné provést všechny nutné výpočty.

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

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

V ..... dne .....

Podpis autora

Název práce: Teoretické výpočty stability a elektronové struktury povrchů Si

Autor: Ondřej Krejčí

Katedra: Katedra fyziky povrchů a plazmatu

Vedoucí bakalářské práce: RNDr. Pavel Kocán, Ph.D., Katedra fyziky povrchů a plazmatu

Konzultant bakalářské práce: Ing. Pavel Jelínek, Ph.D., Fyzikální ústav AV ČR, v.v.i., Sekce fyziky pevných látek, Oddělení tenkých vrstev a nanostruktur

Abstrakt: V této práci jsem stručně shrnul *ab-initio* metody výpočtů atomární a elektronové struktury molekul, pevných látek a jejich povrchů, obzvláště jsem se pak zabýval metodou funkcionálu hustoty. Dále jsem zde popsal výpočetní program Fireball, který je na metodě funkcionálu hustoty založen. S programem Fireball jsem následně prováděl výpočty elektronové struktury krystalického křemíku a atomární a elektronové struktury rekonstrukcí  $2 \times 1$ ,  $p(2 \times 2)$  a  $c(4 \times 4)$  povrchu Si (100). Výsledky těchto výpočtů jsem zde porovnal s již publikovanými výpočty a provedenými experimenty. Následně jsem provedl STM simulace na těchto rekonstrukcích. Výsledky STM simulací jsem opět porovnal s experimentálními daty.

Klíčová slova: *Ab-initio*, teorie funkcionálu hustoty, rekonstrukce povrchů, STM

Title: Theoretical calculation of stability and electronic structure of Si surfaces

Author: Ondřej Krejčí

Department: Department of Surface and Plasma Science

Supervisor: RNDr. Pavel Kocán Ph.D., Department of Surface and Plasma Science

Tutor: Ing. Pavel Jelínek, Ph.D., Institute of Physics of the AS CR, v.v.i., Division of Solid State Physics, Department of Thin Films and Nanostructures

Abstract: In this work I briefly summarized *ab-initio* methods for computation an atomic and an electronic structure of molecules, solid states and their surfaces; particularly I pursued a density functional theory. Then I described the method of Fireball simulation package here, which is based on the density functional theory. With Fireball I made computations of the electronic structure of Silicon bulk and computations of the atomic and the electronic structure of reconstructions  $2 \times 1$ ,  $p(2 \times 2)$  and  $c(4 \times 4)$  of Si (100) surface. I compared my results with previously made and published computations and experiments here. Subsequently I performed STM simulations of these reconstructions, which I also compared with the experimental data.

Keywords: *Ab-initio*, density functional theory, surface reconstruction, STM

# Obsah

Úvod	3
<b>1 <i>Ab-initio</i> metody řešení kvantově mechanických problémů</b>	<b>4</b>
1.1 Schrödingerova rovnice	4
1.2 Variační princip	4
1.3 Born-Oppenheimerova aproximace	5
1.4 Jednoelektronové aproximace	5
1.5 Metoda funkcionálu hustoty	6
1.5.1 Obecný úvod	6
1.5.2 Kohn-Shamův přístup	6
1.5.3 Metoda lokální aproximace	7
1.5.4 Metoda gradientí aproximace	7
1.6 Lineární kombinace atomových orbitalů	7
1.7 Atomární báze	8
1.7.1 Rozdělení báze na kulovou a radiální část	8
1.7.2 Kulová část vlnové funkce elektronů	8
1.7.3 Numerické atomové orbitaly	8
1.7.4 Slaterovy funkce	9
1.7.5 Gaussovské funkce	9
<b>2 Krystalické látky</b>	<b>11</b>
2.1 Obecná specifikace	11
2.1.1 Krystalická mřížka	11
2.1.2 Reciproká mřížka	11
2.2 Vodiče, polovodiče a Fermiho energie.	12
2.3 Blochův teorém	14
2.4 Metoda pevné vazby	14
2.5 Krystalický křemík	17
<b>3 Povrchy křemíku</b>	<b>18</b>
3.1 Obecné vlastnosti povrchů	18
3.2 Povrch (100)	18
3.2.1 Nerekonstruovaný	18
3.2.2 Rekonstrukce $2 \times 1$	21
3.2.3 Rekonstrukce $p(2 \times 2)$ a $c(4 \times 2)$	24
<b>4 STM</b>	<b>28</b>
<b>5 Výpočetní programy</b>	<b>30</b>
5.1 Fireball	30
5.2 STM	32
<b>6 Výsledky a diskuse</b>	<b>33</b>
6.1 Úvodní specifikace	33
6.2 Krystalický křemík	33
6.3 Povrch Si (100)	34

6.3.1	Nerekonstruovaný povrch Si (100) . . . . .	34
6.3.2	Rekonstrukce $2 \times 1$ . . . . .	39
6.3.3	Rekonstrukce $p(2 \times 2)$ a $c(4 \times 2)$ . . . . .	43
6.3.4	Předchozí výsledky . . . . .	49
	<b>Závěr</b>	<b>54</b>
	<b>Seznam použité literatury</b>	<b>55</b>
	<b>Seznam tabulek</b>	<b>57</b>
	<b>Seznam použitých zkratk</b>	<b>58</b>

# Úvod

Nejčastěji používaným polovodičem pro výrobu polovodičových součástek je v současné době křemík. Povrchy křemíku jsou neustále předmětem výzkumu, o čemž svědčí množství nově publikovaných článků. Hlubší pochopení jejich atomární a elektronové struktury umožní efektivnější využití v praxi.

Pro předpovědi chování povrchů na jejich atomární úrovni a také pro pochopení výsledků experimentů je důležité numerické modelování. To dává lepší představu o nanosvětě, kde platí zákony kvantové mechaniky, a který nelze pozorovat přímo. Tyto problémy nelze řešit exaktně, a proto je potřeba přikročit k aproximacím. Metody modelování lze z hlediska užití *ad hoc* parametrů rozdělit do tří skupin: *empirické* a *semiempirické* metody používají k výpočtům ve větší či menší míře experimentální data. *Ab-initio* metody se snaží bez experimentálních dat a s co nejmenšími aproximacemi řešit daný problém. Mezi *ab-initio* metodami je v současnosti velmi rozvíjena metoda funkcionálu hustoty, která umožňuje oproti jiným *ab-initio* metodám poměrně časově efektivní výpočty velkých systémů.

Cílem této práce bylo seznámení se s problematikou *ab-initio* metod, obzvláště potom s metodou funkcionálu hustoty. Dále potom naučit se pracovat s výpočetním programem Fireball, který umožňuje efektivní rychlé výpočty atomové a elektronové struktury, ovšem za cenu určitých aproximací. Z toho vyplývá nutnost zjištění dopadů těchto aproximací na již známé systémy, kterými jsou krystalický křemík a jeho povrch (100), a tím získání určité možnosti předpovědi chování dalších systémů. Konkrétně se jedná o pásové struktury krystalického křemíku a rekonstrukce jeho povrchu (100). Tím se myslí vykreslení hustoty stavů a porovnání s již publikovanými výpočty a experimentálními STS spektry a také porovnání geometrické struktury rekonstrukcí s publikovanými výpočty.

Skenovací tunelovací mikroskopie (STM) umožňuje zobrazení lokální elektronové struktury na povrchích s atomárním rozlišením. Pro bližší pochopení výsledků STM je nezbytné porovnat výsledky s teoretickým modelem a provedenou STM simulací. Pouze v případě shody experimentu se simulací je možné jasně určit, co přesně experimentátor "vidí". Proto bylo nutné se naučit ovládat simulační kódem STM, který umožňuje z výsledků programu Fireball simulovat STM experimenty. Závěrečným úkolem pak bylo provedení STM simulací povrchů Si (100) a jejich porovnání s naměřenými a publikovanými výsledky.

V této práci se soustředím pouze na povrchy Si (100). Zároveň provádím i výpočty týkající se povrchu Si (111) a adsorpce benzenu na tento povrch. Tyto výpočty jsou však náročné na výpočetní čas a stále nejsou ukončeny.

# 1. *Ab-initio* metody řešení kvantově mechanických problémů

## 1.1 Schrödingerova rovnice

Nalézt řešení kvantově mechanického problému pro ustálený systém, ať už se jedná o oscilátor, atom, molekulu či krystal pevné látky, znamená najít vlastní čísla a vlastní vektory stacionární Schrödingerovy rovnice:

$$H|\Psi_k\rangle = E_k|\Psi_k\rangle. \quad (1.1)$$

Vlastním vektorem  $|\Psi_k\rangle$  myslíme vlnovou funkci daného  $k$ -tého vlastního stavu s energií  $E_k$ . Vlnovou funkci s nejnižší energií nazýváme základním stavem systému a značíme jej  $|\Psi_0\rangle$ .  $H$  značí Hamiltonův operátor.

*Veškeré rovnice rovnice jsou uváděny v atomových jednotkách, pokud nebude řečeno jinak.*

Vlnová funkce molekuly závisí na poloze jader a elektronů, tedy:

$$|\Psi_i\rangle = |\Psi_i(\vec{X}_1, \dots, \vec{X}_A, \dots, \vec{X}_N, \vec{x}_1, \dots, \vec{x}_i, \dots, \vec{x}_n)\rangle. \quad (1.2)$$

Vektory  $\vec{X}_A$  značí polohu  $A$ -tého jádra a  $\vec{x}_i$  značí polohu  $i$ -tého elektronu. Hamiltonův operátor pro molekulu má tvar [1]:

$$\begin{aligned} H = & -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \nabla_i^2 - \frac{1}{2} \sum_{A=1}^N \frac{1}{M_A} \nabla_A^2 - \sum_{i=1}^n \sum_{A=1}^N \frac{Z_A}{r_{iA}} + \\ & + \sum_{i=1}^n \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{A=1}^N \sum_{B>A}^N \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}}. \end{aligned} \quad (1.3)$$

První, resp. druhý výraz popisují kinetickou energii elektronů, resp. jader, kde Laplaceův operátor  $\nabla_q^2$  je definován jako suma diferenciálních operátorů (v kartézských souřadnicích):

$$\nabla_q^2 = \frac{\partial^2}{\partial x_q^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_q^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_q^2}. \quad (1.4)$$

$M_A$  v rovnici (1.3) je hmotnost jádra  $A$  vydělená hmotností elektronu a  $Z_A$  je jeho protonové číslo. Poslední tři členy v rovnici (1.3) definují potenciální část Hamiltoniánu. Třetí člen tedy představuje přitažlivou elektrostatickou interakci mezi jádry a elektrony. Čtvrtý člen, resp. pátý člen potom představují, elektron-elektronovou odpudivou interakci resp. odpudivou interakci mezi jádry.  $r_{pq}$  (podobně i  $R_{pq}$ ) jsou vzdálenosti mezi částicemi  $p$  a  $q$ , např.:  $r_{pq} = |\vec{r}_p - \vec{r}_q|$  [1].

## 1.2 Variační princip

Vynásobením rovnice (1.1) pro základní stav bra vektorem základního stavu  $\langle\Psi_0|$ , a následné úpravě, dostaneme rovnici pro energii základního stavu:

$$E_0 = \frac{\langle\Psi_0|H|\Psi_0\rangle}{\langle\Psi_0|\Psi_0\rangle}. \quad (1.5)$$



Pro libovolnou vlnovou funkci, jejíž bra vektor označíme:  $\langle \Psi_{var} |$  a ket vektor:  $|\Psi_{var}\rangle$ , je pak výsledná energie vždy větší nebo rovna energii základního stavu. Toto tvrzení zapsané v následující rovnici se nazývá variační princip [2]:

$$E_{var} = \frac{\langle \Psi_{var} | H | \Psi_{var} \rangle}{\langle \Psi_{var} | \Psi_{var} \rangle} \geq E_0. \quad (1.6)$$

### 1.3 Born-Oppenheimerova aproximace

Vzhledem k tomu, že jádra atomů jsou o 3 až 4 řády těžší než elektrony, je jejich pohyblivost také daleko nižší a proto lze považovat jádra za téměř statická (vůči elektronům). Vlnové funkce jader a elektronů lze tedy rozseparovat, přičemž vlnová funkce elektronů závisí na souřadnicích jader pouze jako na parametru:

$$\Psi(\vec{X}_1, \dots, \vec{X}_N, \vec{x}_1, \dots, \vec{x}_n) = v(\vec{X}_1, \dots, \vec{X}_N) u_{(\vec{X}_1, \dots, \vec{X}_N)}(\vec{x}_1, \dots, \vec{x}_n). \quad (1.7)$$

Po dosazení do rovnice (1.1) s předpokladem, že vlnová funkce elektronu závisí na funkce jader jen minimálně, lze rozdělit nejen vlnové funkce ale i Hamiltonián. Celkovou energii potom dostaneme z rovnice [1]:

$$E_{tot} = E_{nuc} + E_{el}. \quad (1.8)$$

Energie jader je potom dána:

$$E_{nuc} = \sum_{A=1}^N \sum_{B>A}^N -\frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} + T_{nuc}, \quad (1.9)$$

kde  $T_{nuc}$  označuje kinetickou energii jader.

Energii elektronů  $E_{el}$  získáme řešením redukované rovnice [2]:

$$H_{el} |\Psi_{el}\rangle = E_{el} |\Psi_{el}\rangle \quad (1.10)$$

Vlnová funkce elektronů  $\Psi_{el} = u_{(\vec{X}_1, \dots, \vec{X}_N)}(\vec{x}_1, \dots, \vec{x}_n)$ . Operátor  $H_{el}$  je dán [2]:

$$H_{el} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^n \sum_{A=1}^N \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^n \sum_{j>i}^n \frac{1}{r_{ij}}. \quad (1.11)$$

Rovnici (1.10) není možné vyřešit přesně, proto jsou nutné další aproximace.

### 1.4 Jednoelektronové aproximace

Jednou z možných aproximací mnohoelektronové vlnové funkce  $\Psi_{el}$  je složení této funkce z jednoelektronových funkcí  $\psi_i$ . Metod skládání mnohoelektronových funkcí z jednoelektronových funkcí je mnoho, mezi nejznámější patří Hartreeho a Hartree-Fockova metoda, případně metoda funkcionálu hustoty, která je popsána níže. Hartreeho a Hartree-Fockovu metodu například popisuje Ch. J. Crasmer [3].

## 1.5 Metoda funkcionálu hustoty

### 1.5.1 Obecný úvod

*”Jaká zvláštní a komplikovaná nestvůra je vlnová funkce. Tato funkce závisí na spinu a tří prostorových souřadnicích pro každý elektron . . . ”*  
[3].

Je tedy výhodné pracovat s něčím, co lze experimentálně pozorovat. Ukazuje se, že touto proměnnou je funkcionál hustoty výskytu elektronů  $\rho$ . Z elektronových funkcí  $\Psi_{el}$  lze  $\rho$  vypočítat ze vztahu [1]:

$$\rho(\vec{r}) = N \int \dots \int |\Psi(\vec{x}_1, \vec{x}_1, \dots, \vec{x}_n)|^2 ds_1 d\vec{x}_2 \dots d\vec{x}_n. \quad (1.12)$$

Integrace v rovnici (1.12) probíhá přes spinové souřadnice a přes souřadnice všech elektronů kromě jednoho [1]. Číslo  $N$  vyjadřuje celkový počet elektronů.

Roku 1964 dokázali Hohenberg s Kohnem, že nejnižší energii odpovídá právě jediný funkcionál hustoty,  $\rho_0$ . Druhý důkaz provedený Hohenbergem s Kohnem potvrdil platnost variačního principu, který lze vyjádřit rovnicí [1]:

$$E[\rho_0] \leq E[\rho_{var}] = T[\rho_{var}] + E_{Ne}[\rho_{var}] + E_{ee}[\rho_{var}], \quad (1.13)$$

kde  $\rho_{var}$  je libovolný funkcionál hustoty.

### 1.5.2 Kohn-Shamův přístup

Na využití funkcionálu hustoty pro praktické výpočty pracovali Kohn se Shamem. Kohn-Shamův přístup využívá jednoelektronových aproximací a jednoelektronových vlnových funkcí  $\varphi_i$ , u nichž požadujeme vzájemnou ortonormalitu. Funkcionál hustoty  $\rho(\vec{r})$  je potom dán rovnicí [1]:

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^n |\varphi_i(\vec{r})|^2, \quad (1.14)$$

a energie je tedy dána rovnicí [1]:

$$\begin{aligned} E[\rho(\vec{r})] = & -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \langle \varphi_i | \nabla^2 | \varphi_i \rangle + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n \int \int |\varphi_i(\vec{r}_1)|^2 \frac{1}{r_{12}} |\varphi_j(\vec{r}_2)|^2 d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 + \\ & + E_{XC}(\rho(\vec{r})) - \sum_{i=1}^n \int \sum_{A=1}^N \frac{z_A}{r_{iA}} |\varphi_i(\vec{r}_2)|^2 d\vec{r}_1. \end{aligned} \quad (1.15)$$

První člen vyjadřuje kinetickou energii elektronů, poslední člen potom energii atrakce mezi jádry a elektrony. Třetí a čtvrtý člen vyjadřuje energii elektron-elektronové interakce, přičemž třetí člen je zodpovědný za energii coulombické repulze. Člen  $E_{XC}(\rho(\vec{r}))$  je takzvaná výměnně-korelační energie. Pro tu neexistuje žádný analytický vzorec. Obecně existují dva hlavní přístupy na výpočet výměnně-korelační energie: metoda aproximace lokální hustoty, neboli LDA (*Local Density Approximation*) a metoda gradientní aproximace, neboli GGA (*Generalized Gradient Approximation*) [1].

### 1.5.3 Metoda lokální aproximace

Metoda lokální aproximace je založena na myšlence homogenního elektronového plynu. Je využívána spíše pro pevné látky, obzvláště pro kovy, méně pro molekuly. Je-li  $n$  počet elektronů a  $V$  objem počítaného vzorku, potom je hustota  $\varphi_i(\vec{r})$  dána rovnicí [1]:

$$\rho(\vec{r}) = \frac{n}{V}. \quad (1.16)$$

Energii  $E_{XC}$  dle metody lokální aproximace lze potom vyjádřit vzorcem [1]:

$$E_{XC}^{LDA} = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{XC}[\rho(\vec{r})] d\vec{r}, \quad (1.17)$$

kde  $\varepsilon_{XC}[\rho(\vec{r})]$  je výměnně-korelační energie na jeden elektron. Tu lze získat, ze vzorce [1]:

$$\varepsilon_{XC}[\rho(\vec{r})] = \varepsilon_X[\rho(\vec{r})] + \varepsilon_C[\rho(\vec{r})], \quad (1.18)$$

přičemž:

$$\varepsilon_X[\rho(\vec{r})] = -\frac{3}{4} \sqrt[3]{\frac{3\rho(\vec{r})}{\pi}}. \quad (1.19)$$

Korelační energii  $\varepsilon_C[\rho(\vec{r})]$  nelze vyjádřit analyticky, je nutno ji nejprve nasimulovat a získané výsledky interpolovat. Z interpolací se potom vytvářejí potřebné analytické výrazy [1].

### 1.5.4 Metoda gradientí aproximace

U molekul se daleko více uplatní nehomogenita nábojové hustoty. Proto metoda gradientní aproximace bere v úvahu kromě nábojové hustoty samotné i její gradient, který lépe reflektuje již zmíněnou nehomogenitu. Obecně lze výměnně korelační energii vyjádřit rovnicí [1]:

$$E_{XC}^{GGA} = \int \rho(\vec{r}) F[\rho(\vec{r}), \nabla\rho(\vec{r})] d\vec{r}, \quad (1.20)$$

kde  $F[\rho(\vec{r}), \nabla\rho(\vec{r})]$  je obecný funkcionál. Pro jeho vyjádření existuje mnoho přístupů, příklady těchto přístupů popisuje například W. Koch a M. C. Holthausen [1].

## 1.6 Lineární kombinace atomových orbitalů

Pro výpočet funkcionálu hustoty z rovnice (1.14) je potřeba vzít jednoelektronové funkce  $\varphi_i(\vec{r})$ . Ty je možné získat například metodou LCAO (*Linear Combination of Atomic Orbitals*), neboli lineární kombinací atomových orbitalů. Jednoelektronové vlnové funkce  $\psi_i(\vec{r}) = \langle \vec{r} | \psi_i \rangle$  získané metodou LCAO nazýváme molekulární orbitály a jsou dány rovnicí [2]:

$$\psi_i(\vec{r}) = \sum_{A=1}^N \sum_{j=1, j \in A}^{n_A} c_{ji} \varphi_j(\vec{r}), \quad (1.21)$$

kde  $\varphi_j(\vec{r})$  jsou atomové orbitály sedící na atomu  $A$ ,  $n_A$  je počet orbitalů atomu  $A$  a  $c_{ji}$  jsou neznámé koeficienty, které chceme najít pomocí variačního principu.

## 1.7 Atomární báze

### 1.7.1 Rozdělení báze na kulovou a radiální část

Za jednoelektronové vlnové funkce  $\varphi_j(\vec{r})$  lze v podstatě dosadit jakoukoliv úplnou bázi prostorových funkcí. Při numerických výpočtech není možné pracovat s úplnými bázemi, neboť mají nekonečně mnoho členů. Používané báze jsou konečné a je proto výhodné použít takové funkce, které dobře odpovídají skutečným vlnovým funkcím elektronů. Nejčastěji se využívá toho, že tyto vlnové funkce elektronů na atomu se moc neliší od vlastních vlnových funkcí elektronu na vodíkupodobném atomu, tj. na atomu kolem jehož jádra obíhá jediný elektron.

Při řešení Schrödingerovy rovnice pro vodíkupodobný atom lze vlnovou funkci elektronu  $\varphi_{nlm}(\vec{r})$ , kde  $n$ ,  $l$  a  $m$  jsou kvantová čísla, rozseparovat na radiální a úhlovou část, tedy [4] :

$$\varphi_j(\vec{r}) = R_{nl}(r)Y_{lm}(\theta, \phi), \quad (1.22)$$

kde  $r$ ,  $\theta$  a  $\phi$  jsou sférické souřadnice. Funkci  $Y_{lm}(\theta, \phi)$  nazveme kulovou částí vlnové funkce, zatímco funkci  $R_{nl}(r)$  nazýváme radiální částí. Za radiální část lze dosadit různé typy funkcí, jako například numerické atomové orbitaly, nebo Slaterovy, či Gaussovské funkce.

### 1.7.2 Kulová část vlnové funkce elektronů

Za kulovou část vlnové funkce obvykle používáme funkce získané z řešení Schrödingerovy rovnice pro vodíkupodobný atom. Funkce  $Y_{lm}$  jsou obecně komplexní, což je nevýhodné, proto se používají jejich reálné kombinace, které se nazývají reálné kulové funkce a jsou vyjmenovány v tab. 1.1 [4].

Tabulka 1.1: *Reálné kulové funkce*, tabulka převzata od L. Skály [4]

$l$	název orbitalu	$Y_{lm}$
1	$s$	$\sqrt{\frac{1}{4\pi}}$
2	$p_x$	$\sqrt{\frac{3}{4\pi}} \sin \theta \cos \phi$
	$p_y$	$\sqrt{\frac{3}{4\pi}} \sin \theta \sin \phi$
	$p_z$	$\sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \theta$
3	$d_{xy}$	$\sqrt{\frac{15}{16\pi}} \sin^2 \theta \sin 2\phi$
	$d_{xz}$	$\sqrt{\frac{15}{16\pi}} \sin \theta \cos \theta \cos \phi$
	$d_{yz}$	$\sqrt{\frac{15}{16\pi}} \sin \theta \cos \theta \sin \phi$
	$d_{x^2-y^2}$	$\sqrt{\frac{15}{16\pi}} \sin^2 \theta \cos 2\phi$
	$d_{3z^2-r^2}$	$\sqrt{\frac{15}{16\pi}} (3 \cos^2 \theta - 1)$

### 1.7.3 Numerické atomové orbitaly

Numerickými atomovými orbitaly obvykle myslíme radiální atomové funkce pro vodíkupodobný atom -  $R_{nl}(r)$  - tab. 1.2. Koeficient  $\zeta$  je definován jako podíl náboje  $Z$  a hlavního kvantového čísla  $n$  [4].

Tabulka 1.2: Radiální funkce pro vodíkopodobný atom, tabulka převzata od L. Skály [4]

$n$	$l$	$R_{nl}$
1	0	$2\zeta^{3/2} \exp -\zeta r$
2	0	$2\zeta^{3/2}(1 - \zeta r) \exp -\zeta r$
2	1	$\sqrt{4/3}\zeta^{5/2}r \exp -\zeta r$
3	0	$2/3\zeta^{3/2}(3 - 6\zeta r + 2\zeta^2 r^2) \exp -\zeta r$
3	1	$\sqrt{8/9}\zeta^{5/2}(2 - \zeta r) \exp -\zeta r$
3	2	$\sqrt{8/45}\zeta^{7/2}r^2 \exp -\zeta r$

### 1.7.4 Slaterovy funkce

Nevýhodou numerických atomových orbitalů je složitost výpočtů některých integrálů (které se ve *ab-initio* výpočtech vyskytují) při použití numerických atomových orbitalů jako radiálních bázových funkcí. Proto se v některých výpočtech používají jako radiální funkce tzv. Slaterovy funkce, neboli STO (*Slater Type Orbitals*). Ty jsou definovány výrazem [1]:

$$R_{nl}^{STO}(r) = Nr^{n-1} \exp -\xi r, \quad (1.23)$$

kde  $N$  je normalizační konstanta a  $\xi$  je orbitální moment. Orbitální moment  $\xi$  je dán rovnicí (1.24)[2]:

$$\xi = \frac{Z - s}{n^*}, \quad (1.24)$$

kde  $s$  je stínění od vnitřních elektronových slupek a pravidla pro jeho výpočet popisuje L. Skála [4].  $n^*$  potom označuje tzv. efektivní kvantové číslo. Vztahy mezi hlavním kvantovým číslem  $n$  a efektivním kvantovým číslem  $n^*$  lze najít v tab. 1.3.

Tabulka 1.3: Vztahy mezi hlavním kvantovým číslem  $n$  a efektivním kvantovým číslem  $n^*$ , tabulka převzata od L. Skály [4]

$n$	$n^*$
1	1
2	2
3	3
4	3,7
5	4
6	4,0

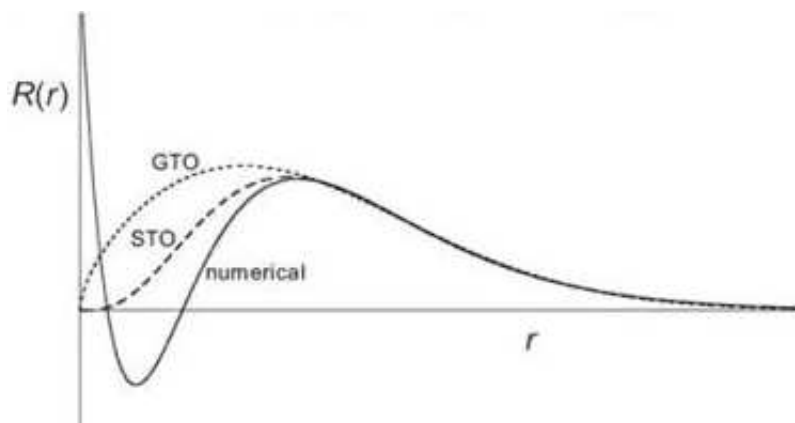
### 1.7.5 Gaussovské funkce

I se Slaterovými funkcemi je nutné počítat některé integrály numericky, a proto se také používají Gaussovské funkce, neboli GTO (*Gaussian Type Orbitals*), se

kterými lze všechny integrály vypočítat analyticky. Gaussovské funkce jsou dány vzorcem [4]:

$$R_{nl}^{GTO}(r) = Nr^n \exp -a(r - r_A)^2, \quad (1.25)$$

kde  $r_A$  je poloha jádra,  $a$  je kladný exponent udávající rychlost konvergence exponentu k nule. Pro její nevýhodné chování v  $r \rightarrow 0$  a  $r \rightarrow \infty$  se často používá fitování Slaterových funkcí pomocí Gaussovských funkcí [4].



Obrázek 1.1: Srovnání radiálních vlnových funkcí pro 3s orbitaly (numerical - radiální funkce pro vodíkpodobný atom). Obrázek převzat od R. Dronskowského [2]

## 2. Krystalické látky

### 2.1 Obecná specifikace

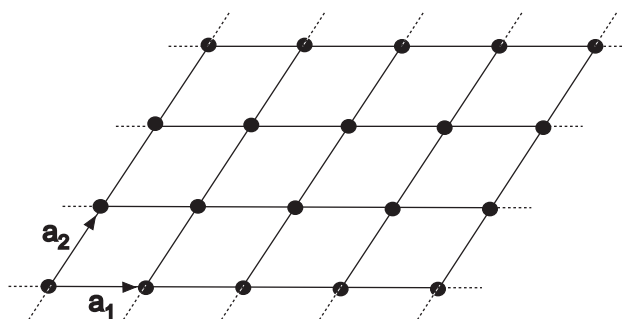
#### 2.1.1 Krystalická mřížka

Ideální krystal je tvořen Bravaisovou mřížkou a bází [11].

Bravaisova mřížka je dána translačním vektorem  $\vec{T}$ :

$$\vec{T} = \sum_{i=1}^D m_i \vec{a}_i, \quad (2.1)$$

kde  $D$  je dimenze a  $m_i$  jsou libovolná celá čísla. Příklad mřížky lze vidět na obr. 2.1.



Obrázek 2.1: Příklad dvoudimenzionální Bravaisovy mřížky. Obrázek převzat od P. Hofmanna [11]

Nejmenší možný periodicky opakující se útvar se nazývá primitivní buňka, její tvar ale není určen jednoznačně, viz. obr. 2.2 (b). Jednou z primitivních buněk je i Wigner-Seitzova buňka, která je definována jako nejmenší útvar ohraničený rovinami, půlící všechny možné nenulové translační vektory Bravaisovy mřížky. Příklad Wigner-Seitzovy buňky lze najít na obr. 2.2, [9].

Báze udává, kde se uvnitř primitivní buňky nacházejí atomy, popř. ionty.

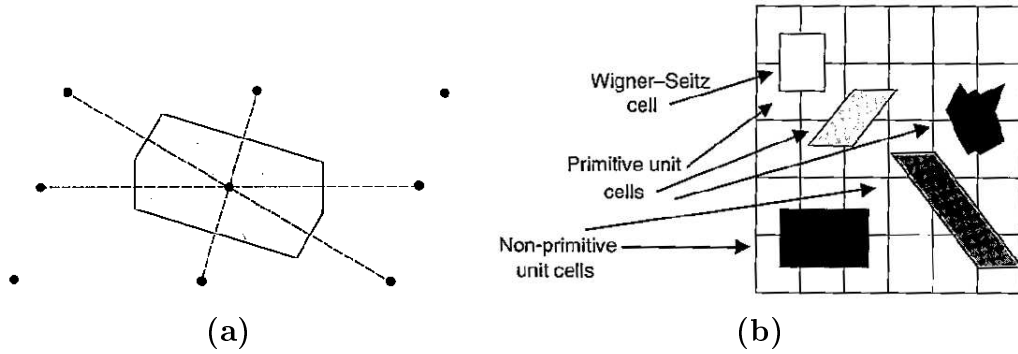
Pro nedostatečnou definici primitivní buňky se také zavádí elementární buňka. Ta je definována jako nejmenší možný periodicky se opakující útvar, zachovávající plnou bodovou symetrii krystalu. Příklad elementární buňky a rozdíl mezi elementární a primitivní buňkou lze najít na obr. 2.3, [9].

#### 2.1.2 Reciproká mřížka

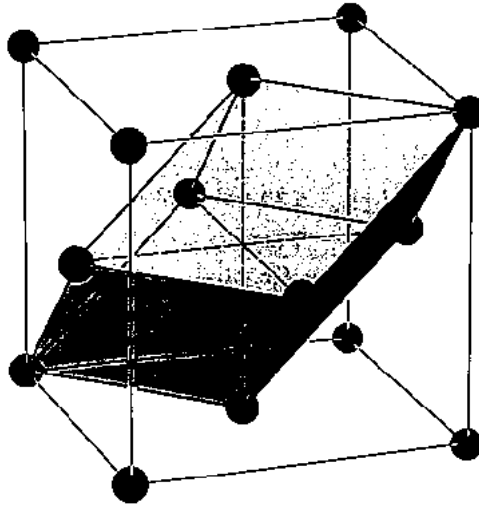
Reciprokou mřížku ve tří-dimenzionálním prostoru definujeme pomocí vektorů  $\vec{b}_1$ ,  $\vec{b}_2$  a  $\vec{b}_3$ , které jsou dány [9]:

$$\vec{b}_1 = 2\pi \frac{\vec{a}_2 \times \vec{a}_3}{V}, \quad \vec{b}_2 = 2\pi \frac{\vec{a}_3 \times \vec{a}_1}{V}, \quad \vec{b}_3 = 2\pi \frac{\vec{a}_1 \times \vec{a}_2}{V}. \quad (2.2)$$

V reciproké mřížce má význačné postavení první Brillouinova zóna, což je Wigner-Seitzova buňka reciproké mřížky. [9]. První Brillouinovu zónu bude dále definována jako BZ.



Obrázek 2.2: (a) Příklad dvoudimenzionální Wigner-Seitzovy buňky v kosodélníkové mřížce. Obrázek převzat od N. W. Ashcrofta a N. D. Mermina [9]. (b) Příklad Wigner-Seitzovy buňky, primitivních buňek a dalších buňek v obdélníkové mřížce. Obrázek převzat od P. Hofmanna [11]



Obrázek 2.3: Rozdíl mezi elementární (celá buňka) a primitivní buňkou (vnitřní tmavší část) pro plošně centrovanou kubickou mřížku. Obrázek převzat od N. W. Ashcrofta a N. D. Mermina [9]

Pro některé výpočty, jako například výpočet celkové energie není potřeba integrovat přes celou BZ, ale pouze přes irreducibilní část BZ. Ta zohledňuje bodové symetrie elementární buňky. Je definována jako nejmenší část BZ, ze které lze pomocí všech operací symetrie, příslušné elementární buňky, zrekonstruovat celou BZ, [10].

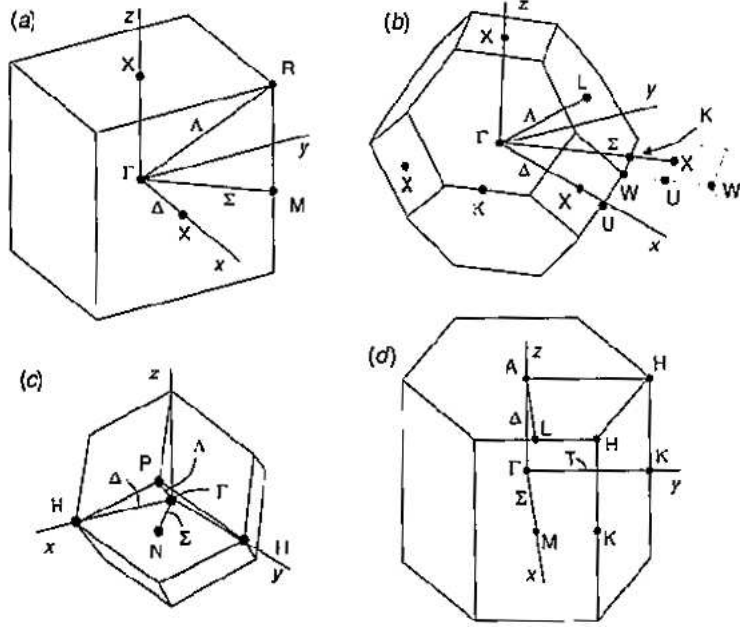
## 2.2 Vodiče, polovodiče a Fermiho energie.

Blízko teploty absolutní nuly je u kovů možné zaměnit Fermiho energii a chemický potenciál. U polovodičů jsou tyto termíny v podstatě synonymy.

Fermiho energii lze definovat pomocí vztahu [11]:

$$N = \int \rho(E) f(E) dE, \quad (2.3)$$





Obrázek 2.4: První Brillouinova zóna pro (a) kubickou prostou mřížku, (b) kubickou plošně centrovanou mřížku, (c) kubickou prostorově centrovanou mřížku a (d) hexagonální mřížku. V obrázku jsou také vyznačeny význačné body a směry v BZ. Obrázek převzat od R. M. Martina [10]

kde  $N$  je celkový počet elektronů,  $\rho(E)$  je hustota stavů, definovaná rovnicí [11]:

$$\rho(E)dE = \frac{dN}{dE}dE. \quad (2.4)$$

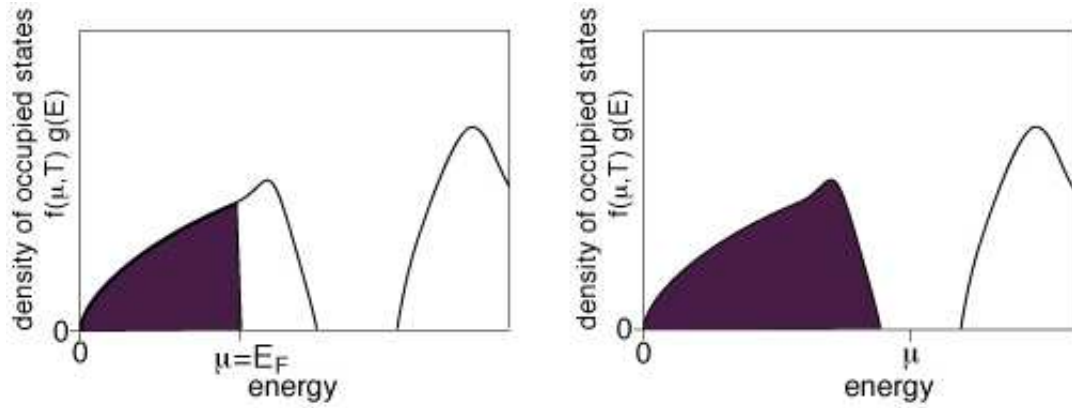
$f(E)$  v rovnici (2.3) je Fermi-Dirakovo rozdělení [11]:

$$f(E) = \frac{1}{1 + e^{(E-E_F)/k_bT}}, \quad (2.5)$$

kde  $k_b$  je Boltzmannova konstanta a  $T$  je termodynamická teplota.

Z rovnice (2.3) vyplývá, že za teploty absolutní nuly mají všechny elektrony energii nižší, nebo rovnou Fermiho energii, [11].

Na vlastnosti pevných látek má velký vliv chování hustoty stavů v okolí Fermiho energie, viz. obr. 2.5. Je-li v okolí Fermiho energie hustota stavů nenulová, potom je daná látka vodič. Pás energií pod Fermiho energií obsazených elektrony se nazývá valenční pás. Pás energií nad Fermiho energií, kam mohou elektrony přecházet, tzn.  $g(E) > 0$ , se nazývá vodivostní pás. Je-li mezi valenčním a vodivostním pásem oblast, kde je  $\rho(E) = 0$ , potom je daná látka polovodič nebo izolant. Oblast mezi vodivostním a valenčním pásem se potom nazývá zakázaný pás. Fermiho energie potom leží uvnitř zakázaného pásu, za teploty absolutní nuly je to přesně v jeho středu. Je-li zakázaný pás menší, než 3 eV, potom se daná látka nazývá polovodič. Je-li zakázaný pás větší, než 3 eV, potom se daná látka nazývá izolant. [11], [9].



Obrázek 2.5: Ilustrace rozdílu mezi kovem (vlevo) a polovodičem (vpravo). Plnou čarou je vykreslena hustota stavů  $g(E)$ , obsazené stavy jsou vybarveny fialovou barvou. Obrázek převzat od P. Hofmanna [11]

## 2.3 Blochův teorém

V krystalické mřížce jsou jádra atomů uspořádána periodicky, lze tedy předpokládat i periodické působení jader na elektrony. Potenciál mřížky na elektron,  $U(\vec{r})$ , bude také periodický:

$$U(\vec{r}) = U(\vec{r} + \vec{T}). \quad (2.6)$$

Schrödingerova rovnice pro jeden elektron má tedy tvar [9]:

$$H\psi_n = \left(-\frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \nabla^2 + U(\vec{r})\right)\psi_n = \varepsilon_n\psi_n, \quad (2.7)$$

kde  $\psi_n$  jsou vlastní vlnové funkce elektronu a  $\varepsilon_n$  jsou vlastní energetické hladiny. Blochův teorém říká, že řešením Schrödingerovy rovnice elektronu v periodickém potenciálu je tzv. Blochova vlna, která závisí také na vlnovém vektoru  $\vec{k}$ , a má tvar [9]:

$$\psi_{n\vec{k}}(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\vec{r}} u_{n\vec{k}}(\vec{r}). \quad (2.8)$$

Příčemž vlnová funkce  $u_{n\vec{k}}(\vec{r})$  je také periodická, neboli:

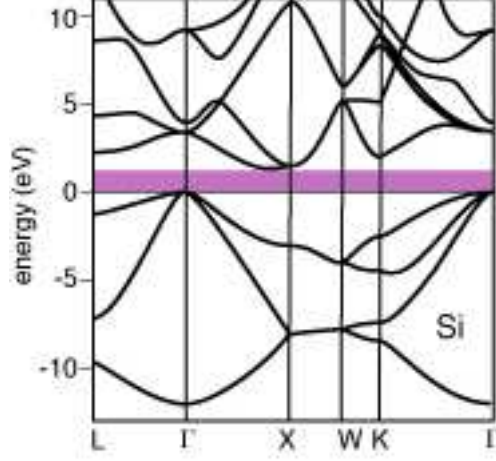
$$u_{n\vec{k}}(\vec{r} + \vec{T}) = u_{n\vec{k}}(\vec{r}). \quad (2.9)$$

Dosazením Blochovy vlny do Schrödingerovy rovnice (2.7) zjistíme, že energie elektronu  $\varepsilon_n$  také závisí na vlnovém vektoru  $\vec{k}$ . Spojité funkce  $\varepsilon_n(\vec{k})$  ( $n$  je v tomto případě pevné) se nazývají energetické pásy. Obvykle se  $\vec{k}$  volí z BZ. Vykreslení hladin  $\varepsilon_n(\vec{k})$  se nazývá pásová struktura. Příklad pásové struktury lze najít například na obr (2.6).

## 2.4 Metoda pevné vazby

Jednou z metod, jak najít elektronové vlnové funkce  $\psi_{n\vec{k}}(\vec{r})$  je metoda pevné vazby. Ta využívá toho, že Hamiltonián krystalu lze aproximovat atomovým Hamiltoniánem  $H_{At}$  [9]:

$$H = H_{At} + \Delta U(\vec{r}). \quad (2.10)$$



Obrázek 2.6: Příklad pásové struktury krystalu křemíku. Obrázek převzat od P. Hofmanna [11]

Pro  $H_{At}$  potom platí rovnice (1.10), která každé vlastní elektronové funkci  $\Psi_m$  přiřazuje vlastní energii  $E_m$ .  $\Delta U(\vec{r})$  obsahuje korekce atomového potenciálu na periodický potenciál krystalu [9].

Schrödingerova rovnice pro krystal má tedy tvar :

$$H\Psi(\vec{r}) = \varepsilon(\vec{k})\Psi(\vec{r}), \quad (2.11)$$

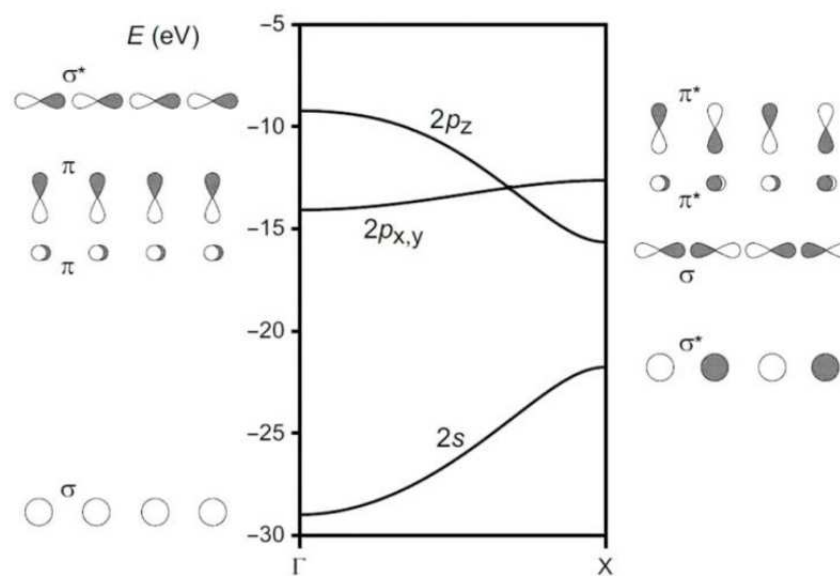
kde  $\varepsilon(\vec{k})$  je vlastní energií pro vlastní funkci elektronů  $\Psi(\vec{r})$ . Tu v rámci metody pevné vazby hledáme ve tvaru [9]:

$$\Psi(\vec{r}) = \sum_{\vec{T}} e^{i\vec{k}\cdot\vec{T}} \sum_m b_m \Psi_m(\vec{r} - \vec{T}), \quad (2.12)$$

kde  $\Psi_m(\vec{r})$  jsou atomové orbitály všech atomů v bázi a  $b_m$  jsou neznámé koeficienty, které je potřeba nalézt. Soustavu rovnic pro jejich výpočet lze odvodit z rovnice 1.10 a 2.11 a toto odvození lze nalézt např. v N. W. Ashcroftovi a N. D. Merminovi [9]. Tato soustava má tvar [9]:

$$\begin{aligned} (\varepsilon(\vec{k}) - E_m)b_m = & -(\varepsilon(\vec{k}) - E_m) \sum_l \left( \sum_{\vec{T} \neq 0} \int \Psi_m^*(\vec{r}) \Psi_l(\vec{r} - \vec{T}) e^{i\vec{k}\cdot\vec{T}} d\vec{r} \right) b_l + \\ & + \sum_l \left( \int \Psi_m^*(\vec{r}) \Delta U(\vec{r}) \Psi_l(\vec{r}) d\vec{r} \right) b_l + \\ & + \sum_l \left( \sum_{\vec{T} \neq 0} \int \Psi_m^*(\vec{r}) \Delta U(\vec{r}) \Psi_l(\vec{r} - \vec{T}) e^{i\vec{k}\cdot\vec{T}} d\vec{r} \right) b_l. \end{aligned} \quad (2.13)$$

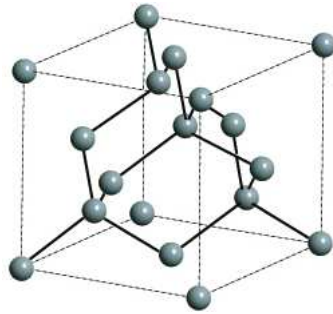
Tuto soustavu rovnic lze řešit analyticky jen pro jednodimenzionální případ, viz. obr. 2.7, pro třídimenzionální případ je nutno ji řešit numericky pomocí variačního principu.



Obrázek 2.7: Příklad pásové struktury 1 dimenzionálního krystalu atomů dusíku. Vzdálenost mezi atomy jsou 2 Å.  $\Gamma$  označuje střed BZ,  $X$  označuje její okraj.  $2s$  a  $2p$  jsou orbitály mezi jejichž elektrony dochází k interakci.  $\sigma$  a  $\pi$  označují typ chemické interakce. \* označuje nezávislý stav. Šedá barva znázorňuje zápornou část vlnové funkce. Obrázek převzat od R. Donskowski [2]

## 2.5 Krystalický křemík

Krystalický křemík je polovodič s diamantovou strukturou, tzn. má kubickou plošně centrovanou elementární buňku s délkou hrany  $a = 5,43 \text{ \AA}$ . Bázi tvoří 2 atomy jeden v bodě  $(0, 0, 0)$  a druhý v bodě  $\frac{a}{4}(1, 1, 1)$ . viz. obr. 2.8 [9]. Krystalický křemík má za teploty absolutní nuly zakázaný pás široký  $1.17 \text{ eV}$  [12] a je nepřímý, tzn. že maximum valenčního pásu a minimum vodivostního pásu není v jednom bodě  $\vec{k}$ , viz. obr. 2.6.



Obrázek 2.8: *Diamantová struktura*. Obrázek převzat od P. Hofmanna [11]

# 3. Povrchy křemíku

## 3.1 Obecné vlastnosti povrchů

*” Na površích pevných látek mohou vznikat úplně nové, lokalizované elektronové (a vibrační) stavy a to vede k tomu, že povrchy mají úplně jiné vlastnosti než vnitřek krystalu. ” [11].*

Povrch křemíku lze připravit uříznutím krystalu v určitém směru [15]. Roviny, podle nichž se krystaly řezou jsou obvykle indexovány Millerovými indexy, viz. P. Hofmann, [11].

Pokud mluvíme o vlastnostech nekonečného 3 dimenzionálního krystalu, potom je tento vnitřek krystalu obvykle označován anglickým slovem bulk.

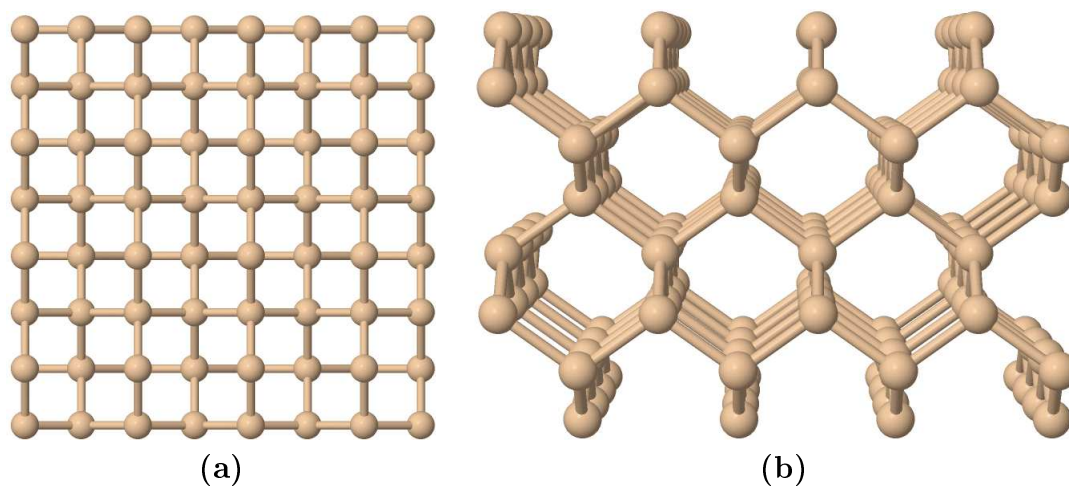
V krystalové mřížce jsou atomy křemíku k sobě vázány silnými kovalentními vazbami. Během výroby povrchu musí být alespoň jedna vazba vedoucí od každého atomu křemíku na povrchu přerušena, což vede ke vzniku tzv. nenasycených vazeb. Tyto nenasycené vazby jsou energeticky nevýhodné a mají za následek nestabilitu povrchu, proto atomy opouštějí své původní pozice a dochází k relaxaci a k rekonstrukcím, aby došlo ke snížení počtu nenasycených vazeb. Během relaxace nedochází k porušení povrchové periodicity a symetrie. Pokud je původní symetrie, nebo periodicitu povrchu narušena, potom mluvíme o rekonstrukci, [15].

Důležitým zdrojem informací o površích jsou STM mapy a STS spektra, o kterých podrobněji pojednává kap. 4.

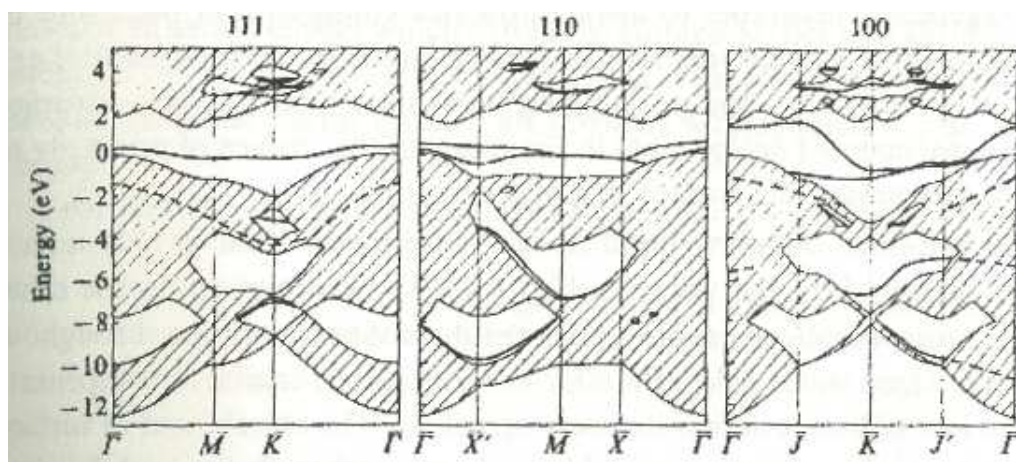
## 3.2 Povrch (100)

### 3.2.1 Nerekonstruovaný

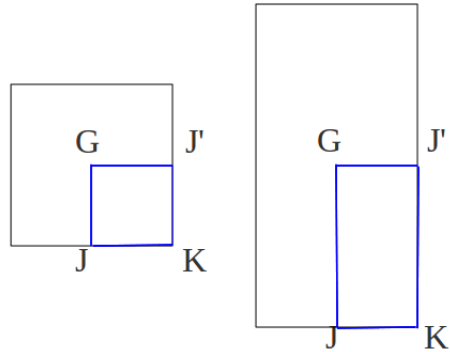
Na ideálním povrchu křemíku (100), viz. obr. 3.1 má každý povrchový atom dvě nenasycené vazby. To vede ke vzniku dvou nových energetických pásů v zakázané pásu bulk, viz. obr. 3.2 a ke kovovému chování povrchu [15].



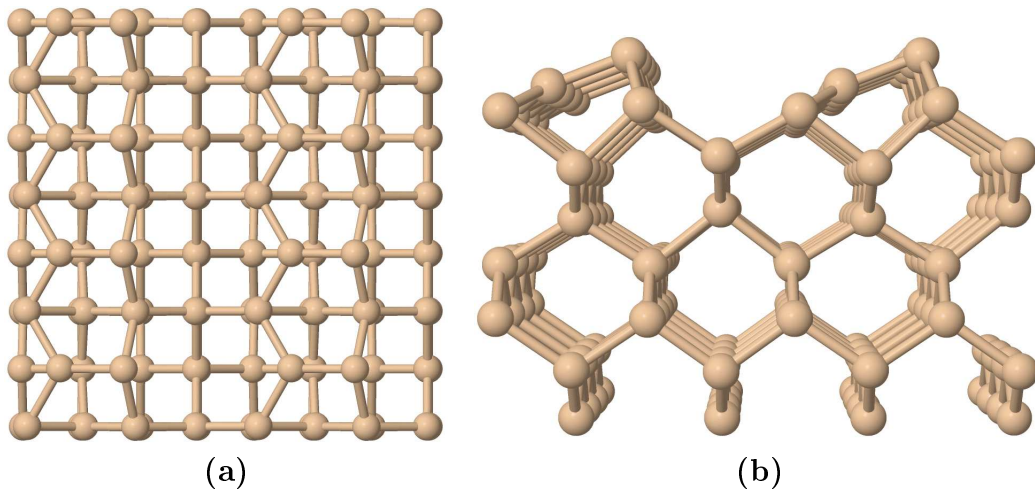
Obrázek 3.1: Pohled na  $4 \times 4$  buňku nerekonstruovaného povrchu Si (100) (a) z vrchu, bez hloubky perspektivy, (b) z boku, s hloubkou perspektivy.



Obrázek 3.2: Projektovaná struktura pásová struktura nerekonstruovaných povrchů Si (plné čáry) na pásovou strukturu bulku (šrafované oblasti). Obrázek převzat od I. Ivanova, A. Mazura a J. Pollmanna [14].



Obrázek 3.3: Tvar BZ pro buňky  $1 \times 1$  a  $2 \times 2$  (vlevo), resp.  $2 \times 1$  a  $4 \times 2$  (vpravo) s vyznačenými důležitými body a směry (modře). BZ se pro jednotlivé buňky liší svojí velikostí, která je nepřímo úměrná velikosti buňky, viz. rovnice (2.8).

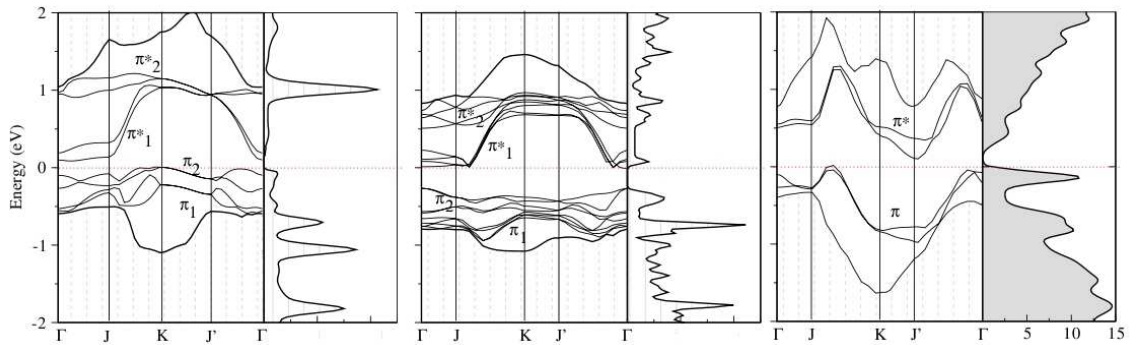


Obrázek 3.4: Pohled na  $4 \times 4$  buňku povrchu Si (100) rekonstrukci  $2 \times 1$  (a) z vrchu, bez hloubky perspektivy, (b) z boku, s hloubkou perspektivy.



### 3.2.2 Rekonstrukce $2 \times 1$

Pro energetickou nevýhodnost ideálního povrchu dochází k nasycení jedné nenasyčené vazby tvorbou dimerů, tj. vznikne vazbou mezi dvěma povrchovými atomy. Zbývající nenasyčené vazby potom vytvoří navíc  $\pi$  vazbu mezi atomy.  $\pi$  stavy tvoří vazebný  $\pi$  pás a nevazbný pás  $\pi^*$ . První výpočty provedené Appelbaumem a Hamannem roku 1974 ukazovaly, že rekonstrukce má vliv na pozici atomů až do 4 až 5 vrstvy pod povrchem. Výpočty také ukazovaly, že zbývající nenasyčená vazba by vedla ke kovovému chování, stejně jako v případě nerekonstruovaného povrchu, což bylo v rozporu s experimentem [15]. Pro polovodiče je kovové chování povrchu nevýhodné, proto dochází k přesunu náboje mezi oběma atomy dimeru a to tak, že jedna nenasyčená vazba je zaplněna elektronem od druhého atomu, zatímco druhá zůstává prázdná. Z důvodu přesunu náboje dojde k naklonění dimerů a ke vzniku asymetrické rekonstrukce  $2 \times 1$ , kdy atom s plně obsazenou volnou vazbou je výše a nazývá se Up atom, zatímco atom s neobsazenou vazbou je níže a nazývá se Down atom [17], viz. obr. 3.4. Experimentálně změřené naklonění dimerů při 120 K je  $19^\circ$ . Přesun elektronů a naklonění dimerů má také za následek posunutí vazebného  $\pi$  pásu níže a nevazebného pásu  $\pi^*$  výše a tím vznikne zakázaný pás. Šířka zakázaného pásu byla experimentálně změřena pomocí STS a fotoelektronové spektroskopie. STS měření K. Haty, Y. Shibaty a H. Chigekawy udávají šířku zakázaného pásu 0,5 eV, viz. [19], zatímco fotoelektronová spektroskopická měření provedená R. I. G. Uhrbergem, G. V. Hansonem, J.M. Nicholsem a S.A. Flodströmem udávají hodnotu 0,7 eV [20]. Vypočítané průběhy  $\pi$  a  $\pi^*$  pásů, nejen pro rekonstrukci  $2 \times 1$ , ale i pro rekonstrukce  $p(2 \times 2)$  a  $c(4 \times 2)$ , lze vidět na simulované projektované pásové struktuře vypočítané M. Hortamani na obr. 3.10. Tato pásová struktura však není v naprostém souladu s experimentem [15].

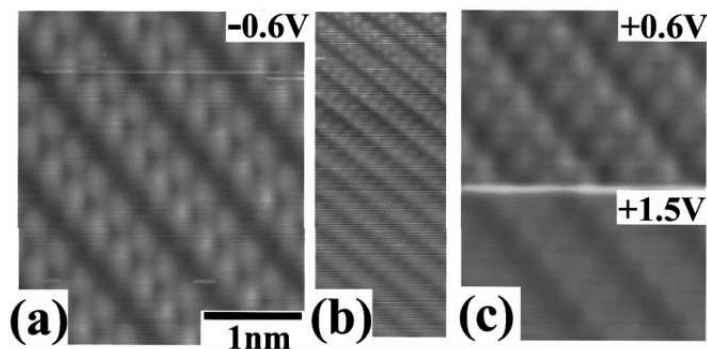


Obrázek 3.5: Projektovaná pásová struktura spolu s hustotami stavů rekonstrukcí  $p(2 \times 2)$  (vlevo),  $c(4 \times 2)$  (uprostřed) a  $2 \times 1$  (vpravo). Za nulovou energii byla zvolena Fermiho energie, která byla dána na vrchol valenčního pásu, s výjimkou rekonstrukce  $c(4 \times 2)$ , kde byla Fermiho energie dána na spodní hranici vodivostního pásu. Obrázek převzat od M. Hortamani [15].

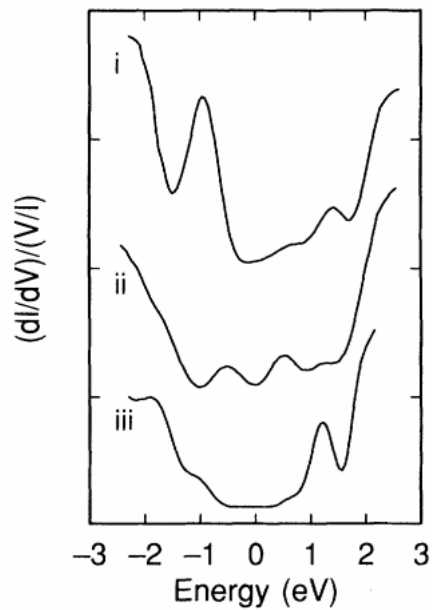
Při teplotách nad 120 K dochází k velice rychlému překlápění dimerů. Mezi překlápěním dimerů v jednotlivých  $2 \times 1$  buňkách nebyla experimentálně zjištěna žádná vazba, a proto jde skutečně o rekonstrukci  $2 \times 1$ . Za pokojové teploty dochází k překlápění až  $10^9 \times$  během 10 ms, což je přibližný čas pro pořízení STM obrázku

dimeru, a proto se na STM obrázcích rekonstrukce  $2 \times 1$  neobjeví žádný náklon a rekonstrukce se jeví jako symetrická, [16], viz. obr. 3.6. Za pokojové teploty při záporných napětích do 1 V (tedy v obsazených stavech) lze v STM obrázcích, pořízených K. Hatou, Y. Shibatou a H. Chigekawou, vidět tzv. výčnělkovité typy dimerů (*protrusion-type dimer*). Při záporném napětích nad 1 V se objeví tzv. fazolovité typy dimerů (*bean-type dimer*). V prázdných stavech lze také pozorovat při nízkých napětích výčnělkovité typy dimerů. Při napětích nad 1,4 V se však zvýrazní místa mezi dimerovými řadami. Vyčnělkovité typy dimerů jsou dány tunelováním do vazebných  $\pi$  stavů při záporných napětích, resp. nevazebných  $\pi^*$  stavů při kladných napětích. Při vyšších napětích převáží tunelování do dalších stavů, které jsou lokalizovány na dimerové vazbě v obsazených stavech, resp. mezi řadami dimerů v prázdných stavech [19].

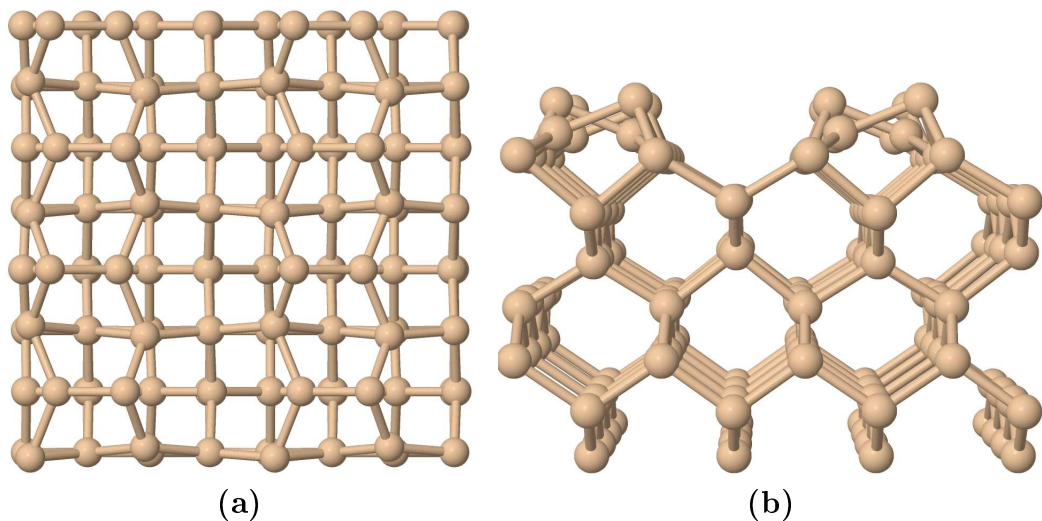
V STS spektru povrchu  $2 \times 1$ , pořízeném J. J. Bolandem, viz. obr. 3.7, lze pozorovat velký pík v obsazených stavech na energii  $-0,9$  eV a menší pík v prázdných stavech na energii  $0,5$  eV. Tyto dva píky jsou dány stavy  $\pi$ , resp.  $\pi^*$ . Další pík lze pozorovat na energii  $1,5$  eV v prázdných stavech, který již nepochází od stavů  $\pi^*$  a který je trochu výraznější než první pík v prázdných stavech [21].



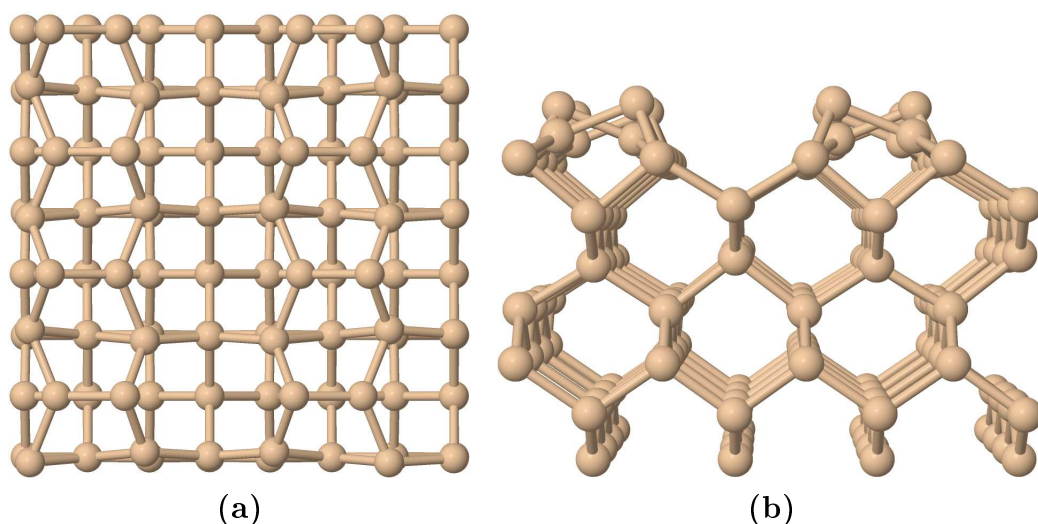
Obrázek 3.6: STM obrázek povrchu  $Si(100)$  rekonstrukce  $2 \times 1$  pořízený za pokojové teploty: (a) při napětí  $-0,6$  V, (b) při průběžně se měnícím napětí od  $-0,9$  do  $-1,7$  V. Změnu výčnělkovitých typů dimerů na fazolovité lze pozorovat při napětí přibližně  $-1,0$  V. (c) Prázdné stavy, při měření bylo napětí přepnuto z  $+0,6$  V na  $+1,5$  V. Obrázek převzat od K. Haty, Y. Shibaty a H. Chigekawy [19].



Obrázek 3.7: STS spektrum povrchu  $Si(100)$  rekonstrukce  $2\times 1$  (i) pro čistý povrch, (ii) a (iii) STS spektrum po adsorbování vodíkového atomu. Obrázek převzat od J. J. Bolanda [21].



Obrázek 3.8: Pohled na  $4\times 4$  buňku povrchu  $Si(100)$  rekonstrukci  $p(2\times 2)$  (a) z vrchu, bez hloubky perspektivy, (b) z boku, s hloubkou perspektivy.



Obrázek 3.9: Pohled na  $4 \times 4$  buňku povrchu Si (100) rekonstrukci  $c(4 \times 2)$  (a) z vrchu, bez hloubky perspektivy, (b) z boku, s hloubkou perspektivy.

### 3.2.3 Rekonstrukce $p(2 \times 2)$ a $c(4 \times 2)$

Při teplotách okolo 120 K a nižších ustává překlápění dimerů.  $2 \times 1$  rekonstrukce vytváří na povrchu mechanické napětí. Aby se napětí snížilo, dochází ke střídání náklonu v rámci jedné dimerové řady, viz obr. 3.8. Tato rekonstrukce se nazývá  $p(2 \times 2)$ . Pokud dochází i ke střídání náklonu mezi jednotlivými řadami, potom se tato rekonstrukce nazývá  $c(4 \times 2)$  a je vyobrazena na obr. 3.9 a je o málo energeticky výhodnější, než rekonstrukce  $p(2 \times 2)$  (viz. tab. 3.1). Rozdíl mezi těmito rekonstrukcemi však není příliš velký, ani v již zmiňované energetické výhodnosti, ani v úhlu náklonů, ani v hustotách stavů [15]. Energetické porovnání jednotlivých rekonstrukcí z různých publikovaných simulací lze najít v tab. 3.1, kde lze také najít geometrické vlastnosti rekonstrukcí.

Experimentální průměrné STS spektrum, naměřené K. Hatou, Y. Shibatou a H. Chigekawou, pro povrch Si (100) při 80 K lze najít na obr. 3.10. Z měření STS spektra vyplývá, že povrch Si (100) má při teplotě 80 K zakázaný pás široký okolo 0,5 eV. Podobně jako u rekonstrukce  $2 \times 1$  lze na STS spektru pořízeném při 80 K pozorovat velký pík v obsazených stavech (tedy v záporných napětích) přibližně při napětí  $-0,7$  až  $-0,8$  eV a dva menší píky v prázdných stavech při napětích 0,5 a 1,5 eV [19]. Na přiloženém STS spektru však těmto píkům odpovídají pozice přibližně  $-0,7$  eV v obsazených stavech, resp. 0,3 a 1,0 eV v prázdných stavech. Naproti tomu v teoretických výpočtech W. Kamińskyho a L. Jurczyszyna jsou tyto píky situovány na energiích  $-1,1$  eV v obsazených stavech, resp. na 0,4 a 0,9 eV v prázdných stavech. Pík v obsazených stavech je větší na Up atomech, kdežto první pík v prázdných stavech je větší na Down atomech, ovšem STS spektra obou atomů jsou velice podobná [18]. Druhý pík v prázdných stavech je lokalizován převážně na Down atomech, ale má také určitou část lokalizovanou na Up atomech [22].

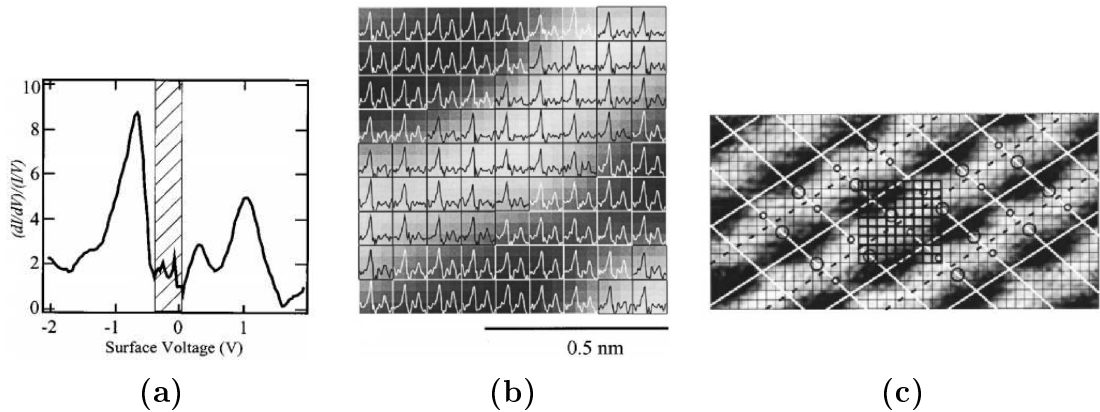
Lokalizace těchto stavů se projevila i na STM obrázcích pořízených K. Hatou, Y. Shibatou a H. Chigekawou při 80 K. STM mapy při kladném napětí, resp. záporném napětí lze najít na obr. 3.11, resp. 3.13. V obsazených stavech při napětích menších než 1,4 V jsou vidět Up atomy, při vyšších napětích jsou

Tabulka 3.1: *Porovnání rekonstrukcí povrchu Si (100)*. Údaje převzaty od M. Hortamani [15] a W. Kamińskiho a L. Jurczyszyna [22].

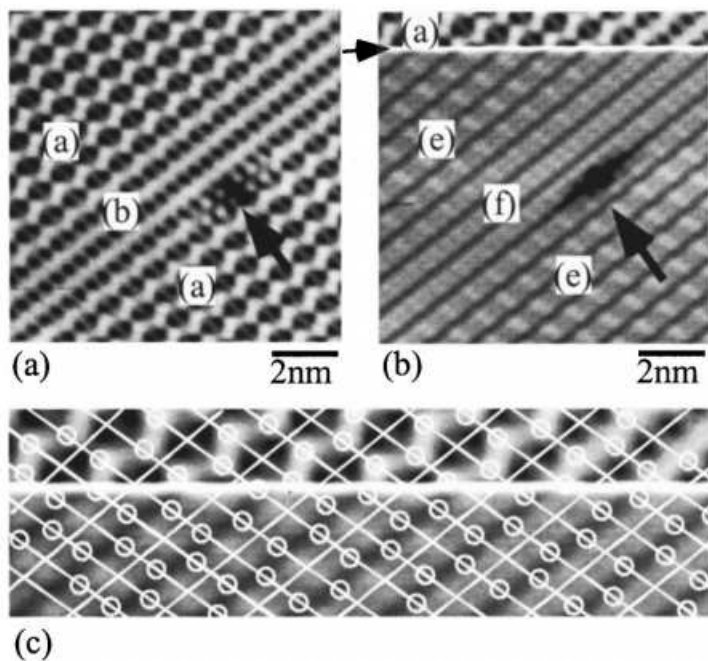
	zdroj	ideální	2×1	p(2×2)	c(4×2)
$\alpha$ [°]	[15]	-	18,7	18,3	18,7
	[22]	-	22,1	22,1	22,2
	[23]	-	16,6	17,6	-
	[24]	-	17,5	18,3	18,5
	[25]	-	18,3	19,1	18,8
$d$ [Å]	[15]	-	2,32	3,38	3,38
	[22]	-	2,37	2,32	2,32
	[23]	-	2,23	2,31	-
	[24]	-	2,28	2,34	2,34
	[25]	-	2,26	2,28	2,29
$\Delta E$ [eV]	[15]	0,82	0,04	0,001	0
	[22]	-	0,41	0,08	0
	[24]	-	0,06	0,05	0
	[25]	-	0,12	0,05	0

$\alpha$  označuje úhel náklonu,  $d$  označuje délku vazby mezi dimery,  $\Delta E$  je energetický rozdíl mezi rekonstrukcemi vztažený na buňku  $1 \times 1$ . Za nulovou energii byla vzata energie rekonstrukce  $c(4 \times 2)$ .

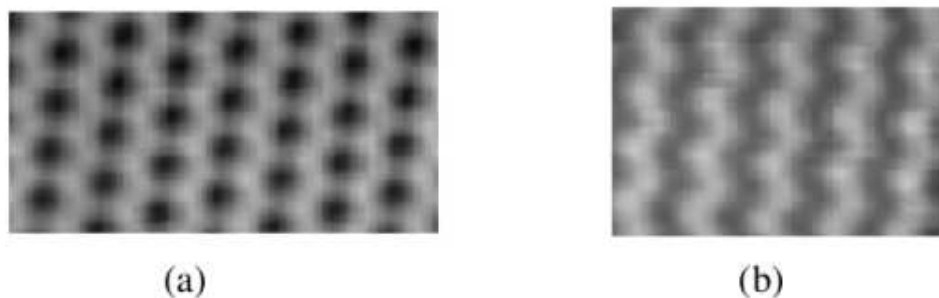
vidět spíše vazby mezi dimery. V prázdných stavech jsou pak vidět při nízkých napětích Down atomy, zatímco při vysokých napětích jsou opět vidět místa mezi dimerovými řadami, stejně jako u rekonstrukce  $2 \times 1$  [19]. STM mapy rekonstrukcí  $p(2 \times 2)$  a  $c(4 \times 2)$  lze najít na obr. 3.12.



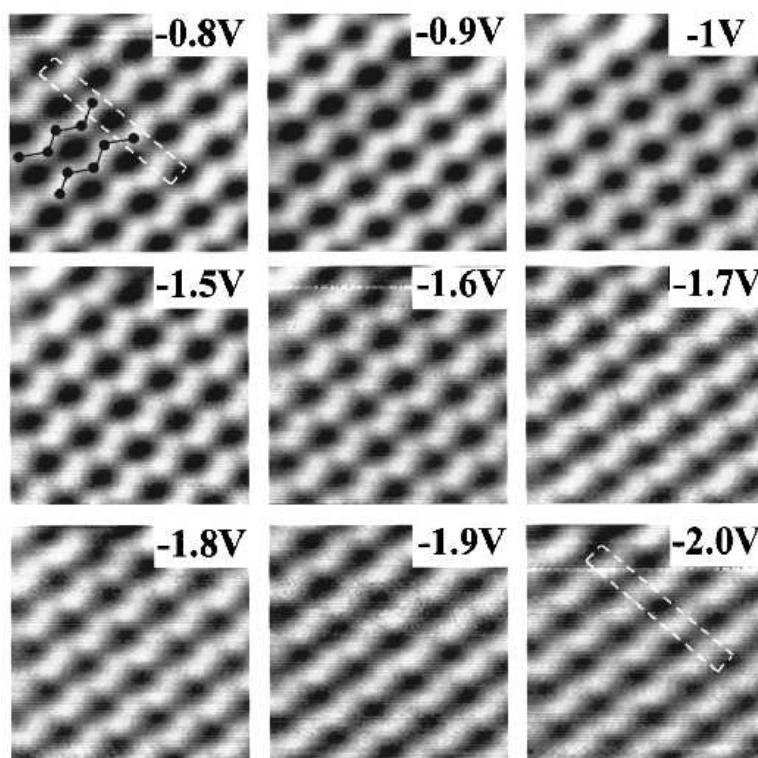
Obrázek 3.10: **(a)** Průměrné STS spektrum pro neporušený povrch Si (100) při 80 K. Šrafovaně je vyznačena oblast zakázaného pásu. Nenulovost STS je způsobena normalizací, která zvýrazní proudový šum. **(b)** Jednotlivé STS spektra, z nichž byl vyroben průměr. **(c)** Vyznačení místa na povrchu, kde bylo STS měření provedeno. Jde o čtverec přibližně uprostřed STM obrázku. Obrázek převzat od K. Haty, Y. Shibaty a H. Chigekawy [18].



Obrázek 3.11: Experimentální STM obrázky povrch Si (100) při 80 K: **(a)** obrázek pořízen při napětí 0,6 V, a **(b)**, obrázek pořízen při napětí 1,5 V. Regiony (a) a (e) v obrázcích udávají přítomnost rekonstrukcí s náklonem, kdežto regiony (b) a (f) vykazují symetrickou rekonstrukci. **(c)** Porovnání na hranici přepnutí napětí. Na hoře je napětí 0,6 V a dole je 1,5 V. Bílá kolečka udávají pozici Down atomů, bílé obdélníky ohraničují  $2 \times 1$  buňku. Obrázek převzat od K. Haty, Y. Shibaty a H. Chigekawy [18].



Obrázek 3.12: *Experimentální STM obrázky rekonstrukcí (a)  $c(4 \times 2)$ , obrázek pořízen při napětí  $+1,3$  V, a (b)  $p(2 \times 2)$ , obrázek pořízen při napětí  $+2,0$  V.. Obrázek převzat od M. Hortamani [15].*

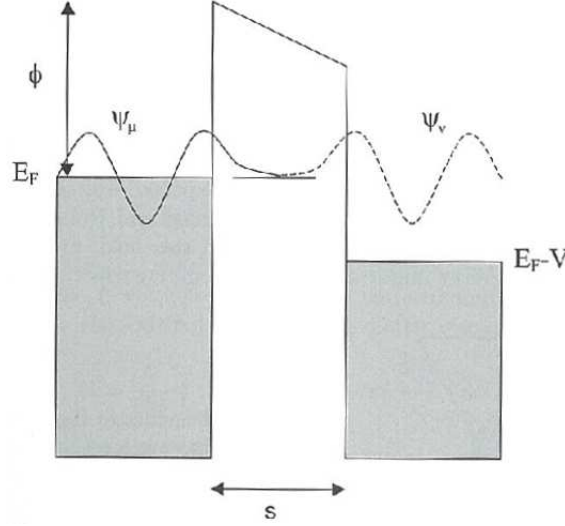


Obrázek 3.13: *Experimentální STM obrázky povrch Si (100) rekonstrukce  $c(4 \times 2)$  při 80 K při různých záporných napětích. Černými kolečky jsou zvýrazněny  $Up$  atomy. Obrázek převzat od K. Haty, Y. Shibaty a H. Chigekawy [19].*

## 4. STM

*Veškeré rovnice v kapitole 4 jsou uvedeny v jednotkách SI*

Skenovací tunelovací mikroskopie, neboli STM (*Scanning Tunneling Microscopy*) je založena na kvantovém jevu tunelování elektronů přes potenciální bariéru. Elektronů tunelují z hrotu mikroskopu do skenovaného vzorku, nebo obráceně, v závislosti na přiloženém napětí (viz. obr. 4.1). Potenciální bariéra je dána vakuovou



Obrázek 4.1: *Schématické znázornění jednodimenzionálního tunelování z hrotu do vzorku, nebo obráceně. Výška potenciálové bariéry  $\Phi$  závisí na výstupních pracích, případně dalších efektech, jako síly zrcadlení atp. Obrazek převzat od E. Meyera a H. J. Huga a R. Bennewitze [7]*

mezerou mezi hrotem a vzorkem, její výška,  $\Phi$ , potom přibližně odpovídá výstupní práci. Vlnová funkce elektronu  $\psi$  v jednodimenzionální bariéře klesá exponenciálně [7]:

$$\psi(z) = \Psi(0) \exp -\frac{\sqrt{2m(\Phi - E)}z}{\hbar}, \quad (4.1)$$

kde  $m$  je hmotnost elektronu a  $\hbar$  je redukovaná Planckova konstanta. Tunelující proud  $I_t$  může být potom vypočítán při napětí  $V$ , pokud vezmeme v úvahu hustotu stavů vzorku na Fermiho energii  $\rho_s(E_F)$  [7]:

$$I_t \sim V \rho_s(E_F) \exp -2\frac{\sqrt{2m(\Phi - E)}z}{\hbar}. \quad (4.2)$$

Jednu z prvních rovnic, jak spočítat tunelující proud mezi v vzorkem a hrotem oddělenými izolantem, byla publikována Bardeenem v roce 1960, [8]. Procházející proud  $I_T$  je dle Bardeenova modelu dán rovnicí [7]:

$$I_t = \frac{4\pi e}{\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} [f(E_F - eV + \varepsilon) - (f(E_f + \varepsilon))] \rho_s(E_f - eV + \varepsilon) \rho_t(E_f + \varepsilon) M^2 d\varepsilon, \quad (4.3)$$



kde  $e$  je náboj elektronu,  $\rho_t$  je hustota stavů hrotu.  $f(E)$  je Fermi-Dirakova funkce, viz. rovnice (2.5),  $M$  je tunelovací matice, která je dána rovnicí:

$$M = \frac{\hbar}{2m} \int \left( \psi_s^* \frac{\partial \psi_t}{\partial z} - \psi_s \frac{\partial \psi_t^*}{\partial z} \right) dS. \quad (4.4)$$

Integrace probíhá přes celý povrch,  $\psi_s$ , resp.  $\psi_t$  jsou vlnové funkce elektronů vzorku, resp. hrotu.

Pro nízká napětí dojde ke zjednodušení [7]:

$$I_t = \frac{4\pi e}{\hbar} \int_0^{eV} \rho_s(E_f - eV + \varepsilon) \rho_t(E_f + \varepsilon) M^2 d\varepsilon. \quad (4.5)$$

Pokud se na zkoumaném intervalu výrazně nemění elementy matice  $M$  potom [8]:

$$I_t \sim \int_0^{eV} \rho_s(E_f - eV + \varepsilon) \rho_t(E_f + \varepsilon) d\varepsilon. \quad (4.6)$$

Pokud je navíc  $\rho_t$  konstantní, potom [8]:

$$\frac{dI_t}{dV} \sim \rho_s(E_f - eV). \quad (4.7)$$

Této vlastnosti se využívá ve skenovací tunelovací spektroskopii, neboli STS (*Scanning Tunneling Spectroscopy*), jejíž cílem je získat lokální hustotu stavů vzorku, [8].

V praxi jsou vzorek i hrot umístěny ve vakuové aparatuře odizolované od vibrací a otřesů vnějšího prostředí. Hrot, který musí být z vodivého, případně polovodivého materiálu, je pomocí piezoelektrického navádění posunován nad skenovaným vzorkem, který musí být taktéž z vodivého, nebo polovodivého materiálu, popř. nevodivá vrstva nemůže být moc "tlustá", tzn. 1 až 2 vrstvy atomů nad sebou maximálně. Zároveň musí být vzdálenost mezi hrotem a vzorkem tak malá, aby docházelo k překryvu vlnových funkcí hrotu a vzorku [7].

Procházející proud mezi hrotem a vzorkem je zesilován a následně měřen. Je-li po celou dobu měření zachována stálá výška mezi hrotem a vzorkem a získanou informací je procházející proud, tedy  $I(x, y)$ . V tomto případě mluvíme o tzv. metodě stálé výšky, neboli *constant height mode*.

Jestliže je k piezoelektrickému navádění hrotu umístěná zpětná vazba, zachovávající stálý proud, tím, že mění výšku hrotu nad vzorkem, potom mluvíme o metodě stálého proudu, neboli *constant current mode*. Získanou informací o vzorku je výška hrotu, tedy  $z(x, y)$ , [7].

# 5. Výpočetní programy

## 5.1 Fireball

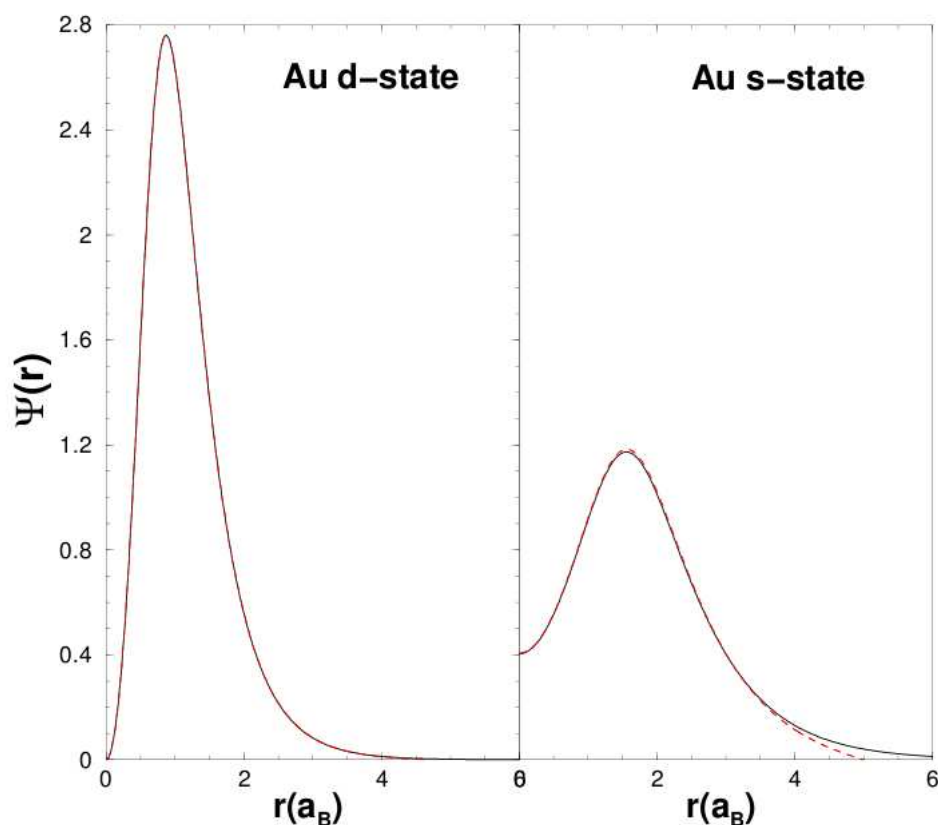
Program Fireball je *ab-initio* výpočetní program založený na metodě funkcionálu hustoty používající formalismu na pseudopotenciálů a metody těsné vazby [26]. Pseudopotenciály zjednodušují výpočet tím, že při výpočtech electronové struktury je možno vynechat vnitřní stavy atomů [6]. Numerické řešení je založeno na lokálních pseudo-atomových orbitalech *fireball*, které jsou dány rovnicí [26]:

$$\psi_{fireball}^{atomic}(r) = f(r)Y_{lm}(\theta, \phi), \quad (5.1)$$

kde  $Y_{lm}(\theta, \phi)$  jsou reálné vlnové funkce, viz. kap. 1.7.2 a radiální funkce  $f(r)$  jsou numerické orbitaly. Ty jsou lehce excitované, kvůli radiálnímu useknutí ve vzdálenosti  $r_c$ . Radiální useknutí označuje vzdálenost, za níž je funkce  $f(r)$  nulová, neboli [26]:

$$f(r)|_{r \geq r_c} = 0. \quad (5.2)$$

Tím se *fireball* orbitaly liší narozdíl od atomových orbitalů, které jsou nulové až v nekonečnu. Příklad pro radiální funkce  $f(r)$  lze vidět na obr. 5.1, [26].



Obrázek 5.1: Lehce excitované pseudoatomové orbitaly pro d- a s- orbitaly Au (plná čára - atomové funkce, čárkovaná čára - funkce fireball).  $a_B$  je zkratka pro Bohrův poloměr. Obrázek převzat od J. Lewise a kol. [26]

Radiální useknutí má tu výhodu, že pokud jsou dva atomy vzdálenější, než součet jejich maximálních radiálních useknutí, potom jsou jejich interakce přesně nulové, což výpočet urychluje [26].

Pro další urychlení výpočtů jsou interakce mezi atomy předvypočítány. Je využito více centrových integrálů, a předvypočítány jsou interakce až 3 atomů.

Celková energie je ve Fireballu počítána S-C rozšířením Harris-Foulkesova funkcionálu [26]. S-C je zkratka pro anglická slova self-consistent, což znamená, že při výpočtu vlnové funkce elektronu se pole ostatních elektronů mění v závislosti na počítané funkci [4]. Harris-Foulkesův potenciál je popsán W. Matthewem a C. Foulkesem v [27]. Celková energie je tedy dána vzorcem [26]:

$$E_{tot}^{Harris} = E^{BC} + \left( U^{ion-ion} - U^{ee}[\rho_{in}(\vec{r})] \right) + \left( U^{XC}[\rho_{in}(\vec{r})] - v^{XC}[\rho_{in}(\vec{r})] \right), \quad (5.3)$$

kde první člen  $E^{BC}$  je energie pásové struktury [26].:

$$E^{BC} = \sum_i \varepsilon_i. \quad (5.4)$$

Sumace probíhá přes všechny obsazené hladiny  $\varepsilon_i$ , které získáme řešením jed-  
noelektronové Schrödingerovi rovnice, která má v tomto případě tvar [26].:

$$\left( -\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{ext}(\vec{r}) + \mu_{XC}[\rho_{in}(\vec{r})] + \frac{1}{2} \int \frac{\rho_{in}(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3 r' \right) \psi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\vec{r}), \quad (5.5)$$

kde  $\mu_{XC}$  je výměnně-korelační potenciál na jeden elektron. Ten je definován rovnicí [1]:

$$\mu_{XC} = \frac{\partial \varepsilon^{XC}[\rho_{in}(\vec{r})]}{\partial \rho_{in}(\vec{r})}, \quad (5.6)$$

kde  $\varepsilon^{XC}$  je korelačně-excitační energie na jeden elektron [1].

Člen  $U^{ion-ion}$  v rovnici (5.3) je interakce mezi atomovými jádry, která je dána vzorcem [26].:

$$U^{ion-ion} = \frac{1}{2} \sum_{i,j} \frac{Z_i Z_j}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|}. \quad (5.7)$$

Člen  $U^{ee}$  v rovnici (5.3) je odpudivá interakce mezi elektrony [26].:

$$U^{ee} = \frac{1}{2} \int \frac{\rho_{in}(\vec{r}) \rho_{in}(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3 \vec{r} d^3 \vec{r}'. \quad (5.8)$$

Poslední dvojčlen v rovnici (5.3) je oprava výměnně-korelační energie a lze ho vypočítat z rovnice [26].:

$$\left( U^{XC}[\rho_{in}(\vec{r})] - v^{XC}[\rho_{in}(\vec{r})] \right) = \int \rho_{in}(\vec{r}) \left( \varepsilon^{XC}[\rho_{in}(\vec{r})] - \mu^{XC}[\rho_{in}] \right) d^3 \vec{r}. \quad (5.9)$$

Výměnně-korelační energie ve Fireballu je vypočítána metodou McWEDA, kterou popisuje P. Jelínek a kol. v [29]. Program Fireball umožňuje zvolit výpočet výměnně-korelační energie jak metodou lokální aproximace, tak metodou gradientní aproximace [5].

Optimalizace struktur probíhá ve směru sil působících na atomy. Síla  $\vec{F}_K$  na jeden atom  $K$  je dána rovnicí [28]:

$$\vec{F}_K = \frac{\partial E_{tot}}{\partial \vec{R}_K}. \quad (5.10)$$

Způsob provedení této derivace popisuje A. Horsfield v [28].

Další informace o programu Fireball lze najít na jeho webových stránkách [5].

## 5.2 STM

Simulační kód STM využívá výsledků výpočtů programu Fireball k výpočtu tunelujícího proudu mezi hrotem a vzorkem. Tunelující proud  $I_T$  je dán vzorcem [30]:

$$I_t = \frac{4\pi e}{\hbar} \int [f_S(\varepsilon) - f_T(\varepsilon)] \sum_{k',k} \left[ T_{k'k} D_{kk}^R \rho_k(\varepsilon) T_{kk'} D_{k'k'}^A \rho_{k'}(\varepsilon) \right] d\varepsilon, \quad (5.11)$$

jehož odvození popisuje J. M. Blanco a kol. v [30].  $f(\varepsilon)$  v rovnici (5.11) označuje Fermi-Dirakovo rozdělení, viz. rovnice (2.5), index  $S$ , resp.  $T$  označuje, že příslušné rozdělení se vztahuje na členy rovnice příslušící vzorku, resp. hrotu. Člen  $T_{kk'}$  lze získat z rovnice [30]:

$$T_{kk'} = -\frac{1}{2} \int \left( \psi_{k'}^* \nabla \psi_k - \psi_k^* \nabla \psi_{k'} \right) d\vec{s}, \quad (5.12)$$

kde integrace probíhá přes celou plochu, podobně jako u rovnice (4.4).  $\psi_k$ , resp.  $\psi_{k'}$  jsou vlnové funkce elektronů vzorku, resp. hrotu. Člen  $T_{k'k}$  lze získat pouze záměnou indexů  $k$  a  $k'$ .

$\rho_k(\varepsilon)$ , resp.  $\rho_{k'}(\varepsilon)$  v rovnici (5.11) jsou hustoty stavů vzorku, resp. hrotu. Členy  $D_{kk}^R$  a  $D_{k'k'}^A$  v rovnici (5.11) jsou členy započítávající interakci mezi vzorkem a hrotem. Jejich přesnější vyjádření lze opět najít v článku J. M. Blanka a kol. [30]. Při dostatečné vzdálenosti hrotu a vzorku je lze vynechat.

# 6. Výsledky a diskuse

## 6.1 Úvodní specifikace

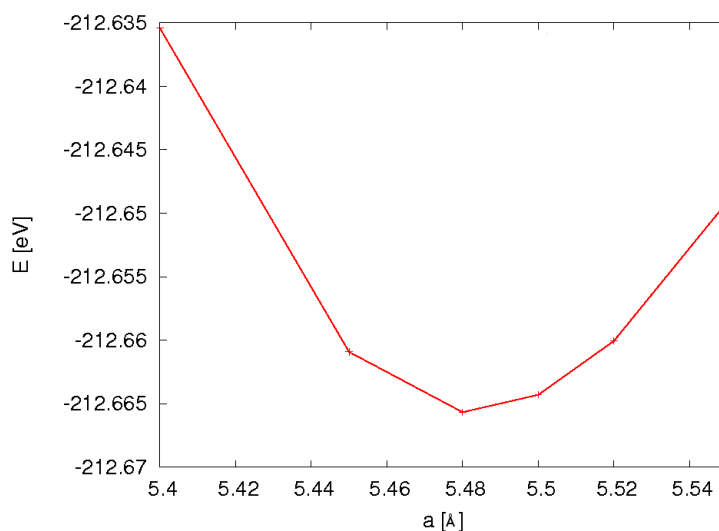
Pro výpočet výměnně-korelační energie, při výpočtech atomární a elektronové struktury programem Fireball, jsem použil metodu lokální aproximace.

Pro výpočty konečných výsledků jsem použil bázi 1s a 2s stavů pro vodík s radiálním useknutím 3,8 Å, pro oba stavy. Pro křemík jsem použil bázi 3s, 3p a 3d stavů s radiálním useknutím 4,8, resp. 5,4, resp 5,6 Å. Tuto bázi budu dále označovat jako *spd*

Ve svých starších výpočtech, viz kap. 6.3.4, jsem používal menší bázi, konkrétně pouze 1s stavů pro vodík s radiálním useknutím 3,8 Å. A pro křemík jsem potom použil bázi 3s a 3p stavů, s radiálním useknutím 4,8, resp. 5,4 Å. Tuto bázi budu dále označovat jako *sp*

## 6.2 Krystalický křemík

Pro přípravu struktur povrchů Si (100) bylo důležité určit ideální délku vazby Si-Si v bulku křemíku. Určil jsem ji ze závislosti celkové energie primitivní buňky krystalu křemíku na délce mřížkové konstanty. Tuto závislost lze najít na obr. 6.1. Z tohoto obrázku je vidět, že s použitou bází mi vyšlo minimum

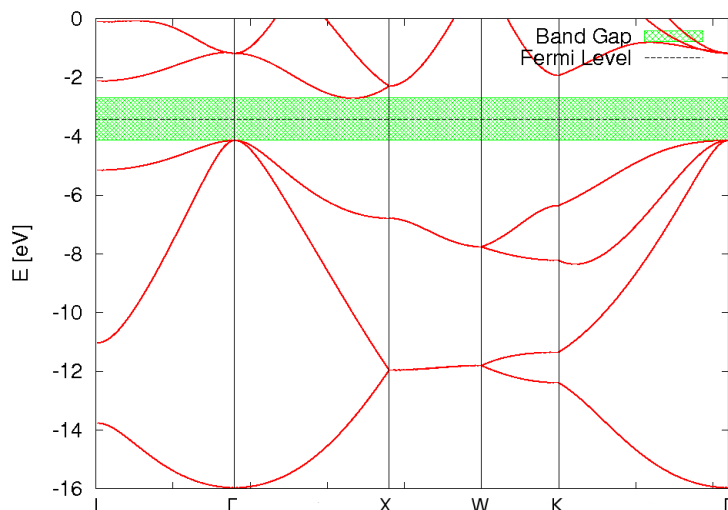


Obrázek 6.1: Závislost energie  $E$  primitivní buňky na délce mřížové konstanty  $a$ .

energie při délce mřížkové konstanty  $a = 5,48$  Å, což je o málo větší, než experimentální hodnota  $a = 5,43$  Å. Délka Si-Si vazby tedy vyšla 2,37 Å. Pro další výpočty jsem používal tuto délku Si-Si vazby, aby nedocházelo ke vzniku zbytečných tlaků ve strukturách.

Cílem výpočtů na bulku křemíku byl výpočet pásové struktury bulku křemíku a porovnání výpočtu, tedy metody programu Fireball, s experimentem. Mnou vypočtená pásová struktura je na obr. 6.2. Porovnáním mnou vypočtené pásové

struktury s obr. 2.6 je vidět, že tvary energetických pásů se velice dobře shodují. Z vypočtené pásové struktury lze odečíst, že zakázaný pás křemíku je široký 1,44 eV. Rozdíl mezi experimentální hodnotou 1,17 eV a mnou vypočtenou hodnotu je zřejmě způsobený použitými aproximacemi, konkrétně použitím báze nebo pseudopotenciálů. Fermiho energie byla vypočtena:  $-3,42$  eV vůči energii volného elektronu ve vakuu.



Obrázek 6.2: Vypočtená pásová struktura bulku křemíku, s vyznačenou Fermiho energií (Fermi Level) a zakázaným pásem (Band Gap).

## 6.3 Povrch Si (100)

Pro optimalizaci rekonstrukcí povrchu Si (100) jsem pracoval vždy jen s minimální možnou buňkou pro danou rekonstrukci, např. s buňkou  $2 \times 1$  pro rekonstrukci  $2 \times 1$  atp. Všechny rekonstrukce jsem optimalizoval celkově s 8 vrstvami atomů Si, s tím že nejnižší vrstva měla fixované pozice a nenasycené vazby této vrstvy byly pasivovány vodíkovými atomy. Příklad lze najít na obr. 6.8. Konečné výsledky mnou optimalizovaných rekonstrukcí lze najít v tabulce 6.1. Rozdíl úhlu náklonu  $\alpha$  oproti experimentálním  $19^\circ$  je vyšší, ale jak je vidět z tabulky 3.1, je vidět, že úhel náklonu se od experimentálních údajů značně liší i u jiných výpočtů. Porovnáním délek vazeb dimerů v tabulkách 6.1 a 3.1 je vidět, že se mé výsledky dobře shodují s publikovanými výsledky. Stejně jako u úhlu náklonu  $\alpha$  je i u rozdílu energií  $\Delta E$  velký rozptyl publikovaných výsledků. M. Hortamani, viz. [15], argumentuje, že vyšší rozdíly energie mezi jednotlivými rekonstrukcemi, než v jejím případě, jsou dány použitím pseudopotenciálů.

Projektovanou pásovou strukturu pro jednotlivé rekonstrukce a nerekonstruovaný povrch lze najít na obr. 6.3.

### 6.3.1 Nerekonstruovaný povrch Si (100)

Z porovnání pásové struktury pro nerekonstruovaný povrch z obr. 3.2 je vidět, že tvar pásové struktury je podobný, až na zrcadlové převrácení, způsobené zvoleným

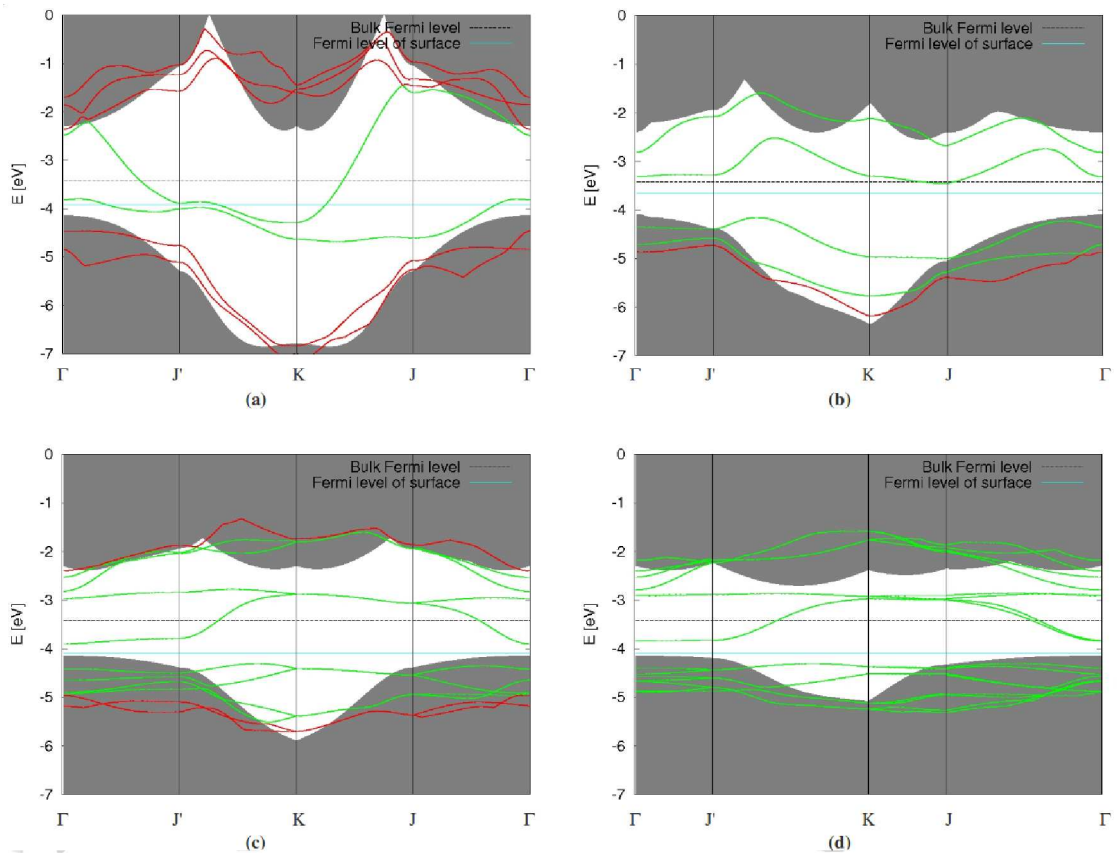
Tabulka 6.1: *Konečné výsledky mnou optimalizovaných rekonstrukcí povrchu Si (100).*

	ideální	2×1	p(2×2)	c(4×2)
$\alpha$ [°]	-	20,9	22,4	22,2
$\Delta Z$ [Å]	-	0,81	0,90	0,90
$d$ [Å]	-	2,32	2,38	2,38
$E$ [eV]	-878,71	-879,87	-880,03	-880,05
$\Delta E$ [eV]	1,34	0,18	0,02	0
$E_f$ [eV]	-3,92	-3,96	-4,166	-3,96

$\alpha$  označuje úhel náklonu,  $\Delta Z$  je výškový rozdíl mezi Up a Down atomem.  $d$  je délka vazby mezi dimery při  $a = 5,48$  Å (ve skutečnosti by tyto vazby byly o dvě setiny Å kratší).  $E$  je celková energie struktury vztažená na buňku  $1 \times 1$ .  $\Delta E$  je rozdíl mezi energiemi rekonstrukcí vztažený na buňku  $1 \times 1$ , za nulovou energii byla položena rekonstrukce  $c(4 \times 2)$ .  $E_f$  je Fermiho energie.

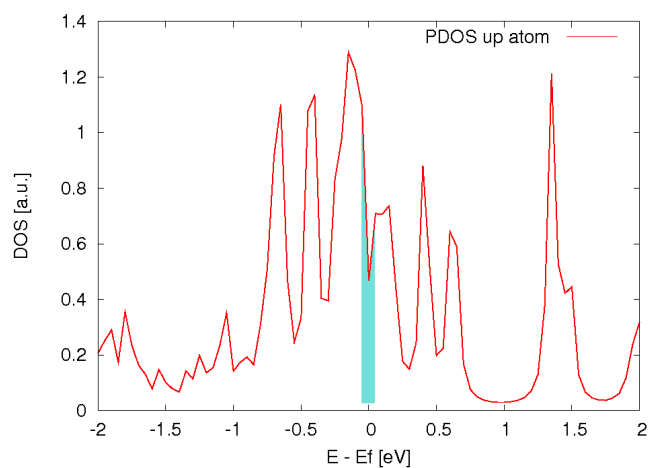
způsobem oběhu kolem BZ. Posunutí mezi pásy povrchu a pásy bulku může být způsobeno jiným způsobem zvolení nulové hodnoty energie (např. mohlo být užito Fermiho energie, namísto hladiny vakua). Vypočítaná pásová struktura, stejně jako hustota stavů a STS simulace, viz. obr. 6.4. ukazují kovové chování nerekonstruovaného povrchu, tak jak bylo předpovězeno, viz. kap. 3.2.1. Nenasycenou vazbu povrchového atomu, která leží na Fermiho energii a způsobuje kovové chování, lze vidět na obr. 6.5.

STS křivky a STM mapy byly simulovány s pyramidálním wolframovým hrotem, jež je zobrazen spolu se svojí hustotou stavů na obr. 6.6. Záporná diferenciální konduktance ( $dI/dV < 0$ ) v STS simulacích je numerická nesabílna, která je předmětem intenzivního výzkumu. Lze však pozorovat korelaci mezi zápornými diferenciálními konduktancemi a hustotě stavů hrotu. V hustotě stavů hrotu lze například vidět velký pokles stavů v prázdných stavech mezi 1 až 1,5 eV, pak v záporných napětích  $-1$  až  $-1,5$  V ve všech STS simulacích (tuneluje se z obsazených stavů vzorku do prázdných stavů hrotu) lze nalézt oblasti s vysokou zápornou diferenciální konduktancí. Avšak tento pokles v hustotě stavů hrotu by neměl mít za následek přímo zápornou diferenciální konduktanci, výsledkem dle vzorce (4.7) by měla být pouze nízká diferenciální konduktance. Nulový stav STS spektra na Fermiho energii je dán procedurou vyhlazující proudový šum. Proudový šum je zvětšen normalizací, tedy vydělením ( $dI/dV$ ) zlomkem ( $I/V$ ). Z STS křivek na obr.6.5 vidíme, že v případě ideálního povrchu nelze nalézt výrazný rozdíl mezi tím, zda v simulaci umožníme tunelování jen do zkoumaného atomu, nebo simulujeme skutečné měření STS spektra, kdy může proud tunelovat do všech atomů povrchu. Veškerá STS spektra byla simulována ve vzdálenosti 5 Å nad vzorkem, tak aby interakce mezi vzorkem a hrotem byla zanedbatelná.

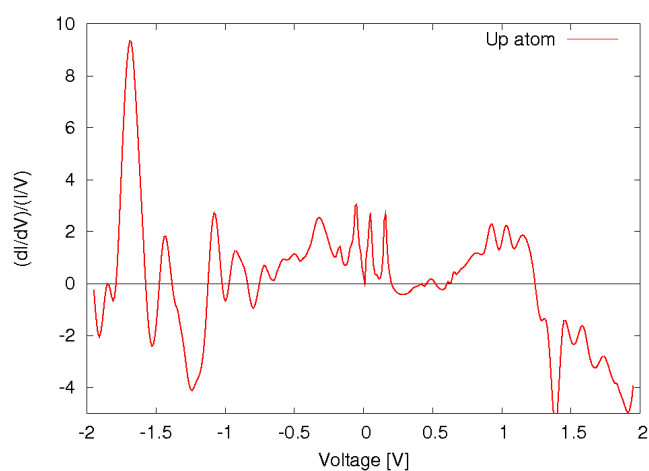


Obrázek 6.3: Projektovaná pásová struktura stavů povrchů  $Si(100)$  pro: (a) nerekonstruovaný povrch, (b) rekonstrukci  $2 \times 1$ , (c) rekonstrukci  $p(2 \times 2)$ , (d) rekonstrukci  $c(4 \times 2)$ . Šedě jsou vykresleny stavy bulku, zeleně jsou vykresleny stavy pocházející od nenasycených vazev, červeně potom ostatní stavy povrchů, které nelze nalézt v bulku. Bulk Fermi level (černě) je Fermiho energie bulku, Fermi level of surface (modře) je Fermiho energie dané rekonstrukce.

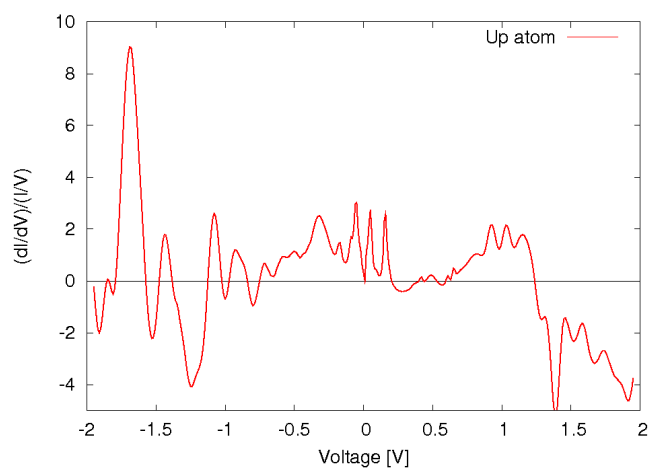




(a)

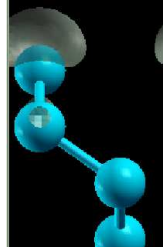


(b)

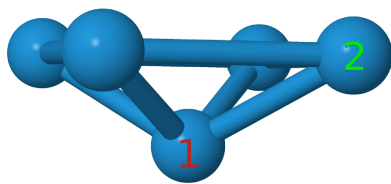


(c)

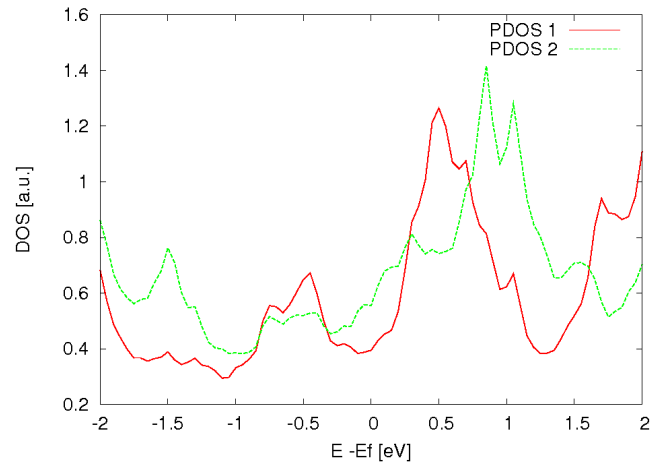
Obrázek 6.4: Nerekonstruovaný povrch: (a) Hustota stavů (PDOS) pouze vybraných povrchového atomu (Up atom).  $E_f$  značí Fermiho energii, a.u. je zkratka pro arbitrary units, což znamená bezrozměrné jednotky sloužící pouze pro porovnání. Modře je zvýrazněna oblast, v níž leží stavy, které jsou vykreleny na obr. 6.5. (b) STS spektrum povrchového atomu, v teoretickém případě, kdyby proud tuneloval jen do tohoto atomu. (c) STS spektrum povrchového atomu, kdy proud tuneluje do celého vzorku.



Obrázek 6.5: *Prostorové rozložení stavů na nerekonstruovaném povrchu, ležících v těsné blízkosti Fermiho energie. Vykreslené stavy leží v intervalu 0,05 eV pod Fermiho energií až 0,05 eV nad Fermiho energií. Tento interval energií je také zvýrazněn na hustotě stavů, viz. obr. 6.4.*



(a)



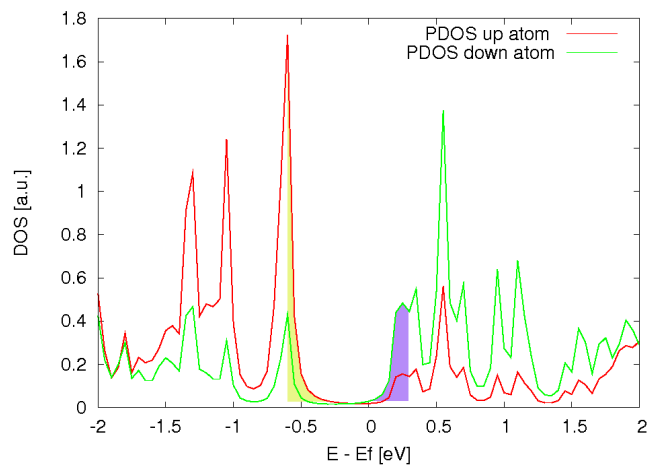
(b)

Obrázek 6.6: *Použitý wolframový hrot pro STM a STS simulace: (a) Tvar hrotu a označení jednotlivých atomů, pro něž je vykreslena hustota stavů, (b) hustota stavů vybraných atomů hrotu (PDOS)*

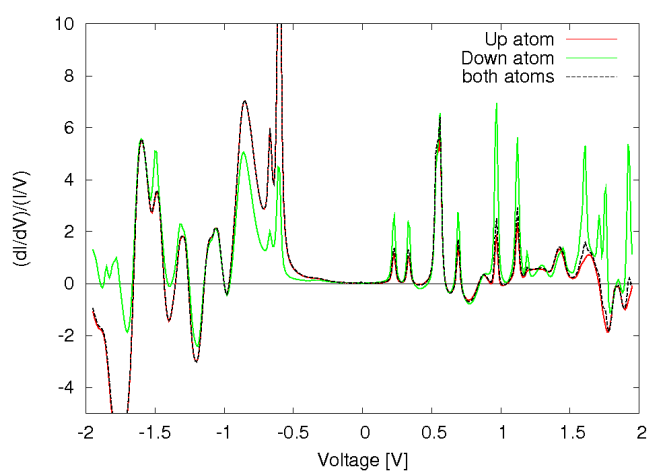
### 6.3.2 Rekonstrukce $2 \times 1$

Veškeré *ab-initio* výpočty jsou prováděny za teploty vzorku 0 K a není tedy možné u rekonstrukce  $2 \times 1$  simulovat rychlé překlápění dimerů. Jak bylo řečeno v kap. 3.2.3 rekonstrukce  $2 \times 1$  neexistuje za nízkých teplot, neboť se na povrchu vytváří mechanické napětí, které je zde větší než u rekonstrukcí  $p(2 \times 2)$  a  $c(4 \times 2)$ . Zřejmě vlivem většího mechanického napětí nejsou obsazené, resp. prázdné stavy blízko Fermiho energie tak dobře lokalizovány na Up, resp. Down atomech, viz. obr. 6.8, jako u rekonstrukcí  $p(2 \times 2)$  a  $c(4 \times 2)$ , viz. obr. 6.11 a 6.13. Mnou vypočítané pásové struktury pro stavy vzniklé z nenasycených vazeb, tedy  $\pi$  stavy, jsou rozloženy přes více energetický hladin, než vyšlo M. Hortamani, viz. [15]. Rozdíly by mohli být způsobeny jiným způsobem výpočtu (M. Hortamani nepoužívá *LCAO*, ale rovinné vlny), případně použitím pseudopotenciálů. M. Hortamani také neukazuje žádné jiné stavy povrchů, než  $\pi$  stavy, které nespádají do stavů bulku. Vypočítaná šířka zakázaného pásu 0,65 eV je v dobré shodě s experimentální hodnotou změřenou fotoelektronovou emisí - 0,7 eV.

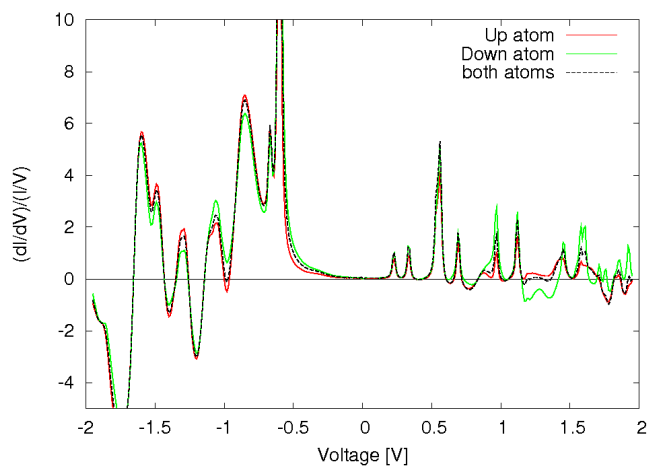
Hustoty stavů, stejně jako STS simulace se již značně liší od experimentálního spektra, viz. obr. 3.7. Na hustotě stavů je vidět větší šíří píků, než na rekonstrukcích  $p(2 \times 2)$  a  $c(4 \times 2)$ , které budou diskutovány níže. Zároveň některé píky vypadají rozdělené na více částí. Rozdělení píků je dáno nutností aproximace BZ diskrétně pomocí k-bodů a také vyhlazovací procedurou, kterou jsem nastavil tak, aby byl dobře patrný zakázaný pás, čímž ovšem došlo právě k tomuto oddělení píků. O vlivu diskrétní aproximace BZ na mnou provedené výpočty je diskutováno v kap. 6.3.4. Oddělení píků je pak obzvláště výrazné v provedených STS simulacích, kde k rozdělení přispívá navíc i procedura potlačující proudový šum, o které bylo již hovořeno výše. Hlavní píky v prázdných stavech jsou posunuty na hodnotu lehce nad 0,5 eV a přibližně 1,0 eV, druhý pík je zde z výše uvedených důvodů rozdvojený. V obsazených stavech potom došlo k rozdělení píky, který byl v STS spektru viditelný na energii  $-1,0$  eV, na dva naprosto oddělené píky: jeden na energii  $-0,65$  eV od Fermiho energie, druhý potom leží rozprostřený mezi 1,0 až 1,5 eV. Tyto dva píky jsou dle mého názoru pouze rozdělením jediného píky, který je vidět v STS spektru nebo hustotě stavů rekonstrukcí  $p(2 \times 2)$  a  $c(4 \times 2)$ , viz. obr. 6.10 a 6.12. Za toto rozdělení je podle mne zodpovědná nedostatečná lokalizace stavů blízko Fermiho energie, která je popsána výše. I u rekonstrukce  $2 \times 1$  došlo ke stejnému přenosu náboje z Down atomu na Up atom, jako u rekonstrukcí  $p(2 \times 2)$  a  $c(4 \times 2)$ , a protože první pík není dostatečně lokalizován na Up atomu (Down atom zde má daleko větší podíl než u rekonstrukcí  $p(2 \times 2)$  a  $c(4 \times 2)$ ), musí být zbytek náboje přenesen do dalších stavů, tedy do druhého píky, který je také výrazně větší na Up atomu. To, že v STS experimentu není toto rozdvojení vidět může být způsobeno tím, že při rychlém překlápění dimerů nemusí jednotlivé dimery cítit zvýšené mechanické napětí, které by zde bylo přítomno, pokud by k překlápění nedocházelo.  $2 \times 1$  rekonstrukce se tedy ve skutečnosti může za pokojové teploty, co se týče elektronové struktury, spíše podobat rekonstrukcím  $p(2 \times 2)$  a  $c(4 \times 2)$ , než mnou vypočítané  $2 \times 1$  rekonstrukci. V STS simulacích je potom druhý pík potlačen, a místo něj lze nalézt v STS spektru zápornou diferenciální konduktanci, o které jsem se zmiňoval již v předchozí kapitole. Posunutí pozic píků vůči experimentálnímu STS spektru, které lze také pozorovat u rekonstrukcí  $p(2 \times 2)$  a  $c(4 \times 2)$ , může být dáno posunutím Fermiho energie v experimentu, způsobené dopováním vzorků. Zmenšení



(a)

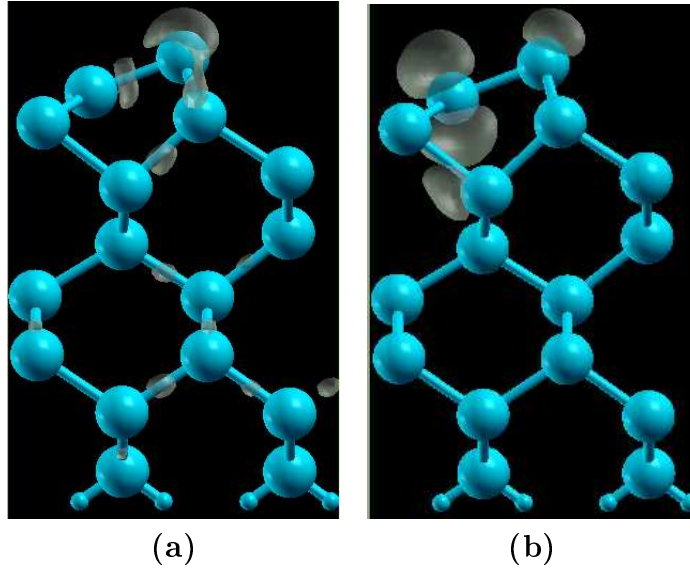


(b)



(c)

Obrázek 6.7: Rekonstrukce  $2 \times 1$  (a) Hustota stavů (PDOS) pouze vybraných povrchových atomů. Stavů ležící v barevně zvýrazněných oblastech jsou vykresleny na obr. 6.8. (b) STS spektrum povrchových atomů, v teoretickém případě, kdyby proud tuneloval jen do jednoho vybraného atomu. (c) STS spektrum povrchového atomu, kdy proud tuneluje do celého vzorku. Čárkovaná křivka označená Both atoms v obrázcích (b) a (c) je vypočítána od příspěvků proudu od obou atomů a v podstatě simuluje průměrné STS spektrum.

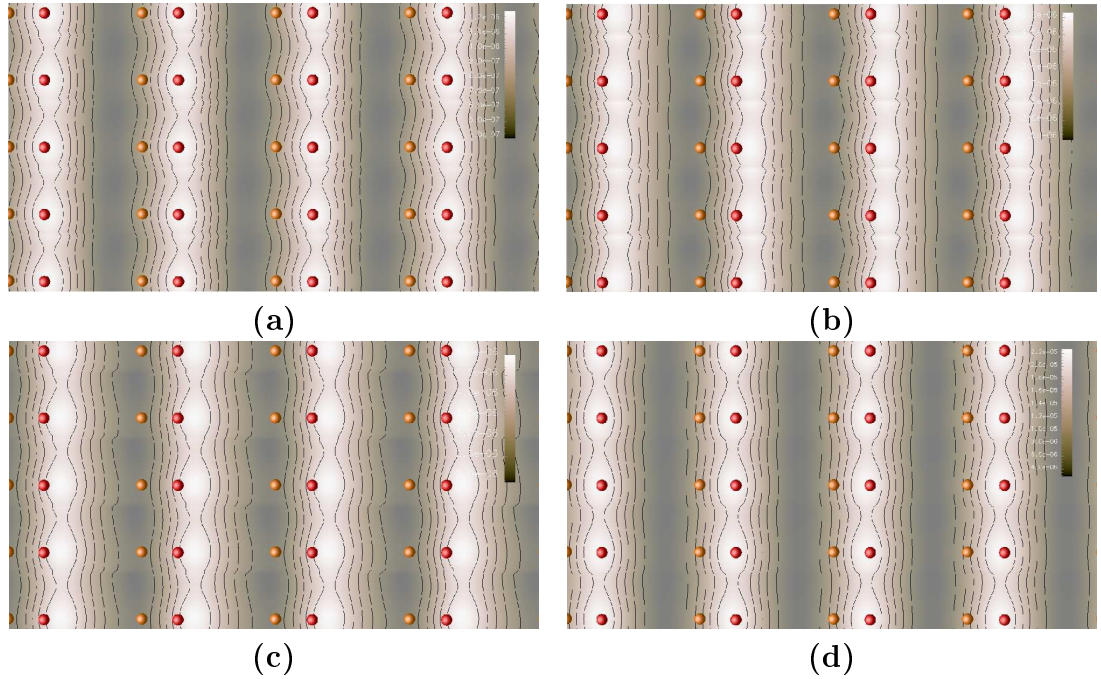


Obrázek 6.8: Prostorové zobrazení stavů rekonstrukce  $2 \times 1$  ležících v intervalu: (a)  $0,65$  eV pod Fermiho energií až po Fermiho energii, (b) od Fermiho energie až po  $0,3$  eV nad Fermiho energií. Vykreslené intervaly energií jsou také zvýrazněny na hustotě stavů, viz. obr. 6.7. Jde o první nalezené stavy pod, resp. nad Fermiho energií. Na tomto obrázku je boční pohled na celou optimalizovanou buňku  $2 \times 1$  i s pasivujícími vodíkovými atomy, které lze vidět úplně dole

rozestupů píků je pak zřejmě způsobeno metodou lokální hustoty a lze ho najít i v práci W. Kamińského a L. Jurczykšyna, viz. [22].

Na rozdíl od nerekonstruovaného povrchu se u povrchu  $2 \times 1$  již odlišují STS simulace, podle rozdílných možností tunelování vypočítaného proudu. Pokud je proudu umožněno tunelovat do celého vzorku, potom se projeví, že vzdálenost mezi dimery je velice malá a obě STS křivky jsou si velmi podobné. Pokud je umožněno tunelování jenom do jednotlivých atomů, potom se STS simulace více podobá hustotě stavů, než v prvním případě. Součet příspěvků od obou atomů je však téměř stejný na obou simulacích, z čehož vyplývá, že stavy atomů pod dimery do tunelování téměř nepřispívají.

V STM mapách, viz. obr. 6.9, které byly pořizovány v módu konstantní výšky  $5 \text{ \AA}$  nad Up atomy, jsou vždy vidět pouze Up atomy, a to i v tunelování do prázdných stavů vzorku s nízkými napětími, na rozdíl od rekonstrukcí  $p(2 \times 2)$  a  $c(4 \times 2)$ , kde lze při nízkých napětích pozorovat Down atomy. Tento rozdíl je zřejmě opět způsobeno nedostatečnou lokalizací prázdných stavů v blízkosti Fermiho energie na Down atomech a převáží tedy rozdíl výšek mezi dimery, ačkoliv je tento rozdíl ještě o  $0,1 \text{ \AA}$  menší, než u rekonstrukcí  $p(2 \times 2)$  a  $c(4 \times 2)$ . Toto bohužel nelze experimentálně ověřit kvůli rychlému překlápění dimerů. Ze simulovaných map lze vysvětlit, že při tunelování do prázdných stavů vzorku jsou při vyšších napětích viděny místa mezi dimerovými řadami, zatímco při nízkých napětích jsou vidět tzv. výčnělkovité typy dimerů. Při vysokém kladném napětí lze pozorovat u STM simulací všech rekonstrukcí jasné zvýraznění míst ležících vedle Up atomů směrem od dimerové řady, zatímco při nízkých napětích jsou vidět přímo Up atomy u rekonstrukce,  $2 \times 1$  resp. Down atomy u rekonstrukcí  $p(2 \times 2)$  a  $c(4 \times 2)$ . STM simulace však nedokáží vysvětlit přechod mezi výčnělkovitými typy



Obrázek 6.9: STM obrázky rekonstrukce  $2 \times 1$  při napětích **(a)**  $+0,5$  V, **(b)**  $+1,0$  V, **(c)**  $+1,5$  V, **(d)**  $-1,0$  V. Up atomy jsou červené, Down atomy jsou oranžové.

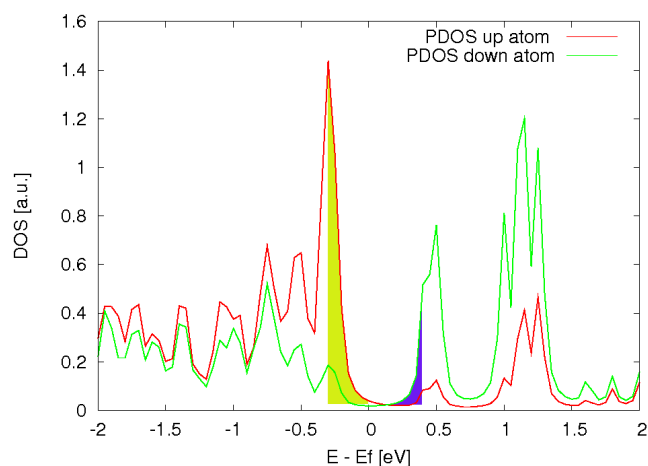
dimerů a fazolovitými typy dimerů, neboť při rozdílných záporných napětích nedochází k žádným změnám STM map. Vždy jsou vidět pouze Up atomy a to od  $-0,5$  až do  $-1,8$  V. Uváděná napětí na STM mapách jsou napětí užitá pro simulaci. Protože však výpočet vykazuje přiblížení jednotlivých píků v hustotách stavů a STS simulacích, navíc u rekonstrukcí  $p(2 \times 2)$  a  $c(4 \times 2)$  i užší zakázaný pás než

v experimentu, ve skutečném STM experimentu by muselo by přiložené napětí být v absolutní hodnotě o  $0,1$  až  $0,2$  V vyšší. Dále může být napětí v experimentu jednostranně posunuto kvůli posunutí Fermiho energie způsobené dopováním vzorku.

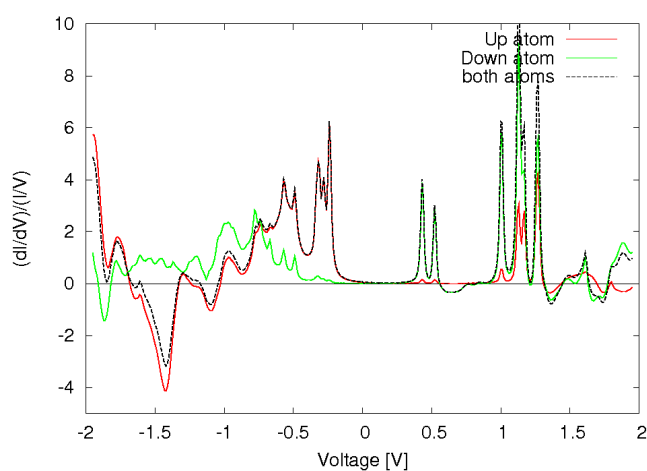
### 6.3.3 Rekonstrukce $p(2 \times 2)$ a $c(4 \times 2)$

Porovnáním pásových struktur rekonstrukcí  $p(2 \times 2)$  a  $c(4 \times 2)$  v obrázcích 6.3 a 3.5 lze u mých výpočtů opět pozorovat, kromě zrcadlového převrácení, také podobné energetické roztažení pásů, jako u rekonstrukce  $2 \times 1$ . Některé pásy však vykazují naprosto rozdílný tvar, nezvišlo M. Hortamani. Z pásové struktury jsem vyčetl šířku zakázaného pásu, která je 0,45 eV pro rekonstrukci  $c(4 \times 2)$ , resp. 0,4 eV pro rekonstrukci  $p(2 \times 2)$ , což se v rámci provedených aproximací při výpočtech velice dobře shoduje s experimentální hodnotou 0,5 eV. Jak je vidět na obr. 6.11 a 6.13, stavy blízko Fermiho energie jsou již velmi dobře lokalizovány pro obě rekonstrukce. Vypočítané hustoty stavů a STS simulace těchto rekonstrukcí, viz. obr. 6.10 a 6.12, již vykazují relativně ostré píky, i když u rekonstrukce  $p(2 \times 2)$  jsou ještě některé píky rozdvojené nebo roztrojené, a to obzvláště v STS simulacích. Důvod rozdělení píků v STS simulacích byl již diskutován u rekonstrukce  $2 \times 1$ . Píky v prázdných stavech jsou situovány na energiích 0,5 a 1,2 eV nad Fermiho energií. V obsazených stavech je dominantní pík na energii 0,3 eV pod Fermiho energií, ale tento pík má vedle sebe další dva menší píky, které končí až na energii 1,0 eV pod Fermiho energií. Pokud by se tyto píky vyhladily, potom by výsledný pík měl střed někde kolem 0,5 až 0,6 eV. Toto rozdělení píků je daleko užší než udávají ve své práci K. Hata, Y. Shibata a H. Chigekawa, viz. [18], ale celkem se blíží teoretickým výpočtům W. Kamińskyho, L. Jurczyszyna, a je, až na posunutí Fermiho energie, ve velmi dobré shodě s STS spektrem na obr. 3.10. Stejně jako u rekonstrukce  $2 \times 1$  je u rekonstrukcí  $p(2 \times 2)$  a  $c(4 \times 2)$  rozdíl v STS spektrech, podle možností tunelování v simulaci. Rozdíly mezi proudem tunelujícím do samostatného atomu a do celého vzorku je tím větší, čím je menší energie rekonstrukce, tzn. nejvýraznější rozdíl lze pozorovat u rekonstrukce  $c(4 \times 2)$ . Stejně jako u rekonstrukce  $2 \times 1$  jsou však průměrná spektra u obou možností tunelování stejná. Z toho tedy vyplývá, že ani u rekonstrukcí  $p(2 \times 2)$  a  $c(4 \times 2)$  nepřispívají k proudu atomy pod dimery.

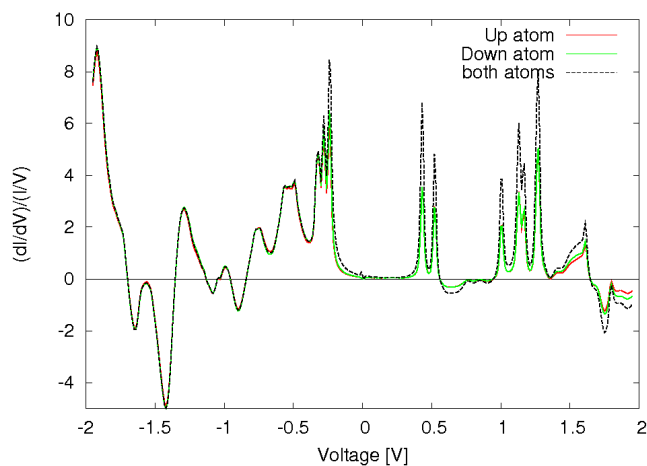
STM simulace, viz. obr. 6.14 a 6.15, se v hlavních rysech velice dobře shodují s experimentem, viz. kap. 3.2.3. V obsazených stavech nedochází k žádným změnám v závislosti na přiloženém napětí, vždy jsou vidět pouze Up atomy, a to jak u rekonstrukce  $p(2 \times 2)$ , tak u rekonstrukce  $c(4 \times 2)$ . V prázdných stavech jsou při vysokých napětích zvýrazněny místa vedle Up atomů v mezeře mezi dimerovými řadami u obou rekonstrukcí. To se shoduje se simulacemi rekonstrukce  $2 \times 1$ . Při nízkých kladných napětích však dochází ke zvýrazňování Down atomů. U rekonstrukce  $p(2 \times 2)$  je spíše zvýrazněna vazba mezi dimery, zatímco u rekonstrukce  $c(4 \times 2)$  jsou to již přímo pozice Down atomů. Tyto obrázky byly opět pořízeny v módu stálé výšky 5 Å nad Up atomem, protože je to výpočetně rychlejší. Při módu stálého proudu je nutné iterovat a proud počítat vícekrát, tak aby došlo ke shodě vypočítaného proudu s požadovanou hodnotou. Oba dva módy se však v zobrazování liší pouze v kontrastu, viz. obr. 6.16.



(a)



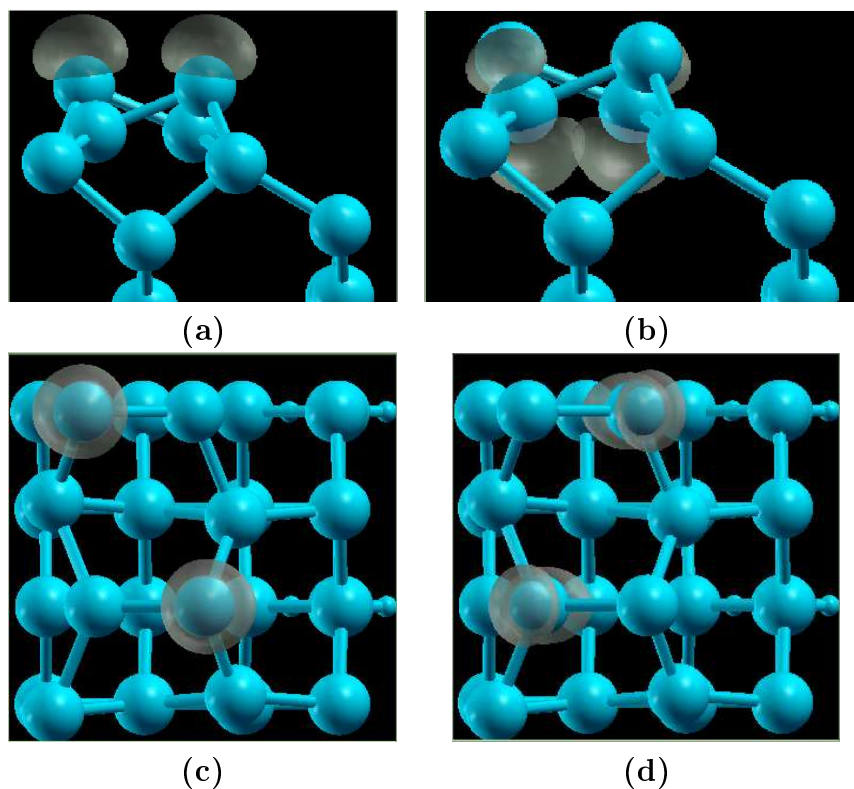
(b)



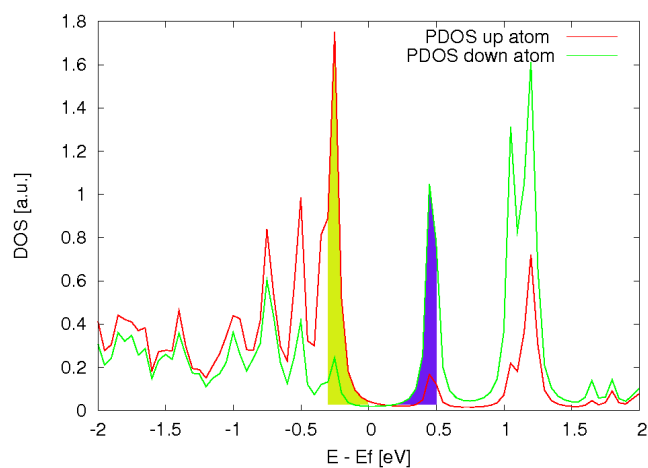
(c)

Obrázek 6.10: Rekonstrukce  $p(2 \times 2)$  (a) Hustota stavů (PDOS) pouze vybraných povrchových atomů. Stavů ležící v barevně zvýrazněných oblastech jsou vykresleny na obr. 6.11. (b) STS spektrum povrchových atomů, v teoretickém případě, kdyby proud tuneloval jen do jednoho vybraného atomu. (c) STS spektrum povrchového atomu, kdy proud tuneluje do celého vzorku. Čárkovaná křivka označená *Both atoms* v obrázcích (b) a (c) je vypočítána od příspěvků proudu od obou atomů a v podstatě simuluje průměrné STS spektrum.

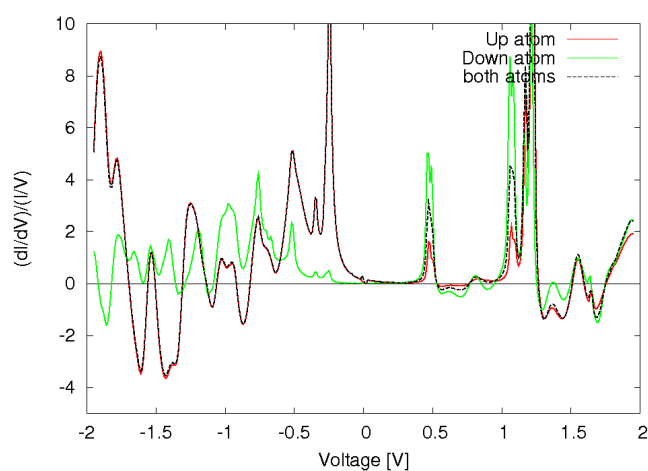




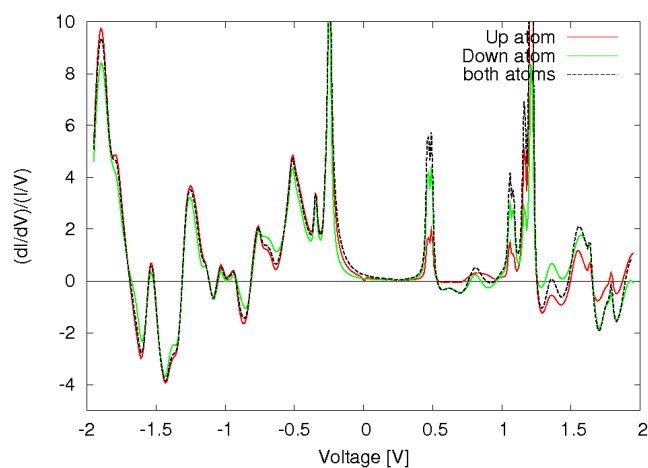
Obrázek 6.11: *Prostorové zobrazení stavů rekonstrukce  $p(2 \times 2)$  ležících v intervalu: (a) 0,3 eV pod Fermiho energií až po Fermiho energii, pohled z boku. (b) Od Fermiho energie až po 0,4 eV nad Fermiho energií, pohled z boku. (c) 0,3 eV pod Fermiho energií až po Fermiho energii, pohled z vrchu. (d) Od Fermiho energie až po 0,4 eV nad Fermiho energií, pohled z vrchu. Vykreslené intervaly energií jsou také zvýrazněny na hustotě stavů, viz. obr. 6.10. Jde o první nalezené stavy pod, resp. nad Fermiho energií.*



(a)

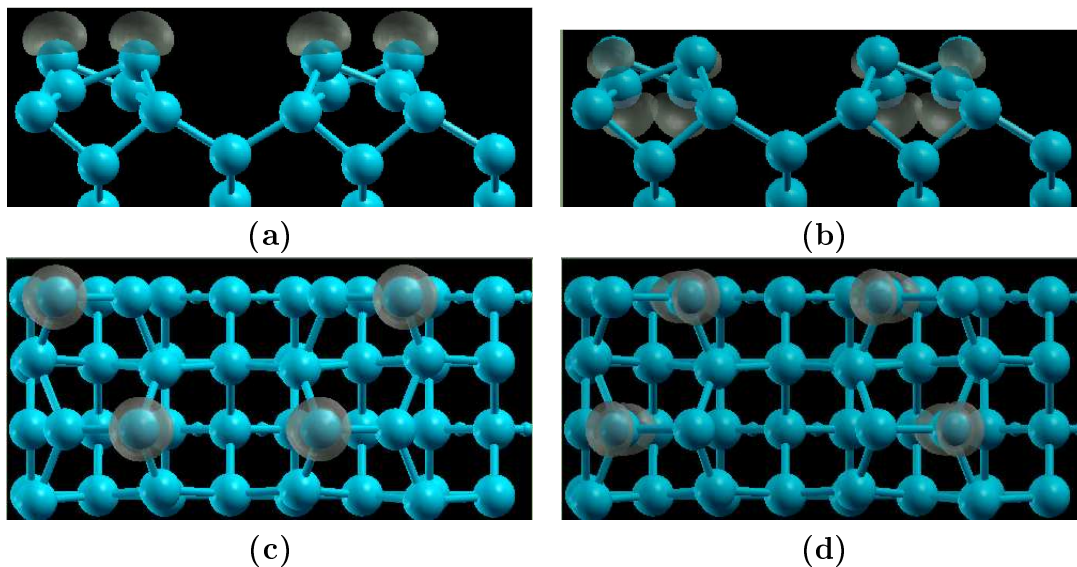


(b)

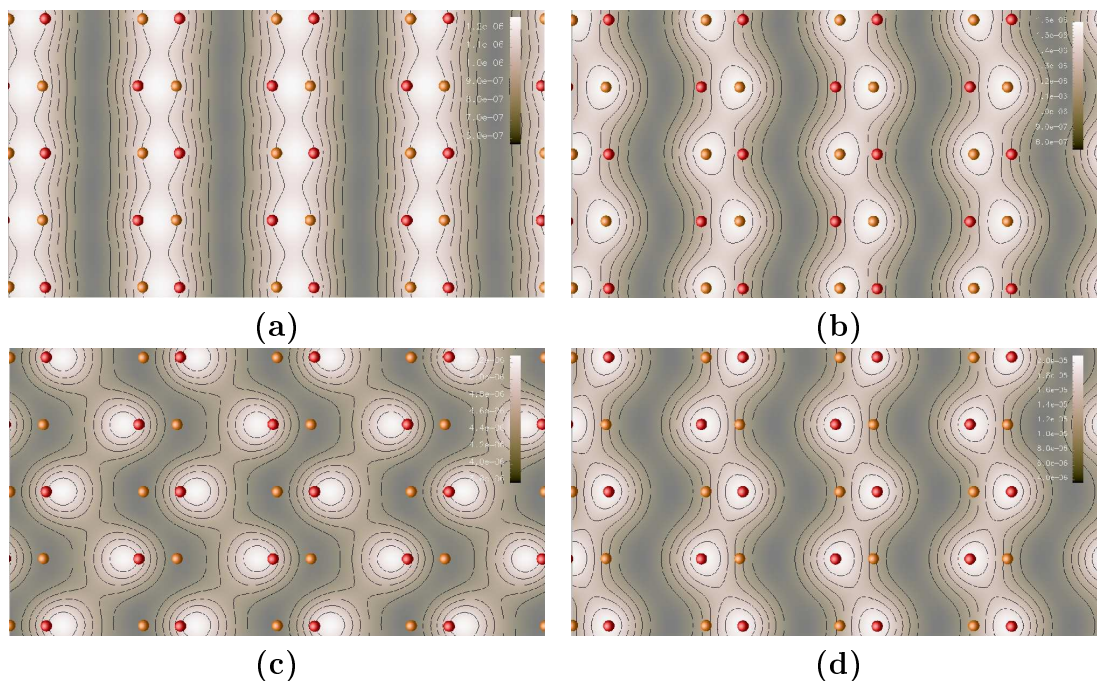


(c)

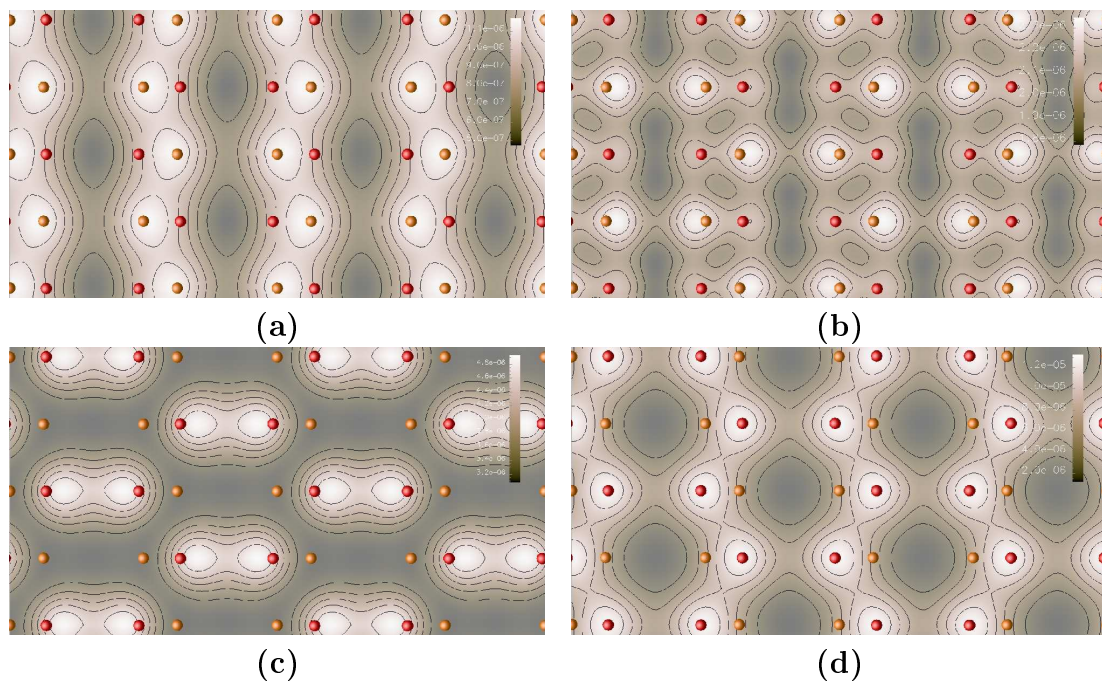
Obrázek 6.12: Rekonstrukce  $c(4 \times 2)$  (a) Hustota stavů (PDOS) pouze vybraných povrchových atomů. Stavů ležící v barevně zvýrazněných oblastech jsou vykreleny na obr. 6.8. (b) STS spektrum povrchových atomů, v teoretickém případě, kdyby proud tuneloval jen do jednoho vybraného atomu. (c) STS spektrum povrchového atomu, kdy proud tuneluje do celého vzorku. Čárkovaná křivka označená Both atoms v obrázcích (b) a (c) je vypočítána od příspěvků proudu od obou atomů a v podstatě simuluje průměrné STS spektrum.



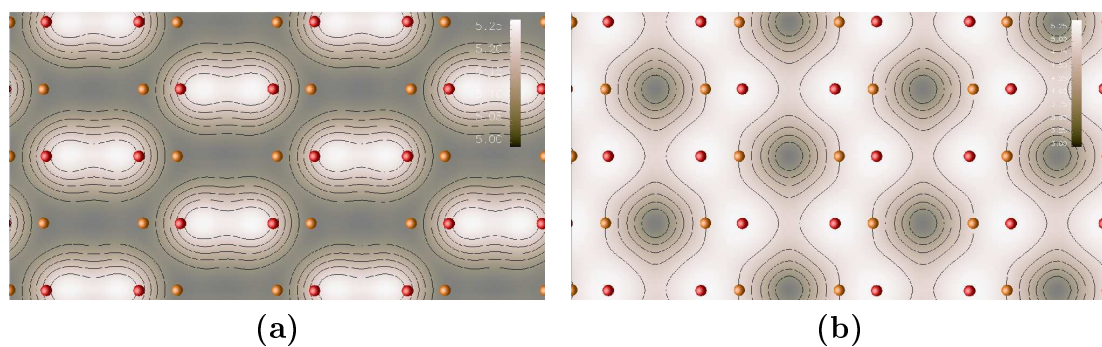
Obrázek 6.13: *Prostorové zobrazení stavů ležících v intervalu: (a) 0,3 eV pod Fermiho energií až po Fermiho energii, pohled z boku. (b) Od Fermiho energie až po 0,5 eV nad Fermiho energií, pohled z boku. (c) 0,3 eV pod Fermiho energií až po Fermiho energii, pohled z vrchu. (d) Od Fermiho energie až po 0,5 eV nad Fermiho energií, pohled z vrchu. Vykreslené intervaly energií jsou také zvýrazněny na hustotě stavů, viz. obr. 6.12. Jde o první nalezené stavy pod, resp. nad Fermiho energií.*



Obrázek 6.14: *STM obrázky rekonstrukce  $p(2 \times 2)$  při napětích (a) + 0,5 V, (b) + 1,0 V, (c) +1,5 V, (d) - 1,0 V. Up atomy jsou červené, Down atomy jsou oranžové.*



Obrázek 6.15: *STM obrázky rekonstrukce  $c(4 \times 2)$  při napětích (a) + 0,5 V, (b) + 1,0 V, (c) +1,5 V, (d) - 1,0 V. Up atomy jsou červené, Down atomy jsou oranžové.*



Obrázek 6.16: *STM obrázky rekonstrukce  $c(4 \times 2)$  pořízené módem konstantního proudu při napětích (a) + 1,5 V, (b) - 1,0 V. Up atomy jsou červené, Down atomy jsou oranžové. Proud byl ustálen na pozici Down atomu při vzdálenosti hrotu 5 Å nad nejvyšším bodem vzorku, tedy nad Up atomem.*

### 6.3.4 Předchozí výsledky

Při výpočtech prováděných Fireballem je nutné opatrně volit bázi, se kterou se výpočty provádí. Nedostatečná, nebo špatně vygenerovaná báze může mít za následek nesprávné výsledky, velké báze zase znatelně prodlužují výpočetní čas. Původně jsem prováděl výpočty pouze s *sp* bází. S *sp* bází vycházely odlišné výsledky nejen v geometrii rekonstrukcí, viz. tab. 6.2, ale hlavně i v hustotách stavů a v STM simulacích. Právě kvůli těmto výrazným rozdílům oproti experimentálním hodnotám jsem výpočty opakoval s bází *spd*.

Tabulka 6.2: *Původní výsledky rekonstrukcí povrchu Si (100) vypočítané pouze s sp bází.*

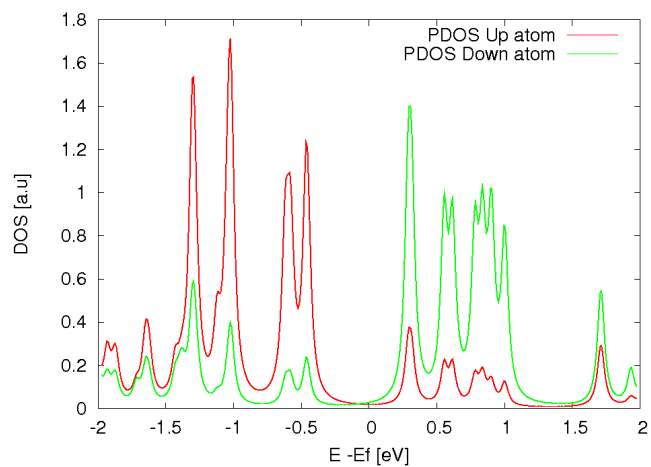
	$2 \times 1$	$p(2 \times 2)$	$c(4 \times 2)$
$\alpha [^\circ]$	18,3	19,4	18,9
$\Delta Z [\text{Å}]$	0,79	0,78	0,77
$d [\text{Å}]$	2,31	2,38	2,37
$E [\text{eV}]$	-873,90	-874,12	-874,17
$\Delta E [\text{eV}]$	0,27	0,05	0
$E_f [\text{eV}]$	-2,87	-3,34	-3,37

$\alpha$  označuje úhel náklonu,  $\Delta Z$  je výškový rozdíl mezi Up a Down atomem.  $d$  je délka vazby mezi dimery při  $a = 5,48 \text{ Å}$  (ve skutečnosti by tyto vazby byly o dvě setiny Å kratší).  $E$  je celková energie struktury vztažená na buňku  $1 \times 1$ .  $\Delta E$  je rozdíl mezi energiemi rekonstrukcí vztažený na buňku  $1 \times 1$ , za nulovou energii byla položena rekonstrukce  $c(4 \times 2)$ .  $E_f$  je Fermiho energie.

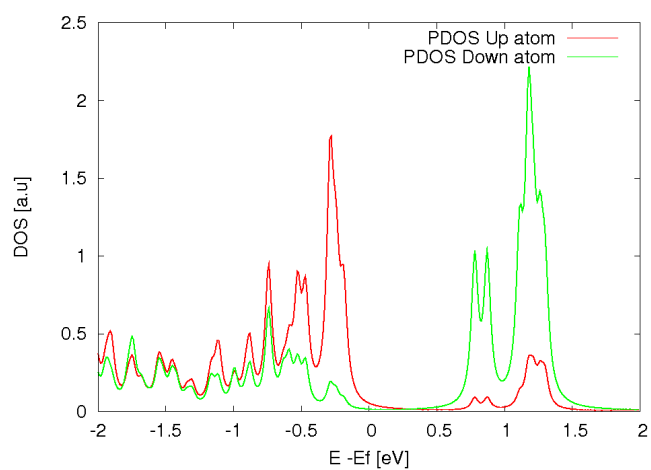
Z tabulky . 6.2 je vidět, že úhly náklonu sice odpovídají daleko lépe experimentální hodnotě  $19^\circ$  než u rekonstrukcí vypočtených s *spd* bází, ale je zde daleko větší energetický rozdíl mezi jednotlivými rekonstrukcemi. Také Fermiho energie se velmi změnila. Výškový rozdíl mezi dimery a délka vazby mezi dimery však zůstaly téměř shodné s konečnými výsledky počítanými s *spd* bází, viz. tab. 6.1.

Větší rozdíly lze pozorovat v hustotách stavů pro jednotlivé rekonstrukce, viz. obr. 6.17. Na obrázcích hustot stavů je vidět, že u rekonstrukce  $2 \times 1$  došlo ke zúžení zakázaného pásu. V prázdných stavech již vůbec nelze rozeznat 2 oddělené píky, ale je zde množství píků mezi energiemi 0,2 až 1,1 eV nad Fermiho energií. Další pík je situovaný na energii 1,7 eV, ale je daleko menší než předchozí píky. V obsazených stavech došlo k ještě většímu rozdělení píků, než při počítání s *spd* bází. To u rekonstrukce  $p(2 \times 2)$  jsou již dva píky v prázdných stavech tak jak bylo pozorováno v experimentu, jsou ale situovány na energiích 0,8 a 1,3 eV. Pík v obsazených stavech je potom na hodnotě 0,3 eV pod Fermiho energií. Toto rozdělení, až na posunutí Fermiho energie na horní hranici valenčního pásu, je celkem podobné, tomu, co bylo vypočítáno s *spd* bází, ale je zde patrný daleko větší zakázaný pás, kolem 0,6 eV. Zakázaný pás je také zvětšený u rekonstrukce  $c(4 \times 2)$ , ale na rozdíl od rekonstrukce  $p(2 \times 2)$  se první pík v prázdných stavech téměř ztrácí. I u rekonstrukce  $c(4 \times 2)$  byla posunuta Fermiho energie na horní hranici valenčního pásu.

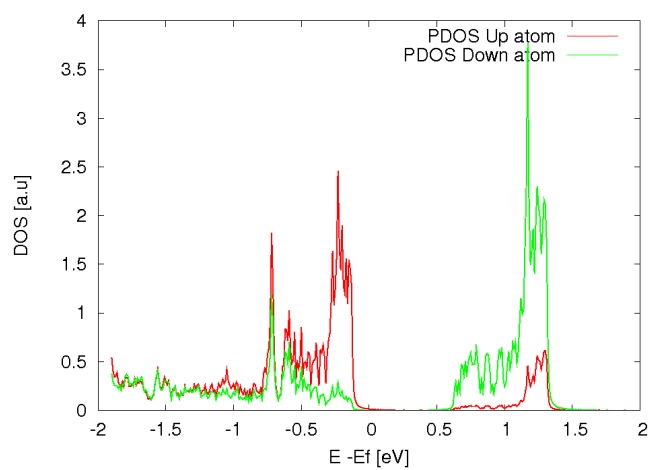
Některé STM simulace provedené s *sp* bází jsou zobrazeny na obr. 6.18. Na simulovaných STM mapách lze pozorovat, že při nízkých napětích v prázdných



(a)

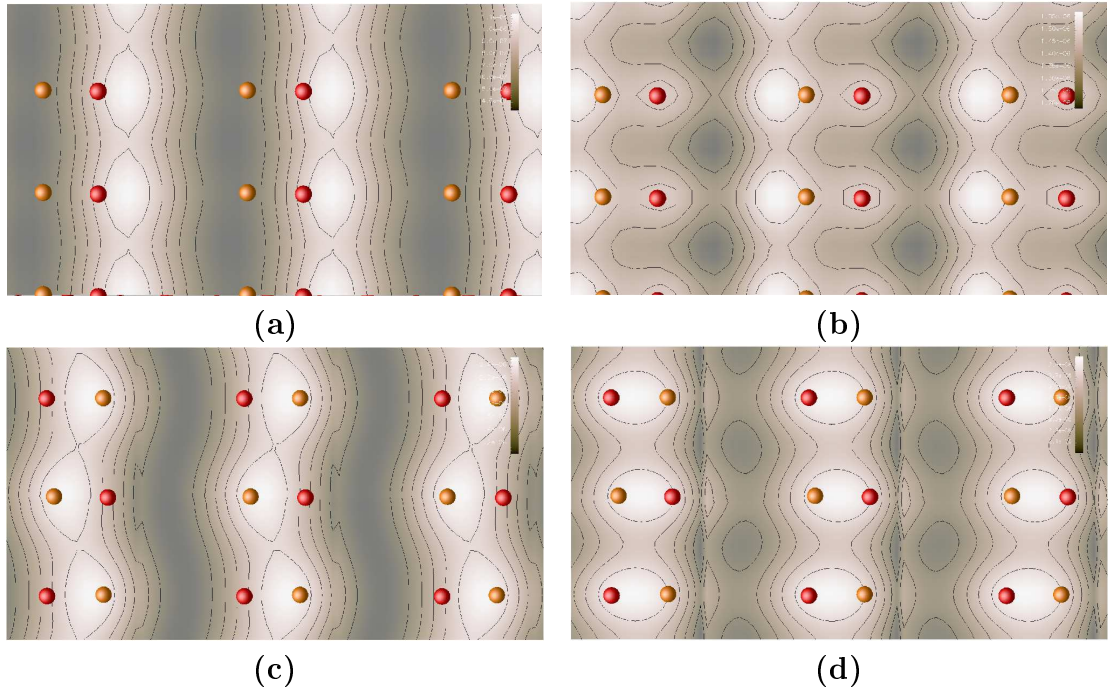


(b)



(c)

Obrázek 6.17: *Hustoty stavů počítané s  $sp$  bází pro rekonstrukce: (a)  $2 \times 1$ , (b)  $p(2 \times 2)$ , (c)  $c(4 \times 2)$ .*

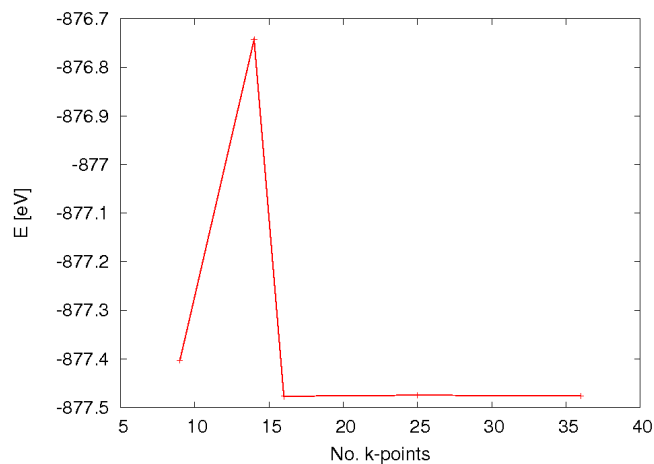


Obrázek 6.18: STM obrázky rekonstrukcí při použití  $sp$  báze: **(a)** Rekonstrukce  $2 \times 1$ , napětí  $+ 0,5$  V. **(b)** Rekonstrukce  $2 \times 1$ , napětí  $+ 1,5$  V. **(c)** Rekonstrukce  $p(2 \times 2)$ , napětí  $+ 1,0$  V. **(d)** Rekonstrukce  $p(2 \times 2)$ , napětí  $+ 1,5$  V. Up atomy jsou červené, Down atomy jsou oranžové.

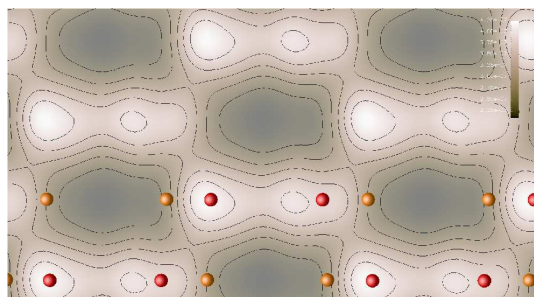
stavech se rekonstrukce  $2 \times 1$  chová stejně jako s  $spd$  bází, tedy jsou vidět Up atomy, ale při vysokých napětích jsou zobrazena místa mezi dimerovými řadami s hlavní intenzitou u Down atomu. U rekonstrukce  $p(2 \times 2)$  potom vlivem posutí Fermiho energie a změnám v hustotě stavů, došlo k tomu, že STM mapa při napětí  $+1,0$  V počítaná s  $sp$  bází je sice totožná s mapou při téměř napětí počítanou s  $spd$  bází, ale mapa počítaná s napětím  $+1,5$  V s  $sp$  bází je spíše podobná mapě počítané při  $+0,5$  V s  $spd$  bází. STM mapy obou rekonstrukcí v záporných napětích se však nezměnily, vždy jsou vidět Up atomy, nezávisle na přiloženém napětí. STM mapy rekonstrukce  $c(4 \times 2)$  s  $sp$  bází jsem spočítal chybně, proto je zde neuvádím.

Dalším důležitým faktorem pro správné zoptimalizování struktury, výpočty hustot stavů, STM a STS simulací je správná aproximace BZ. Tu je při numerických výpočtech nutno navzorkovat diskretními  $k$ -body, jak jsem uvedl již výše. Počet  $k$ -bodů je nutné volit opatrně. Nízký počet  $k$ -bodů vede ke špatnému zoptimalizování struktury, vysoký počet  $k$ -bodů prodlužuje výpočetní čas, v hustotě stavů potom mohou vznikat další píky, které nejsou v experimentu vidět. Závislost optimalizace na počtu  $k$ -bodů lze vidět, na obr. 6.19, kde je zobrazena celková energie rekonstrukce  $2 \times 1$ , optimalizované s  $sp$  bází, v závislosti na počtu  $k$ -bodů. Své konečné výpočty s bází  $spd$  jsem optimalizoval s 8  $k$ -body pro buňku  $4 \times 2$ , resp. se 16- $k$  body pro buňku  $2 \times 2$ , resp. se 32  $k$ -body pro buňku  $2 \times 1$ . Důkazem dobré optimalizace bylo, že energetický rozdíl pro rekonstrukci  $c(4 \times 2)$  při optimalizaci s 8  $k$ -body a se 36- $k$  body byl pouze 0,04 eV. Zároveň rozdíl v polohách atomů mezi oběma rekonstrukcemi byl dokonce menší, než  $10^{-5}$  Å. Se 36

k-body se však v hustotách stavů objevovali další píky, které nebylo možné vidět v experimentu. Tyto píky se také vyskytovaly i v STS křivkách, viz obr. 6.21.



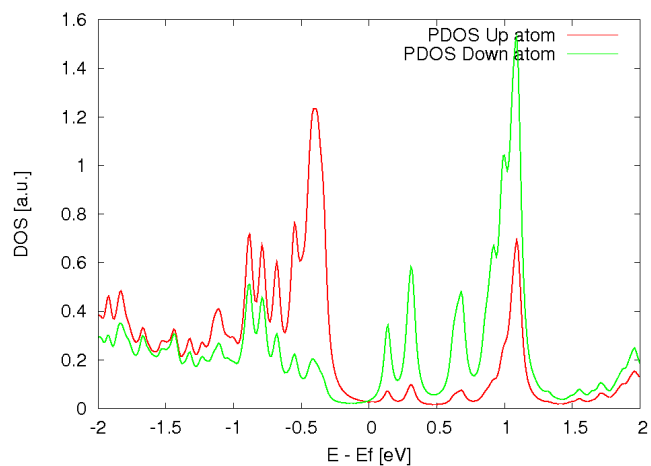
Obrázek 6.19: Závislost optimalizace na počtu  $k$ -bodů (No.  $k$ -points) pro rekonstrukci  $2 \times 1$  s  $sp$  bází. Na osu  $y$  je vynesena celková energie zoptimalizovaného vzorku.



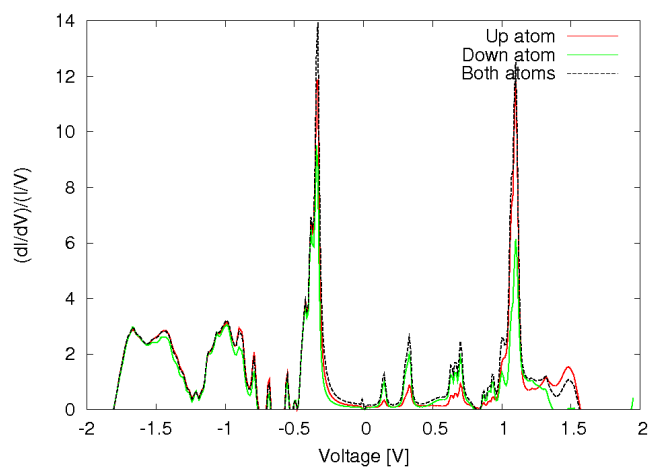
Obrázek 6.20: STM mapa rekonstrukce  $c(4 \times 2)$  vypočítaná pouze s 8  $k$ -body při napětí  $+ 1,5$  V.

Pro simulaci STM map však bylo nutné použít 36  $k$ -bodů, protože 8  $k$ -bodů vedlo k nesymetrickým STM mapám, příklad uvádím na STM mapě rekonstrukce  $c(4 \times 2)$ , viz. obr. 6.20.





(a)



(b)

Obrázek 6.21: Rekonstrukce  $c(4 \times 2)$  optimalizace s 36  $k$ -body: **(a)** Hustota stavů (PDOS) pouze vybraných povrchových atomů. **(b)** STS spektrum povrchových atomů, kdy proud tuneluje do celého vzorku. Čárkovaná křivka označená *Both atoms* je vypočítána od příspěvků proudu od obou atomů a v podstatě simuluje průměrné STS spektrum.

# Závěr

V první kapitole jsem se popsal *ab-initio* metody řešení kvantově mechanických problémů, obzvláště potom metodu funkcionálu hustoty. Metodu výpočtu, kterou používá program Fireball jsem se snažil popsat v kapitole 5.1.

Z mnou vypočtených pásových struktur a hustot stavů vyplývá, že aproximace aplikované v programu Fireball mají za následek jisté zkreslení elektronové struktury. Konkrétně jde o zmenšení rozestupů píků v hustotách stavů a o zúžení zakázaného pásu u rekonstrukcí povrchu Si (100). U bulku křemíku lze však pozorovat zvětšení zakázaného pásu.

Geometrické výsledky struktury se sice v určitých ohledech liší od předchozích publikovaných výsledků, ale mezi publikovanými výsledky lze také nalézt tyto odlišnosti přibližně stejné velikosti.

Rozdíly celkových energií rekonstrukcí povrchu Si (100) vypočítaných Fireballem jsou sice kvalitativně dobře, kvantitativně jsou však větší, než rozdíly počítané bez použití pseudopotenciálů.

Značnější rozdíly mezi mnou vypočítanou rekonstrukcí  $2 \times 1$  a experimentálními daty této rekonstrukce jsou diskutovány v kapitole 6.3.2.

Vypočítané STM simulace pro rekonstrukci  $2 \times 1$  nelze porovnat s experimentem kvůli rychlému překlápění dimerů, podrobnější diskuse je v kapitole 6.3.2. STM simulace pro rekonstrukce  $p(2 \times 2)$  a  $c(4 \times 2)$  jsou v dobré shodě s experimentálními mapami.

Simulace STS spekter jsou stále předmětem výzkumu.

Námětem pro další práci jsou stále nedoladěné STS simulace, dále pak STM simulace překlápějících se dimerů u rekonstrukce  $2 \times 1$ .

# Seznam použité literatury

- [1] W. KOCH, M. C. HOLTHAUSEN , *A Chemist Guide to Density Functional Theory*. 2nd ed. Germany: Willey-VCH, 2001. ISBN 3-527-60004-3.
- [2] R. DRONSKOWSKI , *Computational Chemistry of Solid States*. 1st ed. Germany: Willey-VCH, 2005. ISBN 3-527-31410-5.
- [3] CH. J. CRAMER , *Essentials of Computational Chemistry: Theories and Models*. 2nd. ed. Great Britain: Willey-VCH, 2004. ISBN 0-470-09182-7.
- [4] L. SKÁLA , *Kvantová teorie molekul*. 1. vydání. Praha: Karolinum, 1995.
- [5] [www.fireball-dft.org](http://www.fireball-dft.org)
- [6] D. R. HAMMAN, M. SCHÜLTER, C. CHIANG , *Norm-Conserving Pseudopotentials*. Phys. Rev. Lett. 43. 1494-1497 (1979)
- [7] E. MEYER, H. J. HUG, R. BENNEWITZ , *Scanning Probe Microscopy: The Lab on a Tip*. 1st ed. Berlin: Springer, 2004. ISBN 3-540-43180-2.
- [8] C. J. CHEN , *Introduction to Scanning Tunneling Microscopy*. 2nd ed. USA: Oxford University Press, 1993. ISBN 0195071506.
- [9] N. W. ASHCROFT, N. D. MERMIN , *Solid State Physics*. 2nd ed. USA: Thomson-Learing, 1976. ISBN 0-03-083993-9.
- [10] R. M. MARTIN , *Electronic Structure: Basic Theory and Practical Methods* 1st ed. Great Britain: Cambridge University Press, 2004. ISBN 0-521-78285-6
- [11] P. HOFMANN , *Solid State Physics: An Introduction*. 1st ed. Germany: Willey-VCH, 2008. ISBN 978-3-527-40861-0.
- [12] CH. KITTEL , *Úvod do fyziky pevných látek*. 1. vydání. Praha: Academia, 1985.
- [13] A. ZANGWILL , *Physics At Surfaces*. 1st ed. USA: Cambridge University Press, 1988. ISBN 0-521-34752-1.
- [14] I. IVANOV, A. MAZUR, J. POLLMANN , *The Ideal (111), (110) and (100) Surfaces of Si, Ge and GaAs; Comparison of their electronic structure*. Surf. Sci. 92 (1980) p. 365-384.
- [15] M. HORTAMANI , *Theory of Adsorption, Diffusion and Spinpolarization of Mn on Si(001) and Si(111) Substrates*. Thesis in the Faculty pf Physik at Freie Universität Berlin.
- [16] J. DABROWSKI, M. SCHEFFLER , *Self-consistent study of the electronic and structural properties of the clean Si(001)(2 x 1) surface*, App. Surf. Sci. 56-58 (1992) 15-19.
- [17] A. GROSS , *Theoretical Surface Science: A Microscopic Perspective*. 2nd ed. Germany: Springer, 2009. ISBN 0-521-34752-1.

- [18] K. HATA, Y. SHIBATA, H. CHIGEKAWA , *Fine electronic structure of the buckled dimers of Si (100) elucidated by atomically resolved scanning tunneling spectroscopy and bias-dependent imaging*, Phys. Rev. B. 64 (2001) 235310.
- [19] K. HATA, Y. SHIBATA, H. CHIGEKAWA , *Reinterpretation of the scanning tunneling microscopy images of Si(100)-(2x1) dimers*, Phys. Rev. B. 60 (1999) 8164.
- [20] R. I. G. UHRBERG, G. V. HANSSON, J. M. NICHOLLS, S. A. FLODSTRÖM , *Experimental studies of the dangling- and dimer-bond-related surface electron bandson Si(100) (2x1)*, Phys. Rev. B. 24 (1981) 4686.
- [21] J. J. BOLAND , *Evidence of Pairing and Its Role in the Recombinative Desorption of Hydrogen from the Si(100)-2x1 Surface*, Phys. Rev. Let. 67 (1991) 1539.
- [22] W. KAMIŃSKY, L. JURCZYŠZYN , *Theoretical study of the structural properties of the Si(001)-c(4x2) surface and the formation of its STM images*, Surf. Sci. 566 - 568 (2004) p. 29 - 34.
- [23] G.S.HWANG , *A channel for dimer flipping on the Si(001) surface* , Surf. Sci. 465 (2000) p. L789 - L793.
- [24] Ó. PAZ ,A.J.R. DA SILVA, J.J.SÁENZ, E. ARTACHO , *Electron correlation in the Si(1 0 0) surface* , Surf. Sci. 482 (2001) p. 458 - 463.
- [25] A. RAMSTAD, G. BROCKS. P.J.KELLY , *Theoretical study of the Si(100) surface reconstruction* ,Phys. Rev. B .51.(1995) 14504.
- [26] J. P. LEWIS, K. R. GLAESEMAN, G. A. VOTH, J. FRITSCH, A. A. DEMKOV, J. ORTEGA, O. F. SANKEY , *Further developments in the local-orbital density-functional-theory tight-binding method*, Phys. Rev. B. 64.(2001) 195103.
- [27] W. MATTHEW, C.FOULKES , *Tight-binding models and density-functional theory*, Phys. Rev. B. 39.(1989) 12520.
- [28] A. P. HORSFIELD , *Efficient ab initio tight binding*, Phys. Rev. B. 56.(1997) 6594.
- [29] P. JELÍNEK, H. WANG, J. P. LEWIS, O. F. SANKEY, J. ORTEGA , *Multi-center aproach to the exchange/correlation interactions in ab initio tight-binding methods*, Phys. Rev. B. 71.(2005) 235101.
- [30] J. M. BLANCO, F. FLOREZ, R. PÉREZ , *STM-theory: Image potential, chemistry and surface relaxation*, Progress in Surface Science 81.(2006) p. 403-443.

# Seznam tabulek

- 1.1 *Reálné kulové funkce*, tabulka převzata od L. Skaly [4]
- 1.1 *Radiální funkce pro vodíkpodobný atom*, tabulka převzata od L. Skaly [4]
- 1.3 *Vztahy mezi hlavním kvantovým číslem  $n$  a efektivním kvantovým číslem  $n^*$* , tabulka převzata od L. Skaly [4]
- 3.1 *Porovnání rekonstrukcí povrchu Si (100)*. Údaje převzaty od M. Hortamani [15] a W. Kamińskiho a L. Jurczyszyna [22]
- 6.1 *Konečné výsledky rekonstrukcí povrchu Si (100)*.
- 6.2 *Původní výsledky rekonstrukcí povrchu Si (100) vypočítané pouze s  $sp$  bází*.

# Seznam použitých zkratk

BZ	První Brillouinova zóna.
DFT	Teorie funkcionalu hustoty ( <i>Density Functional Theory</i> ).
DOS	Hustota stavů ( <i>Density Of States</i> ).
GGA	Metoda gradientní aproximace ( <i>Generalized Gradient Approximation</i> ), metoda výpočtu Excitačně-Korelační energie v rámci teorie funkcionalu hustoty.
GTO	Gaussovské funkce ( <i>Gaussian Type Orbitals</i> ), jeden z typů orbitalů.
LCAO	Lineární kombinace atomových orbitalů ( <i>Linear Combination of Atomic Orbitals</i> ).
LDA	Metoda lokální aproximace ( <i>Local Density Approximation</i> ), metoda výpočtu Excitačně-Korelační energie v rámci teorie funkcionalu hustoty.
LDOS	Lokální hustota stavů ( <i>Local Density Of States</i> ).
PDOS	Částečná hustota stavů ( <i>Partial Density Of States</i> ), tj. hustota stavů připadající na jeden atom.
S-C	<i>Self-consistent</i> , vlastnost výpočtu elektronové struktury. Vysvětleno v kapitole 5.1.
STM	Skenovací tunelovací mikroskopie ( <i>Scanning Tunneling Microscopy</i> ).
STO	Slaterovy orbitály ( <i>Slater Type Orbitals</i> ).
STS	Skenovací tunelovací spektroskopie ( <i>Scanning Tunneling Spectroscopy</i> ).