MATEMATICKO − FYZIKÁLNÍ FAKULTA
UNIVERZITA KARLOVA
KATEDRA ELEKTRONIKY A VAKUOVÉ FYZIKY

Diplomová práce

Martin Setvín

Studium adsorpce kovů na povrchu Si(111) 7×7 pomocí STM

Katedra elektroniky a vakuové fyziky

Vedoucí diplomové práce: Doc. RNDr. Ivan Ošťádal, CSc.
Konzultant: Doc. RNDr. Pavel Sobotík, CSc.

Studijní program: Fyzika povrchů a ionizovaných prostředí

Děkuji všem zaměstnancům katedry elektroniky a vakuové fyziky, zejména pak svému vedoucímu Doc. RNDr. Ivanu Ošťádalovi, CSc., konzultantu Doc. RNDr. Pavlu Sobotíkovi, CSc. a RNDr. Pavlu Kocánovi, PhD. za pomoc, kterou mi během studia poskytovali, a za čas, který mi obětovali. Děkuji Ing. Maclovi za pomoc s experimentální metodou SEM.

Prohlašuji, že jsem práci vypracoval samostatně a použil pouze uvedené literatury. Souhlasím se zapůjčováním této práce.

V Praze dne Martin Setvín

Abstrakt:

Název práce: *Studium adsorpce kovů na povrchu Si(111)-7×7 pomocí STM*
Autor: *Martin Setvín*
Katedra (ústav): *Katedra elektroniky a vakuové fyziky (MFF UK)*
Vedoucí diplomové práce: *Doc. RNDr. Ivan Ošťádal, CSc.*
e-mail vedoucího: *Ivan.Ostadal@mff.cuni.cz*

Abstrakt:

Cílem práce je studium přeskoků jednoho atomu stříbra mezi adsorpčními pozicemi uvnitř půlcely povrchu Si(111) rekonstrukce 7×7. Z jejich studia je možné určit aktivační energie a frekvenční prefaktory pro přeskoky mezi jednotlivými pozicemi. V rámci přípravy experimentu bylo nutné upravit nízkoteplotní STM (Scanning Tunelling Microscope). Upraven byl zejména systém chlazení vzorku a inerciální motor sloužící pro hrubé přiblížení vzorku ke hrotu. Dále byly zlepšeny vakuové vlastnosti aparatury. Bylo dosaženo výrazného pokroku v metodice přípravy leptaných wolframových hrotů pro STM a dalšího zacházení s nimi. Pozornost byla věnována především vlivu autoemise na hrot. V komoře nízkoteplotního STM se nepodařilo vytvořit rekonstrukci 7×7 - povrch potřebný pro studium adsorpčních pozic. Důvodem je pravděpodobně nedostatečné odplynění vzorku. Tato práce obsahuje podrobný teoretický rozbor problému určování aktivačních energií a frekvenčních prefaktorů. Jsou zde popsány výsledky testu metody studia přeskoků atomů pomocí šumu tunelového proudu.

Klíčová slova: *Povrchová difúze, STM, Si(111)-7×7, hroty*

Abstract:

Title: *STM studies of metal adsorption positions on S i(111)-7×7*
Author: *Martin Setvin*
Department: *The Departement of Electronics and Vacuum Physics (Charles University, faculty of mathematics and physics)*
Supervisor: *Doc. RNDr. Ivan Ošťádal, CSc.*
Supervisor's e-mail address: *Ivan.Ostadal@mff.cuni.cz*

Abstract:

The work is focused on studying of a single silver adatom hopping inside a half unit cell of Si(111)-7×7 reconstruction. It is possible to estimate activation energies and frequency prefactors for hops between particular adsorption sites. It was necessary to make fundamental modifications on a low temperature STM as a part of the work. The modificaations have been made on top of a sample cooling system and on inertial motor for coarse approach of the sample to a tip. The vacuum properties of the STM chamber have been improved. A considerable progress in technology of electrochemically etched tungsten tip preparation has been achieved. Further treatement of the tips has been studied with accent on field emission effect on the tip apex. The 7×7 reconstruction could not be prepared inside the vacuum chamber. Reason is probably a poor degassing of the sample. Further planned experiments could not be performed so far. This thesis contains detailed theoretical analysis of the studying of adsorption sites. The tests of time dependent tunelling spectroscopy method are described in results.

Keywords: *Surface diffusion, STM, Si(111)-7×7, tips*

Obsah

1. Úvod **6**

2. Teoretická část **8**
2.1 Technika STM 8
2.1.1 Fyzikální princip STM 8
2.1.2 Realizace, topografické módy 8
2.1.3 Tunelová spektroskopie 10
2.2 Povrchová difúze 11
2.2.1 Základní parametry povrchové difúze 12
2.2.2 Určování základních parametrů difúze 12
2.2.3 Měření dvoustavových fluktuací 14
2.2.4 Vliv hrotu na měření 14
2.3 Povrch Si(111) 7×7 15
2.3.1 Popis rekonstrukce 15
2.3.2 Příprava rekonstruovaného povrchu 16
2.3.3 Adsorpce kovů 16
2.4 Autoemise, Fowler-Nordheimova formule 17

3. Experimentální část **20**
3.1 Vakuová aparatura 20
3.1.1 Vakuové schéma 20
3.1.2 Systém s magnetickým tlumením a sublimační vývěvou 21
3.1.3 Chlazení vzorku 22
3.2 Popis měřicího systému 25
3.2.1 Měřicí hlava 25
3.2.2 Vypařovadlo na kovy 26
3.3 Wolframové hroty pro STM 27
3.3.1 Princip leptání wolframových hrotů 28
3.3.2 Metody vypnutí leptacího napětí 29
3.3.3 Metody čištění hrotu 30
3.3.4 Vliv autoemise na hrot 30

4. Konstrukční část **31**
4.1 Obvod pro korekci teplotního driftu vzorku 31
4.2 Vakuové testy aparatury 31
4.3 Úpravy inerciálního posuvu 32
4.4 Chlazení vzorku 34
4.5 Posuvná clonka 38

5. Výsledky **39**
5.1. Výsledky studia hrotů 39
5.1.1. Získané poloměry křivosti hrotů 39
5.1.2. Jednoduchý vztah poloměru křivosti a autoemise 40
5.1.3. Teroetický popis hrotu 41
5.1.4. Odstranění nečistot pomocí autoemise 42
5.1.5. Mezní autoemisní proud 43

5.1.6. Fluktuace autoemisního proudu 46
5.2. Výsledky studia povrchové difúze 49
5.2.1. Příprava rekonstrukce 49
5.2.2. Test dvoustavových fluktuací 50

6. Závěr 52
6.1. Shrnutí konstrukčních úprav na mikroskopu 52
6.2. Závěr ze studia hrotů 52
6.3. Závěr ze studia povrchové difúze 52

7. Literatura 53

8. Přílohy, dodatky 55
8.1 Kalibrace žíhání křemíkových vzorků 55
8.2 Obvod pro korekci teplotního driftu 57
8.3 Chemické metody úpravy povrchů 59
8.3.1 Elektrochemické leštění bronzu 59
8.3.2 Elektrolytické chromování 59

1. Úvod

Studiu tenkých vrstev a jejich vlastností je v posledních desetiletí věnováno stále více pozornosti. Tenké vrstvy mohou mít zajímavé fyzikální a chemické vlastnosti, naprosto odlišné od vlastností objemového materiálu. Jedná se zejména o mechanickou odolnost (tvrdost, adhezi) vrstvy, její elektrické vlastnosti (použití zejména v mikroelektronice), optické vlastnosti (polovodičové lasery, filtry optického záření) nebo o katalytické účinky povrchu. V primárním výzkumu souvisejícím s mikroelektronikou je v poslední době snaha o vytváření nanoobjektů na rekonstruovaných površích (kvantové dráty a kvantové tečky).

Při růstu takových nanostruktur je klíčovým procesem adsorpce a difúze atomů po povrchu. Ty jsou výrazně ovlivněny zejména teplotou a povrchovou strukturou podložky, na které k růstu dochází. Ideální metodou pro studium povrchové difúze je STM – Scanning Tunelling Microscopy. Jedná se o nedestruktivní metodu použitelnou na vodivých površích (kovy a polovodiče). Jako jediná z používaných metod je schopná poskytnout lokální obraz povrchu, respektive hustoty elektronových stavů na povrchu, a to s atomárním rozlišením. Umožňuje sledovat pohyb jednoho konkrétního atomu po povrchu a z délky jeho pobytu v jednotlivých adsorpčních pozicích určit průběh povrchového potenciálu, ve kterém se zkoumaný atom pohybuje. S těmito informacemi je pak možné matematicky modelovat růstové procesy a předpovídat tvar výsledných struktur.

Úkoly diplomové práce:

1. Nalézt optimální teplotní interval pro studium adsorpčních pozic v půlcelách rekonstruovaného povrchu Si(111) 7×7 pro atomy Si.
2. Lokalizovat adsorpční pozice v půlcelách rekonstrukce a studovat přeskoky atomů Ag mezi adsorpčními místy.
3. Podle výsledků experimentů se pokusit o stanovení aktivačních energií a frekvenčního faktoru pro přeskoky daného atomu kovu mezi adsorpčními pozicemi nebo o studium obsazování půlcely při nukleaci a růstu ostrůvku.

Cílem diplomové práce je určit základní parametry difúze jednoho atomu Ag nebo jiného kovu uvnitř jedné půlcely rekonstrukce 7×7 na povrchu Si(111). Tento konkrétní povrch byl zvolen zejména kvůli své stabilitě a unikátním vlastnostem při adsorpci kovů. Stříbro je jedním z prvků, které s tímto povrchem za daných okolností chemicky nereagují a lze ho tedy snadno odstranit. Dále má jednoduchou elektronovou struktura (1 vazebný elektron $5s^1$), díky níž ho lze pomocí STM snadno lokalizovat. Tento experiment také logicky navazuje na práci, která byla vykonána v rámci skupiny tenkých vrstev v minulých letech. Příslušná data dosud nebyla nikým publikována.

Aktivační energie pro přeskoky mezi jednotlivými adsorpčními pozicemi uvnitř půlcel rekonstrukce 7×7 jsou nízké (v řádu 0,1 eV). Díky tomu je za pokojové teploty frekvence přeskoků příliš velká na to, aby bylo možné ji studovat pomocí STM (sejmutí jednoho STM obrázku trvá řádově minutu). Aby bylo možné jednotlivé přeskoky sledovat, je třeba povrch Si ochladit. Na KEVF je k dispozici nízkoteplotní STM chlazený kapalným dusíkem. Tento přístroj byl zkonstruován v průběhu diplomové a disertační práce Tomáše Jarolímka. Nikdy na něm nebyly prováděny experimenty na povrchu křemíku. Také nebyl dosud použit k měření za nízkých teplot.

Zmíněné STM díky velké konstrukční náročnosti a značně omezenému rozměru vakuové komory nemá možnost výměny hrotu ani vzorku bez zavzdušnění celé aparatury. Z těchto důvodů bylo v rámci této práce věnováno značné úsilí přípravě kvalitních STM hrotů a následné manipulaci s nimi.

V teoretické části diplomové práce jsou stručně popsány fyzikální jevy související se zadanou problematikou a je zde shrnuta současná úroveň poznání v oblasti adsorpce atomů kovů na povrchu Si(111)- 7×7. V experimentální části jsou popsána konkrétní použitá zařízení. V konstrukční části jsou popsány úpravy, které byly provedeny na aparatuře. Kapitola výsledky se skládá zčásti o studiu hrotů a zčásti o studiu povrchové difúze. V rámci přípravy experimentu bylo třeba provést řadu pomocných měření a testů. Získané poznatky jsou shrnuty v dodatcích.

2. Teoretická část

2.1 Technika STM

2.1.1 Fyzikální princip STM

STM (Scanning Tunneling Microscopy, řádkovací tunelová mikroskopie) [1] je metoda založená na měření tunelového proudu mezi vzorkem, který tvoří jednu elektrodu, a druhou elektrodou ve tvaru velmi ostrého hrotu. Hrot je v průběhu měření od vzorku vzdálen pouhých několik desetin až jednotek nanometrů. Pokud za těchto podmínek přiložíme mezi vzorek a hrot napětí V (v řádu desetin až jednotek voltů), poteče mezi nimi tunelový proud, pro který lze napsat zjednodušený vztah [2]

$$I = VC(V)\exp(-2\kappa_0 d), \qquad (1)$$

kde C(V) je parametr podrobněji popsaný v kapitole 2.1.3, d je vzdálenost hrotu od povrchu (šířka tunelové bariéry) a

$$\kappa_0 = \frac{\sqrt{2m_e\Phi}}{\hbar}, \qquad (2)$$

kde m_e je hmotnost elektronu, Φ je střední výška tunelové bariéry.

STM obraz je získán tak, že se pohybuje hrotem v rovině rovnoběžné se vzorkem a z velikosti tunelového proudu je určen reliéf povrchu.

Velikost tunelového proudu exponenciálně klesá se vzdáleností elektrod - vzorec (1). Pokud má hrot tvar kuželu zakončeného jediným atomem, prochází naprostá většina tunelového proudu právě skrze jeho elektronové orbitaly. V praxi je dobrý hrot většinou zakončen atomární rovinou, na které se „usadí“ jeden atom. Tento fakt umožňuje získat pomocí STM obraz povrchu v reálném prostoru, a to s atomárním rozlišením.

Aby se vzorek v průběhu měření elektricky nenabíjel, musí být alespoň částečně vodivý (kov, polovodič). Pro zkoumání nevodivých vzorků lze použít AFM, což je příbuzná metoda k STM. Místo tunelového proudu se využívají síly vznikající mezi hrotem a vzorkem v důsledku slabých vazebných interakcí. Podrobný popis metody AFM lze najít například v [3].

2.1.2 Realizace, topografické módy

K zajištění jemného posuvu hrotu nad povrchem se využívá piezoelektrický jev. Hrot je připevněn k piezokeramickým měničům, na které lze přivádět 3 nezávislá napětí způsobující velmi malé výchylky hrotu ve směru os x,y,z. Takto lze nastavit polohu hrotu s přesností na setiny nanometru. Maximální možná výchylka je v řádu jednotek mikrometrů. Stručné schéma STM je na obrázku 2.1.

STM dokáže zobrazit oblasti velikostí několika nanometrů až mikrometrů. Tvar snímané oblasti se volí čtvercový. Obraz je vytvářen tak, že hrotem pohybujeme v rovině rovnoběžně s povrchem po jednotlivých řádcích a přitom je snímán tunelový proud.

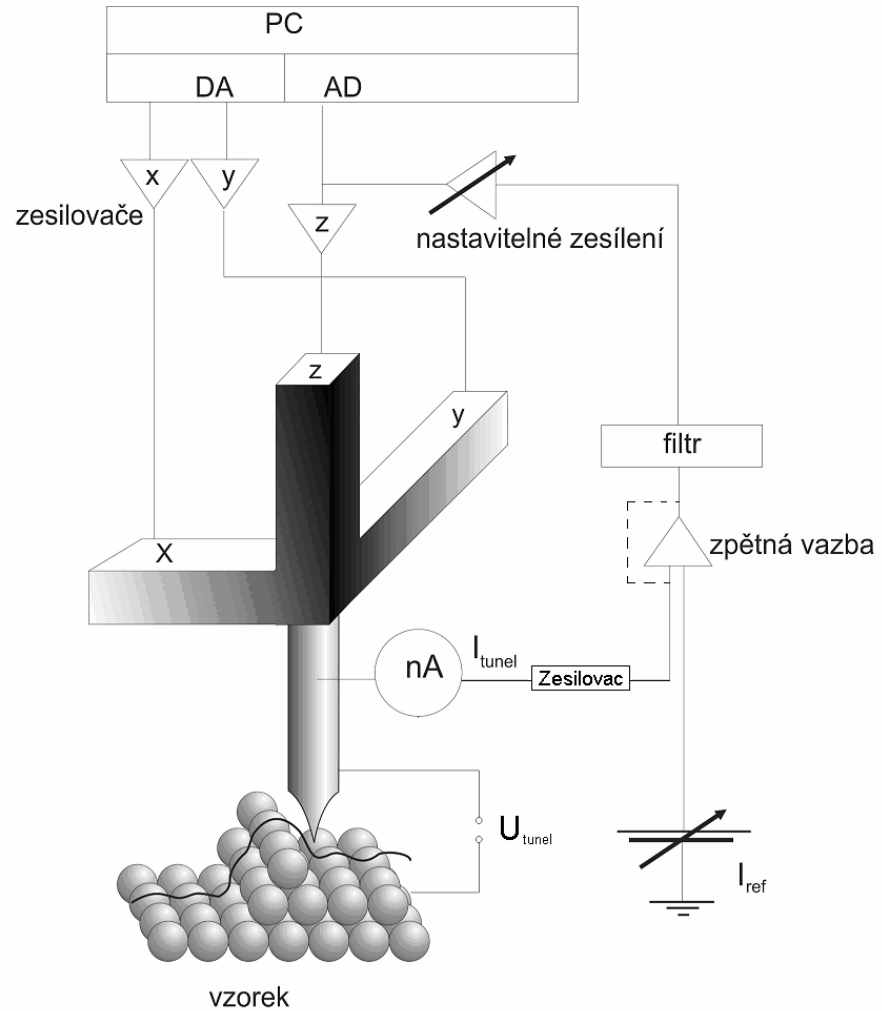
Podle toho, jak se tunelový proud zpracovává, se rozlišují 2 topografické módy:

Mód konstantního proudu:

Měřený tunelový proud porovnáváme s nastavenou referenční hodnotou (řádově 10^{-9} A). Pokud je menší, přiblíží se hrot k povrchu úpravou napětí na z-ové piezokeramice. V opačném případě se hrot vzdálí. Takováto zpětná vazba je základem módu konstantního proudu. Veličinou, pomocí které je určována topografie povrchu, je v tomto případě napětí na z-ové piezokeramice. To lze přepočítat na prodloužení keramiky (závislost prodloužení na napětí a teplotní závislost příslušných konstant obvykle dodává výrobce). Vynesením prodloužení v závislosti na souřadnicích x,y získáváme plochu, ve které se pohybuje hrot. Tato plocha dává informaci o reliéfu povrchu.

Mód konstantní výšky:

Špička hrotu se pohybuje v rovině rovnoběžné s povrchem a měří se pouze tunelový proud. Zlogaritmováním proudu a vynásobením konstantou lze opět získat topografii povrchu. (vyplývá ze vztahu (1)). Příslušnou konstantu je výhodné určit experimentálně pomocí módu konstantního proudu.



Obrázek 2.1: Princip STM (mód konstantního proudu)
Pozn.: Piezokeramické měniče jsou zde pro názornost zobrazeny jako 3 kvádry. V praxi se pro posuv hrotu používá dutá keramická trubička se speciálně konfigurovanými elektrodami. Ta zabírá v experimentální komoře mnohem méně místa.

Výhody a nevýhody obou módů:

- Mód konstantní výšky se používá pro rovné povrchy (hrubost v řádu nm). Jeho nevýhoda je, že není kontrolována vzdálenost hrotu od povrchu. Může se stát, že se hrot přiblíží ke vzorku natolik, že dojde k jeho poškození nebo destrukci. Při skenování hrubších povrchů je třeba hrot udržovat tak daleko od vzorku, aby neinteragoval s nerovnostmi. Protože tunelový proud klesá exponenciálně se vzdáleností, hrot "nevidí" vzdálenější části vzorku.
- Při módu konstantního proudu nehrozí nežádoucí interakce hrotu s povrchem, ale je třeba skenovat pomaleji, aby zpětnovazební smyčka stihla reagovat na změnu tunelového proudu.

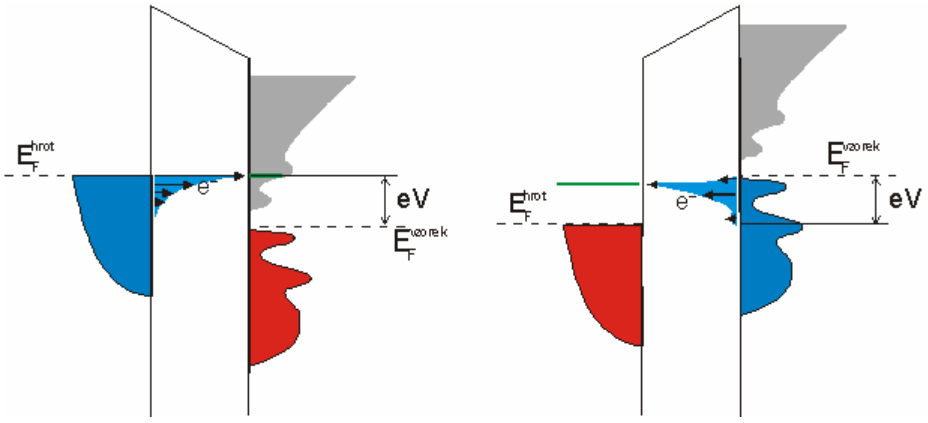
Maximální rychlost skenování pak vychází u módu konstantní výšky až desítky obrázků za sekundu, u módu konstantního proudu jednotky obrázků za minutu.

Pozn.: Existuje kombinace obou přístupů nazývaná „error mode“. V tomto případě se nastavuje zpětná vazba a měří se jak proud, tak napětí na z-ové keramice. Využitím rozdílu velikosti naměřeného a nastaveného proudu lze korigovat topografii povrchu. Tento mód zachovává rychlost a redukuje pravděpodobnost nežádoucí interakce hrotu s povrchem.

Je třeba zdůraznit, že STM měří pouze rozložení hustoty elektronových stavů, nikoli polohu jader atomů. Obrázky z STM mohou být obtížně interpretovatelné v tom smyslu, že jeden atom se může zobrazit jako větší počet „kuliček“. To je dáno tím, že ve specifické konfiguraci může hrot snímat větší počet orbitalů jednoho atomu (typicky 2 nebo 4). Některé atomy naopak STM nemusí zobrazit vůbec (pokud nemají elektronové stavy, které by se za daných podmínek podílely na tunelovém přechodu elektronů – viz. kapitola 2.1.3).

Pro interpretaci STM obrázků je tedy třeba používat více či méně složité teoretické modely.

2.1.3 Tunelová spektroskopie



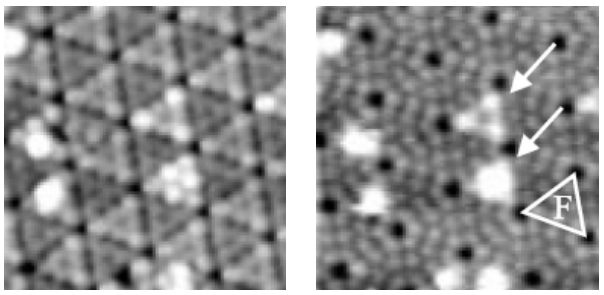
Obrázek 2.2: Energetické spektrum tunelového přechodu. Na levém obrázku pro záporné napětí na hrotu, vpravo pro kladné. Vlevo od energetické bariéry jsou znázorněny elektronové stavy hrotu (kov), vpravo jsou stavy vzorku (polovodič).

Předpokládejme, že elektron při tunelování neztrácí energii (elastický tunelový jev). Pravděpodobnost průchodu elektronu bariérou je úměrná součinu hustoty volných stavů, do kterých je možné tunelovat, a kvadrátu příslušného maticového elementu přechodu [4]. Pokud je na hrot přiloženo kladné napětí V, je hustota tunelového proudu dána vztahem

$$j(V) = \frac{4\pi e}{\hbar} \int_{E_F - eV}^{E_F} |M(E,V)|^2 \rho_t(E) \rho_s(E + eV) dE \,, \qquad (3)$$

kde M je maticový element přechodu, ρ_s je hustota stavů vzorku, ρ_t je hustota stavů hrotu. Zanedbáváme zde teplotní rozmazání obsazení elektronových stavů.

Měřený signál je tedy dán pouze proudem z některých elektronových stavů daných zvoleným napětím. Na obrázku 2.3 a,b je příklad stejného povrchu snímaného při dvou různých napětí.



Obrázek 2.3 a (vlevo): Ostrůvky stříbra na Si(111)-7×7 při napětí na hrotu +1,8V. Vpravo 2.3 b: Stejný systém při napětí -1,8V. Sobotik et al. [12]

Ze vztahu (3) je vidět, že změříme-li v jednom místě závislost I(V) a známe-li hustotu stavů hrotu a velikost maticového elementu přechodu, máme dostatečnou informaci k určení lokální hustoty stavů vzorku ve zkoumaném bodě povrchu. Pro jednoduchý výpočet závislosti hustoty elektronových stavů na naměřené závislosti proud/napětí (I/V) je třeba provést následující aproximace [5,6]: Hustota stavů hrotu nezávisí na energii (v rozmezí 2V v okolí Fermiho meze) a zanedbáváme též energetickou závislost maticového elementu přechodu. Pak je možné odvodit následující vztah:

$$\rho_s(V) \cong \frac{dI/dV}{I/V} \qquad (4)$$

Technickým problémem je v tomto případě měření derivace, protože měřený tunelový proud je silně zašuměný. K určení derivace se používá buď lock-in technika, nebo mnohonásobné změření I-V křivky a její následné numerické derivování [7].

Tato metoda jako jediná umožňuje získat lokálně závislost hustoty elektronových stavů na energii, a to s atomárním rozlišením.

2.2 Povrchová difúze

Povrchovou difůzí rozumíme náhodný neuspořádaný pohyb adsorbovaného atomu po povrchu. Předpokládáme, že atom přeskakuje mezi jednotlivými adsorpčními pozicemi. Pohyb považujeme za dvoudimenzionální (zanedbáváme změny polohy ve směru kolmém k povrchu).

2.2.1 Základní parametry povrchové difúze

Z makroskopického hlediska lze difúzi obecně chápat jako tok částic proti gradientu koncentrace (1. Fickův zákon) [8]:

$$J = -D\nabla N\,, \quad (5)$$

kde N je koncentrace částic, D je difúzní koeficient, J je tok částic.

V tomto přístupu je difúze chápána jako kolektivní chování částic [9], jež má za následek tok částic proti gradientu koncentrace. Rovnici (5) lze chápat jako definiční vztah koeficientu D.

V této práci se k difúzi přistupuje především z mikroskopického hlediska. Zajímá nás tedy časový vývoj polohy jednotlivé částice a s ním související veličiny. Zanedbáváme vzájemnou interakci difundujících částic. Tento přístup je v literatuře označován jako difúze individuálního atomu (tracer diffusion) [9]. Pro vzdálenost x mezi pozicemi náhodně se pohybující částice po uplynutí doby t platí Einsteinův vztah [8]:

$$\overline{x^2} = nDt. \qquad (6)$$

Tento vztah je definičním vztahem pro D při difúzi individuálního atomu. n je dimenze.

Předpokládejme, že máme na povrchu adatom, který přeskakuje mezi jednotlivými adsorpčními pozicemi se střední frekvencí ν. Jednotlivé adsorpční pozice jsou odděleny potenciálovou bariérou, přeskoky jsou tepelně aktivované. Vzdálenost k sousední adsorpční pozici je d, počet takových sousedních pozic je z. Povrch nechť je izotropní (např. čtvercová nebo hexagonální síť). Potom vztah mezi koeficientem difúze D a mikroskopickými veličinami je [8]

$$D = \frac{\nu d^2}{2z}. \qquad (7)$$

Pro veličinu ν platí obecný vztah

$$\nu = \nu_0 \exp(-\frac{E_d}{k_B T})\,, \quad (8)$$

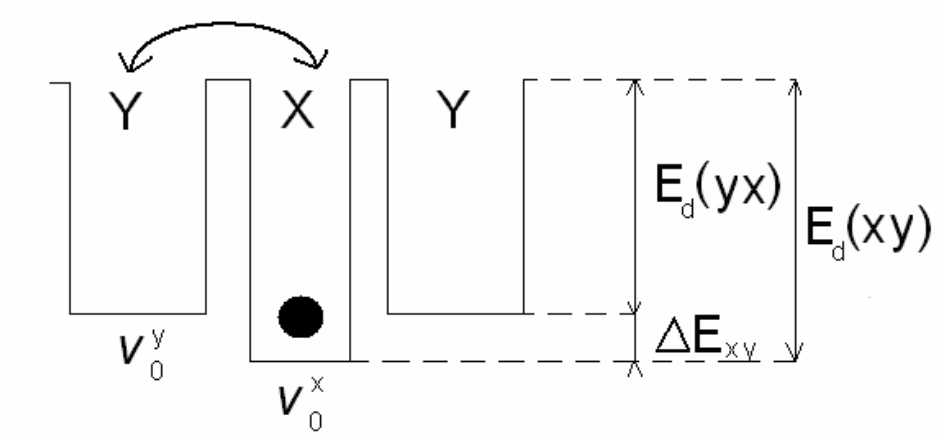
kde E_d je aktivační energie difúze, tj. energie nutná pro přeskok do sousední adsorpční pozice a ν_0 je frekvenční prefaktor. T je absolutní teplota systému a k_B je Boltzmannova konstanta. Vztah předpokládá, že rozdělení energií adatomu v adsorpční pozici je Maxwellovo-Boltzmannovo.

2.2.2 Určování základních parametrů difúze

Základní parametry, které chceme určit, jsou E_d a ν_0. Je-li na povrchu více typů adsorpčních pozic, chceme též určit ΔE_{ij}, což je rozdíl mezi energiemi adsorpce v pozicích i a j. Platí

$$\Delta E_{ij} = E_d(ij) - E_d(ji)\,, \qquad (9)$$

kde $E_d(ij)$ je aktivační energie difúze pro přeskok z pozice i do pozice j (viz obr.2.4).



Obrázek 2.4: Model povrchového potenciálu, 1D model, na povrchu jsou 2 typy adsorpčních pozic - X a Y, [12]

Pokud je pohyb adatomů mezi adsorpčními pozicemi pomalejší než frekvence snímání obrázků, STM umožňuje určit trasu atomu a doby pobytu v jednotlivých adsorpčních pozicích. To umožňuje určit střední frekvenci přeskoků ν. Pokud změříme teplotní závislost ν, lze ze vztahu (8) určit E_d a ν_0. Nejvhodnější metoda je změřit střední frekvenci přeskoků ν pro několik teplot a závislost ν(T) vynést do Arrheniovského grafu (závislost ln(ν) na 1/T). Závislost je v tomto grafu lineární. Směrnice přímky umožňuje určit E_d, extrapolací na nekonečnou teplotu (průsečík s osou y) lze určit ν_0.

Proložíme-li tedy naměřenými hodnotami přímku ve tvaru $y = Ax + B$, kde za proměnnou x dosazujeme 1/T a za y odpovídající ln(ν), lze E_d a ν_0 pomocí konstant A a B vyjádřit jako

$$E_d = -k_B A, \quad (10)$$

$$\nu_0 = \exp(B). \quad (11)$$

Pozn.: Střední frekvence přeskoků je rovna převrácené hodnotě střední doby pobytu v adsorpční pozici. Přeskoky atomů mezi adsorpčními pozicemi jsou poissonovské procesy. Závislost počtu přeskoků s dobou pobytu v adsorpční pozici z intervalu <t, t+*d*t> na době pobytu "t" je pak [10]

$$n(t) = N_0 \exp(-\frac{t}{\tau})dt. \qquad (12)$$

Pomocí STM lze sledovat pohyb atomu po povrchu a tak změřit doby pobytu adatomu v adsorpční pozici. Z naměřených dat lze udělat histogram a proložením příslušné exponenciální funkce získat konstantu τ (τ = 1/ν). Pro získání τ s rozumnou přesností je třeba změřit dobu pobytu řádově 100×. Tímto postupem je navíc možné eliminovat chybu vzniklou tím, že nejsou zaznamenány události s dobou pobytu v adsorpční pozici menší než cca. $1/f_{vz}$ (f_{vz} je vzorkovací frekvence). Dále je možné určit statistickou odchylku konstanty τ.

Pozn. 2: Pokud může adatom přeskočit do adsorpčních pozic různého typu, je třeba zpracovat zvlášť doby pobytu pro přeskok do každé adsorpční pozice (získáme τ_1 τ_2, ...). Z teplotní závislosti τ_1 lze získat aktivační energii a frekvenční prefaktor pro přeskok ze zkoumané adsorpční pozice do adsorpční pozice typu 1, z τ_2 parametry pro přeskok do adsorpční pozice typu 2, atd.

Pozn. 3: Pokud zapíšeme rovnici (8) pro 2 různé typy adsorpčních pozic (např. x a y), můžeme jejich vydělením získat vztah

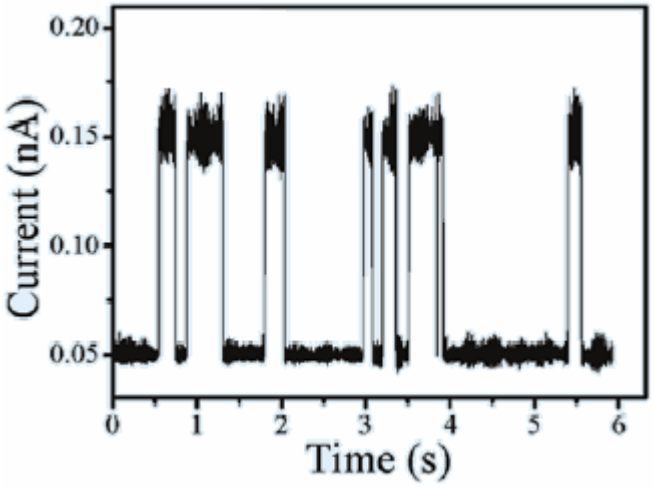
$$\frac{\nu_x}{\nu_y}(T) = \frac{\nu_0^x}{\nu_0^y}\exp(\frac{E_y - E_x}{k_B T}) = \frac{\nu_0^x}{\nu_0^y}\exp(\frac{-\Delta E_{xy}}{k_B T}) \qquad (13)$$

Vynesením teplotní závislosti ν_x/ν_y lze získat podíl frekvenčních prefaktorů $\frac{\nu_0^x}{\nu_0^y}$ a rozdíl aktivačních energií difúze ΔE_{xy}. Takto určené veličiny mají lepší přesnost, než když jsou zvlášť spočítány veličiny pro každý typ adsorpční pozice a následně jsou vyděleny/odečteny.

2.2.3 Měření dvoustavových fluktuací

Pokud je frekvence přeskoků mezi adsorpčními pozicemi i po ochlazení vzorku vyšší než rychlost skenování STM, je možné ke studiu povrchové difúze použít metodu měření dvoustavových fluktuací [10]. Tato metoda je též nazývána časově závislá tunelová spektroskopie kvůli svojí podobnosti s metodou snímání tunelových spekter nad jedním místem povrchu.

Při měření je třeba umístit hrot nad adsorpční pozici, vypnout zpětnou vazbu a zvolit vhodné napětí na hrotu (viz. 2.3.4). Pokud je adatom pod hrotem, tunelový proud se řádově zvýší. Ze záznamu časového vývoje tunelového proudu (např. obr.2.5) je pak možné stanovit jednotlivé doby pobytu adatomu ve zkoumané adsorpční pozici. Tyto veličiny lze zpracovat stejným způsobem, jako je uvedeno v kapitole 2.2.2.



Obr. 2.5: Příklad naměřených dvoustavových fluktuací [10]. Pokud je adatom pod hrotem, je naměřený tunelový proud řádově vyšší. Délka úseku s vysokým tunelovým proudem odpovídá době pobytu adatomu v adsorpční pozici.

Frekvence přeskoků, kterou lze touto metodou zkoumat, je omezena frekvenční šířkou pásma předzesilovače STM. Elektronika používaného STM má šířku pásma 3kHz. Mělo by tedy být možné bez problémů měřit přeskoky se střední frekvencí v řádu stovek Hz. To je zlepšení oproti předchozí metodě o 3 až 4 řády. Nevýhoda metody je, že nelze určit, do jaké adsorpční pozice sledovaný adatom přeskočí.

Tuto metodu lze s výhodou použít pro měření zadaného úkolu, protože adatom je nemůže opustit půlcelu rekonstukce 7×7 (příliš vysoká potenciálová bariéra). Sečtením

relativních dob pobytu v jednotlivých adsorpčních pozicích půlcely by mělo vyjít 100%. Případná neshoda je způsobena interakcí hrotu se vzorkem.

2.2.4. Vliv hrotu na měření

Existuje několik základních mechanismů, jak může hrot interagovat se vzorkem a ovlivnit tím výsledek měření [13,34]:

„Mechanický“ vliv

Pokud se hrot v průběhu měření příliš přiblíží ke vzorku, mohou jeho elektronové orbitaly kvantově-mechanicky interagovat s elektronovými orbitaly substrátu a adsorbátu. Interakce může být jak přitažlivá, tak odpudivá. Tento jev lze lze minimalizovat skenováním v dostatečné vzdálenosti od povrchu. Je pro něj charakteristické, že závisí na skenovací rychlosti (pokud skenujeme rychle, nestačí zpětná vazba reagovat na změnu tunelového proudu a hrot "naráží" do povrchu).

Migrace atomů v poli

Mezi hrotem a substrátem vzniká silné nehomogenní elektrické pole (intenzita řádově 10^9 V/m). Adsorbát se v takovém poli může polarizovat. Na polarizovanou částici pak působí síla úměrná gradientu intenzity elektrického pole. Míra ovlivnění v tomto případě závisí na přiloženém napětí a na vzdálenosti hrotu od povrchu. Nezávisí na velikosti tunelového proudu.

Injekce elektronů

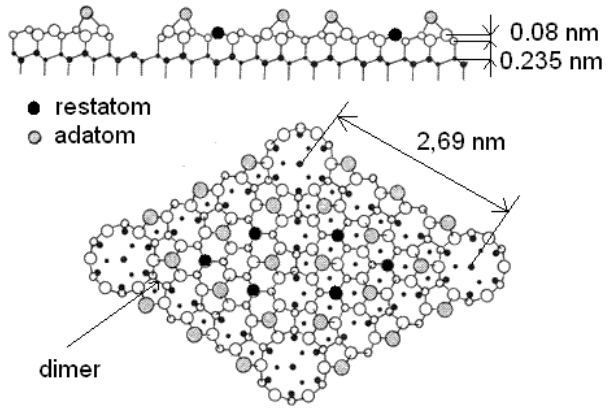
Při měření pomocí STM jsou využívány elektrony ze stavů v okolí Fermiho meze. Tyto elektronové stavy se často silně podílejí na vazebných interakcích. Při záporném napětí na hrotu můžeme například injektovat elektrony do volných protivazebních orbitalů, při kladném napětí můžeme odebírat elektrony z vazebních orbitalů. Takto lze výrazně ovlivnit vazbu adatomu k substrátu. Míra ovlivňování přeskoků injekcí elektronů je v první aproximaci lineárně závislá na tunelovém proudu.

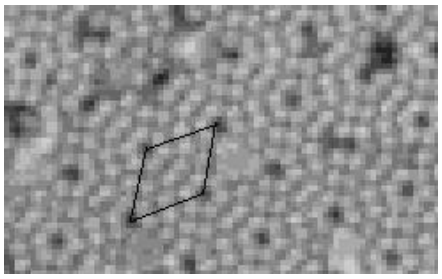
Pokud je pozorována interakce hrotu s měřenými veličinami, je možné určit, o jaký typ výše zmíněných interakcí se jedná. Pokud při změně skenovací rychlosti dojde ke změně měřených veličin, jedná se o mechanický vliv. Při prokázání závislosti na velikosti tunelového proudu se jedná o injekci elektronů. Změnou intenzity pole ($E = U/d$) pod hrotem lze prokázat ovlivnění měření migrací atomů v poli.

2.3 Povrch Si(111) 7×7

2.3.1 Popis rekonstrukce

Při rozštípnutí krystalu křemíku v řezu (111) má vzniklý povrch hodně volných vazeb (viz. níže). Při zahřátí vzorku se můžou poslední vrstvy uspořádat tak, aby se počet volných vazeb snížil. Jednou z možných rekonstrukcí je 7×7, kde nejmenší periodická struktura má pod sebou 7×7 atomů základního (nerekonstruovaného povrchu). Na obrázku 2.6 je schématické zobrazení povrchu, 2.7 je příklad STM obrázku rekonstrukce 7×7 [16].





Vlevo obrázek 2.6: Schéma rekonstrukce 7×7
Vpravo obrázek 2.7: STM obrázek s vyznačenou celou. "Kuličky" na obrázku odpovídají adatomům Si

Jedna cela rekonstrukce 7×7 se dělí na 2 půlcely. Svrchní 2 vrstvy atomů jsou symetrické podle roviny rozdělující celu na půlcely, rozdíl je až ve 3. vrstvě. Půlcela, kde svrchní vrstvy plynule navazují na strukturu objemového materiálu, se nazývá "unfaulted". U opačné půlcely jsou svrchní vrstvy vůči objemové struktuře posunuté, nazývá se "faulted". Tyto půlcely mají zásadní rozdíly ve vlastnostech pro adsorpci atomů.

Nejvýraznějšími atomy na STM obrázcích jsou "adatomy". V každé půlcele je jich 6. Ty se dělí dále na "corner adatoms" (3x, v rozích) a "center adatoms" (3x, vždy mezi dvěma corner adatoms). Adatomy mají 1 volnou vazbu (dangling bond), která vyčnívá do prostoru nad vzorkem. To je pro STM nejvýraznější elektronový stav, takže na většině STM obrázků jsou vidět pouze tyto stavy příslušející adatomům. Dalšími významnými atomy jsou "restatomy" (3x v půlcele). Tyto atomy nejsou na většině STM obrázků vidět, protože jsou hlouběji než adatomy a z jejich elektronových stavů se náboj pomaleji odvádí do objemu [16]. Poslední významný objekt na povrchu rekonstrukce 7×7 je "corner hole" (rohová díra, 1x na obě půlcely. Zde je také jedna volná vazba. Příslušný atom je ovšem o jednu rovinu níž, takže je signál pro STM slabý a díra se zobrazí jako tmavý bod. Celkově má rekonstrukce 7×7 19 volných vazeb na 1 celu oproti 49 vazbám nerekonstruovaného povrchu Si(111).

Díky tomu, že jak volné vazby adatomů, tak i jejich prázdné elektronové stavy jsou lokalizovány nad jádrem, odpovídá v STM obrázku poloha "kuliček" přímo poloze jader adatomů [16].

2.3.2 Příprava rekonstrukce

Při rozštípnutí krystalu Si na vzduchu se povrchová rovina okamžitě pokryje vrstvou oxidu. Komerčně vyráběné křemíkové wafery se dokonce uměle pokrývají silnou vrstvou oxidu pro technologické účely. První krok je tedy jeho odstranění. To se provádí prudkým zahřátím vzorku na 1400 K („flash“ po dobu 5-10 sekund, několikrát se zopakuje). Poté se vzorek nechá rychle zchladnout na cca. 1200 K a dál se nechá chladnout pomalu (rychlostí menší než 2K/s). V průběhu pomalého chladnutí se vytvoří rekonstrukce 7×7 (vytváří se při teplotě 1140K).

Při odstraňování oxidu nesmí tlak v apararuře překročit $1x10^{-7}$ Pa, jinak se vzorek kontaminuje nečistotami, případně nevratně zhrubne. Proto se před prvním „flashem“ vzorek nechává odplyňovat po dobu několika hodin až dnů při teplotě 600-800K. Ohřátí vzorku při prvním odstraněním oxidu musí být prudké, jinak vzorek nevratně zhrubne.

Zahřívání vzorku provádíme přímým průchodem proudu. Závislost teploty na dodávaném příkonu je pro různé rozměry vzorku v dodatku 8.1. K zajištění optimálního časového průběhu teploty používáme zdroj konstantního proudu ovládaný počítačem.

2.3.3 Adsorpce kovů

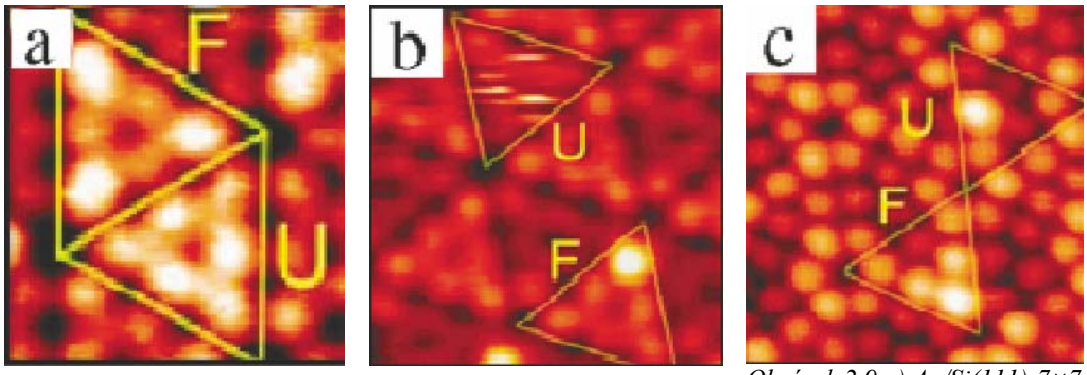
Tato práce se zaměřuje na adsorpci kovů na Si(111) – 7×7 při nízkých pokrytí (do 0,01 ML), kdy napařené atomy kovu interagují pouze se substrátem, nikoli mezi sebou. Z dřívějších výzkumů vyplývá, že půlcely rekonstrukce 7×7 tvoří přirozenou potenciálovou bariéru pro atomy kovů. Dále je známé, že „faulted" půlcely (dále jen F) jsou energeticky výhodnější než „unfaulted" (U). Aktivační energie pro přeskoky mezi půlcelami jsou od 0.5 do 1 eV (příklady pro různé kovy viz. tabulka 2.8).

prvek	zdroj	půlcela	$\nu_0[s^{-1}]$	E_d [eV]	ΔE [eV]
Ag	[12]	U	$2\times10^{10\pm0.8}$	0.81±0.05	0.12±0.04
		F	$8\times10^{10\pm1}$	0.93±0.07	
Y	[13]	U	5×10^{9}	0.75	0.03
		F	5×10^{9}	0.78	
Pb	[14]	U,F	$10^{6\pm1}$	0.64±0.07	

Tabulka 2.8: Příklady naměřených aktivačních energií a frekvenčních prefaktorů pro přeskoky mezi půlcelami

Uvnitř jedné půlcely je řada adsorpčních pozic, které mají nízkou aktivační energii difúze. Za pokojové teploty mezi nimi atomy kovů přeskakují mnohem rychleji, než je skenovací rychlost STM. Výsledkem skenování mohou být 3 typy obrázků:

- Zcela rozmazaný obraz půlcely – pokud je rychlost přeskoků větší než frekvenční pásmo předzesilovače STM (u nás 3kHz), vzniká obrázek jako např. 2.9a. Každý sejmutý vzorek proudu je tvořen průměrem proudů z okamžiků, kdy je/není adatom v adsorpční pozici pod hrotem. Z takových dat není možné s rozumnou přesností získat parametry difúze.
- Obrázek typu 2.9b, tzv. "fuzzy image". Atom přeskakuje mezi adsorpčními pozicemi rychleji než je doba pro sejmutí jednoho obrázku, ale jednotlivé řádky jsou zobrazeny správně. V tomto případě je možné určit parametry povrchového potenciálu metodou popsanou v kapitole 2.3.2 (z fluktuací tunelového proudu).
- Atom má v adsorpční pozici větší střední dobu života, než je doba sejmutí jednoho obrázku. Lze bez problémů sledovat pohyb atomu po povrchu. (2.9c)



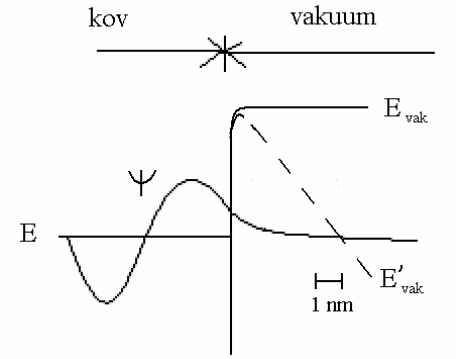
Obrázek 2.9 a) Ag/Si(111)-7×7 při 298 K, b)78K, c)5K. [10]

Ke zkoumání přeskoků Ag uvnitř jedné půlcely je nutné použít nízkoteplotní STM. Na KEVF je k dispozici STM se vzorkem chlazeným kapalným dusíkem. Při teplotě, které lze dosáhnout, by se rychlost přeskoků mezi adsorpčními pozicemi měla snížit natolik, aby bylo možné určit parametry povrchové difúze měřením dvoustavových fluktuací.

2.4 Autoemise, Fowlerova-Nordheimova formule

Autoemise (nebo také emise elektronů v poli) je jedním z fyzikálních jevů, pomocí něhož lze snadno a rychle určit kvalitu hrotu (jeho poloměr křivosti), i když je hrot ve vakuové aparatuře. Kvalita hrotu je jedním z nejdůležitějších parametrů, které určují vlastnosti získaných STM snímků (podrobněji kapitola 3.3).

Princip autoemise spočívá v tom, že když je jakákoli látka vložena do silného elektrického pole (řádově 10^9 – 10^{10} V/cm, látka má zápornou polaritu), začnou se z ní uvolňovat elektrony. Ty jsou dále urychlovány ve směru gradientu pole. Základním kvantově mechanický principem emise v poli je tunelový jev. Elektrony se mohou s malou pravděpodobností vyskytovat i mimo hranici materiálu, v němž jsou vázány. Vlnová funkce takového elektronu směrem od hranice látky exponenciálně ubývá, přičemž pravděpodobnost výskytu elektronu mimo jeho potenciálovou jámu je už několik nanometrů daleko zanedbatelně malá. Schéma elektronu vázaného v kovu je na obrázku 2.10.



Obrázek 2.10 – Energetické schéma elektronu u povrchu pevné látky. E je energie elektronu, E_{vak} je energie vakua, ψ je vlnová funkce elektronu. Měřítko je orientační. E_{vak}' je energie vakua po přiložení elektrického pole k látce.

Vztah mezi intenzitou přiloženého pole a hustotou autoemisního proudu je dán Fowlerovou – Nordheimovou formulí [17]:

$$j = A\frac{E^2}{\Phi}\exp(-B\frac{\Phi^{3/2}}{E}), \qquad (14)$$

kde:

- j je plošná hustota autoemisního proudu [A/m^2]
- E je intenzita elektrického pole [V/m]
- Φ je výstupní práce látky [eV]
- A,B jsou konstanty, pokud zanedbáme snížení výstupní práce látky (kovu) přiloženým polem. V této práci je snížení výstupní práce zanedbáno. Podrobnější diskuzi lze najít v [18]. Hodnoty A a B pro nulové pole jsou:

$A = 1{,}6.10^{-6}$ $A.eV.V^{-2}$

$B = 6{,}9.10^{9}$ $V.m^{-1}.eV^{-1,5}$

Pro začátek budeme předpokládat, že je hrot u vrcholu zakončen polokoulí, kde poloměr polokoule nazveme poloměrem křivosti daného hrotu. (Tvary hrotů jsou podrobně rozebrány v kapitole 5.1.) Přiložíme-li na hrot záporné napětí V, vytvoří se u konce hrotu elektrické pole, pro které lze ze základů elektrostatiky odvodit vztah

$$E = \frac{V}{cR}, \qquad (15)$$

kde E je intenzita vzniklého elektrického pole, R je poloměr křivosti hrotu a c je konstanta daná tvarem konkrétního hrotu a rozložením zemnicích elektrod v okolí hrotu. Pro kouli a nekonečně vzdálené zemnicí elektrody by bylo c=1, pro standardní wolframové hroty a běžné experimentální uspořádání se c pohybuje v intervalu 3-8 [19].

Dosadíme vztah (15) do (14), dále hustotu proudu vynásobíme plochou, ze které jsou elektrony emitovány (plocha je úměrná R^2):

$$I = KV^2 \exp(-B\frac{cR\Phi^{3/2}}{V}), \quad (16)$$

kde K je konstanta, kterou by bylo velmi obtížné určit výpočtem.

Změřením závislosti I(V) a po jejím vynesení do Arrheniova grafu (závislost $\ln(I/V^2)$ na 1/V) je možné určit součin $cR\Phi^{3/2}$. Za předpokladu, že známe výstupní práci a odhadneme c, je možné spočítat poloměr křivosti hrotu. Pokud bychom znali s určitou přesností konstantu K, bylo by možné určit R pouze z jedné naměřené hodnoty I(V). Blíže viz. kapitola 5.1.2.

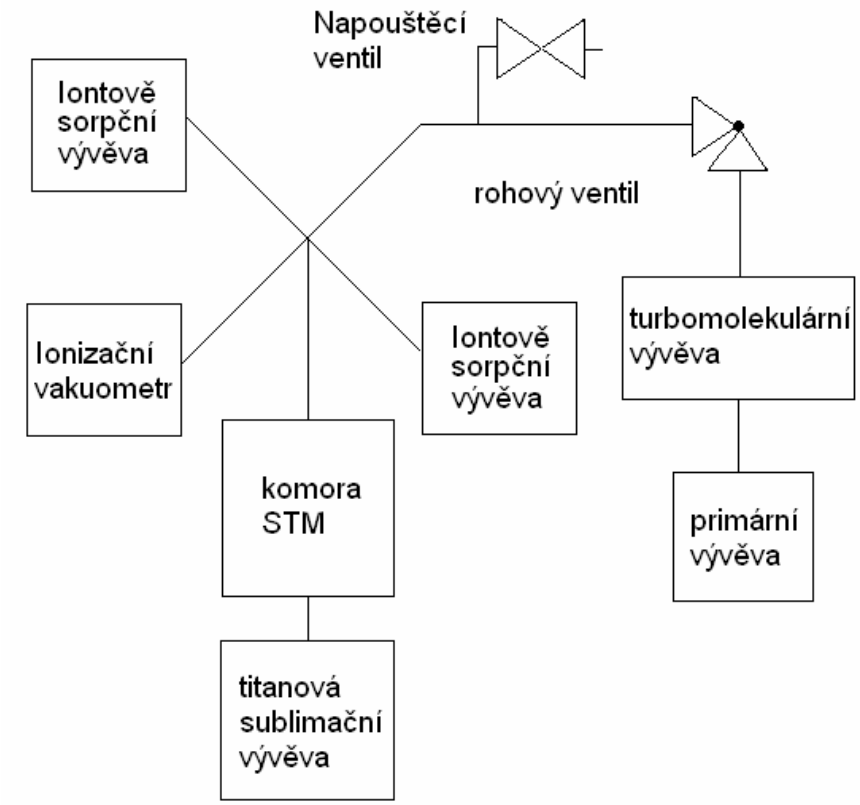
Autoemisní proud závisí exponenciálně na přiloženém napětí. Velikost emisního proudu pro určité přiložené napětí dává informaci o hrotu. Mnohem přehlednější je ovšem udávat napětí na hrotu, při kterém začne být autoemisní proud měřitelný. V dalším textu lze narazit na to, že se pro určitý hrot udává napětí, při kterém autoemisní proud dosáhl hodnoty 5nA. Tato velikost proudu byla vybrána jako charakteristický parametr. Proud 5 nA je tak nízký, že při něm nedochází k výraznému ovlivnění hrotu autoemisí (kapitola 3.3.4) a zároveň je tak vysoký, že se v něm neprojeví vliv svodových proudů v měřicím obvodu.

3. Experimentální část

3.1 Vakuová aparatura

Použitý měřicí systém je STM ve vertikální poloze. Celková velikost a tvar přístroje jsou omezeny tvarem kryostatu, ve kterém experiment probíhá (trubka o průměru 7 cm - viz. obr. 3.2). Z prostorových důvodů je možné mít při experimentu v aparatuře pouze jeden hrot a jeden vzorek, bez možnosti jejich výměny. Vakuová aparatura a měřicí systém STM jsou podrobně popsány v diplomové práci Tomáše Jarolímka [20].

3.1.1 Vakuové schéma

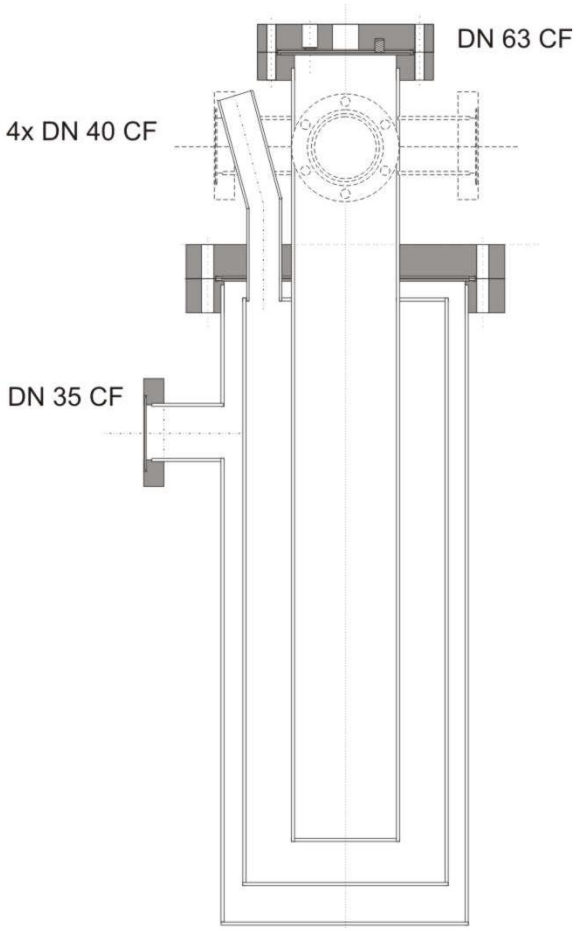


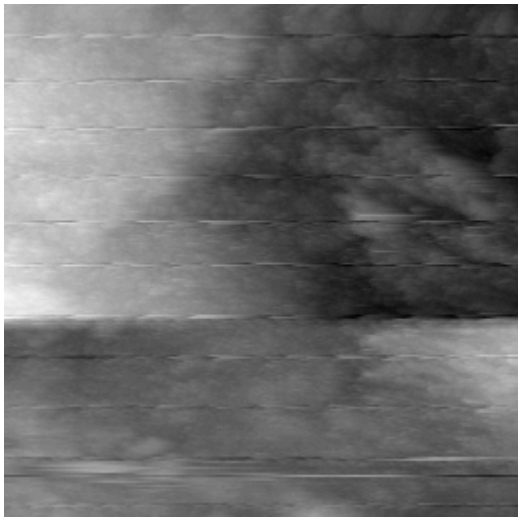
Obr. 3.1: Vakuové schéma aparatury

primární výveva –*Drytel 31*, **Alcatel –** bezolejová molekulární výveva, mezní tlak 1×10^{-4} Pa)
turbomolekulární výveva – *TL 70 LP Pump*, **Varian**
iontově sorpční výveva – titanová diodová, 25 l/s, 2 identické výveby
ionizační vakuometr – MinionVac KU 803, schopen měřit do tlaku v řádu 10^{-8} Pa

Komora STM je umístěna v kryostatu (obr. 3.2). Na 4 přírubách DN 40 CF jsou umístěny iontově sorpční výveby, ionizační vakuoměr a potrubí k turbomolekulární výveve. Na dně vakuové komory je uložen systém obsahující titanovou sublimační výveu a kobalt-samariové magnety pro tlumení vibací STM (kap. 3.1.2).Samotný systém STM je připevněn k horní přírubě DN 63 CF (více v kap. 3.1.3).

Objem dusíkové části kryostatu je 3,8l. Tato část je obklopena samostatnou vakuovou komorou, která se jednorázově čerpá na cca. 10^{-3} Pa (pomocí výměny Alcatel). Po vyčerpání je třeba tuto vakuovou komoru uzavřít ventilem a výměnu oddělit, aby se pomocí přívodního potrubí na aparaturu nepřenášely mechanické vibrace. Ve vakuové komoře obklopující kryostat je třeba držet tlak pod 1 Pa kvůli přenosu tepla z okolí. Pokud dusík vře v celém objemu, vznikající bublinky vytvářejí mechanické vibrace a ty ovlivňují měření – viz. obr. 3.3. Čerpání komory je vhodné opakovat zhruba jednou za týden.





Obrázek 3.2 (vlevo): UHV LT kryostat – převzato z [20]

Obrázek 3.3 (vpravo nahoře): STM obrázek zhrublého vzorku Si. Oblast 300x300 nm. Každý přibližně dvacátý řádek je poškozený. To odpovídá dusíkovým bublinkám vznikajícím v kryostatu.

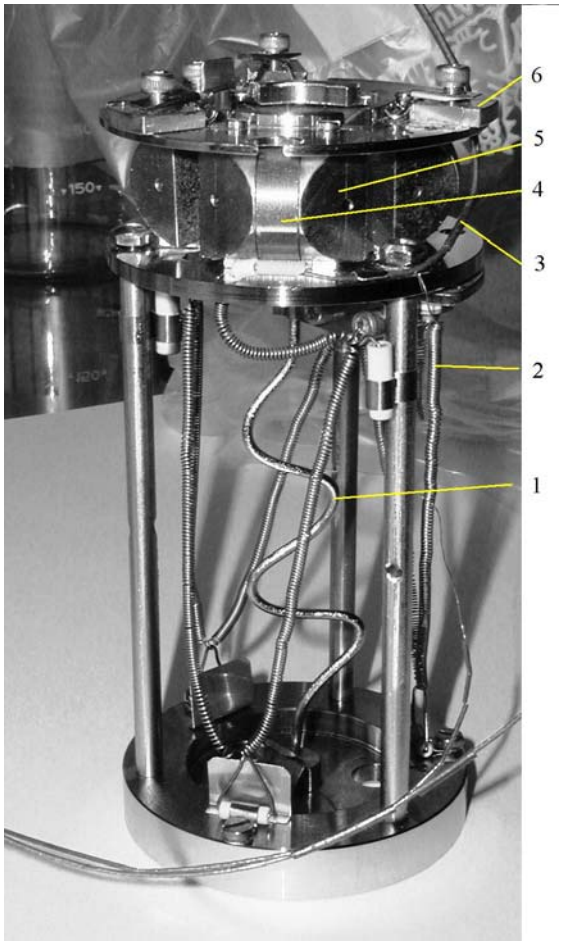
3.1.2. Systém s magnetickým tlumením a sublimační výměnou

Při montáži STM do vakuové komory je třeba jako první umístit na dno kryostatu systém na obrázku 3.4. Tento systém obsahuje především titanovou sublimační výměnu a kobalt-samariové magnety pro tlumení vibrací STM. Magnety jsou uspořádány tak, aby se mezi nimi uzavírala magnetická smyčka a magnetické pole nepronikalo do části, kde probíhá experiment. Pohled shora je na obrázku 3.5.

Do prostoru mezi pólovými nástavci magnetů se zasune duralový kříž, který je pevně spojen s měřicím systémem. Při pohybu STM vůči magnetickému poli v duralovém kříži vznikají vířivé elektrické proudy. Důsledkem toho je síla, která brzdí pohyb měřicího systému STM vůči poloze magnetů. Podrobnosti v [20].

Titanová sublimační výměna je umístěna dle obrázku 3.4. Přívod proudu (50 A) je zajištěn pomocí molybdenové tyče (průměr 3 mm). Tyč je pevně spojena s průchodkou

na horní přírubě. Při zasouvání mikroskopu do kryostatu tato tyč zajede mezi dva molybdenové plíšky. Je tak zajištěn dobrý elektrický kontakt. Tyč také způsobuje výrazný tepelný kontakt s vnějškem kryostatu, tomu se ale nelze vyhnout.



Obrázek 3.4 (vlevo):
1…Titanové vlákno sublimační vývěvy
2…Molybdenová spirála pro odplynění systému
3…Přívodní vodiče termočlánku a přívod proudu pro žhavení molybdenové spirály
4…Kobalt-samariový magnet
5…Pólový nástavec magnetu
6…Měděné vzpěry pro upevnění systému ve vakuové komoře

Obrázek 3.5 (vpravo dole): Magnetické tlumení, pohled shora, před provedenými úpravami

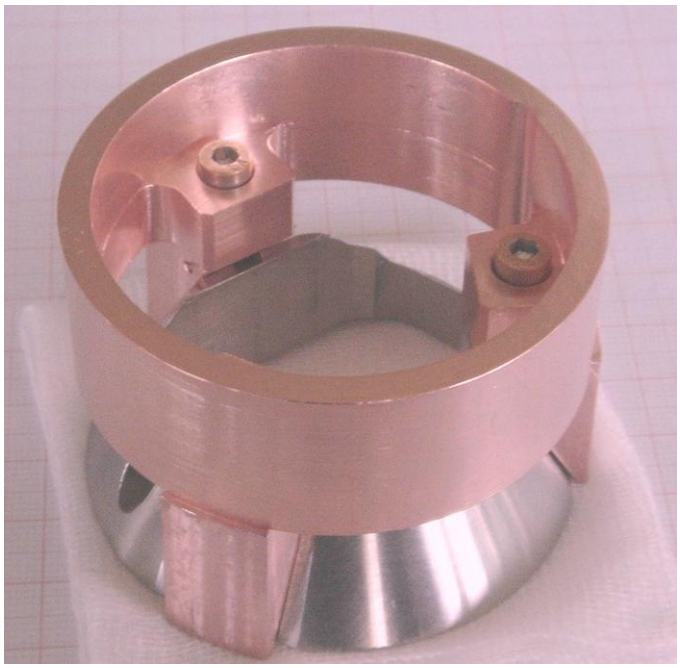
Dále je zde topná molybdenová spirála, aby bylo možné systém odplyňovat, a termočlánek pro kontrolu teploty v průběhu odplyňování. Při odplyňování se systém ohřívá na 130 ^{O}C, Currieova teplota magnetů je 260 ^{O}C.

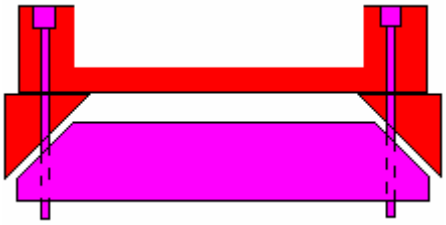
3.1.3. Chlazení vzorku

Samotný mikroskop je v kryostatu uchycen následujícím způsobem: Nejprve se do kryostatu integruje speciální objímka (obr. 3.6 a,b). Na ni se položí kruhová měděná deska, na které je STM zavěšeno pomocí nerezových pružinek. Měděná deska je uložena na nerezových tyčích s kuželovým zakončením (obr. 3.7 a,b). Ty jsou připevněné k horní přírubě. Při zasouvání mikroskopu do kryostatu se po dosednutí měděné desky na objímku horní část oddělí od systému s STM, a to mechanicky i tepelně.

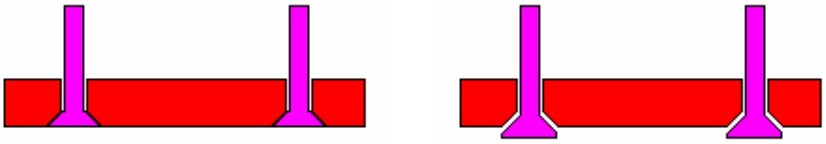
Systém je tímto způsobem izolován od okolí. Chlazení vzorku je zajištěno vedením tepla: Od stěn kryostatu se chladí klínky, objímka a přes ni měděná deska, na které je zavěšeno STM. Držák vzorku se chladí pomocí měděného svazku, který je připojen k této desce. Zjednodušené schéma mikroskopu je znázorněno na obrázku 3.8.

Měděná deska je spojena s nezávislým topením, které umožňuje v průběhu experimentu dodávat do systému příkon až 20W. Dosažením rovnováhy mezi chlazením a ohřevem systému lze dosáhnout proměnné teploty na desce a tím i na vzorku.

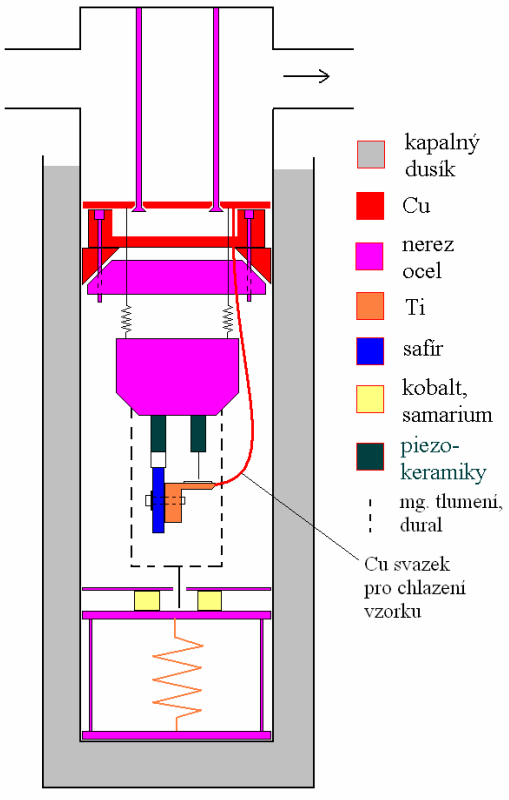




Obr. 3.6a) fotografie objímky b) schéma objímky. Klínky jsou uloženy tak, že se mohou horizontálně posouvat. Při dotahování šroubů se horní a spodní část přitlačují k sobě a vysouvají tak klínky směrem ven. V původní verzi podle [20] byly všechny části nerezové. Pro zlepšení tepelné vodivosti objímky (kap. 4.4) byly klínky a horní část objímky vyrobeny z OFHC mědi.



Obr. 3.7 a,b: Oddělení měděné desky od okolí. a)deska visí na horní přírubě b) po dosednutí na objímku



Obr. 3.8: Mikroskop v kryostatu

Průběh chlazení držáku vzorku lze v tomto konkrétním případě popsat následujícím způsobem: Mějme na počátku držák vzorku na teplotě T_1, opačný konec svazku držme na teplotě T_0. Tepelnou vodivost svazku U (jednotky jsou W/K) lze spočítat podle vztahu

$$U = \varsigma_t \frac{S}{l}, \qquad (17)$$

ρ_t je měrná tepelná vodivost materiálu svazku, S je průřez svazku a *l* je délka svazku. V tabulce 3.9 jsou přibližné tepelné vodivosti materiálů, které jsou v aparatuře použity.

materiál	**měrná tepelná vodivost [W/K.m]**
měď, OFHC	400
nerez ocel	17-22
titan	17-20
safír	30-40
macor	1,4
sklo	1-2

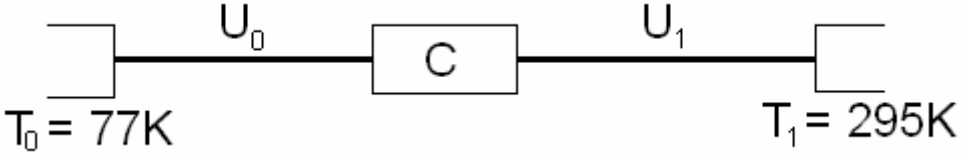
Tabulka 3.9: Příklady měrných tepelnývh vodivostí materiálů

Pokud zanedbáme tepelnou kapacitu přívodního svazku, lze vyjádřit časový průběh teploty držáku vzorku:

$$T = T_0 + (T_1 - T_0)\exp(-\frac{t}{\tau}) \qquad (18)$$
$$\tau = \frac{C}{U}$$

kde C je tepelná kapacita držáku. Teplota držáku se tedy exponenciálně přibližuje k teplotě T_0, časová konstanta procesu τ je podíl tepelné kapacity držáku a tepelné vodivosti svazku.

Situace, která nastává v použité aparatuře, je následující: Držák vzorku je chlazený přívodním vodičem, jehož konec je držen na teplotě T_0 (teplota kapalného dusíku). Přes jiné objekty je držák spojený s vnějškem aparatury na teplotě T_1 (pokojová teplota) - viz. obr.3.10. Propojení na vnějšek aparatury je způsobeno např. mechanickým uchycením držáku, přívodními vodiči pro ohřev vzorku, přívodními vodiči termočlánku apod.



Obrázek 3.10

Tepelná vodivost chladicího svazku je U_0, celková tepelná vodivost ostatních tepelných kontaktů je U_1. Za předpokladu, že zanedbáme tepelnou kapacitu všech přívodů, lze odvodit následující vztah pro časový průběh teploty držáku:

$$T = T_X + (T_{poc} - T_X)\exp(-\frac{t}{\tau})$$

$$T_X = \frac{U_0 T_0 + U_1 T_1}{U_0 + U_1} \qquad (19)$$

$$\tau = \frac{C}{U_0 + U_1}$$

T_X je asymptotická teplota držáku vzorku. Je to vážený průměr teploty kapalného dusíku a pokojové teploty, kde váhy jsou tepelné vodivosti obou tepelných přívodů. τ je časová konstanta. Pokud je $U_1 << U_0$, přechází ve vztah (18).

Pro používání systému chlazení vzorku je nutné, aby:

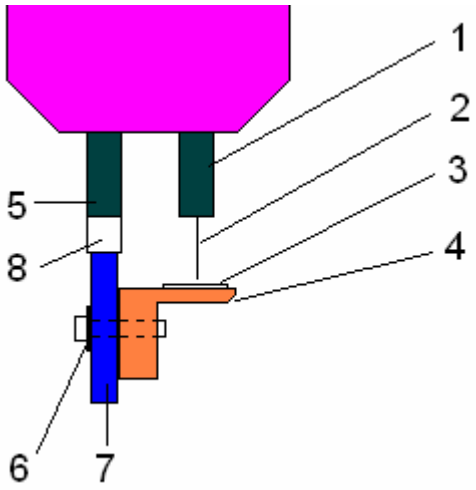
1) T_X byla co nejblíže teplotě kapalného dusíku
2) Časová konstanta byla co nejmenší. Teplota se musí ustálit přibližně za 2 hodiny (ke skenování pomocí STM musí být teplota vzorku ustálená. Při příliš pomalém ustalování teploty vzorku by se jeho povrch znečistil ještě před začátkem experimentu)

Je tedy vhodné, aby odvod tepla (chlazení) měl aspoň o řád větší tepelnou vodivost než přívod. Dále pomůže snížit tepelnou kapacitu (= snížit hmotnost) držáku vzorku. V poslední řadě je nutné, aby chladicí systém měl tak velkou tepelnou vodivost, aby bylo možné zanedbat přívod tepla zářením.

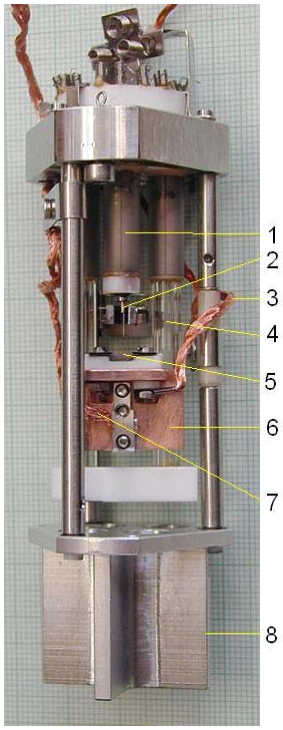
Pro základní geometrické útvary (válec, kvádr, ...) je jednoduché spočítat tepelné vodivosti ze vzorce (17). Pro složité útvary používané v UHV aparatuře je výpočet tepelné vodivosti obtížný. Pokud je tepelně-vodivý kanál někde napojovaný, je ve většině případů nemožné odhadnout tepelnou vodivost kontaktu (závisí na druhu materiálů, jejich povrchové úpravě a na přítlačné síle). Nejjednodušší metodou, jak určit vodivost tepelných kontaktů, je změřit časovou konstantu τ. Ze vzorce (18) lze tepelnou vodivost vyjádřit za předpokladu znalosti tepelné kapacity držáku vzorku (tu lze velmi přesně spočítat).

3.2 Popis měřicího systému

3.2.1. Měřicí hlava



Obr. 3.11a: Schéma měřicí hlavy STM
1…Piezokeramický měnič skeneru
2…Hrot
3…Vzorek
4…Držák vzorku
5…Piezokeramiky inerciálního posuvu
6…Přítlačný plíšek (bronz)
7…Tyčka, po které se posouvá držák vzorku
8…Tepelná izolace (macor)



Obrázek 3.11b: Fotografie měřicí hlavy STM, původní uspořádání
1...Piezokeramický měnič skeneru.
2...Hrot. Zasouvá se do držáku, který je ke skeneru přichycen magneticky.
3...Měděný svazek pro ohřev vzorku přímým průchodem proudu
4...Trubička z taveného křemene
5...Místo pro uchycení vzorku
6...Držák vzorku
7...Měděný svazek pro chlazení držáku vzorku
8...Duralový kříž pro magnetické tlumení vibrací

Schéma je na obrázku 3.11a, fotografie na obr. 3.11b. Držák vzorku je chlazen pomocí měděného svazku (viz. výše). Tento svazek zároveň slouží jako zemnicí vodič. Vzorek je přitlačen k držáku pomocí dvou tantalových plíšků. Na jedné straně je elektricky spojen s kostrou držáku, na druhé straně je k němu přiveden další měděný svazek pro žhavení vzorku přímým průchodem proudu. K držáku vzorku je dále přichycen termočlánek. Ten slouží k měření teploty vzorku. Lze ho použít pouze v případě, kdy je teplota vzorku vyrovnaná s teplotou držáku.

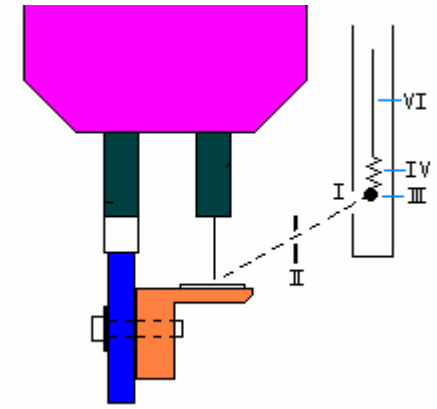
Hrubé přiblížení vzorku k hrotu je zajištěno pomocí inerciálního posuvu. Držák vzorku je přesně definovanou silou přitlačen ke dvěma tyčkám (7), které jsou přilepeny k piezokeramikám (5). Konfigurace je podrobněji popsána v kapitole 4.3. Pokud prudce vychýlíme keramiku (5) ve svislém směru, tyčka (7) proklouzne mezi držákem a přítlačným plíškem (4,6). Následným pomalým vrácením keramiky do původní polohy se vzorek posune vůči hrotu. Tento cyklus se opakuje mnohokrát, v jednom cyklu lze dosáhnout posunutí držáku o několik desítek nanometrů. Prudké vychýlení piezokeramik lze dosáhnout přivedením vhodného napěťového pulzu na jejich elektrody[29].

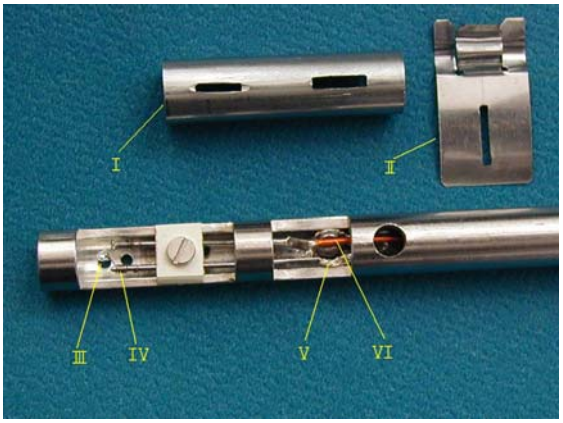
Piezokeramické trubičky (5) lze dále využít k posuvu skenované oblasti na vzorku. Přivedením vhodného napětí na trubičky lze s celým vzorkem pohnout v horizontální rovině o 1 až 2 μm(za pokojové teploty).

3.2.2. Vypařovalo na kovy

K napařování kovů na vzorek je použito vypařovadlo na obrázku 3.12 a 3.13. Kulička kovu drží díky povrchovému napětí na wolframové spirálce. Ohřev kuličky je zajištěn průchodem proudu spirálkou. Pomocí dvou molybdenových clonek je vytvářen molekulární svazek, který dopadá na vzorek pod úhlem cca. 60^0 od kolmice. Clonka I se nasazuje přímo na tyč vypařovadla a je možné ji otáčet kolem jeho osy. Clonka II se nasazuje na tyč pevně spojenou se skenerem a je možné ji posouvat ve vertikálním

směru. Takto je možné molekulární svazek směrovat. Standardní nasměrování svazku je takové, aby bylo možné napařovat pod hrot během skenování.





Obrázek 3.12 (vlevo): Schéma napařování kovů
Obrázek 3.13 (vpravo): Fotografie vypařovadla
I.....clonka s vertikálním výřezem
II....clonka s horizontálním výřezem
III...stříbrná kulička
IV...wolframová spirálka
V....uzemněná elektroda pro přívod proudu
VI...přívod proudu (+)

Pro úkoly v zadání diplomové práce není třeba vypařovadlo přesně kalibrovat. Pro požadovaná měření je nutné dopravit na povrch množství materiálu v rozmezí 1 atomu až 0,001 monovrstvy. Kalibraci je možné případně provést tak, že se pomocí STM spočítá koncentrace atomů stříbra na povrchu.

3.3 Wolframové hroty pro STM

Na kvalitě hrotu závisí výsledky každého STM měření. Vlastnosti vrcholu hrotu určují hranici možného rozlišení a kvalitu snímaných obrázků. V ideálním případě by hrot měl mít na konci jediný kovový atom, který zprostředkovává vedení tunelového proudu mezi hrotem a povrchem. Reálně si lze konec hrotu představit jako část koule s poloměrem v řádu desítek až stovek nanometrů. Tunelový proud teče elektronovými obaly atomů nejblíže povrchu. Vzhledem k exponenciální závislosti proudu na vzdálenosti, skrz kterou elektrony tunelují, prochází naprostá většina tunelového proudu jediným atomem nejblíže povrchu.

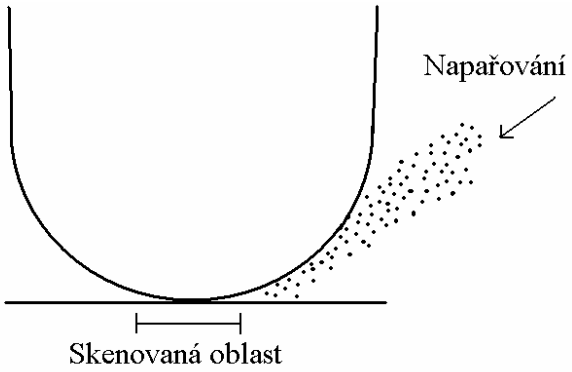
Na povrchu hrotu se může vyskytovat i řada jiných než wolframových atomů. Například:

- oxidová vrstva vytvořená při leptání a transportu hrotu do aparatury (expozice atmosférou)
- atomy zkoumaného vzorku (získané interakcí hrotu se vzorkem)
- plyn adsorbovaný ze zbytkové atmosféry

Některá měření jsou na kvalitu hrotů velmi citlivá:

- STS (Scanning Tunneling Spectroscopy) – Je naprosto nezbytné, aby na byl „koncový atom“ wolframový. Pokud je na konci hrotu nekovový atom, není

možné určit skutečné spektrum látky. Pokud je na hrotu oxidová nebo polovodičová vrstva, může se hrot dokonce chovat jako dioda.
- *in vivo* měření – Pokud chceme pomocí STM sledovat povrch v průběhu depozice, je třeba mít velmi ostrý hrot. Pokud je poloměr křivosti hrotu příliš velký, hrot stíní povrch před deponovanými atomy a lokální vlastnosti měřené oblasti se můžou značně lišit od okolí (obr. 3.14). Když je poloměr hrotu mnohem menší než rozměr skenované oblasti, je možné stínění hrotu zanedbat.
- při skenování hrubých povrchů se schody dochází při použití tupého hrotu ke zkreslení naměřených dat.

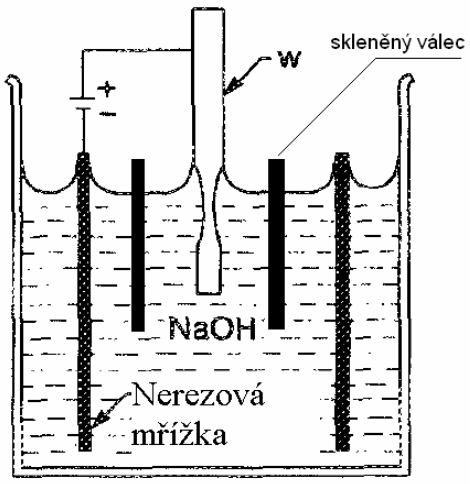


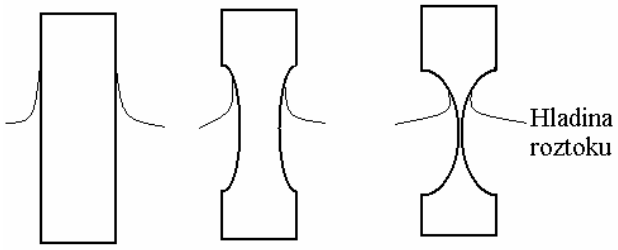
Obrázek 3.14 – stínění napařovaných atomů hrotem

Z těchto důvodů bylo v rámci této práce věnováno značné úsilí studiu a testování metod, jak připravit kvalitní hrot a jak ho co nejefektivněji čistit a vyvarovat se jeho poškození (viz níže).

3.3.1 Princip leptání wolframových hrotů

Za dobu od vzniku prvního STM byla vyvinuta celá řada metod, jak připravovat hroty pro rastrovací tunelový mikroskop. Pro většinu STM experimentů se používají wolframové hroty leptané v roztoku NaOH. Porovnání jiných metod a kvality získaných hrotů viz. [21].



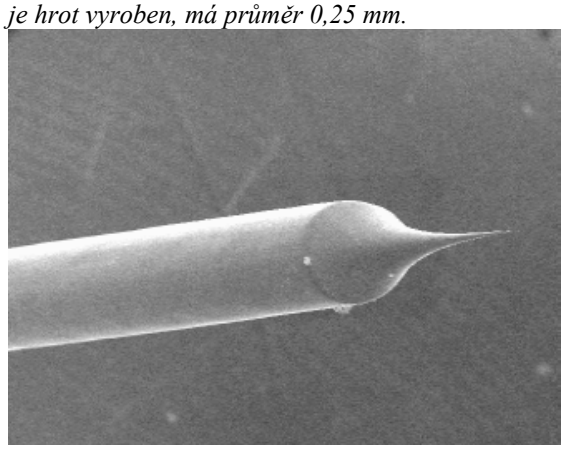


Vlevo obrázek 3.15 – konfigurace při leptání
Vpravo obrázek 3.16 – časový průběh leptání

Námi používaný postup při leptání wolframového hrotu je následující: Elektrochemicky očistíme wolframový drát s průměrem 0.3 mm, ponoříme ho 1-2 mm do 2M roztoku NaOH a mezi hrot(anoda) a mřížku(katoda) přivedeme napětí - viz.

Obrázek 3.2. Díky povrchovým vlastnostem kapaliny se drát nejrychleji leptá u hladiny roztoku (obrázek 3.17). Vzniká tak velmi dobře definovaný útvar (obrázek 3.18). Proces je velmi citlivý na přítomnost nečistot v leptacím roztoku. Z toho důvodu se mohou značně lišit hroty připravované na různých pracovištích, i když je používána stejná metoda leptání. Podrobnější popis elektrochemického leptání je možné najít v [22,23].

Obr. 3.17 a) SEM obrázek hrotu. Drát, ze kterého je hrot vyroben, má průměr 0,25 mm.

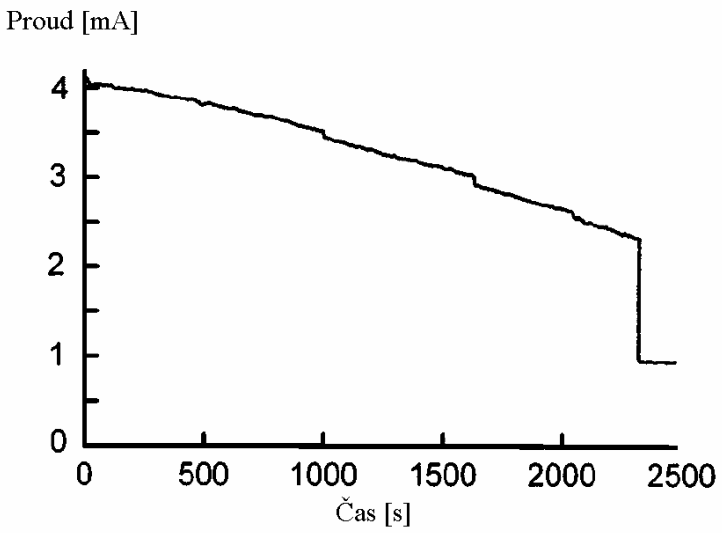


Obr. 3.18 b) TEM obrázek hrotu.

3.3.2 Metody vypnutí leptacího napětí

V okamžiku, kdy se drát přeleptá a spodní konec se oddělí od horního, se začne vzniklá špička velmi rychle tupit. (U velkého zakřivení povrchu vzniká velké elektrické pole, které způsobuje velmi rychlé leptání). Z toho důvodu je třeba okamžik přeleptání co nejpřesněji registrovat a co nejdříve po odpadnutí spodní části hrotu vypnout leptací napětí. Zpoždění vypnutí leptacího proudu by mělo být v řádech nanosekund. Oddělení spodní části hrotu se nejsnáze pozná podle skokového poklesu leptacího proudu. Typický časový průběh proudu je znázorněn v grafu 3.19.

Graf 3.19 - Typický časový průběh leptacího proudu.



K zaznamenávání poklesu leptacího proudu se používají 2 metody:

1) Využívá se toho, že časový průběh proudu je částečně reprodukovatelný a pokles je značný. Sestaví se obvod, který při poklesu proudu pod určitou hodnotu (parametr obvodu) vypne leptání. Podrobnější popis v [22, 24]
2) Pokles leptacího proudu je skoková změna. Časová změna proudu se určuje derivačním obvodem. Leptání se vypne, když derivace proudu překročí nastavenou mez. Podrobnější popis metody je v článku [25]. Přesná konstrukce obvodu, který je používán na našem pracovišti, je v článku [26].

3.3.3 Metody čištění hrotu

Po vyleptání hrotu je nutné jej očistit od zbytků leptacího roztoku. Používáme 5 roztoků destilované vody a lihu s 1% benzínu (3× líh, 2× voda). Roztoky pro větší čisticí efekt zahříváme co nejblíže bodu varu. První roztok by měl být voda, poslední líh (hrot rychleji oschne). Ve vakuu je pak nutné odstranit povrchovou vrstvu oxidu. Dále je dobré hrot před každým měřením vhodným způsobem očistit.

K odstranění povrchové vrstvy oxidu ve vakuu se používá zahřátí hrotu elektronovým bombardem, odprašování iontovým bombardem nebo zahřátí hrotu na cca. 1200 ^{0}C. Provedené experimenty ukazují na to, že je možné použít i autoemisi. Účinek těchto metod je rozebrán v [21].

K odstranění dalších nečistot lze použít stejné metody jako k odstranění vrstvy oxidu. V tunelové spektroskopii se dále používá záměrná mechanická interakce hrotu s povrchem platinového monokrystalu. To zajišťuje kovové spektrum hrotu.

3.3.4 Vliv autoemise na hrot

Předpokládá se, že tunelování elektronů do vakua je elastické, tj. elektrony při něm neztrácí energii a v látce nevzniká teplo. Přesto mohou procesy probíhající při autoemisi hrot značně ovlivňovat. Dochází k několika různým efektům:

- Proud emitovaný do vakua musí projít celým hrotem, kde se uvolňuje jouleovské teplo. Toto teplo je ve vakuu odváděno pouze vedením tepla, záření hrotu lze prakticky vždy zanedbat.
- Pokud je na povrchu hrotu oxidová nebo polovodičová vrstva, mohou se na ní emitované elektrony rozptylovat. Tím se uvolňuje teplo a špička hrotu se může zahřát do té míry, že nečistoty desorbují nebo se difúzí přesunou na chladnější část hrotu.
- Emitované elektrony mohou po cestě k anodě ionizovat molekuly zbytkového plynu. Ty jsou urychlovány směrem ke hrotu. Při jejich dopadu může dojít k odprašování nečistot, odprašování atomů hrotu a k uvolňování tepla.
- Přítomnost silného pole může způsobit transport materiálu a měnit tak tvar hrotu. K tomuto jevu většinou dochází pouze za zvýšené teploty a v extrémních polích [27].

Vliv těchto efektů je dále studován v kapitole 5.1.

4. Konstrukční část

Použité STM se v původní podobě ukázalo jako nevyhovující pro zadaný experiment. Z toho důvodu bylo potřeba na zařízení udělat celou řadu konstrukčních úprav. Tyto úpravy jsem rozdělil do několika částí.

V první části je popsán obvod pro korekci teplotního driftu, který je naprosto nezbytný pro měření dvoustavových fluktuací popsaných v kapitole 2.2.3. Ve druhé části jsou popsány výsledky vakuových testů aparatury.

Nejvíce času bylo věnováno úpravám inerciálního posuvu držáku vzorku. Původní konstrukce se ukázala jako nevhodná, protože se časem opotřebovávala až k naprosté nefunkčnosti. Navíc došlo k popaření křemenných trubiček titanem ze sublimační vývěvy. Nejsnažším řešením tohoto problému bylo zkonstruovat novou hlavu STM a nový držák vzorku. Podrobnosti jsou popsány ve třetí části.

Dalším problémem bylo chlazení vzorku. V původní konstrukci bylo možné chladit vzorek pouze na -60 ^{0}C, což je pro zadaný úkol nedostatečné. Analýza problému a série úprav vedoucí ke zlepšení mezní teploty je popsána ve čtvrté části.

4.1 Obvod pro korekci teplotního driftu

V průběhu měření není možné, aby byla v celém systému dosažena tepelná rovnováha. V důsledku změn teplot držáku vzorku a piezokeramik dochází díky tepelné roztažnosti látek k posuvu hrotu vůči vzorku. Při skenování se tak sledovaná oblast posouvá. Rychlost posuvu lze v první aproximaci považovat za konstantní a posouvat držákem vzorku (viz. kapitola 3.2.1) tak, aby se teplotní drift kompenzoval. Na příslušné piezokeramické měniče je tedy třeba přivádět lineárně se měnící napětí (zvlášť pro posuv ve směrech x,y,z). Tento způsob kompenzace driftu je dán konstrukcí hlavy STM. Obecně lze drift kompenzovat přiváděním vhodného napětí na keramiku scanneru.

Požadovaný průběh napětí je vytvářen pomocí zvláštní karty (karta je zasunuta do racku pro STM elektroniku), které se prostřednictvím řídicího programu pro STM zadává požadovaná rychlost posuvu (v digitální podobě). Ta je v kartě převedena na lineárně se měnící napětí.

Dále je možné do karty přivést analogové napětí, které se přičítá ke generovanému signálu (slouží pro výběr skenované oblasti). Poslední požadavek je vyvést z karty aktuální výstupní hodnotu signálu, který je přiváděn na piezokeramiky (před zesílením). Tuto hodnotu je možné v průběhu měření kontrolovat voltmetrem. Popis a dokumentace karty je v příloze 8.1.

4.2 Vakuové testy aparatury

Z atmosférického tlaku se aparatura zčerpá turbomolekulární vývěvou na tlak cca. 3×10^{-3} Pa (běžně za 1 až 2 hodiny), poté lze bezproblémově spustit iontově sorpční vývěvy. Po dosažení tlaku 1×10^{-4} Pa (další 2 hodiny) lze odpojit turbomolekulární vývěvu pomocí rohového ventilu a nechat aparaturu čerpat pouze pomocí iontově sorpčních vývěv. Po 12 hodinách klesne tlak přibližně na 2×10^{-5} Pa, po dalších 2 dnech se ustálí kolem 3×10^{-6} Pa. Bez odplynění je další pokles tlaku zanedbatelný.

Odplyňování:

V průběhu odplyňování je teplota všech částí aparatury držena na 130^{0}C po dobu 10 až 12 hodin. Je třeba aparaturu čerpat turbomolekulární vývěvou, protože oddělovací ventil má Vitonové těsnění a při takto zvýšené teplotě musí být otevřený. Po dobu

prvních několika hodin odplyňování není vhodné používat iontově sorpční vývěvy kvůli velkému desorpčnímu toku molekul ze stěn.

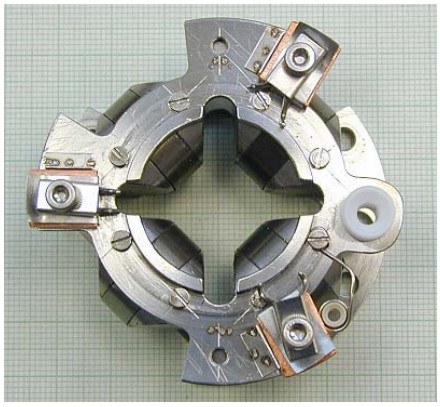
Po 12 hodinách čerpání za zvýšené teploty tlak v aparatuře klesne přibližně na 5×10^{-5} Pa. Po ochlazení na pokojovou teplotu by měl být konečný mezní tlak naměřený ionizačním vakuometrem 4×10^{-8} Pa.

Po prvním testu odplyňování byl dosažený mezní tlak pouze 2×10^{-7} Pa. Pomocí ostřikování aparatury lihem byla nalezena netěsnost na průchodce. Tato netěsnost byla zvnějšku zalepena epoxidovým lepidlem Epoxi-patch kit 1C white (The Dexter corp.).

Všechny uvedené tlaky jsou měřeny ionizačním vakuoměrem v horní části aparatury. Vzhledem k tomu, že na dně kryostatu je titanová sublimační vývěva, měl by být při jejím používání tlak v okolí vzorku výrazně nižší. Po ochlazení kryostatu na teplotu kapalného dusíku by měl tento tlak ještě řádově klesnout. Při chlazení kryostatu klesne tlak měřený ionizačním vakuometrem na 2×10^{-8} Pa.

Byly provedeny úpravy vedoucí ke zvýšení vakuové vodivosti systému. Byly odebrány části objímky na obrázku 3.6 (tam je již upravená verze). To má za důsledek rychlejší čerpání experimentální komory pomocí iontově sorpčních vývěv.

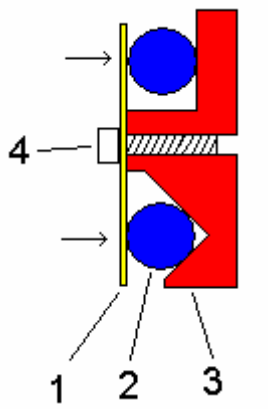
Dále byly odstraněny části systému na obrázku 3.5. Upravená verze je na obr. 4.1. To vedlo k lepšímu odvádění plynu z experimentální komory k titanové sublimační vývěvě. Navíc se vzniklými otvory může napařovat titan přímo na stěny v okolí vzorku.



Obr. 4.1: Upravený systém magnetického tlumení vibrací. Po obvodu byly odfrézovány části konstrukce. Úprava by měla vést k lepšíu čerpání experimentální komory titanovou sublimační vývěvou.

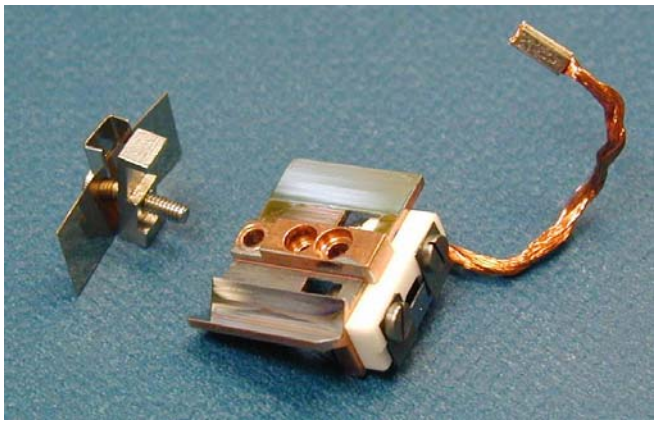
4.3 Úpravy inerciálního posuvu

V původní konstrukci mikroskopu byla použita konfigurace na obrázku 4.2a,b:



Obrázek 4.2a: Vozík pro inerciální posuv, pohled shora

1.....Přítlačný bronzový plíšek. Jeho tvarováním lze měnit přítlačnou sílu.
2.....Trubičky z taveného křemene. Jsou přilepeny k piezokeramickým trubičkám, pomocí kterých jimi lze pohybovat ve vertikálním směru
3.....Měděný vozík se vzorkem, styčné plochy jsou pochromované
4.....Šroubek pro montáž



Obrázek 4.2b: Vozík pro inerciální posuv, fotografie. Pro představu o měřítku, šroubky jsou M2.

Vozík je uchycen na dvou válcových křemenných trubičkách (2) tak, že se po nich může posouvat ve vertikálním směru (tyče jsou svislé). Před dotažením šroubku (4) je možné bronzový plíšek ohnout a tím definovat přítlak na křemenné tyčky. Přítlak je třeba volit alespoň tak velký, aby třecí síla byla větší než gravitační a vozík samovolně nesklouzával. Na druhou stranu musí být přítlak tak malý, aby se vozík při prudkém "škubnutí" piezokeramik uvedl do pohybu vůči tyčím. Podrobná analýza problému je provedena v [28, 29].

Ze zkušeností získaných testováním inerciálního posuvu vyplývá, že při konstrukci vozíku je třeba dbát na několik faktorů:

volba materiálů - Plochy, na kterých dochází ke tření, musí být tvrdé, aby nedocházelo k jejich mechanickému opotřebení. Je třeba volit takovou kombinaci materiálů, aby koeficient smykového tření byl co nejmenší. Pokud je statický koeficient tření větší než kinetický, je to výhoda, ale není to nezbytné.

kvalita ploch - Plochy musí být co nejhladší. Při používání inerciálního posuvu je třeba dbát na čistotu ploch, zejména se vyvarovat přítomnosti prachových zrn. Jejich přítomnost většinou vede k zadření vozíku. Před umístěním do vakua je vhodné styčné plochy otřít tamponkem namočeným v lihu nebo jiné rychle schnoucí látce.

hmotnost vozíku - Co nejnižší. Inerciální motor má za dané konfigurace určitou mezní hmotnost, kterou dokáže zdvihnout proti gravitační síle [28]. Je možné na vozík přidat dodatečnou sílu působící proti gravitaci a zlepšit tím běh inerciálního motoru.

geometrie styčných ploch - Jako ideální se zdá geometrie na obrázku 4.1. Oproti geometrii uvedené v [29] má tu výhodu, že funguje i v případě, kdy vodicí tyče nejsou naprosto rovnoběžné.

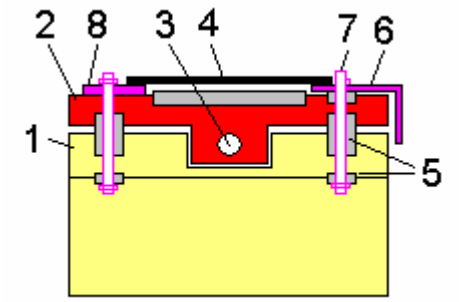
vibrace systému - Je třeba zamezit vibracím systému v jiném směru, než ve svislém [29]. Takové vibrace mohou mít za následek "křížení" dráhy vozíku vůči vodicím tyčím.

Původní návrh vozíku podle [20] měl následující nedostatky:

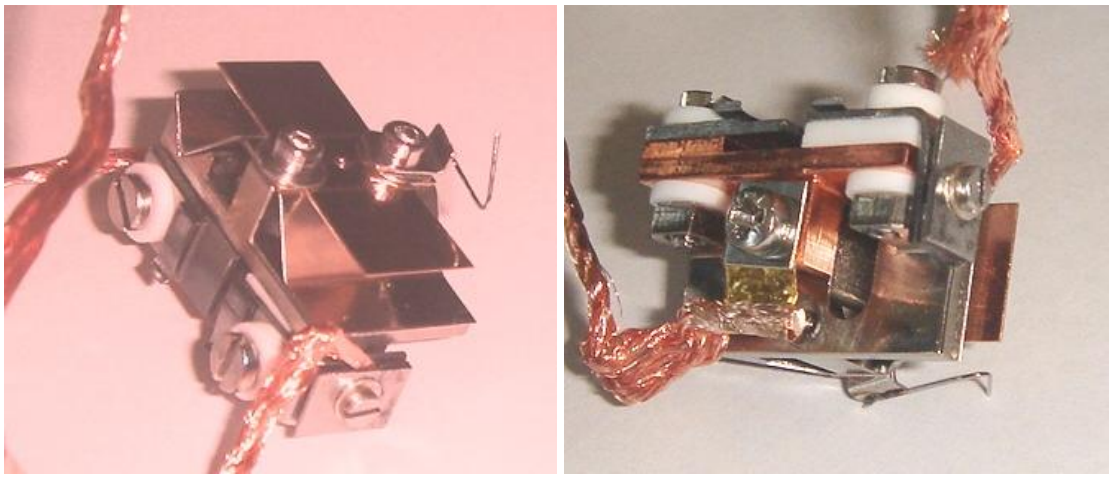
- Tyče z taveného křemene jsou málo odolné proti mechanickému poškození. Jejich výměna je velmi náročná, je třeba použít odolnější materiál. Jako nejvhodnější se ukazuje safír - je velmi tvrdý a chemicky odolný. Používá ho většina systémů s inerciálním posuvem.
- Plocha přítlačného bronzového plíšku byla mechanicky leštěná. Lešticí prostředky obvykle obsahují brusná zrnka z diamantu nebo Al_2O_3, která při leštění zůstávají vmáčknutá do materiálu a je nemožné je odstranit (chemicky jsou prakticky nezničitelná). Tato zrnka způsobila postupné odírání křemenných tyčí. Vlastnosti

inerciálního motoru se tak zhoršovaly až k jeho naprosté nefunkčnosti. Jakékoli plochy je tedy nutné leštit chemicky. Pro leštění bronzu byla použita receptura popsaná v dodatku 8.3.1.
- Plochy měděné kostry vozíku byly původně špatně pochromované (měkká dekorativní vrstva chromu, příliš slabá - používáním se opotřebila). Je třeba nanášet tvrdou vrstvu chromu, aspoň desítky mikrometrů silnou. Jako velmi dobrý se ukázal postup podrobně popsaný v dodatku 8.3.2.

Výsledná konstrukce vozíku je schematicky popsána na obrázku 4.3, fotografie jsou na obrázcích 4.4 a, b



Obrázek 4.3: Schéma nového vozíku
1.....titanová kostra vozíku
2.....měděná deska pro teplotní stabilizaci
3.....otvor pro uchycení chladicího a zároveň zemnicího přívodu
4.....vzorek
5.....macorové izolace
6.....molybdenový plíšek pro uchycení svazku pro žhavení vzorku přímým průchodem proudu
7.....šroub spojující měděnou a titanovou část
8.....molybdenový plíšek (elektrický kontakt)



Obrázek 4.4 a,b: Fotografie nového vozíku

Kostra vozíku byla zhotovena z titanu kvůli jeho dobré mechanické pevnosti, nízké hustotě a malé tepelné vodivosti. Kostra je izolovaná od samotného držáku vzorku pomocí macoru (nízká tepelná vodivost). Podklad vzorku je zhotoven z mědi (velká tepelná vodivost, dojde k rychlé stabilizaci teploty).

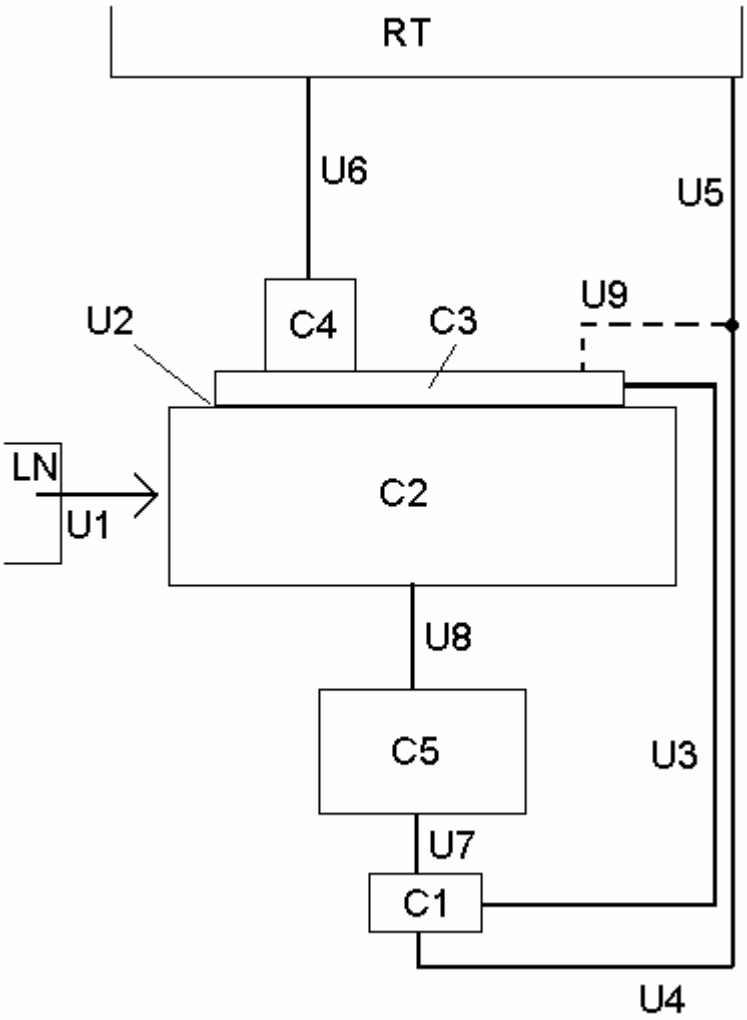
Hlavní důvod pro tak náročnou konstrukci je ten, že vzorek je v průběhu experimentu ohříván na vysoké teploty (1250^{0}C). Safírové tyče jsou k piezokeramikám připevněny pomocí lepidla, které vydrží maximálně 150^{0}C. Vzorek je tedy nutné od safírových tyčí důkladně tepelně oddělit. Dále je tato konstrukce výhodná pro chlazení vzorku, protože se ochlazuje pouze velmi lehká část vozíku (=> malá tepelná kapacita).

Pozn.: Při přípravě rekonstrukce 7×7 se vzorek žhaví přímým průchodem proudu (viz. kapitola 2.3.2). Při tom je třeba znát teplotu vzorku, nicméně v průběhu experimentu není možné žádným způsobem tuto teplotu změřit (do aparatury není vidět a termočlánek udává teplotu držáku vzorku, která se od teploty vzorku zásadně liší) Z toho důvodu je

třeba před experimentem určit závislost teploty vzorku na žhavicím příkonu. Kalibrace je v dodatku 8.1.

4.4 Chlazení vzorku

Tepelné schéma mikroskopu je na obrázku 4.5. Pro lepší pochopení jednotlivých částí je vhodné srovnat schéma s obrázkem 3.8.



Obrázek 4.5: tepelné schéma STM aparatury. Písmeny U jsou značeny tepelně-vodivé kanály, C jsou části s tepelnou kapacitou.

vysvětlivky k obrázku 4.5:

RT...horní příruba na pokojové teplotě
LN...kryostat s kapalným dusíkem
C1...držák vzorku, převážně měděný, chladí se část o hmotnosti cca. 10gramů (v původní konstrukci)
C2...objímka vzpříčená v kryostatu (obr.3.6); původně nerezová, hmotnost 176g
C3...měděná deska přitlačená k objímce C2, hmotnost cca. 50g
C4...pec pro ohřev C2 a C3; umožňuje měnit teplotu držáku vzorku při současném chlazení
C5...systém skeneru STM, hmotnost cca. 200g; převážně z tepelně nevodivých materiálů

U1...tepelná vodivost mezi dusíkovým rezervoárem a objímkou C2; je dána především kontakty (klínek-nerezová stěna rezervoáru) a (klínek - objímka) - viz. obr. 3.6
U2...tepelná vodivost kontaktu mezi C2 a C3; měla by být zanedbatelná
U3...měděný svazek pro chlazení vzorku; 7cm × $1mm^2$
U4...svazek pro ohřev vzorku průchodem proudu, původně měděný; 7cm × $1mm^2$
U5...svazek pro ohřev vzorku průchodem proudu, původně měděný; 20cm × $1mm^2$
U6...svazek pro přívod proudu pro pec C4; původně měděný, 15cm × $1mm^2$
U7...tepelný kontakt držáku vzorku na skener, odhad jeho tepelné vodivosti je složitý; lze předpokládat, že je aspoň o řád nižší než vodivost U3
U8...zavěšení skeneru C5 na desce C3 je provedeno pomocí 3 nerezových pružinek; tepelnou vodivost U8 lze zanedbat (< 10^{-5} W/K)
U9...tepelná fixace vodiče U4+U5 na teplotu desky C3; v původní verzi mikroskopu nebyla provedena

odhad jednotlivých hodnot:
C1 = 4 J/K, C2 = 67,5 J/K, C3 = 20 J/K, C4 = 15 J/K, C5 = 80 J/K,

Chyba odhadů tepelných kapacit je do 20%. V tom je zahrnuta zejména chyba způsobená odchylkou modelu od reálné situace (zanedbání tepelné kapacity přívodních tepelných kanálů, zanedbání některých částí přístroje v modelu, ...).
U3 = 6×10^{-3} W/K, U4 = 6×10^{-3} W/K, U5 = 2×10^{-3} W/K, U6 = $2{,}7\times10^{-3}$ W/K, U8 = 1×10^{-5} W/K

Chyba v odhadu tepelné vodivosti je 20%, případné špatné tepelné kontakty na koncích svazků však mohou hodnotu řádově snížit.

Pozn.: Měrná tepelná kapacita mědi je 380 $J.kg^{-1}.K^{-1}$

S původní konstrukcí mikroskopu podle [20] bylo možné dosáhnout teploty vzorku -65^0C (teplota kapalného dusíku je -196^0C). Základní chyba je očividná: držák vzorku se chladí pomocí U3 a zároveň se ohřívá pomocí U4 + U5. Navíc je z objímky odváděno značné množství tepla pomocí svazku U6.

Tento problém byl vyřešen tak, že části U5 a U6 byly nahrazeny nerezovými dráty o průřezu 3 mm^2 a délce 20 cm, čímž se hodnoty U5 a U6 snížily na 3×10^{-4} W/K. Dále byl svazek U4 tepelně fixován na teplotu desky C3. To je provedeno pomocí elektricky nevodivého lepidla s vysokou tepelnou vodivostí. Celkovou tepelnou vodivost kanálu U9 lze odhadnout na více než 0,1 W/K. To je možné považovat za dokonalou tepelnou fixaci (tepelná vodivost svazku je o 2 řády nižší).

Po těchto konstrukčních úpravách bylo dosaženo teploty vzorku -100^0C. Dalším viditelným problémem je konstrukce objímky na obr. 3.6. Nerezové klínky mají proti dalším dílům z nerezové oceli velmi špatný tepelný kontakt, navíc tepelná vodivost nerezových dílů je malá (i přesto, že jsou masivní). Proto byly horní část objímky a klínky vyrobeny z OFHC mědi (viz. obr. 3.6b - červená barva odpovídá mědi, modrá nerez oceli). OFHC měď je měkká, což zajišťuje slušný tepelný kontakt na styčných plochách klínků. Po této úpravě bylo na vzorku dosaženo -135^0C.

Tato teplota by měla být dostatečně nízká pro změření části zadaného úkolu, nicméně je stále 61^0C nad teplotou kapalného dusíku. Pro další snižování teploty bylo nutné provést podrobnější analýzu problému. Byla proměřena časová závislost teploty vzorku a z ní určena časová konstanta τ - viz. graf 4.6.

Naměřenými hodnotami je proložena funkce

$$y = y0 + A1\exp(t/t1), \qquad (20)$$

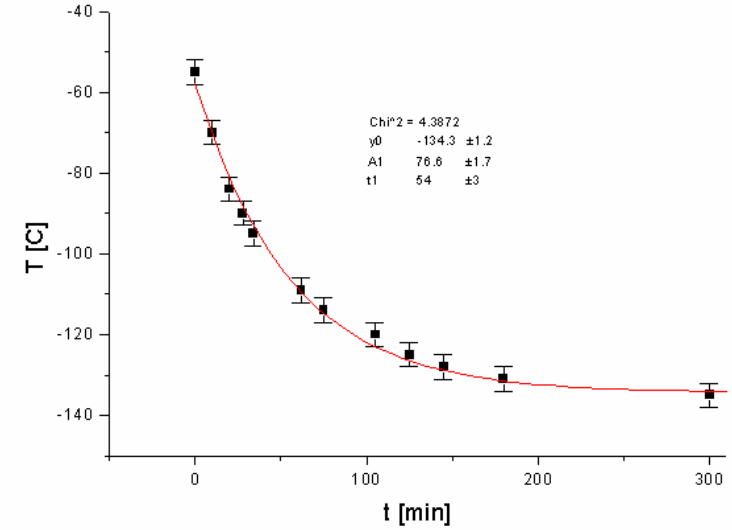
kde parametr t1 je hledanou časovou konstantou τ a y0 je saturační teplota systému. A1 souvisí s počáteční teplotou, není zde využíváno.

τ_1 = (3200±200) s (= 54 minut)

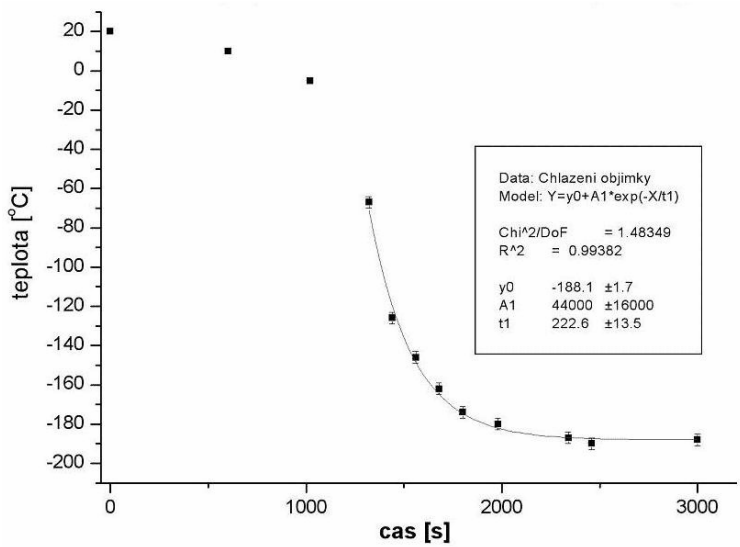
y0 = (-134±2) ^{0}C

Ze vzorce (18) lze vypočíst teoretické časové konstanty. Vypočtená časová konstanta pro ochlazování držáku vzorku od desky C3 je τ = C1/(U3 + U4) = (300±100)s. Naměřené τ je více než o řád větší. Možným vysvětlením je pouze nedostatečná tepelná vodivost kontaktů U1 a U2. U1 lze jednoduše změřit tak, že je do aparatury umístěna pouze objímka C2 s termočlánkem a určena časová konstanta (viz. graf 4.7). Výsledkem je τ_2 = (222±14)s. Z toho lze určit U1 = 0,3W/K, což je dostatečně dobrá tepelná vodivost.

Teplota konvergovala pouze k -188^{0}C. To lze zčásti zdůvodnit tím, že na objímku dopadá shora asi 1,7W tepelného záření. Navíc mohlo být měření termočlánkem v tomto případě zatíženo malou systematickou chybou (±5^{0}C).

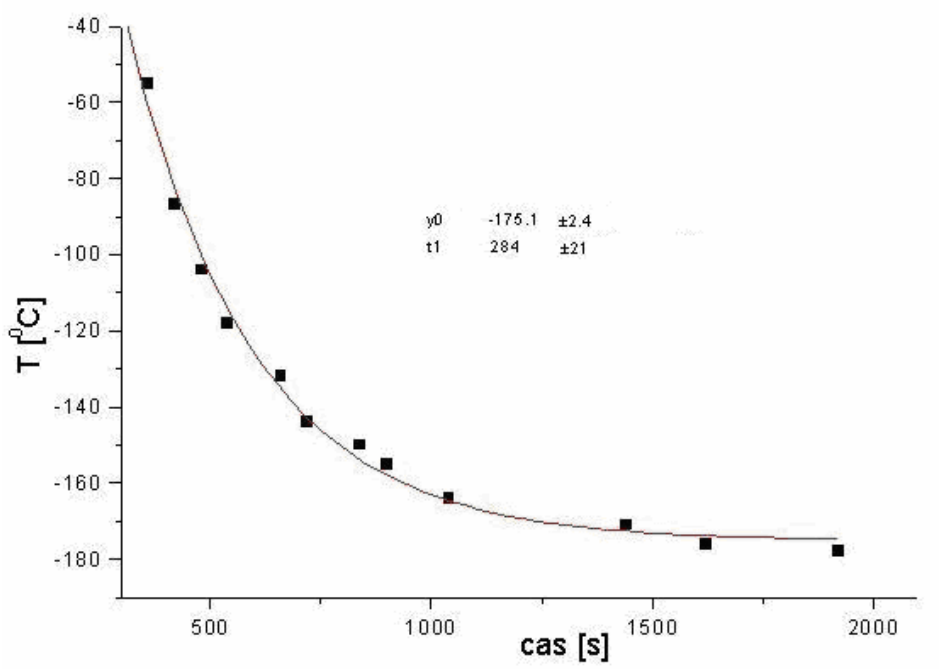


Graf 4.6: Časový průběh chlazení vzorku



Graf 4.7: Časový průběh chlazení objímky

Tepelný kontakt U2 se ukázal jako nekvalitní díky tomu, že spodní plocha desky C3 nebyla rovná. Její vyrovnání bylo provedeno na soustruhu a byla zvětšena přítlačná síla. Po této úpravě byl změřen časový průběh teploty na desce C3 (v průběhu měření byla v aparatuře pouze objímka C2 a deska C3). Výsledek je v grafu 4.8.



Graf 4.8: Časový průběh chlazení objímky s deskou

Naměřená časová konstanta τ_3 = (280±20)s odpovídá situaci, kdy je tepelný kontakt U2 velmi kvalitní a systém s kapacitou (C2 + C3) se ochlazuje přes tepelný kontakt U1.

Návrhy na zlepšení:

Tepelné vlastnosti systému je dále možné zlepšit pozlacením horní plochy desky C3, čímž dojde k lepšímu odrážení tepelného záření.

Tepelný kontakt U2 lze zdokonalit nanesením zlata nebo india na dotykové plochy objímky C2 a desky C3.

4.5 Posuvná clonka

Po prvních testovacích experimentech se ukázalo, že při aplikaci autoemise na hrot je vzorek nevratně poškozován emitovanými elektrony. Dále při přípravě rekonstrukce 7×7 docházelo ke znečištění hrotu látkami desorbovanými ze vzorku. Nakonec při čištění hrotu elektronovým bombardem docházelo ke znečišťování vzorku. Díky těmto jevům bylo nutné přidat do systému clonu, která se zasunuje mezi hrot a vzorek.

Vzhledem k uzavřenosti aparatury bylo zvoleno následující řešení: Pohyb clonky je poháněn pohybem držáku vzorku. Při posuvu držáku do spodní polohy se clonka uzavře a při příjezdu vzorku k hrotu se clonka odsune. Převedení vertikálního pohybu držáku na posuv clonky je zajištěno pákovým mechanismem.

5. Výsledky

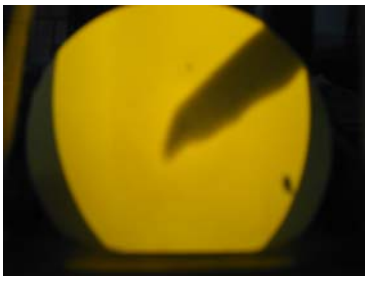
5.1 Výsledky studia wolframových hrotů

5.1.1 Získané poloměry křivosti hrotů

Byly zkoumány tvary a poloměry křivosti vyleptaných hrotů v závislosti na použité metodě vypnutí leptacího napětí (viz. kapitola 3.3.2) a na kvalitě wolframového drátu, ze kterého se hrot leptá. Pro výrobu hrotů byly použity 2 typy drátu: Wolframový drát bez speciální vnitřní struktury a polykrystalický drát W005153 Goodfellow s dobře definovanou vnitřní strukturou a vysokou čistotou (99.95%).

Při použití obou typů drátu byly dosahovány srovnatelné poloměry zakřivení u vrcholu hrotu. Makroskopický tvar vyleptaných hrotů byl v obou případech stejný (viz. obr. 5.6). Zásadní rozdíl je v tom, že tvar hrotu poblíž vrcholu je mnohem lépe definovaný u hrotů z drátu Goodfellow (obrázek 5.1). U hrotů z horšího drátu je zhruba v 60% tvar stejný jako v předchozím. Ve zbytku případů má konec hrotu špatně definovaný tvar (obr. 5.2a,b) K tomu pravděpodobně dochází, když se konec hrotu leptá blízko hranice dvou krystalových zrn.

Pro STM experimenty je výhodnější mít dobře definované hroty jako na obrázku 5.1. U hrotu 5.2a může dojít k řadě nežádoucích efektů, například ke stínění při napařování materiálu pod hrot nebo ke zdvojení hrotu (obr 5.2a - při skenování nerovného povrchu může docházet k přepínání tunelového proudu mezi oběma částmi, případně je tunelový proud veden oběma konci hrotu zároveň).



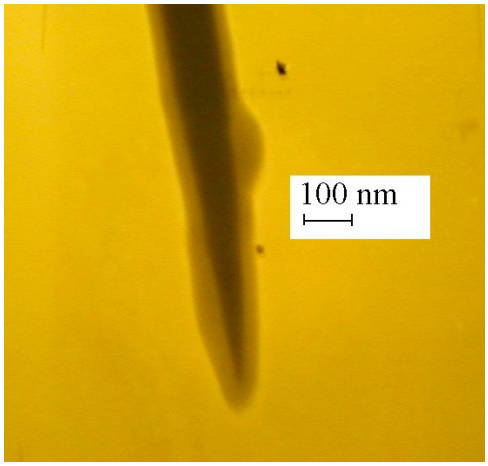
Obrázek 5.1(vlevo): Hrot z drátu Goodfellow, R = 20nm
Obrázek 5.2a (uprostřed), b(vpravo): Hrot z normálního drátu – poloměry křivosti jsou srovnatelné, tvar je špatně definovaný

Metoda vypínání leptacího napětí pomocí derivace se ukazuje být spolehlivější z obou testovaných postupů. Touto metodou rutinně dosahujeme poloměrů křivosti pod 30 nm (80% hrotů). Přibližně 25% hrotů má tak malý poloměr křivosti, že není možné ho v použitém transmisním elektronovém mikroskopu přesně změřit (pod 5 nm) - obr.5.3.

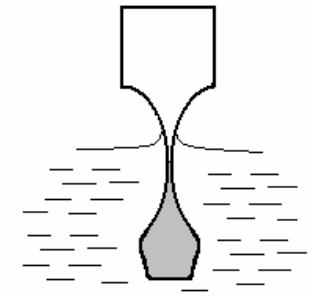
Stojí za zmínku, že pokud je hrot na počátku leptání ponořen do leptacího roztoku hlouběji než 1,5 mm, vytvoří se na jeho konci velmi přesně definovaná kulička o průměru 70 – 120 nm (obr. 5.4). Tento efekt byl pozorován opakovaně asi na deseti hrotech se 100% reprodukovatelností. Možné zdůvodnění tohoto jevu je, že proud protékající nejužším místem drátu před jeho přeleptáním je úměrný velikosti povrchu drátu pod tímto místem (vyznačeno na obrázku 5.5). Pokud tento proud překročí určitou kritickou hodnotu, uvolňované jouleovské teplo stačí k lokálnímu roztavení wolframu. Pro představu, průměr nejužšího místa před oddělením spodní části je 5 – 20 nm,

protékající proud je v řádu jednotek mA. Při porovnání hodnot proudu nutných pro roztavení hrotu ve vakuu (kapitola 8.1.4 - stačí i méně než 1μA) je takové zdůvodnění procesu vysoce pravděpodobné, přestože je hrot chlazený vodou.

V článku [26] je v návodu na přípravu hrotů doporučeno ponořovat drát do roztoku 2 mm. Autoři používali drát o třikrát nižším průměru (0,1 mm). To znamená, že plocha vyznačená na obrázku 5.5 byla při stejném ponoru výrazně menší než v našem případě. Hrot bylo tedy možné do roztoku ponořit hlouběji.



Obrázek 5.3 (vlevo): Poloměr křivosti tohoto hrotu nelze v použitém transmisním elektronovém mikroskopu určit. Hrot je pokrytý vrstvou, která vzniká v důsledku kontaminace povrchu olejovými parami za současného dopadu vysokoenergetických elektronů.
Obrázek 5.4 (vpravo): Hrot s kuličkou na konci. Kulička má průměr 110 nm.

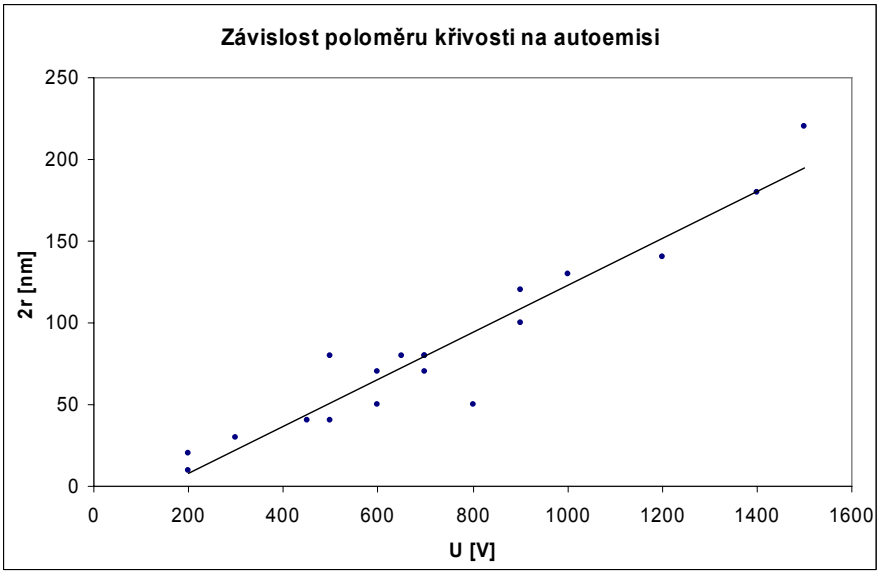


Obrázek 5.5: hrot těsně před oddělením spodní části. Šedou barvou je vyznačena její plocha.

5.1.2 Jednoduchý vztah poloměru křivosti a autoemise

Jak bylo zmíněno v kapitole 2.4, změřením závislosti autoemisního proudu na přiloženém napětí a jejím vynesením do Arrheniovského grafu lze odhadnout poloměr křivosti hrotu. To je poměrně zdlouhavý, tedy v praxi nepoužívaný postup. Ve vztahu (16) pro autoemisní proud není možné analyticky určit všechny konstanty, takže nelze explicitně určit poloměr křivosti z jedné naměřené hodnoty.

Ukazuje se, že konstanty K a c ve vztahu 16 vykazují statistické chování, ale pro hroty připravované jednou metodou je rozptyl malý. Pro několik desítek hrotů byl proveden následující experiment: Po vyleptání byly hroty přeneseny do vakua, očištěny pomocí autoemise (kapitola 8.1.4) a byla změřena napětí na hrotu nutná pro dosažení autoemisního proudu 5 nA. Poté byly hroty přeneseny do transmisního elektronového mikroskopu a změřeny jejich poloměry křivosti. Naměřená závislost je v grafu 5.6.

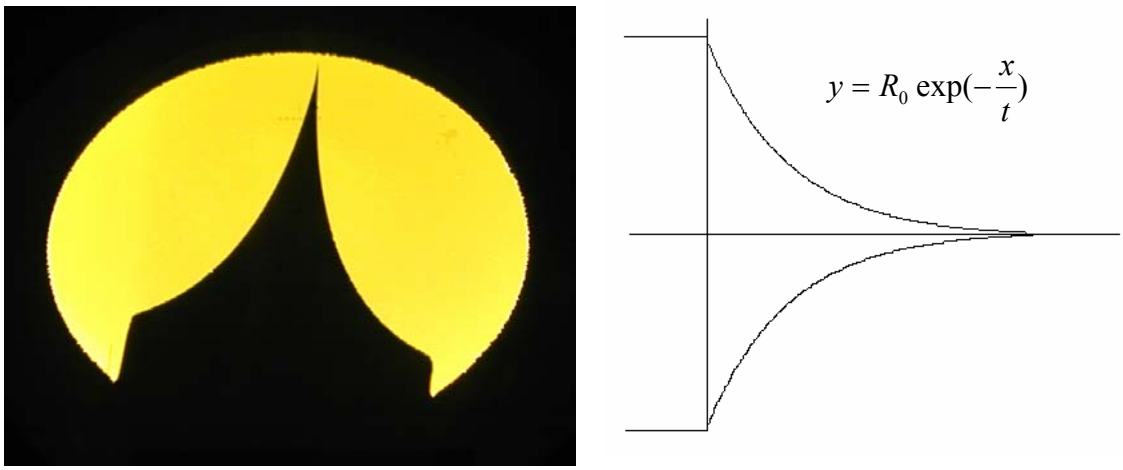


Graf 5.6: Závislost napětí nutného pro dosažení autoemisního proudu 5 nA na poloměru křivosti hrotu.

Ukazuje se, že rozptyl hodnot oproti závislosti naznačené přímkou je dostatečně malý, aby se dal graf použít k orientačnímu určení kvality hrotu. Proložená přímka má rovnici 2r [nm] = (-21±9) + (0,14±0,1)U[V].

Je třeba zdůraznit, že tato závislost platí pouze pro hroty připravované námi používanou metodou [26] a pouze pro hroty bez nečistot. Například bod v grafu o souřadnicích [800V, 50nm] pravděpodobně přísluší nedostatečně očištěnému hrotu.

5.1.3 Teoretický popis hrotu



Obrázek 5.7 a,b: a) TEM fotografie hrotu, b) matematická aproximace tvaru hrotu

Pro teoretické výpočty je třeba hrot aproximovat vhodnou funkcí. Hrot má válcovou symetrii podél osy drátu. Jeho profil je v širokém rozsahu možné popsat exponenciální funkcí

$$y = R_0 \exp(-\frac{x}{t}), \qquad (21a)$$

případně

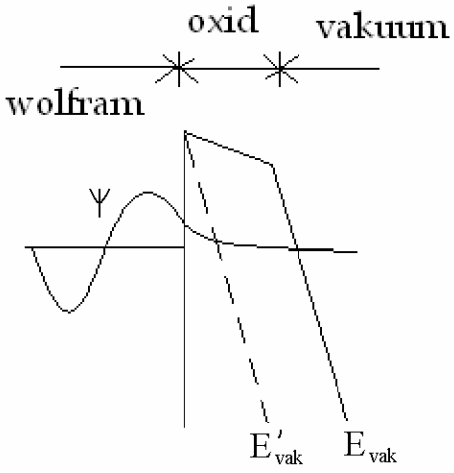
$$y = r \exp(\frac{x}{t}), \qquad (21b)$$

kde R_0 je poloměr drátu, v našem případě asi 0,125 mm, r je poloměr křivosti hrotu a t je parametr, který je pro daný hrot 0,058 mm. Experimentálně bylo zjištěno, že t závisí na tom, jak hluboko je hrot ponořen do leptacího roztoku při začátku leptání. Více ponořené hroty jsou protáhlejší, tj. mají větší t. Tento poznatek může být užitečný zejména při přípravě hrotů pro STM s více než jedním hrotem. U rovnice (21a) je osa x v obrázku 5.7b orientovaná směrem doprava a x=0 je volena rovina, kde drát přechází v exponenciální tvar. V rovnici (21b) je osa x orientovaná opačně a počátek soustavy souřadné je ve vrcholu hrotu.

Samotné zakončení hrotu může mít celou řadu možných tvarů. Ukazuje se, že profil nejlepších hrotů pokračuje exponenciálním poklesem až k vrcholu, kde je zakončen polokoulí (přibližně) – např. obrázek 5.1. Další možností je kuželové zakončení s úhlem u vrcholu 5 – 10 stupňů. Na tento tvar hrotu jsem narazil zřídka, je však často zmiňován v literatuře. Další možností je válcový tvar zakončený blíže nespecifikovaným útvarem, který určuje efektivní poloměr křivosti hrotu (obr. 5.2b).

5.1.4 Odstranění nečistot pomocí autoemise

Po vyleptání a následné manipulaci s hrotem v atmosféře je na povrchu vrstva oxidu. Jeho tloušťka může u špičky dosahovat až několika nm, což je více než přirozená tloušťka oxidové vrstvy [30]. Tato vrstva výrazně snižuje velikost autoemisního proudu. Efekt je možné zdůvodnit tím, že se vrstva v elektrickém poli polarizuje, snižuje velikost elektrického pole a tím zvýší tloušťku energetické bariéry, kterou musí elektrony překonat (obrázek 5.8).



Obrázek 5.8: Energetické schéma zoxidovaného kovu s přiloženým polem. Čárkovaně je naznačen průběh potenciálové bariéry ve vakuu bez přítomnosti oxidové vrstvy, plně s vrstvou. ψ je vlnová funkce elektronu.

Takovou vrstvu lze pomocí autoemise snadno odstranit. Při aplikování konstantního napětí na nově vyleptaný hrot můžeme sledovat postupný nárůst autoemisního proudu. To je způsobeno postupným odstraňováním oxidové vrstvy. V konečném důsledku poklesne napětí nutné pro dosažení měřitelného emisního proudu

až o několik stovek voltů. Pokud je na hrotu ponecháno původní napětí, může proud vzrůst natolik, že dojde k destrukci hrotu (viz. kapitola 5.1.5). Proto je vhodné používat předřadný ochranný odpor v řádu stovek MΩ až jednoho GΩ. Ideální by bylo použít zdroj konstantního proudu, ale to je při požadované velikost výstupního napětí a proudu značně náročné zařízení.

Z experimentu vyplývá, že rychlost odstraňování oxidové vrstvy je rostoucí funkcí velikosti autoemisního proudu a tlaku, při kterém je experiment prováděn. Při proudu 100-200 nA a tlaku 10^{-7} Pa dojde k odstranění oxidu řádově za desítky minut. Při tlaku 10^{-6} Pa za minuty. Při tlaku vyšším než 10^{-5} Pa pod minutu. Tato závislost dokazuje, že při odstraňování vrstvy oxidu hraje významnou roli přítomnost zbytkové atmosféry, konkrétně bombardování hrotu ionizovanými molekulami (odprašování oxidu). Podrobná závislost rychlosti odstraňování oxidu na autoemisním proudu a na tlaku nebyla proměřena, proto nelze vyloučit vliv dalších fyzikálních procesů vedoucích k odstranění oxidu.

Pro důkaz toho, že k počátečnímu vzrůstu autoemisního proudu při aplikování autoemisního proudu na hrot dochází skutečně v důsledku odstraňování materiálu z hrotu[*] byl proveden následující experiment: Hrot byl po odstranění oxidu pomocí autoemise vystaven působení atmosférického tlaku po dobu několika hodin a poté byl opět přenesen do vakua a vystaven autoemisi. Napětí nutné pro získání měřitelného emisního proudu vzrostlo zhruba o 100V a po určité době pokleslo na předchozí hodnotu. Zmíněných 100 voltů je malá hodnota oproti poklesu napětí při odstraňování oxidu z čerstvě vyleptaného hrotu (pokles 300-500V). To je způsobeno tím, že vrstva oxidu vytvořená oxidací v atmosféře je mnohem tenčí, než vrstva na čerstvě vyleptaném hrotu [30][†].

Ten samý hrot byl dále přenesen do transmisního elektronového mikroskopu a byla pořízena jeho fotografie. Po jeho opětovném přenesení do aparatury pro testování autoemise se napětí pro získání autoemise zvýšilo o 700V. To je způsobeno tím, že použitý TEM je čerpán olejovými vývěvami a při působení β záření na hrot dochází k vytváření kontaminační vrstvy uhlovodíků. Tuto vrstvu se též povedlo pomocí autoemise odstranit. Poté byl hrot přenesen zpět do komory TEMu a obraz byl porovnán s fotografií. Nedošlo k žádné makroskopické změně ve tvaru hrotu, ale ihned po vložení hrotu do TEMu bylo znát, že došlo k odstranění kontaminační vrstvy. Celý postup byl opakován pro 3 hroty s podobnými výsledky.

5.1.5 Mezní autoemisní proud

Pokud postupně zvyšujeme autoemisní proud, dojde při dosažení určité hodnoty k jeho náhlému poklesu, případně úplnému vymizení. Tento jev může být provázen vzrůstem tlaku v aparatuře. Při prohlédnutí takového hrotu v TEMu se ukazuje, že se takový hrot roztaví (obrázek 5.9), další obrázky lze najít v [30]

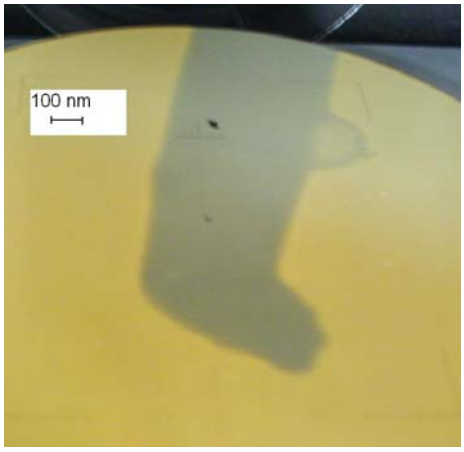
Rozsah poškození hrotu se nepodařilo předvídat ani kontrolovat. Někdy se pouze zhorší poloměr křivosti na cca. 100 nm, jindy dosáhne až několika mikrometrů.

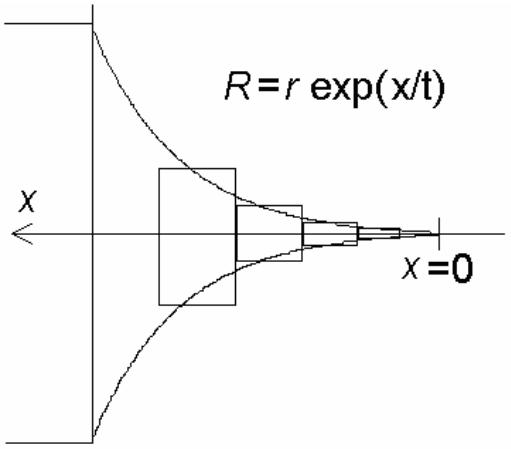
Tento jev lze odůvodnit tím, že při průchodu proudu elektronů hrotem až ke špičce, kde jsou emitovány do vakua, se uvolňuje jouleovské teplo. To se odvádí pouze vedením, odvod zbytkovou atmosférou lze zanedbat. Odvod tepla zářením je významný

[*] Dle vztahu (16) by tento efekt mohl být způsoben změnou poloměru křivosti hrotu nebo změnou povrchové výstupní práce

[†] Silnější vrstva oxidu vzniká pouze u vrcholu hrotu

pro hroty s poloměrem křivosti menším než 5 nm (odvod zářením závisí na ploše válce ~ r a na 4. mocnině teploty, odvod vedením na ploše příčného průřezu ~ r^2 a lineárně na teplotě.). Otázkou je, při jakém autoemisním proudu se hrot s daným poloměrem křivosti roztaví. Tento problém je analyticky obtížně řešitelný, proto jsem ho převedl na diferenční rovnici v explicitním tvaru a tu vyřešil numericky.





Obrázek 5.9 (vlevo): Hrot poškozený autoemisí
Obrázek 5.10 (vpravo): Model hrotu pro numerickou simulaci. r je poloměr křivosti hrotu.

Použitý program počítá závislost teploty podél hrotu na čase. V metodě je započítáno: odvod tepla vedením, odvod tepla zářením, uvolňování jouleovského tepla, lineární teplotní závislost odporu. Předpokládal jsem, že se špička hrotu taví při teplotě 2500 ^{0}C (Teplota tání je menší než u objemového materiálu. Ukazuje se, že ostré hroty se začínají poškozovat už při teplotě pod 2000 ^{0}C [27]). Model předpokládá, že hrotem protéká konstantní proud. Není zde tedy zahrnuto, že při zvýšení teploty špičky hrotu dochází ke zvýšení emisního proudu [17].

Hrot jsem rozdělil na válce se zvyšujícím se průměrem (směrem od špičky) Na každém válci jsem počítal vznikající Jouleovo teplo a jeho odvod. Okrajová podmínka je, že válec s průměrem 0,1mm má teplotu 20 ^{0}C. Volba okrajové podmínky je rozumná, protože celkové teplo uvolněné na hrotu je v řádu nW. Takto malý výkon se příslušným průřezem odvádí prakticky bez vzniku gradientu teploty. Druhá okrajová podmínka je, že se špičkou hrotu neodvádí žádné teplo. Počáteční podmínka je, že celý hrot má teplotu 20 ^{0}C.

Příslušná diferenciální rovnice má tvar

$$\pi[r(x)]^2 c_p \frac{dT}{dt} = \frac{\rho_{el}(T)}{\pi[r(x)]^2} I^2 - 2\pi r(x) q \sigma T^4 + \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} \rho_t \pi[r(x)]^2 + \frac{\partial T}{\partial x} \rho_t 2\pi r(x) \frac{\partial r}{\partial x}, \quad (22)$$

kde T je teplota, t je čas, x je pozice na hrotu, r je poloměr profilu hrotu závislý na x podle vztahu (21), c_p je měrná tepelná kapacita wolframu, ρ_{el} je měrný elektrický odpor wolframu, ρ_t je měrná tepelná vodivost wolframu, σ je Stefanova-Boltzmannova konstanta a q je korekce záření reálného tělesa oproti absolutně černému tělesu. Hodnota q byla odhadnuta na 0,1 (srovnáním s tabulkovými hodnotami pro obdobné povrchy).

První člen na pravé straně rovnice (22) odpovídá uvolňování Jouleova tepla, druhý člen odpovídá záření, třetí vedení tepla a poslední vychází z toho, že se podél osy hrotu mění příčný průřez, který má rozhodující funkci při vedení tepla.

Použitá formule pro výpočet teploty elementu o délce Δx a poloze x_i v kroku "k+1" z hodnot v kroku "k" má tvar

$$T_{k+1}(x_i) = \frac{\Delta t}{C_i}\{\rho_{el}\frac{\Delta x}{S(x_i)} - \sigma[T_k(x_i)]^4 2\pi r(x_i)\Delta x + \\ + \rho_t \frac{S(x_i - \frac{\Delta x}{2})}{\Delta x}[T_k(x_i - \Delta x) - T_k(x_i)] - \rho_t \frac{S(x_i + \frac{\Delta x}{2})}{\Delta x}[T_k(x_i) - T_k(x_i + \Delta x)]\} \quad (23)$$

kde Δt je časový krok, S je plocha příčného průřezu hrotu (závislá na poloze podle rovnice (21b)), C_i je tepelná kapacita i-tého elementu. Platí

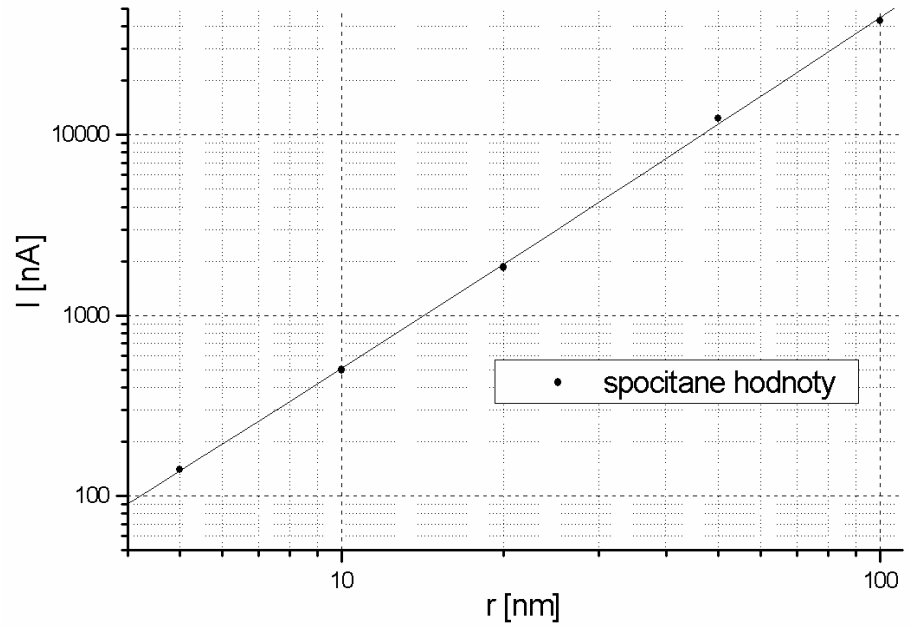
$$C_i = c_p \rho S(x_i)\Delta x, \quad (24)$$

kde ρ je hustota wolframu.

Pro x_i byl zvolen následující vztah:

$$x_0 = \frac{\Delta x}{2}, \quad x_i = x_0 + i\Delta x \quad (25)$$

V rovnici (23) je pro $T_{k+1}(x_0)$ vynechán 3. člen na pravé straně (1. okrajová podmínka). Poslední člen $T_{k+1}(x_n)$ je držen konstantně na pokojové teplotě (2. okrajová podmínka). Počet částí "n" bylo voleno v rozmezí 350 až 500.Za Δx bylo zvoleno 1000 nm. Časový krok Δt byl volen 10^{-9} s. Pro ověření přesnosti výpočtu byl použit časový krok 10^{-10}s, změna ve vypočtených hodnotách byla zanedbatelná (rozdíl v teplotě v ustáleném stavu pod 10 ^{0}C). Obdobně byl jeden výpočet proveden s polovičním Δx.



Graf 5.11: Numericky spočítaná závislost mezního proudu hrotem na poloměru křivosti.

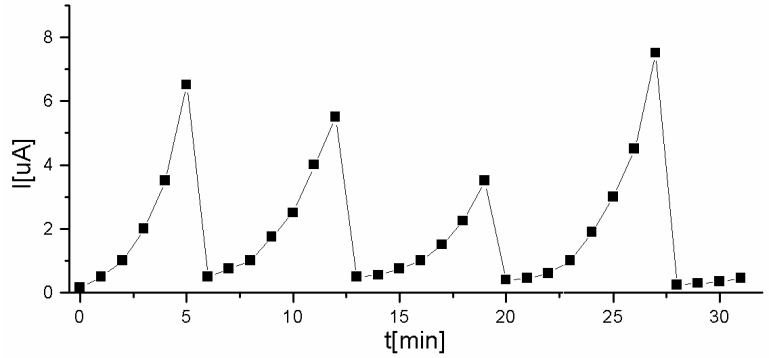
Pro tvar hrotu s exponenciálním poklesem průřezu je závislost mezního proudu na poloměru křivosti vynesena v grafu 5.11. Ukazuje se, že je ve zkoumaném rozsahu lineární. Doba, za kterou se hrot zničí, je v řádu milisekund. Oblast hrotu, která se

výrazně zahřeje, je dlouhá pouze několik desítek μm. Proložená přímka má tvar I[nA] = (0,78±0,03) + (1,93±0,02).r[nm].

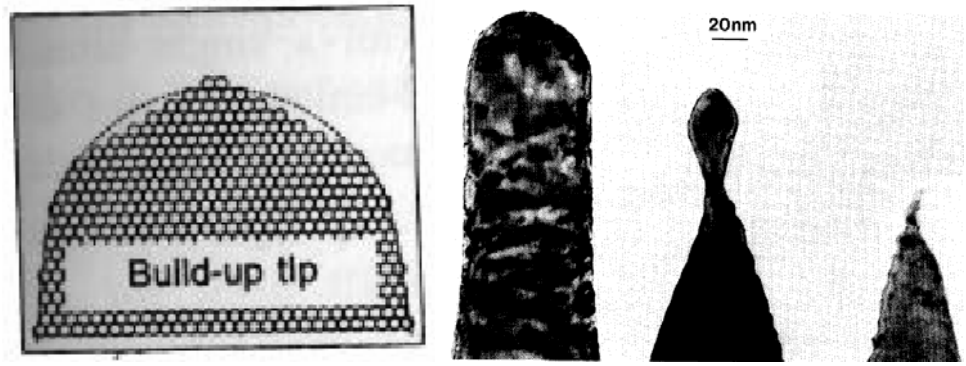
Vypočítaná závislost řádově souhlasí s experimentem. (Pro většinu zkoumaných hrotů je odchylka do 30%. Naměřené hodnoty mezního proudu jsou podle očekávání spíš vyšší.) Ukazuje se, že hroty s kuželovým zakončením jsou vůči roztavení autoemisním proudem mnohem odolnější. Podle simulace je k roztavení hrotu s poloměrem křivosti 5 nm a úhlem u vrcholu 7˚ nutný proud 40μA. Proces v tomto případě trvá pouhé mikrosekundy. Reálné hroty s kuželovým zakončením se taví při nižším proudu, protože kuželový tvar po určité vzdálenosti od vrcholu přechází v méně odolný exponenciální tvar.

5.1.6 Fluktuace autoemisního proudu

Ukazuje se, že pokud na hrot přivedeme konstantní napětí, velikost autoemisního proudu se s časem mění. U hrotů s větším poloměrem křivosti (> 50 nm) a proudů v rozmezí 1 až 10 μA lze pozorovat dobře definovaný periodický průběh autoemisního proudu (graf 5.11). Tyto fluktuace se obvykle zdůvodňují ostřením hrotu a následnou destrukcí špičky. Tato interpretace vyplývá z Fowler – Nordheimovy formule (16). Předpokládá se, že růst proudu je způsoben růstem exponenciálního faktoru $BkR\Phi^{3/2}/V$. Pokud B,k,Φ a V za konstanty, musí při růstu autoemisnío proudu klesat R. Jako fyzikální proces, kterým se ostření hrotu obvykle odůvodňuje, je migrace atomů hrotu v poli [27,32] nebo selektivní odprašování wolframových atomů iontovým bombardem [31,32]. Při migraci atomů v poli se atomy samy uspořádávají podle obr. 3.10a, při iontovém bombardu se odstraňuje část hrotu podle obr. 3.10b.



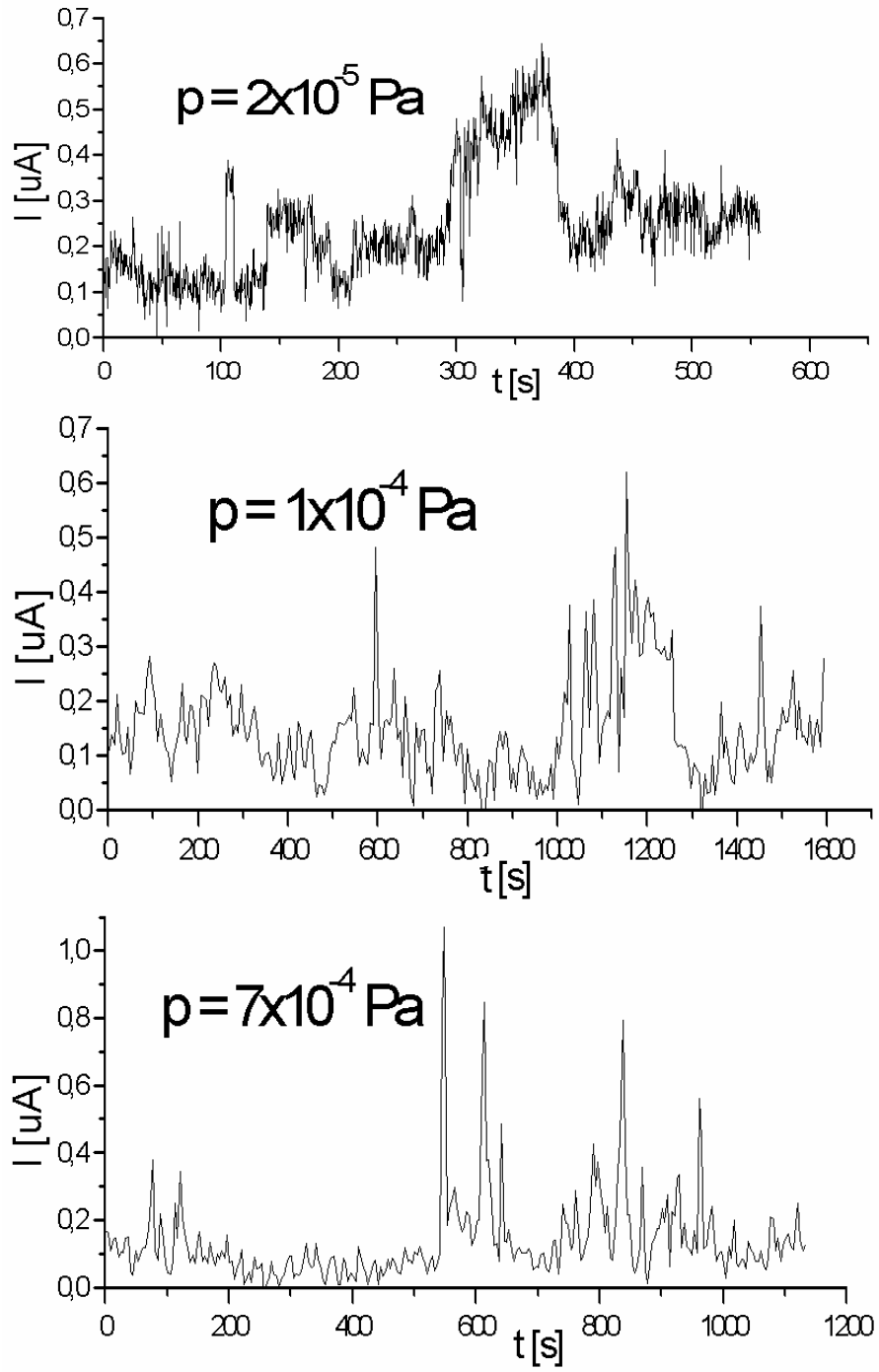
Graf 5.11: Časový průběh autoemisního proudu hrotem při konstantním přiloženém napětí U = 1000V v tlaku $3x10^{-6}$ Pa.



Obr. 5.12a (vlevo): Tvar hrotu vzniklý migrací atomů v poli [27]
Obr. 5.12b(vpravo): Hrot vzniklý odprašováním wolframových atomů ionty neonu [31]. TEM obrázky v různých fázích procesu.

Předmětem této práce jsou především hroty, jejichž poloměr křivosti po vyleptání nepřesahuje 30 nm. Takové hroty lze bez problémů připravit výše zmíněnou metodou. Ostré hroty jsou výhodné zejména pro *in vivo* měření a pro zkomání hrubých povrchů.

Pro takové hroty byly naměřeny časové závislosti autoemisního proudu při konstantním přiloženém napětí (příklady jsou v grafu 5.13 a,b,c). Tyto závislosti se značně liší od grafu 5.11.



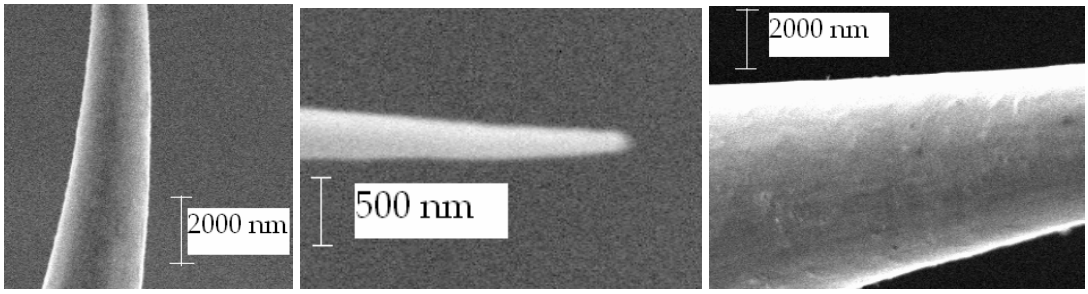
Graf 5.13 a,b,c: Časový průběh autoemisního proudu pro různé tlaky. Poloměr křivosti hrotu je 20 nm, přiložené napětí 450 V.

Je vidět, že fluktuace mají náhodnou amplitudu a náhodnou vzdálenost (v čase). Také je vidět, že průměrná perioda je závislá na tlaku (rostoucí funkce). Původ těchto fluktuací je tedy iontový bombard ionizovanými molekulami zbytkové atmosféry. Z Fowlerovy-Nordheimovy formule (16) lze získat 2 možná vysvětlení fluktuací: Buď dochází k makroskopickým změnám ve tvaru hrotu, nebo se mění průměrná výstupní práce povrchu hrotu. K rozhodnutí mezi těmito dvěma vysvětleními byly provedeny následující experimenty:

Byla pořízena fotografie hrotu v transmisním elektronovém mikroskopu, poté byl hrot přenesen do vakuové komory na testování autoemise a byl vystaven autoemisi po 30 minut v tlaku 2.10^{-4} Pa, emisní proud 200-500 nA. Tomu odpovídá několik stovek fluktuací proudu (fluktuací míníme výrazný vzrůst a pokles proudu). Pokud by docházelo k odprašování atomů z vrcholu hrotu, musel by se jeho tvar výrazně změnit. Po tomto procesu byl hrot přenesen zpět do komory TEMu a obraz byl porovnán s fotografií. Tento proces byl opakován pro 3 hroty. Ani v jednom případě nebyl na fotografiích znatelný rozdíl (rozlišení cca. 5 nm).

Po získání těchto výsledků byly provedeny podobné experimenty s fotografiemi ve skenovacím elektronovém mikroskopu (SEM). Zde je možné získat určitou informaci o lokálním stavu povrchu. Na obrázku 5.14 a,b,c jsou zkoumané hroty. Hrot vystavený delší autoemisi má mnohem poškozenější povrch než čerstvě vyleptaný hrot. Je tedy možné, že časové fluktuace proudu nejsou v tomto případě způsobeny snížením poloměru křivosti hrotu, ale snížením výstupní práce materiálu. Hrot, který byl zničen autoemisí, má dokonale hladký povrch (v SEM fotografii). To je způsobeno roztavením a následnou rekrystalizací povrchu.

O změnách výstupní práce v důsledku iontového bombardu se zmiňuje článek [33]. Autoři uvádí pokles o 0,4eV, který může způsobit deseti až stonásobnou změnu ve velikosti autoemisního proudu. To je ve shodě s měřeními provedenými v rámci této práce.

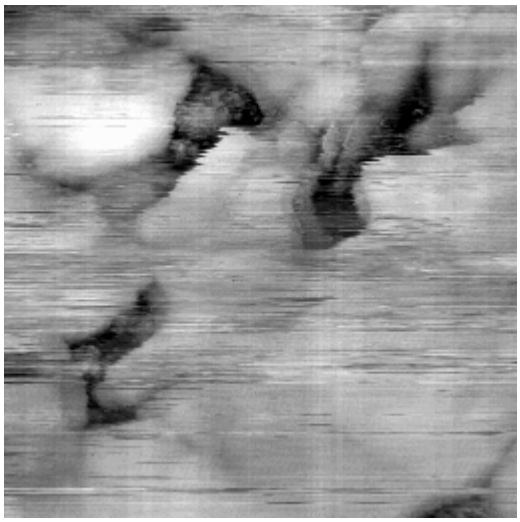


Obrázek 5.14 a (vlevo): Čerstvě vyleptaný hrot, nebyl vystaven autoemisi
Obrázek 5.14 b (uprostřed): Hrot zničený autoemisí
Obrázek 5.14 c (vpravo): Hrot vystavený autoemisnímu proudu 200 nA po 20 minut v tlaku $5x10^{-4}$ Pa

5.2 Výsledky studia povrchové difúze

5.2.1 Příprava rekonstruovaného povrchu

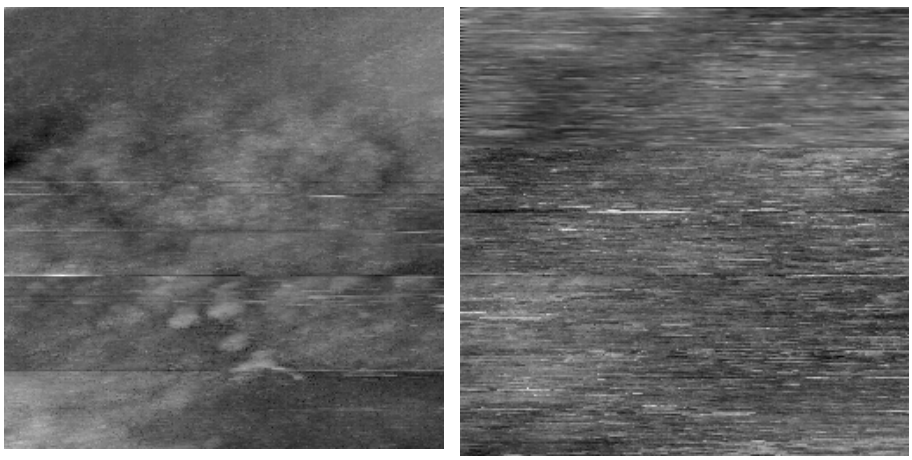
První pokusy o přípravu rekonstrukce 7×7 byly provedeny bez kalibračních křivek v dodatku 8.1. Závislost teploty vzorku na žhavicím příkonu byla odhadnuta z kalibračních křivek pro obdobný držák vzorku používaný v jiném STM. Výsledkem těchto experimentů bylo nevratné zhrubnutí vzorku podle obrázku 5.15.



Obrázek 5.15: Nevratně zhrublý povrch. Velikost obrázku je 300 nm, nerovnosti mají výšku až 50 nm. Rozměry jsou orientační, protože měření bylo prováděno za snížené teploty (vzorek -130 ^{0}C) a není známa teplota piezokeramického měniče skeneru (pro představu o možné velikosti chyby, ochlazení keramiky na 77K sníží piezoelektrické konstanty použitých keramik na třetinu).

Po provedení kalibrace bylo zjištěno, že byl vzorek odplyňován pouze při teplotě kolem 200 ^{0}C, což je nedostatečné. Při odstraňování oxidu z povrchu vzorku rostl tlak do řádu 10^{-5} Pa. To překračuje dovolený tlak podle kapitoly 2.3.2 o 2-3 řády.

Byl proveden jeden experiment s novým držákem vzorku. Odplyňování povrchu bylo provedeno na 300 ^{0}C po dobu dvou dnů. Při odstraňování oxidu vzrost tlak měřený ionizačním vakuoměrem v horní části aparaury na 2×10^{-7} Pa. Po provedení procedury pro přípravu rekonstrukce byly sejmuty obrázky 5.16a,b:



Obr. 5.16a (vlevo): Příklad oblasti 200×200 nm. Nerovnosti mají velikost do 5 nm. V horní části obrázku mají nerovnosti kolem 1,5 nm.
Obr. 5.16b (vpravo): Oblast 50×50 nm, nerovnosti jsou kolem 1 nm vysoké.
obrázky nejsou filtrované, jsou to přímo naměřená data.

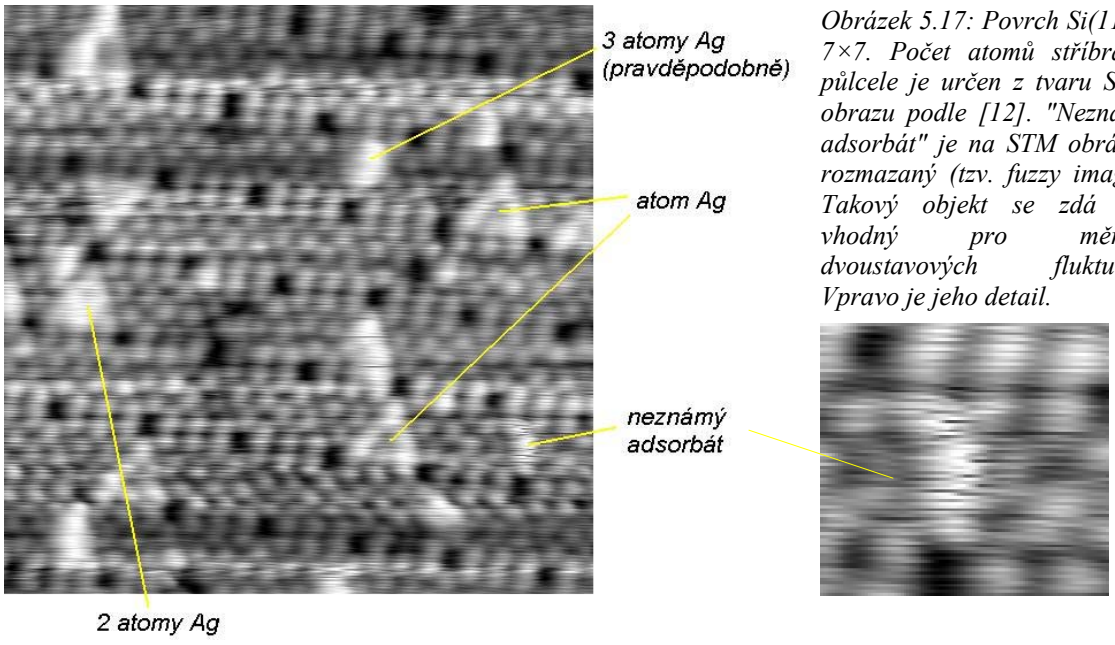
Povrch je výrazně rovnější než při starších experimentech. Z obrázku 5.16b lze soudit, že byl buď na povrchu nebo na hrotu přítomen oxid. To, že se nepodařilo připravit rekonstrukci, může být způsobeno několika faktory:

-Vzrůst tlaku v průběhu žíhání vzorku byl příliš vysoký. Skutečný tlak v okolí vzorku mohl být výrazně vyšší než tlak měřený vakuoměrem. To vedlo ke kontaminaci vzorku nečistotami nebo k jeho zhrubnutí.
-Vzorek nebyl ohřát na dostatečně vysokou teplotu. Na povrchu tak zbyly části oxidové vrstvy.

Tyto problémy nemusejí být nevratné jako v předcházejících experimentech. Je možné, že opakovaným ohřevem vzorku na vyšší teploty může být povrch očištěn a následně vytvořena rekonstrukce. Experiment byl však přerušen závadou na řídicí elektronice STM (předzesilovači). Před odstraněním závady nemůže experiment pokračovat.

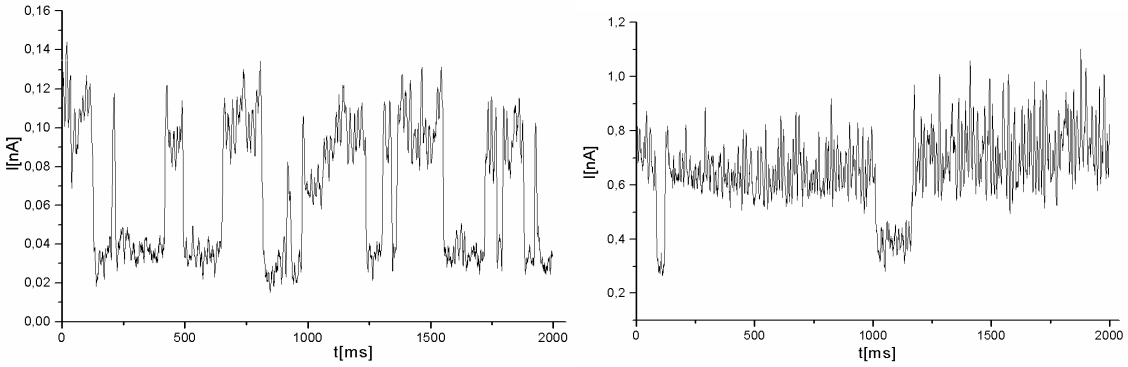
5.2.2 Test dvoustavových fluktuací

Následující testy byly provedeny na pracovišti KEVF na jiném zařízení STM, než je popsáno v experimentální části. Tento mikroskop nemá možnost chlazení vzorku, proto ho není možné použít ke změření zadaných úkolů. Bylo na něm ale možné otestovat metodu měření dvoustavových fluktuací popsanou v kapitole 2.2.3. Na obrázku 5.17 je oblast, na které byla měření prováděna.



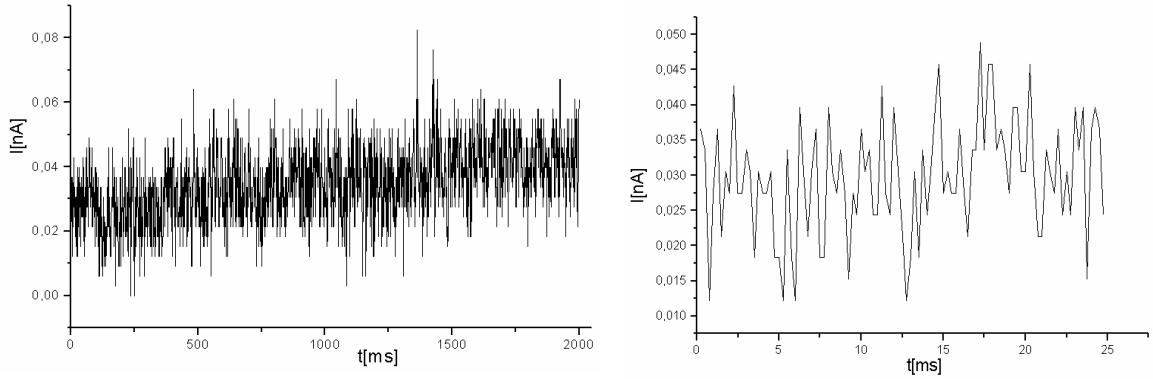
Obrázek 5.17: Povrch Si(111)-7×7. Počet atomů stříbra v půlcele je určen z tvaru STM obrazu podle [12]. "Neznámý adsorbát" je na STM obrázku rozmazaný (tzv. fuzzy image). Takový objekt se zdá být vhodný pro měření dvoustavových fluktuací. Vpravo je jeho detail.

Byla měřena časová závislost proudu nad vybranými místy povrchu při napětí na hrotu -1,93 V. V grafech 5,18a,b jsou příklady závislostí pro neznámý adsorbát. Měření byla prováděna přibližně nad spodním "corner adatomem" příslušné půlcely. V grafu 5.18a je ukázka naměřených dvoustavových fluktuací. Taková data lze bez problémů zpracovat. Při vyšším proudu (0,7 nA) lze pozorovat silnou přitažlivou interakci mezi hrotem a adsorbátem (adsorbát se většinu času vyskytuje pod hrotem).



Graf 5.18a (vlevo): Naměřené dvoustavové fluktuace na neznámém adsorbátu.
Graf 5.18b (vpravo): Dvoustavové fluktuace při vyšším tunelovém proudu. Je zde znatelná interakce hrotu s adsorbátem.

Obdobná měření byla provedena pro adsorbované stříbro pro různá napětí na hrotu a různé typy clusterů. Podle očekávání byl za pokojové teploty naměřen pouze šum. Příklad naměřených dat pro "corner adatom" stříbrného monomeru ve "faulted" půlcele je v grafu 5.19a,b.



Graf 5.19a,b: Naměřený šum nad stříbrným adatomem.

Dvoustavové fluktuace za pokojové teploty nebylo u stříbra možné pozorovat, protože frekvence přeskoků mezi adsorpčními pozicemi je větší, než vzorkovací frekvence (šířka pásma předzesilovače je nastavitelná do 17 kHz) V článku [11] byly publikovány STM obrázky, kde je při teplotě 77K atom stříbra lokalizovaný uvnitř "faulted" půlcely a v "unfaulted" půlcele tvoří rozmazaný obrázek. Pokud předpokládáme, že frekvenční prefaktor je 10^{10} až 10^{13} Hz, frekvence přeskoků je v F-půlcele 20Hz, v U-půlcele 10^{-3} Hz, lze odhadnout frekvence přeskoků za pokojové teploty na 60 MHz až 10GHz v U-půlcele a 5MHz až 800MHz v F-půlcele. To je mimo frekvenční pásmo, ve kterém lze měřit.

6. Závěr

6.1 Shrnutí konstrukčních úprav na mikroskopu

Byl navržen a zkonstruován obvod pro korekci teplotního driftu vzorku. V rámci vakuových testů aparatury byla odstraněna netěsnost a v interiéru byly odstraněny některé části snižující vakuovou vodivost. Byla zkonstruována a otestována posuvná clonka oddělující hrot od vzorku.

Díky konstrukčním úpravám na systému chlazení vzorku se snížila dosažitelná teplota z -65 ^{0}C na -140 ^{0}C. Je navržena série možných úprav vedoucí k dalšímu snížení mezní teploty vzorku.

Systém inerciálního posuvu podle původní konstrukce se s používáním opotřebovával až k naprosté nefunkčnosti. Navíc byly díky nedostatečnému odclonění titanové sublimační vývěvy popařeny styčné plochy křemenných trubiček. To vedlo k dokonalému "zadření" motoru. Musela být zkonstruována nová hlava STM a byl navržen odlišný držák vzorku. Inerciální posuv byl otestován na vzduchu i ve vakuu s obstojnými výsledky.

6.2 Závěr ze studia hrotů

Byl otestován obvod pro kontrolu leptacího proudu s vypínáním napětí pomocí derivačního obvodu. Pomocí tohoto obvodu jsou rutinně připravovány hroty s poloměrem křivosti menším než 30 nm. Pro přípravu hrotů je výhodné použít wolframový drát s dobře definovanou vnitřní polykrystalickou strukturou.

Autoemisní proud hrotem nesmí přesáhnout určitou kritickou hodnotu závislou zejména na poloměru křivosti hrotu a na jeho tvaru v okolí vrcholu. Numerickým výpočtem byla vypočítána tato závislost pro určitý tvar hrotu. Matematický model je v dobré shodě s experimentem. Model ukazuje, že destrukce hrotu je velmi rychlý proces, trvá řádově milisekundy.

Aplikováním autoemise na hrot ve zbytkové atmosféře je možné odstranit z hrotu vrstvy nečistot, zejména oxidu. Tento proces je způsoben především bombardováním povrchu hrotu ionizovanými molekulami zbytkové atmosféry. Vhodné tlaky jsou v řádu 10^{-3} až 10^{-7} Pa.

Za daných podmínek (velmi ostré hroty a složení zbytkové atmosféry - H_2, H_2O) nedocházelo ke znatelnému odstraňování atomů wolframu z povrchu hrotu. Naměřené fluktuace proudu byly pravděpodobně způsobeny lokálními změnami výstupní práce povrchu v důsledku iontového bombardu.

6.3 Závěr ze studia povrchové difúze

V nízkoteplotním STM se zatím nepodařilo připravit rekonstrukci 7x7. Je to pravděpodobně špatným odplyněním vzorku a celkovou uzavřeností experimentální komory. To má za důsledek vzrůst tlaku v okolí vzorku při jeho žíhání a následnou kontaminaci vzorku nečistotami. Bylo dosaženo značného zlepšení ve vakuových vlastnostech aparatury, nicméně tlak stále není dostačující. Celkově proběhlo 5 pokusů o vytvoření rekonstrukce.

Za pokojové teploty byla vyzkoušena metoda měření dvoustavových fluktuací. Výsledkem testů je, že jsme s naší elektronikou schopni získat užitečná data. Naměřené časové závislosti naznačují, že při této metodě dochází k neobvykle silné interakci hrotu se zkoumaným objektem.

7. Literatura

[1] G. Binnig, H. Rohrer, *Scanning Tunelling Microscopy – From Birth to Adolescence (Nobel Lecture)*, Rev. Mod. Phys. **59**, 615, 1987

[2] L. L. Soehout, H. van Kempen, G.F.A. van de Walle, *Scanning Tunelling Microscopy: A Mature Surface Science Technique*, Adv. in El. and El. Phys. **60**, 155, 1990

[3] Binnig, G., Quate, C.F., and Gerber, Ch., *Atomic force microscope*, Phys. Rev. Lett. **56**(9), 930-933, 1986

[4] J. Tersoff, D. R. Haman, *Theory of Scanning Tuneling Microscope*, Phys. Rev. B, **31**(2), 805, 1985

[5] N.D.Lang, *Theory of Single Atom Imaging in the Scanning Tuneling Microscope*, Phys.Rev.Lett. **56**, 1164, 1986

[6] N.D.Lang, *Spectroscopy of the single atoms in the scanning tuneling microscope,* Phys.Rev. B, **34**, 5947, 1986

[7] Martin Švec, *Studium heteroepitaxe na površích křemíku*, diplomová práce, KEVF MFF, Fyz. ústav AVČR, 2003

[8] J. A. Venables, *Nucleation and Growth of Thin Films*, Rep. Prog. Phys. **47**, 399, 1984

[9] J. M. Lahtinen, *Diffusive dynamics of interacting particles in equilibrium and under hydrodynamic sedimentation*, Thesis, Helsinki university of technology, Laboratory of physics, 2002

[10] Kedong Wang et al., *Time dependent tunneling spectroscopy for studying surface diffusion confined in nanostructures*, Phys. Rev. Letters, **94**, 036104, 2005

[11] Chun Zhang et al., *Experimental and theoretical investigation of Cu, Ag and Au atoms adsorbed on Si (111)-7x7*, Phys. Rev. Letters, **94**, 176104, 2005

[12] Sobotik et.al., *Direct observation of Ag intercell hopping on the Si(111)-(7x7) surface,*
Surf. Sci. Letters., **537**, L442-L444, 2003

[13] C. Polop et al., *Diffusion and nucleation of Y atoms on Si(111)-7x7: A Growth model*, Phys. Rev. B, **66**, 085324, 2002

[14] Rodriguez et al., *Real time observation of dynamics of single Pb atoms on Si(111)-7x7 by STM*, Phys, Rev. Letters, **76**, 799, 1996

[15] Dong et al., *Indium ad-dimer manipulation by an STM tip*, Ultramicroscopy **73**, 169–174, 1998

[16] K. D. Brommer et al., *Theory of adsorption of atoms and molecules on Si(111)-7x7 surface*, Surface Science **314**, 57, 1994

[17] L. Eckertová a kolektiv, *Fyzikální elektronika pevných látek*, Karolinum Praha, 1992

[18] J. D. Zuber et al., *An analytical solution for microtip field emission current and effective emission area*, Journal of Appl. Phys., **91**(11), 9379, 2002

[19] A. Lucier et al., *Determination of atomic structure of scanning probe microscopy tungsten tips by field ion microscopy*, Phys. Rev. B, **72**, 235420, 2005

[20] T. Jarolímek, *Měření na kovových površích pomocí nízkoteplotního STM*, diplomová práce, KEVF MFF,1997

[21] L. Ottaviano et al., *Scanning Auger microscopy of W tips for Scanning tuneling microscopy*, Reivew of Sci. Instruments **74**(7), 3368, 2003

[22] J. P. Ibe et al., *On the elctrochemical etching of tips for scanning tuneling microscopy*, J. Vac. Sci. Technol., **8**(4), 3570, 1990
[23] Mircea Fotino, *Tip sharpening by normal and reverse electrochemical etching*, Review of Sci. Instruments, **64**(1), 159, 1993
[24] Doo-in Kim, Hyo-sok Ahn, *Etching voltage control technique for electrochemical fabrication of scanning probe microscope tips*, Rev. Sci. Instr., **73**(3), 1337, 2002
[25] Liu Anwei et al., *An improved control technique for electrochemical fabrication of scanning tuneling microscope microtips*, Rev. Sci. Instr., **68**(10), 3811,1997
[26] Y. Nakamura, Y.Mera, K. Maeda, *A reproducible Metod to fabricate atomically sharp tips for STM*, Review of Scientific Instruments, **70**, 3373, 1999
[27] Dr. Gang-yu Liu, *Lecture 4 - Scanning tuneling microscopy*, CHM8490/8190, 2000
[28] Wolfgang Zesch, *Micropositioning in multiple degrees of freedom using the inertial principle*, IEEE/ASME trans. on echatronics
[29] Christophe Renner, *Low temperature Scanning tuneling microscopy and spectroscopy of layered superconductors*, Thesis, Falculte des scientes Universite de Geneve, 1993
[30] Inger Ekvall et al., *Preparation and characterization of electrochemically etched W tips for STM*, Meas. Sci. Technol., **10**, 11, 1999
[31] Ch. Schiller, *Decapitation of tungsten field emitter tips during sharpening*, Surf. Sci. Letters, **339**, L925, 1999
[32] Y.-C. Kim et al., *Effects of low-energy (1-1.5 kV) nitrogen-ion bombardment on sharply pointed tips: Sputtering, implantation, and metal-nitride formation*, Journal of applied physics, **81**(2), 944,1997
[33] H. Dongmo et al., *Cold-field-emission tips aging study using surface potential measurements*, J. Vac. Sci. Technol, **22**(6), 2860, 2004
[34] Jakub Javorský, *Studium heteroepitaxe kovů na povrchu Si(100)-2×1 pomocí STM*, diplomová práce, KEVF MFF UK, 2006

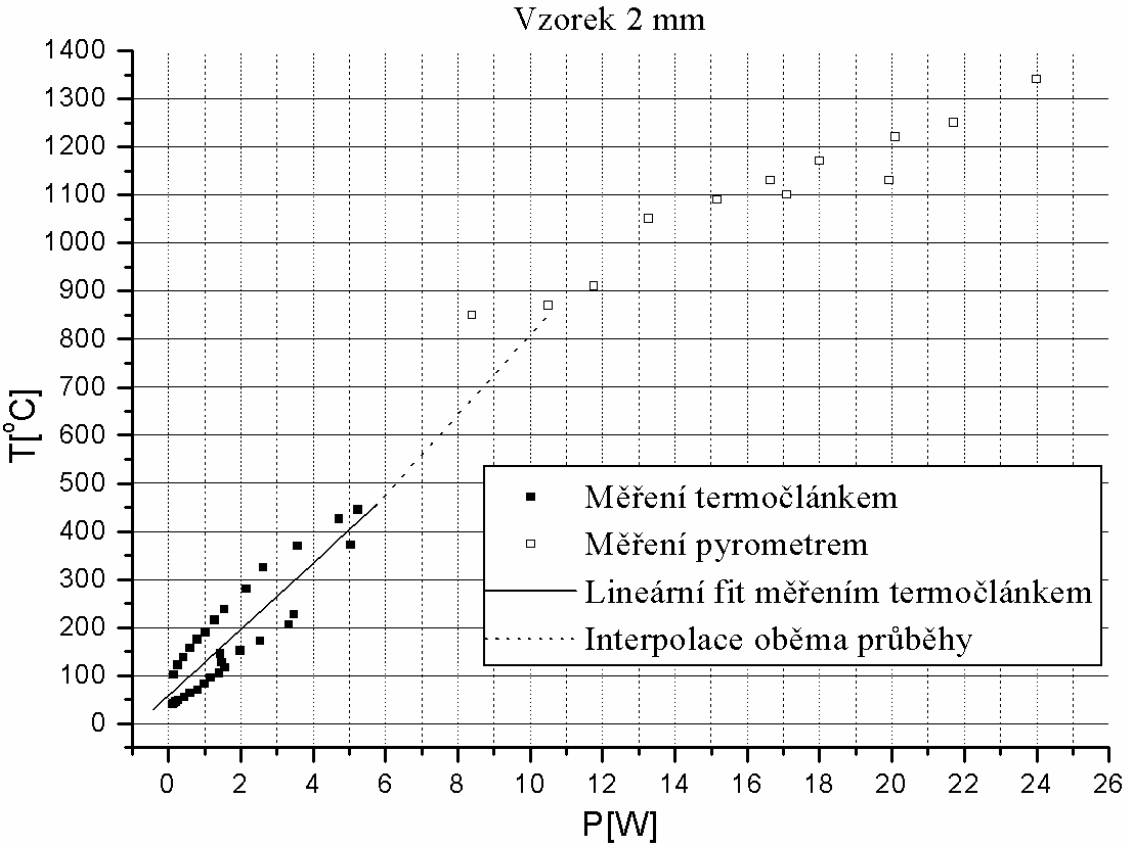
8. Přílohy, dodatky

8.1 Kalibrace žíhání křemíkových vzorků

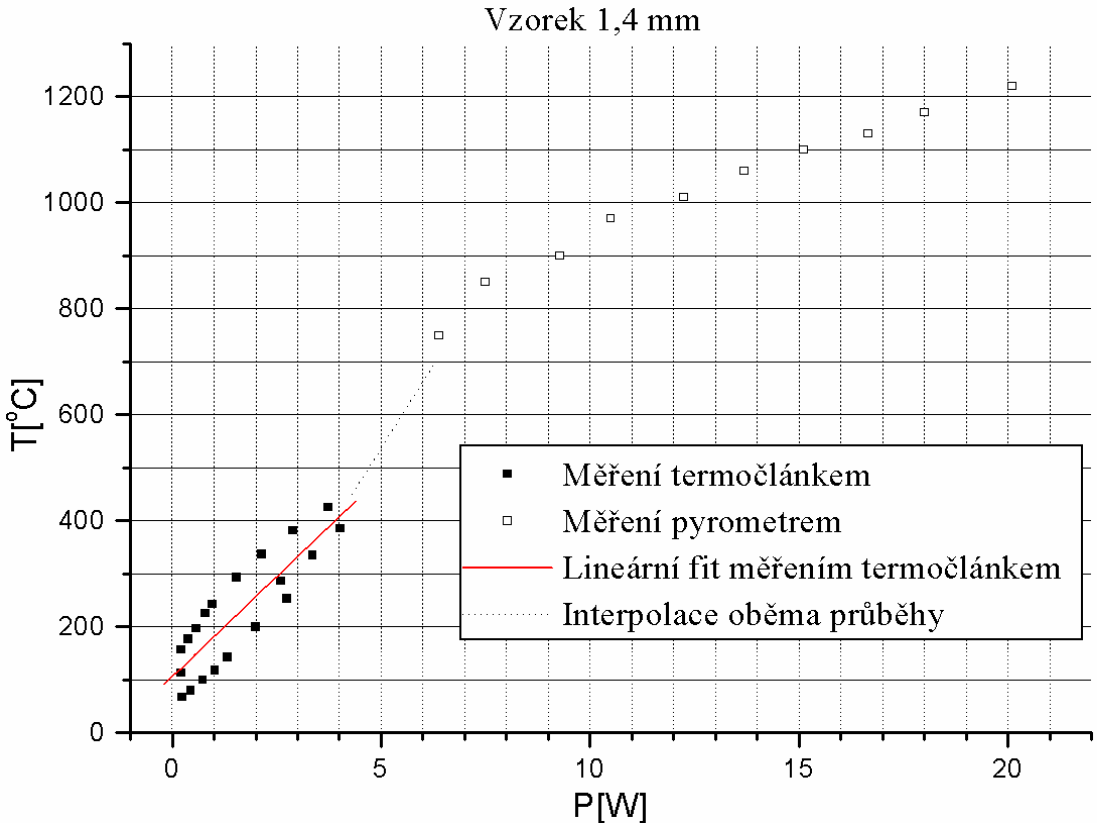
Držák vzorku byl umístěn do vakuové aparatury s průhlednými stěnami. Pro kalibraci teplot v rozmezí 20 až 450 ^{0}C byl použit termočlánek (měď - konstantan) přitlačený na vzorek. Teploty v rozmezí 700 až 1300 ^{0}C byly měřeny pyrometrem. Kalibraci v rozmezí teplot 450 až 700 ^{0}C lze odhadnout extrapolací obou naměřených charakteristik. Tento rozsah teplot není pro experiment důležitý, proto mu není věnováno více pozornosti. Kalibrace byla prováděna v tlaku lepším než 1×10^{-4} Pa.

Držák vzorku byl v průběhu kalibrace uchycen obdobným způsobem, jako v experimentální komoře STM. Použité uchycení zajišťuje, že odvod tepla z držáku vzorku je téměř identický, jako v průběhu experimentu.

Naměřené hodnoty jsou v grafech 8.1 a 8.2. Jedná se o dva různě široké vzorky (1,4 a 2 mm), jejich délka je 8 mm. Měření termočlánkem vykazují hysterezi. To je způsobeno tím, že v průběhu měření nebyl po každém nastavení příkonu ponechán čas na stabilizaci teploty systému (trvá asi 30 minut). Místo toho byly teploty odečítány vždy minutu po změně příkonu. Hodnoty pod aproximovanou přímkou byly naměřeny při zvyšování příkonu, nad přímkou při snižování.



Graf 8.1: Kalibrace ohřevu vzorku 8x2 mm



Graf 8.2: Kalibrace ohřevu vzorku 8x1,4 mm

Pro vzorek o šířce 2 mm má přímka proložená měřením termočlánkem rovnici $T[^0C] = 57 + 69*P[W]$. Pro vzorek o šířce 1,4 mm $T\ [^0C] = 105 + 75*P[W]$. Chybu v určení teploty jsem odhadl na 20^0C. Je dána tím, že termočlánek mohl mít nižší teplotu než vzorek a skutečná závislost teploty na příkonu není lineární. Měření pyrometrem jsou mnohem nepřesnější, mohou být zatížena systematickou chybou až 50 ^{0}C. To je dáno odlišností vzorku od absolutně černého tělesa. Skutečná teplota vzorku je v této oblasti pravděpodobně vyšší, než bylo naměřeno.

Dále byla změřena teplota titanové části držáku pro několik hodnot příkonu přiváděného na vzorek. Tato měření jsou důležitá pro odplyňování vzorku, protože od titanové části se pomocí vedení tepla ohřívají safírové tyčky, které jsou přilepeny na keramické izolace. Použité lepidlo začíná degradovat při 150^0C. Tuto teplotu by tedy titanová část neměla v průběhu experimentu překročit. Naměřené hodnoty jsou v tabulce 8.3.

P[W]	teplota titanu [C]	teplota vzorku 1.4 mm [C]	teplota vzorku 2 mm [C]
3,75	185	386	316
3,1	170	337	271
2,4	150	285	223

Tabulka 8.3: Závislosti teplot na příkonu

V průběhu odplyňování vzorku je třeba ho po dobu několika hodin až dní zahřívat na teplotu 300 ^{0}C. Pro experiment je vhodné použít užší vzorek, protože k jeho zahřátí stačí nižší příkon. Pro odplynění širšího vzorku by bylo třeba odplyňování provádět

přerušovaně nebo současně držák chladit dusíkem. Při daných příkonech je časová konstanta ohřevu titanové části kolem 7 minut.

8.2 Obvod pro korekci teplotního driftu

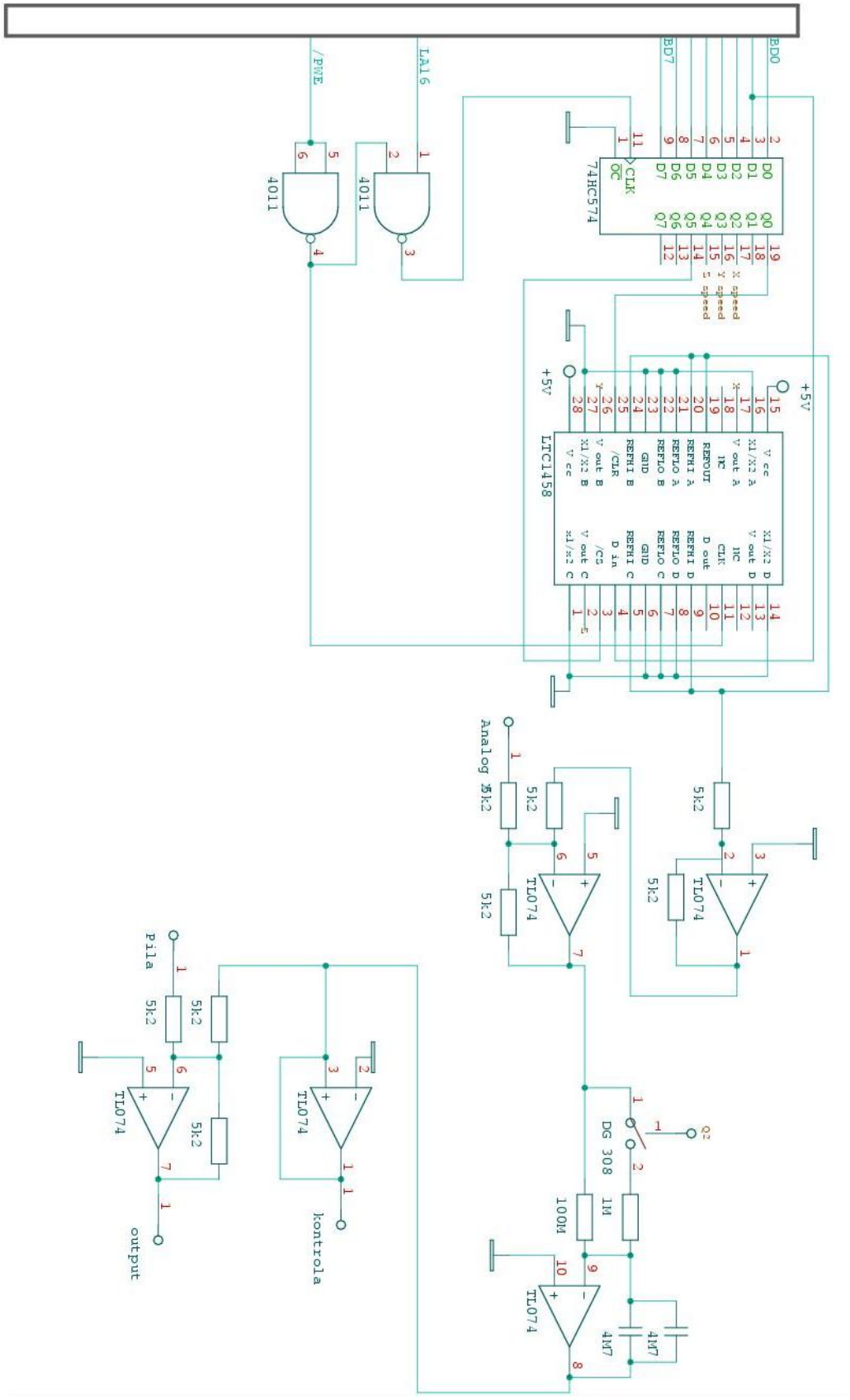
Obvod slouží jako rozhraní mezi řídicím počítačem a přístrojem STM. Z počítače jsou mu v digitální podobě zadány rychlosti driftu ve směru os x,y,z. Tyto hodnoty jsou D/A převodníkem převedeny do analogové podoby a integrátorem změněny na spojitě se měnící napětí odpovídající posunutí vzorku vůči hrotu. K těmto napětím je možné pomocí analogového sčítače přičíst konstantní napětí, která slouží k posuvu skenované oblasti. Dále je možno měnit integrační konstantu integrátoru mezi pomalou/rychlou integrací. Pomalá slouží ke standardnímu užívání obvodu. Rychlá je pro rychlý přejezd rozsahu v případě, kdy se operační zesilovač integrátoru dostane do saturace. Pro kontrolu saturace integrátoru je přes napěťový sledovač vyvedena jeho okamžitá výstupní hodnota. Použité operační zesilovače mají napájecí napětí ±15V.

Schéma obvodu je na obrázku 8.4. Tučným obdélníkem je označena sběrnice, která slouží pro jednosměrnou komunikaci s počítačem (zadávání dat kartě). Sběrnice je nestandardního typu. Použité vodiče jsou BD0 až BD8 (datové vodiče), LA16 (adresace karty – hardwarově přiřazena adresa 16) a /PWE (hodinový signál pro synchronní obvody).

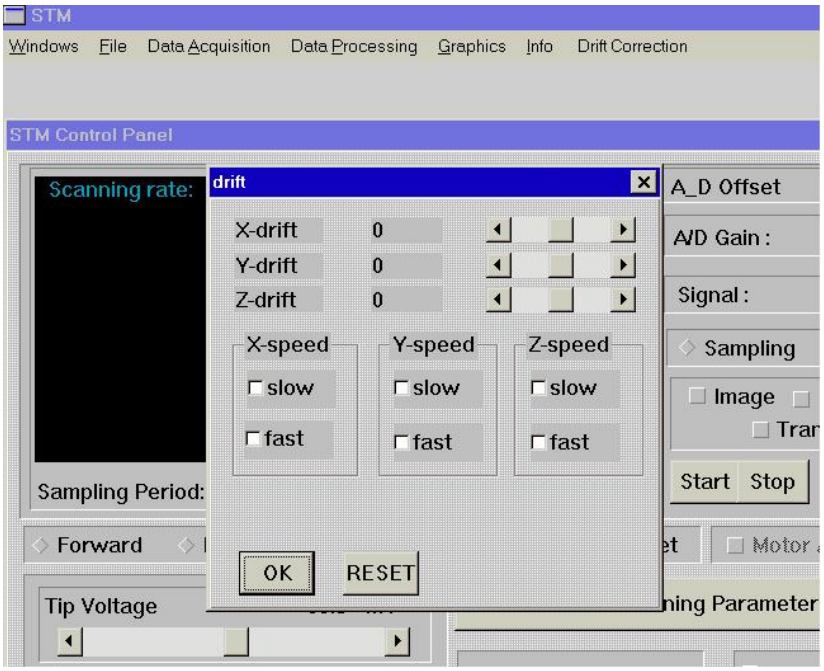
Obvod 74HC574 je osmibitová paměť. Pokud je LA16 ve stavu HIGH, data se do paměti zapisují s náběžnou hranou /PWE. Jako digitálně-analogové rozhraní je použitý D/A převodník LTC1458 (4×12-bit). Převodníku se data zadávají v sériovém tvaru. Nejprve je třeba adresovat převodník (datový bit D5), pak se data zapisují s doběžnou hranou /PWE (přes datový bit D0). Program pro ovládání karty byl implementován do řídicího programu pro STM.

Převodník má 4 analogové výstupy 0 až 4,096 V. Použity jsou pouze 3 (x,y,z - drift). Výstupní hodnota je invertována operačním zesilovačem a je k ní přičteno 2,048 V (+ další inverze). Tím je získáno napětí, které je přímo úměrné rychlosti posuvu vzorku. Integrací této hodnoty (integrátor) získáme lineárně se měnící napětí, které způsobuje spojitý posuv vzorku vůči hrotu. Toto napětí je přes napěťový sledovač vyvedeno z karty (slouží pro kontrolu saturace integrátoru). Pomocí posledního operačního zesilovače je k výstupu z integrátoru přičtena hodnota, která se používá k posuvu skenované oblasti (v rovině xy). Dále je možnost přepínat mezi dvěma rychlostmi integrace - pomocí obvodu DG308b se mění časová konstanta integrátoru (přepíná se mezi odpory 100MΩ a 1 MΩ ve zpětné vazbě operačního zesilovače). Velká časová konstanta je pro standardní kompenzaci driftu, malá je pro rychlý přeběh rozsahu, když se operační zesilovač integrátoru dostane do saturace.

Na obrázku 8.5 je okno s uživatelským rozhraní k ovládání karty.



Obrázek 8.4: Elektrické schéma obvodu pro korekci teplotního driftu. Analogová část je zde pouze pro drift ve směru x, pro ostatní je identická.



Obrázek 8.5: Okno s programovým ovládáním karty.

Na lištách X,Y,Z-drift se nastavuje požadovaná rychlost posuvu. Uváděná hodnota má význam napětí, které se přivádí na vstup integrátoru (v milivoltech). Přepočet hodnoty na skutečnou rychlost posuvu není proveden, protože piezoelektrické konstanty vykazují silnou tepelnou závislost. V každé složce (x,y,z) lze nastavit rychlost na slow/fast (změna integrační konstanty integrátoru). Každé zadání hodnot je třeba potvrdit tlačítkem OK, které hodnoty na obrazovce nahraje do obvodu. RESET hardwarově vynuluje převodník (pozor - nastaví rychlosti driftu na maximum).

8.3 Chemické metody úpravy povrchů

8.3.1 Elektrochemické leštění bronzu

Měď byla leštěna elektrochemicky s použitím roztoku 900g kyseliny ortofosforečné na 1 litr vody. Lze použít napětí od 1,5 V do 20V, Tomu odpovídají proudové hustoty 5 až 40 A/dm^2. Leštění je možné provádět za pokojové teploty.

8.3.2 Elektrolytické chromování

Pro tvorbu tvrdé vrstvy chromu byl použit následující roztok:

1 litr vody
250g CrO_3
2,5g H_2SO_4

Chromování se provádí při teplotě roztoku 60 ^{0}C, proudová hustota 60-120A/dm^2. Efektivita elektrolýzy je 0,1 - 0,2 (na elektrodě se vyloučí pouze 10-20% množství chromu, které získáme výpočtem z Faradayových zákonů). Pro zakrytí částí, které nemají být pochromovány, byl použit lak rozpustný v acetonu.

Pro tvorbu měkkých dekorativních vrstev chromu lze použít stejný postup s menší proudovou hustotou (20 A/dm^2)