

"Powierzchnia Ge(001): czysta, uwodorniona oraz Au/Ge(001) zbadana przy pomocy skaningowej mikroskopii tunelowej"

> Autor Dominik Wrana

Praca licencjacka spełniająca warunki uzyskania tytułu Licencjata fizyki

Opiekun pracy: Dr Bartosz Such

Zakład Fizyki Nanostruktur i Nanotechnologii Wydział Fizyki, Astronomii i Informatyki Stosowanej Uniwersytet Jagielloński Kraków 2011

Abstract

In this thesis the surfaces of clean Ge(001), hydrogenated Ge(001) and Au-adsorbed Ge(001) has been studied using scanning tunneling microscopy. The analysis are motivated by the prediction that silicon electronics miniaturization will reach the quantum barrier around the year 2020. Scientists persist in efforts to develop new methods of production of electronic devices that circumvent this barrier. One of the most promising projects is AtMol. Its goal is to establish a comprehensive process flow for fabricating a molecular chip. The substract for a molecule growth will be a Ge(001) surface which is studied deeper in this thesis. The measurements were made using LT-STM microscope in ultra-high vacuum $(10^{-11} mbar)$ and temperatures of liquid helium (4.2K) and liquid nitrogen (77.35K). The dimerization of the surface atoms and the asymmetric dimer reconstruction of p(2x2) and c(4x2) were observed and investigated. The second part of this thesis is dedicated to the analysis of hydrogenated and Au-induced Ge(001) surfaces. They have a potential to be used as the electrodes and wires in a single molecule logic gate technology. The symmetric p(2x1) reconstruction was observed on H:Ge(001) and the Au nanowires were observed on Au/Ge(001).

Key words: germanium, Ge(001) surface, hydrogenated Ge(001), Au-adsorbed Ge(001), STM, LT-STM, monomolecular electronics

Streszczenie

Celem niniejszej pracy było zbadanie przy pomocy mikroskopu STM czystej powierzchni Ge(001), uwodornionej powierzchni Ge(001) oraz tejże powierzchni z naniesionymi molekułami złota.

W obliczu zbliżającego się kresu możliwości elektroniki tranzystorowej opartej na krzemie, poszukuje się nowych rozwiązań w produkcji bramek logicznych. Jednym z najbardziej obiecujących projektów jest projekt AtMol, którego celem jest opracowanie przemysłowej technologii wytwarzania układów scalonych, w których rolę bramek logicznych pełnią pojedyncze molekuły. Podłożem na które będą one nanoszone ma być powierzchnia germanu Ge(001). W niniejszej pracy zbadano jej strukturę: krawędzie, tarasy oraz proces dimeryzacji. Opisano mechanizmy powstania zaobserwowanych asymetrycznych rekonstrukcji powierzchniowych p(2x2)oraz c(4x2). Przeprowadzono także pomiary spasywowanej wodorem powierzchni Ge(001) oraz Ge(001) z naniesionymi 6 monowarstwami złota. Zbadano powstające dla nich rekonstrukcje powierzchni. Badania te są szczególnie ważne z punktu widzenia własności przewodnictwa złotych nanodrutów oraz ścieżek zdesorbowanego wodoru. Rozważa się użycie ich jako elektrod i przewodów podłączonych do monomolekularnych bramek logicznych. Pomiary topografii przeprowadzono przy pomocy mikroskopu LT-STM, w warunkach ultrawysokiej próżni (10^{-11} mbar) i temperaturze ciekłego helu (4.2K) lub ciekłego azotu (77.35K).

Słowa kluczowe: german, powierzchnia Ge(001), spasywowana powierzchnia Ge(001), złoto na powierzchni Ge(001), STM, LT-STM, elektronika monomolekularna

Podziękowania

Pragnę złożyć serdeczne podziękowania na ręce dr. Bartosza Sucha, który służył opieką i radą autorowi podczas przeprowadzania pomiarów i późniejszego ich opracowania.

Pragnę wyrazić swoją wdzięczność całemu Zakładowi Fizyki Nanostruktur i Nanotechnologii Uniwersytetu Jagiellońskiego, którego aparatury użyto przy pomiarach wchodzących w skład tej pracy.

Podziękowania te składam na ręce prof. dr. hab. Marka Szymońskiego, kierownika tegoż zakładu i zarazem mojego tutora w ramach Indywidualnych Międzywydziałowych Studiów Matematyczno- Przyrodniczych, bez którego pomocy ta praca nie powstałaby.

Chciałbym dodatkowo podziękować osobom, które służyły szczególną pomocą, dzieląc się swoim doświadczeniem tj. mgr. Markowi Kolmerowi, mgr. Mateuszowi Wojtaszkowi oraz dr. Szymonowi Godlewskiemu.

Spis treści

1	Wst 1.1	ep Motywacja	1 1
2	Pod	stawy teoretyczne	4
-	21	Skaningowa mikroskopia tunelowa	4
	2.1	211 Zasada działania	5
		2.1.1 Zasada działama	6
		2.1.2 Ostize mikroskopu	8
		2.1.5 Skaller plezoelektryczny	0
	იი	2.1.4 Flad tunelowy \ldots \ldots \ldots \ldots \ldots \ldots \ldots \ldots Structure $C_{2}(001)$	9 19
	2.2	Struktura $Ge(001)$	14
		2.2.1 Uwodormony $Ge(001)$	10
		2.2.2 Zioto na $Ge(001)$	18
3	Prze	ebieg eksperymentu	20
	3.1	Aparatura	20
	3.2	Próbki	21
		3.2.1 Czysty $Ge(001)$	21
		3.2.2 Uwodorniony Ge(001)	21
		3.2.3 Au + Ge(001) \cdot	21
4	Ana	liza wyników	22
	4.1	Czysty Ge(001)	$\frac{-}{22}$
		4.1.1 Ogólna analiza	${22}$
		4.1.2 Odległości na powierzchni Ge(001)	${25}$
		4.1.3 Bekonstrukcie powierzchni	$\frac{-0}{27}$
	$4\ 2$	Uwodorniony Ge(001)	29
	4.3	Zioto na $Ge(001)$	$\frac{20}{32}$
5	Pod	sumowanie	34
6	Bibl	liografia	37

Rozdział 1

Wstęp

1.1 Motywacja

There's plenty room at the bottom - Richard P. Feynman -

Historia współczesnej elektroniki sięga swoimi korzeniami lat dwudziestych XX wieku. W 1925 węgierski fizyk Julius Lilenfeld opatentował tranzystor polowy [1] a jego pierwszą działającą wersję wykonał William Shockley z Bell Labs [2]. Prawdziwy rozkwit elektroniki tranzystorowej, opartej na półprzewodnikach nastąpił dopiero po II wojnie światowej. Najszerzej wykorzystywanym materiałem stał się german, który aż do końca lat trzydziestych uważany był za słabo przewodzący metal [3]. Wynalezienie tranzystora germanowego w roku 1948 oznaczało wielki skok na drodze do upowszechnienia elektroniki. Aż do lat siedemdziesiątych rokrocznie wzrastało zapotrzebowanie na german. W późniejszym okresie zaczął on być wypierany przez krzem o wysokiej czystości, który znalazł szerokie zastosowanie w układach CMOS. Pomimo utraty znaczenia w elektronice tranzystorowej, german znalazł zastosowanie m.in. w systemach noktowizyjnych oraz jako katalizator.



Rysunek 1.1: Cena rynkowa w dolarach za 1 kilogram czystego germanu.

W ostatnich latach zanotowano rosnące zainteresowanie germanem i wzmożone poszukiwania nowych jego zastosowań. Dobrze odzwierciedlają to trendy na rynku surowców gdzie jego cena wzrastała aż do roku 2008 (rys. 1.1). Późniejszy spadek cen związany jest z odkrycie nowych złóź germanu.

Mimo dużych perspektyw stojących przed germanem, jest on relatywnie słabo zbadany. Większość prac poświęconych materiałom półprzewodnikowym jest skupionych na krzemie. Zarówno krzem jak i german są pierwiastkami należącymi do IV grupy układu okresowego i ich zachowanie jest w dużym stopniu podobne. Także struktury jakie tworzą się na powierzchni Ge(001) mają swoje analogie dla Si(001). Występują jednak różnice, które motywują do głębszego poznania powierzchni Ge(001). Przykładem może być prawdopodobieństwo wystąpienia konkretnej rekonstrukcji powierzchni w zależności od temperatury. Ge posiada także niespełna dwukrotnie węższą przerwę wzbronioną - 0.67 eV w 300 K w porównaniu do 1.12 eV dla Si.

Jednym z najbardziej obiecujących zastosowań germanu są układy elektroniczne oparte na pojedynczej molekule. Przewiduje się że około roku 2020 nastąpi koniec dominacji technologii tranzystorów krzemowych w elektronice. Postęp zostanie zatrzymany przez bariery kwantowe związane z ciągłą miniaturyzacją rozmiarów bramek logicznych. By dalej spełnione było prawo Moore'a (gęstość upakowania tranzystorów w mikroprocesorach podwaja się co około 24 miesiące) należy opracować nowe technologie przemysłowe odchodzące od tradycyjnej elektroniki krzemowej. W roku 2011 rozpoczął się projekt **AtMOI** (*Atomic Scale and single Molecule Logic gate Technologies* [4]) finansowany przez Unię Europejską w ramach 7-go Programu Ramowego, którego celem jest opracowanie technologii produkcji układów elektronicznych opartych na pojedynczej molekule. Z uwagi na rozmiary molekuł rzędu pojedynczego nanometra nastąpiłby dalszy wzrost upakowania tranzystorów w mikroprocesorze.

W projekt AtMOl zaangażowane jest konsorcjum skupiające dwanaście ośrodków badawczych z całego świata. Jednym z nich jest Zakład Fizyki Nanostruktur i Nanotechnologii Uniwersytetu Jagiellońskiego (**NANOSAM** [5]). Niedawno zakupiony w ramach programu **ATOMIN** układ **NANOPROBE** jest urządzeniem którego możliwości (połączenie 4-Probe STM z LT-STM) sprawiają że jest on szczególnie przydatny dla projektu AtMol. Ale gdzie w tym ambitnym projekcie kryje się udział germanu? Ma być on podłożem, na którym umocowana będzie bramka logiczna oparta na pojedynczej molekule. Dla poprawnego działania tranzystora, do tej bramki podłączone muszą być ścieżki wejściowe i wyjściowe. Można rozwiązać to zagadnienie w dwojaki sposób. Pierwsze podejście zakłada spasywowanie wodorem powierzchni Ge(001) i selektywną desorpcję wodoru, tworząc na powierzchni swobodne wiązania, które mogą zostać wykorzystane jako przewodzące nanodruty. Szczególne ważne dla tej metody jest poznanie własności powierzchni spasywowanego Ge(001), której bliższa analiza znajduje się w paragrafie 2.2.1. niniejszej pracy. Drugim rozwiązaniem kwestii połączenia bramki jest utworzenie złotych elektrod na powierzchni germanu. Naparowując odpowiednią ilość złota na powierzchni Ge(001) można spowodować powstanie zarówno nowej rekonstrukcji powierzchni opartej na złotych nanodrutach lub pojawienie się złotych wysp o rozmiarach kilkudziesięciu do kilkuset nanometrów. To zagadnienie zostało dokładniej zbadane w rozdziale 2.2.2.

Rozdział 2

Podstawy teoretyczne

2.1 Skaningowa mikroskopia tunelowa

Skaningowy mikroskop tunelowy (S canning T unneling M icroscope, STM) jest jednym z rodzajów mikroskopów ze skanujacą sondą (S canning P robe M icroscope, SPM).

Podstawa działania SPM-ów jest skanowanie badanego obszaru punkt po punkcie - w każdym z nich mierzona jest pewna charakterystyka powierzchni. Podczas skanowania wyróżniamy dwa ortogonalne do siebie ruchy: szybszy, w jednej osi (nazwijmy ją "x") oraz wolniejszy w osi "y". Obrazowany obszar próbki jest badany przez poruszająca się nad nim sondę, która przemierza drogę podobną do wiązki elektronów w kineskopie. Powierzchnia jest próbkowana punkt po punkcie w linii, po czym sonda przesuwa się nad kolejną linię.

Ważną cechą wszystkich SPMów jest możliwość względnie niedestruktywnego badania powierzchni (w porównaniu do np. metod rentgenograficznych). Umożliwia to w pewnym stopniu obserwację dynamiki procesów takich jak adsorpcja



Rysunek 2.1: Schemat skaningowego mikroskopu tunelowego z pracy Rohrera i Binninga [7]. Następuje pomiar prądu J_T płynącego do sondy poruszanej przez trójnogi element piezoelektryczny

(np. adsorpcja wodoru na powierzchni $Ge(001) \le [6]$), desorpcja czy procesy biologiczne zachodzące w komórce.

Skaningowy mikroskop tunelowy jest historycznie pierwszym z rodziny SPM-ów. Podstawy teoretyczne jego działania opisali G.Binning i H.Rohrer w pracy z 1982 roku [7]. W tym samym roku skonstruowali pierwszy działający model STMu, który umożliwił po raz pierwszy uzyskanie obrazów o atomowej rozdzielczości (schemat na rys. 2.1).

Za swoje odkrycie zostali oni uhonorowani w roku 1986 nagrodą Nobla z dziedziny fizyki. Od tej pory dokonał się znaczny postęp zarówno w nauce o zjawiskach w nanoskali, nanotechnologii jak i w konstrukcji narzędzi do ich badania. Dzisiejsze SPMy oferują powiększenia rzędu 10^9 za względnie niską cenę. Przed odkryciem Binninga i Rohrera uczeni badający zjawiska w skali mikro i nano mieli do dyspozycji głównie za elektronowy mikroskop skaningowy **SEM**, który oferuje powiększenie 10^7 [8]).

2.1.1 Zasada działania

Zasada działania mikroskopu STM jest zaskakująco prosta (rys. 2.2). Sondą za pomocą której skanowana jest powierzchnia jest przewodząca igła (ostrze) o bardzo cienkim zakończeniu (modelowo o pojedynczym atomie na końcu). Jest ona poruszana nad powierzchnią próbki przy pomocy skanera piezoelektrycznego lub tzw. piezotubki. Igła stanowi jedną z elektrod pomiędzy którymi płynie prąd tunelowy. Drugą elektrodą jest powierzchnia badanej próbki. Przykładając odpowiednie napięcie pomiędzy nimi i mierząc natężenie powstajacego prądu można mieć wyobrażenie o topografii próbki. Bariera potencjału jest zbyt wysoka a napięcie zbyt niskie by zapewnić swobodny przepływ ładunków, jednak z powodu niewielkich odleglości elektron może je pokonać dzięki kwantowemu zjawisku tunelowemu (rozdział 2.1.4).

By uniknąć zderzenia ostrza z powierzchnią, odbierany sygnał prądowy jest włączany w obwód pętli sprzężenia zwrotnego. Gdy igła napotyka nierówności i rośnie prąd tunelowy, pętla powoduje oddalenie skanera piezoelektrycznego od próbki.

Wyróżniamy dwa sposoby badania topografii powierzchni za pomocą mikroskopu STM:

• Metoda stałej wysokości (Constant Height Method)

Ostrze mikroskopu porusza się na zadanej, stałej wysokości nad powierzchnią próbki. Mierzony jest przebieg prądu tunelowego. Tryb ten jest szybszy, ponieważ układ nie musi zmieniać wysokości ostrza. Ograniczeniem tej metody jest stosowalność jedynie dla względnie płaskich powierzchni, gdy brak jest zarówno wysokich wypukłości jak i wklęsłości.

• Metoda stałego prądu (Constant Current Method)

Bardziej rozpowszechniona metoda. Ostrze mikroskopu może poruszać się w osi prostopadłej do powierzchni próbki. Jego odległości jest tak zmienana by mieć stałe natężenie prądu tunelowego (zapewnia to pętla sprzężenia zwrotnego). Intuicyjnie, pod pewnymi warunkami, przekłada się to na stałą odległość próbka-ostrze, dzięki czemu metoda ta nazywana jest także metodą stałej odległości (*Constant Gap Width Method*).



Rysunek 2.2: Zasada działania mikroskopu STM. [9]

Odległość ta jest zależna od różnicy potencjałów między próbką a igłą oraz od zadanej wartości prądu tunelowego. Tryb ten zapewnia większą precyzję pomiaru nierówności powierzchni. Traci się jednak na szybkości pomiaru ze względu na konieczność sterowania wysokością ostrza.

Poza oczywistymi zaletami STMu posiada on kilka wad. Do najpoważniejszych należy ograniczony zakres badanych materiałów. Obrazowana substancja musi posiadac odpowiedni poziom przewodnictwa. Z uwagi na mieszanie się efektów wynikających bezpośrednio z topografii próbki z efektami pochodzącymi od struktury elektronowej wynik pomiaru STMu często sprawia problemy interpretacyjne. Pewną niedogodnością jest także konieczność przeprowadzania pomiarów w czystym środowisku - najlepiej ultrawysokiej próżni (*Ultra High Vacuum* **UHV**).

2.1.2 Ostrze mikroskopu

Ostrze mikroskopu STM jest jedną z najważniejszych jego części. Od jego jakości zależy dokładność otrzymanych obrazów topografii powierzchni.

Igła powinna mieć dobre proporcje - końcówka powinna być jak największa w stosunku do całej długości. Utrudnia to powstawanie niepożądanych drgań poprzecznych. Idealne ostrze posiada tylko jeden atom na końcu, lecz w rzeczywistości końcówka jest chropowata i pełna niejednorodności.



Rysunek 2.3: a) Schemat układu do trawienia chemicznego ostrzy do mikroskopu STM.
b) Obraz SEM ostrza W poddanego chemicznym trawieniu w dwumolowym roztworze KOH w zanurzeniu 3 mm [10].

Praktycznie nie interesują nas chropowatości igły, ważne jest jedynie by ostrze miało jeden punkt oddziałujący z powierzchnią. Może być to jeden atom który emituje lub absorbuje elektrony prądu tunelowego.

Ostrza wykonywane są najczęściej z wolframu (W), stopu platyny i irydu (Pt-Ir) oraz złota (Au). Cienki drut z tych metali, o średnicy 0.2 - 0.5 mm poddawany jest procesowi obróbki zaostrzającej jeden jego koniec. Najbardziej rozpowszechnione metody to przecięcie drutu za pomocą specjalnych nożyc (w przypadku Pt-Ir) oraz elektrochemiczne trawienie (dla wolframu). W drugiej metodzie drut zanurzany jest w roztworze odpowiedniego wodorotlenku (np. NaOH, KOH) i umieszczany w przewodzącej pętli (rys .2.3 a)). Pętla i drut tworzą dwie elektrody. Przez elektrolit znajdujący się między nimi przepływa prąd o odpowiednio dobranym natężeniu, powodując trawienie materiału igły. Powstaje przewężenie w drucie, które powiększa się z czasem aż dojdzie do przerwania. Dolna część spada do roztworu a górna może zostać użyta jako igła mikroskopu STM. Na rys. 2.3 b) pokazany jest rezultat trawienia elektrochemicznego drutu wolframowego W.

2.1.3 Skaner piezoelektryczny

Kolejną istotną częścią skaningowego mikroskopu tunelowego jest skaner piezoelektryczny odpowiadający za ruch ostrza. Wyróżnia się dwa podejścia do tego zagadnienia - ruch próbki pod nieruchomym ostrzem oraz przemieszczenie się igły nad powierzchnią próbki.

Zasada działania skanera opiera się na efekcie piezoelektrycznym. Odkryty i opisany został on przez Pierra i Jacquesa Curie w roku 1880. Zaobserwowali oni powstanie ładunku przy naprężeniu kryształu kwarcu. Kilka miesięcy później Gabriel Lippman zapostulował oskryty niedługo później odwrotny efekt piezoelektryczny. Przyłożenie napięcia do płytki kwarcowej spowodowało jej odkształcenie.

Przy odpowiedniej geometrii kryształu piezoelektrycznego jest możliwe sterowanie jego wymiarami przy pomocy zadanej różnicy potencjałów. W szczególności da się wykonywać ruchy rzędu pikometrów. Ta własność została wykorzystana do sterowania położeniem igły w skaningowej mikroskopii tunelowej.



Rysunek 2.4: Schemat cylindrycznego piezoelektrycznego skanera STM - piezotubki, z oryginalnej pracy Binninga i Smitha [11].

Najczęściej uzywanym wariantem jest ten za-

proponowany w roku 1986 przez Binninga i Smitha (rys. 2.4). Rurka wykonana z przetwornika piezoelektrycznego (PZT) pokryta jest z zewnątrz i wewnątrz metalowymi elektrodami. Zewnętrzna powierzchnia cylindra podzielona jest na cztery równe części.

Przemieszczenie w osi "z" równoleglej do podstaw rurki jest realizowane poprzez przyłożenie różnicy potencjałów pomiędzy zewnętrzną a wewnętrzną elektrodę. Przemieszczenia w osiach "x" i "y" dokonuje się poprzez przyłożenie napięcia pomiędzy wewnętrzną elektrodą a jedną z czterech części zewnętrznej - nazwijmy ją E. Powoduje ono zgięcie piezotubki w wymaganym kierunku. Lepsze rezultaty daje dodatkowe zadanie przeciwnej różnicy potencjałów pomiędzy elektrodą wewnętrzną a elektrodą znajdującą się naprzeciw E.

W oryginalnej pracy Binninga i Smitha ostrze było przymocowane do wewnętrznej części rurki. Używaną modyfikacją tego sposobu jest przymocowanie igły koncentrycznie z cylindrem piezotubki. Usuwa to anizotropowość rurki w osiach "x","y".

2.1.4 Prąd tunelowy

Cała idea pomiaru skaningowej mikroskopii tunelowej opiera się na kwantowym zjawisku tunelowania i wynikającym z niego prądzie tunelowym pomiędzy próbką a ostrzem.

Wyjaśnienie tego zjawiska wymaga kilku prostych rachunków z mechaniki kwantowej. Szczegółowe rachunki przedstawił C. Chen w [12].

Klasycznie, gdy cząstka napotka na swojej drodze barierę potencjału, nie ma szansy jej pokonać. Na gruncie mechaniki kwantowej możemy jednak przypisać każdemu obiektowi odpowiednią funkcję falową. Obiekt punktowy taki jak elektron nie jest opisywany teraz za pomocą konkretnej wartości położenia i pędu, lecz za pomocą ciągłych rozkładów prawdopodobieństw tych wielkości. Prawdopodobieństwo, iz elektron przekroczy skończoną barierę potencjału staje się niezerowe.

Fizyczną barierą potencjału jest poziom próżni, ponieważ w przypadku wykonanych badań pomiędzy próbką i ostrzem znajdowała się próżnia o tak niskim ciśnieniu, że dla poniższych rozważań można przybliżyć ją idealną próżnią.



Rysunek 2.5: Przedstawienie sytuacji w której zarówno próbka jak i ostrze są przewodnikami o energiach Fermiego $E_F(1)$ i $E_F(2)$ odpowiednio. Funkcje falowe elektronów po każdej ze stron bariery potencjału o szerokości d oznaczone są $\psi_1(x)$ oraz $\psi_2(x)$. Po przyłożeniu napięcia U pomiędzy ostrze a próbkę w zależności od polaryzacji elektrony płyną z próbki do ostrza (a)) i z ostrza do próbki (b)). Obrazujemy odpowiednio pełne stany (filled-state, a)) i puste stany (empty-state, b)) powierzchni próbki.

Oznaczmy $\psi(x)$ jako funkcję falową elektronu o masie m i energii E. Umieśćmy ją w pobliżu jednowymiarowej bariery potencjału zadanej jako U(x). Zakładamy, iż cząstka nie ma wystarczającej energii na pokonanie bariery - klasycznie jest ona dla niej nie-przekraczalna. Schematyczne przedstawienie sytuacji znajduje się na rys. 2.5.

Równanie Schrodingera dla takiego przypadku wynosi:

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2\psi(x)}{\partial x^2} + U(x)\psi(x) = E\psi(x).$$
(2.1)

Rozwiązanie tego równania zależy od znaku różnicy E - U(x). Dla E > U(x), co jest spełnione dla ostrza oraz próbki mamy:

$$\psi(x) = \psi(0) \exp^{\pm ikx},\tag{2.2}$$

gdzie

$$k = \frac{\sqrt{2m(E - U(x))}}{\hbar}.$$
(2.3)

W środku bariery potencjału (czyli pomiędzy próbką a igłą) E < U(x) a rozwiązanie równania Schrodingera przyjmuje postać:

$$\psi(x) = \psi(0) \exp^{\pm \kappa x},\tag{2.4}$$

gdzie

$$\kappa = \frac{\sqrt{2m(U(x) - E)}}{\hbar}.$$
(2.5)

Prawdopodobieństwo znalezienia elektronu w danym miejscu przestrzeni jest równe kwadratowi modułu jego funkcji falowej. Zakładając odległość próbka-ostrze równą d, prawdopodobieństwo znalezienia elektronu o średnim położeniu zaraz za krańcem bariery na jej drugiej stronie jest dane jako :

$$P \propto |\psi(0)|^2 \exp^{-2\kappa d}.$$
(2.6)

Współczynnik transmisji T przez tę barierę jest równy:

$$T = (1 + \frac{1}{2}(\frac{\kappa}{k} + \frac{k}{\kappa})^2 \sinh^2(\kappa d))^{-1}.$$
 (2.7)

Dla wąskich barier potencjału możemy go przybliżyć przez:

$$T \approx 2\left(\frac{\kappa}{k} + \frac{k}{\kappa}\right)^{-2} \exp^{-2\kappa d}.$$
(2.8)

Z postaci współczynnika transmisji można zauważyć eksponencjalny zanik prawdopodobieństwa przetunelowania elektronu wraz z poszerzaniem się bariery potencjału.

Należy się w tym miejscu zastanowić nad fizycznymi warunkami zjawiska. Przy przyłożonym napięciu równym U stany elektronowe o energii w zakresie $(E_F - eU, E_F)$ są dostępne (gdzie E_F - energia Fermiego). Te elektrony mogą przetunelować przez barierę potencjału. Jeżeli napięcie U jest dodatnie to elektrony przeskakują z ostrza do próbki, dla ujemnego U zachodzi przeciwny proces.

Należy także uwzględnić fakt, iż elektrony tunelujące przez barierę potencjału na drugą stronę potrzebują by istniały tam wolne stany o ich energii.

Podsumowując, natężenie prądu powstającego przy przyłożonym napięciu U zależy od:

- 1. Liczby elektronów o energii pomiędzy E_F a $E_F eU$ po stronie z której mają tunelować,
- 2. Liczby odpowiadających im wolnych stanów po przeciwnej stronie bariery

Uwzględniając jedynie pierwszy czynnik otrzymujemy zależność prądu od odległości próbka-ostrze d oraz przyłożonego napięcia U:

$$I \approx \sum_{E_F - eU}^{E_F} |\psi(0)|^2 \exp^{-2\kappa d}.$$
 (2.9)

Pełniejsze wyrażenie uwzględniające gęstości stanów zarówno próbki i ostrza zostało wyprowadzone w [12]. Prąd tunelowania próbka - ostrze ma wartość:

$$I = \frac{4\pi e}{\hbar} \int_{-\infty}^{+\infty} [f(E_F - eU + \epsilon) - f(E_F + \epsilon)]\rho_p(E_F - eU + \epsilon)\rho_o(E_F + \epsilon)|M|^2 d\epsilon, \quad (2.10)$$

gdzie:

- f funkcja rozkładu Fermiego-Diraca (w danej temperaturze T),
- ρ_p gęstość stanów w próbce,
- ρ_o gęstość stanów w ostrzu,
- M macierz tunelowania.

2.2 Struktura Ge(001)

German Ge jest półprzewodnikiem znajdującym się w IV okresie układu okresowego. Z uwagi na swoje położenie dzieli wiele swoich własności z krzemem Si. Oba przytoczone pierwiastki krystalizują w strukturze diamentu (rys. 2.6). Można ją rozpatrywać jako dwie przenikające się struktury kubiczne powierzchniowo centrowane fcc, przesunięte względem siebie o wektor $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$.

Każdy z atomów germanu w tej strukturze sąsiaduje z czterema najbliższymi w ułożeniu tetragonalnym. Konfiguracja elektronowa germanu jest następująca - $[Ar] 3d^{10}4s^24p^2$. Spodziewać by się mogło istnienia dwóch walencyjnych elektronów, jednak dwa elektrony z powłoki 4s także zachowują się jak elektrony walencyjne. Następuje kombinacja tych podpowłok elektronowych i zachodzi hybrydyzacja sp^3 .

Odległość pomiędzy najbliższymi atomami w strukturze diamentu wynosi $\frac{\sqrt{3}}{4}a_0$, gdzie a_0 oznacza stałą sieci, wynoszącą dla germanu $a_0 = 5.638$ Å [13]. Rozcinając strukturę diamentu wzdłuż osi krystalograficznych (100), (010) lub (001) otrzymamy powierzchnię któ-



Rysunek 2.6: Struktura diamentu w której krystalizuje german.

rej atomy będą posiadać dwa wolne wiązania. Powoduje to dimeryzację powierzchni Ge(001) i tworzy się na niej charakterystyczna struktura rzędowa. Odległość pomiędzy sąsiadującymi rzędami wynosi $\frac{2a_0}{\sqrt{2}} = 8$ Å a pomiędzy kolejnymi dimerami w rzędzie $\frac{a_0}{\sqrt{2}} = 4$ Å [13].

Dimeryzacja Ge(001)

Sąsiednie atomy germanu na powierzchni Ge(001) mają tendencję do spontanicznego wiązania się ze sobą, tworząc dimery. Jak zostało wspomniane we wcześniejszym paragrafie odległość między najbliższymi atomami wynosi $\frac{\sqrt{3}}{4}a_0 \approx 2.45$ Å. Tyle także w przybliżeniu wynosi długość wiązania pomiędzy dimerami.



Rysunek 2.7: Rzut boczny na wiązanie pomiędzy dimerami na powierzchni Ge(001). Efektywny przekaz ładunku z dolnego atomu do górnego atomu dimeru wynosi około 0.1e [15].

Przed zastosowaniem STMu do badania powierzchni Ge(001) pojawiły się teorie głoszące, iż wszystkie powstałe dimery są symetryczne, czyli wiązanie między nimi leży dokładnie równolegle do powierzchni. Powodowałoby to nieparzystą liczbę wolnych elektronów na atom powierzchni - pasmo byłoby w połowie zapełnione, czyli powierzchnia miałaby właściwości przewodnika [13]. Skaningowa spektroskopia tunelowa (*Scanning Tunneling Spectroscopy*, **STS**) odkryła jednak istnienie przerwy energetycznej o wartości około 0.9eV pomiędzy najwyższym zajętym a najniższym wolnym stanem - czyli powierzchnia Ge(001) jest półprzewodnikowa [14] a przynajmniej część dimerów związana jest niesymetrycznym wiązaniem (rys. 2.7). Także dowody z **ARPES** (*Angle-resolved photoemission spectroscopy*) potwierdzają fakt, iż w temperaturze pokojowej powierzchnia Ge(001) jest półprzewodząca, o przerwie wzbronionej 0.44eV [16].

Dimery mogą więc tworzyć niesymetryczną rekonstrukcję powierzchni. Wszystkie możliwe typy wiązań zostały przedstawione na rys. 2.8. Rekonstrukcje p(1x1) oraz p(2x1) są symetryczne. W temperaturze pokojowej prym wiodą rekonstrukcje p(2x1) oraz c(4x2). Wizualizacje tych typów dimeryzacji zostały przedstawione na rys. 2.9. Bardziej interesujące z punktu widzenia naszych pomiarów są rekonstrukcje asymetryczne wyższego rzędu pojawiające się w niskich temperaturach - p(2x2) oraz c(4x2).

Energetycznie korzystne jest, by w ramach jednego rzędu wiązania sąsiadujących dimerów miały przeciwne polaryzacje. Sąsiednie rzędy dimerów mogą także mieć zgodne (w fazie) lub przeciwne polaryzacje sąsiednich dimerów.

Rozdział 2 Podstawy teoretyczne



Rysunek 2.8: Możliwe typy rekonstrukcji powierzchni Ge(001) (za [13]). Kulki reprezentują atomy germanu kryształu - im jaśniejsza kulka tym znajduje się ona bliżej powierzchni.



Rysunek 2.9: Dimeryzacje powierzchni Ge(001): a) p(2x1) b) c(4x2) [17].

Zgodne polaryzacje dimerów prowadzą do powstania rekonstrukcji p(2x2) a przeciwne c(4x2). Energia wiązania na dimer w obu tych przypadkach jest bardzo zbliżona - odpowiednio -0.087eV oraz -0.088eV (w stosunku do rekonstrukcji (2x1)) [18]. Z uwagi na ten fakt, prawdopodobieństwo wystąpienia danej rekonstrukcji powinno być zbliżone.

Tarasy na Ge(001)

Kryształ germanu składa się z dwóch przenikających przez siebie struktur fcc. Atomy lokalnie związane są ze sobą w tetragonalnej sieci wiązań. Powoduje to, iż rzędy dimerów kolejnych monowarstw germanu są obrócone względem siebie o kąt 90°. Możemy wtedy wyróżnić dwa typy krawędzi tarasów na Ge(001).

Pierwszy z nich - S_A zbudowany jest w taki sposób, iż rzędy dimerów górnego tarasu biegną równolegle do krawędzi. W przypadku S_B biegną one prostopadle. Wysokość tarasu wynosi $\frac{a_0}{4}$.

W przypadku rekonstrukcji p(2x1) wyróżniamy dodatkowo dwa podtypy S_B - związane i niezwiązane. Związane S_B opiera się na wiązaniu pomiędzy atomem germanu z pełnego dimeru z atomem prostopadle ustawionego dimeru na tarasie wyzej lub niżej. Niezwiązane S_B zbudowane jest z wiązań atomów germanu nietworzących dimeru. Jest to zilustrowane na rys. 2.10.





Interesującą kwestią jest wygląd krawędzi tarasów. W temperaturze 0K i braku sił zewnętrz-

nych tworzą one linie proste. Wraz ze wzrostem temperatury tworzą się załamania (kinks). Wyróżniamy dwa typy załamań: dodatnie, które są związane z naddatkiem atomów germanu i wskazują w kierunku dolnego tarasu oraz ujemne, które związane są z ubytkiem atomów germanu i wskazują w kierunku górnego tarasu. Z uwagi na odległość między dimerami, załamania mają długość wielokrotności 8 Å. Prawdopodobieństwo utworzenia załamania o długości n dla krawędzi S_A wynosi:

$$E_{SA} = n \frac{\epsilon_{||}}{2} + (n-1)\delta.$$
 (2.11)

A dla krawędzi S_B :

$$E_{SB} = n\frac{\epsilon_{\perp}}{2} + (n-1)\delta, \qquad (2.12)$$

gdzie $\epsilon_{\parallel} \approx 2.5 \epsilon_{\perp} >> \delta$.

Z powyższych wzorów wynika, iż energia powstania załamania dla krawędzi S_A jest istotnie większa od energii dla S_B . Jest to powodem większej chropowatości krawędzi S_B . Prawdopodobieństwo utworzenia dodatkowej niejednorodności krawędzi jest dla tego typu większe.

2.2.1 Uwodorniony Ge(001)

Jak zostało już wspomniane, każdy atom germanu na powierzchni Ge(001) posiada dwa wolne wiązania. Jedno wiązanie jest wykorzystywane w procesie dimeryzacji pomiędzy sąsiadującymi atomami. Pozostaje więc jeden wolny elektron na atom germanu, który powoduje, iż powierzchnia jest reaktywna. By pozbyć się tej reaktywności stosuje się proces pasywacji atomowym wodorem powierzchni Ge(001). Odłączony z cząsteczek przez specjalne urządzenie - *cracker* atomowy wodór z otoczenia próbki jest adsorbowany przez powierzchnię. Energia wiązania H - Ge jest nieznacznie mniejsza od energii wiązania H - Si (~ 3.1eV w porównaniu do ~ 3.4eV [19]). Powoduje to łatwiejszą desorpcję wodoru z powierzchni Ge(001).

Wystawiając czysty Ge(001) na działanie wodoru w ilości mniejszej niż potrzebna na pokrycie powierzchni jedną monowarstwą (monolayer ML) powodujemy powstanie częściowo uwodornionych dimerów. Jak pokazano w [20] najmniejszą energię, czyli największe prawdopodobieństwo zajścia, ma proces przyłączenia wodoru do dolnego atomu dimeru - rys. 2.11 b). Wiązanie pomiędzy atomami germanu się wtedy "wypłaszcza". Niewiele więcej energii potrzeba na związanie wodoru z "górnym atomem" (rys. 2.11 c)), przy czym wiązanie staje się jeszcze bardziej symetryczne.

W celu uzyskania większego uwodornienia powierzchni,

należy pozwolić na adsorpcję około jednej monowarstwy atomowego wodoru. Powstaje wtedy rekonstrukcja 2x1 H, podobna we własnościach do analogicznej struktury dla krzemu Si(001) [19]. Dwa wodory przyłączone do każdego dimeru powodują jego symetryzację. Wiązanie pomiędzy atomami germanu staje się równoległe do powierzchni. Dla wyższych



Rysunek 2.11: Proces adsorpcji wodoru do pojedynczego dimeru powierzchni Ge(001) - dolnego (b)) lub górnego (c)) atomu, w porównaniu do czystej powierzchni [20].

pokryć wodorem w przypadku Si(001) obserwuje się powstanie struktur 3x1 oraz 1x1. Interesującym zagadnieniem powstanie tych struktur także dla Ge(001). Wymagają one wysokich temperatur ~ 400K i ~ 300K odpowiednio. Ilustracja przejścia z rekonstrukcji 2x1 do 3x1 jest widoczna na rys. 2.12.



Rysunek 2.12: Przejście z rekonstrukcji 2x1 H do 3x1 H [19]. Początkowo (góra) powierzchnia ma strukturę 2x1 H, następnie niektóre dimery się rozłączają i atomy Ge przyłączają wodory, tworząc rekonstrukcję 3x1 H.

Mając uwodornioną powierzchnię H:Ge(001)-2x1 można przystąpić do desorpcji wodoru. Selektywnie desorbując go z powierzchni można utworzyć przewodzące ścieżki w spasywowanym Ge(001). W ten właśnie sposób mogą powstać przewody i elektrody niezbędne do wytworzenia urządzeń elektronicznych w nanoskali, takich jak np. monomolekularna bramka logiczna. Selektywnej desorpcji pojedynczych atomów wodoru w wybranych punktach próbki dokonać można przy pomocy igły mikroskopu STM. Zadając wysokie dodatnie napięcie pomiędzy próbką a ostrzem (~ 4V - 6V [15]) można spowodować odłączenie się wodoru nad którym znajduje się igła.

2.2.2 Złoto na Ge(001)

Kolejnym ciekawym zagadnieniem związanym z powierzchnią Ge(001) i jej zastosowaniami w elektronice jest tworzenie się złotych nanodrutów. Nanodrut jest obiektem kwazi-jednowymiarowym; w dwóch pozostałych wymiarach otacza go bariera potencjału. Wytwarzanie metalowych nanodrutów na powierzchni półprzewodnika może odbywać się poprzez sztuczne ustawianie atomów. Znacznie lepszą metodą jest wykorzystanie zjawiska samoorganizacji. Takie zjawisko ma miejsce dla złota Au na powierzchni Ge(001). Kwestia wymiarowości powstałych tworów jest ciągle szeroko dyskutowana w literaturze. Niektórzy naukowcy twierdzą że z punktu widzenia struktury elektronowej złoto nie tworzy obiektów stricte jednowymiarowych na Ge(001) [21]. Część grup ma natomiast stanowisko przeciwne [22].

Adsorbujące złoto tworzy rzędy w kierunku (110), takim samym jak rzędy czystego Ge(001). Także kolejne tarasy zbudowane z nanodrutów zorientowane są prostopadle do siebie. Okres nanodrutów Au, czyli odległość pomiędzy kolejnymi rzędami wynosi 1.6nm, co jest poczwórną odległością komórki 1x1 Ge(001) [23]. Wzdłuż drutu obserwuje się periodyczność o okresie 8 Å.

Struktura powstałej powierzchni jest wysokiego rzędu, określa się ją jako c(8x2). Ośmiokrotna periodyczność obserwowana jest poprzecznie do kierunku rzędu a dwukrotna wzdłuż. Porównanie tej struktury z rekonstrukcjami dla czystego Ge(001) zostało dokonane na rys. 2.13. Pokazano dodatkowo postulowaną w niektórych artykułach rekonstrukcję p(4x2) [23].



Rysunek 2.13: Dwuwymiarowe komórki elementarne powierzchni Ge(001) oraz Au-/Ge(001). Im jaśniejszy atom tym jest bliżej powierzchni. [24]

Skład powstałych nanodrutów nie jest jeszcze do końca poznany - postulowane są trzy modele. W pierwszym z nich nanodruty zbudowane są z dimerów Ge-Ge oraz Au-Ge. Drugi z nich zakłada, iż zewnętrzna warstwa nanodrutu zbudowana jest z atomów złota. W trzecim zewnętrzna warstwa składa się z dimerów germanu [23].

Powstałe na powierzchni Ge(001) złote nanodruty z uwagi na swoje bardzo dobre przewodnictwo [25] mogą znaleźć zastosowanie jako przewody w urządzeniach elektronicznych w nanoskali. Dodatkowym atutem ich wykorzystania jest prosta procedura ich powstania - samoorganizacja oraz bardzo dobra rekonstrukcja powierzchni przy tym otrzymywana.

Rozdział 3

Przebieg eksperymentu

3.1 Aparatura

Podczas pracy korzystano z wielokomorowego układu wysokopróżniowego znajdującego się w laboratorium Zakładu Fizyki Nanostruktur i Nanotechnologii Uniwersytetu Jagiellońskiego. Ważnymi elementami tego układu z punktu widzenia niniejszej pracy były komora preparacyjna oraz mikroskop LT-STM (*Low Temperature Scanning Tunneling Microscope*).

W komorze preparacyjnej dokonywano wszelkich prac związanych z preparatyką próbek - czystego, uwodornionego Ge(001) oraz Ge(001) z naniesionym złotem. Rdzeniem komory preparacyjnej jest *holder*, w którym umieszczana jest próbka. Grzanie próbki może odbywać się dwiema metodami. Pierwsza z nich - *resistive heating* polega na oporowym grzaniu całego holdera. Druga z kolei, *direct current* opiera się na przepuszczaniu prądu jedynie przez objętość samej próbki.

Pomiarów temperatury próbki dokonuje się za pomocą pirometru skierowanego na jej powierzchnię, lub za pomocą termopary.

Czyszczenia próbki dokonuje się przy użyciu działa jonowego, bombardującego jej powierzchnię jonami argonu.

Przy komorze preparacyjnej dołączony jest także *cracker* - urządzenie powodujące dysocjację molekuł wodoru, umożliwiające uwodornienie próbki atomowym wodorem.

Komora preparacyjna połączona jest transferem z komorą pracy mikroskopu LT-STM firmy Omicron. Istnienie dwóch kriostatów - zewnętrznego, oraz wewnętrznego (bliżej próbki) umożliwia pomiary w temperaturach kriogenicznych. Zazwyczaj do chłodzenia używa się ciekłego azotu (LN_2) o temperaturze 77.35K lub ciekłego helu (LHe) o temperaturze 4.2K.

Pomiarów przeprowadzano w niskich temperaturach - przy każdym obrazie podana jest temperatura próbki w trakcie skanowania. Mikroskop działał w trybie stałego prądu (*Constant Current Method*), przy próżni rzędu 10^{-11} *mbar*, utrzymywanej przez pompy turbomolekularne, jonowe i sublimacyjne.

Sterowanie eksperymentem było dokonywane przy użyciu programu *Matrix v. 3.0* firmy Omicron. Obróbki zebranych przez tenże program obrazów topografii dokonywano przy pomocy programu *Scanning Probe Image Processor* (**SPIP**) firmy Omicron.

3.2 Próbki

Próbki zostały przygotowane przez pracowników Zakładu Fizyki Nanostruktur i Nanotechnologii Uniwersytetu Jagiellońskiego. Skrócony przebieg preparatyki przedstawiony został w kolejnych paragrafach.

3.2.1 Czysty Ge(001)

Badana próbka czystego Ge(001) wykonana została poprzez czyszczenie uwodornionej uprzednio powierzchni. Czyszczenie odbywało się dwuetapowo. Próbkę podgrzano na holderze metodą direct current o parametrach pracy: temperatura osiągnięta $T = 770^{\circ}C$, zadane napięcie U = 2.88V, natężenie I = 2.37A. Czas wygrzewania wyniósł 15 minut.

Próbkę bombardowano jonami Ar^+ przy użyciu działa jonowego. Energia E = 600 eV, ciśnienie argonu $p = 1.3 \cdot 10^{-5} mbar$, czas bombardowania wynosił 15 minut.

Próbkę chłodzono przez czas jednej godziny, zmniejszając systematycznie prąd przez nią płynący aż do osiagnięcia poziomu 0A.

3.2.2 Uwodorniony Ge(001)

Próbkę czystego Ge(001) uwodorniono w komorze preparacyjnej. Ciśnienie wodoru cząsteczkowego wynosiło $1.1 \cdot 10^{-7}$ mbar a parametry pracy crackera to I = 2.5A, U = 26.5V. Czas uwodarniania wynosił 15 minut.

Próbkę podgrzewano przez 30 minut do temperatury $T = 205^{\circ}C$, metodą resistive heating o parametrach I = 0.65A, U = 12.5V.

3.2.3 Au + Ge(001)

Nanoszenie złota przeprowadzono po wstępnej kalibracji źródła. W czasie właściwego napylania, trwającego 30 minut, napylono 6 monowarstw złota, sprawdzając tę ilość przy pomocy wagi kwarcowej.

Po napylaniu probkę wygrzano przez 30 minut w temperaturze $T = 500^{\circ}C$ (resistive heating, I = 0.7A, U = 2.81V).

Rozdział 4

Analiza wyników

4.1 Czysty Ge(001)

Obrazy przedstawiające czystą powierzchnię germanu zostały wykonane i udostępnione przez dr. Szymona Godlewskiego z Zakładu Fizyki Nanostruktur i Nanotechnologii. Pozostałe pomiary zostały wykonane przez autora.

4.1.1 Ogólna analiza

Analizę powierzchni czystego Ge(001) należy rozpocząć od obrazów w dużej skali. Na rys. 4.1 przedstawiono próbkę której preparatykę opisano w rozdz. 3.2.1.



Rysunek 4.1: Obrazy STM topografii powierzchni czystego Ge(001) w temperaturze LHe o rozmiarach 100 nm x 100 nm. Napięcie pracy wynosiło -2 V a ustalony prąd 200 pA (obrazowano zapełnione stany powierzchni). Oznaczono kilka typów występujących defektów oraz typy krawędzi (opis w tekście). Najbardziej widoczną cechą tej powierzchni jest powstanie dużych tarasów oddzielonych stopniami o wysokości jednej monowarstwy germanu. Ich szerokość przekraczała miejscami 100 nm. Na obrazowanych obszarach Ge(001) nie zaobserwowano stopni o wysokości większej niż 1 ML (szukano płaskich obszarów). Ich obecność na powierzchni Ge(001) jest postulowana dla powierzchni powstałych z rozcięcia kryształu germanu pod kątami większymi niż 5° pomiędzy płaszczyznami (001) a (110) [13].

Brak zaobserwowanych podwójnych tarasów, równość powierzchni i inne przytoczone później argumenty uwiarygadniają założenie, że mamy doczynienia z powierzchnią Ge(001).



Rysunek 4.2: Defekty na powierzchni a) czystego Ge(001). Obrazek wykonany przy napięciu - 2 V i natężeniu 200 pA, w temperaturze LHe. b) - zbliżenie na defekt polegający na wakancji czterech dimerów wzdłuż rzędu o rekonstrukcji c(4x2). c) - zbliżenie na defekt będący np. domieszką innej substancji wysegregowaną podczas wygrzewania.

Powierzchnia jest czysta - gęstość defektów siega około 5%. Wyróżnić można zarówno defekty mające jasny oraz ciemny kontrast na obrazku odzwierciedlającym zapełnione stany elektronowe. Niezdesorbowanych wodorów, które powinny charakteryzować się niewielkimi rozmiarami i ciemnym kontrastem, jest niewiele. Większe defekty (zaznaczone literą "A" na rysunku) składają się przypuszczalnie z atomów germanu, które nie zostały zrekonstruowane w zjawisku dimeryzacji. Ciemniejsze plamy (największe z nich zaznaczone jako "B") to wakancje dimerów w strukturze rzędowej Ge(001) - rys. 4.2.

Defekty, zarówno "dodatnie" jak i "ujemne" rozkładają się równomiernie na całej powierzchni Ge(001). Żadna lokacja nie jest wyróżniona.

Zauważyć można także istnienie krawędzi zarówno typu S_A jak i S_B (oznaczenia jak w paragrafie 2.2). Występują one naprzemiennie, zgodnie z przewidywaniami a częstość ich występowania jest równa na badanej powierzchni. Także wielkość tarasów nie zależy od orientacji rzędów Ge względem ich krawędzi.

Zwróćmy jeszcze uwagę na ilość załamań na tarasach na rys. 4.1 oraz 4.3. Krawędzie S_A , które są równoległe do leżących powyżej nich rzędów dimerów, są zdecydowanie gładsze. Dla krawędzi S_B liczba załamań jest większa. Zgodnie z przewidywaniami teoretycznymi (energia powstania załamania dla $S_A > S_B$) krawędź ta jest znacznie bardziej chropowata.

4.1.2 Odległości na powierzchni Ge(001)

W tym paragrafie skupię się na periodycznościach powierzchniowej sieci krystalicznej.

Pierwszym zagadnieniem wartym zbadania jest wysokość tarasów na zmierzonej próbce Ge(001). Przekrój przez powierzchnię rys. 4.3 a) przedstawiony jest na rys. 4.3 b).



Rysunek 4.3: a) - powierzchnia czystego Ge(001) zmierzona za pomocą STMu, w temperaturze LHe. Wielkość obrazka to 100 nm x 100 nm. b) - przekrój poprzez powierzchnię, przecinający dwie krawędzie (1 i 2). c) - przekrój prostopadły do rzędów.

Na przekroju przez topografię zauważyć można obecność dwóch tarasów. Z uwagi na prostopadłą orientację rzędów dimerów kolejnych tarasów wiadomo, iż są to tarasy o wysokości jednej monowarstwy Ge. Uśredniona wysokość krawędzi 1 i 2 wynosi:

140(20)
$$pm = 1.4(0.2)$$
Å $\approx \frac{a_0}{4} = 1.41$ Å (4.1)

Widać więc, iż wysokość tarasu zgodna jest z przewidywaniami teoretycznymi i wynosi jedną czwartą stałej sieci krystalicznej dla germanu.

Zajmijmy się teraz periodycznością rzędów, czyli odległościami pomiędzy sąsiadującymi rzędami. Przekrój prostopadły do kierunku wyznaczonego przez rzędy pokazany jest na rys. 4.3 c). Został on wykonany w obszarze o dobrej rekonstrukcji z prawej strony rys. 4.3 a).

Widzimy obecność szesnastu maksimów topografii na długości 12 *nm*. Z uwagi na duże powiekszenie niepewności położeń są stosunkowo duże. Dokonując prostych obliczeń otrzymujemy okres periodyczności rzędów:

$$0.75(10) \ nm = 7.5(1.0) \text{\AA} \approx \sqrt{2}a_0 = 8\text{\AA}.$$
(4.2)

Odległość pomiędzy sąsiadującymi dimerami $\mathrm{Ge}(001)$ okazała się być zgodna z przewidywaną.

Zbadajmy jeszcze periodyczność wzdłuż rzędów. Na rys. 4.4 przedstawiono przekrój wzdłuż rzędu w obszarze o rekonstrukcji c(4x2). Na odległości 3.3 nm widoczne są cztery dimery germanu o jednej polaryzacji i cztery o drugiej. Odległość pomiędzy nimi wynosi więc:

$$\frac{3.3 \ nm}{8} = 4.13 \text{\AA} \approx \frac{\sqrt{2}}{2} a_0 = 4 \text{\AA}.$$
(4.3)

Widzimy więc, iż periodyczność wzdłuż rzędów jest równa odległości pomiędzy sąsiednimi rzędami, co zgodne jest z przewidywaniami teoretycznymi.



Rysunek 4.4: Przekrój przez obraz STM topografii Ge(001) wzdłuż rzędu dimerów c(4x2). Napięcie -2V, natężenie 200 nA, 10 nm x 10 nm.

4.1.3 Rekonstrukcje powierzchni

Kolejnym zagadnieniem związanym z czystą powierzchnią Ge(001) jest występowanie danych typów rekonstrukcji. Postulowane przez teorię typy to p(2x1), p(2x2) oraz c(4x2). Zaobserwowano istnienie dwóch ostatnich typów (rys. 4.5). Typu p(2x1) nie zauważono, z uwagi na niską temperaturę pomiarów; struktura ta składa się z dimerów szybko przeskakujących pomiędzy dwoma możliwymi konfiguracjami. Także energia swobodna na dimer dla tej rekonstrukcji jest wyższa o 0.09eV od pozostałych typów. Powierzchnia dąży do minimalizacji energii, więc szczególnie wokół defektów przy ochładzaniu pojawiają się rekonstrukcje pozostałych typów. Według [13] jedynie dla powierzchni o gęstości defektów mniejszej od ~ 0.1% powstaje rekonstrukcja c(4x2)/(2x1).



Rysunek 4.5: Obraz STM powierzchni ${\rm Ge}(001)$ w temperaturze LHe. Wielkość skanu: 50 nm x 50 nm. Napięcie -2 V , natężenie 200 nA (pełne stany). Zaznaczono obszary w których występowały rekonstrukcje powierzchnic(4x2) orazp(2x2).

Na zobrazowanej powierzchni powstały wyraźne domeny z jednym z przytoczonych typów dimeryzacji. Znaleźć można zarówno domeny o wielkości do 10 nm x 10 nm oraz lokalne zmiany rekonstrukcji powierzchni. Częste zmiany obserwowane są najczęściej w okolicach defektów.

Sumaryczny obszar na którym zaistniał typ c(4x2) jest większy od obszaru z p(2x2). Co prawda różnica w energiach swobodnych na dimer przemawia za większą trwałością rekonstrukcji c(4x2) lecz jest to czynnik zbyt mały by przesądzał o tym fakcie.



Rysunek 4.6: Obraz STM obszarów p(2x2) oraz c(4x2) Ge(001) (napięcie -2V, prąd 200 pA, temperatura LHe, pełne stany). Zaznaczono odpowiednie komórki elementarne powierzchni i obok ich teoretyczny wygląd. Dodatkowo poniżej rezultaty dwuwymiarowej transformaty Fouriera.

Na rys. 4.6 przedstawiono zbliżenia na obszary powierzchni Ge(001) o określonej rekonstrukcji. Wybrano takie obszary dla ktorych kierunek rzędów jest prostopadły. Zarówno na jednym jak i drugim rysunku widać fakt rotacji wiązania Ge-Ge względem powierzchni. Jeden z atomów w każdym dimerze ma jaśniejszy kontrast od drugiego. W tym wypadku świadczy to o geometrycznej nierównoważności atomów w dimerze oraz o nierównomiernym rozkładzie ładunku w nim. Górny atom dimeru posiada więcej elektronów, co także objawia się jaśniejszym kontrastem na obrazie pełnych stanów.

Wyraźnie zauważyć można zygzakowaty kształt rzędów. Dla typu struktury p(2x2) sąsiednie zygzaki są ustawione w fazie. Dla c(4x2) ułożone są w przeciwfazie, co zwiększa objętość komórki elementarnej danego typu powierzchni (zaznaczone na czerwono).

4.2 Uwodorniony Ge(001)

W tym rozdziale omówione zostaną wyniki obrazowania uwodornionej próbki Ge(001), której preparatyka opisana została w paragrafie 3.2.2.

Na rys. 4.7 przedstawiona jest topografia spasywowanej wodorem powierzchni germanu. Zauważyć można dwa stosunkowo szerokie tarasy, przedzielone krawędzią typu S_B . Stopień pasywacji badanej powierzchni wynosi około 60%. Nie jest to docelowy poziom. W celu wykorzystania uwodornionej powierzchni Ge(001) w elektronice monomolekularnej potrzebne są uwodornienia rzędu 95%.



Rysunek 4.7: Obraz topografii STM uwodornionej próbki H:Ge(001) zobrazowany pod napięciem -1 V i natężeniem 100 pA (pełne stany), w temperaturze LN_2 . Wielkość obrazka to 50 nm x 45 nm.

Rozdział 4 Analiza wyników

Na powierzchni H:Ge(001) zauważyć można jaśniejsze punkty w strukturze rzędowej. Są to miejsca nieuwodornione, dimery posiadające wciąż wolne wiązania elektronowe. Nie zauważono regularności w rozmieszczeniu tych miejsc. Powierzchnia Ge(001) została uwodorniona równomiernie, z jednakową gęstością defektów.

Zgodnie z przewidywaniem, spasywowana powierzchnia odtwarza orientację czystego germanu Ge(001). Kierunki rzędów dla kolejnych tarasów są prostopadłe do siebie.



Rysunek 4.8: Obraz topografii STM uwodornionej próbki H:Ge(001) o rozmiarach 5 nm x 5 nm, w temperaturze LN_2 . Wartości parametrów skanowania: a) -0.5 V, 1.2 nA b) -0.5 V, 2 nA

Zbliżenie na powierzchnię H:Ge(001), ukazujące dokładniejszą strukturę rzędową jest ukazane na rys. 4.8. Obrazy a) i b) różnią się od siebie wartościami zadanego prądu tunelowego.

Obszar jest w pełni uwodorniony - oba atomy każdego dimeru czystej powierzchni Ge(001) przyłączyły wodór podczas procesu uwodarniania. Wiązanie w dimerze znajduje się teraz w płaszczyźnie równoległej do powierzchni próbki. Rekonstrukcja powierzchni jest w tym wypadku typu 2x1 H. Na rys. 4.8 zaznaczono także defekt struktury, wyróżniający się jasnym kontrastem. Biorąc to pod uwagę, defektem tym jest najprawdopodobniej wakancja wodoru - cały dimer Ge-Ge lub jeden z jego atomów nie zaadsorbował wodoru.



Rysunek 4.9: Obraz topografii STM uwodornionej próbki H:Ge(001) o rozmiarach 10 nm x 10 nm, w temperaturze LHe. Wartości parametrów skanowania: -1.4 V, 200 pA. Obok pokazano przkroje przez powierzchnię - wzdłuż rzędów (1) oraz prostopadle do nich (2).

Zauważyć można zarówno periodyczność rzędową jak i wzdłuż nich (rys. 4.9). Okres periodyczności rzędowej (rys. 4.9 2) wynosi:

$$\frac{4 nm}{5} = 8\text{\AA},\tag{4.4}$$

co jest wartością taką samą jak dla powierzchni czystej Ge(001). Periodyczność wzdłuż rzędów, czyli odległości pomiędzy kolejnymi symetrycznymi dimerami wynosi (rys. 4.9):

$$\frac{3.7 \ nm}{9} = 4.1 \text{\AA} \approx 4 \text{\AA},\tag{4.5}$$

czyli zgodnie z przewidywaniami, równa jest periodyczności dla czystego Ge(001).

Na powierzchni całej próbki nie zauważono rekonstrukcji uwodornionej powierzchni różnej od 2x1 - tj. 3x1, 1x1. Zgodnie z przewidywaniami teoretycznymi, okazało się, iż temperatura w jakiej dokonywano uwodornienia była zbyt niska.

4.3 Złoto na Ge(001)

Ostatnią częścią opracowania jest analiza obrazów powierzchni germanu Ge(001) z naniesionymi 6 monowarstwami złota (patrz rozdział 3.2.3.). Wykonano kilka dużych skanów, z których jeden został przedstawiony na rys. 4.10 a). Zauważyć można obecność szerokich płaskich tarasów o szerokości rzędu 150 nm. Powierzchnia jest bardzo dobrze zrekonstruowana. Ilość defektów jest minimalna i sięga 1%. Obrazowana powierzchnia zbudowana jest ze stopu złoto-german o pokryciu złotem znacznie mniejszym niż 6 monowarstw. Pozostała ilość złota utworzyła wysokie wyspy o rozmiarach kilkudziesięciu kilkuset nanometrów.



Rysunek 4.10: a) - obraz topografii STM próbki Ge(001) z naniesionymi 6 monowarstwami złota, o rozmiarach 150 nm x 150 nm, w temperaturze LN_2 . Napięcie wynosiło -2 V, a natężenie 200 pA. b) - zbliżenie na powierzchnię (25 nm x 25 nm). c) - funkcja autokorelacji obrazu z rys. 4.10 b).

Krawędzie tarasów są bardzo ostre i zorientowane są wzłuż kierunków krystalograficznych germanu Ge(001) (wzdłuż kierunków rzędów). Często krawędzie załamują się pod kątem prostym, tworząc niekiedy prostokątne dziury o wysokości kilku monowarstw, jakie można zauważyć na rys. 4.10 a). Często występują także podwójne i wielokrotne tarasy. Jest to powodem faktu, iż sąsiadujące ze sobą tarasy mają tę samą orientację rzędową.

Rzędy na powierzchni Au/Ge(001) są bardzo dobrze widoczne. Struktura jest taka sama na całej powierzchni. Niemalże nie ma defektów tej rekonstrukcji. Na rys. 4.10 b) przedstawiono zbliżenie powierzchni na której można zauważyć strukturę rzędową.

Okres tych periodyczności w osi prostopadłej do rzędów można oszacować dzieląc długość krawędzi skanu przez liczbę zaobserwowanych rzędów. Odległość ta wynosi:

$$\frac{25 \ nm}{15} \approx 1.65 nm = 16.5 \text{\AA}.$$
(4.6)

Postulowana odległość pomiędzy rzędami wynosi 16Å, więc uzyskano dużą zgodność pomiędzy obserwowaną powierzchnią a teorią. Na rys. 4.10 c) jeszcze lepiej zauważyć można strukturę rzędową. Dodatkowo obecna jest także periodyczność wzdłuż rzędów. Okres tej periodyczności jest w przyblizeniu równy odległości pomiędzy rzędami. Nie wiadomo jednak czym są konkretnie zaobserwowane obiekty na powierzchni Au/Ge(001). Najprawdopodobniej są to struktury utworzone ze stopu złota z germanem, lecz ich struktura wewnętrzna i dokładny skład nie są znane.



Rysunek 4.11: Obrazy STM tego samego obszaru powierzchni Au/Ge(001) (6 monowarstw), w temperaturze LN_2 . Wielkość obrazu to 10 nm x 10 nm. Parametry skanowania: a) -2 V, 400 pA b) -1.5 V, 500 pA c) -2V, 1 nA.

Poczyniono próby przyjrzenia się bliżej powstałym obiektom. Ilustruje to rys. 4.11. Starano się wykonać obrazowania coraz bardziej szczegółowej struktury. W tym celu zmniejszano wartość bezwzględną napięcia przyłożonego pomiędzy próbką a ostrzem i wymagano większego prądu tunelowego między nimi. Na rys. 4.11 c) zauważyć można fakt, iż obiekty z 4.11 a) mają swoją strukturę wewnętrzną. Przewiduje się iż rzędy w bliższym przybliżeniu są tworzone przez zygzakowate linie. Pojawiły się także kuliste obiekty, które mogą być przypuszczalnie cząsteczkami złota lub złota i germanu. By potwierdzić to przypuszczenie, należałoby się postarać o obraz powierzchni w wyższej rozdzielczności i dokładną analizę spektroskopową STS. Według [23] dokładniejsza struktura rzędów pojawia się dla wyższych napięć ostrze-próbka (rzędu -1 V, -0.5 V). Dla tego napięcia pracy byłaby też szansa obserwacji niewidocznej tu rekonstrukcji c(8x2).

Rozdział 5

Podsumowanie

German jest bardzo wdzięcznym materiałem do badań. W ostatnich latach występuje szczególne zapotrzebowanie na analizę jego powierzchni Ge(001). Najlepszą i najdokładniejszą metodą pomiaru jej atomowej struktury jest przedstawiona w niniejszej pracy skaningowa mikroskopia tunelowa STM.

Dokonano pomiarów topografii powierzchni czystego Ge(001) w skali nanometrowej.

W oparciu o nie potwierdzono istnienie kilku rekonstrukcji powierzchni. Fakt ten spowodowany jest asymetryczną dimeryzacją powierzchniowych atomów germanu w której jeden atom jest wyróżniony i znajduje się wyżej. Zauważono dwa ułożenia rzędów takich dimerów na powierzchni Ge(001) - c(4x2) oraz p(2x2).

Okazało się, iż niezależnie od rekonstrukcji, odległości pomiędzy rzędami są stałe i wynoszą 8 Å, tyle samo co periodyczności w obszarach rzędów. Zmierzono także wysokości tarasów powstałych z monowarstw germanu. Zgodnie z przewidywaniami wyniosła ona $\frac{a_0}{4}$, gdzie a_0 - stała sieci dla germanu, wynosząca 5.638 Å.

Zaobserwowano także dwa typy krawędzi pomiędzy tarasami - gładszy S_A oraz bardziej chropowaty S_B , które zgodnie z przewidywaniami teoretycznymi występowały na Ge(001) z równym prawdopobieństwem.

Czystą powierzchnię germanu Ge(001) można spreparować w sposób umożliwiający późniejsze jej wykorzystanie jako podłoże dla elektronicznych obwodów monomolekularnych. Głównym zagadnieniem jest wytworzenie przewodzących ścieżek, które mogłyby być podpięte do pojedynczej molekuły pełniącej rolę bramki logicznej.

Zbadano dwie powierzchnie dające takie możliwości. Pierwszą z nich był uwodorniony german, w którym, poprzez selektywną desorpcję ostrzem STM, można tworzyć przewodzące druty germanu. Zaobserwowano powstanie symetrycznej dimeryzacji 2x1, spowodowanej adsorpcją atomowego wodoru. Orientacje rzędów pozostały niezmienne, podobnie jak odległości międzyrzędowe.

Drugą powierzchnią było naparowanych 6 monowarstw złota na powierzchnię Ge(001). Zobrazowano powstałe przewodzące nanodruty o periodyczności 1.6 nm. Zaobserwowano strukturę wewnętzną tychże rzędów, której postulowana struktura to c(8x2).

Spis rysunków

1.1	Cena rynkowa w dolarach za 1 kilogram czystego germanu	1
2.1	Schemat skaningowego mikroskopu tunelowego z pracy Rohrera i Binninga [7]. Następuje pomiar prądu J_T płynącego do sondy poruszanej przez	1
0.0		4
2.2 2.3	 a) Schemat układu do trawienia chemicznego ostrzy do mikroskopu STM. b) Obraz SEM ostrza W poddanego chemicznym trawieniu w dwumolo- 	0
	wym roztworze KOH w zanurzeniu 3 mm [10]	7
2.4	Schemat cylindrycznego piezoelektrycznego skanera STM - piezotubki, z orwinalnej pracy Binninga i Smitha [11]	8
2.5	Przedstawienie sytuacji w której zarówno próbka jak i ostrze są przewod- nikami o energiach Fermiego $E_F(1)$ i $E_F(2)$ odpowiednio. Funkcje falowe elektronów po każdej ze stron bariery potencjału o szerokości d oznaczone są $\psi_1(x)$ oraz $\psi_2(x)$. Po przyłożeniu napięcia U pomiędzy ostrze a próbkę w zależności od polaryzacji elektrony płyną z próbki do ostrza (a)) i z ostrza do próbki (b)). Obrazujemy odpowiednio pełne stany (filled-state,	0
	a)) i puste stany (<i>empty-state</i> , b)) powierzchni próbki.	9
2.6	Struktura diamentu w której krystalizuje german.	12
2.7	Rzut boczny na wiązanie pomiędzy dimerami na powierzchni Ge(001). Efektywny przekaz ładunku z dolnego atomu do górnego atomu dimeru	
	wynosi około 0 1e [15]	13
2.8	Możliwe typy rekonstrukcji powierzchni Ge(001) (za [13]). Kulki repre- zentują atomy germanu kryształu - im jaśniejsza kulka tym znajduje się	14
2.0	Dimensional provider z chili $C_{2}(001)$, $c_{2}(201)$ b) $c_{2}(4x2)$ [17]	14
2.9	Dimeryzacje powierzchni Ge(001): a) $p(2x1)$ b) $c(4x2)$ [17]	14
2.10	Niezwiązane oraz związane krawędzie S_B	10
2.11	dolnego (b)) lub górnego (c)) atomu, w porównaniu do czystej powierzchni	
	[20]	16
2.12	Przejście z rekonstrukcji $2x1$ H do $3x1$ H [19]. Początkowo (góra) po-	
	wierzchnia ma strukturę $2x1$ H, następnie niektóre dimery się rozłączają i atomy Ge przyłączają wodory, tworząc rekonstrukcję $3x1$ H	17
2.13	Dwuwymiarowe komórki elementarne powierzchni $\mathrm{Ge}(001)$ oraz Au/ $\mathrm{Ge}(001)$.	
	Im jaśniejszy atom tym jest bliżej powierzchni. [24]	18

Spis rysunków

4.1	Obrazy STM topografii powierzchni czystego $Ge(001)$ w temperaturze LHe o rozmiarach 100 nm x 100 nm. Napięcie pracy wynosiło -2 V a usta-	
	kilka typów występujących defektów oraz typy krawędzi (opis w tekście).	22
4.2	Defekty na powierzchni a) czystego $Ge(001)$. Obrazek wykonany przy napięciu - 2 V i natężeniu 200 pA, w temperaturze LHe. b) - zbliżenie	
	na defekt polegający na wakancji czterech dimerow wzdłuż rzędu o re- konstrukcji $c(4r^2)$, c) - zbliżenie na defekt bedacy np. domieszka innej	
	substancji wysegregowana podczas wygrzewania.	23
4.3	a) - powierzchnia czystego Ge(001) zmierzona za pomocą STMu, w tem-	
	peraturze LHe. Wielkość obrazka to 100 nm x 100 nm. b) - przekrój	
	poprzez powierzchnię, przecinający dwie krawędzie (1 i 2). c) - przekrój	
	prostopadły do rzędów	25
4.4	Przekrój przez obraz STM topografii $Ge(001)$ wzdłuż rzędu dimerów $c(4x2)$.	
	Napięcie -2V, natężenie 200 nA, 10 nm x 10 nm.	26
4.5	Obraz STM powierzchni Ge(001) w temperaturze LHe. Wielkość skanu: 50	
	nm x 50 nm. Napięcie -2 V, natężenie 200 nA (pełne stany). Zaznaczono	
	obszary w ktorych występowały rekonstrukcje powierzchni $c(4x2)$ oraz $r(2x2)$	97
4.6	p(2x2)	21
1.0	pA, temperatura LHe, pełne stany). Zaznaczono odpowiednie komórki ele-	
	mentarne powierzchni i obok ich teoretyczny wygląd. Dodatkowo poniżej	
	rezultaty dwuwymiarowej transformaty Fouriera.	28
4.7	Obraz topografii STM uwodornionej próbki H:Ge(001) zobrazowany pod	
	napięciem -1 V i natężeniem 100 pA (pełne stany), w temperaturze LN_2 .	
	Wielkość obrazka to 50 nm x 45 nm.	29
4.8	Obraz topografii STM uwodornionej próbki H:Ge(001) o rozmiarach 5 nm	
	x 5 nm, w temperaturze LN_2 . Wartości parametrów skanowania: a) -0.5	20
4.0	V, 1.2 nA b) -0.5 V, 2 nA	30
4.9	nm v 10 nm w tomporaturze I He. Wartości parametrów skanowania: 14	
	V 200 pA Obok pokazano przkroje przez powierzchnie - wzdłuż rzedów	
	(1) oraz prostopadle do nich (2).	31
4.10	a) - obraz topografii STM próbki Ge(001) z naniesionymi 6 monowar-	-
	stwami złota, o rozmiarach 150 nm x 150 nm, w temperaturze LN_2 . Na-	
	pięcie wynosiło -2 V, a natężenie 200 pA. b) - zbliżenie na powierzchnię $$	
	(25 nm x 25 nm). c) - funkcja autokorelacji obrazu z rys. 4.10 b)	32
4.11	Obrazy STM tego samego obszaru powierzchni $Au/Ge(001)$ (6 mono-	
	warstw), w temperaturze LN_2 . Wielkość obrazu to 10 nm x 10 nm. Para-	

metry skanowania: a) -2 V, 400 pA b) -1.5 V, 500 pA c) -2V, 1 nA. . . . 33

Rozdział 6

Bibliografia

 US 1745175 Julius Edgar Lilienfeld: "Method and apparatus for controlling electric current"first filed in Canada on 22.10.1925, describing a device similar to a MESFET
 [2] Arns, R.G.: The other transistor: early history of the metal-oxide-semiconductor field-effect transistor. Engineering Science and Education Journal Volume 7, Issue 5, Oct 1998 Page(s):233 - 240

[3] Haller, E. E. "Germanium: From Its Discovery to SiGe Devices" (pdf). Department of Materials Science and Engineering, University of California, Berkeley, and Materials Sciences Division, Lawrence Berkeley National Laboratory, Berkeley,. Retrieved 2008-08-22.

[4] http://atmol.phantomsnet.net/

- [5] http://www.if.uj.edu.pl/NANOSAM/index.php
- [6] A. Saedi, B.Poelsema, H.J.W. Zandvliet, Phys. Rev. B 79 (2009), 153402
- [7] Binning, G., Rohrer, H., Gerber, Ch., and Weibel, E. (1982) Phys. Rev. Lett., 49, 57.

[8] Bhushan B. (2003) Springer Handbook of Nanotechnology, Springer, Berlin Heidelberg New York

- [9] http://pl.wikipedia.org/wiki/Skaningowy_mikroskop_tunelowy
- [10] BERNAL, Rodrigo and AVILA, Alba. Reproducible Fabrication of Scanning Tunneling Microscope Tips. rev.ing., Jan./June 2008, no.27, p.43-48. ISSN 0121-4993.
- [11] G. Binnig, D.P.E. Smith. Rev. Sci. Instrum. 57 (8), 1986, 1688-1689

[12] C. Julian Chen (1993). Introduction to Scanning Tunneling Microscopy. Oxford University Press. ISBN 0195071506.

- [13] H.J.W. Zandvliet, Physics Reports 388 (2003), 1-40
- [14] J.A.Kubby, J.E. Griffith, R.S. Becker, J.S. Vickers, Phys. Rev. B 36 (1987) 6079
- [15] G.Scappucci, G. Capellini, W.C.T. Lee, M.Y. Simmons, Nanotechnology 20 (2009) 495302
- [16] C.Jeon, C.C. Hwang, T.H. Kang, K.J. Kim, B.Kim, Y.Chung, C.Y.Park, Phys. Rev. B 74 (2006) 125407
- [17] NIST Surface Structure Database
- [18] Y.Yoshimoto, Y. Nakamura, H.Kawai, M. Tsukada, M.Nakayama, Phys. Rev. B 61 (2000) 1965
- [19] J.Y. Maeng, J.Y. Lee, Y.E.Cho, S. Kim, Appl. Phys. Lett. (2002) 81, 19

- [20] G.A. Shah, M.W. Radny, The Journal of Chemical Physics 133 (2010) 014703
- [21] Nakatsuji et al, Phys. Rev. B 83 (2011) 121411
- [22] S.Meyer et al, Phys. Rev. B 83 (2011) 121411 [23] R.Niikura, K. Nakatsuji, F. Komori, Phys. Rev. B 83 (2011) 035311
- [24] S.Sauer, F.Fuchs, F.Bechstedt, Phys. Rev. B 81 (2010) 075412
- [25] J.Schafer et al, New Journal of Physics 11 (2009) 125011