



**BADANIA WŁAŚCIWOŚCI ELEKTRYCZNYCH POJEDYNCZYCH MOLEKUŁ
ORGANICZNYCH OSADZONYCH NA POWIERZCHNIACH**

Grzegorz Goryl

*Praca wykonana w Instytucie Fizyki
Uniwersytetu Jagiellońskiego, pod kierunkiem
dra hab. Jacka J. Kołodzieja i przedłożona Radzie
Wydziału Fizyki, Astronomii i Informatyki
Stosowanej UJ celem uzyskania stopnia doktora*

Kraków 2011

*Żonie Marii oraz Córcie Katarzynie, która
opowiadała, że dla niej piszę tę pracę.*

Na początku wyrażam swą wdzięczność Stwórcy, bez którego nie byłoby mnie samego, ani też przedmiotu moich badań.

Dziękuję mojemu Promotorowi Doktorowi Habilitowanemu Jackowi J. Kołodziejowi za inspirowanie w badaniach, stawianie wymagań oraz opiekę i nadzór merytoryczny w przygotowaniu niniejszej dysertacji.

Swoje podziękowania składam także członkom Zakładu Fizyki Nanostruktur i Nanotechnologii, a szczególnie jego Kierownikowi Panu Profesorowi Markowi Szymońskiemu za sugestię tematu pracy oraz udostępnienie aparatury niezbędnej do przeprowadzenia badań.

Jestem wdzięczny niezastąpionemu Panu Magistrowi Inżynierowi Piotrowi Piątkowskiemu, który zawsze służył mi pomocą i wspierał mnie swym dobrym słowem.

Dziękuję Doktor Marii Goryl, mojej żonie, za ciepłość, wsparcie i dyskusje.

Spis treści

SPIS TREŚCI	4
WYKAZ STOSOWANYCH SKRÓTÓW	6
WSTĘP	7
1 PRZEDMIOT BADAŃ I METODY EKSPERYMENTALNE	11
1.1 MOLEKUŁA PTCDA	11
1.2 POWIERZCHNIA PÓŁPRZEWODNIKA	14
1.2.1 <i>Struktura atomowa powierzchni</i>	14
1.2.2 <i>Struktura elektronowa powierzchni</i>	16
1.3 ZJAWISKO ADSORPCJI POWIERZCHNIOWEJ	21
1.4 PODSTAWY FIZYCZNE DZIAŁANIA MIKROSKOPU TUNELOWEGO	23
1.4.1 <i>Mikroskopia tunelowa</i>	23
1.4.2 <i>Spektroskopia tunelowa</i>	27
1.4.3 <i>Transformata Fouriera danych ze skaningowej spektroskopii tunelowej</i>	28
1.5 UKŁAD EKSPERYMENTALNY	30
2 STRUKTURA ATOMOWA I ELEKTRONOWA POWIERZCHNI INSb(001) c(8x2)	34
2.1 WSPÓŁCZESNY MODEL REKONSTRUKCJI c(8x2) POWIERZCHNI INSb(001) ORAZ DOTYCHCZASOWE WYNIKI BADAŃ TEJ POWIERZCHNI	34
2.2 PORÓWNANIE OBRAZÓW STM POWIERZCHNI INSb Z SYMULACJAMI TEORETYCZNYMI	36
2.3 NISKOTEMPERATUROWE OBRAZY STM POWIERZCHNI INSb(001) c(8x2)	38
2.4 STRUKTURA ELEKTRONOWA POWIERZCHNI INSb(001) c(8x2) BADANA ZA POMOCĄ TUNELOWEJ SPEKTROSKOPII	42
2.5 PODSUMOWANIE	47
3 ADSORPCJA MOLEKUŁ PTCDA NA INSb(00) c(8x2)	48
3.1 ŁAŃCUCHY MOLEKUŁ PTCDA	48
3.2 SPEKTROSKOPIA MOLEKUŁ PTCDA	51
3.3 PODSUMOWANIE	53
4 PRZYGOTOWANIE ORAZ CHARAKTERYSTYKA NANOELEKTROD OTOCZONYCH CIENKĄ WARSTWĄ IZOLATORA – UKŁAD KBR/AU/INSb(001) c(8x2)	54
4.1 WŁAŚCIWOŚCI ELEKTRONOWE NANOSTRUKTUR Au/INSb(001)	54
4.1.1 <i>Epitaksja Au na powierzchni Insb(001) c(8x2) – wcześniejsze studia</i>	54
4.1.2 <i>Mechanizm powstawania nanostruktur – własne badania</i>	55
4.1.3 <i>Badania spektroskopowe wytworzonych nanoelektrod Au/Insb</i>	57
4.2 WŁAŚCIWOŚCI CIENKIEJ WARSTWY KBR NA INSb(001) c(8x2)	61

4.2.1	<i>Epitaksja KBr na InSb(001) – wcześniejsze studia</i>	61
4.2.2	<i>Mikroskopia i spektroskopia tunelowa warstw KBr na InSb(001)</i>	62
4.3	PODSUMOWANIE	67
5	WŁAŚCIWOŚCI MOLEKUŁ PTCDA OSADZONYCH NA CIENKIEJ WARSTWIE KBR ORAZ PODŁĄCZONYCH DO NANOELEKTRODY	70
5.1	ADSORPCJA MOLEKUŁ PTCDA NA WARSTWIE KBR	70
5.2	BADANIA MOLEKUŁ ZAADSORBOWANYCH PRZY NANOELEKTRODZIE	76
5.3	PODSUMOWANIE	79
	ZAKOŃCZENIE	81
	BIBLIOGRAFIA	84

Wykaz stosowanych skrótów

AFM – mikroskop sił atomowych;

ARPES – kątowno-rozdzielcza spektroskopia fotoelektronów;

B3LYP –Becke-trójpłparametrowy Lee-Yang-Par’a funkcjonał hybrydowy;

DFT – teoria funkcjonału gęstości;

FFT – szybka transformata Fouriera;

FT – transformata Fouriera;

GW – funkcja Greena (G) i ekranowane oddziaływanie Coulomba (W);

HOMO – najwyższy obsadzony molekularny orbital;

JDOS – połączona gęstość stanów;

LDA – przybliżenie lokalnej gęstości;

LEED – dyfrakcja niskoenergetycznych elektronów;

LT-STM – niskotemperaturowy skaningowy mikroskop tunelowy;

LUMO – najniższy nieobsadzony molekularny orbital;

ML – monowarstwa;

MOS – metal-tlenek-półprzewodnik;

NC-AFM – bezkontaktowa mikroskopia sił atomowych;

PTCDA – di-bezwodnik perylenu-3,4,9,10-tetra-karboksylowego;

RHEED – dyfrakcja odbiciowa wysokoenergetycznych elektronów;

RHEELS – odbiciowa spektroskopia strat energii elektronów;

STM – skaningowa mikroskopia tunelowa;

STS – skaningowa spektroskopia tunelowa;

SXRD – powierzchniowa dyfrakcja promieniowania rentgenowskiego;

UPS – spektroskopia fotoelektronów wzbudzanych ultrafioletowym światłem;

XPS – spektroskopia fotoelektronów rentgenowskich;

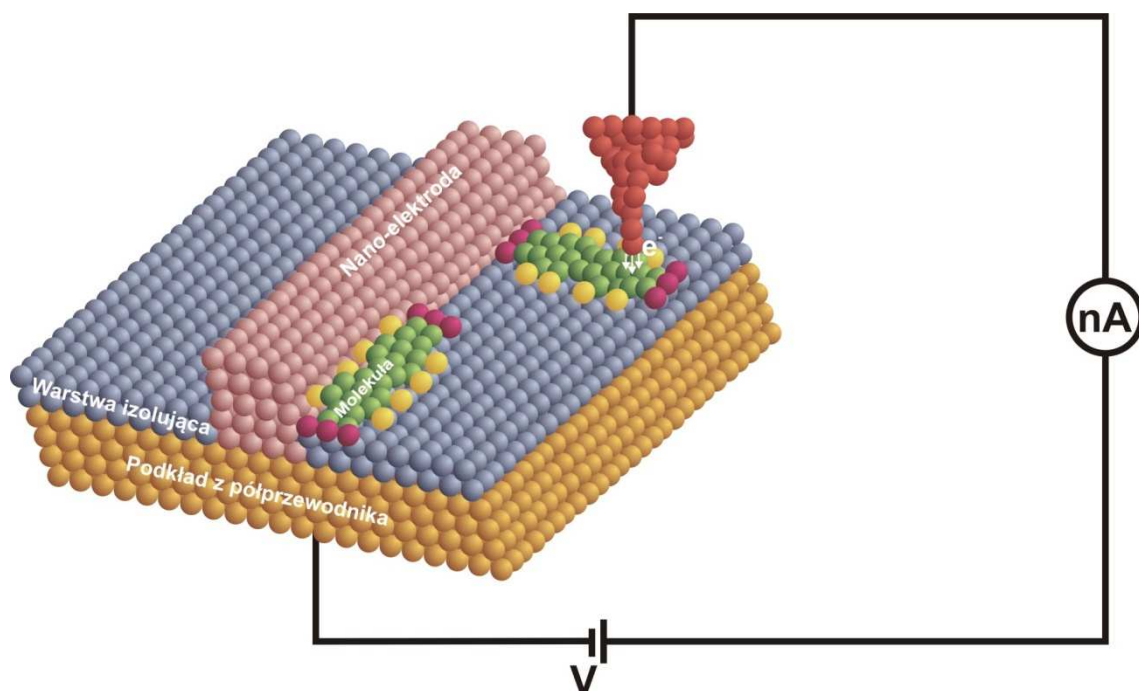
Wstęp

Celem naukowym tej pracy jest test doświadczalny koncepcji zastosowania pojedynczych molekuł jako elementów logicznych w układach obliczeniowych. Sytuacja wydaje się dojrzała do podjęcia takich prób, ponieważ metodami współczesnej chemii organicznej można syntezować molekuły o złożonej, racjonalnie zaprojektowanej strukturze, które, jak wskazują obliczenia, mogłyby pełnić funkcje klasycznych lub kwantowych bramek logicznych [1-4]. Pozostaje natomiast nierozwiązany problem pozycjonowania/kotwiczenia molekuł na podłożu oraz tworzenia połączeń elektrycznych. Celem opisanych badań eksperymentalnych było przygotowanie modelowego układu elektrod i warstw izolujących na podłożu przewodzącym, osadzenie pojedynczych molekuł na tym podłożu, zbadanie konformacji i struktury elektronowej osadzonych molekuł.

Badania właściwości pojedynczych molekuł w kontekście ich zastosowań w elektronice są silnie stymulowane poprzez widoczny już kres możliwości miniaturyzacji urządzeń wytwarzanych w technologii MOS i pochodnych. Obecnie tranzystory w układach elektroniki półprzewodnikowej są rozmiarów kilkudziesięciu nanometrów, a ich działanie stało się możliwe, pomijając zagadnienia produkcyjne, dzięki rozwiązaniu problemów wywoływanych przez duże gęstości wydzielanej mocy, upływności i błędy powodowane przez promieniowanie kosmiczne. Dalsza minimalizacja w elektronice oczywiście spowoduje nasilenie się tych trudności. Poniżej pewnych rozmiarów, które tranzystor polowy osiągnie (przy zachowaniu obecnych trendów) za kilka lat, nie będzie możliwości zapewnienia jego niezawodnego działania w ramach klasycznej architektury planarnej ze względu na nieadekwatność opisu działania tak małego urządzenia poprzez modele ciągłe. Aktualnie formułowane prognozy wskazują, że w perspektywie dziesięciu lat rozwój elektroniki cyfrowej wejdzie w fazę przejściową, która charakteryzować się będzie zastosowaniem nowych architektur, głównie nieplanarnych (układy trój- i wielobramkowe, układy zawierające pionowe nanodruły), zastosowaniem nowych materiałów (na przykład zastosowaniem kanału przewodzenia z materiału o dużej ruchliwości nośników - InSb w tranzystorze planarnym) oraz rozwiązaniami hybrydowymi, w tym integrującymi pojedyncze molekuły jako elementy funkcjonalne. W dłuższej perspektywie ta ostatnia koncepcja wydaje się zawierać

największy potencjał rozwojowy, m. in. ze względu na ogromne możliwości syntezy organicznej. Istnieje kilka różnych idei elektronicznych układów liczących na bazie molekuł, np.: (i) klasyczne układy logiczne budowane z wielu prostych molekuł, (ii) klasyczne układy logiczne budowane z jednostek o złożonej funkcjonalności w postaci dużych molekuł [5] i wreszcie (iii) układy realizujące „logikę kwantową”, tj. wykorzystujące przestrzeń stanów kwantowych pojedynczej molekuly [6; 7], a przez to umożliwiające implementację niekonwencjonalnych algorytmów i szybkie rozwiązywanie zadań, praktycznie nieosiągalnych dla klasycznych układów logicznych. Realizacja układów elektroniki molekularnej, niezależnie od przyjętej koncepcji, wymaga uprzedniego rozwiązania wielu problemów, z których najistotniejsze to: utworzenie układu nanoelektrod o rozmiarach rzędu 1nm (tj. ponad dziesięciokrotnie mniejszych, niż pozwala na to dzisiejsza technika litografii optycznej), izolacja molekuł od podłoża, pozycjonowanie pojedynczych molekuł względem elektrod oraz poznanie wpływu podłoża i elektrod na właściwości elektronowe molekuł.

Zagadnienie adsorpcji i konformacji molekuł na powierzchniach jest współcześnie szeroko dyskutowane w międzynarodowych periodykach. Jako modelową molekułę planarną często wykorzystuje się di-bezwodnik perylenu-3,4,9,10-tetra-karboksyłowego (PTCDA) [8-15]. Znaczna część prac dotyczy badań za pomocą mikroskopii bliskich oddziaływań, włączając badania struktury elektronowej za pomocą spektroskopii tunelowej. Bez stosowania warstwy izolującej możliwe jest praktycznie jedynie badanie transportu przez molekułę prostopadle zaadsorbowaną do powierzchni, gdzie elektrody znajdują się po obu końcach molekuly. Jednak, gdyby położyć molekułę na warstwie izolującej tak, by stykała się z nanoelektrodą, wówczas, dotykając molekułę w różnych miejscach ostrzem STM, jako drugą elektrodą, można by zbadać przewodnictwo złącza molekularnego w zależności od miejsca kontaktu na molekule – Rys. 0.1.



Rys. 0.1. Schemat układu, którego wytworzenie było celem prezentowanych w tej pracy eksperymentów.

Przygotowanie takiego modelowego układu było celem opisywanych w tej pracy eksperymentów. Aby ten cel zrealizować, wykorzystano powierzchnię (001) kryształu antymonku indu (InSb), na której, poprzez naniesienie niewielkiej ilości złota (Au), wytworzono metaliczne wyspy, mające służyć jako nanoelektrody. Cienką izolującą warstwę utworzono poprzez epitaksję bromku potasu (KBr). Jako molekuly testowej użyto PTCDA. Do badania charakterystyk układu, z uwzględnieniem jego właściwości elektronowych, użyto skaningowej mikroskopii tunelowej (STM) oraz spektroskopii tunelowej (STS). Rezultaty tych badań zostaną przedstawione i omówione w kolejnych rozdziałach tej pracy.

Właściwości podłoża $\text{InSb}(001)$ z rekonstrukcją $c(8 \times 2)$ zostaną omówione w drugim rozdziale. W trzecim zostanie zanalizowana adsorpcja molekuł PTCDA na powierzchni $\text{InSb}(001)$ – ich konformacja oraz właściwości elektronowe. Kolejny rozdział, czwarty, zawierać będzie przedstawienie oraz omówienie rezultatów badania właściwości nanoelektrod powstałych poprzez naparowanie atomów Au na powierzchnię InSb . W tym rozdziale także zostaną omówione właściwości cienkich warstw KBr/InSb . Ostatni rozdział – piąty – zawierać będzie wyniki, wraz z ich dyskusją, otrzymane dla molekuł PTCDA osadzonych na cienkiej warstwie KBr/InSb . Zostaną tam

też przedstawione rezultaty podjętej próby badania właściwości molekuly będącej w kontakcie elektrycznym z nanoelektrodą.

Wyniki eksperymentalne przedstawione w rozdziałach pierwszym i drugim zostaną porównane z obliczeniami wykorzystującymi teorię funkcjonału gęstości (DFT) [16; 17], wykonanymi przez Dawida Totona, doktoranta w Zakładzie Fizyki Nanostruktur i Nanotechnologii w Instytucie Fizyki UJ. Obliczenia te oraz eksperymenty autora niniejszej dysertacji były wzajemnie inspirowane.

Zanim zostaną zaprezentowane wyniki doświadczeń, w pierwszym rozdziale przedstawione będą podstawy fizyczne służące do opisu badanych zjawisk oraz omówienie układu eksperymentalnego.

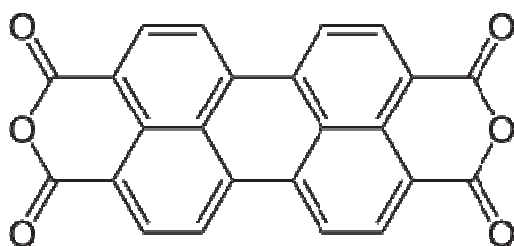
1 Przedmiot badań i metody eksperymentalne

W tej pracy dyskutowane są zjawiska zachodzące na powierzchni półprzewodnika, w szczególności adsorpcja i wywołane nią zmiany struktury elektronowej zarówno samej powierzchni, jak i molekuł na niej zaadsorbowanych.

Na początku tego rozdziału omówiona zostanie molekula PTCDA, której adsorpcja była badana. Sposoby i skutki minimalizacji energii powierzchni kryształów zostaną opisane w drugiej części tego rozdziału, ze szczególnym uwzględnieniem powierzchni półprzewodników. Gdy zostanie omówiona powierzchnia jako taka, w trzecim podrozdziale zostanie przedstawione zjawisko adsorpcji powierzchniowej. Natomiast ostatnia część tego rozdziału prezentuje techniki eksperymentalne wykorzystane w przygotowaniu materiału eksperymentalnego, który zostanie omówiony w kolejnych rozdziałach tej pracy.

1.1 Molekuła PTCDA

Jak wspomniano we wstępie, do eksperymentów użyto molekuły o pełnej nazwie di-bezwodnik perylenu-3,4,9,10-tetra-karboksylowego, w skrócie PTCDA. Jest to pochodna molekuły perylenu, w której za dwa atomy węgla oraz 4 atomy wodoru podstawiono atomy tlenu – Rys. 1.1. Ma ona budowę planarną, jej rozmiary geometryczne liczone na podstawie promieni van der Waalsa wynoszą $14\text{\AA} \times 9\text{\AA}$ [18] i składa się z pierścieni benzenowych z wiązaniami typu π , które umożliwiają transfer ładunku przez molekułę [5]. Obecne w PTCDA tlenowe grupy funkcyjne mogą służyć jako miejsca wiązania do elektrod [19].

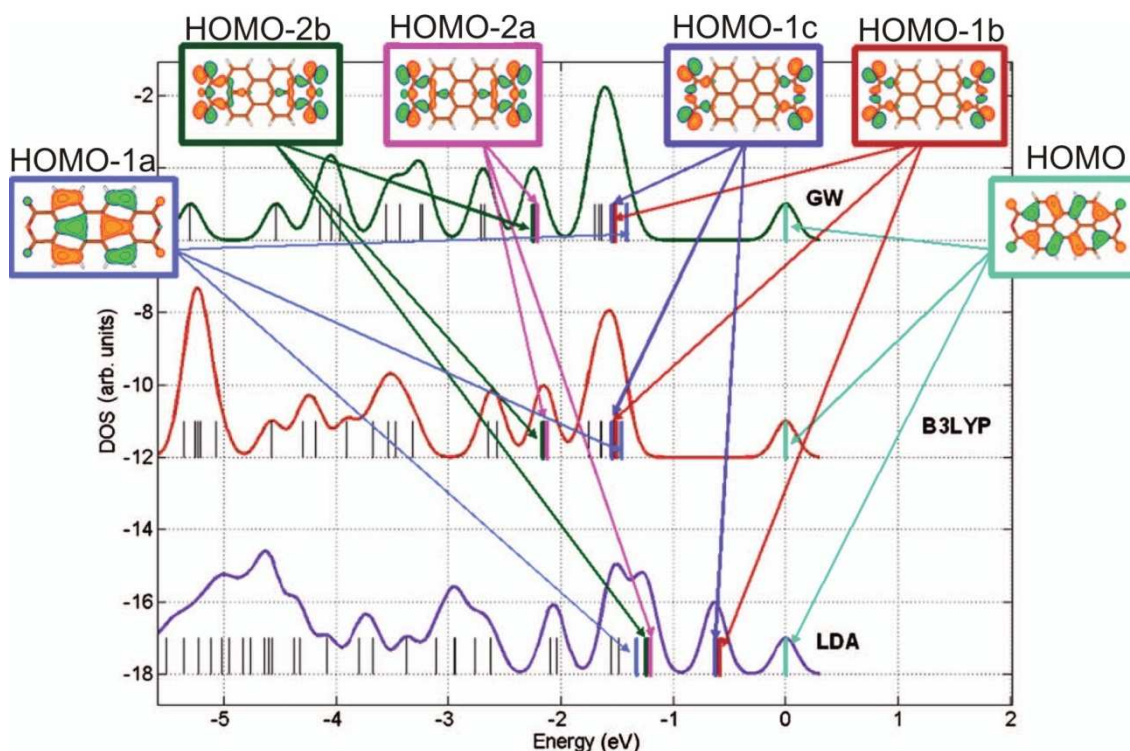


Rys. 1.1. Molekuła di-bezwodnika perylenu-3,4,9,10-tetra-karboksylowego: wzór strukturalny.

Molekuła PTCDA ma potencjalne zastosowanie w elektronice i optoelektronice [20-22], dlatego jej adsorpcja jest rozważana w literaturze jako modelowa dla płaskich molekuł i była wielokrotnie badana na różnych powierzchniach półprzewodzących oraz podkładach metalicznych przy pokryciach od submonowarstwy do wielu warstw [18;

23-36). W tych badaniach wykorzystywano różne techniki: STM, dyfrakcję niskoenergetycznych elektronów (LEED), dyfrakcję odbiciową wysokoenergetycznych elektronów (RHEED), spektroskopię fotoelektronów rentgenowskich (XPS) oraz odbiciową spektroskopię strat energii elektronów (RHEELS). Bardzo często molekuly PTCDA, po zdeponowaniu na powierzchni, słabiej oddziaływały z nią niż między sobą, co pozwalało im tworzyć dobrze uporządkowane struktury w procesie tak zwanej kwazi-epitaksji. Kwazi-epitaksjalna warstwa PTCDA na ogół ma strukturę planarną typu jodełkowego (ang. herringbone), podobną do warstwy równoległej do płaszczyzny (102) w kryształach objętościowym PTCDA. Na powierzchniach metalicznych obserwowano tworzenie się wiązania kowalencyjnego z podłożem poprzez molekularny orbital π [37; 24]. Natomiast na powierzchniach półprzewodników odnotowano transfer ładunku pomiędzy podłożem a molekulą [23; 29].

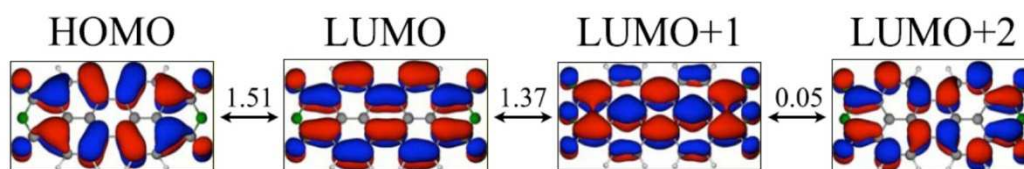
Dla interpretacji wyników przedstawionych w tej pracy kluczowa jest znajomość struktury elektronowej pojedynczej molekuly PTCDA. Badana ona była przez Doriego N. i współpracowników, za pomocą spektroskopii fotoelektronów wzbudzanych promieniowaniem ultrafioletowym (UPS) dla molekul w fazie gazowej [38]. W ten sposób otrzymano położenie orbitali obsadzonych w skali energii i porównano je ze strukturą elektronową wyznaczoną za pomocą obliczeń z pierwszych zasad. Okazało się, że zgodne z wynikami eksperymentalnymi były obliczenia wykorzystujące przybliżone rozwiązanie równania Dysona (metoda GW) oraz kalkulacje DFT z użyciem funkcjonału określanego skrótem B3LYP od angielskiej nazwy „Becke – 3-parameter Lee-Yang-Parr hybrid functional”. Istotnie niezgodne z eksperymentem były wyniki obliczeń z wykorzystaniem funkcjonału bazującego na przybliżeniu lokalnej gęstości (LDA). Pomiary eksperymentalne i zgodne z nimi obliczenia teoretyczne wskazują na występującą grupę orbitali (HOMO-1) o energii wiązania większej o 1,5eV od najwyższego obsadzonego molekularnego orbitalu (HOMO). Kolejne orbitale o większej energii wiązania zlokalizowane są wokół energii -2.2eV (HOMO-2) oraz -2.7eV liczonej względem energii HOMO - Rys. 1.2 [38]. Dla tych orbitali wyznaczono także przestrzenny rozkład gęstości w molekule:



Rys. 1.2 Widoki przestrzennych rozkładów orbitali połączonych z odpowiednimi poziomami energetycznymi PTCDA, które zostały wyliczone poprzez metody GW, B3LYP, i LDA. Kolory reprezentują dodatnią i ujemną część orbitalu. Zamieszczona numeracja orbitali liczona jest według B3LYP, strzałki zaś wskazują pozycję tych samych orbitali w różnych widmach [38].

Odległość w skali energii między orbitalem HOMO a najniższym nieobsadzonym orbitalem molekularnym (LUMO) dla swobodnej PTCDA Dori N. ze współpracownikami obliczyli jako równą 4.9eV [38]. Była ona liczona jako różnica między potencjałem jonizacji a podatnością elektronową dla molekuly. Należy tu dodać, że otrzymywana metodami DFT odległość między orbitalami Kohna-Shama HOMO i LUMO nie może być interpretowana jako oszacowanie zdefiniowanej w poprzednim zdaniu wielkości [38]. Molekularna optyczna przerwa dla PTCDA wynosi 2.75eV [38].

W innej pracy zostały policzone kształty orbitali nieobsadzonych – Rys. 1.3 [39]. Odległość między orbitalem LUMO a kolejnym obsadzonym LUMO+1 obliczono jako wynoszącą 1.37eV. Bardzo blisko orbitalu LUMO+1 znajduje się LUMO+2 – różnica energii między nimi wynosi 0.05eV [39].



Rys. 1.3 Funkcja falowa $|\psi|^2$ dla HOMO, LUMO, LUMO+1 swobodnej molekuly PTCDA w kolorze niebieskim/czerwonym, stosownie do znaku ψ . Powyżej strzałek pokazano obliczoną różnicę energii w elektronowoltach [39].

1.2 Powierzchnia półprzewodnika

Na początku rozważań o podstawowych zjawiskach fizycznych studiowanych w dalszej części pracy wydaje się konieczne zdefiniowanie samego terminu „powierzchnia”. Na potrzeby tej dysertacji proponuje się przyjąć, za publikacją [40], definicję powierzchni jako granicy między różnymi fazami, która stanowi miejsce dla zjawisk i procesów na poziomie mikro- i makroskopowym [40]. Szczególnym jej przypadkiem jest znajdująca się w próżni powierzchnia ciała stałego, przez którą rozumie się kilka zewnętrznych warstw atomowych, istotnie różniących się od materiału wewnątrz objętości. Ta różnica może być kompozycyjna lub strukturalna [41].

1.2.1 Struktura atomowa powierzchni

Po utworzeniu powierzchni (przecięciu układu objętościowego), ze względu na niższą liczbę koordynacyjną atomów wierzchniej warstwy w porównaniu do tych w objętości, część wiązań jest zerwana i niewysycona. W kierunku prostopadłym do powierzchni zaburzona jest symetria translacyjna potencjału dla elektronów. To wszystko powoduje, że układ musi na nowo zminimalizować swoją energię. Proces ten może przebiegać na różne sposoby.

Jedną z możliwości jest relaksacja sieci. Polega ona na zmianach odległości pomiędzy kolejnymi warstwami powierzchniowymi w ten sposób, że atomy powierzchni nie przemieszczają się w płaszczyźnie powierzchni [41].

Innym sposobem minimalizacji energii układu z powierzchnią jest zjawisko rekonstrukcji. Jest ono charakterystyczne, między innymi, dla powierzchni półprzewodników z grupy $A^{III}B^V$. Polega ono na tworzeniu nadstruktur, w których ułożenie atomów jest inne niż w objętości kryształu. Podczas rekonstrukcji powierzchni

minimalizacja energii zachodzić może poprzez tworzenie nowych wiązań z wykorzystaniem niezwiązanych elektronów walencyjnych i poprzez wzajemne zbliżanie sąsiednich atomów [41].

Istnieje kilka sposobów krystalograficznego opisu rekonstrukcji, najpopularniejszym z nich jest notacja E. A. Wooda. Jako odniesienia używa się wektorów $\mathbf{a}_1$, $\mathbf{a}_2$, które tworzą równoległą do powierzchni komórkę elementarną sieci podłoża. Obserwując, że na powierzchni struktura okresowa jest wyznaczona przez wektory $\mathbf{c}_1$ i $\mathbf{c}_2$ tworzące komórkę elementarną obróconą o kąt α względem komórki podłoża, fakt ten zapisuje się w następujący sposób:

$$\left(\frac{|\mathbf{c}_1|}{|\mathbf{a}_1|} \times \frac{|\mathbf{c}_2|}{|\mathbf{a}_2|} \right) R\alpha \quad (1.1)$$

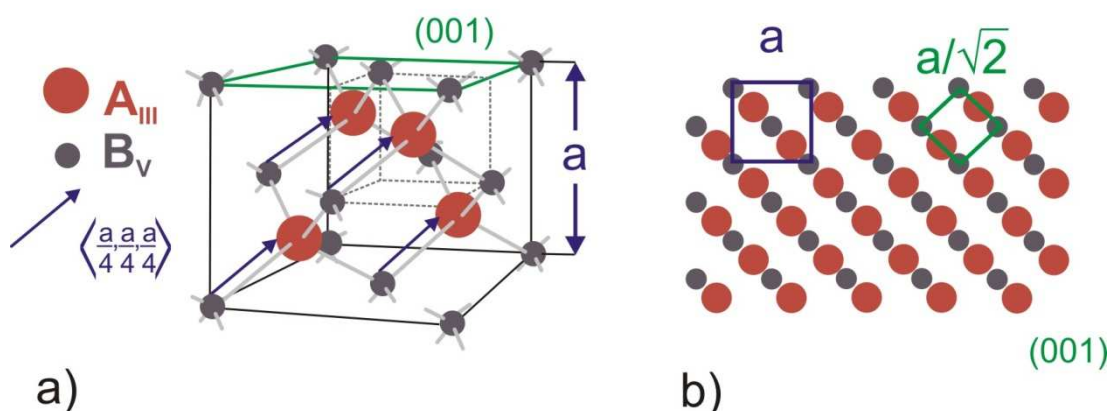
$R\alpha$ pomija się w zapisie, o ile $\alpha \neq 0$ [41]

W tej pracy dyskutuje się powierzchnię InSb(001) c(8x2). Zapis ten oznacza, że zrekonstruowana komórka badanej powierzchni w kierunku [1-10] jest 8 razy dłuższa, a w kierunku [110] 2 razy dłuższa w porównaniu z siecią podłoża. Litera „c” przed nawiasem oznacza, że komórka ta jest centrowana [41].

Antymonek indu składa się z kationów indu grupy III układu okresowego oraz anionów antymonu, które należą do grupy V. W objętości przyjmuje on strukturę blendy cynkowej (ZnS), powstałej z nałożenia na siebie dwóch sieci centrowanych powierzchniowo (fcc) – przy czym każda z nich utworzona jest z atomów jednego rodzaju. Sieci te są przesunięte względem siebie o $\frac{1}{4}$ długości wzdłuż głównej przekątnej sześcianu stanowiącego komórkę elementarną sieci krystalicznej InSb – Rys. 1.4.a). W objętości stała sieci InSb wynosi $6.47\text{\AA}$, podczas gdy dla niezrekonstruowanej powierzchni (001) wynosi ona $4.58\text{\AA}$ – jest to długość boku kwadratu, stanowiącego komórkę bazową powierzchni, obróconego o 45° względem komórki objętościowej Rys. 1.4.b).

Każdy atom kryształu InSb w objętości tworzy cztery wiązania. Utworzenie powierzchni (001) zrywa połowę z nich, zostawiając po dwa niewysyczone wiązania na atom. Ze względu na przemienny układ warstw atomów indu i atomów antymonu w kierunku [001], skutkuje to występowaniem rekonstrukcji zależnych od stechiometrii powierzchni, a zatem inną aranżacją atomów niż przedstawiona na Rys. 1.4.b).

Przewaga anionów powoduje rekonstrukcję o symetrii $c(2 \times 8)$, która przy wzrastającej koncentracji kationów przechodzi w rekonstrukcję $c(8 \times 2)$. Generalnie powierzchnie $A^{III}B^V(001)$ rekonstruują w zależności od warunków i metody ich preparatyki [42].



Rys. 1.4 a) model budowy atomowej półprzewodników $A^{III}B^V$ krystalizujących w strukturze ZnS; b) schemat niezrekonstruowanej powierzchni (001) półprzewodników $A^{III}B^V$, na którym zielonym kwadratem zaznaczono powierzchniową komórkę bazową; czerwone kółka oznaczają atomy grupy III, szare – atomy grupy V

1.2.2 Struktura elektronowa powierzchni

Dotychczasowe rozważania dotyczyły zmian w strukturze sieci kryształu po utworzeniu powierzchni. Jednak zmiana położenia rdzeni atomowych to nie jedyny proces minimalizujący energię układu skończonego. Złamanie symetrii translacyjnej skutkuje zmianami w strukturze elektronowej kryształu.

Jedną z ważnych konsekwencji przzerwania okresowości półprzewodnika w jednym kierunku jest indukowanie się warstwy rozłożonego przestrzennego ładunku (extended space-charge) w obszarze powierzchni lub interfejsu, połączone z zaginaniem się pasm. Wielkość tego ugięcia można opisać przez rozwiązanie równania Poissona. W warunkach równowagi, ładunek przestrzenny jest zrównoważony przez sieciowy ładunek (net charge) powierzchniowych lub należących do interfejsu stanów elektronowych [42].

Funkcje falowe elektronów w pobliżu powierzchni zanikają eksponencjalnie w obszarze próżni, a to oznacza, że w pobliżu powierzchni ich wektor falowy musi być zespolony, podczas gdy w objętości elektron Blocha ma rzeczywisty wektor falowy. Jako uproszczony model tego zjawiska zostanie rozważona liniowa jednowymiarowa sieć o stałej a z prawie swobodnymi elektronami. Potencjał w takiej sieci można

rozwinąć w szereg Fouriera. Niech w tym przypadku będzie miał dwa nieznikające wyrazy rozwinięcia:

$$V(z) = V_0 + 2V_1 \cos(g_1 z) \quad (1.2),$$

gdzie $g_1 = 2\pi/a$ to najkrótszy wektor sieci odwrotnej oraz z to głębokość w sieci (liczona względem pierwszego punktu łańcucha i dodatnia w kryształ, a ujemna w obszarze próżni) [42]. Zakładając, że V_1 jest dużo mniejszy od energii kinetycznej elektronu, rozwiązań równania Schroedingera z wektorem falowym k można poszukiwać w postaci [42]:

$$\psi_k(z) = Ae^{ikz} + Be^{i(k-g_1)z} \quad (1.3),$$

gdzie współczynniki A i B wraz z energią własną E można wyznaczyć z równania charakterystycznego:

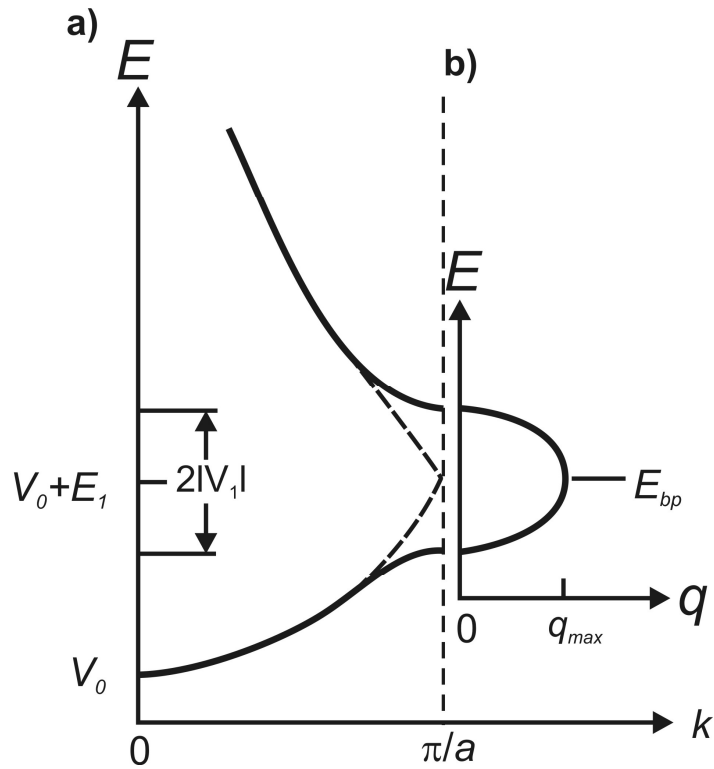
$$\begin{bmatrix} (\hbar^2/2m_0)k^2 + V_0 - E & V_1 \\ V_1 & (\hbar^2/2m_0)(k - g_1)^2 + V_0 - E \end{bmatrix} \begin{bmatrix} A \\ B \end{bmatrix} = 0 \quad (1.4),$$

Jeśli teraz poszukać rozwiązań w niewielkiej odległości od granicy strefy Brillouina $\kappa = \pi/a - k$ ($\kappa \ll \pi/a$), to otrzyma się następującą relację dyspersji:

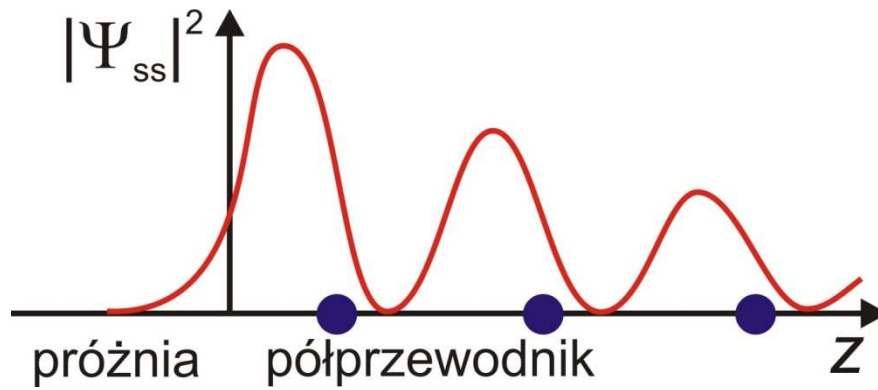
$$E(\kappa) = V_0 + E_1 + (\hbar^2/2m_0)\kappa^2 \pm [V_1^2 + 4E_1(\hbar^2/2m_0)\kappa^2]^{1/2} \quad (1.5)$$

przy oznaczeniu $E_1 = (\hbar^2/2m_0)(g_1/2)^2$ [42].

Z powyższej relacji (1.5) wynika, że energia stanów w pobliżu granicy strefy Brillouina jest ciągłą funkcją κ^2 i dla rzeczywistych wartości κ występuje przerwa – równanie (1.5) nie ma rzeczywistych rozwiązań ze względu na κ dla $E(\kappa) \in (V_0 + E_1 - |V_1|, V_0 + E_1 + |V_1|)$ i na granicach tego przedziału tworzą się krawędzie pasm – Rys. 1.5.a). Jednakowoż równanie to dopuszcza także ujemne wartości κ^2 . Takie rozwiązania w objętości kryształu są nienormalizowalne, a zatem нефизyczne. Jednak w pobliżu powierzchni, kiedy amplituda funkcji falowej do objętości kryształu maleje, a potencjał na powierzchni zmienia się (staje się potencjałem próżni lub innego ośrodka), mają one sens. Przykładem może być okresowa funkcja falowa ψ_{ss} , która eksponencjalnie zanika od powierzchni do wnętrza półprzewodnika i jest zszyta z eksponencjalnym ogonem w kierunku próżni – Rys. 1.6 [42].



Rys. 1.5. Struktura pasmowa w jednowymiarowej sieci krystalicznej. Relacja dyspersji: a) dla rzeczywistego wektora falowego k ; b) dla składowej urojonej q wektora falowego w pobliżu granicy pierwszej strefy Brillouina ($k = \frac{\pi}{a} + iq$).



Rys. 1.6. Przestrzenny rozkład prawdopodobieństwa $|\Psi_{ss}|^2$ stanu powierzchniowego

Zatem, o ile istnieje elektronowy stan powierzchniowy ψ_{ss} , będzie miał on zespolony wektor falowy

$$k = \pi/a + iq \quad (1.6),$$

(gdzie q jest rzeczywiste), a wtedy na podstawie relacji dyspersji (1.5), rozwiązywanej ze względu na $(\hbar^2/2m_0)q^2$, wyznaczyć można wartość tego wektora w zależności od energii stanu:

$$(\hbar^2/2m_0)q^2 = V_0 - E_1 - E(q) \pm [V_1^2 + 4E_1(E(q) - V_0)]^{1/2} \quad (1.7),$$

Składowa urojona q wektora falowego k na krawędziach pasm przyjmuje wartość zero, natomiast maksimum, kiedy

$$(\hbar^2/2m_0)q_{max}^2 = V_1^2/4E_1 \quad (1.8)$$

oraz

$$E(q_{max}) = E_1 + V_0 - V_1^2/4E_1 \quad (1.9).$$

Oznacza to, że maksymalną wartość składowa urojona przyjmuje nieco poniżej połowy przerwy energetycznej [42]. Wyznacza ona położenie energii określane jako punkt rozgałęzienia (branch point) – Rys. 1.5.b). Stany o energii powyżej tego punktu mają charakter akceptorowy – im bliżej dna pasma przewodnictwa, tym większy. Natomiast stany położone poniżej tego punktu mają charakter donorowy i tym większy, im bliżej szczytu pasma walencyjnego.

Dla stanu w obszarze przerwy z zespolonym wektorem falowym $k = \pi/a + iq$ funkcja falowa przyjmuje postać:

$$\psi_k(z) = A'e^{-qz} \cos\left(\frac{\pi z}{a} + \varphi\right) \quad (1.10),$$

gdzie stała fazowa φ określona jest przez składową urojoną równaniem

$$\sin(2\varphi) = -4E_1q/V_1g_1 \quad (1.11).$$

Powyższe rozwiązania równania Schroedingera z zespolonym wektorem falowym w obszarze przerwy wzbronionej są nazywane wirtualnymi stanami przerwy (Virtual Gap States) zespolonej struktury pasmowej, ponieważ nie są właściwymi stanami powierzchniowymi. Rzeczywisty stan zanika eksponencjalnie w głąb kryształu oraz musi być zszyty z eksponencjalnym ogonem do próżni [42]:

$$\psi_{vac}(z) = Ce^{pz} \quad (1.12),$$

gdzie odwrotna długość zaniku p dana jest zależnością

$$(\hbar^2/2m_0)p^2 = E_{vac} - E(q) \quad (1.13),$$

przy czym E_{vac} oznacza poziom próżni. Warunek zszycia obu funkcji falowych można postawić następująco [42]:

$$\left. \frac{1}{\psi_q} \frac{\partial \psi_q}{\partial z} \right|_{z=0} = \left. \frac{1}{\psi_{vac}} \frac{\partial \psi_{vac}}{\partial z} \right|_{z=0} \quad (1.14)$$

i płaszczyznę zszycia przyjąć w punkcie $z = 0$. Otrzyma się wtedy warunek dla istnienia realnego stanu powierzchniowego

$$(g_1/2q_{ss})\tan(\varphi) = V_1 + [(E_{vac} - E_{ss})/E_1]^{1/2} \quad (1.15).$$

Warunkiem koniecznym istnienia stanu powierzchniowego jest dodatnia wartość $\tan(\varphi)$. Drugim warunkiem koniecznym jest ujemna wartość współczynnika V_1 fourierowskiego rozwinięcia potencjału, co wynika z podstawienia (1.6) do równania charakterystycznego (1.4) [42]. Należy dodać, że przesunięcie płaszczyzny zszycia na punkt $z = -a/2$ zmienia ostatni warunek i V_1 musi być dodatni. Zatem, do istnienia stanu powierzchniowego konieczny jest przyciągający potencjał na powierzchni [42].

W sytuacji spełnienia wymienionych warunków, po rozwiązaniu równania charakterystycznego (1.4) otrzymuje się wyrażenia na wektor falowy q_{ss} , energię własną E_{ss} oraz gęstość ładunku stanu powierzchniowego $|\psi_{ss}|^2$:

$$(\hbar^2/2m_0)q_{ss}^2 = V_1^2(E_{vac} - V_0 - E_1 - V_1)/(E_{vac} - V_0 - V_1)^2 \quad (1.16),$$

$$E_{ss} = V_0 + E_1 \left[\frac{(E_{vac}-V_0)}{(E_{vac}-V_0-V_1)} \right]^2 - \frac{V_1(E_{vac}-V_0)}{(E_{vac}-V_0-V_1)} \quad (1.17),$$

$$|\psi_{ss}|^2 \propto e^{-2q_{ss}z} \cos^2\left(\frac{\pi z}{a} + \varphi\right) = 1/2 e^{-2q_{ss}z} [1 + \cos(g_1 z + 2\varphi)] \quad (1.18).$$

Jeżeli istnieje stan powierzchniowy, to nie tylko zanika on eksponencjalnie do próżni, ale też i do wnętrza kryształu. Jest zatem zlokalizowany przy powierzchni. Możliwa jest również inna sytuacja, gdy elektrony z wnętrza kryształu są odbijane od powierzchni – wtedy taki stan zanika do próżni, ale wewnątrz kryształu jego amplituda jest niemal stała. Taki stan określa się jako rozszerzony – „extended state” [43]. Jego szczególnym przypadkiem jest rezonans powierzchniowy – „surface resonance”, który jest słabo zlokalizowany w pobliżu powierzchni i wycieka do objętości [43]. Taka sytuacja ma miejsce wtedy, gdy energia stanu powierzchniowego znajduje się w obszarze pasma objętościowego [43].

Wspomniane w poprzednim paragrafie niewysyczone wiązania w przypadku półprzewodników $A^{III}B^V$ rezonują ze stanami objętościowych pasm. Zatem, pełne niewysyczone stany anionów leżą poniżej maksimum pasma walencyjnego, a nieobsadzone stany kationów – w obszarze pasma przewodnictwa [42].

Powyższe rozważania bazujące na jednowymiarowym modelu prawie swobodnych elektronów dotyczyły samoistnego (intrinsic) stanu powierzchniowego. Jednak możliwe jest też indukowanie stanów poprzez adsorpcję atomów lub molekuł przez realizację stanów wirtualnych przerwy.

I tak, środek ciężkości ujemnego ładunku wokół adatomu, w zależności od jego elektroujemności, może się zbliżyć lub oddalić od powierzchni, co powoduje indukowanie dipola powierzchniowego. Zaadsorbowana molekula przyciąga elektrony, jeśli jest bardziej elektroujemna niż powierzchnia. Wtedy indukowany jest stan powierzchniowy o charakterze donorowym, czyli poniżej punktu rozgałęzienia (1.9). Natomiast stany wirtualne przerwy o charakterze akceptorowym są indukowane przez adsorbat mniej elektroujemny od powierzchni półprzewodnika [42].

Jeśli oznaczyć X_A jako elektroujemność adsorbentu i X_S jako elektroujemność powierzchni, to wielkość przesuniętego ładunku ΔQ_1 na odległość d można oszacować, korzystając ze zmodyfikowanej koncepcji Paulinga:

$$\Delta Q_1/e_0 = 0.16|X_A - X_S| + 0.035|X_A - X_S|^2 \quad (1.19),$$

co pozwala wyznaczyć powstały moment dipolowy [42]:

$$p = \Delta Q_1 d \quad (1.20).$$

Jeśli korzystać z przybliżenia ciasnego wiązania, długość przesunięcia ładunku w przybliżeniu jest równa sumie promieni kowalencyjnych adsorbentu i atomu powierzchni biorących udział w wiązaniu [42]. Aby wyznaczyć elektroujemność molekuli kilkuatomowej, należy wziąć średnią geometryczną elektroujemności wszystkich jej atomów. Podobnie jest z półprzewodnikami dwuskładnikowymi, dla których elektroujemność można przybliżyć jako $X_S = 2 \pm 0.1$ jednostki Paulinga [42].

1.3 Zjawisko adsorpcji powierzchniowej

Podstawową techniką, której użyto w przygotowywaniu diskutowanych tu układów w skali nano, była metoda osadzania materiału na powierzchni, określana jako epitaksja z wiązki molekularnej. Polega ona na kontrolowanym odparowywaniu przeznaczonego do naniesienia materiału ze specjalnie przygotowanego źródła. Dobierając odpowiednio temperaturę substancji do naniesienia, kontroluje się

ukierunkowany strumień par, który w warunkach ultrawysokiej próżni dociera do powierzchni próbki.

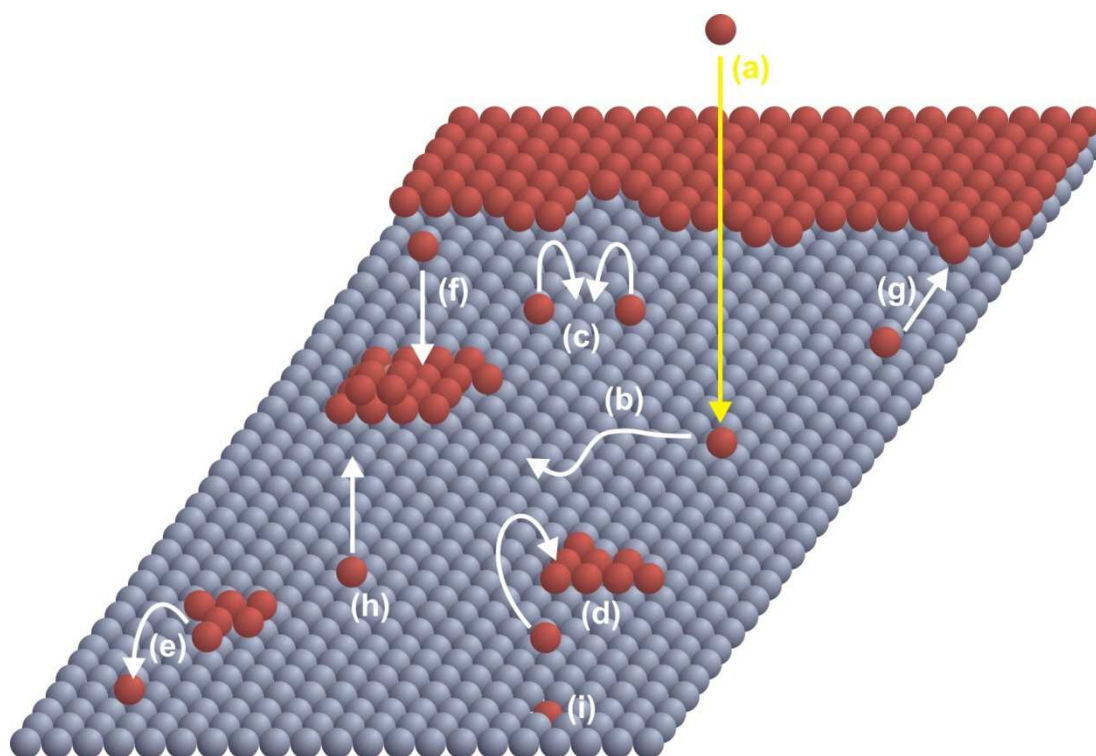
Takie przygotowanie układów wykorzystuje proces fizyczny określany terminem „adsorpcja”. Termin ten oznacza akumulację atomów lub molekuł z par w obszarze pomiędzy ciałem stałym a parami [43]. Istotną wielkością w opisie procesu adsorpcji jest energia adsorpcji (wiązania) równa energii uwolnionej, kiedy atom lub molekula z pary zetknie się z powierzchnią. Ze względu na wielkość tej energii proces adsorpcji klasyfikuje się jako fizysorpcję i chemisorpcję. Fizysorpcję charakteryzują małe energie wiązania, w przeciwieństwie do chemisorpcji. Podczas fizysorpcji podłoże i adsorbat oddziałują najczęściej za pośrednictwem sił Van der Waalsa i nie dochodzi do mieszania się orbitali adsorbentu i podłoża. W procesie chemisorpcji tworzy się wiązanie między adsorbentem i podłożem oraz następuje wymieszanie się stanów elektronowych [43].

Wykorzystując termodynamiczne podejście, proces adsorpcji można opisać w warunkach równowagi. W ten sposób można pokazać, że ilość naniesionego materiału na powierzchnię zależy od temperatury i ciśnienia parcjalego par [43]. Jednak, w ogólności, adsorpcja nie jest procesem równowagowym. W obecności barier kinetycznych często prowadzi do powstania układów metastabilnych.

Typowe ścieżki procesu adsorpcji zostały przedstawione schematycznie na Rys. 1.7. Najpierw cząsteczka pada na powierzchnię kryształu - a), gdzie może pozostać uwięziona lub, przy energii większej od energii aktywacji dyfuzji, może dyfundować - b). Przypadkowe spotkanie się kilku atomów może doprowadzić do ich trwałego połączenia i stworzenia centrum nukleacji – c), które może stanowić początek dla powstającej wyspy, jeśli do niego będą przyłączać się kolejne atomy dyfundujące po powierzchni – d). Jest też możliwy odwrotny proces, w którym od klastra mogą się odłączać molekuły lub cząsteczki – e). Trójwymiarowe struktury powstają, gdy osadzony materiał padnie na powstającą wyspę – f) lub też gdy energia dyfundujących po powierzchni cząsteczek będzie wystarczająca do pokonania krawędzi. Jeśli na powierzchni będzie obecny taras, to adsorbenty mogą wiązać się z jego brzegami – g). Oczywiście jest też możliwy proces odwrotny do adsorpcji, czyli desorpcja – h) oraz

proces dyfundowania w głąb kryształu i mieszania się nanoszonego związku z podłożem – i).

Podczas przygotowywania tej pracy, na krystalicznie uporządkowaną powierzchnię InSb nanoszono różne materiały. Tego typu metoda przygotowywania nanostruktur określana jest jako heteroepitaksja.

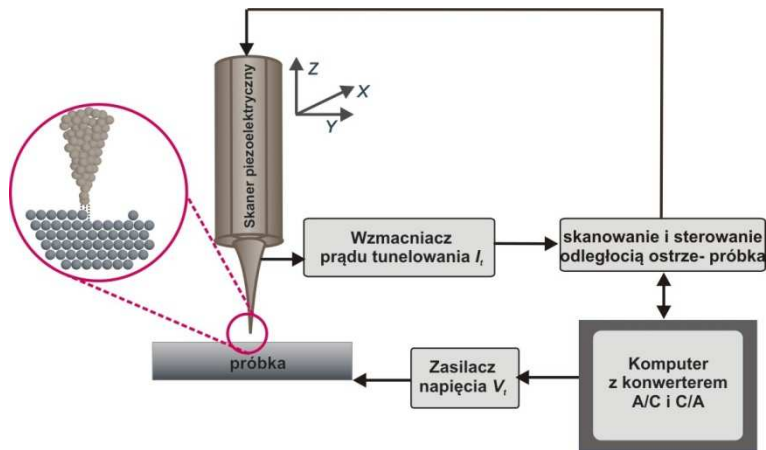


Rys. 1.7. Schemat powierzchniowych procesów zachodzących podczas nanoszenia molekuł lub atomów.

1.4 Podstawy fizyczne działania mikroskopu tunelowego

1.4.1 Mikroskopia tunelowa

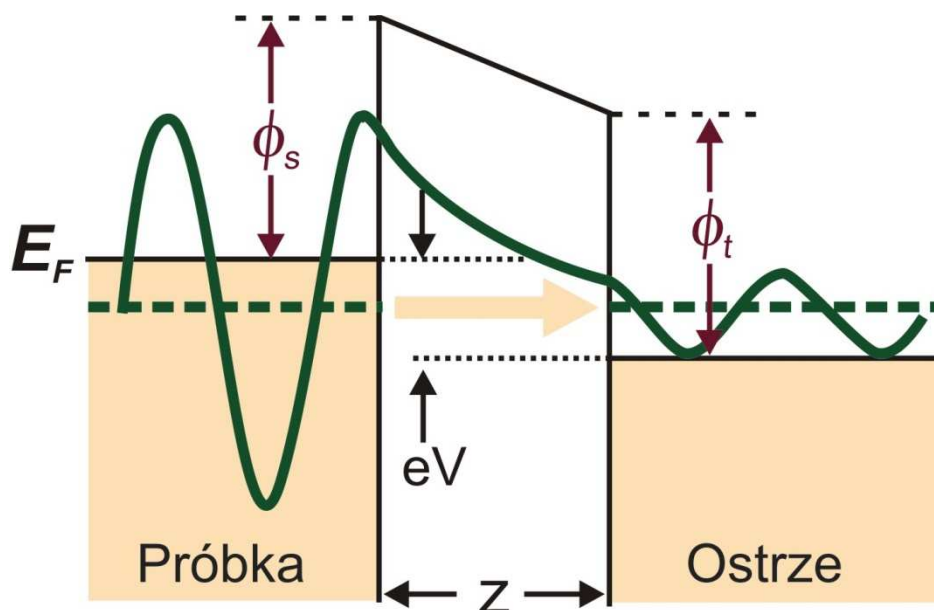
Podstawowym narzędziem pomiarowym wykorzystywanym podczas opisywanego tu eksperymentu był skaningowy mikroskop tunelowy (Scanning Tunneling Microscope, STM), zbudowany po raz pierwszy przez G. Binniga i H. Rohrera w 1982 roku [44-46]. Wynalazcy tego urządzenia w 1986 zostali uhonorowani Nagrodą Nobla w dziedzinie fizyki [47]. Zjawisko leżące u podstawy tej techniki polega na tunelowaniu elektronu poprzez próżnię między powierzchnią a ostrzem.



Rys. 1.8. Schemat działania skaningowego mikroskopu tunelowego.

W STM nad powierzchnią badanej próbki porusza się metaliczna ostra igła, której dokładna pozycja w trzech wymiarach jest kontrolowana za pomocą elementów piezoelektrycznych – Rys. 1.8. Dla kilkuangstremowej odległości z między ostrzem a powierzchnią, następuje nakładanie się funkcji falowych elektronów z ostrza i powierzchni. Powierzchnia oraz igła stanowią dwie elektrody, pomiędzy którymi, po wytworzeniu różnicy potencjałów (V), na skutek wzajemnego przesunięcia się poziomów Fermiego elektrod, następuje tunelowanie elektronów. Kierunek przepływu prądu tunelowego zależy od znaku V – Rys. 1.9. Przy ujemnej polaryzacji próbki względem ostrza elektrony ze stanów obsadzonych próbki tunelują do stanów nieobsadzonych ostrza. Wielkość przyłożonego napięcia określa szerokość kanału energetycznego elektronów biorących udział w tunelowaniu. Natężenie (I) prądu tunelowania jest funkcją nakładania się funkcji falowych i silnie maleje ze wzrostem z . Podobnie do jednowymiarowego efektu tunelowego między dwiema płaskimi elektrodami, w ramach modelu elektronów swobodnych, można dokonać grubego oszacowania zmian natężenia I w zależności od z [43]. Zakładając małą różnicę potencjałów V w porównaniu ze średnią arytmetyczną prac wyjścia obu elektrod $W=(\phi_s+\phi_t)/2$ ($eV \ll W$) [43], szacuje się, że

$$I \propto V e^{-\frac{2\sqrt{2mW}}{\hbar} z} \quad (1.21)$$



Rys. 1.9. Schemat elastycznego tunelowania pomiędzy dwiema metalicznymi elektrodami. Beżowym kolorem oznaczono obszar stanów obsadzonych (do poziomu Fermiego E_F). Zielona krzywa obrazuje funkcje falowe (o tej samej energii) próbki i ostrza, które przekrywają się w obszarze przerwy. Przyłożenie różnicy potencjałów V między próbką a ostrze elektronom z elektrody ujemnie spolaryzowanej (ze stanów obsadzonych) umożliwia tunelowanie do elektrody dodatnio spolaryzowanej (do stanów nieobsadzonych). Różnica potencjałów określa szerokość eV okna energetycznego dla tunelujących elektronów.

Powyższa zależność umożliwia wysoką wertykalną rozdzielczość STM, rzędu nawet $0,01\text{\AA}$. Natomiast rozdzielczość horyzontalna zależy od rozmiarów ostrza skanującej igły.

Obecnie używa się dwóch trybów (modów) pracy. W pierwszym, położenie ostrza w pionie zmieniane jest w sposób ciągły za pomocą układu sprzężenia zwrotnego tak, aby prąd tunelowy pozostał stały podczas skanowania. W ten sposób zapis $z(x,y)$ oddaje topografię powierzchni (pod warunkiem jej jednorodności). Ten tryb pracy określany jest jako mod stałoprądowy. W drugim, zwanym modem stałej wysokości, pozycja z (wysokość nad powierzchnią) igły podczas przesuwania w płaszczyźnie XY jest stała, a mapa $I(x,y)$ oddaje pośrednio strukturę powierzchni.

W ścisłym ujęciu, obrazowanie STM można opisać w ramach rachunku zaburzeń zależnych od czasu, korzystając z tzw. złotej reguły Fermiego. Określa ono prawdopodobieństwo $R_{i \rightarrow f}$ przejścia od stanu początkowego $|i\rangle$ do końcowego $|f\rangle$:

$$R_{i \rightarrow f} = \frac{2\pi}{\hbar} |M_{fi}|^2 \delta(E_i - E_f), \quad (1.22)$$

gdzie M_{fi} to element macierzowy zaburzenia. Stąd przez wyciągnięcie otrzymuje się

wyrażenie na prąd tunelowania z ostrza t do powierzchni s , przy założeniu ujemnego potencjału V próbki względem ostrza:

$$I = \frac{2\pi e}{\hbar} \int_{-\infty}^{+\infty} |M_{st}|^2 D_t(E - eV) D_s(E) [f_s(E) - f_t(E - eV)] dE, \quad (1.23),$$

przy czym $D(E)$ to gęstość stanów w przestrzeni energii, natomiast $f(E)$ to rozkład Fermiego, który w niskich temperaturach można przybliżyć schodkową funkcją. Wtedy:

$$I = \frac{2\pi e}{\hbar} \int_{E_F}^{E_F + eV} |M_{st}|^2 D_t(E - eV) D_s(E) dE. \quad (1.24).$$

Element macierzowy M_{fi} J. Tersoff przybliżył, korzystając z pracy J. Bardeena [48], jako:

$$M_{st} = \frac{\hbar^2}{2m} \int_S (\Psi_s \nabla \Psi_t^* - \Psi_t^* \nabla \Psi_s) dS, \quad (1.25),$$

gdzie całkowanie przebiega po oddzielającej dwie elektrody dowolnej powierzchni, Ψ_s i Ψ_t to funkcje falowe na powierzchni oraz na ostrzu. Aby oszacować prąd tunelowy, J. Tersoff założył, że końcówka igły ma symetrię sferyczną. Zatem, model ten opisuje ostrze ze stanami typu s . Element macierzowy M_{st} jest proporcjonalny do amplitudy funkcji falowej na powierzchni. To pociąga za sobą proporcjonalność prądu tunelowania do lokalnej gęstości stanów (gęstości prawdopodobieństwa) na powierzchni [49; 50]:

$$I \propto V D_t(E_F) \sum_s |\Psi_s(r_0)|^2 \delta(E_s - E_F). \quad (1.26).$$

Można też zaproponować inne przybliżenia elementu macierzowego M_{st} . Na przykład C. J. Chen podał formuły na M_{st} także dla elektronów ostrza typu p oraz d , co wyjaśniło atomową zdolność rozdzielczą na powierzchniach gęsto upakowanych [51]:

$$\text{elektrony typu } p_i \Rightarrow M_{st} \propto \frac{\partial}{\partial x_i} \Psi_s(r_0), \quad (1.27),$$

$$\text{elektrony typu } d \Rightarrow M_{st} \propto \left(\frac{\partial^2}{\partial z^2} - \frac{\kappa^2}{3} \right) \Psi_s(r_0). \quad (1.28).$$

Powyższe rozważania wskazują, że obraz otrzymany za pomocą mikroskopu STM, ściśle rzecz biorąc, nie odzwierciedla dokładnego położenia atomów, ale gęstość elektronów na powierzchni.

Uwzględnienie skończonej wartości napięcia polaryzacji ($V > 0$) w układzie ostrze-próbka jest możliwe przez zastosowanie przybliżenia Wentzela-Kramersa-Brillouina (WKB) [52-54]. Wtedy prąd tunelujących elektronów będzie się wyrażał przez splot gęstości stanów ostrza ρ_T oraz gęstości stanów próbki ρ_S [55]:

$$I = \int_0^{eV} \rho_S(r, E) \rho_T(r, E - eV) T(E, eV, r) dE \quad (1.29),$$

gdzie współczynnik transmisji dany jest zależnością:

$$T = \exp \left(-\frac{2Z\sqrt{2m}}{\hbar} \sqrt{\frac{\phi_s + \phi_t}{2} + \frac{eV}{2} - E} \right) \quad (1.30).$$

Zatem przy ujemnej polaryzacji próbki względem ostrza STM tunelujący prąd będzie odzwierciedlał gęstość stanów obsadzonych (pełnych) powierzchni, tzn. leżących na osi energii poniżej poziomu Fermiego. Natomiast w sytuacji, gdy próbka będzie spolaryzowana dodatnio względem ostrza, tunelujące elektrony z ostrza do powierzchni będą próbkowały stany nieobsadzone (puste) próbki, tj. stany o energii większej od energii Fermiego.

Ten fakt można wykorzystać do pomiaru lokalnej gęstości stanów poprzez badanie zależności prądu tunelowego do napięcia polaryzacji $I(V)$, a następnie jej numeryczne różniczkowanie.

1.4.2 Spektroskopia tunelowa

Wychodząc od równania (1.29) i zakładając wolnozmienną gęstość stanów dla obu elektrod po różniczkowaniu zależności $I(V)$ otrzymuje się:

$$\frac{dI}{dV} = \rho_S(r, eV) \rho_t(r, 0) T(eV, eV, r) + \int_0^{eV} \rho_S(r, E) \rho_t(r, E - eV) \frac{dT(E, eV, r)}{dV} dE \quad (1.31).$$

Widać, że pochodna zależy od eksponencjalnego współczynnika transmisji. By ten efekt zminimalizować, Feenstra zaproponował normalizację pochodnej całkowitą przewodnością [56; 57]:

$$\frac{dI/dV}{I/V} = \frac{\rho_S(r, eV) \rho_t(r, 0) + \int_0^{eV} \frac{\rho_S(r, E) \rho_t(r, E - eV)}{T(eV, eV, r)} \frac{dT(E, eV, r)}{dV} dE}{\frac{1}{eV} \int_0^{eV} \rho_S(r, E) \rho_t(r, E - eV) \frac{T(E, eV, r)}{T(eV, eV, r)} dE} \quad (1.32).$$

W powyższym równaniu (1.32) wielkości $T(E, eV)$ oraz $T(eV, eV)$ występują w stosunku, co umożliwia znoszenie się ich eksponencjalnego charakteru. Pierwszy składnik sumy z licznika jest proporcjonalny do gęstości stanów próbki. Mianownik wprowadza normalizację, natomiast drugi składnik sumy z licznika stanowi tło, które powstaje z zależności współczynnika transmisji od napięcia [56].

Względny stosunek wielkości w równaniu (1.32) zależy od napięcia polaryzacji V między próbką a ostrzem mikroskopu [56]. Jeśli V jest dodatnie, to $T(E, eV) < T(eV, eV)$ i iloraz wielkości $T(E, eV)/T(eV, eV)$ osiąga maksimum dla $E = eV$. Natomiast dla ujemnie spolaryzowanej próbki $V < 0$ iloraz $T(E, eV)/T(eV, eV)$ maksymalną wartość przyjmuje dla $E = 0$. Zatem, dla $V > 0$ człony prawej strony (1.32) są tego samego rzędu i w całości określają znormalizowaną miarę gęstości stanów wraz z wolno zmiennym tłem. Natomiast dla $V < 0$ i w miarę zwiększania różnicy potencjałów $|V|$ między powierzchnią a ostrzem całki z ilorazem współczynników transmisji (składnik tła i mianownik) coraz bardziej dominują nad pierwszym składnikiem sumy w liczniku (gęstością stanów). Powoduje to, że dla $V < 0$ zależność dana równaniem (1.32) przy $|V|$ rosnącym coraz mniej precyzyjnie będzie opisywać gęstość stanów powierzchni [57].

Jeśli nie można zaniedbać niejednorodności gęstości stanów ostrza (na osi energii), to przy dodatnich napięciach polaryzacji próbki, wielkość dI/dV lub znormalizowana $d(\ln I)/d(\ln V)$ będą odzwierciedlać gęstość stanów powierzchni, natomiast przy ujemnej polaryzacji na ich wartość dominujący wpływ będą miały stany ostrza [55]. Jednak względne różnice w zależności tych wielkości od napięcia w różnych miejscach próbki, będą odzwierciedlać różnice w lokalnej gęstości stanów powierzchni w różnych miejscach [55]:

$$\rho_s(x, y) \approx \frac{dI}{dV}(x, y) \quad (1.33).$$

1.4.3 Transformata Fouriera danych ze skaningowej spektroskopii tunelowej

W przypadku braku defektów, lokalną gęstość stanów używaną wyżej można zapisać jako sumaryczną gęstość powierzchniowych stanów Blocha $\psi_k(r)$:

$$\rho_s(r, eV) = \sum_k |\psi_k(r)|^2 \delta(E(k) - eV) \quad (1.34).$$

Uwzględnienie defektów należy rozpocząć od rozważenia dwuwymiarowego stanu Blocha jako:

$$|k\rangle = \sum_G \alpha(k, G) e^{i(k-G)r} \quad (1.35).$$

Na skutek oddziaływania z defektem, elektron może zostać rozproszony do innego stanu. W takim przypadku stan własny elektronu będzie kombinacją zdegenerowanych stanów k , należących do konturu stałej energii S_{eV} $E(k)=eV$:

$$|\psi\rangle = \sum_{k \in S_{eV}} \beta(k) |k\rangle \quad (1.36),$$

wtedy

$$|\psi\rangle = \sum_{k \in S_{eV}} \sum_G \alpha(k, G) \beta(k) e^{i(k+G)r} \quad (1.37).$$

Dla nowego stanu własnego jego amplituda będzie dana zależnością:

$$\langle \psi | \psi \rangle = \sum_{k, k', G} \alpha(k, G) \alpha^*(k', G) \beta(k) \beta^*(k') e^{i(k'-k+G)r}, \quad (1.38),$$

a to pozwala na zapisanie sumarycznej gęstości stanów jako:

$$\rho_s(r, eV) = \frac{1}{2\pi} \int \frac{1}{4\pi^2} \left[\sum_{k, k', G} \alpha(k, G) \alpha^*(k', G) \beta(k) \beta^*(k') \delta(q - (k' - k + G)) \delta(eV - E(q)) \right] e^{iqr} dq \quad (1.39).$$

Wyrażenie w nawiasie kwadratowym stanowi fourierowski komponent lokalnej gęstości stanów dla wektora falowego $q = k' - k + G$ i jest to połączona gęstość stanów (JDOS) z głównym wkładem od $G=0$ i powtórzeniami przesuniętymi o wektory sieci odwrotnej G [58]. Oznaczyć je można jako $g(eV, q)$, co pozwala zapisać:

$$\rho_s(r, eV) = \frac{1}{2\pi} \int g(eV, q) e^{iqr} dq \quad (1.40).$$

Z powyższej zależności wynika, że transformata Fouriera (dwuwymiarowa) lokalnej gęstości stanów jest proporcjonalna do JDOS. Tę ostatnią natomiast można interpretować jako wielkość zależną od liczby możliwych wektorów falowych q o tej samej długości i kierunku, które łączą punkty konturu stanów o stałej energii eV . Czyli jest to funkcja autokorelacji funkcji spektralnej [58].

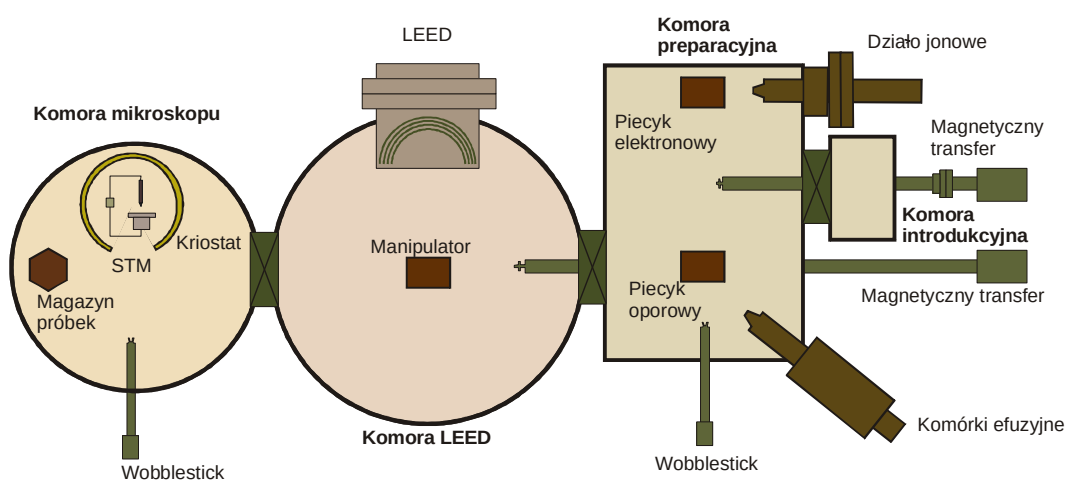
Powyższy wniosek pozwala na tworzenie map funkcji autokorelacji w zależności od energii i długości wektora falowego w zadanym kierunku. W tym celu należy zebrać

z odpowiednią przestrzenną rozdzielczością krzywe $I(V,x,y)$, policzyć $dI/dV(V,x,y)$, dla każdej wartości V wykonać transformatę Fouriera przestrzennego rozkładu pochodnej i dla danego kierunku złączyć ze sobą zależności $FT(dI/dV)(V,q)$ przy różnych energiach:

$$g(eV, q) \approx \int \frac{dI}{dV}(r, eV) e^{iqr} dr \quad (1.41)$$

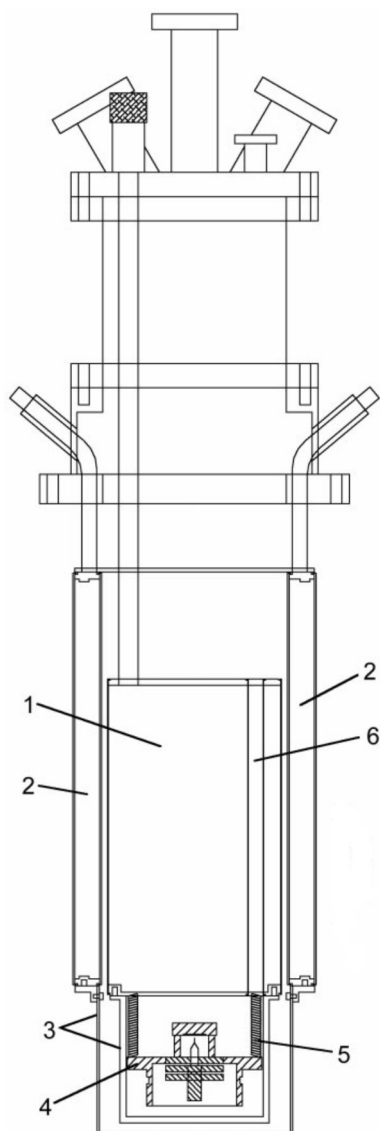
1.5 Układ eksperymentalny

Opisywane tu układy były przygotowywane i charakteryzowane w układzie ultrawysokiej próżni, składającym się z 4 komór: introdukcyjnej, preparacyjnej, LEED oraz mikroskopu – Rys. 1.10.



Rys. 1.10. Schemat układu eksperymentalnego

Serce układu stanowi komora mikroskopu, w której umieszczono niskotemperaturowy skaningowy mikroskop tunelowy (LT-STM) firmy Omicron. Do przekładania próbek w układzie używano systemu kompatybilnego z rozwiązaniami producenta mikroskopu.



Rys. 1.11. Schemat kriogenicznego układu LT STM ze skanerem STM wiszącym na dole kriostatu wewnątrz cylindrycznej obudowy: 1) ciekło-helowy kriostat; 2) ciekło-azotowy kriostat; 3) koncentryczne miedziane cylindry z okienkami oraz otworami na wprowadzanie próbek i igieł; 4) blok skanera STM i próbki; 5) trzy sprężyny i 6) rurki, z których wychodzą sprężyny [59].

Skaner mikroskopu otoczony był podwójnym kriostatem: zewnętrznym na ciekły azot i wewnętrznym, który mógł być wypełniony ciekłym helem lub ciekłym azotem – Rys. 1.11. Zalanie obu kriostatów ciekłym azotem umożliwiało pomiary STM w temperaturze 77K. Wypełnienie wewnętrznego kriostatu ciekłym helem pozwalało na pracę w temperaturze 4.2K. Zastosowanie sprężynującego zawieszenia wraz z tłumieniem prądami wirowymi pozwalało na izolację układu skaner-próbka od drgań. Połączenie tego systemu tłumienia drgań wraz z zastosowaniem układu poduszki powietrznej, na której podczas pomiarów spoczywał stalowy stelaż z komorami, umożliwiło niemal pełną redukcję drgań mechanicznych pochodzących z otoczenia

aparatury pomiarowej. Koncentryczne obracające się cylindry z okienkami i otworami, można było tak ustawić, że skaner i próbka były odizolowane także od promieniowania cieplnego z otoczenia. Pozwalało to na długie, kilkunastogodzinne pomiary, w stałej temperaturze [59]. Układ przedwzmacniacza oraz przetwornika analogowo-cyfrowego pozwalał na pomiary prądu tunelujących elektronów z rozdzielczością nie gorszą niż 1pA. Maksymalny prąd mierzony w układzie wynosił 333nA. Maksymalna bezwzględna różnica napięć między ostrzem a próbką wynosiła 10V, przy czym próbka była uziemiona, a napięcie było podawane na igłę (w tej pracy wszystkie wartości napięcia podawane są standardowo, czyli określają potencjał próbki względem ostrza mikroskopu).

W komorze preparacyjnej znajdowały się urządzenia wykorzystywane do czyszczenia powierzchni kryształów – działło jonowe i piecyk elektronowy oraz stanowisko do epitaksji z piecykiem rezystywnym. Do naparowywania materiału używano komórek efuzyjnych typu otwartego. Do szacowania ilości nanoszonego materiału wykorzystywano wagę kwarcową. Jako podłoża, używano kryształów InSb zakupionych w firmie Kelpin Crystals. Molekuły PTCDA zostały zakupione w firmie Sigma-Aldrich, natomiast jako źródło atomów Au wykorzystano kawałek czystego drutu złotego o wysokiej czystości.

Aby zapewnić najwyższą czystość przygotowywanych próbek, w części preparacyjnej utrzymywano próżnię nie gorszą niż 2×10^{-10} mbara. W części analitycznej panowała próżnia nie gorsza niż 5×10^{-11} mbara. Wewnątrz kriostatu, podczas niskotemperaturowych pomiarów, próżnia była jeszcze wyższa, ze względu na kriosorpcyjne działanie powierzchni kriostatów.

Zrekonstruowaną powierzchnię InSb(001) c(8x2) przygotowywano poprzez cykle wygrzewań i bombardowań powierzchni kryształu utrzymywanego w temperaturze 430°C. Do bombardowania używano wiązki kationów argonu padających pod kątem 60° na próbkę o strumieniu rzędu $1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ i energii 700eV. Przed włożeniem próbki do komory mikroskopu, jej czystość i jakość kontrolowano za pomocą dyfraktometru LEED [60].

Strumienie molekularne KBr i PTCDA uzyskiwano z poczwórnej komórki efuzyjnej firmy Kentax. Podczas nanoszenia warstw bromku potasu podgrzewano

rozdrobniony proszek KBr do temperatury 450°C, natomiast podłoże utrzymywane było w temperaturze 150°C. Prędkość nanoszenia była utrzymywana na poziomie 1ML/20min. Molekuły PTCDA nanoszone były z komórki efuzyjnej o temperaturze 315°C na podłoże utrzymywane w temperaturze pokojowej. Ilość naparowywanych molekuł była rzędu 1%ML, prędkość nanoszenia wynosiła 0.15ML/min.

Nanostruktury metaliczne na powierzchni InSb wytwarzane były poprzez epitaksję atomów złota odparowywanego z komórki, której temperatura ustalona była poprzez regulację mocy prądu płynącego przez drut oporowy zatopiony w ceramicznym koszyku. Strumień par odpowiadał prędkości nanoszenia 10^{-2} ML/s. Na próbkę nanoszono jednorazowo od 0.2-0.4ML. Kryształ InSb podczas nanoszenia był utrzymywany w temperaturach od 150-300°C.

Do obrazowania i spektroskopii powierzchni używano igieł otrzymanych poprzez trawienie elektrochemiczne drutu wolframowego w roztworze NaOH. Drut wolframowy umieszczony był prostopadle do powierzchni roztworu. Wokół części przy powierzchni tworzył się menisk, w którym następowało trawienie. Kiedy średnica drutu w menisku była za mała, by utrzymać część zanurzoną w roztworze, dolna część zrywała się. Napięcie podczas trawienia było stałe i zasilane z układu elektronicznego, który zapewniał jego natychmiastowe odłączenie po spadku natężenia prądu poniżej zadanego progu. Spadek ten występował po zerwaniu się części drutu zanurzonego w roztworze, a wtedy część górna drutu zakończona była ostrą końcówką, powstałą na skutek trawienia – stanowiła ona ostrze wykorzystywane do obrazowania STM.

Obrazy mikroskopowe STM opracowywano za pomocą programu WSXM [61]. Dane spektroskopowe były przetwarzane z wykorzystaniem programu Origin oraz za pomocą własnych skryptów uruchamianych w programie Matlab.

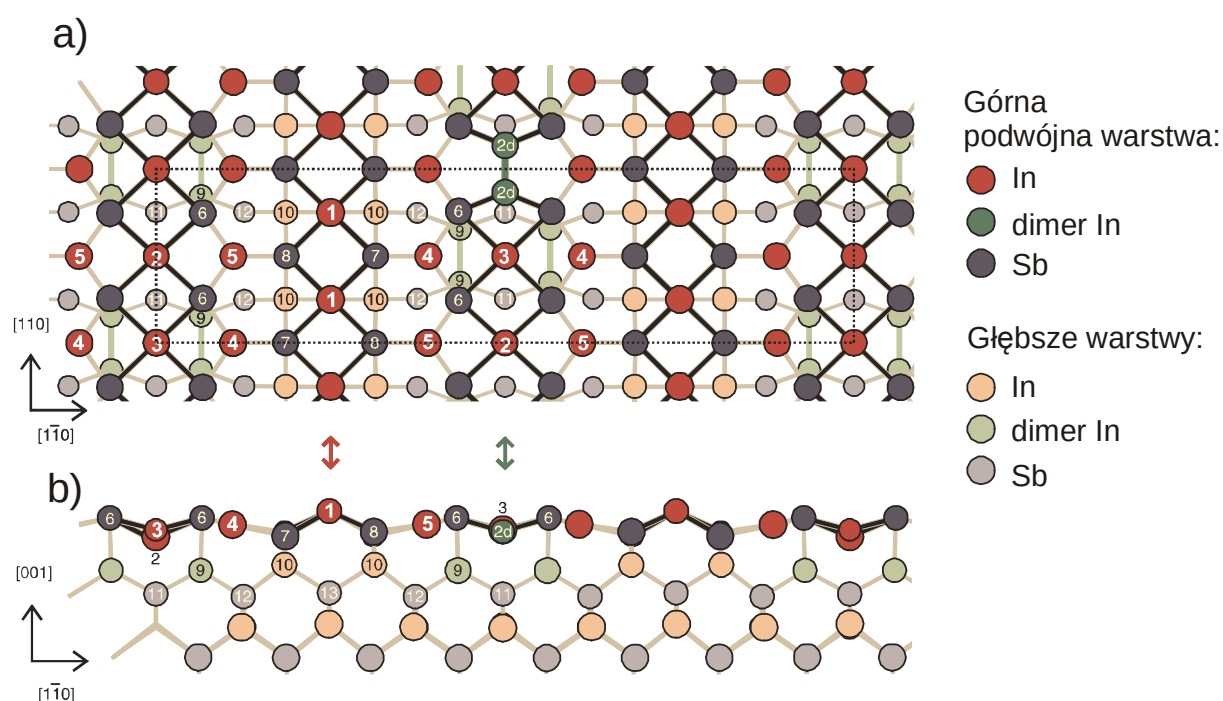
2 Struktura atomowa i elektronowa powierzchni InSb(001) c(8x2)

Już od końca lat 80-tych ubiegłego wieku starano się wyznaczyć strukturę atomową zrekonstruowanych powierzchni (001) półprzewodników $A^{\text{III}}B^{\text{V}}$ [62]. Dokładne określenie atomowych położeń było niezmiernie trudne, niezbędne do tego było porównanie wyników eksperymentalnych i teoretycznych. Wyniki doświadczalne były uzyskiwane za pomocą różnorodnych technik, m. in. LEED [63], powierzchniowej dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego (SXR) [64], STM [65-70], AFM [71; 72], a wyniki teoretyczne – poprzez symulacje struktury powierzchni z wykorzystaniem teorii funkcjonału gęstości [73; 74]. Bieżący model, niemal powszechnie zaakceptowany, został zaproponowany w 2001 roku przez Kumpfa i innych [75; 76]. Był on oparty na wynikach techniki SXR i podobny do modelu dla zrekonstruowanej powierzchni GaAs(001) c(8x2), który niemal równocześnie został opublikowany przez S.-H. Lee na podstawie obliczeń DFT [73]. Po tych wynikach opublikowano następne, między innymi uzyskane za pomocą bezkontaktowej mikroskopii sił atomowych [71; 72], które w zasadzie potwierdzały podany przez Kumpfa model. Jest on zwykle oznaczany, za S.-H. Lee i innymi, symbolem ζ [73].

2.1 Współczesny model rekonstrukcji c(8x2) powierzchni InSb(001) oraz dotychczasowe wyniki badań tej powierzchni

Zgodnie z modelem ζ zrekonstruowana powierzchnia c(8x2) InSb(001) posiada strukturę rzędowną z rzędami biegnącymi w kierunku [110]. Wierzchnia dwuwarstwa atomowa tej struktury ma symetrię bliską (4x1). Istotną cechą tej powierzchni są wyniesione rzędy atomów indu, które Kumpf i inni oznaczyli jako In1 – Rys. 2.1. Odległość między sąsiednimi rzędami jest równa czterokrotnej długości bazowej komórki elementarnej ($4a=18.32\text{\AA}$). Natomiast w rzędzie odległość międzyatomowa odpowiada pojedynczemu okresowi bazowemu ($a=4.58\text{\AA}$). W wierzchniej dwuwarstwie uniesione są także podwójne rzędy atomów antymonu – Kumpf i inni przypisali atomom tego typu liczbę 6. Rzędy atomów typu 6 mają w kierunku [110] bardzo słabą podwójną okresowość spowodowaną małymi przesunięciami w płaszczyźnie powierzchni. Inne rzędy, takie jak: atomów In2 i In3, In4 i In5, Sb7 i Sb8 też posiadają okresowość x2, ale spowodowaną wertykalnymi względnymi przesunięciami, tzn.

prostopadłymi do krystalograficznej powierzchni (001). Słabe (bo przesunięcia są generalnie niewielkie) powierzchniowe okresowości $\times 2$ wraz z występującymi w drugiej dwuwarstwie dimerami, oznaczonymi liczbą 9, dają obserwowaną technikami dyfrakcyjnymi symetrię $c(8 \times 2)$ struktury powierzchni.



Rys. 2.1. Model zaproponowany przez Kumpfa i współpracowników dla powierzchni półprzewodników IIIbV(001) o rekonstrukcji $c(8 \times 2)$ [75; 76].

Rekonstrukcje $c(8 \times 2)$ powierzchni (001), według Kumpfa i innych, dla różnych półprzewodników różnią się stopniem obsadzenia poszczególnych węzłów atomowych. I tak dla InSb pozycje In1 są obsadzone w 57%, In2 w 72%, dimery 2d w 28%, In3 w 100% [76]. Częściowe obsadzenie In1 wyjaśniało późniejsze wyniki otrzymane za pomocą transmisyjnego mikroskopu elektronowego [77]. Co ciekawe, wyniki skaningowej dynamicznej mikroskopii sił atomowych wskazywały na 100% obsadzenie pozycji In1, In2, natomiast dimerów In2d nie zaobserwowano [71].

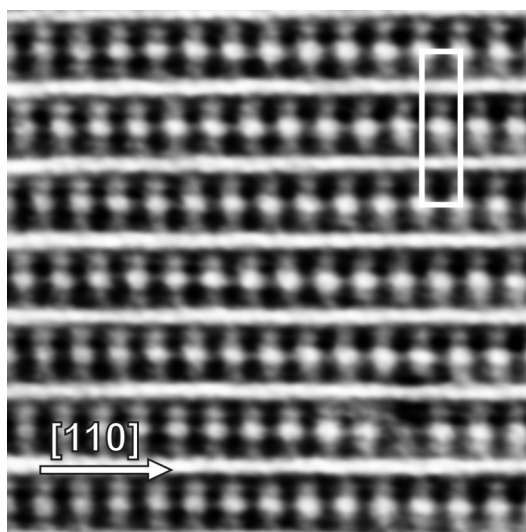
Kolejna zagadka powstała, kiedy Autor badał mikroskopem STM zrekonstruowaną powierzchnię InSb w temperaturze ciekłego azotu. Wyniki sugerowały przejście fazowe struktury tej powierzchni w niskich temperaturach. Poniżej 180K obrazy STM cechowały się lokalną symetrią $p2$, obniżoną w odniesieniu do rejestrowanych w temperaturze 296K – jako że w temperaturze pokojowej obserwowano symetrię $c2mm$. W niskich temperaturach na powierzchni InSb

obserwowane były również domeny strukturalne, częściowy tylko porządek oraz fluktuacje [78].

Na koniec tej części należy nadmienić, że dotychczasowe prace teoretyczne bazujące na obliczeniach DFT dotyczyły rekonstrukcji powierzchni GaAs(001) (4x2) [73] oraz InAs(001) c(8x2)/(4x2) [74], nie było jednak podobnych studiów teoretycznych dla powierzchni InSb.

2.2 Porównanie obrazów STM powierzchni InSb z symulacjami teoretycznymi

Obrazy STM skanowanych powierzchni składają się z punktów o różnej jasności. Bez uprzedniej wiedzy lub dodatkowych założeń nie jest łatwo poszczególnym elementom obrazu mikroskopowego przypisać odpowiadające im miejsca w strukturze atomowej powierzchni. Analizę najlepiej jest rozpocząć od identyfikacji występujących w obrazie STM symetrii i próby powiązania ich z przyjętym wcześniej modelem struktury.



Rys. 2.2 Typowy obraz STM stanów nieobsadzonych dla napięć powyżej +0.5V (12.8nm x 12.8nm, +1.25V, 33pA). W prawym górnym rogu zaznaczono komórkę elementarną c(8x2) powierzchni.

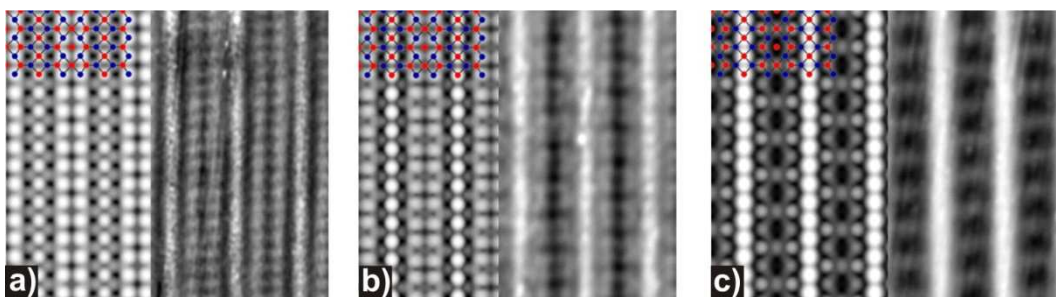
Powyżej, na Rys. 2.2, zamieszczono obraz fragmentu powierzchni InSb(001) c(8x2) otrzymany w temperaturze pokojowej. Można zauważyć, że składa się on z wzajemnie równoległych, dominujących jasnych i gładkich rzędów w kierunku [110]. Na rzędach tych można umieścić osie symetrii lustrzanej z poślizgiem. Pomiędzy jasnymi rzędami znajdują się jakby szczyble drabinki z nieco jaśniejszym środkiem.

Przez ów jaśniejszy środek można przeprowadzić linię równoległą do kierunku [110], która jest osią symetrii odbiciowej, bez poślizgu. Dla napięć z zakresu +0.5V do +2V wzór na obrazach STM nie zmienia się istotnie w stosunku do zamieszczonego na Rys. 2.2.

Możliwość wyróżnienia tych dwóch rodzajów osi symetrii istnieje na wszystkich otrzymanych w temperaturze pokojowej obrazach STM – zarówno dla napięć dodatnich, jak i ujemnych. Jeśliby przyjrzeć się modelowi rekonstrukcji zaproponowanemu przez Kumpfa – Rys. 2.1, to można zauważyć, że rząd atomów In1 układu się wzdłuż prostej będącej osią symetrii odbiciowej z poślizgiem, podczas gdy naprzemienne atomy In2 oraz In3 leżą na osi symetrii odbicia zwierciadlanego struktury powierzchniowej c(8x2). Należy też dodać, że przy zmianie napięcia podczas skanowania położenie dominującego rzędu się nie zmieniało. Pozwala to postawić hipotezę, że to rząd In1 jest obrazowany jako dominujący i gładki w obrazach STM.

Wykonane z zamiarem wyjaśnienia uzyskanych przez Autora tej dysertacji wyników obliczenia teoretyczne D. Totona skoroborowały tę tezę [79]. W celu wyznaczenia struktury atomowej powierzchni (001) antymonku indu z rekonstrukcją c(8x2) przeprowadzone zostały symulacje metodami wykorzystującymi teorię funkcjonału gęstości (DFT) [16; 17]. Do obliczenia obrazów STM zostało wykorzystane przybliżenie Tersoffa-Hamanna [49; 50] – kontrast został uzyskany przez wyciągnięcie gęstości stanów w oknie energetycznym wyznaczonym przez zadane napięcie polaryzacji w układzie igła-próbka.

Na Rys. 2.3 zamieszczono otrzymane przy różnych napięciach polaryzacji obrazy STM obok odpowiadających im, policzonych teoretycznie. Na symulowanych obrazach zaznaczono także położenia atomów pierwszej dwuwarstwy, wyznaczone poprzez optymalizację struktury (w celu minimalizacji energii układu). Widoczna jest tu duża zgodność wyników doświadczalnych i teoretycznych. Niższa rozdzielczość obrazów eksperymentalnych może wynikać ze skończonego rozmiaru ostrza, ale także z jego niejednorodnej struktury elektronowej. W obrazach teoretycznych zamieszczonych tutaj nie uwzględniono dimerów 2d, które tylko nieznacznie modyfikują uzyskiwany kontrast [79].

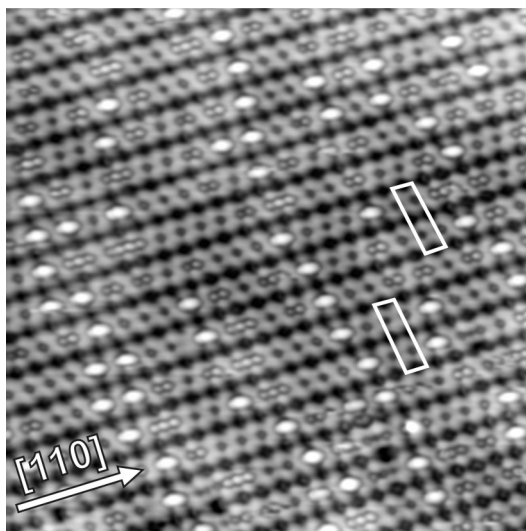


Rys. 2.3 Porównanie eksperymentalnie otrzymanych obrazów STM z teoretycznie policzonymi dla różnych napięć polaryzacji układu igła-próbka: a) -2V; b) -1V; c) +1V. Na teoretyczne obrazy został nałożony model położeń atomów z pierwszej dwuwarstwy InSb(001) c(8x2): czerwone – atomy In, niebieskie – atomy Sb.

Podczas obrazowania stanów obsadzonych, jako jasne, tzn. relatywnie o większej gęstości stanów, obrazowane są miejsca zajmowane przez atomy antymonu. Natomiast podczas obrazowania stanów pustych, jaśniejsze miejsca odpowiadają pozycjom atomów indu. Wyjątek stanowi rząd In1, który niezależnie od polaryzacji próbki jest obrazowany jako jasny rząd. W obrazach STM otrzymanych przy ujemnej polaryzacji próbki, atomy Sb, oznaczone numerem 6 w modelu, wyraźnie dominują i dopiero przy niższych napięciach dostrzegalne stają się cechy, które można by przypisać atomom Sb7 i Sb8. Jedną z przyczyn takiego wyniku może być ich niższe położenie w porównaniu z atomami Sb6 [76; 79]. Obrazowanie atomów Sb przy ujemnych napięciach oraz In przy dodatnich jest zgodne z tzw. zasadą liczenia elektronów [80]. Zgodnie z tą regułą, obrazy stanów pustych powinny przedstawiać kationy z nieobsadzonymi, niewysyconymi wiązaniami. Natomiast obrazy stanów pełnych powinny wskazywać na położenia anionów z ich zapełnionymi niewysyconymi wiązaniami [80; 42]. Obrazowanie rzędów In1 jako jasnych przy obu polaryzacjach sugeruje, że ich kontrast jest pochodzenia geometrycznego i wynika z ich wyniesienia na powierzchnię.

2.3 Niskotemperaturowe obrazy STM powierzchni InSb(001) c(8x2)

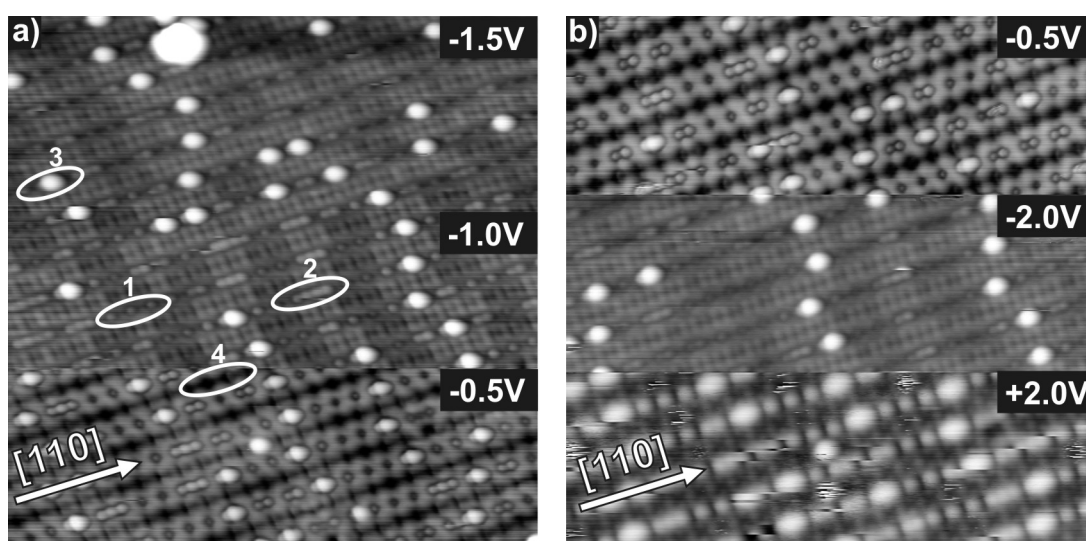
Jak wspomniano w części 2.1, zmniejszenie temperatury skanowanej próbki powoduje zmianę kontrastu i obniżenie symetrii obrazów STM. Na Rys. 2.4 przedstawiono typowy wzór otrzymywany w zakresie napięć polaryzacji od -0.6V do +0.6V. Cechuje się on występowaniem domen o komórce c(8x2), ale z lokalną symetrią p2 [78]. Na Rys. 2.4 zaznaczono przykładowe dwie komórki elementarne o różnej skośności (stanowiące swe zwierciadlane odbicie) [78].



Rys. 2.4 Niskotemperaturowy obraz STM powierzchni InSb(001) c(8x2) przy napięciu polaryzacji -0.6V (25nm x 25nm, 50pA). Białym konturem zaznaczono komórki elementarne o różnej skośności.

Rys. 2.5 przedstawia otrzymane w temperaturze 77K dwa obrazy mikroskopowe fragmentu powierzchni o rozmiarze 25nm x 25nm każdy. W trakcie skanowania tego fragmentu zmieniano napięcie polaryzacji, a w tym czasie układ sprzężenia zwrotnego utrzymywał zadany stały prąd 50pA. Pozwoliło to uzyskać na jednym obrazie STM wzory otrzymywane z różnymi napięciami: -1.5V, -1.0V, -0.5V – Rys. 2.5.a), -0.5V, -2.0V, +2.0V – Rys. 2.5.b). Obrazy z Rys. 2.5 pokazują, że w niskich temperaturach obrazy STM dalej przedstawiają strukturę rzędowną, lecz teraz trudno jest wskazać dominujący rząd. Natomiast można wyróżnić linie w kierunku [110], rozmieszczone co 4 stałe niezrekonstruowanej sieci, na których rozmieszczone są trzy rodzaje struktur – Rys. 2.5.a): występujące z podwójnym okresem o rozmiarach atomowych jasne kropki (przy niższych napięciach widoczne często w ciemnych dziurach, czasem widoczne są tylko dziury) – przykład przedstawiono poprzez owal 1 na Rys. 2.5.a), zgrupowane od dwóch do pięciu z okresem x1 kropki (przy niższej rozdzielczości tworzą one wydłużone kreski) – wybrane zostały zaznaczone jako owal 2 oraz znacznie jaśniejsze białe plamki – jedną z nich otoczono owalem 3. W połowie odległości między tymi strukturami widoczne są rzędy ciemnych luk z okresem x2 – owal 4, ułożone na prostej równoległej do kierunku [110]. Występują one dla napięć z przedziału -0.6V do +0.6V. Luki te przy zwiększaniu wartości bezwzględnej ujemnego napięcia – Rys. 2.5.a) obrazowane są jako struktury, które są podobne do otrzymywanych podczas obrazowania atomów antymonu Sb6 w temperaturze

pokojoyej – por. Rys. 2.3.a) i b). Podczas skanowania powierzchni przy napięciu dodatnim +2V otrzymywano obrazy STM z dominującymi rzędami kropek – Rys. 2.5.b). Leżą one na tych samych liniach, co struktury zaznaczone owalami od 1 do 3. Ta zależność niskotemperaturowych obrazów STM od napięcia, w porównaniu z obrazami z temperatury pokojowej – Rys. 2.3, pozwala postawić tezę, że linia zawierająca ciemne luki to ta, która przechodzi przez atomy In2 i In3. Natomiast struktury pojedynczych lub sąsiadujących kropek oraz jasnych plam leżą na liniach wyznaczonych przez rzędy atomów indu In1.



Rys. 2.5 Niskotemperaturowe obrazy STM InSb(001) c(8x2) przy różnych napięciach: a) zmiana kontrastu przy zmianie napięcia o 0.5V; b) trzy najczęściej obserwowane kontrasty na powierzchni; (oba obrazki: 25nm x 25nm, 50pA).

Przyczyną opisywanych tu różnic w otrzymywanych w temperaturze pokojowej i ciekłego azotu obrazach STM mogłoby być przejście fazowe, związane z silną anizotropią badanej rekonstrukcji, czy też nawet kwazi-jednowymiarowością [81]. Prowadziłoby ono do pojawienia się fal gęstości ładunku [82]. By takie wyjaśnienie było prawdopodobne, konieczne byłoby występowanie stanów metalicznych na powierzchni InSb(001) c(8x2). Jednak podjęte badania kątowno-rozdzielczej spektroskopii fotoelektronów (ARPES) jednoznacznie wskazują na brak takowych [60] i pozwalają wykluczyć hipotezę przejścia podobnego do postulowanego przez Peierlsa [81].

W celu wyjaśnienia różnicy między niskotemperaturowymi obrazami STM a tymi zebranymi w temperaturze pokojowej, wrócić należy do modelu Kumpfa, który

sugerował częściowe obsadzenie pozycji In1. Zamieszczone wyżej symulowane obrazy – Rys. 2.3 zostały wykonane przy założeniu 100% obsadzenia wszystkich pozycji atomowych modelu, prócz dimerów In2d. Podczas analizy obrazów STM otrzymanych w temperaturze 77K policzono ilość kropek na rzędzie, który miałby się pokrywać z prostą wyznaczoną przez atomy In1. Ich średnia liczba wynosi 57 na 100 możliwych pozycji In1. Stosunek ten bardzo dobrze odpowiada 57% obsadzeniu pozycji In1, podanemu przez Kumpfa [76], jak też jest zgodny z wynikami Mishimy i współpracowników [77].

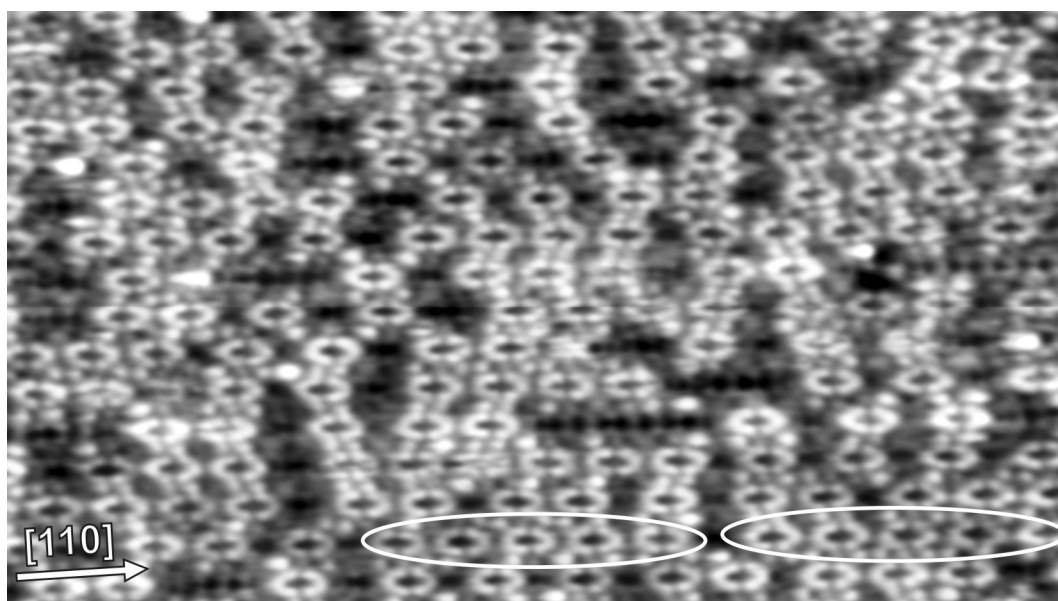
Przy niepełnym obsadzeniu pozycji In1, atomy indu mogą przeskakiwać wzdłuż kierunku [110] z zajętej pozycji do sąsiedniej wolnej. Jest to dyfuzja aktywowana termicznie. Ciągły i gładki obraz rzędu In1 w temperaturze pokojowej można wyjaśnić jako skutek skanowania jednowymiarowego fluktuującego gazu atomów indu. Obniżenie temperatury powoduje zmniejszenie prawdopodobieństwa przeskoku atomów (lub kondensację gazu) [60], co w obrazach STM przejawia się jako dające się rozróżnić atomy – zob. owale 1 i 2 na Rys. 2.5.a).

Do pełnego wyjaśnienia cech występujących na linii rzędów In1 należałoby określić, czym są jasne plamy, zaznaczone owalem 3 na Rys. 2.5.a). Tu w sukurs przychodzą teoretyczne obliczenia. Pokazują one, że jeśli atom In1, sąsiadujący z jednej strony z dwoma zajętymi pozycjami, przeskoczy pomiędzy nie, to utworzy korzystny energetycznie klaster trzyatomowy – zysk energetyczny wynosi 350meV [60]. Oznacza to, że jasnym plamom można przypisać miejsca występowania takich klastrów.

Interesujące też wydają się obrazy STM nieobsadzonych stanów, uzyskiwane w zakresie napięć od +0.8V do +1.3V – Rys. 2.6. Widoczny jest na nich wzór zdominowany przez owalne cechy, które występują między rzędami In1 z sześciokrotną okresowością w kierunku [110]. Jest on lokalnie regularny (na Rys. 2.6 elipsą zaznaczono regularne fragmenty), jednak obszary regularności są ograniczone przez granice domen p2 (o jednej skośności). Charakterystyczny, powtarzający się owalny motyw, który przypominać może płatki kwiatka, jest wypośrodkowany na linii przechodzącej przez atomy In2 i In3. Na tej linii znajdują się także pozycje In2d przypisane powierzchniowym dimerom indowym. Według Kumpfa, ich obsadzenie wynosi 27%. Jeśli założyć, że w niższych temperaturach dimery te układałyby się regularnie i nie

występowałyby na granicach domen, to powinny występować właśnie mniej więcej co 6 długości komórki bazowej.

Wąskie okno napięć polaryzacji, w którym widziane są te szczegóły, wskazuje, że mają one pochodzenie głównie elektronowe. Można się zatem spodziewać, że powinien istnieć stan powierzchniowy o energii ok. 1eV powyżej poziomu Fermiego. Aby to sprawdzić, jak i zbadać przyczyny tak silnych zależności obrazów STM od napięcia polaryzacji, zostały wykonane opisane dalej badania spektroskopowe powierzchni InSb(001) c(8x2).

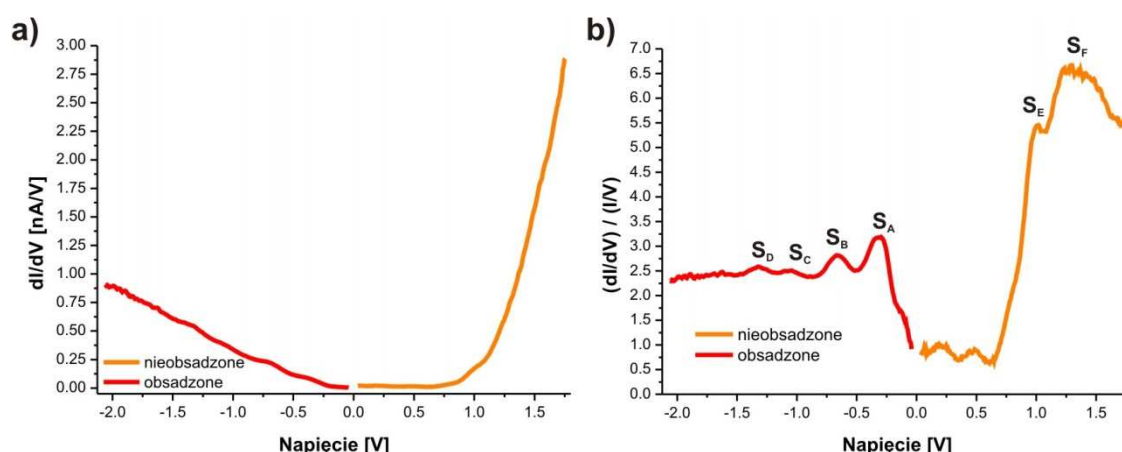


Rys. 2.6. Wzór otrzymywany w niskotemperaturowych obrazach STM powierzchni InSb(001) c(8x2) przy napięciach polaryzacji z przedziału [+0.8V;+1.3V] (tutaj: obszar 48nm x 27nm, +0.8V, 25pA). Elipsami zaznaczono fragmenty regularnego, z okresem x6, występowania owalnych cech.

2.4 Struktura elektronowa powierzchni InSb(001) c(8x2) badana za pomocą tunelowej spektroskopii

Badanie rozkładu gęstości stanów względem energii oraz położenia na powierzchni InSb(001) c(8x2) zostało wykonane poprzez zebranie krzywych prąd-napięcie I(V) w temperaturze 77K. Analizowane poniżej dane zostały zebrane na siatce 154x154 punktów pokrywających obszar 25nm na 25nm – w przypadku spektroskopii stanów obsadzonych oraz z 60x154 punktów obejmujących obszar 25nm na 10nm – dla spektroskopii stanów pustych. Każda krzywa I(V) składała się z 256 punktów. Wszystkie prezentowane pomiary zostały wykonane tą samą igłą, przy czym należy dodać, że w czasie pomiarów nie zaobserwowano zmiany końcówki igły.

Informacje o gęstości stanów, jak zostało wyjaśnione wcześniej – zob. podrozdział 1.4.2, można uzyskać z badania różniczkowej przewodności dI/dV w zależności od napięcia oraz z krzywej powstałej po jej znormalizowaniu całkowitą konduktancją. Poniżej, na Rys. 2.7 znajdują się obie krzywe otrzymane z pomiarów $I(V)$ uśrednionych na badanym obszarze. Pozwalają one określić średnią gęstość stanów elektronowych na powierzchni $\text{InSb}(001)$ $c(8 \times 2)$.



Rys. 2.7 Zależność różniczkowej konduktancji dI/dV od napięcia polaryzacji – a) oraz znormalizowanej całkowitej przewodności I/V – b). Krzywa dla stanów obsadzonych otrzymana poprzez uśrednienie ponad 23 tys. krzywych, dla stanów pustych zostało uśrednione ponad 9 tys. krzywych.

W przypadku wykresu dI/dV od napięcia – Rys. 2.7.a) – widoczna jest tylko bardzo słaba modulacja. Jest to związane z tym, że pochodna prądu tunelowego jest proporcjonalna do iloczynu gęstości stanów i współczynnika transmisji – podrozdział 1.4.2. Ten ostatni czynnik dla wyższych energii tunelujących elektronów staje się istotny. Normalizacja pochodnej, co widać na Rys. 2.7.b), eliminuje wpływ czynnika transmisyjnego i pozwala zidentyfikować znacznie dokładniej zmiany trendów na krzywej. I tak, w obszarze stanów obsadzonych próbki, występują piki przy energiach wiązania 1.32 eV (ozn. S_D), 1.05 eV (S_C), 0.67 eV (S_B), 0.31 eV (S_A) oraz początek stanów przy energii 0.09 eV. Dla stanów zapełnionych widoczne są maksima na krzywej przy energiach 0.20 eV, 0.48 eV, 1.00 eV (ozn. S_E) i 1.36 eV (S_F). Przy czym maksima dla pustych stanów o energii 0.20 eV i 0.48 eV powyżej poziomu Fermiego należy uznać za artefakt powstały po numerycznej obróbce danych, gdyż zarówno pochodna dI/dV , jak i wyrażenie I/V , w tym zakresie są bliskie zeru. Dodatkowo dla energii 0.77 eV widoczna jest zmiana krzywizny.

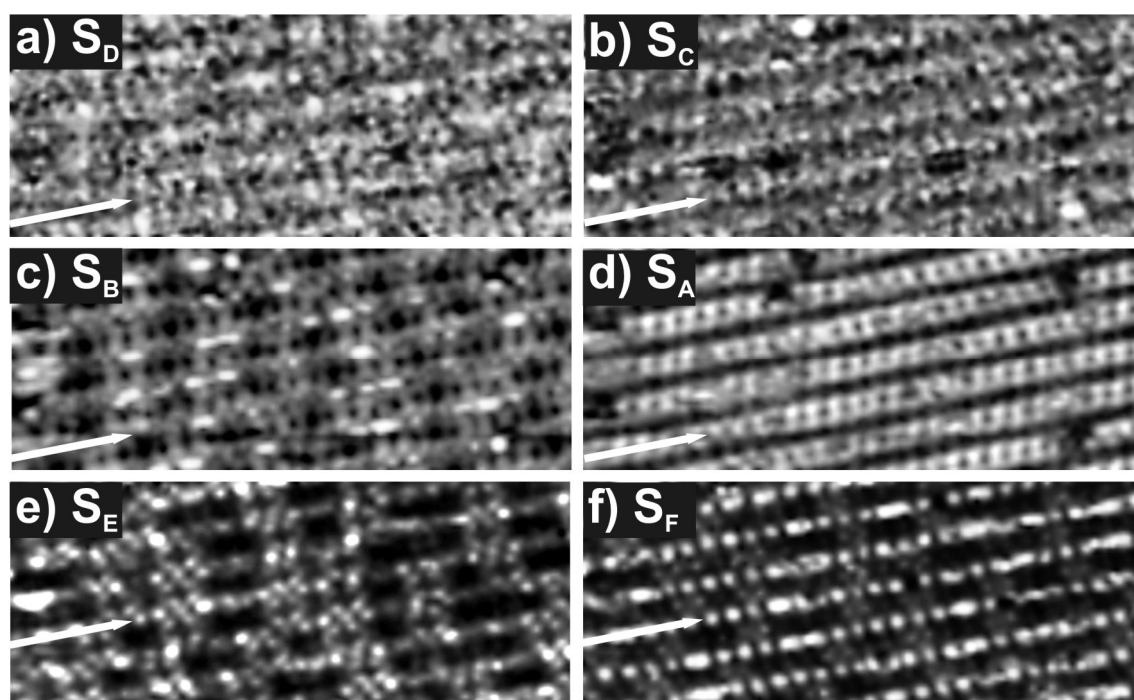
Przebieg pochodnej w zakresie napięć między -0.1V do 0.6V sugeruje występowanie szerokiej przerwy wzbronionej. Zerowanie się pochodnej, a dokładniej zerowanie się mierzonego prądu tunelowego niekoniecznie oznacza, że elektrony nie tunelują, ale że prąd tunelowania jest za mały w stosunku do szumu układu lub rozdzielczości przetwornika analogowo-cyfrowego. Jest to rezultat zbyt dużej odległości ostrze-próbka podczas wykonywania spektroskopii. Z drugiej strony, zbliżenie ostrza mikroskopu do próbki spowodowałoby zbyt szybkie nasycenie prądu w układzie przedwzmacniacz-przetwornik. Z innych własnych pomiarów spektroskopowych wykonanych w ograniczonym zakresie napięć wynika, że przerwa wzbroniona dla powierzchni $\text{InSb}(001) c(8 \times 2)$ w temp. 77K wynosi ok. 0.2eV , co jest zgodne z danymi literaturowymi [41].

Zaobserwowane piki są związane ze stanami struktury elektronowej próbki. W ogólności takie piki mogą też powstawać w związku z niejednorodnościami gęstości stanów ostrza. Jednak oznaczone tu stany S_A , S_B , S_C , S_D , S_E , S_F były wielokrotnie obserwowane w pomiarach z różnymi ostrzami i dlatego przypisano je strukturze elektronowej powierzchni. W niewielkim stopniu zależne od igły było ich położenie w przestrzeni energii, gdzie najwyżej obserwowano przesunięcia ich jako całej grupy. Przyczyn w zmianie krzywizny dla napięcia polaryzacji -90mV można upatrywać w początku (szczycie) pasma walencyjnego antymonku indu. Stanom S_A oraz S_D można przyporządkować stany powierzchniowe, odpowiednio S_1 i S_2 , których istnienie zostało wykazane przez L. O. Olssona za pomocą spektroskopii fotoemisyjnej [83]. Energie tych stanów w punkcie Γ zmierzone zostały jako 0.4eV dla S_1 i 1.5eV dla S_2 względem energii Fermiego.

Zmierzenie zależności $I(V)$ na regularnej siatce punktów umożliwiło utworzenie map dI/dV , które odpowiadają powierzchniowym rozkładom gęstości stanów elektronowych o zadanej energii. Na Rys. 2.8 przedstawiono rozkład przestrzenny różniczkowego przewodnictwa dla napięć odpowiadających stanom $S_A - S_F$. Na każdej mapie zaznaczony został strzałką równoległą do kierunku $[110]$ rząd $\text{In}1$. Zamieszczone na Rys. 2.8 obrazy pozwalają zlokalizować w przestrzeni rzeczywistej obserwowane stany. I tak, poniżej poziomu Fermiego: stan S_A o dominującej okresowości $\times 2$ w kierunku $[110]$ i $\times 4$ w kierunku $[1-10]$ znajduje się nad węzłami sieci $\text{Sb}7$ i $\text{Sb}8$; stan S_B

ma największą gęstość w miejscach, gdzie znajdują się sąsiadujące ze sobą atomy In1 (między którymi nie ma wakancji); stan S_C znajduje się nad rzędem In1 i występuje ze stałą okresowością $\times 2$; natomiast stan S_D nad rzędami In1 ma minimum, a swoje maksimum ma nad rzędami In2 i In3 oraz ma symetrię $c(8 \times 2)$ (widoczną w transformacie Fouriera).

Rozmieszczenie zaobserwowanych stanów nieobsadzonych jest następujące: stan S_E występuje jako zbiór kształtów określonych wcześniej jako owalne cechy, które mają czterokrotną oś obrotu. Ze względu na położenie wydaje się, że można je powiązać z atomami In4 oraz In5. Widoczne też są rzędy In1. Lokalnie stan S_E występuje z sześciokrotną okresowością. Stan S_F jest zlokalizowany nad rzędami In1 i jest modulowany z okresowością odpowiadającą częstości występowania sąsiadujących atomów In1. Na mapie gęstości stanu S_F widoczne są także kropki, które znajdują się w miejscu występowania motywu stanu S_E .

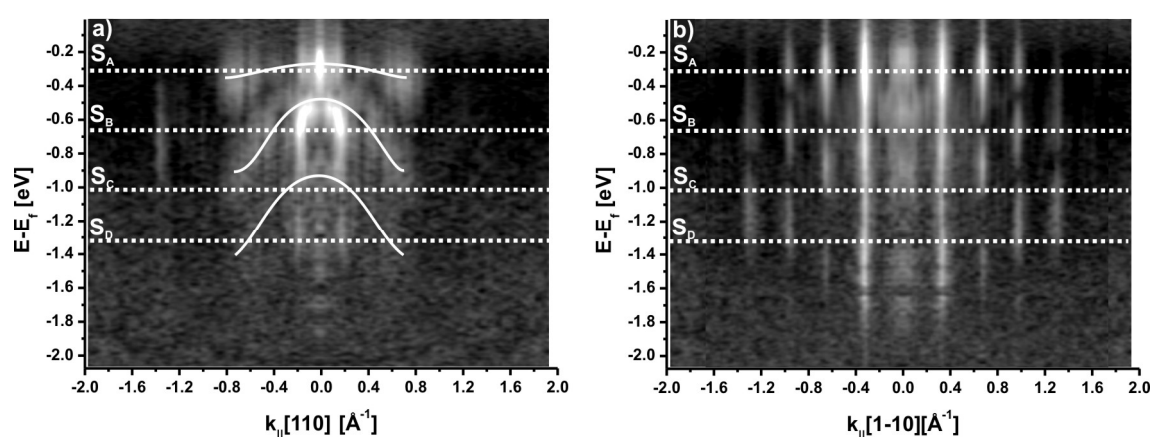


Rys. 2.8 Mapy gęstości stanów przedstawiające rozkład przestrzenny stanów; a) S_D ; b) S_C ; c) S_B ; d) S_A ; e) S_E ; f) S_F .

Zgodnie z rozumowaniem przedstawionym w punkcie 1.4.3 pracy, uzyskanie wysokorozdzielczych map dI/dV pozwala też na analizę opartą na ich fourierowskich transformatach. W tym celu dla każdej wartości napięcia została obliczona transformata fourierowska mapy dI/dV . Uzyskane mapy FFT stanowią warstwy w trójwymiarowej przestrzeni, ustanowionej przez dwuwymiarową przestrzeń pędów i

jednowymiarową przestrzeń energii. Następnie dokonano przekrojów płaszczyznami równoległymi do osi energii i wybranego kierunku w płaszczyźnie mapy FFT, czyli kierunku w przestrzeni odwrotnej. Płaszczyzny te przechodzić musiały przez środek inwersji obrazu fourierowskiego. Otrzymane w ten sposób mapy zostały przedstawione na Rys. 2.9. Zastosowano w nich nieliniową (logarytmiczną) skalę szarości.

Jasność tych obszarów odzwierciedla funkcję autokorelacji gęstości spektralnej. Dlatego też, jeśli przyjąć, że powierzchnia jest niemal jednowymiarowa, to mapy poniższe można zinterpretować jako przedstawienie relacji dyspersji wzdłuż danego kierunku, ale po przeskalowaniu. Wynika to z faktu, że stany o tej samej energii, leżące w przestrzeni odwrotnej symetrycznie względem punktu gamma, oddalone są od siebie na odległość równą dwukrotnej długości ich wektora falowego. Rozmycie w danym kierunku można interpretować jako efekt braku idealnej jednowymiarowości.



Rys. 2.9. Mapy FT-STS otrzymane dla stanów obsadzonych powierzchni InSb(001) c(8x2) w temp. 77K – funkcja autokorelacji funkcji spektralnej w kierunkach: a) [110], b) [1-10].

Analiza powyższych map mogłaby być przedmiotem osobnej rozprawy. Do tej pracy wnoszą istotną informację, że zidentyfikowane stany S_A - S_D , ze względu na widoczną dyspersję – krzywe dyspersji zaznaczone zostały na Rys. 2.9 cienkimi liniami, mają swe źródło na powierzchni InSb, a nie w niejednorodności gęstości stanów ostrza, co ma znaczenie szczególnie przy identyfikacji stanów zapełnionych powierzchni. Stan S_A ma prawie płaską relację dyspersji, podczas gdy S_B oraz słabiej widoczny S_C mają relację dyspersji o charakterze dziurowym. Te trzy stany w kierunku [110] występują z podwójną okresowością. Dla stanu S_B można też określić okresowość w kierunku [1-10] – występuje on z periodycznością $\times 4$. Dla pozostałych stanów w kierunku [1-10] trudno określić okresowość, ze względu na niską rozdzielczość mapy.

Na zakończenie tej analizy, należy zwrócić uwagę, że maksima obserwowane na wykresie z Rys. 2.7.b) mają swoje dominujące źródło w stanach z okolicy centrum pierwszej strefy Brillouina, tzn. dla składowej wektora falowego równoległej do powierzchni $k_{||}=0$.

2.5 Podsumowanie

Obrazowanie powierzchni InSb(001) $c(8 \times 2)$ mikroskopem tunelowym oraz jej charakteryzacja z wykorzystaniem spektroskopii tunelowej pozwoliły zweryfikować model struktury atomowej zaproponowany przez Kumpfa [76] oraz określić strukturę elektronową powierzchni. Różnice w obrazach STM otrzymywanych dla temperatury pokojowej oraz niskich temperatur ($<180\text{K}$), można wyjaśnić niepełnym obsadzeniem odpowiednich pozycji atomowych modelu. Fluktuacje termiczne atomów na powierzchni w temperaturze pokojowej nie pozwoliły stwierdzić, za pomocą mikroskopii bliskich oddziaływań, częściowego obsadzenia. Obniżenie temperatury powodowało kondensację gazu wakancji In1, co było odzwierciedlone w innych wzorach STM. Spektroskopia tunelowa wskazała istnienie 6 stanów powierzchniowych.

Zaproponowano też analizę danych spektroskopowych z wykorzystaniem transformaty Fouriera, co pozwoliło określić charakter relacji dyspersji dla niektórych stanów. Jednak te wyniki wymagają osobnego studium i porównania, najlepiej z wynikami kątowno-rozdzielczej spektroskopii fotoelektronów.

3 Adsorpcja molekuł PTCDA na InSb(00) c(8x2)

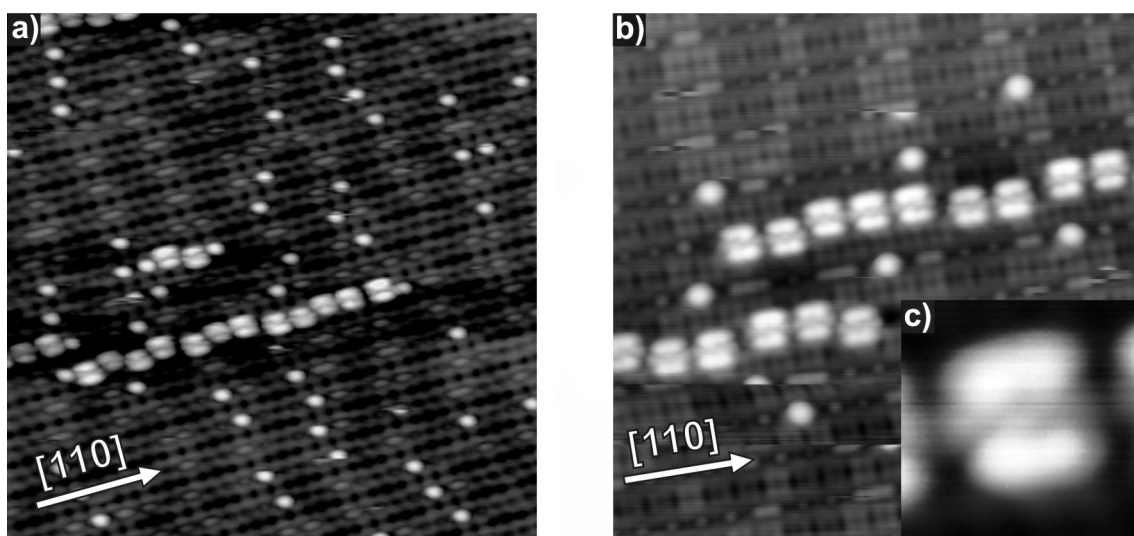
Adsorpcja molekuł PTCDA na powierzchni InSb jest interesującym zjawiskiem, gdyż może stanowić przykład oddziaływania półprzewodnika organicznego z nieorganicznym. Niepasywowane powierzchnie półprzewodników, ze względu na obecność niewysyconych wiązań, są reaktywne chemicznie. Na powierzchni Si(111) obserwowano powstawanie wiązań kowalencyjnych molekuł PTCDA z podłożem [29]. Na powierzchni (111)A arsenku indu obserwowano oddziaływanie molekuł z atomami In podłoża i transfer ładunku z powierzchni do molekuły [23]. W dalszej części tej pracy dyskutowane będą właściwości molekuł PTCDA na powierzchni InSb(001) c(8x2). Jest ona podobna do powierzchni InAs, gdzie zaobserwowano oddziaływanie do dwóch monowarstw PTCDA z powierzchnią półprzewodnika [84].

Wzrost molekuł PTCDA/InSb(001) c(8x2) był badany za pomocą mikroskopii sił atomowych oraz dyfrakcji niskoenergetycznych elektronów [85]. Stwierdzono, że w początkowej fazie wzrostu warstwy PTCDA dominująca dyfuzja molekuł w kierunku [110] prowadzi do utworzenia łańcuchów molekuł PTCDA równoległych do kierunku rzędów In1 [85]. Studia te pozwoliły na określenie sposobu organizacji molekuł na badanej powierzchni, ale ze względu na zastosowaną metodę, nie dotyczyły problemu struktury elektronowej zaadsorbowanych molekuł.

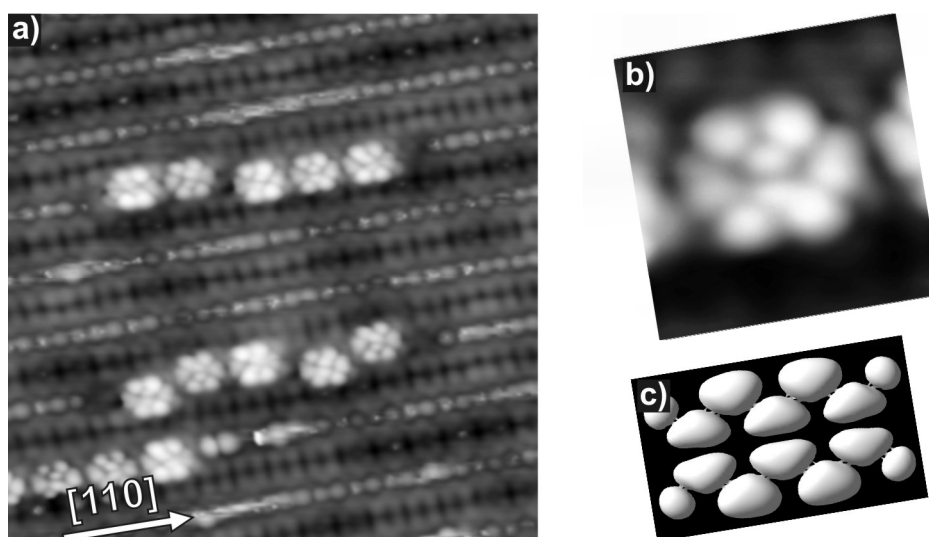
3.1 Łańcuchy molekuł PTCDA

Pomiary STM wykonane w ramach tej pracy pozwoliły zobrazować łańcuchy molekuł z większą rozdzielczością niż literaturowe obrazy AFM. Rys. 3.1.a) przedstawia łańcuch molekuł PTCDA zobrazowany w temperaturze 77K. Jest to obraz stanów pełnych. Pojedyncza molekuła jest widziana przez ostrze mikroskopu jako dwa płaty, pomiędzy którymi znajduje się cienka kreska o niższej jasności. Molekuły tworzą łańcuch, w którym mogą względem siebie być lekko przesunięte prostopadle do rzędu In1.

Zbliżenie ostrza mikroskopu podczas skanowania (poprzez zwiększenie prądu dla układu sprzężenia zwrotnego) pozwoliło uzyskać obrazy ze znacznie wyższą rozdzielczością – Rys. 3.1.b) i c). Na tych obrazach widoczne jest, że płaty molekuł są złożone z dwóch jasnych plam. W środkowej części molekuły, w miejscu cienkiej kreski, widoczne są trzy kropki.



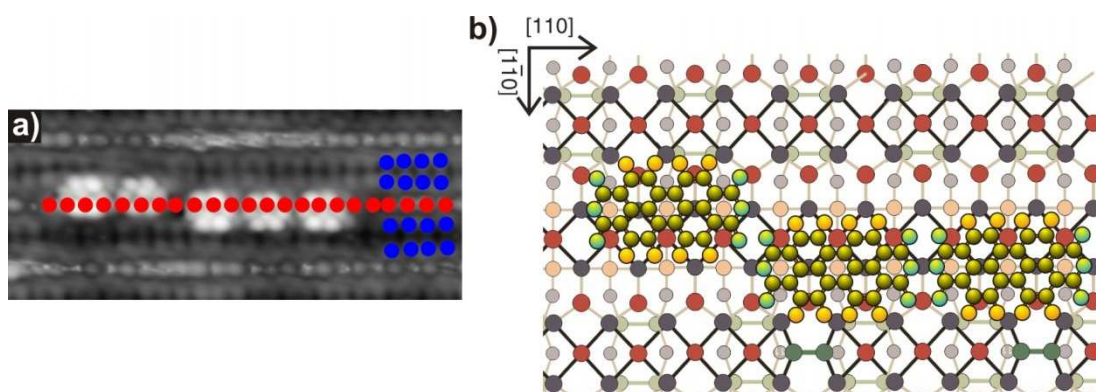
Rys. 3.1 Obraz STM powierzchni InSb(001) c(8x2) z naniesionymi molekułami PTCD: a) 30nm x 30nm, -1V, 50pA; b) 17.5nm x 17.5nm, -1V, 250pA; c) powiększony fragment mapy b) przedstawiający pojedynczą molekułę na obszarze 2nm x 2nm



Rys. 3.2 a) Obraz stanów obsadzonych powierzchni InSb(001) c(8x2) z zaadsorbowanymi molekułami PTCD widziany sfunkcjonalizowanym ostrzem (14nm x 14nm, -0.5V, 500pA); b) policzony teoretycznie kształt najniższej nieobsadzonego orbitalu (LUMO) swobodnej molekuły PTCD. c) policzony teoretycznie kształt najniższej nieobsadzonego orbitalu (LUMO) swobodnej molekuły PTCD.

Dla dużych prądów tunelowania uzyskano jeszcze bardziej rozdzielcze obrazy molekuł – Rys. 3.2. Obrazy te przypominają policzony teoretycznie kształt orbitalu LUMO – Rys. 3.2.c). Wynik ten wskazuje na wypełnienie stanu LUMO swobodnej molekuły podczas adsorpcji na powierzchni InSb. Obsadzenie stanu LUMO sugeruje transfer ładunku z powierzchni do molekuły, czyli ujemne naładowanie zaadsorbowanej molekuły PTCD.

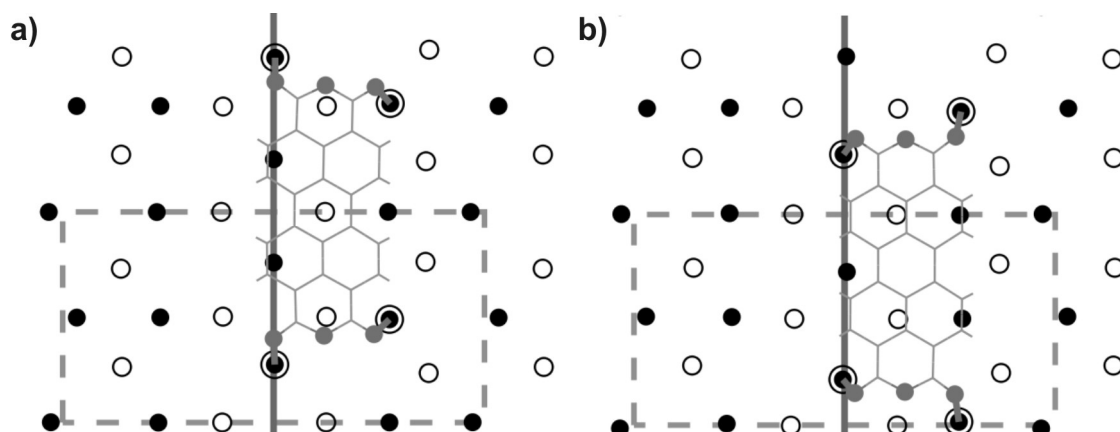
Wysokorozdzielcze obrazy PTCDA/InSb umożliwiły eksperymentalne określenie położenia molekuł na użytej powierzchni półprzewodnika. Po pierwsze, molekuły PTCDA mogą zajmować ekwiwalentne pozycje względem siebie, przesunięte w kierunku $[1-10]$ o $4.2\text{\AA}$ (po dokładnym wykalibrowaniu skanów STM). Po drugie, boczne atomy tlenu molekuły ustawiają się nad rzędem In1, a symetryczne względem długiej osi atomy tlenu leżą nad rzędem In4/In5 – Rys. 3.3. W ten sposób długa oś molekuł jest równoległa do kierunku $[110]$. Po trzecie, odległość między środkami molekuł w łańcuchu wynosi 3 stałe bazowej sieci podłoża (molekuła przykrywa trzy pozycje In1). Omówione położenie molekuły względem podłoża zostało schematycznie przedstawione na Rys. 3.3.



Rys. 3.3 Konformacja molekuł PTCDA na InSb(001) c(8x2). a) fragment obrazu STM z łańcuchem molekuł pozycjami In1, które zaznaczono na czerwono, oraz Sb6, zaznaczonymi na niebiesko; b) relacja pomiędzy zaadsorbowaną molekułą PTCDA a strukturą podłoża.

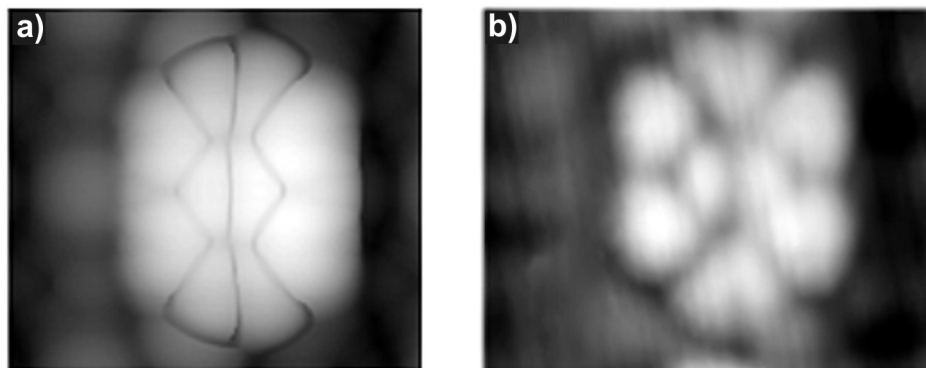
Interesujące jest porównanie powyższych wniosków z przeprowadzonymi obliczeniami DFT dla znalezienia optymalnej geometrii zaadsorbowanej pojedynczej molekuły PTCDA na powierzchni InSb(001) c(8x2). Wyniki przeprowadzonych przez D. Tona obliczeń DFT przedstawiono na rysunku Rys. 3.4, na którym zaznaczono dwie najkorzystniejsze energetycznie konfiguracje zaadsorbowanej molekuły. Dla pojedynczej molekuły teoretycznie najkorzystniejsza energetycznie jest taka konformacja, że przykrywa ona tylko dwa węzły In1 z modelu Kumpfa – Rys. 3.4.a). Obserwowana eksperymentalnie geometria molekuły jest o 0.27eV mniej korzystna energetycznie – Rys. 3.4.b). Wynika to najprawdopodobniej z tego, że obliczenia przeprowadzono dla pojedynczej molekuły, bez uwzględnienia oddziaływania z innymi. Natomiast w eksperymencie nigdy nie zaobserwowano pojedynczej molekuły – widziane były zawsze „łańcuchy” składające się z minimum dwóch molekuł. Te różnice

pozwalają postawić hipotezę o istotnym wkładzie oddziaływania molekula-molekula podczas tworzenia korzystnej energetycznie konformacji molekuly.



Rys. 3.4 Konfiguracje zaadsorbowanej molekuly PTCDA na powierzchni InSb o najwyższych energiach adsorpcji (wg obliczeń DFT): a) o energii adsorpcji 2.9eV b) o energii adsorpcji 2.6eV. Czarnymi kołami (okręgami) oznaczono położenie atomów indu (antymonu) z pierwszej dwuwarstwy podłoża. Szarymi kołami oznaczono położenia atomów tlenu molekuly PTCDA. Pionowymi liniami oznaczono szeregi węzłów sieciowych In1 w modelu ζ . Dodatkowo, otoczono okręgami pozycje atomów indu tworzących wiązanie z atomami tlenu PTCDA. Prostokątem zaznaczono komórkę 4x2 podłoża (Dzięki uprzejmości D. Totona).

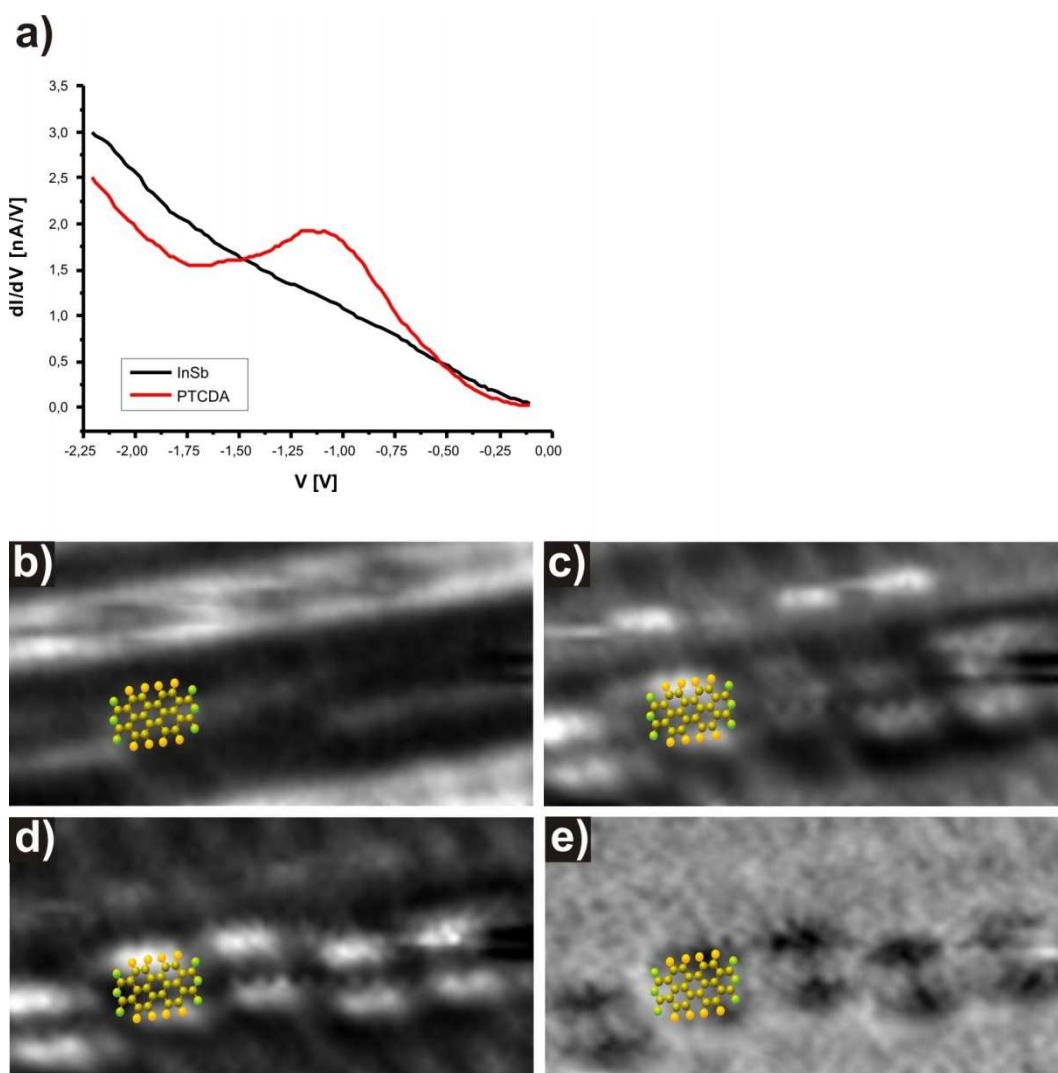
Dodatkowo, obliczony teoretycznie obraz STM zgadza się z otrzymanymi wynikami eksperymentalnymi – Rys. 3.5.



Rys. 3.5 Obraz STM stanów obsadzonych molekuly PTCDA: a) policzony teoretycznie; b) otrzymany w eksperymencie (-0.5V).

3.2 Spektroskopia molekuł PTCDA

Jeśli orbital LUMO jest obsadzony, to niżej (o większej energii wiązania) należałoby szukać stanu odpowiadającego HOMO swobodnej molekuly. Niestety, w trakcie pomiarów nie udało się uzyskać submolekularnej rozdzielczości nad PTCDA dla niższych napięć polaryzacji. Natomiast okazało się możliwe zebranie map zależności $I(V)$ i otrzymanie z nich map gęstości stanów:



Rys. 3.6 Gęstość stanów obsadzonych układu PTCDA/InSb. a) zależność pochodnej prądu tunelowego od napięcia; b) – e) mapy gęstości stanów dla energii -0.10eV, -0.55eV, -0.86eV, -2.14eV.

Badania spektroskopowe układu molekula PTCDA/InSb zaprezentowane na Rys. 3.6 zostały wykonane poprzez zebranie na siatce 154x77 punktów krzywych $I(V)$ dla 128 wartości napięcia polaryzacji. Wykres z Rys. 3.6.a) powstał poprzez numeryczne różniczkowanie krzywej powstałej po uśrednieniu krzywych $I(V)$ zebranych nad molekułami PTCDA (czerwona krzywa) i podłożem InSb (czarna krzywa). Pokazały one istnienie szerokiego maksimum w zależności pochodnej prądu dI/dV dla napięcia polaryzacji -1V. Dla energii -0.10eV w miejscu, które zajmuje molekula, znajduje się jasna kreska. Występuje ona na linii, gdzie na podłożu znajdują się atomy antymonu Sb7 i Sb8. Dokładnie nad nimi znajduje się długa oś molekuly oraz dobrze przewodzące prąd elektryczny elektrony z orbitali typu π trzonu perylenowego. Przy energii -0.55eV oraz niższej widoczne stają się boczne części molekuly. Natomiast dla stanów o

wyższych energiach wiązania następuje inwersja kontrastu i PTCDA jest widziana jako dwa ciemne płyty rozłożone symetrycznie względem jej dłuższej osi.

3.3 Podsumowanie

W niniejszym rozdziale przedstawiono rezultaty badań mikroskopem tunelowym molekuly PTCDA zaadsorbowanej na powierzchni InSb(001) c(8x2). Wyniki eksperymentalne zostały uzupełnione obliczeniami teoretycznymi. Pozwoliło to na określenie położenia molekuly PTCDA na powierzchni InSb: długi bok molekuly jest równoległy do kierunku [110], środek perylenowego trzonu znajduje się nad atomami antymonu w pozycjach Sb7 i Sb8, a atomy tlenu wiążą się z atomami indu podłoża – z rzędu In1 oraz rzędu In4/In5. W procesie wiązania się molekuly z podłożem istotne jest także jej oddziaływanie z innymi molekułami.

Zaprezentowane wyniki sugerują transfer ładunku do molekuly PTCDA z powierzchni InSb i zapełnienie orbitalu odpowiadającego LUMO swobodnej molekuly. Jednym z mechanizmów może być tworzenie się wiązania między atomem tlenu a atomem indu. Podobne zachowanie obserwowano po naniesieniu indu na warstwę molekuł PTCDA. Park i współpracownicy stwierdzili znaczne przesunięcie ładunku do PTCDA, ale wykluczyli tworzenie się wiązania typu kowalencyjnego między In a O [31].

Otrzymanie szerokiego maksimum w obszarze obsadzonych stanów przy energii -1eV, odpowiadające zapełnieniu orbitalu LUMO, jest najprawdopodobniej skutkiem oddziaływania molekuly z podłożem. Dodatkowo mapy gęstości stanów dla różnych energii pokazują, że elektrony umiejscowione pośrodku trzonu perylenowego PTCDA są słabiej związane (leżą bliżej energii Fermiego podłoża), niż elektrony części orbitalu LUMO znajdującej się na brzegach molekuly. Być może i tu nastąpić mogło oddziaływanie elektronów typu π z podłożem [24; 37], na przykład poprzez „antymonowe” stany S_A podłoża.

Mapowanie w obrazach stanów obsadzonych jako ciemnych fragmentów molekuly, które dla mniejszych, co do wartości bezwzględnej, napięć polaryzacji występują jako jasne płyty, można wyjaśnić przez podwyższenie lokalnej bariery potencjału na brzegach PTCDA, co może być skutkiem lokalizacji tam właśnie nadmiaru ładunku ujemnego.

4 Przygotowanie oraz charakterystyka nanoelektrod otoczonych cienką warstwą izolatora – układ KBr/Au/InSb(001) c(8x2)

Powyższe wyniki dotyczyły przykładowej molekuly PTCDA osadzonej na powierzchni półprzewodnika. W przedstawionym układzie molekula była złączona, w sensie elektrycznym i chemicznym, z podłożem. W celu umożliwienia separacji elektryczno-chemicznej molekuly od podłoża oraz wytworzenia kontrolowanych kontaktów elektrycznych, wytworzono na powierzchni InSb układ przewodzących nanoelektrod otoczonych cienką warstwą izolatora.

4.1 Właściwości elektronowe nanostruktur Au/InSb(001)

Już wcześniej pokazano, że naparowane na powierzchnię InSb złoto tworzy metaliczne wyspy, których kształt określony jest przez temperaturę podłoża podczas procesu epitaksji [86]. W tym podrozdziale zostanie zaprezentowana dotychczasowa wiedza dotycząca nanostruktur metalicznych Au/InSb(001). Przedstawione zostaną także wyniki własnych studiów tak powstałego układu.

4.1.1 Epitaksja Au na powierzchni InSb(001) c(8x2) – wcześniejsze studia

Naniesienie złota na zrekonstruowaną powierzchnię InSb(001) c(8x2) skutkuje powstaniem regularnych wysp, które w przekroju równoległym do powierzchni podłoża są prostokątne a ich krawędzie równoległe do kierunków [110] oraz [1-10]. W procesie epitaksji w temperaturze podłoża od 300K do 500K wytwarzane są struktury o rozmiarach liniowych rzędu kilkudziesięciu nanometrów. Podniesienie temperatury do 600K powoduje istotną zmianę w proporcjach nanostruktur i powstanie nanodrutów równoległych do kierunku [110] i o długościach nawet do 1 μ m, podczas gdy ich wysokość pozostaje rzędu kilku nanometrów a szerokość – do kilkudziesięciu nanometrów. Górna powierzchnia powstałych wysp ukazuje pseudomorficzną sieć kwadratową 1x1. Często obserwowano także wyspy z dobudowanymi wokół strukturami (tarasami) InSb [86; 87].

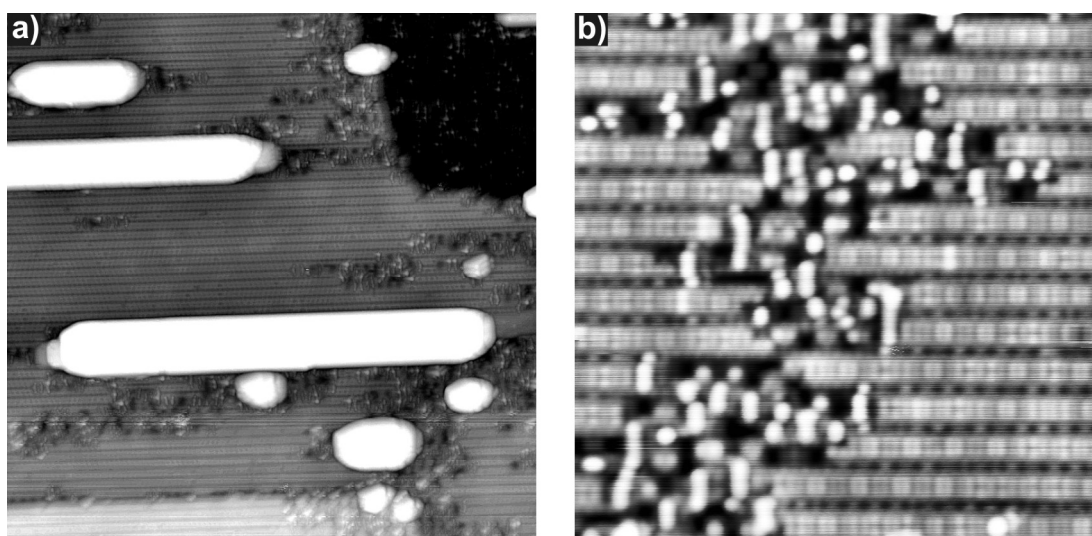
Wyrzewanie otrzymanych nanostruktur powodowało zmianę rekonstrukcji podłoża do c(4x4), co oznacza zmianę jego stechiometrii: z bogatej w ind na

wzbogaconą w antymon. Jako hipotezę wyjaśniającą zmianę rekonstrukcji podano absorpcję części powierzchniowych atomów In przez wyspy Au [86; 88; 89].

Uprzednie badania nanostruktur złota na InSb prowadzone były za pomocą mikroskopii STM i bezkontaktowej mikroskopii sił atomowych (NC-AFM). Struktura elektronowa tych nanostruktur nie była szerzej dyskutowana. Stwierdzono tylko, że wyspy, w przeciwieństwie do półprzewodnikowego podłoża, są metaliczne [86; 87]

4.1.2 Mechanizm powstawania nanostruktur – własne badania

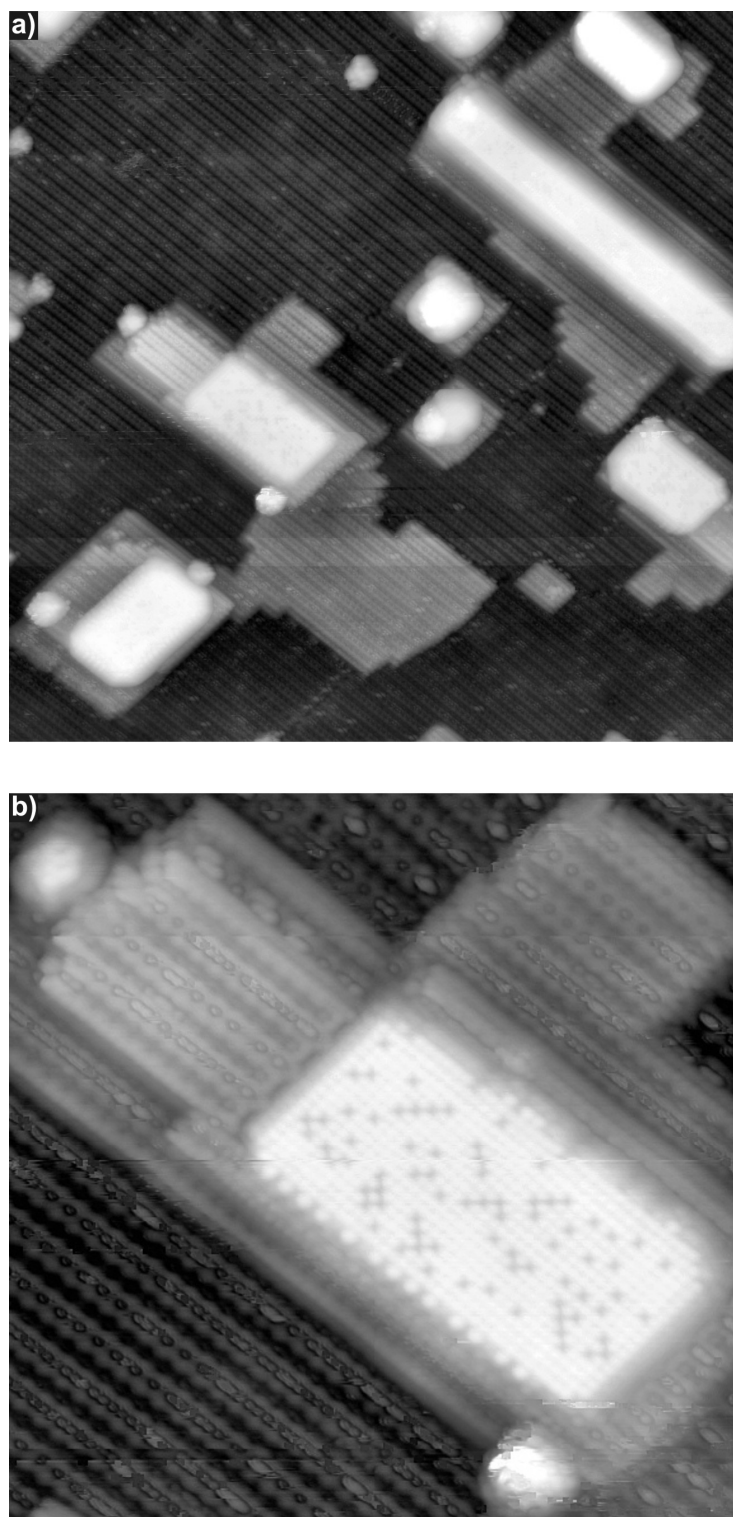
Podczas przygotowywania struktur Au/InSb okazało się, że na efekt końcowy wpływ ma nie tylko temperatura próbki podczas nanoszenia złota, ale też szybkość jej studzenia. Jeśli półprzewodnik po epitaksji w temperaturach od 450K-570K był szybko studzony, pod mikroskopem obserwowano nie tylko wyspy, ale też defekty w podłożu – Rys. 4.1. Oprócz nich zaobserwowano także niemal idealną podwójną okresowość na rzędzie In1, co oznacza spadek koncentracji atomów In1 w podłożu do 50%. Obserwowane zjawisko trawienia podłoża przez złoto jednoznacznie wskazuje na aktywny udział atomów powierzchni w procesie powstawania nanostruktur.



Rys. 4.1 Nanostruktury, wraz z wytrawionymi obszarami, powstałe po naniesieniu Au na InSb(001) c(8x2) a)-0.5V, 100pA, 100nm x 100nm; b) -2.0V, 100pA, 30nm x 30nm.

Podczas eksperymentów okazało się, że powolne studzenie powierzchni pozwala uzyskać podłożę z niemal idealną rekonstrukcją c(8x2). Dłuższe wygrzewanie w temperaturze nanoszenia dodatkowo skutkowało otoczeniem nanostruktur przez tarasy zbudowane z InSb – Rys. 4.2. Dłuższe krawędzie tarasów, podobnie jak dłuższe krawędzie wysp, częściej były równoległe do kierunku [110]. Oznacza to, że energia

krawędzi przypadająca na jednostkę długości jest większa dla boków równoległych do kierunku $[1-10]$, niż dla boków w kierunku $[110]$.



Rys. 4.2 Topografia po wygrzaniu układu Au/InSb(001) c(8x2): a) 100 nm x 100 nm (-0.5 V, 75 pA); b) 30 nm x 30 nm (-0.5 V, 75 pA)

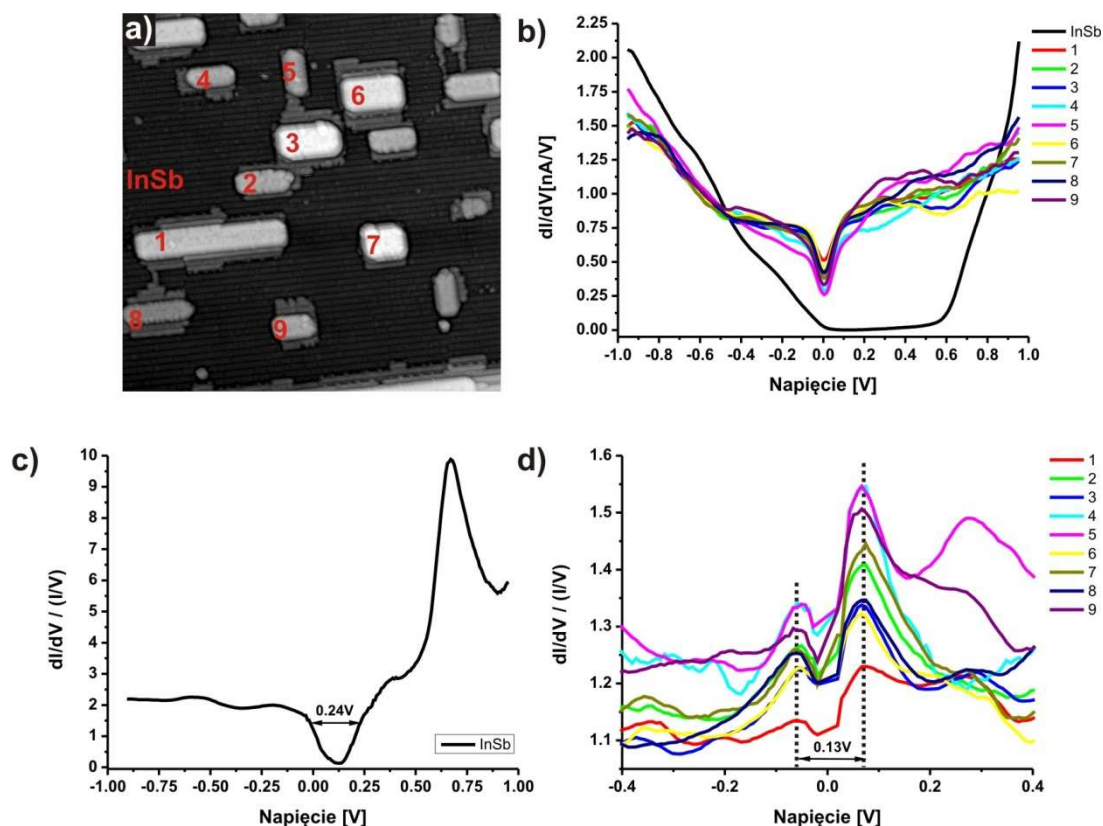
Na Rys. 4.2.b) widoczna jest także powierzchnia wytworzonej wyspy. Podobnie jak w cytowanych badaniach [86], obrazowana ona jest jako układ 1x1 jasnych plamek o rozmiarach atomowych. Stała sieciowa jest równa, z dokładnością pomiaru, długości komórki elementarnej niezrekonstruowanego podłoża ($4.58\text{\AA}$). Zasadne wydaje się ich powiązanie z pozycjami atomowymi. Na powierzchni wyspy widoczne są także nieco ciemniejsze miejsca. Topograficzna interpretacja obrazu STM sugerowałaby występowanie wakancji, jednak we wcześniejszych pomiarach NC-AFM [86] takowych nie obserwowano. Łącząc te dwa fakty, występowanie jasnych i ciemnych pól w sieci można wyjaśnić jako obecność dwóch rodzajów atomów w wyspie.

Kończąc tę część dyskusji należy podkreślić, że naniesienie złota, powodując zmianę powierzchni, przyczyniało się do jej ponownej rekonstrukcji. Zachodziła ona w temperaturach niższych o 200K od tych, w których czyste podłoże InSb(001) c(8x2) było przygotowywane.

4.1.3 Badania spektroskopowe wytworzonych nanoelektrod Au/InSb

Na Rys. 4.3 została przedstawiona zależność przewodnictwa złącza tunelowego nad kilkoma wyspami oraz samym podłożem. Z pomiarów wynika, że szczyt pasma walencyjnego podłoża znajduje się 10meV poniżej poziomu Fermiego. Dla energii z zakresu $[-10\text{meV}; +230\text{meV}]$ występuje przerwa wzbroniona – zob. Rys. 4.3.d). Fakt ten wyjaśnić można przez domieszkowanie atomami złota. Będą one przyciągać elektrony, gdyż Au jest bardziej elektroujemne, i spowodują wygięcie się pasm do góry, a powierzchnia stanie się domieszkowana typu p.

Zależność przewodnictwa tunelowego nad wyspami od napięcia cechuje występowanie minimum dla napięcia równego 0V – Rys. 4.3.b). Dla różnych wysp szerokość tego minimum nie różni się istotnie i średnio wynosi 130meV, co zostało stwierdzone na podstawie wykresu znormalizowanej przewodności dla różnych wysp – Rys. 4.3.d). Obecność tego minimum wskazuje na występowanie bariery na złączu igła-wyspa-podłoże. Podobny efekt zaobserwowano dla układu Ag/Si(111), dla którego został on wyjaśniony poprzez formację podwójnej bariery w układzie igła-wyspa-podłoże [90; 91]. Niemniej, oznacza to, że wyspy są metaliczne.



Rys. 4.3 Spektroskopia dI/dV na powierzchni układu Au/InSb(001) c(8x2): a) topografia obszaru poddanego badaniu (100nm x 100nm; -0.5V; 750pA); b) wykres przewodności różniczkowej uśrednionej dla ponumerowanych wysp oraz podłoża; c) znormalizowana przewodność dla podłoża – zaznaczono szerokość przerwy wzbronionej; d) znormalizowana przewodność dla wysp – zaznaczono szerokość występującej bariery, która odpowiada odległości pomiędzy maksimami.

Innym obserwowanym efektem dla otrzymanych nanostruktur jest występowanie silnych zmian w przebiegu $dI/dV(V)$ oraz w przestrzennym rozkładzie $dI/dV(x,y)$ dla różnych napięć polaryzacji. Rys. 4.4 przedstawia wyniki spektroskopii tunelowej nad jedną z wysp, powstałych po naniesieniu Au/InSb(001) c(8x2). Przedstawione pomiary wykonano na siatce 154x154 punktów, w których zmierzono zależność $I(V)$ dla 256 wartości napięcia polaryzacji. Wykres z Rys. 4.4.a) przedstawiający zależność pochodnej dI/dV od napięcia otrzymano z numerycznego różniczkowania uśrednionych ok. 4500 krzywych spektroskopowych $I(V)$ zebranych nad wyspą oraz ponad 7000 krzywych $I(V)$ zmierzonych nad podłożem. Mapy z Rys. 4.4.b) przedstawiają rozkład przestrzenny pochodnej dI/dV dla wybranych napięć polaryzacji. Na Rys. 4.4.c) przedstawiono mapę, którą otrzymano, wykonując dla każdej wartości napięcia uśredniony (na podstawie 100 linii) przekrój w kierunku [1-10] na obrazie rozkładu przestrzennego dI/dV przez wyspę i podłoże.

Na podstawie Rys. 4.4.c) można stwierdzić występowanie maksimów w przekroju map dI/dV powierzchni wyspy. Ich ilość i wzajemna odległość zmienia się wraz z różnicą potencjałów między ostrzem a wyspą. Dodatkowo widoczne jest, że przy niektórych wartościach napięcia polaryzacji następuje wzrost jasności w obszarze wyspy. Występuje on dla napięć +.19V, -.28V, -0.70V, -1.20V, dla których obserwuje się, odpowiednio, 3, 4, 5 i 6 maksimów (dla napięcia -1.20V trudno rozróżnić poszczególne maksima). Mapy dI/dV odpowiadające 3, 4, 5 maksimom zamieszczono w części b) Rys. 4.4. Należy dodać, że dla napięcia +0.40eV w przekroju przez badaną wyspę mapy dI/dV zaobserwowano 2 maksima.

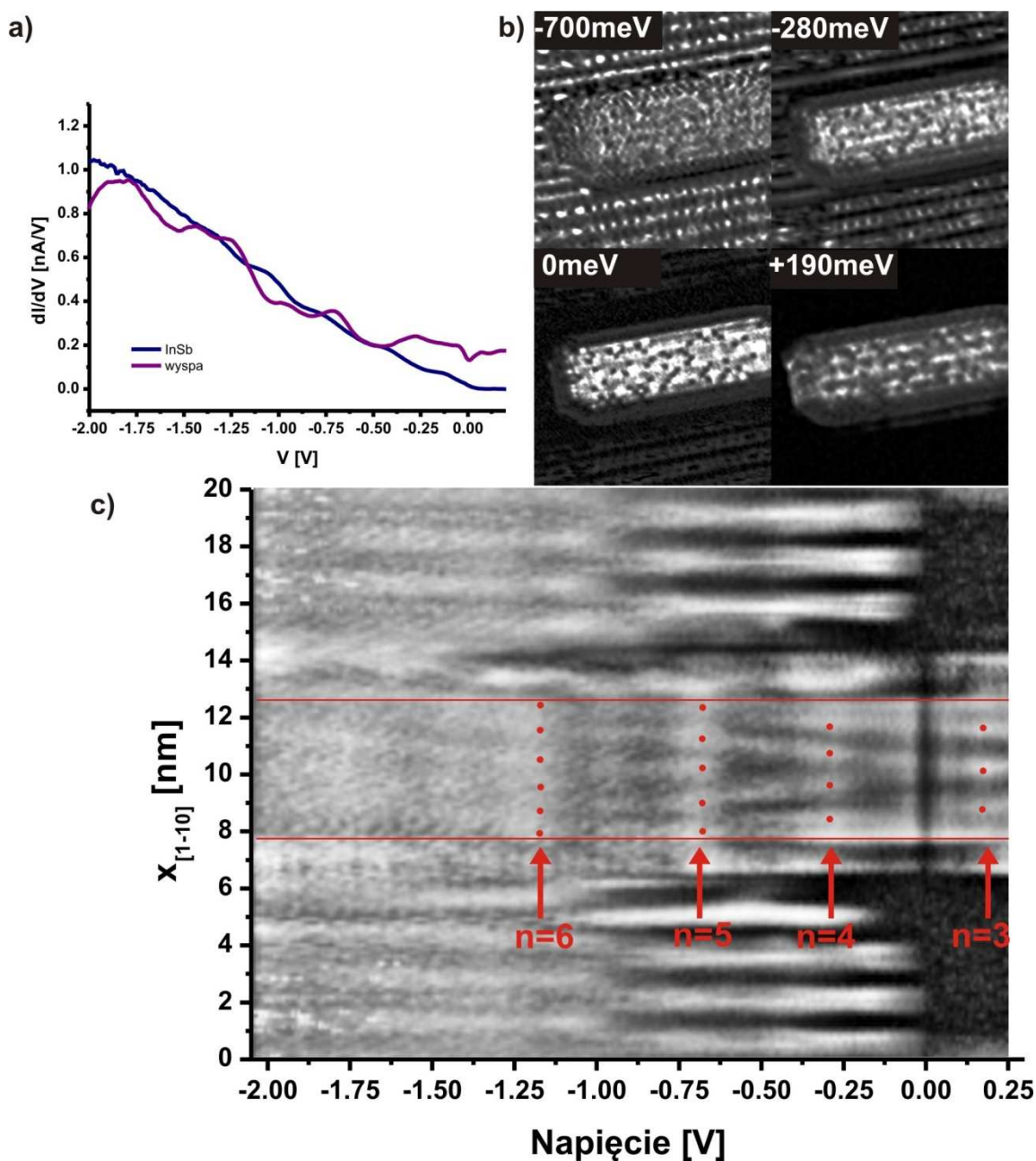
Jeśli założyć, że mapy dI/dV odpowiadają lokalnej gęstości stanów, powyższą obserwację można wyjaśnić, przyjmując hipotezę skwantowania stanów elektronowych w badanej wyspie na skutek jej ograniczonych rozmiarów w kierunku [1-10] i uwięzienia elektronów przez ściany wyspy równoległe do kierunku [110]. Przyjmując model prostokątnej studni potencjału, poszczególnym energiom, dla których zaobserwowano wzrost jasności na mapie z Rys. 4.4.c), można przypisać ilość obserwowanych maksimów jako liczbę kwantową. Na podstawie tak otrzymanych par liczba kwantowa-energia, można obliczyć masę efektywną elektronów w wyspie [92]:

$$E = \frac{\hbar^2}{2m^*} \left(\frac{n\pi}{2L} \right)^2 \quad 4.1$$

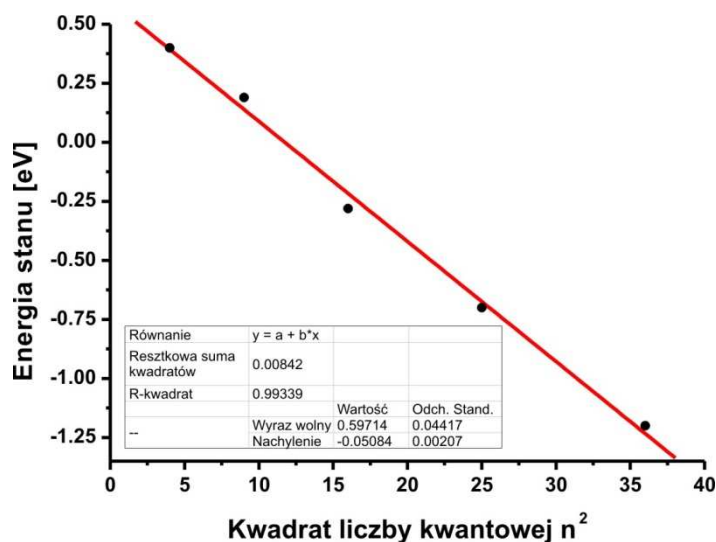
gdzie E oznacza energię stanu o liczbie kwantowej n , odpowiadającej ilości połów fali mieszczących się w studni kwantowej o szerokości L (tutaj równej szerokości wyspy 5nm) i m^* to masa efektywna elektronu. Obliczenia wykonano stosując regresję liniową dla zależności $E(n^2)$. Pary punktów (E, n^2) wyznaczają prostą o współczynniku dopasowania $r^2=0.99$ – Rys. 4.5, co pozwoliło oszacować masę efektywną dla stanów dziurowych $m^*=7.4 \times 10^{-2} m_e$, jest to wielkość 3.5 razy większa od masy efektywnej lekkich dziur w InSb [41].

Stwierdzenie dyspersji o charakterze dziurowym jest zaskakujące, gdyż badana wyspa jest metaliczna. Wyjaśnienie tego faktu można podać, przyjmując inną hipotezę opisującą wyniki z Rys. 4.4 i Rys. 4.5: badając zależność $I(V)$ nad wyspą mierzono nie prąd elektronów tunelujących bezpośrednio z wyspy, ale prąd elektronów tunelujących z InSb poprzez wyspę, próżnię do ostrza STM. Wtedy współczynnik transmisji elektronów, ze względu na niewielką szerokość wyspy, zależęć mógłby od długości

falowej tunelującego elektronu i wzrastałby dla długości elektronów „dopasowanych” do rozmiarów poprzecznych wyspy. Przez „dopasowanie” należałoby rozumieć zmieszczenie się całkowitej ilości „połówek” fali tunelującego elektronu między ścianami wyspy.



Rys. 4.4 Wyniki spektroskopii tunelowej dla wyspy Au/InSb(001) c(8x2): a) zależność różniczkowego przewodnictwa tunelowego od napięcia; b) rozkład przestrzenny przewodnictwa tunelowego dla wybranych napięć polaryzacji (mapy 20nm x 20nm); c) mapa zależności przewodnictwa tunelowego od napięcia i pozycji wzdłuż przekroju w kierunku [1-10] (uśrednionego po 100 liniach) – poziome linie wyznaczają granice powierzchni wyspy, strzałki wskazują kolejne poziomy kwantowania, kropkami zaznaczono maksima.



Rys. 4.5. Zależność energii zidentyfikowanych stanów na powierzchni wyspy od kwadratu odpowiadającej im liczby kwantowej. Dołączona tabela przedstawia parametry regresji liniowej dla zmiennych $E(n^2)$. Czerwonym kolorem narysowano dopasowaną prostą.

4.2 Właściwości cienkiej warstwy KBr na InSb(001) c(8x2)

Po wytworzeniu nanostruktur, mających służyć za elektrody, naniesiono bromek potasu. Tworzy on na powierzchni InSb(001) c(8x2) warstwy epitaksjalne. W celu umożliwienia interpretacji pomiarów z molekułami, konieczne było zbadanie właściwości warstw KBr na InSb. Badania przeprowadzono dla powierzchni z już wcześniej wytworzonymi złotymi wyspami.

4.2.1 Epitaksja KBr na InSb(001) – wcześniejsze studia

Wzrost cienkich warstw bromku potasu na powierzchni antymonku indu o terminacji (001) z rekonstrukcją c(8x2) już wcześniej był badany za pomocą technik skaningowej mikroskopii [93; 94]. Badane były struktury otrzymane poprzez naniesienie od 0.3 do 120 monowarstw KBr.

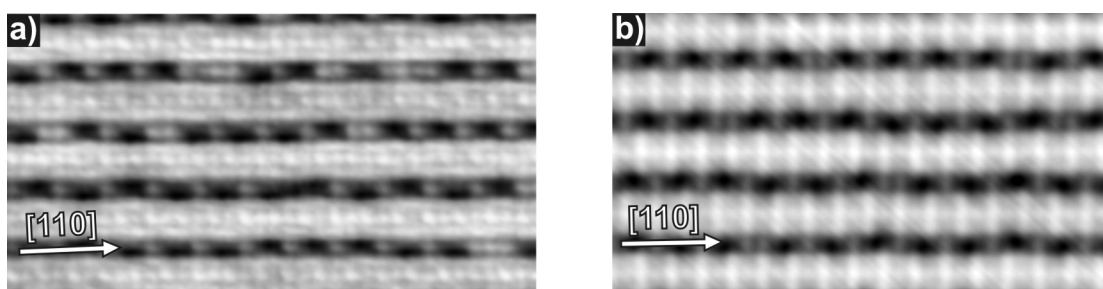
Na początku wzrostu (przy submonowarstwowym pokryciu) otrzymywano wyspy KBr monoatomowej wysokości. Przeważnie miały one krawędzie równoległe do kierunku [110]. Podczas nanoszenia materiału powyżej 1 monowarstwy powstawały prostokątne wyspy, tym razem z krawędziami w kierunkach [100] i [010]. Dalszy wzrost odbywał się w zasadzie w trybie warstwa po warstwie. Jednak, ze względu na ograniczoną dyfuzję molekuł poprzez uskoki z wyższego tarasu na niższy, kolejna warstwa tworzyła się, zanim poprzednia została skompletowana. W efekcie, przy większym pokryciu KBr na InSb otrzymywano piramidalne struktury o prostokątnej

podstawie [93]. Autorzy wspomnianej publikacji postawili także hipotezę o wiązaniu się atomów bromu z atomami indu i zaproponowali model struktury atomowej interfejsu KBr/InSb.

Wymienione badania zostały wykonane za pomocą mikroskopu pracującego w temperaturze pokojowej. Wykorzystanie nowszego technologicznie mikroskopu do badań warstwy KBr/InSb umożliwiło określenie dokładniejszych charakterystyk układu KBr/InSb.

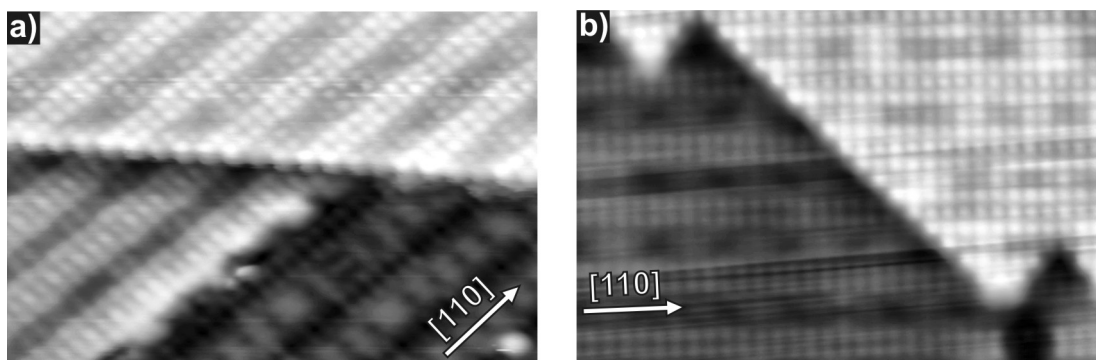
4.2.2 Mikroskopia i spektroskopia tunelowa warstw KBr na InSb(001)

Pojedyncza warstwa KBr/InSb(001) $c(8 \times 2)$ na obrazach STM stanów pełnych widziana jest jako rozdzielone potrójne rzędy – Rys. 4.6. Na potrójnych rzędach można było zaobserwować modulację $\times 2$ w kierunku $[110]$. Na sąsiednich rzędach ta modulacja jest w antyfazie – Rys. 4.6.b), co daje ogólną symetrię wzoru $c(8 \times 2)$. Ciemniejszy rząd jest modulowany, ale z inną częstotliwością niż potrójny. Na tym rzędzie obserwowano częstotliwość $\times 3$, przy czym faza modulacji była spójna tylko na krótkich odcinkach.



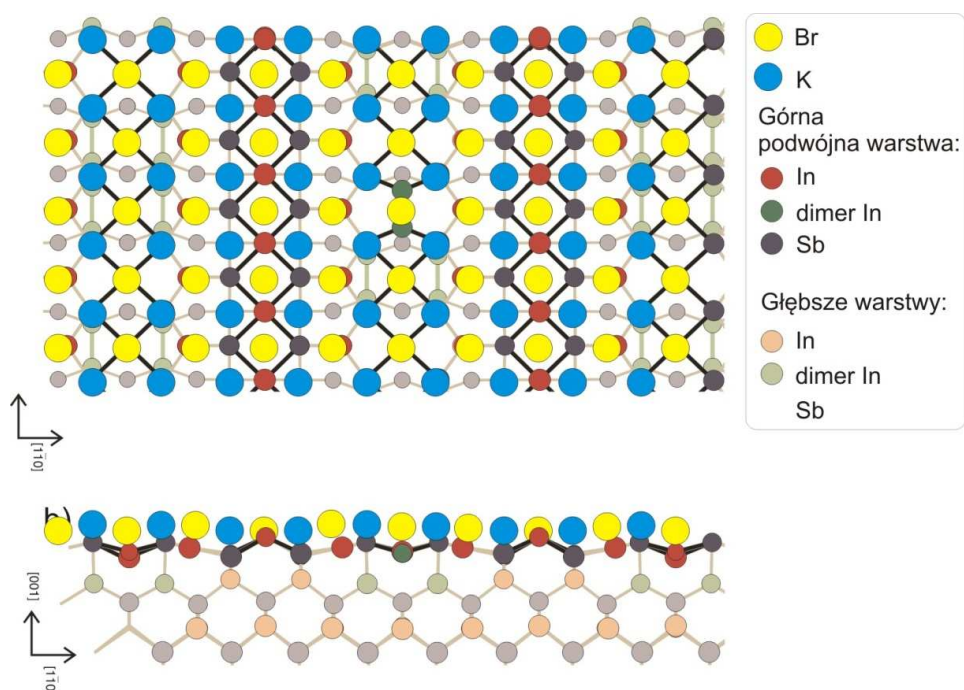
Rys. 4.6 Pojedyncza monowarstwa KBr/InSb(001) $c(8 \times 2)$. a) -3V, 2.5pA 16nm x 9nm b) -4V, 25pA, 15nm x 8.5nm;

Obserwacja pojedynczej warstwy przy odsłoniętym częściowo podłożu pozwoliła określić, że ciemniejszy rząd warstwy KBr znajduje się nad rzędem In1 podłoża. Co więcej, analiza krawędzi wyspy (np. na Rys. 4.7) pozwoliła stwierdzić, że jasne kropki odpowiadają pozycjom In2, In3, In4, In5. Natomiast jasne kropki na ciemniejszym modulowanym rzędzie znajdują się pomiędzy pozycjami atomów In1.



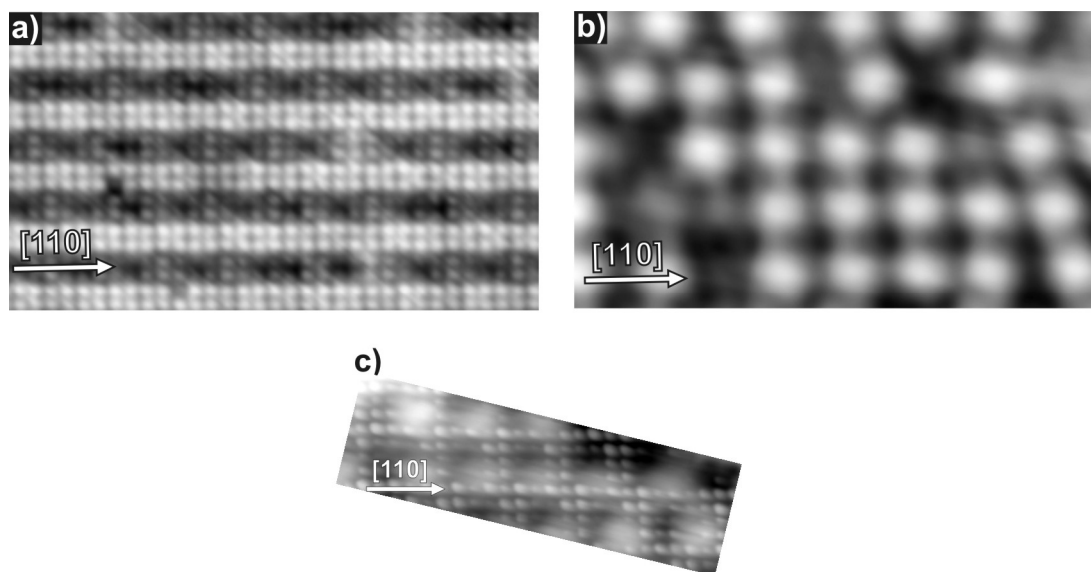
Rys. 4.7 Przejścia między kolejnymi warstwami KBr na InSb(001) a) między podłożem, 1ą warstwą i 2gą (-2.5V, 20pA, 15nm x 10nm); b) między drugą a trzecią (-3V, 100pA, 15nm x 10nm)

Analiza obrazów STM z warstwą KBr o różnej grubości pokazuje, że dla kolejnej warstwy jasne kropki znajdują się pomiędzy liniami wyznaczonymi przez jasne kropki z niższej warstwy. Oznacza to, że odpowiadają one pozycjom jonów warstwy, a nie podłoża, w dodatku tego samego typu. We wcześniejszych pracach dotyczących adsorpcji halogenków metali alkalicznych na półprzewodnikach $A^{III}B^V$ stwierdzono powstawanie wiązań głównie między anionami soli a jonami z grupy III [95; 96]. Można zatem postawić tezę, że obrazowane tutaj jony to Br^- , co potwierdza wcześniejszą hipotezę dotyczącą położenia atomów postawioną przez J. J. Kołodzieja [94]. Według niej atomy pierwszej warstwy bromku potasu na antymonku indu powinny układać się jak na rysunku Rys. 4.8.



Rys. 4.8. Struktura atomowa monowarstwy KBr/InSb(001) c(8x2) [por. 93].

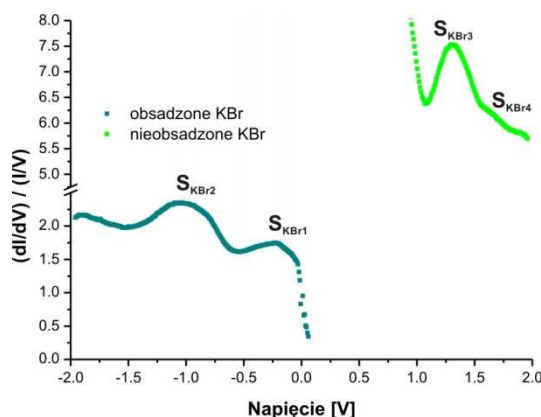
W obrazach stanów pełnych podwójnej warstwy KBr/InSb zaobserwowano występowanie na przemian rzędów jaśniejszych i ciemniejszych. Te ostatnie znajdują się symetrycznie nad rzędem In1 i są modulowane z okresem $x4$ – Rys. 4.7.b) oraz Rys. 4.9.a). Trzy warstwy KBr/InSb na obrazach stanów obsadzonych widoczne są jako potrójne jasne rzędy rozdzielone ciemniejszym modulowanym $x4$, który znajduje się dokładnie nad rzędem In1 – Rys. 4.7.b). Na poczwórnej warstwie obserwowano strukturę 1×1 (bez modulacji) [97].



Rys. 4.9 Obrazy podwójnej warstwy KBr na InSb: a) stany obsadzone (-2.5V, 20pA, 16nm x 9nm); b) stany puste (+2.25V, 10pA, 16nm x 9nm); c) atomowa rozdzielczość (+1.5V, 5pA, 8.5nm x 2.5nm).

Do tej pory zaprezentowano obrazy STM stanów obsadzonych, gdyż dla nich uzyskiwano wysoką – „atomową” rozdzielczość – Rys. 4.9.a). Dla napięć większych od +1.5V otrzymywano obrazy dużych (w skali atomowej) jasnych plam, prawie regularnie rozłożonych co 4 stałe sieci w obu kierunkach podłoża ([110] oraz [1-10]) – Rys. 4.9.b). Podobne obrazy uzyskano także dla grubszych warstw KBr. Obrazowanie stanów pustych z mniejszymi od +1.5V napięciami polaryzacji było utrudnione, prawdopodobnie ze względu na niską gęstość stanów w zakresie energii od 0eV do +1.5eV powyżej energii Fermiego. Sporadycznie było możliwe otrzymanie obrazu podwójnej warstwy atomowej przy napięciu +1.5V – Rys. 4.9.c). Widoczne na nim są kropki, tym razem o rozmiarach atomowych, w połączeniu z mglistymi obiektami występującymi z okresowością 4×4 . Kropki atomowe występują w rzędach równoległych do kierunku [110].

Na uwagę zasługuje kwestia modulacji obrazu o okresowości 4x4. Jednoczesna widoczność atomów powierzchni wraz z tą modulacją na Rys. 4.9.c) sugeruje jej elektronowe pochodzenie. Co więcej, obrazowano ten sam obszar podwójnej warstwy KBr i tam, gdzie były ciemniejsze obszary dla obrazów STM stanów pełnych, występowały maksima w obrazach stanów pustych. Oczywiście, nie wyklucza to modulacji wertykalnej położenia jonów warstwy, którą potwierdza także występowanie dodatkowych refleksów w obrazie LEED [97].

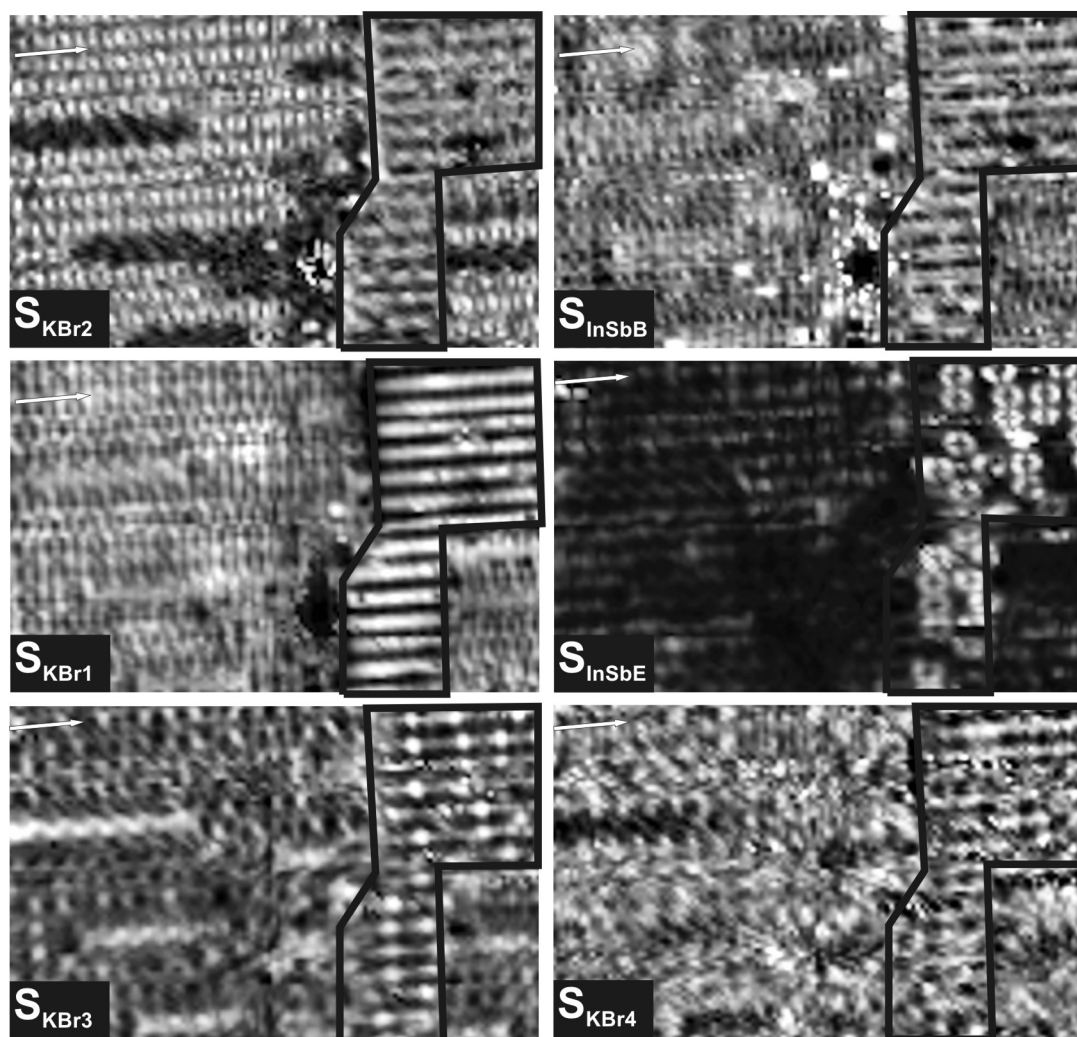


Rys. 4.10. Znormalizowana różniczkowa przewodność otrzymana ze spektroskopii tunelowej $I(V)$ nad monowarstwą KBr oraz odkrytym fragmentem InSb(001) c(8x2).

Zjawiska przestrzennej modulacji gęstości stanów wyjaśnić mogą wyniki badań spektroskopowych. Na Rys. 4.10 przedstawiono wykresy różniczkowej przewodności znormalizowanej całkowitą przewodnością w zależności od napięcia dla pojedynczej warstwy KBr. W gęstości stanów mierzonej nad monowarstwą bromku potasu można wyróżnić 4 maksima o energiach względem poziomu Fermiego: -0.23eV (S_{KBr1}), -1.00eV (S_{KBr2}), $+1.32\text{eV}$ (S_{KBr3}) oraz załamanie krzywej dla $+1.70\text{eV}$ (S_{KBr4}). Odpowiadające im dwuwymiarowe mapy gęstości stanów (nad tym samym obszarem) znajdują się na Rys. 4.11.

Zamieszczone obrazy gęstości stanów pokazują różnicę między podłożem a obszarem pokrytym monowarstwą KBr. Różnice te występują dla energii odpowiadających stanom zaznaczonym na wcześniejszym wykresie – Rys. 4.10. Dla porównania dołączono mapy stanów o energiach odpowiadającym stanom czystej powierzchni InSb(001) c(8x2). Dla energii -670meV kontrast warstwy w zasadzie nie różni się od otrzymanego dla odsłoniętego InSb. Oznacza to, że przy tej energii po naniesieniu KBr nie pojawiły się nowe stany. Interesująca jest także analiza mapy

odpowiadającej dimerom In2d (stan S_{InSbE}): choć spod warstwy KBr widać rząd In1, to stanów In2d nie można zaobserwować. Fakt ten można wyjaśnić, zakładając dysocjację dimerów albo wysycenie wiązań związanych z dimerami In2d. Widać też słabą zmianę jasności na rzędach In2 dla odstłoniętego InSb w mapach stanu S_{InSbB} . Analogicznej sytuacji nie zaobserwowano przy obrazowaniu interfejsu.



Rys. 4.11 Mapy (40nm x 25nm) dI/dV dla układu KBr/InSb(001) c(8x2) przedstawiające powierzchniowy rozkład stanów o energiach: $-1.00\text{eV} - S_{\text{KBr2}}$, $-0.67\text{eV} - S_{\text{InSbB}}$, $-0.23\text{eV} - S_{\text{KBr1}}$, $+0.75\text{eV} - S_{\text{InSbE}}$, $+1.32\text{eV} - S_{\text{KBr3}}$ oraz dla $+1.70\text{eV} - S_{\text{KBr4}}$. Czarną zamkniętą linią zaznaczono fragment powierzchni InSb nie pokryty warstwą KBr. Strzałki wskazują na położenie rzędów In1.

Obraz stanów S_{KBr2} cechuje się dominującymi rzędami jasnych obiektów rozdzielonymi ciemniejszymi, trzy razy węższymi pasmami. Na jaśniejszych rzędach obecna jest modulacja x2. Ciemniejsze pasmo położone jest nad węzłami sieci In1 i występuje na nim modulacja o średniej długości równej 3.57 długości komórki bazowej niezrekonstruowanej powierzchni InSb. Modulację tę należy powiązać z występowaniem częściowego obsadzenia pozycji In1 struktury podłoża. Porównując

istotne cechy rozkładu przestrzennego stanu S_{KBr2} z obrazami stanów obsadzonych, wnioskować można, że ma on decydujący wpływ na wzory w obrazach STM rejestrowanych przy napięciach mniejszych od -1V.

W obrazie stanu S_{KBr1} też widać modulację, jednak jest ona w przeciwnej fazie niż dla S_{KBr2} – z mapy pierwszego drugiego można uzyskać przez inwersję obrazu. Stan ten energetycznie jest zlokalizowany w zasadzie w tym samym miejscu, co stan S_A dla czystego InSb i podobnie jak dla InSb można go powiązać z podsicią antymonową.

Na mapach STM stanów nieobsadzonych, dla energii +1.32V widoczna jest struktura przestrzenna stanów S_{KBr3} monowarstwy. Stany te zlokalizowane są nad rzędami In2 i In3, Sb6 z okresowością $\times 2$ (liczoną względem komórki bazowej podłoża) w kierunku [110]. Występują też nad rzędami In1, gdzie modulowane są z okresowością między $\times 3$ a $\times 4$, w zależności od rzędu. Jednocześnie dla odsłoniętego InSb widoczne są rzędy In2/In3 z okresowością, która została powiązana z występowaniem dimerów In2d. Stan S_{KBr4} jest zmapowany ze słabszą rozdzielczością, ale dalej na KBr widziany jest podobnie jak dla S_{KBr3} , podczas gdy na odsłoniętej części InSb w obrazie dominują rzędy In1 ze stanem S_F .

Występowanie czterokrotnej okresowości po naniesieniu kolejnej warstwy można wyjaśnić poprzez jej dopasowanie się do interfejsu. Jeśli pierwsza jest modulowana poprzez strukturę podłoża InSb (przez częściowe obsadzenie w rzędzie In1), kolejne będą modulowane podobnie (zostało to potwierdzone przez badania metodą dyfrakcji elektronów niskiej energii [97]). Jednak, ze względu na silną jonowość składników atomowych tej warstwy, pojawia się też modulacja struktury elektronowej. Jasne, rozmyte obiekty obserwowane na mapach stanów pustych oraz wspomnianą wcześniej modulację w przeciw-fazie kontrastu w obrazach stanów pełnych można wyjaśnić lokalizacją ładunku interfejsu.

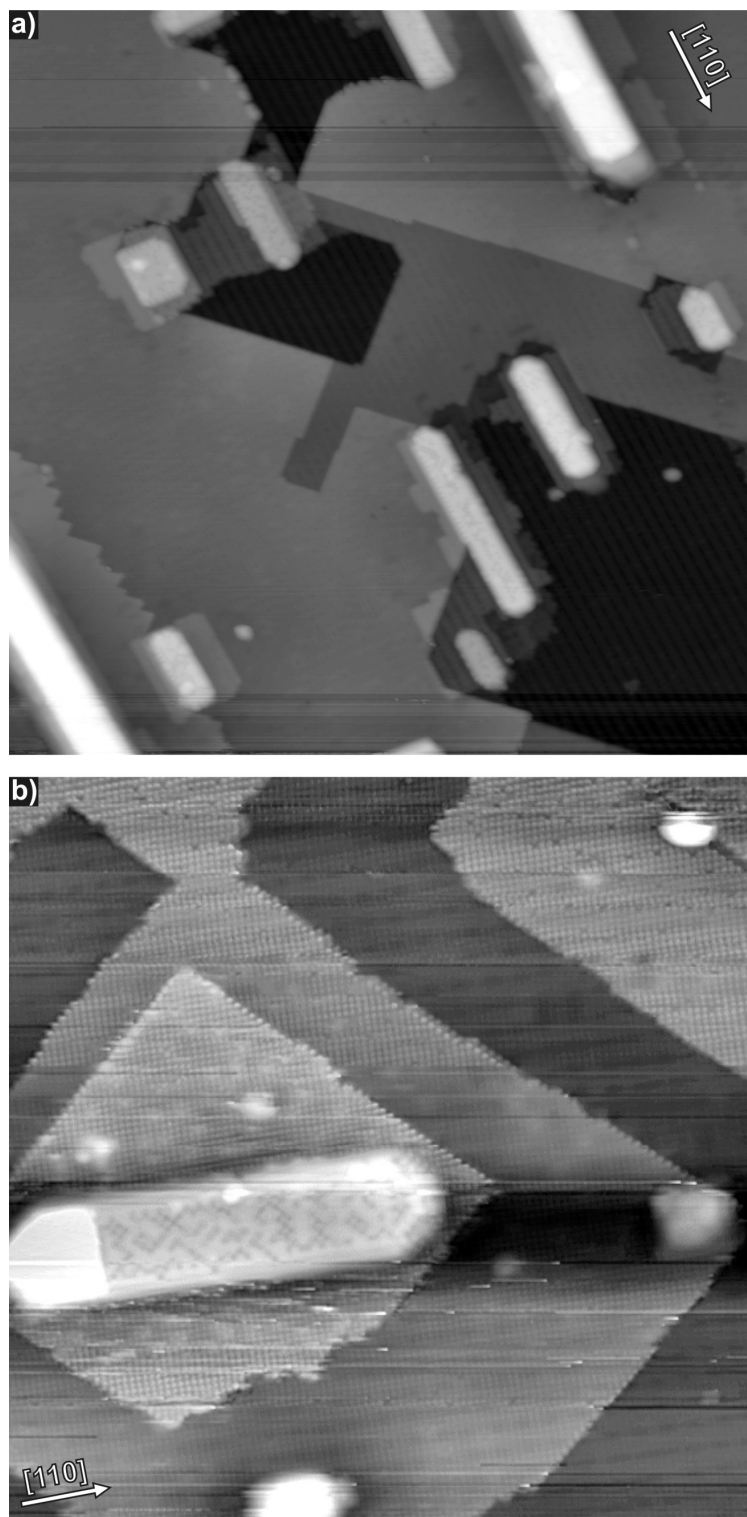
4.3 Podsumowanie

W tym rozdziale przedstawiono metodę wytworzenia oraz charakteryzację przewodzących struktur o rozmiarach nanometrycznych wraz z cienką warstwą izolatora. Wyspy są zbudowane ze stopu złota z indem. Nanostruktury mają charakter metaliczny, jednak, ze względu na ich rozmiary, posiadają także cechy kwantowe.

Za pomocą epitaksji warstw bromku potasu na InSb(001) $c(8 \times 2)$ uzyskano warstwy, których topografia (położenie jonów) określona jest przez częściowe obsadzenie atomów In1. Zaobserwowano lokalizację obsadzonych stanów elektronowych interfejsu, powstałych przez związanie się jonów bromu z powierzchniowymi atomami indu. Okresowość obserwowanych wzorów STM warstw KBr/InSb jest skutkiem 57% obsadzenia pozycji In1.

Na zakończenie tej części przedstawiono na Rys. 4.12 układ, którego elementy zostały w tym rozdziale scharakteryzowane. Obrazy te pokazują, że możliwe było obrazowanie ostrzem STM nawet do pięciu warstw atomowych bromku potasu. Jednak konieczne w tym celu było użycie dużych napięć polaryzacji i małych prądów tunelowych. Zdarzało się, że podczas skanowania powierzchnia nie była stabilna w polu elektrycznym ostrza, co jest widoczne na Rys. 4.12.b). W jego prawym górnym rogu widoczne są wakancje w trzeciej monowarstwie KBr, spowodowane lokalną desorpcją jonów przez tunelujące elektrony.

Dla zastosowań tego układu podkreślić należy izolujący charakter warstwy KBr/InSb – naniesienie kolejnych warstw KBr nie generowało nowych stanów, a obserwowane stany interfejsu występowały w obszarze przerwy wzbronionej izolatora, pomiędzy maksimum pasma walencyjnego a minimum pasma przewodnictwa KBr [98]. Możliwość obrazowania kolejnych warstw KBr/InSb wynikała z obniżania przez nie lokalnej bariery potencjału, co zostało potwierdzone z wykorzystaniem kelwinowskiej mikroskopii sił atomowych [94].



Rys. 4.12 Metaliczne wyspy otoczone cienką warstwą izolatora: a) widoczne warstwy od pojedynczej do poczwórnej(-2.5V, 10 pA, 125nm x 125nm) b) warstwy od 3-5 (-4V, 3pA, 50nm x 50nm)

5 Właściwości molekuł PTCDA osadzonych na cienkiej warstwie KBr oraz podłączonych do nanoelektrody

Ewentualna aplikacja pojedynczych molekuł w elektronice będzie wymagała opracowania metod ich izolacji od otoczenia przy jednoczesnym, kontrolowanym na poziomie atomowym, połączeniu jej z makroświatem. Niedawne badania pokazały, że użycie cienkiej warstwy izolatora na podłożu metalicznym pozwala na obserwację orbitali molekularnych pojedynczej molekuly osadzonej na takiej powierzchni [99-101]. Jednak sam fakt ich obserwacji za pomocą mikroskopu STM oznacza, że molekuła, choć nie przez bezpośredni kontakt elektryczny, była sprzężona z podłożem metalicznym.

O ile można sobie wyobrazić molekularny układ elektroniczny, w którym pełna separacja elektryczna nie jest konieczna, o tyle izolacja chemiczna molekuly od podłoża wydaje się nieunikniona. Badania nad separacją chemiczną molekuł były już wcześniej przeprowadzane także dla PTCDA na powierzchni GaAs(001). Pasywacja powierzchni np. atomami siarki redukowała oddziaływanie podłoża-molekuly, umożliwiając tym samym ich samoorganizację. Obecność niewysyconych wiązań na powierzchni powodowała adsorpcję molekuł w miejscach, gdzie zostały naparowane [102].

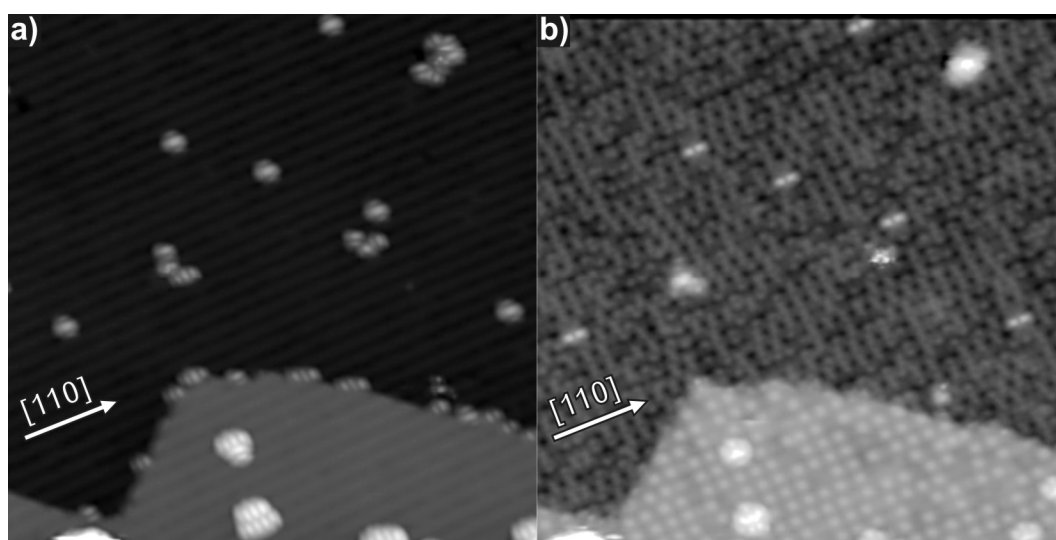
Zastosowanie izolatora do pasywacji półprzewodnika dyskutowano na przykładzie CaF_2 oraz CaF_1 na powierzchni wycinalnej krzemu Si(111) [103]. Z wykorzystaniem tego układu pokazano, że na zachowanie adsorbowanych molekuł wpływ ma także szerokość przerwy wzbronionej izolującej warstwy [103].

W tym rozdziale zostaną przedstawione rezultaty przeprowadzonych badań właściwości molekuly na cienkiej warstwie KBr. Dyskutowana także będzie możliwość wytworzenia kontaktu molekula-świat zewnętrzny na przykładzie molekuł PTCDA leżących na cienkiej warstwie KBr/InSb przy krawędzi wysp, które wytworzono przez epitaksję złota.

5.1 Adsorpcja molekuł PTCDA na warstwie KBr

Napylenie niewielkiej ilości molekuł PTCDA (2% ML) na powierzchnię InSb pokrytą cienką warstwą KBr skutkowało pojawieniem się w obrazach STM jasnych struktur – Rys. 5.1. Gęstość powierzchniowa zaadsorbowanych molekuł nie zależała od grubości warstwy izolującej. Zaobserwowano, że około połowa molekuł,

unieruchomiona była przy krawędziach KBr. Pozostała część leżała na tarasach z dala od krawędzi, z tym że na pojedynczej warstwie występowały pojedyncze molekuły, ich pary, rzadko kilka zgrupowanych molekuł, podczas gdy na grubszych warstwach KBr obserwowano tylko aglomeraty składające się z większej ilości molekuł (najczęściej co najmniej trzech). Taka obserwacja sugeruje, że molekuły po naparowaniu dyfundują po warstwie KBr i adsorbują głównie przy krawędziach tarasów lub też na defektach warstwy. Przy czym, na pojedynczej warstwie KBr na InSb dominuje oddziaływanie molekuła-podłoże, natomiast na grubszych warstwach w procesie formowaniu grup molekularnych istotniejsza jest interakcja między molekułami.

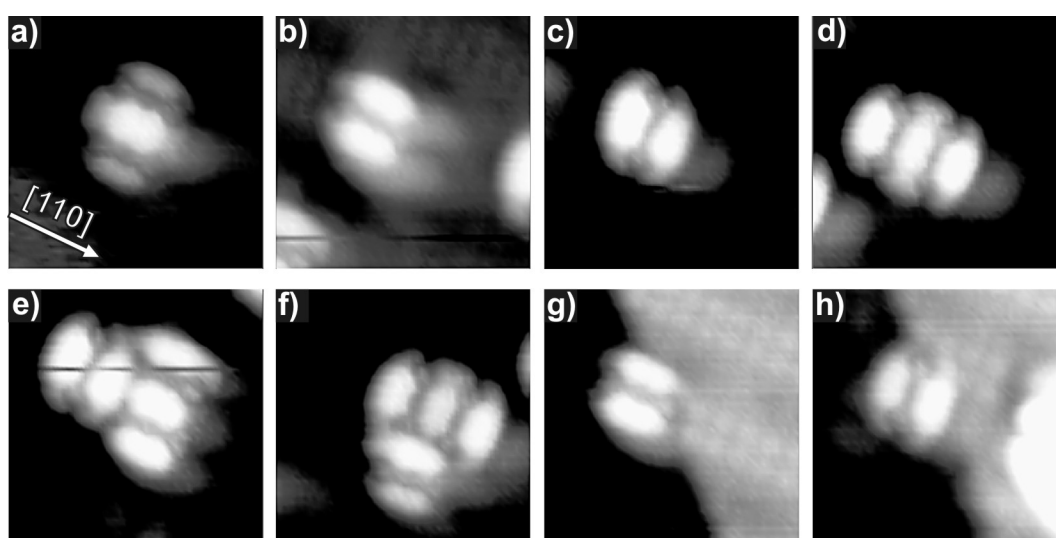


Rys. 5.1 Obrazy STM tego samego fragmentu powierzchni KBr/InSb po naparowaniu molekuł PTCDA (66nm x 66nm, 6pA): a) obraz stanów obsadzonych (-2.3V); b) obraz stanów pustych (+2.3V).

Takie zachowanie molekuł PTCDA jest odmienne od obserwowanego na powierzchniach kryształów metali ziem alkalicznych. Molekuły po naparowaniu na te powierzchnie organizowały się w strukturę jodełkową, podobną do występującej na płaszczyznach (102) kryształu molekularnego PTCDA [104-106]. Natomiast zachowanie podobne do raportowanego tutaj obserwowano na cienkiej warstwie KBr/Ag(111). Molekuły PTCDA na monowarstwie KBr tworzyły klastera liczniejsze i mniejsze niż na podwójnej warstwie [107].

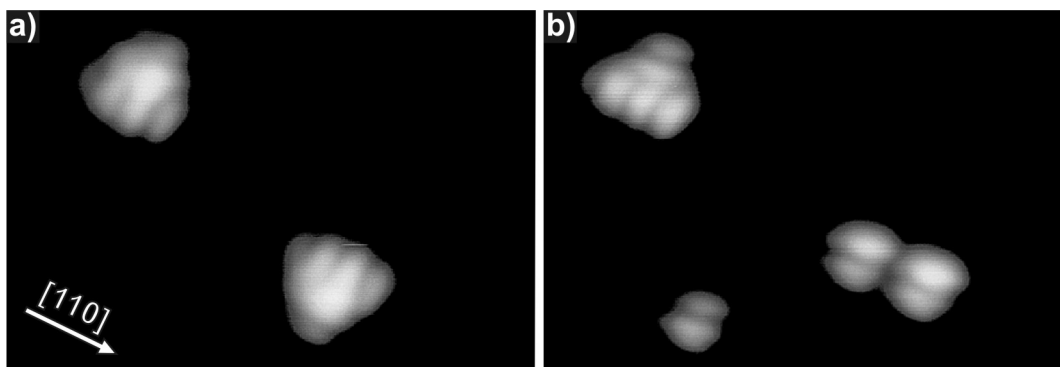
Jak wspomniano, przy 2% pokryciu molekułami PTCDA pojedynczej warstwy KBr/InSb, występowały na niej niewielkie aglomeraty molekuł. Na Rys. 5.2 przedstawiono typowe układy molekuł pośrodku pojedynczej warstwy [98]. Najczęściej (prawie w 50% przypadków) obserwowano układ dwóch sąsiadujących molekuł

równoległych dłuższą osią do kierunku $[110]$ podłoża InSb – Rys. 5.2.a). Drugą, co do częstości (24% przypadków), obserwowaną konformacją była pojedyncza molekula też równoległa do kierunku $[110]$ – Rys. 5.2.b). Zatem orientacja molekuł w kierunku $[110]$, w którym biegną rzędy In1 podłoża, jest preferowana. Rzadziej obserwowano pojedynczą molekulę PTCDA położoną prostopadle do kierunku $[110]$ – Rys. 5.2.c), jak też układ dwóch sąsiadujących molekuł podobnie ułożonych – Rys. 5.2.d). Podobnie dla T-kształtnego układu trzech molekuł orientacja z Rys. 5.2.e) była widziana częściej niż ułożenie przedstawione na Rys. 5.2.f). Znaczna część molekuł adsorbowała przy krawędzi drugiej warstwy KBr – Rys. 5.2.g i h) [98].



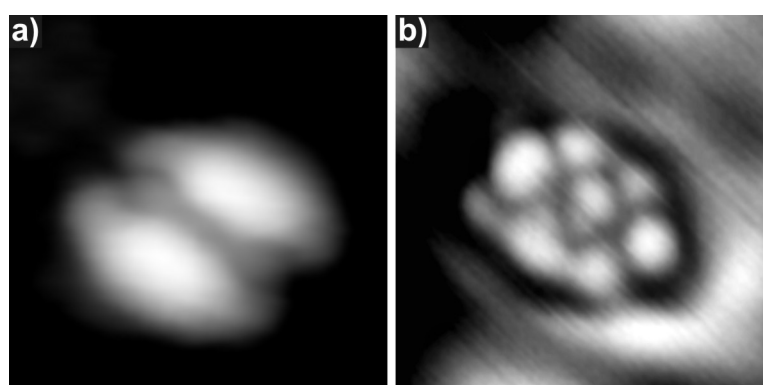
Rys. 5.2. Obserwowane na pojedynczej warstwie KBr/InSb(001) układy molekuł PTCDA. (-2.3V, 6pA).

Powyższa interpretacja obrazów STM molekuł na pojedynczej warstwie KBr/InSb oparta była na analizie obrazów aglomeratów na podwójnej warstwie. Rys. 5.3.a) przedstawia dwie grupy molekuł. Podczas obrazowania tych grup, na chwilę zmieniono napięcie polaryzacji na +1V. Spowodowało to modyfikację ułożenia molekuł – Rys. 5.3.b). Na skutek tej modyfikacji prawa grupa molekuł została rozbita i zamiast niej widoczne są trzy obiekty składające się z dwóch płatów każdy. Rozmiar tych obiektów odpowiada rozmiarowi pojedynczej molekuly PTCDA. Zatem T-kształtny obiekt składa się z trzech molekuł [98].



Rys. 5.3 Ułożenie molekuł na podwójnej warstwie KBr/InSb: a) dwie formacje T-kształtne; b) ten sam obszar po modyfikacji ostrzem (-2.3V, 6pA, 19nm x 13nm).

Analiza wysokorozdzielczych obrazów STM dla ujemnych napięć polaryzacji zawierających obiekty składające się z dwóch płatów, prowadzi do wniosku, że kształt tych obiektów jest podobny do kształtu najwyżej obsadzonego orbitalu molekularnego – Rys. 5.4.a) oraz por. z Rys. 1.2. Dodatkowo, w obrazie molekuły, pomiędzy jasnymi płatami pochodzącymi od orbitalu HOMO, widoczna jest szara struktura. Jej pochodzenie można by wyjaśnić, zakładając wkład do prądu tunelujących elektronów nie tylko orbitalu HOMO, ale też grupy orbitali HOMO-1 (por. 1.1). A zatem obserwowane obiekty to molekuły PTCDAs, obrazowane przy ujemnych napięciach polaryzacji w ten sposób, że obserwowane jasne płaty znajdują się symetrycznie względem dłuższej osi nad bokami trzonu perylenowego z atomami wodoru.



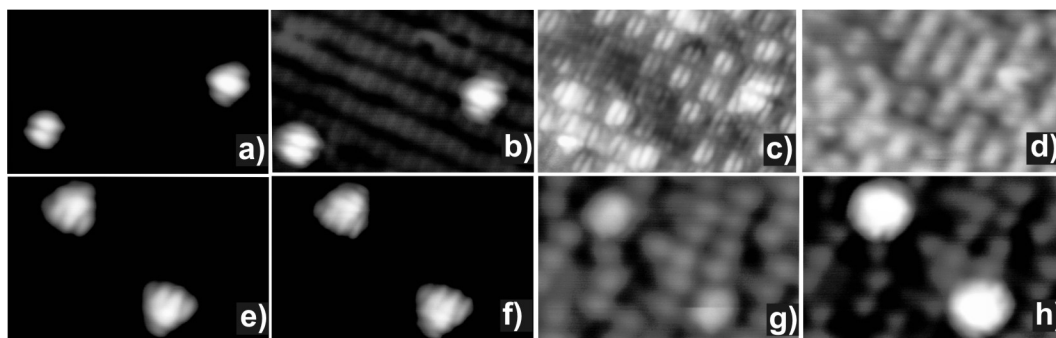
Rys. 5.4. Wysokorozdzielcze obrazy STM molekuły PTCDAs na podwójnej warstwie KBr/InSb: a) -1.5V, 65pA, 3nm x 3nm; b) 2.5V, 5pA, 3nm x 3nm.

Na Rys. 5.4.b) zamieszczono obraz STM molekuły obrazowanej przy dodatniej polaryzacji próbki względem ostrza. W obrazie stanów pustych skanowanej molekuły można wyróżnić 7 kropek, które tworzą układ o tej samej symetrii, co trzon perylenowy PTCDAs. Układają się one we wzór podobny do orbitalu LUMO – por. Rys.

1.2, ale z mniejszą rozdzielczością niż np. obrazy molekuł PTCDA na samym InSb(001) – por. Rys. 3.2.

Obrazowanie orbitalu LUMO przy dodatnich napięciach polaryzacji oraz orbitalu HOMO przy ujemnych oznacza, że orbitale te, podobnie jak dla swobodnej molekuly, są niezapełnione (LUMO) i zapełnione (HOMO). Na tej podstawie wnioskować można, że molekula PTCDA na KBr/InSb jest obojętna elektrycznie – nie występuje transfer ładunku z podłoża, w odróżnieniu od układu PTCDA/InSb.

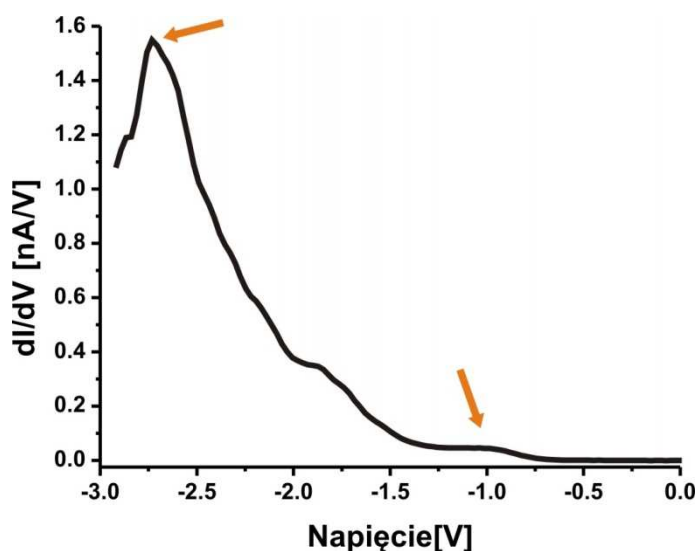
W celu określenia struktury elektronowej molekuly PTCDA wykonano serię pomiarów STM układu PTCDA/KBr/InSb przy różnych napięciach polaryzacji – Rys. 5.5. Molekuly na warstwie podwójnej, jak i pojedynczej, widoczne były jako składające się z dwóch płatów w obrazach stanów pełnych wykonanych przy napięciach w zakresie od -3.2V do -1V. Dla ujemnych napięć polaryzacji większych od -1V oraz podczas obrazowania stanów pustych, w większości przypadków, nie otrzymano submolekularnej rozdzielczości. Co więcej, na pojedynczej warstwie KBr/InSb w obrazie STM widoczny był tylko wzór pochodzący od interfejsu KBr/InSb – c) i d). Natomiast rejestracja molekuł na podwójnej warstwie KBr/InSb w obrazie STM możliwa była dla napięć większych od +1.5V.



Rys. 5.5. Obrazy STM z molekuł na pojedynczej – a) - d), podwójnej e) - f)warstwie KBr/InSb(001). Obrazy przedstawiają fragmenty powierzchni o rozmiarze 17nm x 10.7nm skanowane z prądem tunelowania 6pA i następującymi napięciami polaryzacji: a) -2.3V; b) -1V; c) +0.75V; d) 2.3V; e) -3.2V; f) -1.5V; g) +1.5V; h) 2.4V.

Wyniki spektroskopii tunelowej wykonanej nad molekulą na monowarstwie KBr – Rys. 5.6, wskazują na występowanie w molekule stanów elektronowych około 1.0eV oraz 2.7eV poniżej energii Fermiego podłoża – w zależności różniczkowej konduktrancji od napięcia występuje ramię dla napięcia polaryzacji -0.9V oraz maksimum dla napięcia -2.7V, co na Rys. 5.6 wskazano strzałkami. Różnica energii pomiędzy tymi stanami wynosi 1.7eV, co jest bliskie obserwowanej eksperymentalnie różnicy energii 1.5eV

kolejnych orbitali obsadzonych HOMO-1 – HOMO molekuly PTCDA w stanie gazowym [38]. Widoczne niewielkie „wybrzuszenie” wokół napięcia -1.8V było obserwowane także na podłożu, więc albo jest ono związane z występowaniem stanu na powierzchni, albo z niejednorodnością gęstości stanów ostrza. Uwzględniając wyniki zaprezentowane na Rys. 5.5 oraz możliwość obrazowania orbitalu LUMO molekuly przy napięciu $+2.5\text{V}$, można wysnuć wniosek, że przerwa HOMO-LUMO zaadsorbowanej molekuly na pojedynczej warstwie KBr/InSb jest większa od 3 eV , a dla molekuly na podwójnej warstwie izolującej wynosi ok. 3 eV . Wynik ten jest sensowny fizycznie, skoro optyczna przerwa wynosi 2.75 eV , a odległość HOMO-LUMO jest szacowana na 4.7 eV dla swobodnej molekuly [38].



Rys. 5.6. Spektroskopia tunelowa molekuly PTCDA na warstwie KBr/InSb(001). Na pionowej osi zastosowano skalę logarytmiczną. Strzałki wskazują na punkty wykresu oddające występowanie stanów elektronowych molekuly.

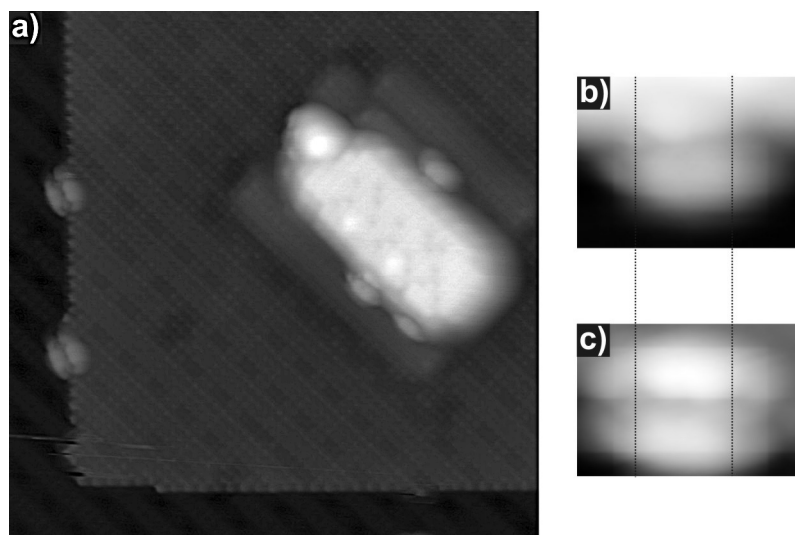
Podsumowując, dyskutowane w tej części wyniki wskazują na mobilność molekuł PTCDA naparowywanych na warstwę KBr/InSb. Uzyskana wysoka rozdzielczość obrazów STM wraz z wynikami spektroskopii tunelowej zadsorbowanych molekuł umożliwiły określenie energii wiązania orbitalu PTCDA odpowiadającego HOMO swobodnej molekuly. Znajduje się on ok. 1 eV poniżej energii Fermiego. Ten fakt oraz możliwość obserwacji kształtu podobnego do orbitalu LUMO podczas obrazowania stanów nieobsadzonych uprawniają do postawienia hipotezy o elektrycznej obojętności molekuly PTCDA na warstwie KBr/InSb – inaczej niż w przypadku PTCDA na samym podłożu InSb(001) $c(8 \times 2)$.

5.2 Badania molekuł zaadsorbowanych przy nanoelektrodzie

Na skutek mobilności PTCD A na cienkich warstwach bromku potasu, molekuły te adsorbowały nie tylko przy krawędziach kolejnych warstw KBr, ale też przy metalicznych wyspach Rys. 5.7.

Choć samo wytworzenie takiego układu (molekuła na izolatorze przy elektrodzie) było skomplikowane eksperymentalnie, to prawdziwą trudność napotkano przy pomiarach gotowego układu. Wspomniana wcześniej niestabilność samej warstwy izolującej w polu ostrza wraz z mobilnością molekuł pod nim sprawiła, że bardzo często podczas skanowania, czy też spektroskopii następowała modyfikacja skanującej sondy oraz badanego układu. Często prowadziło to do powstawania wielokrotnej końcówki ostrza. Ze względu na wysokość nanoelektrod względem warstwy KBr, do pomiarów molekuł PTCD A w pobliżu wysp konieczne było stabilne i pojedyncze ostrze na długości 1-2nm. W przypadku płaskich powierzchni, jak np. PTCD A/KBr/InSb czy czystych powierzchni wystarczyło, by na mikroostrzu tylko jedno nanoostrze było dłuższe od pozostałych o 1Å. O ile nad powierzchnią InSb możliwe było odczyszczenie końcówki ostrza, np. poprzez podanie impulsów napięcia, to na cienkiej warstwie izolatora taka procedura nie przynosiła pożądanych rezultatów.

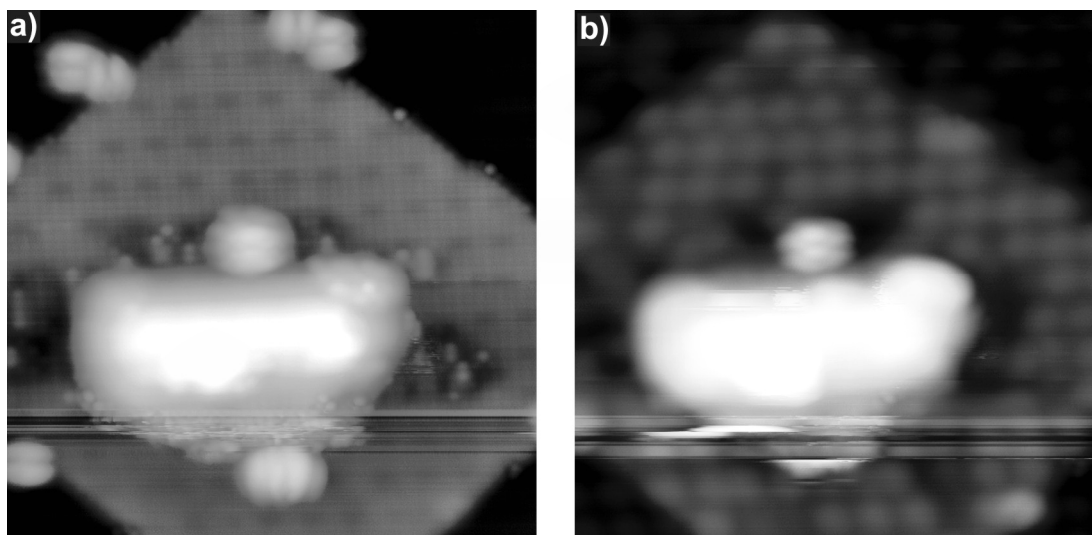
Mimo zaistniałych trudności, udało się przynajmniej w części scharakteryzować spreparowany układ.



Rys. 5.7 Molekuły PTCD A na warstwie KBr przy metalicznej nanostrukturze oraz przy krawędzi warstwy KBr. a) obraz STM fragmentu powierzchni 27nm x 27nm, -3V, 10pA; powiększone obok obszary o rozmiarze 3nm x 2nm przedstawiają molekułę PTCD A przy wyspie metalicznej b) i przy krawędzi tarasu KBr c).

Molekuły PTCDA przy krawędziach wysp najczęściej były zorientowane dłuższą osią w kierunku [110]. Rys. 5.7.a) przedstawia układ powstały po naniesieniu niewielkiej ilości (rzędu jednego procenta pełnego pokrycia) molekuł PTCDA. Rys. 5.7.b) i c) przedstawiają molekuły przy krawędzi wyspy oraz na uskoku warstwy KBr. Ze względu na obecność tarasu InSb wokół wyspy, obie molekuły leżą na podwójnej warstwie KBr. Obie kształtem podobne są do orbitalu HOMO swobodnej cząsteczki, z tym że dla molekuły przy wyspie Rys. 5.7.b) widoczny jest tylko jeden płąt.

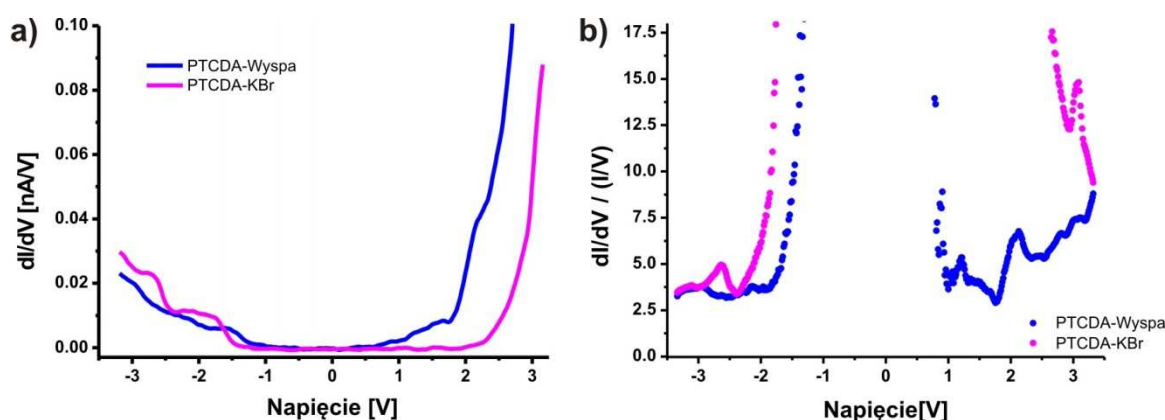
Mimo podobieństw molekuł pozostających i nie pozostających w kontakcie z elektrodą w obrazie stanów obsadzonych, inaczej są one obrazowane w obrazie stanów nieobsadzonych. Rys. 5.8 przedstawia ten sam obszar układu PTCDA/KBr/Au/InSb zobrazony przy różnych polaryzacjach. Zaobserwowano „znikanie” molekuł nie będących w pobliżu wyspy, dla dodatnich napięć polaryzacji (stany nieobsadzone). W górnej części Rys. 5.8.a) molekuły leżą na podwójnej warstwie KBr, podczas gdy leżące równoległe obok siebie dwie molekuły w dolnej części znajdują się na potrójnej warstwie KBr, podobnie jak i molekuła w centrum obrazu STM. Zmiana polaryzacji sprawia, że widoczna pozostała tylko molekuła leżąca przy wyspie.



Rys. 5.8 Obraz STM molekuł PTCDA na powierzchni układu KBr/Au/InSb przy przeciwnych polaryzacjach: a) -2V, 5pA b) +2V, 5pA. Rozmiar skanowanych obszarów 25nm x 25 nm

Obserwacje te wskazują na większą dla molekuł przy krawędziach nanoelektrod wycalkowaną gęstość stanów aktywnych w procesie tunelowania przy dodatnim napięciu polaryzacji. Oznacza to, że molekuły na warstwie KBr znajdują się w innym stanie elektronowym niż molekuła skontaktowana z wyspą.

Powyższą dyskusję należy uzupełnić omówieniem badań spektroskopowych. Rys. 5.9 przedstawia wykresy zależności przewodności złącza tunelowego nad molekułą PTCDA na warstwie KBr/InSb skontaktowaną i nieskontaktowaną z metaliczną wyspą. Zaprezentowane krzywe otrzymano z przetworzenia kilkunastu krzywych $I(V)$. Ze względu na ryzyko niestabilności układu igła mikroskopu-powierzchnia w silnym polu elektrycznym, pomiary zostały wykonane przy zadanym niskim prądzie (10pA) podczas skanowania z napięciem -2V. Spowodowało to, że w pomiarach nastąpiło sztuczne poszerzenie przerw energetycznych, gdyż prąd tunelowy dla małych napięć był mniejszy niż minimalny prąd przedwzmacniacza. Pomimo tak trudnych warunków eksperymentalnych, udało się stwierdzić kilka faktów.



Rys. 5.9 Spektroskopia tunelowa wykonana nad molekułą PTCDA na warstwie KBr/InSb (kolor różowy) oraz molekułą skontaktowaną do metalicznej wyspy Au/InSb (kolor niebieski): a) zależność przewodności różniczkowej od napięcia; b) znormalizowane przewodnictwo różniczkowe w zależności od napięcia.

Dla nieskontaktowanej do metalicznej wyspy molekuły PTCDA zaobserwowano, dla napięcia -2.6V, ramię na wykresie dI/dV oraz maksimum na wykresie znormalizowanej przewodności. Jest to zgodne z wcześniej prezentowanymi wynikami spektroskopii dla PTCDA na warstwie KBr/InSb, zatem można zidentyfikować tę cechę jako przejaw grupy orbitali HOMO-1 molekuły. W zakresie napięć polaryzacji od -1V do +2V prąd tunelowy nad nieskontaktowaną molekułą był niemierzalny, co też jest zgodne z wcześniej diskutowanymi wynikami. Dodatkowo w zależności znormalizowanej konduktancji od napięcia można stwierdzić obecność maksimum dla wartości napięcia +3.1V. Zakładając, że wcześniejsze rozważania są słuszne i ok. 2eV powyżej poziomu Fermiego znajduje się orbital molekuły PTCDA na warstwie KBr/InSb odpowiadający orbitalowi LUMO swobodnej molekuły, wnioskować można, że 3.1eV

powyżej poziomu Fermiego podłoża znajduje się stan elektronowy odpowiadający orbitalom LUMO+1/2 swobodnej molekuly.

Z pomiarów dla molekuly PTCDA skontaktowanej do metalicznej wyspy, wynika, że ma ona inną strukturę elektronową. Konduktancja różniczkowa złącza tunelowego nad skontaktowaną molekulą jest na poziomie szumu w zakresie napięć polaryzacji od -0.8V do +0.6V. Dla napięć polaryzacji +1.2V oraz +2.1V obserwuje się maksimum w zależności znormalizowanej przewodności od napięcia – Rys. 5.9.b). Zatem, skontaktowana molekula posiada stany elektronowe położone 1.2eV i 2.1eV powyżej poziomu Fermiego podłoża. Pierwszy to stan odpowiadający orbitalowi LUMO swobodnej molekuly PTCDA, a drugi -odpowiadający LUMO+1/2 swobodnej molekuly.

Powyższa analiza pozwala postawić wniosek, że skontaktowanie molekuly PTCDA na warstwie KBr/InSb z metaliczną wyspą Au/InSb powoduje obniżenie energii orbitali niezapełnionych o ok. 1eV. Co do orbitali zapełnionych, możliwość mierzenia prądów tunelowych dla napięć polaryzacji niższych od -0.8V wskazuje, że najwyżej obsadzony orbital skontaktowanej molekuly jest podobnie położony w przestrzeni energii, jak w przypadku molekuly nieskontaktowanej.

5.3 Podsumowanie

W pierwszej części rozdziału przedstawiono wyniki badań mikroskopią STM oraz spektroskopią STS molekul PTCDA na cienkiej warstwie KBr/InSb(001) c(8x2). Generalnie molekuly na warstwie KBr z łatwością dyfundują i w większości przypadków są pułapkowane przez krawędzie warstw atomowych KBr. Na monowarstwie KBr zaobserwowano pojedyncze molekuly pośrodku tarasów. Aglomeraty dwóch lub więcej molekul występowały na monowarstwie oraz na grubszych warstwach bromku potasu.

W obrazach STM molekul dla ujemnych napięć polaryzacji dominował kształt podobny do orbitalu HOMO swobodnej molekuly, co pozwala stwierdzić, że pojedyncza monowarstwa KBr odseparowuje molekulę od InSb tak, że jest ona obojętna elektrycznie. Możliwe też było obrazowanie molekul przy dodatnich napięciach polaryzacji, co czasami pozwalało na zobaczenie wzorów podobnych kształtem do orbitalu LUMO. Orbital HOMO molekuly osadzonej na warstwie KBr

znajduje się 1eV poniżej poziomu Fermiego podłoża, a odległość orbitali HOMO i LUMO leżących na warstwie KBr molekuly wynosi około 3eV.

Po naniesieniu na układ KBr/Au/InSb molekuly PTCDA adsorbowały także przy krawędziach wysp metalicznych. Różne obrazy STM molekul PTCDA znajdujących się przy wyspie metalicznej oraz na tarasie KBr sugerują różnice w strukturze elektronowej molekul i kontakt elektryczny molekuly z wyspą. Na skutek oddziaływania PTCDA z krawędzią metalicznej wyspy mogłoby dochodzić do obniżenia się poziomów orbitali nieobsadzonych molekuly – stan LUMO molekuly przy krawędzi znajdowałby się ok. 1.2eV powyżej energii Fermiego układu, podczas gdy minimum stanu LUMO nieskontaktowanej molekuly znajdowałoby się 2eV powyżej poziomu Fermiego. Obserwowany w spektroskopii tunelowej nad molekulą przy krawędzi elektrody stan o energii +2.1eV stanowić by mogły kolejne orbitale LUMO+1 i LUMO+2 (bliskie sobie – ok. 50meV) odległe w swobodnej molekule od LUMO o 1.4eV – por. opis orbitali w punkcie 1.1.

Na zakończenie należy dodać, że podczas obrazowania układ ostrze-powierzchnia bardzo niestabilnie pracował. Często dochodziło do adsorpcji materiału z badanej powierzchni na igłę STM. Molekuly PTCDA na tarasach były słabo związane z podłożem, co utrudniało wykonanie spektroskopii. Często pod wpływem pola ostrza molekuly były usuwane z badanego obszaru w inne miejsce powierzchni albo adsorbowane na igłę STM. Sama warstwa KBr nie była stabilna pod ostrzem STM i tunelujące elektrony mogły ją desorbować. To wszystko sprawiało, że charakteryzacji układu trzeba było dokonywać w dużych odległościach ostrze-powierzchnia. Dodatkowo sytuację utrudniała względna wysokość wysp, które miały służyć za nanoelektrody. Sprawiało to, że do pomiarów użyteczne były tylko igły z pojedynczym nanoostrzem, odpowiednio długim (ok. 1nm).

Zakończenie

Celem zaprezentowanych w tej rozprawie badań było utworzenie układu modelowego do badania właściwości pojedynczej molekuly organicznej podłączonej do nanoelektrody. Układ taki został utworzony poprzez naniesienie na powierzchnię InSb(001) c(8x2) kolejno atomów złota, warstw bromku potasu i niewielkiej ilości molekuł PTCDA. Na poszczególnych etapach przygotowywania tego układu, był on charakteryzowany z wykorzystaniem mikroskopii oraz spektroskopii tunelowej.

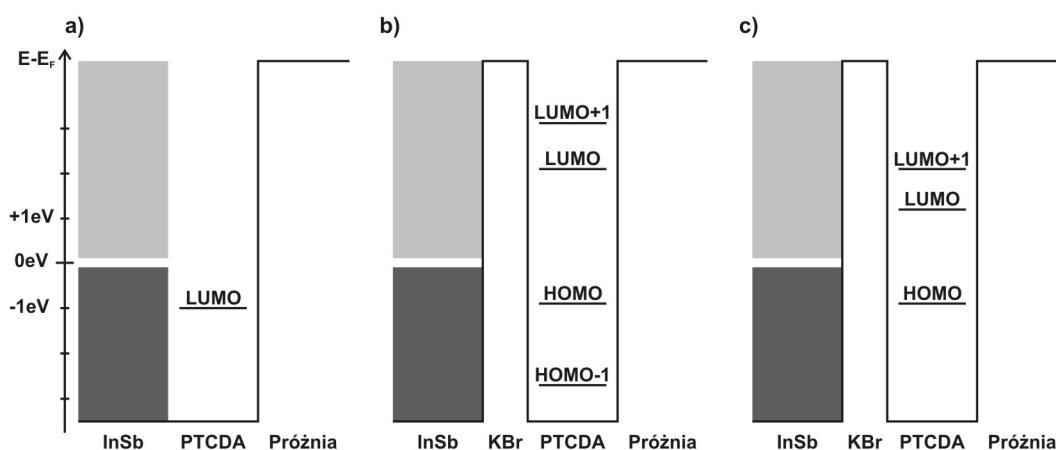
Wyniki dyskutowane w rozdziale drugim pozwoliły skoroborować model Kumpfa [76] dla rekonstrukcji c(8x2) powierzchni (001) antymonku indu. W analizie wzorów w obrazach STM powierzchni InSb pomogły obliczenia teoretyczne z wykorzystaniem funkcjonału gęstości. Zastosowanie spektroskopii tunelowej pozwoliło zidentyfikować występujące stany powierzchniowe, a użycie fourierowskiej transformaty STS pozwoliło na określenie relacji dyspersji dla obserwowanych stanów. Częściowe obsadzenie niektórych pozycji w modelu rekonstrukcji pozwoliło ostatecznie wyjaśnić obrazy STM otrzymywane w niskich temperaturach [78-60]. Choć wydaje się, że problem struktury atomowej InSb(001) c(8x2) został rozwiązany, to struktura elektronowa tej powierzchni wymaga dalszych badań. Użyteczne w badaniach będzie zastosowanie spektroskopii tunelowej i jej fourierowskiej wersji, gdyż pozwolić to może na określenie lokalnej struktury elektronowej, zarówno w przestrzeni rzeczywistej, jak i odwrotnej. Taka technika mogłaby być komplementarna do innych, przede wszystkim kątowno-rozdzielczej spektroskopii fotoemisyjnej – ARPES [108].

Potencjalne zastosowanie nanoelektrod w elektronice jutra wymaga szczegółowych badań. W pierwszej części rozdziału czwartego pokazano, że nanostruktury powstałe po naniesieniu złota na powierzchnię InSb mają właściwości kwantowe. Wykorzystując spektroskopię tunelową, pokazano kwantyzację stanów tunelujących elektronów na skutek ograniczonej wymiarowości wysp. Badanie zależności różniczkowej konduktancji złącza tunelowego od napięcia polaryzacji pozwoliło określić masę efektywną tunelujących elektronów: $m^* = -7.4 \times 10^{-2} m_e$, która jest rzędu masy efektywnej lekkich dziur w InSb [41].

W drugiej części rozdziału czwartego dyskutowano wyniki badań warstwy KBr/InSb(001) c(8x2). Obrazowanie mikroskopem tunelowym badanych warstw

pozwoili skoroborować wczeniej zaproponowany model dla ułożenia atomów KBr na powierzchni InSb [93]. Zastosowanie spektroskopii tunelowej STS pozwoili stwierdzić izolujący charakter warstwy KBr/InSb.

Studia właściwości zaadsorbowanej molekuly PTCDA zaprezentowane zostały w rozdziałach trzecim i piątym. Pasywujący charakter warstwy KBr pozwoili na separację molekuly PTCDA od podłoża InSb. W molekule PTCDA osadzonej na czystej zrekonstruowanej powierzchni InSb(001) c(8x2) był gromadzony ładunek ujemny, a orbital odpowiadający LUMO swobodnej molekuly zapełniał się. Porównanie symulacji oraz pomiarów pozwoili określić bardzo dokładnie położenie molekuly PTCDA na powierzchni użytego półprzewodnika. Dla molekuly naniesionych na warstwę KBr, nie było podstaw eksperymentalnych, by stwierdzić ich naładowanie. Orbital odpowiadający orbitalowi HOMO był obsadzony, natomiast orbital odpowiadający LUMO był pusty. Stwierdzona różnica energii tych orbitali w zaadsorbowanej molekule wynosiła nie mniej niż 3eV, a orbital HOMO znajdował się 0.9eV poniżej poziomu Fermiego podłoża. Wykorzystując pomiary spektroskopowe, stwierdzono występowanie kolejnego stanu obsadzonego w molekule PTCDA na warstwie KBr/InSb. Znajdował się on ok. 1.8eV poniżej orbitalu HOMO, co pozwoili go powiązać z grupą orbitali HOMO-1 swobodnej molekuly.



Rys. Z.1 Położenie stanów elektronowych molekuly PTCDA: a) dla molekuly na InSb(001) c(8x2); b) dla molekuly odseparowanej warstwą KBr/InSb(001) c(8x2); c) dla molekuly na warstwie KBr skontaktowanej z metaliczną wyspą. Jasnoszarym kolorem zaznaczono pasmo przewodnictwa InSb, ciemnoszarym – pasmo walencyjne. Zaznaczono eksperymentalnie potwierdzone położenia orbitali.

Zależność od napięcia obrazów STM oraz krzywej dI/dV dla molekuly na cienkiej warstwie KBr/InSb przy krawędzi wyspy, która powstała po naniesieniu złota na

powierzchnię antymonku indu, pokazała, że interakcja molekuł z nanostrukturą metaliczną powoduje modyfikację stanów molekuly. PTCDA przy krawędzi wysp miała obniżone (wzdłuż osi energii) położenia orbitali niezapełnionych: względne przesunięcie w porównaniu z molekułą na warstwie KBr/InSb wyniosło około 1eV.

Położenie orbitali zaadsorbowanej molekuly PTCDA względem struktury elektronowej InSb dla opisywanych w tej pracy układów schematycznie przedstawiono na Rys. Z.1.

Jeśli chodzi o praktyczne zastosowanie takich układów, to, ze względu na upływność elektronów przez warstwę izolującą KBr/InSb, konieczne byłoby zaplanowanie układów pracujących przy niskich napięciach – poniżej 1V. Korzystne byłoby też zastosowanie grubszych warstw KBr, co pozwoliłoby oddalić osadzoną molekułę od podłoża (InSb) i jednocześnie zmniejszyć relatywną różnicę wysokości warstwa KBr – wyspa Au/InSb. Problem jednak w tym, że wtedy użycie ostrza STM jako próbnika będzie trudniejsze, ze względu na konieczność jego zbliżenia do powierzchni izolującej warstwy.

Bibliografia

1. **Duchemin, I. and Joachim, C.** A quantum digital half adder inside a single molecule. *Chemical Physical Letters*. 2005, Vol. 406, p. 167.
2. **Jagadesh Kumar, M.** Molecular Diodes and Applications. *Recent Patents on Nanotechnology*. 2007, Vol. 1, p. 51.
3. **Elbing, M., et al.** A single-molecule diode. *Proceedings of the National Academy of Sciences*. 2005, Vol. 102, p. 8815.
4. **Metzger, R. M.** Electrical Rectification by a Molecule: The Advent of Unimolecular Electronic Devices. *Accounts of Chemical Research*. 1999, Vol. 32, p. 950.
5. **Waser, R. (Ed.).** *Nanoelectronics and Information Technology*. s.l. : Wiley-VCH, 2003.
6. **Joachim, C., et al.** Hamiltonian logic gates: computing inside a molecule. *International Journal of Nanoscience*. 2005, Vol. 1, p. 107.
7. **Joachim, C. and Ratner, M. A.** Molecular electronics: Some views on transport junctions and beyond. *Proceedings of the National Academy of Sciences*. 2005, Vol. 102, p. 8801.
8. **Kowarik, S., Gerlach, A. and Schreiber, F.** Organic molecular beam deposition: fundamentals, growth dynamics, and in situ studies. *Journal of Physics: Condensed Matter*. 2008, Vol. 20, p. 184005.
9. **Hauschild, A., et al.** Molecular Distortions and Chemical Bonding of a Large π -Conjugated Molecule on a Metal Surface. *Physical Review Letters*. 2005, Vol. 94, p. 036106.
10. **Rohlfing, M., Temirov, R. and Tautz, F. S.** Adsorption structure and scanning tunneling data of a prototype organic-inorganic interface: PTCDA on Ag(111). *Physical Review B*. 2007, Vol. 76, p. 115421.
11. **Kilian, L., et al.** Role of Intermolecular Interactions on the Electronic and Geometric Structure of a Large π -Conjugated Molecule Adsorbed on a Metal Surface. *Physical Review Letters*. 2008, Vol. 100, p. 136103.

12. **Wagner, T., et al.** The initial growth of PTCDA on Cu(111) studied by STM. *Journal of Physics: Condensed Matter*. 2007, Vol. 19, p. 056009.
13. **Tautz, F. S.** Structure and bonding of large aromatic molecules on noble metal surfaces: The example of PTCDA. *Progress in Surface Science*. 2007, Vol. 82, p. 479.
14. **Salvan, G. and Zahn, D. R. T.** Evidence for strong interaction of PTCDA molecules with defects on sulphur-passivated GaAs(100). *Europhysics Letters*. 2004, Vol. 67, p. 827.
15. **Temirov, R., et al.** Free-electron-like dispersion in an organic monolayer film on a metal substrate. *Nature*. 2006, Vol. 444, p. 350.
16. **Hohenberg, P. and Kohn, W.** Inhomogeneous Electron Gas. *Physical Review*. 1964, Vol. 136, p. B864.
17. **Kohn, W. and Sham, L. J.** Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. *Physical Review*. 1965, Vol. 140, p. A1133.
18. **Gloeckler, K., et al.** Highly ordered structures and submolecular scanning tunnelling microscopy contrast of PTCDA and DM-PBDCI monolayers on Ag(111) and Ag(110). *Surface Science*. 1998, Vol. 405, p. 1.
19. **Temirov, R., et al.** Kondo effect by controlled cleavage of a single-molecule contact. *Nanotechnology*. 2008, Vol. 19, p. 065401.
20. **Witte, G. and Woell, C. J.** Growth of aromatic molecules on solid substrates for applications in organic electronics. *Journal of Materials Research*. 2004, Vol. 19, p. 1889.
21. **Soubatch, S., Temirov, R. and Tautz, F. S.** Fundamental interface properties in OFETs: Bonding, structure and function of molecular adsorbate layers on solid surfaces. *physica status solidi (a)*. 2008, Vol. 205, p. 511.
22. **Forrest, S. R.** Ultrathin Organic Films Grown by Organic Molecular Beam Deposition and Related Techniques. *Chemical Reviews*. 1997, Vol. 97, p. 1793.
23. **Unwin, P. J., et al.** Interfacial chemistry of perylene-3,4,9,10-tetracarboxylic dianhydride during the initial stages of film growth on InAs(1 1 1)A. *Surface Science*. 2001, Vol. 482, p. 1210.

24. **Jung, M., et al.** The electronic structure of adsorbed aromatic molecules: Perylene and PTCDA on Si(111) and Ag(111). *Journal of Molecular Structure*. 1993, Vol. 293, p. 239.
25. **Seidel, C., et al.** A combined STM, LEED and molecular modelling study of PTCDA grown on Ag(110). *Surface Science*. 1997, Vol. 371, p. 123.
26. **Umbach, E., Gloeckler, K. and Sokolowski, M.** Surface “architecture” with large organic molecules: interface order and epitaxy. *Surface Science*. 1998, Vol. 402, p. 20.
27. **Uder, B., et al.** Surface “architecture” with large organic molecules: interface order and epitaxy. *Zeitschrift für Physik B Condensed Matter*. 1994, Vol. 97, p. 389.
28. **Chen, Q., et al.** Growth of PTCDA crystals on H:Si(1 1 1) surfaces. *Surface Science*. 2003, Vol. 547, p. 385.
29. **Soubiron, T., et al.** Molecular interactions of PTCDA on Si(1 0 0). *Surface Science*. 2005, Vol. 581, p. 178.
30. **Sazaki, G., et al.** Epitaxial relation and island growth of perylene-3,4,9,10-tetracarboxylic dianhydride (PTCDA) thin film crystals on a hydrogen-terminated Si(1 1 1) substrate. *Journal of Crystal Growth*. 2004, Vol. 262, p. 196.
31. **Park, S., et al.** Interaction of metals with an organic semiconductor: Ag and In on PTCDA. *Applied Surface Science*. 2002, Vol. 190, p. 376.
32. **Chizhov, I., Kahn, A. and Scoles, G.** Initial growth of 3,4,9,10-perylenetetracarboxylic-dianhydride (PTCDA) on Au(1 1 1): a scanning tunneling microscopy study. *Journal of Crystal Growth*. 2000, Vol. 208, p. 449.
33. **Stoehr, M., Gabriel, M. and Moeller, R.** Investigation of the growth of PTCDA on Cu(1 1 0): an STM study. *Surface Science*. 2002, Vol. 507, p. 330.
34. **Mannsfeld, S., et al.** Combined LEED and STM study of PTCDA growth on reconstructed Au(1 1 1) and Au(1 0 0) single crystals. *Organic Electronics*. 2001, Vol. 3, p. 121.
35. **Mura, M., et al.** Experimental and theoretical analysis of H-bonded supramolecular assemblies of PTCDA molecules. *Physical Review B*. 2010, Vol. 81, p. 195412.
36. **Moal, E. L., et al.** Stable and metastable phases of PTCDA on epitaxial NaCl films on Ag(100). *Physical Review B*. 2010, Vol. 82, p. 045301.

37. **Taborski, J., et al.** NEXAFS investigations on ordered adsorbate layers of large aromatic molecules. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*. 1995, Vol. 75, p. 129.
38. **Dori, N., et al.** Valence electronic structure of gas-phase 3,4,9,10-perylene tetracarboxylic acid dianhydride: Experiment and theory. *Physical Review B*. 2006, Vol. 73, p. 195208.
39. **Nicoara, N., et al.** Adsorption and electronic properties of PTCDA molecules on Si(111)-(7×7) Scanning tunneling microscopy and first-principles calculations. *Physical Review B*. 2010, Vol. 82, p. 075402.
40. **Davison, S. G. and Stęślicka, M.** *Basic Theory of Surface States*. Oxford, New York : Clarendon Press, Oxford University Press, 1992.
41. **Kittel, C.** *Wstęp do fizyki ciała stałego*. Warszawa : Wydawnictwo Naukowe PWN, 1999.
42. **Moench, W.** *Semiconductor Surfaces and Interfaces*. Berlin Heidelberg New York : Springer-Verlag, 2001.
43. **Desjonqueres, M. C. and Spanjaard, D.** *Concepts in Surface Physics*. Berlin Heidelberg New York : Springer-Verlag, 1998.
44. **Binnig, G., et al.** Tunneling through a controllable vacuum gap. *Applied Physics Letters*. 1982, Vol. 40, p. 178.
45. **Binnig, G., et al.** Surface Studies by Scanning Tunneling Microscopy. *Physical Review Letters*. 1982, Vol. 49, p. 57.
46. **Binnig, G., et al.** 7×7 Reconstruction on Si(111) Resolved in Real Space. *Physical Review Letters*. 1983, Vol. 50, p. 120.
47. **Binnig, G. and Rohrer, H.** Scanning tunneling microscopy—from birth to adolescence. *Reviews of Modern Physics*. 1987, Vol. 59, p. 615.
48. **Bardeen, J.** Tunnelling from a Many-Particle Point of View. *Physical Review Letters*. 1961, Vol. 6, p. 57.
49. **Tersoff, J. and Hamann, D. R.** Theory and Application for the Scanning Tunneling Microscope. *Physical Review Letters*. 1983, Vol. 50, p. 1998.

50. **Tersoff, J. and Hamann, D. R.** Theory of the scanning tunneling microscope. *Physical Review B*. 1985, Vol. 31, p. 805.
51. **Chen, C. J.** Origin of atomic resolution on metal surfaces in scanning tunneling microscopy. *Physical Review Letters*. 1990, Vol. 65, p. 448.
52. **Brillouin, L.** La mécanique ondulatoire de Schrödinger: une méthode générale de resolution par approximations successives. *Comptes Rendus de l'Academie des Sciences*. 1926, Vol. 183, p. 24.
53. **Kramers, H.** Wellenmechanik und halbzahlige Quantisierung. *Zeitschrift für Physik*. 1926, Vol. 39, p. 828.
54. **Wentzel, G.** Eine Verallgemeinerung der Quantenbedingungen für die Zwecke der Wellenmechanik. *Zeitschrift für Physik*. 1926, Vol. 38, p. 518.
55. **Ukraintsev, V. A.** Data evaluation technique for electron-tunneling spectroscopy. *Physical Review B*. 1996, Vol. 53, p. 11176.
56. **Feenstra, R. M., Stroscio, J. A. and Fein, A. P.** Tunneling spectroscopy of the Si(111)2 × 1 surface. *Surface Science*. 1987, Vol. 181, p. 295.
57. **Kubby, J. A. and Boland, J. J.** Scanning tunneling microscopy of semiconductor surfaces. *Surface Science Reports*. 1996, Vol. 26, p. 61.
58. **Simon, L., Vonau, F. and Aubel, D.** A phenomenological approach of joint density of states for the determination of band structure in the case of a semi-metal studied by FT-STs. *Journal of Physics: Condensed Matter*. 2007, Vol. 19, p. 355009.
59. **Becker, T., et al.** Applications with a new low-temperature UHV STMat 5K. *Applied Physics A*. 1998, Vol. 66, p. 27.
60. **Goryl, G., et al.** Structure of the indium-rich InSb(001) surface. *Physical Review B*. 2010, Vol. 82, p. 165311.
61. **Horcas, I., et al.** WSXM: A software for scanning probe microscopy and a tool for nanotechnology. *Review of Scientific Instruments*. 2007, Vol. 78, p. 013705.
62. **John, P., Miller, T. and Chiang, T.-C.** InSb(100) reconstructions probed with core-level photoemission. *Physical Review B*. 1989, Vol. 39, p. 1730.

63. **Drathen, P., Ranke, W. and Jacobi, K.** Composition and structure of differently prepared GaAs(100) surfaces studied by LEED and AES. *Surface Science*. 1978, Vol. 77, p. L162.
64. **Jones, N., et al.** Atomic structure of the InSb(001)-c(8×2) reconstruction determined by X-ray diffraction. *Surface Science*. 1998, Vol. 409, p. 27.
65. **Biegelsen, D. K., et al.** Surface reconstructions of GaAs(100) observed by scanning tunneling microscopy. *Physical Review B*. 1990, Vol. 41, p. 5701.
66. **Skala, S. L., et al.** Structure of GaAs(100)-c(8×2) determined by scanning tunneling microscopy. *Physical Review B*. 1993, Vol. 48, p. 9138.
67. **Schweitzer, M. O., et al.** An STM study of the InSb(100)-c(8 × 2) surface. *Surface Science*. 1993, Vol. 280, p. 63.
68. **Xue, Q-K., Hashizume, T. and Sakurai, T.** Scanning tunneling microscopy of III-V compound semiconductor (001) surfaces. *Progress in Surface Science*. 1997, Vol. 56, p. 1.
69. **Varekamp, P. R., et al.** Observation of true c(8x2) symmetry in scanning tunnelling microscopy images of the clean InSb(001) surface. *Surface Science*. 1996, Vol. 350, p. L221.
70. **Davis, A. A., et al.** Evidence from scanning tunneling microscopy in support of a structural model for the InSb(001)-c(8×2) surface. *Applied Physics Letters*. 1999, Vol. 75, p. 1938.
71. **Kolodziej, J. J., et al.** Atomic Structure of InSb(001) and GaAs(001) Surfaces Imaged. *Physical Review Letters*. 2003, Vol. 90, p. 226101.
72. **Kolodziej, J. J., Such, B. and Szymonski, M.** Imaging of c(8×2)/(4×6) GaAs(001) surface with noncontact atomic force microscopy. *Physical Review B*. 2005, Vol. 71, p. 165419.
73. **Lee, S.-H., Moritz, W. and Scheffler, M.** GaAs(001) Surface under Conditions of Low As Pressure: Evidence for a Novel Surface Geometry. *Physical Review Letters*. 2000, Vol. 85, p. 3890.
74. **Miwa, R. H., Miotto, R. and Ferraz, A. C.** In-rich (4 × 2) and (2 × 4) reconstructions of the InAs(0 0 1) surface. *Surface Science*. 2003, Vol. 542, p. 101.

75. **Kumpf, C., et al.** Subsurface Dimerization in III-V Semiconductor (001) Surfaces. *Physical Review Letters*. 2001, 86, p. 3586.
76. **Kumpf, C., et al.** Structure of metal-rich (001) surfaces of III-V compound semiconductors. *Physical Review B*. 2001, Vol. 64, p. 075307.
77. **Mishima, T. D., et al.** Direct Imaging of the InSb(001)-c(8×2) Surface: Evidence for Large Anisotropy of the Reconstruction. *Physical Review Letters*. 2002, p. 276105.
78. **Goryl, G., et al.** Low temperature InSb(0 0 1) surface structure studied by scanning tunneling microscopy. *Surface Science*. 2007, Vol. 601, p. 3605.
79. **Toton, D., et al.** Structure of InSb(001) surface. *Journal of Physics: Condensed Matter*. 2010, Vol. 22, p. 265001.
80. **Pashley, M. D.** Electron counting model and its application to island structures on molecular-beam epitaxy grown GaAs(001) and ZnSe(001). *Physical Review B*. 1989, Vol. 40, p. 10481.
81. **Peierls, R. E.** *Quantum theory of solids*. New York : Oxford University Press, 2001.
82. **Gruener, G.** *Density Waves in Solids*. s.l. : Addison-Wesley, 1994.
83. **Olsson, L. O., et al.** Surface electronic structure of InSb(100) 4 × 1 studied by angle-resolved photoelectron spectroscopy. *Surface Science*. 1995, Vols. 331-332, p. 1176.
84. **Kendrick, C. and Kahn, A.** Epitaxial growth and phase transition in multilayers of the organic semiconductor PTCDA on InAs(001). *Journal of Crystal Growth*. 1997, Vol. 181, p. 181.
85. **Kolodziej, J. J., et al.** PTCDA molecules on an InSb(001) surface studied with atomic force microscopy. *Nanotechnology*. 2007, Vol. 18, p. 135302.
86. **Goryl, M.** *Metaliczne Nanostruktury na powierzchniach półprzewodników AIIIBV - rozprawa doktorska*. Kraków : Uniwersytet Jagielloński, 2006.
87. **Szymonski, M., et al.** Metal nanostructures assembled at semiconductor surfaces studied with high resolution scanning probes. *Nanotechnology*. 2007, Vol. 18, p. 044016.
88. **Goryl, M., et al.** Surface structure of Au/InSb(001) system investigated with scanning force microscopy. *Vacuum*. 2004, Vol. 74, p. 223.

89. **Goryl, M., et al.** Epitaxial nanostructures assembled on InSb(001) by submonolayer deposition of gold. *Microelectronic Engineering*. 2005, Vol. 81, p. 394.
90. **Schmeidel, J., Pfnuer, H. and Tegenkamp, C.** Coulomb blockade effects in Ag/Si(111): The role of the wetting layer. *Physical Review B*. 2009, Vol. 80, p. 115304.
91. **van Bentum, P. J. M., et al.** Single Electron Effects in Low Capacitance Point-Contact Tunnel Junctions. *Physica Scripta*. 1989, Vol. T25, p. 122.
92. **Milun, M., Pervan, P. and Woodruff, D. P.** Quantum well structures in thin metal films: simple model physics in reality? *REPORTS ON PROGRESS IN PHYSICS*. 2002, Vol. 65, p. 99.
93. **Kolodziej, J. J., et al.** Scanning-tunneling/atomic-force microscopy study of the growth of KBr films on InSb(001). *Surface Science*. 202, Vol. 506, p. 12.
94. **Krok, F., et al.** Dynamic force microscopy and Kelvin probe force microscopy of KBr film on InSb(001) surface at submonolayer coverage. *Surface Science*. 2004, Vols. 566–568, p. 63.
95. **Nishida, N., Saiki, K. and Koma, A.** Photoemission study of alkali halide/covalent semiconductor heterostructures. *Surface Science*. 1994, Vol. 304, p. 291.
96. **Klauser, R., et al.** Electronic properties of ionic insulators on semiconductor surfaces: Alkali fluorides on GaAs(100). *Physical Review B*. 1989, Vol. 40, p. 3301.
97. **Godlewski, S., et al.** KBr superstructure templates self-assembled on reconstructed AlIBV semiconductor surfaces. *Applied Surface Science*. Vol. 256, p. 3746.
98. **Such, B., et al.** PTCDA molecules on a KBr/InSb system: A low temperature STM study. *Nanotechnology*. 2008, Vol. 19, p. 475705.
99. **Repp, J., et al.** Molecules on Insulating Films Scanning-Tunneling Microscopy Imaging of Individual Molecular Orbitals. *Physical Review Letters*. 2005, Vol. 94, p. 026803.
100. **Repp, J. and Meyer, G.** Scanning tunneling microscopy of adsorbates on insulating films From the imaging of individual molecular orbitals to the manipulation of the charge state. *Applied Physics A*. 2006, Vol. 85, p. 399.

101. **Liljeroth, P., Repp, J. and Meyer, G.** Current-Induced Hydrogen Tautomerization and Conductance Switching of Naphthalocyanine Molecules. *Science*. 2007, Vol. 317, p. 1203.
102. **Zahn, D. R. T., Gavrilă, G. N. and Salvan, G.** Electronic and Vibrational Spectroscopies Applied to Organic/Inorganic Interfaces. *Chemical Reviews*. 2007, Vol. 107, p. 1161.
103. **Rauscher, H., et al.** One-dimensional confinement of organic molecules via selective adsorption on CaF1 versus CaF2. *Chemical Physics Letters*. 1999, Vol. 303, p. 363.
104. **Moebus, N., Karl, N. and Kobayashi, T.** Structure of perylene-tetracarboxylic-dianhydride thin films on alkali halide crystal substrates. *Journal of Crystal Growth*. 1992, Vol. 116, p. 495.
105. **Kunstmann, T., et al.** Dynamic force microscopy study of 3,4,9,10-perylenetetracarboxylic dianhydride on KBr(001). *Physical Review B*. 71, 2005, p. 121403.
106. **Burke, S. A., et al.** Strain Induced Dewetting of a Molecular System: Bimodal Growth of PTCDA on NaCl. *Physical Review Letters*. 2008, Vol. 100, p. 186104.
107. **Loppacher, C., et al.** Adsorption of PTCDA on a partially KBr covered Ag(111) substrate. *Nanotechnology*. 2006, Vol. 17, p. 1568.
108. **Petersen, L., et al.** Fourier Transform - STM: determining the surface Fermi contour. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*. 2000, Vol. 109, p. 97.