

Fyzika povrchů, F332

E. Tomková

Kap. 1 - Povrch a jeho význam

[1], [2], [3], [4], [9], [10], [11], [12], [13], [16 d]

definice povrchu
geometrická struktura
elektronová struktura
metody zkoumání

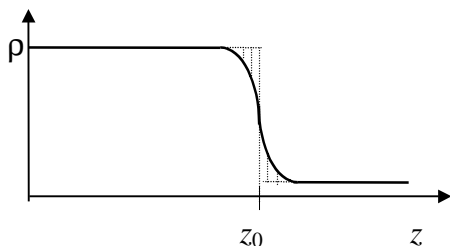
Důležitost povrchu

je to *interakční oblast* pro jakoukoliv komunikaci látky s okolním prostředím

je hlavním předmětem zájmu v *mikrominiaturizaci* (např. pro předpokládané funkce miniaturních součástek má větší důležitost než samotný objem).

Definice povrchu

Povrch je možno definovat pomocí průběhu koncentrace částic ρ ve směru kolmém k povrchu (tato definice je vhodná zvláště pro kapaliny) - od konstantní hodnoty ρ v objemu PL ke konstantní hodnotě ve vakuu (tenze par), povrch leží v místě z_0 zvoleném tak, aby byly vyšrafované plochy stejné (obr.1.1).



obr.1.1

Pro pevnou látku, zejména monokrystalickou, se lépe hodí definice odvozená od uspořádání molekul v látce, vedoucí ke dvěma pojmům:

povrch představuje poslední atomární rovinu

okraj (povrchová oblast, povrch) je ta část látky, která se liší od objemu svým uspořádáním nebo složením (může mít jinou stechiometrii nebo obsahovat nečistoty získané adsorpcí nebo difúzí z objemu).

Geometrická struktura povrchu

Ideální (monokrystalický) povrch:

Atomární rovina ohraničující PL, která odpovídá bezporuchovému uspořádání atomů nebo molekul uvnitř látky a neobsahuje jiné atomy nebo molekuly než obdobná rovina uvnitř (atomární čistota - méně než 1% cizích atomů)

Získávání čistého povrchu, čištění povrchu:

- vytváření látky v podmínkách vakua
vakuové napařování, katodové napařování
- odstraňování nečistot
tepelné čištění, bombard nízkenergetickými ionty
- odstraňování znečištěných částí látky

štípání a lámání pod vakuem, intenzivní iontový bombard

Udržování čistého povrchu:

vakuum - doba, po kterou látka zůstává čistá, závisí na tlaku, při 10^{-6} torr se vytvoří maximálně 1 monovrstva za 1 s. Vývěvy bez uhlovodíků, getry.

Reálný (monokrystalický) povrch:

I při dokonalém vytvoření nebo úpravě povrchu se projeví změny vzniklé asymetrickou polohou povrchové roviny (absencí atomárních rovin na vnější straně), případně změnou čistoty (složení) povrchu, ať už se nečistoty nebo nestechiometrické atomy dostávají na povrch adsorpcí nebo difúzí z objemu látky. Kromě toho - stejně jako v objemu - vyskytují se defekty v uspořádání atomů. Změny, které nastanou, jsou závislé na druhu sil mezi atomy, liší se pro látky s odlišnými typy vazeb. Důsledkem je *rekonstrukce* povrchu (změna v uspořádání atomů) nebo *relaxace* (změna mezirovinných vzdáleností posledních několika atomárních rovin rovnoběžných s povrchem). Rekonstrukce vyvolaná adsorpcí bývá vratná.

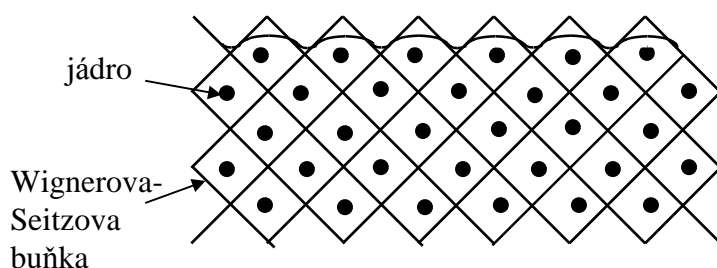
Typy vazeb v pevných látkách:

a) *Van der Waalsovy:*

Atomy jsou mezi sebou vázány jako celek, nedochází k vytvoření společných orbitů, vazebnými silami jsou výměnné síly (přitažlivé působení časově proměnných elektrických dipólů atomů). Příklady: krystalické inertní látky (např. Ar) nebo CO_2 - tyto látky krystalizují za velmi nízkých teplot.

b) *Kovové:*

Valenční elektrony jsou slabě vázány k atomu, vytvoří se plyn téměř volných elektronů vyplňující prostor mezi kladně nabitými atomovými zbytky. Vazebné síly mají kolektivní charakter. Objem je možno rozdělit na



obr.1.2

tzv. Wigner - Seitzovy buňky, tj. mnohostěny kolem atomových zbytků (při výpočtu se často nahrazují koulemi). Prostor i elektronový náboj je rozdělen mezi buňky rovnoměrně. Obvyklé krystalické struktury kovů jsou: kubická prostá sc (např. Po), plošně centrovaná fcc (např. Ni, Cu, Rh, Pd, Ag, Ir, Pt, Au), objemově centrovaná bcc (např. Li, Na, Cr, Fe, Nb, Mo, Ta, W) a hexagonální hcp (Ti, Zr, Co, Zn, Cd). U povrchu monokrystalu je porušena symetrie rozložení náboje: elektrony vystoupí za hranice povrchové roviny jader, protože mají na rozdíl od nich nezanedbatelnou kinetickou energii. Z vnější strany však chybí další jádra, a proto elektrony na okraji látky „vyhladí“ své rozložení (obr.1.2). Tím se změní i rozložení sil a atomární roviny se

posunou ve směru kolmém k povrchu (nastane relaxace). Rekonstrukce povrchu probíhá zřídka. Vyhlazení - a tedy i relaxace - je tím silnější, čím je povrchová rovina „hrubší“.

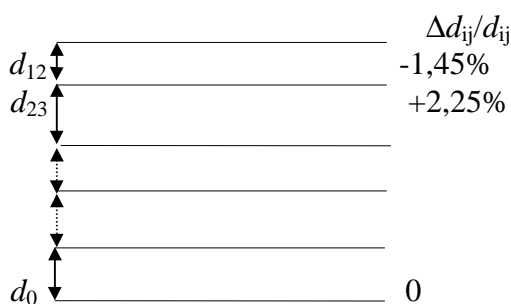
Příklady:

Relaxace: je charakterizována relativní změnou mezirovinné vzdálenosti $\Delta d_{ij} / d_{ij}$, kde $\Delta d_{ij} = d_{ij} - d_0$ (viz obr.1.3). Relaxace závisí

na „hrubosti“ povrchu, např. pro Fe (bcc) jsou udávány hodnoty [3, str.38, obr.3.10]:

rovina	(110)	(100)	(211)	(310)	(111)	(210)
$\Delta d_{12} / d_{12}$ [%]	0	-2	-10	-15	-16	-22

na vzdálenosti od povrchu, např. monokrystal Cu(100) [3, str.39]: vykazuje kontrakci mezi rovinami 1 a 2 (počítáno od povrchu) a dilataci mezi rovinami 2 a 3.



obr.1.3

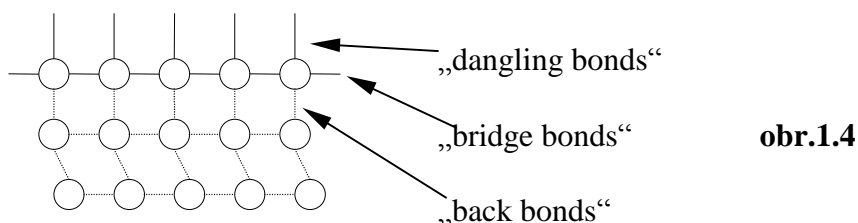
Směrem do objemu se relaxace velmi rychle zmenšují, povrchová oblast je velmi úzká (několik atomárních rovin), obr.1.3:

Rekonstrukce povrchu kovů není častým jevem, ale byla pozorována, např. Ir (100) - rekonstrukce (1x5), W (100) - rekonstrukce c(2x2) [12, str.326, obr. S18, S20].

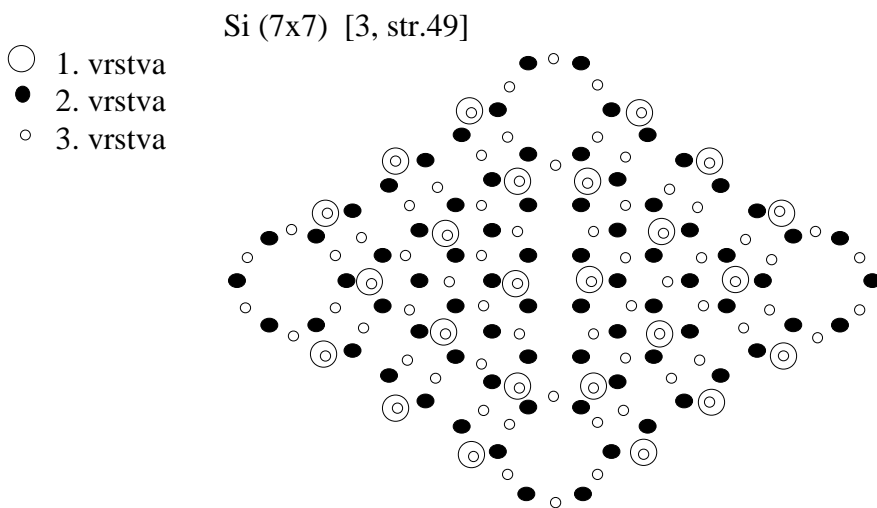
c) *Kovalentní:*

Valenční elektrony jsou k atomu vázány poměrně silně, ale mohou sdílet orbit valenčního elektronu sousedního atomu, který je energeticky totožný nebo blízký a je obsazen pouze jedním elektronem. Vytvoří se společné orbity sousedních atomů, jsou směřované. Na rozdíl od kovu lze mluvit o jednotlivých vazbách. Čistě kovalentní vazba se vyskytuje jen u látek tvořených jedním chemickým prvkem (homeopolární látky, např. Si, Ge, diamant, grafit). Je-li látka tvořena atomy různých prvků, dochází při obsazování společných orbitů k posuvu těžiště elektronové hustoty od středu mezi jádry blíže k jednomu z nich. Atomy tak získávají zlomkové náboje (tj. menší než náboj 1 elektronu) lišící se polaritou, vazba má kromě části kovalentní i část iontovou. Ta je tím větší, čím více jsou atomy vzdáleny v periodické soustavě prvků, tj. čím větší je rozdíl jejich elektronegativit. Např. Si 0% (IV), SiC 18% (IV-IV), GaAs 31% (III-V), InP 42% (III-V), ZnS 62% (II-VI), MgO 84% (II-VI), NaCl 94% (I-VII) ([13], str.109) (římskými číslicemi jsou označeny sloupce v periodické tabulce). Roviny složené z atomů dvou prvků ve stechiometrickém poměru mohou být neutrální a nemají žádný náboj; naopak roviny, v nichž je jeden typ atomů dominantní, nesou příslušný náboj - jsou to roviny polární.

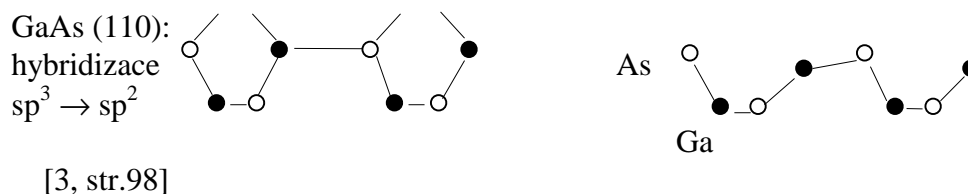
U látek se čtyřmi vazbami je krystalická struktura obvykle diamantová (C - diamant, Si, Ge, šedý cín), sfaleritová (sfalerit (=kubický síran zinečnatý ZnS), GaAs, GaP, CdTe, ...) nebo wurtzitová (wurtzit (=hexagonální ZnS), ZnO, SiC, CdS,...). Orbity jsou rozloženy pravidelně v prostoru (úhel 109,5°). Jsou to orbity, které v PL vytvářejí valenční pás. Vodivostní elektrony vznikají teprve excitací elektronů z těchto orbitů do energeticky vyšších stavů (vodivostní pás), v nichž je prostorové omezení mnohem menší a elektrony se mohou pohybovat v prostoru celé látky. Uvedené látky - kovalentní krystaly - jsou polovodiče nebo izolátory (diamant).



Protože vazby v kovalentních krystalech jsou směrované, má smysl zavádět názvy pro jednotlivé směry vůči povrchu látky: vznikají nenasycené vazby („dangling bonds“) s tendencí vázat na sebe jiný atom - vazby směřují ven z povrchu; můstkové vazby („bridge bonds“) v rovině povrchu a zpětné vazby („back bonds“) mířící dovnitř látky (obr.1.4).



obr.1.5

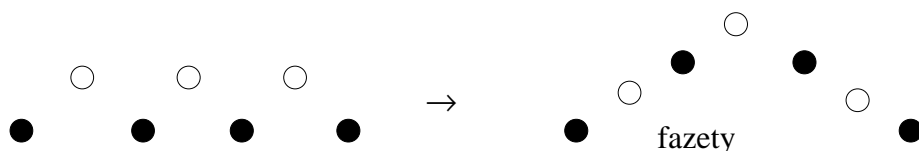


Existence nenasycených vazeb i polarita povrchové roviny vedou k rekonstrukci povrchu. U kovalentních krystalů je to zejména tendence nenasycených vazeb získat

chybějící elektron, která se projeví silnou rekonstrukcí, zasahující i více atomárních vrstev. Příklady jsou na obr.1.5: nenasycené vazby se navzájem propojí; např. Si(111) → Si(7x7), u GaAs dojde ke změně hybridizace.

d) Iontové

Pro látky tvořené prvky s velkým rozdílem elektronegativit (NaCl, CsCl) je posunutí náboje tak velké, že iontová část vazby převládá nad kovalentní. Atomy látky se chovají jako kulové elektricky nabitě částice, které jsou spolu vázány Coulombovskými silami. V objemu je uspořádání takové, že okolí každého atomu obsahuje stejný počet opačně nabitých částic. Elektrony jsou k atomům vázány poměrně silně, látky jsou izolátory. Za rekonstrukci povrchu je zodpovědná polarita roviny; u nepolárních rovin je rekonstrukce prakticky nulová (tyto roviny jsou krystalicky velmi dobře definované a reprodukuje uspořádání v objemu, např. NaCl (110) je ideálním zakončením krystalu), u polárních rovin dojde k přeskupení atomů - fazetování - nebo ke ztrátě atomů s nábojem určité polarity (InSb (111), [3 str.40]).



obr.1.6

e) Molekulární:

Základními stavebními prvky molekulárních krystalů nejsou atomy, ale molekuly (např. antracen). Mezi sebou mohou být vázány van der Waalovými silami, prostřednictvím svých okrajových atomů nebo elektrickými silami (polární molekuly).

Amorfni a polykrystalické látky - daleko hůře se předpovídá obecně chování včetně rozdílnosti uspořádání na povrchu a v objemu látky.

Elektronová struktura povrchu

Elektronová struktura v objemu pevných látek (opakování):

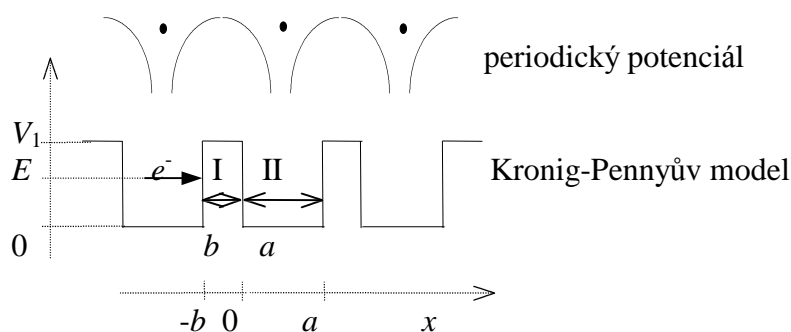
Volný elektron: vlnová funkce $\psi = A \cdot \exp\{i \vec{k} \cdot \vec{r}\}$, A je konstantní amplituda. Vlnový vektor \vec{k} musí být reálný, jinak by vlnová funkce divergovala. Žádné další omezení pro něj neexistuje. Energie souvisí s vlnovým vektorem vztahem $E = \hbar^2 k^2 / 2m$, impuls $\vec{p} = \hbar \vec{k}$. Spektrum energií je spojitě.

Elektron v dokonalém nekonečném krystalu: ideální periodické uspořádání atomů znamená periodicky proměnnou potenciální energii, slabě vázané (vodivostní) elektrony mohou tunelovat bariérami mezi jednotlivými atomy. V kovu je elektron téměř volný. Periodický průběh potenciálu v krystalu vede k popisu elektronů Blochovými vlnovými funkcemi $\psi_{\vec{k}} = A \cdot u_{\vec{k}}(\vec{r}) \cdot \exp\{i \vec{k} \cdot \vec{r}\}$, které mají periodicky proměnnou amplitudu s periodou danou uspořádáním atomů: $u_{\vec{k}}(\vec{r}) = u_{\vec{k}}(\vec{r} + \vec{a})$, kde \vec{a} je libovolný mřížkový vektor. Tento popis je

vhodný zejména pro polovodiče. Spektrum energií se rozpadá na pásy (pásy je možno z hlediska struktury atomů přiřadit jednotlivým atomárním hladinám). V pásu je spektrum energií spojitě. Vyhovuje-li některé vlně (a jí odpovídající energii) vektor \vec{k} (opět reálný), vyhovuje jí i vektor $\vec{k} + 2\pi\vec{b}$, kde \vec{b} je libovolný vektor reciproké mřížky. Pro určení stavů elektronů v jednotlivých pásích (vodivostním, valenčním) se používá řada aproximativních výpočtů, obvykle v adiabatickém a jedoelektronovém přiblížení (pohyb elektronů a jader je separován, elektron se pohybuje v poli ostatních částic, které není jeho pohybem ovlivněno). Každý z nich je použitelný pro elektrony s určitou silou vazby k atomovému jádru a tedy i pro určitý typ látek (Sommerfeldův model pro vodivostní elektrony kovů, metoda slabé vazby, metoda těsné vazby -např. LCAO).

Elektron v dokonalém konečném krystalu rozměrů L_x, L_y, L_z : pro elektrony v objemu opět platí popis Blochovými vlnami, ale na vlnové vektory je kladena omezující podmínka: musí odpovídat rozměrům krystalu. Výpočty se zjednodušují zavedením cyklických podmínek $\psi_k(x=0) = \psi_k(x+L_x)$, $\psi_k(y=0) = \psi_k(y+L_y)$, $\psi_k(z=0) = \psi_k(z+L_z)$. Výsledkem je rozpad energetického spektra v jednotlivých pásích na diskretní hladiny, jejichž počet je roven počtu atomů tvořících krystal. Za normálních podmínek je možno spektrum považovat za kvazispojitě.

I když je situace v trojrozměrném krystalu podstatně složitější, je výhodné ilustrovat základní vlastnosti vlnových funkcí v (nekonečné) krystalické látce Kronigovým-Pennyovým modelem pro jednorozměrný případ, tj. pro řetězce atomů (viz obr.1.7). Průběh potenciálu se v něm aproximuje řetězkem pravoúhlých bariér, který dovoluje snadné řešení Schroedingerovy rovnice ve dvou opakujících se oblastech s konstantním potenciálem. Řešení pro obě oblasti se „sešívá“ na hranici oblastí, vyžaduje se spojitá funkce a její první derivace.



obr.1.7

Výpočet vychází z toho, že hledané řešení Schroedingerovy rovnice v oblastech o hodnotách potenciálu $V=V_1$ (oblast I) a $V=0$ (oblast II) má tvar Blochovy funkce:

$$\begin{aligned}
 \text{I.} \quad & -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + V_1 \psi = E \psi & \psi_{kI} = A_I \cdot u_{kI}(x) \cdot \exp\{ikx\}, \\
 \text{II.} \quad & -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} = E \psi & \psi_{kII} = A_{II} \cdot u_{kII}(x) \cdot \exp\{ikx\}.
 \end{aligned}$$

Dosazením Blochových funkcí do Schroedingerovy rovnice získáme diferenciální rovnice pro funkce u_{kI} , u_{kII} :

$$\begin{aligned} \text{I.} & \quad (d^2 u_{k \text{ I}}/dx^2) + 2ik(du_{k \text{ I}}/dx) - u_{k \text{ I}}(k^2 + V_1 - E) = 0 \\ \text{II.} & \quad (d^2 u_{k \text{ II}}/dx^2) + 2ik(du_{k \text{ II}}/dx) - u_{k \text{ II}}(k^2 + V_1 - E) = 0 \end{aligned}$$

s řešením

$$\begin{aligned} \text{I} & \quad u_{k \text{ I}} = a \cdot \exp\{(k_1 - ik)x\} + b \cdot \exp\{-(k_1 + ik)x\} \quad k_1 = \sqrt{2m(V_1 - E)} / \hbar \\ \text{II.} & \quad u_{k \text{ II}} = c \cdot \exp\{i(k_0 - k)x\} + d \cdot \exp\{-i(k_0 + k)x\} \quad k_0 = \sqrt{2mE} / \hbar. \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{Sešití (viz obr.1.7):} & \quad u_{k \text{ I}}(0) = u_{k \text{ II}}(0), \quad (du_{k \text{ I}}/dx)|_0 = (du_{k \text{ II}}/dx)|_0 \\ & \quad u_{k \text{ I}}(-b) = u_{k \text{ II}}(a), \quad (du_{k \text{ I}}/dx)|_{-b} = (du_{k \text{ II}}/dx)|_a \end{aligned}$$

Výše uvedeným podmínkám vyhovují vlnové funkce, jejichž vlnové vektory splňují vztah

$$\cos[k(a+b)] = \cosh[k_1 b] \cdot \cos[k_0 a] + [(k_1^2 - k_0^2)/2k_0 k_1] \cdot \sinh[k_1 b] \cdot \sin[k_0 a] \quad (1.1)$$

který pro dané hodnoty parametrů charakterizující látku - V_1 , a, b - představuje relaci mezi vlnovým vektorem k (charakterizovaným velikostí k a znaménkem) a veličinami k_1 a k_0 , tj. mezi k a energií E . Výše uvedený vztah demonstruje existenci energetických pásů: z principiálního omezení velikosti levé strany rovnice - $|\cos[k(a+b)]| \leq 1$ - plyne stejné omezení i pro pravou stranu. To je možné dosáhnout jen v určitých intervalech k_0 a tedy v určitých intervalech energií.

Pro tunelování bariérou mezi atomy nejsou důležité její jednotlivé parametry, ale celková plocha, $(V_1 - E) \cdot b$. Tato plocha představuje míru vazby elektronů k atomovým zbytkům. Její velikost můžeme vyjádřit použitím δ funkce: zavedeme $V_1 \rightarrow \infty$, $b \rightarrow 0$ tak, aby platilo $V_1 \cdot b = \text{konst.}$ Pak bude vždycky $E \ll V_1$ a $k_1 = \sqrt{2m(V_1 - E)} / \hbar \rightarrow \sqrt{2mV_1} / \hbar$, $k_1 b = (V_1 \cdot b) \cdot \frac{\sqrt{2m}}{\hbar \sqrt{V_1}} \rightarrow 0$, $\cosh(k_1 b) = 1$, $\sinh(k_1 b) = k_1 b$. Dále definujeme nový parametr

$p = \lim_{V_1 \rightarrow \infty, b \rightarrow 0} \frac{k_1^2 a b}{2}$, který je rovněž mírou vazby elektronu k jádru (obsahuje součin $V_1 \cdot b$). S použitím předchozích zjednodušení přejde pak výraz (1.1) na mnohem průhlednější tvar

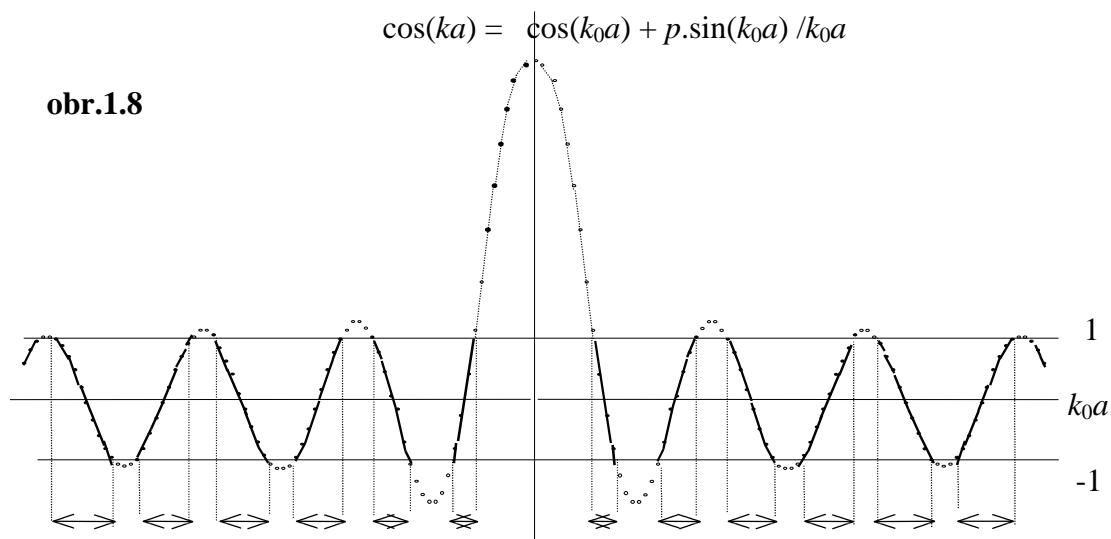
$$\cos(ka) = \cos(k_0 a) + \frac{p}{k_0 a} \sin(k_0 a) \quad (1.2)$$

z něhož je ihned zřejmé, že pro $p=0$ (prakticky volný elektron v periodickém prostředí) platí $\cos(ka) = \cos(k_0 a)$ a neexistuje žádné omezení pro volbu energií, přičemž přiřazení energie a vlnového vektoru není jednoznačné - $ka = k_0 a + 2\pi n$, n je celé číslo.

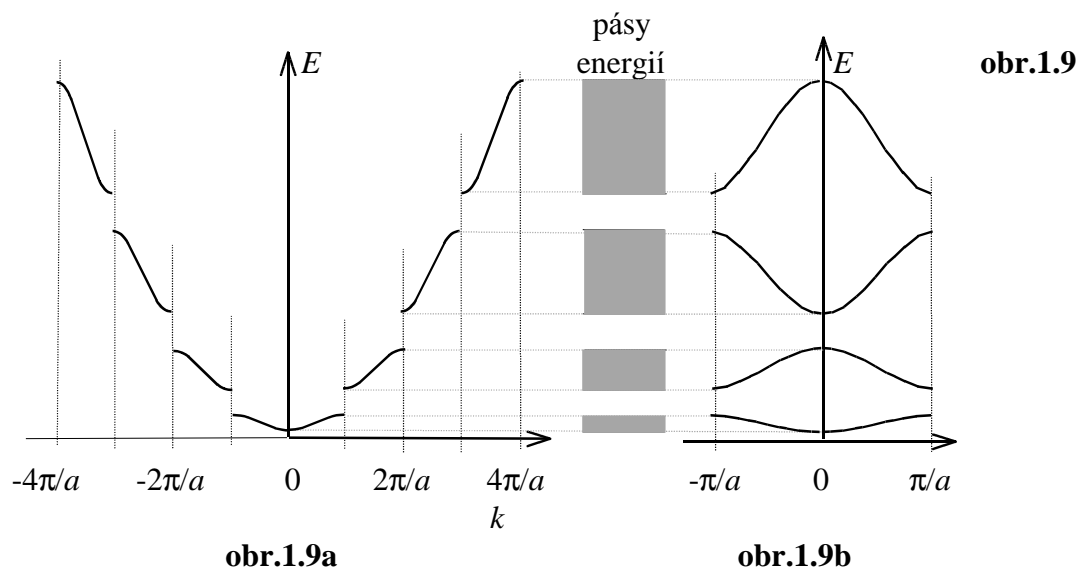
Pro $p \rightarrow \infty$ (velmi silně vázaný elektron) existuje řešení (1.2) jen pro $\frac{\sin(k_0 a)}{k_0 a} = 0$, tj. pro $k_0 a = n\pi$, kde $n \neq 0$. Odtud $E_n = \frac{\hbar^2 p^2}{2ma^2} n^2$, tj. vznikají diskrétní hladiny podobně jako u elektronu v pravoúhlé jámě.

Pro obecný případ $0 < p < \infty$ vznikají spojité (nekonečný krystal!) pásy energií omezené podmínkou $|\cos(k_0a) + p \cdot \frac{\sin(k_0a)}{k_0a}| \leq 1$.

V konečném řetízku N atomů by se požadavkem $\psi(x) = \psi(x+Na)$ rozdělil každý ze spojitých pásů na N diskretních hladin, odpovídající vlnové vektory mají v 1. pásu hodnoty $k = \pm 2n\pi/Na$, $n=0 \dots N/2$. Při velkém počtu atomů se ovšem spektra energií považují za kvazispojitá.



Symbol \longleftrightarrow značí interval dovolených hodnot k_0a , rozšiřuje se s růstem $|k_0|$, tj. s růstem energie

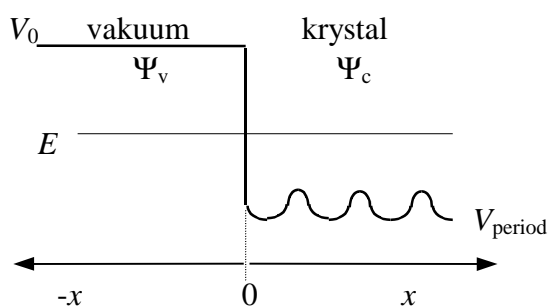


Na obr.1.8 je uveden výraz $\cos(k_0a)+p\sin(k_0a)/k_0a$ (pravá strana rovnice (1.2), pro $p=5$) v závislosti na k_0a . Pokud leží v mezích ± 1 , jsou hodnoty k_0a dovolené a určují dovolené hodnoty $E=k_0^2\hbar^2/2m$. Body na obr.1.8 neznamenaají diskrétní hodnoty, byly použity z technických důvodů.

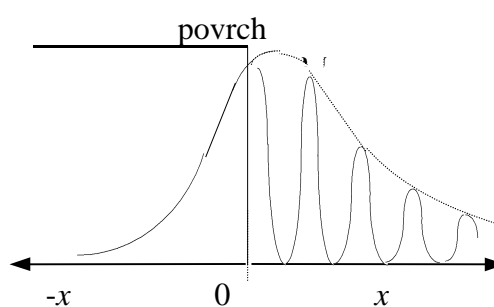
Pro mezní hodnoty intervalů dovolených hodnot k_0a (hranice pásů dovolených energií) platí $\cos(ka)=\pm 1$, t.j. $k=n\pi/a$, n je celé číslo $\neq 0$. Převedeme-li rovnici (1.2) na tvar $k=(1/a).\arccos(\cos(k_0a)+p\sin(k_0a)/k_0a)$ a použijeme vztah $E=k_0^2\hbar^2/2m$, získáme dispersní křivku $E(k)$ (obr.1.9). Na obr.1.9 jsou znázorněny dispersní křivky i v redukované zóně (obr.1.9b), kde se vlnový vektor mění jen v rozmezí $\pm\pi/a$. Je vidět, že se pásy dovolených energií s rostoucí energií rozšiřují.

Elektronová struktura ideálního krystalického povrchu.

V důsledku ostrého ukončení pevné látky a v důsledku rekonstrukce a relaxace povrchové oblasti je uspořádání atomů na povrchu odlišné od uspořádání v objemu. To vede ke změnám v energetické i prostorové struktuře elektronových stavů na povrchu. Stavby existující v objemu mohou být rekonstrukcí a relaxací pozměněny; nadto se k nim přidávají stavy s lokální působností - povrchové stavy, a to i při ideálním zakončení krystalické látky. Další lokální změny elektronové struktury vyvolává i přítomnost nečistot a defektů. Atomy nečistot a bodové defekty jsou zodpovědné za jednotlivé lokalizované stavy nebo jejich skupiny; při vysoké (plošné) koncentraci defektů nebo nečistot vzniká propojení lokálních hladin do kvazispojitých dvourozměrných pásů. Experimentální důkaz je jednodušší pro polovodiče, protože povrchové stavy leží převážně v jejich zakázaném pásu mezi pásem valenčním a vodivostním (v gapu). Při vysoké hustotě se projevují stabilizací („pinning“) Fermiovy hladiny, takže např. hodnota výstupní práce prakticky nezávisí na objemových příměsích a tedy ani na typu polovodiče (experimentální důkaz je uveden např. v [3, str.96]). Jiným (obvykle nežádoucím) jevem, jímž se projevuje vysoká hustota povrchových stavů u polovodičů a izolantů, je povrchová vodivost (těsně související s povrchovou rekombinací). U kovů leží povrchové stavy obvykle ve vodivostním pásu a jejich projevy jsou v běžných situacích překryty efekty odpovídajícími objemovým vodivostním elektronům.



obr.1.10a



obr.1.10b

Pro určení stavů, odpovídajících povrchu ideálního krystalu (bez rekonstrukce, relaxace, defektů a nečistot) můžeme zvolit postupy obdobné jako v případě řešení objemu. Rozdílem je, že v okolí povrchu vzorku jsou přípustná i stacionární řešení Schroedingerovy rovnice, která mají imaginární (komplexní) vlnový vektor, jestliže amplituda vlny klesá oběma směry od povrchu (např.[2, obr. 2.91 na str. 109]). Ilustrativním řešením je Tammův model, vycházející z podobných předpokladů jako model Kronigův-Pennyův pro objem, tj.

uvažující uvnitř krystalu periodický potenciál modelovaný pravoúhlými bariérami, na povrchu navazující na bariéru o výšce V_0 , rovněž považovanou za pravoúhlou (obr.1.10a). Krystal je brán jako polonekonečný, případ je řešen jako jednorozměrný, ve směru kolmém k povrchu. Rozlišíme směry šíření vlny k povrchu a od povrchu (k , $-k$).

Vakuum: $x \in (-\infty, 0)$, stavová funkce elektronu patřícího ke krystalu a majícího energii E bude

$$\Psi_v = A \exp\{ikx\} + B \exp\{-ikx\}$$

a protože $E < V_0$, je $\Psi_v = A \exp\{k_v x\} + B \exp\{-k_v x\}$,

kde $k_v = \sqrt{2m(V_0 - E)}/\hbar$. Aby funkce nerostla do nekonečna, musí být $B=0$.

Krystal: $x \in (0, \infty)$, vlnová funkce elektronu je Blochova, s modulovanou amplitudou u_k , odpovídající pohybu elektronu v krystalu:

$$\Psi_c = C u_k \exp\{ikx\} + D u_{-k} \exp\{-ikx\}.$$

Je-li k reálné, funkce Ψ_c nikde nediverguje. k však může mít i imaginární složku, protože krystal je polonekonečný a pokles pro $x \rightarrow \infty$ je zajištěn záporným exponentem jedné ze složek funkce Ψ_c ; konstanta u druhé složky pak musí být nulová.

Stavovou funkci pro obě prostředí získáme obvyklým sešitím na rozhraní ($x=0$), s rovností funkčních hodnot a hodnot prvních derivací:

$$\text{Funkce:} \quad C u_k + D u_{-k} = A$$

$$\text{Derivace:} \quad C (du_k/dx) + ik \cdot C u_k + D (du_{-k}/dx) - ik \cdot D u_{-k} = A k_v$$

Pro k reálné mohou být obě konstanty - C i D - nenulové, máme tedy pro každé k (a k němu patřící u_k) dvě rovnice pro tři hledané veličiny A, C, D . Ke každé existující dvojici C a D tedy najdeme i hodnotu A , to znamená, že ke každému stavu, vyskytujícímu se v objemu krystalu, existuje i stav, pokračující v blízkosti povrchu do vakuového prostoru (jeho amplituda se vzdáleností od povrchu exponenciálně klesá, obr. 10b).

k komplexní: $k = \kappa + i\eta$, $\Psi_c = C u_k \cdot \exp\{ikx\} \exp\{-\eta x\} + D u_{-k} \cdot \exp\{-ikx\} \exp\{\eta x\} \Rightarrow C$ nebo D musí být nulové. Bude-li $\eta > 0$, bude $D = 0$, funkce $\Psi_c = C u_k \cdot \exp\{ikx\} \exp\{-\eta x\}$ je periodická s exponenciálně klesající amplitudou (viz obr. 10b).

V rozhraní

$$C u_k = A$$

$$C (du_k/dx) + ik C u_k - \eta \cdot C u_k = A k_v$$

Pro určité k (a u_k) tedy máme dvě rovnice pro dvě neznámé - A a C - které dávají pouze jedno řešení. V jednorozměrném případě ideálního krystalu tedy existují jednoznačně určené stavy s komplexním vlnovým vektorem a jejich vlastností je, že na obě strany od povrchu exponenciálně ubývají. Vyskytují se tedy jen v jeho těsné blízkosti, jsou to povrchové stavy.

Poloha povrchového stavu ideálního krystalu na škále energií: Z obr.1.9 je vidět, že jednoznačný vztah mezi vektorem \vec{k} ($+ 2\vec{p}\vec{b}$) a energií E (tj. jednoznačné určení stavu) existuje pro všechna reálná k s výjimkou těch, které leží na hranici zón, kde $k = mp/a$, m je celé číslo, $m \neq 0$. Komplexní vlnový vektor tedy musíme hledat právě na hranici zón; to znamená, že jeho reálná složka bude $\kappa = mp/a$, a energie povrchových stavů bude ležet v zakázaném pásu objemových stavů.

„Sešití“ na hranici látka - vakuum pak dává vztah (1.3) obdobný vztahu (1.2) pro objem

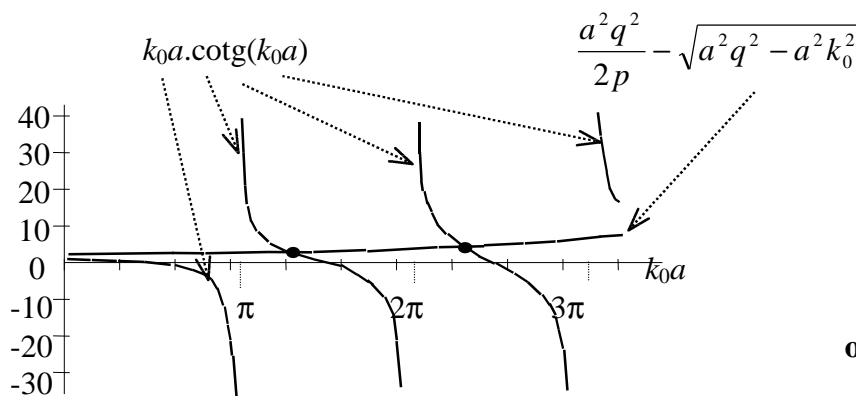
$$(-1)^m \cdot \exp\{-\mathbf{h} a\} = \cos(k_0 a) + \frac{\sin(k_0 a)}{k_0 a} \sqrt{(a^2 q^2 - a^2 k_0^2)} \quad (1.3)$$

kde $k_0 = \frac{\sqrt{2mE}}{\mathbf{h}}$ jako v předešlém případě a $q = \frac{\sqrt{2mV_0}}{\mathbf{h}}$. Přitom musí platit $mp < k_0 a < (m+1)p$ (energie v gapu).

Společné řešení (1.2) a (1.3) vyžaduje, aby byla splněna podmínka

$$k_0 a \cot g(k_0 a) = \frac{a^2 q^2}{2p} - \sqrt{a^2 q^2 - a^2 k_0^2} \quad (1.4)$$

Protože jsme předpokládali $\eta > 0$, musí platit $p > \sqrt{a^2 q^2 - a^2 k_0^2}$.



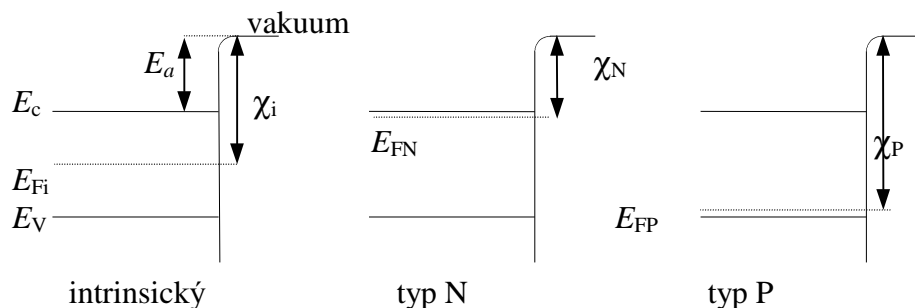
obr.1.11

Podmínice (1.4) budou pro danou vazbu elektronů k atomům (p) a velikost povrchové bariéry (q) vyhovovat jen některé hodnoty energie. Jejich velikost je možno určit grafickým řešením rovnice (1.4), které je pro $p=5$ a $aq=12$ provedeno na obr.1.11. Pro jednorozměrný krystal může v každém gapu existovat pouze jeden povrchový stav.

V trojrozměrném prostoru dojde v každém gapu k vytvoření kvazispojitého pásu o tolika povrchových stavech, kolik je povrchových atomů. K výpočtům povrchových stavů se opět používá metod slabé nebo silné vazby.

Existují další mechanismy vytváření stavů - např. stavy, vyvolané silným vnějším elektrickým polem, které pozmění tvar povrchové bariéry a tedy i stavové funkce na straně vakua.

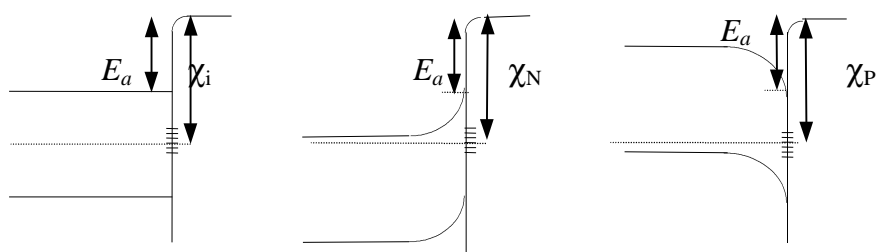
Nejčastějšími metodami experimentálního zkoumání povrchových stavů jsou UPS, STM (bude objasněno v příslušných kapitolách). Zde bude pouze stručně popsán vliv povrchových stavů o velké koncentraci na výstupní práci polovodiče [3, str.96].



obr.1.12a

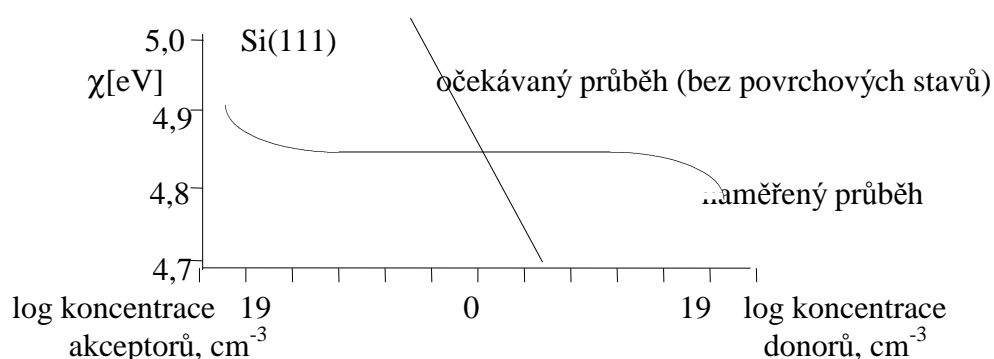
Na obr. 1.12a je schematicky znázorněna výstupní práce polovodičů χ odvozená z jednoduchého pásového modelu, bez povrchových stavů (čárkovaně je značena Fermiova hladina, E_a značí elektronovou afinitu):

S povrchovými stavy (značenými \equiv):



obr.1.12b

Experimentálně zjištěný rozdíl výstupních prací polovodičů typu N a typu P bude tedy za přítomnosti povrchových stavů stabilizujících Fermiovu hladinu podstatně menší než při absenci těchto stavů. Příklad je na obr.1.13 [3, obr.4.39].



obr.1.13

Metody zkoumání povrchu.

Zde jsou zachyceny jen nejběžnější metody a stručný popis jejich principů. Schematicky jsou uvedena nejjednodušší měřicí uspořádání.

Zkoumané vlastnosti:

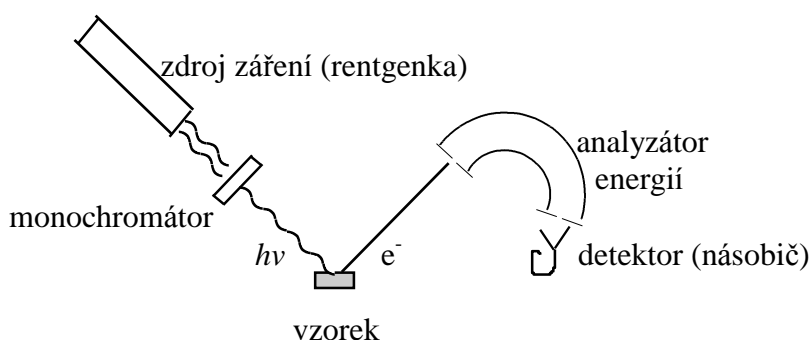
Složení: prvky, z nichž se látka skládá, jejich procentuální obsah, jejich chemické okolí, chemické vazby, v nichž se nacházejí, případně směry vazeb. Odlišnosti povrchu od objemu - difúze částic k povrchu, selektivní vypařování, adsorpce, absorpce, desorpce, povrchové reakce - používají se *elektronové a iontové spektroskopie, elektronová mikroskopie - SEM, SIMS, XPS, AES, LEIS, RBS.*

Geometrická struktura: forma látky (monokrystalická, polykrystalická, amorfní), rozložení povrchových atomů základní látky, rozložení adsorbovaných částic, rekonstrukce povrchu vlivem adsorpce, její vratnost - používají se *TEM, LEED, RHEED, STM, AFM, LEIS*.

Elektronová struktura: elektronové stavy, jejich energetické i geometrické rozložení, objemové a povrchové stavy, jejich vliv na elektronické vlastnosti - použité metody jsou *STM, UPS, INS, výstupní práce (makroskopická charakteristika celého povrchu nebo lokální výstupní práce)*.

XPS°ESCA (X-ray Photoelectron Spectroscopy ° Electron Spectroscopy for Chemical Analysis): *Elektronová spektroskopie*, základním jevem je fotoemise.

Uspořádání:



obr.1.14

Pod dopadem monochromatického záření - fotonů o vysoké energii (1000 - 1500 eV, např. čára K_{α} Al má energii 1486.6 eV) jsou emitovány fotoelektrony z vnitřních hladin atomů. Analýza fotoelektronů podle energií určí vazebné energie příslušející hladinám, z nichž elektrony pocházejí. Protože se tyto energie pro vnitřní hladiny jednotlivých chemických prvků značně liší, je možno přiřadit výskyt fotoelektronů o určité energii přítomnosti určitého prvku v látce a získat tak informaci o jejím chemickém složení. Malé posuvy jednotlivých píků v energetickém spektru fotoelektronů (chemické posuvy) proti jejich polohám v čisté látce mohou určit chemické okolí příslušných atomů.

UPS (Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy): *Elektronová spektroskopie*, základním jevem je fotoemise vyvolaná fotony o nízké energii, maximálně desítky eV. Zdrojem záření jsou většinou výbojky (např. čára He I má energii 21.1 eV) Sledují se elektrony z valenčního pásu látky. Jejich rozložení podle energií není (alespoň u kovů) příliš charakteristické pro látku, z níž pocházejí, a proto se tato metoda nehodí ke zjišťování složení látky. Vypovídá ovšem o hustotě obsazených stavů valenčního pásu; je citlivá zejména ke změnám struktury i obsazení, které doprovázejí povrchové procesy, např. adsorpci. Experimentální uspořádání je obdobné jako v případě XPS; častěji se však využívá úhlově rozlišené spektroskopie, která vyžaduje možnost rotačního pohybu některého z prvků uspořádání (vzorek, analyzátor).

AES (Auger Electron Spectroscopy): *Elektronová spektroskopie*, sledovaným jevem je emise Augerových elektronů vyvolaná dopadem primárního elektronového svazku. Augerovy elektrony jsou produktem následných interakcí: primární elektron uvolní elektron z vnitřní

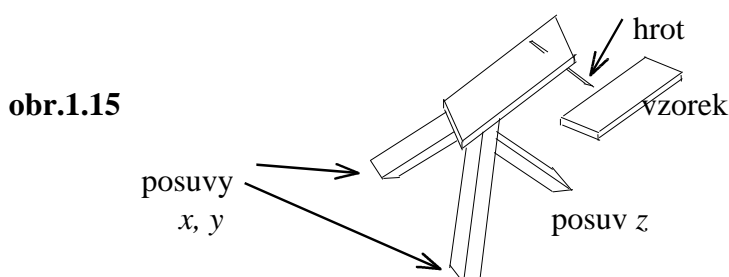
hladiny atomu, takto vzniklá díra rekombinuje s elektronem na vyšší hladině. Rekombinací se uvolní energie rovná rozdílu energií obou zúčastněných hladin, která je předána dalšímu elektronu (Augerovu elektronu) z další vnitřní hladiny nebo z valenčního pásu. Tento elektron má dostatečnou energii k tomu, aby byl emitován z látky; jeho energie je charakteristická pro všechny zúčastněné hladiny a tedy pro daný chemický prvek. Měří se energetické rozdělení sekundárních elektronů; existence příslušných Augerových elektronů se na něm projeví píkem o charakteristické energii. Jeho poloha na škále energií nezávisí na volbě energie primárního svazku E_0 , pokud je E_0 dostatečně vysoká k tomu, aby popsany jevy vyvolala. Augerovy elektrony potřebují ke svému vzniku, aby měl příslušný atom alespoň tři obsazené energetické hladiny; není tedy možno je očekávat u prvků H a He (lehčích než Li).

Doplňkovou metodou k AES je *spektroskopie prahových potenciálů*, AEAPS (*Auger Electron Appearance Potential Spectroscopy*), v níž se nezjišťuje energetická poloha Augerových elektronů, ale velikost primární energie, která je právě schopna uvažovaný jev vyvolat (prahová energie). Použití této metody je výhodné zejména při současném výskytu prvků, u kterých se píky Augerových elektronů překrývají.

Uspořádání je obdobné jako na obr.1.14, jen místo zdroje záření potřebujeme zdroj elektronů.

STM (Scanning Tunneling Microscopy): Elektronová mikroskopie a spektroskopie;

Uspořádání (jedno z možných):



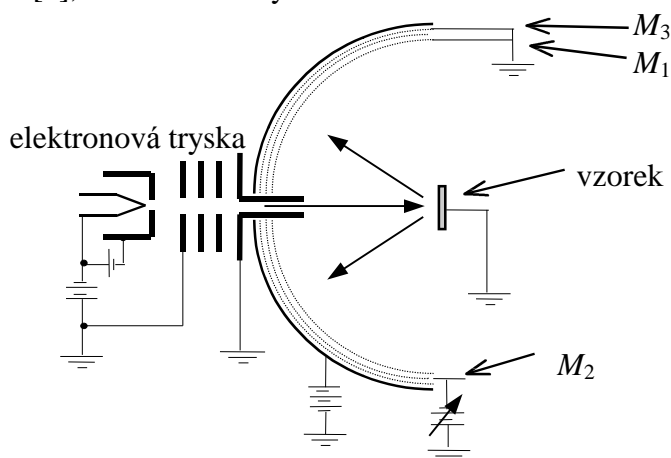
základem je tunelový jev, který se projevuje proudem mezi vzorkem a sondou, tvořenou obvykle Pt nebo Pt-Ir drátem o průměru 0,1 - 1 mm, zaostřeným do hrotu o velmi malém poloměru (jednotky až desetiny μm). Vzdálenost mezi hrotem a vzorkem musí být pouze několik Å, ploška, která je efektem účinně zasažena, činí rovněž několik Å². Mikroskop má tedy atomární rozlišovací schopnost. Podle polarit napětí U mezi hrotem a vzorkem, které činí maximálně několik voltů, dochází k tunelování elektronů z obsazených hladin vzorku (hrotu) na neobsazené hladiny hrotu (vzorku). Tunelový proud I_t závisí exponenciálně na vzdálenosti hrot - vzorek. Jeho sledování při současném rastrování vzorku hrotem dává informace o geometrickém rozložení obsazených (prázdných) elektronových stavů vzorku, které vypovídá o jeho topografii a chemickém složení. Různé módy měření - $I_t(x,y) = \text{konst}$, udržováno laděním z ; $I_t(x,y)$ při $z = \text{konst}$, nebo spektroskopie dI_t/dU při $z = \text{konst}$., rastrováno podle x,y - dávají různé informace o zkoumaném povrchu. Technické provedení je velmi náročné, k jemnému posuvu hrotu se používají různé konstrukce nosičů z piezoelektrické keramiky. Rastrovaná ploška má velikost řádově μm^2 . Zařízení musí být mechanicky, časově, teplotně a elektronicky velmi stabilní.

AFM (Atom Force Microscopy): V uspořádání podobném jako u STM působí na hrot nesený jemnou pružinou meziatomární síly, přitažlivé nebo ve větší blízkosti odpudivé. Jejich

typická velikost je 10^{-11} N (síly přitažlivé) a 10^{-7} N (síly odpudivé). Při rastrování hrotu podél vzorku se sleduje poloha pružiny, zajišťující zvolenou vzdálenost hrotu od povrchu. Změna meziatomárních sil, která vyvolá změnu polohy pružiny, se kompenzuje pomocí změny napětí na piezoelektrické keramice; pružina se vrací do původní polohy. Potřebná změna napětí je mírou „nerovnosti“ povrchu, její závislost na souřadnicích x,y dává obraz o topografii vzorku. Uspořádání je obdobné jako v předchozím případě.

LEED (Low Energy Electron Diffraction): *Difrakce pomalých elektronů*, o energii 10 - 200 eV. Symetrie difrakčního obrazu představuje symetrii uspořádání povrchových atomů nebo pravidelně se opakujících skupin. Metoda se používá ke zjišťování orientace monokrystalické roviny povrchu a ke sledování jejích změn, nejčastěji vlivem

Uspořádání [1], M značí mřížky:



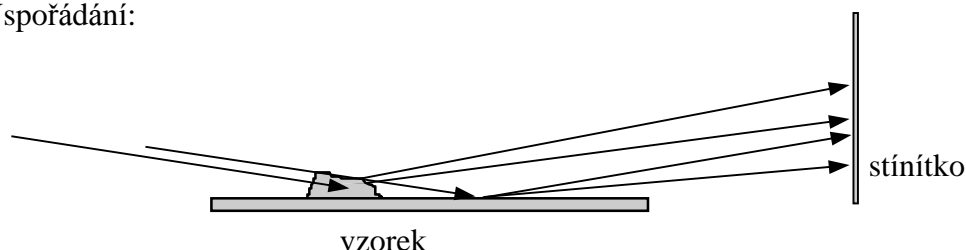
obr.1.16

adsorpce. K analýze se používá

- teorie *geometrické*, při níž je sledováno pouze rozložení difrakčních stop na stínítku; z něho je možno určit mřížkové konstanty povrchové roviny.
- Teorie *kinematická* využívá popisu interference vln jednou rozptýlených povrchovými atomy. Určuje závislost intenzity výsledné vlny na difrakčním směru a je schopna přiřadit význam nejen rozložení stop, ale i jejich velikosti a tvaru. Změříme-li intenzitní profily stop (tj. závislosti intenzity v jednotlivých stopách na souřadnici), můžeme s jejich pomocí získat informace o velikosti difraktujících objektů (monokrystalických plošek apod.). I když je kinematická teorie často používána pro popis difrakce pomalých elektronů, základní představy, z nichž vychází, lépe odpovídají podmínkám difrakce rychlých elektronů.
- Teorie *dynamická* bere v úvahu i vícenásobný rozptyl, a to nejen v povrchové rovině, ale i na rovinách podpovrchových. Předmětem analýzy jsou závislosti intenzity I v jednotlivých difrakčních stopách na energii elektronů E_0 nebo na úhlu dopadu φ_0 primárního svazku. Z křivek $I(E_0)$, resp. $I(\varphi_0)$ je možno složitým a časově velmi náročným postupem získat informace i o umístění jednotlivých rozptylujících atomů, např. o mezirovinných vzdálenostech v povrchové oblasti (v okraji).

RHEED (Reflection High Energy Electron Diffraction): *Difrakce rychlých elektronů na odraz.* Energie elektronů má hodnotu několika desítek až stovek keV, svazek dopadá téměř rovnoběžně s povrchem, odchylna činí několik stupňů. Svazek proniká do látky jen vlivem rychlosti kolmé k povrchu, která je stejně nízká jako u LEED.

Uspořádání:



obr.1.17

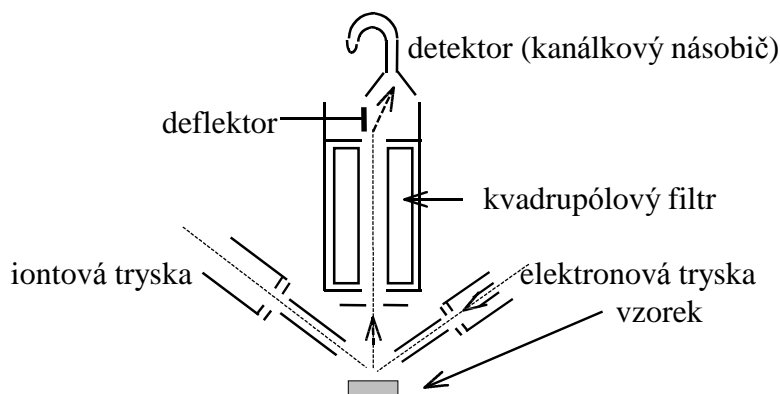
Difrakční obraz ideálně hladkého povrchu odpovídá jeho dvoudimensionálnímu uspořádání jako u LEED. Má ovšem značně odlišnou podobu než obraz LEED vzhledem k odlišnému poměru vlnové délky elektronů a mřížkové konstanty povrchové mřížky (u LEED je b srovnatelné s $k/2\pi$, tj. $\lambda \cong a$, u RHEED $b \ll k/2\pi$, tj. $\lambda \ll a$). Jestliže se v čase mění stupeň uspořádanosti povrchu, např. pozvolným napařováním jednotlivých atomárních vrstev (epitaxe molekulárním svazkem, *MBE*), budou mít stopy maximální intenzitu při dotvoření monovrstvy (maximální stupeň uspořádanosti) a minimální při pokrytí tvořící asi polovinu monovrstvy (minimální stupeň uspořádanosti). Během napařování tak probíhají oscilace intenzity jednotlivých stop, které lze měřit a určovat z nich počet napařených monovrstev. Metoda je používána zejména v polovodičové technologii. Nerovnosti na povrchu (jeho hrubost nebo přítomnost malých částic jiného materiálu) jsou pro rychlé elektrony dostupné ve směru rovnoběžném s povrchem (velká složka rychlosti rovnoběžně s povrchem) a projeví se objemovým difrakčním obrazem, který je superponovaný na obrazu povrchové dvoudimensionální difrakce. Z intenzitních profilů stop je opět možno soudit, jak velké jsou tyto nerovnosti.

SIMS (Secondary Ion Mass Spectroscopy): *Iontová spektroskopie*, založená na sekundární ion-iontové emisi. Pod dopadem iontů, nejčastěji Ar^+ o energii několika jednotek až desítek keV jsou uvolňovány částice bombardovaného povrchu – jednotlivé atomy nebo klastry atomů se silnou vzájemnou vazbou. Ty, které opouštějí povrch jako ionty, jsou analyzovány hmotnostním spektrometrem. Četnost jejich výskytu je dána obsahem v povrchové oblasti látky a pravděpodobností jejich uvolnění v ionizovaném stavu. Metoda, s jejíž pomocí mohou být analyzovány i částice uvolňované v neutrálním stavu (ionizují se dodatečně před vstupem do spektrometru), se označuje *SNMS* (Secondary Neutral Mass Spectroscopy).

Použijeme-li silný proud primárních iontů o vyšší energii (*DSIMS = Dynamic SIMS*), bude povrch znatelně obombardován a informace získáváme postupně z hlubších vrstev látky, tj. můžeme stanovit hloubkový profil koncentrace určitého druhu atomů. Je-li naopak proud velmi slabý, menší než 5 nA/cm^2 a energie primárních iontů z intervalu 100 eV - 10keV (*SSIMS = Static SIMS*), povrch se vlivem analýzy prakticky nemění, opouští jej jen velmi

malá část z celkového počtu přítomných částic. Můžeme sledovat např. časové změny stavu povrchu.

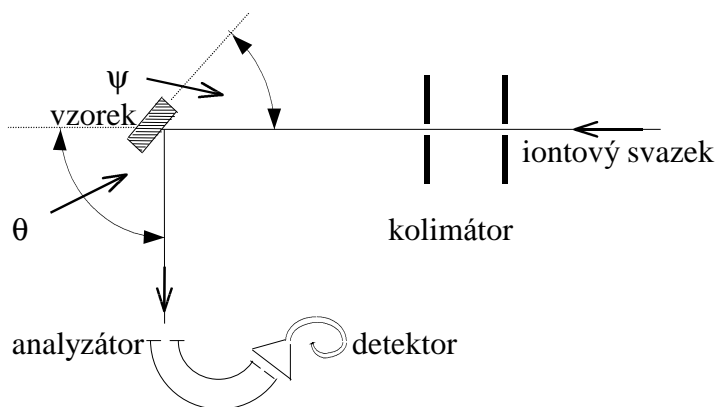
Na obr.1.18 je schematicky znázorněno běžné experimentální uspořádání [1]: kromě zdroje iontového svazku, kvadrupólového hmotového spektrometru a detektoru (kanálkového násobiče) obsahuje i elektronovou trysku. Ta se používá v případě nevodivého vzorku ke kompensaci náboje, který vzniká sekundární emisí na jeho povrchu. Deflektor na výstupu z kvadrupólu zajišťuje, aby do detektoru nedopadaly jiné ionty než ty, které prošly kvadrupólovým filtrem.



obr.1.18

LEIS (Low Energy Ion Scattering): *Iontová spektroskopie*, využívá rozptylu iontů o nízké energii, stovky eV až jednotky keV. Uspořádání [1] je na obr.1.19.

Z energie iontů, odražených do určitého úhlu, se určí poměr hmotností dopadajících iontů a rozptylujících atomů na základě představ o rázu pružných koulí. Znalost hmotnosti dopadajících iontů tedy umožňuje stanovit druh rozptylujících atomů.

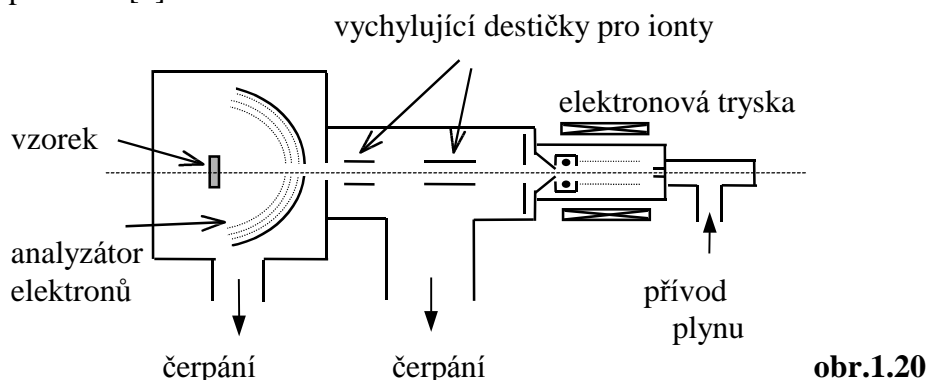


obr.1.19

RBS=HEIS (Rutherford Back Scattering = High Energy Ion Scattering): *Iontová spektroskopie*, představuje rozptyl iontů o vysoké energii, stovky keV až několik MeV. Postup je podobný jako v předchozím případě, jen povrchovost metody je značně menší a metoda může naopak sloužit ke zjišťování hloubkových profilů jednotlivých prvků, z nichž se látka skládá, a to až do hloubky několika μm .

INS (Ion Neutralisation Spectroscopy): *Iontová spektroskopie*, základem je potenciálová iontově-elektronová sekundární emise. Na povrch zkoumané látky dopadají ionizované nebo excitované atomy známého prvku, elektrony jsou z látky uvolňovány Augerovým jevem. Procesu se účastní prázdná hladina iontu nebo excitovaného atomu ležící pod Fermiho hladinou látky a dvě hladiny valenčního pásu látky: jeden z elektronů valenčního pásu přejde na (nižší) hladinu iontu (excitovaného atomu), svou energii předá druhému elektronu valenčního pásu. Ten může tímto procesem získat energii potřebnou k výstupu do vakua. Energetické rozložení takto emitovaných elektronů pak vypovídá o stavech valenčního pásu. Použití je obdobné jako u UPS.

Uspořádání [4]:



obr.1.20

Elektronová tryska slouží k ionizaci nebo excitaci atomů pracovního plynu. Při použití deexcitační modifikace spektroskopie jsou ionty ze svazku odklány (viz vychylovací destičky).

TEM, SEM (Transmission Electron Microscopy, Scanning Electron Microscopy):

TEM (zvětšení 2000 - 200 000, rozlišovací schopnost cca 5 - 30 Å) je metodou zaměřenou převážně na tenké vrstvy; ke studiu povrchů se v TEM používá metodika replik. SEM v základních režimech, tj. při zobrazení v sekundárních a ve zpětně odražených elektronech (zvětšení 7000 - 20 000, rozlišovací schopnost 25 - 100 nm) podává bohatou informaci o vlastnostech povrchu, ale ve značně zakódované podobě. Jako nejvhodnější typ elektronové mikroskopie pro analýzu povrchů se jeví emisní elektronová mikroskopie, v níž zkoumaný povrch slouží jako katoda imersního objektivu.