

HELIUM ATOM SCATTERING – A VERSATILE TECHNIQUE IN STUDYING NANOSTRUCTURES

SIPANJE ATOMOV HELIJA – VSESTRANSKA TEHNIKA ZA ŠTUDIJE NANOSTRUKTUR

Gregor Bavdek¹, Dean Cvetko²

¹Univerza v Ljubljani, Pedagoška fakulteta, Kardeljeva ploščad 16, 1000 Ljubljana, Slovenija

²Univerza v Ljubljani, Fakulteta za matematiko in fiziko, Oddelek za fiziko, Jadranska ulica 19, 1000 Ljubljana, Slovenija
gregor.bavdek@pef.uni-lj.si

Prejem rokopisa – received: 2015-03-30; sprejem za objavo – accepted for publication: 2015-07-28

doi:10.17222/mit2015.069

In this paper we present helium atom scattering – a non-destructive technique used to study the surface structure and lattice dynamics (phonons) of clean and adsorbate-covered surfaces. We review the fundamentals of elastic and inelastic helium scattering theory and describe the basic components of the He scattering apparatus as well as its operation. We then demonstrate the use of the technique in three areas of surface analysis: clean surface structure determination of Ge(001) surface, study of overlayer lattice dynamics in Pb/Ge(001) thin film, and morphology/structure examination of organic overlayers in pentacene/Au(110).

Keywords: helium atom scattering, thermal atom diffraction, surface structure, thin films, nanostructures

Članek predstavlja sipanje atomov helija – nedestruktivno tehniko, ki se uporablja pri študiju strukture in mrežne dinamike (fononov) na čistih in z adsorbatom prekritih površinah. V članku so obravnavane osnove teorije elastičnega in neelastičnega sipanja atomov helija in opisani osnovni sestavni deli naprave za sipanje atomov helija kot tudi njihovo delovanje. V nadaljevanju sledi prikaz uporabe predstavljene tehnike na treh področjih analize površin: ugotavljanje strukture čiste površine Ge(001), študij mrežne dinamike v tankem nanosu Pb/Ge(001) in raziskava morfologije/strukture v organskih nanosih pentacena/Au(110).

Ključne besede: sipanje atomov helija, uklon termičnih atomov, struktura površin, tanke plasti, nanostrukture

1 UVOD

Prvi poskusi s sipanjem termičnih atomov helija segajo v pozna dvajseta leta preteklega stoletja, vendar pa so prve uporabne meritve s to metodo postale možne šele z uporabo mikronskih šob, ki so jih razvili v sedemdesetih letih. Te so zagotavljale intenziven in visoko monokromatski curek atomov ali molekul, ki je po sipanju na kristalnih površinah ustvaril oster uklonski vzorec, v katerem se je odražala struktura površine.

Plini, katerih atomi ali molekule se najpogosteje uporabljajo za sipanje so: He, Ne in H₂. Glede na njihovo maso jim lahko pripišemo odgovarjajočo De Brogliejevo valovno dolžino, ki pa je odvisna še od kinetične energije delcev.

Molekule H₂ zaradi svojih vibracijskih in rotacijskih prostostnih stopenj niso najbolj posrečena izbira za študij površin, omogočajo pa študij podrobnosti interakcijskega potenciala s površinami in spremljajoče interne molekulske ekscitacije. Dodatna težava vodika je tudi njegova relativno visoka reaktivnost, zaradi katere lahko na površini pride bodisi do kemijske reakcije bodisi do adsorpcije in vezave molekule.

Z vidika reaktivnosti je omejitev na zgolj žlahtne pline dokaj logična. Kljub temu izbira plina z visoko atomsko maso zaplete sipalne poskuse, saj ob trku atomov s površino pride do večfononskih površinskih

vzbujenih stanj, zaradi katerih je analiza mrežne dinamike močno otežena. Neobvladljivo postane tudi število vibracijskih nivojev v prečno izpovprečeni potencialni jami, ki se pojavi ob interakciji molekula–površina, in število preostalih sipalnih kanalov.

Glede na vse naštetе težave z molekulami in težjimi žlahtnimi plini se zdi helij najobetavnejši kandidat za poskuse s sipanjem. Curek helijevega atomov ima tako pri sobni temperaturi valovno dolžino okoli desetinke nanometra, kar je primerljivo z medatomske razdaljami trdnih površin in omogoča interferenčne poskuse. Obenem je kinetična energija curka termičnih He-atomov nekaj deset meV, kar sovпада z energijskim območjem tipičnih fononskih nihanj trdnih površin. Z neelastičnim sipanjem He-atomov zato lahko otipamo kolektivna nihanja akustične in optične veje preko več Brillouinovih con kristalne površine, česar ne moremo doseči z nobeno drugo eksperimentalno tehniko.

Zaradi svoje nizke energije je curek nevtralnih termičnih He-atomov povsem nedestruktiven, saj na površini prodre le v območje nizke gostote elektronskega oblaka, tipično nekaj desetink nm nad ravnino najbolj zunanjih atomov površine. S tem je sipanje termičnih He-atomov primerno tudi za študij mehkih organskih nanosov, ki so zelo občutljivi na druge tehnike otipanja površin, kot so sipanje elektronov in rentgenskih žarkov.

Zaradi izjemno velikega sipalnega preseka za nepravilnosti in napake na kristalnih površinah je sipanje He-atomov po drugi strani močno odvisno od urejenosti struktur na površinah. Omogoča neposredno opazovanje razvoja neurejenih struktur, ki se na primer pojavijo med nanašanjem organskih in anorganskih materialov na kristalne podlage, in njihovo termično urejevanje. Z direktnim merjenjem površinske reflektivnosti ali uklona He-atomov je tako možno *in-situ* opazovati in nadzorovati rast in (samo)urejevanje organskih in anorganskih plasti. Z metodo lahko v realnem času sledimo časovnemu razvoju urejevanja in morebitni vzpostavitvi reda dolgega dosega, kar je ključnega pomena pri razumevanju procesov medmolekularskih interakcij ter interakcij s podlago, ki določajo samousklajeno formiranje nanoarhitektur in pri snovanju visoko zmogljivih komponent za razvoj elektronskih in katalitskih elementov.

2 METODA SIPANJA He-ATOMOV

Tehniki uklona He atomov (angl. Helium diffraction, HeD) in spektroskopija izgubljene energije He atomov (angl. Helium energy loss spectroscopy, HeELS) sta konkurenčni in komplementarni uveljavljenima tehnikama uklona nizkoenergijskih elektronov (angl. Low energy electron diffraction, LEED) in spektroskopije izgubljene energije elektronov (angl. Electron energy loss spectroscopy, EELS). Glavna prednost He-atomov je njihova nevtralnost in zaradi velike mase v primerjavi z elektroni relativno majhna hitrost (in torej energija) za atomske valovne dolžine. Zaradi teh enkratnih lastnosti je uklon atomov He povsem nedestruktivna tehnika. Za razliko od nje prihaja pri uporabi tehnik LEED, RHEED in uklona RTG žarkov ob nastanku obilja sekundarnih elektronov do znatnih poškodb podlage ali tankih plasti, še posebej organskih.

Tipična kinetična energija He-atomov z valovno dolžino medatomskih razdalj v kristalu leži v območju nekaj deset milielektronvoltov, zaradi česar se termični He-atomji sipajo na skrajno zunanji gostoti elektronov (~ 1 elektron/nm³), tehnika pa je izključno površinsko občutljiva (Slika 1).

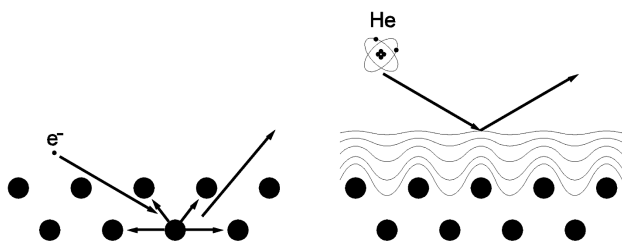


Figure 1: Electrons penetrate the material, undergoing multiple scattering and bulk diffraction. He-atoms scatter on the outer valence electron density.

Slika 1: Elektroni prodrejo globoko v snov, pri čemer se večkratno sipajo in uklanjajo v globini kristala. He-atomji pa se sipajo na zunanji gostoti valenčnih elektronov.

Sipanje He-atomov je močno občutljivo na površinske nepravilnosti, torej na odstopanja od translacijske periodičnosti zaradi adatomov, vrzeli, točkastih in linearnih nepravilnosti ipd., ki povzročajo difuzno sipanje in s tem zmanjšanje uklonskega signala. Ravno po zaslugi velikega sipalnega preseka za neperiodične površinske in adsorbirane strukture pa je sipanja He po drugi strani zelo uporabno orodje za sledenje nanešenega materiala pri adsorpciji iz plinaste faze, kot je pokazano v nadaljevanju. Dejansko je gostota valenčnih elektronov zaradi nepravilnosti na površini, ki popačijo interakcijski potencial za koherentno sipanje He-atomov prizadeta na razdaljah, ki daleč presegajo velikost same nepravilnosti. Tipični sipalni presek za difuzno sipanje helija na dodatnem atomu ali vrzeli, na sicer idealni kristalni površini, lahko presega nekaj nm², medtem ko je geometrijski presek dodatnega atoma-vrzeli le nekaj stotin nm².¹

Z vidika kinematike je sipanje He-atomov na površinah zelo podobno sipanju nevtronov v kristalih, ki so prav tako nevtralni in imajo primerljivo maso. Najpogostejša geometrija postavitve izvira helija, vzorca in detektorja, je prikazana na **Sliki 2**.² Vzorec je običajno pričvrščen na manipulator z različnim številom prostostnih stopenj, kar omogoča poravnavo normale na površino vzorca s sipalno ravnino. Vpadni kot θ in sipalni kot θ' sta povezana z enačbo $\theta + \theta' = \theta_{\text{tot}}$. V nekaterih napravah je θ_{tot} fiksni (tipično od 90° do 120°).

Kinematiko elastičnega sipanja opišemo tako, da najprej zapišemo vpadni (\vec{k}) in sipani (\vec{k}') valovni vektor:¹

$$\vec{k} = (\vec{K}, k_z), \quad \vec{k}' = (\vec{K}', k_z')$$

kjer K in k_z ponazarjata gibalno količino vzporedno s površino oziroma pravokotno nanjo. Vpadni in sipani vektor povezujeta enačbi za ohranitev energije in paralelne komponente gibalne količine:

$$k'^2 = k^2, \quad \vec{K}' = \vec{K} + \vec{G}$$

kjer je \vec{G} vektor recipročne mreže na površini. Sprememba valovnega vektorja v ravnini površine je torej

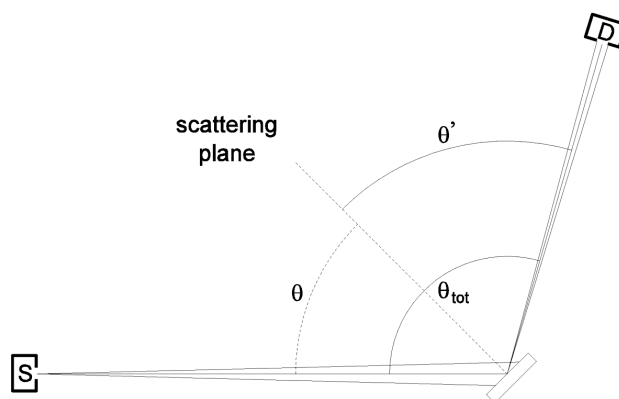


Figure 2: Schematic experimental arrangement. Here S denotes beam source and D detector. The incident angle is θ and the scattering angle θ' , while θ_{tot} denotes their sum.

Slika 2: Shema eksperimentalne postavitve. S na sliki predstavlja vir in D detektor. Vpadni kot je θ , sipalni kot θ' , θ_{tot} pa njuna vsota.

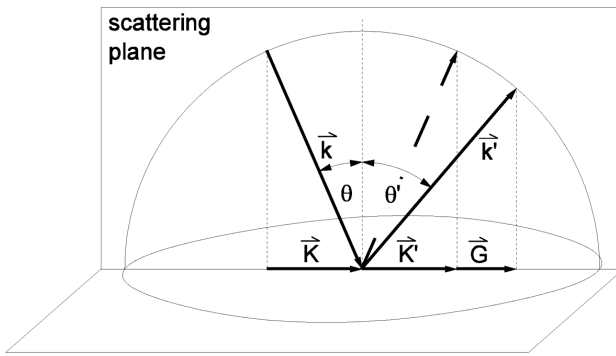


Figure 3: The scattering geometry in the case of in-plane elastic scattering. The incident beam scatters into the specular peak ($G = 0$, dashed arrow) and a series of diffracted peaks with $G \neq 0$ (continuous arrow). The Ewald sphere construction is used.

Slika 3: Siplna geometrija za elastično sipanje v ravnini. Vpadni žarek se sipa v zrcalni vrh ($G = 0$, črtkana puščica) in v vrsto uklonjenih vrhov z $G \neq 0$ (neprekinjena puščica). Pri konstrukciji je uporabljen model Ewaldove sfere.

kvantizirana po modulu vektorjev recipročne mreže, medtem ko se pravokotna komponenta ne ohranja. Poleg tega se pri elastičnem sipanju He-atomov ohranja tudi skupna kinetična energija:

$$\Delta \vec{K} = \vec{K}' - \vec{K} = \vec{G}, \quad \Delta E = \frac{\hbar^2 k'^2}{2m} - \frac{\hbar^2 k^2}{2m} = 0$$

Mehanizem elastičnega sipanja grafično ponazorimo z modelom dvodimenzionalne Ewaldove sfere (**Slika 3**).

Pri neelastičnem sipanju vključuje vzporedno s površino izmenjana gibalna količina tudi kreacijo/anihilacijo fonona z gibalno količino P in energijo $\hbar\omega$:

$$\Delta \vec{K} = \vec{K}' - \vec{K} = \vec{G} \pm \vec{P}, \quad \Delta E = \frac{\hbar^2 k'^2}{2m} - \frac{\hbar^2 k^2}{2m} = \pm \hbar\omega$$

Za opis neelastičnega dogodka, ki vključuje izmenjavo površinskih fononov, moramo pri eksperimentu dodatno pomeriti tudi porazdelitev sipanih atomov po kinetični energiji. Začetno hitrost atomov in s tem valovni vektor k določa temperatura zadrževalne komore s helijem pred ekspanzijo, hitrost elastično in neelastično sipanih atomov pa lahko neposredno določimo z merjenjem časa preleta (angl. time of flight, TOF).

2.1 Interakcija He-atoma s površino

Interakcijo helija s površino sestavlja odbojni potencial z zelo kratkim in privlačni potencial z dolgim dosegom. Odbojni potencial je skoraj izključno posledica vrhnje atomske plasti, kjer na He-atome deluje močna odbojna sila zaradi prekrivanja elektronskih valovnih funkcij na površini z zapolnjenimi He-orbitalami. Privlačni potencial pa gre pretežno na račun disperzijskih sil.

Interakcijo atom–površina zapišemo povsem splošno tako, da celotni potencial razstavimo na privlačni in odbojni del. Vzemimo, da sta smeri x in y v ravnini površine, smer z pa pravokotna nanjo. Potem lahko vektor \vec{r} od izbranega izhodišča do vsake točke na površini zapišemo

kot $\vec{r} = (\vec{R}, z)$. Za odbojno interakcijo, ki je posledica prekrivanja atomskih orbital, je dober približek, če vzamemo, da je potencial kar sorazmeren z elektronsko gostoto (ρ):

$$V_{\text{odb}} \propto \rho(\vec{R}, z) \propto e^{-\beta z} \quad (1)$$

Glavni prispevek privlačnih disperzijskih sil pri razvoju v vrsto pa je:

$$V_{\text{privl}} = -\frac{C_3}{z^3} \quad (2)$$

kjer je C_3 dan z Lifshitzovo formulo:²

$$C_3 = -\frac{\hbar}{4\pi} \int_0^\infty \frac{\varepsilon(i\omega) - 1}{\varepsilon(i\omega) + 1} \alpha_{\text{He}}(i\omega) d\omega \quad (3)$$

Pri tem je ε dielektrična funkcija snovi na površini in α_{He} atomska polarizabilnost helija. V zapisani formuli ponazarja ulomek pod integralom efektivno senčenje polja dipola pri frekvenci ω in predstavlja interakcijo trenutnega dipola helija z njegovo zrcalno sliko na površini. Enačbo (2) oziroma potenčno odvisnost $1/z^3$ je moč izpeljati z razvojem atomskega parskega potenciala med helijem in atomi v trdni površini. Prispevke parskega potenciala nato seštejemo po semineskončnem prostoru vrhnjih plasti kristala.²

Skupni potencial lahko končno napišemo v obliki:

$$V = V_{\text{odb}} + V_{\text{privl}} \propto \rho(\vec{R}, z) - \frac{C_3}{z^3} \quad (4)$$

2.2 Model toge stene

V preprostem modelu nagubane toge stene (angl. corrugated hard wall, CHW) upoštevamo le odbojni potencial, šibki privlačni potencial pa zanemarimo. V bližini površine je namreč privlačni potencial – drugi člen v Enačbi (4) – mnogo šibkejši od odbojnega, daleč od nje pa zanemarljivo majhen. Z omenjenim približkom enostavno pridemo do kvantitativne analize uklonskih intenzitet helija na površinah z majhno nagubanostjo (angl. corrugation), približek pa odpove pri močno nagubanih površinah polprevodnikov in rekonstruiranih kovinskih površinah. Pri tem so malo nagubane površine tiste, pri katerih se relief spreminja dosti manj od velikosti osnovne celice, $\zeta_0 < a$.

Togo steno ponazorimo s potencialom oblike:

$$V(\vec{R}, z) = 0 \quad \text{za } z > \zeta(\vec{R})$$

$$\text{in} \quad V(\vec{R}, z) = \infty \quad \text{za } z \leq \zeta(\vec{R}) \quad (5)$$

Pri tem funkcija nagubanosti $\zeta(\vec{R})$ natančno opisuje dvodimenzionalno ploskev – relief klasičnih obračalnih točk, kjer pride do odboja atomov He. Če se omejimo le na najnižjo Fourierovo komponento, zapišemo nagubanost površine kot:

$$\zeta(\vec{R}) = \zeta_0 \left[\cos\left(\frac{2\pi x}{a_1}\right) + \cos\left(\frac{2\pi y}{a_2}\right) \right] \quad (6)$$

kjer sta a_1 in a_2 dimenziji površinske osnovne celice, $4\zeta_0$ pa amplituda nagubanosti površine.

Sipanje na togi steni obravnavamo semiklasično, s čimer privzamemo, da k sipalni amplitudi prispevajo vsi deli osnovne celice enako. To je možno takrat, kadar sta nagubanost površine in vpadni kot dovolj majhna, da je osnovna celica enakomerno osvetljena z žarkom He. Prispevek osnovne celice k obliki uklonskega vzorca opisuje oblikovni faktor (angl. form factor). Zapis spremembe valovnega vektorja za atom He pri sipanju je torej:

$$\vec{k}' - \vec{k} = \Delta \vec{k} = (\Delta \vec{K}, \Delta k_z(\Delta \vec{K}, \omega)) \quad (7)$$

Oblikovni faktor dobimo z integracijo delnih valov po celotni osnovni celici:

$$F_{\vec{G}} = \frac{1}{a_1 a_2} \int_{o.c.} e^{-i[\vec{G}\vec{R} + \Delta k_z \zeta(\vec{R})]} d\vec{R} \propto \propto J_{|m|}(\zeta_0 \Delta k_z) J_{|n|}(\zeta_0 \Delta k_z) \quad (8)$$

Pri tem sta $J_{|m|}$ in $J_{|n|}$ Besslovi funkciji reda $|m|$ in $|n|$, \vec{G} pa vektor recipročne mreže, ki ga zapišemo v obliki:

$$\vec{G} = \left(m \frac{2\pi}{a_1}, n \frac{2\pi}{a_2} \right) \quad (9)$$

V Enačbi (8) smo že upoštevali, da dobimo prispevek k oblikovnemu faktorju le, ko je $\Delta \vec{K} = \vec{G}$.

Oblikovni faktor odraža porazdelitev gostote naboja znotraj posamezne enotske celice in prispeva k skupni ovojnici, s katero so modulirani uklonski vrhovi zaradi strukturne periodičnosti površine. Ta ovojnica se imenuje površinska mavrica (angl. surface rainbow).^{3,4} Do modulacije intenzitete uklonskih vrhov pride zaradi končne velikosti sipajočih atomov in njihovega položaja znotraj enotske celice (torej oblikovnega faktorja). Iz omenjene modulacije lahko izluščimo informacije o korugaciji površine.

Če želimo upoštevati celotno površino, je potrebno sešteti prispevke vseh enotskih celic, ki sodelujejo pri sipanju. Pri seštevanju bomo upoštevali tudi mrežno dinamiko, pri kateri se atomi lahko gibajo okrog svoje ravnovesne lege. Z uporabo modela toge stene zapišemo trenutno obliko stene v dinamični sliki z enačbo:

$$\vec{r} = (\vec{R}, \zeta(\vec{R}) + u_z(t)) \quad (10)$$

kjer je $u_z(t)$ premik površinskega atoma v bližini \vec{R} v smeri pravokotno na površino. Sipalna amplituda je torej sorazmerna:

$$M \propto \int_A e^{-i\Delta \vec{k} \cdot \vec{r}(t)} d\vec{R} \propto \sum_{\vec{R}_j} e^{-i\Delta k_z u_z(\vec{R}_j, t)} e^{-i\Delta \vec{K} \cdot \vec{R}_j} F_{\vec{G}} \quad (11)$$

kjer \vec{R}_j teče po vseh površinskih enotskih celicah v "osvetljenem" območju A. Pri tem drugi eksponent v vsoti predstavlja strukturni faktor (angl. structure factor), $S(\Delta \vec{K})$. Če se omejimo zgolj na elastično sipanje se celotna vsota poenostavi v produkt strukturnega in oblikovnega faktorja:

$$M \propto \delta(\Delta \vec{K} - \vec{G}) F_{\vec{G}} \quad (12)$$

Oglejmo si nekoliko podrobneje še prvi eksponent v vsoti prejšnje enačbe. Ta s svojo časovno odvisnostjo predstavlja dinamični strukturni faktor⁵ – to je neelastični del, kjer pride med površino in He-atomom do izmenjave energije. Intenziteta sipanja je sorazmerna termodinamični pričakovani vrednosti:

$$I \propto \int_{-\infty}^{\infty} e^{i\omega t} \langle M(0)M^*(t) \rangle dt \propto \int_{-\infty}^{\infty} e^{i\omega t} \langle e^{-i\Delta k_z u_z(\vec{R}_j, 0)} e^{i\Delta k_z u_z(\vec{R}_j, t)} \rangle dt \quad (13)$$

V harmoničnem približku je lega atoma v vsakem trenutku linearna funkcija položajev in gibalnih količin vseh ostalih ionov v kristalu ob času 0. Tedaj velja enačba:

$$\langle e^A e^B \rangle = e^{1/2 \langle A^2 + 2AB + B^2 \rangle} \quad (14)$$

Potem je intenziteta sipanja sorazmerna:

$$I \propto \sum_{\vec{R}_j} e^{-1/2 \langle [\Delta k_z u_z(\vec{R}_j, 0)]^2 \rangle - 1/2 \langle [\Delta k_z u_z(\vec{R}_j, t)]^2 \rangle + \langle [\Delta k_z u_z(\vec{R}_j, 0)] [\Delta k_z u_z(\vec{R}_j, t)] \rangle} \quad (15)$$

Pri tem sta prva dva člena v eksponentu enaka in predstavljata Debye-Wallerjev koeficient:

$$\begin{aligned} \langle [\Delta k_z u_z(\vec{R}_j, 0)]^2 \rangle &= \langle [\Delta k_z u_z(\vec{R}_j, t)]^2 \rangle = \\ &= (\Delta k_z) \langle [u_z(\vec{R}_j)]^2 \rangle = 2W \end{aligned} \quad (16)$$

Ta opisuje atenuacijo sipanega signala na račun termičnih vibracij kristalne mreže. Ob naraščajoči temperaturi je namreč sipanje v neelastične kanale vse močnejše, zato se delež intenzitete sipanja v izbrani kanal zmanjšuje.

Tretji člen v eksponentu enačbe za intenziteto sipanja pa predstavlja sipalni dogodek, pri katerem lahko pride do kreacije ali anihilacije enega ali več fononov. Z razvojem eksponenta v Taylorjevo vrsto dobimo:

$$\begin{aligned} e^{\langle [\Delta k_z u_z(\vec{R}_j, 0)]^2 \rangle \langle [\Delta k_z u_z(\vec{R}_j, t)]^2 \rangle} &= \\ = \sum_{m=0}^{\infty} \frac{1}{m!} \left(\langle [\Delta k_z u_z(\vec{R}_j, 0)] [\Delta k_z u_z(\vec{R}_j, t)] \rangle \right)^m \end{aligned} \quad (17)$$

Pri tem m -ti člen v razvoju predstavlja proces, kjer je atom He pri sipanju na površini udeležen v kreacijo/anihilacijo m fononov. Ker je pri sipanju termičnih He-atomov verjetnost za večfononske procese zelo majhna, se omejimo na enofononski prispevek:

$$\begin{aligned} e^{\langle [\Delta k_z u_z(\vec{R}_j, 0)]^2 \rangle \langle [\Delta k_z u_z(\vec{R}_j, t)]^2 \rangle} &\approx \\ \approx \langle [\Delta k_z u_z(\vec{R}_j, 0)] [\Delta k_z u_z(\vec{R}_j, t)] \rangle \end{aligned} \quad (18)$$

Z integracijo po času dobimo, da je prispevek enofononskega procesa k sipalni intenziteti enak:

$$I \propto (\vec{\epsilon}_{k_0} \cdot \Delta \vec{k}_z)^2 \quad (19)$$

kjer je $\vec{\epsilon}_{kw}$ polarizacijski vektor mrežnega nihanja pri načinu ω_{kw} .⁶

Če povzamemo: uklonski vzorec je sestavljen iz maksimumov mrežne periodičnosti (strukturni faktor), moduliran z ovojnico "oblike" enotske celice (oblikovni faktor), oslavljen za faktor termičnih vibracij (Debye-Wallerjev faktor) in obogaten z neelastičnimi vrhovi kreacije ali anihilacije fononov:

$$I \propto |S(\Delta\vec{K})|^2 |F_G^-|^2 e^{-2W} (\vec{\epsilon}_{kw} \cdot \Delta\vec{k}_z)^2 \quad (20)$$

2.3 Resonančno ujetje atoma He

Opisani semiklasični model ni dober približek za močno nagubane površine, kot je na primer površina (110) z manjkajočo vrsto (angl. missing row) nekaterih plemenitih kovin (npr. Au, Pt, Rh, Ir). Ker nagubanost površine (t.j. amplituda vertikalnega premika iona) dosega vrednosti okrog 0,1 nm, pride do večkratnega sipanja, ki zahteva kvantnomehansko obravnavo.

Najprej rešimo Schrödingerjevo enačbo za vpadni atom He:

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2M} \nabla^2 + V(r) - E \right) \psi(r) = 0$$

Potencial smo že prej zapisali v obliki Fourierove vrste, zato lahko v enaki obliki zapišemo tudi rešitev:

$$\psi_{\vec{k}}(r) = \sum_{\vec{G}'} e^{i(\vec{k} + \vec{G}')\vec{r}} \psi_{\vec{G}'}(z)$$

Ko nastavek za rešitev vstavimo v Schrödingerjevo enačbo, dobimo sistem sklopljenih diferencialnih enačb, ki jih rešimo za dane robne pogoje. Rešitev Schrödingerjeve enačbe opisuje sipanje (za $E > 0$) kot tudi vezana stanja (za $E < 0$). Kot samousklajene rešitve za $E > 0$ dobimo vrednosti $|\psi_{\vec{G}'}|^2$, ki nam predstavljajo intenzitete sipanih uklonskih vrhov $I_{\vec{G}'}$, te pa lahko primerjamo z eksperimentalnimi vrednostmi. Tako lahko modelsko natančno določimo strukturo površine.

Če površina ni premočno nagubana, lahko višje člene Fourierove vrste za potencial zanemarimo in privzamemo, da je za vezano stanje odgovoren le prvi člen, V_0 . Za določitev vezanih stanj ($E < 0$) v tem primeru zadošča enodimenzionalna Schrödingerjeva enačba, v kateri upoševamo ohranitev energije in gibalne količine:

$$\left[\frac{\hbar}{2M} \frac{d^2}{dz^2} + V_0(z) - \left(E - \frac{\hbar}{2M} |\vec{k} + \vec{G}|^2 \right) \right] \psi_{\vec{G}}(z) = 0$$

Če negativne energije vezanih stanj označimo z ϵ_m , se enačba prepiše v:

$$\left[\frac{\hbar}{2M} \frac{d^2}{dz^2} + V_0(z) - \epsilon_m \right] f_m(z) = 0$$

Lastne funkcije in lastne energije Schrödingerjeve enačbe za atom He v interakciji z manj valovito površino so torej:

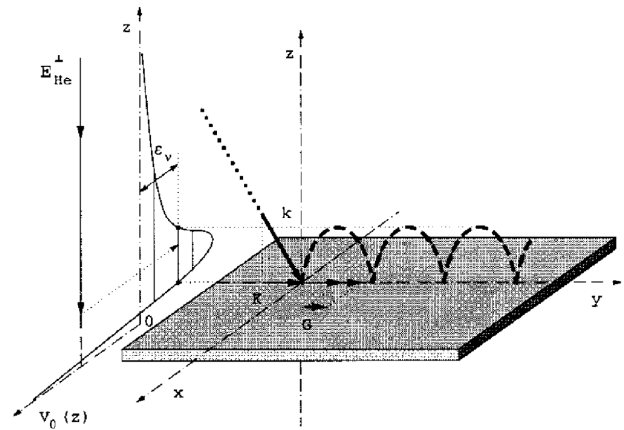


Figure 4: He atom, captured in one of the bound states of potential V_0
Slika 4: Resonančno ujetje helijevega atoma v eno izmed vezanih stanj potenciala V_0

$$\psi_{\vec{G}, \vec{k}_m}(\vec{R}) = f_m(z) e^{i(\vec{k} + \vec{G})\vec{r}} \quad \text{in} \quad E_{m\vec{G}} = \epsilon_m + \frac{\hbar^2}{2M} (\vec{K} + \vec{G})^2$$

Rešitve f_m ponazarjajo povsem prosto gibanje He-atoma po površini kristala. Vpadli atom se ujame v enega izmed lastnih stanj potenciala V_0 z lastno energijo ϵ_m . Komponenta gibalne količine v smeri pravokotno na površino se pri tem »prelije« v komponento, vzporedno s površino. Atom se v takšnem kvazistacionarnem stanju s hitrostjo, ki je večja od vpadne, nekaj časa giblje po površini, dokler je slednjič ne zapusti. Pojav se imenuje resonančno ujetje helijevega atoma ali selektivna adsorpcija (**Slika 4**). Z meritvijo teh procesov lahko precej natančno določimo vezana stanja ϵ_m in s tem obliko potenciala $V_0(z)$.

3 NAPRAVA ZA SIPANJE He-ATOMOV

Najpomembnejši del izvira monokromatskega curka He-atomov je mikronska šoba v kombinaciji z močnim črpalnim sistemom, ki omogoča, da se atomi helija adiabatsno razširijo v prostor z visokim vakuumom. Močan sistem črpanja⁷ zagotavlja, da je razmerje med tlakom v zadrževalni komori in okoliškimi pritiskom v vakuumski komori z žarkom velikostnega reda 10^7 . Žarek He-atomov, ki ga dobimo na tak način, odlikuje velika intenziteta, visoka enobarvnost in odlična prostorska koherenca. Žarek iz takšne šobe prekaša efuzijske izvire v vseh treh lastnostih za več redov velikosti. Odkritje mikronskih šob je za raziskave površin podobnega pomena kot odkritje laserja za elektrooptiko.

Atomi se iz zadrževalne komore pred šobo, kjer ima plin tlak p_0 , adiabatsno razširijo v vakuum, kjer je tlak p_1 . Na poti se po ekspanziji gostota curka močno zmanjša, trki med atomi pa postanejo zelo redki. S tem Bernoullijev tok termičnih atomov preide v molekularni tok. Curek pri ekspanziji v vakuum v smislu energijske razpršenosti tako rekoč "zamrzne". Hitrost zvoka oziroma udarnih valov je mnogo manjša od hitrosti atomov v curku. Pri velikem pretoku skozi šobo govorimo o masnem pretoku v smeri curka, pri čemer se entalpija pretvori v kinetično energijo atomov, kar pri ekspanziji skozi šobo

povzroči "zamrznitev" plina oz. močno zmanjšanje razpršenosti atomov po hitrosti.

Pri širjenju plina skozi šobo v vakuum se spremenita tako tlak kot volumen plina. Primer obravnavamo kot Lavalovo šobo, pri kateri se plinu entropija med gibanjem vzdolž šobe ne spreminja. Gibanje plina v nepredolgi šobi, ki je na koncu ustrezno razširjena, je v strženu dejansko adiabatno. Če se torej entropija ohranja, preostane v diferencialu specifične entalpije:

$$dh = Tds + \frac{dp}{\rho}$$

le drugi člen, iz česar sledi:

$$h = \int \frac{dp}{\rho}$$

Če upoštevamo, da je specifična toplota plina v danem območju konstantna, lahko h zapišemo še enostavneje:

$$h = c_p T + \text{konst}$$

Tega vstavimo v Bernoullijevo enačbo in dobimo:

$$h + \frac{v^2}{2} = c_p T + \frac{v^2}{2} = \text{konst}$$

Iz tega sledi, da je:

$$v^2 = c_p (T_0 - T)$$

Pri raztezanju v vakuum se plin močno ohladi, $T < T_0$, namesto termičnega gibanja atomov pa dobimo molekularni tok, v katerem je asimptotična hitrost atomov enaka:

$$v = \sqrt{c_p T_0}$$

Ta je torej odvisna le od temperature plina v zadrževalni komori pred šobo. Asimptotična hitrost je dosežena kmalu za šobo, medatomskih trkov je zanemarljivo malo. Vzdolž curka se posameznim atomom zato ne spreminja ne smer ne hitrost. Ker je temperatura plina po ekspanziji v območju nekaj mK, je širina porazdelitve atomov po hitrosti zelo majhna. Energija nadzvočnih He-atomov po nadzvočni ekspanziji je tako enaka:

$$E_{\text{kin}} = \frac{1}{2}mv^2 = \frac{1}{2}mc_p T_0 = \frac{5}{2}k_B T_0$$

V raziskovalni komori, ki jo uporabljamo v laboratoriju IOM-CNR v Trstu, lahko pritisk helija v zadrževalni komori nastavljammo med 10 bar in 100 bar, kar določi pretok in monokromatičnost He-žarka. Energijo žarka lahko nastavljammo v območju nekaj deset meV tako, da vzdržujemo zadrževalno komoro pri izbrani temperaturi; če jo hladimo s tekočim dušikom, imajo atomi v žarku $E_{\text{kin}} = 19$ meV, $v = 960$ m/s, $k = 60,0$ nm⁻¹ in $\lambda = 0,105$ nm. Če zadrževalno komoro pustimo pri sobni temperaturi, so lastnosti atomov v žarku naslednje: $E_{\text{kin}} = 62$ meV, $v = 1700$ m/s, $k = 109$ nm⁻¹, $\lambda = 0,058$ nm. Zadrževalno komoro lahko z vgrajenim grelcem tudi dodatno segrevamo, s čimer je možno temperaturo med omenjenima točkama zvezno nastavljaniti ali pa jo celo

dvigniti nad sobno temperaturo. Izmerjena širna vrha na polovični višini (angl. Full Width at Half Maximum, FWHM) v porazdelitvi po hitrosti $\Delta v/v$ je v območju med $1 \cdot 10^{-2}$ in $1,5 \cdot 10^{-2}$. Tako ostro distribucijo lahko dosežemo z razmerjem pritiskov $p_0/p_1 \sim 10^{10}$, kar je mogoče z uporabo turbočrpalk z zelo veliko hitrostjo črpanja (~ 2000 L/s).

Na poti žarka je približno 25 mm za šobo nameščen kolimator v obliki prisekanega stožca (angl. skimmer) s premerom odprtine 0,5 mm. Ta "olupi" curek vseh atomov, ki pri ekspanziji skozi šobo v vakuum preveč divergirajo. S svojo obliko preprečuje, da bi se divergentni atomi odbili nazaj v sredino curka. Kolimator definira tudi kotno divergenco žarka, ki je v tem primeru enaka $8 \cdot 10^{-6}$ sr. Kolimatorju sledi sekalec (angl. chopper), ki zvezni He-žarek naseka na kratke gruče. Te potrebujemo za meritve časa preleta pri opazovanju neelastičnih procesov na površini. Sekalec je mogoče vstaviti ali izvleči, tako da meritve lahko potekajo v kontinuiranem ali pulznem načinu – razmerje intenzitet med enim in drugim načinom (angl. duty cycle) je 1:200. Sekalcu na prehodu v glavno merilno komoro z vzorcem sledi še en kolimator, tako da je velikost s He "osvetljenega" področja na vzorcu približno 0,7 mm. Sipani žarek potuje skozi nadaljnja dva kolimatorja v detekcijski del naprave. V njem se nevtralni He-atomii na poti skozi prečni žarek elektronov najprej ionizirajo. Učinkovitost ionizacije je kljub izbiri energije elektronov, pri kateri je verjetnost za ionizacijo največja (~ 100 eV), sorazmerno majhna: $\sim 10^{-5}$. Ioni nato vstopijo kvadrupolni masni spektrometer, ki prepusti le atome z izbranim razmerjem med maso in nabojem – v našem primeru $m/e_0 = 4/e_0$. Nazadnje prepuščene ione pospešimo do fotopomnoževalke, ki posamezne ione detektira v obliki sunkov naboja. Te zbere večkanalni časovni števec in jih prikaže ter shrani v obliki histograma v odvisnosti od časa preleta.

Vzorec (kristalinična podlaga z dobro definirano površino) je pričvrščen na manipulator s tremi rotacijskimi prostostnimi stopnjami (**Slika 5**). Manipulator omogoča tako segrevanje vzorca do ~ 1000 °C kot tudi hlajenje do temperature tekočega dušika ali helija.

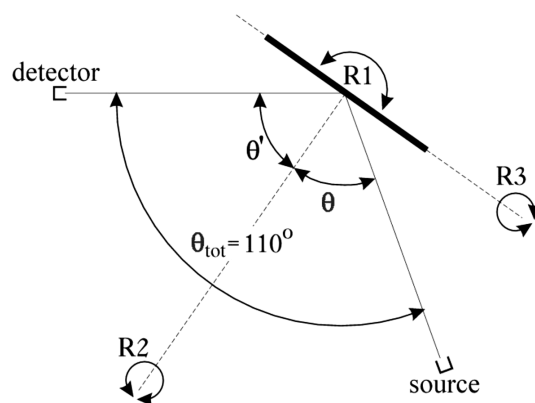


Figure 5: The three rotational degrees of freedom of the manipulator: R1, R2 and R3

Slika 5: Tri rotacijske prostostne stopnje manipulatorja: R1, R2 in R3

Zmogljivost opisane eksperimentalne komore za sipanje He-atomov dobimo z merjenjem širine uklonskih vrhov na idealno urejeni površini in jo imenujemo instrumentalna širina (angl. transfer width).⁷ Je merilo sposobnosti naprave za detekcijo površinskih struktur, koreliranih na dolge razdalje. Ključno vlogo pri tem ima prav monokromatičnost žarka – od nje je odvisna tako kvaliteta uklonskih meritev, s katerimi določamo strukturo površine, kot tudi neelastični eksperimenti pri določanju mrežne dinamike. Pri opisani napravi je za žarek helija, ohlajen s tekočim dušikom ($E_{\text{kin}} = 19$ meV), instrumentalna širina enaka $0,135^\circ$. To pomeni, da bi na površini lahko zaznali le prostorsko korelacijo struktur na razdaljah, manjših od 45 nm. Ker pa je v praksi mogoče izmeriti že razširitev vrhov od $0,135^\circ$ do $0,145^\circ$ ali celo manj, lahko učinkovito opazujemo strukturne korelacije do ~ 120 nm.

4 UPORABA METODE SIPANJA ATOMOV He V KONKRETNIH PRIMERIH

4.1 Struktura površine Ge(111)

Germanij kristalizira v diamantni strukturi z mrežno konstanto $a = 0,566$ nm. Struktura je ekvivalentna dvema ploskovno centriranim mrežama, ki sta med seboj zamaknjeni vzdolž diagonale enotske celice za četrtno njene dolžine. Osnovna celica na površini (001), katere velikost je $a_s = a/\sqrt{2} = 0,400$ nm, je prikazana na **Sliki 6a**. Ekvivalentne vrste, ki sodelujejo pri nastanku uklonskega vzorca, so skupaj s površinsko osnovno celico prikazane na **Sliki 6b**. V ravnovesju struktura površine Ge(001) ni preprosto enaka strukturi površine odrezanega kristala; ker je vsak atom Ge na površini izgubil po dva najbližja sosedra, iz njega štrli po dve reaktivni prosti vezi. Prosta energija površine se minimizira s prerazporeditvijo atomov (rekonstrukcijo) v novo konfiguracijo, ki zmanjša število prostih vezi na posamezen atom, kjer se sosednji atomi Ge premaknejo in povežejo v dimere. Translacijska perioda v smeri [1-10] je podvojena, kar pripelje do nižje translacijske simetrije (2×1). To strukturo ima površina Ge(001) pri sobni temperaturi.

Posamičen dimer ni simetričen, ampak je nagnjen in lahko zavzame dve ekvivalentni konfiguraciji (gor/dol), kar opišemo z lokalnim kvazispinom. Sosednji dimeri se pri nizki temperaturi ($T < 220$ K) nadalje prerazporedijo v "antiferomagnetno" fazo kvazispinov, kar dodatno zniža simetrijo osnovne celice v $c(2 \times 4)$. To je osnovno stanje površine Ge(001) pri nizki temperaturi.

Strukturo površine Ge(001) pri nizki temperaturi smo opazovali s sipanjem He-atomov.⁸ Uklonski vzorec je bil zajet na očiščeni in dobro urejeni površini, ohlajeni na 120 K, vzdolž simetrijske smeri [100]. Spektra, ki sta prikazana na **Sliki 7**, sta bila zajeta pri dveh temperaturah He-žarka: pri temperaturi tekočega dušika in pri sobni temperaturi. Pripadajoči valovni vektor je 60 nm⁻¹ oziroma 110 nm⁻¹. Uklonski vrh, ki je najbližji zrcalnemu vrhu, se v spektru pojavi pri $6,5^\circ$ oziroma $3,6^\circ$. Opazimo lahko, da sta vrhova v vzorcu, ki je bil zajet s

"toplejšim" He-žarkom, nekoliko širša od odgovarjajočih vrhov v spektru, zajetem s "hladnim" He-žarkom. Razlog za to tiči v slabši monokromatskosti "toplejšega" žarka. Opozoriti velja, da sta zaradi simetrije C_4 na površini (001) prisotni dve ekvivalentni domeni, med seboj zasukani za 90° (vstavek na **Sliki 7**). Dobljeni uklonski vzorec je zato preprosta superpozicija prispevkov obeh struktur, torej $c(4 \times 2)$ in $c(2 \times 4)$. Ekvivalentne vrste v takšni strukturi, ki povzročijo zrcalnemu vrhu najbližji uklonski vrh, so narazen $0,8$ nm, kar ustreza vektorju recipročne mreže $7,7$ nm⁻¹.

4.2 Študij rasti in mrežne dinamike v tanki plasti Pb/Ge(001)

Spektroskopija energije, ki jo pri trku s površino izgubijo He-atom, je ena najustreznejših metod za

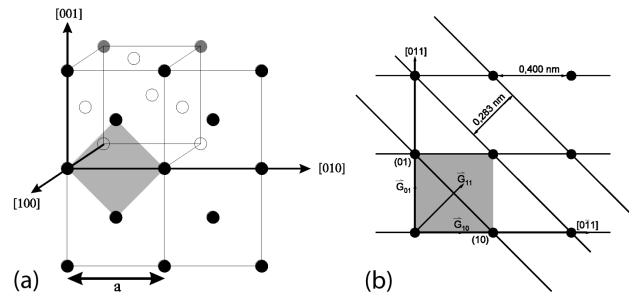


Figure 6: a) Unreconstructed Ge(001) surface model with dashed unit cell of size $a_s = 0,400$ nm, b) Ge unit cell on the surface and the nearest equivalent rows

Slika 6: a) Model nerekonstruirane površine Ge(001) z osenčeno enotsko celico velikosti $a_s = 0,400$ nm, b) površinska enotska celica Ge in najbližje ekvivalentne vrste

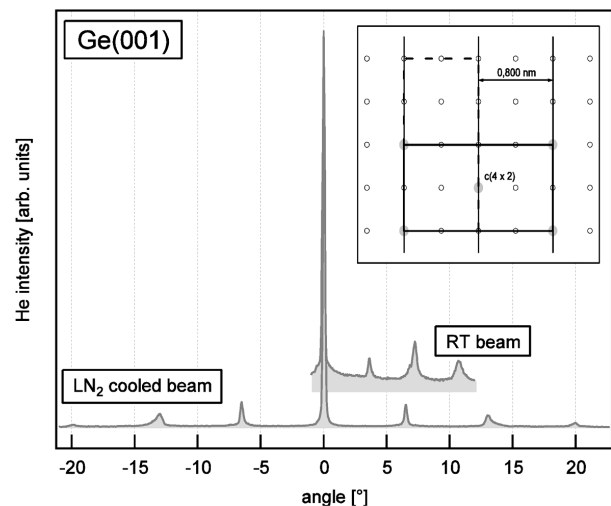


Figure 7: HAS diffraction pattern of the clean $c(4 \times 2)$ reconstructed surface acquired along [100] substrate direction at two helium atom wavelengths ($0,104$ nm and $0,057$ nm) on the substrate Ge(001), held at 120 K. Inset: the realization of the surface for the present diffraction pattern.

Slika 7: Helijev uklonski vzorec čiste rekonstruirane površine $c(4 \times 2)$, zajet vzdolž [100] smeri podlage pri dveh valovnih dolžinah He-atomov ($0,104$ nm in $0,057$ nm) na podlagi Ge(001), ohlajenem na 120 K. Vstavek: shema površinske strukture, ki ustreza prikazanemu uklonskemu vzorcu.

raziskovanje površinskih fononov in vibracijskih stanj adsorbiranih plasti. Kadar se He-atom na površini siplje neelastično, pride do kreacije ali anihilacije fonona. Z merjenjem časa preleta je mogoče direktno izračunati energijo, ki jo je He-atom izgubil ali pridobil, ta pa je enaka energiji anihiliranega oziroma kreiranega fonona. Če pri tem spreminjamo sipalni kot, lahko s podatkom o kotu in s prej dobljeno energijo izračunamo še gibalno količino, izmenjano vzdolž izbrane smeri na površini. Z nanašanjem energije fonona kot funkcijo izmenjane gibalne količine vzdolž površine dobimo graf, ki ponazarja disperzijsko relacijo fononov za dani sistem.

Z eksperimentom smo izmerili »trdoto«
površinskih nihanj v različni debeli plasti Pb/Ge(001).⁹ Med naprevanjem Pb na podlago Ge(001) pri nizki temperaturi ($T < 120$ K) smo merili intenziteto zrcalnega uklonskega vrha pri sipanju He z $E_{\text{kin}} = 19$ meV in $k_{\text{He}} = 60$ nm⁻¹. Izmerjena intenziteta, ki je prikazana na **Sliki 8** in je direktno merilo reda na površini, začne po ~500 s naprevanja (pri pokritosti približno 4 monoplasi) močno oscilirati, kar kaže na plastno rast Pb. Zapolnjene plasti so namreč bolj gladke od nezapolnjenih, zato je sipanje v zrcalni vrh močnejše.

Disperzijsko relacijo za površinska nihanja smo pomerili pri različnih pokritostih podlage. Heksagonalna Pb mreža je na Ge podlagi prisotna v dveh med seboj pravokotnih smereh, kar je posledica dveh med seboj pravokotnih domen, prisotnih na čisti površini Ge(001). Ker je struktura Pb-plasti heksagonalna, pri meritvah učinkovito vidimo dve heksagonalni mreži, ki sta med seboj zasukani za 30°. Pri zajemanju spektra časa preleta z večkanalnim časovnim analizatorjem zato hkrati opazujemo mrežna nihanja vzdolž dveh smeri, ΓK in ΓM .

Tipičen spekter časa preleta je prikazan v vstavku na **Sliki 9**. Posnet je s hladnim žarkom ($E_{\text{kin}} = 19$ meV in $k_{\text{He}} = 60$ nm⁻¹) pri kotu $R_1 = -3^\circ$ in stopnji nanosa c (**Slika 8**). V njem najdemo pri času preleta 962 μs elastični vrh, preostali trije vrhovi pa pripadajo neelastičnim sipalnim dogodkom, kjer je He-atom s površino izmenjal

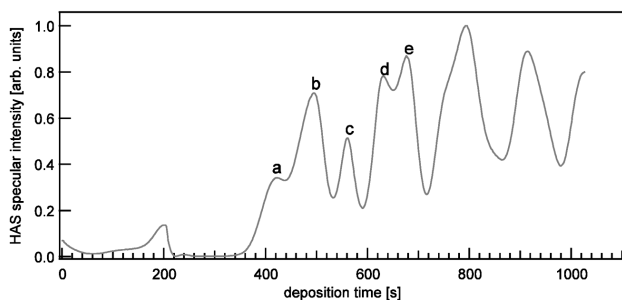


Figure 8: Specular intensity of HAS acquired during Pb deposition on Ge(001) substrate held at 120 K. Spectrum has been acquired with cold He beam, $k_{\text{He}} = 60$ nm⁻¹. The stop points where measurements of inelastic scattering have been taken (a - e) are also denoted.

Slika 8: Zrcalna intenziteta pri sipanju He-atomov med naprevanjem Pb na podlago Ge(001), ohlajen na 120 K (desno). Spekter je bil zajet z ohlajenim helijevim žarkom, $E_{\text{kin}} = 19$ meV in $k_{\text{He}} = 60$ nm⁻¹. Označene so tudi točke zaustavitve naprevanja (a - e), v katerih so bili zajeti spektri časa preleta.

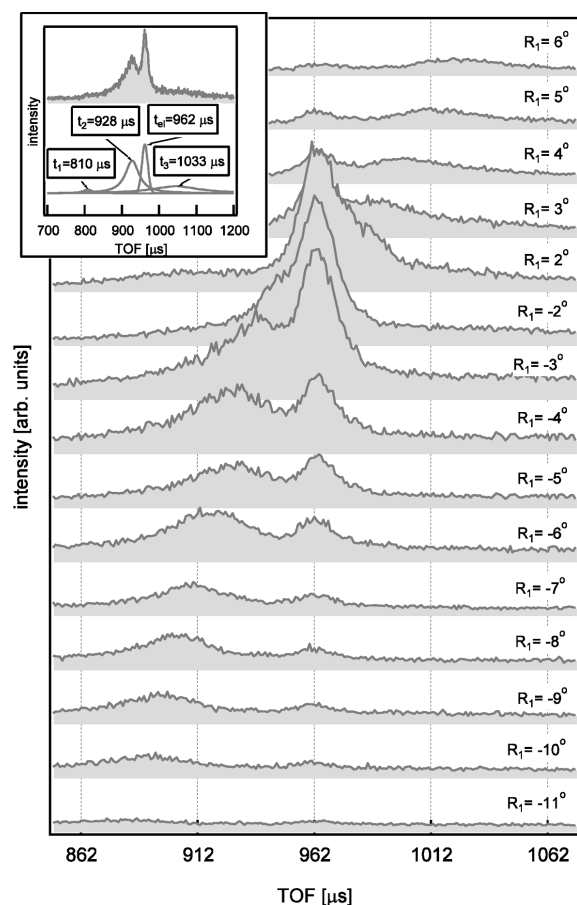


Figure 9: The time shift of the phonon in the TOF spectrum as a function of scattering angle R_1 . The phonon spectra are acquired at the fourth maximum (d) in the deposition graph (**Figure 8**). Inset: decomposition of a single phonon spectrum to inelastic and elastic peaks.

Slika 9: Premik fonona po spektru časa preleta v odvisnosti od sipalnega kota R_1 . Fononski spektri so posneti pri četrtem maksimumu (d) v naporitvenem grafu na **Sliki 8**. Vstavek: dekompozicija enega fononskega spektra na posamezne fonone in elastični vrh.

kvant energije mrežnega nihanja. Vrhova 1 in 2 ob časih 810 μs in 928 μs ustrezata anihilaciji fononov, vrh 3 ob času 1044 μs pa njegovi kreaciji. Na **Sliki 9** so zbrani spektri časov preleta, zajeti pri različnih kotih sipanja (R_1), kjer je lepo vidna disperzija pri anihilaciji. Izmerjeni spektri vsebujejo med 1 in 4 milijoni zajetij.

Neelastično sipanje He-atomov, pomerjeno pri različnih debelinah Pb-plasti, smo skrbno analizirali. Natančen čas preleta je bil vsakokrat določen s prilaganjem krivulje posameznemu vrhu. Zbrane vrhove smo potem vnesli na ustrezno mesto v grafu $\Delta E(\Delta K)$. Na ta način smo dobili celotno disperzijsko relacijo površinskih nihanj (**Slika 10**). V njej je vidna tako akustična kot optična veja nihanj. Hitrost širjenja valovanja po površini je bila določena s prilaganjem premice točkam v akustični veji v bližini ničle in znaša 740 m/s ($1 \pm 0,1$). "Trdota" površinskih nihanj je le malo odvisna od debeline plasti (kvečjemu ~10 %), kolikor znaša tudi eksperimentalna napaka.

4.3 Nanostrukture organskih materialov: struktura tanke plasti pentacen/Au(110)

Kadar naparjujemo na kristalne površine velike organske molekule, kot so policiklični ogljikovodiki in aminokisljine, lahko pogosto opazimo samourejevanje molekul. To je v največji meri odvisno od mobilnosti molekul na površini in od njihove sposobnosti za formiranje urejenih struktur v prisotnosti določene podlage.

Samourejevanje molekul smo opazili pri sistemu pentacen/Au(110) površini z manjkajočo vrsto. Zaradi majhne kinetične energije je sipanje He-atomov nadvse primerna tehnika za opazovanje nastalih nanostruktur, saj ostanejo z osvetlitvijo površine s He-žarkom pogoji na njej povsem nespremenjeni, prav tako niso moteni procesi, ki se na površini odvijajo.

Strukturo tanke plasti pentacena smo določili z uporabo sipanja He-atomov.¹⁰ He-žarek je imel temperaturo tekočega dušika ($E_{\text{kin}} = 19$ meV, $k_{\text{He}} = 60$ nm⁻¹). Iz Knudsenove evaporacijske celice smo molekule pentacena naparovali na podlago Au(110) pri različnih temperaturah v območju med sobno temperaturo in 470 K. Opazili smo, da je kinetika molekulske rasti na Au(110) v tem temperaturnem območju zelo raznolika.

Morfologijo površine smo podrobneje analizirali tako, da smo med naparjevanjem zajemali celotne uklonske vzorce. Razvoj strukture tanke plasti pentacena smo opazovali na podlagi pri temperaturi 470 K z zajemanjem uklonskih vzorcev vzdolž smeri [001], kar v recipročnem prostoru sovпада s smerjo ΓY . Spektri so prikazani na **Sliki 11**. Vodoravna os je v enotah recipročne mreže podlage vzdolž smeri ΓY , s črtami pa so nakazane lege za vrhove v spektru, ki pripadajo periodi v velikosti šestkratne osnovne celice. Na začetku nana-

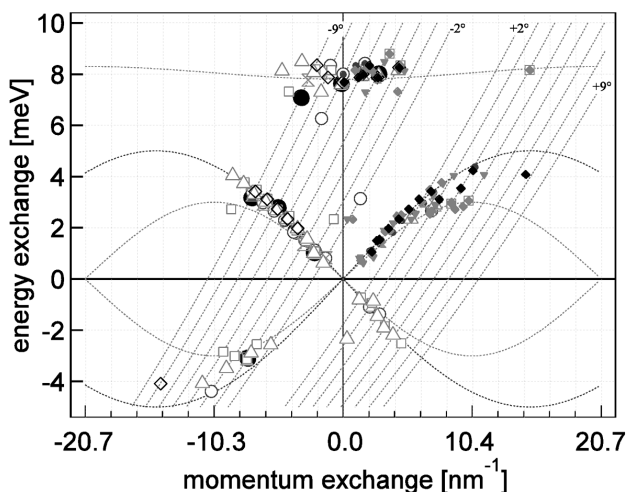


Figure 10: The measured dispersion relation of the surface vibrations in the Pb/Ge(001) film with different thickness, acquired along ΓK and GM directions. The points with filled markers are obtained by folding the upper left quadrant to the upper right quadrant.

Slika 10: Izmerjena disperzijska relacija površinskih nihanj v različno debeli plasti Pb/Ge(001), zajeta vzdolž smeri ΓK and ΓM . Točke s polnimi znaki so dobljene s prepogibanjem levega v desni zgornji kvadrant.

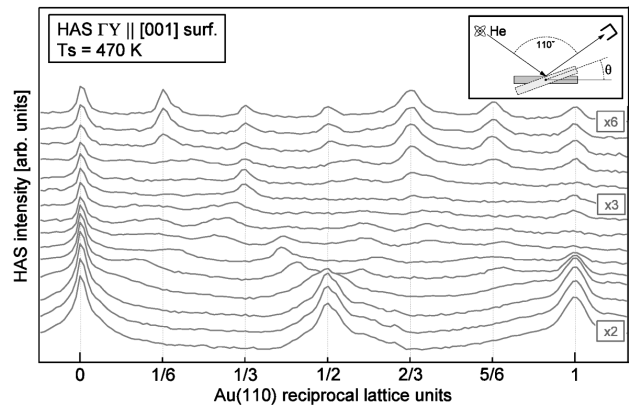


Figure 11: HAS angular diffraction scans during deposition at a substrate temperature of 470 K. The spectra have been obtained along ΓY surface direction with He atom wavevector $k_{\text{He}} = 60$ nm⁻¹. The vertical axis has a logarithmic scale.

Slika 11: Zaporedje uklonskih vzorcev sipanja He-atomov med nanašanjem pentacena pri temperaturi podlage 470 K. Spektri so bili zajeti vzdolž površinske smeri ΓY z valovnim vektorjem atomov He $k_{\text{He}} = 60$ nm⁻¹. Navpična os ima logaritemsko skalo.

šanja (spekter na dnu grafa) vidimo uklonski vzorec za dvoštevno simetrijo čiste površine Au(110). Struktura tanke plasti se preko šibko izražene trištevne simetrije razvije v fazo s šestštevno simetrijo, ki se je izkazala za najstabilnejšo in je hkrati saturacijska struktura pri tej temperaturi podlage.

Raziskava strukture tanke plasti pri nižji temperaturi podlage (420 K) pokaže še več različnih struktur vzdolž smeri ΓY . Razvoj uklonskega vzorca med nanašanjem pentacena je prikazan na **Sliki 12**. Vsak spekter v zaporedju je bil posebej normiran na velikost zrcalnega vrha. V zgodnjih spektrih razvoja lahko opazimo razcep uklonskega vrha (0, 1/2), ki je sočasen s pojavom satelitskih vrhov okrog zrcalnega vrha. Zmeren premik satelitskih vrhov vodi do prehodne kvazi-sedemštevne sime-

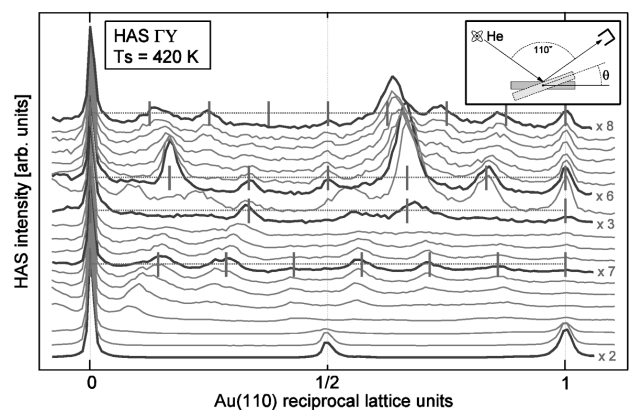


Figure 12: The evolution of HAS diffraction spectra during deposition of pentacene at a substrate temperature of 420 K. Spectra have been taken along ΓY surface direction with He atom wavevector $k_{\text{He}} = 60$ nm⁻¹.

Slika 12: Razvoj helijevega uklonskega vzorca med nanašanjem pentacena na podlago pri temperaturi 420 K. Spektri so bili zajeti vzdolž površinske smeri ΓY z valovnim vektorjem atomov He $k_{\text{He}} = 60$ nm⁻¹.

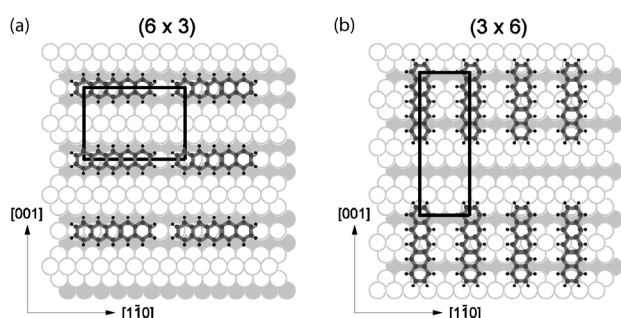


Figure 13: The pentacene/Au(110) thin film model with structures (6×3) (left) and (3×6) (right) structure. The unit cell is denoted by a black rectangle. Black arrows shows the corresponding substrate directions.

Slika 13: Model tanke plasti pentacena/Au(110) s strukturama (6×3) (levo) in (3×6) (desno). Enotska celica je označena s črnim pravokotnikom. S puščicami so nakazane ustrezne smeri podlage.

trije, ki ji sledi trištevna. To nakazuje, da se začne dvoštevna simetrija podlage rušiti zaradi nastajanja domenskih sten izven faze, ki izvirajo iz korelacije med površinskimi defekti Au, te pa inducirajo adsorbirane molekule. Oblika ovojnice (površinska mavrica) je pri teh dveh simetrijah precej drugačna kot pri fazah, ki sledita, torej šest- in osemštevni, in kaže na precej različno korugacijo površinske gostote naboja v različnih fazah pentacena, kar sovпада z različno molekulsko orientacijo.

Faza (3 × 6), ki jo odraža vrhnji uklonski vzorec v zaporedju na **Sliki 11**, se ob nadaljevanju naprepanja ne spreminja, zato je to saturacijska faza v rasti pentacena na Au(110) pri visoki temperaturi, torej pri 470 K. Je najstabilnejša faza pentacena na tej podlagi. Pripisemo ji nominalno pokritost ene monoplasti (angl. monolayer, ML). Razvoj strukture v območju pokritosti ene monoplasti se v celoti ujema z objavljenimi meritvami s tunnelskim mikroskopom.¹¹ Molekule pentacena se v zgodnjih fazah rasti adsorbirajo med vrste atomov zlata vzdolž smeri [1-10], staknjene po dolžini, kar najprej povzroči trištevno rekonstrukcijo površine vzdolž te smeri. To je v skladu z opaženo strukturo (6 × 3), ki po velikosti ustreza dolžini molekule vzdolž smeri [1-10], in sicer 6 × 0,288 nm = 1,73 nm. Model takšne površine je prikazan na **Sliki 13a**. Korugacija površinske gostote naboja je pri tako poravnanih molekulah zelo majhna, kar povzroči zelo šibke uklonske vrhove – to pa se sklada z opaženo površinsko mavrico v strukturi (6 × 3) vzdolž smeri GX. Strukture (6 × 3) nismo opazili pri dekompoziciji faz z večjo pokritostjo, kar kaže na neravnovesno naravo te faze. Nadaljevanje nanašanja pri 470 K nepovratno vodi v visoko stabilno in dobro urejeno fazo (3 × 6). Ta simetrija je v skladu s fazo, za katero je bilo objavljeno, da so v njej molekule staknjene po širini in tvorijo široko razmaknjene (2,45 nm) verige vzdolž smeri [1-10].¹¹ V tem primeru so molekule azimutno zasukane za 90° glede na smer v fazi (6 × 3). Pripadajoči model z eno molekulo na enotsko celico je prikazan na **Sliki 13b**.

5 ZAKLJUČEK

Po več kot 30 letih teoretičnih prizadevanj in eksperimentalnih izboljšav je tehnika sipanja atomov helija dozorela, saj je iz fizikalnega eksperimenta prerasla v uporabno orodje. Je nepogrešljiva pri raziskovanju občutljivih sistemov, ki bi jih konvencionalne merske metode zmotile do te mere, da njihovi rezultati ne bi več kazali dejanske slike dogajanja na površini.

V kratkem popotovanju po lastnostih predstavljene tehnike smo pokazali, da je šele razvoj mikronskih šob skupaj z močnimi črpalnimi sistemi omogočil ustvariti intenziven curek atomov z ostro energijsko porazdelitvijo, ki je bil zmožen pridelati bogat in uporaben uklonski vzorec. Naj gre za določanje strukture, urejene na velike razdalje, ali samo meritve zrcalne reflektivnosti – z uklonom atomov helija, lahko eksperiment opravimo, ne da bi opazno posegli v strukturo in vezavo molekul na površini. To je še posebej dragoceno, kadar imamo opravka z zapletenimi in občutljivimi sistemi, kot so organsko/anorganske nanostrukture, pri katerih druge merilne tehnike pogosto povzročijo opustošenje, ki precej zakrije dejansko sliko površine.

Z uklonom termičnih atomov helija ne iščemo koščic v notranjosti češnjeve pite, pač pa tipamo njeno skorjo – površino kristala oziroma adsorbata, ki je v stiku z okolico in je zato odgovorna za množico uporabnih lastnosti, ki jih lahko s pridom izkoristimo pri proizvodnji naprednih elementov in naprav.

6 REFERENCE

- B. Poelsema, G. Comsa, Scattering of Thermal Energy Atoms from Disordered Surfaces, Springer Verlag, Berlin 1989
- F. Tommasini, Molecular beam-surface scattering, Vacuum, 31 (1981) 10–12, 647–657, doi:10.1016/0042-207X(81)90085-3
- U. Garibaldi, A. C. Levi, R. Spadacini, G. E. Tommei, Quantum Theory of Surface Rainbow, Japanese Journal of Applied Physics, 13 (1974) 2, 549–552, doi:10.7567/JJAPS.2S2.549
- G. Boato, P. Cantini, U. Garibaldi, A. C. Levi, L. Mattera, R. Spadacini, G. E. Tommei, Journal of Physics C: Solide State Physics, 6 (1973) 21, L394–L398, doi:10.1088/0022-3719/6/21/003
- E. Hulpke, Helium Atom Scattering from Surfaces, Springer Verlag, Berlin 1992
- P. Prelovšek, Teorija trdne snovi, DMFA, Ljubljana 1999
- D. Cvetko, A. Lausi, A. Morgante, F. Tommasini, K. C. Prince, M. Sastry, Measurement Science and Technology, 3 (1992) 10, 997–1000, doi:10.1088/0957-0233/3/10/011
- D. Cvetko, L. Floreano, A. Crottini, A. Morgante, F. Tommasini, Surface Science, 447 (2000) 1–3, L147–L151, doi:10.1016/S0039-6028(99)01205-4
- L. Floreano, D. Cvetko, F. Bruno, G. Bavdek, A. Cossaro, R. Gotter, A. Verdini, A. Morgante, Progress in Surface Science, 72 (2003) 5–8, 135–159, doi:10.1016/S0079-6816(03)00021-2
- L. Floreano, A. Cossaro, D. Cvetko, G. Bavdek, A. Morgante, The Journal of Physical Chemistry B, 110 (2006) 10, 4908–4913, doi:10.1021/jp055516p
- Ph. Guaino, D. Carty, G. Hughes, O. McDonald, A. A. Cafolla, Applied Physics Letters, 85 (2004) 14, 2777–2779, doi:10.1063/1.1786655