

Mikroskop tunelowy omówiony w numerze 4/1987 jest przyrządem, który naukowcy zaczynają dopiero stosować i budując kolejne mikroskopy uczą się jednocześnie tego, jak rozumieć rezultaty otrzymane za ich pomocą.

Jednym z zagadnień, które udało się ostatnio rozwiązać za pomocą tego mikroskopu, jest znany od ponad ćwierć wieku problem tzw. rekonstrukcji 7x7 powierzchni krzemu i tej właśnie sprawie chcielibyśmy poświęcić niniejszy artykuł.

Powierzchnia kryształów była zawsze obiektem „kłopotliwym” i niezbyt łatwym do badań. Teorie ciała stałego najchętniej zakładają, że kryształy są nieskończone. Niestety, w praktyce każdy kryształ ma swój koniec, czyli powierzchnię i na powierzchni dzieją się czasem rzeczy dziwne i trudne do zrozumienia. Chwytane są tam na przykład obce atomy lub też macierzyste atomy kryształu dokonują tzw. rekonstrukcji, czyli najkorzystniejszego energetycznie przegrupowania.

Krzem jest, jak dotąd, najważniejszym spośród kryształów półprzewodnikowych i przez to bardzo intensywnie badanym od wielu lat. Kryształy krzemu krystalizują w tzw. strukturze diamentu. Po przelupaniu kryształu krzemu otrzymuje się piękną, lustrzaną powierzchnię utworzoną przez równomiernie ułożone atomy. Taki układ atomów jest periodyczny (patrz *Delta* 8/1986, str. 1) i możemy go sobie wyobrazić jako oddział żołnierzy ustawionych w wielu długich, równo odległych szeregach. Rekonstrukcje powierzchni polegają na przegrupowaniu owej idealnie uporządkowanej powierzchni, na której tworzą się nowe, wieloatomowe struktury, nie istniejące bezpośrednio po przelupaniu.

Rekonstrukcja 7x7 krzemu została odkryta około 1950 roku w eksperymentach dyfrakcji elektronów na powierzchni krzemu. Stwierdzono wtedy, że atomy jednej z przelupanych powierzchni krzemu (tzw. powierzchni [111]) po kilkuminutowym wygrzaniu w próżni w wysokiej temperaturze ulegają przemieszczeniu tworząc strukturę złożoną z rombów o wymiarach przekątnych 45,56 Å i 26,88 Å. Ponieważ przed tym przemieszczeniem powierzchnie każdego rombu zajmowało 49 (czyli 7x7) atomów krzemu (rys. 1), więc rekonstrukcja ta została nazwana 7x7. Nieznany pozostawał układ i ilość atomów krzemu na powierzchni po wygrzaniu.

Tajemnica rekonstrukcji powierzchni krzemu intrygowała fizyków przez ponad ćwierć wieku. Stosowano różne metody eksperymentalne: mikroskopię elektronową, rozpraszanie jonów, promienie X, opracowano szereg modeli teoretycznych, jednakże zagadka pozostawała wciąż nie rozwiązana. W roku 1982 Gerd Binnig i Heinrich Rohrer (laureaci nagrody Nobla w roku 1986), pracujący w laboratoriach firmy IBM w Zurychu (Szwajcaria), postanowili zastosować swój niedawno zbudowany mikroskop tunelowy do zbadania tego problemu. Już pierwsze pomiary przyniosły bardzo istotne rezultaty. Zdołano bowiem ujrzeć strukturę rombową zrekonstruowanej powierzchni. Każdy z rombów miał dwanaście symetrycznie rozłożonych maksimów i głębokie „dziury” na wierzchołkach. Jeden z oryginalnych wyników pomiarów Binniga i Röhlera przedstawiony jest na rysunku 2.

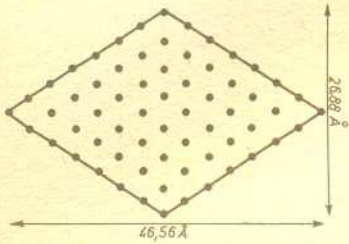
Widoczne dwanaście maksimów zinterpretowano jako 12 atomów krzemu ułożonych na 49 atomach wyznaczających powierzchnię rombu. Na przelupanej powierzchni przed rekonstrukcją znajduje się tyle zerwanych wiązań, ile atomów; dodanie 12 atomów „na wierzchu” zmniejszałoby liczbę zerwanych wiązań w danym rombie z 49 do 25. Każdy nowy atom (krzem jest czterowartościowy) zastępowałby bowiem trzy niewysyczone wiązania przez jedno, ustawiając się ponad trójką atomów powierzchni. Niestety, wkrótce okazało się, że ów prosty model nie daje się pogodzić z wynikami innych eksperymentów, a także z rezultatami rachunków teoretycznych. Trzeba było rozważyć „głębszą” rekonstrukcję, obejmującą kilka kolejnych warstw. Pojawiło się wiele nowych modeli teoretycznych, w których liczba zerwanych wiązań po rekonstrukcji wahała się od 19 do 97. Wykonano też wiele nowych pomiarów.

Rozstrzygnięcie zagadki nastąpiło dopiero w roku 1986; dwa wielkie laboratoria firm IBM (Yorktown Heights, New York) i AT&T Bell (Murray Hill, New Jersey), znajdujące się na wschodnim wybrzeżu Stanów Zjednoczonych, podzieliły się tym sukcesem. W obydwóch przypadkach stosowano w badaniach najnowsze modele mikroskopów tunelowych, przy czym mierzono nie tylko położenie igły mikroskopu przy stałym prądzie tunelowym, ale również zależność prądu od przyłożonego napięcia przy stałej odległości igły od próbki. Ta ostatnia metoda okazała się niezwykle istotna, gdyż umożliwiła separację stanów elektronowych o różnych energiach pochodzących z owych zerwanych wiązań.

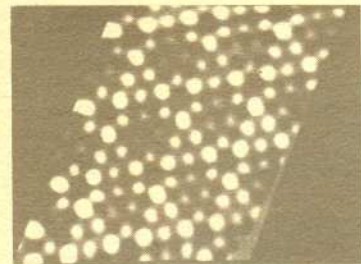
Bardzo interesujący jest również fakt zaobserwowany przez fizyków z laboratorium Bella. Stwierdzono mianowicie, że rekonstrukcja zaczyna się od jednoatomowych progów znajdujących się na powierzchni (rys. 3), czyli że owe progi są jej integralną częścią. Oznacza to możliwość dodawania lub odejmowania atomów z warstwy wyższej do niższej i wyjaśnia problem pojawiania się „dodatkových” atomów wysycających zerwane wiązania.

Spośród wielu możliwych propozycji teoretycznych, uwzględniających nawet rekonstrukcję pięciu kolejnych warstw powierzchniowych, najlepszym, jak dotąd, okazał się model grupy japońskiej profesora Takayanagi z Uniwersytetu w Tokyo. Grupa ta rozważała około stu możliwych modeli, aby ostatecznie wybrać jeden, który, co ciekawe, przewidywał najmniejszą liczbę zerwanych wiązań (19). Model ten jest zgodny ze wszystkimi dostępnymi obecnie rezultatami eksperymentalnymi.

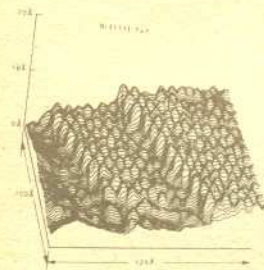
Spróbujmy teraz wyobrazić sobie zrekonstruowaną powierzchnię zgodnie z ideą Takayanagi i jego współpracowników. Zakłada ona rekonstrukcję trzech kolejnych powierzchni atomowych. Pierwsza z nich (czyli najbliższa) zawiera 48 atomów krzemu i przedstawiona jest na rysunku 4.



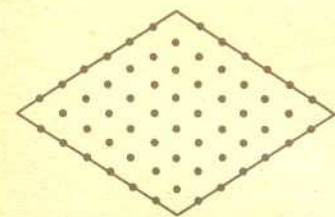
Rys. 1. Wymiary komórki pojawiającej się na powierzchni [111] kryształu krzemu po rekonstrukcji 7x7. Czarne punkty oznaczają położenia atomów krzemu na powierzchni przed wygrzaniem kryształu w próżni (czyli przed zajęciem rekonstrukcji). Atomy brzegowe należą do dwóch sąsiednich rombów, a wierzchołkowe do czterech, dlatego też na rysunku umieszczono w sumie 64 atomy.



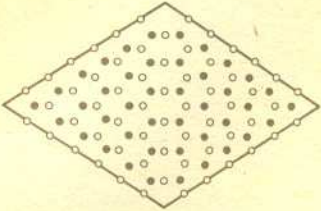
Rys. 2



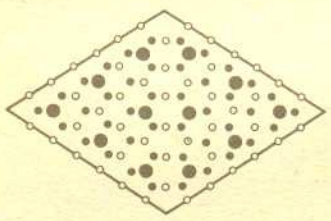
Rys. 3. Rezultaty pomiarów zrekonstruowanej powierzchni krzemu w pobliżu jednoatomowego progów. Widać, że rekonstrukcja dochodzi do progów z obu jego stron.



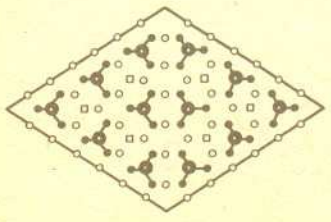
Rys. 4. Pierwsza (najbliższa) warstwa rekonstrukcji krzemu w modelu Takayanagi; jest ona niemal identyczna z warstwą pierwotną (rys. 1), z wyjątkiem brakującego atomu narożnego. Warstwa zawiera więc 48 atomów krzemu, oznaczonych czarnymi punktami.



Rys. 5. Pierwsza (jasne punkty) i druga (czarne punkty) warstwa atomów krzemu w modelu Takayanagi rekonstrukcji 7×7 . Widać wyraźnie, że lewa połowa rombu est zwierciadlanym odbiciem prawej strony. Jeżeli przesuniemy lewą stronę na prawą tak, aby nałożyć jasne punkty na siebie (symetria translacji), to czarne punkty nie będą trafiały na siebie (błąd upakowania). Druga warstwa zbudowana jest z 42 atomów.



Rys. 6. Pierwsza (jasne punkty), druga (małe czarne punkty) i trzecia (duże czarne punkty) warstwa atomów krzemu w modelu Takayanagi.



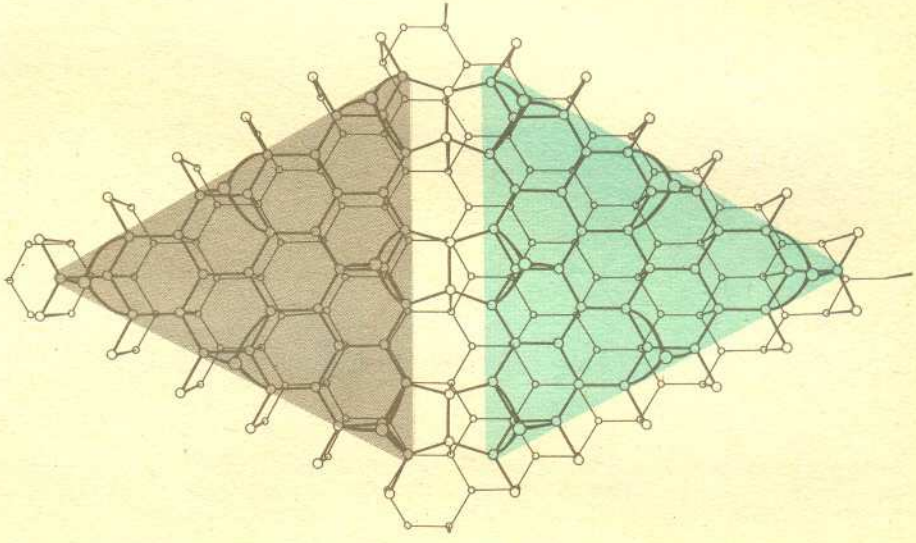
Rys. 7. Wolne wiązania atomów drugiej i trzeciej warstwy oznaczone białymi kwadratami. Wiązania między drugą i trzecią warstwą zostały oznaczone kreskami. Nie narysowano wiązań między pierwszą i drugą warstwą, by nie komplikować rysunku.

Druga warstwa (środkowa) jest już znacznie zrekonstruowana, zawiera ona 42 atomy. Połowa spośród nich znajduje się w miejscach normalnie zajmowanych przez atomy krzemu, natomiast druga połowa zajmuje nieprawidłowe miejsca — jest to tak zwany błąd upakowania. Dlatego też powstało wyraźne zaburzenie porządku ułożenia atomów wzdłuż krótszej przekątnej rombu (rys. 5).

Trzecia (powierzchniowa) warstwa, czyli obserwowane za pomocą mikroskopu tunelowego dwanaście dodatkowych atomów, ułożona jest ponad niektórymi atomami pierwszej warstwy tak, aby każdy atom trzeciej warstwy „zajmował się” trzema wolnymi wiązaniami atomów drugiej warstwy (rys. 6).

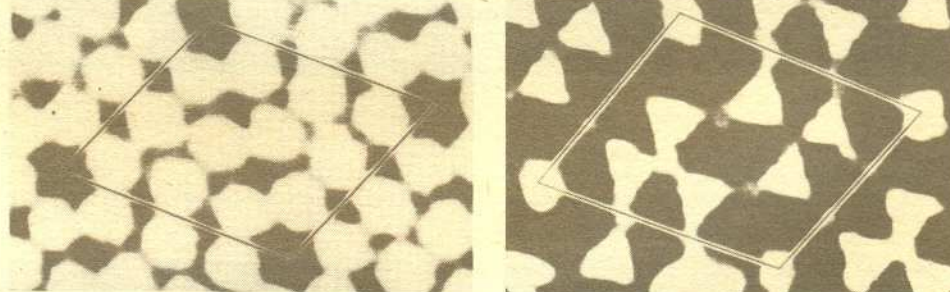
Zastanówmy się teraz, ile niewysyconych wiązań krzemu pojawia się w tym modelu. Przypomnijmy jeszcze raz, że krzem jest czterwartościowy i ma tetraedyczny (czworosienny) układ wiązań. Każdy atom trzeciej warstwy łączy się z trzema atomami drugiej warstwy, czyli ma jedno wolne wiązanie. Spośród 42 atomów drugiej warstwy 6 nie łączy się z trzecią warstwą i ma znów jedno wolne wiązanie. Te wolne 18 wiązań oznaczono na rysunku 7 za pomocą białych kwadratów. I wreszcie trzeba pamiętać o tym, że w pierwszej warstwie brakowało atomów na wierzchołkach rombu, oznacza to jeszcze jedno zerwane wiązanie w warstwie „zerowej” (znajdującej się poniżej pierwszej warstwy).

Fakt, że model Takayanagi ma najmniejszą ze wszystkich modeli liczbę wolnych wiązań, doskonale zgadza się ze „zdrowym rozsądkiem”, czyli z przekonaniem o dążeniu powierzchni do możliwego minimum energii. Ponadto trzeba przyznać, po zapoznaniu się z rysunkami, że wzór stworzony przez Naturę jest bardzo ładny i symetryczny. Na rysunku 8 przedstawiony jest trójwymiarowy model rekonstrukcji 7×7 powierzchni krzemu.



Rys. 8. Trójwymiarowy model rekonstrukcji 7×7 . Kulki tworzące szary trójkąt to atomy drugiej warstwy „dobrze” ułożone. Atomy „źle” ułożone tworzą trójkąt kolorowy. Największe kulki to atomy trzeciej warstwy.

Fascynującą własnością mikroskopu tunelowego jest możliwość separacji stanów elektronowych odpowiadających omawianym powyżej wolnym wiązaniam. Na rysunku 9 widzimy w części lewej położenia wolnych stanów elektronowych odpowiadających 12 atomom trzeciej warstwy. Natomiast w części prawej stany sześciu atomów drugiej warstwy oraz wierzchołka rombu. Zdjęcia te, otrzymane po raz pierwszy w 1986 roku, pokazują niezwykle możliwości mikroskopu tunelowego, po którym możemy spodziewać się jeszcze wielu nowych, ciekawych rezultatów.



Rys. 9. Wyniki pomiarów gęstości stanów elektronowych na zrekonstruowanej powierzchni krzemu przeprowadzonych w laboratorium IBM (Yorktown Heights, NY).

Na zakończenie warto wspomnieć, że sprawa rekonstrukcji 7×7 nie jest bynajmniej jeszcze zakończona. Nie potrafimy obecnie odpowiedzieć na pytanie, dlaczego krzem podlega tak złożonej rekonstrukcji. Na dodatek krystalizujący w identycznej strukturze krystalograficznej german podlega zupełnie innej rekonstrukcji, a mianowicie 2×8 . Oznacza to, że na powierzchni przelupanego i wygrzanego germanu powstają równoległoboki, których powierzchnia odpowiada dwóm ośmioatomowym szeregom atomów germanu przed rekonstrukcją. Nie jesteśmy w stanie tej różnicy między krzemem i germanem obecnie wyjaśnić. Być może, dzięki rozwojowi mikroskopii tunelowej za kilka lat będziemy mogli przekazać Czytelnikom *Delta* nowe, pasjonujące wyniki.

Rozwiązanie zadania M 474. Niech r oznacza podstawę układu pozycyjnego. Liczba 2101 to $2r^3 + r^2 + 1 = s \cdot (r + 1)$, gdzie $s = 2r^2 - r + 1$. Ponieważ $2r^2 - r + 1 = (2r - 3)(r + 1) + 4$, największy wspólny dzielnik liczb s i $r + 1$ wynosi 1, 2 lub 4. Wtedy jednak s i $r + 1$ są bądź pełnymi kwadratami, bądź podwojonymi kwadratami. Dla $r < 100$ można bezpośrednio sprawdzić, że jeśli $r + 1 = n^2$, to $n = 2$ lub $n = 3$, a jeśli $r + 1 = 2n^2$, to rozwiązanie nie ma. Wobec tego mamy $r = 3$ lub $r = 8$.