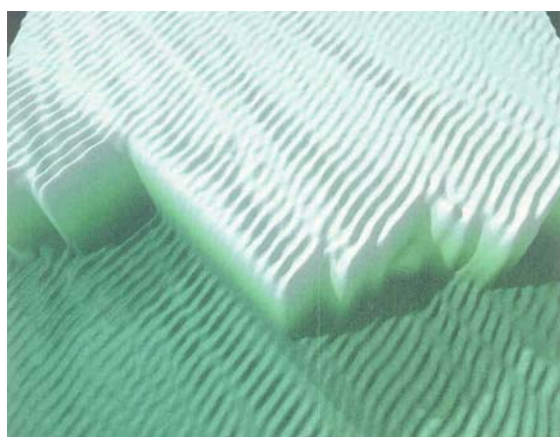


Stanja kvantne jame u ultra tankim metalnim slojevima

Petar Pervan
Institut za fiziku, Zagreb

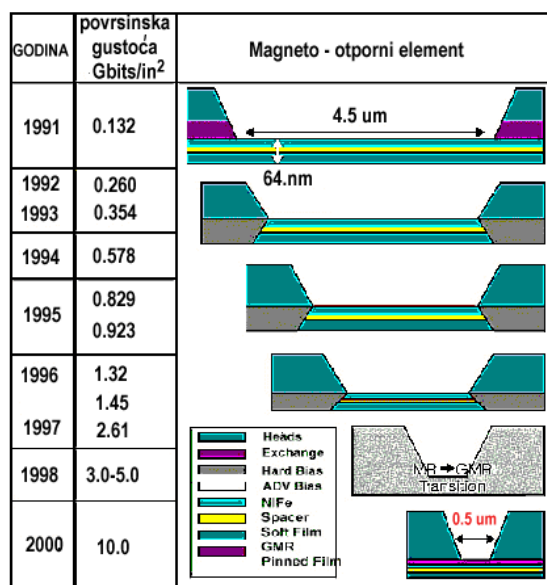
Elektron u kristalu

Jedan od najznačajnijih rezultata kvante fizike je razumjevanje elektronskih svojstava materijala. Upravo je kvantna fizika dala odgovore na pitanja zašto su neki kristali vodiči a drugi izolatori. Periodičnost kristalne strukture i dimenzije kristala (mnogo veće od dimenzija atoma) određuju prostornu raspodjelu gustoće elektronskog naboja. I pored toga što valne funkcije, na neki način, egzaktno opisuje tu raspodjelu predodžbe o elektronu kao kuglici koja se vrti oko atomskih jezgara ili se probija kroz kristalnu rešetku još uvijek su prisutne. Dakako, mi znamo da elektron koji putuje kroz kristal ponajviše sliči valu na morskoj površini. Zahvaljujući modernim eksperimentalnim tehnikama kao što je Skenirajući Tunelirajući Mikroskop⁽ⁱ⁾ danas je moguće uvjeriti se u valnu prirodu elektrona (vidi sliku 1).



Slika 1. Gustoća elektrona na površini berilija dobivena metodom STM-a⁽ⁱⁱ⁾

Oblik elektronskog vala ovisi o potencijalu u kojem se elektron kreće ali i o dimenzijama unutar kojih je ograničen. Možemo postaviti slijedeće pitanje: kako će izgledati prostorna raspodjela gustoće elektronskog naboja u slučaju da jednu dimenziju kristala smanjimo do najmanjih mogućih dimenzija. Možemo se pitati i kako će reduciranje jedne dimenzije utjecati na elektronska svojstva jednog takvog sistema. Ovo nije pitanje za akademske radoznalce nego i, potencijalno, problem od visokog tehnološkog značaja. Naime, trend minijaturizacije doveo je do smanjenja veličine pojedinih elektroničkih komponenti u područje ispod jednog mikro-metra tj. u nano-metarsku područje dimenzija. Zato su se danas već sasvim udomačili pojmovi kao nano-elektronika i nano-tehnologija označavajući da su osnovne strukture takvih sistema reda veličine od jednog do nekoliko stotina nanometara. Jedan od najljepših primjera ubrzane minijaturizacije je veličina glave čitača tvrdog diska.



Slika 2. Gustoća informacija (Gbit/In²) tvrdog diska te dimenzije magneto-otpornog elementa⁽ⁱⁱⁱ⁾.

ⁱ ljetna {kola 1997 - predavanje L. Maru{i}

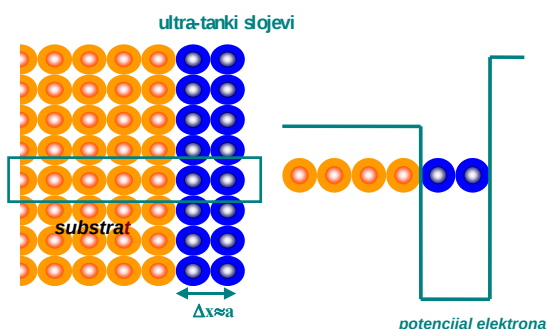
ⁱⁱ slika prenesena iz ~lanka "Looking at electronic wave functions on metal surfaces", Europhysics news, Vol. 28 1997

ⁱⁱⁱ IBM-ova Internet stranica na <http://storage/ibm.com>

Kao što slika 2 lijepo pokazuje, u zadnjih desetak godina kapacitet tvrdog diska povećao se skoro stotinu puta dok se dimenzija elementa za čitanje informacije (magneto - otporni element) smanjila za oko deset puta.

Postavlja se, dakle, pitanje do koje mjere možemo smanjivati debljinu metalnog sloja a da njegova elektronska svojstva ostanu nepromijenjena? [to će se dogoditi ako debljinu budemo i dalje smanjivali?

Elektron u klopki



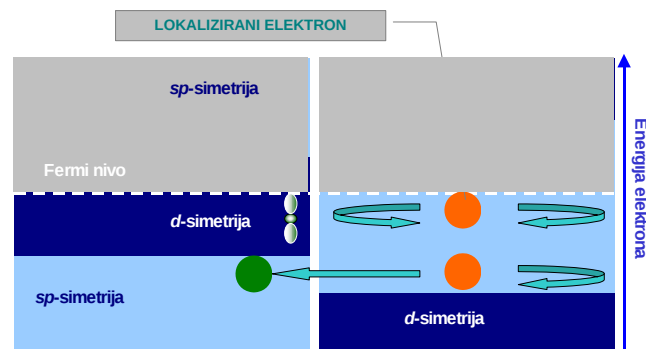
Jedan od uobičajenih načina da se kreira ultra tanka struktura je da se atomi nekog metala napare (u kontroliranim uvjetima - o tome će biti više riječi u nastavku) na površinu nekog drugog metala, kao što to slika 3 pokazuje.

Slika 3. Shematski prikaz metalnog substrata i ultra tankog sloja koji se sastoji od dva atomska sloja. Slika lijevo prikazuje idealiziranu sliku elektronskog potencijala koji lokalizira elektron na ultra tankom metalnom sloju.

U nastojanju da što bolje razumijemo efekte izazvane reduciranjem jedne dimenzije, eksperimente izvodimo na dobro definiranim površinama i perfektno uređenim tankim slojevima. Zato se kao substrat koristi površina monokristala, a metal koji se deponira na površinu substrata odabire se tako da što bolje prati kristalnu strukturu adsorbata (tzv. epitaksijalni rast).

Da bi mogli proučavati elektronska svojstva ultra tankih struktura moramo osigurati da je međudjelovanje s okolinom, prije svega substratom, zanemarivo malo. U prvom redu se to odnosi na međudjelovanje elektrona. Međutim, da bi elektroni bili lokalizirani samo na ultra-tankom sloju moramo ih spriječiti da prelaze na substrat, što će oni rado učiniti s obzirom na činjenicu da su i substrat i ultra-tanki sloj metali koji dobro provode elektrone. Kako spriječiti elektrone iz ultra-tankog sloja da prelaze na substrat i obrnuto? Jedan od načina da se proizvede klopka za elektrone u ultra-tankom sloju, kao ona prikazana na slici gore, lijevo, je kombinacija metala točno određenih elektronskih svojstava. Naime, ako su elektroni, neke energije, u ultratankom sloju *s*-elektroni, a u substratu npr. *d*-

elektroni onda elektroni iz ultratankog sloja neće moći prijeći na substrat jer imaju različitu simetriju. Formira se tzv. simetrijska klopka. Ako je ultra tanki sloj plemeniti metal kao npr. srebro a substrat neki prijelazni metal kao npr. željezo, krom ili vanadij u uskom području oko Fermi nivoa stvorit će se uvjeti za formiranje simetrijske klopke, baš kao što je to prikazano na slici 4. Za neke druge energije, podalje od Fermi nivoa, elektroni u tankom sloju i substratu mogu imati istu simetriju pa neće biti nikakvih barijera za njihovo nesmetano prostiranje kroz



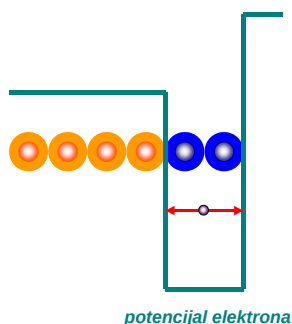
Slika 4. Shematski prikaz elektronske strukture dva metala. Elektron u metalu desno, koji je *s*-simetrije, moći će prijeći na metal lijevo samo ako na istoj energiji elektron ima istu simetriju (*s*-simetriju).

kristalnu rešetku i substrata i ultra tankog sloja. Postoji jedna jednostavna analogija s prostiranjem svjetlosti koja nam može pomoći u razumjevanju simetrijske klopke. Ako svjetlost propustimo kroz linearni polarizator koji svjetlost polarizira vertikalno onda smo strogo definirali simetriju tog valnog snopa. Ako taj val naiđe na medij koji propušta samo horizontalno polariziranu svjetlost vertikalno polarizirana svjetlost neće moći proći kroz takvu barijeru. Na sličan način možemo reći da naš substrat propušta kroz svoju površinu samo elektrone koji su pravilno "polarizirani".

Napomenimo još samo da je na "desnom rubu" metala na slici 4. vakuum (ili zrak) te da je razlog zbog čega se elektroni na tom rubu reflektiraju isti onaj razlog koji sprječava elektrone da "iscure" iz kristala, a to je, postojanje potencijalne barijere koju poznajemo pod nazivom - izlazni rad.

Elektron u kvadratnoj potencijalnoj jami

Da bi još više pojestavili sliku elektrona koji je uhvaćen u simetrijskoj klopki možemo pretpostaviti da umjesto kristala imamo lanac atoma. Na taj način smo cijeli problem sveli na kretanje elektrona u jednoj dimenziji. Nadalje, iako u prirodi ne postoje potencijali kao što je onaj prikazan na slici dolje, mi ćemo



Slika5. Elektron u kvadratnom potencijalu

pretpostaviti da se elektron giba upravo u jednom takvom potencijalu. Glavni motiv za jednu takvu grubu idealizaciju je lakoća s kojom možemo izračunati neka od svojstava elektrona u takvom potencijalu. Pokazalo se da usprkos takvim idealizacijama naš model poprilično dobro opisuje stanja elektrona u ultra tankom metalnom sloju.

(1)

I pored izuzetne jednostavnosti modela rješavanje problema kretanja elektrona u kvadratnoj potencijalnoj jami nadilazi nivo srednjoškolskog obrazovanja. Potrebno je naime riješiti Schrodingerovu jednačbu. Riješenja ove jednačbe su, s obzirom na jednostavnost potencijala izuzetno jednostavna. Ona nam naime kažu da je elektron, zarobljen u kvadratnom potencijalu, stojni val i da je taj stojni val u potpunosti opisan trigonometrijskom funkcijom $\sin(kx)$ ^{iv}. Energija takvog stojnog vala je kvantizirana i ima oblik:

$$E_n = \frac{n^2 \pi^2 \hbar^2}{2ma^2}$$

gdje je “a” širina potencijalne jame, “m” masa elektrona, “h” Planckova konstanta a “n” tzv glavni kvantni broj. Valna funkcija ima oblik:

$$\Psi = A \sin(n\pi x/a) \quad (2)$$

Iz prve jednačbe vidimo da je energija obrnuto proporcionalna kvadratu širine jame te da se razmak između energetske nivoa povećava kao kvadrat prirodnog broja n (glavni kvantni broj). S porastom energije, tj. kvantnog broja n , raste i broj čvorova valne funkcije elektrona. Svi ovi rezultati vizualizirani su na slici 6.

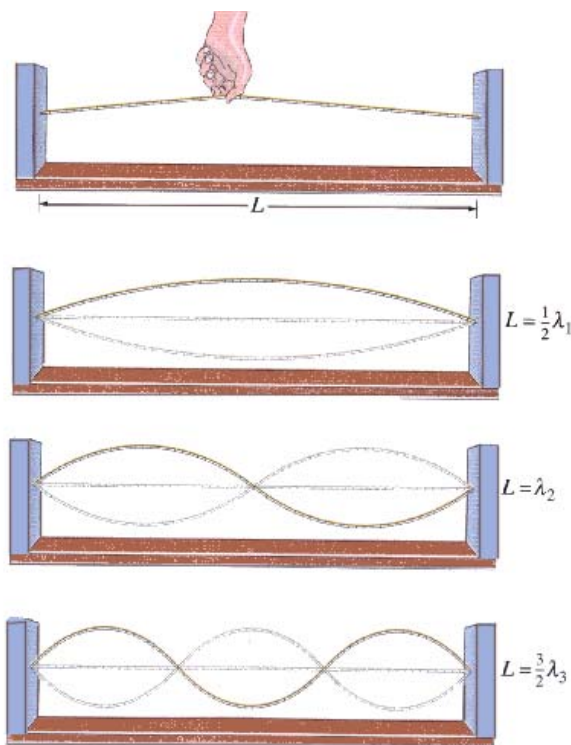
Slika.6. Shematski prikaz energetskih stanja elektrona u kvadratnom potencijalu.

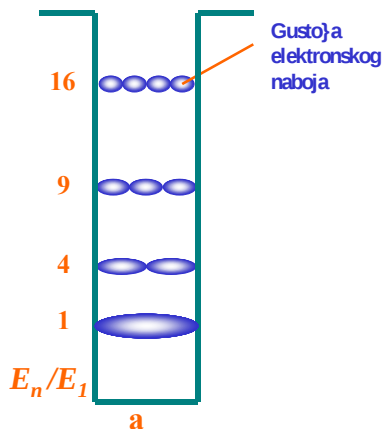
^{iv} Kako nastaje i kako izgleda stojni val možete vidjeti pomoću kompjutorske simulacije u rubrici Interaktivna fizika na stranicama “e-kola, FIZIKA na adresi http://eskola.hfd.hr/inter_fizika/inter_fiz.htm, simulacija pod nazivom VALOVI, I Vodičeka.

Zgodno je ukazati na jedan primjer iz klasične fizike koji nam na vrlo slikovit način može pomoći u predočavanju modela elektrona u kvadratnoj potencijalnoj jami. Elastična žica koja je razapeta između dva čvrsta kraja (kao primjer možemo uzeti bilo koji žičani instrument; gitara, violina, harfa itd.), pobuđena na oscilaciju poprimit će oblik definiran jednačbom (2).

Slika.7 Stojni valovi napete žice pobuđene na titranje

Osnovno stanje elektrona u kvadratnom potencijalu analogno je osnovnom harmoniku ($L = \lambda_1/2$) žice koja oscilira dok stanja viših energija elektrona možemo predočiti kao više harmonike.





Postoji jedan drugi klasični primjer koji je gotovo u potpunosti ekvivalentan stanjima kvantne jame. To je Fabry-Perot interferometar^(v)

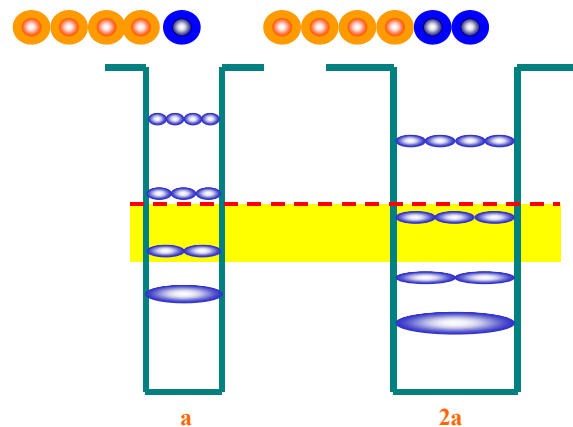
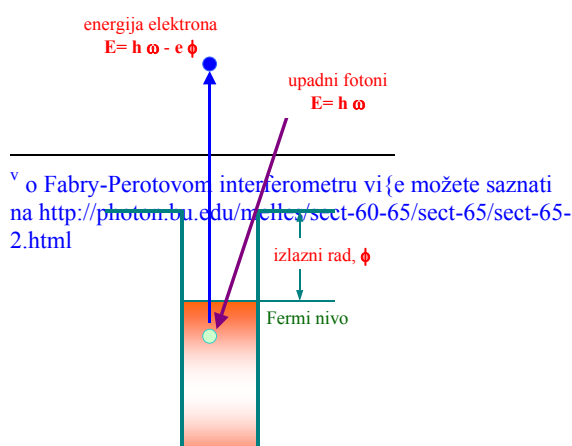
Slika 6. prikazuje idealizirani prikaz energetske strukture elektrona u potencijalnoj jami širine “a”. Ako pretpostavimo da je “a” širina jednog atomskog jedinog sloja srebra onda će, ekvivalentno, shema s potencijalnom jamom širine “2a” predstavljati situaciju od dva atomska sloja srebra. Kako će promjena debljine srebrenog sloja, tj. širine potencijalne jame, utjecati na elektronska stanja? Na to smo pitanje zapravo već odgovorili u komentaru relacije (1). S povećanjem širine potencijalne jame energija će se smanjivati kao $1/a^2$ kao što to slika 8 pokazuje.

Slika.8. Shematski prikaz energetske strukture elektrona u kvadratnom potencijalu za jedan i dva sloja metalnih atoma.

Uistinu, energetska stanja u potencijalnoj jami širine “2a” su se pomakla prema dolje (niže energije) u odnosu na neku referentnu energiju, označenu horizontalnom iscrtkanom crtom (npr. Fermi nivo). Važno je napomenuti da u realnim uvjetima simetrijska klopka za elektrone postoji za određeni raspon energije (osjenčeno područje ispod Fermi nivoa) i samo u tom području energija ćemo opažati stanja kvantne jame.

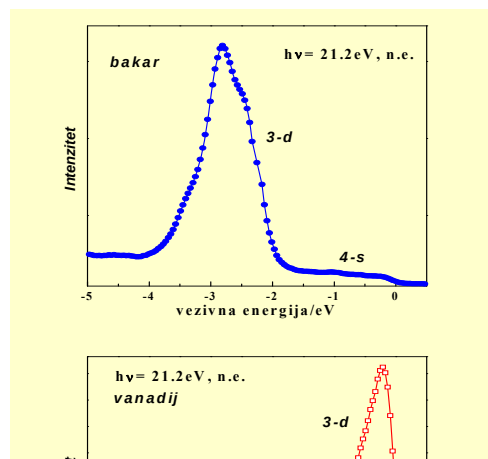
Fotoemisijaska spektroskopija

Fotoemisijaska spektroskopija je metoda razvijena pedesetih godina ovog stoljeća a njena osnova je fotoelektrički efekt (za čije je objašnjenje Einstein 1922 godine dobio Nobelovu nagradu). Kao što je to shematski prikazano na slici 9, svjetlost koja obasjava neki kristal izbacit će elektron iz njega ako je energija fotona $E=h\omega$ veća od izlaznog rada elektrona u kristalu ($e\phi$).



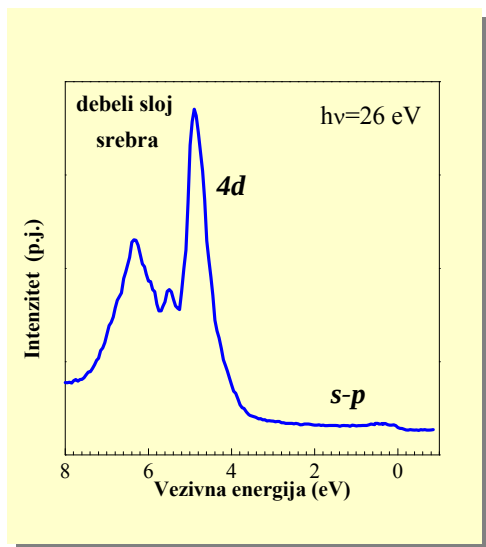
Slika 9. Shematski prikaz fotoemisijaska spektroskopije.

Osnovna pretpostavka na kojoj se temelji fotoemisijaska spektroskopija je da je intenzitet emitiranih elektrona u funkcionalnoj ovisnosti s gustoćom stanja elektrona u metalu. Drugim riječima, fotoemisijaski spektar pokazuje kvalitativnu ovisnost gustoće popunjenih elektronskih stanja (ispod Fermi nivoa) o energiji elektrona. Tako npr. slika 10. pokazuje fotoemisijaska spektre kristala bakra i vanadija. Valentne vrpce metala sastoje se od vrpce *sp*-simetrije i *d*-simetrije koje čine tzv. *sp*-vrpce i *d*-vrpce. U spektrima ih možemo razlikovati tako što su odgovarajući intenziteti *d*-vrpce gotovo redovno veći od intenziteta *sp*-vrpce. Karakteristika je valentne vrpce plemenitih metala, u koje spadaju bakar i srebro, da je *d*-vrpca pomaknuta nekoliko elektron volti ispod Fermi nivoa. Fermi nivo presjeca *sp*-vrpce (to znači npr. da struju u plemenitim metalima vode *sp*-elektroni što ih zbog mobilnosti *sp*-elektrona čini jako dobrim vodičima). S druge strane, prijelazni metali u koje spadaju npr. željezo ili vanadij, karakteristični su po tome što Fermi nivo presjeca *d*-vrpce (veliki intenzitet za energiju elektrona $E=0$). Uočimo još jednom da je elektronska struktura kristala plemenitih metala, kao što je bakar, karakterizirana malom gustoćom stanja *sp*-simetrije u području energija do 2-4 eV ispod Fermi nivoa. Na isti način, zavisno od plemenitog metala, *d*-vrpca se pojavljuje na energijama od 2 eV (bakar) do 4 eV (srebro) ispod Fermija.



Slika 10. Fotoemisijski spektri bakra i vanadija.

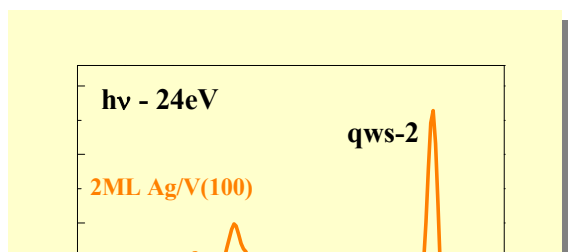
Ova dva primjera nam jasno pokazuju da fotoemisijska spektroskopija može dati informaciju o elektronskim stanjima u valentnoj vrpici nekog kristala. Dakle, možemo se nadati da će i stanja kvantne jame, elektrona zarobljenih u ultra tankim slojevima srebra, biti vidljiva u fotoemisijskim spektrima. Da bi se u to uvjerali prvo pogledajmo kako izgleda fotoemisijski spektar kristala srebra (slika 11.)



Slika 11. Fotoemisijski spektar debelog sloja srebra.

Vidimo da je spektar srebra donekle sličan spektru bakra. Realatvno mali intenzitet na Fermi nivou koji se proteže do 4 eV ispod Fermi nivoa (područje *sp*-vrpce) dok u području od 4 do 8 eV ispod Fermi nivoa dominira veliki intenzitet koji dolazi od emisije iz *4d*-vrpce.

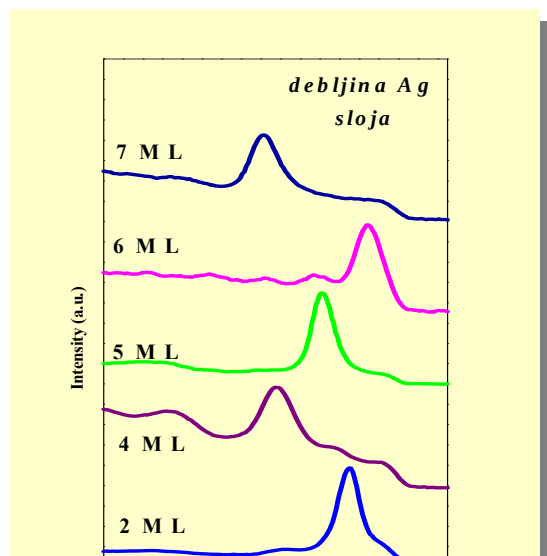
Slika 12. prikazuje fotoemisijski spektar od jednog i dva monosloja srebra deponirana na površini vanadija.



Slika 12. Fotoemisijski spektri jednog i dva sloja srebra na površini vanadija.

Odmah uočavamo bitne razlike između ovih spektara i spektra debelog sloja srebra (slika 11.) Osnovna razlika je u postojanju izrazito intenzivnih maksimuma u intenzitetu (označenih s QWS-1 i QWS-2) u području energija gdje za debeli sloj srebra dominira niski intenzitet *sp*-vrpce. Očigledno, QWS-1 i QWS-2 su stanja kvantne jame koja odgovaraju emisiji iz kvantnog stanja koje se formira u jednom i u dva sloja srebra. Budući da je za srebro deponirano na površinu vanadija moguće ostvariti simetrijske klopke samo u području energija od 0 do 2 eV ispod Fermi nivoa, kvantna stanja će se pojavljivati samo u tom području energija.

Da maksimumi QWS-1 i QWS-2 uistinu odgovaraju energijama stanja kvantne jame za jedan i dva sloja srebra uvjerite se usporedbom slike 12 i slike 8. Pokazalo se da, uistinu, ekstremno jednostavni model elektrona u kvadratnom potencijalu može realtivno dobro predvidjeti ne samo pojavljivanje nego i energiju stanja kvantne jame u ultra tankim slojevima srebra. Fotoemisijski spektri su snimljeni i za srebro debljine 4, 5 i više slojeva (vidi sliku 13.)



atomska sloja. ^ak, štoviše, moguće je u nekim slučajevima gotovo kontinuirano mijenjati heterogenost površinskog sloja koja se očituje u različitim intenzitetima pripadajućih stanja kvantne jame. Fotoemisijski spektri takvog srebra prikazani su na slici 14. Dok donji spektar odgovara homogenom srebru debljine dva sloja, a gornji, srebru debljine jedan sloj, spektri između, odgovaraju srebru s kompletnim jednim slojem i različitim koncentracijama područja koja sadrže dva sloja.

Slika 14. Fotoemisijski spektri 4-d vrpce i stanja kvantne jame za srebro debljine između 1 i 2 atomska sloja.

Slika 13. Fotoemisijski spektri stanja kvantne jame za srebro debljine od 1 do 7 slojeva. Zbog jednostavnosti slika prikazuje samo područje energija u kojem se pojavljuju stanja kvantne jame.

Vidimo da za svaku debljinu odgovara jedno stanje kvantne jame. No, kako se debljina srebra povećava (povećava se i širina potencijalne jame) gustoća stanja kvantne jame se povećava također pa je tako za filmove debljine od oko 100 slojeva opaženo i preko deset QWS stanja u području energija od 0 do 2 eV ispod Fermi nivoa.

Fotoemisijski spektri stanja kvantne jame prikazani na slici 13. dobiveni su za savršeno homogene slojeve srebra. Naime, kao što sama slika sugerira, srebro debelo jedan atomski sloj karakterizirano je stanjem kvantne jame na energiji oko 1.6 eV ispod Fermi nivoa dok je srebro debelo dva atomska sloja karakterizirano QWS stanjem na energiji 0.5 eV ispod Fermi nivoa. Prema tome, u slučaju da je srebrni sloj nehomogen u smislu da je na nekim mjestima debel npr. jedan atomski sloj, a na drugom mjestu dva atomska sloja, morali bi u fotoemisijskom spektru vidjeti oba stanja kvantne jame. Uistinu, moguće je pripremiti srebro tako da je ono djelomično debelo jedan a djelomično dva

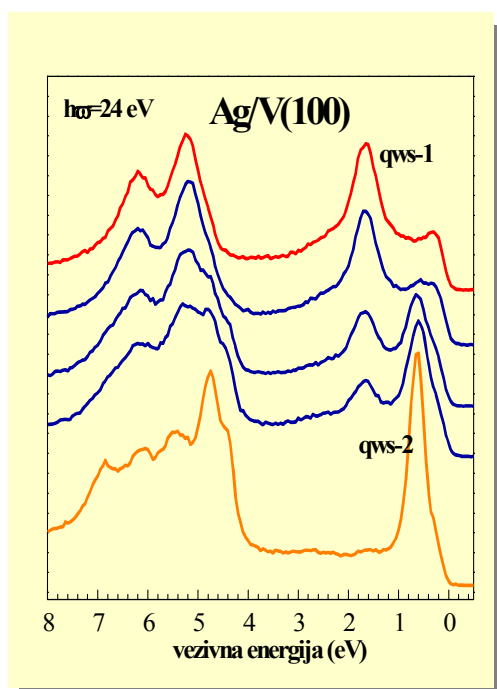
Slika 14 sugerira da stanja kvantne jame mogu biti izuzetno fini “detektor” nehomogenosti srebrnih slojeva.

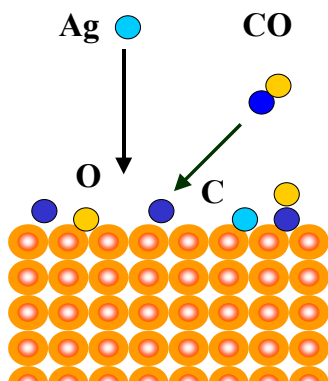
Eksperimentalni uređaj

Nakon što smo se upoznali s elektronskim svojstvima ultra tankih srebrnih slojeva deponiranih na vanadijevu površinu u ovom poglavlju ću ukratko iznijeti osnovne tehnološke zahtjeve na eksperimentalni uređaj koji nam omogućuje pripremanje i analizu ovakvih sistema.

Prije svega, neophodno je uočiti da se ultra tanke metalne strukture, kao što su slojevi srebra, deponiraju na dobro definirane i čiste površine. U jednom od prethodnih paragrafa smo saznali što su to dobro definirane površine. Ali, što to znači, čiste površine? U normalnim atmosferskim uvjetima svaka metalna površina je prekrivena desecima i stotinama slojeva ugljika, kisika ili nekih drugih atoma što, u žargonu, zovemo “nečistoće”.

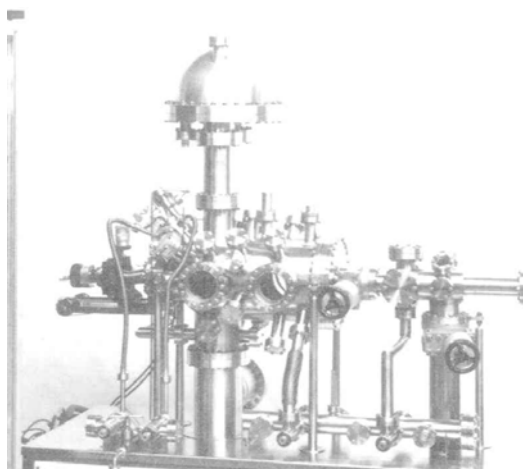
Budući da proučavamo strukture od jednog ili dva atomska sloja, te da opažena stanja kvantne jame bitno ovise i o elektronskoj strukturi substrata (simetrijska klopka) važno je osigurati da je površina substrata atomski čista - da na površini metala (u našem slučaju, površini vanadija) nema drugih atoma doli samih atoma vanadija. Kako to osigurati? Kada bi pri atmosferskom tlaku na trenutak stvorili čistu površinu vanadija i na nju pokušali deponirati jedan sloj srebra, u manje od milijardutinke sekunde površina bi bila prekrivena atomima i molekulama nečistoća. Kako spriječiti, ili barem umanjiti ovaj neželjeni razvoj situacije? Budući da brzina kojom će se površina prekriti nečistoćama linearno ovisi o tlaku plina u kojem se substrat nalazi jedini način da kreiramo ultra tanki sloj srebra bez značajnije kontaminacije atomima ugljika, kisika itd. je značajno smanjenje tlaka u uređaju u kojem radimo eksperiment





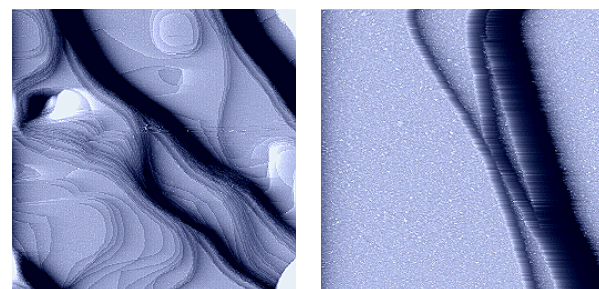
Slika 15. Shematski prikaz depozicije srebra na površinu vanadija u uvjetima visokog tlaka rezidualnog plina (H_2O , CO , CO_2 .)

To se postiže tako da se eksperiment izvodi u tzv. ultra-visoko-vakuumskoj komori. Kao što sama riječ sugerira, ovakve komore osiguravaju postizanje ekstremno visokih vakuum (ekstremno niskih tlakova - između 1×10^{-8} i 1×10^{-9} Pa što odgovara tlaku plina u međuzvezdanom prostoru). U takvim uvjetima površina metala će ostati čista dovoljno dugo (oko jedan do dva sata) da nam omogući deponiranje srebrenih slojeva i analizu. Uređaj koji osigurava ovakve uvjete (prikazan na slici 16.) radi u



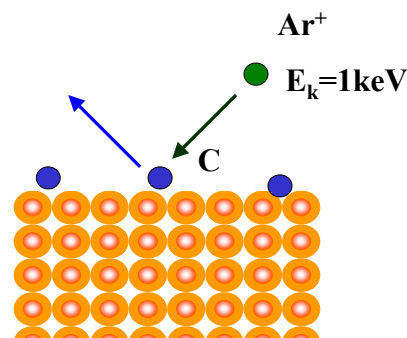
Slika 16. Ultra-visoko-vakuumska komora

laboratoriju za površinsku fiziku Instituta za fiziku u Zagrebu. Ultra visoko vakuumski sistem opremljen je moćnim pumpnim sistemom koji se sastoji od rotacijskih, turbo-molekularne, ionske i titanove



2000Åx2000Å

500Åx500Å



sublimacijske pumpe koje osiguravaju ekstremno nisku koncentraciju atoma rezidualnog plina u sistemu. Sistem je opremljen i tzv. “argonskim topom” koji se koristi za čišćenje površina substrata. Tijekom postizanja potrebnih eksperimentalnih uvjeta površine substrata se nužno kontaminiraju slojevima nečistoća. One se uklanjaju tako da se u “argonskom topu” ubrzavaju ioni argona do vrlo visokih energija i usmjeravaju na površinu substrata. Na principu klasičnih sudara ioni argona izbijaju adsorbirane nečistoće i permanentno ih uklanjaju s površine (vidi shematski prikaz na slici 17.)

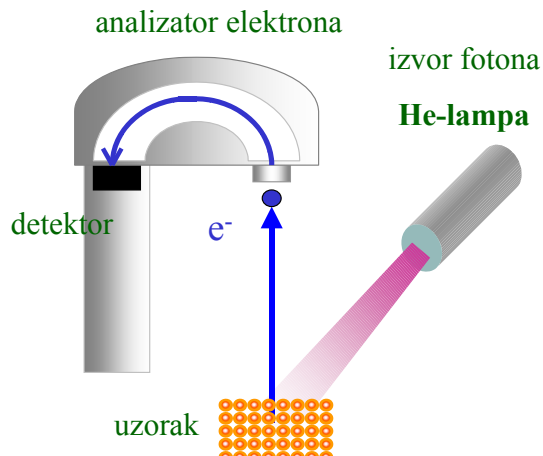
Slika 17. Shematski prikaz procesa čišćenja površine kristala ubrzanim ionima argona.

Na ovako očišćene površine može se deponirati potrebni broj slojeva srebra kao što je to prikazano na slici 3. Važno je napomenuti da realne površine ne izgledaju savršeno kao što je to sugerirano na slici 3. Metodom STM-a moguće je vidjeti izgled površina. Slika 18. pokazuje površinu vanadija na različitim skalama povećanja snimljenu metodom STM-a.

Slika 18. Slike površine vanadija snimljene skenirajućim tunelirajućim mikroskopom (STM) za različita povećanja.

Na slici 18. se jasno mogu uočiti jednoatomske terase.

Nakon što je termalnom evaporacijom srebro napareno na vanadijevu površinu možemo provesti fotoemisijsku spektroskopiju (vidi sliku 9). Eksperimentalna komora je opremljena izvorom svjetlosti (tzv. helij lampa u kojoj se izbojem helija dobija ultraljubičasta svjetlost energije 21.2 eV) i polukružni analizator ekeltrona.



Slika 19. Shematski prikaz fotospektroskopije

Uzorak se obasjava svjetlošću iz helijeve lampe a intenzitet i energija (tj. spektra kao onaj npr. prikazan na slici 10 ,11) izbačenih elektrona se dobiva pomoću polukružnog analizatora elektrona. shematski prikaz je dan na slici 19.

Zaključak

U ovom predavanju je jasno demonstrirano kako se elektronska svojstva srebra značajno mijenjaju kako se mijenja njegova debljina. U ultra tankim metalnim slojevima formiraju se stacionarna elektronska stanja koja nazivamo stanjima kvantne jame.