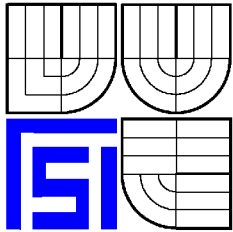




VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA STROJNÍHO INŽENÝRSTVÍ
ÚSTAV FYZIKÁLNÍHO INŽENÝRSTVÍ

FACULTY OF MECHANICAL ENGINEERING
INSTITUTE OF PHYSICAL ENGINEERING

STUDIUM STRUKTURY POVRCHŮ METODOU LEED

SURFACE STRUCTURE ANALYSIS USING LEED

DISERTAČNÍ PRÁCE
DOCTORAL THESIS

AUTOR PRÁCE
AUTHOR

ING. PETR KOSTELNÍK

VEDOUCÍ PRÁCE
SUPERVISOR

ING. VLADIMÍR CHÁB, CSC.

FRENŠTÁT POD RADHOŠTĚM 2009

Abstrakt

Disertační práce pojednává o využití metody difrakce pomalých elektronů (LEED) v analýze struktur povrchů krystalických látek. Je uveden historický vývoj a základní principy metody. Dále jsou popsány základní termíny nutné k popisu krystalického povrchu a jeho spojení s metodou LEED. Teorie metody je popsána od obecné teorie difrakce, přes dynamickou teorii difrakce až po poruchovou metodu tensor LEED a algoritmy vyhledávání vhodných modelových struktur povrchů. Další část disertační práce je věnována provedení experimentu: příprava povrchu, záznam a zpracování dat a popis výpočetního software. Možnosti metody TLEED jsou prezentovány na kvantitativní analýze struktur vzniklých oxidací povrchu Pd(100), adsorpcí molekul NO na povrchu Pd(111) a depozicí gallia na povrch Si(111)-(7×7).

Abstract

The doctoral thesis deals with application of Low Energy Electron Diffraction (LEED) in analysis of surface structure of various crystalline materials. A historic overview and basic principles of the method are presented. Further, basic terms needed to describe crystalline surfaces and their connection with the LEED method are described. The theory of the method is described as follows: first the general theory of diffraction is introduced, then the dynamic theory followed by the perturbation tensor LEED method are presented and, finally, the best-fit structure search algorithms are discussed. The next part of the thesis is dedicated to carrying out the experiments: preparation of the studied surfaces, recording and analysis of the data and description of the computational package software. Capabilities of the method are presented via the quantitative analysis of the structures prepared by oxidation of the Pd(100) surface, by adsorption of NO molecules on the Pd(111) surface and by deposition of Ga on the Si(111)-(7×7) surface.

Klíčová slova

difrakce pomalých elektronů, kvantitativní $I(V)$ analýza, palladium, oxidace, adsorpce, gallium, povrchová struktura

Keywords

low energy electron diffraction, quantitative $I(V)$ analysis, palladium, oxidation, adsorption, gallium, surface structure

Prohlašuji, že jsem práci vypracoval samostatně za odborného vedení Ing. Vladimíra Chába CSc. a Prof. RNDr. Tomáše Šikoly CSc., a že veškeré prameny, ze kterých jsem čerpal, jsou uvedeny v seznamu literatury.

Ing. Petr Kostelník

Rád bych poděkoval Ing. Vladimíru Chábovi CSc. a Prof. RNDr. Tomáši Šikolovi CSc. za vedení práce. Prof. Šikolovi bych také chtěl poděkovat za pečlivé přečtení práce a připomínky k textu. Dále bych rád poděkoval všem kolegům z laboratoře 518, za jejich pomoc a cenné rady.

Further, I would like to thank Prof. Michael Schmid, Prof. Peter Varga, Prof. Wilhelm Hofer and everyone from the surface physics group at Vienna University of Technology for their warm welcome, time, advice and for letting me use their scientific equipment.

V neposlední řadě bych rád poděkoval své rodině a Alence za podporu během studií a psaní této práce.

Děkuji!

Ing. Petr Kostelník

Obsah

1	Úvod	9
2	Základy difrakce pomalých elektronů	11
2.1	Historický přehled	11
2.2	Princip metody LEED	12
2.3	Experimentální uspořádání a zařízení ErLEED	14
3	Teorie metody LEED	17
3.1	Krystalická struktura povrchu a vznik difrakčního obrazce	17
3.1.1	Dvourozměrná mřížka	17
3.1.2	Reálná mřížka – vznik relaxace a rekonstrukce	18
3.1.3	Reciproká mřížka	20
3.1.4	Difrakční obrazec	20
3.2	Obecná teorie difrakce	22
3.2.1	Lippmanova–Schwingerova rovnice	22
3.2.2	Kinematická aproximace	24
3.3	Dynamická teorie difrakce	24
3.3.1	Rozptyl na atomovém jádru – přechod k parciálním kulovým vlnám	24
3.3.2	Fázové posuvy	28
3.3.3	Difrakce na vrstvě	30
3.3.4	Difrakce na krystalu – metoda zdvojování vrstev	33
3.3.5	Vliv teploty	34
3.4	Tensor LEED	35
3.4.1	Teorie TLEED	35
3.4.2	Geometrický TLEED	36
3.4.3	Chemický TLEED	37
3.4.4	Tepelný TLEED	37
3.5	Porovnání teorie a experimentu – faktory spolehlivosti	37
3.5.1	Van Hoveho faktory spolehlivosti R_1 a R_2	37
3.5.2	Zanazziho–Jonův faktor spolehlivosti R_{ZJ}	38
3.5.3	Pendryho faktor spolehlivosti R_p	38
3.5.4	Spolehlivost Pendryho faktoru spolehlivosti	39
3.6	Automatizované vyhledávání struktury	39
3.6.1	Metoda nejvyššího spádu	40
3.6.2	Iterativní mřížkové vyhledávání	40
3.6.3	Genetické algoritmy	40
3.6.4	Simulovaný ohřev (+TLEED)	41
4	Experiment	43
4.1	Příprava vzorku	43
4.2	Nastavení nulového úhlu dopadu elektronového svazku	44
4.3	Nastavení a korekce vad CCD kamery	45

4.4	Korekce na experimentální podmínky	45
4.5	Domény – symetrie difrakčních obrazců	46
4.5.1	Příklady	47
4.6	Velikost databáze	48
4.7	Programový balík TensErLEED	49
4.7.1	Další používané programové balíky	53
5	Povrchové struktury palladia	55
5.1	Oxidace povrchu Pd(100)	55
5.1.1	Pd(100)	55
5.1.2	Pd(100)-p(2×2)-O	58
5.1.3	Pd(100)-($\sqrt{5} \times \sqrt{5}$)R27°-O	61
5.1.4	Shrnutí	66
5.2	Adsorpce molekul NO na povrchu Pd(111)	67
5.2.1	Pd(111)	68
5.2.2	Pd(111)-p(2×2)-NO	69
5.2.3	Pd(111)-c(4×2)-NO	74
5.2.4	Přechod mezi strukturami p(2×2) a c(4×2)	77
5.2.5	Shrnutí	80
6	Adsorpce Ga na povrchu Si(111)-(7×7)	81
6.1	Si(111)-(7×7)	81
6.2	Přehled povrchových struktur tvořených galliem	82
6.3	Si(111)-($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)R30°-Ga	84
7	Závěr	87
	Dodatek	89
	Literatura	90
	Seznam publikací autora	98
	Seznam použitých zkratk	103

Kapitola 1

Úvod

Fyzika povrchů pevných látek se stala v minulém století jedním z nejrychleji se rozvíjejících vědních oborů. Jak je všeobecně uznáváno, je pro kvantitativní pochopení jevů odehrávajících se na površích pevných látek nezbytně nutné znát jejich krystalografickou strukturu. Proto bylo během několika minuchých dekád vyvinuta řada metod pro určování krystalografie povrchů.

Nejstarší a jednou z nejvíce rozšířených metod v tomto oboru je difrakce pomalých elektronů (Low Energy Electron Diffraction - LEED). Metoda prošla o svého objevení v roce 1927 a zejména od šedesátých let minulého století, kdy se objevily první komerčně dostupné ultravakuové aparatury, obrovským vývojem, a to jak v oblasti experimentální, tak i teoretické. Metoda hraje v povrchové krystalografii stejně významnou roli jako například rentgenová difrakce XRD v objemové krystalografii. Neexistuje totiž jiná metoda, která by umožnila určení obdobného počtu povrchových struktur (více než 1000).

Významným důvodem pro rozšíření metody LEED do mnoha světových laboratoří jsou nízké finanční nároky na zařízení v porovnání s konkurenčními metodami. Metoda LEED má však i své nevýhody. Hlavní nevýhodou je složitý výpočetní model pro kvantitativní určení povrchové krystalografie. Metoda totiž neumožňuje přímé určení povrchové krystalografie, ale ukazuje na možný model struktury kvalitou fitu experimentálních a teoretických dat. Výraznou pomocí ve vyhledávání vhodné struktury byl příchod tunelovací mikroskopie STM v osmdesátých letech minulého století, který umožnil přímé pozorování krystalografie povrchů pevných látek (přesněji lokální hustoty elektronových stavů) a tím výrazně snížil počet nutných teoretických struktur pro testování. Přesto, že je metoda v současné době vytlačována novějšími experimentálními (povrchová rentgenová difrakce SXRD) a teoretickými (teorie funkcionálu hustoty DFT) metodami, je stále hojně používána.

Difrakce pomalých elektronů je komplexní metoda, která využívá složitý matematický aparát, ultravakuové metody přípravy a zkoumání čistých krystalických povrchů, počítačové zpracování naměřených dat a jejich analýzu. Využití metody samotné je velmi široké: od jednoduché kontroly kvality připravených krystalických povrchů, přes kvantitativní určování povrchových struktur až k využití elektronů pro lokální holografické zobrazení povrchu v okolí adsorbovaného atomu. Cíle práce lze proto rozdělit do několika částí:

- rešeršní studie principu a teorie metody a jejího použití v povrchové krystalografii.
- zvládnutí techniky přípravy studovaných povrchů,
- zvládnutí experimentální části metody v praxi a zpracování získaných dat,
- využití experimentálních dat pro kvalitativní i kvantitativní analýzu povrchových struktur,
- zavedení možnosti plného využití metody na Ústavu fyzikálního inženýrství VUT v Brně.

Předkládaná disertační práce proto obsahuje základy teorie metody LEED, požadavky na provedení a vyhodnocení experimentu a několik příkladů kvantitativní i kvalitativní krystalografie povrchů. V úvodu teoretické části práce jsou definovány základy nutné k pochopení popisu povrchu krystalických látek (krystalická mřížka, báze, relaxace a rekonstrukce, atd.) a jejich spojitost s difrakcí elektronů (reciproká mřížka a vznik difrakčního obrazce). Dále jsou popsány základy teorie zahrnující obecnou teorii difrakce, dynamickou teorii difrakce včetně poruchové metody „tensor LEED“ a algoritmy vyhledávání vhodných modelových struktur povrchů. Experimentální část práce se věnuje provedení difrakčního experimentu (příprava povrchu, záznam a zpracování dat a popis výpočetního software) a příkladům použití metody LEED. Příklady uvedené v této práci lze rozdělit do dvou skupin:

- Struktury katalyticky aktivních povrchů – při katalytických reakcích jsou používány např. palladium a jeho povrchové sloučeniny. V práci jsou uvedeny příklady určení modelů struktur vzniklých oxidací a adsorpcí molekul NO na povrchu palladia.
- Struktury gallia na povrchu křemíku – gallium a jeho sloučeniny (GaAs, GaN, ...) jsou materiály velmi často používané v polovodičovém průmyslu. V práci jsou uvedeny výsledky studia struktur vzniklých depozicí ultratenkých vrstev gallia na povrchu křemíku.

Kapitola 2

Základy difrakce pomalých elektronů

2.1 Historický přehled

Předpoklad elektronové difrakce je spojen s hypotézou kvantové mechaniky vyslovenou Loui- sem de Broglie v roce 1924. De Broglie přiřadil každé částici s hybností p vlnovou délku $\lambda = h/p$, kde h je Planckova konstanta. Pro elektrony s kinetickou energií 100 eV dosahuje tato vlnová délka přibližně 1 Å. Tato délka je srovnatelná s meziatomárními vzdálenostmi v krystalické mřížce a elektrony se tedy rozptylují v relativně velkých úhlech a jsou dobře rozlišitelné.

Difrakce pomalých elektronů byla poprvé pozorována C. J. Davissonem a L. H. Germerem vB ellových laboratořích. Objev byl důsledkem nešťastné události. Během vyhřívání niklo- vého polykrystalického vzorku došlo k prasknutí skleněné vakuové komory a povrch vzorku zoxidoval. Po opravě aparatury byl vzorek čištěn pomocí vysokoteplotní chemické vodíkové redukce. Střídání oxidace a redukce způsobilo rekrystalizaci polykrystalu do (111) oriento- vaných "mikrofaset", polykrystal se tedy jevil jako monokrystal s orientací (111). Davisson a Germer zjistili, že úhlová závislost rozptylu je způsobena spíše strukturou krystalu, než meziatomovými efekty, jak původně předpokládali. Oba se tedy soustředili na hledání spo- jení mezi elektronovou difrakcí a de Broglieovým vztahem pro vlnovou délku částic. V roce 1927 dosáhli shody teorie s experimentem pro monokrystal Ni(111). Tímto dokázali vlnově- částicovou dualitu elektronu. V difrakčním obrazci se však stále objevovaly stopy, které ne- odpovídaly použité teorii. Za své objevy v difrakci elektronů dostali Davisson s Tompsonem (zabýval se difrakcí vysokoenergiových elektronů) v roce 1937 Nobelovu cenu za fyziku.

V následujících letech Davisson s Germerem potvrdili, že LEED (z anglického *Low energy electron diffraction*) nemůže být dostatečně přesně popsána pomocí kinematické (jednorozpty- lové) difrakce jako u rentgenové difrakce. V roce 1928 publikoval H. Bethe první dynamickou teorii LEED založenou na Ewaldově teorii rentgenové difrakce. Byl následován P. M. Morse- m, který v roce 1930 přišel s teorií založenou na použití Blochových vln. Přesto trvalo více než 40 let, než mohla být LEED použita pro určování atomárních pozic.

Až do počátku šedesátých let nebyly k dispozici téměř žádné experimentální výsledky. Toto bylo způsobeno jak technologickou náročností měření, tak skutečností, že neexistoval potřebný přesný teoretický model. V této době byl vyvinut experimentální systém, který difraktované elektrony urychloval, a tím mohly být zobrazeny na fluorescenčním stínítku. Bylo tak umožněno zobrazit najednou celý difrakční obrazec. Do té doby byla pro detekci elektronů používána Faradayova měrka. Dalšími důležitými objevy uvedeného období byly práce H. E. Farnswortha, který vyvinul metodu čištění povrchu vzorku v UHV aparaturách.

V šedesátých a sedmdesátých letech minulého století se objevilo mnoho nových prací v oblasti teorie LEED. Byl vyřešen problém výpočtu intenzit rozptylových elektronových vln. V roce 1971 publikoval J. B. Pendry metodu RFS (*Renormalized Forward Scattering*),

následovanou metodou zdvojování vrstev (*Layer Doubling Method*) v roce 1974. Tyto metody patří do současnosti mezi nejpoužívanější. Pendry shrnul uvedené teorie ve své monografii [4]. Od konce osmdesátých let je metoda LEED používána pro určování struktury povrchů pevných látek. V roce 1986 publikoval M. A. Van Hove et al. novou monografii zabývající se metodou LEED [3], která shrnuje jak práce Pendryho a dalších, tak přináší nové poznatky společně s příklady struktur určených pomocí metody LEED. S nárůstem výkonu počítačů v průběhu osmdesátých a devadesátých bylo možno zpřesňovat výpočty a dosahovat lepších výsledků i pro složitější struktury. Přesto však byl pro složité struktury výpočetní čas i dále neúnosný. Pro zkrácení výpočetních dob byla vyvinuta nová aproximace výpočtů mnoha geometricky blízkých struktur – tzv. Tensor LEED. Ten byl vyvinut a publikován poprvé P. J. Rousem et al. v roce 1986 [22]. Do dnešní doby byla metoda LEED použita k odhalení struktury více než tisíce povrchů. Mezi nejdůležitější skupiny zabývající se jak experimentem, tak i teorií patří skupiny kolem K. Heinze, J. B. Pendryho, M. A. Van Hoveho, F. Jony a W. Moritze. Od devadesátých let minulého století je ve skupině K. Heinze a D. K. Saldina vyvíjen holografický LEED, který ukazuje použití elektronů i pro přímé zkoumání lokálních povrchových struktur.

2.2 Princip metody LEED

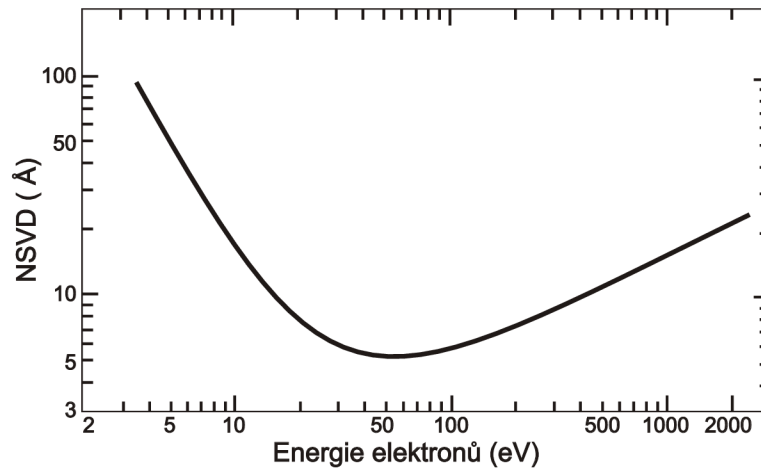
Metoda difrakce pomalých (s nízkou energií) elektronů LEED je společně s metodou rastrovací tunelové mikroskopie STM (z anglického *Scanning tunneling microscopy*) ideální technikou pro studium atomární struktury krystalických povrchů pevných látek. Na rozdíl od metody STM je však schopna určit přesné pozice atomů na povrchu a v několika svrchních rovinách a to s přesností setin až tisícin Angströmů [3]. Metoda je založena na detekci a analýze difrakčních obrazců vzniklých rozptylem elektronů o nízkých energiích (obvykle 20 – 500 eV) na krystalickém povrchu látky. Elektronům o této energii lze na základě vztahu

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2mE}}, \quad (2.1)$$

přiřadit vlnovou délku v rozsahu cca. 0,4 – 2,7 Å, což je velikost odpovídající meziatomárním vzdálenostem v krystalické mřížce pevných látek. Difrakční obrazce jsou tedy velmi dobře pozorovatelné. Vzhledem k povaze experimentu (tedy detekci elektronů) je nutné zaručit dostatečně dlouhou střední vlnou dráhu elektronu tak, aby byl elektron schopen urazit dráhu tryska–vzorek–stínítko bez ovlivnění. Veškeré experimenty tedy probíhají v podmínkách ultravysokého vakua (tlak nižší než 10^{-7} Pa) a v komorách přizpůsobených tak aby stínily magnetické pole Země. Ultra vysoké vakuum (UHV) je také nutné z důvodu udržení čistoty zkoumaného povrchu. Při tlaku v řádu 10^{-8} Pa se vzorek pokryje jednou monovrstvou nečistot za cca 30 minut, což je již čas dostačující pro provedení celého experimentu.

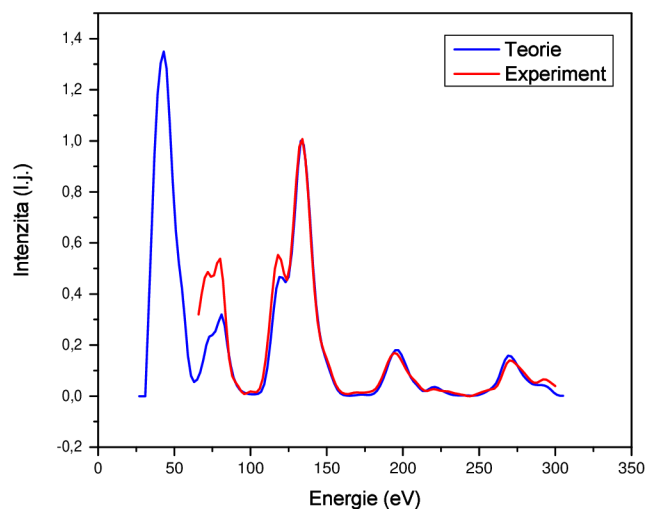
Povrchovost metody LEED je dána „neelastickou“ střední vlnou dráhou (NSVD) elektronů v pevné látce (tedy střední vlnou dráhou mezi dvěma neelastickými srážkami). Ta se dá aproximovat tzv. *univerzální křivkou* (obr. 2.1) (existují ovšem i metody umožňující vypočítat přesnou hodnotu NSVD pro daný materiál [24]). Z grafu je zřejmé, že NSVD je silně závislá na energii dopadajícího elektronu a její hodnota pro elektrony o energii 20 – 1000 eV je přibližně 10 Å, což odpovídá pouze několika atomárním rovinám (velikost mezivrstevné vzdálenosti je cca 1 – 2 Å). Protože studujeme pouze elasticky rozptýlené elektrony (jen ty vyhovují difrakční podmínce – viz dále), je zřejmé, že získáváme informaci pouze z těchto několika rovin.

Elektronový svazek není ryze monoenergetický a jeho fokuzace není absolutně přesná. To způsobuje, že elektronové vlny nejsou v celém průřezu svazku ve fázi a svazek není prostoro- vě koherentní. Pro typické experimentální podmínky, kdy je energie svazku $E = 100$ eV, energiový rozptyl $\Delta E = 0,5$ eV, průměr svazku 1 mm a úhlový rozptyl svazku $2\beta \sim 0,01$ rad, odpovídá poloměr kruhu, ve kterém je svazek koherentní, přibližně 100 Å. To způsobuje,



Obrázek 2.1: Neelastická střední volná dráha elektronů v pevné látce, převzato z [3].

že informace, kterou získáváme, je složena ze všech struktur, které leží v prostoru ozářeném svazkem (různé orientace jedné struktury – domény, různé struktury – různé fáze struktury vznikající na povrchu při depozicích). Proto se musíme při experimentech snažit dosáhnout co nejvíce homogenní rekonstrukce povrchu a při vyhodnocování experimentu dbát na přesné pochopení difrakčního obrazce v případě překrývání difrakčních obrazců různých domén.



Obrázek 2.2: Příklad porovnání experimentální a teoretické $I(V)$ křivky pro stopu (1,1) na povrchu Ag(111).

Interakci elektronu s povrchem lze popsat v prvním přiblížení pomocí *kinematické* teorie difrakce [102]. Při nízkých energiích je však velmi silný vliv vícenásobného rozptylu, proto je nutné použít *dynamickou* teorii difrakce [4], která nezanedbává příspěvek vícenásobného rozptylu elektronu atomy.

Metodu LEED lze pro potřeby studia povrchů pevných látek použít několika způsoby:

- Klasický LEED: metoda LEED je standardně používaná ke zkoumání struktury krystalických povrchů pevných látek. Můžeme zkoumat jak geometrii difrakčních obrazců,

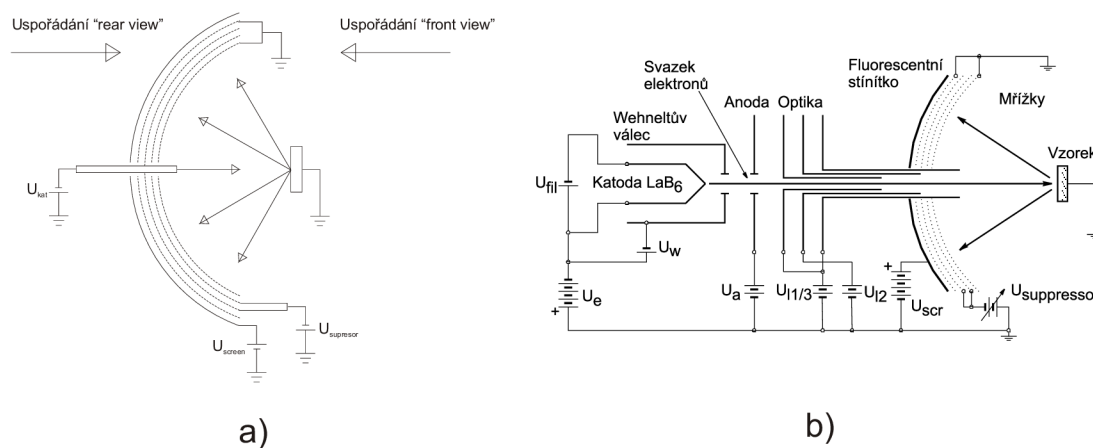
tak i intenzity jednotlivých difrakčních stop.

- kvalitativní analýza: jedná se o studium geometrie difrakčního obrazce. Můžeme tak určit periodicitu povrchu, přítomnost rekonstrukce povrchu a v malé míře také velikost primitivní buňky povrchu [10]. V současné době se této analýzy hojně využívá k určování kvality a čistoty připravených povrchů.
- kvantitativní analýza: metoda se zabývá přesným určením atomárních pozic na základě analýzy intenzit difrakčních stop. Nejpoužívanější metodou je takzvaná *I(V) analýza*. Jedná se o porovnání shody mezi experimentálně získanou a teoreticky vypočítanou (na základě předpokládaného modelu) *I(V) křivkou* (viz obr. 2.2). *I(V)* křivka představuje závislost intenzity difrakční stopy na energii dopadajících elektronů. Shoda mezi experimentální a teoretickou *I(V)* křivkou je posuzována pomocí *faktorů spolehlivosti* (R–faktorů) [3]. Mezi další způsoby studia struktury patří analýza *I(Θ)* křivek, které udávají závislost intenzity difrakční stopy na úhlu dopadu svazku vzhledem k normále k povrchu a analýza *I(φ)* křivek, které udávají závislost intenzity difrakční stopy na úhlu mezi průměty vlnových vektorů dopadající a rozptýlené vlny do roviny povrchu [3].
- SPA–LEED: analýza profilu difrakční stopy (z anglického spot profile analysis) [47]. Na rozdíl od klasické metody LEED (popis struktury na dlouhé vzdálenosti) slouží k zkoumání defektů na povrchu (popis struktury na krátkou vzdálenost). Na rozdíl od přímých metod zkoumání, jako jsou transmisní elektronová mikroskopie TEM a rastrovací mikroskopie STM, poskytuje statistický pohled na přítomnost defektů.
 - kvalitativní analýza: zkoumá tvar difrakčních stop a na jeho analýze usuzuje na přítomnost a tvar defektů (bodové defekty způsobují vznik homogenního pozadí, štěpení stop je způsobeno pravidelnostmi ve struktuře defektů ...).
 - kvantitativní analýza: se zabývá přesným horizontálním a vertikálním rozdělením a popisem defektů.
- Difúzní LEED: Difúzní LEED využívá skutečnosti, že přítomnost jakéhokoliv neuspořádaného adsorbátu na jinak perfektně krystalickém povrchu způsobuje vznik definovaného pozadí. Toto pozadí (difúzní intenzity) lze využít k zjištění lokální atomární struktury kolem adsorbátu [48].
- Holografický LEED: holografický LEED [49, 50] je pokračováním difúzního LEED. V holografii je používán referenční a objektový svazek k vytvoření hologramu. Na adsorbovaný atom se lze dívat jako na dělič svazku, dělič dopadající svazek na referenční a objektový. Referenční svazek vznikl rozptylem pouze na adsorbovaném atomu. Objektový svazek vznikl vícenásobným rozptylem na adsorbovaném atomu a atomu substrátu. Na difúzní intenzity se lze tedy dívat jako na hologramy, z jejichž pomocí lze zrekonstruovat reálný prostor kolem adsorbátu – reálné pozice atomů.

2.3 Experimentální uspořádání a zařízení ErLEED

Obvyklé experimentální uspořádání optiky LEED je následující (obr 2.3(a)). Elektrony jsou emitovány žhavenou katodou (materiálem je obvykle wolfram, iridium nebo LaB_6), na kterou je přivedeno záporné napětí (U_{kat}) určující výslednou energii elektronů. Typický proud elektronového svazku je v rozmezí $10^{-8} - 10^{-4}$ A. Kolem katody je obvykle umístěn Wehneltův válec, na který je přiveden záporný potenciál oproti potenciálu katody. To zaručuje, že elektrony jsou směřovány do otvoru, za kterým se nachází extrakční anoda. Elektrony jsou urychlovány potenciálovým rozdílem mezi katodou a anodou. Následně jsou elektrony fokusovány pomocí soustavy elektrostatických čoček do kolimovaného svazku, který dopadá

na uzemněný vzorek. Na povrchu vzorku dojde k rozptýlení elektronů. Zpětně rozptýlené elektrony se pohybují směrem k soustavě čtyř soustředných mřížek a ke stínítku, na kterém je nanášena fluorescenční vrstva. První mřížka je stejně jako vzorek uzemněna, čímž je zajištěna nepřítomnost elektrostatického pole mezi vzorkem a mřížkami, které by mohlo ovlivnit trajektorii elektronů. Druhá a třetí mřížka slouží jako *supresor*. Je na ně přiveden potenciál ($U_{supresor}$) o 0 – 4 V nižší než potenciál určující energii elektronů. Tím odfiltrují nepružně rozptýlené elektrony, které by na stínítku vytvořily nežádoucí pozadí. Čtvrtá mřížka je opět uzemněna. Na stínítku je přiveden kladný potenciál (U_{screen}) o velikosti 5 – 6 kV. Potenciálový rozdíl mezi čtvrtou mřížkou a stínítkem urychluje elektrony, které při dopadu na stínítko vyvolají fluorescenci. Soustava mřížek se může používat také jako energiový analyzátor na bázi brzdného pole RFA (*Retard Field Analyser*) pro Augerovskou spektroskopii AES nebo spektroskopii ztrát energie elektronů EELS. Zde popsaný čtyřmřížkový systém není jediný. Existují také dvou a třímřížkové systémy. Obraz vzniklý na stínítku zaznamenáváme pomocí CCD kamery, která je propojena s počítačem. Pokud obraz sledujeme ze strany vzorku, pak se jedná o tzv. uspořádání „*front view*“. Pokud sledujeme obraz ze strany stínítka, pak se jedná o uspořádání „*rear view*“. Protože jsou rozměry elektronové trysky ($\sim 1,5$ cm) menší než rozměry vzorku s držákem (~ 3 cm), je více využíváno uspořádání „*rear view*“.



Obrázek 2.3: Experimentální uspořádání stínítka LEED/AES (a), schéma zapojení optiky ErLEED (b).

Součástí komplexní ultravakuové aparatury na Ústavu fyzikálního inženýrství VUT v Brně je systém *ErLEED*, který byl vyvinut na Ústavu pevných látek na Universitě v Erlagenu a je vyráběn firmou Specs GmbH. Jedná se o čtyřmřížkový systém s uspořádáním *rear view* (obr. 2.3(b)). Systém *ErLEED* umožňuje jak analýzu LEED, tak i AES. Optika systému *ErLEED* je ovládána a napájena řídicí jednotkou *ErLEED Digital 3000*, kterou lze urychlit elektrony na energii až 3000 eV. Vzhledem k tomu, že při vyšších energiích vzrůstá tlak v komoře a tím se snižuje životnost katody, je doporučováno urychlování na nejvýše 2500 eV. Elektronová tryska má průměr 15 mm (tím je zajištěno, že zasahuje jen minimálně do snímané plochy stínítka) a obsahuje katodu, Wehneltův válec, sérii elektrostatických čoček a obal na nulovém potenciálu (*drift tube*). Katoda je vyrobena z lantanu hexaboridu LaB₆. Pracovní tlak pro tuto katodu nesmí přesáhnout hodnotu $5 \cdot 10^{-6}$ Pa. Dalším možným materiálem pro katodu je iridium, pro který maximální pracovní tlak dosahuje hodnot až 10^{-3} Pa. Mřížky jsou vyrobeny z molybdenu a jsou pokryty zlatem. Stínítko je z obou stran potaženo kovovou vrstvou a ze strany vzorku homogenní fluorescenční vrstvou P43. Stínítko a mřížky mají společný střed křivosti ve kterém se při měření nachází vzorek.

Kapitola 3

Teorie metody LEED

3.1 Krystalická struktura povrchu a vznik difrakčního obrazce

Elektrony o nízké energii dopadající na povrch pevné látky proniknou bez ztráty energie pouze do hloubky několika monovrstev. Elasticky rozptýlené elektrony tedy nesou informaci pouze o svrchních vrstvách povrchu. Pokud je povrch krystalický, dochází k vzniku dobře pozorovatelného difrakčního obrazce. Vzhledem k malé hloubce průniku elektronu nedochází ve směru kolmém na povrch vzorku ke vzniku difrakční podmínky. Z kinematického hlediska (zamítneme vícenásobné srážky elektronu) je tedy difrakční obrazec tvořen interferencí vln vzniklých rozptylem na jednotlivých atomárních rovinách a je pozorovatelný v celém spektru energií používaných metodou LEED (20 – 500 eV). Difrakční obrazec tvořený rozptylem na jedné atomární vrstvě je zobrazením Fourierovy transformace dvourozměrné mřížky krystalové struktury vrstvy a v kinematickém přiblížení může poskytnout informaci o periodicitě a symetrii povrchu.

3.1.1 Dvourozměrná mřížka

Dvourozměrná mřížka je jednoznačně určena dvojicí *primitivních translačních vektorů* \vec{a}_1 a \vec{a}_2 . Pokud tyto primitivní vektory vyjádříme pomocí jednotkových vektorů \vec{x} a \vec{y} kartézské souřadné soustavy

$$\vec{a}_1 = a_{11}\vec{x} + a_{12}\vec{y}, \quad \vec{a}_2 = a_{21}\vec{x} + a_{22}\vec{y}, \quad (3.1)$$

můžeme vytvořit matici \mathbf{A} , jejíž řádky tvoří složky jednotlivých primitivních vektorů:

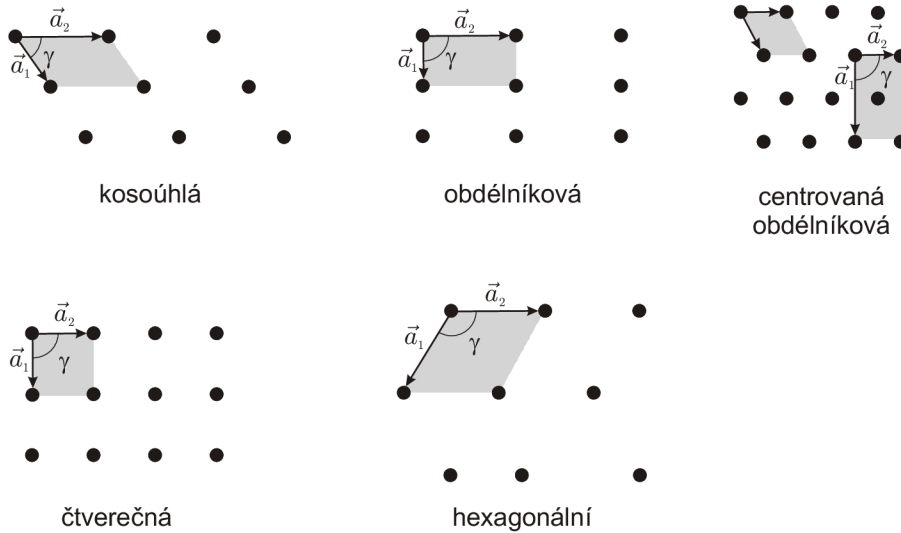
$$\mathbf{A} = \begin{pmatrix} a_{11} & a_{12} \\ a_{21} & a_{22} \end{pmatrix}. \quad (3.2)$$

Tuto matici použijeme později pro vyjádření vztahu mezi mřížkou *substrátu a rekonstrukce*. Primitivní translační vektory vymezují *primitivní buňku*, která je základním stavebním kamenem struktury. Mřížka je určena jejím opakováním v rovině. Pak poloha jakéhokoliv bodu mřížky v rovině může být popsána pomocí lineární kombinace primitivních translačních vektorů mřížky:

$$\vec{r} = m\vec{a}_1 + n\vec{a}_2, \quad (3.3)$$

kde m, n jsou libovolná celá čísla. Tato mřížka symbolizuje pravidelné uspořádání v rovině. Takto definovaná mřížka je pouze matematickou abstrakcí – krystalická struktura vznikne pouze v případě, že každému bodu této mřížky přiřadíme *atomovou bázi*. Bázi mohou reprezentovat jak jednotlivé atomy, tak i molekuly. Pro vyjádření pozice atomu ve víceatomové bázi používáme bázev vektor \vec{R}_p . Jakákoliv dvourozměrná mřížka může být identifikována jako jedna z pěti (v trojrozměrném prostoru jedna z čtrnácti) *Bravaisových* mřížek (obr. 3.1):

- kosoúhlá mřížka $|\vec{a}_1| \neq |\vec{a}_2|$, $\gamma \neq 90^\circ$,
- obdélníková mřížka $|\vec{a}_1| \neq |\vec{a}_2|$, $\gamma = 90^\circ$,
- centrovaná obdélníková mřížka $|\vec{a}_1| \neq |\vec{a}_2|$, $\gamma = 90^\circ$,
- čtverečná mřížka $|\vec{a}_1| = |\vec{a}_2|$, $\gamma = 90^\circ$,
- hexagonální mřížka $|\vec{a}_1| = |\vec{a}_2|$, $\gamma = 120^\circ$.



Obrázek 3.1: Pět typů dvourozměrných Bravaisových mřížek.

3.1.2 Reálná mřížka – vznik relaxace a rekonstrukce

Dosud byla uvažována pouze teoretická dvourozměrná mřížka. Reálná krystalová mřížka je mřížka trojrozměrného krystalu, kde jsou atomární pozice dány snahou dosáhnout co nejmenší potenciální energie a nulových sil na jednotlivé atomy. Na povrchu krystalu však vzniká situace, kdy z jedné strany atomu chybí sousedé a síly nejsou vyrovnané. Působením ostatních atomů vznikají změny v atomárních pozicích atomů na povrchu a těsně pod ním vzhledem k pozicím v objemu krystalu. V závislosti na typu atomů na povrchu vzniká *relaxace* a/nebo *rekonstrukce*.

Relaxace

Relaxace vzniká na povrchu krystalů kovů [5]. V kovových krystalech existuje plyn delokalizovaných elektronů a kovové vazby, které nemají preferované směry, kromě směru kolmého na povrch. Lze tedy předpokládat pouze změnu mezirovinných vzdáleností několika svrchních atomárních rovin. Dvourozměrná Bravaisova buňka a tedy i povrchová translační symetrie zůstávají zachovány.

Rekonstrukce

Polovodiče jako Si, Ge, GaAs, InP, GaN [5] vykazují silně směrové vazby. Porušení těchto vazeb na povrchu způsobuje velké změny v povrchové krystalové struktuře. Atomy na povrchu se přeskupují do nových rovnovážných pozic, což vede ke vzniku nových dvourozměrných Bravaisových mřížek a změně translační symetrie. Na povrchu vzniká nová mřížka, která je charakterizována jinými primitivními translačními vektory.

Primitivní translační vektory rekonstrukce můžeme popsat pomocí vztahů

$$\vec{b}_1 = m_{11}\vec{a}_1 + m_{12}\vec{a}_2, \quad \vec{b}_2 = m_{21}\vec{a}_1 + m_{22}\vec{a}_2. \quad (3.4)$$

Vektory \vec{b}_1 a \vec{b}_2 mají stejně jako vektory \vec{a}_1 a \vec{a}_2 své kartézské složky b_{1x} a b_{2x} , které tvoří matici \mathbf{B} (obdobná matici \mathbf{A} , viz vztah (3.2)). Maticový zápis vztahu (3.4) má tvar

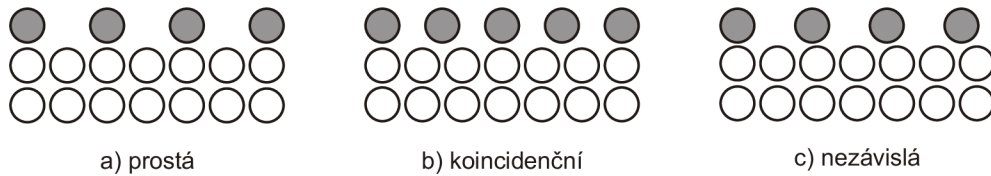
$$\begin{pmatrix} \vec{b}_1 \\ \vec{b}_2 \end{pmatrix} = \mathbf{M} \begin{pmatrix} \vec{a}_1 \\ \vec{a}_2 \end{pmatrix}, \quad (3.5)$$

kde \mathbf{M} je matice koeficientů

$$\mathbf{M} = \begin{pmatrix} m_{11} & m_{12} \\ m_{21} & m_{22} \end{pmatrix}. \quad (3.6)$$

Matice \mathbf{M} určuje vztah mezi mřížkou substrátu a mřížkou rekonstrukce (platí $\mathbf{M} = \mathbf{B}\mathbf{A}^{-1}$). Mohou nastat tři možnosti (obr. 3.2):

- všechny prvky matice \mathbf{M} jsou celá čísla: rekonstrukce se nazývá *prostá*,
- všechny prvky matice \mathbf{M} jsou racionální čísla: rekonstrukce se nazývá *koincidenční*,
- alespoň jeden prvek matice \mathbf{M} je iracionální číslo: rekonstrukce je nezávislá na substrátu.



Obrázek 3.2: Typy rekonstrukcí povrchu.

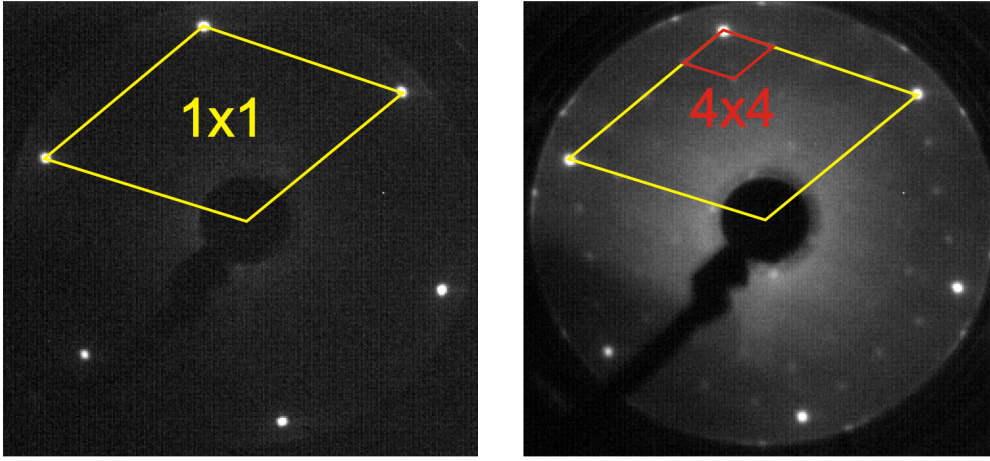
Z kinematického hlediska je difrakční obrazec vytvořen interferencí vln rozptýlených na jednotlivých atomárních vrstvách povrchu. Difrakční obrazec způsobený rozptylem na atomární vrstvě (dvourozměrné mřížce) je zobrazením Fourierovy transformace mřížky vrstvy. Pokud se na povrchu vyskytuje několik různých mřížek (rekonstrukce a substrátu) pak je výsledný difrakční obrazec superpozicí jednotlivých difrakčních obrazců mřížek substrátu a rekonstrukce (obr. 3.3).

Zápis rekonstrukce podle Woodové

V textu můžeme rekonstrukci popsat pomocí maticového zápisu (viz vztah (3.6)), ale mnohem častěji se používá tzv. *zápis rekonstrukce podle Woodové* [28]:

$$S(hkl) - \kappa \left(\frac{|\vec{b}_1|}{|\vec{a}_1|} \times \frac{|\vec{b}_2|}{|\vec{a}_2|} \right) R\varphi^\circ, \quad (3.7)$$

kde S popisuje chemické složení povrchu, (hkl) povrchovou atomární rovinu. Znak κ označuje o jaký typ Bravaisovy mřížky se jedná ($\kappa = p$ pro prostou mřížku, $\kappa = c$ pro centrovanou mřížku), přičemž je pro případ prosté mřížky často vypuštěn. Část $(m \times n) = (|\vec{b}_1|/|\vec{a}_1| \times |\vec{b}_2|/|\vec{a}_2|)$ označuje poměr mezi velikostmi primitivních vektorů rekonstrukce a substrátu, hovoříme tedy o rekonstrukci $(m \times n)$. Symbol $R\varphi^\circ$ se používá v případě, že je buňka rekonstrukce otočena vůči buňce substrátu. Následný zápis povrchu s rekonstrukcí vypadá například takto: Si(100)–(2×1). Tento zápis říká, že se jedná o povrch křemíku s povrchovou atomární rovinou (100) a rekonstrukcí s primitivními vektory $\vec{b}_1 = 2 \times \vec{a}_1$, $\vec{b}_2 = 1 \times \vec{a}_2$. Pokud je rekonstrukce tvořena jinými atomy než atomy substrátu, pak se na konec popisu přidává ještě označení o jaké atomy se jedná: Pd(100)–p(2×2)–O.



Obrázek 3.3: Difrakční obrazec čistého povrchu Ag(111) a povrchu Ag(111) s rekonstrukcí (4x4). Energie dopadajících elektronů $E = 50$ eV.

3.1.3 Reciproká mřížka

Difrakční obrazec vzniklý rozptylem pomalých elektronů na povrchu je zobrazením Fourierovy transformace reálné povrchové 2D atomární mřížky. Fourierovou transformací reálné mřížky je *reciproká mřížka*. Reciprokou mřížku definují její primitivní translační vektory \vec{g}_1 a \vec{g}_2 . Obdobně jako u reálné mřížky je každý bod reciproké mřížky možné popsat pomocí lineární kombinace vektorů \vec{g}_1 a \vec{g}_2 :

$$\vec{g} = h\vec{g}_1 + k\vec{g}_2, \quad (3.8)$$

kde h a k jsou libovolná celá čísla. Vztah mezi primitivními vektory reálné a reciproké mřížky lze vyjádřit pomocí vztahů:

$$\vec{g}_1 = 2\pi \frac{\vec{a}_2 \times \vec{n}}{(\vec{a}_1 \times \vec{a}_2)}, \quad \vec{g}_2 = 2\pi \frac{\vec{n} \times \vec{a}_1}{(\vec{a}_1 \times \vec{a}_2)}, \quad (3.9)$$

kde \vec{a}_1 , \vec{a}_2 jsou primitivní translační vektory reálné mřížky a \vec{n} je normálový vektor k povrchu. Pro vektory \vec{g}_1 a \vec{g}_2 platí: reciproké vektory leží ve stejné rovině jako reálné vektory, vektor \vec{g}_1 je kolmý na vektor \vec{a}_2 a vektor \vec{g}_2 je kolmý na vektor \vec{a}_1 . Reciproké vektory mají velikost úměrnou převrácené hodnotě reálného vektoru.

3.1.4 Difrakční obrazec

Lze dokázat [3, 103, 106], kapitola 3.2.2, že v kinematické teorii difrakce lze amplitudu rozptýlené vlny popsat pomocí vztahu:

$$A(\vec{K}_{||}) \simeq G(\vec{K}_{||}) \cdot F(\vec{K}_{||}), \quad (3.10)$$

kde $G(\vec{K}_{||})$ a $F(\vec{K}_{||})$ jsou

$$G(\vec{K}_{||}) = \sum_{m,n} \exp(i\vec{K}_{||}(m\vec{a}_1 + n\vec{a}_2)), \quad F(\vec{K}_{||}) = \sum_p f_p \exp(i\vec{K}_{||}\vec{R}_p). \quad (3.11)$$

$F(\vec{K}_{||})$ se nazývá *strukturní faktor* a popisuje amplitudu vlny vniklé rozptylem na atomární bázi se započítáním atomárního rozptylového faktoru f_p , který udává schopnost atomu rozptylovat vlnu – amplitudu rozptylu na atomu. $G(\vec{K}_{||})$ je *geometrický faktor* a je závislý pouze

na uspořádání povrchové mřížky (\vec{a}_1, \vec{a}_2) a složce vektoru rozptylu rovnoběžné s povrchem (vliv dvourozměrného prostoru)

$$\vec{K}_{\parallel} = \vec{k}'_{\parallel} - \vec{k}_{\parallel}, \quad (3.12)$$

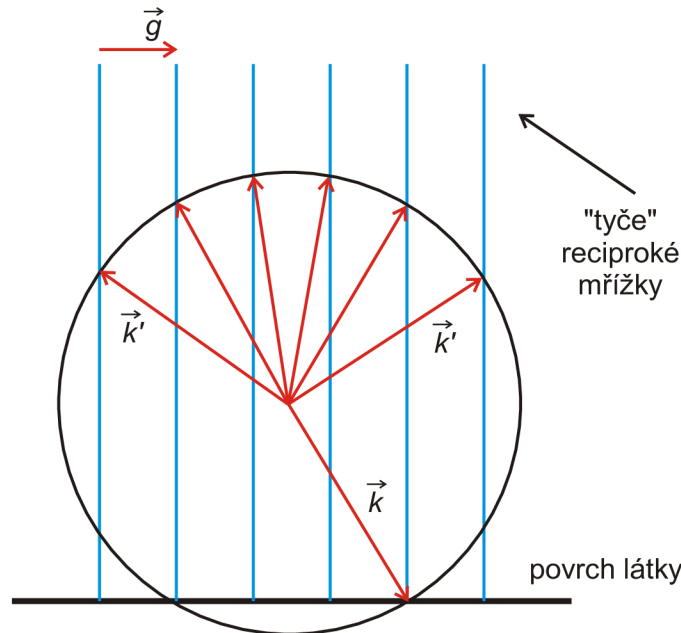
kde \vec{k}_{\parallel} (\vec{k}'_{\parallel}) rovnoběžná složka vlnového vektoru dopadající (rozptýlené) vlny. Jestliže uvažujeme nekonečně velkou mřížku, pak geometrický faktor přechází do tvaru [102]

$$G(\vec{K}_{\parallel}) = \delta(\vec{K}_{\parallel} - \vec{g}), \quad (3.13)$$

kde \vec{g} je libovolný vektor translační reciproké mřížky povrchu. Z toho je zřejmé, že difrakce nastává pouze ve směrech, které jsou určeny *Laueho difrakční podmínkou*

$$\vec{K}_{\parallel} = \vec{g}. \quad (3.14)$$

Z Laueho difrakční podmínky vyplývá, že vzniklý difrakční obrazec je zobrazením (v případě kolmého dopadu elektronů lineárním zobrazením) reciproké mřížky povrchu. Dynamická teorie difrakce přináší vícenásobný rozptyl elektronu. Ten však způsobí pouze změnu v tvaru atomového rozptylového faktoru (popisuje schopnost atomu rozptylovat elektrony) a tedy celkové intenzity rozptýlené vlny. Struktura difrakčního obrazce však stále závisí pouze na uspořádání dvourozměrné povrchové mřížky a je tedy vždy kinematičká!



Obrázek 3.4: Ewaldova konstrukce difrakční podmínky.

Difrakční podmínku lze graficky zobrazit pomocí *Ewaldovy konstrukce* (např. [6]). Do prostoru zobrazíme reciprokou mřížku. V případě difrakce pomalých elektronů se jedná o dvourozměrnou mřížku. Reálná dvourozměrná mřížka má ve směru kolmém na povrch nekonečnou vzdálenost atomů. V reciprokém prostoru přechází nekonečno do nulové vzdálenosti a jednotlivé body ve směru kolmém k povrchu splývají do „tyčí“ (viz obr. 3.4). Konstrukci difrakční podmínky provedeme tak, že do vytvořeného zobrazení zakreslíme vlnový vektor dopadajících elektronů \vec{k} zakončený v libovolném bodě reciprokého povrchu. Možný vlnový vektor rozptýlené vlny musí splnit dvě podmínky:

- elasticky rozptýlené elektrony při rozptylu neztrácejí energii a tudíž se zachovává velikost vlnového vektoru $|\vec{k}'| = |\vec{k}|$. Konce možných vlnových elektronů tudíž musí ležet na povrchu koule se středem v začátku vektoru \vec{k} a poloměrem $|\vec{k}|$.

- Z difrakční podmínky (3.14) vyplývá, že konec vlnového vektoru rozptýlené vlny musí ležet na libovolné tyči reciproké mřížky.

Obě podmínky jsou naplněny, pokud vlnový vektor rozptýlené vlny končí v průniku Ewaldovy koule a tyči reciproké mřížky (viz obr. 3.4). Se změnou energie se mění také velikost vlnového vektoru $|\vec{k}|$. Je tedy zřejmé, že se bude měnit také difrakční obrazec. S rostoucí energií roste velikost $|\vec{k}|$ a úhel jednotlivých možných difrakčních směrů se zmenšuje. Difrakční stopy se tedy pohybují směrem ke středu obrazce a s rostoucím poloměrem Ewaldovy koule se objevují nové možné difrakční směry.

Z difrakční podmínky (3.14) je zřejmé, že pro jeden vektor reciproké mřížky \vec{g} existuje pouze jeden vektor rozptýlené vlny \vec{k}' . Jelikož je vektor \vec{g} definován jako lineární kombinace vektorů \vec{g}_1 a \vec{g}_2 , můžeme jej definovat pomocí indexů h, k . Těmito indexy popisujeme také jednotlivé difrakční stopy, které odpovídají jednotlivým vektorům \vec{k}' .

Výsledný difrakční obrazec je, jak již bylo uvedeno výše, superpozicí difrakčních obrazců vzniklých difrakcí na mřížce substrátu a případné rekonstrukce. Při znalosti symetrie samotného substrátu jsme schopni identifikovat symetrii a periodicitu rekonstrukce. Nelze však určit vzájemnou pozici primitivních buněk substrátu a rekonstrukce, protože struktura difrakčního obrazce je závislá pouze na tvaru dvourozměrné mřížky vrstvy.

3.2 Obecná teorie difrakce

V obecné teorii rozptylu studujeme kvantově–mechanický problém, kdy máme nějaké volné částice (stavy), které jsou rozptylovány v určitém místě v prostoru. Hamiltonián takovéto částice se bude skládat z Hamiltoniánu volné částice a nějakého rozptylového potenciálu $V(\vec{r})$, který je nenulový v pouze malém vymezeném místě rozptylu [105]:

$$\hat{H} = \frac{\vec{p}^2}{2m} + V(\vec{r}) \quad (3.15)$$

a Schrödingerova rovnice bude mít pro většinu prostoru tvar rovnice pro volnou částici. Lze tedy očekávat, že řešení bude podobné rovinné vlně. Pokud budeme předpokládat pouze pružný rozptyl a kontinuální tok částic, pak se řešení problému redukuje na řešení časově nezávislé Schrödingerovy rovnice a zjištění toho, jak bude rozptýlená vlna vypadat.

3.2.1 Lippmanova–Schwingerova rovnice

Časově nezávislá Schrödingerova rovnice má pro případ rozptylu tvar:

$$(\hat{H}_0 + \hat{V})|\psi\rangle = E|\psi\rangle, \quad (3.16)$$

kde \hat{V} je operátor rozptylového potenciálu nenulový pouze v malé oblasti na které nastává rozptyl a $|\psi\rangle$ je stav popisující vlnu po rozptylu. Pokud předpokládáme, že umíme formálně dělit operátorem [104], můžeme přepsat rovnici (3.16) do tvaru

$$|\psi\rangle = \frac{1}{E - \hat{H}_0} \hat{V}|\psi\rangle + |\phi\rangle, \quad (3.17)$$

kde $|\phi\rangle$ odpovídá řešení pro volnou částici $\hat{H}_0|\phi\rangle = E|\phi\rangle$. Tento způsob zapsání Schrödingerovy rovnice se nazývá *Lippmanova–Schwingerova rovnice*. Takto zavedená rovnice však obsahuje singularitu pro $E = \hat{H}_0$. Proto se operátor $\frac{1}{E - \hat{H}_0}$ upravuje do podoby

$$\frac{1}{E - \hat{H}_0} \rightarrow \lim_{\epsilon \rightarrow 0} \frac{1}{E - \hat{H}_0 \pm i\epsilon}. \quad (3.18)$$

Pokud takto upravenou Lippmannovu–Schwingerovu rovnici převedeme do souřadného systému $\langle \vec{r} |$ a rozšíříme o jednotkový operátor $\hat{1} = \int |\vec{r}\rangle \langle \vec{r}| d^3\vec{r}$, pak dostaneme

$$\psi(\vec{r}) = \phi(\vec{r}) + \int \langle \vec{r} | \frac{1}{E - \hat{H}_0 \pm i\epsilon} | \vec{r}' \rangle \langle \vec{r}' | \hat{V} | \psi \rangle d^3 \vec{r}'. \quad (3.19)$$

Část $\langle \vec{r} | \frac{1}{E - \hat{H}_0 \pm i\epsilon} | \vec{r}' \rangle$ má řešení:

$$\langle \vec{r} | \frac{1}{E - \hat{H}_0 \pm i\epsilon} | \vec{r}' \rangle = -\frac{2m}{4\pi\hbar^2} \frac{\exp(\pm ik|\vec{r} - \vec{r}'|)}{|\vec{r} - \vec{r}'|} = \frac{2m}{\hbar^2} G(|\vec{r} - \vec{r}'|), \quad (3.20)$$

kde $G(|\vec{r} - \vec{r}'|)$ je *Greenova funkce*, která odpovídá řešení Helmholtzovy rovnice [7, 107]. S použitím Greenovy funkce můžeme Lippmannovu–Schwingerovu rovnici zapsat:

$$\psi(\vec{r}) = \phi(\vec{r}) + \frac{2m}{\hbar^2} \int G(|\vec{r} - \vec{r}'|) \langle \vec{r}' | \hat{V} | \psi \rangle d^3 \vec{r}'. \quad (3.21)$$

Nyní zbývá určit část $\langle \vec{r}' | \hat{V} | \psi \rangle$. Pokud předpokládáme, že je potenciál V lokální, můžeme psát [105]:

$$\langle \vec{r}' | \hat{V} | \psi \rangle = \int \langle \vec{r}' | \hat{V} | \vec{r} \rangle \langle \vec{r} | \psi \rangle d^3 \vec{r} = V(\vec{r}') \int \delta^{(3)}(\vec{r}' - \vec{r}) \langle \vec{r} | \psi \rangle d^3 \vec{r} = V(\vec{r}') \psi(\vec{r}'). \quad (3.22)$$

Pokud dosadíme vztah (3.22) do (3.21) můžeme Lippmannovu–Schwingerovu rovnici zapsat ve tvaru

$$\psi(\vec{r}) = \phi(\vec{r}) + \frac{2m}{\hbar^2} \int G(|\vec{r} - \vec{r}'|) V(\vec{r}') \psi(\vec{r}') d^3 \vec{r}'. \quad (3.23)$$

V experimentech užívajících rozptylu elektronů je vzdálenost detektoru \vec{r} mnohem větší než velikost zkoumaného vzorku \vec{r}' ($r \gg r'$). Proto můžeme provést aproximaci pro velké vzdálenosti, která vede ke změnám v Greenově funkci:

$$k|\vec{r} - \vec{r}'| = k\sqrt{r^2 - 2\vec{r} \cdot \vec{r}' + r'^2} \simeq kr - k\frac{\vec{r}}{r} \cdot \vec{r}' = kr - \vec{k}' \cdot \vec{r}', \quad (3.24)$$

$$\frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \simeq \frac{1}{r}, \quad (3.25)$$

kde \vec{k}' popisuje vlnový vektor ve směru rozptylu. V této aproximaci tedy můžeme Lippmannovu–Schwingerovu rovnici zapsat ve tvaru

$$\psi(\vec{r}) = \phi(\vec{r}) - \frac{2m}{\hbar^2} \frac{\exp(\pm ikr)}{4\pi r} \int \exp(\mp i\vec{k}' \cdot \vec{r}') V(\vec{r}') \psi(\vec{r}') d^3 \vec{r}'. \quad (3.26)$$

Pokud přepíšeme stav odpovídající řešení pro volnou částici (počáteční stav) do tvaru

$\phi(\vec{r}) = \frac{\exp(i\vec{k} \cdot \vec{r})}{(2\pi)^{3/2}}$ [105] a budeme uvažovat vlnu pohybující se směrem od místa rozptylu, můžeme rovnici přepsat do tvaru:

$$\psi(\vec{r}) = \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} \left[\exp(i\vec{k} \cdot \vec{r}) + \frac{\exp(ikr)}{r} f(\vec{k}, \vec{k}') \right], \quad (3.27)$$

kde

$$f(\vec{k}, \vec{k}') = -\frac{(2\pi)^{3/2} 2m}{4\pi \hbar^2} \int \exp(-i\vec{k}' \cdot \vec{r}') V(\vec{r}') \psi(\vec{r}') d^3 \vec{r}' \quad (3.28)$$

je tzv. *rozptylový faktor* popisující amplitudu rozptýlené vlny v závislosti na úhlu rozptylu. Ze vztahu (3.27) je zřejmé, že po rozptylu je výsledná vlna popsána pomocí rovinné vlny popisující řešení pro volnou částici a rozptýlené kulové vlny s amplitudou danou rozptylovým faktorem (3.28).

3.2.2 Kinematická aproximace

V případě slabého rozptylového potenciálu můžeme předpokládat, že se rozptýlená vlna příliš neliší od dopadající [107]. Použijeme tedy aproximaci $\psi(\vec{r}') = \phi(\vec{r}')$ [106] a můžeme psát:

$$\begin{aligned} f(\vec{k}, \vec{k}') &\simeq -\frac{(2\pi)^{3/2}}{4\pi} \frac{2m}{\hbar^2} \int \exp(-i\vec{k}' \cdot \vec{r}') V(\vec{r}') \frac{\exp(i\vec{k} \cdot \vec{r}')}{(2\pi)^{3/2}} d^3\vec{r}' \\ &= -\frac{m}{2\pi\hbar^2} \int \exp[i(\vec{k} - \vec{k}') \cdot \vec{r}'] V(\vec{r}') d^3\vec{r}'. \end{aligned} \quad (3.29)$$

Tato aproximace se nazývá první Bornova aproximace nebo kinematická aproximace. Je zřejmé, že rozptylový faktor $f(\vec{k}, \vec{k}')$ je Fourierovou transformací rozptylového potenciálu. Pokud popíšeme rozptylový potenciál pomocí vztahu

$$V(\vec{r}') = \sum_i \sum_p \delta(\vec{r}' - (\vec{r}_i + \vec{R}_p)) V_a, \quad (3.30)$$

kde \vec{r}_i je polohový vektor bázového bodu mřížky i , \vec{R}_p pozice atomu v rámci báze a V_a atomový potenciál, pak můžeme rozptylový faktor přepsat do tvaru

$$f(\vec{k}, \vec{k}') = -\frac{m}{2\pi\hbar^2} \sum_i \exp[i(\vec{k} - \vec{k}') \cdot \vec{r}_i] \sum_p V_a \exp[i(\vec{k} - \vec{k}') \cdot \vec{R}_p], \quad (3.31)$$

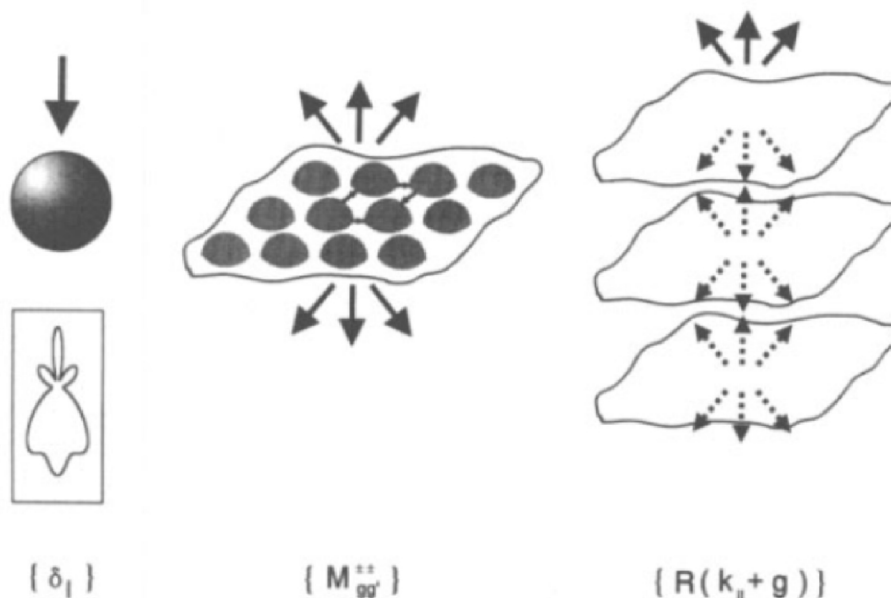
kde označíme $G(\vec{k}, \vec{k}') = \sum_i \exp[i(\vec{k} - \vec{k}') \cdot \vec{r}_i]$ a $F(\vec{k}, \vec{k}') = \sum_p V_a \exp[i(\vec{k} - \vec{k}') \cdot \vec{R}_p]$. $G(\vec{k}, \vec{k}')$ je tzv. *geometrický faktor*, který je závislý pouze na směru rozptylu a geometrii mřížky a popisuje směry, ve kterých nastává silná difrakce a $F(\vec{k}, \vec{k}')$ je tzv. *strukturní faktor*, který udává amplitudu rozptýlené vlny.

3.3 Dynamická teorie difrakce

Narozdíl od kinematické teorie difrakce připouští dynamická teorie vícenásobný rozptyl elektronové vlny na zkoumaném povrchu. Je tedy zřejmé, že tato teorie je nejen teoreticky, ale i výpočtově náročná. Proto jsou při používání této teorie často uplatňována různá aproximační výpočetní schémata. Postup výpočtu pomocí dynamické teorie difrakce je znázorněn na obr. 3.5. Nejprve je za pomoci rozvoje do parciálních kulových vln vypočítán rozptyl elektronové vlny na jednom osamoceném atomu. Toto je provedeno pro všechny různé atomy modelu povrchu. Následně jsou tyto atomy uspořádány do vrstvy a jsou vypočítány transmisní a reflexní matice $\mathbf{M}_{g'g}^{\pm\pm}$ této vrstvy. V posledním kroku jsou tyto vrstvy poskládány na sebe, aby vytvořily krystalovou strukturu, a je vypočtena celková reflexní matice. Zde obvykle nastupují různá výpočetní a aproximační schémata jako například *layer doubling scheme* [3] – metoda zdvojování vrstev a RFS (*renormalized forward scattering*) [4].

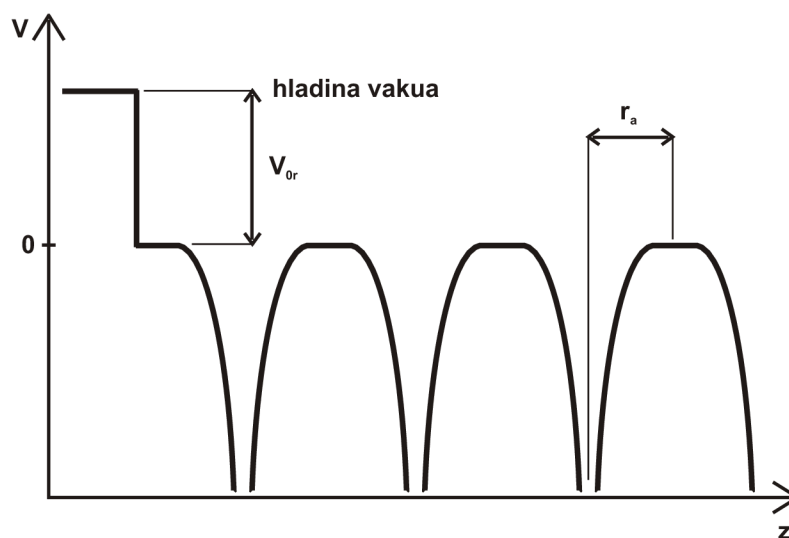
3.3.1 Rozptyl na atomovém jádru – přechod k parciálním kulovým vlnám

Jak již bylo řečeno, je nejdříve nutné vypočítat rozptyl elektronové vlny na osamoceném atomu. Vzhledem k faktu, že je elektronová vlna rozptylována na atomovém potenciálu, je nutné tento potenciál nějak popsat. Pro potřeby metody LEED je atomový potenciál aproximován pomocí tzv. *muffin-tin* modelu (obr. 3.6). V tomto modelu je atomový potenciál popsán jako kulově symetrický potenciál $V(r)$ s poloměrem r_a . Poloměr r_a je volen s ohledem na konstrukci atomové roviny krystalu tak, aby se jednotlivé potenciály nepřekrývaly (je mírně menší než poloměr atomu). Ve výpočtech je nutné k atomovému potenciálu $V(r)$ připočíst ještě tzv. reálnou část krystalového potenciálu V_{0r} , o kterou je elektron urychlen při vstupu z vakua do krystalu (o tuto hodnotu jsou pak posunuty jednotlivé $I(V)$ křivky na



Obrázek 3.5: Postup výpočtu pomocí dynamické teorie difrakce, převzato z [27].

energiové ose) a imaginární část krystalového potenciálu V_{0i} , která reprezentuje útlum elektronové vlny při průchodu krystalem. Obě části krystalového potenciálu jsou obecně energiově závislé (například reálná část může být popsána pomocí modelu J. Rundgrena [16]), ale velice často jsou používány jejich fixní hodnoty pro celý rozsah energií. Velikost reálné části krystalového potenciálu se pohybuje v rozmezí několika elektronvoltů kolem $V_{0r} = -10$ eV. Pro imaginární část potenciálu se obvykle používá hodnota $V_{0i} = -5i$ eV. Bylo ovšem zjištěno, že metoda LEED je velmi necitlivá na změny hodnoty V_{0i} . Například pro povrch Pt(111) měnění V_{0i} v rozsahu od $-1i$ do $-10i$ způsobí změnu ve výsledném faktoru spolehlivosti, ale změny ve výsledné struktuře jsou pouze cca 0,01 Å [12].



Obrázek 3.6: Muffin–Tin model atomového potenciálu.

Pro následující popis rozptylu je vhodné převést všechny vztahy do tvaru, kdy odpadnou různé konstanty sloužící jako měřítkové faktory ($\hbar, m_e, \pi, \epsilon_0$). V takto zavedeném měřítku

se jako jednotka délky používá Bohrovův poloměr atomu (1 a.u.) a jako jednotka energie 1 Rydberg (Ry):

$$1 \text{ a.u.} = \frac{4\pi\epsilon_0\hbar^2}{me^2} = 0,529177 \times 10^{-10} \text{ m}, \quad (3.32)$$

$$1 \text{ Ry} = \frac{1}{2} \frac{me^4}{(4\pi\epsilon_0\hbar)^2} = 13,60568 \text{ eV}. \quad (3.33)$$

Předpokládáme-li tedy kulově symetrický atomový potenciál s poloměrem r_a :

$$V(\vec{r}) = \begin{cases} V(r) & \text{pro } r \leq r_a, \\ 0 & \text{pro } r > r_a, \end{cases} \quad (3.34)$$

pak můžeme převést problém rozptylu rovinné vlny na kulovém potenciálu na rozptyl sady parciálních kulových vln na kulovém potenciálu. Tento přístup je velice výhodný, protože při rozptylu kulové vlny na kulovém potenciálu dochází pouze k fázovému posuvu dopadající a rozptýlené vlny.

Rovinnou vlnovou funkci elektronu můžeme pomocí parciálních kulových vln zapsat vztahem:

$$\Phi(\vec{r}) = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l \phi_l(r) Y_{lm}(\Omega(\vec{r})). \quad (3.35)$$

Shrödingerovu rovnici tedy můžeme rozdělit na radiální a sférickou část. Řešením sférické části jsou sférické funkce $Y_{lm}(\Omega(\vec{r}))$. Řešení radiální části je pro oblast mimo atomární potenciál řešením rovnice:

$$-\frac{1}{2} \frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{d\phi_l}{dr} \right) + \frac{l(l+1)}{2r^2} \phi_l = E \phi_l. \quad (3.36)$$

Tato rovnice má předpokládané řešení v podobě Hankelových funkcí:

$$\phi_l = \alpha_l h_l^{(1)}(kr) + \beta_l h_l^{(2)}(kr), \quad (3.37)$$

kde Hankelova funkce $h_l^{(1)}$ pro podmínku $r \rightarrow \infty$ reprezentuje vlnu ve směru od místa rozptylu a $h_l^{(2)}$ vlnu ve směru k místu rozptylu. Pro tuto podmínku lze psát asymptotické tvary Hankelových funkcí:

$$h_l^{(1)} = i^{-(l+1)} \frac{\exp(ikr)}{kr}, \quad (3.38)$$

$$h_l^{(2)} = i^{+(l+1)} \frac{\exp(-ikr)}{kr}. \quad (3.39)$$

Z pravidla zachování toku plyne, že amplitudy α_l a β_l musí být stejné, během difrakce dochází pouze k posuvu fáze mezi dopadající a rozptýlenou vlnou a tedy musí platit:

$$\alpha_l = \beta_l \exp(2i\delta_l), \quad (3.40)$$

kde δ_l je fázový posuv l -té parciální kulové vlny.

Parciální kulovou vlnu ϕ_l můžeme rozdělit na část dopadající $\phi_l^{(o)}$ a rozptýlenou $\phi_l^{(s)}$:

$$\phi_l = \phi_l^{(o)} + \phi_l^{(s)}. \quad (3.41)$$

Pokud uvažujeme, že není přítomen rozptylový potenciál (žádné fázové posuvy), pak můžeme parciální vlnu ϕ_l zapsat pomocí (3.37) a (3.40) jako

$$\phi_l^0 = \beta_l (h_l^{(1)} + h_l^{(2)}) = \beta_l 2j_l, \quad (3.42)$$

kde j_l je sférická Besselova funkce.

Obdobně můžeme vlnovou funkci ϕ_l zapsat při přítomnosti rozptylového potenciálu jako:

$$\phi_l = \beta_l \exp(2i\delta_l) h_l^{(1)} + \beta_l h_l^{(2)}. \quad (3.43)$$

Pak můžeme jednoduše určit rozptýlenou část $\phi_l^{(s)}$

$$\phi_l^{(s)} = \phi_l - \phi_l^0 = \beta_l (\exp(2i\delta_l) - 1) h_l^{(1)}. \quad (3.44)$$

K dosažení řešení vztahu (3.35) pouze pro rozptýlenou část nám zbývá určit pouze β_l . K tomu využijeme možnost rozepsat jakoukoliv rovinnou vlnu pomocí sumy parciálních kulových vln:

$$\exp(i\vec{k}\vec{r}) = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l 4\pi i^l j_l(kr) Y_{lm}^*(\Omega(\vec{k})) Y_{lm}(\Omega(\vec{r})). \quad (3.45)$$

Za použití (3.35) pak můžeme psát

$$\phi_l^0 = 4\pi i^l j_l(kr) Y_{lm}^*(\Omega(\vec{k})). \quad (3.46)$$

Pokud na tento výsledek aplikujeme vztah (3.42), získáme vztah pro β_l :

$$\beta_l = 2\pi i^l Y_{lm}^*(\Omega(\vec{k})). \quad (3.47)$$

Řešení vlnové funkce po rozptylu má tedy za použití (3.35), (3.44) a (3.47) tvar

$$\Phi(\vec{r})^{(s)} = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l 2\pi i^l (\exp(2i\delta_l) - 1) h_l^{(1)} Y_{lm}^*(\Omega(\vec{k})) Y_{lm}(\Omega(\vec{r})). \quad (3.48)$$

Za použití vlastností sférických rovinných vln Y_{lm} (viz dodatek (D.5)) můžeme pro $r \rightarrow \infty$ psát:

$$\Phi(\vec{r})^{(s)} = \sum_{l=0}^{\infty} \sin(\delta_l) \exp(i\delta_l) (2l+1) P_l(\cos\theta) \frac{\exp(kr)}{kr}, \quad (3.49)$$

kde $P_l(\cos\theta)$ jsou Legendrovy polynomy s rozptylovým úhlem $\cos\theta = \frac{\vec{k}\cdot\vec{r}}{kr}$ mezi dopadající (\vec{k}) a rozptýlenou (\vec{r}) vlnou.

Výraz (3.49) můžeme přepsat do tvaru

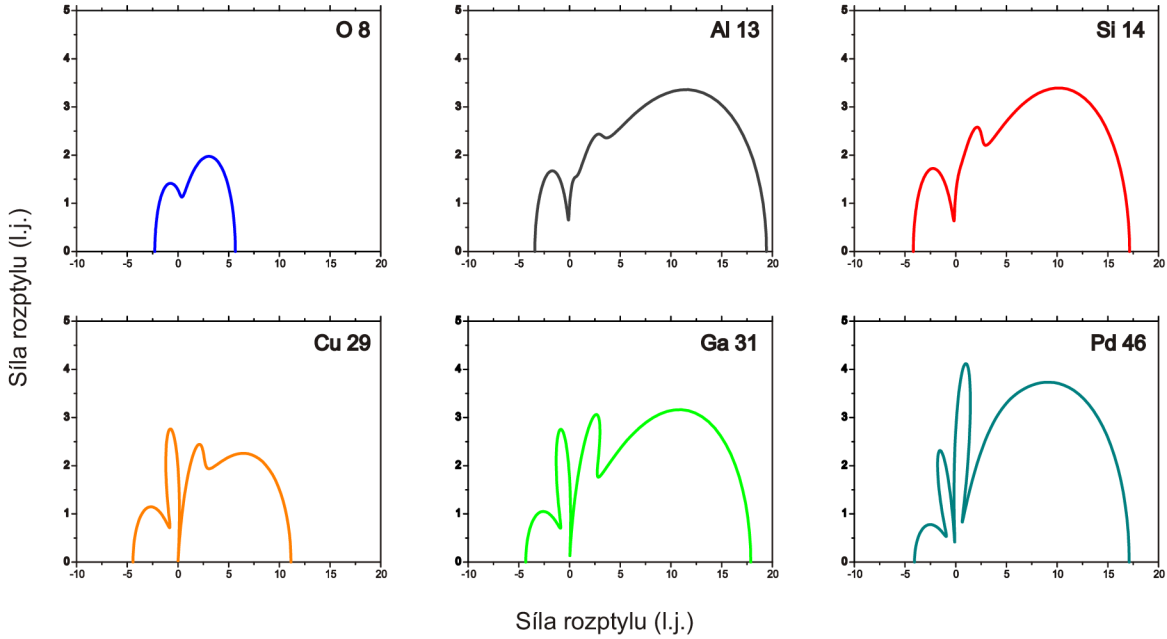
$$\Phi(\vec{r})^{(s)} = f(k, \theta) \cdot \left[+ \frac{\exp(ikr)}{r} \right], \quad (3.50)$$

kde

$$f(k, \theta) = \frac{1}{k} \sum_{l=0}^{\infty} \sin(\delta_l) \exp(i\delta_l) (2l+1) P_l(\cos\theta) \quad (3.51)$$

je atomární rozptylový faktor (stejně jako v (3.28)), který udává amplitudu rozptylu rovinné vlnové funkce elektronu na kulově symetrickém atomovém potenciálu pod rozptylovým úhlem θ za použití zápisu pomocí parciálních kulových vln.

Je tedy zřejmé, že tvar atomárního rozptylového faktoru závisí na energii dopadajících elektronů, rozptylovém potenciálu (atomu, na kterém je vlna rozptylována) a počtu započítaných fázových posuvů. Na obr. 3.7 jsou znázorněny atomární rozptylové faktory různých atomů pro energii dopadajících elektronů 150 eV. Z obrázku je patrné, že síla rozptylu (velikost atomového rozptylového faktoru) se mění s protonovým číslem. Obecně lze sledovat trend, že síla rozptylu roste s protonovým číslem (např. O, Cu, Ga). Tento trend však neplatí vždy. Svou roli hraje i poloměr atomu (např. Al a Si) a elektronová struktura obalu (Al, Si, Ga mají nezaplňenou valenční s slupku, Pd má zaplňenou valenční d slupku). Ze změny síly



Obrázek 3.7: Srovnání velikostí atomových rozptylových faktorů různých atomů pro energii 150 eV, je započítáno prvních 11 fázových posuvů ($l_{max} = 10$). Je zobrazena pouze horní hemisféra, dolní je symetrická podle osy x . Atom je v pozici (0,0) a elektrony přicházejí ve směru zleva.

rozptylu plyne, že povrchy tvořené různými atomy, které mají velký rozdíl protonového čísla, je velmi složité pomocí metody LEED analyzovat. Například je téměř nemožné zjistit pozice atomů vodíku ($Z = 2$) na povrchu vodíkem pasivovaného křemíku Si(111) ($Z = 14$) [26]. Obdobně ale nelze odlišit dva prvky s velmi podobným tvarem a amplitudou rozptylového faktoru (například při určování složení slitin). Na obr. 3.8 je znázorněn vývoj atomárního rozptylového faktoru v závislosti na energii dopadajících elektronů pro atom gallia. Je zřejmé, že s rostoucí energií dopadajících elektronů roste anizotropie rozptylového faktoru a síla dopředného rozptylu, síla zpětného rozptylu se naopak mění minimálně. Vliv počtu započítaných fázových posuvů bude diskutován v následující kapitole.

3.3.2 Fázové posuvy

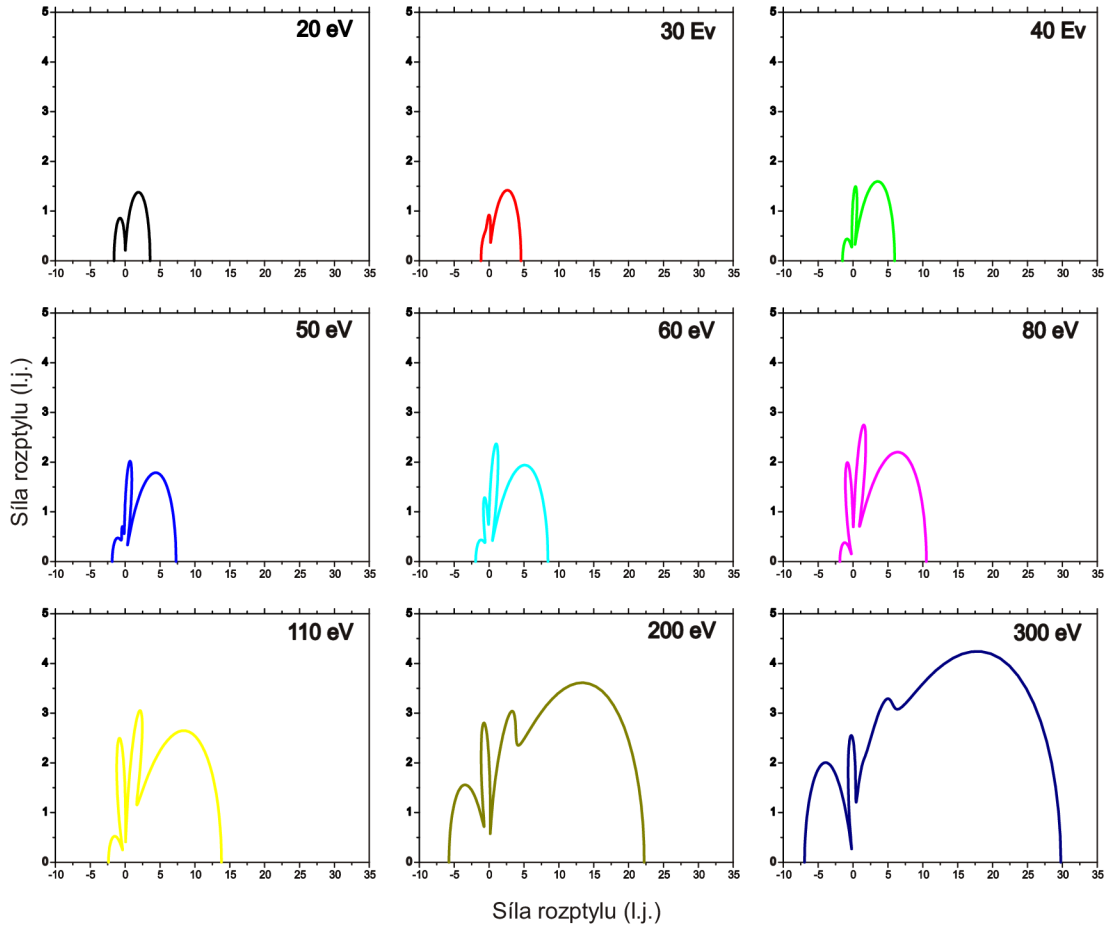
V předchozí kapitole jsme k popisu rozptylu kulové vlny na kulovém potenciálu používali fázové posuvy δ_l mezi dopadající a rozptýlenou parciální vlnou. Zatím však nebyl popsán postup získání těchto fázových posuvů. Z vlastností řešení radiální Schrödingerovy rovnice vyplývá, že vlnová funkce musí být spojitá při přechodu zevnitř atomového potenciálu ven. Toho může být dosaženo srovnáním logaritmické derivace řešení vlnové funkce uvnitř a vně na hranici potenciálu. Pokud známe řešení Schrödingerovy rovnice $R_l(r)$ uvnitř potenciálu (např. [3]) a řešení vně (3.43), pak můžeme psát:

$$\frac{R_l'(r_a)}{R_l(r_a)} = \frac{\exp(2i\delta_l)h_l^{(1)'}(kr_a) + h_l^{(2)'}(kr_a)}{\exp(2i\delta_l)h_l^{(1)}(kr_a) + h_l^{(2)}(kr_a)}. \quad (3.52)$$

Z toho pro fázové posuvy plyne:

$$\exp(2i\delta_l) = \frac{L_l h_l^{(2)}(kr_a) - h_l^{(2)'}(kr_a)}{h_l^{(1)'}(kr_a) - L_l h_l^{(1)}(kr_a)}, \quad (3.53)$$

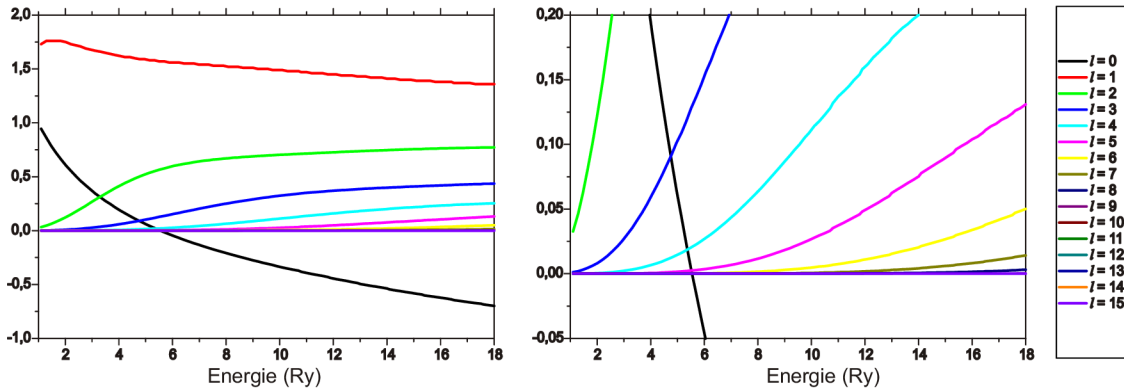
kde L_l je logaritmická derivace vlnové funkce uvnitř potenciálu



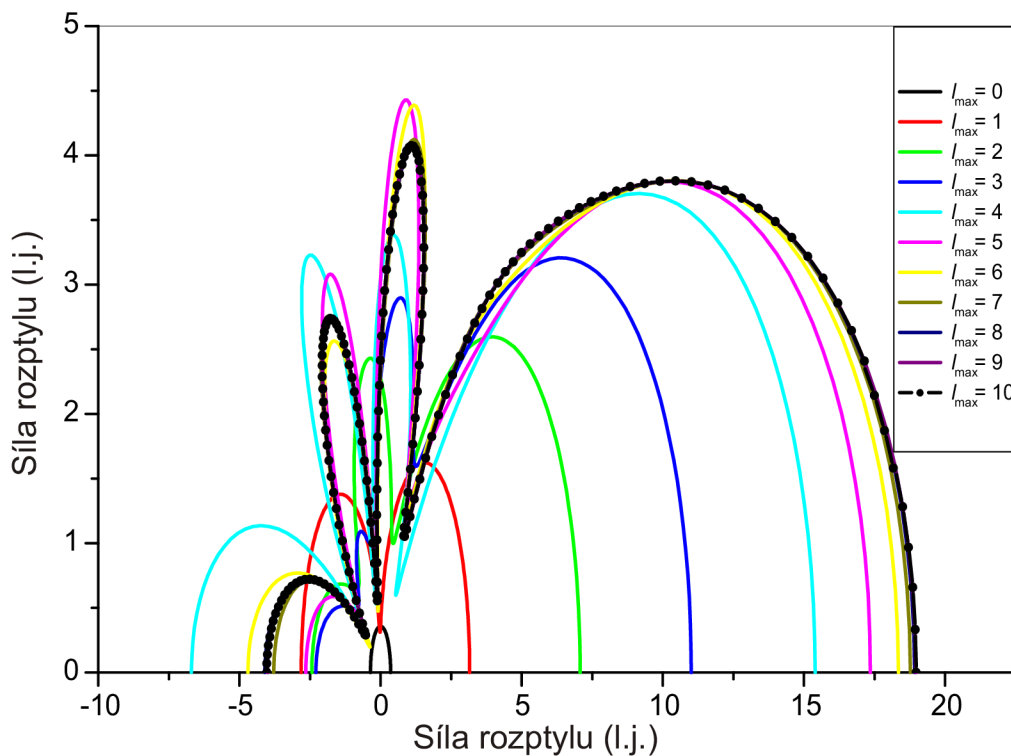
Obrázek 3.8: Vývoj velikosti atomového rozptylového faktoru gallia v závislosti na energii elektronu. Je započítáno prvních 11 fázových posuvů ($l_{max} = 10$). Je zobrazena pouze horní hemisféra, dolní je symetrická podle osy x .

$$L_l = \frac{R'_l(r_a)}{R_l(r_a)}. \quad (3.54)$$

Z vztahů (3.51) je zřejmé, že počet započítaných fázových posuvů hraje velkou roli ve výsledném tvaru atomárního rozptylového faktoru. I když ve výrazu (3.51) vystupuje sumace přes nekonečný počet parciálních vln, můžeme rozptyl velmi dobře aproximovat použitím pouze několika prvních fázových posuvů. Na obr. 3.9 je znázorněno prvních 16 fázových posuvů ($l_{max} = 15$) vypočítaných pro atom palladia. Z obrázku je zřejmé, že fázové posuvy se s rostoucím l zmenšují a tedy klesá i jejich váha pro výpočet atomárního rozptylového faktoru. Pokud zobrazíme výsledný atomární rozptylový faktor (obr. 3.10) s rostoucím počtem započítaných fázových posuvů zjistíme, že od $l_{max} = 6$ zůstává tvar rozptylového faktoru stejný a mění se pouze jeho síla. Pro $l_{max} > 7$ je již změna rozptylového faktoru minimální. J. B. Pendry ve své práci [4] používá pro výpočet prvních pět fázových posuvů ($l_{max} = 4$), což se tedy jeví jako slabá aproximace. S růstem výpočetních kapacit počítačů v posledních letech se v současnosti používá pro výpočty obvykle prvních deset ($l_{max} = 9$). Tato hodnota je založena na empirickém vztahu $l_{max} = kr_a$ [3, 106] pro energii $E = 100$ eV (k je velikost vlnového vektoru), který vychází z opakovaného výpočtu intenzity difrakčních stop s rostoucím počtem započítávaných fázových posuvů, dokud nedojde ke změně intenzity s rostoucím l . Tato aproximace je ve shodě s vypočítanými daty pro palladium (viz obr. 3.10), kde je rozptylový faktor pro $l_{max} = 10$ téměř totožný s faktorem s $l_{max} = 9$.



Obrázek 3.9: Prvních 16 ($l_{max} = 15$) fázových posuvů vypočítaných pro atom palladia. Na grafu vlevo je zobrazen kompletní datový soubor, na grafu vpravo jeho výřez pro lepší zobrazení fázových posuvů s vyšším l .



Obrázek 3.10: Zobrazení velikosti atomového rozptylového faktoru palladia pro různý počet započítávaných fázových posuvů a energii 170 eV.

3.3.3 Difrakce na vrstvě

Difrakci na vrstvě můžeme řešit pomocí sumace přes atomy báze. Řešení je obdobné jako u difrakce na jednom atomu s tím rozdílem, že na atomy dopadá jiné vlnové pole. Opět ale hledáme radiální části řešení Schrödingerovy rovnice pro dopadající a odraženou vlnu. Na každý atom dopadá vlnové pole ve všech směrech splňujících difrakční podmínku:

$$\Phi(\vec{r}^\pm) = \sum_g U_g^\pm \exp(i\vec{k}_g^\pm \cdot \vec{r}), \quad (3.55)$$

kde g označuje možný směr dopadající vlny daný dvourozměrným translačním vektorem reciproké mřížky \vec{g} , U_g^\pm amplitudu dopadající g -té vlny a k_g^\pm její vlnový vektor. Znak \pm určuje směr dopadající vlny: (+) směr do krystalu, (-) směr do vakua. Abychom byli schopni použít fázové posuvy, je nutné vztah (3.55) převést do tvaru sférických vln centrovaných nad atomem báze na pozici $\vec{R}_{jp} = \vec{r}_j + \vec{R}_p$, kde \vec{r}_j je polohový vektor j -té buňky a \vec{R}_p je bázevský vektor p -tého atomu.

Pro atom 0-té buňky na pozici \vec{R}_{0p} platí:

$$\Phi(\vec{r}^\pm) = \sum_g U_g^\pm \exp(ik_g^\pm \cdot (\vec{r} - \vec{R}_{0p})) \exp(ik_g^\pm \cdot \vec{R}_{0p}). \quad (3.56)$$

Pro zápis pomocí parciálních kulových vln lze použít vztah (3.45):

$$\begin{aligned} \Phi(\vec{r}^\pm) &= \sum_{glm} U_g^\pm 4\pi i^l j_l(k|\vec{r} - \vec{R}_{0p}|) Y_{lm}^*(\Omega(k_g^\pm)) Y_{lm}(\Omega(\vec{r} - \vec{R}_{0p})) \exp(ik_g^\pm \cdot \vec{R}_{0p}) \\ &= \sum_{lm} A_{lmp}^{(o)} j_l(k|\vec{r} - \vec{R}_{0p}|) Y_{lm}(\Omega(\vec{r} - \vec{R}_{0p})), \end{aligned} \quad (3.57)$$

kde

$$A_{lmp}^{(o)} = \sum_g U_g^\pm 4\pi i^l Y_{lm}^*(\Omega(k_g^\pm)) \exp(ik_g^\pm \cdot \vec{R}_{0p}) \quad (3.58)$$

je amplituda (lm) složky vlny dopadající na atom. Znak (o) symbolizuje, že jde pouze o kinematickou část – zatím nebyl zahrnut vícenásobný rozptyl uvnitř vrstvy. Pro libovolnou j -tou buňku platí:

$$A_{lmjp}^{(o)} = A_{lmp}^{(o)} \exp(ik_{0||} \cdot \vec{R}_j). \quad (3.59)$$

Obdobně jako v případě rozptylu na atomu lze použít amplitudu radiální části dopadající vlny k získání radiální části rozptýlené vlny (viz kap. 3.3.1) a pro rozptýlenou vlnu psát

$$\Phi_s^{(o)} = \sum_{lmjp} \frac{1}{2} A_{lmp}^{(o)} \exp(ik_{0||} \cdot \vec{R}_j) (\exp(2i\delta_l) - 1) h_l^{(1)}(k|\vec{r} - \vec{R}_{jp}|) Y_{lm}(\Omega(\vec{r} - \vec{R}_{jp})). \quad (3.60)$$

Pokud rozptýlenou vlnu převedeme zpětně do popisu pomocí rovinných vln dostaneme vztah [106]

$$\Phi_s^{(o)} = \sum_{g'} V_{g'}^{(o)\pm} \exp(ik_{g'}^\pm \cdot \vec{r}), \quad (3.61)$$

kde g' popisuje směr rozptýlené vlny daný vektorem \vec{g}' a $V_{g'}^{(o)\pm}$ amplitudu rozptýlené vlny danou:

$$V_{g'}^{(o)\pm} = \frac{2\pi i}{kA|k_{gz}^+|} \sum_{lmp} A_{lmp}^{(o)} i^{-l} \sin(\delta_l) \exp(i\delta_l) Y_{lm}(\Omega(k_{g'}^\pm)) \exp(-ik_{g'}^\pm \cdot \vec{R}_p). \quad (3.62)$$

Amplitudu $V_{g'}^{(o)\pm}$ lze popsat také pomocí amplitudy dopadající vlny U_g^\pm :

$$V_{g'}^{(o)\pm} = \sum_g \mathbf{M}_{g'g}^{\pm\pm(o)} U_g^\pm, \quad (3.63)$$

kde

$$\mathbf{M}_{g'g}^{\pm\pm(o)} = \frac{2\pi i}{kA|k_{g'_z}^{\vec{+}}|} \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{p=1}^n (2l+1) \sin(\delta_l) \exp(i\delta_l) P_l(\Theta_{k_g^{\vec{-}} k_{g'}^{\vec{-}}}) \exp(i(k_g^{\vec{\pm}} - k_{g'}^{\vec{\pm}}) \cdot \vec{R}_p) \quad (3.64)$$

je matice popisující amplitudu vlny vzniklé rozptylem na vrstvě ze směru \vec{g} a rozptýlené do směru \vec{g}' . A je plocha elementární buňky. $\mathbf{M}_{g'g}^{\pm\pm(o)}$ popisuje pouze kinematickou difrakci, protože v ní zatím není zahrnuta amplituda dopadajících vln vzniklých rozptylem na ostatních atomech. Proto musíme amplitudu popsat pomocí vztahu

$$A_{lmp} = A_{lmp}^{(o)} + A_{lmp}^{(s)}, \quad (3.65)$$

kde $A_{lmp}^{(s)}$ je příspěvek od všech ostatních atomů vrstvy. Abychom byli schopni určit část $A_{lmp}^{(s)}$, musíme zavést předpoklad, že známe A_{lmp} a vyjádřit vlnu vzniklou rozptylem pouze již rozptýlených svazků na libovolném atomu na pozici R_{0s} :

$$\Phi_{R_{0s}}^{(s)} = \sum_{lm} \sum_{j,p}^l \frac{1}{2} A_{lmp} \exp(ik_{0||} \cdot \vec{R}_j) (\exp(2i\delta_l) - 1) h_l^{(1)}(k|R_{0s} - \vec{R}_{jp}|) Y_{lm}(\Omega(\vec{R}_{0s} - \vec{R}_{jp})), \quad (3.66)$$

kde znak (l) znamená, že sumace přes j, p neobsahuje atom na pozici R_{0s} (tím je zajištěno, že výsledná amplituda je dána pouze dopadem již rozptýlených vln). Pendry [4] ukazuje, že výsledná amplituda $A_{l''m''s}^{(s)}$ je dána vztahem

$$A_{l''m''s}^{(s)} = \sum_{lmp} A_{lmp} \mathbf{X}_{lmkl''m''s}, \quad (3.67)$$

kde

$$\mathbf{X}_{lmkl''m''s} = \sum_j^l \frac{1}{2} (\exp(2i\delta_l) - 1) \exp(ik_{0||} \cdot \vec{R}_j) \times \mathbf{G}_{lm'l''m''}(\vec{R}_{0s} - \vec{R}_{jp}), \quad (3.68)$$

je matice popisující vícenásobný rozptyl a

$$\begin{aligned} \mathbf{G}_{lm'l''m''}(\vec{R}_{0s} - \vec{R}_{jp}) &= \sum_{l'm'} 4\pi (-1)^{l-l'-l''} (-1)^{m'+m''} \\ &\times h_{l'}^{(1)}(k|R_{0s} - \vec{R}_{jp}|) Y_{l'-m'}(\Omega(\vec{R}_{0s} - \vec{R}_{jp})) \int Y_{lm}(\Omega) Y_{l'm'}(\Omega) Y_{l''-m''}(\Omega) d\Omega. \end{aligned} \quad (3.69)$$

Amplitudu A_{lmp} tedy můžeme zapsat jako

$$A_{lmp} = \sum_{l'm'p'} A_{l'm'p'}^{(o)} (1 - \mathbf{X})_{l'm'p'lm}^{-1}. \quad (3.70)$$

Pokud aplikujeme A_{lmp} ze vztahu (3.70) na amplitudu rozptýlené vlny $V_{g'}^{(o)\pm}$ ze vztahu (3.62) a převedeme do tvaru (3.64), pak můžeme pro plně dynamickou matici rozptylu na vrstvě $\mathbf{M}_{g'g}^{\pm\pm}$ psát:

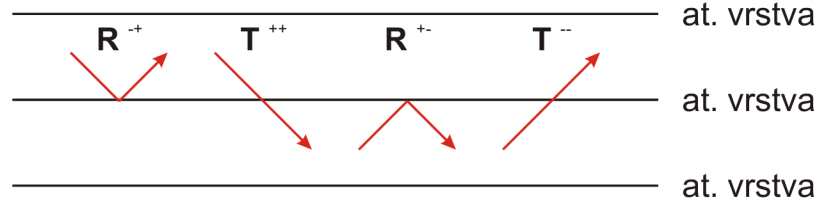
$$\begin{aligned} \mathbf{M}_{g'g}^{\pm\pm} &= \frac{8\pi^2 i}{kA|k_{g'_z}^{\vec{+}}|} \sum_{l'm'p'lm} \exp(i(k_g^{\vec{\pm}} \cdot \vec{R}_p - k_{g'}^{\vec{\pm}} \cdot \vec{R}_{p'})) i^l Y_{lm}(\Omega(k_g^{\vec{\pm}})) \\ &\times (1 - \mathbf{X})_{l'm'p'lm}^{-1} i^{-l'} Y_{l'm'}(\Omega(k_{g'}^{\vec{\pm}})) \exp(i\delta_l) \sin(\delta_l). \end{aligned} \quad (3.71)$$

3.3.4 Difrakce na krystalu – metoda zdvojování vrstev

Pokud známe jednotlivé difrakční matice vrstev $\mathbf{M}_{g'g}^{\pm\pm}$, lze je pomocí metody zdvojování vrstev spojit tak, abychom dostali kompletní difrakci na celém krystalu [3, 4, 106]. Difrakční matici vrstvy $\mathbf{M}_{g'g}^{\pm\pm}$ rozdělíme na jednotlivé části:

$$\mathbf{M} = \begin{pmatrix} \mathbf{T}^{++} & \mathbf{R}^{+-} \\ \mathbf{R}^{-+} & \mathbf{T}^{--} \end{pmatrix}. \quad (3.72)$$

Znak (+) představuje kladný směr vlnového vektoru (ve směru z vakua do krystalu – znaménková konvence metody LEED) a znak (-) záporný směr vlnového vektoru (ve směru z krystalu do vakua). Matice \mathbf{R}^{+-} a \mathbf{R}^{-+} se nazývají *reflexní matice* a \mathbf{T}^{++} a \mathbf{T}^{--} *transmisní matice* (viz obr. 3.11).



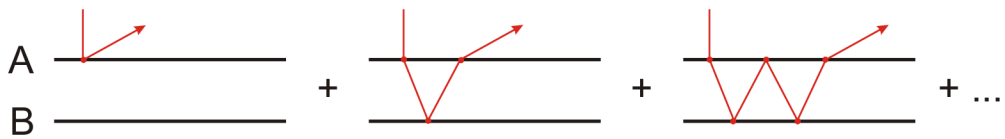
Obrázek 3.11: Transmisní a reflexní matice vrstvy. Směr z vakua do krystalu je ve směru shora dolů.

Difrakci na dvou vrstvách (A, B) s definovanými transmisními a reflexními maticemi lze vyjádřit pomocí sumace všech možných kombinací rozptylu mezi vrstvami A a B. Pro popis pohybu vlny mezi vrstvami použijeme propagátor \mathbf{P}^{\pm} :

$$\mathbf{P}^{\pm} = \exp(ik_g^{\pm}d), \quad (3.73)$$

kde k_g^{\pm} je vlnový vektor a d vzdálenost mezi vrstvami A a B. Například pro reflexní matici dvou vrstev \mathbf{R}^{+-} tedy platí (viz obr. 3.12):

$$\mathbf{R}^{+-} = \mathbf{R}_A^{-+} + \mathbf{T}_A^{--}\mathbf{P}^{-}\mathbf{R}_B^{-+}\mathbf{P}^{+}\mathbf{T}_A^{++} + \mathbf{T}_A^{--}\mathbf{P}^{-}\mathbf{R}_B^{-+}\mathbf{P}^{+}\mathbf{R}_A^{+-}\mathbf{P}^{-}\mathbf{R}_B^{-+}\mathbf{P}^{+}\mathbf{T}_A^{++} + \dots \quad (3.74)$$



Obrázek 3.12: Princip metody zdvojování vrstev.

Je tedy zřejmé, že celková reflexní matice dvouvrstvy AB je dána geometrickou řadou. Obdobně vypadají i vztahy pro ostatní reflexní a transmisní matice. Po vyjádření geometrické řady lze psát výsledné vztahy pro reflexní a transmisní matice dvouvrstvy AB vzniklé pomocí zdvojení vrstev:

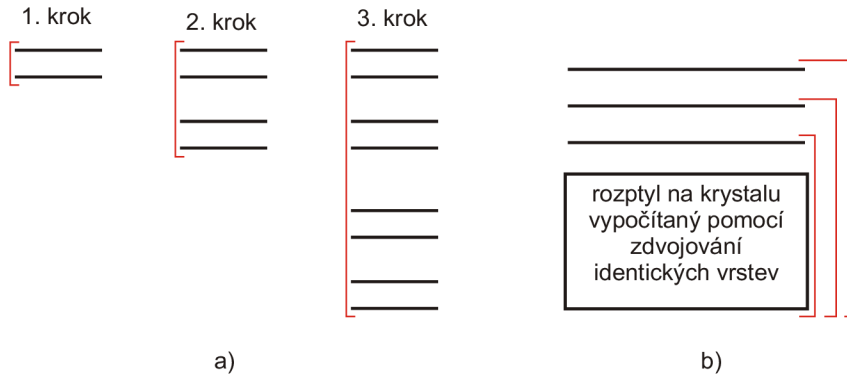
$$\mathbf{R}^{-+} = \mathbf{R}_A^{-+} + \mathbf{T}_A^{--}\mathbf{P}^{-}\mathbf{R}_B^{-+}\mathbf{P}^{+}(1 - \mathbf{R}_A^{+-}\mathbf{P}^{-}\mathbf{R}_B^{-+}\mathbf{P}^{+})^{-1}\mathbf{T}_A^{++}, \quad (3.75)$$

$$\mathbf{T}^{++} = \mathbf{T}_B^{++}\mathbf{P}^{+}(1 - \mathbf{R}_A^{+-}\mathbf{P}^{-}\mathbf{R}_B^{-+}\mathbf{P}^{+})^{-1}\mathbf{T}_A^{++}, \quad (3.76)$$

$$\mathbf{R}^{+-} = \mathbf{R}_B^{+-} + \mathbf{T}_B^{++}\mathbf{P}^{+}\mathbf{R}_A^{+-}\mathbf{P}^{-}(1 - \mathbf{R}_B^{-+}\mathbf{P}^{+}\mathbf{R}_A^{+-}\mathbf{P}^{-})^{-1}\mathbf{T}_B^{--}, \quad (3.77)$$

$$\mathbf{T}^{--} = \mathbf{T}_A^{--}\mathbf{P}^{-}(1 - \mathbf{R}_B^{-+}\mathbf{P}^{+}\mathbf{R}_A^{+-}\mathbf{P}^{-})^{-1}\mathbf{T}_B^{--}. \quad (3.78)$$

Pokud bereme v úvahu, že ve struktuře jsou všechny vrstvy stejné, pak můžeme pomocí zdvojení vrstev velice rychle vytvořit celý krystal (obr. 3.13(a)). V prvním kroku vzniknou dvě vrstvy, v druhém čtyři, ve třetím osm, atd. Je tedy zřejmé, že metoda zdvojení vrstev je velice účinná pro výpočet difrakce na nižších rovinách substrátu, u kterých není předpokládána rekonstrukce nebo relaxace. Počet kroků je nastaven tak, že pokud konvergenční kritérium, které porovnává výsledné reflexní matice dvou po sobě jdoucích kroků, klesne pod určitou nastavenou hodnotu $\epsilon \ll 1$ (v této práci byla používána hodnota 0,0001), pak je výpočet zastaven. Konvergence metody je zajištěna útlumem elektronů při průchodu látkou.



Obrázek 3.13: Princip zdvojení identických vrstev (a). Princip konstrukce difrakce na celém krystalu pomocí zdvojení neidentických vrstev na povrchu a identických v hlubších vrstvách substrátu (b).

Pomocí metody zdvojení vrstev lze vytvořit difrakci na celém krystalu i v případě, že ne všechny vrstvy jsou identické. V praxi to vypadá tak, že část difraxe v hlubších vrstvách je spočítána pomocí zdvojení identických vrstev a na takto vypočítanou difrakci na multivrstvě jsou postupně pomocí dalších kroků zdvojení vrstev pokládány různé neidentické vrstvy tvořící povrch (obr. 3.13(b)).

3.3.5 Vliv teploty

Všchny předcházející výpočty uvažují statické polohy atomů (tedy teplotu vzorku rovnu absolutní nule $T = 0$ K). V reálném experimentu však vlivem teploty dochází k vibracím atomů a rozptylu elektronů na fononech. Nejvýraznějším efektem je rostoucí šířka a klesající intenzita píku v $I(V)$ křivkách. V případě uvažování izotropických vibrací lze útlum intenzity popsat pomocí tzv. *Debyeova–Wallerova faktoru* $\exp(-2M)$ prostým vynásobením intenzity $I(V)$ křivky a Debyeova–Wallerova faktoru:

$$I = I_0 \exp(-2M) = I_0 \exp\left(-\frac{1}{2} \Delta k^2 \langle u^2 \rangle\right), \quad (3.79)$$

kde Δk je velikost vektoru rozptylu a $\langle u^2 \rangle$ je střední hodnota kvadrátu vibrační amplitudy atomu při teplotě T . Ta v Debyeově–Wallerově modelu nabývá pro izotropické vibrace hodnoty [3]:

$$\langle u^2 \rangle \simeq \frac{9\hbar^2 T}{mk_B \theta_D^2}, \quad (3.80)$$

kde T je teplota vzorku v kelvinech, m hmotnost atomu, k_B Boltzmannova konstanta a θ_D Debyeova teplota pro daný materiál.

3.4 Tensor LEED

Pomocí dynamické teorie difrakce [4] můžeme vypočítat intenzity difrakčních stop pro libovolně složitou strukturu. Pro vzrůstající složitost studované struktury však mnohonásobně vzrůstá počítačový čas potřebný pro plně dynamický výpočet struktury, což činí složitější struktury s více atomy v bázi efektivně neřešitelné. Proto bylo vyvinuto mnoho různých aproximativních metod pro zrychlení výpočtů [13], mezi těmito metodami je nejoblíbenější metoda Tensor LEED.

3.4.1 Teorie TLEED

Metoda Tensor LEED (TLEED) [13, 14, 22] byla navržena P.J. Rousem a J.B. Pendrym. Jedná se o poruchovou metodu využívající skutečnosti, že při dostatečně malé změně struktury můžeme vypočítat změnu amplitudy rozptýlené vlny δA pouze ze znalosti původní (referenční) struktury a atomových rozptylových t-matic t_j této struktury.

Mějme stav $|\epsilon(\vec{k}_{\parallel})\rangle$, pomocí kterého popíšeme elektronovou vlnu dopadající na povrch [13]:

$$\langle \vec{r} | G_0 | \epsilon(\vec{k}_{\parallel}) \rangle = e^{i\vec{k}\vec{r}}, \quad (3.81)$$

kde G_0 je Greenova funkce volného prostoru a \vec{k} je vlnový vektor elektronu. Stav elektronu po interakci s povrchem popíšeme

$$|\Psi(\vec{k}_{\parallel})\rangle = G|\epsilon(\vec{k}_{\parallel})\rangle, \quad (3.82)$$

kde G je Greenova funkce celého povrchového potenciálu, kterou můžeme zapsat pomocí Bornovy serie Greenovy funkce volného prostoru v interakčním potenciálu krystalu $V = V_0 + \sum_j v_j$ (V_0 je reálná část vnitřního potenciálu krystalu a v_j interakční potenciál j -tého atomu):

$$G = G_0 + G_0 V G_0 + G_0 V G_0 V G_0 + \dots \quad (3.83)$$

Užitím zápisu potenciálu krystalu pomocí definice t-matic $t_j = v_j + v_j G_0 v_j + \dots$ přejde vztah (3.83) do tvaru (reálná část vnitřního potenciálu V_0 se započítá jako energiový posuv do G_0):

$$G = G_0 + \sum_j G_0 t_j G_0 + \sum_{i,j \neq i} G_0 t_i G_0 t_j G_0 + \dots \quad (3.84)$$

Mimo povrch lze tento stav popsat pomocí série rovinných vln vystupujících z povrchu:

$$\langle \vec{r} | G | \epsilon(\vec{k}_{\parallel}) \rangle = \sum_g A_g e^{i\vec{k}_g \vec{r}}, \quad (3.85)$$

pro všechny směry \vec{k}_g , které splňují difrakční podmínku $\vec{K} = \vec{g}$, kde $\vec{K} = \vec{k}_{g\parallel} - \vec{k}_{\parallel}$ je vektor rozptylu a \vec{g} je translační vektor dvourozměrné reciproké mřížky popisující povrch. Pomocí inverze vztahu (3.85) můžeme získat vztah mezi Greenovou funkcí povrchu G a amplitudou rozptýlené vlny A_g [13]:

$$A_g = \langle \vec{k}_{\parallel} + \vec{g} | G | \epsilon(\vec{k}_{\parallel}) \rangle. \quad (3.86)$$

Pokud dojde na pozici \vec{r}_j ke změně rozptylové t-maticy

$$t'_j = t_j + \delta t_j, \quad (3.87)$$

změní se také amplitudy rozptýlených vln:

$$A_g^\sim = \langle k_{\parallel}^\sim + \vec{g} | G^\sim | \epsilon(k_{\parallel}^\sim) \rangle, \quad (3.88)$$

kde G^\sim je Greenova funkce změněného povrchu

$$G^\sim = G + \sum_j G \delta t_j G + \sum_{i,j \neq i} G \delta t_i G \delta t_j G + \dots \quad (3.89)$$

Pokud je změna δt_j dostatečně malá, pak můžeme v první Bornově aproximaci zanedbat změnu v rozptylu mezi dvěma a více změněnými atomy na pozicích $\vec{r}_i, \vec{r}_j, \dots$:

$$G^\sim = G + \sum_j G \delta t_j G. \quad (3.90)$$

Změnu amplitudy rozptýlené vlny δA_g^\sim pak můžeme popsat pomocí vztahu

$$\delta A_g^\sim = \sum_j \langle k_{\parallel}^\sim + \vec{g} | G \delta t_j G | \epsilon(k_{\parallel}^\sim) \rangle = \sum_j \langle \Psi(k_{\parallel}^\sim + \vec{g}) | \delta t_j | \Psi(k_{\parallel}^\sim) \rangle = \sum_j T_j \delta t_j, \quad (3.91)$$

kde T_j je tenzor, podle kterého celá metoda dostala jméno. Tento tenzor je dán pouze referenční (nezměněnou) strukturou a jakmile jej známe, můžeme velice rychle generovat amplitudové změny pro řadu blízkých struktur.

3.4.2 Geometrický TLEED

Pro výpočet změněné struktury použitím TLEED při změně struktury vychýlením atomu na pozici \vec{r}_j^\sim existují tři úrovně přiblížení. V první úrovni ještě není změna struktury popsána pomocí změny t-matice, ale změny atomového potenciálu V_j :

$$\delta V_j = \delta \vec{r}_j^\sim \cdot \nabla V_j(\vec{r} - \vec{r}_j^\sim). \quad (3.92)$$

Změna amplitudy rozptylu pak nabývá tvaru

$$\delta A_g^\sim = \sum_j \langle \Psi(k_{\parallel}^\sim + \vec{g}) | \delta V_j | \Psi(k_{\parallel}^\sim) \rangle = \sum_{ij} T_{ij} \delta r_{ij}^\sim, \quad (3.93)$$

kde T_{ij} je kartézský tenzor definovaný vztahem

$$T_{xj} = \sum_j \langle \Psi(k_{\parallel}^\sim + \vec{g}) | \nabla_x V_j | \Psi(k_{\parallel}^\sim) \rangle \quad (3.94)$$

a obdobně složky T_{yj} a T_{zj} . Rous [21] analyzuje platnost vztahu (3.93). Při rostoucí energii dopadajících elektronů dochází k výraznému zmenšení rozsahu platnosti možného vychýlení atomu. Pro energii $E = 30$ eV je možné vychýlit atom v rozsahu $\delta r = \pm 0,35$ Å, pro energii $E = 300$ eV je rozsah $\delta r = \pm 0,10$ Å. Je tedy zřejmé, že v tomto přiblížení je efektivní poloměr konvergence menší než 0,1 Å.

V druhé úrovni přiblížení se již používá změny t-matice $\delta t_j(\vec{r})$ definované vztahem (v momentovém zápise $L=(l,m)$ [23, 106]):

$$\delta t_{jLL'} = \sum_{L''} P_{LL''}(\delta r_j^\sim) t_{jLL''} P_{L''L'}(-\delta r_j^\sim) - t_{jl} \delta l, \quad (3.95)$$

kde P je sférický vlnový propagátor konvertující sadu sférických vln centrovaných v \vec{r}_j^\sim na sadu centrovanou v $\vec{r}_j^\sim + \delta \vec{r}_j^\sim$. Výsledný tenzor je dán složkami vlnového pole $A_j(k_{\parallel}^\sim)$ a $A_j(k_{\parallel}^\sim + \vec{g})$ a jeho plný tvar a odvození lze nalézt v literatuře [11, 13, 106].

Rous ve své práci [21] uvádí, že poloměr konvergence je pro toto přiblížení $\delta r = 0,50 \text{ \AA}$ pro lehké prvky (C, N, O, H, ...), $\delta r = 0,40 \text{ \AA}$ pro středně těžké prvky ze středu periodické tabulky (Ni, Cu, Pd, Mo, Rh, ...) a $\delta r = 0,30 \text{ \AA}$ pro těžké prvky (např. W).

Třetí úroveň přiblížení zahrnuje korekci δt_j na rozptyl atomů, které obklopují vychýlený atom [13]. Autoři však předpokládají, že tato úroveň přiblížení přesahuje nutnou mez a druhá úroveň aproximace je dostačující.

3.4.3 Chemický TLEED

Přestože byla metoda TLEED navržena pro geometrické změny struktury, bližší přezkoumání vztahu (3.87) nenaznačuje, že změna δt_j musí být nutně geometrická. Může jít také o nahrazení atomu typu A atomem typu B . Změna t -matice pak nabývá tvaru [23]:

$$\delta t_j = t_j^B - t_j^A. \quad (3.96)$$

Je zřejmé, že výpočet chemického TLEED je mnohem jednodušší než u geometrického, neboť vztah (3.96) neobsahuje žádný propagátor. Tato metoda může být použita například pro nahrazení atomu A atomem B nebo pro vytvoření vakance ($\delta t_j = -t_j$). Chemické složení povrchu je však obvykle známo a metoda nachází použití hlavně při výpočtech struktur slitin typu $A_x B_{(1-x)}$. Jestliže c_j je koncentrace prvku A ve vrstvě j a $(1 - c_j)$ koncentrace prvku B pak lze rozptylovou t -matici atomů v j -té vrstvě zapsat

$$t_j = c_j t^A + (1 - c_j) t^B. \quad (3.97)$$

Jestliže je stochiometrie vrstvy změněna o δc_j , pak lze odpovídající změnu rozptylové t -matice zapsat ve tvaru

$$\delta t_j = \delta c_j (t^A - t^B). \quad (3.98)$$

3.4.4 Tepelný TLEED

Metoda tepelného TLEED je v podstatě modifikovaná verze chemického TLEED: atom s vibrační amplitudou $\{u\}$ je nahrazen atomem s vibrační amplitudou $\{u'\}$:

$$\delta t_j = t_j\{u'\} - t_j\{u\}. \quad (3.99)$$

3.5 Porovnání teorie a experimentu – faktory spolehlivosti

Povrchová krystalografie pomocí metody LEED je silně závislá na stanovené shody teoretických a experimentálních $I(V)$ křivek. Tuto shodu určují takzvané faktory spolehlivosti nebo zkráceně R-faktory (z anglického *reliability factor*), které fungují na principu porovnání průběhu teoretických a experimentálních $I(V)$ křivek. Cílem vyhledávání je model s nejlepší shodou teoretických a experimentálních $I(V)$ křivek, která je dána minimem faktoru spolehlivosti. Od počátku sedmdesátých let dvacátého století bylo definováno mnoho různých R-faktorů. V této kapitole jsou uvedeny tři v současnosti nejpoužívanější.

3.5.1 Van Hoveho faktory spolehlivosti R_1 a R_2

R-faktory definované M.A. van Hovem et. al [18] využívají ke stanovení shody střední hodnotu odchylky intenzit (čtverce odchylky intenzit) experimentálních a teoretických $I(V)$ křivek:

$$R_1 = \frac{\int |I^{exp} - cI^{teor}|}{\int |I^{exp}|}, \quad (3.100)$$

$$R_2 = \frac{\int (I^{exp} - cI^{teor})^2}{\int (I^{exp})^2}, \quad (3.101)$$

$$c = \frac{\int |I^{exp}|}{\int |I^{teor}|}, \quad (3.102)$$

kde c má význam normalizačního faktoru mezi experimentální a teoretickou křivkou definovaného jako podíl ploch pod křivkami. Takto navržené R-faktory kladou důraz na shodu v pozicích, výškách a šířkách jednotlivých píků, ale nejsou citlivé k různým typům překrývání jednotlivých píků (pík se složitější strukturou má stejnou plochu jako pík s jednoduchou) a naopak jsou velmi citlivé k vlivu neodfiltrovanému pozadí. Tento problém může být odstraněn dosazením derivací intenzit $I(V)$ křivek podle energie místo intenzit do (3.100, 3.101). Takto definovaný R-faktor má větší citlivost k jednotlivým změnám intenzity a je méně citlivý k přítomnosti pozadí. K jeho problémům však patří necitlivost k oblastem s malou nebo nulovou derivací intenzity (vrcholy píků) a je tedy lepší použít druhé derivace $I(V)$ křivek, které odstraní výše jmenované problémy.

3.5.2 Zanzaziho–Jonův faktor spolehlivosti R_{ZJ}

Zanzaziho–Jonův faktor spolehlivosti [19] používá spojení výhod prvních a druhých derivací intenzit $I(V)$ křivek:

$$R_{ZJ} = \frac{1}{0,0027 \int I^{exp'} dE} \int \frac{|I^{exp''} - cI^{teor''}| |I^{exp'} - cI^{teor'}|}{|I^{exp'}| + max |I^{exp'}|} dE. \quad (3.103)$$

Normalizační faktor 0,0027 je hodnota, jakou by R-faktor R_{ZJ} průměrně dosahoval bez normalizace. Takto definovaný faktor spolehlivosti je citlivý k pozicím maxim, minim a různým tvarům píků (hrbolky, „satelitní“ píky). Autoři uvádějí, že pro hodnotu dosaženého minima R-faktoru 0,5 je shoda modelu s experimentem pochybná. Při hodnotě 0,35 lze testovaný model ohodnotit jako možný a pro hodnoty 0,2 a nižší lze považovat model za správný.

3.5.3 Pendryho faktor spolehlivosti R_p

Všechny předchozí faktory spolehlivosti berou různé píky s váhou, kterou lze přiřadit jejich velikosti. Základní myšlenka Pendryho R-faktoru [17] je odstranit tento problém a shodu posuzovat na základě shody pozice píků. Shoda pozic jednotlivých píků (tedy poloh maxim a minim) je zřejmě nejlepší způsob jak ověřit kvalitu modelu, neboť pozice píků je ovlivněna pouze vlastnostmi difrakce elektronů na povrchu a ne různými nestrukturními faktory (např. špatně odečtená velikost píku, pozadí ...). Veličina, která uvažuje všechny píky se stejnou váhou je logaritmická derivace intenzity $I(V)$ křivky podle energie:

$$L(E) = \frac{1}{I(E)} \frac{dI(E)}{dE}. \quad (3.104)$$

Tato funkce funguje velice dobře pro všechny body, kromě $I = 0$. Proto Pendry zavádí, jako veličinu použitelnou pro zjištění shody, funkci

$$Y(E) = \frac{L(E)}{(1 + V_{0i}^2 L(E)^2)}, \quad (3.105)$$

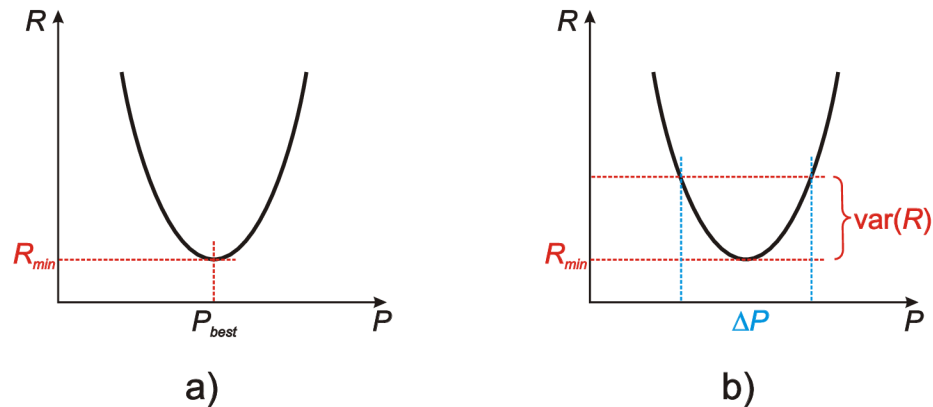
kde V_{0i} je velikost imaginární části krystalového potenciálu, která odpovídá pološířce jednoho píku. Vlastní výpočet faktoru spolehlivosti má tvar:

$$R_p = \frac{\int (Y_{exp} - Y_{teor})^2 dE}{\int (Y_{exp}^2 + Y_{teor}^2) dE}. \quad (3.106)$$

Z vlastního zápisu výpočtu je zřejmé, že v případě Pendryho faktoru spolehlivosti odpadá nutnost zavádět normalizační konstantu c . To společně s dalšími faktory (např. odpadá potřeba počítat druhou derivaci intenzity) způsobuje, že ačkoliv faktory R_p a R_{ZJ} dávají stejné výsledky, je výpočet Pendryho faktoru mnohem rychlejší než Zanazziho–Jonova faktoru (až 50x pro případ povrchu Ir(100) [20]). Pokud hodnota R–faktoru dosáhne $R_p = 2$ pak se jedná o dvě inverzní sady $I(V)$ křivek, v případě $R_p = 1$ neexistuje mezi křivkami žádná spojitost. Absolutní shody $I(V)$ křivek je dosaženo v případě $R_p = 0$. Tento případ však nikdy nenastane z důvodů různých statistických chyb [106]. Model struktury se pro případ použití Pendryho R–faktoru považuje za přijatelný, pokud průměrný minimální R–faktor klesne pod hodnotu 0,3.

3.5.4 Spolehlivost Pendryho faktoru spolehlivosti

Pendry ve své práci [17] diskutuje také spolehlivost navrženého faktoru spolehlivosti, tedy platnost dosaženého minima a zavedení chybových úseček proměnlivých parametrů dosaženého „best-fit“ modelu (model struktury s nejlepší shodou teoretických a experimentálních $I(V)$ křivek).



Obrázek 3.14: Určení chybových úseček parametrů modelu pomocí rozptylu Pendryho faktoru spolehlivosti.

Faktor spolehlivosti nabývá svého minima R_{min} pro model, který obsahuje proměnlivé parametry $P_1 \dots P_n$ (pozice atomů, vibrační amplitudy, krystalový potenciál). Pokud budeme měnit hodnotu jednoho parametru od jeho nejlepší hodnoty P_{best} , pak dojde také ke změně faktoru spolehlivosti (obr. 3.14(a)). Pendry definuje pro určení chybových úseček jednotlivých proměnlivých parametrů rozptyl faktoru spolehlivosti:

$$\text{var}(R) = R_{min} \sqrt{\frac{8V_{0i}}{\Delta E}}, \quad (3.107)$$

kde V_{0i} je imaginární část vnitřního potenciálu a ΔE je celkový rozsah energií experimentálních $I(V)$ křivek. Určení chyby parametru P je zobrazeno na obr. 3.14(b).

3.6 Automatizované vyhledávání struktury

Určování struktury povrchů pomocí metody LEED je prováděno pomocí testování různých modelových struktur vůči naměřeným datům. Je zřejmé, že pro testování více struktur je vhodné vyvinout nástroj, který by automatizoval vyhledávání nejlepší struktury tak, aby zabránil nutnosti testovat všechny možné modely. Tento nástroj je pak naprosto nezbytný v případě použití Tensor LEED, kdy testujeme obrovské množství možných blízkých modelů

a testování všech by zabralo neúnosné množství času (celkový počet možných struktur je M^N , kde N je počet parametrů a M počet hodnot jednotlivých parametrů). V průběhu let bylo navrženo několik způsobů automatizace vyhledávání nejlepší struktury, které pracují s různými metodami urychlení vyhledávání, z nichž jsou zde uvedeny čtyři nejpoužívanější. Výčet dalších metod a jejich vlastností může být nalezen v literatuře [12].

3.6.1 Metoda nejvyššího spádu

Automatizování vyhledávání nejlepší struktury pomocí metody nejvyššího spádu (z anglického *Steepest descent*) navrhli Cowell a de Carvalho [31] za použití algoritmů Hookeho a Jeevese [30]. Tato metoda byla původně navržena pro kompletní dynamické výpočty bez použití Tensor LEED. Metoda je založena na zkoumání tvaru funkce faktoru spolehlivosti v těsné blízkosti parametrového prostoru kolem počáteční struktury (bázový bod). Algoritmus vypočítá hodnoty libovolného faktoru spolehlivosti a posune bázový bod do polohy s nejlepším faktorem spolehlivosti a opět prozkoumá okolí tohoto bodu. Takto pokračuje, dokud nenalezne minimum. Pokud již není možný pohyb, lze snížit krok v parametrovém prostoru k získání větší přesnosti. Implementaci Tensor LEED do této metody provedl P.J. Rous et al. [32]. Metoda byla následně zefektivněna G. Kleinlem et al. [33] zavedením speciálního faktoru spolehlivosti, který umožňuje rychlejší porovnání $I(V)$ křivek a vylepšeného vyhledávání nejlepšího směru posunu bázového bodu. Je zřejmé, že hlavní nevýhoda této metody je ve vyhledávání směru posunu bázového bodu, neboť s vzrůstajícím počtem parametrů vzrůstá komplexnost funkce faktoru spolehlivosti. S rostoucí komplexností také roste pravděpodobnost, že bude nalezeno pouze lokální a ne globální minimum faktoru spolehlivosti.

3.6.2 Iterativní mřížkové vyhledávání

Metoda iterativního mřížkového vyhledávání (z anglického *Iterative grid search*) byla navržena D.L. Adamsem et al. [34]. Metoda je založena na postupném vyhledávání lokálních minim faktorů spolehlivosti pro jednotlivé optimalizované parametry struktury. V každém kroku je vždy optimalizována hodnota jednoho parametru a reálné části vnitřního potenciálu V_{0r} pomocí fitování minima paraboly zobrazující závislost faktoru spolehlivosti na hodnotě optimalizovaného parametru (viz kapitola 3.5.4). Tyto kroky se opakují pro všechny optimalizované parametry, dokud není dosaženo absolutního minima. Je zřejmé, že rychlost optimalizace závisí na stupni korelace mezi jednotlivými parametry a na citlivosti R-faktoru na jednotlivé parametry. Je také možné, že vyhledávání nalezne pouze lokální minimum R-faktoru. Toto riziko může být sníženo seřazením parametrů podle citlivosti faktoru spolehlivosti na jejich změnu a následným krokováním vyhledávání v tomto pořadí.

3.6.3 Genetické algoritmy

Metoda vyhledávání pomocí genetických algoritmů byla implementována R. Döllem a M.A. van Hovem [35]. Metoda byla upravena tak, aby byla použitelná s dynamickým výpočtem teoretických $I(V)$ křivek. Metoda je založena na simulování přirozeného vývoje živých organismů. Na začátku je vybrána populace struktur s náhodnými hodnotami parametrů určených k optimalizaci. Každý parametr je zakódován pomocí dvojkové soustavy (vysvětleno dále). Jeho jednotlivé hodnoty odpovídají indexu zapsanému pomocí dvojkové soustavy. Všechny parametry jsou pak složeny do „chromozomu“ který symbolizuje jednu možnou strukturu. Následně je aplikován tzv. elitismus: chromozomy jsou seřazeny podle faktoru spolehlivosti. Poté následuje vytvoření nové generace. Vždy dva náhodné chromozomy jsou vybrány za rodiče nového chromozomu. Ten dostane část parametrů prvního i druhého rodičovského chromozomu. Chromozomy s nižším R-faktorem jsou brány s vyšší pravděpodobností. Takto je vytvořena nová populace struktur. Na tyto struktury je dále aplikována mutace: s určitou pravděpodobností (obvykle $1/L$, kde L je násobek počtu optimalizovaných parametrů a bitů

použitých k zakódování jednoho parametru) dojde k prohození jedničky a nuly v popisu parametru (proto použití dvojkové soustavy k zakódování hodnoty parametru). Pro novou generaci je opět aplikován elitismus a celý cyklus se opakuje dokud není dosaženo minima faktoru spolehlivosti.

3.6.4 Simulovaný ohřev (+TLEED)

Metoda vyhledávání nejlepší struktury pomocí simulovaného ohřevu (z anglického *Simulated Annealing*) byla pro potřeby LEED vyvinuta P.J. Rousem [36]. Její princip spočívá v náhodném prozkoumávání parametrového prostoru a vyhodnocování vhodnosti struktury. Na začátku je v daném parametrovém prostoru vybrána náhodně počáteční (referenční) struktura s vektorem parametrů \vec{x} . Je vypočítán Pendryho faktor spolehlivosti R_p (jiný R–faktor není využíván) mezi touto strukturou a experimentálními daty. Následně je náhodně vybrána jiná struktura s vektorem parametrů $\vec{x} + \delta\vec{x}$. I pro ni je vypočítán faktor spolehlivosti R_p . Pokud je výsledný R–faktor nižší, je tato struktura přijata jako nová referenční. Pokud je vyšší, pak je tato struktura přijata s pravděpodobností danou tzv. Metropolisovým kriteriem [37]:

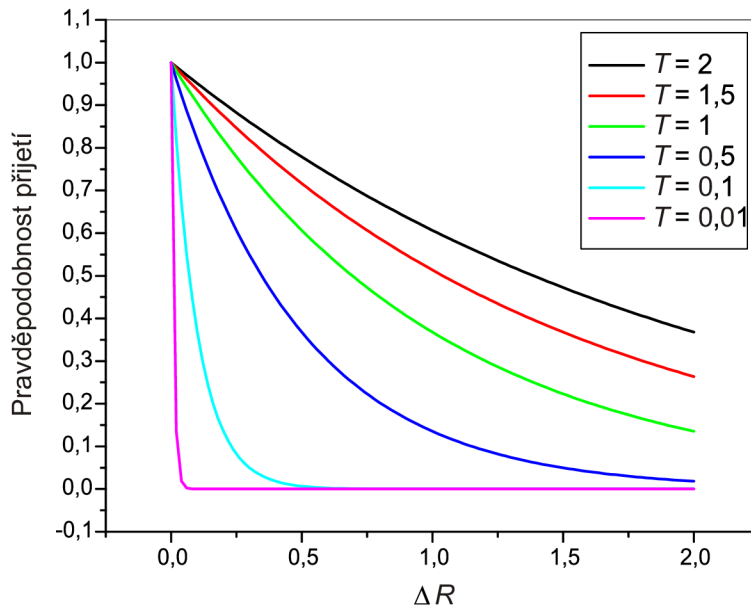
$$P(\Delta R > 0) = \exp\left(-\frac{R(\vec{x} + \delta\vec{x}) - R(\vec{x})}{T}\right), \quad (3.108)$$

kde T je kontrolní parametr (teplota), který určuje pravděpodobnost přijetí. Tento parametr se v průběhu vyhledávání snižuje (odtud název simulovaný ohřev). Pro potřeby metody LEED je nutné nastavit počáteční hodnotu $T_0 = 2$. Tato hodnota je zavedena tak, aby vyhovovala vlastnostem Pendryho faktoru spolehlivosti (nabývá hodnot $0 \div 2$). Je zřejmé, že na počátku vyhledávání je teplota vysoká a pravděpodobnost přijetí struktury s vyšší hodnotou R–faktoru je velká (obr. 3.15). To zaručuje volné prohledávání parametrového prostoru a snižuje možnost uvíznutí v lokálním minimu. S klesající teplotou se tato pravděpodobnost snižuje a jsou více akceptovány struktury s nižším faktorem spolehlivosti. Vyhledávání probíhá v cyklech. Cyklus vyhledávání obvykle obsahuje 30–100 podcyklů v nichž jsou testovány různé struktury (výpočet R–faktoru referenční struktury, výběr nové struktury, výpočet R–faktoru nové struktury, přijetí/nepřijetí nové struktury jako referenční). Poté následuje tzv. chladicí cyklus. V tomto cyklu se nejdříve testuje, zdali došlo ke konvergenci vyhledávání: je testováno, jestli průměrná změna faktoru spolehlivosti mezi dvěma chladicími cykly je nižší než současná teplota T . Pokud ano, pak je vyhledávání zastaveno. Obvyklá teplota zastavení výpočtu je $T \leq 10^{-2}$. Pokud není splněno stop kritérium, pak je teplota T snížena podle vztahu:

$$T_{k+1} = \delta \cdot T_k, \quad (3.109)$$

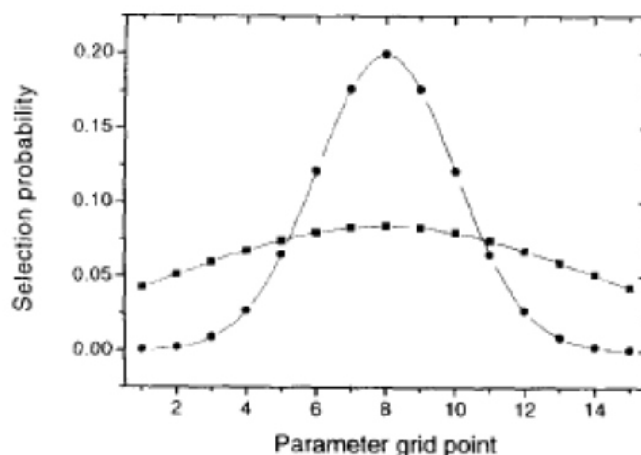
kde δ je ochlazovací parametr s hodnotou blízkou jedničce (typicky 0,90 – 0,99). Po snížení teploty se vyhledávání vrací zpět do cyklu vyhledávání. Metoda může být dále optimalizována volbou jiné počáteční teploty nebo postupu chlazení (vztah 3.109) [36].

Metoda byla upravena pro využití možností Tensor LEED M. Kottkem a K. Heinzem [38]. Koncept metody byl upraven tak, že možné různé testovací struktury jsou brány z prostoru vymezeného možnostmi vypočítanými na základě TLEED. Počáteční krok je výběr libovolné startovní pozice (referenční struktura) z možných struktur. Následně je vypočítán faktor spolehlivosti mezi touto strukturou a experimentálními hodnotami. V dalším kroku je vytvořena nová struktura, jejíž parametry jsou statisticky rozptýleny v okolí parametrů původní struktury. I pro tuto strukturu je vypočítán faktor spolehlivosti. Tento krok je akceptován pouze, pokud dojde ke snížení faktoru spolehlivosti a struktura vstupuje jako referenční struktura pro další krok vyhledávání. Pokud nedojde k zlepšení, je náhodně vybrána nová referenční struktura. Není tedy použito Metropolisova kriterium. Toto vede ke zrychlení vyhledávání, ale také zvyšuje možnost nalezení pouze lokálního minima. Tato nevýhoda je odstraněna pomocí



Obrázek 3.15: Pravděpodobnost přijetí testované struktury jako nové referenční při $\Delta R > 0$ pro různé hodnoty kontrolního parametru T .

pravděpodobnostní funkce, na základě které jsou vybírány parametry struktury pro další krok (viz obr. 3.16). Je zřejmé že pro počáteční fázi vyhledávání, kdy je faktor spolehlivosti vysoký, je pravděpodobnost výběru velmi vzdálené struktury téměř stejná jako výběr blízké struktury. Algoritmus tedy funguje v „režimu globálního vyhledávání“. Pokud dojde k nalezení struktury s lepším faktorem spolehlivosti, zvyšuje se pravděpodobnost vybrání blízké struktury. Algoritmus funguje v „režimu lokálního vyhledávání“. Tato metoda vyhledávání je implementována v programovém balíku TensErLEED [11]. V každém kroku vyhledávání je testováno 25 různých struktur (25 různých vyhledávacích cest), což dále snižuje možnost nalezení pouze lokálního a ne globálního minima faktoru spolehlivosti. Vyhledávání je zastaveno, když cca 20 procent vyhledávacích cest dosáhne stejného minima faktoru spolehlivosti, které již nelze vylepšit.



Obrázek 3.16: Pravděpodobnostní funkce pro výběr nového bodu v parametrovém prostoru. Symbol čtverce označuje funkci pro faktor spolehlivosti testované struktury $R_p = 0,75$, symbol kolečka pro $R_p = 0,25$. Převzato z [38].

Kapitola 4

Experiment

Ačkoli je v současné době díky moderním přístrojům a perfektnímu zvládnutí přípravy ultravysokého vakua (UHV) provedení LEED experimentu nejjednodušší částí krystalografické analýzy pomocí této metody, stále platí, že kvalitně připravený krystal a zvládnutá technika získávání experimentálních $I(V)$ křivek je podmínkou přesného určení jakékoliv povrchové struktury. Tato kapitola shrnuje jak základní a všeobecně známé techniky používané v oboru studia povrchů, tak problémy specifické pro LEED a popis programových balíčků používaných pro výpočty.

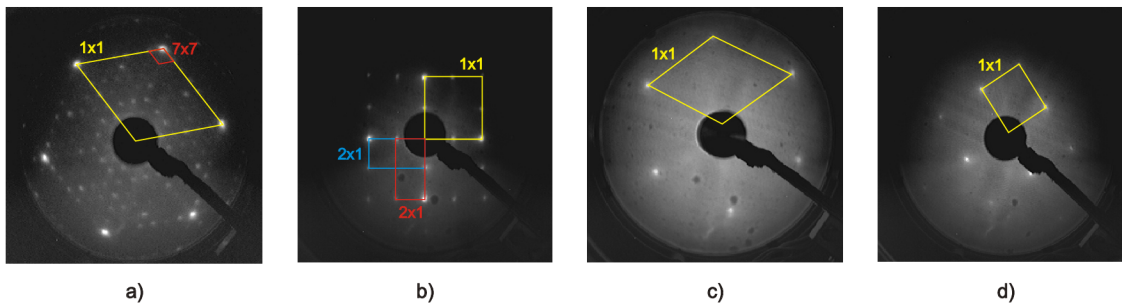
4.1 Příprava vzorku

Zkoumaný vzorek je před vložením do UHV aparatury vystaven atmosférickým podmínkám a jeho povrch je znečištěn adsorbovanými molekulami, většími prachovými částicemi a případně amorfními oxidy a jinými sloučeninami. Před vlastním experimentem je nutné vzorek těchto nečistot zbavit a připravit atomárně čistý povrch vhodný ke zkoumání, nebo přípravě dalších povrchů. Kromě možnosti připravit atomárně čistý povrch rozštípnutím krystalu v UHV aparatuře existuje několik různých metod pro čištění vzorku uvnitř i vně aparatury. Pro ověření kvality připraveného povrchu se používají metody LEED (struktura) a rentgenová fotoelektronová spektroskopie XPS a spektroskopie Augerových elektronů AES (chemické složení, množství nečistot).

Ohřev

Některé materiály mohou být čištěny pomocí přímého ohřevu vzorku (průchodem proudu, radiačně pomocí elektronového bombardu). Pro použití této metody je nutné, aby všechny nečistoty desorbovaly z povrchu při teplotách nižších než je teplota tání vzorku. Metoda je tedy velmi dobře použitelná například pro vzorky wolframu a křemíku. Nevýhodou metody je možnost migrace nečistot dovnitř vzorku nebo segregace na povrchu [8].

V případě krystalu křemíku probíhá příprava následujícím způsobem: nejprve je vzorek žíhán na teplotě 700 °C po dobu několika hodin, aby došlo k odstranění nečistot z povrchu. Poté prochází vzorek tzv. *flešováním* (z anglického *flashing*) pro odstranění nativního povrchového oxidu. Flešování je proces, při němž je vzorek velmi rychle zahřát na teplotu 1150 – 1250 °C. Na této teplotě je nutno setrvat po celkovou dobu 2 minuty [29]. Během flešování by neměl tlak v aparatuře přesáhnout 10^{-6} Pa, aby nedošlo k „zamlžení vzorku“, které indikuje zvrásnění povrchu [29]. Z toho důvodu se flešování provádí opakovaně v krátkých intervalech trvajících pouze několik sekund, mezi nimiž je vzorek ochlazen na teplotu 800 °C. Po dosažení dostatečně dlouhé doby flešování je vzorek ochlazen na pokojovou teplotu rychlostí, která by neměla přesáhnout $200 \text{ °C} \cdot \text{min}^{-1}$. Během ochlazování vzorku dochází k vytváření nových rovnovážných pozic atomů a vzniku povrchové rekonstrukce. V případě povrchu Si(111) se vytváří rekonstrukce (7×7) (obr. 4.1(a)), u povrchu Si(100) rekonstrukce (2×1) (obr. 4.1(b)).



Obrázek 4.1: Difrakční obrazce čtyř různých povrchových struktur křemíku: a) povrch Si(111)–(7×7) připravený flešováním, b) povrch Si(100)–(2×1) připravený flešováním, jsou zobrazeny obě domény rekonstrukce (2×1), c) povrch Si(111)–H připravený pomocí leptání v HF a d) povrch Si(100)–H připravený leptáním v HF.

Chemické čištění

Některé povrchy mohou být čištěny pomocí chemického leptání [8]. Tento druh přípravy čistého povrchu je velmi vhodný zejména z průmyslového hlediska: pro čištění povrchu není nutné utravné vysoké vakuum a proces je snadno kontrolovatelný. Příkladem toho způsobu je příprava čistých povrchů křemíku Si(111) a Si(100) [39, 40]. Křemík je obvykle leptaný sloučeninami na bázi kyseliny fluorovodíkové (roztoky HF, NH₄F) a kyseliny chlorovodíkové [39]. V laboratořích na ÚFI se používá leptání pomocí dvouprocentního roztoku HF v H₂O. Křemíkový vzorek je očištěn v proudu helia nebo dusíku pro odstranění makroskopických nečistot a následně na dvě minuty pomořen do roztoku HF. To vede k odstranění nečistot a vrstvičky nativního oxidu křemíku. Ihned po té je vložen do UHV aparatury. Takto připravené vzorky nevykazují žádnou povrchovou rekonstrukci (obr. 4.1(c, d)). Struktura povrchu odpovídá rozložení atomů křemíku v objemu substrátu a povrch je pasivován vodíkem (H-terminated surface).

Iontové odprašování a žihání

Nejobvyklejší metodou přípravy čistého povrchu je odprašení nečistot pomocí iontového svazku. Obvykle se používá svazek iontů inertních plynů (Ar⁺) o energii v rozsahu 0,5 – 5,0 keV s typickým proudem v řádu μ A. V průběhu odprašování však dochází k amorfizaci povrchu vzorku. Proto je vždy po odprašování vzorek žihán pro obnovení uspořádané struktury povrchu a odstranění případných atomů z iontového svazku zabudovaných do povrchu. Pro dosažení dostatečně čistého povrchu se procedura odprašování–žihání několikrát opakuje.

4.2 Nastavení nulového úhlu dopadu elektronového svazku

Pro případ kolmého dopadu elektronů je difrakční obrazec lineárním zobrazením reciproké mřížky. Pro kolmý dopad jsou tedy velmi zjednodušeny podmínky pro výpočet teoretických $I(V)$ křivek. Je tedy zřejmé, že pro experimenty je velice výhodné mít nastavený nulový úhel dopadu.

Existuje několik metod pro nastavení nulového úhlu dopadu (např. [3, str. 34]):

- První metoda je založena na analýze poloh jednotlivých difrakčních stop (jejich vzájemných úhlů) pro libovolně nastavený úhel dopadu primárních elektronů. Pomocí této hodnoty lze s využitím programu navrženého M.A. van Hovem [3] zjistit přesný aktuální úhel dopadu elektronů. Ten lze již jednoduše změnit pomocí manipulátoru na nulový.

- Druhá metoda je založena na skutečnosti, že i malá výchylka úhlu dopadu od nuly způsobí velké změny v $I(V)$ křivkách symetricky ekvivalentních stop. Nejprve nastavíme nulový úhel dopadu odhadem. Následně provedeme několik měření $I(V)$ křivek, při nichž měníme úhel dopadu v rozsahu několika stupňů okolo námi předpokládaného nulového úhlu dopadu. $I(V)$ křivky symetricky ekvivalentních stop porovnáme pro každé měření pomocí faktoru spolehlivosti. Výsledné hodnoty faktorů spolehlivosti vyneseme do grafu v závislosti na úhlu dopadu. Hodnoty proložíme parabolou. Minimum paraboly ukazuje na nulový úhel dopadu.
- Třetí metoda je také založena na symetrii difrakčního obrazce. Pokud disponujeme programovým zařízením schopným měřit intenzitu několika různých difrakčních stop v reálném čase (např. EE 2000 – AIDA [101]), pak lze nulový úhel nastavit pomocí sledování intenzit symetricky ekvivalentních stop. Obecně se dá říct, že modifikujeme nastavení manipulátoru, dokud nedostaneme uspokojivou shodu intenzit symetricky ekvivalentních stop. Tuto shodu je dobré kontrolovat pro několik různých energií elektronů.

4.3 Nastavení a korekce vad CCD kamery

V dnešní době se u drtivé většiny experimentů k záznamu difrakčních obrazců používá CCD kamera připojená k PC. Speciální programy umožňují počítačové ovládání optiky LEED a synchronní záznam a ukládání difrakčních obrazců k pozdějšímu využití [101]. Pro správné snímání difrakčních obrazců v celém rozsahu zkoumaných energií je požadováno precizní nastavení kamery. Výstupem měření jsou získané $I(V)$ křivky (průběhy intenzit jednotlivých difrakčních stop). Z toho důvodu je nutné využít celý rozsah intenzit schopných zaznamenat pomocí CCD čipu. Před vlastním měřením se tedy provede pokusné měření při kterém se maximum intenzity difrakčních stop v celém průběhu energií nastaví tak, aby nedošlo k saturaci CCD čipu. Toto se provádí buď nastavením optiky LEED (proud elektronů, urychlovací napětí na stínítku) nebo pomocí CCD kamery (zisk, snímání více snímků). Jelikož je však v mnoha případech poměr maxima intenzit jednotlivých difrakčních stop velký (např. poměr stop substrátu a rekonstrukce), je vhodné provést několik měření s různými nastaveními tak, abychom byli schopni dostatečně kvalitně rekonstruovat všechny viditelné difrakční stopy. Tímto však ztrácíme informaci o přesném poměru intenzit různých difrakčních stop. Při použití Pendryho faktoru spolehlivosti (kapitola 3.5.3) v $I(V)$ analýze však nutnost znalosti absolutních intenzit odpadá.

CCD kamera nemá dokonalé parametry. I když na CCD čip nedopadá žádné světlo, je výstupní signál nenulový. Tento signál se nazývá *temný proud*. Obraz temného proud se nazývá *temné pole*. Korekce na temný proud se provádí tak, že od intenzity difrakčního obrazce odečteme intenzitu temného pole. Jednotlivé světlocitlivé prvky (pixely) CCD čipu nemají naprosto stejné parametry a optika kamery také není dokonalá. Snímáme-li kamerou homogenní bílou plochu, výsledný obraz nebude naprosto homogenní. Takto vzniklý obraz nazýváme *světlé pole*. Korekce na světlé pole je prováděna tak, že intenzitu difrakčního obrazce dělíme normalizovanou hodnotou světlého pole.

4.4 Korekce na experimentální podmínky

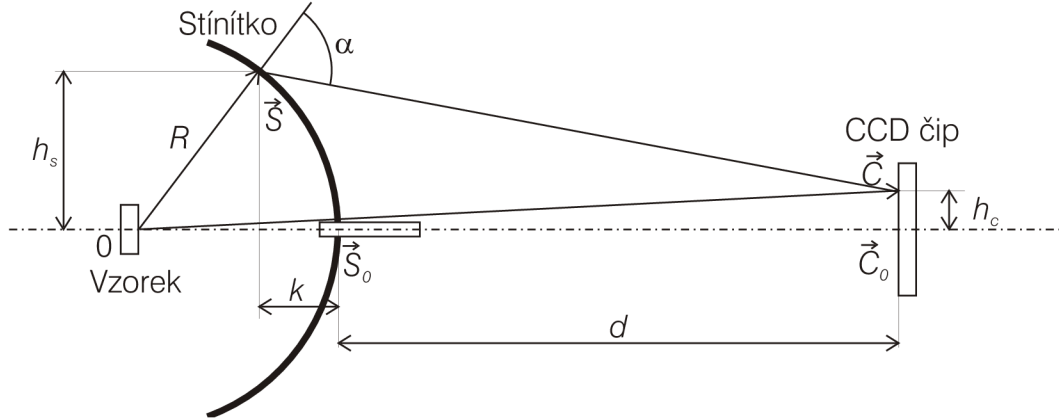
Se vzrůstající kinetickou energií dopadajících elektronů roste také proud primárních elektronů. Intenzita difrakčního obrazce je lineárně závislá na hodnotě proudu elektronů. Je tedy třeba provést korekci na proud elektronů. Tuto korekci provádíme tak, že intenzitu difrakční stopy dělíme hodnotou proudu elektronů pro danou energii elektronů.

Další korekcí je oprava na závislost emisivity na úhlu snímání α (Lambertův kosinový zákon) a korekce na závislost vzdálenosti difrakční stopy na stínítku od CCD čipu na energii

elektronů (obr. 4.2). Tato korekce se provádí, protože intenzita klesá se čtvercem vzdálenosti. Uvažujme tedy případ, kdy je osa kamery ztotožněna s osou stínítka a kamera je zaostřena na střed stínítka. Pak výsledný faktor, kterým musíme násobit intenzitu difrakční stopy, nabývá tvaru:

$$\frac{|\vec{C} - \vec{S}|^2}{|\vec{C}_0 - \vec{S}_0|^2} \cdot \frac{1}{\cos \alpha} = \frac{|\vec{C} - \vec{S}|^2}{|\vec{C}_0 - \vec{S}_0|^2} \cdot \frac{|\vec{C} - \vec{S}| \cdot |\vec{S}|}{(\vec{C} - \vec{S}) \cdot \vec{S}}, \quad (4.1)$$

kde \vec{S} je vektor popisující polohu difrakční stopy na stínítku, \vec{S}_0 je vektor popisující polohu středu stínítka, \vec{C} je vektor popisující polohu bodu na CCD čipu odpovídajícímu bodu v \vec{S} na stínítku a \vec{C}_0 je vektor popisující polohu bodu na CCD čipu odpovídajícímu bodu v \vec{S}_0 .



Obrázek 4.2: Korekce na úhel snímání α a vzdálenost od CCD čipu.

4.5 Domény – symetrie difrakčních obrazců

Krystalický povrch pevných látek vykazuje různé druhy symetrie. Translační symetrie povrchu samozřejmě umožňuje vznik dobře pozorovatelných difrakčních obrazců. Další symetrie jako rotační a zrcadlová symetrie ovlivňují intenzitu difrakčního obrazce [3]. Vznik těchto symetrií může být ovlivněn růstem vrstvy a přítomností (vznikem) rekonstrukce.

Pokud na krystalickém povrchu roste vrstva s periodicitou různou od periodicity substrátu dochází ke vzniku rekonstrukce. Vrstva začíná růst na mnoha nukleačních místech a není tudíž spojitá na celé ploše substrátu. Orientované vrstvy rostou s orientací danou tvarem atomární mřížky substrátu. Substrát má ale vlastní rotační a zrcadlové symetrie. Vrstva tedy může růst ve více orientacích daných symetrií substrátu – vznikají *domény*. Doména je vrstva rostlá v jedné orientaci, která dosáhla dostatečně velké plochy (rozměry ve stovkách Å, důležité dále). Domény mohou být stejně jako symetrie povrchu translační, rotační a zrcadlové.

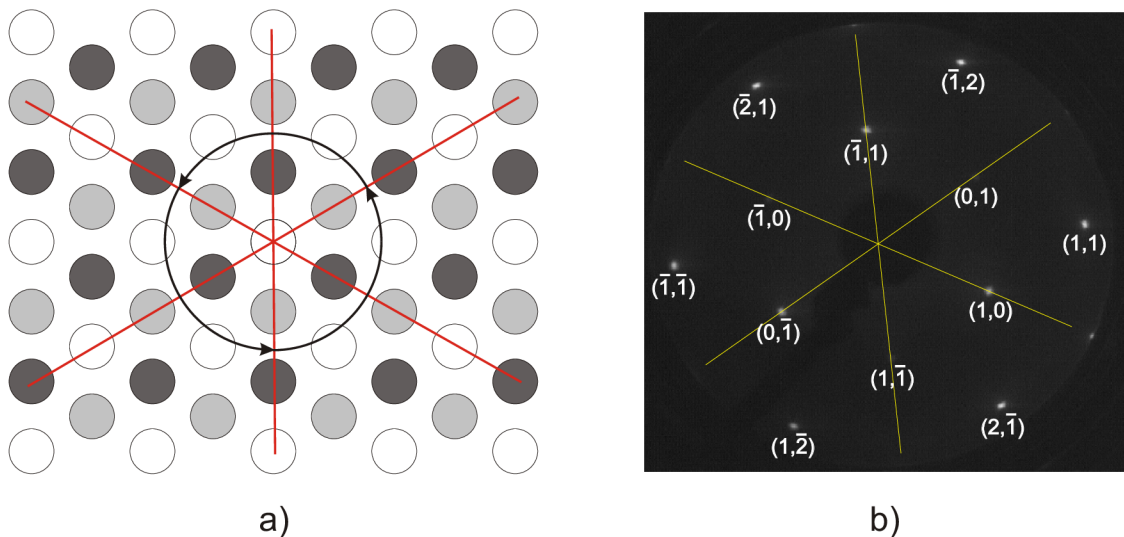
Je nutné si uvědomit, že průměr elektronového svazku optiky LEED je přibližně 1 mm a koherenční délka cca 150 Å. Proto všechny domény větší než koherenční délka vytvářejí vlastní difrakční obrazec, naopak menší domény způsobují chyby v difrakčních obrazcích jako oslabení nebo rozšíření neceločíselných stop (viz kapitola 5.2.4). Protože je svazkem ozářená plocha mnohem větší než koherenční délka, lze tedy předpokládat rovnoměrné zastoupení všech možných domén. Vznik rotačních a zrcadlových domén ovlivňuje tvar a intenzitu difrakčního obrazce. Může docházet k míšení stop z různých domén nebo vzniku několika sad difrakčních obrazců. Míšení domén je nutno vždy zahrnout do teoretických výpočtů pomocí sčítání intenzit míšených teoretických svazků. Vznik různých sad difrakčních obrazců v rámci jednoho pozorovaného obrazce má na svědomí větší složitost obrazce a složitější určení vlastní rekonstrukce.

Pro vizualizaci difrakčních obrazců různých struktur včetně zobrazení různých domén lze použít program LEEDpat vyvinutý K. Hermannem a M.A. van Hovem [110].

4.5.1 Příklady

Symetrie čistých povrchů

Samotné čisté povrchy vykazují rotační a zrcadlové symetrie. Typickým příkladem jsou (111) a (100) povrchy látek s krystalickou fcc mřížkou. Povrch fcc (111) vykazuje řazení atomárních vrstev ABCABC... (řadí se vždy tři různé vrstvy za sebou a celé řazení se opakuje). Při tomto řazení má povrch tři zrcadlové osy symetrie a je symetrický také při otočení o 120° (obr. 4.3(a)). Tato symetrie je zachována také v difrakčním obrazci struktury pro kolmý úhel dopadu elektronů. Při otočení obrazce o 120° tedy nedojde k žádné změně. Difrakční stopy s vzájemným úhlem 120° jsou symetricky ekvivalentní – tj. mají stejný průběh $I(V)$ křivek. Na obr. 4.3(b) je to zřejmé hlavně pro dvě sady symetricky ekvivalentních $I(V)$ křivek $((1,0),(\bar{1},1),(0,\bar{1}))$ a $((0,1),(\bar{1},0),(1,\bar{1}))$, kdy je jedna sada jasně viditelná, zatímco se druhá sada nachází v minimu $I(V)$ křivky. Při použití této symetrie lze výrazně zjednodušit výpočet teoretických $I(V)$ křivek, kdy stačí pro výpočet použít pouze neredukovatelnou část difrakčního obrazce, tedy v tomto případě jednu šestinu celého obrazce. Symetrie difrakčního obrazce lze využít také pro snížení nepřesností nastavení úhlu dopadu elektronů a šumů v odečítání intenzit experimentálních $I(V)$ křivek průměrováním symetricky ekvivalentních křivek.

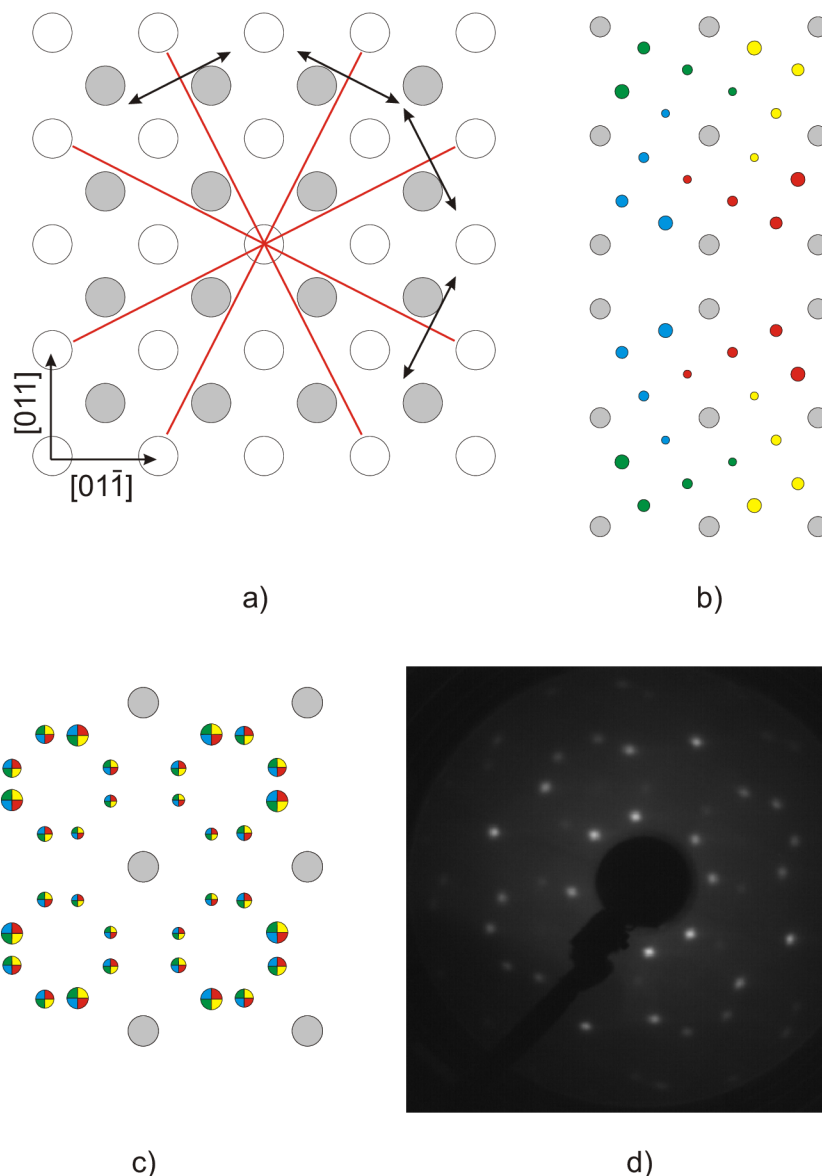


Obrázek 4.3: Symetrie povrchu a difrakčního obrazce fcc (111), a) Schématické zobrazení povrchu fcc (111). Atomy první vrstvy jsou označeny bíle, druhá vrstva světle šedě a třetí vrstva tmavě šedě, b) difrakční obrazec povrchu Pd(111) pro energii dopadajících elektronů 150 eV.

Povrch fcc (100) má řazení atomárních vrstev ABAB... a má šest os zrcadlové symetrie (obr. 4.4(a)), které zůstávají zachovány i pro difrakční obrazec. Stopy symetrické podle těchto zrcadlových os jsou symetricky ekvivalentní (obr. 4.4(b)). Je zřejmé, že neredukovatelná oblast nutná pro výpočet teoretických $I(V)$ křivek je v tomto případě jedna osmina celého obrazce.

Domény tvořené rostoucí vrstvou

Příkladem rekonstrukce tvořící mísící se stopy i různé koexistující sady difrakčních obrazců je v dalším textu studovaný povrch Pd(100)- $(\sqrt{5} \times \sqrt{5})R27^\circ-O$. Struktura $(\sqrt{5} \times \sqrt{5})R27^\circ$



Obrázek 4.5: a) Povrch fcc (100) se zobrazují možnými směry růstu struktury ($\sqrt{5} \times \sqrt{5}$)R27°, b) schématické zobrazení možných difrakčních obrazců vytvořených dvěma skupinami růstu struktury otočených o $\pm 27^\circ$ od rovin [011] a [01 $\bar{1}$]. Jednotlivé stopy rekonstrukce vytvářející mřížku se stopy mají vždy stejný průměr, barevně jsou odlišeny symetricky neekvivalentní stopy v rámci jedné domény, šedě jsou označeny celočíselné stopy substrátu, c) schématické zobrazení celkového difrakčního obrazce struktury ($\sqrt{5} \times \sqrt{5}$)R27° na povrchu fcc (100) se zobrazením mísení jednotlivých stop, d) reálný difrakční obrazec pro energii dopadajících elektronů 65 eV.

4.7 Programový balík TensErLEED

Programový balík *TensErLEED* (z The Erlangen Tensor LEED package) byl vyvinut V. Blumem a K. Heinzem na univerzitě v Erlangenu [11]. V současné době je to jeden z nejmodernějších a nejkomplexnějších balíků programů využívaných pro strukturní analýzu pomocí metody LEED. Součástí tohoto balíku je několik podprogramů sloužících pro různé části výpočtu teoretických $I(V)$ křivek a následného vyhledávání nejlepšího možného teoretického modelu (best-fit model). Součástí tohoto balíku nejsou programy pro výpočet fázových posuvů pro popis rozptylu elektronové vlny na atomovém potenciálu. Pro jejich výpočet lze použít

buď program A. Barbieriho a M.A. Van Hoveho [15] nebo novější program J. Rundgrena [16]. Rundgrenův program lze využít také pro výpočet energiově závislé reálné části krystalového potenciálu V_{0r} , kterou je schopný balík TensErLEED použít. TensErLEED je na rozdíl od ostatních programových balíků nejbližší tomu, co by se dalo nazvat „uživatelsky přívětivé prostředí“. Veškeré vstupy jsou zadávány pomocí dávkových souborů obsahujících popis vkládaných dat a není tedy nutné měnit vlastní části zdrojových kódů programu. Tyto dávkové soubory slouží také jako skriptovací soubory spouštěcí jednotlivé části výpočtu a vytvářejí vstupní a výstupní soubory a adresáře. Skripty jsou psány pro prostředí Unix. V prostředí Microsoft Windows je nutné pro správný chod programu použít prostředí Cygwin [108], které simuluje systém Unix/Linux pod Windows. Součástí průvodního článku [11] je také velice slušný popis všech částí balíku. Nevýhodou balíku je, stejně jako u mnoha dalších, fakt, že je z velké části založen na starých počítačových kódech jazyka FORTRAN 77 (sahajících do počátků sedmdesátých let minulého století) a s tím související nutnost zadávat hodnoty v přesném číselném formátu, složitost hledání chyb v zadání a neschopnost využít v plné míře současné výpočetní schopnosti počítačů (použití více procesorů). Vyhledávání struktury pomocí balíku TensErLEED probíhá v cyklech (obr. 4.6), v nichž je nejdříve pomocí standardní dynamické teorie proveden výpočet pro tzv. referenční strukturu, která je vytvořena uživatelem programu jako vhodný model struktury zkoumaného povrchu. Následně jsou pomocí Tensor LEED vypočítány změny difrakčních amplitud pro struktury blízké referenční a následně je provedeno vyhledávání best-fit modelu struktury. Pokud je výsledek vyhledávání dostatečně dobrý (dostatečně nízký faktor spolehlivosti) a pokud je best-fit struktura blízká referenční (minimální chyby provedené Tensor LEED aproximací), pak je vyhledávání zastaveno a struktura je přijata. Pokud ne, je výsledná best-fit struktura vzata jako referenční a cyklus se opakuje.

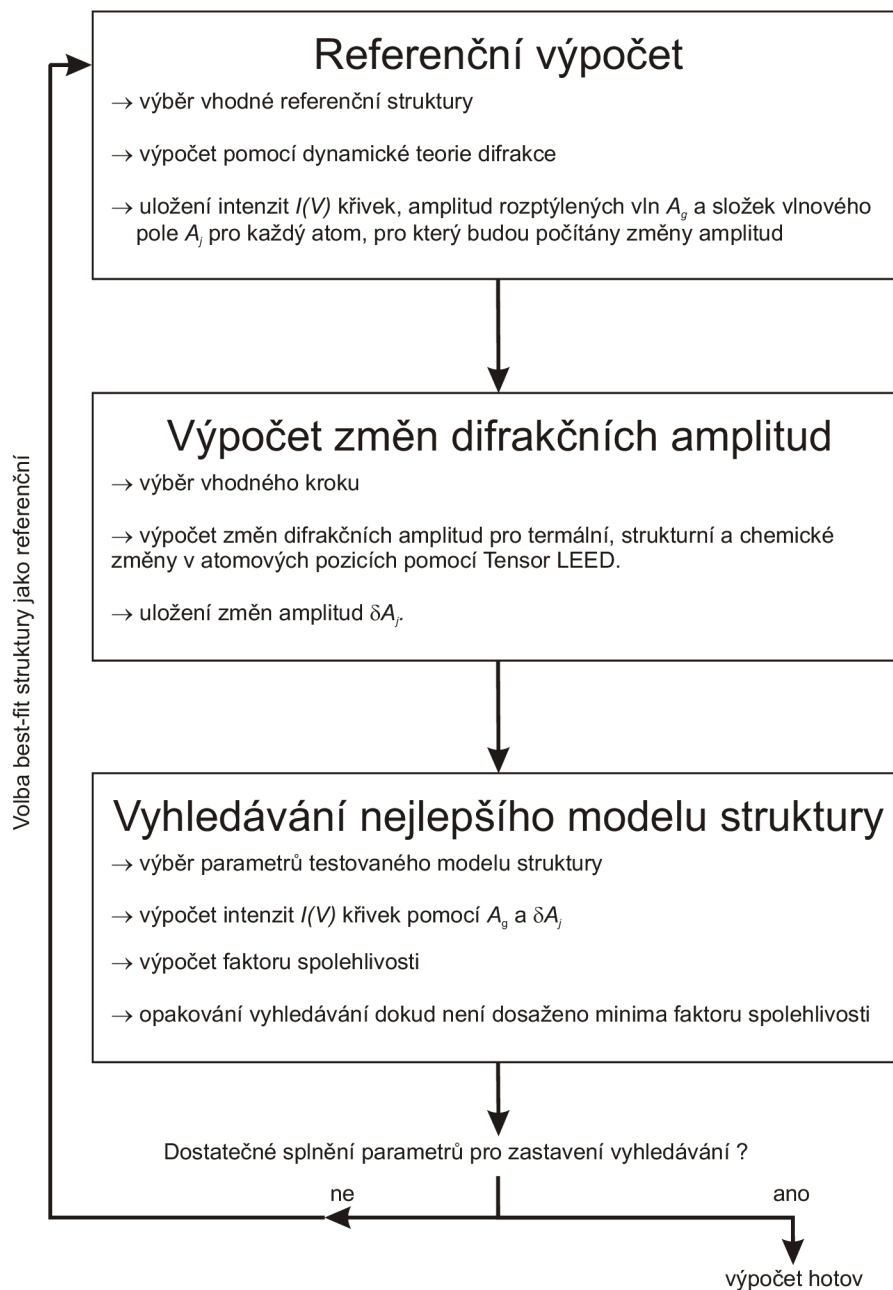
Jednotlivými částmi balíku TensErLEED jsou programy:

Beamgen.f

Program slouží k vytvoření seznamu všech možných difrakčních stop, které se objevují pro danou rekonstrukci povrchu a rozsah energií, pro které je prováděn výpočet teoretických $I(V)$ křivek. Tento seznam dále používají programy Ref-calc.f a Delta.f. Vstupní soubor obsahuje, kromě spouštěcího skriptu, informace o směrech a velikostech translačních vektorů primitivní povrchové buňky substrátu, informaci o poměru velikostí vektorů rekonstrukce a substrátu (v maticovém zápise) a maximální energii dopadajících elektronů použité při výpočtu.

Ref-calc.f

Program slouží pro vlastní plně dynamický výpočet referenční struktury. Program je z části postaven na původních kódech M.A. van Hoveho a S.Y. Tonga [9]. Vstupní soubor obsahuje nutné informace o výpočtu: počet požitých fázových posuvů, charakter rekonstrukce, informace o difrakčních stopách, pro které je proveden výpočet, rozsah energií a model povrchu. Model povrchu je vytvořen postupným způsobem, kdy je nejdříve nutné popsat všechny různé atomární pozice ve výpočtu. Každé atomární pozici je přiřazena sada fázových posuvů (pro daný prvek) a vibrační amplituda. Výpočet lze provést také pro slitinu, kde mohou jednu atomární pozici obsadit různé prvky. Pak je pozici přiřazeno několik sad fázových posuvů a vibračních amplitud s informací o předpokládané koncentraci jednotlivých prvků. Tento způsob zápisu je nutné použít také při výpočtech obsahujících více různých prvků. Pak je pozice popsána pomocí stejného počtu sad jako počtu fázových posuvů s tím, že je jednomu prvku přiřazena stoprocentní koncentrace. Dále jsou různé typy atomů složeny do atomárních vrstev. Pokud vrstva obsahuje v bázi více atomů, je nutné tyto atomy rozdělit do podvrstev, kde každá podvrstva obsahuje informaci o typu požití atomární pozice a bázovém vektoru pozice. Jelikož je program schopný používat pouze jednu primitivní dvourozměrnou mřížku, je nutné pomocí mřížky rekonstrukce popsat také mřížku substrátu. Proto jsou v případě



Obrázek 4.6: Schéma vyhledávání nejlepší struktury pomocí balíku TensErLEED.

přítomnosti rekonstrukce vrstvy vždy popsány pomocí několika podvrstev. Pro složení vrstev do modelu celého povrchu je použita metoda zdvojování vrstev. Nejprve je vytvořen pomocí zdvojování dvou vrstev model substrátu: jsou zadány dvě opakující se vrstvy (nemusejí být stejné) a mezivrstevné vektory nimi a dále mezi dvěma takto vytvořenými dvouvrstvami. Pro vzdálenost mezi vrstvami (kolmou na povrch) je nutné použít vzdálenost mezi dvěma nejbližšími atomy vrstev. Po vytvoření substrátu je dalším zdvojováním vrstev položeno na povrch několik vrstev, u kterých se předpokládá další optimalizace. I zde je vždy zadána informace o typu vrstvy a mezivrstevném vektoru. Na závěr jsou zadány hodnoty reálné (program umí použít jak statickou tak energiově závislou hodnotu) a imaginární části vnitřního krystalového potenciálu. Výstupem programu jsou průběhy intenzit $I(V)$ křivek zadaných difrakčních stop a také informace o amplitudě rozptýlených vln A_g a složkách vlnového pole $A_j(k_{\parallel})$ a $A_j(k_{\parallel} + \vec{g})$ dopadajících na jednotlivé atomy u kterých se uvažuje s následnou optimalizací. Tyto výstupy

slouží dále jak vstup do výpočtů změn difrakčních amplitud pomocí metody Tensor LEED.

Delta.f

Pomocí tohoto programu jsou vypočítány změny v amplitudách rozptýlených vln způsobených malými změnami v pozicích a vibračních amplitudách jednotlivých atomů modelu struktury povrchu. Program využívá pro výpočet metodu Tensor LEED a je založen na původních programech P.J. Rouse a J.B. Pendryho [41, 42]. Program obsahuje obdobné informace o modelu povrchu a vlastnostech výpočtu jako program Ref-calc.f. Pro výpočet odchylek je nutné zadat hodnoty, o které se má referenční struktura změnit. Pro změny geometrie se obvykle používá 21 kroků, přičemž 11tý krok (symetricky ve středu) je roven nulové výchylce a tedy odpovídá referenční struktuře. Ostatní kroky představují výchylky atomu do různých směrů. Velikost vlastní výchylky by v souladu s teorií tensor LEED neměla přesáhnout 0,4 Å, aby nedošlo k velké aproximativní chybě [21]. Dále je obdobně proveden výpočet pro změny termálních vibračních amplitud atomů. Tyto výpočty jsou provedeny pro každý atom, jehož vlastnosti chceme optimalizovat a pro každý typ atomu na jedné atomární pozici v případě výpočtu slitiny. Výstupem programu jsou soubory s uloženými informacemi o změnách difrakčních amplitud.

Search.f

Program Search.f slouží k vlastnímu vyhledávání modelu struktury s nejlepší shodou s experimentálními $I(V)$ křivkami (best-fit model). Používá vyhledávací algoritmus založený na upravené metodě simulovaného ohřevu podle M. Kottckeho a K. Heinze [38]. Důležitými vstupy programu jsou informace o rozsahu energií jednotlivých svazků, počtu různých volných parametrů struktury, použití různých faktorů spolehlivosti a svázání různých parametrů tak, aby se měnily podle požadavků výpočtu (např. stejné vibrační amplitudy v jedné vrstvě). Program je schopen také provést změnu koncentrace různých prvků na jedné atomární pozici ve slitinách. Výstupem programu jsou informace o nejlepších dosažených fitech s informacemi o průměrném faktoru spolehlivosti celočíselných a neceločíselných stop, celkovém průměrném faktoru spolehlivosti a jednotlivých parametrech výsledné struktury (index kroku z programu Delta.f).

Superpos.f

Program sloužící k výpočtu intenzity $I(V)$ křivek struktur se zahrnutím změn vypočítaných pomocí Tensor LEED. Data jsou získána z výstupu z programu Delta.f a vstupem jsou jednotlivé indexy změn geometrických a termálních vlastností různých atomárních pozic. Program lze použít pro výpočet výsledných $I(V)$ křivek získaných na základě vyhledávání struktury pomocí programu Search.f.

R-factor.f

Program pro výpočet faktoru spolehlivosti mezi jednotlivými stopami teoretických a experimentálních $I(V)$ křivek. Program je schopen vypočítat většinu známých faktorů spolehlivosti.

NormIt.f

Program, který převádí výstupní data o $I(V)$ křivkách z programů Ref-calc.f a Superpos.f do podoby, ve které jsou dobře zpracovatelné tabulkovými procesory (Microsoft Excel, Open Office Calc, Microcal Origin). Program obsahuje také možnost jednotlivé stopy normovat na jednotnou velikost maxima intenzity.

4.7.1 Další používané programové balíky

Dalšími použitelnými programy jsou původní kódy publikované v monografiích J.B. Pendryho [4] a M.A. van Hoveho [9]. M.A. van Hove tyto programy dále vyvíjel a výsledkem je několik programových balíčků optimalizovaných pro různé typy povrchů: balíček SATLEED (Symmetrized Automated Tensor LEED package), který je použitelný pro většinu struktur; balíček MSATLEED (Multi-Termination Symmetrized Automated Tensor LEED package), který je určen pro případy několika koexistujících rekonstrukcí povrchu; balíček ATLMLEED (Non-Symmetrized Automated Tensor LEED package) pro měření na několika úhlech dopadu elektronů a balíček SATCLEED (SATLEED – Complex Structures package) pro výpočet velmi složitých struktur (např. povrch $\text{Si}(111)-(7\times 7)$). Všechny balíčky jsou k dispozici ke stažení na internetu [109]. Dalším použitelným programovým balíčkem je původní program využívající Tensor LEED od P.J. Rouse a J.B. Pendryho [41, 42]. Mezi další balíčky patří programy J. Rundgrena a A. Salwena ACKELEED [43] a ACKGLEED [44] a program CavLEED vzniklý ve skupině J.B. Pendryho [45]. Pro potřeby výpočtů intenzit difúzního LEED lze použít program D.K. Saldina a J.B. Pendryho DLEED [46]. Pro výpočty fázových posuvů jsou používány programy A. Barbieriho a M.A. van Hoveho [15] a J. Rundgrena [16].

Kapitola 5

Povrchové struktury palladia

Povrch palladia byl v posledních letech intenzivně studován pro jeho využití při katalytických procesech. Palladium je možné využít například při katalytické oxidaci CO a metanu a při katalytické redukcí NO [74]. K hlubšímu pochopení těchto procesů je nezbytně nutné znát atomární strukturu povrchů účastnících se a vznikajících během uvedených reakcí.

5.1 Oxidace povrchu Pd(100)

Jak již bylo uvedeno, palladium může sloužit jako katalyzátor při katalytické oxidaci CO a metanu. Jak čistý, tak oxidovaný povrch hraje důležitou roli. Například Hendriksen et al. [51] zjistili, že oxidovaný povrch je mnohem účinnější pro oxidaci CO na CO₂. V případě katalytické oxidace metanu existuje neshoda v tom, který stav je více aktivní [52, 53], jelikož povrch Pd může během katalytického procesu jednoduše přecházet mezi Pd \leftrightarrow PdO stavy [54]. Nicméně Lyubovsky et al. [52] ukázali, že čistý povrch Pd může být katalyticky více aktivní a to hlavně při vyšších teplotách. Tato zjištění vedou k nutnosti znát strukturu jak čistého, tak i oxidovaného povrchu palladia.

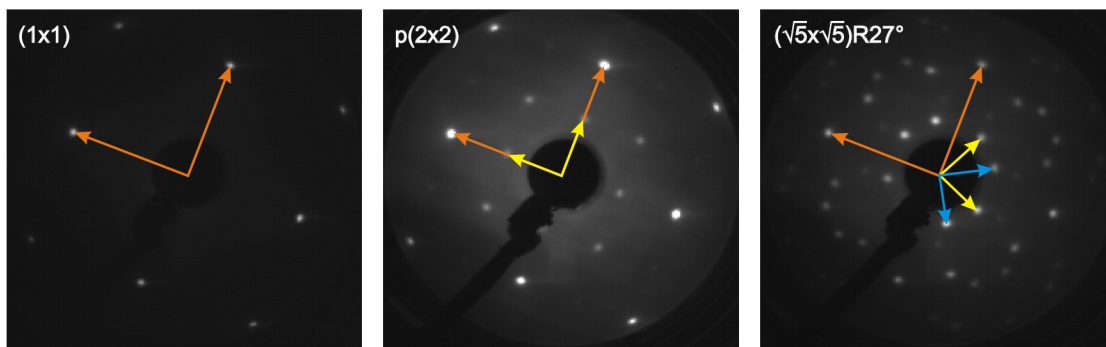
Jestliže je povrch Pd(100) v UHV prostředí za zvýšených teplot vystaven působení O₂, lze pozorovat čtyři různé rekonstrukce pro pokrytí nižší než 1 MV (c(2 \times 2), p(2 \times 2), p(5 \times 5) a ($\sqrt{5} \times \sqrt{5}$)R27°) [55]. První dvě struktury jsou tvořeny atomy kyslíku adsorbovanými na povrchu Pd(100) pro pokrytí 0,25 MV a 0,5 MV. Zbylé dvě struktury jsou tvořeny povrchovými oxidy PdO s pokrytím 0,64 resp. 0,8 MV.

V této kapitole jsou prezentovány výsledky strukturní analýzy povrchu Pd(100), Pd(100)–p(2 \times 2)–O a Pd(100)–($\sqrt{5} \times \sqrt{5}$)R27°–O. Struktury c(2 \times 2) a p(5 \times 5) nebyly během měření pozorovány. První dvě jmenované struktury byly již v minulosti zkoumány metodou LEED a zde prezentované výsledky potvrzují předchozí měření. Model struktury ($\sqrt{5} \times \sqrt{5}$)R27° prošel v minulosti několika změnami a současný model nebyl dosud potvrzen pomocí kvantitativní $I(V)$ analýzy.

Měření byla prováděna na Ústavu všeobecné fyziky (Institut für Allgemeine Physik) na Technické univerzitě ve Vídni ve skupině prof. Vargy. Pro experimenty byla použita UHV komora sloužící pro experimenty LEED a SMOKE (povrchový magnetooptický Kerrův jev). Komora je čerpána dvojicí turbomolekulárních pump. Základní tlak během měření byl 2 · 10⁻¹⁰ Torr. Experimenty byly prováděny na komerčním zařízení ErLEED s řídicí jednotkou ErLEED digital 1000 vyrobeném společností Specs GmbH.

5.1.1 Pd(100)

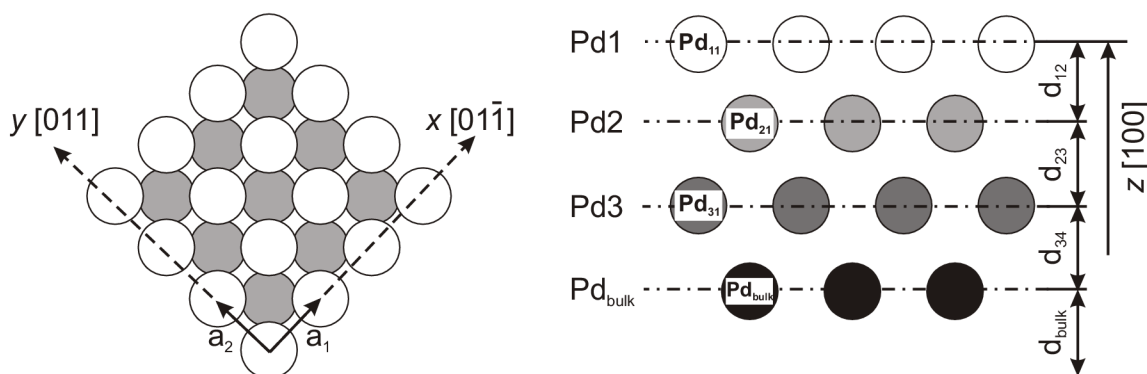
Před vlastní oxidací povrchu Pd(100) bylo nutno připravit čistý povrch palladia vhodný k oxidaci. V rámci přípravy na výpočty modelových struktur oxidovaných povrchů byl proveden také kontrolní výpočet struktury povrchu čistého Pd(100), jehož výsledky pomohly s přípravou složitějších modelů.



Obrázek 5.1: Difrakční obrazce pro 3 různé struktury na povrchu Pd(100) s vyznačením primitivních translačních vektorů reciproké mřížky pro substrát (oranžová) a rekonstrukci (žlutá a modrá): čistý povrch Pd(100) vlevo, struktura Pd(100)-p(2×2)-O uprostřed a struktura Pd(100)-($\sqrt{5} \times \sqrt{5}$)R27-O vpravo. Energie elektronů $E=66$ eV.

Substrátem pro měření byl monokrystal palladia Pd(100). Krystal byl čištěn pomocí několika cyklů odprašování ionty Ar^+ (500 eV, $1,3 \mu\text{A}$, 30 min) a následného žíhání pomocí elektronového bombardu (900 K, 30 min). Čistota povrchu byla kontrolována pomocí metody AES [2]. Po dokončení čištění nebylo v AES spektrech patrné žádné znečištění obvyklými prvky (C, O) a na difrakčním stínítku byl viditelný pouze jasný difrakční obrazec pro povrchovou atomární rovinu (100) – viz obr. 5.1 (vlevo).

$I(V)$ měření byla prováděna pro nulový úhel dopadu (vzhledem k normále povrchu). Pomocí CCD kamery byly nasnímány a uloženy difrakční obrazce pro energie 40 – 400 eV s krokem 2 eV. Z těchto dat byla následně získána sada dvaceti čtyř různých $I(V)$ křivek. $I(V)$ křivky byly vyhlazeny a korigovány na proud primárních elektronů. Symetricky ekvivalentní křivky byly zprůměrovány a výsledný datový soubor obsahoval 6 symetricky neekvivalentních $I(V)$ křivek s celkovým rozsahem energie 1140 eV.

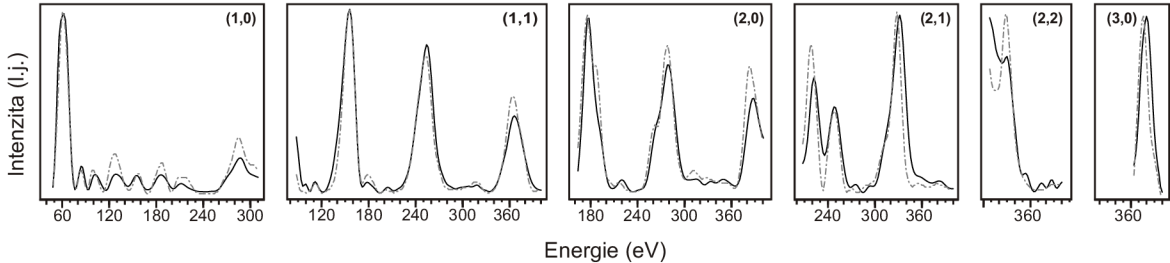


Obrázek 5.2: Výsledný model povrchu Pd(100) založený na výsledcích LEED $I(V)$ kvantitativní analýzy.

Vzhledem k faktu, že se jedná o nerekonstruovaný povrch, a lze tedy předpokládat pouze relaxace svrchních atomárních vrstev, byly jako vstup do dynamického výpočtu použity objemové atomární souřadnice (palladium má fcc mřížku s mřížkovým parametrem $3,891 \text{ \AA}$, primitivní translační vektory roviny (100) jsou $\vec{a}_1 = (2, 751; 0, 000) \text{ \AA}$, $\vec{a}_2 = (0, 000; 2, 751) \text{ \AA}$ [111]. Pro určení vibračních amplitud atomů v objemu byl použit vztah [3]:

$$A_{vib} = \frac{1}{\Theta_D} \sqrt{\frac{432,6 \cdot T_{vzorek}(K)}{m_{rel}(amu)}}, \quad (5.1)$$

kde Θ_D je Debyeova teplota a m_{rel} relativní atomová hmotnost. Vibrační amplituda atomů v krystalu byla pro Debyeovu teplotu $\Theta_D = 274$ K nastavena na $0,126$ Å [3]. Vibrační amplitudy atomů v první a druhé rovině byly nastaveny na hodnoty $0,16$ Å (resp. $0,14$ Å), neboť se předpokládala větší vibrační amplituda povrchových vrstev. Vnitřní krystalový potenciál byl nastaven na hodnotu $V_0 = -(10 + 5i)$ eV. Imaginární část potenciálu byla během celého výpočtu fixována, reálná část byla během vyhledávání struktury měněna v rozsahu ± 5 eV. Pro výpočet atomárních potenciálů byly použity fázové posuvy ($l_{max} = 10$) vypočítané na základě krystalových parametrů Pd a O pomocí programu vytvořeného M. A. Van Hovem [15].



Obrázek 5.3: Srovnání naměřených (plná černá) a vypočítaných (čerchovaná šedá) $I(V)$ křivek pro best-fit model povrchu Pd(100) ($R_p = 0,167$).

Během vyhledávání best-fit modelu byly relaxovány z -ové pozice atomů prvních tří atomárních rovin v rozsahu $\pm 0,2$ Å společně s vibračními amplitudami těchto atomů. Souřadnice atomů v rámci atomárních rovin zůstaly během výpočtu fixovány na svých objemových hodnotách. To znamená, že výpočet obsahoval 6 nezávislých parametrů (3 strukturální a 3 nestrukturální) a na jeden parametr tedy připadá rozsah 190 eV z datového souboru, což je z hlediska kvantitativní analýzy pomocí LEED více než dostačující.

atom	x (Å)	y (Å)	Δz (Å)	A_{vib} (Å)
Pd ₁₁	0,000	0,000	0,000	0,185
d ₁₂	1,376	1,376	1,970	
Pd ₂₁	0,000	0,000	0,000	0,130
d ₂₃	1,376	1,376	1,935	
Pd ₃₁	0,000	0,000	0,000	0,105
d ₃₄	1,376	1,376	1,950	
Pd _{bulk}	0,000	0,000	0,000	0,105
d _{bulk}	1,376	1,376	1,944	

Tabulka 5.1: Optimalizované parametry povrchu Pd(100) s primitivními translačními vektory $\vec{a}_1 = (2,751; 0,000)$ Å, $\vec{a}_2 = (0,000; 2,751)$ Å. Společně s meziovinovou vzdáleností d_{xx} jsou uvedeny také x a y složky meziovinového translačního vektoru.

Výsledný model povrchu Pd(100) (obr. 5.2) vykazuje oscilující relaxaci meziovinových vzdáleností s klesající amplitudou odchylky. Oscilace má charakter opakující se expanze-kompresie meziovinové vzdálenosti směrem do substrátu. Mezi první a druhou atomární rovinou byla zjištěna relaxace $+1,03$ %, mezi druhou a třetí $-0,51$ % a třetí a čtvrtou $+0,26$ % (viz tab. 5.1). Je zřejmé, že změna meziovinové vzdálenosti má klesající tendenci. Změna meziovinové vzdálenosti mezi čtvrtou a pátou rovinou by byla $\sim 0,1$ %, tedy přibližně $0,002$ Å,

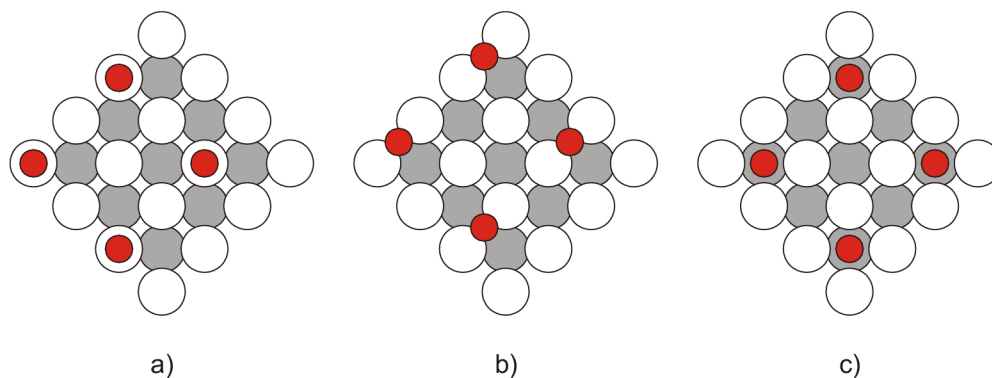
což je hodnota na hranici zachytitelnosti pomocí kvantitativní $I(V)$ analýzy. Velikost této vzdálenosti je již tedy brána jako objemový parametr. Obdobnou změnu mezirovinných vzdáleností pozorovali také J. Quinn et al. [70]. Výsledný fit $I(V)$ křivek (minimum průměrného faktoru spolehlivosti $R_p = 0,167$) také vykazuje energiový posuv mezi teoretickými a experimentálními $I(V)$ křivkami o 2,1 eV. To znamená, že původně nastavená hodnota reálné části vnitřního potenciálu $V_{0r} = -10$ eV musí být zpřesněna o tuto hodnotu na výsledný $V_{0r} = -7,9$ eV. Tato hodnota společně s výslednými vibračními amplitudami atomů Pd ze svrchních vrstev (tab. 5.1) může být použita pro zjednodušení následujících výpočtů modelů povrchu Pd(100) vystavenému působení O_2 .

5.1.2 Pd(100)–p(2×2)–O

Povrch Pd(100)–p(2x2)–O byl připraven oxidací čistého povrchu Pd(100) v UHV podmínkách. Krystal byl vystaven O_2 po dobu 30 s za tlaku $5 \cdot 10^{-7}$ Torr a zvýšené teploty 565 K. Po ochlazení na pokojovou teplotu byl na difrakčním stínítku viditelný jasný difrakční obrazec roviny (100) s rekonstrukcí p(2x2) (viz obr. 5.1 uprostřed). Pro nulový úhel dopadu a energie 20–350 eV (krok 2 eV) bylo získáno celkem 12 $I(V)$ křivek (4 celočíselné a 8 neceločíselných) které byly vyhlazeny a korigovány na proud primárních elektronů. Celkový energiový rozsah takto získaného datového souboru činí 2040 eV.

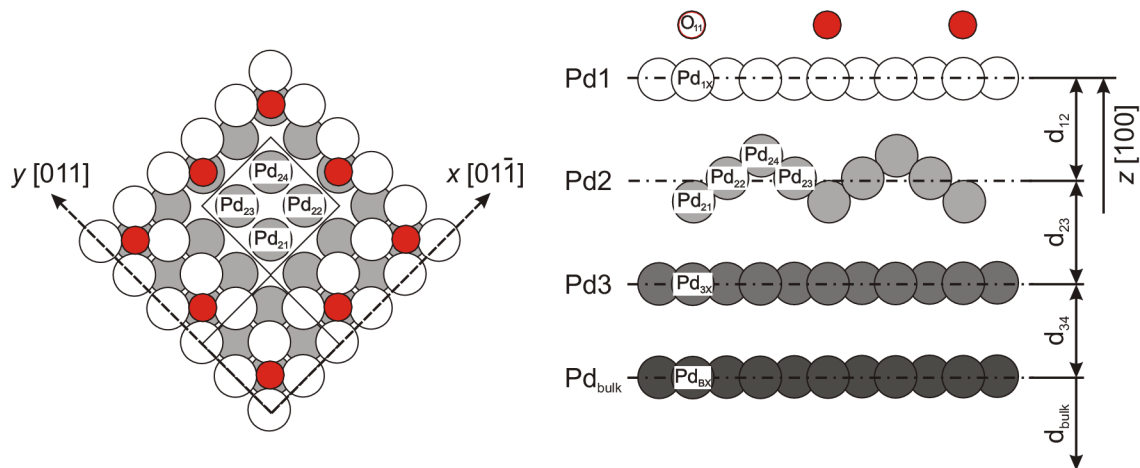
Předchozí měření a teoretické výpočty ukazovaly, že povrchová struktura Pd(100)–p(2×2)–O je tvořená atomy kyslíku adsorbovanými na povrch Pd(100). Kyslík může na tento povrch adsorbovat ve třech možných místech:

- „on-top“ – kyslík je přesně nad atomem svrchní roviny (obr. 5.4(a)),
- „bridge“ – kyslík leží na spojnici mezi dvěma atomy svrchní roviny (obr. 5.4(b)),
- „hollow“ – kyslík leží mezi čtyřmi atomy svrchní roviny (obr. 5.4(c)).



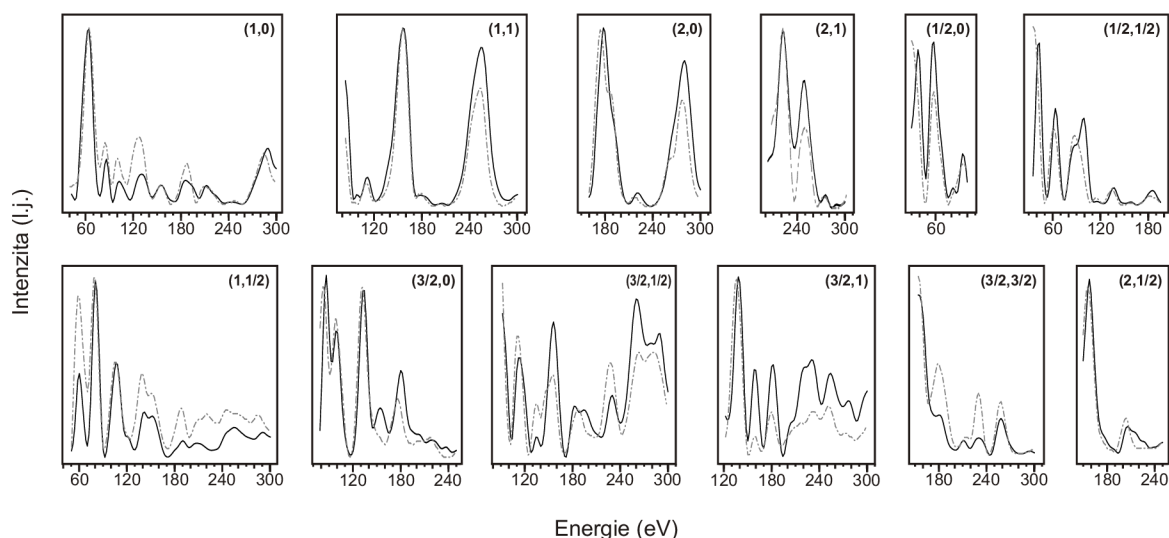
Obrázek 5.4: Možné adsorpční pozice kyslíku (červeně) tvořícího rekonstrukci p(2x2) na povrchu Pd(100): a) kyslík leží v pozici on-top, b) kyslík v pozici bridge, c) kyslík v pozici hollow.

Pro určení vertikální pozice atomu O byla použita hodnota 2,02 Å z délky Pd–O vazby v objemovém oxidu PdO [56], která odpovídá délce kovalentní vazby Pd–O. Pro jednotlivé možné případy to znamená umístit atom O ve vzdálenosti 2,02 Å pro pozici on-top, 1,48 Å pro bridge a 0,55 Å pro hollow nad svrchní atomární rovinu povrchu Pd(100). Atomární roviny palladia byly vytvořeny vždy z 4 atomů Pd obsažených v 2×2 buňce s použitím objemových atomárních souřadnic. Jako vstupní hodnoty nestrukturních parametrů (vibrační amplitudy Pd atomů a vnitřní krystalový potenciál) byly použity optimalizované hodnoty pro povrch Pd(100).



Obrázek 5.5: Výsledný model povrchu Pd(100)-p(2×2)-O založený na výsledcích LEED $I(V)$ kvantitativní analýzy.

Pro všechny tři možné modely byl zpracován jeden výpočetní cyklus (výpočet referenční struktury, výpočet odchylek pomocí Tensor LEED a vyhledávání best-fit struktury), kdy byla povolena relaxace atomární roviny O a prvních tří atomárních rovin Pd v rozsahu $\pm 0,2 \text{ \AA}$ (pouze ve směru kolmém na povrch). Byly dosaženy hodnoty minima průměrného faktoru spolehlivosti $R_p = 0,615$ pro atom O v pozici on-top, $R_p = 0,585$ v pozici bridge a $R_p = 0,273$ v pozici hollow. Z tohoto výsledku je zřejmé, že nejvhodnější pozice je hollow, proto bylo následné vyhledávání nejlepšího modelu soustředěno pouze na tuto možnost.



Obrázek 5.6: Srovnání naměřených (plná černá) a vypočítaných (čerchovaná šedá) $I(V)$ křivek pro best-fit model povrchu Pd(100)-p(2×2)-O ($R_p = 0,204$).

V daném modelu byly pomocí tensorové $I(V)$ analýzy optimalizovány vertikální pozice atomů v rovinách Pd1, Pd2 a Pd3. Horizontální pozice atomů Pd byly fixovány na objemových hodnotách. Jako horizontální pozice O atomu byla použita přesná hodnota hollow pozice (společné těžiště atomů Pd_{1x} roviny Pd1). Společně s pozicemi atomů byly optimalizovány také jejich vibrační amplitudy. Pro atomy jednoho prvku a roviny byla vždy dána jedna vibrační amplituda.

Po několika výpočetních cyklech bylo možné vypořadovat skupinové chování některých

atom	$x(\text{Å})$	$y(\text{Å})$	$\Delta z(\text{Å})$	$A_{\text{vib}}(\text{Å})$
O ₁₁	1,376	1,376	0,855	0,220
Pd ₁₁	0,000	0,000	0,000	0,200
Pd ₁₂	2,751	0,000	0,000	
Pd ₁₃	0,000	2,751	0,000	
Pd ₁₄	2,751	2,751	0,000	
d ₁₂	1,376	1,376	1,985	
Pd ₂₁	0,000	0,000	-0,060	0,140
Pd ₂₂	2,751	0,000	-0,005	
Pd ₂₃	0,000	2,751	-0,005	
Pd ₂₄	2,751	2,751	0,070	
d ₂₃	1,376	1,376	1,940	
Pd ₃₁	0,000	0,000	0,000	0,130
Pd ₃₂	2,751	0,000	0,000	
Pd ₃₃	0,000	2,751	0,000	
Pd ₃₄	2,751	2,751	0,000	
d ₃₄	1,376	1,376	1,935	
Pd _{B1}	0,000	0,000	0,000	0,128
Pd _{B2}	2,751	0,000	0,000	
Pd _{B3}	0,000	2,751	0,000	
Pd _{B4}	2,751	2,751	0,000	
d _{bulk}	1,376	1,376	1,944	

Tabulka 5.2: Optimalizované parametry povrchu Pd(100)-p(2×2)-O s primitivními translačními vektory $\vec{a}_1 = (5, 502; 0, 000)$ Å, $\vec{a}_2 = (0, 000; 5, 502)$ Å. Společně s mezirovinnou vzdáleností d_{xx} jsou uvedeny také x a y složky mezirovinného translačního vektoru. Velikosti mezirovinných vzdáleností jsou brány jako vzdálenosti těžiště jednotlivých rovin. Vertikální pozice atomů jsou brány vůči těžišti roviny s pouze atomy Pd brány v úvahu.

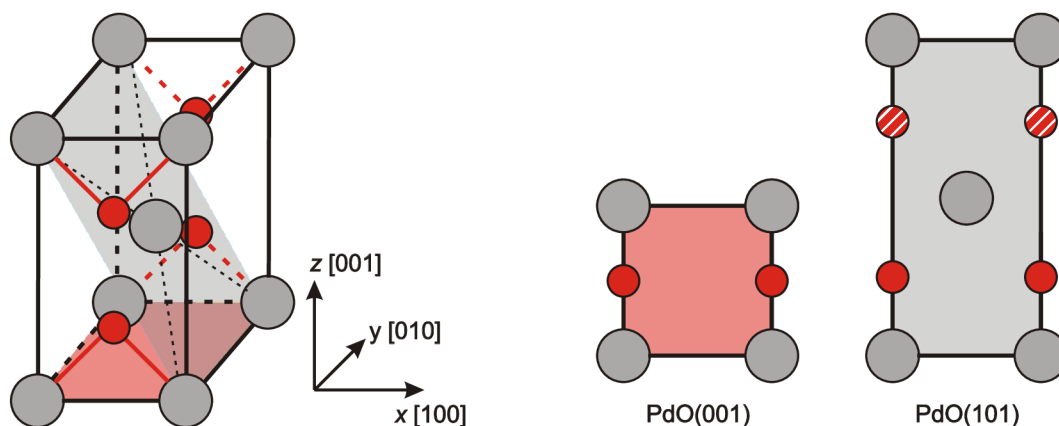
atomů. Pd atomy roviny Pd1 a Pd3 vykazovaly stejné změny vertikálních pozic. Toto odpovídá jejich symetrické pozici vůči atomu O₁₁, jakákoliv změna by způsobila porušení symetrie. V rovině Pd2 se vytvořily tři skupiny Pd atomů, které také odpovídají symetrickým pozicím atomů Pd2 roviny vůči atomu O₁₁. Proto byly Pd atomy vrstev Pd1 a Pd3 svázány pro stejný vertikální pohyb v rámci roviny. V rovině Pd2 byly svázány stejným způsobem atomy Pd₂₂ a Pd₂₃ (obr. 5.5). Atomy Pd₂₁ a Pd₂₄ byly nadále samostatné. Závěrečné výpočetní cykly byly již počítány s tímto zjednodušením. Takto zadaný model obsahuje 6 nezávislých strukturních a 4 nezávislé nestrukturní parametry. Na jeden nezávislý parametr tedy připadá rozsah cca 200 eV z experimentálního datového souboru. To je opět jako u struktury Pd(100) více než postačující ke spolehlivému nalezení globálního minima faktoru spolehlivosti.

Výsledný model (obr. 5.5, tab. 5.2) ukazuje, že vzdálenost atomu O₁₁ od roviny Pd1 se zvýšila na hodnotu 0,855 Å. To znamená, že se délka vazby prodloužila na 2,124 Å, což odpovídá spíše délce iontové vazby Pd-O. Model vykazuje také rozlomení Pd2 roviny o velikosti 0,13 Å. Vertikální pozice Pd atomů roviny Pd2 odpovídá vzájemným pozicím atomů Pd a atomu O₁₁ – atom Pd₂₁ leží přímo pod atomem O₁₁, atomy Pd₂₂ a Pd₂₃ leží v blízkosti atomu O₁₁ a jsou symetricky ekvivalentní a atom Pd₂₄ leží samostatně. Původ tohoto rozlomení lze hledat ve velkých lokálních elektronických změnách způsobených velkým rozdílem elektronegativit kyslíku (3,44) a palladia (2,20) a vznikem iontové vazby Pd-O způsobující

odpuzování nejbližších sousedů. Stejně rozlomení je obecně pozorováno na fcc(100) površích [25, 71]. Výsledný fit experimentálních a teoretických $I(V)$ křivek (obr. 5.6, $R_p = 0,204$) potvrzuje hodnotu reálné části vnitřního krystalového potenciálu $V_{0r} = -7,9$ eV. Hodnoty vibračních amplitud atomů palladia odpovídají hodnotám zjištěným pro povrch Pd(100), ale velikost vibrační amplitudy 0,128 Å pro objemové atomy Pd lépe odpovídá teoretické hodnotě 0,129 Å vypočítané na základě Debyeovy teploty palladia.

5.1.3 Pd(100)- $(\sqrt{5} \times \sqrt{5})R27^\circ$ -O

První model struktury povrchu Pd(100)- $(\sqrt{5} \times \sqrt{5})R27^\circ$ -O vytvořili T.W. Orenta a S.D. Bader [55]. Model se skládal z roviny objemového oxidu palladia PdO(001) (obr. 5.7) na povrchu Pd(100) pod úhlem 27° . Model byl studován pomocí kvantitativní LEED $I(V)$ analýzy [56, 57] s výsledným best-fit modelem dávajícím $R_p = 0,303$. Tento model musel být zavržen v práci M. Todorové et al. [58]. Na základě analýzy pomocí metod STM, HRCLS (*High Resolution Core Level Spectroscopy*) a teoretických výpočtů pomocí metody DFT (*Density-Functional Theory*) používající FP-LAWP (*Full-Potential Linear Augement Plane Wave*) schéma [59] byl navržen nový model skládající se z protažené roviny objemového oxidu PdO(101) (obr. 5.7) na povrchu Pd(100). Autoři ve své práci provedli také základní LEED $I(V)$ analýzu modelu s pomocí dat získaných naskenováním a digitalizací $I(V)$ křivek z ref. [56]. Nicméně kompletní $I(V)$ analýza zatím provedena nebyla. Zde uvedená práce se soustředila na potvrzení nebo vylepšení stávajícího modelu a to za společného využití kvantitativní LEED analýzy, nových DFT simulací a nové analýzy STM zobrazení povrchu.

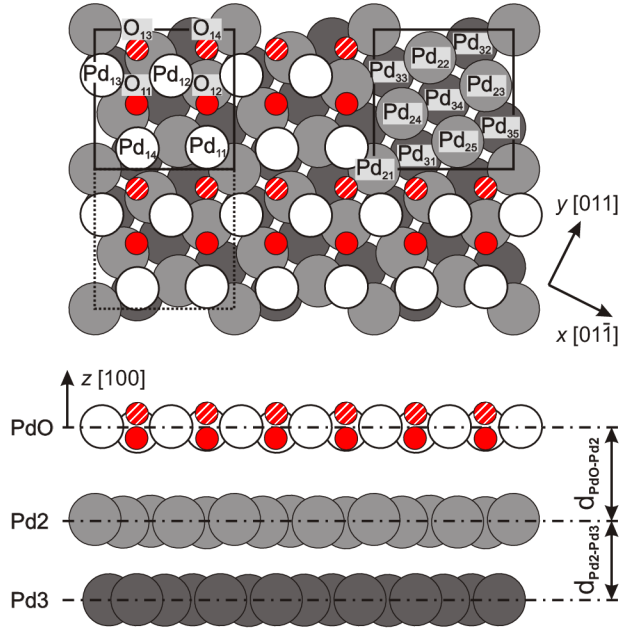


Obrázek 5.7: Model struktury objemového oxidu PdO a znázornění rovin (001) a(101). Atomy palladia jsou označeny šedě, kyslíku červeně, bílé šrafování znázorňuje atomy kyslíku ležící nad úrovní roviny.

Zkoumaný povrch byl připraven pomocí oxidace krystalu Pd(100) v UHV podmínkách. Krystal byl vystaven působení O_2 po dobu 15ti minut za tlaku 5×10^{-6} Torrů a zvýšené teploty 570 K. Po chlazení krystalu na pokojovou teplotu byl na difrakčním stínítku pozorován ostrý difrakční obrazec struktury $(\sqrt{5} \times \sqrt{5})R27^\circ$ (obr. 5.1(c)).

$I(V)$ měření byla provedena za pokojové teploty pro nulový úhel dopadu primárních elektronů. Pomocí CCD kamery byly zaznamenány difrakční obrazce pro energie dopadajících elektronů v rozmezí 20 – 350 eV s krokem 2 eV. Z takto získaných dat byl následně získán soubor 136 $I(V)$ křivek. Křivky byly vyhlazeny a korigovány na proud primárních elektronů. Symetricky ekvivalentní křivky byly zprůměrovány. Výsledný datový soubor z celkovým rozsahem 3860 eV obsahoval 19 symetricky neekvivalentních $I(V)$ křivek (5 celočíselných a 14 neceločíselných).

Pro výpočet teoretických $I(V)$ křivek byl stejně jako u ostatních struktur použit programový balík TensErLEED [11]. Vstupní hodnoty vnitřního krystalového potenciálu a vibrač-



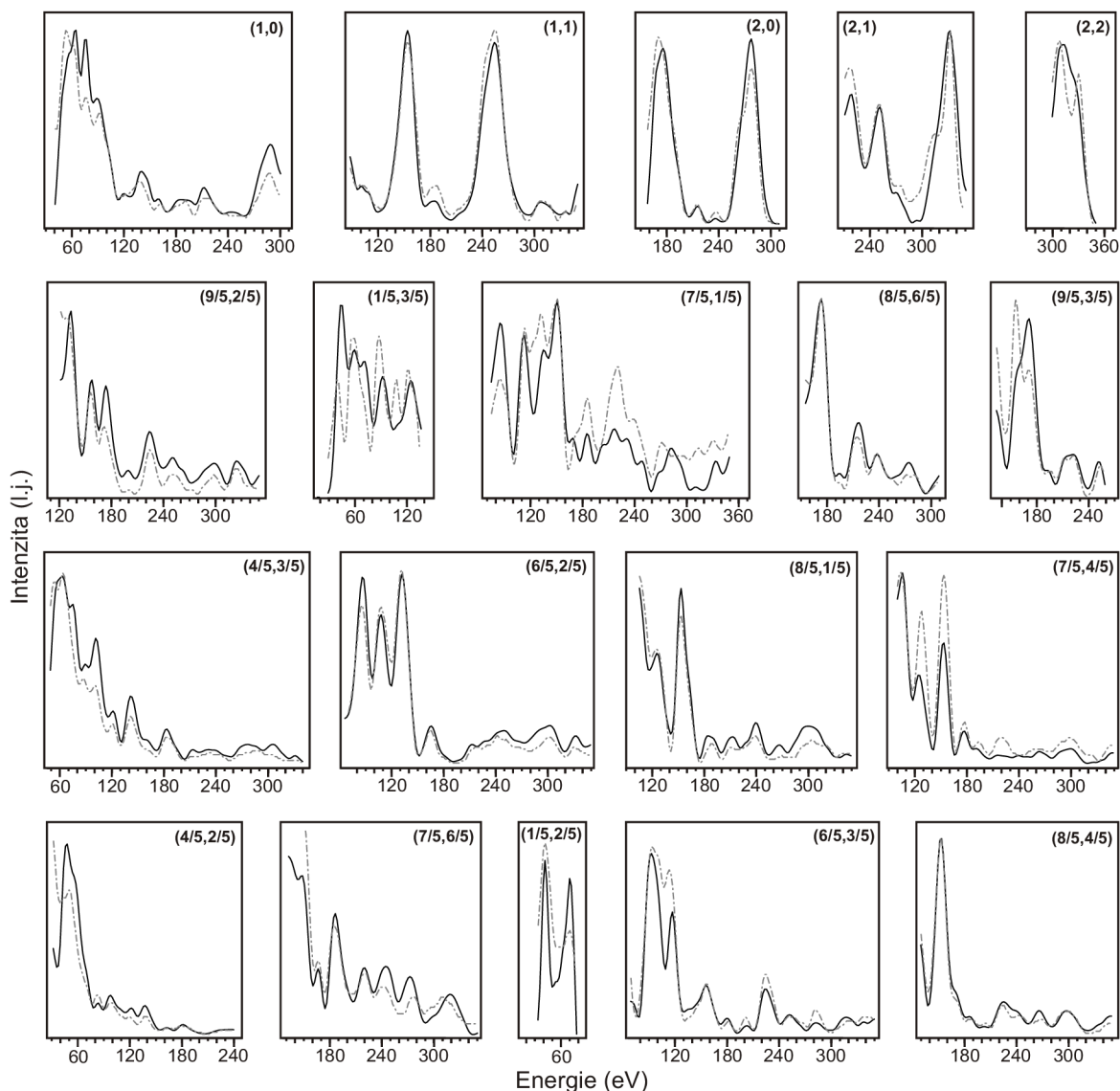
Obrázek 5.8: Výsledný model povrchu Pd(100)-($\sqrt{5} \times \sqrt{5}$)R27°-O založený na výsledcích LEED $I(V)$ kvantitativní analýzy.

ních amplitud atomů byly nastaveny dle výsledků pro povrchy Pd(100) a Pd(100)-p(2×2)-O. Během vyhledávání struktury byly použity dvě různé sady fázových posuvů. Pro první vyhledávací cykly byl použit program M.A. van Hoveho a A. Barbierioho [15] s použitím objemových parametrů pro Pd a O. Pro závěrečné výpočty byl použit programový balík J. Rundgrenova [16] pro výpočet přesnějších fázových posuvů (8 pro každý atom z první roviny a 1 pro Pd atomy vnitřních vrstev) založený na již dosažené struktuře. Tento program byl také použit pro výpočet energiově závislé reálné části vnitřního krystalového potenciálu:

$$V_{0r} = \max \left(-9, 24; 0, 39 - \frac{67, 94}{\sqrt{(E/eV) + 11, 57}} \right) \text{ eV.} \quad (5.2)$$

Pro vstupní parametry výpočtu byly použity dva možné modely: model získaný z článku M. Todorové et al. [58] a model založený na výsledcích novější DFT analýzy [69] (byl použit výpočetní programový balíček VASP (Vienna Ab initio Simulation Package) [60] používající GGA aproximaci [63] a PAW metodu [61] implementovanou Kressesem a Joubertem [62]). V prvním výpočetním cyklu byly relaxovány vertikální pozice a vibrační amplitudy atomů vrstev PdO, Pd2 a Pd3. Horizontální pozice byly fixovány na vstupních hodnotách. Pro model založený na datech M. Todorové bylo dosaženo minimum faktoru spolehlivosti $R_p = 0, 56$. Tato hodnota je mnohem vyšší než hodnota, kterou uváděli autoři jako výsledek své analýzy ($R_p = 0, 28$). Tento výsledek byl nejspíše dosažen díky degradaci datového souboru při skenování a digitalizaci a velice velkou hodnotou rozštěpení roviny Pd3 v modelu (až 0,29 Å), který ve své práci použili. Dalším faktorem je také nedostatečně velký experimentální datový soubor (celkový rozsah 1647 eV) použitý pro výpočet. Pokud byla pro tento model povolena spřažená relaxace (všechny atomy se pohybují stejným směrem) atomů roviny PdO také v horizontální rovině, bylo dosaženo snížení minima faktoru spolehlivosti na $R_p = 0, 49$. Tento výsledek ukazuje, že vrstva PdO vyžaduje horizontální posuv vůči substrátu k tomu, aby bylo dosaženo shody. Tento posuv obsahuje novější DFT model. Pro tento model bylo po prvním cyklu dosaženo minimum $R_p = 0, 28$. Proto byl pro další výpočty použit model založený na novějších VASP DFT výpočtech.

V první fázi výpočtů byly optimalizovány horizontální i vertikální pozice atomů roviny



Obrázek 5.9: Srovnání naměřených (plná černá) a vypočítaných (čerchovaná šedá) $I(V)$ křivek pro best-fit model povrchu $\text{Pd}(100)-(\sqrt{5} \times \sqrt{5})\text{R}27^\circ\text{-O}$ ($R_p = 0,162$).

PdO společně s vertikálními pozicemi atomů Pd2 a Pd3 vrstev. Dále byly optimalizovány vibrační amplitudy těchto atomů. Všechny ostatní strukturní parametry byly fixovány na objemových hodnotách. Takto sestavený výpočet obsahuje 34 nezávislých strukturních a 4 nezávislé nestrukturní parametry. To znamená, že na jeden nezávislý parametr připadá přibližně 102 eV z experimentálního datového souboru. To je z hlediska strukturní analýzy pomocí metody LEED hodnota dostačující k spolehlivému nalezení globálního minima. Minimum faktoru spolehlivosti pro dosažený best-fit model činilo $R_p = 0,219$. Následně byl použit program J. Rundgrena pro výpočet nových fázových posuvů a energiově závislé reálné části vnitřního potenciálu. S použitím nových hodnot byl získán best-fit model s faktorem spolehlivosti $R_p = 0,175$. Tento model byl již velice blízko konečnému stavu. V další fázi výpočtů byly použity také změny horizontálních pozic atomů roviny Pd2 obsažené v DFT modelu. To přineslo okamžitý pokles faktoru spolehlivosti na hodnotu $R_p = 0,167$. Po závěrečné optimalizaci byl získán best-fit model s minimem $R_p = 0,162$. Optimalizace tohoto modelu obsahuje 10 nových nezávislých parametrů a tedy rozsah 80 eV na jeden nezávislý parametr, což je stále akceptovatelná hodnota. Tento model může být vylepšen až na hodnotu

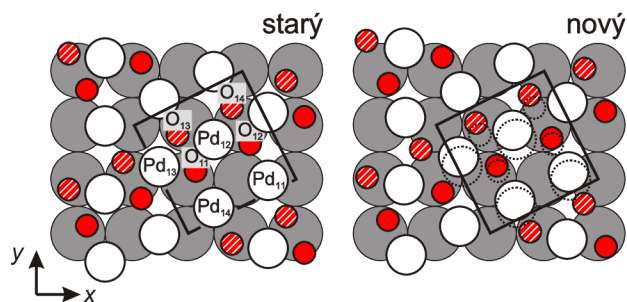
$R_p = 0,154$ pomocí optimalizace horizontálních pozic atomů roviny Pd3. Optimalizované souřadnice však nevykazují žádnou shodu s hodnotami DFT modelu a rozsah pouze 66 eV z experimentálních dat na jeden nezávislý parametr a proto je nutné je považovat spíše za náhodné parametry vylepšující model než za skutečné hodnoty.

atom	VASP DFT		TLEED	
	$x(\text{Å})$	$y(\text{Å})$	$x(\text{Å})$	$y(\text{Å})$
Pd ₁₁	3,920	3,035	3,980±0,113	3,080±0,149
Pd ₁₂	1,108	5,153	1,155±0,114	5,185±0,137
Pd ₁₃	-1,648	3,805	-1,585±0,124	3,845±0,118
Pd ₁₄	1,166	1,602	1,270±0,124	1,635±0,135
O ₁₁	0,264	3,352	0,345±0,184	3,400±0,192
O ₁₂	3,035	4,777	3,125±0,170	4,795±0,195
O ₁₃	-0,773	5,516	-0,710±0,170	5,560±0,189
O ₁₄	1,947	6,904	2,010±0,145	6,975±0,184
Pd ₂₁	-0,004	-0,012	0,000±0,122	-0,050±0,129
Pd ₂₂	-0,052	5,552	-0,075±0,117	5,535±0,142
Pd ₂₃	2,723	5,475	2,705±0,132	5,535±0,122
Pd ₂₄	0,010	2,762	0,020±0,159	2,735±0,118
Pd ₂₅	2,727	2,695	2,750±0,155	2,695±0,143
Pd ₃₁	1,372	1,380	1,375*	1,375*
Pd ₃₂	1,410	6,864	1,375*	6,877*
Pd ₃₃	-1,383	4,126	-1,375*	4,126*
Pd ₃₄	1,377	4,137	1,375*	4,126*
Pd ₃₅	4,146	4,119	4,126*	4,126*

Tabulka 5.3: Optimalizované parametry struktury Pd(100)-($\sqrt{5} \times \sqrt{5}$)R27°-O, primitivní translační vektory rekonstrukce: $\vec{a}_1 = (5, 502; 2, 751)$ Å, $\vec{a}_2 = (-2, 751; 5, 502)$ Å. Znak * označuje souřadnice, které nebyly optimalizovány ve vyhledávání best-fit struktury.

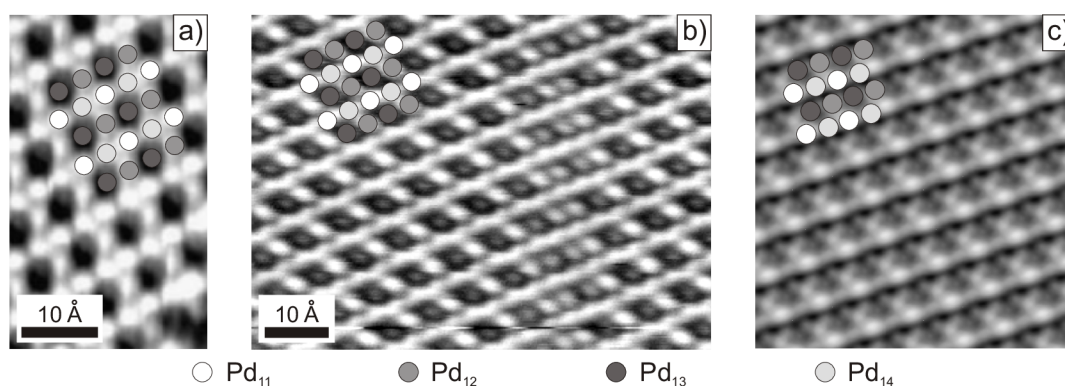
Výsledný model povrchu (obr. 5.8) získaný pomocí kvantitativní $I(V)$ analýzy je ve vynikající shodě s modelem na základě DFT simulací využívajících VASP DFT simulační program [60]. Parametry obou strukturních modelů je možné najít v tabulkách 5.3 a 5.4. Porovnání původního a nového modelu na obr. 5.10 ukazuje posuv PdO(101) roviny vůči Pd(100) substrátu. Původ tohoto posuvu lze hledat v preferenčních vazebných pozicích atomů PdO roviny vůči substrátu. Kyslík v povrchových sloučeninách preferuje on-top pozici substrátu [64, 66, 67]. V tomto případě lze toto pravidlo aplikovat na „nižší“ atomy O₁₁ a O₁₂. Palladium naproti tomu preferuje pozici hollow. V nově navrženém modelu jsou atomy palladia posunuty hlavně ve směru y [01 $\bar{1}$] (obr. 5.10) do míst bližším hollow pozicím substrátu a mimo bridge pozice. Spodní kyslíkové atomy (O₁₁, O₁₂) mají téměř shodnou pozici vůči substrátu a jsou blíže on-top pozicím než v předchozím modelu. Další posuv by porušil symetrii a posunul kyslíkové atomy do méně výhodných pozic. Výsledná struktura je tedy kompromisem mezi on-top pozicemi spodních kyslíkových atomů a hollow pozicemi atomů palladia.

STM snímky s atomárním rozlišením (obr. 5.11(a,b)) zobrazují strukturu ve které je možné identifikovat tři různé atomární typy: první typ formuje řadu atomů. Druhý a třetí typ jsou viditelné jako samostatné atomy nebo díry. Jednoduchá odpověď na toto chování může být nalezena pomocí studia horizontálních pozic palladiových atomů PdO roviny (tedy například Pd₁₄, který leží poblíž hollow pozice substrátu a je nejnižší z Pd atomů roviny PdO jako díra/temné místo). Toto je ve shodě s předchozí studií M. Todorové [58], kde byly zmíněné řady atomů přiřazeny atomům Pd₁₂ a Pd₁₃, které jsou vymezeny čtyřmi atomy kyslíku (dále používané anglické *fourfold*). Samostatně stojící atom byl přiřazen atomu Pd₁₁



Obrázek 5.10: Srovnání starého [58] a nově navrženého modelu. Pozice atomů původního modelu jsou v novém zobrazeny pomocí tečkovaných kružnic.

(atom vymezený dvěma atomy kyslíku – *twofold*) a díra/temné místo atomu Pd₁₄ (také *twofold*). Toto přiřazení nejspíše vyplývá z geometrie použitého modelu, kde atom Pd₁₄ leží poblíž hollow pozice substrátu (obr. 5.10).



Obrázek 5.11: STM snímky s atomárním rozlišením povrchu Pd(100)–($\sqrt{5} \times \sqrt{5}$)R27°–O (autor A. Mikkelsen) společně se zakreslenými pozicemi jednotlivých atomů na základě LEED a DFT studií a simulace povrchu za použití Tersoff–Hammanova přístupu (N. Seriani) : a) snímek jedné domény povrchu ukazující dobré rozlišení Pd₁₁ a Pd₁₄ (tunelovací parametry $U = +0,76$ V; $I = 0,57$ nA), b) snímek zobrazující jinou doménu a ukazující doménovou stěnu a dobře rozlišitelné atomy Pd₁₃ ($U = +0,59$ V; $I = 0,57$ nA), c) simulace povrchu (stavy mezi Fermiho hladinou E_F a $E_F + 0,6$ eV).

Takovéto přiřazení je ovšem v rozporu s novými simulacemi STM zobrazení na základě nového modelu (obr. 5.11(c)) a předchozími studiemi povrchového oxidu na povrchu Pd(111) [64]. V této práci bylo ukázáno, že na STM snímcích povrchu s atomárním rozlišením tvoří palladiové atomy vymezené dvěma kyslíkovými atomy (*twofold*) řetězce, zatímco palladiové atomy vymezené čtyřmi atomy kyslíku (*fourfold*) se jeví jako samostatné. Dále bylo zjištěno, že kyslíkové atomy se jeví jako tmavá místa (jako na většině kovových povrchů s nízkým pokrytím kyslíkem). Tato zjištění vedou k nutnosti přezkoumat přiřazení jednotlivých atomů pozicím na STM snímcích povrchu ($\sqrt{5} \times \sqrt{5}$)R27. Jestliže předpokládáme stejné chování atomů, pak jsou atomární řady tvořené *twofold* Pd₁₁ a Pd₁₄ atomy. Atomy Pd₁₂ a Pd₁₃ vystupují jako osamocené atomy/díry jelikož jsou obklopeny čtyřmi kyslíkovými atomy. Jejich světlá/temná vizualizace na STM snímcích povrchu je nejspíše vázána na jejich pozici vůči substrátu a má zřejmě původ v elektronovém složení povrchu, protože jak LEED analýza, tak i DFT simulace ukazují, že oba atomy mají téměř stejnou vertikální pozici (tabulka 5.4). Tmavý atom Pd₁₃ se nachází v blízkosti hollow pozice substrátu a jeho nejkratší vzdálenost od atomu substrátu (Pd₁₃–Pd₂₃) je 2,90 Å. Tato vzdálenost je výrazně vyšší než vzdálenost

mezi Pd atomy v substrátu (2,75 Å). To znamená, že je atom Pd₁₃ pouze lehce vázán na substrát a nemá „dobrý kanál“ pro tunelování elektronů do substrátu. Jelikož je tunelovací proud silně závislý na vzdálenosti dvou objektů [65], je zřejmé, že atom bude zobrazen tmavěji. Naproti tomu má světlý atom Pd₁₂ nejkratší vzdálenost k atomu substrátu (Pd₁₂–Pd₂₂) odpovídající vzdálenosti mezi atomy substrátu (2,75 Å), která poskytuje mnohem lepší kanál pro tunelování a atom je tedy zobrazen světleji než atom Pd₁₃. Stejně „výškové“ chování atomů bylo pozorováno i u oxidu na povrchu Rh(111) [68]. Na obr. 5.11(b) je pozorovatelný také výškový rozdíl mezi atomy Pd₁₁ a Pd₁₄. Tento rozdíl ale odpovídá rozdílu jejich geometrických výšek (atom Pd₁₁ je o 0,068 Å výše než atom Pd₁₄, viz tabulka 5.4). Takto popsané přiřazení jednotlivých atomů je ve shodě s STM simulacemi povrchu (obr. 5.11(c)) a může být tedy považováno za správné.

atom	VASP DFT	TLEED		
	$\Delta z(\text{Å})$	$\Delta z(\text{Å})$	$A_{\text{vib}}(\text{Å})$	
Pd ₁₁	-0,050	-0,039±0,043	0,175±0,042	
Pd ₁₂	0,085	0,081±0,035		
Pd ₁₃	0,083	0,081±0,047		
Pd ₁₄	-0,118	-0,124±0,046		
O ₁₁	-0,424	-0,424±0,078		0,215±0,084
O ₁₂	-0,426	-0,444±0,075		
O ₁₃	0,617	0,651±0,052		
O ₁₄	0,634	0,666±0,053		
$d_{PdO-Pd2}$	2,374	2,336±0,030		0,160±0,066
Pd ₂₁	0,078	0,092±0,054		
Pd ₂₂	-0,024	0,012±0,061		
Pd ₂₃	-0,002	-0,053±0,064		
Pd ₂₄	-0,021	-0,028±0,055		
Pd ₂₅	-0,030	-0,023±0,061		
$d_{Pd2-Pd3}$	1,959	1,961±0,028	0,129±0,061	
Pd ₃₁	-0,019	-0,012±0,042		
Pd ₃₂	0,014	-0,007±0,060		
Pd ₃₃	0,005	0,023±0,051		
Pd ₃₄	-0,021	0,008±0,076		
Pd ₃₅	0,021	-0,012±0,050		
$d_{Pd3-Pdbulk}$	1,965	1,952±0,029		

Tabulka 5.4: Optimalizované vertikální parametry a vibrační amplitudy atomů struktury Pd(100)–($\sqrt{5} \times \sqrt{5}$)R27°–O. Všechny vzdálenosti v rámci jedné roviny jsou brány vůči těžišti dané roviny počítané pouze z Pd atomů.

5.1.4 Shrnutí

V této části byly shrnuty výsledky strukturní analýzy povrchu Pd(100) a struktur vytvořených adsorpcí kyslíku na tomto povrchu. Povrch Pd(100) nevykazuje žádnou rekonstrukci. Vyukazuje ale relaxaci prvních tří mezioviných vzdáleností, kdy první mezioviná vzdálenost je mírně protažena (+1,03 %), druhá zmenšena (-0,51 %) a třetí opět protažena (+0,26 %). Obdobné chování pozorovali ve své práci také J. Quinn et al. [70] pouze s tím rozdílem, že jimi pozorované změny byly větší: 2,1x pro vzdálenost první a druhé roviny a 1,4x pro vzdálenost

druhé a třetí roviny. Autoři však uvádějí pouze relaxaci prvních dvou mezirovinných vzdáleností a minimum faktoru spolehlivosti $R_p = 0,35$, což je hodnota poměrně velká. Povrch Pd(100)-p(2×2)-O byl popsán jako struktura vytvořená adsorpcí kyslíku v hollow pozicích substrátu. Vytvořená Pd-O vazba adsorbovaného kyslíku vykazuje charakter iontové vazby a má za důsledek rozlomení druhé atomární roviny palladia. Výsledný model odpovídá výsledkům předchozí studie D. Kolthoffa et al. [71]. Pro povrch Pd(100)-($\sqrt{5} \times \sqrt{5}$)R27°-O je ukázáno, že původní PdO(101)/Pd(100) model [58] je v podstatě správný, ale k dosažení dostatečné shody s LEED experimentálními daty je nutné zavést posuv PdO(101) roviny vůči substrátu. Ke stejným závěrům dospěly nové zpřesněné výpočty pomocí VASP DFT [69]. Nový model přináší také nové vysvětlení STM zobrazení povrchu s atomárním rozlišením, které je v souladu s předchozími studiemi tenkého oxidu na povrchu Pd(111) [64].

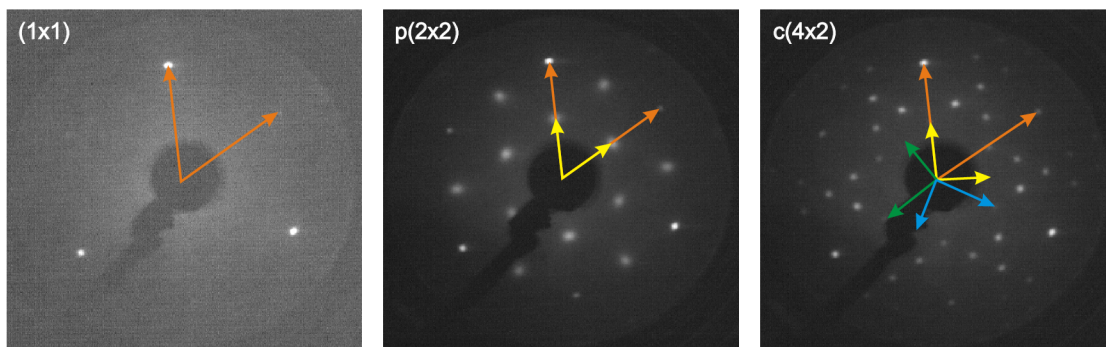
5.2 Adsorpce molekul NO na povrchu Pd(111)

Adsorpce molekul NO na površích přechodných kovů je předmětem intenzivních studií již mnoho let pro její použití při katalytické redukci NO na N₂ a O₂. Adsorpce NO na přechodných kovech má několik možných průběhů: od disociativní adsorpce na povrchu W, přes disociativní i molekulární adsorpci na površích Ni, Ru, Rh a Pt(100) k čisté molekulární adsorpci na površích Pt(111) a Pd [73, 74].

Na povrchu Pd(111) existují čtyři různé adsorpční struktury NO při teplotách 100–300 K [75]. První tři struktury, obvykle označovány α , β a γ , jsou spojeny s třemi různými desorpčními stavy [76]. Stav α je spojován se vznikem struktury p(2×2) při pokrytí NO 3/4 MV, stav β se strukturou c(4×2) při pokrytí 1/2 MV. Stav γ není spojen se vznikem žádné struktury na velkou vzdálenost a existuje pro pokrytí 1/4 MV NO. Chen et al. [77] a Hansen et al. [75] pozorovali také strukturu c(8×2), která se objevuje pro pokrytí 5/8 MV. Hansen et al. pomocí STM také pozorovali, že struktura c(8×2) se vyskytuje pouze v koexistenci se strukturami p(2×2) a c(4×2), ale nikdy jako samostatná vrstva.

Struktury p(2×2) a c(4×2) byly v minulosti intenzivně studovány řadou různých spektroskopických metod [73, 76, 77], mikroskopií STM [75] a teoretickými výpočty pomocí metody DFT [75, 78, 79]. První model struktur publikovali ve své práci Conrad et al. [76]. Na tuto práci navázali Bertolo a Jacobi [73] a Chen et al. [77]. Tyto práce uvádějí model struktury s molekulami NO na bridge pozicích mezi atomy Pd. Nové modely struktur s molekulami v fcc (molekula v pozici, kde by ležel další atom Pd, kdyby krystal rostl dále ve směru z povrchu v fcc střídání atomárních rovin ABCABC ...), bcc (molekula v pozici, kdyby krystal rostl v hcp střídání rovin ABAB ...) a v on-top (molekula NO leží přesně nad atomem palladia následující atomární roviny) pozicích substrátu publikovali Loffreda et al. [78]. Tyto modely byly potvrzené v práci Hansena et al. [75], kde bylo navíc zavedeno vychýlení on-top molekuly NO od směru kolmo k povrchu. Až do současnosti však nebyly modely struktur p(2×2) a c(4×2), které uvádí Hansen ve své práci [75], potvrzeny pomocí kvantitativní $I(V)$ analýzy. Důvodem neexistující $I(V)$ analýzy v minulosti byla možná desorpce vyvolaná dopadem elektronů [77]. Pomocí použití nízkých proudů dopadajících elektronů a nové CCD kamery umožňující průměrování snímaných obrazů a násobení intenzity dopadajícího světla (snížení šumu a možnost snímání difrakčních obrazců pro nízký proud primárních elektronů) bylo pro tuto práci možné získat $I(V)$ data struktur p(2×2) a c(4×2). Před i po provedení experimentu byly prováděny měření intenzit difrakčních obrazců a bylo zjištěno, že nedošlo k žádnému snížení intenzity, které by signalizovalo degradaci struktury.

Všechna měření byla provedena na Ústavu všeobecné fyziky na Technické univerzitě ve Vídni. Podobně jako pro měření struktur Pd(100)-O byla pro experimenty použita UHV komora pro metody LEED a SMOKE se základním tlakem 3×10^{-10} mbar. Pro měření za nízkých teplot byl použit držák vzorku s chladičím systémem, který umožňuje pomocí tekutého dusíku zchladit vzorek na teplotu až 100 K.



Obrázek 5.12: Difrakční obrazce pro 3 různé struktury na povrchu Pd(111) s vyznačením primitivních translačních vektorů reciproké mřížky pro substrát (oranžová) a rekonstrukci (žlutá, zelená a modrá): čistý povrch Pd(111) vlevo, struktura Pd(111)-p(2×2)-NO uprostřed a struktura Pd(111)-c(4×2)-NO vpravo. Energie elektronů $E=78$ eV.

5.2.1 Pd(111)

Pro přípravu povrchů Pd(111)-NO byl použit krystal Pd(111). Krystal byl čištěn standardními metodami: bylo použito několik cyklů odprašování povrchových nečistot pomocí iontů Ar^+ (500 eV, $2 \mu\text{A}$, 30 min) následovaných ohřevem vzorku pro odstranění defektů způsobených odprašováním (ohřev pomocí elektronového bombardu, 900 K, 30 min). Čistota připraveného povrchu byla kontrolována pomocí metody AES. Po ukončení čištění nebylo na vzorku patrné znečištění žádnými obvyklými nečistotami (C, O) a metodou LEED byl pozorován pouze ostrý difrakční obrazec povrchu (111) (viz obr. 5.12).

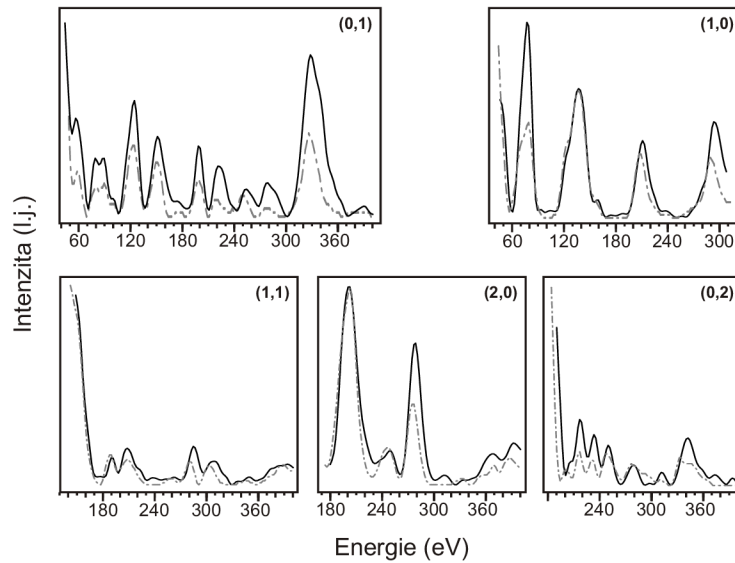
Pro účely $I(V)$ analýzy byly naměřeny difrakční obrazce struktury v rozsahu 50 – 400 eV s krokem 2 eV pro nulový úhel dopadu elektronů. Z takto naměřených dat bylo získáno 5 symetricky neekvivalentních $I(V)$ křivek s celkovým rozsahem 1284 eV, které byly vyhlazeny a korigovány na proud dopadajících elektronů.

Pro výpočty byl stejně jako u ostatních struktur použit balíček TensErLEED [11]. Fázové posuvy palladia a kyslíku byly použity stejné jako v případě oxidace povrchu Pd(100), fázové posuvy pro dusík byly vypočítány pomocí programu Van Hoveho a Barbieriho [15] za použití objemových parametrů dusíku. Ve všech výpočtech bylo používáno prvních deset fázových posuvů ($l_{max} = 9$). Reálná část vnitřního krystalového potenciálu byla nastavena v souladu s předchozími výsledky pro povrch Pd(100) na hodnotu $V_{0r} = -7,9$ eV. Imaginární část byla ponechána rovněž na hodnotě $V_{0i} = -5i$ eV. Pro popis geometrie povrchu během výpočtu byla použita buňka s translačními vektory $\vec{a}_1 = (2,751; 0,000)$ Å, $\vec{a}_2 = (0,000; 2,751)$ Å. Vibrační amplitudy objemových atomů byly pro Debyeovu teplotu $\Theta_D = 274$ K a teplotu vzorku $T = 300$ K nastaveny na hodnotu 0,126 Å. Vibrační amplitudy atomů palladia ve svrchních rovinách byly nastaveny na vyšší hodnoty s přírůstkem deseti procent hodnoty.

Obdobně jako u povrchu Pd(100) lze i zde očekávat pouze relaxaci mezirovinových vzdáleností několika svrchních atomárních vrstev. To že není přítomna žádná rekonstrukce povrchu ostatně potvrdila struktura difrakčního obrazce (obr. 5.12). Model struktury byl proto sestaven z jednoduchých rovin s jedním atomem v bázi. Pro potřeby optimalizace struktury byly relaxovány první tři mezirovinové vzdálenosti společně s vibračními amplitudami atomů třech svrchních vrstev. V počátku výpočtu byly velikosti prvních tří mezirovinových vzdáleností nastaveny na hodnotu 2,25 Å, tedy na hodnotu nepatrně vyšší než mezivrstevnou vzdálenost v objemu (2,2463 Å). Maximální rozsah relaxace byl nastaven na $\pm 0,2$ Å a během výpočtu byl postupně snižován. Takto definovaný model obsahuje 6 nezávislých parametrů a je použitelný pro kvantitativní $I(V)$ analýzu.

Po relaxaci ukazoval výsledný model změnu mezirovinových vzdáleností vůči objemovým parametrům: expanzi o 1 % mezi první a druhou rovinou ($d_{12} = 2,27$ Å), kompresi o 0,3 %

mezi druhou a třetí rovinou ($d_{23} = 2,24 \text{ \AA}$) a stejnou kompresí mezi třetí a čtvrtou rovinou ($d_{34} = 2,24 \text{ \AA}$). Výsledný faktor spolehlivosti byl ovšem pouze $R_p = 0,271$, což není hodnota příliš dobrá, navíc lze pro jednoduchý nerekonstruovaný povrch očekávat hodnota menší. Proto byla provedena další série výpočtů, kde byla umožněna také relaxace mezivrstevní vzdálenosti mezi čtvrtou a pátou rovinou.



Obrázek 5.13: Srovnání naměřených (plná černá) a vypočítaných (čerchovaná šedá) $I(V)$ křivek pro best-fit model povrchu Pd(111) ($R_p = 0,250$).

V takto upraveném modelu byly společně s vibračními amplitudami atomů čtyř svrchních vrstev relaxovány první čtyři mezivrstevní vzdálenosti. Počáteční rozsah relaxace byl $\pm 0,2 \text{ \AA}$ s krokem $0,02 \text{ \AA}$, který byl postupně snížen až na rozsah $0,05 \text{ \AA}$ s krokem $0,005 \text{ \AA}$. Do takto zavedeného modelu přibyly další dva nezávislé parametry a energiový rozsah na jeden parametr tedy činil 160 eV .

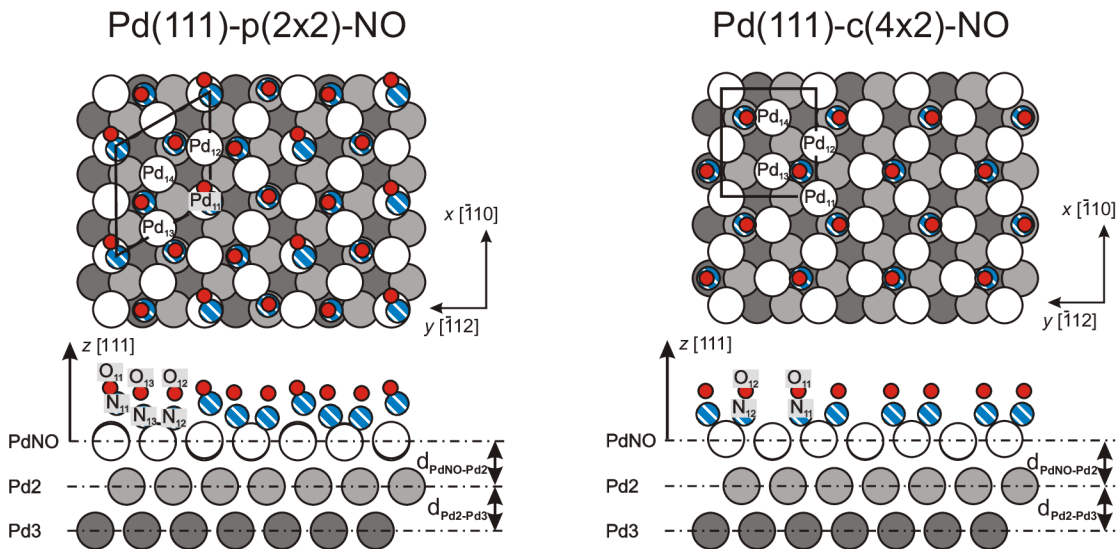
Výsledná best-fit struktura s průměrným Pendryho faktorem spolehlivosti $R_p = 0,250$ (viz obr. 5.13) ukázala následující relaxaci prvních čtyř mezivrstevních vzdáleností a optimalizované vibrační amplitudy: expanzi o $1,5 \%$ mezi první a druhou rovinou ($d_{12} = 2,28 \text{ \AA}$, $A_{vib} = 0,20 \text{ \AA}$), kompresi o $0,3 \%$ mezi druhou a třetí rovinou ($d_{23} = 2,24 \text{ \AA}$, $A_{vib} = 0,15 \text{ \AA}$), expanzi o $0,4 \%$ mezi třetí a čtvrtou rovinou ($d_{34} = 2,255 \text{ \AA}$, $A_{vib} = 0,14 \text{ \AA}$) a expanzi mezi čtvrtou a pátou rovinou o 2% ($d_{45} = 2,29 \text{ \AA}$, $A_{vib} = 0,13 \text{ \AA}$). Optimalizovaná hodnota reálné části krystalového potenciálu činila $V_{0r} = -7,9 \text{ eV}$ a tedy souhlasí s předchozími výsledky pro povrch Pd(100). K obdobné sekvenci relaxace expanze–komprese–expanze–expanze dospěli ve své práci také Ohtani et al. [72]. Z výsledného faktoru spolehlivosti je zřejmé, že došlo ke zlepšení modelu a zavedení relaxace mezivrstevní vzdálenosti mezi čtvrtou a pátou rovinou je nutné k lepšímu popisu struktury povrchu. Dalším faktem je, že i takto je výsledný faktor spolehlivosti relativně vysoký (srovnej s $R_p = 0,167$ pro čistý povrch Pd(100)), ale obdobný výsledek $R_p = 0,22$ dosáhli i autoři v práci [72]. K podobně vysoké hodnotě faktoru spolehlivosti dospěl autor této práce i při zkoumání čistého povrchu stříbra Ag(111) ($R_p = 0,271$) [95]. Lze tedy vypožorovat trend vyšších faktorů spolehlivosti na fcc (111) povrchích.

5.2.2 Pd(111)–p(2×2)–NO

Povrch Pd(111)–p(2×2)–NO byl připraven vystavením čistého povrchu Pd(111) působení plynu NO v UHV podmínkách. Krystal byl vystaven působení NO po dobu sedmi minut za tlaku $5 \times 10^{-6} \text{ mbar}$ při teplotě nižší než 140 K . Po této proceduře byl na difrakčním stínítku

pozorován ostrý difrakční obrazec struktury $p(2 \times 2)$. Pro zamezení desorpce NO byla teplota vzorku po celou dobu měření udržována na teplotě nižší než 140 K.

Měření difrakčních obrazců pro $I(V)$ analýzu probíhala pro nulový úhel dopadu elektronů za konstantní teploty 135 K (viz výše). Pomocí CCD kamery byly zaznamenány a uloženy difrakční obrazce struktury pro energie 50 – 350 eV s krokem 2 eV. Z difrakčních obrazců bylo získáno 75 $I(V)$ křivek. Symetricky ekvivalentní křivky byly zprůměrovány pro snížení šumu, vyhlazeny a korigovány na proud dopadajících elektronů. Výsledný datový soubor obsahoval 17 symetricky neekvivalentních $I(V)$ křivek (5 celočíselných a 12 neceločíselných) s celkovým rozsahem 3092 eV (rozsah umožňuje efektivně optimalizovat až 30 různých parametrů struktury).

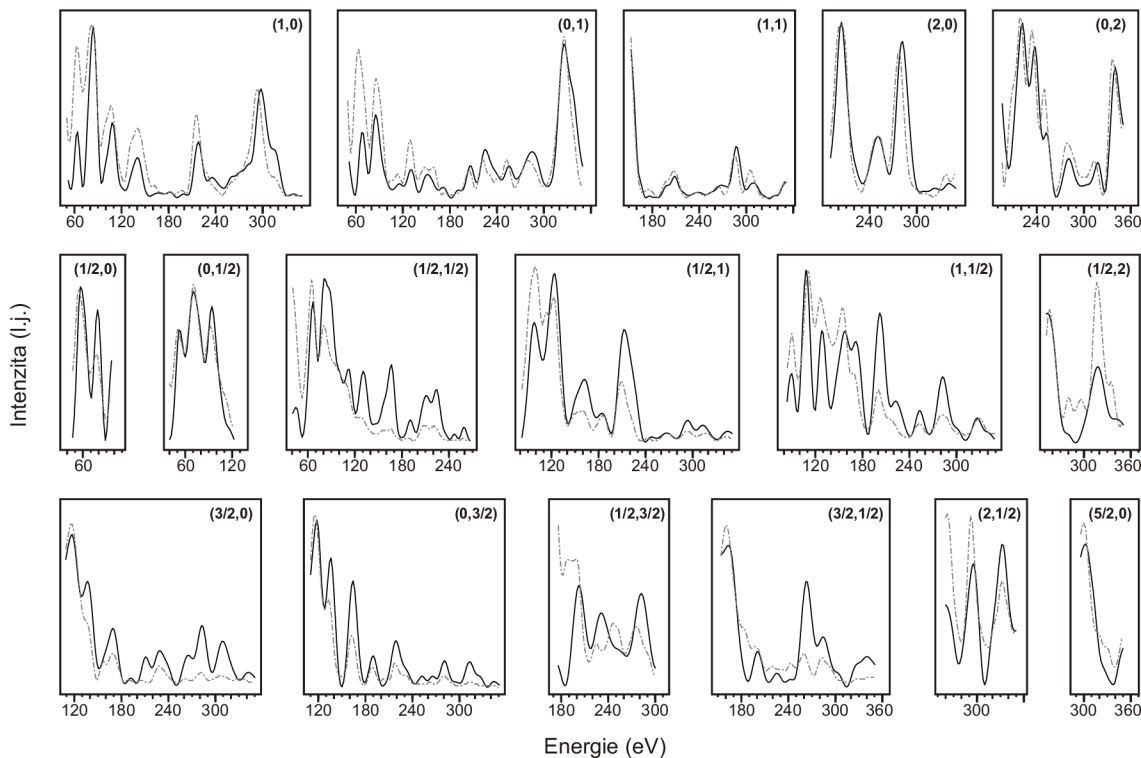


Obrázek 5.14: Modely povrchů Pd(111)- $p(2 \times 2)$ -NO a Pd(111)- $c(4 \times 2)$ -NO založené na best-fit modelech pomocí TLEED $I(V)$ analýzy. Pro popis struktury $c(4 \times 2)$ byla použita redukovávaná $c(\sqrt{3} \times 2)_{rect}$ buňka.

Pro výpočty teoretických $I(V)$ křivek bylo použito obdobné obecné nastavení výpočetního balíčku TensErLEED jako u povrchu Pd(111). Během výpočtu byla použita 2×2 buňka s translačními vektory $\vec{a}_1 = (5, 502; 0, 000)$ Å, $\vec{a}_2 = (-2, 751; 4, 765)$ Å. Vibrační amplitudy objemových atomů byly pro teplotu vzorku $T = 135$ K nastaveny na hodnotu 0,08 Å. Vibrační amplitudy atomů Pd ve svrchních rovinách byly nastaveny na hodnoty o 10, 20 a 30 % vyšší. Pro atomy kyslíku a dusíku byly použity shodné počáteční vibrační amplitudy 0,1 Å.

Pro vstup do teoretických výpočtů $I(V)$ křivek byl použit model získaný na základě nejnovějších DFT výpočtů [80] modelů struktur $p(2 \times 2)$ a $c(4 \times 2)$ provedených pomocí VASP DFT [60]. Tento model potvrzuje předchozí strukturu popsanou Hansenem [75] s třemi adsorpčními místy molekul NO na místech v fcc, hcp a on-top pozicích substrátu (viz obr. 5.14 a tabulka 5.5). Molekuly se na substrát vážou atomem dusíku. Oba modely souhlasí také v naklonění on-top NO molekuly směrem k substrátu. Ale zatímco Hansenův model ukazuje naklonění molekuly o 40° od normály k povrchu ve směru kdy je atom kyslíku nakloněn k fcc pozici substrátu, nový model ukazuje naklonění molekuly ve směru k hcp pozici substrátu (naklonění o 43° od normály). Kvůli tomuto rozporu byly pomocí $I(V)$ analýzy testovány tři modely této struktury: první model se shodoval s modelem podle nových DFT výpočtů, druhý model obsahoval nevychýlenou on-top NO molekulu posazenou přesně nad atom Pd a třetí model s on-top molekulou NO otočenou o 60° vůči substrátu tak, aby vyhovovala starším DFT výpočtům.

Prvním testovaným modelem, byla struktura shodující se s výsledky nových DFT výpočtů [80]. Protože lze předpokládat pouze slabou interakci mezi molekulami NO a povrchem, a tedy

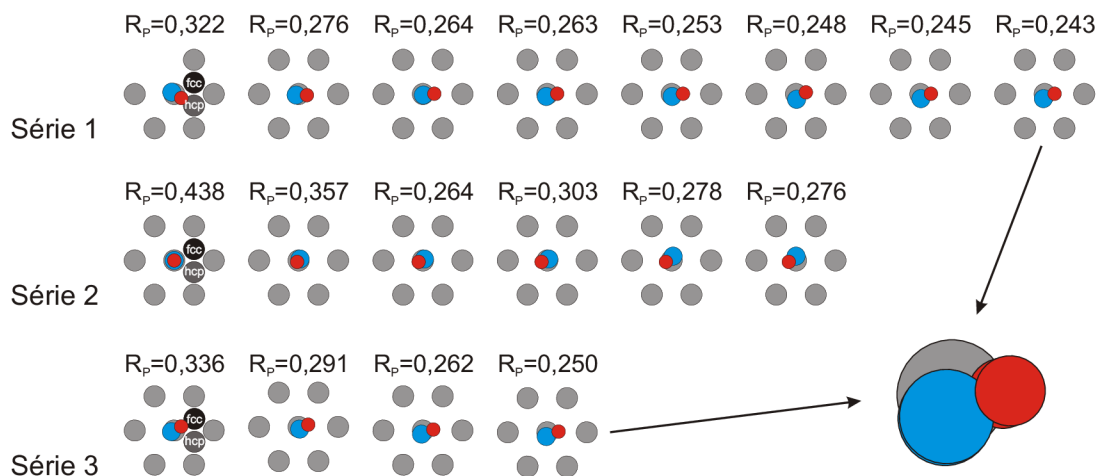


Obrázek 5.15: Srovnání naměřených (plná černá) a vypočítaných (čerchovaná šedá) $I(V)$ křivek pro best-fit model povrchu Pd(111)-p(2×2)-NO ($R_p = 0,243$).

malé změny ve struktuře povrchu pod molekulami, byly během výpočtu relaxovány pozice pouze molekul NO a prvních dvou atomárních vrstev Pd. Nezávisle na sobě byly relaxovány vertikální i horizontální pozice atomů kyslíku a dusíku a to v rozsahu $\pm 0,2 \text{ \AA}$ od referenční polohy v obou osách horizontální roviny a $\pm 0,2 \text{ \AA}$ ve vertikálním směru. S postupem výpočtu byl zjemňován krok relaxace k dosažení lepší přesnosti. Atomy palladia z první roviny PdNO (viz obr. 5.14) byly nezávisle relaxovány ve vertikálním směru v rozsahu $\pm 0,2 \text{ \AA}$. Atomy palladia roviny Pd2 byly relaxovány také v rozsahu $\pm 0,2 \text{ \AA}$, ale jejich pohyby byly svázány tak, aby se jejich vertikální pozice vždy shodovala – nedocházelo k rozštěpení roviny. Spolu s těmito strukturními parametry byly také optimalizovány vibrační amplitudy atomů kyslíku, dusíku a atomů palladia z vrstev PdNO a Pd2. Celkový počet optimalizovaných parametrů je tedy 27 (23 strukturních – atomární pozice a 4 nestrukturní – vibrační amplitudy). Z celého energiového rozsahu 3092 eV připadá na jeden optimalizovaný parametr 115 eV, což je hodnota vyhovující pro kvalitní $I(V)$ analýzu povrchu.

Během výpočtu byly nejprve střídavě optimalizovány vertikální pozice všech relaxovaných atomů a horizontální pozice atomů kyslíku a dusíku. V pozdějších fázích výpočtu, kdy již faktor spolehlivosti dosáhl lepší hodnoty (menší než 0,3) byly vždy střídavě optimalizovány horizontální pozice NO + vertikální pozice Pd a vertikální pozice všech atomů. V průběhu optimalizace struktury došlo k jasně pozorovatelnému otočení on-top molekuly NO z hcp pozice do směru, který odpovídá spíše fcc pozici (obr. 5.16) a tedy ukazuje molekulu stočenou ve směru souhlasícím s původním Hansenovým modelem [75]. Odklon molekuly od normály k povrchu je 47° . Optimalizovaná hodnota reálné části krystalového potenciálu je $V_{0r} = -7,9 \text{ eV}$. Výsledný model (obr. 5.14) má nejlepší hodnotu faktoru spolehlivosti $R_p = 0,243$ (porovnání $I(V)$ křivek viz obr. 5.15) ze všech tří testovaných struktur, jeho parametry jsou uvedeny v tabulce 5.5.

Druhým testovaným modelem byla struktura s nevychýlenou on-top molekulou NO. Ostatní parametry byly shodné s prvním modelem, včetně vertikálních pozic atomů on-top molekuly



Obrázek 5.16: Postupný vývoj pozic atomů kyslíku (červeně) a dusíku (modře) on-top molekuly NO během výpočtu pro různé počáteční modely struktury. Atomy palladia jsou zobrazeny šedě se stoupajícím gradientem šedi směrem do substrátu. Pokud je molekula NO vychýlená atomem kyslíku ve směru atomu palladia druhé roviny, jedná se o vychýlení směrem hcp pozici, obdobně pro fcc pozici směrem k atomu palladia třetí roviny. Ve výřezu je zvýrazněna konečná pozice atomů ze sérií 1 a 3.

NO. Rozsahy pohybu optimalizovaných atomů byly shodné s první sérií výpočtů, kromě pohybu atomů on-top NO molekuly. Zde byl použit maximální rozsah používaný metodou TLEED $\pm 0,4$ Å pro optimalizaci horizontálních pozic. Během výpočtu byly střídavě optimalizovány všechny vertikální pozice a horizontální pozice on-top NO molekul + vertikální pozice ostatních atomů, vždy společně s optimalizací vibračních amplitud. Rozpětí optimalizovaných poloh bylo během výpočtu zmenšováno a zároveň byl zpřesňován optimalizační krok. Během výpočtu došlo k vychýlení on-top molekuly NO ve směru k hcp pozici substrátu (obr. 5.16) – tedy ve směru, který souhlasí s novými DFT výpočty. Výsledný faktor spolehlivosti $R_p = 0,276$ je však nejvyšší ze všech tří testovaných modelů.

Jako třetí byla testována struktura s on-top NO molekulou vychýlenou směrem k fcc pozici substrátu. Model byl sestaven s využitím souřadnic z nových DFT výpočtů, pouze on-top NO molekula byla otočena o 60° tak, aby splňovala podmínky natočení. Všechny ostatní pozice a výpočetní parametry byly shodné s výpočty prvního modelu. Pozice on-top molekuly se během výpočtu nijak výrazně nezměnila, její natočení zůstalo stejné, pouze došlo k mírnému vyosení molekuly od těžiště pod ní ležícího atomu palladia. Ke stejnému vyosení dospěl také první výpočet (obr. 5.16). Výsledná struktura je téměř totožná se strukturou z první série výpočtů (viz výřez na obr. 5.16) a také faktor spolehlivosti $R_p = 0,250$ je obdobný.

Přes neshodu v natočení on-top molekuly NO vůči substrátu jsou výsledné modely ze všech tří sérií v ostatních parametrech téměř shodné. Protože má ale výsledný model z první série výpočtů nejnížší faktor spolehlivosti a je podpořen také výsledky třetí série, je dále uvažován jako výsledný model LEED $I(V)$ analýzy.

Při pohledu na geometrii struktury (viz obr. 5.14) je patrné, že atomy palladia vrstvy PdNO vykazují symetrické postavení vůči molekulám NO. Atomy Pd₁₂, Pd₁₃ a Pd₁₄ jsou symetricky ekvivalentní, atom Pd₁₁ je samostatný. Proto lze očekávat obdobné pozice symetricky ekvivalentních atomů ve vertikálním směru. Tomu odpovídají výsledky DFT analýzy, kde je atom Pd₁₁ vychýlen o 0,1 Å nad těžiště roviny PdNO (počítáno pouze z Pd atomů) a atomy Pd₁₂, Pd₁₃ a Pd₁₃ o cca 0,035 Å pod těžiště roviny. Obdobné chování atomů palladia ukazují i výsledky LEED analýzy, pouze s rozdílem pozice atomu Pd₁₄, který leží o 0,04 Å nad atomy Pd₁₂ a Pd₁₃. Tento výsledek je ale nejspíše chybou výpočtu. Různé výškové posuvy Pd atomů z PdNO roviny lze vysvětlit různou silou vazeb mezi molekulami NO a atomy Pd.

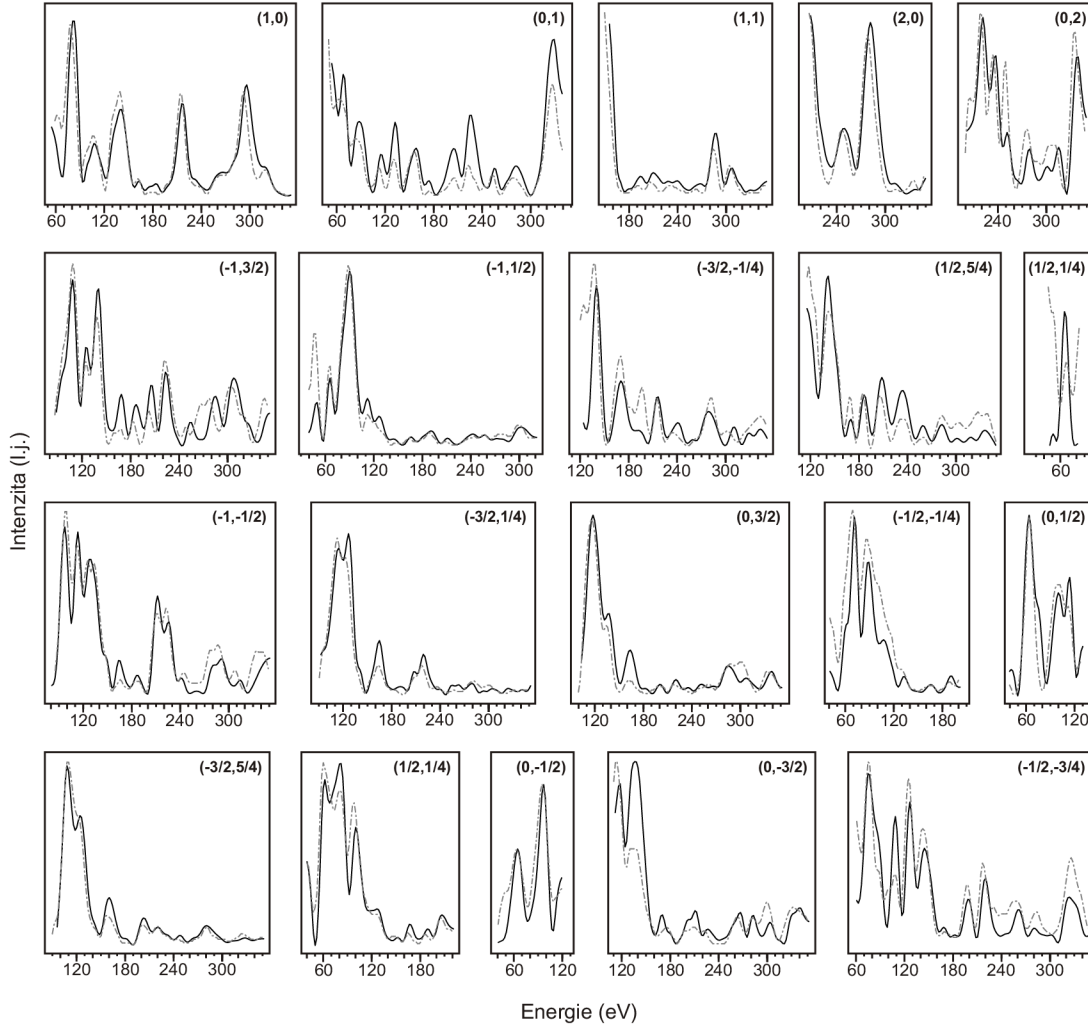
atom	VASP DFT			TLEED			$A_{\text{vib}}(\text{Å})$
	$x(\text{Å})$	$y(\text{Å})$	$\Delta z(\text{Å})$	$x(\text{Å})$	$y(\text{Å})$	$\Delta z(\text{Å})$	
Pd ₁₁	0,000	0,000	0,103	0,000*	0,000*	0,073	0,150
Pd ₁₂	2,734	0,019	-0,033	2,751*	0,000*	-0,032	
Pd ₁₃	-1,398	2,379	-0,036	-1,376*	2,383*	-0,042	
Pd ₁₄	1,386	2,391	-0,034	1,376*	2,383*	0,003	
O ₁₁	0,491	-0,285	2,812	0,690	0,020	2,733	0,185
O ₁₂	2,761	1,595	2,446	3,010	1,490	2,498	
O ₁₃	0,007	3,176	2,397	-0,040	3,230	2,458	
N ₁₁	-0,174	0,135	1,978	-0,090	-0,320	1,938	0,175
N ₁₂	2,754	1,594	1,270	2,950	1,540	1,288	
N ₁₃	0,000	3,182	1,217	-0,050	3,080	1,198	
$d_{\text{PdNO-Pd2}}$			2,262			2,308	
Pd ₂₁	-1,341	-0,729	0,003	-1,376*	-0,794*	0,000	0,120
Pd ₂₂	1,391	-0,730	0,000	1,376*	-0,794*	0,000	
Pd ₂₃	-2,727	1,632	-0,007	-2,751*	1,588*	0,000	
Pd ₂₄	0,023	1,648	0,005	0,000*	1,588*	0,000	
$d_{\text{Pd2-Pd3}}$			2,186			2,255	
Pd ₃₁	-2,751	-1,588	0,000	-2,751*	-1,588*	0,000	0,080*
Pd ₃₂	0,000	-1,588	0,000	0,000*	-1,588*	0,000	
Pd ₃₃	-4,149	0,794	0,000	-4,127*	0,794*	0,000	
Pd ₃₄	-1,366	0,794	0,000	-1,376*	0,794*	0,000	

Tabulka 5.5: Optimalizované parametry a vibrační amplitudy atomů struktury Pd(111)–p(2×2)–NO. Všechny vzdálenosti v rámci jedné roviny jsou brány vůči těžišti dané roviny počítané pouze z Pd atomů, primitivní translační vektory rekonstrukce: $\vec{a}_1 = (5, 502; 0, 000)$ Å, $\vec{a}_2 = (-2, 751; 4, 765)$ Å. Znak * označuje souřadnice, které nebyly optimalizovány ve vyhledávání best-fit struktury.

On-top NO molekula je vázaná pouze na atom Pd₁₁, zatímco ostatní NO molekuly sdílí vazby s více Pd stomy (Pd₁₂, Pd₁₃ a Pd₁₃). Silnější vazba mezi on-top NO molekulou a atomem Pd₁₁ pak způsobí vychýlení atomu nad těžiště roviny. Jak DFT, tak i LEED ukazují mírné výchylky molekul NO ležících v fcc a hcp pozicích od přesných pozic substrátu. Tyto odchylky však nejsou nijak symetrické vůči atomům palladia a také ukazují vzájemné rozdíly. Lze je tedy označit za nestrukturní artefakty, které pouze zlepšují vlastnosti modelu, ale nelze pro ně najít jiné opodstatnění. Obě metody se ovšem shodují v naklonění on-top molekuly z kolmého směru k povrchu. Metoda DFT ukázala naklonění molekuly o 43° od normály a LEED o 47°. To je ve shodě se staršími výsledky DFT analýzy struktury [75], která udává vychýlení o 40°. LEED a DFT se ale neshodují ve směru natočení molekuly. LEED udává natočení ve směru k fcc pozici substrátu a shoduje se s staršími výsledky [75], ale DFT ukazuje natočení ve směru k hcp pozici substrátu. Je ovšem nutné dodat, že dle DFT je rozdíl energie obou možností minimální a z DFT výsledků tedy nelze určit, který model je správný. LEED ukazuje průměrnou délku N–O vazby 1,215 Å, DFT 1,166 Å, což jsou hodnoty podobné délce vazby volné NO molekuly 1,177 Å. DFT ale vykazuje také systematicky menší mezirovinné vzdálenosti. Je pravděpodobné, že tyto menší hodnoty jsou dány větší velikostí primitivní buňky vzhledem k reálné, která byla použita pro DFT výpočty a tedy menšími odpudivými silami. Obdobně byly mezirovinné vzdálenosti podle DFT větší pro menší velikost použité primitivní buňky.

5.2.3 Pd(111)-c(4×2)-NO

Povrch Pd(111)-c(4×2)-NO byl připraven ohříváním povrchu Pd(111)-p(2×2)-NO. Povrch p(2×2) je při zahřívání stabilní až do teploty 210 K. Mezi teplotami 210 – 245 K dochází k přechodu mezi strukturami p(2×2) a c(4×2). Při teplotě 245 K je pozorována pouze struktura c(4×2), tako struktura je stabilní až do teploty 255 K a během provádění experimentů je tedy nutné držet teplotu vzorku v rozmezí teplot 210 – 255 K. Při teplotách nižších než 210 K dochází k opětovnému vzniku povrchu p(2×2) z molekul NO desorbujících z okolních stěn UHV aparatury. Přechod mezi strukturami p(2×2) a c(4×2) je dobře pozorovatelný pomocí metody LEED a bude diskutován později.



Obrázek 5.17: Srovnání naměřených (plná černá) a vypočítaných (čerchovaná šedá) $I(V)$ křivek pro best-fit model povrchu Pd(111)-c(4×2)-NO ($R_p = 0,282$).

Měření experimentálních $I(V)$ křivek probíhalo obdobně jako pro strukturu p(2×2). Měření byla prováděna za konstantní teploty 235 K pro nulový úhel dopadu elektronů. Difrakční obrazce byly zaznamenány pro energie 50 – 350 eV s krokem 2 eV. Extrahované $I(V)$ křivky byly symetrizovány, vyhlazeny a korigovány na proud elektronů. Výsledný datový soubor obsahoval 20 symetricky neekvivalentních $I(V)$ křivek (5 celočíselných a 15 neceločíselných) s celkovým rozsahem více než 4500 eV.

Pro výpočty teoretických $I(V)$ křivek bylo použito stejné nastavení jako v případě struktury Pd(111)-p(2×2)-NO. Pouze geometrie povrchu byla popsána ne pomocí standardní c(4×2) buňky ale pomocí redukované c($\sqrt{3} \times 2$)_{rect} buňky s translačními vektory

atom	VASP DFT			TLEED			$A_{\text{vib}}(\text{Å})$
	$x(\text{Å})$	$y(\text{Å})$	$\Delta z(\text{Å})$	$x(\text{Å})$	$y(\text{Å})$	$\Delta z(\text{Å})$	
Pd ₁₁	-0,010	0,001	0,064	0,000*	0,000*	0,020	0,140
Pd ₁₂	2,761	0,001	0,064	2,751*	0,000*	0,100	
Pd ₁₃	1,376	2,372	-0,047	1,376*	2,383*	-0,060	
Pd ₁₄	4,127	2,407	-0,081	4,127*	2,383*	-0,060	
O ₁₁	1,376	1,007	2,530	1,266	1,050	2,450	0,195
O ₁₂	4,127	3,713	2,529	4,255	3,695	2,490	
N ₁₁	1,376	0,911	1,336	1,330	0,900	1,240	0,155
N ₁₂	4,127	3,827	1,340	4,105	3,795	1,270	
$d_{\text{PdNO-Pd2}}$			2,346			2,304	
Pd ₂₁	-1,376	-0,774	-0,004	-1,376*	-0,794*	-0,001	0,130
Pd ₂₂	1,376	-0,808	0,029	1,376*	-0,794*	0,019	
Pd ₂₃	-0,005	1,579	-0,013	0,000*	1,588*	-0,001	
Pd ₂₄	2,756	1,579	-0,013	2,751*	1,588*	-0,016	
$d_{\text{Pd2-Pd3}}$			2,300			2,266	
Pd ₃₁	-2,751	-1,588	0,000	-2,751*	-1,588*	0,000	0,110*
Pd ₃₂	0,000	-1,588	0,000	0,000*	-1,588*	0,000	
Pd ₃₃	-1,366	0,794	0,000	-1,376*	0,794*	0,000	
Pd ₃₄	1,376	0,794	0,000	1,376*	0,794*	0,000	

Tabulka 5.6: Optimalizované parametry a vibrační amplitudy atomů struktury Pd(111)–c(4×2)–NO. Všechny vzdálenosti v rámci jedné roviny jsou brány vůči těžišti dané roviny počítané pouze z Pd atomů, primitivní translační vektory rekonstrukce: $\vec{a}_1 = (5, 502; 0, 000)$ Å, $\vec{a}_2 = (0, 000; 4, 765)$ Å. Znak * označuje souřadnice, které nebyly optimalizovány ve vyhledávání best-fit struktury.

$\vec{a}_1 = (5, 502; 0, 000)$ Å, $\vec{a}_2 = (0, 000; 4, 765)$ Å. Vibrační amplitudy objemových atomů palladia byly pro teplotu vzorku $T = 235$ K nastaveny na 0,11 Å. Pro atomy Pd svrchních vrstev byly použity obdobně jako u struktury p(2×2) vyšší hodnoty. Počáteční vibrační amplitudy atomů kyslíku a dusíku byly shodně nastaveny na 0,14 Å.

Vstupní struktura pro výpočty teoretických $I(V)$ křivek byla jako v případě p(2×2) struktury založena na nejnovějších teoretických výpočtech pomocí VASP DFT [80]. Tento model obsahuje dvě molekuly NO na fcc a hcp pozicích substrátu v rámci $c(\sqrt{3} \times 2)_{\text{rect}}$ buňky. Molekuly jsou jen nepatrně vychýlené od kolmého směru k povrchu a na substrát se vážou přes atom dusíku (obr. 5.14). Obdobně jako u povrchu Pd(111)–p(2×2)–NO nelze předpokládat dramatické změny v struktuře substrátu (což prokázaly už DFT výpočty) a proto byla optimalizace atomárních pozic omezena na molekuly NO a první dvě atomární roviny palladia. Pozice atomů molekul NO byly nezávisle relaxovány v rozmezí $\pm 0,2$ Å od referenční pozice ve všech směrech. Souřadnice atomů palladia roviny PdNO (obr. 5.14) byly nezávisle relaxovány ve vertikálním směru v rozsahu $\pm 0,2$ Å. Protože rozsah experimentálních dat dovoloval optimalizaci až 45 nezávislých parametrů a DFT výpočty ukázaly nezanedbatelné změny ve vertikálních pozicích atomů roviny Pd2, byly na rozdíl od struktury p(2×2) nezávisle optimalizovány také vertikální pozice atomů této roviny. Společně se strukturálními parametry byly optimalizovány také vibrační amplitudy atomů rovin PdNO a Pd2 se zachováním jedné vibrační amplitudy na prvek a rovinu. Takto nastavený model výpočtu má 25 nezávislých parametrů, což dává 180 eV rozsahu experimentálních dat na jeden parametr.

Během výpočtu byly střídavě optimalizovány horizontální pozice molekul NO + vertikální

pozice ostatních atomů a vertikální pozice všech atomů. Rozsah relaxace byl se zpřesňováním modelu snižován až na $\pm 0,05$ Å. Výsledný optimalizovaný model s průměrným faktorem spolehlivosti $R_p = 0,282$ (parametry viz tabulka 5.6, porovnání teoretických a experimentálních $I(V)$ křivek viz obr. 5.17) je zobrazen na obr. 5.14. Hodnota výsledného faktoru spolehlivosti $R_p = 0,282$ se může zdát na první pohled jako nedostatečná. Srovnání teoretických a experimentálních $I(V)$ křivek (viz obr. 5.17) ovšem vykazuje velmi kvalitní shodu. Teoretické a experimentální křivky vykazují největší odchylky pouze v oblastech s nízkou intenzitou, které jsou více náchylné na vliv šumu. Dalším vlivem na výsledný faktor spolehlivosti je také velmi široký energiový rozsah 180 eV na jeden volný parametr, který neumožňuje redukovat vliv šumu a experimentálních artefaktů jemnou změnou strukturálních parametrů modelu.

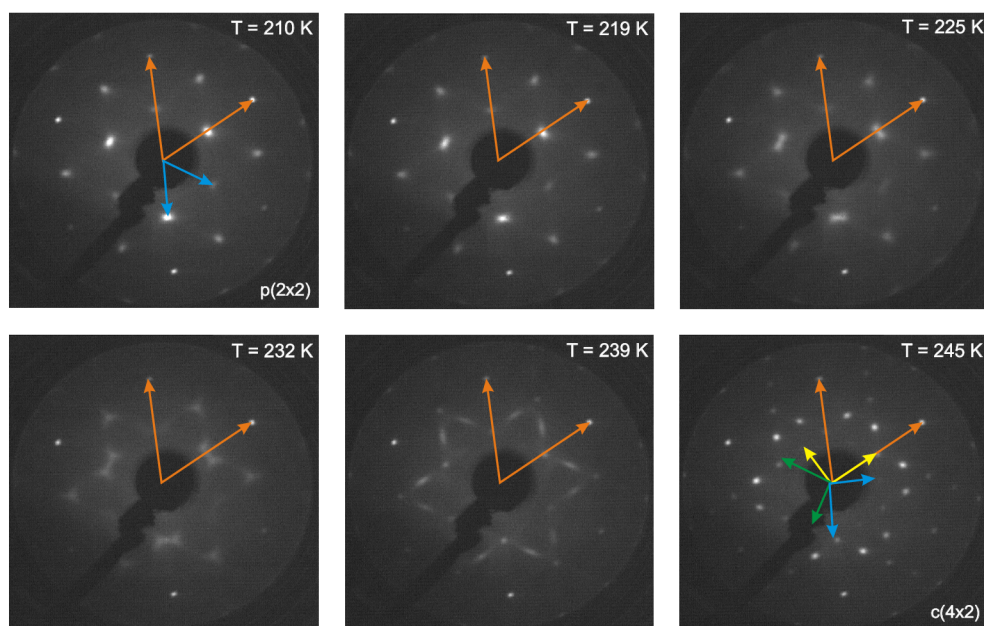
Strukturální parametry best-fit modelu struktury Pd(111)-c(4×2)-NO jsou srovnatelné s výsledky DFT výpočtů a vzájemná průměrná chyba je nižší než 0,05 Å. Modely ukazují strukturu s molekulami NO adsorbovanými na fcc a hcp pozicích substrátu. Adsorpce molekul způsobila změny ve vertikálních pozicích atomů palladia v rovině PdNO a v omezené míře také v rovině Pd2. Molekuly NO jsou společně v symetrických pozicích vůči atomům Pd₁₁ a Pd₁₂ a samostatně symetrických vůči atomům Pd₁₃ a Pd₁₄. Lze tedy očekávat obdobné chování atomů v těchto dvou skupinách. Stejně chování atomů Pd₁₁ a Pd₁₂ ukazuje DFT analýza, LEED analýza neukazuje přesně stejné horizontální pozice, atom Pd₁₂ je o 0,08 Å výše než atom Pd₁₁. Oba atomy však tuto rozdílnou výšku ukazovaly již od začátku výpočtu a tedy nebyly svázané a i nadále byly relaxovány nezávisle (i přes jejich předpokládanou symetričnost). LEED i DFT ale souhlasí s obecným posuvem těchto atomů nad těžiště roviny PdNO (bráno pouze z atomů Pd). Atomy Pd₁₃ a Pd₁₄ jsou posunuty pod těžiště roviny PdNO. Zde výsledky LEED a DFT analýzy ukazují větší shodu. DFT výsledky ale ukazují mírně rozdílné výšky atomů Pd₁₃ a Pd₁₄ na rozdíl od LEED výsledků, kde se výška jeví jako stejná. Stejně jako u struktury p(2×2), i zde jsou různá vychýlení symetrických atomů Pd vůči těžišti roviny PdNO dána různě silnými vazbami mezi molekulami NO a atomy Pd. V rovině Pd2 dochází k velice malým změnám vertikálních pozic atomů Pd (v rozsahu 0,04 Å) a výsledky LEED analýzy odpovídají DFT. Molekuly NO (dále označené jako NO₁₁ a NO₁₂) vykazují jak v DFT výpočtech, tak i v LEED experimentu odchylky od přesné pozice vůči substrátu. Molekula NO₁₁ je mírně vychýlená vůči pozici pod ní ležícího atomu Pd₃₄ ve směru osy y $[\bar{1}12]$ (viz obr. 5.14) o přibližně 0,11 Å (o 0,106 Å pro LEED, 0,117 Å pro DFT). Molekula NO₁₂ ukazuje přesně opačné vychýlení vůči atomu Pd₂₁ o přibližně -0,16 Å (o -0,176 Å pro LEED, -0,143 Å pro DFT). Různým vychýlením molekul NO₁₁ a NO₁₂ lze vysvětlit rozdílné vertikální vychýlení atomů Pd₁₃ a Pd₁₄, jak ukazuje DFT.

LEED i DFT výsledky ukazují, že molekuly NO neadsorbují přesně kolmo na povrch substrátu. Atomy kyslíku jsou v horizontální rovině mírně vychýlené k pozicím atomů dusíku a to vždy směrem k nesymetrickým atomům palladia: O₁₁ k Pd₁₃ a O₁₂ k Pd₁₄. LEED ukazuje průměrnou výchylku o 5,88° a DFT o 5,03°. Adsorpce NO molekul mimo těžiště Pd atomů a jejich vychýlení od směru kolmého k povrchu je nejspíše dána vzájemným odpuzováním NO molekul. Z obr. 5.14 je zřejmé, že takto zvyšují nejkratší vzájemnou vzdálenost, která by pro symetrickou polohu činila 3,177 Å, ale takto je 3,374 Å (v těžišti molekuly, podle DFT), což je hodnota bližší delší vzdálenosti 3,933 Å v této struktuře. Toto vychýlení on-top molekul nemění symetrii povrchu, která by byla pozorovatelná ve změnách difrakčního obrazce a je tedy přijatelné. LEED analýza ukazuje navíc nesymetrickou výchylku atomů kyslíku také ve směru x $[\bar{1}10]$ o $\pm 0,1$ Å vůči pozici dusíku. Ta může být dána anizotropními vibracemi atomů kyslíku, ale také může jít o experimentální artefakt, který je způsoben nižší citlivostí metody LEED na horizontální pozice atomů. Pravděpodobnější jsou ovšem anizotropní vibrace, jelikož je odchylka pozic obou atomů téměř totožná a objevuje se pouze v jednom směru. Ostatní výsledky se ale shodují s DFT výpočty a proto lze předpokládat jejich správnost. Průměrná výsledná délka N–O vazby je pro DFT model 1,196 Å a 1,221 Å pro LEED model. Tato hodnota je mírně větší, než hodnota pro volnou molekulu 1,177 Å [79], ale v rozmezí rozsahu pro dusíko–kyslíkové sloučeniny (1,15 – 1,22 Å).

K velice obdobným výsledkům jak pozic atomů Pd, tak i pozic molekul NO a vychýlení atomů kyslíku dospěli také N. Materer et al. [81] při studiích obdobné difrakční struktury na niklu – Ni(111)–c(4×2)–NO. Atomy niklu vykazují stejné směry vychýlení vůči těžišti roviny, molekuly NO jsou na povrchu Ni(111) vychýleny přibližně o 0,10 Å vůči pozicím pod nimi ležících atomů niklu a atomy kyslíku jsou vychýleny o cca 4° vůči atomům dusíku. Lze tedy vypořadovat stejné chování molekul NO při adsorpci na různých (111) površích přechodových kovů.

5.2.4 Přechod mezi strukturami p(2×2) a c(4×2)

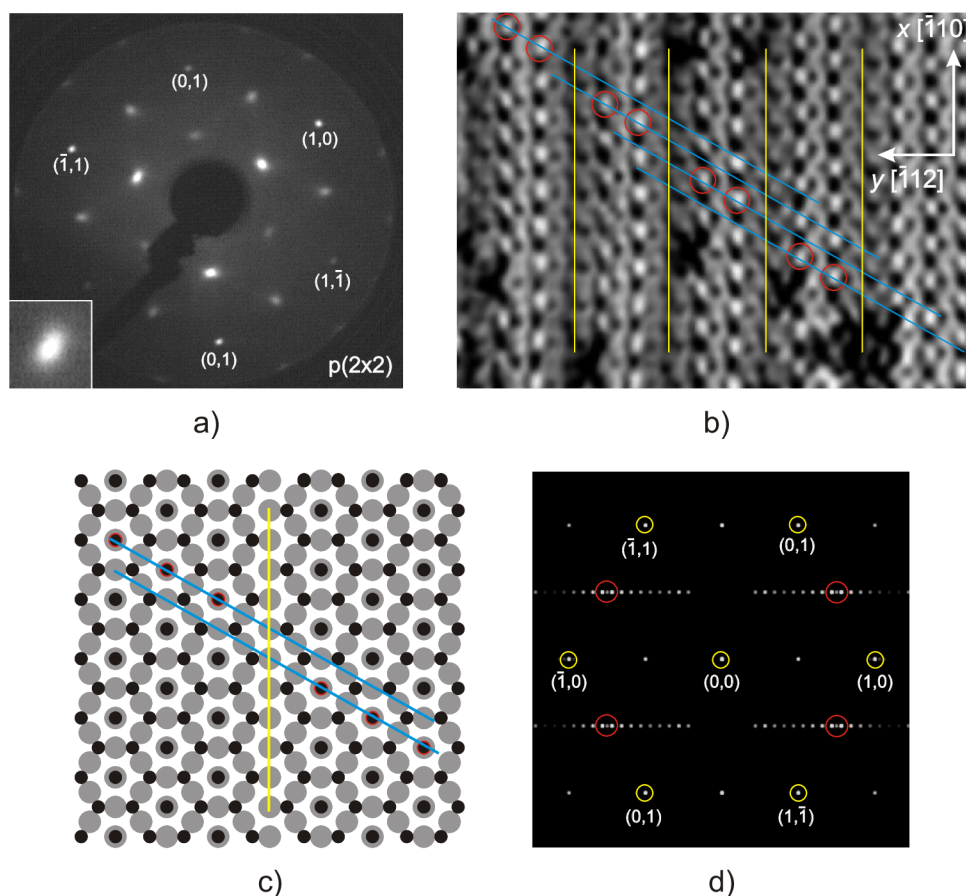
Všechna LEED měření pro určování geometrie struktury p(2×2) byla prováděna za konstantní teploty přibližně 140 K. Při této teplotě je struktura dostatečně stabilní. Obdobně byla měření struktury c(4×2) prováděna při konstantní teplotě 245 K. V rozmezí těchto teplot dochází k přeuspořádání obou struktur. Byla provedena měření difrakčních obrazců pro vzrůstající i klesající teplotu vzorku v rozmezí 130 – 260 K. Během zahřívání bylo zjištěno, že struktura p(2×2) je stabilní až do teploty 210 K, kdy začne pravděpodobně docházet k desorpci on-top molekul NO (nejméně stabilní pozice, nejsou obsaženy v struktuře c(4×2)). K transformaci na strukturu c(4×2) dochází v rozmezí teplot 210 – 245 K (viz obr. 5.18). Struktura c(4×2) je pak stabilní až do teploty 255 K. Při zpětném ochlazení vzorku dochází při teplotách nižších než 210 K k opětovnému vytvoření struktury p(2×2). To je dáno adsorpcí molekul NO, které desorbují z okolních stěn UHV aparatury. V této kapitole je dále popsán transformační proces, na který lze usoudit ze změn difrakčních obrazců během procesu.



Obrázek 5.18: Přechod mezi strukturami p(2×2) a c(4×2) pozorovatelný ve změnách difrakčního obrazce se vzrůstající teplotou vzorku. Energie dopadajících elektronů $E = 80$ eV.

Difrakční obrazec struktury p(2×2) zobrazuje jasně viditelné rozšíření neceločíselných stop (obr. 5.19(a)). Toto rozšíření indikuje poruchy v povrchové struktuře [47]. Hansen et al. ve své práci [75] pozorovali růst struktury p(2×2) v translačních doménách (obr. 5.19(b)), kdy je v modelu vynechána jedna řada on-top NO molekul a další struktura je posunuta o jeden atom substrátu ve směru $[\bar{1}10]$ (obdobně v ostatních rotačních doménách ve směrech symetricky ekvivalentních vůči substrátu). Pokud vložíme tuto doménovou stěnu do modelu povrchu (obr. 5.19(c)) a provedeme Fourierovu transformaci (obr. 5.19(d)) zjistíme, že došlo ke vzniku nových difrakčních stop, z nichž jsou nejintenzivnější stopy blízké původním

stopám struktury $p(2 \times 2)$ (na obrázku jsou intenzity v logaritmickém měřítku pro lepší viditelnost původních stop). Obr. 5.19(d) ale zobrazuje pouze jednu rotační doménu na povrchu (struktura $p(2 \times 2)$ může růst ve třech směrech vzájemně otočených o 120°). Pokud provedeme rotaci takto vzniklého difrakčního obrazce, dojde ke vzniku typického „motýlkového“ rozšíření neceločíselných stop. Je tedy zřejmé, že rozšíření neceločíselných stop struktury $p(2 \times 2)$ lze vysvětlit růstem struktury v translačních doménách v rámci jedné rotační domény.

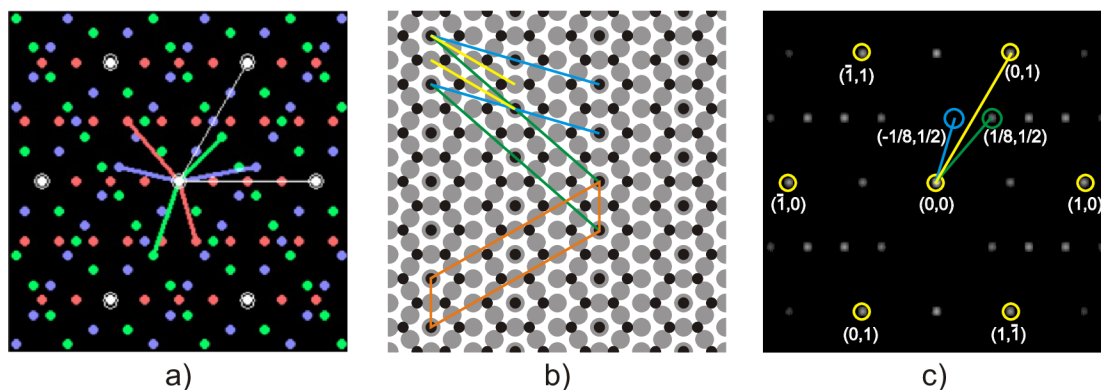


Obrázek 5.19: a) Difrakční obrazec struktury $p(2 \times 2)$, vložena zvětšená stopa $(-1/2, 1/2)$; b) STM snímek povrchu $p(2 \times 2)$ s atomárním rozlišením (převzato z [75]), červeně jsou označeny on-top NO molekuly různých posuvných domén, doménové stěny jsou označeny žlutě, modře jsou vyznačeny linie on-top molekul různých domén; c) schématické zobrazení povrchu $p(2 \times 2)$ (NO molekuly jsou černé, atomy Pd šedé) s vloženou doménovou stěnou; d) Fourierova transformace povrchového modelu b), jsou vyznačeny nově vzniklé stopy dané přítomností doménové stěny.

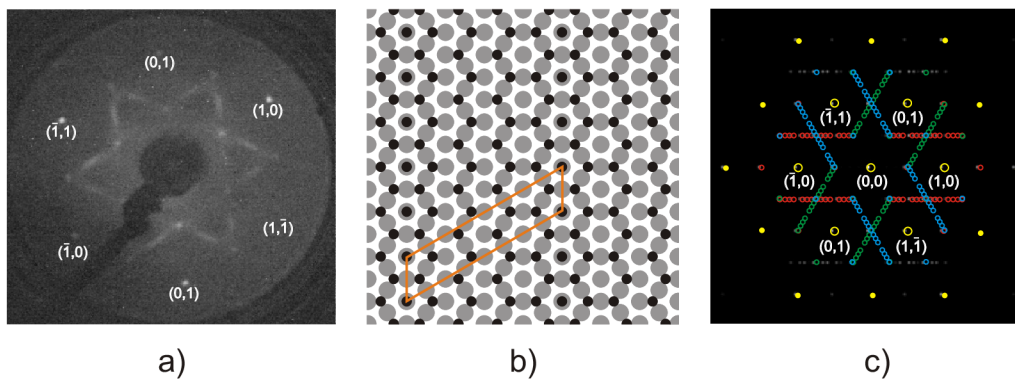
Se vzrůstající teplotou se zvětšuje také rozšíření neceločíselných stop (viz obr. 5.19). To lze vysvětlit vznikem dalších translačních domén v rámci jedné rotační domény – pokud jsou hranice domén blíže v reálném prostoru, je posuv difrakčních stop v reciprokném prostoru větší. Takto se neceločíselné stopy rozšiřují až do teploty 232 K, kdy je již jasně rozeznatelný motýlkovitý tvar stopy. Tento tvar odpovídá difrakčnímu obrazci struktury $c(8 \times 2)$ na (111) povrchu (viz obr. 5.20(a)) s předpokladem silného difúzního pozadí daného nestejnou tvorbou doménových přechodů v celém pozorovaném poli vzorku. Struktura $c(8 \times 2)$ byla pozorována už ve studiích Chena et al. [77] (pozorování pomocí metody LEED, obdobné difrakční obrazce) a Hansena et al. [75] (pozorování pomocí STM a DFT výpočty). Chen udává, že difrakční obrazec této struktury byl pozorován pro teplotu přibližně 220 K, což odpovídá naší zjištěné teplotě v rozsahu 220 – 235 K. Hansen tuto strukturu pozoroval v koexistenci

se strukturami $p(2 \times 2)$ a $c(4 \times 2)$, což souhlasí s její rolí přechodové struktury v našem modelu. Autoři dále ve své práci navrhli na základě DFT výpočtů model struktury $c(8 \times 2)$ (obr. 5.20(b)). Z modelu je zřejmé, že je tvořen translačními doménami tvořenými řadami on-top NO molekul obklopených dalšími molekulami v hcp a fcc pozicích substrátu. Navazující domény jsou obdobně jako v případě povrchu $p(2 \times 2)$ posunuty o jeden atom substrátu ve směru $[\bar{1}10]$. Tento model odpovídá našemu předpokladu o postupném vkládání doménových stěn do modelu struktury $p(2 \times 2)$. Z obr. 5.20(c) je patrné, že v „modrém“ směru $(-1/8, 1/2)$ (viz obr. 5.20(b)) není viditelná intenzivní stopa i když je intenzivní v experimentálních difrakčních obrazcích (obr. 5.19). Je tedy zřejmé, že intenzita jednotlivých difrakčních stop není dána pouze geometrickým uspořádáním struktury. Důvod tohoto chování je nutné hledat také v rozptylových vlastnostech jednotlivých atomů struktury. Při pohledu na obr. 5.20(b) je viditelné, že modré a zelené linie, které tvoří zmiňované intenzivní neceločíselné difrakční stopy $(-1/8, 1/2)$ a $(1/8, 1/2)$, protínají velké množství on-top NO molekul a pod nimi ležících atomů Pd_{11} . Atom Pd_{11} leží o více než $0,07 \text{ \AA}$ nad ostatními Pd atomy roviny PdNO (viz tabulka 5.5). Palladium má vůči kyslíku a dusíku velký účinný průřez rozptylu a lze tedy říct, že vysoká intenzita zmíněných stop je dána geometrickou pozicí atomů Pd_{11} . Obdobně lze hledat opodstatnění nižší intenzity neceločíselných stop, které se nacházejí dále od středu difrakčního obrazce v nižší koncentraci atomů Pd_{11} v liniích tvořících tyto difrakční stopy.

S dále vzrůstající teplotou dochází k stále většímu rozšíření stop pouze v jednom směru (a dalších dvou daných rotační symetrií domén), které potvrzuje vkládání nových doménových stěn v jednom směru v rámci domény (viz obr. 5.21(a)). Tyto další stěny mohou být vytvořeny strukturou $p(8 \times 2)$, jejíž model je navržen na obr. 5.21(b). Vůči struktuře $c(8 \times 2)$ došlo k odebrání další řady on-top NO molekul a k přeuspořádání molekul na fcc a hcp pozicích. Fourierova transformace tohoto modelu je zobrazena na obr. 5.21(c). Je viditelné, že difrakční stopy této struktury potvrzují rozšíření původních stop. Oproti reálnému difrakčnímu obrazci z obr. 5.21(c) ale chybí stopa příslušející struktuře $c(4 \times 2)$. Tento difrakční obrazec je již tedy tvořen složením obrazců struktur $p(8 \times 2)$ a $c(4 \times 2)$. Po debrání dalších řad on-top NO molekul v modelu struktury $p(8 \times 2)$ dochází k dalšímu přeuspořádání ostatních molekul a vzniku struktury $c(4 \times 2)$. Lze tedy říci, že přechod mezi strukturami $p(2 \times 2)$ a $c(4 \times 2)$ lze vysvětlit postupným vkládáním rovnoběžných doménových stěn do modelu struktury $p(2 \times 2)$.



Obrázek 5.20: a) Difrakční obrazec libovolného povrchu $(111)\text{-}c(8 \times 2)$ vytvořený pomocí programu LEEDpat2 $[110]$. Bílé jsou zobrazeny celočíselné stopy, červeně, modře a zeleně stopy jednotlivých rotačních domén.; b) model struktury $\text{Pd}(111)\text{-}c(8 \times 2)\text{-NO}$ podle [75]. NO molekuly jsou černé, atomy Pd šedé. Oranžově je zobrazena elementární buňka. Žlutě, modře a zeleně jsou zobrazeny linie, které na difrakčním obrazci tvoří viditelné stopy.; c) Fourierova transformace modelu b), jsou vyznačeny směry a stopy tvořené liniemi z b), v transformaci je zobrazena pouze jedna rotační doména, celkový difrakční obrazec (a) vzniká dvojitou rotací o 120° .



Obrázek 5.21: a) Difrakční obrazec přechodové struktury $p(8 \times 2)$ mezi strukturami $c(8 \times 2)$ a $c(4 \times 2)$ pro teplotu 239 K, zřetelně je vidět vznik nových stop příslušejících struktuře $c(4 \times 2)$; b) model struktury $p(8 \times 2)$; c) difrakční obrazec struktury b) vytvořený pomocí Fourierovy transformace, různě barevně jsou vyznačeny difrakční obrazce odpovídajících rotačních domén.

5.2.5 Shrnutí

V této kapitole byla popsána adsorpce molekul NO na povrchu Pd(111) a související adsorpční struktury. U čistého povrchu Pd(111) nebyla pozorována změna rekonstrukce povrchu vůči objemové struktuře, ale pouze relaxace mezirovinných vzdáleností svrchních vrstev. V první sérii výpočtů byla uvažována relaxace pouze prvních tří mezirovinných vzdáleností. Výsledný faktor spolehlivosti $R_p = 0,271$ byl ale relativně vysoký a proto byla dovolena také relaxace velikosti čtvrté mezirovinné vzdálenosti. To vedlo k uspokojivějšímu faktoru spolehlivosti $R_p = 0,250$ a výsledné relaxaci prvních čtyř mezirovinných vzdáleností se sekvencí expanze–komprese–expanze–expanze, která souhlasí s předchozími studii této struktury [72]. Po porovnání výsledného faktoru spolehlivosti s výsledky pro ostatní fcc (111) povrchy byl nalezen trend vyšších faktorů spolehlivosti na těchto površích. To může být dáno jak větší složitostí povrchu (například oproti povrchu (100)), tak i experimentálními problémy s přípravou ideálního (111) povrchu.

Metody LEED a DFT se mírně rozcházejí ve výsledném modelu struktury Pd(111)– $p(2 \times 2)$ –NO. Obě metody ukazují model s třemi molekulami NO v primitivní buňce adsorbovanými v fcc, hcp a on-top pozicích substrátu a v naklonění on-top NO molekuly od kolmého směru k povrchu, ale rozcházejí se ve směru vychýlení této molekuly. Zatímco LEED ukazuje takové vychýlení, že atom kyslíku směřuje k fcc pozici substrátu, a tím potvrzuje předchozí studie této struktury [75], DFT ukazuje vychýlení směrem k hcp pozici substrátu. Obě možnosti jsou však energeticky obdobné. Jak LEED, tak i DFT ale potvrzují úhel vychýlení od normály k povrchu.

Výsledný model struktury povrchu Pd(111)– $c(4 \times 2)$ –NO zjištěný pomocí LEED $I(V)$ analýzy souhlasí s předchozími výsledky DFT studií těchto povrchů a potvrzuje model s dvěma molekulami NO v elementární buňce $c(\sqrt{3} \times 2)_{rect}$ na fcc a hcp pozicích substrátu. Jak LEED, tak i DFT výsledky ukázaly mírné vychýlení NO molekul z ideální pozice vůči substrátu směrem k nesymetrickým atomům palladia první atomární roviny. Dále bylo zjištěno vychýlení atomů kyslíku vůči atomům dusíku o přibližně 5° . Tato zjištění souhlasí s výsledky pro obdobnou $c(4 \times 2)$ strukturu NO na povrchu Ni(111) [81] a ukazují obdobné chování NO na různých (111) površích přechodových kovů.

Během LEED měření byla pozorována změna difrakčních obrazců při přechodu mezi strukturami $p(2 \times 2)$ a $c(4 \times 2)$. Bylo ukázáno, že tento přechod lze vysvětlit pomocí postupné desorpce on-top NO molekul a vkládání rovnoběžných doménových stěn do modelu struktury $p(2 \times 2)$.

Kapitola 6

Adsorpce Ga na povrchu Si(111)-(7×7)

Adsorpce gallia na křemíkových površích je již dlouhou dobu v centru zájmu vědeckého výzkumu na Ústavu fyzikálního inženýrství FSI VUT v Brně [82, 83, 84, 85, 86]. Gallium a jeho sloučeniny (GaAs, GaN, InGaAs ...) jsou v současné době materiály velmi často používané v polovodičovém průmyslu pro výrobu laserových LED diod. Z hlediska přípravy těchto materiálu na křemíkových substrátech a také z čistě vědeckých důvodů je nutné znát i adsorpční struktury gallia pro velmi nízká pokrytí (pod jednu monovrstvu). Pro studium těchto struktur pomocí metody LEED jsou zajímavé právě struktury s nízkým pokrytím gallia, kdy ještě gallium netvoří obvyklé metalické ostrůvky [84], ale struktury tvořené adsorpcí atomárního gallia na substrátu.

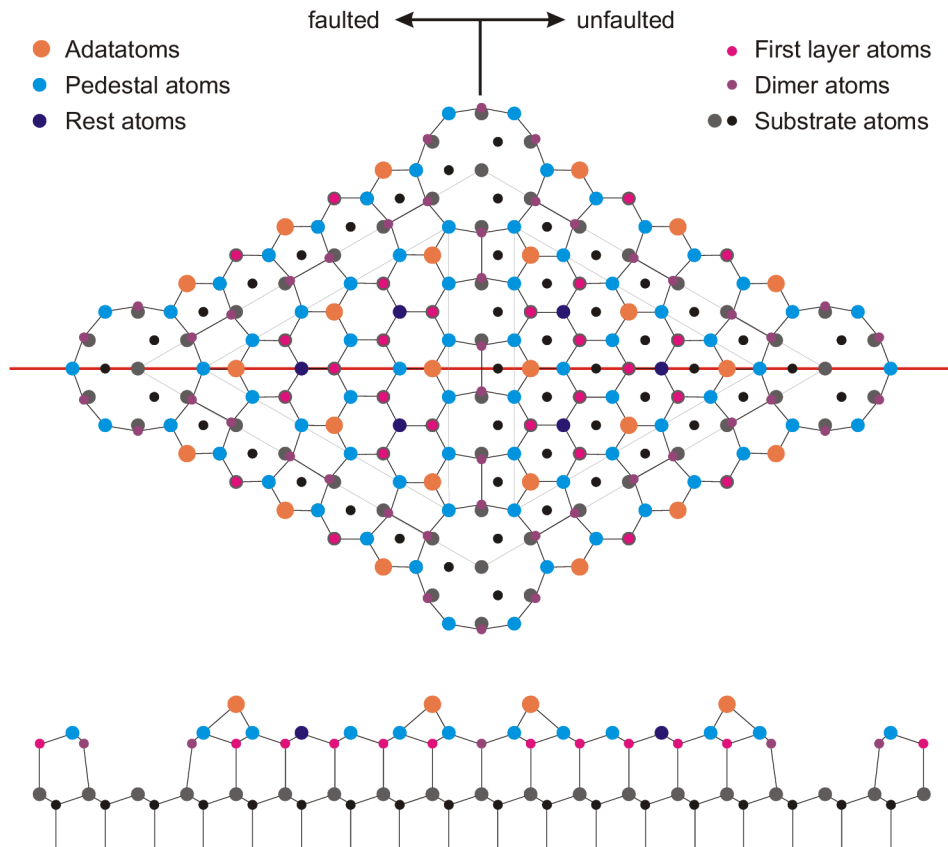
6.1 Si(111)-(7×7)

I když se průmysl kloní spíše k používání křemíkových substrátů s povrchovou orientací (100) (elektronová struktura tohoto povrchu je mnohem jednodušší než povrchu (111), pro povrch (100) lze dosáhnout mnohem menší hustoty povrchových defektů), ve vědeckých kruzích jsou oba povrchy studovány s téměř stejnou intenzitou.

Atomárně čistý křemíkový povrch vykazuje tři různé povrchové rekonstrukce. Při štípání křemíku v UHV podmínkách dochází ke vzniku rekonstrukce (2×1) [8][str. 183]. Pokud je křemík štípan v UHV podmínkách za velmi nízkých teplot ($T < 20$ K), pak vzniká povrchová rekonstrukce (1×1) [2][str. 303]. Třetí, nejznámější rekonstrukce (7×7) vzniká při zahřívání atomárně čistého křemíku nad teplotu 400 °C. Tento povrch je ale obvykle připravován pomocí standardní techniky flešování (viz kapitola 4.1), kdy je povrch připravován pomocí termálního čištění od povrchových nečistot a nativního oxidu.

Rekonstrukce Si(111)-(7×7) (difrakční obrazec viz 6.2) byla poprvé pozorována v roce 1959. Zprvu byla považována za důsledek znečištění křemíku. Analýzy metodami AES a SIMS však neprokázaly žádné znečištění (například uhlíkem). Až v roce 1985 publikoval K. Takayanagi et al. [87] dnes velice známý DAS model (dimer-adatom-stacking fault model) (viz obr. 6.1).

Model povrchu má na jednu (7×7) buňku devět adatomů, jednu rohovou vakanci, devět dimerů (celkem osmnáct atomů), které leží na okrajích dvou trojúhelníkových podbuněk. Jedna trojúhelníková podbuňka je tvořena jednou dvojrovinou křemíkových atomů. První podrovina obsahuje osmnáct podkladových atomů (pedestal atoms), ke kterým se vážou adatomy a tím jsou nasyceny jejich volné vazby, a tři restatomy (rest atoms), které na adatomy vázány nejsou a mají volné vazby (dangling bonds). Druhá podrovina je tvořena patnácti atomy (first layer atoms). Levá a pravá trojúhelníková podbuňka není ekvivalentní. Při pohledu na obrázek 6.1 je zřejmé, že levá podbuňka je posunuta mimo standardní vrstvení rovin



Obrázek 6.1: DAS model povrchu křemíku Si(111)–(7×7). Je zobrazena celá (7×7) buňka a také zvýrazněny dvě trojúhelníkové podbuňky. Levá podbuňka vykazuje stacking fault – chybu ve vrstvení. Podle [87].

ve směru (111). Vykazuje tzv. „stacking fault“ – chybu ve vrstvení a je nazývána „faulted half“. Pravá podbuňka vykazuje správné vrstvení a nazývá se „unfaulted half“.

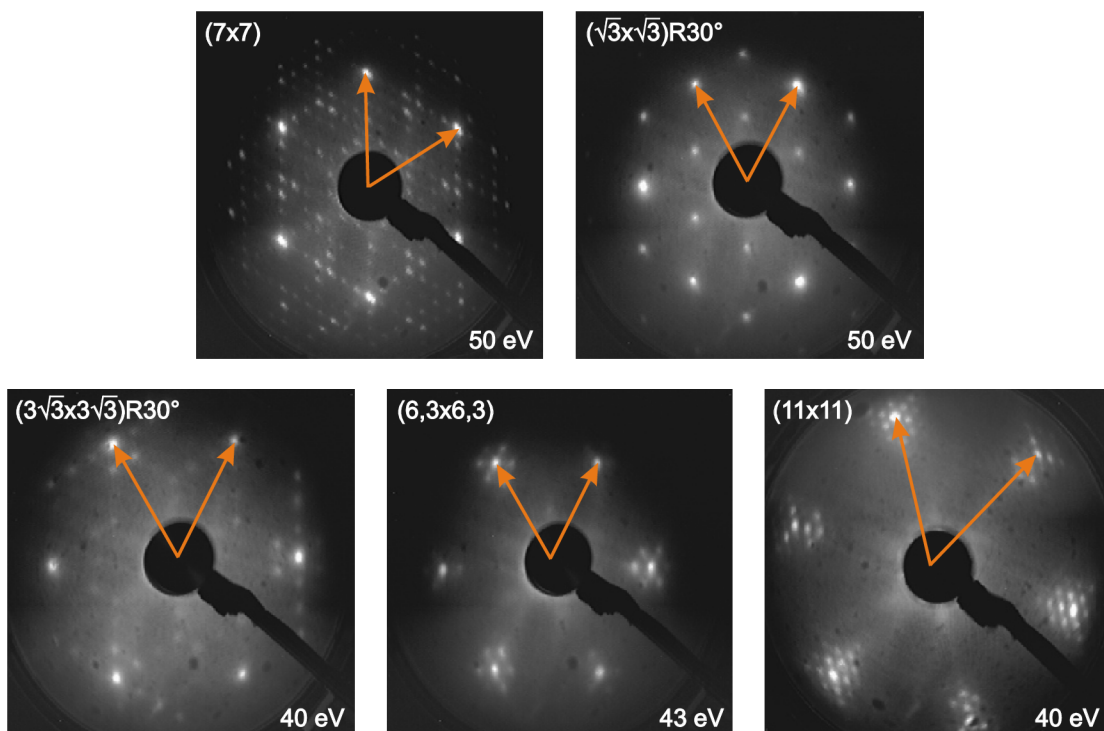
Kromě nejznámější DAS (7×7) rekonstrukce povrchu mohou existovat i jiné DAS rekonstrukce z $(2n + 1) \times (2n + 1)$ rodiny: (3×3), (5×5), (9×9) atd., ale rekonstrukce (7×7) má nejnižší energii a je tedy nejpravděpodobnější.

6.2 Přehled povrchových struktur tvořených galliem

Povrchové struktury vzniklé depozicí gallia na povrch Si(111)–(7×7) jsou pro nízká pokrytí silně závislé na množství deponovaného gallia a teplotě vzorku během depozice nebo žíhání po depozici.

Při depozici gallia za pokojové teploty dochází již pro velmi malá pokrytí (<1 MV) ke vzniku náhodně velkých klastrů gallia, které jsou náhodně rozesety po povrchu [88]. Jednotlivé klastry jsou ale v rámci (7×7) buňky substrátu vázány uvnitř trojúhelníkových podbuňek. Zdá se tedy, že rohové vakance a řady dimerů působí jako odpudivé bariery pro růst gallia. Po vyžhání povrchu na teplotu 300 °C po dobu 10 s dochází ke vzniku stejných klastrů obsahujících šest atomů gallia. Pro velmi nízká pokrytí (0,017 MV) lze pozorovat preference růstu klastrů ve „faulted half“ podbuňce v poměru 3:1.

Při depozici gallia za teploty 350 °C dochází ke vzniku uniformních šesti-atomových clusterů. Pro rostoucí pokrytí povrchu galliem lineárně roste hustota klastrů, ale nemění se jejich tvar. Lineární růst hustoty klastrů zastavuje při zaplnění 80-ti % podbuňek substrátu galliem, které nastává pro pokrytí cca 0,28 MV [88]. Pro své vlastnosti samoorganizovaného



Obrázek 6.2: Difrakční obrazce čistého povrchu Si(111)–(7×7) a struktur tvořených adsorpcí gallia. Jsou vyznačeny primitivní translační vektory reciproké mřížky substrátu (1×1). Difrakční obrazec struktury $(6,3\sqrt{3} \times 6,3\sqrt{3})R30^\circ$ je podobný obrazci struktury (6,3×6,3) a není zde uveden.

uniformního růstu jsou tyto klastry velice často označovány za tzv. „magic clusters“.

Při žhání „magic clusters“ nad teplotu 450 °C dochází ke vzniku rekonstrukce $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ –Ga (viz obr. 6.2), která je spojena s destrukcí rekonstrukce (7×7) a vznikem atomární galliove struktury na povrchu s ideální rekonstrukcí (1×1) [90]. Tato rekonstrukce, která je uniformní na celém povrchu pro pokrytí 1/3 MV Ga, lze připravit několika způsoby. Buď je připravena depozicí 1/3 MV Ga za zvýšené teploty cca 550 °C, nebo depozicí za pokojové teploty a následným žháním na teplotu 550 °C. Strukturu lze připravit také depozicí většího množství gallia než 1/3 MV a následným žháním na teplotu 650 °C, kdy dojde k odpaření přebytečného gallia a vzniku struktury $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ –Ga [89].

Pokud je na plně vyvinutý povrch Si(111)– $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ –Ga nadeponována 1/6 MV Ga za pokojové teploty a následně je povrch žhán po dobu cca 10 s na teplotě 200 – 500 °C, dochází ke vzniku dalších „magic clusters“ [92]. Klastry jsou tvořeny trojúhelníky gallia s různým počtem atomů, které leží na struktuře $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$. Velikost klastrů je dána počtem atomů na straně trojúhelníka, přičemž „magická čísla jsou“ $n(n + 1)/2$, kde $n = 2, 3, 4, 5$. Nejčastější je ovšem výskyt „dekamerů“ s čtyřmi atomy na straně klastru ($n = 4$).

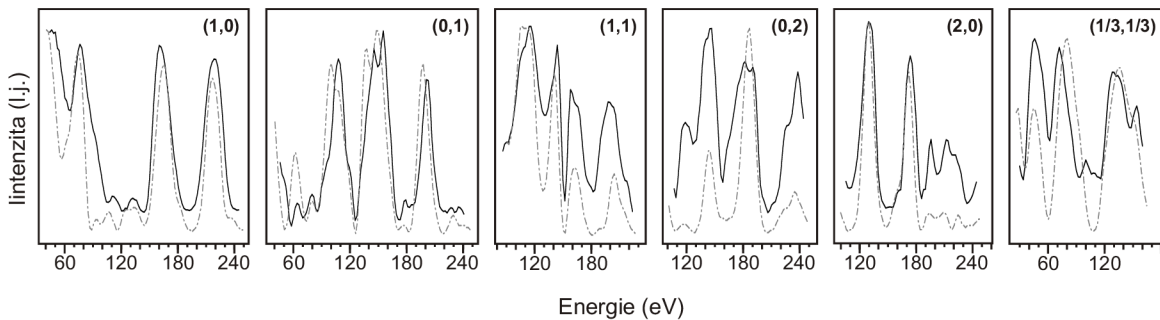
Pokrytí galliem větší než 1/3 MV vede k tvorbě metalických ostrůvků gallia. Depozice 0,7 MV gallia za pokojové teploty a následné vyžhání na 550 °C po dobu 10 s [93] vede k vzniku rekonstrukce povrchu (6,3×6,3) (obr. 6.2). Struktura je tvořena trojúhelníkovými ostrůvky o hraně 2,4 nm tvořící šestiúhelníkové domény. Průměrná vzdálenost ostrůvku na hranici domén je 4,1 nm [94]. Vznik takto malých ostrůvků je dán rozdílným mřížkovým parametrem křemíku a gallia a tedy velkým pnutím zabraňujícím vzniku větších struktur. Při dalším zvyšování množství gallia na povrchu dochází pro pokrytí 0,7 – 0,8 MV ke vzniku rekonstrukce (11×11) (viz obr. 6.2), která tvoří dlaždicovou trojúhelníkovou strukturu [93]. Pro pokrytí 0,8 – 1,0 MV vzniká rekonstrukce $(6,3\sqrt{3} \times 6,3\sqrt{3})R30^\circ$. Tato struktura je tvořena izolovanými trojúhelníkovými ostrůvky gallia otočenými o 30° vůči substrátu. Všechny

tři struktury mohou být vytvořeny také přímou depozicí gallia za teploty 550 °C.

Během studia růstu Ga vrstev na povrchu Si(111)–(7×7) na ÚFI byla pomocí metody LEED objevena nová dosud nepozorovaná rekonstrukce $(3\sqrt{3} \times 3\sqrt{3})R30^\circ$ [86] (viz obr. 6.2). Rekonstrukce byla připravena depozicí 1 MV gallia za teploty 430 °C (vznikla rekonstrukce $(6, 3\sqrt{3} \times 6, 3\sqrt{3})R30^\circ$) a následným odpařováním gallia při vyšších teplotách substrátu. Rekonstrukce $(3\sqrt{3} \times 3\sqrt{3})R30^\circ$ se objevuje pro teploty žhání 500 – 530 °C, nejkvalitnější difrakční obrazce byly pořízeny po žhání na teplotu 520 °C. Další žhání vzorku na teplotu 540 °C a vyšší vede opět k vzniku rekonstrukce $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$.

6.3 Si(111)– $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ –Ga

Během autorova doktorského studia byla na ÚFI zaváděna kvantitativní LEED $I(V)$ analýza, která dosud na zařízeních ústavu nebyla prováděna. Předmětem zájmu ÚFI je studium počátečních fází růstu galliových vrstev na křemíkových substrátech. Z toho důvodu byla pro testování možností zařízení ErLEED a softwaru EE 2000 – AIDA [101] vybrána struktura Si(111)– $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ –Ga. Jedná se o nejjednodušší strukturu tvořenou galliem na povrchu křemíku (111) a model této struktury byl již v minulosti dobře popsán [89, 90, 91]. Dalším důvodem výběru této struktury je předpokládaný model povrchu s rekonstrukcí $(3\sqrt{3} \times 3\sqrt{3})R30^\circ$ [86]. Z desorpčních dat a analýzy pomocí metody XPS se zdá, že model této struktury je téměř shodný s modelem struktury $(3\sqrt{3} \times 3\sqrt{3})R30^\circ$ [86], pouze s jedním extra atomem na jednu $(3\sqrt{3} \times 3\sqrt{3})$ buňku.



Obrázek 6.3: Srovnání naměřených (plná černá) a vypočítaných (čerchovaná šedá) $I(V)$ křivek pro best-fit model povrchu Si(111)– $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ –Ga ($R_p = 0,288$).

Pro vytvoření struktury Si(111)– $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ –Ga byl použit substrát Si(111)–(7×7), který byl připraven standardní technikou flešování (viz kapitola 4.1). Na substrát byla z efúzní cely za pokojové teploty napařena 1/3 MV gallia (rychlost depozice byla kalibrována na základě předchozích měření rychlosti růstu vrstvy pomocí rezonančního krystalu). Vzorek byl následně žhán po dobu 10ti sekund na teplotě 550 °C. Po ochlazení vzorku na pokojovou teplotu byl na difrakčním stínítku viditelný ostrý difrakční obrazec struktury Si(111)– $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ –Ga (obr. 6.2).

S pomocí programu AIDA byly zaznamenány difrakční obrazce povrchu pro rozsah 20 – 250 eV s krokem 2 eV. Nebyl pořízen záznam pro vyšší energie elektronů, protože docházelo k růstu intenzity pozadí a mizení difrakčních stop. Z těchto dat bylo v programu AIDA extrahováno 6 symetricky neekvivalentních $I(V)$ křivek (5 celočíselných a 1 neceločíselná), které byly vyhlazeny a korigovány na proud dopadajících elektronů. Takto získaný datový soubor měl rozsah 1020 eV, což umožňuje optimalizaci cca deseti nezávislých parametrů struktury.

Pro výpočet teoretických $I(V)$ křivek byl stejně jako v ostatních případech použit programový balík TensErLEED. Pro výpočet fázových posuvů gallia byl použit program Barbieriho

a Van Hoveho [15]. Fázové posuvy pro křemík poskytl Dr. P. Jiříček z FZÚ AV ČR. Vnitřní krystalový potenciál byl nastaven na $-(3,5 + 3,5i)$ eV [89]. Model povrchu byl sestaven na základě známých parametrů [89, 90, 91]. Substrát byl tvořen čistým Si(111) povrchem s ideální rekonstrukcí (1×1) s pomocí objemových souřadnic atomů v krystalu křemíku [111]. Ve výšce 1,35 Å nad poslední rovinu křemíku byl na pozici T_4 umístěn atom gallia (v pozici T_4 leží atom gallia mezi třemi atomy křemíku první roviny a přesně nad atomem křemíku druhé roviny – jeho pozice je určena čtyřmi atomy křemíku) (geometrie viz obr. 6.4).

Protože rozsah experimentálních dat umožňoval optimalizovat pouze 10 nezávislých parametrů byly optimalizovány pouze vertikální souřadnice atomů Ga_{11} a atomů Si_{1x} a Si_{2x} společně s vibračními amplitudami, které byly použity stejné pro všechny atomy jednoho prvku a roviny. Atomy křemíku navíc vykazují symetrické postavení vůči atomu gallia a proto byly svázány tak, aby se během vyhledávání best-fit struktury pohybovaly stejně. Svázány byly atomy Si_{11} - Si_{13} , Si_{15} a Si_{16} , dále Si_{21} a Si_{23} a Si_{24} - Si_{26} . Všechny atomy byly relaxovány v rozmezí $\pm 0,2$ Å od výchozích pozic. V průběhu výpočtu byl rozsah zmenšován a krok relaxace zjemňován. Výsledná best-fit struktura s faktorem spolehlivosti $R_p = 0,317$ ale ukázala velmi odlišné horizontální pozice atomů křemíku v porovnání s hodnotami udávanými v literatuře [89, 90, 91]. Vysoká hodnota faktoru spolehlivosti také dává možnost, že došlo k nalezení pouze lokálního a ne globálního minima R-faktoru.

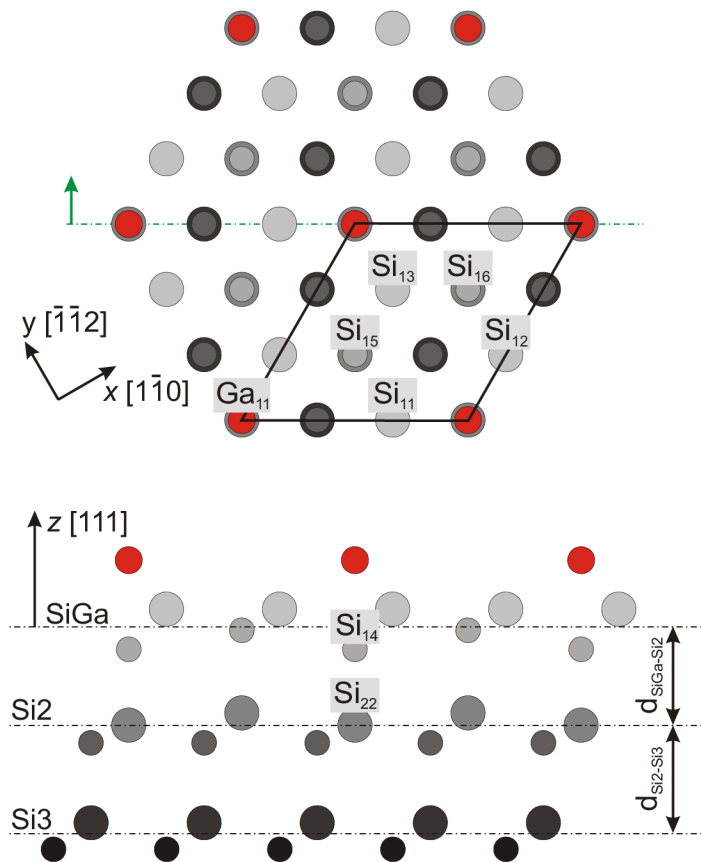
atom	$x(\text{Å})$	$y(\text{Å})$	$\Delta z(\text{Å})$	$A_{\text{vib}}(\text{Å})$
Ga_{11}	0,000	0,000	1,861	0,240
Si_{11}	-1,920	1,109	0,406	0,170
Si_{12}	1,920	1,109	0,406	
Si_{13}	0,000	4,434	0,406	
Si_{14}	0,000	0,000	-0,769	
Si_{15}	-1,920	3,326	-0,224	
Si_{16}	1,920	3,326	-0,224	
$d_{\text{SiGa-Si2}}$			3,153	
Si_{21}	-3,840	0,000	0,498	0,100
Si_{22}	0,000	0,000	0,133	
Si_{23}	-1,920	3,326	0,498	
Si_{24}	-1,920	-1,109	-0,377	
Si_{25}	-3,840	2,217	-0,377	
Si_{26}	0,000	2,217	-0,377	
$d_{\text{Si2-Si3}}$			3,104	
Si_{31}	-5,760	-1,109	0,392	0,100
Si_{32}	-1,920	-1,109	0,392	
Si_{33}	-3,840	2,217	0,392	
Si_{34}	-3,840	-2,217	-0,392	
Si_{35}	-5,760	1,109	-0,392	
Si_{36}	-1,920	1,109	-0,392	

Tabulka 6.1: Optimalizované parametry povrchu $\text{Si}(111)-(\sqrt{3} \times \sqrt{3})\text{R}30^\circ\text{-Ga}$ s primitivními translačními vektory $\vec{a}_1 = (5,760; 3,325)$ Å, $\vec{a}_2 = (-5,760; 3,325)$ Å. Velikosti mezirovinových vzdáleností jsou brány jako vzdálenosti těžiště jednotlivých rovin (počítáno pouze z atomů křemíku). Vertikální pozice atomů jsou brány vůči těžišti roviny.

Pro ověření nalezení lokálního/globálního minima byla provedena nová série teoretických výpočtů. Jako základní referenční struktura byl vzdat model publikovaný Chenem et al. [89]. Pro výpočet byly použity optimalizované vertikální pozice atomů rovin SiGa a Si2 (viz

obr. 6.4). Chenův model ukazuje také horizontální relaxace atomů křemíku v rovině SiGa, tyto ale nebyly pro malý rozsah experimentálních dat do výpočtů zahrnuty. Optimalizace modelu probíhala stejným způsobem jako u první série výpočtů. Výsledný model je téměř shodný s testovanou strukturou (průměrná odchylka je menší než 0,01 Å) a má faktor spolehlivosti 0,288. Parametry tohoto modelu jsou uvedeny v tabulce 6.1. Z výsledků je patrné, že došlo k silnému posunu atomů Si₁₄ a Si₂₂, které leží pod atomem gallia, směrem do substrátu. Atom Si₁₄ je posunut o cca 0,5 Å a atom Si₂₂ o 0,35 Å. Takto velké posunutí vysvětluje proč nebylo správného modelu dosaženo pomocí TLEED analýzy, která využívala pro vstup objemové parametry substrátu. Atom Si₁₄ leží mimo prostor prohledávaný pomocí TLEED aproximace a vyhledávání best-fit struktury tedy našlo nejlepší možný model v daném parametrovém prostoru. Zde je vidět omezení metody TLEED. Pokud by vyhledávání best-fit struktury probíhalo například pomocí metody simulovaného ohřevu s využitím pouze klasické plně dynamické LEED analýzy a větším parametrovým prostorem, jako například v [90, 91], pak by bylo nejspíše nalezeno správné globální minimum faktoru spolehlivosti. Problém velké odchylky referenčního a best-fit modelu lze v současné době efektivně odstranit pomocí kombinování více metod, hlavně pak teoretických výpočtů struktur pomocí DFT (jak bylo předvedeno v předcházejících kapitolách) a následným potvrzením teorie pomocí TLEED analýzy. Tento postup je také výhodný z důvodu úspory výpočetního času, který se pro složité struktury, které jsou v současné době studovány, neúnosně zvyšuje.

Druhým důležitým zjištěním, je fakt, že námi vypočítaná reálná část krystalového potenciálu $V_{0r} = -7,5$ eV neodpovídá hodnotě $-3,5$ eV, která je udávána v literatuře [89]. Tato hodnota vyšla stejně v obou sériích výpočtů a zdá se tedy, že jde o systematickou chybu. Ta je způsobena nejspíše špatným odečítáním nastaveného napětí na jednotce ErLEED. K potvrzení této hypotézy je ale nutné provést celkovou analýzu jiného povrchu.



Obrázek 6.4: Model povrchu Si(111)-($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)R30°-Ga. V půdorysu je zelenou šipkou zobrazen směr pohledu v bokorysu. V bokorysu jsou zobrazeny nejbližší dvě atomární roviny.

Kapitola 7

Závěr

Metoda difrakce pomalých elektronů LEED je již několik desítek let jednou ze základních a nejpoužívanějších metod pro určování atomární struktury povrchů pevných látek. I přes své postupné vytlačování novějšími metodami (DFT, STM), které je dáno složitostí výpočtů struktury pomocí kvantitativní LEED $I(V)$ analýzy, je metoda LEED stále velmi dobře použitelná pro potvrzení/vyvrácení výsledků zmíněných metod. Velice dobrým příkladem je struktura vzniklá adsorpcí kyslíku na povrchu stříbra $\text{Ag}(111)\text{-p}(4\times 4)\text{-O}$. Po více než třicet let byl akceptován model popsáný jednou (111) rovinou objemového oxidu Ag_2O [96], který byl určen na základě pozorování LEED difrakčních obrazců a desorpční spektroskopie v roce 1974. Tento model zůstal mnoho let nezměněn a byl mírně upraven až v roce 2000 na základě pozorování pomocí mikroskopie STM s atomárním rozlišením [97]. Výsledek byl podpořen i simulacemi STM snímků. Tento povrch studoval i autor předkládané disertační práce a jeho snahou se stalo potvrdit tyto výsledky a přinést kvantitativní LEED analýzu tohoto systému. Jelikož se jedná o složitou strukturu, byly provedeny DFT výpočty, které potvrdily již známý model. LEED analýza tohoto modelu však přinesla zjištění, že povrch nelze popsat pomocí tohoto modelu [95]. Až se započítáním Van der Wallsových interakcí byl pomocí DFT výpočtů zaveden nový model povrchu [98, 99] nezávisle dvěma vědeckými skupinami. Tento model byl následně potvrzen také kvantitativní LEED $I(V)$ analýzou [100]. Z uvedeného příkladu je zřejmé, že strukturní analýza pomocí metody LEED je stále aktuální.

Předkládaná disertační práce, která je tématickým pokračováním autorovy diplomové práce [1], si za cíl položila osvojení jak teoretických základů metody LEED, tak i experimentálních postupů a strukturní analýzy pomocí kvantitativní metody LEED.

Kapitola 2 proto popisuje základní charakteristiky metody LEED: její historický vývoj, fyzikální princip, metody studia povrchů pomocí metody a uspořádání komerčního přístroje pro LEED analýzu. Kapitola 3 pojednává o základní teorii metody LEED. Pro pochopení vzniku difrakčních obrazců je nutné popsat krystalickou strukturu povrchu, reciprokou mřížku (kapitola 3.1) a obecnou teorii difrakce (kapitola 3.2). V kapitole 3.3 je popsána dynamická teorie difrakce, tak jak bývá zavedena pro potřeby metody LEED. Kapitola je výtahem ze dvou základních monografií pojednávajících o metodě LEED [4, 3] a přednášek absolvovaných na Technické univerzitě ve Vídni [106]. Následující kapitola 3.4 pojednává o teorii poruchové metody Tensor LEED a je sepsána z několika různých vědeckých článků zabývajících se touto metodou. Kapitola 3.5 popisuje aparát nutný k porovnání teoretických a experimentálních $I(V)$ křivek, které je základním parametrem pro určení kvality testovaného modelu struktury. Konečně kapitola 3.6 popisuje různé metody vyhledávání nejlepšího modelu struktury ze strukturního i nestrukturního parametrického prostoru.

Kapitola 4 popisuje základní postupy přípravy zkoumaných vzorků používaných při studiu povrchů, postupy získávání experimentálních $I(V)$ křivek a popis používaného výpočetního balíku.

Kapitoly 5 a 6 se zabývají vlastními příklady určování atomární struktury povrchů pevných látek. Experimentální data pro kapitolu 5 byla naměřena na Technické Univerzitě ve

Vídni a výsledky metody LEED jsou zahrnuty do výsledků získaných kombinací několika různých analytických metod. Kapitola 5.1 se zabývá popisem oxidace povrchu Pd(100) v UHV podmínkách. Jsou prezentovány výsledky podpůrných měření struktur povrchů Pd(100) a Pd(100)-p(2×2)-O a měření struktury Pd(100)-($\sqrt{5} \times \sqrt{5}$)R27°-O. První dvě jmenované struktury jsou příkladem čisté kvantitativní metody LEED, kdy je pro přípravu modelu struktury použito jen nezbytně nutné množství dat z ostatních metod. Třetí struktura je příkladem použití výhod několika metod pro určení správného modelu. Výsledky této strukturní analýzy již byly publikovány [69]. Kapitola 5.2 popisuje adsorpci molekul NO na povrchu Pd(111). Kapitola opět obsahuje jak podpůrná měření, tak i vlastní určení struktury povrchů Pd(111)-p(2×2)-NO a Pd(111)-c(4×2)-NO. Výsledné modely těchto struktur jsou pro svou složitost opět výsledkem využití kombinace metod LEED a DFT. Během experimentů byl pomocí metody LEED pozorován přechod jedné struktury ve druhou. Ten je na základě zkoumání tvaru difrakčních stop (kvalitativní SPA-LEED) popsán pomocí vkládání doménových stěn do modelu povrchu. V době psaní této disertační práce byly výsledky uvedené v této kapitole přijaty k publikaci ve speciální edici časopisu *Journal of Physics: Condensed Matter* věnované profesoru Klausu Heinzovi [80]. Kapitola 6 obsahuje popis povrchu křemíku Si(111)-(7×7) a submonovrstevných struktur gallia na tomto povrchu. Jsou shrnuta jak kvalitativní pozorování těchto struktur, tak i kvantitativní analýza jedné ze základních struktur: Si(111)-($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)R30°-Ga. Tato analýza potvrzuje kvalitu připravovaných struktur na ÚFI a možnost kvantitativní LEED analýzy tamtéž. Její výsledky také poslouží jako základ pro přesné určení modelu nově objevené struktury Si(111)-($3\sqrt{3} \times 3\sqrt{3}$)R30°-Ga [86].

Dodatek

Sférické harmonické funkce a přidružené Legendrovy polynomy

Sférické harmonické funkce $Y_{lm}(\vec{k})$ (\vec{k} je vlnový vektor se sférickými souřadnicemi k, θ, ϕ) jsou ortogonální řešení úhlové části Laplaceovy rovnice vyjádřená ve sférických souřadnicích. Funkce $Y_{lm}(\vec{k})$, kde l, m jsou celá čísla ($0 \leq |m| \leq l$), jsou pro $m \geq 0$ dány vztahem:

$$Y_{lm}(\vec{k}) = (-1)^m \sqrt{\frac{2l+1(l-m)!}{4\pi(l+m)!}} P_l^m(\cos\theta) \exp(im\phi) \quad (\text{D.1})$$

a obdobně pro $m \leq 0$:

$$Y_{l(-m)}(\vec{k}) = (-1)^m Y_{lm}(\vec{k}) \exp(-2im\phi). \quad (\text{D.2})$$

Komplexně sdružené sférické harmonické funkce $Y_{lm}^*(\vec{k})$ jsou definovány pomocí $Y_{l(-m)}(\vec{k})$:

$$Y_{lm}^*(\vec{k}) = (-1)^m Y_{l(-m)}(\vec{k}). \quad (\text{D.3})$$

Přidružené Legendrovy polynomy jsou definovány jako:

$$P_l^m(x) = \frac{(1-x^2)^{(m/2)}}{2^l l!} \frac{d^{(l+m)}}{du^{(l+m)}} (u^2 - 1)^l. \quad (\text{D.4})$$

Legendrovy polynomy P_l jsou speciálním případem přidružených Legendrových polynomů pro $m = 0$. Mezi sférickými harmonickými funkcemi $Y_{lm}(\vec{k})$ a Legendrovými polynomy P_l existuje vztah:

$$P_l(\cos\alpha) = \frac{4\pi}{2l+1} \sum_{m=-l}^l Y_{lm}(\vec{k}) Y_{lm}^*(\vec{k}'), \quad (\text{D.5})$$

kde α je úhel mezi směry danými prostorovými úhly (θ, ϕ) a (θ', ϕ') .

Literatura

- [1] Kostelník P.: *Studium struktury povrchu pevných látek metodou LEED*, diplomová práce. FSI VUT v Brně, Brno 2003.
- [2] Lüth H.: *Surfaces and Interferences of Solid Materials*, Springer-Verlag, Berlin 1995.
- [3] Van Hove M. A., Weinberg W. H., Chan C. M.: *Low-Energy Electron Diffraction*, Springer-Verlag, Berlin 1986.
- [4] Pendry J.B.: *Low Energy Electron Diffraction*, Academic Press, London 1974.
- [5] Bechstedt F.: *Principles of Surface Physics*, Springer-Verlag, Berlin 2003.
- [6] Kittel Ch.: *Úvod do fyziky pevných látek*, Academia, Praha 1985.
- [7] Zetilli N.: *Quantum Mechanics: Concepts and Applications*, Wiley, Oxford 2001.
- [8] Oura K., Lifshits V. G., Saranin A. A., Zotov A. V., Katayama M.: *Surface Science: An Introduction*, Springer-Verlag, Berlin 2003.
- [9] Van Hove M. A., Tong S. Y.: *Surface Crystallography by LEED*, Springer-Verlag, Berlin 1979.
- [10] Jiruše J.: *Investigations of surface structures of materials by low-energy electron diffraction*, PhD thesis. FME BUT, Brno 2003.
- [11] Blum V., Heinz K.: *Fast LEED intensity calculations for surface crystallography using Tensor LEED*. Comp. Phys. Commun. **134** (2001) 392–425.
- [12] Van Hove M. A., Moritz W., Over H., Rous P. J., Wander A., Barbieri A., Materer N., Starke U., Somorjai G. A.: *Automated determination of complex surface structures by LEED*. Surf. Sci. Rep. **19** (1993) 191–229.
- [13] Rous P. J., Pendry J. B.: *The theory of tensor LEED*. Surf. Sci. **219** (1989) 355–372.
- [14] Rous P. J., Pendry J. B.: *Applications of tensor LEED*. Surf. Sci. **219** (1989) 373–394.
- [15] Barbieri A., Van Hove M. A.: private communication (2003).
- [16] Rundgren J.: *Optimized surface-slab excited-state muffin-tin potential and surface core level shifts*. Phys. Rev. B **68** (2003) 125405 (9 pages).
- [17] Pendry J. B.: *Reliability factors for LEED calculations*. Journal of Physics C **13** (1980) 937–944.
- [18] Van Hove M. A., Tong S. Y., Elconin M. H.: *Surface structure refinement of 2H-MoS₂, 2H-NbSe₂ and W(100)p(2×1)-O via new reliability factors for surface crystallography*. Surf. Sci. **64** (1977) 85–95.

- [19] Zanazzi E., Jona F.: *A reliability factor for surface structure determinations by low-energy electron diffraction*. Surf. Sci **62** (1977) 61–80.
- [20] Heinz K., Besold G.: *Comparison of Zanazzi–Jona and Pendry reliability factors over an extended energy range*. Journal of Physics C **16** (1983) 1299–1306.
- [21] Rous P.J.: *Tensor low-energy electron diffraction*. Journal of Physics: Condensed Matter **6** (1994) 8103–8132.
- [22] Rous P.J., Pendry J.B., Saldin D.K., Heinz K., Müller K., Bickel N.: *Tensor LEED: A technique for high-speed surface-structure determination*. Phys. Rev. Lett. **57** (1986) 937–944.
- [23] Heinz K., Kottcke M., Löffler, Döll R.: *Recent advances in LEED surface crystallography*. Surf. Sci. *357–358* (1996) 1–9.
- [24] Jablonski A., Powel C.J.: *Relationships between electron inelastic mean free paths, effective attenuation lengths, and mean escape depths*. Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena **100** (1999) 137–160.
- [25] Starke U., Van Hove M. A., Somorjai G. A.: *Adsorbate-induced relaxations of close-packed FCC and HCP metal surfaces*. Prog. Surf. Sci **46** (1994) 305–319.
- [26] Jona F., Thompson W. A., Marcus P.M.: *Experimental determination of the atomic structure of a H-terminated Si(111) surface*. Phys Rev. B **52** (1995) 8226–8230.
- [27] Heinz K.: *LEED and DLEED as modern tools for quantitative surface structure determination*. Rep. Prog. Phys. **58** (1995) 637–704.
- [28] Wood E. A.: *Vocabulary of Surface Crystallography*. J. Appl. Phys. **35** (1964) 1306–1312.
- [29] Swartzentruber B.S., Mo Y.-W., Webb M.B., Lagally M.G.: *Scanning tunneling microscopy studies of structural disorder and steps on Si surfaces*. J. Vac. Sci. Technol. A **7** (1989), 2901–2905.
- [30] Hooke R., Jeeves T. A.: „Direct search“ solution of numerical and statistical problems. J. Assoc. Computing Machinery **8** (1961) 212–229.
- [31] Cowell P. G., De Carvalho V. E.: *Unconstrained optimisation in surface crystallography by LEED: Preliminary results of its application to CdTe(110)*. Surf. Sci. **187** (1987) 175–193.
- [32] Rous P. J., Van Hove M. A., Somorjai G. A.: *Direct search methods for surface structure determination by LEED*. Surf. Sci. **226** (1990) 15–25.
- [33] Kleinle G., Moritz W., Ertl G.: *An efficient method for LEED crystallography*. Surf. Sci. **238** (1990) 119–131.
- [34] Adams D. L., Jensen V., Sun X. F., Vollesen J. H.: *Multilayer relaxation of the Al(210) surface*. Phys. Rev. B **38** (1988) 7913–7931.
- [35] Döll R., Van Hove M. A.: *Global optimization in LEED structure determination using genetic algorithms*. Surf. Sci. **355** (1996) L393–L398.
- [36] Rous P. J.: *A global approach to the search problem in surface crystallography by low-energy electron diffraction*. Surf. Sci. **296** (1993) 358–373.
- [37] Metropolis N., Rosenbluth A., Rosenbluth M., Teller A., Teller E.: *Equation of State Calculations by Fast Computing Machines*. J. Chem. Phys. **21** (1953) 1087–1092.

- [38] Kottcke M., Heinz K.: *A new approach to automated structure optimization in LEED intensity analysis*. Surf. Sci. **376** (1997) 352–366.
- [39] Higashi G. S., Chabal Y. J., Trucks G. W., Raghavachari K.: *Ideal hydrogen termination of the Si(111) surface*. Appl. Phys. Lett. **56** (1990) 656–658.
- [40] Chabal Y. J., Higashi G. S., Raghavachari K.: *Infrared spectroscopy of Si(111) and Si(100) surfaces after HF treatment: hydrogen termination and surface morphology*. J. Vac. Sci. Technol. A **7** (1989) 2104–2109.
- [41] Rous P. J., Pendry J. B.: *Tensor LEED I: a technique for high speed determination by low energy electron diffraction*. Comput. Phys. Commun. **54** (1984) 137–156.
- [42] Rous P. J., Pendry J. B.: *Tensor LEED II: a technique for high speed determination by low energy electron diffraction*. Comput. Phys. Commun. **54** (1984) 157–166.
- [43] Rundgren J., Salwen A.: *LEED intensity curves by the layer-by-layer method and perturbation calculation*. Comp. Phys. Commun. **7** (1974) 369–388.
- [44] Rundgren J., Salwen A.: *Symmetrization and calculation of LEED intensity patterns*. Comp. Phys. Commun. **9** (1975) 312–326.
- [45] Titterton D. J., Kinniburgh C. G.: *Calculation of LEED diffracted intensities*. Comp. Phys. Commun. **20** (1980) 237–266.
- [46] Saldin D. K., Pendry J. B.: *Calculation of elastic diffuse LEED intensities from disordered adsorbates*. Comp. Phys. Commun. **42** (1986) 399–415.
- [47] Sakama H., Kawazu A.: *Recent progress in low-energy electron diffraction: theory and application to semiconductor surfaces*. Materials Science and Engineering **R14** (1995) 255–317.
- [48] Starke U., Pendry J. B., Heinz K.: *Diffuse low-energy electron diffraction*. Prog. Surf. Sci. **52** (1996) 53–124.
- [49] Saldin D. K., Reuter K., De Andres P. L., Wedler H., Chen X., Pendry J. B., Heinz K.: *Direct reconstruction of three-dimensional atomic adsorption sites by holographic LEED*. Phys. Rev. B **54** (1996) 8172–8176.
- [50] Heinz K., Seubert A., Saldin D. K.: *Holographic low-energy electron diffraction*. J. Phys. Cond. Mat. **13** (2001) 10647–10663.
- [51] Hendriksen B. L. M., Bobaru S. C., Frenken J. W. M.: *Oscillatory CO oxidation on Pd(100) studied with in situ scanning tunneling microscopy*. Surf. Sci. **552** (2004) 229–242.
- [52] Lyubovsky M., Pfefferle L.: *Complete methane oxidation over Pd catalyst supported on α -alumina. Influence of temperature and oxygen pressure on the catalyst activity*. Catalysis Today **47** (1999) 29–44.
- [53] McCarty J. G.: *Kinetics of PdO combustion catalysis*. Catalysis Today **26** (1995) 283–293.
- [54] Datye A. K., Bravo J., Nelson T. R., Atanasova P., Lyubovsky M., Pfefferle L.: *Catalyst microstructure and methane oxidation reactivity during the Pd \leftrightarrow PdO transformation on alumina supports*. Appl. Cat. A: Gen. **198** (2000) 179–196.
- [55] Orent T. W., Bader S. D.: *LEED and EELS study of the initial oxidation of Pd(100)*. Surf. Sci. **115** (1982) 323–334.

- [56] Vu D. T., Mitchell K. A. R., Warren O. L., Thiel P. A.: *Tensor LEED analysis of the Pd(100)-($\sqrt{5} \times \sqrt{5}$)R2 \times 7 \circ -O surface structure*. Surf. Sci. **318** (1994) 129–138.
- [57] Saïdy M., Warren O. L., Thiel P. A., Mitchell K. A. R.: *A structural refinement with LEED for the Pd(100)-($\sqrt{5} \times \sqrt{5}$)R2 \times 7 \circ -O surface*. Surf. Sci. **494** (2001) L799–L804.
- [58] Todorova M., Lundgren E., Blum V., Mikkelsen A., Gray S., Gustavson J., Borg M., Rogal J., Reuter K., Andersen J. N., Sheffler M.: *The Pd(100)-($\sqrt{5} \times \sqrt{5}$)R2 \times 7 \circ -O surface oxide revisited*. Surf. Sci. **541** (2003) 101–112.
- [59] Petersen M. et al.: *Improving the efficiency of FP-LAPW calculations*. Computer Physics Communication **126** (2000) 294–309.
- [60] Kresse G., Furthmüller J.: *Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set*. Comput. Mater. Sci. **6** (1996) 15–50.
- [61] Blöchl P. E.: *Projector augmented-wave method*. Phys. Rev. B **50** (1994) 17953–17979.
- [62] Kresse G., Joubert D.: *From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method*. Phys. Rev. B **59** (1999) 1758–1775.
- [63] Perdew J. P., Chevary J. A., Vosko S. H., Jackson K. A., Pederson M. R., Singh D. J., Fiolhais C.: *Atoms, molecules, solids, and surfaces: Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation*. Phys. Rev. B **46** (1991) 6671–6687.
- [64] Lundgren E., Kresse G., Klein C., Borg M., Andersen J. N., De Santis M., Gauthier Y., Konvicka C., Schmid M., Varga P.: *Two-Dimensional Oxide on Pd(111)*. Phys. Rev. Lett. **88** (2002) 246103 (4 pages).
- [65] Tersoff J., Hamann D. R.: *Theory of the scanning tunneling microscope*. Phys. Rev. B **31** (1985) 805–813.
- [66] Lundgren E., Mikkelsen A., Andersen J. N., Kresse G., Schmid M., Varga P.: *Surface oxides on close-packed surfaces of late transition metals*. J. Phys. Cond. Mat. **18** (2006) R481–R499.
- [67] Gustafson J. et al.: *Structure of a thin oxide film on Rh(100)*. Phys. Rev. B **71** (2005) 115442 (9 pages).
- [68] Gustafson J. et al.: *Self-Limited Growth of a Thin Oxide Layer on Rh(111)*. Phys. Rev. Lett. **92** (2004) 126102 (4 pages).
- [69] Kostelnik P., Seriani N., Kresse G., Mikkelsen A., Lundgren E., Blum V., Šikola T., Varga P., Schmid M.: *The Pd(100)-($\sqrt{5} \times \sqrt{5}$)R2 \times 7 \circ -O surface oxide: A LEED, DFT and STM study*. Surf. Sci. **601** (2007) 1574–1581.
- [70] Quinn J., Li Y. S., Thian D., Li H., Jona F., Marcus P. M.: *Anomalous multilayer relaxation of Pd(001)*. Phys. Rev. B **42** (1990) 11348–11351.
- [71] Kolthoff D., Jürgens D., Schwennicke C., Pfnür H.: *The local geometry of chalcogen atoms on Pd(100): the low coverage phases of O and S*. Surf. Sci. **365** (1996) 374–382.
- [72] Ohtani H., Van Hove M. A., Somorjai G. A.: *LEED intensity analysis of the surface structures of Pd(111) and CO adsorbed on Pd(111) in a ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)R30 \circ arrangement*. Surf. Sci. **187** (1987) 372–386.
- [73] Bertolo M., Jacobi K.: *NO adsorption on Pd(111) in the temperature range between 20 and 300 K*. Surf. Sci. **226** (1990) 207–220.

- [74] Brown W. A., King D. A.: *NO Chemisorption and Reactions on Metal Surfaces: A New Perspective*. J. Phys. Chem. B **104** (2000) 2578–2595.
- [75] Hansen K. H., Šljivančanin Ž, Hammer B., Lægsgaard E., Besenbacher F., Stensgaard I.: *An STM and DFT study of the structures of NO on Pd(111)*. Surf. Sci. **496** (2002) 1–9.
- [76] Conrad H., Ertl G., Küppers J., Latta E. E.: *Interaction of NO and O₂ with the Pd(111) surfaces*. Surf. Sci. **65** (1977) 235–244.
- [77] Chen P. J., Goodman D. W.: *Ordered high coverage NO overlayers on Pd(111)*. Surf. Sci. Lett. **297** (1993) L93–L99.
- [78] Loffreda D., Simon D., Sautet P.: *Vibrational frequency and chemisorption site: a DFT-periodic study of NO on Pd(111) and Rh(111) Surfaces*. Chem. Phys. Lett. **291** (1998) 15–23.
- [79] Loffreda D., Simon D., Sautet P.: *Molecular and dissociative chemisorption of NO on palladium and rhodium (100) and (111) surfaces: A density-functional periodic study*. J. Chem. Phys. **108** (1998) 6447–6457.
- [80] Kostelník P., Šíkola T., Varga P., Schmid M.: *A LEED study of NO superstructures on the Pd(111) surface*. Accepted for publication in Journal of Physics: Condensed Matter (2009).
- [81] Materer N., Barbieri A., Gardin D., Starke U., Batteas J. D., Van Hove M. A., Somorjai G. A.: *Dynamical LEED analyses of the Pt(111)-p(2×2)-NO and the Ni(111)-c(4×2)-2NO structures: substrate relaxation and unexpected hollow-site adsorption*. Surf. Sci. **303** (1994) 319–332.
- [82] Kolíbal M., Průša S., Bábtor P., Šíkola T.: *TOF-LEIS Analysis of Ultra Thin Films: Ga and Ga-N Layer Growth on Si (111)*. Surf. Sci. **566–568** (2004) 885–889.
- [83] Voborný S., Kolíbal M., Mach J., Čechal J., Bábtor P., Průša S., Spousta J., Šíkola T.: *Deposition and in-situ characterization of ultra-thin films*. Thin Solid Films **459** (2004) 17–22.
- [84] Kolíbal M., Průša S., Plojhar M., Bábtor P., Potoček M., Tomanec O., Kostelník P., Markin S. N., Bauer P., Šíkola T.: *In situ Analysis of Ga-ultra Thin Films by ToF-LEIS*. Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B **249** (2006) 318–321.
- [85] Čechal J., Mach J., Voborný S., Kostelník P., Bábtor P., Spousta J., Šíkola T.: *A study of Ga layers on Si(100)-(2×1) by SR-PES: influence of adsorbed water*. Surf. Sci. **601** (2007) 2047–2053.
- [86] Čechal J., Kolíbal M., Kostelník P., Šíkola T.: *Gallium structure on the Si(111)-(7×7) surface: influence of Ga coverage and temperature*. J. Phys. Cond. Mat. **19** (2007) 016011 (15 pages).
- [87] Takayanagi K., Tanishiro Y., Takahashi M., Takahashi S.: *Structural analysis of Si(111)-7×7 by UHV-transmission electron diffraction and microscopy*. J. Vac. Sci. Technol. A **3** (1985) 1502–1506.
- [88] Lai M. Y., Wang Y. L.: *Self-organized two-dimensional lattice of magic clusters*. Phys. Rev. B **64** (2001) 241404 (4 pages).
- [89] Chen W., Huasheng W., Ho W. K., Deng B. C., Xu G., Tong S. Y.: *The atomic structure of the Si(111)-(√3 × √3)R30°-Ga determined by automated tensor LEED*. Surf. Rev. and Lett. **7** (2000) 267–270.

- [90] Kawazu A., Yokohama I., Suzuki H., Ohsaki A., Takeuchi K., Sakama H.: *Structural studies of Ga-adsorbed Si(111) $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ surfaces by low-energy electron diffraction*. Phys. Rev. B **36** (1987) 9809–9811.
- [91] Kawazu A., Sakama H.: *Geometric structure of the Si(111) $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Ga surface*. Phys. Rev. B **37** 2704–2706.
- [92] Lai M. Y., Wang Y. L.: *Direct observation of two dimensional magic clusters*. Phys. Rev. Lett. **81** (1998) 164–167.
- [93] Lai M. Y., Wang Y. L.: *Metal/semiconductor incommensurate structure with a rare domain configuration exhibiting p31m symmetry*. Phys. Rev. B **61** (2000) 12608–12611.
- [94] Chen D. M., Golovchenko J. A., Bedrosian P., Mortensen K.: *Tunneling images of gallium on a silicon surface: reconstruction, superlattices and incommensuration*. Phys. Rev. Lett. **61** (1988) 2867–2870.
- [95] Kostelník P., Hofer W., Schmid M.: *Unpublished results* (2005).
- [96] Rovida G., Pratesi F., Maglietta M., Ferroni E.: *Chemisorption of oxygen on the silver (111) surface*. Surf. Sci. **43** (1974) 230–256.
- [97] Carlisle C. I., King D. A., Bocquet M. -L., Cerdá J., Sautet P.: *Imaging the Surface and the Interface Atoms of An Oxide Film on Ag(111) by Scanning Tunneling Microscopy: Experiment and Theory*. Phys. Rev. Lett. **84** (2000) 3899–3902.
- [98] Schmid M., Reicho A., Stierle A., Costina I., Klikovits J., Kostelník P., Dubay O., Kresse G., Gustafson J., Lundgren E., Andersen J. N., Dosch H., Varga P.: *Structure of Ag(111)-p(4×4)-O: No Silver Oxide*. Phys. Rev. Lett. **96** (2006) 146102.
- [99] Schnadt J., Michaelides A., Knudsen J., Vang R. T., Reuter K., Lægsgaard E., Scheffler M., Besenbacher F.: *Revisiting the Structure of the p(4×4) Surface Oxide on Ag(111)*. Phys. Rev. Lett. **96** (2006) 146101.
- [100] Reichelt R., Guenther S., Wintterlin J.: *Low energy electron diffraction and low energy electron microscopy microspot I/V analysis of the (4×4)O structure on Ag(111): Surface oxide or reconstruction?*. J. Chem. Phys. **127** (13) 134706.
- [101] Opheys M.F.: *EE2000 – Operating Manual*, Hans-Peter Braun, Duisburg 1997.
- [102] Komrská J.: *Matematické základy kinematické teorie difrakce*, Přednášky pro doktorský studijní program, VUT v Brně, <http://physics.fme.vutbr.cz/~komrska/>, srpen 2007.
- [103] Tomková E.: *Fyzika povrchů*, Univerzita Karlova, Praha 2002. http://physics.mff.cuni.cz/kevf/skripta/Fyzika_povrchu/, srpen 2007.
- [104] Lenc M.: *Poznámky k teorii rozptylu*, text k přednáškám, MU Brno 2005.
- [105] Lenc M.: *Quantum Mechanics*, text k přednáškám, MU Brno.
- [106] Heinz K.: *Low energy electron diffraction*, zápisky z přednášek, Vídeň 2004.
- [107] Fitzpatrick R.: *Scattering theory*, The University of Texas, Austin 2006, <http://farside.ph.utexas.edu/teaching/qm/lectures/node66.html>, srpen 2007.
- [108] Cygwin, <http://www.cygwin.com>, srpen 2007.

- [109] LEED Calculation Home Page,
<http://www.sitp.lbl.gov/index.php?content=/leedpack/leedpack.html>, srpen
2007.
- [110] LEEDpat2, <http://w3.rz-berlin.mpg.de/~hermann/LEEDpat/>, srpen 2007.
- [111] WebElements periodic table, <http://www.webelements.com/>, srpen 2007.

Seznam publikací autora

PUBLIKACE FORMOU ČLÁNKU:

- [I] Voborný S., Mach J., Čechal J., **Kostelník P.**, Tomanec O., Bábtor P., Spousta J., Šikola T.: *Application of complex UHV Apparaturus in a Study of Low-temperature Gallium-nitride Ultrathin Film Growth*. *Jemná mechanika a optika* **9** (2004) 265–269.
- [II] Schmid M., Reicho A., Stierle A., Costina I., Klikovits J., **Kostelník P.**, Dubay O., Kresse G., Gustafson J., Lundgren E., Andersen J. N., Dosch H., Varga P.: *Structure of Ag(111)-p(4×4)-O: No Silver Oxide*. *Phys. Rev. Lett.* **96** (2006) 146102.
- [III] Kolíbal M., Průša S., Plojhar M., Bábtor P., Potoček M., Tomanec O., Kostelník P., Markin S. N., Bauer P., Šikola T.: *In situ Analysis of Ga-ultra Thin Films by ToF-LEIS*. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* **249** (2006) 318–321.
- [IV] **Kostelník P.**, Schmid M., Kolíbal M., Voborný S., Mach J., Bábtor P., Varga P. a Šikola T.: *Studium povrchů a tvorby počátečních fází růstu tenkých vrstev*. *Inovační podnikání & transfer technologií* **1,2** (2006) VIII-IX, III-IV.
- [V] Čechal J., Kolíbal M., **Kostelník P.**, Šikola T.: *Gallium structure on the Si(111)-(7×7) surface: influence of Ga coverage and temperature*. *J. Phys. Cond. Mat.* **19** (2007) 016011 (15 pages).
- [VI] **Kostelník P.**, Seriani N., Kresse G., Mikkelsen A., Lundgren E., Blum V., Šikola T., Varga P., Schmid M.: *The Pd(100)-(√5 × √5)R2°-O surface oxide: A LEED, DFT and STM study*. *Surf. Sci.* **601** (2007) 1574–1581.
- [VII] Čechal J., Mach J., Voborný S., **Kostelník P.**, Bábtor P., Spousta J., Šikola T.: *A study of Ga layers on Si(100)-(2×1) by SR-PES: influence of adsorbed water*. *Surf. Sci.* **601** (2007) 2047–2053.
- [VIII] **Kostelník P.**, Šikola T., Varga P., Schmid M.: *A LEED study of NO induced structures on the Pd(111) surface*. *J. Phys. Cond. Mat.*, accepted for publication.

PUBLIKACE FORMOU PŘÍSPĚVKU VE SBORNÍKU:

- [IX] **Kostelník P.**, Šikola T.: *Studium atomární struktury povrchů pevných látek pomocí metod LEED a STM*. článek ve sborníku, VUT v Brně, 2006.
- [X] Šik J., **Kostelník P.**, Pospíšil M., Hudec R.: *Development of 150 mm silicon wafer for X-ray space optics*. Proceedings of the 18th Joint Seminar Development of Materials Science in Research and Education, published by the Czechoslovak Association for Crystal growth (CSACG), editors: K. Nitsch, M. Rodova, 2008.
- [XI] **Kostelník P.**, Janata M., Tomanec O.: *Atomic force microscopy in characterization of silicon wafers*. Proceedings of the conference Silicon 2008, Rožnov pod Radhoštěm (Czech Republic), Silicon 2008 Proceedings, 293 (extended abstract), 2008.

PUBLIKACE FORMOU ORÁLNÍ PREZENTACE NA MEZINÁRODNÍ KONFERENCI:

- [XII] Kolíbal M., Průša S., Bábor P., **Kostelník P.**, Bauer P., Šikola T.: *Characterisation of ultra thin gallium layers on silicon substrates by TOF LEIS, AFM/STM and LEED*. Oral presentation at the 16th International Vacuum Congress (IVC 16), Venice, June/July 2004, Book of Abstracts, Abstract No. TF-TuA4, p. 217.
- [XIII] Voborný S., Mach J., Škoda D., Tomanec o., Čechal J., Malík R., **Kostelník P.**, Ditrichová L., Spousta J., Šikola T.: *Low temperature synthesis of GaN ultrathin films*. Oral presentation at the conference European Conference on Surface Science ECOSS 24, Paris, September 2006, Final programme, CLU-Tu3-141, p. 66.
- [XIV] **Kostelník P.**, Janata M., Tomanec O.: *Atomic force microscopy in characterization of silicon wafers*. Oral presentation at the conference Silicon 2008, Rožnov pod Radhoštěm (Czech Republic), 2008.

PUBLIKACE FORMOU POSTERU NA MEZINÁRODNÍ KONFERENCI:

- [XV] Voborný S., Mach J., Potoček M., **Kostelník P.**, Čechal J., Bábor P., Spousta J., Šikola T.: *Analysis of GaN Ultrathin Films grown by Direct Ion Beam Deposition*. Poster presentation at the conference ECASIA 05, Vienna, September 2005, Book of Abstracts, Abstract No. Mon-TFI-38, p. 117.
- [XVI] Kolíbal M., Průša S., Tomanec O., Potoček M., Čechal J., **Kostelník P.**, Plojhar M., Bábor P., Spousta J., Markin S. N., Bauer P., Šikola T.: *Application of ToF LEIS for Monitoring the growth and thermal treatment of Ga ultrathin films*. Poster presentation at the conference ECASIA 05, Vienna, September 2005, Book of Abstracts, Abstract No. Tue-TFI-31, p. 191.
- [XVII] **Kostelník P.**, Kresse G., Schmid M., Blum V., Varga P.: *The Pd(100)-($\sqrt{5} \times \sqrt{5}$)R27°-O surface structure: a low-energy electron diffraction and density functional theory study*. Poster presentation at the conference European Conference on Surface Science ECOSS 24, Paris, September 2006, Final programme, STR-Tu-P-164, p. 173.
- [XVIII] Čechal J., Bábor P., Voborný S., Mach J., Kolíbal M., **Kostelník P.**, Průša S., Spousta J., Šikola T.: *A study of gallium growth on silicon substrates by SR-PES*. Poster presentation at the conference European Conference on Surface Science ECOSS 24, Paris, September 2006, Final programme, CLU-Th-P-426, p. 250.
- [XIX] Kolíbal M., Průša S., Tomanec O., Škoda D., Potoček M., Mach J., Čechal J., **Kostelník P.**, Plojhar M., Matlocha T., Bábor P., Voborný S., Spousta J., Markin S. N., Bauer P., Šikola T.: *The effect of temperature and low energy ion bombardment on the growth modes of Ga ultrathin films on Si(111) substrates studied by ToF-LEIS, AFM/STM and LEED*. Poster presentation at the conference European Conference on Surface Science ECOSS 24, Paris, September 2006, Final programme, CLU-Th-P-468, p. 263.
- [XX] Schmid M., Klikovits J., **Kostelník P.**, Dubay O., Kresse G., Stierle A., Reicho A., Dosh H., Gustafson J., Lundgren E., Andersen J. N., Varga P.: *The p(4×4) structure of O on Ag(111): No surface oxide*, Poster presentation on the 3S06 conference, Anton am Arlberg, March 2006.
- [XXI] **Kostelník P.**, Čák M., Šikola T., Šob M., Varga P., Schmid M.: *A LEED and DFT study of the Pd(111)-p(2×2)-NO and Pd(111)-c(4×2)-NO surface structures*. Poster presentation at the conference 17th International Vacuum Congress (IVC-17), Stockholm, July 2007, Final Programme, SSP3-181, p. 152.

- [XXII] **Kostelník P.**, Čák M., Šikola T., Šob M., Varga P., Schmid M.: *The Pd(111)-p(2×2)-NO and Pd(111)-c(4×2)-NO surface structures: LEED and DFT*. Poster presentation at the conference 9th European Conference on Surface Crystallography and Dynamics (ECSCD-9), Vienna, September 2007, Scientific Programme, P-37, p. 5.
- [XXIII] Čechal J., Mach J., Kolíbal M., **Kostelník P.**, Potoček M., Voborný S., Bátor P., Spousta J., Šikola T.: *Gallium Structure on Silicon Surfaces Studied by Synchrotron Radiation Photoelectron Spectroscopy*. Poster presentation at the conference Synchrotron Facilities for the Development of Science and Technology in Central and Eastern Europe, Brno, November 2007, Book of Abstracts, p. 16.
- [XXIV] **Kostelník P.**, Šik J.: *Measurement of silicon wafer microroughness using AFM*. Poster presentation at the 9th IUUSTA International Summer School on Physics at Nanoscale, Devět skal, Czech Republic, 2008.

Seznam použitých zkratek

AES	Auger electron spectroscopy
CCD	charge-coupled device
DAS	dimer–adatom–stacking fault
DFT	density functional theory
DLEED	diffuse low energy electron diffraction
EELS	electron energy loss spectroscopy
FCC	face–centered cubic
FP-LAWP	full potential – linear augmented plane wave
GGA	generalized gradient approximation
HCP	hexagonal closes packed
HRCLS	high resolution core level spectroscopy
LED	light–emmiting diode
LEED	low energy electron diffraction
MV	monovrstva
NSVD	neelastická střední volná dráha
PAW	projector augmented wave
PC	personal computer
RFA	retard field analyser
RFS	renormalized forward scattering
SMOKE	surface magneto–optic Keer effect
SPA-LEED	spot profile analysis low energy electron diffraction
STM	scanning tunneling microscopy
SXRD	surface x–ray diffraction
TEM	transmission electron microscopy
TLEED	tensor low energy electron diffraction
UHV	ultra–high vacuum
VASP	Vienna ab–initio simulation package
XPS	x–ray photoelectron spectroscopy
XRD	x–ray diffraction