

Diss. ETH No. 9658

Scanning Tunneling Microscopy on Gallium Single Crystal Surfaces close to the Melting Temperature

A dissertation submitted to the
SWISS FEDERAL INSTITUTE OF TECHNOLOGY ZURICH

for the degree of
Doctor of Natural Sciences

presented by

Othmar Züger
dipl. phys. ETH
born February 16th, 1961
citizen of Schübelbach SZ

accepted on the recommendation of

Prof. Dr. H. R. Ott, examiner
Dr. H. Rohrer, coexaminer

1992

Zusammenfassung

Gallium ist ein trivalentes Metall mit einer bemerkenswert tiefen Schmelztemperatur $T_m = 29.78 \text{ }^\circ\text{C}$. Wegen dieser Eigenschaft ist Ga ein geeignetes Material für eine Untersuchung von Unordnungsphänomenen an Oberflächen unterhalb des Schmelzpunkts mit Hilfe des Raster-Tunnel-Mikroskops (RTM).

Zur Durchführung dieser Untersuchung wurde ein RTM mit hoher mechanischer und thermischer Stabilität gebaut, dessen Temperatur während des Tunnelexperiments verändert werden kann. Der Bereich der einstellbaren Temperaturen liegt zwischen $-30 \text{ }^\circ\text{C}$ und $+80 \text{ }^\circ\text{C}$. Das Instrument befindet sich in einem speziell konzipierten Ultrahochvakuum (UHV) System bestehend aus einer Kammer für das RTM, einer Probenpräparationskammer und einer Probenschleuse. Ausgehend von Ga Einkristallen wurden folgende, niedrig indizierten Oberflächenorientierungen präpariert: Ga(001), Ga(010), Ga(100), Ga(111) und Ga(110).

Auf der (001) Oberfläche wurde eine 1×1 Rekonstruktion sowohl in atomar aufgelösten RTM Bildern als auch mit tieferenergetischer Elektronenstreuung (LEED) registriert. Auf einer grösseren Skala besteht die durch Edelgasionenbeschuss gereinigte Oberfläche aus atomar flachen Terrassen mit einer Grösse von mehreren 1000 \AA . Die gemessene Stufenhöhe zwischen den Terrassen beweist experimentell zum ersten Mal die seit langem angenommenen Existenz von Ga_2 -Dimeren in festem Ga. Ausser den flachen (001) Terrassen wurden auch gestufte Facetten mit der Orientierung (0,1,14) gefunden, die durch einen festen Stufenabstand von 7 Gittereinheiten charakterisiert sind. Während des Aufheizens der Probe bis T_m war die (001) Oberfläche bemerkenswert stabil; weder Oberflächendiffusion noch thermisch induzierte Defektbildung wurden beobachtet bevor die Probe zu schmelzen begann. Nach dem Abkühlen unter T_m wurden sub-Mikrometer grosse Hügel gebildet aus erstarrten Tropfen von zuvor geschmolzenem Ga auf der unveränderten, atomar flachen Oberfläche beobachtet. Die ausserordentliche Stabilität der (001) Oberfläche wird der 1×1 Rekonstruktion zugeschrieben, die einer Erniedrigung der freien Oberflächenenergie $\gamma_{sv}^{(001)}$ entspricht. Der aus dem Kontaktwinkel zwischen erstarrtem Tropfen und flachen Oberfläche abgeleitete Wert von $\gamma_{sv}^{(001)}$ ist viel tiefer als der aus phänomenologischen Beziehungen abgeleitete Wert.

In ähnlicher Weise zeigte die aus einigen 100 \AA grossen Terrassen bestehende (010) Oberfläche keine Anzeichen von unterhalb von T_m einsetzenden Unordnungsphänomenen; dies trotz der Tatsache, dass die (010) Orientierung als Grenzfläche zwischen festem und flüssigem Ga während des Kristallwachstums instabil ist.

Atomar flache Terrassen auf der (100) Fläche sind instabil bei der Oberflächenreinigung mittels Edelgasionen. Mit zunehmender Anzahl Reinigungszyklen wurde die flache Oberfläche in eine hügelige Struktur umgewandelt, die aus

gestuften Facetten entlang der [001] Richtung und sonst ungeordneten Bereichen bestand. Thermisch induzierte Unordnungsphänomene wurden während des Aufheizens auf T_m jedoch nicht beobachtet. Beim Einsetzen des Schmelzens (d.h. bei T_m) konnte das Entstehen einer dünnen, geschmolzenen Schicht abgebildet werden.

Auf der (111) Fläche wurde bereits bei Zimmertemperatur eine leichte Verformbarkeit der Oberflächenschicht registriert. Während des Rasterns eines Bildes mit Tunnelströmen im Bereich von Nano-Ampères induzierte die Spitze Vertiefungen von einigen atomaren Lagen. Bei Temperaturen näher an T_m traten derartige Modifikationen der Oberfläche bereits bei tieferen Tunnelströmen auf; bei tieferer Temperatur hingegen wurde die Oberfläche stabiler. Die Weichheit der Oberfläche wurde weiter bestätigt durch $I_t(s)$ Spektren, welche bei $T = 22\text{ °C}$ bereits bei Tunnelwiderständen $R_t \approx 50\text{ M}\Omega$ eine Abweichung von der exponentiellen Abstandsabhängigkeit zeigten; bei tieferer Temperatur hingegen wurde keine solche Abweichung beobachtet. Die reduzierte Härte der Oberfläche wird als Vorstufe einer Instabilität der geordneten Oberfläche unterhalb T_m interpretiert.

Auf der (110) Oberfläche bilden sich hantelförmige Paare von Atomen auf den atomaren Reihen entlang der $[1\bar{1}0]$ Richtung. Diese Paarbildung stellt eine eindimensionale Ladungsdichtewelle entlang den atomaren Reihen dar. Der daraus resultierende halbleitende Charakter der Oberfläche wurde in I - V Tunnelspektren bestätigt, die eine Energielücke von $\approx 1\text{ eV}$ in der elektronischen Zustandsdichte der Oberfläche zeigen. Die Stellen hoher und tiefer Ladungsdichte konnten mit Hilfe von RTM Bildern, die mit verschiedenen Spannungen aufgenommen wurden, in der atomaren Struktur der Oberfläche lokalisiert werden. Im Gegensatz zu den anderen Oberflächenorientierungen wurden sowohl mobile, atomare Stufen als auch das Auftreten und Verschwinden von Oberflächendefekten bis 40 °C unterhalb T_m beobachtet. Weil dem Auftreten dieser dynamischen Effekte keine eindeutige Temperaturabhängigkeit zugeschrieben werden konnte, wird angenommen, dass sie durch Wechselwirkungskräfte mit der Tunnelspitze induziert wurden. Bei 29.3 °C wurde ein Übergang zu einer dichter gepackten atomaren Struktur beobachtet. Die Orientierungsordnung der hantelförmigen Atompaare blieb dabei erhalten, was auf eine flüssigkristall ähnliche Phase hinweist, die die gleiche Gitterkonstante hat wie die darunterliegende, kristalline Struktur.

Basierend auf theoretischen Argumenten ist das Wachsen der Anzahl ungeordneter Lagen auf festem Ga durch Dispersionskräfte (van der Waals Kräfte) blockiert. Diese Tatsache könnte der Grund dafür sein, weshalb selbst die offene Struktur der (110) Oberfläche erst 0.5 °C unterhalb T_m einen Übergang zu einem dichter gepackten, jedoch immer noch geordneten Zustand zeigt. Auf der (001) Oberfläche hingegen wird die oberste Lage durch die Rekonstruktion gegen thermisches Unordnen unterhalb T_m stabilisiert.

Abstract

Gallium is a trivalent metal with a remarkably low melting temperature $T_m = 29.78\text{ }^\circ\text{C}$. In the search for initial disordering at the surface below the bulk melting temperature, this fact makes it a suitable system for a real-space investigation of the microscopic surface structure with the scanning tunneling microscope (STM).

For these investigations an STM with high mechanical and thermal stability was designed, which allows to record raster scan images while the temperature of the entire instrument is cycled. The attainable temperature ranges from about $-30\text{ }^\circ\text{C}$ to $+80\text{ }^\circ\text{C}$. The instrument is installed in a UHV system equipped with sample preparation facilities and a load-lock system.

All major low-index surface orientations of Ga were prepared from bulk single crystals: Ga(001), Ga(010), Ga(100), Ga(111) and Ga(110).

On the (001) surface, a 1×1 reconstruction was observed both in atomically resolved STM images and in low energy electron diffraction (LEED). On a larger scale, the sputter-cleaned surface consisted of remarkably large (001) terraces without any steps over distances of several 1000 \AA . The measured step height between the terraces unambiguously confirms the existence of Ga_2 -dimers, a long-standing assumption that previously lacked clear experimental evidence. Apart from flat terraces, well-defined vicinal planes with the orientation (0,1,14) were observed, characterized by a locked step separation of 7 lattice units. Upon heating the sample up to T_m the (001) surface was remarkably stable; neither surface diffusion nor thermally induced roughening were observed until bulk melting set in. After decreasing the temperature below T_m , submicrometer size hillocks formed by solidified droplets were observed on the otherwise undistorted, crystalline (001) surface. The stability of the (001) surface is ascribed to the 1×1 reconstruction, which implies a lowering of the surface free energy $\gamma_{sv}^{(001)}$. Its value deduced from the contact angle between solidified droplet and flat surface is much lower than the corresponding value expected from phenomenological relations.

Similarly, the (010) surface consisting of individual terraces with a width of several 100 \AA showed no indication of disordering below T_m , despite the fact that this orientation is unstable as a solid-liquid interface during the growth of single crystals.

Atomically flat terraces on the (100) surface were unstable upon sputter cleaning with energetic rare gas ions. The flat surface was gradually transformed into a hillock structure with vicinal planes along the [001] direction and otherwise disordered regions. Thermal disordering was not

detected as the temperature was increased to T_m . At the onset of bulk melting (i.e. at T_m), the formation of a smooth liquid layer on the solid was imaged with the STM.

On the (111) surface a pronounced ductility was observed at room temperature. During scanning with tunneling currents in the range of nanoamperes, the tip induced indentations several atomic layers deep. As the temperature was raised closer to T_m , imaging without modifying the surface became increasingly difficult. The softness of the surface was further corroborated by $I_t(s)$ spectra which show a deviation from the exponential distance dependence of I_t already starting at a tunnel resistance $R_t \simeq 50 \text{ M}\Omega$ at room temperature, whereas at lower temperature, no such deviation was detected. The reduced rigidity is interpreted as a precursor to a thermal instability of the ordered surface.

On the (110) surface dumbbell-like pairs of atoms are formed on the atomic rows along the $[\bar{1}\bar{1}0]$ direction. This pairing of atoms represents a one-dimensional charge density wave along the rows. The resultant semiconducting character of the surface was confirmed by I - V tunneling spectra that revealed an energy gap of $\simeq 1 \text{ eV}$ in the electronic density of states. By imaging with different voltages, the charge accumulation (dumbbell units) and the charge depletion sites were localized in the atomic structure on the rows. In contrast to the other surface orientations, step mobility and the appearance and vanishing of surface defects were observed in STM images even $40 \text{ }^\circ\text{C}$ below T_m . Because no temperature dependence could be assigned to these dynamic effects, it is assumed that they were induced by interactions with the tip during scanning. At $29.3 \text{ }^\circ\text{C}$, a transition to a more densely packed atomic arrangement was observed. The orientational order of the dumbbell units and the periodicity perpendicular to that direction was still preserved indicating a liquid-crystal like phase that was commensurate with the underlying crystalline solid.

Based on theoretical arguments, the growth of the number of disordered layers on Ga surfaces is blocked by dispersion forces (van der Waals forces). This fact might be the reason why even the open structure on the (110) surface starts a (incomplete) disordering only as close as $0.5 \text{ }^\circ\text{C}$ below T_m . On the (001) surface, however, the reconstruction completely stabilizes the topmost surface layer against thermal disordering below T_m .