

**Uzyskiwanie i badanie samoorganizujących się nanostruktur  
metalicznych na powierzchniach kryształów  
półprzewodnikowych**

**Marek Nikiel**

Rozprawa doktorska

Promotor: dr hab. Franciszek Krok, prof. UJ



Zakład Fizyki Ciała Stałego

Instytut Fizyki im. Mariana Smoluchowskiego

Wydział Fizyki, Astronomii i Informatyki Stosowanej

Uniwersytet Jagielloński

Kraków

Czerwiec 2016



## **Deklaracja**

Ja, niżej podpisany Marek Michał Nikiel, doktorant Wydziału Fizyki, Astronomii i Informatyki Stosowanej Uniwersytetu Jagiellońskiego oświadczam, że przedłożona przeze mnie rozprawa doktorska „Uzyskiwanie i badanie samoorganizujących się nanostruktur metalicznych na powierzchniach kryształów półprzewodników” jest oryginalna i przedstawia wyniki badań wykonanych przeze mnie osobiście, pod kierunkiem dr hab. Franciszka Kroka, prof. UJ. Pracę napisałem samodzielnie. Oświadczam, że moja rozprawa doktorska została opracowana zgodnie z ustawą o prawie autorskim i prawach pokrewnych z dnia 4 lutego 1994 r. (Dziennik Ustaw 1994 nr 24 poz. 83 wraz z późniejszymi zmianami).

Jestem świadom, że niezgodność niniejszego oświadczenia z prawdą, ujawniona w dowolnym czasie, niezależnie od skutków prawnych wynikających z ww. ustawy, może spowodować unieważnienie stopnia nabytego na podstawie tej rozprawy.

Marek Nikiel  
Czerwiec 2016

## Streszczenie

Niniejsza rozprawa przedstawia wyniki moich badań przeprowadzonych podczas mojego doktoratu na Wydziale Fizyki, Astronomii i Informatyki Stosowanej Uniwersytetu Jagiellońskiego. Tematyką pracy jest badanie procesów samoorganizacji nanostruktur metalicznych na powierzchniach kryształów półprzewodnikowych. Celem pracy było wytworzenie i charakteryzacja nanostruktur Au powstających na podłożu Ge(001) w wyniku termicznie indukowanej samoorganizacji w zależności od temperatury wygrzewania oraz zbadanie zmian morfologii i przewodnictwa elektrycznego warstwy Ag na Ge(111).

Układ Au/Ge(001) badany był metodami dyfrakcji elektronów RHEED i LEED, mikroskopii elektronowej SEM i TEM oraz mikroskopią skanującej sondy STM i AFM. W wyniku badań przedstawiony został model wzrostu nanowyp metalicznych powstających poprzez wygrzewanie warstwy Au o grubości odpowiadającej 6 monowarstwom na powierzchni Ge(001). W temperaturze pokojowej Au tworzy na Ge(001) ciągłą, szorstką warstwę, która podczas wygrzewania reorganizuje się, poprzez dyfuzję atomów Au po warstwie Au, w nanowyspy. Wyznaczona została zależność kształtu, gęstości i rozmiarów nanowyp od temperatury wygrzewania. Zaobserwowany został wpływ eutektyki układu Au-Ge na charakterystykę otrzymywanych nanowyp. W temperaturach poniżej temperatury eutektycznej nanowyspy Au przybierają kształt o podstawie prostokąta, podczas gdy w wyższych – o podstawie ośmiokąta. Prostokątne nanowyspy są monokrystalitami Au o strukturze fcc, zorientowanej płaszczyzną (110) równoległe do powierzchni Ge(001). Zaproponowany model nanowyp powstających podczas ochładzania układu od temperatur przewyższających temperaturę eutektyczną zakłada krystalizację płynnego stopu Au-Ge z segregacją faz, co prowadzi do powstania obserwowanych nanowyp Au w połowie zagłębionych pod powierzchnię podłoża. Nanowyspy te składają się z krystalitu Au o strukturze fcc, znajdującego się w najniższej części nanowyspy, oraz krystalitów Au o strukturze heksagonalnej. Faza Au hcp powstaje w wyniku dyfuzji Ge z metastabilnej fazy  $\beta$  Au-Ge. Badania przedstawione w prezentowanej rozprawie wyjaśniają obserwowane kształty i rozmiary nanowyp Au na powierzchni Ge(001) oraz definiują sposób otrzymywania trójwymiarowych krystalitów Au o strukturze hcp stabilnych przy obrazowaniu wiązką elektronową w powtarzalny sposób.

Dodatkowo pokazany został wpływ pasywacji powierzchni 6 ML Au/Ge(001) poprzez wystawienie przed wygrzaniem na działanie warunków normalnych oraz ciśnienia gazów podczas

procesu wygrzewania. Adsorbaty na powierzchni warstwy Au na Ge(001) tworzą dodatkowe miejsca wzrostu wysp przy jednoczesnym obniżeniu bariery Erhlicha-Schwoebla, prowadząc do powstania drobnych krystalitów Au oraz wysp Au o rozmiarach wielokrotnie większych niż w przypadku próbek niepasywowanych. W przypadku wygrzewania Au/Ge(001) w warunkach atmosfery niskiego ciśnienia par H<sub>2</sub>O powierzchnia Ge jest trawiona, co zostało powiązane z procesem trawienia podobnym do trawienia chemicznego wspomaganego metalem, obserwowanego wcześniej jedynie w roztworach wodnych. W temperaturach powyżej temperatury eutektycznej Au-Ge występuje również drugi kanał trawienia poprzez preferencyjne odparowanie atomów Ge z kropli płynnego Au-Ge.

Na podstawie wyników badań potencjometrycznych, pokazano występowanie metalicznej warstwy przewodzącej znajdującej się pod powierzchnią Au/Ge(001). Warstwę tę zidentyfikowano jako obszar około 1 nm pod powierzchnią, w którym występuje wzbogacenie w atomy Au.

W przypadku warstwy Ag na powierzchni Ge(111) pokazano reorganizację z ciągłej warstwy o grubości 3 ML do warstwy perforowanej o grubości 6 ML w temperaturze pokojowej, z powodu występowania preferencyjnych grubości warstwy wywołanych rozmiarowym efektem kwantowym. Scharakteryzowano przewodnictwo powierzchni i różnice potencjału pomiędzy warstwą Ag i powierzchnią podłoża wewnątrz dziur w perforowanej warstwie. Został pokazany wpływ obniżania bariery Erhlicha-Schwoebla indukowany ostrzem STM na morfologię i przewodnictwo powierzchni Ag/Ge(111).

## Abstract

This thesis presents the main results of my research conducted during my PhD studies at the Faculty of Physics, Astronomy and Applied Computer Science at the Jagiellonian University. The theme of the thesis is the study of processes of self-organization of metallic nanostructures on surfaces of semiconductor crystals. The aim of this work was the formation and characterization of Au nanostructures formed on the Ge(001) substrate in the process of thermally induced self-assembly, particularly the post-annealing temperature dependent morphology changes. Also the electrical conductivity of the Ag layer on the Ge(111) surface was under consideration.

The Au/Ge(001) system was studied with use of electron diffraction methods, RHEED and LEED, electron and scanning probe microscopies SEM, TEM, STM and AFM. The model of the Au nanoislands formed by the annealing of a layer of thickness equal to 6 atomic layers of Au on Ge(001) surface has been proposed. Au deposited on the Ge (001) at the room temperature forms a rough continuous layer, which rearranges into form of nanoislands during the annealing due to the diffusion of Au atoms on Au layer. The dependence of the nanoislands shape, density and size on the annealing temperature has been determined. The effect of the eutectic of Au-Ge system on nanoislands characteristics has been evaluated. At temperatures below the eutectic temperature, the Au nanoislands have rectangular shape, while at higher - the shape of the nanoisland is octagonal. Rectangular nanoislands are monocrystalline fcc Au with a top plane (110) parallel to the surface of the Ge(001). The proposed model of nanoisland formation after annealing at temperatures exceeding the eutectic temperature of Au-Ge implies crystallization of liquid Au-Ge alloy during the cooling process. Crystallization occurs with phase separation, resulting in the Au nanoislands half buried in the Ge substrate. The nanoislands are composed of Au fcc crystallite located in the lowest part of the nanoisland and Au crystallites with a hexagonal structure. Au hcp phase is formed by diffusion of Ge from metastable  $\beta$  Au-Ge phase. The research provided in this thesis explain the observed shapes and sizes of Au nanoisland formed on the Ge(001) surface and define the reproducible method of obtaining Au hcp 3D crystallites, which are stable while imaging with the use of the electron beam.

Additionally, the impact of the surface passivation of 6 ML Au/Ge(001) by exposure to ambient conditions before the annealing and the gas pressure during the heating process is presented. Adsorbates on the Au layer surface creates additional nucleation spots for nanoislands

creation and also decreasing the Ehrlich-Schwoebel barrier, leading to the formation of small Au clusters and islands of size several times larger than in the case of samples not passivated. In the case of annealing Au/Ge(001) under an atmosphere of low pressure of H<sub>2</sub>O vapor, Ge surface is etched, which has been connected to metal assisted chemical etching, previously observed only in aqueous solutions. At temperatures above the eutectic temperature of Au-Ge system a second channel of etching is also observed, by the preferential evaporation of Ge atoms from liquid Au-Ge droplets.

The presence of the metallic conductive layer below the Au/Ge(001) surface has been shown based on the potentiometry measurements. The layer was identified as an area of about 1 nm below the surface, wherein the Au atoms enrichment has been found.

In the case of Ag/Ge(111) system, a room temperature reorganization of a continuous layer of 3 ML of Ag into mesa-like layer of 6 ML thickness has been shown. The reorganization process is being driven by the Quantum Size Effect, which causes preferential thickness of the Ag layer of 6 ML. The surface morphology and conductivity has been characterized by potentiometry measurements. Differences in electrochemical potential between the mesa-like Ag layer and the substrate surface within the holes in the layer were shown and explained. Impact of STM tip-induced decrease of Ehrlich-Schwoebel barrier on morphology and conductivity of Ag/Ge(111) has been described.

## Plan pracy:

1.	<u>Wprowadzenie</u>	4
2.	<u>Właściwości układu Au-Ge</u>	12
3.	<u>Eksperyment i techniki badawcze</u>	25
	a) <u>RHEED</u>	27
	b) <u>LEED</u>	29
	c) <u>Mikroskopia elektronowa</u>	31
	• <u>SEM</u>	34
	• <u>TEM</u>	37
	d) <u>STM</u>	40
	e) <u>AFM</u>	43
	f) <u>Przygotowanie próbek do pomiarów TEM</u>	44
4.	<u>Wzrost i samoorganizacja 6 ML Au/Ge(001) badana in situ metodami dyfrakcyjnymi</u>	46
5.	<u>Badanie termicznie indukowanej samoorganizacji Au/Ge(001) technikami SEM i AFM</u>	50
6.	<u>Badania układu 6 ML Au/Ge(001) metodami TEM</u>	61
7.	<u>Wpływ warunków środowiskowych na samoorganizację Au na Ge(001)</u>	70
8.	<u>Badania potencjometryczne powierzchni Au/Ge(001)</u>	82
9.	<u>Badania potencjometryczne układu 3 ML Ag/Ge(111)</u>	89
10.	<u>Podsumowanie</u>	96
11.	<u>Bibliografia</u>	99



## Przedmowa

### Cel pracy

Procesy samoorganizacji mogą służyć do wytwarzania struktur w skali pojedynczych nanometrów. Celem niniejszej pracy jest scharakteryzowanie procesów samoorganizacji cienkich warstw metali na powierzchniach kryształów półprzewodnikowych. W tym celu skupiono się na procesach termicznie indukowanej samoorganizacji nanowypsu Au, powstających z cienkiej warstwy Au naniesionej na powierzchnię Ge(001), w zależności od temperatury oraz warunków atmosfery podczas procesu wygrzewania. Badano właściwości przewodnictwa elektrycznego powierzchni Au/Ge(001) metodą pomiarów potencjometrycznych

Dodatkowym celem jest zbadanie samoorganizacji cienkiej warstwy Ag naniesionej na powierzchnię Ge(111) wywołanej występowaniem rozmiarowego efektu kwantowego, w szczególności wpływu procesu samoorganizacji na topografię i przewodnictwo elektryczne badanej powierzchni. Główne techniki badawcze wykorzystane w tej pracy to mikroskopia elektronowa, dyfrakcja elektronów oraz mikroskopia skanującej sondy. Przedstawione wyniki są częścią następujących artykułów:

M. Nikiel, B.R. Jany, K. Szajna, D. Wrana, A. Janas, R. Kozubski, F. Krok, Dynamics of thermally induced assembling of Au nanoislands from thin Au layer on Ge(001), *CrystEngComm*. (2016). doi:10.1039/C6CE00471G.

M. Nikiel, B.R. Jany, D. Wrana, K. Szajna, F. Krok, SEM studies of vacuum condition influence on thermally induced Au self-organization on Ge(001) surface, *Surf. Coatings Technol.* 277 (2015) 165–169. doi:10.1016/j.surfcoat.2015.07.031.

F. Krok, M.R. Kaspers, A.M. Bernhart, M. Nikiel, B.R. Jany, P. Indyka, et al., Probing the electronic transport on the reconstructed Au/Ge(001) surface, *Beilstein J. Nanotechnol.* 5 (2014) 1463–1471. doi:10.3762/bjnano.5.159.

B.R. Jany, N. Gauquelin, T. Willhammar, M. Nikiel, K.H.W. van den Bos, A. Janas, K. Szajna, J. Verbeeck, S. Van Aert, G. Van Tendeloo, F. Krok, Controlled growth of hexagonal gold nanostructures during self-assembling on Ge(001) surface, w trakcie procesu publikacji.

## Schemat pracy

Praca składa się z dziesięciu rozdziałów. W pierwszym rozdziale omówione są trendy nanotechnologii oraz podstawy fizyczne badań przedstawionych w pracy, jak procesy dyfuzji i samoorganizacji.

Drugi rozdział opisuje właściwości układu Au-Ge, który jest główną osią badań przedstawionych w niniejszej pracy. W rozdziale tym przedstawione są właściwości makroskopowego układu Au-Ge oraz dotychczasowe wyniki badań nanostruktur Au na podłożach Ge.

W kolejnym, trzecim rozdziale, przedstawione są metody przygotowania badanych próbek oraz techniki badawcze zastosowane do ich scharakteryzowania.

Rozdział czwarty jest opisem wyników badań *in situ* wzrostu oraz samoorganizacji podczas wygrzewania 6 ML Au/Ge(001) metodami dyfrakcji elektronów LEED oraz RHEED. Określone zostały temperatury progowe badanych procesów.

W rozdziale piątym przedstawione są wyniki obserwacji metodami SEM oraz AFM próbek 6 ML Au/Ge(001) wygrzanych do wysokich temperatur a następnie schłodzonych do temperatury pokojowej. Zaobserwowany został wpływ eutektyki układu Au-Ge na kształty nanowysp, zależności temperatury wygrzewania na ich rozmiary oraz obserwowalną objętość Au na powierzchni Ge(001).

Szósty rozdział zawiera wyniki komplementarnych do powyższych badań 6 ML Au/Ge(001) prowadzonych z wykorzystaniem transmisyjnej mikroskopii elektronowej TEM. Opisane zostały występujące fazy krystalograficzne, interfejs Au-Ge oraz zaproponowany zostaje model wzrostu nanowysp.

W rozdziale siódmym przedstawiono wpływ pasywacji powierzchni Au/Ge(001) oraz ciśnienia gazu w komorze wygrzewania na procesy termicznie indukowanej samoorganizacji próbki.

Rozdział ósmy zawiera opis wyników badań dotyczących przewodnictwa elektrycznego powierzchni Au/Ge(001). Przedstawiono wyniki wskazujące na istnienie przewodzącej dwuwymiarowej warstwy pod powierzchnią Au/Ge(001) oraz wskazano jej źródło.

W rozdziale dziewiątym znajdują się wyniki badań dotyczących samoorganizacji i przewodnictwa cienkiej warstwy Ag na powierzchni Ge(111).

W dziesiątym rozdziale rozprawy zamieszczone jest podsumowanie wyników.

## **Podziękowania**

Chciałem wyrazić swoją wdzięczność wszystkim osobom, dzięki którym mój doktorat osiągnął obecną formę. Szczególne podziękowania należą się mojemu promotorowi, profesorowi Franciszkowi Krokowi za bycie moim mentorem przez ostatnie lata. Ogromnie jestem wdzięczny osobom które umożliwiły i pomagały w przeprowadzaniu badań: dr Benedyktowi Jany przy pomiarach SEM, dr Paulinie Indyce przy pomiarach TEM, mgr Konradowi Szajna i mgr Dominikowi Wranie przy pomiarach AFM, STM i LEED, prof. Rolfowi Möllerowi i jego grupie badawczej, w szczególności dr Christianowi Bobischowi, Sebastianowi Bauerowi i Paulowi Grafowi przy pomiarach potencjometrycznych oraz grupie prof. Johana Verbeecka, szczególnie dr Nicolasowi Gauquelin przy wysokorozdzielczych pomiarach STEM.

Nie mogę tu pominąć osób, które wpłynęły mniej bezpośrednio na mój doktorat. Dziękuję mojej żonie, Katarzynie Wajdzie-Nikiel za cierpliwość i wsparcie. Dziękuję członkom Zakładu Fizyki Ciała Stałego za przyjazną atmosferę pracy. Dziękuję za owocne dyskusje dr Teresie Jaworskiej-Gołąb, mgr Mateuszowi Wojtaszkowi. Dziękuję mgr Januszowi Ryrychowi oraz Krzysztofowi Grzesiakowi za pomoc przy kłopotach sprzętowych.

## 1. Wprowadzenie

Nasza cywilizacja opiera się na przetwarzaniu i przesyłaniu dużych ilości informacji w formie cyfrowej. Technologia używana do konstrukcji układów elektronicznych bazuje na krzemie. Prowadzone są badania układów metali na powierzchniach półprzewodników w celu uzyskania nowej, szybszej generacji elektroniki. Potencjalnymi kandydatami na następców krzemu są węglík krzemu dla technologii wysokiej mocy [1], półprzewodniki III-V i II-VI oraz german, charakteryzujące się wyższą ruchliwością nośników w porównaniu z krzemem.

W celu sprawnego przetwarzania informacji konieczne jest konstruowanie urządzeń coraz szybszych i wydajniejszych a zarazem bardziej energooszczędnych. Aby to osiągnąć konieczna jest dalsza miniaturyzacja urządzeń, zwłaszcza mikroprocesorów. Obecne osiągnięte rozmiary elementów układów scalonych poniżej 14 nm [2,3] wpasowują się w trend nanotechnologii tj. technologii dotyczącej materiałów i urządzeń o rozmiarach mniejszych niż 100 nm. Dalszy rozwój technologiczny jest więc nierozzerwalnie związany z tą skalą wielkości i konieczne jest dokładne badanie właściwości materiałów technikami o porównywalnej rozdzielczości.

Wyniki badań zawarte w niniejszej rozprawie dotyczą charakteryzacji układów metal – półprzewodnik przy rozmiarach tych układów rzędu nanometrów. Nanometr jest to rozmiar porównywalny z odległościami międzyatomowymi w ciałach stałych. Obiekty o wielkościach z zakresu od 1 nm do 100 nm określa się mianem nanostruktur [4]. W zależności ile rozmiarów obiektu jest silnie ograniczonych wyróżniamy: obiekty dwuwymiarowe (2D) - cienkie warstwy, jednowymiarowe (1D) - nanodrutu oraz prawie-zerowymiarowe (0D) - kropki kwantowe. Cienkie warstwy są często stosowane jako warstwa ochronna bądź półprodukt do dalszych przekształceń. Nanodrutu, jako obiekty o 2 wymiarach poniżej 100 nm, mogą być zarówno obiektami wolno stojącymi jak np.: nanokolumny półprzewodnikowe, jak również nanodrutami jednej substancji leżącymi na powierzchni (lub wewnątrz) podłoża innej substancji, jak np.: nanodrutu Au na powierzchni InSb(001) [5,6]. Kropki kwantowe [7] są najczęściej niewielkimi wtrąceniami w matrycy innej substancji lub zawiesiną nanocząstek w roztworze.

Ponieważ dla nanostruktur stosunek ilości atomów powierzchniowych do objętościowych jest duży, a długość fali elektronów często przekracza ich rozmiary, wykazują one silny wpływ powierzchni i zjawisk kwantowych na właściwości fizyczne, które mogą znacznie odbiegać od właściwości takiej samej substancji w skali makro. Przykładem takich właściwości może być zmiana temperatury przejścia fazowego [8], składu równowagowej mieszaniny substancji [9-10],

stabilizacja faz metastabilnych [11] jak i zmiana struktury poziomów energetycznych.

Podczas gdy dotychczasowe elementy elektroniczne wytwarzane były za pomocą metod litograficznych, zbliża się moment, w którym naturalne ograniczenia rozdzielczości litografii wymuszą zastosowanie innej metody tworzenia układów w skali nano. Często jako o następcy dla technik litografii wymieniane są rozwiązania oparte o procesy samoorganizacji. Wymuszenie zorganizowania się atomów na powierzchni za pomocą odpowiednio dobranych warunków termodynamicznych oraz odpowiednio przygotowanego podłoża jest dużą szansą na tworzenie struktur z pojedynczych atomów, przekraczającym możliwości technik litograficznych.

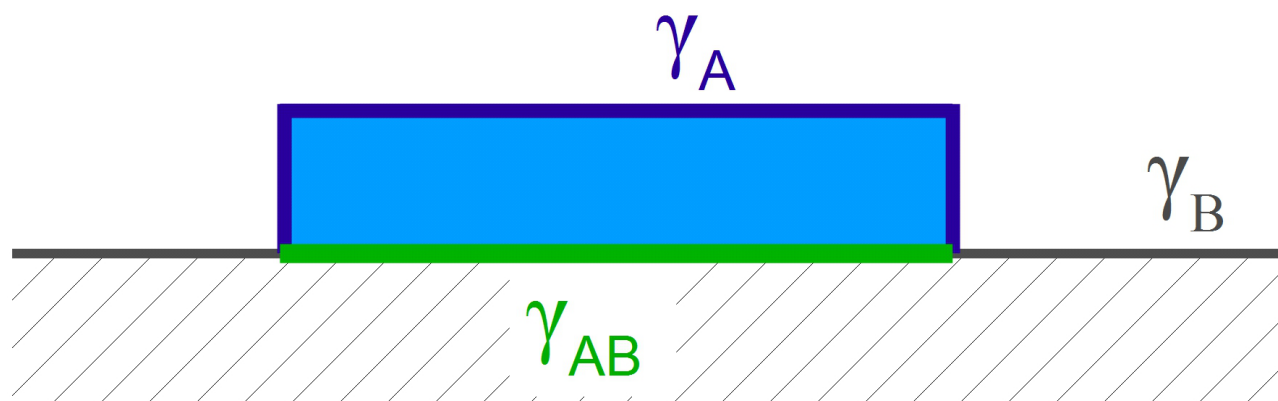
Metody litograficzne to procedury dążące do selektywnej modyfikacji materiału podłoża przy pomocy światła (litografia optyczna), promieniowania rentgenowskiego, wiązki elektronowej lub jonowej przechodzących przez maski, bądź skanowanych po powierzchni (litografia skanująca sondą). Techniki litograficzne należą do grupy metody wytwarzania nanostruktur określanych jako „top-down” - „z góry-w dół”. Metody „top-down” polegają na modyfikacji materiałów makroskopowych by uzyskać struktury o pożądanej wielkości, tak więc zalicza się do nich również np. mielenie proszków. Drugim podejściem w celu wytworzenia nanostruktur są metody tzw. „bottom-up” - „od dołu-wzwyż”. Jest to podejście do wytwarzania nanostruktur z obiektów o skali jeszcze mniejszej a więc np.: synteza chemiczna, metody reakcji powierzchniowych, techniki katalityczne (w tym VLS: Vapour-Liquid-Solid (para-ciecz-ciało) i VSS: Vapour-Solid-Solid (para-ciało-ciało)), metody epitaksji z wiązki molekularnej (MBE), manipulacja pojedynczymi atomami i molekułami oraz procesy samoorganizacji.

Technika VLS (para-ciecz-ciało), często jest używana do wytwarzania wolnostojących nanokolumn germanowych [10]. Polega ona na dostarczaniu prekursora osadzanego materiału w formie gazowej (stąd Vapour) w pobliże kropli cieczy (stąd Liquid), na powierzchni której następuje dekompozycja prekursora gazowego na materiał osadzany i składniki gazowe. Nadmiar materiału osadza się na interfejsie ciecz-podłoże (Solid) prowadząc do wzrostu nanokolumny z osadzanego materiału. Utrzymywanie ciekłej kropli na powierzchni podłoża jest najczęściej wywołane poprzez utrzymywanie temperatury powyżej temperatury eutektycznej wzrastającego materiału i katalizatora. Szczególnym przypadkiem podobnej katalizy jest technika VSS (para-ciało-ciało), gdzie rozkład prekursora (i transport materiału na miejsce wzrostu) odbywa z udziałem krystalitu metalu, a nie kropli stopu metalu z materiałem osadzonym.

Epitaksja z wiązki molekularnej (MBE - Molecular Beam Epitaxy [12]) jest metodą typu „bottom-up”, dzięki której można uzyskać wysoką precyzję osadzania cienkich warstw na podłożu

krystalicznym, aby orientacja i struktura krystalograficzna uzyskanej warstwy była wyznaczona przez podłoże. Nazwa metody pochodzi od osadzania „ułożonego” czy też „na uporządkowanym”, czyli na krystalicznym podłożu, z wiązki molekularnej, czyli wiązki atomów lub molekuł o dobrze zdefiniowanym kształcie przekroju, wewnątrz której zderzenia i rozpraszanie można zaniedbać. Aby uzyskać warunki niezbędne do uzyskania wiązki molekularnej oraz atomowo czystego podłoża, procesy MBE przeprowadza się w warunkach UHV (Ultra High Vacuum – ultra wysoka próżnia, ciśnienia poniżej  $10^{-7}$  Pa). Źródłem wiązki molekuł lub atomów jest zwykle komórka efuzyjna (komórka Knudsen) – podgrzewany, zamknięty pojemnik, w którym znajduje się naporowywany materiał, z niewielkim otworem w jednej ze ścianek, przez który ulatnia się część par substancji, tworząc strumień. Otwór musi być wystarczająco mały, aby nie zaburzać warunków równowagi termodynamicznej wewnątrz komórki. Kontrola tempa naporowania odbywa się poprzez zmianę temperatury źródła – wraz ze wzrostem temperatury substancji rośnie ciśnienie jej par nasyconych, zwiększając strumień cząsteczek w wiązce molekularnej.

Przyjmując uproszczony model wzrostu warstwy, zakładający jej równowagowy wzrost, brak mieszania substancji z podłożem to w zależności od relacji pomiędzy energiami swobodnymi powierzchni materiału podłoża ( $\gamma_A$ ), powierzchni warstwy ( $\gamma_B$ ) oraz interfejsu podłoże-warstwa ( $\gamma_{AB}$ ) (Rys. 1.1), można wyróżnić trzy typy wzrostu (Rys. 1.2), opisane w tym kontekście w [13].

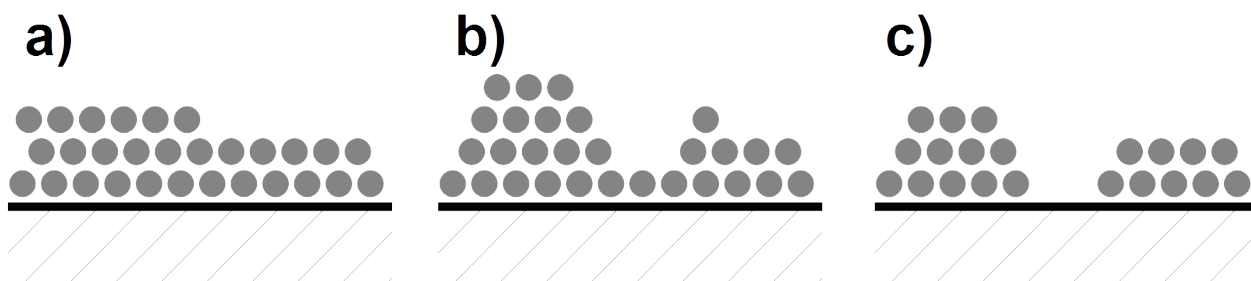


Rys. 1.1: Schemat powierzchni i interfejsu warstwy epitaksjalnej i związanych z nią energii swobodnych.

Wzrost typu „warstwa po warstwie”, przedstawiony na Rys. 1.2 a), polega na wypełnieniu przez nanoszone na powierzchnię atomy kolejnych miejsc we wzrastającej warstwie atomowej, i dopiero gdy jest ona całkowicie utworzona powstanie kolejnej warstwy atomów. Ten tryb wzrostu zachodzi, jeśli energia swobodna powierzchni podłoża jest większa niż suma energii interfejsu oraz powierzchni materiału nanoszonej warstwy:

$$\gamma_A + \gamma_{AB} < \gamma_B \quad (1.1).$$

Wzrost ten nosi też nazwę wzrostu typu Franka – Van der Merwe od autorów, którzy po raz pierwszy opisali ten charakter wzrostu warstwy epitaksjalnej [14-16].



Rys. 1.2: Schematycznie przedstawione ułożenie atomów podczas wzrostu warstw typu a) Franka - Van der Merwe, b) Stranskiego - Krastanova, c) Volmera – Webera.

Przedstawiony na Rys. 1.2 c) kolejny tryb wzrostu, określanymi jako wyspami, zachodzi, jeżeli mamy do czynienia z sytuacją odwrotną, tj. energia swobodna powierzchni podłoża jest mniejsza od sumy energii swobodnych interfejsu i powierzchni warstwy:

$$\gamma_A + \gamma_{AB} > \gamma_B \quad (1.2),$$

W takim przypadku, na powierzchni podłoża wzrastają wyspy materiału naporowywanego a pomiędzy nimi znajduje się czysta powierzchnia podłoża. Ten typ wzrostu został opisany po raz pierwszy przez Volmera i Webera w 1926 r i stąd nazywany modem wzrostu Volmera-Webera [17].

W roku 1938 opisana została sytuacja pośrednia, przedstawiona na Rys. 1.2 b). W początkowej fazie wzrostu powstaje pełna warstwa zwilżająca podłożę, następnie jednak, na skutek innej energii swobodnej interfejsu i warstwy zwilżającej, kolejne warstwy wzrastają wyspowo na warstwie zwilżającej. Warstwa zwilżająca nie musi być pojedynczą warstwą naporowanych atomów, może to być kilka warstw. Wzrost ten określa się jako mod Stranski-Krastanov [18].

Do najważniejszych sposobów kontroli wzrostu warstwy podczas osadzania z wiązki molekularnej MBE należy obserwacja oscylacji intensywności wzoru dyfrakcji RHEED (Reflection High Energy Electron Diffraction – dyfrakcja odbiciowa elektronów o dużej energii, zostanie omówiona w rozdziale 3) oraz pomiar spadku częstotliwości oscylacji wagi kwarcowej, na którą pada strumień osadzanego materiału. Waga kwarcowa jest to kryształ kwarcu o znanej częstotliwości rezonansowej (zwykle 5-6 MHz) drgań wywołanych przyłożonym sygnałem zmiennego napięcia elektrycznego. Gdy na powierzchni kryształu osadzają się dodatkowe atomy, częstość drgań rezonansowych maleje, ze względu na wzrost masy drgającego układu. W ten sposób, znając gęstość nanoszonego materiału, ze zmian częstości drgań można wyznaczyć ilość

materiału jaki osiada na kryształe kwarcu.

Jeżeli weźmiemy pod uwagę atomową budowę powierzchni i naporowywanej warstwy, konieczne jest rozważenie dopasowania ich struktur. Jeżeli stałe sieci krystalicznych różnią się o mniej niż około 1%, możemy spodziewać się, że warstwa będzie przyjmować strukturę i orientację podłoża. Jeśli jednak niedopasowanie jest większe, istnieje możliwość przyjęcia struktury podłoża przez cienką warstwę, kosztem jej deformacji. Jeżeli stałe sieciowe nanoszonego materiału i podłoża znacznie się różnią, możliwe są też epitaksjalne dopasowania z obrotami np. o 30° lub 45°, dzięki czemu odległości międzyatomowe obu układów bardziej do siebie pasują. Wraz ze wzrostem grubości warstwy, naniesiony materiał będzie coraz bliższy swojej zwykłej strukturze.

Migracja atomów po powierzchni kryształu jest procesem dyfuzji. W niezerowej temperaturze cząsteczki substancji mogą dokonywać przeskoku między położeniami lokalnych minimów potencjału. Proces ten makroskopowo jest opisywany przez pierwsze prawo Ficka:

$$J = -D \nabla \phi \quad , \quad (1.3),$$

gdzie:  $J$  – strumień dyfundującego materiału,  $D$  – stała dyfuzji,  $\phi$  – stężenie substancji. Dyfuzja jest procesem aktywacyjnym i stała dyfuzji zależy od temperatury:

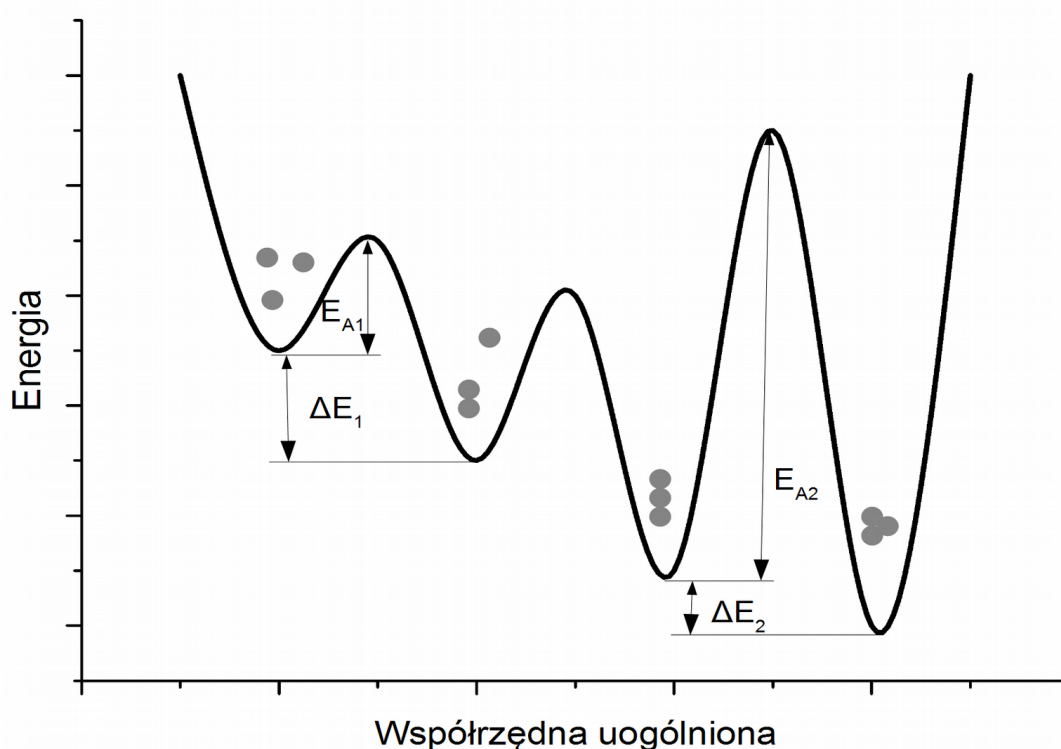
$$D = D_0 \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right) \quad , \quad (1.4),$$

gdzie:  $D_0$  – czynnik przedeksponencjalny,  $E_a$  – energia aktywacji dyfuzji,  $k_B$  – stała Boltzmana,  $T$  – temperatura. W ogólności, dyfuzja w anizotropowym ośrodku może zależeć od kierunku. Zjawisko to często występuje na powierzchniach kryształów, gdzie istnieje wyróżniony kierunek rzędów atomowych. W szczególności, na niektórych powierzchniach możliwy jest więcej niż jeden mechanizm dyfuzji, z których każdy posiada inną energię aktywacji. Przykładem może tu być dyfuzja adatomów (atomów adsorbowanych) Au na powierzchniach kryształu Au. Dla powierzchni Au(111) energia aktywacji dyfuzji wynosi  $E_a = 0,015$  eV/atom, podczas gdy dla powierzchni Au(001)  $E_a = 0,25-0,28$  eV/atom oraz  $0,43-0,50$  eV/atom [19,20] odpowiednio dla mechanizmu przeskoku (zmiany położenia adatomu do niezapełnionej lokalizacji) oraz wymiany (w wyniku tego mechanizmu atom powierzchni staje się nowym adatomem, podczas gdy jego miejsce zajmuje pierwotny adatom).

Samoorganizacją nazywane są procesy samoistnego tworzenia się uporządkowanych struktur na skutek nierównowagowych procesów termodynamicznych. Jako przykład takiego zjawiska można podać zarówno krystalizację, separację faz podczas ochładzania mieszaniny,



formowanie się nanostruktur metalicznych na powierzchniach półprzewodników, jak i procesy biologiczne. Wynik samoorganizacji zwykle nie jest globalnym minimum energetycznym, gdyż przejście między lokalnymi minimami energetycznymi może wymagać energii większej niż energia dostępna w układzie, co schematycznie jest przedstawione na Rys. 1.3, który przedstawia przykładową zależność między energią układu atomów a ich położeniem w pewnej uogólnionej przestrzeni. Przedstawiona energia aktywacji  $E_{A1}$  potrzebna do pokonania pierwszej bariery potencjału jest znacznie niższa niż  $E_{A2}$  potrzebna by uzyskać globalne minimum energii przez co układ na długi czas będzie przebywał w lokalnym minimum potencjału.

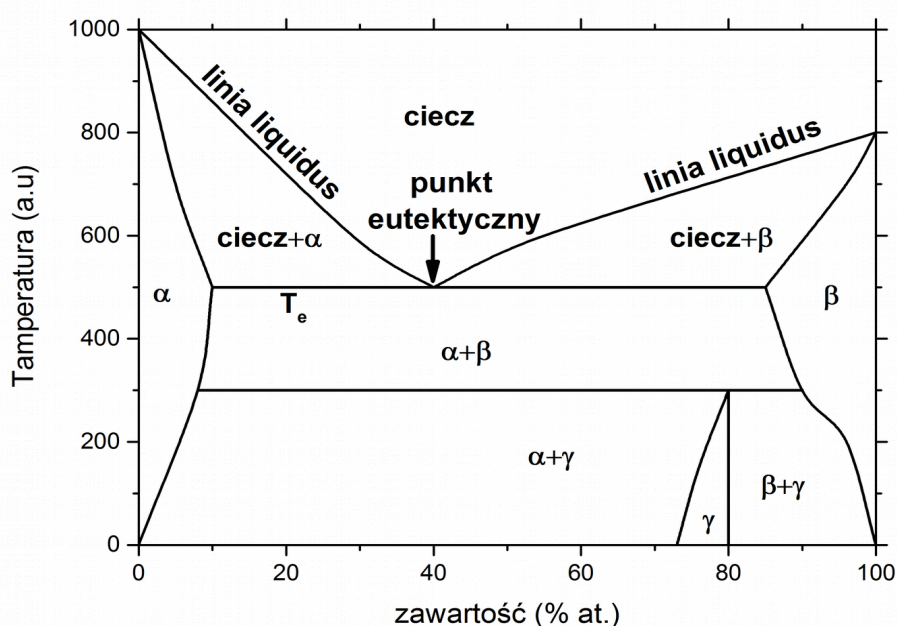


Rys. 1.3: Przykładowy wykres energii swobodnej atomów w zależności od ich położenia w pewnej przestrzeni.

Z termodynamicznego punktu widzenia, do określenia stanu makroskopowego obiektu wystarczy podać temperaturę, objętość, ciśnienie i ilość substancji. Temperatura jest to wielkość, która ulega wyrównaniu dla dwóch (lub więcej) połączonych ze sobą ciał, mikroskopowo jest powiązana ze średnią energią kinetyczną przypadającą na  $i$ -ty stopień swobody cząsteczki  $E_{ki}$  relacją:

$$\langle E_{ki} \rangle = \frac{1}{2} k_B T \quad (1.5),$$

gdzie:  $k_B$  - stała Boltzmana,  $T$  - temperatura. Ciśnienie to miara siły wywieranej przez substancję na powierzchnię, wyrażona jako wartość składowej siły prostopadłej od tej powierzchni, podzielonej przez tę powierzchnię. Mikroskopowo jest to związane z przekazem pędu cząsteczek padających na rozważaną powierzchnię. Na objętość substancji, temperaturę i ilość substancji są nałożone więzy, poprzez tzw. funkcję stanu. Dla jednej fazy danej substancji występują dwa parametry swobodne. dla dwóch faz równowaga wymaga spełnienia zależności pomiędzy parametrami o jednym parametrze swobodnym. W przypadku trzech faz możliwe są tylko ściśle określone warunki ciśnienia, temperatury i objętości, w których możliwe jest równowagowe ich współistnienie.



Rys. 1.4: Diagram fazowy układu a-b. Zaznaczono obszary występowania i współistnienia faz oraz temperaturę i punkt eutektyczny (dla temperatury 500 i składu 60% at. a i 40% at. b.)

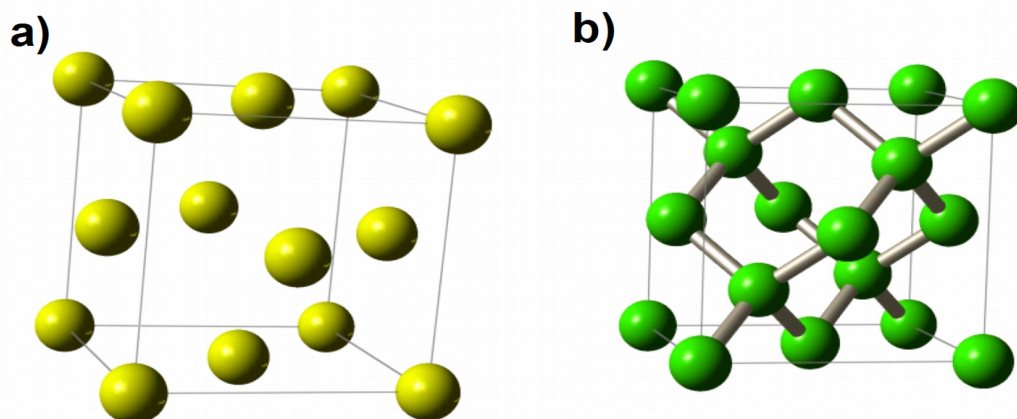
W przypadku gdy rozważamy układ składający się z dwóch (lub większej liczby) składników, możliwe jest zajście jednego z kilku następujących przypadków. Jeżeli substancje ze sobą w żaden sposób nie reagują, możliwe jest wytworzenie mieszaniny składającej się z fragmentów należących całkowicie do jednej substancji albo też całkowita separacja substancji. Jeżeli substancje mogą ze sobą reagować, sytuacja jest bardziej skomplikowana i do opisu stanu układu potrzeba podawać również koncentracje substancji w danej fazie. Ponieważ atomy substancji mogą przenikać między fazami, w stanie równowagi, poza temperaturą, potencjał chemiczny (pochodna energii wewnętrznej po liczbie cząsteczek) obu faz musi być jednakowy. Oznaczmy jako  $\alpha$  fazę substancji a i  $\beta$  fazę substancji b (Rys. 1.4). Rozróżnić można rodzaje faz,

w których występują równocześnie a i b takie jak związek chemiczny, w którym występują dokładne proporcje a i b (na diagramie fazowym pionowa linia), stop - czyli faza w której może występować pewien zakres stężeń substancji a i b (przykład na Rys. 1.4 – faza  $\gamma$ ), oraz sytuacja w której substancja a (b) może rozpuścić się w fazie  $\beta$  ( $\alpha$ ) drugiej substancji. Jeżeli stężenia substancji a i b w układzie znajdują się poza zakresem występowania konkretnej fazy (w danej temperaturze), to układ rozpadnie się na dwie fazy których ilości zależą od koncentracji substancji (obszary  $\alpha + \beta$ ,  $\beta + \gamma$ ,  $\alpha + \gamma$  oraz obszary współistnienia cieczy z fazami  $\alpha$  i  $\beta$ )

Z punktu widzenia technologii szczególnie istotna jest na diagramie fazowym tzw. linia likwidus (ang. liquidus) – określająca skład cieczy będącej w równowadze z fazą stałą (inna nazwa to krzywa krzepnięcia). Stosunkowo łatwo jest uzyskać płynną fazę zawierającą zadaną koncentrację substancji poprzez podgrzanie odpowiedniej proporcji substancji a i b do wysokiej temperatury. Następnie, przy jej ochładzaniu, można uzyskać pożądaną fazę stałą o ściśle określonym składzie. Temperatura topnienia dla mieszaniny a i b może być wyższa lub niższa niż temperatury topnienia poszczególnych faz  $\alpha$  i  $\beta$ . Szczególnym tego przykładem jest punkt eutektyczny, w którym, dla ściśle określonego składu i temperatury, następuje stopienie roztworu stałego dwóch faz w jednorodną ciecz. Temperatura przetopienia eutektycznego jest temperaturą w której część substancji może utworzyć ciecz, o składzie eutektycznym, współistniejąc z fazą nadmiarowego składnika.

## 2. Właściwości układu Au-Ge

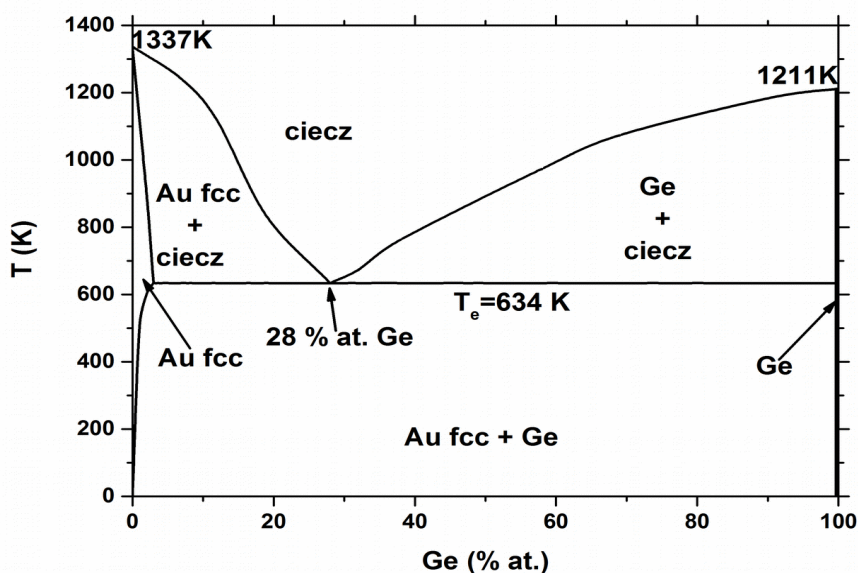
Rozprawa przedstawia wyniki badań dotyczących procesów samoorganizacji cienkiej warstwy Au na podłożu z kryształu Ge o terminacji (001) w szerokim zakresie temperatur wygrzewania. W czystej postaci Au jest metalem o strukturze fcc (Rys. 2.1 a) ze stałą sieci równą 0,408 nm [21], charakteryzujący się bardzo dobrym przewodnictwem elektrycznym, rzędu  $4,48 \cdot 10^7$  S/m [22], przy jednoczesnej wysokiej odporności na korozję. Temperatura topnienia wynosi 1337 K. Możliwe jest niewielkie rozpuszczanie Ge w kryształach fcc Au, od około 0,3% at. w temperaturze pokojowej do maksymalnie około 2-3% at. w temperaturze około 630 K, co obrazuje Rys. 2.2 przedstawiający diagram fazowy Au-Ge. Dla wyższych koncentracji Ge następuje segregacja faz na fazę Au oraz fazę Ge, w której maksymalna rozpuszczalność Au jest rzędu 10<sup>-3</sup>% at., przy czym Baker i Compton [23] pokazali, że rozpuszczalność Au w Ge rośnie wraz ze wzrostem grubości warstwy Au naniesionej na podłożu Ge (dwukrotnie mniej dla 40 μm niż dla 250 μm). Ge krystalizuje w strukturze diamentu o stałej sieci równej 0,566 nm (Rys. 2.1 b) [21], a jego temperatura topnienia wynosi 1211 K. Czysty german jest półprzewodnikiem charakteryzującym się przerwą energetyczną równą 0,67 eV [22].



Rys. 2.1: Struktury krystaliczne: a) fcc Au i b) Ge o strukturze diamentu

Temperatura 634 K jest temperaturą eutektyczną układu Au-Ge, przy czym skład eutektyczny to 72% at. Au i 28% at. Ge (Rys. 2.2). Poza fazami czystych Au i Ge nie występują dodatkowe fazy stabilne dla tych pierwiastków, jednak system ten wykazuje istnienie faz metastabilnych  $\beta$  i  $\gamma$  w szerokich zakresach składu chemicznego. Faza  $\beta$  jest fazą o strukturze heksagonalnej i zawiera typowo od 16 do 25% at. Ge [21]. Faza  $\gamma$  jest dużo słabiej zbadana, jednak

najprawdopodobniej ma strukturę fcc oraz zawartość Ge między 25 a 52% at. Ge. Powstanie faz metastabilnych podczas ochładzania stopionej mieszaniny Au-Ge zależy od składu chemicznego, szybkości chłodzenia oraz wcześniejszych procesów wygrzewania próbki [21].

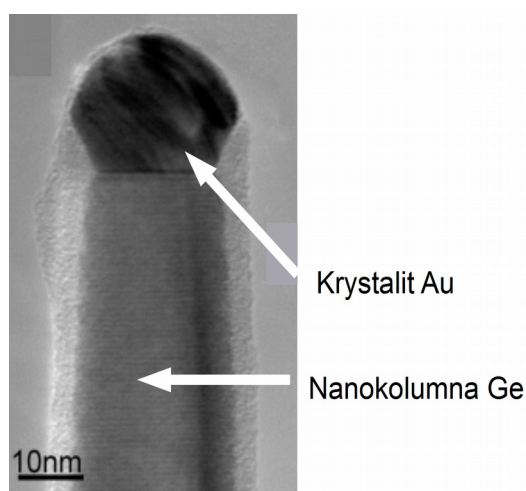


Rys. 2.2: Diagram fazowy makroskopowego układu Au-Ge. Na podstawie [21].

Zakładając brak zmian diagramu fazowego dla nanostruktur Au na Ge(001) względem diagramu makroskopowego, można spróbować przewidzieć zachowanie niewielkich ilości złota na powierzchni Ge podczas podgrzewania układu. Poniżej temperatury eutektycznej powinna głównie występować dyfuzja po powierzchni, bez tworzenia faz Au-Ge. Przy przekroczeniu temperatury eutektycznej Au powinno stopić się z taką ilością Ge aby uzyskać skład eutektyczny. Wraz z dalszym podgrzewaniem większe ilości Ge powinny rozpuszczać się w kropli, tak aby skład odpowiadał składowi odpowiadającemu linii liquidus z diagramu fazowego. Przez cały czas wygrzewania część atomów Au powinna dyfundować w głąb kryształu Ge, gdyż rozpuszczalność rzędu  $10^{-3}$  % at. [21] pozwala na rozpuszczenie około 4 ML Au w kryształach Ge o grubości 0,5 mm.

Dla układów Au-Ge, gdzie co najmniej jeden ze składników, występuje w formie struktur o rozmiarach rzędu nanometrów, diagram fazowy może być zmodyfikowany względem diagramu układu makroskopowego. Przykład takiego zachowania został pokazany w badaniach przetapiania Au na nanokolumnach Ge (Rys. 2.3) wytworzonych w procesach VLS. Sutter i inni pokazali, że wraz z malejącym promieniem nanokolumny (a więc również mniejszą kroplą Au i powierzchnią interfejsu Au-Ge) temperatura topnienia eutektycznego Au-Ge maleje (o około 20 K dla średnic 15 nm), a zawartość Ge w kropli cieczy Au-Ge rośnie w porównaniu z diagramem makroskopowym

[10]. Modyfikacja temperatury topnienia zachodzi w układzie Au-Ge również, gdy ochładza się roztwór Au-Ge przesycony germanem, krystalizacja zachodzi w temperaturze obniżonej o około 40 K na każdy nadmiarowy 1% at. Ge, jak pokazali Kodambaka i inni [24]. Efektem tym wyjaśniają szybszą krystalizację cieczy na nanokolumnach o mniejszych średnicach. Dla mniejszych średnic nanokolumn stosunek powierzchni interfejsu do objętości kropli jest większy, dzięki czemu szybciej maleje zawartość Ge w kropli cieczy Au-Ge poprzez dobudowanie atomów Ge do nanokolumny.



Rys. 2.3: Nanokolumna Ge zakończona krystalitem Au. Z [25].

Obserwacje dotyczące zmian diagramu fazowego Au-Ge znajdują potwierdzenie w dalszych eksperymentach oraz w symulacjach komputerowych dla krystalitów Au na podłożu Ge. Wyniki symulacji komputerowych wskazały na obniżenie temperatury linii liquidus dla nanocząstek Au wraz z malejącą średnicą kropli, przy czym zauważalne zmiany wystąpiły dla nanocząstek mniejszych niż 50 nm. Również punkt eutektyczny ulega przesunięciu w stronę niższych temperatur i niższej zawartości Au [26,27]. Trzeba tutaj wspomnieć również o istnieniu wyników symulacji równowagowego układu Au-Ge w nanoskali wskazujące na możliwość podwyższenia temperatury eutektycznej układu [28], co nie zostało potwierdzone zarówno w eksperymencie jak i późniejszych symulacjach. Późniejsze badania metodami symulacji komputerowych prowadzone były w kierunku porównania diagramów fazowych dla układów o różnej ilości wymiarów Au i Ge. Haiming i inni porównywali układy zetkniętych nanocząstek Au, Ge, nanodrutów Au, Ge, oraz nanoklastrów Au na nanokolumnach Ge. Dla wszystkich przypadków temperatury linii liquidus i punktu eutektycznego ulegały obniżeniu, jednak jedynie w układzie o różnej wymiarowości (0D nanocząstka Au – 1D nanokolumna Ge) zmianie uległ skład eutektyczny, w którym zwiększona była zawartość Ge [29].

Eksperymenty, prowadzone *in situ* na seriach Au znajdującym się na zakończeniu różnej średnicy nanokolumn Ge(111) dostarczyły dużo dokładniejszych danych eksperymentalnych dotyczących diagramu fazowego układu Au-Ge w skali nano. Nie zaobserwowano wyraźnej zmiany temperatury eutektycznej w zależności od średnicy nanokolumny. Dzięki obliczeniom składu chemicznego kropli Au-Ge z objętości roztopionego Au i Ge, Sutter i inni stwierdzili, że dla kropli o średnicach mniejszych niż 50 nm równowagowa zawartość Ge w cieczy Au-Ge jest podwyższona (również skład eutektyczny jest zmieniony w stronę wyższej koncentracji Ge). Dodatkowo potwierdzili eksperymentalnie, że makroskopowy diagram fazowy jest prawdziwy dla kropeł na nanokolumnach o średnicach ponad 50 nm [30]. Dalsze badania tych autorów ujawniły pojawianie się faz metastabilnych na interfejsie nanokolumny i kropli, przy ochłodzeniu próbki. Podczas gdy kropla o dużej zawartości (~70%) Ge, krystalizuje w fazę  $\gamma$ -AuGe, to pomiędzy nią a kolumną Ge znajduje się nowa, metastabilna faza o periodycznym (~0,77nm) kontraście na obrazach HR-TEM. Zawartość tej fazy rośnie wraz z malejącym promieniem kolumny [11].

Ważnym zagadnieniem jest struktura krystalograficzna struktur Au powstających w procesie krystalizacji kropli Au-Ge. W tym kontekście, interesująca była obserwacja krystalitów Au o strukturze hcp, zamiast fcc, wśród zastygniętych kropli Au na nanokolumnach Ge. Stosunek ilości krystalitów w fazie hcp do fcc wynosił około 1:9 przy tempie ochładzania 1 K/s. Obecność różnych faz po krystalizacji może sugerować więcej niż jedną możliwą drogę krzepnięcia cieczy Au-Ge [31]. Późniejsze próby obserwacji krystalizacji Au-Ge na nanokolumnach *in situ* w TEM, nie potwierdziły występowania fazy hcp. Obserwację krystalizacji Au w fazie hcp *in situ* podczas wygrzewania w TEM udało się przeprowadzić dopiero przy zastosowaniu specjalnego stolika grzewczego osiągającego tempo hartowania rzędu  $10^6$  K/s. Zaobserwowano wówczas pojawianie się fazy  $\beta$  podczas gwałtownego ochładzania próbki do temperatury pokojowej. Następnie, podczas podgrzewania próbki do temperatur w zakresie 440-520 K zaobserwowano segregację germanu z obszaru fazy  $\beta$  prowadząc do powstania nanokrystalitu Au w strukturze hcp, z domieszką Ge od 3 do 7% at. Faza  $\beta$  pojawia się ponownie podczas podgrzewania, tuż przed przetopieniem w temperaturze zbliżonej do temperatury eutektycznej Au-Ge. Jedynie około 30% obserwowanych krystalitów Au rekrystalizowało w fazie hcp a nie fcc [32,33].

Wszystkie powyższe badania koncentrowały się na interfejsie Au/Ge(111). Układ taki jest interesujący ze względu na możliwość wzrostu nanokolumn Ge(111) metodami VLS (oraz VSS [24]), mogących znaleźć zastosowanie w nanoelektronice, optoelektronice czy też w konstrukcji sensorów. Adhikari i inni pokazali, że na podłożu Ge nanokolumny mogą rosnąć

w orientacjach [111] i [110], przy czym orientacja [110] występuje jedynie na podłożach Ge(011) i Ge(001), podczas gdy nanokolumny o orientacji [111] na (111), (011) i (001) [25]. Jednocześnie niewiele było prowadzonych badań dotyczących wzrostu Au na płaskiej powierzchni Ge(111). Jednym z badań prowadzonych w tym kierunku, były prace dotyczące wygrzewania warstwy Au o grubości 10 nm na powierzchni Ge(111) w temperaturach od 573 do 873K w atmosferze argonu. Nel i inni pokazali brak wyraźnych zmian topografii powierzchni w temperaturach poniżej temperatury eutektycznej układu Au-Ge, natomiast w rezultacie wygrzewania powyżej temperatury eutektycznej, Au agreguje w porowate klastry o rozmiarach nano- i mikrometrowych. Dodatkowo zaobserwowano pojawienie się okrągłych, wytrawionych wgłębień w powierzchni na próbce wygrzanej w  $T=874$  K [34]. W badaniach tych obserwowano też obecność Ge na powierzchni warstwy Au w przypadku próbek wygrzanych powyżej temperatury eutektycznej. Ponieważ ten german musiał pochodzić z podłoża, musi istnieć wydajny mechanizm jego transportu przez warstwę Au.

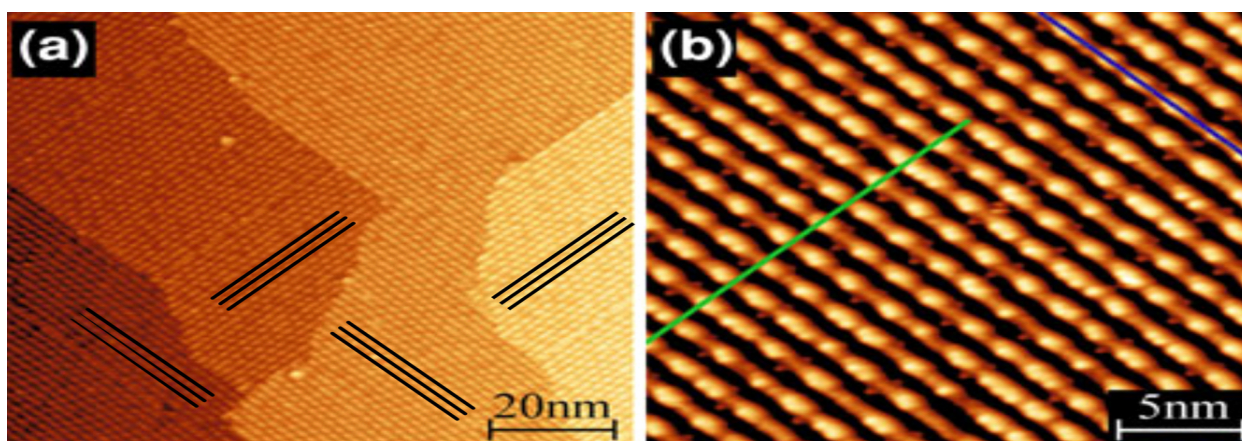
W warunkach UHV wzrost Au na Ge(111) w temperaturze pokojowej prowadzi do powstania jednorodnej, epitaksjalnej warstwy o orientacji Au(111) [35]. Po wygrzaniu do temperatury  $T=573$  K Au tworzy okrągłe, płaskie wyspy, podczas gdy po wygrzaniu w  $T=598$  K część tych wysp pozostaje płaska a część przybiera kształt kopuły. Po wygrzaniu w  $T=623$  K wszystkie wyspy mają kształt kopuły. Pomiędzy wyspami znajduje się warstwa zwilżająca Au prowadząca do powstania powierzchni o rekonstrukcji  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$  Au/Ge(111). Zmiana kształtu nanowysp jest powiązana z przetopieniem eutektycznym nanowysp Au z podłożem germanowym. Przy ochładzaniu układu z temperatur powyżej temperatury eutektycznej następuje segregacja Ge z kropli tworząc „piedestał” pomiędzy powstającym krystalitem Au a podłożem Ge. Dodatkowo na interfejsie Au i podłoża Ge wytwarza się warstwa fazy powierzchniowej Au-Ge, natomiast orientacja krystaliczna nanowysp Au staje się niezależna od podłoża Ge(111) [36,37]. Cienka warstwa Au tworząca powierzchnię o rekonstrukcji  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$  Au/Ge(111) zaburza strukturę podłoża Ge do głębokości około 1-2 nm [38]. Faza ta znajduje się na poziomie powierzchni podłoża Ge na całym obszarze próbki również pod kroplą Au i piedestałem Ge. Jest ona stabilna aż do temperatury topnienia Ge. Ge znajdujący się w okolicy krystalitu Au nad powierzchnią podłoża można podzielić na dwie części – piedestał oraz wzrastającą kolumnę Ge. Autorzy tych badań nie potwierdzili w późniejszych pracach występowania metastabilnej fazy AuGe pomiędzy krystalitem a podłożem [38]. Ze zdjęć widocznych w pracy [37] (Rys. 5), wynika również, że nanowyspa Au może być częściowo zanurzona w powierzchni Ge, co jednak nie zostało



skomentowane przez autorów. Pokazany przez nich interfejs Au-Ge znacząco różni się od tego na nanokolumnie Ge, co jest wyjaśnione jako skutek wpływu różnicy wymiarów jakim jest jednowymiarowa nanokolumna w porównaniu z „powierzchnią kryształu 2D”.

Przełomową pracą poświęconą badaniom wzrostu nanostruktur Au na powierzchni (001) germanu była publikacja Wanga i innych z 2004. Badali oni sub-monowarstwowe ilości Au osadzone na gorący (675 K) podkład kryształu Ge o powierzchni (001). Pokrycia rzędu 0,1 ML Au powodują powstanie na powierzchni wakancji dimerów ułożonych w periodyczne ciągi (1+2+1) wzdłuż kierunków podłoża [100] i [310], przy braku widocznych atomów Au na powierzchni Ge(001). Przy większej ilości Au, od około 0,5 do 1,5 ML, powstają nowe struktury – domeny nanodrutów - rzędów atomowych wzbogaconych w atomy Au wzdłuż kierunków [011] oraz [0-11], tworzących powierzchnię o rekonstrukcji (4x2) oraz c(8x2). Kierunek nanodrutów zmienia się o 90° (z [011] na [0-11]) między sąsiadującymi tarasami o wysokości odpowiadającej jednej warstwie atomów, co jest zgodne z kierunkiem dimerów Ge na zrekonstruowanej powierzchni Ge(001) (Rys. 2.4). Długość tych atomowych nanodrutów wynosiła nawet kilkaset nanometrów. Ponieważ otrzymaną strukturę można było obrazować STM przy niskim napięciu, rzędu 0,2 V, postawiono tezę, że nanodruły są metaliczne. Przy podgrzaniu próbek do temperatur zbliżonych do temperatury topnienia germanu, nanodruły uległy zniszczeniu. W procesie tym, jak pokazały badania spektroskopii Auger, nastąpiła dyfuzja atomów Au do wnętrza kryształu Ge [39]. Rok później, ci sami autorzy, opublikowali dalsze wyniki badań samoorganizacji Au na Ge(001) w zależności od temperatury podłoża oraz ilości naniesionego Au. Zaproponowany przez Wanga i innych model wzrostu dla niewielkich pokryć Au obejmuje migrację atomów Au pod powierzchnię Ge, wypychając atomy Ge na powierzchnię kryształu, gdzie tworzą one dimery. Dla większych pokryć Au (0,1 ML) powstają płaskie wyspy, które przy podgrzewaniu ulegały destrukcji, pozostawiając w 675 K powierzchnię Ge z dużą ilością wakancji. Dla pokryć około 0,4 ML Au występuje nasycenie przypowierzchniowej warstwy podłoża Ge atomami Au, z powodu jego niewielkiej rozpuszczalności w Ge. Gdy naniesiona ilość Au przekracza 0,4 ML, na powierzchni Ge(001) zaczynają się formować obserwowane wcześniej nanodruły Au. Dobrze uformowane nanodruły są od siebie odległe o 4 stałe sieci powierzchni Ge(001) (komórka sieci obrócona względem komórek objętościowych o 45°), tj. o 1,6 nm. Obserwowano jednak defekty polegające na powstaniu nanodrutów w odległości 0,8 nm od siebie, na granicach domen lub po naniesieniu dodatkowego Au na uformowane wcześniej nanodruły. Pełne pokrycie powierzchni nanodrutami obserwowane było dla pokrycia 1,5 ML Au. Zwiększenie ilości naniesionego Au o kolejne 0,3 ML pozwoliło na

uzyskanie dwojakiego rodzaju trójwymiarowych wysp - krystalitów Au na powierzchni Ge: płaskich prostokątnych oraz większych, o ośmiokątnej podstawie i ściętym wierzchołku. Zaproponowane zostały modele wzrostu obserwowanych struktur. Według tego modelu nanowyspy powinny wzrastać na powierzchni Ge(001) powierzchnią Au(011) równoległą do Ge(001), natomiast boczne ściany wysp powinny należeć do rodzin  $\{111\}$  i  $\{001\}$  dla prostokątnych oraz dodatkowo  $\{111\}$  dla tych na podstawie ośmiokąta. Nachylenie o około  $7,5^\circ$  górnej powierzchni  $\{011\}$  ośmiokątnych wysp Au zostało wytłumaczone powstawaniem dyslokacji z powodów naprężeń struktury [40]. Nie zostały podane żadne informacje dotyczące zakresów temperaturowych występowania danych kształtów wysp Au. Prostokątne wyspy zostały później zaobserwowane przez innych autorów ponownie po naniesieniu Au na Ge(001) w temperaturze 650 K [41].



Rys. 2.4: Obraz STM nanodrutów na powierzchni Au/Ge(001). Na a) zaznaczono kierunek nanodrutów na sąsiednich tarasach., b) przedstawia powiększenie obszaru z jednego tarasu. Z [42]

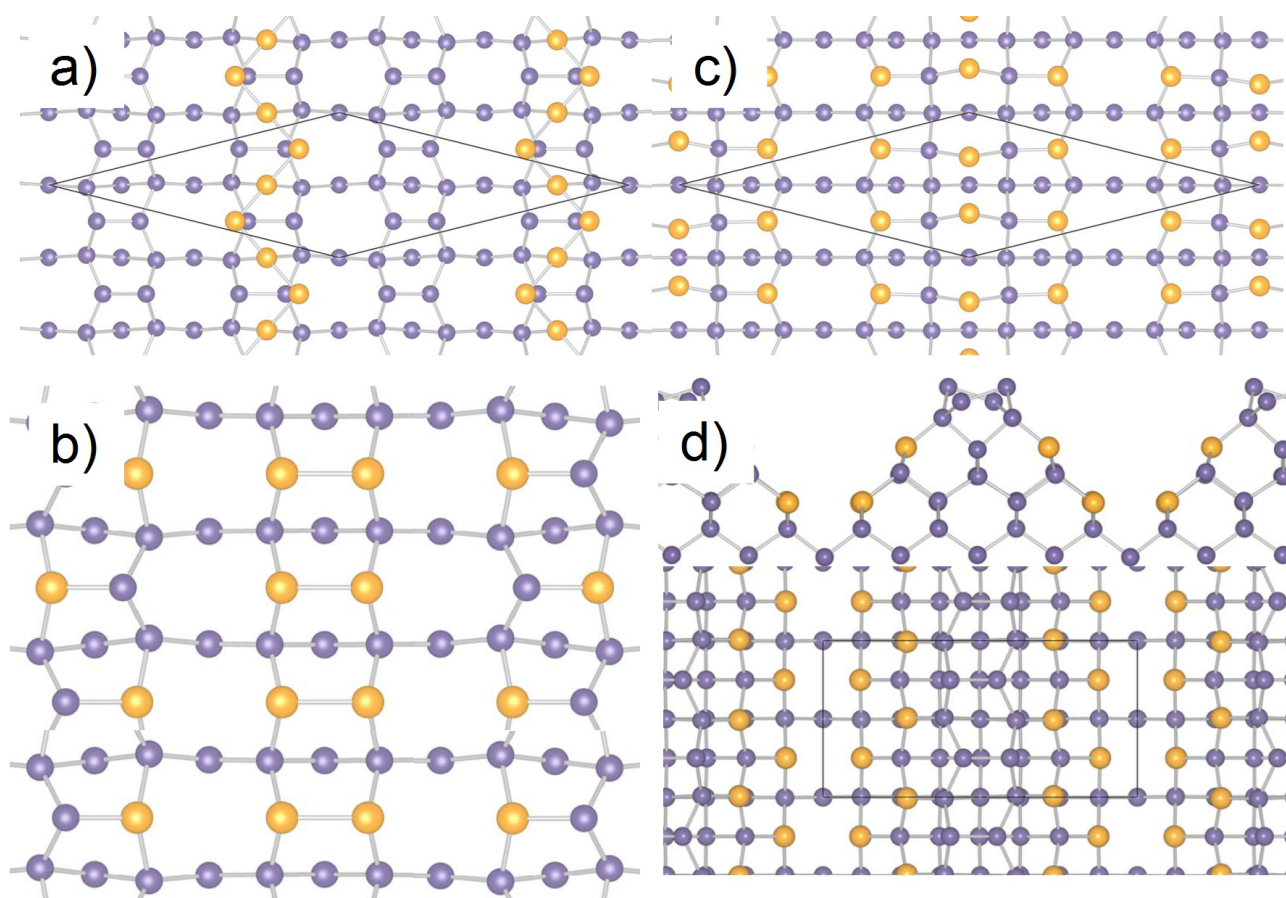
Publikacją, która zwróciła uwagę świata naukowego na układ Au/Ge(001) była praca dotycząca badań przeprowadzonych przez grupę prof. Schaefera z Wurzburga [43]. Zapostulowali oni, a następnie eksperymentalnie zweryfikowali hipotezę jednowymiarowego charakteru przewodnictwa w nanodrutach Au/Ge(001). Byłby to w takim przypadku modelowy układ do badania tzw. „cieczy Luttingera” – specyficznego rodzaju stanu elektronowego w 1D o właściwościach odmiennych od cieczy Fermiego. Za pomocą pomiarów STM z późniejszą numeryczną korektą na konwolucję próbki z igłą, wykazano atomową szerokość nanodrutu. Jednocześnie z faktu występowania dwukrotnego zagęszczenia nanodrutów (jako specyficznych defektów na granicy domen) wnioskuje się o ich całkowitym rozdzieleniu przestrzennym w normalnym ułożeniu. Badania spektroskopowe STS wykazują dużą różnicę (2 rzędy wielkości) przewodności pomiarami wykonanymi na pojedynczym nanodrucie i w dolinie między

nimi. Badania ARPES (Angle Resolved PhotoElectron Spectroscopy – spektrometria fotoelektronów z analizą kątową) przeprowadzone w obniżonej temperaturze (80 K) wskazały istnienie metalicznego pasma przewodnictwa pochodzącego od fazy powierzchniowej. W tych pomiarach nie zostało zaobserwowane w Au/Ge(001) zachowanie charakterystyczne dla „cieczy Luttingera”, jednak autorzy tłumaczyli to wciąż zbyt wysoką temperaturą [43]. Temat nie został wyczerpany i nadal prowadzone są badania mające na celu wyjaśnienie struktury elektronowej nanodrutów na powierzchni Au/Ge(001) [44].

Równolegle badania układu Au/Ge(001) prowadziła grupa prof. Poelsemy z Uniwersytetu Twente w Holandii, publikując wyniki dotyczących struktury nanodrutów na Au/Ge(001) w niecały miesiąc po publikacji Schafera z 2008 roku. Dla 0,2-0,3 ML Au naniesionego na czystą, zrekonstruowaną (2x1)/c(4x2) i podgrzaną do 650 K powierzchnię Ge(001), uzyskali obszary powierzchni pokryte nanodrutami indukowanymi obecnością Au. Z przeprowadzonych badań STM stwierdzili, że proponowana przez Wanga [40] struktura nanodrutów, zbudowanych z dimerów Au i oddzielonych dimerami Au-Ge, jest zbyt płaska. Według ich prac wysokość nanodrutów to co najmniej 0,6 nm. Była to pierwsza obserwacja sugerująca, że struktura nanodrutów jest bardziej skomplikowana niż podstawianie ostatniej warstwy atomów Ge przez atomy Au. Nanodrutu na powierzchni Au/Ge(001) przestały być postrzegane jako atomowe. Zaproponowany przez van Houselta i innych, model „olbrzymiego brakującego rzędu” (Giant Missing Row - GMR) zakłada usunięcie co drugiego rzędu dimerów na powierzchni Ge(001), do głębokości 6 ML Ge, tworząc w ten sposób nanodrutu o bocznych ścianach będących powierzchnią Ge{111}. Na powierzchni Ge(111) obecność atomów Au powoduje powstanie rekonstrukcji  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3}) R30^\circ$ . W tej rekonstrukcji Au tworzy trimery pomiędzy atomami Ge najwyższej warstwy Ge(111). Występowanie trimerów Au na ścianach nanodrutów zostało zobrazowane STM. Widoczna wówczas struktura ściany nanodrutu odpowiada trimerom Au analogicznym do występujących na Ge(111). Badania lokalnej gęstości stanów elektronowych czystego Ge(001) i szczytu nanodrutów wykazało duże ich podobieństwo, co uzasadnia przypuszczenie, że szczyt nanodrutów składa się z dimerów Ge [45].

Prowadzone równolegle obliczenia struktury nanodrutów na powierzchni Au/Ge(001) z zasad pierwszych wskazywały na wiele możliwych rodzajów ich struktury. Próba wyjaśnienia struktury nanodrutów przez Lopez-Moreno i innych, metodami symulacji komputerowych z funkcjonału gęstości, z uwzględnieniem poprawki na oddziaływanie spin-orbita, wskazała na taką budowę nanodrutów, w której atomy Au znajdują się całkowicie pod najwyższą warstwą atomów

Ge [46]. W tym samym czasie grupa prof. Schafera przebadła ponad 150 modeli struktur powierzchni Au/Ge(001) oraz ich modyfikacji dla pokryć od 0,25 do 0,75 ML Au [47]. Modele te można podzielić na 4 grupy: liniowe i zygzakowate łańcuchy Au na powierzchni Ge (Rys. 2.5 a), rzędy heterodimerów Au-Ge i homodimerów Au-Au zastępujące homodimery Ge-Ge (Rys. 2.5 b), atomy Au łączące rzędy dimerów Ge (Rys. 2.5 c) oraz modele na bazie GMR (Rys. 2.5 d) (zmodyfikowanych aby odtwarzały zaobserwowaną za pomocą LEED symetrię powierzchni  $p(4 \times 2)/c(8 \times 2)$ ). Żaden z badanych modeli nie był w pełni zgodny z danymi doświadczalnymi otrzymanymi technikami STM oraz ARPES. Modele nanodrutów na bazie modelu GMR, pomimo dobrej zgodności z danymi doświadczalnymi, wykazywały zbyt dużą energię formacji [47].



Rys. 2.8: Schematyczny widok powierzchni reprezentantów grup modeli nanodrutów Au/Ge(001). Atomy Au zaznaczone kolorem żółtym, Ge - niebieskim. A) model łańcuchów atomów Au, b) model heterodimerów i homodimerów, c) model atomów Au łączących rzędy dimerów Ge, d) model na bazie GMR – widok wzdłuż nanodrutu i z góry. Ilustracje zaczerpnięte z [47].

Przesłanką wskazującą na wystąpieniu w modelu heterodimeru Au-Ge na wzniesieniu nanodrutu mogą być wyniki dotyczące zmiany orientacji dimeru na granicy dwóch możliwych zygzaków Au z częstotliwością 25 Hz (w temperaturze pokojowej). Wyznaczona energia aktywacji 0,68 eV jest o 0,1 eV większa niż dla podobnego procesu dla dimerów Ge [48]. Jest to zgodne z obserwacjami

Kockmanna i innych z 2009 roku, którzy pokazali również, że naporowanie Au na gorący podkład daje takie same struktury jak wygrzanie warstwy Au naniesionej w temperaturze pokojowej. Wyznaczenie krzywych  $dI/dV$  dla nanodrutu i doliny między nimi pokazuje zbliżone wartości gęstości stanów elektronowych w obu miejscach [41].

Kluczowym zagadnieniem dotyczącym rozwiązania problemu struktury nanodrutów na powierzchni Au/Ge(001) było określenie ilości Au potrzebnego do uzyskania tych struktur. W literaturze ilości Au nanoszone na powierzchnię Ge(001) celem uzyskania całej powierzchni pokrytej nanodrutami sięgają od 0,3 [45] do 1,5 ML [40]. Takie rozbieżności utrudniały próby wyznaczenia struktury nanodrutów widocznych gdy powierzchnia Au/Ge(001) ma rekonstrukcję  $c(8 \times 2)$ . Gallagher i inni zbadali zachowanie Au/Ge(001) w funkcji temperatury podłoża w czasie wzrostu i ilości naniesionego Au [49]. Do wykonania swoich badań precyzyjnie skalibrowali strumień Au padający na próbkę z wykorzystaniem dobrze znanych właściwości rekonstrukcji Au  $(5 \times 2)$  Au/Si(111). Przy wzroście Au na Ge(001), pierwsze domeny o rekonstrukcji  $c(8 \times 2)$  pojawiają się przy pokryciu około 0,1 ML Au, jednak dopiero przy 0,2 ML Au widoczne są zmiany w obrazie LEED. Obszar zajmowany przez nanodrutu rośnie aż do pełnego pokrycia powierzchni Ge(001) dla ilości Au równej 0,75 ML. Nadmiar Au ponad 0,75 ML tworzy trójwymiarowe klastry na powierzchni Ge. Rekonstrukcja  $c(8 \times 2)$  jest widoczna w zakresie temperatur od 570 do 870 K, powyżej której Au przestaje być obserwowalne na powierzchni Ge. Powstawanie domen  $c(8 \times 2)$  Au/Ge(001) wymaga transportu nie tylko atomów Au, ale również atomów Ge, o czym świadczą proste krawędzie tarasów na zrekonstruowanej  $c(8 \times 2)$  powierzchni Au/Ge(001), których nie obserwuje się na czystej powierzchni Ge(001) [49]. Meyer i inni w oparciu o założenie 0,75 ML Au potrzebnego do pełnego pokrycia powierzchni Ge(001) nanodrutami zaproponowali nowy model nanodrutów w oparciu o wyniki badań Au/Ge(001) dyfrakcją promieni X, STM oraz symulacji komputerowych. Model ten zakłada budowę nanodrutów z naprzemiennie ułożonych rzędów homodimerów Au (doliny między nanodrutami) oraz heterodimerów Au-Ge tworząc zygzakowaty nanodrut [50]. Model ten jest więc zbliżony do modelu proponowanego przez Wanga i innych [40], jednak utożsamia „dolinę” pomiędzy nanodrutami z homodimerem Au. W oczywisty sposób nanodrutu w takim modelu są niższe niż 0,6 nm zaobserwowane przez van Houselta [45].

Wykorzystując zjawisko transportu atomów Ge podczas tworzenia się obszarów o rekonstrukcji  $c(8 \times 2)$  Au/Ge(001), możliwe jest uzyskanie, na powierzchni wycinalnej Ge(001) w stronę (011), domen nanodrutów o jednakowej orientacji na sąsiadujących tarasach o wysokości odpowiadającej 2 atomów Ge. W ten sposób uzyskano około 78% powierzchni pokrytej

nanodrutami równoległymi do krawędzi tarasów, przy  $1^\circ$  ścięcia w stronę [011] [51] oraz dla ścięcia  $4^\circ$  65% lub 39% domeny prostopadłej do krawędzi tarasów i odpowiednio 2% i 30% równoległej w zależności od tempa naparowania Au i temperatury podłoża Ge [52]. W badaniach na takich próbkach Nakasuji i inni pokazali, że pasmo przewodnictwa jest rozciągnięte w kierunku prostopadłym do nanodrutów, co przeczyło by możliwości przewodnictwa 1D wzdłuż nanodrutów. Struktura  $c(8 \times 2)$  Au/Ge pozostała jednak nierozwiązana mimo wielu prób wytłumaczenia wszystkich obserwacji [53]. Seino i inni podjęli próbę opracowania struktur nanodrutów na powierzchni Au/Ge(001) dla pokryć więcej niż 1 ML Au. Pokazali metodami symulacji komputerowych istnienie stabilnych energetycznie struktur w zakresie powyżej 1 ML Au. Stwierdzili, że różnice w obserwacjach eksperymentalnych między różnymi grupami mogą wynikać z niewielkich różnic w ilości Au naniesionego na podłoża Ge(001) [54,55]. Wcześniej publikowane dane o badaniach dotyczących nanodrutów Au/Ge(001) często nie podawały dokładnie naniesionej ilości Au, i metody otrzymania nanodrutów (wygrzewanie warstwy naniesionej w temperaturze pokojowej lub nanoszenie na gorący podkład). Było to usprawiedliwione ze względu na pracę Kockmanna i innych, którzy porównali obie te metody i stwierdzili, że prowadzą do osiągnięcia jednakowych nanodrutów na powierzchni Ge(001) [41].

Kilka grup badawczych próbowało rozwiązać strukturę elektronową  $c(8 \times 2)$  Au/Ge(001) za pomocą techniki ARPES, na podstawie których stwierdzono, że nanodruty charakteryzują się jednowymiarowym przewodnictwem wzdłuż ich osi długiej [56], w poprzek [52] albo dwuwymiarowym [57,58]. Nakatsuji i inni [57] wykazują istnienie anizotropowego, dwuwymiarowego przewodnictwa analogicznego do przewodnictwa  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$  Au/Ge(111) na podstawie elipsoidalnego pasma przewodnictwa. Jednak Meyer i inni [56] zaobserwowali jednowymiarowe pasma przewodnictwa w pobliżu energii Fermiego. Po ukazaniu się pracy o jednowymiarowym przewodnictwie Au/Ge(001) w Nature Physics przez Blumsteina i innych [59] rozgorzała gwałtowna dyskusja na temat rzeczywistych właściwości nanodrutów. W odpowiedzi na ten artykuł Heimbuch i inni [60] przedstawili swoje wyniki badań dotyczących przestrzennie rozdzielczej, lokalnej gęstości stanów (Local Density Of States – LDOS) nanodrutów. Wykazali oni, że stan metaliczny w domenie o rekonstrukcji  $c(8 \times 2)$  Au/Ge(001) jest zlokalizowany w dolinach pomiędzy nanodrutami a nie w samych nanodrutach. Jest to w sprzeczności z wynikami otrzymanymi przez van Houselta i innych z 2009 roku [61]. Nakatsuji i inni oprócz wcześniejszych zastrzeżeń dotyczących dwuwymiarowości przewodnictwa Au/Ge(001), powołując się na badania ARPES na wicynalnym Ge(001), na którym powstają domeny o przewodzącej jednej orientacji,

sugerują istnienie jednowymiarowego pasma przewodnictwa prostopadłego do nanodrutów [52]. Obserwacje te nie znajdują potwierdzenia w badaniach Blumsteina i innych [62], którzy w badaniach symetrii i przewodnictwa sugerują jednowymiarowość przewodnictwa wzdłuż nanodrutów, co przy istnieniu ortogonalnych domen nanodrutów i braku w pełni jednodomenowej próbki może dawać w efekcie wrażenie struktury dwuwymiarowej [63]. W 2014 roku obserwacje te zostają wytłumaczone przez Nakatsujiego i innych uśrednianiem wyników tych pomiarów z obszarów próbki, przez co wyniki są zaburzone defektami powierzchni, które mogą dać wyniki fałszywie podobne do zachowania jednowymiarowego. Na podstawie otrzymanych widm LDOS i ARPES utrzymują w mocy swoje twierdzenie o braku jednowymiarowości układu i tym samym brak możliwości wystąpienia właściwości o charakterze „cieczy Luttingera”.

Równocześnie, badania nanodrutów na powierzchni Ge(001) metodą ARPES prowadzone przez Meyera i innych pokazują dwa stany bliskie energii Fermiego: jednowymiarowe pasmo elektronowe (lepiej widoczne dla wysokich energii fotonów padających) oraz stan dziurowy (preferowany dla niskoenergetycznych fotonów) [64]. W zależności od energii padających fotonów można uzyskać sprzeczne ze sobą informacje na temat wymiarowości przewodnictwa Au/Ge(001). Najnowsze dostępne obecnie wyniki badań, dotyczące przewodnictwa rekonstrukcji  $c(8 \times 2)$  Au/Ge(001) są dopiero w trakcie procesu publikacji w czasie pisania tej pracy. Prowadzone przez de Jong i innych oraz przez Yaji i innych badania pokazują przewodnictwo 2D nanodrutów. Niektóre obserwowane zachowania, które mogły by być wynikiem 1D przewodnictwa są tłumaczone nieporządkiem w układzie [58,65]. Niestety w opisach tych badań brakuje szczegółów dotyczących metody przygotowań próbki, w szczególności dokładnej ilości naniesionego Au, co w świetle nowych wyników badań metodami symulacji, przedstawionymi w [54,55], może nie być definitywnym rozwiązaniem kwestii przewodnictwa nanodrutów na powierzchni Ge(001).

Bezpośrednie badanie przewodnictwa elektrycznego powierzchni Au/Ge(001) zostały przeprowadzone w 2012 r przez Wojtaszaka i innych [42]. Na próbkach przygotowanych poprzez naniesienie na czysty kryształ Ge(001) złota w ilości odpowiadającej sześciu warstwom atomowym w 150 K, a następnie wygrzanych w 720 lub 770 K zaobserwowano za pomocą SEM nanowyspy Au na jednorodnym tle w przypadku 720 K lub otoczonych kontrastowym „halo” na zdjęciach SEM w przypadku wygrzania w 770 K. Jednorodne tło i „halo” dookoła wysp zidentyfikowane zostało w badaniach STM i spektroskopii Augera za obszary występowania nanodrutów, podczas gdy obszary poza „halo” były zdefektowaną powierzchnią Ge(001) wolną od Au. Badano, za pomocą metody dwóch ostrzy STM, przewodnictwo powierzchni poprzez pomiar prądu w funkcji

odległości pomiędzy ostrzami. Ostrza wprowadzane były w kontakt z nanowyspami Au przy założeniu, że utworzone nanowyspy Au tworzą ohmowy kontakt z podłożem. W rezultacie otrzymano zależność oporu  $R$  od odległości pomiędzy wyspami  $d$ . Obserwowany logarytmiczny charakter  $R(d)$  odpowiada modelowi przewodnictwa warstwowego – 2D zarówno dla całej powierzchni pokrytej nanodrutami, jak i dla przypadku z „halo”. Mechanizm powstawania widocznego w powyższym eksperymencie „halo” może zostać wyjaśniony przez wyniki badań wykorzystujących LEEM (Low Energy Electron Microscope – niskoenergetyczny mikroskop elektronowy) [66]. Safaei i inni pokazali, że rekonstrukcja  $c(8 \times 2)$  Au/Ge(001) powstaje w zakresie temperatur od około 585 K do 665 K. W temperaturach wyższych niż 665 K Au „odwilża” powierzchnię Ge, dyfundując do nanowysp na powierzchni Ge. Bardzo powolne chłodzenie z temperatur wyższych niż 665 K prowadziło by więc do pokrycia całej powierzchni nanodrutami, podczas gdy szybkie chłodzenie może skutkować powstaniem „halo” dookoła nanowysp Au, gdy chłodzenie jest zbyt szybkie aby Au zwilżyło ponownie całą powierzchnię próbki.



### 3. Eksperyment i techniki badawcze

W pracy badano proces samoorganizacji cienkiej warstwy Au na powierzchni (001) kryształu Ge w szerokim zakresie temperatur wygrzewania. W przypadku powierzchni próbek krystalicznych najczęściej stosowaną metodą przygotowania czystego i atomowo płaskiego podłoża jest naprzemiennie bombardowanie wiązką jonową oraz wygrzewanie [45,49]. Metoda ta została zastosowana w badaniach na potrzeby niniejszej pracy na jednostronnie polerowanych kryształach (tzw. epi-ready) niedomieszkowanego (naturalne domieszki typu n) Ge o orientacji (001), o oporze większym niż  $45 \Omega \cdot \text{cm}$ , firmy Pi-KEM. Przed umieszczeniem w komorze próżniowej kryształy Ge (podłoża), o wymiarach  $5 \times 5 \times 0,5 \text{ mm}^3$ , czyszczone były w płuczce ultradźwiękowej w izopropanolu, następnie płukane 99,7% roztworem etanolu w celu usunięcia ewentualnych zanieczyszczeń lub drobnych kawałków pozostałych z procesu cięcia kryształu Ge. Na grzewczym nośniku próbek kryształy mocowane były za pomocą wolframowych klamer. Tak przygotowane próbki były umieszczane w komorze UHV, gdzie były wygrzewane w celu usunięcia adsorbatów (odgazowanie) przez pół godziny w temperaturze 1100 K. Temperaturę kontrolowano za pomocą termopary umieszczonej między próbką a grzałką oraz za pomocą pirometru (przy założonym stałym parametrze „emissivity” równym 41%). Pozwoliło to oszacować niepewność pomiaru temperatury powierzchni za pomocą termopary na poziomie mniejszym niż 20 K przy temperaturze wygrzewania rzędu 800 K. W ramach próbki obserwowano niejednorodności temperatury sięgające 40 K, dlatego późniejsze pomiary prowadzone były w centralnej części każdej próbki o dobrze określonej temperaturze. Czyszczenie Ge(001), odbywało się poprzez cykle składające się z bombardowania jonami  $\text{Ar}^+$  (660 eV) pod kątem  $60^\circ$  od normalnej (celem zwiększenia przekazu pędu, a dzięki temu efektywności rozpylania podłoża), w temperaturze pokojowej, naprzemiennie z wygrzewaniem do 1100 K. Cykle te były powtarzane do momentu, w którym na czyszczonej powierzchni powstawała rekonstrukcja  $(2 \times 1)$  Ge(001) obserwowana za pomocą techniki RHEED lub LEED, w zależności od użytej komory UHV. Na wyczyszczonej i zrekonstruowanej  $(2 \times 1)$  powierzchnię Ge(001), przedstawioną na Rys. 4.1 a) i b) nanoszono, z komórki efuzyjnej, 6 monowarstw (ML) złota, w tempie 0,10 ML/min. Strumień par Au z komórki efuzyjnej był kalibrowany za pomocą wagi kwarcowej, bezpośrednio przed procesem wzrostu.

Celem zbadania zmian morfologii w zależności od temperatury wygrzewania, próbki 6 ML Au/Ge(001), wykonane w sposób opisany powyżej, były wygrzewane w jednej z temperatur: 498, 498, 523, 573, 635, 641, 723, 773 K przez 30 min, po czym chłodzone z tempem 15 K/min.

Aby zbadać wpływ tempa chłodzenia na samoorganizację Au/Ge(001), próbki wygrzane do temperatury 773 K chłodzone były również z szybkością zmiany temperatury 1 i 0,1 K/min. Po ochłodzeniu do temperatury pokojowej próbki były obrazowane mikroskopami SEM (Scanning Electron Microscopy), TEM (Transmission Electron Microscopy) oraz AFM (Atomic Force Microscopy) lub STM (Scanning Tunneling Microscopy). Na próbce wygrzanej w 773 K zostały wykonane pomiary potencjometryczne. Wyniki badań opracowane były głównie z wykorzystaniem darmowego oprogramowania Fiji ImageJ, WsxM i Gwyddion [67-69].

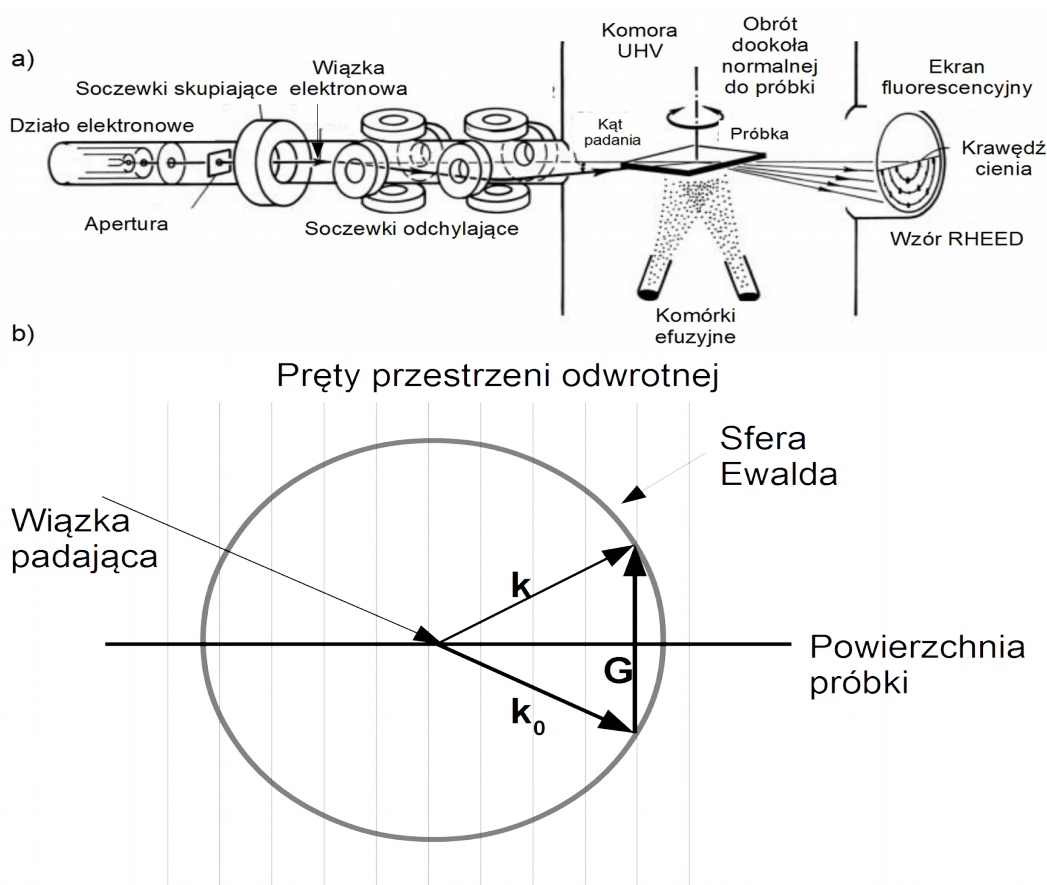
Dyfrakcja RHEED z próbki była obserwowana przez cały czas wygrzewania próbki. Celem zebrania komplementarnych danych dotyczących procesu samoorganizacji Au na Ge(001) analogiczny proces został wykonany w komorze UHV z możliwością obrazowania próbki za pomocą LEED. Obrazy dyfrakcji LEED zbierane były w temperaturze pokojowej przed i po każdorazowym wygrzaniu próbki do coraz wyższej temperatury, tj. w 300 K, w 575 K i następnie co 25 K aż do temperatury 650 K.

Podstawowym miejscem przygotowania próbek była aparatura do nanoszenia cienkich warstw metodą MBE firmy Prevac. Komora próżniowa o bazowym ciśnieniu lepszym niż  $1 \cdot 10^{-10}$  mbar utrzymywany przez zestaw pomp turbomolekularnej, jonowej oraz sublimacyjnej tytanowej, wyposażona została w trzy komórki efuzyjne, dwie komórki do naparowywania z pręta wiązką elektronową oraz komórkę wysokiej mocy – „Telemark” z grzaniem materiału wiązką elektronową. Kontrola naparowywania umożliwiona została za pomocą wagi kwarcowej (mogącej znajdować się obok próbki w trakcie naparowywania) oraz układu RHEED. Aparatura używa standardowych nośników PTS1000 pozwalających na rozgrzanie próbek do temperatury 1000°C. Czyszczenie próbek umożliwia działo jonowe na  $\text{Ar}^+$  pozwalające na bombardowanie próbek wiązką o średnicy około 2 cm i prądzie jonowym rzędu 2  $\mu\text{A}$ . Śluzka próżniowa aparatury (ciśnienie bazowe około  $2 \cdot 10^{-8}$  mbar) została wyposażona w lampę halogenową pozwalającą na wstępne odgazowanie próbek. Dodatkowa walizka próżniowa na nośniki próbek pozwalała na transportowanie przygotowanych próbek, w warunkach HV, do mikroskopu SEM oraz AFM. Nośniki próbek PTS100 produkcji firmy Prevac umożliwiają montaż próbek o rozmiarach 1 cala (2,54 cm) średnicy, mocowanych obręczą, lub mniejszych montowanych za pomocą klamer. Nośniki mają możliwość wygrzewania rezystywnego do temperatury 1000°C, z kontrolą temperatury poprzez termoparę umieszczoną pod platformą nośnika. Dodatkową opcją kontroli temperatury jest użycie pirometru umieszczonego poza komorą MBE.

Na kolejnych stronach przedstawione będą techniki badawcze wykorzystane w tej pracy.

### a) RHEED

RHEED (Reflection High Energy Electron Diffraction [70,71]) – dyfrakcja odbiciowa elektronów o dużej energii - jest to technika badania powierzchni krystalicznej za pomocą wysokoenergetycznej (10-15 keV) wiązki elektronów. Źródłem wiązki elektronowej jest działo elektronowe, w którym w procesie termoemisji wytwarzany jest strumień elektronów, kształtowany i przyspieszany za pomocą pól elektromagnetycznych.



Rys. 3.1: Schemat a) układu RHEED z [72] oraz b) powstawania obrazu dyfrakcyjnego poprzez przecięcie Sfery Ewalda z prętami sieci odwrotnej

Typowym materiałem katody w dziale elektronowym jest drut W, pokryty warstwą Th w celu obniżenia pracy wyjścia (praca wyjścia wolframu  $W=4,55$  eV, toru  $W=3,5$ eV [22]), wygrzewany do temperatur rzędu 2000 K [73]. Interferencja zachodzi pomiędzy elektronami wiązki pierwotnej, które rozproszyły się elastycznie na atomach powierzchni próbki. Wektor falowy rozproszonych elektronów  $\vec{k}$  (oznaczony na Rys. 3.1 b)) jest więc co do wartości równy wektorowi falowemu wiązki padającej  $\vec{k}_0$ . Geometrycznie ujmując, wszystkie możliwe wektory

$\vec{k}$  tworzą tzw. sferę Ewalda, ze środkiem w miejscu rozproszenia wiązki. Warunek dyfrakcji konstruktywnej można sformułować jako:

$$\vec{k} - \vec{k}_0 = \vec{G} \quad , \quad (3.1)$$

gdzie  $\vec{G}$  to wektor sieci odwrotnej. W przypadku RHEED, wiązka pada na próbkę pod kątem ślizgowym mniejszym niż  $5^\circ$  (Rys. 3.1 a). W takiej geometrii wiązka próbkuje jedynie powierzchnię kryształu. W przestrzeni odwrotnej obrazem punktów (atomów) na płaszczyźnie są pręty prostopadłe do tej płaszczyzny. Obraz dyfrakcyjny powstaje w miejscach przecięcia tych prętów ze sferą Ewalda (Rys. 3.1 b), tworząc na ekranie wydłużone plamki układające się w charakterystyczne łuki. Z powodów skończonej spójności i monochromatyczności padającej wiązki zarówno pręty jak i sfera Ewalda mają skończone grubości, co prowadzi do wydłużenia plamek dyfrakcyjnych.

Intensywność plamek dyfrakcyjnych RHEED maleje wraz ze wzrostem szorstkości badanej powierzchni. Jeżeli na powierzchni znajdują się struktury o rozmiarach poniżej średniej drogi swobodnej elektronów wiązki (rzędu 10-20 nm) [74], możliwe jest powstanie obrazu dyfrakcyjnego na płaszczyznach krystalograficznych wewnątrz nanostruktur, a nie od atomów powierzchni. Uzyskany w ten sposób obraz dyfrakcyjny, tzw. obraz transmisyjny RHEED, nie zmienia swojego położenia przy obrocie próbki wokół normalnej do jej powierzchni, chociaż można uzyskać informacje o strukturze wewnętrznej badanych struktur z modulacji intensywności plamek podczas takiego obrotu.

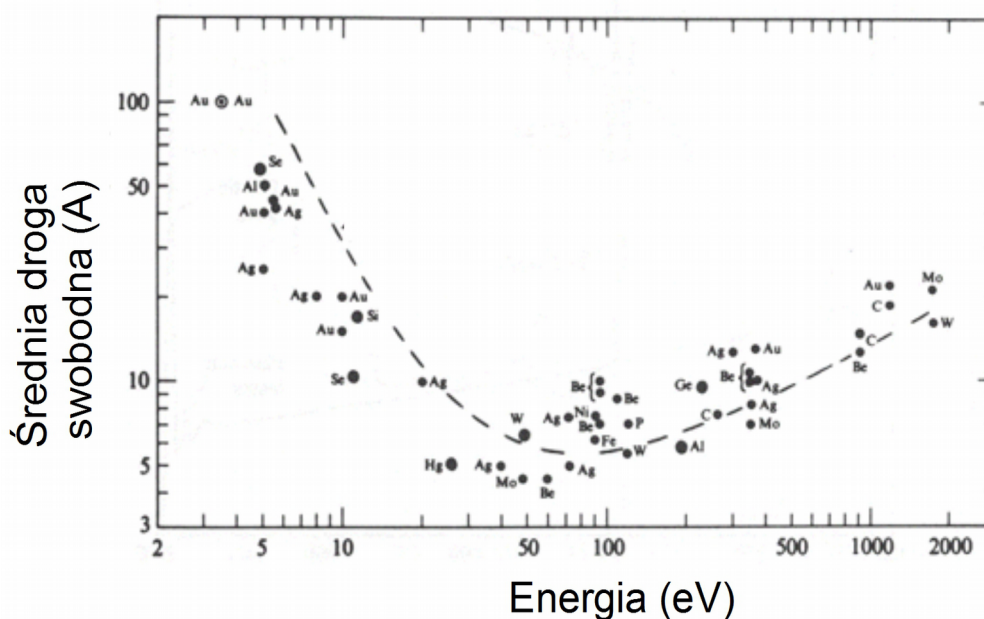
Technika RHEED może służyć do kontroli tempa wzrostu typu „warstwa po warstwie” w procesach MBE. Wraz z osadzaniem naporowywanej substancji na podłożu rośnie szorstkość powierzchni podłoża, uzyskując maksimum dla naniesionej ilości materiału odpowiadającej połowie monowarstwy. Równocześnie spada intensywność plamek dyfrakcyjnych. Wraz z uzupełnianiem naniesionej warstwy do pełnej, ciągłej, płaskiej powierzchni intensywność wzoru dyfrakcyjnego znowu rośnie (gdyż szorstkość maleje). Maksymalna intensywność plamek dyfrakcyjnych występuje dla pełnych monowarstw naporowywanej substancji na powierzchni. Ta technika, zwana obserwacjami oscylacji intensywności wzoru RHEED, jest najdokładniejszą techniką kontroli wzrostu „warstwa po warstwie”.

## b) LEED

LEED (Low Energy Electron Diffraction [71]) jest to dyfrakcja elektronów niskoenergetycznych (powolnych). Jest to technika dyfrakcyjna pozwalająca badać wierzchnią warstwę atomów próbki, jednak geometria tej metody znacząco różni się od geometrii techniki RHEED. W LEED wiązka elektronów o niskich energiach (do 200 eV) pada prostopadle do powierzchni próbki. Z faktu niskiej energii droga swobodna wewnątrz ciała stałego wynosi do 1 nm. Zależność średniej drogi swobodnej elektronów w ciele stałym od ich energii, przedstawioną na Rys. 3.2 można przybliżyć wzorem:

$$\lambda [nm] = \frac{143}{E^2 [eV]} + 0,054 \sqrt{E [eV]}, \quad (3.2).$$

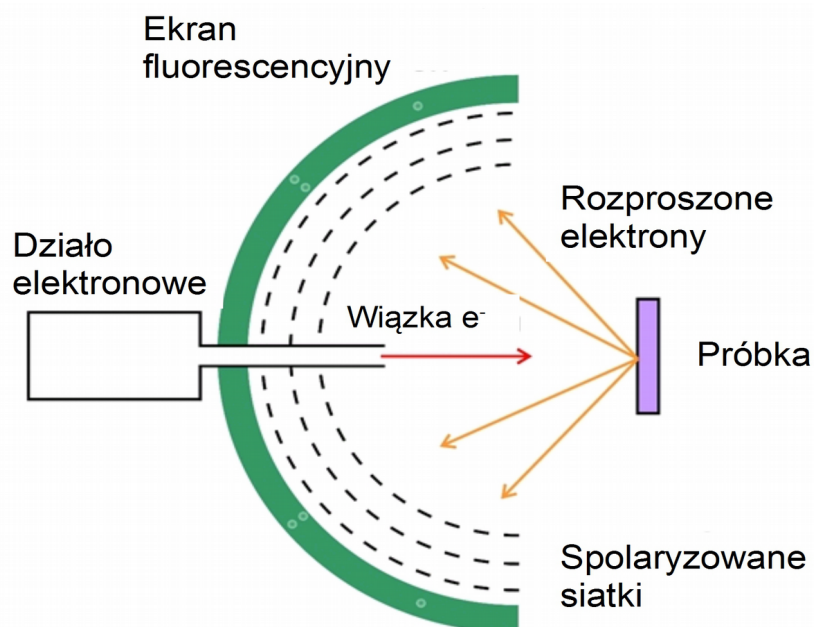
Zatem elektrony o energiach z zakresu 20-500 eV powinny wnikać w głąb próbki na nie więcej niż około 1 nm. Rozpraszanie elastyczne elektronów o takim zakresie energii prowadzi głównie do ich wstecznego rozproszenia, podczas gdy dla wysokich energii (powyżej około 0,4 keV) elastyczne rozproszenie elektronów na atomach jest bardziej prawdopodobne w kierunku zgodnym z kierunkiem pierwotnym elektronu.



Rys. 3.2: Średnia droga swobodna elektronów w ciele stałym w funkcji energii. Rysunek z [74].

Rys. 3.3 przedstawia schemat LEED. Działo elektronowe znajduje się na środku ekranu fluorescencyjnego, elektrony padają pod kątem prostym na próbkę, gdzie ulegają rozproszeniu. Wśród elektronów odbitych od próbki znajdują się zarówno rozproszone elastycznie, jak

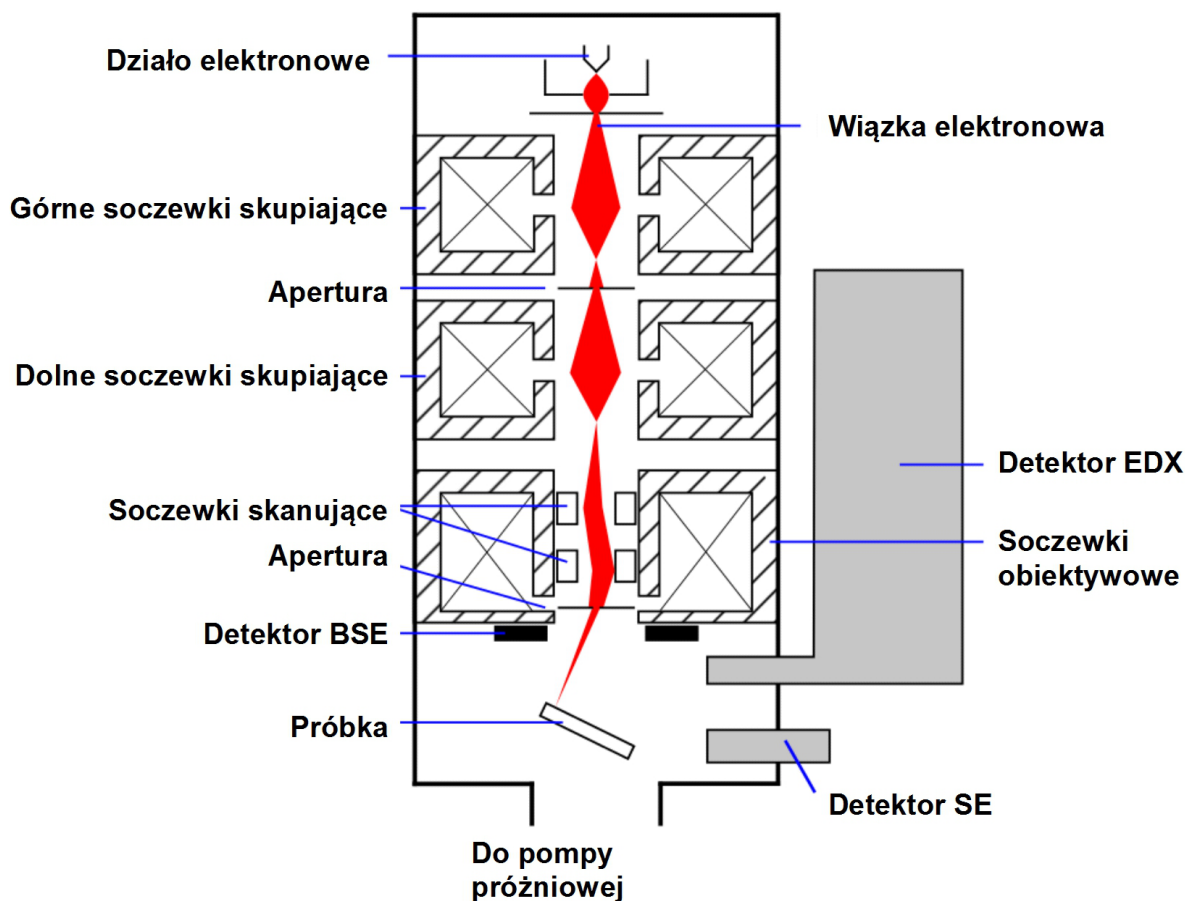
i rozproszone nieelastycznie, o zmniejszonej energii. W celu eliminacji w obrazie dyfrakcyjnym sygnału elektronów rozproszonych nieelastycznie, przed ekranem znajduje się układ odpowiednio spolaryzowanych siatek (zwykle 3 lub 4), pozwalających na eliminację elektronów nieelastycznie rozproszonych na powierzchni próbki. Obraz dyfrakcyjny powstały na ekranie jest obrazem badanej powierzchni w przestrzeni odwrotnej, która charakteryzuje się tą samą symetrią co symetria rekonstrukcji powierzchni próbki.



Rys. 3.3: Schemat LEED z [75].

### c) Mikroskopia elektronowa

Mikroskopia elektronowa jest zbiorem technik umożliwiającą obrazowanie badanych materiałów z rozdzielczością w zakresie pojedynczych nanometrów w przypadku skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM) oraz atomową w przypadku transmisyjnej mikroskopii elektronowej (TEM – transmission electron microscopy). W najprostszym przypadku, mikroskop elektronowy składa się z kolumny elektronowej, komory próbek, systemu detekcji sygnałów oraz sterującego układu elektronicznego. W kolumnie elektronowej znajduje się działko elektronowe, układ przyspieszania i formowania wiązki elektronów (cewki elektromagnetyczne) oraz cewki skanujące (Rys. 3.4).



E.3.4 Schemat skaningowego mikroskopu elektronowego. Z [78].

Gęstość strumienia elektronów  $J$  w procesie termoemisji opisuje wzór Richardsona [76]:

$$J = AT^2 e^{-\frac{W}{k_B T}} \quad (3.3),$$

gdzie:  $A$  - stała,  $k_B$  - stała Boltzmana,  $W$  – praca wyjścia materiału,  $T$  – temperatura. Tradycyjnie używane druty wolframowe w działkach elektronowych, ze względu na krótki czas pracy oraz dużą

szerokość energetyczną uzyskanej wiązki elektronów (1-3eV) [77] przy niskich kosztach eksploatacji, stosuje się w mikroskopach przeznaczonych do obrazowania próbek z submikrometrową rozdzielczością. Innego typu emitery elektronów do działania wykorzystują  $\text{LaB}_6$  lub  $\text{CeB}_6$ , mające niższą pracę wyjścia niż wolfram, a dzięki temu niższą temperaturę ekstrakcji, co przekłada się na większą żywotność oraz lepszą rozdzielczość energetyczną.

Alternatywą dla wysokotemperaturowej ekstrakcji elektronów jest tzw. emisja polowa. Wykorzystuje ona zależność natężenia pola elektrycznego od promienia krzywizny naładowanej powierzchni. Możliwe jest więc uzyskanie olbrzymich natężeń pola elektrycznego, wystarczających do tunelowania elektronów ze studni potencjału materiału, o ile praca wyjścia jest odpowiednio mała. Jednym z możliwych rozwiązań jest tzw. FEG (Field Emission Gun), gdzie na wolframowej katodzie znajduje się tlenek cyrkonu, obniżający pracę wyjścia. Są to na chwilę obecną źródła o najwyższej jasności i najdłuższym czasie życia.

Mikroskopia elektronowa stanowi rozwiązanie problemu dotyczącego skończonej rozdzielczości mikroskopów optycznych związanej z długością używanej fali świetlnej. Długość fali materii elektronu  $\lambda$  opisywana jest równaniem fali de Broglie'a:

$$\lambda = \frac{h}{p}, \quad (3.4)$$

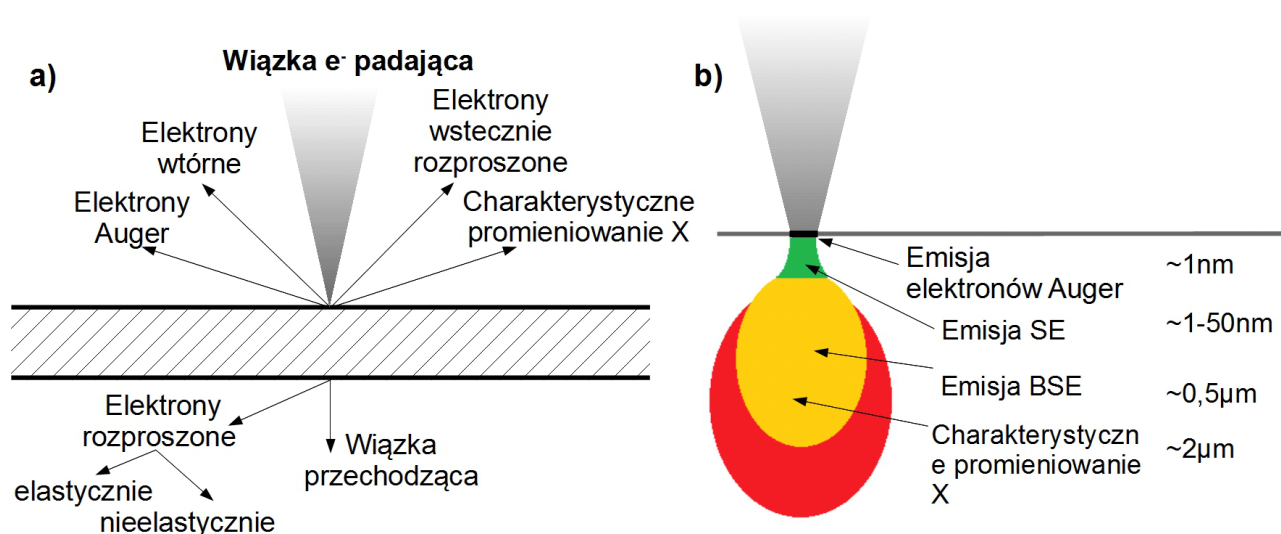
gdzie  $h$  – stała Plancka,  $p$  – pęd elektronu. Dla elektronów można podać wzór w uproszczonej postaci w zależności od napięcia przyspieszającego:

$$\lambda [pm] \approx \frac{38,73}{\sqrt{U_p [kV] - \frac{U_p [kV]}{1,02 * 10^3}}}, \quad (3.5)$$

gdzie  $U_p$  to napięcie przyspieszające, a czynnik  $\frac{U_p [kV]}{1,02 * 10^3}$  wynika z poprawki relatywistycznej, istotnej dla wysokich energii elektronów (powyżej 100 kV). Przy napięciach przyspieszających rzędu kilku kV długość fali elektronu jest znacznie mniejsza niż odległość międzyatomowa. Standardowo używane energie dla mikroskopii SEM mieszczą się w granicach 500-30 000 eV, natomiast dla TEM są o rząd wielkości wyższe, tj. 60-300 keV. Typowo, średnica wiązki padającej na próbkę jest rzędu 5 nm dla SEM i 0,1 nm dla TEM w trybie skaningowym (STEM).

W wyniku oddziaływania wiązki elektronowej z materią dochodzi do emisji kilku charakterystycznych sygnałów wykorzystywanych w otrzymywaniu obrazu. Schematyczne przedstawienie sygnałów wychodzących z próbki, na którą pada wiązka elektronów, przedstawia Rys. 3.5 a).





Rys. 3.5: a) Rodzaje sygnałów pochodzących od interakcji wiązki elektronowej z materią oraz b) schemat miejsca oddziaływania wiązki elektronowej z próbką z zaznaczonymi obszarami emisji poszczególnych sygnałów.

Ogólnie procesy oddziaływania wiązki elektronowej z materią można podzielić na rozpraszanie elastyczne i nieelastyczne. Oddziaływanie elastyczne charakteryzuje się dla zmianą pędu padających elektronów przy niewielkiej zmianie ich energii kinetycznej, co dla energii wiązki powyżej 1 keV najczęściej prowadzi do ich wstecznego rozproszenia, w kierunku bliskim kierunkowi padającej wiązki. Te elektrony rejestrowane są jako sygnały: BSE – elektrony wstecznie rozproszone, EBSD (Electron BackScattered Diffraction) – dyfrakcja elektronów wstecznie rozproszonych w przypadku mikroskopii skaningowej oraz HAADF (High Angle Annular Dark Field) – wysokokątowy detektor pierścieniowy ciemnego pola w mikroskopii transmisyjnej.

W wyniku procesów nieelastycznego oddziaływania wiązki pierwotnej z próbką i związanym z tym transferem energii, z próbki emitowane są elektrony wtórne, elektrony Augera oraz promieniowanie X. Promieniowanie X składa się z części o ciągłym widmie energetycznym, tzw. Bremsstrahlung oraz dyskretnych linii widmowych o ściśle zdefiniowanych energiach. Charakterystyczne promieniowanie X oraz elektrony Augera są rezultatem deekscytacji wzbudzonych atomów próbki powstałych w wyniku jonizacji ich wewnętrznych stanów elektronowych, a analiza ich energii pozwala na wyznaczenie składu chemicznego próbki.

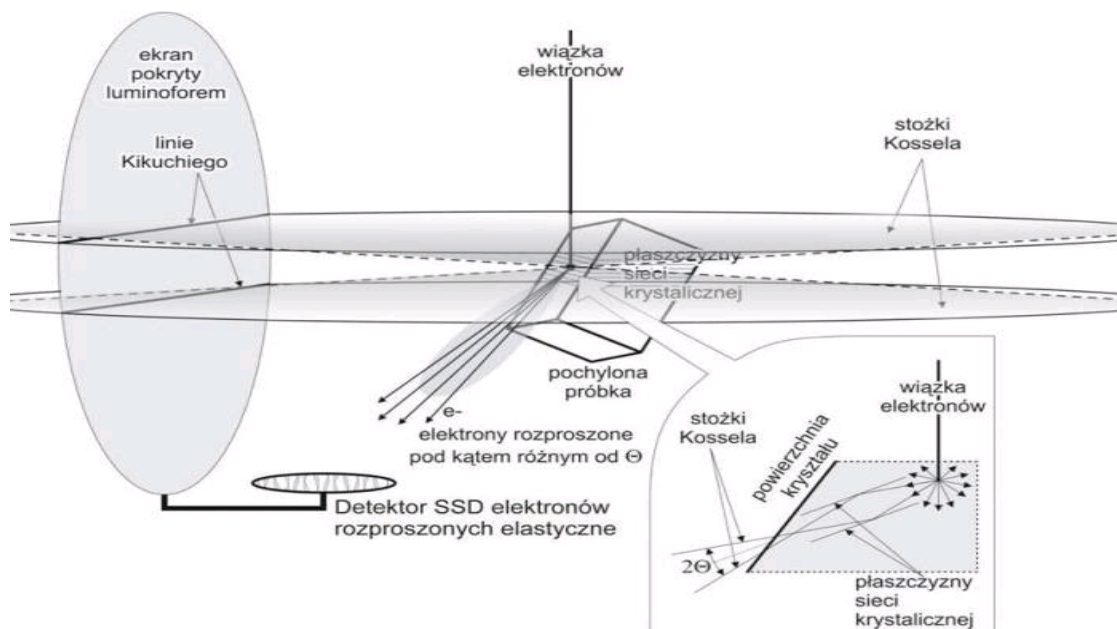
- **SEM**

Skrót SEM wywodzi się od angielskiego terminu Scanning Electron Microscopy [79] – skaningowa mikroskopia elektronowa, choć czasem też jest rozwijany jako Secondary Electron Microscopy – mikroskopia elektronów wtórnych. Ta druga nazwa ma pewne uzasadnienie ponieważ elektrony wtórne są głównym sygnałem w SEM, jednakże nie jedynym. Przymiotnik „skaningowy” oznacza, że obraz uzyskiwany jest poprzez rejestrowanie sygnału powstającego w wyniku przemieszczania zogniskowanej wiązki elektronów po powierzchni próbki. Rys. 3.5 b) przedstawia schematycznie miejsce oddziaływania wiązki elektronowej z próbką w geometrii SEM, pokazując obszary będące źródłami emisji różnych sygnałów przy skupianiu wiązki w danym miejscu badanej próbki. Im z większej głębokości pochodzi rejestrowany sygnał, tym większe jest jego poszerzenie lateralne, co skutkuje zmniejszeniem rozdzielczości lateralnej względem średnicy padającej wiązki.

Elektrony wtórne (SE – Secondary Electrons) to niskoenergetyczne elektrony próbki (do 50 eV, większość poniżej 10 eV) emitowane z pasma walencyjnego. Pomimo, że emitowane są w całej objętości oddziaływania wiązki z próbką, to ze względu na drogę swobodną elektronów w materii, wynoszącą dla takiej energii do kilkunastu nanometrów (Rys. 3.2), nie mogą być emitowane z dużej głębokości. Natężenie emitowanych SE zależy od szorstkości badanej powierzchni i największe jest na krawędziach ponieważ powierzchnia przecina obszar oddziaływania wiązki z próbką zwiększając efektywną objętość, z której są emitowane SE. Rejestracja sygnału SE jest podstawą badania topografii badanej powierzchni i z tego powodu często jest nazywany obrazem „topo”. Sygnał SE jest podstawowym sygnałem w mikroskopii SEM pozwalającym obrazować badaną powierzchnię z najlepszą rozdzielczością lateralną.

Elektrony BSE to wysokoenergetyczne elektrony wiązki pierwotnej, które w wyniku procesów elastycznego rozpraszania w obrazowanym materiale zostały rozproszone wstecznie, w kierunku zbliżonym do kierunku wiązki padającej. Ze względu na wysoką energię, mogą pochodzić ze znacznie większych głębokości próbki niż elektrony wtórne. Sygnał ten charakteryzuje się słabszą rozdzielczością przestrzenną niż sygnał SE, gdyż pochodzi z większej głębokości, gdzie obszar oddziaływania wiązki z próbką jest poszerzony lateralnie. Przekrój czynny na rozpraszanie elastyczne elektronów zależy od kwadratu liczby atomowej  $Z$  atomów znajdujących się w obszarze oddziaływania wiązki z próbką. Intensywność sygnału BSE również może zależeć od orientacji krystalograficznej danego obszaru próbki. Obraz zbudowany z sygnału

BSE, nazywany obrazem „compo” ponieważ zawiera dodatkowy składnik zależny od składu chemicznego badanej próbki. Objawia się to zwiększeniem kontrastu sygnału w stosunku do sygnału pochodzącego z topografii. Możliwe jest więc rozróżnienie obszarów próbki według składu chemicznego, a dla próbek polikrystalicznych rozróżnienie ziaren o różnej orientacji.



Rys. 3.6: Schemat powstania i rejestracji sygnału EBSD. Z [80].

W przypadku techniki dyfrakcji elektronów wstecznie rozproszonych (EBSD – Electron BackScattered Diffraction) rejestruje się interferencję rozproszonej na badanej próbce wiązki elektronów, padającej pod kątem ślizgowym. Padające elektrony ulegają rozproszeniu na płaszczyznach krystalograficznych w szeroko rozwarte stożki, tworząc na ekranie wzór poprzecinanych pasm – linii Kikuchiego (Rys. 3.6). Analiza komputerowa rejestrowanych wzorów dyfrakcyjnych pozwala na wyznaczenie orientacji krystalograficznej badanego rejonu próbki. Można dzięki temu stworzyć mapę orientacji krystalograficznych ziaren na powierzchni próbki, jak również zbadać granice tych ziaren i naprężenia. Rozdzielczość lateralna tej techniki jest rzędu 100 nm.

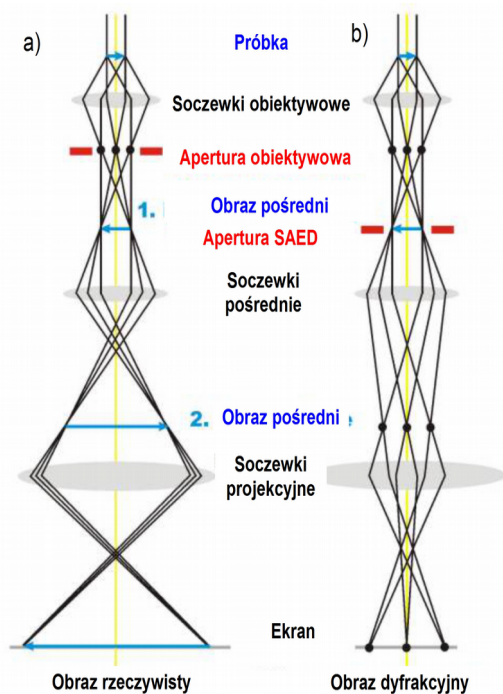
Istnieją dwie podstawowe techniki wyznaczania składu chemicznego próbki bazujące na rejestracji charakterystycznego promieniowania X emitowanego z próbki pod wpływem padającej wiązki elektronów: Energy Dispersion Spectroscopy (EDS/EDX) oraz Wavelength Dispersion Spectroscopy (WDS). EDS – spektroskopia dyspersji energii, jak sama nazwa wskazuje, bazuje na detekcji energii promieniowania charakterystycznego. Jest to metoda szybka, pozwalająca na zbieranie pełnego widma z dużą statystyką, w krótkim czasie, jednak ze słabą rozdzielczością

energetyczną (rzędu 135 eV dla linii  $K_{\alpha}$  Mn). Dlatego też może nie być możliwe rozdzielanie linii widmowych od niektórych pierwiastków. W takim przypadku konieczne jest posłużenie się techniką WDS – spektroskopią dyspersji długości fali. Technika ta bazuje na rozszczepieniu promieniowania X o różnej energii poprzez dyfrakcję na kryształach. Pozwala to na dokładne rozdzielanie promieniowania o różnej długości fali, kosztem zmniejszenia jego natężenia oraz pomiarem bardzo wąskiego przedziału energetycznego w danej chwili. Pomiary takie są więc czasochłonne i konieczna jest znajomość pierwiastków, jakie mogą wchodzić w skład badanej próbki. WDS jest więc stosowany po wstępnym zbadaniu próbki za pomocą EDX, gdy konieczne jest uzyskanie znacznie lepszych rozdzielczości energetycznych (rzędu 10 eV dla linii C [81]).

Mikroskop SEM Quanta 3D FEG firmy FEI, którym wykonywane było obrazowanie próbki znajduje się w Instytucie Fizyki UJ. Mikroskop ten umożliwia badanie próbek szeroką gamą technik: SE, BSE, EBSD, EDS, WDS. Dodatkowo jest wyposażony w układ skupionej wiązki jonowej (FIB) galu oraz układ do wykonywania cienkich folii do mikroskopii TEM. Dodatkowa śluza próżniowa umożliwia dostarczanie próbek do mikroskopu w warunkach wysokiej próżni, za pomocą „walizki próżniowej”. Możliwe jest również badanie próbek w warunkach ciśnienia pary wodnej do 3000 Pa. Wyrzewanie próbki możliwe jest do temperatury około 300° C w warunkach wysokiej próżni, natomiast do temperatury 1000° C przy wygrzewaniu w atmosferze pary wodnej.

- **TEM**

TEM oznacza transmisyjną mikroskopię elektronową (Transmission Electron Microscopy) - wciąż dynamicznie rozwijaną technikę, pozwalającą na obrazowanie materiałów z atomową zdolnością rozdzielczą. Schemat formowania wiązki w TEM przedstawia Rys. 3.7. Aby transmisja wiązki elektronów przez próbkę była możliwa, a objętość oddziaływania wiązki z próbką zminimalizowana, próbki w TEM muszą być odpowiednio cienkie, poniżej 100 nm grubości. Mikroskopy transmisyjne pracują w trzech podstawowych trybach pracy: wiązki przechodzącej, dyfrakcyjny i skaningowy (Scanning TEM - STEM). W trybie wiązki przechodzącej, będącym zarazem trybem wysokiej rozdzielczości (High Resolution TEM - HR-TEM), cała wiązka jest formowana w wiązkę równoległą, która przechodzi przez badaną próbkę, a następnie jest skupiana tworząc na ekranie ostry obraz. Powstały kontrast jest wynikiem różnic w oddziaływaniu wiązki z obszarami próbki różniącymi się średnią liczbą atomową (im jaśniejszym tym mniejsza liczba atomowa), orientacją krystalograficzną, grubością próbki lub defektami struktury. Skutkiem tego, jest to obraz o bardzo wysokiej rozdzielczości, lecz jego interpretacja jest trudna, a czasem wręcz niemożliwa.



Rys. 3.7: Schemat przebiegu wiązki elektronów w transmisyjnym mikroskopie elektronowym w trybie a) HR-TEM oraz b) dyfrakcyjnym. Z [82].

Tryb dyfrakcyjny różni się od trybu wiązki przechodzącej zmianą ogniskowej soczewek

aparaturowych (pośrednich), bądź umieszczeniem dodatkowego ekranu w płaszczyźnie ogniskowej (miejsce oznaczone opisane jako apertura obiektywowa na Rys. 3.7 b), aby na ekranie otrzymać obraz dyfrakcji elektronów wiązki rozproszonych na płaszczyznach krystalograficznych próbki. Użycie apertury SAED (Selected Area Electron Diffraction) pozwala na oświetlenie wiązką elektronową niewielkiego obszaru próbki, co pozwala na rejestrację obrazu dyfrakcyjnego wybranych fragmentów próbki. Umożliwia to identyfikację faz obecnych w próbce, jak również określenie orientacji ziaren próbek polikrystalicznych. Umieszczenie w płaszczyźnie dyfrakcji apertury wybierającej obszar zawierający plamkę dyfrakcyjną to tak zwana praca w trybie ciemnego pola (Dark Field). Wybrane w ten sposób elektrony musiały ulec załamaniu na jednej rodzinie płaszczyzn krystalograficznych, więc jasny kontrast będzie odpowiadał miejscom, gdzie obecna jest faza w określonej orientacji krystalograficznej, natomiast obszary innych orientacji lub nieposiadające struktury krystalograficznej są zaciemnione. Ponieważ transformata Fouriera tak uzyskanego obrazu ma obciętą intensywność dla wysokich częstotliwości, obraz ten ma gorszą rozdzielczość przestrzenną niż obraz jasnego pola (obrazu wiązki przechodzącej – HR-TEM).

Tryb skanujący TEM (STEM) realizowany jest poprzez silne skupienie wiązki elektronów na próbce (do rozmiarów rzędu 0,1 nm) oraz rejestrację sygnału wychodzącego z próbki za pomocą detektora HAADF. Pierścieniowy wysokokątowy detektor ciemnego pola (High-Angle Annular Dark-Field - HAADF), jak sama nazwa wskazuje, jest detektorem ukształtowanym w pierścień, i służy do rejestracji elektronów rozproszonych pod dużymi kątami. Ponieważ intensywność elektronów rozproszonych nieelastycznie pod dużym kątem silnie zależy od masy atomowej w objętości oddziaływania wiązki z próbką, tryb STEM-HAADF charakteryzuje się kontrastem masowym z większą, intensywnością dla obszarów o wyższej średniej liczbie atomowej. Po kalibracji dotyczącej akceptancji detektora możliwe jest uzyskanie ze zdjęć informacji o średniej liczbie atomowej w danym miejscu próbki [83]. Detektor HAADF rejestruje jedynie elektrony rozproszone pod dużym kątem, co pozwala na jednoczesną detekcję charakterystycznego promieniowania X, dając informację o składzie chemicznym próbki albo wiązki przechodzącej na wprost do detektora EELS.

Alternatywną do EDX techniką analizy składu chemicznego próbki jest EELS (Electron Energy Loss Spectroscopy) – spektroskopia strat energii elektronu. W przeciwieństwie do EDX jakość sygnału EELS wzrasta ze zmniejszającą się grubością próbki. Jest to więc rozwiązanie w przypadku gdy sygnał wtórnej fluorescencji jest za mały aby uzyskać dobrą statystykę dla analizy składu pierwiastkowego. Zasada działania metody EELS opiera się na tym, że na skutek

oddziaływania wiązki elektronowej z materiałem, elektrony doznają charakterystycznych strat energii. Badając rozkład energii wiązki transmisyjnej można wyróżnić elektrony wiązki, które nie doznały strat energii ( tzw. Zero Loss Peak), z których można uzyskać informacje o grubości badanej próbki (jako wielokrotność drogi swobodnej elektronu w danym materiale). Z kolei elektrony, które doznały strat energii w oddziaływaniu z próbką niosą informację o krawędziach absorpcji różnych pierwiastków (występują również piki od polaronów, ekscytonów itp.). Daje to możliwość analizy pierwiastków z wybranego obszaru próbki, jak również tworzenie map obecności wybranego pierwiastka. Mapy takie powstają dzięki filtracji energii elektronów wiązki przechodzącej. Zwykle w tym celu rejestrowane są trzy widma próbki: dwa dla energii poniżej krawędzi absorpcji danego pierwiastka, służące ekstrapolacji tła dla każdego punktu zdjęcia, oraz jeden tuż nad krawędzią absorpcji. Odjęcie ekstrapolowanego tła od trzeciego zdjęcia daje mapę występowania danego pierwiastka chemicznego w badanej próbce. Technika EELS pozwala na obliczenie względnej zawartości danych pierwiastków w badanej próbce, jednak jedynie przy założeniu pojedynczego oddziaływania wewnątrz próbki, a więc jedynie dla bardzo cienkich próbek (o grubościach poniżej drogi swobodnej elektronu).

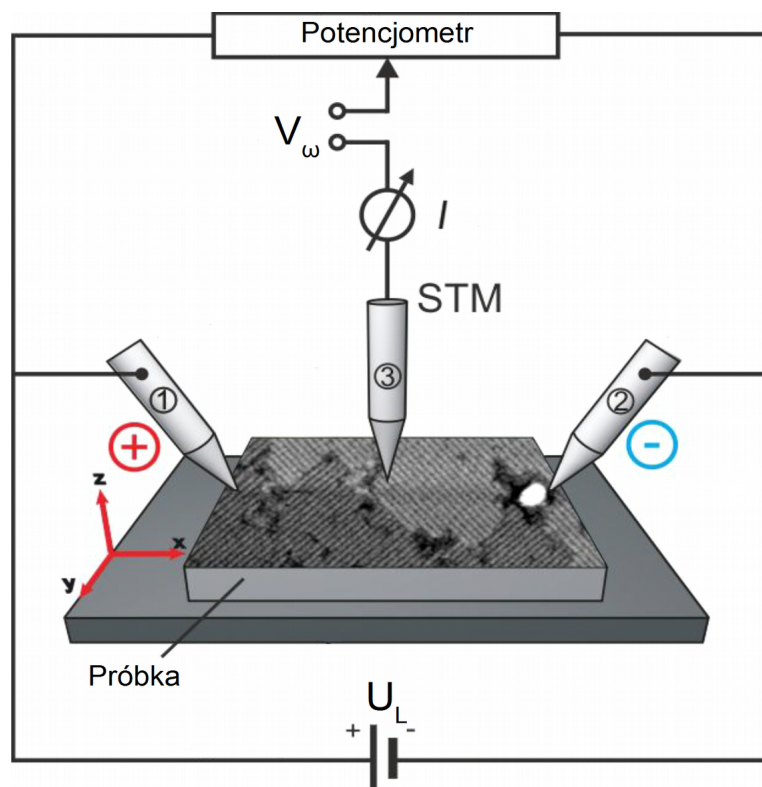
Mikroskop TEM użyty w większości badań należy do Wydziału Chemii UJ. Jest to Technai Osiris firmy FEI, wyposażony w systemy EDX, EELS oraz HAADF. Część badań, wysokorozdzielcze zdjęcia STEM interfejsów Au-Ge oraz EELS powierzchni została przeprowadzona we współpracy z ośrodkiem EMAT w Antwerpii na mikroskopie Titan, wyposażonym w korektor aberracji sferycznej oraz podwójny układ EELS. Jest to mikroskop dostępny komercyjnie o znakomitej rozdzielczości przestrzennej, pozwalającej na rozróżnienie dwóch pozycji Ge w kolumnach wzdłuż kierunku [1-10] .

## d) STM

Standardowy skaningowy mikroskop tunelowy (Scanning Tunneling Microscope [84,85]) STM jest urządzeniem służącym do obrazowania topografii powierzchni przewodzących próbek, docelowo w skali atomowej. W dużym uproszczeniu jest to ostra igła przesuwana (skanowana) nad powierzchnią badanej próbki, z różnicą potencjału przyłożoną między nimi. W związku z tym między próbką a igłą rejestruje się prąd tunelujących elektronów. W przybliżeniu dla niskich napięć jego natężenie  $I$  jest zależne od względnej odległości próbki i igły,  $d$ , według wzoru [84]:

$$I(d) = I_0 e^{-2\kappa_t d}, \quad (3.6),$$

gdzie:  $I_0$  - zależy od  $U$  i gęstości stanów,  $\kappa_t = \frac{\sqrt{2m(\Phi)}}{\hbar}$ , gdzie  $\Phi$  – praca wyjścia. Dla jednorodnej próbki skanowanie przy stałym natężeniu prądu tunelowego będzie oznaczało utrzymywanie igły w stałej odległości od próbki, dzięki czemu możliwe jest zobrazowanie jej topografii.



Rys. 3.8: Schemat podpięcia igieł do próbki w badaniu techniką potencjometrii opartej na wieloostrowym mikroskopie STM. Na zewnątrz igły doprowadzające napięcie, pośrodku igła skanująca. Z [86].

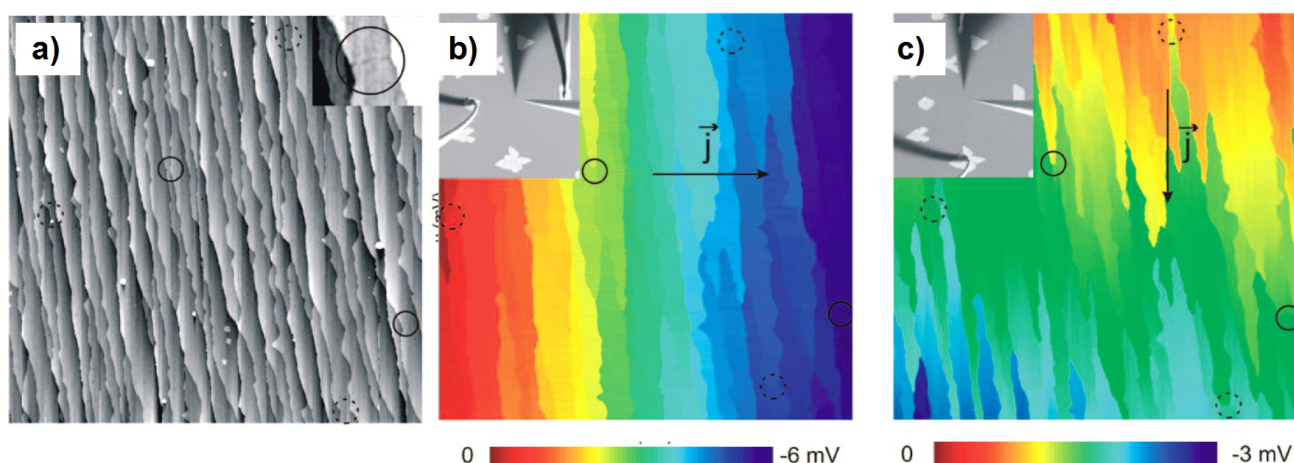
W pracy wykonane zostały badania z wykorzystaniem zmodyfikowanej wersji STM, tzw: wieloostrowego (multiprobe) STM, pozwalającego na rejestrowanie map potencjału



powierzchniowego badanej próbki. Potencjometria jest techniką badawczą służącą jednoczesnemu obrazowaniu topografii oraz potencjału próbki, podczas gdy przez próbkę płynie stały prąd elektryczny równoległy do jej powierzchni. Technika ta wykorzystuje układ trzech igieł, z których dwie skrajne igły wprowadzone w kontakt ohmowy z próbką są źródłem stałego napięcia  $U_L$  i prądu  $I_L$  płynącego przez powierzchnię próbki (Rys. 3.8). Trzecie, środkowe ostrze (STM) skanuje obszar pomiędzy nimi. Pomiędzy badaną próbką a ostrzem skanującym przykłada się napięcie składające się ze składowej stałej w czasie  $V_0$  oraz zmiennej  $V_\omega$  z częstotliwością  $\omega$ :

$$U = V_0 + V_\omega, \quad (3.7).$$

Podczas pomiarów dobiera się warunki pracy w ten sposób, aby składowa stała prądu tunelowego  $I_0$  wynosiła 0. W takim przypadku topografia próbki jest rejestrowana za pomocą sygnału zmiennego  $I_\omega$ , natomiast wartość  $V_0$  doprowadzonego na igłę jest równa potencjałowi danego miejsca próbki. W ten sposób możliwe jest zobrazowanie potencjału elektrochemicznego próbki, z którego można wnioskować o przewodnictwie elektrycznym badanej próbki.



Rys. 3.9: Topografia STM a) oraz mapa potencjału elektrochemicznego przy napięciu przyłożonym w poprzek b) i wzdłuż c) krawędzi atomowych próbki 1 ML Ag/Si(111). Zaczerpnięte z [87]

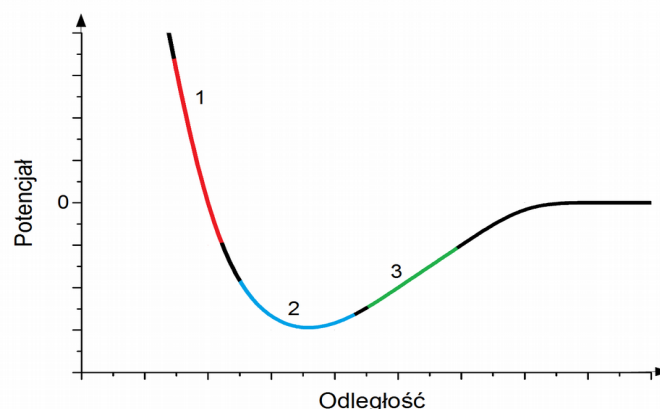
Przykład obrazu topografii STM i map potencjometrycznych dla 1 ML Ag/Si(111) przedstawia Rys. 3.9, zaczerpnięty z [87]. Ag tworzy dwuwymiarową warstwę przewodzącą na powierzchni Si(111) oraz nanowypsy, widoczne jako jasne kształty na obrazach SEM. Na obrazie topografii STM (Rys. 3.9 a) widoczne są płaskie tarasy oddzielone krawędziami o wysokości jednego, dwóch lub trzech atomów. Krawędzie są równoległe do pionowej osi obrazu. Elektrody doprowadzające napięcie były podpięte do nanowyps Ag w dwóch konfiguracjach – w poprzek i wzdłuż krawędzi atomowych tarasów, jak pokazano na obrazach SEM w Rys. 3.9 b) i c). Potencjał elektrochemiczny jest praktycznie stały na poszczególnych tarasach, natomiast następuje jego

wyraźna, gwałtowna zmiana na krawędziach sąsiadujących tarasów. Świadczy to o zwiększonym oporze przy przepływie prądu przez krawędzie tarasów. Jest to charakterystyczna cecha powierzchniowego przewodnictwa prądu, gdyż krawędź tarasu oznacza nieciągłość w warstwie przewodzącej.

Pomiary potencjometryczne wykonane zostały w systemie czterostrzowego mikroskopu STM firmy Omicron, dostosowanego do badań potencjometrycznych, znajdującego się w laboratorium grupy prof. Möllera w Duisburgu.

### e) AFM

Rozwiązaniem problemów STM związanych z obrazowaniem próbek nieprzewodzących jest mikroskopia sił atomowych (AFM – Atomic Force Microscopy [88]), w której badane są krótkozasięgowe oddziaływania między badaną powierzchnią a ostrzem dźwigni przesuwanej nad próbką.



Rys. 3.10: Potencjału między ostrzem AFM a podłożem w funkcji odległości. 1) Zakres trybu kontaktowego, 2) trybu przerywanego kontaktu oraz 3) trybu bezkontaktowego w mikroskopii AFM.

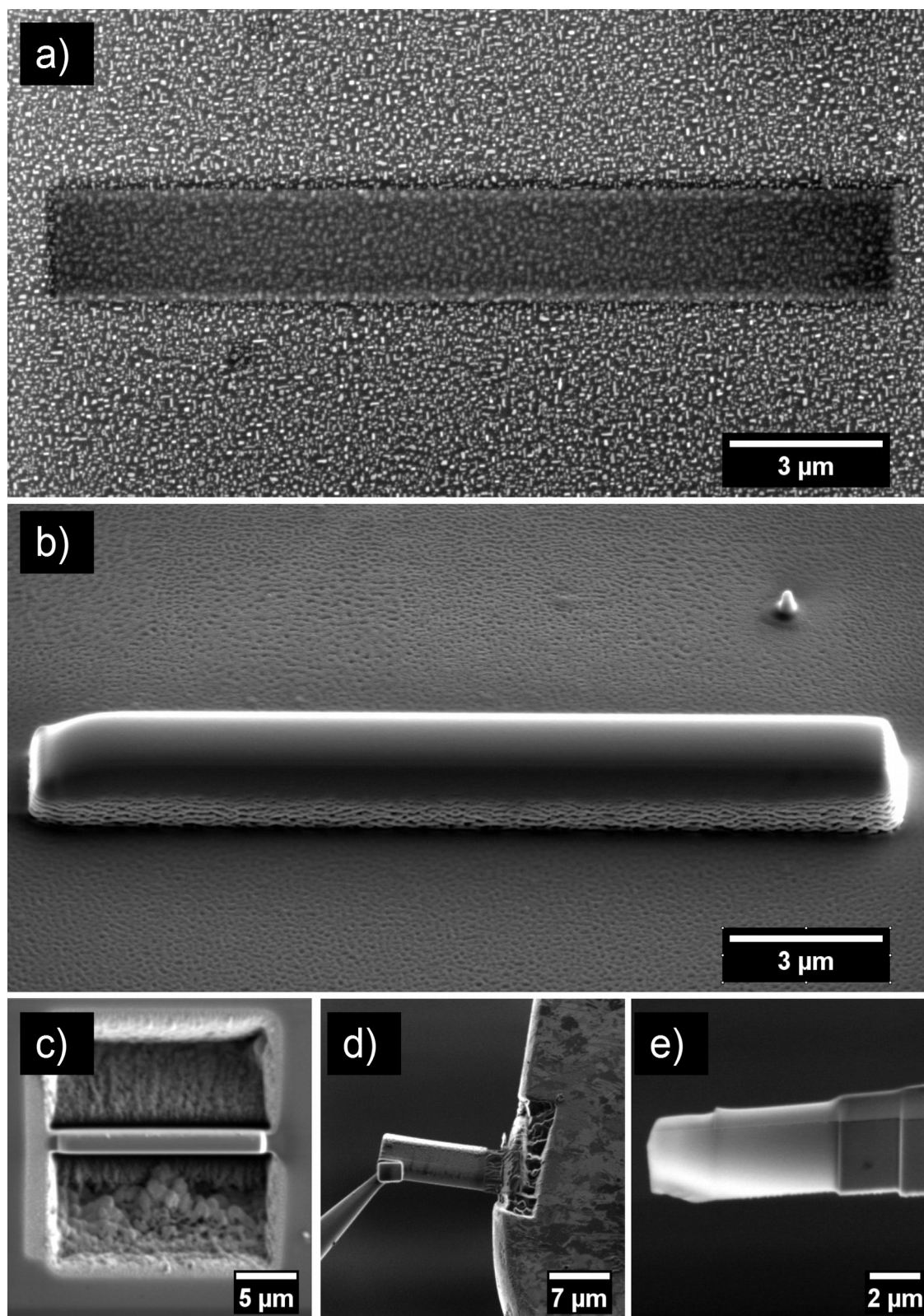
Można wyróżnić 3 tryby pracy mikroskopu AFM: kontaktowy, bezkontaktowy i przerywanego kontaktu. Tryb kontaktowy charakteryzuje się działaniem ostrza na bardzo bliskich odległościach, przy których może wpływać destrukcyjnie na próbkę. Tryb ten pracuje w zakresie oddziaływań odpychających potencjału międzycząsteczkowego (Rys. 3.10). Miarą siły oddziaływania igły z podłożem jest ugięcie dźwigni, na której umocowane jest ostrze, najczęściej za pomocą odbijającego się od niej promienia światła laserowego. Tryb bezkontaktowy, działający w zakresie oddziaływań przyciągających, bazuje na oddziaływaniach takich jak oddziaływania elektrostatyczne, Van der Waalsa czy magnetyczne. W trybie tym dźwignia z ostrzem wprawiane są w drgania a rejestrowane są zmiany częstotliwości i amplitudy. Tryb kontaktu przerywanego jest trybem pośrednim, w którym igła uderza o próbkę w swoim najniższym położeniu.

Obrazy powstałe w wyniku skanowania próbki mikroskopem AFM i STM dają trójwymiarową informację o morfologii powierzchni badanej próbki. Niestety w obu przypadkach występuje konwolucja próbki z igłą, czyli wpływ kształtu igły na uzyskany obraz.

## **f) Przygotowanie próbek do pomiarów TEM**

Wykonanie cienkich folii (lametek) do transmisyjnej mikroskopii elektronowej (TEM) odbywało się za pomocą wiązki jonowej (FIB) w mikroskopie SEM. W celu zabezpieczenia powierzchni próbki przed działaniem jonów galu, na próbkę naniesiono cienką warstwę węgla o grubości około 5-20 nm. Dodatkowo węgiel służy jako warstwa buforowa między złotem i platyną dzięki czemu można uzyskać wyraźny kontrast tych obrazów podczas pomiarów TEM. Po takim przygotowaniu próbki, na prostokątny (około  $20 \times 2 \mu\text{m}^2$ ) obszar wycięcia lamelki nanoszone były przy użyciu GIS dwie warstwy zabezpieczające - warstwa platyny z dużą domieszką węgla za pomocą wiązki elektronów (Rys. 3.11 a), a następnie warstwa platyny z niską zawartością węgla za pomocą wiązki jonów  $\text{Ga}^+$  (Rys. 3.11 b). Lamelki wycinane były wzdłuż kierunków [110] podkładu germanowego (Rys. 3.11 c). Po przymocowaniu lamelki do miedzianego nośnika próbek do mikroskopu TEM (Rys. 3.11 d) próbka była ścieniana wiązką jonów (30 keV) celem uzyskania finalnej grubości poniżej 50 nm, a następnie bombardowana niskoenergetycznymi (500 eV) jonami aby zminimalizować grubość warstwy amorficznej wywołanej oddziaływaniem wiązki jonowej (Rys. 3.11 e).

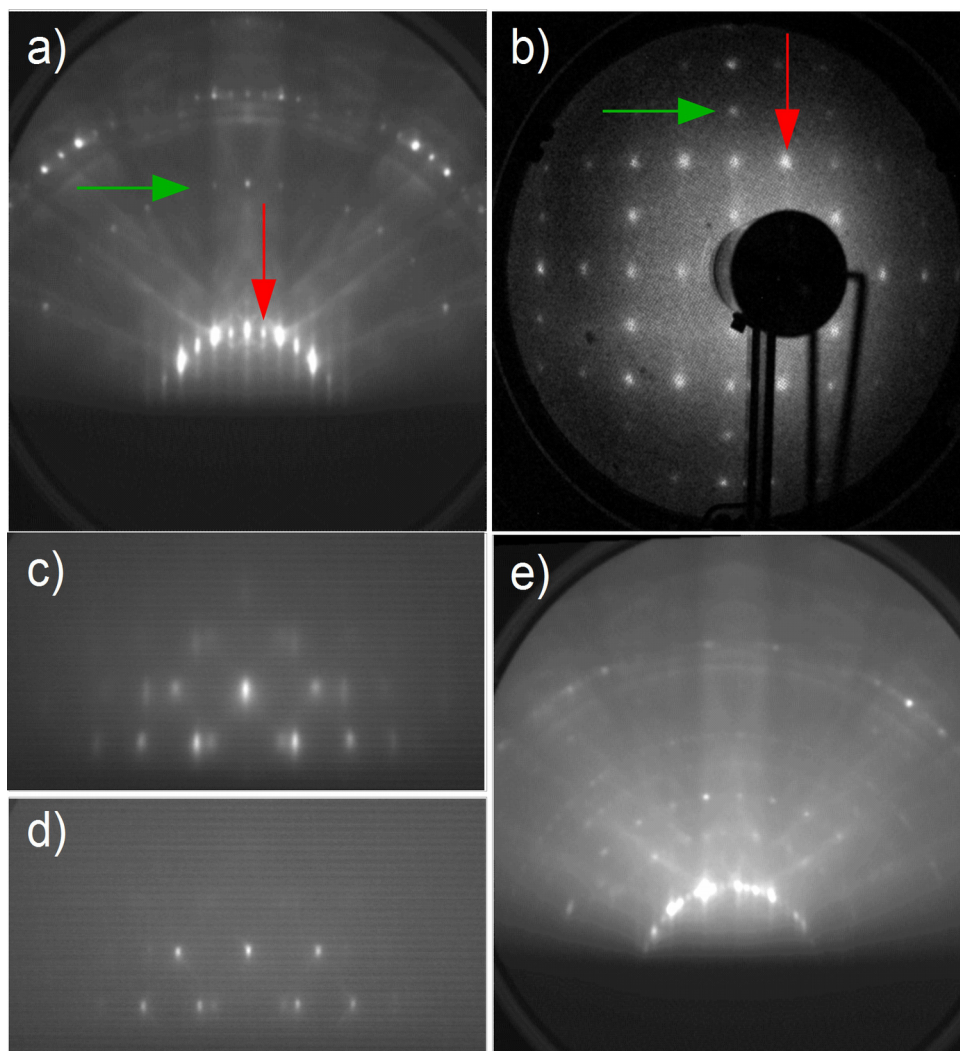
Próbki zostały przebadane w mikroskopie Technai Osiris technikami HR-TEM, STEM, EDX oraz EELS, a także na mikroskopie Titan w trybie STEM oraz przy użyciu EELS i EDX.



Rys. 3.11: Poszczególne etapy przygotowania lamelki do pomiarów TEM. a) Naniesienie warstwy platyny wiązką elektronową, b) platyna naniesiona wiązką jonową, c) wycięcie lamelki, d) przymocowanie lamelki do nośnika miedzianego, e) lamelka ścieniona poniżej 50 nm (o czym świadczy jasny kontrast na najcieńszym obszarze – jest transparentna dla elektronów).

#### 4. Wzrost i samoorganizacja 6 ML Au/Ge(001) badana in situ metodami dyfrakcyjnymi

W tym rozdziale przedstawione zostaną wyniki badań czystego podłoża Ge(001), procesu wzrostu Au na takim podłożu, oraz morfologii termicznie indukowanej reorganizacji 6 ML Au/Ge(001) metodami dyfrakcji elektronów RHEED i LEED.



Rys. 4.1: Obrazy dyfrakcyjne Ge(001) o rekonstrukcji (2x1) a) RHEED b) LEED oraz obrazy RHEED próbki po naniesieniu 6 ML Au zebrane c) w RT, d) w 623 K e) zebrany w RT po wygrzaniu próbki w 773 K. Obrazy RHEED zebrane zostały wzdłuż kierunku [110] Ge, przy energii 15 keV, obraz LEED zebrany przy energii wiązki 120 eV.

Na Rys. 4.1 a) przedstawiony jest wzór dyfrakcyjny RHEED zrekonstruowanej (2x1) powierzchni Ge(001) otrzymanej w wyniku procedury czyszczenia przedstawionej w rozdziale 3. Otrzymany wzór dyfrakcyjny RHEED czystego podkładu Ge(001) ma dobrze widoczne plamki

charakteryzujące rekonstrukcję  $(2 \times 1)$  Ge(001). Ze względu na strukturę krystaliczną Ge, powierzchnia Ge(001) rekonstruuje w postaci rzędów atomowych, których kierunek zmienia się o  $90^\circ$  pomiędzy sąsiednimi tarasami atomowymi. Na Rys. 4.1 a) i b) zaznaczono zieloną, poziomą strzałką oraz czerwoną, pionową strzałką plamki od tych dwóch prostopadłych do siebie domen. Obraz dyfrakcyjny LEED tej samej zrekonstruowanej  $(2 \times 1)$  powierzchni przedstawiony jest na Rys. 4.1 b).

Podczas wzrostu warstwy Au na zrekonstruowanej  $(2 \times 1)$  powierzchni Ge(001) plamki dyfrakcyjne RHEED pochodzące od powierzchni Ge(001) stopniowo tracą na intensywności, aż w końcu znikają zupełnie po naniesieniu około jednej monowarstwy Au. Zachowanie to przypomina trochę oscylacje intensywności wzoru dyfrakcyjnego RHEED możliwe podczas wzrostu typu „warstwa po warstwie”. Gdyby jednak to one były tutaj obserwowane, to minimum intensywności powinno przypadać dla pokrycia równego  $1/2$  ML Au. Wraz z dalszym wzrostem pokrycia Au, intensywność plamek pochodzących od warstwy powinna rosnąć, osiągnąć maksimum dla pełnej monowarstwy i ponownie zacząć zmniejszać się. Obserwowane zachowanie różni się od przewidywanego dla wzrostu „warstwa po warstwie”, nie zachodzą oscylacje intensywności, a jedynie zanik obrazu dyfrakcyjnego. Wraz z coraz większym pokryciem Au można zauważyć pojawiający się nowy wzór dyfrakcyjny powiązany z powstającą warstwą Au (Rys. 4.1 c). Plamki dyfrakcyjne nie układają się na łukach, a wzór nie zmienia swojego położenia przy obrocie wokół osi normalnej do próbki. Podczas takiego obrotu można zauważyć cykliczne zmiany intensywności poszczególnych plamek. Można z tego wnioskować, że jest to RHEED transmisyjny od trójwymiarowych struktur Au [71,89]. Nie są to jednak struktury wystarczająco duże, by były obserwowalne w późniejszych badaniach SEM. Obrazowanie SEM warstwy 6 ML Au/Ge(001) nie wykazało żadnego kontrastu świadczącego o powstaniu struktur 3D lub formowaniu niejednorodnej warstwy. Przeprowadzone dla 6 ML Au na Ge(001) obserwacje LEED wykazały brak widocznego sygnału LEED zarówno od Ge(001) jak i od warstwy Au, co jest zgodne z obserwacjami Bensona i innych [90]. Z powyższych wyników przeprowadzonych badań technikami RHEED, LEED i SEM wynika, że warstwa 6 ML Au, która wzrosła na podłożu Ge(001) w temperaturze pokojowej, jest ciągła jednak nie epitaksjalnie gładka.

Podczas wygrzewania przygotowanej próbki 6 ML Au/Ge(001) plamki dyfrakcyjne RHEED wyostrajają się, co świadczy o zachodzącym procesie porządkowania atomowego w warstwie Au (Rys. 4.1 c, d). Jednocześnie wzór LEED pochodzący od próbki 6 ML Au/Ge(001) pojawia się dla temperatur wygrzewania powyżej 600 K. Powstający wówczas wzór LEED odpowiada powierzchni

o rekonstrukcji  $c(8 \times 2)$  Au/Ge(001), czyli powstaniu nanodrutów na powierzchni Au/Ge(001). Świadczy to o procesie reorganizacji warstwy 6 ML Au, odsłaniając powierzchnię pokrytą nanodrutami, zgodnie z obserwacjami zakresu temperatur (573-633 K) występowania rekonstrukcji  $c(8 \times 2)$  Au/Ge [66]. Safaei i inni opisali proces zaniku nanodrutów powyżej 633 K jako proces „odwilżania” (ang. dewetting), w którym Au z powierzchni pokrytej nanodrutami dyfunduje po powierzchni tworząc nanowyspy, lub dołączając się do istniejących. Pokazali, że jest to proces odwracalny i przy ochładzaniu próbki do temperatur poniżej  $T=633$  K Au znów zwilża powierzchnię tworząc dookoła klastrów Au rekonstrukcję  $c(8 \times 2)$  [66].

Temperatura, w której następuje przemiana zwilżanie - „odwilżanie” nanodrutów na Au/Ge(001), którą wyznaczyli Safaei i inni wynosi 633 K, co jest w granicach niepewności pomiarowej równe temperaturze, w której zaobserwowano gwałtowny zanik plamek dyfrakcyjnych RHEED od warstwy Au. Podczas pomiarów RHEED zaobserwowano bardzo słabe plamki dyfrakcyjne rekonstrukcji  $(1 \times 1)$  Ge w temperaturach powyżej 635 K, natomiast po ochłodzeniu próbki poniżej 450 K widoczne również były plamki rekonstrukcji  $c(8 \times 2)$  Au/Ge(001) (Rys. 4.1 e). Brak plamek rekonstrukcji  $c(8 \times 2)$  w temperaturach 450-635 K może być spowodowany zarówno ich słabą intensywnością ze względu na nieporządek termiczny, jak i zbyt krótkim czasem chłodzenia, by Au zdążyło zwilżyć Ge(001) tworząc rekonstrukcję  $c(8 \times 2)$  Au/Ge(001), po całkowitym odsłonięciu Ge w wysokich temperaturach. W eksperymencie, w którym przez kilka godzin rejestrowano sygnał RHEED z danego obszaru próbki, obserwowano spadek intensywności wzorów dyfrakcyjnych z obszaru oświetlanego przez wiązkę elektronową, w porównaniu z intensywnością wzorów po przesunięciu wiązki na obszar wcześniej nie naświetlany. Może to świadczyć o destrukcyjnym działaniu wysokoenergetycznej (15 keV) wiązki elektronowej na rekonstrukcję powierzchni. Alternatywnym wyjaśnieniem różnicy intensywności pomiędzy obszarem naświetlanym wiązką elektronową i nienaświetlanym jest możliwa depozycja warstwy węgla z dysocjacji molekuł organicznych z gazów resztkowych, przez wiązkę elektronową, na powierzchni próbki. Nie zaobserwowano jednak w badaniach SEM różnicy w kontraście pomiędzy obszarami próbki naświetlanymi i nienaświetlanymi wiązką elektronową. Hipoteza o kontaminacji węglem jest mniej prawdopodobna.

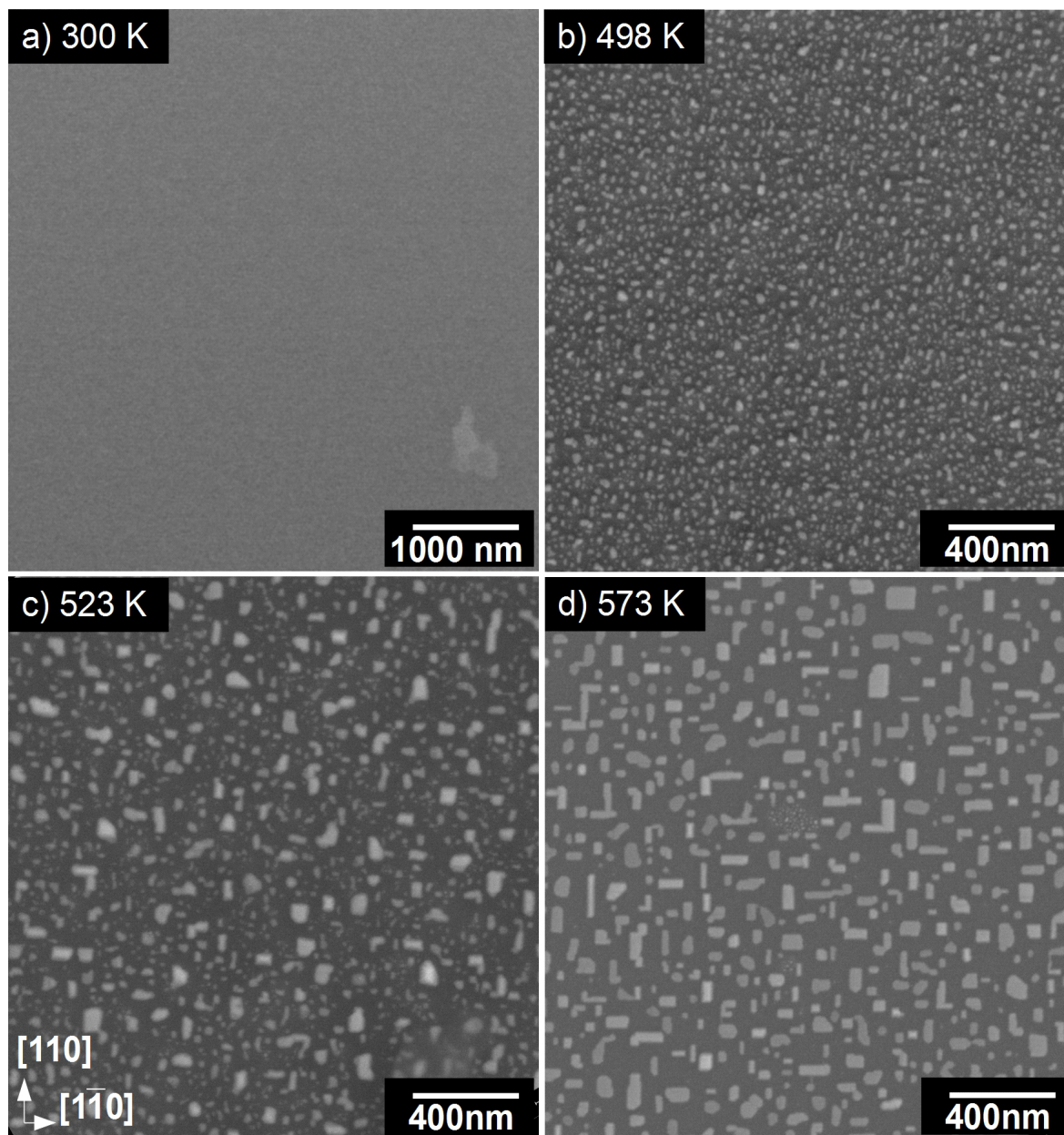
Badania technikami dyfrakcji elektronów RHEED i LEED procesu wzrostu a następnie samoorganizacji podczas wygrzewania 6 ML Au/Ge(001) wykazały wzrost szorstkiej warstwy Au w temperaturze pokojowej. Podczas wygrzewania następują dwa procesy „odwilżania”. Pierwszy w temperaturze około 573 K kiedy następuje powstanie rekonstrukcji  $c(8 \times 2)$  Au/Ge. Następny



proces „odwilżania” zachodzi, gdy Au z nanodrutów dyfunduje do nanowysp Au, odsłaniając powierzchnię Ge w temperaturze równej temperaturze eutektycznej Au-Ge wynoszącej 635 K, w której znika obraz dyfrakcyjny od warstwy Au. Przy schładzaniu próbki poniżej 635 K, Au znów zaczyna zwilżać powierzchnię, prowadząc do powstania nanodrutów na powierzchni Au/Ge(001).

## 5. Badanie termicznie indukowanej samoorganizacji Au/Ge(001) technikami SEM/AFM

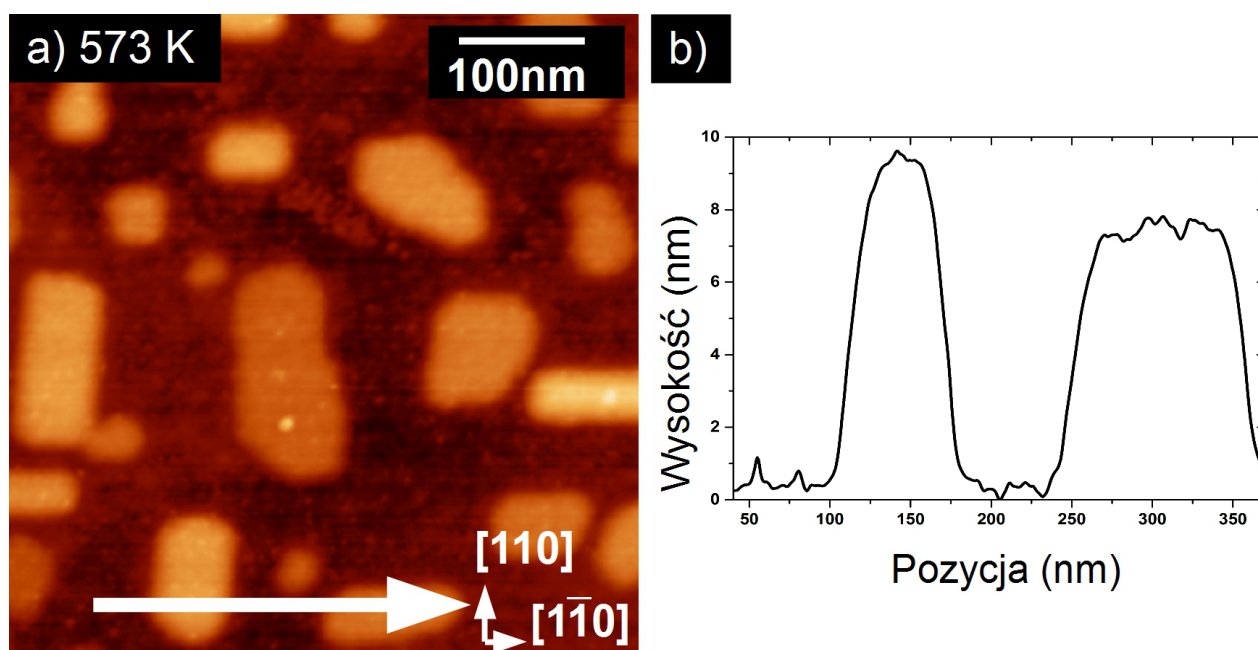
Przedstawiony na Rys. 5.1 a) obraz SE powierzchni warstwy Au o grubości 6 ML naniesionej na Ge(001) w temperaturze pokojowej pozwala stwierdzić, że jest to ciągła warstwa bez widocznych struktur na powierzchni.



Rys. 5.1: Obrazy SE SEM próbek 6 ML Au/Ge(001) a) po naniesieniu Au, bez wygrzania, oraz po wygrzaniu w temperaturze b) 498 K, c) 523 K, d) 573 K. Kierunki krystalograficzne są jednakowe dla wszystkich zdjęć. W przypadku a) powierzchnia ma jednorodny kontrast z wyjątkiem zanieczyszczenia w prawym dolnym rogu.

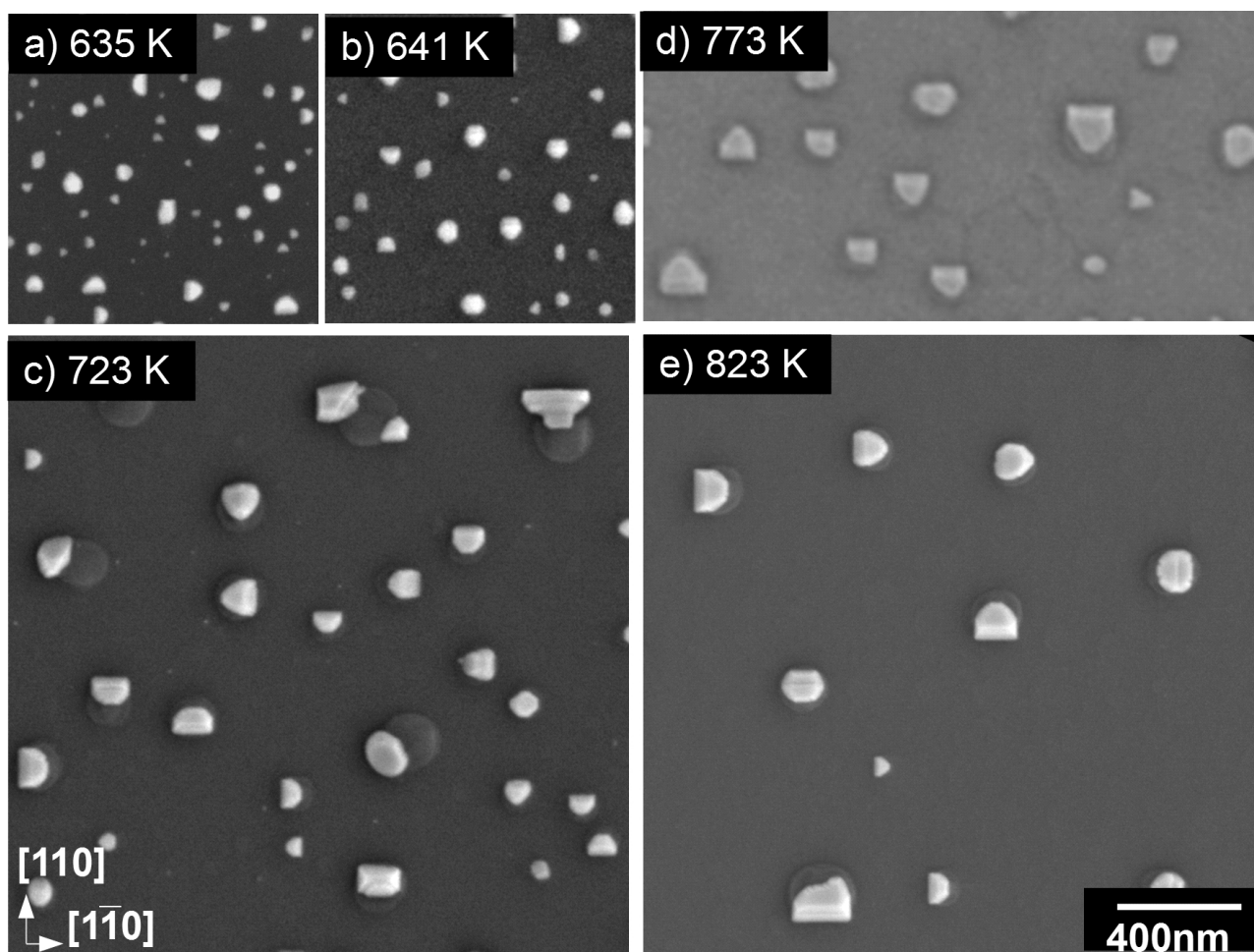
Powierzchnia próbki ma jednorodny kontrast w każdym obserwowanym powiększeniu. W prawym dolnym rogu zdjęcia znajduje się „zanieczyszczenie” na powierzchni, dzięki któremu można było zoptymalizować parametry obrazowania wiązką elektronową. Obserwacje te nie są zgodne z obrazami SEM przedstawionymi przez Rath i inni [91], którzy zaobserwowali mikrometrowej wielkości obszary o różnym kontraście po wzroście Au na Ge(001) w temperaturze pokojowej. Różnica ta może wynikać z przygotowania podkładu Ge(001). Rath i inni czyścili podłoża Ge tylko przez wygrzewanie w  $T=1073\text{K}$ , podczas gdy do badań zawartych w niniejszej rozprawie podłoże było czyszczone poprzez cykle bombardowania wiązką jonową naprzemiennie z wygrzewaniem.

Badanie zmian morfologii 6 ML Au/Ge(001) w zależności od temperatury wygrzewania prowadzono w zakresie temperatur 498-823 K. Na Rys. 5.1 b) przedstawiono obraz SE SEM powierzchni próbki po wygrzaniu 6 ML Au/Ge(001) w temperaturze 498 K. Na powierzchni pojawiają się jednorodnie rozmieszczone nanowypsy o jasnym kontraście zarówno w sygnale SE jak i BSE (nie pokazane tutaj). Jasny kontrast nanowypsu świadczy o ich budowie z materiału o wyższej średniej liczbie atomowej w porównaniu z podłożem, z czego wynika, że składają się one z Au. W przeważającej większości nanowypsy mają zaokrąglony kształt o średnicy około 17 nm i tylko nieliczne z nich są nieznacznie wydłużone wzdłuż kierunków  $\{110\}$  podłoża Ge(001). Zwiększenie temperatury wygrzewania do 523 K (Rys. 5.1 c) powoduje wyraźną zmianę morfologii powierzchni. Powstałe nanowypsy są znacznie większe, można wyróżnić nanowypsy wydłużone o średnim rozmiarze rzędu 35 nm oraz mniejsze, o średnicy około 15 nm.



Rys. 5.2: a) Obraz topografii AFM próbki 6 ML Au/Ge(001) wygrzanej w temperaturze 573 K wraz z b) profilem wysokości zabranym wzdłuż białej strzałki.

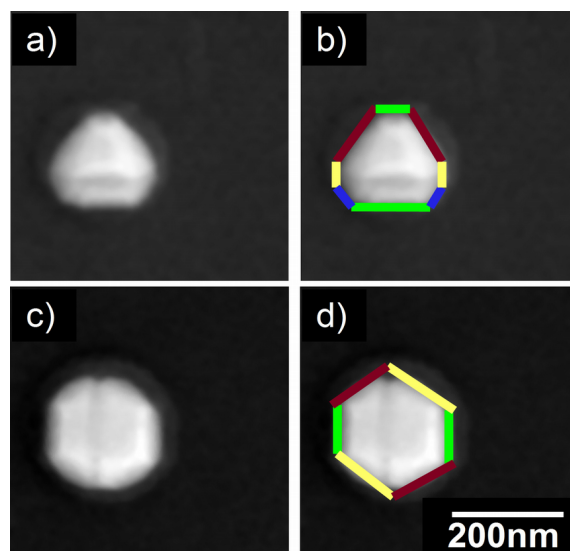
Po wygrzaniu 6 ML Au/Ge(001) w temperaturze 573 K na powierzchni próbki widoczne są nanowypsy o podstawie o kształcie prostokąta (Rys. 5.1 d). Dobrze wykształcone krawędzie nanowypsu biegną wzdłuż kierunków [110] i [1-10] podłoża Ge(001). Średni stosunek długości do szerokości nanowypsu o podstawie prostokąta wynosi  $1,8 \pm 0,1$ . Jednorodny kontrast na każdej z wysp świadczy o ich płaskich wierzchołkach, natomiast różnice kontrastu pomiędzy wyspami mogą świadczyć o różnicy wysokości poszczególnych wysp, lub różnicy w ich składzie chemicznym (co wymagałoby powstania faz Au-Ge). Obrazy topografii zmierzonej za pomocą AFM (Rys. 5.2 a)) potwierdzają hipotezę płaskich, równoległych do podłoża wierzchołków i różnic wysokości między poszczególnymi nanowypсами (Rys. 5.2 b)). Wysokość nanowypsu zawiera się w zakresie od 5 do 15 nm.



Rys. 5.3: Obrazy SE SEM próbek 6 ML Au/Ge(001) wygrzanej w a) 635 K, b) 641 K, c) 723 K, d) 773 K, e) 823 K. Skala i kierunki krystalograficzne są jednakowe dla wszystkich zdjęć.

Zasadnicza zmiana morfologii układu 6 ML Au/Ge(001) następuje po podgrzaniu próbek do temperatury 635 K. Jest to temperatura przewyższająca temperaturę eutektyczną makroskopowego układu Au-Ge. W tej temperaturze w badaniach techniką RHEED zaobserwowano zanik obrazu

dyfrakcyjnego charakterystycznego dla warstwy Au na Ge(001). Na Rys. 5.3 a) widać nanowyspy Au o całkowicie zmienionym kształcie, w porównaniu do nanowysp otrzymanych poprzez wygrzanie w niższych temperaturach. Nanowyspy mają kształt zbliżony do półkola, a ich najdłuższa krawędź ułożona jest wzdłuż kierunku [110] lub [1-10] podłoża Ge(001). Wyróżnić można większe nanowyspy, o rozmiarach rzędu 45 nm, oraz mniejsze, o około 10-15 nm średnicy. Wszystkie wyspy mają jednakowy, jasny kontrast, co może świadczyć o braku różnic w składzie chemicznym i grubości większej niż około 20 nm (maksymalna głębokość pochodzenia elektronów SE). Niewielki wzrost temperatury wygrzewania (o około 6 K, do  $T=641$  K - Rys. 5.3 b), skutkuje zanikiem populacji małych nanowysp i obserwowane są tylko te większe. Średni rozmiar nanowyspy wynosi około 47 nm. Wraz z dalszym wzrostem temperatury wygrzewania (Rys. 5.3 c-e) kształt nanowysp nie ulega zmianie. Można za to dostrzec niejednorodności kontrastu w ramach poszczególnych nanowysp, co może świadczyć o wielościennym kształcie tych struktur.

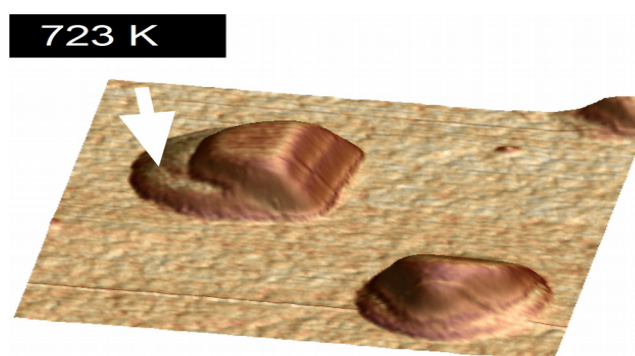


Rys. 5.4: Porównanie możliwych kształtów nanowysp Au na powierzchni Ge(001) na przykładzie próbki wygrzanej w 823 K – obrazy SEM a),c) wraz z narysowanymi kształtami b), d). a),b) Nanowyspa ośmiokątna, c),d) sześciokątna.

Najdłuższa krawędź nanostruktur leży wzdłuż kierunku [110] lub [1-10] podłoża Ge(001) (Rys. 5.3 a,b). Po przeciwnej stronie nanowyspy względem najdłuższej krawędzi można dostrzec półokrągłą otoczkę o kontraście bardzo zbliżonym do kontrastu podłoża germanowego. Sporadycznie (mniej niż 5% wszystkich nanowysp) kształt nanowysp przybiera bardziej symetryczną formę, o podstawie sześciokąta (Rys. 5.4 c,d). Tego rodzaju nanowyspy mają otoczkę, która otacza je ze wszystkich stron.

Niejednorodności kontrastu sygnału SEM widoczne na nanowyspach mogą wynikać z ich

trójwymiarowego kształtu, co pokazuje obrazowanie AFM (Rys. 5.5). Nanowyspy powstałe w procesie wygrzewania 6 ML Au/Ge(001) w temperaturach powyżej 635 K mają płaską ale nachyloną względem powierzchni podłoża płaszczyznę górną, odchyloną od poziomu o około  $7^\circ$ . Wysokość tych nanowysp w większości zawiera się w zakresie 15-25 nm ponad poziom otaczającego podłoża. Towarzysząca nanowyspom otoczka o kontraście SE zbliżonym do kontrastu podłoża jest dobrze widoczna w AFM, jej kształt nie posiada wyraźnie widocznych płaszczyzn, co może sugerować, że nie jest ona krystaliczna.

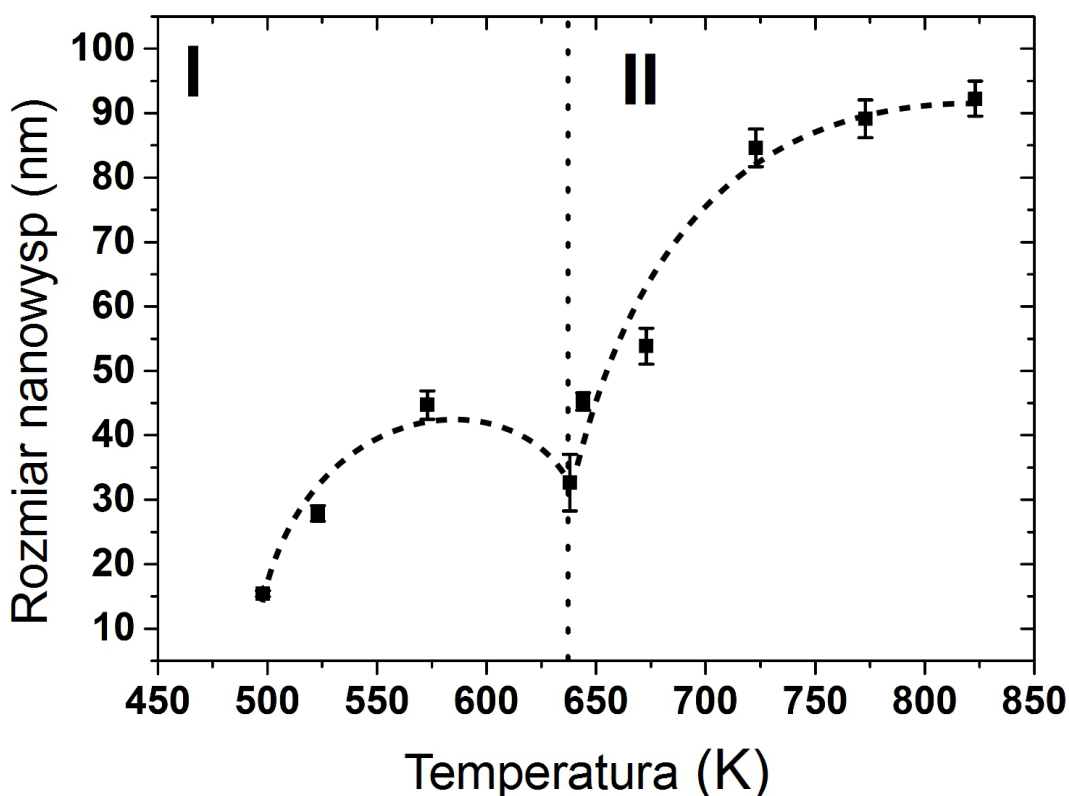


Rys. 5.5: Widok 3D na topografię nanowysp powstałych poprzez wygrzanie 6 ML Au/Ge w 723 K. Biała strzałka wskazuje na otoczkę germanową.

Podsumowując przedstawione wyniki można stwierdzić, że samoorganizacja warstwy 6 ML Au na Ge(001) podczas wygrzewania próbek w temperaturach poniżej 635 K początkowo prowadzi do tworzenia niedużych klastrów, które wraz ze wzrostem temperatury wygrzewania przybierają coraz bardziej prostokątny kształt, o głównych osiach zgodnych z głównymi kierunkami krystalograficznymi podłoża Ge(001). Podobny, prostokątny kształt nanowysp Au na Ge(001) był obserwowany przez Wanga i innych [40]. W swojej pracy badali oni techniką STM wzrost Au na Ge(001) w zależności od temperatury podłoża w szerokim zakresie pokrycia Au. Zaobserwowali powstanie krystalicznych nanowysp Au o podstawie prostokąta i górnej płaszczyźnie, zidentyfikowanej jako Au(011), równoległej do podłoża Ge, oraz nanowysp o podstawie ośmiokąta o górnej ścianie (110) pochylonej względem płaszczyzny Ge(001) o około  $7,5^\circ$ . Efekt ten wytłumaczyli występowaniem naprężeń wywołanych niedopasowaniem pomiędzy płaską powierzchnią podłoża Ge(001) oraz znajdującej się na niej nanowyspą Au. Ściany boczne nanowysp Au należą do rodzin  $\{010\}$  i  $\{111\}$  w przypadku nanowysp prostokątnych i dodatkowych z rodziny  $\{101\}$  dla nanowysp ośmiokątnych [40]. W obecnej pracy zostanie pokazane, że proponowany przez Wanga i innych model tworzenia się nanowysp jest błędny i przedyskutowany zostanie mechanizm tworzenia się krystalicznych nanowysp

o charakterystycznych ścianach bocznych.

Widoczne po wygrzaniu w  $T=498$  K (Rys. 5.1 b) klastry Au są najprawdopodobniej stadium pośrednim przy energii termicznej niewystarczającej do pełnego odsłonięcia warstwę zwilżającą Au/Ge(001) i wykształcenia się w pełni rozwiniętych kształtów krystalicznych nanowyp Au. Na przedstawionych na Rys. 5.1 i Rys. 5.3 morfologii wygrzanego układu 6 ML Au/Ge(001) widoczna jest znacząca zmiana kształtów, rozmiarów i gęstości powierzchniowej nanowyp. Zmiany te zostały w sposób systematyczny scharakteryzowane i przedstawione na Rys. 5.6, gdzie widoczna jest zależność średniej wielkości nanowyp od temperatury wygrzewania. Średni rozmiar został zdefiniowany jako bok kwadratu o powierzchni równej obserwowanej powierzchni nanowyspy Au.



Rys. 5.6: Zależność rozmiaru nanowyp Au od temperatury wygrzewania. Pionowa, przerywana linia oznacza w temperaturę 634 K. I – zakres temperatur występowania wysp prostokątnych, II – zakres występowania wysp ośmiokątnych. Narysowana linia ma służyć prowadzeniu oka.

Dla tej zależności można wyróżnić dwa zakresy temperaturowe z bardzo charakterystycznym zachowaniem badanego układu w temperaturze odpowiadającej temperaturze eutektycznej Au-Ge. Wraz ze wzrostem temperatury wygrzewania próbek rośnie średni rozmiar nanowyp Au z około 17 nm dla temperatury 498 K do maksimum około 45 nm przy temperaturze rzędu 573 K.

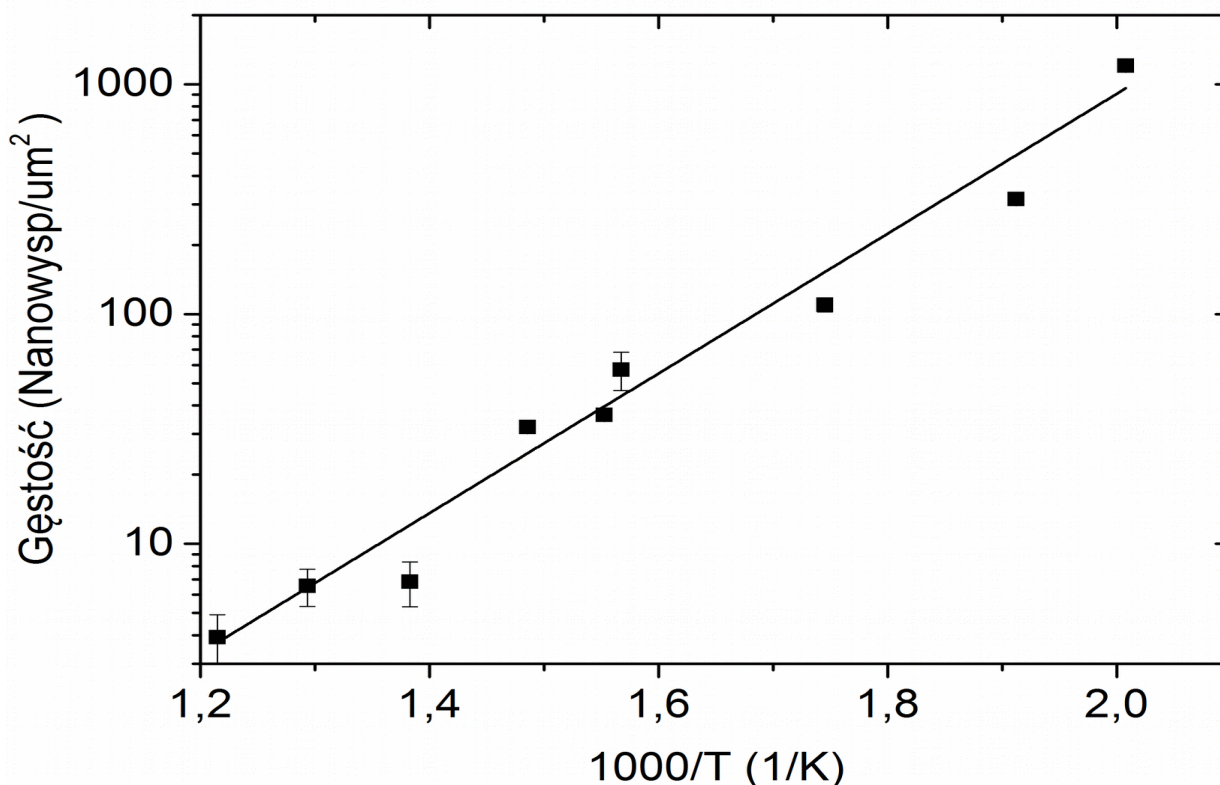
Następnie następuje załamanie tego trendu, wraz ze zmianą kształtu nanowyps z prostokątnego na ośmiokątny około temperatury 635 K, w której obserwowano zanik obrazu dyfrakcyjnego RHEED. W zakresie temperatur wygrzewania powyżej temperatury eutektycznej Au-Ge średni rozmiar wysp znów rośnie od około 40 nm w okolicy 640 K do około 85 nm w 723 K i dalej wolniej, do około 95 nm dla temperatury wygrzewania około 800 K.

Zbadano również zależność gęstości powierzchniowej powstających nanowyps w zależności od temperatury wygrzewania. Rys. 5.7 przedstawia na wykresie półlogarytmicznym zależność gęstości powierzchniowej nanowyps Au od odwrotności temperatury wygrzewania. Widoczna jest zależność eksponencjalna, stąd można wyznaczyć energię aktywacji dyfuzji atomów Au podczas wygrzewania Au/Ge(001), korzystając ze wzoru:

$$\rho = \rho_0 \exp \frac{2 E_a}{k_B T} , \quad (5.1),$$

gdzie:  $\rho$  - gęstość powierzchniowa nanowyps,  $\rho_0$  - czynnik przedeksponencjalny,  $E_a$  - energia aktywacji,  $k_B$  - stała Boltzmana,  $T$  - temperatura. Wyznaczona energia aktywacji wynosi  $E_a = 0,29 \pm 0,02$  eV. W tym miejscu trzeba zwrócić uwagę, na to że obserwowane zachowanie układu, tj. ciągłej warstwy Au, która w procesie wygrzewania ewoluuje do osobnych nanowyps, jest innym zachowaniem niż klasyczny proces wzrostu podczas nanoszenia materiału na podłoże utrzymywane w podwyższonej temperaturze. W tym drugim przypadku pojedyncze atomy po osadzeniu na podłożu dyfundują do momentu zakotwiczenia – dołączenia do istniejących krawędzi lub utworzenia stabilnego zarodka nowej wyspy. W opisywanym tutaj przypadku stanem początkowym jest już utworzona ciągła warstwa, która w procesie wygrzewania ulega „odwilżeniu”. Mamy do czynienia z dyfuzją atomów Au po warstwie Au, a następnie, po odsłonięciu powierzchni podłoża, z ewentualną dyfuzją atomów po powierzchni Au/Ge. Przedstawiona tutaj energia aktywacji otrzymana ze zmiany gęstości nanowyps Au na powierzchni Ge(001) jest zbliżona do energii aktywacji dyfuzji atomów Au po Au(001) obliczonej metodami dynamiki molekularnej (Molecular Dynamic) wynoszącej 0,25-0,28 eV [19,20]. Wynika z tego, że procesem wiodącym w tym przypadku jest dyfuzją atomów Au w ramach warstwy. Prowadzi to do powstania „zarodków” nanowyps, które agregują Au aż do momentu odsłonięcia podłoża germanowego, które powinno być pokryte, w zakresie temperatur 585-665 K, układem równoległe ułożonych nanodrutów Au/Ge(001). Interesujące jest, że w wyższych temperaturach niż 635 K utrzymany jest trend zmian gęstości powierzchniowej nanowyps, pomimo dużych zmian innych właściwości nanowyps.

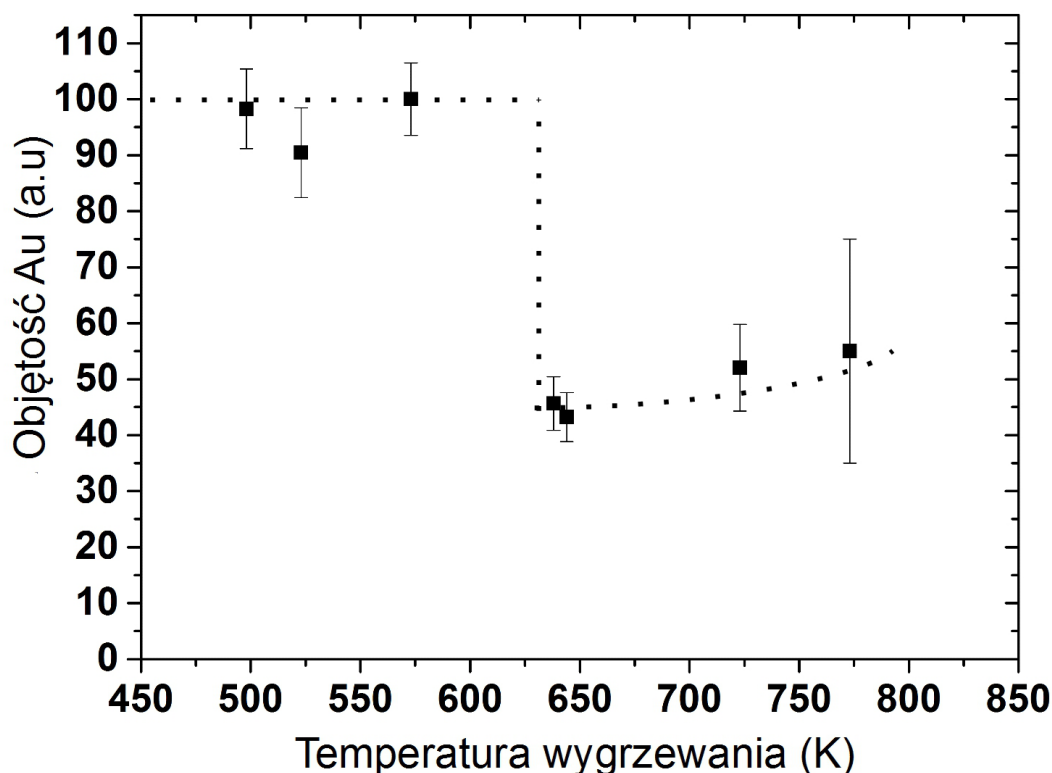




Rys. 5.7: Zależność ilości nanowypów na mikrometr kwadratowy od odwrotności temperatury wraz z dopasowaną zależnością daną wzorem (5.1).

Analiza wysokości nanowypów Au przeprowadzona techniką AFM wykazała, że nanowypy powstałe w wyniku wygrzewania w temperaturze 723 K są wyższe (15-25 nm) w porównaniu do nanowypów powstałych po wygrzaniu w temperaturze 573 K, jednak całkowita objętość Au widoczna nad powierzchnią Ge(001) jest znacząco mniejsza. Temperaturową zależność objętości Au widocznego ponad powierzchnią Ge przedstawia Rys. 5.8. Objętość Au znajdującego się nad powierzchnią Ge została obliczona poprzez przemnożenie średniej wysokości nanostruktur Au (z pominięciem otoczek, gdyż składają się one z Ge, co będzie pokazane w kolejnym rozdziale) wyznaczonej z pomiarów AFM przez powierzchnię zajmowaną przez nanostruktury, wyznaczoną ze zdjęć HR-SEM. Taka procedura pozwoliła na zminimalizowanie błędu systematycznego wyznaczenia objętości nanostruktur z AFM wynikającego z konwolucji z obrazującym ostrzem. Na wykresie objętość Au jest wyrażona w odpowiedniku ciągłej warstwy 6 ML Au, przy założeniu jako wartości referencyjnej objętości po wygrzaniu w 573 K. Objętość nanostruktur Au na powierzchni Ge(001) jest stała dla próbek wygrzewanych w temperaturach mniejszych niż 635 K. Gdy temperatura wygrzewania przekracza 635 K widoczna objętość Au spada o około 50% i utrzymuje się na prawie stałym poziomie dla próbek wygrzewanych w wyższych temperaturach.

Kwestią zasadniczą dotyczącą brakującej objętości Au jest stwierdzenie czy pozostała ona usunięta z próbki (przez odparowanie), czy nastąpił transport w głąb (rozpuszczenie Au w kryształach Ge lub obecność krystalitów Au pod powierzchnią Ge).

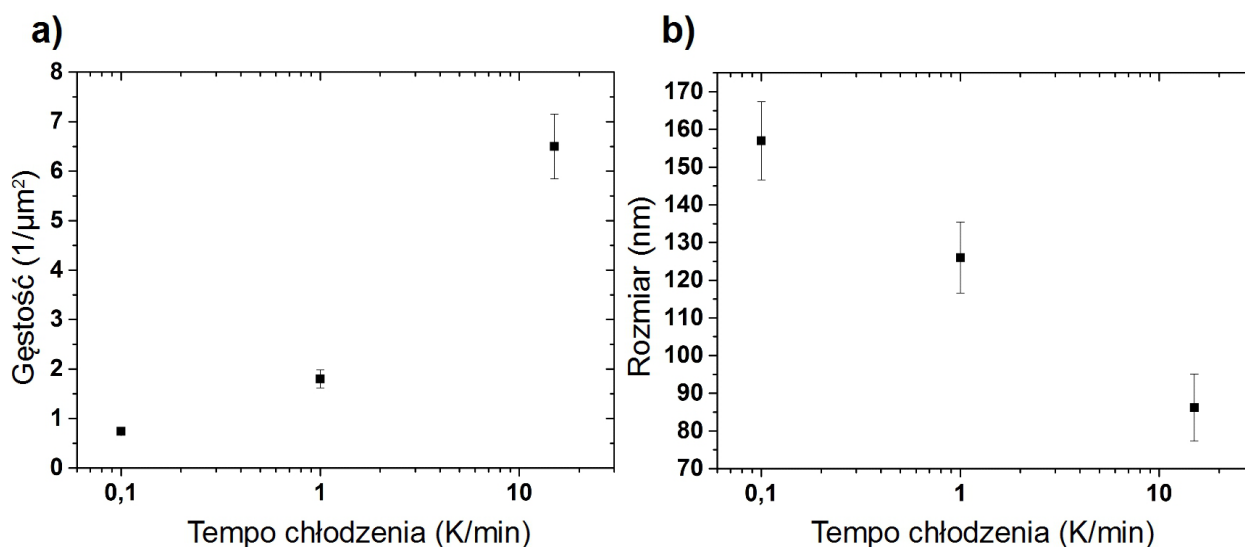


Rys. 5.8: Objętość widocznego Au na powierzchni Ge(001) w zależności od temperatury wygrzewania. Kropkowana linia została zaznaczona dla ułatwienia śledzenia trendu.

Temperatura, w której następuje zmiana kształtu jest skorelowana z temperaturą zaniku obrazu dyfrakcji RHEED od warstwy Au a zarazem jest temperaturą, w której ponad 50% objętości Au przestaje być obserwowalne na powierzchni próbki. Temperatura ta jest, w granicach dokładności pomiaru temperatury w eksperymencie, równa temperaturze eutektycznej układu Au-Ge wynoszącej 634 K. Zanik obrazu RHEED jest więc skutkiem przetopienia Au z ilością Ge potrzebną do uzyskania składu eutektycznego spodziewanego wg. diagramu fazowego (28% Ge dla układu makroskopowego). Przy przetapianiu, istniejące nanowyspy topią się wraz z Ge z podłoża, tworząc krople płynnego Au-Ge. Rozmiar nanowysp powstałych w wyniku wygrzewania w temperaturze około 635 K jest rzędu 50 nm, więc temperatura eutektyczna układu nie powinna odbiegać od temperatury eutektycznej układu makroskopowego [10,28]. Wraz ze wzrostem temperatury zawartość Ge w kropli rośnie zgodnie z linią liquidus Au-Ge. Podczas rekrystalizacji

przy ochładzaniu próbki następuje separacja faz – Au tworzy nanowyspę o ośmiokątnym kształcie, a nadmiar Ge segreguje poza kryształit Au, tworząc otoczkę dookoła wyspy.

Dotychczas przedstawione badania dotyczyły zmian morfologii struktur powierzchniowych Au powstających w procesie wygrzewania dla przypadku, gdy po wygrzewaniu w danej temperaturze przez ok 0,5 h, próbki były schładzane do temperatury pokojowej w tempie 15 K/min. Zbadano również, w jaki sposób tempo chłodzenia wpływa na morfologię 6 ML Au/Ge(001) wygrzewanej do temperatury 773 K. Na Rys. 5.9 przedstawione są zależności gęstości powierzchniowej struktur Au powstałych po wygrzewaniu 6 ML Au/Ge(001) do temperatury 773 K a następnie schładzaniu z tempem 1/10, 1 lub 15 K/min. Widoczna jest silna zależność gęstości powierzchniowej nanowysp Au od tempa schładzania próbki. Dla tempa 15 K/min gęstość wyniosła  $6,5 \pm 0,7$  nanowysp/ $\mu\text{m}^2$  a dla powolnego schładzania, w tempie 0,1 K/min, jedynie  $0,7 \pm 0,1$  nanowysp/ $\mu\text{m}^2$ . W ślad za tym obserwowane rozmiary nanowysp Au zmieniają się odpowiednio z  $86,2 \pm 8,9$  nm dla 15 K/min do  $157 \pm 10$  dla 0,1 K/min. Sugeruje to istnienie mechanizmu wzrostu większych nanowysp kosztem mniejszych. Najbardziej prawdopodobnym mechanizmem jest „dojrzewanie Ostwalda” (ang. Ostwald Ripening).



Rys. 5.9: Wykres gęstości (a) i rozmiaru (b) nanowysp Au na powierzchni Ge(001) w zależności od tempa chłodzenia próbki z temperatury 773 K do 300 K.

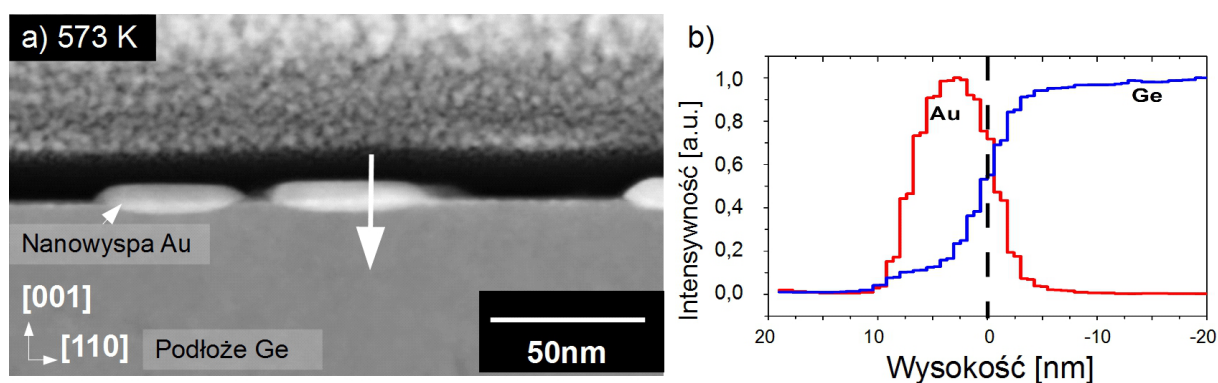
Zmniejszenie szybkości chłodzenia próbek może mieć dwojaki wpływ na powstające nanowyspy. Możliwe jest powstawanie innych faz krystalograficznych, co mogło by mieć wpływ na kształt nanowysp. Z drugiej strony może też wpływać na wielkość i gęstość nanowysp, głównie ze względu na wydłużenie czasu utrzymywania próbki w wysokiej temperaturze. Kształty nanowysp otrzymanych przy powolnym chłodzeniu nie różnią się od kształtów powstałych przy chłodzeniu

z tempem 15 K/min, nie ma więc powodu przypuszczać występowania różnic w krystalografii nanowysp.

## 6. Badania układu 6 ML Au/Ge(001) metodami TEM

Badania morfologii układu 6 ML Au/Ge(001) wygrzewanego do wysokich temperatur, przedstawione w poprzednich rozdziałach wskazują, że istotne znaczenie dla zrozumienia obserwowanych zmian kształtów wysp Au mają właściwości interfejsu nanowyspa Au – podłoże Ge. Również zagadnienie objętości Au brakującej na powierzchni próbki wymaga zastosowania technik pozwalających na badania obszaru pod powierzchnią próbki. W tym celu przeprowadzone zostały badania przekroju nanowysp Au na Ge(001) technikami TEM. Opis procedury wykonania lamelki jest przedstawiony w rozdziale 3.

Rys. 6.1 a) przedstawia zdjęcie HAADF STEM przekroju próbki 6 ML Au/Ge(001) wygrzanej w temperaturze 573 K. Szary obszar w dolnej części zdjęcia jest to podkład Ge. Nanowyspy Au, charakteryzujące się jasnym kontrastem, widoczne są jako wydłużone, poziome struktury widoczne w środkowej części zdjęcia. Ciemny kontrast otaczający górną część nanowysp pochodzi od buforowej warstwy węgla, oddzielającej powierzchnię Ge i nanowyspy Au od ochronnej warstwy Pt widocznej w górnej części zdjęcia. Ze względu na niewielką różnicę masy i liczby atomowej Au i Pt obszary, w których występują te pierwiastki, charakteryzują się praktycznie takim samym kontrastem, a co gorsze, charakterystyczne linie promieniowania X od obu pierwiastków częściowo się przekrywają. Obecność warstwy węgla oddzielającej przestrzennie nanowyspy Au od ochronnej warstwy Pt jest więc niezbędna do precyzyjnej analizy próbek.



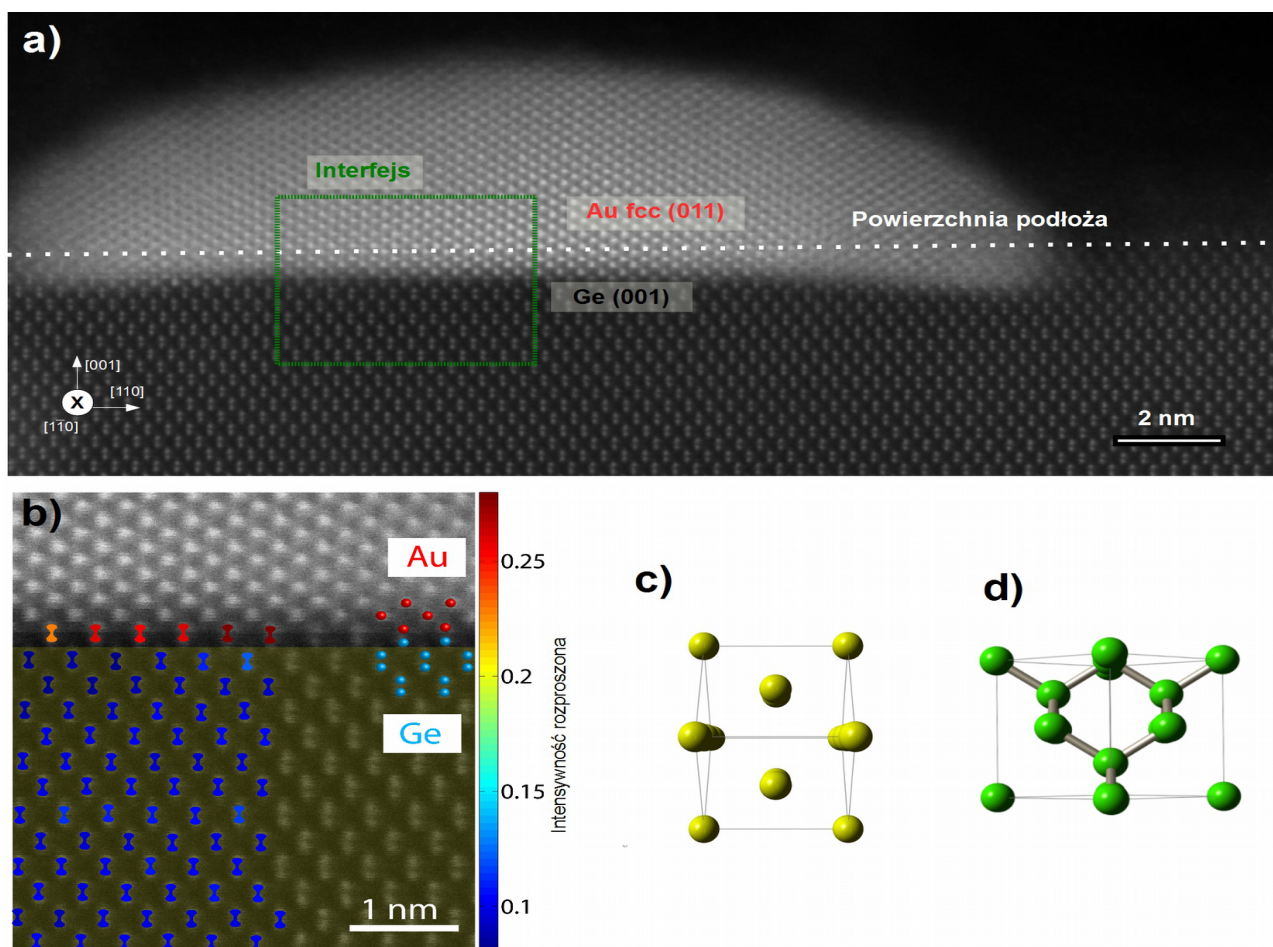
Rys. 6.1: Obrazy STEM przekroju nanowysp Au na Ge(001) powstałych poprzez wygrzanie 6 ML Au/Ge(001) w temperaturze 573 K. a) Obraz STEM, b) skan składu chemicznego EDX. Pozycja 0 na wykresie składu chemicznego odpowiada poziomowi powierzchni podłoża Ge.

Nanowyspy utworzone poprzez wygrzanie próbek 6 ML Au/Ge(001) w temperaturze 573 K, widoczne jako jasne obiekty w środkowej części zdjęcia Rys. 6.1 a), znajdują się prawie całkowicie na powierzchni Ge. Niewielka część jasnego kontrastu znajduje się poniżej średniego poziomu powierzchni Ge. Jest to rzeczywista obecność Au pod powierzchnią Ge (co sugerowałoby transport

Ge z miejsca tworzenia nanowyspy), choć takie zachowanie mogłoby być artefaktem powstałym przez obrazowanie próbki wiązką nierównoległą do powierzchni Ge(001). Przed prowadzeniem obrazowania TEM próbki są orientowane w mikroskopie tak, by wiązka padała wzdłuż osi wysokiej symetrii obrazowanych obiektów (w naszym przypadku – wzdłuż osi [1-10] Ge). Ponieważ powierzchnia Ge(001) jest równoległa do osi [1-10], a zarazem powierzchnia kryształów Ge nie wykazała w badaniach EBSD znaczącego odchylenia od nominalnej terminacji (001), jednoznacznie potwierdza to zagłębienie nanowyspy Au 1 nm w podłoże Ge. Stąd można stwierdzić, że nanowyspy Au powstałe w wyniku wygrzania ciągłej warstwy 6 ML Au/Ge(001) są zanurzone około 1 nm w powierzchnię Ge. Górna krawędź tych nanowysp jest równoległa do powierzchni Ge, co pokazały również pomiary AFM. Profil intensywności fluorescencji rentgenowskiej Au ( $E=2,120\text{eV}$ ) i Ge ( $E=1,118\text{keV}$ ), zmierzonej za pomocą EDX, poprowadzony wzdłuż widocznej na Rys. 6.1 a) białej strzałki, przez nanowyspę został przedstawiony na Rys. 6.1 b). Położenie X przeskalowano tak, aby wartość  $X=0$  odpowiadała średniemu poziomowi powierzchni podłoża Ge. Intensywności linii charakterystycznych dla Au i Ge wewnątrz warstwy węgla powyżej nanowyspy jest zerowa. Na obszarze nanowyspy widoczny jest wzrost intensywności linii Au na dystansie około 5 nm, następnie następuje jej spadek do zera na odległości około 7 nm. Połowa intensywności maksimum sygnału EDX dla Ge jest przesunięte poniżej poziomu powierzchni Ge (zaznaczonej na wykresie przerywaną linią). Dystans 5 nm na którym sygnał narasta/maleje, jest powiązany z profilem intensywności padającej wiązki i określa rozdzielczość przestrzenną analizy składu chemicznego EDX. Intensywność linii Ge zaczyna narastać wraz z sygnałem od Au w obszarze wyspy, osiągając połowę maksymalnej intensywności przy przejściu wiązki przez średni poziom podłoża Ge. Dodatkowe wzbudzenia Ge w EDX są skutkiem wtórnej fluorescencji wywołanej przez wysokoenergetyczną linię promieniowania Au ( $E=68,8\text{ keV}$ ). Jest to sprzeczne ze standardowym podejściem do techniki EDX w TEM, gdzie zakłada się brak fluorescencji wtórnej ze względu na niewielką grubość próbki. W tym przypadku nie jest to wystarczające przybliżenie. Widoczne nachodzenie na siebie profili EDX od Au i Ge mogłyby świadczyć o istnieniu mieszania Au-Ge na interfejsie nanowyspa-podłoże. Aby potwierdzić lub wykluczyć powstanie dodatkowych faz na interfejsie potrzebne jest wykonanie pomiarów TEM z rozdzielczością atomową.

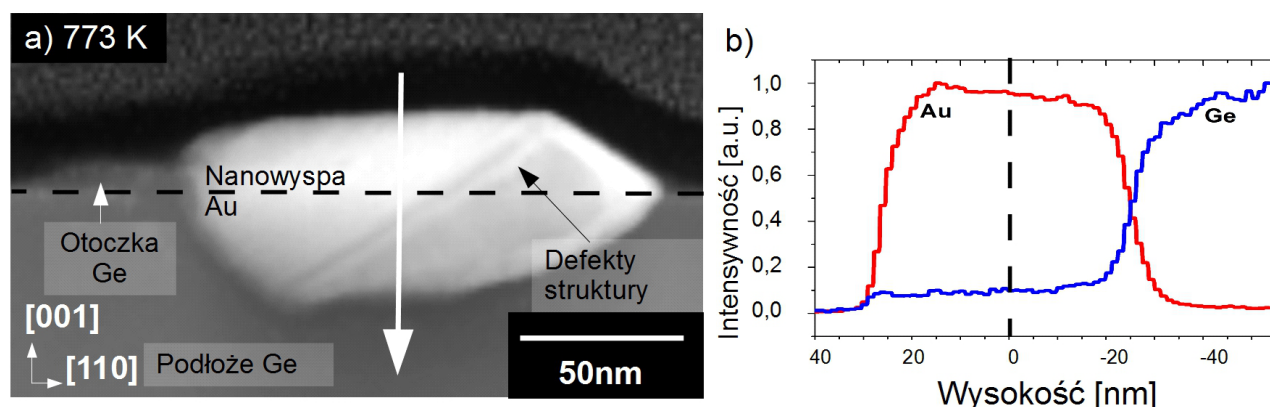
W celu wyjaśnienia struktury nanowysp Au oraz interfejsu Au-Ge przeprowadzone zostały wysokorozdzielcze badania STEM próbek. Rys. 6.2 a) przedstawia zdjęcie STEM o rozdzielczości atomowej nanowyspy na podłożu Ge powstałej poprzez wygrzanie 6 ML Au/Ge(001)

w temperaturze 498 K. Wewnątrz obszaru wyspy widoczne są jasne plamki – jest to obraz prostopadłych do powierzchni zdjęcia kolumn Au. Na Rys. 6.2 c) przedstawiona jest komórka elementarna Au fcc zorientowana kierunkiem [011] do góry celem pokazania struktury wyspy. Podkład Ge o terminacji (001) widziany wzdłuż osi pasa [1-10] posiada widoczne podwójne pozycje atomów Ge, których ułożenie przedstawia komórka elementarna Ge zorientowana (001) ku górze na Rys. 6.2 d).



Rys. 6.2: a) Wysokorozdzielczy STEM próbki wygrzanej w 498 K, b) powiększenie obszaru interfejsu Au-Ge, c), d) struktury odpowiednio Au i Ge w zorientowane jak na zdjęciach STEM

Widoczna na Rys. 6.2 a) nanowyspa Au nie ma górnej powierzchni równoległej do Ge(001), jest ona zaokrąglona. Dopiero wraz z wyższą temperaturą wygrzewania samoorganizują się w prostokątne nanowyspy o płaskich wierzchołkach. Powiększony fragment interfejsu Au-Ge na Rys. 6.2 b) został przeanalizowany pod względem kontrastu sygnału celem wyznaczenia zawartości Au w kolumnach atomowych. Zaznaczone na niebiesko kolumny atomowe składają się jedynie z atomów Ge, podczas gdy czerwone mają domieszkę Au. Interfejs Au-Ge jest atomowo płaski i mieszanie zachodzi tylko w najwyższej warstwie Ge.



Rys. 6.3: Obrazy STEM przekroju nanowysp Au na Ge(001) powstałych poprzez wygrzanie 6 ML Au/Ge(001) w temperaturze 773 K. a) Obraz STEM, b) skan składu chemicznego EDX. Pozycja 0 na wykresie składu chemicznego odpowiada poziomowi powierzchni podłoża Ge.

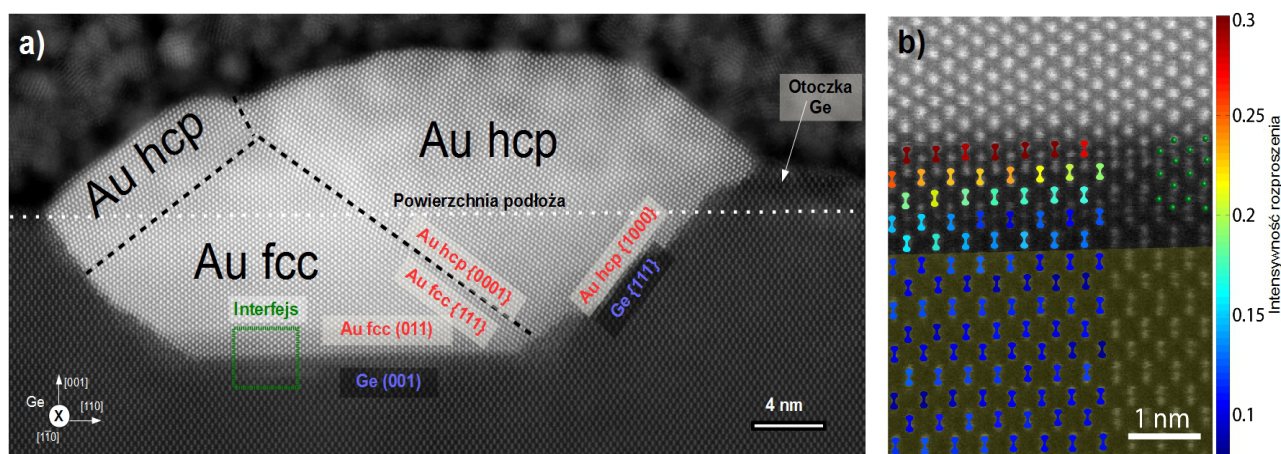
Analogiczne badania przeprowadzone zostały dla nanowysp powstałych poprzez wygrzanie w temperaturach powyżej temperatury eutektycznej Au-Ge. Rys. 6.3 a) przedstawia obraz HAADF STEM przekroju nanowyspy powstałej poprzez wygrzanie próbki 6 ML Au/Ge(001) w temperaturze 773 K. Nanowyspa jest znacznie większa, jej całkowita grubość przekracza 50 nm, podczas gdy wysokości nanowysp zmierzone przy użyciu AFM wahały się między 15 a 25 nm nad poziom podłoża Ge. Prawie 50% wysokości nanowyspy znajduje się pod powierzchnią podłoża Ge (zaznaczone przerywaną linią na Rys. 6.3 a). Krawędzie nanowyspy są proste, kąt pomiędzy płaszczyzną wierzchołkową nanowyspy a ścianą boczną wynosi  $144,2 \pm 1,6^\circ$ , co jest w granicach niepewności pomiarowej równe kątowi pomiędzy ścianami [110] i [111] sieci kubicznej prostej ( $144,7^\circ$ ). Wskazuje to na strukturę krystaliczną nanowyspy Au. Kontrast sygnału STEM-HAADF wewnątrz nanowyspy nie jest jednorodny, widoczny jest ciemniejszy obszar w prawej, dolnej części nanowyspy. Badania TEM w trybie ciemnego pola wskazują na istnienie dwóch orientacji krystalograficznych wewnątrz tej nanowyspy. Fakt naprzemiennego ich ułożenia sugeruje, że są to zbliżniaczenia – defekt struktury krystalograficznej polegający na występowaniu obok siebie różnych orientacji krystalograficznych o wspólnej płaszczyźnie (płaszczyzna graniczna należy do obu struktur).

Na Rys. 6.3 a) widać również, że po lewej stronie nanowyspy Au znajduje się niewielki fragment (wskazany strzałką) o kontraście jednakowym z kontrastem podłoża Ge, jednak wystającym ponad jego powierzchnię. Tego typu struktury widziane były na zdjęciach SEM i AFM (Rys. 5.3, 5.4, 5.5) jako towarzyszące nanowyspom Au otoczki. Ze względu na kontrast w HAADF STEM, który jest jednakowy dla otoczki i podłoża Ge, można wnioskować, że otoczka jest zbudowana z Ge.

Profil, wyznaczonego metodą EDX składu chemicznego, przez nanowyspę został



przeprowadzony wzdłuż białej strzałki zaznaczonej na Rys. 6.3 a) i został przedstawiony na Rys. 6.3 b). Profil bardzo przypomina ten dla nanowypow powstałych w wyniku wygrzewania poniżej temperatury eutektycznej Au-Ge. Również tutaj, podobnie jak dla nanowypow powstałej przy wygrzaniu w temperaturze 498 K, widoczna jest niezerowa intensywność promieniowania charakterystycznego Ge wewnątrz obszaru nanowypow zbudowanej z Au, z tych samych przyczyn. Nie jest widoczna różnica w składzie chemicznym między jaśniejszym a ciemniejszym obszarem nanowypow, co sugeruje, że jest on wynikiem różnicy w orientacji krystalograficznej.



Rys. 6.4: a) Wysokorozdzielcze zdjęcie STEM próbki 6 ML Au/Ge(001) wygrzanych w 673 K oraz powiększony fragment interfejsu Au-Ge b) z zaznaczeniem pozycji atomowych i ich intensywności. Niebieskie punkty to atomy Ge, czerwone Au, pośrednie oznaczają mieszanie w danej kolumnie atomów.

W przypadku nanowypow powstałych w wyniku wygrzewania 6 ML Au/Ge(001) do temperatury powyżej 635 K (tutaj 673 K) atomowo rozdzielczy obraz STEM (Rys. 6.4 a) ujawnia istnienie dwóch faz krystalograficznych wewnątrz nanowypow, mianowicie faz fcc i hcp.

Faza fcc jest równowagową strukturą Au. Struktura hcp Au natomiast obserwowana była jedynie w dość specyficznych warunkach: cienkie arkusze Au hcp na grafenie [92], makroskopowa próbka przy ciśnieniu ponad 240 GPa [93] oraz nanokrystalicy Au na nanokolumnach Ge [31,33]. Dlatego też zaobserwowane dla 6 ML Au/Ge(001) istnienie części nanowypow Au w strukturze hcp, które są stabilne podczas obrazowania wiązką elektronową (w przeciwieństwie do arkuszy Au w fazie hcp na grafenie), stabilne w próżni i ciśnieniu normalnym oraz powtarzalne we wszystkich zobrazowanych nanowypowach na próbce wygrzanej w 673 K są całkowicie nowym sposobem otrzymywania tej słabo poznanej fazy Au.

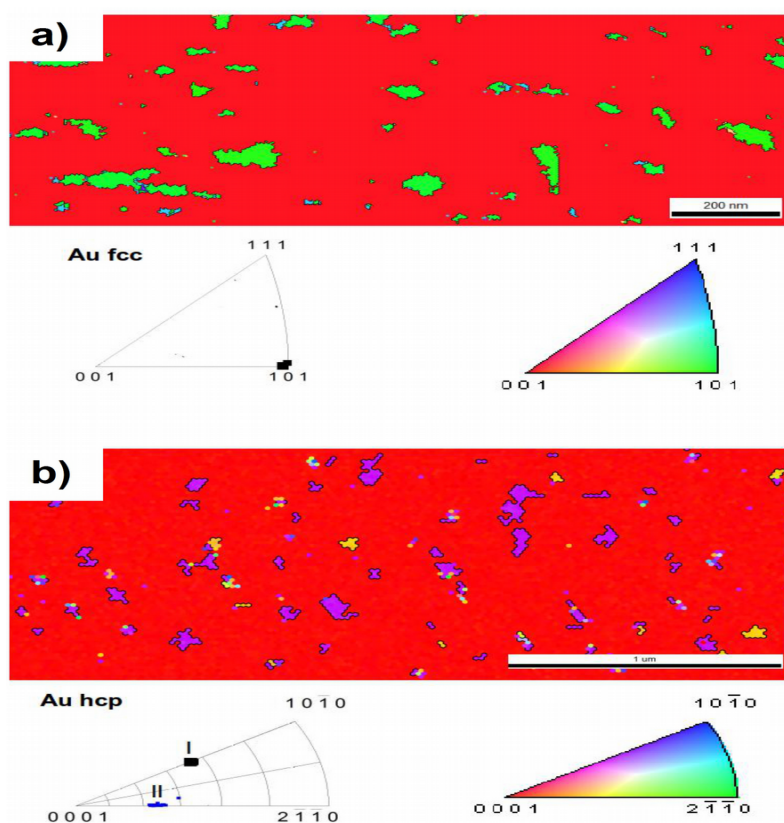
Faza Au fcc znajduje się najgłębiej, przy interfejsie z Ge(001). Orientacja fazy fcc jest taka sama jak dla nanowypow powstałych przy wygrzewaniu próbek do temperatur poniżej temperatury eutektycznej układu Au-Ge. Faza heksagonalna powstaje po bokach i na górze wysp, tak że Au

hcp{0001} // Au fcc {111} oraz interfejs Ge-Au hcp powstaje głównie pomiędzy płaszczyznami Ge(111) oraz Au hcp (0001). Interfejs Au fcc-Ge widoczny na Rys. 6.4 b) nie jest tak ostry jak w przypadku 6.2 b), jednak na obszarze o mieszanym składzie chemicznym można zobaczyć nakładanie się obu struktur, co sugeruje nie mieszanie, a występowanie odrębnych struktur Au i Ge na grubości próbki (interfejs nie jest prostopadły do płaszczyzny zdjęcia). Dobrze widoczna na Rys. 6.4. a) germanowa otoczka przy wyspie Au jest krystaliczna i całkowicie zgodnie z krystalografią podłoża Ge.

Zaobserwowane współistnienie fazy heksagonalnej i kubicznej Au w nanowyspach powstałych poprzez wygrzanie warstwy Au na Ge(001) w temperaturach powyżej temperatury eutektycznej może zostać wytłumaczone z pomocą diagramu powstawania i stabilności faz metastabilnych. Dla składu chemicznego zbliżonego do składu eutektycznego (a więc osiągniętego przez lokalne otoczenie Au) możliwe jest uzyskanie współistnienia faz metastabilnych  $\gamma$  i  $\beta$ , współistnienie fazy Au z  $\gamma$  oraz fazy Ge z  $\beta$  lub  $\gamma$ , w zależności od dokładnego składu oraz szybkości schładzania. Ponieważ faza  $\beta$  ma strukturę heksagonalną i może następować łatwa dyfuzja Ge z i do niej [21,33], jej powstanie w czasie ochładzania może być fazą pośrednią do uzyskania fazy hcp Au. Wstępne wyniki badań próbek chłodzonych wolniej sugerują, że jest w nich mniejsza frakcja fazy Au hpc, którego nie powinno być wcale dla nieskończonego wolnego chłodzenia, gdy powinny występować jedynie fazy równowagowe.

Technika EBSD, pozwoliła na zbadanie orientacji krystalograficznych nanowysp Au powstałych w różnych temperaturach wygrzewania. Rys. 6.5 a) przedstawia mapę orientacji krystalograficznych nanowysp Au na Ge(001) powstałych poprzez wygrzanie próbki w temperaturze 573 K. Wszystkie nanowyspy mają strukturę fcc i mają jednakową orientację krystalograficzną Au(101). Dla analogicznej mapy dla próbki wygrzanej w temperaturze 673 K nanowyspy Au mają strukturę hcp przy dwóch widocznych orientacjach (13 0 -13 17) (odpowiadające orientacji (10-11) pochylonej o  $8^\circ$  w stronę (0001)) oraz (4 -2 -2 9) (które odpowiada orientacji (0001) pochylonej o  $30^\circ$ ). Dla tej próbki w pomiarach EBSD nie jest obserwowalna faza fcc Au. Wynika to z ograniczonej głębokości (około 10 nm), z której może następować dyfrakcja elektronów, podczas gdy faza fcc znajduje się w nanowyspach poniżej fazy hcp. Jednocześnie trzeba zwrócić uwagę na fakt, że nanowyspy o orientacji (10-11) nie są obserwowane w TEM, choć na mapie orientacji z EBSD jest to dominująca orientacja. Jest to spowodowane zorientowaniem (10-11) większych nanowysp, które są dobrze widoczne w EBSD, natomiast większa ilość nanowysp ma orientację (0001), przez co ich obecność jest bardziej

prawdopodobna na lamelkach TEM. Jednocześnie ich rozmiary mogą być za małe do poprawnego rozpoznania fazy przy mieszaniu się sygnałów z małej nanowyspy i podłoża w EBSD.

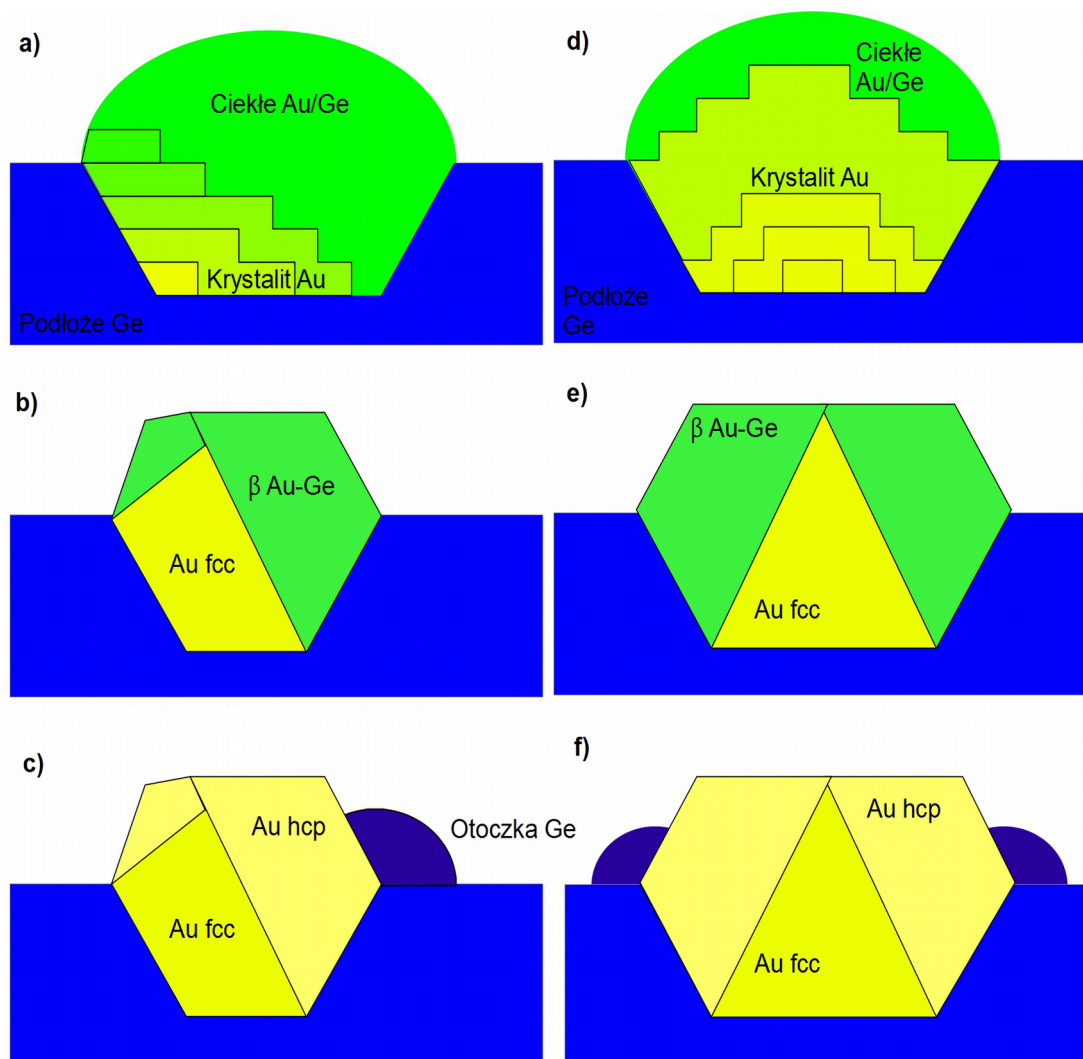


Rys. 6.5: Mapy uzyskane za pomocą techniki EBSD orientacji krystalograficznych nanowysp powstałych poprzez wygrzanie warstwy Au 6 ML Au na Ge(001) w temperaturze a) 573 K i b) 673 K.

Otrzymane wyniki TEM i EBSD pozwalają na zaproponowanie modelu samoorganizacji 6 ML Au/Ge(001) w zależności od temperatury wygrzewania. Au naniesione w temperaturze pokojowej tworzy ciągłą, szorstką warstwę, której atomy podczas wygrzewania dyfundują po powierzchni tworząc wyspy na Ge(001). Zobrazowane niewielkie zagrzebanie (poniżej 2 nm) wysp w podłożu może świadczyć o przeorganizowaniu powierzchni dookoła wysp podczas tworzenia nanodrutów Au/Ge. Wyraźny i bardzo dobrze zlokalizowany interfejs Au-Ge świadczy o braku mieszania czy powstawania faz metastabilnych w niskich temperaturach. Au organizuje się w relacji epitaksjalnej z podłożem Ge(001), tak że Au (110) jest równoległe do Ge(001), co minimalizuje niedopasowanie ich sieci krystalicznych. W przypadku próbek wygrzewanych w temperaturach powyżej temperatury eutektycznej nanowyspy mają inną orientację krystalograficzną. Potwierdzone zostało nachylenie wierzchniej ściany wyspy od pionu o około  $8^\circ$ , obrazowane w pracach Wanga i innych [40]. Jednak ich wytłumaczenie tego faktu naprężeniami w wyspie znajdującej się na

powierzchni (001) Ge nie brało pod uwagę faktu, że wyspa w znacznej części znajduje się pod powierzchnią Ge. Potwierdzone przez obrazy TEM częściowe zagrzebanie nanowysp wygrzanych w temperaturach powyżej temperatury eutektycznej [86,91,94] potwierdza hipotezę przetapiania eutektycznego Au z Ge, a przy chłodzeniu rekrytalizację z separacją faz. Prosty model przedstawiający powstawanie otoczki z Ge po jednej stronie wysp ośmiokątnych i dookoła wysp sześciokątnych podczas krystalizacji nanowyspy z kropli Au-Ge przedstawia Rys. 6.6. W temperaturze eutektycznej następuje przetopienie nanowysp z taką ilością Ge z obszaru pod nanowyspą aby osiągnąć skład eutektyczny. Powstałe w ten sposób wypełnione ciekłym Au-Ge zagłębienie w podłożu Ge, powinno mieć podobny kształt jak opisane w rozdziale 7 wgłębienia w powierzchni Ge wywołane chemicznym trawieniem wspomaganym metalem. Podczas ochładzania próbki rozpoczyna się krystalizacja Au w najgłębszej części kropli Au-Ge. Kształt nanowyspy jest wyznaczany przez miejsce początku krystalizacji, preferowany początek na styku ścian (111) i (001) Ge prowadzi do powstania wysp ośmiokątnych z asymetryczną otoczką (Rys. 6.6 a), podczas gdy krystalizacja wysp sześciokątnych rozpoczyna się od samej płaszczyzny (001) Ge (Rys. 6.6 d). Wraz z postępem krystalizacji Au wewnątrz kropli nadmiar Ge jest dobudowywany do ścianek wgłębienia. Gdy jednak stężenie Ge w pozostałej kropli wzrośnie wystarczająco, kropla krystalizuje, tworząc nową fazę  $\beta$  Au-Ge. Podczas ochładzania następuje segregacja Ge z fazy  $\beta$  Au-Ge tworząc otoczkę przy wyspie Au (Rys. 6.6 c,f), podczas gdy Au z fazy  $\beta$  Au-Ge tworzy krystalit Au w strukturze hcp. Ze względu na asymetrię krzepnięcia Au w przypadku wysp ośmiokątnych, strona wyspy, która krystalizowała jako pierwsza, nie posiada otoczki Ge.

W modelu, w którym powyżej temperatury eutektycznej na powierzchni znajdują się w połowie zagłębione w Ge krople Au-Ge, rozmiar nanowysp nie powinien zależeć od czasu wygrzewania. Jednakże jeżeli istnieje wydajna dyfuzja atomów Au i Ge po powierzchni, możliwy jest mechanizm wzrostu dużych kropli Au-Ge kosztem mniejszych poprzez tzw. dojrzewanie Ostwalda (Ostwald ripening). Polega on na wzroście większych obiektów kosztem mniejszych ze względu na mniejszą energię swobodną ich powierzchni. Jednocześnie na powierzchni próbek wygrzanych do wysokich temperatur nie ma wgłębień będących pozostałościami po zmniejszających się kroplach Au-Ge, co świadczy o transporcie dużych ilości Ge wypełniających powstałe w ten sposób kraterki, krystalizując w nich zgodnie z krystalografią podłoża.



Rys. 6.6: Model krzepnięcia kropeł Au-Ge w nanowyspę Au i otoczkę Ge dla wysp ośmiokątnych (a-c) i sześciokątnych (d-f). a,d) Początek krystalizacji Au, kolejne warstwy ukazują przyrost materiału we wgłębieniu w podłożu Ge b,e) pośredni etap wzrostu nanowyspy – utworzenie się krystalitu Au fcc oraz fazy  $\beta$  Au-Ge c,f) Stan końcowy po segregacji nadmiaru Ge w postaci otoczki i utworzeniu krystalitów Au fcc i hcp

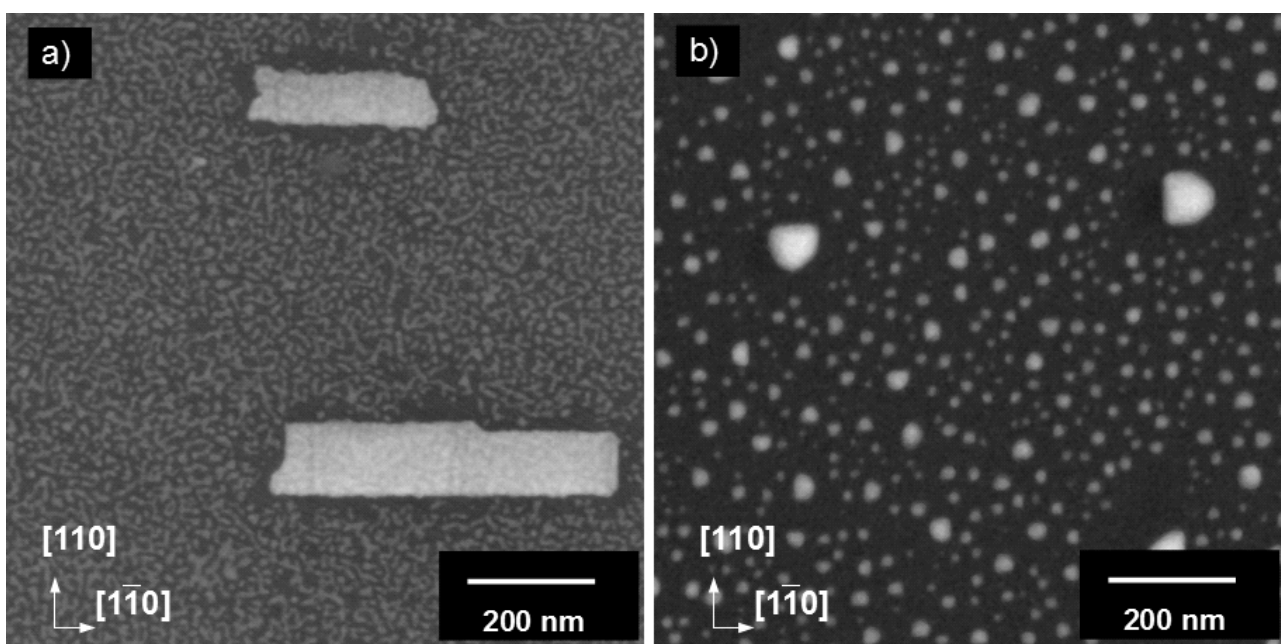
## 7. Wpływ warunków środowiskowych na samoorganizację Au na Ge(001)

W poprzednich rozdziałach przedstawione zostały wyniki badań dotyczących samoorganizacji 6 ML Au/Ge(001) w zależności od temperatury wygrzewania w warunkach UHV. Istotnym zagadnieniem zbadania dynamiki badanych procesów reorganizacji warstw Au na Ge(001) jest w szczególności wyznaczenie temperatur progowych inicjujących obserwowane zmiany. Badania prowadzone technikami mikroskopii na próbkach wygrzanych w warunkach UHV, schłodzonych a następnie obrazowanych nie dostarczają pełnej informacji o temperaturowych zależnościach a jedynie mogą wskazać wyznaczyć zakres temperatur zachodzenia danego procesu. Informacji na temat temperatur progowych, uśrednionej po obszarze próbki, dostarczały badania RHEED, jednak ciekawym zagadnieniem jest zaobserwowanie „na żywo” zachodzących zmian morfologii za pomocą mikroskopii elektronowej. Mikroskop SEM Quanta 3D FEG, wykorzystywany podczas przedstawionych tu badań, umożliwia obrazowanie próbek podczas ich wygrzewania. Jest to możliwe dzięki umieszczeniu wewnątrz komory mikroskopu stacji grzewczej (Heating Stage). Aby wprowadzić próbkę do stacji grzewczej konieczne jest jej wystawienie na działanie warunków atmosferycznych przy transferze z aparatury, w której przygotowywana jest próbka. Może to prowadzić do pasywacji jej powierzchni lub zaadsorbowania składników powietrza. Proces wygrzewania w mikroskopie SEM może być prowadzony w jednym z dwóch trybów: wysokiej próżni lub tzw. środowiskowym (ESEM). W trybie wysokiej próżni z powodu braku gazu buforowego maksymalna temperatura wygrzewania jest ograniczona do około 670 K. W przypadku trybu ESEM do komory mikroskopu doprowadza się pary H<sub>2</sub>O o ciśnieniu 300 Pa. Sygnał elektronów SE z próbki wzmacniany jest poprzez kaskadę elektronową wywołaną dodatkowym napięciem przyłożonym między detektorem a próbką. Pozwala to na uzyskanie silnego sygnału przy założonych osłonach termicznych i umożliwia wygrzewanie próbek do 1270 K, jednak ogranicza zdolność rozdzielczą z około 5 nm do około 80 nm.

Ponieważ ekspozycja na warunki normalne dla układu atomów jakim jest cienka warstwa Au może mieć duży wpływ na jej właściwości, zaplanowano eksperyment mający na celu zbadanie tego wpływu na dynamikę temperaturowo indukowanej samoorganizacji 6 ML Au/Ge(001) poprzez trzy rodzaje eksperymentów.

W pierwszym rodzaju eksperymentów próbki 6 ML Au/Ge(001), zaraz po wzroście warstwy Au w temperaturze pokojowej, wystawiono na działanie powietrza przez 30 min, następnie ponownie umieszczono w UHV i wygrzano w temperaturach 573 K i 673 K. Zdjęcie HR-SEM z

Rys. 7.1 a) przedstawia topografię próbki 6 ML Au/Ge(001) wygrzanej w UHV po uprzednim wystawieniu na działanie warunków normalnych. Na obrazie widoczne są 2 jasne obszary – wyspy o kształcie prostokątnym, z krawędziami wzdłuż kierunków  $[110]$  i  $[1\bar{1}0]$  podłoża Ge. Wyspy te pod względem kształtu trochę przypominają te powstałe przy wygrzewaniu w UHV bezpośrednio po naniesieniu (Rys. 5.1 d), jednak są od nich znacznie większe (500 nm długości w porównaniu z około 50 nm). Cała powierzchnia próbki (również górna powierzchnia dużych wysp) jest pokryta ziarnistym wzorem składającym się z małych (około 10 nm) klastrów. Jednocześnie kontrast na górnej powierzchni nanowysp, poza drobnymi ziarnami, jest jednorodny, co świadczy o ich stałej wysokości.

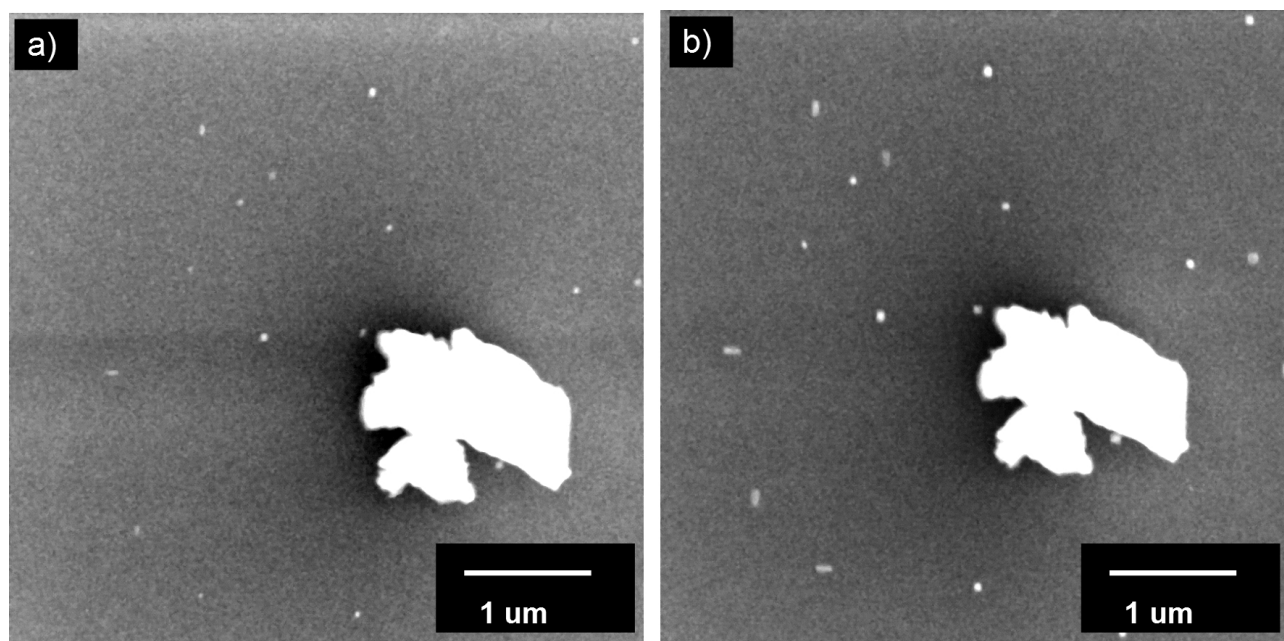


Rys. 7.1: Obrazy HR-SEM próbek 6 ML Au/Ge(001) wygrzanych w UHV po wcześniejszym wystawieniu na działanie powietrza atmosferycznego. Próbki wygrzane były w temperaturze a) 573 K, b) 673 K. Opublikowane w [95]

Wystawienie próbki na działanie powietrza przed jej wygrzaniem powoduje osadzenie się adsorbatów na jej powierzchni. Wpływają one w istotny sposób na proces dyfuzji powierzchniowej atomów Au, wynikiem czego jest powstanie innego rodzaju nanostruktur podczas wygrzewania w 573 K. Biorąc pod uwagę średnie odległości pomiędzy małymi klastrami widocznymi na Rys. 7.1 a) można obliczyć średni promień dyfuzji  $R=18\text{nm}$ , podczas gdy dla próbki niespasywowanej powietrzem wynosił on 48 nm. Świadczy to o wzroście liczby miejsc zarodkowania, w których wzrastają nanowyspy. Jednocześnie rośnie rozmiar prostokątnych nanowysp, co może świadczyć o obniżeniu bariery dyfuzji atomów Au po warstwie Au.

Wygrzewanie próbki wystawionej na działanie warunków normalnych w wyższej

temperaturze (tutaj 673 K) prowadzi do zmiany kształtu wysp analogicznie jak dla próbek niepasywowanych. Na zdjęciu HR SEM topografii takiej próbki (Rys. 7.1 b) widoczne są dwa rodzaje nanowysp: duże, około 100 nm, podobne w kształcie do otrzymanych po wygrzaniu próbki bezpośrednio po naniesieniu Au (Rys. 5.3 c), oraz małe, około 10-20 nm. Kształt małych nanowysp nie jest oczywisty dla wszystkich przypadków ze względu na ich rozmiary niewiele większe od rozdzielczości SEM (około 5 nm), jednak wydaje się zbliżony do kształtu dużych nanowysp. Gęstość dużych wysp wynosi około 3,5 nanowysp/ $\mu\text{m}^2$ , więc o wiele mniej niż przy wygrzewaniu in situ po naniesieniu Au (około 33 nanowysp/ $\mu\text{m}^2$ ). Podczas procesu dalszego wygrzewania wpływ adsorbatów, widoczny w przypadku próbki wygrzanej w 573 K, najprawdopodobniej przestaje mieć znaczenie, dzięki ich desorpcji. Wówczas poprzez przetopienie eutektyczne i następujące później schłodzenie z dużych prostokątnych wysp powstają duże, ośmiokątne nanowyspy, podczas gdy z warstwy ziarnistych klastrów Au powstają małe nanowyspy Au. Pasywacja powietrzem nie zaburza więc dynamiki zmiany kształtów przez nanowyspy Au na Ge(001).



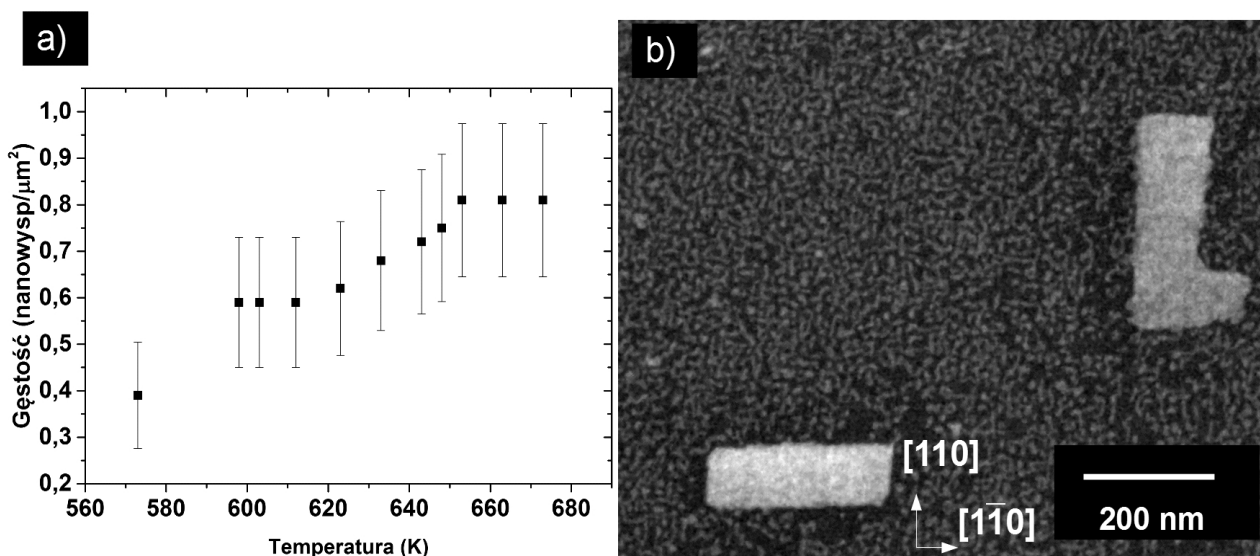
Rys. 7.2: Topografia próbki 6 ML Au/Ge(001) podczas wygrzewania w warunkach próżniowych w SEM w temperaturze a) 595 K, b) 620 K. Duży kształt na środku zdjęcia to zanieczyszczenie.

Znając wpływ pasywacji powietrzem warstwy Au na Ge(001) można było przeprowadzić drugi rodzaj eksperymentu, badania samoorganizacji 6 ML Au na Ge(001) podczas wygrzewania w SEM w warunkach wysokiej próżni ( $p \approx 5 \cdot 10^{-6}$  mbar w porównaniu do  $p = 2 \cdot 10^{-10}$  mbar w MBE). Próbka umieszczona była w stacji grzewczej w SEM, następnie grzana w cyklach podgrzewania o 25 K z prędkością 10 K/min do coraz wyższych temperatur w zakresie od 398 K do 673 K. W temperaturze pokojowej próbka charakteryzowała się jednolitym, kontrastem który nie ulegał



zmianie aż do około temperatury 570 K. W tej temperaturze wykształciły się pierwsze widoczne nanowyspy Au w formie jasnych kropek na powierzchni. Wraz ze wzrostem temperatury nanowyspy powiększały się i zaczęły przybierać kształt kwadratowy (598 K, Rys. 7.2 a), a później prostokątny (623 K, Rys. 7.2 b).

Wykres gęstości nanowysp w funkcji temperatury podczas wygrzewania próbki w SEM w warunkach wysokiej próżni przedstawia Rys. 7.3 a). Trzeba tu zaznaczyć, że najmniejsze możliwe do zaobserwowania obiekty podczas eksperymentu musiały mieć około 20 nm, co może wpływać na wyznaczone gęstości nanowysp. Pierwsze zaobserwowane nanowyspy, widoczne w temperaturze około 573 K mają gęstość powierzchniową około 0,39 nanowysp/ $\mu\text{m}^2$ , która wraz ze wzrostem temperatury do 600 K rośnie do 0,59 nanowysp/ $\mu\text{m}^2$ . Kolejny wzrost gęstości obserwowany jest w zakresie temperatur 620-650 K, do osiągnięcia wartości 0,81 nanowysp/ $\mu\text{m}^2$ . Temperatura 573 K, w której zostały zaobserwowane pierwsze nanowyspy, jest zbliżona do temperatury, w której Au/Ge(001) zaczyna tworzyć rekonstrukcję  $c(8 \times 2)$  [66], natomiast kolejny wzrost gęstości następuje w temperaturze zbliżonej do temperatury eutektycznej ( $T_e = 634$  K [21]). Niestety dokładność określenia temperatury w przypadku tego eksperymentu nie pozwala na wyciągnięcie z tej zbieżności żadnych wniosków, co unaocznia Rys. 7.3 b) przedstawiający obraz HR SEM topografii powierzchni próbki po schłodzeniu jej do temperatury pokojowej.



Rys. 7.3: a) Zależność gęstości wysp Au od temperatury podczas wygrzewania w SEM, b) zdjęcie HR-SEM próbki wygrzanej do  $T = 673$  K w SEM w warunkach HV.

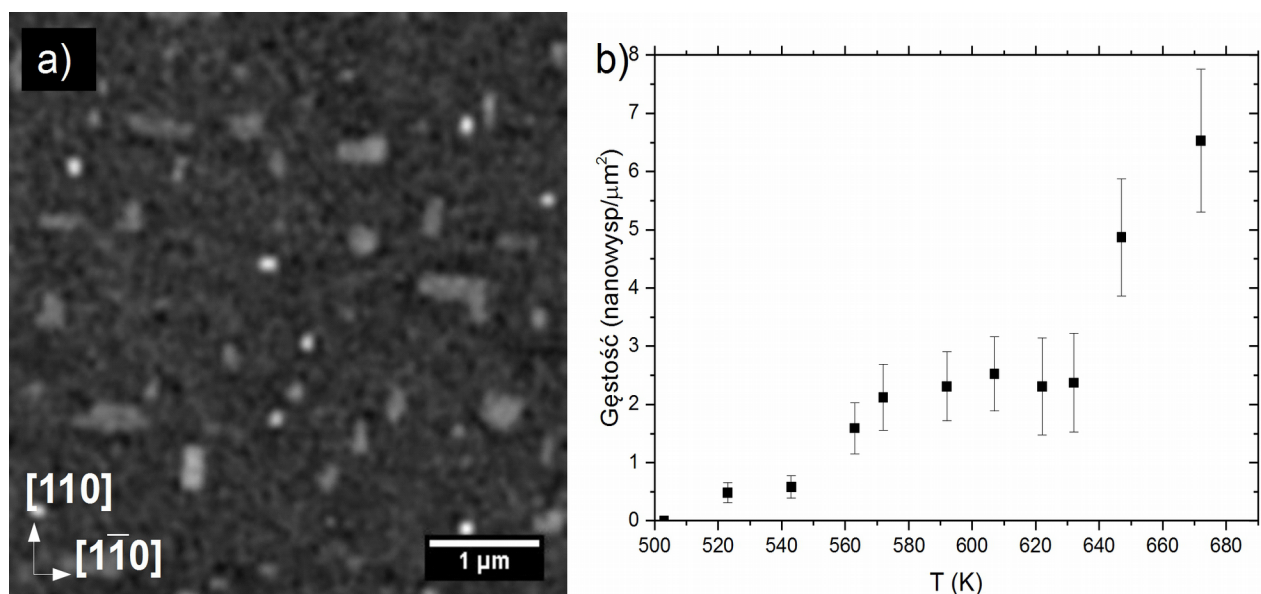
Na Rys. 7.3 b) widoczne są prostokątne wyspy oraz małe klastry takie same jak na Rys. 7.1 a). Pomiędzy próbkami wygrzanymi, po pasywacji powietrzem, w UHV w 573 K i HV w SEM w 673 K nie ma istotnych różnic. Może to oznaczać przesunięcie temperatur zmian

morfologii na skutek oddziaływania z gazem resztkowym lub błędny (zawyżony) odczyt temperatury podczas wygrzewania w SEM w warunkach HV. Ponieważ zachowanie gęstości nanowyp od temperatury wygrzewania jest podobne, jeżeli uwzględni się korektę o 50 K, ta druga opcja jest bardziej prawdopodobna. Z eksperymentu, podczas którego wygrzewano 6 ML Au/Ge(001) w warunkach HV wnioskować można, że warunki próżniowe podczas wygrzewania nie mają dużego wpływu na proces reorganizacji warstwy Au na Ge(001). Pozwala to na przeprowadzenie trzeciego rodzaju eksperymentu - wygrzewania z obrazowaniem SEM, w trybie ESEM. W trybie tym do komory musi być wpuszczony gaz buforowy w postaci pary H<sub>2</sub>O o ciśnieniu 300 Pa. Zastosowanie tego trybu nie tylko umożliwi odprowadzenie ładunku próbki przez gaz buforowy, ale również zwiększa zakres możliwych temperatur pracy nawet do 1250 K.

Analiza obrazów ESEM rejestrowanych w trakcie wygrzewania 6 ML Au/Ge(001) w warunkach atmosfery pary wodnej o ciśnieniu 300 Pa wykazała transformację ciągłej warstwy Au do postaci nanowyp o rozmiarach rzędu 100 nm w około 520 K. Trzeba tu jednak zaznaczyć, że rozdzielczość w ESEM pozwala jedynie na obserwację nanowyp większych niż około 50 nm. Rys. 7.4 a) przedstawia zebrany obraz ESEM próbki podczas wygrzewania w temperaturze T=563 K. Widoczne są prostokątne wyspy wydłużone w kierunkach [110] lub [1-10], a ich rozmiary (około 500 nm) są znacznie większe niż w przypadku próbki wygrzewanej do temperatury 573 K in situ po naporowaniu Au (Rys. 5.1 d), ale porównywalne z uzyskanymi przy wygrzewaniu próbek spasywowanych powietrzem (Rys. 7.1 a) i 7.3 b)). Widoczne są również mniejsze wyspy, o średnicy około 100 nm, bez wyraźnego wydłużenia. Gęstość powstających podczas wygrzewania wysp w zależności od temperatury przedstawia wykres na Rys. 7.4 b). Powstanie pierwszych widocznych wysp zauważalne jest w temperaturze około 520 K, następnie około 570 K następuje wzrost gęstości z 0,5 do 2 wysp/ $\mu\text{m}^2$ , co jest o dwa rzędy mniejszą wielkością niż dla próbki wygrzewanej w UHV zaraz po naniesieniu Au. Kolejny wzrost gęstości obserwowany jest około temperatury 640 K, do około 6-5 wysp/ $\mu\text{m}^2$ . Zaobserwowane temperatury gwałtownego wzrostu gęstości nanowyp około 570 K i 640 K są zbliżone, odpowiednio, do temperatur powstania rekonstrukcji c(8x2) [66] i temperatury eutektycznej Au-Ge [21]. O ile atmosfera H<sub>2</sub>O nie powinna wpływać na przemiany związane z przetopieniem eutektycznym Au-Ge, to związek temperatury reorganizacji powierzchni dla czystych próbek Au/Ge(001) w UHV i wzrostu gęstości nanowyp podczas wygrzewania próbek pasywowanych powietrzem jest niespodziewany.

Badania dotyczące obrazowania reorganizacji 6 ML Au/Ge(001) podczas wygrzewania w warunkach HV i ESEM pozwoliły na wyznaczenie temperatur (570 K i 640 K), w których mogą

występować zmiany morfologii powierzchni próbek wygrzewanych w UHV. Ponadto pokazały, że pasywacja powietrzem ma większy wpływ na morfologię Au/Ge(001) niż warunki wygrzewania.

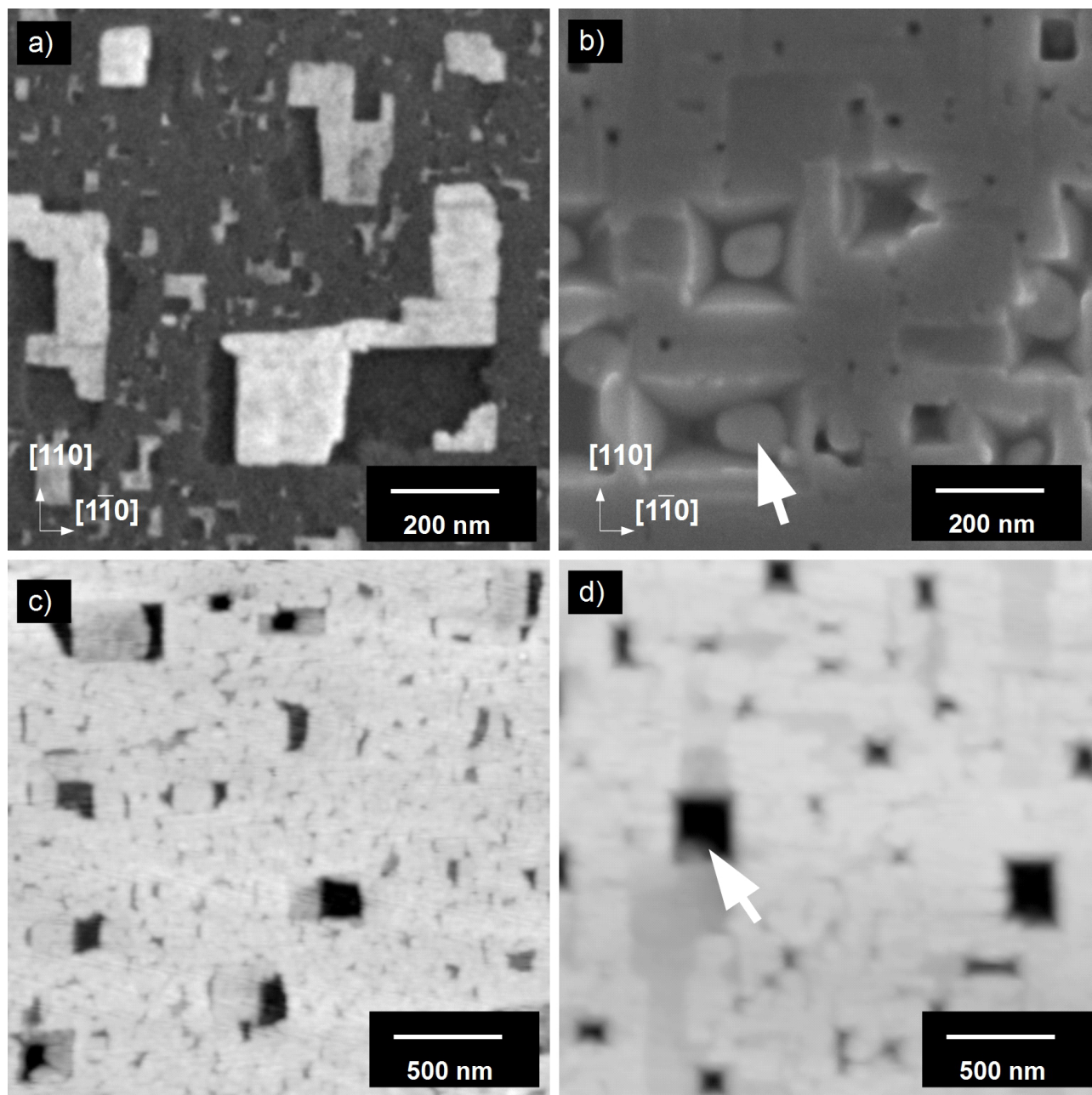


Rys. 7.4: a) Zdjęcie ESEM powierzchni 6 ML Au/Ge(001) podczas wygrzewania w atmosferze 3 mbar  $H_2O$ , zebrane w temperaturze  $T=563$  K. b) Gęstość nanowypsp powstałych podczas wygrzewania próbki 6ML Au/Ge(001) w atmosferze 3 mbar  $H_2O$  w funkcji temperatury.

Przy wygrzewaniu w ESEM temperatura, w której pojawiły się pierwszych nanowypsp jest o około 50 K niższa niż w przypadku eksperymentu w HV. Zachowanie gęstości powierzchniowej nanowypsp w funkcji temperatury przy wygrzewaniu w HV i ESEM jest bardzo podobne, jeżeli założymy, że odczytywana temperatura w eksperymencie przy wygrzewaniu w HV była o 50 K zawyżona w porównaniu z eksperymentem w trybie ESEM. Nanostruktury powstające podczas wygrzewania 6 ML Au/Ge(001) w warunkach ESEM i (U)HV wykazują duże podobieństwo kształtów i rozmiarów, jednak nie gęstości powierzchniowej. W przypadku eksperymentu w trybie ESEM gęstość powierzchniowa powstałych nanostruktur jest około 3 razy większa. Podobieństwo topografii próbek podczas wygrzewania świadczy o niewielkim wpływie atmosfery 300 Pa  $H_2O$  na proces samoorganizacji Au na Ge(001) w zakresie temperatur od 300 K do około 620 K. Obserwowane różnice pomiędzy wygrzewaniem w (U)HV i w obecności atmosfery 300 Pa są mniejsze niż przy porównaniu procesów reorganizacji próbek pasywowanych powietrzem i wygrzewanych in situ. Wpływ obecności atmosfery pary wodnej podczas procesu wygrzewania zostaje ujawniony przez wysokorozdzielcze zdjęcia próbek wygrzanych w tych warunkach.

Zdjęcia HR SEM zebrane w temperaturze pokojowej dla próbek, których wygrzewanie w warunkach 300 Pa  $H_2O$  zostało zatrzymane w 573 oraz 673 K przedstawiają odpowiednio

Rys. 7.5 a) i b). Widoczne na Rys. 7.5 a) jasne struktury sąsiadują z obszarami o ciemniejszym sygnale. Krawędzie jasnych struktur, zidentyfikowanych jako Au i ciemnych obszarów biegną wzdłuż kierunków krystalograficznych z rodziny  $\{110\}$  powierzchni Ge.



Rys. 7.5: Zdjęcia HR-SEM a), b) oraz AFM c), d) próbki 6 ML Au/Ge(001) wygrzanej w atmosferze 3 mbar  $H_2O$  w temperaturze a), c) 573 K oraz b), d) 673 K. Na b), d) białe strzałki wskazują klastry Au wewnątrz piramidalnych wgłębień. Skala obrazów AFM wynosi 0-20 nm dla c) oraz 0-120 nm dla d). Rys. opublikowany w [95].

Badania AFM (Rys. 7.5 c) pokazały, że metaliczne struktury są płaskie, a ich górna powierzchnia znajduje się około  $3,3 \pm 1,3$  nm pod poziomem Ge, natomiast sąsiadujące z nimi ciemne obszary to płaskie wgłębienia o głębokości  $11,4 \pm 1,2$  nm. Na powierzchni próbki wygrzanej

w atmosferze 300 Pa H<sub>2</sub>O w temperaturze 673 K, przedstawionej na Rys. 7.5 b) (SEM) oraz d) (AFM) zauważyć można zagłębienia w powierzchni o kształcie odwróconych piramid, wewnątrz których znajdują się krople metalu (Au), zaznaczone na zdjęciach strzałkami. Zaobserwowane wgłębienia w powierzchni Ge muszą więc być skutkiem procesu trawienia podłoża Ge w otoczeniu Au.

W literaturze można znaleźć przykłady eksperymentów prowadzących do trawienia podłoża Ge, jak np. trawienie powierzchni Ge podczas osadzania nanocząsteczek Ag na powierzchni Ge, przy zbyt niskiej koncentracji jonów Ag<sup>+</sup> w roztworze wodnym [96]. Proces ten jest powodowany przez tzw. trawienie chemiczne wspomagane metalem (Metal Assisted Chemical Etching), i jest wykorzystywany głównie do wytwarzania porowatego krzemu z pomocą roztworów wodnych zawierających H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> i kwas HF lub HNO<sub>3</sub> [97,98]. Tlenek germanu rozpuszcza się w wodzie, w przeciwieństwie do krzemu, którego tlenek nie jest rozpuszczalny w wodzie, a do którego usunięcia używa się właśnie roztworu HF. Kawase i inni zaobserwowali trawienie powierzchni kryształu Ge w otoczeniu nanocząstek metalu (Ag) w roztworze wodnym nasyconym tlenem [99,100]. Przedstawili mechanizm trawienia zakładający transport elektronów z Ge do O<sub>2</sub> przez klastry metalu, które katalizują utlenianie Ge. GeO<sub>2</sub> jako związek rozpuszczający się w wodzie jest wymywany z obszaru reakcji, tworząc anizotropowe wgłębienia w Ge(001), o ściankach (111) dookoła nanocząsteczek metalu. Autorzy pokazali, że proces ten nie jest wywołany przez światło i wymaga udziału tlenu rozpuszczonego w roztworze wodnym. Podobnie, w eksperymencie z wykorzystaniem AFM wykazali, że w środowisku wody nasyconej rozpuszczonym w niej tlenem trawienie powierzchni Ge zachodzi podczas skanowania ostrzami pokrytymi warstwą Pt, natomiast dla ostrzy SiO<sub>2</sub>/Si proces trawienia nie zachodzi.

Alternatywną, suchą metodę trawienia Ge w obecności metalu (Au) zademonstrowali Jung i inni [101]. Na podłoża Ge o orientacjach (111), (011), (001), które zostały utlenione na głębokość około 30 nm, na które następnie naniesiono kolejno warstwy Au (10nm) i Ge (0-10nm). Tak przygotowane próbki były wygrzane w temperaturze 673 K w atmosferze 47 Pa mieszaniny 5% H<sub>2</sub>, 95% Ar przez 12h. Na próbce bez wierzchniej warstwy Ge zaobserwowali oni niewielkie klastry Au utworzone na warstwie tlenku germanu. Na próbkach, gdzie warstwa Au była pokryta warstwą Ge nastąpiło stopienie warstw Au-Ge w ciecz (gdyż temperatura była wyższa od temperatury eutektycznej Au-Ge), która następnie uformowała krople, ze względu na niższą energię swobodną powierzchni Ge i GeO<sub>2</sub> niż ciekłego Au-Ge. Powierzchnia Ge była wytrawiona w

okolicach kropeł Au, co wytłumaczono przez rozpuszczanie Ge w kropli Au-Ge i jego preferowane odparowywanie z powierzchni tejże kropli. Zwiększone prawdopodobieństwo odparowania Ge względem Au jest spowodowane energetycznie korzystnym zwiększeniem stężenia Ge na powierzchni kropli w porównaniu ze stężeniem w jej wnętrzu. Preferencyjne odparowanie Ge zostało dodatkowo potwierdzone poprzez badanie składu materiału osadzającego się na ściankach komory grzewczej. Kształt wytrawionych wgłębień w podłożu Ge zależy od rodzaju powierzchni. Dla (001) wgłębienia mają kształt odwróconych piramid o ścianach bocznych {111}, analogicznie do tych widzianych w eksperymencie Kawase i innych [99]. Dla Ge(111) wgłębienia przyjmują kształt trójkątnych wgłębień o płaskim dnie o ścianie (111). Natomiast na powierzchni (011) formują się długie, wąskie wgłębienia wzdłuż kierunku  $\langle 110 \rangle$ , o płaskim dnie, o ścianie (011) oraz ściankach bocznych z rodzin płaszczyzn {111}. Jung i inni zaobserwowali również, że brak przepływu gazu lub atmosferyczne ciśnienie gazu wewnątrz komory grzewczej prowadziło do minimalizacji efektu trawienia, skąd zapostulowali, że rolą gazu jest zmniejszanie ciśnienia parcjalnego Ge w otoczeniu kropli Au-Ge. Taki proces trawienia nie wymaga roztworu wodnego, jedynie przepływu strumienia gazu nad próbką oraz temperaturę powyżej temperatury eutektycznej Ge i użytego metalu (Au).

Z przedstawionych powyżej badań wynika, że zaobserwowane trawienie Ge podczas wygrzewania 6 ML Au/Ge(001) w atmosferze 300 Pa H<sub>2</sub>O może zachodzić w wyniku dwóch możliwych procesów: trawienia chemicznego wspomaganego metalem oraz poprzez selektywne odparowanie Ge z kropli ciekłego Au-Ge. Jednak oba te procesy nie wyjaśniają w pełni obserwowanego zjawiska, ponieważ pierwszy z nich wymaga istnienia roztworu wodnego, w którym rozpuszcza się powstający tlenek germanu, natomiast drugi proces zachodzić może jedynie powyżej temperatury eutektycznej Au-Ge, gdyż wymaga istnienia płynnej kropli Au-Ge. Trawienie podkładu Ge widoczne dla próbki wygrzanej do temperatury 573 K, która jest niższa niż temperatura eutektyczna Au-Ge, świadczy o zachodzeniu procesu zbliżonego do trawienia chemicznego wspomaganego metalem, pomimo braku obecności roztworu wodnego. Dodatkowym zagadnieniem wymagającym wyjaśnienia jest obecność tlenu niezbędnego w procesie utleniania Ge. Para wodna dostarczana do komory SEM, w której wygrzewano próbki, pochodziła z odparowania wody destylowanej przechowywanej w warunkach normalnych. Możliwa jest obecność tlenu, który był rozpuszczony w tej wodzie. Innym możliwym źródłem tlenu jest dysocjacja pary wodnej pod wpływem wiązki elektronów. Skutkowałoby to zwiększonym utlenianiem powierzchni w bezpośrednim sąsiedztwie obrazowanego fragmentu próbki. Celem

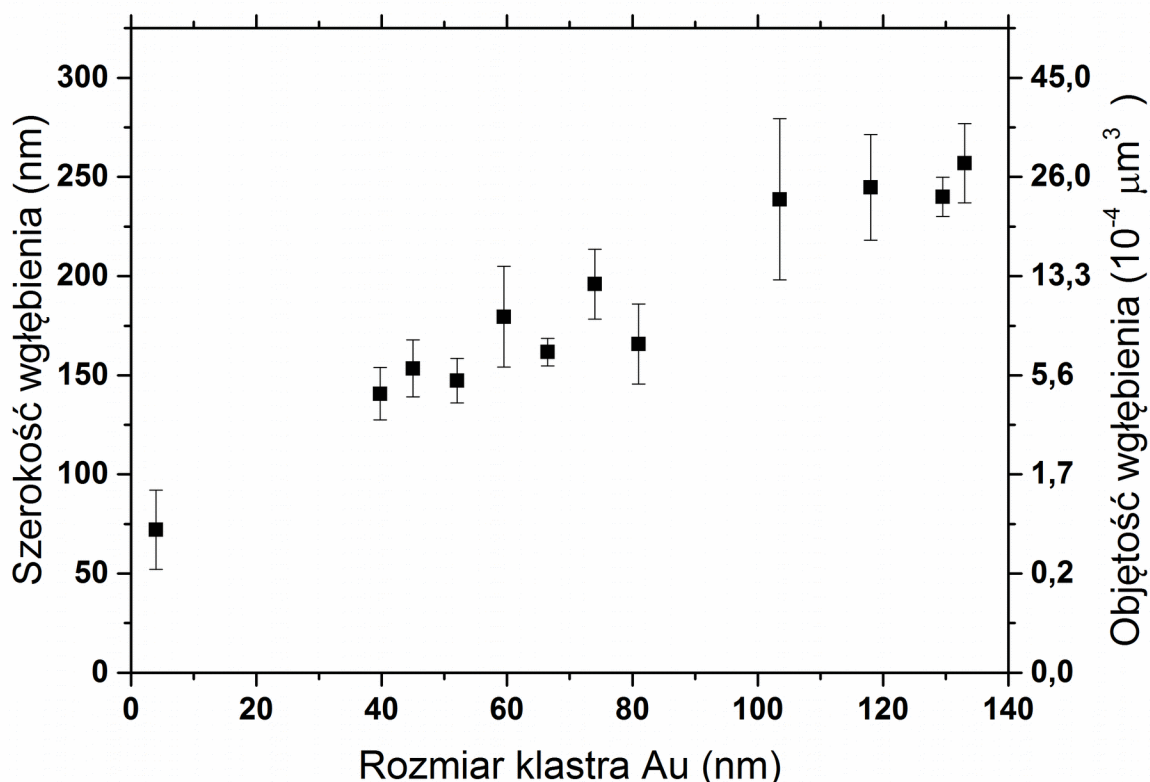
weryfikacji jakie jest źródło tlenu w procesach trawienia Ge w trybie ESEM, przeprowadzono eksperyment, w którym wygrzano próbkę 6 ML Au/Ge(001) w atmosferze 300 Pa H<sub>2</sub>O, z wyłączoną wiązką elektronową. Wyniki tych badań, wskazują, że źródłem tlenu nie może być dysocjacja cząsteczek wody, indukowana wpływem wiązki elektronowej, gdyż wygrzewanie przeprowadzone bez obecności wiązki odniosło taki sam rezultat jak na powierzchniach próbek obrazowanych w czasie procesu wygrzewania. Z tego wynika, że trawienie powierzchni Ge w obecności Au zachodzi z udziałem tlenu rozpuszczonego w parach wody wypełniających komorę SEM.

Wyznaczenie przeciętnej objętości wytrawionego wgłębienia w powierzchni Ge umożliwia porównanie efektywności procesów trawienia. Dla 6 ML Au/Ge(001) wygrzewanej przez 30 min w temperaturze 573 K średnia objętość wytrawionego wgłębienia wyniosła około  $1,5 \pm 0,8 \cdot 10^{-4} \mu\text{m}^3$ , zwiększając się do poziomu  $4,3 \pm 2,1 \cdot 10^{-4} \mu\text{m}^3$  w 673 K oraz  $3,3 \pm 1,7 \cdot 10^{-4} \mu\text{m}^3$  dla próbki wygrzewanej w 700 K. Dla porównania, oszacowana objętość zagłębienia powstałego w wyniku trawienia chemicznego wspomaganego metalem, z pracy [100] wynosiła  $1,41 \pm 0,15 \cdot 10^{-4} \mu\text{m}^3$ , po 24 h zanurzenia w roztworze wodnym, w temperaturze pokojowej. Wyliczając średnie tempo trawienia objętości Ge na powierzchnię podłoża otrzymano  $3,8 \pm 0,5 \text{ nm/h}$  dla 573 K,  $7,2 \pm 3,2 \text{ nm/h}$  dla 673 K oraz  $9,8 \pm 2,4 \text{ nm/h}$  dla 703 K w porównaniu z  $3 \text{ nm/h}$  podanym w [100]. Zatem badany proces trawienia Ge indukowanego Au w atmosferze 300 Pa H<sub>2</sub>O jest dużo szybszy niż trawienie chemiczne wspomaganie metalem prezentowane w pracy [100].

Zakładając stałą proporcję O<sub>2</sub> do H<sub>2</sub>O w wodzie destylowanej (naturalnie nasyconej O<sub>2</sub>, stężenie 9 ppm), i parze wodnej w przedstawionym tu eksperymencie, można obliczyć, że koncentracja cząsteczek tlenu w parze wodnej jest 7 rzędów wielkości mniejsza niż w roztworze wodnym. Pomimo tego, tempo trawienia w temperaturze 573 K ( $3,8 \pm 0,5 \text{ nm/h}$ ) było porównywalne do uzyskanego tego w roztworze wodnym ( $3 \text{ nm/h}$ ) [100]. W wyższych temperaturach trawienie jest ponad 2 razy szybsze;  $7,2 \pm 3,2 \text{ nm/h}$  dla 673 K oraz  $9,8 \pm 2,4 \text{ nm/h}$  dla 703 K. Może to sugerować uaktywnienie dodatkowego kanału trawienia poprzez rozpuszczanie Ge w kropli Au-Ge a następnie jego odparowywanie.

Na zdjęciach HR-SEM powierzchni próbek wygrzanych powyżej temperatury eutektycznej Au-Ge (Rys. 7.5 b) widoczne są klastry Au wewnątrz piramidalnych wgłębień. Zbadano zależność średniej wielkości wgłębień w Ge w zależności od średnicy znajdującego się w nim klastra Au, co zostało przedstawione na Rys. 7.6. Wielkości te są ze sobą silnie skorelowane, co może oznaczać, że większe klastry Au powodują powstawanie większych wgłębień lub, że większe wgłębienia

agregują więcej Au tworząc większy klastery Au. Ponieważ nanowypisy Au powstają w niższych temperaturach niż następuje trawienie, bardziej prawdopodobna jest hipoteza, że obecność większych klastrów Au powoduje proces trawienia i stąd wielkość wgłębień zależy od wielkości klastra Au. Piramidalny kształt powstałych wgłębień o ścianach (111) jest wynikiem wyższej energii wiązania atomów na płaszczyźnie (111) niż na płaszczyźnie (001), ponieważ mają one wyższą liczbę koordynacyjną (odpowiednio 3 i 2). Stąd powierzchnia Ge(001) jest trawiona szybciej niż (111), co prowadzi do powstania wgłębień o ścianach (111).

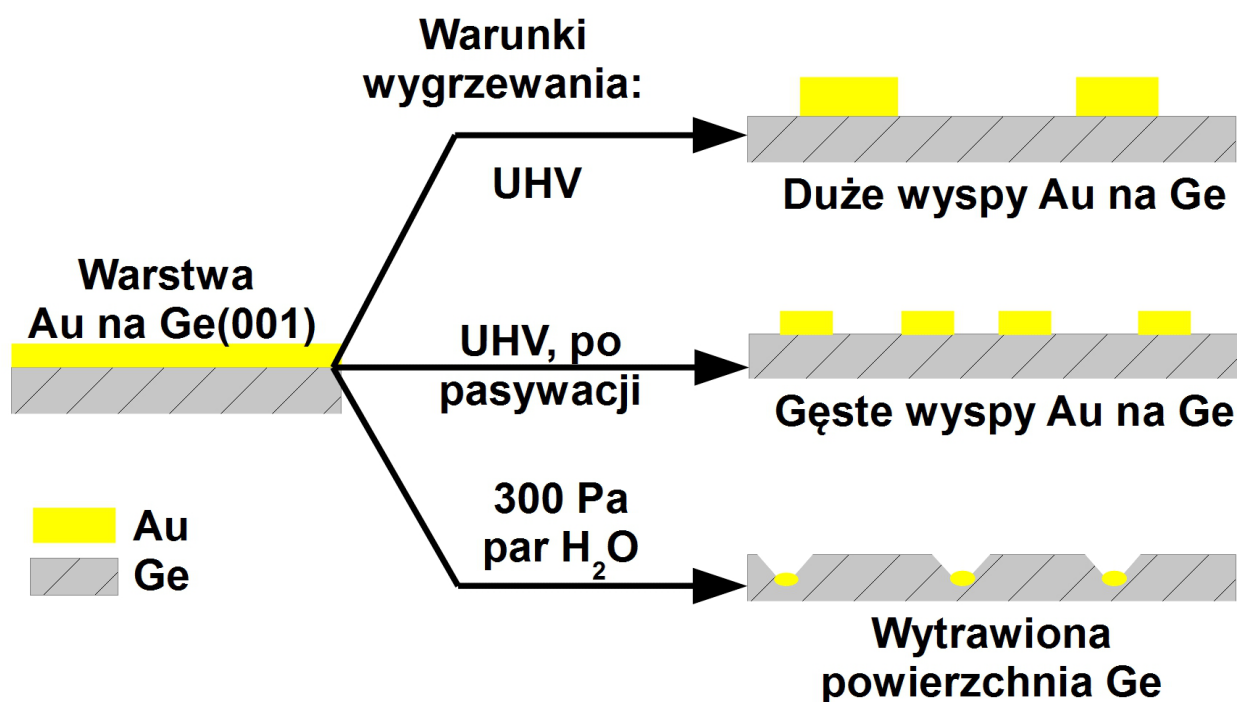


Rys. 7.6: Zależność lateralnych rozmiarów piramidalnego wgłębienia w powierzchni Ge(001) w zależności od rozmiaru klastra Au w jego wnętrzu. Jedynie wgłębienia z widocznym klastrem były brane pod uwagę.

Wyniki przedstawione w tym rozdziale dotyczą wpływu warunków wygrzewania na samoorganizację Au na Ge(001). Wykonane zostały eksperymenty polegające na wygrzaniu próbek 6 ML Au/Ge(001) w warunkach UHV in situ oraz, uprzednio pasywowanych powietrzem próbek, w warunkach UHV, w warunkach HV oraz w atmosferze 300 Pa  $\text{H}_2\text{O}$ . Wystawienie warstwy 6 ML Au na Ge(001) na działanie warunków normalnych nie powoduje znaczącej reorganizacji warstwy Au, co można wnioskować z jednorodnego kontrastu na obrazach SEM (Rys. 5.1 a). Obecność



adsorbatów na powierzchni próbki ma jednak duży wpływ na proces termicznie indukowanej samoorganizacji. Wyrzwanie w warunkach UHV i HV próbki spasywowanej powietrzem prowadzi do powstania wysp Au, pomiędzy którymi znajdują się małe klastry Au. Adsorpcja molekuł „z powietrza” na powierzchni metalu, szczególnie w pobliżu krawędzi atomowych, może zmienić wartość bariery Erhlicha-Schwoebla, a przez to wpłynąć na kinetykę procesu reorganizacji warstwy Au w procesie wygrzewania. Wraz z wygrzewaniem do wyższych temperatur wpływ adsorbatów jest mniejszy, Au ulega przetopieniu z Ge, co prowadzi do powstania nanowysp podobnych do uzyskanych na próbkach niepasywowanych oraz powstania z klastrów Au dużej ilości małych nanowysepek, o rozmiarach kilka razy mniejszych. Wyrzwanie warstwy Au na Ge(001) w atmosferze pary wodnej prowadzi do trawienia powierzchni Ge mechanizmami trawienia chemicznego wspomaganego metalem (tutaj zaobserwowane po raz pierwszy w parach wody) oraz, w temperaturach powyżej temperatury eutektycznej, preferencyjnego odparowania Ge z powierzchni kropli Au-Ge. Schematycznie wpływ warunków wygrzewania na reorganizację warstwy Au na Ge(001) przedstawia Rys. 7.7.



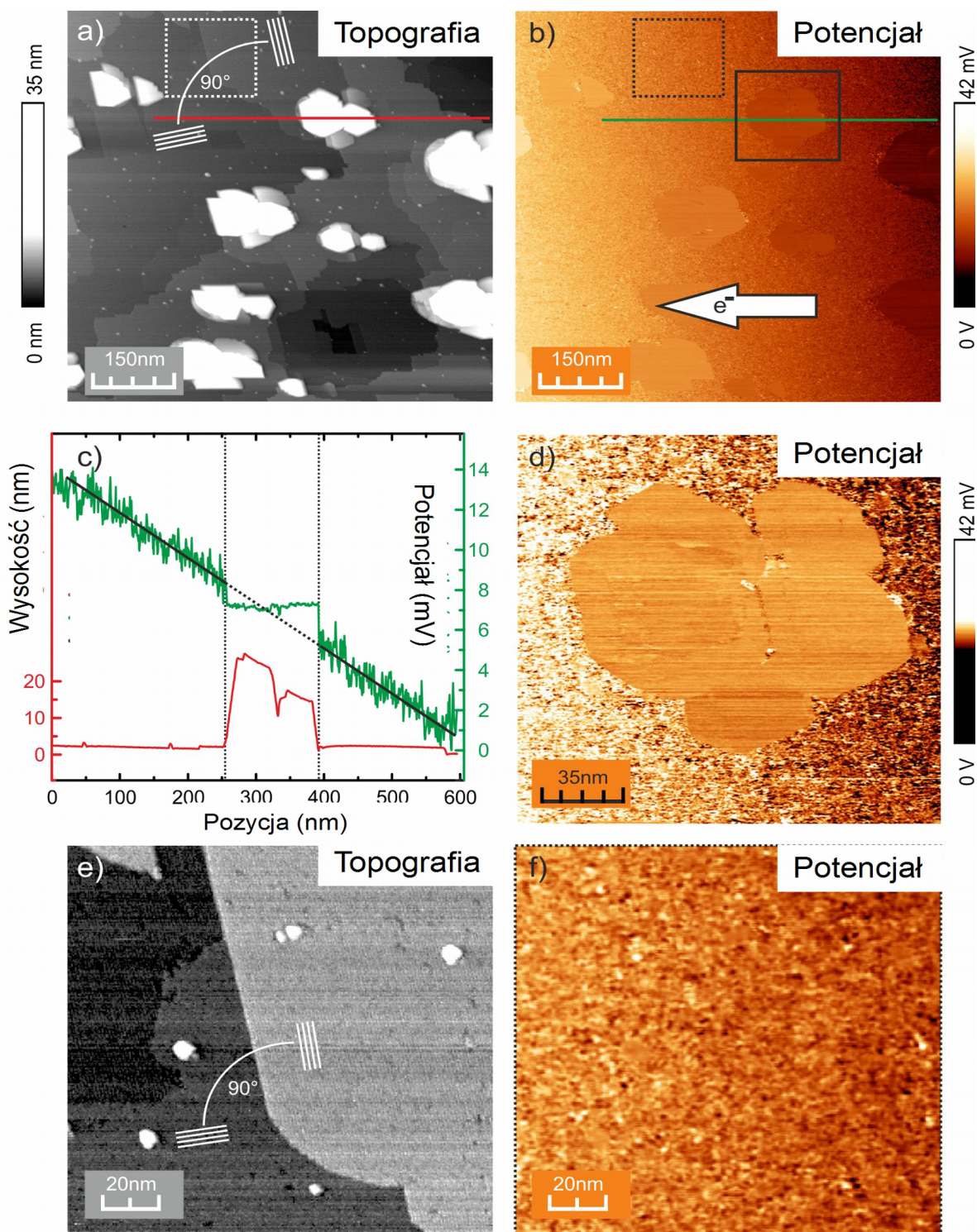
Rys. 7.7: Schemat reorganizacji ciągłej warstwy Au na powierzchni Ge(001) w zależności od warunków wygrzewania.

## 8. Badania potencjometryczne powierzchni Au/Ge(001)

Ważnym zagadnieniem dotyczącym układu Au/Ge(001) jest przewodnictwo elektryczne nanodrutów na powierzchni Ge(001). W szczególności ważnym pytaniem jest kwestia, czy przewodnictwo nanodrutów ma charakter 1D czy 2D. Zagadnienie to było badane technikami ARPES i STS [47,52,56,57,58,65], jednak wyniki tych badań przez długi czas nie były ze sobą zgodne. Ze względu na atomowe rozmiary nanodrutów, nie jest możliwe podłączenie kilku elektrod do pojedynczego nanodrutu. Możliwe jest jednak badanie właściwości przewodnictwa powierzchni i próba wnioskowania z niego na temat przewodnictwa (i anizotropii przewodnictwa) nanodrutów Au/Ge(001).

Wojtaszek i inni w pracy [42] badali przewodnictwo próbek 6 ML Au/Ge(001) wygrzanych w 773 K metodą dwuostrzowego STM. W badaniach tych ostrza STM wprowadzali w kontakt z nanowyspami Au, wyznaczając zależność oporu elektrycznego w funkcji odległości pomiędzy nanowyspami. Wynikiem tych badań było stwierdzenie dwuwymiarowego przewodnictwa powierzchni próbki, co oznacza istnienie pewnej warstwy będącej głównym kanałem przewodnictwa.

Ze względu na obecność atomów Au w nanodrutach Au/Ge(001) można podejrzewać, że przewodnictwo układu powstałego na skutek wygrzania 6 ML Au/Ge(001) jest przewodnictwem powierzchni, analogicznie jak w przypadku układu Ag/Si(111) [87]. W takim przypadku badania potencjometryczne Au/Ge(001) mogłyby dostarczyć informacji na temat anizotropii przewodnictwa nanodrutów. W przypadku przepływu prądu przez powierzchnię próbki Au/Ge(001) wzdłuż kierunku [011], kierunki osi długich nanodrutów byłyby równoległe i prostopadłe do kierunku przepływu elektronów. Różnice gradientu potencjału elektrycznego pomiędzy sąsiednimi tarasami atomowymi wynikałyby z przepływu prądu wzdłuż lub w poprzek kierunku nanodrutów. W tym celu wykonano pomiary potencjometryczne próbki 6 ML Au/Ge wygrzanej w temperaturze 773 K. Dwie igły wielostrzowego STM zostały wprowadzone w kontakt ohmowy z próbką i przez zadane napięcie między nimi, po powierzchni próbki płynął stały prąd elektryczny, podczas gdy trzecie ostrze skanowało powierzchnię, dostarczając informacji o topografii i potencjale próbki w sposób opisany w rozdziale 3. Przykładowa mapa topografii STM próbki 6 ML Au/Ge(001) wraz z zebraną jednocześnie mapą potencjału elektrochemicznego powierzchni została przedstawiona na Rys. 8.1 a) i b).

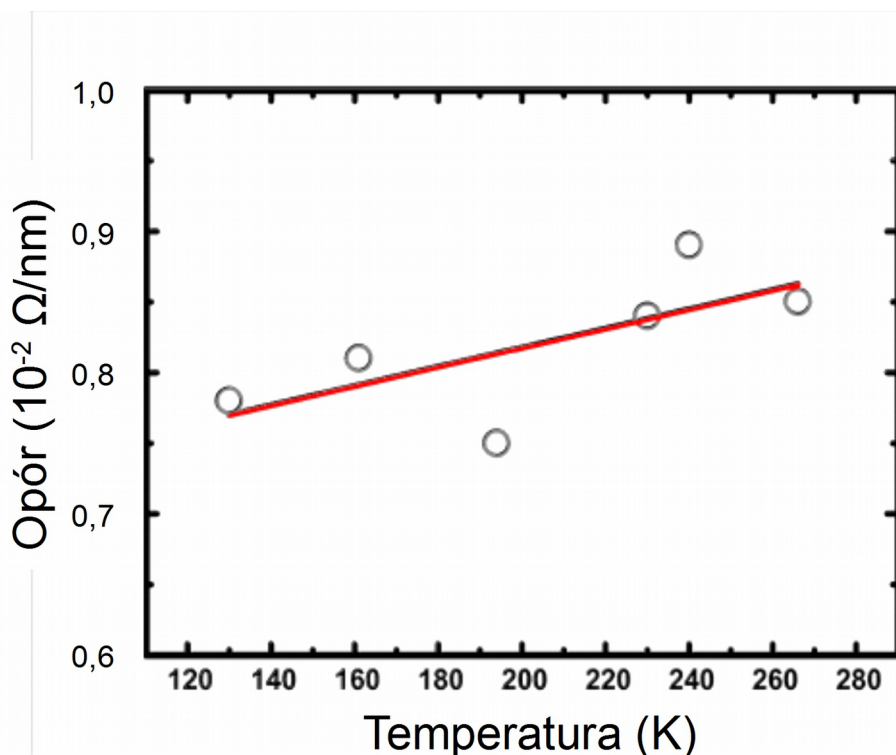


Rys. 8.1: Mapa topograficzna (a) i odpowiadająca jej potencjometryczna (b) próbki 6 ML Au/Ge(001) wygrzanej w 773 K. Zaznaczona na czerwono/zielono linia w a)/b) przedstawia miejsce wykonania profilów topografii/potencjału przedstawionych w c). Ciągły prostokąt zaznaczony w b) powiększony został jako d) – mapa potencjału na powierzchni wyspy Au oraz jej sąsiedztwa. Przerywany prostokąt w a) i b) powiększony został w e) i f) przedstawiając mapę topografii i potencjału na krawędzi atomowego tarasu. Kierunek nanodrutów ( $[110]$  i  $[1-10]$ ) pokazany został na a) i e). Biała strzałka w b) przedstawia kierunek przepływu elektronów pomiędzy igłami prądowymi. Ilustracja opublikowana w [86].

Wyższe struktury na obrazie STM są nanowyspami Au o ośmiokątnym kształcie. Kształt nanowysp Au, ze względu na ich wysokość rzędu 25-35 nm, jest zniekształcony przez wpływ kształtu igły. Pomiędzy nanowyspami widoczne są płaskie tarasy powierzchni Au/Ge(001), oddzielone monoatomowymi stopniami. Seriami 4 linii równoległych zostały zaznaczone kierunki nanodrutów na dwóch sąsiadujących tarasach (Rys. 8.1 a) i e). Kierunek szybkiego skanu STM jest równoległy do kierunku prądu elektrycznego wywołanego napięciem przyłożonym do igieł zewnętrznych STM (zaznaczonego na Rys. 8.1 b), a zarazem równoległy i prostopadły do kierunków nanodrutów Au/Ge na sąsiadujących tarasach. Na mapie potencjału elektrochemicznego przedstawionej na Rys. 8.1 b) widać gradient potencjału zgodny z kierunkiem przepływu prądu elektrycznego, za wyjątkiem obszarów stałego potencjału w miejscu nanowysp Au. Profile topografii (linia zielona) oraz potencjału (linia czerwona) zostały przedstawione na Rys. 8.1 c). Profil topografii wyraźnie pokazuje położenie i kształt wyspy, a na odpowiadającym mu miejscu na profilu potencjału widać stały gradient oraz obszar stałego potencjału w obszarze nanowyspy. Pomiędzy potencjałem obszaru otaczającego nanowyspę i potencjałem nanowyspy występuje wyraźny, gwałtowny skok. Nanowyspy Au mają stały potencjał ze względu na ich metaliczny charakter, jednocześnie nie posiadają bezpośredniego połączenia elektrycznego z otaczającą je powierzchnią Au/Ge(001), o czym świadczy skok potencjału między nanowyspą a otaczającą ją powierzchnią. Dookoła nanowyspy mierzony potencjał jest ciągły, co widać na powiększonym fragmencie mapy potencjału, który zawiera nanowyspę. Jest on widoczny na Rys. 8.1 d).

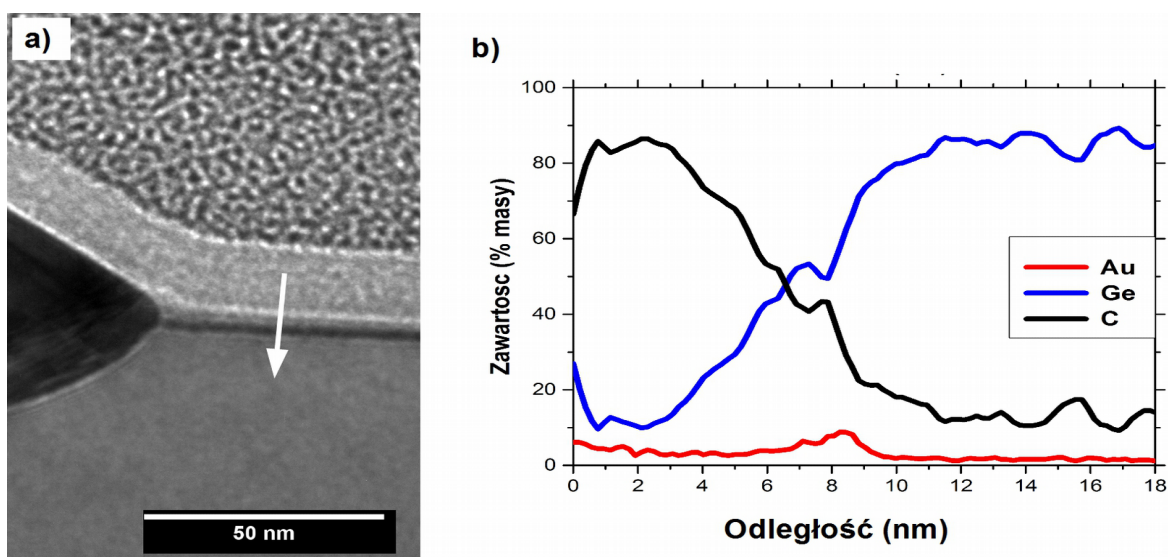
Powiększony fragment obrazu topografii e) i mapy potencjału f) zawiera krawędź tarasu atomowego, dobrze widoczną na obrazie topograficznym. Jednocześnie potencjał elektrochemiczny jest monotoniczny i ciągły w granicach obserwowanych szumów. Brak wpływu krawędzi tarasów atomowych na zmiany mierzonego potencjału powierzchniowego, a przez to na przewodnictwo elektryczne, świadczy, że powierzchnia nie jest głównym kanałem przewodnictwa elektrycznego, jak to jest np. w przypadku układu Ag/Si(111) [87].

Dodatkowych informacji na temat charakteru warstwy przewodzącej może dostarczyć zależność temperaturowa oporu zmierzona w tym eksperymencie. Rys. 8.2 przedstawia opór wyznaczony z gradientu potencjału na mapach potencjometrycznych zebranych w temperaturach z zakresu 120-280 K. Pomimo dużego rozrzutu punktów pomiarowych można zauważyć niewielki wzrost oporu elektrycznego wraz ze wzrostem temperatury. Świadczy to o metalicznym charakterze warstwy przewodzącej.



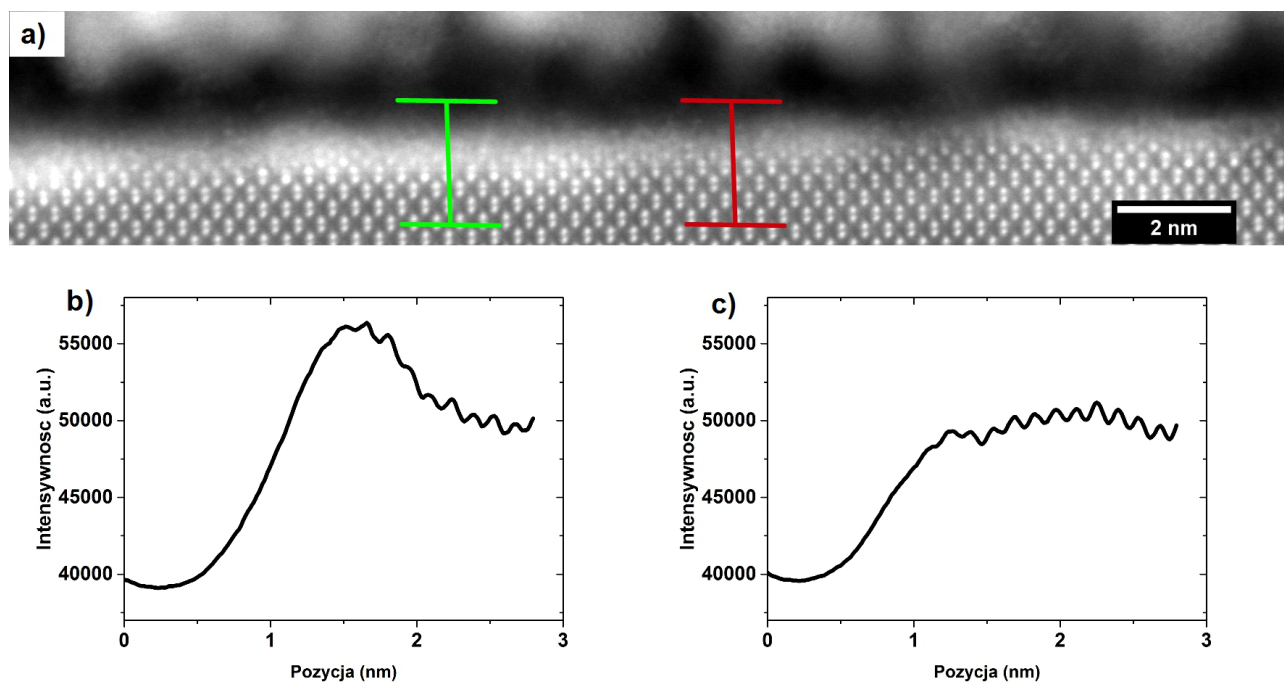
Rys. 8.2: Zależność oporu wyznaczonego z gradientu potencjału na podłożu Au/Ge(001) w zależności od temperatury. Z [86].

Przedstawione powyżej wyniki wraz z opublikowanymi przez Wojtaszka [42] i innych wynikami o dwuwymiarowym charakterze przewodnictwa Au/Ge(001) wskazują na istnienie metalicznej, przewodzącej warstwy, która jednak nie jest powierzchnią Au/Ge(001), a znajduje się pod powierzchnią Au/Ge(001).



Rys. 8.3: a) Zdjęcie HR-TEM przekroju wyspy Au na Ge(001) powstałych przez wygrzanie 6 ML Au/Ge(001) w 773 K oraz b) wykres składu chemicznego wyznaczonego metodą EDX wzdłuż strzałki zaznaczonej na zdjęciu.

W celu identyfikacji powyżej scharakteryzowanej warstwy przewodzącej przeprowadzono pomiary metodą TEM. Rys. 8.3 a) przedstawia fragment zdjęcia HR-TEM nanowypsy Au oraz powierzchni Au/Ge(001) na próbce 6 ML Au/Ge(001) wygrzanej w 773 K. Ze względu na kontrast w trybie HR-TEM (obszary o wyższej średniej liczbie atomowej bardziej rozpraszają wiązkę, dając ciemny kontrast w obrazie transmisyjnym), nanowypsa Au jest ciemnym obszarem w lewej stronie zdjęcia. Widoczna jest ciemna linia, o kontraście zbliżonym do kontrastu nanowypsy, tuż pod powierzchnią podłoża Ge. Na prawo od nanowypsy Au zaznaczono białą strzałką miejsce wykonania skanu profilu chemicznego za pomocą techniki EDX, przedstawionego na Rys. 8.3 b). Skan przecina powierzchnię Ge oraz widoczną pod nią linię ciemnego kontrastu, która może pochodzić od kontrastu masowego bądź być artefaktem metody obrazowania HR-TEM związanym z bliskim sąsiedztwem powierzchni. Profil składu chemicznego wykonanego metodą EDX wskazuje na wzbogacenie Au w warstwie około 2 nm poniżej powierzchni Ge.



Rys. 8.4: Wysokorozdzielcze zdjęcie STEM fragmentu powierzchni Au/Ge(001) wygrzanej w 673 K oraz przekroje intensywności wzdłuż zaznaczonych linii

Obszar analogiczny do miejsca wykonania skanu profilu chemicznego na Rys. 8.3 b) obok wypsy Au został zobrazowany w wysokiej rozdzielczości (Rys. 8.4 a). Przy powierzchni widoczne są obszary o różnym natężeniu sygnału, co ilustrują profile zebrane wzdłuż linii zielonej (lewa, Rys. 8.4 b) oraz czerwonej (prawa, Rys. 8.4 c), uśrednione po szerokości 2 nm. Wyraźnie widoczny jest wzrost intensywności obrazu na pierwszym nanometrze pod powierzchnią w przypadku b). Intensywność ta świadczy o obecności w tym miejscu atomów cięższego

pierwiastka – złota. Wysokorozdzielcze zdjęcia nie potwierdzają więc wzbogacenia w Au około 2 nm pod powierzchnią Ge, a jedynie pierwszy nanometr. Może być to Au wchodzące w strukturę, zniszczonej podczas przygotowań próbki do pomiarów TEM, powierzchni o rekonstrukcji  $c(8 \times 2)$  Au/Ge(001) – nanodrutu na Ge(001). Brak wyraźnej struktury atomowej ostatnich warstw na zdjęciu Rys. 8.4 a) sugeruje, że badana powierzchnia mogła ulec uszkodzeniu podczas procesu przygotowywania próbki do pomiarów TEM. Jednak badania Lichtensteina i innych [102] potwierdzają, że część (0,25 ML) z atomów Au, potrzebnych do uzyskania pełnego pokrycia powierzchni Ge(001) nanodrutami (0,75 ML), znajduje się pod powierzchnią Ge. Taka wzbogacona w atomy Au podpowierzchniowa warstwa Ge jest możliwym kanałem przewodnictwa całej powierzchni, pomimo istnienia obszarów na których to wzbogacenie nie występuje (jak na Rys. 8.4 c).

Zagadnienie zidentyfikowania warstwy o dwuwymiarowym charakterze przewodnictwa o właściwościach metalicznych w układzie Au/Ge(001) skomplikowały późniejsze badania dotyczące przewodnictwa czystej i pasywowanej wodorem powierzchni Ge przeprowadzone przez Wojtaszka i innych [103]. W swojej pracy badali charakter przewodnictwa Ge, metodą wykorzystującą czterostrzowy STM, poprzez pomiar napięcia pomiędzy wewnętrzną parą ostrzy, w funkcji odległości  $S$  pomiędzy nimi, dla różnych odległości  $D$  pomiędzy zewnętrzną parą ostrzy, doprowadzających stały prąd elektryczny przez powierzchnię próbki. Dla przewodnictwa 2D próbki zmierzony opór powinien zależeć jedynie od stosunku  $S/D$ :

$$R = \frac{1}{\pi \sigma_2} \ln \frac{1+S/D}{1-S/D} \quad , \quad (8.1),$$

gdzie  $\sigma_2$  – przewodnictwo powierzchniowe. W przypadku 3D analogiczna zależność przyjmuje postać:

$$R = \frac{1}{\pi \sigma_3 D} \frac{1}{1+S/D} \quad , \quad (8.2),$$

gdzie  $\sigma_3$  – przewodność właściwa. Wojtaszek et al, pokazali, że zależność (8.1) dobrze opisuje przewodnictwo Ge typu n, zarówno domieszkowanego jak i bez domieszek, podczas gdy przewodnictwo elektryczne Ge typu p spełnia zależność (8.2). Obserwacja przewodnictwa 2D dla Ge typu n tłumaczy pojawieniem się warstwy inwersyjnej, czyli warstwy półprzewodnika typu p pomiędzy powierzchnią kryształu a stanami objętościowymi typu n. Szacunkowa głębokość takiej warstwy może wynosić 50-500nm [104].

Obserwowane w pomiarach potencjometrycznych zachowanie przewodnictwa Au/Ge(001) mogło by zostać wytłumaczone poprzez warstwę inwersyjną Ge jako główny kanał przewodnictwa.

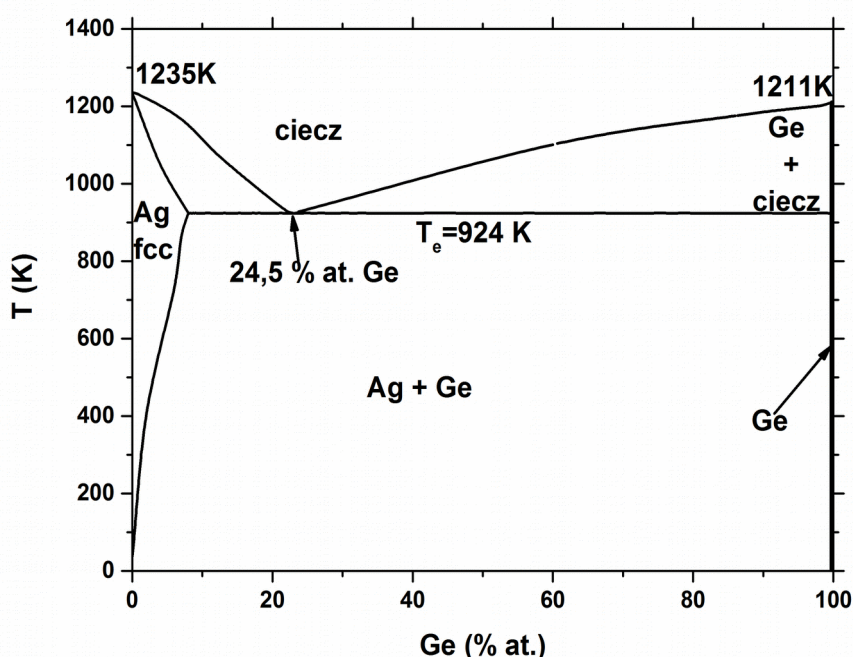
Skok potencjału pomiędzy powierzchnią Au/Ge(001) oraz nanowyspy Au oznacza duży opór elektryczny na interfejsie Au-Ge. Pomiar potencjometryczny nie wskazuje jednak ani rodzaju, ani jakości przewodnictwa nanodrutów Au/Ge(001), jedynie pokazuje, że nie są one głównym kanałem przewodnictwa. Do obrazu przewodnictwa warstwy inwersyjnej Ge typu p pojawiającej się na Ge typu n nie pasuje zależność temperaturowa przewodnictwa elektrycznego wyznaczona z gradientu potencjału na powierzchni próbki, gdyż świadczy ona o metalicznym a nie półprzewodnikowym charakterze warstwy przewodzącej.

Przedstawione w tym rozdziale wyniki badań przewodnictwa Au/Ge(001) wskazują na istnienie przewodzącej warstwy pod powierzchnią Ge(001). Taką warstwą może być warstwa inwersyjna o przewodnictwie p, tworząca się pomiędzy powierzchnią a objętością kryształu Ge typu n, lub przypowierzchniowa warstwa o grubości około 1 nm wzbogacona w Au. Ze względu na metaliczny charakter przewodnictwa przewodzącej warstwy bardziej prawdopodobna jest hipoteza, że głównym kanałem przewodnictwa, odpowiedzialnym za obserwowane przewodnictwo powierzchni Au/Ge(001) jest przypowierzchniowa warstwa wzbogacona w Au.



## 9. Badania potencjometryczne układu 3 ML Ag/Ge(111)

W tym rozdziale przedstawione zostaną wyniki badań dotyczących wzrostu innego metalu szlachetnego: srebra, na podłożu germanowym innej terminacji, mianowicie (111). Ag jest metalem przejściowym 11 grupy o podobnej konfiguracji elektronowej jak Au, jednak nieposiadającym podpowłoki f. Srebro, tak jak złoto, jest metalem o strukturze fcc ze stałą sieci równą 0,409 nm [105,106], charakteryzującym się najlepszym przewodnictwem elektrycznym wśród metali, rzędu  $6,19 \cdot 10^7$  S/m [22]. Diagramy fazowe Au-Ge i Ag-Ge wykazują dużo podobieństw.

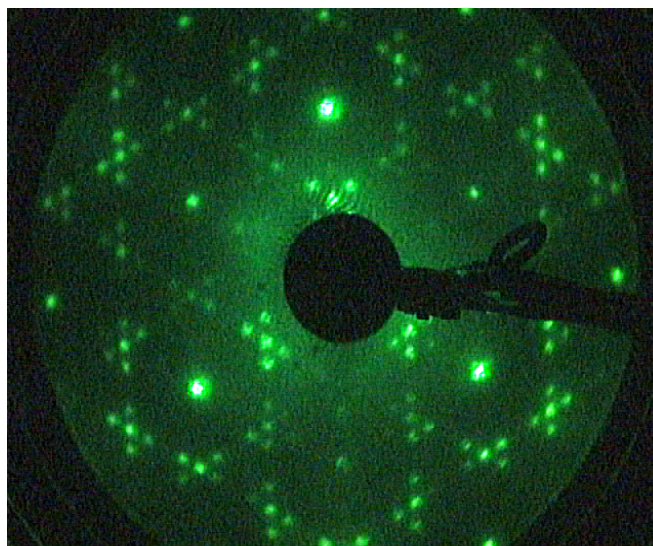


Rys. 9.1: Diagram fazowy Ag-Ge. Na podstawie [105,106].

Temperatura topnienia Ag wynosi 1235 K. Rozpuszczalność Ge w kryształach fcc Ag jest większa niż dla Au, wynosi od około 0,8% at. w temperaturze pokojowej do maksymalnie około 8% at. w temperaturze około 900 K, co obrazuje Rys. 9.1 przedstawiający diagram fazowy Ag-Ge. Dla wyższych koncentracji Ge następuje segregacja faz na fazę Ag oraz fazę Ge, w której maksymalna rozpuszczalność Ag jest rzędu 0,01% at. Układ Ag-Ge nie wykazuje stabilnych faz pomiędzy Ag-Ge. Dla składu 75,5% at. Ag i 24,5% at. Ge w temperaturze  $T=924$  K występuje punkt eutektyczny (Rys. 9.1), temperatura eutektyczna jest więc znacznie wyższa niż dla Au-Ge. Istnieje co najmniej jedna metastabilna faza  $\beta$  Ag-Ge o strukturze hpc przy zakresie 20-23% at. Ge [105,106].

W temperaturach poniżej 600 K, w zależności od ilości Ag naniesionego na powierzchnię Ge(111) istnieje kilka możliwych rekonstrukcji powierzchni - od  $c(8 \times 2)$  dla czystej powierzchni Ge (Rys. 9.2) poprzez  $(4 \times 4)$  aż po  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$  dla pokrycia 1 ML Ag [107]. Powstanie danej fazy powierzchniowej nie zależy od tego czy Ag zostało naniesione na podłoże o podwyższonej temperaturze, czy też na podłoże w temperaturze obniżonej a następnie wygrzane. Dla zdeponowanego Ag w ilości przewyższającej jedną monowarstwę układ cienkiej warstwy Ag naniesionej na powierzchnię Ge(111) jest przykładem układu, dla którego zjawisko rozmiarowego efektu kwantowego (QSE - Quantum Size Effect) odgrywającą decydującą rolę w wyznaczaniu końcowej morfologii [108]. Efekt ten dotyczy występowania preferowanych grubości warstwy metalu ze względu na kwantyzację energii elektronów warstwy w kierunku prostopadłym do powierzchni podłoża. Ze zjawiskiem QSE powiązane jest również zwiększenie efektywnej masy elektronów dla cienkich warstw Ag [109].

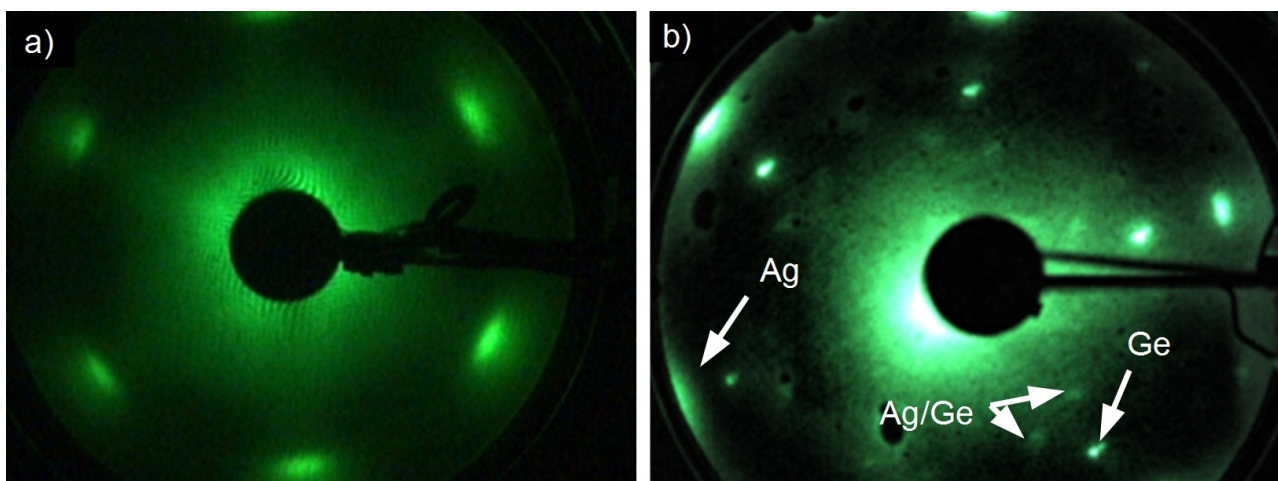
Badania dotyczące charakteru wzrostu Ag/Ge(111) w funkcji ilości naniesionego Ag przedstawione w [110] pokazały, że warstwa Ag przyjmuje preferowane grubości odpowiadające 6, 10 i 12 monowarstwom atomowym. Warstwa Ag, o nominalnej grubości pomiędzy 1 a 5 ML, naniesiona na powierzchnię Ge(111) w temperaturze 150 K, po ogrzaniu do temperatury pokojowej reorganizuje się do struktury perforowanej warstwy o wysokości 6 ML, odsłaniając podłoże zbudowane z warstwy fazy powierzchniowej Ag-Ge o rekonstrukcji  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ .



Rys. 9.2: Obraz dyfrakcyjny LEED zrekonstruowanej  $c(8 \times 2)$  powierzchni Ge(111). Widmo zebrane dla energii elektronów 60 eV.

Badania procesu wzrostu warstwy Ag na powierzchni Ge(111) rozpoczęto od dokładnego wyczyszczenia podłoża poprzez cykle naprzemiennego bombardowania wiązką jonów  $\text{Ar}^+$  o energii

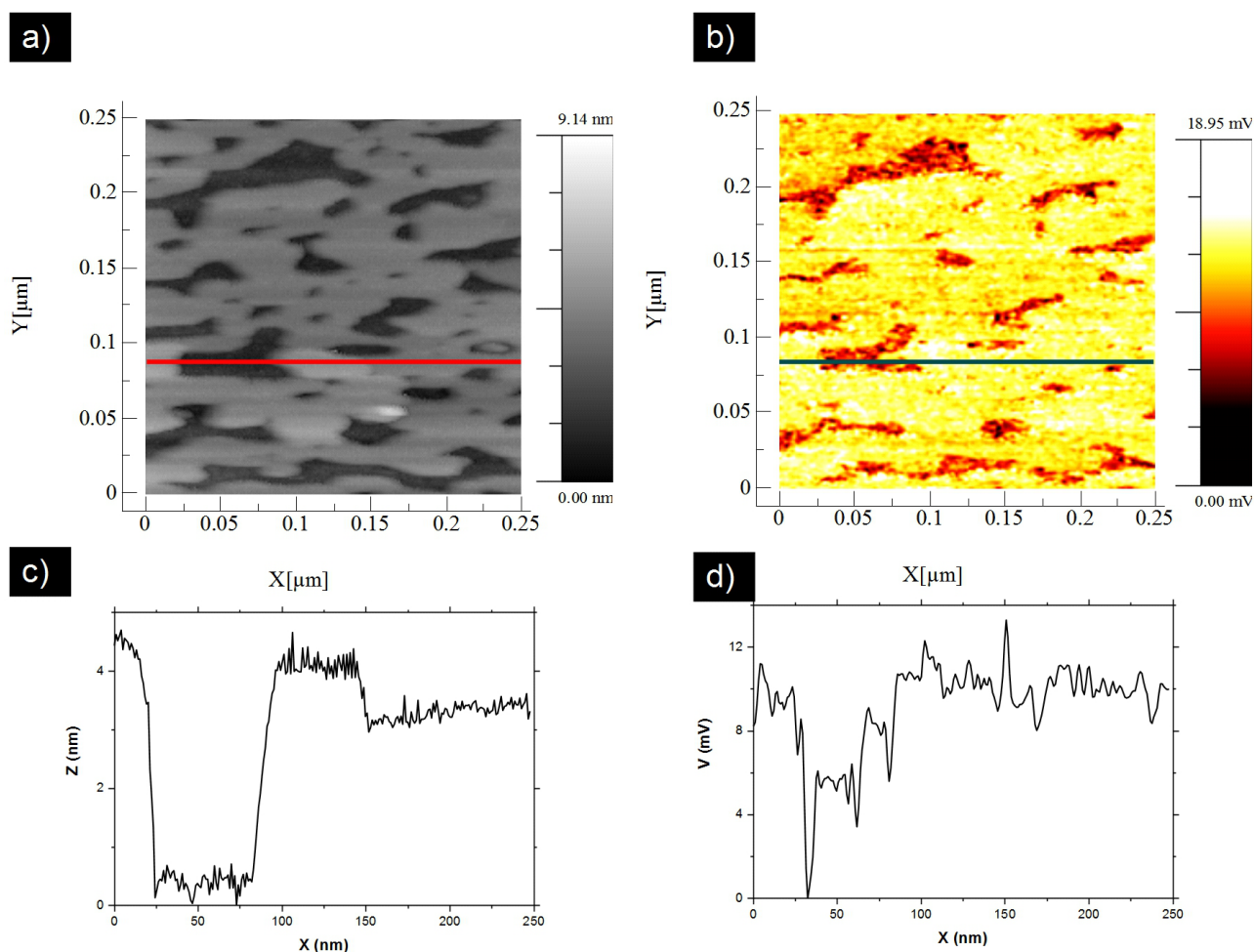
700 eV, oraz wygrzewana w temperaturze  $T=1100$  K. Rys. 9.2 przedstawia obraz dyfrakcyjny LEED o rekonstrukcji  $c(8 \times 2)$ , uzyskanej po kilku cyklach czyszczenia Ge(111). Plamki dyfrakcyjne są ostre i wyraźne, co świadczy o dobrze zrekonstruowanej i czystej powierzchni germanu. Na tak przygotowaną powierzchnię nanoszono Ag w ilości odpowiadającej 3 ML. Podczas wzrostu temperatura podłoża wynosiła 143 K, następnie ogrzewano próbkę do temperatury pokojowej. Obraz LEED wykonany tuż po naniesieniu Ag na powierzchnię Ge(111) w temperaturze 143 K pokazany został na Rys. 9.3 a) podczas gdy dla tej samej próbki ale po podgrzaniu do temperatury pokojowej zamieszczony jest na Rys. 9.3 b). Na obu zdjęciach widoczne są jasne, rozmyte plamki o sześciokrotnej symetrii, pochodzące od warstwy Ag. Dodatkowo na Rys. 9.3 b) widoczne są plamki dyfrakcyjne w miejscach analogicznych do najmocniejszych refleksów z Rys. 9.2, które odpowiadają rekonstrukcji  $(1 \times 1)$  Ge(111) oraz  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$  Ag/Ge(111). Świadczy to o dużej reorganizacji warstwy Ag z płaskiej, ciągłej warstwy do struktury porowatej z odsłonięciem podłoża Ge pokrytego warstwą fazy powierzchniowej o rekonstrukcji  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ .



Rys. 9.3: Obraz dyfrakcyjny LEED od 3 ML Ag/Ge(111) a) zaraz po wzroście warstwy Ag, b) zebrany w temperaturze pokojowej. Energia elektronów wiązki odpowiednio 54 eV i 58 eV. Strzałką zaznaczono plamki dyfrakcyjne pochodzące od warstwy Ag, rekonstrukcji  $(1 \times 1)$  Ge, oraz towarzyszące im plamki rekonstrukcji  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$  Ag/Ge(111).

Przeprowadzone dla tej próbki pomiary STM (Rys. 9.4 a) potwierdziły dużą zmianę morfologii warstwy Ag, która po wygrzaniu w temperaturze pokojowej posiada strukturę perforowanej warstwy o grubości 6 ML. Dla tak powstałej struktury przeprowadzono pomiary potencjometryczne w sposób analogiczny jak w przypadku Au/Ge(001), opisanym w poprzednim rozdziale. Kierunek szybkiego skanu środkowego ostrza STM był zgodny z kierunkiem przepływu prądu. Topografię i odpowiadającą jej mapę potencjału próbki 3 ML Ag/Ge(111) przedstawiają odpowiednio Rys. 9.4 a i b). Na obrazie topografii STM widoczna jest perforowana warstwa Ag,

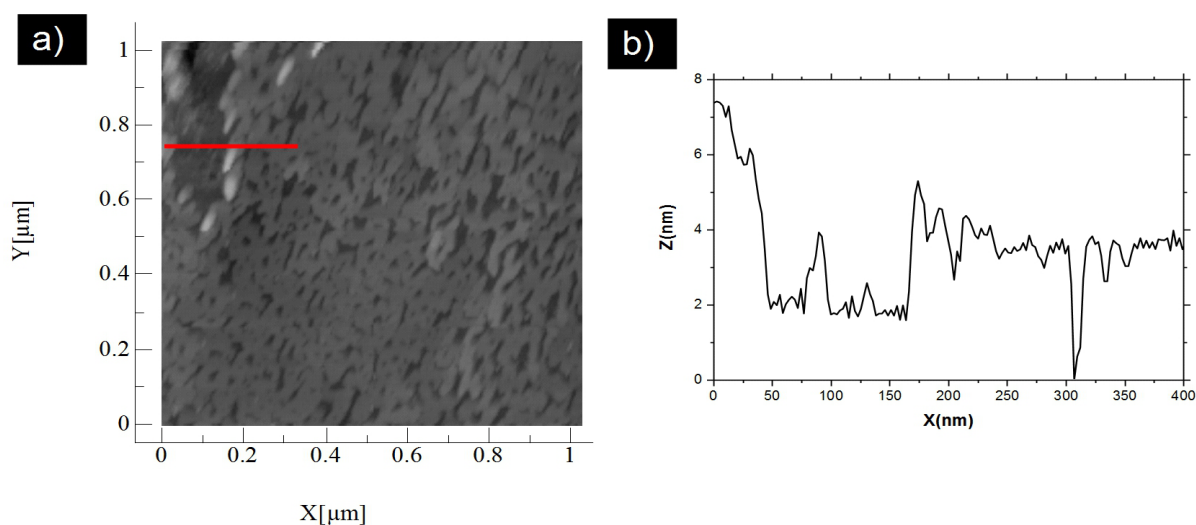
wysokości 3 nm, z wyjątkiem kilku obszarów podwyższonych o około 1 nm (profil na Rys. 9.4 c). Ciemne obszary odpowiadają dziurom w warstwie Ag. Na mapie potencjału, przedstawionej na Rys. 9.4 b), na tle potencjału warstwy Ag wyraźnie widoczne są obszary o niższym potencjale, kształtem odpowiadające wgłębieniom w warstwie Ag.



Rys. 9.4: a) Topografia STM oraz b) mapa potencjału elektrochemicznego próbki 3 ML Ag/Ge po 90 h w temperaturze pokojowej. c) i d) przedstawiają profile odpowiednio wysokości i potencjału poprowadzone przez linie zaznaczone na a) i b).

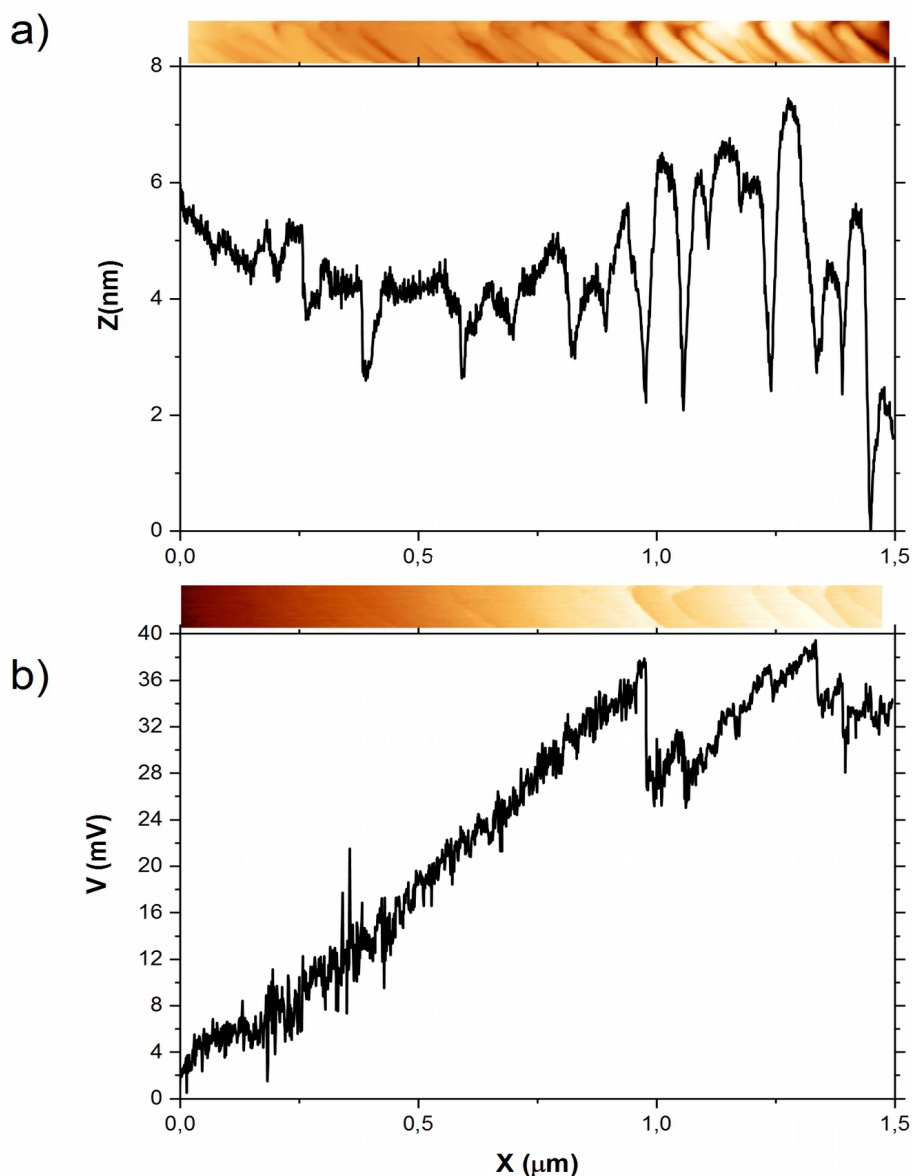
Na profilu potencjału widać, że obszary warstwy Ag mają prawie stały potencjał, ze względu na dobre przewodnictwo Ag. Wyraźna różnica potencjału (około 5 mV) pomiędzy warstwą Ag a podłożem może sugerować, że nie są one w dobrym kontakcie elektrycznym. Jednak nawet w takim przypadku pomiędzy warstwą Ag a warstwą związku powierzchniowego znajdującego się na dnie dziury, powinien występować pewien przepływ prądu celem wyrównania potencjału. Może to wskazywać na występowanie dwóch, rozłącznych elektrycznie warstw przewodzących. Z faktu istnienia fazy powierzchniowej Ag/Ge(111) o rekonstrukcji  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ , która jest powierzchnią półprzewodnika z wbudowanymi atomami metalu, taka sytuacja jest nieprawdopodobna. O wiele

bardziej prawdopodobne jest, że różnica potencjału wynika z różnej wartości pracy wyjścia dna dziury i warstwy Ag, co może prowadzić do rejestracji takiego sygnału potencjometrycznego. Za pomocą badań prowadzonych z wykorzystaniem Kelwinońskiej mikroskopii sił (KPFM - Kelvin Probe Force Microscopy) obserwowano były zmiany potencjału powierzchniowego dla warstwy srebra o grubości 6 ML rzędu 10-15 mV [110]. Ponieważ różnica potencjału pomiędzy dnem dziury jest stała dla różnych miejsc próbki, podłoże musi mieć kontakt elektryczny z warstwą Ag, a obserwowana różnica potencjału między nimi jest skutkiem różnicy prac wyjścia.



Rys. 9.5: Topografia STM próbki 3 ML Ag/Ge(111) zebrana mikroskopem. W lewym górnym rogu zdjęcia widoczny jest obszar zmodyfikowany wcześniej jego obrazowaniem.

Po wielokrotnym obrazowaniu tego samego obszaru próbki można było zaobserwować agregację Ag z porowatej warstwy do nanowysp o wysokości większej niż grubość pierwotnej warstwy. Zostało to pokazane na Rys. 9.5 a) przedstawiającym topografię STM. Obszar wielokrotnie obrazowany widoczny jest w lewym górnym rogu zdjęcia. Przedstawiony na Rys. 9.5 b) profil wysokości zaczynający się na zmodyfikowanym ostrzem STM obszarze wyraźnie pokazuje wzrost wysokości wysp Ag. Wynika to z obniżenia bariery energetycznej Erlich-Schwoebla poprzez znajdujące się blisko krawędzi atomowej skanujące ostrze STM. Jest to efekt podobny do obniżenia bariery poprzez adatom, który po pokonaniu bariery zostanie obok krawędzi wyspy. W takiej sytuacji kolejne atomy mogą efektywniej migrować do nowego, wyższego poziomu wyspy. Na Rys. 9.6 przedstawiono profile wysokości (a) i potencjału (b) wzdłuż kierunku przepływu prądu, przez obszar rozłącznych wysp powstałych na skutek oddziaływania z ostrzem STM.



Rys. 9.6: Mapa oraz profil a) topografii STM oraz b) potencjału próbki 3 ML Ag/Ge(111), w obszarze zawierającym miejsce zmodyfikowane poprzez wielokrotne obrazowanie.

Na przedstawionym na Rys. 9.6 a) profilu wysokości dobrze widoczny jest poziom perforowanej warstwy Ag ( $Z \approx 4$  nm) w zakresie  $X=0$  do  $X=1$   $\mu\text{m}$ . Dla  $X > 1$   $\mu\text{m}$  wysokość struktur od dna dziur do szczytu jest znacznie większa niż grubość warstwy (o około 1,7 nm) i wynosi 3-4 nm. Odpowiadający topografii profil potencjału elektrochemicznego w funkcji położenia, wzdłuż kierunku przepływu prądu elektrycznego (Rys. 9.6 b), w obszarze perforowanej warstwy Ag (od  $X=0$   $\mu\text{m}$  do  $X=1,0$   $\mu\text{m}$ ) ma stałe nachylenie, co świadczy o stałym oporze elektrycznym w tym obszarze. W zakresie  $X$  od 1,0 do 1,5  $\mu\text{m}$  widać jednak serię nieciągłości potencjału w miejscach odpowiadających krawężdom wysp Ag widocznym na profilu topograficznym. Ta korelacja

nieciągłości między rozłącznymi wyspami Ag oraz nieciągłości potencjału świadczy o tym, że głównym kanałem przewodnictwa elektrycznego na 3 ML Ag/Ge(111) jest perforowana warstwa Ag. Trzeba tutaj zaznaczyć, że nie wszystkie krawędzie wysp Ag są stowarzyszone z nieciągłościami potencjału. Jest to skutkiem możliwego połączenia pomiędzy wyspami Ag w niedużej odległości od linii profilu, wzdłuż kierunku Y, prostopadłego do kierunku przepływu prądu elektrycznego.

Wyniki przedstawione w tym rozdziale dotyczą zmian morfologii i przewodnictwa elektrycznego układu powstałego w procesach samoorganizacji metalu – Ag na powierzchni półprzewodnika – Ge(111). Procesy samoorganizacji warstwy 3 ML Ag/Ge(111) indukowane są występowaniem preferencyjnych grubości warstwy Ag, wynikających z QSE. Stąd naniesiona w 150 K ciągła warstwa Ag o grubości 3 ML reorganizuje się w temperaturze pokojowej, do perforowanej warstwy o grubości 6 ML. Warstwa o grubości 6 ML jest najmniejszą stabilną warstwą, o preferowanej grubości. Obrazowanie STM Ag/Ge(111) może prowadzić do modyfikacji powierzchni próbki, poprzez obniżanie bariery Ehrlicha-Schwoebla, oraz do wzrostu niepołączonych ze sobą wysp Ag, znacznie wyższych od pierwotnej warstwy. Przewodnictwo elektryczne perforowanej warstwy Ag dominuje nad przewodnictwem fazy powierzchniowej Ag-Ge o rekonstrukcji  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ , co zostało pokazane na obszarze rozłącznych wysp Ag, gdzie widać wyraźną korelację nieciągłości potencjału z przerwami pomiędzy wyspami.

## 10. Podsumowanie

W niniejszej pracy przedstawiono wyniki badań dotyczących uzyskiwania i właściwości nanostruktur metalicznych powstałych w wyniku procesów samoorganizacji cienkich warstw metali na powierzchniach kryształów półprzewodnikowych, na przykładzie układów Au/Ge(001) oraz Ag/Ge(111).

Z przedstawionych w tej pracy wyników wynika, że 6 ML Au naniesione w temperaturze pokojowej na podłoże Ge(001) tworzy stabilną, ciągłą i szorstką warstwę. Podczas wygrzewania następuje jej reorganizacja, przy czym, po wygrzaniu w temperaturach poniżej 570 K można zaobserwować niewielkie klastry Au o zaokrąglonych kształtach, o strukturze krystalicznej Au fcc. Wraz ze wzrostem temperatury wygrzewania powyżej 573 K nanowyspy te, są wydłużone wzdłuż kierunków wysokiej symetrii podłoża Ge, wykształcają dobrze określone ściany boczne. Jednocześnie na powierzchni odsłoniętej przez warstwę Au formującą nanowyspy powstają atomowe nanodrutki na Ge(001). Te jednowymiarowe nanostruktury pokrywają całą powierzchnię podłoża, aż do momentu gdy temperatura wygrzewania przekracza temperaturę eutektyczną układu Au-Ge wynoszącą 634 K. Następuje wówczas „odwilżenie” powierzchni z nanodrutków oraz przetopienie eutektyczne nanowysp Au z Ge z podłoża. W ten sposób powstają częściowo zagłębione w germanowe podłoże krople stopionego Au-Ge. Przy ochładzaniu próbek ciecz krystalizuje z segregacją faz, tworząc nanowyspę Au w połowie zagrzebaną pod powierzchnią podłoża oraz germanową otoczkę dookoła nanowyspy.

Proces samoorganizacji Au/Ge(001) jest czuły na wystawienie naniesionej warstwy Au na działanie warunków normalnych. Wpływ obecności adsorbatów na powierzchni próbki znacznie zmniejsza średnią drogę swobodną atomów Au na Au/Ge(001) prowadząc do powstania, poza dużymi wyspami Au, drobnych klastrów na całej powierzchni próbki. Jeżeli wygrzewanie próbki zachodzi w atmosferze pary H<sub>2</sub>O, powierzchnia Ge jest trawiona w procesie podobnym do chemicznego trawienia wspomaganego metalem. W temperaturach powyżej temperatury eutektycznej, możliwe jest również trawienie podłoża poprzez rozpuszczanie Ge w kropli ciekłego Au-Ge i preferencyjnego odparowywania jego z jej powierzchni.

Jako dopełnienie badań dotyczących samoorganizacji cienkiej warstwy Au na podłożu Ge(001), przeprowadzono badania cienkiej warstwy Ag na podłożu Ge o terminacji (111). W przypadku cienkiej warstwy Ag na podłożu Ge(111) czynnikiem sterującym procesem reorganizacji jest preferencja energetyczna dotycząca grubości warstwy Ag wynikająca z QSE.



Temperatura jedynie zwiększa mobilność atomów Ag, przyspieszając ten proces. W przypadku Au/Ge(001) czynnikiem sterującym przedstawioną reorganizacją układu jest właśnie temperatura. Konieczne jest uzyskanie temperatury  $T=573$  K, aby nastąpiła rekonstrukcja powierzchni Au/Ge(001) w formę nanodrutów, później temperatury 634 K, w której następuje eutektyczne przetopienie nanowysp Au z Ge podłoża. W procesie schładzania krople krystalizują, następuje separacja faz, tworząc nanowyspy Au o kształtach i właściwościach innych od nanowysp powstałych w niskich temperaturach.

Procesy te skutkują powstaniem różnych interfejsów metal-półprzewodnik. W przypadku 3 ML Ag/Ge(111) Ag tworzy perforowaną warstwę znajdującą się na powierzchni pokrytej fazą powierzchniową Ag/Ge(111) o rekonstrukcji  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ . Perforowana warstwa Ag jest głównym kanałem przewodnictwa. W przypadku 6 ML Au/Ge(001), część atomów Au (około 0,25 ML [102]) wnika pod powierzchnię Ge tworząc przewodzącą warstwę na głębokości do 1 nm pod powierzchnią Ge(001), na której 0,5 ML Au wraz z atomami Ge tworzy nanodrut. Nadmiar Au ponad 0,75 ML agreguje w formie nanowysp, których struktura krystaliczna jest związana więzami ze strukturą krystalograficzną podłoża Ge. Dla nanowysp powstałych w temperaturach poniżej temperatury eutektycznej interfejs nanowyspa Au-podłoże Ge jest wyraźną granicą pomiędzy płaszczyzną (110) Au i powierzchnią (001) Ge. W przypadku nanowysp powstałych w procesie krystalizacji kropli Au-Ge, nanowyspa znajduje się w około połowie pod powierzchnią podłoża Ge(001), a część atomów Ge znajduje się ponad pierwotną powierzchnią podłoża. Pomimo tego orientacja krystaliczna Au jest taka sama, choć istnieją dodatkowe ściany krystalitu Au. Ponadto podczas krystalizacji mogą powstać fazy metastabilne Au-Ge, prowadzące, przy dalszym ochładzaniu do powstania fazy hcp Au. Faza ta jest stabilizowana interfejsem Au-Ge, dzięki czemu jest stabilna podczas naświetlania wiązką elektronową, w przeciwieństwie do cienkich folii Au hcp powstałych na grafenie [92]. Jest to pierwsza obserwacja powtarzalnej metody uzyskiwania trójwymiarowych krystalitów Au o strukturze hcp (faza hcp widoczna była w każdej nanowyspie Au po wygrzaniu w 673 K i chłodzeniu 15 K/min).

Mapy potencjometryczne układów 3 ML Ag/Ge(111) i 6 ML Au/Ge(001) wydaje się być do siebie podobne. W obu przypadkach na mapach potencjału widoczna jest warstwa na której widać stały gradient potencjału elektrycznego oraz obszary stałego potencjału. W przypadku Ag/Ge(111) gradient widoczny jest na perforowanej warstwie Ag będącej głównym kanałem przewodnictwa, natomiast obszary stałego potencjału są dziurami, sięgającymi podłoża o innej pracy wyjścia, przez co mają inny potencjał elektrochemiczny. W przypadku Au/Ge(001) stały gradient potencjału

widoczny jest na powierzchni pokrytej nanodrutami, podczas gdy obszary stałego potencjału są nanowyspami Au, wznoszącymi się ponad powierzchnię Ge(001). Struktury te nie są ze sobą bezpośrednio połączone, natomiast głównym kanałem przewodnictwa jest podpowierzchniowa warstwa wzbogacona w Au. Pomimo wielkiego podobieństwa struktury krystalicznej i właściwości elektronowych Au i Ag, procesy samoorganizacji warstw tych metali na podłożach Ge przebiegają w odmienny sposób, prowadząc do różnych interfejsów metal-półprzewodnik.

Przedstawione w niniejszej rozprawie badania umożliwiają wytwarzanie nanowysp Au na powierzchni Ge(001) o zadanych kształtach i rozmiarach. Dla pokryć Au na Ge(001) powyżej 0,75 ML, pozwalają one określić czy maksymalna temperatura podczas procesu wzrostu nanodrutów przekroczyła temperaturę przemiany zwilżanie-„odwilżanie” (równą temperaturze eutektycznej) poprzez obserwację kształtu nanowysp Au. Ważnym osiągnięciem jest również znalezienie powtarzalnego sposobu otrzymywania trójwymiarowych krystalitów Au w fazie hcp.

## 12. Bibliografia

- [1] P. Kamiński, R. Kozłowski, M. Kozubal, M. Miczuga, M. Palczewska, M.G. Pawłowski, et al., Investigation of defect levels in 6H-SiC single crystals, *Phys. Status Solidi*. 4 (2007) 2967–2971. doi:10.1002/pssc.200675471.
- [2] S. Novak, C. Parker, D. Becher, M. Liu, et al., Transistor aging and reliability in 14nm tri-gate technology, *Reliability Physics Symposium (IRPS)*, 2015 IEEE International, DOI:10.1109/IRPS.2015.7112692
- [3] R. Schenker, V. Singh, Foundations for scaling beyond 14nm, *Custom Integrated Circuits Conference (CICC)*, 2013 IEEE ,DOI:10.1109/CICC.2013.6658478
- [4] <http://www.nano.gov/nanotech-101/what/definition> dostęp 20.06.1015
- [5] M. Goryl, J.J. Kolodziej, F. Krok, P. Piatkowski, B. Such, M. Szymonski, Epitaxial nanostructures assembled on InSb(001) by submonolayer deposition of gold, *Microelectron. Eng.* 81 (2005) 394–399. doi:10.1016/j.mee.2005.03.039.
- [6] M. Szymonski, M. Goryl, F. Krok, J.J. Kolodziej, F.B. De Mongeot, Metal nanostructures assembled at semiconductor surfaces studied with high resolution scanning probes, *Nanotechnology*. 18 (2007) 044016. doi:10.1088/0957-4484/18/4/044016.
- [7] A.P. Alivisatos, Semiconductor clusters, nanocrystals, and quantum dots, *Science* (80-. ). 271 (1996) 933–937.
- [8] P. Sowa, A. Biborski, R. Kozubski, E.V. Levchenko, A. V. Evteev, I.V. Belova, et al., Semigrand Canonical and Kinetic Monte Carlo simulations of binary B2-ordered nano-films with triple defects, *Intermetallics*. 55 (2014) 40–48. doi:10.1016/j.intermet.2014.07.002.
- [9] E. A. Sutter, P.W. Sutter, Giant carbon solubility in Au nanoparticles, *J. Mater. Sci.* 46 (2011) 7090–7097. doi:10.1007/s10853-011-5663-9.
- [10] E. Sutter, P. Sutter, Phase diagram of nanoscale alloy particles used for vapor-liquid-solid growth of semiconductor nanowires., *Nano Lett.* 8 (2008) 411–4. doi:10.1021/nl0719630.
- [11] E. Sutter, P. Sutter, Formation and stabilization of single-crystalline metastable AuGe phases in Ge nanowires., *Nanotechnology*. 22 (2011) 295605. doi:10.1088/0957-4484/22/29/295605.
- [12] W.P. McCray, MBE deserves a place in the history books., *Nat. Nanotechnol.* 2 (2007) 259–

261. doi:10.1038/nnano.2007.121.
- [13] Bauer, Ernst (1958). "Phänomenologische Theorie der Kristallabscheidung an Oberflächen. I". *Zeitschrift für Kristallographie* 110: 372–394. doi:10.1524/zkri.1958.110.1-6.372.
- [14] Frank, F. C.; van der Merwe, J. H. (1949). "One-Dimensional Dislocations. I. Static Theory". *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences* 198(1053): 205–216. doi:10.1098/rspa.1949.0095.
- [15] Frank, F. C.; van der Merwe, J. H. (1949). "One-Dimensional Dislocations. II. Misfitting Monolayers and Oriented Overgrowth". *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences* 198 (1053): 216–225. . doi:10.1098/rspa.1949.0096.
- [16] Frank, F. C.; van der Merwe, J. H. (1949). "One-Dimensional Dislocations. III. Influence of the Second Harmonic Term in the Potential Representation, on the Properties of the Model". *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences* 200 (1060): 125–134. doi:10.1098/rspa.1949.0163.
- [17] Volmer, M.; Weber, A. (1926). "Keimbildung in übersättigten Gebilden". *Z. Phys. Chem.* 119: 277–301.
- [18] Ivan N. Stranski and Lubomir Krastanow, , "Zur Theorie der orientierten Ausscheidung von Ionenkristallen aufeinander". *Abhandlungen der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Klasse IIb. Akademie der Wissenschaften, Wien*, 1938, 146, 797-810.
- [19] G. Boisvert, L. Lewis, Self-diffusion on low-index metallic surfaces: Ag and Au (100) and (111), *Phys. Rev. B.* 54 (1996) 2880–2889. doi:10.1103/PhysRevB.54.2880.
- [20] G. Boisvert, L.J. Lewis, A. Yelon, Many-body nature of the meyer-neldel compensation law for diffusion, *Phys. Rev. Lett.* 75 (1995) 469–472. doi:10.1103/PhysRevLett.75.469.
- [21] B.H. Okamoto, T.B. Massalski, The Au-Ge (Gold-Germanium) System, *Bull. Alloy Phase Diagrams.* 5 (1984) 601–610. doi:10.1007/BF02868323.
- [22] *Tablice fizyczno-astronomiczne, wydanie IV* wydawnictwo Adamantan, Warszawa 2005
- [23] W.E. Baker, D.M.J. Compton Incorporation of Au into Vapor-Grown Ge, *J. Res. Develop,* 4 (1960) 296–298.
- [24] S. Kodambaka, J. Tersoff, M.C. Reuter, F.M. Ross, Germanium nanowire growth below the eutectic temperature., *Science.* 316 (2007) 729–32. doi:10.1126/science.1139105.
- [25] H. Adhikari, A.F. Marshall, C.E.D. Chidsey, P.C. McIntyre, Germanium nanowire epitaxy:

- shape and orientation control., *Nano Lett.* 6 (2006) 318–23. doi:10.1021/nl052231f.
- [26] E.J. Schwalbach, P.W. Voorhees, Phase equilibrium and nucleation in VLS-grown nanowires, *Nano Lett.* 8 (2008) 3739–3745. doi:10.1021/nl801987j.
- [27] Y. Eichhammer, J. Roeck, N. Moelans, F. Iacopi, B. Blanpain, M. Heyns, Calculation of the Au-Ge phase diagram for nanoparticles, *Metall. Mater.* (2008).
- [28] D. Hourlier, P. Perrot, Au-Si and Au-Ge phases diagrams for nanosystems, 653 (2010) 77–85. doi:10.4028/www.scientific.net/MSF.653.77
- [29] H. Lu, X. Meng, Nanophase diagram of binary eutectic Au-Ge nanoalloys for vapor-liquid-solid semiconductor nanowires growth, *Sci. Rep.* 5 (2015) 11263. doi:10.1038/srep11263.
- [30] E. Sutter, P. Sutter, Size-Dependent Phase Diagram of Nanoscale Alloy Drops used in Vapor – Liquid – Solid Growth of Semiconductor Nanowires, *Nano.* 4 (2010) 4943–4947. doi:10.1021/nl0719630.
- [31] A.F. Marshall, I. a. Goldthorpe, H. Adhikari, M. Koto, Y.C. Wang, L. Fu, et al., Hexagonal close-packed structure of Au nanocatalysts solidified after Ge nanowire vapor-liquid-solid growth, *Nano Lett.* 10 (2010) 3302–3306. doi:10.1021/nl100913d.
- [32] A.F. Marshall, S. Thombare, P.C. McIntyre, In Situ TEM Studies of Metastable Hexagonal Close-packed Au Nanocatalysts at the Tips of Ge Nanowires, 19 (2013) 1462–1463. doi:10.1017/S1431927613009306.
- [33] A.F. Marshall, S. V Thombare, P.C. McIntyre, Crystallization Pathway for Metastable Hexagonal Close-Packed Gold in Germanium Nanowire Catalysts, (2015). doi:10.1021/acs.cgd.5b00803.
- [34] J.M. Nel, A. Chawanda, F.D. Auret, W. Jordaan, R.Q. Odendaal, M. Hayes, et al., Microstructural and surface characterization of thin gold films on n-Ge (111), *Phys. B Condens. Matter.* 404 (2009) 4493–4495. doi:10.1016/j.physb.2009.09.035.
- [35] G. Le Lay, M. Manneville, M.M. Metois, The first stages of the Au/Ge(111) interface formation, *Surf. Sci.* 123 (1982) 117–128.
- [36] S. Hajjar, G. Garreau, L. Josien, J.L. Bubendorff, D. Berling, a. Mehdaoui, et al., Morphology and composition of Au catalysts on Ge(111) obtained by thermal dewetting, *Phys. Rev. B.* 84 (2011) 125325. doi:10.1103/PhysRevB.84.125325.
- [37] A. Mehdaoui, L. Josien, G. Garreau, C. Pirri, E.M. Oran, Interface and electrical properties of Au catalysts ( dots ) on Ge ( 111 ), (2014).
- [38] H. Zitouni, a. Mehdaoui, a. Spiesser, K.D. Khodja, L. Josien, V. Le Thanh, et al., Structural

- examination of the interface between Au catalysts and Ge(111), *Acta Mater.* 90 (2015) 310–317. doi:10.1016/j.actamat.2015.03.006.
- [39] J. Wang, M. Li, E.I. Altman, Scanning tunneling microscopy study of self-organized Au atomic chain growth on Ge(001), *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* 70 (2004) 1–4. doi:10.1103/PhysRevB.70.233312.
- [40] J. Wang, M. Li, E.I. Altman, Scanning tunneling microscopy study of Au growth on Ge(001): Bulk migration, self-organization, and clustering, *Surf. Sci.* 596 (2005) 126–143. doi:10.1016/j.susc.2005.09.009.
- [41] D. Kockmann, T.F. Mocking, A. Van Houselt, B. Poelsema, H.J.W. Zandvliet, Structural and Electronic Properties of Au Induced Nanowires on Ge ( 001 ), (2009) 17156–17159.
- [42] M. Wojtaszek, M. Kolmer, S. Godlewski, J. Budzioch, B. Such, F. Krok, et al., Multi-Probe Characterization of 1D and 2D Nanostructures Assembled on Ge(001) Surface by Gold Atom Deposition and Annealing, *At. Scale Interconnect. Mach.* (2012) 141–152. doi:10.1007/978-3-642-28172-3
- [43] J. Schäfer, C. Blumenstein, S. Meyer, M. Wisniewski, R. Claessen, New Model System for a One-Dimensional Electron Liquid: Self-Organized Atomic Gold Chains on Ge(001), *Phys. Rev. Lett.* 101 (2008) 236802. doi:10.1103/PhysRevLett.101.236802.
- [44] J. Schäfer, S. Meyer, C. Blumenstein, K. Roensch, R. Claessen, S. Mietke, et al., Self-organized atomic nanowires of noble metals on Ge(001): atomic structure and electronic properties, *New J. Phys.* 11 (2009) 125011. doi:10.1088/1367-2630/11/12/125011.
- [45] A. van Houselt, M. Fischer, B. Poelsema, H. Zandvliet, Giant missing row reconstruction of Au on Ge(001), *Phys. Rev. B.* 78 (2008) 6–9. doi:10.1103/PhysRevB.78.233410.
- [46] S. López-Moreno, a. H. Romero, a. Muñoz, U. Schwingenschlögl, First-principles description of atomic gold chains on Ge(001), *Phys. Rev. B.* 81 (2010) 041415. doi:10.1103/PhysRevB.81.041415.
- [47] S. Sauer, F. Fuchs, F. Bechstedt, First-principles studies of Au-induced nanowires on Ge ( 001 ), *Phys. Rev. B.* (2010) 1–10. doi:10.1103/PhysRevB.81.075412.
- [48] T.F. Mocking, D. Stam, B. Poelsema, H.J.W. Zandvliet, Dynamics of Au-induced nanowires on Ge(001), *Surf. Sci.* 604 (2010) 2021–2023. doi:10.1016/j.susc.2010.08.015.
- [49] M.C. Gallagher, S. Melnik, D. Mahler, Temperature- and exposure-dependent study of the Ge(001)c(8×2)-Au surface, *Phys. Rev. B.* 83 (2011) 033302. doi:10.1103/PhysRevB.83.033302.

- [50] S. Meyer, T.E. Umbach, C. Blumenstein, J. Schäfer, R. Claessen, S. Sauer, et al., Structural examination of Au/Ge(001) by surface x-ray diffraction and scanning tunneling microscopy, *Phys. Rev. B.* 85 (2012) 235439. doi:10.1103/PhysRevB.85.235439.
- [51] S. Melnik, M.C. Gallagher, Growth of the Au-induced  $c(8 \times 2)$  structure on vicinal Ge(001), *Surf. Sci.* 606 (2012) L10–L12. doi:10.1016/j.susc.2011.09.015.
- [52] K. Nakatsuji, Y. Motomura, R. Niikura, F. Komori, Shape of metallic band at single-domain Au-adsorbed Ge ( 001 ) surface studied by angle-resolved photoemission spectroscopy, 115411 (2011) 1–4. doi:10.1103/PhysRevB.84.115411.
- [53] D.E.P. Vanpoucke, Modeling 1D structures on semiconductor surfaces: synergy of theory and experiment., *J. Phys. Condens. Matter.* 26 (2014) 133001. doi:10.1088/0953-8984/26/13/133001.
- [54] K. Seino, F. Bechstedt, Atomic configurations of Au-induced nanowires on Ge(001) stabilized by higher Au coverages, *Phys. Rev. B.* 93 (2016) 125406. doi:10.1103/PhysRevB.93.125406.
- [55] K. Seino, F. Bechstedt, Coverage-dependent geometries of nanowires on Ge(0 0 1)-Au surfaces: modification of trenches., *J. Phys. Condens. Matter.* 28 (2016) 284005. doi:10.1088/0953-8984/28/28/284005.
- [56] S. Meyer, J. Schafer, C. Blumenstein, A. Bostwick, J.L. Mcchesney, E. Rotenberg, et al., Strictly one-dimensional electron system in Au chains on Ge ( 001 ) revealed by photoelectron k -space mapping, 121411 (2011) 1–4. doi:10.1103/PhysRevB.83.121411
- [57] K. Nakatsuji, R. Niikura, Y. Shibata, M. Yamada, T. Iimori, F. Komori, Anisotropic two-dimensional metallic state of Ge ( 001 )  $c(8 \times 2)$  -Au surfaces : An angle-resolved photoelectron spectroscopy, (2009) 1–4. doi:10.1103/PhysRevB.80.081406.
- [58] N. de Jong, R. Heimbuch, S. Eliens, S. Smit, E. Frantzeskakis, J.-S. Caux, et al., Gold-induced nanowires on the Ge(100) surface yield a 2D, and not a 1D electronic structure, (2016) 1–17. <http://arxiv.org/abs/1604.05938>.
- [59] C. Blumenstein, J. Schäfer, S. Mietke, S. Meyer, A. Dollinger, M. Lochner, et al., Atomically controlled quantum chains hosting a Tomonaga – Luttinger liquid, 7 (2011). doi:10.1038/NPHYS2051.
- [60] R. Heimbuch, M. Kuzmin, H.J.W. Zandvliet, Origin of the Au/Ge(001) metallic state, *Nat. Phys.* 8 (2012) 697–698. doi:10.1038/nphys2414.
- [61] A. Van Houselt, D. Kockmann, T.F. Mocking, B. Poelsema, H.J.W. Zandvliet, Comment on

- “new model system for a One-Dimensional electron liquid: Self-organized Atomic gold chains on Ge(001),” *Phys. Rev. Lett.* 103 (2009) 233410. doi:10.1103/PhysRevLett.103.209701.
- [62] T.E. One-dimensional, Debate over dispersion direction in a Tomonaga – Luttinger-liquid system, *Nat. Publ. Gr.* 8 (2012) 174. doi:10.1038/nphys2240.
- [63] C. Blumenstein, S. Meyer, S. Mietke, J. Schäfer, a Bostwick, E. Rotenberg, et al., Au-induced quantum chains on Ge(001)-symmetries, long-range order and the conduction path., *J. Phys. Condens. Matter.* 25 (2013) 014015. doi:10.1088/0953-8984/25/1/014015.
- [64] S. Meyer, L. Dudy, J. Schäfer, C. Blumenstein, P. Höpfner, T.E. Umbach, et al., Valence band and core-level photoemission of Au/Ge(001): Band mapping and bonding sites, *Phys. Rev. B.* 90 (2014) 125409. doi:10.1103/PhysRevB.90.125409.
- [65] K. Yaji, R. Yukawa, S. Kim, Y. Ohtsubo, P.L.F. Evre, F. Bertran, et al., Deviation from Fermi-liquid behavior in two-dimensional surface states of Au-induced nanowires on Ge(001) by correlation and localization, <https://arxiv.org/abs/1602.05284>
- [66] A. Safaei, A. van Houselt, B. Poelsema, H.J.W. Zandvliet, R. van Gastel, Dynamics of the wetting-induced nanowire reconstruction of Au/Ge(001), *Phys. Rev. B.* 88 (2013) 085415. doi:10.1103/PhysRevB.88.085415.
- [67] I. Horcas, R. Fernández, J.M. Gómez-Rodríguez, J. Colchero, J. Gómez-Herrero, a M. Baro, *Rev. Sci. Instrum.* 2007, 78, 013705. doi:10.1063/1.2432410.
- [68] J. Schindelin, I. Arganda-carreras, E. Frise, V. Kaynig, M. Longair, T. Pietzsch, et al., *Nat. Methods.* 2012, 9 . doi:10.1038/nmeth.2019.
- [69] D. Nečas, P. Klapetek, *Open Phys.*, 2012, 10, 181–188. doi:10.2478/s11534-011-0096-2.
- [70] T. Kawamura, P.A. Maksym, RHEED wave function and its applications, *Surf. Sci. Rep.* 64 (2009) 122–137. doi:10.1016/j.surfrep.2008.12.002.
- [71] M. Dąbrowska-Szata, *Dyfrakcja odbiciowa elektronów o dużej energii w badaniach powierzchni ciała stałego*, Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, 2000
- [72] S. Hasegawa *Reflection High-Energy Electron Diffraction* University of Tokyo (2012)
- [73] *CRC Handbook of Chemistry and Physics.* 2008, s. 12–114.; Section 12: Properties of Solids, Electron Work Function of the Elements
- [74] [https://en.wikipedia.org/wiki/Inelastic\\_mean\\_free\\_path](https://en.wikipedia.org/wiki/Inelastic_mean_free_path) dostęp 15.04.2016
- [75] <https://www.uni-marburg.de/fb13/researchgroups/molecular-solid-state->



physics/methods/methods\_leed?language\_sync=1 dostęp 21.04.2016

- [76] O.W. Richardson, A.F.A. Young, The Thermionic Work-Functions and Photo-electric Thresholds of the Alkali Metals, Proc. R. Soc. Lond. 107 (1925) 317. doi:10.1098/rspa.1925.0032.
- [77] Postek M. T.: The Scanning Electron Microscope in Handbook of Charged Particle Optics. Maryland: CRC Press, 1997. ISBN 0-8493-2513-7.
- [78] [https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Schema\\_MEB\\_\(en\).svg](https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Schema_MEB_(en).svg) dostęp 30.04.2016
- [79] Goldstein J, Newbury D, Joy D, Lyman C, Echlin P, Lifshin E, Sawyer L, Michael J.: Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis. Berlin: Springer-Verlag, 2003, s. 35. ISBN 0-306-47292-9.
- [80] pobrano ze strony: [http://anizo.imim.pl/wiki/doku.php/techniki:mikroskopia\\_orientacji](http://anizo.imim.pl/wiki/doku.php/techniki:mikroskopia_orientacji) dostęp dnia 25.05.2016
- [81] broszura informacyjna EDAX <http://www.edax.com/Products/WDS/LEXS-Low-Energy-X-ray-Spectrometer.aspx> dostęp: 15.05.2016
- [82] <http://www.microscopy.ethz.ch/TEMED.htm> dostęp 20.12.2015
- [83] J.M. Lebeau, S.D. Findlay, L.J. Allen, S. Stemmer, Quantitative atomic resolution scanning transmission electron microscopy, Phys. Rev. Lett. 100 (2008) 1–4. doi:10.1103/PhysRevLett.100.206101.
- [84] F.J. Giessibl, Advances in atomic force microscopy, Rev. Mod. Phys. 75 (2003) 949–983. doi:10.1103/RevModPhys.75.949.
- [85] G.A. Briggs, A.J. Fisher, STM experiment and atomistic modelling hand in hand: individual molecules on semiconductor surfaces, Surf. Sci. Rep. 33 (1999) 1–81. doi:10.1016/S0167-5729(98)00004-1.
- [86] F. Krok, M.R. Kaspers, A.M. Bernhart, M. Nikiel, B.R. Jany, P. Indyka, et al., Probing the electronic transport on the reconstructed Au/Ge(001) surface, Beilstein J. Nanotechnol. 5 (2014) 1463–1471. doi:10.3762/bjnano.5.159.
- [87] J. Homoth, M. Wenderoth, T. Druga, L. Winking, R.G. Ulbrich, C. a Bobisch, et al., Electronic Transport on the Nanoscale : Ballistic Transmission and Ohm ' s Law 2009, Nano Lett. 9 (2009) 1588–1592. doi:10.1021/nl803783g.
- [88] R. García, R. Perez, Dynamic atomic force microscopy methods, 2002. doi:10.1016/S0167-5729(02)00077-8.
- [89] K. Hattori, H. Oi, K. Tanaka, T. Kumagai, H. Daimon, Three-Dimensional Reciprocal-Lattice

- Analysis Using Azimuth-Scan Reflection High-Energy Electron Diffraction: Determination of Complex Crystal Orientations of Al Grains on Si(111) Surface, *Jpn. J. Appl. Phys.* 51 (2012) 055801. doi:10.1143/JJAP.51.055801.
- [90] J.A. Benson, J.C. Hansen, M.T. McEllistrem, W.D. Clendening, J.G. Tobin, An investigation of the Au/Ge(001) interface, *Surf. Sci.* 193 (1988) 37–46. doi:10.1016/0039-6028(88)90315-9.
- [91] A. Rath, J.K. Dash, R.R. Juluri, a. Ghosh, T. Grieb, M. Schowalter, et al., A study of the initial stages of the growth of Au-assisted epitaxial Ge nanowires on a clean Ge(100) surface, *CrystEngComm.* 16 (2014) 2486. doi:10.1039/c3ce42254b.
- [92] X. Huang, S. Li, Y. Huang, S. Wu, X. Zhou, S. Li, et al., Synthesis of hexagonal close-packed gold nanostructures, *Nat. Commun.* 2 (2011) 292. doi:10.1038/ncomms1291.
- [93] L. Dubrovinsky, N. Dubrovinskaia, W.A. Crichton, A.S. Mikhaylushkin, S.I. Simak, I.A. Abrikosov, et al., Noblest of all metals is structurally unstable at high pressure, *Phys. Rev. Lett.* 98 (2007) 1–4. doi:10.1103/PhysRevLett.98.045503.
- [94] M. Nikiel, B.R. Jany, K. Szajna, D. Wrana, A. Janas, R. Kozubski, et al., Dynamics of thermally induced assembling of Au nanoislands from thin Au layer on Ge(001), *CrystEngComm.* (2016). doi:10.1039/C6CE00471G.
- [95] M. Nikiel, B.R. Jany, D. Wrana, K. Szajna, F. Krok, SEM studies of vacuum condition influence on thermally induced Au self-organization on Ge(001) surface, *Surf. Coatings Technol.* 277 (2015) 165–169. doi:10.1016/j.surfcoat.2015.07.031.
- [96] M. Aizawa, A.M. Cooper, M. Malac, J.M. Buriak, Silver nano-inukshuks on germanium., *Nano Lett.* 5 (2005) 815–819. doi:10.1021/nl048008k.
- [97] D. Dimova-Malinovska, M. Sendova-Vassileva, N. Tzenov, M. Kamenova, Preparation of thin porous silicon layers by stain etching, *Thin Solid Films.* 297 (1997) 9–12. doi:10.1016/S0040-6090(96)09434-5.
- [98] Z. Huang, N. Geyer, P. Werner, J. De Boor, U. Gösele, Metal-assisted chemical etching of silicon: A review, *Adv. Mater.* 23 (2011) 285–308. doi:10.1002/adma.201001784.
- [99] T. Kawase, A. Mura, K. Dei, K. Nishitani, K. Kawai, J. Uchikoshi, et al., Metal-assisted chemical etching of Ge(100) surfaces in water toward nanoscale patterning., *Nanoscale Res. Lett.* 8 (2013) 151. doi:10.1186/1556-276X-8-151.
- [100] T. Kawase, A. Mura, K. Nishitani, Y. Kawai, K. Kawai, J. Uchikoshi, et al., Catalytic behavior of metallic particles in anisotropic etching of Ge(100) surfaces in water mediated by

- dissolved oxygen, *J. Appl. Phys.* 111 (2012) 126102. doi:10.1063/1.4730768.
- [101] S. Jung, T. Lutz, J.J. Boland, Anisotropic etching induced by surface energy driven agglomeration, *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film.* 29 (2011) 051403. doi:10.1116/1.3626795.
- [102] T. Lichtenstein, H. Teiken, H. Pfnür, J. Wollschläger, C. Tegenkamp, Au-chains grown on Ge(100): A detailed SPA-LEED study, *Surf. Sci.* 632 (2015) 64–70. doi:10.1016/j.susc.2014.09.002.
- [103] M. Wojtaszek, J. Lis, R. Zuzak, B. Such, M. Szymonski, Inversion layer on the Ge(001) surface from the four-probe conductance measurements, *Appl. Phys. Lett.* 105 (2014) 042111. doi:10.1063/1.4891858.
- [104] J. Lis, M. Wojtaszek, R. Zuzak, B. Such, M. Szymonski, Appearance of effective surface conductivity – an experimental and analytic study, *Phys. Rev. B.* 035309 (2015) 1–10. doi:10.1103/PhysRevB.92.035309.
- [105] R. Olesinski, G. Abbaschian, The Ag-Ge System (Silver-Germanium), *Bull. Alloy Phase Diagrams.* 9 (1988) 47–51. doi:10.1007/BF02881184.
- [106] R.P. Elliott, F.A. Shunk, The Ag-Ge System, 1 (1980) 47–51.
- [107] D. Grozea, E. Bengu, L.D. Marks, Surface phase diagrams for the Ag – Ge ( 111 ) and Au – Si ( 111 ) systems, 461 (2000) 23–30.
- [108] Z. Zhang, Q. Niu, C.-K. Shih, “Electronic Growth” of Metallic Overlayers on Semiconductor Substrates, *Phys. Rev. Lett.* 80 (1998) 5381–5384. doi:10.1103/PhysRevLett.80.5381.
- [109] S.-J. Tang, W.-K. Chang, Y.-M. Chiu, H.-Y. Chen, C.-M. Cheng, K.-D. Tsuei, et al., Enhancement of subband effective mass in Ag/Ge(111) thin film quantum wells, *Phys. Rev. B.* 78 (2008) 245407. doi:10.1103/PhysRevB.78.245407.
- [110] F. Krok, F. Buatier De Mongeot, M. Goryl, J.J. Kolodziej, M. Szymonski, Scanning probe microscopy study of height-selected Ag/Ge(111) nanomesas driven by quantum size effects, *Phys. Rev. B.* 81 (2010) 2–9. doi:10.1103/PhysRevB.81.235414.