

**Synteza i badanie właściwości strukturalnych i
elektronowych metalicznych nanostruktur na
powierzchniach dwuskładnikowych kryształów
półprzewodnikowych**

Arkadiusz Janas

Rozprawa doktorska

Promotor: Prof. dr hab. Franciszek Krok

Promotor pomocniczy: Dr Benedykt R. Jany



Zakład Fizyki Ciała Stałego

Instytut Fizyki im. Mariana Smoluchowskiego

Wydział Fizyki, Astronomii i Informatyki Stosowanej

Uniwersytet Jagielloński

Kraków 2020

Wydział Fizyki, Astronomii i Informatyki Stosowanej
Uniwersytet Jagielloński

Oświadczenie

Ja niżej podpisany Arkadiusz Janas (nr indeksu: 1055110) doktorant Wydziału Fizyki, Astronomii i Informatyki Stosowanej Uniwersytetu Jagiellońskiego oświadczam, że przedłożona przeze mnie rozprawa doktorska pt. „*Synteza i badanie właściwości strukturalnych i elektronowych metalicznych nanostruktur na powierzchniach dwuskładnikowych kryształów półprzewodnikowych*” jest oryginalna i przedstawia wyniki badań wykonanych przeze mnie osobiście, pod kierunkiem prof. dr hab. *Franciszka Kroka*. 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.

Kraków, dnia

.....

podpis doktorantki/doktoranta

Podziękowania

Chciałbym wyrazić swoją ogromną wdzięczność i skierować podziękowania do mojego Promotora, profesora Franciszka Kroka. Jego wiedza i doświadczeni pozwoliły mi zgłębić arkana fizyki powierzchni, szereg technik badawczych wykorzystywanych w badaniach nanostruktur oraz wykazaną cierpliwość w trakcie powstawania tej pracy.

Pragnąłbym złożyć podziękowania mojemu promotorowi pomocniczemu, dr Benedyktowi R. Jany za szereg twórczych dyskusji oraz wprowadzenie mnie w dziedzinę mikroskopii elektronowej oraz za analizy danych doświadczalnych z wykorzystaniem technik uczenia maszynowego (Machine Learning) i za przygotowanie próbek techniką FIB do pomiarów TEM.

Słowa podziękowania kieruje również do dr Marka Nikiel, który był moim przewodnikiem, w początkowych etapach mojej przygody z aparaturą próżniową.

Składam podziękowania kolegom z grupy badawczej tj. dr Dominikowi Wranie, dr Konradowi Szajnie, mgr Wojciechowi Bełzie, mgr Karolowi Cieślukowi za miłą i przyjazną atmosferę pracy. Pragnę podziękować wszystkim pozostałym pracownikom Zakładu Fizyki Ciała Stałego, na czele z profesorem Rafałem Abdankiem-Kozubskim.

Ogromne podziękowania należą się także grupie badawczej z Uniwersytetu w Jenie tj. profesorowi Enrico Gnecco i mgr. Felixowi Trillitzsch dzięki którym mogłem przeprowadzić badania trybologiczne.

Słowa podziękowania dla Prof. Dr hab. inż. Adam Kruk, Prof. Dr hab. inż. Aleksandra Czyrska-Filemonowicz, Dr. inż. Grzegorz Cempura, Dr Oleksander Kryshtal z Akademii Górniczo-Hutniczej za atomowo-rozdzielcze pomiary HAADF STEM.

Podziękowania dla pracowników Wydziału Chemii UJ tj. Prof. Witolda Piskorza za obliczenia DFT oraz Dr Pauliny Indyka za pomiary TEM EDX oraz HRTEM

Składam podziękowania dla osób ze studiów tj. Dr Pawłowi Dąbczyńskiemu, Dominice Gnatek, Dawidowi Maciążkowi za inspirację do badań.

Na koniec chciałbym podziękować mojej żonie, Katarzynie Janas za cierpliwość i wsparcie.

Streszczenie

Wysokie zapotrzebowanie na dużą moc obliczeniową w technologiach IT powoduje, że szybkość pracy procesorów bazująca na krzemie jest niewystarczająca. Technologia wykorzystująca półprzewodniki typu AIII-BV, które posiadają wysoką ruchliwość nośników ładunku może sprostać obecnym zapotrzebowaniom. Alternatywnym rozwiązaniem jest elektronika molekularna, w której elementem wykonującym operacje logiczne są pojedyncze molekuły.

Niniejsza rozprawa doktorska poświęcona jest procesom syntezy i badaniom właściwości metalicznych nanostruktur powstałych w procesie termicznie indukowanej samoorganizacji Au na powierzchniach dwuskładnikowych materiałów półprzewodnikowych. Spośród półprzewodników typu AIII-BV wybrane zostały takie związki jak InSb, InAs, InP, GaSb, GaAs, GaP eksponujące powierzchnię (001) oraz naturalnie występujący, jak i syntetycznie wytwarzany MoS₂.

Układy badane były za pomocą metod dyfrakcyjnych, powierzchniowo czułych technik RHEED i LEED, mikroskopii elektronowej SEM i TEM oraz mikroskopii skanującej sondy AFM i STM. Dodatkowo, dla układu Au/InSb(001) przeprowadzone zostały symulacje wykorzystując metodę DFT z uwzględnieniem temperatury a dla układu Au/MoS₂ wykonane zostały symulacje komputerowe metodami dynamiki molekularnej (MD). W celu zapewnienia czystych warunków, aby ograniczyć wpływ czynników zewnętrznych większość eksperymentów przeprowadzono w warunkach ultrawysokiej próżni (UHV).

Przeprowadzone badania na powierzchniach półprzewodników typu AIII-BV w temperaturze 330°C prowadzą do formowania się metalicznych, krystalicznych nanostruktur wzbogaconych w Au. Dyfuzja atomów Au w głąb matrycy zachodzi tylko dla kryształu InSb. Dzięki przeprowadzonym obliczeniom DFT przedstawiono mechanizm wbudowywania się atomów Au w sieć InSb. Stwierdzono znaczącą różnicę w oddziaływaniu atomów Au z podłożami, w których metalicznym składnikiem jest albo In albo Ga. Przeprowadzone badania pokazują, że skład chemiczny uformowanych nanostruktur zależy od energii wiązania wybranego półprzewodnika AIII-BV. Niezależnie od siły oddziaływania atomów Au z danym podłożem AIII-BV, głównym źródłem tworzenia nanostruktur jest dyfuzja powierzchniowa oraz zarodkowanie adatomów powstałych w wyniku reakcji chemicznych indykowanych przez atomy Au. Uformowane nanostruktury w zależności od rodzaju domieszkowania tworzą kontakty omowe dla około 20% wszystkich nanostruktur (Au/InP(001) typu n) lub Schottky'ego (Au/InP(001) typu p).

Dla układu Au/GaAs przeprowadzono badania w zakresie temperatur od 330°C do 650°C. Rozmiar nanostruktury uformowanych w temperaturach poniżej 525°C zmienia się liniowo z

wzrostem temperatury, skład chemiczny odpowiada czystemu Au. W wąskim zakresie temperatury, około 525°C obserwowane jest formowanie się fazy AuGa. W temperaturach powyżej 535°C z kolei, formują się dobrze wykształcone, ośmiokątne nanowyspy o stałej wielkości około 100 nm, zbudowane ze stopu AuGa₂. Badania dynamiki układu umożliwiły wyznaczenie temperatury krystalizacji fazy AuGa oraz zaobserwowanie metastabilnej indukowanej przez Au rekonstrukcji podłoża istniejącej w wysokiej temperaturze. Stosując konwencjonalną teorię nukleacji, wyznaczono energię aktywacji dyfuzji powierzchniowej atomów Au na powierzchni GaAs (001), która wynosi 0.816 ± 0.038 eV.

Dla układu Au/MoS₂ przeprowadzono badania dotyczące wzrostu, właściwości strukturalnych i trybologicznych powstających trójkątnych nanostruktur Au. Niewielkie oddziaływanie pomiędzy nanowyspami a podłożem umożliwia efektywne przemieszczanie poszczególnych nanowysp za pomocą ostrza AFM. Pokazano, że w badanym układzie istnieją preferencyjne kierunki przemieszczania się uformowanych nanowysp, występujących z periodycznością 60° związanych z heksagonalną strukturą podłoża. Te eksperymentalne obserwacje zostały w pełni potwierdzone w symulacjach komputerowych, wykonanych za pomocą dynamiki molekularnej. Trajektoria przemieszczających się nanowysp odpowiada kierunkowi typu „zig-zag” na powierzchni MoS₂. Dodatkowo zaobserwowano niewielkie zmiany (około 0.5°) w orientacji nanowyspy (rotacja) względem podłoża w trakcie przemieszczania nanowyspy.

Dla nanostruktur Au powstałych na syntetycznie uformowanym MoS₂ badania metodami mikroskopii HAADF STEM dostarczyły szczegółowych informacji o powstałym interfejsie nanowyspa/podłoże oraz samej budowie uformowanej powierzchni MoS₂. Istotnym osiągnięciem dla układu Au/MoS₂ jest zobrazowanie ostatniej warstwy atomowej Au i pierwszej MoS₂, z którego wynika, że za słabe oddziaływanie pomiędzy nanowyspami a podłożem, odpowiedzialna jest warstwa atomowa, w której kolumny Au zawierają znacznie mniej atomów Au niż te budujące nanowyspę. Badania pokazały, że odległość pomiędzy uformowanymi rzędami z nanowysp Au zależy od gęstości trójkątnych nanostruktur Au.

Reasumując, badania przedstawione w niniejszej pracy poszerzają wiedzę dotyczącą procesów samoorganizacji Au na podłożach półprzewodnikowych typu AIII-BV oraz MoS₂.

Abstract

Nowadays, the demand for high computing power by humankind causes silicon-based technology insufficient. The AIII-BV semiconductor-based technology can meet current needs for many years. An alternative solution is molecular electronics in which single-molecules performs the main calculation.

This dissertation is devoted to the understanding of the underlying processes of synthesis and properties of metallic nanostructures grown via a thermally-induced self-assembly process of Au on various two-compounds semiconductor surfaces. From AIII-BV semiconductors (001) surfaces the InSb, InAs, InP, GaSb, GaAs and Gap was chosen, and natural and synthetic MoS₂ was used.

These systems were studied using of surface sensitivity diffraction methods RHEED and LEED, electron and scanning probe microscope SEM, TEM, AFM and STM. Additionally, simulations were carried out for the Au/InSb (001) system using the DFT method, taking into account thermal vibrations, and molecular dynamics methods were performed for the Au/MoS₂ system. To ensure a clean environment, all experimental procedures were performed under ultra-high vacuum conditions.

The investigation of AIII-BV semiconductor surfaces at the temperature of 330°C leads to Au-rich nanostructures growth, which are crystalline and in epitaxy with the AIII-BV substrate. The Au diffusion into the bulk lattice is very efficient only for the InSb crystal. DFT calculations present the process of the build-up of Au atoms into the InSb lattice. Furthermore, a difference has been found in the Au interactions with In-based and Ga-based semiconductors. The analysis uncovered that independently of the strength of Au interactions with AIII-BV semiconductor, the main driving mechanism of nanostructures formation is the surface diffusion and nucleation of adatoms produced by the chemical reactions induced by Au atoms. Depending on the type of doping, the 20% formed nanostructures form ohmic (Au / InP (001) type n) or Schottky (Au / InP (001) type p) contacts.

The system of 2 ML Au on a GaAs(001) surface was investigated in the wide range of temperature from 330 to 650 Celsius degrees. The nanostructures formed below 525-celsius degree are made of pure Au and their size monotonously increases with the substrate temperature. In the narrow substrate temperature window, around 525 Celsius degrees, the formation of nanostructures of the AuGa phase is observed. In higher deposition temperatures, well-shaped octagonal nanoislands of 100 nm in size, composed of the AuGa₂ phase are developed. The study of the kinetic evolution of Au/GaAs system allows estimation of the crystallization temperature of the AuGa phase, the metastable surface reconstruction at the

higher temperatures was observed. With the conventional nucleation theory, the activation energy for surface diffusion on a GaAs(001) surface of 0.816 ± 0.038 eV was calculated.

For the Au / MoS₂ system, studies on growth, structural and tribological properties of emerging triangular Au nanostructures were performed. Effective nanomanipulation with the AFM tip occurs due to the low interaction between the nanoislands and the substrate. The main result is that the islands are moved along six preferential directions, separated by 60 degrees. Molecular Dynamics simulations confirm that these directions coincide with the three zig-zag crystallographic axes of the MoS₂ surface lattice. Additionally, a tiny wobbling motion (around 0.5 degrees) was seen only in the simulations.

For Au nanostructures formed on synthetically grown MoS₂, the HAADF STEM microscopy provided detailed information on the resulting nanostructure/substrate interface and the structure of the MoS₂ formed surface itself. For the Au/MoS₂ system the imaging of the last atomic layer Au and the first MoS₂ shows the origin of the weak interaction between nanostructures and the substrate. The reason for effective manipulation is the last atomic layer in which Au columns contain significantly less Au atoms than the other building nanostructure. The distance between formed rows of Au nanostructures depends on the density and concentration of Au nanoislands.

Finally, the results presented in this PhD thesis shed new light to understanding of the thermally-induced self-assembly Au on AIII-BV semiconductors and MoS₂.

Cel pracy:

Celem niniejszej rozprawy jest scharakteryzowanie procesów samoorganizacji Au na powierzchni dwuskładnikowych kryształów półprzewodnikowych. W tym celu zbadano procesy termicznie indukowanej samoorganizacji Au, w warunkach UHV, naniesionej na powierzchniach (001) półprzewodników typu AIII-BV (InSb, InAs, InP, GaSb, GaAs, GaP) w temperaturze 330°C. W szczególności skupiono się na wyznaczeniu struktury krystalicznej, składu chemicznego oraz charakteru powstałych interfejsów nanostruktura/podłoże.

Ze względu na wysoki potencjał aplikacyjny GaAs przeprowadzono badania dotyczące zmian morfologii otrzymanych nanostruktur w wyniku oddziaływania Au z powierzchnią półprzewodnika w funkcji temperatury podłoża.

Dodatkowym celem jest zbadanie procesu termicznie indukowanej samoorganizacji Au na powierzchni MoS₂ dla różnych temperatur podkładu. Za pomocą mikroskopu AFM zbadano nanotrybologiczne właściwości nanostruktur w układzie Au/MoS₂.

Głównymi technikami wykorzystanymi w niniejszej pracy są techniki mikroskopii elektronowej, dyfrakcji elektronowej oraz mikroskopii sondy skanującej. Przedstawione wyniki są częścią następujących publikacji naukowych:

- 1) B. R. Jany, A. Janas, W. Piskorz, K. Szajna, A. Kryshnal, G. Cempura, P. Indyka A. Kruk, A. Czyrska-Filemonowicz, F. Krok, „Towards Understanding of Gold Interaction with AIII-BV Semiconductors at Atomic Level”, *Nanoscale*, 2020 DOI: 10.1039/C9NR10256F
- 2) A. Janas, B. R. Jany, K. Szajna, A. Kryshnal, G. Cempura, A. Kruk, F. Krok, „Nanostructure Phase And Interface Engineering Via Controlled Au Self-Assembly On GaAs(001) Surface”, *Applied Surface Science*, 2019, **409**, 703-710
- 3) F. Trillitzsh, R. Guerra, A. Janas, N. Manini, F. Krok, E. Gnecco, „Directional and Angular Locking In The Driven Motion Of Au Islands On MoS₂”, *Physical Review B*, 2018, **98**, 165471
- 4) F. Trillitzsh, A. Janas, A. Özgül, C. Neumann, A. George, B. R. Jany, F. Krok, A. Turchanin, E. Gnecco, “Scanning-Probe-Induced Assembling Of Gold Striations On Mono- and Bi-Layered MoS₂ on SiO₂”, *MRS Advances*, 2020, 1-7.
- 5) B. R. Jany, A. Janas, F. Krok, “Retrieving the Quantitative Chemical Information At Nanoscale From Scanning Electron Microscope Energy Dispersive X-Ray Measurements By Machine Learning”, *NanoLetters*, 2017, **17**, 6520-6525

Uzyskane wyniki były również przedstawiane na konferencjach:

- 1) „IX Seminarium, Badania prowadzone metodami skaningowej mikroskopii bliskich oddziaływań STM/AFM 2016”, 30.11.2016 – 04.12.2016 Zakopane, wygłoszenie referatu: „*Synteza anizotropowych nanostruktur metalicznych na powierzchniach kryształów półprzewodnikowych typu AIIIBV*”.
- 2) „7th European Nanomanipulation Workshop”, 20.02.2017 – 22.02.2017 Jena (Niemcy), Felix Trillitzsch, Arkadiusz Janas, Franciszek Krok, Enrico Gnecco, plakat: “*Manipulations and Simulations of Au-Islands on MoS₂*”.
- 3) „PhD Student Symposium Warszawa-Fizyka-Kraków” 24.03.2017 – 25.03.2017 Warszawa, wygłoszenie referatu: „*Synthesis of anisotropic metallic nanostructures on AIII-BV semiconductor surfaces*”.
- 4) „Doktoranckie Sympozjum Nanotechnologii NanoMat”, 19.06.2017 – 20.06.2017 Łódź, wygłoszenie referatu: „*Synteza anizotropowych nanostruktur metalicznych na powierzchniach kryształów półprzewodnikowych typu AIIIBV*”.
- 5) „VIII Krajowa Konferencja Nanotechnologii”, 20.06.2017 – 23.06.2017 Łódź, wygłoszenie referatu: „*Synteza anizotropowych nanostruktur metalicznych na powierzchniach kryształów półprzewodnikowych typu AIIIBV*”.
- 6) „XV Seminarium Katowicko-Krakowskie Fizyka Fazy Skondensowanej”, 15.06.2018, Chorzów, wygłoszenie referatu: „*Synteza fazy Au/Ga w procesie termicznie indukowanej samoorganizacji cienkiej warstwy złota na powierzchni GaAs (001) c(8x2)*”.
- 7) „X Seminarium Badania prowadzone metodami skaningowej mikroskopii bliskich oddziaływań STM/AFM”, 2018, 28.11.2018 – 02.12.2018 Zakopane, wygłoszenie referatu: „*Synteza i manipulacja nanostruktur metalicznych na podłożu dwusiarczku molibdenu*”.
- 8) „XVI Seminarium Katowicko-Krakowskie Fizyka Fazy Skondensowanej”, 16.05.2019, Kraków, wygłoszenie referatu: „*Wzrost i manipulacja nanostruktur metalicznych na powierzchni dwusiarczku molibdenu*”.

- 9) „IX Krajowa Konferencja Nanotechnologii”, 01.06.2019 - 03.06.2019 Wrocław,
wygłoszenie referatu: „*Synteza i manipulacja nanostruktur metalicznych na podłożu
dwusiarczku molibdenu*”.

Spis użytych skrótów

AFM – Mikroskopia sił atomowych (ang. Atomic Force Microscopy)

BF – Jasne pole (z ang. Bright Field)

BSE – Elektrony wstecznie rozproszone (z ang. Backscattered Electrons)

BSS – Ślepa separacja sygnałów (z ang. Blind Source Sepearation)

CVD – Nanoszenie chemiczne z par (z ang. Chemical Vapor Deposition)

DF – Ciemne pole (z ang. Dark Field)

DFT – Teoria funkcjonału gęstość (z ang. Density Functional Theory)

EBSD – Dyfrakcja wstecznie rozproszonych elektronów (z ang. Electron Backscatter diffraction)

EDS/EDX - Spektroskopia dyspersji energii (z ang. Energy Dispersion X-ray/Spectroscopy)

EELS – Spektroskopia strat energii elektronów (z ang. Electron Energy Loss Spectroscopy)

E-S – Bariera Erlicha-Schwoebela (z ang. Erlicha-Schwoebela barrier)

FEG – Działo elektronowe z emisją polową (z ang. Field Emission Gun)

FIB – Zogniskowana wiązka jonowa (z ang. Focused Ion Beam)

LFM – Mikroskopia sił bocznych (z ang. Lateral Force Microscopy)

GIS – Układ wprowadzania gazu (ang. Gas Injection System)

GPA – Geometryczna analizy fazy (z ang Geometric Phase Analysis)

HAADF STEM – Pierścieniowa, wysokokątowa skaningowa transmisyjna mikroskopia elektronowa ciemnego pola (z ang. High-Angle Annular Dark-Field Scanning Transmission Electron Microscopy)

HR-TEM – Wysokorozdzielcza transmisyjna mikroskopia elektronowa (z ang. High Resolution transmission electron microscopy)

KPFM – Mikroskopia kelwinowska (z ang. Kelvin Probe Force Microscopy)

LC-AFM – Przewodząca mikroskopia sił atomowych (z ang. Local Conductive Atomic Force Microscopy)

LEED – Dyfrakcja niskoenergetycznych elektronów (z ang. Low-Energy Electron Diffraction)

MBE – Epitaksja z wiązki molekularnej (z ang. Molecular Beam Epitaxy)

MD – Dynamika molekularna (z ang. Molecular Dynamics)

MDS – Skalowanie wielowymiarowe (z ang. Multidimensional Scaling)

MFM – Mikroskopia sił magnetycznych (z ang. Magnetic Force Microscopy)

ML – Monowarstwa (z ang. Monolayer)

NMF – Algorytm faktoryzacji macierzy (ang. Non-negative Matrix Factorization)

RHEED – Niskokątowa dyfrakcja wysokoenergetycznych elektronów (z ang. Reflection High Energy Electron Diffraction)

SAED – Dyfrakcja elektronowa z wybranego obszaru (z ang. Selected Area Electron Diffraction).

SEM – Skaningowa mikroskopia elektronowa (z ang. Scanning Electron Microscopy)

SPM – Skaningowa mikroskopia bliskiego oddziaływania (z ang. Scanning Probe Microscopy)

STM – Skaningowa mikroskopia tunelowa (z ang. Scanning Tunneling Microscope)

TEM – Transmisyjna mikroskopia elektronowa (z ang. Transmission Electron Microscopy)

UHV – Ultrawysoka próżnia (z ang. Ultra-High Vacuum)

VLS – Wzrost para-ciecz-ciało stałe (z ang. Vapor-Liquid-Solid)

VSS – Wzrost para-ciało stałe-ciało stałe (z ang. Vapor-Solid-Solid).

WDS – Spektroskopia z dyspersją długości fali (z ang. Wavelength Dispersion Spectroscopy)

Schemat pracy

Praca składa się z ośmiu rozdziałów. Pierwszy rozdział zawiera wprowadzenie w zagadnienia nanotechnologii, omówione są podstawy fizyczne badanych procesów takie jak dyfuzja, samoorganizacja, tarcie.

Drugi rozdział opisuje układ eksperymentalny oraz wykorzystane techniki badawcze. Znajdują się w nim informacje dotyczące procedury przygotowania próbek, opis technik badawczych.

W trzecim rozdziale znajdują się wyniki eksperymentalne, przeprowadzone dla wszystkich półprzewodników typu AIII-BV w temperaturze 330°C. Wyniki przedstawiają zmiany zachodzące w wyniku oddziaływania Au z powierzchnią różnych półprzewodników oraz właściwości elektroniczne interfejsów powstających pomiędzy formowanymi nanostrukturami a podłożem na przykładzie układu Au/InP(001) o różnym typie domieszkowania (n i p).

Rozdział czwarty przedstawia wyniki badań dotyczących procesu formowania się nanostruktur na powierzchni GaAs(001) w zależności od temperatury podłoża. W tym rozdziale opisana zostaje metastabilna rekonstrukcja powierzchni GaAs(001), indukowana atomami Au, istniejąca tylko w wysokich temperaturach. Wyznaczono energię aktywacji dyfuzji atomów Au na powierzchni GaAs(001).

Piąty rozdział dotyczy morfologii, struktury wewnętrznej, właściwości trybologicznych nanostruktur Au powstałych na powierzchni naturalnie występującego MoS₂. Przeprowadzone badania uwidaczniają występowanie preferencyjnych kierunków przemieszczania się nanostruktur w wyniku oddziaływania z ostrzem AFM. Rozdział zawiera wyniki symulacji komputerowych, które potwierdzają wyniki eksperymentalne.

W szóstym rozdziale znajdują się wyniki zawierające informację o morfologii, strukturze wewnętrznej i właściwościach trybologicznych nanostruktur Au powstałych na syntetycznie uformowanej powierzchni MoS₂. Rozdział ten zawiera wyjaśnienie niewielkiego oddziaływania nanostruktury z podłożem, które umożliwia efektywną manipulację.

Siódmy rozdział przedstawia podsumowanie wyników a w ósmym zawarte są referencje.

Spis treści

1	Wstęp.....	19
1.1	Wprowadzenie w świat nanotechnologii	22
1.2	Procesy zachodzące na powierzchni.....	24
1.3	Dyfuzja powierzchniowa	25
1.4	Nukleacja i klastrowanie	27
1.5	Bariera Ehrlicha-Schwoebela	29
1.6	Typy wzrostów	30
1.7	Tarcie	32
1.8	Tarcie w nanoskali	32
1.9	Złącze metal – półprzewodnik.....	34
2	Układy eksperymentalne i wykorzystywane techniki badawcze.	37
2.1	Przygotowanie powierzchni kryształów półprzewodnikowych typu AIII-BV.	38
2.2	Przygotowanie powierzchni dwusiarczku molibdenu.	39
2.3	Techniki badawcze	41
2.4	Techniki dyfrakcyjne	42
2.4.1	RHEED.....	43
2.4.2	Powstawanie obrazu dyfrakcyjnego	44
2.4.3	LEED.....	45
2.5	Mikroskopia elektronowa	46
2.5.1	Skaningowa Mikroskopia Elektronowa	49
2.5.2	Transmisyjna mikroskopia elektronowa.	52
2.6	Skaningowa mikroskopia bliskich oddziaływań	57
2.6.1	Skaningowa mikroskopia tunelowa	58
2.6.2	Mikroskopia sił atomowych.	59
3	Badania termicznie indukowanej samoorganizacji Au na powierzchniach półprzewodników typu AIII- BV.	63
3.1	Budowa powierzchni (001) kryształów półprzewodnikowych AIII-BV	63
3.2	Rekonstrukcja InSb(001), GaAs(001)	64

3.3	Rekonstrukcja InAs(001), InP(001), GaP(001).....	65
3.4	Rekonstrukcja GaSb(001).....	67
3.5	Morfologia struktur w układach 2 ML Au/AIII-BV	67
3.6	Badania układu 2 ML Au/AIII-BV metodami TEM.	76
3.6.1	Badania układu 2 ML Au/InSb(001) @ 330°C	76
3.6.2	Badania układu 2 ML Au/InAs(001) @ 330°C.....	82
3.6.3	Badania układu 2 ML Au/InP(001) @ 330°C	84
3.6.4	Badania układu 2 ML Au na: GaSb(001), GaAs(001), GaP(001) @ 330°C.....	87
3.7	Proces formowania się nanostruktur w układach Au/AIII-BV.	91
3.8	Właściwości elektronowe układu 2 ML Au/InP(001) domieszkowanego typu n i p	97
4	Badania układu 2 ML Au na zrekonstruowanej powierzchni GaAs(001) w funkcji temperatury podkładu.....	103
4.1	Morfologia struktur w układzie 2 ML Au/GaAs(001) w funkcji temperatury.....	103
4.2	Badania układu 2 ML Au/GaAs(001) metodami TEM.	107
4.3	Badania <i>in-situ</i> układu 2 ML Au/GaAs metodami RHEED.....	110
4.4	Badania kinetyki układu 2 ML Au/GaAs(001)	113
5	Badania termicznie indukowanej samoorganizacji Au na powierzchni MoS ₂	117
5.1	Struktura krystaliczna dwusiarczku molibdenu.....	117
5.2	Morfologia struktur otrzymanych w układzie 2 ML Au/MoS ₂	118
5.3	Badania wzrostu struktur otrzymanych w układzie 2 ML Au/MoS ₂	120
5.4	Manipulacja nanowyspami w układzie Au/MoS ₂	122
6	Badania termicznie indukowanej samoorganizacji Au na powierzchni syntetycznie wytworzonego MoS ₂	127
6.1	Morfologia struktur otrzymanych w układzie 1.5 ML Au/ MoS ₂	127
6.2	Badania wzrostu struktur w układzie 1.5 ML Au/MoS ₂	129
6.3	Manipulacja nanowyspami w układzie Au/MoS ₂	133
6.4	Badanie stabilności termicznej w układzie Au/MoS ₂	138
7	Podsumowanie	141
8	Referencje.....	144

1 Wstęp

W dobie rozwijającej się miniaturyzacji urządzeń elektronicznych badania w nanoskali cieszą się ogromnym zainteresowaniem. Projektowanie i produkcja struktur w skali atomowej, które będą stanowiły poszczególne elementy układów logicznych jest jednym z głównych celów nanotechnologii. Obecna technologia używana do konstrukcji urządzeń elektronicznych bazuje na krzemie. Wysokie zapotrzebowanie na dużą moc obliczeniową doprowadziło do powstania technologii, w której rozmiar produkowanych tranzystorów osiąga rozmiar 7 nm^1 , a planowane na rok 2020 jest wprowadzenie technologii 5 nm^2 . Dalsza miniaturyzacja powoduje pojawienie się takich trudności jak duża gęstość wydzielanej mocy, zaburzenia sygnałów spowodowane promieniowaniem kosmicznym, efekt tunelowy. Jednym ze sposobów, aby sprostać tym ograniczeniom jest zastosowanie materiału o większej ruchliwości nośników ładunku. Doskonałymi kandydatami do produkcji ultraszybkiej elektroniki są półprzewodniki typu AIII-BV. Materiały te ze względu na wysoką ruchliwość ładunku oraz prosty charakter przerwy energetycznej znalazły zastosowanie do produkcji nowej generacji urządzeń elektronicznych.^{3,4,5,6,7,8} Dzięki prostemu charakterowi przerwy energetycznej, zainicjowana w 1962 roku przez Marshalla i innych⁹ pierwsza stymulowana emisja światła w materiale półprzewodnikowym spowodowała, że półprzewodniki typu AIII-BV znalazły zastosowanie w optoelektronice^{10,11,12,13}, gdzie za stworzenie niebieskiej diody laserowej¹⁴ w 2014 roku została przyznana nagroda Nobla. Przeprowadzone badania przez naukowców IBM z laboratorium w Zurychu pokazały, że istnieje kompatybilność technologii Si z półprzewodnikami typu AIII-BV w nanoskali.¹⁵ Połączenie technologii AIII-BV i Si pozwoliło na stworzenie diody LED o znacznie większej wydajności niż konwencjonalne urządzenia.¹⁶ Takie rozwiązanie pozwoli zwiększyć zastosowanie półprzewodników typu AIII-BV poprzez rozszerzenie technologii krzemowej do produkcji nanourządzeń AIII-BV/Si.¹⁷ Obecnie intensywne badania pod kątem aplikacyjnym prowadzone są z wykorzystaniem sieci stojących nanodrutów AIII-BV uformowanych na podłożach półprzewodnikowych.^{18,19,20} Wzrost monokrystalicznych, stojących sieci nanodrutów jest głównie katalizowany za pomocą nanocząstek Au.²¹ Badania przeprowadzone przez K. Dick i innych²² pokazują, że cząstki Au biorące udział w procesie wzrostu stojących nanodrutów nie są obojętne w odniesieniu do materiału AIII-BV. W wyniku oddziaływania atomów Au z podłożem tworzone są różne związki międzymetaliczne. Wykorzystując proces termicznie indukowanej samoorganizacji Au na zrekonstruowanych powierzchniach kryształów półprzewodnikowych typu AIII-BV w warunkach ultrawysokiej próżni możliwe jest tworzenie dobrze wykształconych nanostruktur. Badania przeprowadzone przez da Silva i innych²³ pokazują, że migracja termicznie indukowanych nanocząstek Au na powierzchni fosforku galu może prowadzić do asymetryczności w budowie stojących nanodrutów, co można wykorzystać do zastosowania w urządzeniach nanofonicznych. Oddziaływanie Au z powierzchnią półprzewodników typu AIII-BV i formowanie się różnych

faz regulowane jest stosunkami Au-In-BV oraz Au-Ga-BV w trójskładnikowych diagramach fazowych.^{24,25,26} Diagramy fazowe pokazują, że istnieją tylko dwie stabilne fazy Au-BV tj. AuSb₂ oraz Au₂P₃. Stąd oddziaływanie Au z półprzewodnikami typu AIII-BV głównie prowadzi do formowania się stabilnych faz Au-In oraz Au-Ga, zgodnie z dwuskładnikowymi diagramami fazowymi.^{26,27} Stechiometria uformowanych nanostruktur jak i interfejs nanostruktura/podłoże wpływa na właściwości elektroniczne nanourządzenia. Pojawienie się bariery Shottky'ego umożliwia tworzenie nanodiody^{28,29} lub gdy bariera ta dąży do zera formowania się kontaktów omowych.^{30,31} Stąd niezwykle istotne jest zbadanie jak różne warunki eksperymentalne podczas tworzenia metalicznych nanostruktur wpływają na ich późniejsze właściwości fizykochemiczne. Badania przeprowadzone przez T. Yoshiie i innych³² pokazują, że naniesienie warstwy Au o grubości dziesiątek nanometrów na powierzchni GaAs i późniejsze wygrzewanie prowadzi do formowania się prostokątnych lub kwadratowych struktur zbudowanych z czystego Au lub stopu Au₂Ga. Kolejne badania przeprowadzone przez Z. Liliental-Webera i innych³³ pokazały, że istotną rolę odgrywa preparatyka powierzchni półprzewodnika. Zaobserwowano różnice we właściwościach fizykochemicznych powstałych interfejsów w uformowanych nanostrukturach po naniesieniu Au w zależności od procedury przygotowania podkładu tj. technika czyszczenia jonowego i późniejszego wygrzewania, przełamanie kryształu w próżni czy wykorzystując „mokre” metody czyszczenia chemicznego. Zmiany morfologii powierzchni powstałe w wyniku samoorganizacji cienkiej warstwy Au na podłożu GaAs w funkcji temperatury przedstawione zostały w pracy Yo Li i inni.³⁴ W zależności od temperatury podkładu formowane są klastry Au lub dobrze wykształcone nanowyspy o obłym kształcie i rozmiarze 100 nm.

Alternatywnym rozwiązaniem dla problemów związanych z miniaturyzacją urządzeń elektronicznych jest zastosowanie elektroniki molekularnej. Idea elektroniki molekularnej polega na wprowadzeniu dużych molekuł organicznych, których zadaniem jest zastąpienie układów scalonych w danym urządzeniu. Koncepcja ta została wprowadzona w 1974 roku przez Avirama i Ratnera.³⁵ W rozwijającej się dziedzinie elektroniki molekularnej pojawił się podział na dwa główne nurty. Pierwszy, w którym elementami aktywnymi są układy złożone z wielu molekuł oraz drugi, nazywany monomolekularnym, w którym pojedyncza molekula odpowiedzialna jest za wykonywanie operacji logicznych. Idea elektroniki monomolekularnej wprowadzona została przez Joachima i innych.³⁶ Istotną kwestią związaną z rozwijającą się elektroniką molekularną jest połączenie pojedynczej molekuly z pozostałymi częściami układu. Konieczne jest stworzenie połączeń metalicznych, które zapewnią kontakt elektryczny z innymi, logicznymi częściami układu oraz stworzą most łączący świat nanostruktur z elementami makro układu. W tym celu głównie wykorzystywane są elektrody zbudowane z Au. Jedną z technik wytwarzania metalicznych kontaktów jest stworzenie kontaktów poprzez mechaniczne przerwanie złącza^{37,38} lub elektrodopozycję.³⁹ Alternatywnym rozwiązaniem,

który zapewni powtarzalne właściwości utworzonych kontaktów jest metoda zaproponowana przez J. S. Prauzner-Bechcicki i inni.⁴⁰ Polega on na osadzeniu złożonej molekuly organicznej, która ma pełnić określoną funkcję logiczną lub obliczeniową na powierzchni półprzewodnika lub metalu. Pomiedzy molekulą a przewodzącym podłożem znajduje się cienka warstwa izolatora, która zapobiega zmianom struktury elektronowej molekuly, spowodowanej silnym oddziaływaniem z podłożem. Pozycjonowanie molekuly czy kontaktów wymaga precyzyjnych narzędzi. Rozwój skaningowej mikroskopii próbnikowej umożliwił badania dotyczące pozycjonowania i adhezji w skali atomowej. Począwszy od pozycjonowania pojedynczych atomów^{41,42}, przez możliwość precyzyjnego przemieszczania molekul^{43,44} aż po prowadzenie selektywnej polimeryzacji⁴⁵ czy syntezy molekul^{46,47} o zadanych właściwościach. W przypadku struktur, których rozmiar osiąga setki nanometrów⁴⁸, efektywna manipulacja możliwa jest dzięki zastosowaniu mikroskopii sił atomowych. Kontakty elektryczne w molekularnym tranzystorze mogą pełnić nanodruty uformowane na powierzchni InSb(001)⁴⁹ lub trójkątne nanostruktury wytworzone w wyniku naniesienia cienkiej warstwy Au na podłoże MoS₂. Wykorzystanie trójkątnych nanostruktur Au, ze względu na geometrię układu jest lepszym rozwiązaniem. Wierzchołki nanostruktur kończą się pojedynczym atomem, co umożliwia precyzyjne połączenie z organiczną molekulą, natomiast przeciwny bok o długości dziesiątek nanometrów pozwala na łatwe połączenie z pozostałymi częściami układu. Dotychczasowe badania układu Au/MoS₂, przeprowadzone przez J. Yang i inni⁵⁰ pokazały, że w precyzyjny sposób wykorzystując proces termicznie indukowanej samoorganizacji można otrzymać nanostruktury o zadanym kształcie, rozmiarze i wysokości. Dodatkowo możliwe jest przemieszczanie pojedynczych nanowysp za pomocą ostrza skaningowego mikroskopu tunelowego z precyzją wynoszącą 0.5 nm. Mobilne, dobrze wykształcone trójkątne nanostruktury Au uformowane na powierzchni MoS₂ posiadają wysoki potencjał aplikacyjny, ponieważ istnieje możliwość transferu nanostruktur na inny, dowolny podkład. W 2010 J. Deng i inni⁵¹ pokazali metodę przenoszenia trójkątnych nanostruktur, uformowanych na podłożu MoS₂ na uwodornioną powierzchnię Si. Metoda polega na wytworzeniu sieci nanokolumn o kwadratowej powierzchni, na której uformowane zostały trójkątne nanostruktury Au. Następnie realizowany jest kontakt z docelowym podłożem, na którym mają zostać przeniesione nanostruktury (pieczętkowanie). W ten sposób, dla kolumn o boku równym 10 μm, 8% nanostruktur zostało przeniesionych na powierzchnię Si. Możliwy jest także transfer nanostruktur na takie powierzchnie jak mika, grafit, tlenek krzemu.

1.1 Wprowadzenie w świat nanotechnologii

Projektowanie, charakteryzacja, kontrola kształtu jak i wielkości materiałów i urządzeń w nanoskali to kluczowe zadania dla współczesnej nanotechnologii. Najczęściej stosowana definicja mówi o tym, że nanostruktury określane są takim mianem, gdy jeden z wymiarów xyz mieści się w przedziale od 1 do 100 nm.⁵² Historia pojawienia się terminu nanotechnologia jak i zadań z nią związanych sięga 1959 roku, w którym Richard Feynman wygłosił wykład „Niżej jest jeszcze mnóstwo miejsca” (z ang. *There's Plenty of Room at the Bottom*) w którym przedstawia koncepcję umieszczenia 24 tomowej Encyklopedii Britannica na główce szpilki oraz wykorzystaniu technologii mogącej operować na poziomie nanometrowym. Wraz z ograniczeniem wymiarowości w nanostrukturach pojawiają się nowe właściwości.⁵³ Głównym powodem pojawienia się niespotykanych dla kryształów objętościowych właściwości w nanostrukturach jest zmiana gęstości stanów elektronowych jak i stosunek atomów powierzchniowych do objętościowych. W nanostrukturach obserwowane jest kwantowanie przewodnictwa elektrycznego⁵⁴, zmiana temperatury przejścia fazowego⁵⁵, zmiany w właściwościach optycznych⁵⁶ czy występowanie materiału w innej, nienaturalnej fazie krystalicznej.⁵⁷

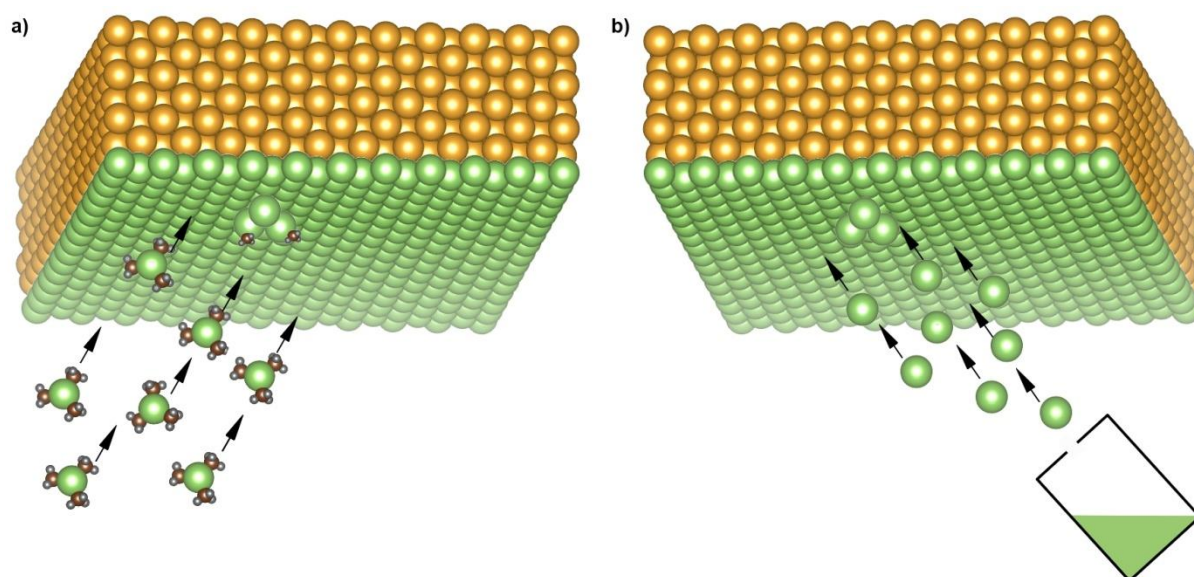
W świecie nanostruktur możemy wyróżnić kilka typów obiektów, w zależności od ograniczeń w wymiarach. Obiekty dwuwymiarowe (2D) inaczej nazywane cienkimi warstwami, wykorzystywane są jako warstwy ochronne, prefabrykaty do dalszych modyfikacji⁵⁸ lub aktywne elementy elektroniczne.⁵⁹ Wprowadzając kolejne ograniczenie na jeden z wymiarów można uzyskać struktury 1D np. w postaci leżących nanodrutów⁴⁹ lub stojących nanokolumn.¹⁹ Wytworzenie struktur, w których każdy z trzech wymiarów jest ograniczony prowadzi do powstania tzw. kwazi-atomów, struktur 0D nazywanych kropkami kwantowymi. Wykorzystuje się je głównie w zastosowaniach medycznych jako markery.⁶⁰

Ograniczenie rozmiarów wytwarzanych struktur do kilku nanometrów jest istotnym problemem jakiemu musi sprostać technologia. Metody wytwarzania nanostruktur można podzielić na dwie grupy, różniące się sposobem otrzymania finalnego produktu. Są to metoda „top-down” oraz „bottom-up”.⁶¹ Metoda „top-down” (z góry do dołu) opiera się na usuwaniu nadmiarowego materiału w celu uzyskania finalnego produktu. Tak jak w latach 1927-1941 w Górze Rushmore (z ang. *Mount Rushmore*) za pomocą ładunków wybuchowych i ciężkich młotów usuwano materiał skalny w efekcie, którym powstał pomnik upamiętniający czterech prezydentów USA tak w analogiczny sposób obecnie uzyskuje się nanostruktury za pomocą technik litograficznych. Różnicą jest wykorzystanie innych narzędzi do „rzeźbienia”, takich jak promieniowanie rentgenowskie, wiązkę elektronów jak i również wykorzystanie wiązki jonowej. Drugim sposobem wytwarzania nanostruktur jest wykorzystanie metody „bottom-up” (z dołu do góry), która polega na tworzeniu obiektów z pojedynczych atomów i molekuł. W tej metodzie wykorzystywane są np. syntezy chemiczne, metody reakcji powierzchniowych,

precyzyjne przemieszczanie pojedynczymi atomami, molekułami jak i procesy samoorganizacji. Metodą „bottom-up”, która jest stosowana od wielu lat jest osadzanie na powierzchni atomów czy molekuł. W procesie samoorganizacji osadzany materiał tworzy struktury o różnych właściwościach w zależności od użytych parametrów takich jak rodzaj użytego podkładu, temperatura podkładu, rodzaju nanoszonych cząstek jak i samej metody nanoszenia.

Ze względu na metodę nanoszenia cząstek istnieją dwie techniki, nanoszenie chemiczne z par (z ang. *Chemical Vapor Deposition*) oraz epitaksja z wiązki molekularnej (z ang. *Molecular Beam Epitaxy*).

Metoda CVD polega na wprowadzeniu do komory reakcyjnej prekursorów metaloorganicznych w postaci gazowej, gdzie w wyniku reakcji z powierzchnią dochodzi do dekompozycji kompleksów co prowadzi do nanoszenia związków metalicznych (rysunek 1 a)). W Ten sposób wykorzystując prekursory $\text{Ga}(\text{CH}_3)_3$ i AsH_3 przeprowadza się syntezę arsenku galu.⁶² Zaletą metody CVD jest szybki wzrost warstw, który osiąga wartość nawet do kilku $\mu\text{m/h}$. Syntezy w tej metodzie mogą być prowadzone w zakresie od ciśnienia atmosferycznego nawet do warunków ultrawysokiej próżni ($\sim 10^{-10}$ mbar).



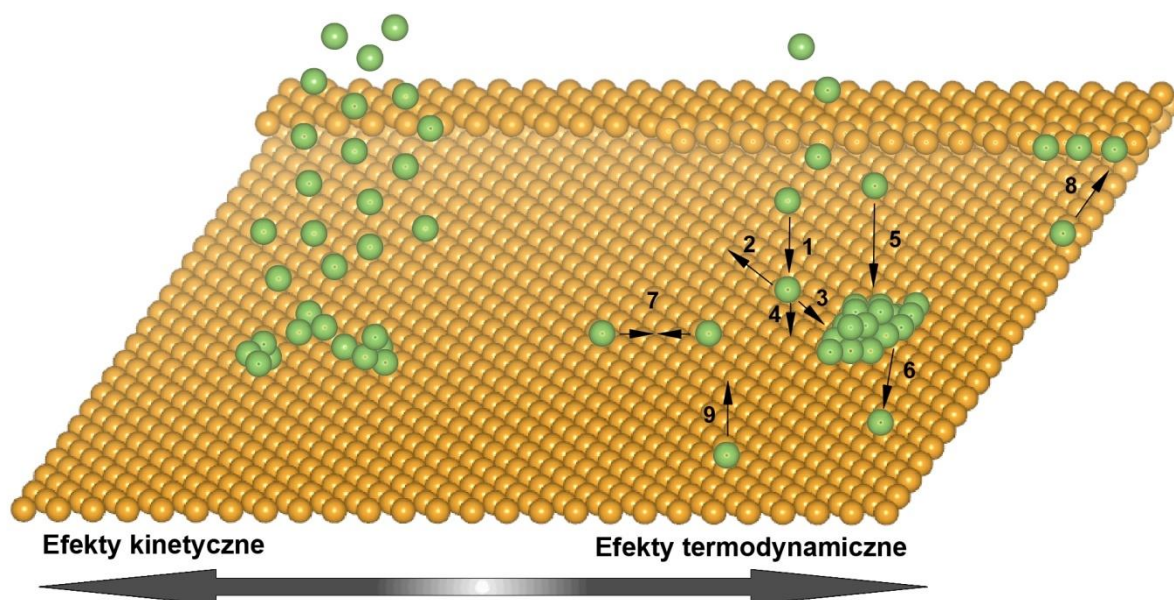
Rysunek 1. Techniki osadzania cząstek na powierzchni. Metoda osadzania chemicznego a), metoda epitaksji z wiązki molekularnej b).

Metoda MBE wykorzystywana jest przy tworzeniu warstw o wysokiej czystości oraz precyzji w ilości deponowanego materiału. Polega na nanoszeniu cząstek z wiązki molekularnej o dobrze zdefiniowanym przekroju poprzecznym, w której zderzenia atomów lub molekuł można zaniedbać na wcześniej przygotowane krystaliczne podłoże (rysunek 1 b)). Wysoka czystość otrzymanych warstw osiągana jest dzięki wykorzystaniu warunków ultrawysokiej próżni (ciśnienie poniżej 10^{-9} mbar). Źródłem nanoszonego materiału jest tzw. komórka Knudsenowa. Jest to podgrzewany, zamknięty pojemnik, w którym znajduje się nanoszony materiał. Komórka posiada niewielki otwór, dzięki któremu atomy/molekuły z wnętrza komórki tworzą

strumień naporowywanych cząstek nie zaburzając równowagi termodynamicznej wewnątrz komórki. Strumień naporowywanych cząstek można w łatwy sposób kontrolować poprzez zmianę temperatury wewnątrz komórki. Zmiana temperatury powoduje zmianę ciśnienia par nasyconych naporowywanych atomów/molekuł a tym samym zmiany w uformowanym strumieniu. W rozprawie wykorzystano technikę MBE, dlatego w dalszej części zostaną opisane procesy powierzchniowe po naniesieniu materiału wykorzystując tą metodę.

1.2 Procesy zachodzące na powierzchni

Podczas nanoszenia cząstek na powierzchnię dochodzi do procesu samoorganizacji. Pod tym terminem ukryte są procesy spontanicznego porządkowania atomów czy molekuł w stabilny i uporządkowany układ, w którym nie występują wiązania kowalencyjne. Proces może zachodzić z tworzeniem i zrywaniem wiązań pomiędzy naniesionymi cząstkami do momentu, w którym powstanie struktura w warunkach równowagi termodynamicznej. Możliwa jest realizacja procesów, w których układ nie będzie miał możliwości osiągnięcia stanu równowagi. Efekty kinetyczne z tym związane powodują pojawienie się stanów metastabilnych. Różnice pomiędzy efektami kinetycznymi a równowagowymi przedstawia rysunek 2. Wprowadźmy dwa parametry jak strumień nanoszonych cząstek – F , oraz dyfuzyjność – D , która opisuje średnią wartość kwadratu odległości przebytej przez naniesioną cząstkę w jednostce czasu. Rozważmy sytuację, w której strumień nanoszonych cząstek jest stały,



Rysunek 2. Atomowe procesy zachodzące na powierzchni podczas nanoszenia cząstek. Adsorpcja atomów na powierzchni (1), dyfuzja po powierzchni (2), przyłączanie atomu do istniejącej wyspy (3), dyfuzja atomu w głąb materiału (4), osadzanie na istniejącą wyspę (5), odłączenie atomu od istniejącej wyspy (6), tworzenie klastra (7), dołączanie się atomu do krawędzi tarasu (8), desorpcja atomu (9).

wówczas stosunek D/F opisuje średni dystans jaki naniesiona cząstka musi przebyć na powierzchni, aby połączyć się z inną cząstką, istniejącą wyspą czy stworzyć nowy klaster. W przypadku gdy strumień nanoszonych cząstek jest niewielki, wówczas stosunek D/F osiąga dużą wartość, co oznacza, że procesy na powierzchni są porównywalne z stanem równowagi termodynamicznej. W przypadku gdy strumień F jest znacznie większy w porównaniu do dyfuzyjności nanoszonych cząstek wówczas oddziaływania pomiędzy nanoszonymi cząstkami mogą prowadzić do powstania stanów metastabilnych. W pracy głównie używano techniki MBE, w której wzrost zachodzi w warunkach zbliżonych do warunków równowagi termodynamicznej. Po adsorpcji cząstki na powierzchni (rysunek 2 (1)) istnieje szereg procesów jakim może ona ulec. Możliwa jest dyfuzja po powierzchni tarasu (rysunek 2 (2)), przyłączenie do istniejącej wyspy (rysunek 2 (3)) czy dyfuzją w głąb materiału (rysunek 2 (4)). Proces wnikania w głąb materiału może prowadzić do mieszania się nanoszonych atomów z atomami matrycy tworząc w ten sposób międzywarstwy lub stopy. Istniejąca wyspa może rozrastać się poprzez osadzanie materiału na jej powierzchni, co powoduje wzrost wysp 3D (rysunek 2 (5)), jednak atomy mogą być także odłączone od wyspy (rysunek 2 (6)). Kolejnymi procesami jest tworzenie się nowych zarodków (rysunek 2 (7)), wiązanie z brzegami tarasów (rysunek 2 (8)), które prowadzi do rozbudowy tarasów. Atom na powierzchni może także ulec desorpcji (rysunek 2 (9)).

Prawdopodobieństwo realizacji danego procesu silnie zależy od użytych materiałów, zarówno podkładu jak i nanoszonego. Jeżeli na daną powierzchnię nanoszony jest ten sam materiał, z którego zbudowany jest podkład wówczas mamy do czynienia tworzeniem warstwy homoepitaksjalnej. W przypadku, gdy na podkład zbudowany z materiału A nanoszony jest materiał B wtenczas na powierzchni zachodzi proces heteroepitaksjalny.

.

1.3 Dyfuzja powierzchniowa

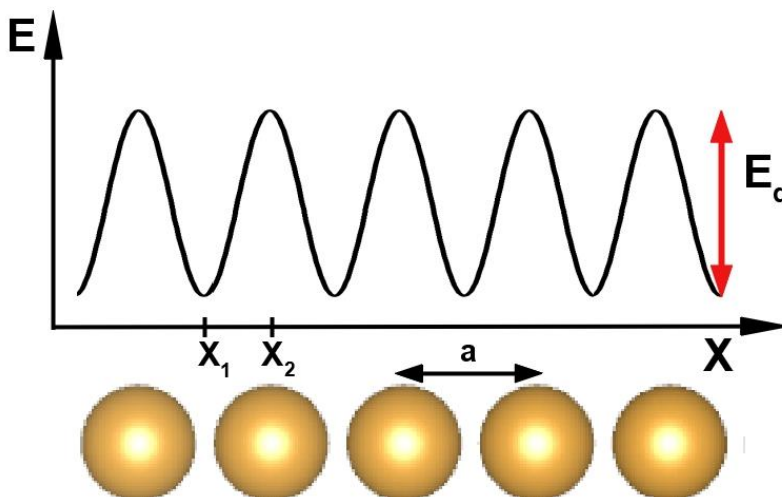
Pod pojęciem dyfuzji powierzchniowej kryje się ruch atomów na jej powierzchni indukowany drganiami termicznymi. W celu opisu tego procesu z uwzględnieniem krystalicznej budowy powierzchni użyjemy teorii mikroskopowej. Ze względu na periodyczną budowę sieci krystalicznej na powierzchni istnieją lokalne ekstrema potencjału powierzchniowego. Atomy są adsorbowane w wysoko symetrycznych miejscach adsorpcji a następnie relaksują do najbliższego minimum energetycznego. Ruch atomów może odbywać się pomiędzy minimami potencjału powierzchniowego w postaci przeskoków (z *ang.* *hopping*). Schematycznie pokazane jest to na rysunku 3. Stąd ruch atomów na powierzchni krystalicznej może być opisywany jako błędzenie przypadkowe. Wówczas kwadrat średniej odległości przeskoku w jednostce czasu opisuje współczynnik dyfuzji, który wynosi:

$$D = \frac{a^2 v}{z} \quad 1)$$

gdzie wyraz „a” jest odległością przeskoku, „z” opisuje liczbę najbliższych miejsc adsorpcyjnych, a „v” opisuje częstotliwość przeskoków, która wynosi:

$$v = v_0 \exp\left(\frac{-E_d}{k_B T}\right) \quad 2)$$

v_0 jest częstością wibracji atomu, E_d to energia potrzebna do pokonania bariery dyfuzji (rysunek 3), k_B to stała Boltzmana, a wyraz T zawiera temperaturę.



Rysunek 3. Schemat energii powierzchniowej dla przemieszczającego się atomu, x_1 – położenie migrującego atomu, x_2 miejsce adsorpcji, a – odległość przeskoku, E_d – bariera energetyczna dyfuzji.

Ogólnie współczynnik dyfuzji podawany jest wraz ze stałą D_0 oraz współczynnikiem Boltzmana, wówczas otrzymujemy:

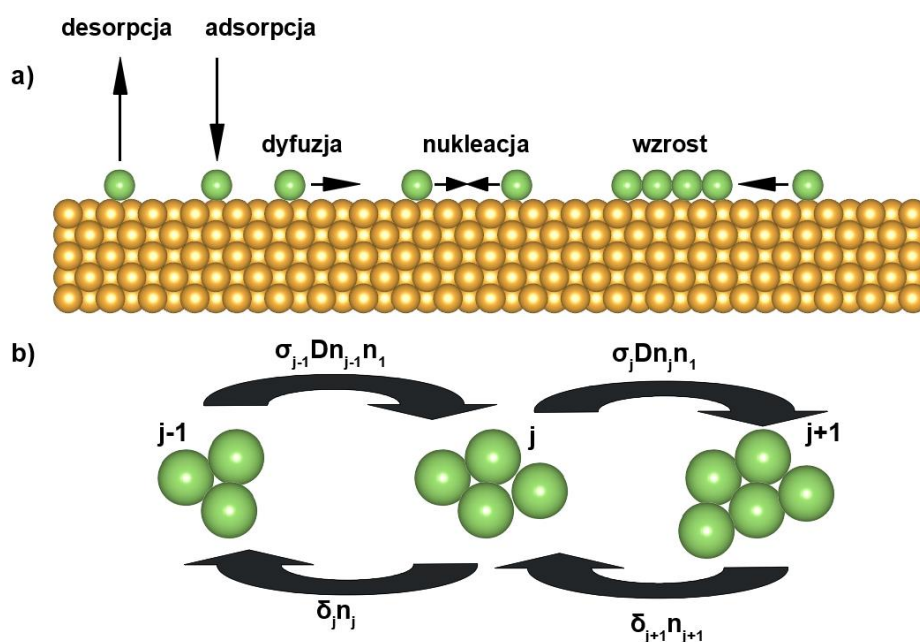
$$D_0 = \frac{v_0 a^2}{z} \quad 3)$$

$$D = D_0 \exp\left(\frac{-E_d}{k_B T}\right) \quad 4)$$

Zazwyczaj wartość bariery dyfuzji dochodzi do 1 eV. Współczynnik dyfuzji D wyrażany jest w jednostkach cm^2/s określając tym samym średnie pole powierzchni, na której migruje atom w czasie 1 sekundy. Współczynnik dyfuzji silnie zależy od wartości energii aktywacji oraz temperatury. Na krystalicznych powierzchniach często obserwowana jest anizotropowa wartość współczynnika dyfuzji, która zależy od kierunku na powierzchni.

1.4 Nukleacja i klastrowanie

Atomy materiału po naniesieniu na powierzchnię podkładu poruszają się w sposób analogiczny do cząstek w gazie 2D. Podczas dyfuzji atomów na powierzchni może dojść do nukleacji tworząc niestabilne wyspy lub klastry (stabilne wyspy). Proces adsorpcji i nukleacji na powierzchni ilustruje rysunek 4. Naniesienie cząstek na powierzchnię strumieniem o wartości R powoduje pojawienie się atomów o gęstości $n_1(t)$. Zaadsorbowane atomy w n_0 miejscach adsorpcyjnych na jednostkę powierzchni mogą dyfundować po powierzchni zgodnie z równaniem 4), opisanym w poprzednim podrozdziale, aż do momentu wystąpienia jednego z dalszych procesów. Pierwszym z nich jest desorpcja cząstki z powierzchni spowodowana wysoką temperaturą powierzchni. Drugim możliwym procesem jest dołączenie do istniejącej wyspy, gdzie gęstość wysp wynosi n_x lub zakotwiczenie na defekcie powierzchni. Trzecim procesem jest połączenie się z innym dyfundującym atomem tworząc w ten sposób nowy dimer na powierzchni. Jeżeli dimery n_2 są niestabilne, wówczas ulegną rozpadowi na dwa niezależne atomy. Wzrost istniejących wysp przyczynia się do poprawy stabilności rozpatrywanej wyspy. Krytyczny rozmiar klastra „ i ” zdefiniowany jest jako największy niestabilny klastr, w którym po dodaniu jednego atomu staje się on stabilny. Zatem wszystkie klastry n_j zawierające j atomów, gdzie $j < i$ rozpadną się, jeśli żaden atom nie zostanie wychwycony. Gęstość n_j klastrów o rozmiarze j realizowana przez cztery procesy⁶³, przedstawione na rysunku 4.



Rysunek 4. Schemat przedstawiający atomowe procesy nukleacji i wzrostu a), procesy determinujące szybkość wzrostu klastra j b).

W pierwszym procesie powodującym wzrost klastrów n_j jest przyłączenie atomu przez istniejący klastr o rozmiarze $j-1$. Proces ten możemy zapisać jako $\sigma_{j-1} D n_{j-1} n_1$, w którym σ jest parametrem opisującym prawdopodobieństwo wychwytu dyfundującego atomu.

Drugim możliwym procesem przyczyniającym się do wzrostu klastra jest oderwanie się atomu z klastra zawierającego $j+1$. Proces opisuje wyrażenie $\delta_{j+1}n_{j+1}$, gdzie $\delta \sim D \exp(-\Delta E_j^{j+1}/k_b T)$ opisuje szybkość rozpadu z uwzględnieniem różnic energii pomiędzy klastrami zawierającymi j i $j+1$ atomów.

Trzeci proces opisuje redukcję liczby klastrów n_j spowodowanej oderwaniem pojedynczego atomu, opisany procesem $\delta_j n_j$.

Ostatnim procesem jest przyłączenie pojedynczego atomu do n_j klastra, co redukuje ich ilość. Proces zachodzi zgodnie z wyrażeniem $\sigma_j D n_j n_1$.

Podsumowując, ewolucja w czasie klastrów j o gęstości n_j o liczbie atomów wynoszącej $2 \leq j \leq i$ możemy opisać poniższym równaniem:

$$\frac{dn_j}{dt} = n_1 \sigma_{j-1} D n_{j-1} - \delta_j n_j + \delta_{j+1} n_{j+1} - n_1 \sigma_j D n_j \quad 5)$$

W podobny sposób możemy zdefiniować równania opisujące ewolucję czasową dla atomów o gęstości n_1 oraz stabilnych klastrów o gęstości n_x :

$$\frac{dn_1}{dt} = F - \frac{n_1}{\tau_{ads}} + \left(2\delta_2 n_2 + \sum_{j=3}^i \delta_j n_j - 2\sigma_1 D n_1^2 - n_1 \sum_{j=2}^i \sigma_j D n_j \right) - n_1 \sigma_x D n_x \quad 6)$$

$$\frac{dn_x}{dt} = n_1 \sigma_i D n_i \quad 7)$$

W równaniu nr 6) wyraz F opisuje strumień nanoszonych atomów, a tym samym oznacza wzrost gęstości n_1 , natomiast wyraz n_1/τ_{ads} opisuje zmniejszanie ilości atomów n_1 spowodowanej desorpcją atomów z powierzchni (z charakterystycznym czasem τ_{ads}). Wyrazy umieszczone w nawiasie opisują kolejno wzrost i spadek liczby atomów na jednostkę czasu spowodowane tworzeniem się i rozpadem krytycznych klastrów, natomiast ostatni wyraz opisuje wychwyt atomów przez stabilne wyspy. Równanie nr 7) opisuje zmiany zachodzące w czasie dla stabilnych wysp, spowodowane wychwytem dyfundujących atomów na powierzchni. Powyższe równania umożliwiają przewidywać średnią gęstość wysp. Niemniej jednak nie uwzględniają one takich procesów jak dojrzewanie Ostwalda czy zakotwiczenie migrujących atomów na defektach w powierzchni.⁶⁴

Wykorzystanie równań ewolucji tworzenia się klastrów dla wysp dwuwymiarowych daje wyrażenie dla stabilnych wysp n_x , z uwzględnieniem normalizacji gęstości do miejsc adsorpcji n_0 .

$$n_x = \eta(\theta, i) \left(\frac{D}{F} \right)^{-\chi} \exp \left(\frac{\chi E_i}{i k_B T} \right) \quad 8)$$

$$\chi = \frac{i}{i + 2} \quad 9)$$

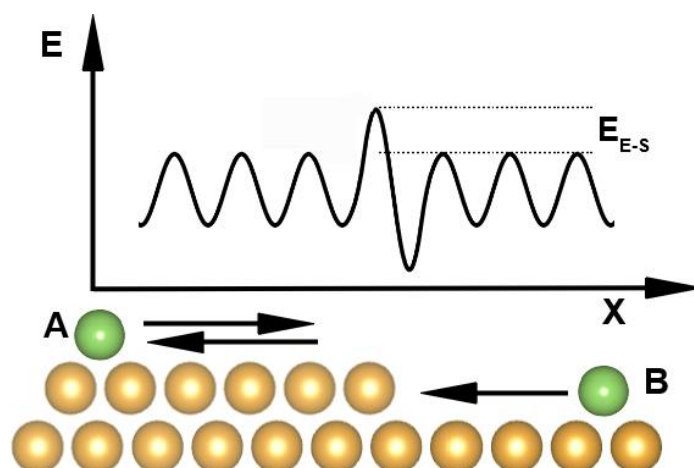
W powyższym równaniu wyraz E_i zawiera energię wiązania krytycznego klastra, współczynnik $\eta(\theta, i)$ zawiera informację o pokryciu powierzchni natomiast wykładnik χ zawiera stałą zależną od wymiaru wyspy. Przedstawione prawo skalowania jest ograniczone do systemów, w których dyfuzja atomów jest znacznie większa niż szybkość osadzania (warunki MBE), tj. $10^5 < D/F$. Uwzględniając równanie 3) i 4) z równaniem 8) powyższym możemy zapisać

$$n_x = \eta(\theta, i) \left(\frac{D_0}{F} \right)^{-\chi} \exp \left(\frac{i E_d + E_i}{(i + 2) k_B T} \right) \quad 10)$$

W tym wyrażeniu wyraz $E^* = i E_d + E_i / (i + 2)$ jest nazywany efektywną barierą dyfuzji. Badając gęstość uformowanych wysp jako funkcję strumienia i temperatury podłoża, uwzględniając krytyczny rozmiar klastra i stałą dyfuzji D_0 można wyznaczyć energię aktywacji dyfuzji. Niemniej jednak, używając powyższego modelu należy pamiętać o przybliżeniach i wynikających stąd granicach jego stosowania, w szczególności dla badanych reaktywnych układów w rozprawie.

1.5 Bariera Ehrlicha-Schwoebela

Wraz z powstaniem stabilnych struktur podczas nanoszenia materiału na powierzchnie podkładu pojawia się zagadnienie związane z zachowaniem dyfundujących atomów na brzegach powstałych wysp lub na brzegu tarasu. Procesy te zostały opisane w roku 1966 przez Erlicha⁶⁵ oraz Schwoebela.⁶⁶ Prace te pokazują, że dla metali, na krawędziach powierzchniowych tarasów występuje bariera energetyczna, która przeciwdziała dyfuzji atomów przez krawędź. Efekt ten nazwano barierą Erlicha-Schwoebela (E-S). Powstawanie bariery E-S schematycznie przedstawia rysunek 5.

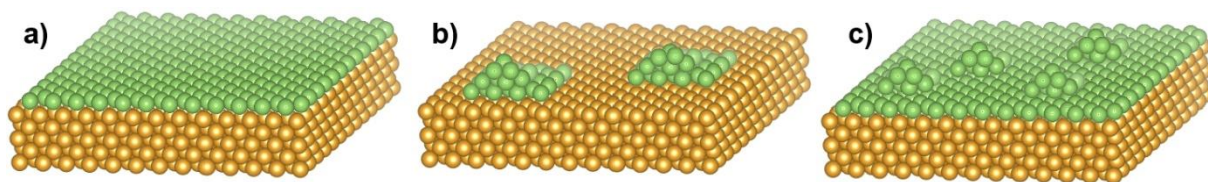


Rysunek 5. Schemat przedstawiający rozkład potencjału dla dyfundującego atomu znajdującego się blisko krawędzi tarasu.

Dyfundujący atom na powierzchni tarasu napotyka barierę podczas próby przeskoku z górnego tarasu na dolny, jak i przy próbie wejścia na górny taras. Rozpatrzmy zachowanie atomu A, dyfundującego na górnym tarasie. W sytuacji, gdy atom A znajduje się w dużej odległości od krawędzi tarasu, wówczas liczba atomów budujących taras z obu jego stron jest taka sama. Powoduje to, że dalekozasięgowe siły przyciągające są sobie równe. Zbliżanie się atomu A w pobliże krawędzi górnego tarasu skutkuje złamaniem symetrii oddziaływania. W konsekwencji na atom A znajdujący się przy krawędzi tarasu będą działać siły przyciągające pochodzące od atomów budujących górny taras. Stąd atom A może zmienić trajektorię przemieszczania się o 180 stopni. W przypadku cząstki B sytuacja jest podobna. Jeżeli atom B nie posiada wystarczającej energii, aby pokonać barierę E-S, wówczas może zostać uwięziony, przy krawędzi tarasu, w którym znajduje się lokalne minimum potencjału. Bariera E-S powoduje, że podczas nanoszenia materiału powstają wielowarstwowe.

1.6 Typy wzrostów

Procesy zachodzące podczas nanoszenia materiału za pomocą techniki MBE są zbliżone do warunków równowagi termodynamicznej. Stąd możliwe jest opisanie wzrostu niewielkiej ilości materiału (rzędu monowarstw) za pomocą teorii stosowanej dla układów makroskopowych. Zakładając równowagowy wzrost cienkiej warstwy oraz brak mieszania z podłożem możemy wyróżnić trzy typy wzrostów: Franka-van der Merwe⁶⁷ inaczej nazywanym wzrostem „warstwa po warstwie” (rysunek 6 a)), Volmera-Webera⁶⁸ określany mianem wzrostu wyspowego oraz Stranski-Krastanowa⁶⁹ inaczej wzrost mieszany. Występowanie danego typu wzrostu determinowane jest przez energie powierzchniową materiału, podkładu i złącza oraz niedopasowania sieci krystalicznych.



Rysunek 6. Typy wzrostów. Frank-van der Merwe a), Volmer-Weber b), Stranski-Krastanow c).

Zdefiniujmy energię powierzchniową warstwy jako γ_A , energię powierzchniową podkładu γ_B oraz energię powierzchniową interfejsu warstwa/podłoże jako γ_{AB} . Jeżeli suma energii powierzchniowej nanoszonej warstwy oraz interfejsu warstwa/podłoże jest mniejsza od energii powierzchniowej podłoża:

$$\gamma_A + \gamma_{AB} < \gamma_B \quad (11)$$

Wówczas obserwowany jest wzrost typu „warstwa po warstwie”. Ten typ wzrostu polega na zapelnianiu podczas depozycji materiału na powierzchni dostępnych miejsc w wzrastającej warstwie atomowej do momentu jej całkowitego zapelnienia. Następnie rozpoczyna się wzrost kolejnej warstwy. Drugi typ wzrostu, Volmera-Webera, realizowany jest w sytuacji, gdy suma energii powierzchniowej nanoszonej warstwy i interfejsu warstwa/podłoże jest większa od energii powierzchniowej podłoża:

$$\gamma_A + \gamma_{AB} > \gamma_B \quad (12)$$

Wzrost wyspowy charakteryzuje się obecnością odseparowanych wysp pomiędzy którymi pozostaje czyste podłoże. Pośrednim typem pomiędzy wzrostem „warstwa po warstwie” a wzrostem wyspowym jest wzrost Stranski-Krastanov. Zachodzi, gdy suma energii powierzchniowej nanoszonej warstwy i interfejsu warstwa/podłoże jest porównywalna z energią powierzchniową podłoża:

$$\gamma_A + \gamma_{AB} \approx \gamma_B \quad (13)$$

W pierwszym etapie wzrostu powstaje ciągła warstwa, a następnie formują się odseparowane wyspy. Ciągła warstwa powstaje, ponieważ energia interfejsu warstwa/podłoże jest niewielka, co skutkuje niewielkim naprężeniem w warstwie. Wraz z zwiększaniem grubości warstwy pojawiają się naprężenia, które są rekompensowane przez zanik ciągłej warstwy i wzrost wysp.

1.7 Tarcie

Tarcie jest powszechnie występującym zjawiskiem, polegającym na rozpraszaniu energii podczas ruchu. Najbardziej podstawowe czynności takie jak np. chodzenie czy trzymanie przedmiotów nie mogłoby być możliwe, gdyby siły tarcia nie występowały. Stąd zrozumienie tarcia jest kluczowe zarówno dla zastosowań technologicznych. Pierwsze prace dotyczące tarcia zostały przeprowadzone przez Leonarda da Vinci, jednak dopiero 200 lat później zostały opublikowane przez Guillaume Amontonsa⁷⁰ i zawierają postulaty:

- siła tarcia jest wprost proporcjonalna do przyłożonego obciążenia;
- siła tarcia jest niezależna od pozornego obszaru kontaktu.

Dwa odkrycia Amontonsa doprowadziły do sformułowania powszechnie znanego wyrażenia opisujące siłę tarcia:

$$F_f = \mu F_n \quad 14)$$

gdzie F_f wyraża siłę tarcia, μ to współczynnik tarcia, wyraz F_n opisuje siłę nacisku prostopadłą do powierzchni. Trzeci postulat został wprowadzony przez Charlesa-Augustina de Coulomba i głosił, że:

-tarcie nie zależy od względnych prędkości ślizgających się powierzchni oraz jest wynikiem szorstkości powierzchni oraz kohezji.

Odkrycia te nie dały jednak pełnego zrozumienia, czym tak naprawdę jest tarcie, od czego zależy współczynnik tarcia i dlaczego często obserwuje się efekty nieliniowe.⁷¹ Dzięki rozwojowi technik badawczych umożliwiających badanie układów w skali nano dokonano przełomu w badaniach dotyczących nanotrybologii.⁷²

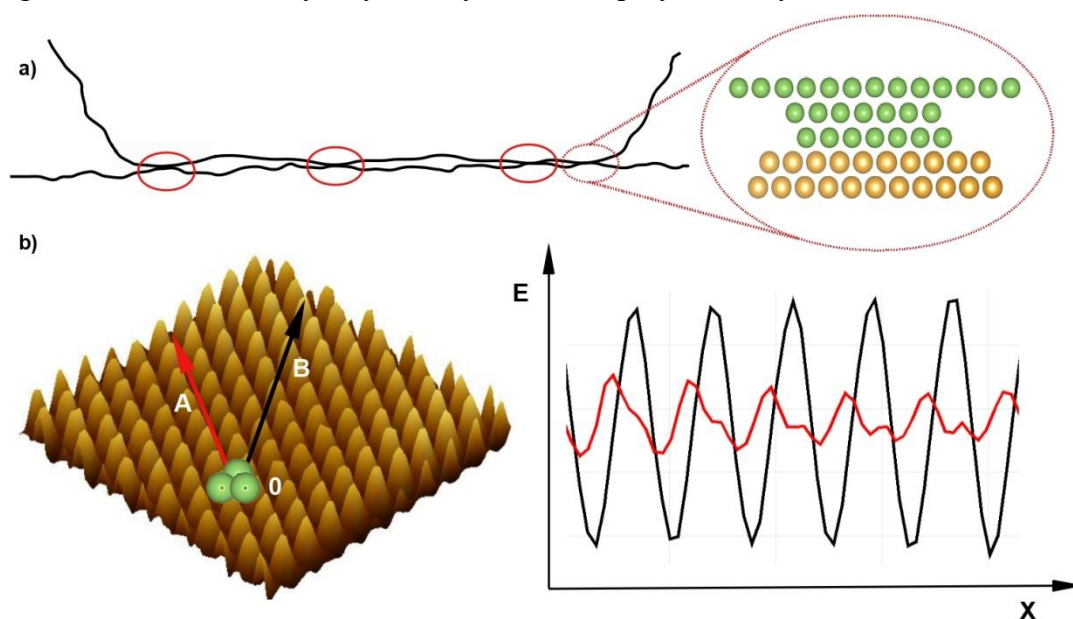
1.8 Tarcie w nanoskali

Jeszcze przed erą badań w skali atomowej, udowodniono, że jeżeli zetkniemy ze sobą dwie płaskie powierzchnie, to rzeczywista powierzchnia kontaktu jest dużo mniejsza. W latach czterdziestych XX wieku F. K. Bowden i D. Tabor zaprezentowali prostą teorię, w której opisano tarcie na styku dwóch płaskich powierzchni.⁷³ Pokazano, że płaskie powierzchnie w świecie makro, na poziomie mikro są szorstkie. Rzeczywisty kontakt realizowany jest przez kilka mikrokontaktów, w których atomy materiału „dotykają” atomów podłoża, natomiast pozostałe obszary są odseparowane na odległość około 1 μm i pomimo występowania oddziaływań Van der Walsa, ich wkład do siły tarcia jest zanedbywalny. Schematycznie powstałe mikrokontakty przedstawia rysunek 7. Stąd równanie 14) sprowadza się do wyrażenia:

$$F_f = \mu A_{\text{rzeczywiste}} \quad 15)$$

Tym samym siła tarcia jest równa naprężeniu ścinającemu, zsumowanemu po powierzchni rzeczywistego kontaktu stykających się powierzchni.

Przeprowadzono wiele eksperymentów i symulacji komputerowych, aby zbadać siły tarcia występujące w mikrokontaktach⁷⁴ jak i opracowano teorię opisującą to zjawisko.⁷⁵ Zatem pojawia się pytanie, czy w skali atomowej przedstawione modele zachowują ciągłość działania. Otrzymane wyniki przez Y. Mo i innych⁷⁶ za pomocą symulacji komputerowych potwierdzają zgodność modeli teoretycznych z wynikami eksperymentalnymi.



Rysunek 7. Schemat ilustrujący rzeczywistą powierzchnię kontaktu dwóch stykających się powierzchni a), możliwe trajektorie przemieszczającej się cząstki w krajobrazie energii potencjalnej podłoża w zależności od kierunku przemieszczania się cząstki b).

Zdefiniowanie obszaru kontaktu jest jednym z najważniejszych wyzwań dla zrozumienia sił tarcia w nanoskali. Zasadniczo rzeczywisty kontakt powstaje przez atomy znajdujące się na interfejsie dwóch stykających się powierzchni. Stąd wzór 15) możemy zapisać jako:

$$F_f = F_0 N^\gamma \quad 16)$$

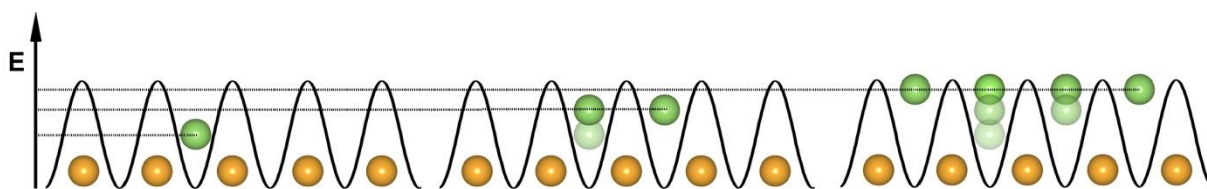
gdzie F_0 jest siłą tarcia przypadającą na jeden atom, N – liczba atomów w kontakcie, γ to współczynnik, który zależy od kształtu, struktury, orientacji krystalograficznej, przyjmuje wartości od 0 do 0.5.

Wyjaśnienie, dlaczego współczynnik wykładniczy nie jest stały, schematycznie ilustruje rysunek 7 b). Rozpatrzmy cząstkę, która znajduje się w punkcie 0 w potencjale energii krystalicznego podłoża. Przykładając odpowiednią siłę, zacznie się ona poruszać. Trajektoria poruszającej się cząstki na krystalicznej powierzchni związana jest z kierunkiem, w którym się przemieszcza. Kierunek A zaznaczony na czerwono na rysunku 7 wymaga mniejszego nakładu energii niż trajektoria zaznaczona czarną strzałką (kierunek B). Tym samym kierunek A będzie preferencyjnie realizowany. Występowanie uprzywilejowanych kierunków przemieszczenia

się cząstek związane jest w występowaniem tzw. tarcia strukturalnego, którego wartość jest zależna od kierunku krystalograficznego.

Tarcie strukturalne

Pod pojęciem tarcia strukturalnego kryje się zjawisko, w którym dwie czyste, atomowo płaskie powierzchnie znajdują się w kontakcie, różnią się strukturą krystaliczną oraz wykazują niewielkie siły tarcia.^{77,78} W skali atomowej tarcie spowodowane jest uwięzieniem atomów w minimach energetycznych sieci podłoża. Ruch jest możliwy, gdy bariera energetyczna ΔE zostanie pokonana. Rozpatrzmy najmniejszą możliwą cząstkę jaką jest pojedynczy atom, która porusza się w obszarze energii potencjalnej krystalicznego podłoża (rysunek 8)). Podczas ruchu cząstka może zostać uwięziona w minimach energii potencjalnej ΔE . Wraz z zwiększeniem liczby atomów budujących rozpatrywaną cząstkę zmienia się potencjał oddziaływania pomiędzy cząstką a podłożem. Stąd zostaje obniżona wartość ΔE , potrzebnej na utrzymanie cząstki w ruchu, a siły tarcia charakteryzują się nieliniową zależnością (równanie 16)).



Rysunek 8. Schemat powstawania tarcia strukturalnego. Wraz ze wzrostem liczby atomów maleje potencjalna bariera energetyczna, którą musi pokonać każdy z atomów budujących cząstkę.

Stąd wartość energii jaka jest potrzebna do pokonania bariery energetycznej maleje, tym samym maleje także tarcie. Zjawisko tarcia strukturalnego zaobserwowano w wielu eksperymentach.^{79,80,81} Występowanie różnych sił tarcia w zależności od kierunku krystalograficznego na powierzchni stwarza możliwość efektywnej i kierunkowej manipulacji pojedynczych nanostruktur. W rozprawie szczególną uwagę zwrócono na zbadanie preferowanych kierunków w procesie manipulacji nanowypami.

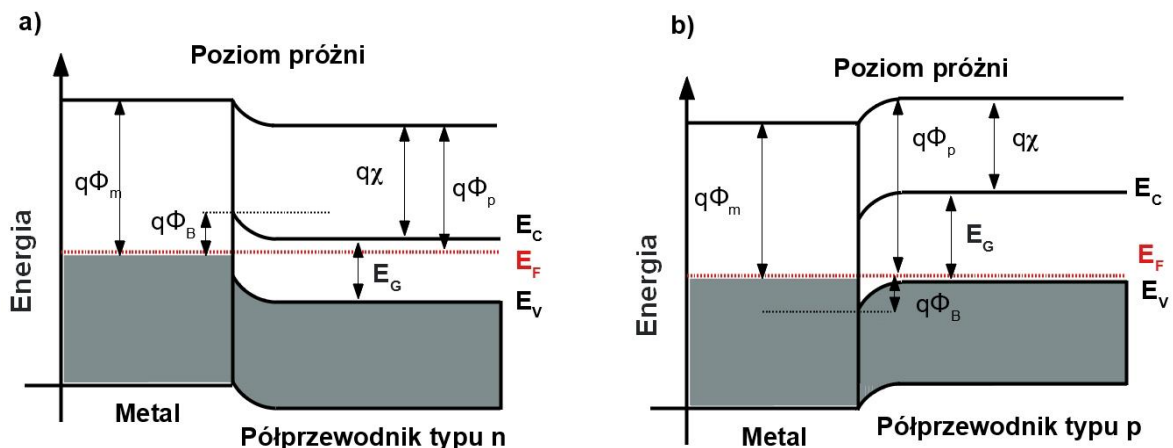
1.9 Złącze metal – półprzewodnik

Projektowanie układów elektronicznych wiąże się z połączeniem materiałów o różnych właściwościach elektronicznych (półprzewodniki, metale, izolatory). Elementy wykonujące operację logiczną najczęściej są zbudowane z półprzewodnika, natomiast kontakty elektryczne z pozostałymi częściami układu tworzone są z metalu. Interfejs pomiędzy półprzewodnikiem a metalem odgrywa kluczową rolę, ponieważ modyfikacja stanów elektronowych w tym obszarze wpływa na właściwości elektronowe uformowanych kontaktów.

Różne wartości pracy wyjścia dla metalu i półprzewodnika powodują, że poziomy energii Fermiego są różne dla tych materiałów. Uformowanie kontaktu metal-półprzewodnik skutkuje tym, że na interfejsie metal-półprzewodnik dochodzi do wyrównania poziomów energii Fermiego. W zależności od wartości pracy wyjścia metalu i półprzewodnika mogą powstać dwa typy kontaktów elektronowych:

1. Kontakt typu Schottky'ego, gdy praca wyjścia metalu jest większa niż praca wyjścia półprzewodnika – $\Phi_m > \Phi_p$
2. Kontakt typu omowego, gdy praca wyjścia metalu jest mniejsza niż praca wyjścia półprzewodnika – $\Phi_m < \Phi_p$

Schemat powstania złącza M-S (z ang. *metal – semiconductor*) przedstawia rysunek 9. Powstanie złącza M-S powoduje, że w stanie równowagi termodynamicznej poziom Fermiego metalu i półprzewodnika jest wspólny. Rozważmy przypadek, gdy $\Phi_m > \Phi_p$, wtedy elektrony będą przepływać z półprzewodnika do metalu, dopóki nie zostanie ustalony stan równowagi. Po stronie półprzewodnika następuje wygięcie pasma walencyjnego i pasma przewodzenia. Powstaje bariera energetyczna, którą muszą pokonać elektrony, aby przepłynąć pomiędzy materiałami⁸².



Rysunek 9. Schemat złącza M-S dla półprzewodnika typu n a), typu p b). Φ_m – praca wyjścia dla metalu, Φ_p – praca wyjścia dla półprzewodnika, Φ_B – potencjał energetyczny, χ – powinowactwo elektronowe, E_C – minimum pasma przewodnictwa, E_V – maksimum pasma walencyjnego, E_F – energia Fermiego, E_g – przerwa energetyczna.

Potencjał elektryczny Φ_B opisuje wysokość bariery Schottky'ego, który zależy od właściwości elektronowych metalu i półprzewodnika. Przyjmuje odpowiednio wartości⁸³:

$$\Phi_B = \Phi_m - \chi \quad \text{dla półprzewodnika typu n}$$

$$\Phi_B = \frac{E_g}{q} + \chi - \Phi_m \quad \text{dla półprzewodnika typu p}$$

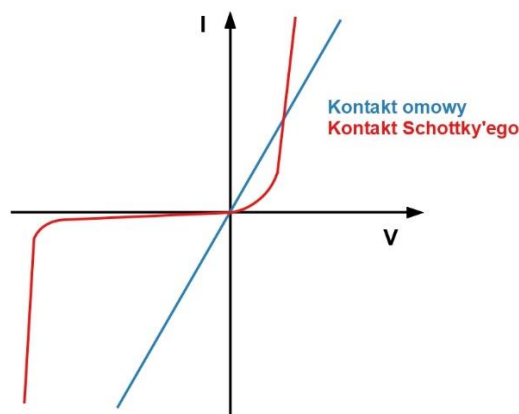
Jeżeli w układzie pojawi się uwięzienie poziomu Fermiego⁸⁴ (z ang. *Fermi level pinning*) wówczas wartość bariery wyniesie około połowy wartości przerwy energetycznej. Obecność bariery powoduje wysoką rezystancję w układzie. Wysokość bariery może być regulowana w

zależności od polaryzacji przyłożonego napięcia. Polaryzacja w kierunku przewodzenia (niska rezystancja) lub w kierunku zaporowym (wysoka rezystancja). Ogólnie rodzaj kontaktu na złączu M-S zależy od prac wyjścia poszczególnych materiałów. W tabeli 1. przedstawiono występowanie danego rodzaju kontaktu M-S dla półprzewodników typu n i p.

Tabela 1. Rodzaj kontaktu elektrycznego na złączu metal-półprzewodnik.

Praca wyjścia	Półprzewodnik typu n	Półprzewodniku typu p
$\Phi_m > \Phi_s$	Schottky	Omowy
$\Phi_m < \Phi_s$	Omowy	Schottky

Charakterystyki prądowo – napięciowe do kontaktów omowych i Schottky’ego prezentuje rysunek 10. Dla kontaktu omowego krzywa I-V charakteryzuje się liniową zależnością, prąd elektryczny płynie zgodnie z prawem Ohma. Kontakty typu Schottky’ego opisuje nieliniowa zależność I-V. Dla typowej diody typu Schottky’ego napięcie przewodzenia wynosi około 0,4V.⁸⁵



Rysunek 10. Charakterystyki prądowo-napięciowe dla złącza omowego i typu Schottky'ego.

2 Układy eksperymentalne i wykorzystywane techniki badawcze.

Eksperymenty przeprowadzone zostały w warunkach ultrawysokiej próżni (ciśnienie rzędu $1 \cdot 10^{-10}$ mbar). Układ, w którym prowadzono eksperymenty stanowi komora próżniowa do epitaksji z wiązki molekularnej firmy Prevac sp. z o.o. wraz z komorą załadowniczą połączoną za pomocą transferu magnetycznego. System wyposażony jest w 3 komórki efuzyjne Knudsen, 2 komórki do nanoszenia wysokotopliwych materiałów, w których sublimacja materiału zachodzi dzięki bombardowaniu wiązką elektronową, komórkę wysokiej mocy – „Telemark”, działło jonowe, wagę kwarcową do kontrolowania ilości nanoszonego materiału, przesłonę która umożliwia otrzymanie gradientowych grubości naparowywanych warstw, dyfraktometr RHEED, kwadrupolowy analizator masowy, manipulator umożliwiający obrót próbek w płaszczyźnie XY oraz system pomp próżniowych. Podczas wytwarzania nanostruktur fundamentalnym kryterium jest, aby podkład w skali atomowej nie posiadał adsorbatów na powierzchni. Gromadzenie się zanieczyszczeń może mieć istotny wpływ na własności powstających podczas nanoszenia struktur, dlatego szczególnie ważne jest utrzymywanie warunków UHV. W układzie MBE ciśnienie rzędu $1 \cdot 10^{-10}$ mbar uzyskiwanie jest dzięki zastosowaniu pompy rotacyjnej, turbomolekularnej, jonowo – sorpcyjnej oraz sublimacyjnej – tytanowej.

Pompa rotacyjna i turbomolekularna należą do grupy tzw. pomp przepływowych. Proces pompowania polega na przetłaczaniu gazu na zewnątrz układu i tym samym obniżaniu ciśnienia w jego wnętrzu. Zastosowanie pompy rotacyjnej umożliwia uzyskanie ciśnienia rzędu $1 \cdot 10^{-3}$ mbar. Dalsze obniżanie ciśnienia osiągnięte jest dzięki zastosowaniu pompy turbomolekularnej, która należy do grupy tzw. pomp prędkościowych. Pompowanie odbywa się poprzez zwiększenie prędkości cząsteczek w kierunku pompowania. Tandem pompy rotacyjnej i turbomolekularnej w układzie MBE umożliwia uzyskanie ciśnienia rzędu 10^{-10} mbar. Dalsze zmniejszanie ciśnienia oraz zwiększenie szybkości pompowania możliwe jest dzięki zastosowaniu pompy jonowo – sorpcyjnej oraz sublimacyjnej, które należą to tzw. pomp ssących. Działanie polega na wiązaniu cząsteczek na powierzchni materiału. Materiałem wykorzystywanym to budowy pomp ssących jest tytan. Działanie pompy jonowo-sorpcyjnej polega na cyklicznym rozpylanie tytanu, który osadzając się na ścianach pompy tworzy warstwę aktywną wiążącą molekuły gazu. W celu zwiększenia prawdopodobieństwa zjonizowania atomów/cząsteczek gazów resztkowych stosuje się zewnętrzne pole magnetyczne, co daje możliwość pracy w zakresie niskich ciśnień. Podobne działanie wykazuje pompa sublimacyjna. Rozgrzanie prętów tytanowych prowadzi do sublimacji materiału i jego nanoszenie na ściany pompy. Cząsteczki gazu pułapkowane są przez świeżo naparowaną warstwę tytanu. Działanie wszystkich wymienionych pomp umożliwiło uzyskanie próżni bazowej na poziomie $8 \cdot 10^{-11}$ mbar. Dodatkowo wykorzystywany system UHV posiada walizkę próżniową, która umożliwia przenoszenie próbek pomiędzy różnymi układami

eksperymentalnymi bez ekspozycji badanych próbek na powietrze. Dzięki pompie jonowej ciśnienie jakie osiąga się w walizce jest rzędu $1 \cdot 10^{-9}$ mbar. Umożliwiło to transfer próbek w warunkach próżniowych do innego układu UHV, wyposażonego w mikroskop AFM/STM oraz układ do dyfrakcji LEED.

W pracy badano proces temperaturowo indukowanej samoorganizacji Au na powierzchniach dwuskładnikowych materiałów półprzewodnikowych typu AIII-BV oraz MoS_2 . Niezwykle istotnym jak i stwarzającym niejednokrotnie poważne problemy w procesach wzrostu nanostruktur jest przygotowanie atomowo czystych i płaskich powierzchni. Opracowanie powtarzalnej metody preparowania powierzchni jest kluczowym elementem w procesach wzrostu cienkich warstw epitaksjalnych.

2.1 Przygotowanie powierzchni kryształów półprzewodnikowych typu AIII-BV.

W badaniach użyte zostały monokryształy antymonku indu – InSb, arsenku indu – InAs, fosforku indu – InP, antymonku galu – GaSb, arsenku galu – GaAs, fosforku galu – GaP o domieszkowaniu typu n i powierzchni (001). Próbki o wymiarach $5 \times 5 \text{ mm}^2$ wycinane były z krążków o grubości 0.5 mm i następnie umieszczane w płucze ultradźwiękowej w izopropanolu. Tak przygotowane próbki montowane były za pomocą klamer wolframowych na platformie molibdenowej nośnika grzewczego. Tuż przed wprowadzeniem próbki do systemu transferowego, w celu usunięcia pozostałych zanieczyszczeń i drobin kryształu, które mogły osiąść na powierzchni podczas cięcia kryształu, próbki spłukano 99,7% roztworem etanolu i osuszono azotem. Procedura przygotowania atomowo czystych i płaskich próbek polegała na wykorzystaniu metody bombardowania wiązką jonową i wygrzewaniu próbek. Proces rozpoczyna się od odgazowania próbki w temperaturze 150°C przez 2h. Następnie bombardując wiązką jonową Ar^+ o energii 700eV przez 30 minut pod kątem 60 stopni do normalnej (dla kąta około 60 stopni obserwujemy największy przekaz energii do podłoża⁸⁶), usunięta zostaje warstwa tlenku. Dla podkładów typu AIII-BV kluczowym elementem procedury jest usunięcie tej warstwy przed odgazowaniem w docelowej temperaturze, ponieważ w temperaturach przekraczających 300°C zmienia się skład chemiczny warstwy tlenkowej, co skutkuje pojawieniem się wytrawionych dziur na powierzchni półprzewodnika.⁸⁷ Dalsza procedura polega na odgazowaniu próbek w temperaturach z zakresu $400 - 600^\circ\text{C}$ w zależności od użytego podkładu oraz naprzemiennym bombardowaniu jonowym i wygrzewaniu. Efekt niestechiometrycznego rozpylania atomów tarcz dwuskładnikowych powoduje, że dla każdego użytego półprzewodnika ilość cykli bombardowania, czas i temperatura wygrzewania różnią się. Energia wiązki równa 700 eV i kąt padania 60 stopni od normalnej pozostaje niezmienny

dla wszystkich próbek AIII-BV. Procedura czyszczenia dla poszczególnych podkładów, po usunięciu warstwy tlenkowej wygląda następująco:

InSb: bombardowanie wiązką jonową w temperaturze 430 °C przez 20 min, wygrzewanie w $T=450^{\circ}\text{C}$ przez 2 godziny, chłodzenie z szybkością $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

InAs: bombardowanie wiązką jonową w temperaturze 430°C przez 15 min, wygrzewanie w $T=480^{\circ}\text{C}$ przez 2 godziny, chłodzenie z szybkością $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$, cykl powtarzany dwukrotnie.

InP: bombardowanie wiązką jonową w temperaturze 440°C przez 20 min, wygrzewanie w $T=470^{\circ}\text{C}$ przez 1 godzinę, chłodzenie z szybkością $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

GaSb: bombardowanie wiązką jonową w temperaturze 440°C przez 15 min, wygrzewanie w $T=500^{\circ}\text{C}$ przez 1 godzinę 30 minut, chłodzenie z szybkością $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$, cykl powtarzany dwukrotnie.

GaAs: bombardowanie wiązką jonową w temperaturze 500°C przez 25 min, wygrzewanie w $T=550^{\circ}\text{C}$ przez 2 godziny, chłodzenie z szybkością $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$, cykl powtarzany trzykrotnie.

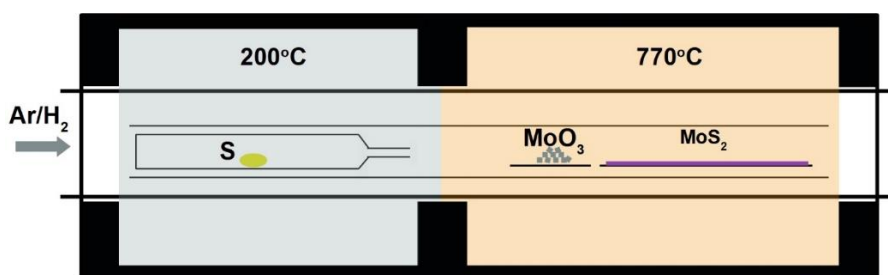
GaP: bombardowanie wiązką jonową w temperaturze 520°C przez 30 min, wygrzewanie w $T=570^{\circ}\text{C}$ przez 1 godzinę, chłodzenie z szybkością $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$, cykl powtarzany trzykrotnie.

Zastosowanie powyższych procedur umożliwia powstanie zrekonstruowanych powierzchni $c(8\times 2)$ – InSb, GaAs, (4×2) – InAs, InP, GaP, (3×1) – GaSb obserwowanych za pomocą dyfrakcji RHEED. Dodatkowo przedstawione metody minimalizują nadwyżkową ilość metalicznego składnika matrycy (In, Ga) na powierzchni, który jest wynikiem niestechiometrycznego rozpylania atomów powierzchni.⁸⁸ Na tak przygotowane atomowo czyste i płaskie powierzchnie półprzewodników AIII-BV, za pomocą komórki efuzyjnej, nanoszono 2 monowarstwy (ML) złota z szybkością $0.1\text{ ML}/\text{min}$. Kontrola strumienia Au odbywała się za pomocą wagi kwarcowej. Temperatura wszystkich podkładów typu AIII-BV podczas nanoszenia Au wynosiła 330°C . Dodatkowo przygotowano próbki na powierzchni GaAs, w których temperatura podłoża wynosiła, odpowiednio, 330, 350, 450 525, 550, 600, 650°C .

2.2 Przygotowanie powierzchni dwusiarczku molibdenu.

W badaniach dotyczących samoorganizacji Au na podłożu MoS_2 wykorzystano naturalnie występujący kryształ dwusiarczku molibdenu – molibdenit oraz syntetycznie produkowane monowarstwy MoS_2 na podkładzie tlenku krzemu. Próbki $\text{MoS}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}$ przygotowywane były przez grupę Prof. Andrey Turchanina, z Uniwersytetu w Jenie. Procedura przygotowywania syntetycznych warstw MoS_2 wyglądała następująco: jako podłoże zastosowano powierzchnię Si, na której wytworzono 300 nm warstwę SiO_2 . Próbki poddano procedurze czyszczenia zanurzając w acetonie przez 5 min, następnie izopropanolu wykorzystując kąpiel ultradźwiękową. Próbki osuszano używając argonu. Tak przygotowane próbki wprowadzano do zmodyfikowanego reaktora CVD, którego schemat przedstawiony jest na rysunku 11. Taka

konfiguracja pozwala w oddzielny sposób podgrzewać prekursory. W pierwszej części komory reakcyjnej umiejscowiona jest kwarcowa komórka Knudsen, w której umieszczono siarkę (czystość 99.98%, Sigma Aldrich). W drugiej części komory znajdują się dwa kawałki podkładu SiO₂/Si, pierwszy na którym umieszczone zostało 1-5 µg proszku MoO₃ (czystość 99.97%, Sigma Aldrich) oraz drugi, na który wzrastają docelowe płatki MoS₂. Komórkę Knudsen, zawierającą siarkę odpompowano do ciśnienia $5 \cdot 10^{-2}$ mbar a następnie dopuszczono argonu do osiągnięcia ciśnienia atmosferycznego. Przepływ argonu o strumieniu 100 cm³/min umożliwia przeniesienie prekursora siarki do komory wzrostu, w której utrzymywana jest temperatura 770°C. Gdy w drugiej komorze temperatura osiągnie wartość 750°C dodatkowo wprowadzony zostaje strumień wodoru o wartości przepływu 10 cm³/min. Proces wzrostu odbywa się w temperaturze 770°C w czasie 20 min. Następnie komora rektora wzrostu schładzana jest do temperatury 350°C w obecności strumienia argonu o prędkości przepływu 100 cm³/min. Ostatnim etapem jest otwarcie korpusu komory reakcyjnej, aby schłodzić próbkę do temperatury pokojowej. Taka procedura umożliwia wzrost monowarstwowych płatek MoS₂ o trójkątnych kształtach.



Rysunek 11. Schemat przedstawiający komorę do wzrostu płatek MoS₂ na podłożu SiO₂/Si. Zaczepnięte z pracy A. George i inni.⁸⁹

Próbki MoS₂/SiO₂/Si o wymiarach 10 x 10 x 0.5 mm³ oraz przycięte kryształy molibdenitu o wymiarach 5 x 5 x 2 mm³ montowane były na nośniku próbek za pomocą klamer tantalowych. Za pomocą taśmy typu Scotch z kryształu molibdenitu usunięto wierzchnie, łuszczące się warstwy eksponując powierzchnię (1111). Metoda ta jest powszechnie stosowana dla materiałów warstwowych, w których pomiędzy silnie związanymi kowalencyjnie atomami w warstwie występują słabe oddziaływania między warstwowe typu van der Waalsa. Tak przygotowane próbki wprowadzone zostały do komory UHV za pomocą systemu transferowego. Czyszczenia próbek odbywało się poprzez proces wygrzewania, dzięki któremu adsorbaty desorbują z powierzchni. Proces czyszczenia odbywał się w temperaturach, w których następowało późniejsze nanoszenie Au. Wygrzewanie w zadanej temperaturze trwało do momentu, w którym ciśnienie w komorze osiągnęło wartość 8×10^{-10} mbar. Ocenę jakości powierzchni dokonywano z wykorzystywaniem techniki LEED. Na tak przygotowane podkłady nanoszono cienkie warstwy Au w ilościach odpowiadających 1.5 lub 2 ML na podkłady o temperaturze 250, 350°C dla naturalnego MoS₂ oraz 250, 350, 450, 550°C dla podłoża syntezowanego.

2.3 Techniki badawcze

Otrzymane próbki zbadano za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego (SEM) Quanta 3D FEG, wyposażonego w kolumnę z zogniskowaną wiązką jonową (FIB), transmisyjnego mikroskopu elektronowego FEI (TEM) Titan3 G2 60-300 z korektorem aberracji sferycznej, mikroskopu sił atomowych (AFM) Agilent 5500 oraz JPK NanoWizard4, próżniowego skaningowego mikroskopu tunelowego (UHV STM/AFM) Omicron. Analizę otrzymanych obrazów wykonano za pomocą darmowego oprogramowania Fiji ImageJ⁹⁰ oraz Gwyddion.⁹¹ W dalszej części zaprezentowane zostaną techniki badawcze wykorzystane w tej rozprawie.

Głównymi narzędziami badawczymi, jakimi posługiwano się w tej pracy są techniki wykorzystujące wiązkę elektronową. Początek wszystkich technik elektronowych sięga 1838 roku, w którym Michael Faraday przepuszczając prąd elektryczny przez szklaną rurkę wypełnioną rozrzedzonym powietrzem zauważył łuk świetlny, który rozciągał się w kierunku od katody (elektrody ujemnej) do anody (elektrycznej dodatniej). Uważano, że za to zjawisko odpowiedzialny jest ruch cząstek, albo promieni mających naturę falową. Wyładowania te nazwano zjawiskiem promieni katodowych. W roku 1896 angielski fizyk Sir Joseph John Thomson rozbudował eksperyment poprzez umieszczenie niewielkiego otworu w anodzie oraz wydłużeniu szklanej rury, w której znajdowały się metalowe płyty, pomiędzy którymi przyłożone zostało prostopadłe pole.⁹² Na końcu szklanej rury znajdował się ekran fluorescencyjny. Uczony zaobserwował, że na ekranie fluorescencyjnym w miejscu padania wiązki powstała świecąca plamka, a po wytworzeniu pola między metalowymi płytami plamka zmienia swoje położenie. Eksperyment dowiódł, że promienie katodowe składają się z cząstek o elektrycznym ładunku ujemnym. Cząstki nazwane zostały elektronami, dodatkowo stwierdzono, że są one składnikami wszystkich atomów. Dalsze badania przy użyciu wiązki elektronowej utożsamiane były z użyciem wiązki korpuskularnych cząstek. Rewolucja w tym przekonaniu dokonała się w latach dwudziestych XX wieku. Zainspirowany wprowadzaniem terminu „fotonów” przez Einsteina⁹³, francuski fizyk Louis de Broglie zaproponował w 1924 roku hipotezę, w której każdej cząstce materii, która posiada niezerowy pęd przyporządkowana jest fala materii, której długość wynosi:

$$\lambda = \frac{h}{p} \quad 17)$$

gdzie h – stała Plancka, p – pęd. Hipoteza ta wysunięta została na podstawie rozważań dotyczących korpuskularnej natury światła, w której fali elektromagnetycznej przypisać można pęd. Falowa natura materii potwierdzona została eksperymentalnie przez dwóch amerykańskich fizyków, Clintona Davissona i Lestera Germera w 1927 roku. Doświadczenie polegało na skierowaniu na powierzchnię płytki niklu strumienia wiązki elektronowej i rejestracji elektronów odbitych pod różnymi kątami. W wyniku otrzymano zmiany katowe

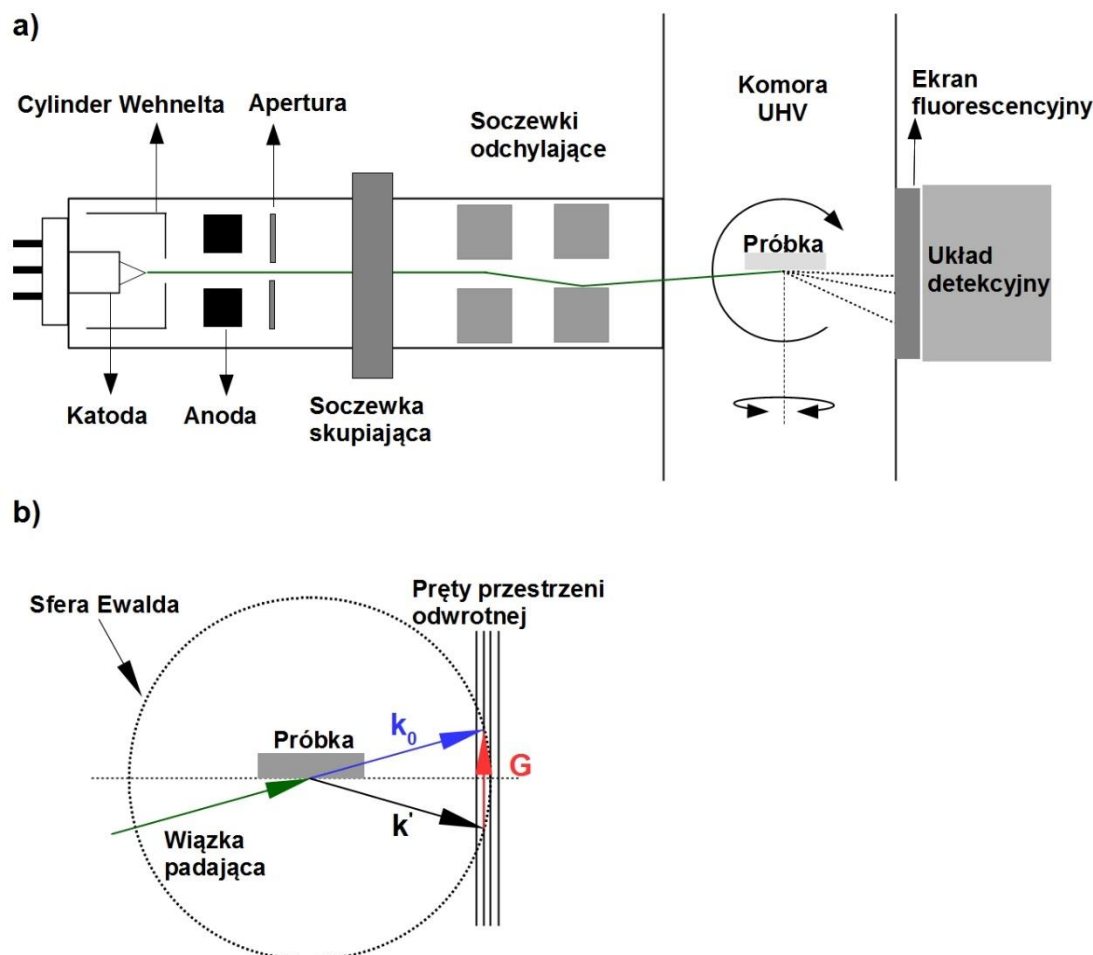
położenia punktu, w którym obserwowano największe natężenie padających elektronów w zależności od użytej energii wiązki pierwotnej. W ten sposób zaobserwowano dyfrakcję wiązki elektronowej na kryształach niklu, co jednoznacznie potwierdziło hipotezę de Broglie’a a tym samym falową naturę materii. Zależność długości fali od pędu poruszającej się cząstki umożliwia wytworzenie promieniowania o zadanej długości fali. Wykorzystanie tego zjawiska w mikroskopii elektronowej stanowi rozwiązanie limitu rozdzielczości dla tradycyjnej mikroskopii optycznej, w której ograniczenia wynikają z długości używanej fali świetlnej, natomiast wielokrotnie silniejsze oddziaływanie elektronów z materią umożliwia badanie powierzchni ciał stałych technikami dyfrakcyjnymi.

2.4 Techniki dyfrakcyjne

Odkrycie falowej natury materii jest fundamentem dla późniejszego rozwoju technik dyfrakcyjnych wykorzystujących wiązkę elektronową. Już w 1936 Thomson w monografii zatytułowanej „Electron Diffraction” przewidział, że techniki wykorzystujące dyfrakcję elektronów znajdą ogromne zainteresowanie w badaniach powierzchni, struktur molekularnych oraz wzrostu kryształów. Około 30 lat później, w późnych latach 60’tych ubiegłego wieku, stworzono systemy, w których udało się uzyskać warunki ultrawysokiej próżni. Warunki UHV umożliwiły opracowanie jednego z pierwszych systemów do epitaksji z wiązki molekularnej, stworzonego przez J. R. Arthur i A. Y. Cho⁹⁴ wraz, z którym pojawiły się metody czułe powierzchniowo, wykorzystujące wiązkę elektronową, umożliwiające monitorowanie zmian na powierzchni w skali atomowej. W zależności od użytej energii wiązki elektronowej możemy rozróżnić trzy główne kategorie. Zakres od 10 do 300 eV odpowiada technice dyfrakcji niskoenergetycznych elektronów LEED (*ang. Low-energy Electron Diffraction*). Energia padającej wiązki z zakresu od kilku do 30 keV odpowiada odbiciowej dyfrakcji wysokoenergetycznych elektronów – RHEED (*ang. Reflection High Energy Electron Diffraction*), natomiast w zakresie 60 – 300 keV rozwinęła się transmisyjna mikroskopia elektronowa (technika ta zostanie opisana w dalszej części rozprawy). LEED i RHEED są technikami czułym powierzchniowo, umożliwiającymi monitorowanie zmian na powierzchni w skali atomowej. Metody te są do siebie podobne, informację uzyskują się poprzez analizę obrazów dyfrakcyjnych, a każda z nich posiada swoje unikatowe zalety. LEED wraz z symulacjami komputerowymi są odpowiednim narzędziem do badania struktury, relaksacji, rekonstrukcji powierzchni. RHEED ze względu na geometrię układu znajduje zastosowanie przy monitorowaniu wzrostu nanostruktur, zmian na powierzchni w wysokich temperaturach. Szczegóły technik LEED i RHEED omówione są w następnych rozdziałach.

2.4.1 RHEED

Odbiciowa dyfrakcja wysokoenergetycznych elektronów jest techniką służącą do badania powierzchni krystalicznych za pomocą wiązki elektronowej o energii z zakresu 5 – 30 keV. Schemat urządzenia przedstawiony jest na rysunku 12 a).



Rysunek 12. Schemat układu RHEED a), powstawanie obrazu dyfrakcyjnego technice RHEED b).

Budowa działu elektronowego: wiązka elektronowa otrzymywana jest w wyniku termoemisji elektronów, która zachodzi na katodzie działu elektronowego. Najczęściej wykorzystywanym materiałem jest drut wolframowy pokryty cienką warstwą toru. Już niewielka ilość naniesionego toru zmniejsza pracę wyjścia elektronu z 4.54 eV do 3.5 eV⁹⁵ dzięki czemu proces termoemisji zachodzi w niższej temperaturze, już od 2170°C. Proces termoemisji jest już znany od ponad 100 lat.⁹⁶ Wyemitowane elektrony przyspieszane są dzięki różnicy potencjałów przyłożonych pomiędzy katodą a anodą. Katoda znajduje się wewnątrz cylindra Wehnelta, który jest utrzymywany na potencjale ujemnym względem potencjału katody. Pozwala to na wstępne formowanie wiązki elektronowej. Po przejściu przez anodę wiązka osiąga docelową energię, a następne elementy mają na celu zogniskowanie wiązki (soczewka ogniskująca) oraz zmiany trajektorii (cewki odchyłające). Tak uformowana wiązka elektronowa, o średnicy przekroju poprzecznego mniejszym niż 0.1 mm⁹⁷ kierowana jest pod kątem ślizgowym,

mniejszym niż 5° , na powierzchnię próbki. Ze względu na niewielki kąt padania wiązki elektronowej, informacją jaką otrzymujemy jest sumarycznym sygnałem z około 1 – 3 mm wzdłuż kierunku padania wiązki. Elektrony padające na próbkę, opisane za pomocą funkcji falowych ulegają dyfrakcji a następnie interferencji, co w konsekwencji prowadzi do powstania dyfraktogramu w postaci plamek zlokalizowanych na charakterystycznych łukach. Sygnał rejestrowany jest za pomocą ekranu fluorescencyjnego lub kamery CCD.

2.4.2 Powstawanie obrazu dyfrakcyjnego

Zgodnie z falową naturą materii, dyfrakcję elektronów na kryształach możemy opisać za pomocą równania Bragga:

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad 18)$$

gdzie d – odległość międzypłaszczyznowa, θ – kąt ugięcia wiązki, λ – długość fali padającej, n – rząd ugięcia. Warunek ten jest ogólny, opisuje dyfrakcję na strukturach trójwymiarowych. Wektorom sieci rzeczywistej $\vec{a}$, $\vec{b}$, $\vec{c}$ jak i wektorowi translacji $\vec{R} = n\vec{a} + m\vec{b} + l\vec{c}$ w sieci odwrotnej odpowiadają wektory:

$$A^* = 2\pi \frac{\vec{b} \times \vec{c}}{V}, B^* = 2\pi \frac{\vec{c} \times \vec{a}}{V}, C^* = 2\pi \frac{\vec{a} \times \vec{b}}{V}, \vec{G} = hA^* + kB^* + lC^* \quad 19)$$

gdzie V stanowi objętość prymitywnej komórki elementarnej. Reprezentacją trójwymiarowej sieci rzeczywistej w sieci odwrotnej jest trójwymiarowa sieć punktowa. Rozpatrując dyfrakcję na płaszczyźnie warunkiem dyfrakcji staje się równanie:

$$n\lambda = a\sin\theta \quad 20)$$

gdzie a jest odległością pomiędzy atomami na płaszczyźnie. W naszych rozważaniach zakładamy, że pojedyncza monowarstwa atomowa jest bardzo dobrym odzwierciedleniem płaszczyzny. Oznacza to, że wektor $\vec{c}$ dąży do nieskończoności, co w konsekwencji prowadzi, że w sieci odwrotnej C^* dąży do zera. Stąd, reprezentacją dwuwymiarowej sieci rzeczywistej w sieci odwrotnej jest zbiór nieskończonych prostych prostopadłych do sieci rzeczywistej, tzw. prętów sieci odwrotnej. W celu znalezienia warunków dyfrakcji stosuje się geometryczną konstrukcję Ewalda, która przedstawiona jest na rysunku 12 b). Sferę Ewalda wyznacza promień, którego wektor falowy jest równy $k_0 = \frac{2\pi}{\lambda}$. Jeżeli wektory falowe ugiętych elektronów $\vec{k}'$ są równe, co do wartości wektorowi falowemu wiązki padającej, to otrzymujemy warunek dyfrakcji, który wynosi:

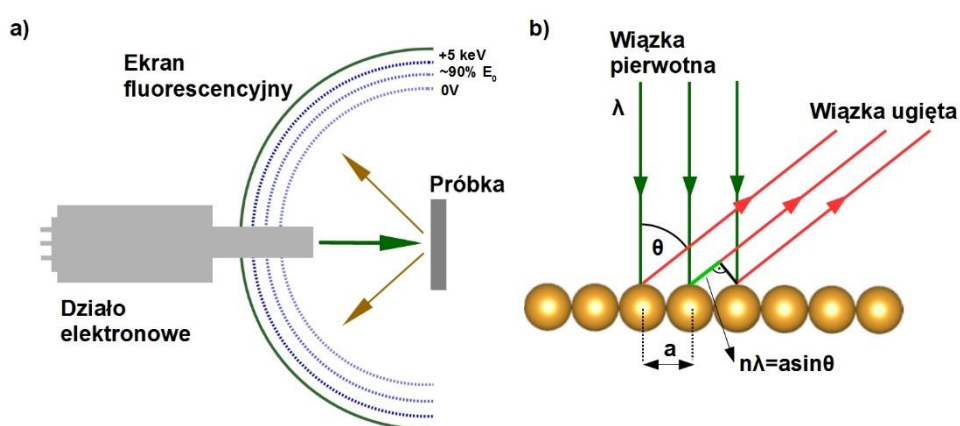
$$\vec{k}_0 - \vec{k}' = \vec{G} \quad 21)$$

gdzie $\vec{G}$ jest wektorem sieci odwrotnej. Wzór dyfrakcyjny w postaci wydłużonych plamek układających się w koncentryczne okręgi będzie znajdował się w miejscu, w którym sfera Ewalda przecina się z dwuwymiarową siecią odwrotną. Wydłużenie plamek spowodowane jest skończoną spójnością oraz monochromatycznością padającej wiązki jak i skończoną grubością sfery. Ślizgowy kąt natarcia powoduje, że pomimo dużej energii wiązki, energia, jaką posiadają elektrony w kierunku prostopadłym do powierzchni wynosi kilkadziesiąt elektronowoltów. Oznacza to, że informacja, jaką otrzymujemy, pochodzi z wierzchnich warstw atomowych.⁹⁸ Z drugiej strony, jeżeli na powierzchni znajdują się niewielkie struktury trójwymiarowe, to ze względu na dużą energię elektronów, istnieje możliwość powstania tzw. transmisyjnego wzoru RHEED. Dyfrakcja wówczas zachodzi na płaszczyznach krystalograficznych struktury równoległej do płaszczyzn podłoża, a obserwowane punkty dyfrakcyjne nie zmieniają swojego położenia podczas obracania próbki w płaszczyźnie XY⁹⁹ wokół osi Z. Rozdzielczość przestrzenna w technice RHEED jest rzędu 0.01 nm.⁹⁷ RHEED jest techniką niezwykle czułą powierzchniowo, intensywność plamek dyfrakcyjnych maleje ze wzrostem szorstkości powierzchni. Cecha ta znalazła zastosowanie w procesach MBE, w których materiał wzrasta „warstwa po warstwie”. Analizie poddaje się tzw. punkt odbiciowy, którego maksymalna intensywność świadczy o gładkości powierzchni. Wraz z rozpoczęciem nanoszenia materiału intensywność spada, osiąga minimum w chwili, która odpowiada połowie nanoszonej monowarstwy (maksymalna szorstkość) oraz osiąga ponownie maksimum w momencie naniesienia całkowitej warstwy atomowej. Technika ta jest nazywana obserwacjami oscylacji intensywności wzoru RHEED i jest najdoskonalszą techniką wykorzystywaną do kontroli tempa wzrostu warstw.

2.4.3 LEED

Dyfrakcja niskoenergetycznych elektronów LEED jest techniką dyfrakcyjną wykorzystującą niskoenergetyczną wiązkę elektronów do badania powierzchni krystalicznych. Technika ta umożliwia uzyskanie informacji o symetrii powierzchni. W metodzie LEED zogniskowana, monochromatyczna wiązka elektronów o energii z zakresu 30 – 200 eV kierowana jest prostopadle do powierzchni próbki. Średnia droga swobodna elektronów w ciele stałym dla takich energii wynosi około 1nm⁹⁸, co oznacza że informacja o uporządkowaniu pochodzi z nie więcej niż 3 warstw atomowych. W reżimie niskich energii zachodzi głównie rozpraszanie wsteczne. Rozproszeniu wstecznemu mogą ulec elektrony rozproszone elastycznie jak i te nieelastycznie o zmniejszonej energii. Usunięcie elektronów rozproszonych nieelastycznie dokonuje się poprzez wprowadzenie przed ekran fluorescencyjny odpowiednio spolaryzowanych siatek (zwykle 3) co widoczne jest na rysunku 13 a). Pierwsza siatka zwykle jest utrzymywana na tym samym potencjale co próbka, druga utrzymywana jest na potencjale ujemnym względem pierwszej, a wartość tego potencjału zwykle stanowi około 90% energii

wiązki padającej. Umożliwia to wyeliminowanie elektronów rozproszonych nieelastycznie. Ostatnia siatka utrzymywana jest na takim samym potencjale co pierwsza. Pomiędzy ostatnią siatką a ekranem fluorescencyjnym podawane jest wysokie napięcie przyspieszające. Elektrony rozproszone elastycznie, opisane za pomocą funkcji falowych, które są zgodne w fazie mogą interferować ze sobą. Oznacza to, że zgodnie z równaniem 20) różnica dróg przebytych przez wiązkę ugiętą jest równa całkowitej wielokrotności długości fali. W sieci odwrotnej oznacza to, że różnica pomiędzy wektorami falowymi wiązki pierwotnej i wiązki ugiętej jest równa wektorowi sieci odwrotnej (równanie 21)). Wynikiem interferencji funkcji falowych jest powstanie obrazu dyfrakcyjnego, który rejestrowany jest za pomocą ekranu fluorescencyjnego i kamery. Powstały obraz dyfrakcyjny badanej powierzchni w przestrzeni odwrotnej posiada taką samą symetrię, co powierzchnia próbki, co ułatwia analizę.

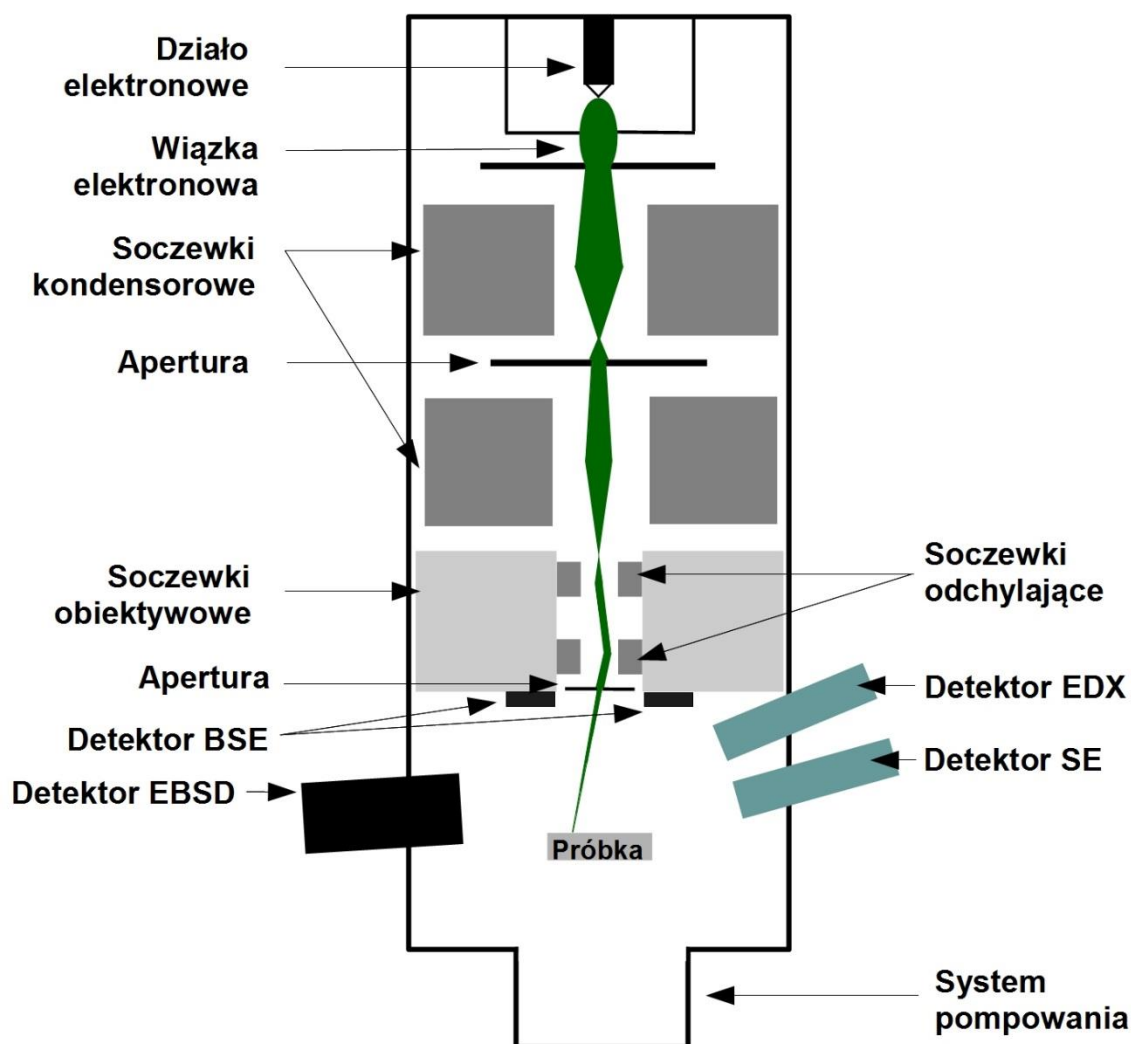


Rysunek 13. Schemat aparatury LEED a), dyfrakcji wiązki wstecznie rozproszonej w geometrii LEED b).

2.5 Mikroskopia elektronowa

Mikroskopia elektronowa jest ogólnym zbiorem technik, które jako próbnik wykorzystują zogniskowaną wiązkę elektronową do otrzymania informacji o wielkości, kształcie, składzie chemicznym, orientacji krystalograficznej badanych obiektów. Pierwsze prace nad skonstruowaniem mikroskopu elektronowego sięgają lat trzydziestych XX wieku. Pierwszy transmisyjny mikroskopów elektronowy skonstruowany został w 1931 roku¹⁰⁰ przez Ernsta Ruska oraz Maxa Knolla. Uzyskana rozdzielczość przekroczyła limit mikroskopii optycznej (~200nm). W 1934 E. Ruska opracowuje nowy typ soczewek magnetycznych z krótką ogniskową. Rok później M. Knoll opracowuje teorię skaningowej mikroskopii elektronowej. W 1938 roku Manfredowi von Ardenne udaje się skonstruować pierwszy skaningowy mikroskop elektronowy z sub-mikronową rozdzielczością. Przez kolejne dziesięciolecia prace nad teorią mikroskopii i optyką elektronową prowadzą do osiągnięcia coraz lepszych rozdzielczości. Obecnie skaningowa mikroskopia elektronowa pozwala na obrazowanie struktur o wielkości kilku nanometrów, rozdzielczość krawędziowa wynosi około 1 nm,

natomiast transmisyjna mikroskopia elektronowa pozwala na obrazowanie z atomową rozdzielczością. Mikroskop elektronowy składa się z kolumny elektronowej, w której dochodzi do wytworzenia i formowania wiązki elektronowej oraz komory próbki, w której znajduje się badania próbka wraz z systemem detekcji sygnałów i sterującym układem elektronicznym. Schemat SEM przedstawiony jest na rysunku 14.

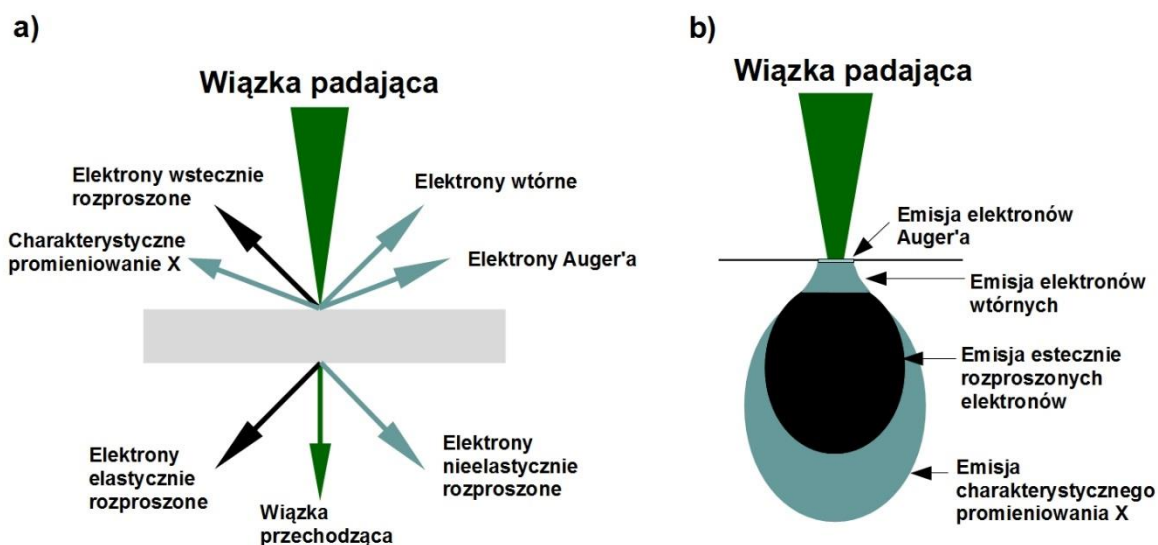


Rysunek 14. Schemat skaningowego mikroskopu elektronowego.

Wysokorozdzielcza mikroskopia elektronowa wymaga, aby źródło elektronów dostarczało wiązki o dobrej rozdzielczości energetycznej wraz z długim okresem żywotności emitera. Zastosowanie wysokotemperaturowej ekstrakcji elektronów z źródeł wolframowych, których rozmycie energetyczne sięga 3 eV^{101} jest niewystarczające. Rozwiązaniem tego problemu jest zastosowanie emisji polowej. Efekt ten wykorzystuje zależność natężenie pola elektrycznego od krzywizny naładowanej powierzchni. Im mniejszy promień krzywizny, tym większe jest pole elektryczne. Przy możliwie małych promieniach krzywizny możliwe jest uzyskanie na tyle dużego natężenia pola elektrycznego, że dochodzi do tunelowania elektronów. Zjawisko to wykorzystywane jest w źródłach typu FEG (*ang. Field Emission Gun*). Obecnie zastosowanie

wolframowego źródła powleczonego zmniejszającym pracę wyjścia tlenkiem cyrkonu z zastosowanie emisji polowej jest źródłem elektronów o najwyższej jasności i najdłuższym czasie życia. Średnica wstępnie uformowanej wiązki elektronowej wynosi około 50 μm . Dalsze ogniskowanie odbywa się za pomocą przesłon i soczewek magnetycznych aż do uzyskania przekroju o średnicy 1 nm. Skanowanie próbki zachodzi dzięki soczewką skanującym, które nie zmieniają przekroju poprzecznego wiązki. Standardowo w mikroskopii SEM wiązka elektronowa przyspieszana jest do energii 0.1 – 30 keV.

Padająca na próbkę wiązka elektronowa inicjuje emisję kilku sygnałów, które wykorzystywane są do utworzenia obrazu badanej próbki czy też określenia składu chemicznego – rysunek 15 a). Procesy oddziaływania wiązki elektronowej z materią możemy podzielić na rozpraszanie elastyczne i nieelastyczne. Rozpraszanie, w którym dochodzi do znacznej zmiany trajektorii padającego elektronu, a energia pozostaje bez zmian, lub te zmiany są niewielkie jest rozpraszaniem elastycznym. Prawdopodobieństwo zajścia tego procesu jest proporcjonalne do kwadratu liczby atomowej atomu, na którym dochodzi do rozproszenia się wiązki i odwrotnie proporcjonalne do kwadratu energii wiązki padającej. W skaningowej mikroskopii elektronowej wykorzystywane są one w obrazowaniu typu BSE – elektrony wstecznie rozproszone, EBSD – dyfrakcja wstecznie rozproszonych elektronów. Natomiast w mikroskopii transmisyjnej w trybie HAADF STEM – obrazowanie z wykorzystaniem wysokokątowego pierścieniowego detektora ciemnego pola. Do procesów nieelastycznych zaliczamy takie, w wyniku którego w materiale dochodzi do dużej depozycji energii, natomiast trajektoria toru ruchu elektronów pozostaje bez zmian, lub te zmiany są niewielkie. Zajście tego procesu liniowo zależy od liczby atomowej. W wyniku oddziaływania nieelastycznego dochodzi do takich zjawisk jak emisja elektronów Augera, elektronów wtórnych, charakterystycznego promieniowania X, promieniowania hamowania (z niem. *Bremsstrahlung*). Rejestracja elektronów wtórnych daje informację o topografii badanej powierzchni. Ze względu na głębokość, z jakiej pochodzą elektrony Augera otrzymujemy informację o składzie chemicznym powierzchni, natomiast z wnętrza kryształu w przypadku rejestracji charakterystycznego promieniowania X (rysunek 15 b)).



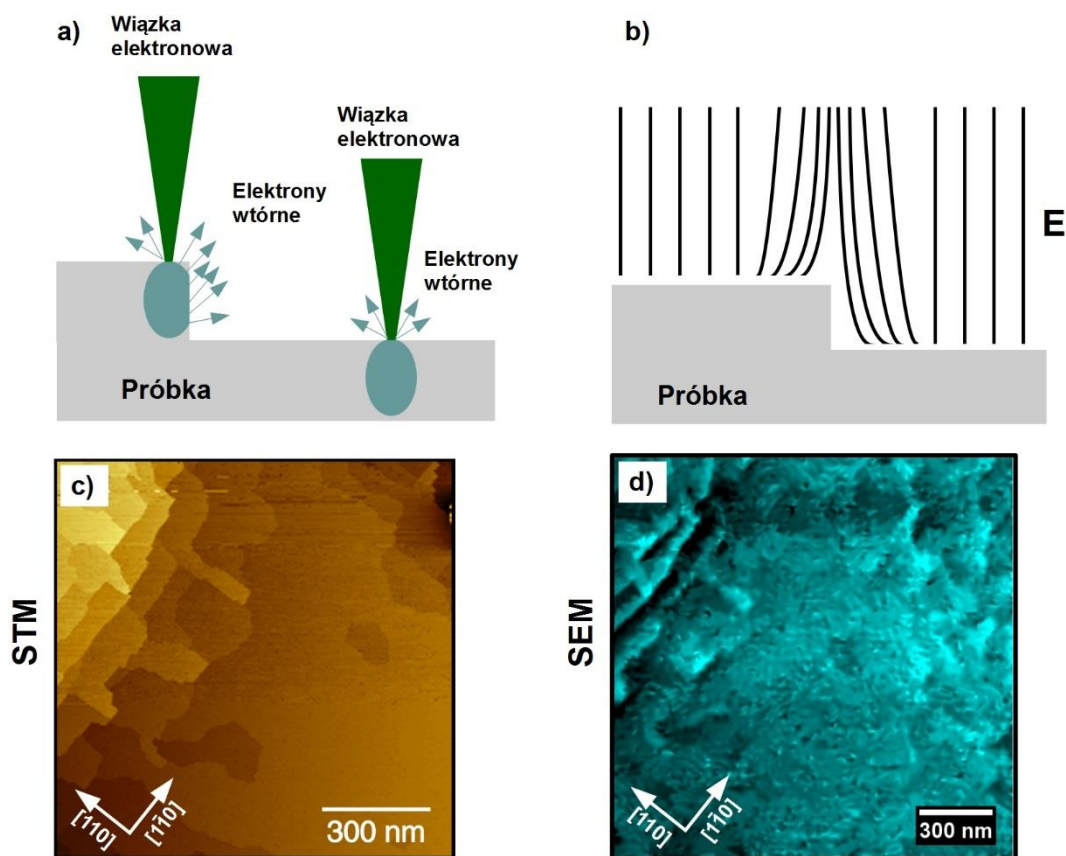
Rysunek 15. Wynik oddziaływania wiązki elektronowej z materią a). Obszar depozycji energii wraz z opisanymi sygnałami pochodzącymi z różnych głębokości próbki b).

2.5.1 Skaningowa Mikroskopia Elektronowa

Działanie skaningowego mikroskopu elektronowego (*ang. Scanning Electron Microscope – SEM*) polega na skanowaniu zogniskowaną, wysokoenergetyczną wiązką elektronową badanej próbki i pomiarze emitowanych sygnałów SE i BSE. Technika ta służy głównie do obrazowania morfologii badanych powierzchni jak i określenia składu chemicznego w skali mikro jak i nano. Obszar oddziaływania wiązki elektronowej z próbką przedstawia rysunek 15 b). Zaznaczona sfera nazywana jest sferą oddziaływań i oznacza objętość, w której 95% elektronów wiązki pierwotnej uległo rozproszeniu. Każdy z sygnałów emitowany jest w całej objętości sfery oddziaływań. Ze względu na niewielką energię elektronów Augera oraz elektronów wtórnych, co zgodnie z ref.⁹⁸ daje niewielką średnią drogę swobodną, sygnały te pochodzą z powierzchni lub obszaru przy powierzchni.

Obrazowanie SE.

Nieelastyczne rozpraszanie elektronów wiązki pierwotnej w materiale badanej próbki prowadzi do emisji tzw. elektronów wtórnych (*z ang. Secondary Electrons – SE*). Są to niskoenergetyczne, nie przekraczając 100 eV elektrony wyemitowane z badanej próbki. Średnia droga swobodna elektronów SE wynosi około 1nm co powoduje, że sygnał ten jest wykorzystywany do tworzenia obrazów topografii powierzchni. Wzrost intensywności sygnału SE obserwowany jest na krawędziach próbki (rysunek 16 a)). W wyniku bliskiej odległości sfery oddziaływań od krawędzi próbki obserwuje się wzrost natężenia emisji elektronów SE, co jest konsekwencją dopasowania obszaru deponowanej energii do odległości związanej z średnią drogą swobodną elektronów wtórnych.



Rysunek 16. Schemat przedstawiający wzmocnienie emisji elektronów wtórnych w pobliżu krawędzi a), zakrzywienie linii sił pola elektrycznego w pobliżu krawędzi b), powierzchnia Ge(001) po naniesieniu 6 ML Au w 400°C c-d) obraz STM, c) ten sam obszar zobrazowany za pomocą mikroskopu SEM w trybie BSE z wyhamowaniem wiązki d). Zastosowanie tego trybu umożliwiło zobrazowanie krawędzi tarasów atomowych po ekspozycji na warunki normalne.

Obrazowanie BSE

Wysokątkowe elastyczne rozpraszanie, które zachodzi w wyniku oddziaływania Coulombowskiego ujemnie naładowanych elektronów wiązki padającej z dodatnio naładowanymi jądrami atomów próbki jest źródłem powstawania sygnałów BSE (z *ang.* *Backscattered Electrons*). Efekt ten prowadzi do wstecznego rozpraszania elektronów, w kierunku zbliżonym do kierunku padania wiązki z niewielką zmianą energii. Prawdopodobieństwo zajścia procesu wstecznego rozpraszania elektronów jest bliska kwadratu liczby atomowej Z , dzięki czemu obrazy BSE niosą informację o składzie chemicznym. Dodatkowo intensywność sygnału BSE zależy od orientacji krystalograficznej badanych obszarów próbki. Umożliwia to rozróżnienie obszarów zawierających ziarna o różnej orientacji. Wysoka energia elektronów BSE powoduje, że uzyskiwana informacja pochodzi z głębszych obszarów niż elektrony SE a tym samym uzyskiwana rozdzielczość lateralna jest mniejsza. Istnieje metoda, w której rozdzielczość obrazów uzyskanych za pomocą detektora BSE zostaje znacznie poprawiona, a powstały obraz jest sumą sygnałów SE i BSE. Realizuje się nią poprzez zastosowanie tzw. spowalniania wiązki. Do stolika z próbką zostają przyłożony

ujemny potencjał, który wyhamowuje wiązkę elektronową opuszczającą kolumnę elektronową.¹⁰² Wzmocnienie kontrastu i rozdzielczości zachodzi dzięki kilku efektom. Kolimacja pierwotnej wiązki elektronowej jest tym lepsza im wyższe jest napięcie przyspieszające. Napięcie wyhamowujące zmniejsza energię padającej wiązki, dzięki czemu wiązka nie wnika głęboko w próbkę, dając sygnał z powierzchni i obszarów przy powierzchni. Ujemny potencjał (względem wyjścia kolumny elektronowej) na stoliku przyspiesza elektrony wtórne, których teraz energia jest na tyle duża, że detektor BSE jest w stanie je zarejestrować. Zakrzywienie linii sił pola elektrycznego w pobliżu krawędzi wzmacnia sygnał pochodzący z tych obszarów (rysunek 16 b)), umożliwiając obrazowanie tarasów atomowych. Efekt ten jest dobrze widoczny na rysunku 16 c-d), gdzie dla układu Au/Ge zobrazowano ten sam lokalny obszar próbki za pomocą mikroskopu STM i SEM.

Dyfrakcja EBSD

Badanie orientacji krystalograficznej z rozdzielczością pozwalającą na rozróżnienie zmian w orientacji ziaren nawet o 0.1 stopnia umożliwia technika dyfrakcji wstecznie rozproszonych elektronów EBSD (z ang. *Electron Backscattered Diffraction*). Technika ta wykorzystuje zjawisko dyfrakcji wsteczni rozproszonych elektronów, natomiast analizy dokonuje się z obrazu składającego się z linii Kikuchiego. Powierzchnię próbki umieszcza się pod kątem 70 stopni względem osi padania wiązki elektronowej. W pierwszym etapie dochodzi do izotropowego niekoherentnego rozpraszania elektronów, które zachodzi na pewnej głębokości, zależnej od liczby atomowej Z badanego materiału oraz energii wiązki padającej. Następnie obszar ten staje się źródłem elektronów, które ulegają koherentnego rozpraszania na płaszczyznach krystalograficznych zgodnie z prawem Bragga (18). Prowadzi to do powstania tzw. stożków Kossela, tj. stożków, których kąt rozwarcia jest bliski 180 stopni, a przecięcie ich z ekranem fluorescencyjnym prowadzi do powstania obrazu dyfrakcyjnego składającego się z pasm Kikuchiego. Zmiany w orientacji krystalograficznej oraz symetrii badanego obiektu wpływają na położenie pasm, a zmiany w szerokości pasm umożliwiają wyznaczenie odległości międzypłaszczyznowych.¹⁰³ Analizie w technice EBSD poddawane są obrazy dyfrakcyjne, a program komputerowy numerycznie przyporządkowuje im odpowiednie struktury krystalograficzne. W ten sposób powstaje zbiór danych zawierających stałe sieciowe oraz orientacje komórek krystalograficznych względem powierzchni próbki.

Wyznaczenie składu chemicznego - EDS, WDS.

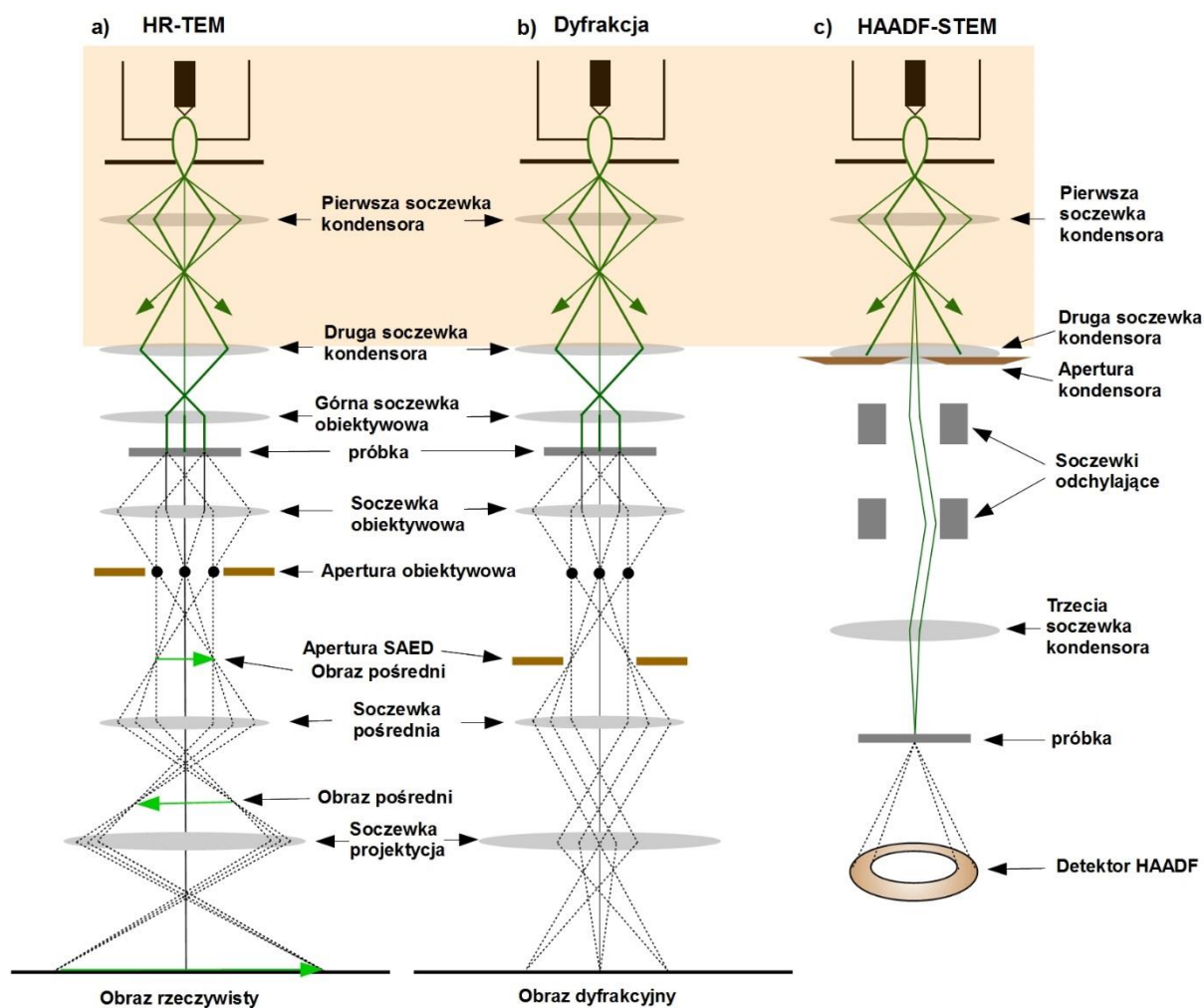
W wyniku depozycji energii w materiale badanej próbki poprzez nieelastyczne rozpraszanie pierwotnej wiązki elektronowej atomy ulegają wzbudzeniu. Deekscytacja wzbudzonych atomów prowadzi między innymi do emisji charakterystycznego promieniowania rentgenowskiego. Podstawowymi technikami wykorzystującymi rejestrację tego

promieniowania w celu wyznaczenia składu chemicznego badanej próbki są techniki spektroskopii dyspersji energii – EDS/EDX (z ang. *Energy Dispersion X-ray Spectroscopy*) oraz spektroskopia długości fali – WDS (z ang. *Wavelength Dispersion Spectroscopy*). Technika EDS polega na pomiarze energii charakterystycznego promieniowania X. Padający kwant promieniowania X tworzy w detektorze EDS sygnał elektryczny, którego wielkość odzwierciedla energię pierwotnego fotonu. Metoda ta jest szybka, pozwala na zbieranie pełnego widma z dobrą statystyką w kilka minut. Rozdzielczość energetyczna wynosi około 130 eV. Oznaczenie pierwiastków, których linie widmowe znajdują się blisko siebie (mniej niż 130 eV) jest możliwe przy użyciu techniki WDS. Technika ta polega na rejestracji fotonu, który dotarł do detektora w wyniku dyfrakcji na kryształach i późniejszej interferencji. W danym momencie rejestrowana jest tylko jedna długość fali, co daje znacznie lepszą energetyczną zdolność rozdzielczą niż technika EDS, kosztem pogorszenia statystyki. Pomiar wymaga dużej ilości czasu. Techniki EDS i WDS stają się komplementarnymi metodami. Za pomocą EDS wyznaczany jest wstępny skład chemiczny, natomiast WDS służy do wnikliwej analizy. W badaniach wykorzystany został mikroskop elektronowy Dual Beam SEM/FIB Quanta 3D FEG firmy FEI wyposażony systemy do mikroanalizy EDAX EDX/EBSD/WDS.

2.5.2 Transmisyjna mikroskopia elektronowa.

Transmisyjna mikroskopia elektronowa TEM (z ang. *Transmission Electron Microscopy*) jest techniką wykorzystującą wysokoenergetyczną wiązkę elektronową do tworzenia obrazów „prześwietlonego” preparatu. Wytwarzana w dziale elektronowym wiązka przyspieszana jest do energii z zakresu 60 – 300 keV, następnie uformowana przez układ soczewek magnetycznych kierowana jest na próbkę. Źródłem powstającego obrazu są elektrony, które uległy transmisji przez próbkę. Ze względu na silne oddziaływanie elektronów z materią, grubość próbek do pomiarów TEM nie przekracza 100 nm. Uzależnione to jest od składu atomowego próbki. Tworzenie powiększonego obrazu z prześwietlonej próbki powstaje w tzw. jasnym polu – BF (z ang. *Bright Field*). Elastycznie i nieelastycznie rozproszone elektrony po przejściu przez próbkę ekranowane są przez przesłone obiektywu, natomiast te, które nie uległy rozproszeniu, dzięki soczewce obiektywowej, pośredniej oraz projekcyjnej będą tworzyć powiększony obraz próbki. Powstający kontrast wynika z silnego oddziaływania elektronów z materiałem próbki. Dla próbek amorficznych obserwowany będzie kontrast masowy oraz wynikający z niejednorodnej grubości próbki. Innym sposobem uzyskiwania obrazu z mikroskopii TEM jest praca w ciemnym polu – DF (z ang. *Dark Field*). Cechą charakterystyczną jest duży kontrast. Źródłem generowanego obrazu jest wiązka, która uległa rozproszeniu. Stąd na obrazach DF TEM jasne obszary będą odpowiadały tej części próbki, na której elektrony uległy rozproszeniu. Mikroskop TEM może pracować w trzech innych trybach:

wysokiej rozdzielczości HR-TEM (z ang. *High Resolution TEM*), dyfrakcyjnym i skaningowy STEM (z ang. *Scanning TEM*). Powstawanie obrazów w poszczególnych trybach pracy TEM przedstawione są na rysunku 17. Tryb HR-TEM oraz dyfrakcyjny wymaga uformowania równoległej wiązki, za co odpowiada górna soczewka obiektywowa. W trybie wysokorozdzielczym wiązka po przejściu przez próbkę jest kolejno skupiana przez szereg soczewek, tworząc na ekranie obraz próbki. W obrazie HR-TEM występują płaszczyzny atomowe, obserwowane w postaci równoległych linii.



Rysunek 17. Schemat formowania wiązki i tworzenia obrazu w trybie HR-TEM a), dyfrakcji, b), HAADF STEM c).

Powstałe linie są wynikiem interferencji wiązki przechodzącej z wiązką ugiętą na płaszczyznach krystalograficznych. W przypadku interferencji większej ilości wiązek powstałe linie przecinają się, co w rezultacie daje możliwość obserwowania pojedynczych kolumn atomowych. Obrazowanie w trybie wysokorozdzielczym umożliwia badanie lokalnej struktury krystalicznej, granic międzyfazowych, granic pomiędzy ziarnami, defektów strukturalnych oraz zmian w orientacji krystalograficznej.

Uzyskanie obrazu dyfrakcyjnego badanej próbki jest możliwe poprzez wprowadzenie dodatkowego ekranu w płaszczyźnie ogniskowania soczewki obiektywowej. W tworzeniu dyfraktogramu biorą udział tylko te elektrony, które spełniają warunki dyfrakcji (prawo Bragga). Analiza zebranych dyfraktogramów pozwala jednoznacznie określić orientację wybranej fazy. Dodatkowo mikroskopia TEM umożliwia badanie lokalnej orientacji struktur. Realizuje się to dzięki wprowadzeniu apertury selektywnego obszaru dyfrakcji elektronowej SAED (z ang. *Selected Area Electron Diffraction*). Umożliwia to otrzymanie informacji o lokalnej fazie oraz jej orientacji.

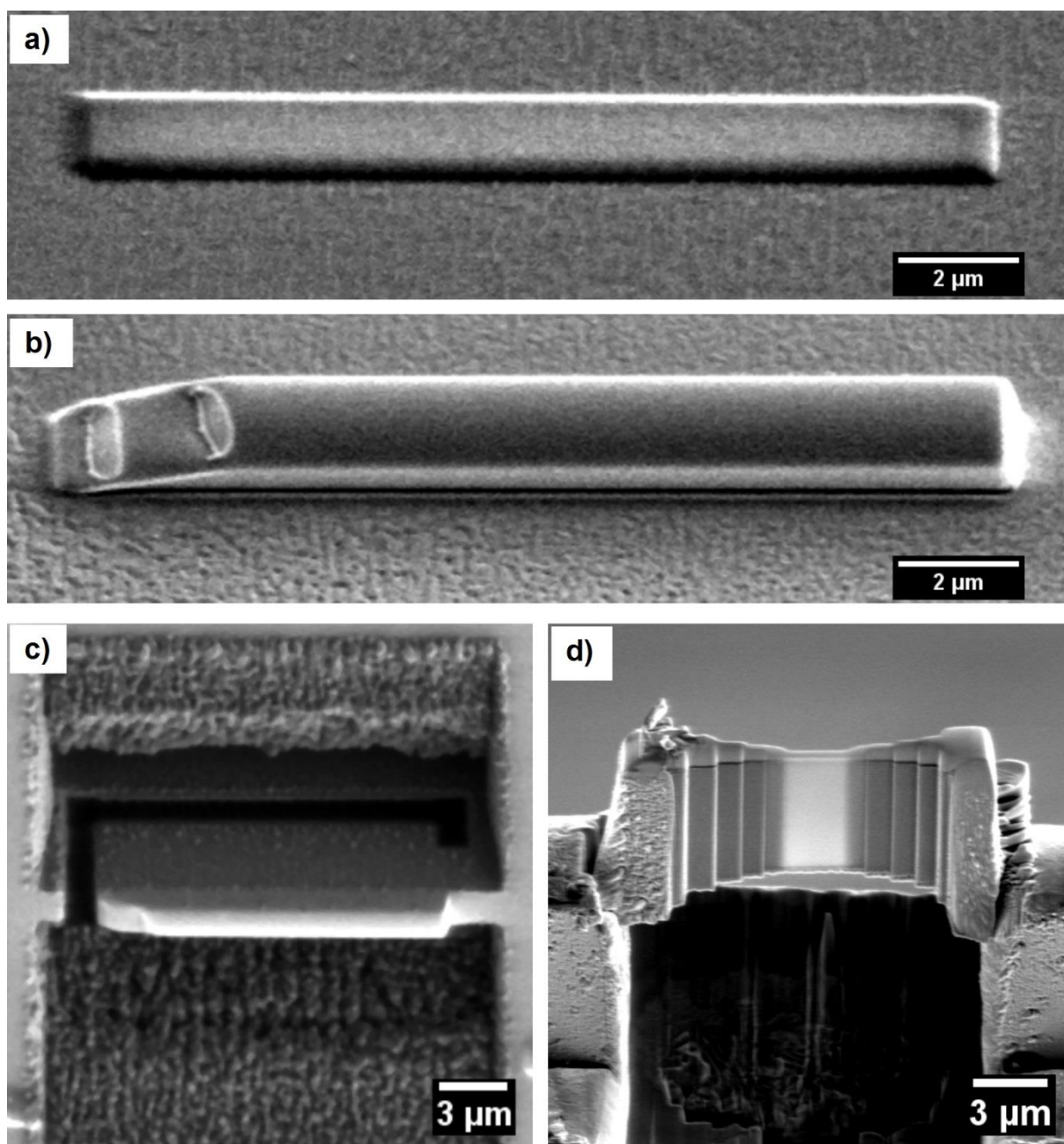
Obrazowanie w trybie HAADF STEM (z ang. *High-Angle Annular Dark-Field Scanning Transmission Electron Ficroscopy*) polega na skanowaniu próbki zogniskowaną wiązką elektronową a następnie rejestracji elektronów rozproszonych pod dużymi kątami za pomocą pierścieniowego detektora HAADF. Skanowanie zogniskowaną wiązką elektronową odbywa się dzięki użyciu soczewek odchylających. Następnie po końcowym zogniskowaniu na trzeciej soczewce kondensora do średnicy wiązki rzędu 0.1nm wiązka kierowana jest na próbkę. Znajdujący się w dalszej części komory mikroskopu detektor HAADF rejestruje elektrony, które uległy rozproszeniu pod kątami z zakresu 3 – 11 stopni. Intensywność rejestrowanych elektronów jest proporcjonalna do grubości próbki oraz do wyrazu Z^n , gdzie Z – liczba atomowa, n – wykładnik z przedziału 1 – 2. W tej metodzie zakłada się, że w próbce mają miejsce tylko pojedyncze rozproszenia, oraz nie występują efekty interferencyjne przy tworzeniu obrazu. Stąd przy stałej grubości próbki zmiany w kontraście będą spowodowane zmianą składu chemicznego próbki.¹⁰⁴ Nowoczesne mikroskopy wyposażone w korektor aberracji sferycznej pracujące w trybie HAADF – STEM uzyskują rozdzielczość sięgającą 0.05nm.¹⁰⁵

Rejestracja elektronów, które uległy rozproszeniu pod dużym kątem umożliwia jednoczesną rejestrację charakterystycznego promieniowania X, które niesie ze sobą dodatkową informację o składzie chemicznym próbki. Geometria trybu HAADF-STEM daje możliwość jednoczesnej rejestracji wiązki przechodzącej, dzięki czemu możliwe jest wykorzystanie techniki spektroskopii strat energii – EELS (ang. *Electron Energy Loss Spectroscopy*). Metoda ta polega na pomiarze charakterystycznych strat energii, jakie doznaje wiązka elektronowa pod wpływem oddziaływania z materiałem próbki. Elektrony, które straciły część energii pierwotnej po przejściu przez próbkę dostarczają informacji o krawędziach absorpcji różnych pierwiastków. W technice EELS dąży się do tego, aby w próbce miały miejsce pojedyncze rozproszenia, stąd grubość próbki nie powinna przekraczać średniej drodze swobodnej elektronów wiązki. Technika EELS jest alternatywą dla techniki EDS, w której dla bardzo cienkich próbek statystyka sygnału może być zbyt niska do prawidłowego zbadania próbki.

W rozprawie część pomiarów została wykonana na mikroskopie TEM firmy Tecnai Osiris 200 keV, który należy do wydziału Chemii UJ. Wyposażony on jest system EDS, EELS, HAADF. Dzięki współpracy z Międzynarodowym Centrum Mikroskopii Elektronowej dla Inżynierii Materiałowej AGH wykonano wysokorozdzielcze obrazy HAADF STEM na mikroskopie FEI (S)TEM Titan3 G2 60-300. Mikroskop ten jest wyposażony w korektor aberracji sferycznej.

Przygotowanie próbek do pomiarów TEM

Transmisyjna mikroskopia elektronowa wymaga przygotowania próbek, których grubość jest mniejsza niż 100 nm. Przygotowanie takich preparatów odbywa się za pomocą zogniskowanej wiązki jonowej (FIB), w mikroskopie SEM. Pierwszy etap przygotowania próbki polega na zabezpieczeniu powierzchni badanego materiału poprzez termiczne naniesienie kilkudziesięciu nanometrów węgla. Następnie za pomocą systemu GIS (*ang. Gas Injection System*) na prostokąt o wymiarach $20 \times 2 \mu\text{m}^2$ naniesiona została platyna. W pierwszym etapie depozycji platyny użyta została wiązka elektronowa (rysunek 18 a)), a w kolejnym wiązka jonowa Ga^+ (rysunek 18 b)). Procedura ta zapobiega modyfikacji interfejsu badanej struktury/podłoża. Tak przygotowana próbka zostaje wycięta z matrycy (rysunek 18 c)). Następnie próbkę przymocowuje się do miedzianego nośnika do pomiarów TEM. Końcowe ścienianie próbki odbywa się przy użyciu wiązki jonowej o energii 30 keV padającej pod kątem ślizgowym do powierzchni. Proces ten prowadzi się aż do uzyskania transparentności próbki na wiązkę elektronową, co odpowiada grubości około 50 nm (jasny obszar próbki na rysunku 18 d)). Za pomocą wiązki jonowej o energii 2 – 5 keV usuwana jest amorficzna warstwa powstała na ścianach cienkiej foli w procesie ścieniania.



Rysunek 18. Etapy przygotowania cienkiej folii do pomiarów TEM. Naniesienie cienkiej warstwy platyny za pomocą wiązki elektronowej a), warstwa platyny naniesiona za pomocą wiązki jonowej b), wycięcie próbki c), zamontowana i ścieniona próbka na nośniku do pomiarów TEM.

2.6 Skaningowa mikroskopia bliskich oddziaływań

Pod nazwą skaningowej mikroskopii bliskich oddziaływań – SPM (*ang. Scanning Probe Microscopy*) kryje się kilka technik, w których pomiar oddziaływania pomiędzy próbką a sondą umożliwia zbadanie topografii powierzchni. Początki SPM sięgają 1981 roku, w którym to Gerd Binnig i Heinrich Rohrer (pracownicy IBM Research Division) skonstruowali pierwszy skaningowy mikroskop tunelowy – STM (*z ang. Scanning Tunneling Microscope*). Umożliwił on otrzymanie pierwszego na świecie obrazu z atomową rozdzielczością, zrekonstruowanej (7x7) powierzchni Si(111) w przestrzeni rzeczywistej. Dotychczas tylko techniki dyfrakcyjne umożliwiały badanie powierzchni preparatów w skali atomowej. Mikroskop ten na tyle zrewolucjonizował rozwój badań powierzchni, że jego konstruktorzy 5 lat później zostali nagrodzeni nagrodą Nobla w dziedzinie fizyki. Dalszy rozwój technik SPM umożliwił badania dotyczące topografii powierzchni oraz innych właściwości powierzchni takich jak: właściwości elektrycznych, energię adhezji, wyznaczenie energii wiązań chemicznych, właściwości dielektryczne, magnetyczne, manipulację pojedynczymi atomami, molekułami. W technikach SPM atomowo ostra igła (próbnik) skanuje powierzchnię badanego materiału rejestrując punkt po punkcie oddziaływanie pomiędzy atomami próbnika a atomami powierzchni próbki. Ze względu na naturę oddziaływań możemy wyróżnić kilka głównych technik skaningowej mikroskopii próbnikowej:

- Skaningowa mikroskopia tunelowa STM – mierzona w tej technice wielkością jest prąd tunelowy, który płynie pomiędzy ostrzem a próbką pod wpływem przyłożonego napięcia.
- Mikroskopia sił atomowych – AFM (*ang. Atomic Force Microscopy*).
Obraz powierzchni powstaje poprzez pomiar sił blisko i daleko zasięgowych.
- Kelwinowska mikroskopia sił – KPFM (*z ang. Kelvin Probe Force Microscopy*), daje możliwość pomiaru kontaktowej różnicy potencjałów pomiędzy powierzchnią a ostrzem. Technika ta umożliwia wyznaczenie lokalnej pracy wyjścia, a tym samym lokalne zmiany w składzie chemicznym.
- Skaningowa mikroskopia sił magnetycznych – MFM (*z ang. Magnetic Force Microscopy*), umożliwia badanie domen magnetycznych wraz z pomiarem topografii.
- Mikroskopia sił tarcia – LFM (*z ang. Lateral Force Microscopy*), polega na pomiarze tarcia pomiędzy poruszającym się ostrzem a powierzchnią próbki. LFM może być także stosowany na potrzeby zwiększenia kontrastu na krawędziach struktur w badanej próbce.

Jednym z najważniejszych aspektów pracy mikroskopii SPM jest odpowiednia jakość skanującego ostrza. Pożądanym jest, aby ostrze było zakończone pojedynczym atomem. Niemniej jednak, skanowanie powierzchni może zmodyfikować ostrze poprzez przypadkowy kontakt ostrza z podłożem. W technikach SPM możemy wyróżnić dwa tryby pracy. Pierwszym

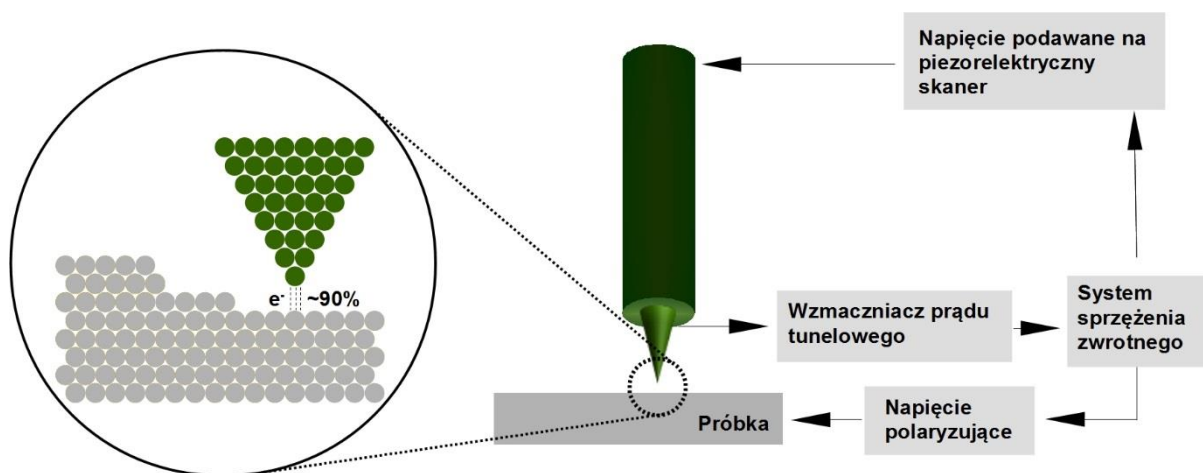
jest tryb stałej wysokości. Skanujące ostrze utrzymywane jest na stałej wysokości a rejestrowane zmiany w oddziaływaniu wykorzystywane są do tworzenia obrazu. Tryb ten stosuje się dla płaskich powierzchni i niewielkich obszarów, ponieważ występowanie obiektów na powierzchni wyższych niż odległość ostrze – powierzchnia może zakłócić pracę mikroskopu lub zmodyfikować końcówkę ostrza. Częstszym w użyciu jest tryb stałego oddziaływania. Polega on na utrzymywaniu ostrza za pomocą układu sprzężenia zwrotnego w stałej odległości od próbki, tak aby mierzony sygnał utrzymywać na stałym poziomie. Jeżeli mierzony sygnał gwałtownie zmienia się wraz z zmianą odległości pomiędzy ostrzem a próbką wówczas uzyskuje się dobrą rozdzielczość pionową. Uzyskanie dobrej rozdzielczości poziomej realizowane jest, gdy mierzone oddziaływanie zmienia się o łatwo mierzalny parametr podczas skanowania.

2.6.1 Skaningowa mikroskopia tunelowa

Zasada działania skaningowego mikroskopu polega na pomiarze prądu tunelowego, który płynie pomiędzy ostrzem a badaną próbką. Sondą skanującą jest atomowo ostra, metaliczna igła. Przysunięcie jej na odległość kilku angstromów od powierzchni próbki oraz przyłożenie potencjału kilku woltów powoduje, że pomimo braku fizycznego kontaktu pomiędzy ostrzem a próbką zaczyna płynąć prąd. Kierunek tego prądu zależy od polaryzacji przyłożonego potencjału. Z klasycznego punktu widzenia energia elektronów jest zbyt niska, aby pokonać barierę potencjału, jaka związana jest z odległością ostrza od próbki. Mechanika kwantowa wyjaśnia to zjawisko. Zbliżając ostrze wystarczająco blisko powierzchni możliwe jest, aby funkcje te przekrywały się. Dla takiej odległości ostrze – próbka po wytworzeniu różnicy potencjałów będzie płynął prąd tunelowy, którego natężenie wynosi¹⁰⁶:

$$I_t(z) = I_0 e^{-2\kappa_t z} \quad 22)$$

gdzie I_0 zależy od przyłożonego napięcia oraz gęstości stanów, a w członie $\kappa_t = \frac{\sqrt{2m\Phi}}{\hbar}$ wartością zmienną jest praca wyjścia (Φ). Eksponencjalna zależność od odległości ostrze – próbka powoduje, że zmiana odległości o ok. 1 angstrom, generuje zmiany w mierzonym prądzie o rząd wielkości. Tym samym 90% mierzonego prądu płynie pomiędzy ostatnim atomem na ostrzu a badaną powierzchnią. Tak silna zależność prądu tunelowego od odległości powoduje, że osiągnięta pionowa rozdzielczość dla mikroskopów STM jest rzędu pojedynczych pikometrów (dla mikroskopów pracujących w temperaturach ciekłego azotu). Najczęściej stosowanym trybem jest tryb stałego oddziaływania. Sterowanie odległością igły mikroskopu od badanej powierzchni odbywa się za pomocą piezoelektrycznego skanera (rysunek 19).

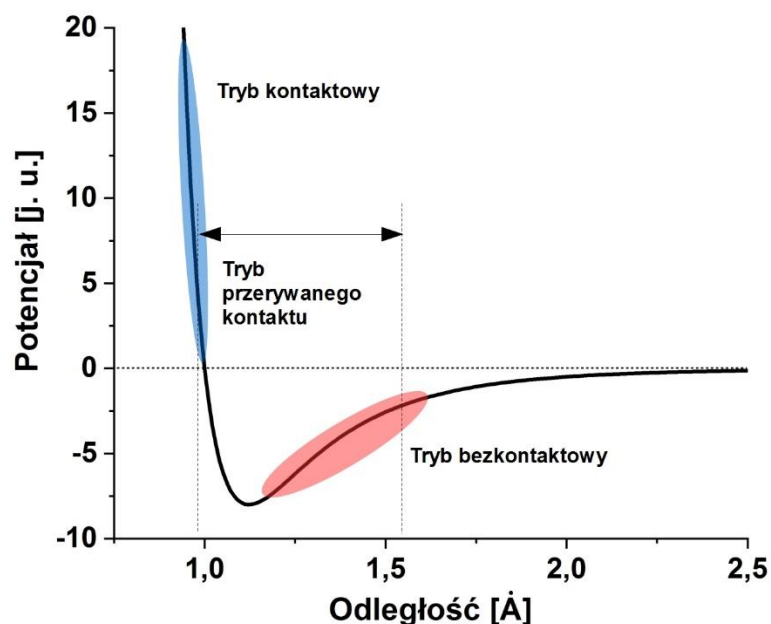


Rysunek 19. Schemat przedstawiający zasadę działania mikroskopu STM.

Układ sprzężenia zwrotnego zmienia położenie skanera tak, aby wartość prądu tunelowego pozostała stała. Tworzony obraz przedstawia zmiany w wysokości położenia skanera. W wielu przypadkach tak skonstruowany obraz odzwierciedla topografię podłoża. Niemniej jednak należy pamiętać, że wielkością mierzoną jest prąd tunelowy, który zależy od odległości ostrza od próbki, ale także od gęstości stanów elektronowych. W rzeczywistości obrazy uzyskane za pomocą mikroskopu STM odzwierciedlają gęstość stanów elektronowych badanej powierzchni, która w wielu przypadkach odzwierciedla topografię. Tym samym, tylko próbki o charakterze przewodzącym lub półprzewodnikowym mogą być badane za pomocą tej techniki.

2.6.2 Mikroskopia sił atomowych.

Badanie powierzchni nieprzewodzących stało się możliwe wraz z rozwojem mikroskopii sił atomowych – AFM. Technika ta polega na badaniu powierzchni sondą, umieszczoną na swobodnym końcu dźwigni (*ang. cantilever*). Długość sondy wynosi do kilku mikrometrów, natomiast najostrejsze końcówki osiągają nawet 2 nm promienia krzywizny.¹⁰⁷ Długości dźwigni mieszczą się w zakresie od 100 do 200 mikrometrów. Podczas skanowania powierzchni badanego materiału siły, jakie działają na sondę, powodują wychylenie lub skręcenie dźwigni. Detekcja tych zmian jest wykorzystywana do tworzenia obrazu badanej powierzchni. W mikroskopii AFM do tworzenia obrazów powierzchni wykorzystuje się pomiar sił van der Waalsa (vdW). W zależności od odległości możemy wyróżnić obszary, w których występują siły przyciągające lub odpychające (rysunek 20). Te dwa reżimy powodują, że mikroskop AFM może działać w różnych modach



Rysunek 20. Zależność potencjału pomiędzy atomami w funkcji ich odległości. Zaznaczone obszary przedstawiają tryby pracy mikroskopu AFM.

Mod kontaktowy

W obszarze sił odpychających wykorzystywany jest mod kontaktowy AFM. Podczas pracy w tym modzie próbnik znajduje się w kontakcie z badaną powierzchnią. Podczas skanowania siły kontaktowe powodują wychylenie dźwigni, które odwzorowuje badaną powierzchnię. Źródłem powstawania sił odpychających są dodatnie naładowane jądra atomów ostrza i badanej powierzchni oraz zakaz Pauliego. Odległość próbnik – powierzchnia jest na tyle mała, że te oddziaływania dominują i są w stanie przeciwdziałać pozostałym siłom istniejącym w rozpatrywanym systemie. System rejestracji wychyleń dźwigni najczęściej wykorzystuje technikę optyczną. Wykorzystuje się w tym celu wiązkę laserową, która kierowana jest na grzbiet dźwigni, natomiast promień odbity na czuły fotodetektor, który rejestruje zmiany w położeniu odbitego promienia. Geometria układu tak jest skonstruowana, że system jest w stanie wykryć zmiany w topografii poniżej 0.1nm.

W modzie kontaktowym AFM jednocześnie z pomiarem topografii powierzchni możliwy jest pomiar właściwości elektrycznych badanych struktur. W technice lokalnego przewodzenia mikroskopii sił atomowych LC-AFM (z ang. *Local Conductive Atomic Force Microscopy*) dla skanującego ostrza AFM, o zadanym potencjale, równoległe z morfologią powierzchni rejestrowany jest prąd elektryczny płynący pomiędzy ostrzem a próbką. Sondy wykorzystywane w mikroskopii LC-AFM pokryte są cienką warstwą metalu, najczęściej stopem PtIr. Promień krzywizny końcówki ostrza skanującego mieści się w zakresie 10 – 20 nm.¹⁰⁸ Przyłożenie napięcia (10 – 100 mV) pomiędzy badaną powierzchnią a skanującą sondą

umożliwia pomiar prądu płynącego przez złącze ostrze/powierzchnia. LC-AFM umożliwia badanie charakterystyk prądowo napięciowych w każdym punkcie badanej powierzchni. Pomiar polega na podawaniu zmieniającego się napięcia z arbitralnie wybranego zakresu i rejestracji płynącego prądu elektrycznego dla danego napięcia.

Mod bezkontaktowy

Obszar, w którym występują siły przyciągające wykorzystywany jest modzie bezkontaktowym AFM. Próbnik znajduje się w odległości od kilku do kilkudziesięciu nanometrów. Na potrzeby tego modu wykorzystuje się dźwignie o długości 120 – 130 μm . System detekcji polega na wprowadzeniu dźwigni w drgania bliskie częstości rezonansowej o amplitudzie do kilku/kilkunastu nanometrów. Zbliżanie sondy do badanej powierzchni powoduje zmiany w częstotliwości rezonansowej i amplitudzie. Bezkontaktowa mikroskopia AFM posiada dwa tryby pracy. Tryb modulacji amplitudy AM-AFM (*z ang. amplitudę modulated atomic force microscopy*) oraz modulacji częstotliwości FM-AFM (*z ang. frequency modulated atomic force microscopy*). W trybie AM-AFM sonda jest wzbudzana w drgania tuż powyżej częstotliwości rezonansowej. W wyniku oddziaływania z badaną powierzchnią dochodzi do zmian częstotliwości rezonansowej. Zmiany te rejestrowane są przez monitorowanie amplitudy oscylacji. Dodatkowo w modzie AM-AFM do pomiaru topografii powierzchni może być użyte przesunięcie fazowe pomiędzy siłą wymuszającą drgania a rzeczywistymi drganiami ostrza. W tryb FM-AFM sonda wzbudzana jest do drgań z częstością rezonansową za pomocą elementu piezoelektrycznego, sterowanego układem sprzężenia zwrotnego. W wyniku oddziaływania atomów sondy z badaną powierzchnią drgania sondy zmieniają się. Rejestrując zmiany częstotliwości Δf , pomiędzy mierzoną częstotliwością a częstotliwością rezonansową możliwe jest odwikłanie zmian w odległości sonda – próbka a tym samym otrzymać topografię badanej powierzchni. Pomiary o najwyższej rozdzielczości uzyskiwane są w warunkach ultrawysokiej próżni, wykorzystując tryb FM-AFM. Brak fizycznego kontaktu z próbką w trybie bezkontaktowym uniemożliwia modyfikację powierzchni przez skanującą sondę, lub też modyfikację samej sondy, co czyni ten tryb odpowiednim do badania „miękkich” próbek.

Mod przerywanego kontaktu

Tryb przerywanego kontaktu najczęściej stosowany jest do badań w warunkach ciśnienia atmosferycznego lub w cieczach. Sonda znajduje się w pobliżu powierzchni próbki, wzbudzana jest w drgania bliskie częstości rezonansowej. Podczas skanowania sonda wchodzi w chwilowy kontakt z próbką, który często nazywany jest „opukiwaniem” powierzchni przez drgającą dźwignię. Wraz z zmianą odległości od powierzchni próbki zmianie ulega amplituda drgań. Wykorzystując elektroniczny układ sprzężenia zwrotnego, którego zadaniem jest

utrzymanie stałej odległości sonda – próbka możliwe jest uzyskanie topografii badanej powierzchni. Mod ten często się stosuje do pomiarów dużych powierzchni o zróżnicowanej morfologii oraz próbek biologicznych.

Mod QI

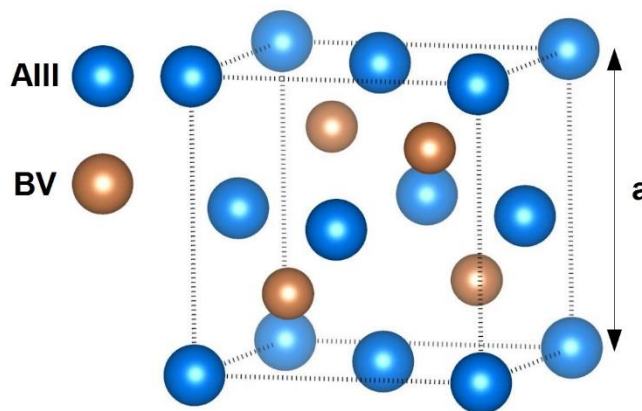
Pomiar sił bocznych w mikroskopii AFM dostarcza informacji o tarcu. Dzięki temu możliwe jest zidentyfikowanie niejednorodności w powierzchni próbki czy też zwiększeniu kontrastu na krawędziach. Pomiaru dokonuje się w modzie kontaktowym, który w przypadku próbek „miękkich” może powodować modyfikację badanej powierzchni. Rozwiązaniem tego problemu jest zastosowanie modu QI (*ang. Quantitative Imaging*). Opracowany przez firmę JPK tryb QI umożliwia pomiar tarcia, siły adhezji, elastyczności, bez wprowadzania sił poprzecznych, które mogłyby modyfikować powierzchnię podczas pomiaru. Ideą pomiaru jest zbieranie „piksel po pikselu” krzywych siła – odległość.¹⁰⁹ Oprogramowanie umożliwia zbieranie informacji o właściwościach mechanicznych wraz z topografią powierzchni w czasie porównywalnym, z czasami pracy pozostałych modów przy zachowaniu wysokiej rozdzielczości. Możliwość wykorzystania dźwigni w szerokim zakresie modułu sprężystości czyni ten tryb uniwersalnym narzędziem w badaniach szerokiej gamy materiałów.

3 Badania termicznie indukowanej samoorganizacji Au na powierzchniach półprzewodników typu AIII- BV.

W tym rozdziale opisane zostały rezultaty eksperymentów, w których zbadano proces termicznie indukowanej samoorganizacji 2 ML Au na zrekonstruowanych powierzchniach kryształów półprzewodnikowych typu AIII-BV (InSb, InAs, InP, GaSb, GaAs, GaP). Szczególną uwagę poświęcono opisaniu właściwości strukturalnych, składu chemicznego oraz interfejsu powstających nanostruktur.

3.1 Budowa powierzchni (001) kryształów półprzewodnikowych AIII-BV

Zbadano sześć różnych kryształów półprzewodnikowych typu AIII-BV. Można je podzielić na dwie grupy ze względu na rodzaj metalicznego składnika. Pierwszą z nich jest grupa, w której metalicznym składnikiem jest ind – InSb, InAs, InP, oraz druga, gdzie atomem III grupy jest gal – GaSb, GaAs, GaP. Przerwy energetyczne struktur elektronowych w wybranych półprzewodnikach mieszczą się w zakresie od dziesiątych części elektronowolta – 0.17 eV dla InSb, 0.33 eV dla InAs, 0.73 eV dla GaSb, przez wartości niewiele przekraczające jeden elektronowolt – 1.29 eV dla InP, 1.42 eV dla GaAs, do wartości powyżej dwóch elektronowoltów – 2.21 eV dla GaP.¹¹⁰



Rysunek 21. Struktura blendy cynkowej, którą budują dwie sieci fcc przesunięte o $\frac{1}{4}$ względem przekątnej przestrzennej.

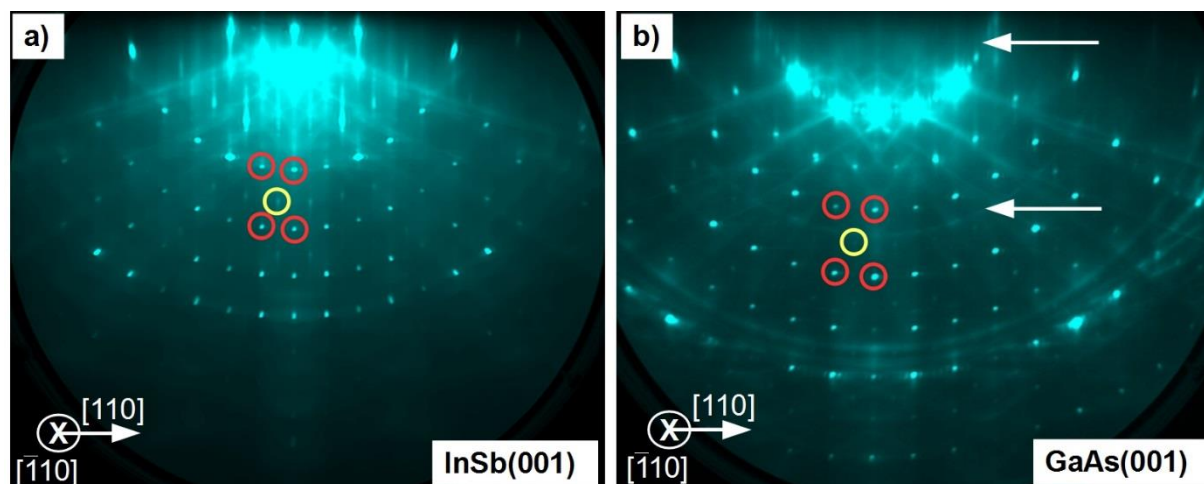
Prosty charakter przerwy wzbronionej umożliwił wykorzystanie tych materiałów w zastosowaniach optoelektronicznych w szerokim zakresie długości fali. Kryształy te posiadają strukturę kubiczną blendy cynkowej. Struktura blendy cynkowej (rysunek 21) posiada taką samą symetrię jak struktura diamentu, różnicę stanowi występowanie naprzemiennych warstw AIII i BV w rodzinie płaszczyznach (001). Wartości stałych sieciowych wynoszą odpowiednio: 6.489 Å dla InSb, 6.058 Å dla InAs, 5.868 Å dla InP, 6.096 Å dla GaSb, 5.654 Å dla GaAs, 5.451 Å dla GaP.¹¹⁰

Złamanie symetrii kryształu poprzez np. przełamanie prowadzi do powstania defektu dwuwymiarowego – powierzchni. Wprowadzanie takiej nieciągłości w materii wiąże się z obecnością/powstaniem niewysyconych wiązań. Taka sytuacja pod względem energetycznym jest niekorzystna, powierzchnia miałaby nierównowagową energię. Procesem, który prowadzi do obniżenia energii powierzchni jest powstanie rekonstrukcji. W zależności od rodzaju nadmiarowego składnika na powierzchni istnieje wiele stabilnych termodynamicznie rekonstrukcji powierzchniowych.¹¹¹

W pracy w celu otrzymywania atomowo czystych i płaskich powierzchni zastosowano metodę bombardowania niskoenergetyczną wiązką jonową wraz z późniejszym wygrzewaniem. Procedura ta prowadzi do powstania nadmiarowej ilości metalicznego składnika (In, Ga) na powierzchni wybranych półprzewodników. Składniki te, w zależności od temperatury podłoża podczas bombardowania jonowego determinują powstanie określonych rekonstrukcji.

3.2 Rekonstrukcja InSb(001), GaAs(001)

Na rysunku 22 przedstawione są obrazy dyfrakcyjne RHEED powierzchni, otrzymanych w procesie czyszczenia jonowego i późniejszego wygrzewania powierzchni InSb(001) oraz GaAs(001).



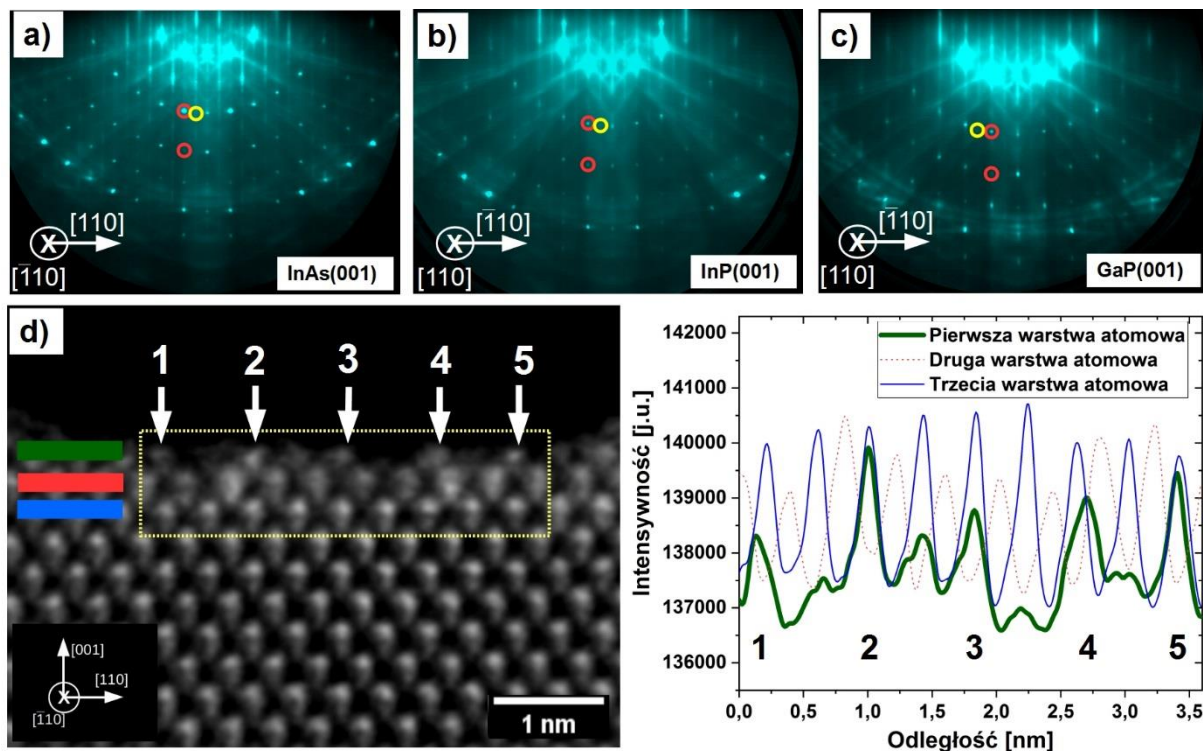
Rysunek 22. Dyfraktogram RHEED rekonstrukcji $c(8 \times 2)$ powstałych na powierzchni (001) InSb a), GaAs b). Czerwonymi kółkami zaznaczono główne plamki dyfrakcyjne, żółtymi punkty odpowiadające centrowaniu komórki elementarnej na powierzchni. Białymi strzałkami b) zaznaczono wzór rekonstrukcji $(n \times 6)$.

Zastosowanie tej metody preparatyki prowadzi do powstania rekonstrukcji $c(8 \times 2)$. Prace nad modelami opisującymi tą rekonstrukcję możemy podzielić na dwa okresy. Pierwszy do roku 2000, w którym rekonstrukcję $c(8 \times 2)$ opisywały trzy modele.^{112,113,114} W drugim okresie w 2000 roku zaproponowany model opisujący rekonstrukcję $c(8 \times 2)$ na powierzchni GaAs(001).¹¹⁵ Rok później model ten stał się uniwersalny dla wszystkich powierzchni półprzewodników AIII-BV(001) $c(8 \times 2)$, nazwany został jako *model $\zeta c(8 \times 2)$* .¹¹⁶ Późniejsze badania tylko potwierdzają

jego słuszność.^{117,118,119} Model ζ $c(8 \times 2)$ przedstawia powierzchnię zbudowaną z podwójnej warstwy atomów, w której skład wchodzi podsieć indowa i antymonowa. Atomy pierwszej warstwy tworzą strukturę o symetrii 4×1 , natomiast formowanie się dimerów w głębszej warstwie skutkuje powstaniem centrowania powierzchniowej komórki elementarnej. W ten sposób uzyskuje się sieć o symetrii $c(8 \times 2)$. Dla podkładu InSb(001) rekonstrukcja $c(8 \times 2)$ stabilizowana jest przez atomy In, natomiast na powierzchni GaAs(001) przez atomy Ga. Obrazowanie w przestrzeni rzeczywistej pokazuje, że powierzchnię o rekonstrukcji $c(8 \times 2)$ wykazują silną anizotropię w budowie. Obserwuje się atomowe łańcuchy układające się w kierunku $[110]$. Powierzchnia GaAs(001) posiada kilka termodynamicznie stabilnych faz powierzchniowych w zależności od temperatury podłoża podczas czyszczenia jonowego.¹²⁰ Na potrzeby tej pracy wybrano taką temperaturę, aby otrzymać rekonstrukcję $c(8 \times 2)$. Zgodnie z rysunkiem 22 b) dominuje ona na powierzchni. Dodatkowo rozpoznawalny jest wzór dyfrakcyjny (zaznaczony białymi strzałkami na rysunku 22 b), któremu odpowiada rekonstrukcja $nx6$. Na atomowo rozdzielczych obrazach mikroskopii SPM widoczna jest w postaci rzędów układających się wzdłuż kierunku krystalograficznego $[-110]$. Dla tej rekonstrukcji odległość pomiędzy rzędami atomowymi wynosi 2.4 nm natomiast wzdłuż rzędów brak jest uporządkowania dalekozasięgowego.¹²¹ W pracy Hai Xu¹²² wykazano, że rzędy zbudowane są z dimerów arsenowych, pomiędzy którymi znajdują się dwa rzędy dimerów galowych.

3.3 Rekonstrukcja InAs(001), InP(001), GaP(001)

Wykorzystana metoda przygotowania powierzchni (001) w warunkach UHV za pomocą bombardowania jonowego i wygrzewania dla kryształów InAs, InP, GaP prowadzi do powstania rekonstrukcji $c(8 \times 2)/4 \times 2$, 4×2 , 2×4 . Na rysunku 23 przedstawiono dyfraktogramy RHEED rekonstrukcji 4×2 otrzymanych dla wyżej wymienionych powierzchni AIII-BV.



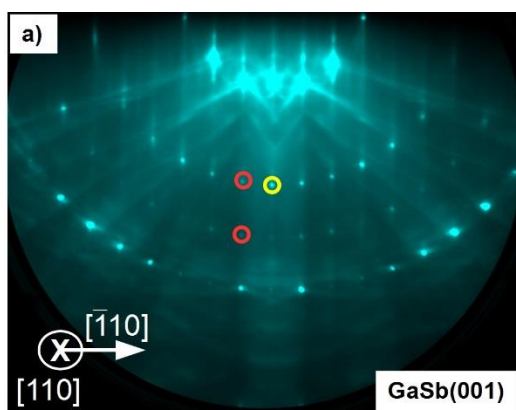
Rysunek 23. Dyfraktogram RHEED rekonstrukcji 4x2 na powierzchni (001) InAs a), InP b), GaP c), obraz HAADF STEM rekonstrukcji 2x4 na powierzchni GaP(001) wraz wykresem intensywności zaznaczonych warstw atomowych d).

Rysunek 23 a) przedstawia obraz dyfrakcyjny zrekonstruowanej powierzchni InAs(001). Widoczne ostre plamki odpowiadają symetrii 4x1. Po między punktami dyfrakcyjnymi w kierunku $[-110]$ pojawiają się rozmyte, podłużne smugi o symetrii x2. Sygnał ten wynika z przesunięć w sąsiadujących rzędach atomowych w kierunku $[110]$.¹²³ Tym samym na powierzchni InAs(001) obecne są dwie rekonstrukcje, c(8x2) oraz 4x2. Na rysunku 23 b-c) widoczne są dyfraktogramy RHEED rekonstrukcji 2x4 powstałych na powierzchniach InP(001) oraz GaP(001). Charakteryzuje się ona rzędami atomowymi rozciągającymi się w kierunku $[-110]$. Rozmycie plamek dyfrakcyjnych symetrii x2 wskazuje na zaburzony porządek w tym kierunku, podobny efekt obserwowany był w pracy ref.¹²⁴ Zaproponowany model mieszanych dimerów (*ang. mixed dimer model*) wyjaśnia ten efekt, który wiąże się uporządkowaniem dimerów In-P budujących rzędy atomowe.¹²⁵ W analogiczny sposób rekonstruuje powierzchnia GaP(001) (rysunek 23 c)). Na rysunku 23 d) Przedstawiony jest obraz HAADF STEM powierzchni GaP(001) wraz z analizą intensywności sygnałów kolumn atomowych z pierwszych trzech warstw. Powierzchnia próbki została zabezpieczona w warunkach UHV za pomocą 10 nm warstwy węgla. Widoczne kolumny atomowe (zaznaczone białymi strzałkami i ponumerowane liczbami 1 – 5) odpowiadają położeniu atomów w poprzek rzędów, wzdłuż kierunku $[110]$. Porównując intensywność sygnału z pierwszej warstwy atomowej i trzeciej (druga jest przesunięta względem pierwszej) widoczny jest brak co drugiej kolumny atomowej. Odległość pomiędzy obserwowanymi kolumnami w pierwszej warstwie atomowej wynosi

$8.2 \pm 0.2 \text{ \AA}$. Wartość ta jest zgodna z danymi literaturowymi¹²⁶ dotyczącymi odległości międzyatomowych rekonstrukcji 2×4 .

3.4 Rekonstrukcja GaSb(001)

Na rysunku 24 widoczny jest obraz dyfrakcyjny RHEED powierzchni GaSb(001) po cyklu czyszczenia jonowego i wygrzewania. Przedstawiony obraz odpowiada rekonstrukcji 1×3 . Rzędy atomowe układają się wzdłuż kierunku krystalograficznego $[-110]$. Pomimo nadwyżkowej ilości metalicznego składnika, rzędy atomowe tworzone są przez dimery antymonu¹²⁷, pomiędzy którymi znajdują się łańcuchy Ga. Skład powierzchni odpowiada $1/3$ ML Ga oraz $2/3$ Sb, co zostało potwierdzone za pomocą spektroskopii fotoelektronów przez M.T. Siegiera.¹²⁸



Rysunek 24. Dyfraktogram RHEED rekonstrukcji 1×3 na powierzchni GaSb(001). Czerwonymi i żółtym kółkiem zaznaczono główne plamki dyfrakcyjne odpowiadające rekonstrukcji 1×3 .

3.5 Morfologia struktur w układach 2 ML Au/AlIII-BV

W tym rozdziale przedstawione zostaną wyniki badań dotyczących procesu wzrostu nanostruktur powstałych w wyniku naniesienia 2 ML Au na powierzchniach InSb(001), InAs(001), InP(001), GaSb(001), GaAs(001), GaP(001) w temperaturze 330°C .

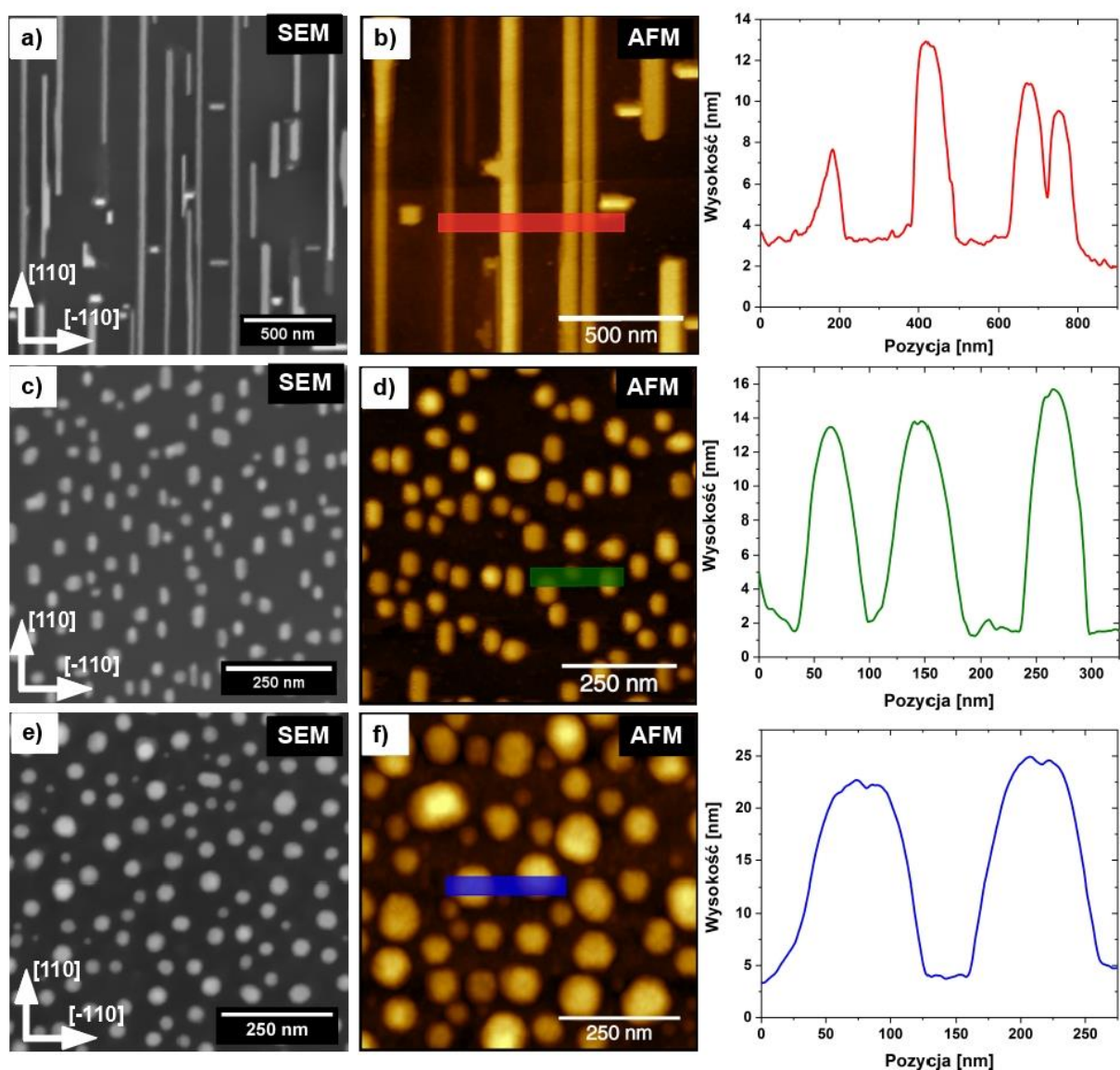
Naniesienie 2 ML Au na zrekonstruowane powierzchnie In-BV prowadzi do powstania różnych typów nanostruktur: od nanodrutów o długości do kilku mikrometrów (na powierzchni InSb(001)), przez wydłużone nanostruktury na powierzchni InAs(001) do ośmiokątnych, kilkudziesięciu nanometrowych wysp powstających na powierzchni InP(001). Na rysunku 25 przedstawiono morfologię powierzchni po naniesieniu 2 ML Au na powierzchnię In-BV(001) w temperaturze 330°C . Nanodruty powstałe na zrekonstruowanej powierzchni InSb(001) ułożone są wzdłuż kierunku krystalograficznego podłoża $[110]$. Kierunek ten odpowiada ułożeniu rzędów atomowych zrekonstruowanej powierzchni.

Na rysunku 25 c-d) widoczne są obrazy przedstawiające morfologię po naniesieniu 2 ML Au na powierzchni InAs(001). Otrzymane nanostruktury charakteryzują się wydłużonym kształtem wzdłuż kierunku krystalograficznego podłoża [110]. Widoczne na rysunku 25 e-f) nanowyspy różnią się kształtem od tych, które powstały na podłożach InSb, InAs. Wyznaczone parametry charakteryzujące dany układ takie jak średnia długość, średnia szerokość, średni rozmiar, średnia wysokość, średnie pokrycie powierzchni i średnia gęstość przedstawione są w tabeli 2.

Tabela 2. Wyznaczone parametry opisujące nanostruktury powstałe na wybranych powierzchniach półprzewodników In-BV(001)

typ półprzewodnika	średnia długość [nm]	średnia szerokość [nm]	średni rozmiar [nm]	średnia wysokość [nm]	średnie pokrycie powierzchni [%]	średnia gęstość [$1/\mu\text{m}^2$]
InSb	377±30	49,1±1,3	143±11	7.9±0.1	17.3	6.1±0.7
InAs	38.7±0.5	27.3±0.4	35.9±0.2	6.2±1.4	17.9	170±10
InP	-	-	31.4±0.4	11.2±0.5	18.1	214±22

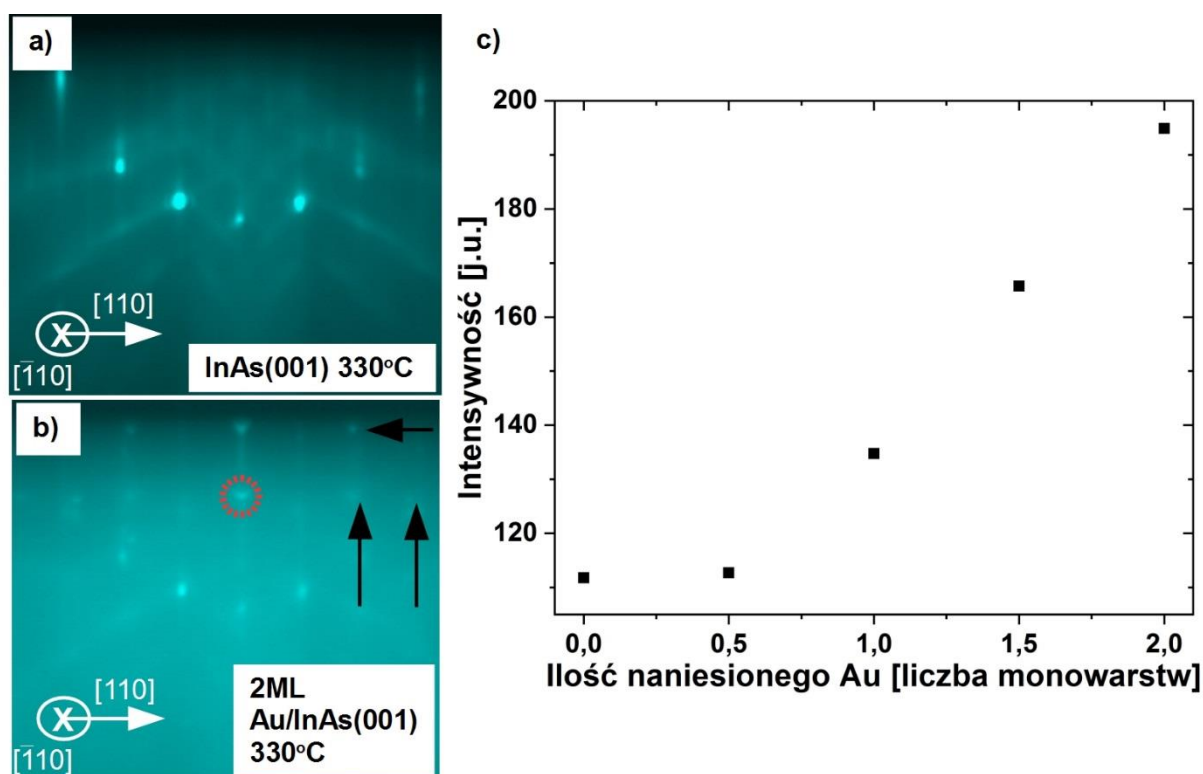
Morfologia otrzymanych nanostruktur różni się w zależności od użytego podłoża, na których powstały. Na powierzchni InSb(001) obecna jest tylko rekonstrukcja c(8x2). Otrzymane nanodruły, których długość sięga do kilku mikrometrów, ułożone są zgodnie z kierunkiem występowania rzędów atomowych, stosunek długiej i krótkiej osi wynosi 7.9 ± 0.6 . Dla powierzchni InAs(001), na której występują dwie rekonstrukcje tj. c(8x2) i 4x2, obserwuje się anizotropowość otrzymanych struktur, stosunek długiej i krótkiej osi jest znacznie mniejszy i wynosi 1.46 ± 0.03 .



Rysunek 25. Obrazy SEM oraz AFM próbek 2 ML Au nanoszonych w temperaturze 330°C na podłożach InSb(001) a-b), InAs(001) c-d), InP(001) e-f). Kierunki krystalograficzne podłoża na obrazach AFM są zgodne z kierunkami zaznaczonymi na obrazach SEM. Profile wysokości odpowiadają zaznaczonym obszarom na obrazach AFM.

Na powierzchni InP(001) 2x4 rzędy atomowe biegną wzdłuż kierunku [-110] krystalograficznego podłoża. Otrzymane nanostruktury charakteryzuje dobrze zdefiniowany kształt, co sugeruje ich krystaliczną budowę wewnętrzną. Na rysunku 26 przedstawiono dynamikę wzrostu nanostruktur powstałych w wyniku nanoszenia 2 ML Au na powierzchnię InAs(001) w temperaturze 330°C. Podczas depozycji Au na powierzchnię InAs(001) dochodzi do całkowitego zaniku sygnału pochodzącego od rekonstrukcji powierzchni dla ilości naniesionego materiału odpowiadającej połowie monowarstwy atomowej Au. Dalsze naparowywanie Au prowadzi do postawiania wzoru dyfrakcyjnego, w którym plamki dyfrakcyjne nie układają się w charakterystyczne łuki. Obserwowane plamki dyfrakcyjne nie zmieniają swojego położenia wraz z obrotem próbki w płaszczyźnie XY, co świadczy, że jest to sygnał transmisyjny, pochodzący od struktur 3D. Dowodzi to, że

wydłużone nanostruktury (rysunek 25 c-d)) posiadają krystaliczną budowę wewnętrzną. Dodatkowo wzrost intensywności tła świadczy o zwiększającej się szorstkości powierzchni.

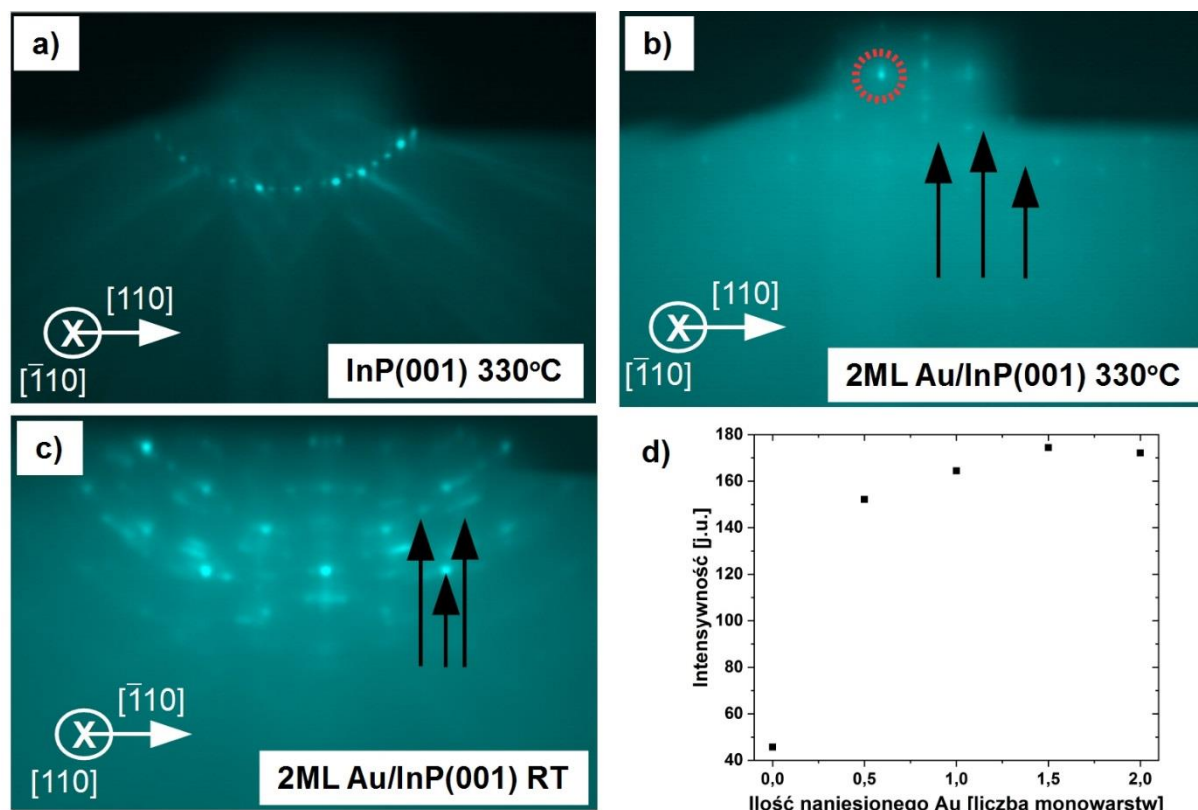


Rysunek 26. Samoorganizacja 2 ML Au na powierzchni InAs(001) w temperaturze 330°C. Dyfraktogram RHEED zrekonstruowanej powierzchni InAs(001) w temperaturze 330°C a), po naniesieniu 2 ML Au w temperaturze 330°C b), czarnymi strzałkami zaznaczono plamki dyfrakcyjne pochodzące od struktur 3D, czerwonym przerywanym okręgiem zaznaczono plamkę dyfrakcyjną, która posłużyła do zbadania dynamiki wzrostu nanostruktur b). Wykres intensywności sygnału w funkcji ilości naniesionego Au z zaznaczonej czerwonym, przerywanym okręgiem plamki dyfrakcyjnej (b) c).

Analiza wybranej plamki dyfrakcyjnej ze wzoru 3D RHEED, zaznaczona czerwonym przerywanym okręgiem (rysunek 26 b)), umożliwiła skonstruowanie wykresu intensywności rejestrowanego sygnału w funkcji ilości naniesionego Au. W celu wyznaczenia progowej ilości naniesionego Au do zainicjowania wzrostu nanostruktur założono, że intensywności sygnału RHEED od ilości naniesionego Au zmienia się liniowo. Minimalna ilość Au potrzebna do rozpoczęcia wzrostu wydłużonych nanostruktur dla układu Au/InAs(001) @ 330°C wynosi 0.6 ML. Pojawienie się transmisyjnego obrazu RHEED podczas nanoszenia Au wskazuje na występowanie mechanizm wzrostu typu VSS (z ang. *Vapor-Solid-Solid*).

Dynamika wzrostu 2 ML Au/InP(001) @ 330°C przedstawiona została na rysunku 27. Widoczne ciemne obszary wynikają z ekranowania wiązki ugiętej na próbce przez fragment platformy, na której zamontowana była próbka. Podczas nanoszenia Au na zrekonstruowaną powierzchnię InP(001) w temperaturze 330°C (rysunek 27) rejestrowane jest systematyczne zanikanie plamek dyfrakcyjnych, których źródłem jest rekonstrukcja powierzchni. Całkowity zanik obserwowany jest dla ilości naniesionego Au równej 1.5 ML. Jednocześnie obserwowany

jest transmisyjny sygnał RHEED pochodzący od wzrastających struktur 3D, przykładowo zaznaczony czarnymi strzałkami.



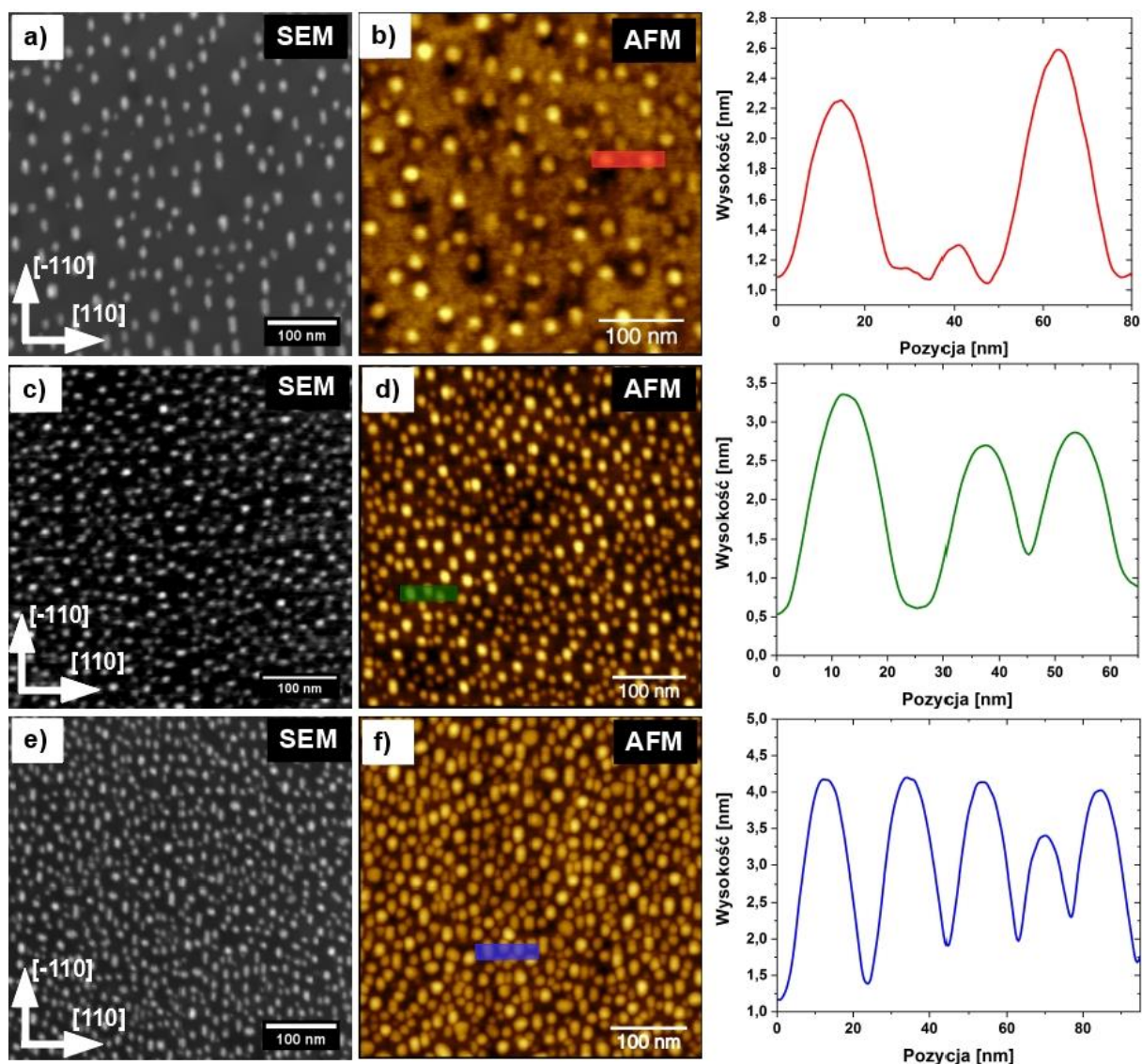
Rysunek 27. Samoorganizacja 2 ML Au na powierzchni InP(001) w temperaturze 330°C. Dyfraktogram RHEED zrekonstruowanej powierzchni InP(001) w temperaturze 330°C a), po naniesieniu 2 ML Au w temperaturze 330°C b), czarnymi strzałkami zaznaczono plamki dyfrakcyjne pochodzące od struktur 3D, zaznaczony czerwonym przerywanym okręgiem obszar posłużył do zbadania dynamiki układu b), obraz RHEED w kierunku $[110]$ po ochłodzeniu do temperatury pokojowej c). Wykres intensywności sygnału w funkcji ilości naniesionego Au z zaznaczonej czerwonym, przerywanym okręgiem plamki dyfrakcyjnej (b) d).

Wykres intensywności sygnału RHEED zaznaczonej czerwonym przerywanym okręgiem plamki dyfrakcyjnej w funkcji ilości naniesionego Au wyraźnie wskazują na gwałtowny wzrost struktur 3D. Naniesienie 0.5 ML Au skutkuje pojawieniem się transmisyjnego wzoru dyfrakcyjnego, którego intensywność jest trzykrotnie większa od poziomu tła (znacznie większa niż dla układu Au/InAs(001) @ 330°C). Dalsze nanoszenie Au powoduje nieznaczny wzrost intensywności sygnału, który osiąga poziom nasycenia dla 1.5 ML Au. Obrót próbki o 90 stopni prowadzi do pojawienia się innego obrazu dyfrakcyjnego RHEED (rysunek 27 c)). Źródłem powstałego obrazu dyfrakcyjnego także są struktury 3D. Zmiany w położeniach plamek dyfrakcyjnych świadczą o tym, że w tworzeniu obrazu dyfrakcyjnego biorą udział inne płaszczyzny krystalograficzne niż w przypadku padania wiązki elektronowej wzdłuż kierunku $[-110]$. Zmiany te sugerują, że na powierzchni InP(001) istnieją dwie różne fazy krystaliczne, lub te same fazy krystaliczne ale o różnych orientacjach. Powstanie transmisyjnego sygnału RHEED podczas nanoszenia Au w temperaturze 330°C wskazuje na wzrost typu VSS, podobnie jak dla układu Au/InAs(001) @ 300°C.

W wyniku termicznie indukowanej samoorganizacji 2 ML Au na podłożach Ga-BV powstają nanostruktury o wydłużonym kształcie (powierzchnia GaSb(001), GaP(001)), który jest zgodny z kierunkiem krystalograficznym $[-110]$ podłoża, oraz równomiernie rozmieszczone, o obłym kształcie na podłożu GaAs(001). Przedstawione na rysunku 28 obrazy SEM i AFM przedstawiają morfologie powierzchni po naniesieniu 2 ML Au na powierzchnie Ga-BV. Widocznie na rysunku 28 a, b) nanostruktury powstałe na podłożu GaSb(001) posiadają wydłużony kształt, którego długa oś jest zgodna z kierunkiem krystalograficznym $[-110]$ podłoża. Morfologia nanostruktur, które powstały w wyniku naniesienia 2 ML Au na zrekonstruowaną powierzchnię GaAs(001) w temperaturze 330°C przedstawiona została na rysunku 26 c, d). Powstałe nanostruktury o obłym kształcie rozmieszczone są równomiernie na powierzchni. Topografia powierzchni dla układu 2 ML Au nanoszonych w temperaturze 330°C na zrekonstruowaną powierzchnię GaP(001) przedstawiona jest na rysunku 26 e, f). Uzyskany obraz topografii powierzchni za pomocą mikroskopu AFM przedstawia anizotropową budowę otrzymanych nanostruktur. Wysokorozdzielcze obrazy SEM jednoznacznie pokazują, że otrzymane nanostruktury posiadają anizotropową budowę, wydłużone są w kierunku $[-110]$. Kierunek ten jest zgodny z występowaniem rzędów atomowych na powierzchni GaP(001). Wyznaczone parametry charakteryzujące dany układ takie jak średnia długość, średnia szerokość, średni rozmiar, średnia wysokość, średnie pokrycie powierzchni i średnią gęstość przedstawia tabela 3.

Tabela 3. Wyznaczone parametry opisujące nanostruktury powstałe na wygranych powierzchniach półprzewodników Ga-BV(001).

typ półprzewodnika	średnia długość [nm]	średnia szerokość [nm]	średni rozmiar [nm]	średnia wysokość [nm]	średnie pokrycie powierzchni [%]	średnia gęstość [1/ μm^2]
GaSb	16.7 $\pm$ 3.8	10.5 $\pm$ 2.2	13.1 $\pm$ 0.4	0.81 $\pm$ 0.07	10.2	747 $\pm$ 76
GaAs	-	-	9.7 $\pm$ 2.4	1.10 $\pm$ 0.05	21.1	2242 $\pm$ 61
GaP	11.5 $\pm$ 0.2	7.7 $\pm$ 0.2	8.6 $\pm$ 1.7	1.43 $\pm$ 0.07	20.2	2088 $\pm$ 54



Rysunek 28. Obrazy SEM oraz AFM 2 ML Au nanoszonych w temperaturze 330°C na podłożach GaSb(001) a-b), GaAs(001) c-d), GaP(001) e-f). Kierunki krystalograficzne podłoża na obrazach AFM są zgodne z kierunkami zaznaczonymi na obrazach SEM. Profile wysokości odpowiadają zaznaczonym obszarom na obrazach AFM.

Otrzymane nanostruktury, w których obserwowany jest dobrze zdefiniowany kształt oraz kierunkowość występowania na powierzchni, zgodna z głównymi kierunkami podłoża sugeruje krystaliczną budowę wewnętrzną. Dane zebrane za pomocą dyfrakcji RHEED podczas nanoszenia Au na powierzchniach Ga-BV przedstawione zostały na rysunku 29.

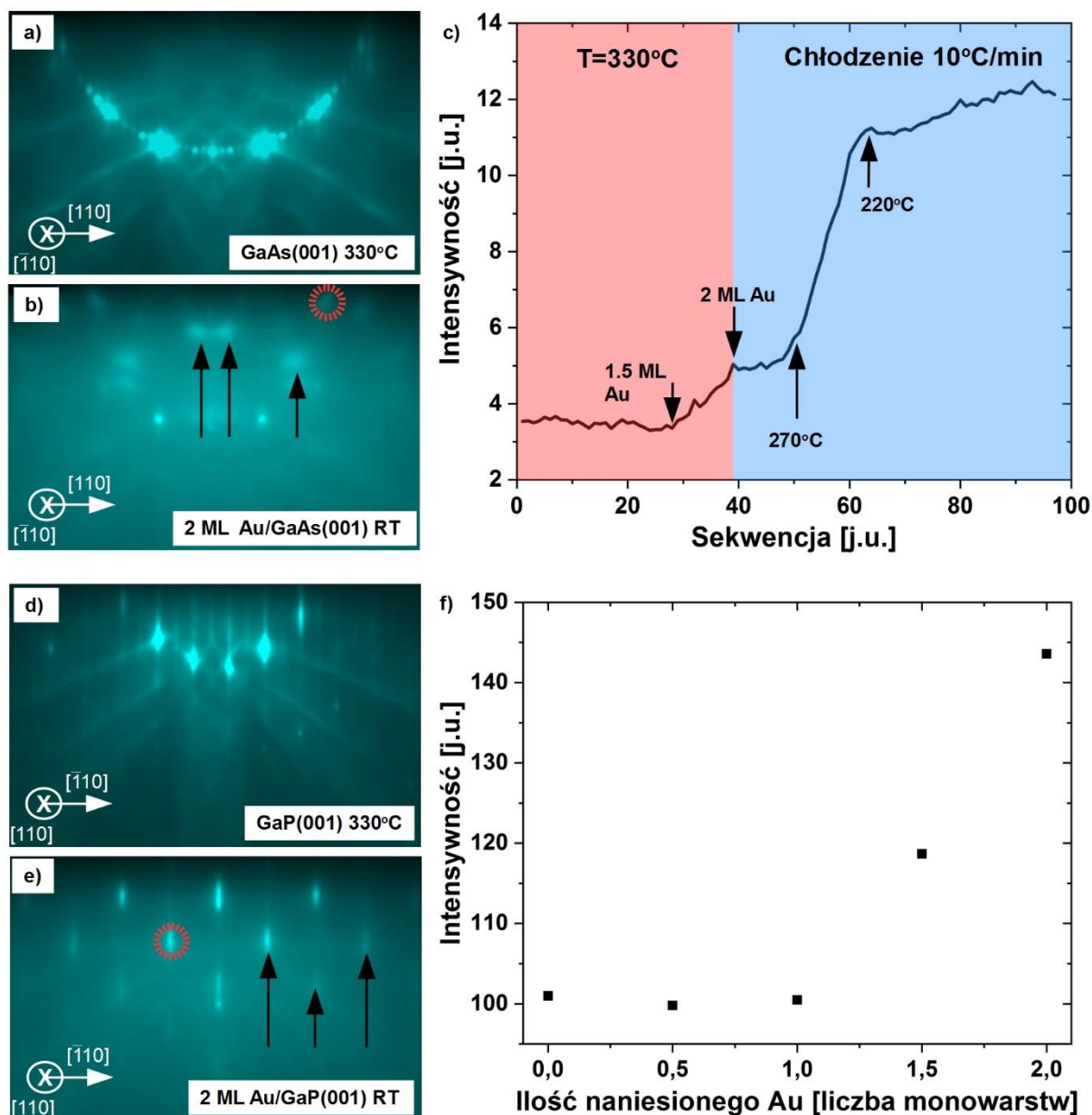
Obserwowany sygnał pochodzący od rekonstrukcji powierzchni (rysunek 29 a)) znika po naniesieniu Au w ilości odpowiadającej 1 ML. Naparowanie 1.5 ML Au prowadzi do pojawienia się transmisyjnego wzoru dyfrakcyjnego RHEED (rysunek 29 b)). Czarnymi strzałkami zaznaczono przykładowe plamki dyfrakcyjne a czerwonym przerywanym okręgiem plamkę dyfrakcyjną, którą użyto do analizy wzrostu, przedstawioną na wykresie (rysunek 29 c)). Wykres opisuje intensywność plamki transmisyjnej w funkcji czasu (zbierania

poszczególnych klatek z interwałem czasowym wynoszącym 30 sekund). Na wykresie czerwonym kolorem zaznaczono obszar nanoszenia Au, w którym temperatura podłoża wynosiła 330°C, niebieskim kolorem przedział odpowiadający chłodzeniu układu. Zakończenie nanoszenia Au na powierzchni GaAs(001) w temperaturze 330°C i jednocześnie rozpoczęcie chłodzenia układu powoduje, że intensywność sygnału pozostaje na stałym poziomie. Gwałtowny wzrost intensywności rejestrowanego sygnału rozpoczyna się w temperaturze 270°C i kończy w 220°C. Dalsze chłodzenie układu skutkuje nieznacznym wzrostem intensywności sygnału. Zebrane dane wskazują na krystaliczną budowę otrzymanych nanostruktur. Proces zarodkowania odbywa się podczas nanoszenia Au, dla minimalnej ilości Au wynoszącej 1.5 ML, natomiast całkowita krystalizacja nanostruktur przebiega w reżimie temperatur od 270 do 220 stopni Celsjusza. Za dalszy wzrost intensywności sygnału odpowiadają zmniejszające się drgania termiczne. Rysunek 29 d-f) przedstawia dynamikę wzrostu nanostruktur powstałych w na powierzchni GaP(001). Obserwowany dyfraktogram RHEED zrekonstruowanej powierzchni GaP(001) (rysunek 29 d)) znika po naniesieniu ilości Au odpowiadającej 0.5 ML. Dalsze nanoszenie Au skutkuje pojawieniem się transmisyjnych plamek dyfrakcyjnych, zaznaczonych czarnymi strzałkami (rysunek 29 e)). Analiza zaznaczonej czerwonym przerywanym okręgiem plamki dyfrakcyjnej pozwala na wyznaczenie minimalnej ilości naniesionego Au do zainicjowania wzrostu obserwowanych nanostruktur. Ilość ta odpowiada 1.5 ML Au, analogicznie jak dla układu 2 ML Au/GaAs(001). Pojawienie się transmisyjnego wzoru dyfrakcyjnego podczas nanoszenia Au w temperaturze 330°C wskazuje na wzrostu typu VSS, podobnie jak dla poprzednich układów. Wydłużenie plamek dyfrakcyjnych wskazują na kierunkowość powstających nanostruktur, co jest widoczne na obrazach SEM (rysunek 28 e)).

W analogiczny sposób zbadano układ 2 ML Au/InSb(001) oraz 2 ML Au/GaSb nanoszone w temperaturze 330°C. Podczas nanoszenia Au jak i po późniejszym schłodzeniu układu nie zarejestrowano transmisyjnego sygnału RHEED. Sugerować to może amorficzną budowę powstałych nanostruktur. Jednak widoczny na obrazach SEM (rysunek 25 a-b) i rysunek 27 a)) dobrze zdefiniowany kształt zorientowany wzdłuż jednego z głównych kierunków krystalograficznych powierzchni oraz anizotropowa budowa wskazują na krystaliczną budowę otrzymanych nanostruktur. Stąd można wywnioskować, że brak sygnału RHEED wynika z geometrii układu.

Zebrane dane za pomocą technik dyfrakcyjnych (RHEED) oraz mikroskopii SEM i AFM wskazują na silną korelację pomiędzy istniejącymi rekonstrukcjami na powierzchniach AIII-BV a kształtem powstałych struktur. Dla wszystkich układów, w których obserwuje się anizotropową budowę jak i rozmieszczenie na powierzchni, wyszczególnionym kierunkiem jest kierunek odpowiadający występowaniu rzędów atomowych. Dowodzi to występowaniu

anizotropowej dyfuzji powierzchniowej, która jest głównym czynnikiem wpływającym na kształt powstałych nanostruktur.



Rysunek 29. Samoorganizacja 2 ML Au na powierzchni: GaAs(001) w temperaturze 330°C a-c), GaP(001) w temperaturze 330°C d-f). Dyfraktogram RHEED zrekonstruowanej powierzchni GaAs(001) w temperaturze 330°C a), po naniesieniu 2 ML Au w temperaturze 330°C i schłodzeniu do temperatury pokojowej, czarnymi strzałkami zaznaczono plamki dyfrakcyjne pochodzące od struktur 3D, zaznaczony czerwonym przerywanym okręgiem obszar posłużył do zbadania dynamiki układu b). Wykres intensywności sygnału w sekwencji czasowej podczas depozycji Au z zaznaczonej czerwonym, przerywanym okręgiem plamki dyfrakcyjnej (b) c). Dyfraktogram RHEED zrekonstruowanej powierzchni GaP(001) w temperaturze 330°C d), po naniesieniu 2 ML Au w temperaturze 330°C, czarnymi strzałkami zaznaczono plamki dyfrakcyjne pochodzące od struktur 3D, zaznaczony czerwonym przerywanym okręgiem obszar posłużył do zbadania dynamiki układu e). Wykres intensywności sygnału w funkcji naniesionego Au z zaznaczonej czerwonym, przerywanym okręgiem plamki dyfrakcyjnej (e) f).

W dalszej części rozprawy zostaną przedstawione wyniki uzyskane metodami TEM, dzięki którym jednoznacznie rozwiązano/opisano struktury krystalograficzne otrzymanych nanostruktur na podłożach półprzewodnikowych typu AIII-BV.

3.6 Badania układu 2 ML Au/AIII-BV metodami TEM.

W tej części rozprawy przedstawione zostaną wyniki otrzymane metodami TEM dla układów 2 ML Au nanoszonych w temperaturze 330°C na powierzchniach kryształów półprzewodnikowych typu AIII-BV. W szczególności badania te posłużyły do wyznaczenia struktury krystalicznej otrzymanych nanostruktur, składu chemicznego oraz zbadaniu z atomową rozdzielczością powstałych interfejsów nanostruktura/podłoże AIII-BV. Każda z próbek do badań TEM przygotowana została według procedury przedstawionej w sekcji technik badawczych.

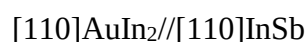
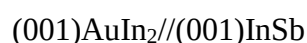
3.6.1 Badania układu 2 ML Au/InSb(001) @ 330°C

Otrzymane w wyniku termicznie indukowanej samoorganizacji Au na powierzchni InSb(001) widoczne na obrazach SEM i AFM (rysunek 25) nanodruły posiadają dobrze zdefiniowany kształt oraz zorientowane są zgodnie z jednym z głównych kierunków krystalograficznych podłoża. Jednoznaczną informację o budowie wewnętrznej uzyskano dzięki wykorzystaniu mikroskopii TEM. Wyniki tych badań przedstawione zostały na rysunku 30. Widoczny obraz HAADF-STEM na rysunku 30 a) przedstawia przekrój poprzeczny uformowanych nanodrutów. Widoczne różnice w kontraście wynikają z proporcjonalności rejestrowanego sygnału z liczbą atomową Z^n . Zależność ta umożliwia uzyskanie wysokiej czułości chemicznej, w której niewielkie zmiany mogą być rejestrowane i rozróżniane.¹²⁹ Uzyskany obraz jednoznacznie potwierdza krystaliczną budowę nanodrutu. Przedstawione na rysunku 30 b-e) obrazy przedstawiają mapy charakterystycznego promieniowania X dla Au (b), In (c), Sb (d), oraz profil liniowy z zaznaczonego czarną strzałką kierunku. Z danych wynika, że otrzymany nanodrut zbudowany jest z Au i In, natomiast Sb nie występuje w składzie nanostruktury. Wyniki EDX pokazują wzbogacenie podkładu w Au w obszarze poniżej nanodrutu, który sięga na około 10 nm w głąb matrycy (obszar B rysunek 30 a, b)). Dzięki zastosowaniu metody uczenia maszynowego (*ang. Machine Learning*) możliwe było odwikłanie poszczególnych sygnałów, które pochodzą z różnych faz znajdujących się na drodze wiązki elektronowej. Procedura ta opiera się na wykorzystaniu metody ślepej separacji sygnałów – BSS (z *ang. Blind Source Sepearation*) z użyciem algorytmu faktoryzacji macierzy NMF¹³⁰ (*ang. Non-negative matrix factorization*). W wyniku zastosowania powyższej procedury otrzymano niezaburzoną informację o składzie chemicznym wytworzonych nanodrutów. Nanostruktury zbudowane są z $34 \pm 2\%$ at. Au oraz $66 \pm 2\%$ at. In. Skład ten odpowiada stosunkowi 1 Au : 2 In. Taki stosunek wskazuje na występowanie stopu AuIn₂. W celu jednoznacznego rozwiązania struktury wykonano Transformatę Fouriera, uzyskanym punktom przypisano właściwe wskaźniki Millera tym samym dokonując analizy odległości międzypłaszczyznowych oraz kątów pomiędzy nimi. Otrzymane wyniki wraz z wartościami literaturowymi przedstawiono poniżej.

Tabela 4. Wyznaczone odległości międzypłaszczyznowe oraz kąty wraz z danymi literaturowymi dla stopu AuIn₂.

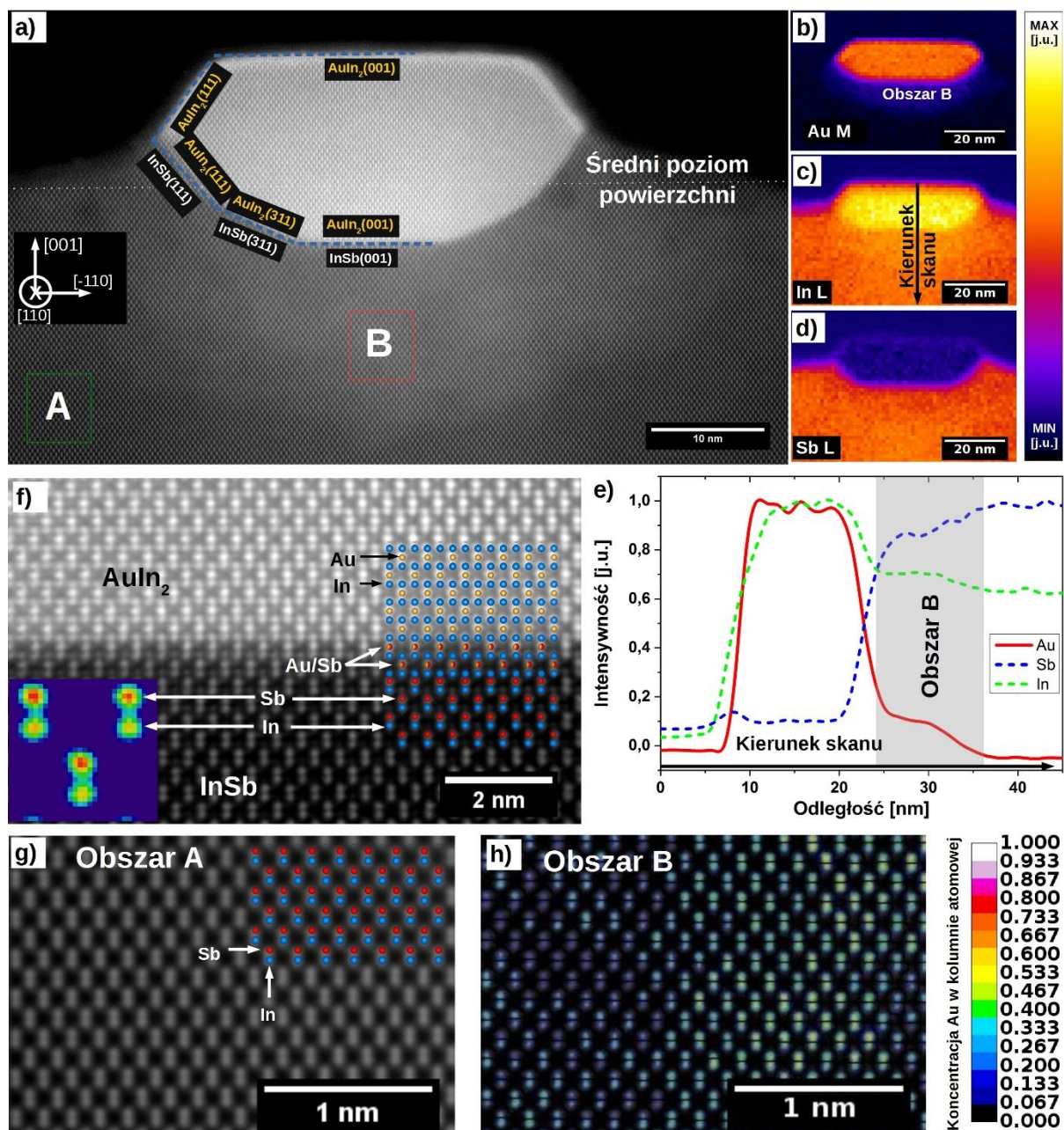
Wynik doświadczalny		Literatura ¹³¹	
Odległość międzypłaszczyznowa [Å]	Kąt pomiędzy płaszczyznami [°]	Odległość międzypłaszczyznowa [Å]	Kąt pomiędzy płaszczyznami [°]
(111) – 3.8±0.1	(111)/(002) - 53±2	(111) – 3.75	(111)/(002) – 54.74
(002) – 3.3±0.1	(002)/(220) - 89±2	(002) – 3.25	(002)/(220) – 90
(220) – 2.35±0.1	(220)/(311) - 62±3	(220) – 2.29	(220)/(311) – 58.82
(311) – 2.0±0.1	(311)/(111) - 31±2	(311) – 1.9	(311)/(111) – 29.5

Z powyższej analizy jednoznacznie wynika, że powstałe nanodruły zbudowane są ze stopu AuIn₂. Dodatkowo skład chemiczny został potwierdzony dzięki nowej metodzie bazującej na podejściu z wykorzystaniem metod uczenia maszynowego z pomiarów SEM/EDX.¹³² Relacja epitaksji nanodrutów z podłożem pozostaje w postaci:



Otrzymane nanodruły są częściowo zagrzebane w matrycy. Powyżej średniego poziomu powierzchni eksponowane są ściany (111), otoczone przez krystaliczną obrycz InSb, oraz ścianę (001), posiadającą symetrię kwadratową, co potwierdzają wcześniejsze atomowo-rozdzielcze badania uzyskane za pomocą mikroskopu AFM w trybie bezkontaktowym.¹³³ Poniżej średniego poziomu powierzchni pojawiają się dodatkowe, symetrycznie rozmieszczone ściany (311). Rysunek 30 f) przedstawia obraz HAADF-STEM interfejsu nanodrut/matryca. Uzyskane dane pozwoliły na zidentyfikowanie kolumn In i Sb w matrycy. W widocznych dimerach kolumnowych, górna kolumna odpowiada kolumnie Sb, dolna In. Wysoka czułość metody umożliwiła zaproponowanie modelu powstałego interfejsu. Jasnym kolumnom w budowie nanodrutu odpowiadają kolumny zbudowane z Au. Każda kolumna Au otoczona jest dwoma ciemniejszymi, odpowiadającymi kolumnom In. Obserwowane jest gładkie przejście nanodrut AuIn₂/InSb matryca, które realizowane jest w obszarze dwóch warstw atomowych. Zaznaczony obszar A przedstawia kolumny atomowe, których sygnał jest niezaburzony przez wbudowane atomy Au (obszar poza promieniem dyfuzji Au w matrycę) oraz obszar B, w którym różnice w kontraście spowodowane są obecnością atomów Au w kolumnach. Wzbogacenie tego obszaru w atomy Au potwierdza sygnał obecny w profilu intensywności składu chemicznego (rysunek 30 e)). Założenie o stałej grubości próbki (do badań TEM) pozwoliło na wyznaczenie koncentracji atomów Au w wzbogaconym obszarze B. Zastosowanie ilościowej analizy kontrastu HAADF STEM za pomocą technik uczenia maszynowego¹³⁴ umożliwiło wyznaczenie koncentracji Au w każdej z kolumn w badanym obszarze B. Zaznaczony obszar A (rysunek 30 a, g)) wykorzystany został, jako sygnał

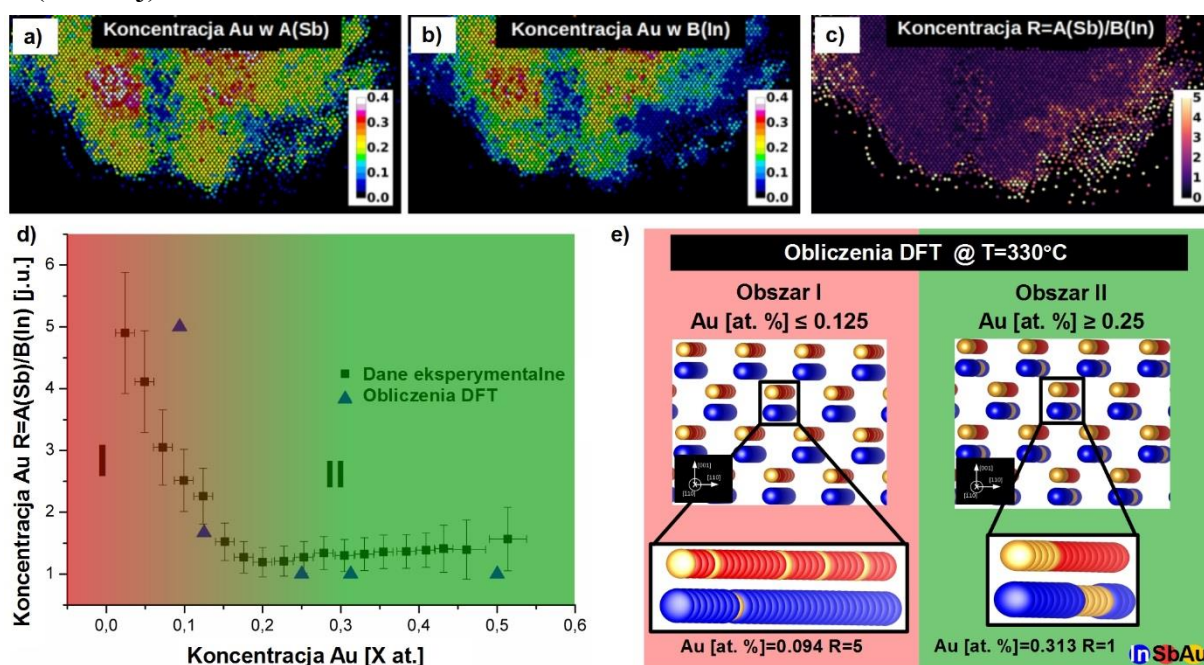
referencyjny dla wyznaczenia sygnału intensywności kolumn In i Sb, w których nie występują atomy Au. Jako sygnał referencyjny dla zawartości Au wykorzystane zostały kolumny Au w budowie nanodrutu.



Rysunek 30. Budowa wewnętrzna nanodrutów powstałych po naniesieniu 2 ML Au na powierzchnię InSb(001) w temperaturze 330°C. Obraz HAADF-STEM przekroju poprzecznego otrzymanego nanodrutu, zaznaczony obszar B odpowiada obszarowi wzbogaconemu w Au a), Mapy EDX przedstawiające chemiczną budowę otrzymanych nanostruktur b-d), profil liniowy składu chemicznego z zaznaczonego czarną strzałką kierunku (c) e). Atomowo rozdzielczy obraz HAADF-STEM interfejsu nanodrut AuIn₂/InSb matryca, wraz z zaproponowanym modelem interfejsu f). Atomowo rozdzielczy obraz HAADF-STEM z obszaru (a) odpowiadający matrycy InSb wraz z dopasowanym modelem g) oraz z zaznaczonego obszaru B (a) wzbogaconego w Au. Widoczne różnice w kolorach odzwierciedlających kolumny atomowe odpowiadają różnym koncentracją Au w kolumnie. Wartość 1 odpowiada 100% Au h).

Zidentyfikowane kolumny In, Sb, Au oraz ich intensywność sygnału umożliwiła obliczenie zawartości atomów Au w każdej z kolumn w obszarze B. Wynik ten przedstawia

rysunek 30 h)). Wartości 0 odpowiada braku atomów Au w kolumnie, wartości 1 odpowiada zawartości 100% atomów Au w kolumnie. Widoczna jest wyraźna dysproporcja w koncentracji Au w kolumnach In i Sb. Zawartość Au w kolumnach In i Sb mieści się w zakresie od kilku do 40%. Atomy Au wbudowują się w pozycje węzłowe atomów In lub Sb. Dodatkowo widoczna jest różnica w koncentracji atomów Au w zależności od rodzaju kolumny (In lub Sb). W celu zbadania, która kolumna atomowa jest w większym stopniu obsadzana przez atomy Au zdefiniowano podsieć A i B. Podsieć A reprezentowana jest przez kolumny atomowe odpowiadające kolumnom Sb, w które wbudowały się atomy Au (rysunek 31 a)). Podsieci B odpowiadają kolumny atomowe In z wbudowanymi atomami Au (rysunek 31 b)). W tym układzie atomy Au z większym prawdopodobieństwem wbudowują się w kolumny Sb. Średnie obsadzenie atomów Au w podsieci A (antymonowej) wynosi około 18% natomiast w podsieci B (indowej) około 13 %.



Rysunek 31. Mapa koncentracji atomów Au w sieci matrycy InSb. Koncentracja atomów Au w sieci antymonowej a), indowej b), stosunek koncentracji atomów Au w sieci antymonowej do indowej c). Stosunek koncentracji atomów Au w sieci antymonowej do indowej w funkcji średniej koncentracji Au w kolumnie d). Obliczenia DFT z uwzględnieniem temperatury podłoża, w zaznaczonych obszarach widoczne różnice w wbudowywaniu się Au w kolumnach atomowych.

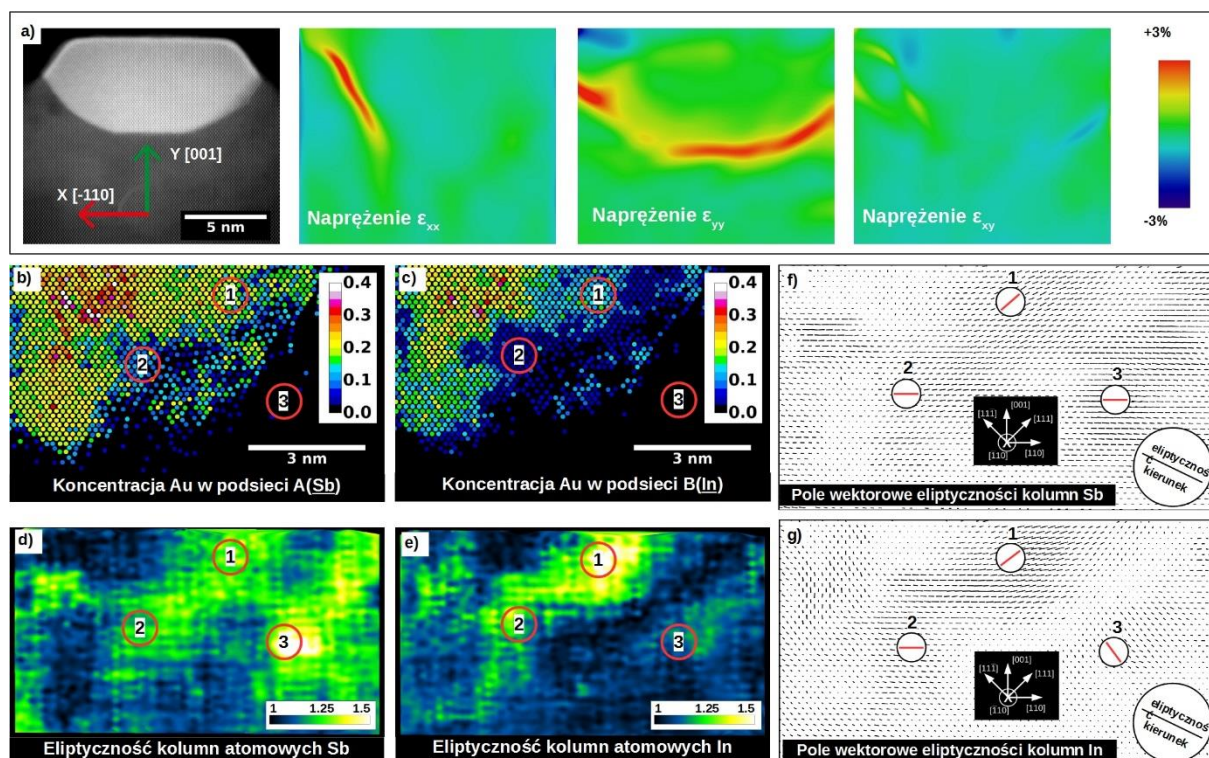
Wraz ze wzrostem odległości od nanostruktury koncentracja Au w podsieciach A i B zmniejsza się. Jednocześnie zmienia się ilość wbudowanych atomów Au w zależności od rozpatrywanej podsieci. Różnice w stosunku obsadzeń obu podsieci przedstawione są na rysunku 31 c). Dzieląc wartość koncentracji atomów Au w podsieci antymonowej (A(Sb)) przez koncentrację atomów Au wbudowanych w podsieć indową (B(In)) uzyskano mapę przedstawiającą stosunek obsadzeń atomów Au w sieci A i B ($R = A(Sb)/B(In)$). Wartość 1 odpowiada takiej samej koncentracji atomów Au w obu podsieciach. Wartość większa od 1 oznacza preferencyjne

wbudowywanie się Au w podsić antymonową. Widoczne są dwa obszary w zależności od średniej koncentracji atomów Au w kolumnach. Obszar I reprezentuje wartość $R > 1$. W tym obszarze występuje niewielka koncentracja atomów Au w kolumnach. Niewielkie stężenie Au, około 13% i mniej, powoduje, że w układzie realizowane jest preferencyjne wbudowywanie przez atomy Au, które z znacznie większym prawdopodobieństwem zajmują pozycje węzłowe w kolumnach Sb. Obszar I zlokalizowany jest głównie przy granicy dyfuzji Au w matrycę InSb (około 10 nm od nanostruktury w głąb materiału). Obszar II odpowiada wartości $R = 1$. Prawdopodobieństwo wbudowywania się Au w kolumny atomowe w tym obszarze jest równo cenne dla każdej z kolumn, a średnie stężenie Au wynosi 25% lub więcej.

W celu opisanego procesu wbudowywania Au w sieć InSb przeprowadzone zostały symulacje komputerowe wykonane za pomocą Teorii Funkcjonału Gęstość (z ang. *Density Functional Theory* – DFT). Obliczenia przeprowadzone zostały z uwzględnieniem analizy wibracyjnej, dzięki czemu uwzględniony został efekt temperatury podłoża ($T = 330^\circ\text{C}$). Otrzymane wyniki symulacji przedstawione są na rysunku 31 d, e). Dane obliczeniowe, zarówno jak dane doświadczalne, wykazują obecność dwóch obszarów, w których atomy Au z różnym prawdopodobieństwem wbudowują się w pozycje węzłowe atomów matrycy. Obszar I reprezentuje niewielką koncentrację atomów Au (do około 13%). Dla tego obszaru, zgodnie z energią swobodną Gibbsa, energetycznie korzystniejsze jest wbudowywanie się atomów Au w podsić Sb. Dla obszaru II, w którym średnia koncentracja atomów Au jest większa niż 25% wyniki symulacji pokazują, że podsięciach In i Sb atomu Au wbudowują się z takim samym prawdopodobieństwem. Tym samym otrzymano pełną zgodność danych doświadczalnych z wynikami obliczeniowymi. Dodatkowo wyniki symulacji wskazują na istnienie energetycznie zależnej struktury Au/InSb w zależności od koncentracji Au. Obszar II, który odzwierciedla równo cenne wbudowywanie atomów Au w podsięci In i Sb ($R = 1$) wykazuje podatność do formowania się dimerów/oligomerów Au wzdłuż kolumn atomowych (rysunek 31 e)). Występowanie takiej konfiguracji jest energetycznie najbardziej korzystne (najniższa energia swobodna Gibbsa) tym samym, wzdłuż kolumn In i Sb będą się tworzyć „druty” atomowe zbudowane z Au. W obszarze I atomy Au z większym prawdopodobieństwem obsadzają pozycje węzłowe w kolumnach antymonowych niż w kolumnach indowych, a rozmieszczenie Au wzdłuż kolumny posiada charakter losowy.

Atomowo rozdzielcze obrazy HAADF STEM posłużyły do przeprowadzenia geometrycznej analizy fazy (z ang. *Geometric Phase Analysis* – GPA), która śledzi lokalne odkształcenia komórki sieci atomowej w płaszczyźnie x-y, prostopadłej do wiązki elektronowej. Wyniki te przedstawione zostały na rysunku 32. W obszarze poniżej nanodrutu, z lewej strony, w cienkiej warstwie o grubości około 2 nm, w kierunku X obserwowane jest naprężenie ε_{xx} wynoszące około 3%. Naprężenie ε_{yy} osiągające także wartość około 3% rozciąga się na całej długości poniżej nanodrutu, w warstwie o grubości 2 nm. Kierunek tych naprężeń związany jest z

kierunkiem wzrostu nanostruktury, powstają w wyniku relaksacji sieci podczas wzrostu nanodrutu.



Rysunek 32. Analiza właściwości strukturalnych. Mapa naprężeń uzyskana za pomocą Geometrycznej Analizy Fazy (GPA) a). Poniżej nanodrutu, w warstwie o grubości około 2 nm, widoczne jest pole naprężeń, które rozciąga sieć na poziomie 3%. Koncentracja Au w podsioci antymonowej b) oraz indowej c) z odpowiadającymi im mapami eliptyczności kolumn atomowych podsioci antymonowej d), i indowej e). Mapy ilustrujące pole wektorowe eliptyczności kolumn atomowych Sb f) i In g) wyznaczone z obszaru prezentowanego w mapach b-c).

W badanej dwunanometrowej warstwie jak i w głębszych obszarach poniżej nanodrutu (obszar dyfuzji Au) występuje zróżnicowana średnia koncentracja atomów Au w sieci InSb (rysunek 32 b, c)). Wartość ta mieści się w przedziale od kilku do 40% średniej zawartości atomów Au w danej podsioci. Obszar ten, pomimo różnej zawartości wbudowanych atomów Au pozostaje wolny od naprężeń. Wyniki badań przeprowadzonych za pomocą symulacji DFT wyjaśniają, dlaczego w badanym obszarze naprężenia nie występują. Z przeprowadzonych symulacji wynika, że zanik naprężeń spowodowany jest przez dwa procesy. Pierwszym jest pęcznienie sieci wynikające z wprowadzenia atomów Au do sieci. Powstałe wiązania Au-Sb ($2.834\text{\AA}$) oraz Au-In ($2.820\text{\AA}$) są dłuższe niż istniejące wiązanie In-Sb ($2.805\text{\AA}$) powodując rozciąganie sieci. Drugi efekt wynika z tworzenia się dimerów/oligomerów Au w kolumnach atomowych podsioci Sb i In. Powstające wiązania Au-Au ($2.799\text{\AA}$) przyczyniają się do kurczenia się sieci. Równowagowe wbudowanie się atomów Au w podsioci Sb i In powoduje powstanie dimerów/oligomerów Au w taki sposób, aby kompensować powstające rozciąganie sieci.

Ponadto wbudowanie atomów Au w sieć matrycy generuje przesunięcie atomów Sb i In z osi kolumny. W celu wyznaczenia tych przesunięć przeprowadzona została analiza kolumn

atomowych na obrazach HAADF STEM^{135,136} (rysunek 32 b-g)). Do każdej z kolumn atomowych została dopasowana dwuwymiarowa funkcja Gaussa. W ten sposób wyekstrahowano i zdefiniowano parametr eliptyczności jako stosunek długiej osi elipsy do krótkiej osi, wzorując się na metodzie opisanej przez M. Nord i inni.¹³⁶ Wartość eliptyczności, która wynosi „1” odpowiada idealnie okrągłym kolumnom atomowym. Wartość większa od jedynki wskazuje na przesunięcie atomów w kolumnie w płaszczyźnie x-y. Mapy eliptyczności kolumn atomowych poszczególnych podsieci (antymonowej i indowej) wraz z koncentracją Au w danych kolumnach przedstawione są na rysunku 32 b-e). W obszarach, w których koncentracja atomów Au w podsieciach Sb i In jest taka sama, wartość eliptyczności jest zbliżona do jedności. Analiza pozostałych obszarów wykazała zależności wartości eliptyczności i jej kierunku od koncentracji atomów Au w obu podsieciach. Wyniki tych zmian w płaszczyźnie x-y przedstawiają mapy pola wektorowego eliptyczności kolumn Sb i In (rysunek 32 f-g)). Wnikliwiej analizie poddano 3 zaznaczone obszary (rysunek 32 b-g)). Na podstawie analizy tych obszarów można stwierdzić, że:

- Dla średniej zawartości Au wynoszącej około 11% at. w podsieci In oraz 18% at. w podsieci Sb ($R \sim 1.6$, obszar zaznaczony nr 1) eliptyczność kolumn In wynosi 1.4, a Sb 1.2. Kierunek eliptyczności jest taki sam dla obydwu podsieci i odpowiada kierunkowi [111] matrycy InSb.
- Dla obszaru zaznaczonego jako nr 2, koncentracja atomów Au w podsieci In wynosi około 5% at. oraz około 18% at. w podsieci Sb, co odpowiada wartości $R \sim 2.2$, wartość eliptyczności wynosi około 1.2. Kierunek jest taki sam dla obu podsieci.
- Obszar 3 reprezentuje znikomą ilość wbudowanego Au. W tym obszarze koncentracja atomów Au w podsieci Sb wynosi około 5% at. natomiast w podsieci In nie występuje wbudowywanie atomów Au. Dla tego obszaru parametr R osiąga bardzo wysokie wartości. Wartość eliptyczności dla kolumn Sb jest wysoka (~ 1.4) a kierunek jest zgodny z kierunkiem [110] podłoża InSb. Dla podsieci In obserwowana jest niewielka wartość eliptyczności (~ 1.1) a kierunek odpowiada kierunkowi [111] matrycy InSb.

3.6.2 Badania układu 2 ML Au/InAs(001) @ 330°C

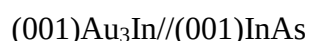
Otrzymane w wyniku termicznie indukowanej samoorganizacji 2ML Au na powierzchni InAs(001), widoczne na obrazach SEM i AFM (rysunek 25), nanostruktury posiadają wydłużony kształt i są zorientowane zgodnie z jednym z głównych kierunków krystalograficznych podłoża. Sugeruje to krystaliczną budowę wewnętrzną, co zostało potwierdzone dzięki przeprowadzonym badaniom RHEED. Szczegółowych informacji dotyczących budowy wewnętrznej dostarczają wyniki uzyskane dzięki mikroskopii TEM. Zamieszczony na rysunku 33 a-b) obraz HAADF STEM przedstawia przekrój poprzeczny

nanostruktury powstałej na podłożu InAs(001). Struktura ta zlokalizowana jest około 3 nm. powyżej średniego poziomu powierzchni próbki oraz posiada ostry i gładki na całej długości interfejs nanostruktura/podłoże. Widoczna struktura atomowa przedstawia krystaliczną budowę nanostruktury. Przeprowadzona w analogiczny sposób jak dla próbki Au/InSb(001) analiza EDX dostarcza informacji o składzie chemicznym nanostruktury, która składa się z $27\pm 2\%$ at. In oraz $73\pm 2\%$ at. Au. Taki skład procentowy odpowiada występowaniu fazy Au_3In . Jednoznaczne rozwiązanie struktury, poza wyznaczeniem składu chemicznego, wymaga przeprowadzenia analizy odległości międzypłaszczyznowych oraz kątów pomiędzy nimi. W tabeli poniżej przedstawiono wyznaczone za pomocą Transformaty Fouriera z zebranych obrazów TEM odległości międzypłaszczyznowe oraz kąty pomiędzy nimi wraz z danymi literaturowymi dotyczącymi stopu Au_3In .

Tabela 5. Wyznaczone odległości międzypłaszczyznowe oraz kąty wraz z danymi literaturowymi dla stopu Au_3In .

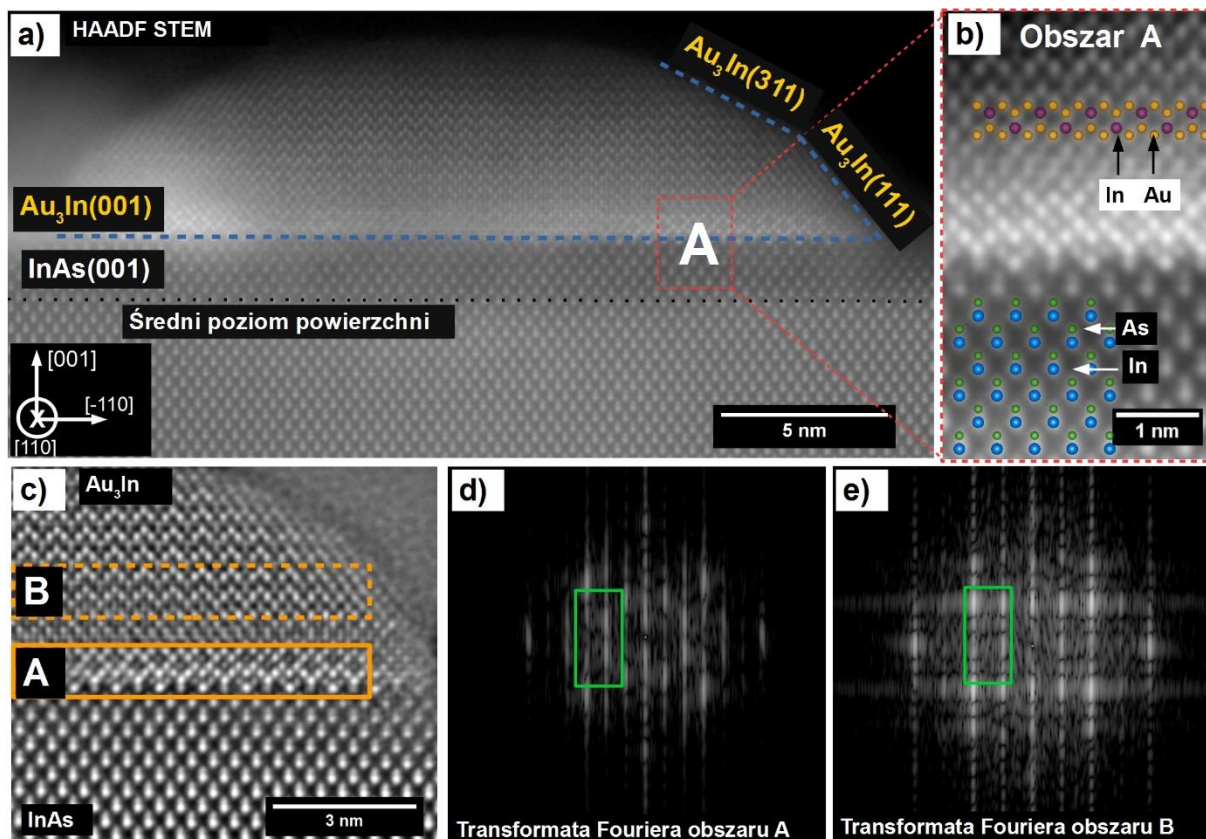
Wynik doświadczalny		Literatura ¹³⁷	
Odległość międzypłaszczyznowa [Å]	Kąt pomiędzy płaszczyznami [°]	Odległość międzypłaszczyznowa [Å]	Kąt pomiędzy płaszczyznami [°]
(111) – 3.5 ± 0.3	(111)/(002) – 54 ± 2	(111) – 3.68	(111)/(001) – 54.74
(002) – 5.3 ± 0.3	(002)/(220) – 89 ± 2	(002) – 5.16	(002)/(220) – 90
(220) – 3.2 ± 0.3	(220)/(311) – 29 ± 2	(220) – 3.68	(220)/(311) – 31.48
(311) – 1.9 ± 0.3	(311)/(111) – 31 ± 2	(311) – 1.71	(311)/(111) – 29.5

Powyższa analiza jednoznacznie rozwiązuje strukturę - powstałe nanostruktury zbudowane są ze stopu Au_3In oraz pozostają w relacji epitaksji z podłożem w postaci:



Do otoczenia eksponowane są ściany (111) oraz (311) stopu Au_3In . Uzyskane wyniki pozwoliły na dopasowanie modelu strukturalnego do danych doświadczalnych. Każda z kolumn atomowych została zidentyfikowana na podstawie intensywności sygnału, która zależy od liczby atomowej Z (Au – 79, In – 49, As – 33). Wyższa wartość liczby atomowej oznacza wzrost intensywności sygnału HAADF. Powstały interfejs $\text{Au}_3\text{In}/\text{InAs}$ jest „ostry” i gładki na całej długości oraz posiada odmienną strukturę krystalograficzną od pozostałej części nanostruktury Au_3In . W celu uwidocznienia tych zmian na rysunku 33 c) przedstawiony został obraz HAADF STEM nanostruktury Au_3In po użyciu zaimplementowanego w programie ImageJ filtru środkowoprzepustowego. Działanie tego filtru polega na zastosowaniu Transformaty Fouriera dla całego obrazu. Sygnały o niskiej częstotliwości odpowiadający tłu oraz wysokiej częstotliwości, który odzwierciedla szum, są usuwane, dzięki czemu uzyskany

obraz charakteryzuje się znacznie większym kontrastem. Z zaznaczonych obszarów A i B wykonana została Transformata Fouriera (rysunek 33 d-e)). W zaznaczonych obszarach położenie maksimów dyfrakcyjnych diametralnie różni się od siebie. Różnice te oznaczają występowanie innych płaszczyzn/odległości międzypłaszczyznowych w badanej strukturze.

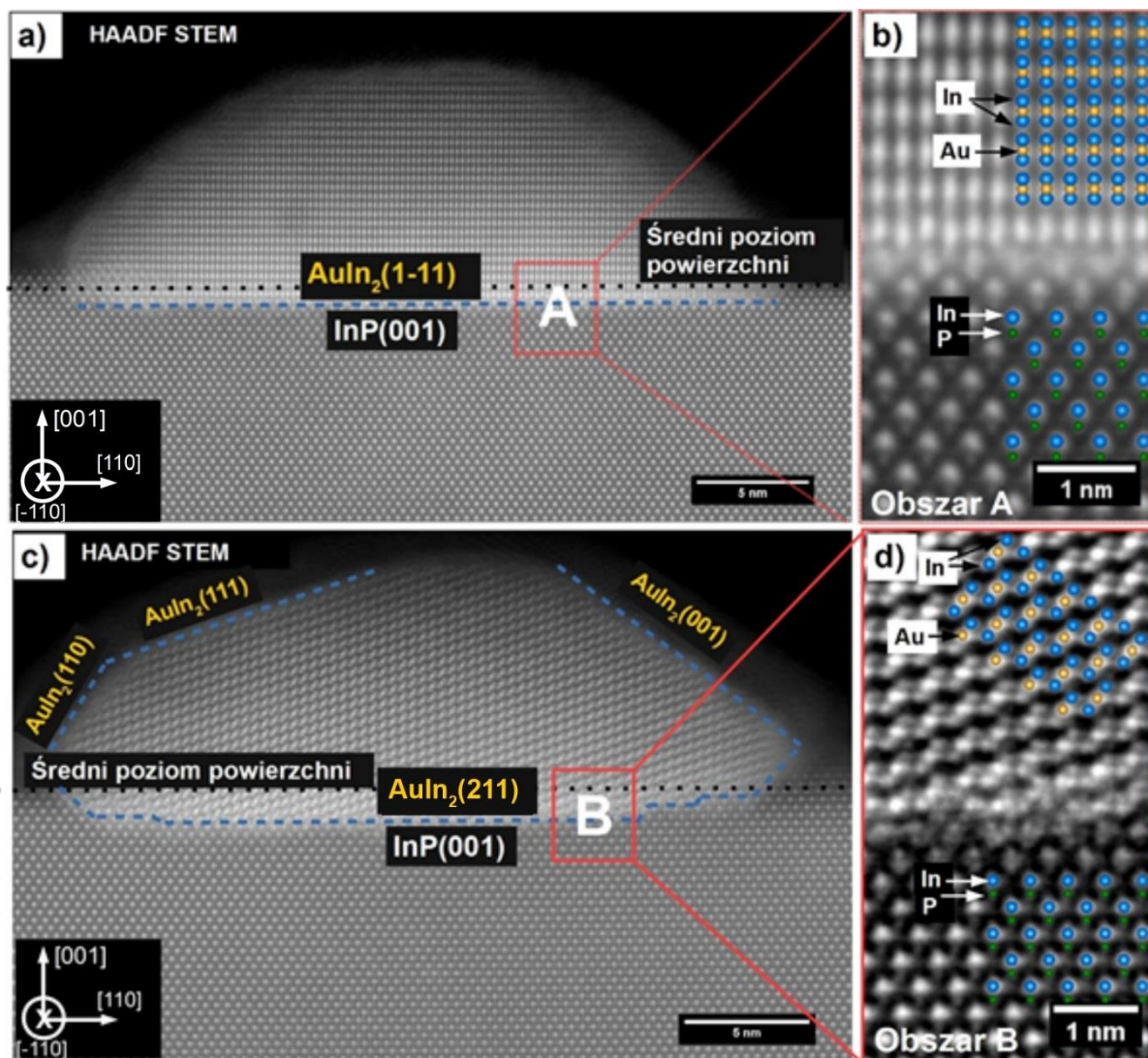


Rysunek 33. Budowa wewnętrzna struktur powstałych po naniesieniu 2 ML Au na powierzchnię InAs(001) w temperaturze 330°C. Atomowo rozdzielczy obraz HAADF STEM wraz z zaznaczonymi kierunkami krystalograficznymi przedstawia przekrój poprzeczny nanostruktury powstałej na powierzchni InAs(001) a) wraz z szczegółowym obrazem powstałego interfejsu $\text{Au}_3\text{In}/\text{InAs}$ b). Obraz HAADF STEM po zastosowaniu filtra środkowoprzepustowego c). Zaznaczone widoczne różnice wewnątrz nanostruktury Au_3In i interfejsie. Transformata Fouriera wykonana z zaznaczonych obszarów d-e). Zaznaczone obszary przedstawiają różnice w położeniach plamek dyfrakcyjnych.

Tym samym w układzie Au/InAs powstają nanostruktury zbudowane z stopu Au_3In w wyżej wymienionej relacji epitaksji, z obecnością około 1.5 nm, ostrej, dobrze uporządkowanej warstwy buforowej.

3.6.3 Badania układu 2 ML Au/InP(001) @ 330°C

Przedstawione obrazy na rysunku 34 ilustrują przekrój poprzeczny ośmiokątnych nanostruktur powstałych w wyniku termicznie indukowanej samoorganizacji Au na podłożu InP(001). Widoczna krystaliczna, z atomową rozdzielczością nanostruktura potwierdza wyniki uzyskane technikami dyfrakcyjnymi RHEED (rysunek 27). Obserwowane są dwa rodzaje nanostruktur o odmiennych orientacjach krystalograficznych.



Rysunek 34. Budowa wewnętrzna nanostruktury uzyskanych w wyniku naniesienia 2 ML Au na powierzchnię InP(001) w temperaturze 330°C. Atomowo rozdzielczy obraz HAADF STEM wraz z szczegółowo przedstawionym interfejsem nanostruktura/podłoże a-d). Widoczne dwie różne orientacje powstałych nanostruktur.

Na potrzeby dalszej analizy, struktura widoczna na rysunku 34 a-b) oznaczona zostaje jako orientacja A, natomiast na rysunku 34 c-d) jako orientacja B. Przeprowadzona analiza za pomocą spektroskopii EDX dostarcza informacji o składzie chemicznym otrzymanych nanostruktur. Wszystkie z zbadanych obiektów składają się z $29 \pm 3\%$ at. Au oraz $71 \pm 3\%$ at. In. Dodatkowo z przeprowadzonej analizy odległości międzypłaszczyznowych i kątów pomiędzy nimi jednoznacznie wynika, że nanostruktury A i B zbudowane są ze stopu AuIn_2 . Przedstawione poniżej tabele prezentują zgodność z danymi literaturowymi.

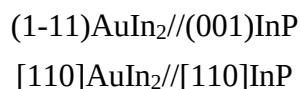
Tabela 6. Wyznaczone odległości międzypłaszczyznowe oraz kąty dla struktury A z danymi literaturowymi dla stopu AuIn₂.

Wynik doświadczalny		Literatura ¹³¹	
Odległość międzypłaszczyznowa [Å]	Kąt pomiędzy płaszczyznami [°]	Odległość międzypłaszczyznowa [Å]	Kąt pomiędzy płaszczyznami [°]
(111) – 3.9±0.2	(111)/(311) – 27±3	(111) – 3.75	(111)/(311) – 29.5
(311) – 1.9±0.2	(111)/(220) – 57±3	(311) – 1.95	(111)/(220) – 54.74
(220) – 2.1±0.2	(220)/(311) – 32±3	(220) – 2.29	(220)/(311) – 31.48
(442) – 1.1±0.2	(220)/(442) – 17±3	(442) – 1.08	(311)/(111) – 19.47

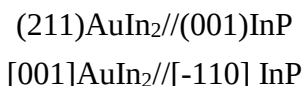
Tabela 7. Wyznaczone odległości międzypłaszczyznowe oraz kąty dla struktury B z danymi literaturowymi dla stopu AuIn₂.

Wynik doświadczalny		Literatura ¹³¹	
Odległość międzypłaszczyznowa [Å]	Kąt pomiędzy płaszczyznami [°]	Odległość międzypłaszczyznowa [Å]	Kąt pomiędzy płaszczyznami [°]
(111) – 3.9±0,2	(111)/(002) - 52±3	(111) – 3.75	(111)/(002) – 54.74
(002) – 3.4±0,2	(002)/(220) - 88±3	(002) – 3.25	(002)/(220) – 90
(220) – 2.4±0.2	(220)/(311) - 62±3	(220) – 2.29	(220)/(311) – 58.82
(420) – 1.4±0.2	(311)/(111) - 21±3	(420) – 1.45	(311)/(111) – 19.47

Układ krystalograficzny jak i skład chemiczny jest taki sam dla obserwowanych struktur A i B. Różnica pozostaje w orientacji krystalograficznej nanostruktury względem podłoża. Dla struktury A relacja epitaksji wynosi:



Nanostrukturze oznaczonej jako B relacja epitaksji odpowiada:

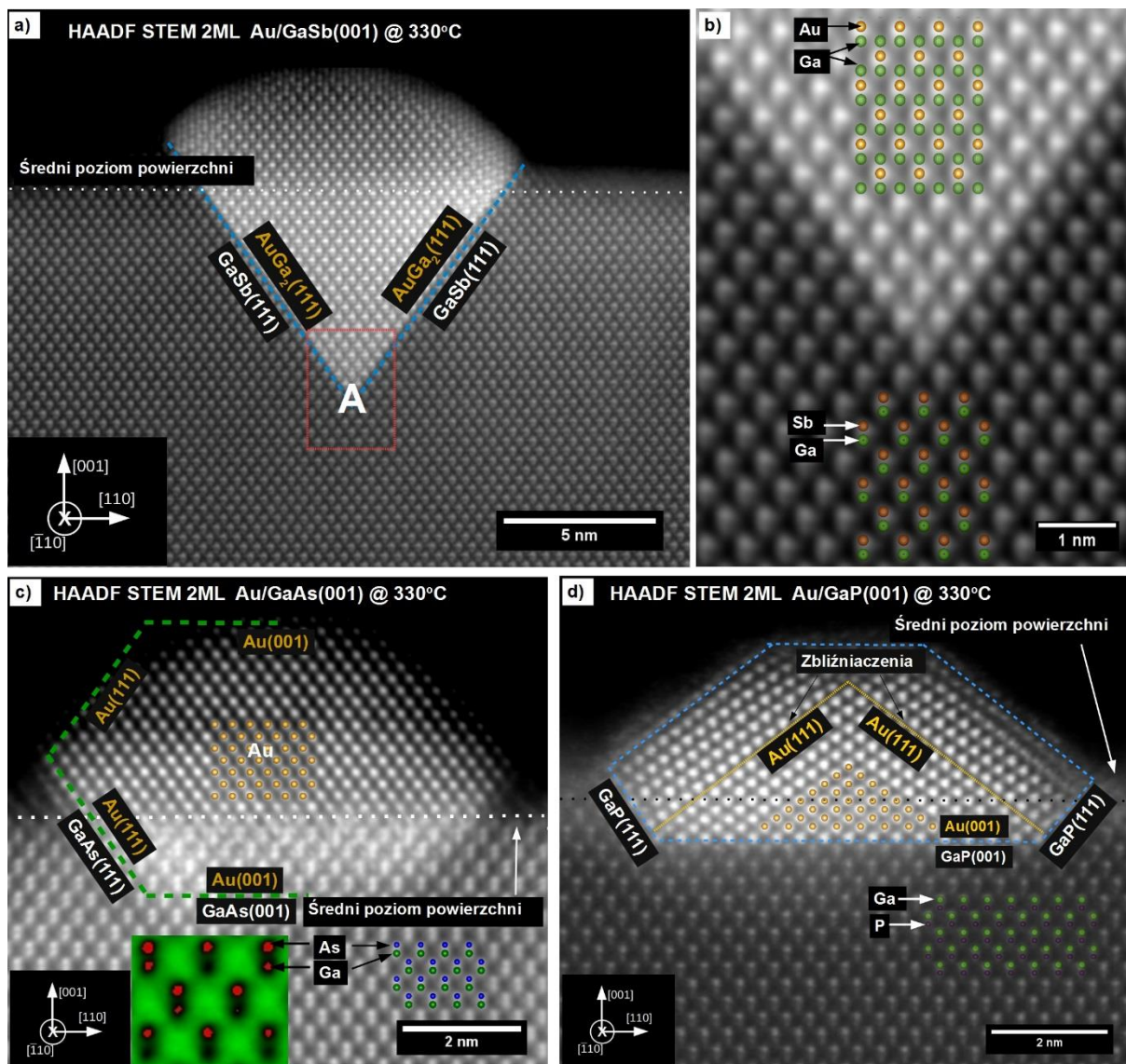


Dla układu 2 ML Au/InP(001) @ 330°C dominuje występowanie orientacji A. Około 80% uformowanych nanostruktur występuje w tej orientacji. Istniejący interfejs AuIn₂/InP jest gładki na całej długości, ostry, zlokalizowany na głębokości około 1 nm poniżej średniego poziomu powierzchni podłoża. Zaburzone są pozycje atomowe w jednej płaszczyźnie atomowej. Pozornie dla tej orientacji A nanostruktury posiadają obły kształt. Pomimo przekrywania się kolumn atomowych Au i In w tej orientacji, możliwe było dopasowanie

modelu strukturalnego dla fazy AuIn_2 , natomiast dla podłoża InP widoczne są kolumny fosforowe (liczba atomowa P – 15). Orientacja B nanostruktur AuIn_2 stanowi 20% wszystkich nanostruktur. Do otoczenia nanostruktury AuIn_2 eksponują dobrze wykształcone ściany o niskich indeksach Millera ((110), (111), (001)). Nanostruktura w niewielkim stopniu jest zagrzebana w matrycy, na głębokości do 2 nm. Istniejący interfejs nanostruktura/podłoże jest gładki tylko w środkowej części. W pobliżu brzegów obserwowane jest pojawienie się ścian o indeksach Millera (110) oraz (001), których długość wynosi od jednej do kilku warstw atomowych. Pozycje kolumn atomowych na całej długości atomowej są zaburzone, na co wskazuje rozmycie tego obszaru w obrazie HAADF STEM. Wynik dla pozostałych części nanostruktury oraz podłoża umożliwił dopasowanie modelu strukturalnego (rysunek 34 d)). Badania in-situ RHEED przeprowadzone podczas wzrostu nanostruktur wskazywały na istnienie dwóch odmiennych faz krystalicznych. Dzięki zastosowaniu mikroskopii TEM jednoznacznie ustalono skład chemiczny, strukturę krystaliczną jak i orientację nanostruktur powstałych w wyniku oddziaływania Au na zrekonstruowanej powierzchni $\text{InP}(001)$.

3.6.4 Badania układu 2 ML Au na: $\text{GaSb}(001)$, $\text{GaAs}(001)$, $\text{GaP}(001)$ @ 330°C

W wyniku naniesienia 2 ML Au na powierzchnie, w których składnikiem metalicznym jest Ga powstają nanostruktury o znacznie mniejszym rozmiarze lateralnym niż w przypadku struktur otrzymanych na podłożach, w których atomem III grupy jest In. Średni rozmiar tych struktur nie przekracza 15 nm, a wysokość 2 nm. Badania in-situ RHEED wskazują na krystaliczną budowę nanostruktur otrzymanych na powierzchni $\text{GaAs}(001)$ i $\text{GaP}(001)$. Nanostruktury uformowane na podłożu $\text{GaSb}(001)$ posiadają wydłużone kształty, które zorientowane są zgodnie z jednym z głównych kierunków krystalograficznych podłoża.



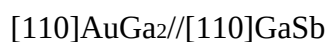
Rysunek 35. Budowa wewnętrzna nanostruktur uzyskanych w wyniku naniesienia 2 ML Au na powierzchnie Ga-BV(001) w temperaturze 330°C. Atomowo rozdzielczy obraz HAADF STEM przekrojów poprzecznych uformowanych na podłożach wraz z dopasowanymi modelami strukturalnymi: GaSb(001) a), b), GaAs(001) c), GaP(001) d).

W celu jednoznacznej identyfikacji struktury krystalicznej oraz składu chemicznego dla każdego z wyżej wymienionych układów zostały przeprowadzone badania za pomocą mikroskopii TEM. Wyniki tych badań przedstawione zostały na rysunku 35. Podczas nanoszenia 2 ML Au na podłoże GaSb(001) powstają krystaliczne nanostruktury, których około 63% objętości znajduje się poniżej średniego poziomu powierzchni (rysunek 35 a, b)). Z przeprowadzonej analizy EDX otrzymano informację o składzie chemicznym. Skład ten wynosi $37 \pm 5\%$ at. Ga oraz $63 \pm 5\%$ at. Au. Zawartość atomów Au i Ga o takim stosunku odpowiada występowaniu stopu AuGa_2 . Jednoznaczna identyfikacja fazy możliwa jest dzięki przeprowadzeniu analizy odległości międzypłaszczyznowych wraz z kątami pomiędzy nimi. Wyniki tej analizy wraz z danymi literaturowymi przedstawia tabela poniżej.

Tabela 8. Wyznaczone odległości międzypłaszczyznowe oraz kąty pomiędzy nimi wraz z danymi literaturowymi dla stopu AuGa₂.

Wynik doświadczalny		Literatura ¹³¹	
Odległość międzypłaszczyznowa [Å]	Kąt pomiędzy płaszczyznami [°]	Odległość międzypłaszczyznowa [Å]	Kąt pomiędzy płaszczyznami [°]
(111) – 3.6±0.1	(111)/(220) – 36±3	(111) – 3.5	(111)/(220) – 35.26
(220) – 2.2±0.1	(111)/(002) – 55±3	(220) – 2.14	(111)/(002) – 54.74
(002) – 3.1±0.1	(220)/(311) – 62±3	(002) – 3.03	(220)/(311) – 58.52
(311) – 1.9±0.1	(002)/(311) – 21±3	(311) – 1.82	(002)/(311) – 17.55

Przeprowadzona analiza jednoznacznie rozwiązuje strukturę, powstałe nanostruktury składają się ze stopu AuGa₂ oraz pozostają w relacji epitaksji z podłożem w postaci:



Powyżej średniego poziomu powierzchni podłoża w układzie 2 ML Au/GaSb(001)@ 330°C powstałe nanostruktury nie posiadają dobrze wykształconych ścian bocznych, obserwowane jest wydłużenie w budowie nanostruktury rozciągające się w kierunku [-110] widoczne w obrazach SEM. W części wbudowanej w matrycę GaSb widoczny jest symetryczny atomowo ostry interfejs AuGa₂/GaSb (rysunek 35 b)), który realizowany jest do ostatniej, pojedynczej kolumny AuGa₂. Atomowa rozdzielczość uzyskanych obrazów HAADF STEM umożliwiła dopasowanie modeli strukturalnych dla otrzymanych nanostruktur, jak i matrycy. W obszarze nanostruktury kolumny atomowe o największej intensywności odpowiadają kolumnom zbudowanym z czystego Au. Kolumny te otoczone są przez pary kolumn atomowych o mniejszej intensywności, które odpowiadają położeniom kolumn atomowym Ga. W obszarze odpowiadającym matrycy GaSb, kolumny atomowe o większej intensywności sygnału odpowiadają kolumnom atomowym Sb, natomiast o niższej kolumnom Ga.

Naniesienie 2 ML Au na powierzchnie GaAs(001) i GaP(001) w temperaturze 330°C prowadzi do powstania nanostruktur o porównywalnej wielkości. Rysunek 34 c-d) przedstawia obrazy HAADF STEM przekrojów poprzecznych nanostruktur uformowanych na podłożach GaAs(001) – c), GaP(001) – d). Nanostruktury wytworzone na tych podłożach posiadają krystaliczną budowę (widoczne w badaniach *in-situ* RHEED) oraz dobrze wykształcone ściany boczne. Tylko niewielkie części znajdują się poniżej średniego poziomu powierzchni podłoża. Wyniki przeprowadzonych pomiarów EDX wskazują na występowaniu tylko czystego Au w budowie uformowanych nanostruktur. Kolejno dla podłoża GaAs(001) nanostruktury składają

się z $100\pm 2\%$ at. Au, oraz dla podłoża GaP(001) $100\pm 3\%$ at. Au. W celu jednoznacznej identyfikacji fazy przeprowadzono analizę odległości międzypłaszczyznowych oraz kątów pomiędzy nimi dla obu przypadków. Wyniki wraz z danymi literaturowymi przedstawione są w tabeli poniżej.

Tabela 9. Wyznaczone odległości międzypłaszczyznowe oraz kąty pomiędzy nimi dla nanostruktur Au uformowanych na podłożach GaAs i GaP wraz z danymi literaturowymi dla czystej fazy Au.

	Wynik doświadczalny		Literatura ¹³¹
	Czyste Au na GaAs(001)	Czyste Au na GaP(001)	Czyste Au
Odległość międzypłaszczyznowa [Å]	(111) – 2.4 ± 0.1 (220) – 1.5 ± 0.1 (002) – 2.1 ± 0.1	(111) – 2.4 ± 0.2 (220) – 1.6 ± 0.2 (002) – 2.0 ± 0.2	(111) – 2.35 (220) – 1.45 (002) – 2.03
Kąt pomiędzy płaszczyznami [°]	(111)/(220) – 37 ± 3 (111)/(002) – 53 ± 3 (220)/(002) – 89 ± 3	(111)/(220) – 34 ± 3 (111)/(002) – 57 ± 3 (220)/(002) – 88 ± 3	(111)/(220) – 35.26 (111)/(002) – 54.75 (220)/(002) – 90

Zgodność badań przeprowadzonych za pomocą metody EDX wraz analizą odległości międzypłaszczyznowych oraz kątów pomiędzy nimi potwierdza występowanie czystej fazy Au na podłożach GaAs i GaP. Wytworzone nanostruktury pozostają w relacji epitaksji w podłożem kolejno:

(001)Au/(001)GaAs

[110]Au/[110]GaAs

co jest zgodnie z dotychczasowymi doniesieniami literaturowymi¹³⁸

oraz

(001)Au/(001)GaP

[110]Au/[110]GaP

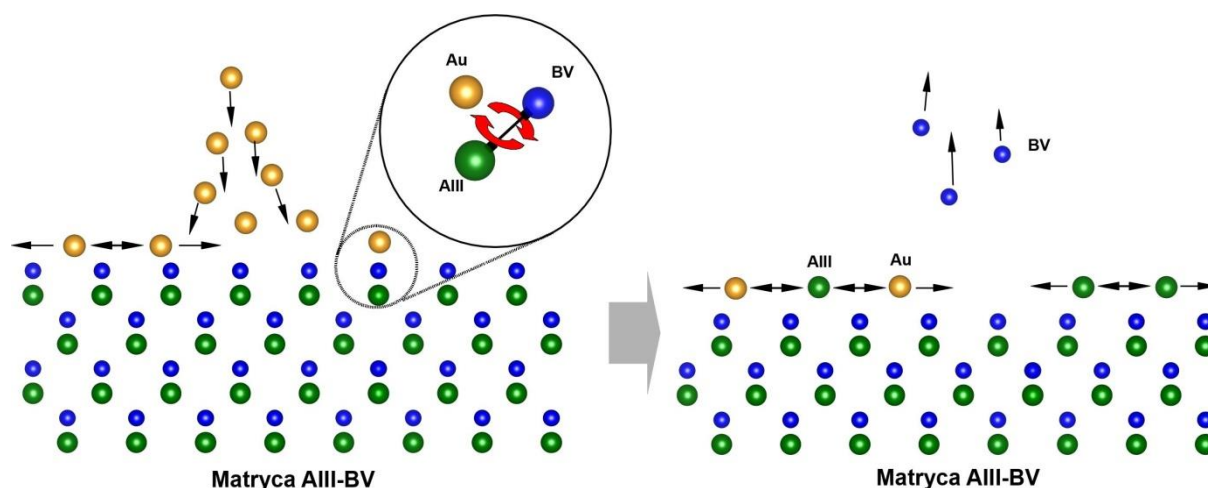
Nanostruktury Au powstałe w wyniku naniesienia 2 ML Au na powierzchnię GaAs(001) w temperaturze 330°C w przekroju poprzecznym kształtem przypominają sześciokąt. Wykształcone są głównie ściany (111) i (001). Eksponowane do otoczenia ściany (111) stanowią około 68% całej powierzchni. Pozostałe 32% odpowiada wierzchniej ścianie (001). Część poniżej średniego poziomu powierzchni sięga 1.5 nm w głąb matrycy. Interfejs nanostruktura/podłoże jest ostry, nie występuje mieszanie się atomów budujących nanostrukturę z atomami podłoża. Wysoka rozdzielczość uzyskanych obrazów TEM

umożliwiła dopasowanie modeli zarówno dla fazy Au jak i podłoża GaAs, wraz z identyfikacją poszczególnych kolumn atomowych.

Nanostruktury powstałe na powierzchni GaP(001) w obrazie TEM odpowiadają trójkątom o ściętych wierzchołkach. Do otoczenia głównie eksponowane są ściany (111), stanowią one 82% wszystkich wystawionych powierzchni. Nanostruktura Au zagrzebana jest w matrycy na głębokości odpowiadającej dwóm monowarstwom atomowym GaAs (około 0.7 nm). Interfejs nanostruktura/podłoże jest ostry na całej długości, głównie składa się ze ścian (001), brak jest mieszania się atomów nanostruktury i podłoża. W budowie wewnętrznej nanostruktur Au na podłożu GaP(001) występują zbliżniaczenia, które są źródłem zwiększonej powierzchni ścian (111) eksponowanych do otoczenia, niż w przypadku nanostruktur Au powstałych na powierzchni GaAs(001). Jakość otrzymanych obrazów HAADF STEM umożliwiła dopasowanie modelu dla nanostruktury Au jak i podłoża GaP z identyfikacją kolumn atomowych.

3.7 Proces formowania się nanostruktur w układach Au/AIII-BV.

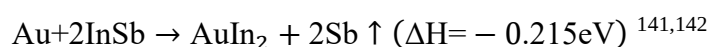
Naniesienie 2ML Au na powierzchnie półprzewodników typu AIII-BV w temperaturze 330°C prowadzi to formowania się różnych faz (stopów) lub struktur zbudowanych z czystego Au w zależności od użytego półprzewodnika. W formowaniu się nanostruktur biorą udział dwa procesy. Pierwszy, który poprzez reakcje chemiczną atomów metalu (Au) prowadzi do zrywania wiązań AIII-BV. Drugim jest dyfuzja powierzchniowa dzięki której dostępne atomy dyfundując łączą się ze sobą tworząc stabilne klastry by następnie budować dobrze zdefiniowane nanostruktury. Proces ten schematycznie przedstawia rysunek 36. Podczas nanoszenia 2ML Au na powierzchnie półprzewodnika typu AIII-BV naniesione atomy Au dyfundują po powierzchni. Jednocześnie dyfundujące atomy Au są katalizatorem, który inicjuje zrywanie wiązań pomiędzy atomami budującymi podkład. W wyniku tej reakcji na powierzchni półprzewodnika pojawiają się dodatkowe, metaliczne addatomy (In, Ga). Atomy V grupy (Sb, As, P) ze względu na wysoką lotność oraz warunki UHV desorbują do próżni. Efekt ten został zaobserwowany przez J. H. Pugh i inni¹³⁹ oraz I. Mojzes i inni.¹⁴⁰ W wyniku zrywania wiązań średni poziom powierzchni ulega obniżeniu, natomiast dyfundujące atomy w zależności od użytego materiału tworzą nanostruktury o określonym składzie chemicznym i budowie krystalicznej.



Rysunek 36. Schemat przedstawiający proces zrywania wiązań AIII-BV w wyniku oddziaływania atomów Au z powierzchnią półprzewodnika.

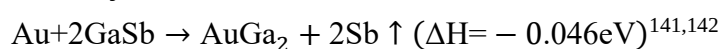
W tym rozdziale każdy z eksperymentów przeprowadzony został w ustalonej temperaturze, wynoszącej 330°C, dzięki czemu decydującym czynnikiem wpływającym na formowanie się nanostruktur jest dany półprzewodnik.

W wyniku nanoszenia 2 ML Au na powierzchni InSb(001) dochodzi do zrywania wiązań atomów budujących matrycę. Zachodząca reakcja chemiczna zachodzi zgodnie ze stechiometrią:



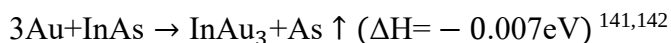
Atomy Sb desorbują do próżni, a z dostępnych atomów In i Au tworzy się najbardziej stabilna faza (energia formowania równa $-0.246\text{eV}^{142,143}$) AuIn_2 . Formowanie się fazy AuIn_2 po wygrzewaniu cienkiej warstwy Au na podłożu InSb(111) zostało zaobserwowane w pracy S.-P. Cho i inni¹⁴⁴ za pomocą mikroskopii HR-TEM, jednak badania te nie posiadały czułości chemicznej na poziomie atomowym. Bardzo dobre uporządkowanie daleko zasięgowe dla nanodrutów na powierzchni InSb(001) wraz z głębokim zagrzebaniem w matrycę InSb wskazuje na występowanie cieczy składającej się z atomów In i Au podczas nanoszenia Au. Uformowane nanodruity są wynikiem późniejszej krystalizacji istniejącej cieczy podczas ochładzania układu.

Podobną właściwość wykazują nanostruktury powstałe po naniesieniu 2 ML Au na powierzchnię GaSb(001). Struktura krystaliczna stopu AuGa_2 powstała w wyniku krystalizacji z fazy ciekłej podczas chłodzenia układu, o czym świadczy perfekcyjne uformowanie ścian (111) do ostatniej kolumny atomowej. Dla tego układu reakcja chemiczna, która zachodzi na powierzchni odpowiada reakcji:



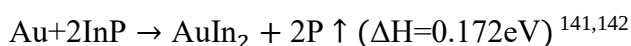
Formowanie się fazy AuGa_2 spowodowane jest jej największą stabilnością, energia formowania fazy AuGa_2 wynosi $-0.234\text{eV}^{142,143}$.

Podczas nanoszenia cienkiej warstwy Au na podłoże InAs(001) z uwolnionych z matrycy atomów In oraz dostępnych atomów Au wytworzone zostają nanostruktury zbudowane z stopu Au₃In. W trakcie wzrostu tworzy się warstwa, która uniemożliwia dalsze zrywanie wiązań poniżej wzrastającej nanostruktury. W efekcie dyfundujące atomy Au mogą zrywać wiązania InAs tylko z obszarów z poza warstwy maskującej, przez co nanostruktura znajduje się powyżej średniego poziomu powierzchni. Reakcją wiodącą dla tego układu jest reakcja:



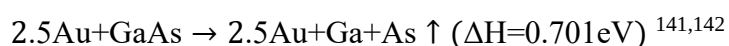
Energia fazy Au₃In jest równa -0.126eV.^{142,143}

W przypadku oddziaływania 2 ML Au z podłożem InP(001) uformowane nanostruktury składają się ze stopu AuIn₂, tak jak to miało miejsce dla układu Au/InSb(001), jednak dla tego układu nie obserwuje się dyfuzji Au w głąb matrycy. Proces zrywania wiązań InP dla układ Au/InP zachodzi zgodnie z równaniem:



Energia formowania się fazy AuIn₂ wynosi -0.246eV.^{142,143} Proces tworzenia się faz Au/In został zbadany przez F. Wang i inni¹⁴⁵ w kontekście katalizatora Au przy wzroście stojących nanodrutów. Z tych badań wynika, że stechiometria uformowanego stopu ściśle zależy od średnicy utworzonych stojących nanodrutów, z powodu przesycenia atomów In w katalizującej nanocząstce Au oraz ograniczonej dyfuzji w nanodrucie. W eksperymentach przeprowadzonych w niniejszej pracy nie zaobserwowano efektów związanych ze rozmiarem nanostruktur. Spowodowane jest to brakiem ograniczenia w dyfuzji atomów Au, oraz dostępnością powierzchni InP (założenie, że jest ona nieskończona).

W wyniku naniesienia 2 ML Au na podłoża GaAs(001) oraz GaP(001) uformowane nanostruktury składają się z czystego Au. Efektywność zrywania wiązań dla tych układów jest niewielka, reakcje zachodzące na powierzchni w wyniku oddziaływania atomów matrycy z atomami Au wynoszą odpowiednio:



oraz



Interakcja atomów Au z powierzchnią GaP prowadząca do utworzenia stopu AuGa zaobserwowana była w przypadku wzrostu stojących nanodrutów, katalizowanych klastrami Au o wielkości mniejszej niż 15 nm.¹⁴⁶ W przeprowadzonych eksperymentach nie obserwuje się pojawienia się stopów zależnych od wielkości, ponieważ dyfuzja Au nie jest ograniczona wymiarami powierzchni podłoża.

Efektywność zrywania wiązań AIII-BV przez atomy Au silnie zależy od użytego podkładu. Każdy z nich posiada inną energię wiązania, przez którą oddziaływujące atomy Au z różną efektywnością zrywają wiązania atomów matrycy. W tabeli 10 przedstawiono eksperymentalnie wyznaczoną minimalną liczbę atomów Au, która jest wymagana, aby

uwolnić jeden atom metalu AIII wraz z wiodącą reakcją chemiczną i energią wiązania danego półprzewodnika AIII-BV.

Tabela 10. Reakcje chemiczne inicjujące powstawanie nanostruktur o różnym składzie chemicznym na powierzchniach półprzewodników typu AIII-BV podczas nanoszenia 2 ML Au w 330°C.

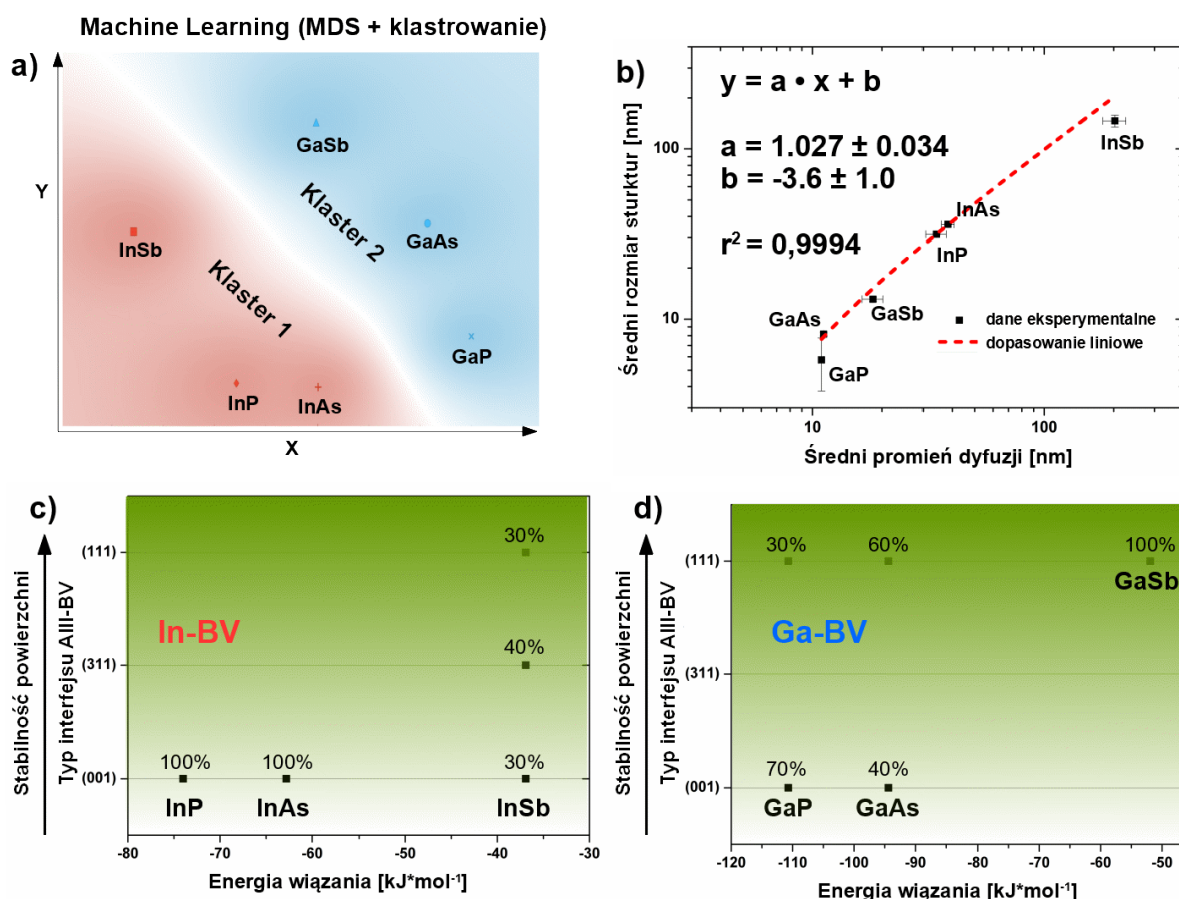
Energia wiązania zbadanego system AIII-BV [kJ*mol^{-1}]¹⁴⁷	Reakcja chemiczna (ΔH – obliczona entalpia reakcji^{141,142})	Liczba atomów Au potrzebnych do uwolnienia jednego atomu metalu AIII na powierzchni
2ML Au on InSb(001) -36.9	$\text{Au} + 2\text{InSb} \rightarrow \text{AuIn}_2 + 2\text{Sb} \uparrow$ ($\Delta H = -0.215\text{eV}$)	0.5
2ML Au on InAs(001) -62.8	$3\text{Au} + \text{InAs} \rightarrow \text{InAu}_3 + \text{As} \uparrow$ ($\Delta H = -0.007\text{eV}$)	3
2ML Au on InP(001) -74	$\text{Au} + 2\text{InP} \rightarrow \text{AuIn}_2 + 2\text{P} \uparrow$ ($\Delta H = 0.172\text{eV}$)	0.5
2ML Au on GaSb(001) -51.9	$\text{Au} + 2\text{GaSb} \rightarrow \text{AuGa}_2 + 2\text{Sb} \uparrow$ ($\Delta H = -0.046\text{eV}$)	0.5
2ML Au on GaAs(001) -94.4	$2.5\text{Au} + \text{GaAs} \rightarrow 2.5\text{Au} + \text{Ga} + \text{As} \uparrow$ ($\Delta H = 0.701\text{eV}$)	2.5(0.4)
2ML Au on GaP(001) -110.7	$5.9\text{Au} + \text{GaP} \rightarrow 5.9\text{Au} + \text{Ga} + \text{P} \uparrow$ ($\Delta H = 0.823\text{eV}$)	5.9(0.34)

Dla podłoży GaAs i GaP oszacowanie minimalnej ilości atomów Au potrzebnej na zerwanie pojedynczego wiązania AIII-BV polegało na wyznaczeniu z obrazów HAADF STEM powierzchni znajdującej się poniżej średniego poziomu powierzchni. Założono, że tylko ta część półprzewodnika uległa reakcji z atomami Au. Przy braku reakcji wywołanej oddziaływaniem atomów Au, nanostruktura wzrosłaby na badanej powierzchni.

Z przeprowadzonych badań wynika, że w zależności od energii wiązania danego półprzewodnika uformowane nanostruktury mogą składać się z czystego Au lub stopu Au-AIII. Efekt ten jest związany z stabilnością chemiczną podłoża wobec dostarczanych atomów Au. Dla układów silnie związanych (bardziej ujemna wartość energii wiązania) efektywność uwalniania metalicznych atomów półprzewodnika spada. Prowadzi to do pojawienia się stopów z zmniejszoną zawartością atomów AIII lub struktur składających się z czystego Au.

Posługując się wyznaczonymi parametrami eksperymentalnymi badanych nanostruktur pochodzących z pomiarów wykonanych za pomocą technik SEM, AFM, TEM tj. średni rozmiar, gęstość powierzchniową, średni promień dyfuzji, średnią wysokość, objętość nanostruktur znajdujących się pod powierzchnią próbki, koncentracje atomów Au w nanostrukturach oraz liczby atomów Au potrzebnych do zerwania pojedynczego wiązania AIII-BV dokonano analizy za pomocą metod uczenia maszynowego (skalowanie wielowymiarowe) - MDS¹⁴⁸ (z ang. *multidimensional scaling*). Celem tej analizy jest wyodrębnienie istniejących zależności pomiędzy tymi parametrami. Takie podejście pozwala na wizualizację systemu wielowymiarowego na wykresie 2D bez zakładania konkretnej relacji między tymi parametrami. W tym celu zastosowany został algorytm klastrowania¹⁴⁹ (z ang. *k-means clustering*). Na rysunku 37 a) przedstawione zostały wyniki zastosowania tej procedury. Widoczna mapa przedstawia dwie grupy, w których pierwszy odpowiada półprzewodnikom AIII-BV, w których metalicznym składnikiem jest In, oraz drugą, gdzie metalicznym składnikiem jest Ga. Zastosowanie algorytmu klastrowania polega na oddzieleniu danych dla substratów In-BV i Ga-BV, wskazując, że te dwie grupy półprzewodników różnią się od siebie ze względu na różne oddziaływanie z atomami Au.¹⁴⁶ Ponadto parametry morfologiczne, takie jak średnia wielkość, gęstość powierzchniowa i średni promień dyfuzji powierzchniowej uformowanych nanostruktur, dzielą się na oddzielne dwie grupy, gdy są badane w funkcji energii wiązania danego półprzewodnika typu AIII-BV. Istnieje również silna korelacja liniowa pomiędzy średnim rozmiarem nanostruktur a średnim promieniem dyfuzji powierzchniowej dla wszystkich badanych substratów AIII-BV (rysunek 37 b)). Wskazuje to, że niezależnie od mechanizmu oddziaływania chemicznego pomiędzy atomami Au i podkładem AIII-BV, nanostruktury powstają głównie w wyniku dyfuzji powierzchniowej adatomów i ich późniejszym zarodkowaniu.

Rysunek 37 c-d) przedstawia typy głównych interfejsów, jakie są realizowane w badanych układach w funkcji energii wiązania danego półprzewodnika AIII-BV. Podane są względne wartości występowania danego interfejsu, dodatkowo są one uporządkowane zgodnie z ich stabilnością tj. energią powierzchniową.¹⁵⁰ W przypadku półprzewodnika InSb, dla którego energia wiązana jest najniższa, występuje efektywne trawienie powierzchni (001) indukowane obecnością atomów Au. W efekcie powstają ściany o indeksach (311) i (111). Wraz ze wzrostem energii wiązania półprzewodników (podobnie jak w przypadku InAs i InP), efektywność wytrawiania powierzchni (001) indukowanego przez Au znacznie zmniejsza się. Stąd występują tylko interfejsy (001). Na potrzeby tej analizy dla układu Au/InP wybrano orientację typu A, która występuje w około 80% przypadków.



Rysunek 37. Analiza właściwości nanostruktur uformowanych na powierzchniach InSb (001), InP (001), InAs (001), GaSb (001), GaAs (001) i GaP (001) po naniesieniu 2 ML Au w temperaturze 330°C. MDS rzutowane na płaszczyznę 2D z wielowymiarowej przestrzeni parametrów nanostruktur, wraz z wynikiem otrzymanym za pomocą algorytmu klastrowania danych wielowymiarowych oznaczonych kolorem czerwonym i niebieskim a). Zależność średniego rozmiaru nanostruktury od średniego promienia dyfuzji powierzchniowej. Czerwoną przerywaną linią dopasowano funkcję prostoliniową do danych b). Typ interfejsu nanostruktura-podłoże dla półprzewodników na bazie In i Ga w porównaniu do energii wiązania półprzewodnika AIII-BV przedstawiono odpowiednio w (c) i (d).

Analogiczna sytuacja występuje dla półprzewodników na bazie Ga (rysunek 37 d)). Dla najniższej energii wiązania (GaSb) trawienie powierzchni (001) jest na tyle efektywne, że powstają tylko ściany (111). Wraz ze wzrostem energii wiązania (dla GaAs), interfejsy (001) zaczynają się pojawiać (40%), a przy wciąż rosnącej energii wiązania (GaP) interfejs (001) zaczyna dominować (70%). Podobną zależność trawienia powierzchni przez oddziaływanie atomów Au obserwuje się również w przypadku jednoskładnikowych półprzewodników, takich jak Si lub Ge.^{151,57}

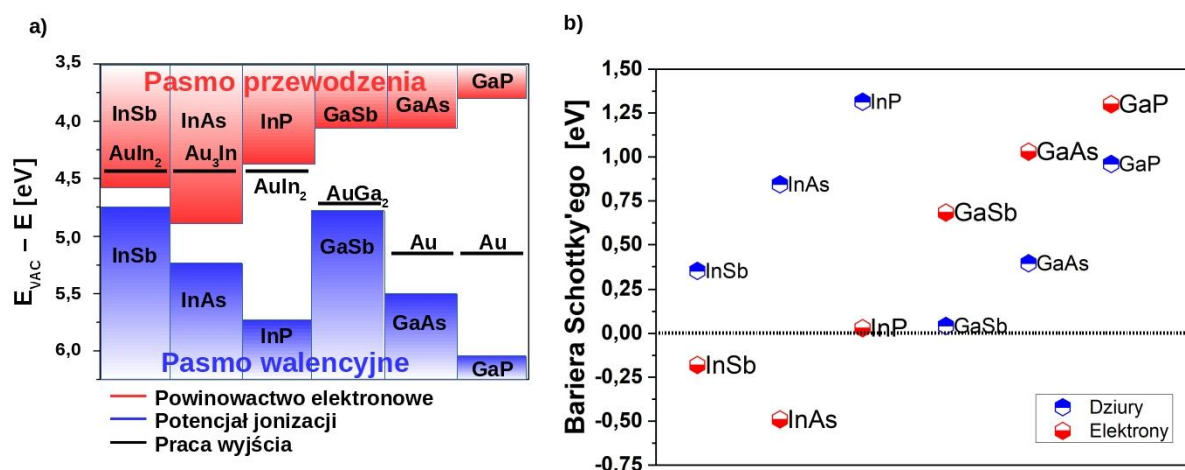
Powyższe obserwacje wskazują, że mechanizm zerwania wiązań AIII-BV indukowany przez atomu Au jest głównym procesem w tworzeniu się interfejsów nanostruktury/podłoże ze względu na preferencyjne trawienie powierzchni substratu, prowadząc ostatecznie do powstania interfejsu o najmniejszej energii powierzchni.¹⁵⁰ Wzbogacone w Au nanostruktury rosną poprzez preferencyjne tworzenie interfejsów (111), których energia powierzchniowa jest najmniejsza.^{152,153}

3.8 Właściwości elektronowe układu 2 ML Au/InP(001) domieszkowanego typu n i p

Dotychczas przedstawione wyniki dotyczyły badań układów, w których oddziaływanie Au z różnymi materiałami półprzewodnikowymi typu AIII-BV prowadzi do formowania się nanostruktur zbudowanych z czystego Au lub formowania stopów Au z metalicznym składnikiem danego półprzewodnika AIII-BV. Uformowanie odmiennych faz o różnym składzie chemicznym oraz orientacji krystalograficznej wpływa na właściwości elektronowe w badanym układzie. W tym podrozdziale zostaną przedstawione wyniki badań dotyczące właściwości elektronowych nanostruktur AuIn₂ powstałych w wyniku oddziaływania 2 ML Au z powierzchnią InP(001) w temperaturze 330°C. Zgodnie z informacjami zawartymi w podrozdziale 1.9 w zależności od relacji pracy wyjścia metalu i półprzewodnika mogą powstać elektryczne kontakty typu omowego lub typu Schottky'ego. Rysunek 38 prezentuje poziomy pasma walencyjnego oraz pasma przewodnictwa dla wybranego półprzewodnika typu AIII-BV wraz z wartością pracy wyjścia dla uformowanej fazy nanostruktur w procesie termicznie indukowanej samoorganizacji Au na poszczególnym podłożu półprzewodnikowym typu AIII-BV. Wartości prac wyjścia dla poszczególnych stopów zostały obliczone na podstawie równania¹⁵⁴:

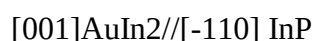
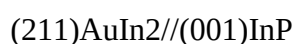
$$\Phi_{AB} = \Phi_A + \frac{1.41}{d_A} \cdot \left(\frac{(2\Phi_A - \Phi_B - 0.34)}{\Phi_A + \Phi_B - 0.68} \right) \quad (23)$$

gdzie Φ_{AB} jest szukaną pracą wyjścia stopu, Φ_A – praca wyjścia dla czystego składnika A, Φ_B – praca wyjścia czystego składnika B, d_A – wartość pojedynczego wiązania kowalencyjnego w składniku A. Dla niektórych podłoży półprzewodnikowych praca wyjścia uformowanego na danym półprzewodniku stopu zlokalizowana jest w obszarze pasma przewodnictwa (InSb, InAs, InP) lub pasma walencyjnego (GaSb). Wskazuje to na możliwość formowania kontaktów typu omowego w zależności od rodzaju domieszkowania półprzewodnika (InSb, InAs, InP dla półprzewodnika typu n oraz GaSb dla półprzewodnika typu p). Na rysunku 38 b) przedstawiono spodziewaną wartość bariery Schottky'ego powstającej pomiędzy odpowiednio uformowanymi nanostrukturami (stop lub metal w zależności od użytego podkładu) a danym półprzewodnikiem typu AIII-BV w zależności od typu domieszkowania. Dla półprzewodników, w których bariera Schottky'ego jest poniżej lub bliska 0 będą się tworzyć kontakty typu omowego, natomiast dla wartości powyżej zera formowane będą kontakty elektryczne o właściwościach charakterystycznych dla diody Schottky'ego.



Rysunek 38. Poziomy pasm walencyjnych i przewodzenia dla różnych półprzewodników wraz z położeniem wartości pracy wyjścia dla stopów uformowanych w procesie termicznie indukowanej samoorganizacji Au na powierzchni danego półprzewodnika w temperaturze 330°C a). Szacowana wartość bariery Schottky'ego według reguły Schottky'ego-Mota¹⁵⁵ dla formowanego stopu. Oszacowanie przedstawione zostało dla półprzewodników typu n (czerwony kolor, przewodzenie elektronowe), oraz typu p (niebieski kolor, przewodzenie dziurowe) b).

W wyniku naniesienia 2 ML Au na powierzchnię InP(001) powstają krystaliczne nanostruktury zbudowane ze stopu AuIn₂ o dwóch różnych orientacjach krystalograficznych. Wyznaczona wartość pracy wyjścia dla stopu AuIn₂ (rysunek 38) wskazuje, że w zależności od użytego rodzaju półprzewodnika na złączu M-S będą formować się kontakty elektryczne typu omowego lub Schottky'ego. Wartość pracy wyjścia stopu AuIn₂ uformowanego na powierzchni InP(001) znajduje się w pobliżu pasma przewodnictwa podkładu. Stąd nanostruktury powstałe na podłożu InP(001) domieszkowanego typu n i p zbadano za pomocą mikroskopii LC-AFM. Na rysunku 39 przedstawiono wyniki badań uzyskanych za pomocą mikroskopu UHV LC-AFM, przeprowadzonych w trybie kontaktowym wraz z pomiarami map prądowych. Rysunek 39 a) przedstawia topografię powierzchni InP(001) domieszkowanego typu n po naniesieniu 2 ML Au w temperaturze 330°C wraz z mapą prądową (rysunek 39 b)). Z map prądowych wynika, że istnieją dwa typy nanostruktur o różnych właściwościach przewodzenia prądu elektrycznego. Pierwszy w którym przy napięciu 50mV wartość prądu elektrycznego przekracza 35 nA (rysunek 39 b) – obszar 1) i stanowią około 20% wszystkich nanostruktur oraz drugi w którym wartość prądu elektrycznego jest poniżej 35 nA (rysunek 39 b) – obszar 2) i stanowią około 80% wszystkich nanostruktur. Porównując procentową ilość nanostruktur o różnych wartościach przewodzenia prądu elektrycznego z procentową ilością występowania różnych orientacji krystalograficznych nanostruktur AuIn₂ (rysunek 39 d, e)) wynika: Nanostruktury AuIn₂ w których wartość płynącego prądu elektrycznego przekracza 35 nA odpowiada relacji epitaksji (rysunek 39 e), orientacja B):

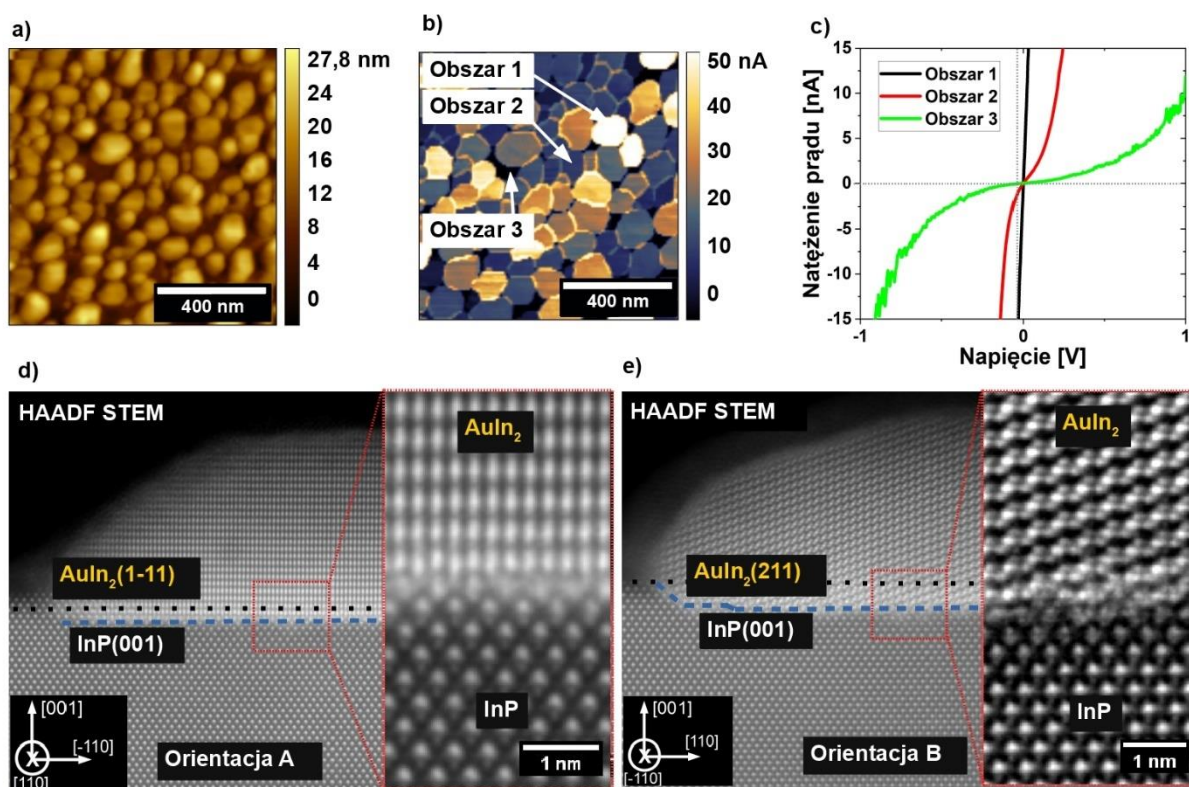


Nanostruktury AuIn_2 w których wartość płynącego prądu elektrycznego jest poniżej 35 nA odpowiada relacji epitaksji (rysunek 39 d), orientacja A):

$$(1-11)\text{AuIn}_2//(\text{001})\text{InP}$$

$$[110]\text{AuIn}_2//[110]\text{InP}$$

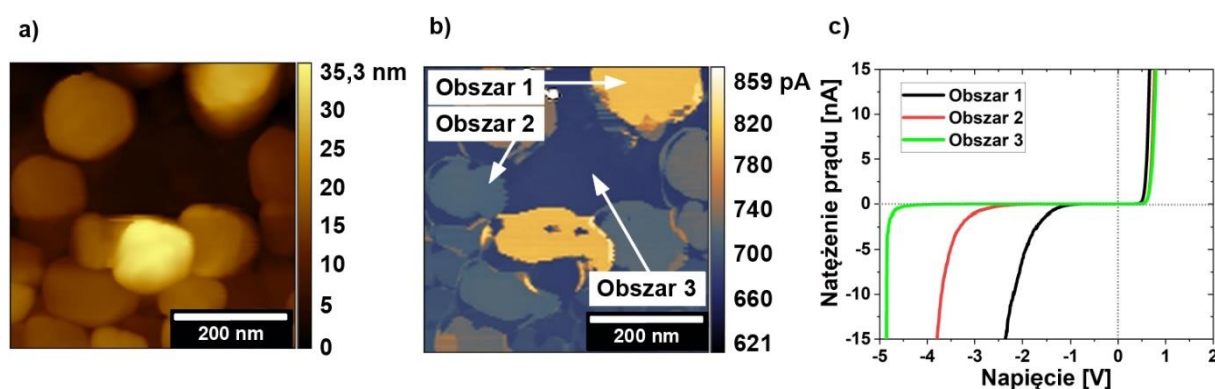
Na rysunku 39 c) przedstawione zostały charakterystyki prądowo-napięciowe (I-V) dla każdego z trzech obszarów tj. nanostruktur o wysokim (powyżej 35 nA), niskim (poniżej 35 nA) natężeniu płynącego prądu oraz dla podkładu. Każda z krzywych I-V została zebrana z 10 punktów, następnie uśredniona. Dla obszaru 1 o wysokiej wartości płynącego prądu obserwowana jest liniowa zależność w charakterystyce I-V. Obszar 2 odpowiada charakterystyce I-V zebranej z wysp o niskim natężeniu prądu elektrycznego. W okolicy napięcia wynoszącego 0 V charakterystyka I-V odbiega od liniowej zależności. Obszar 3 ilustruje powierzchnię pomiędzy nanostrukturami. Charakterystyka I-V posiada typowy przebieg jak dla diody półprzewodnikowej.



Rysunek 39. Obraz AFM przedstawiający topografię powierzchni po naniesieniu 2 ML Au w temperaturze 330°C na powierzchnię $\text{InP}(001)$ domieszkowaną typu n a), Mapa prądowa dla napięcia 50 mV b), charakterystyka I-V dla trzech obszarów (b)) c). Obraz HAADF STEM nanostruktury AuIn_2 o orientacji: A d), orientacji B e).

Na rysunku 40 a-c) przedstawiono kolejno mapę topografii powierzchni, prądową oraz charakterystyki I-V dla nanostruktur powstałych w wyniku naniesienia 2 ML Au w

temperaturze 330°C na powierzchnię InP(001) domieszkowaną typu p. Uformowane nanostruktury posiadają ośmiokątny kształt i wysokość wynoszącą do kilkunastu nanometrów. Mapy prądowe uwidaczniają występowanie dwóch rodzajów nanostruktur o różnych wartościach przewodnictwa elektrycznego. Obszar 1 (rysunek 40 b)) odpowiada nanostrukturom, w których wartość płynącego prądu elektrycznego pod wpływem przyłożonego napięcia 450 mV osiąga ~820 pA, oraz obszar drugi, gdzie dla takiego samego napięcia wartość prądu elektrycznego jest rzędu 700 pA. Wyniki uzyskane z obszaru pomiędzy nanostrukturami (obszar 3) w niewielkim stopniu różnią się od obszaru 2. Rysunek 40 c) przedstawia charakterystyki I-V dla trzech zaznaczonych obszarów. W każdym obszarze krzywa I-V charakteryzuje się typowym przebiegiem jak dla diody Schottky'ego. Różnicę stanowi wartość napięcia wstecznego, która dla obszaru 1 (rysunek 40 c)) wynosi około -2V, obszaru 2 około -3.5V oraz obszaru 3 około -4.8V.



Rysunek 40. Obraz AFM przedstawiający topografię powierzchni po naniesieniu 2 ML Au w temperaturze 330°C na powierzchnię InP(001) domieszkowaną typu p a), mapa prądowa dla napięcia 450 mV b), charakterystyka I-V dla trzech obszarów (b)) c).

Nanostruktury AuIn_2 powstałe na powierzchni InP(001) domieszkowanego typu n charakteryzują się występowaniem dwóch różnych orientacji krystalograficznych, które posiadają odmienne wartości przewodzenia prądu elektrycznego. Różnica w wartościach płynącego prądu elektrycznego zmienia się o czynnik 3, obserwowane jest formowanie się kontaktów elektrycznych typu omowego oraz typu Schottky'ego z niewielką barierą (~0.25eV). Nanostruktury powstałe na powierzchni InP(001) domieszkowanego typu p w niewielkim stopniu różnią się wartościami w przewodzeniu prądu elektrycznego. Różnica w wartościach płynącego prądu elektrycznego jest nie większa niż o czynnik 0.2.

Podsumowując, w tym rozdziale zbadano oddziaływanie 2 ML Au z różnymi powierzchniami półprzewodników AIII-BV(001) w nanoskali. Stwierdzono, że wzbogacone w Au nanostruktury uformowane w tym procesie są krystaliczne. Dyfuzja atomów Au w głąb matrycy jest realizowana tylko dla kryształu InSb, który jest materiałem o najniższej energii wiązania w grupie badanych półprzewodników AIII-BV. W celu wyjaśnienia mechanizmu dyfuzji Au do

sieci In-Sb przeprowadzono obliczenia DFT aby ustalić najbardziej stabilny układu atomów Au w sieci In-Sb. Ponadto stwierdzono różnicę w oddziaływaniu atomów Au z półprzewodnikami, w których metalicznym składnikiem jest In i Ga, co potwierdzono za pomocą metod uczenia maszynowego MDS i analizy algorytmu klastrowania dla uzyskanych eksperymentalnych parametrów wzrostu nanostruktur. Analiza wykazała również, że niezależnie od oddziaływania atomów Au z półprzewodnikiem AIII-BV, głównym źródłem tworzenia nanostruktur jest dyfuzja powierzchniowa i zarodkowanie adatomów powstałych w wyniku reakcji chemicznych indukowanych przez atomy Au. Niniejsze badania pokazują również, że skład chemiczny nanostruktur zależy od energii wiązania półprzewodnika AIII-BV. Malejąca energia wiązania półprzewodnika AIII-BV zwiększa efektywność zrywania wiązań, indukowanych przez atomy Au, więc dla półprzewodników AIII-BV o największej energii wiązania nanostruktury zbudowane są z czystego Au. Przeprowadzone badania za pomocą mikroskopii UHV LC-AFM pokazały, że na powierzchni InP(001) domieszkowanego typu n obserwowane są różne właściwości elektryczne (kontakt typu omowego lub Schottky'ego) dla uformowanych nanostruktur AuIn₂, których źródłem jest odmienny interfejs nanostruktura/podłoże. Niniejsze badania pozwalają pogłębić wiedzę na temat oddziaływania atomów Au z półprzewodnikami AIII-BV na poziomie atomowym, co powinno przyczynić się do rozwoju konstrukcji nowych elektronicznych urządzeń półprzewodnikowych oraz poprawić istniejące koncepcje.

4 Badania układu 2 ML Au na zrekonstruowanej powierzchni GaAs(001) w funkcji temperatury podkładu.

W tym rozdziale przedstawione zostaną wyniki eksperymentalne dla układu 2 ML Au naniesionych na zrekonstruowaną $c(8 \times 2)/(n/6)$ powierzchnię GaAs(001) w funkcji temperatury podłoża. Ponadto scharakteryzowana zostanie metastabilna rekonstrukcja powierzchni istniejąca tylko w wysokich temperaturach podczas nanoszenia Au, oraz analiza wykresu Arrheniusa, która umożliwiła wyznaczenie rozmiaru krytycznego klastra, oraz energii dyfuzji Au na powierzchni GaAs(001).

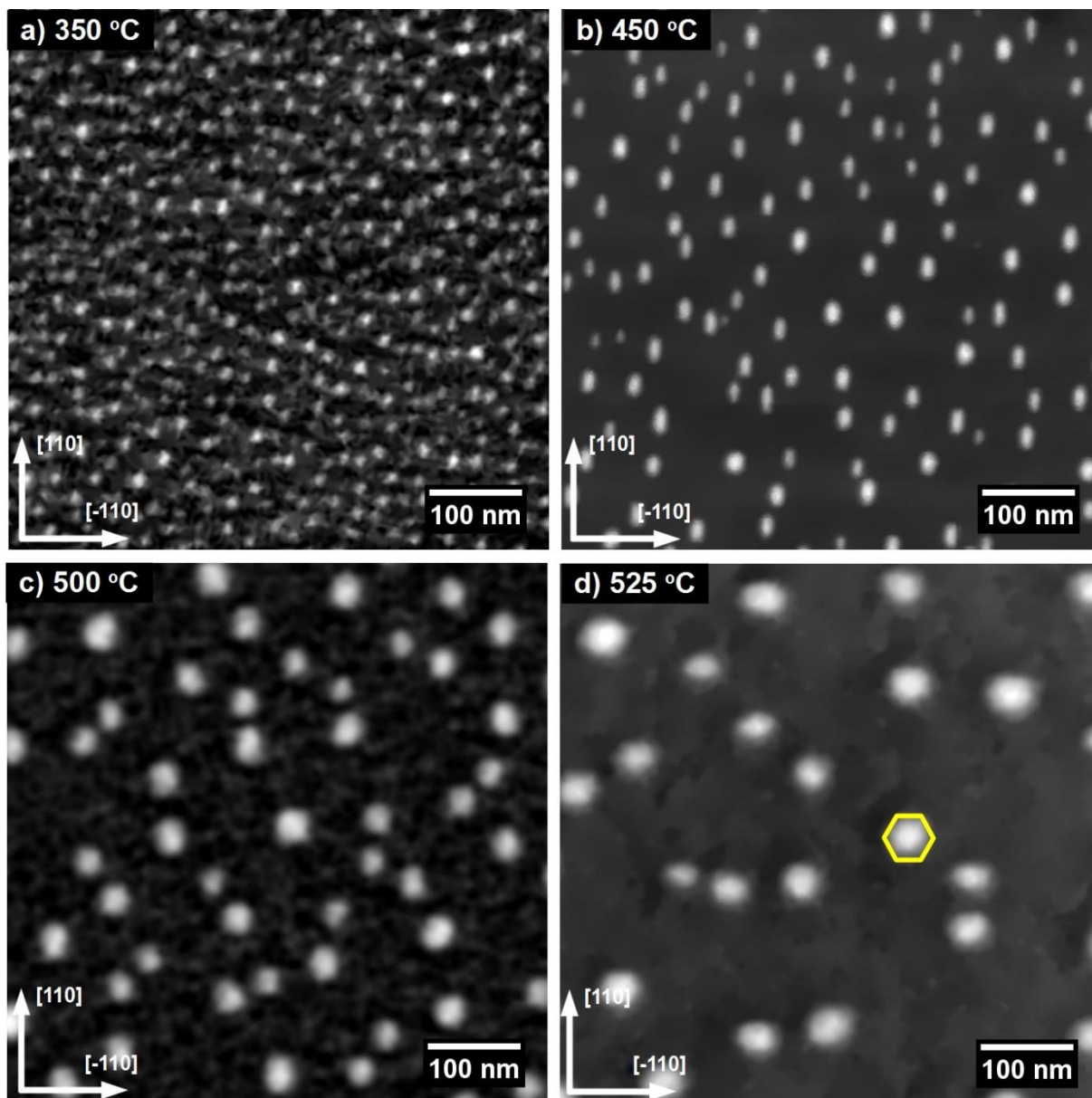
4.1 Morfologia struktur w układzie 2 ML Au/GaAs(001) w funkcji temperatury.

W wyniku naniesienia 2 ML Au na zrekonstruowaną powierzchnię GaAs(001) w temperaturach z zakresu 330 – 525 °C powstają izotropowo rozmieszczone nanostruktury, w których rozmiar lateralny monotonicznie zmienia się od 10 do 40 nm, a średnia wysokość w zakresie od 1.5 do 5 nm. Zmiany morfologii układu 2ML Au/GaAs(001) przedstawiają obrazy SEM na rysunku 41. Dla temperatury podłoża podczas nanoszenia cienkiej warstwy Au wynoszącej 350 °C powstają izotropowo rozmieszczone klastry, o gęstości odpowiadającej 1321 ± 227 wysp/ μm^2 , średnim promieniu dyfuzji 13.8 ± 1.4 nm, stopniu pokrycia powierzchni odpowiadającym 10.5%, średnim rozmiarze 8.9 ± 1.9 nm i średniej wysokości 1.6 ± 0.2 nm. Zwiększenie temperatury do 450°C prowadzi do powstania w niewielkim stopniu wydłużonych nanostruktur, układających się zgodnie z kierunkiem [110] na powierzchni GaAs(001). Dalsze zwiększanie temperatury podłoża GaAs(001) podczas nanoszenia 2 ML Au prowadzi do zwiększania rozmiaru nanostruktur oraz zmniejszaniu ich gęstości powierzchniowej. Wyznaczone parametry uformowanych nanostruktur przedstawione są w tabeli 11.

Tabela 11. Wyznaczone parametry nanostruktur powstałych w wyniku naniesienia 2 ML Au na powierzchnię GaAs(001) w temperaturach 350-525°C.

Temperatura podczas nanoszenia Au [°C]	Średni rozmiar [nm]	Średnia wysokość [nm]	Gęstość powierzchniowa [$1/\mu\text{m}^2$]	Średni promień dyfuzji [nm]	Stopień pokrycia powierzchni [%]
350	8.9 ± 1.9	1.6 ± 0.2	1321 ± 227	13.8 ± 1.4	10.5%
450	19.7 ± 2.1	2.9 ± 0.2	344 ± 68	26.9 ± 3.1	13.7
500	26.4 ± 0.9	4.7 ± 0.9	162 ± 11	39.1 ± 1.5	11.6%
525	38.6 ± 4.9	6.3 ± 0.3	51 ± 8	70.1 ± 10.3	7.5%

Anizotropowość kształtu nanostruktur dla temperatury 500°C nieznacznie zmniejsza się w stosunku do nanostruktur uformowanych w temperaturze 450°C. Dla temperatury 525°C większość nanostruktur posiada obły kształt, możliwa jest identyfikacja sporadycznie występujących, dobrze wykształconych sześciokątnych nanostruktur.



Rysunek 41. Obrazy SEM próbek 2 ML Au nanoszonych na podłożu GaAs(001) w temperaturach 350°C a), 450°C b), 500°C c), 525°C d). Zaznaczono główne kierunki krystalograficzne na powierzchni.

Dalsze zwiększenie temperatury podłoża podczas nanoszenia Au na powierzchnię GaAs(001) prowadzi do gwałtownej zmiany kształtu i wielkości uformowanych nanostruktur. Morfologię struktur otrzymanych w temperaturach z zakresu 550 – 650°C przedstawiają obrazy SEM – rysunek 42.

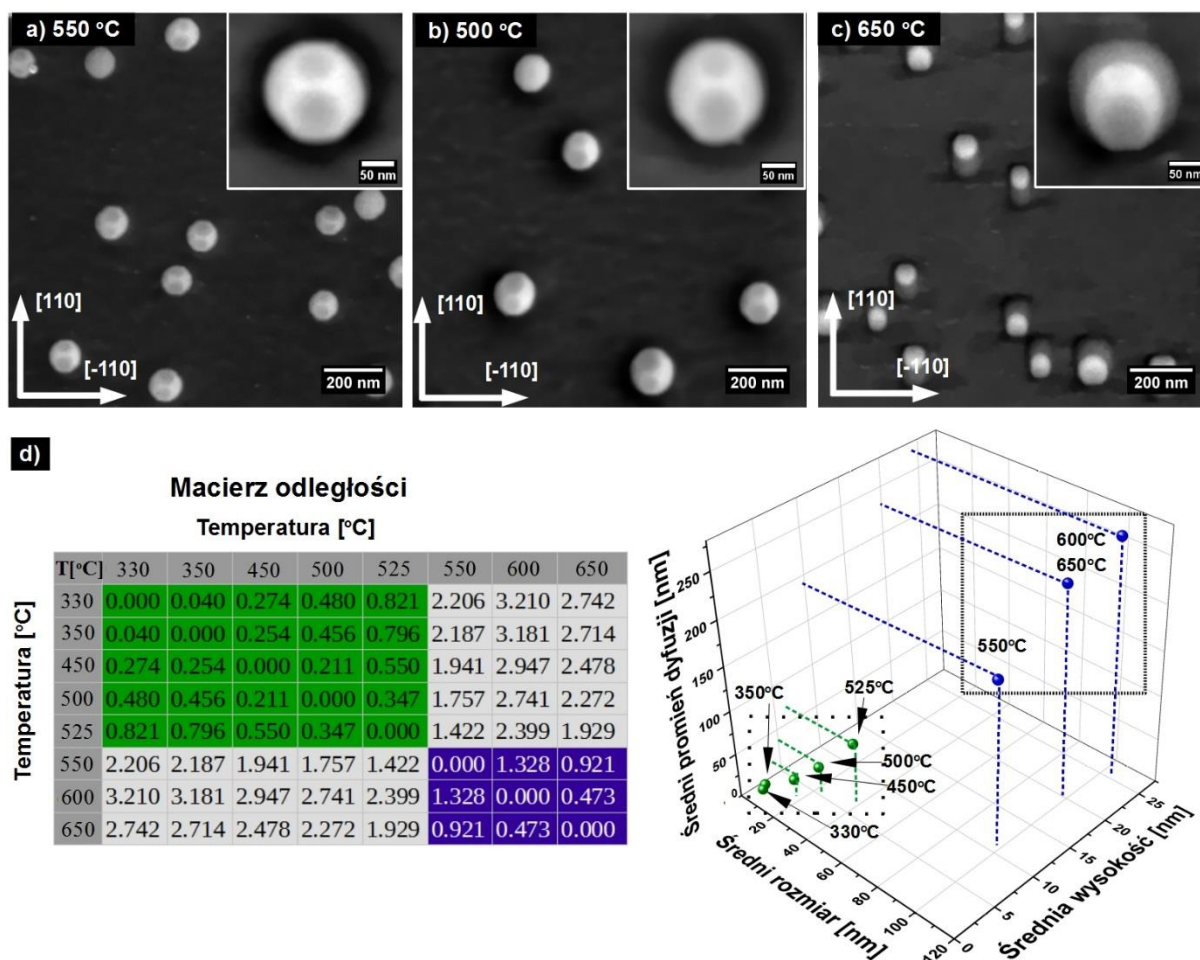
Uformowane nanostruktury posiadają ośmiokątny kształt, z ostrymi krawędziami i dobrze wykształconymi ścianami bocznymi. Wyznaczone parametry opisujące morfologię nanostruktur uformowanych w temperaturach 550-650°C przedstawia tabela 12.

Tabela 12. Wyznaczone parametry nanostruktur powstałych w wyniku naniesienia 2 ML Au na powierzchnię GaAs(001) w temperaturach 550-650°C.

Temperatura podczas nanoszenia Au [°C]	Średni rozmiar [nm]	Średnia wysokość [nm]	Gęstość powierzchniowa [$1/\mu\text{m}^2$]	Średni promień dyfuzji [nm]	Stopień pokrycia powierzchni [%]
550	101.5±2.6	10.3±1.5	6.8±0.2	192.3±3.3	7.2
600	107.9±1.2	24.2±0.2	3.35±0.2	272±12	6.7%
650	96.5±7.4	20.4±0.2	4.6±0.2	233.2±5.9	8.1%

Kształt ośmiokątnych nanostruktur pozostaje niezmienny wraz ze wzrostem temperatury do 600°C. Dla temperatury 600°C obserwowane są nanostruktury o największym rozmiarze, średni promień dyfuzji osiąga największą wartość. Dalsze zwiększanie temperatury podłoża do 650°C prowadzi do powstania platformy zorientowanej w kierunku [110], na szczycie której znajduje się uformowana, ośmiokątna nanostruktura (rysunek 42 c)).

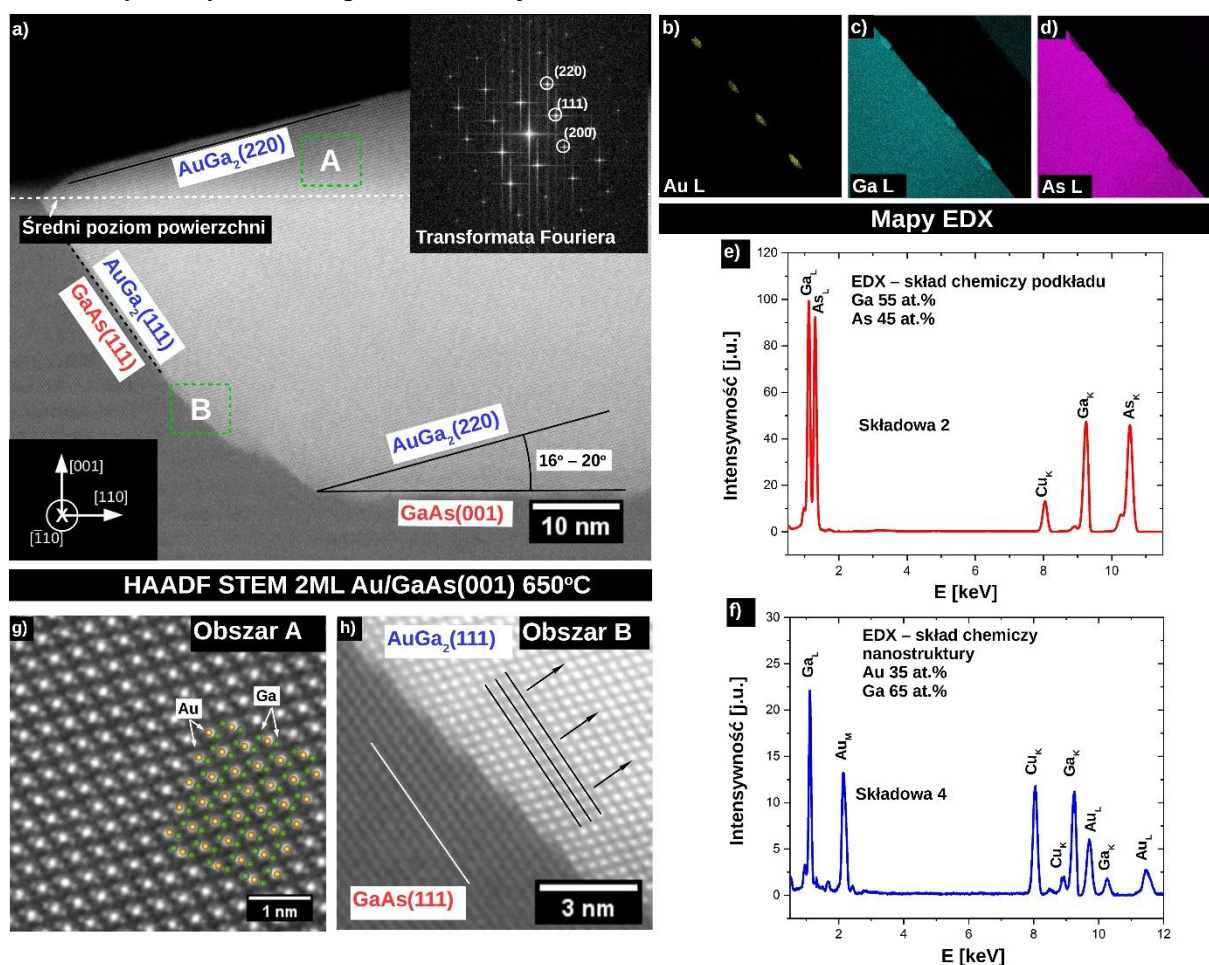
Zmierzone parametry powstałych nanostruktur wykorzystane zostały jako dane wejściowe do analizy statystycznej i przedstawione zostały w postaci trójwymiarowego wykresu zawierającego średnią wysokość, rozmiar i promień dyfuzji (rysunek 42 d)). Każdy punkt reprezentuje zmierzone parametry w danej temperaturze podczas nanoszenia Au (na potrzeby tej analizy wykorzystano zmierzone w poprzednim rozdziale parametry układu dla temperatury 330°C). Przedstawione na wykresie dane grupują się w dwa oddzielne zbiory punktów (zielone i niebieskie). Zbiory te są wyraźnie widoczne w macierzy odległości, w której odległości euklidesowe między punktami są obliczane w przestrzeni 3D. Niewielkie odległości pomiędzy punktami wskazują, że mają one bardzo podobne właściwości. Grupowanie danych punktów wskazuje na różne właściwości nanostruktur powstałych w temperaturach powyżej i poniżej temperatury 535°C. Gwałtowna zmiana kształtu, od obłych kształtów do dobrze wykształconych ośmiokątnych nanostruktur wskazują na zmianę w budowie wewnętrznej. W celu zrozumienia zmian morfologicznych, zbadano strukturę krystaliczną i skład chemiczny powstałych nanostruktur.



Rysunek 42. Obrazy SEM próbek 2 ML Au nanoszonych na podłożu GaAs(001) w temperaturach 550°C a), 600°C b), 650°C c). Trójwymiarowy wykres mierzonych parametrów nanostruktur, w tym macierz przedstawiająca odległości euklidesowe.

4.2 Badania układu 2 ML Au/GaAs(001) metodami TEM.

W wyniku naniesienia 2 ML Au na powierzchnie GaAs(001) w reżimie niskich temperatur (330°C) powstają metaliczne nanostruktury, których skład procentowy odpowiada 100% zawartości Au. Szczegółowe wyniki dla tego układu zostały przedstawione w poprzednim rozdziale. W wyniku termicznie indukowanej samoorganizacji Au na powierzchni GaAs(001) w temperaturach powyżej 535°C dochodzi do formowania się dobrze wykształconych, ośmiokątnych nanostruktur. W celu jednoznacznej identyfikacji struktury krystalicznej oraz składu chemicznego dla tych struktur przeprowadzone zostały badania za pomocą mikroskopii TEM. Wyniki tych badań przedstawia rysunek 43.



Rysunek 43. Budowa wewnętrzna nanostruktur uzyskanych w wyniku naniesienia 2 ML Au na powierzchnie GaAs(001) w temperaturze 650°C. Zaznaczono główne kierunki krystalograficzne podłoża a). Mapy chemiczne EDX odpowiednio dla Au, Ga, As b – d), widma EDX zidentyfikowanych komponent za pomocą metod uczenia maszynowego e, f). Szczegółowy obraz HAADF STEM wewnętrznej struktury nanowyspy z w pełni dopasowanym modelem AuGa₂ h). Charakterystyczny „schodkowy interfejs” płaszczyzn GaAs (111) i AuGa₂ (111), kierunek krystalizacji zaznaczono czarnymi strzałkami.

Widoczny obraz HAADF-STEM przedstawia przekrój poprzeczny krystalicznej nanowyspy uzyskanej w wyniku termicznie indukowanej samoorganizacji 2 ML Au na powierzchni GaAs(001). Niewielka część nanowyspy znajduje się powyżej średniego poziomu powierzchni,

około 75% objętości jest zagrzebane w matrycy GaAs. W celu wyznaczenia składu chemicznego wykonana została analiza charakterystycznego promieniowania X. Mapy przedstawione na rysunku 43 b – c) przedstawiają sygnały pochodzące kolejno od Au, Ga i As. Z danych wynika, że otrzymane nanowyspy zbudowane są z Au i Ga. Sygnał pochodzący od As rejestrowany w obszarze nanowyspy wynika z obecności matrycy GaAs znajdujących się na drodze wiązki elektronowej. W celu odwikłania sygnału pochodzącego z nanowyspy od tła skorzystano z metody uczenia maszynowego (Machine Learning), która została opisana w poprzednim rozdziale. Analiza sygnału wykazała, że składa się on z 7 składowych. Analizując każde z widm odpowiadających danym składowym zidentyfikowane zostały sygnały odpowiadające macierzy GaAs i nanowyspy. Składowa 2 odzwierciedla sygnał pochodzący od podłoża. Stechiometria substratu powinna odpowiadać stosunkowi Ga 1:1 As. Uzyskany skład chemiczny z pomiarów EDX odpowiada 55% at. Ga i 45% at. As, dając niepewność $\pm 5\%$ dla przeprowadzonych pomiarów EDX. Składowa 4 odpowiada sygnałowi pochodzącemu od badanych nanowysp. Analiza widma dostarcza informacji o składzie atomowym wynoszącym $65\pm 5\%$ at. Ga i $35\pm 5\%$ at. Au. Skład ten odpowiada występowaniu fazy AuGa_2 . Jednoznacznej identyfikacji dostarcza analiza odległości międzypłaszczyznowych i kątów pomiędzy nimi. Wyniki tej analizy wraz z danymi literaturowymi przedstawia tabela 13.

Tabela 13. Wyznaczone odległości międzypłaszczyznowe oraz kąty pomiędzy nimi wraz z danymi literaturowymi dla stopu AuGa_2 .

Wynik doświadczalny		Literatura ¹³¹	
Odległość międzypłaszczyznowa [Å]	Kąt pomiędzy płaszczyznami [°]	Odległość międzypłaszczyznowa [Å]	Kąt pomiędzy płaszczyznami [°]
(111) – 3.5 ± 0.2	(111)/(220) – 37 ± 3	(111) – 3.5	(111)/(220) – 35.26
(220) – 2.3 ± 0.2	(111)/(200) – 56 ± 3	(220) – 2.14	(111)/(002) – 54.74
(200) – 3.0 ± 0.2	(220)/(311) – 61 ± 3	(002) – 3.03	(220)/(311) – 58.52
(311) – 2.0 ± 0.2	(002)/(311) – 20 ± 3	(311) – 1.82	(002)/(311) – 17.55

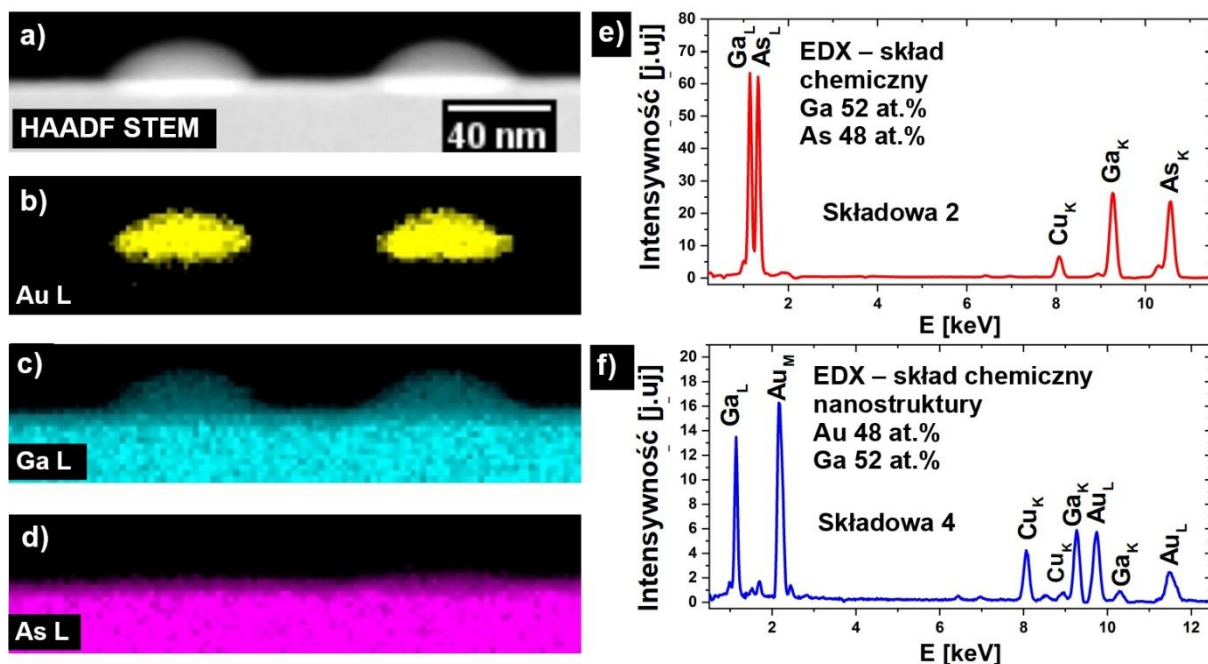
Z przeprowadzonej analizy jednoznacznie wynika, że nanowyspy powstałe w wyniku termicznie indukowanej samoorganizacji cienkiej warstwy Au na powierzchni GaAs(001) w temperaturze 650°C zbudowane są ze stopu AuGa_2 . Relacja epitaksji wynosi:

$$(110)\text{AuGa}_2 \text{ pochylony o } 18^\circ // (001)\text{GaAs} \\ [110]\text{AuGa}_2 // [110]\text{GaAs}$$

Atomowo rozdzielczy obraz HAADF-STEM widoczny na rysunku 38 g) odzwierciedla krystaliczną budowę nanowyspy. Jasne kolumny atomowe odpowiadające kolumnom Au otoczone są parami ciemniejszych kolumn, które odpowiadają kolumnom Ga. Wysoka

rozdzielczość uzyskanych obrazów umożliwiła dopasowanie modelu strukturalnego fazy AuGa_2 . Krystaliczna budowa nanowyspy, która sięga do około 40 nm w głąb matrycy jest konsekwencją procesu rekrytalizacji. Proces formowania się nanowysp w układzie 2 ML Au na powierzchni $\text{GaAs}(001)$ w temperaturze 650°C zachodzi w następujący sposób. Podczas nanoszenia atomów Au na podłożu GaAs wiązania w matrycy ulegają zerwaniu, następuje desorpcja atomów As do próżni. Na powierzchni pozostają atomy Au i Ga, które zgodnie z diagramem fazowym²⁷ w temperaturze 650°C tworzą ciecz. Ze względu na wysoką ruchliwość atomów w cieczy następuje dalsze zrywanie wiązań w matrycy GaAs. Podczas chłodzenia w układzie zachodzi proces krystalizacji. Ze względu na najniższą energię płaszczyzn krystalograficznych¹⁵⁰ (111) układ krystalizuje eksponując płaszczyzny (111) w kierunku zaznaczonym czarnymi strzałkami na rysunku 43 h). W analogiczny sposób odbywa się krystalizacja w układzie Au/Ge.⁵⁷ Kompensacja naprężeń zachodzi poprzez formowanie się „schodkowego” interfejsu, którego długość każdego ze stopni osiąga wartość odległości pomiędzy pięcioma kolumnami atomowymi w płaszczyźnie (111) fazy AuGa_2 .

Dodatkowo przeprowadzone zostały badania TEM struktury wewnętrznej dla próbki wykonanej w temperaturze 525°C – w obszarze temperatury gwałtownej zmiany kształtu. Wyniki badań układu 2 ML Au na powierzchni $\text{GaAs}(001)$ w temperaturze 525°C przedstawione są na rysunku 44. Widoczny obraz HAADF-STEM przedstawia przekrój poprzeczny uformowanych nanostruktur. Około 40% objętości nanostruktur znajduje się poniżej średniego poziomu powierzchni podłoża. Widoczne mapy EDX przedstawiają kolejno sygnały pochodzące od Au, Ga i As. Korzystając z metod uczenia maszynowego, odwikłano sygnały pochodzące z nanostruktury i od tła. Algorytm rozpoznał 5 różnych składowych. Składowa nr 2 odzwierciedla skład chemiczny podłoża. Skład chemiczny matrycy z pomiarów EDX wynosi 52% at. Ga i 48% at. As, dając niepewność na poziomie 2% at. dla przeprowadzonych pomiarów EDX. Składowa nr 4 odpowiada sygnałowi pochodzącemu z nanostruktur. Wyznaczony skład chemiczny wynosi $52\pm 2\%$ at. Ga i $48\pm 2\%$ at. Au. Odpowiada to stechiometrii Au 1:1 Ga, nanostruktury zbudowane są z stopu AuGa .

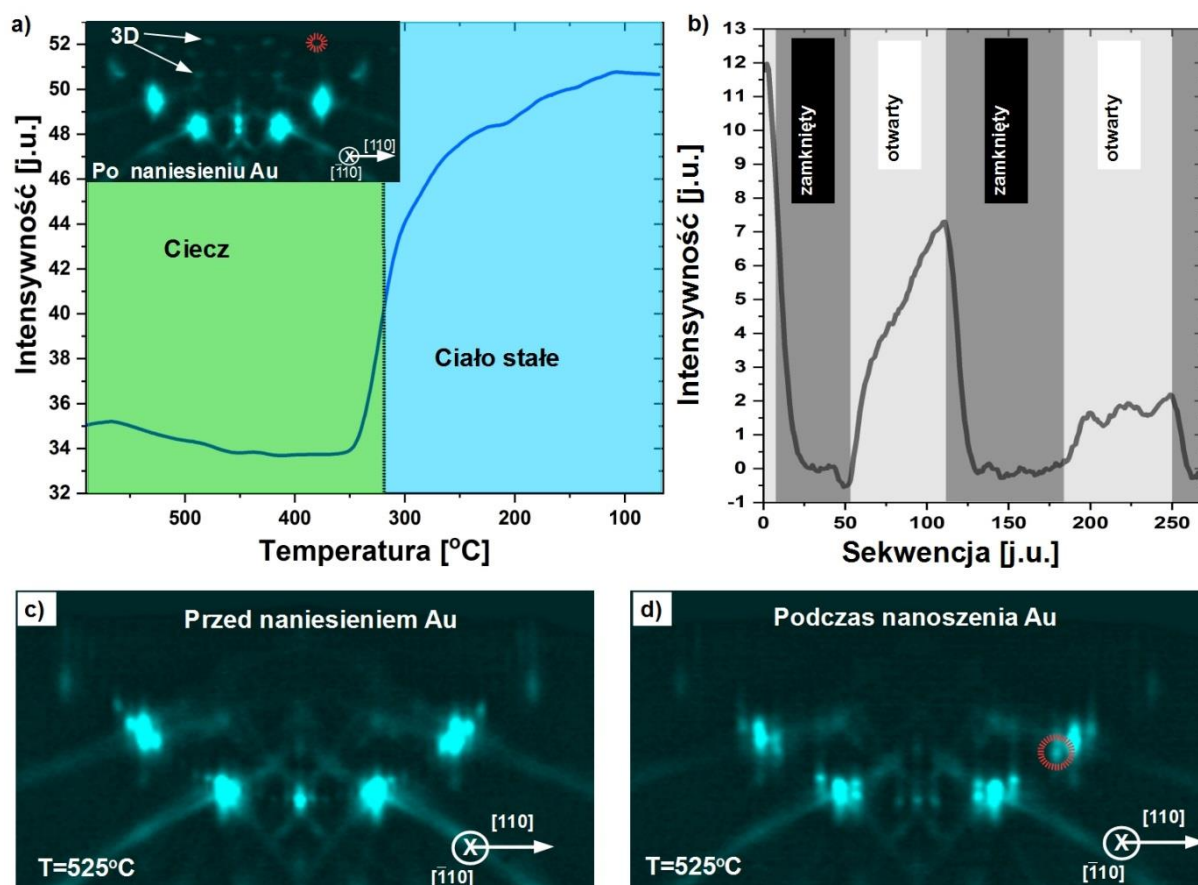


Rysunek 44. Budowa wewnętrzna nanostruktur uzyskanych w wyniku naniesienia 2 ML Au na powierzchnię GaAs(001) w temperaturze 525°C. Obraz HAADF-STEM a), Mapy chemiczne EDX odpowiednio dla Au, Ga i As; b – d), widma EDX zidentyfikowanych składowych za pomocą metod uczenia maszynowego e, f)

4.3 Badania *in-situ* układu 2 ML Au/GaAs metodami RHEED.

Podczas nanoszenia cienkiej warstwy Au na zrekonstruowaną powierzchnię GaAs(001) dochodzi do procesu zrywania wiązań Ga-As w matrycy. W wyniku tego procesu As desorbuje do próżni, natomiast uwolnione atomy Ga wraz z naniesionymi atomami Au tworzą różne fazy krystaliczne w zależności od temperatury podkładu. Przeprowadzone *in-situ* badania RHEED podczas nanoszenia Au i w trakcie chłodzenia układu 2 ML Au/GaAs @ 525°C umożliwiły wyznaczenie temperatury krystalizacji fazy AuGa, oraz zaobserwowanie metastabilnej, indukowanej atomami Au rekonstrukcji powierzchni GaAs(001). Przebieg zmian w układzie przedstawia rysunek 45. Po zakończeniu nanoszenia Au na powierzchni GaAs(001) w temperaturze 525°C i rozpoczęciu chłodzenia układu pojawia się dodatkowy wzór dyfrakcyjny na dyfraktogramie RHEED. Lokalizacja plamek dyfrakcyjnych (zaznaczone białymi strzałkami) i niezmienniczość ich położenia wraz z obrotem próbki wokół osi z wskazuje na pochodzenie sygnału z struktur 3D. Zebrane dyfraktogramy RHEED (z krokiem wynoszącym 2.5°C) umożliwiły skonstruowanie wykresu intensywności w funkcji temperatury podłoża. Do analizy wybrano zaznaczoną czerwonym przerywanym okręgiem plamkę dyfrakcyjną (rysunek 45 a)). Widoczny gwałtowny wzrost intensywności sygnału w okolicy 340°C koreluje z krystalizacją nanostruktur. W ten sposób określono temperaturę progową krystalizacji nanostruktur AuGa równą 323±10°C. Zbliżoną temperaturę przejścia fazowego w układzie cienkiej warstwy Au (1 nm) naniesionej w temperaturze pokojowej na podłożu GaAs i późniejszym wygrzewaniu wyznaczone została przez J.C. Harmanda i inni.¹⁵⁶

Dodatkowo w eksperymencie *in-situ* RHEED układu 2 ML Au/GaAs(001) @ 525°C zaobserwowane zostały zmiany we wzorze dyfrakcyjnym zrekonstruowanej powierzchni podłoża. Rysunek 45 c – d) pokazuje dyfraktogramy RHEED przed i podczas nanoszenia atomów Au na zrekonstruowaną powierzchnię GaAs(001), natomiast rysunek 45 b) przedstawia zmiany w mierzonej intensywności w funkcji akwizycji poszczególnych dyfraktogramów. Zebrane dane przedstawiają zmiany intensywności plamki dyfrakcyjnej zaznaczonej przerywanym czerwonym okręgiem (rysunek 45 d)). Ciemne i jasne tło na wykresie odzwierciedla kolejno zamknięty i otwarty dopływ atomów Au. Przed naniesieniem Au wyraźnie widoczna jest rekonstrukcja (nx6). Podczas depozycji atomów Au, przy pokryciu wynoszącym 0.1 ML Au obserwowany jest zanik plamek dyfrakcyjnych pochodzących od rekonstrukcji (nx6). Dalsze nanoszenie Au powoduje, że przy pokryciu odpowiadającym 0.25 ML Au pojawia się nowa rekonstrukcja powierzchni (nx4) (rysunek 45 d)).



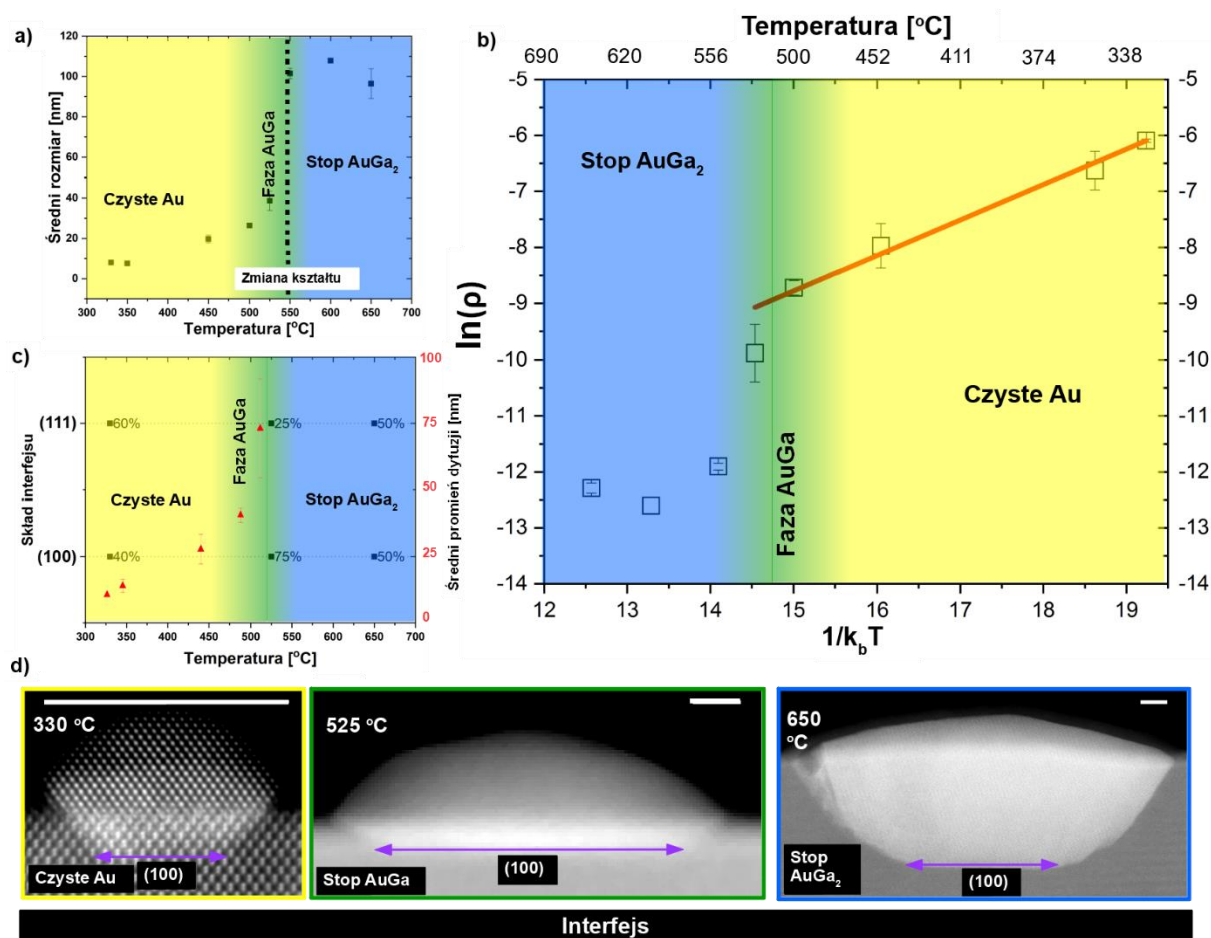
Rysunek 45. Dynamika układu 2 ML Au/GaAs @ 525°C. Wzór dyfrakcyjny RHEED po naniesieniu Au na zrekonstruowaną powierzchnię GaAs(001). Zaznaczono plamki transmisyjne odpowiadające nanostrukturze 3D. Intensywność zaznaczonej czerwonym przerywanym okręgiem plamki dyfrakcyjnej wybrano, aby wyznaczyć dynamikę krystalizacji nanostruktury a). Zależność intensywności sygnału (zaznaczona czerwonym okręgiem plamka z obrazu (d) w funkcji nanoszenia / braku nanoszenia Au b). Wzór dyfrakcyjny RHEED przed c) i podczas nanoszenia Au na powierzchnię GaAs(001).

Obserwowane zmiany w dyfraktogramie RHEED są widoczne tylko wtedy, gdy atomy Au są dostarczane na powierzchnię. Rekonstrukcja jest metastabilna i wraz z zamknięciem przesłony komórki efuzyjnej powstały obraz dyfrakcyjny RHEED znika. Efekt ten przedstawiony jest na

wykresie zmian intensywności plamki dyfrakcyjnej zaznaczonej czerwonym przerywanym okręgiem w funkcji otwartego/zamkniętego źródła atomów Au. Zamknięcie źródła Au powoduje zanikanie plamki dyfrakcyjnej ze stałą czasową wynoszącą 10 sekund. Indukowana atomami Au rekonstrukcja pojawia się ponownie przy ponownym otwarciu źródła Au. Zmniejszenie intensywności sygnału spowodowane jest wzrostem szorstkości powierzchni - ewolucja morfologii rozwijających się nanostruktur. Analiza wzoru RHEED dowodzi, że metastabilna rekonstrukcja indukowana przez Au posiada charakterystyczną odległość wynoszącą 1.6 nm, i układa się wzdłuż [110] kierunku krystalograficznego GaAs. Metastabilna rekonstrukcja (nx4) obserwowana jest tylko w wąskim zakresie temperatur, w okolicy 525°C.

Wyniki badania morfologii i składu chemicznego układu 2 ML Au/GaAs(001) w procesie termicznie indukowanej samoorganizacji przedstawia rysunek 46. Widoczne są dwa odrębne reżimy temperaturowe, których granica przebiega w obszarze około 535°C, a które to związane są z gwałtowną zmianą kształtu nanostruktur. Pierwszy, w którym obserwowana jest liniowa zależność rozmiaru otrzymanych nanostruktur od temperatury podkadu podczas nanoszenia Au oraz drugi, w którym rozmiar utrzymuje się na stałym poziomie ok. 100 nm. Nanostruktury powstałe w pierwszym reżimie temperatury wykazują monotoniczną zmianę rozmiaru od 10 nm przy $T = 330^{\circ}\text{C}$ (czysta faza Au) do 40 nm w $T = 525^{\circ}\text{C}$ (faza AuGa). Dodatkowo w tym reżimie temperatur obserwowana jest liniowa zależność średniego promienia dyfuzji na wykresie Arrheniusa (rysunek 46 c)). W tym obszarze główną przyczyną w zmianach morfologii jest dyfuzja powierzchniowa. Pierwsze przejście fazowe obserwowane jest w temperaturze około 525°C, w której pojawia się faza AuGa. Na rysunku 46 d) widoczne są zmiany procentowej zawartości interfejsu (001) dla różnych faz. Zmiana ta zachodzi z 55% dla czystego Au do 75% dla fazy AuGa. W drugim reżimie temperaturowym zachodzi zwiększone zrywanie wiązań GaAs przez atomy Au, czego efektem jest lokalizacja znacznie większej objętości nanowyspy poniżej średniego poziomu powierzchni. Nanowyspy zbudowane są ze stopu AuGa_2 , a ich rozmiar wynosi ~ 100 nm. Tworzenie stopu AuGa_2 zostało potwierdzone przez analizę składu chemicznego SEM EDX za pomocą metody wykorzystującą techniki uczenia maszynowego.¹⁵⁷ Obserwowana zależność średniego promienia dyfuzji odbiega od trendu liniowego na wykresie Arrheniusa (rysunek 46 c)). Udział poszczególnych płaszczyzn krystalograficznych w całym interfejsie pomiędzy nanowyspą a podłożem również się zmienia, w tym przypadku składa się z około 50% płaszczyzn (111) i 50% płaszczyzn (001). Dominująca część nanowysp AuGa_2 jest wbudowana w matrycę, a zależność Arrheniusa nie jest zachowana, świadczy to o istnieniu konkurencyjnego do dyfuzji powierzchniowej procesu, który bierze udział w formowaniu nanowysp. Proces ten można utożsamić z procesem rugowania. Atomy które wywołują efekt trawienia matrycy zastępują jeden z jej składników (atomu Au pozostają

na powierzchni, atomy As desorbują do próżni) prowadząc ostatecznie do tworzenia się kropli cieczy.



Rysunek 46. Średni rozmiar nanostruktury w funkcji temperatury, zaznaczono reżimy temperaturowe występowania różnych faz a, b). Wykres Arrheniusa prezentujący logarytm naturalny z gęstości powierzchniowej nanostruktur w funkcji odwrotności temperatury b) Kompozycja interfejsu nanostruktura/podłoże GaAs c). Obrazy HAADF STEM przedstawiające ewolucję tworzenia interfejsu, skala odpowiada 8 nm, interfejsy oznaczone fioletowymi strzałkami.

4.4 Badania kinetyki układu 2 ML Au/GaAs(001)

Dla nanostruktur uformowanych w pierwszym reżimie temperatur możliwe jest wyznaczenie energii aktywacji dyfuzji powierzchniowej za pomocą zależności Arrheniusa (rysunek 46 b)). W konwencjonalnym podejściu do teorii nukleacji wraz z rosnącym średnim promieniem dyfuzji powierzchniowej gęstość utworzonych nanostruktur powinna się zmniejszyć. Warunek ten jest spełniony, jeśli nie zachodzi reakcja pomiędzy składnikami rozpatrywanego układu.^{64,158} W dalszej analizie wykorzystano tę teorię do obliczenia krytycznej wielkości klastra i energii aktywacji, pomimo chemicznej aktywności układu. Taka analiza przeprowadzona została z sukcesem dla innego oddziałującego chemicznie układu Fe/Si.¹⁵⁹ Zgodnie z tą teorią zarodkowania gęstość utworzonych struktur ρ maleje wykładniczo wraz ze wzrostem temperatury i jest opisana następującym równaniem:

$$\rho = \eta \left(\frac{F}{D_0} \right)^{\frac{i}{i+2.5}} \exp \left(\frac{E^*}{k_B T} \right) \quad (24)$$

gdzie $\eta = 0,06$ jest stałą i reprezentuje bezwymiarową zależność pokrycia powierzchni,¹⁵⁸ $F = 0,002$ ML/s reprezentuje strumień nanoszenia atomów, a D_0 jest współczynnikiem dyfuzji powierzchniowej. Rozpatrując dyfuzję w skali atomowej, pole powierzchni reprezentowane jest przez komórki elementarne. Współczynnik dyfuzji D_0 staje się liczbą dostępnych komórek elementarnych odwiedzanych przez adatom w jednostce czasu, opisany jest równaniem (3):

$$D_0 = \frac{a^2 v_0}{z}$$

gdzie „a” jest odległością pojedynczego przeskoku i jest rzędu 1 nm, a zatem rzędu 2.5 stałych sieciowych (odległość ta odpowiada odległości pomiędzy atomami na powierzchni GaAs (111) - 0,399 nm), v_0 to częstotliwość drgań atomu $\sim 10^{12}$ /s. Wyraz „z” opisuje liczbę sąsiadujących miejsc adsorpcji (4 dla kwadratowej komórki elementarnej). Stąd współczynnik dyfuzji powierzchniowej wynosi $1,57 \cdot 10^{12}$ /s. Wyraz „i” opisuje największy niestabilny klastery, tj. taką ilość atomów, dla których po dodaniu jednego dodatkowego atomu klastery jest stabilny. Wyraz E^* opisuje efektywną barierę dyfuzji, która składa się z dwóch członów: E_d - energia aktywacji dla dyfuzji i E_b - energia wiązania największego niestabilnego klastra. Uwzględniając poszczególne człony bariery dyfuzji $E^* = (iE_d + E_b)/(i + 2.5)$, gdzie 2.5 to stała skalowania dla trójwymiarowych obiektów. Eksperymentalne wyznaczenie E^* dokonano na podstawie zależności liniowej na wykresie Arrheniusa - $\ln(\rho)$ w funkcji $1/k_B T$. Wielkość największego niestabilnego klastra można oszacować na podstawie ekstrapolacji wykresu Arrheniusa przy założeniu, że $1/T$ dąży do 0. Wykorzystując powyższe wzory i założenia wyznaczono efektywną barierę dyfuzji, która wynosi:

$$E^* = 0.633 \pm 0.029 \text{ eV}$$

oraz krytyczny rozmiar klastra i:

$$i = 2.429 \pm 0.075$$

co oznacza, że klastery składający się z 3 atomów jest stabilny. Ponadto, przyjmując energię wiązania krytycznego klastra Au_2 ($E = 1,22$ eV)¹⁶⁰ oraz $i = 2$, co reprezentuje liczbę atomów w krytycznym klastrze, uzyskano energię aktywacji dla dyfuzji atomów Au na zrekonstruowanej powierzchni GaAs (001) c(8x2) równą:

$$E_d = 0.816 \pm 0.038 \text{ eV}$$

co jest zgodne z 0.8 eV uzyskanym przez T. Yoshiie i inni.³²

Podsumowując, w tym rozdziale zbadano dynamikę zmian morfologicznych i składu chemicznego nanostruktur metalicznych uformowanych w wyniku naniesienia 2ML Au na powierzchnię GaAs(001). Pokazano, że dla temperatur poniżej 535°C nanostruktury wzrastają monotonicznie wraz ze wzrostem temperatury. W wąskim oknie temperatury podłoża, około 525°C, zaobserwowano powstawanie nanostruktur zbudowanych z fazy AuGa. W wyższych temperaturach formują się dobrze wykształcone, ośmiokątne nanowyspy o stałej wielkości około 100 nm, zbudowane z fazy AuGa₂. Skład chemiczny utworzonych nanowysp oraz głębokie zagrzebanie w podłożu, wskazują na indukowane przez atomy Au proces zrywania wiązań pomiędzy atomami podłoża oraz tworzenie kropeł ciekłego stopu Au-Ga. Badania dynamiki układu umożliwiły wyznaczenie temperatury krystalizacji fazy AuGa oraz zaobserwowanie metastabilnej, indukowanej atomami Au rekonstrukcji powierzchni istniejącej w wysokiej temperaturze. Stosując konwencjonalną teorię nukleacji, wyznaczono energię aktywacji dyfuzji powierzchniowej atomów Au na powierzchni GaAs (001), która wynosi:

$$E_d = 0.816 \pm 0.038 \text{ eV}$$

oraz wyznaczono najmniejszy stabilny klastery, składający się z trzech atomów Au. Wykazano, że zmieniając temperaturę podłoża podczas procesu termicznie indukowanej samoorganizacji Au na powierzchni GaAs(001) możliwa jest kontrola rozmiaru interfejsu jak i fazy nanostruktury. Niniejsze badania można wykorzystać w inżynierii interfejsu i fazy w nanoskali na powierzchni GaAs, co powinno przyczynić się do rozwoju komponentów do przyszłych urządzeń nanoelektronicznych opartych na GaAs.

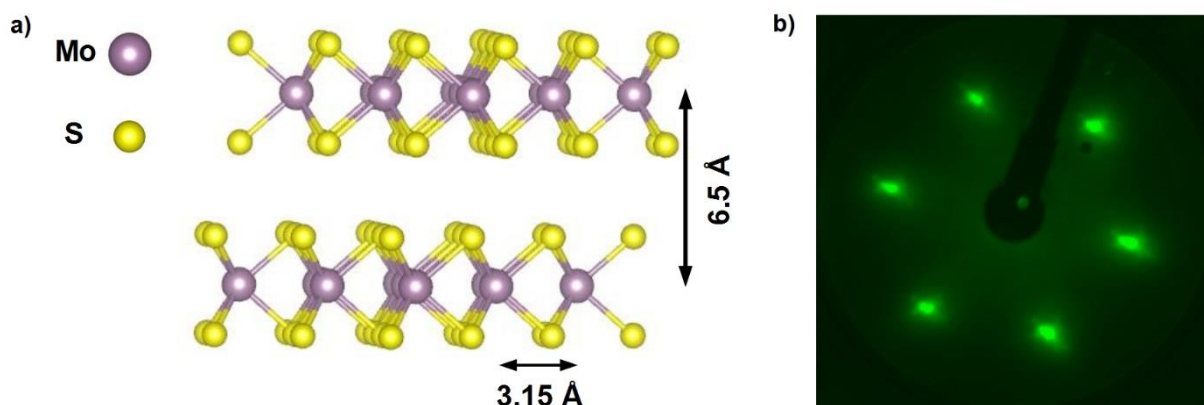
Niezależnie od użytego półprzewodnika typu AIII-BV oddziaływanie atomów Au z podłożem prowadzi do zrywania wiązań pomiędzy atomami AIII i BV. Dla stałej temperatury podłoża efekt ten jest tym silniejszy, im energia wiązania atomów matrycy jest mniejsza. Wynikiem tego procesu jest desorpcja do próżni lotnego składnika matrycy (atomy grupy V) oraz dostępność atomów grupy III na powierzchni. Swobodne atomy Au i AIII w zależności od użytego półprzewodnika tworzą struktury o różnym składzie chemicznym. Każda z otrzymanych nanostruktur związana jest z matrycą w różny sposób. Począwszy od głęboko wbudowanych nanostruktur na podłożu InSb, GaSb w T=330°C i GaAs w T=650°C, w których występuje rozbudowany interfejs nanostruktura/podłoże, przez w niewielkim stopniu zagnieżdżone w matrycy nanostruktury powstałe na podłożach GaAs, GaP, InP w T=330°C, do struktur, w których płaski interfejs tworzy maskę uniemożliwiającą dalsze zrywanie wiązań, przez co nanostruktura znajduje się powyżej średniego poziomu powierzchni – InAs w T=330°C. Oddziaływanie atomów Au z powierzchniami półprzewodników typu AIII-BV prowadzi do powstania wiązań, na skutek których nanostruktury są trwale związane z podłożem.

5 Badania termicznie indukowanej samoorganizacji Au na powierzchni MoS₂

Dotychczas przedstawione wyniki dotyczyły badań układów, w których atomy Au silnie oddziałują z atomami podłoża. Wynikiem tych oddziaływań jest zrywanie wiązań w matrycy podłoża, tworzenie się nanostruktur o określonym składzie chemicznym i rozbudowanym interfejsie. W celu porównania właściwości strukturalnych uformowanych nanostruktur metalicznych na podłożach, w których atomy Au w niewielkim stopniu oddziałują z podłożem jako podłoża użyto innego dwuskładnikowego półprzewodnika – dwusiarczku molibdenu MoS₂. W tym rozdziale przedstawione zostaną wyniki dotyczące wzrostu, właściwości strukturalnych, w tym w szczególności powstałego interfejsu nanostruktura/podłoże oraz własności mechanicznych nanostruktur powstałych w wyniku naniesienia Au na podłoże MoS₂. Otrzymane wyniki doświadczalne zostaną porównane z przeprowadzonymi symulacjami komputerowymi za pomocą techniki dynamiki molekularnej.

5.1 Struktura krystaliczna dwusiarczku molibdenu.

Dwusiareczek molibdenu w środowisku naturalnym pozyskiwany jest z kopaliny, w postaci minerału o nazwie „molibdenit”, inaczej nazywanym „błyszcz molibdenu”. Kryształ molibdenitu składa się z pojedynczych warstw MoS₂, w których odległości międzypłaszczyznowe wynoszą 6.5 Å. Pomiędzy płaszczyznami (1111) występują słabe oddziaływania typu van der Waalsa. Kryształ molibdenitu występuje w dwóch fazach, heksagonalnej 2H-MoS₂ i romboedrycznej 3R-MoS₂.¹⁶¹ Struktura 2H jest stabilniejsza od fazy 3R, która ulega przejściu fazowemu do fazy 2H pod wpływem temperatury.¹⁶²



Rysunek 47. Heksagonalna struktura dwusiarczku molibdenu. Model strukturalny a), obraz dyfrakcyjny LEED powierzchni MoS₂.

Pojedyncza warstwa MoS₂ jest półprzewodnikiem o prostej przerwie energetycznej, której wartość wynosi 1.88 eV.¹⁶³ Atomy S i Mo budujące pojedynczą warstwę MoS₂ związane są

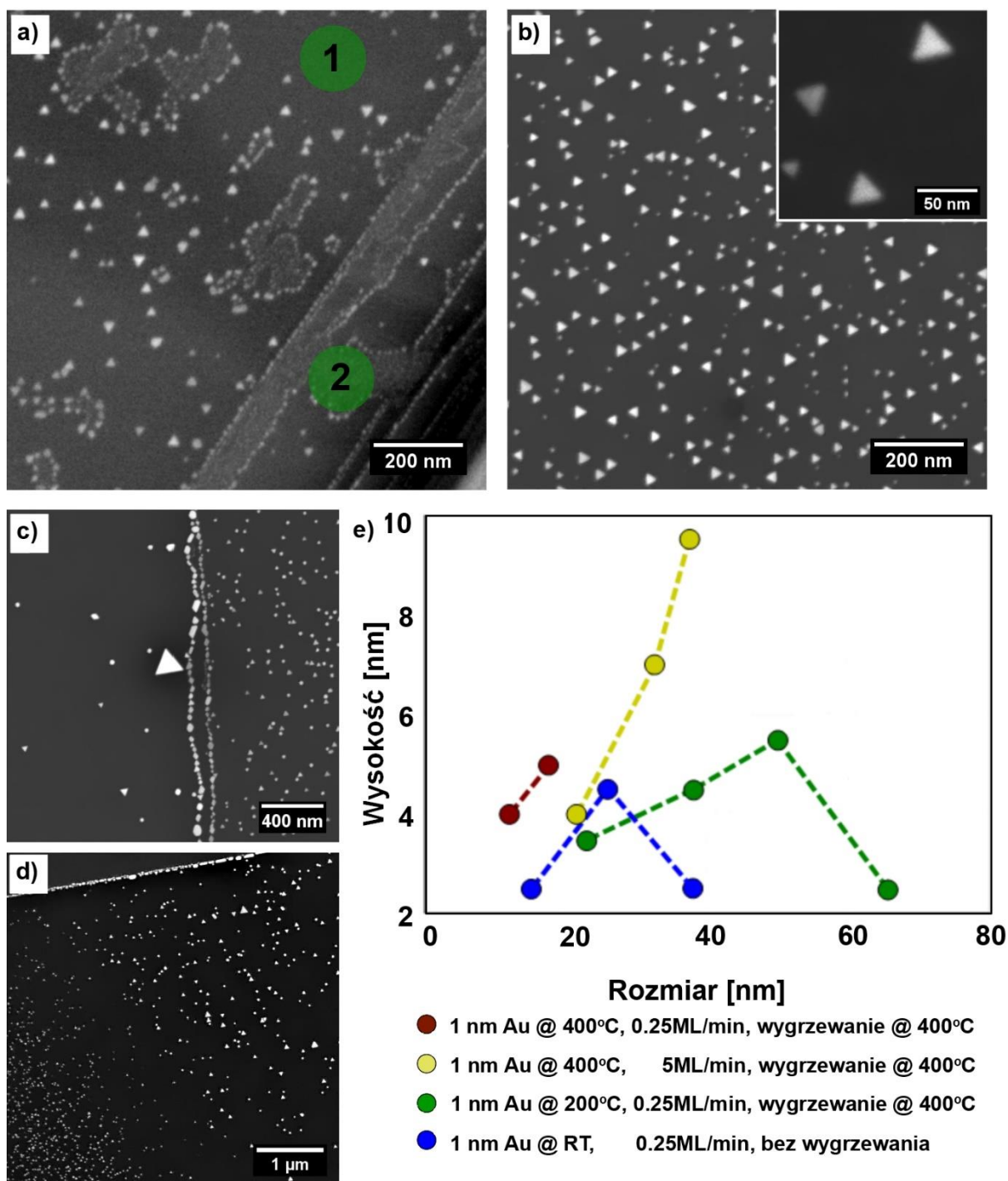
wysyconymi wiązaniami kowalencyjnymi. Stąd na powierzchni MoS₂ po procedurze czyszczenia w warunkach UHV nie pojawia się inna nadstruktura, heksagonalna symetria pozostaje zachowana co jest widoczne na dyfraktogramie LEED przedstawionym na rysunku 47 b). Odległość pomiędzy sąsiadującymi atomami S na powierzchni MoS₂ wynosi 3.15Å.

5.2 Morfologia struktur otrzymanych w układzie 2 ML Au/MoS₂.

Naniesienie 2 ML Au na heksagonalną powierzchnię MoS₂(1111) prowadzi do powstania dwóch obszarów różniących się morfologią powierzchni. Zaznaczony na rysunku 48 a) obszar 1 odpowiada uporządkowanej strukturze powierzchni MoS₂ na której powstają dobrze wykształcone, o ostrych krawędziach, trójkątne nanostruktury, których długość boku sięga do kilkudziesięciu nanometrów. Obszar nr 2 jest silnie zdefektowany, gęsto udekorowany strukturami o charakterze perkolacyjnym złożonych z klastrów o nieokreślonym kształcie. Rysunek 48 b) przedstawia struktury powstałe na powierzchni MoS₂ odpowiadającej obszarowi 1. Widoczne nanowyspy posiadają trójkątny (równoboczny) kształt, ostre krawędzie i wierzchołki. Gęstość wysp wynosi 327 ± 24 wyspy/ μm^2 , pokrycie powierzchni 6.1% a średnia wielkość obliczona jako długość boku jest równa 21 ± 1.1 nm. Zmieniając parametry podczas syntezy takie jak temperatura podłoża podczas nanoszenia Au i późniejszego wygrzewania czy też strumień naparowywanych atomów Au możliwe jest otrzymanie wysp o różnej wysokości i rozmiarze. Korzystając z danych zawartych w pracy magisterskiej M. Korzekwy¹⁶⁴ (rysunek 48 e)) możliwe jest wyznaczenie trzech zależności:

- Wysokie temperatury podczas nanoszenia Au i późniejszego wygrzewania ($\sim 400^\circ\text{C}$ powodują, że na powierzchni MoS₂, powstają wyspy których rozmiar nie przekracza 10 nm o wysokościach dochodzących do 10 nm).
- Nanoszenie Au i późniejsze wygrzewanie w niższych temperaturach ($\sim 200^\circ\text{C}$, RT) przyczyniają się do tworzenia się wysp o rozmiarze z przedziału 20 – 60 nm i wysokościach nie przekraczających 5 nm.
- Zwiększenie gęstości strumienia Au skutkuje uformowaniem wysp, których rozmiar dochodzi do 40 nm a wysokość 10 nm.

Stąd dla obszarów, w których powierzchnia MoS₂ jest dobrze uporządkowana możliwe jest formowanie trójkątnych wysp o zadanych parametrach.



Rysunek 48. Obrazy SEM nanostruktur powstałych w wyniku naniesienia 2 ML Au na powierzchnię MoS₂ w temperaturze 250°C a-d). Wykres zależności wysokości nanostruktur od rozmiaru (długości boku) dla różnych warunków eksperymentalnych d), dane zaczerpnięte z ref.¹⁶⁴

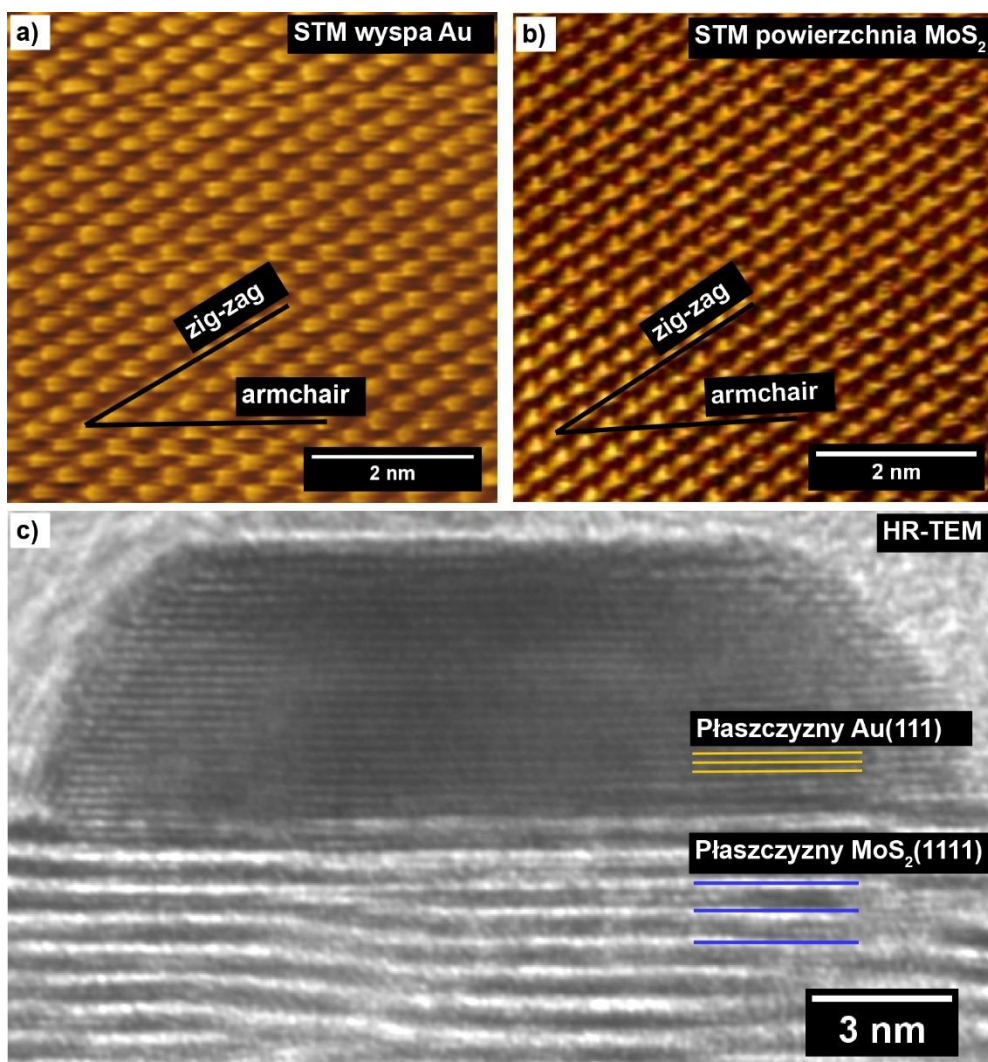
Głównymi czynnikami wpływającymi na proces formowania się wysp jest gęstość strumienia naparowanych atomów Au, temperatura oraz jakość powierzchni podłoża. Zakładając, że na przestrzeni kilku mikrometrów strumień nanoszonych atomów Au pozostaje jednorodny, oraz jednorodną temperaturę podłoża, czynnikiem warunkującym gęstość uformowanych wysp jest jakość powierzchni MoS₂(111). Zmiany w gęstości struktur, a tym samym średniego

promienia dyfuzji atomów Au widoczne są na rysunku 48 c-d). Obserwowane są zmiany w morfologii uformowanych struktur w obrębie różnych tarasów atomowych (rysunek 48 c), jak i w obrębie tego samego tarasu (rysunek 48 d). Procedura przygotowania próbek z naturalnego MoS₂ polegająca na eksfoliacji wierzchnich warstw za pomocą taśmy typu Scotch jak i występowanie naturalnych domieszek w kryształach molibdenitu powoduje, że nie jest możliwe kontrolowanie ilości defektów na powierzchni materiału. Stąd w przeprowadzonych eksperymentach wykorzystywano obszary, w których morfologia powierzchni była jednorodna.

5.3 Badania wzrostu struktur otrzymanych w układzie 2 ML Au/MoS₂

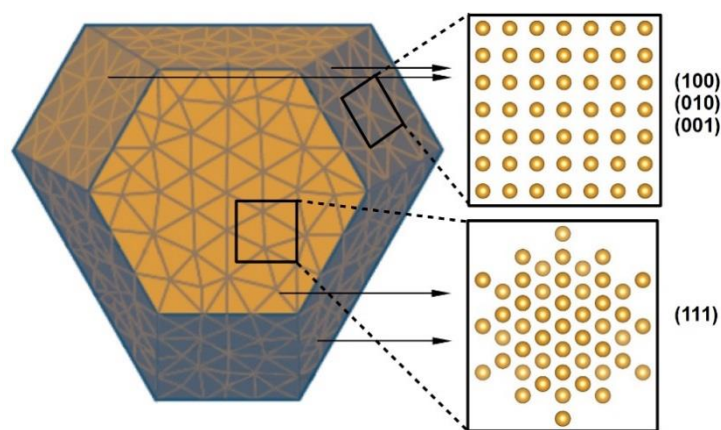
Badając proces wzrostu nanostruktur powstałych na powierzchni MoS₂ w wyniku naniesienia 2ML Au wykorzystano techniki STM i HR-TEM. Wyniki badań przedstawia rysunek 49. Uzyskane atomowo rozdzielcze obrazy STM pokazują krystaliczną budowę powierzchni trójkątnej nanowyspy, oraz powierzchni MoS₂(111). Przedstawiony obraz STM powierzchni wyspy charakteryzuje heksagonalna symetria. Taka struktura krystaliczna odpowiada uporządkowaniu atomów Au na powierzchni (111). Zmierzona odległość pomiędzy atomami z obrazu STM wynosi $3.72 \pm 0.14 \text{ \AA}$. Widoczny obraz STM (rysunek 49 b)) przedstawia heksagonalną powierzchnię MoS₂. Odległość pomiędzy atomami na powierzchni wynosi $3.79 \pm 0.09 \text{ \AA}$. Niedopasowanie kątowe powierzchni (rotacja) Au w stosunku do powierzchni MoS₂ wynosi 2 stopnie. Jednoznacznej identyfikacji i wyznaczeniu relacji epitaksji dostarczają dane uzyskane za pomocą mikroskopii HR-TEM. Obraz HR-TEM przedstawiony na rysunku 49 c) przedstawia przekrój poprzeczny uformowanej trójkątnej nanostruktury na powierzchni MoS₂. Analizując odległości międzypłaszczyznowe dla podkładu MoS₂ oraz trójkątnej nanostruktury za pomocą transformaty Fouriera wyznaczono charakterystyczne odległości występujące w tych dwóch obszarach. Stąd otrzymano $2.4 \pm 0.1 \text{ \AA}$ w obszarze trójkątnej nanostruktury. Odległość ta odpowiada odległością międzypłaszczyznową pomiędzy płaszczyznami Au(111). W obszarze podkładu MoS₂ wyznaczona charakterystyczną odległość wynosi $6.4 \pm 0.2 \text{ \AA}$. Wyznaczona odległość odzwierciedla odległości międzypłaszczyznowe pomiędzy płaszczyznami MoS₂(111). Przeprowadzone badania umożliwiają wyznaczenie relacji epitaksji trójkątnych nanostruktur Au na MoS₂, która wynosi:

$$(111)\text{Au} // (111)\text{MoS}_2$$



Rysunek 49. Atomowo rozdzielczy obraz STM powierzchni trójkątnej nanowyspy a), powierzchni MoS₂ b). Parametry obrazowania: $U=2.5$ V, $I=400$ pA, takie same dla wyspy i powierzchni. Zaznaczono kierunki typu „zigzag” i „armchair”. Wysoko rozdzielczy obraz TEM ukazujący przekrój poprzeczny trójkątnej nanowyspy, zaznaczono główne płaszczyzny krystalograficzne c).

Widoczny interfejs nanowyspa/podłoże jest ostry. Cała objętość nanostruktury znajduje się na powierzchni. Świadczy to o niewielkim oddziaływaniu atomów Au z podłożem MoS₂. Słabe oddziaływanie nanowysp z podłożem umożliwia efektywną manipulację pojedynczymi trójkątnymi nanostrukturami, efekt ten zostanie opisany w dalszej części rozprawy. Z uzyskanych wyników doświadczalnych wynika, że eksponowana powierzchnia Au charakteryzuje się heksagonalną symetrią. Wy tłumaczenie formowanie się nanostruktur Au o takiej symetrii możliwe jest poprzez teoretyczną analizę budowy heksagonalnego zarodka. Uformowany zarodek eksponuje rodziny płaszczyzn krystalograficznych o indeksach (111) i (100), (010), (001). Schemat budowy heksagonalnego zarodka przedstawia rysunek 50. Ze względu na różne współczynniki dyfuzji na powierzchniach (111) i (100) kolejne nanoszone atomy Au z różną szybkością poruszają się po tych powierzchniach.



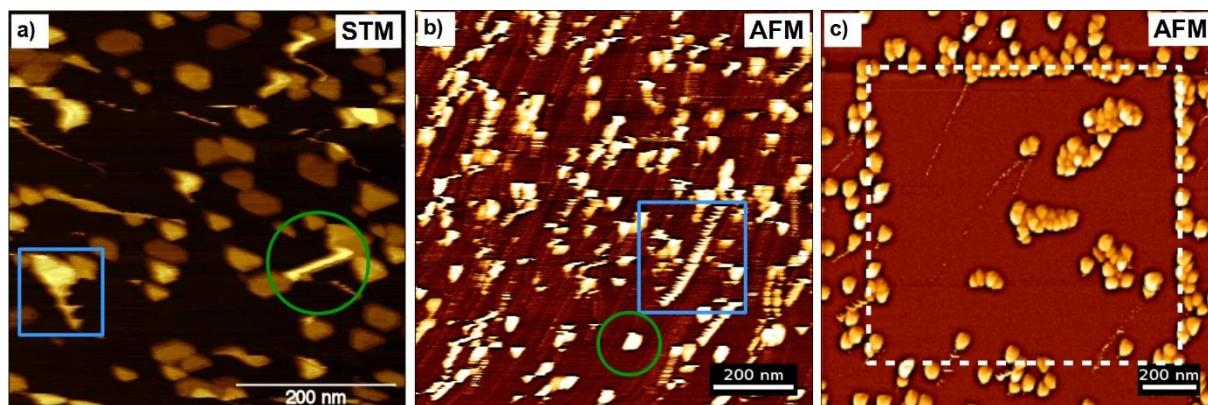
Rysunek 50. Model budowy pojedynczego zarodka powstającej trójkątnej nanostruktury, zaznaczone główne płaszczyzny krystalograficzne.

Stąd ściany o indeksach (100), (010), (001) będą szybciej wypełniane przez atomy Au, co w konsekwencji prowadzi do powstania w pełni wykształconych ścian (111) oraz wzrostu nanostruktury o kształcie trójkąta równobocznego. Ze względu na początkową orientację zarodka względem orientacji podłoża uformowane zostają dwie populacje wysp różniących się od siebie względem obrotu o 60° .

5.4 Manipulacja nanowyspami w układzie Au/MoS₂

Niewielkie oddziaływanie uformowanych metalicznych trójkątnych nanostruktur z podłożem MoS₂ powoduje, że w badanym układzie możliwa jest manipulacja poszczególnymi nanowyspami. Konwolucja ostrza mikroskopu SPM z badanymi obiektami powoduje, że w uzyskanych obrazach wierzchołki trójkątnych nanostruktur posiadają zaokrąglony kształt. Przedstawione obrazy uzyskane za pomocą mikroskopii SPM (rysunek 51) uwiadcniają trajektorie przemieszczających się nanowysp podczas obrazowania za pomocą mikroskopu STM (warunki UHV) oraz mikroskopu AFM (warunki atmosferyczne). Kluczowym elementem w wyborze reżimu obrazowania i reżimu manipulacji jest dobór odpowiednich parametrów podczas obrazowania mikroskopem STM (U, I), oraz AFM (amplituda, siła). Widoczny obraz STM (rysunek 51 a)) przedstawia morfologię powierzchni układu 2 ML Au/MoS₂ @ 350°C. Optymalizowano parametry obrazowania (U= -2V, I=30pA), tak aby znajdować się w reżimie obrazowania zachowując wysoką rozdzielczość otrzymanego obrazu. Pomimo doboru takich parametrów obrazowania, widoczne są pojedyncze akty manipulacji, w postaci zaznaczonych trajektorii przesuwających się nanowysp. Możliwe jest rozróżnienie dwóch różnych typów przemieszczania się obiektów. Pierwszym jest płynne przesuwanie się nanowysp (zaznaczone zielonym okręgiem), oraz drugim typu stick-slip (zaznaczone niebieskim kwadratem), które wynika z istniejącego tarcia statycznego.¹⁶⁵ Przeprowadzone próby manipulacji za pomocą mikroskopu AFM widoczne są na rysunku 51 b). Parametry

obrazowania zostały dobrane w taki sposób, aby na powierzchni zachodziła efektywna manipulacja. Większość widocznych nanowyps uległa przemieszczeniu. Możliwe jest wyróżnienie płynnego przemieszczania się struktur oraz typu stick-slip. Widoczny jest jeden uprzywilejowany kierunek przemieszczania się nanowyps.

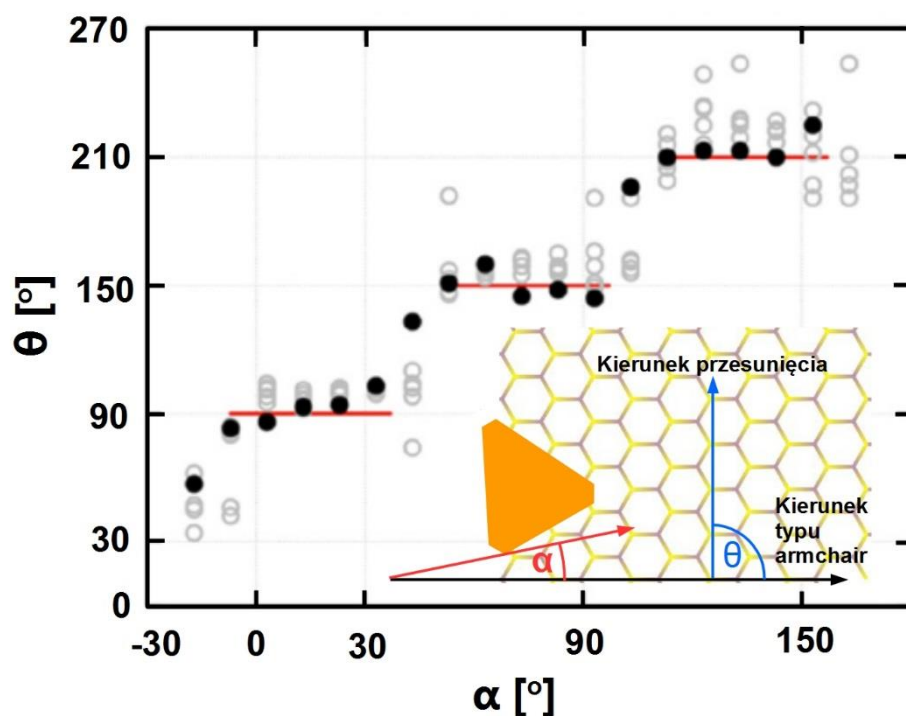


Rysunek 51. Obrazy przedstawiające trójkątne nanowypsy na powierzchni MoS₂. Obraz STM, U=-2V, I=30pA, widoczne trajektorie przedstawiają kierunki przemieszczania się struktur a). Obraz AFM podczas manipulacji uzyskany w trybie przerywanego kontaktu b). Obraz AFM uzyskany w modzie QI obszaru po manipulacji.

Zakończenie pełnego cyklu skanowania (manipulacji) prowadzi do powstania agregatów składających się z przesuniętych nanowyps wzdłuż górnej krawędzi obszaru skanowania oraz powstania zgrupowań nanostruktur wewnątrz obszaru skanowania (rysunek 51 c)). Tworzenie się aglomeratów wewnątrz skanowanego obszaru związane jest z tworzeniem się zgrupowań nanowyps, których masa jest zbyt duża, aby dalsza manipulacja mogła zachodzić przy zadanych parametrach skanowania. Z przedstawionych danych wynika, że w układzie trójkątnych nanostruktur Au powstałych na podkładzie MoS₂ efektywna manipulacja zachodzi w warunkach UHV jak i atmosferycznych.

W celu zbadania występowania kierunkowości w przemieszczaniu się trójkątnych nanowyps Au przeprowadzono szereg doświadczeń polegających na zmianie kąta natarcia ostrza sondy AFM. Widoczny wykres na rysunku 52 prezentuje wyniki przeprowadzonych badań. Przedstawiony na wykresie kąt θ ilustruje preferowany kierunek przemieszczania się nanowyps, natomiast kąt α odpowiada zmianom kąta kierunku skanowania w stosunku do kierunku typu „armchair” (kierunek zaznaczony na rysunku 49 a, b)) na powierzchni MoS₂. W przeprowadzonych eksperymentach zmiany kąt α odbywały się w zakresie $-15^\circ - 165^\circ$ ze stałym krokiem wynoszącym 10° . Widoczne czerwone linie reprezentują preferencyjne kierunki przemieszczania się nanowyps, zaczynające się w okolicy 90° od kierunku typu „armchair” a następnie wzrasta o stałą wartość 60° gdy wartość kąta α zmieni się o około 60° . Ze względu na początkową orientację trójkątnych nanowyps Au względem podłoża, która różni się o 180° oraz rozważania dotyczące symetrii możliwe jest stwierdzenie, że nanowypsy preferencyjnie poruszają się wzdłuż ich krawędzi, lub wzdłuż trójkątnych osi symetrii. Nie jest

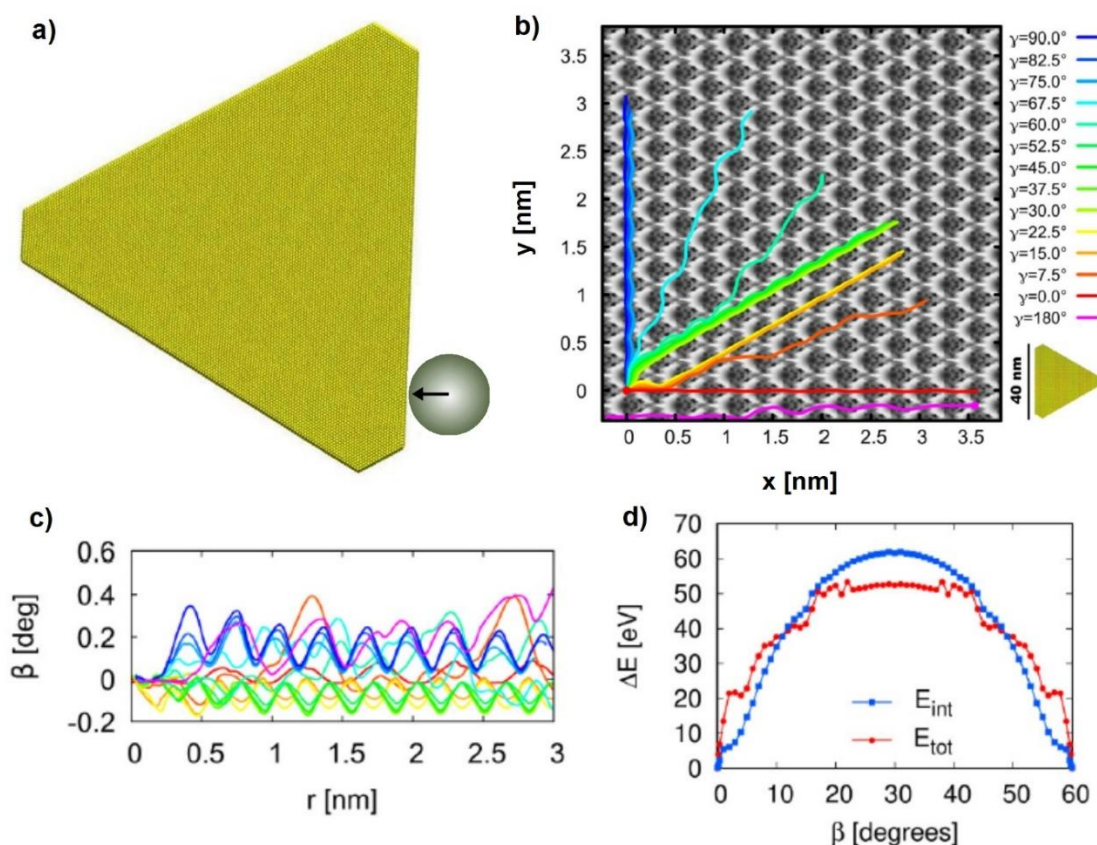
możliwy ruch w obu kierunkach, ponieważ obserwowana periodyczność w trajektorii przemieszczających się nanowysp ulegała by zmianie o 30° .



Rysunek 52. Wykres przedstawiający preferencyjne trajektorie nanowysp Au manipulowanych za pomocą ostrza AFM w trybie przerywanego kontaktu w zależności od kąta skanowania. Szare okręgi przedstawiają trajektorie arbitralnie wybranych nanowysp, czarne koła odpowiadają trajektorii wyznaczonej za pomocą funkcji autokorelacji.

Występowanie dwóch różnych orientacji trójkątnych nanowysp Au względem podłoża MoS₂ nasuwa pytanie, czy podczas manipulacji struktury zmieniają orientację (rotacja względem podłoża). Konwolucja igły AFM z badanymi nanowyspami oraz jej modyfikacja podczas manipulacji zmniejsza rozdzielczość obrazu na tyle, że nie jest możliwe stwierdzenie czy struktura zmieniła orientację. Odpowiedzi na to pytanie dostarczają przeprowadzone symulacje komputerowe wykorzystujące dynamikę molekularną – MD (z ang. *Molecular Dynamics*) wykonane przez R. Guerra i N. Manini z Uniwersytetu w Mediolanie. Symulacje przeprowadzono wykorzystując program LAMMPS.¹⁶⁶ Rekonstrukcje trójkątnej nanowyspy dokonano za pomocą potencjału EAM¹⁶⁷ (z ang. *Embedded atom method*), powierzchnię MoS₂, wykorzystując parametry dla kryształu objętościowego. Oddziaływanie nanowyspa Au/powierzchnia MoS₂ zaimplementowano wykorzystując potencjał Lennarda-Jonesa z parametrami $\epsilon=22$ meV, $\sigma=0.29$ nm.¹⁶⁸ Rozmiar zasymulowanych nanowysp, eksponujących ściany (111), odpowiada 40 nm (długość boku) a wysokość 5 warstw atomowym. Schemat symulacji odzwierciedlający warunki eksperymentalne, w których końcówka ostrza AFM oddziałuje z nanostrukturą przedstawia rysunek 53 a). W pierwszym etapie symulacji inicjalizowana jest procedura, mająca na celu relaksację układu Au/MoS₂ prowadzącą do stanu równowagowego. W wyniku tej czynności trójkątna nanowyspa orientuje się zgodnie z

krystalografią podłoża (wierzchołek trójkąta skierowany zgodnie z kierunkiem „armchair”). Stąd kąt określający rotację nanowyspy względem podłoża wynosi 0 ($\beta=0$). W przypadku braku zewnętrznych sił działających na układ trójkątna nanowyspa spontanicznie obraca się do momentu, w którym krawędzie dopasują się do kierunku krystalograficznego podłoża. Orientacja ta periodycznie powtarza się ze zmianą kąta β o 60° . Takie położenia nanowyspy Au względem podłoża MoS₂ wynika z osiągnięcia minimum energetycznego (rysunek 53 d)).



Rysunek 53. Symulacje MD. Rekonstrukcja oddziałującej końcówki ostrza AFM z trójkątną nanowyspą a), Trajektorie kilku zasymulowanych przemieszczających się nanowysp na podłożu MoS₂ w zależności od kierunku przyłożonej siły (γ) b), Zmiany w orientacji nanowyspy względem podłoża MoS₂ zachodzące podczas przemieszczania się nanowyspy c), zależność symulowanego układu w zależności od orientacji nanowyspy względem podłoża. Widoczne minima energetyczne występujące z periodykiem 60° . Energia E_{tot} uwzględnia oddziaływania Au-Au i Au-MoS₂, (czerwone kółka), E_{int} wkład energii oddziaływania Au-MoS₂ (niebieskie kółka). Zaczepnięte z Trillitzsch i inni.¹⁶⁹

Wyniki symulacji dotyczące trajektorii przemieszczania się trójkątnych nanowysp Au na podłożu MoS₂ za pomocą ostrza AFM przedstawia rysunek 53 b). Trójkątną nanostrukturę poddano działaniu siły bocznej, równomiernie rozłożonej na całą wyspę o wartości 20 nN. Badania przeprowadzono zmieniając kąt natarcia (γ) przyłożonej siły w zakresie od 0 do 180° . Przyłożenie siły pod kątem $\gamma=0^\circ$ powoduje, że nanowyspa porusza się po linii prostej, zgodnej z kierunkiem przyłożonej siły ($\theta=0^\circ$). Kierunek ten jest niestabilny. Niewielka zmiana kąta natarcia przyłożonej siły, powoduje że trajektoria nanowyspy stabilizuje się pod kątem $\theta=30^\circ$. Kierunek ten pozostaje stabilny w zakresie kąta γ od 15 do 52.5° . Przyłożenie siły z zakresu

kątów 75 do 90° skutkuje pojawieniem się stabilnej trajektorii nanowyspy, której kąt $\theta=90^\circ$. Porównując kąty θ stabilnych trajektorii nanowyspy, jednoznacznie można stwierdzić, że istnieje uprzywilejowany kierunek przemieszczania się nanowyspy, który występuje z periodycznością 60°. Wynik przeprowadzonych symulacji w pełni zgadza się z przeprowadzonymi badaniami doświadczalnymi, w których zaobserwowano występowanie preferencyjnych kierunków przemieszczania się trójkątnych nanowysp Au na podłożu MoS₂. Periodyczność trajektorii nanowyspy Au odpowiada kierunkowi typu „zig-zag” na powierzchni MoS₂. Przeprowadzone symulacje dodatkowo dostarczają informacji o orientacji nanowyspy Au względem podłoża (kąt β). Dane przedstawione na rysunku 53 c) pokazują zmiany kąta β w funkcji odległości od pozycji początkowej nanowysp. Przedstawione krzywe o różnych kolorach odpowiadają trajektoriom o tych samych kolorach na rysunku 53 b). Dla każdego z kierunków przyłożonej siły bezwzględna zmiana orientacji nanowyspy Au względem podłoża jest poniżej wartości 0.5°. Wynik ten potwierdza, że podczas manipulacji wyspy nie zmieniają swojej orientacji względem podłoża.

Podsumowując, w tym rozdziale przedstawiono wyniki dotyczące wzrostu, właściwości strukturalnych i trybologicznych trójkątnych metalicznych nanostruktur powstałych w wyniku termicznie indukowanej samoorganizacji Au na powierzchni naturalnie występującego MoS₂. Pokazano, że w precyzyjny sposób można kontrolować wielkość otrzymanych nanowysp odpowiednio zmieniając parametry podczas przeprowadzania eksperymentu. Powstałe trójkątne nanowyspy zbudowane są z czystego Au, widoczny interfejs jest ostry, brak jest wbudowywania się nanowyspy w powierzchnię. Układ Au/MoS₂ jest układem nie mieszającym się, w którym występuje niewielkie oddziaływanie pomiędzy nanowyspami a podkładem. Stąd w badanym układzie możliwa jest efektywna manipulacja poszczególnymi nanowyspami. Przeprowadzone badania za pomocą igły mikroskopu STM w warunkach UHV oraz ostrza mikroskopu AFM w warunkach normalnych pokazały, że w badanym układzie istnieją preferencyjne kierunki przemieszczania się uformowanych nanowysp. Kierunki te występują z periodycznością 60° i związane są z heksagonalną strukturą podłoża. Istnienie preferencyjnych kierunków manipulacji jest konsekwencją trójkątnego kształtu krystalicznych nanowysp Au, których boki orientują się zgodnie z kierunkiem typu „zig-zag”. Przedstawione wyniki dotyczące występowania preferencyjnych kierunków na powierzchni w procesie manipulacji zostały w pełni potwierdzone za pomocą symulacji komputerowych, wykonanych za pomocą techniki dynamiki molekularnej. Dodatkowo zaobserwowano niewielkie zmiany (mniejsze niż 0.5°) w orientacji nanowyspy względem podłoża podczas manipulacji.

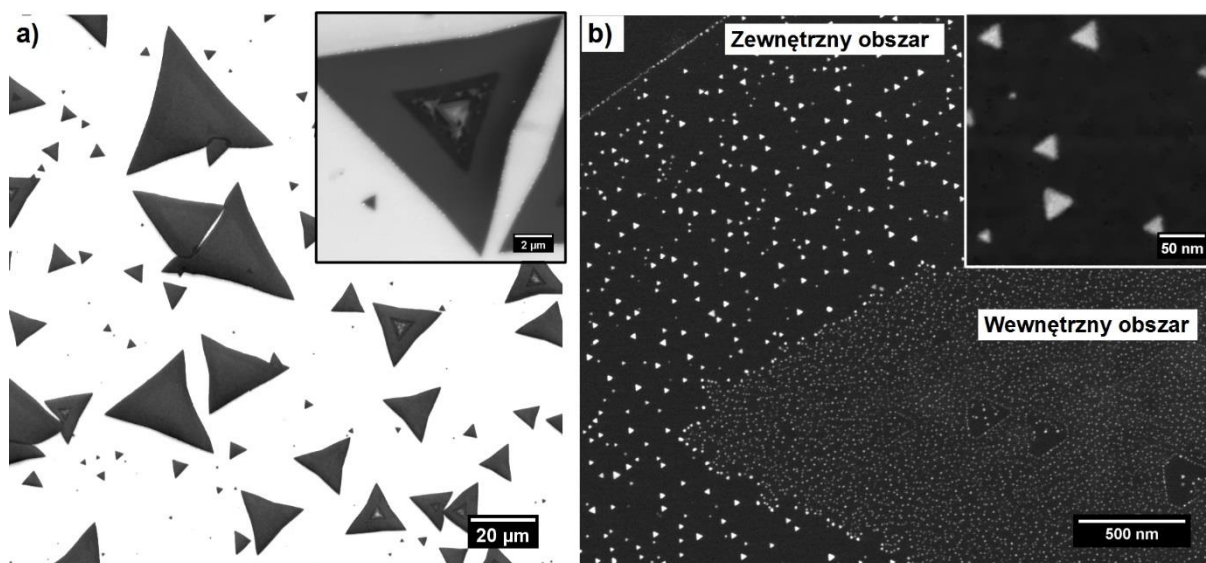
Przedstawione wyniki niosą ogromny wkład do badań podstawowych mechanizmów tarcia w nanoskali. Niniejsze badania można wykorzystać przy budowie urządzeń bazujących na elektronice molekularnej, a w szczególności jako element do połączenia molekuly z pozostałymi częściami układu.

6 Badania termicznie indukowanej samoorganizacji Au na powierzchni syntetycznie wytworzonego MoS₂

Rozdział ten jest poświęcony jest wynikom badań dotyczących procesu wzrostu, struktury wewnętrznej oraz właściwości trybologicznych nanostruktur powstałych w procesie termicznie indukowanej samoorganizacji Au na syntetycznie uformowanej powierzchni MoS₂.

6.1 Morfologia struktur otrzymanych w układzie 1.5 ML Au/ MoS₂.

Przedstawiona w rozdziale „Układy eksperymentalne i wykorzystywane techniki badawcze”. procedura wytwarzania syntetycznej powierzchni MoS₂ (1111) na podłożu SiO₂/Si prowadzi do powstania trójkątnych płatków MoS₂, których długość mieści się w zakresie od kilku do kilkudziesięciu mikrometrów. Morfologia powstałych płatków MoS₂ na powierzchni SiO₂ przedstawiona jest na rysunku 54 a). Na badanej powierzchni znajdują się pojedyncze izolowane trójkąty oraz wielowarstwowe płatki. Rozmiar liniowy wytworzonych płatków MoS₂ mieści się w zakresie od kilku do 30 mikrometrów. Płatki MoS₂, których rozmiar nie przekracza 10 μm posiadają jednorodną powierzchnię.



Rysunek 54. Obraz SEM przedstawiający płatki MoS₂ powstałe na powierzchni SiO₂, widoczne płatki zawierające więcej niż jedną warstwę dwusiarczku molibdenu a). Obraz SEM po naniesieniu 1.5 ML Au w temperaturze 550°C. Widoczne są dwa obszary o różnej morfologii.

W wewnętrznych obszarach MoS₂, w których rozmiar lateralny przekracza 10 μm widoczne są dwu- lub wielowarstwy. Rysunek 54 b) przedstawia morfologię dwóch obszarów MoS₂ po naniesieniu 1.5 ML Au w temperaturze 550°C. W wyniku termicznie indukowanej samoorganizacji Au na zewnętrznym obszarze MoS₂ dochodzi do formowania się trójkątnych, dobrze wykształconych, o ostrych krawędziach nanostruktur. Rozmiar wytworzonych nanostruktur (bok trójkąta) dochodzi do 20 nm, w zależności od temperatury podkładu podczas

nanoszenia Au. Parametry otrzymanych nanostruktur dla różnych temperatur podłoża przedstawia tabela 14. W obszarze wewnętrznym obserwowane jest formowanie się klastrów, których rozmiar jest rzędu kilku nm. Występowanie niewielkich nanostruktur w wewnętrznym obszarze związane jest z występowaniem warstw wtórnych MoS₂. Efekt ten został szczegółowo przedstawiony przez S. Wang i inni.¹⁷⁰

Tabela 14. Wyznaczone parametry nanostruktur powstałych w wyniku naniesienia 1.5 ML Au na powierzchnię MoS₂(1111) w temperaturach 250-550°C.

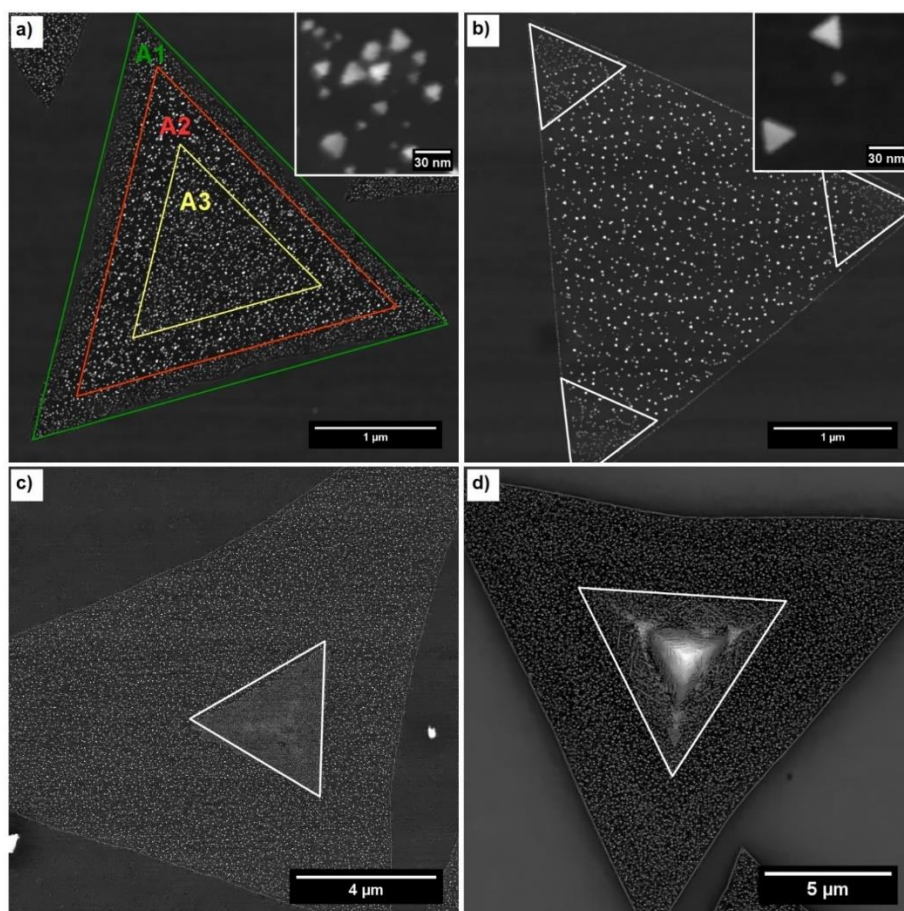
Temperatura podczas nanoszenia Au [°C]	Średni rozmiar lateralny [nm]	Średnia gęstość powierzchniowa [1/μm ²]	Średni promień dyfuzji [nm]	Średnie pokrycie powierzchni [%]
250	17.4±1.1	642±69	19.7±1.8	8.9
350	15.6±1.5	835±78	17.3±1.4	8.1
450	17.8±0.9	389±24	25.3±1.6	5.4
550	24.9±1.3	46.8±3.9	73.2±5.3	3.2

Parametr taki jak średnia gęstość powierzchniowa oraz skorelowany z nim średni promień dyfuzji niesie ze sobą informację o jakości powierzchni, na której powstały nanostruktury. Zakładając stałe warunki podczas wzrostu nanostruktur takie jak temperatura, wartość i jednorodność strumienia nanoszonego materiału, otrzymanie różnych wartości gęstości powierzchniowej świadczy o różnej jakości podłoża. W przypadku nanostruktur powstałych na płatkach MoS₂, których rozmiar nie przekracza 10 μm widoczne są zmiany w jakości powierzchni w postaci różniącej się morfologii uformowanych nanostruktur. Możliwe jest występowanie dwóch typów płatków (rysunek 55 a-b)). Pierwszy, w którym w zależności od odległości od krawędzi płatka MoS₂ w kierunku centrum występują trzy obszary o różnej gęstości i wielkości uformowanych nanostruktur (rysunek 55 a)). Parametry dla poszczególnych obszarów A1, A2, A3 takie jak średnia wielkość uformowanych nanostruktur oraz średni promień dyfuzji przedstawione zostały w tabeli 15. Korzystając z wcześniej wymienionego założenia, w obszarze A2 podłożo MoS₂ jest najmniej zdefektowane.

Tabela 15. Średni rozmiar i promień dyfuzji nanostruktur uformowanych na niejednorodnych płatkach MoS₂.

Parametry	Obszar A1	Obszar A2	Obszar A3
Średni rozmiar lateralny [nm]	10.6±0.8	16.1±1.1	13.4±1.3
Średni promień dyfuzji [nm]	13.1±2.1	19.1±1.9	16.4±0.8

Drugi typ płatków MoS_2 charakteryzuje się występowaniem obszarów z uformowanymi klastrami znajdującymi się w wierzchołkach płatka MoS_2 (rysunek 55 b)). Na pozostałej części powierzchni MoS_2 obserwowana jest jednorodna morfologia dobrze wykształconych trójkątnych nanostruktur. W przypadku płatków MoS_2 w których rozmiar przekracza $10\ \mu\text{m}$, w środkowej części obserwowane są kolejne warstwy dwusiarczku molibdenu. Możliwe jest występowanie pojedynczej drugiej warstwy MoS_2 (rysunek 55 c)), lub wielu warstw (rysunek 55 d)). Podczas nanoszenia Au krawędzie tarasów zostają udekorowane, dzięki czemu możliwe jest zidentyfikowanie warstw MoS_2 . Metoda ta wykorzystywana była identyfikacji krawędzi tarasów, zanim pojawiła się wysokorozdzielcza mikroskopia.¹⁷¹



Rysunek 55. Obrazy SEM przedstawiające morfologię uformowanych nanostruktur w zależności od wielkości płatka MoS_2 . Dystrybucja nanostruktur na płatkach MoS_2 o rozmiarze nie przekraczającym $10\ \mu\text{m}$ a-b), oraz na płatkach MoS_2 o rozmiarach większych od $10\ \mu\text{m}$ c-d).

6.2 Badania wzrostu struktur w układzie 1.5 ML Au/ MoS_2 .

Badając strukturę krystaliczną nanostruktur powstałych na powierzchni MoS_2 w wyniku termicznie indukowanej samoorganizacji Au wykorzystano technikę HAADF STEM. Wyniki badań przedstawia rysunek 56. Obraz HAADF STEM przedstawiony na rysunku 56 a) ilustruje przekrój poprzeczny uformowanych trójkątnych nanostruktur na syntetycznej powierzchni MoS_2 . Za pomocą transformaty Fouriera wyznaczono charakterystyczne odległości

międzypłaszczyznowe występujące w badanej trójkątnej nanostrukturze. Porównanie otrzymanych wyników z danymi literaturowymi wskazuje, że nanostruktura ta jest zbudowana z Au.

Tabela 16. Wyznaczone odległości międzypłaszczyznowe oraz kąty pomiędzy nimi dla nanostruktur Au uformowanych na podłożu MoS₂ wraz z danymi literaturowymi dla czystej fazy Au.

Wynik doświadczalny		Literatura ¹³¹	
Odległość międzypłaszczyznowa [Å]	Kąt pomiędzy płaszczyznami [°]	Odległość międzypłaszczyznowa [Å]	Kąt pomiędzy płaszczyznami [°]
(111) – 2.4±0.2	(111)/(-220) - 89±4	(111) – 2.35	(111)/(-220) – 90
(-220) – 1.4±0.2	(111)/(311) - 57±4	(-220) – 1.45	(111)/311) – 60.50
(311) – 1.2±0.2	(-220)/(311) - 62±4	(311) – 1.23	(-220)/(311) – 64.76

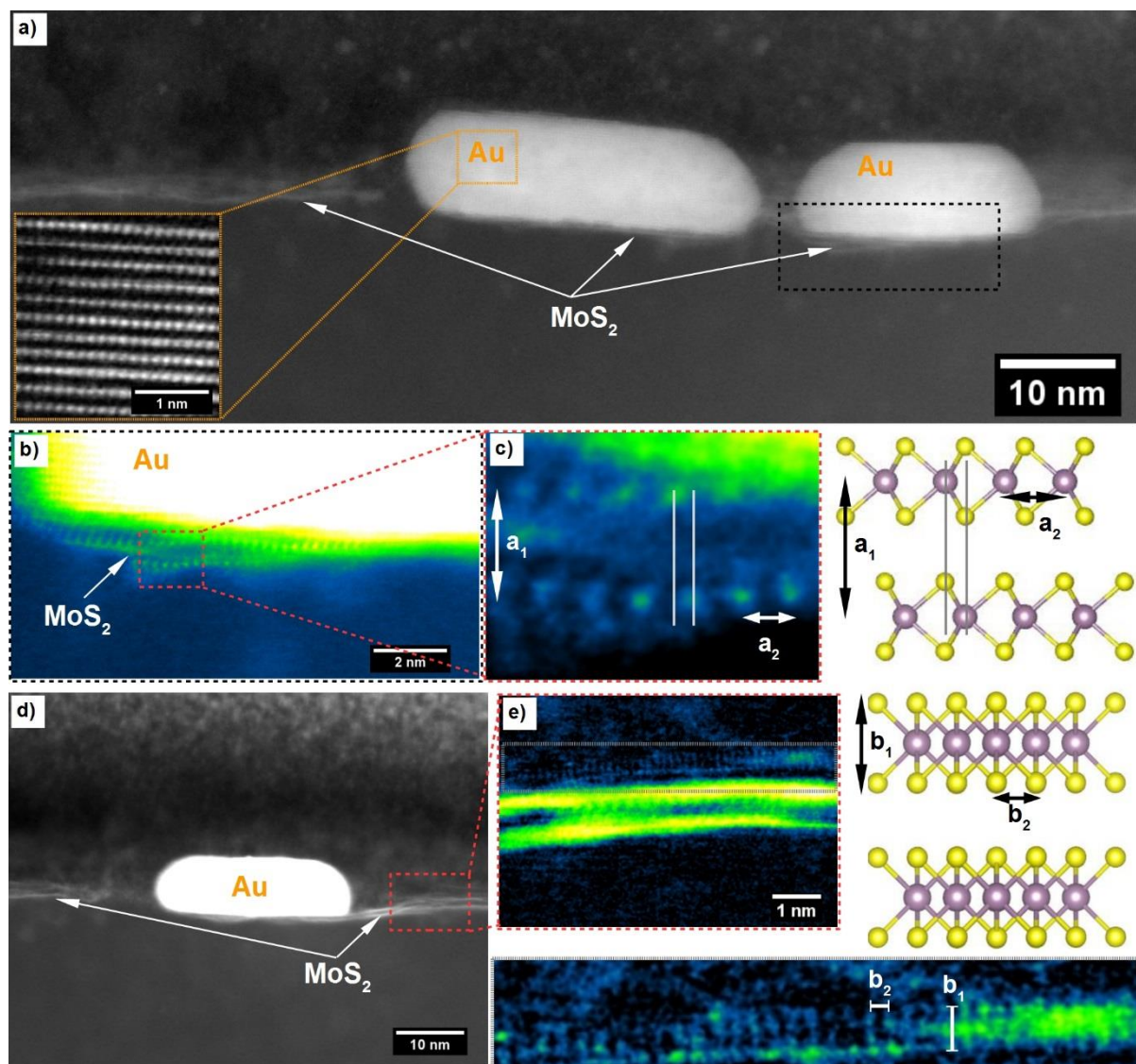
Zastosowanie atomowo rozdzielczej mikroskopii HAADF STEM umożliwiło zobrazowanie syntetycznej warstwy MoS₂. Powstała warstwa ulega skreśleniom oraz posiada modulację, która związana jest z szorstkością podłoża SiO₂. Uformowane trójkątne nanostruktury Au powodują, że powierzchnia MoS₂ ulega odkształceniu, widocznemu w postaci wgłębień rzędu 1 nm. pod powierzchnią nanostruktur Au. Przedstawione obrazy HAADF STEM przekrojów poprzecznych na rysunku 56 b-e) pokazują, że syntetycznie wytworzona powierzchnia MoS₂ składa się z dwóch płaszczyzn zawierających molibden w centrum, oraz siarkę na obrzeżach. W celu identyfikacji struktury wytworzonej warstwy MoS₂, porównano odległości pomiędzy poszczególnymi kolumnami atomowymi z literaturowym modelem strukturalnym.¹⁷² Oznaczając odległość pomiędzy płaszczyznami molibdenu jako a₁ oraz pomiędzy sąsiednimi kolumnami Mo w prezentowanej projekcji jako a₂ (jak pokazano na rysunku 56 c)) porównano je z danymi literaturowymi. Wynik przedstawia tabela 17.

Tabela 17. Wyznaczone odległości pomiędzy płaszczyznami MoS₂(111) oraz kolumnami Mo w płaszczyźnie.

Parametr	Wynik doświadczalny	Dane literaturowe ¹⁷²
a ₁ [Å]	6.17±0.1	6.15
a ₂ [Å]	2.95±0.2	3.15

Wyznaczone odległości są zgodne z wartościami literaturowymi dla kryształu molibdenitu. Dodatkowo w kryształ MoS₂ pomiędzy sąsiednimi płaszczyznami występuje przesunięcie kolumn atomowych jak pokazano na modelu strukturalnym (rysunek 56 c)). Analogiczne przesunięcie kolumn atomowych pomiędzy sąsiednimi warstwami obserwowane jest na

syntetycznie uformowanym MoS₂. Stąd uformowana powierzchnia MoS₂ składa się z dwóch płaszczyzn molibdenowo - siarkowych.



Rysunek 56. Budowa wewnętrzna nanostruktur uzyskanych w wyniku naniesienia 1.5 ML Au na syntetyczną powierzchnię MoS₂ a). Obrazy HAADF STEM warstw MoS₂ b-e) wraz z modelami strukturalnymi.

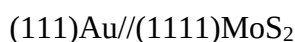
Na syntetycznej powierzchni MoS₂ obserwowane są obszary, w których możliwe jest występowanie dodatkowej, trzeciej płaszczyzny. Zaznaczony na obrazach HAADF STEM (rysunek 56 d-e)) czerwoną przerywaną linią obszar przedstawia dwie płaszczyzny molibdenowo – siarkowe, wraz z trzecią warstwą, w której występują inne odległości pomiędzy kolumnami atomowymi. W celu identyfikacji trzeciej warstwy dokonano porównania odległości pomiędzy poszczególnymi kolumnami atomowymi z modelem strukturalnym MoS₂ w projekcji [210] (rysunek 56 e)). Zdefiniowano odległość b_1 jako odległość pomiędzy płaszczyznami wyznaczonymi przez kolumny atomowe S (co odpowiada grubości warstwy molibdenowo – siarkowej) oraz b_2 odpowiadającej odległości pomiędzy sąsiednimi kolumnami S w warstwie. Wyznaczone wielkości wraz z danymi literaturowymi przedstawiono w tabeli 18.

Tabela 18. Wyznaczone odległości pomiędzy kolumnami S w płaszczyźnie MoS₂(1111).

Parametr	Wynik doświadczalny	Dane literaturowe ¹⁷²
b ₁ [Å]	3.37±0.2	3.17
b ₂ [Å]	1.49±0.1	1.57

Stąd otrzymano zgodność z modelem strukturalnym. Obserwowana trzecia warstwa jest płaszczyzną molibdenowo – siarkową, skręconą o 30 stopni względem głównej powierzchni MoS₂.

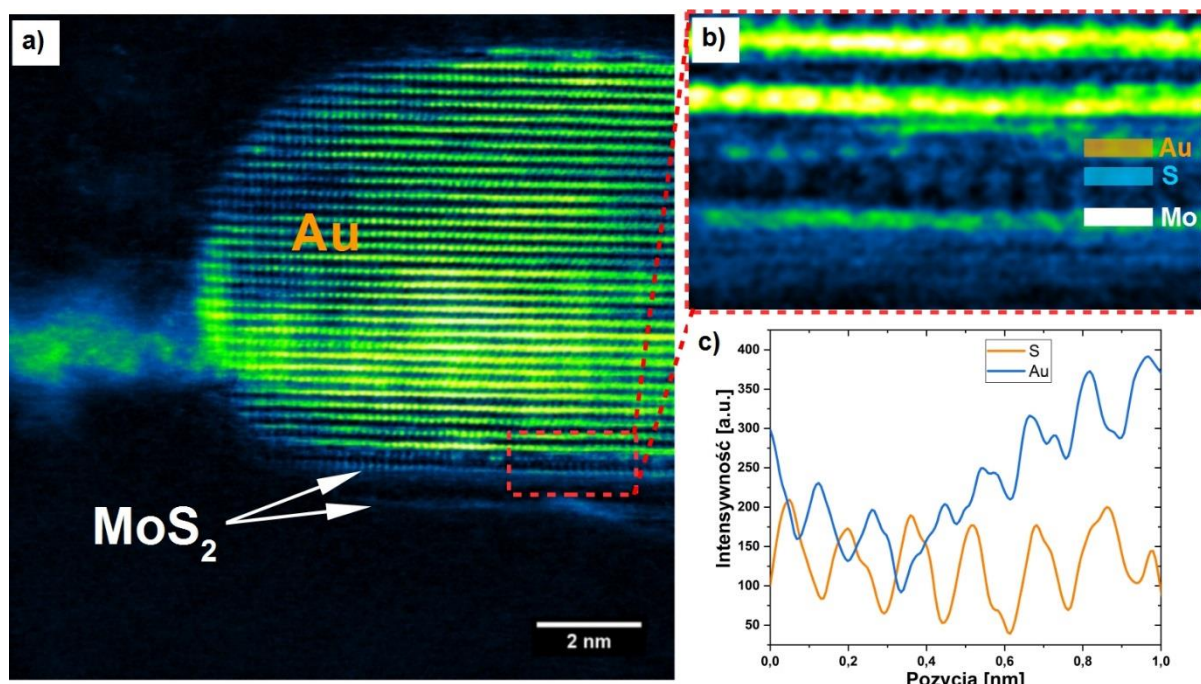
Z przeprowadzonych badań wynika, że trójkątne nanostruktury Au uformowane w układzie Au/MoS₂, pozostają w relacji epitaksji z podkładem w postaci:



Wynik ten jest analogiczny jak dla trójkątnych nanostruktur uformowanych na podłożu naturalnie występującego MoS₂.

Atomowo rozdzielcze obrazy HAADF STEM umożliwiły dokładne zbadanie powstałego interfejsu nanostruktura Au/MoS₂ podłoża. Przedstawione na rysunku 57 obrazy HAADF STEM TEM uwidaczniają atomową strukturę interfejsu nanowyspa/podłoża. Badany układ jest układem nie mieszającym się, atomy budujące nanostrukturę nie wbudowują się w matrycę. Stąd interfejs na całej długości jest ostry. Widoczne dwie warstwy molibdenowo – siarkowe (rysunek 57 a)) pozwalają w łatwy sposób wyznaczyć płaszczyznę molibdenową w warstwie, którą w szczegółowym obrazie interfejsu (rysunek 57 b) zaznaczono białym prostokątem. Następną obserwowaną płaszczyznę wyznaczoną przez widoczne kolumny atomowe jest płaszczyzna zawierająca atomy S (odległości pomiędzy kolumnami w płaszczyźnie oraz do płaszczyzny molibdenowej zgodna z danymi literaturowymi). Intensywność sygnału pochodzącego od kolumn zbudowanych z atomów S jest mniejsza niż od kolumn Mo, co jest zgodne z proporcjonalnością mierzonego sygnału w mikroskopii HAADF STEM jak Z^n ($Z_S=16$, $Z_{Mo}=42$). Kolejną płaszczyznę wyznaczają kolumny atomowe Au. Odległości pomiędzy kolumnami w tej płaszczyźnie wynoszą $1.45\pm0.08\text{\AA}$ ($1.44\pm0.08\text{\AA}$ w trójkątnej strukturze Au), a odległość do następnej płaszczyzny Au w strukturze wynosi $2.35\pm0.2\text{\AA}$ ($2.4\pm0.2\text{\AA}$ w strukturze Au). Intensywność kolumn Au w płaszczyźnie stanowiącej interfejs nanostruktura/podłoża jest około 2.5 razy mniejsza od sąsiadujących kolumn atomowych występujących w strukturze Au. Zakładając stałą grubość badanej struktury w tym obszarze (próbka do badań TEM), brak mieszania atomów Au z podłożem MoS₂, stałą liczbę atomową Z (79 dla Au) zmiany w mierzonych intensywności poszczególnych kolumn atomowych wynikają z liczby atomów zawartych w kolumnach. Stąd atomy w kolumnie Au tworzącej interfejs nanostruktura/podłoża znajdują się w pozycjach węzłowych, a ich liczba jest znacznie mniejsza niż w kolumnach Au budujących trójkątną nanostrukturę. Dodatkowo z analizy

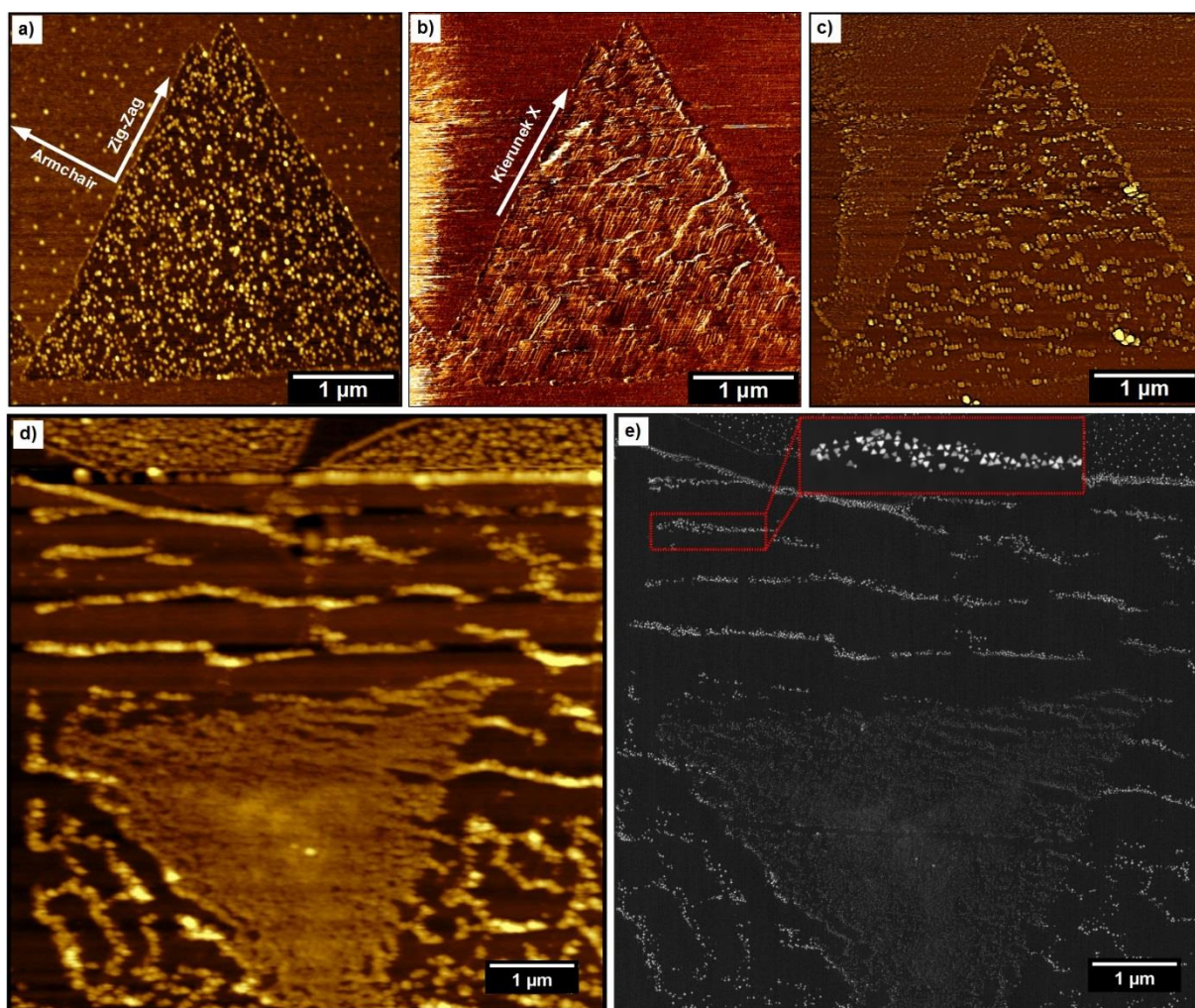
położen kolumn atomowych tworzących interfejs nanostruktura/podłoże (rysunek 57 b, c)) wynika, że kolumny Au znajdują się pomiędzy kolumnami S w odległości $0.98 \pm 0.08 \text{ \AA}$.



Rysunek 57. Atomowo rozdzielczy obraz HAADF STEM trójkątnej nanostruktury Au na powierzchni MoS₂ a). Szczegółowy obraz interfejsu nanostruktura/podłoże w badanym układzie, widoczne kolumny Au, S i Mo b). Wykres przedstawiający pozycję atomów Au i S budujących interfejs nanostruktura/podłoże.

6.3 Manipulacja nanowyspami w układzie Au/MoS₂

Niewielkie oddziaływanie trójkątnych metalicznych nanowysp Au z podłożem MoS₂ powoduje, że możliwa jest efektywna ich manipulacja. Przedstawione na rysunku 58 a-c) obrazy AFM pokazują kolejno sekwencję obrazów zarejestrowanych przed, podczas i po manipulacji trójkątnymi nanowyspami Au na płacie MoS₂. Podczas manipulacji trójkątne nanostruktury poruszają się równolegle do lewej krawędzi płata MoS₂, który odpowiada kierunkowi zig-zag na powierzchni MoS₂.¹⁷³ Efekt ten jest zgodny z zachowaniem obserwowanym podczas manipulacji wyspami Au na powierzchni MoS₂ naturalnie występującego kryształu.¹⁶⁹ Po manipulacji trójkątne nanowyspy tworzą szereg równoległych rzędów (rysunek 58 c)). Rzędy mogą być równoległe do dolnej krawędzi płata MoS₂ lub do kierunku zig-zag. Bardziej złożoną sytuację przedstawiono na rysunek 58 d). Widoczny obraz AFM przedstawia efekt manipulacji przeprowadzonej na płacie MoS₂, w którego centrum znajduje się kolejna warstwa MoS₂.

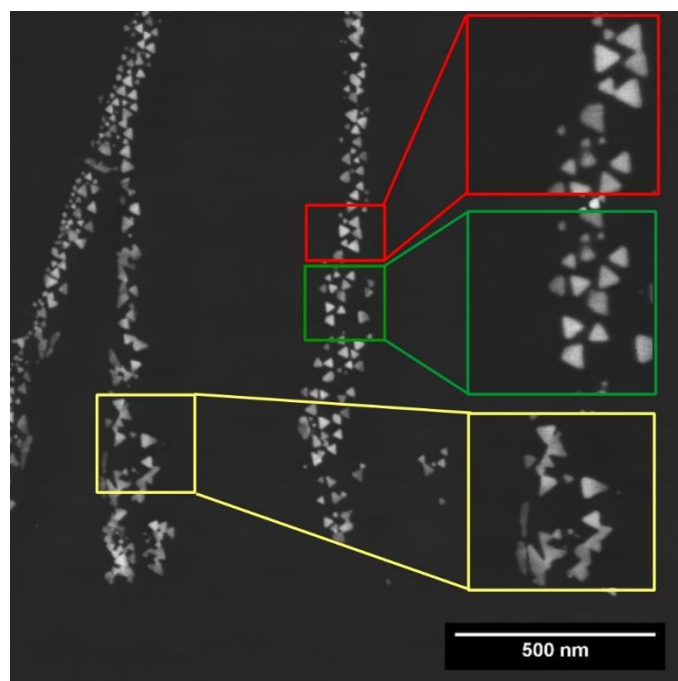


Rysunek 58. Obraz topografii powierzchni dla układu 1.5 ML Au/MoS₂ @ 550°C. Obraz AFM przed a), w trakcie b), po manipulacji c). Obraz AFM topografii powierzchni po manipulacji zawierający drugą warstwę MoS₂ wewnątrz płatka d) oraz odpowiadający mu obraz SEM e).

W tym przypadku realizowane jest pojawienie się dwóch typów rzędów, zbudowanych z trójkątnych nanowysp. W górnej części skanowanego obszaru nanowyspy Au preferencyjnie grupują się w rzędy równoległe do kierunku zig-zag. Tak utworzone rzędy mogą mieć kilka μm długości, a odległość pomiędzy nimi wynosi około 0,5–1 μm . Jeśli skanowanie odbywa się w obszarze, w którym występują kolejna warstwa MoS₂, wówczas widoczny jest wpływ krawędzi drugiej warstwy MoS₂ na kierunek formowania się rzędów. Podczas gdy nanowyspy z lewej strony płatka MoS₂ (rysunek 58 d)) preferencyjnie tworzą rzędy równoległe do krawędzi drugiej warstwy MoS₂, z prawej strony płatka MoS₂ tylko na niewielki fragmencie obszaru widoczne jest preferencyjne układanie się rzędów (wzdłuż osi X).

Nanostruktury uformowane na drugiej wewnętrznej warstwie MoS₂ wykazują preferencyjne formowanie się w rzędy tylko w obszarze przy krawędzi warstwy. W pozostałym obszarze dystrybucja nanostruktur pozostaje niezmienną. Przemieszczanie się nanostruktur tworzących powyższe rzędy jest zgodne z kierunkiem zig-zag na powierzchni MoS₂. W celu wnikliwego zbadania powstających rzędów Au, obszary po manipulacji zbadano za pomocą

wysoko rozdzielczej mikroskopii SEM. Obszar przedstawiony na rysunek 58 d) zobrazowany został za pomocą mikroskopii SEM (rysunek 58 e)). Z uzyskanych obrazów wynika, że większość nanowyspy Au budujących rzędy nie jest w kontakcie z innymi wyspami. Odległości pomiędzy nanowyspami wynoszą kilka nm. Efekt ten może być spowodowany odpychaniem elektrostatycznym pomiędzy nanowyspami.



Rysunek 59. Obraz SEM obszaru po manipulacji. Czerwonym, zielonym i żółtym kolorem zaznaczono zmiany jakie zaszły na strukturach Au po manipulacji ostrzem AFM.

Transfer elektronów z monowarstwy MoS₂ do nanowysp Au jest możliwy, co zostało wykazane przez Ju. i inni za pomocą obliczeń DFT.¹⁷⁴ Ponadto modulacja podłoża MoS₂ widoczna w obrazach HAADF-STEM może również stanowić przeszkodę w tworzeniu kontaktów pomiędzy różnymi nanowyspami. Wysoko rozdzielcza mikroskopia SEM uwidoczniała zmiany w trójkątnych strukturach Au jakie nie były obserwowane na naturalnie występującym MoS₂. Przedstawiony obraz SEM na rysunek 59 uwidacznia modyfikację jakie zaszły w układzie Au/MoS₂ po procesie manipulacji. W badanym układzie możliwa jest modyfikacja struktur przez skanujące ostrze mikroskopu AFM (obszar zaznaczony żółtym kolorem). Część trójkątnych nanostruktur po manipulacji uległo zmianie orientacji względem podłoża (obszar zaznaczony zielonym kolorem), możliwe są sytuacje, w których nanostruktury są z kontakcie fizycznym (obszar zaznaczony czerwonym kolorem).

Proces formowania się równoległych rzędów zbudowanych z nanowysp Au można wyjaśnić na podstawie następującego modelu: Niech rzędy będą reprezentowane przez N małych kwadratów (zwanych tutaj „cząstkami”) o wielkości „ a ” losowo rozmieszczonych na kwadratowej sieci o rozmiarze L . Podczas manipulacji rząd k cząstek, gdzie $k = 1, 2, \dots, N - 1$ ulega przesunięciu w górę. Rząd rośnie o jedną jednostkę, gdy limit napotkanych cząstek ($k + 1$) zostanie osiągnięty (rysunek 60). Założenie, że rozmiar cząstek „ a ” jest większy niż

odległość „b”, która reprezentuje odległość pomiędzy kolejnymi liniami skanowania, pozwala wyeliminować sytuacje, w której cząstki nie poruszałyby się, lub poruszały tylko raz. Stąd wszystkie cząsteczki powinny przemieszczać się pod kątem 90 ° do kierunku szybkiego skanu, jak by to miało miejsce przy niewspółmiernym płaskim kontakcie i bardzo gęstym skanowaniu.¹⁷⁵ Innymi słowy, struktury krystaliczne Au i geometria, oraz struktura krystaliczna podłoża MoS₂ są całkowicie zaniedbywane. Średnia szerokość rzędu (w kierunku y) wynosi:

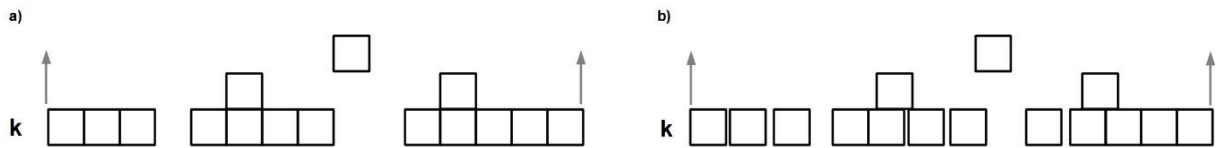
$$w_k = \frac{2ka}{L} \quad (25)$$

Założmy, że ustawienia skanowania są takie, że końcówka ostrza AFM może przesunąć rząd do maksymalnej szerokości $w_k = a$, tj. do $k \approx k_{crit} = L / a$. Ponieważ odległość „d” przebyta przez ostrze AFM (wzdłuż y) pomiędzy dwoma kolejnymi zderzeniami wynosi L / N , stabilny rząd zostanie uformowany, gdy:

$$d = k_{crit} \frac{L}{N} = \frac{L^2}{Na} = \frac{1}{na} \quad (26)$$

gdzie wyraz $n = N / L^2$ opisuje koncentrację cząstek. Wyznaczona odległość odpowiada średniej odległości pomiędzy dwoma kolejnymi rzędami w przeprowadzonych eksperymentach. Przy wartościach „a” i „n” odpowiadających kolejno pierwszej i drugiej warstwie MoS₂ możemy oszacować odległości pomiędzy rzędami. Otrzymujemy kolejno $d = 0,6 \mu\text{m}$ dla pierwszej warstwy i $0,15 \mu\text{m}$ (czterokrotnie mniej) dla drugiej warstwy. Możliwe jest również oszacowanie zmian w średniej długości rzędu podczas manipulacji. Dla rzędu utworzonego przez k cząstek długość wynosi:

$$L_k = (L_k + a)(1 - P) + L_k P \quad (27)$$

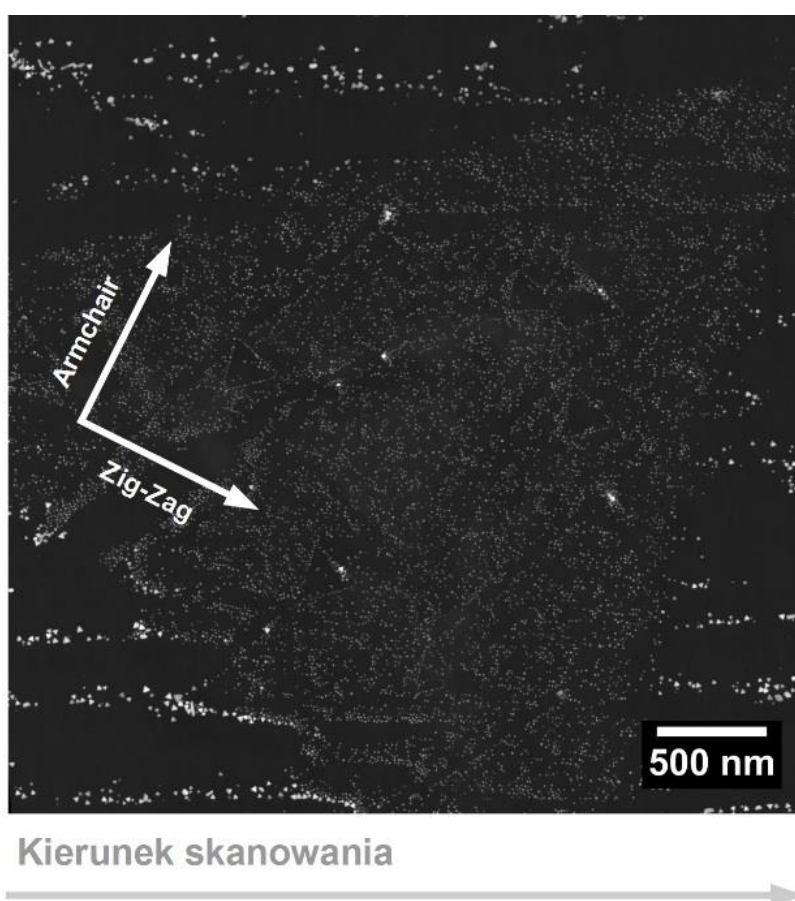


Rysunek 60. Ewolucja czasowa rzędów składającego się z k cząstek przesuwanych w górę podczas skanowania. W momencie rozpoczęcia manipulacji, cząstki rozmieszczone na kwadratowej sieci a), lub losowo rozmieszczone na płaszczyźnie xy b). Tylko w przypadku (b) rząd struktur może zostać utworzony w ramach skończonej liczby skanów.

gdzie $P = L_k / L$ wyraża prawdopodobieństwo, że cząstka $(k + 1)$ zostanie dołączona powyżej pozostałych. Całkując powyższe równanie (26) otrzymujemy:

$$L_k = L[1 - \exp(-ak/L)] \quad (28)$$

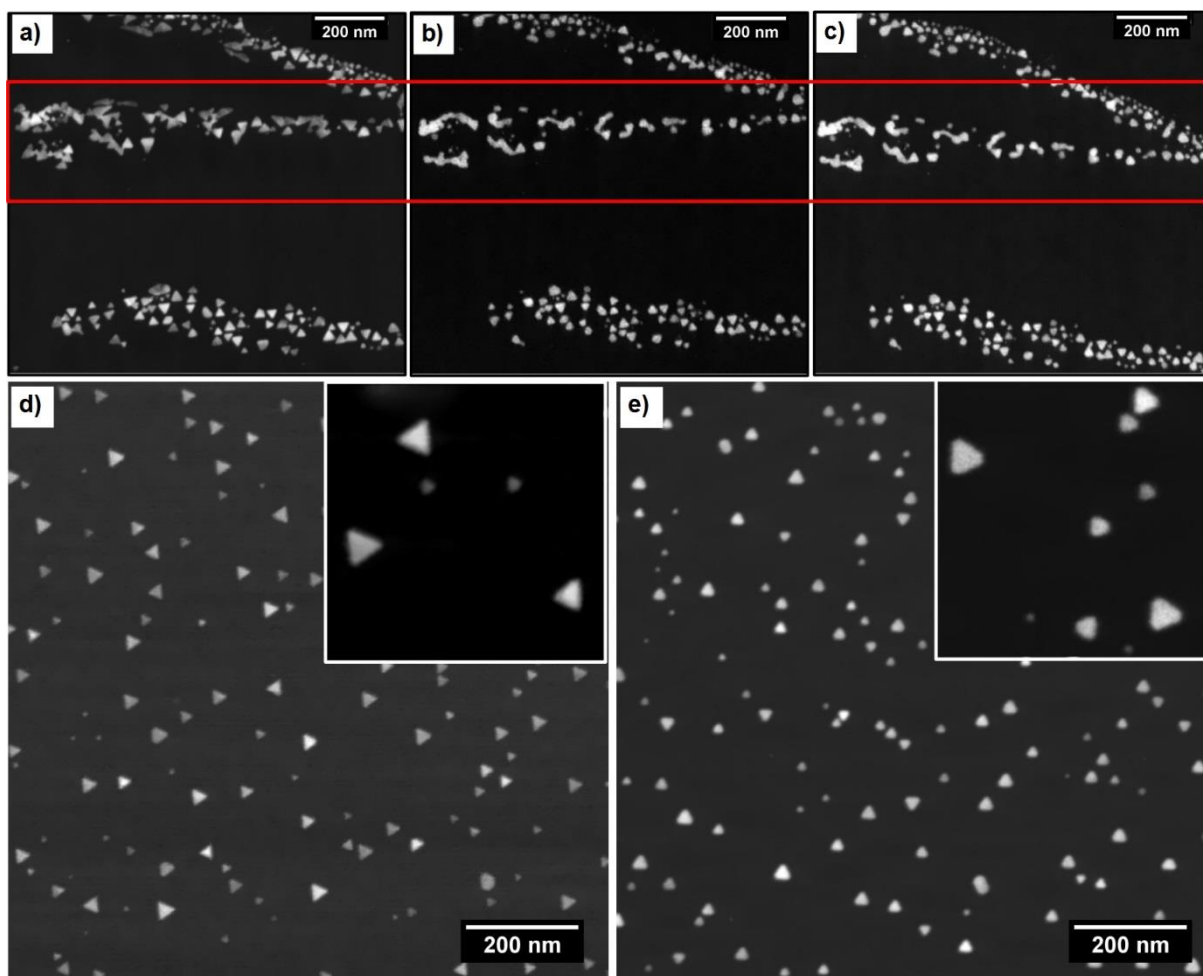
Wyrażenie L_k dąży do L , ale nie osiąga tej wartości w określonym czasie. Wynika to z faktu, że cząstki są sztucznie umiejscowione w kwadratowej sieci. Bardziej realistyczną sytuację pokazano na rysunku 60 b). Podczas gdy cząstki są nadal wyrównane wzdłuż osi x (w wyniku skanowania wzdłuż tego kierunku), ich współrzędne y są losowo rozmieszczone pomiędzy 0 a L . Dzięki temu różne części rzędu mogą się łączyć w całość. W celu sprawdzenia czy kierunek skanowania lub kierunki krystalograficzne odgrywają główną rolę w procesie formowania się rzędów Au, wykonano eksperymenty manipulacji na płatkach MoS_2 o różnych orientacjach. Rysunek 61 przedstawia obszar po manipulacji, na którym kierunek zig-zag jest zmieniony o 25° względem kierunku szybkiego skanowania. Na pierwszej warstwie MoS_2 uformowane rzędy Au zorientowane są równolegle do osi. Nanostruktury uformowane na drugiej warstwie MoS_2 (wewnątrz płatka MoS_2) nie tworzą rzędów Au, krawędzie tej warstwy w tym przypadku nie mają wpływu na formowanie się rzędów na drugiej warstwie.



Rysunek 61. Obraz SEM pokazująca wyniki eksperymentu manipulacji AFM na innym obszarze płatka MoS_2 (kolejna warstwa).

6.4 Badanie stabilności termicznej w układzie Au/MoS₂.

W celu zbadania stabilności termicznej uformowanych nanostruktur Au na powierzchni MoS₂ w temperaturze 550°C przeprowadzono eksperymenty, w których utworzone struktury ponownie wygrzewano w 500°C i 700°C. Zbadano płatki MoS₂ na których wykonano eksperymenty związane z manipulacją trójkątnymi nanostrukturami Au oraz te, na których nie badano procesów preferencyjnego przemieszczania nanostruktur Au. Wyniki tych badań przedstawia rysunek 62. Na przedstawionym obrazie (zaznaczone czerwonym prostokątem) widoczne są nanowyspy, których struktura w wyniku oddziaływania z ostrzem AFM uległa modyfikacji oraz te, które nie zostały poddane badaniom za pomocą mikroskopii AFM.



Rysunek 62. Obrazy SEM przedstawiające zmiany uformowanych nanostruktur Au na powierzchni MoS₂ w temperaturze 550°C po zbadaniu stabilności termicznej. Obszar po manipulacji bez wygrzewania a), po wygrzewaniu w 500°C b), po wygrzewaniu w 700°C c). Czerwonym prostokątem zaznaczono obszar, w którym widoczne są wyraźne zmiany. Obszar bez kontaktu z sondą AFM przed wygrzewaniem d), po wygrzewaniu w 700°C e).

W wyniku wygrzewania w zmodyfikowanych strukturach Au doszło do przetopienia, struktury będące w kontakcie fizycznym połączyły się. Proces ten zaszedł znacznie poniżej makroskopowej temperatury topnienia Au (1064°C¹⁷⁶). Dla nanostruktur, w których budowa nie została zmodyfikowana obserwowane jest zaokrąglenie wierzchołków trójkątów. Efekt ten

jest także widoczny dla obszarów, w których proces manipulacji nie przebiegał. Przed wygrzewaniem uformowane trójkąty posiadają wyraźną krawędź oraz ostry wierzchołek. Wygrzewanie prowadzi do zmodyfikowania wierzchołków trójkątów (rysunek 62 d-e)). Efekt ten wynika z niższej energii wiązania atomów znajdujących się na wierzchołkach trójkątnych nanostruktur niż tych znajdujących się wewnątrz.

Podsumowując, w tym rozdziale przedstawiono wyniki badań dotyczące wzrostu, właściwości strukturalnych oraz trybologicznych trójkątnych metalicznych nanostruktur powstałych w wyniku termicznie indukowanej samoorganizacji Au na syntetycznej powierzchni MoS₂. Pokazano jakość syntetycznie wychodowanych płatków MoS₂ w zależności od wielkości płatka. Wykazano, że można kontrolować wielkość otrzymanych nanowysp odpowiednio zmieniając parametry podczas przeprowadzania eksperymentu. Powstałe trójkątne nanowyspy zbudowane są z czystego Au. Mikroskopia HAADF STEM dostarczyła szczegółowych informacji o powstałym interfejsie nanostruktur/podłoże oraz samej budowie uformowanej powierzchni MoS₂. Istotnym osiągnięciem dla układu Au/MoS₂ jest zobrazowanie ostatniej warstwy atomowej Au i pierwszej MoS₂, z którego wynika, że za słabe oddziaływanie pomiędzy nanostrukturami a podłożem, które umożliwia efektywną manipulację, odpowiedzialna jest warstwa atomowa, w której kolumny Au zawierają znacznie mniej atomów Au niż pozostałe budujące nanostrukturę. Przeprowadzone badania dotyczące manipulacji nanowyspami Au na pierwszej i drugiej warstwie MoS₂. W porównaniu z większością eksperymentów omawianych w literaturze¹⁷⁷ nanowyspy nie są przemieszczane jeden po drugim, lecz kolektywnie. Odległość pomiędzy uformowanymi rzędami zbudowanymi z nanostruktur Au zależy gęstości oraz koncentracji nanowysp Au.

7 Podsumowanie

Celem niniejszej pracy była synteza i zbadanie właściwości metalicznych nanostruktur powstałych w wyniku termicznie indukowanej samoorganizacji Au na powierzchniach kryształów półprzewodnikowych typu AIII-BV i MoS₂. Na zrekonstruowane powierzchnie półprzewodników AIII-BV oraz naturalnie występującego MoS₂ nanoszono 2 ML Au, natomiast na powierzchnie syntetycznie wytworzonego MoS₂ nanoszono 1.5 ML Au. Wszystkie próbki przygotowane zostały w warunkach UHV. Morfologię uformowanych nanostruktur i ich właściwości zbadano za pomocą mikroskopii SEM, TEM, STM, AFM, oraz techniki dyfrakcyjnej RHEED.

Badania układów Au/AIII-BV w temperaturze 330°C wykazały, że w zależności od rodzaju użytego półprzewodnika dochodzi do formowania nanostruktur o różnej morfologii, właściwości strukturalnych i składzie chemicznym. Dla sześciu przebadanych półprzewodników typu AIII-BV najbardziej interesującym układem jest Au/InSb(001). Naniesienie 2 ML Au na powierzchnię InSb(001) w temperaturze 330°C powoduje wzrost krystalicznych, wbudowanych w matrycę nanodrutów leżących na powierzchni w kierunku [110] i których długość przekracza 1 μm. Są one zbudowane ze stopu AuIn₂. Dodatkowo Au dyfunduje w głąb matrycy na głębokość do ok. 10 nm i wbudowuje się w pozycje węzłowe sieci krystalicznej podkładu. W zależności od ilości dyfundujących atomów Au w matrycę InSb, obserwowane jest preferencyjne wbudowywanie się Au w pozycję węzłowe podsieci Sb. W układzie Au/InAs(001) powstające nanostruktury zbudowane są ze stopu Au₃In. W tym układzie, w interfejsie nanostruktura/podłoże pojawia się warstwa buforowa, posiadająca inną budowę krystaliczną niż pozostała część nanostruktury, która skutkuje lokalizacją nanostruktury powyżej średniego poziomu powierzchni. Dla układu Au/InP widoczne jest formowanie się ośmiokątnych nanostruktur zbudowanych ze stopu AuIn₂ występujących w dwóch różnych orientacjach krystalograficznych. Pierwsza, w której płaszczyzny krystalograficzne AuIn₂(1-11) są równoległe do podkładu InP(001) stanowi 80% wszystkich uformowanych nanostruktur oraz druga, w której płaszczyzny krystalograficzne AuIn₂(211) są równoległe do powierzchni InP(001). Otrzymane nanostruktury różnią się właściwościami powstałych interfejsów. W pierwszym przypadku jest on ostry na całej długości, dla drugiego część interfejsu jest rozbudowana do 3 warstw atomowych. Nanostruktury AuIn₂ powstałe na powierzchni InP(001) domieszkowanego typu n tworzą elektryczne kontakty typu omowego (~20%), natomiast uformowane na powierzchni InP(001) domieszkowanego typu p wykazują właściwości charakterystyczne dla diody Schottky'ego. Nanostruktury powstałe w układzie Au/GaSb zbudowane są z stopu AuGa₂. Uformowany atomowo ostry interfejs zakończony jest pojedynczą kolumną AuGa₂. W układzie Au/GaAs izotropowo rozmieszczone, obłe nanostruktury zbudowane są ze czystego Au. Podobnie w układzie Au/GaP wydłużone w

kierunku $[-110]$ nanostruktury zbudowane są z czystego Au. W budowie wewnętrznej tych nanostruktur widoczne są zbliżniaczenia. Z badań w układzie Au/AIII-BV w temperaturze 330°C widoczne są różnice w oddziaływaniu atomów Au z powierzchnią półprzewodnika w zależności czy składnikiem metalicznym jest In czy Ga. Niniejsze badania pokazują również, że skład chemiczny nanostruktur zależy od energii wiązania półprzewodnika AIII-BV. Malejąca energia wiązania półprzewodnika AIII-BV zwiększa efektywność zrywania wiązań, indukowanych przez atomy Au. Głównym źródłem tworzenia nanostruktur jest dyfuzja powierzchniowa i zarodkowanie adatomów powstałych w wyniku reakcji chemicznych indukowanych przez atomy Au.

Dodatkowo w układzie Au/GaAs(001) wykonano badania w funkcji temperatury podłoża. Naniesienie 2 ML Au na powierzchnie GaAs(001) w temperaturach $330\text{--}535^{\circ}\text{C}$ powoduje, że rozmiar nanostruktury zwiększa się monotonicznie wraz z wzrostem temperatury. W wąskim oknie temperatury podłoża, około 525°C , zaobserwowano powstawanie nanostruktur zbudowanych z fazy AuGa. W temperaturach z zakresu $550\text{--}650^{\circ}\text{C}$ formowane są dobrze wykształcone, ośmiokątne nanowypsy, o stałej wielkości około 100 nm, zbudowane z fazy AuGa₂. Skład chemiczny, głębokie zagrzebanie nanowypsu AuGa₂ oraz krystaliczna budowa wskazują na proces intensywnego zrywania wiązań pomiędzy atomami podłoża, indukowanych atomami Au. W wyniku tego procesu dochodzi do tworzenia się kropli ciekłego stopu Au-Ga, która w procesie chłodzenia próbki krystalizuje tworząc nanowypsy AuGa₂. Badania dynamiki układu umożliwiły wyznaczenie temperatury krystalizacji fazy AuGa oraz zaobserwowanie metastabilnej, indukowanej atomami Au rekonstrukcji istniejącej w wysokiej temperaturze. Wyznaczono energie aktywacji dyfuzji powierzchniowej atomów Au na powierzchni GaAs(001), która wynosi 0.816 ± 0.038 eV, oraz wyznaczono najmniejszy stabilny klaster, składający się z trzech atomów. W układzie Au/GaAs(001) zmieniając temperaturę podłoża podczas nanoszenia Au możliwa jest kontrola rozmiar interfejsu jak i fazy powstałych nanostruktur. Niezależnie od użytego półprzewodnika typu AIII-BV oddziaływanie atomów Au z podłożem prowadzi do zrywania wiązań pomiędzy atomami AIII i BV. Dla stałej temperatury podłoża efekt ten jest tym silniejszy, im energia wiązania atomów matrycy jest mniejsza. Oddziaływanie atomów Au z powierzchniami półprzewodników typu AIII-BV prowadzi do powstania silnych wiązań, na skutek których nanostruktury są trwale związane z podłożem.

Zmiana podłoża na takie, z którym atomy Au w znacznie mniejszym stopniu oddziałują, powoduje powstanie struktur o innych właściwościach. Badania termicznie indukowanej samoorganizacji Au na powierzchni naturalnie występującego MoS₂ wykazały, że powstałe trójkątne nanostruktury zbudowane są z czystego Au, widoczny interfejs nanostruktura/podłoże jest ostry. Układ Au/MoS₂ jest układem nie mieszającym się, w którym występuje niewielkie

oddziaływanie pomiędzy nanowyspami a podkładem. Stąd w badanym układzie możliwa jest efektywna manipulacja poszczególnymi nanowyspami z wykorzystaniem ostrza AFM. Kierunek przemieszczania się nanostruktur jest ściśle określony, występuje z periodycznością 60° , co jest związane z heksagonalną strukturą podłoża. Istnienie preferencyjnych kierunków manipulacji jest konsekwencją trójkątnego kształtu krystalicznych nanowysp Au, których boki orientują się zgodnie z kierunkiem typu „zig-zag”. Otrzymane wyniki eksperymentalne poparte zostały przez przeprowadzone symulacje komputerowe wykonane za pomocą dynamiki molekularnej. W tych obliczeniach, dodatkowo zaobserwowano niewielkie zmiany (mniejsze niż 0.5°) w orientacji nanowyspy względem podłoża podczas manipulacji. Badania w układzie Au/MoS₂ w których podkład został syntetycznie uformowany dostarczyły informacji o budowie samej powierzchni MoS₂ oraz o budowie interfejsu w układzie. Pokazano jakość syntetycznie wychodowanych płatków MoS₂ w zależności od wielkości płatka. Nanostruktury powstałe na syntetycznie wytworzonej powierzchni MoS₂ zbudowane są z czystego Au. Interfejs nanostruktura/podłoże jest ostry. Dzięki zastosowaniu mikroskopii HAADF STEM pokazano, że za słabe oddziaływanie pomiędzy nanostrukturami a podłożem, które umożliwia efektywną manipulację, odpowiedzialna jest warstwa atomowa, w której kolumny Au zawierają znacznie mniej atomów Au niż pozostałe budujące nanostrukturę. Manipulacja nanostrukturami Au na powierzchni MoS₂ zachodzi kolektywnie, nanostruktury organizują się w rzędy, których odległość zależy od gęstości nanowysp Au.

8 Referencje

-
- ¹ A. Frumusanu, “The iPhone XS & XS Max Review: Unveiling The Silicone Secrets”, strona internetowa: www.anandTech.com, data dostępu: 25.01.2020
- ² A. Shilov, “TSMC: 5nm On Track For Q2 2020 HVM, Will Ramp Faster Than 7 nm”, strona internetowa: www.adandTech.com, data dostępu: 25.01.2020
- ³ J. A. del Alamo, “Nanometre-Scale Electronics With III-V Compound Semiconductors”, *Nature* 2011, **479**, (7373), 317–323, [doi:10.1038/nature10677](https://doi.org/10.1038/nature10677)
- ⁴ A. J. del Alamo, “The High-Electron Mobility Transistor At 30: Impressive Accomplishments And Exciting Prospects”, International Conference On Compound Semiconductor Manufacturing Technology, 2011 California, May 16-19, [13:978-981-4613-09-5](https://doi.org/10.13978-981-4613-09-5)
- ⁵ O. Hayden, R. Agarwal, W. Lu, “Semiconductor Nanowire Devices” *Nano Today*, 2008, **3** (5–6), 12–22, [doi.org/10.1016/S1748-0132\(08\)70061-6](https://doi.org/10.1016/S1748-0132(08)70061-6)
- ⁶ D. E. Nikonov, I. A. Young, “Overview Of Beyond-CMOS Devices And a Uniform Methodology For Their Benchmarking”, *Proc. IEEE*, 2013, **101**, (12), 2498–2533, [adres](#)
- ⁷ W.-H. Cheng, M. H. Richter, M. M. May, J. Ohlmann, D. Lackner, F. Dimroth, T. Hannappel, H. A. Atwater, H.-J. Lewerenz, “Monolithic Photoelectrochemical Device For Direct Water Splitting With 19% Efficiency”, *ACS Energy Lett.* 2018, **3** (8), 1795–1800, doi.org/10.1021/acsenenergylett.8b00920
- ⁸ M. Kuzuhara, S. Tanaka, “GaAs-Based High-Frequency And High-Speed Devices”, *Japan Society of Applied Physic*, 2003, **7**, 4–11, [adres](#)
- ⁹ M. I. Nathan, W. P. Dumke, G. Burns, F. H. Dill Jr., G. Lasher, “Stimulated Emission Of Radiation From GaAs p-n Junction”, *Applied Physics Letters*, 1962 **1**, 62, doi.org/10.1063/1.1777371
- ¹⁰ O. Wada, “Optoelectronic integration based on GaAs material”, *Optical And Quantum Electronics*, 1988, **20**, 441–474, doi.org/10.1007/BF00635747
- ¹¹ M. Heiss, Y. Fontana, A. Gustafsson, G. Wust, C. Magen, D. D. O’Regan, J.-W. Luo, B. Ketterer, S. Conesa-Boj, A. V. Kuhlmann, J. Houel, E. Russo-Averchi, J. R. Morante, M. Cantoni, N. Marzari, J. Arbiol, A. Zunger, R. J. Warburton, A. Fontcuberta i Morral, “Self-Assembled Quantum Dots In a Nanowire System For Quantum Photonics”, *Nature Materials* 2013, **12**, 439–444, [DOI: 10.1038/nmat3557](https://doi.org/10.1038/nmat3557)
- ¹² N. Han, Z.-X. Yang, F. Wang, G. Dong, S. Yip, X. Liang, T. F. Hung, Y. Chen, J. C. Ho, “High-Performance GaAs Nanowire Solar Cells For Flexible And Transparent Photovoltaics”, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2015, **7**, 20454–20459, doi.org/10.1021/acsami.5b06452
- ¹³ H. Xia, Z.-Y. Lu, T.-X. Li, P. Parkinson, Z.-M. Liao, F.-H. Liu, W. Lu, W.-D. Hu, P.-P. Chen, H.-Y. Xu, J. Zou, C. Jagadish, “Distinct Photocurrent Response Of Individual GaAs

Nanowires Induced by n-type doping”, ACS Nano, 2012, **6**, 7, 6005-6013, doi.org/10.1021/nn300962z

¹⁴ G. Fasol, “Room-Temperature Blue Gallium Nitride Laser Diode”, Science, 1996, **272**, 21, DOI: [10.1126/science.272.5269.1751](https://doi.org/10.1126/science.272.5269.1751)

¹⁵ H. Schmid, M. Borg, K. Moselund, L. Gignac, C. M. Breslin, J. Bruley, D. Cutaia, H. Riel, “Template-Assisted Selective Epitaxy Of III–V Nanoscale Devices For Co-Planar Heterogeneous Integration With Si”. Applied Physics Letters, 2015, **106** (23), 233101, doi.org/10.1063/1.4921962

¹⁶ V. Dolores-Calzadilla, B. Romeira, F. Pagliano, S. Birindelli, A. Higuera-Rodriguez, P. J. van Veldhoven, M. K. Smit, A. Fiore, D. Heiss, “Waveguide-Coupled Nanopillar Metal-Cavity Light-Emitting Diodes On Silicon” Nature Communications, 2017, **8**, 14323, doi.org/10.1038/ncomms14323

¹⁷ M. Borg, H. Schmid, J. Gooth, M. D. Rossell, D. Cutaia, M. Knoedler, N. Bologna, S. Wirths, K. E. Moselund, H. Riel, “High-Mobility GaSb Nanostructures Cointegrated With InAs On Si”, ACS Nano, 2017, **11** (3), 2554–2560, doi.org/10.1021/acsnano.6b04541

¹⁸ X. Duan, Y. Huang, Y. Cui, J. Wang, C. M. Lieber, “Indium Phosphide Nanowires As Building Blocks For Nanoscale Electronic And Optoelectronic Devices”, Nature 2001, **409** (6816), 66–69, doi.org/10.1038/35051047

¹⁹ J. Wallentin, N. Anttu, D. Asoli, M. Huffman, I. Åberg, M. H. Magnusson, G. Siefer, P. Fuss-Kailuweit, F. Dimroth, B. Witzigmann, et al. “InP Nanowire Array Solar Cells Achieving 13.8% Efficiency by Exceeding The Ray Optics Limit” Science 2013, **339** (6123), 1057–1060, DOI: [10.1126/science.1230969](https://doi.org/10.1126/science.1230969)

²⁰ P. K. Mohseni, A. Behnam, J. D. Wood, X. Zhao, J. K. Yu, N. C. Wang, A. Rockett, J. A. Rogers, J. W. Lyding, E. Pop X. Li, “Monolithic III-V Nanowire Solar Cells On Graphene Via Direct Van Der Waals Epitaxy” Adv. Mater. 2014, **26** (22), 3755–3760, doi.org/10.1002/adma.201305909

²¹ K. W. Kolasinski, “Catalytic Growth of Nanowires: Vapor–Liquid–Solid, Vapor–Solid–Solid, Solution–Liquid–Solid and Solid–Liquid–Solid Growth”, Current Opinion in Solid State And Materials Science, 2006, **10** (3–4), 182–191, [adres](https://doi.org/10.1016/j.cossms.2006.03.001)

²² K. A. Dick, K. Deppert, L. S. Karlsson, L. R. Wallenberg, L. Samuelson, W. A. Seifert, A, “New Understanding Of Au-Assisted Growth of III–V Semiconductor Nanowires”, Advanced Functional Materials, 2005, **15** (10), 1603–1610, doi.org/10.1002/adfm.200500157

²³ B. C. da Silva, D. S. Oliveira, F. Iikawa, O. D. D. Couto, J. Bettini, L. F. Zagonel, M. A. Cotta, “Exploring Au Droplet Motion In Nanowire Growth: A Simple Route toward Asymmetric GaP Morphologies”, Nano Letters 2017, **17** (12), 7274–7282, doi.org/10.1021/acs.nanolett.7b02770

²⁴ T. C. Thomas, R. S. Williams, “Solid Phase Equilibria in the Au-Ga-As, Au-Ga-Sb, Au-In-As, And Au-In-Sb Ternaries” Journal of Materials Research, 1986, **1**, 2, 352–360, doi.org/10.1557/JMR.1986.0352

-
- ²⁵ C. T. Tsai, J. H. P. R. S. Williams, “Interfacial Chemical Reactions of Au with III–V Compound Semiconductors”, Office of Naval Research Technical Report No.8, 1988, **AD-A198-610** (8), 1–23, [adres](#)
- ²⁶ S. Hassam, J. Rogez, Z. Bahari, “Experimental Phase Diagram Of The AuSb–InSb Section In The Au–In–Sb System”, Journal of Chemical Thermodynamics, 2014, **70**, 168–175, [DOI:10.1016/j.jct.2013.09.025](#)
- ²⁷ R.P. Elliott, F.A. Shunk, “The Au-Ga (Gold-Gallium) System”, Bulletin Of Alloy Phase Diagrams, 1981, **2**, 356, [doi.org/10.1007/BF02868293](#)
- ²⁸ G. D. J. Smit, S. Rogge, T. M. Klapwijk, “Scaling Of Nano-Schottky-Diodes”, Applied Physics Letters 2002, **81**, 20, 3852–3854, [doi.org/10.1063/1.1521251](#)
- ²⁹ S. Lancaster, A. Maxwell Andrews, T. Zederbauer, D. MacFarland, G. Strasser, H. Detz, “Schottky Diode Formation In GaAs Nanowires By Heterogeneous Contact Deposition”, NanoFIS 2016 - Funct. Integr. Nano Syst. 27 - 29 June 2016, 2017, **4** (7, Part 2), 7101–7106, [doi.org/10.1016/j.matpr.2017.08.003](#)
- ³⁰ V. L. A. Rideout, “Review Of The Theory And Technology For Ohmic Contacts To Group III-V Compound Semiconductors” Solid-State Electronics 1975, **18** (6), 541–550, [doi.org/10.1016/0038-1101\(75\)90031-3](#)
- ³¹ R. T. Tung, “The Physics And Chemistry Of The Schottky Barrier Height”, Applied Physics Reviews, 2014, **1** (1), 011304–, [doi.org/10.1063/1.4858400](#)
- ³² T. Yoshiie, C.L. Bauer, A.G. Milnes, “Interfacial Reactions Between Gold Thin Films And GaAs Substrates”, Thin Solid Films, 1984, **111**, 149-166, [doi.org/10.1016/0040-6090\(84\)90483-8](#)
- ³³ Z. Liliental-Weber, J. Washburn, N. Newman, W.E. Spicer, E.R. Weber, “Morphology Of Au/GaAs Interface”, Applied Physics Letters, 1986, **49**, 1514, [doi.org/10.1063/1.97318](#)
- ³⁴ M.-Y. Li, M. Sui, E.-S. Kim, J. Lee, “Nucleation, Transition And Maturing Of The Self-Assembled Au Droplets On Various Type-A GaAs substrates”, Journal Of Applied Physics, 2014, **116**, 084301, [doi.org/10.1063/1.4893885](#)
- ³⁵ A. Aviram, M. A. Ratner, “Molecular Rectifiers” Chemical Physics Letters, 1974, **29**(2), 277-283, [doi.org/10.1016/0009-2614\(74\)85031-1](#)
- ³⁶ C. Joachim. J. K. Gimzewski, A. Aviram, “Electronics Using Hybrid-Molecular And Mono-Molecular Devices”, Nature, 2000, **408**, 541-548, [doi.org/10.1038/35046000](#)
- ³⁷ C. J. Muller, J. M. van Ruitenbeek, L. J. de Jongh, “Experimental Observation Of The Transition From Weak Link To Tunnel junction”, Physica C: Superconductivity, 1992, **191**, 485–504, [doi.org/10.1016/0921-4534\(92\)90947-B](#)

-
- ³⁸ L. Grüter, M. T. González, R. Huber, M. Calame, C. Schönenberger, “Electrical Conductance Of Atomic Contacts In Liquid Environments”, *Small*, 2005, **1**, 11, 1067-1070, doi.org/10.1002/sml.200500145
- ³⁹ A. F. Morpurgo, C. M. Marcus, “Controlled Fabrication Of Metallic Electrodes With Atomic Separation”, *Applied Physical Letters*, 1999, **74**, 2084, doi.org/10.1063/1.123765
- ⁴⁰ J. S. Prauzner-Bechcicki, S. Godlewski, M. Szymoński, „Atomic- And Molecular-Scale Devices And System For Single-Molecule Electronics, *Physical Status Solid A*, 2012, **209**, 4, 603-613, doi.org/10.1002/pssa.201127623
- ⁴¹ D. M. Eigler, E. K. Schweizer, “Positioning Single Atoms With a Scanning Tunneling Microscope”, *Nature*, 1990, **344**, 524-526, doi.org/10.1038/344524a0
- ⁴² G. Dujardin, A. Mayne, O. Robert, F. Rose, C. Joachim, H. Tang, “Vertical Manipulation Of Individual Atoms By a Direct STM Tip-Surface Contact On Ge(111)”, *Physical Review Letters*, 1998, **80**, 14, doi.org/10.1103/PhysRevLett.80.3085
- ⁴³ L. Bartels, G. Meyer, K.-H. Rieder, D. Velic, E. Kknoesel, A. Hotzel, M. Wolf, G. Ertl, “Dynamics Of Electron-Induced Manipulation Of Individual CO Molecules On Cu(111), “*Physical Review Letters*”, 1998, **80**, 9, doi.org/10.1103/PhysRevLett.80.2004
- ⁴⁴ F. Moresco, G. Meyer, K.-H. Rieder, H. Tang, A. Gourdon, C. Joachim, “Low Temperature Manipulation Of Big Molecules In Constant Height Mode”, *Applied Physics Letters*, 2001, **78**, 3, doi.org/10.1063/1.1339251
- ⁴⁵ R. Xie, Y. Song, L. Wan, H. Yuan, P. Li, X. Xiao, L. Liu, S. Ye, S. Lie, L. Wang, “Two-Dimensional Polymerization And Reaction At The Solid/Liquid Interface: Scanning Tunneling Microscopy Study”, *Analytical Sciences*, 2011, **27**, 2, 129, doi.org/10.2116/analsci.27.129
- ⁴⁶ M. Kolmer, R. Zuzak, A. K. Steiner, L. Zając, M. Englund, S. Godlewski, M. Szymoński, K. Amsharov, „Fluorine-Programmed Nanozipping To Tailored Nanographenes On rutile TiO₂ Surface”, *Science*, 2019, **363**, 6422, 57-60, [DOI: 10.1126/science.aav4954](https://doi.org/10.1126/science.aav4954)
- ⁴⁷ R. Zuzak, R. Donel, M. Kolmer, M. Szymoński, S. Godlewski, A. M. Echavarren, „Higher Acenes By On-Surface Dehydrogenation: From Heptacene To Undecacene”, *Angewandte International Edition Chemie*, 2018, **57**, 10500-10505, doi.org/10.1002/anie.201802040
- ⁴⁸ P. Nita, S. Casado, D. Dietzel, A. Schirmeisen, E. Gneco, “Spanning And Translational Motion Of Sb Nanoislands Manipulated On MoS₂”, *Nanotechnology* 2013, **24**, 32, doi.org/10.1088/0957-4484/24/32/325302
- ⁴⁹ M. Goryl, J. J. Kołodziej, F. Krok, P. Piątkowski, B. Such, M. Szymoński, „Epitaxial Nanostructures Assembled On InSb(001) By Submonolayer Deposition Of Gold”, *Microelectronic Engineering*, 2005, **81**, 394-399, doi.org/10.1016/j.mee.2005.03.039
- ⁵⁰ J. Yang, J. Deng, N. Chandrasekhar, C. Joachim, “Ultrahigh Vacuum Scanning Tunneling Microscope Manipulation Of Single Gold Nanoislands on MoS₂ for Construction Planar Nanointerconnects”, *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and*

Nanometer Structures Processing, Measurement, and Phenomena, 2007, **25**, 1694, doi.org/10.1116/1.2781573

⁵¹ J. Deng, C. Troadec, H. K. Hui, C. Joachim, “Direct Transfer Of Gold Nanoislands From a MoS₂ Stamp To Si-H Surface”, Journal of Vacuum Science & Technology B, 2010, **28**, 484, doi.org/10.1116/1.3385674

⁵² P. Moriarty, “Nanostructured Materials”, Reports in Progress in Physics”, 2001, **64**, 297-381, doi.org/10.1088/0034-4885/64/3/201

⁵³ C. Delerue, M. Lannoo, “Nanostructures Theory And Modeling”, Springer, 2004, [adres](#)

⁵⁴ N. T. Bagraev, A. D. Buravlev, L. E. Klyachkin, A. M. Malyarenko, W. Gehlhoff, V. K. Ivanov, I. A. Shelykh, “Quantized Conductance In Silicon Quantum Wires”, Semiconductors, 2002, **36**, 439-460, doi.org/10.1134/1.1469195

⁵⁵ P. Sowa, A. Biborski, R. Kozubski, E. V. Levchenko, A. V. Evteen, I. V. Belova, G. E. Murch, “Semigrand Canonical And Kinetic Monte Carlo Simulations Of Binary B2-Ordered Nano-Films With Triple Defects”, Intermetallics, 2014, **55**, 40-48, doi.org/10.1016/j.intermet.2014.07.002

⁵⁶ M. L. Landry, T. E. Morrell, T. K. Karagounis, C.-H. Hsia, C.-Y. Wang, “Simple Syntheses Of CdSe Quantum Dots”, Journal of Chemical Education, 2014, **91**, 274-279, doi.org/10.1021/ed300568e

⁵⁷ 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 Thermally Induced Self-Assembling On Ge(001) Surface”, Scientific Reports, 2017, **7**, 42420–, doi.org/10.1038/srep42420

⁵⁸ 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, **18**, 30, doi.org/10.1039/C6CE00471G

⁵⁹ C. Kastl, M. Stallhofer, D. Schuh, W. Wegscheider, A. Holleitner, „Optoelectronic Transport Through Quantum Hall Edge States”, New Journal of Physics, 2015, **17**, 023007, doi.org/10.1088/1367-2630/17/2/023007

⁶⁰ I. L. Medintz, H. Mattoussi, A. R. Clapp, „Potential Clinical Applications Of Quantum Dots”, International Journal of Nanomedicine, 2008, **3**, 2, 151-167, [doi: 10.2147/ijn.s614](https://doi.org/10.2147/ijn.s614)

⁶¹ J. V. Barth, G. Costantini, K. Kern, „Engineering Atomic And Molecular Nanostructures At Surfaces”, Nature, 2005, **437**, 671-679, doi.org/10.1038/nature04166

⁶² H. Heinecke, E. Veuhoff, N. Pütz, M. Heyen, P. Balk, „Kinetics Of GaAs Growth By Low Pressure MO-CVD”, Journal of Electronic Materials, 1984, **13**, 5, doi.org/10.1007/BF02657928

⁶³ K. Oura, V.G. Lifshits, A.A. Saranin, A.V. Zotov, M. Katayama, „Surface science: An Introduction”, Springer-Verlag, Berlin, 2003, [adres](#)

-
- ⁶⁴ H. Brune, „Microscopic View Of Epitaxial Metal Growth: Nucleation And Aggregation”, Surface Science Reports, 1998, **31**, 121, [doi.org/10.1016/S0167-5729\(99\)80001-6](https://doi.org/10.1016/S0167-5729(99)80001-6)
- ⁶⁵ G. Ehrlich, „Atomic Displacements In One- And Two-Dimensional Diffusion”, Journal of Chemical Physics, 1966, **44**, 3, doi.org/10.1063/1.1726788
- ⁶⁶ R. L. Schwoebel, E. J. Shipsey, „Step Motion On Crystal Surfaces”, Journal of Applied Physics, 1966, **37**, 10, doi.org/10.1063/1.1707904
- ⁶⁷ F. C. Frank, J. H. van der Merwe, „One-Dimensional Dislocations. I Static Theory”, Proceedings of the Royal Society of London, 1949, **198**, 205-216, doi.org/10.1098/rspa.1949.0095
- ⁶⁸ M. Volmer, A. Weber, „Keimbildung in übersättigten Gebilden”, Zeitschrift für Physikalische Chemie, 1926, **119**, 277-301
- ⁶⁹ I. N. Stranski, L. Krastanow, „Zur Theorie der Orientierten Ausscheidung von Ionenkristallen Aufeinander”, Abhandlungen der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Klasse IIb. Akademie der Wissenschaften, Wien, 1938, **146**, 797-810
- ⁷⁰ Strona internetowa: <http://depts.washington.edu/> , data dostępu 26.03.2020
- ⁷¹ M. Urbakh, J. Klafter, D. Gourdon, J. Israelachvili, „The Nonlinear Nature Of friction,” Nature, 2004, **430**, 525–528, doi.org/10.1038/nature02750
- ⁷² B. Bhushan, J. N. Israelachvili, U. Landman, „Nanotribology: Friction, Wear And Lubrication At The Atomic Scale,” Nature, 1995, **374**, 6523, 607–616, doi.org/10.1038/374607a0
- ⁷³ B. N. J. Persson, „Sliding Friction, Physical Principles And Applications”, Second editio, NanoScience and Technology, Springer, ISSN 1434-4904, [adres](#)
- ⁷⁴ I. Szlufarska, M. Chandross, R. W. Carpick, „Recent Advances In Single-Asperity Nanotribology”, Journal of Physics D: Applied Physics, 2008, **41**, 123001, doi.org/10.1088/0022-3727/41/12/123001
- ⁷⁵ J. A. Greenwood, J. B. P. Williamson, „Contact Of Nominally Flat Surface”, Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences, 1966, **295**, 1442, 300-319, doi.org/10.1098/rspa.1966.0242
- ⁷⁶ Y. Mo, K. T. Turner, I. Szlufarska, „Friction Laws At The Nanoscale”, Nature, 2009, **457**, 07748, doi.org/10.1038/nature07748
- ⁷⁷ M. Hirano, K. Shinjo, R. Kaneko, Y. Murata, „Anisotropy Of Frictional Forces In Muscovite Mica”, Physical Review Letters, 1991, **67**, 2642, doi.org/10.1103/PhysRevLett.67.2642
- ⁷⁸ M. Dienwiebel, G. S. Verhoeven, N. Pradeep, J. W. M. Frenken, J. A. Heimberg, H. W. Zandbergen, „Superlubricity Of Graphite”, Physical Review Letters, 2004, **92**, 126202, doi.org/10.1103/PhysRevLett.92.126101

-
- ⁷⁹ D. Dietzel, M. Feldmann, U. D. Schwarz, H. Fuchs, A. Schirmeisen, “Scaling Laws Of Structural Lubricity,” *Physical Review Letters*, 2013, **111**, 235502, doi.org/10.1103/PhysRevLett.111.235502
- ⁸⁰ M. Hirano, K. Shinjo, R. Kaneko, Y. Murata, „Anisotropy Of Frictional Forces In Muscovite”, *Physical Review Letters*, 1991, **67**, 19, 2642, doi.org/10.1103/PhysRevLett.67.2642
- ⁸¹ X. Feng, S. Kwon, J. Y. Park, M. Salmeron, „Superlubric Sliding Of Graphene Nanoflakes On Graphene”, *ACS Nano*, 2013, **7**, 2, 1718-1724, doi.org/10.1021/nn305722d
- ⁸² D. A. Neamen, „Semiconductor Physics And Devices, Basic Principles”, Third Edition, ISBN 0-07-232107-5, [adres](#)
- ⁸³ C. Lu, S. N. Mohammad, „Validity/Invalidity Of Schottky-Mott Rules For Schottky Contacts To III-V Nitride Semiconductor Heterostructures”, *Applied Physics Letters*, 2006, **89**, 162111, <https://doi.org/10.1063/1.2358956>
- ⁸⁴ A. M. Cowley, S. M. She, „Surface States and Barrier Height Of Metal-Semiconductor System”, *Journal Of Applied Physics*, 1965, **36**, 3212, <https://doi.org/10.1063/1.1702952>
- ⁸⁵ Strona internetowa: <https://www.electronics-tutorials.ws/>, data dostępu: 20.06.2020
- ⁸⁶ J. M. E Harper, S. E. Hörnström, P. J. Rudeck, R. M. Bradley, “Angle Of Incidence Effects In Ion Beam Processing”, *Materials Research Society: Symposium A – Processing and Characterization of Materials Using Ion Beams*, 1988, **128**, 269, doi.org/10.1557/PROC-128-269
- ⁸⁷ A. Guillén-Cervantes, Z. Rivera-Alvarez, M. López-López, E. López-Luna, Hernández-Calderón, “Study Of The GaAs Surface Oxide Desorption Process By Annealing In Ultra High Vacuum Conditions”, *Revista Mexicana De Fisica*, 2000, **46**, 2, 152-158, [adres](#)
- ⁸⁸ E. Trynkiewicz, B.R. Jany, A. Janas, F. Krok „Recent Developments In Ion-Beam Induced Nanostructures On AIII-BV Compound Semiconductors”, *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2018, **30**, 304005 (9pp), doi.org/10.1088/1361-648X/aacc45
- ⁸⁹ A. George, C. Neumann, D. Kaiser, R. Mupparapu, T. Lehnert, U. Hübner, Z. Tang, A. Winter, U. Kaiser, I. Staude, A. Turchanin, “Controlled Growth Of Transition Metal Dichalcogenide Monolayers Using Knudsen-Type Effusion Cells For The Precursors”, *JPhys Materials*, 2019, **2**, 046001, doi.org/10.1088/2515-7639/aaf982
- ⁹⁰ J. Schindelin, I. Arganda-Carreras, E. Frise, V. Kaynig, M. Longair, T. Pietzsch, S. Preibisch, C. Rueden, S. Saalfeld, B. Schmid, J.-Y. Tinevez, D. J. White, V. Hartenstein, K. Eliceiri, P. Tomancak, A. Cardona, “Fiji: An Open-Source Platform For Biological-Image Analysis”, *Nature Methods*, 2012, **9**, 676-682, doi.org/10.1038/nmeth.2019
- ⁹¹ D. Nečas and P. Klapetek, „Gwyddion: An Open-Source Software For SPM Data Analysis”, *Central European Journal of Physics*, 2012, **10**, 181–188, doi.org/10.2478/s11534-011-0096-2
- ⁹² J. J Thomson, “Cathode Rays” *Philos. Mag.* **44**, 293 (1897), [adres](#)

-
- ⁹³ A. B. Arons, M. B. Peppard, „Einstein’s Proposal Of The Photon Concept – Translation Of The Annalen Der Physik Paper Of 1905”, American Journal of Physics, 1965, **55**, 5, doi.org/10.1119/1.1971542
- ⁹⁴ A. Y. Cho, J. R. Arthur, "Molecular Beam Epitaxy", Progress in Solid State Chemistry, 1975 **10**, 3 157–192, [doi.org/10.1016/0079-6786\(75\)90005-9](https://doi.org/10.1016/0079-6786(75)90005-9)
- ⁹⁵ Tablice astronomiczno-fizyczne, wydanie IV wydawnictwo Adamantan, Warszawa 2005
- ⁹⁶ Jour. Amer. Chem. Soc. 38, 2280-2281, 1916
- ⁹⁷ S. Hasegawa, “Reflection High-Energy Electron Diffraction”, University of Tokyo, 2012, [adres](#)
- ⁹⁸ M. P. Seah, W. A. Dench “Quantitative Electron Spectroscopy Of Surfaces: A Standard Data Base For Electron Inelastic Mean Free Paths in Solids”, Surface and Interface Analysis, 1979, **1**, 1, 2-11, doi.org/10.1002/sia.740010103
- ⁹⁹ G.-C.Wang, T.-M. Lu “RHEED Transmission Mode And Pole Figures”, ISBN 978-1-4614-9286-3, Chapter 6, [adres](#)
- ¹⁰⁰ M. Knoll. E. Ruska, „Das Elektronenmikroskop”, Zeitschrift für Physik, 1932, **78**, 318–39, doi.org/10.1007/BF01342199
- ¹⁰¹ M. T. Postek, “The Scanning Electron Microscope In Handbook Of Charged Particle Optics” Maryland: CRC Press, 1997. ISBN 0-8493-2513-7.
- ¹⁰² D. Phifer, L. Tuma, T. Vystavel, P. Wandrol, R. Young, “Improving SEM Imaging Performance Using Beam Deceleration”, Microscopy Today, 2009, **17**, 4, 40-49, doi.org/10.1017/S1551929509000170
- ¹⁰³ M. Faryna „Dyfrakcja Elektronów Wstecznie Rozproszonych w Skaningowym Mikroskopie Elektronowym”, Wydawnictwo AGH, Kraków (2012)
- ¹⁰⁴ J. M. LeBeau, S. D. Findlay, L. J. Allen, S. Stemmer, “Quantitative Atomic Resolution Scanning Transmission Electron Microscopy”, Physical Review Letters, 2008, **100**, 206101, doi.org/10.1103/PhysRevLett.100.206101
- ¹⁰⁵ Strona internetowa: <https://www.jeol.co.jp>, data dostępu: 05.03.2019
- ¹⁰⁶ F. J. Giessibl, „Advances In Atomic Force Microscopy”, Reviews of Modern Physics, 2003, **75**, 949-, doi.org/10.1103/RevModPhys.75.949
- ¹⁰⁷ strona internetowa <https://www.brukerafmprobes.com> , data dostępu: 07.03.2019
- ¹⁰⁸ M. Wojtyniak, K. Szot, and R. Waser, “The thermal stability of Pt/Ir coated AFM tips for resistive switching measurements,” Applied Surface Science, vol. 257, no. 17, pp. 7627–7632, 2011.

¹⁰⁹ strona internetowa <https://www.jpj.com>, data dostępu: 12.03.2018

¹¹⁰ M. Wakaki, K. Kudo, T. Shibuya, „Physical Properties and Data Of Optical Materials”, wydawnictwo CRC Press, 2007, ISBN: 13: 978-1-4200-1550-8

¹¹¹ W. Mönch, „Semiconductor Surfaces And Interfaces, (Springer, Berlin, third edition), ISBN: 978-3-642-08748-6, Chapter 8, [adres](#)

¹¹² P. John, T. Miller, T.-C. Chiang, “InSb(100) Reconstruction Probe With Core-Level Photoemission”, Physical Review B, 1989, **39**, [1730](#), doi.org/10.1103/PhysRevB.39.1730

¹¹³ M. O Schweitzer, F. M. Leibsle, T. S. Jones, C. F. McConville, N. Y. Richardson, “An STM Study Of The InSb(100)-c(8x2) Surface”, Surface Science, 1993, **280**, 63-70, [doi.org/10.1016/0039-6028\(93\)90356-O](https://doi.org/10.1016/0039-6028(93)90356-O)

¹¹⁴ N. Jones, C. Norris, C. L. Niclin, P. Steadman, S.H. Backer, A.D. Johnson, S.L. Bennett, “Atomic Structure Of InSb(001)-c(8x2) Reconstructed Determined By X-ray Diffraction”, Surface Science, 1998, **409**, 27-36, [doi.org/10.1016/S0039-6028\(98\)00192-7](https://doi.org/10.1016/S0039-6028(98)00192-7)

¹¹⁵ S.-H. Lee, W. Moritz, M. Scheffler, „GaAs(001) Surface Under Conditions of Low As Pressure: Evidence For a Novel Surface Geometry”, Physical Review Letters, 2000, **85**, 3890-, doi.org/10.1103/PhysRevLett.85.3890

¹¹⁶ C. Kumpf, L.D. Marks, D. Ellis, D. Smiglies, E. Landemark, M. Nielsen, R. Feidenhans, J. Zegenhagen, O. Bunk, J.H. Zeysing, Y. Su, R.L. Johanson, “Subsurface Dimerization In III-V Semiconductor (001) Surface”, Physical Review Letters, 2001, **86**, 3586, doi.org/10.1103/PhysRevLett.86.3586

¹¹⁷ D. Toton, J. He, G. Gory, J. J. Kolodziej, S. Godlewski, L. Kantorovich, M. Szymoński, „Structure Of InSb(001) Surface”, Journal of Physics: Condensed Matter, 2010, **22**, 265001, doi.org/10.1088/0953-8984/22/26/265001

¹¹⁸ G. Goryl, T. Toton, N. Tomaszewska, J. S. Prauzner-Bechcicki, L. Walczak, A. Tejeda, A. Taleb-Ibrahimi, L. Kantorovich, E. G. Michel, J. J. Kolodziej, „Structure Of The Indium-rich InSb(001) Surface”, Physical Review B, 2010, **82**, 165311, doi.org/10.1103/PhysRevB.82.165311

¹¹⁹ T. D. Mishima, N. Naruse, S. P. Cho, T. Kadohira, T. Osaka, “Direct Imaging Of The InSb(001)-c(8x2) Surface: Evidence For Large Anisotropy Of The Reconstruction”, Physical Review Letters, 2002, **89**, 276105, doi.org/10.1103/PhysRevLett.89.276105

¹²⁰ J. J. Kolodziej, B. Such, M. Szymoński, F. Krok „Atomic Structure Of InSb(001) And GaAs(001) Surface Imaged with Noncontact Atomic Force Microscopy”, Physical Review Letters, 2003, **90**, 226101, doi.org/10.1103/PhysRevLett.90.226101

¹²¹ B. Such, J.J Kolodziej, P. Czuba, F. Krok, P. Piątkowski, P. Struski, M. Szymoński, „STM/nc-AFM Investigation Of (nx6) Reconstructed GaAs(001) Surface”, Surface Science, 2003, **530**, 149-154, [doi.org/10.1016/S0039-6028\(03\)00394-7](https://doi.org/10.1016/S0039-6028(03)00394-7)

- ¹²² H. Xu, Y. G. Li, A. T. S Wee, C. H. A Huan, E. S. Tok, „On STM Imaging Of GaAs(001)-(nx6) Surface Reconstruction: Does The (6x6) Structure Exist?“, Surface Science, 2002, **513**, 249-255, [doi.org/10.1016/S0039-6028\(02\)01820-4](https://doi.org/10.1016/S0039-6028(02)01820-4)
- ¹²³ G. Goryl, D. Toton, M. Goryl, N. Tomaszewska, J.J. Kolodziej, „Structure Of The In-rich InAs(001) Surface“, Surface Science, 2011, **605**, 2073-2081, doi.org/10.1016/j.susc.2011.08.008
- ¹²⁴ B. Such, J. J. Kolodziej, F. Krok, P. Piątkowski, M. Szymonski, „Non-contact Atomic Force Microscopy Studies Of (2x4) InP(001) Surface“, Surface Science, 2006, **600**, 2379-2384, doi.org/10.1016/j.susc.2006.04.001
- ¹²⁵ Q. Guo, M. E. Pemble, E. M. Williams, „Structural Transformation Of InP(001) Surface“, Surface Science, 2000, **468**, 92-100, [doi.org/10.1016/S0039-6028\(00\)00788-3](https://doi.org/10.1016/S0039-6028(00)00788-3)
- ¹²⁶ K. Lüdge, P. Vogt, O. Pulci, N. Esser, F. Bechstedt, W. Richter, “Clarification On The GaP(001)(2x4) Ga-rich Reconstruction By Scanning Tunneling Microscopy And Ab Initio Theory”, Physical Review B, 2000, **62**, 11046, doi.org/10.1103/PhysRevB.62.11046
- ¹²⁷ G. E. Franklin, D. H. Rich, A. Samsavar, E. S. Hirschorn, F. M. Leibsle, T. Miller, T.-C. Chiang, “Photoemission And Scanning-Tunneling-Microscopy Study Of GaSb(001)”, Physical Review B, 1990, **41**, 12619, doi.org/10.1103/PhysRevB.41.12619
- ¹²⁸ M. T. Sieger, T. Miller, T.-C Chiang, “Reflection High-Energy Electron Diffraction And Photoemission Of GaSb(001) Reconstruction”, Physical Review B, 1995, **52**, 8256, doi.org/10.1103/PhysRevB.52.8256
- ¹²⁹ L. C Hirst, N. A. Kotulak, S. Tomasulo, J. Abell, M. González, M. K. Yakes, J. R. Meyer, R. J. Walters, C. Y. Song, P. Specht, P. Ercius, C. Kisielowski, “Imaging Atomic-Scale Clustering In III-V Semiconductor Alloys”, ACS Nano, 2017, **11**, (3), 2734–2741, <https://doi.org/10.1021/acsnano.6b07732>
- ¹³⁰ F. Pedregosa, G. Varoquaux, A. Gramfort, V. Michel, B. Thirion, O. Grisel, M. Blondel, P. Prettenhofer, R. Weiss, V. Dubourg, J. Vanderplas, A. Passos, D. Cournapeau, M. Brucher, M. Perrot, E. Duchesnay, “Scikit-learn: Machine Learning In Python”, Journal of Machine Learning Research, 2011, **12**, 2825–2830, adres
- ¹³¹ R. W. G. Wyckoff, Second edition. Interscience Publishers, New York, New York Fluorite structure Crystal Structures, 1963, **1**, 239-444, adres
- ¹³² B. R. Jany, A. Janas, F. Krok, „Retrieving The Quantitative Chemical Information At Nanoscale From Scanning Electron Microscope Energy Dispersive X-ray Measurements By Machine Learning“, Nano Letters, 2017, **17**, 11, 6520-6525, doi.org/10.1021/acs.nanolett.7b01789
- ¹³³ M. Szymoński, M. Gory, F. Krok, J. J. Kolodziej, F. B. de Mangeot, „Nanostructures Assembled At Semiconductor Surface Studied With High Resolution Scanning Probes“, Nanotechnology, 2007, **18**, 044016-, doi.org/10.1088/0957-4484/18/4/044016

-
- ¹³⁴ M. Hall, E. Frank, G. Holmes, B. Pfahringer, P. Reutemann, I.H. Witten, “The WEKA Data Mining Software: An Update”, SIGKDD Explorations, 2009, **11**, 10-18, [adres](#)
- ¹³⁵ Q. He, R. Ishikawa, A. R. Lupini, L. Qiao, E. J. Moon, O. Ovchinnikov, S. J. May, M. D. Biegalski, A. Y. Borisevich, “Towards 3D Mapping Of BO₆ Octahedron Rotations At Perovskite Heterointerfaces, Unit Cell By Unit Cell”, ACS Nano, 2015, **9**, 8, 8412–8419. <https://doi.org/10.1021/acsnano.5b03232>.
- ¹³⁶ M. Nord, P. E. Vullum, I. MacLaren, T. Tybell, R. Holmestad, “Atomap: A New Software Tool For The Automated Analysis of Atomic Resolution Images Using Two-Dimensional Gaussian Fitting”, Advanced Structural and Chemical Imaging, 2017, **3**, 9, doi.org/10.1186/s40679-017-0042-5
- ¹³⁷ K. Schubert, W. Burkhardt, “Ueber messingartige Phasen Mit A3-verwandter Struktur” Zeitschrift fuer Metallkunde, **1959**, 50, 442-452, [adres](#)
- ¹³⁸ D. D. L. Chung, E. Beam, “Gold On GaAs: Its Crystallographic Orientation And Control On The Orientation Of The Au-Ga Reaction Product”, Thin Solid Films, 1985, **128**, 3, 299–319, [doi.org/10.1016/0040-6090\(85\)90081-1](https://doi.org/10.1016/0040-6090(85)90081-1)
- ¹³⁹ J. H. Pugh, R. S. Williams, “Entropy-Driven Loss Of Gas Phase Group V Species From Gold/III-V Compound Semiconductor Systems” Journal of Materials Research, **4AD**, 1, 2, 343–351, [adres](#)
- ¹⁴⁰ I. Mojzes, B. Pecz, R. Veresegyhazy, B. Kovacs, “Thermal Decomposition Of Compound Semiconductors Covered With Thin Metallic Layers” Periodica Polytechnica Electrical Engineering, 1991, **35**, 4, 235–249, [adres](#)
- ¹⁴¹ A. Jain, G. Hautier, S. Ong, C. Moore, C. Fischer, K. Persson, G. Ceder, “Formation Enthalpies By Mixing GGA And GGA + U Calculations” Physical Review B, 2011, **84**, 4, 045115. doi.org/10.1103/PhysRevB.84.045115
- ¹⁴² A. Jain, S. P. Ong, G. Hautier, W. Chen, W. D. Richards, S. Dacek, S. Cholia, D. Gunter, D. Skinner, G. Ceder, K. A. Presson, “The Materials Project: A Materials Genome Approach To Accelerating Materials Innovation” APL Materials, 2013, **1**, 1, 011002, doi.org/10.1063/1.4812323
- ¹⁴³ J. E. Saal, S. Kirklin, M. Aykol, B. Meredig, C. Wolverton, “Materials Design And Discovery With High-Throughput Density Functional Theory: The Open Quantum Materials Database (OQMD)”, JOM, 2013, **65**, 11, 1501–1509. doi.org/10.1007/s11837-013-0755-4
- ¹⁴⁴ S.-P. Cho, N. Hara, N. Naruse, T. Kadohira, J. Nakamura, T. Osaka, “Alloying Processes In The Au/InSb(111)A System” Hyomen Kagaku, 2003, **24**, 2, 111–117, doi.org/10.1380/jsssj.24.111
- ¹⁴⁵ F. Wang, C. Wang, Y. Wang, M. Zhang, Z. Han, S. Yip, L. Shen, N. Han, E. Y. B. Pun, J. C. Ho, “Diameter Dependence Of Planar Defects In InP Nanowires” Scientific Reports, 2016, **6**, 32910–. doi.org/10.1038/srep32910
- ¹⁴⁶ K. A. Dick, K. Deppert, L. S. Karlsson, L. R. Wallenberg, L. Samuelson, W. A. Seifert, “New Understanding Of Au-Assisted Growth Of III–V Semiconductor Nanowires”, Advanced Functional Materials, 2005, **15**, 10, 1603–1610, doi.org/10.1002/adfm.200500157

-
- ¹⁴⁷ K. Yamaguchi, Y. Takeda, K. Kameda, K. Itagaki, „Measurements of Heat of Formation of GaP, InP, GaAs, InAs, GaSb and InSb”, Materials Transactions, JIM, 1994, **35**, 9, 596-602, doi.org/10.2320/matertrans1989.35.596
- ¹⁴⁸ W. S. Torgerson, “Multidimensional Scaling: I. Theory And Method”, Psychometrika, 1952, **17**, 4, 401–419, doi.org/10.1007/BF02288916
- ¹⁴⁹ J. MacQueen, “Some Methods For Classification And Analysis Of Multivariate Observations”, Berkeley Symposium on Mathematical Statistics and Probability, 1967, **1**, 281–297, [adres](#)
- ¹⁵⁰ N. V. Sibirev, M. A. Timofeeva, A. D. Bol’shakov, M. V. Nazarenko, V. G. Dubrovskii, “Surface Energy And Crystal Structure Of Nanowhiskers Of III–V Semiconductor Compounds”, Physics of Solid State, 2010, **52**, 7, 1531–1538, doi.org/10.1134/S1063783410070309
- ¹⁵¹ S. Curiotto, F. Leroy, F. Cheynis, P. Müller, “Surface-Dependent Scenarios For Dissolution-Driven Motion Of Growing Droplets”, Scientific Reports, 2017, **7**, 1, 902–, doi.org/10.1038/s41598-017-00886-2
- ¹⁵² L. Vitos, A. V. Ruban, H. L. Skriver, J. Kollár, “The Surface Energy of Metals”, Surface Science, 1998, **411**, 1–2, 186–202, [doi.org/10.1016/S0039-6028\(98\)00363-X](https://doi.org/10.1016/S0039-6028(98)00363-X)
- ¹⁵³ R. Tran, Z. Xu, B. Radhakrishnan, D. Winston, W. Sun, K. A. Persson, S. P. Ong, “Surface Energies Of Elemental Crystals” Scientific Data, 2016, **3**, 160080–, doi.org/10.1038/sdata.2016.80
- ¹⁵⁴ S. Yamamoto, K. Susa, U. Kawabe, „Work functions Of binary compounds”, The Journal of Chemical Physics, 1974, **60**, 4076-4080, [adres](#)
- ¹⁵⁵ N. F. Mott, „Note On The Contact Between a Metal And an Insulator or Semi-Conductor”, Tamm, Zeit.J. Physik, 1932, **76**, 849, DOI: <https://doi.org/10.1017/S0305004100020570>
- ¹⁵⁶ J. C. Harmanda, M. Tchernychevaa, G. Patriarchea, L. Traversa, F. Glasa, G. Cirilinc, “GaAs Nanowires Formed By Au-Assisted Molecular Beam Epitaxy: Effect Of Growth Temperature”, Journal of Crystal Growth, 2007, **301–302**, 853–856, doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2006.11.106
- ¹⁵⁷ B. R. Jany, A. Janas, F. Krok, “Retrieving The Quantitative Chemical Information At Nanoscale From Scanning Electron Microscope Energy Dispersive X-ray Measurements By Machine Learning”, Nano Letters, 2017, **17**, 11, 6507-7170, doi.org/10.1021/acs.nanolett.7b01789
- ¹⁵⁸ J. A. Venables, G. D. T. Spiller, M. Hanbücken, „Nucleation And Growth Of Thin Films“, Reports of Progress in Physics, 1984, **47**, 399, doi.org/10.1088/0034-4885/47/4/002
- ¹⁵⁹ K. Paredis, D. Smeets, A. Vantomme, “The Influence Of An Adsorbed Layer On Adatom Diffusion And Island Nucleation: Fe On Si(111)- $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Au”, Nanoscale Research Letters, 2009, **4**, 1447–1451, [doi:10.1007/s11671-009-9418-3](https://doi.org/10.1007/s11671-009-9418-3)

-
- ¹⁶⁰ J. Wang, G. Wang, J. Zhao, "Density-Functional Study Of Au_n ($n=2-20$) Clusters: Lowest-Energy Structures And Electronic Properties", *Physical Review B*, 2002, **66**, 035418, doi.org/10.1103/PhysRevB.66.035418
- ¹⁶¹ B. Schönfeld, J.J Huang, S.C. Moss, „Anisotropic Mean-Square Displacements (MSD) In Single Crystal 2H- And 3R-MoS₂”, *Acta Crystallographica, Section B*, 1983, **39**, 404-407, doi.org/10.1107/S0108768183002645
- ¹⁶² A. N. Enyashin, L. Yadgarov, L. Houben, I. Popov, M. Weidenbach, R. Tenne, M. Bar-Sadan, G. Seifert, "New Route For Stabilization Of 1T-WS₂ And MoS₂ Phases", *The Journal of Physical Chemistry C*, 2011, **115**, 24586-24591, doi.org/10.1021/jp2076325
- ¹⁶³ K. F. Mak, C. Lee, J. Hone, J. Shan, T. Heinz, "Atomically Thin MoS₂: A New Direct-Gap Semiconductor", *Physical Review Letters*, 2010, **105**, 136805, doi.org/10.1103/PhysRevLett.105.136805
- ¹⁶⁴ M. Korzekwa, Praca magisterska „Synteza nanometrowych wysp Au na podłożu MoS₂ oraz ich charakterystyka z wykorzystaniem mikroskopii SPM”, Instytut Fizyki UJ, 2012
- ¹⁶⁵ C. M. Mate, M. G. M. McClelland, R. Erlandsson, S. Chiang, "Atomic-Scale Friction Of a Tungsten TiP On a Graphite Surface", *Physical Review Letters*, 1987, **59**, 17, 1942, doi.org/10.1103/PhysRevLett.59.1942
- ¹⁶⁶ S. Plimpton, „Fast Parallel Algorithms For Short-Range Molecular Dynamics”, *Journal of Computational Physics*, 1995, **117**, 1, 1-19, doi.org/10.1006/jcph.1995.1039
- ¹⁶⁷ S. M. Foiles, M. I. Baskes, M. S Daw, „Embedded-Atom-Method Functions For The Fcc Metals Cu, Ag, Au, Ni, Pd, Pt And Their Alloys”, *Physical Review B*, 1986, **33**, 12, doi.org/10.1103/PhysRevB.33.7983
- ¹⁶⁸ M. Farmanbar, G. Brocks, „First-Principles Study Of Van Der Waals Interaction And Lattice Mismatch At MoS₂/Metal Interfaces”, *Physical Review B*, 2016, **93**, 085304, doi.org/10.1103/PhysRevB.93.085304
- ¹⁶⁹ F. Trillitzsh, R. Guerra, A. Janas, N. Manini, F. Krok, E. Gnecco, „Directional And Angular Locking In The Driven Motion Of Au Islands On MoS₂”, *Physical Review B*, 2018, **98**, 165417, doi.org/10.1103/PhysRevB.98.165417
- ¹⁷⁰ S. Wang, Y. Rong, Y. Fan, M. Pacios, H. Bhaskaran, K. He, J.H. Warner, "Shape Evolution Of Monolayers MoS₂, Crystal Grown By Chemical Vapor Deposition", *Chemistry of Materials*, 2014, **26**, 6371-6379, doi.org/10.1021/cm5025662
- ¹⁷¹ H. Höche, J.P. Toennies, R. Vollmer, "Combined Electron-Microscope Surface-Decoration And Helium-Atom-Scattering Study Of The Layer-By-Layer Photon-Stimulated Desorption From NaCl Cleavage Faces", *Physical Review B*, 1994, **50**, 2, doi.org/10.1103/PhysRevB.50.679
- ¹⁷² R. G. Dickinson, L. Pauling, „The Crystal Structure Of Molybdenite”, *Journal of the American Chemical Society*, 1923, **45**, 1466-1471, doi.org/10.1021/ja01659a020

¹⁷³ A. M. van der Zande, P. Y. Huang, D. A. Chenet, T. C. Berkelbach, Y. You, G.-H. Lee, T. F. Heinz, D. R. Reichman, D. A. Muller, J. C. Hone, “Grains And Grain Boundaries In Highly Crystalline Monolayer Molybdenum Disulphide”, *Nature Materials*, 2013, **12**, 554-561, doi.org/10.1038/nmat3633

¹⁷⁴ W. Ju, T. Li, X. Su, H. Li, X. Li, D. Ma, „Au Cluster Adsorption On Perfect And Defective MoS₂ Monolayers: Structural And Electronic Properties”, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2017, **31**, 20735-20748, doi.org/10.1039/C7CP03062B

¹⁷⁵ A. Rao, E. Gnecco, D. Marchetto, K. Mougín, M. Schönenberger, S. Valeri, E. Meyer, “The Analytical Relations Between Particles And Probe Trajectories In Atomic Force Microscope Nanomanipulation” *Nanotechnology*, 2009, **20**, 11, doi.org/10.1088/0957-4484/20/11/115706

¹⁷⁶ Strona internetowa: periodictable.com, data dostępu: 22.01.2020

¹⁷⁷ D. Dietzel, U. D. Schwarz, A. Schirmeisen, „Nanotribological Studies Using Nanoparticles Manipulation: Principles And Application To Structural Lubricity”, *Friction*, 2014, **2**, 114-139, [DOI 10.1007/s40544-014-0054-2](https://doi.org/10.1007/s40544-014-0054-2)