

Autoreferat

1. Imię i nazwisko:

Szymon Godlewski

2. Posiadane dyplomy, stopnie naukowe/ artystyczne – z podaniem nazwy, miejsca i roku ich uzyskania oraz tytułu rozprawy doktorskiej.

Doktor nauk fizycznych w zakresie fizyki, tytuł rozprawy: *"Samoorganizacja nanostruktur molekularnych na powierzchni tlenków metali"*, promotor: prof. dr hab. Marek Szymoński, Wydział Fizyki, Astronomii i Informatyki Stosowanej, Uniwersytet Jagielloński, 2011

Magister fizyki, tytuł rozprawy: *"Obrazowanie molekuł organicznych PTCDA na powierzchni InSb(001)-c(8×2) za pomocą niskotemperaturowego mikroskopu tunelowego w warunkach ultrawysokiej próżni"*, promotor: prof. dr hab. Marek Szymoński, Wydział Fizyki, Astronomii i Informatyki Stosowanej, Uniwersytet Jagielloński, 2007

3. Informacje o dotychczasowym zatrudnieniu w jednostkach naukowych/ artystycznych.

- 1 kwietnia 2011 – 30 września 2011: asystent naukowy w Zakładzie Fizyki Nanostruktur i Nanotechnologii Instytutu Fizyki Uniwersytetu Jagiellońskiego.
- 1 października 2014 – obecnie: adiunkt w Zakładzie Fizyki Nanostruktur i Nanotechnologii Instytutu Fizyki Uniwersytetu Jagiellońskiego.

4. Wskazanie osiągnięcia* wynikającego z art. 16 ust. 2 ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. 2016 r. poz. 882 ze zm. w Dz. U. z 2016 r. poz. 1311.):

4.1. Tytuł osiągnięcia naukowego/artystycznego

Sprzęganie pojedynczych atomów i molekuł na powierzchni uwodornionego półprzewodnika.

4.2. Wykaz prac wchodzących w skład osiągnięcia naukowego

- H1 M. Wojtaszek, R. Zuzak, S. Godlewski, M. Kolmer, J. Lis, B. Such, M. Szymoński, "Fermi Level Pinning at the Ge(001) Surface-A Case for Non-Standard Explanation", *J. Appl. Phys.* **118**, 185703 (2015).
- H2 M. Kolmer, S. Godlewski, H. Kawai, B. Such, F. Krok, M. Saeys, C. Joachim, M. Szymoński, "Electronic Properties of STM-Constructed Dangling-Bond Dimer Lines on a Ge(001)-(2×1):H Surface", *Phys. Rev. B* **86**, 125307 (2012).
- H3 S. Godlewski, M. Kolmer, J. Lis, R. Zuzak, B. Such, W. Greń, M. Szymoński, L. Kantorovich, "Dynamical Behavior of a Dangling Bond Dimer on a Hydrogenated Semiconductor: Ge(001):H", *Phys. Rev. B* **92**, 115403 (2015).
- H4 M. Englund, S. Godlewski, M. Kolmer, R. Zuzak, B. Such, T. Frederiksen, M. Szymoński, D. Sanchez-Portal, "The Butterfly – A Well-Defined Constant-Current Topography Pattern On

- Si(001):H and Ge(001):H Resulting From Current-Induced Defect Fluctuations”, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **18**, 19309 (2016).
- H5 M. Kolmer, S. Godlewski, R. Zuzak, M. Wojtaszek, C. Rauer, A. Thuaire, J. M. Hartmann, H. Moriceau, C. Joachim, M. Szymoński, “Atomic Scale Fabrication of Dangling Bond Structures on Hydrogen Passivated Si(001) Wafers Processed and Nanopackaged in a clean Room Environment”, *Appl. Surf. Sci.* **288**, 83-89, (2014).
- H6 M. Kolmer, R. Zuzak, G. Dridi, S. Godlewski, C. Joachim, M. Szymoński, “Realization of a Quantum Hamiltonian Boolean Logic Gate on the Si(001):H Surface”, *Nanoscale* **7**, 12325 (2015).
- H7 M. Engelund, R. Zuzak, S. Godlewski, M. Kolmer, T. Frederiksen, A. Garcia-Lekue, D. Sanchez-Portal, M. Szymoński, “Tunneling Spectroscopy of Close Spaced Dangling-Bond Pairs in Si(001):H”, *Sci. Rep.* **5**, 14496 (2015).
- H8 S. Godlewski, M. Kolmer, H. Kawai, B. Such, R. Zuzak, M. Saeys, P. de Mendoza, A. M. Echavarren, C. Joachim, M. Szymoński, “Contacting a Conjugated Molecule with a Surface Dangling Bond Dimer on a Hydrogenated Ge(001) Surface Allows Imaging of the Hidden Ground Electronic State”, *ACS Nano* **7**, 10105-10111 (2013).
- H9 S. Godlewski, H. Kawai, M. Engelund, M. Kolmer, R. Zuzak, A. Garcia-Lekue, G. Novell-Leruth, A. M. Echavarren, D. Sanchez-Portal, C. Joachim, M. Saeys, “Diels–Alder Attachment of a Planar Organic Molecule to a Dangling Bond Dimer on a Hydrogenated Semiconductor Surface”, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **18**, 16757 (2016).
- H10 S. Godlewski, H. Kawai, M. Kolmer, R. Zuzak, A. M. Echavarren, C. Joachim, M. Szymoński, M. Saeys, “Single-Molecule Rotational Switch on a Dangling Bond Dimer Bearing”, *ACS Nano* **10**, 8499–8507 (2016).
- H11 S. Godlewski, M. Kolmer, M. Engelund, H. Kawai, R. Zuzak, A. Garcia-Lekue, M. Saeys, A. M. Echavarren, C. Joachim, D. Sanchez-Portal, M. Szymoński, “Interaction of a Conjugated Polyaromatic Molecule with a Single Dangling Bond Quantum Dot on a Hydrogenated Semiconductor”, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **18**, 3854 (2016).
- H12 S. Godlewski, M. Engelund, D. Pena, R. Zuzak, H. Kawai, M. Kolmer, J. Caeiro, E. Guitian, K. P. C. Vollhardt, D. Sanchez-Portal, M. Szymoński, D. Perez, “Site-Selective Reversible Diels-Alder Reaction Between a Biphenylene-Based Polyarene and a Semiconductor Surface”, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **20**, 11037-11046 (2018).

4.3. Omówienie celu naukowego ww. prac i osiągniętych wyników wraz z omówieniem ich ewentualnego wykorzystania

Dążenie do zagłębiania się w budowę materii, w skali nieobserwowalnej gołym okiem, towarzyszyło ludziom od dawna. Jednak dopiero szybki rozwój technik badawczych w XX wieku pozwolił na sięgnięcie w głąb świata w nanoskali. Przy badaniu struktury obiektów już dawno zwrócono uwagę na ich powierzchnię, często odróżniającą się strukturą od wnętrza, właśnie z uwagi na rozgraniczanie tego „co w środku”, o charakterze właściwie trójwymiarowym, od tego „co na zewnątrz”, mającego zgoła odmienny charakter. Co ważne powierzchnie odgrywają kluczową rolę w zastosowaniach w szerokim spektrum obszarów, takich jak kataliza, (opto)elektronika, czy też inne. W latach 70-tych XX wieku rozwinięty był już szereg technik pozwalających badać strukturę

i właściwości powierzchni, jednak w dużej mierze metody te dawały obraz uśredniony, bez względu w prawdziwie atomową, lokalną strukturę. Znużeni tym faktem dwaj pracownicy laboratorium IBM pod Zurychem, Gerd Binnig i Heinrich Rohrer postanowili skonstruować własne, nowe urządzenie służące do badania struktury powierzchni, które umożliwiałoby uzyskanie prawdziwie atomowej, lokalnej informacji o strukturze. Tak zrodził się pomysł wykorzystania dawno już znanego zjawiska tunelowego, które stało się kluczem do skonstruowania skaningowego mikroskopu tunelowego (STM). Idea jego działania wydaje się w zasadzie stosunkowo nieskomplikowana, należy atomowo ostrą igłę przybliżyć na odległość rzędu nanometra do badanej powierzchni i po przyłożeniu pomiędzy igłę i próbkę różnicy potencjałów obserwować płynący przez złącze prąd tunelowy. Następnie dzięki przesuwaniu ostrza ponad badaną powierzchnią i wykorzystaniu układu sprzężenia zwrotnego dobierającego taką odległość ostrza – próbka by prąd był stały tworzy się mikroskopowy obraz badanej nanostruktury. W ten sposób prowadzi się pomiary w najczęściej wykorzystywanym, choć niejedynym, tzw. trybie stałoprądowym. Przy tym od razu warto zwrócić uwagę, że tak powstała „mapa” struktury zawiera w sobie uwikłane informacje zarówno o topografii i to w zakresie atomowym, z uwagi na bardzo szybki zanik prądu tunelowego przy wzroście odległości igły od podłoża, jak i o gęstości stanów elektronowych. Z powyższego opisu od razu wyłania się jedna z wad mikroskopii tunelowej, a mianowicie wysoki stopień skomplikowania interpretacji uzyskanych obrazów, który zazwyczaj wymaga dość czasochłonnego i zaawansowanego wsparcia symulacji teoretycznych, tak by z przeprowadzonych pomiarów można było wyciągać ilościowe wnioski. Nowo powstałe urządzenie okazało się rzeczywiście bardzo przydatne w badaniu struktur powierzchniowych i dość szybko przyniosło spektakularne sukcesy w rozwikływaniu struktury powierzchni, na przykład Si(111) z nadstrukturą (7×7) [1]. Niewątpliwie o randze wynalazku świadczy fakt, że twórcy szybko, bo już w roku 1986, zostali uhonorowani Nagrodą Nobla. Z biegiem czasu nowa technika była rozwijana, bowiem samo uzyskiwanie lokalnej informacji o topografii powierzchni przestało być wystarczające. Jednym z istotnych kroków było opracowanie technik skaningowej spektroskopii tunelowej (STS) dającej wgląd nie tylko w strukturę poziomów czy pasm badanych układów, ale również w rozkład przestrzenny chmur elektronowych [2]. Nie sposób również nie wspomnieć tu o nieco pokrewnej, ale opartej na zupełnie innych oddziaływaniach, technice mikroskopii sił atomowych (AFM), która otworzyła możliwości badania powierzchni nieprzewodzących, a w ostatnich latach przyniosła spektakularne osiągnięcia w dziedzinie obrazowania zwłaszcza płaskich struktur aromatycznych. Dzięki wykorzystaniu kontrolowanej techniki funkcjonalizowania ostrza mikroskopu pojedynczymi molekułami CO uzyskuje się obecnie wgląd w chemiczną strukturę badanych molekuł z niezwykle precyzją [3]. Efektownym krokiem rozwoju było również uzyskanie możliwości kontrolowanego manipulowania, tj. przemieszczania atomów, bądź molekuł po powierzchniach wzdłuż zadanych trajektorii [4]. Eksperymenty te otworzyły również drogę do tworzenia nowych nanostruktur na drodze układania pojedynczych atomów bądź molekuł i umożliwiają one obecnie z jednej strony tworzenie zadziwiająco rozbudowanych obiektów zbudowanych z setek atomów, a z drugiej znajdują się w obszarze

poszukiwania automatyzacji procesów nanostrukturyzacji. Ponad trzydziestoletni już proces rozwoju technik skaningowej mikroskopii bliskich oddziaływań przyniósł również możliwości badania np. wzbudzeń wibracyjnych i elektronowych w pojedynczych atomach i molekułach, konstruowania przełączników i wirników molekularnych, inicjowania procesów ładowania nanostruktur pojedynczymi elektronami, czy też analizy właściwości magnetycznych dzięki wykorzystaniu techniki opartej o polaryzację spinową. Jednym z ciekawych osiągnięć było wykorzystanie mikroskopu tunelowego do lokalnego inicjowania reakcji chemicznych po raz pierwszy zademonstrowane w roku 2000 [5], co zapoczątkowało bardzo prężnie rozwijającą się gałąź badań nad zupełnie nowymi, często naturalnie niestabilnymi strukturami, których przez wiele lat nie udawało się wytworzyć innymi metodami. Ogółem można stwierdzić, że techniki mikroskopii prądu tunelowego i sił atomowych wraz z ich pochodnymi okazały się nieocenione w analizie struktury chemicznej i elektronowej wielu nowo wytworzonych molekuł i układów atomowych, a także w analizie struktury powierzchni skomplikowanych kryształów. Co ciekawe, choć pierwotnie mikroskopia tunelowa odniosła spektakularny sukces w analizie struktury powierzchni półprzewodników, w kolejnych latach gro prac badawczych poświęcono jednak metalom, na powierzchniach których proces pomiarowy jest najstabilniejszy i prowadzić go można w najszerszym zakresie parametrów. W zasadzie można by rzec, że szybki rozwój technologiczny, szczególnie w zakresie elektroniki, przyczynił się walcie do umożliwienia prowadzenia pomiarów układów bardzo „delikatnych”, tj. takich, które stosunkowo łatwo można w procesie pomiaru zmodyfikować, nawet przy zastosowaniu prądów tunelowych o bardzo niskich natężeniach i stabilizujących struktury temperatur kriogenicznych.

Wraz z rozwojem technologii i postępującą miniaturyzacją urządzeń elektronicznych rozpoczęto poszukiwania nowych, alternatywnych ścieżek rozwoju, jednym z kierunków w jakie się zwrócono stała się dość ciekawa i nieco futurystyczna koncepcja wykorzystania pojedynczych molekuł organicznych jako aktywnych elementów liczących. Idea ta odwołuje się do koncepcji zaprezentowanej w latach 70-tych XX wieku przez Avirama i Ratnera [6]. Niewątpliwie opisany powyżej rozwój urządzeń badawczych umożliwiających obserwację świata w nanoskali przyczynił się do podjęcia badań w tym obszarze, zbiegło się to również w czasie ze wzrostem zainteresowania konstruowaniem innych funkcjonalnych nanostruktur wykraczających poza obszar bramek logicznych, tranzystorów molekularnych i tym podobnych, a kierujących się w stronę układów mechanicznych w skali nano, takich jak przełączniki czy wirniki molekularne, a nawet tzw. nanosamochody (ang. *nanocars*). Co prawda znamienitą większość idei wprowadzano w życie wykorzystując powierzchnie metali, jako naturalnych kandydatów do prowadzenia pomiarów w obszarze skaningowej mikroskopii bliskich oddziaływań, tym niemniej rozpoczęto poszukiwania alternatywnych podłoży, na których można byłoby uzyskać większe odizolowanie struktury elektronowej tworzonych nanostruktur od wpływu podłoża. Jako że użycie izolatorów, które najlepiej izolowałyby tworzone obiekty, wyklucza prowadzenie pomiarów z użyciem mikroskopii STM dobrym rozwiązaniem kompromisowym okazało się wykorzystanie metali, bądź półprzewodników ze specjalnie przygotowaną powierzchnią, tzn.

pokrycie podłoża cienką warstwą izolatora [7] lub też spasywowanie powierzchni półprzewodnika dzięki wykorzystaniu niewysyconych wiązań, np. poprzez uwodornienie powierzchni [8]. Z punktu widzenia badawczego okazało się to doskonałym pomysłem, szczególnie pasywowane solą powierzchnie metali przyniosły spektakularne osiągnięcia od przestrzennego obrazowania w zasadzie niezaburzonych orbitali molekularnych [9], poprzez konstrukcję przełączników molekularnych [10; 11], obrazowanie z rozdzielczością atomową nowych molekuł [12], aż po kontrolę stanu ładunkowego na poziomie pojedynczych elektronów [13]. Z kolei użycie pasywowanych powierzchni germanu lub krzemu daje teoretycznie większe szanse na przyszłościową integrację z istniejącą technologią, zapewnia przy tym również możliwość izolowania molekuł od podłoża [8], a także daje możliwości tworzenia nowych struktur atomowych poprzez kontrolowane usuwanie wybranych atomów wodoru prowadzące do tzw. niewysyconych wiązań powierzchniowych, a także wykorzystywanie tych nowo powstałych struktur do wiązania molekuł [14, 15;]. Co ciekawe, w zależności od rodzaju wykorzystywanych „cegiełek” składających się z pojedynczych, bądź sparowanych niewysyconych wiązań tworzyć można obiekty o znacząco różnej strukturze elektronowej dającej szerokie możliwości konfiguracji, a dzięki istnieniu przerwy energetycznej w strukturze podłoża możliwe jest również modyfikowanie stanu ładunkowego niewysyconych wiązań [16]. W ostatnim czasie można zaobserwować wzrost zainteresowania tworzeniem nanostruktur zbudowanych z wakancji atomowych, pozwalają one bowiem nie tylko na kreowanie niejako sztucznych „molekuł” [17, 18], ale również bardziej rozbudowanych układów dwuwymiarowych [19]. Ciekawym przykładem jest tutaj przykładowo ostatnio zaprezentowana sieć Lieba [20] oraz inne sieci atomowe ze stanami topologicznymi wytworzone na pasywowanym chlorek podłożu miedzi [21], których właściwości można modyfikować dobierając odległości pomiędzy najbliższymi sąsiadami i korzystając z braku stanów powierzchniowych w analizowanym oknie energetycznym. Podobnie struktury o oczekiwanych ciekawych właściwościach są obecnie również konstruowane z użyciem molekuł [22], przy czym generalnie poszukuje się podłoży, które pozwoliłyby uwolnić się od ich silnego wpływu na strukturę elektronową nowo konstruowanych obiektów, ale umożliwiłyby zachowanie wysokiej uniwersalności jaką prezentują podłoża metaliczne w budowie nanostruktur, czy to poprzez samoorganizację czy też manipulację atomową. Wydaje się, że dość ciekawym przykładem wykorzystania wakancji atomowych jest pokazany niedawno zapis fragmentu z wykładu Feynmana „*There's plenty of room at the bottom*” [23] przy użyciu kilobajtowej zapisywalnej pamięci wykonanej z tysięcy atomów na powierzchni miedzi pokrytej chlorem [19], który doskonale obrazuje jak rozbudowane struktury można dziś konstruować dzięki wykorzystaniu najnowszych mikroskopów mogących operować w zakresie prądów femtoamperowych i w temperaturach kriogenicznych, ograniczając do minimum zarówno wpływ wzbudzeń termicznych jak i samego pomiaru na stan struktury.

W niniejszym cyklu habilitacyjnym zatytułowanym „*Sprzęganie pojedynczych atomów i molekuł na powierzchni uwodornionego półprzewodnika*” zamierzam przedstawić podejście do konstruowania nanostruktur atomowych i molekularnych na powierzchni uwodornionego germanu i krzemu, a także przeanalizować oddziaływanie sąsiadujących atomów i molekuł i jego wpływ na strukturę elektronową nanostruktur oraz dynamikę wywołowaną tunelującymi elektronami.

Opis cyklu składa się z 5 rozdziałów, w których prace celowo pogrupowane są tematycznie, a nie chronologicznie. Rozdział I poświęcony jest wprowadzeniu tematyki wakancji atomowych oraz struktur molekularnych na powierzchniach uwodornionego krzemu i germanu, który daje zarys zakresu analizowanych zagadnień. W rozdziale II przedstawione są wyniki badań poświęconych wakancjom tworzonym z precyzją atomową na powierzchni uwodornionego germanu Ge(001):H wraz z analizą wpływu nominalnego domieszkowania. Rozdział III poświęcony jest nanostrukturom wytworzonym na bliźniaczej powierzchni uwodornionego krzemu Si(001):H. W rozdziale IV analizie poddawane jest oddziaływanie pojedynczych molekuł organicznych z wakancjami, zaś rozdział V zawiera krótkie podsumowanie.

Przedstawione prace badawcze przeprowadzone zostały w układzie ultra wysokiej próżni, którego sercem jest niskotemperaturowy (LT) mikroskop mogący pracować zarówno w trybie skaningowego mikroskopu tunelowego (STM), jak i bezkontaktowej mikroskopii sił atomowych (nc-AFM). Urządzenie wyprodukowane zostało w firmie Omicron GmbH. W większości przypadków pomiary prowadzone były w temperaturze ciekłego helu (około 4.5 K). W badaniach wykorzystane zostały trawione chemicznie ostrza wolframowe. Układ próżniowy poza mikroskopem LT-STM/AFM zawierał również komorę preparacyjną wyposażoną w działło jonowe, układ wygrzewania próbek, kraker do uwodornienia powierzchni oraz komórkę efuzyjną do naparowania molekuł produkcji firmy Kentax GmbH. Ponadto w układzie znajdował się dyfraktometriskoenergetycznych elektronów (LEED) oraz w oddzielnej, trzeciej komorze, czterostrzowy mikroskop STM firmy Omicron GmbH sprzęgnięty ze skaningowym mikroskopem elektronowym (SEM). Przygotowanie próbek polegało na wygrzewaniu (krzem), bądź też wygrzewaniu połączonym z bombardowaniem jonami argonu (german) oraz uwodornieniu. Szczegóły preparatyki przedstawione są w poszczególnych pracach. Badania eksperymentalne wsparte były obliczeniami teoretycznymi prowadzonymi we współpracujących grupach badawczych kierowanych przez Profesorów Lwa Kantorovicha (UCL, Londyn), Christiana Joachima (CEMES, Tuluza oraz A*STAR, Singapur), Daniela Sáncheza-Portala (CSIC, Hiszpania), Marka Saeysa (Uniwersytet w Singapurze). W badaniach wykorzystywano również molekuły organiczne syntezowane specjalnie w grupach kierowanych przez Profesora Antonio Echavarrena (ICIQ, Hiszpania) oraz Profesora Dolores Pérez (USC, Hiszpania).

I Wstęp – wakacje i molekuly na uwodornionej powierzchni

Zainteresowanie wykorzystaniem mikroskopu STM do badania uwodornionej powierzchni krzemu oraz niewysyconych wiązań pojawiło się szybko po wynalezieniu mikroskopu [24]. Od lat 90-tych XX wieku analizowano zarówno dynamikę migracji wakancji [25], mechanizmy lokalnej desorpcji wodoru poprzez oddziaływanie z ostrzem mikroskopu STM [26], jak i możliwości tworzenia drutów i planaranych struktur atomowych składających się z wakancji oraz potencjalnych możliwości ich wykorzystania jako przewodzących nanodrutów [27]. Zainteresowanie budziły również możliwości wysycania wakancji molekułami [28], przy czym powierzchniowe niewysyczone wiązania mogą być używane do inicjowania budowy łańcuchów molekularnych np. ze styrenu [14], zaś same niewysyczone wiązania z uwagi na możliwe sterowanie ich stanem ładunkowym mogą służyć do modyfikowania przewodności molekuł poprzez przesuwanie ich poziomów elektronowych [15]. Ciekawym zastosowaniem wakancji na powierzchni uwodornionej jest również możliwość wybiórczego, lokalnego domieszkowania powierzchni fosforem i tworzenia drutów i innych nanostruktur z silnie domieszkowanych obszarów [29].

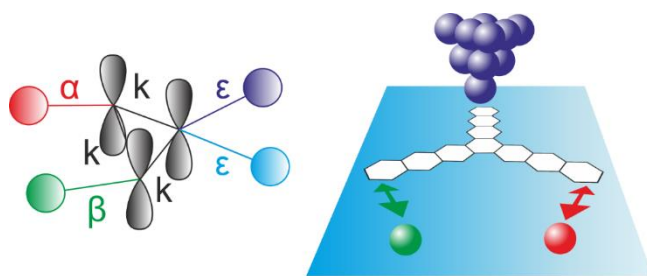
Największe doświadczenie w wykorzystywaniu pojedynczych wakancji wodorowych osiągnęła grupa Profesora Wolkowa z Kanady, która pracuje nad ich wykorzystaniem już ponad 20 lat [30-35]. Prace te oparte są na idei wykorzystania niewysyconych wiązań jako kropek kwantowych w kwantowych automatach komórkowych (ang. *Quantum dot cellular automata*, QCA) [31]. Pomysł ten ma swoje źródło w poszukiwaniu alternatyw do obecnej technologii elektronicznej opartej o matryce CMOS (ang. *complementary metal-oxide-semiconductor*). Jasnym jest, że z punktu widzenia wprowadzenia do użycia nowe urządzenia poza niezbędną możliwością spełniania określonej funkcji jako przełączniki, druty, itd., powinny również zapewniać pewien stopień kompatybilności z istniejącą już technologią, co niewątpliwie znacząco ułatwiałoby wprowadzanie nowych rozwiązań. W tym kontekście zastosowanie układów zbudowanych z niewysyconych wiązań na półprzewodnikowych powierzchniach krzemu, bądź germanu będących podstawowymi budulcami wykorzystywanymi obecnie wydaje się atrakcyjne. Wakacje wodorowe wykazują się kilkoma właściwościami, które czynią je dobrymi kandydatami do wykorzystania w QCA. Po pierwsze wykorzystując próbki o różnym poziomie domieszkowania uzyskać można różne stany ładunkowe niewysyconych wiązań, mogą one być zarówno w stanie neutralnym, jak i obsadzone dodatkowym elektronem lub też wykazywać się elementarnym ładunkiem dodatnim. Co ważne, z uwagi na stosunkowo daleko rozsunięte poziomy energetyczne rzędu ułamka elektronowolta utrzymanie stabilnego stanu ładunkowego możliwe jest również w temperaturze pokojowej, zaś same wakacje mogą być traktowane jako głębokie donory, bądź akceptory. W przeciwieństwie do typowych domieszek z poziomami akceptorowymi lub donorowymi odsuniętymi od krawędzi pasm jedynie o dziesiątki milielektronowoltów stany elektronowe wakancji będące głęboko ukryte w przerwie kryształu charakteryzują się większą lokalizacją i są znacznie słabiej sprzęgnięte z kryształem [31]. Natomiast z uwagi na oddziaływanie

elektrostatyczne pomiędzy sąsiadującymi wakancjami kontrolować można stan ładunkowy w układach wielu wakancji. Warto wspomnieć, że stan ładunkowy zmieniać można również poprzez oddziaływanie z zewnętrznymi elektrodami, w tym o rozmiarach nanometrowych, które mogą uginać pasma energetyczne w swoim pobliżu [32]. Generalnie stan ładunkowy wakancji zmieniać można również poprzez oddziaływanie z ostrzem mikroskopu STM, przy czym pamiętać należy, że na stan układu ma wpływ zarówno pole elektryczne generowane poprzez obecność ostrza jak i wstrzykiwanie tunelujących elektronów i wzajemne relacje pomiędzy szybkością napełniania wakancji nowymi elektronami i szybkością ich ucieczki [33]. Przy tym poprzez zmianę położenia lateralnego, jak i wertykalnego ostrza oraz modyfikację różnicy potencjałów pomiędzy ostrzem i próbką zmieniać można wzajemne relacje pomiędzy wyżej wymienionymi procesami i modyfikować stan ładunkowy wakancji. W sumie prowadzi to do dość skomplikowanego mechanizmu, w ramach którego można uzyskiwać również stacjonarne, ale nierównowagowe poziomy obsadzeń. Warto tutaj wspomnieć, że właśnie z uwagi na istnienie zlokalizowanych stanów elektronowych wakancji oraz możliwość modyfikowania ich stanu ładunkowego, pomiędzy brakiem elektronów (stan dodatnio naładowany), obecnością jednego elektronu (stan neutralny) oraz obsadzeniem przez dwa elektrony (stan ujemnie naładowany) określa się je często mianem kropek kwantowych [31]. W kontekście zastosowań w przyszłościowych układach elektronicznych krzemowe kropki kwantowe charakteryzują się jeszcze jedną ważną cechą, otóż ich rozmieszczenie jest ściśle powiązane z siecią powierzchniowych atomów półprzewodnika, co zapewnia ich automatycznie rozlokowanie w dobrze określonych punktach [31].

Prace prowadzone w ramach prezentowanego tutaj osiągnięcia motywowane były jednak nieco odmiennym podejściem. Jest ono oparte na idei wykorzystania dobrze zdefiniowanych układów niewysyconych wiązań, które mogą być również w wersji hybrydowej połączone z molekułami organicznymi stanowiąc aktywne elementy prototypowych układów logicznych. Ich funkcjonowanie wywodzi się z idei QHC (ang. *quantum hamiltonian computing*) wprowadzonej przez Prof. Christiana Joachima z ośrodka CEMES-CNS w Tuluzie [36]. W myśl tego konceptu konstrukcja bramek logicznych bazuje na kontroli ewolucji czasowej układu poprzez wykorzystanie zewnętrznych wejść logicznych. Układ taki może stanowić właśnie struktura zbudowana z niewysyconych wiązań lub też molekula organiczna, która może być połączona z niewysyconymi wiązaniami. Przygotowanie układu w stanie niestacjonarnym skutkuje jego ewolucją czasową $|\Phi(t)\rangle = e^{-iHt/\hbar}|\Phi(0)\rangle$, gdzie H jest hamiltonianem układu. Wejścia logiczne kontrolujące trajektorię ewolucji mogą być zakodowane w stanie początkowym $|\Phi(0)\rangle$ lub też w hamiltonianie. W realizowanym podejściu stan logiczny wejścia kodowany był w hamiltonianie układu wpływając na ewolucję czasową, przy zachowaniu stałego stanu początkowego, natomiast sam pomiar stanu logicznego opiera się na wielokrotnym przygotowaniu układu w stanie początkowym i wyznaczeniu uśrednionego efektu ewolucji. Ideowa realizacja doświadczalna takiego układu w geometrii planarnej oparta jest na podłączeniu układu liczącego do dwóch elektrod czytających [36]. W wyniku przygotowania układu w chwili początkowej w stanie niestacjonarnym dochodzi do ewolucji czasowej rządzonej hamiltonianem zgodnie

z zależnością $|\Phi(t)\rangle = e^{-iHt/\hbar}|\Phi(0)\rangle$. Jedną z możliwości wyznaczenia wyjściowej wartości logicznej inspirowana ideą kubitów zakłada przypisanie wartości logicznej „1” w przypadku, gdy w wyniku ewolucji układ znajdzie się w zakładanym stanie docelowym. Jednak z uwagi na fakt, że ewolucję czasową układu można ogólnie opisać jako oscylacje typu Rabbiego o wysokiej częstotliwości - nawet z zakresu THz - pomiędzy stanem początkowym i stanem docelowym, to korzystniej jest przyjąć inne podejście, w którym właśnie częstotliwość oscylacji wykorzystywana jest do zakodowania wyjściowej wartości logicznej. Innymi słowy, wartość logiczna „1” przypisywana jest sytuacji, gdy oscylacje są szybkie, natomiast wartość „0” odpowiada znacznie wolniejszym oscylacjom. Zmiana wartości logicznej możliwa jest poprzez modyfikowanie hamiltonianu, a co za tym idzie również jego wartości własnych. Szybkie oscylacje pomiędzy stanem startowym $|\Phi_a\rangle$ oraz stanem docelowym $|\Phi_b\rangle$ układu czytającego, a co za tym idzie otrzymanie wartości logicznej „1”, uzyskuje się, gdy jedna z wartości własnych hamiltonianu zbiegnie się z energiami stanów $|\Phi_a\rangle$ oraz $|\Phi_b\rangle$. Odstrojenie wartości własnej hamiltonianu od energii stanów $|\Phi_a\rangle$ oraz $|\Phi_b\rangle$ uzyskane wskutek manipulowania stanami wejściowymi, a więc poprzez modyfikowanie hamiltonianu, powoduje szybki spadek częstości oscylacji i przypisanie wyjściu logicznej wartości „0”. W praktycznej realizacji przy sprzężeniu elektronowym stanów $|\Phi_a\rangle$ oraz $|\Phi_b\rangle$ z metalowymi elektrodami przekłada się to na wartość natężenia prądu płynącego przez układ pomiędzy elektrodami, przy czym natężenie prądu jest proporcjonalne do kwadratu częstości oscylacji [36]. W zamyśle układ powinien przyjmować geometrię planarną, w której aktywna część jest odizolowana od wpływu podłoża i sprzężona ze wspomnianymi dwiema elektrodami służącymi do odczytu. W obecnej chwili eksperymentalne wykonanie takiej konstrukcji w skali atomowej i zachowanie nad nią kontroli wydaje się nieosiągalne, dlatego przyjęto nieco zmodyfikowaną postać, w której rolę dwóch elektrod odgrywają kolejno ostrze mikroskopu STM oraz podłoże, na którym umieszczony jest układ, jest to więc realizacja w postaci wertykalnej [36].

Schematycznie konstrukcję bramki logicznej opartej na trójkońcówkowej molekułe obrazuje rysunek 1. W przedstawionej realizacji rolę wejść logicznych odgrywają zaznaczone na zielono i czerwono dodatkowe atomy złota, których obecność w pobliżu molekuły oznacza przyjęcie wartości logicznej „1” dla poszczególnych wejść α , β , natomiast odsunięcie atomu od molekuły, a co za tym idzie brak sprzężenia pomiędzy danym atomem i molekułą oznacza wartość „0” dla danego wejścia. Warto zaznaczyć, że konstrukcja takiej bramki została praktycznie zrealizowana przy wykorzystaniu molekuły starfen na powierzchni Au(111) [37]. Warto pamiętać, że molekuła może zostać zastąpiona przez układ atomów ze sprzęgającymi się między sobą orbitalami, przykładem może tutaj służyć nanostruktura zbudowana z wakancji atomowych na powierzchni uwodornionego półprzewodnika, które wprowadzają dodatkowe stany elektronowe relatywnie dobrze odizolowane od wpływu podłoża i pozostające w obszarze przerwy energetycznej podkładu.



Rysunek 1. Schemat bramki logicznej opartej na molekule trójkątkowej w geometrii wertykalnej z wykorzystaniem ostrza mikroskopu STM, trzy rdzenie aromatyczne połączone centralnym pierścieniem benzenowym reprezentowane są przez orbitale typu π (szare) ze stałymi sprzężenia k , wejścia logiczne (adatomy: czerwony i zielony) sprzęgnięte są z molekułą poprzez stałe α i β , które mogą przyjmować logiczne wartości „0” lub „1” (obecność bądź brak adatomów), głowica czytająca składa się z podłoża (niebieskie) i ostrza STM (fioletowe) sprzęgniętych z molekułą stałymi ϵ o małej wartości, prawy panel przedstawia wizualizację konstrukcji bramki.

Poza badaniem właściwości samych niewysyconych wiązań oraz ich układów w kontekście potencjalnych zastosowań w układach hybrydowych, w których kropki byłyby sprzężone z molekułami wykorzystać można możliwości modyfikowania przewodności molekuł poprzez przesuwanie ich poziomów elektronowych [15], modyfikowanie możliwości przyłączania chemicznego molekuł poprzez kontrolowanie stanu ładunkowego kropek [35], bądź też zmianę stanów elektronowych molekuł dzięki tworzeniu wiązań chemicznych z wakancjami.

Kropki można również wykorzystać jako załączki do tworzenia łańcuchów molekularnych [14].

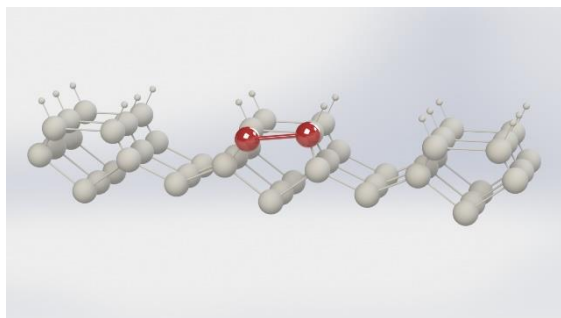
Rzut okiem na przedstawione powyżej rozważania pozwala szybko zauważyć, że znakomita większość prac dotychczas ukazujących się w tematyce niewysyconych wiązań na powierzchniach uwodornionych dotyczyła powierzchni krzemu, w szczególności zaś Si(001):H, prace dotyczące germanu stoją w zdecydowanej mniejszości [38]. W kontekście konstrukcji przyszłościowych urządzeń elektronicznych jest to oczywiście całkowicie zrozumiałe, ponieważ krzem daje znacznie lepsze możliwości odizolowania niewysyconych wiązań powierzchniowych od wpływu wnętrza kryształu, dodatkowo charakteryzuje się przy tym większą przerwą wzbronioną. Jednakże to co jest zaletą w kontekście potencjalnych aplikacji wprowadza pewne ograniczenia w charakteryzacji z precyzją atomową wykonywanej przy użyciu mikroskopu tunelowego. W szczególności zastosowanie krzemu zawęża zakres możliwych do wykorzystania napięć polaryzujących złącze tunelowe, a co za tym idzie również badanych zakresów energii w strukturze elektronowej. Dodatkowo trzeba liczyć się z częstszym występowaniem i o większym wpływie efektów natury elektrostatycznej związanych z bardziej ograniczonymi możliwościami ekranowania oraz uzyskiwaniem nierównowagowych stanów obsadzeń niewysyconych wiązań. Tymczasem dla zbadania wielu zjawisk oraz procesów, a także struktury układów atomowo-molekularnych można wykorzystać siostrzaną dla krzemu pod względem struktury powierzchnię germanu, która dzięki mniejszej przerwie wprowadza niższy zakres ograniczeń. Z tego też powodu znaczną część opisanych tutaj prac, w szczególności wszystkie dotyczące molekuł organicznych i ich oddziaływania z niewysyconymi wiązaniami, postanowiono wykonać wykorzystując powierzchnię germanu pozostawiając krzem przede wszystkim w eksperymentach prowadzących do wytworzenia prototypowej bramki logicznej.

II Niewysyczone wiązania na powierzchni Ge(001):H – tworzenie, struktura, właściwości elektronowe i dynamika

Trzeba pamiętać, że przy analizie wyników badań struktury, a w szczególności właściwości elektronowych nanostruktur na powierzchniach uwodornionych półprzewodników wielkość przerwy energetycznej, a także jej położenie względem poziomu Fermiego może odgrywać bardzo istotną rolę. Wystarczy tutaj wspomnieć, że w obszarze złącza tunelowego generowane jest pole elektryczne o dużym natężeniu zależnym oczywiście lokalnie zarówno od kształtu atomowego ostrza, jak i przyłożonej różnicy potencjałów i odległości ostrza od powierzchni. Już sama obecność przerwy energetycznej i brak stanów w okolicy energii Fermiego implikuje występowanie dynamicznych efektów uginania pasm, przy czym w trakcie obrazowania stanów pustych pasma uginane są w górę, zaś przy analizie stanów zajętych w dół, natomiast intensywność ugięcia zależna jest m. in. od poziomu domieszkowania. Ponadto jak już wspomniano wcześniej, domieszkowanie krystalu krzemu umożliwia sterowanie pozycją energetyczną stanów elektronowych niewysyconych wiązań i ich stanem ładunkowym i co warto zaznaczyć, obsadzanie niewysyconych wiązań dodatkowym elektronem, bądź dziurą również powoduje lokalne oddziaływanie na strukturę elektronową i uginanie pasm. Przy tym obsadzenie niewysyconych wiązań nadmiarowym elektronem skutkuje lokalnym ugięciem pasm w górę, zaś uzyskanie wakancji pozbawionej elektronu wywołuje uginanie w dół [32]. W tym znaczeniu przeprowadzenie analizy zachowania wakancji dla krystalów germanu było kluczowym krokiem w kontekście przeanalizowania możliwości ich potencjalnego wykorzystania. W tym celu przeprowadzone zostały pomiary z wykorzystaniem próbek germanu o różnych poziomach domieszkowania, od nominalnie niedomieszkowanych, poprzez domieszkowane o charakterze typu n jak i p [H1]. Już wcześniejsze pomiary przeprowadzone przy użyciu mikroskopu wielopróbnikowego dla czystych, tj. niepasywowanych powierzchni Ge(001) o różnym poziomie domieszkowania pokazały, że poziom Fermiego jest przypięty w okolicy wierzchołka pasma walencyjnego niezależnie od nominalnego poziomu domieszkowania próbek, co skutkuje trójwymiarowym przepływem prądu pomiędzy elektrodami dla próbek typu p, oraz dwuwymiarowym dla tych o charakterze n [39]. Oczywiście obecność całej powierzchni zawierającej niewysyczone wiązania daje możliwość udziału elektronowych stopni swobody w mechanizmie przypinania poziomu Fermiego, dlatego tym ciekawsze było wykonanie podobnych pomiarów dla próbek pasywowanych wodorem, w których wysycenie wiązań na powierzchni i usunięcie stanów powierzchniowych powinno znacząco wpłynąć na możliwości przypinania poziomu Fermiego. W celu wykonania analizy pomiary czteropróbnikowym mikroskopem tunelowym wykonane dla powierzchni germanu pasywowanej wodorem Ge(001):H połączone zostały z jednopróbnikowymi pomiarami mikroskopii i spektroskopii tunelowej dla powierzchni zarówno czystego Ge(001), jak i pasywowanego germanu Ge(001):H [H1]. Co ciekawe pomiary przewodności wykazały, że pasywacja wodorem praktycznie w żadnym stopniu nie wpływa na wyniki pomiarów przewodności, tym samym pokazując, że przypinanie poziomu Fermiego jest zupełnie

nieczułe na strukturę stanów powierzchniowych, a co za tym idzie postulowana warstwa inwersyjna tworzona w obszarze próbek typu n pozostaje przez pasywację „nietknięta”. Z uwagi na zaskakujące przypinanie poziomu Fermiego w obszarze wierzchołka pasma walencyjnego skoncentrowano się na pomiarach prowadzonych dla próbek nominalnie niedomieszkowanych, przy czym przeprowadzone dodatkowe pomiary kontrolne wykazały, że generalnie położenia krawędzi pasm, a także poziomy elektronowe dla niewysycionych wiązań (w tym przypadku oczywiście ułożonych na próbkach pasywowanych) nie różnią się niezależnie od domieszkowania kryształu. Pomiary spektroskopii tunelowej ujawniły, że dla próbek niepasywowanych krawędź pasma walencyjnego lokalizowana jest przy poziomie Fermiego, powyżej którego rejestrowany jest płaski przebieg odpowiadający przerwie, natomiast powyżej około 0.2 V pojawia się obszar stanów powierzchniowych. W przypadku powierzchni Ge(001) w zasadzie nie daje się uzyskać stabilnego obrazowania przy napięciach poniżej 200 mV, co jest związane z wejściem w obszar przerwy energetycznej. Sytuację komplikuje tu zresztą dynamiczne zachowanie powierzchniowych atomów germanu, które są sparowane w dimery tworzące długie rzędy rekonstrukcji, przy tym atomy w dimerach nie są ułożone jednakowo, jeden z nich ułożony jest wyżej niż drugi i podczas procesu pomiaru łatwo można indukować oscylacje dimerów polegające na zamianie ułożenia „wysokiego” i „niskiego” w ramach dimera. W przypadku powierzchni pasywowanej wodorem obszar przerwy rejestrowany jest aż do poziomu około 0.85 V, powyżej którego pojawiają się już stany nieobsadzone wnętrza kryształu. Zgodnie z przewidywaniami pokrycie powierzchni warstwą pasywującego wodoru, wskutek przyłączenia do każdego powierzchniowego atomu Ge jednego atomu H, wysycia wiązania powierzchniowe i likwiduje obecność stanów powierzchniowych. Co ciekawe, przewodność różniczkowa przy poziomie Fermiego jest niezerowa i przebieg krzywej dI/dV sugeruje, że poziom Fermiego jest przypięty nieznacznie - rzędu 10 do 30 mV - poniżej krawędzi pasma walencyjnego, co odpowiada stworzeniu niejako metalicznej warstwy na powierzchni w wyniku procesu pasywacji. Ma to zresztą swoje odzwierciedlenie w pomiarach mikroskopii tunelowej. W przeciwieństwie do powierzchni czystego Ge(001) uzyskiwać można tutaj stabilne obrazowanie również dla bardzo niskich napięć. Uzyskane w pracy H1 wyniki ukazujące wzajemne ułożenie poszczególnych pasm są zgodne z wcześniejszymi raportami [40] opisującymi stany powierzchniowe. Składają się one z tzw. dolnego pasma D_D będącego rezonansem powierzchniowym i zlokalizowanego przestrzennie głównie w obszarze „wyżej” położonych atomów Ge w dimerach i ułożonego energetycznie bardzo blisko wierzchołka pasma walencyjnego. Drugim pasmem jest tzw. pasmo górne D_G z gęstością elektronową w obszarze „dolnych” atomów Ge znajdujące około 0.3-0.4 eV powyżej pasma dolnego, przy czym poziom Fermiego znajduje się zawsze gdzieś pomiędzy pasmami górnym i dolnym. Pasma D_G tworzy w opisywanych tutaj eksperymentach stany powierzchniowe zlokalizowane w obszarze przerwy wzbronionej kryształu. Uwodornienie powierzchni powoduje wysycenie wiązań powierzchniowych i drobną zmianę ułożenia atomów Ge na powierzchni, które przyjmują już jednakowo „wysokie” położenie, a co za tym idzie znika charakterystyczne dla powierzchni czystej Ge(001) „pochylenie” dimerów. Prowadzi to również do zmiany rekonstrukcji

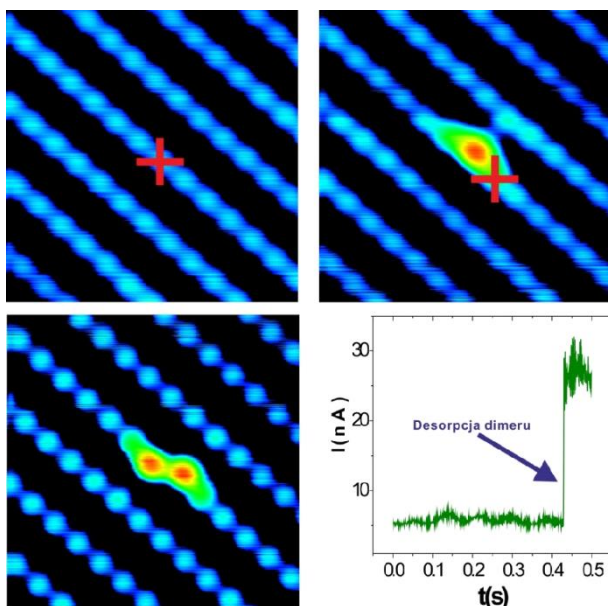
$p(2\times 2)$ (dla sąsiednich rzędów będących w fazie) lub $c(4\times 2)$ (dla sąsiednich rzędów w przeciwfazie) obserwowanych dla powierzchni $\text{Ge}(001)$ na rekonstrukcję (2×1) dla powierzchni uwodornionej. Jednakże brak wpływu usunięcia stanów powierzchniowych poprzez uwodornienie na efekt wyginania pasm i przypięcia poziomu Fermiego przy wierzchołku pasma walencyjnego jest nieco zaskakujący i wskazuje na inny niż elektronowy mechanizm prowadzący do obserwowanych efektów. Podobnie pomiary techniką czteropróbnikowego mikroskopu tunelowego pokazały, że stany powierzchniowe nie odgrywają istotnej roli w transporcie ładunku. Wyjaśnienie źródła opisywanych efektów inspirowane jest pracami [41], które pokazują, że przy preparatyce próbek krzemu w wysokiej temperaturze dochodzi do istotnej migracji domieszek i w efekcie do występowania gradientu ich koncentracji. Z tego względu położenie pasm względem poziomu Fermiego przy powierzchni nie jest wypadkową jedynie domieszkowania nominalnego wnętrza kryształu oraz struktury stanów powierzchniowych, ale istotnie zależy również od poziomu domieszek w obszarze przypowierzchniowym. W przypadku używanych w opisywanych tu eksperymentach próbek kryształu germanu preparatyka składała się z wygrzewania do około 1000 K oraz bombardowania jonami Ar^+ . Biorąc pod uwagę, że w kryształach germanu jony



Rysunek 2. Schematyczna ilustracja uwodornionej powierzchni $\text{Ge}(001):\text{H}$ z dimerem wakancji (czerwone sfery) w pozycji „pochylonej”.

mogą efektywnie migrować już od temperatury 800 K [42], a dodatkowo proces bombardowania generuje defekty w strukturze atomowej, uzyskanie gradientu domieszkowania wskutek dyfuzji domieszek wydaje się całkowicie racjonalnym mechanizmem prowadzącym do przypięcia poziomu Fermiego w okolicy wierzchołka pasma walencyjnego. W konsekwencji położenie poziomu Fermiego względem pasm jest przy powierzchni niezależne

zarówno od nominalnego poziomu domieszkowania, jak i od wysycenia (poprzez uwodornienie), bądź też pozostawienia stanów powierzchniowych. Można powiedzieć, że w rezultacie przy standardowej metodzie preparatyki powierzchni $\text{Ge}(001)$ oraz $\text{Ge}(001):\text{H}$ traci się możliwość sterowania położeniem pasm, a zatem i globalnie stanem ładunkowym generowanych na powierzchni uwodornionej wakancji wodorowych. Z drugiej jednak strony opisana niewrażliwość położenia pasm przy powierzchni na domieszkowanie, czyni również to położenie niezależnym od szczegółów procesu preparatyki, w szczególności zapewniając powtarzalne właściwości, co zresztą zostało wykazane w dodatkowych pomiarach testowych, w których potwierdzono niewrażliwość położenia rezonansu pochodzącego od stanów nieobsadzonych dimera wakancji od nominalnego poziomu domieszkowania próbki. Co warto podkreślić zaobserwowany efekt „metaliczności” powierzchni $\text{Ge}(001):\text{H}$ umożliwia prowadzenie pomiarów mikroskopii i spektroskopii tunelowej również w zakresie bardzo małych napięć, z obszaru przerwy wzbronionej, co ma istotne znaczenie dla analizy dynamicznych efektów związanych z kontrolowaniem wibracji (przełączania) w „pochylonych” dimerach wakancji (rysunek 2), a także daje możliwości pomiarów ułożonych na powierzchni molekuł w pełnym zakresie napięć.



Rysunek 3. Obraz STM powierzchni Ge(001):H wraz z generowanymi sekwencyjnie z atomową precyzją dimerami niewysyconych wiązań, przedstawione są kolejno: powierzchnia całkowicie uwodorniona, jedna para wakancji oraz dwie sąsiadujące pary wakancji, czerwony krzyżyk wskazuje lateralne położenie ostrza mikroskopu STM w czasie trwania procesu desorpcji wodoru, w prawym dolnym rogu przedstawiony jest typowy przebieg zależności prądu tunelowego od czasu podczas „wybijania” atomów wodoru, nagły wzrost wartości prądu odpowiada usunięciu dwóch atomów wodoru z powierzchni, parametry obrazów STM: $(-0.5\text{ V}, 1\text{ nA}, 4\text{ nm}\times 4\text{ nm})$, rysunek zaadoptowany z pracy H2.

nanosstruktur umożliwiając przy tym wyciąganie wniosków dotyczących strukturalnie bliźniaczej powierzchni krzemu. Z tego względu pierwszym krokiem w badaniach nad strukturami zbudowanymi z wakancji wodorowych na powierzchni Ge(001):H było opracowanie metodologii kontrolowanego wytwarzania takich obiektów. W pracy H2 opisany został nowy protokół tworzenia wakancji wodorowych na powierzchni Ge(001):H. Procedura zapewniająca atomową precyzję oparta jest na ulokowaniu ostrza powyżej dimera, z którego planuje się usunąć atom wodoru przy ustalonych parametrach pracy złącza tunelowego (obrazowanie stanów pełnych próbki: -0.5 V , 1 nA), co definiuje pionową składową położenia ostrza. Sam proces przeprowadza się po wyłączeniu pętli sprzężenia zwrotnego, gdy wysokość ostrza nad powierzchnią jest niezmienna (minimalizację dryfu zapewnia temperatura kriogeniczna ciekłego helu, ok. 4.5 K), natomiast zmieniane jest napięcie polaryzujące złącze. Doświadczalnie ustalono, że procedura przebiega efektywnie po odwróceniu polaryzacji, przy wstrzykiwaniu elektronów do próbki przy napięciu ok. 1.6 V . Ekstrakcja wodoru objawia się nagłym wzrostem wartości prądu tunelowego związanym z pojawieniem się dodatkowych stanów elektronowych po pojawieniu się wakancji, co ilustruje rysunek 3. Co ciekawe, w odróżnieniu od powierzchni Si(001):H, okazało się, że na powierzchni Ge(001):H efektywnie usuwać można atomy wodoru parami, tzn. generowana jest podwójna wakancja w obrębie jednego dimera powierzchniowego Ge. Nie udało się opracować powtarzalnej procedury prowadzącej do usuwania pojedynczych atomów

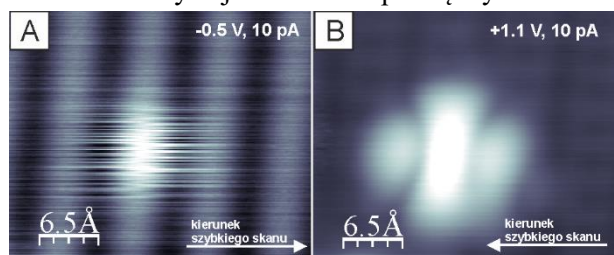
Całkowicie niesymetryczne rozmieszczenie przerwy wzbronionej, przesuniętej na powierzchni kompletnie w stronę stanów pustych, naturalnie wskazuje powierzchniowe stany nieobsadzone jako najbardziej interesujący obiekt z punktu widzenia konstruowania układów opartych o ideę QHC. Jak już wspomniano wcześniej, zainteresowanie strukturami z niewysyconych wiązań, które pojawiło się w latach 90-tych XX wieku dotyczyło w szczególności krzemu, german był tutaj traktowany po macoszemu. Tymczasem z uwagi na omówione powyżej możliwości obrazowania mikroskopem STM w pełnym zakresie napięć polaryzujących złącze tunelowe, co całkowicie odróżnia powierzchnię Ge(001):H od Si(001):H, ta pierwsza wydaje się być idealną platformą do zbadania struktury elektronowej

H, chociaż w sposób niekontrolowany pojedyncze atomy wodoru są czasami usuwane. Aby potwierdzić wytwarzanie dimerów wakancji wykonano symulacje obrazów STM stanów pełnych wykorzystując metody oparte na formalizmie funkcji Green'a i uwzględniające w procedurze obliczeniowej całe złącze tunelowe wraz z igłą STM i podłożem. Bardzo dobra zgodność obrazów eksperymentalnych i symulowanych jednoznacznie potwierdziła tworzenie dimerów wakancji, przy czym zgodnie z oczekiwaniami obliczenia oparte na teorii funkcjonału gęstości (DFT) wskazały jako równowagową geometrię ułożenie „pochylone”, z jednym atomem Ge ulokowanym wyżej od drugiego. Obserwowane asymetryczne obrazy STM dimerów wakancji na powierzchni Ge(001):H dość istotnie odróżniają się od obrazów STM dimerów wakancji z powierzchni Si(001):H, które rejestrowane były wcześniej jako symetryczne [43.]. Wyjaśnienie pochodzenia tych różnic znajdzie się w dalszej części paragrafu. Oczywiście opisana powyżej procedura wybijania atomów wodoru i tworzenia dimerów wakancji może zostać wykorzystana w kolejnych krokach do stworzenia nanostruktur powierzchniowych zbudowanych z sąsiadujących dimerów wakancji, które można potencjalnie wykorzystać jako łączniki pomiędzy aktywnymi elementami nanoskalowych układów logicznych, bądź też, jak opisano we wstępie, bramki logiczne skonstruować można z odpowiednio rozlokowanych wakancji. Praca H2 w głównej mierze poświęcona jest wytworzeniu drutów zorientowanych zarówno wzdłuż, jak i w poprzek rzędów rekonstrukcji powierzchni Ge(001):H, a także przeprowadzeniu analizy ich struktury elektronowej. Pomiarów mikroskopem STM drutów biegnących równolegle do rzędów dimerów powierzchni Ge(001):H pokazują, jak w zasadzie należałoby się spodziewać, że sąsiadujące dimery „pochylone” są w przeciwnie strony, identycznie jak w przypadku struktury czystej powierzchni Ge(001). Jest to zresztą zgodne z wynikami obliczeń DFT, które pokazują, że takie ułożenie sąsiadów jest korzystniejsze energetycznie. W przypadku drutów ułożonych prostopadłe do rzędów rekonstrukcji sąsiadujące dimery zazwyczaj ustawione są w fazie, tzn. „pochylone” w tą samą stronę, jednak ich oddziaływanie jest znacząco słabsze i możliwe jest przełączanie poszczególnych dimerów pomiędzy konfiguracjami „pochylonymi” w przeciwnie strony przy użyciu ostrza mikroskopu STM. Analiza właściwości elektronowych oparta została o wyniki pomiarów spektroskopii tunelowej z krzywymi dI/dV wspartych obliczeniami współczynnika transmisji $T(E)$ dla modelu złącza. Obliczenia struktury elektronowej dla modelowego układu nieskończonych drutów „równoległych” i „prostopadłych” pokazują powstawanie dodatkowego pasma w obszarze stanów pustych, tuż poniżej krawędzi pasma przewodnictwa, które pochodzi od antywiążących orbitali π^* poszczególnych dimerów, drugie pasmo – wypełnione – ulokowane jest poniżej krawędzi pasma walencyjnego, co czyni je znacznie mniej interesującym w kontekście rozważanych aplikacji. Symulacje wykazują istotną różnicę pomiędzy drutami biegnącymi we wzajemnie prostopadłych kierunkach. Zawężające przerwę pasmo π^* dla długich drutów biegnących wzdłuż rzędów podłoża, a więc w przypadku mocniej sprzężonych dimerów, charakteryzuje się znaczącą dyspersją, rzędu 0.7 eV. Pomiarów eksperymentalne dla drutów o długościach od jednego do pięciu dimerów wakancji biegnących wzdłuż rzędów rekonstrukcji pokazały, że przy zwiększającej się długości łańcuchów wprowadzone przez wakancje dodatkowe stany elektronowe π^* przesuwają się

w stronę niższych energii, w kierunku krawędzi stanów powierzchniowych, co jest zgodne z wynikami obliczeń współczynnika transmisji $T(E)$ i odpowiada początkom tworzenia wspomnianego wyżej dyspersyjnego pasma dla długich drutów. Dla łańcuchów biegnących w poprzek rzędów rekonstrukcji również obserwuje się stopniowe przesuwanie rejestrowanych rezonansów dI/dV poniżej krawędzi pasma przewodnictwa w kierunku niższych energii, jednakże przesunięcie to jest mniejsze niż w przypadku drutów „równoległych”. Jest to oczywiście zgodne z przewidywaniami teoretycznymi, w myśl których przesunięcie jest wynikiem sprzężenia elektronowego sąsiednich dimerów, jednakże w miarę wzrostu długości łańcuchów biegnących w poprzek rzędów rekonstrukcji podłoża nie należy oczekiwać znacznego przesuwania się stanów elektronowych, gdyż tworzone dla drutów długich pasmo charakteryzuje się niewielką dyspersją. W rzeczywistości okazuje się, że przesunięcie rejestrowanych w spektroskopii rezonansów dI/dV dla krótkich drutów „prostopadłych” jest nawet większe niż wynikające z symulacji dla współczynnika transmisji $T(E)$, jednak pamiętać należy, że powierzchniowe dimery wakancji są podatne na zmiany geometrii polegające na modyfikacji stopnia „pochylenia”, a jednocześnie położenia orbitali π i π^* są mocno zależne od „wychylenia” atomów Ge. W przypadku zmniejszenia „pochylenia” dimerów oba wspomniane orbitale przesuwają się w kierunku poziomu Fermiego. Biorąc pod uwagę obserwowaną większą elastyczność krótkich drutów biegnących w poprzek rzędów objawiającą się m. in. możliwością przełączania fazy poszczególnych dimerów można spodziewać się, że pomiar spektroskopii tunelowej jest wykonywany dla „pochylenia”, którego uśredniona wartość nieco przekracza równowagową przyczyniając się do nieco większego przesunięcia rezonansów. Sytuacja ulega jednak stabilizacji dla dłuższych drutów i w przypadku łańcuchów składających się z 5 dimerów rejestrowane położenie rezonansu dI/dV jest znów podobne jak dla pojedynczego dimera wakancji wodorowych.

Opisane powyżej eksperymenty i symulacje pokazały, że można wytworzyć z atomową precyzją druty zbudowane z dimerów niewysyconych wiązań powierzchniowych, z interesującymi stanami elektronowymi wprowadzonymi w obszarze przerwy energetycznej powierzchni Ge(001):H tuż poniżej krawędzi pasma przewodnictwa i z możliwością dostrajania poziomów elektronowych dzięki różnicom we właściwościach drutów biegnących wzdłuż i w poprzek rzędów podłoża. Jednakże pomiary mikroskopowe dimerów wakancji prowadzone w obszarze stanów pustych ujawniały zaskakujący obraz otrzymywany w mikroskopii STM, a składający się z dwóch wyraźnych maksimów po bokach oraz jednego nieco słabszego pośrodku (rysunek 4 B). Nie dawał się on w żaden sposób odtworzyć w symulacjach teoretycznych, a co więcej charakteryzował się nieoczekiwaną dla „pochylonych” dimerów symetrią. Ponadto, zarówno w przypadku dimerów wakancji na powierzchni Si(001):H jak i Ge(001):H obliczenia teoretyczne wskazywały na równowagową geometrię „pochyloną”, natomiast jedynie przytoczone powyżej obrazy STM dla stanów pełnych dimerów na powierzchni Ge(001):H charakteryzowały się oczekiwaną asymetrią (rysunek 3). Aby rzucić nieco więcej światła na strukturę geometryczną dimerów wakancji i jednocześnie uniknąć wpływu silnego pola elektrycznego i/lub tunelujących elektronów w złączu STM postanowiono wykorzystać technikę

mikroskopii sił atomowych w trybie bezkontaktowym (nc-AFM). Pomiary potwierdziły przewidywania co do „pochylonej” geometrii dimerów wakancji na powierzchni Ge(001):H i możliwości przełączania ostrzem AFM pomiędzy ułożeniami „pochylonymi” w przeciwne strony [H3]. To sugeruje, że symetryczny obraz rejestrowany podczas obrazowania stanów pustych dimerów wakancji ma swoje źródło w oscylacjach układu pomiędzy dwoma „pochylonymi” w przeciwne strony położeniami.

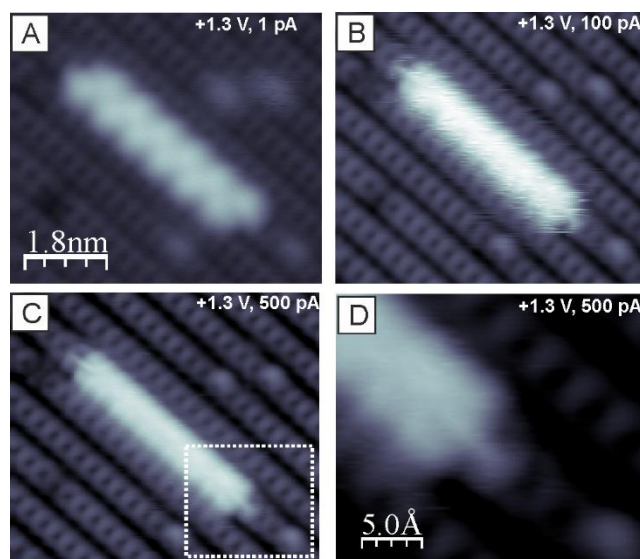


Rysunek 4. Obraz STM dimera wakancji uzyskany w asymetrycznym trybie skanowania, (a) obraz stanów pełnych: prąd tunelowy 10 pA, napięcie: -0.5 V, (b) obraz stanów pustych ukazujący charakterystyczny obraz „motyla”, prąd tunelowy 10 pA, napięcie: +1.1 V, strzałki wskazują kierunek szybkiego skanu, obraz zaadaptowany z pracy H3.

Z punktu widzenia analizy właściwości transportowych struktur składających się z wakancji ma to oczywiście niezwykle istotne znaczenie, wiadomo bowiem, że wibracje są jednym z czynników, które mogą na transport znacząco wpływać [44]. W pierwszym kroku, aby rozwickłać czy wywoływany efekt ma swoje źródło w obecności silnego pola elektrycznego czy też jest związany z tunelującymi pomiędzy

ostrzem mikroskopu STM i podłożem elektronami wykonany został opisany w pracy H3 nietypowy eksperyment w specjalnym asymetrycznym trybie skanowania. Otóż obraz w mikroskopii STM jest standardowo zbierany zarówno podczas ruchu ostrza do przodu jak i do tyłu przy skanowaniu jednej linii w kierunku tzw. szybkiego skanu. Aby wprowadzić do pomiaru czynnik asymetrii, który powinien wpływać na wynik eksperymentu w przypadku, gdyby to pole elektryczne było źródłem wibracji dimera wakancji, skan w przód wykonywano obrazując stany pełne, przy takim doborze parametrów obrazowania, przy których nie obserwuje się żadnej niestabilności „pochylonej” geometrii struktury. Tymczasem skan w tył prowadzony był przy obrazowaniu stanów pustych, przy których normalnie dimer wykazuje całkowicie symetryczny, charakterystyczny obraz „motyla”. Wyniki próby przedstawia rysunek 4, na którym wyraźnie widać, że obrazowanie w tył odzwierciedla obraz motyla, natomiast skan w przód wygląda tak, jakby podczas skanowania dochodziło do oscylacji dimera. Oczywiście jest to efekt przełączania dimera podczas obrazowania stanów pustych podczas skanowania w tył, natomiast „szarpany” charakter rejestrowanego podczas obrazowania stanów pełnych obrazu wynika jedynie z faktu losowego ustawiania dimera („pochylony” w lewo lub w prawo) na końcu każdej linii skanowania w tył, przy wstrzykiwaniu elektronów do próbki. Fakt braku korelacji końcowego położenia dimera z kierunkiem obrazowania sugeruje, że wibracje nie są inicjowane silnym polem elektrycznym, które teoretycznie mogłoby np. znacząco zmniejszać barierę na przeskok pomiędzy pochyłymi geometriami, jednak z uwagi na asymetrię procesu skanowania powinno skutkować asymetrią ustawiania dimera, czego nie zaobserwowano. Sugeruje to, że wibracje wynikają z efektów związanych z tunelującymi elektronami. Dodatkowe informacje zapewnia nam tutaj analiza kształtu krzywej dI/dV rejestrowanej podczas prowadzenia pomiarów spektroskopii tunelowej, która okazuje się być dobrze odtwarzana przez krzywą Gaussa. Podczas, gdy kształt lorentzowski byłby charakterystyczny dla stanów elektronowych poszerzonych poprzez sprzężenie z innymi stanami elektronowymi, np. wnętrza

kryształu, to kształt gaussowski można interpretować jako wynikający z istnienia istotnego sprzężenia zlokalizowanego stanu elektronowego z fononami [45.]. Co istotne, obliczenia DFT wskazują, że równowagowa geometria dimera wakancji znacząco różni się w przypadku układu neutralnego i obsadzonego dodatkowym elektronem. W efekcie chwilowe wyłapanie przez system dodatkowego elektronu podczas pomiaru powoduje znaczącą zmianę struktury geometrycznej i pojawianie się wibracji. Otrzymana z analizy wartość parametru Huanga-Rhysa wynosząca powyżej 36 wskazuje na znaczącą uśrednioną wartość energii, rzędu 500 meV, transferowanej do wibracji przy przejściu pojedynczego elektronu. Przekracza to wysokość bariery energetycznej pomiędzy dwiema „pochylonymi” geometriami szacowanej z obliczeń na nieco ponad 300 meV, i to przy braku pola elektrycznego. To oczywiście pozwala zrozumieć możliwość efektywnego wywoływania przeskoków dimera wakancji podczas wstrzykiwania elektronów, które uniemożliwiają rejestrację asymetrycznego obrazu, oczywiście w zakresie dostępnych częstotliwości próbkowania ograniczonych przez pasmo przenoszenia wzmacniacza w układzie mikroskopu z górną granicą w zakresie około 20 kHz. Fakt, że



Rysunek 5. Seria obrazów stanów pustych drutu zawierającego 12 sąsiadujących dimerów wakancji zarejestrowanych przy napięciu +1.3 V i różnych prądach tunelowych: (A) 1 pA, (B) 100 pA, (C) i (D) 500 pA. Panel (A) pokazuje gładki obraz o strukturze zygzaka będący wynikiem występowania „pochylonych” w przeciwne strony sąsiednich dimerów atomów germanu, skan (B) zarejestrowany przy większym prądzie tunelowym ukazuje charakterystyczny szarpany kontrast będący wynikiem przełączania się dimerów wakancji. Dalszy wzrost wartości prądu tunelowego (C) prowadzi do znacznego zwiększenia częstości przeskoków, powyżej granicy pasma przenoszenia aparatury i skutkuje uśrednionym gładkim wyglądem, panel (D) ukazuje powiększenie z łatwo rejestrowalnym elementem obrazu „motyla” na końcu atomowego drutu, rysunek zaadaptowany z pracy H3.

charakterystyczny obraz motyla pojawia się przy napięciach powyżej 0.7 V odpowiadających obserwowanemu rezonansowi dI/dV mającemu maksimum przy około 0.85 V sugeruje, że wspomniany „motyl” ma swoje źródło w połączeniu rozkładu ładunku stanu elektronowego asymetrycznego dimera z szybkimi oscylacjami. Ponieważ niezależnie od tego jak mały był prąd płynący przez złącze tunelowe rejestrowany obraz dimera zawsze pozostawał symetryczny postanowiono przeprowadzić eksperyment z układem, w którym wielkość sprzężenia elektron-fonon zostałaby zmniejszona lub też zwiększona byłaby wysokość bariery na przeskoki. W tym celu na powierzchni Ge(001):H wykonano atomowo precyzyjny drut składający się z dimerów wakancji biegnących wzdłuż rzędów rekonstrukcji. Ponieważ w takim

łańcuchu sąsiadujące dimery wakancji ustawione są w przeciwfazie, tj. „pochylone” są w przeciwne strony, to spodziewać się można mniejszej podatności drutu na przełączanie w porównaniu do pojedynczego dimera. Realizację eksperymentu przedstawia rysunek 5, który pokazuje ewidentnie, że przy bardzo małych prądach tunelowych możliwe jest zaobserwowanie asymetrycznego stabilnego

obrazu stanów pustych, który przy wzroście wartości prądu tunelowego przechodzi poprzez zakres obrazu zaszumionego aż do gładkiego, ale symetrycznego obrazu z wyraźnie widocznymi elementami charakterystycznego obrazu „motyla” na końcach łańcucha.

Omówione powyżej eksperymenty wsparte symulacjami DFT pokazały, że charakterystyczny symetryczny obraz stanów pustych dimerów wakancji jest efektem ich szybkiego przeskakiwania podczas wstrzykiwania elektronów, a co za tym idzie konstrukcja przyszłościowych układów musi uwzględniać występowanie takich dynamicznych efektów. Ponadto pokazano, że układ w równowagowej, „pochylonej” geometrii można przełączać przy użyciu ostrza mikroskopu AFM. Jednakże dokładne pochodzenie charakterystycznego obrazu „motyla” nie zostało na tym etapie rozwikłane. Rozszerzonej analizie zagadnienia oscylacji dimera wakancji, a także stworzeniu modelu symulacji obrazów STM, który pozwala odtworzyć rejestrowane eksperymentalnie symetryczne obrazy stanów pustych o charakterystycznym kształcie „motyla” zarówno dla krzemu jak i germanu, poświęcona jest praca H4. Jak już wspomniano w przypadku dimera wakancji na powierzchni Ge(001):H przy obrazowaniu stanów pełnych wyraźnie widoczny jest asymetryczny obraz odpowiadający asymetrycznej, „pochylonej” konfiguracji. Przy wzroście bezwzględnej wartości przyłożonego napięcia powyżej 0.5 V obserwuje się pojawianie się pojedynczych przeskoków dimera, których częstotliwość rośnie zarówno wraz ze wzrostem wartości napięcia jak i natężenia prądu tunelowego. W przypadku napięć dodatnich, podczas obrazowania stanów pustych, możliwe jest zaobserwowanie obrazu asymetrycznego tylko dla bardzo małych natężeń prądu i wartości napięć przypadających na obszar poniżej rezonansu dI/dV pochodzącego od stanów elektronowych wprowadzonych przy krawędzi pasma przewodnictwa przez dimer wakancji. Wraz ze zwiększaniem wartości napięcia lub/i prądu obraz bardzo szybko staje się symetryczny, jeszcze przed pojawieniem się charakterystycznego motywu „motyla”. Warto tu podkreślić, że obrazowanie w omawianym tutaj zakresie napięć, odpowiadającym obszarowi przerwy wzbronionej, możliwe jest dzięki omówionemu wcześniej przypięciu wierzchołka pasma walencyjnego tuż powyżej poziomu Fermiego [H1]. Wiąże się to również z faktem rejestracji rezonansu dI/dV odpowiadającego stanom pełnym dimera jedynie jako szerokiego „ramienia” pojawiającego się w obszarze pasma walencyjnego podłoża, poniżej jego górnej krawędzi. W przypadku powierzchni krzemu sytuacja wygląda dość odmiennie. Po pierwsze, powierzchnia charakteryzuje się znacznie szerszą przerwą energetyczną i w przypadku wykorzystywanych próbek dla bezwzględnych napięć poniżej około 0.9 V bez względu na polaryzację prowadzenie pomiarów mikroskopem STM jest w ogóle niemożliwe. Po drugie rezonanse dI/dV odpowiadające zarówno stanom pustym jak i pełnym dimera są rejestrowane bardzo blisko krawędzi pasm walencyjnego i przewodnictwa. W efekcie zarówno obraz stanów pełnych jak i pustych dimera wakancji jest symetryczny, podobnie jak we wcześniejszych raportach [43], co przypisujemy szybkim oscylacjom. Fakt niemożności zarejestrowania asymetrycznych obrazów dimera na powierzchni Si(001):H można przypisać efektywniejszemu niż na powierzchni Ge(001):H wyzwaniu wibracji, co jest związane zarówno z ograniczonym zakresem możliwych do wykorzystania napięć polaryzujących

złącze tunelowe, jak i z większą przerwą energetyczną podłoża pozwalającą na wydłużenie czasu życia metastabilnych stanów po dodaniu (bądź odjęciu) dodatkowego elektronu. W każdym razie fakt nierejestrowalności pojedynczych zjawisk przełączania dimera na powierzchni Si(001):H ogranicza dokładniejszą ilościową analizę przeskoków do próbki uwodornionego germanu. Tym niemniej wnioski płynące z tej analizy wykorzystane do stworzenia nowego modelu symulacji obrazów obiektów szybko-oscylujących pozwoliły odtworzyć z bardzo dobrą zgodnością obrazy „motyla” zarówno dla dimera wakancji na krzemie jak i germanie. Analiza krzywych tzw. szumu telegraficznego odpowiadającego przełączającemu się układowi bistabilnemu pozwoliła pokazać, że zależność częstotliwości przeskoków dimera wakancji na powierzchni Ge(001):H może być powiązana z natężeniem prądu tunelowego zależnością $v \approx I^N$, gdzie empirycznie wyznaczony parametr rzędu procesu zarówno dla wstrzykiwania dziur jak i elektronów jest stosunkowo bliski wartości „1”, z nieznacznym odstępstwem w przypadku niskich wartości napięć ujemnych. Trzeba tu oczywiście wyraźnie przypomnieć, że powyżej opisana analiza wykonana została w przypadku napięć dodatnich (wstrzykiwanie elektronów) dla ograniczonego zakresu wartości, znacznie poniżej obserwowanego w spektroskopii dI/dV rezonansu, gdy obrazu „motyla” się jeszcze nie obserwuje, natomiast częstotliwość przeskoków pozwala na ich rejestrację mikroskopem STM. Sam model symulacji obrazów, który zostanie pokrótce opisany poniżej, wykorzystany został z powodzeniem do odtworzenia eksperymentalnych obrazów „motyli” na obu uwodornionych powierzchniach, przy założeniu ekstrapolacji wyników do zakresu napięć odpowiadających tym obrazom. Co ciekawe okazało się przy tym, że wygląd obrazu jest bardzo nieczuły na zmianę wartości parametru N nawet do bardzo dużych wartości, jak pokazano w pracy H4. Oczywiście sytuacja byłaby nieco inna, gdyby wartość parametru N znacząco zmalała czyniąc częstotliwość oscylacji praktycznie niezależną od natężenia prądu tunelowego, na przykład w sytuacji wibracji wzbudzanych termicznie. Wtedy oczywiście obserwowany obraz byłby znacząco inny, co pozwala w pewnym stopniu wyciągać wnioski o mechanizmie przełączania już na podstawie wyglądu obrazu STM układu szybko-oscylującego. W modelu zakładamy, że częstotliwość przełączania pomiędzy dwiema równoważnymi konfiguracjami zależna jest od natężenia prądu wstrzykiwanego do stanów nieobsadzonych dimera wakancji. To prowadzi do dwupoziomowego modelu, w którym uśredniony w czasie prąd tunelowy dla danego położenia przestrzennego ostrza mikroskopu STM wyrazić można poprzez wartości prądu w dwóch możliwych konfiguracjach zsumowane z odpowiednimi wagami będącymi w istocie uśrednionymi obsadzeniami danej konfiguracji przy danym położeniu ostrza i danym prądzie tunelowym:

$$\langle I(\vec{r}) \rangle = n_1(\vec{r}) \cdot I_1(\vec{r}) + n_2(\vec{r}) \cdot I_2(\vec{r})$$

przy czym wagi $n_{1,2}$ wyznaczane są ze stacjonarnych rozwiązań równań:

$$\dot{n}_1(\vec{r}) = n_2(\vec{r})\Gamma_{2 \rightarrow 1}(\vec{r}) - n_1(\vec{r})\Gamma_{1 \rightarrow 2}(\vec{r})$$

$$\dot{n}_2(\vec{r}) = n_1(\vec{r})\Gamma_{1 \rightarrow 2}(\vec{r}) - n_2(\vec{r})\Gamma_{2 \rightarrow 1}(\vec{r})$$

przy warunku $n_1 + n_2 = 1$. W równaniach powyższych $\Gamma_{1 \rightarrow 2}$ oraz $\Gamma_{2 \rightarrow 1}$ oznaczają odpowiednio częstotliwości przełączeń pomiędzy stanami 1 i 2 (2 i 1). W rozważaniach zakładamy, że powyższą

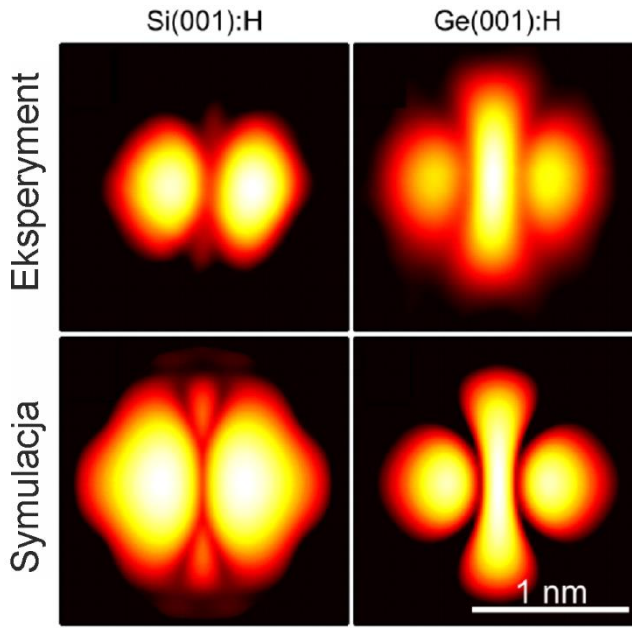
częstotliwość przeskoków związać można z natężeniem prądu płynącego poprzez stany nieobsadzone dimera wakancji (całkowity prąd składa się ze składowej poprzez stan dimera $I_{w,1(2)}(\vec{r})$ oraz przez pozostałe stany $I_{p,1(2)}(\vec{r})$) zależnością potęgową:

$$\Gamma_{1 \rightarrow 2}(\vec{r}) = \alpha \cdot I_{w,1}^N(\vec{r})$$

$$\Gamma_{2 \rightarrow 1}(\vec{r}) = \alpha \cdot I_{w,2}^N(\vec{r})$$

gdzie α oznacza stałą proporcjonalności, zaś wykładnik N określa tzw. rząd procesu i przyjmuje wartości nieujemne. Przy tym wartość $N=0$ odpowiada sytuacji, w której częstotliwość przeskoków jest niezależna od prądu, innymi słowy vibracje wywoływane są przez inne czynniki, np. fluktuacje termiczne, natomiast $N=1$ oznaczałoby czysto jednoelektronowy proces. Wyższe wartości parametru N wiązałyby się z istotnym wpływem procesów wyższego rzędu. Opisany powyżej model pozwala wyznaczyć uśredniony w czasie prąd tunelowy za pomocą następującego wyrażenia:

$$\langle I(\vec{r}) \rangle = \frac{I_{w,1}^N(\vec{r}) \cdot I_{w,2}(\vec{r}) + I_{w,2}^N(\vec{r}) \cdot I_{w,1}(\vec{r})}{I_{w,1}^N(\vec{r}) + I_{w,2}^N(\vec{r})}$$



Rysunek 6. Obrazy STM stanów pustych (eksperyment - górny rząd, symulacje - dolny rząd) dimerów wakancji na powierzchni Si(001):H (10 pA, +2.0 V) i Ge(001):H (20 pA, +1.3 V), obraz zaadoptowany z pracy H4.

Symulowany obraz STM badanego przeskakującego dimera otrzymuje się poprzez wyliczenie dla różnych położeń igły (przy wykorzystaniu siatki o zadanej gęstości) wartości prądów $I_{w,1(2)}(\vec{r})$ i $I_{p,1(2)}(\vec{r})$ dla obu konfiguracji dimera i wyznaczeniu wartości uśrednionej dzięki powyższemu wprowadzonemu wyrażeniu. Stałoprądowy obraz uzyskuje się dzięki interpolacji.

Zastosowana metoda okazała się bardzo skuteczna w odtwarzaniu obrazów oscylujących dimerów wakancji zarówno na powierzchni Ge(001):H, jak i Si(001):H jak pokazuje rysunek 6 i pozwoliła wyjaśnić pochodzenie obserwowanego charakterystycznego kontrastu. Oczywiście metoda ta nadaje się do symulowania obrazów

innych szybko-oscyłujących struktur i została zaadoptowana np. do analizy obrazów bizmutowych drutów na krzemie [46].

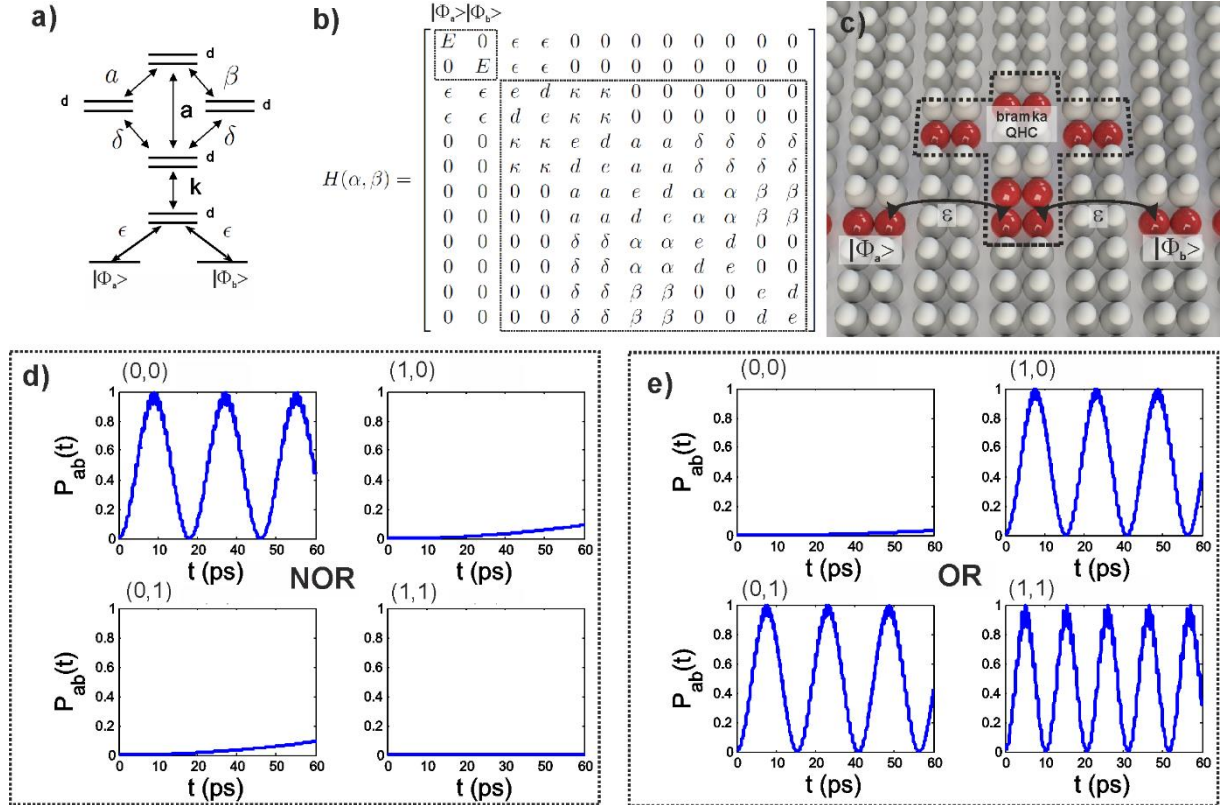
III Wakancje na powierzchni Si(001):H – struktura, właściwości, bramka logiczna

Pomimo tego, że struktury zbudowane z niewysyconych wiązań były przedmiotem badań przez ponad 20 lat i postuluje się ich stabilność termiczną porównywalną ze współczesnymi klasycznymi układami elektronicznymi [31], to jednak sama reaktywność wakancji sprawia, że ich wykorzystanie poza układami próżniowymi nie jest możliwe. Ogranicza to w sposób zasadniczy ich potencjalną stosowalność. Co więcej, również metody przygotowania próbek uwodornionych półprzewodników bazujące na wygrzewaniu i/lub bombardowaniu jonowemu mogą zostać wykorzystane w warunkach laboratoryjnych, a nie przemysłowych. Z tego względu opracowana została koncepcja, aby wykorzystać powierzchnie uwodornionego krzemu przygotowywane w procesach technologicznych wykorzystywanych w mikroelektronice i przeanalizować możliwości ich zastosowania w konstrukcji układów w skali atomowej [H5]. Prace te prowadzone były w ramach międzynarodowego projektu badawczego AtMol (ang. *Atomic Scale and Single Molecule Logic Gate Technologies*), zaś nad przygotowaniem próbek pracował instytut badawczy CEA Leti w Grenoble. Próbkę wytworzone zostały przy użyciu 200 milimetrowych wafl krzemowych poddanych kilkustopniowemu procesowi przygotowania będącemu kombinacją metod „mokrej chemii” z wysokotemperaturowym wygrzewaniem. Co najbardziej interesujące z punktu widzenia badań struktury powierzchni przygotowane próbki wykonane zostały z dwóch uwodornionych wafl krzemowych połączonych ze sobą „twarzą w twarz” powierzchniami uwodornionymi dzięki oddziaływaniom typu van der Waalsa. Finalne próbki przeznaczone do badań w aparaturze próżniowej przygotowane zostały poprzez pocięcie tak przygotowanych dużych próbek na mniejsze fragmenty o odpowiednich rozmiarach (rzędu 1 cm²). Idea przygotowania prototypowych układów opierała się na wytworzeniu struktur atomowych na powierzchni uwodornionej i wykonaniu już w kolejnych etapach połączeń od spodu, poprzez litografię i implantację jonową. Pierwszym zagadnieniem, które należało przeanalizować była oczywiście jakość przygotowanej powierzchni uwodornionej. Należy tutaj podkreślić, że idea zakładała wytworzenie powierzchni w postaci wspomnianych powyżej połączonych „twarzą w twarz” kanapek, które mogłyby być przechowywane w warunkach nie-próżniowych. Jest to oczywiście kwestia dość kluczowa z punktu widzenia potencjalnych aplikacji. Aby wykonać obrazowanie struktury przygotowanej powierzchni należało w pierwszym kroku skonstruować odpowiednie narzędzie do „otwierania” tak przygotowanych zamkniętych „kanapek”. W tym celu wykorzystany został nóż molibdenowy, który zamontowany został w komorze ultra-wysokiej próżni. Opracowana metoda otwierania „kanapek” opierała się na precyzyjnym uderzaniu próbką zamocowaną na ruchomym ramieniu w ostrze noża molibdenowego. Po odsłonięciu powierzchni uwodornionej jej struktura przeanalizowana została przy użyciu skaningowego mikroskopu elektronowego w skali makro nie uwidaczniając żadnych defektów w dużej skali. Również obraz dyfrakcji niskoenergetycznych elektronów wykazywał charakterystyczny wzór odpowiadający dobrze zrekonstruowanej powierzchni Si(001):H. Charakteryzacja w skali atomowej wykonana została przy użyciu niskotemperaturowego mikroskopu STM. Pomiary pokazały, że przygotowane w CEA Leti

próbki charakteryzują się dobrą jakością, z gęstością defektów na poziomie $1/50 \text{ nm}^{-2}$. Co prawda przy wykorzystaniu laboratoryjnych metod przygotowania powierzchni krzemu oraz uwodornienia przy użyciu krakera możliwe jest uzyskanie próbek o jeszcze niższej koncentracji defektów, ale wymaga to długotrwałego kalibrowania procesu przygotowania, który jest niekompatybilny z metodami stosowanymi w mikroelektronice. Wytworzone w CEA Leti próbki okazały się być na tyle dobrej jakości, że umożliwiły przeprowadzenie atomowo precyzyjnej konstrukcji prototypowych układów przy użyciu mikroskopu STM. Co ważne, próbki zachowywały swoją jakość nawet po wielomiesięcznym okresie przechowywania w zwykłych, nie-próżniowych warunkach, oczywiście w postaci zamkniętych „kanapek”. W pracy H5 opracowano protokół do atomowo precyzyjnego usuwania atomów wodoru z powierzchni Si(001):H. Metoda tworzenia wakancji jest analogiczna do tej przygotowanej dla powierzchni Ge(001):H, z tym że modyfikacji uległy parametry złącza tunelowego, przy ustawianiu igły do procesu desorpcji, stabilizacji dokonywano przy prądzie tunelowym rzędu 10 pA i napięciu na złączu -2.0V (obraz stanów pełnych), zaś sam proces wybijania atomów wodoru następował przy odwróconej polaryzacji i napięciach z zakresu 2.5 – 3.5 V. Co ważne – przy tej metodzie usuwania atomów wodoru tworzone były pojedyncze wakancje, tj. w przeciwieństwie do powierzchni Ge(001):H usuwany był pojedynczy atom wodoru. Dało to szersze możliwości tworzenia struktur z niewysyconych wiązań zbudowanych zarówno z pojedynczych wakancji jak i ich dimerów. Obrazy STM pojedynczych wakancji wykazywały się charakterystycznym „halo” otaczającym strukturę, co odpowiadało lokowaniu w obszarze wakancji dodatkowego elektronu wskutek współzawodnictwa uginania pasm indukowanego obecnością silnego pola elektrycznego pomiędzy ostrzem i próbką oraz wstrzykiwania elektronów z ostrza do próbki [33, 35]. Zgodnie ze wcześniejszymi pracami obrazy STM dimerów wakancji rejestrowane były jako symetryczne w pełnej zgodności z analizą przedstawioną w poprzednim rozdziale. W ramach przygotowania do wytworzenia funkcjonalnych struktur powierzchniowych o ściśle określonej morfologii przeprowadzone zostały eksperymenty obejmujące wytworzenie i charakteryzację spektroskopii prądu tunelowego dla drutów zbudowanych z dimerów wakancji i zorientowanych wzdłuż, jak i w poprzek rzędów rekonstrukcji podłoża. Ten wstępny rozdział badań stanowił wprowadzenie do wytworzenia niewielkiego przełącznika atomowego składającego się z pojedynczych wakancji, którego analiza przedstawiona jest w pracy H7 oraz struktury bramki logicznej zaprezentowanej w pracy H6, zaprojektowanej i wytworzonej z dimerów wakancji w celu uniknięcia nierównowagowego lokowania dodatkowych elektronów w obszarze struktury w wakancjach pojedynczych.

Przejdźmy w tym miejscu do omówienia eksperymentów związanych z budową i charakteryzacją rzeczowej prototypowej bramki logicznej [H6]. Bramka, jak już wspomniano we wcześniejszych rozdziałach, składa się z odpowiednio rozmieszczonych dimerów wakancji na całkowicie uwodornionej powierzchni Si(001):H. Z uwagi na stosunkowo niezłe odizolowanie stanów elektronowych związanych z wakancjami od wnętrza kryształu, stworzony został uproszczony model bramki składający się z tylu stanów ile wakancji liczy struktura bramki (po jednym stanie na wakancję).

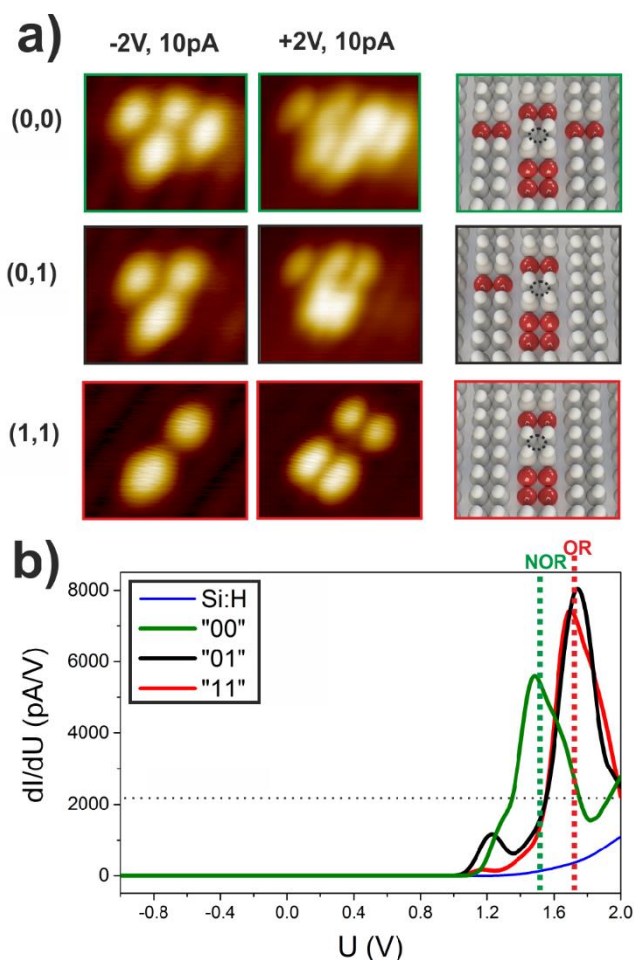
Sprężenia pomiędzy poszczególnymi stanami zostały zaadoptowane ze wcześniejszych prac [47], w których do symulowania struktury elektronowej układów wakancji wykorzystano metodę rozszerzonych orbitali Huckela (ang. *extended Huckel molecular orbital*, EHMO), której wyniki były zgodne również z obliczeniami opartymi na teorii funkcjonału gęstości (DFT). Idea działania bramki opiera się na podłączeniu opisanej wyżej aktywnej struktury do dwóch zewnętrznych zdegenerowanych stanów $|\Phi_a\rangle$ oraz $|\Phi_b\rangle$ stanowiących głowicę czytającą umożliwiającą odczyt wartości logicznej, która jest przypisana bramce w jej konkretnym stanie, co ilustruje rysunek 7.



Rysunek 7. (a) Uproszczony model bramki logicznej NOR/OR wraz z głowicą czytającą składającą się ze stanów $|\Phi_a\rangle$ i $|\Phi_b\rangle$, (b) macierz 12×12 hamiltonianu $H(\alpha, \beta)$ układu pokazanego w (a), zmiana wartości stałej sprzężenia ϵ pozwala kontrolować częstotliwość oscylacji typu Heisenberga-Rabbiego pomiędzy stanami głowicy czytającej $|\Phi_a\rangle$ i $|\Phi_b\rangle$, (c), konstrukcja bramki logicznej na powierzchni $\text{Si}(001):\text{H}$ z podłożem i ostrzem STM ogrywającymi rolę głowicy czytającej, (d,e) wyniki numeryczne rozwiązania równania Schrödingera ukazujące czasową zależność $|\langle \Phi_b | \psi(t) \rangle|^2$, przy starcie w chwili $t = 0$ z niestacjonarnego stanu $|\Phi_a\rangle$. Oscylacje zostały obliczone dla bramki NOR przy energii referencyjnej $E = 1.55 \text{ eV}$, a dla bramki OR przy $E = 2.315 \text{ eV}$ i wartości stałej $\epsilon = 0.001 \text{ eV}$. Logiczna wartość „1” bramki NOR odpowiada częstości oscylacji na poziomie 54 GHz, natomiast dla bramki OR pomiędzy 64 a 95 GHz. Wartość „0” przypisuje się oscylacji o częstości poniżej 2 GHz, rysunek zaadoptowano z pracy H6.

Stany pełniące rolę głowicy odczytującej sprzęgnięte są słabo z aktywną strukturą bramki, tzn. wartość sprzężenia jest o rzędy wielkości mniejsza niż sprzężenia stanów wewnątrz bramki. W efekcie dochodzi do oscylacji typu Rabbiego pomiędzy stanami $|\Phi_a\rangle$ i $|\Phi_b\rangle$, natomiast częstotliwość oscylacji jest duża jeśli energie stanów $|\Phi_a\rangle$ i $|\Phi_b\rangle$ zbiegają się z energią stanu własnego aktywnej części bramki. Takiej sytuacji przypisuje się logiczną wartość „1”, natomiast gdy częstotliwość oscylacji jest mała - oznacza

to stan logiczny „0” (można oczywiście zdefiniować wartości stanów logicznych odwrotnie). Zmianę stanu bramki osiąga się poprzez zapełnianie wybranych wakancji dimerów atomami wodoru, co automatycznie prowadzi do zmiany wartości odpowiednich stałych sprzężenia α lub β . W przypadku omawianej tutaj bramki struktura aktywna składała się z 5 dimerów wakancji, przy czym dwa boczne dimery zostały zaprojektowane jako wejścia logiczne, tzn. obecności dimera wakancji przypisana została wejściowa wartość logiczna „0”, zaś uwodornienie danego dimera oznaczało wartość logiczną „1”.



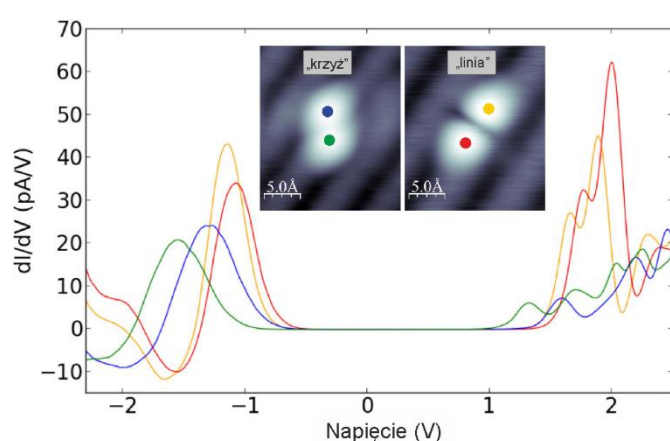
Rysunek 8. (a) Eksperymentalna realizacja bramki logicznej na powierzchni Si(001):H w temperaturze 4.5 K, wartości wejść logicznych dla poszczególnych struktur podane są po lewej stronie obrazów STM ($3,5 \text{ nm} \times 3 \text{ nm}$; prąd tunelowy 10 pA, napięcie -2.0 V). Po prawej stronie przedstawione są modele strukturalne poszczególnych stanów bramki. Szare i czerwone kule obrazują odpowiednio uwodornione i niewodornione atomy krzemu, (b) wyniki spektroskopii tunelowej zarejestrowane dla poszczególnych stanów bramki logicznej w 4.5 K, obraz zaadaptowany z pracy H6.

Różną funkcjonalność logiczną danej struktury można uzyskać dzięki zmianie energii stanów głowicy odczytującej $|\Phi_a\rangle$ i $|\Phi_b\rangle$. W przedstawionej na rysunku 7 modelowej bramce działanie typu NOR osiągnięte zostało dla energii 1.55 eV, zaś OR przy energii 2.315 eV powyżej poziomu referencyjnego Fermiego. W praktyce w obecnej chwili uzyskanie realizacji eksperymentalnej tak zaprojektowanej bramki w strukturze planarnej, a także analiza jej funkcjonalności nie wydaje się możliwa, z uwagi na opisaną we wstępie niemożność wykonania połączeń do źródeł zewnętrznych. Jednakże można skonstruować bramkę nieco inaczej wykorzystując jako głowicę odczytową wnętrze kryształu oraz ostrze mikroskopu STM umieszczone ponad badaną strukturą, a więc w tzw. konfiguracji wertykalnej. Wyniki ukazujące strukturę bramki w różnych stanach logicznych oraz rezultaty pomiarów spektroskopii tunelowej ukazuje rysunek 8. Pomiar spektroskopii tunelowej potwierdza przewidywania prostego modelu obliczeniowego, dla konfiguracji

logicznej „11” oraz „10” rejestrowany jest rezonans przy napięciu 1.7 V, natomiast dla wejścia logicznego „00” rezonans jest przesunięty w kierunku niższych energii do około 1.6 V. Potwierdza to funkcjonowanie struktury jako bramki NOR przy napięciu 1.6 V, zaś OR przy napięciu 1.7 V. Oczywiście w przedstawionych powyżej badaniach występują odstępstwa pomiędzy bezwzględnymi wartościami napięć, przy których rejestrowane są rezonanse w spektroskopii tunelowej i energiami

poziomów w 10-stanowym modelu, które mogą wynikać z uproszczeń modelu obliczeniowego oraz nieuwzględnieniu m. in. takich efektów jak np. uginanie pasm poprzez ostrze mikroskopu. Jednakże ogólna zgodność trendu jest zadowalająca. Zgodnie z moją najlepszą wiedzą jest to pierwszy przykład zaprezentowania funkcjonowania atomowej bramki logicznej zbudowanej w oparciu o ideę QHC. Na koniec nadmienić należy, że przełączanie pomiędzy stanami bramki można wykonywać w sposób odwracalny. Proces usuwania atomów wodoru został już opisany wcześniej, natomiast zapełnienie wakancji wykonywać można przy dużym przybliżeniu ostrza mikroskopu do powierzchni, co zostało zresztą już opisane [48]. Generalnie uważa się, że po usunięciu atomu wodoru z podłoża stosunkowo często pozostaje on na powierzchni igły mikroskopu w pobliżu ostrza, co umożliwia jego ponowne ulokowanie w wybranej wakancji.

Ostatnim tematem badań prowadzonych na powierzchni uwodornionego krzemu Si(001):H było skonstruowanie bistabilnego przełącznika atomowego zbudowanego z dwóch pojedynczych wakancji i analiza pomiarów spektroskopii tunelowej [H7]. W przeciwieństwie do dimerów wakancji, które ogólnie pozostają nienaładowane, w przypadku pojedynczych wakancji w zależności od poziomu domieszkowania próbki, odległości od sąsiadujących wakancji, a także obecności ostrza mikroskopu



Rysunek 9. Wyniki pomiarów spektroskopii tunelowej dI/dV nad wakancjami atomowymi tworzącymi strukturę bistabilnego przełącznika, wstawka przedstawia obrazy STM obu konfiguracji przełącznika (prąd tunelowy 10 pA, napięcie -2.0 V) wraz z kropkami oznaczającymi lateralne położenie ostrza mikroskopu STM podczas wykonywania pomiarów spektroskopii tunelowej, obraz zaadoptowany z pracy H7.

i wartości natężenia prądu tunelowego i napięcia polaryzującego złącze może dochodzić do zmiany stanu ładunkowego wakancji. Sytuacja jest zatem złożona i podczas, gdy dla pojedynczych, izolowanych wakancji prowadzona była analiza zarówno stanu ładunkowego jak i wyników pomiarów spektroskopii tunelowej, pokazano również jak w sposób powtarzalny zmieniać stan ładunkowy wakancji [16], to wciąż otwartym pozostaje pytanie jak oddziaływanie pomiędzy blisko

sąsiadującymi pojedynczymi wakancjami wpływa na ich stan ładunkowy i wyniki spektroskopii tunelowej. Do rzeczonych badań wybrano prostą strukturę zbudowaną z dwóch pojedynczych wakancji ulokowanych w obrębie tego samego rzędu rekonstrukcji powierzchni Si(001):H, co ilustruje rysunek 9. Struktura wytworzona została sekwencyjnie wakancja po wakancji przy wykorzystaniu opracowanego uprzednio i opisanego w pracy H5 protokołu. Wielokrotne, powtarzalne przełączanie między konfiguracjami „liniową” oraz „krzyżową” zilustrowanych na rysunku 9 wykonano poprzez umieszczenie ostrza mikroskopu nad wybranym do przesunięcia atomem wodoru i zwiększeniu wartości

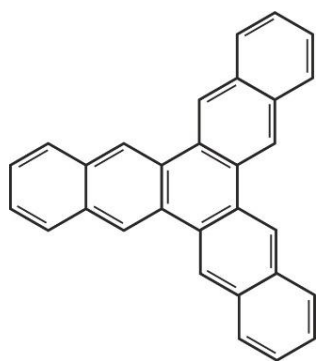
napięcia polaryzującego złącze tunelowe do około 2.5 V, co zabezpieczało przed desorpcją atomu wodoru. Pomiar spektroskopii tunelowej prowadzony był dla ostrza umiejscowionego powyżej każdej z wakancji i jak pokazuje rysunek 9, na którym wykreślone są uśrednione przebiegi dla ostrza znajdującego się nad każdą wakancją, w obu konfiguracjach zarejestrowane krzywe dI/dV różnią się od siebie. Przy tym należy zauważyć, że krzywe spektroskopowe zarejestrowane ponad dwiema wakancjami dla danej konfiguracji przełącznika, tzn. „liniowej” bądź „krzyżowej”, są łącznie do siebie podobne, różni je jedynie charakterystyczne, nieznaczne przesunięcie na skali napięcia, przy czym spektra zebrane dla konfiguracji „krzyżowej” mocno różnią się od tych zebranych dla układu „liniowego”. W tym ostatnim przypadku przesunięcie jest nieznaczne, poniżej 0.1 V, przy jednoczesnej modyfikacji względnych intensywności rezonansów. Większe przesunięcie zostało zaobserwowane dla układu „krzyża”, przy którym oba przebiegi są poza tym w zasadzie identyczne. Aby wyjaśnić pochodzenie obserwowanej asymetrii pomiary eksperymentalne wsparte zostały o symulacje teoretyczne prowadzone w ramach teorii funkcjonału gęstości (DFT), przy czym analizowano różne stany ładunkowe nanostruktury. Zasadniczo pojawienie się asymetrii w spektroskopii nie jest specjalnie zaskakujące, wiemy bowiem że dimery wakancji ustawiają się w pozycji „pochylonej”, co łączy się również z redystrybucją ładunku. Podobne zjawisko mogłoby mieć również miejsce w przypadku par blisko sąsiadujących pojedynczych wakancji. Jednakże w takiej sytuacji należałoby spodziewać się raczej zasadniczej asymetrii obserwowanych spektrów rejestrowanych powyżej sąsiadujących wakancji, a nie jedynie przesunięcia w domenie energii z zachowaniem charakteru przebiegu. To ostatnie przywodzi na myśl efekty elektrostatyczne, które prowadzą do uginania pasm i jak najbardziej mogą objawiać się rejestrowaniem niemal identycznych, acz nieco przesuniętych spektrów STS. Wyjaśnienie obserwowanego fenomenu bazuje na uwzględnieniu roli ostrza znajdującego się w pobliżu struktur i możliwości indukowania zmian stanu ładunkowego. W szczególności, przewidujemy, że w trakcie pomiarów spektroskopii tunelowej stan ładunkowy próbkowanej wakancji może ulec zmianie, natomiast nie zmienia się w przypadku wakancji sąsiadującej. Porównanie położenia obserwowanych w obszarze stanów pełnych rezonansów dI/dV z rzutowaną na atom związaną z wakancją gęstością stanów (PDOS) pozwala na powiązanie hipotetycznych stanów ładunkowych układu z wynikami eksperymentu dając możliwość odtworzenia obserwowanych przesunięć rezonansów. W przypadku struktury „krzyżowej” analiza prowadzi do wniosku, że najlepszą zgodność otrzymuje się przy założeniu prowadzenia pomiaru nad neutralną wakancją, przy neutralnej, bądź też dodatnio naładowanej wakancji sąsiadującej. Taki scenariusz byłby zgodny z naturalnym dodatnio naładowanym stanem przełącznika w nieobecności ostrza, z jedną wakancją przyjmującą ładunek dodatni i drugą neutralną, co jest oczywiście założeniem rozsądnym w związku z prowadzeniem pomiarów na próbkach domieszkowanych typu p. W trakcie prowadzenia pomiarów STS wakancja neutralna pozostawałaby neutralna (w sąsiedztwie dodatnio naładowanej), natomiast wakancja dodatnio naładowana w miarę zwiększania bezwzględnej wartości przyłożonego do złącza tunelowego napięcia przechodziłaby w stan neutralny (przy całym czasie neutralnej wakancji sąsiadującej), co prowadziłoby do obserwowanego

przesunięcia spektrów o zasadniczo elektrostatycznym pochodzeniu, którego wielkość ~ 0.3 V odpowiada przewidywaniom obliczeniowym. Podobnie wyjaśnić można wielkość przesunięcia spektrów obserwowanych dla konfiguracji „liniowej”, przy założeniu że konfiguracja wyjściowa zawiera strukturę neutralną, ale spolaryzowaną ładunkowo. Co prawda obliczenia wskazują strukturę symetryczną jako niżej energetyczną, ale po pierwsze różnica energii wynosząca około 70 meV jest nieznaczną i nie pozwala takiej konfiguracji wskazać jednoznacznie jako bardziej korzystnej, przy uwzględnieniu ograniczeń stosowanej metody obliczeniowej, a po drugie obecność w pobliżu ostrza generującego silne pole elektryczne może również wpływać na stan struktury. Przyjęcie asymetrycznej ładunkowo spolaryzowanej konfiguracji wyjściowej pozwala wyjaśnić obserwowany eksperymentalnie efekt bardzo nieznacznego przesunięcia krzywych dI/dV jako efektu związanego z wywoływaniem zmiany stanu ładunkowego badanej wakancji z dodatnio naładowanego na neutralny podczas procesu pomiaru z zachowaniem ujemnego stanu ładunkowego wakancji sąsiadującej. Sumarycznie przeprowadzona analiza prowadzi do bardzo dobrej zgodności względnego położenia rezonansów dI/dV oraz rzutowanej gęstości stanów (PDOS). Co ważne przeprowadzone eksperymenty sugerują, że możliwe jest kontrolowanie stanu ładunkowego wakancji poprzez obecność odpowiednio spolaryzowanego ostrza mikroskopu STM nawet w układach blisko sąsiadujących wakancji, co ma istotne znaczenie przy projektowaniu przyszłościowych powierzchniowych układów atomowych i ich zastosowania w urządzeniach liczących.

IV Molekuły organiczne na Ge(001):H – od odwracalnej reakcji chemicznej do przełącznika – wirnika molekularnego

Jak już wspomniano we wstępie – jednym z kluczowych zagadnień wymagających opanowania w konstrukcji prototypowych układów pracujących w oparciu o pojedyncze molekuły jest uzyskanie kontroli nad właściwościami elektronowymi, w tym umożliwienie kontrolowanego ich modyfikowania. Zasadniczo możliwości projektowania i syntezy struktur molekularnych o zadanych właściwościach są bardzo rozwinięte, dużym problemem pozostaje natomiast zachowanie tych właściwości przy oddziaływaniu molekuly z tym z czym się ona styka, a więc w szczególności z podłożem, na którym jest umieszczona. Oczywiście najlepszą izolację zapewniałyby tutaj podkłady złożone z izolatorów, które zazwyczaj najslabiej oddziałują z molekułami, jednakże to co jest zaletą w kwestii zachowania właściwości elektronowych sprawia znaczne problemy przy konstruowaniu i charakteryzowaniu układów, molekuły bowiem są na takich podłożach mobilne, a techniki badania oparte o skaningową mikroskopię i spektroskopię tunelową niemożliwe do zastosowania, co w gruncie rzeczy oznacza, że w celu charakteryzacji właściwości należałoby wykonać dodatkowe podłączenia, kontakty. Często stosowanym niejako kompromisowym rozwiązaniem jest opisane we wstępie stosowanie przewodzących podłoży pokrytych cienką warstwą izolującą molekuły od wpływu podłoża

i minimalizującymi hybrydyzację orbitali. Przed rozpoczęciem opisywanych tutaj badań najchętniej stosowanym rozwiązaniem było użycie metalicznego podłoża pokrytego cienką warstwą soli [9], co zapewniało zachowanie właściwości elektronowych bardzo zbliżonych do molekuly swobodnej. Zbliżone możliwości odprężania struktury elektronowej od wpływu podłoża powinny zapewniać również pasywowane powierzchnie półprzewodnikowe krzemu i germanu i w istocie w pracy [8] Bellec ze współpracownikami pokazali, że uwodorniona powierzchnia krzemu Si(001):H umożliwia odizolowanie molekuly od wnętrza kryształu. Jednak pomiary udało się wykonać jedynie dla stanów zapełnionych, orbital LUMO z uwagi na sugerowaną lokalizację w przerwie energetycznej krzemu był nieosiągalny. Podobnie Gruyters ze współpracownikami [49] analizowali strukturę elektronową, w tym kolejność ułożenia orbitali dla molekuly ftalocyjaniny na podłożu Si(111):H, znów jednak obrazując jedynie stany zapełnione. Brakowało natomiast bardziej kompleksowej analizy, zarówno dla stanów pustych jak i zapełnionych a w szczególności analogicznych prac dla molekuł na powierzchni germanu, która z uwagi na mniejszą przerwę wzbronioną powinna dawać większe możliwości zobrazowania struktury molekuł. Co równie ważne, opisane w poprzednich rozdziałach możliwości tworzenia atomowych struktur składających się z wakancji dawały szansę na układy hybrydowe składające się z połączonych wakancji i molekuł, a w praktyce na kontrolowane modyfikowanie właściwości elektronowych tych ostatnich poprzez sprzęganie z pojedynczymi atomami, co wymagałoby wszakże opanowania również kontrolowanej manipulacji molekułami na takich podłożach. Przy tym generalnie modyfikowanie właściwości można osiągać zarówno poprzez wpływ sąsiadujących, zmieniających stan ładunkowy wakancji [15], jak i dzięki potencjalnemu tworzeniu wiązań chemicznych pomiędzy molekułami a odsłoniętymi atomami podłoża [50]. Już wcześniejsze badania sugerowały, że łączenie wiązaniami molekuł z atomami podłoża zachodzi znacznie efektywniej przy wakancjach niezolowanych, tj. zgrupowanych przynajmniej w pary [38], niż w przypadku defektów pojedynczych, izolowanych. Jednakże prace te prowadzono przy użyciu małych, niearomatycznych molekuł, zatem dla wybranych do opisanych tutaj badań molekuł policyklicznych należało analizę przeprowadzić od podstaw. Jako modelową molekułę wykorzystano heptastarfeny mające strukturę trójramienną, symetrycznej gwiazdy i składające się z trzech ramion naftalenowych połączonych centralnym

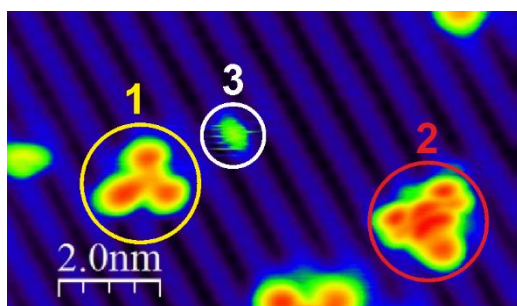


Rysunek 10. Schematyczny rysunek molekuly heptastarfenu.

pierścieniem benzenowym (rysunek 10), używanych wcześniej do zbudowania prototypowej bramki logicznej na podłożu metalicznym [37]. Molekule tej poświęcone są prace H8-H11. Z uwagi na zasadniczo mocno dwuwymiarowy charakter struktury molekuly należało oczekiwać adsorpcji na podłożu w ustawieniu planarnym preferującym oddziaływania typu van der Waalsa. Opracowane wcześniej metody identyfikacji atomowych defektów na powierzchni Ge(001):H, w tym w szczególności pojedynczych i zdimerowanych wakancji, dały możliwość przeanalizowania zachowania molekuł w obliczu tych atomowych defektów. W szczególności zauważyć

można było całkowitą preferencję molekuł do lokowania się na dimerach wakancji, przy odpowiednio

dużej ilości naparowanego materiału molekularnego dochodziło do wysycenia wszystkich dostępnych dimerów wakancji przy jednoczesnym zapełnieniu jedynie nieznacznego ułamka obecnych na podłożu wakancji izolowanych [H8]. Nadmiar molekuł znaleźć można było w samoorganizujących się wyspach molekularnych, w których z uwagi na preferencję oddziaływań międzymolekularnych nad również słabym, o charakterze van der Waalsa, wiązaniem molekuł z podłożem, molekuły przyjmowały orientację pionową – wnioski takie wysnuć można było z pomiarów wysokości obrazów STM wysp. Preferencyjne lokowanie molekuł nad dimerami wakancji zostało wykazane przy użyciu technik manipulacji atomowej, przy ułożeniu ostrza mikroskopu ponad molekułami i zwiększeniu napięcia złącza tunelowego uzyskiwano bardzo powtarzalne zrzucanie starfenów z dimerów bezpośrednio na powierzchnię uwodornioną, co obrazuje rysunek 11.

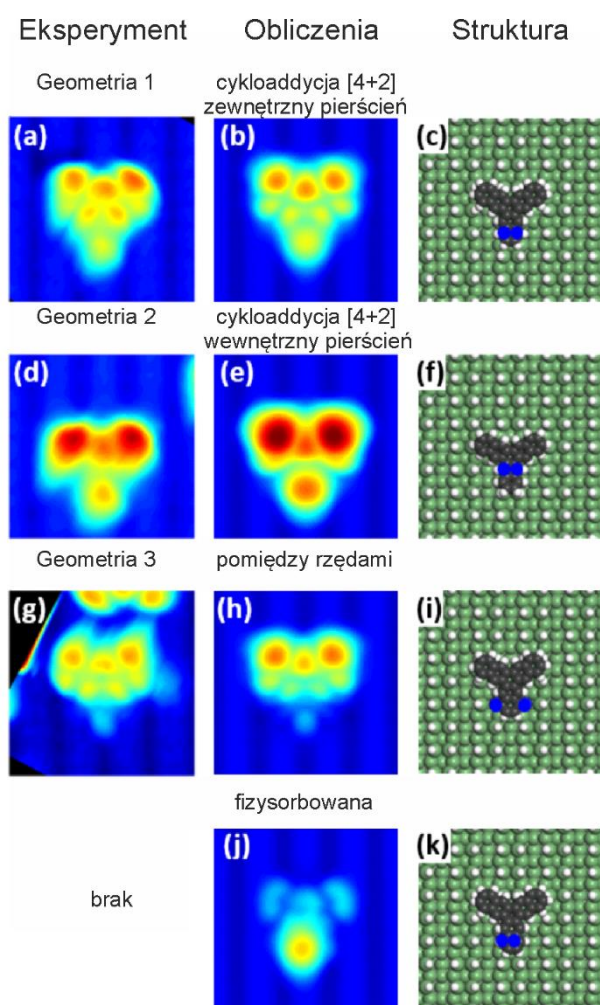


Rysunek 11. Obraz STM stanów pełnych powierzchni $\text{Ge}(001):\text{H}$ wraz z molekułami heptastarfenów. (1) molekula fizysorbowana na powierzchni uwodornionej po intencjonalnym usunięciu z dimera atomów germanu (3) poprzez manipulację atomową, (2) molekula starfenu w pierwotnej konfiguracji stabilizowana na powierzchniowym dimerze atomów germanu, prąd tunelowy 2 pA, napięcie -2.0 V, obraz zarejestrowany w temperaturze ciekłego helu (4.5 K), rysunek zaadoptowany z pracy H8.

Już szybki rzut okiem na powyższy rysunek pozwala zauważyć, że obrazy STM molekuł ułożonych na całkowicie uwodornionej powierzchni różnią się w sposób zasadniczy od tych rejestrowanych dla molekuł okupujących dimery wakancji. Pozwala to wysnuć wniosek o wpływie sprzężenia molekuł z dimerami wakancji na ich strukturę elektronową, której analiza oparta została na pomiarach spektroskopii i mikroskopii tunelowej oraz symulacjach obrazów mikroskopowych. Zanim przejdziemy do nieco dokładniejszego omówienia wyników tej analizy zwróćmy uwagę, że obserwowany obraz STM molekuły ułożonej na dimerze wakancji jest całkowicie symetryczny. Tymczasem

w przeprowadzonych obliczeniach wykorzystujących funkcjonal PBE w pakiecie symulacyjnym VASP [H8] najkorzystniejszą energetycznie konfiguracją okazała się taka, w której molekula była fizysorbowana ponad dimerem wakancji pozostającym w omówionym w poprzednich rozdziałach położeniu „pochylonym”, choć ze zmodyfikowanym kątem „pochylenia”. Połączenie obserwowanego symetrycznego obrazu STM ze znalezioną asymetryczną konfiguracją oraz obserwowanym uprzednio symetrycznym obrazem oscylujących dimerów pozwoliło wysnuć wniosek, w myśl którego molekula w czasie pomiaru mikroskopem STM ukazywała się jako symetryczna z uwagi na oscylacje dimera. Te ostatnie uprawdopodobniał jeszcze fakt stosunkowo dużej niestabilności układu względem pomiarów stanów pustych, co licowało się z omawianym efektywnym wzbudzaniem oscylacji dimera przy wstrzykiwaniu elektronów. Wspomniana powyżej niestabilność uniemożliwiła również przeprowadzenie pomiarów spektroskopii tunelowej dla molekuł związanych z dimerami wakancji. Analiza porównawcza rejestrowanych oraz symulowanych obrazów STM dla molekuł zrzucanych na powierzchnię całkowicie uwodornioną, a także porównanie wyników spektroskopii tunelowej z zależnością energetyczną współczynnika transmisji poprowadziły do wniosku sugerującego

filtrowanie najwyższych położonych obsadzonych orbitali molekuly przez podłoże z przerwą wzbronioną. W myśl tej interpretacji odzyskanie dostępu w pomiarach mikroskopowych do najwyższych obsadzonych orbitali było możliwe, dzięki skontaktowaniu molekuly z dimerem wakancji i pojawieniu się słabego sprzężenia stanów. Wniosek ten poparty został relatywnie dobrą zgodnością symulowanych i eksperymentalnych obrazów STM molekuł ulokowanych na dimerach wakancji [H8]. Jakkolwiek przedstawione w pracy H8 pomiary eksperymentalne ukazujące możliwości podłączania molekuł do dimerów wakancji oraz ich kontrolowanego rozdzielania, a także obrazowanie po raz pierwszy zarówno pustych jak i pełnych stanów molekuł fizysorbowanych na powierzchni uwodornionego półprzewodnika były niewątpliwie znaczącym osiągnięciem to jednak podkreślić należy, że interpretacja oparta o symulacje teoretyczne zaprezentowane w pracy H8 okazała się błędna, co zostanie pokrótce omówione poniżej. Do dalszej pogłębionej analizy właściwości elektronowych molekuł heptastarfenów na powierzchni Ge(001):H skłoniła mnie subtelna niezgodność symulowanych i eksperymentalnych obrazów dla molekuly na dimerze wakancji - otóż symulowany obraz molekuly w obszarze kontaktu z dimerem wakancji wykazywał się istotnie większą szerokością w porównaniu z tym rejestrowanym w eksperymencie. W celu przeprowadzenia dalszej analizy nawiązana została współpraca z ośrodkiem CSIC z San Sebastian i w ramach rozszerzonych badań wykonano obliczenia przy użyciu zarówno innego pakietu symulacyjnego, tj. SIESTA, jak i przy użyciu kilku różnych funkcjonałów. Wysnute wnioski pozwoliły nie tylko dokładnie opisać strukturę geometryczną i elektronową oraz oddziaływanie molekuly z dimerem wakancji, ale również zwrócić uwagę na dość istotny problem z uwzględnieniem oddziaływań van der Waalsa przy analizie wiązania stosunkowo dużych i płaskich molekuł z podłożem. Powyższym zagadnieniom poświęcona jest praca H9. Aby zidentyfikować konfiguracje molekuł odpowiadające obserwowanym w eksperymencie obrazom STM wykonano obliczenia dla całego szeregu geometrii, z molekułami umieszczonymi ponad sparowanymi wakancjami zarówno w konfiguracjach odpowiadających fizysorpcji, jak i przewidujących tworzenie wiązań chemicznych z niepasywowanymi atomami germanu. Wyniki obliczeń pokazują, że nie tylko wyliczone wartości energii dla poszczególnych ułożeń molekuł się różnią, ale co znacznie bardziej istotne, poszczególne funkcjonały przewidują również inną kolejność energetyczną analizowanych konfiguracji i w efekcie w zależności od wybranego funkcjonału okazuje się, że bardziej preferowana jest albo konfiguracja przewidująca tworzenie wiązań chemicznych z podłożem, bądź też ta, w której molekula jest jedynie fizysorbowana ponad dimerem wakancji. To oczywiście stawia pod znakiem zapytania uszeregowanie konfiguracji i poszukiwanie tej najbardziej optymalnej przy użyciu metod opartych o obliczenia DFT. Wiąże się to z faktem, iż relatywna stabilność poszczególnych konfiguracji wynika ze współzawodnictwa pomiędzy zyskiem płynącym z tworzenia nowych wiązań Ge-C, ale wymagających kosztownego energetycznie deformowania planarnej pierwotnie struktury molekuly, a oddziaływań van der Waalsa, których rola jest tutaj szczególnie istotna w związku z relatywnie dużą „powierzchnią kontaktu” molekuly z podłożem. Co ważne, przy konfiguracji fizysorbowanej deformacja molekuly jest znacząco mniejsza niż w sytuacji wytworzenia nowych wiązań chemicznych

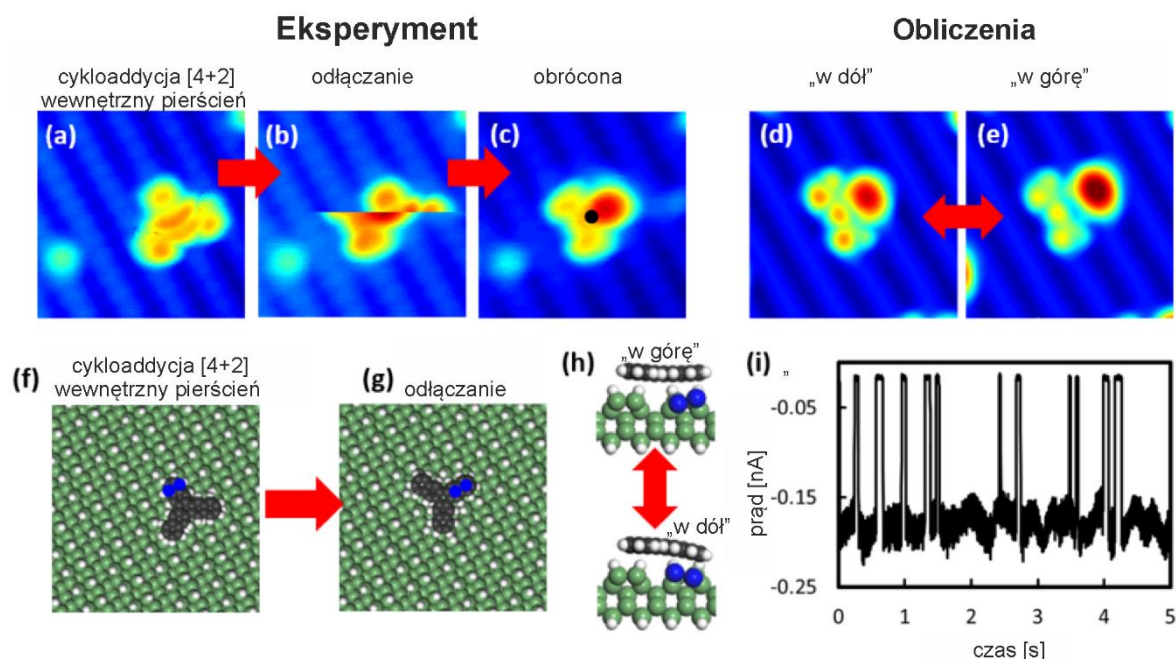


Rysunek 12. (a, d, g) Eksperymentalne obrazy STM stanów pełnych zarejestrowane przy napięciu -2.0 V i prądzie tunelowym 2 pA dla molekuł starfen w różnych konfiguracjach. (b, e, h, j) Symulowane obrazy STM molekuły starfen połączonej z dimerem powierzchniowym zewnętrznym pierścieniem (b), wewnętrznym pierścieniem (e), przyłączonej do dwóch sąsiadujących pojedynczych atomów germanu (h) oraz fizyosorbowanej ponad „pochylonym” dimerem wakancji (j), panele (c, f, i, k) ukazują rzuty z góry na modelowe struktury atomowe, rysunek zaadaptowany z pracy H9.

i w efekcie zysk energetyczny pochodzący od tych nowych wiązań jest w dużej mierze kompensowany. Na podstawie powyższych rozważań wnioskować można, że wysupłanie rzeczywistej konfiguracji molekuły na podstawie jedynie obliczeń DFT może być w zasadzie niemożliwe. Aby zatem móc rozwikłać zaistniały problem postanowiono przeanalizować występowanie poszczególnych konfiguracji na podstawie szczegółowego porównania obserwowanych eksperymentalnie i symulowanych obrazów STM molekuły. Analiza przedstawiona na rysunku 12 pozwala jednoznacznie wskazać, które konfiguracje są rzeczywiście obserwowane. Znakomita większość molekuł przyłączonych jest do powierzchniowych atomów germanu formalnie w wyniku reakcji cykloaddycji [4+2], przy czym molekuły występują tutaj w dwóch ułożeniach, dominującym – z wiązaniem między podłożem i zewnętrznym pierścieniem molekuły, oraz rzadziej obserwowanym, w którym molekuła przyłączona jest poprzez drugi pierścień, przy czym fakt wyraźnej przewagi konfiguracji pierwszej przypisać można efektom związanym z kinetyką.

Z rzadka obserwuje się również molekuły związane chemicznie z parą pojedynczych wakancji ulokowanych obok siebie na sąsiednich rzędach podłoża, natomiast nie występuje pierwotnie sugerowana w pracy H8 konfiguracja z molekułami fizyosorbowanymi. Jednakże nie oznacza to, że w ogóle nie można uzyskać molekuły fizyosorbowanej powyżej dimerów wakancji. Okazuje się, że jest to możliwe dzięki wykorzystaniu indukowanej ostrzem manipulacji atomowej, w wyniku której zrywane są wiązania pomiędzy molekułą i atomami germanu, zaś sama molekuła obraca się o 90 stopni i lokuje ponad dimerem, który przyjmuje typową pozycję „pochyloną”. Powrotowi do wyjściowej konfiguracji z wiązaniami chemicznymi zapobiega obecność bariery przy jednoczesnym prowadzeniu pomiarów w kriogenicznej temperaturze, co niejako „zamraża” układ w tym metastabilnym stanie. Co interesujące ulokowanie ostrza STM asymetrycznie względem dimera znajdującego się pod molekułą

pozwala nie tylko zaobserwować jego oscylacje objawiające się charakterystycznym telegraficznym, dwupoziomowym sygnałem zależności prądu tunelowego od czasu, ale daje również możliwość wskazania bardziej preferowanej geometrii w zgodzie z przewidywaną również w obliczeniach konfiguracją, jak ilustruje rysunek 13.

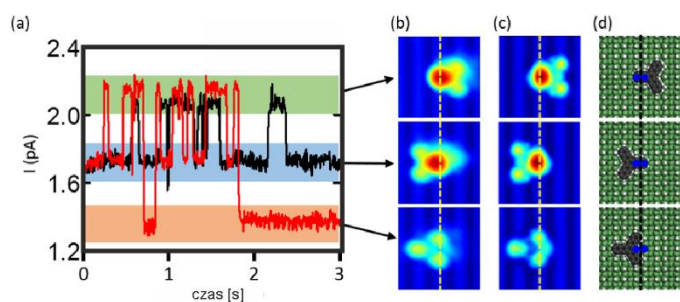


Rysunek 13. Sekwencja obrazów STM (prąd tunelowy 2 pA, napięcie – 2.0 V) molekuly starfenu połączonej kowalencyjnie z dimerem atomów germanu (a), w trakcie odłączania od powierzchni (b) oraz fizysorbowanej nad dimerem wakancji w obróconej o 90° geometrii, (d, e) symulowane obrazy STM molekuly starfenu fizysorbowanej nad dimerem wakancji w konfiguracjach „w górę” i „w dół” (h), (f, g) struktura atomowa molekuly starfenu w konfiguracji przyłączonej do powierzchni oraz obróconej, fizysorbowanej, (i) przebieg zależności wartości prądu tunelowego od czasu dla ostrza umieszczonego powyżej molekuly w konfiguracji obróconej, fizysorbowanej (czarna kropka w panelu (a)) zarejestrowany przy napięciu złącza tunelowego -1.0 V, dwupoziomy charakter sygnału ilustruje przełączanie dimera wakancji pod molekulą, rysunek zaadaptowany z pracy H9.

W kontekście konstruowania układów zawierających wakancje i molekule ważnym efektem prowadzonych badań jest również opracowanie protokołu manipulacji molekułami, która jest prowadzona w tzw. trybie van der-Waalsa, gdy oddziaływanie ostrza z molekulą jest zwiększone dzięki zredukowanej separacji pomiędzy nimi. Opracowana metoda pozwala odrywać molekule od dimerów wakancji, przesuwać je po powierzchni uwodornionej, a także ponownie łączyć z wakancjami, przy tym jednak nie uzyskano kontroli nad ponownym tworzeniem wiązań z powierzchniowymi atomami germanu i podłączenie molekuł do dimerów wakancji może zaowocować zarówno stworzeniem wiązań chemicznych, jak i konfiguracją fizysorbowaną [H9]. Tym niemniej warto zwrócić tutaj uwagę, na fakt, iż pokazano możliwość łączenia molekuł policyklicznych z powierzchniowymi, niepasywowanymi atomami formalnie w wyniku odwracalnej reakcji Dielsa-Aldera, co dobrze wpisuje się w intensywnie

rozwijany w ostatnim okresie obszar badań nad reakcjami chemicznymi przeprowadzanymi z atomową precyzją na powierzchniach krystalicznych.

W konstrukcji urządzeń monomolekularnych w skali atomowej istotną rolę pełni komponenta, którą moglibyśmy określić mianem mechanicznej w nanoskali. Innymi słowy kluczowe jest osiągnięcie zdolności do kontrolowanego przełączania pomiędzy dobrze zdefiniowanymi stanami układu. W tworzeniu molekularnego przełącznika wykorzystać można na przykład postępowy, bądź obrotowy ruch pomiędzy dwiema konfiguracjami. Oczywiście uzyskanie bistabilnego zachowania uzyskiwać można również w inny sposób, np. wykorzystując opisane wyżej tworzenie i zrywanie wiązań, wywoływanie reakcji tautomerizacji, tak przy wykorzystaniu ostrza mikroskopu STM, jak i światła, czy też inne procesy. Zasadniczo w przeważającej większości prace takie prowadzone były na podkładach metalicznych, w przypadku powierzchni półprzewodnikowych zazwyczaj poziom uzyskiwanej kontroli był znacząco niższy. Natomiast relatywnie mało przykładów można znaleźć dla powierzchni pasywowanych, pozwalających zachować oryginalne właściwości elektronowe molekuł, przykładami może być odwracalne tworzenie kompleksów molekuł z atomami metali [10], bądź wywoływanie reakcji tautomerizacji [11]. Wykorzystanie opisanego powyżej zrywania wiązań pomiędzy molekułą starfenu i powierzchniowymi atomami germanu i wprowadzanie układu w metastabilny stan z fizysoprcją daje możliwości wywoływania efektów bistabilnego przełączania i to przynajmniej w dwóch niezależnych obszarach, co opisuje praca H10. Po pierwsze okazuje się, że można wywołać przełączanie molekuły fizysorbowanej nad dimerem wakancji pomiędzy konfiguracjami obróconymi o 180 stopni względem siebie. Ilustruje to rysunek 14.

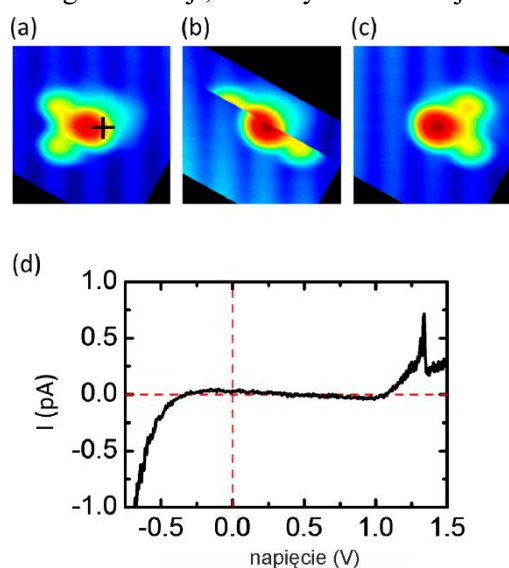


Rysunek 14. (a) Przebiegi zależności wartości prądu tunelowego od czasu przy napięciu złącza tunelowego $+2.7\text{ V}$, dla ostrza umieszczonego ponad molekułą fizysorbowaną na dimerze atomów germanu. Trzy poziomy wartości prądu odpowiadają trzem różnym ułożeniom molekuły (d), panele (b, c) przedstawiają zmierzone eksperymentalnie i symulowane obrazy STM molekuły w trzech ułożeniach (d), przerywana żółta linia ukazuje rząd rekonstrukcji powierzchni zawierający dimer wakancji, wartości parametrów dla obrazów eksperymentalnych: prąd tunelowy 2 pA , napięcie -2.0 V , rysunek zaadaptowany z pracy H10.

Dokładniejsza analiza połączona z rozważaniem obliczeń dla ścieżki przełączania sugeruje połączenie ślizgania z obrotem o 60 stopni jako bardziej prawdopodobnej drogi przełączania niż czystego obrotu o 180 stopni, co skłoniło do nazwania badanego układu przełącznikiem rotacyjnym. Jak łatwo zauważyć na rysunku 14 proces przełączania może również prowadzić do spadnięcia molekuły z łożyska składającego się z dimera

wakancji, przy czym po pierwsze możliwy jest powrót molekuły nad dimer, a po drugie obniżenie natężenia prądu tunelowego oraz napięcia złącza tunelowego, a co za tym idzie również energii wstrzykiwanych elektronów, pozwala w praktyce uniknąć przejścia układu we wspomniany trzeci stan. Pomiary spektroskopii tunelowej dla molekuły fizysorbowanej powyżej dimera wakancji pozwoliły

wykazać, że rezonanse pochodzące od stanów HOMO i LUMO molekuly, znajdujące się w tym samym zakresie napięć jak dla molekuł odprężniętych od podłoża, ulokowanych na całkowicie uwodornionej powierzchni. Ponadto w obszarze powyżej dimera wakancji znajdującego się pod molekułą zarejestrowano rezonanse pochodzące od stanów π i π^* dimera wakancji [H10], co dowodzi słabego sprzężania elektronowego fizysorbowanej molekuly z podłożem. Eksperymenty badające proces przełączania rotacyjnego molekuly pomiędzy dwiema równoważnymi konfiguracjami pokazały, że proces przełączania zachodzi efektywnie, gdy wartość napięcia złącza tunelowego koreluje z rejestrowanym rezonansem LUMO w spektroskopii tunelowej. Wskazuje to na wibracyjno-elektronowy mechanizm indukowania ruchu molekuly, w którym elektronowe i wibracyjne stopnie swobody są wzbudzone równolegle, natomiast sama molekula stanowi swego rodzaju zbiornik dla energii wibracji, z których relaksacja zachodzi stosunkowo powoli z uwagi na słabe sprzężenie

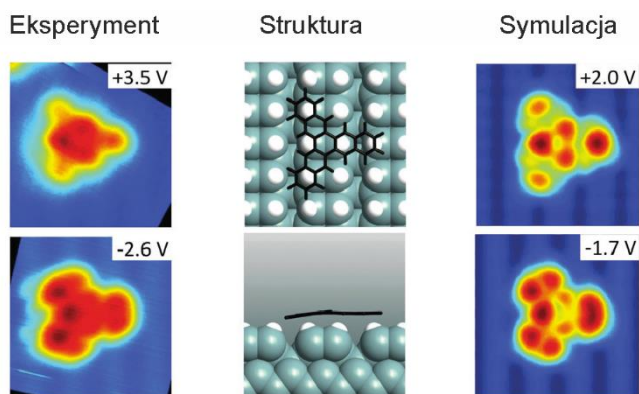


Rysunek 15. (a-c) Sekwencja obrazów STM (prąd tunelowy 2 pA, napięcie - 2.0 V) ilustrujących proces pojedynczego przełączania molekuly starfenu ponad dimerem wakancji osiągniętego dzięki ulokowaniu ostrza STM asymetrycznie ponad molekułą jak pokazuje czarny krzyżyk w panelu (a), (d) typowy przebieg krzywej I(V) podczas procesu pojedynczego przełączania molekuly, moment przełączania rejestrowany jest jako nagły skok wartości prądu przy napięciu około +1.3 V, rysunek zaadaptowany z pracy H10.

z podłożem umożliwiając zachodzenie procesu przełączania, podobnie jak to zostało opisane w przypadku manipulacji molekuł na izolującej warstwie [51]. Opisane powyżej oraz w pracy H10 eksperymenty ukazują konstrukcję pierwszego przełącznika molekularnego o ciągłym trybie przełączania na powierzchni pasywowanej wodorem. Co ciekawe dogłębna analiza procesu przełączania pokazała, że możliwe jest również wywoływanie przeskoku molekuly pomiędzy dwoma stanami przełącznika w zupełnie inny sposób. Otóż kluczową rolę w drugim trybie przełączania, który można nazwać dyskretnym, gdyż charakteryzuje się występowaniem tylko jednego zjawiska przełączenia, jest ulokowanie ostrza w sposób asymetryczny w stosunku do znajdującego się pod molekułą dimera wakancji i zwiększenie napięcia złącza tunelowego w zakresie napięć dodatnich, co pozwala zarejestrować pojedynczy proces przełączania. Ilustruje to rysunek 15. Należy

zauważyć, że w tym przypadku, efekt przełączenia zachodzi dla znacznie mniejszych wartości napięć i wraz ze wzrostem napięcia nie ulega już powtórzeniu. Sugeruje to, że wywoływany efekt jest pochodną pojawienia się asymetrycznego pola elektrycznego, w wyniku czego molekula jest wciągana w obszar pod ostrzem. Przełączanie zwrotne wykonać można poprzez powtórzenie opisanej procedury z ostrzem umieszczonym tym razem po przeciwnej stronie dimera wakancji. Na zakończenie warto jeszcze dodać, że w opisanym układzie można dopatrzeć się jeszcze jednego bistabilnego przełącznika, tym razem o nierównoważnych stanach. Stanowi go mianowicie asymetryczny dimer wakancji ulokowany pod molekułą, którego przeskokki można obserwować poprzez rejestrację zależności przebiegu prądu

tunelowego od czasu dla ostrza umieszczonego ponad jednym z atomów germanu i przy ujemnym napięciu polaryzującym złącze tunelowe, co odpowiada wyciąganiu elektronów z próbki do ostrza. Przeprowadzone pomiary wykazały, że częstotliwość przeskoków dimera jest różna w zależności od kierunku przełączania, czego oczywiście można się spodziewać biorąc pod uwagę asymetrię jego konfiguracji pod molekułą. Ponadto analiza zależności częstości przeskoków od wartości prądu tunelowego ukazała, że proces przełączania nie jest liniowo zależny od natężenia prądu, co wskazuje na istotny wkład procesów wyższego rzędu w obserwowanym zjawisku [H10].



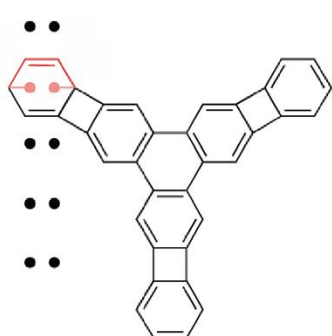
Rysunek 16. Molekuła starfenu fizysorbowana na powierzchni uwodornionej Ge(001):H (środkowa kolumna, schemat strukturalny), lewa kolumna ukazuje eksperymentalne obrazy STM zarejestrowane przy różnych napięciach (2 pA, +3.5 V oraz 10 pA, -2.6 V), zaś prawa symulowane. Napięcia złącza tunelowego dobrane zostały tak, by umożliwić tunelowanie przez orbitale HOMO i LUMO, rysunek zaadaptowano z pracy H11.

Dopełnieniem badań oddziaływania poliaromatycznej molekuły heptastarfenu z atomowymi defektami na powierzchni uwodornionego germanu Ge(001):H była analiza sprzęgania molekuł z pojedynczymi, izolowanymi wakancjami [H11]. Zgodnie z oczekiwaniami połączenie pomiarów eksperymentalnych z symulacjami DFT prowadziło do wniosku, że molekuły słabo oddziałują zarówno z powierzchnią uwodornioną (rysunek 16) jak i z pojedynczymi niewysyconymi wiązaniami, przy czym oddziaływanie to ma

charakter van der Waalsa, nie obserwuje się tworzenia wiązań chemicznych. W efekcie struktura geometryczna molekuły jest tylko nieznacznie zaburzona w stosunku do planarnej w fazie gazowej. Eksperymentalnie obserwowane były dwie geometrie dla molekuł zlokalizowanych ponad pojedynczymi wakancjami, obrócone względem siebie o 90 stopni, przy czym dla jednej z nich obliczenia przewidywały nieznaczne wygięcie molekuły, a dla drugiej – potwierdzone doświadczalnie – lekkie pochylenie płaszczyzny względem podłoża. Pomiary spektroskopii tunelowej potwierdziły słaby efekt sprzęgania molekuł z podłożem, gdyż rezonanse dla stanów molekuły rejestrowane były w tym samym zakresie napięć niezależnie od obecności wakancji pod molekułą. Ponadto podobnie w przypadku pojedynczych niewysyconych wiązań sygnał spektroskopii tunelowej był niemal identyczny zarówno dla swobodnych wakancji, jak i tych przykrytych molekułami. W pomiarach zaobserwowano również przeskakiwanie atomu wodoru pod molekułą pomiędzy sąsiadującymi atomami germanu, jednakże nie udało się wypracować protokołu, który pozwoliłby na kontrolowane inicjowanie przeskoków prowadzące do konstrukcji przełącznika atomowego. Przeprowadzone eksperymenty pokazują, że oddziaływaniem płaskich molekuł organicznych z wakancjami na powierzchni uwodornionego germanu Ge(001):H można sterować pomiędzy stosunkowo słabym wiązaniem typu van der Waalsa natywnie występującym pomiędzy izolowanymi wakancjami i molekułami, a przełączalnym pomiędzy

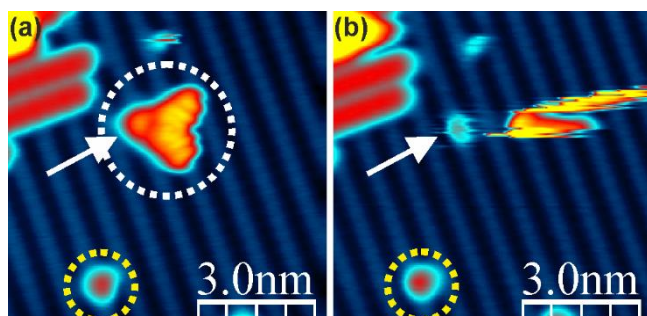
wiązaniem chemicznym, a fizysorpcją w wyniku odwracalnej reakcji chemicznej dla molekuł sprzęganych z dimerami wakancji.

Niewątpliwie wykazana możliwość kontrolowania oddziaływania, a także selektywność w wiązaniu molekuł z atomowymi defektami wydaje się bardzo interesująca z chemicznego punktu widzenia, zwłaszcza jeśli weźmie się pod uwagę tendencje do projektowania nowych struktur molekularnych i ich kontrolowanego kotwiczenia na powierzchniach. Zrodziło to oczywiście pytanie o możliwości kontroli obserwowanych reakcji chemicznych i determinowania sposobu wiązania molekuł z podłożem, a także wpływania na energię wiązania i barierę energetyczną na tworzenie wiązań poprzez odpowiedni dobór struktury molekuł. W tym celu postanowiono wykorzystać molekuły o zmodyfikowanej strukturze, zawierające w sobie antyaromatyczne pierścienie czteroatomowe [H12]. Jej struktura przedstawiona jest schematycznie na rysunku 17.



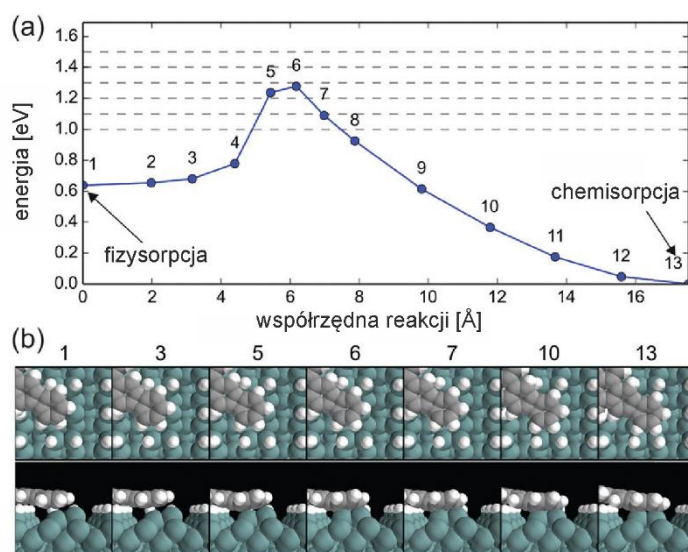
Rysunek 17. Schemat strukturalny molekuly tribifenylenu wraz z zaznaczonym na czerwono fragmentem odgrywającym rolę sprzężonego dienu w reakcji z powierzchniowym dimerem atomów germanu na powierzchni Ge(001):H.

Wiadomo, że obecność takich pierścieni objawia się w sąsiadujących z nimi pierścieniach benzenowych wprowadzeniem częściowej lokalizacji wiązań, bowiem spośród wielu konkurujących ze sobą struktur rezonansowych odpowiadających danej molekuł, najkorzystniejsze będą te, w których pierścienie cyklobutadienowe nie będą zawierały wiązań podwójnych. Prowadzi to automatycznie do wyboru preferencyjnych położeń dla hipotetycznych fragmentów dienowych zlokalizowanych w pierścieniach benzenowych molekuly i biorących udział w postulowanej reakcji cykloaddycji [4+2] z dimerami wakancji na powierzchni, co obrazuje rysunek 17. Można stąd wnioskować, że wprowadzone tu molekuły tris(benzocyklobutadieno)trifenylenu (dla uproszczenia zwane odąd tribifenylenu) powinny preferencyjnie wiązać się z dimerami wakancji poprzez oznaczone na czerwono atomy węgla z peryferyjnego pierścienia benzenowego, dodatkowo w asymetrycznej konfiguracji na powierzchni. Te proste przewidywania



Rysunek 18. Obrazy STM molekuly tribifenylenu na powierzchni Ge(001):H, panele (a, b) ukazują ten sam obszar przed i po usunięciu molekuly z dimera atomów germanu. W panelu (a) molekuła przyłączona do dimera atomów germanu zaznaczona jest przerywanym, białym okręgiem, lokalizację dimera atomów germanu ilustruje biała strzałka, na żółto zaznaczono pojedyncze niewysyczone wiązanie powierzchniowe, parametry skanowania: prąd tunelowy 5 pA, napięcie -2.0 V, rysunek zaadaptowano z pracy H12.

znalazły potwierdzenie w obliczeniach DFT, które również wskazały wspomnianą konfigurację jako najkorzystniejszą i zostały również ugruntowane eksperymentalnie, obrazy STM molekuł charakteryzowały się oczekiwanym asymetrycznym położeniem na powierzchni, a lokalizację dimera atomów germanu wiążących się z molekułą potwierdzono poprzez eksperyment polegający na indukowanym ostrzem zerwaniu wiązań i przemieszczeniu molekuly



Rysunek 19. (a) Symulowana ścieżka przyłączenia molekuly tribifenylenu do dimera wakancji, (b) schematyczne obrazy wybranych konfiguracji ze ścieżki (a), rysunek zaadaptowany z pracy H12.

na całkowicie uwodornioną powierzchnię, co obrazuje rysunek 18. W tym miejscu należy zaznaczyć, że wiązanie zarówno molekuly heptastarfenu jak i tribifenylenu z dimerem wakancji formalnie odpowiada reakcji Dielsa-Aldera, a zatem cykloaddycji [4+2] [52]. Jednakże pozostaje pytanie o mechanizm reakcji zachodzącej pomiędzy molekulą i powierzchnią, bowiem rozważyć można dwa alternatywne scenariusze, jeden odpowiadający reakcji Dielsa-Aldera

i będący jednoczesnym tworzeniem obu wiązań, natomiast drugi, odmienny, z sekwencyjnym tworzeniem wiązań i obecnością struktury rodnikowej, oba oczywiście prowadzące do identycznego stanu końcowego. Aby przeanalizować zagadnienie wykonane zostały obliczenia ścieżki reakcji, które zgodnie z przewidywaniami pokazały, że proces przebiega bez pośrednich stanów rodnikowych i odpowiada reakcji Dielsa-Aldera, co ilustruje rysunek 19. Dalsze eksperymenty bazujące na indukowanej ostrzem manipulacji dowiodły, że analogicznie jak w przypadku molekul starfenów również dla policyklicznych molekul tribifenyleneów reakcja przyłączania do dimerów wakancji jest całkowicie odwracalna. Ponieważ omówiona powyżej całkowicie selektywna i odwracalna reakcja Dielsa-Aldera rządzone jest przez symetrię mieszających się orbitali to możliwe jest modyfikowanie wysokości bariery na reakcję poprzez przesunięcie energetyczne orbitali molekuly prowadzące do chemicznej inżynierii. Daje się to uzyskać poprzez wprowadzenie do struktury molekuly atomów, bądź grup funkcyjnych, których rolą jest uzyskanie przesunięcia orbitali w domenę energii bez istotnych zmian w ich lokalizacji przestrzennej. Bazując na przybliżeniu orbitali granicznych (ang. *frontier orbitals approximation*) możemy przewidywać, że przesunięcie orbitali w dół powinno doprowadzić do zwiększenia bariery na przyłączenie molekuly do podłoża [53]. Jest tak ponieważ w opisywanym przypadku obliczenia przewidują mniejszą wartość różnicy energii pomiędzy orbitalem HOMO molekuly i π^* dimera wakancji niż pomiędzy LUMO i π , co wskazuje na dominującą kontrybucję mieszania HOMO z π^* . Tym samym można oczekiwać, że dodanie do molekuly w peryferyjnych pozycjach atomów fluoru o dużej elektroujemności mających tendencję do „ściągnięcia” części ładunku elektronowego z obszaru rdzenia molekuly powinno prowadzić do obniżenia energii orbitali granicznych molekuly i zwiększenia bariery na przyłączenie do powierzchni. Istotnie obliczenia DFT to potwierdzają, a eksperymentalnie poprzez spektroskopię tunelową wykazane zostało przesunięcie

w stronę niższych wartości rezonansu odpowiadającego stanowi HOMO o około 0,25 eV dla molekuł z sześcioma peryferyjnie ulokowanymi atomami fluoru.

Co ciekawe, rozszerzone badania nad właściwościami molekuł fizysorbowanych nad dimerami wakancji po zerwaniu wiązań wskutek manipulacji atomowej pokazały, że oddziaływanie pomiędzy molekułą tribifenylenu i dimerem wakancji jest istotnie silniejsze niż w przypadku molekuł starfenów, w szczególności prowadzi do znacznie większej modyfikacji kąta „pochylenia” dimera atomów germanu i w konsekwencji do znacznego przesunięcia energetycznego rejestrowanych rezonansów odpowiadającym stanom π i π^* dając możliwości prowadzenia inżynierii stanów wakancji poprzez sprzęganie, wciąż słabe, z molekułami [H12].

V Podsumowanie

W ramach osiągnięcia zatytułowanego *”Sprzęganie pojedynczych atomów i molekuł na powierzchni uwodornionego półprzewodnika”* zaprezentowane zostały wyniki badań nad konstrukcją i właściwościami precyzyjnie tworzonych układów atomowych i molekularnych, które umiejscowione zostały na powierzchni uwodornionego półprzewodnika. Wybór pasywowanego podłoża nie był przypadkowy i podyktowany został z jednej strony dążeniem do odizolowania nanostruktur od wpływu podkładu, a z drugiej możliwością kontrolowanego modyfikowania sprzężenia elektronowego molekuł organicznych z podłożem poprzez wytworzone atomowe kontakty. Obserwowany w ostatnich kilkunastu latach szybki rozwój i miniaturyzacja urządzeń elektronicznych doprowadziły do konieczności stawienia czoła nowym ograniczeniom wynikającym ze zjawisk o naturze kwantowej odgrywających olbrzymią rolę przy konstrukcji układów w skali nanometrowej. Jedną z koncepcji opiera się na wykorzystaniu urządzeń zbudowanych bądź z pojedynczych molekuł, bądź też ze ściśle określonych układów atomowych i niewątpliwie do jej prototypowych zastosowań w pełni przyczynił się szybki rozwój technik badawczych umożliwiających badanie nanostruktur z niespotykaną wcześniej precyzją. Szczególne miejsce zajmują tutaj techniki z rodziny skaningowej mikroskopii bliskich oddziaływań umożliwiające nie tylko przeanalizowanie struktury i składu chemicznego na poziomie pojedynczych atomów, ale również dające wgląd w rozkład energetyczny i przestrzenny stanów elektronowych, a nawet umożliwiające analizę wzbudzeń wibracyjnych, wibracyjno-elektronowych, modyfikowanie stanu ładunkowego czy też kontrolowaną manipulację. Badania zaprezentowane w ramach niniejszego cyklu wpisują się w ten trend i zahaczają również o intensywnie rozwijane w ostatnich latach zagadnienia indukowania reakcji chemicznych na podłożach krystalicznych.

W szczególności omówione eksperymenty doprowadziły do rozwinięcia protokołów wytwarzania struktur atomowych składających się z niewysyconych wiązań powierzchniowych na podłożu uwodornionego germanu Ge(001):H. Prace oparte na wykorzystaniu techniki spektroskopii tunelowej pozwoliły poznać właściwości elektronowe szeregu nanostruktur, a także przeanalizować zaskakujący efekt „metaliczności” powierzchni Ge(001):H związany z całkowitym przesunięciem

powierzchniowej przerwy wzbronionej w obszar stanów nieobsadzonych, co umożliwia precyzyjną charakteryzację w pełnym zakresie napięć złącza tunelowego. Warta podkreślenia jest również analiza efektów vibracyjnych wywoływanych w nanostrukturach zbudowanych z dimerów powierzchniowych wakancji, które mają oczywiście znaczny wpływ na właściwości transportowe, a także wprowadzenie zupełnie nowego modelu symulowania obrazów STM szybko-oscylujących obiektów, dającego również możliwości rozróżniania zjawisk wywoływanych termicznie od tych mających swoje źródło w tunelujących elektronach. Nie można tutaj zapomnieć o niezwykle istotnej i szeroko zakrojonej, owocnej i bardzo inspirującej współpracy z osobami wykonującymi symulacje teoretyczne, bez której zrozumienie i interpretacja uzyskanych wyników nie byłoby oczywiście w ogóle możliwe. Podobnie nie do przecenienia wpływ na prowadzone eksperymenty miała również współpraca z chemikami, którzy zaprojektowali i zsyntezowali używane przeze mnie molekuly.

Ciekawym kierunkiem prowadzonych badań było również zwrócenie się w stronę bardziej popularnej powierzchni uwodornionego krzemu, podjęcie próby przechowywania uwodornionych powierzchni w postaci „kanapek” w warunkach nie-próżniowych, skonstruowanie małego przełącznika atomowego czy też wreszcie wprowadzenie w życie koncepcji bramki logicznej opartej na ściśle określonej strukturze wakancji atomowych w myśli idei autorstwa Profesora Christiana Joachima.

W moim odczuciu najciekawszym i najważniejszym osiągnięciem zaprezentowanym w cyklu jest analiza oddziaływania policyklicznych molekuł organicznych z powierzchnią uwodornionego półprzewodnika oraz z jej atomowymi defektami. Po pierwsze przy wykorzystaniu planarnych, niedostępnych komercyjnie molekuł o określonych właściwościach pokazane zostało odizolowanie ich struktury elektronowej od wnętrza kryształu dzięki obecności pasywującej powierzchnię warstwy wodoru. Po drugie rozwinięte zostały zupełnie nieobecne wcześniej ścieżki manipulacji takimi molekułami na powierzchniach uwodornionych. Wreszcie dogłębnie zbadano efekty sprzęgania struktury elektronowej molekuł zarówno z pojedynczymi wakancjami jak i ich dimerami. Kluczowym elementem jest tutaj zademonstrowanie całkowicie odwracalnej reakcji Dielsa-Aldera prowadzącej do przyłączania molekuł do powierzchniowych dimerów atomów germanu, co pozwoliło wkroczyć w obszar wspomnianej „chemii na powierzchni”, tym razem jednak z podłożami niemetalicznymi. Opanowana w kolejnym kroku metoda zrywania wiązań molekuly z podłożem i blokowania ich w pozycji fizysorbowanej dała podstawy do skonstruowania pierwszego molekularnego przełącznika rotacyjnego na powierzchni uwodornionej, a także wysupłania dwóch kompletnie niezależnych mechanizmów aktywowania tego nanoukładu. Na koniec warto jeszcze podkreślić wejście w obszar inżynierii chemicznej dającej możliwości kontrolowania konfiguracji molekuł na powierzchni poprzez odpowiedni dobór ich struktury.

Niewątpliwie przedstawione badania zapewniają możliwości rozwoju prezentowanych koncepcji zarówno w kierunku dalszej integracji nanostruktur na powierzchniach uwodornionych, zwiększenia automatyzacji w ich konstruowaniu, poszerzenia koncepcji inżynierii chemicznej, jak

i podjęcia przykuwających ostatnio uwagę ścieżek badań prowadzących do analizy dynamiki zmian ładunku z rozdzielczością czasową.

5. Omówienie pozostałych osiągnięć naukowo - badawczych.

5.1 Molekuły organiczne na powierzchni półprzewodników z niską przerwą wzbronioną

Prace własne:

- A1. G. Goryl, O. Boelling, S. Godlewski, B. Such, J. J. Kołodziej, M. Szymoński, "Low Temperature InSb(001) Surface Structure Studied by Scanning Tunneling Microscopy", *Surf. Sci.* **601**, 3605-3610 (2007).
- A2. D. Toton, J. He, G. Goryl, J. J. Kołodziej, S. Godlewski, L. Kantorovich, M. Szymoński, "Structure of InSb(001) Surface", *J. Phys.: Condens. Matter* **22**, 265001 (2010).
- A3. G. Goryl, S. Godlewski, J. J. Kołodziej, M. Szymoński, "High Resolution LT-STM Imaging of PTCDA Molecules Assembled on InSb(001) c(8×2) Surface", *Nanotechnology* **19**, 185708 (2008).
- A4. D. Toton, S. Godlewski, G. Goryl, J. J. Kołodziej, L. Kantorovich, M. Szymoński, "PTCDA Architecture of PTCDA Molecular Structures on a Reconstructed InSb(001) Surface", *Phys. Rev. B* **83**, 235431 (2011).
- A5. S. Godlewski, M. Szymoński, "STM Studies of PTCDA Supramolecular Self-Assembling on Anisotropic Surfaces of Reconstructed InSb", *Appl. Surf. Sci.* **258**, 1300-1305 (2011).
- A6. S. Godlewski, G. Goryl, A. Gourdon, J. J. Kołodziej, B. Such, M. Szymoński, "Internal Architecture and Adsorption Sites of Violet Lander Molecules Assembled on Native and KBr Passivated InSb(001) Surfaces", *ChemPhysChem* **10**, 2026-2033 (2009).
- A7. J. S. Prauzner-Bechcicki, S. Godlewski, J. Budzioch, G. Goryl, Ł. Walczak, P. Sehnal, I. G. Stara, I. Stary, F. Ample, C. Joachim, M. Szymoński, "[11]Anthrahelicene on InSb(001) c(8×2): A Low-Temperature Scanning Probe Microscopy Study", *ChemPhysChem* **11**, 3522-3528 (2010).
- A8. S. Godlewski, G. Goryl, J. J. Kołodziej, M. Szymoński, "KBr Superstructure Templates Self-Assembled on Reconstructed A_{III}B_V Semiconductor Surfaces", *Appl. Surf. Sci.* **256** 3746-3752 (2010).
- A9. B. Such, G. Goryl, S. Godlewski, J. J. Kołodziej, M. Szymoński, "PTCDA Molecules on KBr/InSb System: LT-STM Study", *Nanotechnology* **19**, 475705 (2008).

W początkowym okresie mojej działalności naukowej prowadziłem prace badawcze nad strukturą powierzchniową zrekonstruowanego antymonku indu, będącego półprzewodnikiem o niskiej przerwie wzbronionej. Eksperymenty dotyczyły zarówno samej struktury powierzchni InSb (001) c(8×2) [A1-A2] o dużej komórce elementarnej, jak i w szczególności adsorpcji i samoorganizacji molekuł organicznych na tej powierzchni [A3-A7]. W prowadzonych eksperymentach wykorzystane zostały bardzo popularne organiczne molekuły PTCDA [A3-A5], a także ciekawe, specjalnie wytworzone molekuły [11]heliceny charakteryzujące się strukturą chiralną [A6]. Te pierwsze tworzyły nieoczekiwane kwazi-jednowymiarowe łańcuchy, dodatkowo zakończone pojedynczymi atomami antymonu [A3-A5], natomiast racemiczna mieszanina molekuł [11]helicenów wykazywała kwazi-heksagonalne porządkowanie [A6]. Dodatkowo w eksperymentach wykorzystane zostały również

molekuły Violet Lander zaprojektowane i zsyntezowane w ośrodku CEMEMS w Tuluzie, dla których analiza konformacji adsorpcji zapoczątkowała badania nad właściwościami pojedynczych molekuł [A7]. Uzupełnieniem badań nad właściwościami struktur organicznych było wytworzenie bardzo dobrze uporządkowanych, płaskich struktur warstwowych zbudowanych z KBr [A8] i ich użycie do odizolowania molekuł od sprzężenia z podłożem [A9].

5.2 Struktury molekularne na powierzchni ditlenku tytanu

Prace własne:

B1. A. Tekiel, J. S. Prauzner-Bechcicki, S. Godlewski, J. Budzioch, M. Szymoński, "Self-Assembly of Terephthalic Acid on Rutile TiO_2 (110): Toward Chemically Functionalized Metal Oxide Surfaces", *J. Phys. Chem. C* **112**, 12606–12609 (2008).

B2. J. S. Prauzner-Bechcicki, S. Godlewski, A. Tekiel, P. Cyganik, J. Budzioch, M. Szymoński, "High-Resolution STM Studies of Terephthalic Acid Molecules on Rutile $\text{TiO}_2(110)-(1 \times 1)$ Surfaces", *J. Phys. Chem. C* **113**, 9309-9315 (2009).

B3. A. Tekiel, S. Godlewski, J. Budzioch, M. Szymoński, "Nanofabrication of PTCDA Molecular Chains on Rutile TiO_2 (011)-(2×1) Surfaces", *Nanotechnology* **19**, 495304 (2008).

B4. S. Godlewski, A. Tekiel, J. Budzioch, J. S. Prauzner-Bechcicki, A. Gourdon, M. Szymoński, "Adsorption of Large Organic Molecules on Clean and Hydroxylated Rutile $\text{TiO}_2(110)$ Surfaces", *ChemPhysChem* **10**, 3278-3284 (2009).

B5. S. Godlewski, A. Tekiel, J. S. Prauzner-Bechcicki, M. Szymoński, "Controlled Reorientation of CuPc Molecules in Ordered Structures Assembled on the $\text{TiO}_2(011)-(2 \times 1)$ Surface", *ChemPhysChem* **11**, 1863-1866 (2010).

B6. S. Godlewski, A. Tekiel, J. S. Prauzner-Bechcicki, J. Budzioch, A. Gourdon, M. Szymoński, "Adsorption of Organic Molecules on the $\text{TiO}_2(011)$ Surface: STM Study", *J. Chem. Phys.* **134**, 224701(2011).

B7. F. Zasada, W. Piskorz, S. Godlewski, J. S. Prauzner-Bechcicki, A. Tekiel, J. Budzioch, P. Cyganik, M. Szymoński, Z. Sojka, "Chemical Functionalization of the $\text{TiO}_2(110)-(1 \times 1)$ Surface by Deposition of Terephthalic Acid Molecules. A Density Functional Theory and Scanning Tunneling Microscopy Study", *J. Phys. Chem. C* **115**, 4134-4144, (2011).

B8. S. Godlewski, A. Tekiel, W. Piskorz, F. Zasada, J. S. Prauzner-Bechcicki, Z. Sojka, M. Szymoński, "Supramolecular Ordering of PTCDA Molecules: The Key Role of Dispersion Forces in an Unusual Transition from Physisorbed into Chemisorbed State", *ACS Nano* **6**, 8536-854 (2012).

B9. S. Godlewski, J. S. Prauzner-Bechcicki, T. Glatzel, E. Meyer, M. Szymoński, "Transformations of PTCDA Structures on Rutile TiO_2 Induced by Thermal Annealing and Intermolecular Forces", *Beilstein J. Nanotechnol.* **6**, 1498–1507 (2015).

B10. S. Godlewski, J. S. Prauzner-Bechcicki, J. Budzioch, Ł. Walczak, I. G. Stara, I. Stry, P. Sehnal, M. Szymoński, "[11]Anthracene on TiO_2 Surfaces", *Surf. Sci.* **606**, 1600-1607 (2012).

B11. P. Olszowski, Ł. Zajac, S. Godlewski, B. Such, R. Joehr, T. Glatzel, E. Meyer, M. Szymoński, "Role of a Carboxyl Group in the Adsorption of Zn Porphyrins on $\text{TiO}_2(011)-2 \times 1$ Surface", *J. Phys. Chem. C* **119**, 21561–21566 (2015).

B12. Ł. Zajac, P. Olszowski, S. Godlewski, Ł. Bodek, B. Such, R. Joehr, R. Pawlak, A. Hinaut, T. Glatzel, E. Meyer, M. Szymoński, "Self-Assembling of Zn Porphyrins on a (110) Face of Rutile TiO_2 —The Anchoring Role of Carboxyl Groups", *Appl. Surf. Sci.* **379**, 277–281 (2016).

- B13. Ł. Zając, P. Olszowski, S. Godlewski, B. Such, R. Joehr, R. Pawlak, A. Hinaut, T. Glatzel, E. Meyer, M. Szymoński, "Ordered Heteromolecular Overlayers Formed by Metal Phthalocyanines and Porphyrins on Rutile Titanium Dioxide Surface Studied at Room Temperature", *J. Chem. Phys.* **143**, 224702 (2015).
- B14 P. Olszowski, Ł. Zając, S. Godlewski, B. Such, R. Pawlak, A. Hinaut, R. Joehr, T. Glatzel, E. Meyer, M. Szymoński, "Ordering of Zn-Centered Porphyrin and Phthalocyanine on TiO₂(011): STM Studies", *Beilstein J. Nanotechnol.* **8**, 99-107 (2017).
- B15. R. Pawlak, A. Sadeghi, R. Joehr, A. Hinaut, T. Meier, S. Kawai, Ł. Zając, P. Olszowski, S. Godlewski, B. Such, T. Glatzel, S. Goedecker, M. Szymoński, E. Meyer E, "Hydroxyl-Induced Partial Charge States of Single Porphyrins on Titania Rutile", *J. Phys. Chem. C* **121**, 3607-3614 (2017).
- B16. M. Kolmer A. A. A. Zebari, J. S. Prauzner-Bechcicki, W. Piskorz, F. Zasada, S. Godlewski, B. Such, Z. Sojka, M. Szymoński, "Polymerization of Polyanthrylene on a Titanium Dioxide (011)-(2×1) Surface", *Angew. Chem. Int. Ed.* **52**, 10300-10303 (2013).
- B17. M. Kolmer, R. Zuzak, A. A. Zebari, S. Godlewski, J. S. Prauzner-Bechcicki, W. Piskorz, F. Zasada, Z. Sojka, D. Bleger, S. Hecht, M. Szymoński, "On-surface Polymerization on a Semiconducting Oxide: Aryl Halide Coupling Controlled by Surface Hydroxyl Groups on Rutile TiO₂(011)", *Chem. Commun.* **51**, 11276, (2015).
- B18. M. Kolmer, R. Zuzak, K. Steiner, Ł. Zając, M. Englund, S. Godlewski, M. Szymoński, K. Amsharov "Fluorine-Programmed Nanozipping to Tailored Nanographenes on Rutile TiO₂ Surfaces", *Science* **363**, 57–60 (2019).
- B19. S. Godlewski, M. Szymoński, "Adsorption and Self-Assembly of Large Polycyclic Molecules on the Surfaces of TiO₂ Single Crystals", *Int. J. Mol. Sci.* **14**, 2946-2966 (2013).
- B20. J. S. Prauzner-Bechcicki, S. Godlewski, M. Szymoński, "Atomic- and Molecular-Scale Devices and Systems for Single-Molecule Electronics", *Phys. Stat. Sol. A* **9**, 603-613 (2012).

Prace badawcze nad strukturami molekularnymi stworzonymi na powierzchni ditlenku tytanu rozpocząłem w roku 2008. Stanowiły one w pierwszej kolejności tematykę mojej pracy doktorskiej, która poświęcona była samoorganizacji nanostruktur molekularnych [B1-B9]. Eksperymenty w tym obszarze kontynuowałem również po ukończeniu doktoratu [B10-B20]. W kontekście seryjnego stosowania układów zbudowanych z uporządkowanych struktur molekularnych metody samoorganizacji pozwalające budować nanostruktury równoległe i niejako samoistnie na dużych obszarach wydają się być kluczowe. Jak pokazały wcześniejsze badania samoorganizacja struktur molekularnych pozwala formować stabilne, charakteryzujące się wysoką jakością warstwy molekularne modyfikujące właściwości podłoży i prowadzące do ich funkcjonalizacji. Jak już omówiono we wstępie większość prac poświęconych molekułom prowadzona była na metalach. Jednakże już od dłuższego czasu obserwuje się rosnące zainteresowanie powierzchniami półprzewodnikowymi i nieprzewodzącymi, w tym krystalicznymi próbkami tlenków metali. Dotychczas kilka różnych tlenków znalazło zastosowanie jako podkłady do badania samoorganizacji struktur, jednak to właśnie TiO₂ jest zdecydowanie najczęściej badanym tlenkiem, traktowanym niemalże jako modelowy układ tlenku metalu. Jego popularność znajduje swoje źródło w szerokim wachlarzu praktycznych aplikacji takich jak kataliza, produkcja sensorów, pokryć antykorozyjnych, czy też urządzenia optoelektroniczne i zastosowania w medycynie. Biorąc to pod uwagę można dojść do wniosku, że samoorganizacja

struktur molekularnych jest jednym z najbardziej obiecujących kierunków badań powierzchni tlenku tytanu.

W pracach opartych o wyniki uzyskane w ramach przygotowania rozprawy doktorskiej przedstawione były wyniki badań adsorpcji i samoorganizacji nanostruktur na powierzchniach ditlenku tytanu na przykładach czterech modelowych molekuł organicznych. Wśród nich molekuly TPA są przedstawicielem stosunkowo niewielkich molekuł z pierścieniem aromatycznym. Molekuly PTCDA i CuPc stanowią przykłady dość dużych i płaskich molekuł organicznych, mających szerokie zastosowanie (m. in. jako barwniki organiczne) oraz zdolność do tworzenia wysokiej jakości uporządkowanych struktur. Ostatnie z poddanych eksperymentom molekuł, a mianowicie molekuly Violet Lander są przedstawicielami dużych molekuł składających się z poliaromatycznego rdzenia zawieszonego na czterech nogach. Zostały one specjalnie zaprojektowane jako prototypowe druty molekularne pod kątem zastosowań w elektronice monomolekularnej. Wykorzystanie w przeprowadzonych eksperymentach różnych powierzchni krystalograficznych ditlenku tytanu pozwoliło na porównanie zachowania molekuł i ich zdolności do tworzenia obiektów supramolekularnych na podkładach różniących się geometrycznym rozmieszczeniem atomów. Z uwagi na częste wykorzystywanie ditlenku tytanu w formie proszkowej, w której występują różne powierzchnie krystalograficzne, znajomość zachowania molekuł na tych powierzchniach nabiera szczególnego znaczenia.

Eksperymenty z molekulami TPA na powierzchni $\text{TiO}_2(110)-(1 \times 1)$ pokazały możliwości wytworzenia dobrze uporządkowanej warstwy zbudowanej z molekuł zorientowanych pionowo, związanych kowalencyjnie z podłożem i powiązanych między sobą oddziaływaniami wodorowymi [B1, B2, B7]. Daje to unikalne możliwości zmodyfikowania właściwości chemicznych powierzchni podłoża dzięki ekspozycji grup karboksylowych na powierzchni warstwy. Umożliwia to przyszłościowe wykorzystanie stworzonego układu jako podłoża do dalszego wzrostu struktur takich, jak np. sieci metaloorganiczne (MOF), dających niezwykle możliwości gromadzenia gazów i wykorzystywane w pracach badawczych nad ogniwami paliwowymi oraz sensorami gazów. Charakteryzacja procesu wzrostu wykazała występowanie samoograniczenia przy pokryciu pełną warstwą molekularną, a także właściwości pasywujące warstwy, pozwalające na przechowywanie w powietrzu próbki pokrytej monowarstwą molekuł. Ta ostatnia właściwość jest szczególnie cenna w zastosowaniach struktury jako podkładu do wzrostu dalszych struktur, których fabrykacja następuje poza komorami wysokiej próżni. Po raz pierwszy, w wyniku obliczeń prowadzonych we współpracy z Wydziałem Chemii UJ, udało się wykazać teoretycznie poprawność proponowanego na podstawie eksperymentów schematu adsorpcji i porządkowania molekuł [B7]. Poczynione obserwacje i wnioski mają charakter uniwersalny i mogą zostać uogólnione na zachowanie innych niedużych kwasów karboksylowych zawierających pierścienie aromatyczne na powierzchni rutyłu ditlenku tytanu.

Interesujące wyniki przyniosło porównanie zachowania molekuł PTCDA na obu powierzchniach ditlenku tytanu [B3, B6, B8, B9]. Przeprowadzone pomiary wykazały znaczne

rozbieżności w zachowaniu molekuł na obu badanych powierzchniach. Na najstabilniejszej powierzchni $\text{TiO}_2(110)-(1 \times 1)$ przy niskich pokryciach zaobserwowano tworzenie meandrujących łańcuszków molekularnych biegnących zasadniczo w poprzek rzędów rekonstrukcji podłoża i tworzonych wskutek oddziaływań elektrostatycznych trwałych momentów kwadrupolowych molekuł [B8-B9]. Struktury te wykazują charakter metastabilny i poprzez wygrzewanie termiczne doprowadzić można do reorganizacji molekuł. W efekcie tworzy się struktura o symetrii $c(6 \times 2)$ wykazująca charakter kwazi-cegiełki (ang. *herringbone*). Obliczenia teoretyczne potwierdziły wysnute na gruncie pomiarów mikroskopem STM wnioski odnośnie obserwowanych struktur. Wykazały one fizysozpcję pojedynczych molekuł na powierzchni poprzez polaryzacyjne oddziaływania indukowanych dipoli elektrycznych oraz wysoką mobilność molekuł wzdłuż rzędów podłoża. Tworzenie warstwy następuje w efekcie kolektywnych oddziaływań międzymolekularnych. Poczynione obserwacje pozwalają sądzić, że oddziaływania dyspersyjne, których uwzględnienie w schematach obliczeniowych stanowi duże wyzwanie, mogą odgrywać dominującą rolę w samoorganizacji nanostruktur molekularnych na powierzchniach tlenków [B8].

Zupełnie inne efekty zostały osiągnięte dla molekuł na powierzchni $\text{TiO}_2(011)-(2 \times 1)$ [B3, B6]. Wskutek finezyjnego współzawodnictwa oddziaływań międzymolekularnych oraz wiązania z podłożem obserwuje się formowanie kwazi-jednowymiarowych łańcuchów molekularnych, zachodzące jedynie w wąskim zakresie temperatur przy odpowiednio dobranej temperaturze podłoża. Utworzone struktury należą do bardzo rzadko obserwowanych łańcuchów zbudowanych z molekuł PTCDA. Eksperymenty z większą ilością molekuł doprowadziły do konkluzji, że uporządkowane struktury mogą być tworzone jedynie w bardzo ograniczonym zakresie, co wskazuje na zasadnicze różnice w zachowaniu molekuł na obu powierzchniach krystalograficznych podłoża.

Pomiary zachowania molekuł CuPc pokazały, że zachowanie molekuł znacząco różni się na obu powierzchniach krystalograficznych i uporządkowane struktury mogą zostać wytworzone jedynie na powierzchni $\text{TiO}_2(011)-(2 \times 1)$ [B5, B6]. W eksperymentach wykonywanych w ramach tych prac po raz pierwszy pokazano samoorganizację molekuł CuPc na powierzchni tlenku metalu. Pomiary mikroskopem STM wykazały silną anizotropowość dyfuzji molekuł po powierzchni i stabilizację molekuł w kwaziuporządkowanych łańcuchach molekularnych w momencie formowania monowarstwy. Na podstawie zarejestrowanych wysokorozdzielczych obrazów STM wykazane zostało, że molekuły nie tworzą silnych wiązań chemicznych z podłożem. Dalsze eksperymenty pokazały możliwości tworzenia uporządkowanych struktur drugiej warstwy. Po raz pierwszy doprowadzono również do nieobserwowanej wcześniej, kontrolowanej reorientacji molekuł w drugiej warstwie z pozycji horyzontalnej do pionowej w efekcie wygrzewania termicznego. Możliwość utworzenia uporządkowanej warstwy molekularnej, a także zmiany wzajemnej orientacji molekuł w sąsiadujących warstwach może mieć kluczowe znaczenie w konstrukcji ogniw słonecznych i innych urządzeń optoelektronicznych, gdzie molekuły CuPc wykorzystywane są jako barwniki. Zwłaszcza reorientacja molekuł daje ogromne możliwości zmiany właściwości elektronowych dwuwarstwy.

Ostatnia molekula wykorzystywana w eksperymentach prowadzonych w ramach przygotowywania rozprawy doktorskiej to Violet Lander. Tego typu molekuly na powierzchniach tlenków metali byly badane przeze mnie po raz pierwszy [B4, B6]]. Obserwacje wykazaly, ze w przeciwienstwie do powierzchni metalicznych, gdzie molekuly w temperaturze pokojowej najczesciej wykazuja sie duza zdolnoscia do dyfuzji i adsorbuja na krawedziach, w przypadku powierzchni ditlenku tytanu w wiekszosci przypadkow obrazowane sa na powierzchni tarasow. Przy tym, z uwagi na stosunkowo duze nierownosci geometryczne powierzchni zwiazane z wystepowaniem zrekonstruowanych rzadow podloza, nogi - podpory molekuly ustawiaja sie w dolinach pomiedzy wystajacymi rzadami. Czynn timer jest decydujacy dla przyjmowanej przez molekuly konformacji i prowadzi do znacząco różnych geometrii adsorpcji w przypadku różniących się wyraźnie strukturą dwóch powierzchni ditlenku tytanu, co ma również istotne konsekwencje dla możliwości wykonywania kontrolowanej manipulacji molekułą przy użyciu ostrza mikroskopu STM [B4]. Przeprowadzone eksperymenty przemieszczania molekuł Violet Lander były pierwszymi próbami wykonywania kontrolowanej manipulacji nad dużymi molekułami organicznymi na powierzchniach tlenków metali.

Rozwinięciem prac prowadzonych z wykorzystaniem wyżej opisanych molekuł była analiza tworzenia uporządkowanych struktur molekularnych zbudowanych z molekuł [11]helicen [B10], a także wykorzystanie do kotwiczenia molekuł porfiryn bocznych grup karboksylowych [B11-B12] oraz budowa warstwowych struktur z ftalocyjanin i porfiryn zawierających różne centralne atomy metalu [B13-B14]. Do ciekawych obserwacji doprowadziło również badanie molekuł pochodnych porfiryn na powierzchni $\text{TiO}_2(110)$ o różnym stopniu pokrycia grupami hydroksylowymi. Na podstawie pomiarów metodami mikroskopii i spektroskopii tunelowej, mikroskopii sił atomowych i obliczeń DFT wysnuć można było wniosek, że dwa różne obserwowane kontrasty związane są z obecnością, bądź brakiem grup hydroksylowych pod molekułą. Wpływają one bowiem na sprzężenie molekuł z podłożem i modyfikują transfer ładunku do jakiego dochodzi pomiędzy molekułą i kryształem [B15].

Bardzo ciekawym kierunkiem rozwoju prac badawczych nad właściwościami molekuł na powierzchni ditlenku tytanu było przejście od układów zbudowanych na drodze samoorganizacji do struktur związanych kowalencyjnie poprzez prowadzenie reakcji chemicznych bezpośrednio na powierzchni podłoża [B16-B17]. Jest to w ostatnim czasie jeden z najintensywniej rozwijanych kierunków w obszarze fizyko-chemii pojedynczych molekuł z zachowaniem kontroli atomowej. Jak już wspomniano we wstępie większość badań w tym zakresie została wykonana na metalach z uwagi na ich rolę katalityczną, ale cały czas trwają intensywne poszukiwania metod pozwalających tworzyć struktury kowalencyjne na podłożach półprzewodnikowych/izolujących. Wykorzystując doświadczenie zdobyte przy badaniu samorganizacji molekuł przeprowadzono badania nad tworzeniem łańcuchów molekularnych na drodze reakcji typu Ullmanna zwieńczone demonstracją wytworzenia molekularnych polimerów [B16] oraz opisaniem wpływu powierzchniowych grup hydroksylowych na możliwości tworzenia oligomerów [B17] na powierzchni ditlenku tytanu. W ramach dalszej kontynuacji badań w ostatnim okresie przeprowadzone zostały eksperymenty nad kontrolowanym, sekwencyjnym

procesem tworzenia wiązań C-C prowadzącym do zamykania pierścieni aromatycznych dzięki aktywacji wiązań C-F w specjalnie syntezowanych molekułach. Daje to możliwości syntezowania nanostruktur grafenowych bezpośrednio na powierzchni ditlenku tytanu, dzięki ominięciu reakcji cykloodwodornienia, której to nie daje się wywoływać poza powierzchniami metalicznymi odgrywającymi rolę katalityczną [B18]. W ramach prac badawczych przygotowałem również pracę przeglądową o dużych molekułach policyklicznych na powierzchni ditlenku tytanu [B19] i współpracowałem przy tworzeniu pracy o strukturach atomowych i molekularnych dla potrzeb przyszłościowych urządzeń opartych o pojedyncze molekuły [B20].

5.3 Synteza nowych molekuł organicznych na powierzchniach metali

Prace własne:

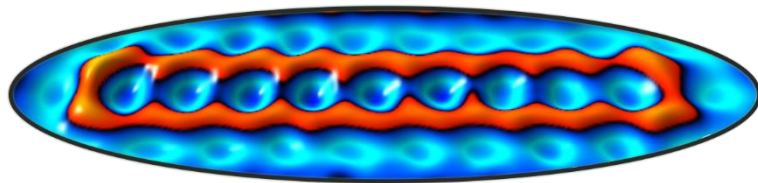
C1. R. Zuzak, R. Dorel, M. Krawiec, B. Such, M. Kolmer, M. Szymoński, A. M. Echavarren, S. Godlewski, "Nonacene Generated by On-Surface Dehydrogenation", *ACS Nano* **11**, 9321-9329 (2017).

C2. R. Zuzak, R. Dorel, M. Kolmer, M. Szymoński, S. Godlewski, A. M. Echavarren, "Higher Acenes by On-Surface Dehydrogenation: From Heptacene to Undecacene", *Angew. Chem. Int. Ed.* **57**, 10500-10505 (2018).

C3. R. Zuzak, J. Castro-Esteban, P. Brandimarte, M. Englund, A. Cobas, P. Piątkowski, M. Kolmer, D. Pérez, E. Guitián, M. Szymoński, D. Sánchez-Portal, S. Godlewski, D. Peña D. "Building a 22-ring Nanographene by Combining In-Solution and On-Surface Syntheses", *Chem. Commun.* **54**, 10256-10259 (2018).

W ostatnim okresie moje zainteresowania naukowe i kierowane prace badawcze koncentrują się wokół wytwarzania nowych struktur molekularnych, w szczególności niestabilnych, bądź trudnych lub wręcz niemożliwych do zsyntezowania w ramach tradycyjnej chemii roztworów [C1-C3]. Aby obejść wspomniane trudności wykorzystuje się warunki ultra-wysokiej próżni i prowadzi reakcje chemiczne na powierzchniach krystalicznych umożliwiającym również wykorzystanie ich właściwości katalitycznych. Ta nowa dziedzina zwana „chemią na powierzchni” okazała się w ostatnich latach niezwykle skuteczna w uzyskiwaniu atomowo precyzyjnych układów molekularnych takich jak np. nanowstążki grafenowe, a także w tworzeniu molekuł, których synteza była nieosiągalna przez dziesięciolecia. Należą do nich np. trianguleny [12] lub długie aceny [C1-C2] – molekuły zbudowane z liniowo połączonych pierścieni benzenowych, a także nanopłatki grafenowe [C3]. W ramach kierowanych przeze mnie prac wytworzone zostały w eksperymentach opartych na precyzyjnej manipulacji atomowej długie aceny, wraz z undekacenem - najdłuższym dotychczas zsyntezowanym acenem [C3]. Należy zaznaczyć, że poza dokładną, atomowo precyzyjną charakteryzacją strukturalną opartą na pomiarach mikroskopem sił atomowych z funkcjonalizowaną molekułą CO ostrzem (rysunek 20) w eksperymentach zbadana została również struktura elektronowa wytworzonych molekuł

[C1], dzięki pomiarom spektroskopii tunelowej zarówno w trybie punktowym, jak i mapowania przestrzennego. W ramach



Rysunek 20. Obraz 3D molekuly nonacenu uzyskany w pomiarze mikroskopii sił atomowych w trybie bezkontaktowym z ostrzem funkcjonalizowanym molekułą CO [C1].

kontynuacji eksperymentów wytworzone zostały również nanopłatki grafenowe o ciekawej morfologii krawędzi [C3] z nie mniej interesujących chiralnych prekursorów.

5.4 Pomiary techniką wielopróbnikową

Prace własne:

[D1] M. Kolmer, P. Olszowski, R. Zuzak, S. Godlewski, C. Joachim, M. Szymoński, “Two-Probe STM Experiments at the Atomic Level”, *J. Phys.: Condens. Matter* **29**, 444004 (2017).

[D2] M. Kolmer, S. Godlewski, J. Lis, B. Such, L. Kantorovich, M. Szymoński, “Construction of Atomic-Scale Logic Gates on a Surface of Hydrogen Passivated Germanium”, *Microelectron. Eng.* **109**, 262-265 (2013).

W okresie ostatnich kilku lat brałem udział w pracach badawczych dotyczących rozwijania techniki pomiarów skaningowym mikroskopem tunelowym w wersji wielopróbnikowej. W pierwszej kolejności opracowana została koncepcja pomiarów dwupróbnikowych umożliwiającą uzyskanie bardzo małych separacji ostrzy, na poziomie około 30 nm [D1], co jest osiągnięciem rekordowym w skali światowej. W toku dalszych badań przygotowana została zupełnie nowa metodologia pomiarów dwupróbnikowej spektroskopii tunelowej. W ramach poszerzenia prac prowadzonych na powierzchni uwodornionego półprzewodnika opublikowana została również praca [D2].

Referencje:

[1] G. Binnig, H. Rohrer, C. Gerber, and E. Weibel, “ 7×7 Reconstruction on Si(111) Resolved in Real Space”, *Phys. Rev. Lett.* **50**, 120 (1983); R.A. Wolkow, Ph. Avouris, “Atom Resolved Surface Chemistry Using Scanning Tunneling Microscopy”, *Phys. Rev. Lett.* **60**, 1049 (1988).

[2] R.M. Feenstra, J. A. Stroscio, and A. P. Fein, “Tunneling Spectroscopy of the Si(111) 2×1 Surface” *Surf. Sci.* **181**, 295-306 (1987); C. J. Chen, Introduction to Scanning Tunneling Microscopy, Oxford University Press New York (1993).

[3] L. Gross, F. Mohn, N. Moll, P. Liljeroth, G. Meyer, “The Chemical Structure of a Molecule Resolved by Atomic Force Microscopy”, *Science* **325**, 1110-1114 (2009).

- [4] S.-W. Hla, "Scanning Tunneling Microscopy Single Atom/Molecule Manipulation and Its Application to Nanoscience and Technology", *J. Vac. Sci. Technol. B* **23**, 1351 (2005); S.-W. Hla, "Atom-by-Atom Assembly", *Rep. Prog. Phys.* **77**, 056502 (2014).
- [5] S.-W. Hla, L. Bartels, G. Meyer, K.-H. Rieder, "Inducing All Steps of a Chemical Reaction with the Scanning Tunneling Microscope Tip: Towards Single Molecule Engineering", *Phys. Rev. Lett.* **85**, 2777 (2000).
- [6] A. Aviram, M. Ratner, "Molecular Rectifiers", *Chem. Phys. Lett.* **29**, 277-283 (1974).
- [7] W. Hebenstreit, J. Redinger, Z. Horozova, M. Schmid, R. Podloucky, and P. Varga, "Atomic Resolution by STM on Ultra-Thin Films of Alkali Halides: Experiment and Local Density Calculations", *Surf. Sci.* **424**, L321 (1999); J. Repp, S. Fölsch, G. Meyer, K.-H. Rieder, "Ionic Films on Vicinal Metal Surfaces: Enhanced Binding due to Charge Modulation", *Phys. Rev. Lett.* **86**, 252 (2001).
- [8] A. Bellec, F. Ample, D. Riedel, G. Dujardin, C. Joachim, "Imaging Molecular Orbitals by Scanning Tunneling Microscopy on a Passivated Semiconductor", *Nano Lett.* **9**, 144-147 (2009).
- [9] J. Repp, G. Meyer, S. M. Stojkovic, A. Gourdon, C. Joachim, "Molecules on Insulating Films: Scanning-Tunneling Microscopy Imaging of Individual Molecular Orbitals", *Phys. Rev. Lett.* **94**, 026803 (2005).
- [10] F. Mohn, J. Repp, L. Gross, G. Meyer, M. S. Dyer, M. Persson, "Reversible Bond Formation in a Gold-Atom–Organic-Molecule Complex as a Molecular Switch", *Phys. Rev. Lett.* **105**, 266102 (2010).
- [11] P. Liljeroth, J. Repp, G. Meyer, "Current-Induced Hydrogen Tautomerization and Conductance Switching of Naphthalocyanine Molecules", *Science* **317**, 1203-1206 (2007).
- [12] N. Pavliček, A. Mistry, Z. Majzik, N. Moll, G. Meyer, D. J. Fox, L. Gross, "Synthesis and Characterization of Triangulene", *Nat. Nanotechnol.* **12**, 308-311 (2017); N. Pavliček, B. Schuler, S. Collazos, N. Moll, D. Pérez, E. Guitián, G. Meyer, D. Peña, L. Gross, "On-Surface Generation and Imaging of Arynes by Atomic Force Microscopy", *Nat. Chem.* **7**, 623-628 (2015).
- [13] W. Steurer, J. Repp, L. Gross, I. Scivetti, M. Persson, G. Meyer, "Manipulation of the Charge State of Single Au Atoms on Insulating Multilayer Films", *Phys. Rev. Lett.* **114**, 036801 (2015); L. Gross, F. Mohn, P. Liljeroth, J. Repp, F. J. Giessibl, G. Meyer, "Measuring the Charge State of an Atom with Noncontact Atomic Force Microscopy" *Science* **324**, 1428-1431 (2009).
- [14] G. P. Lopinski, D. D. Wayner, R. A. Wolkow, "Self-Directed Growth of Molecular Nanostructures on Silicon", *Nature* **406**, 48-51 (2000); J. L. Pitters, P. G. Piva, X. Tong, R. A. Wolkow, "Reversible Passivation of Silicon Dangling Bonds with the Stable Radical TEMPO", *Nano Lett.* **3**, 1431-1435 (2003).
- [15] P. G. Piva, G. A. DiLabio, J. L. Pitters, J. Zikovsky, M. Rezek, S. Dogel, W. A. Hofer, R. A. Wolkow, "Field Regulation of Single-Molecule Conductivity by a Charged Surface Atom", *Nature* **435**, 658-661 (2005).
- [16] A. Bellec, L. Chaput, G. Dujardin, D. Riedel, L. Stauffer, P. Sonnet, "Reversible Charge Storage in a Single Silicon Atom", *Phys. Rev. B* **2013**, 88, 241406(R); M. Taucer, L. Livadaru, P. G. Piva, R. Achal, H. Labidi, J. L. Pitters, R. A. Wolkow, "Single-Electron Dynamics of an Atomic Silicon Quantum Dot on the H–Si(100)–(2×1) Surface", *Phys. Rev. Lett.* **112**, 256801 (2014).
- [17] J. A. Wood, M. Rashidi, J. L. Pitters, R. A. Wolkow, "Multiple Silicon Atom Artificial Molecules", arXiv:1607.06050v1.

- [18] S. R. Schofield, P. Studer, C. F. Hirjibehedin, N. J. Curson, G. Aeppli, D. R. Bowler, “Quantum Engineering at the Silicon Surface Using Dangling Bonds”, *Nat. Commun.* **4**, 1649 (2013).
- [19] F. E. Kalff, M. P. Rebergen, E. Fahrenfort, J. Girovsky, R. Toskovic, J. L. Lado, J. Fernández-Rossier, A. F. Otte, “A Kilobyte Rewritable Atomic Memory”, *Nat. Nanotech.* **11**, 926–929 (2016).
- [20] M. R. Slot, T. S. Gardenier, P. H. Jacobse, G. C. P. van Miert, S. N. Kempkes, S. J. M. Zevenhuizen, C. Morais Smith, D. Vanmaekelbergh, I. Swart, “Experimental Realization and Characterization of an Electronic Lieb Lattice”, *Nat. Phys.* **13**, 672–676 (2017).
- [21] R. Drost, T. Ojanen, A. Harju, P. Liljeroth, “Topological States in Engineered Atomic Lattices”, *Nat. Phys.* **13**, 668–671 (2017).
- [22] A. Kumar, K. Banerjee, A. S. Foster, P. Liljeroth, “Two-Dimensional Band Structure in Honeycomb Metal–Organic Frameworks”, *Nano Lett.* **18**, 5596–5602 (2018).
- [23] R. P. Feynman, “There's Plenty of Room at the Bottom”, *Eng. Sci.* **23**, 22–36 (1960).
- [24] J. J. Boland, “Structure of the H-Saturated Si(100) Surface” *Phys. Rev. Lett.*, **65**, 3325 (1990); J. J. Boland, “Evidence of Pairing and Its Role in the Recombinative Desorption of Hydrogen from the Si(100)-2×1 Surface” *Phys. Rev. Lett.* **67**, 1539 (1991); M. McEllistrem, M. Allgeier, J. J. Boland, “Dangling Bond Dynamics on the Silicon (100)-2×1 Surface: Dissociation, Diffusion, and Recombination”, *Science* **23**, 545–548 (1998).
- [25] J. W. Gadzuk, M. Plihal, “Introductory Lecture. Excited States at Surfaces: Fano Profiles in STM Spectroscopy of Adsorbate”, *Faraday Discuss.* **117**, 231–240 (2000); M. Dürr, A. Biedermann, Z. Hu, U. Höfer and T. F. Heinz; “Probing High-Barrier Pathways of Surface Reactions by Scanning Tunneling Microscopy”, *Science* **296**, 1838–1841 (2002).
- [26] L. Soukiassian, A. J. Mayne, M. Carbone, G. Dujardin, “Atomic Wire Fabrication by STM Induced Hydrogen Desorption”, *Surf. Sci.* **528**, 121–126(2003); K. Stokbro, C. Thirstrup, M. Sakurai, U. Quaade, Ben Yu-Kuang Hu, F. Perez-Murano, F. Grey, “STM-Induced Hydrogen Desorption via a Hole Resonance”, *Phys. Rev. Lett.* **12**, 2618 (1998); T. -C. Shen, C. Wang, G. C. Abeln, J. R. Tucker, J. W. Lyding, Ph. Avouris, R. E. Walkup, “Atomic-Scale Desorption Through Electronic and Vibrational Excitation Mechanisms”, *Science* **268**, 1590–1592 (1995).
- [27] S. Watanabe, Y. A. Ono, T. Hashizume, Y. Wada, “Theoretical Study of Atomic and Electronic Structures of Atomic Wires on an H-Terminated Si(100)2×1 Surface”, *Phys. Rev. B* **54**, 17308 (1996); P. Doumergue, L. Pizzagalli, C. Joachim, A. Altibelli, A. Baratoff, “Conductance of a Finite Missing Hydrogen Atomic Line on Si(001)-(2×1)-H”, *Phys. Rev. B* **59**, 15910 (1999).
- [28] P. Kruse, E. R. Johnson, G. A. DiLabio, R. A. Wolkow, “Patterning of Vinylferrocene on H–Si(100) via Self-Directed Growth of Molecular Lines and STM-Induced Decomposition”, *Nano Lett.* **2**, 807–810 (2002); Md. Z. Hossain, H. S. Kato, and Maki Kawai, “Competing Forward and Reversed Chain Reactions in One-Dimensional Molecular Line Growth on the Si(100)-(2x1)-H surface.” *J. Am. Chem. Soc.* **129**, 3328 (2007).
- [29] M. Fuechsle, S. Mahapatra, F. A. Zwanenburg, M. Friesen, M. A. Eriksson, M. Y. Simmons, “Spectroscopy of Few-Electron Single-Crystal Silicon Quantum Dots”, *Nat. Nanotech.* **5**, 502–505 (2010); B. Weber, S. Mahapatra, H. Ryu, S. Lee, A. Fuhrer, T. C. G. Reusch, D. L. Thompson, W. C. T. Lee, G. Klimeck, L. C. L. Hollenberg, M. Y. Simmons’ “Ohm’s Law Survives to the Atomic Scale” *Science* **335**, 64–67 (2012).
- [30] T. Huff, HLabidi, M. Rashidi, L. Livadaru, T. Dienel, R. Achal, W. Vine, J. Pitter, R. A. Wolkow, “Binary Atomic Silicon Logic” *Nat. Electron.* **1**, 636–643 (2018); M. Rashidi, W. Vine, T. Dienel, L.

Livadaru, J. Retallick, T. Huff, K. Walus, R. A. Wolkow, “Initiating and Monitoring the Evolution of Single Electrons Within Atom-Defined Structures” *Phys. Rev. Lett.* **121**, 166801 (2018); R. Achal, M. Rashidi, J. Croshaw, D. Churchill, M. Taucer, T. Huff, M. Cloutier, J. L. Pitters, R. A. Wolkow, “Lithography for Robust and Editable Atomic-Scale Silicon Devices and Memories” *Nat. Commun.* **9**, 2778 (2018); M. Rashidi, E. Lloyd, T. Huff, R. Achal, M. Taucer, J. Croshaw, R. A. Wolkow, “Resolving and Tuning Carrier Captures Rates at a Single Silicon Atom Gap State”, *ACS Nano* **11**, 11732-11738 (2017); T. Huff, H. Labidi, M. Rashidi, M. Koleini, R. Achal, M. H. Salomons, R. A. Wolkow, “Atomic White-Out: Enabling Atomic Circuitry through Mechanically Induced Bonding of Single Hydrogen Atoms to a Silicon Surface” *ACS Nano* **11**, 8636-8642 (2017); M. Rashidi, J. Burgess, M. Taucer, R. Achal, J. L. Pitters, S. Loth, R. A. Wolkow, “Time-Resolved Single Dopant Charge Dynamics in Silicon” *Nat. Commun.* **7**, 13258 (2016); M. Rashidi, M. Taucer, I. Ozfidan, E. Lloyd, M. Koleini, H. Labidi, J. L. Pitters, J. Maciejko, R. A. Wolkow, “Time-Resolved Imaging of Negative Differential Resistance on the Atomic Scale”, *Phys. Rev. Lett.* **117**, 276805 (2016); S. Bohloul, Q. Shi, R. A. Wolkow, H. Guo, “Quantum Transport in Gated Dangling-Bond Atomic Wires” *Nano Lett.* **17**, 322-327 (2016); H. Labidi, M. Taucer, M. Rashidi, M. Koleini, L. Livadaru, J. Pitters, M. Cloutier, M. Salomons, R. A. Wolkow, “Scanning Tunneling Spectroscopy Reveals a Silicon Dangling Bond Charge State Transition”, *New J. Phys.* **17**, 073023 (2015).

[31] R. A. Wolkow, L. Livadaru, J. Pitters, M. Taucer, P. Piva, M. Salomons, M. Cloutier, B. V. C. Martins, “Silicon Atomic Quantum Dots Enable Beyond-CMOS Electronics” w N.G. Anderson and S. Bhanja (Eds.): *Field-Coupled Nanocomputing*, LNCS 8280, 33–58, 2014, Springer-Verlag Berlin Heidelberg 2014.

[32] J. L. Pitters, I. A. Dogel, R. A. Wolkow. “Charge Control of Surface Dangling Bonds Using Nanoscale Schottky Contacts” *ACS Nano* **5**, 1984–1989 (2011).

[33] L. Livadaru, J. Pitters, M. Taucer, R. A. Wolkow. “Theory of Nonequilibrium Single-Electron Dynamics in STM Imaging of Dangling Bonds on a Hydrogenated Silicon Surface”, *Phys. Rev. B* **84**, 205416 (2011).

[34] P. M. Ryan, L. Livadaru, G. A. DiLabio, R. A. Wolkow, “Organic Nanostructures on Hydrogen-Terminated Silicon Report on Electric Field Modulation of Dangling Bond Charge State”, *J. Am. Chem. Soc.* **134**, 12054–12063 (2012).

[35] M. B. Haider, J. L. Pitters, G. A. DiLabio, L. Livadaru, J. Y. Mutus, R. A. Wolkow, “Controlled Coupling and Occupation of Silicon Atomic Quantum Dots at Room Temperature”, *Phys. Rev. Lett.* **102**, 046805 (2009).

[36] H. Kawai, O. Neucheva, G. Dridi, M. Saeys, C. Joachim, “Quantum Hamiltonian Computing (QHC) Logic Gates” w Springer International Publishing AG 2017 M. Kolmer and C. Joachim (eds.), *On-Surface Atomic Wires and Logic Gates*, *Advances in Atom and Single Molecule Machines*; N. Renaud, C. Joachim, “Classical Boolean logic gates with quantum systems” *J. Phys. A: Math. Theor.* **44**, 155302 (2011).

[37] W.-H. Soe, C. Manzano, N. Renaud, P. de Mendoza, A. De Sarkar, F. Ample, M. Hliwa, A. M. Echavarren, N. Chandrasekhar, C. Joachim, “Manipulating Molecular Quantum States with Classical Metal Atom Inputs: Demonstration of a Single Molecule NOR Logic Gate”, *ACS Nano* **5**, 1436–1440 (2011).

[38] G. Scappucci, G. Capellini, W. C. T. Lee, M. Y. Simmons, “Atomic-Scale Patterning of Hydrogen Terminated Ge(001) by Scanning Tunneling Microscopy”, *Nanotechnology* **20**, 495302 (2009); G. Scappucci, G. Capellini, B. Johnston, W. M. Klesse, J. A. Miwa, M. Y. Simmons, “A Complete Fabrication Route for Atomic-Scale, Donor-Based Devices in Single-Crystal Germanium” *Nano Lett.* **11**, 2272–2279 (2011).

- [39] M. Wojtaszek, J. Lis, R. Zuzak, B. Such, M. Szymonski, “Inversion Layer on the Ge(001) Surface from the Four-Probe Conductance Measurements, *Appl. Phys. Lett.* **105**, 042111 (2014).
- [40] H. Seo, R. C. Hatch, P. Ponath, M. Choi, A. B. Posadas, A. A. Demkov, “Critical Differences in the Surface Electronic Structure of Ge(001) and Si(001): Ab Initio Theory and Angle-Resolved Photoemission Spectroscopy”, *Phys. Rev. B* **89**, 115318 (2014).
- [41] H. M. Zhang, K. Sakamoto, G. V. Hansson, R. I. G. Uhrberg, “High-Temperature Annealing and Surface Photovoltage Shifts on Si(111)7×7”, *Phys. Rev. B* **78**, 035318 (2008); P. E. J. Eriksson, M. Adell, K. Sakamoto, R. I. G. Uhrberg, “Origin of a Surface State Above the Fermi Level on Ge(001) and Si(001) Studied by Temperature-Dependent ARPES and LEED”, *Phys. Rev. B* **77**, 085406 (2008).
- [42] H. Bracht, “Defect Engineering in Germanium”, *Phys. Status Solidi A* **211**, 109 (2014); A. Chroneos, H. Bracht, “Diffusion of n-Type Dopants in Germanium”, *Appl. Phys. Rev.* **1**, 011301 (2014); S. Koffel, R. J. Kaiser, A. J. Bauer, B. Amon, P. Pichler, J. Lorenz, L. Frey, P. Scheiblin, V. Mazzocchi, J.-P. Barnes, A. Claverie, “Experiments and Simulation of the Diffusion and Activation of the n-Type Dopants P, As, and Sb Implanted into Germanium”, *Microelectron. Eng.* **88**, 458 (2011).
- [43] A. Bellec, D. Riedel, G. Dujardin, O. Boudrioua, L. Chaput, L. Stauffer, P. Sonnet, “Electronic Properties of the n-Doped Hydrogenated Silicon (100) Surface and Dehydrogenated Structures at 5 K”, *Phys. Rev. B* **80**, 245434 (2009).
- [44] T. Seideman, *Current-Driven Phenomena in Nanoelectronics*, Pan Stanford Publishing, Singapore, 2011; E. Burzuri, Y. Yamamoto, M. Warnock, X. Zhong, K. Park A. Cornia, H. S. J. van der Zant, “Franck–Condon Blockade in a Single-Molecule Transistor”, *Nano Lett.* **14**, 3191 (2014); M. Berthe, A. Urbieto, L. Perdigo, B. Grandidier, D. Deresmes, C. Delerue, D. Stievenard, R. Rurali, N. Lorente, L. Magaud, P. Ordejon, “Electron Transport via Local Polarons at Interface Atoms”, *Phys. Rev. Lett.* **97**, 206801 (2006).
- [45] J. Repp, G. Meyer, S. Paavilainen, F. E. Olsson, M. Persson, “Scanning Tunneling Spectroscopy of Cl Vacancies in NaCl Films: Strong Electron-Phonon Coupling in Double-Barrier Tunneling Junctions”, *Phys. Rev. Lett.* **95**, 225503 (2005).
- [46] C. J. Kirkham, M. Longobardi, S. A. Köster, Ch. Renner, D. R. Bowler, “Subatomic Electronic Feature from Dynamic Motion of Si Dimer Defects in Bi Nanolines on Si(001)” *Phys. Rev. B* **96**, 075304 (2017).
- [47] H. Kawai, F. Ample, Q. Wang, Y. K. Yeo, M. Saeys, C. Joachim, “Dangling-Bond Logic Gates on a Si(100)-(2×1)-H Surface”, *J. Phys.: Condens. Matter* **24** 095011 (2012); H. Kawai, Y. K. Yeo, M. Saeys, C. Joachim, “Conductance Decay of a Surface Hydrogen Tunneling Junction Fabricated Along a Si(001)-(2×1)-H Atomic Wire”, *Phys. Rev. B* **81**, 195316 (2010).
- [48] N. Pavliček, Z. Majzik, G. Meyer, L. Gross, “Tip-Induced Passivation of Dangling Bonds on Hydrogenated Si(100)-2×1” *Appl. Phys. Lett.* **111**, 053104 (2017).
- [49] M. Gruyters, T. Pingel, T. G. Gopakumar, N. Néel, Ch. Schütt, F. Köhler, R. Herges, R. Berndt, “Electronic Ground-State and Orbital Ordering of Iron Phthalocyanine on H/Si(111) Unraveled by Spatially Resolved Tunneling Spectroscopy”, *J. Phys. Chem. C* **116**, 20882–20886 (2012).
- [50] Md. Z. Hossain, H. S. Kato, M. Kawai, “Fabrication of Interconnected 1D Molecular Lines along and across the Dimer Rows on the Si(100)-(2×1)-H Surface through the Radical Chain Reaction”, *J. Phys. Chem. B* **109**, 23129–23133 (2005).
- [51] I. Swart, T. Sonleitner, J. Niedenführ, J. Repp, “Controlled Lateral Manipulation of Molecules on Insulating Films by STM” *Nano Lett.* **12**, 1070–1074 (2012).

[52] R. J. Hamers, S. H. Coulter, M. D. Ellison, J. S. Hovis, D. F. Padowitz, M. P. Schwartz, "Cycloaddition Chemistry of Organic Molecules with Semiconductor Surfaces", *Acc. Chem. Res.* **33**, 617–624 (2000); H. N. Waltenburg, J. T. Yates, "Surface Chemistry of Silicon", *Chem. Rev.* **95**, 1589–1673 (1995).

[53] W. C. Herndon, "Theory of Cycloaddition Reactions" *Chem. Rev.* **72**, 157–179 (1972).

Shwaleenhi