



UMCS

UNIwersytet Marii Curie-Skłodowskiej
w Lublinie

Wydział Matematyki, Fizyki i Informatyki

Katedra Fizyki Powierzchni i Nanostruktur

Marek Dachniewicz

Promotor: prof. dr hab. Mieczysław Jałochowski

Niskowymiarowe nanostruktury antymonu na anizotropowych powierzchniach krzemu

Low-dimensional antimony nanostructures on anisotropic silicon surfaces

Lublin 2022

*Chciałbym serdecznie podziękować
prof. dr hab. Mieczysławowi Jałochowskiemu za opiekę
naukową nad moją pracą i przekazaną mi wiedzę.
Dziękuję również wszystkim członkom Katedry Fizyki
Powierzchni i Nanostruktur, którzy wnieśli wkład w powstanie
niniejszej pracy oraz moim bliskim za niezbędne wsparcie.*

Badania naukowe opisane w rozprawie doktorskiej były w dużej części realizowane i sfinansowane w ramach projektu NCN OPUS 16 nr 2018/31/B/ST3/02370.

Spis treści

Spis treści	6
Wykaz skrótów	11
1 Przedmowa	13
2 Wprowadzenie	15
2.1 Zjawiska w układach jednowymiarowych	17
2.2 Właściwości Sb	19
2.2.1 Struktura krystaliczna antymonu	19
2.2.2 Sublimacja Sb	20
2.2.3 Układ antymon - krzem	21
2.2.4 Układ antymon - ołów	22
2.2.5 Układ antymon - złoto	23
2.3 Przegląd dotychczasowych badań nad niskowymiarowymi strukturami Sb	25
2.3.1 Nanostruktury 2D	25
2.3.2 Nanostruktury 1D	26
2.4 Tunelowanie elektronów	28
2.4.1 Teorie Bardeena i Tersoffa-Hamanna	29
3 Metody doświadczalne	33
3.1 Skaningowa mikroskopia tunelowa	35
3.1.1 Budowa i zasada działania mikroskopu STM	35
3.1.2 Interpretacja obrazów STM	39
3.1.3 Skaningowa spektroskopia tunelowa	40
3.1.4 Ostrza STM	42
3.1.5 Kalibracja skanera mikroskopu	43
3.2 Odbiciowa dyfrakcja wysokoenergetycznych elektronów	46
3.2.1 Budowa dyfraktometru RHEED	46
3.2.2 Interpretacja obrazów RHEED	47

3.3	Aparatura	51
3.3.1	Pomiar temperatury próbki	54
3.3.2	Epitaksja z wiązek molekularnych	55
3.3.3	Kwarcowy miernik grubości	55
4	Właściwości struktur Sb na powierzchni Si(110)	59
4.1	Powierzchnia Si(110)	61
4.2	Nanostruktury Sb na Si(110)-(3×2)Sb	63
4.2.1	Charakterystyka powierzchni Si(110)-(3×2)Sb	63
4.2.2	Pierwsza warstwa Sb	64
4.2.3	Kolejne warstwy Sb	67
4.2.4	Dyskusja i podsumowanie	70
4.3	Nanostruktury Sb na Si(110)-Pb	71
4.3.1	Struktura krystaliczna	71
4.3.2	Topografia powierzchni po naniesieniu 0.25ML Sb	74
4.3.3	Struktura elektronowa	83
4.3.4	Dyskusja i podsumowanie	85
5	Właściwości struktur Sb na powierzchni Si(553)	89
5.1	Powierzchnie wycinalne krzemu	91
5.2	Łańcuchy Sb na powierzchni Si(553)-Au	93
5.2.1	Charakterystyka podłoża Si(553)-Au	93
5.2.2	Topografia powierzchni	94
5.2.3	Struktura elektronowa	99
5.2.4	Dyskusja i podsumowanie	101
5.3	Reorganizacja na powierzchni Si(553)-Au pod wpływem Sb	103
5.3.1	Analiza obrazów dyfrakcyjnych	103
5.3.2	Topografia powierzchni	105
5.3.3	Pomiary spektroskopii tunelowej	110
5.3.4	Dyskusja i podsumowanie	110
5.4	Podwójne łańcuchy Sb-Pb na powierzchni Si(553)	113
5.4.1	Charakterystyka podłoża Si(553)-Pb	113
5.4.2	Analiza obrazów dyfrakcyjnych	115
5.4.3	Wyniki skaningowej mikroskopii tunelowej	117
5.4.4	Dyfuzja atomów Pb	125
5.4.5	Struktura elektronowa powierzchni	127
5.4.6	Dyskusja i podsumowanie	129

6 Podsumowanie	133
Dodatki	135
Dodatek A Rekonstrukcje powierzchni Si(110) indukowane ołowiem	135
A.1 Rekonstrukcja (7×2)	136
A.2 Rekonstrukcja (4×2)	136
A.3 Dyskusja i podsumowanie	139
Dodatek B Wzrost warstw Sb na Si(111)	141
B.1 Nanoszenie warstw Sb w temperaturze pokojowej	141
B.2 Nanoszenie 3.25 BL Sb na grzane podłoże	144
B.3 Podsumowanie	146
Bibliografia	147
Lista publikacji	161
Lista konferencji	163

Wykaz skrótów

ARPES	Angle-resolved Photoemission Spectroscopy	Spektroskopia fotoelektronów z rozdzielczością kątową
BL	Bilayer	Warstwa podwójna
DFT	Density Functional Theory	Teoria funkcjonału gęstości
EELS	Electron energy loss spectroscopy	Spektroskopia strat energii elektronów
LEED	Low-energy electron diffraction	Dyfrakcja elektronów niskoenergetycznych
MBE	Molecular Beam Epitaxy	Epitaksja z wiązki molekularnej
ML	Monolayer	Monowarstwa
RHEED	Reflection High Energy Electron Diffraction	Odbiciowa dyfrakcja wysokoenergetycznych elektronów
STM	Scanning Tunneling Microscopy	Skaningowa mikroskopia tunelowa
STS	Scanning Tunneling Spectroscopy	Skaningowa spektroskopia tunelowa
UHV	Ultra-high vacuum	Ultrawysoka próżnia
XPS	X-ray Photoelectron Spectroscopy	Spektroskopia fotoelektronów wzbudzanych promieniowaniem X

Rozdział 1

Przedmowa

Badanie układów niskowymiarowych jest jednym z głównych i aktualnych zagadnień fizyki powierzchni i nanostruktur powierzchniowych. Przewidywania teoretyczne dostarczyły propozycji wielu ciekawych zjawisk i modeli, które jednak nie zostały w pełni potwierdzone doświadczalnie.

Antymon w kontekście struktur o ograniczonej wymiarowości nie jest jeszcze dobrze zbadany, a ze względu na właściwości elektronowe jest materiałem bardzo interesującym. Lity kryształ Sb jest topologicznym półmetalem, który w wyniku zmniejszania wymiarowości może przejść w stan izolatora topologicznego [1]. Z drugiej strony wykorzystanie antymonu jest problematyczne w technologii MBE ze względu na charakterystykę sublimacji tego materiału. Sublimacja w postaci tetramerów Sb_4 stanowi przeszkodę w opracowaniu technologii otrzymywania nanostruktur Sb. Również z tego względu nanostruktury Sb pozostają w dalszym ciągu otwartym polem badań doświadczalnych.

Celem przeprowadzonych badań było opracowanie metod otrzymywania, a następnie zbadanie właściwości strukturalnych i elektronowych jednowymiarowych struktur wytworzonych z atomów antymonu na anizotropowych powierzchniach Si. Badania struktur powierzchniowych zostały wykonane przy pomocy metod dyfrakcji wysokoenergetycznych elektronów, skaningowej mikroskopii i spektroskopii tunelowej, kątowno-rozdzielczej spektroskopii fotoelektronów oraz metod obliczeniowych teorii funkcjonału gęstości.

Niniejsza praca została podzielona na pięć rozdziałów, dwa dodatki, bibliografię oraz spis publikacji oraz konferencji. Pierwszy rozdział stanowi krótkie wprowadzenie do tematyki nanostruktur jednowymiarowych, omówienie właściwości Sb oraz przegląd dotychczasowych badań związanych z nanostrukturami Sb. Rozdział ten zawiera również omówienie teorii dotyczącej tunelowania elektronów, zjawiska na którym opiera się główna metoda doświadczalna wykorzystywana w pracy - mikroskopia STM.

W rozdziale trzecim opisane zostały metody eksperymentalne wykorzystane do przeprowadzenia omawianych w pracy badań. Omówiona została aparatura UHV, technika odbiciowej dyfrakcji wysokoenergetycznych elektronów oraz skaningowa mikroskopia i spektroskopia tunelowa. Przedstawione zostały również zagadnienia związane z technologią przygotowania nanostruktur takie jak metoda nanoszenia ultracienkich warstw oraz pomiar temperatury próbki.

Badania przedstawione w rozdziale czwartym dotyczą struktur otrzymanych w wyniku nanoszenia antymonu na powierzchnię Si(110). Przy wykorzystaniu technik RHEED i STM zbadane zostały nanostruktury wytworzone w wyniku nanoszenia Sb na powierzchnię z rekonstrukcją (3×2) Sb oraz z rekonstrukcją (4×2) Pb. Przedstawione wyniki badań wskazują, że ołów wykazuje efekt surfaktanta, który wspomaga dysocjację molekuł antymonu na powierzchni.

Rozdział piąty dotyczy badań przeprowadzonych z wykorzystaniem powierzchni schodkowej Si(553) jako podłoża. Przed nanoszeniem antymonu powierzchnia próbki została przygotowana na dwa sposoby: poprzez wytworzenie łańcuchów Au i nanowstążek Pb. Na powierzchni Si(553)-Au zbadane zostały nanostruktury zbudowane z molekuł antymonu oraz przebudowanie powierzchni na układ regularnych ścian (221) pod wpływem antymonu. W badaniach z wykorzystaniem Si(553)-Pb, podobnie jak w przypadku powierzchni Si(110), istotnym dla technologii przygotowania nanostruktur Sb okazało się wykorzystanie Pb jako surfaktanta. Atomy Pb obniżają energię potrzebną do dysocjacji molekuł antymonu, umożliwiając dysocjację w temperaturze pokojowej. Na powierzchni Si(553) wytworzone zostały liniowe łańcuchy Sb-Pb. Przy zastosowaniu metod doświadczalnych RHEED, STM, ARPES i obliczeń DFT została scharakteryzowana struktura krystaliczna otrzymanych łańcuchów oraz ich właściwości elektronowe.

Główna część pracy została zakończona krótkim podsumowaniem wszystkich zaprezentowanych wyników dotyczących struktur Sb na powierzchniach Si.

W dodatku A do pracy omówione zostały rekonstrukcje indukowane ołowiem na powierzchni Si(110). Poznanie struktury tego podłoża jest kluczowe w kontekście wyników badań nanostruktur Sb przedstawionych w rozdziale czwartym.

Dodatek B stanowi opis wzrostu warstw Sb na powierzchni Si(111)- (6×6) Au. W zależności od temperatury podłoża podczas osadzania antymonu na powierzchni powstawały wyspy Sb o orientacji (111) lub (110). Badania te stanowią próbę opracowania technologii wytwarzania pojedynczych, ciągłych warstw Sb na powierzchni Si.

Rozdział 2

Wprowadzenie

2.1	Zjawiska w układach jednowymiarowych	17
2.2	Właściwości Sb	19
2.2.1	Struktura krystaliczna antymonu	19
2.2.2	Sublimacja Sb	20
2.2.3	Układ antymon - krzem	21
2.2.4	Układ antymon - ołów	22
2.2.5	Układ antymon - złoto	23
2.3	Przegląd dotychczasowych badań nad niskowymiarowymi strukturami Sb	25
2.3.1	Nanostruktury 2D	25
2.3.2	Nanostruktury 1D	26
2.4	Tunelowanie elektronów	28
2.4.1	Teorie Bardeena i Tersoffa-Hamanna	29

2.1 Zjawiska w układach jednowymiarowych

Układy jednowymiarowe budzą duże zainteresowanie w fizyce materii skondensowanej. Ze względu na ich szczególne cechy, wynikające z ograniczonego ruchu elektronów do jednego wymiaru, możliwa jest realizacja nowych zjawisk fizycznych nie występujących w układach o wyższej wymiarowości [2]. Jednym ze zjawisk, które występują w jednowymiarowych układach atomów jest przejście Peierlsa [3] oraz powiązane z nim fale gęstości ładunku [4]. Badania na powierzchniach wicynalnych krzemu wykazały możliwość wytworzenia porządku ferromagnetycznego na skutek zjawiska wewnętrznego magnetyzmu [5]. Łańcuchy i nanowstążki na powierzchniach wicynalnych są również polem do badań egzotycznych faz materii takich jak fale spinowo-orbitalne [6]. Jednym ze źródeł motywacji w badaniach układów jednowymiarowych są przewidziane teoretycznie zjawiska związane z załamaniem modelu cieczy Fermiego opisywane przez model cieczy Luttingera. Transport elektronowy w przewodnikach o wyższej wymiarowości jest dobrze opisany przez teorię cieczy Fermiego. Jednakże, w przypadku układów jednowymiarowych nawet niewielkie oddziaływania powodują silne perturbacje, ze względu na ograniczone rozpraszanie. Model cieczy elektronowej ograniczonej do jednego wymiaru został zaproponowany po raz pierwszy przez Tomonaga w 1950 roku [7]. Rozwiązywalny model został następnie podany przez Luttingera w 1963 roku [8], a jego poprawne rozwiązanie zostało podane w 1965 przez Mattis i Lieb [9].

Jedną z najciekawszych właściwości cieczy Luttingera, jest rozdzielenie spinowo-ładunkowe. Prędkości propagacji oscylacji ładunkowych i spinowych są równe prędkości Fermiego dla układu w przypadku nieoddziałujących cząstek. Jednak w ogólnym przypadku niezerowych oddziaływań oscylacje spinowe i ładunkowe propagują z różnymi prędkościami [10]. Właściwość ta może być przełomowa w kontekście przyszłych zastosowań w spintronice.

W przypadku jednowymiarowych struktur powstałych na powierzchni nadprzewodników wiele uwagi zostało poświęcone poszukiwaniom układów, w których realizuje się cząstka Majorany. Jednym z układów, w których mogą realizować się fermiony Majorany są jednowymiarowe układy ferromagnetyczne na podłożu nadprzewodnikowym. Badania, prowadzone metodami mikroskopii STM i AFM, łańcuchów Fe na podłożu Pb(110) [11] wykazały istnienie stanów końcowych charakterystycznych dla cząstek Majorany. Przewidywania teoretyczne dotyczące tego typu cząstek dają duże nadzieje na przełom w dziedzinie komputerów kwantowych [12, 13].

Motywację do badań układów łańcuchów lub wstążek atomów stanowi także dalszy postęp miniaturyzacji elektroniki. Miniaturyzacja układów elektronicznych dochodzi do momentu gdy efekty kwantowe wynikające z ograniczonej wymiarowości

zaczynają mieć coraz większe znaczenie. Jednocześnie ograniczenia technologiczne w wytwarzaniu mniejszych struktur w układach mikroprocesorowych stanowią przyczynę spowolnienia rozwoju. Przełom może przynieść zastosowanie struktur wytwarzanych w procesach samoorganizacji. Szczególnie struktury o ograniczonej wymiarowości takie jak materiały 2D, nanowstążki czy łańcuchy atomów lub molekuł mogą mieć duże znaczenie w przyszłej nanoelektronice [14–16].

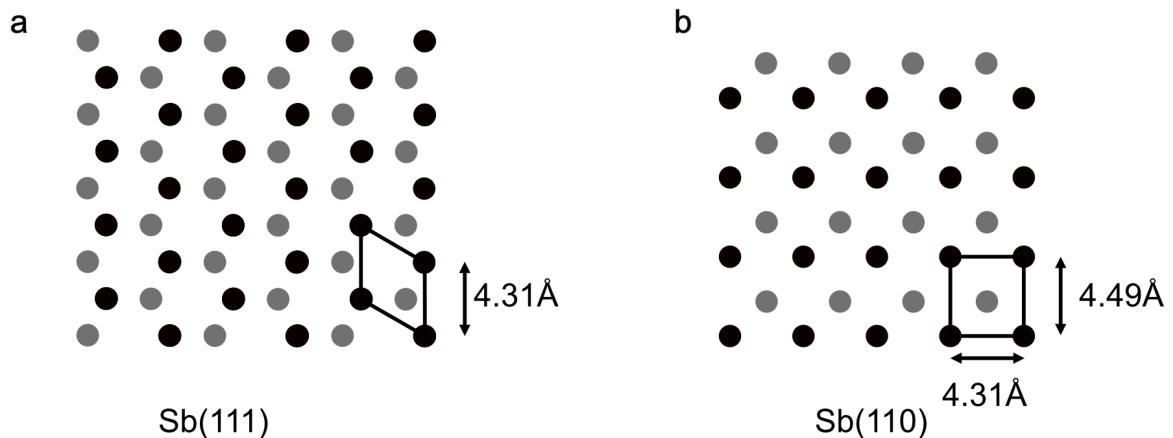
2.2 Właściwości Sb

2.2.1 Struktura krystaliczna antymonu

Kryształ antymonu ma strukturę romboedryczną. Stała sieci antymonu wynosi $a = 4.51 \text{ \AA}$ [17], a kąt pomiędzy wektorami bazowymi $\vec{a}$ wynosi około 57.1° . Struktura krystaliczna antymonu może zostać również przedstawiona w układzie heksagonalnym, w którym komórka jest określona wektorami $a = 4.31 \text{ \AA}$ i $c = 11.27 \text{ \AA}$ [17, 18]. Ze względu na małe odchylenie od 60° sieć antymonu może być przedstawiona jako zdeformowana sieć kubiczna centrowana powierzchniowo [19]. Zdecydowana większość badaczy podejmujących temat cienkich warstw Sb korzysta z tego przybliżenia opisując orientację heksagonalnych warstw jako (111) zamiast (0001). W niniejszej pracy również ta konwencja jest podtrzymana.

Kryształ Sb charakteryzuje się naprzemiennie zmieniającymi się odległościami między warstwami heksagonalnymi wzdłuż kierunku (111). Bliżej położone względem siebie warstwy, rozdzielone o około $1.75 \text{ \AA}$, noszą w literaturze nazwę warstw podwójnych (BL - bilayer). Odległość pomiędzy dwoma warstwami podwójnymi wynosi około $2 \text{ \AA}$ [17].

Struktury krystalograficzne warstw antymonu o orientacjach Sb(111) i Sb(110) zostały przedstawione na rys. 2.1. Sieć Sb(111) charakteryzuje się heksagonalną strukturą o stałej sieci równej $4.31 \text{ \AA}$. Sieć Sb(110) ma symetrię prostokątną, wektory translacji opisujące sieć mają długości $a = 4.31 \text{ \AA}$, $b = 4.49 \text{ \AA}$ [20].



Rysunek 2.1: Struktura krystaliczna powierzchni kryształu Sb o orientacji a) (111), b) (110). Czarne kółka oznaczają atomy pierwszej warstwy, a szare atomy warstwy drugiej. Czarną linią zaznaczona została komórka elementarna.

Badania wykazują, że stała sieci cienkich warstw Sb różni się od stałej sieci kryształu objętościowego. Obliczenia teoretyczne dotyczące warstw swobodnych Sb wskazują, że stała sieci swobodnej pojedynczej warstwy podwójnej wynosi od $4.01 \text{ \AA}$ do

4.12 Å [21–23]. Dla 2 BL przewidywana jest stała sieci równa 4.26 Å [23]. Wraz z grubością warstwy Sb stała sieci dąży do stałej sieci materiału objętościowego. Potwierdzają to wyniki badań przeprowadzonych metodą RHEED, według których stała sieci pierwszej warstwy Sb na Si(111)-(6×6) wynosi 4.10 ± 0.05 Å, a kolejne warstwy mają stałą sieci 4.27 ± 0.05 Å [24].

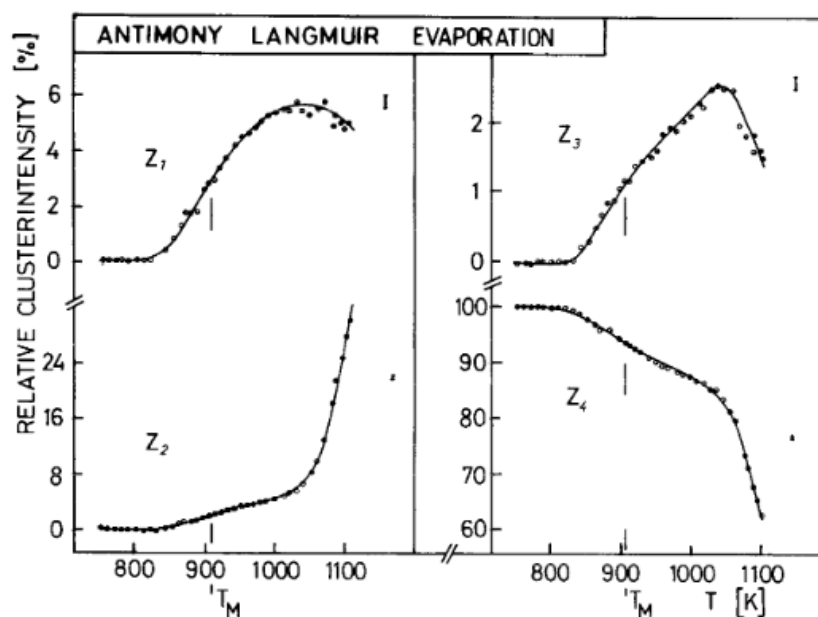
2.2.2 Sublimacja Sb

W przeciwieństwie do wielu, szeroko używanych w badaniach fizyki powierzchni metali, takich jak złoto czy ołów, antymon sublimuje w postaci molekuł [25, 26]. Obliczenia dotyczące molekuł Sb_4 wskazują na wysoką energię wiązania atomów antymonu w tetramerze wynoszącą 2.36 eV/atom [27]. Energia ta jest porównywalna z energią wiązania molekuł antymonu w kryształach, która wynosi 2.74 eV/atom [27]. Ze względu na konfigurację orbitali walencyjnych najbardziej preferowaną konfiguracją jest tworzenie przez atom Sb wiązań z trzema innymi atomami. Oznacza to, że sublimacja w postaci tetramerów jest bardziej korzystna energetycznie od sublimacji w postaci pojedynczych atomów.

Badania sublimacji antymonu przy zastosowaniu metod spektrometrii mas wykazały emisję molekuł antymonu o różnej liczbie atomów. W zależności od temperatury źródła rozkład emitowanych molekuł zmienia się, co przedstawiają wykresy zaprezentowane na rys. 2.2 [25]. Zbadane zostały względne intensywności emisji cząsteczek jedno-, dwu-, trzy- i czteroatomowych antymonu wraz ze zmianą temperatury. Dla temperatur sublimacji wynoszących do 800 K antymon sublimuje prawie wyłącznie w postaci molekuł Sb_4 . Powyżej tej temperatury udział cząstek czteroatomowych spada, a rośnie udział cząstek o mniejszej liczbie atomów. Jednak nawet w temperaturze około 1100 K intensywność emisji cząstek Sb_4 wynosi powyżej 60%. Wraz z temperaturą źródła rośnie też bezwzględna intensywność emisji. Do zachowania kontroli nad procesem nanoszenia warstw z dokładnością do setnych części monowarstwy niezbędne jest stosowanie niższych temperatur źródła. Stanowi to problem technologiczny w otrzymywaniu jednowymiarowych łańcuchów zbudowanych z atomów Sb. Do wytworzenia takich nanostruktur niezbędna jest dysocjacja molekuł antymonu.

Jedną z metod dysocjacji molekuł wykorzystywaną w literaturze jest stosowanie wysokiej temperatury wygrzewania próbki w trakcie nanoszenia antymonu. Wyniki badań wskazują, że dysocjacja molekuł Sb na powierzchni krzemu zachodzi w temperaturze wyższej niż 500°C [28, 29]. Drugą stosowaną dotychczas metodą jest wykorzystanie źródła krakującego, które umożliwia otrzymanie wiązki atomów lub dimerów Sb. W takim źródle molekuły Sb trafiają na powierzchnię o bardzo wysokiej temperaturze, na której ulegają dysocjacji. Metodą, która do tej pory nie była stosowana w przypadku

antymonu jest zastosowanie surfaktanta, który obniża energię powierzchniową molekuł zmniejszając energię potrzebną do rozbicia molekuły na atomy.



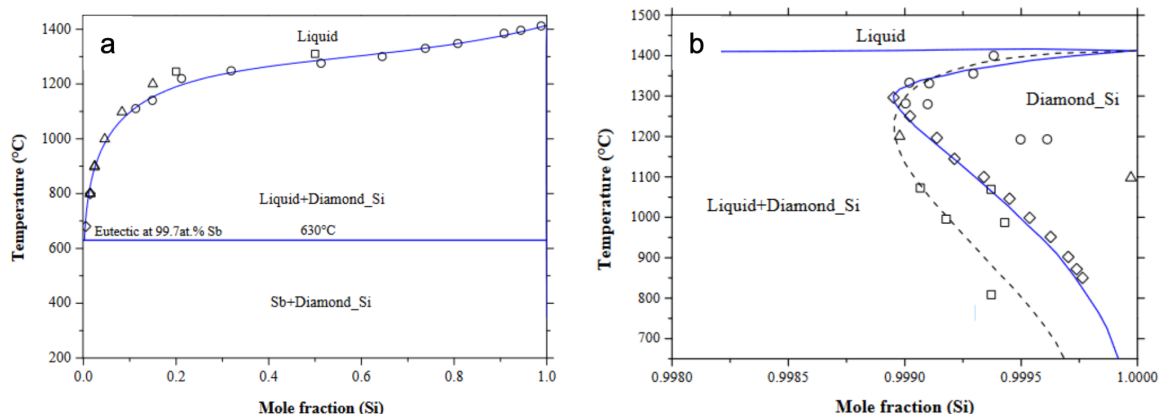
Rysunek 2.2: Względna intensywność emitowanych molekuł Sb w zależności od temperatury źródła, z którego następuje emisja [25]. Z_i oznacza klastery Sb_i .

2.2.3 Układ antymon - krzem

Badania układu antymon-krzem były prowadzone ze względu na istotność wykorzystania antymonu w przemyśle półprzewodnikowym jako domieszka krzemu typu n. W porównaniu do innej ważnej domieszki typu n - arsenu, antymon charakteryzuje się niższą dyfuzyjnością w krzemie [30], która jest zaletą przy wytwarzaniu warstw o ostrym profilu domieszkowania, takim jak domieszkowanie delta [31]. Domieszkowanie antymonem daje również lepsze, niż domieszkowanie arsenem, efekty w przypadku domieszkowania naprężonego krzemu [32]. Na rys. 2.3 został przedstawiony wykres fazowy układu krzem-antymon. Maksymalna koncentracja antymonu w krzemie wynosi około 0.1% w temperaturze około 1300°C [33]. Jest to wartość mniejsza niż dla innych domieszek z grupy V. Wykorzystując technikę implantacji można uzyskać wyższe koncentracje na poziomie 2.6% [34].

Adsorpcja Sb i indukowane rekonstrukcje powierzchni Si

W literaturze dobrze zbadane są rekonstrukcje powierzchni Si(111) indukowane antymonem. Metodami dyfrakcji elektronów oraz skaningowej mikroskopii tunelowej



Rysunek 2.3: Wykres fazowy układu Si-Sb [35].

zbadane zostały rekonstrukcje ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$) oraz ($5\sqrt{3} \times 5\sqrt{3}$) [29, 36–38]. Badania rekonstrukcji Sb prowadzone metodami dyfrakcji RHEED i kątownorozdzielczej fotoemisji wykazały obecność efektu Rashby w strukturze elektronowej powierzchni Si(111) z rekonstrukcją ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$) indukowaną antymonem.

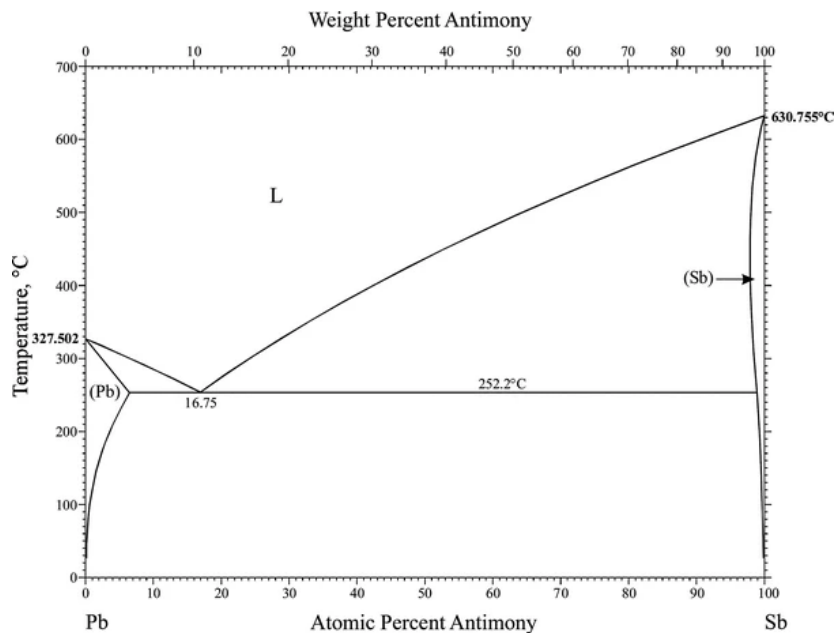
Wykorzystując dyfrakcję niskoenergetycznych elektronów, skaningową mikroskopię tunelową, pomiary fotoemisji oraz obliczenia w teorii funkcjonału gęstości zostały również przebadane rekonstrukcje indukowane atomami Sb na powierzchni Si(110) [39–42]. Nanoszenie antymonu w ilości 1/3 ML i wygrzewanie w temperaturze 650°C skutkuje powstaniem rekonstrukcji $\alpha(2 \times 3)$. Nanoszenie większych ilości Sb powoduje powstanie bardziej upakowanych rekonstrukcji: (2×1) , $\beta(2 \times 3)$, odpowiednio dla pokryć 1/2 ML i 1 ML. We wszystkich przypadkach do uporządkowania powierzchni niezbędne jest wygrzewanie próbki w temperaturze około 650°C.

Na powierzchni Si(100) zbadane zostały rekonstrukcje Sb takiej jak: (2×1) , (1×1) oraz (4×4) [43–46]. Badania przy wykorzystaniu metod skaningowej mikroskopii tunelowej i powierzchniowej absorpcji promieniowania rentgenowskiego [44] pozwoliły na określenie struktury krystalograficznej powierzchni Si(100) z rekonstrukcją (2×1) . Badania LEED i obliczenia DFT [47] wykazały, że rekonstrukcja składa się z dimerów Sb ułożonych wzdłuż kierunku [110].

2.2.4 Układ antymon - ołów

Ze względu na wykorzystanie ołowiu jako surfaktanta niezbędne jest omówienie układu ołów-antymon. Diagram fazowy układu został przedstawiony na rys. 2.4. Ołów z antymonem tworzą układ eutektyczny złożony z dwóch faz stałych: fcc Pb oraz romboedrycznej Sb, mieszaniny tych faz oraz fazy ciekłej [48]. Obliczony skład eutektyczny i temperatura eutektyczna wynoszą odpowiednio 16.75 at.% Sb i 252.2°C.

Maksymalne rozpuszczalności Sb w Pb i Pb w Sb wynoszą odpowiednio 5.8 at% i 1.9 at% [48, 49].

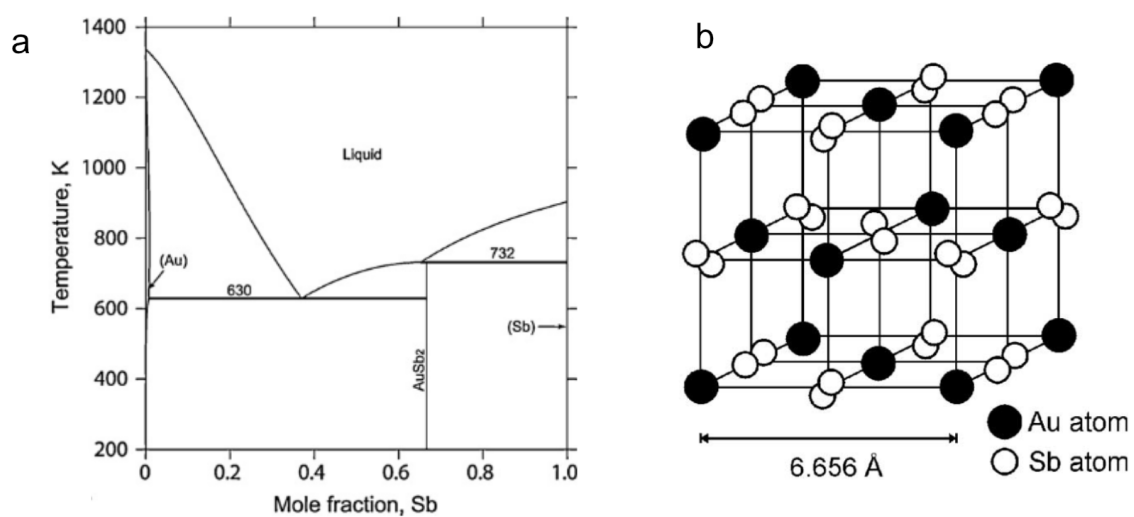


Rysunek 2.4: Wykres fazowy układu Pb-Sb [49].

Badania cienkich warstw Pb naniesionych na powierzchnię Sb(111) wskazują na wyspowy typ wzrostu [50]. Badania te wskazują na silne oddziaływanie pomiędzy wyspami Pb a podłożem, które objawia się silną modyfikacją gęstości stanów warstwy Pb oraz obniżeniem temperatury przejścia w stan nadprzewodzący do 1.5 K. [50].

2.2.5 Układ antymon - złoto

W porównaniu do układu Pb-Sb, przedstawiony na rys. 2.5, diagram fazowy układu Au-Sb jest nieco bardziej skomplikowany. Układ ten charakteryzuje się słabą rozpuszczalnością wzajemną jego składników. Sb w Au osiąga maksymalną rozpuszczalność wynoszącą mniej niż 1.2 at%, podczas gdy rozpuszczalność Au w Sb jest poniżej mierzalnego poziomu [51]. Większa ilość obserwowanych faz wynika z powstawania związku antymonu i złota w proporcjach molowych 2:1 tworząc związek - antymonek złota AuSb_2 [52–54]. Dla cienkich warstw złota i antymonu związek ten powstaje już w temperaturze pokojowej na skutek wzajemnej dyfuzji. Antymonek złota krystalizuje w strukturze typu piryty, charakterystycznej dla FeS_2 . Atomy złota i dimery Sb_2 tworzą komórki kubiczne powierzchniowo centrowane.



Rysunek 2.5: a) Wykres fazowy układu Au-Sb [55]. b) Struktura kryształu AuSb₂ [53].

2.3 Przegląd dotychczasowych badań nad niskowymiarowymi strukturami Sb

Pierwsze badania nad strukturami antymonu o ograniczonej wymiarowości dotyczyły cienkich warstw związków antymonu w półprzewodnikowych strukturach typu 'kanapki'. Antymon był badany głównie ze względu na związki jakie tworzył z glinem, galem czy indem. Związki tych pierwiastków z antymonem tworzą półprzewodniki grupy III-V, których nanostruktury mogą być stosowane jako studnie potencjałów m. in. w urządzeniach optycznych. Badania przeprowadzone w ostatnich latach wskazują, że właściwości nanodrutów wykonane z materiałów takich jak GaSb czy InSb są obiecujące pod kątem wykorzystania w szybkich tranzystorach polowych i fotodetektorach [56].

2.3.1 Nanostruktury 2D

Cienkie warstwy antymonu zaczęły wzbudzać duże zainteresowanie wraz z rozwojem badań nad izolatorami topologicznymi. Objętościowy kryształ antymonu jako topologiczny półmetal [57] posiada pasma walencyjne o nietrywialnej topologii [58]. Obliczenia DFT, wykonane dla swobodnych warstw Sb(111) wskazują na możliwość otwarcia przerwy energetycznej na skutek kwantowego efektu rozmiarowego dla warstw Sb cieńszych niż 22 BL, a co za tym idzie przejście w stan izolatora topologicznego [58]. Te same obliczenia wskazują na przejście do fazy kwantowego spinowego efektu Halla przy grubości 8 BL oraz przejścia do fazy trywialnego półprzewodnika przy grubości 3 BL.

Badania warstw Sb(111) o grubości 20 BL naniesionych na powierzchnię Si(111)-($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$) wykonane metodą fotoemisji wykazały istnienie stanów brzegowych w położonych w przerwie energetycznej pasm objętościowych [59].

Struktura elektronowa cienkich warstw Sb(111) na powierzchni Si(111)-($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)-Bi została zbadana również przy pomocy STM metodą badania interferencji rozproszonych quasi-cząstek [60]. Badania te zostały przeprowadzone dla grubości warstw Sb z zakresu od 4 BL do 30 BL.

Cienkie warstwy Sb naniesione na powierzchnię Bi₂Te₂Se zostały zbadane metodami STM [61]. Badania wykonane zostały na wyspach Sb(111) o grubościach od 3 do 5 BL. Mapy dI/dV wykazały istnienie stanów brzegowych na wyspach o grubości 4 i 5 BL. W przypadku wysp o grubości 3 BL stany brzegowe nie były obserwowane co może świadczyć o przejściu w między stanem trywialnym i nie trywialnym topologicznie pomiędzy grubością 3 i 4 BL.

Antymonen

Dwuwymiarowa forma antymonu, analogiczna do struktury grafenu, jest nazywana antymonenem [62–64]. Przewidywania teoretyczne mówią o możliwości istnienia kilku form alotropowych antymonenu, z czego charakteryzująca się prostokątną siecią forma α i heksagonalna forma β są przewidywane jako najbardziej korzystne energetycznie dla antymonenu [62]. Badania doświadczalne wykazały możliwość wytworzenia heksagonalnego antymonenu na m.in.: Bi_2Te_3 , Sb_2Te_3 [65], $\text{Ag}(111)$ [66, 67], ultracienkich warstwach Pb na $\text{Si}(111)$ -(6×6)Au [68]. Antymonen został wytworzony również na powierzchni $\text{Cu}(111)$ w formie wysp na pierwszej pofałdowanej w skali atomowej warstwie. Badania struktury elektronowej wysp antymonenu wykonane metodami STM/STS oraz obliczenia DFT wskazują na występowanie stanów brzegowych [69].

2.3.2 Nanostruktury 1D

Istnieje niewiele badań dotyczących jednowymiarowych struktur Sb, zwłaszcza w kontekście łańcuchów lub nanowstążek. Badania ograniczają się do wykorzystania jako podłoża zaledwie kilku powierzchni niskowskazywanych: (112), (113), (114) i wycynalnej ($5\times 5\times 12$). We wszystkich przypadkach otrzymane nanostruktury są związane raczej z domieszkowaniem powierzchni lub jej pasywacją, niż z nanostrukturami charakteryzującymi się quasi-jednowymiarową strukturą elektronową. Inne badania dotyczą syntezy nanodrutów Sb [70, 71] o średnicy rzędu od 20 do 80 nm, które nie leżą w centrum zainteresowania w ramach zagadnień przedstawionych w niniejszej pracy.

Badania prowadzone na powierzchni $\text{Si}(113)$ metodą STM oraz obliczenia DFT wykazały tworzenie się uporządkowanych rekonstrukcji indukowanych antymonem [72]. Nanoszenie Sb w ilości 1 ML i wygrzewanie w temperaturze z zakresu od 500°C do 690°C prowadzi do powstawania rekonstrukcji (1×2) [28, 73]. Wyższe temperatury wygrzewania rzędu 690 – 790°C prowadziły do powstawania gorzej uporządkowanych struktur ($1\times n$) na skutek powstawania wakansów w strukturze powierzchni.

Rekonstrukcje powierzchni $\text{Si}(112)$ zachodzące pod wpływem Sb były badane metodami STM, LEED [74]. W przypadku tej powierzchni nanoszenie antymonu na próbkę w temperaturze 300°C prowadzi do powstania ścian (5×7) i tarasów $\text{Si}(111)$.

Badania prowadzone metodami XPS, STM oraz DFT dotyczące adsorpcji na powierzchni $\text{Si}(114)$ wykazały możliwość wytworzenia nanostruktur antymonu na wycynalnej powierzchni krzemowej [75]. Nanoszenie Sb w ilości 2ML na próbkę $\text{Si}(114)$ -(2×1) i wygrzewanie próbki w temperaturze 500°C prowadzi do zachowania quasi-jednowymiarowej rekonstrukcji powierzchni. Antymon wysyca wolne wiązania krzemu,

jednak nie wnika pod powierzchnię krzemu i nie powoduje domieszkowania próbki. W przypadku temperatury wygrzewania 550°C lub wyższej dochodzi do przejścia w rekonstrukcję $\text{Si}(114)-(2\times 2)$, składająca się z nanościan (115) oraz (113).

Badania struktur Sb na powierzchni $\text{Si}(5\ 5\ 12)$ wykazały, że w przypadku nanoszenia na próbkę utrzymywaną w temperaturze 600°C dochodzi do dyfuzji atomów Sb do warstwy podpowierzchniowej [76]. Wskutek wypierania atomów Si przez atomy Sb dochodzi do powstawania ścian (337) i (113). Po wysyceniu warstwy podpowierzchniowej przez atomy Sb przy pokryciu około między 0.15 ML do 0.45 ML kolejne nanoszone atomy adsorbują na krawędziach tarasów na ścianach (337) oraz (113), tworząc nanodruty.

Badania adsorpcji Sb na powierzchni $\text{Si}(5\ 5\ 12)$ zostały również przeprowadzone metodami LEED i EELS [77]. Zbadano nanoszenie Sb na powierzchnię $\text{Si}(5\ 5\ 12)$ próbki w temperaturze 800°C . Badania te również potwierdzają tworzenie się ścian (113), (225), (337) w zależności od ilości naniesionego antymonu.

2.4 Tunelowanie elektronów

Zasada działania skaningowego mikroskopu tunelowego opiera się o zjawisko tunelowania elektronów między ostrzem i próbką. W uproszczony sposób można przybliżyć to zjawisko do tunelowania cząstki przez prostokątną, jednowymiarową barierę potencjału o wysokości większej od energii tej cząstki. Gdy bariera jest dość wąska funkcja falowa może więc przedostać się przez barierę potencjału z mniejszą amplitudą. Cząstka spełnia następujące równanie Schrödingera:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} \psi(x) + U(x)\psi(x) = E\psi(x),$$

gdzie $U(x)$ jest potencjałem prostokątnym. Wartość potencjału zmienia się w 3 obszarach, dla pierwszego i trzeciego obszaru wartość V_0 jest mniejsza od energii cząstki. W tych obszarach spodziewanym rozwiązaniem jest funkcja opisująca cząstkę swobodną. W obszarze bariery, gdzie wyższy potencjał V_B przekracza energię kinetyczną cząstki, spodziewanym rozwiązaniem jest funkcja zanikająca wykładniczo. $V(x)$ może zostać opisany w tych 3 obszarach:

$$U(x) = \begin{cases} V_0 & \text{dla } x < 0 \\ V_B & \text{dla } 0 \leq x \leq L \\ V_0 & \text{dla } x > L \end{cases}.$$

Podstawiając te wartości do równania Schrödingera rozwiązania dla każdego z obszarów są w postaci:

- w obszarze $x < 0$, $\psi = e^{ikx} + Ae^{-ikx}$,
- w obszarze $0 \leq x \leq L$, $\psi = Be^{\kappa x} + Ce^{-\kappa x}$,
- w obszarze $x > L$, $\psi = De^{ikx}$.

W obszarze dozwolonym $k = \frac{(2m(E-|U|))^{-1/2}}{\hbar}$ jest wektorem falowym, w obszarze zabronionym $\kappa = \frac{(2m(|U|-E))^{-1/2}}{\hbar}$ jest współczynnikiem zaniku funkcji. Współczynniki A, B, C, D można obliczyć z dopasowania funkcji falowej i jej pochodnej w punktach $x = 0$ i $x = L$. Następnie możemy policzyć gęstość prądu prawdopodobieństwa padającego i tunelowanego przez barierę potencjału:

$$I_i = -i \frac{\hbar}{2m} (\psi_i^*(x) \nabla \psi_i(x) - \psi_i(x) \nabla \psi_i^*(x)) = \frac{\hbar k}{m},$$

$$I_t = -i \frac{\hbar}{2m} (\psi_T^*(x) \nabla \psi_T(x) - \psi_T(x) \nabla \psi_T^*(x)) = \frac{\hbar k}{m} D.$$

Współczynnik transmisji jest równy stosunkowi gęstości prądu padającego i przetransmitowanego przez barierę potencjału, który jest w przybliżeniu dla dużej stałej zaniku κ równy:

$$T = \frac{I_t}{I_i} = \frac{1}{1 + \frac{(k^2 + \kappa^2)^2}{4k^2\kappa^2} \sinh^2(\kappa L)}.$$

Dla typowych wartości wysokości i szerokości bariery potencjału ($\kappa L \gg 1$) współczynnik transmisji można przybliżyć jako:

$$T \approx \frac{16\kappa^2 k^2}{(k^2 + \kappa^2)^2} e^{-2\kappa L}.$$

Jak można łatwo zauważyć, prawdopodobieństwo przetunelowania cząstki przez barierę jest proporcjonalne do e^{-L} , gdzie L jest szerokością bariery. Oznacza to silną zależność prawdopodobieństwa tunelowania od szerokości bariery.

2.4.1 Teorie Bardeena i Tersoffa-Hamanna

Tunelowanie elektronu w układach jednowymiarowych przez prostokątną barierę potencjału nie odzwierciedla złożoności procesu, który zachodzi w przypadku rzeczywistego złącza tunelowego mikroskopu STM. Przypadek rzeczywisty zachodzi w przestrzeni trójwymiarowej, kształt bariery jest bardziej skomplikowany, a stany elektronowe ostrza nie są znane. Przeszkody te stanowią duży problem w stworzeniu dobrej teorii mikroskopu STM.

Pierwsza teoria pomocna w interpretacji obrazów STM została opracowana przez J. Tersoffa i D.R. Hamanna [78]. Teoria ta jest rozwinięciem formalizmu hamiltonianu przejścia stworzonego przez Bardeena [79]. Ogólne wyrażenie na prąd tunelowy zgodne z formalizmem Bardeena może zostać zapisane w następujący sposób:

$$I = \frac{2\pi e}{\hbar} \sum_{\mu, \nu} f(E_\mu) [1 - f(E_\nu + eV)] |M_{\mu\nu}|^2 \delta(E_\mu - E_\nu),$$

gdzie $f(E) = (e^{\frac{E-E_F}{k_B T}} + 1)^{-1}$ oznacza funkcję Fermiego-Diraca, E_F oznacza energię Fermiego, V - napięcie przyłożone do układu próbka-ostrze, $M_{\mu\nu}$ - element macierzy tunelowania między stanami ostrza i próbki, $\delta(x)$ - delta Diraca.

Przy założeniu, że układ jest w niskiej temperaturze i przyłożone napięcie jest niewielkie wzór może zostać uproszczony do postaci:

$$I = \frac{2\pi e^2}{e} V \hbar \sum_{\mu, \nu} |M_{\mu\nu}|^2 \delta(E_\mu - E_\nu).$$

Sumowanie prądów tunelowych zachodzi po wszystkich stanach ostrza i próbki, ale ponieważ rozważane jest tylko tunelowanie elastyczne możliwe jest wyłącznie przejście między stanami o takiej samej energii.

Dla idealnego, punktowego ostrza macierz elementów tunelowania będzie zależała jedynie od funkcji falowej stanów na powierzchni.

$$I \propto \sum_{\mu} |\psi_{\mu}|^2 \delta(E_{\mu} - E_{\nu}).$$

Suma po prawej stronie równania jest lokalną gęstością stanów powierzchni na poziomie Fermiego w miejscu ostrza.

W celu otrzymania bardziej realistycznego rozwiązania problemu tunelowania elektronów konieczne jest obliczenie elementów macierzy przejścia $M_{\mu\nu}$. W teorii Hamiltonianu przejścia macierz tunelowania przejścia jest zapisana w następujący sposób: [79]

$$M_{\mu\nu} = \frac{\hbar^2}{2m} \int d\vec{S} (\psi_{\mu}^* \vec{\nabla} \psi_{\nu} - \psi_{\nu} \vec{\nabla} \psi_{\mu}^*).$$

Do obliczenia macierzy przejścia niezbędne jest założenie postaci funkcji falowych ostrza i powierzchni. Ponieważ funkcje falowe powierzchni i ostrza (ψ_{ν} , ψ_{ν}) nie są znane, musi zostać przyjęta ich ogólna forma. Teoria Tersoffa-Hamanna zakłada ogólną postać funkcji falowej powierzchni:

$$\psi_{\nu} = \Omega_s^{-1/2} \sum_G a_G e^{[(\kappa^2 + |\vec{\kappa}_G|^2)^{1/2} z + i\vec{\kappa}_G \cdot \vec{x}]},$$

gdzie Ω_s jest objętością próbki, $\kappa = \frac{(2m\phi)^{-1/2}}{\hbar}$ jest stałą zaniku i $\vec{\kappa}_G = \vec{\kappa}_{||} + \vec{G}$, gdzie $\vec{\kappa}_{||}$ jest wektorem falowym powierzchni, a $\vec{G}$ jest wektorem sieci odwrotnej.

Trudniejszym zadaniem jest opisanie funkcji falowej ostrza. W teorii Tersoffa-Hamanna została założona funkcja falowa o symetrii sferycznej. Taka symetria implikuje istnienie na końcu ostrza jedynie orbitali typu s.

$$\psi_{\mu} = \Omega_t^{-1/2} c_t \kappa R e^{\kappa R} (-\kappa |\vec{r} - \vec{r}_0|)^{-1} e^{-\kappa |\vec{r} - \vec{r}_0|}$$

Funkcję falową ostrza można rozwinać według wzorów:

$$(\kappa |\vec{r}|)^{-1} e^{-\kappa |\vec{r}|} = \int d^2q b(\vec{q}) e^{-(\kappa^2 + q^2)^{1/2} |z|} e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}},$$

$$b(\vec{q}) = (2\pi)^{-1} \kappa^{-2} \left(1 + \frac{q^2}{\kappa^2}\right)^{-\frac{1}{2}}.$$

Po podstawieniu funkcji falowych ostrza i próbki do wzoru na element macierzowy tunelowania i scałkowaniu otrzymujemy:

$$M_{\mu\nu} = \frac{\hbar^2}{2m} 4\pi \kappa^{-1} \Omega_t^{-1/2} \kappa R e^{\kappa R} \psi_\nu(\vec{r}_0).$$

Całkowity prąd tunelowy płynący przez ostrze którego środek krzywizny znajduje się w $\vec{r}_0$ wynosi:

$$I = 32\pi^3 \hbar^{-1} e^2 V \phi^2 D_t(E_F) R^2 \kappa^{-4} e^{2\kappa R} \sum_{\nu} |\psi_\nu(\vec{r}_0)|^2 \delta(E_\mu - E_F),$$

gdzie D_t oznacza gęstość stanów ostrza, ϕ oznacza średnią z prac wyjścia powierzchni i próbki.

Prąd tunelowy obliczony według teorii Tersoffa-Hamanna jest wprost proporcjonalny do lokalnej gęstości stanów próbki, w pobliżu energii Fermiego, w miejscu środka krzywizny ostrza. Ponieważ funkcja falowa elektronów znajdujących się na powierzchni zanika wykładniczo wraz z odległością, prąd również maleje wykładniczo wraz z rosnącą odległością między ostrzem a próbką.

Teoria Tersoffa-Hamanna jest mocno uproszczoną teorią działania mikroskopu STM. Teoria ta, pomimo, że dostarcza wiele istotnych wniosków na temat prądu tunelowego, nie oddaje w pełni złożoności realnych układów. Założenie stanów ostrza o symetrii sferycznej nie jest słuszne dla typowych materiałów, z których wykonywane są ostrza mikroskopów STM. Wolfram, platyna oraz iryd należą do metali przejściowych, które charakteryzują się przeważającym wkładem orbitali typu d i f na poziomie Fermiego. W przypadku wolframu orbitale d odpowiadają za 85% wkładu w gęstość stanów na poziomie Fermiego [80]. Istnieją bardziej zaawansowane teorie tunelowania biorące pod uwagę m. in. tunelowanie między stanami o innych symetriach niż sferyczne stany s. Jedną z takich teorii jest teoria Chena [80]. Wprowadza ona 'regułę pochodnych', która służy do obliczania elementów macierzy przejścia dla stanów o różnych symetriach. W przypadku tunelowania między orbitalami s, teoria ta jest równoważna teorii Tersoffa-Hamanna.

Rozdział 3

Metody doświadczalne

3.1	Skaningowa mikroskopia tunelowa	35
3.1.1	Budowa i zasada działania mikroskopu STM	35
3.1.2	Interpretacja obrazów STM	39
3.1.3	Skaningowa spektroskopia tunelowa	40
3.1.4	Ostrza STM	42
3.1.5	Kalibracja skanera mikroskopu	44
3.2	Odbiciowa dyfrakcja wysokoenergetycznych elektronów .	46
3.2.1	Budowa dyfraktometru RHEED	46
3.2.2	Interpretacja obrazów RHEED	47
3.3	Aparatura	51
3.3.1	Pomiar temperatury próbki	54
3.3.2	Epitaksja z wiązek molekularnych	55
3.3.3	Kwarcowy miernik grubości	55

3.1 Skaningowa mikroskopia tunelowa

Wynalezienie przez G. Binniga i H. Rohrera [81] skaningowej mikroskopii tunelowej w 1982 r. stanowiło przełom w dziedzinie fizyki powierzchni. Istotność tego osiągnięcia potwierdza przyznana Nagroda Nobla z fizyki w roku 1986. Zaledwie rok po przyznaniu Nagrody Nobla mikroskopy STM stały się komercyjnie dostępne i zaczęły stanowić jedną z podstawowych technik doświadczalnych w badaniach powierzchni. Mikroskopia STM stanowiła pierwszą technikę badawczą, która umożliwiła badanie struktur powierzchniowych w sposób bezpośredni, z rozdzielczością umożliwiającą obserwację pojedynczych atomów, molekuł lub defektów, które mogły być badane wcześniej jedynie w ograniczonym stopniu. W przypadku badań krystalograficznych powierzchni wprowadzenie metody STM dobrze uzupełniło badania dyfrakcyjne oraz obliczenia teoretyczne. Poza badaniami strukturalnymi mikroskopia STM umożliwia również badanie struktury elektronowej powierzchni. Wyniki otrzymane przy zastosowaniu skaningowej spektroskopii tunelowej dostarczają informacji o lokalnej gęstości stanów na powierzchni. W odróżnieniu od technik uśredniających, takich jak katoworozdzielcza fotoemisja, STS dostarcza informacji o lokalnym, przestrzennym rozkładzie gęstości stanów. Ma to szczególnie duże znaczenie w przypadku powierzchni niejednorodnych, składających się z domen lub nieperiodycznych nanostruktur.

Pomiary STM mogą być prowadzone zarówno w warunkach próżniowych, jak i w powietrzu atmosferycznym. Ograniczeniem metody STM jest rodzaj próbek, które mogą być badane. Próbki muszą przewodzić prąd, a więc należeć do metali lub półprzewodników. Badane powierzchnie muszą również być dostatecznie gładkie. Ze względu na makroskopowe wymiary skanującego ostrza, duże zmiany wysokości na powierzchni próbki zakłamywałyby obraz.

Badania wykonane w ramach niniejszej pracy zostały wykonane przy pomocy mikroskopu Omicron VT STM. Nazwa mikroskopu VT (Variable Temperature) odnosi się do szerokiego zakresu temperatur mierzonej próbki. Konstrukcja mikroskopu umożliwia pomiar próbek w temperaturach w zakresie 25 - 1500 K. Do sterowania pracą mikroskopu wykorzystywany był układ Omicron Matrix.

3.1.1 Budowa i zasada działania mikroskopu STM

Skaningowy Mikroskop Tunelowy (STM) wykorzystuje tunelowanie elektronów między ostrzem a badaną powierzchnią. Ostrze znajdujące się na skanerze piezoelektrycznym jest przybliżane do powierzchni na niewielką odległość wynoszącą około 5-6 Å [82]. Po przyłożeniu napięcia polaryzującego, w układzie ostrze-próbka płynie prąd tunelowy. Skaner mikroskopu VT STM ma formę rurki z naniesionymi metalicznymi

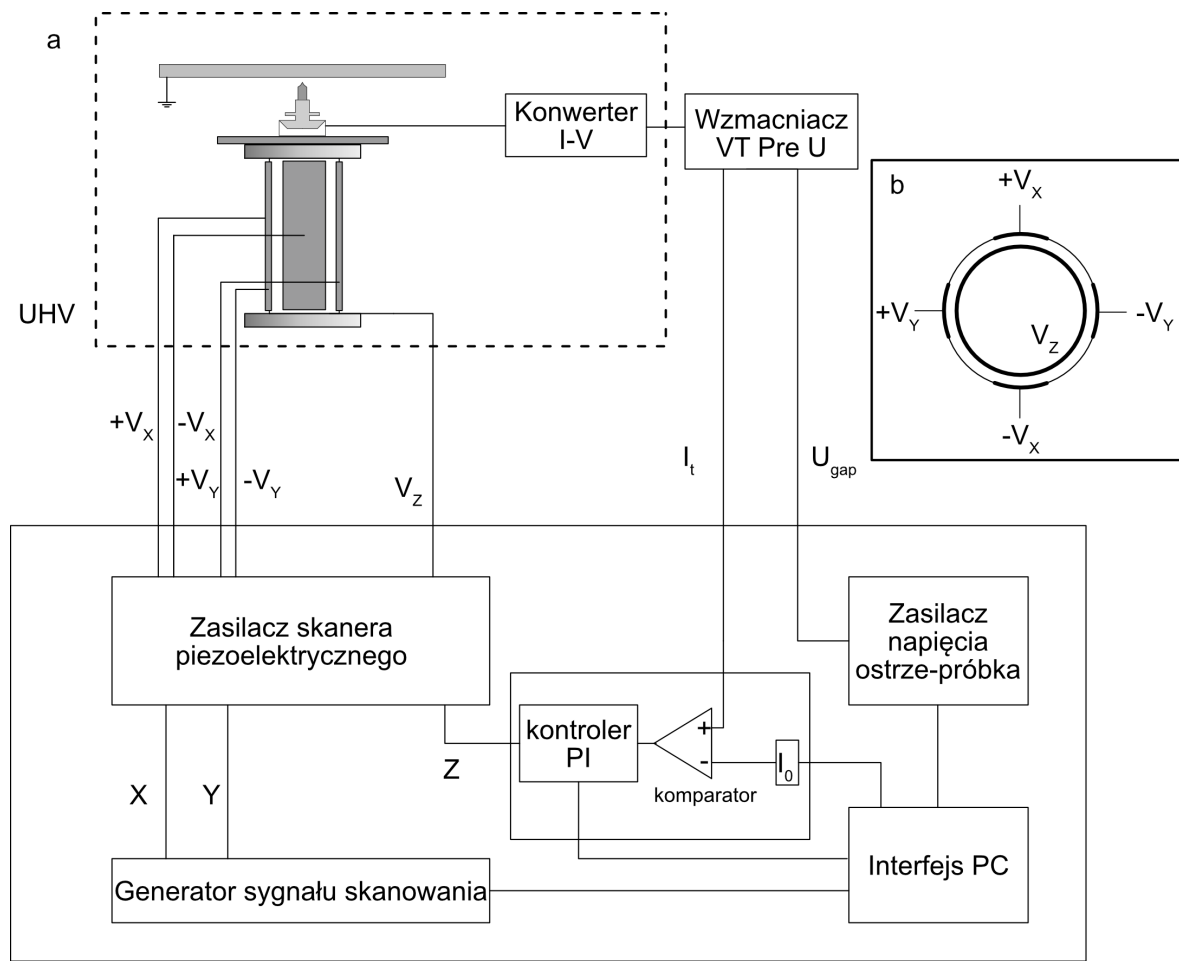
elektrodami pozwalającymi na przykładanie pola elektrycznego pomiędzy elektrodą umieszczoną na wewnętrznej ścianie a czterema elektrodami umieszczonymi na zewnętrznej ścianie. Rozmieszczenie elektrod na rurce skanera zostało przedstawione na schematycznym przekroju tejże rurki przedstawionym na rys. 3.1b. Wykorzystując odwrotne zjawisko piezoelektryczne rozmiary skanera ulegają zmianie po przyłożeniu pola elektrycznego. Zmieniając równomiernie napięcie między wewnętrzną i zewnętrznymi elektrodami, pole elektryczne powoduje zmianę długości skanera, co skutkuje przybliżeniem bądź oddaleniem ostrza od próbki. Jeżeli napięcia przykładane do elektrod zewnętrznych będą różne, rurka piezoelektryczna zostanie wygięta zmieniając położenie ostrza w płaszczyźnie próbki.

W konstrukcji pierwszych mikroskopów STM polaryzowana była próbka. Z tego względu przyjęta została konwencja podawania napięć próbki względem uziemionego ostrza. Zgodnie z tą konwencją w przypadku pomiaru z dodatnimi napięciami badane są stany powyżej poziomu Fermiego próbki, a w przypadku napięć ujemnych poniżej tego poziomu. W przypadku mikroskopu używanego do wykonywania badań w niniejszej pracy próbka znajduje się na potencjale ziemi, a do ostrza przykładane jest napięcie. Aby podtrzymać istniejącą konwencję przykładane do ostrza napięcia mają przeciwne wartości, niż opisane w pracy.

Na rys. 3.1 przedstawiony jest ideowy schemat elektroniczny mikroskopu VT STM. Ponieważ pomiar małych wartości prądów jest czuły na zakłócenia pierwszy stopień wzmacniania sygnału prądu tunelowego znajduje się blisko mikroskopu w komorze próżniowej. Sygnał prądowy we wzmacniaczu hybrydowym zamieniany jest na sygnał napięciowy, który jest wzmacniany w przedwzmacniaczu VT STM Pre U. Wzmacniacz mikroskopu może pracować z dwoma poziomami wzmocnienia, mierząc prąd w zakresie do 5 nA lub do 50 nA, przekształcając go na sygnał napięciowy w zakresie -10 V do 10 V. Sygnał ten jest przesyłany do układu sterującego pracą mikroskopu Omicron Matrix.

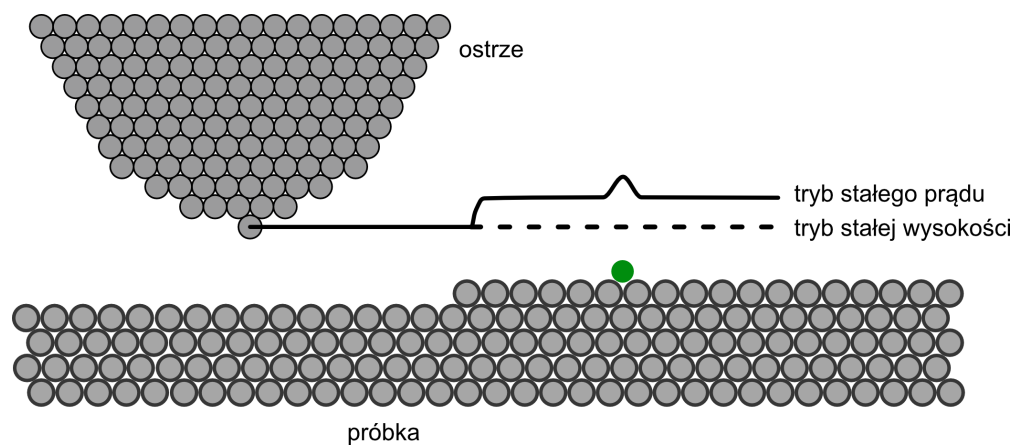
Skaner mikroskopu STM wraz z układami elektronicznymi tworzy pętle sprzężenia zwrotnego. Układ komparatora porównuje wartość zmierzonego prądu z wartością ustaloną (I_0). Różnica pomiędzy prądem zmierzonym i ustalonym trafia następnie na wejście regulatora proporcjonalno-całkującego. Sygnał z regulatora po wzmocnieniu trafia na okładki (Z) skanera piezoelektrycznego powodując jego wydłużenie lub skrócenie, tak aby utrzymać stałą, zadaną wartość prądu tunelowego.

Generator skanowania wytwarza napięcia zmienne w czasie, które po wzmocnieniu podawane są na okładki (X,Y) skanera piezoelektrycznego powodując zmianę położenia ostrza w płaszczyźnie próbki. W czasie pomiaru topograficznego ostrze skanuje próbkę poruszając się nad nią linia po linii, mierząc w każdej linii kilkaset punktów pomiaro-



Układ sterujący mikroskopem Omicron Matrix

Rysunek 3.1: Elektroniczny schemat ideowy mikroskopu STM z układem sterującym pracą mikroskopu. U_{gap} jest napięciem polaryzującym ostrze, V_x , V_y , V_z - napięcia przykładane do okładek skanera piezoelektrycznego, I_0 - wartość zadanego prądu tunnelowego, I_t - sygnał proporcjonalny do wartości prądu tunnelowego.

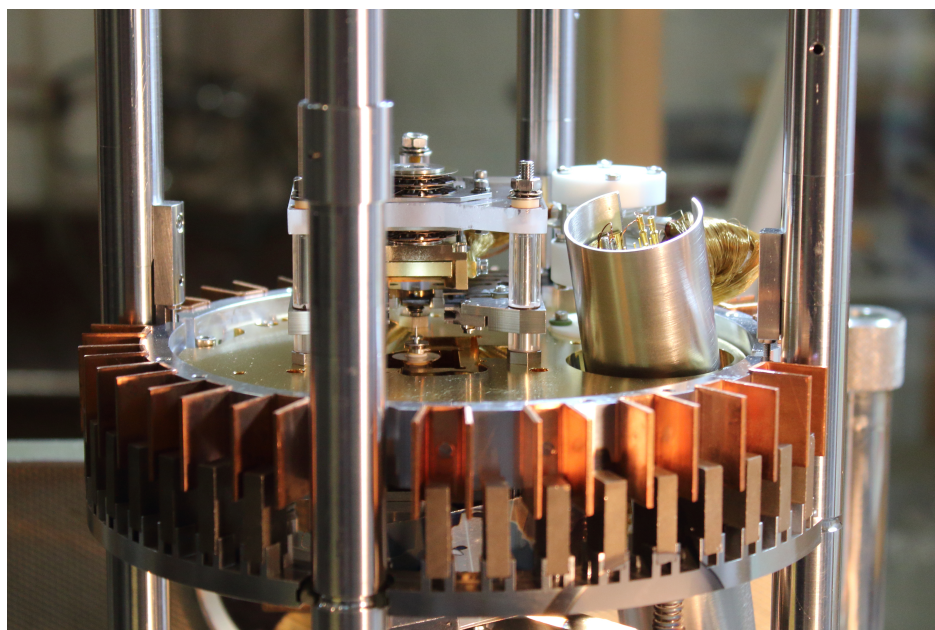


Rysunek 3.2: Schematyczny rysunek przedstawiający złącze tunelowe w mikroskopie STM przy zachowanych proporcjach odległości między atomami, odległością ostrze-próbka oraz promieniem krzywizny typowego ostrza.

wych. Typowa ilość punktów i linii na obraz wynosi około 400. Wszystkie parametry pomiaru takie jak prąd (I_0), parametry regulatora proporcjonalno-całkującego, napięcie ostrze-próbka oraz parametry skanowania są sterowane poprzez interfejs komputerowy.

Najczęściej wykorzystywanym trybem pracy mikroskopu STM jest tryb stałego prądu tunelowego. W tym trybie odległość ostrze-próbka jest utrzymywana na zadanym poziomie dzięki pętli sprzężenia zwrotnego. Szybkość skanowania w tym trybie pracy mikroskopu jest ograniczona szybkością reakcji pętli sprzężenia zwrotnego. Podczas pomiaru rejestrowane są względne różnice w położeniu ostrza, które mogą zostać przedstawione w postaci pseudotrójwymiarowego lub dwuwymiarowego obrazu, w którym skala koloru opisuje względne zmiany położenia ostrza nad próbką.

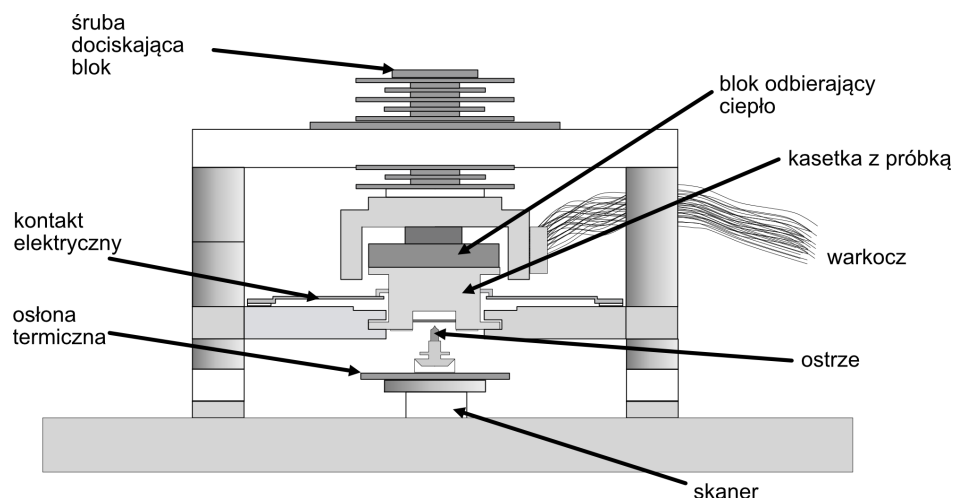
W trybie stałej wysokości skanowanie zachodzi przy wyłączonej lub wolno działającej pętli sprzężenia zwrotnego. W trakcie skanowania rejestrowane są zmiany wartości prądu tunelowego. Ze względu na małe odległości między ostrzem i próbką oraz wykładniczą zależność prądu od tej odległości tryb ten jest ograniczony do pomiaru obszarów płaskich w skali atomowej. Porównanie trajektorii poruszania się ostrza w trybie stałego prądu i trybie stałej wysokości zostało pokazane na rys. 3.2.



Rysunek 3.3: Zdjęcie mikroskopu VT STM poza komorą próżniową. Na pierwszym planie widoczny są zestawy miedzianych płytek i magnesów umieszczonych wokół platformy mikroskopu służące za mechanizm tłumienia wibracji.

Ze względu na niewielkie odległości oraz wykładniczą zależność prądu od odległości ostrze-próbka skaningowe mikroskopy tunelowe są bardzo podatne na drgania mechaniczne. W celu wyeliminowania wpływu drgań na pomiar mikroskop VT STM jest odseparowany mechanicznie od pozostałej części układu zestawem sprężyn. Drgania mikroskopu są również tłumione poprzez umieszczone naprzemiennie magnesy i

miedziane płytki, które są widoczne na zdjęciu mikroskopu VT STM zaprezentowanym na rys. 3.3. Ruch mikroskopu powoduje indukcję prądów elektrycznych wewnątrz płytek, które indukują pole magnetyczne przeciwstawiające się zmianie pola magnetycznego powodowanego ruchem mikroskopu. W wyniku tego procesu powstaje siła, która przeciwdziała wychyleniu mikroskopu ze stanu równowagi.



Rysunek 3.4: Schematyczny rysunek przedstawiający budowę głowicy mikroskopu VT STM.

Rysunek 3.4 przedstawia schemat mikroskopu STM. Połączenie mikroskopu z kriostatem przepływowym przy pomocy miedzianego warkocza umożliwia schłodzenie próbki. Do chłodzenia próbki w mikroskopie może być wykorzystany ciekły azot lub ciekły hel. W przypadku chłodzenia ciekłym azotem możliwe jest schłodzenie próbki do temperatury około 110 K. W przypadku ciekłego helu możliwe jest uzyskiwanie temperatur niższych niż 30 K. Wyniki pomiarów dla obniżonych temperatur próbki zostały wykonane przy wykorzystaniu chłodzenia z użyciem ciekłego azotu.

Podczas chłodzenia temperatura w kriostacie mikroskopu stabilizowana było przy pomocy kontrolera temperatury model 331 firmy Lakeshore. Do uzyskania stabilnej temperatury próbki pozwalającej na pomiar STM przy niewielkich wartościach dryfu termicznego wymagała chłodzenia jej przez co najmniej 3 godziny.

Budowa mikroskopu umożliwia również pomiar próbek w podwyższonych temperaturach. Pomiary takie ze względu na wzmożoną dyfuzję, zwiększony dryf termiczny i rozmycie termiczne nie były prowadzone w ramach tej pracy.

3.1.2 Interpretacja obrazów STM

Obrazy topograficzne zmierzone metodą skaningowej mikroskopii tunelowej nie są odzwierciedleniem fizycznej topografii powierzchni wynikającej jedynie z położenia atomów. Są one mapami stałego prądu tunelowego, którego wartość zależy od szeregu

zmiennych takich jak: odległość ostrze-próbka, wartość napięcia polaryzującego złącze tunelowe czy lokalna gęstość stanów próbki.

Względne różnice wysokości obserwowane na obrazach topograficznych wynikają z kilku przyczyn. Najbardziej oczywistą jest położenie atomów. Atomy wystające ponad powierzchnię będą zazwyczaj widoczne jako wyższe obiekty na obrazach topograficznych. Na topografię powierzchni wpływa też lokalna gęstość stanów. Mierzona wysokość warstw może się różnić ze względu na różne gęstości stanów. Dzięki tej właściwości obrazów topograficznych możliwe jest obserwowanie zjawisk takich jak fale gęstości ładunku. Różnice w postrzeganej wysokości może wprowadzać też różna praca wyjścia z podłoża, która wpływa na wysokość bariery.

Obrazy topograficzne STM są zazwyczaj przedstawiane w postaci obrazów, w których względne rozciągnięcie skanera jest przedstawione jako mapa kolorów. Konwencja kolorowania obrazów polega na przypisywaniu jaśniejszych/cieplejszych kolorów obszarom 'wyższym', dla których ostrze było bardziej oddalone. Analogicznie ciemniejsze obszary oznaczają miejsca, w których skaner przybliżył ostrze do próbki.

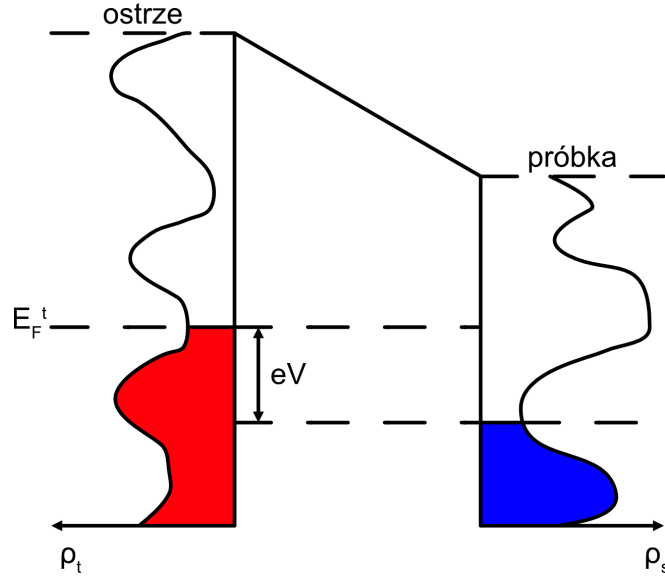
Na interpretacja obrazów STM mają także na wpływ niedoskonałości ostrza oraz skanera. Efekty ostrza mogą wynikać z jego makroskopowego kształtu, który wpływa na kształt konturów obserwowanych na obrazach struktur. Gdy promień krzywizny ostrza jest względnie duży powoduje to rozmycie krawędzi struktur. Jest to efekt obserwowany zwłaszcza dla struktur o dużej wysokości. Względnie duża średnica ostrza nie musi powodować braku rozdzielczości w przypadku pomiaru płaskich struktur, ponieważ rozdzielczość atomowa wynika z występowania na końcówce ostrza pojedynczego atomu lub klastra atomów.

3.1.3 Skaningowa spektroskopia tunelowa

Spektroskopia tunelowa jest metodą starszą niż mikroskopy STM. Metoda ta jest również stosowana do badania właściwości elektronowych materiałów w kanapce typu przewodnik-izolator-przewodnik [83, 84]. Technika ta wymagała opracowania technologii wytwarzania odpowiednio cienkich warstw izolatora np. tlenku badanego materiału.

Wynalezienie mikroskopii STM znacznie usprawniło te badania. Nie tylko umożliwiło lokalne badanie struktury elektronowej, ale również pozbyto się problemu wytwarzania odpowiednio cienkich warstw izolatora, ponieważ rolę izolatora przejęła próżnia. Zatrzymując ostrze w pewnym punkcie nad powierzchnią próbki można zmierzyć zależność prądu od przyłożonego napięcia między ostrze i próbkę. Skaningowa spektroskopia tunelowa daje możliwość wykonania krzywej zależności prądu tunelowego od napięcia w dowolnym miejscu, podczas pomiaru obrazu topograficznego.

Schemat pasm energetycznych ostrza i próbki został przedstawiony na rys. 3.5.



Rysunek 3.5: Schemat gęstości stanów ostrza i powierzchni

Przedstawia on sytuację w której złącze tunelowe jest spolaryzowane napięciem U i zarówno ostrze jak i próbka mają stany metaliczne. W zjawisku tunelowania uczestniczą stany położone w zakresie od E_F do eU . Wartość prądu tunelowego, korzystając z teorii Tersoffa-Hamanna [78], można zapisać jako proporcjonalną do całki po energii z gęstości stanów próbki (ρ_s), gęstości stanów ostrza (ρ_t) i współczynnika transmisji T , który zależy od kształtu bariery. W zerowej temperaturze prąd tunelowy ma więc wartość:

$$I \propto \int_0^{eV} \rho_s(\vec{r}_s, E) \rho_t(\vec{r}_s, E - eU) T(E, eV, d, \phi) dE$$

Wartość prądu tunelowego niesie więc informacje o gęstości stanów zsumowanej od poziomu energii Fermiego do poziomu eV . Mierząc kolejno prądy przy różnych napięciach uzyskana zostaje informacja o tym jak zmienia się gęstość stanów z napięciem. Ponieważ informacja o gęstości stanów jest scałkowana, aby ją wydobyć należy obliczyć pochodną po napięciu:

$$\begin{aligned} \frac{dI}{dV} &\propto \rho_t(0) \rho_s(eV) T(eV, eV, d, \phi) \\ &+ \int_0^{eV} \rho_t(E - eV) \rho_s(E) \frac{dT(E, eV, d, \phi)}{dV} dE \\ &+ \int_0^{eV} \rho_s(E) \frac{d\rho_t(E - eV)}{dV} T(E, eV, d, \phi) dE \end{aligned}$$

W wyniku otrzymujemy wyrażenie składające się z trzech wyrazów. Pierwszy z nich jest proporcjonalny do gęstości stanów powierzchni dla energii eV . Drugi wyraz

może zostać uproszczony przy założeniu, że współczynnik transmisji nie zależy od energii ($\frac{dT(E,eV,d,\phi)}{dV} = 0$). Trzeci człon również może zostać uproszczony przy założeniu, że gęstość stanów ostrza jest stała, a więc również nie zależy od energii ($\frac{d\rho_t(E-eV)}{dV} = 0$). Przy takich założeniach można zapisać, że pochodna prądu tunelowego po napięciu jest proporcjonalna (przewodnictwo różniczkowe) do gęstości stanów powierzchni:

$$\frac{dI}{dV} \propto \rho_s(eV).$$

Niestety, oba przybliżenia nie są w pełni słuszne. Przyłożone napięcie wpływa na kształt bariery tunelowej, a bez znajomości struktury elektronowej ostrza nie jest możliwa ich dekonwolucja. Często stosowaną techniką jest prezentacja wyników spektroskopii tunelowej w postaci znormalizowanego przewodnictwa różniczkowego ($\frac{dI/dV}{I/V}$). Stosując pochodną znormalizowaną można zminimalizować efekt zależności współczynnika transmisji T od napięcia V . Dzieląc pochodną dI/dV przez iloraz I/V tracimy jednak część informacji o strukturze elektronowej blisko energii Fermiego. Wynika to z faktu, że pochodna prądu po napięciu oraz stosunek napięcia i prądu są sobie prawie równe dla małych napięć ($dI/dV \approx I/V$). Z kolei nachylenie krzywej dI/dV bliskie zeru interpretowane jest jako istnienie przerwy energetycznej.

Ze względu na szумы występujące w mierzonych charakterystykach prądowo-napięciowych niezbędne jest zastosowanie odpowiedniej obróbki numerycznej. Operacja obliczania pochodnej jest bardzo wrażliwa na nagłe zmiany wartości, które wprowadza szum, z tego względu obliczanie pochodnej z surowych wyników skutkuje uwypokowaniem szumów. W celu zmniejszenia wpływu szumów zmierzona charakterystyka przed zróżniczkowaniem podlega numerycznemu wygładzeniu.

Spektroskopia tunelowa może zostać wykonana przy zmianie innych parametrów niż napięcie. Przykładem takiej spektroskopii jest pomiar prądu w zależności od odległości ostrza próbka. Ponieważ prąd tunelowy zmienia się wykładniczo z odległością, zgodnie z równaniem $I = e^{-kz}$, logarytm wartości prądu powinien być linią prostą. Współczynnik nachylenia prostej pozwala obliczyć wartość pracy wyjścia danej powierzchni.

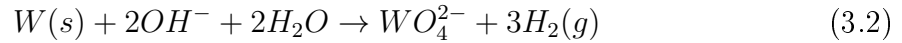
3.1.4 Ostrza STM

Kluczowym elementem mikroskopu STM jest zastosowane ostrze, od którego zależy jakość otrzymywanych obrazów oraz charakterystyk spektroskopowych. Ostrza STM były wytwarzane w wyniku trawienia elektrochemicznego w roztworze NaOH. Trawienie polegało na zanurzeniu drutu wolframowego o średnicy 0.38 mm w roztworze i przepuszczaniu prądu między nim i drugą elektrodą. Rolę katody pełniła cienka

obręcz wykonana ze stali kwasoodpornej, anodę stanowił drut wolframowy. Podczas trawienia wolframu w roztworze NaOH na katodzie zachodzi reakcja [85]:



a na anodzie:



Układ elektroniczny sterujący procesem trawienia wyłączał przepływ prądu w przypadku nagłego spadku jego wartości, który występuje, gdy część drutu wolframowego urywa się pod swoim ciężarem. Oczyszczanie wytrawionego ostrza z pozostałości roztworu polegało na płukaniu ostrza w wodzie demineralizowanej. Ostrze umieszczane było w strumieniu wody, końcówką ostrza do dołu. Do płukania jednego ostrza wykorzystywane było około 200 ml wody demineralizowanej. Przed włożeniem do układu mikroskopu, ostrze było sprawdzane z wykorzystaniem mikroskopu optycznego, w celu wykluczenia makroskopowych defektów, takich jak zagięcie końcówki ostrza. W przypadku ich braku następnym krokiem było umieszczenie ostrza w aparaturze pomiarowej. W tym celu drut wolframowy z wytrawionym ostrzem montowany był w uchwycie z magnetyczną końcówką, umożliwiającą zamocowanie go na skanerze mikroskopu VT STM, a następnie przy pomocy komory załadowczej umieszczany w aparaturze.

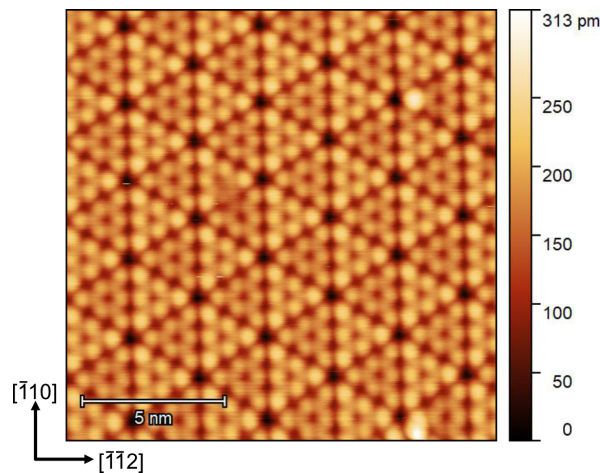
W celu dokładniejszego pozbycia się zanieczyszczeń, ostrze było kilkakrotnie podgrzewane w warunkach ultrawysokiej próżni, w mikroskopie STM. Procedura ta umożliwiała desorpcję obcych atomów z powierzchni wolframu. W tym celu ostrze, umieszczone na skanerze mikroskopu, wprowadzane było w kontakt termiczny z rozgrzanym drutem tantalowym, poprzez przepływ prądu o wartości 1.1A, przez około 15 sekund. Zastosowanie wygrzewania w warunkach UHV w większości przypadków prowadziło do znacznej poprawy stabilności mierzonych obrazów topograficznych.

Następnym krokiem było czyszczenie poprzez skanowanie powierzchni Si(111)-(7×7). W razie potrzeby podczas pomiaru stosowane były impulsy napięcia o wartości od 6V do 10V i czasie trwania do kilkudziesięciu milisekund, które wprowadzały duże gradienty pola elektrycznego formujące zakończenie ostrza. Procedura ta była powtarzana do uzyskania powtarzalnych obrazów powierzchni o dobrej rozdzielczości.

3.1.5 Kalibracja skanera mikroskopu

Dokładne pomiary odległości przy pomocy mikroskopu STM wymagają wcześniejszej kalibracji skanera mikroskopu. W tym celu wykorzystana została powierzchnia Si(111)-(7×7) ze względu na dobrze określone w literaturze stałe sieci superkomórki

powierzchniowej. Typowy obraz topograficzny tej powierzchni został przedstawiony na rys. 3.6 Po dokonaniu pomiaru stałych sieci zmierzonych na tej powierzchni były one porównywane z wartościami literaturowymi określonymi na podstawie pomiarów dyfrakcyjnych. Prawidłowy rozmiar komórki (7×7) w kierunku $[1\bar{1}0]$ wynosi $26.88 \text{ \AA}$, a w kierunku $[11\bar{2}]$ ma ona długość $46.62 \text{ \AA}$. Ze względu na zależność kalibracji od temperatury, obszaru i kierunku skanowania wykonywane były kilkukrotne pomiary kalibracyjne.



Rysunek 3.6: Typowy obraz topograficzny STM powierzchni czystego krzemu Si(111) z rekonstrukcją (7×7). Pomiar rozmiarów komórki tej powierzchni posłużył do kalibracji skanera mikroskopu.

Kalibracja skanera została wykonana zarówno w temperaturze pokojowej, jak i przy najniższej temperaturze osiągalnej przy chłodzeniu ciekłym azotem (około 100 K). W przypadku pomiarów w temperaturach pośrednich stosowana była najbliższa z tych dwóch kalibracji. Obrazy kalibracyjne były też wykonywane dla dwóch prostopadłych do siebie kierunków szybkiego skanowania. Czułość skanera według specyfikacji producenta mikroskopu wynosi 33 nm/V w płaszczyźnie skanowania i 9 nm/V w kierunku prostopadłym. Fabryczna kalibracja mikroskopu zakłada izotropowość czułości skanera w płaszczyźnie skanowania. W rzeczywistości jednak występuje anizotropia czułości skanowania na poziomie prawie 10%. Zmierzone wartości w temperaturze pokojowej wynoszą 28.64 nm/V i 31.48 nm/V w kierunkach prostopadłych na płaszczyźnie skanowania. Czułość w kierunku prostopadłym do płaszczyzny próbki jest zgodna w zakresie niepewności pomiarowych ze specyfikacją. Kalibracja podczas pomiaru próbki schłodzonej do 100K przyniosła podobne wartości czułości skanera 28.35 nm/V i 31.48 nm/V dla płaszczyzny skanowania. Oznacza to, że skaner piezoelektryczny ma bardzo dobrą izolację termiczną, przez co temperatura próbki ma niewielki wpływ na temperaturę skanera.

Czułość skanera mikroskopu zależy również od rozmiaru skanowanego obszaru.

Ponieważ dla badań przedstawionych w tej pracy najważniejsze pomiary dotyczyły odległości między atomami lub rzędami atomów, pomiary kalibracyjne były wykonywane dla skanowania na obszarze $20 \times 20 \text{ nm}^2$ lub mniejszym. W celu uniknięcia wpływu nieliniowości skanera i dryfu termicznego, mierzony obszar był skanowany wielokrotnie. Dryf kompensowany był na poziomie pozwalającym na stabilny pomiar w czasie kilkunastu minut lub dłuższym.

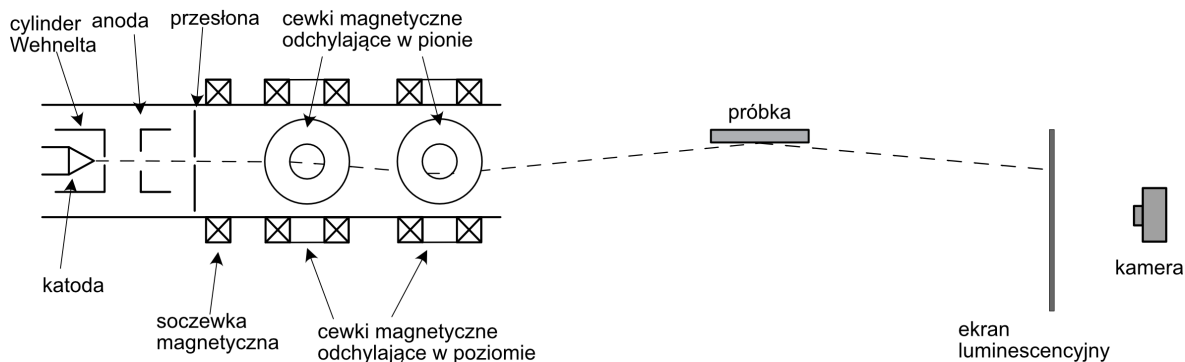
W celu skalibrowania pomiaru odległości prostopadłych do powierzchni próbki pomiar wykonywany był na obszarze, na którym znajdował się pojedynczy lub wielokrotny stopień atomowy. Porównując odległość między warstwami krzemu w kierunku (111) wynoszącą $3.13 \text{ \AA}$, ze zmierzoną wysokością pojedynczego stopnia wyliczony został współczynnik kalibracji w osi prostopadłej do próbki.

3.2 Odbiciowa dyfrakcja wysokoenergetycznych elektronów

Odbiciowa dyfrakcja wysokoenergetycznych elektronów jest jedną z metod doświadczalnych wykorzystywanych w badaniach krystalografii powierzchni. W metodzie RHEED stosowana jest skolimowana wiązka wysokoenergetycznych elektronów padająca na powierzchnię próbki pod niewielkim kątem (zazwyczaj około 1°). Obraz obserwowany na ekranie luminescencyjnym jest wynikiem padania na niego elektronów, które uległy dyfrakcji na sieci krystalicznej powierzchni. Następnie ten obraz jest rejestrowany przez kamerę, co umożliwia ilościową analizę dyfraktogramów.

Padanie pod małym kątem do powierzchni wiązki elektronów ogranicza głębokość wnikania wгłęb próbki. Dlatego też w metodzie RHEED oddziaływanie elektronów zachodzi jedynie z powierzchniowymi warstwami atomów próbki i informacje, które niesie ze sobą obraz dyfrakcyjny RHEED dotyczą jedynie powierzchni. Mały kąt padania wiązki elektronów umożliwia charakteryzację powierzchni próbki *in situ* podczas nanoszenia materiału na próbkę, ponieważ w tej geometrii aparatura RHEED nie koliduje ze źródłami par.

3.2.1 Budowa dyfraktometru RHEED



Rysunek 3.7: Schemat ideowy aparatury RHEED.

Dyfraktometr RHEED jest zbudowany z działu elektronowego, układu cewek magnetycznych oraz ekranu pokrytego materiałem fluorescencyjnym. Elektrony emitowane są z katody w wyniku procesu termoemisji. Katoda otoczona jest cylindrem Wehnelta, w którym elektrony są skupiane i formowana jest wiązka elektronowa. Cylinder jest umieszczony na ujemnym potencjale względem katody. Od wartości potencjału przyłożonego do cylindra Wehnelta zależny jest prąd wiązki elektronowej. Ze względu na różnicę potencjałów między anodą i katodą elektrony w wiązce zyskują energię 20 keV.

Uformowana wiązka wysokoenergetycznych elektronów trafia następnie na przesłone wykonaną z foli platynowej z otworem, której zastosowanie pozwoliło na ograniczenie rozbieżności wiązki. Bezpośrednio po przejściu przez przesłonę wiązka przechodzi przez soczewkę magnetyczną ogniskującą. Kolejne w układzie działa RHEED zestawy cewek, które indukują prostopadłe do wiązki pole magnetyczne, służą do odchyłania wiązki. W układzie znajdują się po dwie pary cewek umożliwiające odchylenie wiązki elektronowej zarówno w kierunku pionowym i dwie pary cewek odychlające w kierunku poziomym. Zastosowanie po dwa układy dla każdej z płaszczyzn pozwala zmieniać kąt padania elektronów na płaszczyznę próbki.

Obraz dyfrakcyjny powstaje na ekranie luminescencyjnym. Do jego rejestracji została wykorzystana kamera ZWO ASI178MM z sensorem CMOS i 14 bitowym przetwornikiem.

3.2.2 Interpretacja obrazów RHEED

Sieć krystaliczna opisywana jest przez wektor translacji $\vec{T}$. Kombinacja liniowa trzech wektorów bazowych $\vec{a}$, $\vec{b}$, $\vec{c}$ opisuje każdy punkt sieci krystalicznej.

$$\vec{T} = n_1 \vec{a} + n_2 \vec{b} + n_3 \vec{c},$$

gdzie n - liczby całkowite.

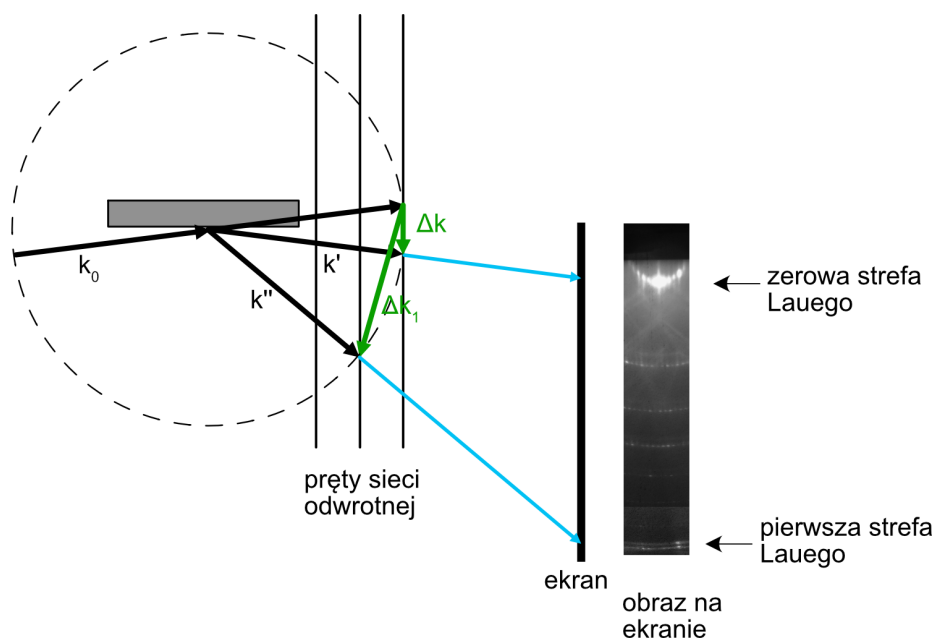
Interpretację obrazów dyfrakcyjnych ułatwia opisanie kryształu w przestrzeni odwrotnej. Sieć odwrotna kryształu jest periodyczną siecią punktów opisanych przez podstawowe wektory sieci odwrotnej. Sieć krystaliczna każdego kryształu może zostać jednoznacznie przekształcona w sieć odwrotną. Aby dokonać przekształcenia wektorów sieci rzeczywistej na odwrotną wykorzystywane są następujące zależności:

$$\vec{a}^* = 2\pi \frac{\vec{b} \times \vec{c}}{\vec{a}(\vec{b} \times \vec{c})}, \quad \vec{b}^* = 2\pi \frac{\vec{c} \times \vec{a}}{\vec{a}(\vec{b} \times \vec{c})}, \quad \vec{c}^* = 2\pi \frac{\vec{a} \times \vec{b}}{\vec{a}(\vec{b} \times \vec{c})},$$

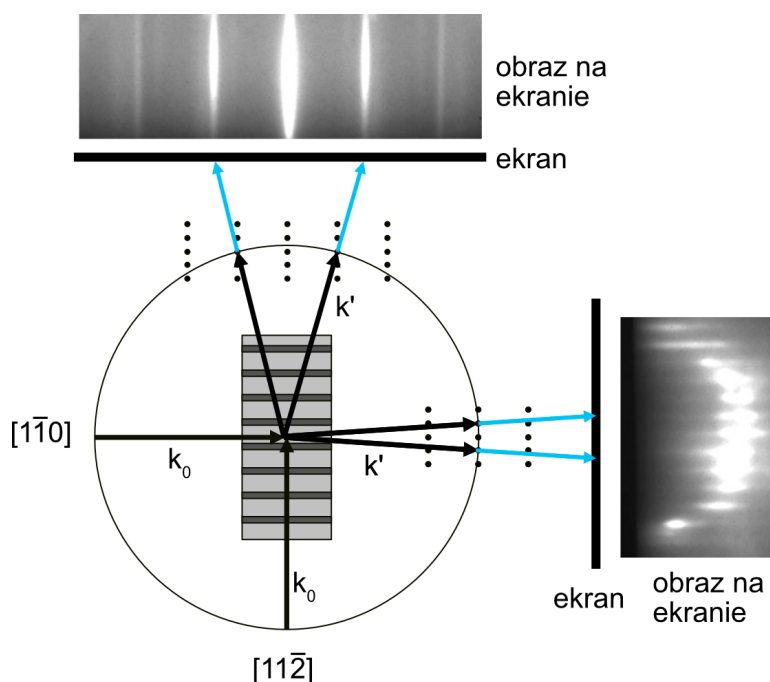
gdzie $\vec{a}$, $\vec{b}$, $\vec{c}$ są wektorami translacji w sieci rzeczywistej. Wartość iloczynu mieszanego $\vec{a}(\vec{b} \times \vec{c})$ jest równa objętością komórki elementarnej.

W przypadku badań powierzchniowych, takich jakie mają miejsce w technice RHEED, znaczenie ma jedynie warstwa powierzchniowa. W takim przypadku kryształ może zostać opisany jako dwuwymiarowy. Dla sieci dwuwymiarowej można uznać, że długość wektora $\vec{c}$ prostopadłego do płaszczyzny sieci dąży do nieskończoności. Oznacza to, że sieć dwuwymiarowa w przestrzeni odwrotnej nie składa się z punktów tylko z linii prostopadłych do płaszczyzny kryształu. Linie te nazywane są prętami sieci

odwrotnej.



Rysunek 3.8: Konstrukcja Ewalda w geometrii RHEED (widok od boku).



Rysunek 3.9: Konstrukcja Ewalda w geometrii RHEED (widok od góry). $[1\bar{1}0]$ i $[11\bar{2}]$ oznaczają dwa kierunki padania wiązki elektronów na próbkę. Czarne kropki oznaczają przecięcia prętów sieci odwrotnej z płaszczyzną rysunku.

Dyfrakcja może zajść tylko w przypadku gdy długość fali padającej na kryształ jest mniejsza lub porównywalna do odległości międzypłaszczyznowych w tym kryształ. Długość fali przypisanej elektronom z wiązki RHEED wynosi około $0.087 \text{ \AA}$, co jest wielkością o wiele mniejszą niż odległości między atomami w kryształ.

Dyfrakcja na sieci krystalicznej zachodzi zgodnie z warunkiem Lauego:

$$\vec{\Delta k} = \vec{k}' - \vec{k}_0 = \vec{G},$$

gdzie $\vec{k}_0$ jest wektorem falowym wiązki padającej, $\vec{k}'$ jest wektorem falowym wiązki odbitej, a $\vec{G}$ jest wektorem sieci odwrotnej. Warunek Lauego mówi więc, że różnica między wektorami falowymi wiązki padającej i odbitej jest równa wektorowi sieci odwrotnej.

Geometryczną interpretację warunku Lauego stanowi konstrukcja sfery Ewalda. Sfera Ewalda ma promień odpowiadający długości wektora falowego k_0 fali padającej i w przedstawionych badaniach promień ten wynosi: $|\vec{k}_0| = \frac{\sqrt{2mU}}{\hbar} = 72.2 \text{ \AA}^{-1}$. Sfera jest przecinana przez pręty sieci odwrotnej badanego kryształu. Obserwowane na obrazie dyfrakcyjnym plamki są zrzutowanymi na ekran przecięciami prętów sieci odwrotnej ze sferą Ewalda. Konstrukcja Ewalda dla geometrii odpowiadającej dyfrakcji RHEED została przedstawiona na rys. 3.8. Rys. 3.9 przedstawia schemat, widzianej w płaszczyźnie próbki, konstrukcji Ewalda dla powierzchni wycinalnej. Duże, względem odległości międzyatomowych, odległości między krawędziami tarasów skutkują powstaniem na ekranie plamek dyfrakcyjnych w zerowej strefie Lauego dla kierunku padania wiązki $[1\bar{1}0]$. Odległości między prążkami powstającymi na ekranie dla wiązki padającej w kierunku $[11\bar{1}]$ odpowiadają odległościom między atomami ułożonymi wzdłuż krawędzi tarasów.

Dla każdego punktu ekranu można zostać przypisany punkt z przestrzeni odwrotnej przy wykorzystaniu poniższych wzorów.

$$\Delta k_x = k_0(\cos(\Theta_f)\sin(\phi_f)),$$

$$\Delta k_y = k_0(\cos(\Theta_f)\cos(\phi_f) - \cos(\Theta_i)),$$

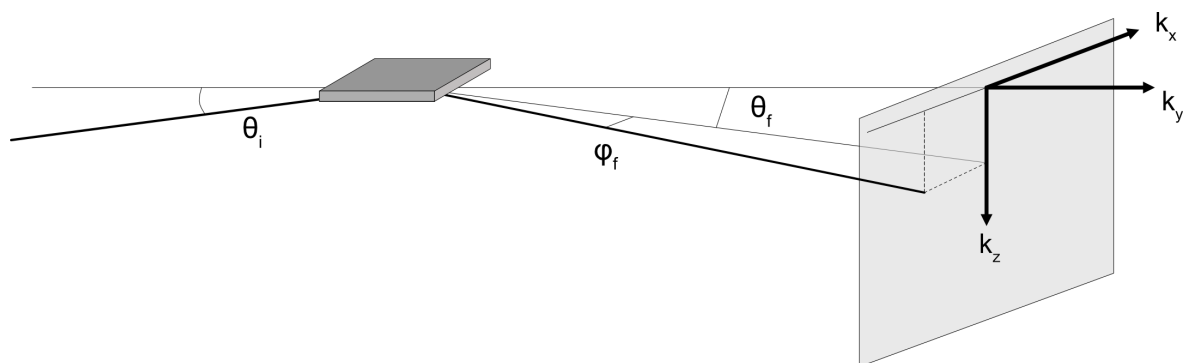
$$\Delta k_z = k_0(\sin(\Theta_i) + \sin(\Theta_f)),$$

gdzie Θ_i jest kątem padania wiązki, a kąty Θ_f i ϕ_f opisują wiązkę elektronów, która uległa dyfrakcji. Wszystkie kąty i odległości użyte we wzorach są zaznaczone na rys. 3.10. Kąty Θ_f i ϕ_f można wyznaczyć znając odległość L próbki od ekranu i przyjmując, że ekran leży w płaszczyźnie z-x. Wtedy:

$$\Theta_f = \arctan\left(\frac{z}{L}\right),$$

$$\phi_f = \arctan\left(\cos(\Theta_f)\frac{x}{L}\right).$$

Bardziej dokładną metodą jest wyznaczenie tych zależności korzystając z obrazu dy-



Rysunek 3.10: Schemat przedstawiający kąty i kierunki opisane w równaniach.

frakcyjnego zarejestrowanego dla znanej powierzchni. Unikamy wtedy niepewności związanej z wyznaczeniem odległości między ekranem a próbką. Dzięki takim zależnościom możliwe jest odtworzenie sieci odwrotnej kryształu z obrazu RHEED.

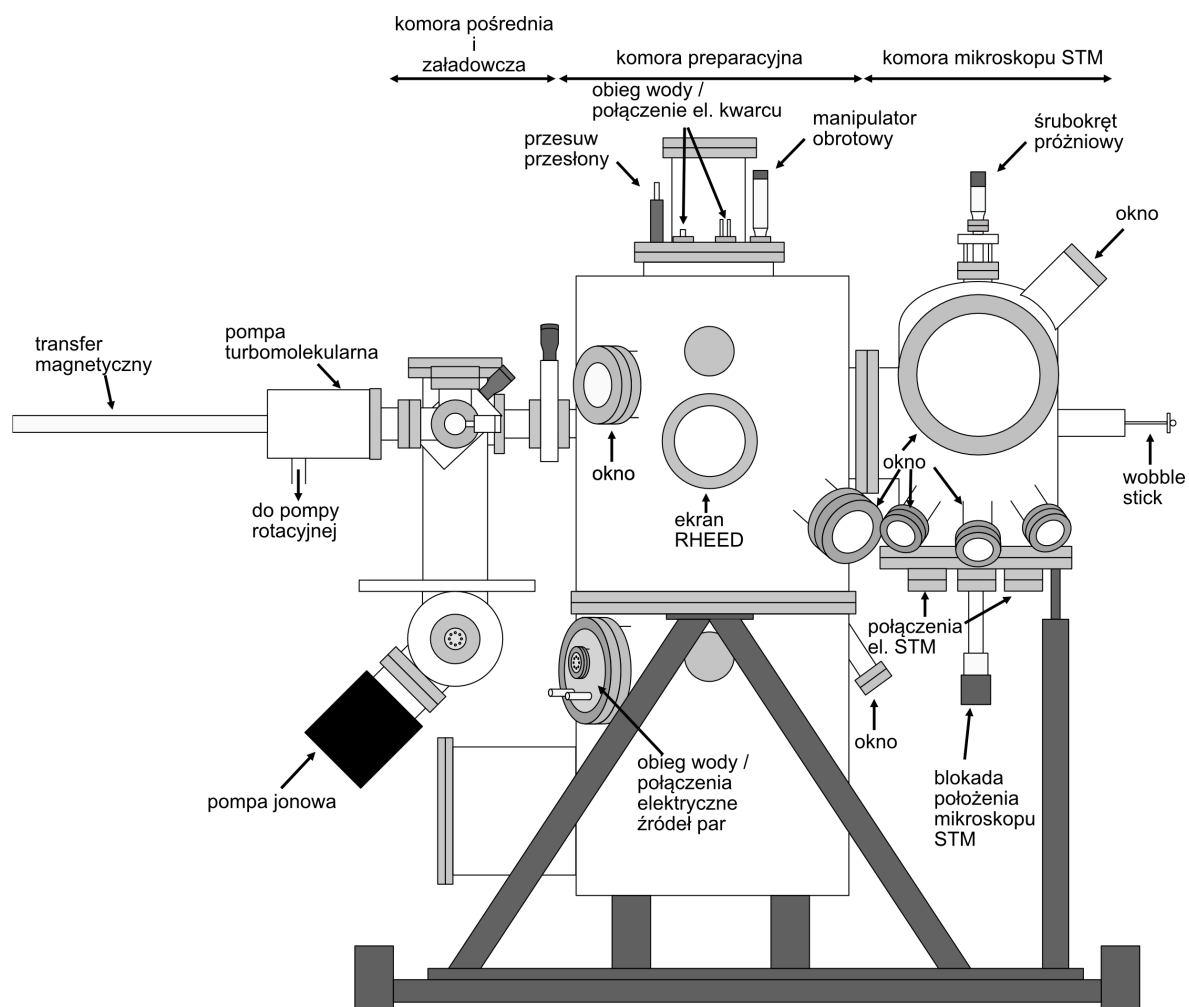
3.3 Aparatura

Badania doświadczalne wykonane w ramach niniejszej pracy zostały przeprowadzone w warunkach ultrawysokiej próżni (UHV). Komora próżniowa wykorzystana do przeprowadzenia badań pozwalała na utrzymanie ciśnienia na poziomie 10^{-11} mbar. Ultrawysoka próżnia jest niezbędna do utrzymania czystości powierzchni próbki w trakcie wykonywania preparatyki i pomiaru mikroskopem STM. Pierwszy stopień otrzymywania UHV obejmuje odpompowanie komory i wytworzenia próżni wstępnej na poziomie 10^{-6} mbar. W tym celu zastosowany został szeregowo połączony zestaw składający się z pompy rotacyjnej i turbomolekularnej. Ciśnienie na tym poziomie pozwala na wykorzystanie pomp jonowych, które po włączeniu pracują ustawicznie w celu utrzymania ultrawysokiej próżni. Pompy tytanowe sublimacyjne uruchamiane były regularnie co kilkadziesiąt godzin pracy aparatury. Pomiar wartości ciśnienia w zakresie wysokiej próżni odbywał się przy wykorzystaniu próżniomierzy jonizacyjnych z głowicą Bayarda-Alperta. Do pomiaru w zakresie niskich wartości próżni (do 10^{-3} mbar) wykorzystane zostały próżniomierze termoelektryczne.

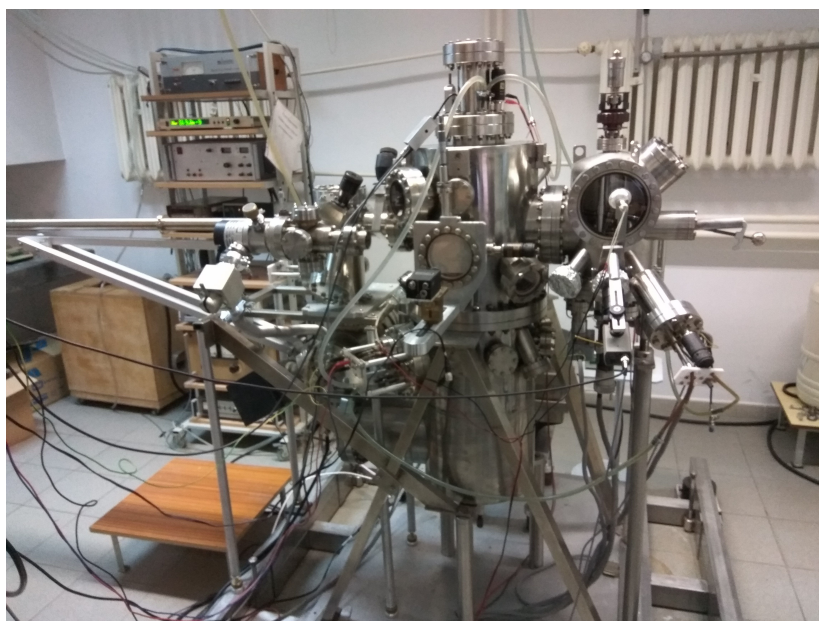
Niezbędnym krokiem do uzyskania warunków ultrawysokiej próżni jest wygrzewanie całej aparatury przez kilkanaście godzin w temperaturze około 120°C , po każdym zapowietrzeniu aparatury. Procedura ta jest niezbędna do usunięcia zaadsorbowanych na ściankach komory próżniowej cząsteczek, głównie wody.

Aparatura próżniowa wykorzystywana do prowadzenia badań składała się z 4 komór próżniowych. Schemat aparatury został przedstawiony na rys. 3.11. Fotografia aparatury została pokazana na rys. 3.12. Preparatyka próbek odbywała się w umieszczonej na środku komorze preparacyjnej wyposażonej w źródła par metali i dyfraktometr RHEED. W celu wygrzania próbek w trakcie przygotowania, kasetka z próbką umieszczana była w uchwycie umożliwiającym przepuszczenie prądu przez próbkę. Jednocześnie próbka znajdowała się w miejscu pozwalającym na skierowanie wiązki wysokoenergetycznych elektronów, obserwację obrazu dyfrakcyjnego oraz nanoszenie materiału metodą epitaksji. W części preparacyjnej aparatura była wyposażona w źródła par złota, ołowiu i antymonu. Z prawej strony komory preparacyjnej znajduje się komora mikroskopu STM. Po drugiej stronie komory preparacyjnej znajdowała się oddzielona służą próżniową komora pośrednia i oddzielona kolejną służą komora załadowniczą.

W pobliżu próbki umieszczony był kwarcowy miernik grubości warstw w celu kontroli ilości nanoszonego materiału. Dodatkowo aparatura umożliwiała nanoszenie indu i ołowiu na próbkę znajdującą się w komorze mikroskopu STM. W celu zbadania właściwości przygotowanej próbki komora wyposażona została w dyfraktometr

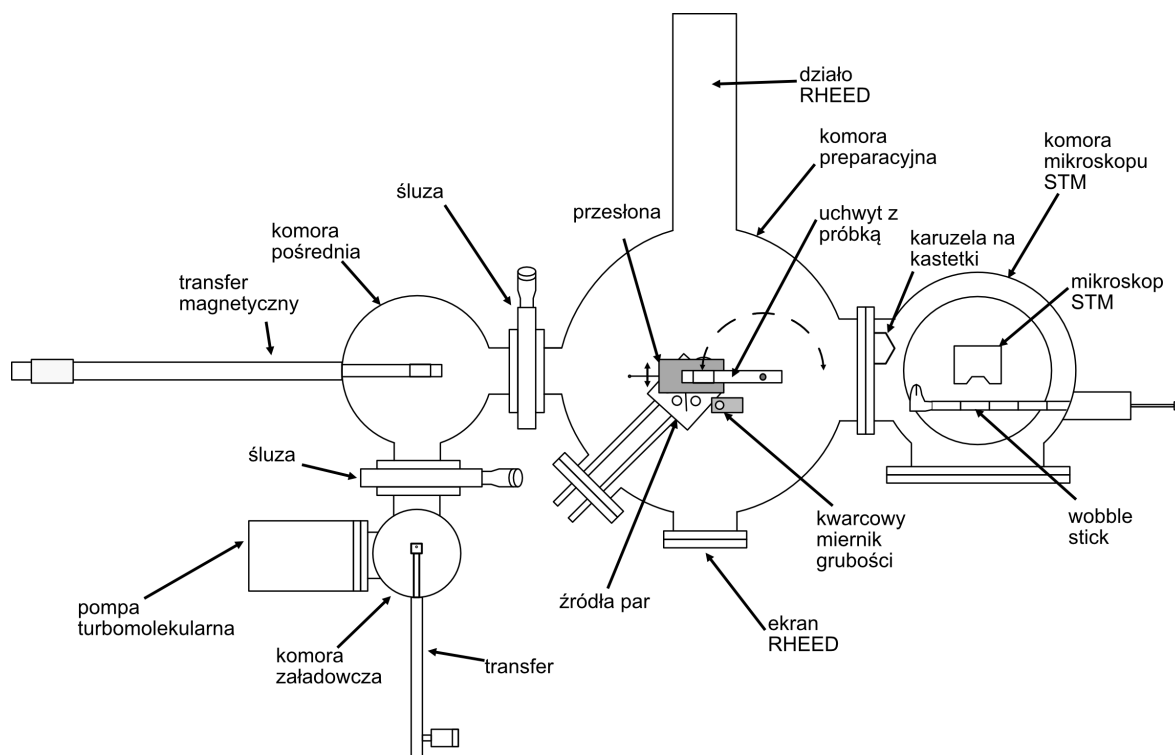


Rysunek 3.11: Schemat aparatury VT STM (widok od przodu).



Rysunek 3.12: Fotografia aparatury VT STM.

elektronów wysokoenergetycznych oraz skaningowy mikroskop tunelowy Variable Temperature STM wyprodukowany przez firmę Omicron NanoTechnology. Elektronika sterująca mikroskopem Matrix również została wyprodukowana przez firmę Omicron. Do przenoszenia kasetki z próbką między uchwytem do preparatyki a mikroskopem służył manipulator "wooble stick".

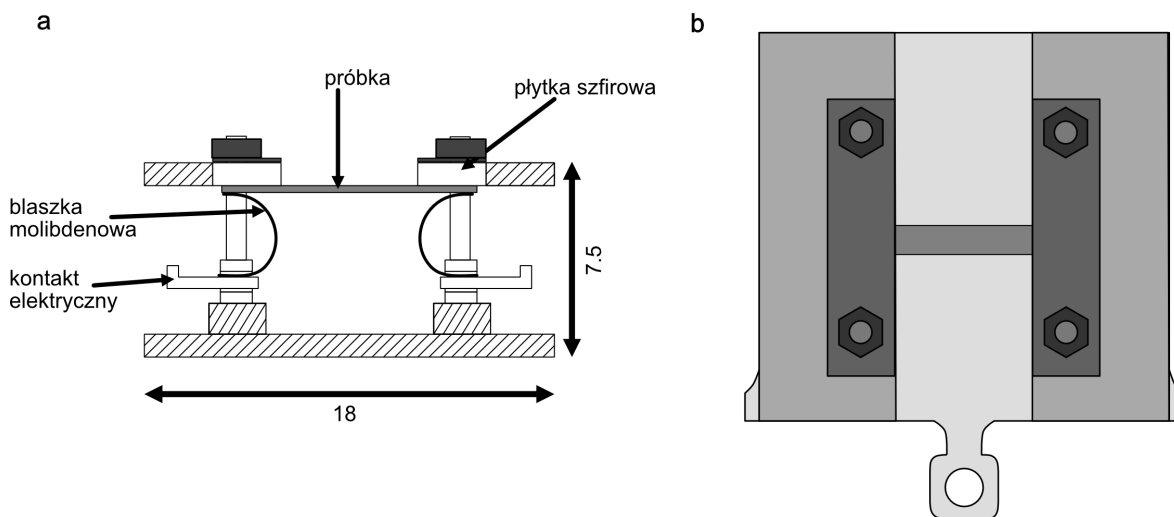


Rysunek 3.13: Schemat aparatury VT STM (widok z góry).

Przenoszenie próbek i ostrzy z powietrza do wnętrza komory próżniowej odbywało się przez komorę załadowniczą. Zarówno ostrza STM, jak i próbki montowane w odpowiednich kasetkach oraz przed umieszczeniem w próżni czyszczone były w acetonie i metanolu w celu usunięcia zanieczyszczeń węglowodorami. Komora załadownicza odpompowywana przy pomocy zestawu szeregowo połączonych pomp rotacyjnej i turbomolekularnej pozwalała uzyskać próżnię na poziomie 10^{-8} mbar. Następnie kasetka przy pomocy transferu mechanicznego była przenoszona do komory wstępnej o ciśnieniu bazowym zbliżonym do poziomu panującego w komorze głównej. Przenoszenie próbek między komorą wstępną a preparacyjną odbywało się przy pomocy magnetycznego transferu. Zastosowanie pośredniej komory pomiędzy komorą załadowniczą a główną pozwalało zmniejszyć ilość zanieczyszczeń wprowadzanych do komory głównej.

Kasetki wykorzystywane do próbek były zgodne z wymiarami standardowych kasetek Omicron - schemat został przedstawiony na rys. 3.14. Konstrukcja kasetki pozwala na dostęp wiązki elektronów z działka RHEED do powierzchni próbki. Próbką umieszczona była w kasetce pomiędzy płytkami szafirowymi i molibdenowymi blasz-

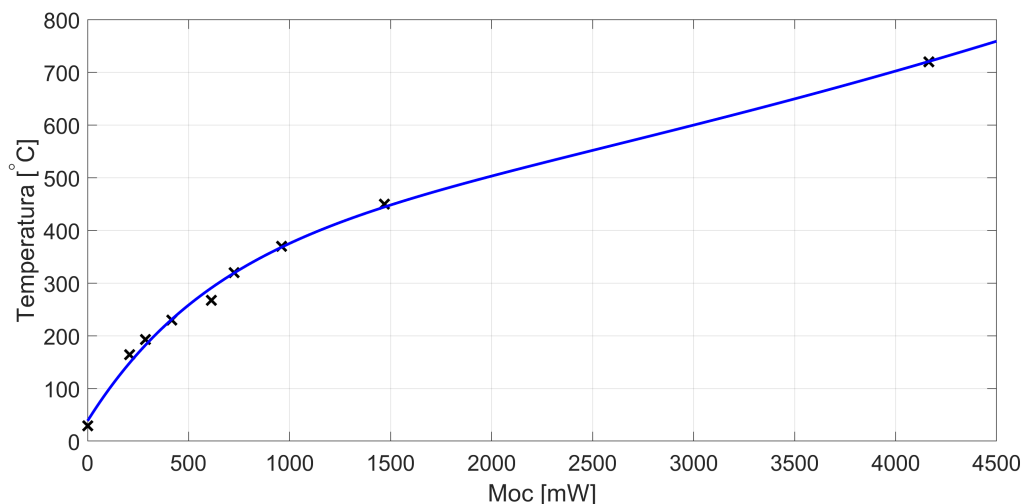
kami. Blaszki zamontowane były do kontaktów elektrycznych i odizolowane elektrycznie od pozostałej części kasetki przy pomocy cienkich warstw miki. Wystające uszko kasetki służy do transportu próbki przy pomocy manipulatora 'wooble stick'. Konstrukcja kasetki pozwala na umieszczenie próbki o maksymalnej długości około 12 mm i szerokości ok. 3.5 mm.



Rysunek 3.14: Schemat kasetki używanej do transportu próbek wewnątrz komory UHV.

3.3.1 Pomiar temperatury próbki

Pomiar temperatury próbki podczas wygrzewania wykonywany był przy pomocy pirometru działającego w podczerwieni. Poprawność pomiaru została zweryfikowana w oparciu o porównanie z temperaturami znanych przejść fazowych na powierzchni Si(111) oraz Si(553). Wykorzystane zostały temperatury tworzenia rekonstrukcji Si(111)-(6×6)Au wynosząca 640 K [86] oraz temperatura przejścia między Si(111)-(7×7) i Si(111)-(1×1) wynoszącą około 1130 K [87]. W przypadku powierzchni Si(553) sprawdzenie zostało wykonane dla temperatur tworzenia podwójnych łańcuchów Au [88] oraz nanowstążek Pb [89]. Niepewność pomiaru temperatury wygrzewania próbki została oszacowana na $\pm 30^\circ \text{C}$. Na rys. 3.15 przedstawiony został wykres zależności zmierzonej temperatury próbki Si(553) od mocy prądu płynącego przez próbkę. Pomiar każdego z punktów poprzedzony był utrzymywaniem stałej mocy prądu płynącego przez próbkę przez około 5 min, czasu typowego dla osiągnięcia równowagi termicznej. Podczas chłodzenia kasetka z próbką umieszczona była w mikroskopie STM. Pomiar temperatury w tym wypadku odbywał się przy pomocy diody Si przymocowanej do bloku odbierającego ciepło z kasetki. Dokładność pomiaru wynosi około $\pm 10 \text{ K}$.



Rysunek 3.15: Krzywa kalibracji temperatury w zależności od mocy prądu płynącego przez próbkę Si(553) o rozmiarach $10 \times 2.5 \times 0.3$ mm i przewodnictwie właściwym wynoszącym $0.002 \div 0.01 \Omega \cdot \text{cm}$.

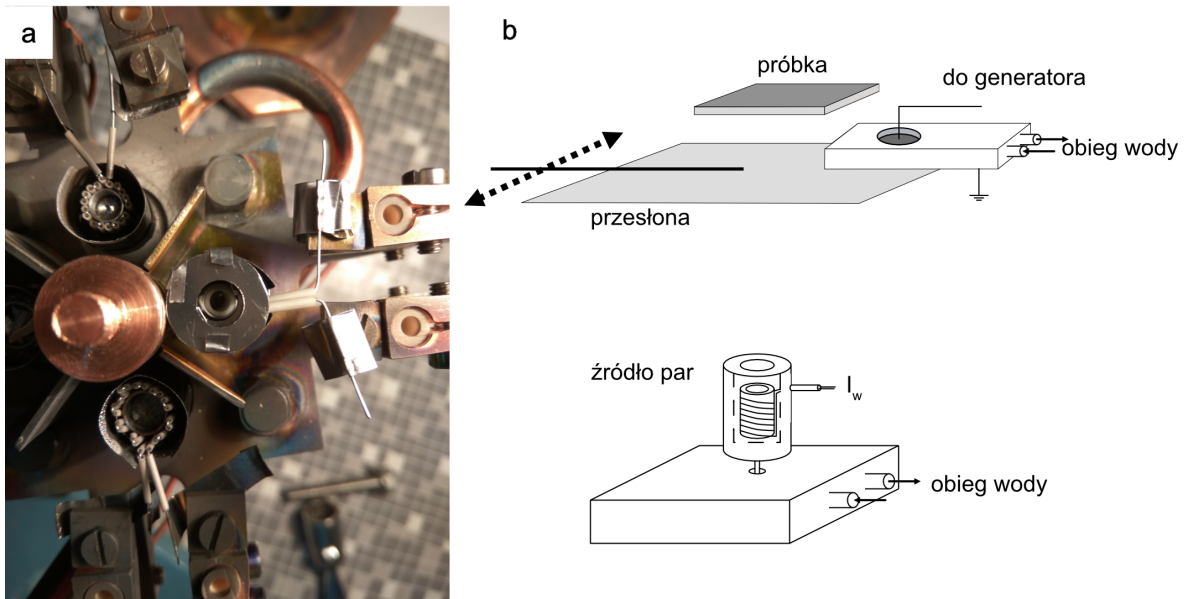
3.3.2 Epitaksja z wiązek molekularnych

Epitaksja z wiązki molekularnej jest techniką nanoszenia cienkich warstw na podłożu krystaliczne w warunkach ultrawysokiej próżni. Źródła wiązki molekularnej stanowiły ceramiczne tygle, w których umieszczony był nanoszony materiał. Nawinięta na tygiel wolframowa spirala grzejna umożliwiała rozgrzanie tygla do odpowiedniej dla danego materiału temperatury, powodującej sublimację lub parowanie materiału wewnątrz tygla. Prądy odpowiednie dla grzania źródeł metali zostały dobrane w oparciu o wskazania wagi kwarcowej, tak aby uzyskać prędkości nanoszenia materiałów wynoszące ok. 1 ML na 5 min. Tygle otoczone są ekranami termicznymi, wykonanymi z molibdenu, ograniczającymi emisję promieniowania termicznego. Źródła zostały umieszczone na miedzianej płycie chłodzonej wodą. Fotografia źródeł par metali została przedstawiona na rys. 3.16a.

Schemat układu służącego do nanoszenia cienkich warstw metali został przedstawiony na rys. 3.16b. Umieszczona pod próbką przesłona umożliwia zasłanianie próbki przed wiązkami par metali. W pobliżu próbki znajdował się kwarcowy miernik grubości służący do pomiaru ilości naniesionego materiału.

3.3.3 Kwarcowy miernik grubości

Preparatyka nanostruktur powierzchniowych wymaga precyzyjnej kontroli ilości nanoszonego materiału. W celu przygotowania nanostruktur opisanych w niniejszej pracy niezbędna była bezwzględna dokładność pomiaru wynosząca 0.02 ML lub lepsza. Do pomiaru ilości naniesionego materiału został zastosowany kwarcowy miernik gru-



Rysunek 3.16: a) Fotografia źródeł MBE. b) Schemat układu MBE.

bości. Kvarcowy miernik grubości składa się z płytki kryształu kwarcu umieszczonej pomiędzy dwoma elektrodami, generatora drgań oraz miernika częstotliwości. Ze względu na piezoelektryczne właściwości kwarcu rozmiary kryształu mogą ulegać zmianie pod wpływem pola elektrycznego przyłożonego pomiędzy elektrody. Umieszczenie płytki kwarcowej w układzie sprzężenia zwrotnego wzmacniacza powoduje generację sygnału o częstotliwości równej mechanicznej częstotliwości rezonansowej kryształu kwarcu. W zależności od kierunku krystalograficznego, wzdłuż którego kryształ został wycięty, w kryształach kwarcu mogą się pojawiać różne mody drgań. W opisywanych badaniach wykorzystywany kryształ kwarcu wykazywał drgania w modzie drgań ścinających z częstotnością pierwszej harmonicznej wynoszącą 6 MHz.

Materiał nanoszony na próbkę osiadał również na umieszczony w pobliżu próbki kryształ kwarcu. Osiadający materiał zmienia masę kryształu kwarcu zmniejszając przez to jego częstotliwość rezonansową. Do elektrod znajdujących się na kryształach kwarcu podłączony był generator drgań i miernik częstotliwości. Częstotliwość drgań kwarcu zmienia się wraz ze zmianą masy zgodnie z równaniem Sauerbrey'a [90]:

$$\Delta f = -\frac{f_0^2}{S\sqrt{\rho\mu}}\Delta m,$$

gdzie Δf jest zmianą częstotliwości, f_0 jest częstotliwością podstawową kwarcu, S jest powierzchnią kwarcu, ρ jest gęstością, μ jest wartością modułu ścinania, a Δm jest masą naniesionego materiału.

Ponieważ częstotliwość drgań kryształu kwarcu silnie zależy od temperatury, istotnym zagadnieniem była stabilizacja temperaturowa kwarcu. W tym celu stosowany

był obieg wody włączany na około 2 godziny przed przystąpieniem do preparatyki próbki. Poprawiło to stabilność mierzonej częstości, która podlegała zmianom na poziomie 1 Hz/godzinę, ze względu na dryf termiczny.

Do wykorzystania zmierzonej wartości zmiany częstotliwości rezonansowej, niezbędna jest kalibracja kwarcowego miernika grubości. Kalibracja ilości nanoszonego złota została wykonana w oparciu o optymalną ilość złota potrzebną do przygotowania powierzchni Si(553)-Au wynoszącą około 0.5 ML [91–93]. Jakość powierzchni była oceniana na podstawie obrazów STM zgodnie z metodą zaprezentowaną w pracy [94]. Kalibracja została również sprawdzona na powierzchni Si(111) poprzez przygotowanie rekonstrukcji (5×2) Au [95].

Kalibracja miernika grubości do określenia ilości Sb została wykonana przy pomocy pomiarów STM warstwy Sb naniesionej na Si(111)- (6×6) Au w temperaturze pokojowej. Objętość tej warstwy oszacowana z obrazów topograficznych STM stanowiła podstawę do określenia ilości naniesionego materiału.

Kalibracja dla określenia ilości nanoszonego ołowiu została obliczona w oparciu o wyniki kalibracji dla Sb i Au oraz proporcje mas atomowych.

Wyniki kalibracji przedstawione są w poniższej tabeli. Wartość w prawej kolumnie opisuje zmianę częstości kwarcu dla liczby atomów naniesionego materiału równej liczbie atomów w 1/2 warstwy podwójnej Si(111) równej $ML_{Si(111)} = 7.84 \cdot 10^{14} \frac{at}{cm^2}$. Ponieważ powierzchnie wycinalne badane w tej pracy składają się z tarasów Si(111) ta sama jednostka jest również użyteczna do określania pokryć na tych powierzchniach.

Gęstość atomów na powierzchni Si(110) wynosi $9.6 \cdot 10^{14} \frac{at}{cm^2}$. Ponieważ w komórce tej powierzchni znajdują się dwa atomy, a większość materiałów tworząc rekonstrukcje typu (1×1) adsorbują 1 atom na komórkę bardziej praktycznym jest zdefiniowanie monowarstwy dla tej powierzchni jako połowę gęstości atomów. W przypadku badań prowadzonych na powierzchni Si(110) miarą ilości naniesionego materiału będzie więc $ML_{Si(110)} = 4.8 \cdot 10^{14} \frac{at}{cm^2}$.

Tablica 3.1: Zmiana częstości drgania kryształu kwarcu przy nanoszeniu 1 $ML_{Si(111)}$

Materiał	$\Delta f [Hz]$
Pb	18 ± 0.7
Au	17.6 ± 0.8
Sb	10.4 ± 0.5

Rozdział 4

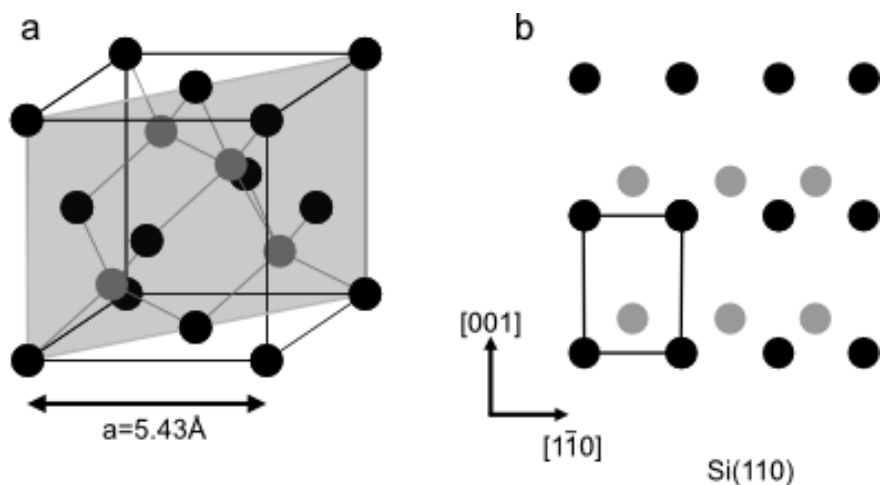
Właściwości struktur Sb na powierzchni Si(110)

4.1	Powierzchnia Si(110)	61
4.2	Nanostruktury Sb na Si(110)-(3×2)Sb	63
4.2.1	Charakterystyka powierzchni Si(110)-(3×2)Sb	63
4.2.2	Pierwsza warstwa Sb	64
4.2.3	Kolejne warstwy Sb	67
4.2.4	Dyskusja i podsumowanie	70
4.3	Nanostruktury Sb na Si(110)-Pb	71
4.3.1	Struktura krystaliczna	71
4.3.2	Topografia powierzchni po naniesieniu 0.25ML Sb	74
4.3.3	Struktura elektronowa	83
4.3.4	Dyskusja i podsumowanie	85

4.1 Powierzchnia Si(110)

Jako podłoże do otrzymywania struktur jednowymiarowych wykorzystana może zostać powierzchnia Si(110) charakteryzująca się siecią o prostokątnej symetrii. Płaszczyzna (110) została zaznaczona na modelu sieci krzemu pokazanym na rys. 4.1. Atomy w tej płaszczyźnie tworzą sieć o rozmiarach komórki elementarnej wynoszących $5.43 \times 3.84 \text{ \AA}^2$. Komórka elementarna sieci Si(110) zawiera dwa atomy Si, z atomem wewnątrz komórki w położeniu $(\frac{1}{2}, \frac{1}{4})$. W odróżnieniu od Si(111), obie podsieci atomów Si leżą w tej samej płaszczyźnie. Powierzchnia ta może być opisana jako układ zygzakowatych rzędów atomów ułożonych wzdłuż kierunku $[\bar{1}10]$.

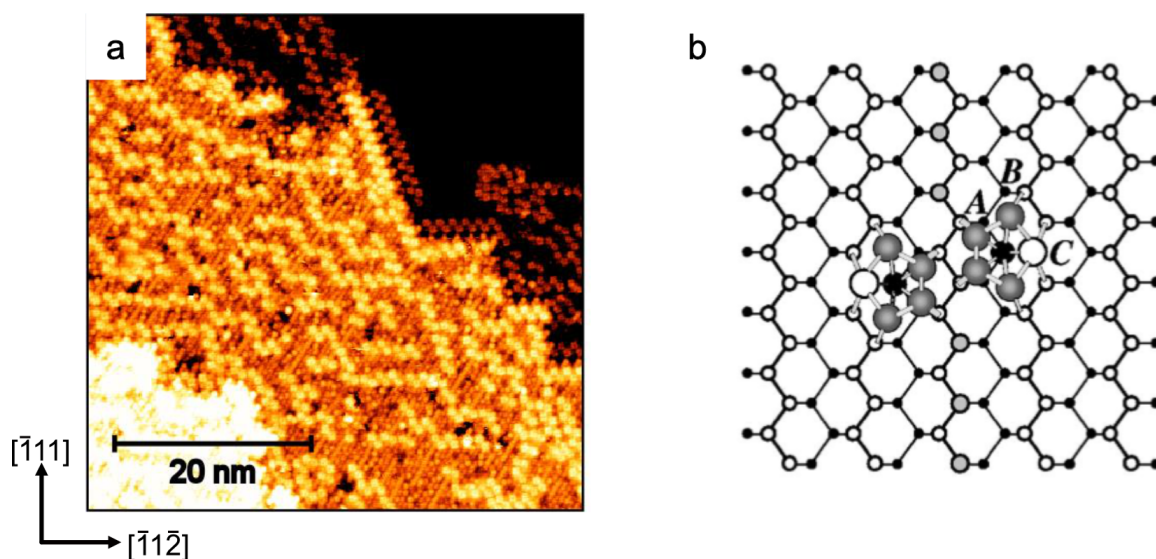
Podobnie jak w przypadku powierzchni Si(111), czysta powierzchnia Si(110) ulega rekonstrukcji pod wpływem wygrzewania, tworząc strukturę (16×2) . Rekonstrukcja ta jest złożona z quazi-jednowymiarowych łańcuchów ułożonych wzdłuż dwóch równoważnych kierunków: $[\bar{1}12]$ i $[1\bar{1}2]$. Z tego względu na powierzchni czystej próbki Si(110) występuje mieszanina dwóch domen. Możliwe jest uzyskanie jednodomenowego układu na powierzchni przy wykorzystaniu wygrzewania prądem skierowanym wzdłuż jednego z tych kierunków. Jak wykazały badania w wyniku procesu elektromigracji możliwe jest wytworzenie domen tej rekonstrukcji o szerokościach rzędu mikrometra [96, 97].



Rysunek 4.1: a) Struktura krystaliczna krzemu z zaznaczoną płaszczyzną (110). b) Struktura krystaliczna warstwy Si(110) z zaznaczoną komórką elementarną.

Pierwszym etapem przygotowania próbki Si(110) było jej czyszczenie poprzez wielokrotne podgrzewanie do temperatury około 1500°C . Podczas tego procesu na powierzchni formuje się częściowo uporządkowana rekonstrukcja (16×2) . Ze względu na orientację próbki prąd podczas wygrzewania przepływał wzdłuż kierunku $[1\bar{1}1]$, co prowadzi do powstania mieszaniki domen. Obraz topografii STM powierzchni próbki po czyszczeniu został pokazany na rys. 4.2a. Jasne struktury, widoczne na obrazie, składają się z charakterystycznych dla tej rekonstrukcji pentagonów atomów Si [98]. Model

pentagonalnych struktur znajduje się na rys. 4.2b.



Rysunek 4.2: a) Obraz topograficzny STM czystej powierzchni Si(110), $50 \times 50 \text{ nm}^2$, $U = -2 \text{ V}$, $I = 100 \text{ pA}$. b) Model pentagonów Si utworzonych na powierzchni Si(110) [98].

Powierzchnia Si(110) jest jedną z niskowskaźnikowych powierzchni krzemu wykorzystywanych jako podłoże do wzrostu jednowymiarowych nanostruktur. Czysta powierzchnia z rekonstrukcją (16×2) służy jako podłoże do wzrostu sieci jednowymiarowych łańcuchów. Na tym podłożu wytworzone zostały sieci krzemku złota [99], krzemku ceru [100], NiSi [101], Pb [102], Ag [103], Pt [104]. Powierzchnia ta może zostać wykorzystana również do wytwarzania siatek złożonych z jednowymiarowych nanodrutów krzemku gadolinu [105].

Rekonstrukcje powierzchni Si(110) indukowane metalami mają przeważnie quasi-jednowymiarowy charakter wynikający z asymetrii powierzchniowej komórki elementarnej. Pomimo, że struktura elektronowa czystej powierzchni Si(110) nie wykazuje jednowymiarowych pasm [106, 107], inaczej jest w przypadku struktury elektronowej powierzchni zmodyfikowanej naniesionymi atomami metalu. Jednym z przykładów takiej rekonstrukcji jest rekonstrukcja indukowana atomami złota. Nanoszenia na próbkę 0.26 ML złota i wygrzewania jej w temperaturze 650°C prowadzi do wytworzenia jednodomenowej rekonstrukcji (5×2) [108]. Badania wykonane metodą kątorozdzielczej fotoemisji wykazały istnienie pasm powierzchniowych, które wskazują na prawie swobodny ruch elektronów wzdłuż kierunku $[\bar{1}10]$ [109].

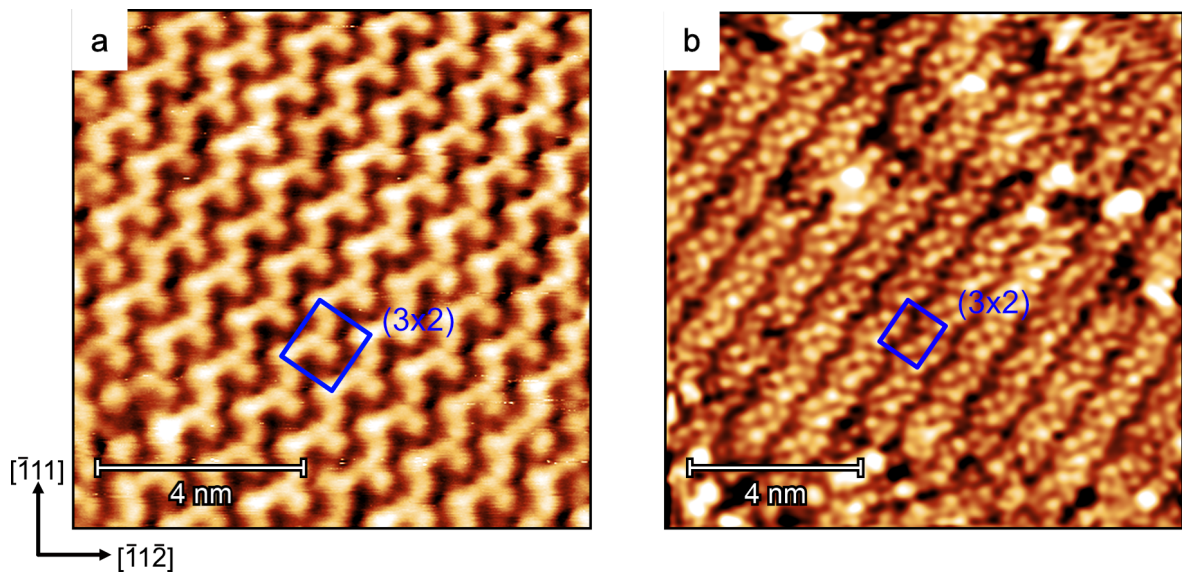
4.2 Nanostruktury Sb na Si(110)-(3×2)Sb

W badaniach przedstawionych w niniejszym rozdziale antymon nanoszony był na powierzchnię Si(110) z wytworzoną wcześniej rekonstrukcją (3×2) indukowaną antymonem. Komórka elementarna rekonstrukcji (3×2) jest prostokątna o długościach wektorów translacji $|\vec{a}| = 2 \times 0.54 \text{ nm} = 1.086 \text{ nm}$ i $|\vec{b}| = 3 \times 0.384 \text{ nm} = 1.152 \text{ nm}$. Pojedyncza komórka (3×2) zawiera 3 atomy Sb. Wysoka temperatura wygrzewania potrzebna do uzyskania tej rekonstrukcji (600°C) sugeruje silne związanie atomów antymonu w strukturze powierzchni.

Na tak przygotowaną powierzchnię nanoszony był antymon w temperaturze pokojowej w ilości do 2 BL. Następnie próbka z naniesionym antymonem była wygrzewana w temperaturze od 100°C do około 500°C.

4.2.1 Charakterystyka powierzchni Si(110)-(3×2)Sb

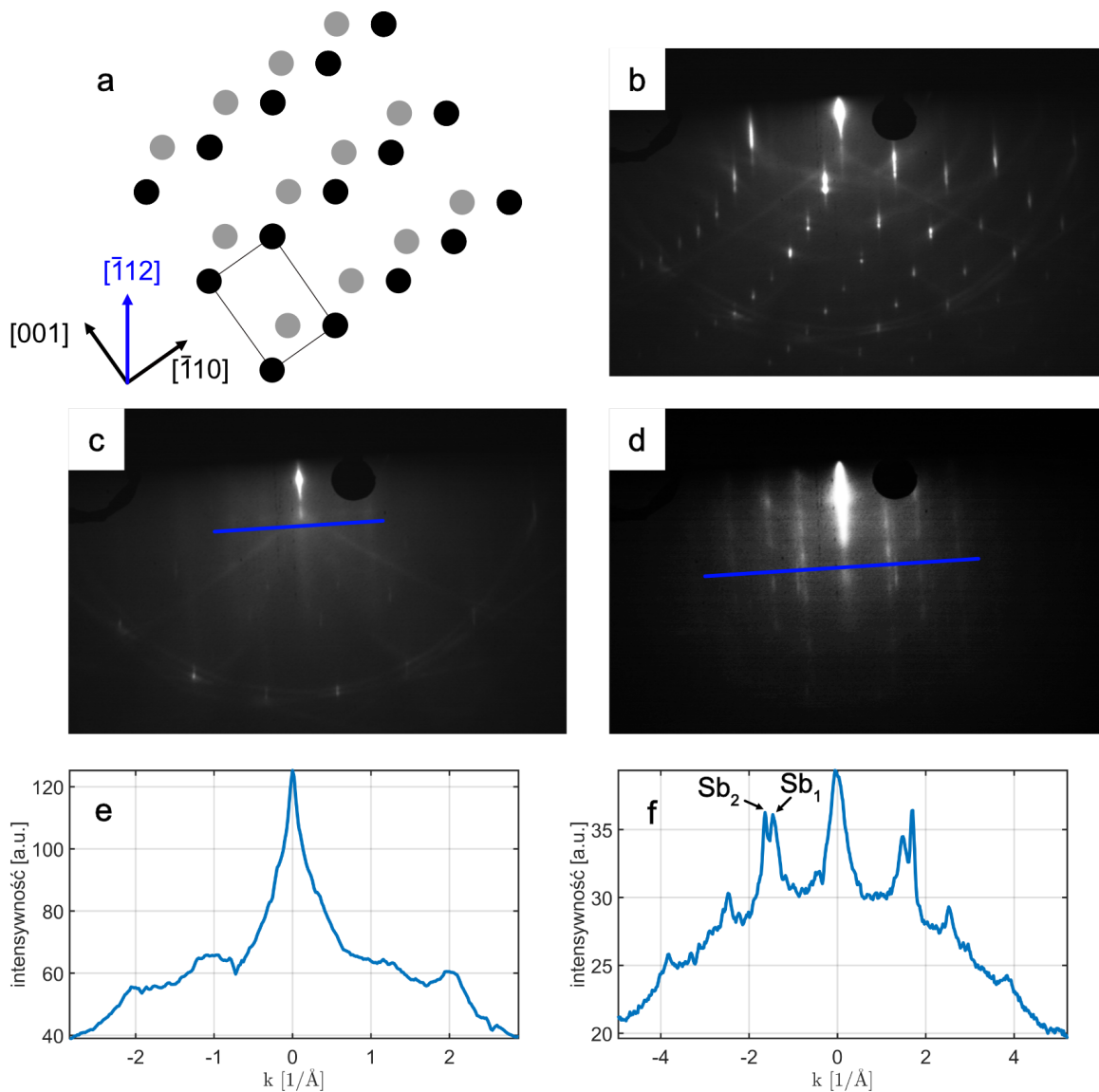
W literaturze znane są trzy rekonstrukcje powierzchni Si(110) indukowane atomami Sb [39]. W badaniach wykorzystywana była rekonstrukcja (3×2) α i (3×2) β . Rekonstrukcja α o mniejszej gęstości atomów Sb na powierzchni była przygotowywana poprzez nanoszenie 0.4 ML Sb i wygrzanie w temperaturze około 600°C. Rekonstrukcja β o większej gęstości atomów Sb wytworzona została poprzez osadzanie około 1 ML Sb i wygrzanie w temperaturze około 450°C. Na rys. 4.3 przedstawione zostały obrazy topograficzne STM zarejestrowane na obu rodzajach powierzchni Si(110)-(3×2)Sb. Zaznaczony na obrazach prostokąt wskazuje na komórkę (3×2).



Rysunek 4.3: Obrazy topografii STM powierzchni Si(110)-(3×2)Sb **a)** faza α (10×10 nm², U = -2V, I = 300pA), **b)** faza β (9.7×11.9 nm², U = -2V, I = 200pA). Niebieskimi prostokątami zostały zaznaczone komórki (3×2).

4.2.2 Pierwsza warstwa Sb

Struktura krystaliczna powierzchni



Rysunek 4.4: a) Schemat powierzchni Si(110) z zaznaczoną komórką (1×1) oraz kierunkiem padania elektronów $[112]$. Obrazy dyfrakcyjne RHEED zarejestrowane dla próbki Si(110)- $\alpha(3\times 2)$ Sb b) przed nanoszeniem Sb, c) po naniesieniu 1 BL Sb i wygrzaniu w temperaturze 350°C, d) po naniesieniu 2 BL Sb oraz wygrzaniu w temperaturze 350°C. e), f) Profile intensywności plamek dyfrakcyjnych zmierzone wzdłuż linii zaznaczonych na obrazach c) i d).

W trakcie nanoszenia Sb na powierzchnię Si(110) oraz wygrzewania próbki zarejestrowane zostały obrazy dyfrakcyjne RHEED dla wiązki elektronów padającej wzdłuż kierunku $[112]$. Rys. 4.4a przedstawia schemat powierzchni Si(110) z zaznaczonym kierunkiem padania elektronów. Na rys. 4.4b przedstawiony został obraz dyfrakcyjny zarejestrowany z powierzchni Si(110)- $\alpha(3\times 2)$ Sb. Jasne i ostre plamki dyfrakcyjne świad-

czą o dalekozasięgowym uporządkowaniu powierzchni. Ze względu na brak symetrii odbiciowej wzdłuż kierunku padania elektronów ($[\bar{1}12]$) rozkład plamek dyfrakcyjnych jest niesymetryczny.

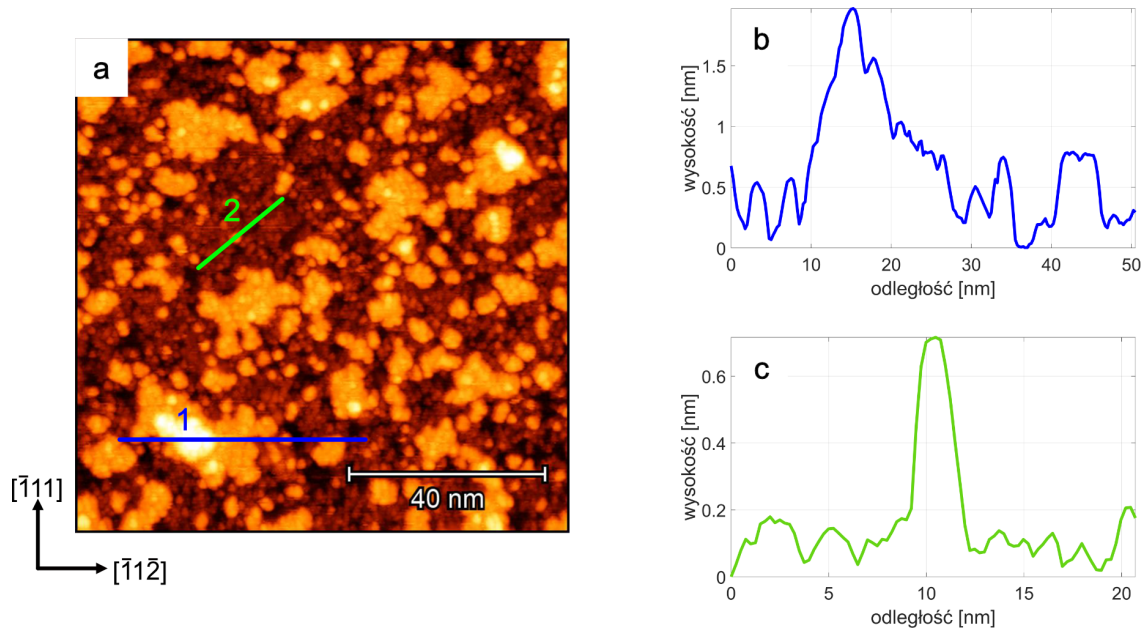
Nanoszenie Sb na próbkę Si(110)- $\alpha(3\times 2)$ Sb w temperaturze pokojowej prowadzi do wzrostu amorficznej warstwy Sb. Dalsze wygrzewanie w temp. 300°C prowadzi do pojawienia się na obrazie dyfrakcyjnym rozmytych prążków o względnie niskiej intensywności, co sugeruje niewielki zasięg uporządkowania struktur. Nie są widoczne plamki pochodzące od rekonstrukcji (3×2). Obraz dyfrakcyjny, dla takiej próbki, został przedstawiony na rys. 4.4c. Profil intensywności wzdłuż zaznaczonej na obrazie dyfrakcyjnym linii, w zależności od długości wektora rozpraszania, został przedstawiony na rys. 4.4e. Rozmyte wierzchołki położone przy około $2 \pm 0.1 \text{ \AA}^{-1}$, wskazują okresowość równą $3.14 \pm 0.15 \text{ \AA}$. Odległość ta zgadza się z odległością między płaszczyznami atomów w kierunku $[\bar{1}11]$, która wynosi $3.13 \text{ \AA}$.

Obraz dyfrakcyjny pokazany na rys. 4.4d został zarejestrowany po naniesieniu 2 BL Sb i wygrzaniu w temp. 300°C. Obraz dyfrakcyjny świadczy o wzroście wysp Sb. Ze względu na brak zmiany położenia prążków na obrazie przy obrocie próbki, można stwierdzić, że wyspy tworzą teksturę. Profil intensywności plamek dyfrakcyjnych w zależności od długości wektora rozpraszania został przedstawiony na rys. 4.4f. Widoczne dwa zestawy prążków położone przy długości wektora $k_1 = 1.46 \pm 0.02 \text{ \AA}^{-1}$ i $k_2 = 1.66 \pm 0.02 \text{ \AA}^{-1}$, wskazują kolejno na stałe sieci $a_1 = 4.3 \pm 0.06 \text{ \AA}$ i $a_2 = 3.78 \pm 0.08 \text{ \AA}$. Odległości te wskazują, że sieć krystaliczna badanej powierzchni jest podobna do sieci kryształu objętościowego antymonu: długość wektora a_1 jest bliska stałej sieci w płaszczyźnie (111) Sb, która wynosi $4.31 \text{ \AA}$, natomiast odległość a_2 jest bliska odległości między płaszczyznami {112}, która wynosi $3.73 \text{ \AA}$.

Topografia powierzchni

Pomiar STM topografii powierzchni po naniesieniu około 0.72 BL Sb w temperaturze pokojowej został przedstawiony na rys.4.5. Widoczne na obrazie wyspy osiągają wysokości do około 2 nm. Typowa wysokość pojedynczej warstwy wynosi około $600 \pm 40 \text{ pm}$. Profil 2 zaznaczony wzdłuż kierunku [001] został zmierzony wzdłuż obiektu, który może być pojedynczym klasterem Sb. Średnica tego obserwowanego obiektu wynosi około 2 nm, a obserwowana wysokość wynosi 600 pm. Na obrazie STM nie ma widocznej struktury krystalicznej, co jest zgodne z wynikami RHEED.

Na rys. 4.6 przedstawione zostały obrazy topograficzne powierzchni Si(110)- $\alpha(3\times 2)$ Sb po naniesieniu 0.38 BL Sb w temperaturze pokojowej i wygrzaniu w temperaturze 250°C. Topografia powierzchni charakteryzuje się występowaniem wysp o niewielkiej średnicy rzędu od 1 nm do 2 nm. Struktura tych wysp przypomina układ

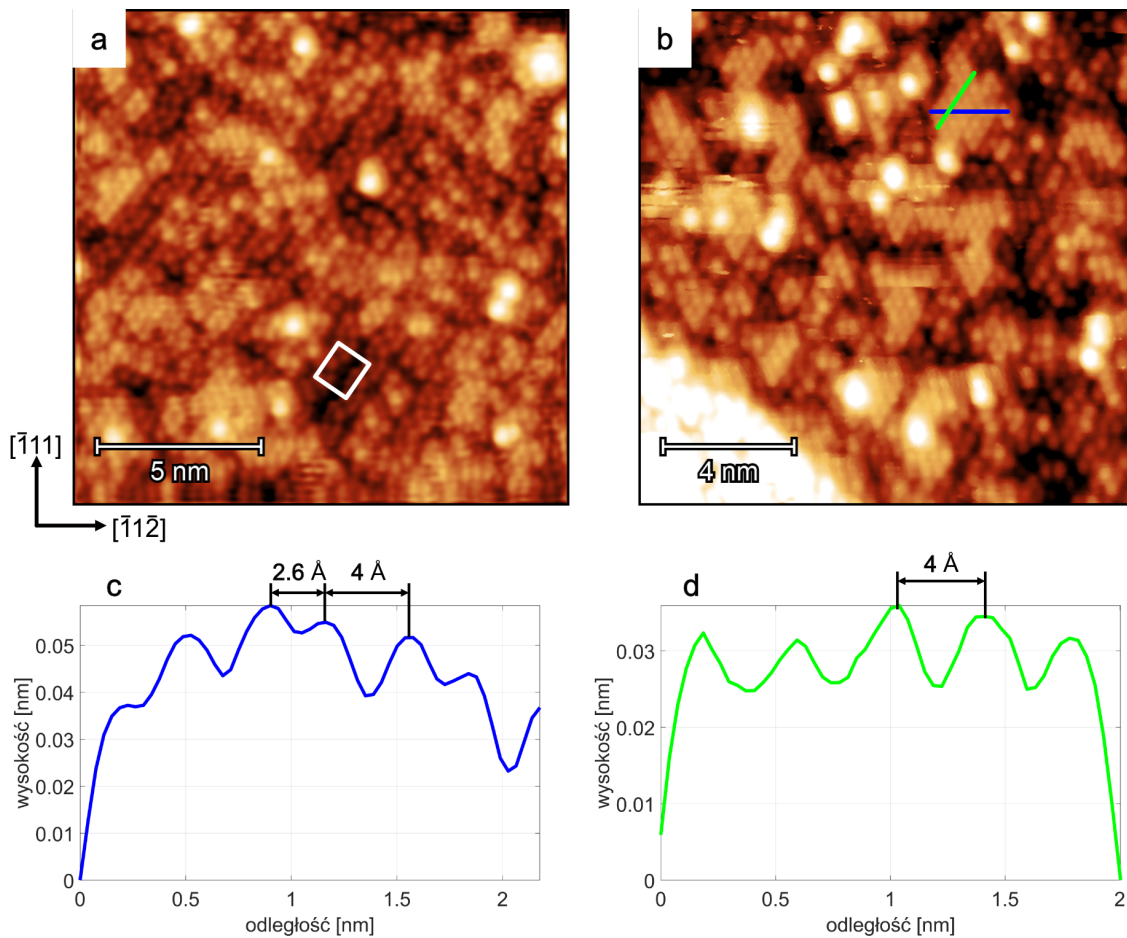


Rysunek 4.5: a) Obraz topograficzny STM zarejestrowany po naniesieniu 0.72 BL Sb na powierzchnię Si(110)-(3×2)Sb. (100×100 nm², U = -2V, I = 100pA) b), c) Profil wykreślony wzdłuż linii zaznaczonej na obrazie (a).

quasi-heksagonalny. Oba obrazy topograficzne zostały zmierzone na tej samej próbce, na obszarach różniących się gęstością wysp. Najniższa widoczna warstwa ma strukturę charakterystyczną dla rekonstrukcji (3×2). Pomimo, że przygotowana była w tym wypadku rekonstrukcja α , widoczna jest inna struktura podłoża. Wskutek wygrzewania próbki z naniesioną warstwą Sb podłoże uległo przebudowaniu do rekonstrukcji o wyższej gęstości atomów.

Wzdłuż linii zaznaczonych na obrazie topograficznym (b) zostały zmierzone profile wysokości, w celu określenia struktury krystalicznej wyspy. Profil zmierzony wzdłuż kierunku $[\bar{1}\bar{1}2]$ został przedstawiony na rys. 4.6c. Odległości między kolejnymi atomami wykazują modulację i wynoszą naprzemiennie $4 \pm 0.2 \text{ \AA}$ i $2.6 \pm 0.2 \text{ \AA}$. Taka modulacja odległości między atomami może wynikać z nakładania się sieci wyspy i podłoża Si. Stała sieci w tym kierunku wynosi $6.6 \pm 0.2 \text{ \AA}$ i jest to wartość zgodna z rozmiarem komórki sieci Si(110) w tym kierunku. Profil (rys. 4.6d) zmierzony na jednej z wysp wzdłuż kierunku $[\bar{1}10]$ wskazuje na średnią odległość między atomami w tym kierunku wynoszącą $4 \pm 0.2 \text{ \AA}$. Odległość ta jest również bliska odległości między atomami krzemu, która w tym kierunku wynosi około $3.84 \text{ \AA}$.

Wyniki badań topograficznych po naniesieniu 1 BL antymonu na powierzchnię Si(110)-(3×2)Sb i wygrzaniu w temperaturze około 300°C zostały przedstawione na rys. 4.7. Widoczne na powierzchni jasne obiekty mogą być interpretowane jako klastry atomów antymonu lub krzemu. Ułożenie klastrów sugeruje preferowany kierunek zgodny z kierunkiem rzędów atomów Si, czyli $[\bar{1}10]$. Średnia odległość między klaste-



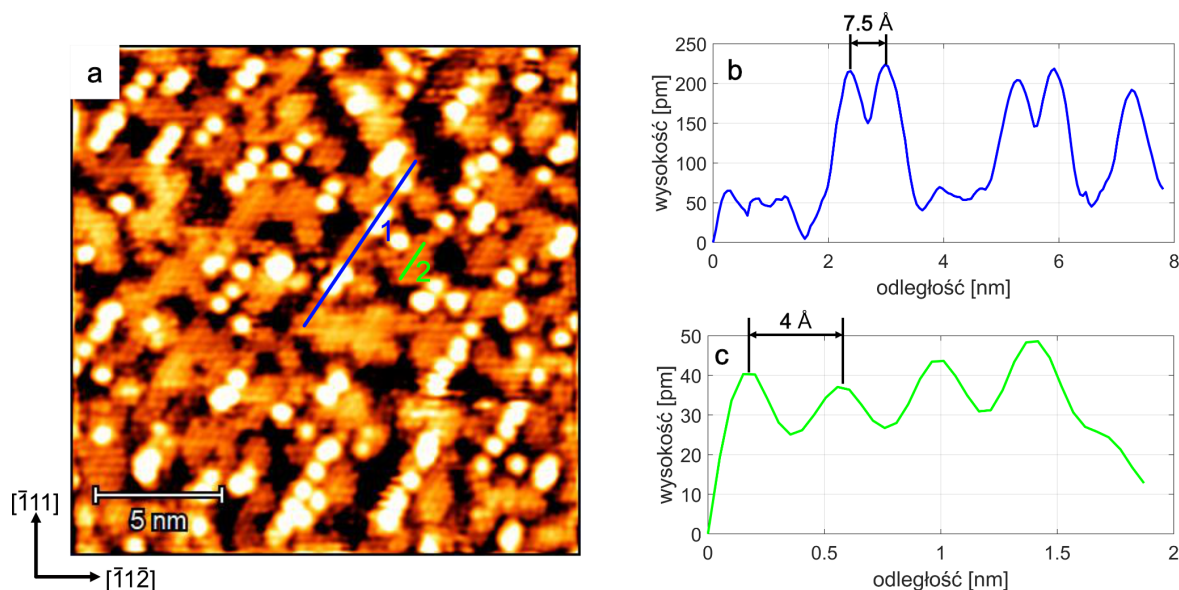
Rysunek 4.6: Obrazy topografii różnych obszarów powierzchni zarejestrowany po naniesieniu 0.38 BL Sb na powierzchnię Si(110)-(3×2)Sb i wygrzaniu w temperaturze 300°C **a)** (15×15 nm², U = -2 V, I = 200 pA), **b)** (15×15 nm², U = -2 V, I = 200 pA). **c)**, **d)** Profile zmierzone wzdłuż linii zaznaczonych na obrazie (b).

rami wynosi 0.75 ± 0.05 nm, co stanowi około dwukrotność stałej sieci krzemu w tym kierunku. Profil zmierzony wzdłuż kierunku $[\bar{1}10]$ (rys. 4.7b) wskazuje na wysokość klasterów równą 150 ± 20 pm.

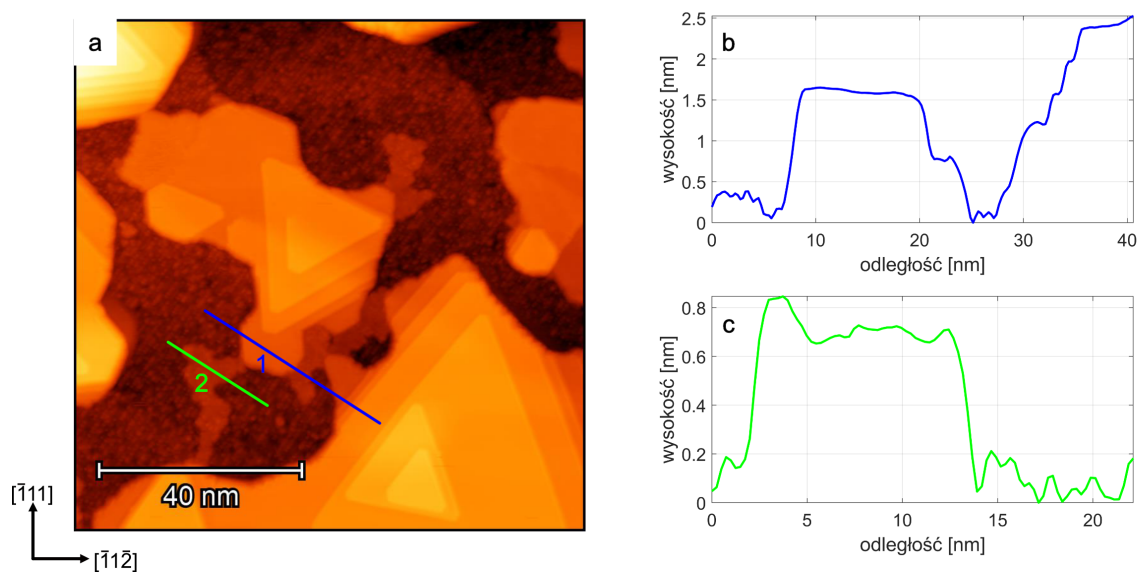
Pomiędzy wystającymi obiektami, powierzchnię pokrywa quasi-heksagonalna struktura. Obszary dobrze uporządkowanej sieci krystalicznej mają średnicę rzędu 1-2 nm. Profil zaprezentowany na rys. 4.7 pozwala odczytać okresowość struktur wzdłuż kierunku $[100]$. Zmierzona stała sieci wynosi 4 ± 0.3 Å, ze względu na niewielkie obszary i defekty pomiar ten obarczony jest dużą niepewnością. Wysokość quasi-heksagonalnych wysp względem podłoża wynosi 170 ± 20 pm. Ciemniejsze obszary zawierają strukturę odpowiadającą rekonstrukcji (3×2).

4.2.3 Kolejne warstwy Sb

Morfologię powierzchni po naniesieniu na powierzchnię Si(110)-(3×2)Sb antymonu w ilości 2 BL i wygrzaniu w temperaturze 300°C przedstawia obraz topograficzny

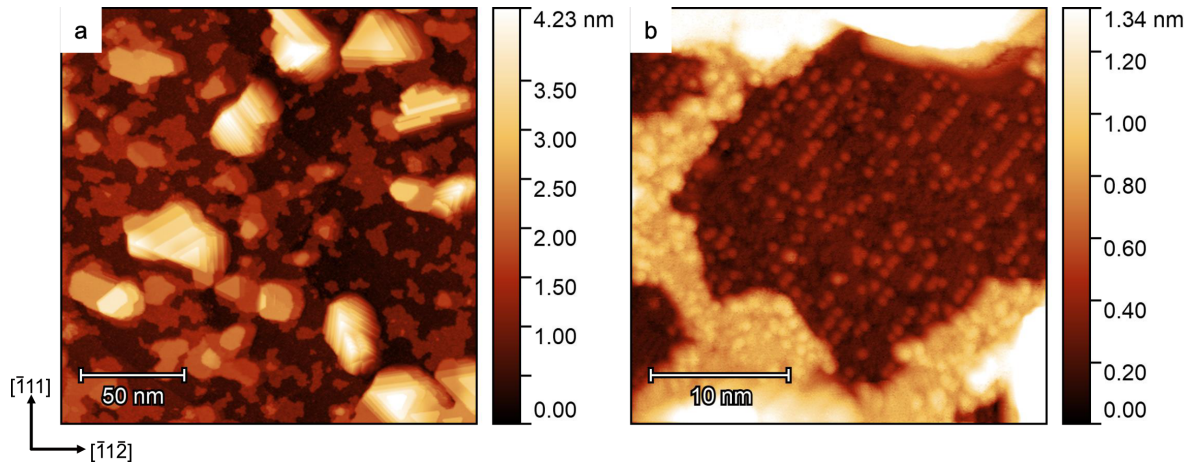


Rysunek 4.7: a) Obraz topograficzny zarejestrowany po naniesieniu 1 BL Sb i wygrzaniu w temperaturze 300°C. ($20 \times 20 \text{ nm}^2$, $U = -2\text{V}$, $I = 20\text{pA}$) b), c) Profile zmierzone wzdłuż linii zaznaczonych na obrazie (a).



Rysunek 4.8: a) Obraz topograficzny zarejestrowany po naniesieniu Sb i wygrzaniu. ($100 \times 100 \text{ nm}^2$, $U = -2\text{V}$, $I = 200\text{pA}$). b), c) Profile zmierzone wzdłuż linii zaznaczonych na obrazku (a).

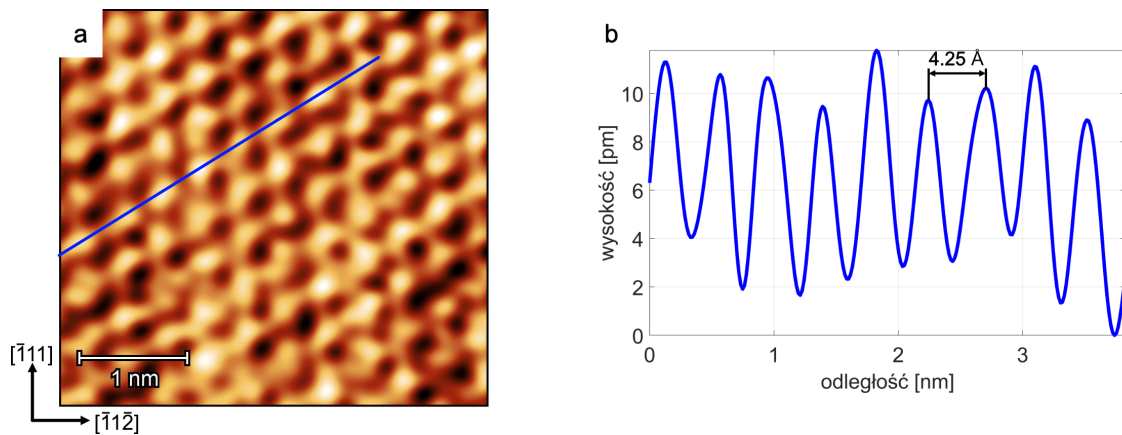
zamieszczony na rys. 4.8. Nanoszenie większych ilości antymonu skutkuje wzrostem wysp o charakterystycznej dla antymonu trójkątnej symetrii. Wysokość pojedynczej warstwy wynosi $400 \pm 10 \text{ pm}$. Jest to wartość zbliżona do odległości międzypłaszczyznowej dla cienkich warstw Sb w kierunku $[111]$. W pomiarach STM nie zostały zaobserwowane warstwy o wysokości odpowiadającej pojedynczej warstwie Sb. Najniższe zaobserwowane warstwy mają wysokość $670 \pm 20 \text{ pm}$. Część wysp wykazuje wzrost wokół dyslokacji śrubowej.



Rysunek 4.9: Obraz topograficzny zarejestrowany po naniesieniu 2 BL Sb i wygrzaniu w temperaturze 250°C a) ($200 \times 200 \text{ nm}^2$, $U = -2\text{V}$, $I = 100\text{pA}$), b) ($30 \times 30 \text{ nm}^2$, $U = -2\text{V}$, $I = 100\text{pA}$).

Obraz topograficzny (rys. 4.9a) zarejestrowany na większym obszarze wskazuje na powstawanie innych wysp niż trójkątne. Część antymonu krystalizuje na powierzchni w formie prostokątnych wysp. Taka symetria kryształu wskazuje na krystalizowanie się antymonu w krystality o orientacji (110). Na obrazie są też widoczne wyspy o powierzchni Sb(111) skierowanej o $15 \pm 2^\circ$ względem płaszczyzny próbki.

Pomiędzy wyspami znajduje się taka sama jak w przypadku poprzednich pomiarów warstwa zwilżająca. Pomimo większej ilości antymonu struktura warstwy zwilżającej nie ulega zmianie. Zachowana jest heksagonalna struktura oraz wielkość pojedynczych wysp. Obraz topograficzny zamieszczony na rys. 4.9b ukazuje morfologie pierwszej warstwy znajdującej się pomiędzy wyspami Sb



Rysunek 4.10: a) Obraz topograficzny zarejestrowany na powierzchni wyspy Sb ($5.2 \times 4.8 \text{ nm}^2$, $U = -0.5\text{V}$, $I = 600\text{pA}$). b) Profil wykreślony wzdłuż linii zaznaczonej na obrazie (a).

Obraz topograficzny pokazujący strukturę krystalograficzną powierzchni wysp Sb(111) został przedstawiony na rys. 4.10a. W celu poprawienia czytelności i usunięcia zewnętrznych zakłóceń obraz został poddany dolnoprzepustowemu filtrowaniu

Fouriera. Profil zaznaczony wzdłuż niebieskiej linii został zamieszczony na 4.10b. Stała sieci heksagonalnej widocznej na obrazie została odczytana z profilu i wynosi $4.25 \pm 0.1 \text{ \AA}$. Jest to wartość zgodna ze stałą sieci litego kryształu Sb(111) wynoszącą $4.3 \text{ \AA}$.

4.2.4 Dyskusja i podsumowanie

Z wykorzystaniem metod RHEED i STM scharakteryzowane zostały właściwości nanostruktur powstałych w wyniku osadzania antymonu na podłożu Si(110) z rekonstrukcją (3×2) indukowaną antymonem.

W przypadku nanoszenia antymonu w temperaturze pokojowej na powierzchnię Si(110)-Sb powstają warstwy amorficzne. W wyniku wygrzewania w temperaturze około 300°C dochodzi do krystalizacji amorficznego antymonu. W przypadku ilości antymonu mniejszych niż 1 BL, tworzy on dwuwymiarowe struktury, oraz klaster segregujące się wzdłuż kierunku $[001]$. Znajdująca się na podłożu o rekonstrukcji (3×2) , pierwsza warstwa Sb charakteryzuje się quasi-heksagonalną siecią o stałej wynoszącej około $4\text{ \AA}$. Ze względu na podobieństwo do sieci antymonenu, może zostać postawiona hipoteza o powstaniu fazy beta antymonenu.

Obrazy topograficzne zmierzone po naniesieniu 1 BL antymonu na podłoże Si(110)- $\alpha(3 \times 2)\text{Sb}$ i wygrzaniu w temperaturze około 250°C wskazują na występowanie klastków atomów. Klaster mają tendencję do układania się wzdłuż kierunku $[\bar{1}10]$, zgodnie z układem rzędów atomów Si na podłożu. Odległości między klastkami odpowiadają podwójnej stałej sieci podłoża w tym kierunku.

Nanoszenie większych ilości Sb niż 1 BL i wygrzewanie do 250°C skutkuje powstaniem trójkątnych wysp na powierzchni. Trzykrotna symetria i obrazy topografii powierzchni tych wysp wskazują, że ich powierzchnia jest zorientowana wzdłuż kierunku (111). Podobne wyspy były obserwowane dla antymonu na powierzchni $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$ [61]. Bardziej szczegółowe omówienie wzrostu warstw Sb na powierzchni Si(111)- $(6 \times 6)\text{Au}$ znajduje się w dodatku B. W przypadku powierzchni Si(110)- $(3 \times 2)\text{Sb}$ wyspy Sb tworzą teksturę, co może być związane z inną symetrią podłoża lub słabszym oddziaływaniem między wyspami Sb a podłożem. Część obserwowanych wysp charakteryzowała się prostokątną symetrią, co sugeruje orientację powierzchni wysp w kierunku (110). Podobnie, jak wyspy Sb(111), wyspy Sb(110) nie charakteryzują się szczególną orientacją wzdłuż charakterystycznych kierunków podłoża Si(110), co potwierdza ich słabe oddziaływanie z podłożem.

4.3 Nanostruktury Sb na Si(110)-Pb

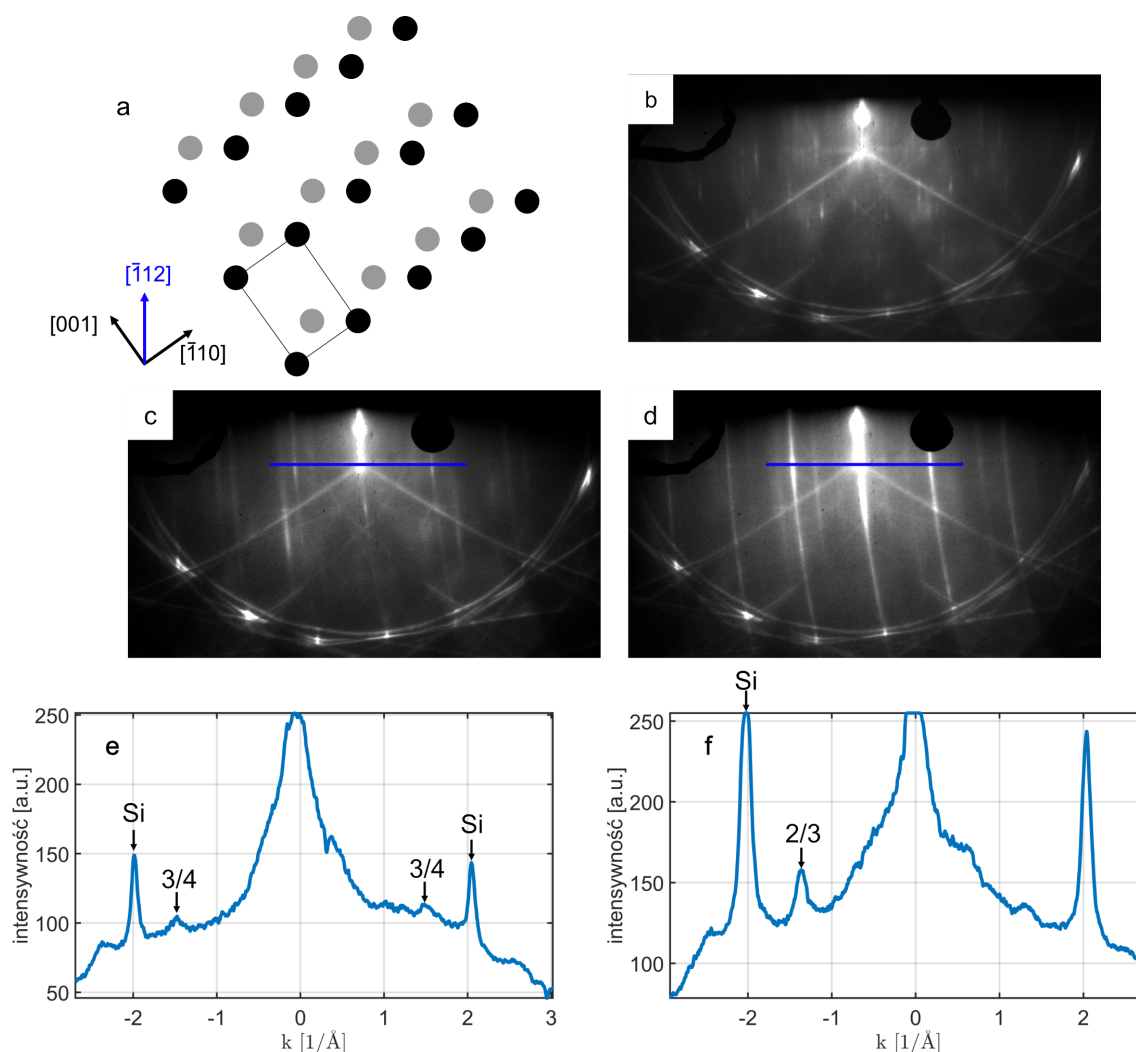
Obiektem kolejnych badań była powierzchnia Si(110) uporządkowana poprzez wytworzenie rekonstrukcji Pb. Rekonstrukcja (4×2) Pb została wybrana, ze względu na jednodomenowy charakter, który odzwierciedla symetrię sieci powierzchniowej Si(110). Szczegółowy opis rekonstrukcji Pb na powierzchni Si(110) został zawarty w dodatku A.

Na powierzchnię Si(110)- (4×2) Pb został naniesiony antymon w ilości z zakresu do 1 ML. Taka ilość antymonu została wybrana aby obserwować częściowe pokrycie strukturami Sb dające możliwość porównania ze strukturą podłoża. Następnie próbka została poddana wygrzewaniu w temperaturze od 100°C do 600°C, pozwalającej na rozbicie molekuł Sb i wytworzenie regularnych, quasi-jednowymiarowych struktur na powierzchni.

4.3.1 Struktura krystaliczna

Rys. 4.11 przedstawia obrazy RHEED zarejestrowane dla wiązki elektronów padających wzdłuż kierunku $[\bar{1}11]$. Model badanej powierzchni wraz z zaznaczonym kierunkiem padania elektronów został zamieszczony na rys. 4.11a. Zarejestrowane obrazy RHEED nie są symetryczne ze względu na brak symetrii odbiciowej struktury krystalicznej powierzchni Si(110) względem kierunku $[\bar{1}11]$. Rys. 4.11b przedstawia obraz dyfrakcyjny zarejestrowany dla czystej próbki Si(110). Plamki występujące między zerową i pierwszą strefą Lauego wskazują na istnienie rekonstrukcji (16×2) charakterystycznej dla czystej powierzchni Si(110).

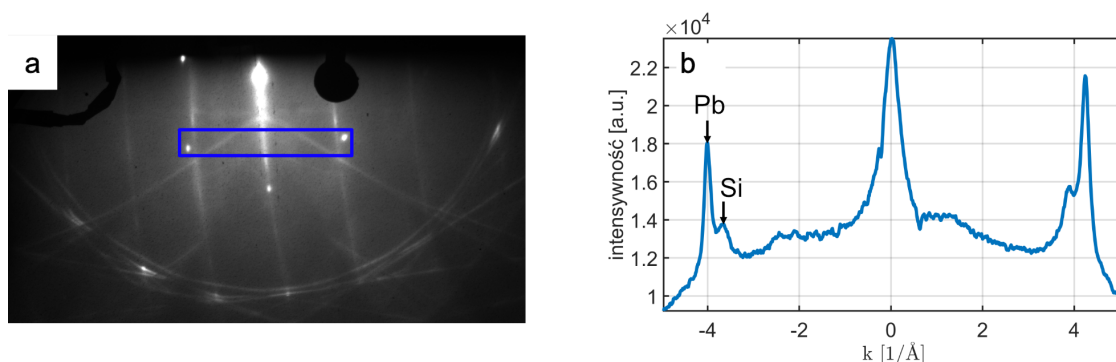
Rys. 4.11c przedstawia obraz dyfrakcyjny przygotowanej powierzchni Si(110)- (4×2) Pb przed naniesieniem antymonu. Na obrazie widoczne są prążki dyfrakcyjne odpowiadające sieci Si(110) i prążki wskazujące na występowanie dodatkowych periodyczności sieci. Zaznaczona na rysunku niebieska linia wskazuje miejsce profilu pokazanego na rys. 4.11e. Widoczny na profilu wierzchołek (Si) jest powiązany z okresowością krzemu w kierunku $[1\bar{1}1]$. Słabszy prążek widoczny pomiędzy prążkiem krzemowym a prążkiem zerowym jest położony w $3/4$ odległości między tymi prążkami. Położenie tego prążka wynika z okresowości struktury powierzchni $\times 4$ w tym kierunku. Rys. 4.11d został zarejestrowany po naniesieniu 0.33 ML antymonu i wygrzaniu próbki w temperaturze około 250°C. Podobnie jak w przypadku poprzednim wykreślony został profil intensywności przedstawiony w dziedzinie długości wektora rozpraszania. Najbardziej intensywny prążek (Si) jest powiązany z siecią krzemu. Słabsze prążki widoczne między prążkiem krzemowym i prążkiem zerowym znajdują się w $1/3$ i $2/3$ odległości i wskazują na występowanie periodyczności $\times 3$ na powierzchni.



Rysunek 4.11: a) Model powierzchni Si(110), niebieska strzałka oznacza kierunek padania wiązki elektronów. Obrazy dyfrakcyjne RHEED zarejestrowane dla powierzchni: b) Si(110) po czyszczeniu, c) Si(110) z utworzoną strukturą $(4 \times 2)\text{Pb}$, d) Si(110)-Pb po nanoszeniu 0.25 ML Sb i wygrzewaniu w temperaturze ok. 250°C

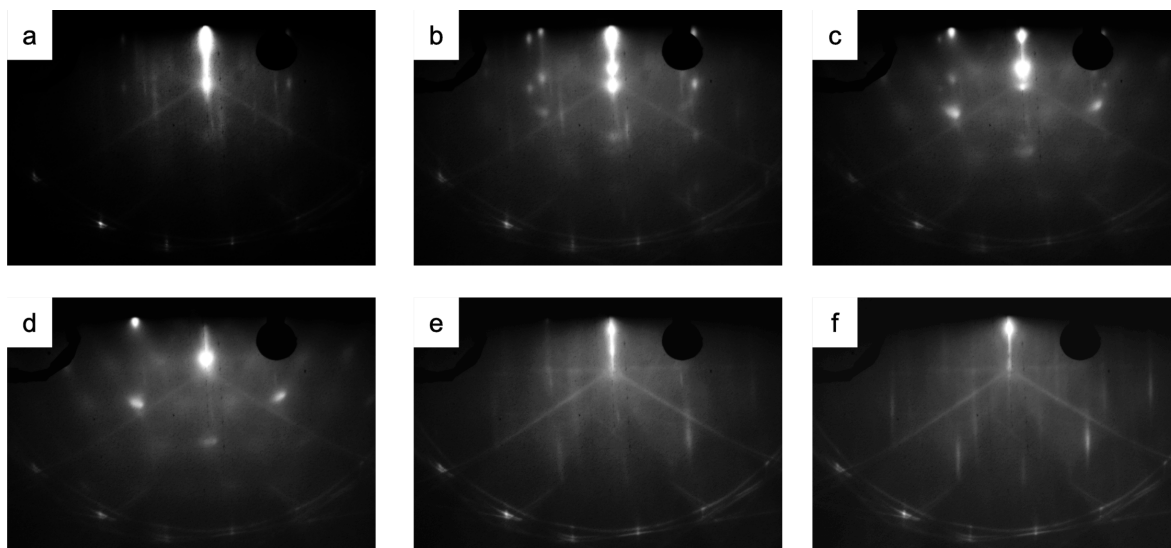
Nanoszenie większych ilości Sb skutkuje pojawieniem się dodatkowych plamek dyfrakcyjnych wynikających z występowania na powierzchni trójwymiarowych kryształów. Na rys. 4.12a zaprezentowany jest obraz dyfrakcyjny zarejestrowany po naniesieniu 0.45 ML Sb i wygrzewaniu w około 250°C przez 5 min. Na obrazie widoczne są zestawy plamek i prążków dyfrakcyjnych. Prążki dyfrakcyjne są powiązane z siecią krzemu, o czym świadczy ich położenie w przestrzeni wektora rozpraszania $k = 2.02 \pm 0.03 \text{ \AA}^{-1}$. Wielkość ta wynosi, po przeliczeniu na sieć rzeczywistą, odległości $3.13 \pm 0.02 \text{ \AA}$, co odpowiada odległości między płaszczyznami atomów w kryształ Si wzdłuż kierunku $[1\bar{1}1]$. Długość wektora rozpraszania dla plamek dyfrakcyjnych wynosi $2.21 \pm 0.03 \text{ \AA}^{-1}$. Odpowiada to odległości $2.84 \pm 0.02 \text{ \AA}$ w przestrzeni rzeczywistej. Jest to odległość zgodna z odległością między płaszczyznami (111) w sieci ołowiu, która wynosi $2.85 \text{ \AA}$ dla objętościowego kryształu Pb. Pojawienie się plamek może wskazywać

na wytworzenie się trójwymiarowych krystalitów Pb na powierzchni próbki.



Rysunek 4.12: (a) Obraz RHEED zarejestrowany z powierzchni Si(110)-Pb po naniesieniu 0.45ML Sb i wygrzaniu w temperaturze 230°C. (b) Profil intensywności wykreślony z prostokątnego obszaru zaznaczonego na (a)

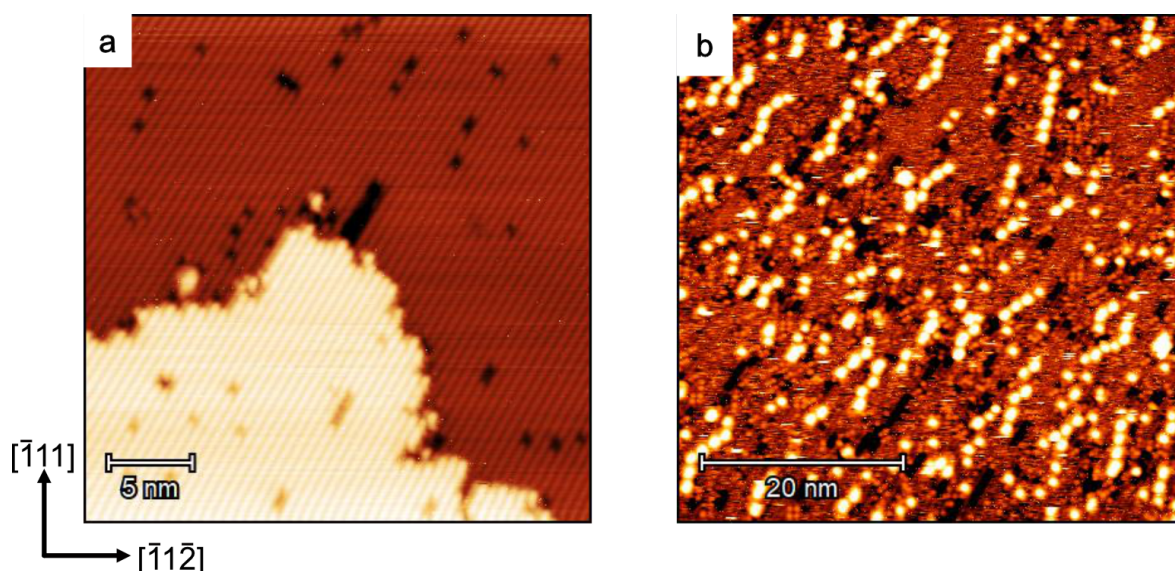
Osadzanie antymonu w ilości ok. 1 ML Sb podobnie jak w przypadku mniejszych pokryć powoduje amorficzny wzrost w temperaturze pokojowej. Wskazuje na to zanik plamek na obrazie dyfrakcyjnym pokazanym na rys. 4.13a. W przypadku wygrzewania w temperaturach z zakresu 100 - 300 °C naniesiony antymon tworzy krystality na powierzchni. Wygrzewanie w temperaturach powyżej 300 °C skutkuje pojawieniem się plamek charakterystycznych dla rekonstrukcji (3×2) . Ponieważ nie jest znana taka rekonstrukcja ołowiu na powierzchni Si(110), sugeruje to wyparcie ołowiu przez antymon i wytworzenie rekonstrukcji indukowanej atomami Sb.



Rysunek 4.13: Seria obrazów RHEED zarejestrowany z powierzchni Si(110)-Pb po naniesieniu 0.95ML Sb. Próbką w temperaturze a) pokojowej i wygrzewana w temperaturach: b) 125°C, c) 230°C, d) 275°C, e) 330°C, f) 600°C

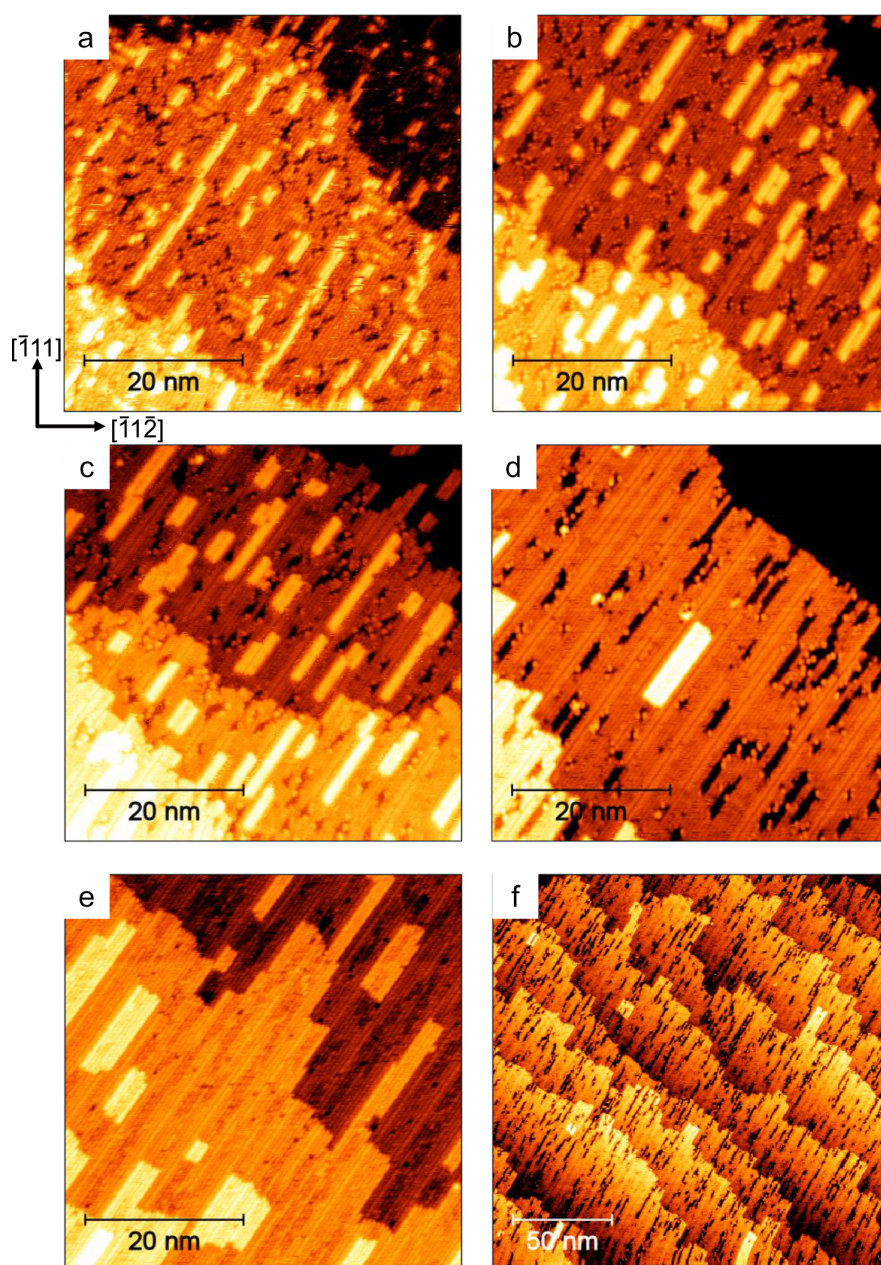
4.3.2 Topografia powierzchni po naniesieniu 0.25ML Sb

Obrazy topograficzne STM przedstawione na rys. 4.14 zostały zarejestrowane na powierzchni Si(110)-(4×2)Pb przed naniesieniem Sb oraz po naniesieniu 0.25 ML Sb. Przed naniesieniem Sb powierzchnia pokryta była dobrze uporządkowanymi rzędami atomów Pb ułożonych wzdłuż kierunku $[\bar{1}10]$. Po naniesieniu Sb morfologia powierzchni uległa znacznej zmianie. Na obrazie topograficznym nie jest widoczna uporządkowana struktura krystalicznej powierzchni. Jaśniejsze obiekty na obrazie 4.14b mają tendencję do układania się wzdłuż kierunku $[\bar{1}10]$ oraz $[\bar{1}12]$. Obiekty te są prawdopodobnie zaadsorbowanymi molekułami Sb.



Rysunek 4.14: Obrazy topograficzne STM zarejestrowane a) przed naniesieniem Sb, b) po naniesieniu Sb w ilości 0.25ML. Pomiar został wykonany w temperaturze pokojowej.

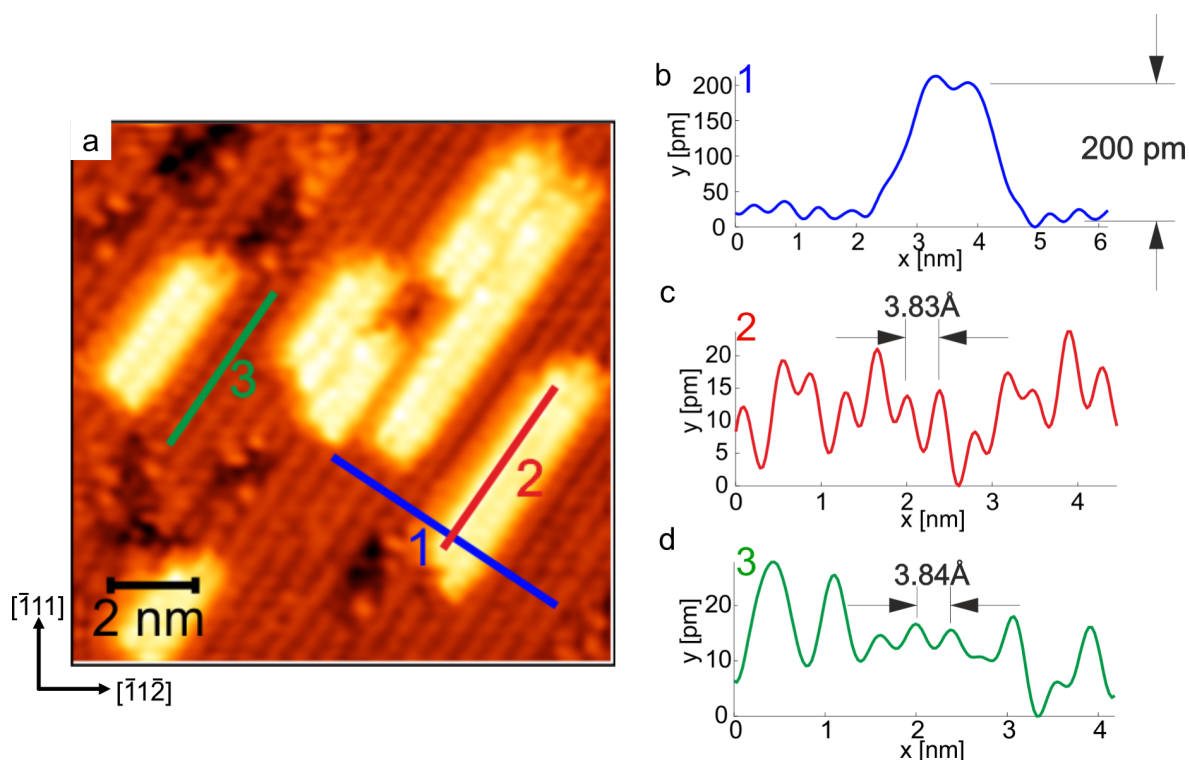
Rys. 4.15 przedstawia topograficzne obrazy STM powierzchni Si(110)-Pb z naniesionym antymonem w ilości 0.25 ML zarejestrowane po wygrzewaniu w temperaturach z zakresu od 125°C do 340°C. W wyniku wygrzewania struktura powierzchni ulega uporządkowaniu. Obrazy topograficzne wykazują jednorodną strukturę krystalograficzną powierzchni oraz nie są widoczne zaadsorbowane molekuły Sb. Dla temperatury wygrzewania wynoszącej 125°C powstałe nanostruktury mają szerokość dwóch rzędów atomów. Wyższe temperatury wygrzewania sprzyjają powstawaniu szerszych struktur. Dla temperatury powyżej 300°C przebudowie ulegają stopnie atomowe. Na obrazach topograficznych zarejestrowanych po wygrzewaniu w temperaturze 340°C są widoczne wydrebnione prostokątne struktury.



Rysunek 4.15: Obraz topograficzny powierzchni Si(110)- (4×2) Pb z naniesionymi 0.25 ML Sb i wygrzewaniem w temperaturze (a) 125°C, (b) 195°C, (c) 230°C, (d) 250°C, (e) 300°C, (f) 340°C. Pomiar odbywał się w temperaturze pokojowej.

Wygrzewanie 120°C

Obraz topograficzny przedstawiony na rys. 4.16 przedstawia struktury otrzymane na powierzchni Si(110) po naniesieniu 0.25 ML Sb i wygrzaniu w temperaturze ok. 120°C. Profile zmierzone wzdłuż kierunku $[\bar{1}10]$ zarówno na podłożu jak i na wystających strukturach wskazują na występowanie takich samych okresowości. Odległość $3.8 \pm 0.1 \text{ \AA}$ odpowiada okresowości sieci krzemu w kierunku $[\bar{1}10]$. Wysokość wystających struktur wynosi $200 \pm 10 \text{ pm}$, co jest bliską wartością do odległości między dwoma płaszczyznami atomów w kryształ Si w kierunku $[110]$. Powstałe na powierzchni struk-

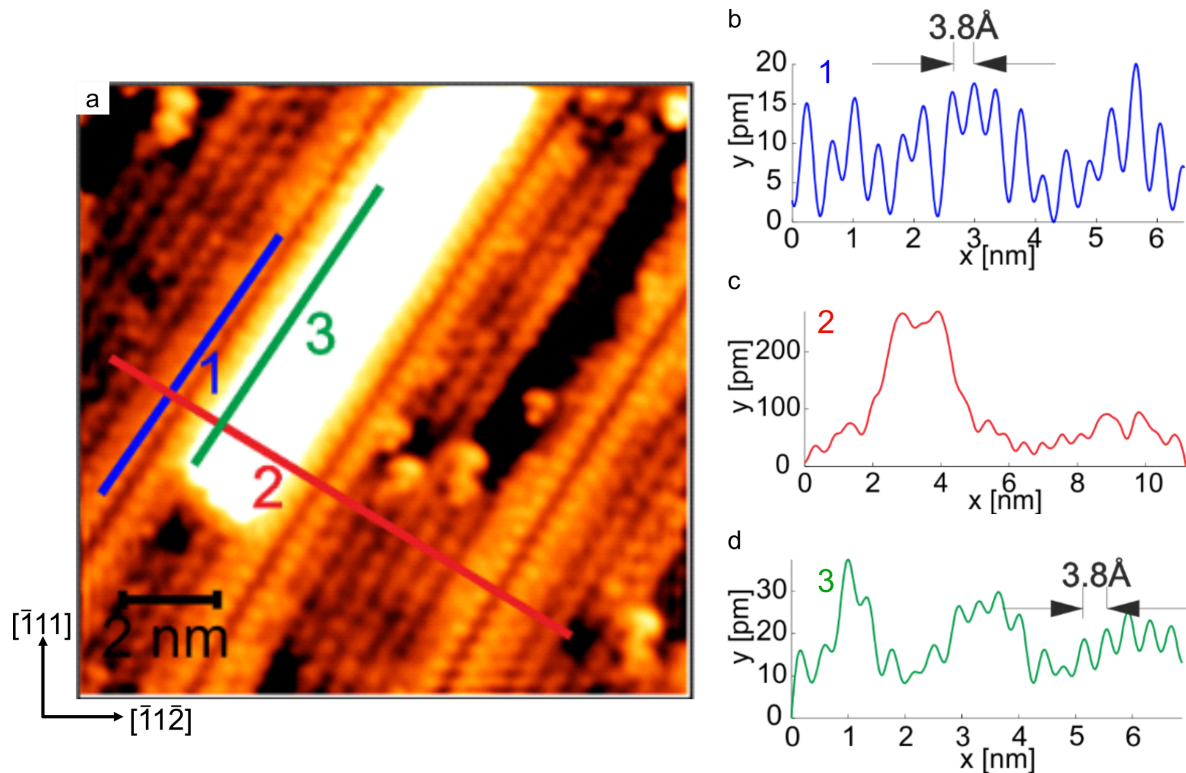


Rysunek 4.16: a) Obraz topograficzny zmierzony po naniesieniu Sb na powierzchnię Si(110)-Pb i wygrzaniu w temp. 120°C. b)-d) Profile zmierzone wzdłuż linii zaznaczonych na obrazie (a). Pomiar wykonany w temperaturze pokojowej.

tury grupują się po dwa rzędy atomowe. Długość struktur w kierunku $[001]$ wynosi od około 2 do 10 nm. Szerokość nanostruktur jest równa dwóm stałym sieciowym krzemu. Modyfikacji uległo podłoże: wzdłuż kierunku $[\bar{1}10]$ nie jest obserwowana okresowość $\times 4$, która występuje w strukturze podłoża Si(110)- (4×2) Pb. Odległości zmierzone na profilu wzdłuż kierunku $[001]$ wynoszą 5.45 ± 0.1 Å. Jest to odległość zgodna z odległością między rzędami atomów krzemu w kierunku $[001]$, wynoszącą 5.43 Å.

Wygrzewanie powyżej 200°C

Morfologię struktur powierzchniowych otrzymanych w wyniku wygrzewania próbki Si(110)-Pb, z naniesionym Sb w ilości 0.25 ML, w temperaturze wynoszącej 250°C przedstawia rys. 4.17. Najniższa warstwa zawiera rzędy atomów podobne do rzędów atomów Pb otrzymywanych na tej próbce przy niższych temperaturach wygrzewania. Podobnie jak w poprzednim przypadku sieć struktur podłoża jest podobna, tworząc prostokątną komórkę o wymiarach 3.8 ± 0.2 Å $\times$ 5.45 ± 0.1 Å. W wyniku wygrzewania w wyższej temperaturze powstałe prostokątne wyspy są szersze. Szerokość struktur wynosi od 16.3 do 27.4 ± 0.1 nm. Taka szerokość odpowiada szerokości od trzech do pięciu rzędów atomów Si w kierunku $[001]$. Widoczna na obrazie wyspa ma szerokość odpowiadającą 3 rzędom atomów podłoża.



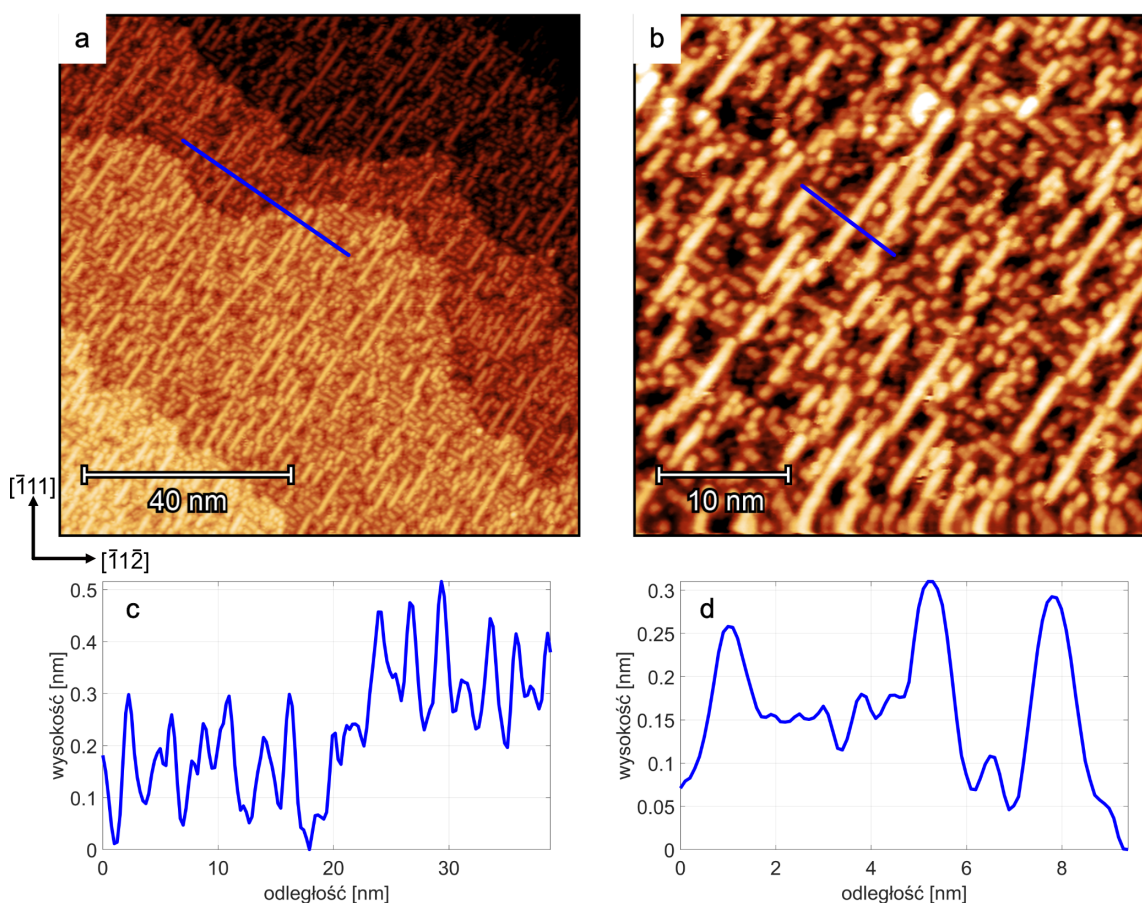
Rysunek 4.17: a) Obraz topograficzny powierzchni Si(110)-Pb po naniesieniu Sb i wygrzewaniu do 250°C. b)-d) Profile zmierzone wzdłuż linii zaznaczonych na obrazie (a). Pomiar został wykonany w temperaturze pokojowej.

Pomiary topograficzne powierzchni próbki wygrzewanej powyżej 200°C zawierają struktury podwójnych łańcuchów, nie obserwowanych w przypadku wygrzewania w niższych temperaturach. Struktura podwójnych łańcuchów charakteryzuje się naprzemiennym układem atomów ułożonych w dwóch łańcuchach z odległością pomiędzy łańcuchami wynoszącą $8 \pm 0.2 \text{ \AA}$. Odległość ta odpowiada około 1.5 razy odległości między rzędami atomów w sieci Si(110). Odległość pomiędzy atomami wzdłuż kierunku $[\bar{1}10]$ wynoszą $3.8 \pm 0.2 \text{ \AA}$ i są zgodne z periodycznością podłoża Si. Obserwowana na obrazach topograficznych STM wysokość podwójnych łańcuchów wynosi 50 pm względem podłoża.

Pokrycie 0.45 ML Sb

Nanoszenia większych ilości Sb (0.45 ML) i wygrzewanie podobnie jak w poprzednim przypadku prowadzi do otrzymywania struktur powierzchniowych o innej morfologii. Obrazy STM przedstawione na rys. 4.18 zostały zarejestrowane dla próbki wygrzewanej w temperaturze 125°C. Na obrazach widoczne są dwa rodzaje struktur: jaśniejsze łańcuchy układające się wzdłuż kierunku $[\bar{1}10]$ oraz ciemniejsze łańcuchy układające się prostopadle, w kierunku $[001]$. Profil wzdłuż kierunku $[001]$ zaprezentowany na rys. 4.18c pokazuje, że obserwowana wysokość jasnych łańcuchów jest większa

niż wysokość pojedynczej warstwy Si. Wysokość łańcuchów wynosi 250 ± 20 pm, a stopień Si ma wysokość 200 ± 20 pm, co jest zgodne z teoretyczną wartością 192 pm. Obraz 4.18b, zmierzony na fragmencie 40×40 nm² obszaru z obrazu a), pokazuje bardziej szczegółowo strukturę powierzchni. Struktury leżące wzdłuż kierunku $[\bar{1}10]$ mają typowe długości rzędu 5 - 10 nm. Niestety zarejestrowane obrazy topograficzne nie pozwalają określić struktury krystalicznej tych łańcuchów. Łańcuchy leżące wzdłuż kierunku $[100]$ mają okresowość 5.5 ± 0.2 Å, co jest bliskie okresowości podłoża w tym kierunku. Struktury te układają się w łańcuchy jedynie na długości kilku stałych sieci.

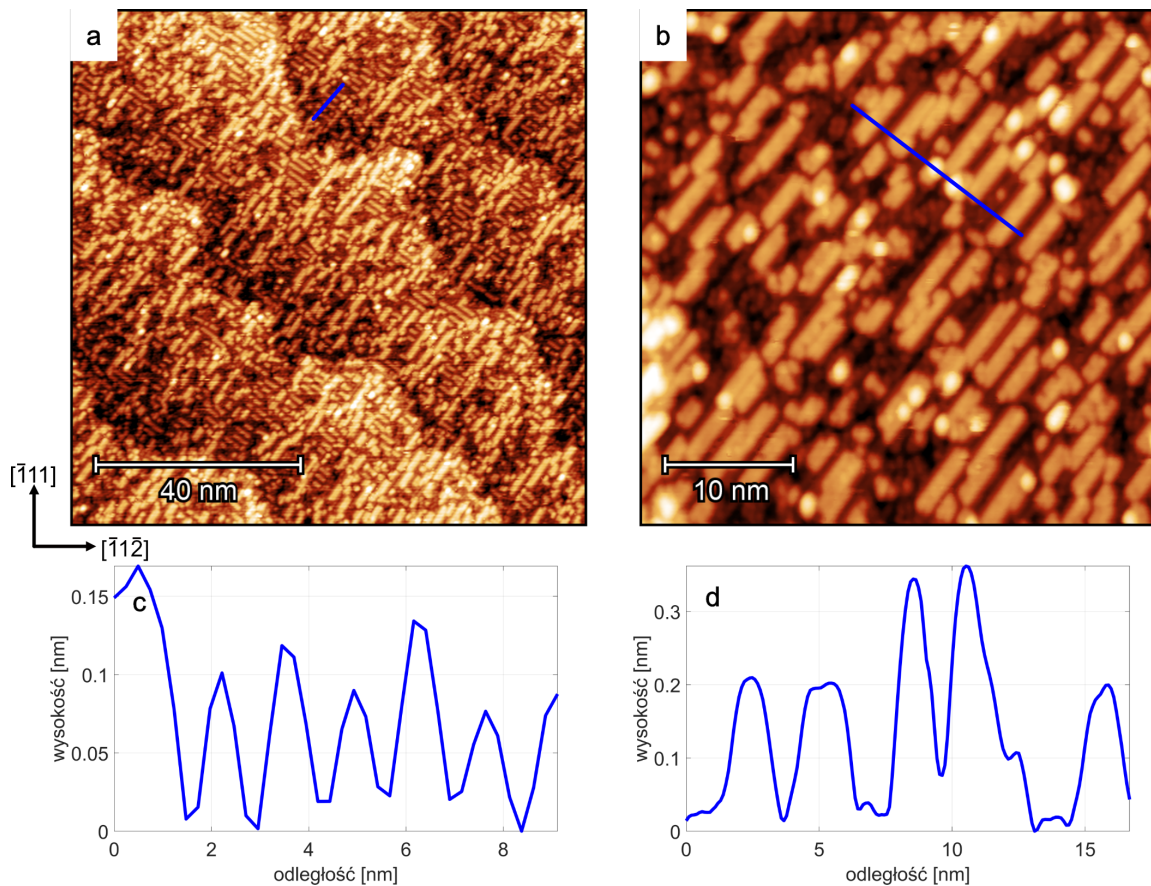


Rysunek 4.18: Obrazy topografii STM zarejestrowane na powierzchni Si(110)-Pb po naniesieniu 0.45 ML Sb i wygrzewaniu w temperaturze 125°C a) (100×100 nm², $U = -2$ V, $I = 30$ pA), b) 40×40 nm², $U = -2$ V, $I = 30$ pA). c) Profil zmierzony wzdłuż linii zaznaczonej na obrazie a), d) profil zmierzony wzdłuż linii zaznaczonej na obrazie b). Pomiar został wykonany w temperaturze pokojowej.

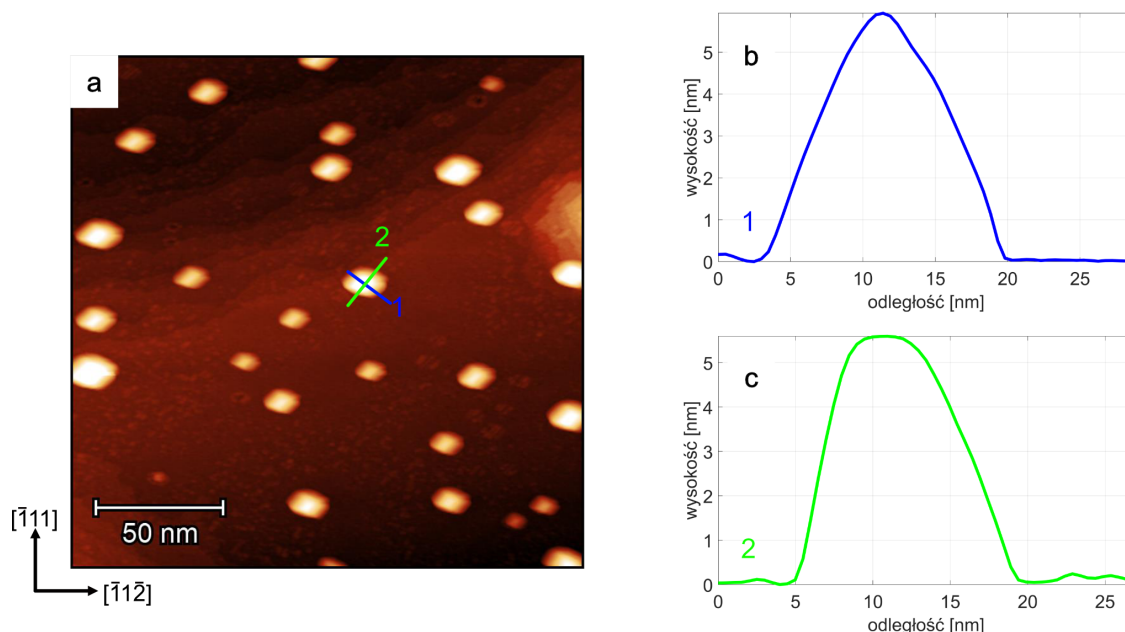
Wyniki pomiarów topografii powierzchni po wygrzewaniu w wyższej temperaturze przedstawiają obrazy STM zaprezentowane na rys. 4.19a i b. Próbkę została wygrzana odpowiednio do 200°C i 230°C. Wygrzewanie w temperaturze 200°C prowadzi do powstania podobnych struktur, jak w przykładzie omawianym poprzednio. Powierzchnię pokrywają dwa rodzaje struktur: wyższe, ułożone wzdłuż kierunku $[\bar{1}10]$ oraz niższe

wzdłuż kierunku $[001]$. W porównaniu z przypadkiem wygrzewania w temperaturze 125°C , struktury ułożone w kierunku $[\bar{1}10]$ są krótsze i szersze. Wraz ze wzrostem temperatury wygrzewania zwiększyła się ilość i jakość łańcuchów ułożonych w kierunku $[001]$. Struktury te zaczynają tworzyć uporządkowane szeregi łańcuchów. Profil pokazany na rys. 4.19c wskazuje na odległość między łańcuchami równą $1.33 \pm 0.05 \text{ nm}$.

Topografia powierzchni próbki po wygrzewaniu w temperaturze 230°C została zaprezentowana na rys. 4.19b. Pomimo niewielkiej różnicy temperatur nastąpił całkowity zanik struktur ułożonych wzdłuż kierunku $[001]$. Zwiększeniu uległa gęstość struktur ułożonych wzdłuż kierunku $[\bar{1}10]$ oraz pojawiły się pojedyncze struktury o większej wysokości. Profil zarejestrowany wzdłuż kierunku $[001]$ został zaprezentowany na rys. 4.19d. Wysokość podłużnych nanostruktur wynosi około $200 \pm 20 \text{ pm}$, podczas gdy pojedyncze punktowe struktury mają wysokość $330 \pm 20 \text{ pm}$ względem podłoża.



Rysunek 4.19: Obrazy topografii STM zarejestrowane na powierzchni Si(110)-Pb po naniesieniu 0.45 ML Sb i wygrzewaniu w temperaturze **a)** 200°C ($100 \times 100 \text{ nm}^2$, $U = -2\text{V}$, $I = 30\text{pA}$), **b)** 230°C ($40 \times 40 \text{ nm}^2$, $U = -2\text{V}$, $I = 30\text{pA}$). **c), d)** Profile zmierzone wzdłuż linii zaznaczonych na obrazie (a). Pomiar został wykonany w temperaturze pokojowej.



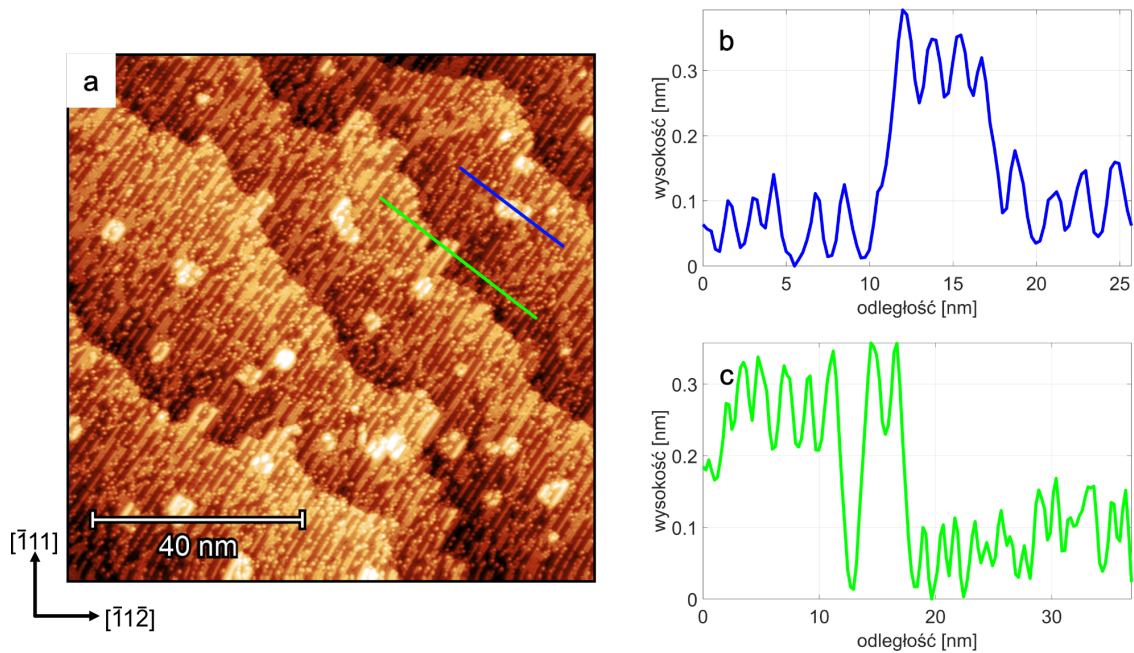
Rysunek 4.20: Obraz topografii STM zmierzony po naniesieniu 0.72 ML Sb na powierzchnię Si(110)-Pb i wygrzaniu w temperaturze 120°C. ($200 \times 200 \text{ nm}^2$, $U = -2\text{V}$, $I = 100\text{pA}$)

Pokrycie 0.75 ML Sb

W wyniku nanoszenia większych ilości antymonu niż 0.5 ML i wygrzewania w temperaturach poniżej 300°C na powierzchni próbki następuje wzrost krystalitów Pb. Obraz topograficzny przedstawiony na rys. 4.20a został zarejestrowany po naniesieniu Sb w ilości 0.72 ML na powierzchnię Si(110)-(4×2)Pb i wygrzaniu w temperaturze 120°C. Profile przedstawione na rys. 4.20b, c, wykonane w kierunkach $[001]$ i $[\bar{1}10]$, wskazują na wysokość pojedynczego krystalitu wynoszącą prawie 6 nm. Powierzchnia krystalitu jest wydłużona w kierunku $[001]$, o czym świadczy widoczne na profilu $[001]$ wypłaszczenie na szczycie.

Pokrycie 0.97 ML Sb

Obraz topograficzny przedstawiony na rys. 4.21 został zarejestrowany po naniesieniu 0.97 ML Sb i wygrzaniu w temperaturze 350°C. W porównaniu do poprzedniego przypadku na powierzchni próbki nie występują krystality Pb. Powierzchnia próbki jest pokryta strukturami rozciągającymi się wzdłuż kierunku $[\bar{1}10]$. Ze względu na temperaturę wygrzewania bliską temperaturze desorpcji ołowiu, widoczne struktury są prawdopodobnie łańcuchami ołowiu, który pozostał na powierzchni próbki. Profile pokazane na rys. 4.21b i c zostały zmierzone w poprzek występujących na powierzchni wysp i krawędzi tarasu Si(110). Wysokości zmierzone na profilach wskazują, że wysokość wysp jest równa, w zakresie niepewności pomiarowej, wysokości stopni atomowych



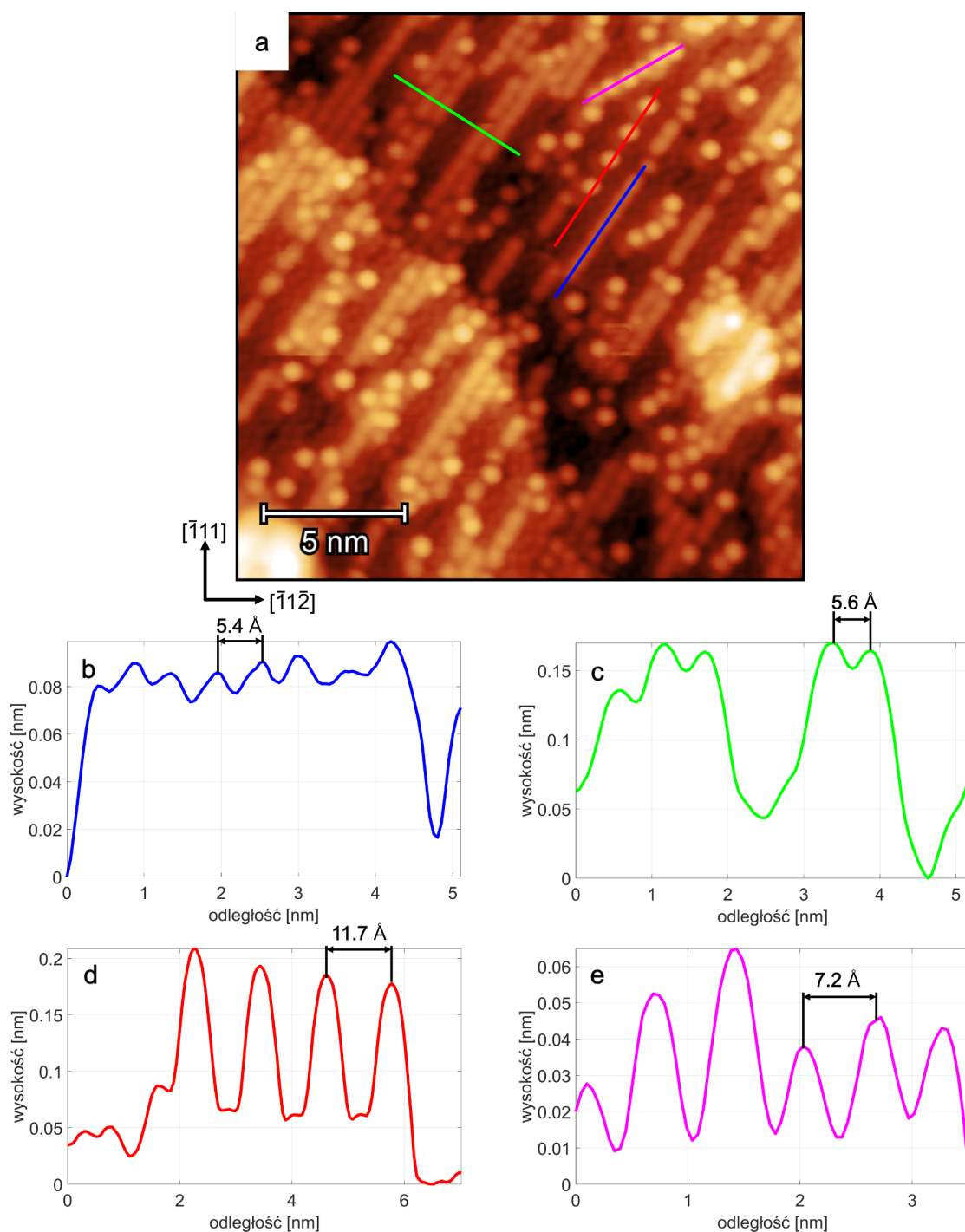
Rysunek 4.21: a) Obraz topograficzny powierzchni Si(110)-Pb po naniesieniu 0.97ML Sb i wygrzewaniu do 350°C. ($100 \times 100 \text{ nm}^2$, $U = -2\text{V}$, $I = 20\text{pA}$) b),c),d),e) Profile zmierzone wzdłuż linii zaznaczonych na obrazie (a). Pomiar został wykonany w temperaturze pokojowej.

Si(110).

Dokładniejszą analizę struktury powierzchni umożliwia przedstawiona na rys. 4.22 topografia wykonana na obszarze $20 \times 20 \text{ nm}^2$ tej samej próbki. Powierzchnię próbki pokrywają łańcuchy atomów ułożone wzdłuż kierunku $[\bar{1}10]$. Odległości na profilu (4.22b) wzdłuż łańcuchów wskazują na okresowość wynoszącą $0.54 \pm 0.05 \text{ nm}$. Jest to odległość większa niż stała sieci ołowiu oraz odległość między atomami podłoża Si(110) w tym kierunku. Odległości między łańcuchami zmierzone na profilu wzdłuż kierunku $[100]$ (rys. 4.22c) wynoszą $0.56 \pm 0.05 \text{ nm}$ i jest to odległość zgodna z odległością między rzędami atomów podłoża Si(110).

Na obrazie topograficznym widoczne są też pojedyncze obiekty, które również mają tendencje do układania się w kierunku $[\bar{1}10]$. Profil wzdłuż takiego łańcucha atomów został przedstawiony na rys. 4.22d. Odległość między obiektami wynosi $1.17 \pm 0.05 \text{ nm}$. Jest to odległość bliska podwójnej odległości względem poprzednio omawianych łańcuchów i trzy razy większa względem okresowości sieci Si(110) w tym kierunku. Łańcuchy te różnią się też obserwowaną wysokością względem podłoża. Łańcuchy o większej okresowości mają wysokość około $180 \pm 20 \text{ pm}$ względem podłoża podczas gdy łańcuchy z gęstszym ułożeniem atomów mają mniejszą wysokość wynoszącą $120 \pm 20 \text{ pm}$.

Trzecim typem łańcuchów są łańcuchy układające się wzdłuż kierunku położonego pod kątem 30° względem kierunku skanowania. Kierunek ten został zidentyfiko-



Rysunek 4.22: a) Obraz topograficzny powierzchni Si(110)-Pb po naniesieniu 0.97ML Sb i wygrzewaniu do 350°C. ($20 \times 20 \text{ nm}^2$, $U = -2\text{V}$, $I = 20\text{pA}$) b)-e) Profile zmierzone wzdłuż linii zaznaczonych na obrazie (a). Pomiar został wykonany w temperaturze pokojowej.

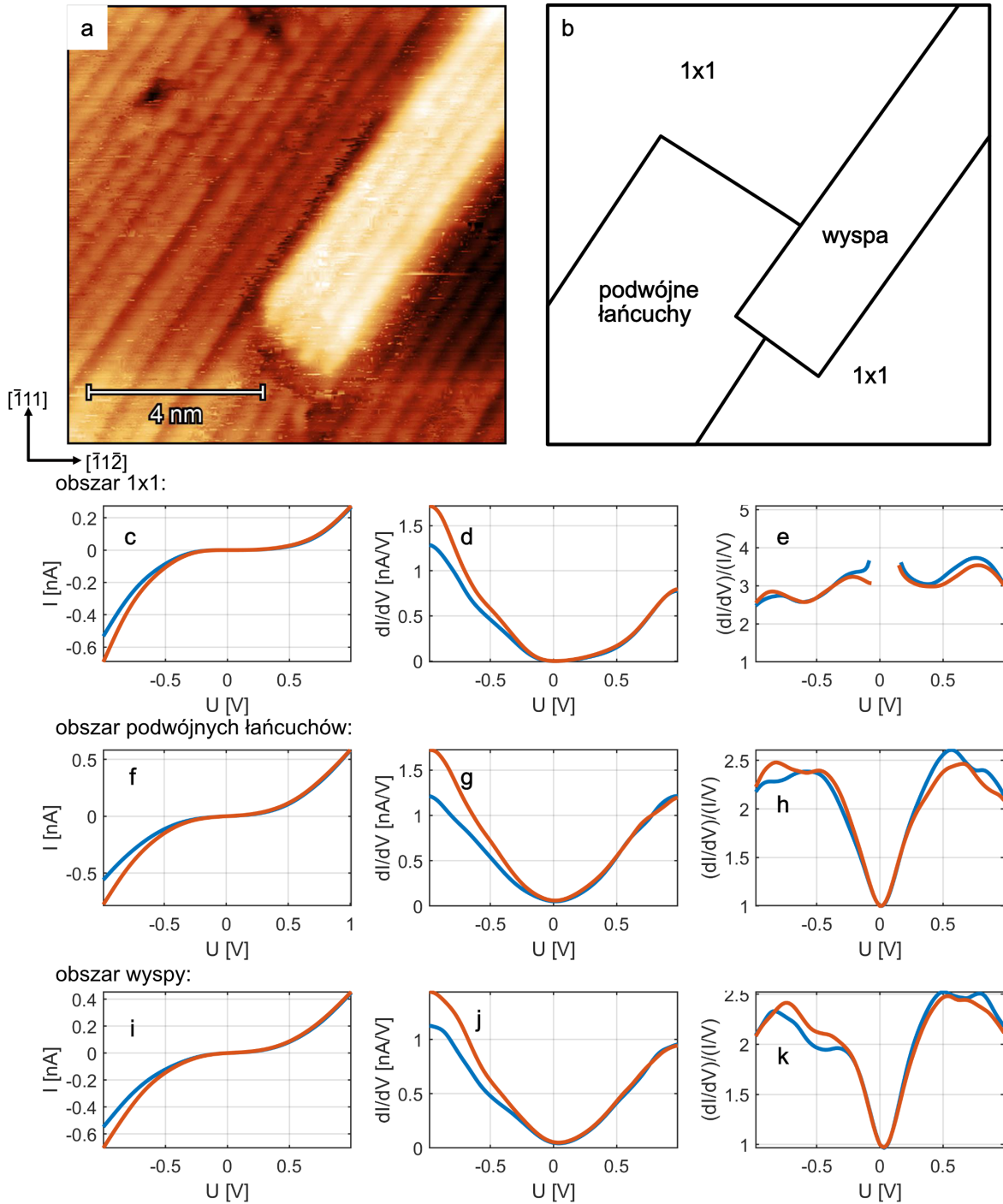
wany jako $[\bar{1}1\bar{1}]$. Profil zmierzony wzdłuż jednego z takich łańcuchów został przedstawiony na rys. 4.22e. Odległość między atomami w tym łańcuchu wynosi $0.72 \pm 0.05 \text{ nm}$.

Pomiędzy łańcuchami widoczna jest struktura podłoża. Okresowość wzdłuż kie-

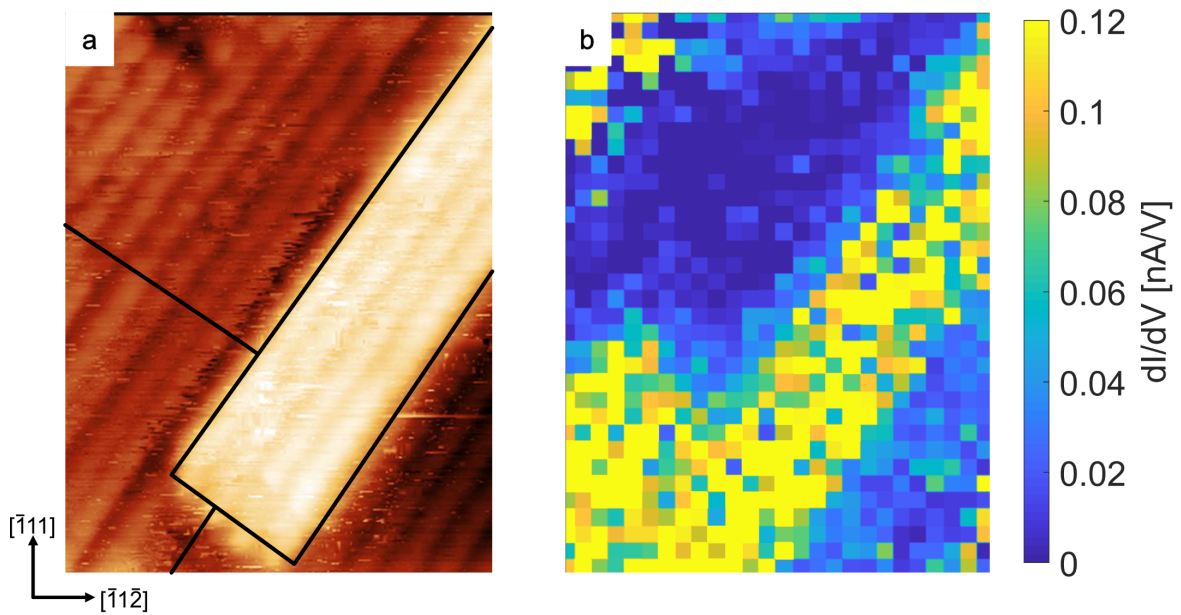
runku $[\bar{1}10]$ i struktura zygzakowatych łańcuchów wskazują na rekonstrukcję (3×2) indukowaną atomami Sb.

4.3.3 Struktura elektronowa

Wyspy



Rysunek 4.23: a) Obraz topograficzny zarejestrowany podczas zbierania charakterystyk $I(V)$. b)-d) Krzywe znormalizowane przewodnictwa z obszarów zaznaczonych na obrazku (a).



Rysunek 4.24: a) Obraz topograficzny zarejestrowany podczas zbierania charakterystyk $I(V)$. b) Mapa przewodnictwa różniczkowego dla napięcia 0.023 eV.

W celu zbadania struktury elektronowej zmierzona została mapa charakterystyk $I(V)$ na obszarze zawierającym nanostruktury jak i czyste podłoże Si(110)-Pb. Z każdego badanego obszaru (podłoże (1×1) , podwójne łańcuchy i wyspy) zostały zaprezentowane typowe krzywe $I(V)$. Przedstawione wykresy charakterystyk zostały zmierzone w temperaturze pokojowej i w zakresie napięć od -1 V do 1 V. Punkt początkowy pomiaru spektroskopii został ustawiony na $U = -1$ V i $I = 500$ pA. Przemiatając napięciem podczas pomiaru odbywało się w obie strony. Z każdego obszaru wybrane zostało 40 charakterystyk prądowo-napięciowych, które zostały uśrednione.

Przedstawiony na rys. 4.23a obraz topograficzny został zmierzony bezpośrednio po pomiarze mapy charakterystyk prądowo-napięciowych. Na schemacie powierzchni przedstawionym na rys. 4.23b zaprezentowane zostały granice trzech różnych struktur powierzchniowych: (1×1) , podwójnych łańcuchów oraz wyspy. Wykresy przedstawione na rys. 4.23c-k przedstawiają uśrednione charakterystyki prądowo-napięciowe oraz obliczone na ich podstawie zależności przewodnictwa różniczkowego oraz znormalizowanego przewodnictwa różniczkowego. W przypadku wykresu przewodnictwa różniczkowego przedstawionego na rys. 4.23e punkty w okolicy 0 V zostały usunięte ze względu na małe wartości prądu tunelowego w tym zakresie i przeważający wkład szumów.

Charakterystyka zmierzona na obszarze (1×1) posiada wyraźne wypłaszczenie w okolicy napięcia $U = 0$ V. Odzwierciedla to wykres przewodnictwa różniczkowego,

którego wartość dąży do 0 nS dla tego zakresu, co może oznaczać istnienie przerwy energetycznej w strukturze elektronowej. Inaczej jest w przypadku charakterystyk zmierzonych dla obszarów podwójnych łańcuchów oraz wyspy. Wykresy przewodnictwa różniczkowego mają niezerowe wartości dla napięcia $U = 0$ V. Świadczy to o metalicznym charakterze tych struktur. Wierzchołki widoczne na wykresach znormalizowanego przewodnictwa różniczkowego wskazują na występowanie niewielkich przesunięć położenia stanów elektronowych dla różnych obszarów.

Zmiany struktury elektronowej w okolicy energii Fermiego mogą zostać przedstawione w formie mapy przewodnictwa. Na rys. 4.24 został przedstawiony obraz topograficzny oraz mapa przewodnictwa różniczkowego, które zostały zmierzone na tym samym obszarze i w tym samym czasie. Charakterystyki z których została obliczona mapa przewodnictwa zostały zmierzone dla zakresu -0.7 V do 0.7 V, z punktem początkowym $U = -0.7$ V i $I = 500$ pA. Mapa na rys. 4.24 przedstawia wartość przewodnictwa różniczkowego dla napięcia $U = 0.023$ eV. Obszar wyspy i podwójnych łańcuchów charakteryzuje się wyższą wartością przewodnictwa różniczkowego dla tej energii niż podłoże (1×1).

Łańcuchy Pb

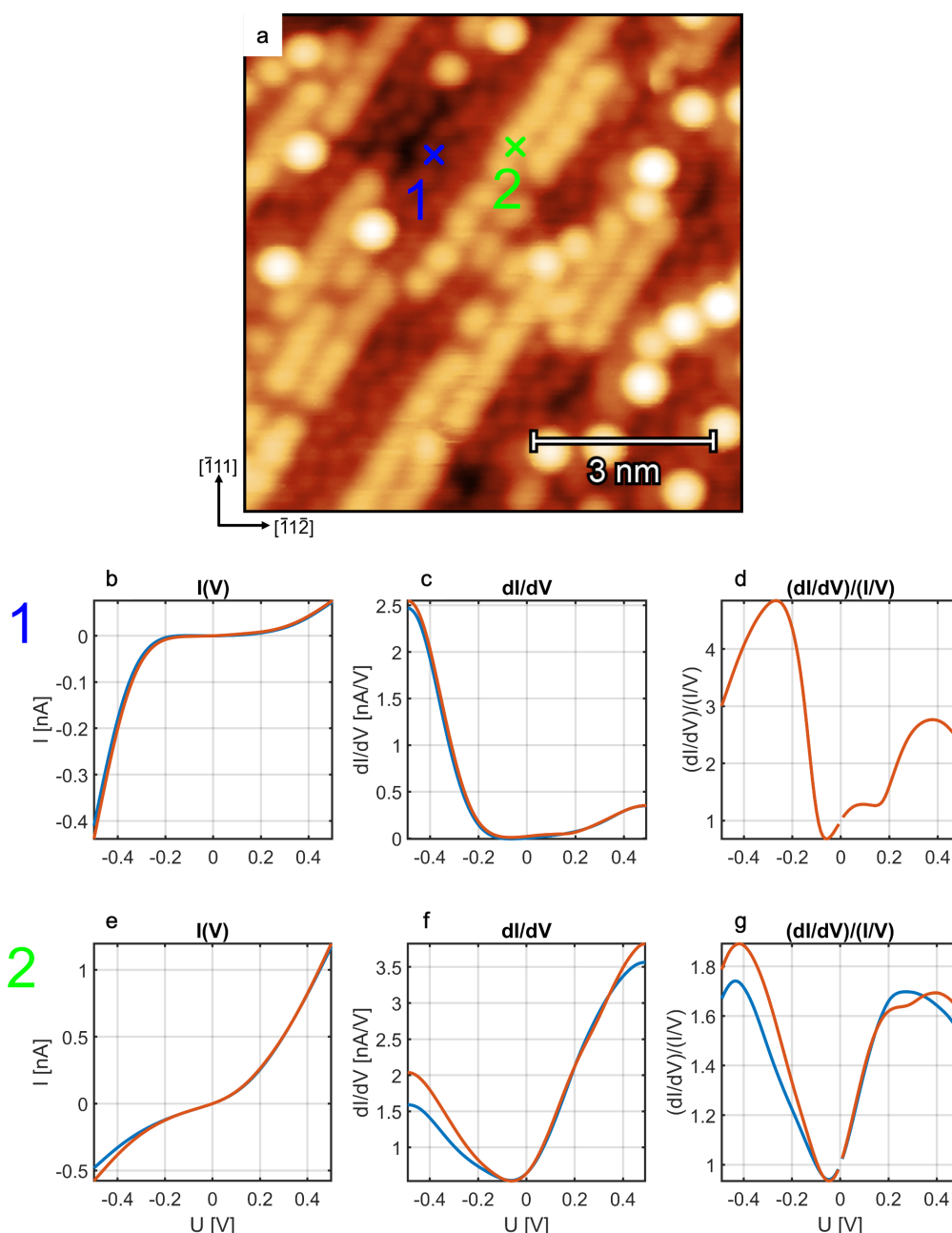
Struktura elektronowa pojedynczych łańcuchów przedstawionych na rys. 4.25a została zbadana poprzez rejestracje punktowo zmierzonych krzywych $I(V)$. Charakterystyka przedstawiona na rys. 4.25b została zarejestrowana na obszarze podłoża z rekonstrukcją (3×2), zaznaczonym na topografii jako punkt 1. Drugi punkt zbierania charakterystyk jest położony na obszarze łańcucha ołowiu. Przedstawione charakterystyki są typowe dla obu obszarów i zostały wykonane w zakresie od -0.5 V do 0.5 V.

Wyniki spektroskopii tunelowej świadczą, że struktura elektronowa podłoża (3×2) ma charakter półprzewodnikowy. Wypłaszczenie krzywej prądowej i pochodna dI/dV dążąca do zera w okolicy napięcia 0V świadczą o niskiej gęstości stanów w okolicy energii Fermiego.

Dla porównania krzywa zamieszczona na rys. 4.25e dotycząca łańcucha Pb ma typowo metaliczny charakter. W pobliżu napięcia 0V widoczne jest znaczne nachylenie krzywej, o czym świadczy również wartość pochodnej w tym miejscu wynosząca około 0.55 nS.

4.3.4 Dyskusja i podsumowanie

Badania nanostruktur indukowanych nanoszeniem Sb na powierzchnię Si(110) z rekonstrukcją (4×2)Pb zostały przeprowadzone metodami odbiciowej dyfrakcji wyso-



Rysunek 4.25: Wyniki pomiaru spektroskopii tunelowej łańcucha Pb po naniesieniu 0.97 ML Sb i wygrzaniu do 350°C. Spektroskopia została wykonana w zakresie: **a)-c)** od -1.5 do 1.5 V, **d)-e)** od -0.5 do 0.5 V. Niebieska linia została zarejestrowana w trakcie przemiatań od napięć ujemnych do dodatnich, czerwona - od dodatnich do ujemnych.

koenergetycznych elektronów oraz skaningowej mikroskopii i spektroskopii tunelowej.

Badania STM wskazują, że antymon naniesiony na powierzchnię Si(110)-Pb w temperaturze pokojowej pozostaje w formie molekularnej. Molekuły widoczne na powierzchni próbki przypominają rozmiarami klastery Sb obserwowane na Si(110)-(3×2)Sb po naniesieniu 1 BL Sb i wygrzewaniu w temperaturze 250°C, opisywane w poprzednim rozdziale. W przypadku podłoża Si(110)-Pb klastery antymonu ulegają

rozpadowi pod wpływem wygrzewania w temperaturze około 100°C. Jest to temperatura znacznie niższa niż w przypadku struktur otrzymywanych w wyniku nanoszenia antymonu na czystą powierzchnię Si(110) i wygrzewania. Efekt ten może zostać przypisany atomom Pb obecnym na podłożu, które mogą działać, jak surfaktant obniżając energię dysocjacji molekuł Sb.

Wykorzystanie Pb jako surfaktanta jest znane w literaturze. Badania wzrostu GaAs w procesie homoepitaksji wskazują, że wprowadzenie ołowiu jako substancji powierzchniowo czynnej zwiększa drogę dyfuzji atomów na powierzchni. W efekcie powoduje to obniżenie temperatury potrzebnej do uzyskania wzrostu warstwy po warstwie z 580°C do 400°C [110]. Działanie atomów Pb jako surfaktanta został zaobserwowany w przypadku wzrostu Fe na powierzchni Fe(100)-c(2×2)O [111] oraz Cr(100) [112], Fe [113] i Co [114] oraz homoepitaksji [115] na podłożu Cu(111), wzrostu Si [116–119], In [120] oraz Ge [121] na Si(111). Efekt surfaktanta Pb występuje również w przypadku delta-domieszkowania powierzchni Si(001) manganem [122].

W wyniku wygrzewania naniesionego na Si(110)-Pb antymonu w zakresie temperatur od 125°C do 200°C powstają struktury podwójnych łańcuchów oraz wysp. Wyspy mają wysokość bliską odległości między warstwami atomów krzemu w kierunku [110], a ich powierzchnia odtwarza strukturę podłoża. Wskazuje to na możliwość wnikania atomów Sb w strukturę krzemu i lokalnego domieszkowania. Argumentem za lokalnym domieszkowaniem mogą być pomiary struktury elektronowej. Lokalna struktura elektronowa powierzchni zbadana przy pomocy skaningowej spektroskopii tunelowej ulega zmianie pod wpływem antymonu. Obszary zmodyfikowane obecnością Sb charakteryzują się metaliczną strukturą elektronową.

Po naniesieniu Sb zmianie ulega również struktura podłoża. Dochodzi do przejścia pomiędzy rekonstrukcją (4×2) i (1×1). Może to być związane z wprowadzeniem defektów, co efektywnie prowadzi do zagęszczenia atomów Pb na powierzchni.

W przypadku nanoszenia Sb w ilości około 0.5 ML i wygrzewaniu w temperaturze od 120°C do 200°C na powierzchni tworzą się dwa rodzaje nanodrutów Pb ułożone wzdłuż kierunków $\bar{1}10$ oraz [001]. W przypadku wygrzewania w wyższej temperaturze (230°C) na powierzchni pozostają jedynie nanodrutu zorientowane w kierunku $\bar{1}10$.

Nanoszenie jeszcze większych ilości (0.72 ML) Sb i wygrzewanie w temperaturze około 120°C prowadzi do powstawania trójwymiarowych krystalitów Pb, które utrzymują się na powierzchni do temperatury około 350°C. Po wygrzewaniu próbki w temperaturze 350°C morfologia powierzchni ulega zmianie. Antymon wnika w strukturę powierzchni indukując rekonstrukcję (3×2). Ponieważ temperatura 350°C jest bliska temperaturze desorpcji grubych warstw ołowiu z powierzchni Si(110), może to świadczyć, że łańcuchy składają się z atomów Pb, które jeszcze nie uległy desorpcji z po-

wierzchni. Łańcuchy układają się w kierunku $[\bar{1}10]$ o typowych długościach rzędu 5 nm. Odległości pomiędzy atomami Pb wynoszą około 0.54 nm, co jest odległością większą niż stała sieci objętościowego kryształu Pb, podobnie jak w przypadku rekonstrukcji Si(110)-(4×2)Pb opisanej w dodatku A.

Badania struktury elektronowej wskazują na metaliczny charakter łańcuchów Pb, podczas gdy podłoże (3×2)Sb jest izolatorem. Jest to argumentem za istnieniem jednowymiarowej struktury elektronowej łańcuchów Pb.

Podsumowując, zbadane zostały struktury powstałe w wyniku nanoszenia Sb na powierzchnię Si(110) z rekonstrukcją Pb. Niskie temperatury wygrzewania potrzebne do dysocjacji molekuł Sb świadczą o obniżeniu energii dysocjacji poprzez obecność atomów Pb, działających jako surfaktant. Wyniki świadczą o wbudowywaniu się antymonu pod warstwę powierzchniową krzemu i lokalnym domieszkowaniu. W przypadku wyższych pokryć Sb dochodzi do wytworzenia rekonstrukcji (3×2)Sb oraz wyparcia Pb, który formuje trójwymiarowe krystality. Wygrzewanie próbki do temperatur bliskich temperaturze desorpcji Pb prowadzi do wytworzenia jednowymiarowych łańcuchów Pb na powierzchni (3×2)Sb.

Rozdział 5

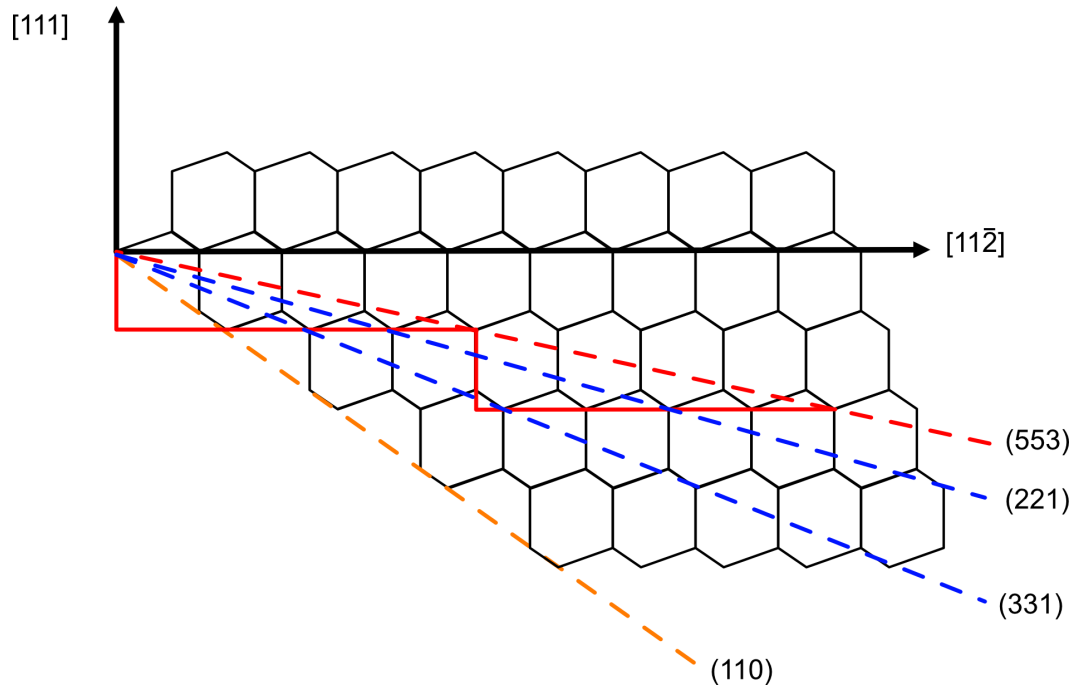
Właściwości struktur Sb na powierzchni Si(553)

5.1	Powierzchnie wicynalne krzemu	91
5.2	Łańcuchy Sb na powierzchni Si(553)-Au	93
5.2.1	Charakterystyka podłoża Si(553)-Au	93
5.2.2	Topografia powierzchni	94
5.2.3	Struktura elektronowa	99
5.2.4	Dyskusja i podsumowanie	101
5.3	Reorganizacja na powierzchni Si(553)-Au pod wpływem Sb	103
5.3.1	Analiza obrazów dyfrakcyjnych	103
5.3.2	Topografia powierzchni	105
5.3.3	Pomiary spektroskopii tunelowej	110
5.3.4	Dyskusja i podsumowanie	110
5.4	Podwójne łańcuchy Sb-Pb na powierzchni Si(553)	113
5.4.1	Charakterystyka podłoża Si(553)-Pb	113
5.4.2	Analiza obrazów dyfrakcyjnych	115
5.4.3	Wyniki skaningowej mikroskopii tunelowej	117
5.4.4	Dyfuzja atomów Pb	125
5.4.5	Struktura elektronowa powierzchni	127
5.4.6	Dyskusja i podsumowanie	129

5.1 Powierzchnie wicynalne krzemu

W celu wytworzenia struktur jednowymiarowych wykorzystywane są wicynalne powierzchnie krzemu, charakteryzujące się regularnym układem stopni atomowych [123]. Powierzchnie wicynalne otrzymywane są poprzez ucięcie kryształu, o niskowskaźnikowej powierzchni, pod określonym kątem. Kąt ucięcia determinuje szerokość powstałych stopni atomowych. Powierzchnia po wycięciu składa się zazwyczaj z układu ścian o różnych szerokościach. Wytworzenie układu tarasów o stałej szerokości wymaga dodatkowej preparatyki. Jedną z możliwości jest zastosowanie odpowiedniego wygrzewania próbki, które w przypadku m.in. Si(113) [124] i Si(553) [125] prowadzi do porządkowania powierzchni. Jedne z pierwszych badań wskazujące na możliwość wytworzenia takiego układu zostały przeprowadzone przy wykorzystaniu techniki STM [126]. Wyniki pomiarów topografii powierzchni wykazały powstawanie obszarów tarasów o stałej szerokości na powierzchni próbki Si(111), wyciętej pod kątem 4° w kierunku $[11\bar{2}]$, pod wpływem naniesionego złota. Późniejsze badania prowadzone metodami STM [127] oraz RHEED [128, 129] potwierdziły porządkowanie się regularnych tarasów o szerokości około $21 \text{ \AA}$ na powierzchni Si(775) pod wpływem zaadsorbowanego złota. Badania powierzchni wicynalnych o innych kątach ucięcia wskazały, że nanoszenie złota może prowadzić do uporządkowania się m. in. Si(553) [130] i Si(557) [131] oraz przy zastosowaniu innych materiałów niż złoto, w przypadku takich powierzchni jak: Si(553)-Pb [89, 132], Si(553)-Bi [133] Si(557)-Pb [134, 135], Si(331)-Pb [124]. Si(557)-Ag [136].

Badania przeprowadzone w niniejszym rozdziale dotyczą próbki o powierzchni (553), składającej się z tarasów (111) o szerokości wynoszącej $4\frac{1}{3}$ stałej sieci krzemu w kierunku $[11\bar{2}]$. Szerokość tarasu wynosi więc $a = 4\frac{1}{3} \cdot 3.33 \text{ \AA} = 14.41 \text{ \AA}$, a wysokość stopni między tarasami jest równa odległości między płaszczyznami Si(111). Ponieważ na każdy taras przypadają $4\frac{1}{3}$ rzędów atomów Si, pojedynczy łańcuch atomów będzie odpowiadał pokryciu równemu $\frac{1}{4\frac{1}{3}} = 0.23ML$. Badania wskazują też na możliwość uporządkowania powierzchni Si(553) w układ wielokrotnych np. podwójnych stopni. Takie uporządkowanie powierzchni może być wynikiem odpowiedniego wygrzewania [125] lub wytworzenia rekonstrukcji Bi [133].



Rysunek 5.1: Widok na kryształ krzemu w kierunku $[1\bar{1}0]$. Przerywanymi liniami zostały zaznaczone płaszczyzny (553), (221), (331) i (110). Czerwona ciągła linia wskazuje układ tarasów dla powierzchni (553).

Tablica 5.1: Zestawienie płaszczyzn krzemowych, które były badane w niniejszej pracy.

Powierzchnia	Kąt ucięcia względem Si(111)	Szerokość tarasu [$\text{\AA}$]
Si(553)	12.27°	14.4
Si(221)	15.79°	11.1
Si(331)	22°	7.8
Si(110)	35.26°	3.84

5.2 Łańcuchy Sb na powierzchni Si(553)-Au

W niniejszym rozdziale zostały omówione wyniki badań powierzchni przygotowanej poprzez nanoszenia antymonu na próbkę Si(553) z uporządkowaną strukturą łańcuchów Au. Przy pomocy skaningowej mikroskopii tunelowej zbadana została topografia powierzchni podczas nanoszenia Sb w zakresie pokryw od 0.1 ML do 0.85 ML. W celu sprawdzenia zależności typu wzrostu od temperatury antymon był nanoszony na podłoże chłodzone lub ogrzewane.

Preparatyka powierzchni Si(553)-Au została wykonana zgodnie z opisem zawartym w publikacji [92]. Na wyczyszczonej próbce Si(553) naniesione zostało 0.49 ML złota, co odpowiada dwóm łańcuchom atomowym na taras. Następnie próbka została wygrzana w temperaturze około 870 K. Wygrzewanie w tej temperaturze prowadzi do pojawienia się na obrazie dyfrakcyjnym prążków oznaczających porządkowanie powierzchni w układ regularnych tarasów. Pomiar STM wykazały uporządkowane tarasy na obszarach o szerokości ponad 100 nm. Na tak przygotowane podłoże nanoszony był antymon. Podczas nanoszenia próbka była podgrzewana w zakresie do około 470 °C. Eksperymenty nanoszenia antymonu zostały również przeprowadzone na podłożu chłodzonym do temperatury 270 K, 240 K oraz 200 K.

5.2.1 Charakterystyka podłoża Si(553)-Au

Obraz dyfrakcyjny RHEED zarejestrowany z powierzchni Si(553)-Au dla wiązki elektronów padającej w kierunku $[11\bar{2}]$, równoległym do kierunku krawędzi tarasów, został przedstawiony na rys. 5.2a. Zerowa strefa Lauego, której powiększenie zostało pokazane na rys. 5.2b, zawiera szereg plamek dyfrakcyjnych, które wynikają z regularnego ułożenia stopni atomowych na powierzchni. Profil intensywności z prążków zerowej strefy (rys. 5.2c) został przedstawiony w zależności od długości wektora rozpraszania. Średnia odległość między prążkami wynosi $0.42 \pm 0.01 \text{ \AA}^{-1}$, co odpowiada odległości $14.95 \pm 0.1 \text{ \AA}$. Jest to odległość zgodna z odległością pomiędzy krawędziami tarasów dla idealnej powierzchni Si(553) wynosząca 14.8 Å.

Typowy obraz topografii powierzchni Si(553) został przedstawiony na rys. 5.2d. Widoczne na obrazie regularny układ tarasów, charakteryzuje się średnią periodycznością wynoszącą $14.8 \pm 0.1 \text{ \AA}$. Długość struktur łańcuchów widocznych na krawędziach tarasów wynosi od kilku do kilkudziesięciu odległości między atomami krzemu w kierunku $[1\bar{1}0]$. Na rys. 5.2e i 5.2f przedstawiony jest model powierzchni Si(553)-Au opracowany w oparciu o obliczenia DFT [91]. Na każdym tarasie znajdują się 2 rzędy atomów Au tworzące łańcuch typu zig-zag, o stałej sieci odpowiadającej podłożu Si. Symulacje obrazów STM wskazują, że widoczne na obrazach topograficznych jasne

łańcuchy wzdłuż krawędzi tarasów odpowiadają łańcuchom atomów krzemu z niewysynonymi wiązaniami [91].

Powierzchnia Si(553)-Au jest jedną z najlepiej przebadanych krzemowych powierzchni wycinalnych. Pierwsze badania, wykonane metodami spektroskopii fotoelektronów, struktury elektronowej tej powierzchni wykazały istnienie jednowymiarowych, metalicznych stanów elektronowych [88]. Z tego względu ta powierzchnia zyskała dużo uwagi pod kątem badania zjawisk jednowymiarowych. Badania przy zastosowaniu metod LEED, STM i ARPES wykazały występowanie periodycznych oscylacji wzdłuż łańcuchów o okresowości $\times 3$ i $\times 2$ [137]. Początkowo występowanie tych zaburzeń było interpretowane jako przejście Peierlsa zachodzące w temperaturze ok. 200K. Późniejsze badania eksperymentalne wykonane metodami STM [138] oraz obliczenia DFT [5] wskazały na powiązanie tych oscylacji z uporządkowaniem antyferromagnetycznym. Najnowsze obliczenia wykonane metodami DFT [139] wskazują jednak, że w przypadku tej powierzchni bardziej preferowanym energetycznie jest stan diamagnetyczny, a obserwowane w badaniach STM oscylacje są przejawem fali gęstości ładunku.

Powierzchnia Si(553)-Au jest również wykorzystywana jako podłoże do wzrostu łańcuchów innych metali takich jak Pb [92, 140] czy In [141]. W obliczu powyższych badań powierzchnia Si(553)-Au jest obiecującym podłożem pod kątem wytwarzania nanostruktur Sb.

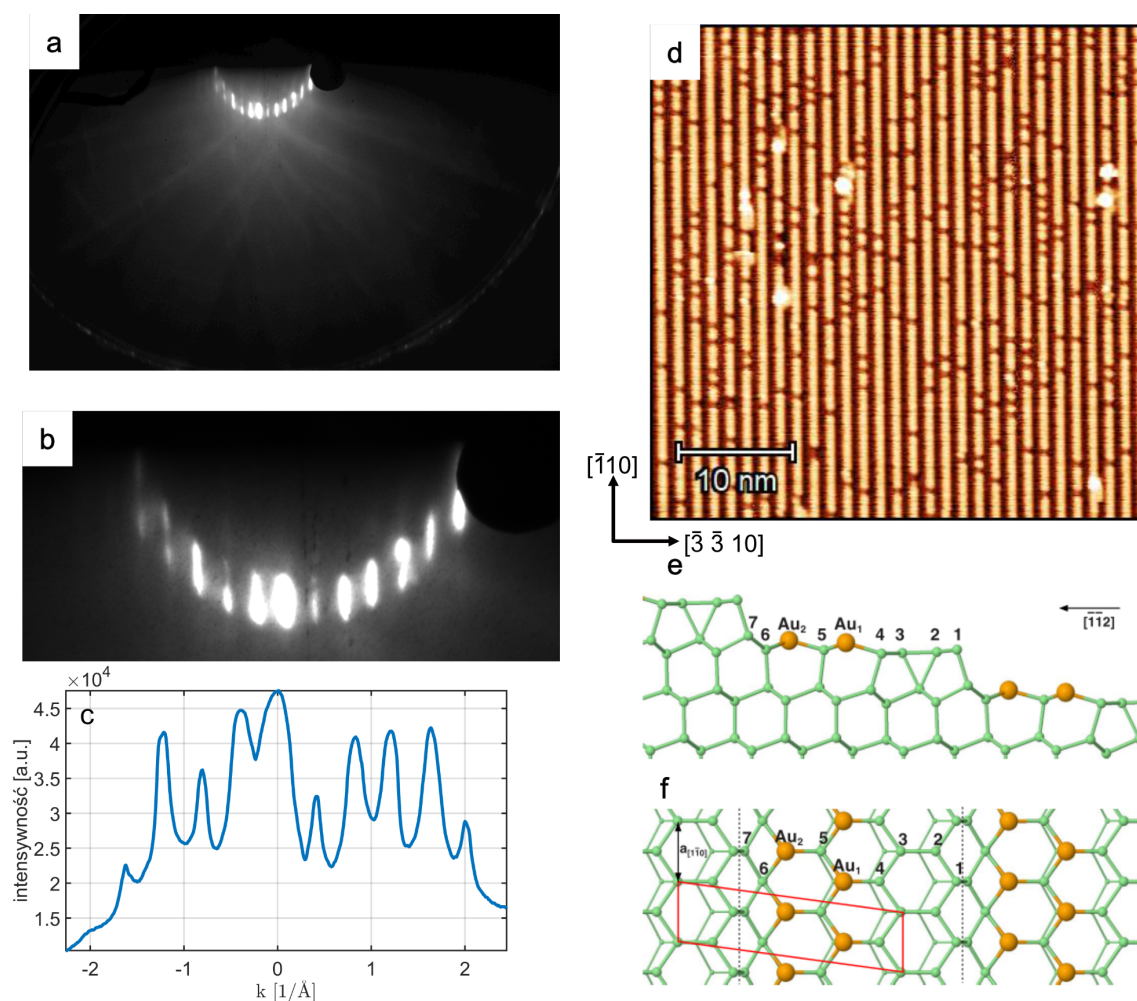
5.2.2 Topografia powierzchni

Wpływ ilości naniesionego antymonu na topografię powierzchni

Obrazy topograficzne pokazane na rys. 5.3 pokazują zmianę morfologii powierzchni w zależności od ilości naniesionego antymonu. Antymon w ilości od 0.15 ML do 0.85 ML nanoszony był na próbkę w temperaturze pokojowej. W zakresie pokryć od 0.15 ML do 0.28 ML widoczny jest liniowy wzrost obszaru pokrytego strukturami antymonu. Antymon w zakresie tych pokryć układa się w uporządkowane struktury wzdłuż krawędzi tarasów powierzchni Si(553)-Au. W przypadku większych pokryć nadmiarowy antymon tworzy klastry. W przypadku antymonu naniesionego w ilości 0.85 ML powierzchnie pokrywają klastry Sb, które nie tworzą uporządkowanych, anizotropowych struktur.

Nanoszenie Sb w pokojowej i podwyższonej temperaturze

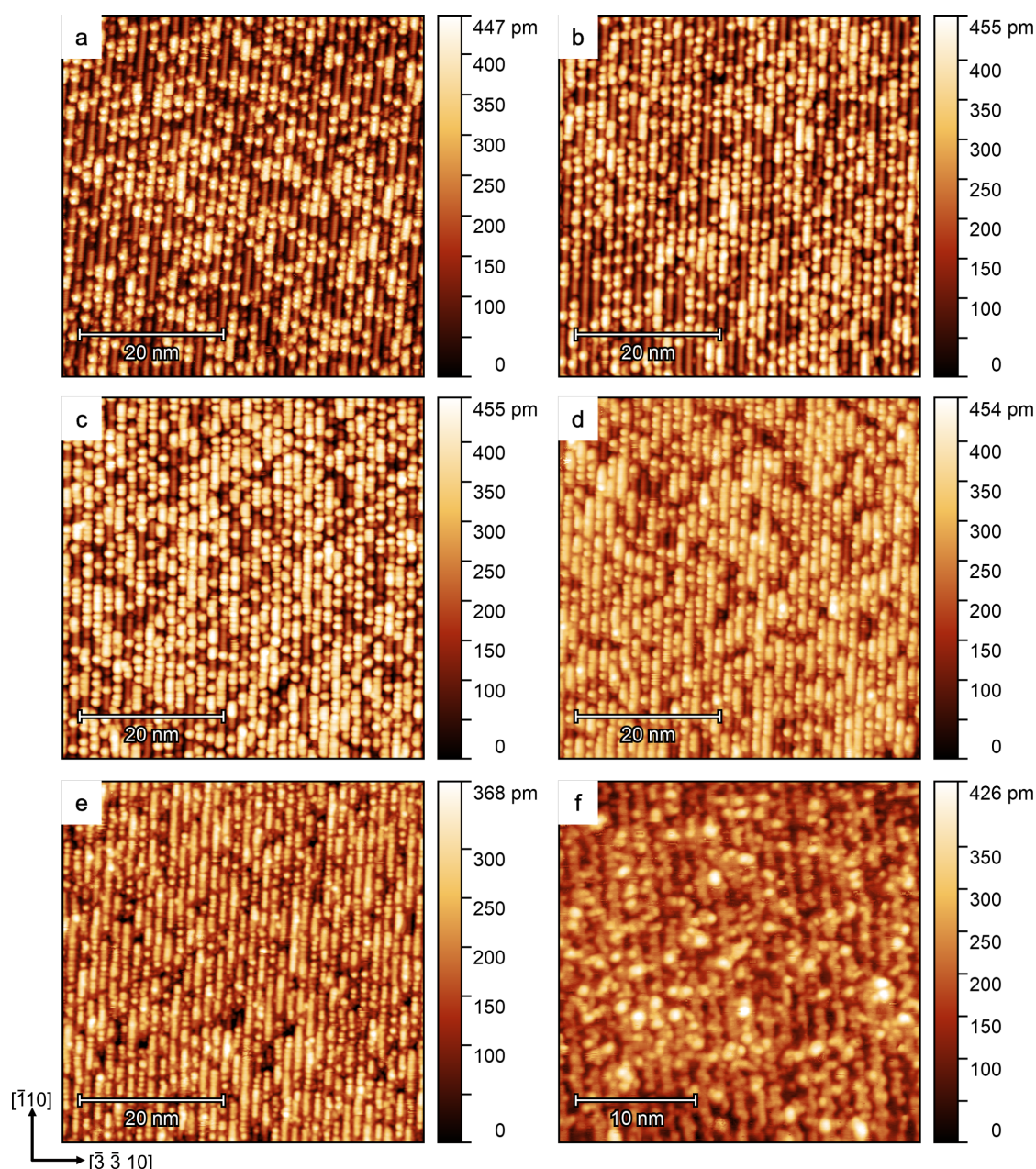
Obrazy topograficzne przedstawione na rys. 5.4 przedstawiają powierzchnię Si(553)-Au po naniesieniu 0.25 ML Sb w pokojowej i podwyższonej temperaturze. W zależności od temperatury próbki, utrzymywanej podczas nanoszenia Sb, zaobserwowana



Rysunek 5.2: Powierzchnia Si(553)-Au. **a)** Obraz RHEED zarejestrowany dla wiązki elektronów padającej w kierunku $[11\bar{2}]$. **b)** Fragment obrazu dyfrakcyjnego RHEED zawierający zerową strefę Lauego, **c)** profil intensywności plamek dyfrakcyjnych z zerowej strefy Lauego przedstawiony w zależności od długości wektora rozpraszania. **d)** Obraz topograficzny STM $42.5 \times 42.5 \text{ nm}^2$, $U=-2\text{V}$, $I=50\text{pA}$. **e),f)** Model powierzchni zoptymalizowany przy pomocy obliczeń DFT[91].

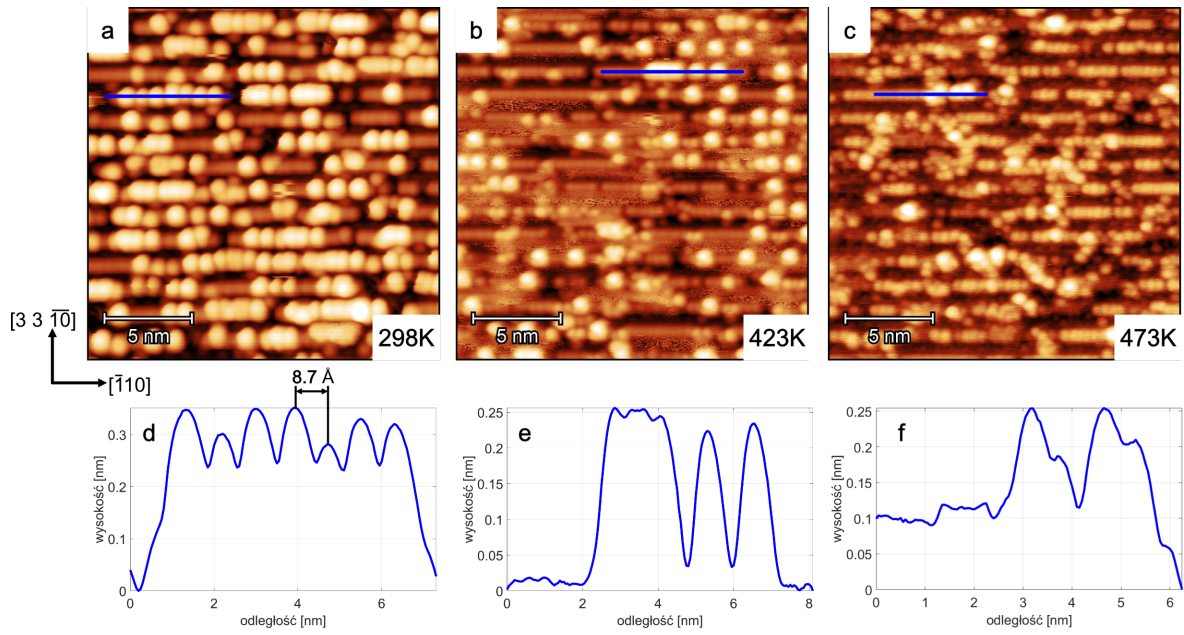
została zmiana morfologii powierzchni. W przypadku temperatury pokojowej nanoszenia widoczne struktury są najlepiej uporządkowane. Większość naniesionego antymonu lokuje się blisko krawędzi tarasu tworząc kilka rodzajów łańcuchów. Dla wyższych temperatur próbki podczas nanoszenia adsorpcja antymonu zachodzi w różnych miejscach, a formowane łańcuchy są krótkie. Widoczne obiekty zostały posegregowane, według mierzonej wysokości względem istniejącego na krawędzi tarasów łańcucha atomów Si, na wyższe i niższe niż 150 pm.

Dla każdego z obrazów topograficznych przedstawionych na rys. 5.4 policzona została ilość naniesionego materiału przy założeniu, że pojedynczy obiekt widoczny na obrazie topograficznym jest pojedynczym atomem Sb. We wszystkich przypadkach zostało przyjęte założenie, że regularne łańcuchy na powierzchni są łańcuchami Si wy-



Rysunek 5.3: Obrazy topograficzne zarejestrowane po naniesieniu a) 0.15 ML Sb, b) 0.2 ML Sb, c) 0.26 ML Sb, d) 0.28 ML Sb, e) 0.32 ML Sb, f) 0.85 ML Sb na powierzchnię Si(553)-Au. Nanoszenie i pomiar STM odbywały się w temperaturze pokojowej.

stępującymi na krawędzi tarasów powierzchni Si(553)-Au. Jak wynika z danych przedstawionych w tabeli 5.2, pomimo, że naniesiona była ilość równa 0.25 ML, widocznych jest zaledwie 0.06 ± 0.013 ML. W przypadku braku krystalitów, które mogłyby wiązać część naniesionego antymonu, może to oznaczać, że widoczny na obrazach antymon jest w formie molekuł czteroatomowych. Różnica w obserwowanej wysokości struktur może wynikać z miejsca adsorpcji molekuły na tarasie lub geometrii adsorpcji. W przypadku najwyższych molekuł, których obserwowana wysokość sięga 250 pm, prawdopodobnie dochodzi do adsorpcji na krawędzi tarasu.



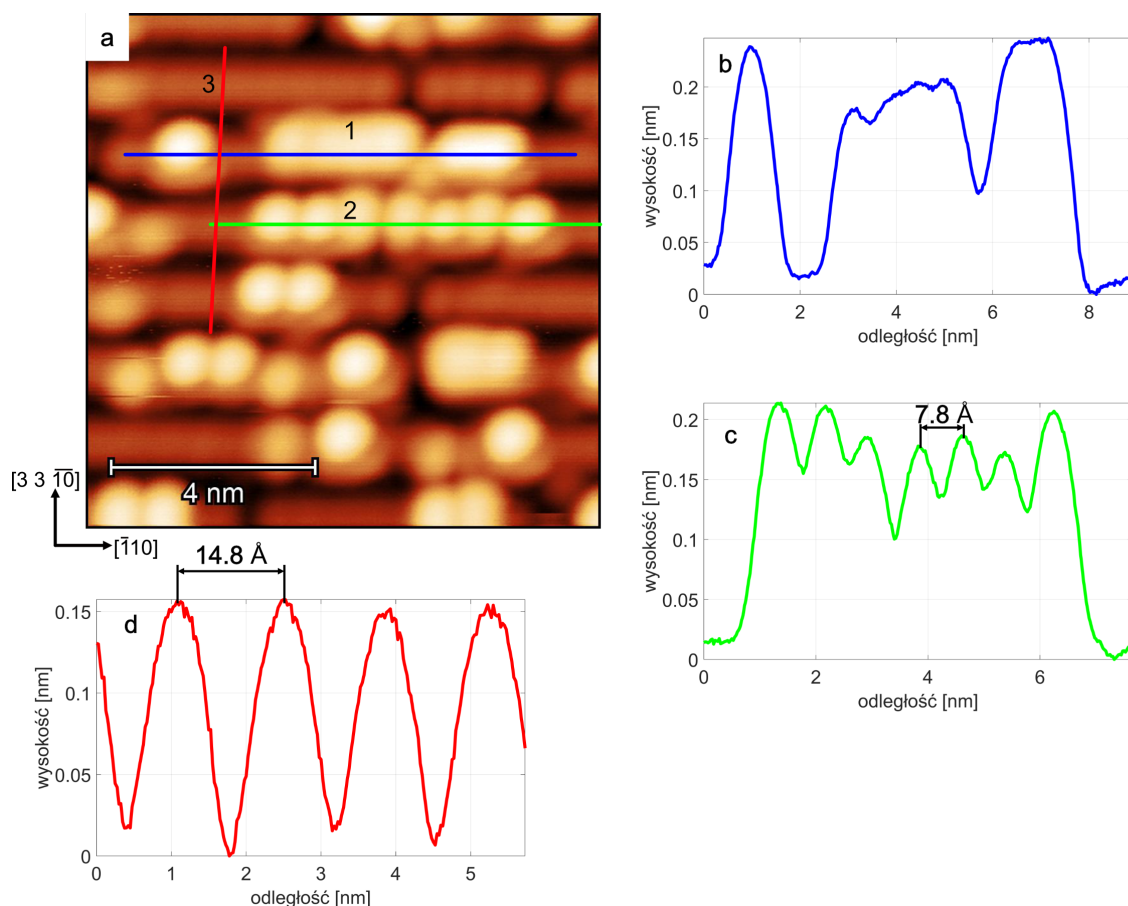
Rysunek 5.4: Obrazy topograficzne zarejestrowane po naniesieniu 0.25ML Sb na próbkę Si(553)-Au utrzymywaną w temperaturze (a) pokojowej ($U=-1.4\text{V}$, $I=20\text{pA}$), (b) 150°C ($U=-1.5\text{V}$, $I=60\text{pA}$), (c) 200°C ($U=-0.8\text{V}$, $I=40\text{pA}$). (d)-(f) Profile wykreślone wzdłuż linii zaznaczonych na obrazach (a)-(c). Pomiar STM wykonywany był w temperaturze pokojowej.

Tablica 5.2: Ilość struktur policzonych na obrazach topograficznych zarejestrowanych dla różnych temperatur powierzchni podczas nanoszenia. Ilość struktur została policzona na obrazach STM o rozmiarach $20 \times 20 \text{ nm}^2$. Pokrycie zostało obliczone przy założeniu, że każda widoczna struktura odpowiada jednemu atomowi.

Temperatura [$^\circ\text{C}$]	Wysokość $> 150 \text{ pm}$	Wysokość $< 150 \text{ pm}$	Suma	Pokrycie [ML]
20	153	75	228	0.073
150	71	105	176	0.056
200	27	150	177	0.056

Na rys. 5.5 przedstawiony został obraz topograficzny, powierzchni Si(553)-Au po naniesieniu 0.2 ML, o wyższej rozdzielczości. Na obrazie widoczne są łańcuchy Sb, pojedyncze molekuly Sb_4 , oraz tarasy krzemowe nie pokryte antymonem. Odległość odczytana między wierzchołkami z profilu zmierzonego wzdłuż kierunku $[1\bar{1}\bar{2}]$ (rys. 5.5d) wynosi $1.46 \pm 0.05 \text{ nm}$. Zgodność tej wartości z odległością między krawędziami tarasów na powierzchni Si(553) potwierdza, że struktura regularnych tarasów Si(553) nie została zmodyfikowana poprzez naniesienie antymonu. Odczytana z profilu zmierzonego wzdłuż kierunku $[1\bar{1}0]$, pokazanego na rys. 5.5c, odległość między wierzchołkami w łańcuchu wynosi $7.8 \pm 0.1 \text{ \AA}$. Odległość ta jest równa podwojonej odległości międzyatomowej krzemu w kierunku $[1\bar{1}0]$ ($a_{\text{Si}[1\bar{1}0]} = 3.84 \text{ \AA}$). Zmierzona wysokość molekuł tworzących łańcuch wynosi $200 \pm 20 \text{ pm}$. Wzdłuż ciągłego łańcucha oraz pojedynczej molekuly Sb_4 został zmierzony profil pokazany na rys. 5.5b. Obserwowana wysokość molekuł jest podobna jak w przypadku łańcucha $\times 2$. Słabo widoczna modulacja wy-

sokości wzdłuż łańcucha wskazuje na mniejszą stałą sieci łańcucha wynoszącą 0.44 ± 0.07 nm. Odległość ta jest większa niż stała sieci krzemu w tym kierunku i jest bliska do stałej sieci litego kryształu Sb, która wynosi 4.31 Å. Pozostałe struktury zawierają molekuly, których miejsce adsorpcji jest przesunięte względem krawędzi tarasu.



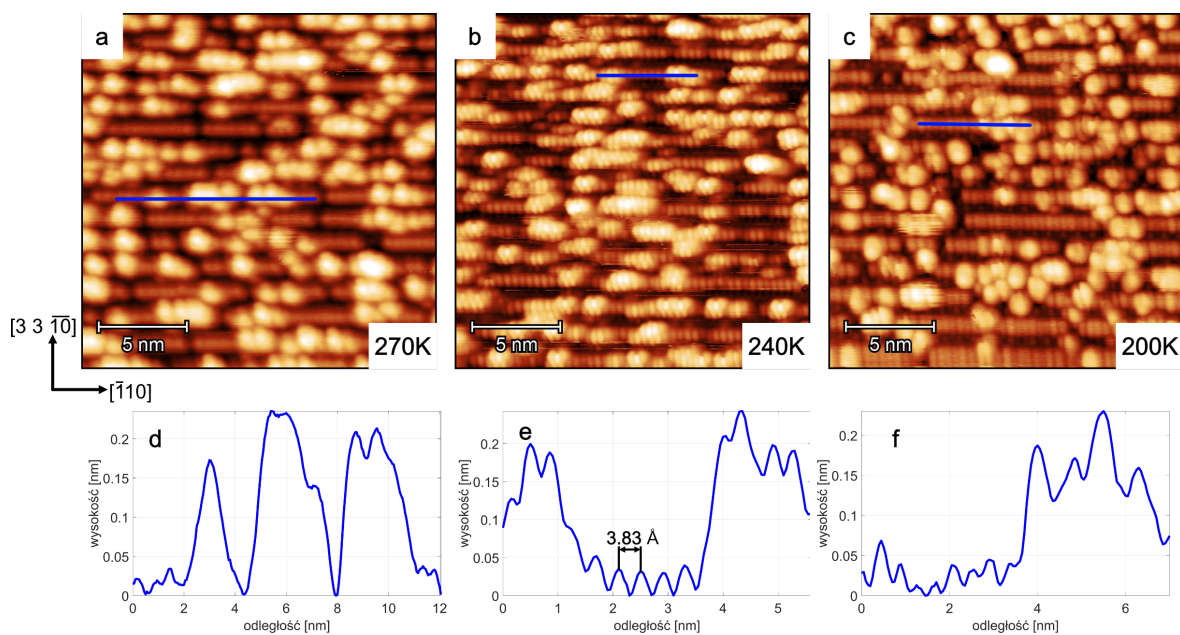
Rysunek 5.5: a) Obraz topograficzny zarejestrowane po naniesieniu 0.2 ML Sb na próbkę Si(553)-Au w temperaturze pokojowej. b)-c) Profile zmierzone w kierunku $[1\bar{1}0]$ wzdłuż linii zaznaczonej na obrazie (a). d) Profil zmierzony w kierunku $[11\bar{2}]$ wzdłuż linii zaznaczonej na (a).

Nanoszenie Sb w niskich temperaturach

Obrazy topograficzne zaprezentowane na rys. 5.6 zostały zmierzone po naniesieniu 0.2 ML Sb na powierzchnię Si(553)-Au w obniżonych temperaturach podłoża wynoszących 270K, 240K, i 200K. Kasetka z próbka chłodzona była z wykorzystaniem kriostatu mikroskopu VT STM, następnie przenoszona była na czas nanoszenia Sb wynoszący ok. 2 min do komory preparacyjnej. Pomiar był wykonywany odpowiednio w temperaturze: 220K, 200K i 150K. We wszystkich przypadkach długość łańcuchów jest niższa niż w przypadku nanoszenia w temperaturze pokojowej. Wraz z obniżaniem temperatury próbki widoczna jest tendencja tworzenia klastrów Sb na powierzchni.

Może to być wynikiem mniejszego stopnia dyfuzji w niższych temperaturach.

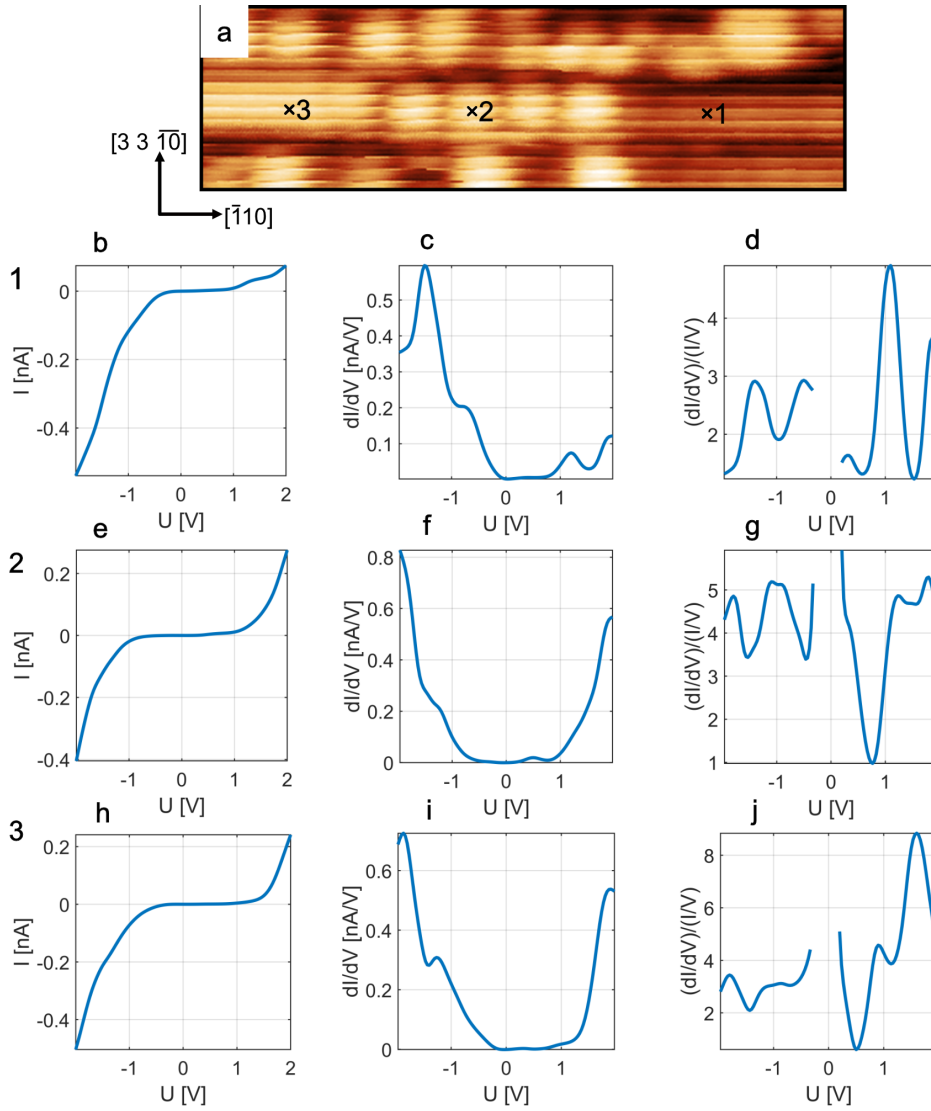
Topografia powierzchni, przygotowanej poprzez nanoszenie Sb w temperaturze wynoszącej 240K, została przedstawiona na rys. 5.6b. Nanoszenie Sb w tej temperaturze również prowadzi do powstawania łańcuchów wzdłuż krawędzi tarasów. Podobnie jak w przypadku wyższej temperatury część klasterów występuje poza typowym miejscem adsorpcji na krawędzi tarasu. W przypadku nanoszenia Sb w temperaturze 200K, przedstawionym na rys. 5.6c, następuje zanik anizotropii wzrost struktur. Klaster atomów Sb nie wykazują preferencji układania się wzdłuż kierunku $[1\bar{1}0]$. W porównaniu z wyższymi temperaturami nanoszenia widoczna jest większa różnorodność powstałych na powierzchni struktur z tendencją do tworzenia się większych klasterów.



Rysunek 5.6: Obrazy topograficzne zarejestrowane po naniesieniu 0.25 ML Sb na próbkę Si(553)-Au utrzymywaną w temperaturze (a) 270 K, (b) 240 K, (c) 200 K. (d)-(f) Profile wykreślone wzdłuż linii zaznaczonych na obrazach (a)-(c). Pomiar STM wykonywany był w temperaturze (a) 220 K, (b) 200 K, (c) 150 K.

5.2.3 Struktura elektronowa

W celu zbadania właściwości elektronowych zostały wykonane pomiary metodą skaningowej spektroskopii tunelowej. Pomiar wykonano na próbce przygotowanej poprzez nanoszenie 0.25 ML Sb na podłoże Si(553) w temperaturze pokojowej. Na obrazie topograficznym (rys. 5.7a) zostały zaznaczone trzy punkty, w których wykonane zostały pomiary analizowanych krzywych spektroskopowych: na krawędzi tarasu, na molekułę Sb znajdującą w łańcuchu o okresowości $\times 2$ oraz na ciągłym łańcuchu Sb. Zestawienie zmierzonych krzywych, obliczonych pochodnych oraz pochodnych znormalizowanych zostało zamieszczone na rys. 5.7b-j. Pomiar charakterystyk odbywał się w

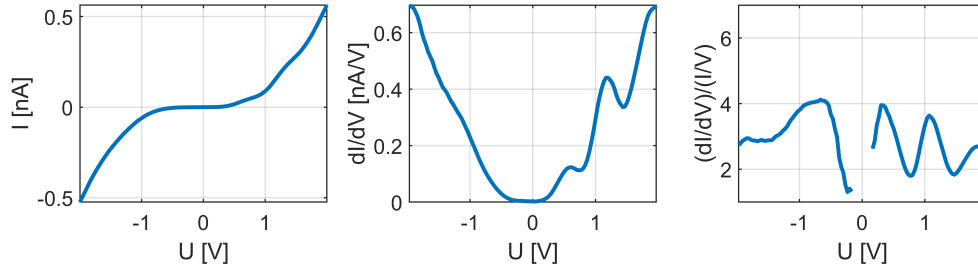


Rysunek 5.7: Wyniki spektroskopii tunelowej z powierzchni Si(553)-Au po naniesieniu Sb w ilości 0.25 ML. **a)** Obraz topograficzny powierzchni. **b)-d)** Charakterystyka $I(V)$, pochodna dI/dV oraz pochodna znormalizowana w miejscu 1 (podłoże), **e)-f)** Charakterystyka $I(V)$, pochodna dI/dV oraz pochodna znormalizowana w miejscu molekuly Sb znajdującej się w łańcuchu o okresowości $\times 2$ (punkt 2), **h)-j)** Charakterystyka $I(V)$, pochodna dI/dV oraz pochodna znormalizowana z ciągłego łańcucha molekuł Sb (punkt 3). Pomiar charakterystyk został wykonany w temperaturze pokojowej.

zakresie napięć od -2V do 2V i był przeprowadzany w temperaturze pokojowej. Punkt początkowy pomiaru charakterystyki był ustalony dla $U = -2V$ i $I = 500pA$. Z obliczonego przewodnictwa znormalizowanego zostały usunięte punkty w okolicach napięcia wynoszącego $U = 0V$. Ze względu na niskie wartości prądu w tym zakresie, w sygnale prądu tunelowego przeważają szумы, które zniekształcają przebieg charakterystyki.

Położenie wierzchołków dla punktu 1 mogą zostać porównane do położenia wierzchołków na wykresie na rys. 5.8, który przedstawia wyniki spektroskopii dla czystej powierzchni Si(553)-Au. W obu przypadkach krzywe zawierają wierzchołki na pozio-

mie -0.5 eV, 0.4 eV, 1.1 eV z dokładnością ± 0.05 eV. Charakterystyka przewodnictwa różniczkowego i znormalizowanego przewodnictwa różniczkowego dla punktu 1 zawiera jeszcze dodatkowy wierzchołek na poziomie -1.4 eV. Różnica ta może wynikać z zastosowania różnych ostrzy w obu pomiarach i wpływie ich stanów elektronowych na mierzone charakterystyki.



Rysunek 5.8: Typowe charakterystyki spektroskopowe zmierzone na czystej powierzchni Si(553)-Au. Pomiar charakterystyk został wykonany w temperaturze pokojowej.

Charakterystyki znormalizowanego przewodnictwa zmierzone w punkcie 2, dla pojedynczej molekuly, różnią się od charakterystyk mierzonych dla podłoża. Poziomy elektronowe po stronie stanów obsadzonych położone są przy energii -1.8 eV i -1 eV. Po stronie stanów nieobsadzonych wierzchołki obserwowane są przy podobnych energiach, jednak z różną intensywnością. Charakterystyki dla łańcucha ciągłego zostały zmierzone w punkcie 3. Stany elektronowe położone są, w tym przypadku, przy energiach równych -1.8 eV, -1 eV, 0.9 eV oraz 1.6 eV. Położenia stanów obsadzonych są podobne do zmierzonych dla pojedynczej molekuly, jednak w przypadku stanów nieobsadzonych występują przesunięcia.

We wszystkich trzech przypadkach wykresy przewodnictwa różniczkowego, przedstawione na wykresach (c), (f), (i), dążą do zera w okolicy energii Fermiego, co może świadczyć o występowaniu przerwy energetycznej. W przypadku punktów 2 i 3 zakres wypłaszczenia charakterystyk prądowo-napięciowych, w okolicy $U = 0$ V, jest szerszy, co może świadczyć o szerszej przerwie energetycznej w przypadku obecności molekuł Sb na powierzchni.

5.2.4 Dyskusja i podsumowanie

Nanostruktury Sb utworzone na powierzchni Si(553)-Au zostały scharakteryzowane przy pomocy metod skaningowej mikroskopii i spektroskopii tunelowej. W wyniku naniesienia Sb na Si(553)-Au na powierzchni powstają struktury uporządkowane zgodnie z kierunkiem wyznaczonym poprzez krawędzie tarasów. Powstałe struktury mają tendencję do utrzymywania odległości równej dwukrotnej periodyczności atomów krzemu na krawędzi tarasów w kierunku $[1\bar{1}0]$.

Brak zgodności ilości nanoszonego materiału z obserwowaną ilością powstałych struktur, wskazuje na obecność molekuł Sb na powierzchni. Prawie czterokrotna różnica w ilości zaobserwowanych obiektów na powierzchni względem ilości nanoszonych atomów Sb wskazuje, że większość naniesionego materiału występuje pod postacią tetramerów, co jest zgodne z badaniami dotyczącymi sublimacji antymonu w postaci molekuł Sb_4 . Oznacza to, że emitowany ze źródła antymon nie ulega dysocjacji na powierzchni Si(553)-Au, podobnie jak miało to miejsce w przypadkach powierzchni Si(110) opisywanych w poprzednim rozdziale.

Nanoszenie na próbkę w temperaturze w zakresie od około -70°C do 200°C nie przynosi poprawy jakości struktur względem nanoszonych na próbkę w temperaturze pokojowej. Większa niż 0.3 ML ilość nanoszonego materiału prowadzi do pogorszenia uporządkowania powierzchni i łączenia się molekuł Sb w większe klastery.

Charakterystyka wzrostu nanostruktur Sb na powierzchni Si(553)-Au różni się od nanostruktur zbudowanych z innych atomów na tej powierzchni. W przypadku atomów Pb na powierzchni tarasów powstaje w zależności od pokrycia od jednego do trzech łańcuchów [142], gdzie pierwszy łańcuch Pb, podobnie jak w przypadku łańcuchów Sb, ma okresowość $\times 2$. Kolejne dwa łańcuchy Pb wytwarzane na powierzchni Si(553)-Au mają jednak mniejsze okresowości [142]. W porównaniu do Sb łańcuchy Pb charakteryzują się dużym zasięgiem uporządkowania pokrywając całą powierzchnię jednorodnym rodzajem łańcuchów. Na powierzchni Si(553)-Au badane były również łańcuchy In. Przedstawione w pracy [141] wyniki badań dotyczące nanoszenia In w ilości około 0.1 ML na powierzchni Si(553)-Au wskazują na powstawanie jednorodnej struktury łańcuchów o periodyczności $\times 2$. Również w przypadku łańcuchów zbudowanych z In otrzymane łańcuchy są znacznie dłuższe niż w przypadku łańcuchów Sb.

Podsumowując nanoszenie Sb w zakresie temperatur od 200K do 500K na powierzchnię Si(553)-Au prowadzi do powstawania wielu rodzajów struktur. Nanoszenie na podłoże o temperaturze pokojowej prowadzi do powstawania struktur o najlepszym uporządkowaniu. Na powierzchni dominują łańcuchy ciągłe i z periodycznością $\times 2$ o długości kilku stałych sieci, złożone z molekuł Sb, które są położone na krawędzi tarasu. Nanoszenie w podwyższonych temperaturach prowadzi do zwiększonego udziału molekuł zaadsorbowanych poza krawędzią tarasu. Obniżenie temperatury prowadzi do powstawania większych klastrów, nawet przy mniejszych pokryciach Sb. Przeprowadzone badania nie wykazały możliwości termicznej dysocjacji molekuł Sb naniesionych na powierzchnię Si(553)-Au, przy zachowaniu uporządkowanego układu tarasów.

5.3 Reorganizacja na powierzchni Si(553)-Au pod wpływem Sb

Omawiane w poprzednim podrozdziale wyniki badań wykazały brak możliwości termicznej dysocjacji molekuł Sb_4 na powierzchni Si(553)-Au w zakresie temperatur wygrzewania do około 200°C . W tym podrozdziale omówione zostaną wyniki badań powierzchni otrzymanej w podobnej preparatyce, ale z wykorzystaniem wyższych temperatur wygrzewania, które prowadzą do dysocjacji molekuł oraz reorganizacji powierzchni. Ilość nanoszonego złota zmieniana była w zakresie od 0.45 ML do 0.8 ML, oraz antymonu w zakresie 0 - 0.4 ML. Badania zostały wykonane dla próbek wygrzewanych w zakresie temperatur od 450°C do 900°C .

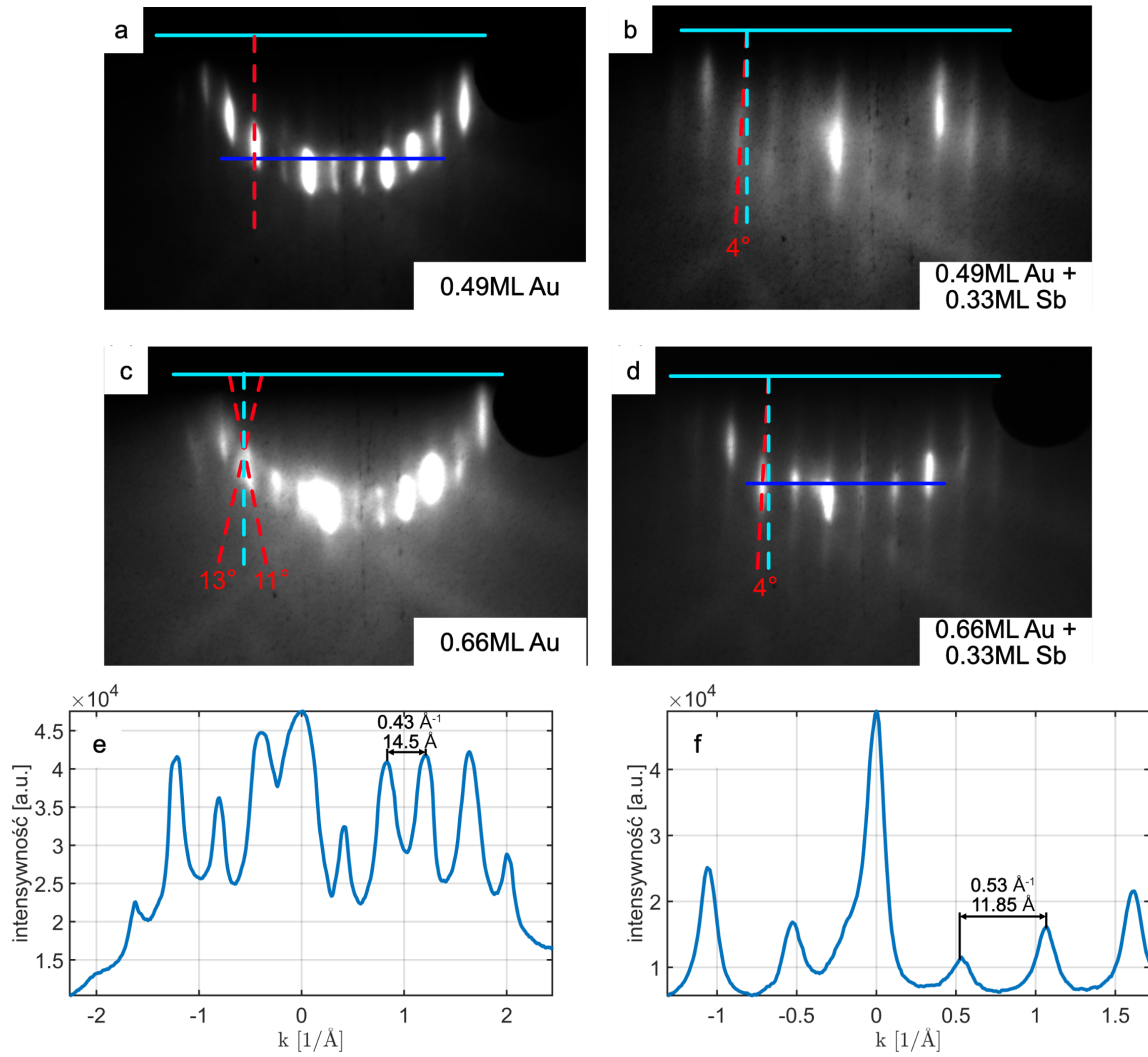
Badania wykazały powstawanie ścian (221) pod wpływem wygrzewania, w temperaturze ponad 450°C , próbki Si(553)-Au z osadzonym antymonem. Optymalna preparatyka prowadząca do powstawania maksymalnej powierzchni ścian Si(221), z regularnym układem tarasów, wymagała naniesienia złota w ilości 0.66 ML i antymonu w ilości ok. 0.33 ML. Po naniesieniu złota i antymonu próbka była wygrzewana w temperaturze 600°C przez 30 min. Wykonane zostały też eksperymenty z nanoszeniem złota i antymonu w odwrotnej kolejności, jak i próby wygrzewania próbki z naniesionym złotem, aby potwierdzić, że efekt reorganizacji powierzchni jest skutkiem nanoszenia antymonu.

Ze względu na łatwość tworzenia związku antymonu i złota spodziewanym wynikiem było uzyskanie na powierzchni struktury krystalicznej podobnej do struktury związku AuSb_2 . Wykorzystane techniki badania powierzchni RHEED i STM posłużyły do określenia struktury krystalicznej przebudowanej powierzchni, a struktura elektronowa została zbadana przy wykorzystaniu spektroskopii tunelowej.

5.3.1 Analiza obrazów dyfrakcyjnych

Na obrazach dyfrakcyjnych zarejestrowanych dla wiązki elektronowej padającej w kierunku $[1\bar{1}0]$ (wzdłuż krawędzi tarasów) widoczne są charakterystyczne dla powierzchni schodkowych zestawy prążków. Odległości między prążkami oraz ich nachylenie względem granicy cienia posłużyły do określenia wskaźników Millera powstających ścian.

Obrazy RHEED zamieszczone na rys. 5.9 (a) i (c) zostały zarejestrowane po wygrzewaniu próbki z naniesionym złotem. Wszystkie obrazy zawierają wycinek obrazu dyfrakcyjnego zawierający pierwszą strefę Lauego. W przypadku (a) naniesiona ilość złota (0.49 ML) odpowiada powstaniu podwójnych łańcuchów na tarasach (553). Po



Rysunek 5.9: Obrazy dyfrakcyjne zarejestrowane po naniesieniu (a) 0.49 ML Au i wygrzaniu w temp. 600° , (a) 0.49 ML Au, 0.33 ML Sb i wygrzaniu w temp. 600°C , (c) 0.66 ML Au i wygrzaniu w temp. 600° , (d) 0.66 ML Au i 0.33 ML Sb i wygrzaniu w temp. 600°C . Obrazy RHEED zostały zarejestrowane po schłodzeniu próbki do temperatury pokojowej.

nanoszeniu złota próbka została wygrzana w temperaturze 600°C . Widoczne na obrazie dyfrakcyjnym krótkie prążki o dobrze zdefiniowanych odległościach wskazują na niemal perfekcyjne uporządkowanie stopni atomowych. Długość wektora rozpraszania przeliczona na rzeczywistą odległość wynosi około $14.5 \text{ \AA}$, co jest zgodne z wartością teoretyczną odległości między tarasami dla powierzchni Si(553). Krótki charakter prążków oznacza dobre uporządkowanie struktur w kierunku $[1\bar{1}0]$ na długich odległościach.

Na próbkę badaną w przypadku (c) naniesione zostało złoto w ilości równej 0.7 ML. Ze względu na powstawanie różnych ścian w zależności od ilości nanoszonego materiału [143], eksperyment ten miał na celu sprawdzenie jakie ściany wytworzą się pod wpływem osadzania większej ilości materiału niż potrzebna do wytworzenia struktury łańcuchów Si(553)-Au. Po naniesieniu 0.7 ML Au na powierzchnię i wygrzaniu w 600°C plamki dyfrakcyjne w zerowej strefie Lauego uległy poszerzeniu, co może świadczyć o

krótszym zasięgu uporządkowania krystalicznego. Na obrazie dyfrakcyjnym pojawiły się też plamki o niskiej intensywności rozciągnięte pod kątem około $13 \pm 2^\circ$ i $11 \pm 2^\circ$ względem granicy cienia. Oznacza to powstawanie ścian na powierzchni próbki, które zostały zidentyfikowane jako (331) oraz (111).

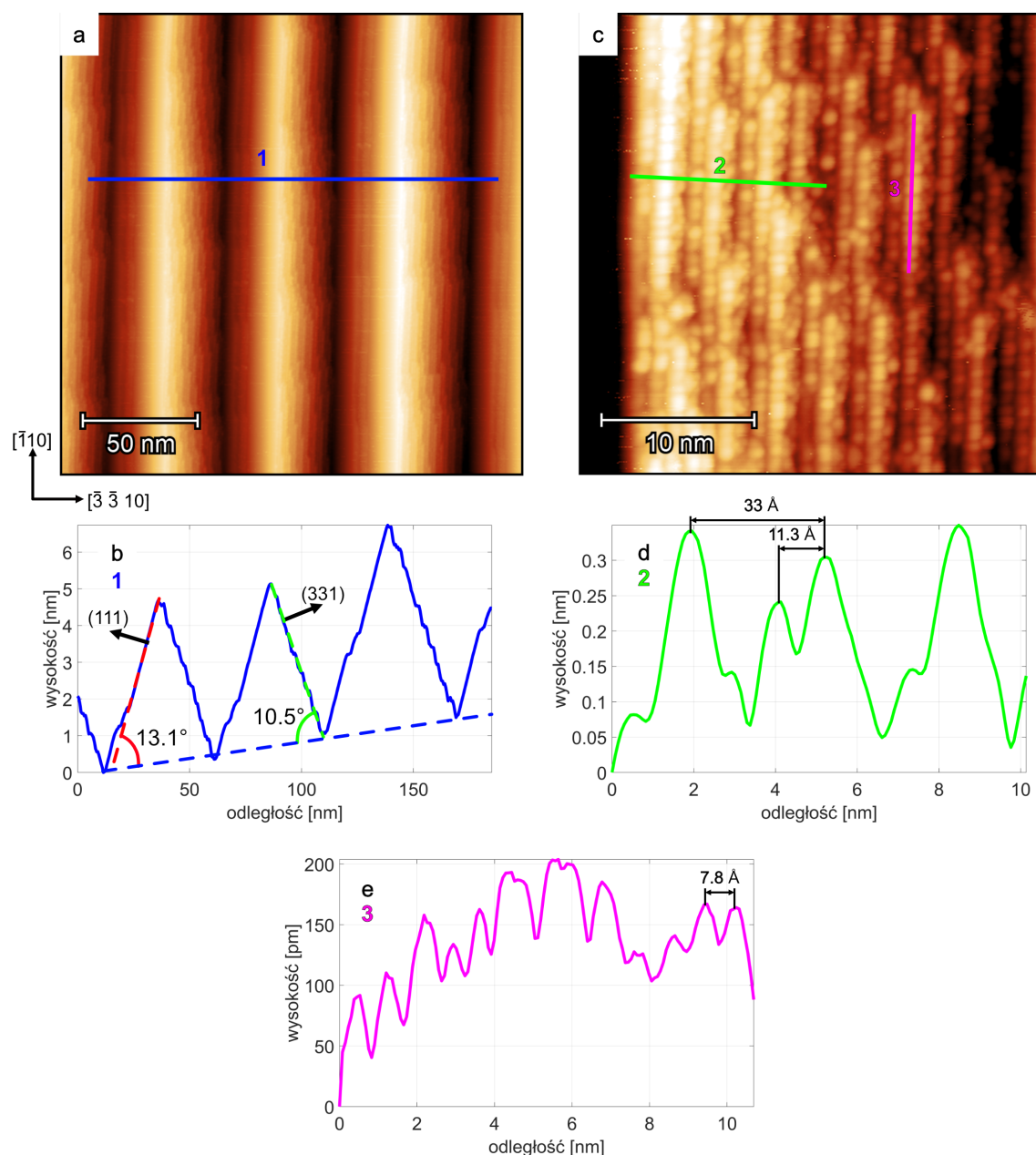
Przypadki (b) i (d) dotyczą próbek na które został dodatkowo naniesiony antymon w ilości 0.33 ML. W obu przypadkach prążki nie są prostopadłe do granicy cienia. Odległość pomiędzy prążkami uległa zmianie w stosunku do przypadków zawartych na obrazach (a) i (c). Długość wektora rozpraszania wynosi $0.53 \pm 0.02 \text{ \AA}^{-1}$. Wartość ta odpowiada odległości w przestrzeni rzeczywistej wynoszącą $11.85 \pm 0.45 \text{ \AA}$ w sieci rzeczywistej. Pochylenie prążków względem linii prostopadłej do granicy cienia wynosi $4 \pm 1^\circ$. Wartości te wskazują na wytworzenie płaszczyzny o takim nachyleniu względem makroskopowej powierzchni próbki. Wartość i kierunek nachylenia prążków wskazują na wytworzenie się powierzchni o wskaźnikach (221). W przypadku (d) krótsze, ostrzejsze prążki sugerują lepsze uporządkowanie powierzchni. Parametry odczytane z obrazów RHEED wskazują na zanik płaszczyzny Si(553) i powstanie płaszczyzn Si(221).

5.3.2 Topografia powierzchni

0.7 ML Au na Si(553)

Naniesienie około 0.49 ML Au na próbkę i wygrzanie w temperaturze 600°C skutkuje uporządkowaniem powierzchni Si(553) w układ regularnych tarasów z łańcuchem Au na każdym tarasie. W przypadku badań przedstawionych w tym rozdziale optymalnym do powstania regularnych tarasów (221) okazuje się niezbędne naniesienie większej ilości złota. Z tego względu zbadany został wpływ nadmiarowego złota na morfologię powierzchni Si(553).

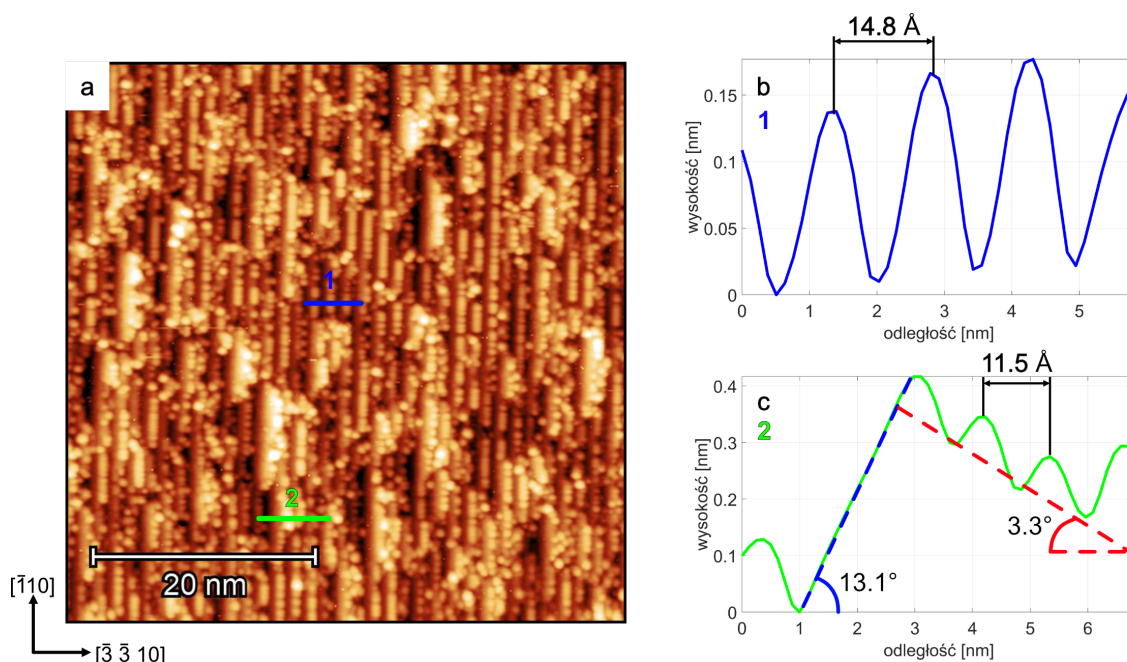
Obraz przedstawiony na rys. 5.10a przedstawia powierzchnię Si(553) po naniesieniu 0.7 ML Au i wygrzaniu w temperaturze 600°C . Obserwowany jest rozpad ścian (553) na dwie ściany nachylone pod przeciwstawnymi kątami. Nachylenie płaszczyzn wynosi $13 \pm 1^\circ$ i $10.5 \pm 1^\circ$. Wartości tych kątów należy odnieść do makroskopowej płaszczyzny próbki (553). Kąt nachylenia pierwszej płaszczyzny zgodny z kątem pomiędzy płaszczyznami Si(111) i Si(553), a kąt nachylenia drugiej płaszczyzny jest zgodny z kątem między płaszczyznami Si(553) i Si(331). Obraz topograficzny przedstawiony na rys. 5.10c prezentuje bardziej szczegółową strukturę powierzchni ścian Si(331). Układ tarasów jest chaotyczny oraz zawiera nieregularnie występujące załamania. Profil przedstawiony na rys. 5.10d został zmierzony w poprzek krawędzi tarasów. Zmierzone średnie odległości między krawędziami tarasów wynoszą $11.3 \pm$



Rysunek 5.10: a) Obraz topograficzny STM powierzchni Si(553) po naniesieniu 0.7 ML Au i wygrzaniu w temp. 600°C. ($200 \times 200 \text{ nm}^2$, $U = -1.4 \text{ V}$, $I = 50 \text{ pA}$). b) Profil zmierzony wzdłuż linii zaznaczonych na obrazie (a). c) Obraz topograficzny STM zarejestrowany na obszarze ściany (331) ($30 \times 30 \text{ nm}^2$, $U = -1.4 \text{ V}$, $I = 50 \text{ pA}$). d), e) Profile zmierzone wzdłuż linii zaznaczonych na obrazie (b).

0.5 Å. Tarasy te pogrupowane są w szersze struktury o średniej szerokości $33 \pm 0.5 \text{ Å}$. Struktura ta jest zgodna ze strukturą wicynalnej powierzchni (221) o średniej orientacji powierzchni (331) opisywaną w [143]. Wzdłuż krawędzi tarasów widoczne są względnie krótkie łańcuchy o typowej długości rzędu 10 nm. Profil zmierzony wzdłuż jednego z łańcuchów został zaprezentowany na rys. 5.10e. Nieregularny układ atomów charakteryzuje się średnią periodycznością równą $0.78 \pm 0.05 \text{ Å}$. Jest to odległość równa podwójnej odległości między atomami krzemu w kierunku $[1\bar{1}0]$.

Pokrycie 0.05 ML Sb na Si(553)-Au



Rysunek 5.11: a) Obraz topografii STM zarejestrowany po naniesieniu na próbkę Si(553) 0.5 ML Au oraz 0.05 ML Sb i wygrzaniu w temperaturze 600°. b)-c) Profile zmierzone wzdłuż linii zaznaczonych na rys. (a). Pomiar STM wykonany został w temperaturze pokojowej.

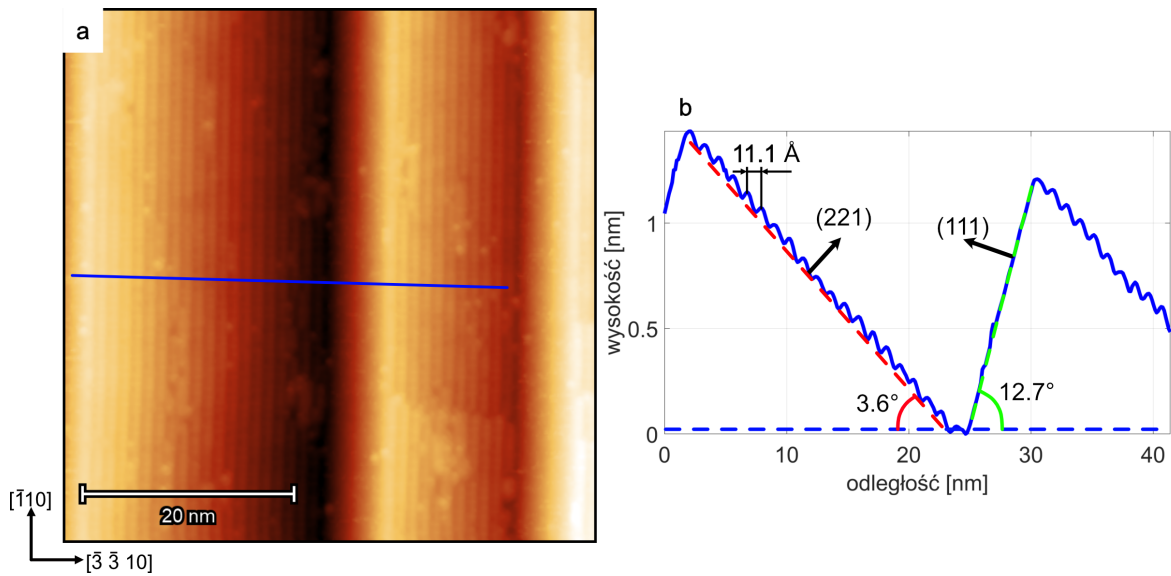
Pierwszym przedstawionym wynikiem STM dotyczącym reorganizacji powierzchni Si(553)-Au pod wpływem Sb jest wygrzewanie w dość wysokiej temperaturze 600°C niewielkiej ilości (0.05 ML) Sb naniesionej na powierzchnie próbki. Już niewielkie ilości antymonu prowadzą do powstawania pojedynczych płaszczyzn (221). Pokazany na rys. 5.11 obraz topograficzny został zarejestrowany po naniesieniu na powierzchnię Si(553)-Au antymonu w ilości 0.05 ML i wygrzaniu w 600°C. Powierzchnia próbki uległa częściowej reorganizacji. Większość obszaru próbki zajmują w dalszym ciągu uporządkowane rzędy tarasów atomowych Si(553). Na części próbki rozpoczął się proces powstawania tarasów Si(221). Widoczny na rys. 5.11 profil zmierzony wzdłuż linii zaznaczonej na obrazie wskazuje na zmianę uporządkowania powierzchni.

W celu optymalizacji procesu reorganizacji zostały przebadane różne pokrycia Au i Sb. W przypadku nieodpowiedniego dobrania ilości naniesionych materiałów powstające płaszczyzny (221) były wąskie i zawierały dużą ilość defektów. Optymalne pokrycia zostały ustalone na 0.66 ML Au i 0.35 ML Sb.

Pokrycie 0.35 ML Sb

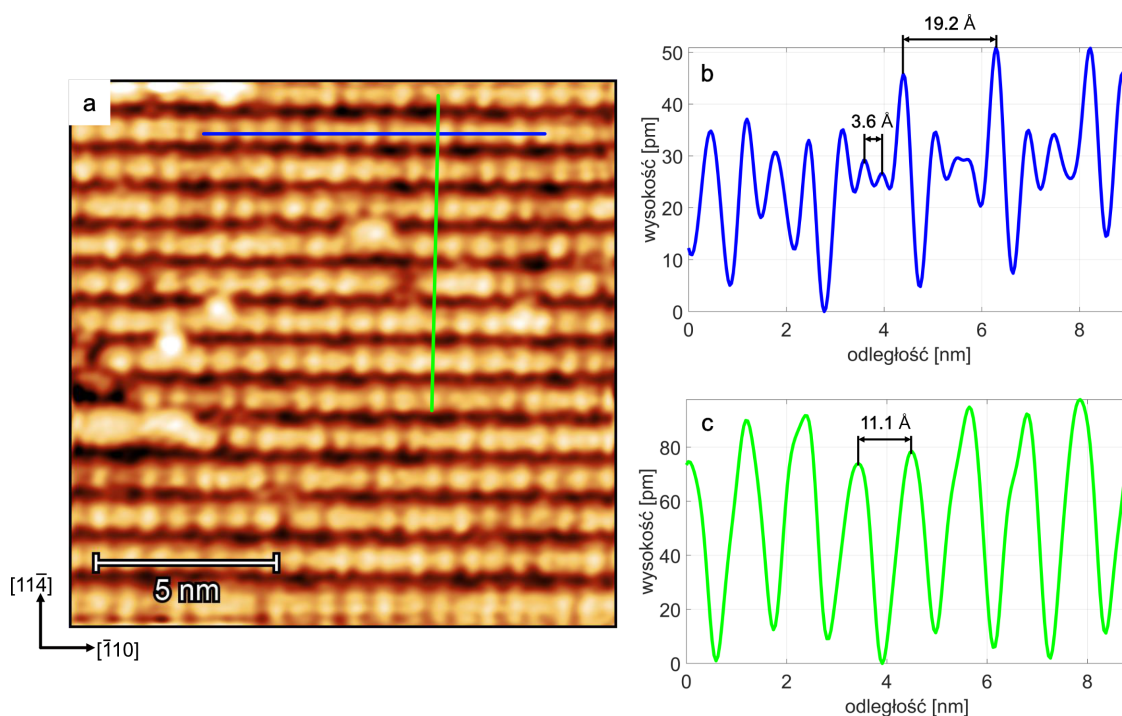
Obraz topografii STM przedstawiony na rys. 5.12a został zmierzony na obszarze obejmującym dwa rodzaje płaszczyzn nachylonych w przeciwnych kierunkach. Profil zmierzony prostopadle do granicy między płaszczyznami został zamieszczony na rys.

5.12b. Zmierzone na profilu kąty nachylenia płaszczyzn względem makroskopowej płaszczyzny próbki, pozwalają zidentyfikować wskaźniki Millera tych płaszczyzn. Szerze obszary na obrazie złożone są z płaszczyzn nachylonych pod kątem $\alpha = 3.6 \pm 1^\circ$, jest to kąt zgodny z różnicą kątów między płaszczyznami (553) i (221). Węższe obszary są nachylone pod kątem wynoszącym $\alpha = 12.7 \pm 1^\circ$ względem makroskopowej płaszczyzny próbki. Wartość ta zgodna jest z kątem ucięcia dla płaszczyzny (553) względem (111), wynoszącym 12.27° . W przypadku zastosowania optymalnej preparatyki na obrazach STM nie są obserwowane inne płaszczyzny, a jedynie naprzemiennie występujące ściany (111) i (221).



Rysunek 5.12: a) Obraz topografii STM zarejestrowany po naniesieniu 0.7 ML Au oraz 0.35 ML Sb na próbkę Si(553) i wygrzaniu w temperaturze 600° . ($20 \times 20 \text{ nm}^2$, $U = 1.4 \text{ V}$, $I = 50 \text{ pA}$). b) Profil zmierzony wzdłuż niebieskiej linii zaznaczonej na rys. (a). Pomiar STM wykonany został w temperaturze pokojowej.

Na rys. 5.13 przedstawiony został obraz topograficzny STM zarejestrowany na obszarze powierzchni o orientacji (221). Widoczne na obrazie łańcuchy mają długość odpowiadającą kilkudziesięciu krzemowym stałym sieci. Profil zmierzony w kierunku $[11\bar{2}]$ wskazuje na odległość między krawędziami tarasów równą $1.1 \pm 0.05 \text{ nm}$. Wartość ta jest zgodna z teoretyczną szerokością pojedynczego tarasu na powierzchni Si(221). Profil zmierzony wzdłuż kierunku $[1\bar{1}0]$, czyli wzdłuż krawędzi tarasu, wskazuje na stałą sieci równą $0.36 \pm 0.05 \text{ nm}$. Odległość ta jest zgodna ze stałą sieci krzemu dla tego kierunku. Dodatkowo na profilu widoczny jest dłuższy okres związany z występującymi zagłębieniami wynoszący $1.92 \pm 0.07 \text{ nm}$. Długość ta odpowiada 5 odległościom między atomami krzemu w kierunku $[\bar{1}10]$.

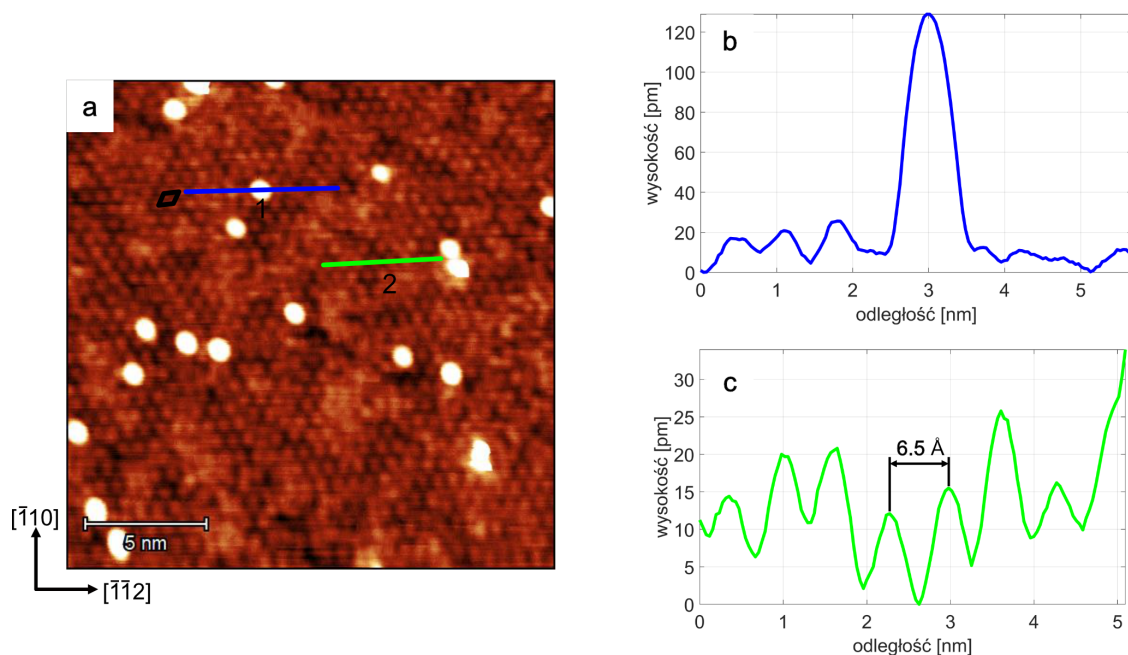


Rysunek 5.13: Obraz topograficzny ściany Si(221) zarejestrowany po naniesieniu 0.7 ML Au i 0.35 ML Sb na próbkę Si(553) i wygrzaniu w temperaturze 600°C. ($15 \times 15 \text{ nm}^2$, $U = -1.2\text{V}$, $I = 20\text{pA}$)

Struktura powierzchni na ścianach Si(111)

Obraz topograficzny STM zarejestrowany z obszaru ściany (111) został zaprezentowany na rys. 5.14a. Względnie duży kąt nachylenia płaszczyzny ścian Si(111) względem makroskopowej powierzchni próbki utrudnia uzyskanie obrazów topograficznych STM wysokiej rozdzielczości. Pomimo tego, obraz topograficzny zmierzony na obszarze ściany Si(111) charakteryzuje się wyraźnie widoczną strukturą Si(111)-($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)Au. Średnia odległość między atomami podłoża zmierzona na profilu 2, zmierzonym wzdłuż kierunku $[11\bar{2}]$ (rys. 5.14c) wynosi $6.5 \pm 0.2\text{\AA}$. Jest to wartość zgodna z periodycznością sieci ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$) w tym kierunku. Komórka $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ zaznaczona została na obrazie czarną linią. Struktura powierzchni zawiera dużą ilość defektów oraz nadmiarowych klastrów atomów lub krystalitów. Profil pokazany na rys. 5.14b wskazuje, że wysokość nadmiarowych struktur wynosi około $120 \pm 10\text{\AA}$.

Ze względu na brak chemicznej czułości mikroskopu STM określenie składu chemicznego widocznych struktur stanowi wyzwanie. Zarówno antymon, jak i złoto indukują powstanie rekonstrukcji $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ na powierzchni Si(111). Ściany (111) z rekonstrukcją ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$) występują na powierzchni Si(553)-Au również w wyniku wygrzewania próbki po nanoszeniu złota w ilości 0.49 ML. Występowanie tych ścian wynika z niewielkich odstępstw od idealnego kąta wycięcia próbki o orientacji (553).



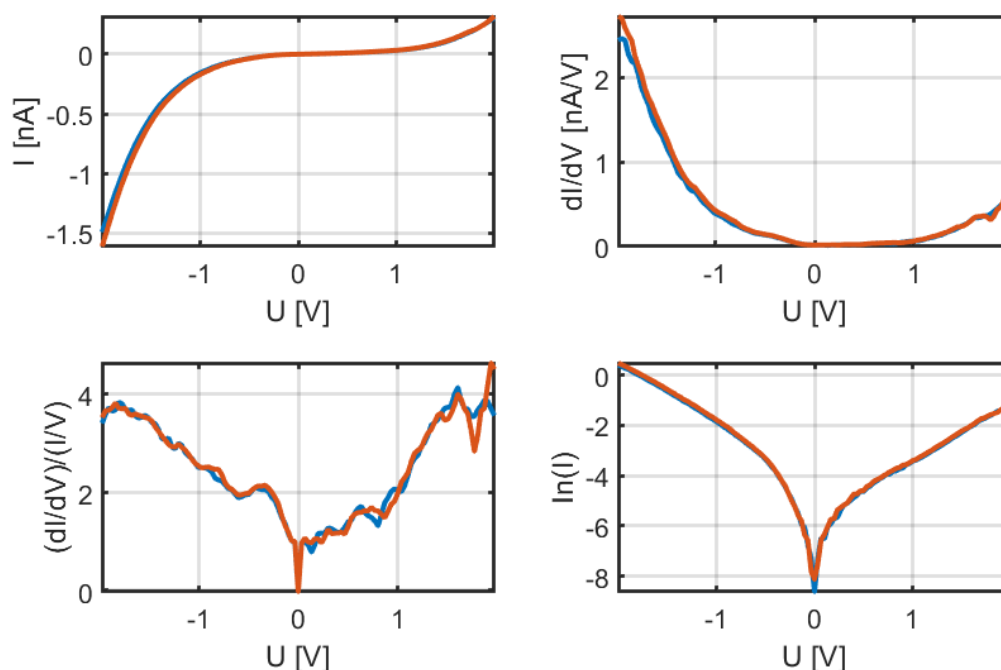
Rysunek 5.14: a) Obraz topograficzny STM powierzchni ścian Si(111). ($20 \times 20 \text{ nm}^2$, $U = -2\text{V}$, $I = 200\text{pA}$) b)-c). Profile zmierzone wzdłuż linii zaznaczonych na (a).

5.3.3 Pomiary spektroskopii tunelowej

Wyniki pomiarów spektroskopii tunelowej na ścianach Si(221) zostały przedstawione na rys. 5.15 w postaci typowej krzywej zmierzonej na badanym obszarze (rys. 5.13). Na rys. 5.15b została przedstawiona pochodna prądu tunelowego po napięciu, na rys. (c) pochodna znormalizowana, a na rys. (d) logarytm naturalny prądu tunelowego. Logarytm naturalny został obliczony z krzywej prądowej niefiltrowanej w celu oszacowania przerwy energetycznej. Wykres logarytmu prądu tunelowego zaprezentowany na rys. 5.15d nie wykazuje osiągnięcia poziomu szumów. Taki charakter wykresu logarytmicznego wskazuje na brak przerwy energetycznej.

5.3.4 Dyskusja i podsumowanie

Reorganizacja powierzchni Si(553) pod wpływem antymonu i złota została zbadana przy pomocy metod dyfrakcji wysokoenergetycznych elektronów oraz skaningowej mikroskopii i spektroskopii tunelowej. Przeprowadzone badania wykazały, że obecność antymonu i złota podczas wygrzewania próbki Si(553) prowadzi do powstawania ścian (221). Ze względu na konieczność dopasowania się do makroskopowej powierzchni próbki naprzemiennie występują obszary (221) i kompensujące obszary (111). Warto podkreślić, że obecność antymonu wydaje się być niezbędna, aby zaszła reorganizacja powierzchni Si(553) w układ z szerokimi ścianami Si(221), na których występują regularne układy stopni atomowych.



Rysunek 5.15: Wyniki spektroskopii tunelowej: **a)** krzywa $I(V)$, **b)** przewodnictwo różniczkowe dI/dV , **c)** znormalizowane przewodnictwo różniczkowe, **d)** zlogarytmowana krzywa $I(V)$. Krzywe zaznaczone kolorem niebieskim zostały zmierzone przy przemiataniu napięcia od wartości ujemnych do dodatnich, a kolorem czerwonym w przeciwną stronę.

Przeprowadzone zostały również badania dotyczące zastosowania podobnej preparatyki próbki Si(553), ale z pominięciem nanoszenia antymonu. Wyniki tych badań wskazują, że osadzenie złota na próbkę Si(553) w ilości 0.7 ML oraz wygrzewanie w temperaturze 600°C prowadzi do reorganizacji powierzchni Si(553) i powstawania naprzemiennych ścian (111) i (331). Struktura tarasów powstałych na ścianach (331) jest uporządkowana w układ ścian (221) pogrupowanych, co trzy stopnie atomowe o średnim nachyleniu odpowiadającym ścianie (331). Taki sam zestaw ścian (111) i (331) był obserwowany również w przypadku pomiaru topograficznego czystej próbki Si(553) prowadzonego w wysokiej temperaturze w pracy [144].

Opisywane struktury mogą mieć związek z powstawaniem na powierzchni związku antymonu i złota. Pomimo, że na powierzchni próbki nie ma odpowiedniej stechiometrii potrzebnej do utworzenia związku AuSb_2 , należy wziąć pod uwagę, że rekonstrukcja $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ występująca na ścianach (111) może zawierać dużą ilość z naniesionego złota. Z tego względu na obszarach ścian (221) może dochodzić do uzyskania właściwej stechiometrii antymonku złota.

W literaturze nie były badane struktury powstające na powierzchni Si(221) pod wpływem złota ani antymonu. Badania STM przeprowadzone na łupanych w warunkach próżniowych kryształach Si wskazują na powstanie naturalnych rekonstrukcji $\times 2$

i $\times 3$ na krawędziach (221) [145]. Struktury opisywane w owej pracy nie są jednak obserwowane na powierzchni badanej próbki.

Effekt zmiany szerokości tarasu na powierzchni Si(553)-Au był obserwowany w przypadku nanoszenia indu [146]. Badania prowadzone metodami skaningowej mikroskopii tunelowej i dyfrakcji niskoenergetycznych elektronów wykazały, że naniesienie 1 ML In na powierzchnię Si(553)-Au i wygrzanie próbki w temperaturze 290°C prowadzi do wytworzenia ścian (332) z tarasami o szerokości 1.8 nm.

Precyzja kąta ucięcia próbki Si(553) może mieć kluczowe znaczenie dla preparatyki opisywanych wyżej struktur. Nie zostały przeprowadzone systematyczne badania na ten temat ze względu na ograniczoną dostępność takich próbek. Rezultaty eksperymentalne zostały przeprowadzone dla dwóch rodzajów próbek pochodzących z różnych źródeł, o różnych poziomach domieszkowania. W obu przypadkach rezultaty były podobne. Uzupełnieniem zaprezentowanych powyżej wyników byłoby powtórzenie procedury na próbce Si wyciętej pod kątem zgodnym z kierunkiem (221). Taki eksperyment sprawdziłby możliwość uzyskania jednorodnych struktur Si(221) na całej powierzchni próbki.

5.4 Podwójne łańcuchy Sb-Pb na powierzchni Si(553)

W niniejszym podrozdziale omówione zostały wyniki badań dotyczących układu łańcuchów atomowych Sb-Pb na powierzchni Si(553). Powierzchnia z łańcuchami Sb-Pb została przygotowana poprzez nanoszenie antymonu na przygotowane wcześniej podłoże Si(553) z nanowstążkami Pb [125]. Morfologia przygotowanej powierzchni Si(553)-PbSb i struktura łańcuchów zostały zbadane przy pomocy metod STM i RHEED. Struktura elektronowa została scharakteryzowana przy pomocy ARPES¹ i STS. Wyniki doświadczalne zostały skonfrontowane z wynikami obliczeń prowadzonych w ramach teorii funkcjonału gęstości (DFT)².

Celem przedstawionych w tym rozdziale badań było otrzymanie jednowymiarowych struktur antymonu przy zastosowaniu ołowiu jako materiału, który porządkuje powierzchnie Si(553) oraz spełnia rolę surfaktanta obniżającego energię dysocjacji molekuł Sb₄ na pojedyncze atomy. Powierzchnia Si(553)-Pb została przygotowana zgodnie z procedurą opisaną w publikacjach [89, 132]. Na powierzchnie próbki Si(553) naniesione zostało 1.3 ML Pb. Następnie próbka została wygrzana w około 350°C przez około 5 minut. W wyniku wygrzewania powierzchnia Si(553) porządkuje się w układ regularnych tarasów Si(111) pokrytych nanowstążkami ołowiu. Następnie, na tak przygotowaną powierzchnię, został osadzony antymon. Przeprowadzone pomiary dotyczyły zakresu pokryć antymonu od 0.1 do 1 ML. Na szczególną uwagę zasługuje pokrycie około 0.2 ML, ponieważ odpowiada ono ilości atomów potrzebnej do utworzenia na tarasach Si(111) pojedynczych łańcuchów ze stałą sieci krzemu w kierunku $[1\bar{1}0]$.

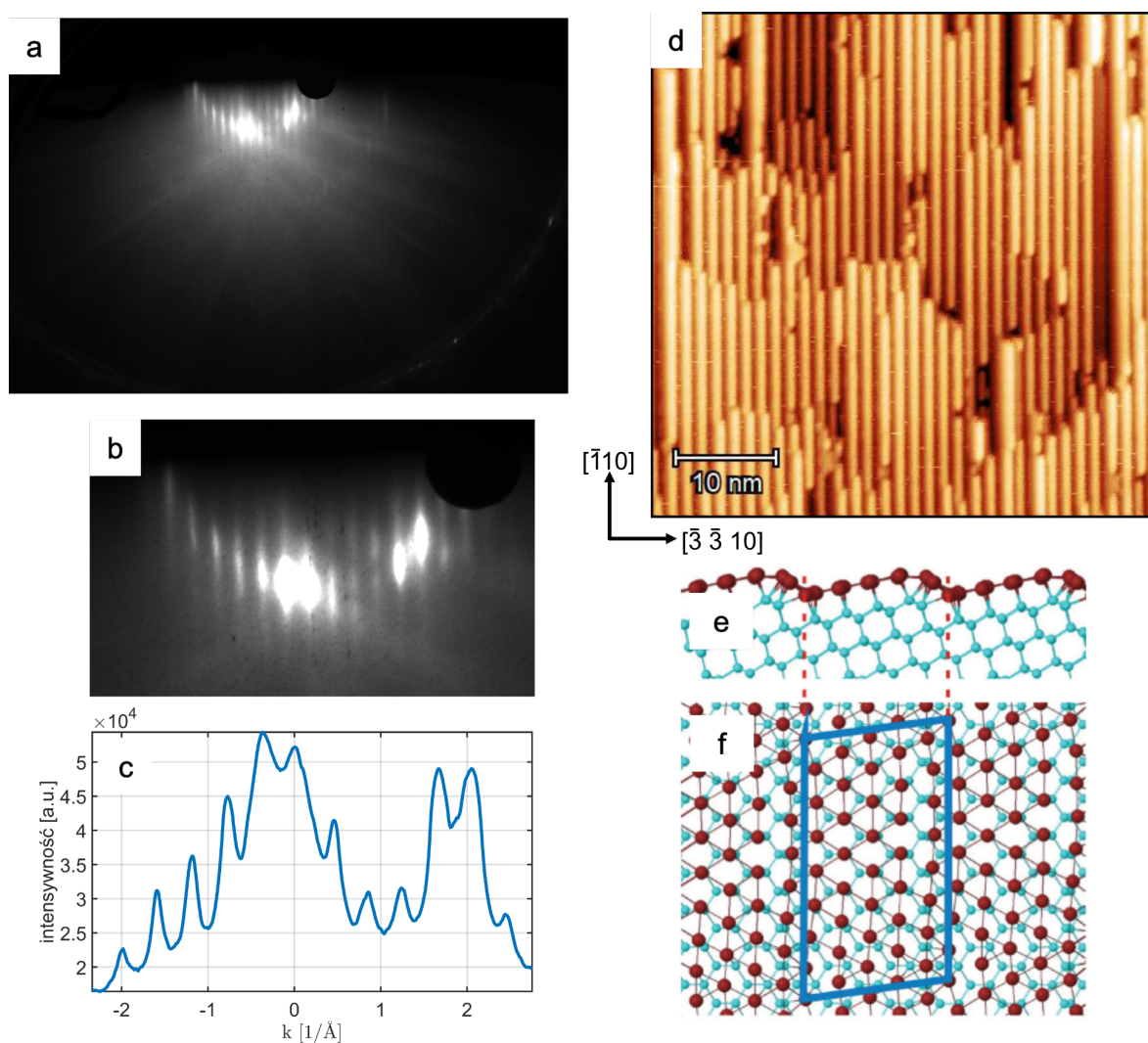
5.4.1 Charakterystyka podłoża Si(553)-Pb

Rys. 5.16a przedstawia obraz dyfrakcyjny podłoża Si(553)-Pb zarejestrowany dla wiązki elektronów padającej w kierunku $[11\bar{2}]$, równolegle do krawędzi tarasów. Prążki w zerowej strefie Lauego, której powiększony obraz jest zaprezentowany na rys. 5.16b wskazują na periodyczne uporządkowanie stopni atomowych na powierzchni. Profil intensywności prążków dyfrakcyjnych tej strefy (rys. 5.16c) został przedstawiony w zależności od długości wektora rozpraszania. Średnia odległość między prążkami wynosi $0.42 \pm 0.01 \text{ \AA}^{-1}$, która po przeliczeniu na rzeczywistą odległość wynosi $14.95 \pm 0.1 \text{ \AA}$. Jest to odległość zgodna z odległością pomiędzy krawędziami tarasów na powierzchni Si(553). Na obrazie topograficznym STM, przedstawionym na rys. 5.16d,

¹Pomiary ARPES wykonane zostały przez Lucynę Żurawek i Marka Kopciuszyńskiego w Katedrze Fizyki Powierzchni i Nanostruktur UMCS.

²Obliczenia DFT wykonane zostały przez Mariusza Krawca w Katedrze Fizyki Powierzchni i Nanostruktur UMCS.

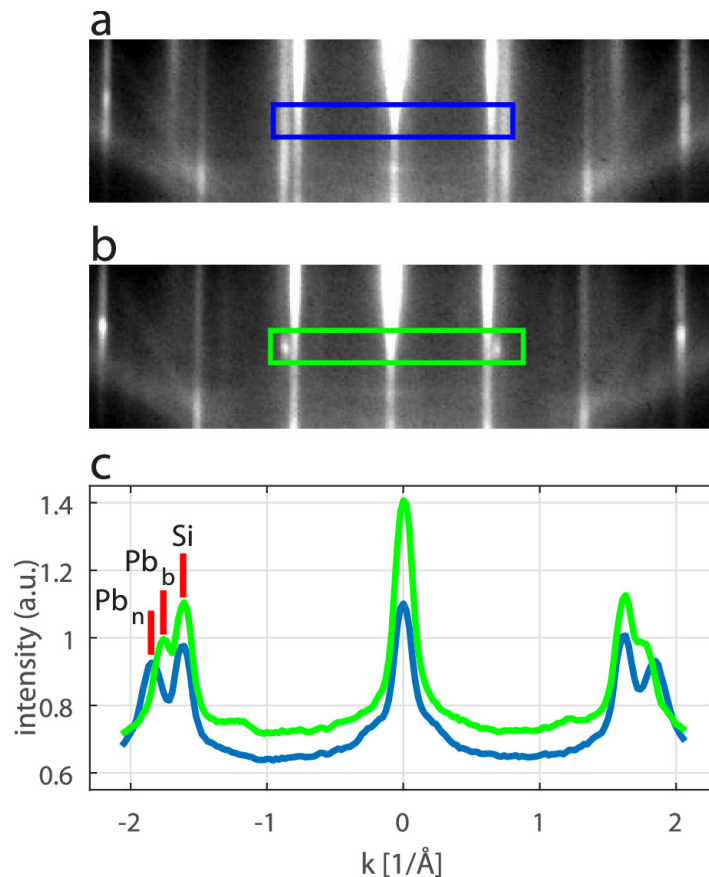
widoczna jest domenowa struktura powierzchni. Każda z domen składa się z kilku do kilkunastu nanowstążek Pb o długości do kilkunastu nm. Na rys. 5.16e i 5.16f przedstawiony jest model powierzchni opracowany w oparciu o obliczenia DFT [132]. Na każdym tarasie znajduje się 5 łańcuchów Pb tworzących nanowstążkę. Wzdłuż nanowstążki występuje modulacja sieci Pb o okresie 8 odległości między atomami Pb. Odległości między atomami Pb tworzącymi nanowstążkę są mniejsze niż w przypadku odległości w sieci kryształu Pb.



Rysunek 5.16: Powierzchnia Si(553)-Pb. **a)** Obraz dyfrakcyjny zarejestrowany dla wiązki padającej w kierunku $[11\bar{2}]$. **b)** Fragment obrazu dyfrakcyjnego RHEED zawierający zerową strefę Lauego, **c)** profil intensywności plamek dyfrakcyjnych w zależności od długości wektora rozpraszania. **d)** Topografia powierzchni ($50 \times 50 \text{ nm}^2$, $U = -2 \text{ V}$, $I = 200 \text{ pA}$). Model powierzchni Si(553)-Pb [132] **e)** przekrój przez płaszczyznę $(1\bar{1}0)$, **f)** widok z góry, wzdłuż kierunku $[553]$

5.4.2 Analiza obrazów dyfrakcyjnych

Obrazy dyfrakcyjne RHEED zostały zarejestrowane w trakcie nanoszenia antymonu na powierzchnię Si(553)-Pb dla dwóch kierunków padania wiązki elektronów: $[1\bar{1}0]$ - kierunku równoległym do krawędzi tarasów i $[11\bar{2}]$ - kierunku prostopadłym do krawędzi tarasów. W obu przypadkach obrazy dyfrakcyjne zostały zarejestrowane dla próbki w temperaturze pokojowej.

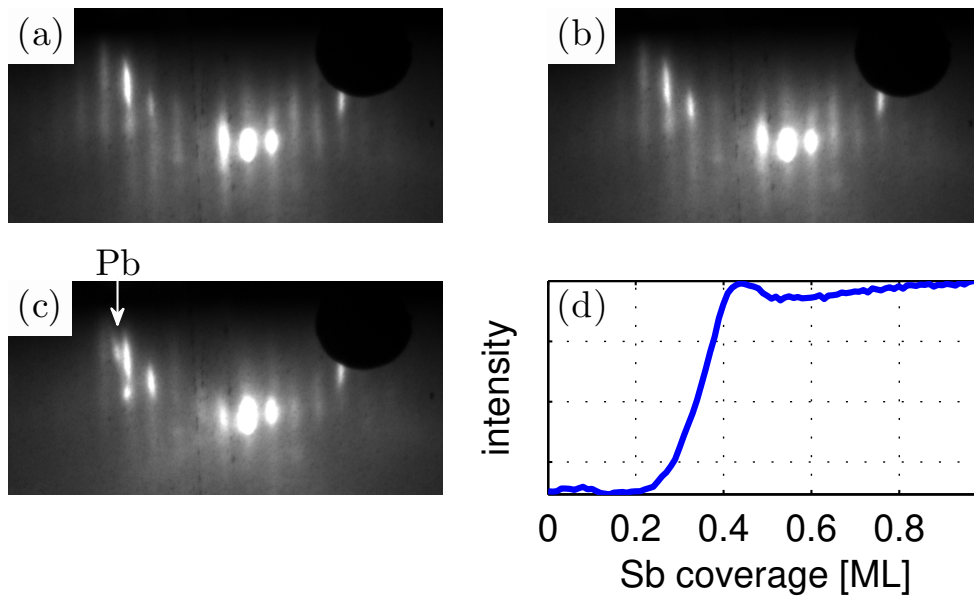


Rysunek 5.17: Obraz dyfrakcyjny RHEED zarejestrowany dla kierunku wiązki w poprzek tarasów (kierunek $[11\bar{2}]$). **a)** Si(553)-Pb, **b)** Si(553)-Pb po naniesieniu 0.2 ML Sb. **c)** Porównanie profili natężenia zmierzonych z obszaru prostokątów zaznaczonych na obrazach (a) i (b). Si oznacza wierzchołek powiązany z siecią krzemu, Pb_n - wierzchołek związany z siecią nanowstążek Pb, Pb_b - wierzchołek związany z siecią wysp ołowiu.

Fragmenty obrazów dyfrakcyjnych zawierające zerową strefę Lauego, dla wiązki elektronów padającej na powierzchnie próbki w kierunku $[1\bar{1}0]$, zostały przedstawione na rys. 5.17. Obraz (a) został zarejestrowany dla czystej powierzchni Si(553)-Pb, a obraz (b) po naniesieniu 0.2 ML antymonu. W przypadku obrazu zarejestrowanego przed nanoszeniem Sb widoczne są dwa zestawy prążków dyfrakcyjnych, odpowiadające stałej sieci podłoża (Si) oraz stałej sieci ołowiu w nanowstążce (Pb_n). Po naniesieniu Sb zmienia się obraz dyfrakcyjny, niektóre z prążków tracą na intensywności i pojawiają się plamki. Na wykresie (c) przedstawione zostało porównanie profili intensywności

obrazów dyfrakcyjnych w zależności od długości wektora rozpraszania. Profil zaznaczony niebieską linią został zmierzony z obszaru zaznaczonego na obrazie dyfrakcyjnym powierzchni Si(553)-Pb, a profil zaznaczony linią zieloną z obszaru zaznaczonego na obrazie Si(553)-PbSb.

Przed naniesieniem antymonu na obrazie dyfrakcyjnym widoczne są dwa zestawy prążków oznaczone jako Si i Pb_n. Prążki te odpowiadają wektorom rozpraszania o długościach $1.64 \pm 0.02 \text{ \AA}^{-1}$ i $1.87 \pm 0.03 \text{ \AA}^{-1}$, co odpowiada odległościom w przestrzeni rzeczywistej $3.84 \pm 0.05 \text{ \AA}$ i $3.36 \pm 0.05 \text{ \AA}$. Układ podwójnych prążków wskazuje na istnienie dwóch periodyczności sieci jednej wynikającej z sieci krystalicznej podłoża krzemowego ($a_{\text{Si}[110]} = 3.84 \text{ \AA}$) oraz drugiej wynikającej z sieci nanowstążek ołowiu. Nanowstążki Pb na powierzchni Si(553) charakteryzują się mniejszą stałą sieci niż swobodne warstwy Pb. Stała sieci nanowstążek Pb wynosi $3.35 \text{ \AA}$, co zgadza się z położeniem drugiego zestawu prążków dyfrakcyjnych (Pb_n). Jest to wynik zgodny z badaniami przedstawionymi w pracy [125].



Rysunek 5.18: Obraz zerowej strefa Lauego zarejestrowany w trakcie nanoszenia Sb na próbkę Si(553)-Pb. **a)** 0 ML Sb, **b)** 0.22 ML Sb, **c)** 0.68 ML Sb, **d)** Profil natężenia plamki odbiciowej zaznaczonej na obrazie c) w zależności od ilości naniesionego antymonu. Wiązka elektronów padała na powierzchnię próbki w kierunku $[1\bar{1}0]$.

Po naniesieniu antymonu w ilości 0.2 ML na próbkę Si(553)-Pb obraz dyfrakcyjny ulega zmianie, dochodzi do zaniku prążków dyfrakcyjnych związanych ze strukturą nanowstążek Pb. Dodatkowo na obrazie dyfrakcyjnym pojawiają się plamki sugerujące wzrost nowego typu struktur o charakterze trójwymiarowym. Położeniu plamek odpowiada wektor rozpraszania, oznaczonych na wykresie intensywności jako Pb_b, którego długość wynosi $1.78 \pm 0.02 \text{ \AA}^{-1}$. Wartość ta odpowiada okresowości, w przestrzeni

rzeczywistej, wynoszącej 3.52 ± 0.04 Å. Odległość ta dobrze zgadza się ze stałą sieci kryształu Pb w kierunku [110], która wynosi 3.5 Å. Zmiany na obrazie dyfrakcyjnym sugerują, że pod wpływem naniesionego antymonu struktura nanowstążek Pb została zaburzona. Atomy ołowiu tworzące nanowstążkę zostały wyparte przez adsorbujący antymon. Wyparty z tarasów ołów tworzy na powierzchni próbki krystality, których struktura odpowiada strukturze objętościowego kryształu Pb.

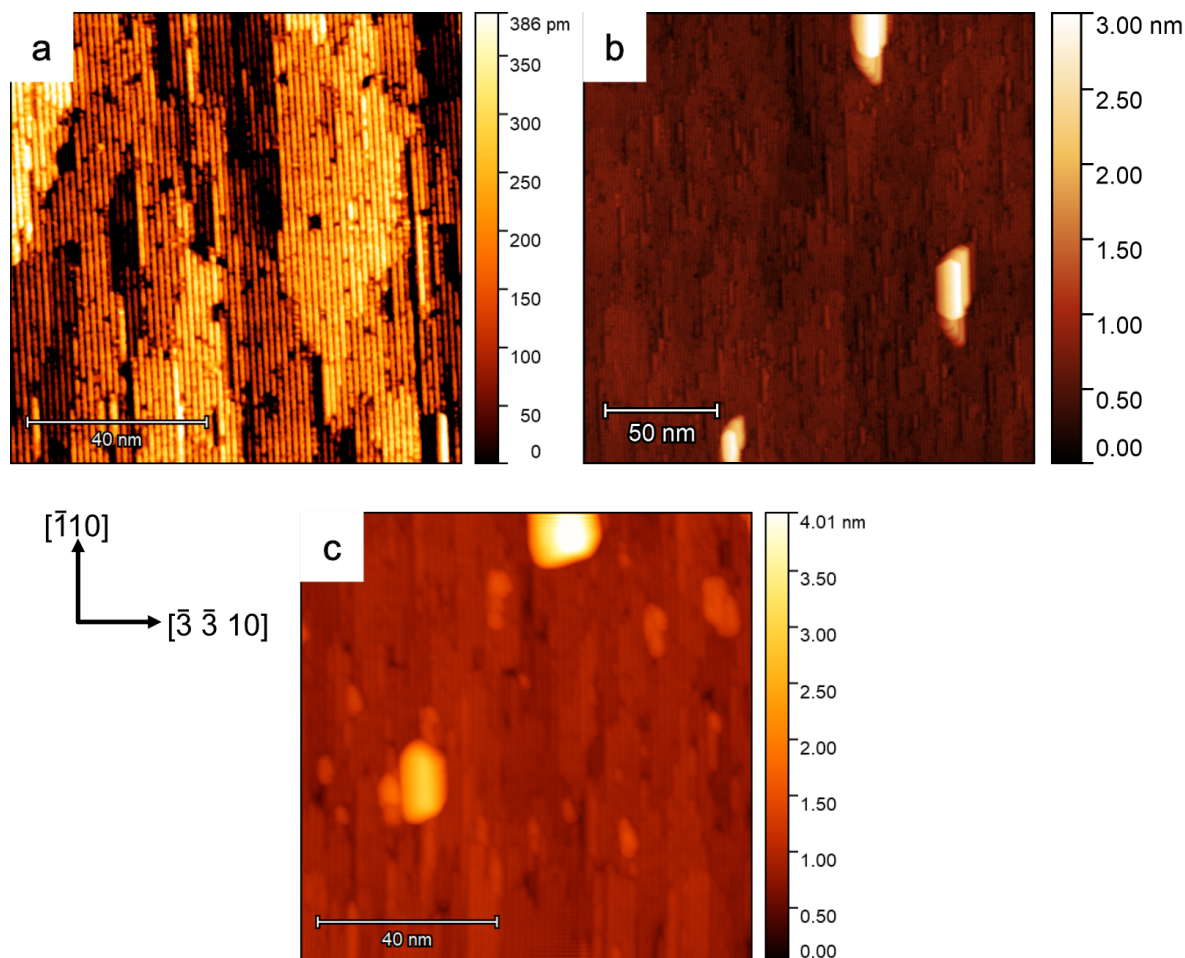
Podczas nanoszenia antymonu w zakresie od 0 do 1 ML_{Si(111)} został zarejestrowany szereg obrazów dyfrakcyjnych dla kierunku padania wiązki $[1\bar{1}0]$. Fragmenty obrazów dyfrakcyjnych, zawierające zerową strefę Lauego, zostały pokazane na rys. 5.18. Rysunek (a) przedstawia obraz przed otwarciem przesłony zasłaniającej strumień Sb. Prążki widoczne na dyfraktogramie zarejestrowanym przed naniesieniem antymonu wskazują na regularny rozkład tarasów na próbce Si(553)-Pb. Średnia odległość między krawędziami tarasów obliczona z wektora rozpraszania między prążkami wynosi 1.48 nm, co jest zgodne z odległością między krawędziami tarasów dla powierzchni Si(553).

Obraz dyfrakcyjny przedstawiony na rys. 5.18b został zarejestrowany po naniesieniu 0.22 ML antymonu. Układ prążków nie ulega zmianie, co oznacza, że taka ilość Sb nie niszczy uporządkowania tarasów. W obrazie przedstawionym na rys. 5.18c zarejestrowanym dla pokrycia 0.68 ML Sb pojawia się nowa plamka, wydłużona skośnie do granicy cienia. Po przeliczeniu wektora rozpraszania dla tej plamki na rzeczywistą odległość otrzymujemy wartość 2.95 ± 0.1 Å. Wartość ta sugeruje, że plamka pochodzi od krystalicznego ołowiu dla którego odległość między płaszczyznami $[11\bar{2}]$ wynosi 3.03 Å. Wraz ze wzrostem ilości naniesionego antymonu rośnie intensywność plamki pochodzącej od krystalitów Pb. Wysycenie natężenia tej plamki następuje dla pokrycia około 0.4 ML Sb. Pochylenie plamki pod kątem 11 ± 0.5 ° względem granicy cienia sugeruje wzrost kryształów, których powierzchnia jest pochylona względem makroskopowej płaszczyzny próbki pod tym kątem. Kąt ten odpowiada kątowi pomiędzy płaszczyznami (111) i (553) w kryształach krzemu.

5.4.3 Wyniki skaningowej mikroskopii tunelowej

Obraz STM przedstawiony na rys. 5.19a przedstawia typową topografię powierzchni zarejestrowaną po naniesieniu 0.2 ML Sb na powierzchnię Si(553)-Pb. Na zbadanym obszarze o rozmiarach 100×100 nm² morfologia powierzchni nie różni się w znaczny sposób od podłoża Si(553)-Pb. Tarasy Si(553) są uporządkowane w domeny o średnicy rzędu kilkunastu nanometrów. Nanoszenie większych ilości Sb skutkuje pojawieniem się quasi-heksagonalnych wysp. Obraz pokazany na rys. 5.19b został zarejestrowany w wyniku skanowania powierzchni 200×200 nm² po naniesieniu 0.4 ML Sb. W wyniku nanoszenia antymonu doszło do wzrostu quasi-heksagonalnych wysp Pb

o wysokości sięgającej kilku nm. Zniekształcony kształt wysp wynika z konwolucji z kształtem ostrza, która ujawnia się przy pomiarze wystających obiektów.

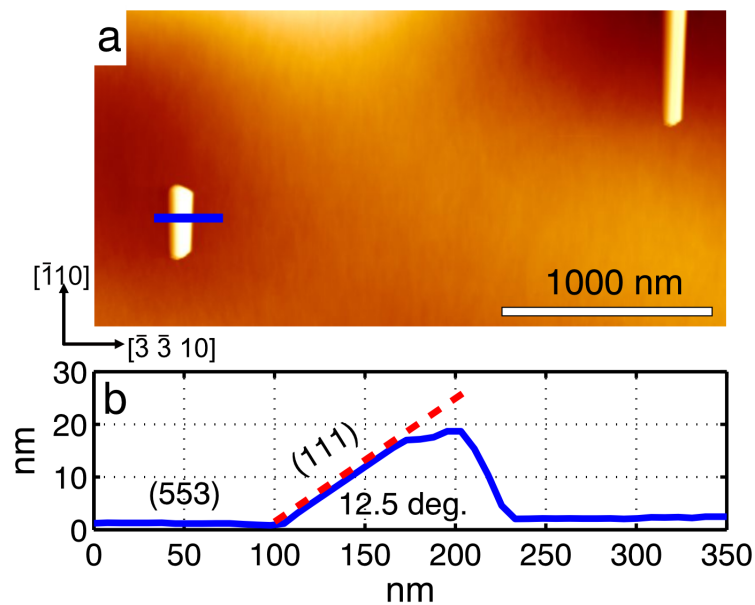


Rysunek 5.19: a) Topografia powierzchni zarejestrowana po naniesieniu na powierzchnię Si(553)-Pb antymonu w ilości: a) 0.2 ML Sb, b) 0.4 ML, c) 0.68 ML. Pomiar STM został wykonany w temperaturze pokojowej. ($U=-2V$, $I=200pA$)

W przypadku nanoszenia większych ilości Sb, wielkość i rozmiar wysp ulega zwiększeniu. Wskazuje na to topografia powierzchni przedstawiona na rys. 5.19c, która została zmierzona na obszarze $100 \times 100 \text{ nm}^2$ po naniesieniu 0.68 ML antymonu. Pomiar objętości wysp sugeruje, że ilość ołowiu wypartego przez antymon jest mniejsza, niż ilość Pb tworzącego nanowstążki. Oznacza to, że nie wszystkie atomy Pb, wyparte ze struktury nanowstążek, tworzą krystality.

Wzrost quasi-heksagonalnych wysp rozpoczyna się od najniższych badanych pokryć Sb, jednak ze względu na rzadkie występowanie potrzebne jest skanowanie dużych obszarów, rzędu kilku μm^2 , aby zarejestrować je na obrazach topograficznych, co przedstawia rys. 5.20a. Obraz ten został zmierzony po naniesieniu 0.12 ML Sb na próbkę Si(553)-Pb, na względnie dużym obszarze o rozmiarach $3 \times 1.5 \mu\text{m}^2$. Widoczne wyspy są wydłużone wzdłuż kierunku $[1\bar{1}0]$, co jest zgodne z anizotropią podłoża.

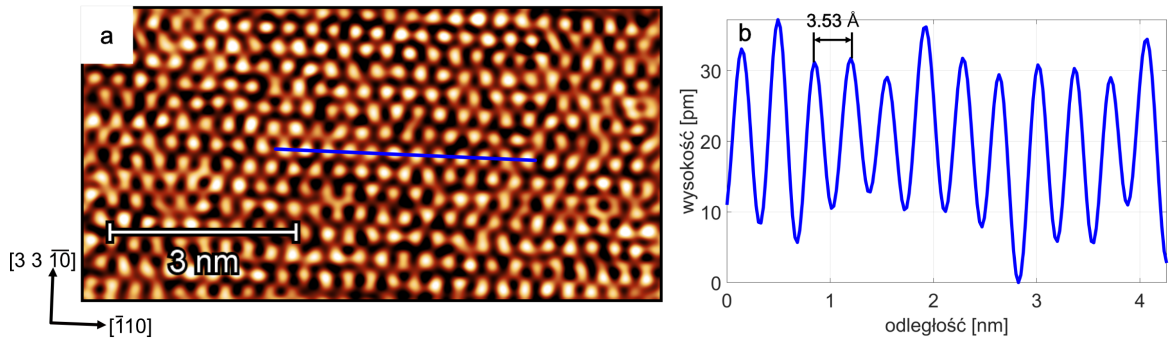
Quasi-heksagonalny kształt wysp jest podobny do znanych w literaturze wysp ołowiu otrzymywanych w wyniku nanoszenia Pb na powierzchni Si(533) [147]. Wysokość powstałych wysp Pb wynosi od kilku do kilkunastu nm. Powierzchnia wysp jest nachylona pod kątem $12.5 \pm 0.5^\circ$ względem płaszczyzny (553), co odpowiada wartości kąta między płaszczyznami (111) i (553). Kąt ten jest zgodny z kątem wydłużenia plamek, pochodzących od wysp Pb, na obrazach dyfrakcyjnych. Wyspy Pb pojawiają się więc wcześniej niż sugerują to badania dyfrakcyjne. Wynika to prawdopodobnie z niskiej intensywności wiązki elektronów odbitych od wysp o względnie małej powierzchni. Należy również zauważyć, że pomiary STM na podobnych obszarach powierzchni Si(553)-Pb bez antymonu nie wykazały istnienia wysp Pb.



Rysunek 5.20: (a) Topografia powierzchni zarejestrowana po naniesieniu 0.12 ML Sb na powierzchnię Si(553)-Pb. $U=-2V$, $I=20pA$ (b) Profil wzdłuż linii zaznaczonej na (a).

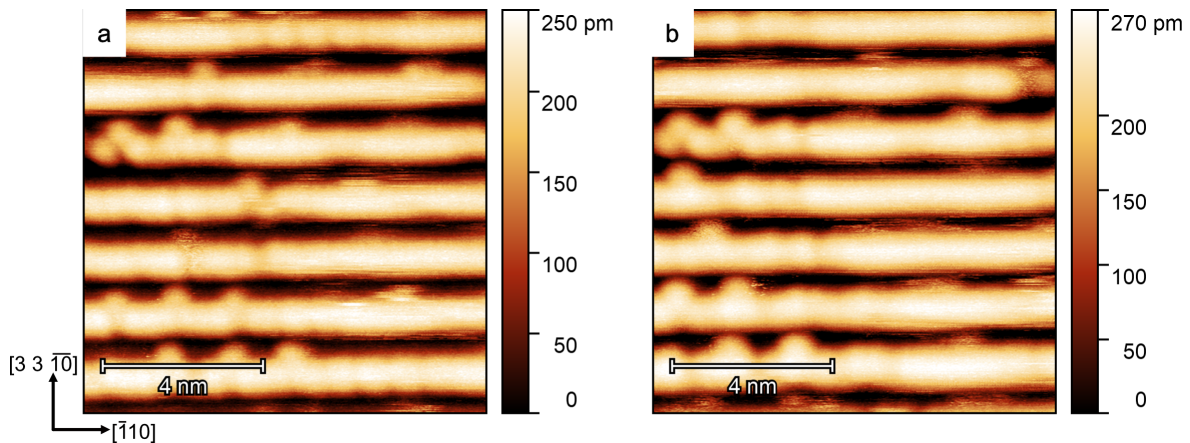
Topografia powierzchni wyspy Pb została przedstawiona na rys. 5.21a. Widoczny na obrazie heksagonalny układ atomów jest zgodny ze strukturą powierzchni Pb(111). Stała sieci odczytana z profilu pokazanym na rys. 5.21b wynosi 3.53 ± 0.15 Å. Jest to wartość zgodna z odległością między atomami w sieci ołowiu w kierunku $[1\bar{1}0]$. Ponadto otrzymany wynik pokrywa się z wynikami pomiarów dyfrakcyjnych, które również wskazują na taką strukturę krystalitów.

Obrazy topograficzne powierzchni Si(553)-Pb po naniesieniu 0.2 ML Sb przedstawiona na rys. 5.22 zostały zmierzone na tym samym obszarze z różnymi napięciami ostrze-próbka: $U=-1V$, $U=1V$, rysunek a) i b) odpowiednio. Kierunek szybkiego skanowania przebiegał w tym przypadku wzdłuż krawędzi tarasów. Regularny układ tarasów zawiera w sobie defekty leżące na tarasie oraz wakanse w strukturze tarasu. Widoczne na obrazach STM struktury na tarasach są rozmyte, co może świadczyć o



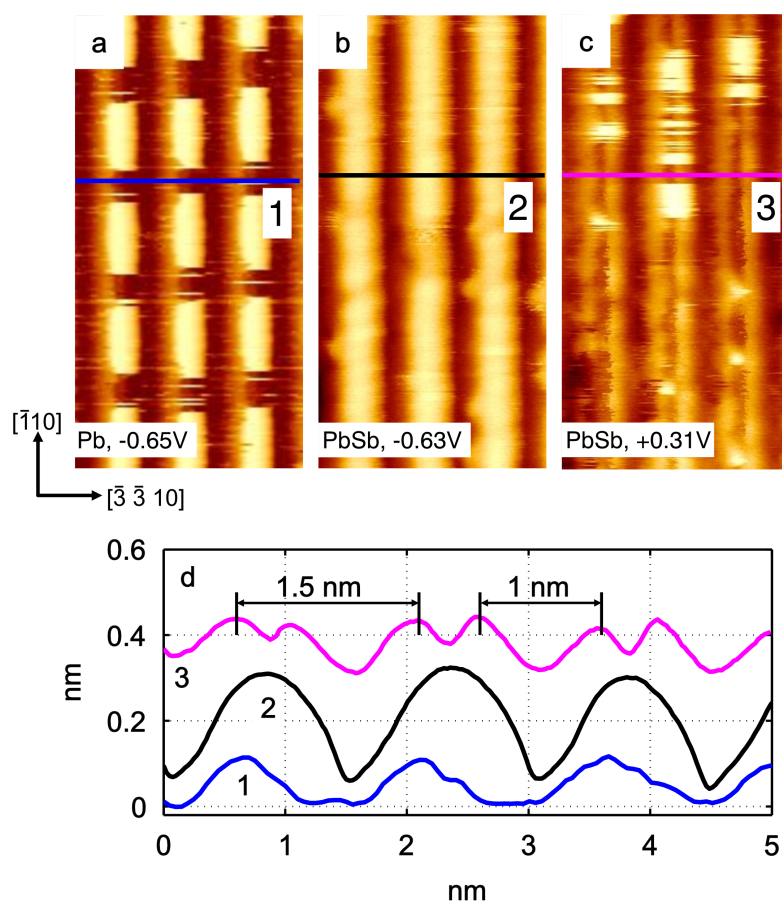
Rysunek 5.21: a) Topografia powierzchni zarejestrowana na obszarze wyspy Pb na powierzchni Si(553)-PbSb. ($U = -0.2\text{V}$, $I = 50\text{pA}$), b) Profil zmierzony wzdłuż linii zaznaczonej na obrazie (a). Obraz został zarejestrowany w temperaturze pokojowej. Kierunek szybkiego skanowania obrazu jest bliski kierunkowi $[1\bar{1}0]$.

dyfuzji atomów na powierzchni. Postrzępione linie między krawędziami tarasów świadczą o przemieszczaniu się atomów w trakcie pomiaru. Ponieważ oba obrazy zostały zmierzone na tym samym obszarze, w odstępie kilku minut, układ defektów na nich może zostać porównany. Defekty ulegają przemieszczeniu w trakcie pomiaru.



Rysunek 5.22: Topografia powierzchni zarejestrowana po naniesieniu 0.2 ML Sb na próbkę Si(553)-Pb. a) $U = -1\text{V}$, $I = 20\text{pA}$, b) $U = 1\text{V}$, $I = 20\text{pA}$. Obrazy zostały zmierzone na tym samym obszarze w odstępie około 8 min.

Obrazy STM w niektórych przypadkach są w stanie dostarczyć informacji o atomach dyfundujących po powierzchni. Obrazy przedstawione na rys. 5.23 pokazują porównanie lokalnej topografii Si(553)-Pb przed i po naniesieniu Sb. Ze względu na charakter powierzchni obrazy te nie mają rozdzielczości atomowej. Na rys. 5.23a jest przedstawiony obraz topograficzny Si(553)-Pb przed naniesieniem antymonu zarejestrowany przy napięciu polaryzacji -0.65V . Przy tych parametrach widoczne są poszarpane, jaśniejsze obszary, które charakteryzują się okresowością wynoszącą 2.6nm . Odległość ta odpowiada okresowi modulacji nanowstażek Pb wzdłuż krawędzi tarasu.



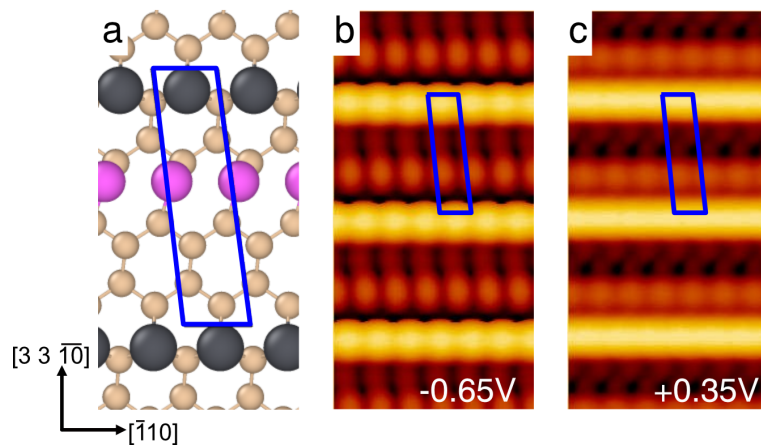
Rysunek 5.23: Topografia a) ($U = -0.65\text{V}$, $I = 1\text{nA}$) powierzchni Si(553)-Pb, b) ($U = -0.63\text{V}$, $I = 10\text{pA}$), c) ($U = 0.31\text{V}$, $I = 10\text{pA}$) powierzchni Si(553)-Pb po naniesieniu 0.2 ML Sb. d) Profile zmierzone wzdłuż linii zaznaczonych na obrazach a)-c)

Obrazy przedstawione na rys. 5.23(b) i (c) zostały zarejestrowane po naniesieniu Sb w ilości odpowiadającej 1 łańcuchowi atomowemu na taras. Pomiar obu obrazów został wykonany w tym samym miejscu z różnymi polaryzacjami, odpowiednio -0.63V i $+0.31\text{V}$. Na wszystkich obrazach wyraźnie widoczne są równomiernie rozmieszczone krawędzie tarasów. Odległość między krawędziami tarasów wynosi $1.5 \pm 0.05\text{ nm}$. Odległości między rzędami atomów na tarasie wynoszą $0.5 \pm 0.05\text{ nm}$.

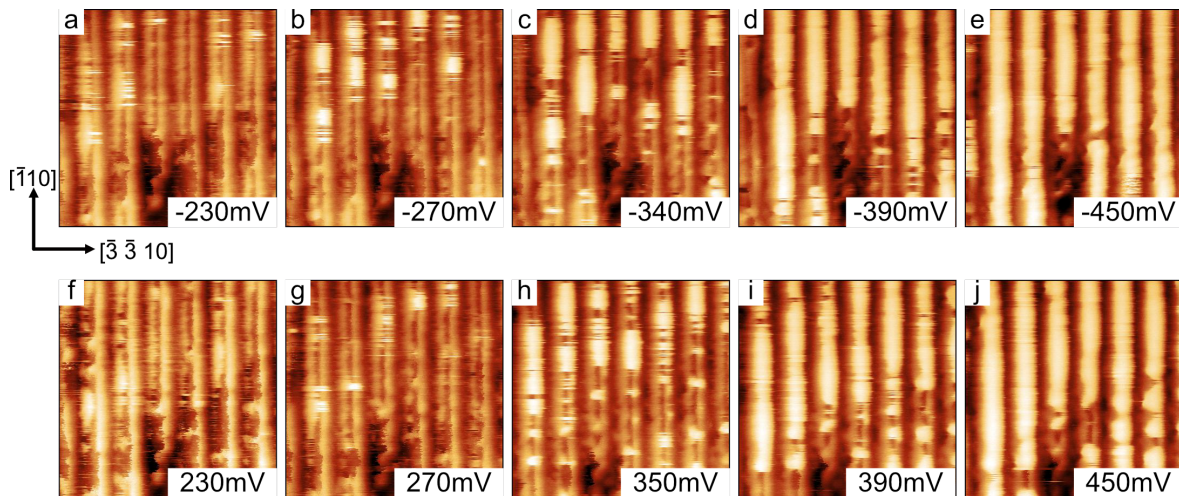
Brak rozdzielczości atomowej wzdłuż łańcuchów atomów i poszarpany charakter struktur może świadczyć, że widoczne jaśniejsze struktury pochodzą od dyfundujących atomów pod ostrzem mikroskopu. Zależność obserwowanych obszarów od napięcia sugeruje, że dla pewnego zakresu energii dyfundujące atomy są niewidoczne w mikroskopii STM. Wskazuje to na brak stanów elektronowych związanych z dyfundującymi atomami w tym zakresie energii. Przykładem obrazu zarejestrowanego dla takiego zakresu energii jest obraz zmierzony dla napięcia $U = +0.31\text{V}$. Wskazuje on ponadto na obecność dwóch łańcuchów atomowych na tarasie.

Przedstawiony na rys. 5.24a model strukturalny został opracowany jako opty-

malny energetycznie w obliczeniach DFT [148]. Obliczone rozkłady gęstości stanów umożliwiając zasymulowanie obrazów topograficznych dla przedstawionego modelu. Obrazy przedstawione na rys. 5.24b,c są symulowanymi obrazami STM dla napięć polaryzacji -0.65V i $+0.35\text{V}$. Obrazy te mogą być porównywane do zmierzonych obrazów topograficznych przedstawionych na rys. 5.23b i c. Zarówno w przypadku obrazowania stanów obsadzonych jak i nieobsadzonych na obrazach topograficznych widoczne są dwa łańcuchy na każdym z tarasów. Symulacje charakteryzują się rozmyciem gęstości stanów wzdłuż łańcucha, szczególnie widoczne dla przypadku łańcucha Pb przy polaryzacji $+0.35\text{V}$. Rozmycie to jest jedną z przyczyn powodujących trudność w osiągnięciu rozdzielczości atomowej w doświadczalnych obrazach topografii STM.

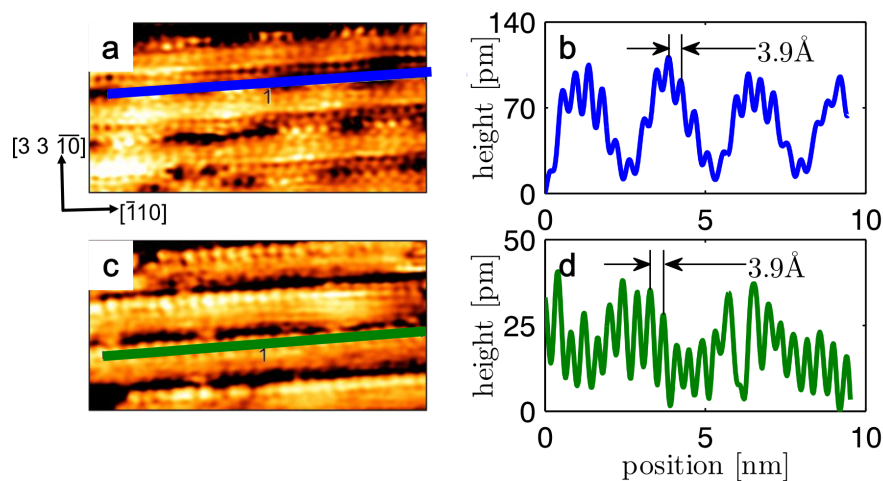


Rysunek 5.24: a) Struktura powierzchni zoptymalizowana w obliczeniach DFT. Czarne okręgi oznaczają atomy Pb, fioletowe atomy Sb. b)-c) Symulacje obrazów STM dla napięć -0.65V i $+0.35\text{V}$.



Rysunek 5.25: Seria obrazów topograficznych STM powierzchni Si(553)-PbSb po naniesieniu 0.2 ML Sb zarejestrowana na tym samym obszarze. (a)-(e) Ujemne napięcia ostrze-próbka, (f)-(j) napięcia dodatnie. Wszystkie obrazy zostały zarejestrowane dla prądu tunelowego wynoszącego $I=20\text{pA}$.

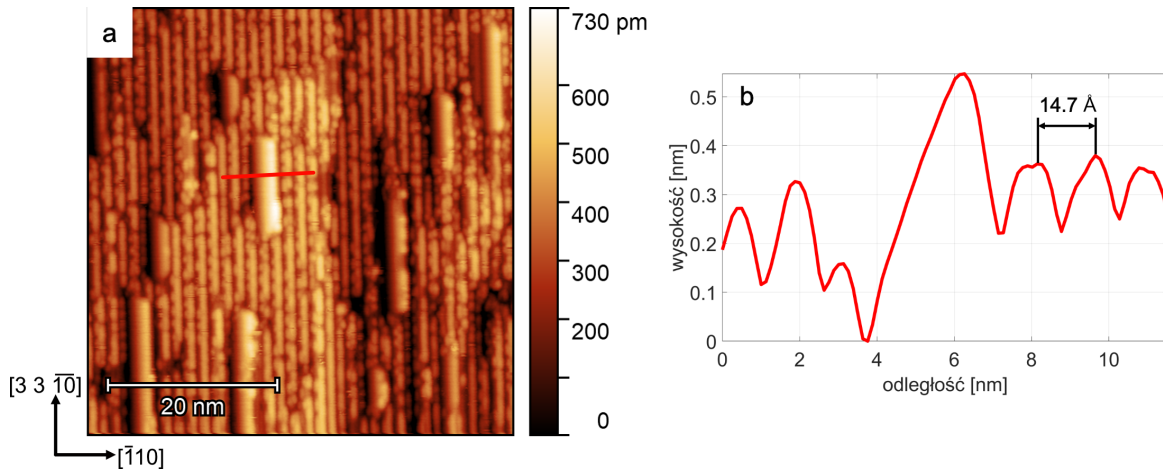
Zestawy obrazów topograficznych pokazanych na rys. 5.25 ukazują topografię powierzchni tego samego obszaru zmierzoną dla różnych napięć polaryzacji. Obrazy zaprezentowane w pierwszym wierszu dotyczą pomiarów topografii wykonanych przy polaryzacji ujemnej, mierząc stany leżące poniżej poziomu Fermiego. Wszystkie obrazy zostały zmierzone na tym samym obszarze powierzchni. Przy polaryzacji -230mV widoczne są podwójne łańcuchy na tarasach. Dodatkowo widoczne są pojedyncze jasne linie. Przy napięciu -270mV widoczna jest znacznie większa ilość jasnych linii. Pojedyncze linie widoczne na poprzednim obrazie wyewoluowały w obszary rozciągnięte wzdłuż krawędzi tarasów. Na kolejnych obrazach o wyższej wartości napięcia polaryzującego widoczne są coraz większe, jasne obszary. Podobna sytuacja zachodzi dla polaryzacji dodatniej. Powyżej napięcia równego 270mV zaczyna rosnąć obszar jaśniejszych struktur, osiągający wysycenie przy około 450mV.



Rysunek 5.26: Topografia: a) powierzchni Si(553)-Pb, $U = -0.6\text{V}$, $I = 800\text{pA}$ c) powierzchni Si(553)-Pb po naniesieniu 0.2 ML Sb, $U = -0.4\text{V}$, $I = 800\text{pA}$. b)-d) Profile z linii zaznaczonych wzdłuż kierunku [110] na obrazach (a) i (c).

Pomimo, że silna dyfuzja atomów Pb utrudnia rejestrowanie obrazów z wysoką rozdzielczością, w pewnym zakresie parametrów skanowania możliwe jest rejestrowanie obrazów z rozdzielczością atomową. Obrazy topograficzne przedstawione na rys. 5.26 pozwalają uzyskać informacje o strukturze krystalograficznej łańcuchów na tarasach. Pomiar w obu przypadkach odbywał się z podobnymi parametrami złącza tunelowego. Obraz 5.26(a) został zarejestrowany dla napięcia $U = -0.6\text{ V}$ i prądu $I = 800\text{ pA}$, a obraz 5.26(c) dla $U = -0.4\text{ V}$ i $I = 800\text{ pA}$. Wzdłuż widocznych na krawędziach tarasów struktur zostały zmierzone profile, przedstawione na rysunkach (b) i (d). Zarówno w przypadku Si(553)-Pb przed, jak i po naniesieniu Sb widoczna jest na profilach stała sieci łańcucha na krawędzi tarasu wynosi $3.9 \pm 0.07\text{ \AA}$. Jest to odległość zgodna z odległością między atomami krzemu w tym kierunku. Profil zmierzony wzdłuż krawędzi tarasu pokazuje charakterystyczną dla nanowstążek Pb modulację wynikającą z nakła-

dania się sieci nanowstążki Pb i atomów podłoża. Okres tej modulacji wynosi 2.69 nm i jest to odległość odpowiadająca 8 stałym sieci ołowiu i siedmiu stałym sieci krzemu w kierunku $[11\bar{2}]$. Profil z obrazu topograficznego zmierzony po naniesieniu 0.2 ML Sb nie wykazuje tej modulacji. Wskazuje to na zaburzenie struktury nanowstążki poprzez obecność antymonu. Jest to zgodne z wynikami dyfrakcji, w których również po naniesieniu Sb znikają prążki dyfrakcyjne odpowiadające stałej sieci atomów Pb w nanowstążce.

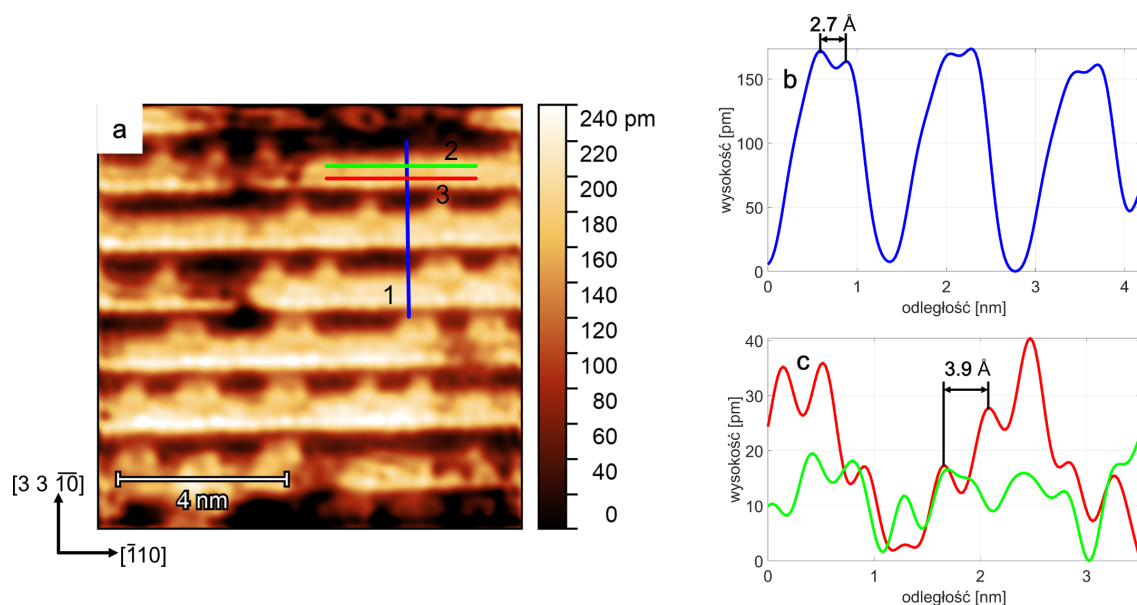


Rysunek 5.27: a) Topografia powierzchni Si(553)-Pb po naniesieniu 0.4 ML Sb. b) Profil z linii zaznaczonej na obrazie (a), c) obraz topograficzny STM powierzchni Si(553)-Pb po naniesieniu 0.4 ML Sb. d) Profil z linii zaznaczonej na obrazie (c)

Topografia powierzchni Si(553)-Pb po naniesieniu Sb w ilości 0.4 ML jest przedstawiona na rys. 5.27a. Na powierzchni zachowany jest regularny układ tarasów o szerokości wynoszącej 1.47 ± 0.05 nm, zgodnej z szerokością tarasów Si(553). Topografia powierzchni charakteryzuje się również występowaniem ścian Si(111) o typowej szerokości wynoszącej 2 do 3 nm i długości z zakresu od 10 do 20 nm. Profil wysokości zmierzony w poprzek takiej ściany w kierunku $[11\bar{2}]$ został zaprezentowany na rys. 5.27d. Ściany o takiej szerokości nie były obserwowane w przypadku powierzchni Si(553)-Pb przed naniesieniem Sb.

Obraz topograficzny STM zaprezentowany na rys. 5.28a umożliwia dokładniejszą analizę zmiany struktury powierzchni tarasów Si(553)-PbSb po naniesieniu 0.4 ML Sb. Widoczny fragment powierzchni zawiera równomiernie rozłożone tarasy z dwoma rzędami atomów na każdym z nich. Profil zamieszczony na rys. 5.28b, zmierzony wzdłuż kierunku $[11\bar{2}]$, pozwala na odczytanie odległości między krawędziami tarasów oraz na odległość między rzędami atomów. Zgodnie z przewidywaniami z poprzednio zaprezentowanymi wynikami, odległość między krawędziami tarasów nie uległa zmianie. Odległość pomiędzy rzędami atomów wynosi 0.27 ± 0.03 nm. Profile zaprezentowane na rys. 5.28c zostały zmierzone wzdłuż kierunku $[1\bar{1}0]$ na obu łańcuchach obecnych

na tarasie. Średnie odległości między atomami w obu łańcuchach wynoszą 3.9 ± 0.07 Å. Odległości między atomami są zaburzone szczególnie na łańcuchu występującym na środku tarasu. Źródłem zaburzeń łańcucha są występujące na tarasie defekty, których, w porównaniu do obrazów powierzchni zarejestrowanych dla pokrycia Sb wynoszącego 0.2 ML, widoczna jest większa liczba.

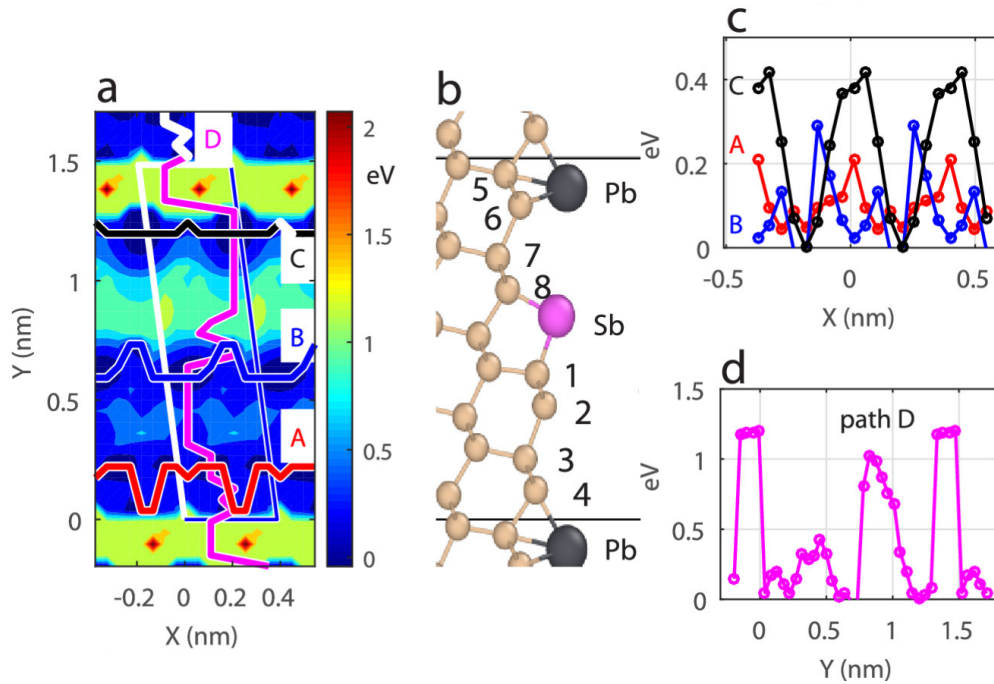


Rysunek 5.28: a) Topografia powierzchni Si(553)-Pb po naniesieniu 0.4 ML Sb. b), c) Profile z linii zaznaczonych na obrazie (a)

5.4.4 Dyfuzja atomów Pb

Badania STM wskazują na silny wpływ dyfuzji atomów na obserwowaną topografię powierzchni. W celu lepszego zrozumienia mechanizmu dyfuzji na tej powierzchni zostały przeprowadzone obliczenia mapy energii potencjalnej atomów Pb.

Na rys. 5.29 została przedstawiona mapa energii potencjalnej atomów ołowiu na powierzchni Si(553) z łańcuchami Sb i Pb [148]. Na obrazie zaznaczone są cztery drogi dyfuzji. Drogi A, B i C dotyczą dyfuzji wzdłuż krawędzi tarasów. Bariera dyfuzyjna dla trajektorii A jest najniższa i wynosi 0.21 eV. Wyższe bariery znajdują się na trajektoriach B i C, odpowiednio 0.29 eV i 0.41 eV. Bariera dyfuzyjna na przeskoku między trajektoriami A i B wynosi 0.46 eV. Takie wartości barier dyfuzyjnych oznaczają wysoką częstość przeskoków atomów. Znając bariery potencjałów możliwe jest obliczenie częstości przeskoków atomów między kolejnymi miejscami adsorpcji, przy wykorzystaniu równania Arrheniusa [92, 149, 150]. W przypadku obniżonej temperatury 110 K, która odpowiada realnej temperaturze próbki w mikroskopie STM w przypadku chłodzenia ciekłym azotem, szacowana częstość przeskoków wynosi $1.4 \cdot 10^3$ Hz. Częstość przeskoków, a co z tym idzie, szybkość poruszających się atomów jest zbyt wysoka do



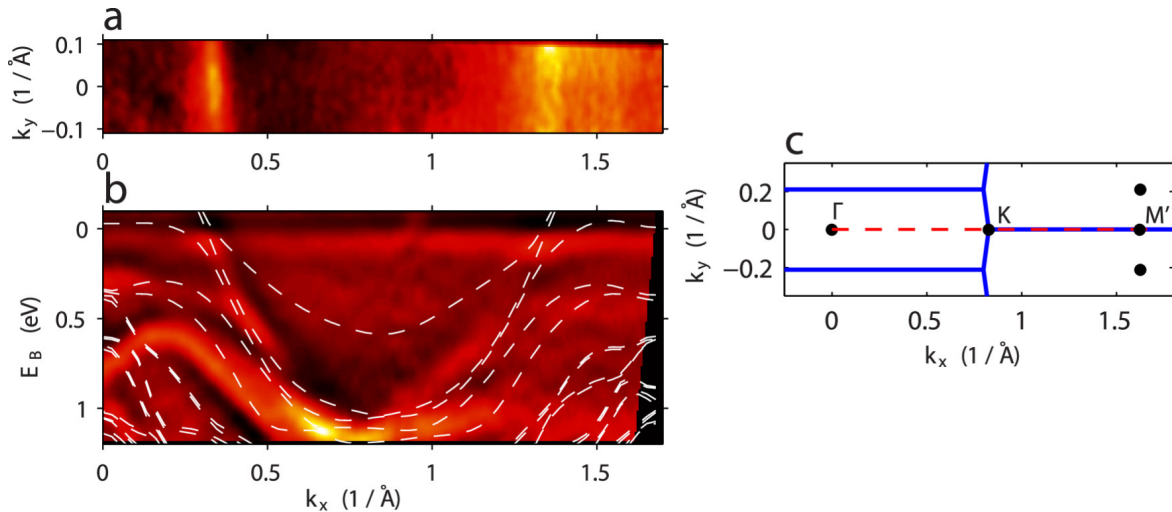
Rysunek 5.29: a) Mapa energii potencjalnej atomów Pb na powierzchni Si(553)-PbSb. b) Przekrój struktury krystalicznej powierzchni Si(553)-PbSb w kierunku $[1\bar{1}0]$. c) Profile barier potencjału dla 3 trajektorii dyfuzji wzdłuż krawędzi tarasu. d) Profil bariery potencjału wzdłuż trajektorii dyfuzji w poprzek tarasu.

obserwacji w mikroskopii STM. Jest to częstość na tyle duża, że dyfundujący atom może przeskoczyć pod ostrzem mikroskopu wiele razy w trakcie pomiaru pojedynczego punktu topografii. Przeskok atomu pod ostrzem wiąże się ze znacznym wzrostem prądu tunelowego w trakcie gdy dyfundujący atom znajduje się pod ostrzem. Prowadzi to do zwiększenia średniego prądu tunelowego w danym miejscu, a co za tym idzie zwiększenia odległości ostrze-próbka. Z tego względu obserwowane obrazy topograficzne charakteryzują się postrzępionymi prążkami.

Trajektoria dyfuzji atomów Pb w poprzek tarasu została przedstawiona na rys. 5.29d. Najwyższa bariera dyfuzyjna, dla optymalnej trajektorii, wzdłuż tego kierunku wynosi 1.2 eV. Porównując względną częstość przeskoków atomów wzdłuż trajektorii A i D, prawdopodobieństwo przeskoku jest ponad 10^{18} razy większe dla kierunku wzdłuż tarasów dla temperatury pokojowej. Oznacza to, że dyfuzja atomów Pb jest ograniczona krawędziami tarasów do jednowymiarowych kanałów. Dyfundujące atomy mogą przeskakiwać między kanałami znajdującymi się na tarasie, ale ze względu na wysokość bariery potencjału prawdopodobieństwo przeskoku na taras sąsiedni jest pomijalne. Wyniki obliczeń dobrze zgadzają się z wynikami STM, gdzie jaśniejsze obszary związane z dyfuzją atomów również ograniczały się do pojedynczych tarasów.

5.4.5 Struktura elektronowa powierzchni

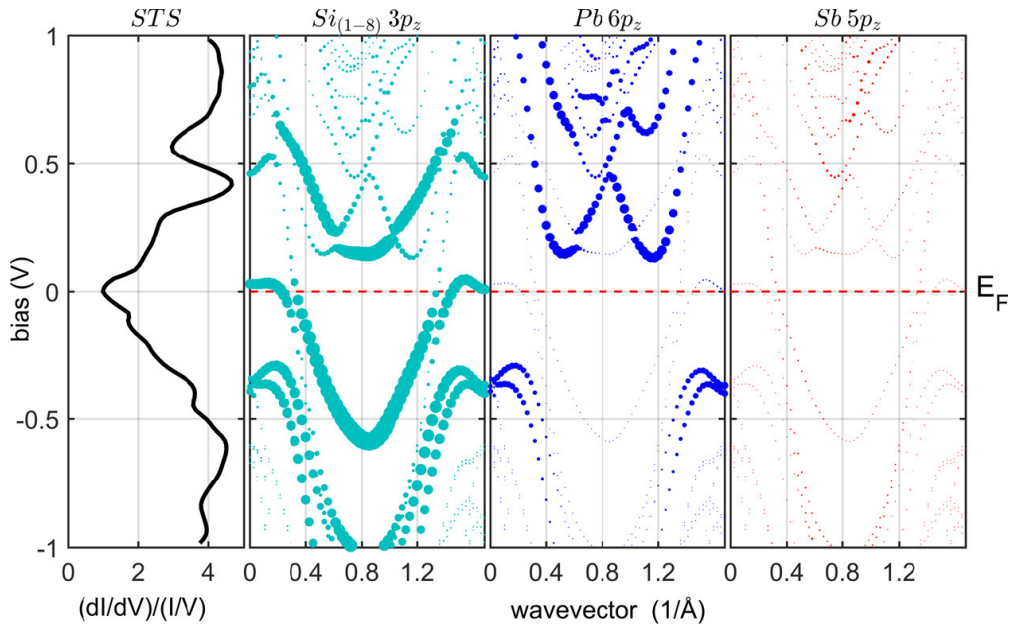
Właściwości elektronowe powierzchni zostały zbadane przy pomocy dwóch metod eksperymentalnych: skaningowej spektroskopii tunelowej i kątorozdzielczej spektroskopii fotoelektronów. Na rys. 5.30 przedstawione są mapy intensywności emisji fotoelektronów w zależności od wektora falowego. Przerywanymi liniami zaznaczone zostały pasma obliczone w ramach teorii funkcjonału gęstości. Pomiar został wykonany między punktami $\Gamma - K - M'$. Fragment komórki Brillouina powierzchni Si(553)-PbSb z zaznaczonym zakresem mierzonych wartości wektora falowego został przedstawiony na rys. 5.30c. W kierunku $[1\bar{1}0]$, wzdłuż krawędzi tarasów, widoczne są pasma o prawie parabolicznej dyspersji, przecinające poziom Fermiego. Prosta linia widoczna, około $k_x = 0.3 \text{ \AA}^{-1}$, w przekroju przez powierzchnię Fermiego (rys. 5.30a) również wskazuje na jednowymiarowy charakter pasm elektronowych. Obliczone pasma wykazują dość dobrą zgodność z wynikami eksperymentalnymi. Szczególnie dobrze zostało odwzorowane jednowymiarowe, paraboliczne pasmo przecinające poziom Fermiego.



Rysunek 5.30: Wyniki kąto-rozdzielczej spektroskopii fotoelektronów. **a)** Intensywność fotoelektronów na poziomie Fermiego. Białe, przerywane linie naniesione na mapę fotoemisji oznaczają pasma otrzymane w obliczeniach DFT. **b)** Mapa intensywności fotoelektronów wzdłuż kierunku $[1\bar{1}0]$. **c)** Powierzchniowa komórka Brillouina, czerwona linia wskazuje zakres pomiaru fotoemisji wzdłuż wektora falowego k_x .

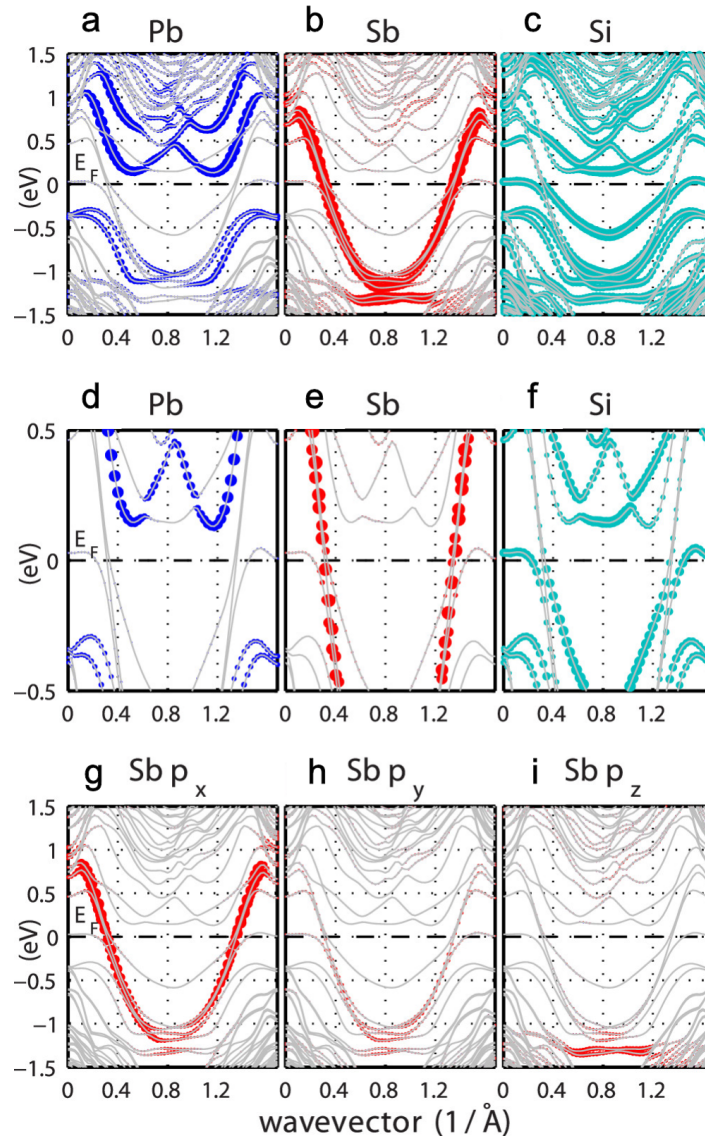
Struktura elektronowa powierzchni została zbadana również przy pomocy skaningowej spektroskopii tunelowej. Na powierzchni Si(553)-Pb po naniesieniu 0.2 ML Sb zmierzone zostały charakterystyki prądowo-napięciowe. Na rys. 5.31 zostało przedstawione porównanie uśrednionej znormalizowanej krzywej przewodnictwa różniczkowego z obliczonymi funkcjami spektralnymi orbitali p_z pochodzących od ośmiu atomów krzemu, atomu ołowiu i atomu antymonu. Krzywa znormalizowanego przewodnictwa różniczkowego została obliczona numerycznie z pomiaru charakterystyki prądowo-

napięciowej na krawędzi tarasu. W przeciwieństwie do pomiarów fotoemisji, która jest czuła na składowe orbitali leżących w płaszczyźnie próbki, spektroskopia tunelowa jest czuła na składową z prostopadłą do powierzchni. Z tego względu widoczne na krzywej wierzchołki są skorelowane z obliczonymi pasmami p_z . Udział orbitali $5p_z$ pochodzących z atomów Sb jest bardzo niski, a więc mają również niewielki wkład w obserwowane na obrazach topograficznych struktury. Główny udział w strukturach widocznych na obrazach STM mają atomy Si i Pb, które mają znacznie większy wkład do orbitali typu z .



Rysunek 5.31: Porównanie znormalizowanej krzywej przewodnictwa różniczkowego z funkcjami spektralnymi orbitali p_z orbitali pochodzących od ośmiu atomów krzemu, atomu ołowiu i atomu antymonu.

Wyniki obliczeń DFT struktury pasmowej powierzchni Si(553)-PbSb zostały przedstawione na rys. 5.32 w postaci wkładów spektralnych rzutowanych na poszczególne atomy powierzchni lub orbitale. Podobnie jak poprzednio, rozmiar kropek zaznaczonych na strukturze pasmowej odpowiada wartości funkcji spektralnej danego atomu lub orbitalu. Wartość funkcji spektralnych może być interpretowana jako wkład do pasm obserwowanych w widmach fotoemisji. Przedstawione wyniki wskazują, że atomy Pb nie wnoszą wkładu w jednowymiarowe pasma przecinające poziom Fermiego. Główny wkład do tych pasm pochodzi od atomów Sb i Si. Do pasma przecinającego poziom Fermiego przy wektorze falowym $k = 0.4 \text{ \AA}^{-1}$ główny wkład wnoszą atomy Sb. Na rys. 5.32g-i przedstawione zostało porównanie wkładów poszczególnych orbitali p_x , p_y i p_z atomów Sb. Główny wkład w pasma metaliczne mają orbitale p_x , leżące wzdłuż krawędzi tarasu. Znacznie niższe wkłady mają orbitale p_y i p_z . Wynik ten wskazuje więc na istnienie jednowymiarowego przewodnictwa wzdłuż łańcuchów atomów Sb.



Rysunek 5.32: Struktura pasmowa powierzchni wzdłuż kierunku $[1\bar{1}0]$, obliczona przy użyciu teorii funkcjonału gęstości, z zaznaczonymi wkładami spektralnymi pochodzącymi od poszczególnych atomów: **a)** i **d)** Pb, **b)**, **e)** Sb, **c)** i **f)** Si oraz od poszczególnych orbitali atomów Sb: **g)** p_x , **h)** p_y , **i)** p_z .

5.4.6 Dyskusja i podsumowanie

Właściwości powierzchni Si(553) z łańcuchami atomów Pb i Sb zostały zbadane przy wykorzystaniu dyfrakcji odbiciowej wysokoenergetycznych elektronów, skaningowej mikroskopii i spektroskopii tunelowej oraz kątorozdzielczej fotoemisji. Badańom doświadczalnym towarzyszyły obliczenia z wykorzystaniem teorii funkcjonału gęstości dotyczące struktury atomowej i elektronowej powstałych struktur oraz dyfuzji powierzchniowej atomów.

Badania struktury powierzchni Si(553)-Pb po naniesieniu 0.2 ML Sb w temperaturze pokojowej wskazują na powstawanie liniowych łańcuchów na tarasach o stałej

sieci równej odległości między atomami krzemu w kierunku $[1\bar{1}0]$. W porównaniu z poprzednio przedstawionymi badaniami na powierzchniach Si(110)-Sb, Si(110)-Pb, i Si(553)-Au do dysocjacji molekuł Sb i samoorganizacji jednowymiarowych łańcuchów dochodzi w temperaturze pokojowej.

Atomy antymonu tworzące łańcuchy wypierają z tarasów część atomów Pb, które po wyparciu z tarasów, tworzą na powierzchni próbki quasi-heksagonalne wyspy. Nukleacja wysp Pb ma podobny charakter do nukleacji wysp ołowiu na powierzchni Si(111) opisywanej w [142, 151]. Opisywany w tych badaniach wzrost wielowarstwowych wysp Pb następuje po przekroczeniu krytycznej gęstości warstwy zwilżającej. Podobnie w przypadku niniejszych badań Si(553)-Pb sieć nanowstążek ma większą gęstość, niż kryształ objętościowy Pb. Wprowadzenie nawet względnie niewielkiej ilości (rzędu 0.1 ML) atomów Sb, które zajmują miejsce atomów Pb może prowadzić do wzrostu wysp Pb o względnie dużej objętości.

Część atomów ołowiu uczestniczy w zjawisku dyfuzji wzdłuż krawędzi tarasów. Obserwowane na obrazach topograficznych poszarpane obszary sugerują występowanie jednowymiarowej dyfuzji, nawet w temperaturze poniżej 110 K. Potwierdzają to obliczenia DFT wykazujące istnienie 3 kanałów dyfuzji atomów Pb wzdłuż krawędzi tarasu. Jednocześnie bariera potencjału występująca wzdłuż krawędzi tarasu nie pozwala na przeskok atomów Pb pomiędzy tarasami. Podobne zachowanie atomów Pb było obserwowane na powierzchni Si(553)-Au [92, 149, 150].

Szczególną uwagę zwraca struktura elektronowa powierzchni z łańcuchami Sb-Pb. Paraboliczny kształt pasm wzdłuż kierunku $[1\bar{1}0]$ (rys. 5.30b) wskazuje na prawie swobodny ruch elektronów wzdłuż łańcuchów atomowych. Obliczenia DFT wykazują, że widoczne w wynikach fotoemisji paraboliczne pasma są związane z orbitalami $5p_x$ leżącymi wzdłuż krawędzi tarasu, podczas gdy w wiązaniach Si-Sb uczestniczą orbitale $5p_y$ i $5p_z$. Oznacza to, że elektrony poruszające się wzdłuż krawędzi tarasów tworzą jednowymiarowy układ odseparowany od podłoża. Jest to interesująca właściwość ze względu na dalszy rozwój badań związanych z cieczą Luttingera.

Podobne jednowymiarowe struktury elektronowe były obserwowane dla łańcuchów na powierzchniach wicynalnych. Struktura elektronowa podwójnych łańcuchów Pb-Sb może być również porównywana do struktury łańcuchów złota na powierzchni Si(553)-Au [130]. W tym przypadku również mamy do czynienia z prawie parabolicznymi pasmami przecinającymi poziom Fermiego. Innym układem który charakteryzuje się jednowymiarowymi pasmami są nanowstążki Pb na Si(553). Struktura elektronowa nanowstążek ołowiu zawierająca kilka quasi-parabolicznych pasm elektronowych przecinających poziom Fermiego [152].

Podsumowując, w wyniku nanoszenia Sb na powierzchnię Si(553)-Pb dochodzi

do wytworzenia na powierzchni tarasów dwóch łańcuchów atomów: Pb i Sb. Kluczowe znaczenie dla preparatyki ma ołów pełniący rolę surfaktanta, który umożliwia dysocjację molekuł Sb_4 w temperaturze pokojowej. Struktura elektronowa tej powierzchni charakteryzuje się metalicznymi, jednowymiarowymi pasmami, których główny wkład pochodzi od łańcuchów atomów Sb.

Rozdział 6

Podsumowanie

W ramach pracy zbadany został wzrost nanostruktur Sb oraz ich właściwości strukturalne i elektronowe na 4 powierzchniach krzemu:

- Si(110)-(3×2)Sb
- Si(110)-(4×2)Pb
- Si(553)-Au
- Si(553)-Pb

Powstałe nanostruktury zostały scharakteryzowane przy zastosowaniu metod powierzchniowo czułych: RHEED, STM, STS, ARPES oraz obliczeń DFT. Zbadana została zarówno struktura krystaliczna, jak i elektronowa powstałych struktur.

Badania antymonu osadzonego na powierzchni Si(110)-(3×2)Sb nie wskazują na możliwość wytworzenia struktur jedno- lub quasi-jednowymiarowych. Powstałe na skutek nanoszenia Sb i wygrzewania próbki struktury preferują wzrost struktur o charakterze dwuwymiarowym. Pierwsza warstwa antymonu tworzy zdeformowaną sieć heksagonalną, o średnicy pojedynczych wysp rzędu 4-5 stałych sieci. Kolejne warstwy antymonu nanoszone na powierzchnię tworzą wyspy o trójkątnej symetrii, których struktura odpowiada strukturze kryształu objętościowego.

Badania przeprowadzone na powierzchni Si(110) z rekonstrukcją (4×2)Pb wskazują na powstawanie quasi-jednowymiarowych struktur w wyniku osadzania Sb i następującego po nim wygrzewania próbki w temperaturze około 120°C. Istotnym wnioskiem z badań przeprowadzonych na tej powierzchni jest obniżenie temperatury dysocjacji molekuł Sb₄ pod wpływem ołowiu. W przypadku niskich temperatur wygrzewania i niskich pokryw Sb struktury powstające na powierzchni mogą być skutkiem lokalnego domieszkowania powierzchni antymonem. Wskazuje na to zmodyfikowana struktura

elektronowa powstałych nanostruktur. W przypadku wyższych temperatur i większych pokryć Sb, naniesiony antymon indukuje rekonstrukcję (3×2). Pozostałe na powierzchni atomy Pb tworzą jednowymiarowe metaliczne łańcuchy.

Powstawanie nanostruktur Sb na powierzchni Si(553)-Au zostało zbadane dla szerokiego zakresu temperatur podłoża. Antymon nanoszony na próbkę w temperaturze pokojowej pozostaje w postaci molekuł, które układają się wzdłuż krawędzi tarasów, tworząc łańcuchy o okresowości $\times 2$ i ciągle. Zmiana temperatury podłoża w zakresie 200 K do 500 K nie przynosi poprawy jakości struktur Sb.

Powierzchnia Si(553) pod wpływem atomów Au, Sb i wygrzaniu temperaturze wyższej niż 500 K ulega przebudowaniu na naprzemiennie występujące ściany (111) i (221). Na powierzchniach Si(111) występuje charakterystyczna dla wielu adsorbentów struktura ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$). Otrzymane powierzchnie Si(221) mają szerokość kilkudziesięciu nanometrów i składają się z dobrze uporządkowanych pojedynczych tarasów z liniowymi łańcuchami atomów na ich krawędziach. Wyniki te sugerują, że w przypadku użycia próbek wyciętych pod kątem odpowiadającym płaszczyźnie (221) krzemu, uporządkowaniu uległaby cała powierzchnia próbki. Ze względu na próbkę wyciętą pod kątem odpowiadającym (553), makroskopowa powierzchnia próbki musiała zostać utrzymana poprzez kompensując ściany (111).

Opracowywanie technologii wytwarzania jednowymiarowych nanostruktur Sb powiodło się dzięki zastosowaniu surfaktanta, w postaci atomów Pb, oraz wykorzystaniu powierzchni wicynalnej krzemu, jako podłoża. Nanoszenie Sb na powierzchnię Si(553)-Pb w temperaturze pokojowej skutkowało powstaniem na tarasach krzemowych naprzemiennie występujących łańcuchów atomów Sb i Pb. Struktura elektronowa powierzchni charakteryzuje się jednowymiarowymi pasmami elektronowymi przecinającymi poziom Fermiego, powiązanymi z liniowymi łańcuchami atomów Sb ułożonymi wzdłuż krawędzi tarasów. Ze względu na charakter pasm, do których wkład mają głównie orbitale p_x pochodzące od atomów Sb, powierzchnia ta staje się idealnym kandydatem do dalszych badań zjawisk w układach jednowymiarowych.

Dodatek A

Rekonstrukcje powierzchni Si(110) indukowane ołowiem

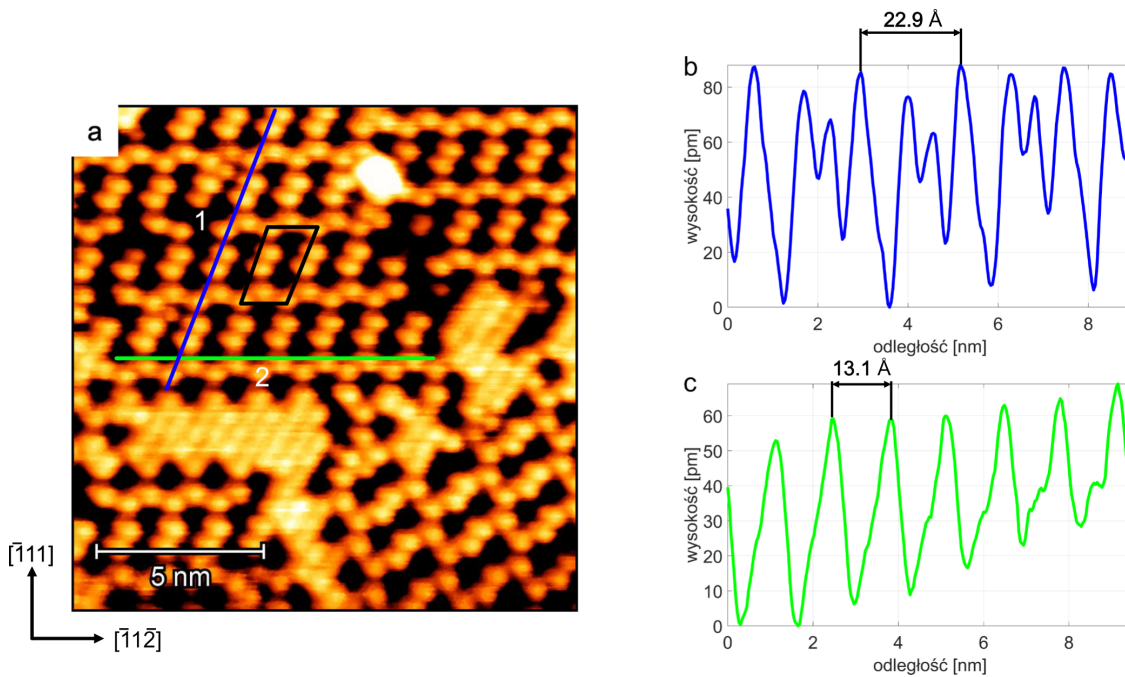
Dostępne w literaturze badania dotyczące rekonstrukcji powierzchni Si(110) indukowanych ołowiem zastały otrzymane przy zastosowaniu metod dyfrakcyjnych i spektroskopowych [153, 154]. Powierzchnie te nie zostały jednak zbadane przy pomocy technik mikroskopowych, których wyniki mogłyby uzupełnić opis tych powierzchni. Z tego względu przed wykorzystaniem powierzchni Si(110)-Pb, jako podłoża do wzrostu nanostruktur Sb, zostały wykonane pomiary topografii STM powierzchni Si(110) z rekonstrukcjami (4×2) Pb i (7×2) Pb.

W przypadku rekonstrukcji ołowiu na powierzchni Si(110) istnieją 2 zakresy pokryć Pb, dla których tworzą się stabilne rekonstrukcje powierzchni. W zakresie od 0.2 do 0.55 ML Pb powstaje na powierzchni rekonstrukcja $\begin{pmatrix} 4 & 3 \\ 2 & 2 \end{pmatrix}$. W notacji Wooda prawidłowo opisywana jest jako $\text{Si}(110)\sqrt{34} \times \sqrt{6}\text{R}(46.7^\circ, 35.3^\circ)\text{Pb}$, jednak często stosuje się uproszczone nazewnictwo: $\text{Si}(110)\text{-(}7 \times 2\text{)Pb}$ [153, 155]. Na powierzchni można wyróżnić trzy domeny będące konsekwencją potrójnej osi symetrii powstałej sieci. Z tego względu podłoże porządkowane rekonstrukcją (7×2) nie zostało zastosowane do badań nad wzrostem struktur Sb.

Pierwsze badania rekonstrukcji powierzchni Si(110) przy pokryciu Pb w zakresie od 0.5 ML do 1 ML wskazują na powstawanie rekonstrukcji (1×1) Pb [153]. Natomiast późniejsze publikacje sugerują występowanie struktury (4×2) w tym samym zakresie pokryć [155]. Badania przeprowadzone metodą dyfrakcji niskoenergetycznych elektronów wykazały występowanie przejścia fazowego między rekonstrukcją (1×1) i (4×2) przy temperaturze około 200K [154]. W temperaturze poniżej 200K obserwowana była uporządkowana faza (4×2) , a powyżej tej temperatury zachodzi odwracalne przejście do fazy (1×1) .

A.1 Rekonstrukcja (7×2)

Topografia STM powierzchni próbki Si(110) z nadstrukturą (7×2) indukowaną atomami Pb została przedstawiona na rys. A.1a. Na powierzchni istnieją 3 domeny obrócone względem siebie o 60° . Dodatkowo te domeny różnią się między sobą ułożeniem atomów komórce elementarnej. Czarny kontur na obrazie topograficznym zaznacza komórkę elementarną powierzchni. Profil pokazany na rys. A.1b pozwala odczytać stałą sieci wzdłuż kierunku wynoszącą 2.29 ± 0.05 nm, jest to wartość zgodna z danymi literaturowymi [153]. Podobnie zgodna jest odległość, odczytana na profilu zaprezentowanym na rys. A.1c, wynosząca 1.31 ± 0.05 nm.

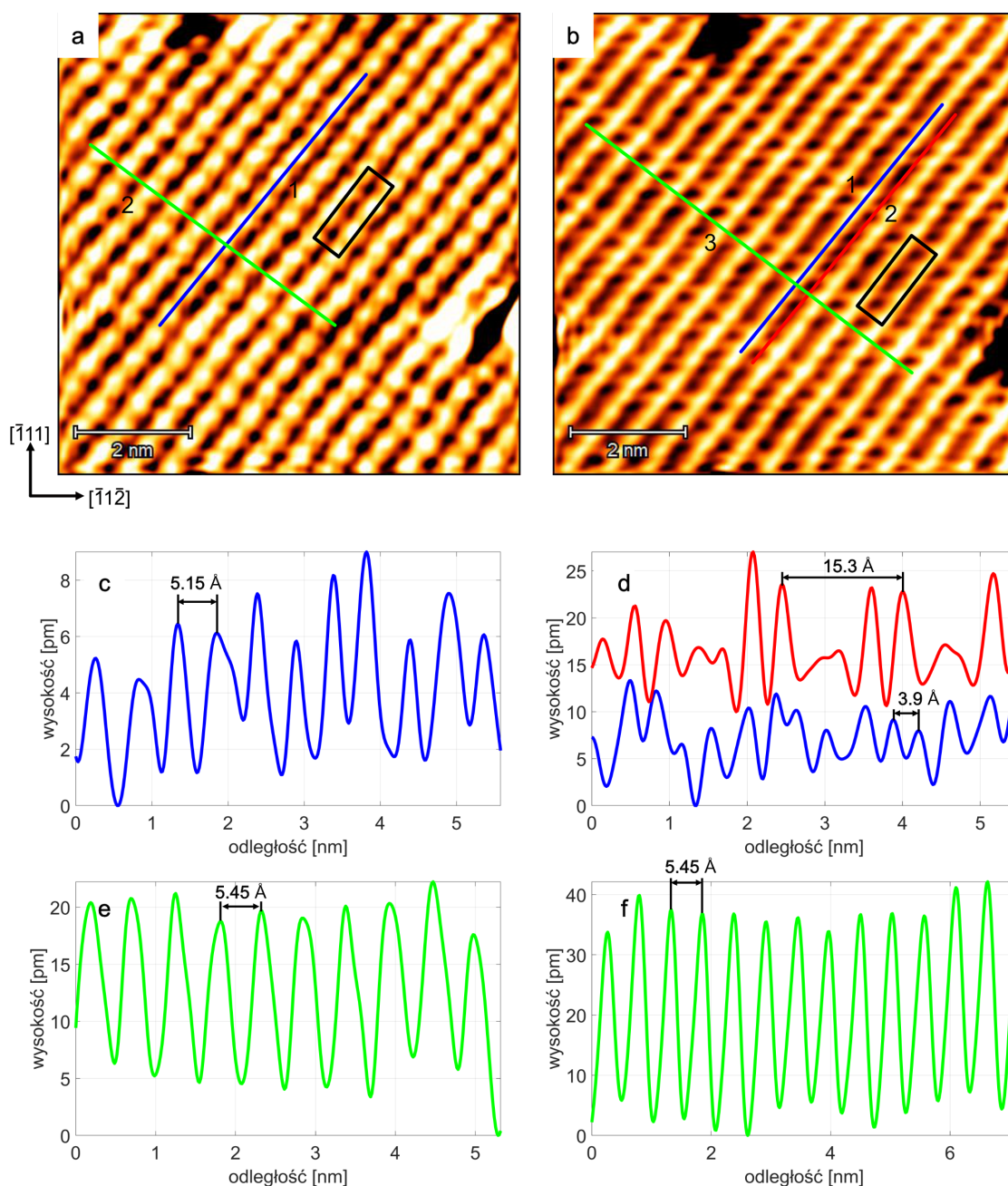


Rysunek A.1: Powierzchnia Si(110)-(7×2)Pb a) obraz topografii STM, b),c) profile zmierzane wzdłuż linii zaznaczonych na a). Pomiar został wykonany w temperaturze pokojowej.

A.2 Rekonstrukcja (4×2)

Powierzchnia Si(110)-(4×2)Pb została przygotowana poprzez osadzenie 1 monowarstwy ołowiu na Si(110) i wygrzanie próbki w temperaturze około 350°C . Pomiaru STM powierzchni Si(110)-(4×2)Pb zostały wykonane w temperaturze pokojowej.

Na rys. A.2a przedstawiony został obraz topograficzny STM powierzchni Si(110)-Pb zarejestrowany przy napięciu polaryzacji $U = -1.5\text{V}$. Na powierzchni widoczna jest struktura o prawie kwadratowej sieci. Średnia odległość między atomami zmierzona na profilu (rys. A.2c) wzdłuż kierunku $[\bar{1}10]$ wynosi 5.15 ± 0.2 Å. Jest to wartość większa niż dla podłoża Si, które w tym kierunku ma stałą sieci równą 3.84Å . W kierunku



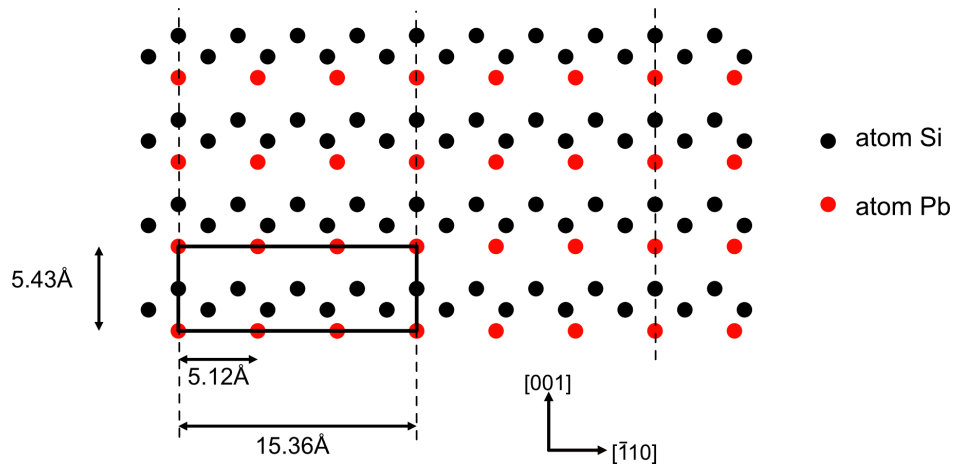
Rysunek A.2: Powierzchnia Si(110)-Pb, **a)** obraz topografii STM (10×10 nm², $U = -1.5$ V, $I = 250$ pA), **b)** obraz topografii STM (10×10 nm², $U = -1.0$ V, $I = 250$ pA), **c), e)** profile zmierzone wzdłuż linii zaznaczonych na **a)**, **d), f)** profile zmierzone wzdłuż linii zaznaczonych na **b)**. Oba obrazy topograficzne zostały zarejestrowane w tym samym miejscu na próbce. Pomiar wykonany w temperaturze pokojowej.

prostopadłym odległości między rzędami atomów zmierzone na profilu (rys. A.2e) wynoszą 5.45 ± 0.2 Å. Jest to wartość zgodna z odległością między rzędami atomów Si w kierunku $[100]$.

Topografia STM zarejestrowana dla polaryzacji $U = -1$ V (rys. A.2b) przedstawia inną strukturę powierzchni. Wyraźnie widoczne rzędy atomów ułożone wzdłuż kierunku $[\bar{1}10]$ wykazują regularną modulację wysokości. Profile pokazane na rys. A.2d,

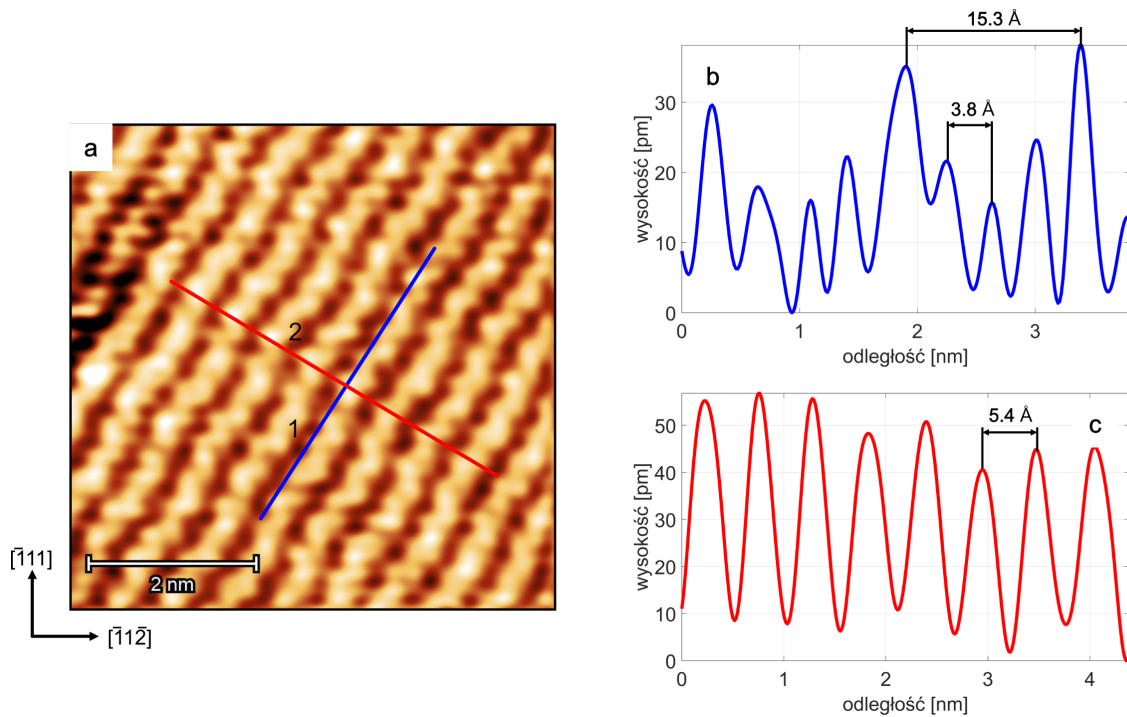
zostały zmierzone wzdłuż rzędów atomów i pomiędzy nimi wskazują na średnią odległość między atomami wynoszącą $3.9 \pm 0.2 \text{ \AA}$. Widoczna jest również dodatkowa modulacja wysokości o periodyczności wynoszącej $15.3 \pm 0.2 \text{ \AA}$, co odpowiada czterem stałym sieci podłoża w tym kierunku. Dodatkową modulację można wyjaśnić nakładaniem się sieci widocznej na obrazie pustych stanów rys. A.2a ($U = -1.5\text{V}$) z siecią krzemową. Odległość między rzędami odczytana z profilu (rys. A.2f) zebrany w kierunku $[100]$, potwierdza zgodność ze stałą sieci krzemu.

Na podstawie powyższych wyników opracowany został prosty model powierzchni. Model zakłada, że na 4 stałe sieci krzemowe przypadają 3 atomy Pb. W związku z tym, co 4 stałe sieci Si w kierunku $[\bar{1}10]$, dochodzi do nakładania się sieci atomów Pb z siecią podłoża.



Rysunek A.3: Zaproponowany model powierzchni Si(110)- (4×2) Pb na podstawie badań STM.

Obrazy topograficzne zarejestrowane dla dodatnich polaryzacji ujawniają bardziej złożoną strukturę powierzchni. Rys. A.4a pokazuje obraz topograficzny zarejestrowany przy napięciu ostrze-próbka $U = 0.4\text{V}$. Profil zaprezentowany na rys. A.4b zmierzony wzdłuż rzędów atomów w kierunku $[\bar{1}10]$ wskazuje na odległość między atomami wynoszącą $3.8 \pm 0.2 \text{ \AA}$ oraz modulację wysokości o okresie $15.3 \pm 0.2 \text{ \AA}$. Rys. A.4c przedstawia profil wzdłuż kierunku $[100]$ wskazujący na odległość między rzędami atomów wynoszącą $5.4 \pm 0.2 \text{ \AA}$. Wyniki te są zgodne z zaprezentowanymi wcześniej wynikami dotyczącymi obrazów mierzonych przy polaryzacji ujemnej. Widoczna jest również struktura zygzaków zgodna z siecią krzemu Si(110).



Rysunek A.4: Powierzchnia Si(110)-Pb, **a)** obraz topografii STM ($5.7 \times 5.7 \text{ nm}^2$, $U = 0.4 \text{ V}$, $I = 40 \text{ pA}$), **b), c)** profile zmierzone wzdłuż linii zaznaczonych na **a)**. Pomiar został wykonany w temperaturze pokojowej.

A.3 Dyskusja i podsumowanie

Przy pomocy skaningowej mikroskopii tunelowej została zbadana struktura atomowa powierzchni Si(110)-(7×2)Pb i Si(110)-(4×2)Pb. Badania dotyczące powierzchni Si(110)-(7×2)Pb potwierdziły jej domenową strukturę.

Obrazy topograficzne powierzchni Si(110)-(4×2)Pb wykazały istnienie sieci atomów ołowiu, które układają się w rzędy wzdłuż kierunku $[\bar{1}10]$. Odległość między łańcuchami ołowiu jest zgodna z odległością między rzędami atomów krzemu. Wzdłuż łańcucha, atomy ołowiu nakładają się z siecią podłoża co trzy odległości między atomami Pb i cztery odległości między atomami Si. Nakładanie się obu sieci jest obserwowane w obrazach topograficznych, przy pewnych zakresach napięcia ostrze-próbka, jako modulacje wysokości łańcucha. Takie wpasowanie atomów Pb w sieć krzemu oznacza rozciągnięcie o 3.4% względem stałej sieci litego kryształu Pb, wynoszącej około 4.95 Å. Znane w literaturze przykłady naprężonych warstw ołowiu na powierzchni krzemu wykazują zmianę stałej sieci na podobnym lub większym poziomie, zarówno przypadków sieci ściśniętych [132, 156] jak i rozciągniętych [157].

Wbrew wynikom poprzednich badań [154], dotyczących przejścia fazowego przy temperaturze 200 K, okresowość $\times 4$ jest obecna na powierzchni próbki w temperaturze pokojowej. W przypadku nieoptymalnej preparatyki lub po wprowadzeniu struktur

antymonu może zachodzić przejście do fazy (1×1) , co może świadczyć o zależności temperatury przejścia fazowego od jakości warstwy Pb.

Dodatek B

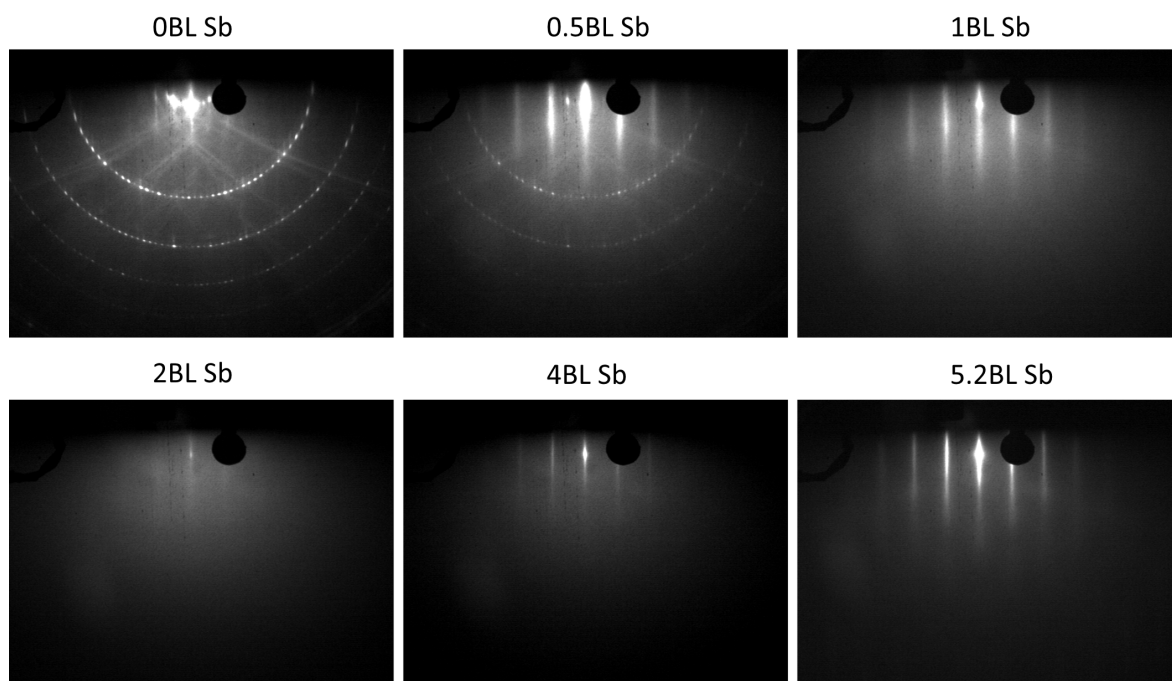
Wzrost warstw Sb na Si(111)

Ze względu na przewidywane teoretycznie właściwości izolatora topologicznego [1] ważnym zagadaniem jest opracowanie technologii wytwarzania cienkich warstw Sb o grubości od 1 do 5 BL. Jako podłoże do wzrostu została wykorzystana powierzchnia Si(111)-(6×6)Au, na której znany jest wzrost warstwa po warstwie metali takich jak Pb [158, 159], Ag [159], Au [159]. Wzrost warstw antymonu został zbadany na tej powierzchni w zależności od ilości naniesionych warstw w zakresie od 0.5 BL do 8.7 BL i temperatury podłoża w zakresie od temperatury pokojowej do około 150°C. Do scharakteryzowania struktury warstw antymonu zostały wykorzystane techniki RHEED i STM.

B.1 Nanoszenie warstw Sb w temperaturze pokojowej

Seria obrazów dyfrakcyjnych przedstawiona na rys. B.1 prezentuje zmianę morfologii powierzchni w trakcie nanoszenia Sb na powierzchnię Si(111)-(6×6)Au w temperaturze pokojowej. Pierwszy obraz został zarejestrowany przed otwarciem przesłony zasłaniającej próbkę przed strumieniem Sb. Widoczne na obrazie dyfrakcyjnym podstrefy są charakterystyczne dla czystej powierzchni Si(111)-(6×6)Au. Kolejne obrazy zostały zarejestrowane w trakcie nanoszenia Sb na próbkę w temperaturze pokojowej. Na obrazie zarejestrowanym dla pokrycia 0.5 BL widoczne są zarówno podstrefy pochodzące od rekonstrukcji (6×6) jak i prążki dyfrakcyjne związane z pierwszą warstwą antymonu. Przy pokryciu równym 1 BL na obrazie dyfrakcyjnym widoczne są jedynie prążki. Oznacza to pełne pokrycie powierzchni próbki warstwą Sb(111). Obliczona stała sieci struktury heksagonalnej Sb na podstawie zmierzonej długości wektora rozpraszania między prążkami dyfrakcyjnymi wynosi $4.08 \pm 0.2 \text{ \AA}$. Jest to stała sieci niższa niż w przypadku objętościowego kryształu Sb.

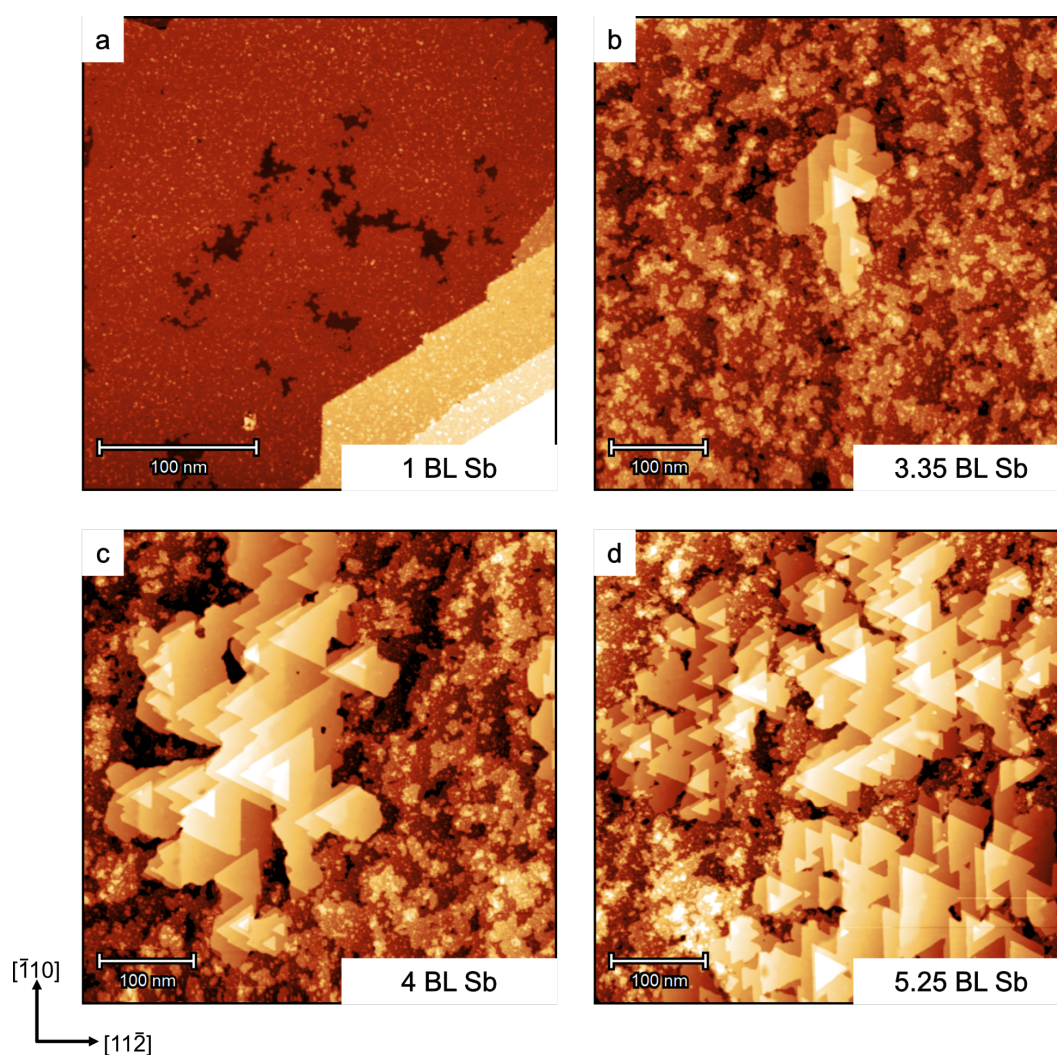
Po naniesieniu kolejnych warstw Sb dochodzi do zaniku intensywności prążków dyfrakcyjnych. Zanik wyraźnych prążków wskazuje na wytworzenie warstwy amorficznej. Warstwa amorficzna pokrywa powierzchnię próbki do pokrycia około 3.2 BL Sb. Powyżej tej grubości warstw antymonu dochodzi do ponownego pojawienia się prążków na obrazie dyfrakcyjnym. W tym przypadku stała sieci wynosi $4.4 \pm 0.17 \text{ \AA}$, a więc jest zgodna z wartością dla objętościowego kryształu wynoszącą $4.31 \text{ \AA}$. Nanoszenie większej ilości antymonu do 5.2 BL skutkuje zwiększeniem intensywności prążków dyfrakcyjnych, co może oznaczać zwiększanie się powierzchni wysp Sb.



Rysunek B.1: Seria obrazów dyfrakcyjnych zarejestrowanych po naniesieniu na powierzchnię Si(111)-(6×6) a) 0 BL Sb, b) 0.5 BL Sb, c) 1 BL Sb, d) 2 BL Sb, e) 4 BL Sb, f) 5.2 BL Sb. Nanoszenie Sb i rejestracja obrazów odbywały się w temperaturze pokojowej.

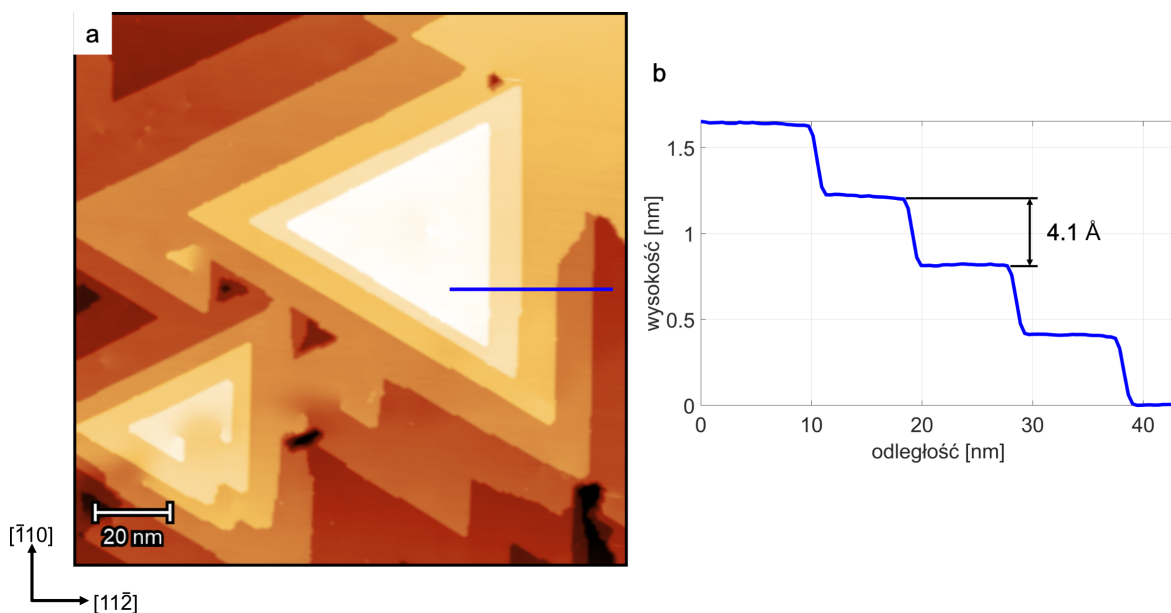
Wyniki pomiarów topografii STM powierzchni Si(6×6)-Au po naniesieniu Sb zostały przedstawione na rys. B.1. Wyniki są potwierdzeniem wniosków z badań dyfrakcyjnych. W przypadku osadzania 1 BL Sb powierzchnia jest pokryta równomiernie warstwą Sb. Warstwa Sb zawiera wiele defektów i dziur, widoczne są również załączki wzrostu kolejnej warstwy pomimo niekompletnie wypełnionej pierwszej warstwy. Morfologia powierzchni po naniesieniu 3 BL Sb w większości składa się z warstw amorficznych. Na tej warstwie widoczne są wyspy o trójkątnej symetrii i wysokości kilku warstw Sb. W przypadku wyższych pokryć wyspy się rozrastają zajmując coraz większą powierzchnie próbki, jednocześnie zwiększając swoją wysokość.

Rys. B.3a przedstawia topografię powierzchni próbki Si(111)-(6×6)Au po naniesieniu 8.7 BL Sb. Powierzchnię próbki pokrywają wyspy Sb(111) o trójkątnej symetrii. Profil zmierzony wzdłuż linii zaznaczonej na obrazie topograficznym został przedsta-



Rysunek B.2: Obrazy topograficzne STM zarejestrowane po naniesieniu a) 1 BL Sb, b) 3.35 BL Sb, c) 4 BL Sb, d) 5 BL Sb. Nanoszenie Sb i pomiar odbywały się w temperaturze pokojowej.

wiony na rys. B.3b. Wysokość stopni obserwowanych na profilu wynosi $4.1 \pm 0.15 \text{ \AA}$. Wartość ta jest zgodna z grubością warstwy podwójnej w kryształach Sb.



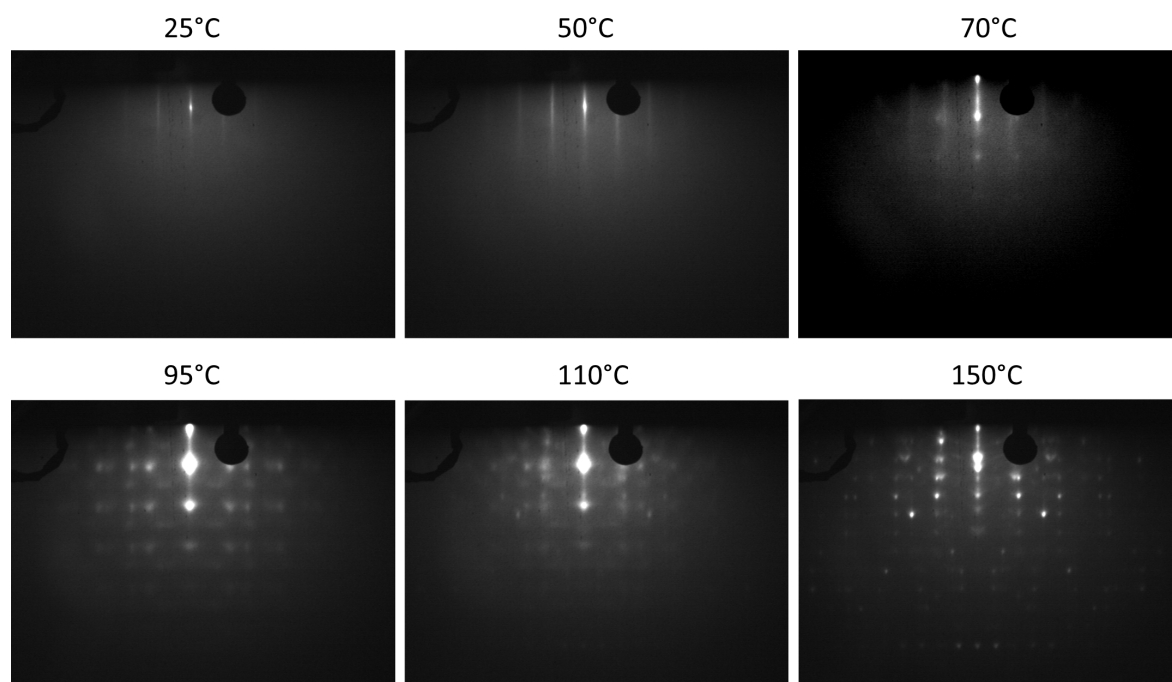
Rysunek B.3: a) Obraz topograficzny po naniesieniu 8.7 BL Sb na powierzchnię Si(111)-(6×6)Au w temperaturze pokojowej. b) Profil zmierzony wzdłuż linii zaznaczonej na a).

B.2 Nanoszenie 3.25 BL Sb na grzane podłoże

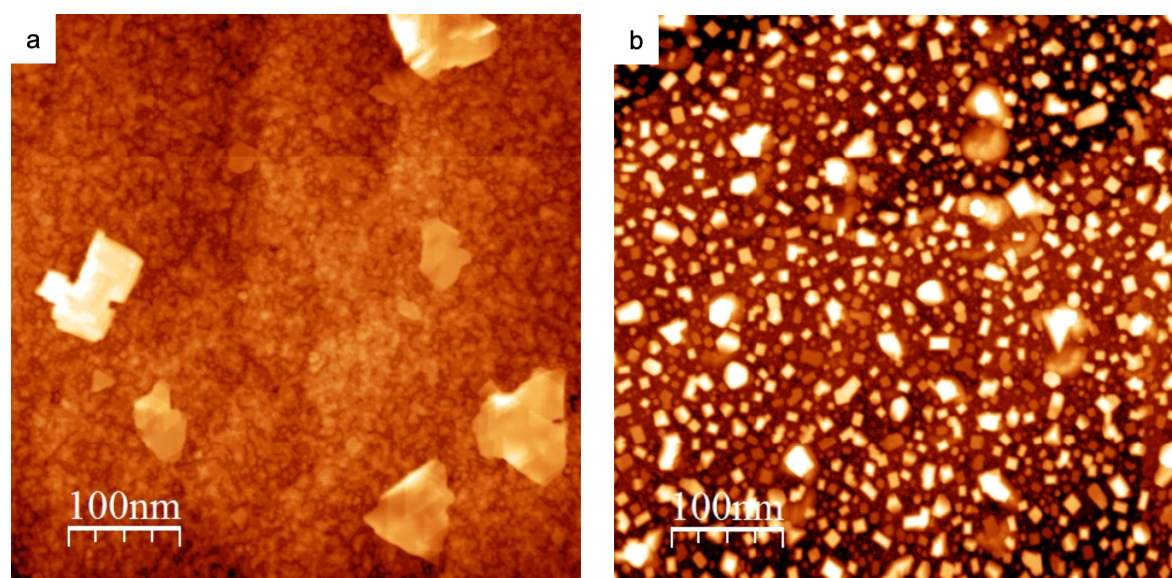
Ze względu na wzrost amorficzny antymonu powyżej pierwszej warstwy, nie jest możliwe otrzymanie jednorodnych warstw Sb na powierzchni Si(111)-(6×6) w przypadku nanoszenia w temperaturze pokojowej. Z tego względu podjęte zostały próby osadzania Sb na podłożu utrzymywane w podwyższonej temperaturze. Seria obrazów dyfrakcyjnych przedstawiona na rys. B.5 pokazuje zmianę morfologii próbki wraz ze zmianą temperatury podłoża. Po naniesieniu 3.25 BL Sb na próbkę w temperaturze pokojowej prawie całą powierzchnię próbki pokrywa warstwa amorficzna o czym świadczy słaba intensywność prążków dyfrakcyjnych. Zwiększenie temperatury próbki do około 50°C przynosi niewielką poprawę intensywności prążków. Oznacza to, że część warstwy amorficznej uległa rekrytalizacji zwiększając powierzchnię wysp. Dalszy niewielki wzrost temperatury podłoża do około 70°C powoduje pojawienie się dodatkowych plamek, których położenie wskazuje na pojawienie się wysp Sb o orientacji (110). Nanoszenie w wyższych temperaturach z zakresu od 70°C do 150°C skutkuje wzrostem wysp Sb o orientacji (110).

Wyniki pomiarów topograficznych potwierdzają zmiany morfologii obserwowane przy pomocy metody RHEED. Rys. B.5a przedstawia powierzchnię po naniesieniu 3.25 BL Sb na próbkę utrzymywaną w temperaturze około 70°C. Obraz topograficzny ukazuje dwa rodzaje wysp Sb(111) o symetrii trójkątnej i Sb(110) o symetrii prostokątnej. Obszar pomiędzy wyspami pokryty jest amorficzną warstwą Sb. Obraz STM przedstawiony na rys. B.5b został zarejestrowany po naniesieniu takiej samej ilości Sb

na podłoże o temperaturze 150°C. Większość widocznych wysp ma prostokątną symetrię co świadczy o preferowanym wzroście krystalitów Sb(110), których wysokość sięga kilku nm. Analiza objętości krystalitów wykazuje, że podczas nanoszenia na podłoże o tej temperaturze cały osadzony materiał ulega krystalizacji. Między krystalitami widoczne jest podłoże Si(111) z rekonstrukcją (2×1).



Rysunek B.4: Seria obrazów dyfrakcyjnych zarejestrowanych po naniesieniu 3.25 BL Sb na powierzchnię Si(111)-(6×6)Au w temperaturze a) pokojowej, b) 50°C, c) 70°C, d) 95°C, e) 110°C, f) 150°C. Obrazy zostały zarejestrowane dla próbki w temperaturze pokojowej.



Rysunek B.5: Obraz topograficzny po naniesieniu 3.25 BL i wygrzewaniu w temperaturze a) 70°C i b) 150°C

B.3 Podsumowanie

Scharakteryzowany został wzrost Sb na podłożu Si(111)-(6×6)Au przy wykorzystaniu technik RHEED i STM. W przypadku nanoszenia w temperaturze pokojowej po wypełnieniu pierwszej warstwy następuje wzrost amorficzny Sb. Następnie na warstwie amorficznej dochodzi do wzrostu charakterystycznych wysp Sb(111) o trójkątnej symetrii, których wysokość sięga kilku warstw atomowych. Podobne wyspy Sb obserwowane były m.in. na podłożu Bi₂Te₂Se [61].

Badania wzrostu Sb na podłożu utrzymywanym w wyższej temperaturze również nie wykazały wzrostu ciągłych warstw Sb na podłożu Si(111)-(6×6)Au. W wyniku nanoszenia Sb na podłoże o temperaturze do 70°C wzrost warstw antymonu nadal charakteryzuje się powstawaniem warstw amorficznych i wysp Sb(111). Powyżej tej temperatury podłoża dochodzi do wzrostu wysp o prostokątnej symetrii, Sb(110). Otrzymane wyniki badań sugerują zatem, że nie możliwe jest otrzymanie idealnego wzrostu warstwa po warstwie Sb na tym podłożu w badanym zakresie temperatur.

Bibliografia

- [1] P. Zhang, Z. Liu, W. Duan, F. Liu, J. Wu, *Topological and electronic transitions in a Sb(111) nanofilm: The interplay between quantum confinement and surface effect*, Phys. Rev. B **85**, 201410 (2012).
- [2] F. J. Himpsel, K. N. Altmann, R. Bennewitz, J. N. Crain, A. Kirakosian, J.-L. Lin, J. L. McChesney, *One-dimensional electronic states at surfaces*, Journal of Physics: Condensed Matter **13**, 11097 (2001).
- [3] R. Peierls, R. Peierls, R. Peierls, O. U. Press, *Quantum Theory of Solids*, International series of monographs on physics (Clarendon Press, 1955), ISBN 9780198507819.
- [4] G. Grüner, *The dynamics of charge-density waves*, Reviews of Modern Physics **60**, 1129 (1988).
- [5] S. C. Erwin, F. Himpsel, *Intrinsic magnetism at silicon surfaces*, Nature Communications **1**, 58 (2010).
- [6] C. Brand, H. Pfnür, G. Landolt, S. Muff, J. H. Dil, T. Das, C. Tegenkamp, *Observation of correlated spin-orbit order in a strongly anisotropic quantum wire system*, Nature Communications **6**, 8118 (2015).
- [7] S. i. Tomonaga, *Remarks on Bloch's Method of Sound Waves applied to Many-Fermion Problems*, Progress of Theoretical Physics **5**, 544 (1950).
- [8] J. M. Luttinger, *An exactly soluble model of a many-fermion system*, Journal of Mathematical Physics **4**, 1154 (1963).
- [9] D. C. Mattis, E. H. Lieb, *Exact solution of a many-fermion system and its associated boson field*, Journal of Mathematical Physics **6**, 304 (1965).
- [10] G. Morandi, P. Sodano, A. Tagliacozzo, V. Tognetti, eds., *Field theories for low-dimensional condensed matter systems*, Springer Series in Solid-State Sciences (Springer, Berlin, Germany, 2010).

- [11] R. Pawlak, S. Hoffman, J. Klinovaja, D. Loss, E. Meyer, *Majorana fermions in magnetic chains*, Progress in Particle and Nuclear Physics **107**, 1 (2019).
- [12] F. Wilczek, *Majorana returns*, Nature Physics **5**, 614 (2009).
- [13] S. R. Elliott, M. Franz, *Colloquium: Majorana fermions in nuclear, particle, and solid-state physics*, Reviews of Modern Physics **87**, 137 (2015).
- [14] A. G. Syromyatnikov, S. V. Kolesnikov, A. M. Saletsky, A. L. Klavsyuk, *Formation and properties of metallic atomic chains and wires*, Physics-Uspekhi **64**, 671 (2021).
- [15] J. L. Zhang, X. Ye, C. Gu, C. Han, S. Sun, L. Wang, W. Chen, *Non-covalent interaction controlled 2D organic semiconductor films: Molecular self-assembly, electronic and optical properties, and electronic devices*, Surface Science Reports **75**, 100481 (2020).
- [16] J. V. Barth, G. Costantini, K. Kern, *Engineering atomic and molecular nanostructures at surfaces*, Nature **437**, 671 (2005).
- [17] B. Stegemann, C. Ritter, B. Kaiser, K. Rademann, *Characterization of the (0001) cleavage surface of antimony single crystals using scanning probe microscopy: Atomic structure, vacancies, cleavage steps and twinned interlayers*, Physical Review B **69**, 155432 (2004).
- [18] C. S. Barrett, P. Cucka, K. Haefner, *The crystal structure of antimony at 4.2, 78 and 298° K*, Acta Crystallographica **16**, 451 (1963).
- [19] F. Jona, *Low-energy electron diffraction study of surfaces of antimony and bismuth*, Surface Science **8**, 57 (1967).
- [20] M. Bianchi, D. Guan, A. Stróżecka, C. H. Voetmann, S. Bao, J. I. Pascual, A. Eiguren, P. Hofmann, *Surface states on a topologically nontrivial semimetal: The case of Sb(110)*, Phys. Rev. B **85**, 155431 (2012).
- [21] F.-C. Chuang, C.-H. Hsu, C.-Y. Chen, Z.-Q. Huang, V. Ozolins, H. Lin, A. Bansil, *Tunable topological electronic structures in Sb(111) bilayers: A first-principles study*, Applied Physics Letters **102**, 022424 (2013).
- [22] D. Wang, L. Chen, H. Liu, X. Wang, G. Cui, P. Zhang, D. Zhao, S. Ji, *Topological states modulation of Bi and Sb thin films by atomic adsorption*, Physical Chemistry Chemical Physics **17**, 3577 (2015).

- [23] H. Pan, X.-S. Wang, *Realization of Dirac cones in few bilayer Sb(111) films by surface modification*, Nanoscale Research Letters **10**, 334 (2015).
- [24] M. Strózak, M. Kopciuszynski, A. Stępnia-Dybala, M. Krawiec, M. Jałochowski, *Early stage of Sb ultra-thin film growth: Crystal structure and electron band structure*, Condensed Matter **1**, 11 (2016).
- [25] J. Mühlbach, P. Pfau, E. Recknagel, K. Sattler, *Cluster emission from the surfaces of Bi, Sb and Se*, Surface Science **106**, 18 (1981).
- [26] Y. W. Mo, *Precursor states in the adsorption of Sb₄ on Si(001)*, Phys. Rev. Lett. **69**, 3643 (1992).
- [27] X. Zhou, J. Zhao, X. Chen, W. Lu, *Structural and electronic properties of Sbn(n=2-10) clusters using density-functional theory*, Phys. Rev. A **72**, 053203 (2005).
- [28] H.-J. Müssig, *Low coverage adsorption of Sb₄ on Si(113) studied by scanning tunneling microscopy*, Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures **14**, 982 (1996).
- [29] H. B. Elswijk, D. Dijkkamp, E. J. van Loenen, *Geometric and electronic structure of Sb on Si(111) by scanning tunneling microscopy*, Physical Review B **44**, 3802 (1991).
- [30] P. Pichler, *Intrinsic point defects, impurities and their diffusion in silicon* (Springer Vienna, 2004).
- [31] H.-J. Gossmann, E. F. Schubert, *Delta doping in silicon*, Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences **18**, 1 (1993).
- [32] N. S. Bennett, N. E. B. Covern, A. J. Smith, R. M. Gwilliam, B. J. Sealy, L. O'Reilly, P. J. McNally, G. Cooke, H. Kheyranidish, *Highly conductive Sb-doped layers in strained Si*, Applied Physics Letters **89**, 182122 (2006).
- [33] R. W. Olesinski, G. J. Abbaschian, *The Sb-Si (Antimony-Silicon) system*, Bulletin of Alloy Phase Diagrams **6**, 445 (1985).
- [34] T. Graziani, K. Short, J. Williams, *Comparison of solubility limits and electrical activities for antimony and arsenic ion implanted silicon*, Physics Letters A **91**, 231 (1982).

- [35] A. Mostafa, M. Medraj, *Binary phase diagrams and thermodynamic properties of silicon and essential doping elements (Al, As, B, Bi, Ga, In, N, P, Sb and Tl)*, Materials **10**, 676 (2017).
- [36] P. Mårtensson, G. Meyer, N. M. Amer, E. Kaxiras, K. C. Pandey, *Evidence for trimer reconstruction of Si(111)-($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)-Sb: Scanning tunneling microscopy and first-principles theory*, Physical Review B **42**, 7230 (1990).
- [37] K.-H. Park, J. S. Ha, W. S. Yun, E.-H. Lee, J.-Y. Yi, S.-J. Park, *Atomic structure and formation kinetics of the Sb/Si(111)- $5\sqrt{3} \times 5\sqrt{3}$ surface*, Physical Review B **55**, 9267 (1997).
- [38] V. K. Paliwal, A. Vedeshwar, S. Shivaprasad, *Observation of novel superstructures at low Sb coverages on Si(111)- 7×7 surface*, Surface Science **513**, L397 (2002).
- [39] A. Zotov, V. Lifshits, A. Demidchik, *Ordered surface phases in Sb/Si(110) systems*, Surface Science **274**, L583 (1992).
- [40] A. Cricenti, P. Perfetti, B. Nesterenko, G. LeLay, C. Sebenne, *Electronic states on clean Si(110) 16×2 and Si(110) 2×3 -Sb surfaces by photoemission and optical spectroscopy*, Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena **76**, 481 (1995).
- [41] A. Cricenti, P. Perfetti, G. L. Lay, J. Zeysing, G. Falkenberg, L. Seehofer, R. L. Johnson, *Sb/Si(110) 2×3 surface studied with scanning tunneling microscopy: Evidence for adatom reconstruction*, Physical Review B **60**, 13280 (1999).
- [42] N. Takeuchi, *First-principles calculations of the Si(110)(2×3)Sb surface*, Physical Review B **61**, 16704 (2000).
- [43] D. H. Rich, F. M. Leibsle, A. Samsavar, E. S. Hirschorn, T. Miller, T.-C. Chiang, *Adsorption and interaction of Sb on Si(001) studied by scanning tunneling microscopy and core-level photoemission*, Physical Review B **39**, 12758 (1989).
- [44] M. Richter, J. C. Woicik, J. Nogami, P. Pianetta, K. E. Miyano, A. A. Baski, T. Kendelewicz, C. E. Bouldin, W. E. Spicer, C. F. Quate, et al., *Surface extended-x-ray-absorption fine structure and scanning tunneling microscopy of Si(001) 2×1 -Sb*, Physical Review Letters **65**, 3417 (1990).
- [45] J. Power, T. Farrell, P. Gerber, S. Chandola, P. Weightman, J. McGilp, *The influence of monolayer coverages of Sb on the optical anisotropy of vicinal Si(001)*, Surface Science **372**, 83 (1997).

- [46] K. Hinrichs, J. Power, N. Esser, W. Richter, *Raman spectroscopy of surface phonons on Sb-terminated Si(001)*, Applied Surface Science **166**, 185 (2000).
- [47] J. R. Power, O. Pulci, A. I. Shkrebtii, S. Galata, A. Astropekkakis, K. Hinrichs, N. Esser, R. D. Sole, W. Richter, *Sb-induced(1×1)reconstruction on Si(001)*, Physical Review B **67** (2003).
- [48] S. Hassam, D. Boa, Y. Fouque, K. Kotchi, J. Rogez, *Thermodynamic investigation of the Pb – Sb system*, Journal of Alloys and Compounds **476**, 74 (2009).
- [49] H. Okamoto, *Pb-Sb (Lead-Antimony)*, Journal of Phase Equilibria and Diffusion **32**, 567 (2011).
- [50] T. Vincent, S. Vlaic, S. Pons, T. Zhang, H. Aubin, V. S. Stolyarov, A. S. Ksenz, A. M. Ionov, S. V. Chekmazov, S. I. Bozhko, et al., *Strong coupling and periodic potential at the Pb/Sb(111) interface*, Physical Review B **98**, 155440 (2018).
- [51] H. Okamoto, T. B. Massalski, *The Au-Sb (Gold-Antimony) system*, Bulletin of Alloy Phase Diagrams **5**, 166 (1984).
- [52] D. Besson, L. Bardotti, A. Hoareau, B. Prével, M. Treilleux, C. Esnouf, *Spontaneous alloying on HOPG by successive deposition of Sb clusters and Au atoms*, Materials Science and Engineering: B **60**, 51 (1999).
- [53] B. Stegemann, T. M. Bernhardt, B. Kaiser, K. Rademann, *STM investigation of surface alloy formation and thin film growth by Sb₄ deposition on Au(111)*, Surface Science **511**, 153 (2002).
- [54] H. Mori, H. Yasuda, *Formation of AuSb₂ compound clusters by spontaneous alloying*, Intermetallics **1**, 35 (1993).
- [55] J. Wang, Y. Liu, L. Liu, H. Zhou, Z. Jin, *Thermodynamic modeling of the Au–Sb–Si ternary system*, Journal of Alloys and Compounds **509**, 3057 (2011).
- [56] S. Yip, L. Shen, J. C. Ho, *Recent advances in III-Sb nanowires: from synthesis to applications*, Nanotechnology **30**, 202003 (2019).
- [57] L. Fu, C. L. Kane, *Topological insulators with inversion symmetry*, Physical Review B **76**, 045302 (2007).
- [58] P. Zhang, Z. Liu, W. Duan, F. Liu, J. Wu, *Topological and electronic transitions in a Sb(111) nanofilm: The interplay between quantum confinement and surface effect*, Physical Review B **85**, 201410 (2012).

- [59] G. Bian, C. Xu, T.-R. Chang, X. Wang, S. Velury, J. Ren, H. Zheng, H.-T. Jeng, T. Miller, M. Z. Hasan, et al., *Direct transition resonance in atomically uniform topological Sb(111) thin films*, Physical Review B **92**, 241401 (2015).
- [60] G. Yao, Z. Luo, F. Pan, W. Xu, Y. P. Feng, X. sen Wang, *Evolution of topological surface states in antimony ultra-thin films*, Scientific Reports **3**, 2010 (2013).
- [61] S. H. Kim, K.-H. Jin, J. Park, J. S. Kim, S.-H. Jhi, H. W. Yeom, *Topological phase transition and quantum spin Hall edge states of antimony few layers*, Scientific Reports **6**, 33193 (2016).
- [62] O. Üzengi Aktürk, V. O. Özçelik, S. Ciraci, *Single-layer crystalline phases of antimony: Antimonenes*, Physical Review B **91**, 235446 (2015).
- [63] M. Pumera, Z. Sofer, *2D Monoelemental Arsenene, Antimonene, and Bismuthene: Beyond Black Phosphorus*, Advanced Materials **29**, 1605299 (2017).
- [64] M. Fortin-Deschênes, O. Waller, T. O. Menteş, A. Locatelli, S. Mukherjee, F. Genuzio, P. L. Levesque, A. Hébert, R. Martel, O. Moutanabbir, *Synthesis of antimonene on germanium*, Nano Letters **17**, 4970 (2017).
- [65] T. Lei, C. Liu, J.-L. Zhao, J.-M. Li, Y.-P. Li, J.-O. Wang, R. Wu, H.-J. Qian, H.-Q. Wang, K. Ibrahim, *Electronic structure of antimonene grown on Sb₂Te₃(111) and Bi₂Te₃ substrates*, Journal of Applied Physics **119**, 015302 (2016).
- [66] Y.-H. Mao, L.-F. Zhang, H.-L. Wang, H. Shan, X.-F. Zhai, Z.-P. Hu, A.-D. Zhao, B. Wang, *Epitaxial growth of highly strained antimonene on Ag(111)*, Frontiers of Physics **13**, 138106 (2018).
- [67] Y. Shao, Z.-L. Liu, C. Cheng, X. Wu, H. Liu, C. Liu, J.-O. Wang, S.-Y. Zhu, Y.-Q. Wang, D.-X. Shi, et al., *Epitaxial growth of flat antimonene monolayer: A new honeycomb analogue of graphene*, Nano Letters **18**, 2133 (2018).
- [68] M. Jałochowski, M. Krawiec, *Antimonene on Pb quantum wells*, 2D Materials **6**, 045028 (2019).
- [69] S.-Y. Zhu, Y. Shao, E. Wang, L. Cao, X.-Y. Li, Z.-L. Liu, C. Liu, L.-W. Liu, J.-O. Wang, K. Ibrahim, et al., *Evidence of topological edge states in buckled antimonene monolayers*, Nano Letters **19**, 6323 (2019).
- [70] Y. W. Wang, B. H. Hong, J. Y. Lee, J.-S. Kim, G. H. Kim, K. S. Kim, *Antimony nanowires self-assembled from Sb nanoparticles*, The Journal of Physical Chemistry B **108**, 16723 (2004).

- [71] Y. Chen, Y. Yang, X. Chen, F. Liu, T. Xie, *Orientation-controllable growth of Sb nanowire arrays by pulsed electrodeposition*, Materials Chemistry and Physics **126**, 386 (2011).
- [72] G. Wolff, H.-J. Müssig, J. Dabrowski, W. Arabczyk, S. Hinrich, *Structural models for Sb on Si(113): an experimental and theoretical STM study*, Surface Science **357-358**, 667 (1996).
- [73] M. Siebert, T. Schmidt, J. I. Flege, J. Falta, *Sb-induced reconstructions on Si(113): Adatoms as the key elements*, Physical Review B **72**, 045323 (2005).
- [74] E. S. Cho, M. K. Kim, H. Hur, J. W. Park, J. Y. Baik, N. H. Kim, C. Y. Park, K. S. An, *Sb-induced reconstruction of the Si(112) surface*, Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films **23**, 609 (2005).
- [75] H. Kim, O. Dugerjav, G. Duvjir, H. Li, S. Jang, M. Han, B. Yu, J. M. Seo, *Stress-driven structural transformation of Sb-passivated Si(114)*, Surface Science **606**, 312 (2012).
- [76] H. Li, Y.-N. Xu, Y.-Z. Zhu, H. Kim, J. M. Seo, *Two distinct Sb-adsorption steps on Si(5512)-2×1: Indiffusion followed by preferential adsorption*, Physical Review B **75**, 235442 (2007).
- [77] G. M. Kumar, V. K. Paliwal, S. Shivaprasad, *High temperature superstructural phases of the Sb/Si (5 5 12) interface*, Vacuum **82**, 1452 (2008).
- [78] J. Tersoff, D. R. Hamann, *Theory of the scanning tunneling microscope*, Physical Review B **31**, 805 (1985).
- [79] J. Bardeen, *Tunnelling from a many-particle point of view*, Physical Review Letters **6**, 57 (1961).
- [80] C. J. Chen, *Tunneling matrix elements in three-dimensional space: The derivative rule and the sum rule*, Physical Review B **42**, 8841 (1990).
- [81] G. Binnig, H. Rohrer, C. Gerber, E. Weibel, *Surface studies by scanning tunneling microscopy*, Physical Review Letters **49**, 57 (1982).
- [82] W. Hofer, *Challenges and errors: interpreting high resolution images in scanning tunneling microscopy*, Progress in Surface Science **71**, 147 (2003).
- [83] I. Giaever, *Electron tunneling between two superconductors*, Physical Review Letters **5**, 464 (1960).

- [84] J. Nicol, S. Shapiro, P. H. Smith, *Direct measurement of the superconducting energy gap*, Physical Review Letters **5**, 461 (1960).
- [85] J. P. Ibe, P. P. Bey, S. L. Brandow, R. A. Brizzolara, N. A. Burnham, D. P. DiLella, K. P. Lee, C. R. K. Marrian, R. J. Colton, *On the electrochemical etching of tips for scanning tunneling microscopy*, Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films **8**, 3570 (1990).
- [86] T. Nagao, S. Hasegawa, K. Tsuchie, S. Ino, C. Voges, G. Klos, H. Pfnür, M. Henzler, *Structural phase transitions of $Si(111)-(3 \times 3)R30^\circ$ -Au: Phase transitions in domain-wall configurations*, Physical Review B **57**, 10100 (1998).
- [87] P. Bennett, M. Webb, *The $Si(111) 7 \times 7$ to " 1×1 " transition*, Surface Science **104**, 74 (1981).
- [88] J. N. Crain, J. L. McChesney, F. Zheng, M. C. Gallagher, P. C. Snijders, M. Bissen, C. Gundelach, S. C. Erwin, F. J. Himpsel, *Chains of gold atoms with tailored electronic states*, Phys. Rev. B **69**, 125401 (2004).
- [89] M. Kopciuszyński, P. Łukasik, R. Zdyb, M. Jałochowski, *Ordering of the $Si(553)$ surface with Pb atoms*, Applied Surface Science **305**, 139 (2014).
- [90] G. Sauerbrey, *Verwendung von Schwingquarzen zur Wägung dünner Schichten und zur Mikrowägung*, Zeitschrift für Physik **155**, 206 (1959).
- [91] M. Krawiec, *Structural model of the Au-induced $Si(553)$ surface: Double Au rows*, Physical Review B **81**, 115436 (2010).
- [92] P. Nita, M. Jałochowski, M. Krawiec, A. Stępnia, *One-dimensional diffusion of Pb atoms on the $Si(553)$ -Au surface*, Phys. Rev. Lett. **107**, 026101 (2011).
- [93] S. Polei, P. C. Snijders, K.-H. Meiwes-Broer, I. Barke, *Current-dependent periodicities of $Si(553)$ -Au*, Physical Review B **89**, 205420 (2014).
- [94] I. Barke, F. Zheng, S. Bockenhauer, K. Sell, V. v. Oeynhausen, K. H. Meiwes-Broer, S. C. Erwin, F. J. Himpsel, *Coverage-dependent faceting of Au chains on $Si(557)$* , Physical Review B **79**, 155301 (2009).
- [95] D. Grozea, E. Bengu, L. Marks, *Surface phase diagrams for the Ag- $Ge(111)$ and Au- $Si(111)$ systems*, Surface Science **461**, 23 (2000).
- [96] Y. Yamada, A. Girard, H. Asaoka, H. Yamamoto, S. ichi Shamoto, *Single-domain $Si(110)$ - 16×2 surface fabricated by electromigration*, Physical Review B **76**, 153309 (2007).

- [97] Y. Yokoyama, H. Asaoka, A. Sinsarp, M. Sasaki, *One-dimensional nanotemplate structure of a Si(110) substrate*, e-Journal of Surface Science and Nanotechnology **10**, 509 (2012).
- [98] T. An, M. Yoshimura, I. Ono, K. Ueda, *Elemental structure in Si(110)-“16×2” revealed by scanning tunneling microscopy*, Physical Review B **61**, 3006 (2000).
- [99] S. Appelfeller, *Investigation of single-domain Au silicide nanowires on Si(110) formed for Au coverages in the monolayer regime*, Scientific Reports **11**, 14771 (2021).
- [100] I.-H. Hong, Y.-C. Liao, Y.-F. Tsai, *Large-area parallel Ce silicide nanowire array self-organized on Si(110) “16 × 2” template*, Applied Physics Express **4**, 115003 (2011).
- [101] I.-H. Hong, H.-Z. Hsu, *Observation of layered antiferromagnetism in self-assembled parallel NiSi nanowire arrays on Si(110) by spin-polarized scanning tunneling spectromicroscopy*, Nanotechnology **29**, 095706 (2018).
- [102] M. Kopciuszynski, R. Zdyb, P. Nita, M. Dachniewicz, P. Dyniec, *Quasi one-dimensional lead ribbons on the Si(110) surface*, Applied Surface Science **373**, 8 (2016).
- [103] N. S. Maslova, A. I. Oreshkin, S. I. Oreshkin, V. I. Panov, I. V. Radchenko, S. V. Savinov, *Ag-induced atomic structures on the Si(110) surface*, JETP Letters **84**, 320 (2006).
- [104] J. Park, S. W. Jung, M.-C. Jung, H. Yamane, N. Kosugi, H. W. Yeom, *Self-assembled nanowires with giant Rashba split bands*, Physical Review Letters **110**, 036801 (2013).
- [105] I.-H. Hong, T.-M. Chen, Y.-F. Tsai, *Atomically precise self-organization of perfectly ordered gadolinium–silicide nanomeshes controlled by anisotropic electromigration-induced growth on Si(110)-16×2 surfaces*, Applied Surface Science **349**, 49 (2015).
- [106] N. D. Kim, Y. K. Kim, C.-Y. Park, H. W. Yeom, H. Koh, E. Rotenberg, J. R. Ahn, *High-resolution photoemission spectroscopy study of the single-domain Si(110)-(16×2) surface*, Physical Review B **75**, 125309 (2007).
- [107] K. Sakamoto, M. Setvin, K. Mawatari, P. E. J. Eriksson, K. Miki, R. I. G. Uhrberg, *Electronic structure of the Si(110)-(16×2) surface: High-resolution ARPES and STM investigation*, Physical Review B **79**, 045304 (2009).

- [108] J. L. McChesney, J. N. Crain, F. J. Himpsel, R. Bennewitz, *Si(110)5×2-Au: A metallic chain structure*, Physical Review B **72**, 035446 (2005).
- [109] S. H. Kang, K. S. Kim, H. W. Yeom, *Electronic structure of Au-induced surface phases on Si(110): LEED and angle-resolved photoemission measurements*, Physical Review B **78**, 075315 (2008).
- [110] J. Massies, N. Grandjean, *Surfactant effect on the surface diffusion length in epitaxial growth*, Physical Review B **48**, 8502 (1993).
- [111] M. Kamiko, H. Mizuno, H. Chihaya, J. Xu, I. Kojima, R. Yamamoto, *Surfactant-induced layered growth in homoepitaxy of Fe on Fe(100)-c(2×2)O reconstruction surface*, Thin Solid Films **515**, 7203 (2007).
- [112] M. Kamiko, K.-Y. Kim, S.-M. Oh, B. Li, J. Xu, I. Kojima, R. Yamamoto, *Pb as a surfactant in the growth of giant magnetoresistance Fe/Cr(100) multilayers*, Journal of Magnetism and Magnetic Materials **240**, 508 (2002).
- [113] M. C. G. Passeggi, J. E. Prieto, R. Miranda, J. M. Gallego, *Surfactant effect of Pb in the growth of Fe on Cu(111): A kinetic effect*, Physical Review B **65**, 035409 (2001).
- [114] X. Ming-Chun, Q. Hai-Jie, L. Feng-Qin, K. Ibrahim, L. Wu-Yan, W. Si-Cheng, *Pb surfactant-assisted Co film growth on Cu (111)*, Chinese Physics Letters **17**, 595 (2000).
- [115] J. Camarero, J. Ferrón, V. Cros, L. Gómez, A. L. V. de Parga, J. M. Gallego, J. E. Prieto, J. J. de Miguel, R. Miranda, *Atomistic mechanism of surfactant-assisted epitaxial growth*, Physical Review Letters **81**, 850 (1998).
- [116] T.-C. Chang, K. Chatterjee, S.-H. Chang, Y.-H. Lee, I.-S. Hwang, *Nucleation and growth of Si on Pb monolayer covered Si(111) surfaces*, Surface Science **605**, 1249 (2011).
- [117] A. Stepniak-Dybala, M. Jałochowski, M. Krawiec, *Silicene nanoribbons on Pb-reconstructed Si(111) surface*, Condensed Matter **1**, 8 (2016).
- [118] A. Stepniak-Dybala, M. Krawiec, *Structural model of silicene-like nanoribbons on a Pb-reconstructed Si(111) surface*, Beilstein Journal of Nanotechnology **8**, 1836 (2017).
- [119] A. Stepniak-Dybala, M. Krawiec, *Formation of silicene on ultrathin Pb(111) films*, The Journal of Physical Chemistry C **123**, 17019 (2019).

- [120] S. Owczarek, L. Markowski, *The role of surfactant in two-components structures formation on Si(111) surface*, Surface Science **693**, 121552 (2020).
- [121] J. Bęben, I.-S. Hwang, T.-C. Chang, T. T. Tsong, *Model for surfactant-mediated growth of Ge on Pb-covered Si(111) surfaces*, Physical Review B **63**, 033304 (2000).
- [122] S. Kahwaji, R. A. Gordon, E. D. Crozier, S. Roorda, M. D. Robertson, J. Zhu, T. L. Monchesky, *Surfactant-mediated growth of ferromagnetic Mn δ -doped Si*, Physical Review B **88**, 174419 (2013).
- [123] F. J. Himpsel, J. L. McChesney, J. N. Crain, A. Kirakosian, V. Pérez-Dieste, N. L. Abbott, Y.-Y. Luk, P. F. Nealey, D. Y. Petrovykh, *Stepped silicon surfaces as templates for one-dimensional nanostructures*, The Journal of Physical Chemistry B **108**, 14484 (2004).
- [124] J. M. Gibson, M. L. McDonald, F. C. Unterwald, *Direct imaging of a novel silicon surface reconstruction*, Physical Review Letters **55**, 1765 (1985).
- [125] M. Kopciuszyński, P. Dyniec, R. Zdyb, M. Jałochowski, *Regular step distribution of the bare Si(553) surface*, Phys. Rev. B **91**, 235420 (2015).
- [126] J. D. O'Mahony, J. F. McGilp, C. F. J. Flipse, P. Weightman, F. M. Leibsle, *Nucleation and evolution of the Au-induced 5×2 structure on vicinal Si(111)*, Physical Review B **49**, 2527 (1994).
- [127] M. Shibata, I. Sumita, M. Nakajima, *Scanning-tunneling-microscopy study of initial stages of Au adsorption on vicinal Si(111) surfaces*, Physical Review B **53**, 3856 (1996).
- [128] M. Jałochowski, M. Stróżak, R. Zdyb, *Gold-induced ordering on vicinal Si(111)*, Surface Science **375**, 203 (1997).
- [129] M. Jałochowski, M. Stróżak, R. Zdyb, *Gold-induced one-dimensional ordering on vicinal Si(111)*, Vacuum **48**, 273 (1997).
- [130] J. N. Crain, A. Kirakosian, K. N. Altmann, C. Bromberger, S. C. Erwin, J. L. McChesney, J.-L. Lin, F. J. Himpsel, *Fractional band filling in an atomic chain structure*, Physical Review Letters **90**, 176805 (2003).
- [131] I. K. Robinson, P. A. Bennett, F. J. Himpsel, *Structure of quantum wires in Au/Si(557)*, Physical Review Letters **88**, 096104 (2002).

- [132] M. Kopciuszyński, P. Dyniec, M. Krawiec, P. Łukasik, M. Jałochowski, R. Zdyb, *Pb nanoribbons on the Si(553) surface*, Physical Review B **88**, 155431 (2013).
- [133] M. Kopciuszyński, A. Mandziak, M. Dachniewicz, R. Zdyb, *Regular distribution of $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ Bi-reconstructed stripes on Si(553) surface*, Thin Solid Films **631**, 80 (2017).
- [134] C. Tegenkamp, Z. Kallassy, H. Pfnür, H.-L. Günter, V. Zielasek, M. Henzler, *Switching between one and two dimensions: Conductivity of Pb-induced chain structures on Si(557)*, Physical Review Letters **95**, 176804 (2005).
- [135] M. Czubanowski, A. Schuster, S. Akbari, H. Pfnür, C. Tegenkamp, *Adsorbate induced refacetting: Pb chains on Si(557)*, New Journal of Physics **9**, 338 (2007).
- [136] U. Krieg, T. Lichtenstein, C. Brand, C. Tegenkamp, H. Pfnür, *Origin of metallicity in atomic Ag wires on Si(557)*, New Journal of Physics **17**, 043062 (2015).
- [137] J. R. Ahn, P. G. Kang, K. D. Ryang, H. W. Yeom, *Coexistence of two different Peierls distortions within an atomic scale wire: Si(553)-Au*, Physical Review Letters **95**, 196402 (2005).
- [138] J. Aulbach, J. Schäfer, S. C. Erwin, S. Meyer, C. Loho, J. Settelein, R. Claessen, *Evidence for long-range spin order instead of a Peierls transition in Si(553)-Au chains*, Physical Review Letters **111**, 137203 (2013).
- [139] C. Braun, U. Gerstmann, W. G. Schmidt, *Spin pairing versus spin chains at Si(553)-Au surfaces*, Phys. Rev. B. **98**, 121402 (2018).
- [140] M. Jałochowski, T. Kwapiński, P. Łukasik, P. Nita, M. Kopciuszyński, *Correlation between morphology, electron band structure, and resistivity of Pb atomic chains on the Si(553)-Au surface*, Journal of Physics: Condensed Matter **28**, 284003 (2016).
- [141] P.-G. Kang, H. Jeong, H. W. Yeom, *Microscopic mechanism of templated self-assembly: Indium metallic atomic wires on Si(553)-Au*, Physical Review B **79**, 113403 (2009).
- [142] M. Jałochowski, R. Zdyb, M. C. Tringides, *Correlations between in situ conductivity and uniform-height epitaxial morphology in Pb/Si(111)-(7x7)*, Phys. Rev. Lett. **116**, 086101 (2016).

- [143] R. Hild, C. Seifert, M. Kammler, F.-J. Meyer zu Heringdorf, M. Horn-von Hogen, R. A. Zhachuk, B. Z. Olshanetsky, *Kinetics of Au induced faceting of vicinal Si(111)*, Surf. Sci. **512**, 117 (2002).
- [144] S. Hara, M. Yoshimura, K. Ueda, *Atomic structure of Si(553) surface revealed by scanning tunneling microscopy*, Japanese Journal of Applied Physics **47**, 6102 (2008).
- [145] H. Tokumoto, *Scanning tunneling microscopy of microstructures on cleaved Si(111) surface*, Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures **9**, 695 (1991).
- [146] J. R. Ahn, P. G. Kang, J. H. Byun, H. W. Yeom, *Adsorbate-induced reconstruction of an array of atomic wires: Indium on the Si(553)-Au surface*, Physical Review B **77**, 035401 (2008).
- [147] M. Jałochowski, E. Bauer, *Growth of metallic nanowires on anisotropic Si substrates: Pb on vicinal Si(001), Si(755), Si(533), and Si(110)*, Surface Science **480**, 109 (2001).
- [148] M. Dachniewicz, M. Kopciuszynski, L. Zurawek, M. Stróżak, M. Krawiec, M. Jałochowski, *Evidence for electronically isolated atomic chains: Sb–Pb structures on the Si(553) surface*, The Journal of Physical Chemistry C **125**, 15061 (2021).
- [149] P. Nita, K. Palotás, M. Jałochowski, M. Krawiec, *Surface diffusion of Pb atoms on the Si(553)-Au surface in narrow quasi-one-dimensional channels*, Physical Review B **89**, 165426 (2014).
- [150] M. Krawiec, M. Jałochowski, *Anisotropic atom diffusion on Si(553)-Au surface*, Physical Review B **87**, 075445 (2013).
- [151] M. Hershberger, M. Hupalo, P. Thiel, C. Wang, K. Ho, M. Tringides, *Nonclassical “explosive” nucleation in Pb/Si(111) at low temperatures*, Physical Review Letters **113**, 236101 (2014).
- [152] M. Kopciuszynski, M. Krawiec, R. Zdyb, M. Jałochowski, *Purely one-dimensional bands with a giant spin-orbit splitting: Pb nanoribbons on Si (553) surface*, Scientific Reports **7**, 46215 (2017).
- [153] H. Oyama, T. Ichikawa, *Structural study of reconstructions at Si(110)-Pb surfaces*, Surface Science **357-358**, 476 (1996).

- [154] Y. Kim, J. Ahn, E. Cho, K.-S. An, H. Yeom, H. Koh, E. Rotenberg, C. Park, *Order-disorder phase transition on the Pb-adsorbed Si(110) surface*, Surface Science **596**, L325 (2005).
- [155] A. Dolbak, R. Zhachuk, B. Olshanetsky, *Surface diffusion of Pb on clean Si surfaces*, Open Physics **2**, 254 (2004).
- [156] M. Hupalo, J. Schmalian, M. C. Tringides, *“Devil’s Staircase” in Pb/Si(111) ordered phases*, Physical Review Letters **90**, 216106 (2003).
- [157] L. Żurawek, M. Kopciuszynski, M. Dachniewicz, M. Strózak, M. Krawiec, M. Jałochowski, R. Zdyb, *Partially embedded Pb chains on a vicinal Si(113) surface*, Physical Review B **101**, 195434 (2020).
- [158] M. Jałochowski, E. Bauer, *Reflection high-energy electron diffraction intensity oscillations during the growth of Pb on Si(111)*, Journal of Applied Physics **63**, 4501 (1988).
- [159] M. Jałochowski, E. Bauer, *Rheed intensity and electrical resistivity oscillations during metallic film growth*, Surface Science **213**, 556 (1989).

Lista publikacji

1. M. Kopciuszyński, R. Zdyb, P. Nita, M. Dachniewicz, P. Dyniec, Quasi one-dimensional lead ribbons on the Si(110) surface, *Applied Surface Science* 373, 8-12 (2016), <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0169433215028445>
2. M. Kopciuszyński, A. Mandziak, M. Dachniewicz, R. Zdyb, Regular distribution of $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ Bi-reconstructed stripes on Si(553) surface, *Thin Solid Films*, Volume 631, 80-84 (2017), <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0040609017302377>
3. L. Żurawek, M. Kopciuszyński, M. Dachniewicz, M. Stróżak, M. Krawiec, M. Jałochowski, and R. Zdyb, Partially embedded Pb chains on a vicinal Si(113) surface, *Phys. Rev. B* 101, 195434 (2020), <https://journals.aps.org/prb/abstract/10.1103/PhysRevB.101.195434>
4. M. Kopciuszyński, A. Stępnia-Dybala, M. Dachniewicz, L. Żurawek, M. Krawiec, and R. Zdyb, Hut-shaped lead nanowires with one-dimensional electronic properties, *Phys. Rev. B* 102, 125415 (2020), <https://journals.aps.org/prb/abstract/10.1103/PhysRevB.102.125415>
5. M. Dachniewicz, M. Kopciuszyński, L. Żurawek, M. Stróżak, M. Krawiec, M. Jałochowski Evidence for Electronically Isolated Atomic Chains: Sb-Pb Structures on the Si(553) Surface, *J. Phys. Chem. C* 125, 27, 15061–15068 (2021), <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.jpcc.1c03983>

Lista konferencji

1. M. Dachniewicz, P. Nita, P. Dyniec, R. Otero, M. Jałochowski, STM studies on pentacene chains on Si(553)-Pb surface, 7th Scanning Probe Spectroscopy and Related Methods, Poznań 2015 (plakat)
2. M. Dachniewicz, M. Jałochowski, Krystaliczne warstwy antymonku złota, IX Seminarium STM/AFM, Zakopane 2016 (plakat)
3. M. Dachniewicz, M. Jałochowski, Alternately aligned Pb and Sb atomic chains on Si(553), 8th IWSP, Trzebnica 2017 (plakat)
4. M. Dachniewicz, M. Jałochowski, Niskowymiarowe struktury antymonu na modyfikowanej powierzchni Si(110), IX Seminarium STM/AFM, Zakopane 2018 (wystąpienie)
5. M. Dachniewicz, M. Jałochowski, Zastosowania skaningowej mikroskopii ze skanującą sondą w badaniach cienkich warstw metali, Innowacje w praktyce, Lublin 2019 (wystąpienie)
6. M. Dachniewicz, M. Jałochowski, Badania STM ultracienkich warstw Sb na powierzchni Si(111)-(6×6)Au, Fizykochemia granic faz - metody instrumentalne, Lublin 2019 (wystąpienie)
7. M. Dachniewicz, L. Żurawek, M. Kopciuszyński, M. Jałochowski, Structural and electronic properties of Sb atomic chains on Si(553) with Pb nanoribbons, 9th IWSP, Trzebnica 2019 (plakat)