



UMCS

UNIWERSYTET MARII CURIE-SKŁODOWSKIEJ
W LUBLINIE

ROZPRAWA DOKTORSKA

**STRUKTURA KRYSTALOGRAFICZNA
I ELEKTRONOWA ANTYMONENU
NA POWIERZCHNI W(110)**

LUCYNA ŻURAWEK-WYCZESANY

Praca została napisana pod kierunkiem
prof. dr. hab. RYSZARDA ZDYBA
w Katedrze Fizyki Powierzchni i Nanostruktur
Uniwersytetu Marii Curie-Skłodowskiej

Lublin 2023

*Składam serdeczne podziękowania
Panu prof. dr. hab. Ryszardowi Zdybowi
za podjęcie trudu opieki naukowej nad moją pracą,
przekazaną wiedzę oraz wyrozumiałość.*

*Szczególne podziękowania kieruję
do dr. Marka Kopciuszyńskiego
za ogrom wsparcia oraz nieocenioną pomoc
w obsłudze aparatury pomiarowej.*

*Dziękuję Panu prof. dr. hab. Mariuszowi Krawcowi
i dr. inż. Tomaszowi Jarochowi
za wkład w powstanie niniejszej pracy
oraz pozostałym pracownikom
Katedry Fizyki Powierzchni i Nanostruktur
za owocną współpracę w życzliwej atmosferze.*

SPIS TREŚCI

Przedmowa	7
1 Przegląd literatury	9
1.1 Znaczenie tematyki	10
1.2 Swobodny antymonen w badaniach teoretycznych	11
1.2.1 Właściwości α -antymonenu	11
1.2.2 Właściwości β -antymonenu	12
1.3 Układy zawierające antymonen	13
1.3.1 Faza α antymonenu	13
1.3.2 Faza β antymonenu	15
1.4 Funkcjonalizowanie antymonenu	20
1.4.1 Przemiana fazowa antymonenu	20
1.5 Cele rozprawy	23
2 Aparatura pomiarowa	25
2.1 Ultrawysoka próżnia	26
2.1.1 Wytwarzanie próżni	26
2.1.2 Pomiar ciśnienia	29
2.2 Odbiciowa dyfrakcja wysokoenergetycznych elektronów	31
2.2.1 Budowa dyfraktometru RHEED	31
2.2.2 Teoretyczne podstawy dyfrakcji RHEED	32
2.2.3 Obraz dyfrakcyjny	33
2.3 Fotoemisja	39
2.3.1 Budowa spektrometru ARPES	39
2.3.2 Teoretyczne podstawy fotoemisji	46
3 Właściwości antymonenu	53
3.1 Wstęp	54
3.2 Przygotowanie pojedynczej warstwy atomów antymonu	55
3.2.1 Powierzchnia W(110)	55
3.2.2 Formowanie pojedynczej warstwy atomów Sb	56
3.2.3 Skalowanie wagi kwarcowej	58
3.2.4 Wpływ temperatury podłoża na antymonen	62
3.3 Wyniki pomiarów dyfrakcyjnych warstwy zwilżającej	65
3.4 Struktura krystalograficzna antymonenu	67
3.4.1 Wyniki pomiarów dyfrakcyjnych LEED	67
3.4.2 Wyniki pomiarów dyfrakcyjnych RHEED	68
3.5 Struktura elektronowa warstwy zwilżającej	72
3.6 Struktura elektronowa antymonenu	74
3.6.1 Pasma o liniowej dyspersji	77

3.6.2	Powierzchnia Fermiego	77
3.6.3	Obliczenia struktury pasmowej	78
3.7	Wielokrotne warstwy antymonenu	81
3.7.1	Struktura krystalograficzna	81
3.7.2	Struktura elektronowa	82
4	Wpływ adsorpcji ołowiu na właściwości antymonenu	87
4.1	Wstęp	88
4.2	Adsorpcja ołowiu	89
4.2.1	Optymalizacja pokrycia ołowiu	89
4.2.2	Wpływ temperatury podłoża na jakość nanostruktur	92
4.3	Wyniki pomiarów dyfrakcyjnych	95
4.3.1	Porównanie obrazów dyfrakcyjnych RHEED i LEED	95
4.3.2	Struktura krystalograficzna	97
4.3.3	Dodatkowe domeny α -antymonenu	98
4.4	Struktura elektronowa	102
	Podsumowanie	105
	Bibliografia	109
	Lista publikacji Autorki	115

PRZEDMOWA

Dynamiczny rozwój elektroniki został zapoczątkowany wraz ze skonstruowaniem pierwszego tranzystora w 1947 roku. Od tego czasu obserwowana jest nieustająca miniaturyzacja urządzeń, która wymusza poszukiwanie nowych materiałów, zwłaszcza półprzewodnikowych, o ograniczonych wymiarach. Zastosowane komponenty powinny posiadać także określone właściwości oraz zapewniać coraz szybszy przesył informacji. Obecnie dużym zainteresowaniem badawczym cieszą się materiały dwuwymiarowe, czyli warstwy o grubości jednego atomu. Ze względu na możliwości praktycznego zastosowania w szczególności poszukuje się materiałów posiadających sterowalną przerwę energetyczną, dużą ruchliwość nośników ładunku oraz jednocześnie stabilnych chemicznie i mechanicznie. Stawiane wymagania spełnia antymonen – odpowiednik znanego już grafenu zbudowany z atomów antymonu.

Właściwości nowego materiału zostały dotychczas poznane głównie dzięki badaniom teoretycznym. Okazuje się, że antymonen może występować w postaci wielu płaskich atomowo form alotropowych, z których jedynie dwie (nazywane odpowiednio fazami α i β) są stabilne. Z wyróżnionych dwóch faz przewagę zyskuje faza α o prostokątnej sieci atomowej ze względu na większą ruchliwość nośników ładunku oraz prostą przerwę energetyczną w porównaniu do fazy β o sześciokątnym ułożeniu atomów w warstwie. Obecnie trwają intensywne próby wytworzenia α -antymonenu na kolejnych podłożach, tak aby uzyskać jak największe powierzchnie tego materiału, możliwe do scharakteryzowania za pomocą uśredniających technik badawczych.

Głównym celem niniejszej rozprawy jest określenie struktury krystalograficznej i elektronowej czystego antymonenu oraz modyfikowanego obecnością submonowarstwowych ilości ołowiu. Pomiar właściwości czystego antymonenu obejmują zarówno pojedyncze jak i wielokrotne warstwy tego materiału. Badania zostały przeprowadzone za pomocą technik eksperymentalnych: odbiciowej dyfrakcji wysokoenergetycznych elektronów (RHEED), dyfrakcji niskoenergetycznych elektronów (LEED) oraz kątowno-rozdzielczej spektroskopii fotoelektronów (ARPES). Uzyskane wyniki struktury elektronowej zostały porównane ze strukturą pasmową otrzymaną dzięki obliczeniom z pierwszych zasad w ramach teorii funkcjonału gęstości (DFT).

Praca została podzielona na cztery rozdziały. Pierwszy z nich stanowi opis dotychczasowego stanu wiedzy na temat dwóch stabilnych faz antymonenu. Informacje zawarte na początku rozdziału dotyczą podstawowych właściwości krystalograficznych i elektronowych swobodnej warstwy antymonenu, które zostały poznane dzięki metodom obliczeniowym. W dalszej części skupiono się na wynikach badań eksperymentalnych układów zawierających α -antymonen, a następnie β -antymonen. Informacje zostały podzielone ze względu na rodzaj podłoża, na jakim został otrzymany materiał. W rozdziale ujęto także opis możliwych sposobów funkcjonalizowania antymonenu, w tym kontrolowanego uzyskania jego określonej formy alotropowej. Na końcu roz-

działu wymieniono szczegółowe cele rozprawy.

Rozdział drugi zawiera informacje dotyczące warunków prowadzonych eksperymentów, wykorzystanych technik pomiarowych oraz ich podstaw teoretycznych. Na początku rozdziału przedstawiono sposoby wytwarzania oraz kontrolowania ultra-wysokiej próżni. Procesy wzrostu materiału były monitorowane za pomocą techniki RHEED, która służy także do określenia struktury krystalograficznej otrzymanych układów. Przytoczone teoretyczne założenia w zjawisku dyfrakcji stanowią podstawę do interpretacji obrazów dyfrakcyjnych. Struktura elektronowa została określona przy pomocy spektroskopii ARPES. Opisano najważniejsze elementy spektrometru oraz nawiązano do teoretycznego opisu zjawiska fotoemisji. Zamieszczono także szereg zależności wykorzystywanych do zobrazowania wyników w postaci map natężenia fotoemisji w funkcji energii wiązania i wektora falowego emitowanych elektronów.

Rozdziały trzeci i czwarty zawierają informacje dotyczące struktury krystalograficznej i elektronowej antymonenu otrzymanego na kryształach wolframu. Jednocześnie stanowią zasadniczą zawartość rozprawy.

Rozdział trzeci jest częścią zawierającą szczegółowe informacje na temat procedury formowania antymonenu na kryształach wolframu oraz struktury krystalograficznej i elektronowej pojedynczych jak i wielkokrotnych warstw materiału. Początek rozdziału zawiera charakterystykę powierzchni wolframu o orientacji (110). Kolejne paragrafy są oparte na wynikach pomiarów dyfrakcji RHEED. Opisano sposoby skalowania kwarcowego miernika grubości oraz określono wpływ temperatury i ilości materiału na jakość otrzymanych warstw. W dalszej części zaprezentowano opis struktury krystalograficznej na podstawie wyników pomiarów dyfrakcyjnych RHEED i LEED oraz struktury elektronowej uzyskanej dzięki pomiarom fotoemisji ARPES. Wyodrębniono informacje o warstwie zbudowanej z atomów antymonu, która wzrasta bezpośrednio na kryształach wolframu i jest nazywana warstwą zwilżającą Sb. Następne paragrafy dotyczą właściwości antymonenu. Ułożenie atomów antymonu w sieć prostokątną sugeruje istnienie fazy α antymonenu. Ponadto w strukturze elektronowej ujawniono pasma o liniowej dyspersji, które potwierdzają to przypuszczenie. Ich położenie i układ są zgodne z zamieszczoną teoretyczną strukturą pasmową swobodnego antymonenu. Niewielkie zmiany w ułożeniu pasm są obserwowane przy zwiększaniu liczby warstw antymonenu.

Rozdział czwarty zawiera opis wpływu zaadsorbowanych subatomowych ilości Pb na opisane właściwości fizyczne antymonenu. Szczególne zmiany są obserwowane w strukturze krystalograficznej. Wyniki pomiarów dyfrakcyjnych RHEED i LEED wskazują na obecność mieszanego układu zawierającego jednocześnie fazę α i β antymonenu. Wyraźnie widoczne stają się także dodatkowe domeny α -antymonenu.

Finalną częścią jest podsumowanie całości rozprawy.

Na końcu pracy zamieszczono bibliografię oraz spis publikacji Autorki.

1

PRZEGLĄD LITERATURY

Rozdział zawiera opis dotychczasowego stanu wiedzy na temat antymonenu na podstawie wyników badań teoretycznych i eksperymentalnych oraz cele rozprawy.

Treść rozdziału

1.1	Znaczenie tematyki	10
1.2	Swobodny antymonen w badaniach teoretycznych	11
1.2.1	Właściwości α -antymonenu	11
1.2.2	Właściwości β -antymonenu	12
1.3	Układy zawierające antymonen	13
1.3.1	Faza α antymonenu	13
1.3.1.1	Wzrost α -antymonenu metalicznego	13
1.3.1.2	Wzrost α -antymonenu półprzewodnikowego	15
1.3.2	Faza β antymonenu	15
1.3.2.1	Wzrost β -antymonenu na podłożu topologicznym	15
1.3.2.2	Wzrost β -antymonenu na podłożu metalicznym	16
1.3.2.3	Wzrost β -antymonenu na podłożu półprzewodnikowym	18
1.4	Funkcjonalizowanie antymonenu	20
1.4.1	Przemiana fazowa antymonenu	20
1.5	Cele rozprawy	23

1.1 Znaczenie tematyki

Materiały dwuwymiarowe od prawie dwóch dekad cieszą się rosnącym zainteresowaniem środowiska naukowego i przemysłu. Struktury o grubości jednego atomu przyciągają uwagę ze względu na swoje niezwykle właściwości elektronowe, optyczne, termiczne i mechaniczne [50]. Teoria przewiduje, że w tak cienkich warstwach mogą również występować nowe zjawiska niespotykane dotąd w grubszych materiałach, do których można zaliczyć kwantowy spinowy efekt Halla czy fale gęstości ładunku [42]. Pierwszym eksperymentalnie otrzymanym materiałem dwuwymiarowym jest grafen, który do dziś pozostaje najlepiej zbadanym przedstawicielem tej grupy. Jego unikatowa struktura elektronowa posiada pasma o liniowej dyspersji, co odróżnia go od większości materiałów krystalicznych. W konsekwencji elektrony w grafenie osiągają znaczną prędkość szacowaną na około $1/300$ prędkości światła. Istotną wadą grafenu jest natomiast brak przerwy energetycznej, który uniemożliwia zastosowanie tego materiału w sterowalnych półprzewodnikowych urządzeniach elektronicznych oraz systemach optoelektronicznych. Często podejmowanym przez naukowców tematem stały się zatem możliwości eksperymentalnego otwarcia przerwy energetycznej grafenu, co okazało się niezwykle trudnym wyzwaniem badawczym [6]. Z tego powodu w ostatnich latach obserwuje się zainteresowanie innymi materiałami dwuwymiarowymi takimi jak dichalkogenki metali przejściowych (TMDCs - ang. *Transition Metal Dichalcogenides*). Większość monowarstw tych związków cechują półprzewodnikowe właściwości. Co więcej, szerokość ich przerwy energetycznej zmienia się wraz z liczbą warstw materiału oraz może być dostrajana za pomocą metod chemicznych czy indukowania naprężeń [16]. Jednym z TMDCs jest disiarczek molibdenu. Redukcja objętościowego kryształu do pojedynczej warstwy tego związku (związanej wcześniej z sąsiednimi warstwami w kryształach słabymi wiązaniami van der Waalsa) powoduje zmianę charakteru przerwy energetycznej ze skośnej do prostej oraz zwiększenie jej wartości z 1,3 eV do 1,8 eV [49].

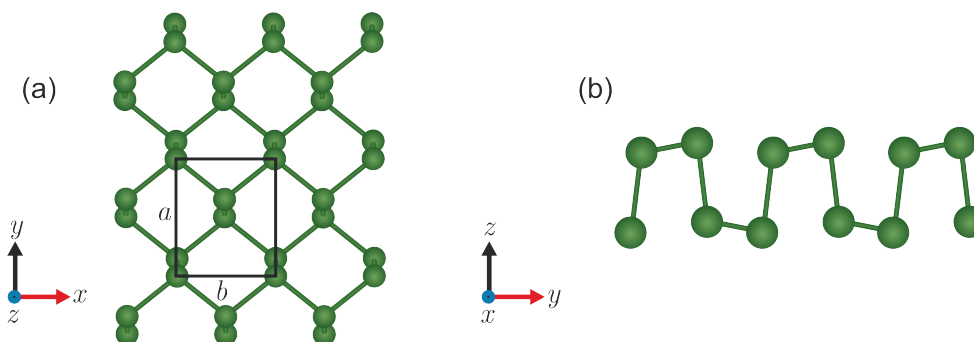
Innymi obiecującymi dwuwymiarowymi materiałami są pojedyncze warstwy złożone z atomów pierwiastków XV grupy układu okresowego: fosforen, antymonen i bizmuten. Wymieniona grupa dwuwymiarowych materiałów wzbudza szczególne zainteresowanie ze względu na przewidywaną dużą ruchliwość nośników ładunków oraz prostą przerwę energetyczną, której szerokość można zmieniać za pomocą różnych form funkcjonalizacji [60]. Fosforen, jako półprzewodnik, charakteryzuje się przerwą energetyczną o wartości 2,1 eV, która zmniejsza się wraz z rosnącą liczbą warstw w układzie [25]. Materiał posiada jednak istotną wadę - jest wrażliwy na warunki zewnętrzne, co uniemożliwia jego praktyczne zastosowanie. Pod tym względem przewagę zyskuje antymonen, który jest odporny na utlenianie oraz nie ulega degradacji w kontakcie z wodą [3, 53].

1.2 Swobodny antymonen w badaniach teoretycznych

Antymonen to stosunkowo nowy dwuwymiarowy materiał. Po raz pierwszy jego istnienie zostało przewidziane dzięki obliczeniom wykorzystującym teorię funkcjonału gęstości (DFT - ang. *Density Functional Theory*). Antymonen został wówczas opisany w pracy w 2014 roku w postaci heksagonalnej struktury o grubości jednego atomu złożonej z dwóch podsieci [61]. Od tego momentu właściwości antymonenu stały się często podejmowanym tematem badań teoretycznych. Kolejne obliczenia wykazały, że dwuwymiarowy materiał zbudowany z atomów antymonu ułożonych w sieć krystalograficzną typu plastra miodu to jedna z dziewięciu możliwych form alotropowych antymonenu [47]. Do stabilnych postaci antymonenu należą jedynie dwie, które już od kilku lat są z powodzeniem syntezowane w laboratoriach badawczych. Są to fazy o strukturze prostokątnej (faza α) oraz heksagonalnej (faza β).

1.2.1 Właściwości α -antymonenu

Struktura krystalograficzna swobodnej warstwy α -antymonenu została schematycznie przedstawiona na rysunku 1.1. Faza α antymonenu wyróżnia się prostokątną siecią zawierającą cztery atomy antymonu w komórce elementarnej. Warstwa materiału jest silnie pofałdowana w skali atomowej, co prowadzi do wyodrębnienia dwóch podsieci, przy czym atomy należące do tej samej podsieci nie leżą w jednej płaszczyźnie. Taka konfiguracja atomów budujących α -antymonen zapewnia większą stabilność struktury w przeciwieństwie do jednopłaszczyznowego rozmieszczenia atomów w podsieciach, charakterystycznego dla arsenenu czy fosforenu [2, 54, 55]. Stałe sieci α -antymonenu mogą zawierać się w szerokich przedziałach wartości. Jedna z wielokrotnie cytowanych prac teoretycznych wymienia wymiary komórki elementarnej, zgodnie z rysunkiem 1.1, wynoszące $a = 4,73 \text{ \AA}$ i $b = 4,36 \text{ \AA}$ [54].



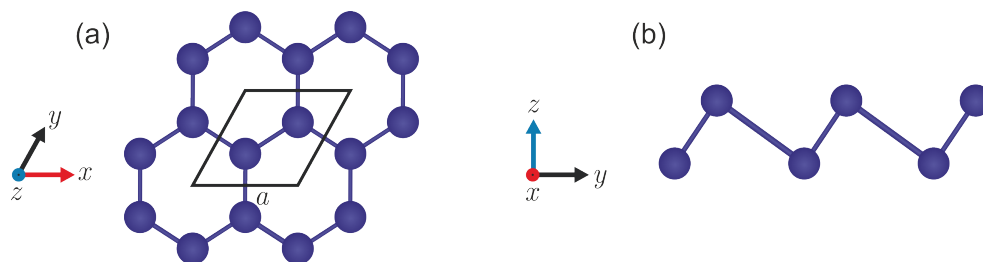
Rysunek 1.1. Model strukturalny α -antymonenu. (a) Widok z góry z zaznaczoną komórką elementarną, (b) widok z boku.

Najważniejszymi parametrem struktury elektronicznej α -antymonenu są rodzaj oraz wartość jego przerwy wzbronionej, które decydują o możliwościach zastosowania materiału w elektronice oraz optoelektronice. Dotychczasowe wyniki badań teoretycznych

struktury elektronicznej α -antymonenu są rozbieżne, co wynika z różnic w przyjętych modelach strukturalnych oraz wyboru metody obliczeń [34, 57]. Większość prac wskazuje na prostą przerwę energetyczną α -antymonenu. Jej wartość w wynikach obliczeń grupy badawczej Xu wynosi 0,22 eV, 0,21 eV i 0,26 eV. Wymienione wartości otrzymano jako wyniki obliczeń wykorzystujących odpowiednio funkcjonal PBE (Perdew-Burke-Ernzerhof), PBE z uwzględnieniem oddziaływania spin-orbita oraz funkcjonal hybrydowy HSE06 (Heyd-Scuseria-Ernzerhof) [54]. Właściwości elektroniczne α -antymonenu mogą podlegać zmianom za pomocą różnych mechanizmów, które zostały omówione w podrozdziale 1.4.

1.2.2 Właściwości β -antymonenu

Faza β antymonenu posiada heksagonalną strukturę z dwoma atomami antymonu w pojedynczej komórce elementarnej. Warstwa atomów jest połańdowana w skali atomowej w mniejszym stopniu niż α -antymonen i swoją budową przypomina silicen. Schemat budowy atomowej β -antymonenu przedstawiono na rysunku 1.2.



Rysunek 1.2. Model strukturalny β -antymonenu. (a) Widok z góry z zaznaczoną komórką elementarną, (b) widok z boku.

Przykładowa obliczona stała sieci wynosi $a = 4,12 \text{ \AA}$ [54]. Podobnie jak w przypadku odmiany α , β -antymonen jest półprzewodnikiem. Prace teoretyczne jednoznacznie wskazują na skośną przerwę energetyczną, której wartość wyraźnie ulega zmniejszeniu po uwzględnieniu oddziaływania spin-orbita. Podawane wartości pasma wzbronionego wynoszą 1,26 eV, 0,99 eV i 1,70 eV odpowiednio dla obliczeń wykorzystujących funkcjonal PBE, PBE z oddziaływaniem spinowo-orbitalnym oraz funkcjonal HSE06 [54].

1.3 Układy zawierające antymonen

1.3.1 Faza α antymonenu

Z powodu braku istnienia w naturze objętościowego kryształu złożonego z warstw α -antymonenu, pozyskiwanie monowarstwy materiału jest znacznie utrudnione. Otrzymywanie dwuwymiarowej struktury nie jest zatem możliwe metodami „top-down”, takimi jak mechaniczna eksfoliacja. Dotychczas badaczom udało się wytworzyć α -antymonen jedynie na kilku podłożach, głównie za pomocą techniki epitaksji z wiązek molekularnych (MBE - ang. *Molecular Beam Epitaxy*), co umożliwiło wstępne weryfikacje właściwości α -antymonenu w badaniach eksperymentalnych. W większości przypadków otrzymano materiał w postaci wysp o rozmiarach rzędu kilkuset nanometrów kwadratowych.

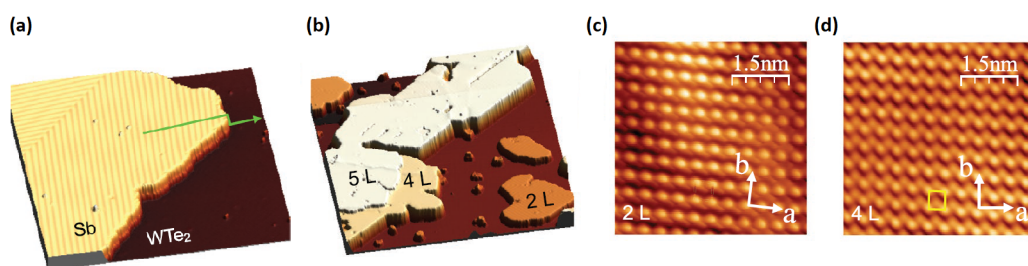
Jeden z pierwszych udanych eksperymentów syntezy α -antymonenu należy do grupy naukowej Märkla [30]. Badacze wykorzystali do wzrostu materiału α -bizmuten, którego struktura krystalograficzna jest podobna do struktury α -antymonenu. Nanowyspy α -bizmutenu wytworzone na powierzchni MoS_2 posłużyły jako podłoże do syntezy antymonenu. W konsekwencji powstał mieszany układ zawierający α -antymonen, β -antymonen oraz α -bizmuten. Współistnienie kilku różnych materiałów na tym samym podłożu oraz niewielkie rozmiary wysp α -antymonenu ostatecznie uniemożliwiły precyzyjne zbadanie struktury krystalograficznej i elektronowej tego materiału.

1.3.1.1 Wzrost α -antymonenu metalicznego

Zastosowanie uśredniających technik pomiarowych wymaga jak największych powierzchni badanego materiału. W celu uzyskania warstwy epitaksjalnej o dobrej jakości należy dobrać odpowiednie podłoże. Obecnie najlepszym rozwiązaniem dla wzrostu antymonenu jest wybór substratu o podobnej strukturze krystalograficznej i możliwie najmniejszym niedopasowaniu sieciowym. Takim przykładem jest powierzchnia $\text{Td}-\text{WTe}_2$, której prostokątna sieć jest kompatybilna z prostokątną komórką elementarną α -antymonenu [42]. Osadzanie antymonu na powierzchni kryształu w temperaturze ok. 400 K prowadzi do wytworzenia wystarczająco dużych wysp α -antymonenu. Podstawowe właściwości fizyczne materiału zostały scharakteryzowane za pomocą technik eksperymentalnych skaningowej mikroskopii tunelowej (STM - ang. *Scanning Tunneling Microscope*), skaningowej spektroskopii tunelowej (STS - ang. *Scanning Tunneling Spectroscopy*) oraz obliczeń DFT. Obrazy STM o rozdzielczości atomowej świadczą o współistnieniu struktury (1×1) α -antymonenu oraz jej rekonstrukcji $(\sqrt{2} \times \sqrt{2})$. Wymiary komórki elementarnej wynoszą $a = 4,80 \text{ \AA}$ i $b = 4,40 \text{ \AA}$. Na podstawie obrazu topograficznego powierzchni na rysunku 1.3(a) nie stwierdzono wyraźnych defektów powierzchni. Widoczny jest także wzór Moiré, który jest częstym rezultatem niewielkiego niedopasowania sieciowego wytwarzanego materiału i podłoża. Dane

z pomiarów STS sugerują istnienie stanów elektronowych o liniowej dyspersji przecinających poziom Fermiego. Wyniki obliczeń DFT potwierdzają metaliczny charakter powierzchni wywołany transferem ładunku z α -antymonenu do podłoża.

Badacze otrzymali także wielowarstwowy układ na podłożu T_d - WTe_2 . Wyspy poszczególnych warstw zostały uchwycone na obrazie topograficznym przedstawionym na rysunku 1.3(b). Ich prostokątna struktura charakterystyczna dla α -antymonenu została zarejestrowana na obrazach STM o rozdzielczości atomowej umieszczonych na rysunku 1.3(c-d). Innym związkiem zawierającym tellur, na którym także uzyskano metaliczny α -antymonen, jest T_d - $MoTe_2$. Dwuwymiarowa struktura posiada podobne wartości stałych sieci $a = 4,87 \text{ \AA}$ i $b = 4,46 \text{ \AA}$. Obecność stanów elektronowych na poziomie Fermiego została wykazana za pomocą charakterystyk dI/dV uzyskanych techniką STS [41].



Rysunek 1.3. Obrazy topograficzne STM (a) pojedynczej warstwy α -antymonenu na podłożu T_d - WTe_2 dla $U=2,0 \text{ V}$ i $I_t=100 \text{ pA}$, (b) wielowarstwowego α -antymonenu dla $U=2,0 \text{ V}$ i $I_t=100 \text{ pA}$. (c-d) Obrazy STM o rozdzielczości atomowej odpowiednio dwóch i czterech warstw α -antymonenu dla $U=10 \text{ mV}$ i $I_t=100 \text{ pA}$. Żółtym prostokątem na rysunku (d) oznaczono komórkę (1×1) α -antymonenu [42].

Odpowiednimi podłożami do wzrostu α -antymonenu są także krystaliczne powierzchnie chalcogenków. Grupa badawcza Lu zaprezentowała obrazy STM o rozdzielczości atomowej zarówno pojedynczej jak i podwójnej warstwy α -antymonenu na podłożu $SnSe$ [27]. Po raz pierwszy została przedstawiona struktura elektronowa α -antymonenu w zakresie wektora falowego odpowiadającego całej strefie Brillouina. Badacze wykorzystali technikę kątowno-rozdzielczej spektroskopii fotoemisyjnej i zarejestrowali pasma o liniowej dyspersji tworzące charakterystyczne stożki Diraca zlokalizowane poza punktami wysokiej symetrii. Uzyskano także bardzo dobrą zgodność wyników eksperymentalnych z obliczoną strukturą pasmową. Podobne badania zostały przeprowadzone dla α -antymonenu otrzymanego na powierzchni SnS [28]. Porównano wyniki pomiarów fotoemisji dla obydwu powierzchni chalcogenków i stwierdzono przesunięcie położenia punktów Diraca w przestrzeni odwrotnej. Taki efekt może być wynikiem różnego stopnia naprężeń materiału spowodowanych niedopasowaniem parametrów dwóch sieci – antymonenu i podłoża. Kontrolowane przemieszczanie punktów Diraca, w tym zbliżanie ich do siebie w przestrzeni pędów, może prowadzić do oddziaływania liniowych stanów. Taki zabieg może z kolei poprawić właściwości transportowe i optyczne materiału zwiększając jego szanse na zastosowanie

w technologiach nowej generacji. Autorzy podkreślają także, że brak umiejscowienia liniowych stanów wokół punktów wysokiej symetrii wpływa na zwiększenie anizotropii właściwości elektronowych, to z kolei może poprawić funkcjonalność materiału Diraca.

1.3.1.2 Wzrost α -antymonenu półprzewodnikowego

Półprzewodnikowy α -antymonen został otrzymany na powierzchni SnSe, co zostało opisane w pracy autorstwa grupy badawczej Shi [41]. Struktura krystalograficzna jednorodnych wysp zbudowanych z atomów antymonu została określona za pomocą technik eksperymentalnych STM i odbiciowej dyfrakcji wysokoenergetycznych elektronów (RHEED - ang. *Reflection High Energy Electron Diffraction*). Na ich podstawie obliczono wymiary komórki elementarnej prostokątnej sieci wynoszące $a = 4,76 \text{ \AA}$ oraz $b = 4,29 \text{ \AA}$. Przerwa energetyczna została zaobserwowana dzięki pomiarom STS. Na podstawie otrzymanych charakterystyk dI/dV oszacowano szerokość przerwy wzbronionej monowarstwy materiału równą 170 meV . Półprzewodnikowy charakter powierzchni został potwierdzony wynikami obliczeń DFT.

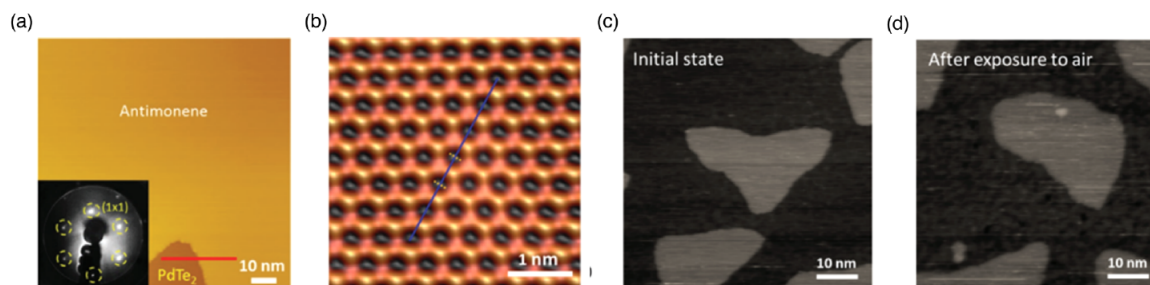
1.3.2 Faza β antymonenu

Faza β -antymonenu po raz pierwszy została wytworzona eksperymentalnie w 2016 roku metodą mechanicznej eksfoliacji [3]. Od tego czasu sposoby otrzymywania materiału poszerzyły się o eksfoliację w fazie ciekłej, chemiczne osadzanie z fazy gazowej oraz epitaksję z wiązek molekularnych [9, 18, 52]. Ostatnia z wymienionych metod należy do najczęściej wykorzystywanych z powodu możliwości przygotowywania materiału w warunkach ultrawysokiej próżni i wykonywanie pomiarów eksperymentalnych *in situ*. W ten sposób zsyntezowano β -antymonen na wielu substratach, z których większość można podzielić na podłoża będące półprzewodnikiem, metalem lub materiałem o właściwościach topologicznych.

1.3.2.1 Wzrost β -antymonenu na podłożu topologicznym

Badania teoretyczne przewidują, że w pojedynczej warstwie β -antymonenu mogą pojawić się topologicznie nietrywialne stany elektronowe na skutek modyfikowania parametrów strukturalnych materiału [62]. Powyższy wynik stał się motywacją do zbadania takich stanów eksperymentalnie. W tym celu jako podłoża do wzrostu β -antymonenu wykorzystano izolatory topologiczne. Powierzchnie $\text{Bi}_2\text{Te}_3(111)$ oraz Sb_2Te_3 okazały się być odpowiednimi substratami do syntezy struktury (1×1) β -antymonenu [7, 23]. Pomiary fotoemisji dostarczyły podobnych wyników struktury elektronowej dla obydwu układów. Późniejsze badania wykazały, że dyspersje powierzchniowych pasm elektronowych β -antymonenu otrzymanego na związkach telluru ulegają zmianie na skutek wprowadzanych modyfikacji parametrów sieci atomowej oraz występującego przepływu ładunku między β -antymonem a podłożem.

Istotny wynik pod względem przyszłych zastosowań materiału w spintronice został



Rysunek 1.4. (a) Obraz STM wyspy antymonenu na powierzchni PdTe_2 dla $U=-2,0$ V i $I_t=-10$ pA oraz obraz dyfrakcyjny LEED antymonenu w lewym dolnym rogu. (b) Obraz STM o rozdzielczości atomowej antymonenu dla $U=-1,5$ V, $I_t=-200$ pA. (c-d) Obrazy STM antymonenu odpowiednio przed oraz po ekspozycji na powietrzu przez 20 minut [53].

osiągnięty przez Holtgrewe i jego współbadaczy [14]. Grupa naukowa otrzymała uporządkowane domeny β -antymonenu na powierzchni izolatora topologicznego Bi_2Se_3 . Wykazano, że β -antymonen przejmuje z podłoża strukturę spinową chronioną przez zachowanie symetrii na drodze efektu bliskości. Opisane zjawisko migracji stanów topologicznych ma związek z hybrydyzacją stanów występujących po obydwu stronach powierzchni styku materiałów.

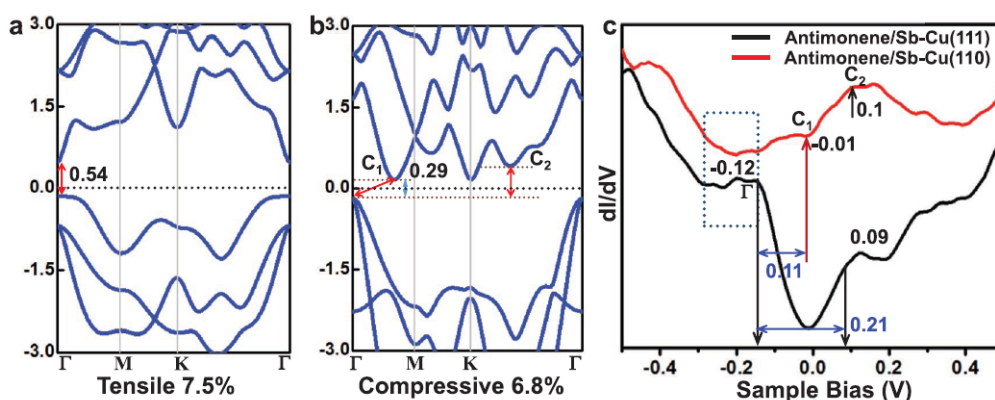
Jednorodną warstwę β -antymonenu otrzymano także na dichalkogenu metalu przejściowego PdTe_2 [53]. Warstwowy materiał oprócz cech nadprzewodnika posiada w swojej strukturze elektronowej powierzchniowe stany topologiczne. Wu oraz współpracownicy na podstawie pomiarów STM i dyfrakcji niskoenergetycznych elektronów (LEED - ang. *Low Energy Electron Diffraction*) wskazali na porządek krystalograficzny powierzchni oraz brak wyraźnych granic domenowych w otrzymanej strukturze β -antymonenu, zgodnie z rysunkiem 1.4(a-b). Głównym tematem badań była analiza oddziaływania β -antymonenu z zastosowanym podłożem za pomocą pomiarów spektroskopii fotoelektronów w zakresie promieniowania X (XPS - ang. *X-ray Photoelectron Spectroscopy*). Na podstawie wyników stwierdzono słabe oddziaływanie typu van der Waalsa pomiędzy β -antymonem a substratem. Dodatkowo wykazano znaczącą odporność chemiczną i fizyczną β -antymonenu w atmosferze powietrza, co pokazano poprzez porównanie dwóch obrazów STM zamieszczonych na rysunku 1.4(c-d).

1.3.2.2 Wzrost β -antymonenu na podłożu metalicznym

Metaliczne podłoża, na których otrzymano β -antymonen obejmują powierzchnie kryształów srebra i miedzi oraz cienkie warstwy ołowiu na krzemowym substracie Si(111). Powierzchnia Ag(111) została wykorzystana do epitaksjalnego wzrostu β -antymonenu niezależnie przez dwie grupy badawcze. Mao i współpracownicy przeprowadzili badania teoretyczne oraz eksperymentalne STM, które wykazały, że osadzanie atomów Sb na powierzchni Ag(111) prowadzi do utworzenia związku AgSb_2 [29]. Stop srebra i antymonu posiada rekonstrukcję $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ i służy jako podłoże do wzrostu β -antymonenu. Dwuwymiarowa warstwa posiada stałą sieciową

5,0 Å, która jest o ok. 20% większa od stałej sieci swobodnego β -antymonenu. Grupa badawcza Shao w swoich eksperymentach otrzymała podobną stałą sieci epitaksjalnego β -antymonenu na powierzchni Ag(111) równą 5,01 [40]. Utrzymanie podłoża w temperaturze ok. 353 K podczas osadzania atomów Sb doprowadza do uformowania β -antymonenu bez charakterystycznego pofałdowania warstwy atomowej. Zgodnie z wynikami obliczeń redukcja wysokości warstwy β -antymonenu na skutek działania naprężenia może prowadzić do pojawienia się nietrywialnych stanów topologicznych w strukturze elektronowej materiału, który w konsekwencji może stać się obiecującym kandydatem do badania kwantowego spinowego efektu Halla [62].

Podłoża do wzrostu β -antymonenu pozyskano także z monokryształu miedzi. Niu i współbadacze wykorzystali powierzchnie Cu(111) oraz Cu(110) [36]. Atomy Sb zostały naniesione na kryształy za pomocą techniki MBE w temperaturze pokojowej. W obydwu przypadkach początkowy proces osadzania atomów Sb skutkuje wytworzeniem powierzchniowych związków antymonu i miedzi. Kluczowymi czynnikami dla wzrostu β -antymonenu okazują się być pokrycie atomami Sb równe pełnej monowarstwie oraz późniejsze wygrzewanie próbki w 970 K. Zwiększenie temperatury układu prowadzi do przebudowania powierzchni i uformowania pofałdowanej w skali atomowej warstwy atomów Sb. Finalnie na powierzchni Cu(111) otrzymano β -antymonen o stałej sieciowej 4,45 Å, która świadczy o działaniu naprężenia rozciągającego strukturę antymonenu. Z kolei na powierzchni Cu(110) uzyskano β -antymonen o mniejszej stałej sieciowej w porównaniu do swobodnego β -antymonenu (3,9 Å). Podczas gdy podłoża o potrójnej osi symetrii są często wykorzystywane do wzrostu materiałów dwuwymiarowych o heksagonalnej strukturze, po raz pierwszy otrzymano taki materiał na powierzchni kryształu o podwójnej osi symetrii. Antymonen uzyskany na powierzchni Cu(110) posiada jednak więcej defektów w porównaniu do dobrze uporządkowanego materiału na podłożu Cu(111). Przeprowadzone badania eksperymentalne wskazują na możliwość modyfikowania



Rysunek 1.5. (a-b) Wyniki obliczeń DFT swobodnej warstwy β -antymonenu w postaci struktury pasmowej podczas działania naprężeń odpowiednio rozciągających i ściskających. (c) Uśrednione wyniki pomiarów STS w postaci krzywych dI/dV dla β -antymonenu otrzymanego na podłożach Cu(111) i Cu(110) [35].

właściwości strukturalnych β -antymonenu naprężeniem sieci wywołanym poprzez odpowiedni dobór podłoża.

Wpływ odkształceń strukturalnych na właściwości elektronowe β -antymonenu został także określony za pomocą obliczeń DFT. Wyniki w postaci obliczonych struktur pasmowych zostały zamieszczone na rysunku 1.5. Naprężenie rozciągające powoduje zmianę skośnej przerwy energetycznej w prostą, natomiast ściskanie sieci prowadzi do zmniejszenia wartości przerwy wzbronionej przy zachowaniu jej skośnego charakteru. Wartości przerwy energetycznej zostały także oszacowane dzięki pomiarom STS. Wykazano zgodność względnych szerokości pasm wzbronionych dla rozciągniętego i skompresowanego materiału w badaniach teoretycznych i eksperymentalnych [35].

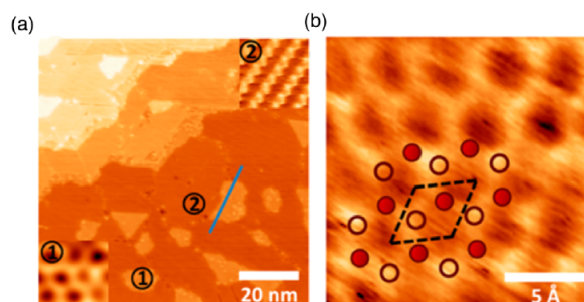
Powierzchnia Cu(111) została również wykorzystana w eksperymentach prowadzonych przez zespół badawczy Zhu [65]. Celem jego badań było poszukiwanie i zbadanie topologicznych stanów brzegowych β -antymonenu. Pomiarom podlegały wyspy β -antymonenu otrzymane na pierwszej warstwie tego materiału pokrywającej powierzchnię Cu(111). Monowarstwa atomów antymonu osadzona bezpośrednio na kryształach pełniła funkcję ograniczającą wpływ metalicznego podłoża na mierzone charakterystyki β -antymonenu.

Innym możliwym podłożem do syntezy β -antymonenu jest zrekonstruowana powierzchnia Si(111) – (6×6) Au pokryta warstwami ołowiu o orientacji (111) [17]. Wyniki obliczeń DFT zakwalifikowały układ do heterostruktur van der Waalsa. Pomiarы STM wykazały, że tak przygotowane epitaksjalne warstwy β -antymonenu posiadają stany elektronowe o charakterze studni kwantowych, występujących w ultracienkich warstwach Pb.

1.3.2.3 Wzrost β -antymonenu na podłożu półprzewodnikowym

Pierwszym podłożem półprzewodnikowym zastosowanym do wzrostu β -antymonenu była powierzchnia Ge o orientacji (111) [8]. Użycie tego rodzaju substratu do wzrostu dwuwymiarowego materiału może przyczynić się do łatwiejszego połączenia układu z rozwojem elektroniki opartej na półprzewodnikach. Badaczom udało się uzyskać na podłożu germanowym jednocześnie dwa rodzaje struktur: β -antymonen w postaci wysp oraz podwójne łańcuchy zbudowane z atomów Sb widoczne na obrazach STM na rysunku 1.6(a). Przeprowadzono obliczenia DFT dla takich układów oraz wielowarstw β -antymonenu o różnych konfiguracjach ułożenia atomów Sb. Półmetaliczny charakter wielokrotnych warstw β -antymonenu został wykazany zarówno przez badania teoretyczne jak i pomiary STS.

Grupa badawcza Niu wykorzystwała do syntezy β -antymonenu utlenioną powierzchnię Cu(111) [35]. Na monokrystalicznym substracie pokrytym dielektrycznym związkiem Cu_2O_3 zaadsorbowano 0,7 monowarstwy atomów Sb w pokojowej temperaturze. Stopniowe zwiększanie temperatury oraz pokrycia prowadzi do ukazania kilku etapów przemian strukturalnych powierzchni obserwowanych podczas pomiarów STM. Ostatecznie monowarstwa β -antymonenu zostaje uzyskana po zwiększeniu pokrycia do pełnej, pojedynczej monowarstwy i temperatury do 550 K. Wyniki badań STS



Rysunek 1.6. (a) Obraz STM monowarstwy β -antymonenu na powierzchni Ge(111) dla $U=2$ V, $I_t=0,79$ nA. W lewym dolnym rogu zamieszczono obraz STM wyspy β -antymonenu ukazujący jego budowę atomową. Prawy górny róg zawiera obraz przedstawiający łańcuchy zbudowane z atomów antymonu. Ułożenie atomów Sb odpowiada periodyczności Ge(2×1). (b) Obraz STM β -antymonenu dla $U=2$ V, $I_t=0,14$ nA z naniesionym modelem strukturalnym materiału. Przerzywanymi liniami zaznaczono komórkę elementarną uzyskanej powierzchni. [8].

oraz DFT zgodnie wskazują na obecność prostej przerwy energetycznej, która może być rezultatem naprężenia strukturalnego. Wyniki obliczeń obejmują stałą sieciową swobodnego antymonenu $4,01$ Å oraz wartość skośnej przerwy energetycznej $0,76$ meV. Pod wpływem narastania naprężenia rozciągającego następuje zmiana przerwy wzbro-
nionej ze skośnej na prostą oraz zmniejszenie jej wartości. Otrzymana w eksperymencie struktura β -antymonenu charakteryzuje się większą stałą sieci równą $4,35$ Å. Obecność odkształcenia rozciągającego wpływa także na zmniejszenie przerwy energetycznej do wartości $0,37$ eV oraz zmianę jej charakteru ze skośnej do prostej.

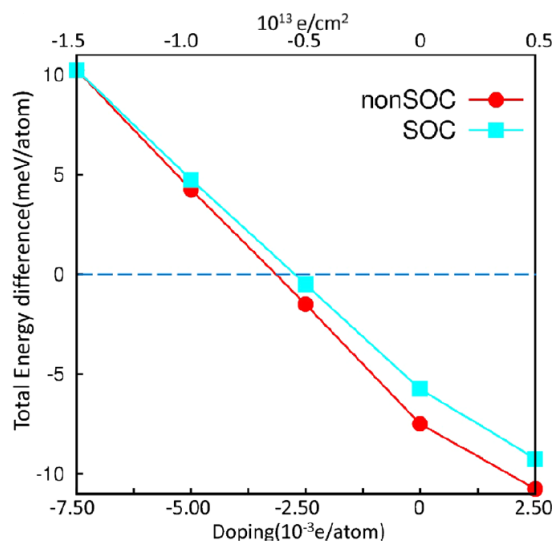
1.4 Funkcjonalizowanie antymonenu

Od czasu odkrycia antymonenu oraz określenia jego interesujących właściwości badania teoretyczne skupione są głównie na możliwościach poprawy jego parametrów i zwiększeniu funkcjonalności w zastosowaniach praktycznych. Jednym z najczęściej podejmowanych tematów badawczych jest możliwość dostosowania przerwy energetycznej materiału do wymagań nowoczesnej elektroniki i optoelektroniki [46]. Należą do nich m.in. prosty charakter przerwy wzbronionej oraz jej wartość powyżej 2 eV, co pozwala na zwiększenie wydajności zjawiska luminescencji a także umożliwia emisję i absorpcję światła w szerokim zakresie długości fal elektromagnetycznych [43, 61]. Innymi pożądanymi cechami dwuwymiarowego materiału jest obecność liniowych pasm elektronowych na poziomie Fermiego oraz niewielka masa efektywna nośników ładunku. Wymienione właściwości wpływają odpowiednio na zwiększenie szybkości i ruchliwości naładowanych cząstek, a zatem decydują o efektywności przesyłania informacji w urządzeniach elektronicznych. Wyniki obliczeń dostarczyły już szeregu metod dostrajania właściwości elektronowych antymonenu. Do wielokrotnie rozważanych sposobów funkcjonalizowania materiału należą: adsorpcja atomów obcych pierwiastków i molekuł, mechaniczne naprężenie (ściskające i rozciągające), poddanie działaniu pola elektrycznego, wprowadzenie defektów strukturalnych, tworzenie heterostruktur oraz układów wielowarstwowych [1, 10, 26, 31, 37, 59, 63]. Ostatnia z metod, zarówno w przypadku fazy α i β antymonenu, prowadzi do przejścia z właściwości półprzewodnikowych w metaliczne [47, 61]. Wysiłki eksperymentatorów są z kolei skupione na wytworzeniu jak największych powierzchni tego materiału. Odpowiedni dobór podłoża pozwala nie tylko zoptymalizować wzrost antymonenu ale także zmodyfikować jego właściwości elektronowe. Naprężenia materiału (zarówno jednokierunkowe jak i izotropowe) mogą prowadzić do zmiany układu pasm elektronowych skutkującej m.in. przejściem skośnej przerwy energetycznej w prostą czy zmianą jej szerokości [47]. Dodatkowo transfer ładunku pomiędzy antymonem a podłożem wywołuje przesunięcie poziomu Fermiego, co zostało już zauważone w badaniach eksperymentalnych [24, 42].

1.4.1 Przemiana fazowa antymonenu

Fazy α i β antymonenu cechują się atrakcyjnymi, choć odmiennymi właściwościami fizycznymi istotnymi z punktu widzenia przyszłych zastosowań w nanoelektronice. W ostatnich latach badacze odkryli szereg podłoży, na których można uzyskać jedną z dwóch stabilnych faz lub dwie współistniejące fazy antymonenu. Do istotnych czynników decydujących o pojawieniu się danej formy strukturalnej materiału należą podobieństwo budowy krystalograficznej oraz stopień niedopasowania sieciowego zastosowanego podłoża. Grupa naukowa Li w swoich badaniach eksperymentalnych wykorzystwała do kontrolowanego uzyskania zarówno fazy α jak i β antymonenu grupę substratów o warstwowej budowie sieci krystalicznej: TiSe_2 , HfTe_2 , Bi_2Se_3 , Sb_2Se_3 [24].

Zastosowane powierzchnie kryształów charakteryzują się heksagonalnym ułożeniem atomów oraz różnymi wartościami stałych sieci w przedziale od 3,42 Å do 4,28 Å. Badacze wykorzystując technikę MBE otrzymali na wszystkich podłożach wyspy antymonenu, które zostały zobrazowane z rozdzielczością atomową za pomocą mikroskopu STM. Okazuje się, że pojawienie się danej fazy strukturalnej antymonenu może być uzależnione głównie od rodzaju i wartości naprężenia w strukturze dwuwymiarowej warstwy atomów Sb, które jest wywołane niedopasowaniem sieciowym dwóch powierzchni. Na przykładzie wymienionych podłoży stwierdzono, że wzrost fazy α antymonenu preferuje podłoża krystaliczne o stałej sieciowej równej 3,56 Å oraz mniejszej, zaś β -antymonenu formuje się na substracie o stałej sieci większej lub równej 4,11 Å. Ponadto wzrost kilku warstw antymonenu na powierzchni o stałej sieci zbliżonej do 4,00 Å skutkuje współistnieniem obydwu stabilnych faz tego materiału. Wyniki obliczeń DFT określające warunki energetyczne dla dwóch układów strukturalnych w zależności od ich stałych sieciowych potwierdziły wnioski wysunięte na podstawie eksperymentów.



Rysunek 1.7. Wykres przedstawiający zmianę różnicy energii α - i β -antymonenu przy domieszkowaniu ładunkami dodatnimi i ujemnymi [48].

Szczególnie interesującym rozwiązaniem otrzymywania w sposób kontrolowany właściwości α - lub β -antymonenu jest doprowadzenie do zmiany energii układu, co w konsekwencji może prowadzić do przejścia fazowego antymonenu uformowanego na tym samym podłożu. Badania teoretyczne wskazują, że taki efekt może zostać osiągnięty poprzez odpowiednie domieszkowanie materiału. Wang i współpracownicy zaproponowali trzy sposoby wprowadzenia dodatkowych nośników ładunku do warstwy antymonenu: elektrostatyczne domieszkowanie, osadzanie molekuł na antymonienie oraz zastosowanie grafenu jako podłoża do wzrostu materiału [48].

Faza heksagonalna jest opisywana jako podstawowa forma strukturalna antymonenu ze względu na mniejszą wartość energii układu w porównaniu do α -antymonenu.

Ze względu na niewielką różnicę ich wartości wynoszącą 6 meV/atom badania zostały skupione na możliwościach przekonwertowania β -antymonenu w fazę α . Wyniki obliczeń wskazują, że do zrównania różnicy energii dwóch materiałów niezbędną jest niewielka ilość dodatnich ładunków wprowadzonych do układu. Wartość ta została oszacowana na 0,003 dodatnich ładunków na atom, zgodnie z wykresem zamieszczonym na rysunku 1.7. Dalsze obliczenia sugerują, że przepływ ładunku powodujący przemianę fazową β -antymonenu w postać α może nastąpić na skutek zaadsorbowania organicznych molekuł służących jako akceptory elektronów. Kolejnym sposobem może okazać się synteza antymonenu na grafenie lub innym podłożu o niższej wartości pracy wyjścia w porównaniu do α - i β -antymonenu. Teoria przewiduje, że występujący przepływ ładunku pomiędzy antymonem a takim podłożem doprowadzi do uzyskania przewagi energetycznej fazy α nad fazą β .

Dotychczas został przeprowadzony jeden eksperyment potwierdzający możliwość przejścia fazowego antymonenu. Hogan i współpracownicy zaobserwowali przemianę α -antymonenu w formę β na powierzchni Bi_2Se_3 [13]. Osadzanie atomów Sb w temperaturze pokojowej doprowadziło do powstania wysp zbudowanych głównie z α -antymonenu oraz niewielkich obszarów β -antymonenu. Ponieważ powierzchnia Bi_2Se_3 była dotychczas kilkakrotnie wykorzystywana do wzrostu β -antymonenu, obliczenia zostały skupione na wyjaśnieniu przeważającej obecności α -antymonenu w prowadzonym eksperymencie. Okazuje się, że jednym z czynników decydującym o syntezie danej fazy antymonenu może być dostępność atomów Sb przy powierzchni substratu podczas procesu osadzania. Układ dąży wówczas do utworzenia struktury o największym upakowaniu atomów na dostępnej powierzchni. Po zakończeniu procesu adsorpcji podczas ponad półgodzinnego wygrzewania antymonenu w temperaturze 473 K faza α stopniowo ustępuje miejsca fazie β . Zjawisko jest możliwe dzięki zwiększonej interakcji antymonenu z podłożem podczas wygrzewania oraz dopasowaniu heksagonalnej sieci selenku bizmutu do sieci β -antymonenu.

1.5 Cele rozprawy

W rozprawie postawiono dwa główne cele badawcze. Pierwszym z nich jest wyznaczenie struktury krystalograficznej i elektronowej pojedynczej warstwy antymonenu na powierzchni W(110). Drugi obejmuje określenie możliwości modyfikowania tych właściwości za pomocą tworzenia wielowarstwowych układów i adsorpcji atomów ołowiu jako metalu ciężkiego. Poszczególne etapy badań obejmują:

1. Wyznaczenie właściwości krystalograficznych i elektronowych oczyszczonej warstwy zwilżającej Sb powierzchni W(110) po kontakcie kryształu z powietrzem.
2. Wskazanie optymalnych warunków do wzrostu pojedynczej warstwy antymonenu na warstwie zwilżającej.
3. Określenie wpływu temperatury podłoża na wzrost warstwy antymonenu.
4. Wyznaczenie struktury krystalograficznej i elektronowej pojedynczej warstwy antymonenu.
5. Wyznaczenie struktury krystalograficznej i elektronowej wielokrotnej warstwy antymonenu.
6. Określenie wpływu adsorpcji submonowarstwowych ilości atomów Pb na właściwości krystalograficzne i elektronowe antymonenu.

2

APARATURA POMIAROWA

Rozdział zawiera informacje na temat aparatury badawczej oraz opis eksperymentalnych technik pomiarowych wraz z ich podstawami teoretycznymi.

Treść rozdziału

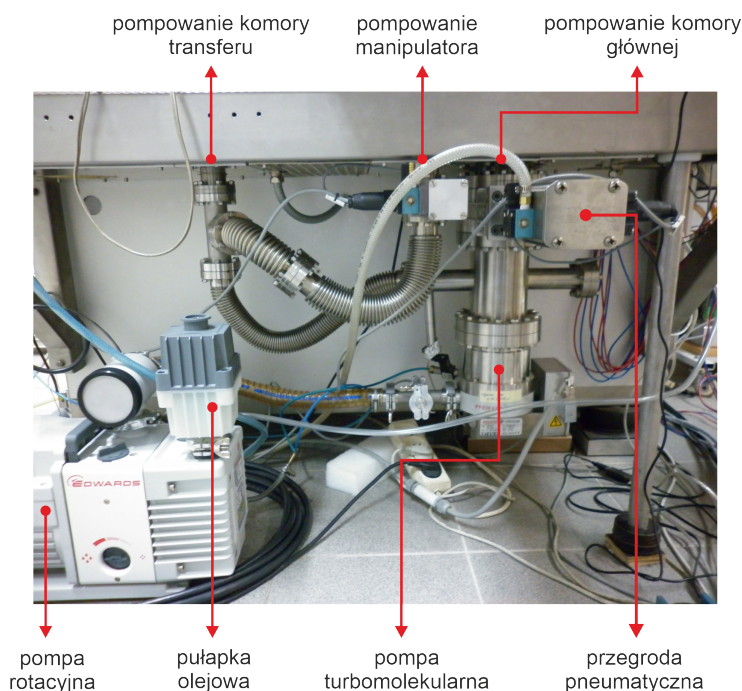
2.1	Ultrawysoka próżnia	26
2.1.1	Wytwarzanie próżni	26
2.1.2	Pomiar ciśnienia	29
2.2	Odbiciowa dyfrakcja wysokoenergetycznych elektronów	31
2.2.1	Budowa dyfraktometru RHEED	31
2.2.2	Teoretyczne podstawy dyfrakcji RHEED	32
2.2.3	Obraz dyfrakcyjny	33
2.2.3.1	Sieć odwrotna	33
2.2.3.2	Konstrukcja Ewalda	34
2.2.3.3	Zależności geometryczne	35
2.2.3.4	Kształt i rozmiar prążków dyfrakcyjnych	36
2.3	Fotoemisja	39
2.3.1	Budowa spektrometru ARPES	39
2.3.1.1	Lampa helowa	40
2.3.1.2	Analizator energii elektronów	41
2.3.1.3	Rozdzielczość analizatora	43
2.3.1.4	Detektor elektronów	46
2.3.2	Teoretyczne podstawy fotoemisji	46
2.3.2.1	Prawa zachowania w fotoemisji	47
2.3.2.2	Modele zjawiska fotoemisji	49

2.1 Ultrawysoka próżnia

Pomiar za pomocą kątowo-rozdzielczej spektroskopii fotoelektronów (ARPES - ang. *Angle-resolved Photoemission/Photoelectron Spectroscopy*) polega na zliczeniu fotoelektronów, określeniu ich energii kinetycznej oraz kierunku emisji. Z tego powodu elektrony emitowane z kryształu nie mogą ulegać rozproszeniu, m.in. na molekułach powietrza. Ze względu na krótką drogę swobodną elektronów w ciele stałym, wynoszącą zaledwie kilka angstromów, elektrony są emitowane jedynie z cienkiej, przypowierzchniowej warstwy próbki [39]. Aparatura badawcza musi zatem umożliwiać osadzanie materiałów oraz prowadzenie badań powierzchni w warunkach odpowiednio wysokiej próżni. Zastosowany układ pomp próżniowych pozwala utrzymać ciśnienie w jej wnętrzu rzędu 10^{-11} – 10^{-10} mbar, które nazywane jest ultrawysoką próżnią (UHV - ang. *Ultra High Vacuum*). Przy takim poziomie ciśnienia próbka po oczyszczeniu zostaje pokryta pojedynczą warstwą gazów po około dobie, co pozwala na przeprowadzanie kilkugodzinnych pomiarów.

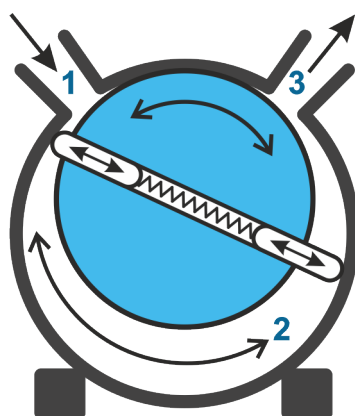
2.1.1 Wytwarzanie próżni

Komora główna wyposażona jest w pompy próżniowe: rotacyjną, turbomolekularną, jonową i sublimacyjną. Układ dwóch pierwszych, znajdujących się poza komorą UHV, został przedstawiony na rysunku 2.1. Dwie dodatkowe pompy, rotacyjna i turbomole-



Rysunek 2.1. Układ pomp generujących próżnię w komorze głównej umiejscowionych na zewnątrz aparatury.

kularna, odprowadzają powietrze z lampy helowej. Każda z wymienionych rodzajów pomp próżniowych jest odpowiedzialna za wytworzenie kolejnych stopni próżni.

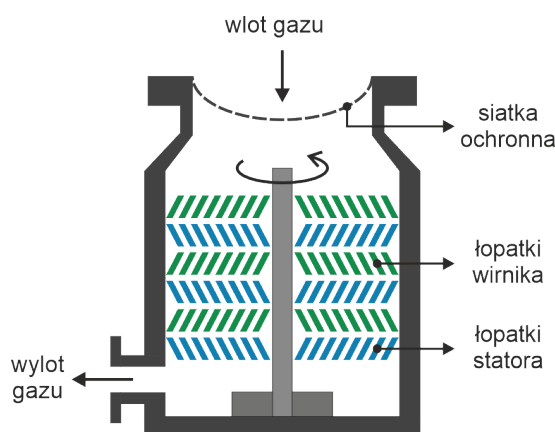


Rysunek 2.2. Schemat ideowy pompy rotacyjnej.

Rysunek 2.2 obrazuje schemat budowy pompy rotacyjnej. Jej działanie polega na mechanicznym przetłaczaniu powietrza z komory próżniowej do atmosfery. Pompa jest złożona z obudowy z wydrążoną wnęką cylindryczną, w której obraca się wirnik. Oś obrotu wirnika jest przesunięta względem osi komory. Wirujący wał zwiera dwie wysunięte łopatki, które są rozpychane sprężyną i w trakcie pełnego obrotu są dociskane do ścianek cylindrycznej wnęki. Do urządzenia doprowadzone są dwa przewody – jeden z nich łączy pompę z pompą turbomolekularną, drugi odprowadza przetłoczony gaz do atmosfery. Wewnątrz pompy można wyróżnić trzy obszary. Gdy wał się obraca, zwiększa się obszar przy otworze wlotowym (1 – na rysunku 2.2), zaś do wnętrza pompy zasysane jest powietrze. Gaz jest następnie przetłaczany dolnym obszarem (2 – na rysunku 2.2) w kierunku otworu wylotowego (3 – na rysunku 2.2), którym jest odprowadzane na zewnątrz pompy. Wirnik z łopatkami jest smarowany olejem, który nie tylko zmniejsza tarcie, ale także zapewnia chłodzenie i uszczelnienie elementów pompy. W celu ograniczenia przedostawania się zanieczyszczeń do komory głównej, pompa musi być wyposażona w filtr par oleju (pułapkę olejową). Pompa rotacyjna generuje wstępną próżnię (10^{-3} – 10^{-2} mbar), która umożliwia pracę połączonej szeregowo pompy turbomolekularnej.

Pompa turbomolekularna służy do wytworzenia wysokiej próżni rzędu 10^{-8} mbar. Schemat ideowy urządzenia został przedstawiony na rysunku 2.3. Działanie pompy polega na skierowaniu gazu na szybko obracające się płaskie powierzchnie. W wieńcu wirnika zamocowane są naprzemiennie dwa rodzaje łopatek, które są ustawione ukośnie względem osi wału wirnika. Pierwszym z nich jest obracający się wirnik, drugim – nieruchomy stator. Dzięki silnikowi wirnik obraca się ze znaczną prędkością do 60 tysięcy razy na minutę. Cząsteczki gazu są uderzane przez łopatki wirnika, a następnie odbijają się od znajdujących się niżej nieruchomych elementów statora, które naprowadzają cząsteczki na kolejne łopatki wirnika. Wielokrotnie uderzane molekuly są kierowane ku wylotowi, który znajduje się w dolnej części pompy. Wyrzucone cząsteczki przedostają

się następnie do obszaru, w którym panuje wstępna próżnia utworzona przez pompę rotacyjną. Ze względu na znaczne prędkości obrotu wirnika oraz złożoną konstrukcję, pompa turbomolekularna nie może być włączona przy zbyt wysokim ciśnieniu. W przypadku wzrostu ciśnienia w komorze głównej, istnieje możliwość odseparowania pompy od komory głównej aparatury za pomocą pneumatycznie zamykanej śluzy.



Rysunek 2.3. Schemat budowy pompy turbomolekularnej.

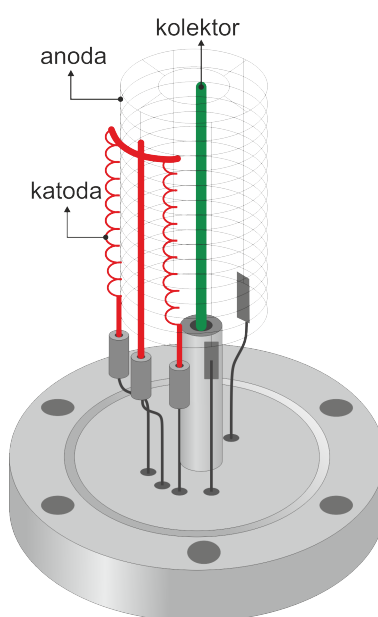
Ultrawysoka próżnia zostaje ostatecznie osiągnięta dzięki pompie jonowej. W jej wnętrzu wytwarzane jest pole elektryczne o dużym natężeniu (rzędu 30 kV/cm), które powoduje polaryzację cząsteczek gazu. Spolaryzowane cząsteczki poruszają się w kierunku elektrod, następnie w wyniku zderzeń ulegają jonizacji, zaś uwolnione elektrony prowadzą do wtórnej jonizacji. Dodatkowo obudowa pompy znajduje się między stałymi magnesami, a wytworzone pole magnetyczne zakrzywia tory elektronów zwiększając efektywność zjawiska jonizacji. Przyspieszone polem elektrycznym zjonizowane molekule gazu trafiają na ujemną elektrodę pokrytą odpowiednim metalem, która absorbuje chemicznie cząsteczki. Metalem wiążącym jest najczęściej tytan z powodu najkorzystniejszych właściwości wiązania różnych gazów. Cząsteczki, bombardując tytanową płytkę, prowadzą dodatkowo do jej rozpylenia. Uwolniony tytan osadza się na różnych powierzchniach wewnątrz pompy, które stają się zdolne do wiązania fizycznego i chemicznego kolejnych cząsteczek gazów. Zaletą pompy jonowej jest brak wylotu gazu czy konieczności stosowania oleju. Wadą takiej pompy jest z kolei gorsza wydajność w przypadku pompowania wodoru czy gazów szlachetnych takich jak hel, które chemicznie są prawie nieczynne i słabo wiążą się fizycznie.

Rolę pompy uzupełniającej pełni tytanowa pompa sublimacyjna. W odróżnieniu do pompy jonowej nie wykorzystuje pola elektrycznego i magnetycznego. Tytan nie jest rozpylany z elektrody a uwalniany ze specjalnego sublimatora w postaci tytanowych prętów podgrzewanych do wysokiej temperatury za pomocą grzania oporowego. Tytan osadza się następnie na ściankach pompy tworząc warstwy służące do wiązania cząsteczek gazów. Pompa tytanowa nie pracuje w sposób ciągły. Zazwyczaj jest uruchamiana po zakończeniu pomiarów ze względu na początkowy, nagły wzrost

ciśnienia powodowany emisją tytanu i innych zanieczyszczeń. Prąd grzejny sublimatora jest wówczas włączany na około minutę. W tym czasie dochodzi do osadzenia świeżych warstw tytanu.

2.1.2 Pomiar ciśnienia

Pomiar ciśnienia w zakresie ultrawysokiej próżni jest wykonywany za pomocą głowicy jonizującej Bayarda-Alperta. Próżniomierz jonizacyjny jest zbudowany z trzech elektrod: katody, anody oraz kolektora spolaryzowanego napięciem ujemnym względem anody. Poszczególne elementy zostały przedstawione na rysunku 2.4. Anoda ma postać siatki z cienkiego, metalowego drutu, która otacza kolektor. Katoda zazwyczaj znajduje się poza anodą. Elektronem emitowane z żarzącej się katody i przyspieszane w kierunku dodatniej anody jonizują cząsteczki gazu. Powstałe jony są następnie zbierane przez kolektor. Przyjmuje się, że liczba jonów jest proporcjonalna do koncentracji gazu. Prąd płynący w obwodzie kolektora jest zatem miarą ciśnienia przy danej temperaturze gazu. Wadą tego typu próżniomierza jest powodowanie lokalnego nagrzewania aparatury ze względu na wysoką temperaturę żarzącej się katody. Z tego powodu ciśnienie w pobliżu próżniomierza jest wyższe niż w komorze głównej.



Rysunek 2.4. Główne elementy próżniomierza jonizacyjnego.

Przy wyższych ciśnieniach (powyżej 10^{-3} mbar) stosowany jest próżniomierz rezystancyjny. Jego głównym elementem jest drut oporowy, którego rezystancja zmienia się wraz z temperaturą. Włókno jest podgrzewane przy pomocy prądu elektrycznego ze źródła o stałym napięciu. Gdy ciśnienie gazu jest bardzo niskie, grzany drut traci ciepło głównie na drodze promieniowania. Przy wzroście ciśnienia, obecne cząsteczki gazu odbijają się od włókna pobierając od niego energię cieplną.

Obniżenie temperatury drutu powoduje zmianę jego rezystancji przy stałym napięciu. Zmienia się zatem mierzony prąd, który stanowi miarę ciśnienia. Przewodnictwo cieplne gazów maleje proporcjonalnie do spadku ciśnienia, możliwe jest więc wyskalowanie tego typu miernika w jednostkach ciśnienia. Główną wadą próżniomierza oporowego jest jego wrażliwość na rodzaj gazu. Fakt ten wynika ze zmiennego przewodnictwa cieplnego w zależności od rodzaju cząsteczek wchodzących w skład gazu.

2.2 Odbiciowa dyfrakcja wysokoenergetycznych elektronów

Odbiciowa dyfrakcja wysokoenergetycznych elektronów jest jedną z technik badania struktury krystalograficznej powierzchni materiałów. Podczas eksperymentu dyfrakcyjnego wiązka elektronów jest kierowana na próbkę pod kątem nie większym niż kilka stopni. Elektrony ulegają następnie rozproszeniu na potencjale wytwarzanym przez jony tworzące powierzchnię próbki. Rozproszone fale de Broglie'a interferują i trafiają na ekran fluorescencyjny, na którym powstaje obraz złożony z prążków dyfrakcyjnych. Otrzymany układ świecących plamek jest rejestrowany przez kamerę CCD (ang. *Charge-Coupled Device*).

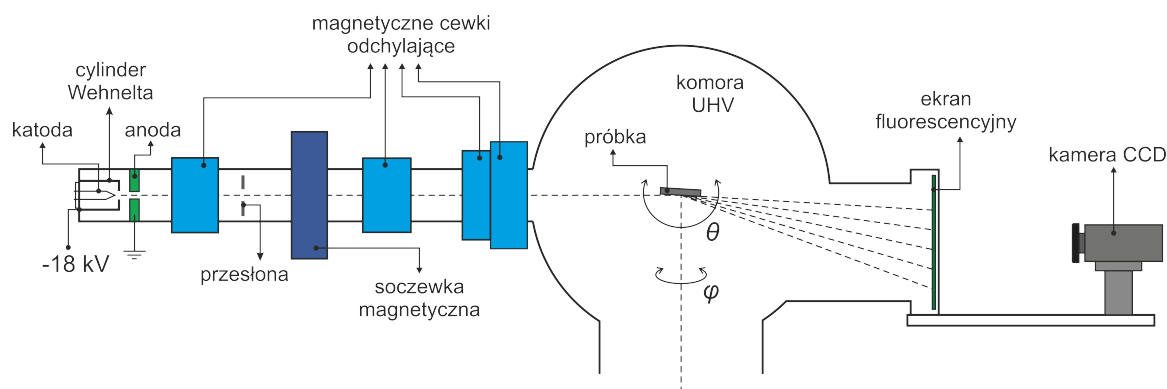
Technika RHEED jest często wykorzystywana do monitorowania wzrostu cienkich warstw podczas nanoszenia materiału na próbkę metodą epitaksji z wiązek molekularnych. Jest nieinwazyjna dla badanej powierzchni, zaś niezbędne działo elektronowe oraz ekran fluorescencyjny nie znajdują się w bliskim sąsiedztwie badanej próbki. Z tych powodów obserwacja zmian na powierzchni kryształu może odbywać się *in situ* w trakcie procesu osadzania materiału. Tego typu pomiar RHEED może służyć do oceny jakości wytwarzanych struktur, rozpoznawania rekonstrukcji oraz przejść fazowych zachodzących na powierzchni próbki. Oprócz tego, obrazy dyfrakcyjne RHEED dostarczają informacji o czystości kryształu, są podstawą do wyznaczania stałych sieciowych oraz pozwalają na orientację kryształu wzdłuż wybranego kierunku krystalograficznego.

2.2.1 Budowa dyfraktometru RHEED

Dyfraktometr RHEED jest zbudowany z działa elektronowego, cewek sterujących wiązką wyemitowanych elektronów, ekranu fluorescencyjnego oraz kamery CCD. Schemat układu został przedstawiony na rysunku 2.5.

Po lewej stronie schematu na rysunku 2.5 widoczne jest działo elektronowe, które stanowi wolframowa katoda otoczona cylindrem Wehnelta. Obydwa elementy znajdują się na wysokim potencjale (-18 kV). Naprzeciwko katody zamontowana jest uziemiona anoda o cylindrycznym kształcie. Całość jest odseparowana od reszty aparatury za pomocą szklanego izolatora. Wolframowa katoda w procesie termoemisji uwalnia wiązkę elektronów, która trafia na aperturę o średnicy 0,59 mm i jest następnie skupiana przez soczewkę magnetyczną. Na drodze wiązki elektronów ustawionych jest kilka cewek magnetycznych, które wytwarzają jednorodne pole magnetyczne skierowane w dwóch prostopadłych kierunkach. Za ich pomocą możliwe jest naprowadzenie wiązki elektronów na kryształ. Ekran fluorescencyjny widoczny po prawej stronie schematu na rysunku 2.5 pełni funkcję detektora odbitych od powierzchni kryształu elektronów i umożliwia obserwację obrazu dyfrakcyjnego. Powstały układ prążków dyfrakcyjnych jest rejestrowany za pomocą 14-bitowej kamery CCD.

Próbka jest zamocowana w uchwycie manipulatora, który pozwala na ustawienie kryształu pod niewielkim kątem polarnym θ względem wiązki elektronów. Umożliwia także obrót próbki wokół normalnej do jej powierzchni, czyli zmianę kąta azymutalnego φ , dzięki czemu mogą powstawać obrazy dyfrakcyjne dla różnych kierunków



Rysunek 2.5. Schemat budowy dyfraktometru RHEED.

krystalograficznych. Podczas pomiaru próbka jest zwrócona badaną stroną w kierunku komórek efuzyjnych. Takie rozwiązanie pozwala na obserwację zmian zachodzących na powierzchni podczas nanoszenia materiałów. Proces osadzania może zostać zatrzymany w trakcie pomiaru za pomocą obrotowej przesłony, która znajduje się nad otworami wylotowymi komórek efuzyjnych.

2.2.2 Teoretyczne podstawy dyfrakcji RHEED

Najprostszy, geometryczny model obrazu dyfrakcyjnego jest oparty na kinematycznej teorii dyfrakcji. Przybliżony opis zjawiska zakłada, że fala płaska związana z pojedynczym elektronem ulega jednokrotnemu rozproszeniu na atomach tworzących powierzchnię kryształu. Model najlepiej sprawdza się w sytuacji, gdy wiązka elektronów pada na próbkę pod kątem mniejszym niż 1° i nie wnika w głąb kryształu. Dzięki temu większość padających elektronów zostaje elastycznie rozproszona na powierzchniowych atomach kryształu. Otrzymany obraz dyfrakcyjny stanowi podstawę do określenia struktury krystalograficznej badanej powierzchni. W tym celu wykorzystuje się konstrukcję Ewalda, która odnosi się do koncepcji sieci odwrotnej do badanej sieci krystalicznej.

W rzeczywistości wysokoenergetyczna wiązka elektronów padająca na kryształ może wywołać szereg złożonych procesów, które nie są uwzględniane w opisanym przybliżeniu zjawiska. Zaawansowane modele opierają się na dynamicznej teorii dyfrakcji, która obejmuje niesprężyste oraz wielokrotne sprężyste rozproszenia fali elektronowej ujmowane za pomocą formalizmów mechaniki kwantowej. Ponadto uwzględniane są oddziaływania padającej wiązki z fononami i rozpraszającym atomem oraz rozproszonymi już wiązkami. Model zakłada, że zdefiniowana fala płaska związana z padającym elektronem ulega rozproszeniu na potencjałach atomów tworzących sieć krystaliczną [21]. Układ i natężenia plamek dyfrakcyjnych są wówczas odwzorowaniem przestrzennego rozkładu fal rozproszonych pod różnymi kątami. Złożone teorie są także bliższe rzeczywistym warunkom eksperymentalnym, w których powierzchnia kryształu nie jest idealnie uporządkowana, posiada skończone wymiary a w emitowanej

wiązce dochodzi do fluktuacji energii elektronów. W wyniku opisanych procesów obraz dyfrakcyjny zawsze zawiera pewien poziom tła. Widoczne są na nim także charakterystyczne jasne i ciemne linie (linie Kikuchi) pochodzące od nieelastycznego rozpraszania wiązki na dobrze uporządkowanej powierzchni.

2.2.3 Obraz dyfrakcyjny

2.2.3.1 Sieć odwrotna

Sieć krystaliczną można zdefiniować za pomocą trzech wektorów prostych \mathbf{a}_x (zwanych także bazowymi lub prymitywnymi), które nie leżą w jednej płaszczyźnie. Dwa dowolne węzły sieci są połączone wektorem translacji:

$$\mathbf{T} = \mathbf{a}_1 \cdot n_1 + \mathbf{a}_2 \cdot n_2 + \mathbf{a}_3 \cdot n_3 \quad , \quad (2.1)$$

n_x - dowolne liczby całkowite.

Sieć odwrotna jest matematyczną transformacją sieci rzeczywistej. Może być zdefiniowana za pomocą trzech wektorów \mathbf{b}_x :

$$\mathbf{b}_1 = \frac{2\pi}{V} \mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3 \quad , \quad \mathbf{b}_2 = \frac{2\pi}{V} \mathbf{a}_3 \times \mathbf{a}_1 \quad , \quad \mathbf{b}_3 = \frac{2\pi}{V} \mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2 \quad , \quad (2.2)$$

gdzie $V = \mathbf{a}_1 \cdot (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3)$ jest objętością komórki elementarnej.

W przypadku dwuwymiarowej sieci przyjmuje się, że kolejna płaszczyzna tworzona przez warstwę atomów znajduje się nieskończenie daleko. Przy takim założeniu wektor sieci \mathbf{a}_3 będzie dążył do nieskończoności a wektor sieci odwrotnej \mathbf{b}_3 , który jest prostopadły do powierzchni, będzie dążył do zera. Sieć odwrotna do sieci dwuwymiarowej przyjmuje wtedy postać układu prostych prostopadłych do płaszczyzny, w której leżą wektory \mathbf{b}_1 i \mathbf{b}_2 . Proste, zwane prętami sieci odwrotnej, są rozmieszczone w periodyczny sposób, zgodnie z układem węzłów sieci odwrotnej. Dla sieci płaskiej wektory bazowe sieci odwrotnej można zdefiniować następująco:

$$\mathbf{b}_1 = \frac{2\pi}{S} \mathbf{a}_2 \times \mathbf{n} \quad , \quad \mathbf{b}_2 = \frac{2\pi}{S} \mathbf{n} \times \mathbf{a}_1 \quad , \quad \mathbf{b}_3 \rightarrow 0 \quad , \quad (2.3)$$

gdzie \mathbf{n} jest wektorem jednostkowym prostopadłym do powierzchni, zaś $S = \mathbf{a}_1 \cdot (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{n})$ jest polem powierzchni komórki elementarnej rozpiętej na wektorach \mathbf{a}_1 i \mathbf{a}_2 .

Wektor translacji sieci odwrotnej jest zdefiniowany jako:

$$\mathbf{G} = \mathbf{b}_1 \cdot m_1 + \mathbf{b}_2 \cdot m_2 + \mathbf{b}_3 \cdot m_3 \quad , \quad (2.4)$$

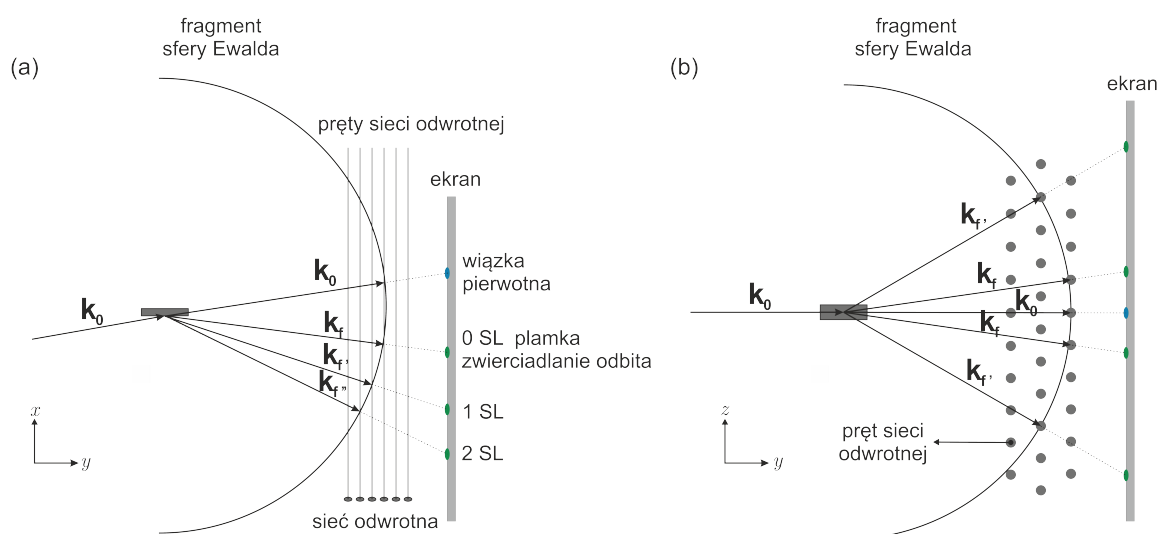
gdzie m_x to liczby całkowite. Wektor translacji \mathbf{G} dla sieci odwrotnej jest analogiem wektora translacji \mathbf{T} sieci rzeczywistej.

2.2.3.2 Konstrukcja Ewalda

Spełnienie warunku dyfrakcji zachodzi, gdy:

$$\Delta \mathbf{k} = \mathbf{k}_f - \mathbf{k}_0 = \mathbf{G} \quad , \quad (2.5)$$

gdzie \mathbf{k}_0 i \mathbf{k}_f to odpowiednio wektory falowe fali padającej i odbitej. Ich różnicę $\mathbf{k}_f - \mathbf{k}_0$ oznacza się wektorem $\Delta \mathbf{k}$, nazywając go wektorem dyfrakcji lub rozproszonym wektorem falowym.



Rysunek 2.6. Szkice przekrojów fragmentu sfery Ewalda, (a) widok z boku, (b) widok z góry. 0 SL, 1 SL, 2 SL oznaczają odpowiednio zerową, pierwszą i drugą strefę Lauego.

Równanie 2.5 stanowi warunek Bragga przy odbiciu promieniowania od sieci krystalicznej. Spełnienie tego warunku jest niezbędne do powstania wierzchołka dyfrakcyjnego widocznego w postaci świecącej plamki na ekranie. Konstrukcja Ewalda pozwala na wyznaczenie kierunków, w których zachodzi konstruktywna interferencja odbitych fal elektronowych. Rzuty zawierające przekroje sfery Ewalda o promieniu \mathbf{k}_0 zostały przedstawione na rysunku 2.6.

Wiązka elektronów o wektorze falowym \mathbf{k}_0 pada na próbkę pod niewielkim kątem. W wyniku dyfrakcji powstaje szereg ugiętych wiązek rozchodzących się w różnych kierunkach. Sfera Ewalda posiada promień o długości $|\mathbf{k}_0|$ przy czym $|\mathbf{k}_0| = |\mathbf{k}_f|$. Na ekranie fluorescencyjnym pojawiają się prążki dyfrakcyjne dla takich kierunków wektora \mathbf{k}_f , dla których koniec wektora $\Delta \mathbf{k}$ znajdzie się w punktach przecięcia prętów sieci odwrotnej ze sferą Ewalda. Przecięcie końca wektora fali odbitej z prętami sieci odwrotnej i sferą Ewalda definiuje kierunki spełniające warunek Bragga. Wzdłuż tych kierunków na ekranie pojawia się układ plamek dyfrakcyjnych w postaci współśrodkowych półokręgów. W przypadku wektora \mathbf{k}_f układ widocznych plamek nazywany jest zerową strefą Lauego (0 SL), wektora \mathbf{k}_f' pierwszą strefą Lauego (1 SL),

\mathbf{k}_f'' drugą strefą Lauego (2 SL) itd.

2.2.3.3 Zależności geometryczne

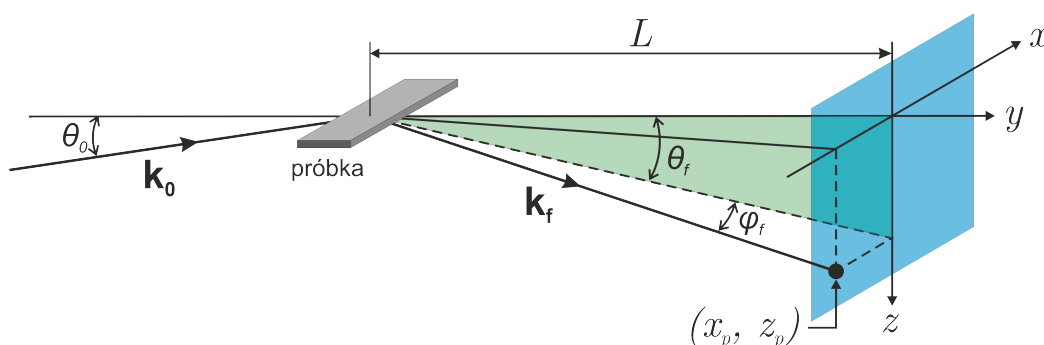
Składowe wektora $\Delta\mathbf{k}$ mogą zostać określone za pomocą współrzędnych x_p i z_p położenia plamki dyfrakcyjnej na ekranie oraz wykorzystując zależności trygonometryczne kątów wskazanych na rysunku 2.7. Finalne wzory są dane następująco:

$$\Delta k_x = k_0(\cos\theta_f \cdot \sin\varphi_f) \quad , \quad (2.6)$$

$$\Delta k_y = k_0(\cos\theta_f \cdot \cos\varphi_f - \cos\theta_0) \quad , \quad (2.7)$$

$$\Delta k_z = k_0(\sin\theta_f - \sin\theta_0) \quad , \quad (2.8)$$

gdzie k_0 jest długością wektora falowego wiązki elektronów padających na próbkę.



Rysunek 2.7. Geometria położenia plamki dyfrakcyjnej względem płaszczyzn $x-y$ oraz $y-z$.

Wiązka elektronów pada na próbkę pod kątem θ_0 . Kąty θ_f i φ_f są kątami, jakie rozproszona wiązka tworzy odpowiednio z płaszczyznami $x-y$ oraz $y-z$ i mogą być wyznaczone za pomocą równań:

$$\sin\theta_f = \frac{z_p}{L} \quad , \quad (2.9)$$

$$\sin\varphi_f = \frac{x_p}{L} \quad , \quad (2.10)$$

gdzie L jest odległością próbki od ekranu.

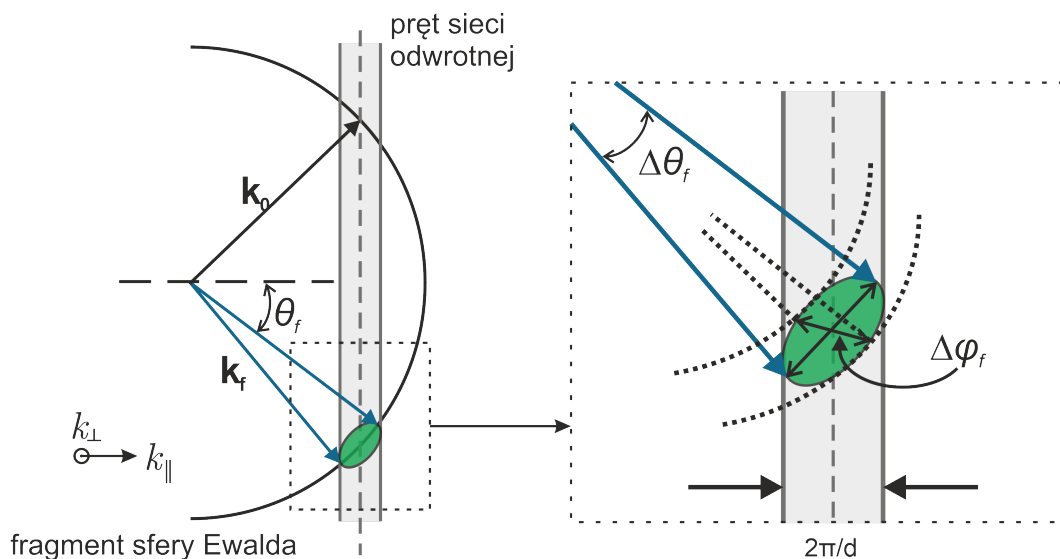
Powyższe zależności pozwalają na określenie składowych wektora $\Delta\mathbf{k}$ dla widocznych na ekranie prążków dyfrakcyjnych. Zgodnie z warunkiem Bragga, różnica wektorów $\mathbf{k}_f - \mathbf{k}_0$ musi być równa wektorowi translacji \mathbf{G} sieci odwrotnej. Możliwe jest zatem wyznaczenie wektorów podstawowych sieci odwrotnej \mathbf{b}_1 i \mathbf{b}_2 , a w kolejnych krokach wektorów prostych sieci rzeczywistej oraz stałych sieci badanej powierzchni.

2.2.3.4 Kształt i rozmiar prążków dyfrakcyjnych

Rozmiar prążków dyfrakcyjnych wynika z rozdzielczości techniki RHEED oraz jakości badanego materiału. Głównymi czynnikami związanymi z budową dyfraktometru są monochromatyczność i spójność wiązki elektronów, która ogranicza strefę koherentnego rozpraszania na powierzchni kryształu. Im spójność jest większa, tym prążki mają mniejsze rozmiary. Spójność wiązki jest zależna od rozmiarów źródła elektronów, przesłony definiującej dywergencję wiązki elektronów oraz ustawienia skupiającej soczewki magnetycznej. Przy wysokiej spójności wiązki, prążki dyfrakcyjne pochodzące od dobrze uporządkowanej płaskiej powierzchni są widoczne na ekranie w postaci wyraźnych kropek. Rozmiar prążków dyfrakcyjnych jest także zależny od stabilności promienia $|\mathbf{k}_0|$ sfery Ewalda, który dany jest zależnością relatywistyczną:

$$|\mathbf{k}_0| = \frac{\sqrt{2mqV \left(1 + \frac{qV}{2mc^2}\right)}}{\hbar}, \quad (2.11)$$

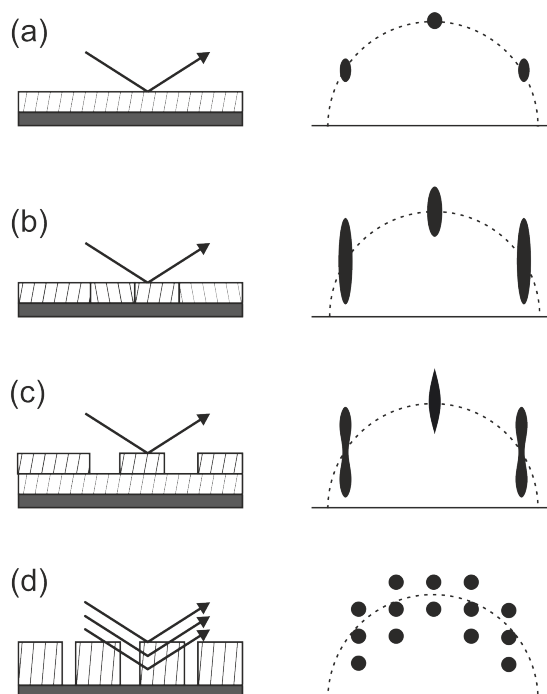
gdzie m jest masą elektronu, \hbar jest zredukowaną stałą Plancka, q jest ładunkiem elektronu, V jest napięciem przyspieszającym elektrony, c jest prędkością światła.



Rysunek 2.8. Fragment sfery Ewalda przeciętej przez pojedynczy pręt sieci odwrotnej.

Dla typowych wartości napięcia przyspieszającego stosowanego w technice RHEED od 10 do 30 kV, długość wektora \mathbf{k}_0 , zgodnie ze wzorem 2.11, wynosi $51,3 - 89,0 \pm 0,51/\text{\AA}$. Rozmiar sfery Ewalda jest zatem kilkukrotnie większy od rozmiaru pierwszej sfery Brillouina antymonenu czy wolframu. Podana niepewność wartości wektora \mathbf{k}_0 wynika z naturalnej fluktuacji energii elektronów emitowanych z rozgrzanej katody w zjawisku termoemisji. Niepewność energii rzędu 2 eV odpowiada rozrzutowi energetycznemu na poziomie $\frac{\Delta E}{E} \approx 10^{-4}$. Podana wartość wywołuje

rozmycie sfery Ewalda w zakresie $0,51/\text{\AA}$ i prowadzi do poszerzenia prążków dyfrakcyjnych.



Rysunek 2.9. Schematy uporządkowanych powierzchni nanostruktur wytworzonych na kryształach oznaczonym ciemnym prostokątem (lewa kolumna) oraz odpowiadające im układy plamek dyfrakcyjnych w zerowej strefie Lauego (prawa kolumna).

Rozmiar i kształt plamek są także zależne od stopnia uporządkowania badanej powierzchni. Małe rozmiary jednorodnych obszarów (domen) wpływają na poszerzenie prętów sieci odwrotnej. Ich przekroje ze sferą Ewalda mają wówczas kształt elipsy, co odpowiada za wydłużenie i poszerzenie obserwowanych prążków dyfrakcyjnych. Schemat sfery Ewalda przeciętej przez pręt sieci odwrotnej o skończonych rozmiarach został przedstawiony na rysunku 2.8. Jeśli na powierzchni kryształu występują domeny o względnie większym rozmiarze w jednym z kierunków krystalograficznych, skierowanie wiązki elektronów równoległe do tego kierunku spowoduje powstanie poszerzonych i krótkich prążków na ekranie. W przypadku wiązki ustawionej prostopadle do tego kierunku obserwowane będą długie i wąskie plamki dyfrakcyjne. Dwa wymienione kierunki zostały oznaczone strzałkami na rysunku 2.8 i podpisane jako k_{\parallel} i k_{\perp} . Rozmiary katowe $\Delta\theta_f$ i $\Delta\varphi_f$ plamki dyfrakcyjnej w tych kierunkach można zdefiniować jako:

$$\Delta\theta_f = \frac{2\pi}{d_{\parallel}k_0\sin\theta_f} \quad , \quad (2.12)$$

$$\Delta\varphi_f = \frac{2\pi}{d_{\perp}k_0\cos\theta_f} \quad , \quad (2.13)$$

gdzie k_0 jest promieniem sfery Ewalda, d_{\parallel} i d_{\perp} są rozmiarami domeny w dwóch prostopadłych kierunkach [11].

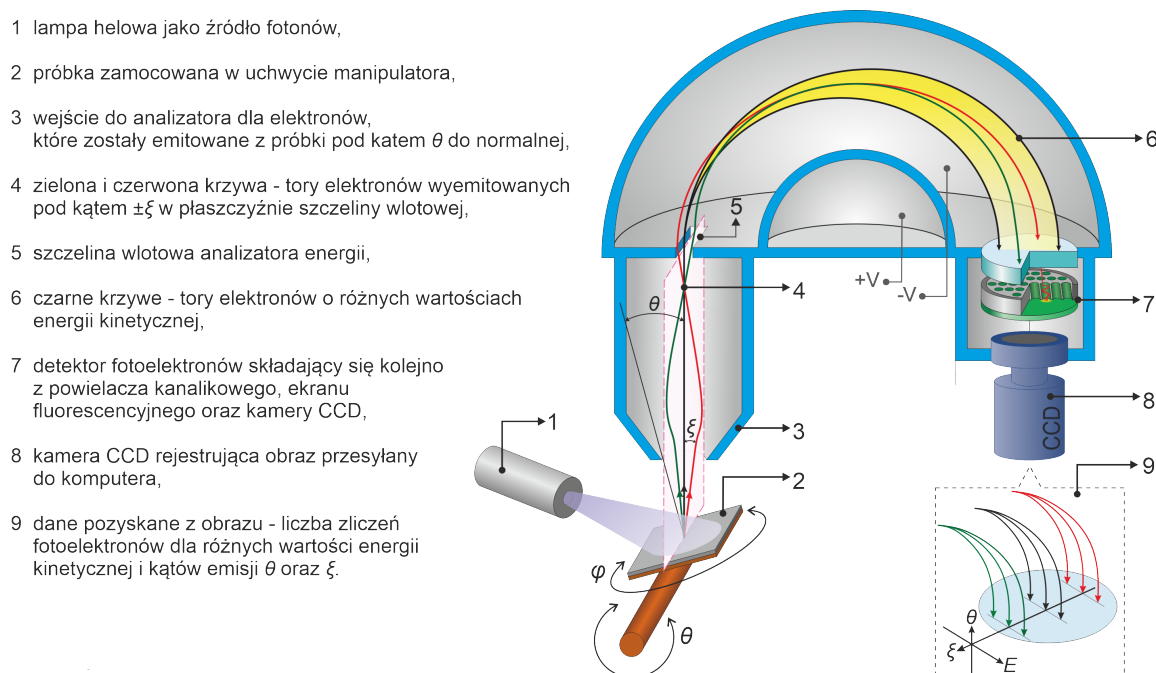
Kształt prążków dyfrakcyjnych jest odwzorowaniem morfologii badanej powierzchni. Może być także informacją o typie wzrostu materiału. Rysunek 2.9 w schematyczny sposób przedstawia różne stopnie uporządkowania powierzchni oraz odpowiadające im plamki dyfrakcyjne w zerowej strefie Lauego. W przypadku atomowo płaskiej, dobrze uporządkowanej powierzchni obraz dyfrakcyjny tworzy układ prążków w postaci kropek, rysunek 2.9(a). Skończone rozmiary uporządkowanych obszarów (domen) odpowiadają za większy rozmiar plamek oraz ich kształt zbliżony do elipsy, rysunek 2.9(b). Przy układzie złożonym z warstw oraz wysp materiału, na wydłużonych plamkach dyfrakcyjnych pojawia się modulacja ich szerokości (rysunek 2.9(c)). Tego typu wzór zazwyczaj powstaje, gdy warstwowy wzrost materiału ustępuje wzrostowi typu warstwowo-wyspowego. Kiedy materiał wzrasta tylko w postaci wysp, elektrony nie odbijają się od uporządkowanej powierzchni, natomiast przechodzą przez trójwymiarowe obiekty (kryształity). Na obrazie dyfrakcyjnym widoczny jest wtedy układ równomiernie rozmieszczonych krótkich prążków, które nie zmieniają swojego położenia na ekranie podczas obracania próbki w jej płaszczyźnie (rysunek 2.9(d)). Widoczne plamki nazywane są zaś plamkami transmisyjnymi [12].

2.3 Fotoemisja

Kątowo-rozdzielcza spektroskopia fotoemisyjna jest jedną z podstawowych technik badania struktury elektronowej kryształu. Eksperyment fotoemisyjny opiera się na zjawisku fotoelektrycznym zewnętrznym. Polega na oświetleniu próbki promieniowaniem elektromagnetycznym o odpowiednio wysokiej energii i rejestrowaniu liczby wyemitowanych fotoelektronów w funkcji ich energii kinetycznej oraz kątów emisji z powierzchni kryształu. Stosując zasady zachowania energii i pędu można obliczyć energię wiązania i składowe pędu, które opisywały stan elektronu w kryształce przed jego wzbudzeniem. Odwzorowany rozkład stanów początkowych elektronów jest zmodyfikowany przez wpływ stanów końcowych przejść optycznych i ich elementy macierzowe. Najważniejsze źródło informacji o strukturze pasmowej badanej próbki stanowią elektrony wyemitowane bez strat energii. Tło widma fotoemisyjnego pochodzi z nieelastycznych rozprośnień elektronów wewnątrz próbki głównie przez fonony oraz inne elektrony i narasta wraz ze spadkiem energii kinetycznej cząstek.

2.3.1 Budowa spektrometru ARPES

Układ badawczy ARPES składa się z trzech zasadniczych elementów: źródła fotonów, manipulatora położenia próbki oraz analizatora energii elektronów. Rysunek 2.10 przedstawia schemat aparatury i etapy eksperymentu fotoemisji. Kątowo-rozdzielcza spektroskopia fotoemisyjna polega na pomiarze liczby elektronów wyemitowanych na zewnątrz kryształu w funkcji ich energii kinetycznej i dwóch kątów emisji: kąta



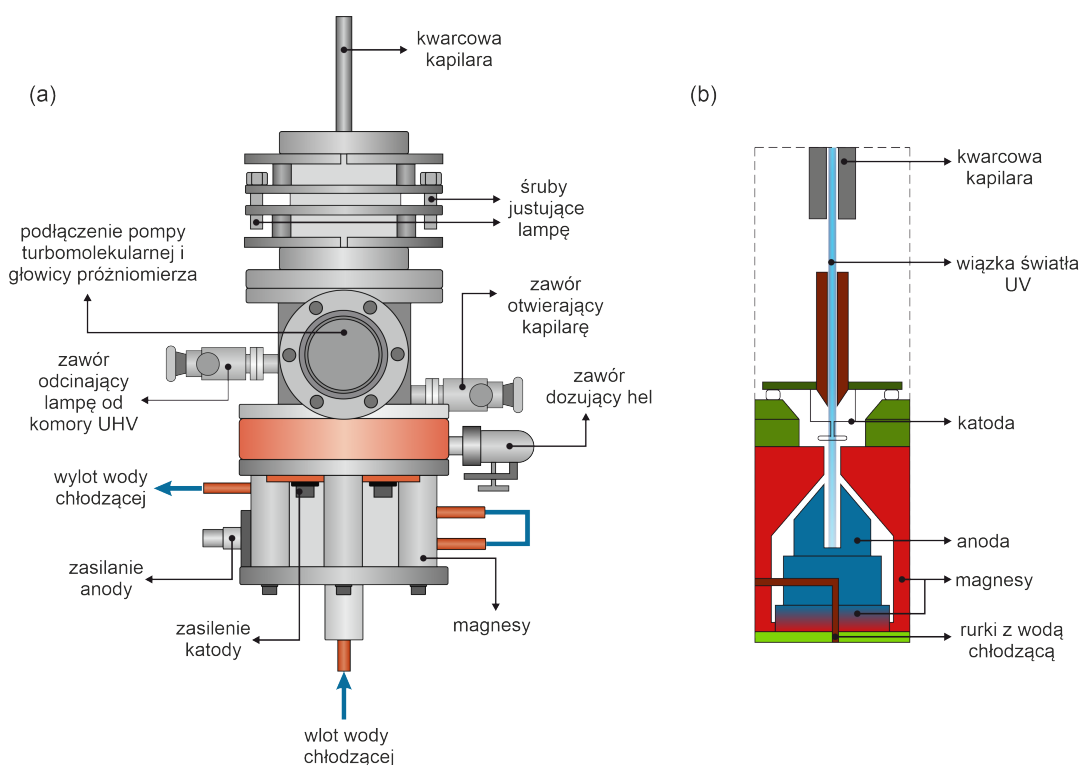
Rysunek 2.10. Schemat układu ARPES wraz z opisem wskazanych elementów wykorzystywanych w kolejności podczas eksperymentu.

polarnego θ względem normalnej do powierzchni próbki oraz kąta ξ , który można opisać jako kąt odchylenia od osi analizatora w płaszczyźnie szczeliny wejściowej oznaczonej różowym kolorem na rysunku 2.10.

Układ soczewek elektrostatycznych zastosowanych przed wejściem do analizatora energii pozwala rejestrować elektrony dla maksymalnego odchylenia ξ równego $\pm 13^\circ$. Kąt akceptacji analizatora może być regulowany poprzez zmianę trybu pracy soczewek. Tryb ten oraz szerokość szczeliny wyjściowej S_2 są wybierane z poziomu oprogramowania komputerowego. Szerokość szczeliny wejściowej S_1 z kolei jest ustawiana za pomocą ręcznego pokrętkła. W konsekwencji, elektrony są rejestrowane w wąskim zakresie wartości wektora falowego \mathbf{k} , mniejszym niż rozmiary strefy Brillouina badanej próbki. Zmiana kąta emisji θ jest możliwa dzięki zmotoryzowanemu manipulatorowi obracającemu próbkę podczas pomiaru przy użyciu programu komputerowego.

2.3.1.1 Lampa helowa

Źródłem fotonów stosowanym w eksperymencie jest lampa wyładowcza typu Specs UVS 300 wykorzystująca hel o wysokiej czystości (6N). Dominującą linią w emitowanym promieniowaniu jest linia He I α dostarczająca fotony o energii 21,20 eV, która jest wystarczająca do wybicia elektronów walencyjnych z atomów



Rysunek 2.11. (a) Schemat budowy lampy helowej, (b) układ głównych elementów lampy w jej wnętrzu.

większości pierwiastków. Emisja fotonów linii He I α jest związana z przejściem elektronowym we wzbudzonych i jednocześnie elektrycznie obojętnych atomach helu między stanem $2p^1$ a stanem podstawowym $1s^1$. Lampa umożliwia także wykorzystanie linii He II o energii 40,08 eV, która pochodzi z tego samego przejścia elektronowego w atomach helu jednokrotnie zjonizowanych. Wyładowaniom w helu towarzyszy również powstawanie dodatkowych linii He I o większych energiach, których względne natężenie stanowi nie więcej niż kilka procent. Z powodu braku monochromatora ich obecność może powodować zwielokrotnienie pasm elektronowych obserwowanych w widmie fotoemisyjnym. Gdy elektrony pochodzące z tego samego stanu elektronowego pochłaniają fotony o różnych energiach, uzyskują różne energie kinetyczne i mają wkład w intensywność pasm elektronowych o różnych energiach wiązania. Obserwując takie zwielokrotnienie pasm w strukturze elektronowej, należy wykonać pomiar z wykorzystaniem linii He II, dla której różnice energii pomiędzy kolejnymi liniami są większe w porównaniu z liniami należącymi do serii He I. W konsekwencji, zwielokrotnione pasma zmieniają swoje położenie ze względu na inne wartości energii wiązania. Linie He II uzyskuje się zwiększając prąd wyładowania katody oraz obniżając ciśnienie helu w lampie.

Schemat źródła fotonów został przedstawiony na rysunku 2.11. Zasada działania lampy opiera się na zjawisku jonizacji i wzbudzeniu atomów gazu w warunkach obniżonego ciśnienia. Elektrony emitowane z wolframowej katody w procesie termoemisji są przyspieszane w kierunku anody napięciem rzędu 50 V. W polu elektrostatycznym pomiędzy dwiema elektrodami poruszają się atomy helu, które są wzbudzone i/lub jonizowane przez elektrony. Zastosowane dodatkowo pole magnetyczne zwiększa wydajność zachodzących procesów poprzez wydłużenie torów poruszających się elektronów oraz utrzymywanie ich blisko osi lampy. W wyniku nieelastycznych zderzeń z elektronami dochodzi do wzbudzenia atomów helu, które powracając do stanu podstawowego emitują fotony. Energia uzyskanych kwantów światła odpowiada przejściom pomiędzy poziomami energetycznymi w atomie helu. Powstałe promieniowanie dostaje się do wlotu kwarcowej kapilary, którą dociera do badanej próbki. Śruby justujące pozycję lampy pozwalają nakierować wiązkę światła na środek kryształu. Przepływ helu przez lampę jest regulowany ręcznym zaworem dozującym. Układ dwóch pomp: rotacyjnej i turbomolekularnej, które nie mają połączenia z komorą główną, odprowadzają hel przepływający przez lampę. Podczas pracy lampy ciśnienie w jej wnętrzu osiąga poziom $2 \cdot 10^{-4}$ mbar, natomiast ciśnienie w komorze głównej wzrasta do poziomu $2 \cdot 10^{-8}$ mbar z powodu niewielkiej ilości helu, która dostaje się do komory głównej poprzez kapilarę. Lampa helowa jest wyposażona w dwa zawory: zawór otwierający wejście do kapilary oraz zawór umożliwiający sprawne odpompowanie lampy, który jest zamykany na czas pomiaru.

2.3.1.2 Analizator energii elektronów

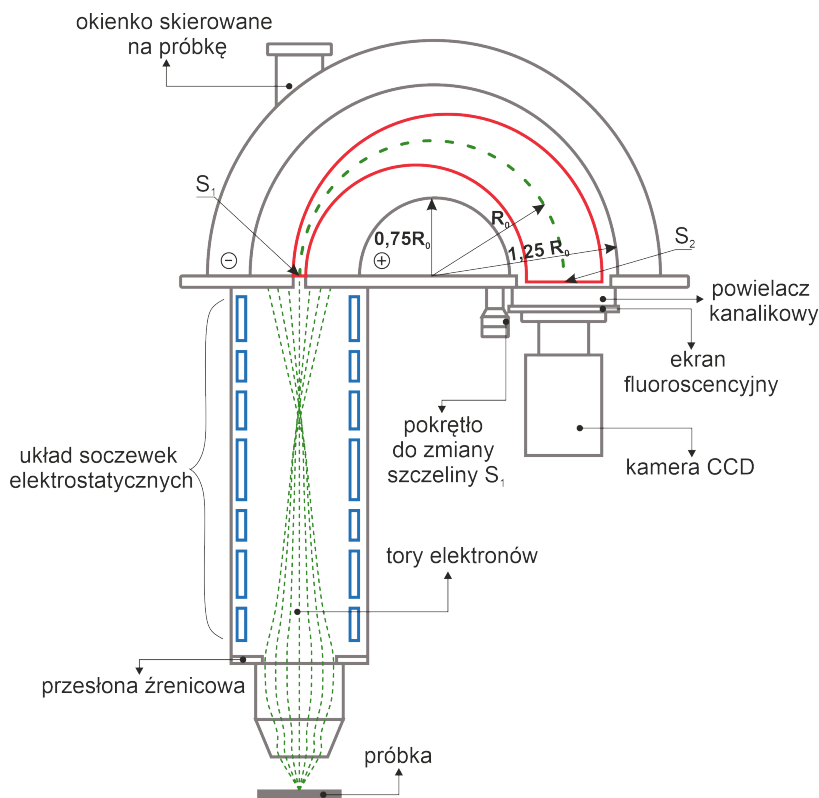
Aparatura została wyposażona w analizator energii elektronów Specs Phoibos 150. Analizator składa się z układu soczewek elektrostatycznych oraz hemisferycznej części

służącej do pomiaru energii kinetycznej naładowanych cząstek. Schemat układu został przedstawiony na rysunku 2.12.

Zadaniem soczewek jest kierowanie wyemitowanych z próbki elektronów na szczelinę wlotową S_1 . Elektrony po przejściu przez szczelinę trafiają do części analizatora składającej się z dwóch półkul o przeciwnych potencjałach. W wyniku działania siły dośrodkowej w polu elektrostatycznym tory elektronów mają postać półokręgów, których promień zależy od napięcia między hemisferami oraz energii kinetycznej elektronów. Elektrony po przebyciu obszaru między hemisferami opuszczają analizator szczeliną wylotową S_2 i trafiają do detektora z powielaczem kanalikowym.

Ustalenia napięć na hemisferach dokonuje się z poziomu oprogramowania komputerowego sterującego zasilaczem typu HSA-3500 Plus. Dostępne są dwa tryby pracy analizatora:

a) Tryb stałego napięcia między hemisferami (FAT - ang. *Fixed Analyzer Transmission*). Najczęściej stosowany tryb pracy analizatora. Pomiar odbywa się przy ustaleniu pewnej stałej energii kinetycznej elektronu, zwanej energią przejścia E_{pass} , dla której opuszcza on analizator przez środek szczeliny wyjściowej S_2 . Wartość energii przejścia może wynosić 3 eV lub 5 eV. Pomiar natężenia elektronów o innej energii kinetycznej niż E_{pass} jest możliwy po ich wyhamowaniu/przyspieszeniu za pomocą zmiennego potencjału ustalonego na tzw. płycie Herzoga, która znajduje się przed



Rysunek 2.12. Schemat analizatora energii Specs Phoibos 150. Zielone, przerywane linie oznaczają tory elektronów w trybie rozdzielczości kątowej.

wejściem do analizatora. Zaletą trybu FAT jest stała rozdzielczość energetyczna dla całego mierzzonego zakresu energii kinetycznej elektronów. Jednocześnie natężenie elektronów maleje wraz ze wzrostem ich energii kinetycznej.

b) Tryb zmiennego napięcia między hemisferami (FRR - ang. *Fixed Retarding Ratio*). Energia przejścia zależna od napięcia pomiędzy hemisferami jest zmiennym parametrem podczas pomiaru. Wszystkie wyemitowane elektrony zostają odpowiednio wyhamowane lub przyspieszone przed wejściem do analizatora uwzględniając stały czynnik, będący stosunkiem energii kinetycznej i energii przejścia. Wraz ze wzrostem energii kinetycznej elektronów wzrasta ich natężenie, jednocześnie maleje rozdzielczość energetyczna pomiaru.

Pomiary są prowadzone w trybie rozdzielczości kątowej. Układ soczewek elektrostatycznych kieruje elektrony emitowane z różnych obszarów próbki pod tym samym kątem na ten sam punkt szczeliny wejściowej S_1 . Tory elektronów kształtowane przez soczewki pracujące w trybie rozdzielczości kątowej zostały przedstawione na rysunku 2.12. Istnieją cztery tryby o różnym zakresie akceptowanych przez analizator kątów emisji ξ elektronów: $\pm 3^\circ$ (HAD - ang. *High Angular Dispersion*), $\pm 4^\circ$ (MAD - ang. *Medium Angular Dispersion*), $\pm 7^\circ$ (LAD - ang. *Low Angular Dispersion*) oraz $\pm 13^\circ$ (WAM - ang. *Wide Angle Mode*). Elektrony emitowane w danym zakresie kąta emisji są rejestrowane jednocześnie, co znacznie usprawnia pomiary prowadzone w wąskim zakresie wektora falowego (do $\pm 0,46$ 1/Å).

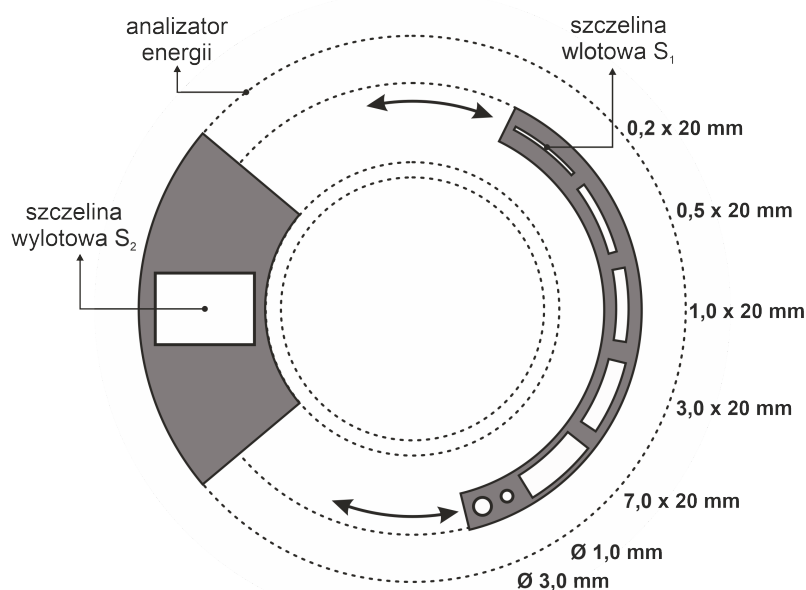
2.3.1.3 Rozdzielczość analizatora

Wynikiem pomiaru fotoemisji jest zestaw trzech wielkości fizycznych: energii kinetycznej elektronu, kąta emisji θ względem normalnej po płaszczyznie próbki oraz kąta ξ , pod którym elektron został wyemitowany z kryształu w płaszczyźnie szczeliny wejściowej. Na niepewność tych wielkości składa się rozdzielczość energetyczna analizatora oraz rozdzielczość kątowa, które zależą od budowy i trybu pracy analizatora, zastosowanego źródła światła oraz dokładności manipulatora.

Rozdzielczość kątowa analizatora

Rozdzielczość kątowa dla zliczanych fotoelektronów jest związana z dwoma kątami emisji: kątem akceptacji ξ oraz kątem polarnym θ (zgodnie z rysunkiem 2.10). Kąt akceptacji ξ jest określany poprzez wybór pracy soczewek elektrostatycznych i może wynosić od 6° do 26° . Obszar detektora w kierunku dyspersji kątowej jest podzielony na 50 kanałów. Przykładowo dla zakresu kąta $\xi = 6^\circ$ wartość niepewności kątowej wynosi: $\Delta\xi = \frac{6^\circ}{50} = 0,12^\circ$. Zestawienie rozdzielczości kątowych $\Delta\xi$ dla pozostałych zakresów pracy soczewek elektrostatycznych zostało zawarte w tabeli 2.1 (trzecia kolumna).

Rozdzielczość kątowa związana z kątem polarnym θ wynika z ustawionego kroku, o jaki obracana jest próbka podczas pomiaru. Zazwyczaj krok ten wynosi $0,25^\circ$ lub $0,5^\circ$. Jednocześnie do analizatora trafiają elektrony wyemitowane w pewnym zakresie kąta θ . Zakres ten jest proporcjonalny do szerokości szczeliny S_1 dla wybranego trybu pracy



Rysunek 2.13. Układ szczelin wlotowych na ruchomej przesłonie analizatora energii.

soczewek. Dostępnych jest 5 szczelin wlotowych o różnych rozmiarach znajdujących się na ruchomej przesłonie, która może być ręcznie przesuwana przed pomiarem. Każda ze szczelin ma kształt zbliżony do prostokąta o długości 20 mm i zmiennej szerokości, co pokazuje szkic przesłony na rysunku 2.13. Widoczne dwie okrągłe szczeliny są przeznaczone do pomiarów fotoemisji z wykorzystaniem promieniowania rentgenowskiego. Przykładowo dla prostokątnej szczeliny o szerokości 0,5 mm i zakresu kąta akceptacji $\xi = 6^\circ$ wartość niepewności kątowej wynosi: $\Delta\theta = 6 \cdot \frac{0,5^\circ}{20} = 0,15^\circ$. Zestawienie rozdzielczości kątowych $\Delta\theta$ dla innych trybów pracy soczewek zawarto w tabeli 2.1. Przyjęto szerokości szczeliny 0,5 mm (czwarta kolumna) oraz 1,0 mm (piąta kolumna). Większe szerokości szczeliny negatywnie wpływają na rozdzielczość kątową. Z drugiej strony wybór szerszej szczeliny zwiększa zakres akceptacji kąta θ , w konsekwencji więcej elektronów dociera do detektora, co zapewnia krótszy czas pomiaru. Z tych powodów ustawienia eksperymentu dobierane są w taki sposób, aby osiągnąć możliwie najlepszą rozdzielczość w czasie, który jest dostępny na pomiar.

Tryb	Zakres pracy ξ	$\Delta\xi$	$\Delta\theta, S_1=0,5 \text{ mm}$	$\Delta\theta, S_1=1,0 \text{ mm}$
HAD	6°	$0,12^\circ$	$0,15^\circ$	$0,30^\circ$
LAD	8°	$0,16^\circ$	$0,20^\circ$	$0,40^\circ$
MAD	14°	$0,28^\circ$	$0,35^\circ$	$0,70^\circ$
WAM	26°	$0,52^\circ$	$0,65^\circ$	$1,30^\circ$

Tabela 2.1. Rozdzielczość kątową $\Delta\xi$ dla różnych trybów pracy soczewek o podanym kącie akceptacji ξ oraz rozdzielczość kątową $\Delta\theta$ dla dwóch szerokości szczeliny wlotowej: 0,5 mm i 1,0 mm.

Rozdzielczość energetyczna analizatora

Na rozdzielczość energetyczną analizatora wpływają głównie trzy czynniki: szerokość szczeliny wejściowej S_1 , szerokość szczeliny wyjściowej S_2 oraz energia przejścia E_{pass} . Wybór szczeliny wejściowej o większej szerokości prowadzi do zwiększenia liczby elektronów trafiających do analizatora kosztem rozdzielczości energetycznej i kątowej. Ponieważ elektrony o jednakowej energii kinetycznej pokonują przestrzeń pomiędzy hemisferami analizatora po torach o tej samej krzywiznie, trafiają na różne punkty detektora odwzorowując kształt szczeliny S_1 . W konsekwencji zakres energetyczny detektora odpowiadający szerokości szczeliny S_1 przekłada się na wartość niepewności pomiaru energii. Podczas eksperymentów najczęściej stosowane są szczeliny o szerokościach 0,5 mm i 1,0 mm.

W przypadku analizatora wyposażonego w detektor z powielaczem kanalikowym szczelina wyjściowa nie może być zmieniana za pomocą mechanicznej przesłony. Jej szerokość jest związana z rozdzielczością kamery oraz powierzchnią detektora, która jest podzielona na 35 sektorów. Każdy z nich odpowiada za jedną wartość energii kinetycznej, zaś natężenie w pojedynczym sektorze jest sumowe. Szerokość sektora wynikająca z podziału szerokości powierzchni detektora 32,1 mm na 35 sektorów energetycznych jest traktowana jako szerokość szczeliny wylotowej i wynosi 0,92 mm.

Przyjęta wartość energii przejścia E_{pass} jest proporcjonalna do zakresu energetycznego odpowiadającemu szerokości powierzchni detektora. Im większa energia przejścia, tym rejestrowany przez detektor zakres energii jest większy. Zakres ten, dzielony na niezmienną liczbę kanałów energetycznych skutkuje pogorszeniem rozdzielczości energetycznej.

Rozdzielczość energetyczna ΔE_k może być obliczona na podstawie zależności:

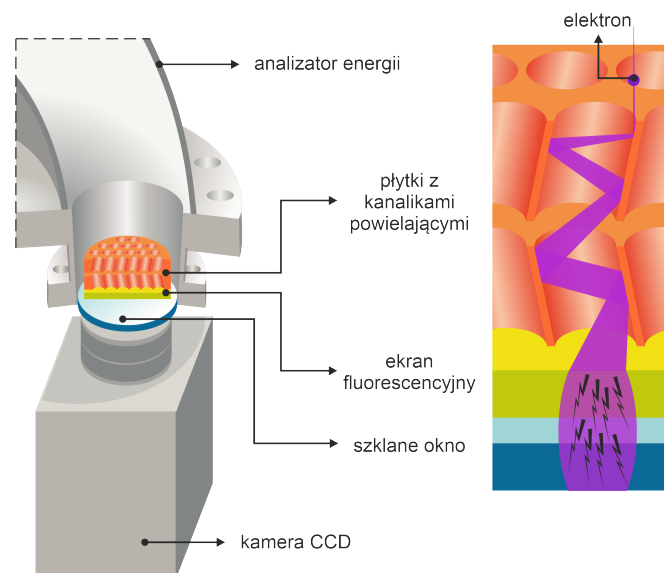
$$\Delta E_k = E_{pass} \left(\frac{S_1 + S_2}{4R_0} + \frac{\alpha}{4} \right) , \quad (2.14)$$

gdzie S_1 i S_2 są szerokościami szczelin wlotowej i wylotowej, $R_0 = 150$ mm, E_{pass} jest energią przejścia, α to zakres kątów, pod jakim elektrony trafiają do szczeliny wejściowej S_1 . Wartość α zależy od szerokości szczeliny S_1 oraz wybranego trybu pracy soczewek elektrostatycznych i odpowiada za rozmycie energetyczne rzędu 1 meV. Z tego powodu drugi człon równania 2.14 często jest pomijany w rozważaniach dotyczących rozdzielczości energetycznej. Przykładowo dla szerokości szczeliny wlotowej 1,0 mm, przyjętej szerokości szczeliny wylotowej 0,92 mm i wartości energii przejścia 3 eV, wartość niepewności ΔE_k wynosi 9,6 meV.

Dodatkowo na rozdzielczość pomiaru wpływają także takie czynniki jak: szerokość linii emisyjnej źródła światła, błędy przy przesyłaniu i przetwarzaniu obrazu rejestrowanego przez kamerę CCD czy dokładność ustalonych napięć na elementach analizatora. Z tych powodów w rzeczywistości zdolność rozdzielcza analizatora energii jest gorsza niż obliczona powyżej i wynosi ok 30 meV.

2.3.1.4 Detektor elektronów

Fotoelektrony opuszczają obszar między hemisferami analizatora przez szczelinę wylotową i trafiają na powierzchnię detektora z powielaczem kanalikowym MCP (ang. *Multichannel Plate*). Jego schemat budowy został przedstawiony na rysunku 2.14.



Rysunek 2.14. Położenie detektora MCP względem analizatora energii i kamery CCD (lewa strona), powiększenie fragmentu detektora (prawa strona).

Urządzenie jest zbudowane z dwóch płytek powielacza kanalikowego o średnicy 49,9 mm i grubości 0,5 mm. Każda z nich zawiera kilka milionów kanałków o średnicy $10\ \mu\text{m}$ pochylonych pod kątem 12° względem normalnej do powierzchni detektora. Płytki umieszczone jedna pod drugą są obrócone względem siebie o 180° (konfiguracja kanałków typu *chevron*). Każdy kanałki działa jak niezależny powielacz elektronów. Pojedynczy elektron, który wpada do kanałki przy zderzeniu z jego ścianką powoduje emisję kolejnych elektronów. Elektrony są następnie przyspieszane napięciem przyłożonym do obydwu końców kanałki. Poruszając się po zakrzywionych torach powodują kaskadową emisję kolejnych elektronów. Układ pochylonych kanałków zapewnia powielenie na poziomie $10^7 - 10^8$. Pod płytkami znajduje się ekran fluorescencyjny, na który pada wzmocniona wiązka elektronów. Szklane okno umożliwia uchwycenie otrzymanego obrazu za pomocą kamery CCD zamontowanej na zewnątrz komory UHV. Rejestrowany obraz jest przesyłany do komputera, gdzie podlega dalszemu przetworzeniu przez dedykowane oprogramowanie.

2.3.2 Teoretyczne podstawy fotoemisji

Technika badawcza ARPES opiera się na efekcie fotoelektrycznym zewnętrznym, który po raz pierwszy został zaobserwowany przez Herza w 1887 roku. Zjawisko zostało

następnie zinterpretowane przez Einsteina, który założył kwantową naturę światła. Z fotonem o częstości ν związana jest porcja energii $h\nu$. Jeżeli na kryształ umieszczony w próżni pada monochromatyczne promieniowanie o energii wystarczającej do wzbudzenia elektronów z poziomów związanych, elektrony absorbują padające fotony. Wzbudzone fotonami elektrony (fotoelektrony) zostają wyemitowane do próżni, a pomiar ich energii kinetycznej daje informacje o strukturze poziomów/pasm elektronowych, z których pochodzą. Dodatkowo, pełniejsze informacje można otrzymać badając zależności rozkładu liczby fotoelektronów od kątów emisji oraz polaryzacji spinowej.

2.3.2.1 Prawa zachowania w fotoemisji

W eksperymencie fotoemisyjnym mierzone są trzy wielkości fizyczne: energia kinetyczna E_k elektronu oraz dwa kąty emisji θ i ξ . Uzyskanie takiego zestawu danych umożliwia wyznaczenie energii wiązania elektronu E_B oraz dwóch składowych wektora falowego \mathbf{k}_x i \mathbf{k}_y równoległych do powierzchni przed emisją z ciała stałego. Otrzymanie tych wielkości jest możliwe w oparciu o obowiązujące w zjawisku zasady zachowania dwóch wielkości fizycznych elektronu: energii oraz pędu. Pierwsza z nich dana jest poniższym równaniem na podstawie schematu struktury pasmowej kryształu i analizatora na rysunku 2.15:

$$h\nu = E_k + \Phi_a + E_B \quad , \quad (2.15)$$

gdzie $h\nu$ jest energią fotonu, E_k jest energią kinetyczną elektronu zmierzoną przez analizator, $\Phi_a = 4,49$ eV jest pracą wyjścia z analizatora, E_B jest energią wiązania elektronu w kryształ (podaną w odniesieniu do poziomu Fermiego E_F). Powyższy zapis oznacza, że elektron przedostając się do granicy poziomu próżni E_{vac} , może opuścić próbkę z energią kinetyczną pomniejszoną o pracę wyjścia z analizatora.

Przekształcając wzór 2.15 powstaje zależność na energię wiązania:

$$E_B = h\nu - E_k - \Phi_a \quad . \quad (2.16)$$

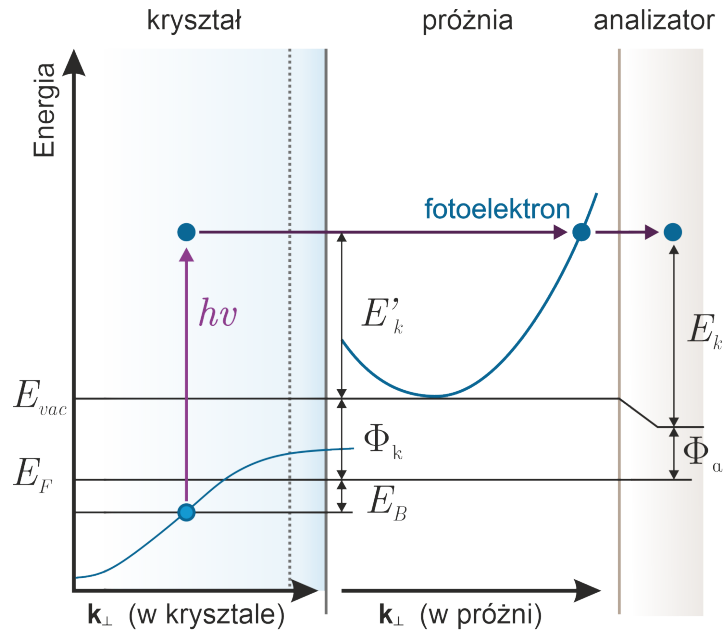
Fotoelektrony o najwyższej energii kinetycznej pochodzą ze stanów zlokalizowanych najbliżej poziomu Fermiego, zaś elektrony o najniższej energii kinetycznej są emitowane z głębiej obsadzonych stanów walencyjnych. Uwzględniając opisane rozważania można wyznaczyć zależność na energię kinetyczną E'_k elektronu w próżni:

$$E'_k = E_B + \Phi_a - \Phi_k \quad , \quad (2.17)$$

gdzie Φ_k jest pracą wyjścia z próbki. Jej wartość jest stałą uzależnioną od rodzaju badanego materiału.

Zasadę zachowania pędu elektronu można ująć w następującym równaniu:

$$\mathbf{k}' = \mathbf{k} + \mathbf{k}_f + \mathbf{G} \quad , \quad (2.18)$$



Rysunek 2.15. Schemat pasmowy układu badawczego. Poszczególne oznaczenia zostały omówione w tekście.

gdzie \mathbf{k} i \mathbf{k}' są wektorami falowymi elektronu odpowiednio w kryształ i próżni, \mathbf{k}_f jest wektorem falowym fotonu, \mathbf{G} jest wektorem translacji sieci odwrotnej. W przypadku wykorzystania fotonów o energii rzędu 20 eV pęd fotonu zostaje pominięty, co ostatecznie umożliwia zaniechanie kierunku padania wiązki światła.

Rozkład na składowe wektora falowego elektronu w kryształ oraz w próżni przedstawia rysunek 2.16. Przy przejściu wzbudzonego elektronu z kryształu do próżni zmianie nie ulegają składowe wektora falowego równoległe do badanej powierzchni:

$$\mathbf{k}'_x = \mathbf{k}_x \quad , \quad \mathbf{k}'_y = \mathbf{k}_y \quad , \quad (2.19)$$

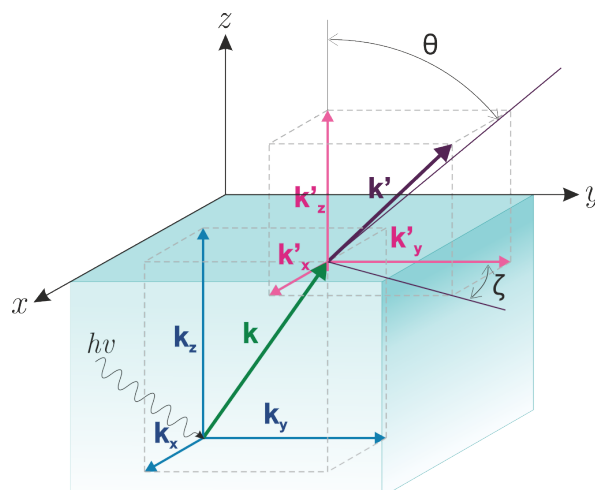
gdzie \mathbf{k}_x i \mathbf{k}_y oraz \mathbf{k}'_x i \mathbf{k}'_y to składowe wektora falowego odpowiednio w kryształ oraz w próżni.

Zerwanie symetrii translacyjnej w kierunku prostopadłym do powierzchni oznacza występowanie skoku potencjału na granicy kryształ-próżnia. Z tego powodu fala płaska związana z elektronem załamuje się podczas przejścia z kryształu do próżni. W konsekwencji pęd elektronu nie jest zachowany a zmianie ulega składowa \mathbf{k}_z wektora falowego prostopadła do powierzchni. Brak tej wartości nie utrudnia znacząco badań w przypadku materiałów dwuwymiarowych, dla których informacje o składowych \mathbf{k}_x i \mathbf{k}_y są wystarczające do wyznaczenia pełnej struktury elektronowej.

Wartości składowych k'_x i k'_y można uzależnić od długości wektora k' oraz wartości trygonometrycznych kątów emisji w następujący sposób:

$$k'_x = k' \cdot \sin\xi \quad , \quad (2.20)$$

$$k'_y = k' \cdot \cos\xi \cdot \sin\theta \quad , \quad (2.21)$$



Rysunek 2.16. Zmiana wektora falowego elektronu przy przejściu z kryształu do próżni.

Długość wektora \mathbf{k}' jest związana z energią kinetyczną elektronu zgodnie z równaniem:

$$k' = \frac{\sqrt{2m \cdot E'_k}}{\hbar} , \quad (2.22)$$

gdzie m jest masą spoczynkową elektronu, \hbar to zredukowana stała Plancka. Wartości składowych k_x i k_y wektora falowego w kryształe można obliczyć z podanych zależności:

$$k_x = \frac{\sqrt{2m \cdot E'_k}}{\hbar} \cdot \sin\xi , \quad (2.23)$$

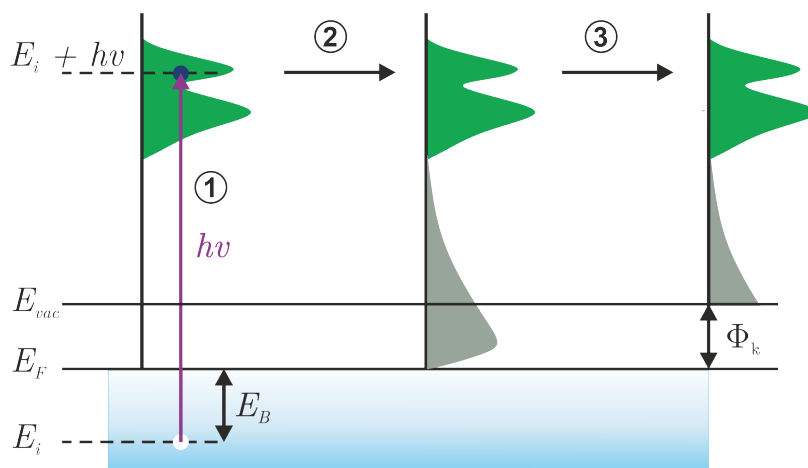
$$k_y = \frac{\sqrt{2m \cdot E'_k}}{\hbar} \cdot \cos\xi \cdot \sin\theta . \quad (2.24)$$

2.3.2.2 Modele zjawiska fotoemisji

Zjawisko fotoemisji może być rozpatrzone w oparciu o model trójstopniowy, który został schematycznie zobrazowany na rysunku 2.17. Cały proces dzieli się na trzy niezależne etapy:

1. Optyczne wzbudzenie elektronu w kryształe po pochłonięciu fotonu.
2. Przemieszczenie wzbudzonego elektronu do powierzchni kryształu.
3. Przejście elektronu z powierzchni kryształu do próżni.

W pierwszym kroku następuje wzbudzenie elektronu na skutek oddziaływania z fotonem. Po pochłonięciu kwantu światła o energii $h\nu$ elektron przechodzi ze stanu obsadzonego E_i do stanu nieobsadzonego o energii $E_i + h\nu$. W konsekwencji staje się zdelokalizowany i może przenosić się wewnątrz kryształu. Gdy energia fotonu jest rzędu kilkudziesięciu eV, pęd fotonu jest stosunkowo niewielki w porównaniu z pędem elektronu i może zostać pominięty w dalszych rozważaniach. Z prawa zachowania energii i pędu wiadomo, że pęd elektronu po wzbudzeniu nie ulega znacznej zmianie,



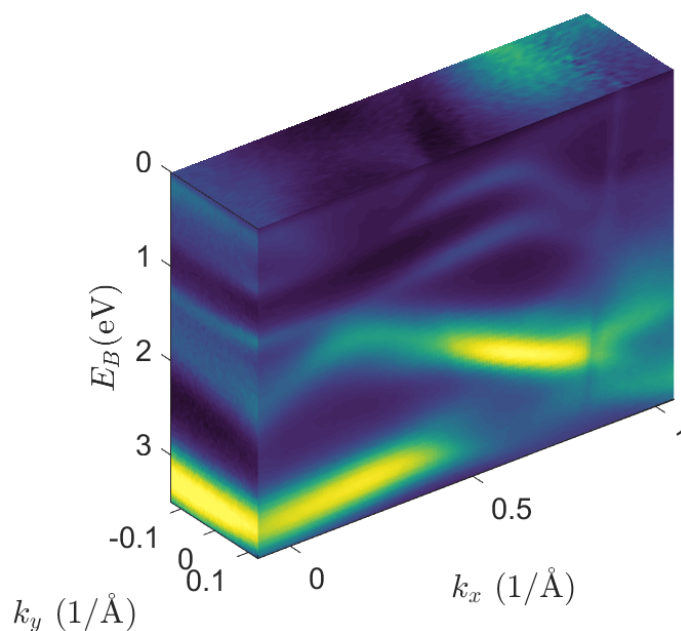
Rysunek 2.17. Schemat obrazujący trójstopniowy model fotoemisji. Poszczególne etapy zostały oznaczone jako: 1 – wzbudzenie elektronu ze stanu podstawowego E_i , 2 – transport elektronu ku powierzchni krysztalu, 3 – opuszczenie powierzchni krysztalu. Zielone i szare obszary oznaczają odpowiednio pasma elektronowe i tło pochodzące od elektronów wtórnych. Pozostałe oznaczenia zostały zamieszczone w tekście.

zachodzi zatem proste przejście optyczne.

W kolejnym etapie fotoelektron przemieszcza się do powierzchni krysztalu. Wewnątrz próbki może zostać rozproszony w wyniku oddziaływania z innym elektronem, plazmonem lub fononem. Wzbudzony fotoelektron może wówczas utracić część swojej energii. Jedną z konsekwencji takich interakcji jest tło pochodzące od nieelastycznie rozproszonych elektronów, które dominuje w zakresie niższych energii kinetycznych. Na rysunku 2.17 zostało przedstawione jako szare pole. Obserwowane tło może prowadzić do zwiększenia intensywności wierzchołków w widmie tworzonym przez elektrony nierozproszone, nie wpływa natomiast na ich układ. Z tego powodu widma fotoemisyjne są często prezentowane w postaci drugiej pochodnej liczby zliczeń po energii lub po odjęciu liniowej składowej tła w liczbie zliczeń. Takie modyfikacje pozwalają uwypuklić kształt pasm elektronowych. Gdy fotoelektron na skutek wielokrotnych rozprożeń straci znaczną część swojej energii, może nie pokonać bariery potencjału na powierzchni próbki. W takim przypadku elektron nie opuszcza krysztalu, lecz powraca do stanu podstawowego.

Ostatni etap w modelu trójstopniowym opisuje przejście fotoelektronu z powierzchni próbki do próżni oraz jego detekcję. Aby możliwe było opuszczenie powierzchni krysztalu, elektron, który do niej dotarł, musi mieć wystarczającą energię kinetyczną, przekraczającą pracę wyjścia Φ_k z próbki. Detekcja elektronu w próżni wymaga dodatkowo uwzględnienia pracy wyjścia z analizatora Φ_a , co zostało opisane w podpunkcie 2.3.2.1.

Model trójstopniowy pozwala w prosty sposób interpretować wyniki eksperymentalne otrzymane techniką ARPES. Obejmuje on jednak szereg przybliżeń i założeń, dodatkowo nie uwzględnia stanów powierzchniowych krysztalu oraz wielociałowych oddziaływań, takich jak relaksacja układu w zjawisku. Z punktu widzenia mechaniki kwantowej fotoemisja nie powinna być rozpatrywana jako kilka niezależnych zdarzeń,



Rysunek 2.18. Grafika obrazująca czterowymiarową macierz, będącą wynikiem pomiaru fotoemisji. Na grafikę składają się trzy mapy: dwie mapy przedstawiające liczbę zliczeń fotoelektronów w zależności energii wiązania E_B od składowych k_x i k_y wektora falowego oraz mapa dla stałej energii wiązania $E_B = 0$ eV.

ale jako spójny proces. Służy do tego mniej uproszczony model jednostopniowy fotoemisji, w którym elektron w stanie podstawowym opisany jest za pomocą funkcji Blocha uwzględniającej warunki brzegowe na powierzchni kryształu. Przejście elektronu przez powierzchnię prowadzi do dopasowania wewnętrznej funkcji falowej Blocha do funkcji falowej swobodnego elektronu na zewnątrz kryształu.

Pomiar fotoemisji polega na rejestracji liczby zliczeń fotoelektronów wraz z ich energią kinetyczną oraz kątami emisji. Opisane powyżej zależności i przyjęte założenia pozwalają na przekształcenie tych danych za pomocą analizy numerycznej w mapy obrazujące obsadzenie stanów elektronowych w badanej strukturze. Przykładowy zestaw wyników został przedstawiony na rysunku 2.17. Dane są zazwyczaj prezentowane w postaci map obrazujących liczbę zliczeń w zależności energii wiązania E_B od składowej k_x lub k_y wektora falowego oraz map dla stałych energii wiązania.

3

WŁAŚCIWOŚCI ANTYMONENU

Rozdział zawiera opis procedury formowania dwuwymiarowych warstw atomów antymonu na powierzchni W(110). Obejmuje on także wyniki badań struktury krystalograficznej i elektronowej pojedynczych oraz wielokrotnych warstw materiału.

Treść rozdziału

3.1	Wstęp	54
3.2	Przygotowanie pojedynczej warstwy atomów antymonu . .	55
3.2.1	Powierzchnia W(110)	55
3.2.1.1	Struktura krystalograficzna	55
3.2.1.2	Oczyszczanie kryształu wolframu	56
3.2.2	Formowanie pojedynczej warstwy atomów Sb	56
3.2.3	Skalowanie wagi kwarcowej	58
3.2.3.1	Przemiana fazowa struktury Sb na powierzchni krzemu	58
3.2.3.2	Analiza zmian natężenia prążków dyfrakcyjnych . . .	60
3.2.4	Wpływ temperatury podłoża na antymonen	62
3.3	Wyniki pomiarów dyfrakcyjnych warstwy zwilżającej	65
3.4	Struktura krystalograficzna antymonenu	67
3.4.1	Wyniki pomiarów dyfrakcyjnych LEED	67
3.4.2	Wyniki pomiarów dyfrakcyjnych RHEED	68
3.5	Struktura elektronowa warstwy zwilżającej	72
3.6	Struktura elektronowa antymonenu	74
3.6.1	Pasma o liniowej dyspersji	77
3.6.2	Powierzchnia Fermiego	77
3.6.3	Obliczenia struktury pasmowej	78
3.7	Wielokrotne warstwy antymonenu	81
3.7.1	Struktura krystalograficzna	81
3.7.2	Struktura elektronowa	82

3.1 Wstęp

Początek niniejszego rozdziału opisuje przygotowanie dwuwymiarowego materiału (α -antymonenu) na powierzchni wolframu o orientacji (110). Antymon osadzony bezpośrednio na kryształach tworzy warstwę atomów, która w dalszej części rozprawy jest nazywana warstwą zwilżającą. Przedstawiono wieloetapową preparatykę od oczyszczenia kryształu do uzyskania pojedynczej lub wielokrotnej warstwy antymonenu gotowej do pomiarów fotoemisji. Następnie opisano sposób skalowania wagi kwarcowej, która służy do pomiaru grubości otrzymanej warstwy materiału. Przedstawiono dwie metody kalibracji kwarcowego miernika grubości wykorzystujące dyfrakcję RHEED podczas osadzania antymonu na powierzchni Si(111)–(6×6)Au oraz na warstwie zwilżającej Sb powierzchni W(110). Omówiono także wpływ temperatury podłoża na jakość uformowanej warstwy antymonenu. Otrzymane wyniki posłużyły do optymalizacji wzrostu α -antymonenu na warstwie zwilżającej Sb na powierzchni W(110).

Kolejna część rozdziału zawiera szczegółowe omówienie wyników pomiarów dyfrakcyjnych LEED i RHEED warstwy zwilżającej Sb. Przedstawiono obrazy LEED warstwy zwilżającej Sb uzyskanej podczas osadzania antymonu bezpośrednio na kryształach wolframu oraz obrazy RHEED warstwy zwilżającej Sb wygrzanej po kontakcie próbki z powietrzem. Następnie porównano wyniki pomiarów strukturalnych warstwy zwilżającej Sb otrzymanych w dwóch niezależnych układach badawczych i określono strukturę krystalograficzną tej warstwy. W podobny sposób zestawiono wyniki pomiarów dyfrakcyjnych LEED i RHEED α -antymonenu.

Ostatnim tematem tego rozdziału jest struktura elektronowa warstwy zwilżającej Sb i antymonenu określona za pomocą techniki ARPES. Porównano widma fotoemisyjne warstwy zwilżającej Sb z danymi literaturowymi powierzchni W(110). Szczególną uwagę poświęcono obserwowanemu układowi pasm elektronowych o liniowej dyspersji charakterystycznych dla α -antymonenu. Dodatkowo strukturę elektronową antymonenu wyznaczoną eksperymentalnie porównano z wynikami obliczeń DFT wykonanych dla swobodnego antymonenu.

Ostatni punkt rozdziału opisuje zmiany pojawiające się w strukturze krystalograficznej i elektronowej w zależności od liczby warstw antymonenu.

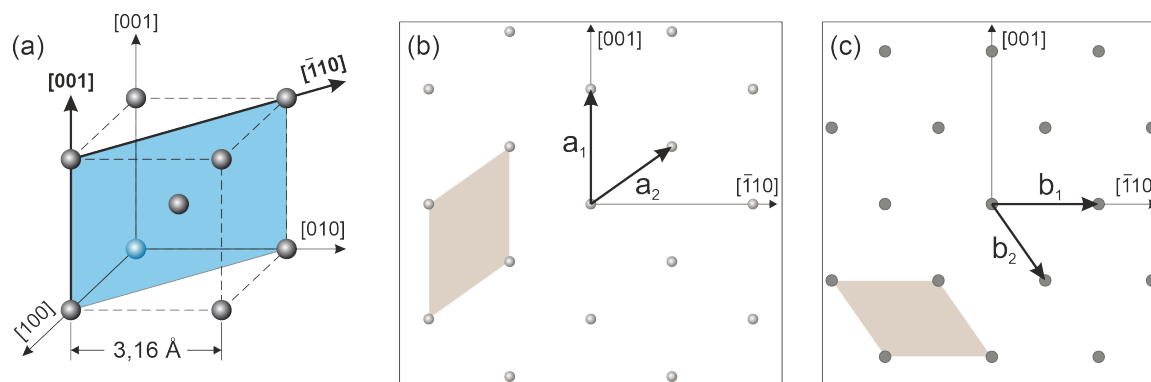
3.2 Przygotowanie pojedynczej warstwy atomów antymonu

3.2.1 Powierzchnia W(110)

Powierzchnia wolframu o orientacji (110) jest jednym z najczęściej wykorzystywanych podłoży do wzrostu cienkich warstw materiałów. Wolfram krystalizuje w strukturze kubicznej przestrzennie centrowanej, dzięki której posiada gęsto upakowaną powierzchnię (110). Jednocześnie jej energia powierzchniowa jest najniższa w porównaniu do innych płaszczyzn (hkl) i może decydować o sposobie wzrostu warstwy.

3.2.1.1 Struktura krystalograficzna

Struktura krystaliczna wolframu to układ kubiczny przestrzennie centrowany o stałej sieci $a = 3,16 \text{ \AA}$. Rysunek 3.1(a) przedstawia komórkę elementarną kryształu wolframu z zaznaczoną niebieskim kolorem płaszczyzną (110) oraz charakterystycznymi kierunkami krystalograficznymi.



Rysunek 3.1. (a) Komórka kubiczna przestrzennie centrowana z płaszczyzną (110) zaznaczoną niebieskim kolorem. Schematy (b) sieci rzeczywistej oraz (c) sieci odwrotnej płaszczyzny (110) wraz z komórkami sieci w postaci szarych czworokątów.

Atomy na powierzchni (110) tworzą sieć prostokątną centrowaną, która posiada dwukrotną oś symetrii. Rysunek 3.1(b) obrazuje dwuwymiarową sieć rzeczywistą płaszczyzny (110). Zaznaczono wektory podstawowe sieci rzeczywistej \mathbf{a}_1 i \mathbf{a}_2 . Rysunek 3.1(c) przedstawia sieć odwrotną płaszczyzny (110) oraz jej wektory podstawowe oznaczone jako \mathbf{b}_1 i \mathbf{b}_2 . Komórki proste sieci rzeczywistej i odwrotnej zostały przedstawione w postaci szarych czworokątów.

Tabela 3.1 zawiera teoretyczne wartości parametrów opisujących sieć rzeczywistą i odwrotną płaszczyzny (110) wolframu. Składowe wektorów bazowych zostały obliczone przyjmując stałą sieci wolframu $a = 3,16 \text{ \AA}$. Odległości między punktami sieci odwrotnej są także wyznaczone eksperymentalnie w pomiarach dyfrakcyjnych i służą do identyfikowania badanej powierzchni.

Sieć rzeczywista				sieć odwrotna			
\mathbf{a}_1	\mathbf{a}_2	$a_{[1\bar{1}0]}$	$a_{[001]}$	\mathbf{b}_1	\mathbf{b}_2	$b_{[1\bar{1}0]}$	$b_{[001]}$
[0;3,16]	[2,23;1,58]	2,23 Å	1,58 Å	[2,81;0]	[1,41;-1,99]	1,41 Å ⁻¹	1,99 Å ⁻¹

Tabela 3.1. Zestawienie wybranych parametrów sieci płaszczyzny (110) wolframu: wektory bazowe \mathbf{a}_1 i \mathbf{a}_2 sieci rzeczywistej, wektory \mathbf{b}_1 i \mathbf{b}_2 sieci odwrotnej, odległości $a_{[1\bar{1}0]}$ i $a_{[001]}$ między rzędami atomów w sieci rzeczywistej oraz odległości $b_{[1\bar{1}0]}$ i $b_{[001]}$ między punktami sieci odwrotnej wzdłuż kierunków W[001] i W[1 $\bar{1}$ 0].

3.2.1.2 Oczyszczanie kryształu wolframu

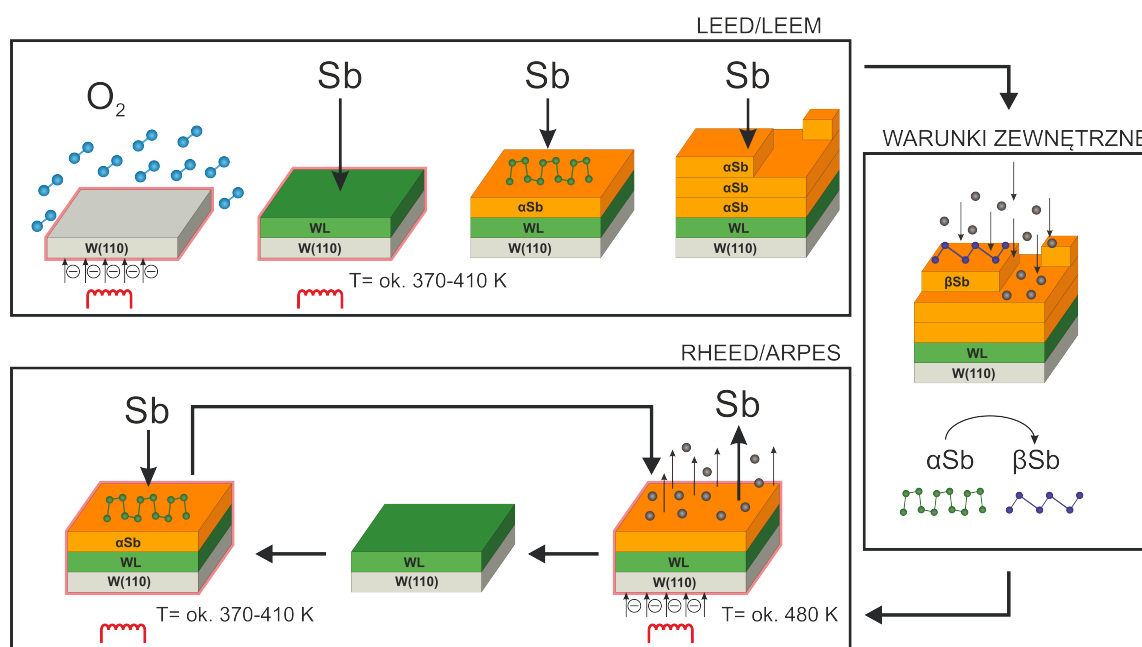
Przed rozpoczęciem osadzania antymonu kryształ wolframu w postaci krążka o średnicy 10 mm i grubości 0,5 mm wymaga oczyszczenia głównie z węgla, jego związków i tlenków. Proces usuwania zanieczyszczeń składa się z dwóch kroków. Pierwszy obejmuje wygrzewanie podłoża w atmosferze tlenu przy ciśnieniu rzędu 10^{-7} – 10^{-6} mbar i temperaturze ok. 1400 K, dzięki której węgiel z objętości kryształu jest segregowany i tworzy na powierzchni tlenek węgla. Drugi krok obejmuje usunięcie związków tlenu i węgla poprzez kilkusekundowe wyżarzanie (tzw. *flash*) podłoża w temperaturze ok. 2000 K. W celu podgrzania kryształu do wymaganych temperatur tylna część próbki jest bombardowana wiązką elektronów (wygrzewanie elektronowe). Czystość podłoża jest następnie sprawdzana poprzez ocenę obrazu dyfrakcyjnego LEED oraz obserwację mikroskopem niskoenergetycznych elektronów (LEEM - ang. *Low-energy Electron Microscopy*)¹ lateralnego wzrostu warstwy atomowej żelaza lub kobaltu (wzrost typu *step flow*) w temperaturze 550 K [56].

3.2.2 Formowanie pojedynczej warstwy atomów Sb

Przygotowanie i pomiary właściwości antymonenu można podzielić na dwa etapy wykonywane w dwóch niezależnych systemach próżniowych zgodnie ze schematem na rysunku 3.2. Pierwszy z nich rozpoczyna się od oczyszczenia kryształu wolframu (na rysunku 3.2 szara warstwa). Następnie antymon jest osadzany na grzonym radiacyjnie podłożu stosując technikę epitaksji z wiązek molekularnych. Temperatura podłoża podczas nanoszenia antymonu zawiera się w przedziale 370 – 410 K. Podgrzanie podłoża zazwyczaj korzystnie wpływa na morfologię nanoszonych warstw – może umożliwić dysocjację termiczną, gdy osadzone są klastry atomowe, zwiększa dyfuzję atomów oraz ogranicza powstawanie defektów pojawiających się w procesie osadzania materiału. W przypadku antymonu wyższa temperatura wpływa na powstawanie wysp o dużych powierzchniach. W celu jak najdłuższego utrzymania wzrostu materiału w kierunku równoległym do orientacji podłoża, jeszcze w trakcie osadzania antymonu grzanie próbki zostaje zatrzymane. Pierwsza warstwa antymonu osadzona bezpośrednio na

¹Procesy oczyszczania kryształu przeprowadził dr inż. Tomasz Jaroch w Katedrze Fizyki Powierzchni i Nanostruktur UMCS.

kryształ pełni funkcję warstwy zwilżającej (na rysunku 3.2 zielona warstwa). W optymalnych warunkach dalszy wzrost materiału jest *quasi*-warstwowy, a pierwsze warstwy dwuwymiarowego materiału (na rysunku 3.2 żółte warstwy) całkowicie przykrywają podłoże. Proces wzrostu poszczególnych warstw antymonenu jest obserwowany za pomocą mikroskopu elektronowego LEEM, natomiast struktura krystalograficzna jest określana za pomocą dyfrakcji LEED². Kolejne warstwy posiadają strukturę o sieci zbliżonej do prostokątnej, która jest charakterystyczna dla α -antymonenu. Zazwyczaj po osadzeniu pierwszej lub pierwszych dwóch warstw antymonenu rozpoczyna się wzrost warstwowo-wyspowy. Proces osadzania Sb zostaje zatrzymany po pojawieniu się kryształitów antymonu. Celem pierwszego etapu jest całkowite zakrycie warstwy zwilżającej Sb przed poddaniem jej działaniu powietrza.



Rysunek 3.2. Schemat procesu przygotowania antymonenu do pomiarów fotoemisji. Warstwy szara, zielona i żółta oznaczają odpowiednio kryształ wolframu, warstwę zwilżającą Sb (WL) oraz antymonen. Podwójne niebieskie oraz pojedyncze szare kółka obrazują odpowiednio cząsteczki tlenu oraz zanieczyszczenia z powietrza.

Transport próbki do aparatury wyposażonej w spektrometr fotoelektronów odbywa się w powietrzu. W warunkach zewnętrznych w obecności zaadsorbowanych z powietrza cząsteczek gazu (na rysunku 3.2 szare kółka) zachodzi przebudowa powierzchni antymonenu. Wyniki pomiarów dyfrakcyjnych LEED sugerują, że może wówczas dochodzić do częściowej konwersji α -antymonenu do fazy β .

Drugi etap pomiarów rozpoczyna się po przetransferowaniu próbki do komory próżniowej z ciśnieniem bazowym na poziomie $9 \cdot 10^{-11}$ mbar. Kryształ jest zamocowany

²Procesy formowania warstwy zwilżającej Sb oraz pomiary LEEM i LEED przeprowadził dr inż. Tomasz Jaroch w Katedrze Fizyki Powierzchni i Nanostruktur UMCS.

na kasce, która jest grzana elektornowo. Po osiągnięciu przez próbkę temperatury ok. 480 K wszystkie warstwy antymonenu wraz z zaadsorbowanymi zanieczyszczeniami są usuwane z powierzchni kryształu, na którym pozostaje jedynie warstwa zwilżająca. Warstwa zwilżająca jest silnie związana z podłożem, dlatego do jej desorpcji niezbędna jest znacznie wyższa temperatura ok. 1000 K. Aparatura wykorzystywana do pomiarów fotoemisji nie jest wyposażona w komorę preparacyjną z instalacją tlenową, nie ma więc możliwości całkowitego oczyszczenia kryształu wolframu. Warstwa zwilżająca Sb pełni następnie rolę podłoża do wzrostu materiału i preparatyka antymonenu jest powtarzana. Proces wzrostu warstw jest kontrolowany za pomocą pomiarów dyfrakcyjnych RHEED, natomiast ilość osadzanego materiału jest monitorowana przez kwarcowy miernik grubości. Naniesione warstwy antymonenu mogą być ponownie usunięte z warstwy zwilżającej Sb po podgrzaniu próbki do temperatury ok. 480 K. Cykl wygrzewania kryształu w celu ponownego wykorzystania warstwy zwilżającej Sb jako podłoża do wzrostu antymonenu może być kilkakrotnie powtarzany.

Opisana procedura formowania antymonenu na wygrzanej warstwie zwilżającej Sb po kontakcie próbki z powietrzem potwierdza wysoką odporność tego materiału na utlenianie i degradację w kontakcie z wodą [3, 53]. Dodatkowo wskazuje na możliwości formowania antymonenu w aparaturach badawczych, które nie są wyposażone w instalację tlenową niezbędną do oczyszczenia kryształu wolframu.

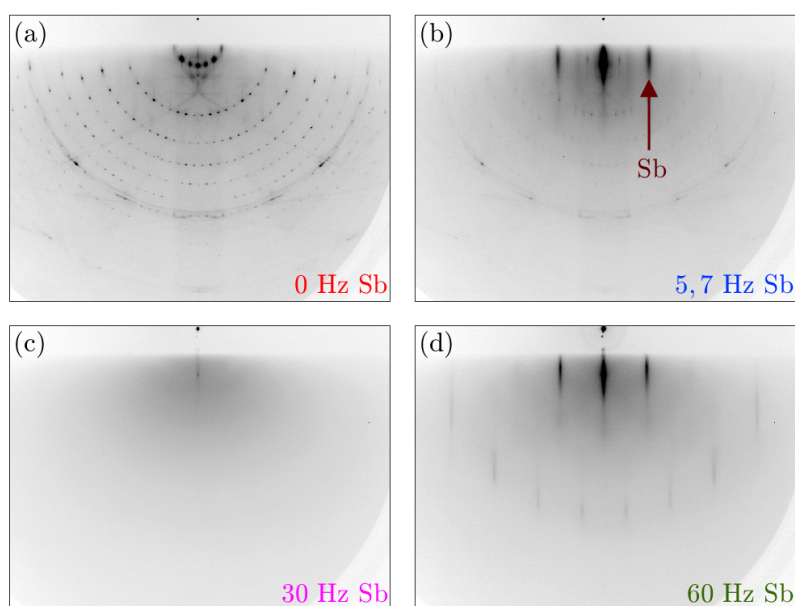
3.2.3 Skalowanie wagi kwarcowej

Zastosowanie wagi kwarcowej podczas osadzania atomów pozwala na precyzyjny pomiar grubości otrzymanej warstwy materiału. Kalibracja przyrządu polega na wyznaczeniu wartości zmiany częstości drgań kryształu kwarcu podczas nanoszenia atomów, która odpowiada określonej jednostce grubości warstwy. Najczęściej stosowane są dwie metody skalowania wagi kwarcowej. Pierwsza wymaga uzyskania przemiany fazowej lub rekonstrukcji powierzchni, które pojawiają się przy pewnym granicznym pokryciu. Druga polega na analizie oscylacji natężenia wiązki elektronowej zwierciadlanie odbitej od powierzchni w trakcie wzrostu materiału w modzie warstwa po warstwie. Zmiany intensywności plamki zwierciadlanie odbitej są związane z rozpraszaniem elektronów zależnym od stopnia uporządkowania powierzchni. Kiedy materiał wzrasta warstwa pod warstwie, powierzchnia jest najlepiej uporządkowana przy pełnym pokryciu. Natężenie plamki zwierciadlanie odbitej osiąga wówczas maksimum i świadczy o gładkości powierzchni w skali atomowej. Opisana zależność sprawia, że intensywność wiązki elektronowej oscyluje osiągając maksimum dla całkowitych wielokrotności pojedynczych warstw atomowych.

3.2.3.1 Przemiana fazowa struktury Sb na powierzchni krzemu

Jedną z metod skalowania wagi kwarcowej została oparta na informacjach o przemianach fazowych struktury antymonu podczas wzrostu na powierzchni krzemu o orientacji

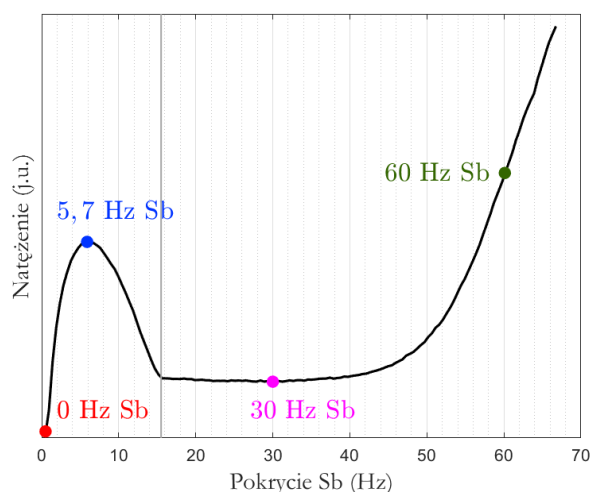
(111) z rekonstrukcją (6×6) złota [45].



Rysunek 3.3. Obrazy dyfrakcyjne zarejestrowane w trakcie osadzania antymonu na powierzchni $\text{Si}(111)-(6 \times 6)\text{Au}$. (a) Czyste podłoże, (b) pierwsza faza krystaliczna, (c) faza amorficzna, (d) druga faza krystaliczna. Wiązka elektronowa została skierowana wzdłuż kierunku $\text{Si}[11\bar{2}]$. Strzałka na rysunku (b) wskazuje plamkę dyfrakcyjną, której zmiany natężenia przedstawiono na wykresie poniżej.

Wyniki pomiarów dyfrakcyjnych RHEED wykazały, że w trakcie nanoszenia antymonu na zrekonstruowane płaskie podłoże krzemowe w temperaturze pokojowej pojawiają się następujące po sobie fazy: krystaliczna, amorficzna i ponownie krystaliczna. Rysunek 3.3. przedstawia obrazy dyfrakcyjne zarejestrowane po uzyskaniu poszczególnych struktur. Na rysunku 3.3(b) strzałką oznaczono prążek dyfrakcyjny pochodzący od uporządkowanych atomów Sb, natomiast wykres zmian jego intensywności (wraz z tłem obrazu) w funkcji częstości drgań kwarcu został zamieszczony na rysunku 3.4.

Pierwsza faza krystaliczna jest obecna do momentu całkowitego zaniku prążków dyfrakcyjnych. Zgodnie z danymi literaturowymi przyjmuje się, że faza amorficzna pojawia się przy pokryciu równym około 1,2 warstwy antymonu, gdzie jedna warstwa odpowiada gęstości atomów Sb $12,45 \cdot 10^{14}$ atom/cm² [45]. Ze sporządzonego wykresu wynika, że czas trwania pierwszej fazy krystalicznej odpowiada zmianie częstości drgań kwarcu równej 15,5 Hz. Gęstość powierzchniowa atomów antymonu w strukturze α -antymonenu otrzymanego w eksperymentach wynosi $19,80 \cdot 10^{14}$ atom/cm² (na podstawie stałych sieci antymonenu otrzymanych w eksperymentach i podanych w paragrafie 3.4.1).



Rysunek 3.4. Krzywa zmian natężenia fragmentu obrazu dyfrakcyjnego, na którym występuje prążek charakterystyczny dla fazy krystalicznej w funkcji ilości osadzonego antymonu. Wybrany prążek został wskazany strzałką na rysunku 3.3(b).

Uznano, że osadzenie pojedynczej warstwy atomowej tego materiału odpowiada zmianie częstotliwości drgań kwarcu o około 20,5 Hz.

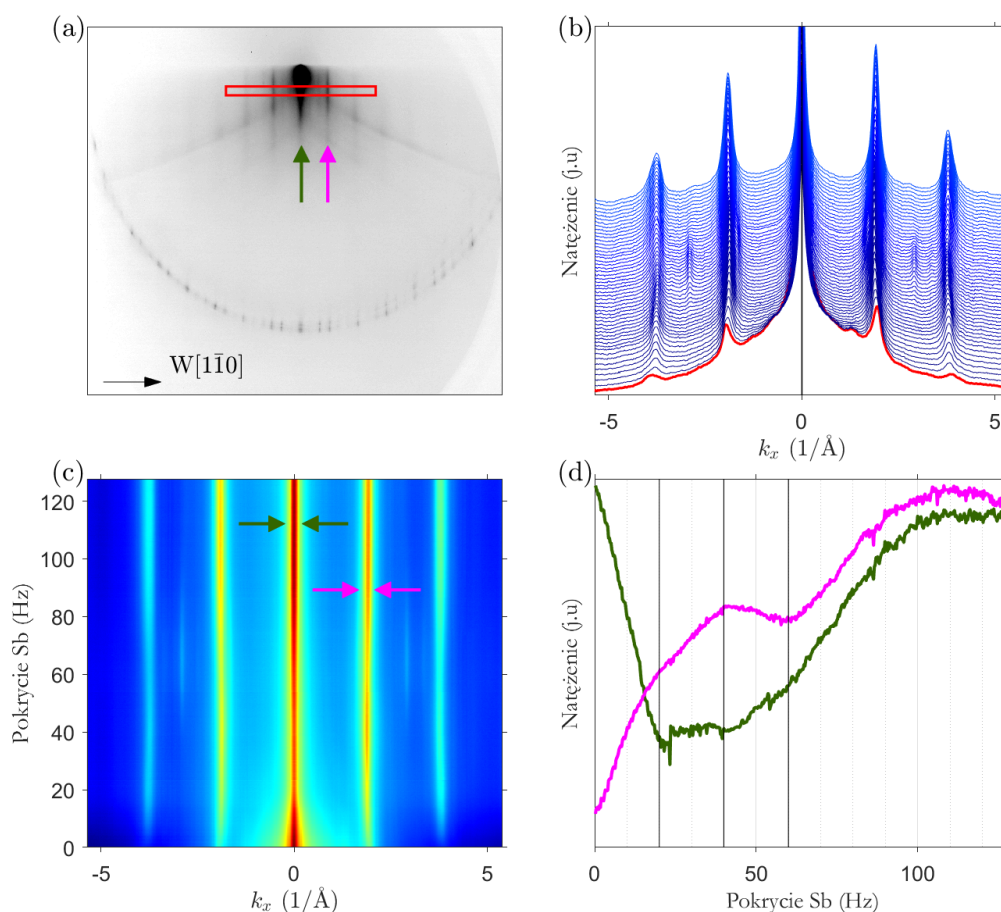
3.2.3.2 Analiza zmian natężenia prążków dyfrakcyjnych

Wykonana kalibracja wagi kwarcowej została dodatkowo sprawdzona w oparciu o zmiany natężenia wybranych plamek dyfrakcyjnych pochodzących od atomów Sb podczas wzrostu α -antymonenu na warstwie zwilżającej Sb.

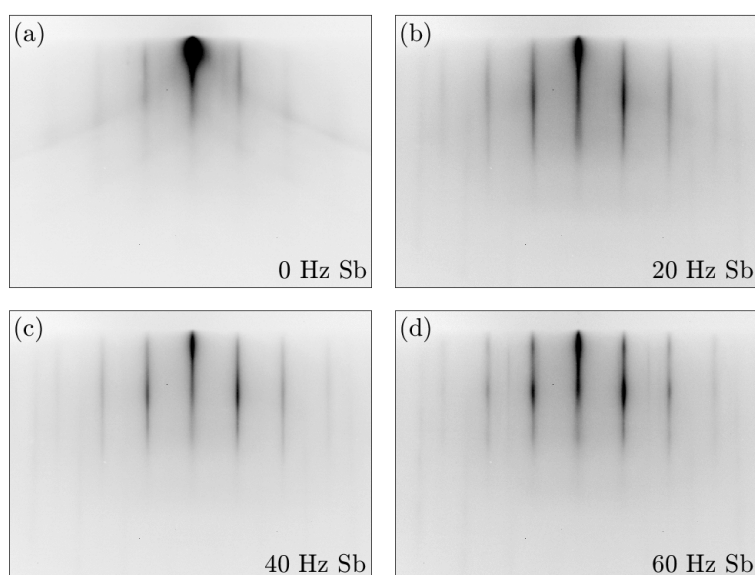
W czasie osadzania Sb w temperaturze ok. 370 K (wybór temperatury podczas osadzania został opisany w kolejnym paragrafie) zarejestrowano serię obrazów dyfrakcyjnych RHEED. Wiązkę elektronową skierowano wzdłuż kierunku W[001] - jednego z kierunków wysokiej symetrii podłoża wolframowego i warstwy zwilżającej Sb. Do dalszej analizy wybrano fragment zerowej strefy Lauego oznaczony czerwonym prostokątem na rysunku 3.5(a). Wskazany fragment obejmuje plamkę zwierciadlane odbitą oraz inne plamki dyfrakcyjne, pojawiające się wraz ze wzrostem pokrycia Sb. Poszczególne prążki dyfrakcyjne są widoczne w postaci wierzchołków na krzywych na rysunku 3.5(b), który przedstawia zestawienie profili natężenia, otrzymanych z zaznaczonego fragmentu obrazu RHEED. Wartości natężenia zostały uzyskane poprzez uśrednienie danych ze wskazanego obszaru. Oś odciętych odpowiada kierunkowi rozpraszania wektora falowego prostopadłego do kierunku padania wiązki elektronów. Zmiany natężenia plamek dyfrakcyjnych zostały dodatkowo zobrazowane w postaci mapy na rysunku 3.5(c). Na wykresie oś rzędnych odpowiada pokryciu Sb wyrażonego w hercach. Ciemnoczerwony kolor odpowiada największemu natężeniu, ciemnoniebieski - najniższemu.

Otrzymane dane pozwoliły sporządzić wykres zmian natężenia dwóch plamek dyfrakcyjnych w funkcji ilości osadzonego antymonu. Wybrane plamki dyfrakcyjne

zostały wskazane strzałkami na rysunku 3.5(a,c). Rysunek 3.5(d) przedstawia zmiany intensywności plamki zwierciadłanie odbitej (zielona krzywa) oraz prążka dyfrakcyjnego (01) (różowa krzywa). Wraz z rozpoczęciem osadzania Sb natężenie plamki zwierciadłanie odbitej spada, co świadczy o zmieniającym się uporządkowaniu powierzchni. Dla pokrycia wynoszącego ok. 20 Hz można zaobserwować wyraźne zatrzymanie spadku natężenia i jego stabilizację. Taki przebieg zmian może być interpretowany jako zakończenie wzrostu pierwszej warstwy atomowej, rozpoczęciu wzrostu drugiej warstwy przy około 20 Hz oraz trzeciej przy około 40 Hz. Krzywa zmian natężenia plamki dyfrakcyjnej (01) pochodzącej od atomów antymonu posiada wyraźne maksimum dla pokrycia wynoszącego 40 Hz oraz minimum dla 60 Hz. Obserwowana w przypadku obu krzywych periodyczność wynosząca ok. 20 Hz wskazuje na warstwowy wzrost



Rysunek 3.5. (a) Obraz dyfrakcyjny RHEED warstwy zwilżającej Sb powierzchni W(110) w temperaturze ok. 370 K. Wiązka elektronowa została skierowana wzdłuż kierunku W[001]. (b) Zestawienie profili natężenia uzyskanych z zaznaczonego czerwonym prostokątem fragmentu zerowej strefy Lauego obrazów RHEED zarejestrowanych podczas osadzania antymonu w temperaturze ok. 370 K. Czerwona krzywa pochodzi z obrazu warstwy zwilżającej Sb na rysunku (a). (c) Mapa natężenia prążków dyfrakcyjnych. Ciemnoczerwony kolor odpowiada największemu natężeniu, ciemnoniebieski - najmniejszemu. (d) Krzywe zmian natężenia plamek dyfrakcyjnych w funkcji ilości osadzonego antymonu. Wybrane plamki dyfrakcyjne zostały wskazane strzałkami w odpowiednich kolorach na rysunku (a) i (c).



Rysunek 3.6. Obrazy RHEED zarejestrowane dla charakterystycznych pokryć w trakcie osadzania Sb na warstwie zwilżającej Sb w temperaturze ok. 370 K. Wiązka elektronów została skierowana wzdłuż kierunku [001] podłoża wolframowego.

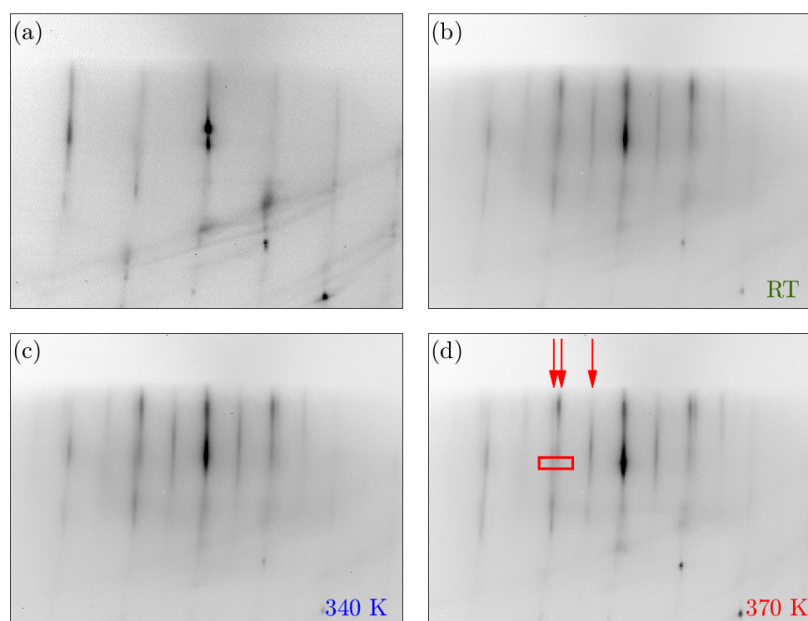
antymonenu. Dalszy etap osadzania Sb rozpoczynający się po uzyskaniu grubości warstwy równej ok. 60 Hz cechuje się ciągłym wzrostem natężenia obydwu plamek. Można przypuszczać, że brak dalszych, charakterystycznych zmian na krzywych natężenia świadczy o zakończeniu warstwowego wzrostu materiału.

Obrazy dyfrakcyjne RHEED uzyskane dla trzech wybranych pokryć antymonenu zostały zamieszczone na rysunku 3.6. Dla pokryć wynoszących 20 i 40 Hz prążki dyfrakcyjne mają postać podłużnych, cienkich smug prostopadłych do linii cienia na obrazie, świadczących o obecności warstwy, która jest płaska w skali atomowej. Przy ilości naniesionego materiału również ok. 60 Hz pojawia się modulacja prążków dyfrakcyjnych, która jest charakterystyczna dla wzrostu materiału w postaci trójwymiarowych struktur.

Na podstawie powyższych informacji przyjęto, że do uformowania pojedynczej warstwy antymonenu w fazie α niezbędne jest osadzenie ok. 20 Hz antymonu.

3.2.4 Wpływ temperatury podłoża na antymonen

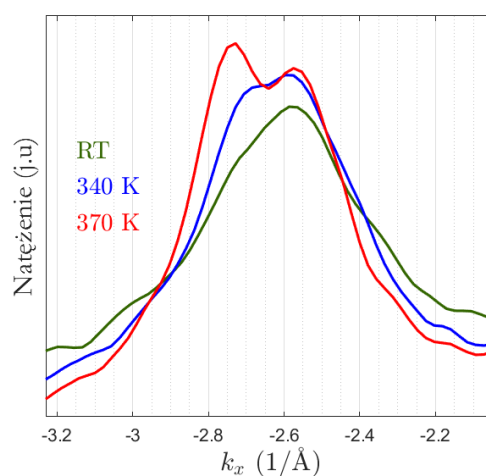
W celu zoptymalizowania jakości warstwy antymon osadzano na warstwie zwilżającej Sb w następujących temperaturach podłoża: pokojowej (RT), 340 K oraz 370 K. Rysunek 3.7(a) przedstawia obraz dyfrakcyjny warstwy zwilżającej Sb po uprzednim wygrzaniu próbki w temperaturze ok. 480 K, zaś rysunek 3.7(b-d) obrazy RHEED antymonenu otrzymane w badanych temperaturach. Wiązka elektronów dla wszystkich obrazów została skierowana w takim kierunku, w którym obserwowany jest symetryczny układ prążków na ekranie po osadzeniu Sb. Jak się później okazało, jest to kierunek równoległy do jednego z boków komórki antymonenu, który odpowiada



Rysunek 3.7. Obrazy dyfrakcyjne RHEED (a) warstwy zwilżającej Sb oraz (b-d) antymonenu uformowanego w temperaturze odpowiednio: pokojowej, 340 K, 370 K. Wiązka elektronów została skierowana wzdłuż jednego z boków komórki antymonenu. Obrazy dyfrakcyjne zostały zarejestrowane po schłodzeniu próbki do temperatury pokojowej. Czerwone strzałki na rysunku (d) wskazują plamki powstające w czasie osadzania antymonu. Czerwony prostokąt obejmuje plamki, których natężenie przedstawiono na wykresie poniżej.

kierunkowi $W[001]+$ ok. 45° . Na rysunku 3.7(d) czerwonymi strzałkami zaznaczono plamki dyfrakcyjne charakterystyczne dla antymonenu, które pojawiają się niezależnie od zastosowanej temperatury podłoża podczas osadzania antymonu.

Rysunek 3.8 zawiera zestawienie profili natężenia fragmentu obrazu RHEED

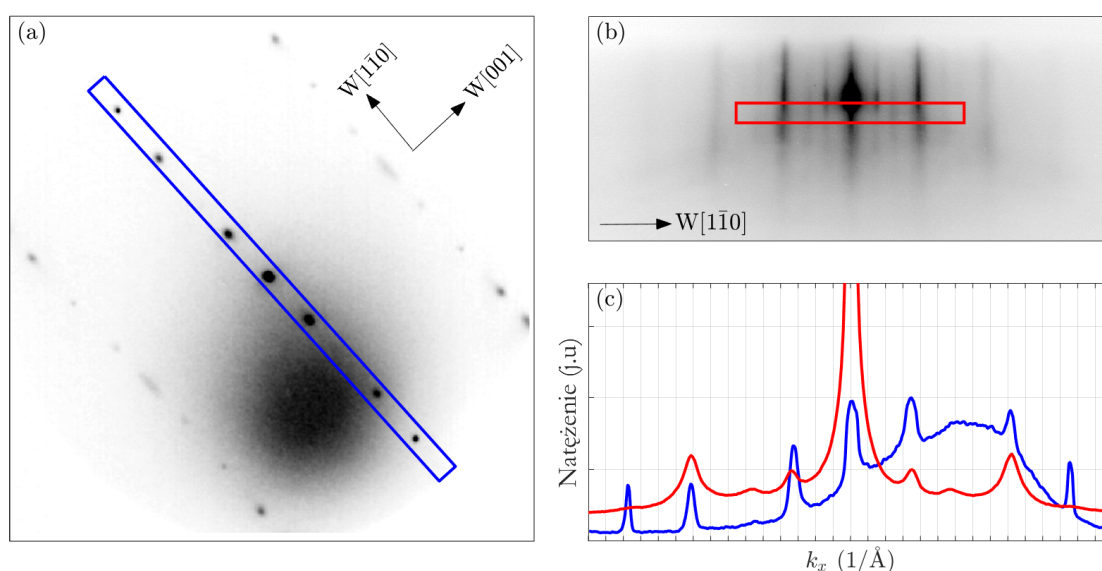


Rysunek 3.8. Profile intensywności fragmentów obrazu RHEED oznaczonego na rysunku 3.7(d) czerwonym prostokątem dla badanych temperatur podłoża podczas wzrostu antymonenu na warstwie zwilżającej Sb.

zaznaczonego czerwonym prostokątem na rysunku 3.7(d). Krzywe otrzymano dla trzech temperatur podłoża. Na podstawie wykresu można zauważyć proces wykształcania się podwójnych prążków. Wierzchołki odpowiadające plamkom dyfrakcyjnym stają się najbardziej odseparowane od siebie przy temperaturze osadzania 370 K. W wyższych temperaturach w trakcie osadzania wskazane plamki zazwyczaj nie pojawiają się na obrazie dyfrakcyjnym, co świadczy o braku utworzonej struktury przez atomy antymonu na warstwie zwilżającej Sb. Temperatura 370 K została uznana za optymalną do wzrostu antymonenu.

3.3 Wyniki pomiarów dyfrakcyjnych warstwy zwilżającej

Warstwa zwilżająca jest pierwszą warstwą, która tworzy się bezpośrednio na powierzchni W(110) podczas osadzania antymonu. Do jej uformowania niezbędna jest gęstość atomów antymonu odpowiadająca połowie pojedynczej warstwy α -antymonenu. Rysunek 3.9(a) przedstawia obraz dyfrakcyjny LEED warstwy zwilżającej Sb uzyskanej po osadzeniu Sb na oczyszczonej powierzchni W(110). Obecność wyraźnych plamek dyfrakcyjnych wyklucza amorficzny charakter powierzchni. Warstwa zwilżająca podczas wzrostu częściowo odzwierciedla sieć krystalograficzną powierzchni wolframu. Rzędy atomów antymonu są ułożone wzdłuż kierunku [001] podłoża wolframowego zachowując jego okresowość. Oznacza to, że odległość między rzędami atomów Sb w kierunku W[001] jest taka sama jak między atomami wolframu i wynosi $a_{[001]} = 3,16 \text{ \AA}$. W kierunku $[1\bar{1}0]$ występuje nowa periodyczność wywołana obecnością atomów Sb, która jest niewspółmierna do periodyczności podłoża i wynosi ok. $8,10 \text{ \AA} \pm 0,07 \text{ \AA}$.



Rysunek 3.9. (a) Obraz dyfrakcyjny LEED warstwy zwilżającej Sb na powierzchni W(110). Energia wiązki elektronów: 44 eV. (b) Fragment zerowej strefy Lauego obrazu RHEED warstwy zwilżającej Sb oczyszczonej z warstw antymonenu poprzez wygrzewanie po kontakcie próbki z powietrzem. Wiązka elektronów została skierowana wzdłuż kierunku W[001]. (c) Zestawienie profili natężenia fragmentów obrazów dyfrakcyjnych zaznaczonych na rysunkach (a) i (b) prostokątami odpowiednio w kolorze niebieskim i czerwonym.

Rysunek 3.9(b) przedstawia fragment zerowej strefy Lauego obrazu RHEED warstwy zwilżającej Sb po kontakcie próbki z powietrzem i desorpcji warstw antymonenu w procesie wygrzewania w temperaturze ok. 480 K. Wiązka elektronów została skierowana wzdłuż kierunku [001] podłoża wolframowego. Na obrazach dyfrakcyjnych oznaczono prostokątami ich fragmenty odpowiadające równym zakresom

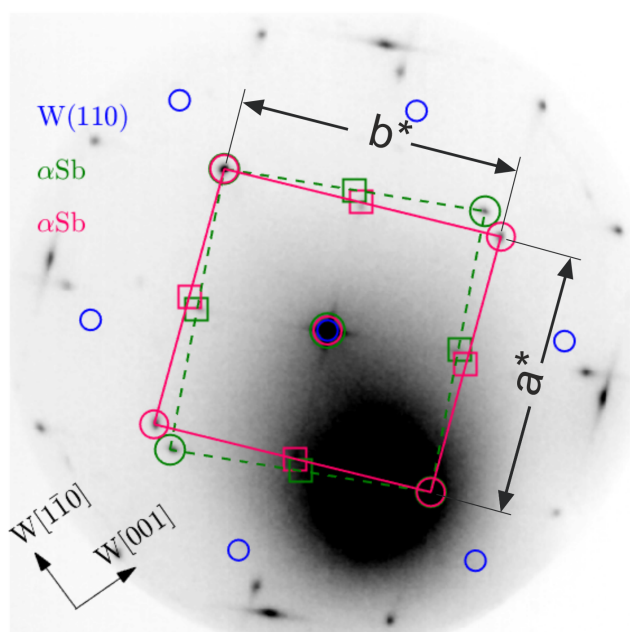
rozproszonego wektora falowego. Otrzymane profile natężenia zestawiono na rysunku 3.9(c). Widoczne wierzchołki na obydwu wykresach można przypisać tym samym wartościom rozproszonego wektora dyfrakcji. Zatem obrazy dyfrakcyjne warstwy zwilżającej Sb uzyskane techniką LEED oraz po kontakcie próbki z powietrzem – techniką RHEED, posiadają ten sam układ prążków dyfrakcyjnych. Warstwy antymonenu pokrywające warstwę zwilżającą zabezpieczają ją przed degradacją i utlenieniem podczas ekspozycji na powietrzu. Warstwa zwilżająca oczyszczona poprzez wygrzewanie zachowuje swoją strukturę atomową i może służyć jako gotowe podłoże do wzrostu antymonenu.

3.4 Struktura krystalograficzna antymonenu

Właściwości krystalograficzne α -antymonenu zostały zbadane za pomocą dwóch technik dyfrakcyjnych. Wyniki pomiarów LEED dotyczą antymonenu przygotowanego poprzez osadzanie Sb na oczyszczonym kryształ wolframu. Obrazy RHEED zostały zarejestrowane dla antymonenu powstałego po osadzeniu Sb na wygrzanej warstwie zwilżającej Sb po kontakcie próbki z powietrzem. Obydwa eksperymenty dyfrakcyjne zostały przeprowadzone w temperaturze pokojowej w dwóch niezależnych komorach próżniowych.

3.4.1 Wyniki pomiarów dyfrakcyjnych LEED

Na rysunku 3.10. przedstawiono obraz dyfrakcyjny LEED α -antymonenu na powierzchni W(110). Na oczyszczony kryształ naniesiono antymon w ilości odpowiadającej warstwie zwilżającej Sb i dwóm warstwom α -antymonenu, co pozwoliło uzyskać obraz dyfrakcyjny bez widocznych plamek pochodzących od warstwy zwilżającej Sb.



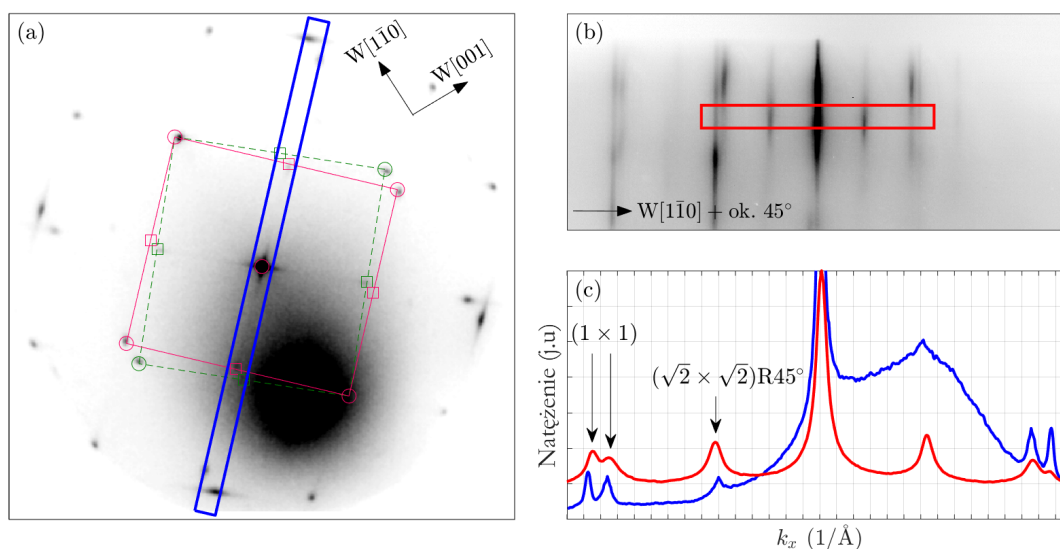
Rysunek 3.10. Obraz dyfrakcyjny LEED α -antymonenu na powierzchni zwilżającej Sb uzyskany dla energii elektronów 44 eV. W lewym dolnym rogu strzałkami oznaczono charakterystyczne kierunki podłoża wolframowego. Komórki dwóch domen α -antymonenu zostały przedstawione za pomocą dużych czworokątów w kolorach różowym i zielonym. Okręgami w wierzchołkach czworokątów oraz małymi kwadratami otoczono plamki pochodzące odpowiednio od struktury (1×1) oraz rekonstrukcji antymonenu. Niebieskie okręgi wskazują miejsca położenia prążków dyfrakcyjnych pochodzących od powierzchni W(110).

Struktura powstałego α -antymonenu posiada sieć zbliżoną do prostokątnej centrowanej składającej się z dwóch takich samych domen obróconych względem siebie o kąt $94,5^\circ \pm 0,5^\circ$. Każda z nich wykazuje rekonstrukcję $(\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ$. Na obrazie dyfrakcyjnym zaznaczono komórkę sieci odwrotnej antymonenu. Kolorem różowym i zielonym rozrózniono komórki poszczególnych domen. Prążki przypisane strukturze (1×1) zostały otoczone okręgami, natomiast kwadratami oznaczono widoczne plamki pochodzące od rekonstrukcji antymonenu.

Sieć antymonenu, podobnie jak warstwa zwilżająca, jest częściowo dopasowana do sieci powierzchni W(110). Na rysunku 3.10 niebieskimi okręgami wskazano miejsca, które odpowiadają położeniom plamek dyfrakcyjnych pochodzących od powierzchni W(110). Odległość między rzędami punktów sieci odwrotnej struktury (1×1) α -antymonenu w kierunku $[001]$ podłoża jest zgodna z odległością między rzędami punktów sieci odwrotnej wolframu. Wymiary komórki α -antymonenu w sieci odwrotnej zostały oznaczone jako a^* i b^* , zgodnie z rysunkiem 3.10. Przyjmując stałą sieci wolframu $3,16 \text{ \AA}$, obliczono stałe sieci rzeczywistej α -antymonenu: $a = 4,68 \text{ \AA} \pm 0,07 \text{ \AA}$, $b = 4,31 \text{ \AA} \pm 0,07 \text{ \AA}$.

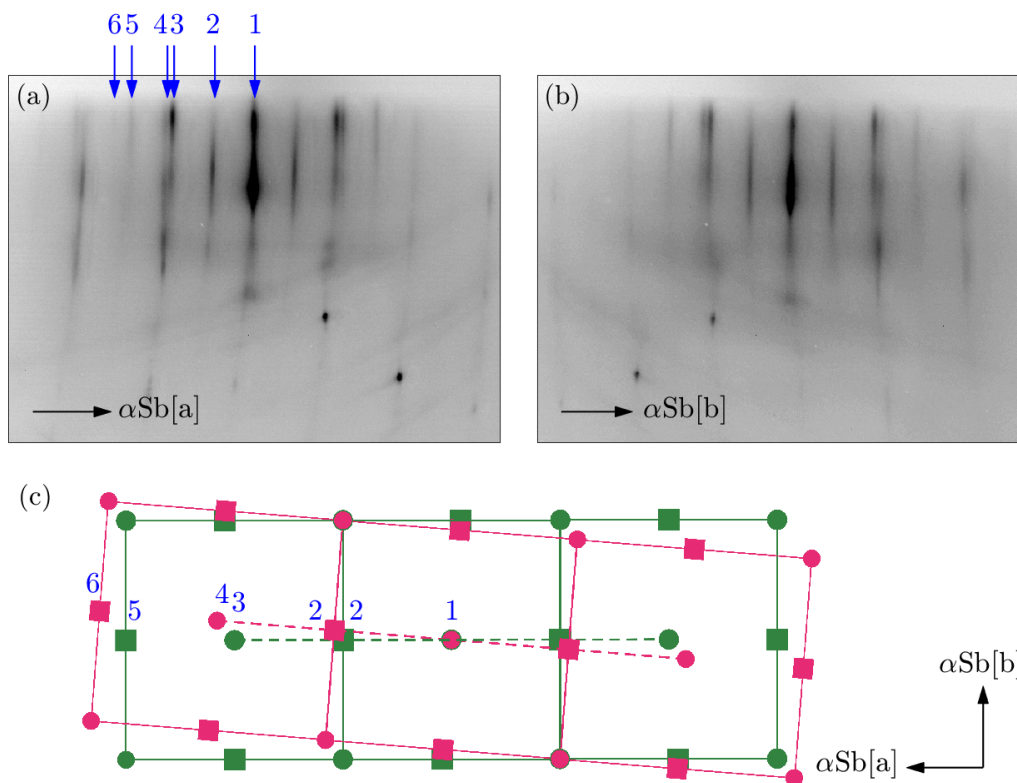
3.4.2 Wyniki pomiarów dyfrakcyjnych RHEED

Wyniki pomiarów dyfrakcyjnych LEED powierzchni W(110) po osadzeniu antymonu umożliwiły określenie struktury krystalograficznej α -antymonenu. Otrzymane dane



Rysunek 3.11. (a) Obraz dyfrakcyjny LEED dwóch warstw α -antymonenu na powierzchni W(110). (b) Fragment zerowej strefy Lauego obrazu RHEED dwóch warstw α -antymonenu uzyskanych poprzez osadzanie Sb na oczyszczonej warstwie zwilżającej Sb po kontakcie próbki z powietrzem. Wiązka elektronów została skierowana wzdłuż jednego z boków komórki antymonenu. (c) Zestawienie profili natężenia fragmentów obrazów dyfrakcyjnych zaznaczonych na rysunkach (a) i (b) prostokątem odpowiednio w kolorze niebieskim i czerwonym.

pozwołyły następnie rozpoznać taką strukturę na podstawie obrazów dyfrakcyjnych RHEED po osadzeniu antymonenu na oczyszczonej warstwie zwilżającej Sb.

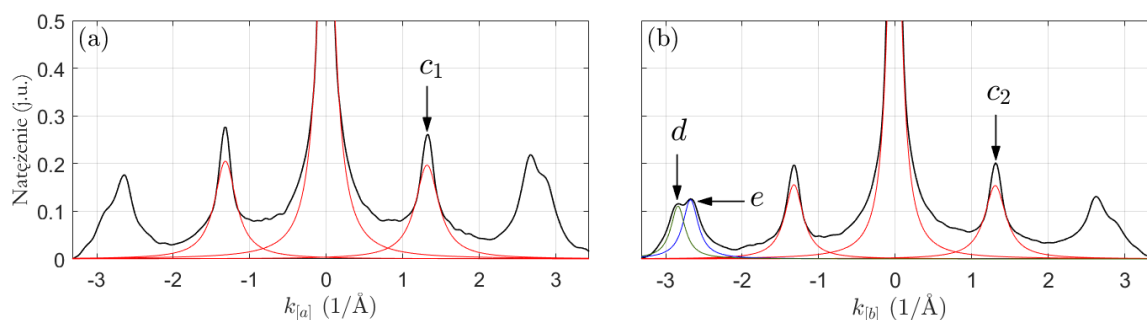


Rysunek 3.12. (a,b) Obrazy RHEED pojedynczej warstwy antymonenu z wiązką skierowaną wzdłuż dwóch boków komórki. (c) Schematyczny fragment sieci odwrotnej antymonenu z rozróżnieniem dwóch domen oraz kierunków krystalograficznych $\alpha\text{Sb}[a]$ i $\alpha\text{Sb}[b]$ struktury ustawianych podczas pomiarów dyfrakcyjnych RHEED. Strzałki z numerami na rysunku (a) wskazują plamki dyfrakcyjne odpowiadające punktom sieci odwrotnej ponumerowanym na rysunku (c).

Wstępna analiza obrazów dyfrakcyjnych RHEED polegała na porównaniu ich z odpowiednimi obrazami LEED. Na rysunku 3.11(a) zamieszczono obraz dyfrakcyjny LEED α -antymonenu. Pokrycie Sb odpowiada warstwie zwilżającej Sb oraz dwóm warstwom α -antymonenu. Rysunek 3.11(b) przedstawia fragment zerowej strefy Lauego obrazu RHEED dwóch warstw α -antymonenu osadzonych na oczyszczonej warstwie zwilżającej Sb. Wiązka elektronów została skierowana wzdłuż jednego z boków komórki antymonenu w celu uzyskania symetrycznego obrazu struktury. Kierunek ten odpowiada kierunkowi podłoża wolframowego $[001]+$ ok. 45° . Na obrazach dyfrakcyjnych oznaczono prostokątami fragmenty o długościach odpowiadających równym zakresom rozproszonego wektora falowego. Otrzymane profile natężenia zestawiono na rysunku 3.11(c). Obydwa wykresy posiadają wyraźne wierzchołki przypisane plamce zwierciadłanie odbitej oraz plamkom pochodzącym od struktury (1×1) i rekonstrukcji $(\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ$. Ich położenie odpowiada zbliżonym wartościom rozproszonego wek-

tor falowego. Brak ścisłej zgodności położenia uzyskanych par wierzchołków wynika z niepewności pomiarowej związanej z dwoma niezależnymi eksperymentami. Wartość niepewności pomiarowej została oszacowana na $0,02 \text{ \AA}^{-1}$.

Rysunek 3.12 przedstawia obrazy dyfrakcyjne RHEED pojedynczej warstwy antymonenu osadzonej na warstwie zwilżającej Sb w temperaturze 370 K. Wiązka elektronów podczas pomiarów została skierowana wzdłuż dwóch boków komórki antymonenu. Ze względu na sieć antymonenu zbliżoną do sieci prostokątnej (kąt odejścia od sieci prostokątnej oszacowano na $4\text{-}5^\circ$), w dalszej części pracy komórka podstawowa oraz strefa Brillouina są przedstawiane dla uproszczenia w postaci prostokątów. Obrazy na rysunku 3.12(a,b) prezentują zerową strefę Lauego struktury antymonenu oraz plamki pochodzące od warstwy zwilżającej Sb, które tworzą niesymetryczny wzór. Rysunek 3.12(c) zawiera schemat fragmentu sieci odwrotnej antymonenu, na którym dwoma kolorami rozróżniono dwie domeny struktury. Czarnymi strzałkami wskazano pomocnicze kierunki krystalograficzne antymonenu oznaczone jako $\alpha\text{Sb}[a]$ i $\alpha\text{Sb}[b]$. Schemat został sporządzony na podstawie wyników dyfrakcji LEED przedstawionych na rysunku 3.10. Niebieskimi strzałkami i numerami na rysunku 3.12(a) oznaczono plamki dyfrakcyjne odpowiadające punktom sieci odwrotnej na rysunku 3.12(c). Wymiary komórki antymonenu zostały obliczone poprzez określenie odległości między plamkami na obrazie RHEED odpowiadającymi centralnemu punktowi komórki w sieci odwrotnej wzdłuż trzech kolejnych komórek. Plamki te zostały połączone przerywanymi liniami na rysunku 3.12(c).



Rysunek 3.13. Profile RHEED w postaci czarnych krzywych uzyskane z rysunku 3.12(a,b). Czerwone linie stanowią wykresy funkcji Lorenz'a dopasowanej do wybranych wierzchołków.

Rysunek 3.13 przedstawia profile dyfrakcyjne uzyskane na podstawie obrazów na rysunku 3.12(a,b). Profile zawierają wierzchołki odpowiadające punktom sieci odwrotnej, które na rysunku 3.12(c) leżą na przerywanych liniach. W celu wyznaczenia położenia wierzchołków c_1 , c_2 , d i e , dane zostały dopasowane za pomocą funkcji Lorenz'a. Krzywe te przedstawiono w postaci czerwonych, cienkich linii. Informacje o położeniu poszczególnych wierzchołków oraz związanych z nimi odległościami w sieci rzeczywistej zostały zestawione w tabeli 3.2. Jeden z boków komórki antymonenu jest związany z wierzchołkami c_1 , c_2 i e , drugi bok z wierzchołkiem d . Niepewność stałej

Wierzchołek	położenie w sieci odwrotnej (\AA^{-1})	stała sieci rzeczywistej (\AA)
c_1	$1,32 \pm 0,02$	$4,76 \pm 0,07$
c_2	$1,30 \pm 0,02$	$4,83 \pm 0,07$
d	$2,84 \pm 0,02$	$4,42 \pm 0,07$
e	$2,68 \pm 0,02$	$4,69 \pm 0,07$

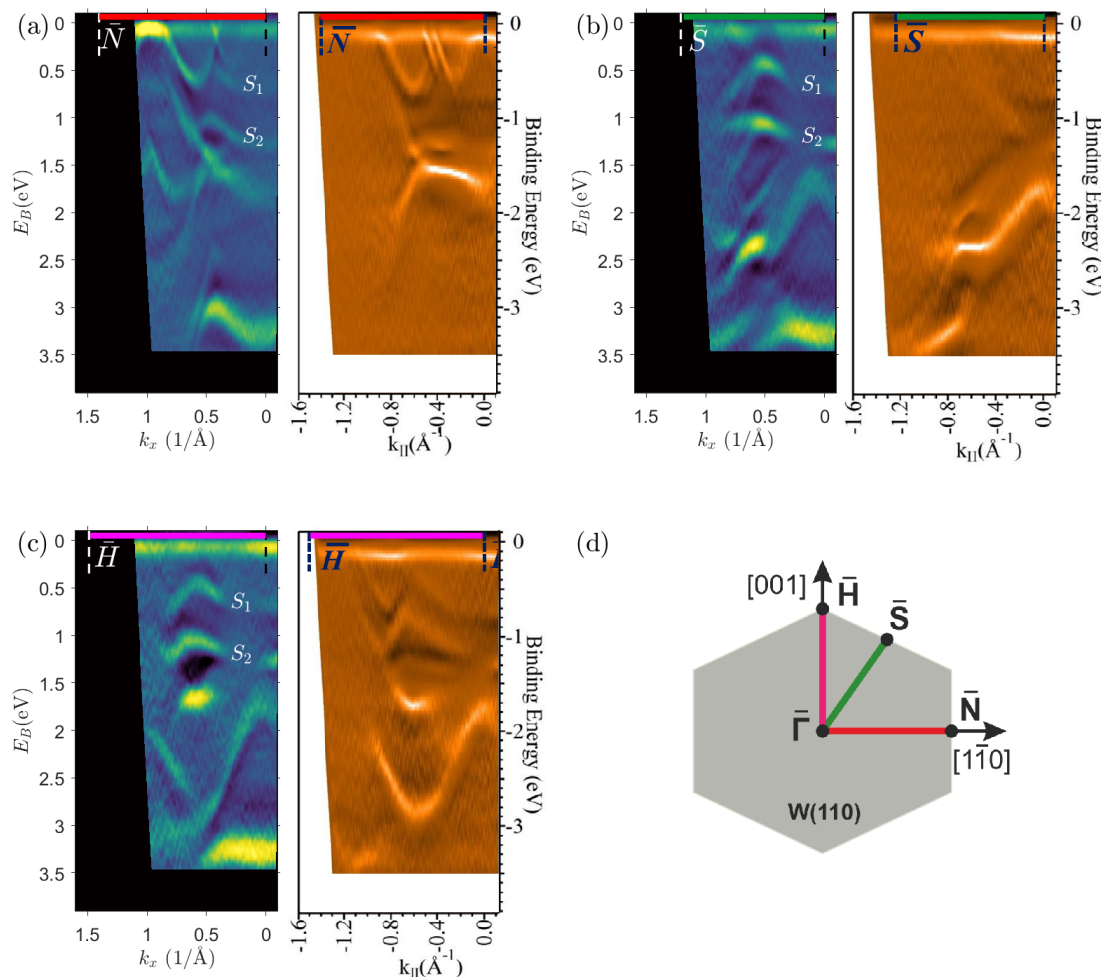
Tabela 3.2. Położenia wierzchołków profili natężeń jako punktów sieci odwrotnej oraz obliczone stałe sieci rzeczywistej struktury antymonenu. Wybrane wierzchołki podpisano na rysunku 3.13.

sieci wynika z niepewności dopasowania wierzchołków. W rzeczywistości wierzchołki c_1 i c_2 składają się z dwóch sąsiadujących wierzchołków powiązanych z plamkami od rekonstrukcji drugiej domeny. Z tego powodu niepewność dopasowania krzywych do wierzchołków c_1 i c_2 może być większa od podanej.

Na podstawie danych zawartych w tabeli 3.2 obliczono średnie wartości stałych sieci antymonenu $a = 4,76 \text{\AA} \pm 0,07 \text{\AA}$ (na podstawie wierzchołków c_1 , c_2 i e), $b = 4,42 \text{\AA} \pm 0,07 \text{\AA}$ (na podstawie wierzchołka d). Wartości te są zbliżone do wartości uzyskanych na podstawie eksperymentów dyfrakcyjnych LEED w osobnym układzie badawczym $a = 4,68 \text{\AA} \pm 0,07 \text{\AA}$, $b = 4,31 \text{\AA} \pm 0,07 \text{\AA}$.

3.5 Struktura elektronowa warstwy zwilżającej

Właściwości elektronowe warstwy zwilżającej utworzonej przez atomy antymonu na powierzchni W(110) zostały określone za pomocą techniki ARPES.



Rysunek 3.14. (a-c) Mapy fotoemisji warstwy zwilżającej w postaci drugiej pochodnej liczby zliczeń po energii (lewe kolumny) zestawione z analogicznymi danymi literaturowymi czystej powierzchni W(110) (prawe kolumny) [5]. Widma elektronowe otrzymane w dwóch eksperymentach zostały zarejestrowane przy takiej samej wartości energii fotonów 21,2 eV. Składowa wektora falowego k_x jest równoległa do danego kierunku pomiaru. (d) Strefa Brillouina powierzchni W(110). Kolorowe linie oznaczają kierunki wybrane do pomiarów fotoemisji.

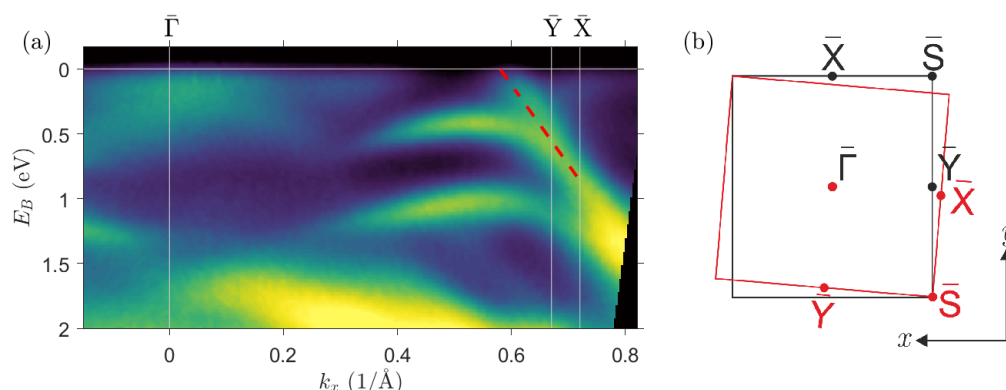
Badania zostały przeprowadzone po desorpcji warstw antymonenu z powierzchni kryształu w temperaturze ok. 480 K po kontakcie próbki z powietrzem. Wyniki przedstawiono na rysunku 3.14. Pomiary wykonano w temperaturze pokojowej w trzech kierunkach podłoża wolframowego: $\bar{\Gamma}\bar{N}$, $\bar{\Gamma}\bar{S}$ oraz $\bar{\Gamma}\bar{H}$, zgodnie ze schematem strefy Brillouina na rysunku 3.14(d). Lewo kolumny rysunku 3.14(a-c) przedstawiają

mapy fotoemisji uzyskane dla warstwy zwilżającej Sb. Dane zostały zaprezentowane w postaci drugiej pochodnej liczby zliczeń po energii w celu zredukowania tła pochodzącego od elektronów wtórnych i uwydatnienia struktury pasm. Otrzymane wyniki zestawiono z analogicznymi widmami czystej powierzchni W(110) zawartymi w literaturze (prawe kolumny rysunku 3.14(a-c)) [5]. Trzy kierunki krystalograficzne powierzchni W(110) wybrane do pomiarów zostały oznaczone poziomymi kolorowymi liniami na mapach fotoemisji oraz schemacie strefy Brillouina na rysunku 3.14(d).

Mapy uzyskane dla warstwy zwilżającej zawierają wyraźne pasma elektronowe, z których większość pochodzi od atomów wolframu. Jednocześnie stany powierzchniowe atomów wolframu na mapach warstwy zwilżającej na rysunku 3.14(c) przecinające poziom Fermiego są mniej widoczne w porównaniu do struktury elektronowej czystej powierzchni W(110). Po osadzeniu Sb w strukturze elektronowej pojawiają się dwa pasma podpisane na rysunku 3.14(a-c) jako S_1 i S_2 . Para charakterystycznych pasm o niemal równoległym przebiegu jest widoczna niezależnie od wybranego kierunku krystalograficznego. W punkcie $\bar{\Gamma}$ stany są prawie płaskie i odpowiadają energii wiązania 0,65 eV i 1,25 eV. Ich dyspersja oraz intensywność się zwiększają wraz ze wzrostem wartości składowej wektora falowego od $k_x = 0,2 \text{ \AA}^{-1}$. Pasma elektronowe S_1 i S_2 posiadają swoje maksima dla składowej wektora falowego w przedziale k_x od $0,5 \text{ \AA}^{-1}$ do $0,6 \text{ \AA}^{-1}$ oraz dla wartości energii wiązania odpowiednio 0,40 eV i 1,00 eV. Podobny układ pasm elektronowych wolframu i warstwy zwilżającej można zauważyć na mapie fotoemisji zmierzonej w kierunku $\bar{\Gamma}\bar{H}$ na rysunku 3.14(c). Zbliżony przebieg stanów elektronowych dwóch powierzchni występuje w przedziale wektora falowego k_x od 0 \AA^{-1} do $0,9 \text{ \AA}^{-1}$. Pasma obserwowane na mapie warstwy zwilżającej, w porównaniu do czystej powierzchni W(110), nie przecinają poziomu Fermiego. Podobieństwo układu powierzchniowych pasm może wynikać z silnego oddziaływania warstwy zwilżającej z podłożem wolframowym i hybrydyzacji stanów należących do atomów wolframu i antymonu. Dokładniejszy opis natury obserwowanych pasm elektronowych może powstać na podstawie wyników obliczeń DFT. Ze względu na stopień komplikacji struktury krystalograficznej warstwy zwilżającej Sb związany z bardzo dużą komórką elementarną, obliczenia teoretyczne, mające na celu znalezienie odpowiedniego modelu strukturalnego i struktury pasmowej są czasochłonne, a praca jest w przygotowaniu [44].

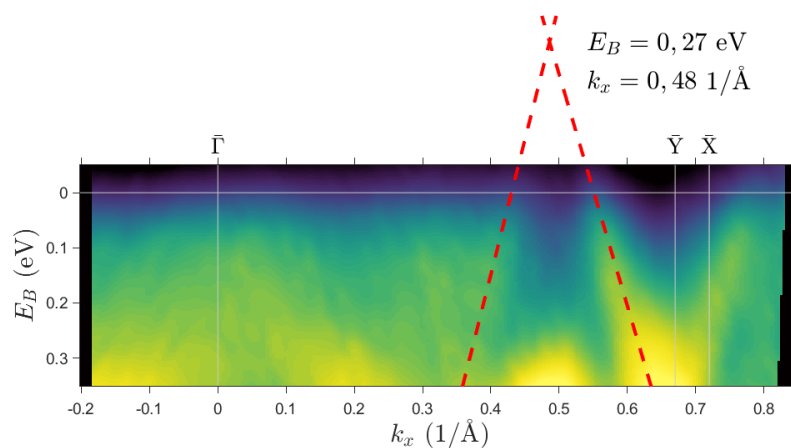
3.6 Struktura elektronowa antymonenu

Rysunek 3.15(a) przedstawia strukturę elektronową pojedynczej warstwy antymonenu. Warstwa materiału została uformowana na oczyszczonej warstwie zwilżającej Sb po kontakcie próbki z powietrzem.



Rysunek 3.15. (a) Mapa natężenia fotoemisji pojedynczej warstwy α -antymonenu. Szare pionowe linie odpowiadają położeniom punktów wysokiej symetrii komórki Brillouina antymonenu podpisane nad mapą. Szara pozioma linia wskazuje poziom Fermiego. (b) Strefa Brillouina dwudomenowej struktury antymonenu. Strzałkami wskazano dwa kierunki x i y wzdłuż dwóch boków komórki antymonenu.

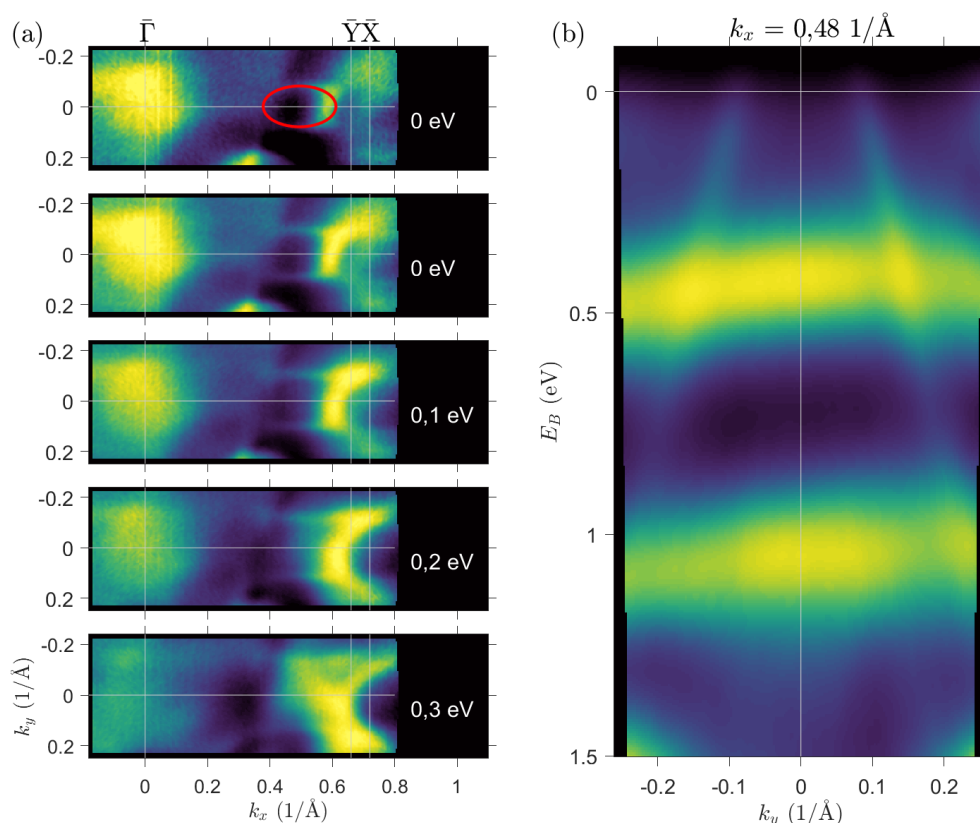
Mapa została zmierzona w kierunku równoległym do jednego z boków komórki antymonenu. Wyniki pomiarów RHEED wskazują na dwudomenową budowę antymonenu, zatem mapa stanowi złożenie struktury elektronowej wzdłuż dwóch kierunków krystalograficznych obróconych względem siebie o kąt ok. 95° . Z tego powodu oprócz punktu $\bar{\Gamma}$ na mapie oznaczono jednocześnie dwa punkty wysokiej symetrii \bar{X} i \bar{Y} , zgodnie ze



Rysunek 3.16. Mapa natężenia fotoemisji zmierzona w zakresie energii wiązania od $-0,05$ eV do $0,35$ eV. Czerwone, przerywane linie przedłużają przebieg liniowych pasm elektronowych w pierwszej strefie Brillouina.

schematem strefy Brillouina antymonenu na rysunku 3.15(b). Oznaczone strzałkami dwa kierunki wzdłuż boków komórki antymonenu x i y służą do oznaczenia na mapach fotoemisji składowych wektora falowego równoległego do powierzchni. Dla uproszczenia strefę Brillouina przedstawiono w postaci prostokąta.

Ze względu na krótką drogę swobodną nieelastycznie rozpraszanych elektronów wynoszącą $3,3 \text{ \AA}$ dla kryształu wolframu i energii fotonów 20 eV , na mapach fotoemisji widoczne są pasma pochodzące jedynie od kilku warstw atomowych próbki. Znaczną intensywnością odznaczają się dwa stany należące do warstwy zwilżającej Sb opisane w podrozdziale 3.5. Szczególną uwagę zwraca pasmo o liniowej dyspersji przecinające poziom Fermiego, którego część została oznaczona czerwoną, przerywaną linią na rysunku 3.15(a). Opisany stan nie jest charakterystyczny dla warstwy zwilżającej Sb czy podłoża wolframowego.



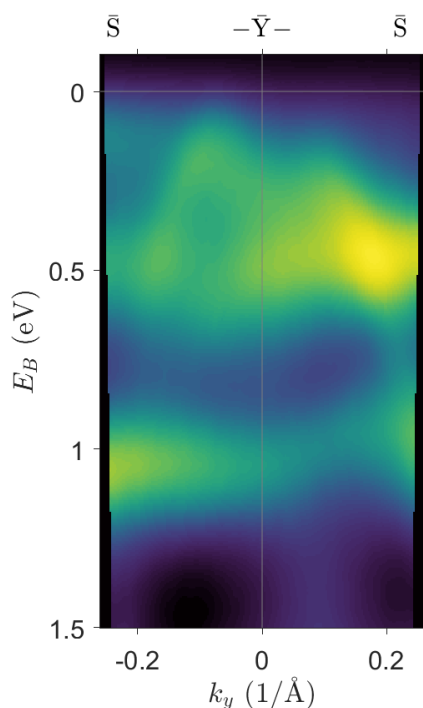
Rysunek 3.17. Widma fotoemisyjne pojedynczej warstwy α -antymonenu w postaci (a) map natężenia fotoemisji w funkcji dwóch składowych wektora falowego w zależności od energii wiązania oraz (b) mapy natężenia fotoemisji zmierzonej w kierunku y wokół punktu odpowiadającemu składowym wektora falowego $k_x = 0,48 \text{ \AA}^{-1}$ i $k_y = 0 \text{ \AA}^{-1}$. Pionowe szare linie odpowiadają punktom wysokiej symetrii komórki Brillouina α -antymonenu. Czerwona elipsa na rysunku (a) zakreśla kształt liniowego pasma na poziomie Fermiego.

Dokładniejsza mapa fotoemisji zmierzona dla mniejszego zakresu energii wiązania, rysunek 3.16, pozwala rozróżnić trzy pasma o liniowej dyspersji, w tym dwa znajdujące

się w pierwszej strefie Brillouina. Ich układ i podobne nachylenie sugerują istnienie pasma elektronowego w kształcie stożka. Liniowe pasma elektronowe sąsiednich stref przecinają się na granicy komórek Brillouina w punkcie \bar{Y} na głębokości 0,40 eV pod poziomem Fermiego. Ekstrapolacja przebiegu liniowych pasm pozwoliła wyznaczyć punkt ich przecięcia nad poziomem Fermiego. Przewidywane umiejscowienie punktu Diraca odpowiada energii $0,27 \pm 0,01$ eV oraz składowej wektora falowego $k_x = 0,48 \pm 0,02 \text{ \AA}^{-1}$.

Obecność pasm elektronowych tworzących „stożek” potwierdza także mapa dyspersyjna przedstawiona na rysunku 3.17(b) zmierzona w kierunku y wokół punktu, który odpowiada wierzchołkowi stożkowego pasma. Liniowe pasma struktury elektronowej są stosunkowo wąskie w porównaniu do dwóch równoległych pasm pochodzących od warstwy zwilżającej Sb, co świadczy o bardzo dobrym uporządkowaniu warstwy atomów tworzących antymonenu.

Nietypowy kształt „stożka” można również obserwować na mapach natężenia fotoemisji w funkcji dwóch składowych wektora falowego dla różnych energii wiązania (umieszczonych po prawej stronie wykresów na rysunku 3.17(a)). Dla energii wiązania 0 eV (poziom Fermiego) w punkcie dla wartości składowych wektora falowego $k_x = 0,48 \text{ \AA}^{-1}$ i $k_y = 0 \text{ \AA}^{-1}$ znajduje się środek pasma elektronowego o wydłużonym kształcie zbliżonym do elipsy. Wraz ze wzrostem energii wiązania kształt przekroju „stożka” staje się bardziej złożony. Symetria pasma zostaje zachowana głównie w jednym z dwóch charakterystycznych kierunków krystalograficznych antymonenu (kierunek y). Pasma o liniowej dyspersji posiadają także różny stopień nachylenia



Rysunek 3.18. Mapa natężenia fotoemisji zmierzona w kierunku $\bar{S}\bar{Y}$. Pionowa szara linia wskazuje położenie punktu \bar{Y} , pozioma szara linia wskazuje poziom Fermiego.

w zależności od kierunku krystalograficznego, co świadczy o anizotropowych właściwościach elektronowych dwuwymiarowego materiału. W kierunku równoległym do kierunku y dyspersja pasm wynosi $7,14 \text{ eV}/\text{\AA}^{-1}$, zaś w kierunku równoległym do kierunku x wynosi $3,75 \text{ eV}/\text{\AA}^{-1}$.

Inne charakterystyczne pasmo antymonenu jest obserwowane w kierunku $\bar{S}\bar{Y}$. Mapa fotoemisji zamieszczona na rysunku 3.18 prezentuje stan niemal symetryczny względem punktu \bar{Y} komórki Brillouina antymonenu. Z tego powodu można uznać je za pasmo elektronowe przypisane do warstwy atomów antymonu. Od pozostałych liniowych pasm odróżnia je brak przecięcia poziomu Fermiego. Wierzchołek pasma sięga $0,15 \text{ eV}$ pod poziomem Fermiego.

3.6.1 Pasma o liniowej dyspersji

W strukturze elektronowej antymonenu występują pasma o linowej zależności energii od pędu. Ta szczególna właściwość stanów antymonenu wskazuje na obecność bezmasowych elektronów nazywanych fermionami Diraca. W badanym układzie można wyróżnić liniowe pasma tworzące charakterystyczny, anizotropowy „stożek”, którego kształt na powierzchni Fermiego jest zbliżony do elipsy.

Nachylenie pasm jest związane z prędkością grupową elektronów zgodnie z poniższym wzorem:

$$V_g = \frac{1}{\hbar} \frac{dE}{dk} \quad . \quad (3.1)$$

Największą wartość dyspersji pasm $(dE)/(dk)$ wynoszącą $7,14 \text{ eV} \cdot \text{\AA}$ otrzymano na podstawie wyników przedstawionych na rysunku 3.17(b). Zatem maksymalna prędkość grupowa elektronów antymonenu występuje w kierunku $\bar{\Gamma}\bar{X}$ i wynosi:

$$V_g = 1,08 \cdot 10^6 \pm 0,02 \cdot 10^6 \quad \text{m/s} \quad . \quad (3.2)$$

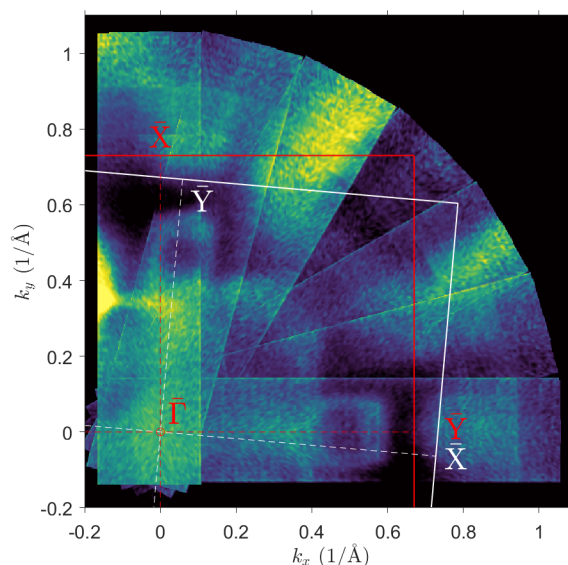
W kierunku $\bar{\Gamma}\bar{Y}$ prędkość grupowa elektronów jest równa:

$$V_g = 0,57 \cdot 10^6 \pm 0,02 \cdot 10^6 \quad \text{m/s} \quad . \quad (3.3)$$

Otrzymane wartości są zbliżone do wartości uzyskanych w obliczeniach teoretycznych w punkcie Diraca α -antymonenu: $V_y = 0,84 \cdot 10^6 \text{ m/s}$, $V_x = 0,41 \cdot 10^6 \text{ m/s}$ [28].

3.6.2 Powierzchnia Fermiego

Rysunek 3.19 przedstawia wycinek powierzchni Fermiego, który powstał poprzez złożenie kilku map fotoemisji dla dwóch składowych wektora falowego i energii wiązania 0 eV . Zakres kąta azymutalnego został dobrany tak, aby na powierzchni Fermiego ująć dwa niemal prostopadłe kierunki krystalograficzne $\bar{\Gamma}\bar{X}$ i $\bar{\Gamma}\bar{Y}$ antymonenu.



Rysunek 3.19. Fragment powierzchni Fermiego antymonenu. Ciągłe czerwone i białe linie obejmują część (ponad jedną czwartą) strefy Brillouina antymonenu.

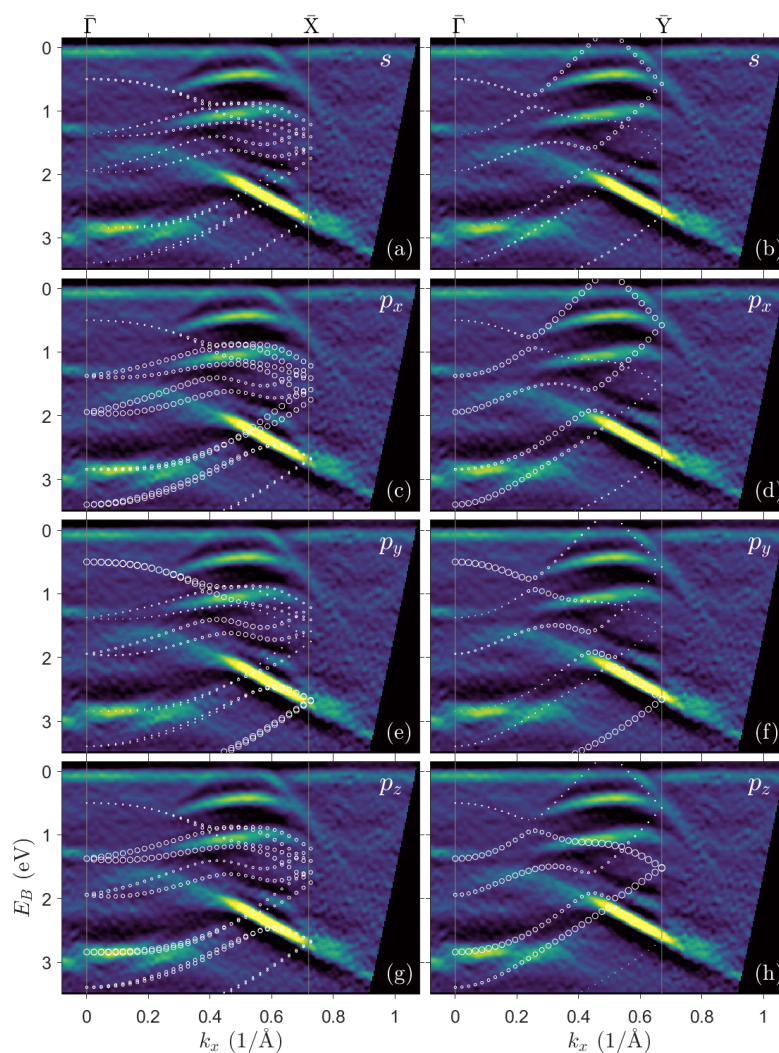
Powierzchnia Fermiego odzwierciedla dwudomenową strukturę antymonenu. Na przedstawionym na rysunku 3.19 fragmencie powierzchni Fermiego widoczne są dwa charakterystyczne pasma (elipsy) tworzące „stożek”, które występują jedynie w kierunku $\bar{\Gamma}\bar{Y}$. Co więcej, „stożek” nie jest umiejscowiony w żadnym z punktów wysokiej symetrii antymonenu. Ta właściwość odróżnia go od innych materiałów dwuwymiarowych, takich jak grafen, dla którego wierzchołek liniowego pasma jest obserwowany w punktach $\bar{K}(\bar{K}')$. Kąt pomiędzy kierunkami $\bar{\Gamma}\bar{X}$ dwóch domen antymonenu wynosi ok. 95° , co jest zgodne z informacjami zawartymi w opisie struktury krystalograficznej w podrozdziale 3.4.

3.6.3 Obliczenia struktury pasmowej

W celu dokładniejszego ustalenia natury pasm elektronowych w badanym układzie, w szczególności pasm o liniowej dyspersji, wykonano obliczenia z pierwszych zasad w ramach teorii funkcjonału gęstości³. Obliczenia przeprowadzono dla komórki antymonenu o stałych sieciowych uzyskanych w badaniach eksperymentalnych $a = 4,68 \text{ \AA}$, $b = 4,31 \text{ \AA}$. Pominięto wpływ podłoża, rekonstrukcji oraz innych możliwych struktur na powierzchni warstwy materiału. Ze względu na znaczny rozmiar komórki elementarnej warstwy zwilżającej Sb, badania teoretyczne zostały przeprowadzone dla swobodnego antymonenu. Obliczenia zostały wykonane w uogólnionym przybliżeniu gradientowym (GGA - ang. - *Generalized Gradient Approximation*) w implementacji Perdew-Burke-Ernzerhafa [38]. Do tego został wykorzystany kod VASP (ang. - *Vienna Ab-initio Simulation Package*) [19, 20]. Wartość parametru odcięcia energetycznego

³Obliczenia wykonał prof. dr hab. Mariusz Krawiec w Katedrze Fizyki Powierzchni i Nanostruktur UMCS

wynosiła 340 eV, a strefa Brillouina była próbkowana siatką punktów $6 \times 6 \times 1$ metodą Monkhorsta-Packa [32]. Układ był modelowany jako izolowana warstwa Sb w fazie α oddzielona od swoich obrazów w sąsiednich komórkach elementarnych warstwą próżni o grubości 19 Å. Położenia atomów zostały zoptymalizowane z wykorzystaniem metody sprzężonych gradientów z nałożonym kryterium dokładności na siły działające na każdy atom, której wartość wynosiła 0,01 eV/Å. Obliczenia uwzględniają oddziaływanie spin-orbita.



Rysunek 3.20. Mapy fotoemisji w postaci drugiej pochodnej liczby zliczeń po energii wiązania w kierunku równoległym do kierunku $\bar{\Gamma}\bar{X}(\bar{Y})$. Białymi okręgami oznaczono wyniki obliczeń DFT uzyskane w kierunku $\bar{\Gamma}\bar{X}$ na rysunku (a, c, e, g) i $\bar{\Gamma}\bar{Y}$ na rysunku (b, d, f, h). Wielkość okręgów odpowiada wkładowi poszczególnych orbitali atomów antymonenu w pasma elektronowe. Prawe górne rogi map zawierają podpisy orbitali: s, p_x, p_y, p_z .

Rysunek 3.20 przedstawia mapy fotoemisji pojedynczej warstwy antymonenu wraz z wynikami obliczeń DFT. Dane teoretyczne zostały przedstawione w postaci białych okręgów. Wkład poszczególnych orbitali atomów antymonenu w strukturę pasm został

zobrazowany za pomocą wielkości okręgów (im większy okrąg tym większy wkład). Rysunki 3.20(a, c, e, g) i 3.20(b, d, f, h) przedstawiają wyniki obliczeń uzyskane odpowiednio dla kierunków $\bar{\Gamma}\bar{X}$ i $\bar{\Gamma}\bar{Y}$. Przyjęto, że ze względu na dwudomenową budowę antymonenu mapa fotoemisji zawiera złożenie pasm należących do obydwu kierunków krystalograficznych.

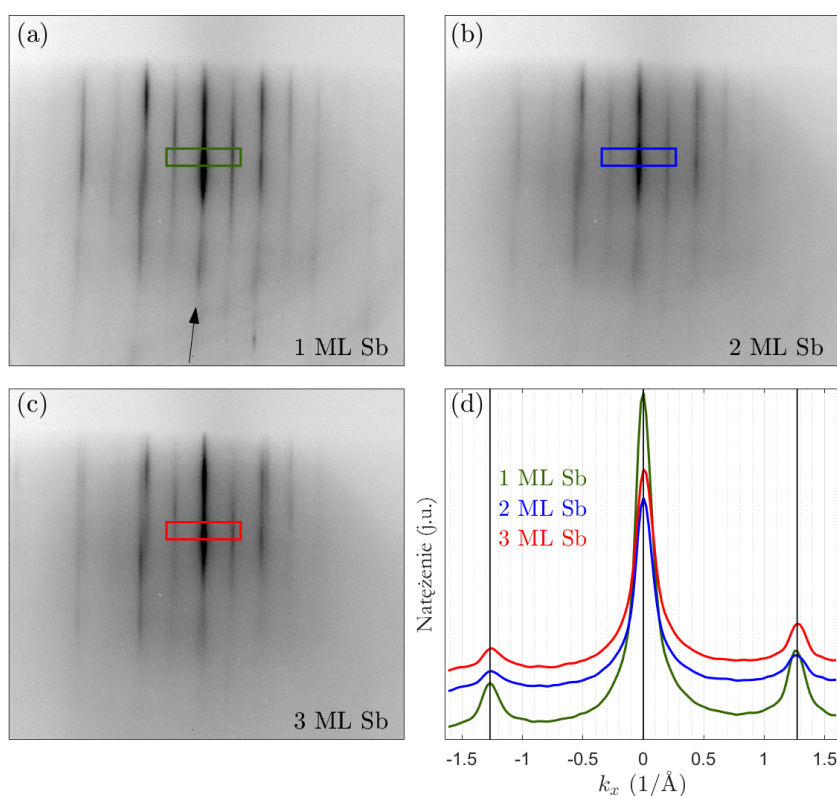
W celu jak najlepszego dopasowania danych teoretycznych i eksperymentalnych, wyniki obliczeń zostały przesunięte w skali energii o -0,4 eV. Takie przemieszczenie poziomu Fermiego może świadczyć o transferze ładunku z antymonenu do podłoża wolframowego i powstaniu wolnych stanów dziurowych w strukturze antymonenu. Zestawienie danych na rysunku 3.20. prezentuje jedynie częściową zgodność danych eksperymentalnych z wynikami obliczeń, co jest skutkiem znacznych różnic pomiędzy przyjętym modelem teoretycznym a realnie badanym układem. W szczególności dobrze odwzorowany jest liniowy charakter pasm zlokalizowanych wokół punktu Diraca (prawa kolumna rysunku 3.20). Liniowe pasma są związane głównie z orbitalami atomów antymonu: s i składową orbitalu p równoległą do powierzchni (składowa p_x). Obliczenia DFT potwierdzają zatem fakt, że obserwowane stany o liniowej dyspersji pochodzą od struktury antymonenu. W wynikach obliczeń w kierunku $\bar{\Gamma}\bar{X}$ (lewa kolumna na rysunku 3.20) pojawia się także para słabo dyspersyjnych pasm, które punkt $\bar{\Gamma}$ przecinają w przedziale energii 1,0-2,0 eV. Wskazane pasma przypominają charakterystyczne stany obserwowane dla warstwy zwilżającej Sb, jednak odpowiadają większej wartości energii wiązania. Warstwa zwilżająca Sb, ze względu na gęstość atomów w warstwie, może być traktowana jako połowa dwuwarstwy antymonenu. Z tego powodu struktury elektronowe obydwu materiałów mogą wykazywać podobne cechy.

3.7 Wielokrotne warstwy antymonenu

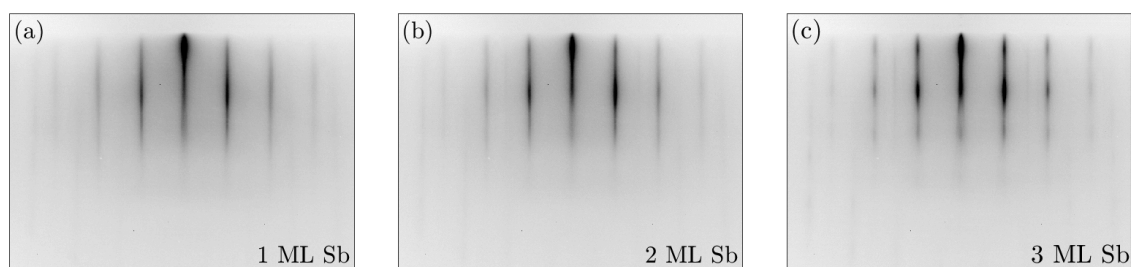
Zoptymalizowanie preparatyki pojedynczej warstwy α -antymonenu pozwala na tworzenie wielowarstwowych układów. Badania wykonano dla podwójnych i potrójnych warstw materiału osadzonych na warstwie zwilżającej Sb. Uzyskane dane porównano z wynikami badań pojedynczej warstwy antymonenu. Następnie określono zmiany zachodzące w strukturze krystalograficznej oraz elektronowej w zależności od liczby warstw materiału.

3.7.1 Struktura krystalograficzna

Rysunek 3.21 i rysunek 3.22 przedstawiają obrazy dyfrakcyjne zarejestrowane dla pełnych pokryć w zakresie od jednej do trzech warstw antymonenu. Antymon osadzono na warstwie zwilżającej Sb w temperaturze ok. 370 K.



Rysunek 3.21. (a-c) Obrazy RHEED uzyskane dla pokryć od jednej do trzech warstw antymonenu osadzonych na warstwie zwilżającej Sb. Pomiary wykonano dla wiązki elektronów skierowanej wzdłuż kierunku równoległego do jednego z boków komórki antymonenu. Wyniki zarejestrowano podczas osadzania antymonu w temperaturze ok. 370 K. (d) Wykresy natężenia fragmentów obrazów dyfrakcyjnych zaznaczonych prostokątami na rysunku (a-c). Krzywe zostały przesunięte w skali natężenia.



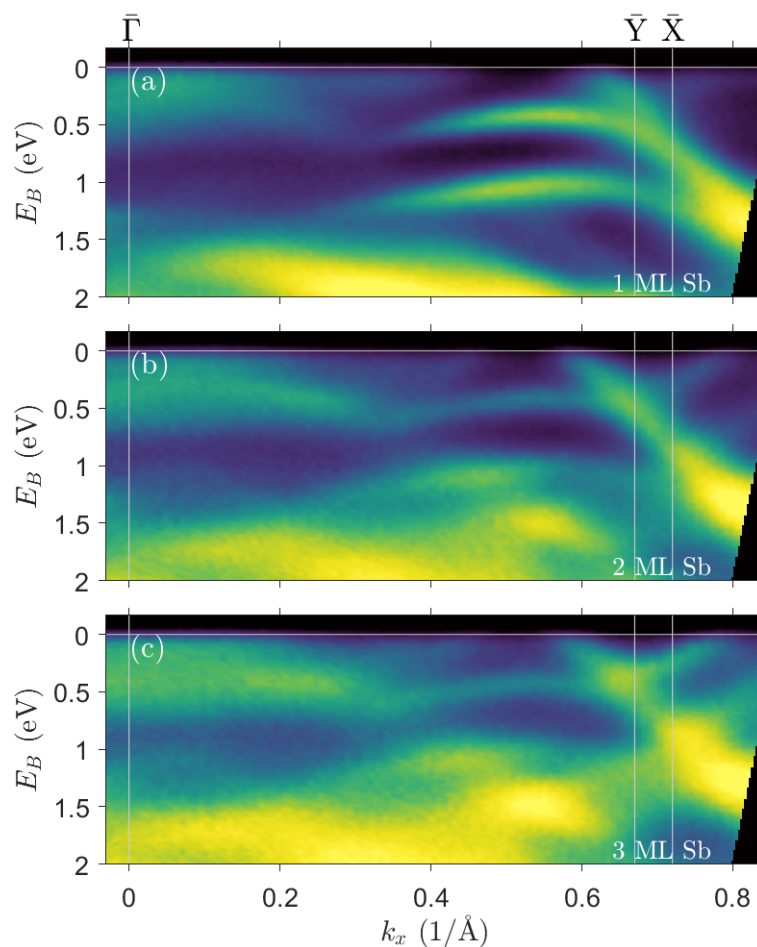
Rysunek 3.22. Obrazy RHEED uzyskane dla pokryć od jednej do trzech warstw antymonenu osadzonych na warstwie zwilżającej Sb. Pomiary wykonano dla wiązki elektronów skierowanej wzdłuż kierunku $W[001]$. Wyniki zarejestrowano podczas osadzania antymonu w temperaturze ok. 370 K.

Zgodnie z rysunkiem 3.21 kierując wiązkę elektronów wzdłuż jednego z boków komórki antymonenu można stwierdzić jednakowy charakter obrazów dyfrakcyjnych dla całego zakresu pokryć. Przy kolejnych warstwach następuje niewielki wzrost tła, co świadczy o mniejszym stopniu uporządkowania powierzchni. Zarówno dla dwóch jak i trzech warstw można rozróżnić wszystkie plamki charakterystyczne dla antymonenu, co potwierdza obecność dwuwymiarowego materiału w kolejnych warstwach atomów antymonu. Wraz ze wzrostem pokrycia antymonu stopniowo zanikają także plamki pochodzące od warstwy zwilżającej (rozciągnięte, pochylone plamki na rysunku 3.21(a), jedna z nich została wskazana czarną strzałką), które dla danego kierunku wysokiej symetrii antymonenu tworzą na dyfraktogramie niesymetryczny układ. Wykresy natężeń na rysunku 3.21(d) zostały uzyskane z tych samych fragmentów obrazów dyfrakcyjnych na rysunku 3.21(a-c). Obszar ten został zaznaczony za pomocą prostokątów. Na wykresach widnieją wyraźne wierzchołki odpowiadające prążkom dyfrakcyjnym, które są widoczne wewnątrz prostokątów. Dla trzech badanych pokryć Sb wierzchołki są zlokalizowane dla tych samych wartości rozproszonego wektora falowego. Zgodność położenia wierzchołków świadczy o zachowanej stałej sieci antymonenu. Struktura krystalograficzna antymonenu nie zmienia się więc wraz z zwiększaniem liczby warstw materiału.

Rysunek 3.22 zawiera obrazy dyfrakcyjne dla wiązki elektronów skierowanej wzdłuż kierunku $W[001]$. Zwiększanie ilości osadzanego Sb powoduje coraz większą modulację prążków dyfrakcyjnych, co wskazuje na wzrost trójwymiarowych obiektów na powierzchni. Oznacza to, że następuje zmiana morfologii kolejnych warstw antymonenu z dwuwymiarowego charakteru na wyspowy. Zanikanie plamek pochodzących od warstwy zwilżającej Sb oraz wzrost modulacji prążków dyfrakcyjnych pochodzących od rosnących struktur świadczy o mieszanym warstwowo-wyspowym wzroście antymonu przy zwiększaniu pokrycia materiału.

3.7.2 Struktura elektronowa

Widma fotoemisyjne dla wielokrotnych warstw antymonenu zostały otrzymane przy jednakowych ustawieniach układu badawczego. Zestawienie wyników pomiarów

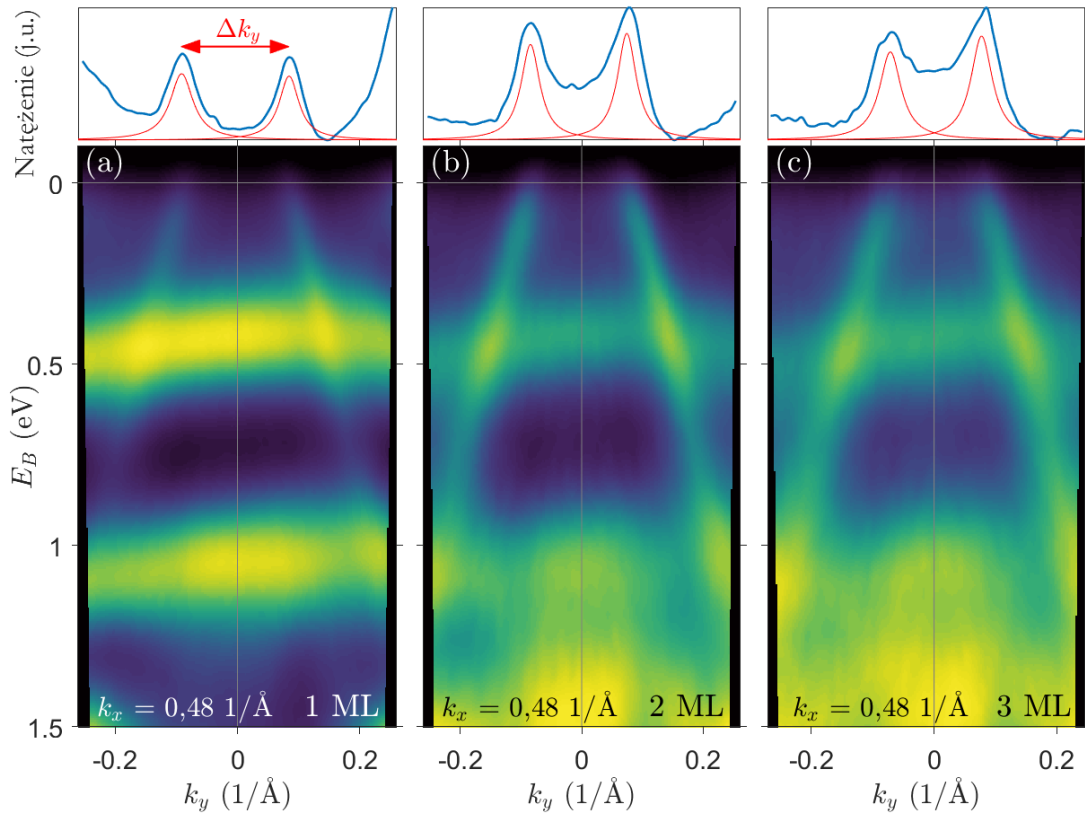


Rysunek 3.23. Mapy natężenia fotoemisji dla pokryć od jednej do trzech warstw antymonenu na warstwie zwilżającej Sb. Liczba warstw została umieszczona w prawym, dolnym rogu mapy. Szare pionowe linie wskazują położenia punktów wysokiej symetrii strefy Brillouina antymonenu podpisane nad mapą, szare poziome linie oznaczają położenie poziomu Fermiego.

pozwoiliło na obserwację zmian zachodzących w strukturze elektronowej wraz ze zwiększeniem pokrycia antymonu. Rysunek 3.23 przedstawia mapy natężenia fotoemisji w kierunku równoległym do jednego z boków komórki antymonenu dla trzech pełnych pokryć warstw antymonenu. Mapy fotoemisyjne wraz ze wzrostem liczby warstw zachowują taki sam charakter i przedstawiają pasma o liniowej dyspersji w pobliżu granicy strefy Brillouina.

Dla dwóch i trzech warstw antymonenu obserwuje się mniejszą intensywność pasm należących do warstwy zwilżającej, która zostaje przykryta kolejnymi warstwami materiału. Jednocześnie wzrasta intensywność liniowych pasm pochodzących od atomów tworzących α -antymonen, w tym liniowe pasmo znajdujące się w drugiej strefie Brillouina. Opisane zmiany świadczą o obecności antymonenu w kolejnych warstwach materiału oraz zmniejszonym wkładzie warstwy zwilżającej Sb w obserwowaną strukturę elektronową.

Kolejne zmiany dotyczą pasm o liniowej dyspersji występujących w kierunku y wokół punktu odpowiadającemu składowej wektora falowego $k_x = 0,48 \text{ \AA}^{-1}$.



Rysunek 3.24. Widma fotoemisyjne w postaci map natężenia dla pokryć od jednej do trzech warstw antymonenu zmierzone w kierunku y wokół punktu odpowiadającemu składowej wektora falowego $k_x = 0,48 \text{ \AA}^{-1}$. Niebieskie krzywe stanowią wykresy zmian natężenia uśrednionego z przedziału energii wiązania $0 - 10 \text{ meV}$. Czerwone krzywe są wykresami sumy funkcji Lorenz'a dopasowanej do wierzchołków na krzywych natężenia.

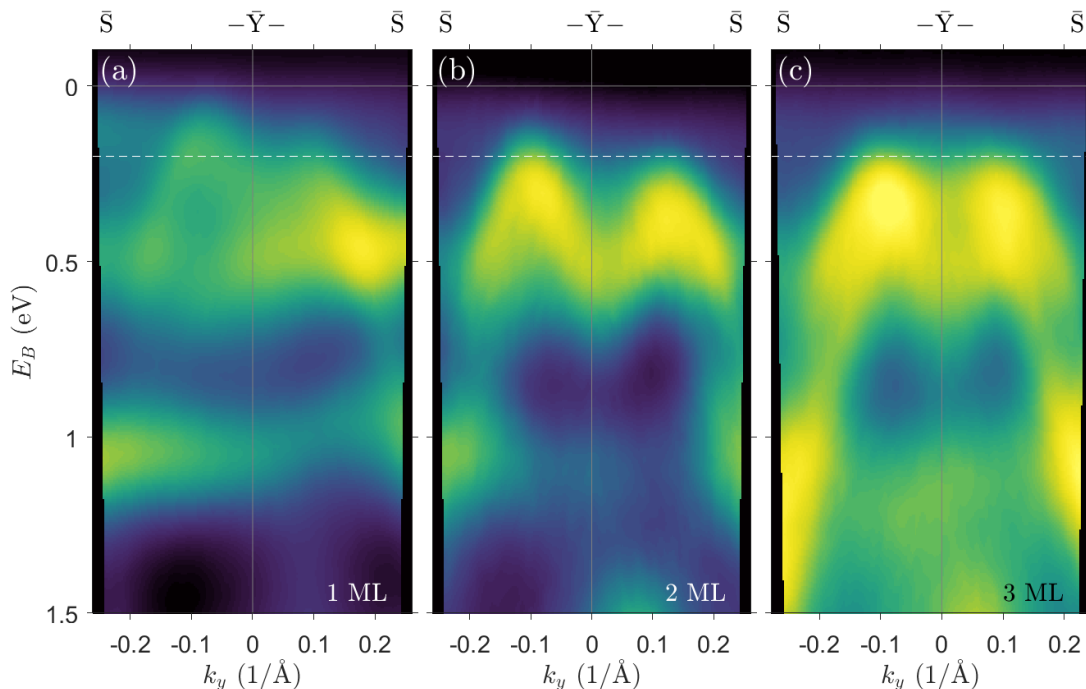
Opisywane stany elektronowe przedstawiono na rysunku 3.24. Znaczny spadek intensywności poziomych, równoległych pasm pochodzących od warstwy zwilżającej Sb następuje już dla dwóch warstw dwuwymiarowego materiału. Z kolei pasma antymonenu zachowują swój liniowy charakter. Pomimo wzrostu sygnału pochodzącego od elektronów wtórnych, wciąż opserwuje się wyraźne pasma o liniowej dyspersji, co świadczy o zachowanym uporządkowaniu atomów antymonu na powierzchni.

Można także zaobserwować, że wraz ze wzrostem liczby warstw antymonenu liniowe pasma przecinają poziom Fermiego w coraz mniejszym zakresie wartości składowej wektora falowego. Na rysunku 3.24 nad mapami fotoemisji zamieszczono niebieskie krzywe natężenia fragmentu mapy obejmującego zakres energii wiązania od 0 do 10 meV . Położenia poszczególnych wierzchołków zostały wyznaczone poprzez dopasowanie profili intensywności za pomocą sumy funkcji Lorenz'a. Krzywe te przedstawiono w postaci czerwonych linii. Na podstawie położenia wierzchołków obliczono odległości między pasmami Δk_y , które zestawiono w tabeli 3.3. Analiza przebiegu pasm pozwala zauważyć ich przesunięcie względem poziomu Fermiego wraz ze zmianą liczby warstw antymonenu (przy założeniu, że kształt pasm nie zmienia się z pokryciem).

Liczba warstw antymonenu	odległość między pasmami dla $E_B = 0$ eV (\AA^{-1})
1	$0,175 \pm 0,005$
2	$0,158 \pm 0,005$
3	$0,148 \pm 0,005$

Tabela 3.3. Odległości Δk_y w skali wektora falowego między pasmami o liniowej dyspersji na poziomie energii wiązania 0 eV dla pokryć od pojedynczej do potrójnej warstwy antymonenu (na podstawie rysunku 3.24).

Obliczenia teoretyczne przewidują zmniejszenie wartości przerwy wzbronionej przy zwiększaniu liczby warstw antymonenu, co może być zgodne z przedstawionymi wynikami eksperymentalnymi [47]. Innym wyjaśnieniem przesunięcia pasm jest ograniczenie wpływu podłoża wraz ze wzrostem liczby warstw antymonenu. Dla pierwszej warstwy transfer ładunku do podłoża jest na tyle duży, że powoduje przesunięcie punktu Diraca powyżej poziomu Fermiego, w przypadku osadzania kolejnych warstw początkowa wartość przesunięcia pasm ulega zmniejszeniu. Z tego powodu w strukturze elektronowej wielokrotnej warstwy antymonenu pasma przesuwają się względem poziomu Fermiego w kierunku swojego teoretycznego położenia dla



Rysunek 3.25. Mapy natężenia fotoemisji zmierzone wzdłuż kierunku $\bar{S}\bar{Y}$ dla pokryć od jednej do trzech warstw antymonenu. Szara pionowa linia odpowiada położeniu punktu \bar{Y} strefy Brillouina antymonenu, szare poziome linie wyznaczają poziom energii 0 eV, przerywane 0,2 eV.

swobodnej, pojedynczej warstwy atomów antymonu.

Zmiany położenia pasm w strukturze elektronowej antymonenu są także widoczne w przypadku stanów występujących na granicy strefy Brillouina. Rysunek 3.25 przedstawia pasma zlokalizowane w okolicy punktu \bar{Y} dla trzech charakterystycznych pokryć warstwami antymonenu. Dla pojedynczej warstwy liniowe pasmo nie jest symetryczne względem punktu \bar{Y} , co może wskazywać na hybrydyzację stanów elektronowych antymonenu i widocznych stanów warstwy zwilżającej Sb. Potwierdzałoby to istotne oddziaływanie pomiędzy pierwszą warstwą antymonenu i podłożem widoczne również w przesunięciu pasm i wynikającym z niego transferze ładunku. Brak symetrii może także wynikać ze złożenia dwóch komórek Brillouina należących do dwóch domen i w konsekwencji bliskiego sąsiedztwa dwóch punktów \bar{X} i \bar{Y} . Dwa wierzchołki pasma znajdują się na głębokości 0,15 eV i 0,30 eV i mogą należeć do dwóch osobnych pasm elektronowych należących do dwóch kierunków wysokiej symetrii antymonenu. Świadczyć o tym może ich zbieżność na granicy strefy Brillouina. Wraz ze wzrostem liczby atomów antymonu pasmo zwiększa swoją intensywność oraz stają się symetryczne, zaś obydwa wierzchołki osiągają wartość energii wiązania 0,30 eV. W pomiarach dyfrakcyjnych nie obserwuje się przejścia układu z dwudomenowego na jednodomenowy wraz ze wzrostem pokrycia, co mogłoby tłumaczyć opisane zmiany. Zauważalna różnica w kształcie oraz położeniu dwóch pasm dla pojedynczej warstwy antymonenu może wynikać z różnego stopnia oddziaływania warstwy zwilżającej Sb na każde z tych pasm oraz większego transferu ładunku. Zwiększona intensywność pasma dla trzech warstw antymonenu może być konsekwencją zwielokrotnienia stanów elektronowych o podobnej dyspersji.

4

WPLYW ADSORPCJI OŁOWIU NA WŁAŚCIWOŚCI ANTYMONENU

Rozdział zawiera wyniki badań struktury krystalograficznej i elektronowej antymonenu po adsorpcji submonowarstwowych ilości ołowiu.

Treść rozdziału

4.1	Wstęp	88
4.2	Adsorpcja ołowiu	89
4.2.1	Optymalizacja pokrycia ołowiu	89
4.2.2	Wpływ temperatury podłoża na jakość nanostruktur	92
4.3	Wyniki pomiarów dyfrakcyjnych	95
4.3.1	Porównanie obrazów dyfrakcyjnych RHEED i LEED	95
4.3.2	Struktura krystalograficzna	97
4.3.3	Dodatkowe domeny α -antymonenu	98
4.4	Struktura elektronowa	102

4.1 Wstęp

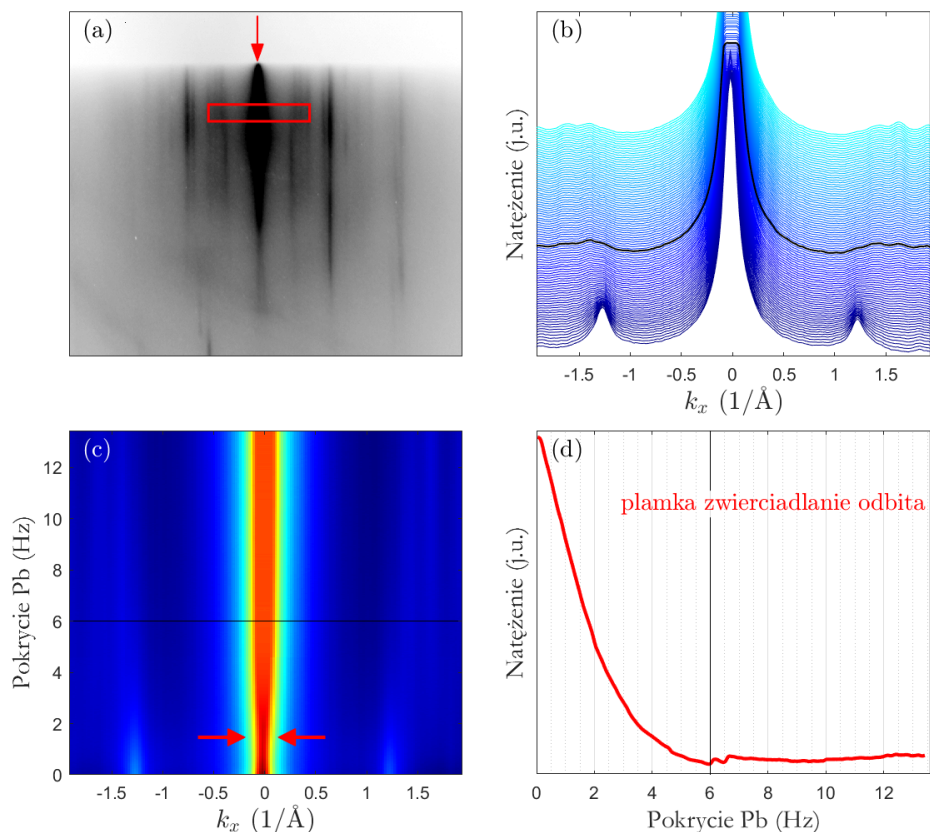
Antymonen jako nowy dwuwymiarowy materiał cieszy się obecnie dużym zainteresowaniem badawczym. Jego otrzymywanie, eksperymentalne badanie oraz modyfikowanie właściwości są obecnie często podejmowanymi wyzwaniami naukowymi. Antymonen posiada strukturę elektronową podatną nawet na drobne modyfikacje jego budowy atomowej. Przeprowadzone do tej pory badania teoretyczne wskazują na liczne zmiany właściwości elektronowych materiałów dwuwymiarowych zbudowanych z atomów XV grupy układu okresowego na skutek domieszkowania/osadzania na nich atomów metali ciężkich. Do najważniejszych należą: pojawienie się liniowej dyspersji pasm w pobliżu poziomu Fermiego, znaczny wzrost mobilności nośników, zmiana charakteru przerwy wzbronionej ze skośnej do prostej oraz zmniejszenie jej wielkości [4, 15, 51, 64]. Szczególnie interesujące są możliwe sposoby doprowadzenia do przejść fazowych pomiędzy formami α i β antymonenu wytworzonego na tym samym podłożu. Dotychczas taki efekt został osiągnięty w próbach eksperymentalnych poprzez wygrzewanie materiału [13]. Badania teoretyczne wykazują także, że przejście fazowe antymonenu można uzyskać stosując odpowiednie domieszkowanie antymonenu, co można zrealizować poprzez adsorpcję niewielkich ilości atomów obcych pierwiastków [48]. Inną metodą kontrolowanego otrzymywania danej fazy antymonenu jest właściwy dobór podłoża i wykorzystanie istniejącego niedopasowania sieciowego substratu i antymonenu [24]. Odpowiednio zmodyfikowane właściwości antymonenu czynią go obiecującym materiałem do zastosowań w przyszłej elektronice, optoelektronice i spintronice [58].

Prezentowany rozdział opisuje funkcjonalizowanie antymonenu poprzez osadzanie submonowarstwowych ilości metalu ciężkiego. Zamieszczono w nim wyniki eksperymentalnych badań struktury krystalograficznej i elektronowej po ich modyfikacji wywołanej obecnością atomów ołowiu. W prowadzonych badaniach dzięki niewielkiemu pokryciu Pb otrzymano nowe struktury atomowe współistniejące z powierzchnią α -antymonenu. Właściwości krystalograficzne tych struktur zbadano pod kątem możliwego przejścia fazowego α -antymonenu do postaci typu β . Początkowy fragment dotyczy optymalizacji warunków osadzania ołowiu na antymonienie na podstawie pomiarów dyfrakcyjnych RHEED. Następnie opisano strukturę krystalograficzną nowego układu stosując techniki dyfrakcyjne RHEED i LEED oraz strukturę elektronową otrzymaną w badaniach fotoemisyjnych.

4.2 Adsorpcja ołowiu

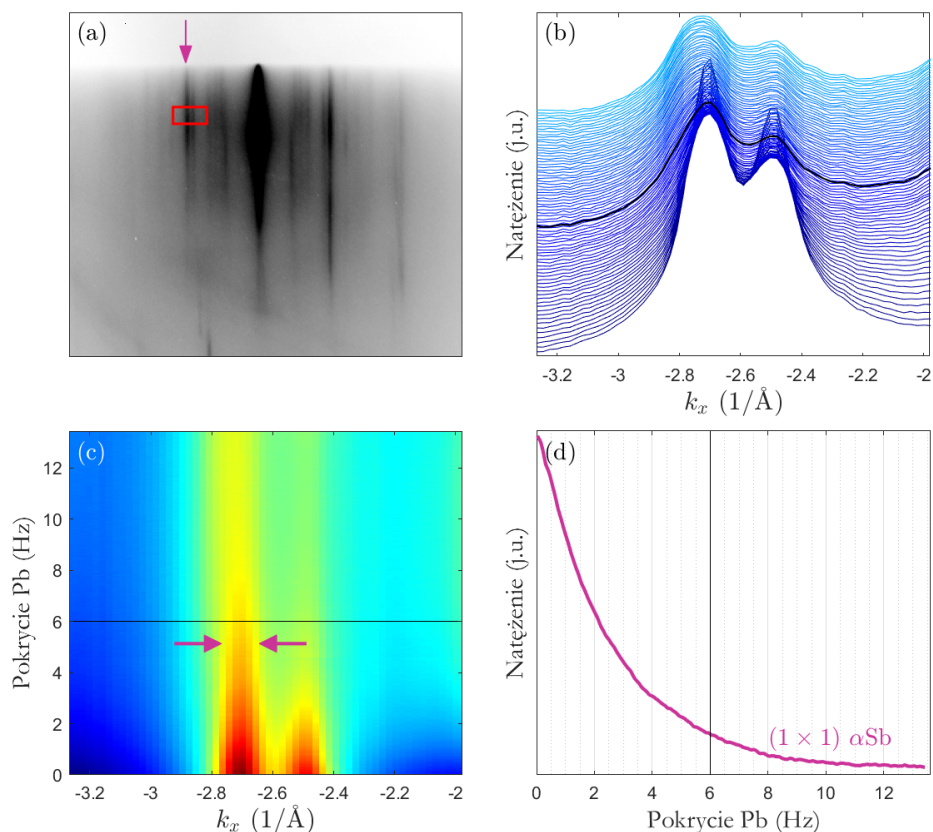
4.2.1 Optymalizacja pokrycia ołowiu

Pojedyncza warstwa α -antymonenu została przygotowana zgodnie z procedurą opisaną w podrozdziale 3.2. Następnie na próbkę znajdującą się w temperaturze pokojowej naniesiono ołów za pomocą techniki epitaksji z wiązek molekularnych.



Rysunek 4.1. (a) Obraz dyfrakcyjny RHEED pojedynczej warstwy α -antymonenu na warstwie zwilżającej Sb po osadzeniu 6 Hz Pb w temperaturze pokojowej. Wiązka elektronowa została skierowana wzdłuż jednego z boków komórki α -antymonenu. (b) Wykresy intensywności fragmentu obrazów dyfrakcyjnych zarejestrowanych podczas osadzania Pb oznaczonego czerwonym prostokątem na rysunku (a). Czarna krzywa wyróżnia profil uzyskany dla 6 Hz Pb. Rozproszony wektor falowy prostopadły do kierunku wiązki elektronów został oznaczony jako k_x . (c) Mapa intensywności utworzona na podstawie danych na rysunku (b). Kolor ciemnoczerwony odpowiada największemu natężeniu. Na rysunkach (a) i (c) strzałkami wskazano prążek dyfrakcyjny, którego zmianę intensywności w funkcji ilości osadzonego Pb przedstawiono na rysunku (d). Wybrany prążek dyfrakcyjny jest plamką zwierciadlanie odbita.

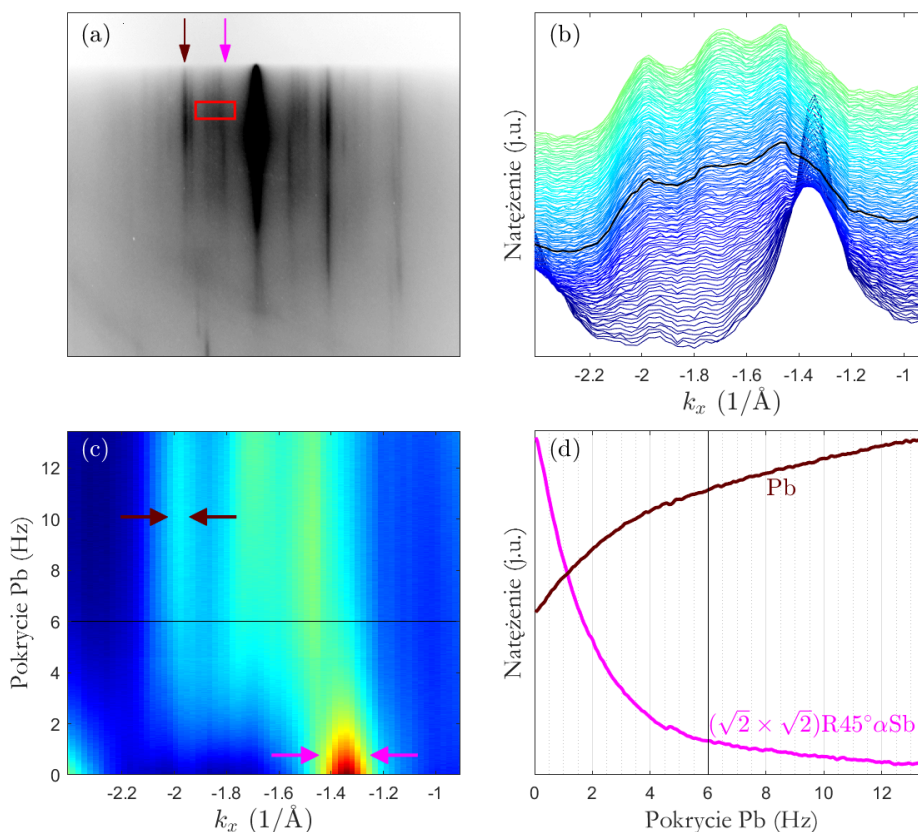
Optymalne pokrycie Pb zostało określone na podstawie analizy obrazów dyfrakcyjnych RHEED zarejestrowanych w trakcie procesu osadzania. Rysunek 4.1(a) przedstawia obraz dyfrakcyjny RHEED uzyskany w czasie nanoszenia materiału po zmianie



Rysunek 4.2. Zestawienie danych analogiczne do rysunku 4.1. (d) Wybrany prążek dyfrakcyjny pochodzi od struktury (1×1) α -antymonenu

częstości drgań wagi kwarcowej o 6 Hz. Czerwonym prostokątem objęto plamkę zwierciadłanie odbitą oraz inne plamki dyfrakcyjne w zerowej strefie Lauego, które pojawiają się lub ulegają zmianie na skutek osadzania ołowiu. Ich zmiany intensywności przedstawiono na dwóch kolejnych wykresach. Rysunek 4.1(b) zawiera zestawienie profili natężenia fragmentu obrazu RHEED zaznaczonego czerwonym prostokątem. Wierzchołki na krzywych odpowiadają plamkom dyfrakcyjnym. Kolejne krzywe zostały przesunięte w skali natężenia w kierunku większych wartości. Profil natężenia umieszczony na wykresie najniżej odpowiada obrazowi RHEED antymonenu przed rozpoczęciem osadzania Pb. Krzywa wyróżniona czarnym kolorem odnosi się do ilości Pb równej 6 Hz. Zmiany natężenia fragmentu obrazu dyfrakcyjnego wraz z ilością zadsorbowanego ołowiu przedstawiono dodatkowo w postaci mapy natężenia. Ciemnoczerwony kolor wskazuje największe natężenie. Wykres natężenia plamki zwierciadłanie odbitej w funkcji ilości naniesionego Pb umieszczono na rysunku 4.1(d). Wybrany prążek dyfrakcyjny został wskazany strzałkami na rysunku 4.1(a,c). Analogicznie wykresy dla innych plamek dyfrakcyjnych zestawiono na rysunkach 4.2. i 4.3.

Analiza obrazów dyfrakcyjnych pozwoliła określić wystarczające i jednocześnie minimalne pokrycie Pb do utworzenia nowych struktur. Najistotniejsza informacja wynika z przebiegu krzywej intensywności plamki zwierciadłanie odbitej przedstawionej na rysunku 4.1(d). Mimo że opisany proces nie ma związku ze wzrostem w modzie

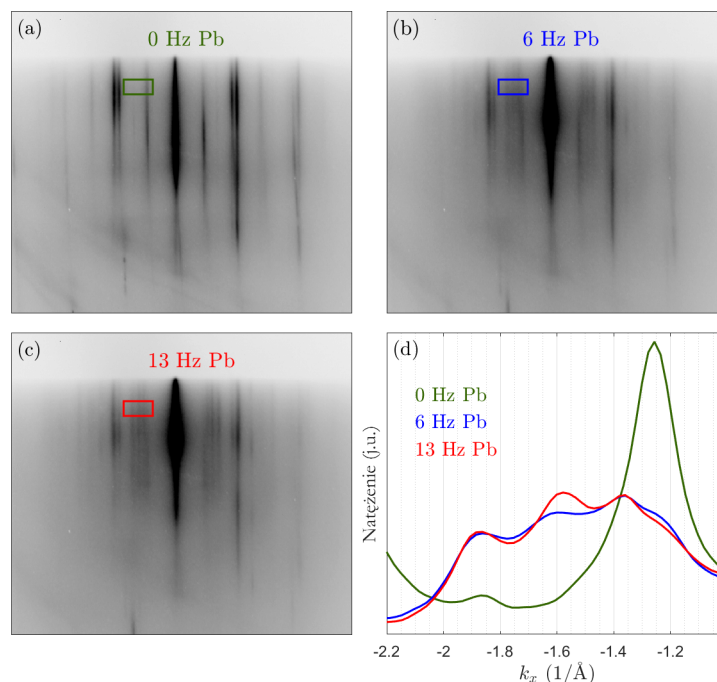


Rysunek 4.3. Zestawienie danych analogiczne do rysunku 4.1. (d) Wybrane prążki pochodzą od rekonstrukcji α -antymonenu (różowy kolor) oraz nowej struktury indukowanej obecnością atomów ołowiu (brązowy kolor).

warstwa po warstwie, charakterystyczny punkt wykresu może wynikać z zakończenia pewnego etapu przebudowywania struktury na powierzchni próbki. Znaczny spadek natężenia obserwuje się przy zmianie częstości drgania wagi kwarcowej o 6 Hz. Charakterystyczne prążki dyfrakcyjne α -antymonenu są widoczne aż do końca procesu osadzania Pb, co pokazują rysunki 4.2 i 4.3. Ich intensywność również maleje wraz z ilością naniesionego materiału zgodnie z wykresami na rysunkach 4.2(d) i 4.3(d). Przebieg zmian natężenia wskazanych plamek jest podobny do zmian natężenia plamki zwierciadłanie odbitej. Z kolei natężenie prążków dyfrakcyjnych pochodzących od nowej struktury stale wzrasta (brązowa krzywa na rysunku 4.3(d)). Jednocześnie dla większych pokryć Pb nie obserwuje się dalszych zmian na obrazach dyfrakcyjnych w postaci nowych prążków.

Podczas eksperymentów na warstwie α -antymonenu osadzono maksymalnie 13 Hz Pb. Rysunek 4.4 zawiera obrazy dyfrakcyjne RHEED zarejestrowane dla antymonenu przed rozpoczęciem procesu adsorpcji oraz po osadzeniu 6 Hz i 13 Hz Pb w temperaturze pokojowej. Zestawienie dyfraktogramów pozwala stwierdzić niemal jednakowy charakter powierzchni niezależnie od ilości zaadsorbowanego Pb.

Rysunek 4.4(d) przedstawia profile natężenia uzyskane z takich samych fragmentów trzech obrazów dyfrakcyjnych oznaczonych prostokątami. Zakreślony obszar obejmuje



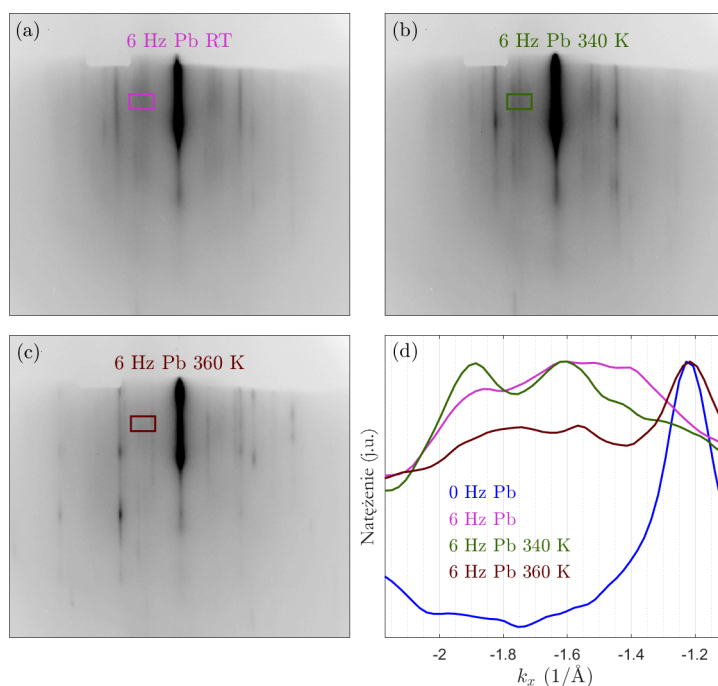
Rysunek 4.4. Obrazy dyfrakcyjne RHEED (a) antymonenu oraz antymonenu po adsorpcji (b) 6 Hz Pb i (c) 13 Hz Pb w temperaturze pokojowej. Wiązka elektronowa została skierowana wzdłuż jednego z boków komórki α -antymonenu. (d) Profile natężenia fragmentów obrazów RHEED oznaczonych prostokątami.

prążki dyfrakcyjne zerowej strefy Lauego, pojawiające się w czasie osadzania Pb (wierzchołki na czerwonej i niebieskiej krzywej) oraz charakterystyczny prążek pochodzących od rekonstrukcji α -antymonenu (wierzchołek o największym natężeniu na zielonej krzywej). Na zielonej krzywej odpowiadającej czystej powierzchni antymonenu widoczny jest także dodatkowy prążek dla rozproszonego wektora falowego $k_x = 1,85 \text{ \AA}^{-1}$, który prawdopodobnie pochodzi od innej współistniejącej struktury tworzonej przez atomy antymonu przed adsorpcją Pb. Trzy wyraźne wierzchołki na niebieskiej i czerwonej krzywej, które są przypisane odpowiednio ilościom Pb 6 Hz i 13 Hz posiadają te same wartości rozproszonego wektora falowego. Ponad dwukrotne zwiększenie ilości zaadsorbowanego Pb nieznacznie poprawia widoczność prążków dyfrakcyjnych oraz względne natężenia odpowiadających im wierzchołków na profilach intensywności. Ze względu na pomiary fotoemisji modyfikowanego antymonenu, elektrony emitowane z atomów ołowiu powinny mieć jak najmniejszy udział w sygnale, który służy do otworzenia struktury elektronowej antymonenu. Pokrycie ołowiu musi być jednocześnie wystarczające do zmodyfikowania struktury krystalograficznej materiału. Z tych powodów do dalszych eksperymentów przygotowano próbkę zawierającą 6 Hz Pb.

4.2.2 Wpływ temperatury podłoża na jakość nanostruktur

Wyrzewanie warstwy antymonenu z naniesionym Pb może nie tylko zmniejszyć gęstość występujących defektów, ale także prowadzić do zmiany sposobu uporządkowa-

nia atomów. Energie tworzenia dwóch stabilnych form antymonenu α i β są zbliżone, dla swobodnego antymonenu ich różnica wynosi 34 meV/atom [13]. Z tego względu o ostatecznym uformowaniu jednej z dwóch faz antymonenu w temperaturze pokojowej mogą decydować dodatkowe czynniki. Należą do nich między innymi dopasowanie do stałej sieciowej podłoża, dostępna liczba atomów Sb przy powierzchni substratu podczas osadzania i możliwość utworzenia struktury o większym upakowaniu atomów na tej samej powierzchni. Zmiana temperatury materiału może w konsekwencji prowadzić do całkowitej lub częściowej przemiany fazowej.



Rysunek 4.5. Obrazy dyfrakcyjne RHEED antymonenu po osadzeniu 6 Hz Pb (a) w temperaturze pokojowej oraz po dodatkowym wygrzaniu w temperaturze (b) 340 K i (c) 360 K. Wiązka elektronowa została skierowana wzdłuż jednego z boków komórki α -antymonenu. (d) Zestawienie profili natężenia uzyskanych z fragmentów obrazów dyfrakcyjnych oznaczonych prostokątami. Niebieska krzywa pochodzi z obrazu dyfrakcyjnego antymonenu przed rozpoczęciem osadzania Pb, który nie został zamieszczony na rysunku.

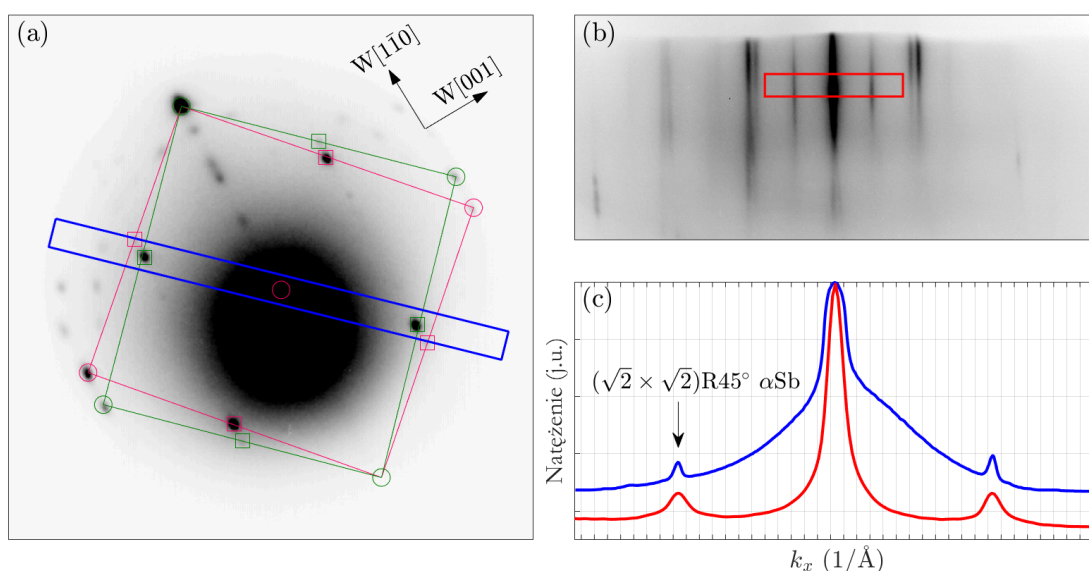
W celu poprawy morfologii otrzymanej struktury próbka została stopniowo wygrzana do 360 K. W opisywanym eksperymencie osadzenie atomów ołowiu na antymonenie prowadzi do pojawienia zmian w układzie plamek dyfrakcyjnych, które na rysunku 4.5(a) zostały zakreślone różowym prostokątem. W temperaturze pokojowej prążki mają postać pionowych, długich smug, które są trudno rozróżnialne z powodu ich rozmycia oraz bliskiego sąsiedztwa. Odzwierciedla to także różowa krzywa natężenia na rysunku 4.5(d), która posiada wierzchołki o małym natężeniu odpowiadające wskazanym prążkom dyfrakcyjnym. Wygrzanie powierzchni do 340 K prowadzi do poprawy widoczności plamek dyfrakcyjnych, które stają się

wyraźnie od siebie odseparowane, co może wynikać ze wzrostu natężenia względem poziomu tła (zielona krzywa). Dalszy wzrost temperatury do 360 K prowadzi do zaniku plamek dyfrakcyjnych powiązanych z obecnością atomów ołowiu na powierzchni (brązowa krzywa). Jednocześnie na większości plamek dyfrakcyjnych na rysunku 4.5(c) pojawia się wyraźna modulacja, świadcząca o występowaniu trójwymiarowych obiektów. Na krzywej znajduje się wyraźny wierzchołek dla $k_x = 1,25 \text{ \AA}^{-1}$, który jest obecny również na niebieskiej krzywej pochodzącej z obrazu sprzed procesu osadzania ołowiu (obraz RHEED na rysunku 4.4(a)). Charakterystyczny wierzchołek o największym natężeniu odpowiada plamce powiązanej z rekonstrukcją antymonenu. Wygrzewanie próbki w temperaturze 360 K prowadzi do destrukcji powstałej powierzchni antymonenu indukowanej obecnością atomów Pb. Wygrzewanie próbki w 340 K zostało uznane za optymalne do uformowania nowej powierzchni.

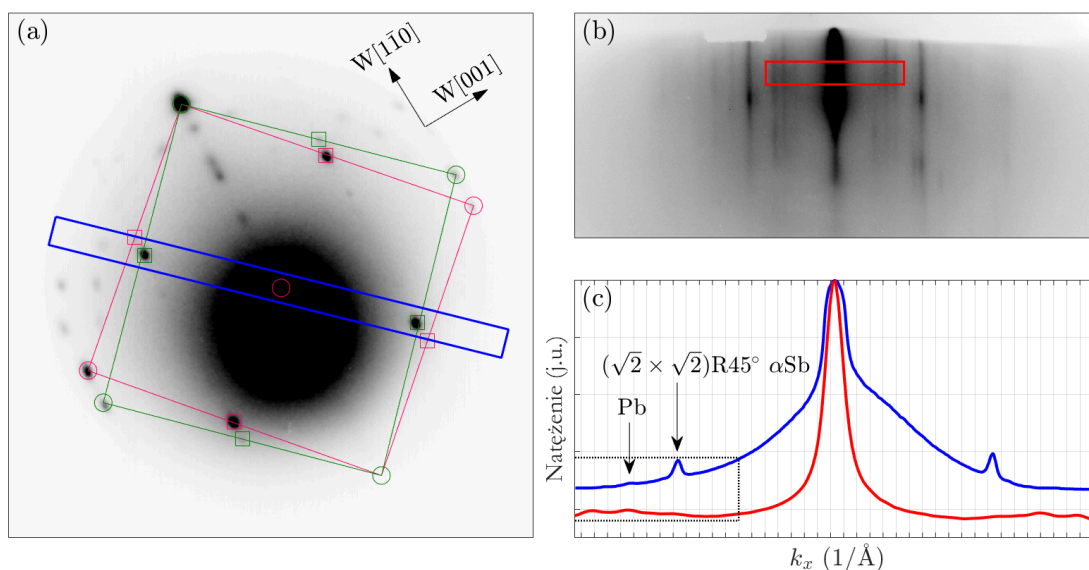
4.3 Wyniki pomiarów dyfrakcyjnych

4.3.1 Porównanie obrazów dyfrakcyjnych RHEED i LEED

Podstawowe parametry struktury krystalograficznej zostały określone na podstawie wyników pomiarów dyfrakcyjnych RHEED i LEED przeprowadzonych w dwóch osobnych układach badawczych. W pierwszym eksperymencie, wykorzystującym technikę RHEED, przygotowano α -antymonen na wygrzanej warstwie zwilżającej Sb po kontakcie próbki z powietrzem, na której zaadsorbowano w temperaturze pokojowej 6 Hz Pb. Próbka została następnie wygrzana elektronowo do 340 K. Drugi eksperyment polegał na pomiarach dyfrakcyjnych LEED powierzchni antymonenu przygotowanego wraz z warstwą zwilżającą Sb na oczyszczonym kryształ wolframu. Ołów został naniesiony również w temperaturze pokojowej. Ze względu na brak miernika kwarcowego w aparaturze LEEM, nie jest znana dokładna ilość osadzonego ołowiu. Porównano następnie obrazy dyfrakcyjne otrzymane w obydwu eksperymentach. Rysunek 4.6 zawiera dwa dyfraktogramy pojedynczej warstwy α -antymonenu. Obraz dyfrakcyjny LEED na rysunku 4.6(a) przedstawia powierzchnię antymonenu po osadzeniu atomów Pb, natomiast rysunek 4.6(b) prezentuje obraz RHEED antymonenu przygotowanego na warstwie zwilżającej po kontakcie próbki z powietrzem. Obraz został zarejestrowany przed rozpoczęciem procesu osadzania atomów Pb. Rysunek 4.6(c) prezentuje zestawione profile natężenia fragmentów dyfraktogramów zakreślonych prostokątami, których długość odpowiada równemu zakresowi rozproszonego wektora falowego. Krzywe zostały przesunięte w skali intensywności.

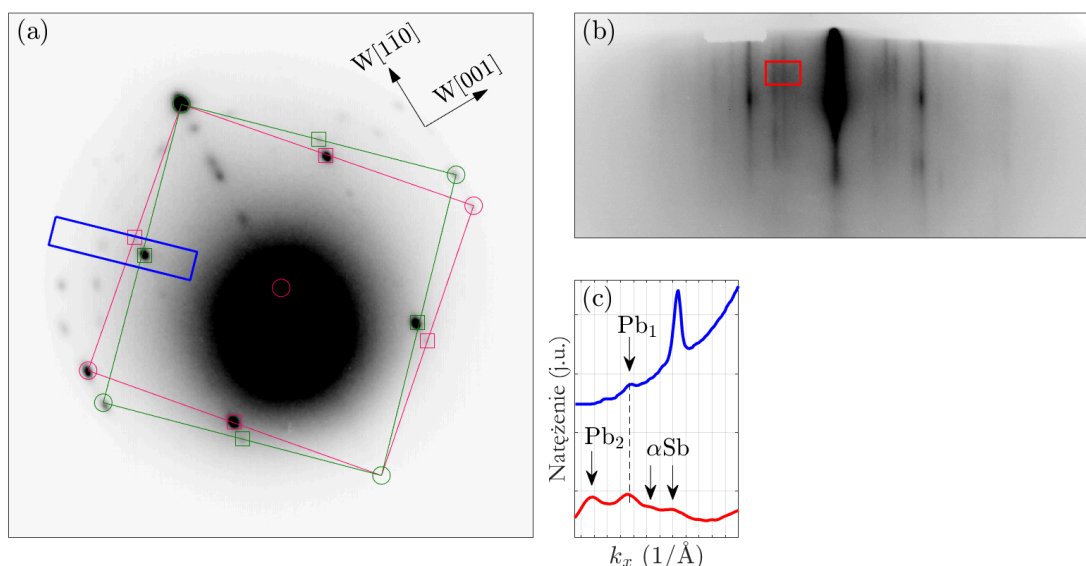


Rysunek 4.6. Obrazy dyfrakcyjne (a) LEED pojedynczej warstwy antymonenu po osadzeniu Pb w temperaturze pokojowej oraz (b) RHEED pojedynczej warstwy antymonenu. (c) Zestawienie profili intensywności fragmentów obrazów LEED i RHEED oznaczonych na obrazie (a) niebieskim i (b) czerwonym prostokątem. Krzywe zostały przesunięte w skali natężenia. Energia wiązki elektronów w eksperymencie LEED: 44 eV.

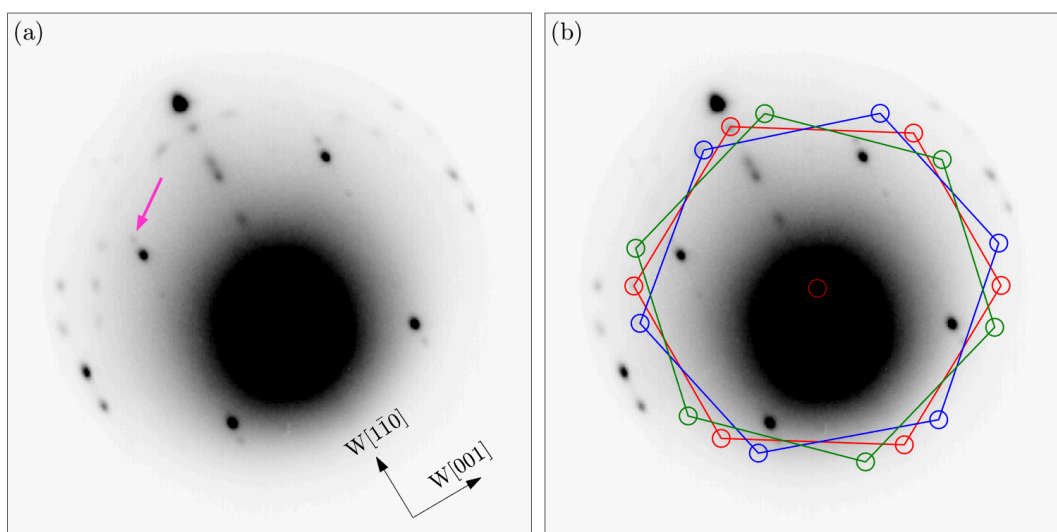


Rysunek 4.7. Obrazy dyfrakcyjne (a) LEED pojedynczej warstwy antymonenu po osadzeniu atomów Pb w temperaturze pokojowej oraz (b) RHEED pojedynczej warstwy antymonenu po osadzeniu 6 Hz Pb w temperaturze pokojowej a następnie wygrzaniu próbki do 340 K. (c) Zestawienie profili intensywności fragmentów obrazów LEED i RHEED oznaczonych na obrazie (a) niebieskim i (b) czerwonym prostokątem. Krzywe zostały przesunięte w skali natężenia. Energia wiązki elektronów w eksperymencie LEED: 44 eV.

Krzywe natężenia posiadają wyraźne wierzchołki związane z plamkami dyfrakcyjnymi pochodzącymi od rekonstrukcji $(\sqrt{2} \times \sqrt{2})$ powierzchni antymonenu. Zgodność ich położenia na osi rozproszonego wektora falowego k_x świadczy o możliwości porówny-



Rysunek 4.8. (a,b) Obrazy dyfrakcyjne przedstawione na rysunku 4.7(a,b). Zestawienie profili intensywności fragmentów obrazów LEED i RHEED oznaczonych na obrazie (a) niebieskim i (b) czerwonym prostokątem w mniejszych zakresach rozproszonego wektora k_x i natężenia. Energia wiązki elektronów w eksperymencie LEED: 44 eV.



Rysunek 4.9. Obrazy dyfrakcyjne LEED pojedynczej warstwy antymonenu po osadzeniu ołowiu. Różowa strzałka na rysunku (a) wskazuje plamkę pochodzącą od rekonstrukcji ($\sqrt{2} \times \sqrt{2}$) antymonenu niewidoczną w badaniach czystego antymonenu. Czarne strzałki wskazują charakterystyczne kierunki powierzchni $W(110)$. (b) Heksagonalne komórki β -antymonenu w przestrzeni odwrotnej oznaczone kolorem zielonym, czerwonym i niebieskim.

wania fragmentów obrazów dyfrakcyjnych wykonanych techniką LEED i RHEED.

W analogiczny sposób zestawiono dyfraktogramy LEED i RHEED antymonenu po osadzeniu atomów Pb, co prezentuje rysunek 4.7. Na obydwu fragmentach obrazów dyfrakcyjnych oznaczonych prostokątami występują zarówno plamki pochodzące od struktury indukowanej obecnością atomów Pb oraz rekonstrukcji α -antymonenu. Wierzchołki odpowiadające wymienionym prążkom dyfrakcyjnym zostały wskazane strzałkami i podpisane na krzywej na rysunku 4.7(c). W celu dokładniejszego porównania ich położenia ograniczono zakres rozproszonego wektora falowego oraz dostosowano zakres wartości natężenia, zgodnie z kropkowanymi liniami na rysunku 4.7(c). Zmodyfikowany wykres przedstawiono na rysunku 4.8(c). Przerywaną linią połączono wybrane wierzchołki (Pb_1) odpowiadające plamkom, które na obrazach dyfrakcyjnych RHEED i LEED pojawiają się po osadzeniu Pb. Wykres potwierdza zgodne położenie tych plamek względem zerowej plamki na obydwu dyfraktogramach. Opisane spostrzeżenie sugeruje, że w różnych warunkach eksperymentalnych poprzez osadzanie niejednakowych ilości Pb na α -antymonenu otrzymano struktury o podobnej budowie atomowej. Różnicą pomiędzy dyfraktogramami RHEED i LEED jest natomiast liczba plamek w danym zakresie wartości rozproszonego wektora falowego. Na obrazie LEED brakuje plamki opisanej jako Pb_2 na rysunku 4.8(c), co zostało omówione w paragrafie 4.3.3.

4.3.2 Struktura krystalograficzna

W prowadzonych badaniach eksperymentalnych po adsorpcji niewielkiej ilości Pb otrzymano nowe struktury atomowe współistniejące z powierzchnią α -antymonenu,

które zbadano pod kątem możliwego przejścia fazowego α -antymonenu do postaci heksagonalnej (fazy β).

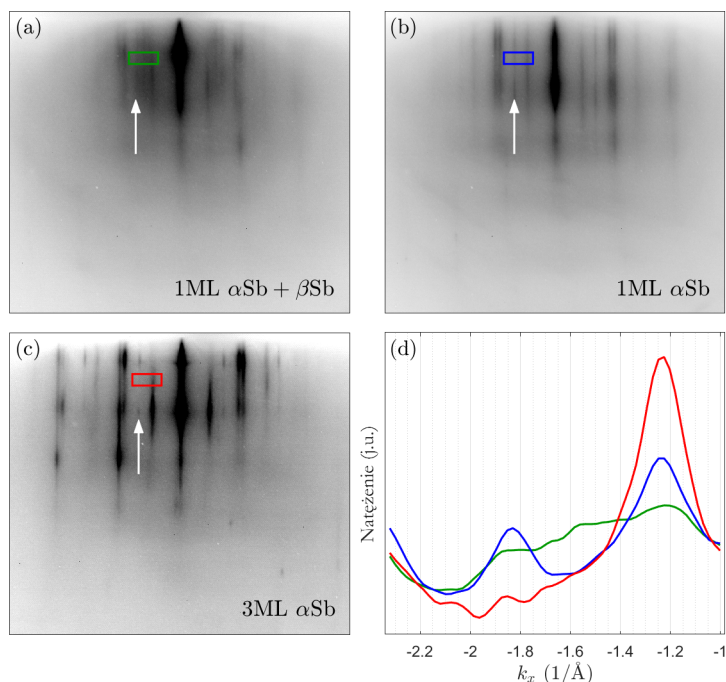
Rysunek 4.9 przedstawia obrazy dyfrakcyjne LEED antymonenu po osadzeniu atomów Pb w temperaturze pokojowej. Oprócz plamek pochodzących od atomów α -antymonenu, widoczne są prążki, które pojawiły się po osadzeniu atomów ołowiu. Ich obecność świadczy o dodatkowej, uporządkowanej strukturze współistniejącej z α -antymonem. Część z nich została otoczona okręgami na rysunku 4.9(b). Ułożenie wskazanych plamek dyfrakcyjnych sugeruje istnienie trzech domen o strukturze typu plastra miodu. Charakterystyczne kierunki powierzchni $W(110)$ zostały oznaczone strzałkami na rysunku 4.9(a). Dwie z domen, oznaczone zielonymi i niebieskimi liniami, posiadają kierunki wysokiej symetrii równoległe do jednego z charakterystycznych kierunków α -antymonenu. Prążki dyfrakcyjne pochodzące od jednej z tych domen są zatem widoczne na obrazie RHEED, gdy wiązka elektronów jest skierowana wzdłuż jednego z charakterystycznych kierunków antymonenu. Wierzchołek na profilu natężenia na rysunku 4.8(c) odpowiadający jednemu z tych prążków został podpisany jako Pb₁. Domeny oznaczone kolorem niebieskim i czerwonym są obrócone względem domeny wyróżnionej zielonym kolorem o 12,5° i 25°. Trzy heksagonalne struktury wykazują stałą sieci w przestrzeni rzeczywistej równą $4,10 \pm 0,07 \text{ \AA}$. Wartość ta jest zgodna z wynikami badań teoretycznych [33, 54] oraz jest zbliżona do wartości otrzymywanych w badaniach eksperymentalnych antymonenu o sześciokątnej symetrii [4, 30, 53]. Charakterystyczny układ atomów w strukturze oraz jej stała sieciowa świadczą o obecności β -antymonenu. Zaadsorbowany na powierzchni α -antymonenu Pb indukuje zatem częściową przemianę antymonenu z fazy α do formy β .

4.3.3 Dodatkowe domeny α -antymonenu

Wierzchołek podpisany na krzywej natężenia na rysunku 4.8(c) jako Pb₂ odpowiada plamce dyfrakcyjnej pochodzącej od dwóch dodatkowych domen α -antymonenu, co wykazano poniżej na podstawie analizy obrazów dyfrakcyjnych RHEED i LEED.

Rysunek 4.10 zawiera zestawione obrazy RHEED trzech powierzchni: α -antymonenu z osadzonym Pb (rysunek 4.10(a)), α -antymonenu uformowanego po wygrzaniu próbki w temperaturze 520 K i tym samym oczyszczeniu warstwy zawierającej antymonenu i Pb z powierzchni zwilżającej (rysunek 4.10(b)) oraz trzech warstw antymonenu przygotowanego na warstwie zwilżającej przed kontaktem próbki z atomami Pb (rysunek 4.10(c)). Z trzech dyfraktogramów otrzymano profile natężenia fragmentów zerowej strefy Lauego oznaczonych prostokątami. Wykres przedstawia zgodne położenie wierzchołków pochodzących od plamek dyfrakcyjnych wskazanych białymi strzałkami. Wybrane plamki odpowiadają plamce podpisanej jako wierzchołek Pb₂ na rysunku 4.8(c), który wymagał objaśnienia.

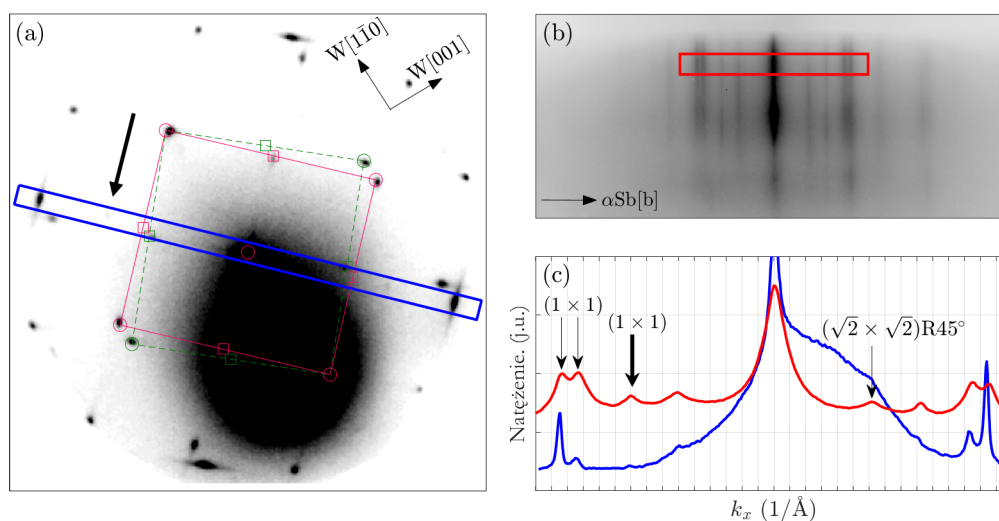
Do dalszej analizy wybrano obraz RHEED 4.10(b), na którym omawiany prążek jest najlepiej widoczny z trzech przedstawionych obrazów. Obraz RHEED porównano następnie z dyfraktogramem LEED dwóch warstw α -antymonenu, na którym również są widoczne dodatkowe plamki wskazane pogrubionymi strzałkami na rysunku 4.11(a,c).



Rysunek 4.10. Obrazy dyfrakcyjne RHEED (a) fazy α i β antymonenu po osadzeniu Pb, (b) pojedynczej warstwy α -antymonenu uformowanego na warstwie zwilżającej po wygrzaniu próbki i usunięciu przygotowanej warstwy złożonej z antymonenu i Pb (c) trzech warstw α -antymonenu osadzonych na warstwie zwilżającej przed kontaktem próbki z atomami Pb. (d) Profile natężenia fragmentów obrazów dyfrakcyjnych oznaczonych na rysunkach (a-c) prostokątami.

Profile natężenia na rysunku 4.11(c) fragmentów obrazów RHEED i LEED posiadają wspólny wierzchołek odpowiadający oznaczonej plamce dyfrakcyjnej. Okazuje się, że analizowana plamka dyfrakcyjna oraz dodatkowe plamki tworzą układ odpowiadający kolejnym domenom α -antymonenu, co pokazano na obrazach LEED na rysunku 4.12.

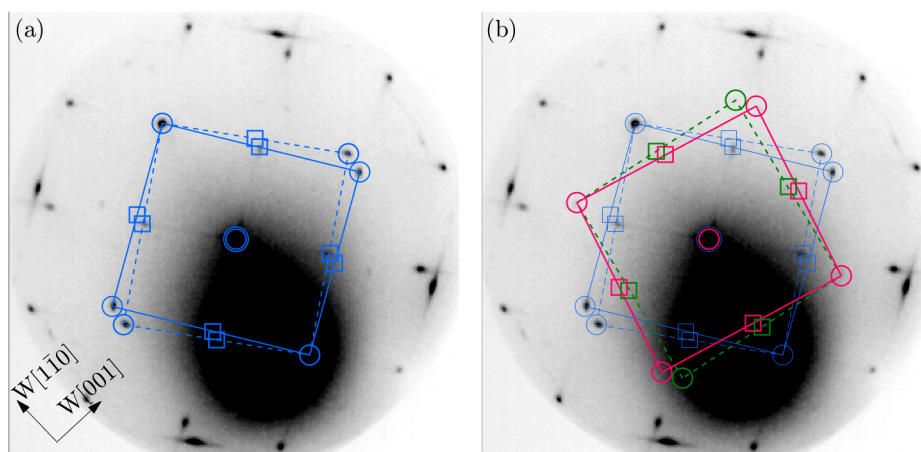
Atomy Sb na warstwie zwilżającej tworzą łącznie dwie pary domen o takiej samej stałej sieciowej. Pierwsza z nich została opisana w rozdziale 3. i oznaczona czworokątami na rysunku 4.12(a). Druga para, oznaczona na obrazie LEED na rysunku 4.12(b) kolorem różowym i zielonym, jest obrócona względem pierwszej (niebieskie czworokąty) o 42° . Prążki dyfrakcyjne pochodzące od dodatkowych domen były obserwowane na dyfraktogramach RHEED podczas niektórych prób osadzania Sb na warstwie zwilżającej Sb w celu uformowania jednej lub kilku warstw α -antymonenu. Przykładowy obraz RHEED dla trzech warstw antymonenu został zamieszczony na rysunku 4.10(c), na którym jeden z prążków odpowiadający dodatkowym domenom wskazano strzałką. Analogiczny układ prążków otrzymano na obrazie 4.4(a), który został zarejestrowany dla pojedynczej warstwy antymonenu. Prążek pochodzący od dodatkowej domeny antymonenu jest widoczny w postaci wierzchołka dla $k_x = 1,85 \text{ \AA}^{-1}$ na zielonej krzywej na rysunku 4.4(d). Brakuje natomiast jasnej zależności uwidocznienia się dodatkowych domen od warunków eksperymentalnych – ilości i szybkości osadzanego antymonu czy temperatury podłoża. Najczęściej prążki należące do czterech domen α -antymonenu



Rysunek 4.11. Obrazy dyfrakcyjne (a) LEED dwóch warstw α -antymonenu i (b) RHEED pojedynczej warstwy α -antymonenu uformowanego po wygrzaniu próbki i usunięciu warstwy zawierającej antymon i Pb w 520 K. (c) Zestawienie profili natężenia fragmentów obrazów dyfrakcyjnych (a) i (b) zaznaczonych odpowiednio niebieskim i czerwonym prostokątem. Pogrubione strzałki na rysunku (a) i (c) wskazują plamkę dyfrakcyjną dodatkowej domeny antymonenu. Krzywe zostały przesunięte w skali natężenia. Energia wiązki elektronów w eksperymencie LEED: 44 eV.

były obserwowane po przekroczeniu pokrycia nanoszonego Sb odpowiadającego pojedynczej warstwie α -antymonenu. Obecność atomów Pb indukuje zatem w powtarzalny sposób nie tylko częściową konwersję α -antymonenu w postać β o heksagonalnej strukturze, ale i jednocześnie pojawienie się dodatkowych domen α -antymonenu.

Wpływ atomów Pb na strukturę krystalograficzną α -antymonenu jest także widoczny po wygrzaniu próbki w temperaturze 520 K, co prowadzi do desorpcji przygotowanej warstwy zawierającej antymon i ołów. Obraz RHEED oczyszczonej w ten sposób warstwy zwilżającej nie posiada dodatkowych plamek i innych cech w porównaniu do obrazu zamieszczonego na rysunku 3.7(a) w rozdziale 3, co pozwala uznać warstwę zwilżającą za gotowe podłoże do zastosowania w następnych eksperymentach. Kolejne wykorzystanie warstwy zwilżającej Sb do wzrostu pojedynczej warstwy α -antymonenu skutkuje otrzymaniem na obrazie RHEED wyraźnych prążków pochodzących od czterech domen α -antymonenu. Nie obserwuje się natomiast plamek dyfrakcyjnych świadczących o obecności β -antymonenu. Oczyszczona warstwa zwilżająca po kontakcie próbki z ołowiem stanowi więc odpowiednie podłoże do otrzymania czterech domen α -antymonenu. Jednym z możliwych wyjaśnień takiego efektu jest niecałkowita desorpcja Pb w temperaturze 520 K. Pozostający na powierzchni ołów, który nie tworzy regularnej struktury, najprawdopodobniej jest odpowiedzialny za indukowanie formowania się dodatkowych domen α -antymonenu. Proces wygrzewania próbki i desorpcji Pb może także powodować defekty warstwy zwilżającej, które są odpowiedzialne za otrzymanie antymonenu w postaci czterech domen.

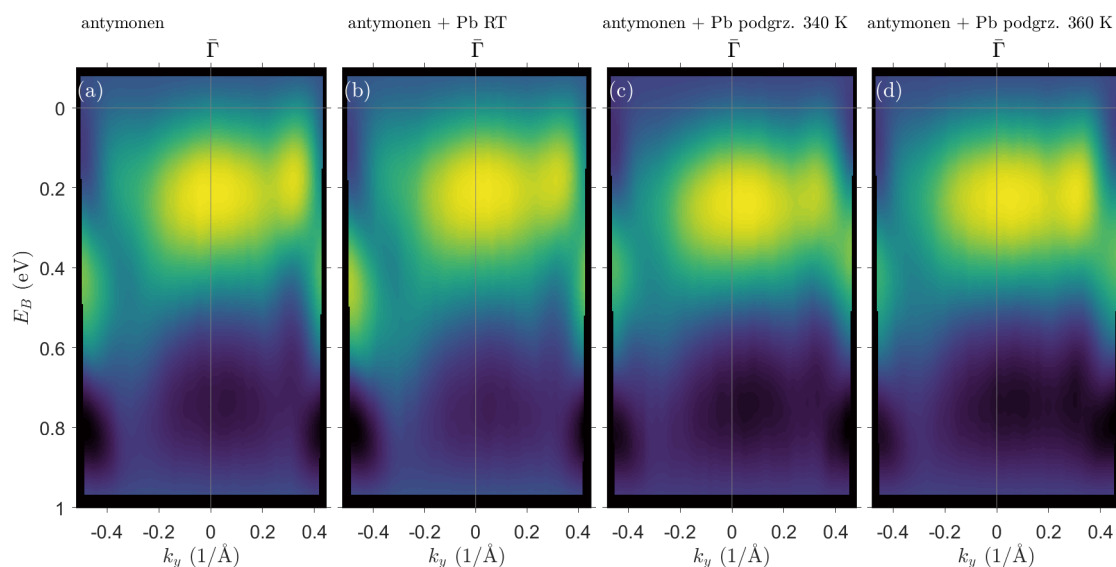


Rysunek 4.12. Obrazy dyfrakcyjne LEED dwóch warstw α -antymonenu z zaznaczonymi (a) dwiema i (b) czterema domenami. Energia wiązki elektronów: 44 eV.

Uzupełniającego wyjaśnienia wymagają także obrazy na rysunku 4.3. Uwzględniając powyższe informacje, od pokrycia ok. 2 Hz Pb fragment obrazu dyfrakcyjnego objęty prostokątem na rysunku 4.3(a) zawiera dwie plamki dyfrakcyjne pochodzące od czterech domen α -antymonenu (wskazane różowymi i brązowymi strzałkami). Ich obecność można zauważyć na mapie natężenia na rysunku 4.3(c). Jedna z nich (wskazana różowymi strzałkami) wyróżnia się znacznym natężeniem, które maleje wraz z ilością osadzonego ołowiu. Jednocześnie na profilach intensywności pojawia się dodatkowy wierzchołek ulokowany dla rozproszonego wektora dyfrakcji $k_x = 1,50 \text{ \AA}^{-1}$. Na rysunku 4.3(c) dla pokrycia Pb odpowiadającemu 6 Hz (ciągła czarna linia) widoczne są jednocześnie wszystkie wyżej opisane wierzchołki. Dodatkowy wierzchołek dla $k_x = 1,50 \text{ \AA}^{-1}$ pochodzi od rekonstrukcji α -antymonenu, który zazwyczaj nie był widoczny na obrazach dyfrakcyjnych prezentowanych w rozdziale 3. dla próbek nie mających kontaktu z atomami Pb. Obydwa wierzchołki zostały także wyeksponowane i odpowiednio podpisane na profilu intensywności obrazu RHEED na rysunku 4.8(c) jako α Sb. Natomiast na obrazie LEED na rysunku 4.9(a) analogiczna plamka została wskazana różową strzałką. Obecność atomów Pb zmienia zatem warunki dyfrakcyjne (w odwracalny sposób) i wpływa na widoczność wszystkich prążków pochodzących od α -antymonenu, w tym prążków związanych z rekonstrukcją.

4.4 Struktura elektronowa

Właściwości elektronowe antymonenu modyfikowanego atomami Pb zbadano za pomocą pomiarów fotoemisji. Ze względu na ujawnioną obecność β -antymonenu, badania polegały na obserwacji układu pasm elektronowych w okolicy punktu $\bar{\Gamma}$ [22].



Rysunek 4.13. Mapy fotoemisji w postaci drugiej pochodnej liczby zliczeń fotoelektronów po energii (a) antymonenu, (b) antymonenu po osadzeniu atomów Pb dla próbki w temperaturze pokojowej oraz wygrzaniu do (c) 340 K i (d) 360 K. Kierunek y jest równoległy do jednego z boków komórki α -antymonenu. Szare pionowe linie odpowiadają położeniu punktu $\bar{\Gamma}$, poziome wskazują poziom Fermiego.

Heksagonalna postać antymonenu wyróżnia się stanami elektronowymi, których największa dyspersja występuje wokół środka strefy Brillouina. Zgodnie z wynikami obliczeń struktury pasmowej, β -antymonen posiada dwa stany walencyjne o wierzchołkach znajdujących się w przedziale energii do 1 eV pod poziomem Fermiego [47, 54]. Rysunek 4.13 przedstawia wyniki pomiarów fotoemisji dla czterech układów: czystego α -antymonenu oraz antymonenu po adsorpcji atomów Pb w badanych temperaturach, analogicznie do wyników pomiarów dyfrakcyjnych zamieszczonych na rysunku 4.5. Na wszystkich mapach widoczne są stany o stosunkowo wysokim natężeniu na poziomie energii wiązania 0,2 eV, które należą do α -antymonenu. Brakuje wyraźnych zmian pomiędzy poszczególnymi wynikami, zarówno w układzie pasm jak i ich natężeniu, szczególnie na obrazach 4.13(b) oraz 4.13(c), które zostały otrzymane dla powierzchni zawierających β -antymonen. Obserwacja dodatkowych stanów w okolicy punktu $\bar{\Gamma}$ może utrudniać obecność pasma α -antymonenu, którego wierzchołek o znacznym natężeniu znajduje się w środku strefy Brillouina. Na tym etapie badań opierających się na wynikach pomiarów dyfrakcyjnych można przypuszczać, że brak pasm pochodzących od β -antymonenu świadczy o znacznej dominacji powierzchni

domen α -antymonenu nad obszarami zawierającymi β -antymonen. Wniosek ten nasuwa się po analizie obrazów dyfrakcyjnych RHEED, na których plamki pochodzące od β -antymonenu odznaczają się zdecydowanie mniejszą intensywnością w porównaniu do plamek przypisanych do α -antymonenu.

PODSUMOWANIE

W niniejszej rozprawie zaprezentowano wyniki badań podstawowych właściwości fizycznych pojedynczych oraz wielokrotnych dwuwymiarowych warstw atomów antymonu. Materiał został otrzymany poprzez osadzenie antymonu na powierzchni wolframu o orientacji (110) wykorzystując technikę epitaksji z wiązek molekularnych (MBE). Badania struktury krystalograficznej i elektronowej określono stosując następujące techniki pomiarowe: dyfrakcję niskoenergetycznych elektronów (LEED), odbiciową dyfrakcję wysokoenergetycznych elektronów (RHEED) oraz kątowno-rozdzielczą spektroskopię fotoelektronów (ARPES). Eksperymenty zostały przeprowadzone w warunkach ultrawysokiej próżni. Dodatkowo porównano strukturę elektronową materiału z teoretyczną strukturą pasmową swobodnego antymonenu uzyskaną dzięki obliczeniom z pierwszych zasad przy wykorzystaniu teorii funkcjonału gęstości (DFT).

Pierwszy etap badań polegał na optymalizacji procesu formowania antymonenu. Jako podłoże zastosowano monokryształ wolframu pokryty pojedynczą warstwą atomów antymonu nazywaną w rozprawie warstwą zwilżającą Sb. Powierzchnia została wstępnie przygotowana i przykryta kilkoma warstwami antymonenu w osobnej komorze preparacyjnej i dostarczona do aparatury ARPES. Opisano proces usuwania naniesionych warstw antymonenu oraz innych zanieczyszczeń gazowych po kontakcie próbki z powietrzem. Warstwa zwilżająca była wygrzewana w temperaturze ok. 480 K. Jej czystość oceniano w czasie pomiarów dyfrakcyjnych RHEED. Następnym krokiem było wyskalowanie kwarcowego miernika grubości wykorzystywanego podczas procesów osadzania. Przedstawiono dwie metody oparte na pomiarach dyfrakcji RHEED. Pierwsza z nich (bezpośrednia) polegała na obserwacji zmian natężenia prążków dyfrakcyjnych w funkcji ilości osadzonego materiału na warstwie zwilżającej Sb. Drugi sposób (pośredni) bazował na osiągnięciu wyraźnych przemian fazowych podczas osadzania antymonu na zrekonstruowanej powierzchni Si(111)-(6x6)Au. Obydwie metody pozwoliły ustalić szacunkową ilość antymonu niezbędną do uformowania dwuwymiarowej warstwy o prostokątnej sieci atomowej (α -antymonenu). Dodatkowo analizując obrazy dyfrakcyjne określono wpływ temperatury na jakość otrzymanego materiału. Najwyraźniejsze prążki charakterystyczne dla antymonenu uzyskano po osadzeniu materiału w temperaturze ok. 370 K.

Kolejne pomiary dotyczyły wygrzanej warstwy zwilżającej Sb. Badania technikami RHEED i LEED ujawniły złożoną strukturę krystalograficzną tej powierzchni. Okazuje się, że atomy antymonu powielają periodyczność rozmieszczenia atomów wolframu w jednym z jego charakterystycznych kierunków krystalograficznych. W strukturze elektronowej badanego układu widoczne są wyraźne pasma świadczące o dobrze uporządkowanej powierzchni. Porównanie wyników z danymi literaturowymi kryształu W(110) pozwoliło wyróżnić parę pasm o niewielkiej dyspersji należące do warstwy zwilżającej Sb. Ich układ i położenie pozostają niemal niezmiennie w różnych kierunkach

krystalograficznych.

Badania α -antymonenu rozpoczęły się od określenia jego struktury krystalograficznej. Plamki dyfrakcyjne ułożone w sieć zbliżoną do prostokątnej wskazują na obecność dwóch takich samych domen α -antymonenu obróconych o ok. 94° . Niewielki kąt odejścia od prostokątnej komórki elementarnej może być efektem działającego naprężenia na skutek niedopasowania sieciowego dwóch materiałów. Obserwowana jest także rekonstrukcja $(\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ$. Obliczone stałe sieci antymonenu zawierają się w przedziale wartości teoretycznych podawanych przez większość cytowanych w rozprawie źródeł.

Następne eksperymenty polegały na uformowaniu α -antymonenu na warstwie zwilżającej Sb po kontakcie próbki z powietrzem. Strukturę krystalograficzną zbadano za pomocą pomiarów dyfrakcyjnych RHEED. Przedstawiono porównanie obrazów RHEED i LEED, na których widoczne układy plamek dyfrakcyjnych odpowiadają sieci odwrotnej o takich samych parametrach. Określenie struktury krystalograficznej, ujęte w głównych celach rozprawach, zostało zatem przeprowadzone za pomocą dwóch technik dyfrakcyjnych. Dodatkowo wykazano, że α -antymonenu można otrzymać w różnych warunkach eksperymentalnych. Osadzone warstwy antymonenu mogą być łatwo zdesorbowane z warstwy zwilżającej w stosunkowo niskiej temperaturze 480 K.

Zgodnie z kolejnym celem rozprawy, zbadano strukturę elektronową antymonenu. Przesłanką świadczącą o uzyskaniu α -antymonenu są pasma o liniowej dyspersji w badanej strukturze elektronowej. Obserwowane pasma mają postać „stożka”, który jest charakterystyczny dla materiałów dwuwymiarowych takich jak grafen czy silicen. Taki kształt oznacza obecność cząstek o zerowej masie efektywnej. Ponadto opisane pasma posiadają różny stopień dyspersji w dwóch prostopadłych kierunkach antymonenu, co świadczy o jego anizotropowych właściwościach elektronowych. Liniowe pasma niewątpliwie pochodzą od warstwy antymonenu. Świadczy o tym fakt, że nie są obserwowane podczas badań warstwy zwilżającej Sb, zaś pojawiają się po osadzeniu kolejnej warstwy antymonu. Dodatkowo zmierzoną strukturę elektronową porównano z wynikami obliczeń DFT uzyskanymi dla swobodnego antymonenu. Wykazano zgodność położenia liniowych pasm elektronowych w przestrzeni pędów. Zastosowane przesunięcie obliczonej struktury pasmowej w skali energii sugeruje występowanie transferu ładunku z antymonenu do podłoża. Pozostałe różnice wyników są konsekwencją złożoności uzyskanego w eksperymentach układu oraz wpływu nieujętego w modelu teoretycznym kryształu wolframu wraz z warstwą zwilżającą Sb.

Następny cel rozprawy zakładał określenie właściwości wielokrotnych warstw antymonenu. Zoptymalizowana preparatyka tego materiału pozwala na tworzenie takich złożonych układów. Badaniom podlegały podwójne oraz potrójne warstwy. Wyniki pomiarów dyfrakcji RHEED świadczą o postępującym wyspowym typie wzrostu przy zwiększaniu ilości materiału. Pomimo tego, dla potrójnych warstw wciąż widoczny jest układ plamek dyfrakcyjnych świadczący o prostokątnej sieci atomowej. Obserwowane są natomiast drobne zmiany w układzie liniowych pasm elektronowych. Analiza map fotoemisji pozwoliła wykazać niewielkie przesunięcie „stożka” elektronowego w skali energii wraz ze zwiększeniem liczby warstw. Taka modyfikacja może świadczyć o ogra-

niczonym transferze ładunku bądź zmianie wartości przerwy energetycznej.

Ostatni z głównych celów rozprawy dotyczył określenia wpływu adsorpcji ołowiu na właściwości krystalograficzne i elektronowe antymonenu. Ustalono ilość ciężkiego pierwiastka wystarczającą do uzyskania wyraźnych zmian w strukturze krystalograficznej. W tym celu wykorzystano pomiary dyfrakcji RHEED w trakcie osadzania ołowiu. Dobrano także optymalną temperaturę podłoża wynoszącą ok. 340 K. Otrzymane wyniki zestawiono następnie z obrazami dyfrakcyjnymi LEED antymonenu po adsorpcji ołowiu. Istotną zmianą, wspólną dla obydwu eksperymentów, jest pojawienie się wraz z osadzonym ołowiem nowych plamek dyfrakcyjnych. Układ prążków odpowiada sieci heksagonalnej, która jest charakterystyczna dla fazy β -antymonenu. Widoczne są trzy identyczne, obrócone domeny. Określono stałą sieci nowej struktury, która jest zbliżona do wartości otrzymywanych dotychczas dla β -antymonenu przez inne grupy badawcze. Uzyskany układ jest zatem układem mieszanym, zawierającym jednocześnie dwie fazy antymonenu. Pomimo wyraźnych modyfikacji w strukturze krystalograficznej nie obserwuje się zmian w strukturze elektronowej. W szczególności pomiary skupiono na okolicy punktu $\bar{\Gamma}$, w której powinien pojawić się charakterystyczny stan o rozpiętości energetycznej kilku elektronowoltów. Brak tego stanu uniemożliwia na dzień dzisiejszy potwierdzenie obecności β -antymonenu. Z drugiej strony można przypuszczać, że obserwację tego stanu utrudnia wyraźne pasmo związane z α -antymonem, które jest zlokalizowane właśnie w centrum strefy Brillouina.

Innym interesującym spostrzeżeniem są plamki dyfrakcyjne, których umiejscowienie odpowiada dodatkowej parze domen α -antymonenu. W eksperymentach RHEED prowadzonych bez udziału ołowiu można dostrzec pojedyncze z opisanych plamek, jednak przypisanie ich do konkretnej struktury było dotychczas utrudnione. Okazuje się także, że cztery domeny α -antymonenu (łącznie z dodatkową parą) są możliwe do uzyskania po wygrzaniu próbki pokrytej ołowiem w 520 K i uformowaniu na nowo α -antymonenu. Przypuszcza się, że taka temperatura nie jest wystarczająca do całkowitej desorpcji ołowiu, zaś jego resztkowa ilość indukuje pojawienie się łącznie czterech domen. Inne wyjaśnienie może być związane z defektami warstwy zwilżającej powstałymi po kontakcie powierzchni z atomami ołowiu oraz intensywnym wygrzewaniu.

Reasumując, powierzchnia W(110) jest odpowiednim podłożem do formowania α -antymonenu. Uzyskanie ciągłej warstwy o rozmiarach rzędu kilku milimetrów umożliwiło określenie jej struktury krystalograficznej i elektronowej uśredniającymi technikami eksperymentalnymi. Poznane właściwości mogą być modyfikowane ze pomocą prostych metod funkcjonalizacji. W związku z tym obecnie prowadzone są dalsze badania antymonenu za pomocą innych metod pomiarowych. Otrzymywane wyniki, interesujące z punktu widzenia badań podstawowych, umożliwiają także lepsze poznanie właściwości i możliwości tego dwuwymiarowego materiału, kluczowego dla rozwijającej się niskowymiarowej elektroniki.

BIBLIOGRAFIA

- [1] O. Ü. Aktürk, E. Aktürk, and S. Ciraci. Effects of adatoms and physisorbed molecules on the physical properties of antimonene. *Physical Review B*, 93(3):035450, 2016.
- [2] O. Ü. Aktürk, V. O. Özçelik, and S. Ciraci. Single-layer crystalline phases of antimony: Antimonenes. *Physical Review B*, 91(23):235446, 2015.
- [3] P. Ares, F. Aguilar-Galindo, D. Rodríguez-San-Miguel, D. A. Aldave, S. Díaz-Tendero, M. Alcamí, F. Martín, J. Gómez-Herrero, and F. Zamora. Mechanical isolation of highly stable antimonene under ambient conditions. *Advanced Materials*, 28(30):6332–6336, 2016.
- [4] A. Bafekry, M. Ghergherehchi, and S. F. Shayesteh. Tuning the electronic and magnetic properties of antimonene nanosheets via point defects and external fields: first-principles calculations. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 21(20):10552–10566, 2019.
- [5] S. Chakraborty and K. S. Menon. Growth, structural evolution and electronic properties of ultrathin films of Sn on W(110). *Surface Science*, 674:79–86, 2018.
- [6] A. Chaves, J. G. Azadani, H. Alsalman, D. R. Da Costa, R. Frisenda, A. J. Chaves, S. H. Song, Y. D. Kim, D. He, and J. e. a. Zhou. Bandgap engineering of two-dimensional semiconductor materials. *npj 2D Materials and Applications*, 4(1):29, 2020.
- [7] R. Flammini, S. Colonna, C. Hogan, S. K. Mahatha, M. Papagno, A. Barla, P. Sheverdyeva, P. Moras, Z. S. Aliev, M. Babanly, et al. Evidence of β -antimonene at the Sb/Bi₂Se₃ interface. *Nanotechnology*, 29(6):065704, 2018.
- [8] M. Fortin-Deschênes, O. Waller, T. Mentès, A. Locatelli, S. Mukherjee, F. Genuzio, P. Levesque, A. Hébert, R. Martel, and O. Moutanabbir. Synthesis of antimonene on germanium. *Nano Letters*, 17(8):4970–4975, 2017.
- [9] C. Gibaja, D. Rodríguez-San-Miguel, P. Ares, J. Gómez-Herrero, M. Varela, R. Gillen, J. Maultzsch, F. Hauke, A. Hirsch, G. Abellán, et al. Few-layer antimonene by liquid-phase exfoliation. *Angewandte Chemie*, 128(46):14557–14561, 2016.
- [10] T. Gupta, K. Elibol, S. Hummel, M. Stöger-Pollach, C. Mangler, G. Habler, J. C. Meyer, D. Eder, and B. C. Bayer. Resolving few-layer antimonene/graphene heterostructures. *npj 2D Materials and Applications*, 5(1):53, 2021.
- [11] M. A. Hafez, M. K. Zayed, and H. E. Elsayed-Ali. Geometric interpretation of reflection and transmission RHEED patterns. *Micron*, 159:103286, 2022.
- [12] S. Hasegawa. Reflection high-energy electron diffraction. *Characterization of Materials*, 97:1925–1938, 2012.
- [13] C. Hogan, K. Holtgrewe, F. Ronci, S. Colonna, S. Sanna, P. Moras, P. M. Sheverdyeva, S. Mahatha, M. Papagno, Z. S. Aliev, et al. Temperature driven phase transition at the antimonene/Bi₂Se₃ van der Waals heterostructure. *ACS Nano*, 13(9):10481–10489, 2019.
- [14] K. Holtgrewe, S. K. Mahatha, P. M. Sheverdyeva, P. Moras, R. Flammini, S. Colonna, F. Ronci, M. Papagno, A. Barla, L. Petaccia, et al. Topologization of β -antimonene on Bi₂Se₃ via proximity effects. *Scientific Reports*, 10(1):1–12, 2020.

- [15] Y. Hu, T. Shu, C. Mao, L. Xue, Z. Yan, and Y. Wu. Arsenene and antimonene doped by group-VA atoms: First-principles studies of the geometric structures, electronic properties and STM images. *Physica B: Condensed Matter*, 553:195–201, 2019.
- [16] Z. Hu, Z. Wu, C. Han, J. He, Z. Ni, and W. Chen. Two-dimensional transition metal dichalcogenides: interface and defect engineering. *Chemical Society Reviews*, 47(9):3100–3128, 2018.
- [17] M. Jałochowski and M. Krawiec. Antimonene on Pb quantum wells. *2D Materials*, 6(4):045028, 2019.
- [18] J. Ji, X. Song, J. Liu, Z. Yan, C. Huo, S. Zhang, M. Su, L. Liao, W. Wang, Z. Ni, et al. Two-dimensional antimonene single crystals grown by van der Waals epitaxy. *Nature Communications*, 7(1):13352, 2016.
- [19] G. Kresse and J. Furthmüller. Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set. *Physical Review B*, 54(16):11169, 1996.
- [20] G. Kresse and D. Joubert. From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method. *Physical Review B*, 59(3):1758, 1999.
- [21] E. Łagiewka. *Podstawy dyfrakcji promieni rentgenowskich, elektronów i neutronów*. Wydawnictwo Uniwersytetu Śląskiego, 2015.
- [22] T. Lei, J.-M. Li, F.-S. Li, J.-O. Wang, K. Ibrahim, and K. Zhang. Anisotropic electronic structure of antimonene. *Applied Physics Letters*, 115(22):221602, 2019.
- [23] T. Lei, C. Liu, J.-L. Zhao, J.-M. Li, Y.-P. Li, J.-O. Wang, R. Wu, H.-J. Qian, H.-Q. Wang, and K. Ibrahim. Electronic structure of antimonene grown on Sb₂Te₃(111) and Bi₂Te₃ substrates. *Journal of Applied Physics*, 119(1):015302, 2016.
- [24] J. Li, K. Yu, X. Zhang, Y. Li, L. Qiao, X. Peng, X. Dong, Z. Wang, J. Ma, W. Xiao, et al. Controllable growth of α - and β -antimonene by interfacial strain. *The Journal of Physical Chemistry C*, 126(10):5022–5027, 2022.
- [25] L. Li, Y. Yu, G. J. Ye, Q. Ge, X. Ou, H. Wu, D. Feng, X. H. Chen, and Y. Zhang. Black phosphorus field-effect transistors. *Nature Nanotechnology*, 9(5):372–377, 2014.
- [26] T. Li, C. He, and W. Zhang. Structural complexity and wide application of two-dimensional S/O type antimonene. *Applied Surface Science*, 441:77–84, 2018.
- [27] Q. Lu, K. Y. Chen, M. Snyder, J. Cook, D. T. Nguyen, P. S. Reddy, T.-R. Chang, S. A. Yang, and G. Bian. Observation of symmetry-protected Dirac states in nonsymmorphic α -antimonene. *Physical Review B*, 104(20):L201105, 2021.
- [28] Q. Lu, J. Cook, X. Zhang, K. Y. Chen, M. Snyder, D. T. Nguyen, P. S. Reddy, B. Qin, S. Zhan, L.-D. Zhao, et al. Realization of unpinned two-dimensional Dirac states in antimony atomic layers. *Nature Communications*, 13(1):4603, 2022.
- [29] Y.-H. Mao, L.-F. Zhang, H.-L. Wang, H. Shan, X.-F. Zhai, Z.-P. Hu, A.-D. Zhao, and B. Wang. Epitaxial growth of highly strained antimonene on Ag(111). *Frontiers of Physics*, 13:1–8, 2018.
- [30] T. Märkl, P. J. Kowalczyk, M. Le Ster, I. V. Mahajan, H. Pirie, Z. Ahmed, G. Bian, X. Wang, T.-C. Chiang, and S. A. Brown. Engineering multiple topological phases in nanoscale van der Waals heterostructures: realisation of α -antimonene. *2D Materials*, 5(1):011002, 2017.

- [31] S. H. Mir, V. K. Yadav, and J. K. Singh. Unraveling the stacking effect and stability in nanocrystalline antimony through DFT. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 136:109156, 2020.
- [32] H. J. Monkhorst and J. D. Pack. Special points for Brillouin-zone integrations. *Physical Review B*, 13(12):5188, 1976.
- [33] S. M. Mozvashi, S. I. Vishkayi, and M. B. Tagani. Antimonene/bismuthene vertical van-der Waals heterostructure: a computational study. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, 118:113914, 2020.
- [34] N. A. P. Namari and M. Saito. Electronic band structures of group-V two-dimensional materials. *Japanese Journal of Applied Physics*, 58(6):061003, 2019.
- [35] T. Niu, Q. Meng, D. Zhou, N. Si, S. Zhai, X. Hao, M. Zhou, and H. Fuchs. Large-scale synthesis of strain-tunable semiconducting antimonene on copper oxide. *Advanced Materials*, 32(4):1906873, 2020.
- [36] T. Niu, W. Zhou, D. Zhou, X. Hu, S. Zhang, K. Zhang, M. Zhou, H. Fuchs, and H. Zeng. Modulating epitaxial atomic structure of antimonene through interface design. *Advanced Materials*, 31(29):1902606, 2019.
- [37] L. Peng, S. Ye, J. Song, and J. Qu. Solution-phase synthesis of few-layer hexagonal antimonene nanosheets via anisotropic growth. *Angewandte Chemie International Edition*, 58(29):9891–9896, 2019.
- [38] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof. Generalized gradient approximation made simple. *Physical Review Letters*, 77(18):3865, 1996.
- [39] M. P. Seah and W. Dench. Quantitative electron spectroscopy of surfaces: A standard data base for electron inelastic mean free paths in solids. *Surface and Interface Analysis*, 1(1):2–11, 1979.
- [40] 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(3):2133–2139, 2018.
- [41] Z.-Q. Shi, H. Li, C.-L. Xue, Q.-Q. Yuan, Y.-Y. Lv, Y.-J. Xu, Z.-Y. Jia, L. Gao, Y. Chen, W. Zhu, et al. Tuning the electronic structure of an α -antimonene monolayer through interface engineering. *Nano Letters*, 20(11):8408–8414, 2020.
- [42] Z.-Q. Shi, H. Li, Q.-Q. Yuan, Y.-H. Song, Y.-Y. Lv, W. Shi, Z.-Y. Jia, L. Gao, Y.-B. Chen, W. Zhu, et al. Van der Waals heteroepitaxial growth of monolayer Sb in a puckered honeycomb structure. *Advanced Materials*, 31(5):1806130, 2019.
- [43] D. Singh, S. K. Gupta, Y. Sonvane, and I. Lukačević. Antimonene: a monolayer material for ultraviolet optical nanodevices. *Journal of Materials Chemistry C*, 4(26):6386–6390, 2016.
- [44] A. Stępnik-Dybala, T. Jaroch, L. Żurawek-Wyczesany, M. Krawiec, M. Kopciuszynski, P. Drózdź, M. Gołębiowski, and R. Zdyb. Epitaxial growth of a new structural phase of single atom thick layer of antimony. *Praca w przygotowaniu*, 2023.
- [45] M. Stróżak, M. Kopciuszynski, A. Stępnik-Dybala, M. Krawiec, and M. Jałochowski. Early stage of Sb ultra-thin film growth: Crystal structure and electron band structure. *Condensed Matter*, 1(1):11, 2016.

- [46] L. Su, X. Fan, C. Wang, Q. Wu, Y. Li, H. Zhang, and H. Xie. Advances in photonics of recently developed Xenex. *Nanophotonics*, 9(7):1621–1649, 2020.
- [47] G. Wang, R. Pandey, and S. P. Karna. Atomically thin group V elemental films: theoretical investigations of antimonene allotropes. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 7(21):11490–11496, 2015.
- [48] J. Wang, T. Yang, Z. Zhang, and L. Yang. Enhanced doping effect on tuning structural phases of monolayer antimony. *Applied Physics Letters*, 112(21):213104, 2018.
- [49] Q. H. Wang, K. Kalantar-Zadeh, A. Kis, J. N. Coleman, and M. S. Strano. Electronics and optoelectronics of two-dimensional transition metal dichalcogenides. *Nature Nanotechnology*, 7(11):699–712, 2012.
- [50] S. Wang, W. Wang, and G. Zhao. Thermal transport properties of antimonene: an ab initio study. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 18(45):31217–31222, 2016.
- [51] Y. Wang, Z. Zhang, H. Cao, D. Wang, Y. Wang, and M. Si. Indirect-direct band gap transition in puckered arsenene through chemical doping of P, Sb and Bi: a computational study. *Materials Technology*, 31(sup1):4–6, 2016.
- [52] Q. Wu and Y. J. Song. The environmental stability of large-size and single-crystalline antimony flakes grown by chemical vapor deposition on SiO₂ substrates. *Chemical Communications*, 54(69):9671–9674, 2018.
- [53] X. Wu, Y. Shao, H. Liu, Z. Feng, Y.-L. Wang, J.-T. Sun, C. Liu, J.-O. Wang, Z.-L. Liu, S.-Y. Zhu, et al. Epitaxial growth and air-stability of monolayer antimonene on PdTe₂. *Advanced Materials*, 29(11):1605407, 2017.
- [54] Y. Xu, B. Peng, H. Zhang, H. Shao, R. Zhang, and H. Zhu. First-principle calculations of optical properties of monolayer arsenene and antimonene allotropes. *Annalen der Physik*, 529(4):1600152, 2017.
- [55] C.-L. Xue and S.-C. Li. Recent progress on antimonene: from theoretical calculation to epitaxial growth. *Japanese Journal of Applied Physics*, 60(SE):SE0805, 2021.
- [56] R. Zdyb and E. Bauer. Quantum size effect in exchange asymmetry of ultrathin ferromagnetic films studied with spin polarized low energy electron microscopy. *Applied Surface Science*, 471:342–346, 2019.
- [57] B. Zhang, H. Zhang, J. Lin, and X. Cheng. First-principle study of seven allotropes of arsenene and antimonene: thermodynamic, electronic and optical properties. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 20(48):30257–30266, 2018.
- [58] H. Zhang, J. Xiong, M. Ye, J. Li, X. Zhang, R. Quhe, Z. Song, J. Yang, Q. Zhang, B. Shi, et al. Interfacial properties of monolayer antimonene devices. *Physical Review Applied*, 11(6):064001, 2019.
- [59] M. Zhang, H.-m. Guo, J. Lv, and H.-s. Wu. Electronic and magnetic properties of 5d transition metal substitution doping monolayer antimonene: within GGA and GGA+ U framework. *Applied Surface Science*, 508:145197, 2020.
- [60] S. Zhang, M. Xie, F. Li, Z. Yan, Y. Li, E. Kan, W. Liu, Z. Chen, and H. Zeng. Semiconducting group 15 monolayers: a broad range of band gaps and high carrier mobilities. *Angewandte Chemie*, 128(5):1698–1701, 2016.

-
- [61] S. Zhang, Z. Yan, Y. Li, Z. Chen, and H. Zeng. Atomically thin arsenene and antimonene: semimetal–semiconductor and indirect–direct band-gap transitions. *Angewandte Chemie International Edition*, 54(10):3112–3115, 2015.
- [62] M. Zhao, X. Zhang, and L. Li. Strain-driven band inversion and topological aspects in antimonene. *Scientific Reports*, 5(1):1–7, 2015.
- [63] C. Zhou, X. Li, and T. Hu. Structural and electronic properties of heterostructures composed of antimonene and monolayer MoS₂. *Nanomaterials*, 10(12):2358, 2020.
- [64] Y. Zhou, G. Cheng, and J. Li. Coexistence of Co doping and strain on arsenene and antimonene: tunable magnetism and half-metallic behavior. *RSC Advances*, 8(3):1320–1327, 2018.
- [65] 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(9):6323–6329, 2019.

LISTA PUBLIKACJI AUTORKI

1. P. De Padova, A. Generosi, B. Paci, C. Ottaviani, C. Quaresima, B. Olivieri, M. Kopciuszyński, **L. Żurawek**, R. Zdyb, M. Krawiec, *New findings on multilayer silicene on $Si(111)\sqrt{3} \times \sqrt{3}R30^\circ$ -Ag Template*, Materials, 12, 2258, **2019**.
2. M. Kopciuszyński, M. Krawiec, **L. Żurawek**, R. Zdyb, *Experimental evidence of a new class of massless fermions*, Nanoscale Horizons, 5, 679-682, **2020**.
3. **L. Żurawek**, M. Kopciuszyński, M. Dachniewicz, M. Stróżak, M. Krawiec, M. Jałochowski, R. Zdyb, *Partially embedded Pb chains on a vicinal $Si(113)$ surfaces*, Physical Review B, 101, 195434, **2020**.
4. M. Kopciuszyński, A. Stępnik-Dybala, M. Dachniewicz, **L. Żurawek**, M. Krawiec, R. Zdyb, *Hut-shaped lead nanowires with one-dimensional electronic properties*, Physical Review B, 102, 125415, **2020**.
5. A. Daniluk, **L. Żurawek**, R. Zdyb, *An effective method to calculate RHEED rocking curves from nanoheteroepitaxial systems*, Computer Physics Communications, 261, 107692, **2021**.
6. 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*, The Journal of Physical Chemistry C, 125, 15061–15068, **2021**.
7. A. Stępnik-Dybala, T. Jaroch, **L. Żurawek-Wyczesany**, M. Krawiec, P. Drózd, M. Kopciuszyński, M. Gołębiowski, R. Zdyb, *Epitaxial growth of a new structural phase of single atom thick layer of antimony*, praca w przygotowaniu, **2023**.